

論文の内容の要旨

論文題目 アルカリ金属六方晶 BN 層間化合物の創製

氏 名 住吉 篤郎

1. 序論

六方晶 BN (h-BN) はグラファイトと同じ蜂の巣格子状の BN 原子層の積層構造の物質である。この二つの物質はほぼ同じ結晶構造、格子定数を持つが、グラファイトは半金属で h-BN は $E_g=6$ eV の絶縁体である¹⁾。このような積層物質では層間に他の原子や分子を挿入(インターカレート)し、層間化合物を作製できる場合がある。グラファイト層間化合物 (GICs) はアルカリ金属、アルカリ土類金属 GIC で金属化や超伝導が知られている。

一方で h-BN 層間化合物 (h-BNIC) の研究例は少ない。h-BN は B と N の極性に由来するイオン性のために層間の相互作用が強くインターカレートが困難であると考えられてきた。h-BNIC の明確な成功例としてアクセプター型の $\text{SO}_3\text{F-h-BNIC}$ があり、層間距離の増大、金属的電気伝導が報告されている²⁾。ドナー型では K, Cs-h-BNIC の研究例^{3, 4)}があるが、どちらも GIC と同様の約 500K での蒸気拡散法を用い、インターカレーションは局所的に留まっており、化合物の存在に不明瞭さが残っている。

最近の第一原理計算による理論研究では、アルカリ金属 GIC 構造の K, Li-h-BNIC は金属だと予測されている。K-h-BNIC は安定であると指摘されている一方、Li-h-BNIC は生成熱が正であり最安定でないと報告されている^{5, 6)}。また、希薄なインターカレーションによる半導体特性制御の可能性も報告されている。

アルカリ金属六方晶 BN 層間化合物には金属化などの基礎的な物性面からの関心と、新たなワイドギャップ半導体材料としての関心とが寄せられているが、理論的な研究が先行しており実験的には存在自体に不明瞭な部分が残されている。

2. 目的

本研究ではアルカリ金属 BN 層間化合物の創製を目的として、先行研究で検討されていない実験条件を探索し、XRD, TEM 観察から層間層内方向の構造の特徴を、電気伝導率測定と TEM-EELS 測定から電子状態や電子物性の特徴を調査した。

3. アルカリ金属 h-BN 層間化合物の安定性・合成条件の探索と創製

第一原理計算パッケージ WIEN2k を使用し、アルカリ金属 GIC, h-BNIC と原料のアルカリ金属固体または気体、母相グラファイト、h-BN 間のトータルエネルギー差を計算し、h-BNIC の安定性を検討した。結果、MC₈ 構造でアルカリ金属気体が原料のとき、Li, K, Rb, Cs-h-BNIC のトータルエネルギー差が負となり化合物の安定性が示唆された (図 1)。

試料合成のため、アルカリ金属源として (Li, Na, K, Li₃N) と粉末 h-BN を Ar 雰囲気でのアーク溶接によりステンレス管に溶接封入し電気炉で熱処理した。

K と Na では仕込み組成 Na, K/BN < 3.0, 熱処理温度 1000-1600K の条件の範囲で化合物は得られなかった。Li/BN 系では Li/BN < 1.0, 熱処理温度 800-1600K で Li-GIC と酷似した XRD パターンの Li-h-BNIC と考えられる相が得られた。一方で生成物の収率と Li-h-BNIC 相の再現性は低かった。Li₃N/BN 系では、Li₃N/BN < 1.0, 熱処理温度 710-1500K の領域で、Li₃BN₂ との混相として Li-h-BNIC 相が再現性よく生成した。図 2 と図 3 に Li/BN 系、Li₃N/BN 系での仕込み組成比と熱処理温度における生成相の概略図を示した。

アルカリ金属 GIC ではアルカリ金属原子のイオン化エネルギーが小さいほどグラファイト層へ容易に電荷移動し GIC を生成しやすい。イオン化エネルギーでは Li は不利だが、原子半径が小さいために GIC を生成する。対照的に、本研究のアルカリ金属-h-BN ではイオン化エネルギーが小さい K で化合物ができず、Li と BN で他の化合物との混相中に Li-h-BNIC 相が存在した。このことから、電荷移動で安定化する GIC モデルは h-BN に当てはまらない可能性が示唆される。

