特集 —— 配列ナノ空間物質の高圧科学 ——

ホウ素クラスター固体と高圧科学

Physics of Clustering Solids Boron and Contribution of High-Pressure Experiments

白井 光雲

Koun SHIRAI

A review is given for the properties of boron and boron-rich solids, whereas the special roles of high pressure research are emphasized through recent progresses in this exotic material. The topics discussed encompass phase transitions, metal/insulator transition, and doping issue. Hardness and internal flexibility along with electron deficiency are key characters of boron solids. The direct metal-transition by band overlap which α -boron exhibits at high pressure is understood on this ground. Characterizing materials from electronic stiffness and internal degree of freedom provides a good guideline for high-pressure material researches.

[*boron, icosahedron, cluster solid, metal/insulator transition, valence control, material research*]

1. はじめに

物事の範疇というものは論理的によるよりも往々にして歴史的、発見者の都合でつけられることが多い。本特集号のクラスター固体あるいはクラスレート化合物というものもそれに該当するだろう。著者のような Japanese-English の人間には 2 つの言葉が同じに見えるが、英語では cluster と clathrate (包接化合物) とは違うものである。後者はもともと一方の分子が他の分子を内包するような構造の化合物一般に使われていた[1]。そのような内包関係はカゴ状構造を持つものに多い。そしてそのようなカゴ状構造は多面体構造を構成要素とすることが多く、それらが集まったものを漠然とクラスター固体と呼んでいる。ボロンおよびボロンリッチな化合物も、多くは二十面体構造をベースとした結晶構造を持つのでこのクラスター固体に分類される。多面体構造をベースとするというだけでなく、多くの結晶多形を持つという点、またそれらのほとんどが共有結合性の半導体である点で共通している。一方、ホウ素固体と IV 族中心のクラスレートとの違いは、後者が典型的な IV 族半導体の延長上でやはり共有結合性結晶として特徴づけられるのに対し、前者は III

族原子なので電子不足系 (electron deficiency) として特徴づけられることである。このことがホウ素系固体の特徴を複雑にしている根本的な原因である。

この系の理論的研究は近年、急速に発展してきているが、それに対する高圧科学の果たした役割は大きい。固体の性質がなぜこのようになるのかということ議論すると、いくつもの原因が重なることが普通であるから、静的に眺めていただけではなかなか決着しない。それに対して圧力を変えて実験を行えば、ボンド長に対してどのように変わるか系統的に研究でき、高圧実験は物性解明にとって強力な道具である。この特性を生かして、ホウ素系クラスター固体の研究がこの 10 年あまりの間に大きく進んだ。きっかけは α ホウ素におけるいわゆるゴーストピークとよばれるラマン線の正体が高圧実験と理論計算の共同研究により明らかにされたことである。それに関しては拙著[2]に解説されているので、ここではそれ以降の発展について述べる。一つに、物質開発にとって重要な相図を中心とした話題、もう一つは応用にとって重要な価電子制御についての話題である。

本稿は主に理論的な観点からの解説であるが、理論の詳細に立入らないようにした。書いてみると思

Fig. 1. Crystal structure of polymorphs of boron; α -rhombohedral boron, boron carbide, and β -rhombohedral boron large spheres indicate icosahedral unit B_{12} .

わぬほど長くなったので、理論の詳細や文献に関してはレビュー[3,4]を参照していただくことで許していただきたい。何はともあれ結晶の形が見えないと話ができないので、多くあるホウ素の結晶体系のうち代表的なものを Fig. 1 に示す。もっとも簡単な構造のものは菱面体 α ホウ素である（以降 α -rh B と記す）。菱面体格子の各頂点に二十面体 B_{12} が位置する変わった構造を有する。その対角線上に CBC 鎖を持つものがボロンカーバイトである。一方、通常 β -B と呼ばれるものは菱面体 β ホウ素であり（ β -rh B と記す）、普通ホウ素結晶といえばこの相を指す。

2. 相図をベースとする物質探索

2.1 ホウ素の相図をめぐって

ホウ素系クラスター固体は基本的には半導体であるが、従来から価電子制御が難しいこともあり、あまり注目されてこなかった。それが Eremets による高圧における超伝導の発見[5]により俄然、注目を浴びるようになった。

高圧における超伝導の出現は、 β -rh B を出発物質として $p = 160$ GPa という大変高圧で観測された。発見された当初からいったいどのような構造となっているのかに興味を持たれたが未だにわかっていない。その後、実験で 110 GPa 以上でアモルファスになるという報告が 1 つだけなされているが、その後アモルファスのままなのか、それとも何か別の相があらわれるのか不明である。高圧におけるホウ素結晶の相図というものがそれまで存在していなかった。いや高圧という以前に、そもそも常圧でさえ最

