

新しい希土類多ホウ化物：単結晶育成、結晶構造、物性

(独法) 物質・材料研究機構
物質研究所、ホウ化物グループ
田中 高穂

金属とホウ素の化合物では、ホウ素/金属の組成比に依存してホウ素の結合様式が変化する。組成比が12以上の多ホウ化物では、ホウ素12個で作られた20面体クラスターを主に、ホウ素多面体が結合し合って結晶構造の骨組みを作る。金属元素はこの骨組み構造の隙間にできたサイトを占有する。東[1]は正20面体クラスター多ホウ化物の結晶構造を以下の8種類の構造型に分類した。a-rhomb.boron ($B_{13}C_2$), b-rhomb.boron (MeB_x , $x>23$), a-tetra. boron ($B_{48}B_2C_2$), b-tetra. boron (a- AlB_{12}), AlB_{10} or AlC_4B_{24} , YB_{66} , NaB_{15} or $MgAlB_{14}$, g- AlB_{12} である。その後、これらに分類されない新しい結晶型を持つものとして、 BeB_3 , SiB_6 の二つが報告されている。したがって、希土類多ホウ化物としては YB_{66} のYを、また、 $MgAlB_{14}$ のMgを重希土類元素で置換した二種類が知られているのみであった。

我々は、 YB_{66} 軟X線分光素子を開発し、実用に供する事に成功した。一方、 YB_{66} のアモルファス物質的な低い熱伝導度のために、輝度の高い放射光ビームラインでの使用に困難を来している。 YB_{66} を代替できるような化合物の探索を行う過程で多くの新しい希土類多ホウ化物を発見した。二元系では ReB_{25} , ReB_{50} , ScB_{19} であり、さらに炭素、窒素等が加わると、 $ScB_{15}C_{1.6}$, $ScB_{15}C_{0.8}$, $ScB_{17}C_{0.25}$ また一連のホモロガス相として、 $ReB_{17}CN$, $ReB_{22}C_2N$, $ReB_{28.5}C_4$ があり、さらに $ReB_{25}C_5N_2$ も見いだした。これらの内、従来の NaB_{15} 型に分類できるのは、 ReB_{25} , $ScB_{15}C_{1.6}$, $ReB_{25}C_5N_2$ であるが、 $ReB_{25}C_5N_2$ は長周期構造を持つ。また、 ScB_{19} はa- AlB_{12} と同型である。残りのものは、従来なかった新しい結晶構造を持っている。例えば、一連のホモロガス相の構造は、今、 B_4C の結晶構造をc-軸方向に B_{12} クラスターの層が積層した構造と捉えた時、 B_{12} クラスター層をそれぞれ3, 4, 5層毎に B_6 八面体クラスターからなる層が置換した構造からなっている。 B_{12} クラスターが、より小さい B_6 クラスターで置換されたためにできた空隙を希土類元素が占有している。このような B_{12} クラスターと B_6 クラスターが共存した構造は我々が初めて見いだした。

大部分の B_{12} クラスター多ホウ化物は高温で溶融するまえに分解してしまう。上述のいくつかのものについては、多ホウ化物に対して良く用いられる、Cu, Si, Sn等の金属をフラックスとした高温溶液単結晶育成法を用いて単結晶を育成することができた。しかし、結晶はせいぜいmmサイズである。軟X線分光素子のような大きさの必要なものにとっては、溶融法による単結晶育成がほとんど不可欠といえる。これら多ホウ化物の分解温度はその組成における融点(約2000°C)より100°C程度低いだけである。少々融点を下げ、その化合物が融融と平衡共存できるようにしてやれば、溶融法の適用が可能になると考えた。この考えに基づき、少量のSiを系に加えることを試みたところ、いくつかの相について溶融法による単結晶育成が可能となった。それらは、 YB_{50} , ScB_{19} , $ScB_{15}C_{0.8}$ であり、光加熱浮遊帯域法で単結晶を育成できた。まだ結晶性の点では YB_{66} 単結晶に遠くおよばず、 YB_{66} を代替できる段階にはない。興味深いのは、 NaB_{15} と同型の結晶構造をとる化合物群は、逆にSiを添加した系では相の存在が認められなくなる。

B_{12} 多ホウ化物は半導体であり、通常、電気抵抗は可変領域ホッピングに基づく温度依存性を示す。 TbB_{50} で B_{12} 多ホウ化物としては、初めて反強磁性的転移を17Kで観測した。 Tb を他の希土類元素で置換しても同様の磁性転移が現れる。Bに対する Tb の相対濃度の高い TbB_{25} では磁性転移は観測されない。 ReB_{50} 相ではReサイトはc-軸に沿って、平均4.75Åの間隔で一列に並び、サイトの占有率は、他の希土類多ホウ化物と異なり、100%である。この構造上の特徴が磁性転移の出現を促したのであろう。

1. I. Higashi, AIP Conference Proceedings 140 (1986) 1