4. Li-h-BN の構造解析

Li-h-BN 試料の TEM による電子線回折図形観測、Li/BN 系 h-BN, Li-h-BNIC 混相試料について放射光 XRD (SPring-8 BL02B2) データの Rietveld 解析を行った。生成した Li-h-BN 相の構造を検討した。電子線回折で図 4(a)の[0001]入射の Li-h-BN 相の回折図形は BN 原子層構造に由来する 6 回対称性は残存しつつデバイ環状に変化しており、Li-h-BN 相はブロードな回折図形が主に観測された。図 4(b)は一部で観測された分裂スポット状の回折図形である。h-BN の 2 層周期性に由来する禁制が崩れていることが分かった。分裂スポット間の面間隔は 10-10 の約 7.9 倍であり、incommensurate な周期性の存在が示唆された。

図 5 に放射光 XRD の Rietveld 解析の結果を示す。TEM 観測の結果を踏まえ Li-h-BN 相の構造モ

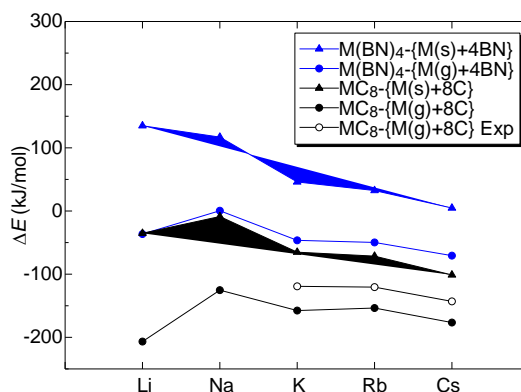


図 1. MC₈ 構造でのアルカリ金属 GIC, h-BNIC のトータルエネルギー差

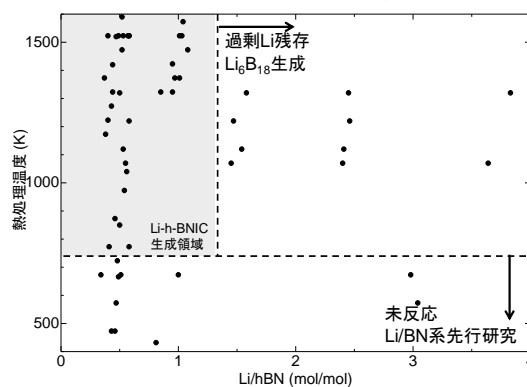


図 2. Li/h-BN 系での作製条件と Li-h-BNIC 生成領域

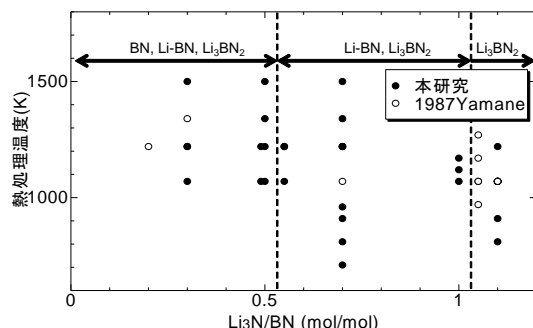


図 3. Li₃N/h-BN 系での作製条件と生成相

デルとして格子定数が増大した1層周期のBN構造を使用した。結果、BN原子面内方向に2.48(1)%, 積層方向に12.86(1)%伸張した構造で比較的良好にフィッティングできた(表1)。層間の伸び率はステージ1のLi-GICと同程度で、面内の伸び率はLi-GICより大きい。1層周期BNモデルから予測されるLi-h-BNIC 002反射は実験データには観察されず、更なる構造モデルの検討が必要である。以上から、Li-h-BNICはステージ1の構造で、BN原子層の乱層化や層間のLi配列の乱れから、原料h-BNの2層周期積層構造は失われていると考えられる。

5. Li-h-BNの物性解析

Li/BN系のLi-p-BN(高配向バルクBN)ICについて、室温-20Kの範囲でvan der Pauw法で電気伝導率を測定した(図6)。電気伝導率はh-BNの $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に対してLi-p-BNICは $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ オーダーであり7桁向上した。電気伝導率の温度依存性は可変領域ホッピング型で半導体的であった。

