

多様なボロン結晶をめぐる回り道



研究ノート

白井光雲*

A long way to study complicated boron crystals

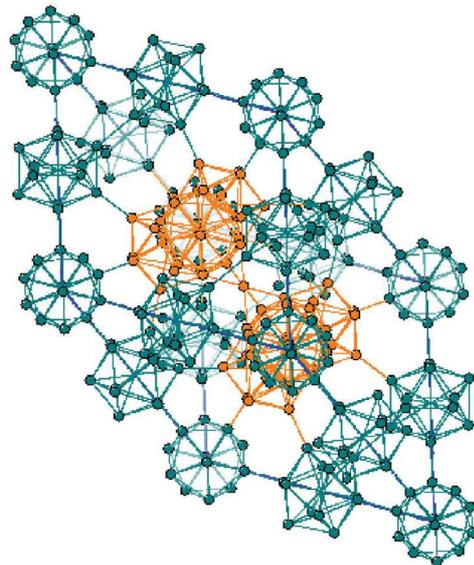
Key Words : Boron, Structure, Phase diagram, Electronic structure

固体ボロンという物質は構造材料や中性子吸収材として原子力産業にとってなくてはならない物質である。化学物質としての応用まで含めると著者も知らない広い応用がある。固体としては半導体に属しているが、電子デバイス応用や物理現象の興味からいってそれほど注目される材料ではなかった。ところが今世紀に入り状況が俄然変わった。ブレークスルーはロシアの高圧研究者 Eremets による高圧における超伝導の発見であろう (2001)。半導体は超伝導にはならないものとされているが (理論的には予測されていたが実験的には観測されていない)、これに端を発して、B ドープのダイヤモンドが発見されるに至り (Ekimov, 2004)、今では多くの人が高濃度にドープさえすれば半導体も超伝導体になると信じるようになった。

1. 相図予測と物質探索

このようにボロン周辺の物理現象は今世紀に入り華々しく登場したが、しかし一体どのような構造をしているのか、そんな基本的なところさえはっきりしていない。「そんなバカな、X線構造解析など100年の歴史があるのに、単原子結晶で結晶構造がわかっていないものなどあるか」と思われるかもしれないが、しかし例えばアッシュクロフト・マーミンの「固体物理入門」というこの分野の権威ある教

科書の中でさえ、ボロンの構造に関しては誤った記述がある。それは正方晶として書かれているが正しくは菱面体結晶である。ボロンには多くの同素体がありそれぞれ複雑な構造で、加えて今でも新しい構造が見つまっている。どれが一番安定なものかよくわからない。単原子結晶の中で相図がわからない最後のものであろう。であるから超伝導が見つかったが、それがどのような構造かわからないので理論研究が始められない。

図1. β 型菱面体構造ボロン

* Koun SHIRAI

1957年3月生
千葉大学大学院理学研究科物理学専攻
修士課程修了 (1983年)
現在、大阪大学産業科学研究所 ナノ機
能予測研究分野 准教授 工学博士
物性・材料工学
TEL : 06-6879-4302
FAX : 06-6879-8539
E-mail : koun@sanken.osaka-u.ac.jp

相図がないのであればそれを理論から予測すればよい。ということで著者は第一原理計算という手法でその予測にかかった。ボロンの同素体はいろいろあるが α と β 型菱面体が一般的に得られているのでその比較をすればよい。両者のうち β 型が実験室の中で最もよく作成されているので当然 β 型が一番安定と思っていたし、またいろいろな文献でも

およそそのような推定がなされていた。ところがいざ計算を始めるとこの予測と違ったものとなった。最初は我々の計算が間違えているのではないかと疑った(事実、これを学会誌に投稿したときこの点についてレフリーから激しく非難された)。それでフォノンとかいろんな物理量を計算したのであるが、結論はいよいよ確実なものとなり、最終的に論文として公表した [1,2]。