安定構造は何かということがよくわかっていなかった。ホウ素結晶の作成についての権威ある文献[6]にはそれについて長い議論がなされている。著者の Hoard と Hughes は苦渋に満ちた文で書いており、何度も否定の否定を使っており、結局何が結論なのかわかり難い文である。それは著者の責任というより、それほどホウ素固体の理解が難しいということであろう。何度も議論を往来した揚げ句、最後には「全ての温度領域で β -rh B が最安定構造」というのがもっともらしいと結んでいる。権威ある本であるので、だいたいの人はそれを信じていた筆者もそう思っていた。また β -rh B の高圧における性質として、 $p = 160$ GPa の超伝導が出現する前に、電気伝導度の圧力依存性でキンク構造が見いだされており（ $p = 30$ や 100 GPa の付近）、それが β -rh B の相転移を示すものとして考えられてきた。その転移先の構造として α -Ga 型が提案されているが、まだそれは発見されていない。本当にこのような転移があるのだろうか？

こうしたさまざまな疑問に答えるためには相図を作ることが喫緊の課題であった。それゆえ筆者らはホウ素の相図を予測することから取り組んだ。Fig. 2a に著者らがはじめて予測したホウ素の相図を示す[7,8]。 α -rh B は低温高圧で、 β -rh B は高温低圧で安定であることがわかる。これは上で述べられたことと違う。意外な結果であるが、よく考えるとこれはもっともな結論であることがわかる。 α -rh B は β -rh B に比べて高密度で固いが、固いものが低温で安定で低密度のものが高温で安定であるのは一般的な性質である。こう述べると、ではなぜ実験では β -rh B ばかりが得られるのか？ という疑問が出てくると思うが、それはダイヤモンド→グラファイトの関係と同じである。低温で安定だからといってダイヤモンドが低温で成長するわけではない。結晶作成には融点付近の高温が必要であるから、まず高温相すなわちグラファイトが得られる。固体は一旦結晶として固まってしまうと容易には変化できない。

Fig. 2a には実験で唯一報告されている α -rh B $\rightarrow$ β -rh B の相転移②がプロットされているが転移温度はだいたい合っている。また Kimura によるとアモルファスからの α -rh B の結晶成長はやはりこのような温度である[9]。計算には実験値は一切使っていないのでこの一致は驚きである。さらにもう一つ β -rh B $\rightarrow$ tet-B の相転移がプロット③されている

Fig. 2. Prediction of phase diagram of boron by (a) the present author [7,8] and (b) by Oganov [12]. The numbers in Fig. (a) indicate experimental data, whose sources are described in Ref. [7,8].

Table 1. The preparation temperature of various polymorphs of boron, compared with the coordination number N_c , the number of atoms per cell N_{at} , and the atom volume V_{at} .

Polymorph	T_{prep} (°C)	N_c	N_{at}	V_{at} (Å ³)
α -rhombohedral	~1000	5.5	12	7.2823
β -rhombohedral	>1100	6.4	105	7.8533
α -tetragonal (I)	1150~1300		50	7.7481
tetragonal (III)	1280~1500		~192	7.5424
tetragonal (II)			~78	7.6552
γ -orthorhombic			28	7.0884

が、tet-Bについては計算していないものの著者の頭の中では予測されたことである。高密度で硬い相は低温高圧で、低密度で柔らかい相の β -rh Bは高温低圧で安定という一般的な傾向があるからである (Table 1 参照)。

Fig. 2a の実験との比較で唯一不明な点が④で示されるデータである。それは 50 年以上も前に Wentorf によって報告されながら[10]、以後、一度も再現されずやがて人々の記憶から忘れ去られた。ところが最近この相は γ -orth B とよばれるようになった斜方系晶であることがわかった。この発見 (再発見) に至る経過については別に書いたので参照されたい[11]。

こうして硬い材料の典型で、したがってあまり相

転移はないと一般には思われていたホウ素結晶は、実は高圧でも豊富な構造群を持つ系ということがわかり驚かされた。Fig. 2 には筆者らによる相図と Oganov らによるもの[12]が比較してある。みかけは大変違うように見える。一番大きな違いは γ -orth B が筆者らによる相図には入っていないことであるが、それは単に筆者が γ -orth B の存在を知らなかったためである。今では、高圧ではエネルギー的に α -rh B より γ -orth B のほうが低いことは筆者自身も自分の計算で確認している。それにもかかわらず次のことは強調したい。高圧では γ -orth B が α -rh B よりエネルギー的に安定であるからといって高圧にすれば γ -orth B が得られるかというとは決してそうではない。むしろほとんどの場合得られない。非常に特殊な条件でのみ合成されている。だからこそ発見に 50 年以上も要したのである。通常の意味では α -rh B が高圧ではもっとも一般的な安定構造といえる。であるから、我々の得た相図には γ -orth B が載っていないとはいえ、それなりに実験に役立つものである。

2.2 ホウ素の高圧での絶縁体—金属転移機構

高圧でのボロンの超伝導研究において、筆者らは α -rh B に焦点を絞り研究したことは当を得ていた。 β -rh B のような複雑な構造のものを対象としていたのではいつまでもわからなかったであろう問題が、

Fig. 3. Structural change of α -rhombohedral boron. Upper panel shows the nearest neighboring icosahedra. When the regular icosahedron is assumed, the crystal would be FCC with the coordination number 12. In real structure of α -rhombohedral boron is shown in the right figure, with the coordination number 6. Lower panel shows the change of the structure at high pressures [13].