Li₃N/BN系Li₃BN₂Li-h-BNIC混相のSPS焼結体を作製し、van der Pauw法により室温-600Kの範囲で電気伝導率を測定した。試料の電気伝導率と活性化エネルギーはイオン伝導体であるLi₃BN₂の文献値に一致した(図7)。つまり、混相試料の電気伝導を担っているのはLi₃BN₂でありLi-h-BNIC相は島状に分布して伝導率に寄与していないと考えられる。

Li-h-BNIC相のTEM-EELS測定を東北大学内研に行っていただいた。図8のLow-Lossスペクトルではh-BNからオンセットの1eV程度の低エネルギーへのシフトが観察されたがバンドギャップは依然存在した。図9のB-K Core-LossスペクトルではFermi Edgeは観測されなかった。また1s→π*遷移ピークに3つの新たなサテライトピークが現れた。WIEN2kによるLiを挿入したモデルでのスペクトルシミュレーションを行ったがサテライトピークは再現されず、Nの点欠陥が存在している可能性が示唆された。以上から、本研究のLi-h-BNICは半導体で、金属ではないと考えられる。

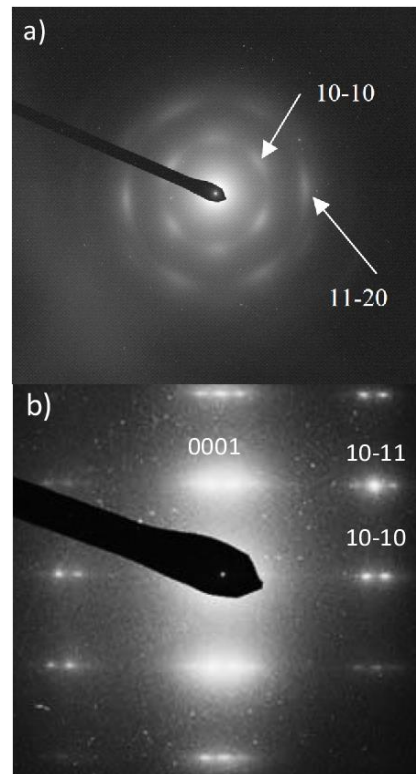


図4. (a)Li-h-BNIC[0001]入射のプロードな電子線回折図形 (b)Li-h-BNIC[01-10]入射のスポット状電子線回折図形

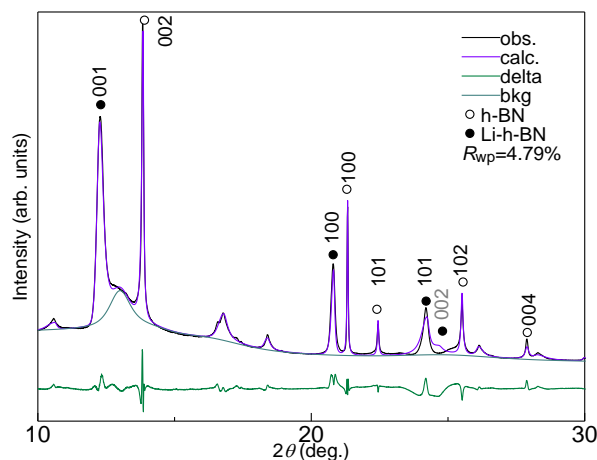


図5. h-BN, Li-h-BN混相のRietveldフィッティング

表1. Li-h-BNICとLi-GICの面内面間結合距離の変化

Compounds	d_a [Å]	d_c [Å]	$\Delta d_a/d_{a0}$ [%]	$\Delta d_c/d_{c0}$ [%]
hBN	1.4454(1)	3.3315(1)	-	-
Li-hBNIC	1.4813(1)	3.7599(3)	2.48(1)	12.86(1)
Graphite	1.423(1)	3.356(2)	-	-
Li-GIC (LiC ₆)	1.435(1)	3.705(1)	0.85(1)	10.4(1)

