

ホウ素化合物の高圧合成と結晶化学

東北大学大学院工学研究科材料化学専攻 滝沢博胤

【はじめに】

物質の状態を定める重要なパラメーターとして温度、圧力があり、これらは必然的に物質合成の操作因子となる。固体材料の多くを占める無機材料分野において、従来、物質探索は化学組成と温度を操作因子として行われてきたが、"圧力"というパラメーターを加えることにより、物質探索の可能性は大きく広がる。

超高压力下における無機化合物合成の特徴として、1)圧力誘起相転移を利用した高密度相の合成、2)速度論的に大きく促進される反応、3)密封効果を利用した反応成分の分解・昇華の抑制、分圧の変化、等がある。これらの特徴を利用し、現在までに数多くの新物質が産み出されている。本稿では、ホウ化物や他のホウ素化合物の高圧合成についての記事を紹介し、新物質探索の場としての"高圧力"の意義を考えたい。

【金属ホウ化物(borides)】

金属多ホウ化物中では、金属原子はホウ素の二次元六角網目層間や、三次元カゴ型原子団の中に取り込まれている。そのため、構成金属原子のサイズに制限のある場合が多い。希土類十二ホウ化物(LnB_{12})もその一例で、希土類原子は24個のホウ素原子で形成される"カゴ"の中に位置する。常圧下では LnB_{12} 相として原子半径の小さい $\text{Ln}=\text{Tb-Lu, Y}$ が合成されているが、 La-Gd の大きな希土類原子では合成できない。一方、高圧力下では rigid なホウ素骨格に対し、希土類原子の圧縮率が大きくなることから、加圧下での LnB_{12} 相の合成が検討され、このうち GdB_{12} が圧力 6 GPa 以上、温度 2100°C の条件下で合成された。このような圧縮率の違いによる生成

領域の拡大は、イオン性結晶に見られるように、高圧合成の代表的特徴の一つである。

【二元系 B-S 化合物】

ホウ化物のみならず、"ホウ素"化合物においては、高圧力下で興味深い化合物が生成する。例えば、二元系 B-S 化合物 (硫化ホウ素) は、常圧下ではホウ素を中心とした平面三配位構造からなるが、高圧下では BS_4 四面体等の四配位構造をユニットとする結晶構造が実現する。BS 組成では B-B 結合を含む(BS_3)₂ ダイマーが層状に積層した構造となり、約 3.4 eV のバンドギャップを有する半導体となる。

一方、 B_2S_3 組成の化合物では、 BS_4 四面体の頂点共有により($\text{B}_{18}\text{S}_{27}$)、($\text{B}_{32}\text{S}_{48}$)の巨大な四面体構造 (macro-tetrahedra) が出現し、これらが相互貫入型で連結した巨大結晶格子が生成する。

【おわりに】

ホウ素単体 (α -ホウ素, β -ホウ素) が示すクラスター構造や、多ホウ化物中に発現する二次元ないしは三次元ホウ素原子団は、化合物形成のパートナーとして無限の可能性を秘めている。直接反応による化合物合成のような従来の手法のみならず、クラスター骨格への原子、分子団の挿入反応等、高圧環境下では様々な反応設計が可能であり、新規物質探索の「場」として「高圧力」の果たす役割は大きい。

【参考文献】

・滝沢博胤, 「遷移金属-メタロイド系化合物の高圧合成」, 高圧力の科学と技術, **6**(2), 102-108, (1997).