高压で安定でかつ簡単な構造の α -rh B を研究することで解決できた。まず注目すべきは、 α -rh B は筆者らによる相図予測のように 200 GPa まできちんと構造が保たれていた[13,14]。そしてやはり $p=160$ GPa くらいで超伝導転移を示した ($T_c \sim 6$ K) [15]。つまり二十面体構造およびその二十面体ベースのネットワーク結合を保ったまま金属化したということである。他の典型的な半導体ではそうはならない。金属化は構造相転移を起してはじめて達成される。たとえば Si などは 4 配位のままで金属化するのではなく、六方晶に転移を起して金属化する。六方晶では配位数が増えているのでこの金属化は合理的に思える。しかし α -rh B では二十面体ベースのネットワークは変わらないのに金属化が達成されている。この違いはどこにあるか？

α -rh B での二十面体ベースのネットワークの変化を Fig. 3 に示す[13]。菱面体構造はその頂角 α が 60° であれば FCC 構造になる。真の結晶では α

は 60° からずれる。そのずれを $\Delta\alpha$ で表すと、 α -rh B は常圧では $\Delta\alpha < 0$ である。圧力増加に伴い、はじめは $\Delta\alpha$ はますます負になるが、あるところ ($p=40$ GPa くらい) で増加に転じる。つまり FCC 構造に近づこうとする。これは高压で物質はできるだけ等方的になるとうする傾向に合致する。このとき二十面体ベースのネットワークに何が起きるか。二十面体は基本として配位数が 12 であるが、同図右に示されるように、常圧では $\Delta\alpha < 0$ であるので菱面体は縦長となり、12 ある最近接二十面体とのボンドは、縦方向のボンド長が $1.71 \text{ \AA}$ の 6 本、横方向のボンド長が $2.03 \text{ \AA}$ の 6 本は 2 種類に分かれる。横方向のボンドはたいへん長く、化学結合としては役目を果たしていない。このように二十面体が 6 本の比較的少数の配位数をもっていることが結合の共有性的特徴をもたらしている。ここに圧力を掛けてゆくと、弱い横方向の 6 本は、結合が弱いゆえ一番変化が大きく、したがって高压で他のボンドよ

りも早く短くなろうとする。その結果、もともと強かった縦方向のボンドと似たような強さとなり、二十面体の配位数は 12 近くになる。それは電荷分布が等方的になったことを示し、それは典型的な金属結晶の配置である。

この他、高圧をかけたときの特徴的な変化として 50 GPa あたりで電気伝導度の圧力依存性にキック構造が現れたり、特定フォノンのソフト化が現れることが報告されている。前者に関しては、これまでそのような異常が見つかること必ず相転移と解釈されてきたが、今回の場合は α -rh B は 200 GPa まで相転移はないのであるからその解釈は成り立たない。それらの説明はいずれも重厚な議論となるため、ここでは省略させていただく。重要なことは、それらは従来、別々のものと考えられてきたが、実はこの二十面体ネットワークの上述のような金属化に付随した変化の現れである[13,14]。こうしたことが高圧実験と理論との緻密な協力により解明されたのはこの分野での大きな前進である。

2.3 高圧での硬い材料の物質探索

以上、ボロンと他の半導体を比較した経験から、高圧での硬い半導体の相転移について何か一般的な傾向が言えないだろうか？ そういうものがわかると新しい材料探索の指針となり得る[3,4]。

硬さというと、通常それは機械的な硬さを意味し、体積弾性率 B のような量で表される。電子構造の変化のし難さもだいたいにおいて機械的な硬さと似た傾向をもち、それは変形ポテンシャル a によって評価される。変形ポテンシャルは $a = d\varepsilon/dp$ である。

バンドエネルギー ε としてどれを用いるかによって異なるが、絶縁体—金属転移を議論するうえでは、 ε としてギャップの大きさ ε_g をとるのが妥当である。こうして定義された変形ポテンシャル $a_g = d\varepsilon_g/dp$ を使ってさまざまな半導体を整理したものが Fig. 4 に示されるものである。図では、配位数 N_c と結晶の複雑性 (complexity) というものをパラメータ空間として、 a_g の等高線を描いている。complexity という量は著者の造語で、あまりはっきりとした量ではないが、単位胞あたりの原子の数に相当すると考えていただきたい。原子座標に関する内部自由度である。同じ元素だけからなる結晶でも、クラスレート化合物のように単位胞あたりの原子数が増えると定性的な性質が変わってくるからである。

