

窒化リチウムに関する研究

1986

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第46号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	3
1.4 研究会	4
1.5 執筆分担	4
2. 窒化リチウムの合成及び試料の作製に関する研究	5
2.1 はじめに	5
2.2 Li_3N の合成	5
2.3 浮遊帯域溶融法による単結晶の育成	5
2.4 チョクラルスキー法による単結晶の育成	6
2.5 徐冷法による単結晶の育成	7
2.6 焼結体の作製	8
3. 窒化リチウム単結晶及び焼結体の電気伝導度に関する研究	9
3.1 はじめに	9
3.2 測定方法	9
3.3 電導度の解析	9
3.4 結果および考察	14
4. 窒化リチウムの核磁気共鳴による研究	23
4.1 はじめに	23
4.2 イオンの運動とNMR	23
4.3 測定方法	24
4.4 結果と考察	25
4.5 まとめ	30

5. 窒化リチウム中の陽電子消滅に関する研究	32
5.1 はじめに.....	32
5.2 測定方法.....	32
5.3 陽電子寿命スペクトルの解析.....	33
5.4 結果および考察.....	34
6. 窒化リチウムのルミネッセンスに関する研究	38
6.1 はじめに.....	38
6.2 結果と考察.....	38
7. 中性子回折による窒化リチウムに関する研究	41
7.1 はじめに.....	41
7.2 試料の作製.....	41
7.3 実験.....	42
7.4 精密構造解析.....	43
7.5 考察.....	45
8. 窒化リチウムの結晶化学に関する研究.....	46
8.1 はじめに.....	46
8.2 熱膨脹率の測定.....	46
8.3 圧縮率の測定.....	48
8.4 電子密度分布の測定.....	49
8.5 考察.....	52
9. 立方晶窒化ほう素合成触媒に関する研究	53
9.1 はじめに.....	53
9.2 触媒 (Mg_3BN_3) の合成と結晶系の決定.....	53
9.3 hBNへのMgの拡散添加	56
10. 立方晶窒化ほう素焼結体及びダイヤモンド類似型酸化ほう素に関する研究...	59
10.1 cBN焼結体	59

10.1.1	cBN研究の背景	59
10.1.2	実験の方法	60
10.1.3	実験結果と考察	63
10.1.4	おわりに	69
10.2	ダイヤモンド類似型B ₂ O	70
10.2.1	ダイヤモンド類似型B ₂ O研究の背景	70
10.2.2	実験の方法	70
10.2.3	実験結果と考察	71
11.	常圧型窒化ほう素に関する研究	75
11.1	菱面体晶窒化ほう素の合成と衝撃加圧による立方晶窒化ほう素の合成	75
11.1.1	はじめに	75
11.1.2	rBNの合成	75
11.1.3	rBNの生成機構	77
11.1.4	rBNの性質	78
11.1.5	rBNを出発物質とするcBNの合成	80
11.2	六方晶窒化ほう素の層間結合	82
11.2.1	はじめに	82
11.2.2	計算	83
11.2.3	格子和と実験値との対応	83
11.2.4	結果	84
11.2.5	その他の関連研究	84
12.	残された問題と将来の展望	86
13.	研究成果	87
付録	薄膜素子の負性抵抗現象に関する研究	89
1	序論	89
2	実験方法	89
3	実験結果	89
4	検討	96

5	残された問題	97
---	--------------	----

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

窒化リチウム (Li_3N) は常温、空気中で比較的安定に存在できる唯一のアルカリ金属の窒化物であり、金属Liと N_2 とで室温以上では容易に合成されるので、既に前世紀末には知られていた。しかし、E. Masdupuy (1948)¹⁾及びR. H. Huggins (1977)²⁾が Li^+ の高い伝導を示す有望な固体電解質と報告するまで、 Li_3N の性質は殆んど知られていなかった。1977年頃、西独のStuttgartのMax-Planck固体物理学研究所のA. Rabenauを中心とするグループが、第1には N^{3-} が Li_3N の結晶の中であったならば存在し得るかという理論物理学者による問題提起に刺激されて、 Li_3N の結晶化学的研究を第2には高エネルギーを蓄えることできる固体電池を目的とした固体電解質としての研究を精力的に行うことによって注目され始めた物質である。

当研究所に於ては第4研究グループ(昭和42年—昭和47年)で AlN に関する研究、第6研究グループ(昭和48—昭和55年)で BN に関する研究を実施した。 AlN 、 BN は共に共有結合とイオン結合性を合せもつ物質であったので、ここで視点を変えイオン性の強い物質に注目することにした。その代表例が Li_3N であった。次に、 BN の研究の中心の一つは立方晶窒化ほう素(cBN)の合成研究であった。cBNの合成研究の重要なポイントはその優れた合成触媒の開発である。cBNの合成触媒として最も優れているものは Li_3N 及びアルカリ土類金属の窒化物又はこれ等のほう窒化物である。

BN の常圧相の一つに菱面体晶窒化ほう素(rBN)がある。これは衝撃加圧法によって直接にcBNに変換し、合成することができる。しかし、原料となるrBNの生成機構が不明であったため、これを明らかにする必要がある。

以上、我々のグループでは、(1) Li_3N の固体電解質及び結晶化学的研究、(2)cBN合成触媒としての Li_3N 、アルカリ土類金属の窒化物、同ほう窒化物の研究並びにcBNの合成の研究、(3)rBNの生成機

構の解明とその量産化及びこれを用いた直接転移によるcBNの合成の研究を主なる三本柱とする研究目標を設定した。

その他、関連研究として、六方晶窒化ほう素(hBN)の層間結合の研究、薄膜素子の負性抵抗現象の研究が前期研究グループから引き続き遂行された。

本研究を行うに当たり、客員研究官(日本原子力研究所主任研究員)大野英雄氏、本研究所(第14研究グループ主任研究員)千葉利信氏、(第7研究グループ主任研究員)小野田義人氏、(第15研究グループ主任研究員)岡村富士夫氏、(前第2研究グループ総合研究員)故川田功氏等は研究グループの枠を超え研究に協力されたのみならず、又本報告書の作成に多大の御協力を頂いたことを記し、感謝する。

1.2 研究概要

(1) Li_3N の固体電解質及び結晶化学的研究

Li_3N の合成及び単結晶、焼結体の作製について

金属Liの成型体(45mm ϕ ×35mm及び12mm ϕ ×40mm)を窒素雰囲気中で、約100°Cで3週間程度、加熱すると殆んど完全に Li_3N になる。これを原料として、チョクラルスキー法、徐冷法、赤外集中加熱法等によって Li_3N の単結晶を作製した。又、原料の Li_3N を粉砕し、ラバープレス法及びホットプレス法で Li_3N の焼結体を作製した。これ等を用いて以下の測定をした。