では従来の考え方はどこに間違いがあるのか？我々はボロンの相図を計算しながらその問題を考えた。図2は世界で初めてボロンの相図を示したものである。それを眺めているうちそれがダイヤモンド・グラファイトの相図と共通点、つまり密度が高いものは高圧・低温で安定、密度が低いものはその反対であることに気付いた。考えてみればそれは当たり前のことである。実験で最も容易に作成されるからといってそれが最も安定と思っはいけないし、反対に作成が難しいからといって安定でないとも限らない。その後、著者はいろんな物質で相図を計算してきたがそういう場面にしばしば出くわす。思い込みで研究を進めてはいけない。

この著者の相図予測は世界で初めてのものであったが、すぐ後に γ 相の発見があり Oganov (2009)らがそれも含めた相図を描き今では多くの人の信じるようになった。つまり私は三日天下だったのである。しかしこの相図を予測したことで、いろいろ豊かな物質科学の発展があった。何よりも実験家が

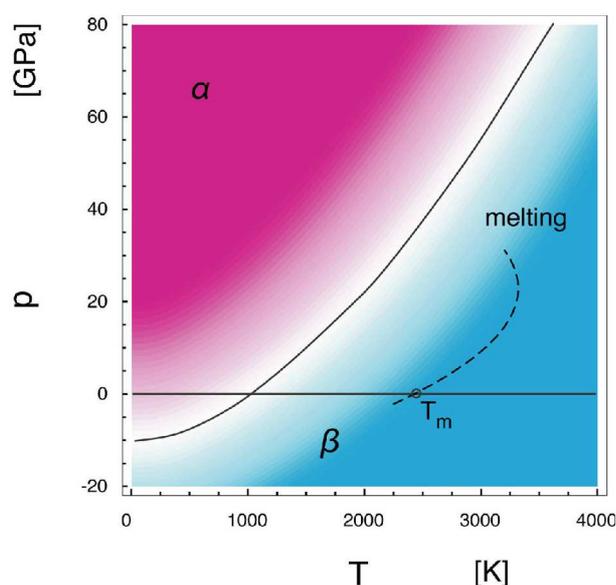


図2. ボロンの相図予測

物質を作成する方針になったことは大きい。相図は闇を照らす灯台だ。相図予測の意義はそれだけではない。 γ 相だけでなくその後も新たな構造が発見されその引きがねとなった。そしてボロン結晶は新しいクラスのプラスチック系物質という物理学上の新たな概念をもたらした。豊かな物質探索・物理概念の生みの親である。

2. 電子構造の「基本問題」

ボロンに関する物理にはもう一つ大きな問題がある。固体物理学上の標準理論としてバンド理論というものがあるが、それを使えば固体が金属か絶縁体か判断できる。強い電子相関係という難しい物質を除けばほぼ正しい答えを出す。ところがボロンに関してはその化合物も含めてことごとく予測に失敗する。ボロンは強相関係ではないのになぜバンド理論が破綻するのか？この問題はいろんな物質でバンド計算ができるようになって以来50年以上、解決されていない「基本問題」であった。見識の高い理論の人に相談しても「実験が間違えているのでは」と返される始末である。

著者は20年ほど前、電子相関を勉強しフェルミ面の不安定性という概念を勉強し、この概念を使えばボロンの基本問題が解けるのではないかと考えついた。このアイデアは著者にとって素晴らしく、いろんな人に得意げに話し一人悦に浸っていた。ところが実際計算を始めると、なかなか説得力のある結果は出てこない。一方、実験家の方は (Werheit というこの分野のリーダーである)、ボロン結晶の中に普遍的に存在する格子欠陥が基本問題の原因であるという見解を発表した。15年ほど前の話である。これは著者にとって承服しがたいものである。格子欠陥というものは入る量が試料作成条件によって変わるもので、そんな外因性の要因で内部性質が一意的に決まるといのはおかしいと反論したものであった。

状況が変わったのはやはり上の相図計算をしているときだ。 β 相の計算をしているとき、実験で観測されているタイプの格子欠陥も入れた計算を行った。格子欠陥というものはそれを入れるとエネルギーが上がり、ゆえに高温にして初めて導入されるものである。つまり化学反応でいうところの吸熱反応で、その反応熱を計算しようと意図した。ところが