通常、 $a_g = d\varepsilon_g/dp$ の符号は負である。すなわち高圧で押すとギャップは小さくなる。例外はダイヤモンドで a_g は正となる。ものは硬ければ硬いほど a_g は正の方向に増加し、柔ければ柔らかいほど負の方向に変化する。イオン結晶のように柔らかい絶縁体ほどギャップは早く減少し、 $\varepsilon_g = 0$ となったところでバンド交差が起き金属転移する。硬い材料では ε_g の変化は小さいので絶縁体—金属転移の起きる圧力は非常に高くなる。たとえば Si では $a_g = -19 \text{ meV/GPa}$ なのでギャップがつぶれるのは $p = 58 \text{ GPa}$ と予測される。実際には Si ではこれから予想されるよりもはるかに低い圧力で構造相転移してしまう。4 配位半導体では、配位が金属の典型的な 8 や 12 配位に比べて少ない。少ない 4 つのボンドで高圧に耐えなければならないことになり、それは不利だからである。だから高圧のどこかで配位

Fig. 4. Contours map of the deformation potential a_g of insulator and semiconductors in a two-dimensional space of the coordination number N_c and the complexity (internal degree of freedom in the atomic configuration) [4].

数の多い構造，たとえば単純六方晶などに突如として変化することになる。要約すると，柔らかい金属や絶縁体では，一本一本のボンドは弱い，配位数を多くすることで全体として強くしているのに対し，半導体では一本一本のボンドが強い，しかし高压ではそれも限界に達し配位数を多くすることになる。

Fig. 4 でまず complexity の小さいところをみる。配位数 N_c に対する a_g の変化は， N_c が減少すればそれだけ共有性が強まり a_g は正の方に増加する。 $a_g > 0$ の領域は赤で， $a_g < 0$ の領域は青で示され，その境界が実線で示されている。共有性結合の強さは周期表で行が下になるにつれ（つまり重い元素になるにつれ）弱くなるので，2 行目の元素の図に比べて，3 行目以降の元素の図では $a_g = 0$ の境界線はより上のほうに移動する。というより 3 行目以降の元素の図では上に隠れてしまう。

次に，complexity という変数を変化させてみると，自然にクラスレートなどのクラスター固体も理解できる。クラスレートでは高压で少数の共有性結合で堪えることができずアモルファス化することが報告されている。これから β -rh B でも高压でアモルファス化することは納得できる。その転移圧はクラスレートでは 20~30 GPa くらいだが， β -rh B では 110 GPa と高い。それも Fig. 4 の一般的傾向から a_g の小さいボロンでは納得できることである。この complexity という自由度を考えることの意味は後で出てくる。

3. 欠陥と価電子制御

3.1 ホウ素結晶の基本的問題

ホウ素系クラスター固体は基本的には半導体であるから電子的な応用が考えられるが，そのための大きな障害はドーピングによる価電子制御が難しいということであろう。IV 族を中心とする半導体と違って，もともと価電子数が 3 で，どうしても通常の共有性結合をとろうとすると矛盾する。電子不足系の本性である。多くのホウ化水素分子では，電子数が不足するにもかかわらず共有性結合をとれるのは，三中心結合という概念で理解されている。つまり少ない電子数を多くの原子で共有する（2 つの電子を三角形結合で共有する）ことで電子数の不足を補おうという概念である。この考えは二十面体構造にも拡張され，二十面体構造分子では二十面体内に 13 の軌道があり，全部で 26 の電子を埋める[16]。 α -rh B 構造では，二十面体間で，通常の二中心結合が 3，三中心結合が 2 あり，これで過不足なく α -rh B の 36 の価電子を全部使う。安定な絶縁体ということになる。

これで α -rh B の構造およびそれが半導体となることが理解される。しかし一致はそこまでで，そこからが不一致の始まりである。Table 2 に示されるように， β -rh B やボロンカーバイトになると全く合わない。計算はどうやっても金属という結論だが，実験ではそれらは半導体である。Table 2 には示さ

Table 2. The valence electrons and the point defects in boron crystals. For the original sources of the numeric values, refer paper [23].