Liイオンの伝導度の測定

0.1mol% Mg ドープして作った焼結体で250°C付近に伝導機構おける不純物欠陥—固有欠陥転移が存在することを始めて明らかにした。単結晶ではこの転移はもっと高温に存在するものと考えられる。

Li_3N のNMRについて

Li_3N の単結晶の ^7Li 核の四重極相互作用定数、線幅およびスピン—格子緩和時間 T_1 の温度依存性等の測定をおこない、従来の研究との比較を行

なった。

線幅の温度変化はLi⁺イオンの面内の運動に起因する。167K以下ではほとんど動かないことを示して線幅は一定である。190Kより高温で線幅は顕著に減少し始める。線幅の温度依存性から求めた活性化エネルギーは0.30, ±0.04eVで、この値で見ると良好な結晶であることを示している。

500Kより高温では面内のLiイオンと面間のLiイオンとの交換が激しく行なわれることによる四重極相互作用定数の見かけ値の減少が見られる。

スピン格子緩和時間T₁の温度依存性には二つのV字形が見える。低温側の幅の広いV字形はおそらく面内のLiイオンの運動を示しているものと思われる。高温側のV字形は明らかにLiイオンの面間の運動に起因しており、直線の傾きから求めた活性化エネルギーは0.64eVとなり、Max-Planck研のに近い値が得られた。

Li₃N中の陽電子消滅について

Li₃Nの結晶の評価法の一つとして、又Liイオンの伝導機構の解明の手掛りとして陽電子消滅法を行った。チョクラルスキー法、焼結体、帯溶融法、徐冷法で作製した試料の順で欠陥量が増大していると推定された。

Mgを0.1, 0.3, 1.0 (いずれもモル%) と添加した焼結体ではこの順序で欠陥が増えていると考えられる。しかし、Liイオンの伝導度が純粋なLi₃Nに比べて増加しないのはLi欠陥が生成されないからではなく、欠陥は生成されるが、この欠陥が固溶Mgに束縛されて、動き難いからであろうと推論される。

陽電子寿命の場合にもMg0.1モル%試料で200°C付近で折れ曲りが認められるが(Liイオン伝導度の項参照)。しかし直ちに陽イオン欠陥濃度の変化に結びつけることは早計である。

Li₃Nのルミネッセンスについて

第2章において述べる徐冷法によって育成した、赤色透明なLi₃N単結晶のフォトルミネッセンスの測定結果とそれに関連した諸考察を記した。Max-Planck研究所のグループの詳細な検討と比較するとこの結晶の主要な欠陥は(V_{Li}-NH₃)であり、混入酸素はこれよりはるかに少ないと言える。彼等の発光モデルの問題点とこの系の特色に関し研究すべき点を論じた。

Li₃Nの中性子回折について

パルス中性子を線源とする飛行時間法(TOF法)によって、Li₃Nの結晶構造の研究を行った。

測定温度は室温及び400°Cであった。測定は回折角度を一定にして、0.5Å < λ < 6.0Åの広い波長で行われた。

400°Cでは32ケの回折点、室温では18ケの回折点を用いて温度因子の異方性の精密化を行った後、原子核の熱振動の異方性を求めた結果、400°Cで大きく振動して、その振動の方向はa軸方向ではN-Liの結合方向と直角、即ち、c軸方向であり、これはX線回折の結果と一致した。c軸方向ではN-Liの結合方向、即ち、c軸方向であり、これはX線回折の結果と一致しなかった。

Li₃Nの結晶化学について

N原子とLi原子との化学結合の性質に関して、X線、中性子線、光スペクトル、NMR等の実験結果、又、多くの理論計算に基づいて、イオン結合、共有結合を両極端とした議論が繰り返されて来たが、本課題を取り上げた時点でも、まだ結論は得られていなかった。本研究において良質大型単結晶が得られたのを機に、S/N比の改善、および電子雲の広がりに関する情報をより正確に得るための高角度反射測定という二点に重点を置いたX線回折実験を行い、現時点で得られる最も詳細な実験データを得た。また、これは物質共通の問題として未解決の問題として残されている原子間結合エネルギーと熱膨脹率、圧縮率等の巨視的な性質とを関連づけた。

(2) cBN合成触媒としてのLi₃N、アルカリ土類金属、同ほう窒化物の研究、並びにcBN合成研究 cBN合成触媒について

Li及びアルカリ土類金属のほう窒化物は静的高温高圧力下でhBNからcBNを合成する触媒として最も優れている。この中、特にマグネシウムほう窒化物はMg₃N₂とhBNを窒素雰囲気中で1050°Cに加熱して得られ、Mg₃BN₃の組成をもち、空間群はP6₃/mcあるいはP6₃mcであった。この物質は本研究所で始めて合成、以下に述べるcBN透明焼結体の合成触媒として最も優れたものとして開発されたものである。

cBN透明焼結体の合成

原料hBN焼結体中の不純物酸素を除去した後、これをMg₃N₂粉末中に埋め込み、Moをつばで窒素雰囲気中で1050°Cに加熱するとhBN焼結体中に

Mgは Mg_2BN_3 として担持される。これを静的
高圧高温処理することによってcBN透明焼結体
が得られた。

cBN透明焼結体の性質について

この焼結体の密度は3.48であり、理論値と一致
する。微少押し込み硬度は $5400\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上と極めて
高い。比抵抗は $10^9\sim 10^{11}\Omega\text{cm}$ の絶縁性を示す。可
視、紫外領域で透光性であり、1.2mmの厚みで最大
47%の透過率を有する。ラマン分光の結果、粒界
に別な相は存在しないし、又、焼結体の各cBN粒
の構造の完全性は高い。

cBN焼結体を除いて、非酸化物系素材では他に
透明化した例はない。新素材である。

ダイヤモンド類似型酸化ほう素について

高温高圧下でBPを CrO_3 によって酸化すること
によってダイヤモンド類似構造をもつ B_2O を始め
て合成した。この物質は又高温高圧下で焼結する
ことができる。この物質は高い電気伝導度と超硬
度を示すことを特長とする。また、比較的耐食性
にも優れているのでダイヤモンドやcBNとは
違った新たな用途が期待される。

