

金属硼化炭化物の物性 ~ CaB_2C_2 の強磁性など

横浜国立大学大学院環境情報研究院 鈴木和也

1. はじめに

最近、 MgB_2 における超伝導、 CeB_6 における軌道秩序、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ における強磁性発現など、金属ホウ化物における新しい物性発現に対し非常に興味を持たれている。これらの化合物では、金属に対し軽元素であるホウ素のネットワークによって結晶構造のフレームワークが決定されており、そのホウ素のネットワーク自体の物性発現と、フレームワークに固定された金属の物性発現という二つの点に注目できる。金属-軽元素化合物中における新しい物質を発現させるため、ホウ素と炭素の様々な固溶体について検討した。

2. 金属ホウ化物・ホウ化炭化物の類似性

金属ホウ化物に、結晶構造を変化させないで炭素を固溶させることは一般に極めて困難で、組成に応じて特有な結晶構造をもつ化合物が生成する。そのうち、 RB_2C および RB_2C_2 は、対応する四ホウ化物、六ホウ化物 (RB_4 , RB_6) 中の B_6 八面体クラスターの頂点から 2 つのホウ素原子を取り去り、残りのホウ素原子の一部を炭素原子に置換した構造をとる。このとき、BC はそれぞれ四員環と七員環および四員環と八員環からなる 2 次元のネットワーク構造を形成する。BC の平面構造が形成されるのは、金属から移動した電荷を含めた、ネットワーク上の軽元素の価電子がグラファイトと同じかあるいはそれに近くなる必要がある。価電子数が増すに従って多重結合が増え、ネットワークが 2 次元から 1 次元、つづいて 0 次元 (分子状) になる。このような観点から希土類、アルカリ土類金属と B、C、N のような軽元素を用いて様々な組成をもつ軽元素ネットワーク化合物をデザインすることができる。

3. 金属ホウ化炭化物の物性

金属ホウ化炭化物は結晶構造的にも、従って電子構造的にも金属ホウ化物に類似しており、ホウ化物と同様の物性が期待される。実際、 CaB_2C_2 において、 CaB_6 と類似した高温強磁性が見いだされた。 CaB_2C_2 の転移温度は我々の試料は 450-600K、秋光グループの試料は 770K であり、X 線回折により両試料で結晶構造がわずかに異なっていることから結晶構造と転移温度に相関が認められる。一方 CeB_6 、 DyB_6 で見いだされている軌道秩序は DyB_2C_2 では $T_0=25\text{K}$ とより高温に明確に現れ、また、 HoB_2C_2 では軌道秩序温度 T_0 と反強磁性転移温度 T_N が逆転した相 (IV 相という) が見いだされている。我々は弾性定数測定からこれらの転移が軌道秩序に関係するものであることを実験的に明らかにしている。ところで CeB_6 で見られた軌道秩序は、 CeB_2C_2 では対称性の低下とともに Ce の 4f 準位が分裂し軌道縮退が解け、多重極モーメントが消失するため観測されなくなる。ところがこの化合物の磁性は極めて奇妙である。7K 以下で磁化率が急激に減少して反強磁性転移 (容易軸は面内) を起こしているように思われるが、転移温度以下で磁化率の面内での異方性が全く存在せず、約 1 T であらゆる面内の方向でメタ磁性転移を起こし磁場誘起強磁性体となる。このような面内の異方性の消失は、磁気モーメント自体の消失によるのかもしれない。ところで RB_4 、 RB_2C における R 原子の配置は、最近見いだされた二次元直交ダイマー系、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_3$ の Cu の配置と同じである。 ErB_2C の磁気構造は、強磁性結合したダイマーが反強磁性的に整列した、第二近接相互作用が比較的強い場合の二次元直交ダイマー系の基底状態に一致することが中性子線回折実験により明らかになっている。

さて、R-B-C 系化合物における分子ネットワークは化学結合が強固であるので、金属を変えてイオン半径を変化させ、異方性を連属的に変化させたり、分子ネットワークによって規定された金属の様々な配列をデザインして作りだすことができる。このような " 固体内分子ネットワーク " は興味ある物性を示す新物質探索の、ひとつの重要な指針となると考えられる。