Idealized crystal structure				Real crystal structure	
Valence states (per cell)	Valence electrons (per cell)	Electron deficiency (per cell)	Electronic character theoretical	Electronic character experimental	Intrinsic point defects (per cell)
α -rhombohedral boron					
36	36	0	semicond.	semicond.	0
β -rhombohedral boron					
320	315	5	metal	semicond.	4.92
boron carbide					
$B_{13}C_2$, idealized structure formula: B_{12} (CBC)					
48	47	1	metal	semicond.	0.97
$B_{4.3}C$, idealized structure formula: $B_{11}C$ (CBC)					
48	47.83	0.17	metal	semicond.	0.19
hypothetical B_4C , idealized structure formula: $B_{11}C$ (CBC)					
48	48	0	semicond.	—	—

れていないが純粋な α -tet B についても同じである。なぜだろうか？ これを考えるうえで重要となるのは、 α -rh B 以外の構造は全て真性の格子欠陥を多く含んでいることである (Table 2)。このためこれらの結晶では化学量論的組成比から少しずれる。たとえば、 β -rh B は X 線回折で得られる高い対称性 D_{3d} を仮定すると B_{105} となるが、実験的には $B_{106.5}$ と何とも言えない中途半端な数となるし、ボロンカーバイトの場合は高い対称性では $B_{12}C_3$ となるが、実験的には C の組成はこれよりも少し小さい値で、かつある範囲で連続的に変わり得る。なぜだろうか？ これがホウ素固体に関して長い間、解決されなかった大きな問題であった。かつては、それを二十面体構造の高い対称性に基づく Jahn-Teller 効果とする説も唱えられたが[17,18]、それは間違いではないにしろ的確というにはあまりに一般的で、なぜこの系で特に欠陥が入るのかということに対して説得力が弱い。Jahn-Teller 効果はある構造が不安定ということを主張するが、崩れ去った後の構造がどうなるかに関しては何も言及できない。この問題に対して最近、我々の DFT 計算の結果に端を発して急速に発展し、基本的な機構が解決された。

この問題を議論する前に、まず確認すべきは、これらの結晶で化学量論的組成比を仮定すると、単位胞あたりの電子数は奇数個であり、バンド理論によるとそれは金属という結論になることである。この結論は用いた個々のバンド計算の手法によらない。この理由により、物理的機構を議論するには解釈が容易な価電子カウンティングの方法を用いる。

3.2 価電子要請

化学結合論の見方からは価電子帯は結合性バンド、伝導電子帯は反結合性バンドに対応するので、価電子帯が全て満たされている状況は共有性結合が完全に満たされている状況となり、もっとも安定な構造となる。この点ではバンド理論と化学結合論の見方は一致する。もちろん、実際の結晶ではどこまでがバンドでどこからそうでないか、はっきりした区別できるわけではないし、バンドとバンドは常に対一に対応するものでもない。この方法は、あくまで簡便的な方法と捉えるべきであるが、簡単であるにもかかわらず非常に強力な方法である。

α -rh B の場合は、前節で述べられたように価電子要請が完全に満たされているので、結晶は安定で絶縁体となる。これは実験と完全に一致する。

α -tet B の場合でも同じように価電子カウンティングを行う[19,20]。その過程はちょっと長くなるのでここでは省略するが、結論として 10 電子が不足する。実際に純粋な α -tet B の構造は発見されていない。 α -tet B の構造はかなり以前に報告されてきたが、すぐ後で純粋なものか疑われてきた。そして純粋な α -tet B と思われていたものは実は N や C の不純物が入った $B_{50}N_2$ ということがわかった。

β -rh B の場合は価電子数カウンティング法で行うのは難しい。どれが二十面体内でどれが二十面体間であるかの区別が曖昧になるし、さらに菱面体対角線上にある構造のボンドの数え方が難しいからである。そこでバンド計算に戻ろう。 β -rh B ではじめてバンド計算をおこなったものは Bullet によるものでもう 30 年前のものである[21,22]。計算があまりにも大変なので完全な構造 B_{105} についての DOS 構造だけが示されている。今日の DFT 計算のレベルからみると非常に解像度の低いものでギザギザだらけである。それにもかかわらず、Bullet の示した価電子帯が 160 本のバンドによりなるということは、今日の DFT 計算を行っても変わらない。 B_{105} では価電子数は 315 であるから、価電子要請を満たすためには 5 の電子が不足する。実験では完全な B_{105} という構造は存在しない。幾つかの格子サイトは部分的な原子占有率であり、同時に格子間位置にも幾つかの B が入り込む。

ボロンカーバイトの場合は α -rh B に CCC の鎖構造を加えると $B_{12}C_3$ の構造となるので、 α -rh B の延長上で考えられるような気がする。Longuet-Higgins はボロンカーバイトの構造をこのように説明してきた。実際にはこのような構造 (これを B_{12} (CCC) と記す) のものは存在しない。なぜかというところ、 B_{12} (CCC) という構造でバンド計算をしてみるとわかるが、ギャップ中に非結合性のバンドができていく。それは CCC 鎖の中心にある C の π 軌道であるが、それが宙ぶらりんとなっており、外部からの摂動に対して非常に不安定だからである。外部不純物と結合軌道を作ってよりエネルギーの獲得が起きやすい。たとえば、真ん中の C と二十面体の中の B とが入れ替えると、エネルギーが下がる。したがって $B_{12}C_3$ という組成であってさえも、 $B_{11}C$ (CBC) というような構造となる。そのような入れ替えは複数個ある。非結合性バンドがギャップ中に現れないようにする次善策として、C が 1 つ少ない $B_{13}C_2$ は B_{12} (CBC) が考えられる。その組成 $B_{13}C_2$