(3) rBNの合成と衝撃加圧によるcBN合成研
究

rBNの合成とcBNの合成について

常圧相BNにはBとNとが作る六角形の原子網
面が二層の周期で積み重なる六方晶BN (hBN)と
三層の周期で積み重なる菱面体晶BN (rBN)とが
ある。しかし、rBNの確実な合成法はなかった。
hBNとrBNとではエネルギーの差は小さいので、
その生成は温度、圧力の条件ではなく、生成機構
によるものと考えた。その生成機構を検討した結
果、一価の陰イオンが生成に関与していること
を見出した。これをもとに $NaBH_4$ と NH_4Cl を出発
原料とすることによってrBNを多量に安定して
合成する方法を見出した。これによって得られた
rBNを衝撃加することによって高収率でcBNを
合成することができた。

hBNの層間結合について

本研究はvan der WaalsとCoulombポテンシ
ヤルに基づいてhBNの層間結合を調べることであ
る。

① 有効電荷。今回の計算では有効電荷は電子荷
電荷をeとした場合、 $\pm 1.6e$ である。

② ポテンシャル定数と層間相互作用エネルギー。

求めたvan der Waalsの引力ポテンシャル定数
は $2.3 \times 10^{-5}\text{erg cm}^6$ であった。又層間相互作用エ
ネルギーは(BN 1対当り) 1.92Kcal/mol であ
る。

③ rigid-layerフォノンの分散関係。第3近接層
間の力は無視できる程小さい。第2近接層間の
力はそれよりも大きい。分散曲線が最近接力の
みに基づく正弦曲線から高々2%づれる程度で
ある。3次の弾性定数 C_{333} と C_{443} の値は各々
 3×10^{12} と $-5 \times 10^{-11}\text{dyn cm}^{-2}$ であると推定で
きる。

その他本研究の関連として

① rBNの格子振動の検討

② 計測システムの自動化

を進めた。

付録 薄膜素子の負性抵抗現象について

大気中で観測できる電圧制御型負性抵抗
(VCNR)現象を解明するために、Agの果す役割
に注目し、Al- Al_2O_3 -Ag素子のVCNR現象を調べ
た。

この素子が大気中で示す反復性のVCNR現象
に雰囲気酸素よりもむしろ水が重要な役割を
もっていることを明らかにした。オン状態の伝導
はAgのフィラメントを流れる電子電流である。オ
フ状態の伝導は本質的にトンネル電流によるもの
である。オン状態からオフ状態への遷移過程はAg
フィラメントがジュール熱により破壊されたため
に起る。破壊されたAgフィラメントが再生される
のがオン過程である。Agフィラメントの再生は水
が存在するところでAg電極間に電界が与えられ
ると、Agと水との電気化学的反応によって樹枝状
Agが成長することによって達成される。再生され
る樹枝状Agの量(伝導に寄与するAgフィラメン
トの数)は雰囲気中の相対湿度が高い程多い。

1.3 研究グループ構成員

窒化リチウム(Li_3N)研究グループ構成員なら
びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りで
ある。

第6研究グループ 昭和56年4月発足
総合研究官

石井 敏彦(昭和56年4月～昭和61年3
月)

主任研究官

江良 皓 (昭和56年4月～昭和61年3月)

佐藤 忠夫 (昭和56年4月～昭和61年3月)

葛葉 隆 (昭和56年4月～昭和61年3月)

遠藤 忠 (昭和56年4月～昭和60年3月)

技術職員

田中 耕二 (昭和56年4月～昭和61年3月)

客員研究官

岩田 稔 (昭和電工(株) 顧問)
(昭和56年4月～昭和61年3月)

深井 有 (中央大学理工学部教授)
(昭和57年4月～昭和59年3月)

大野 英雄 (日本原子力研究所燃料工学部機能材料研究室, 主任研究員)
(昭和59年4月～昭和61年3月)

遠藤 忠 (東北大学工学部応用化学科助教授)
(昭和60年6月～昭和61年3月)

1.4 研究会

本研究グループでは窒化物を中心テーマとして過去14年間行って来たので, 本研究期間中に窒化

物研究会を二回開催した。

第1回 題目 低圧型BNについて

日時 昭和59年7月25, 26日

外部出席者 浜田 修一 (東京理科大学教授)

松本 伍良 (北海道大学教授)

荒井 敏弘 (筑波大学教授)

第2回 題目 層状化合物と結晶構造, 相転移

日時 昭和60年6月6日

外部出席者 J.E. Fischer (Univ. Pennsylvania U.S.A.)

1.5 執筆分担

- 1章 石井 敏彦
- 2章 石井 敏彦
- 3章 大野 英雄
- 4章 小野田義人
- 5章 千葉 利信
- 6章 江良 皓
- 7章 川田 功 (石井敏彦文責)
- 8章 岡村富士夫
- 9章 佐藤 忠夫
- 10章 遠藤 忠
- 11章11.1 佐藤 忠夫
- 11.2 葛葉 隆
- 12章 石井 敏彦
- 附録 田中 耕二

2. 窒化リチウムの合成及び試料の作製に関する研究

2.1 はじめに

Liイオンの高い伝導度をもち、固体電解質として有望な窒化リチウム (Li_3N) の性質を調べるためには高純度の Li_3N を合成し、それから高純度良質の単結晶の育成及び焼結体の作製を行なう必要がある。

原料である金属Liはもとより、 Li_3N はその激しい反応性を示すために、その取扱い及び保存は十分な注意を必要とする。即ち、原料の金属Liはアルゴン雰囲気又は灯油の中に侵けた状態で保存されていた。 Li_3N の合成及びその保存は高純度窒素雰囲気中で行われた。特に Li_3N の合成、及び単結晶の育成のために使用された高純度窒素は日化精工(株)の脱酸素カラム及びドライカラムを使用して酸素及び水は0.1ppm以下となっていた。試料の取扱いは窒素雰囲気グローブボックス中で行われた。

2.2 Li_3N の合成

Li_3N の原料となる金属Liは(1)東洋ケミカル(株)製の99.9%以上の純度のものと、(2)和光純薬(株)製の99%以上の純度のものとの二種類を使用した。東洋ケミカル(株)のものは45mm ϕ ×30mmの寸法に成型され、ポリエチレンの袋を二重にしてアルゴンガス及び金属Liの小片切れ数ヶと共に封入されていた。金属光沢を示していたので、そのままの状態ですぐに Li_3N の合成に使用することができた。和光純薬(株)のものは大きな金属Liのブロックから10mm ϕ ×20mm位の大きさに切り出された片切れであり、25gづつ灯油の中に侵けられビン詰状態で保存されていた。この金属Liの片切れの表面は黒色に変化していた。その表面をナイフで削り取ることによって金属光沢を示す状態の塊を使用した。

この塊から12mm ϕ ×30mmの寸法に成形したものを Li_3N の合成に使用した。

金属Liは溶融すると反応性が極めて激しく、接

触している反応容器を侵かし、不純物として取り込むことだけではなく、反応容器を破損するのでできるだけ低温で Li_3N を合成する必要がある。そのためガラス製反応容器(内径30mm ϕ ×800mm l)又はステンレス製反応容器(内径70mm ϕ ×170mm h)を用い、高純度窒素気流中で100°C以下で金属Liの成型体を直接窒化することによって Li_3N の合成を行った。