d_a : 面内B-N, C-C結合距離、 d_c : 層間距離

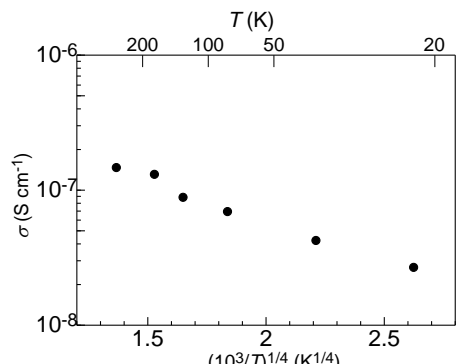


図 6. Li-pBN の電気伝導率の VRH プロット

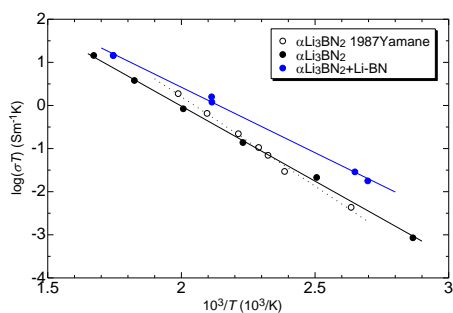


図 7. Li_3BN_2 , Li-h-BNSPS バルクの電気伝導率のアレニウスプロット

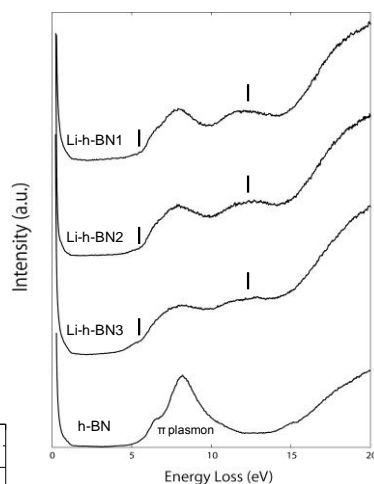


図 8. Li-h-BNIC の Low-Loss スペクトル

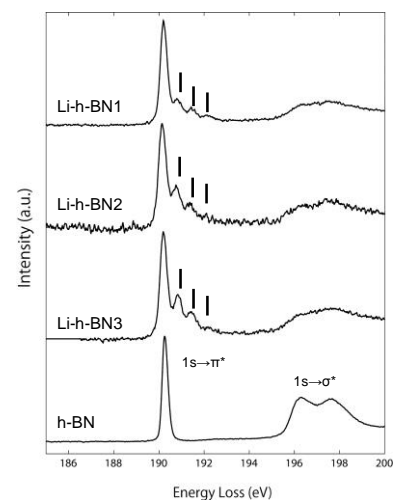


図 9. Li-h-BNIC の B-K Core-Loss スペクトル

6. まとめ

第一原理計算による化合物安定性の検討結果を踏まえ、金属管反応容器を使用して先行研究より駆動力の高い封入熱処理で Li, Na, K, Li_3N と h-BN の化合物を探索した。結果、K と Na では化合物は得られず、Li/BN, $\text{Li}_3\text{N}/\text{BN}$ の系で混相としてではあるが、Li-h-BNIC 相を発見した。

TEM 観察、XRD と Rietveld フィッティングによる構造解析から、BN 原子層の面内、積層方向への伸張を観測し、ステージ 1 の Li-h-BNIC 生成を確認したが、同時に積層の乱れ、層内 Li 配列の乱れから原料 h-BN の 2 層周期性は失われていることが分かった。また、Li-h-BNIC の一部で面内方向に incommensurate な BN 原子層と層間 Li の周期性が示唆された。

電気伝導率測定では Li-pBN 試料で電気伝導率が 7 桁向上したが温度依存性は可変領域ホッピング伝導的であった。Li-h-BNIC 相の TEM-EELS 測定では、Low-Loss スペクトルで h-BN より約 1 eV 小さいバンドギャップを観測し、B-K 吸収端 Core-Loss スペクトルで Fermi Edge は見られなかった。また、N 点欠陥の存在が示唆された。物性解析の結果から、本研究の Li-h-BNIC は金属ではないと考えられる。

以上から、本研究ではバルクスケールの周期構造をもつ初めてのアルカリ金属 h-BN 層間化合物である Li-h-BNIC を創製し、構造物性解析からそれを確認した。

参考文献

1. K. Watanabe, et al., Nature Materials **3**, 404 (2004).
2. C. Shen, et al., Journal of Solid State Chemistry **147**, 74 (1999).
3. G.L. Doll, et al., Journal of Applied Physics **66**, 2554 (1989).
4. M. Sakamoto, et al., Journal of Materials Research **1**, 685 (1986).
5. S. Okada and M. Otani, Physical Review B **81**, 3 (2010).
6. B. Altintas, et al., The European Physical Journal B **79**, 301 (2011).
7. H Yamane, et al., Journal of Solid State Chemistry **71**, 1 (1987).