のものは実際に存在するが、今度は電子数が奇数となり価電子要請が満たされない。 $B_{13}C_2$ という化学量論的組成比でかつ B_{12} (CBC) という対称性の高い純粋な結晶は存在しない。必ずどこかの B と C が入れ替わっている。

以上、価電子カウンティング法により、 α -rh B 以外は全てそのままでは（完全な対称性を持ち、化学結合論的組成比を持つ結晶）価電子要請を満たさない。このとき何が起きるかをみると必ず組成が少しずれ欠陥が導入されていることがわかる。その強い関係についてはすでに実験家は気付いていたが [17,23], きちんとした説明は第一原理計算によってはじめて与えられた。

3.3 格子欠陥の本性

ホウ素固体における格子欠陥の本性について答えるときがきた。ホウ素固体における格子欠陥は他の典型的な半導体のものとは異なる。一番の違いは、ホウ素結晶の場合、欠陥は自分自身の構造の一部であるということだ。欠陥を導入すると全エネルギーが下がるのである。通常、半導体では欠陥を入れるとエネルギーは上がる。だから不純物が入るのは有限温度でのエントロピー寄与のせいであり、通常は極く少量だけ入ることができる。

最初に欠陥によりエネルギーが下がることを見いだしたのは、ボロンカーバイトにおいてで、

Kleinman と Bylander による一連の仕事である [24,25]。彼らの仕事はさらに α -tet B についても拡張され、やはり純粋な α -tet B は存在しないことが示されている [26]。欠陥が入るほうがエネルギー的に下がるということは Kleinman と Bylander によって示されたが、どちらの系もボロン以外に C や N の入った系で、純粋に B だけの性質が完全には明らかになっていない。

ホウ素結晶の欠陥の本性が解明されたのは、 β -rh B の研究においてである。 β -rh B に対しては、何しろ計算が大変なので、先に述べた Bullet は完全な構造しか計算していない。最近までは分子軌道法による計算が少しあるのみで、本格的な結晶に対する DFT の計算がなかった。はじめてこの問題を、 β -rh B の結晶構造で DFT 計算したのが Masago らによるものである [27]。それによると β -rh B の構造で欠陥を含むことが理解できる。 β -rh B ではサイト B(13)の原子占有数は 74% で、それから抜けたものが格子間位置 B(16)に入る。Fig. 5 にはその格子欠陥を入れる前と後でのさまざまなボンド長を比較している。ここで注意して欲しいのは、多くの DFT 計算で仮定されている LDA 計算というものはボンド長を過小評価する癖があるということである。Fig. 5 でみて、だいたいにおいてこの傾向を反映して、ボンド長は実験に比べて過小評価すなわち負となっている。ところがボンド 3 と 5 は逆に実験

Fig. 5. The effect of defect in β -rhombobedral boron. The length of various intericosahedral bonds are compared with experiment [27]. The marked bond lengths are those of bonds indicated by arrows.

より長くなっている。これは LDA 計算の傾向としては異常であり何かおかしい。それでは実験の通り B(13)と B(16)のサイトを入れ替えるとどうなるか？ 今度はボンド長の実験との差は全て負となり LDA の傾向と一致する。明らかに格子欠陥を導入するほうがより実験に合うということになる。そして重要なことはこの欠陥の導入により結晶の全エネルギーがわずかであるが下がるということである(数 meV)。

このことは、さらに β -rh B で報告されている他の欠陥 (B(17)–B(21)) までに拡張して計算され、より確証されるに至った[28,29]。Ogitsu らは、大きなスーパーセルを使い、B(16)–B(21)の格子欠陥のいろんな配置を計算し、完全構造よりもエネルギーが下がる配置が非常にたくさんあることを示した[30]。エネルギー的に縮退した、あるいは近似的に縮退した状態がたくさんあると、絶対零度で系はどれをとれば良いのかわからなくなる。これはフラストレートとして知られる現象である。ここに至って β -rh B はフラストレート系だという新しい理解が得られた。