金属Liが固相—気相反応で窒化して Li_3N になる際には体積収縮が起る。即ち、金属Liの結晶格子の体積に対して、 Li_3N の結晶格子の体積はLi原子1ヶ当りにして約70%に減少する。従って、表面から内部へと次第に窒化が進んでいく。12mm ϕ ×40mm l の金属Liのロッドは上記条件で約4～5日で殆んど完全に窒化は完結する。

即ち、 $3\text{Li} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$ の反応の重量変化は1%以下の精度で完結する。

体積収縮による窒化の進行は当然。 Li_3N のロッド又はブロックに空孔を生じる。即ち、 Li_3N のロッドの比重は0.935であった。 Li_3N の結晶格子から計算した比重は1.295であるので約30%の空隙率である。これは前に示した結晶格子から計算した体積収縮率とほぼ一致する。

このようにして得られた Li_3N は赤色をしている。P.7で後述するような二ヶ所に依頼して行った酸素の分析の結果、約1.2%含まれていることが分った。

45 ϕ ×35mmの寸法に成形した金属Liのブロックは体積が大きいために100°C以下の温度での反応条件では4～5日では内部まで完全に窒化が完全に進まない。完全に窒化するためには約3週間の日時を要した。

2.3 浮遊帯域熔融法による単結晶の育成

Li_3N は電子電導性は示さないが、赤外線はよく吸収するので、赤外線集中加熱炉で溶かすことが

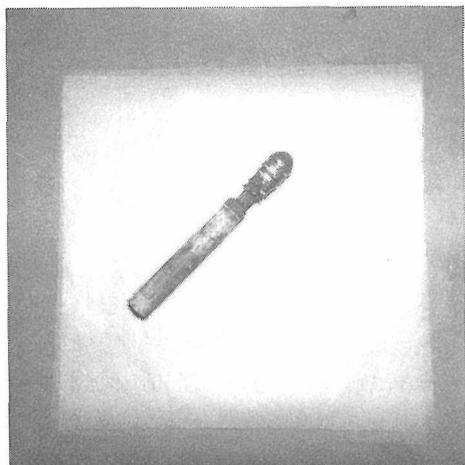


図1 赤外集中加熱炉によって育成した Li_3N 単結晶
成長方向は〈110〉又は〈100〉方向が多い。

できる。

12mm ϕ ×40mmの Li_3N のロッドを赤外集中加熱炉における浮遊帯域溶融法(FZ法)によって、 Li_3N の単結晶の育成を行った。

Li_3N は溶融状態では激しい反応性を示すので、直接ろつぼに接触させないで Li_3N を融解させ結晶を育成させるFZ法は Li_3N の場合には大変有利なことである。しかし、一方、 Li_3N は溶融状態では蒸散が激しく、炉の石英管壁に赤色の微粉末(多分 Li_3N の微粉末)が付着して、赤外線の透過を妨げるので溶融帯域を安定に保持するために、しばしば出力を上昇しなければならない。また、前節に述べたようなロッドの空孔率が大きいので溶融した時に、体積が減少するので溶融帯の直径が細くなる等の不利な点がある。

以上のような有利、不利の点が夫々あるが、なによりも手軽に育成実験が出来るので、直ちに行った。

即ち、材料 Li_3N として前節で述べた方法で合成した Li_3N のロッド(12mm ϕ ×40mm l)を使用した。

窒素雰囲気中で加熱溶融した。上下軸(上軸には原料ロッド、下軸には育成結晶)の回転速度は毎分30回転であった。又送り速度は毎時6mmで結晶育成を行った。

図1に示すように直径8mm、長さ20mm位の結晶を得た。この結晶の断面を切断すると数ケの単結晶のドメインから成っていた。この単結晶の成長

方向はc軸と直角な方向であり、主に〈110〉又は〈100〉であった。

結晶の色は黒色であった。後述するように酸素の分析の結果は0.1%程度であった。

2.4 チョクラスキー法による単結晶の育成

Li_3N の単結晶を育成するためにはチョコラスキー法(Cz法)が最も適していると考えられた¹⁾。しかし、Cz法にも幾つかの難かしさがあった。

即ち、第1の困難はろつぼ材の選択であった。鉄、モリブデン等のろつぼ材では溶融状態における Li_3N に容易に侵かされ破損した。タングステンの焼結体で作ったろつぼのみが使用に堪えた。使用したタングステンの大きさは内径50mmの深さ55mm厚み5mmであった。第2の困難さは Li_3N の腐食性である。腐食性が高いため、ホットゾーン、断熱材の選択、形状に大きな制約受け、適当な温度勾配をつけることが難しかった。そのため融液表面に小核を形成し、容易に消失しなかった。第3の困難さは Li_3N の溶融状態での蒸気圧が高く、比重が小さく、附着力が大きいことであった。そのためのろつぼ内壁に Li_3N が先づ蒸着し、その細隙を毛管現象により、ろつぼの外側にまで融液が流失することがあった。

Cz法で Li_3N の単結晶を育成した条件は、窒素雰囲気、回転速度毎分30回、引き上げ速度毎時6

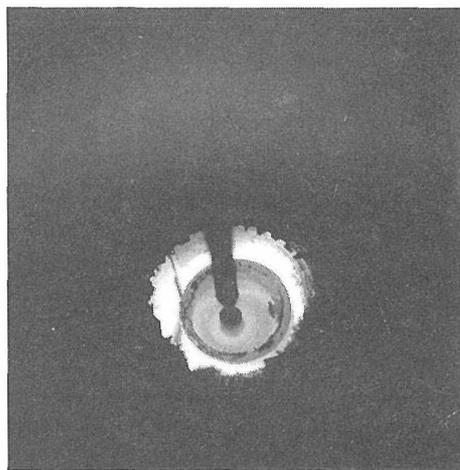


図2 チョクラスキー法で育成中の Li_3N 単結晶タングステンろつぼの縁から外にまで液状 Li_3N が流出する。

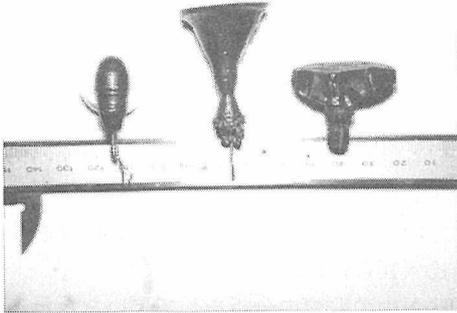


図3 左の結晶；c軸と直角な成長方向をもった結晶が数ヶ集っている。
中央の結晶；成長の後に太さが太くなり、単結晶化しなくなる。
右の結晶；c軸と直角方向に成長した数ヶの結晶から成っている。手前の面は破面。

mmであった。図2は結晶育成中のるつぼと結晶である。図3は育成した結晶である。この結晶の寸法は $10\text{mm}\phi\times 20\text{mm}$ であった。種々の物性を測定するためには長さよりも直径の大きいものが好ましいので、 $25\text{mm}\phi\times 10\text{mm}$ 位の結晶を育成した。この結晶は数mm位の単結晶のドメインから成っていた。夫々の単結晶の成長方向はc軸と直角な方向であり、 $\langle 110 \rangle$ 又は $\langle 100 \rangle$ の方向であった。夫々の結晶のc軸方向は一致していなかった。