結果は期待に反し、格子欠陥を入れたほうがエネルギーは低くなるのである。これは β 相の「欠陥」というものは、半導体でいわれる通常の格子欠陥ではなく、実は母体結晶の一部だということだ。結果的にはWerheitの鋭い洞察力が正しかったわけだ。

この研究が引きがねとなって、その後、さらに複雑な欠陥に関してもこの概念が成り立つことが示され、最終的には、Ogitsuら(2009)によるボロンの格子欠陥とは幾何学的フラストレーションだという新しい概念につながった。

ではそれらの「格子欠陥」があるとどうしてバンド計算で金属と予測されたものが実際は絶縁体となるのだろうか？それに答えなければならない。それには3つの条件が必要である[3]。(1)電子数が奇数であること。(2)強い共有性結合を持つこと。(3)結晶構造が複雑であること(換言すると単位格子に含まれる原子数が多いこと)。(1)は通常の意味では金属になるが、(2)と結合すると違う結末を持つ。通常バンド理論は逆格子空間という抽象的な空間で考えるが、実空間で考えると、共有性結合というものはボンドあたり2つの電子を持つ。それが電子数が奇数個の場合、必ず1個抜けたボンドができる。それは半導体物理ではダングリングボンドと呼ばれ、エネルギー的には不安定である。半導体表面では必ずダングリングボンドが存在するが、2つのダング

リングボンドが交わればダングリングボンドは消え、エネルギーを下げる。であるから共有性結晶はできるだけダングリングボンドを消すような原子配置を取ろうとする。しかし2つのダングリングボンドを交わるようにするためには共有性ボンドのいくつかを組み換えなければいけない。これは共有性結合が非常に固いことを考えると、高いエネルギー障壁を乗り越えなければならないことを意味し、通常は起こらない。ところが条件(3)が成り立つと、ボンドの組み換えを多数の原子が少しずつ変位することで分かち合い、組み換えが容易となる。長波長励起がほとんど励起エネルギーを必要としないという一般的な性質である。ボロンのように複雑な構造のものは、このボンドの組み換えの周期は、しばしば元の結晶の格子周期とは一致せず、そのためしばしば化学量論的組成比から外れた組成を取る。これが化学結合の要請を満たすためベストの解決方法である。手前みそであるが、先ほどのWerheitもこれはこの分野の大きなブレイクスルーだと称賛してくれた。

あとは、この機構を個々のボロン結晶構造で確かめることが必要である。ボロンカーバイトというボロンベースの化合物も大きな未解決問題を抱えていて、長年理論家を悩まし続けていた。著者らは、最近上のアイデアを使ってこのボロンカーバイトの問題を解決したが、このことは著者のアイデアがいか



図3. 著者がホストを勤めたホウ素やクラスレート物質に関する日仏共同セミナー(2012、淡路島、夢舞台国際会議場)

に説得力のあるものであるかを示すものであろう。最近では、他の同素体である α 型正方晶も同様に解決できる見通しをもって研究を進めている。

余談であるが、ボロンカーバイトに関する論文は Phys. Rev. B という物理ではそれなりに高いレベルの雑誌に掲載されたが、一方で上の基本的な機構の方は Solid State Sciences というこの分野ではマイナー（失礼！）と見なされる、それも実態としては国際会議のプロシーディングスに過ぎない雑誌で発表した。私にすればこのマイナーな雑誌の論文の方がより充実したもので、Phys. Rev. B の方は単なるその応用にしか過ぎない。

3. あとがき

このようにボロンに関する研究を振り返ると、著者の場合、始めに思いついたアイデアはそのほとん

どは間違っていた。それを正すには長い時間がかかっている。よくテレビドラマの刑事物で、思い込み捜査で冤罪がつくられる物語を見るが、アイデアということと思い込みというものは紙一重である。過去の自己否定することは過去の努力を捨てることを意味し、大きな苦痛を伴う。がどこかで決断しなければならない。

参考文献

- [1] A. Masago, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B, **73**, 104102 (2006).
- [2] K. Shirai, A. Masago, H. Katayama-Yoshida: Phys. Status Solidi (b), **244**, 303 (2007).
- [3] K. Shirai and N. Uemura, Solid State Sciences **14** (2012), pp. 1609-1616.