ようやく結論が見えてきた。ホウ素結晶の場合、従来の化学量論的組成比のものでバンド計算すると金属という結論になるが、構造の変化を考慮すればそうはならない。バンドが部分的にしか満たされないということは、化学結合論的にいえばどこかのボンドが価電子要請を満たしていないということである。不安定で化学的には非常に反応性の高い状態である。価電子要請が満たされていないときはどうなるか？ ホウ素結晶の場合には、二中心結合だけでなく三中心結合もあり、二十面体を少し歪めるとそれらの間を行き来できるので、そのような配置のなかで価電子要請を満たすような配置が存在することは十分あり得る。こうして二中心結合と三中心結合の置き換えがホウ素結晶で起きていると考えられるが、筆者はもう少し違うように考えている。通常、三中心結合は二中心結合に比べてエネルギー的に高い。二中心結合が置き換わるとしたらやはり二中心結合によるものだけだろう。二中心結合を二中心結合に置き換えるだけだとしたら価電子要請の状況は変わらない。それを変えるには電子数を変える、つまり原子数を変えることであろう。これは化学量論的組成比からずれることを意味する。 β -rh B をはじめとするホウ素結晶では必ず化学量論的組成比からのずれが起きているので、これが正解と考える。

このような結合の再構成は、格子欠陥や結晶表面では恒常的に起きていることである。ホウ素結晶の場合は、欠陥や表面効果ではなく、まさにバルクで生じている効果である。

最後に、それでは、電子数奇数の通常の金属はなぜそのようなことが起こらず金属のままでいるのか？ ということ述べよう。ここに前述の complexity という概念が生きてくる。通常、ボンドを入れ替えるときは、エネルギー障壁 E_b が存在する。 E_b の大きさはもちろんものによって変わるが、典型的には 1 eV くらいのサイズである。通常の金属は単原子結晶、つまり単位胞に 1 個か 2 個どまりである。結晶の長距離周期性を保ったままでこのボンド入れ換えを起そうとすると、 E_b くらいの励起が必要で通常の温度では起こらない。価電子要請は満たされないが、その代わり、その要請が厳格である共有性結合を取らないような構造、つまり配位数が大きい金属構造で妥協点を探ろうとする。一方、ホウ素結晶のように単位胞あたりの原子数 N_a が増えると、ボンドが入れ替わるのに必要な平均的なエネルギー障壁は E_b/N_a くらいに減少する。実際、周期表の単原子結晶の半数以上は金属であるのに対し、複雑な構造の有機分子結晶は大半は絶縁体で金属であるものは稀である。

3.4 高圧ドーピングの有用性

以上見てきたことより、ホウ素クラスター固体では不純物ドーピングにより価電子制御をすることは本質的に難しいということになる。もちろんこれはその可能性を全く否定するものではないが、通常の半導体で行われるドーピングに比べて大変難しいことだといわざるを得ない。この傾向に対する唯一の例外は α -rh B である。これまでみてきた通り、この場合は通常の半導体のようにもともと基底状態で欠陥がない。もともと α -rh B ではドーピングが難しいがそれは幸いなことである。通常の半導体でも同じで、ppm くらいの濃度だからドーピングが可能なのであり、それを at% くらいの濃度まで入れようとする急速に困難になる。良く制御されているシリコンでさえ、それに B をドーピングしてもせいぜい数 at% 止まりである。だから α -rh B に数 at% くらいの濃度で Li をドーピングしようとしてもなかなか入らないのは不思議ではない。半導体としての用途であればそのような高濃度は必要でないが、最近興味を持たれている硬い半導体に高濃度ドープし金

属化し超伝導を実現しようという目的では是非とも高濃度が必要である。著者らの計算ではそれは難しいという結論となっており[31], それは実験と一致する。一致したからといって喜んでいるわけではない。ドーピングの困難性を何とかしたいのである。

どうするか? いろいろ試行錯誤してきたが, それには高圧をかけると良いことを見いだした[31]。形成エネルギーが高圧をかけることにより下がり, 究極的には負になる。つまり端的に言って Li- α -B の化合物を作ることを見つけた。なぜ常圧ではできないのに, 高圧で Li が入り易くなるかは一般的な熱力学の平衡に関する性質「圧力下では柔らかいものは固いものに入り易い」により説明できる。ということを筆者は試行錯誤で見出し喜んでいて, 幾人もの先人が既にそのことを利用している。クラスレートでは Yamanaka が $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ で[32], ゼオライトでは Nozue らが[33]利用しており, Yamanaka はその原理も言及しており恐れ入るばかりである。これと全く同じ方法というわけではないが, 超伝導を出した Ekimov による B ドープのダイヤモンドの合成に高温高圧が使われているのも, 似たような効果と考え筆者は相図の作成により説明した[34]。

4. まとめ

ホウ素・ホウ素系結晶は, 二十面体構造を持つことで他の半導体と違った特性を持つ。そういう場合でさえ, 電子的な硬さ a_g と原子配置の自由度の 2 つのパラメータ空間の中で統一的な見方で理解可能であることを示してきた。こういう見方は, 高圧での物質探索の拠りどころとなるだろう。価電子制御という目的では, 電子的な硬さ a_g は嬉しいことであるが, 原子配置の自由度はたいへん障害となる。特にホウ素は電子不足系という宿命を背負っているので, これが原子配置の自由度と結びつき価電子制御を難しいものとしている。