これ等の結晶は黒色であった。Cz法で育成した結晶の酸素の分析は(株)堀場製作所及び新日本製鉄(株)第1技術研究所分析センターの二ヶ所に依頼し、夫々独立に測定して頂いた結果は両者殆んど一致した。その値は酸素の含有量は0.1%程度であった。又、これ等の結晶の中に含まれる不純物としてCu (15ppm), Al (4 ppm), Mg (15ppm), Ca (0.005%) Cl (0.005%) 等が検出された。

又、 Li_3N の結晶の劈開面は(001)及び(110)面であった(図4)。

Li_3N の単結晶は空気中においては粉末結晶ほど不安定ではないにしても、長い間空気中に放置すれば空気中の水蒸気に触れて、表面から次第に LiOH に変質して白くなる。これを防ぐために高純度の窒素雰囲気中に保存することは勿論であるが、空気中で取扱う場合には流動パラフィンに濡らした状態にしておく。従って、NMR、熱膨脹率

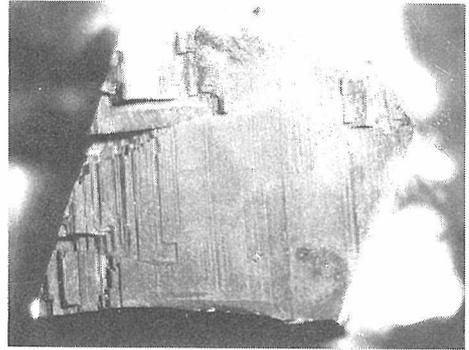


図4 劈開面(110)のSEM像；筋の見える方向がc軸方向

等測定のために方位を定めて切断加工する場合には低速切断機で冷却材として流動パラフィンを使用して切断を行った。

一方、 Li_3N の結晶は水と容易に反応する性質を利用して、中性子回析用試料は水でエッチングしながら球状に加工した。又、X線回析のための単結晶試料はサンドペーパーで荒加工した後、これを窒素気流でサンドペーパーの上で回転させ直径1mm以下の球に仕上げた。

2.5 徐冷法による単結晶の育成

タングステンるつぼは焼結体であるので熱衝撃に弱いことは欠点の一つである。そのために冷却はゆっくりと行う必要がある。Cz法で Li_3N の単結晶の育成作業が終了した後、約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却するとるつぼ内部の上部に数mmに達する Li_3N の単結晶が成長していることがある。これらの結晶の多くは黒色をしているが、しばしば赤色透明な結晶が存在している。このことは結晶の赤色透明は必ずしも酸素等の不純物の存在よりも欠陥の少なさによるものと思われる。

この方法で育成した単結晶の成長方向は一定していないで、夫々の成長環境によって支配されている。

るつぼから取り出した Li_3N 塊のるつぼに接していた部分では薄黄色をし、タングステンが約10%とかなり溶け込んでいるが、るつぼの中心部に近づくに従ってタングステンの含有は少なくなり、るつぼ壁から10mm位の内側部分では2%程度である。中心部の単結晶では0.02%程度の含有であった。

この方法で育成された結晶の中に赤色透明な結

晶がある。これを後述する光スペクトルで調べた結果、酸素の含有量はMax-Planck研究所のグループの育成した結晶よりも少なかった。赤色透明結晶は徐冷法で育成した場合の方が多く見られる。これは酸素等の不純物よりも温度勾配等の影響による格子歪又は格子欠陥の効果と考えられる。

以上のことから Li_3N の単結晶の育成はスカイメルト法を組合せた徐冷法によって良質な単結晶の育成が可能であることを示唆している。

2.6 焼結体の作製

Li_3N の固体電解質としての応用は多分焼結体を使って行われるであろう²⁾。そのためには Li_3N の焼結体の作製技術を確立し、イオン伝導性等を測定しておく必要がある。

Li_3N の微粉末は非常に酸化しやすく、衝撃によって急速に酸化が始まる。炎を出して急速に酸化する場合すらある。そのため第2節で述べた方法で合成した Li_3N の塊を粉碎し、焼結体用粉末を作製する場合には酸素及び水蒸気から完全に隔離した状態で行う必要がある。そのため窒素雰囲気グローブボックスの中で予め粗砕した粉末を、その中で流動パラフィンで浸した状態にし、且つ、窒素を同時に封入した密閉ボールミルで微粒粉末

に粉碎した。これを再び窒素雰囲気中で自然乾燥し、流動パラフィンを除去した後、 $12\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ 、 $8\text{mm}\phi \times 6\text{mm}$ の大きさに型込成形した後、圧力 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の静水圧で加圧(ラバープレス)し、これを窒素雰囲気中で 650°C で20時間保持し、燃結した。又、ホットプレス法でも燃結を行った。この条件は 680°C 、 $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で4時間保持した。

両者の方法で作製した試片の密度は1.23で理論密度よりも低く95%であった。これは粉末の粒度が若干粗かったためと考えられる。

謝辞 Cz法で Li_3N 単結晶の育成に協力された森泰道氏(10G)に感謝する。

又、 Li_3N 中の酸素の分析をして頂いた新日本製鉄(株)第1研究所分析研究センター川瀬平久氏、堀場製作所(株)、久保添氏に感謝する。

参考文献

- 1) E. Schönherr, G. Müller and E. Winckler, J. Cryst. Growth **43**, 469, (1978).
- 2) B. A. Boukamp and R. A. Huggins. Mater. Res. Bull. **13**, 32 (1978).
- 3) B. A. Boukamp and R. A. Huggins. Phys. Lett. A **58**, 231, (1976).
- 4) U. v. Alpen, Journ. Solid. State Chem. **29**, 379 (1979).

3. 窒化リチウム単結晶及び焼結体の電気伝導度に関する研究

3.1 はじめに

窒化リチウム (Li_3N) の結晶構造は図 1 に示すような層状構造であり、X線回折および核磁気共鳴の四重極分裂の温度変化から、リチウムの運動状態は室温においても液体状態に近いと結論されている¹⁾。図 2 に電子分布密度を示す¹⁾。

Li_3N 単結晶、多結晶および焼結体の電導度に関してすでに多くの報告がみられる^{2)~6)}。とくに、電導度の値は不純物として含まれる水素あるいは酸素などの量により、イオン導電性が著しく変化する⁷⁾ことが報告されている。したがって本研究ではできるだけ高純度の Li_3N 単結晶および焼結体の作製を試み、その電導度を測定し、すでに報告されている結果との比較を試みた。

3.2 測定方法

単結晶および焼結体試料の両面に白金蒸着を行い、さらに図 3 に示したように白金リード線をスポット溶接した白金板ではさみ、BNセル内に固定した⁸⁾。イオン伝導度は交流 2 端子法 (AC two-terminal method) を用い、周波数を変化 ($5 - 1.3 \times 10^6 \text{ Hz}$) させながら AC Wheatstoneブリッジ (Yokogawa-Hewlett-Packard: Model 4192A) により測定した。測定装置の概略図を図 4 に示す⁸⁾。測定は真空中およびアルゴン雰囲気中で行った。 Li_3N は水分濃度の影響を大きく受けるため、入口および出口ガス中の水分濃度は常時露点水分計 (Panametric Model 700) により測定した。キャリアガス流量はマスフローコントローラー (上島製作所 5831 型) により 100cc/分に制御した。

3.3 電導度の解析

本研究に用いた焼結体のような試料においては、一般に、得られる電気伝導度 (電気抵抗) の周波数依存性は、高周波数側の 1 個または数個の半円

(semi-circle) と低周波数側の直線から成り立つ。電解質の両端面に電極を付け、交流電圧を印加した場合、様々な抵抗 (r) および容量 (C) から成り立つ電気等価回路が考えられる。

図 5 に基本的な電気等価回路を示した。抵抗への寄与は図 6 に示したように電解質抵抗 (grain)、粒界での抵抗 (grain boundary) あるいは電解質—電極間で起る電気化学反応による抵抗 (Faraday Impedance) などが考えられる。また、容量への寄与としては粒界での容量、電解質—電極界面での固有容量あるいは電解質—電極間でおこる電気化学反応に伴う容量などが考えられる。

複素インピーダンス $Z(\omega)$ および複素アドミッタンス $Y(\omega)$ はそれぞれ次式で定義される。

$$Z(\omega) = R(\omega) - iX(\omega) \dots\dots\dots(1)$$

$$Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega) \dots\dots\dots(2)$$

$$G(\omega) = R(\omega) / [R(\omega)^2 + X(\omega)^2] \dots\dots\dots(3)$$

$$B(\omega) = X(\omega) / [R(\omega)^2 + X(\omega)^2] \dots\dots\dots(4)$$

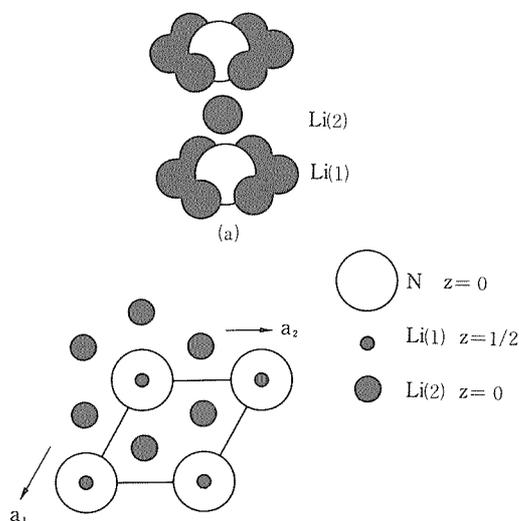


図 1 Li_3N の結晶構造¹⁾

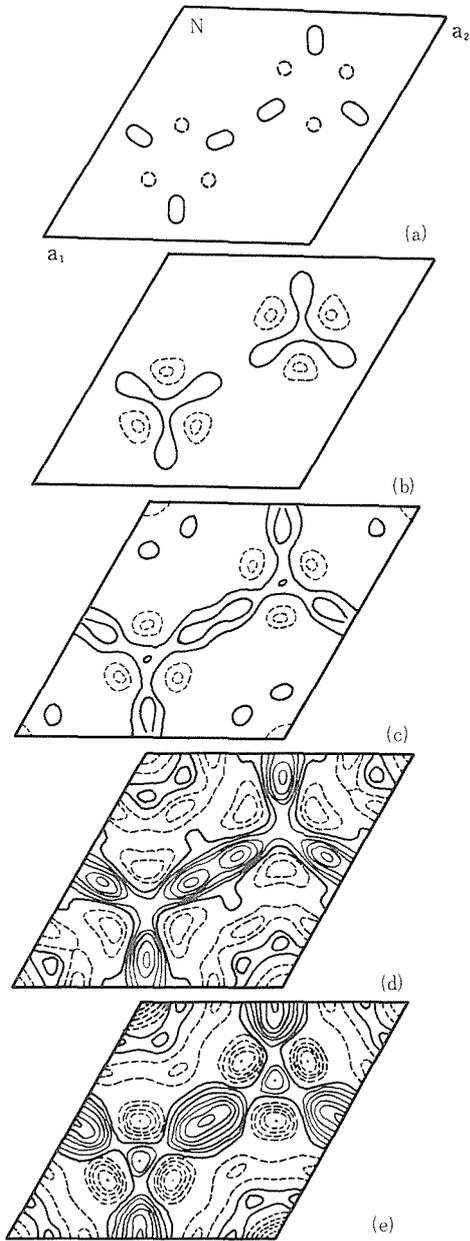


図2 Li_3N 単結晶の $Z=0$ における電子密度分布
平均電子密度からのずれ。実線(正), 点線(負)
線間の電子密度差は $0.03e/\text{\AA}^3$ である。
(a) 120°C , (b) 315°C , (c) 405°C , (d) 560°C ,
(e) 615°C

$$\omega = 2\pi f \dots\dots\dots(5)$$

ここで, R, X, G, B, f, ω はそれぞれ
 R :レジスタンス (resistance)

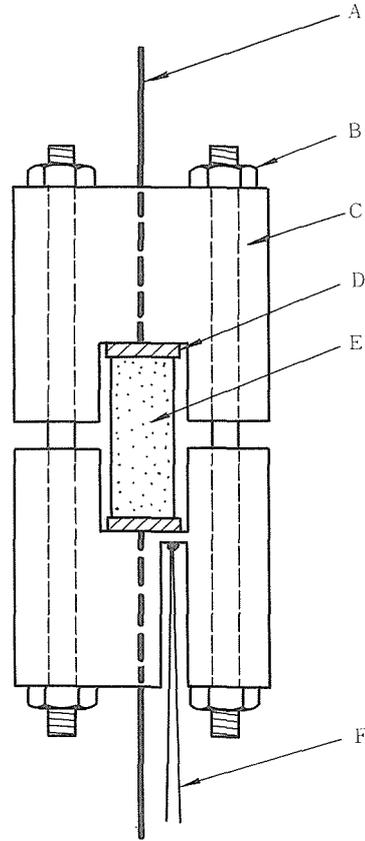


図3 電導度測定用試料ホルダー
A:白金線, B:スクリューナット,
C:BN製試料ホルダー,
D:白金電極, E:試料, F:熱電対

- X:リアクタンス (reactance)
- G:コンダクタンス (conductance)
- B:サスペクタンス (susceptance)
- f:周波数
- ω :角周波数