謝 辞

本稿を著すうえで, 山中昭司先生 (広島大), 木村薫先生 (東大) との議論で多くのことを学んだ。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] S. Yamanaka: Dalton Trans., **39**, 1901 (2010).
- [2] 白井光雲: 高圧における固体ホウ素の性質, 第 16 回ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織委員会編「ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用」(シーエムシー出版, 2008), 34.
- [3] K. Shirai: J. Superhard Materials, **32**, 205 (2010).
- [4] K. Shirai: J. Superhard Materials, **32**, 336 (2010).
- [5] M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley: Science, **293**, 272 (2001).
- [6] J.H. Hoard, R.E. Hughes: *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, ed. E.L. Muetterties (Wiley, New York, 1965) Chap 2.
- [7] K. Shirai, A. Masago, H. Katayama-Yoshida: Phys. Status Solidi (b), **244**, 303 (2007).
- [8] K. Shirai, H. Dekura, A. Masago: J. Phys.: Conf. Series, **176**, 012001 (2009).
- [9] K. Soga, A. Oguri, S. Araake, M. Terauchi, A. Fujiwara, K. Kimura: J. Solid State Chem., **177**, 498 (2004).
- [10] R.H. Wentorf, Jr: Science, **147**, 49 (1965).
- [11] 白井光雲: 高圧力の科学と技術, **19**, 304 (2009).
- [12] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C.W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko: Nature, **457**, 863 (2009).
- [13] K. Shirai, K. Shirai, H. Dekura, Y. Mori, Y. Fujii, H. Hyodo, K. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn., **80**, 084601 (2011).
- [14] K. Shirai, H. Dekura, A. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 084714 (2009).
- [15] K. Shimizu, M. Kaneshige, Y. Hashimoto, T. Nagatochi, H. Hyodo, K. Kimura: Physica C, **470**, S631 (2010).
- [16] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts: Proc. Roy. Soc., **A224**, 336 (1955).
- [17] R. Franz, H. Werheit: AIP Conf. Proc., **231**, 29 (1991).
- [18] M. Fujimori, K. Kimura: J. Solid State Chem., **133**, 178 (1996).
- [19] K. Shirai, H. Dekura: in *Proc. 17th Int. Symp. Boron, Borides and Related Materials, Istanbul* (2011).
- [20] K. Shirai, N. Uemura: Solid State Sci., (accepted for publication).
- [21] D. B. Bullett: J. Phys. C: Solid State Phys., **15**, 415 (1982).
- [22] 興味深いことに, 高名な理論物理学者である P.W. Anderson もボロンに関する論文を 1 つだけ書いていて次の本に残されている. P.W. Anderson, “A career in theoretical physics”, 2nd

- ed. (World Sci., Singapore, 2004), p. 599. 実際には Anderson はボロンの計算をしているのではなく、文献[21]を引用しているにすぎないが、この論文で Anderson が主張していることは、通常のバンド計算ではバンドやイオン性といった局所的な概念がわからないので、そのような局所的描象が得られるようにワニエ関数というものを導入した。その具体例として Bullett によるホウ素結晶の計算を挙げた、ということである。Anderson の化学結合論的解釈という動機はここへ来て非常に重要な意味を持ってくる。Anderson の先見性が示されたわけだ。
- [23] R. Schmechel, H. Werheit: J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 6803 (1999).
- [24] D.M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee: Phys. Rev. B, **42**, 1394 (1990).
- [25] D.M. Bylander, L. Kleinman: Phys. Rev. B, **43**, 1487 (1991).
- [26] S. Lee, D.M. Bylander, W. Kim, L. Kleinman: Phys. Rev. B, **45**, 3248 (1992).
- [27] A. Masago, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B, **73**, 104102 (2006).
- [28] M. Widom, M. Mihalkovič: Phys. Rev. B, **77**, 064113 (2008).
- [29] M.J. van Setten, M.A. Uijtewaald, G.A. de Wijs, A. de Groot: J. Am. Chem. Soc., **129**, 2458 (2007).
- [30] T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, Y. Motome, E. Sxhwegler, G. Galli: J. Am. Chem. Soc., **131**, 1903 (2009).
- [31] H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase: Phys. Rev. B, **84**, 094117 (2011).
- [32] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa: Inorg. Chem., **39**, 56 (2000).
- [33] N.H. Nam, S. Araki, H. Shiraga, S. Kawasaki, Y. Nozue: J. Magn. Magn. Mater., **310**, 1016 (2007).
- [34] K. Shirai, H. Dekura, A. Yanase: Phys. Status Solidi (b), **246**, 673 (2009).
- [2011 年 10 月 6 日受付, 2011 年 12 月 27 日受理]
© 2012 日本高圧力学会