である。

これら焼結体電解質における2端子交流ブリッジ法による測定では, 図5(e), (f)あるいは(c)で示す電気等価回路が最も一般的と考えられる。これら3つの等価回路について複素インピーダンスを求め, 周波数依存性(Cole-Coleプロット)を解析した。以下の解析は文献(9)に従ったものであり, 詳細には同文献を参照されたい。

(i) 等価回路(e)の場合

試料の複素インピーダンス Z は次式で表わされる。

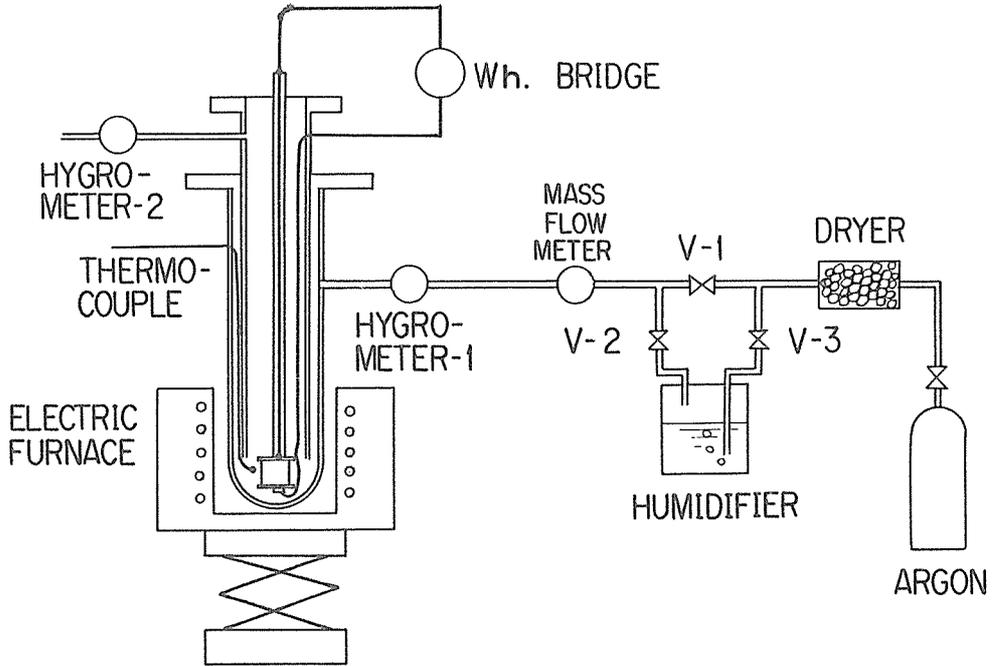


図4 電導度測定装置概略図⁽⁸⁾

$$\begin{aligned}
 Z(\omega) &= r_0 + \frac{r_1}{1 + i\omega r_1 C_1} \\
 &= \left[r_0 + \frac{r_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} \right] \\
 &\quad - i \left[\frac{\omega r_1^2 C_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} \right] \dots\dots\dots(6)
 \end{aligned}$$

また、 $Z(\omega)$ は測定値 $R(\omega)$ および $X(\omega)$ を用い(1)式で表わされる。(1)式および(6)式より

$$R(\omega) = r_0 + \frac{r_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} \dots\dots\dots(7)$$

$$X(\omega) = \frac{\omega r_1^2 C_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} \dots\dots\dots(8)$$

が得られ、(7)式と(8)式を2乗して加えると

$$\begin{aligned}
 [R(\omega) - r_0]^2 + [X(\omega)]^2 \\
 = \frac{r_1^2}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} \dots\dots\dots(9)
 \end{aligned}$$

が得られる。(7)式を(9)式に代入して変形すると、

$$\begin{aligned}
 [R(\omega) - r_0]^2 + [X(\omega)]^2 &= r_1 [R(\omega) - r_0] \\
 [R(\omega) - r_0 - \frac{1}{2}r_1]^2 + [X(\omega)]^2 \\
 &= \left(\frac{1}{2}r_1\right)^2 \dots\dots\dots(10)
 \end{aligned}$$

となる。複素平面上に $R(\omega)$ (実軸) と $X(\omega)$ (虚

軸) との関係をかかげば、中心座標 $(r_0 + \frac{1}{2}r_1, 0)$ 、半径 $\frac{1}{2}r_1$ の半円が得られる。 $-X(\omega)$ が最大となる周波数を ω_{max} とすると ω_{max} は $dX(\omega)/d\omega = 0$ から求められ、

$$\omega_{max} = \frac{1}{C_1 r_1} \dots\dots\dots(11)$$

となる。結果として、実軸から r_0 および r_1 の値が、また(11)から C_1 の値が得られる。

(ii) 等価回路(f)の場合

試料のインピーダンス Z は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 Z(\omega) &= r_0 + \frac{r_1}{1 + i\omega C_1 r_1} + \frac{r_2}{1 + i\omega C_2 r_2} \\
 &= r_0 + \frac{r_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} + \frac{r_2}{1 + \omega^2 r_2^2 C_2^2} \\
 &\quad - i \left[\frac{\omega r_1^2 C_1}{1 + \omega^2 r_1^2 C_1^2} + \frac{\omega r_2^2 C_2}{1 + \omega^2 r_2^2 C_2^2} \right] \dots\dots\dots(12)
 \end{aligned}$$

(i)と同様な解析を行うと、図5に示したように2つの半円となり、実軸から r_0, r_1, r_2 の値が、また ω_{max} の値から C_1 および C_2 の値が得られる。

(iii) 等価回路(C)の場合

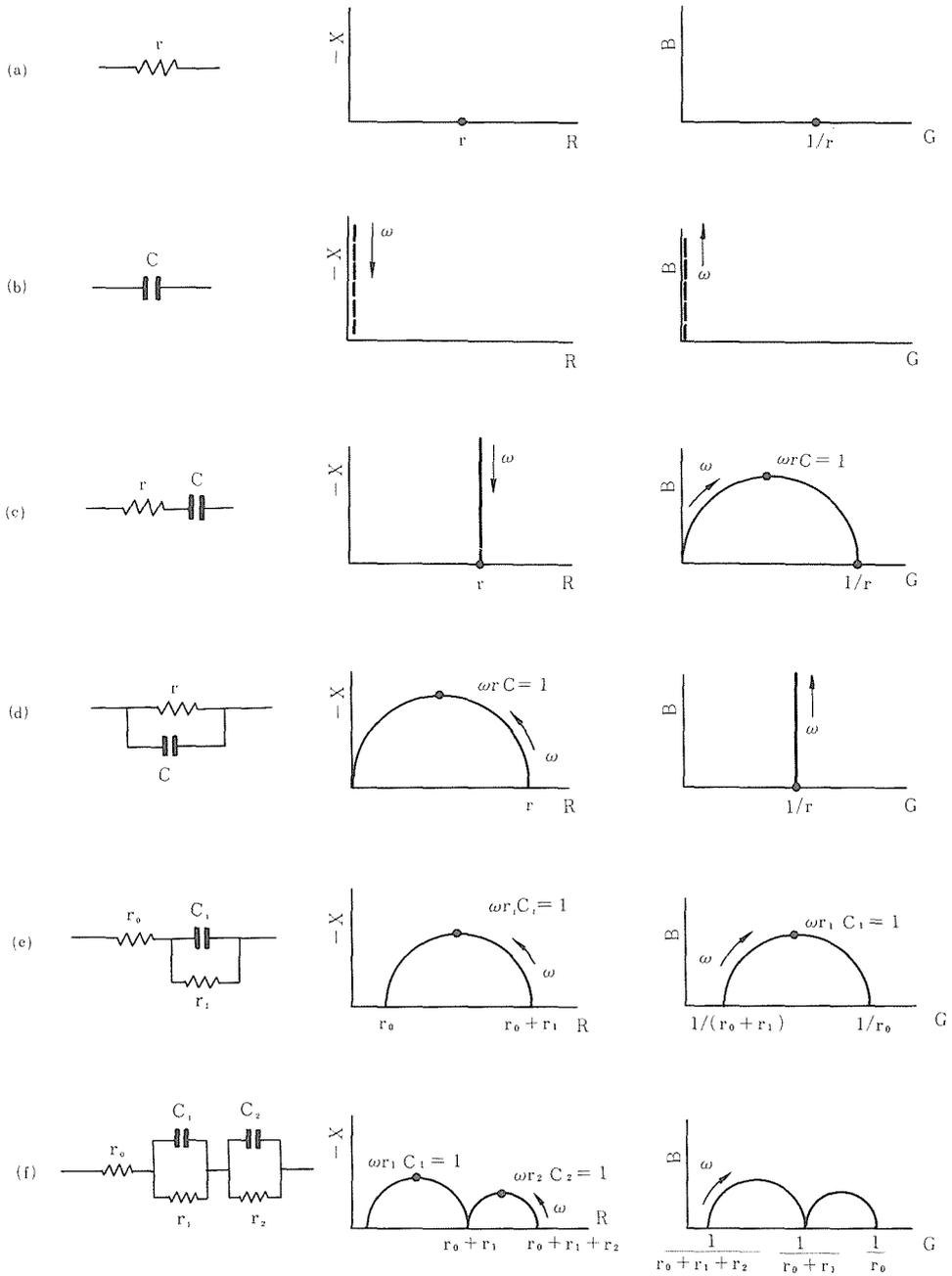


図5 基本的な電気等価回路における複素インピーダンスならびに複素アドミッタンスの周波数依存性

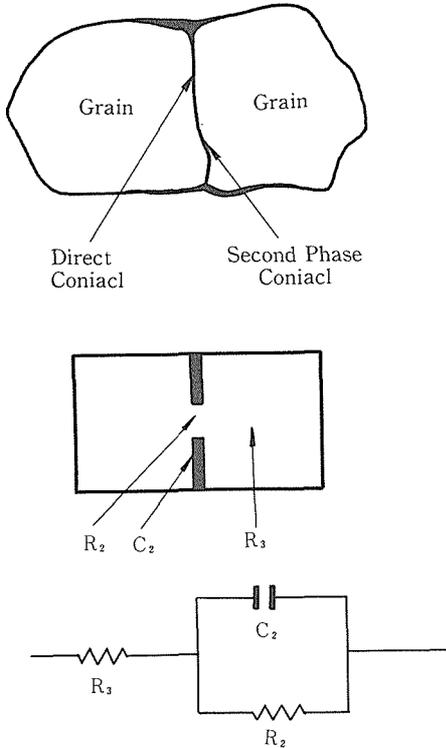


図6 粒界における電気抵抗の概念図および等価電気回路

(ii)の解析において、 r_1 と r_2 の値が大きく異なり、 r_2 の値が極めて大きく等価回路として近似的に(c)で表わされる場合には、複素インピーダンスで表わすより複素アドミッタンスで表示する方法が有効である。

試料の複素インピーダンス $Z(\omega)$ は

$$Z(\omega) = r - i \frac{1}{\omega C} \dots\dots\dots(13)$$

となり、 $G(\omega)$ ならびに $B(\omega)$ は次式を用い表わされる。

$$G(\omega) = \frac{r}{r^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \dots\dots\dots(14)$$

$$B(\omega) = \frac{\left(\frac{1}{\omega C}\right)}{r^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \dots\dots\dots(15)$$

(14)式および(15)より

$$\left[G(\omega) - \frac{1}{2r}\right]^2 + [B(\omega)]^2 = \left(\frac{1}{2r}\right)^2 \dots\dots\dots(16)$$

となる。複素平面上に $G(\omega)$ [実軸] と $B(\omega)$ [虚

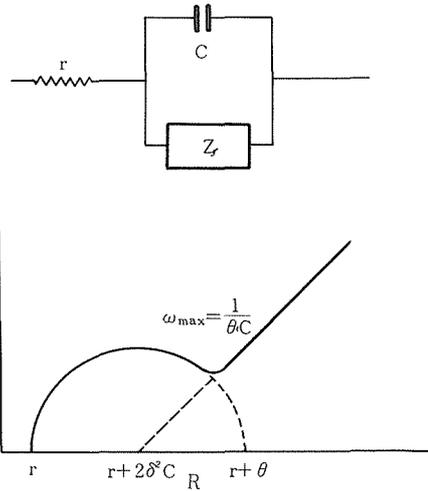


図7 ファラデーインピーダンス (Z_f) を含む等価電気回路ならびに複素インピーダンスの周波数依存性

軸]との関係をえがけば、中心座標 $\left(\frac{1}{2r}, 0\right)$ 、半径 $\frac{1}{2r}$ の半円が得られる。 $B(\omega)$ が最大となる周波数を ω_{max} とすると ω_{max} は(11)式と同様な結果が得られる。

これらの解析は理想状態での等価回路を用いており、実際には正確な半円が得られる事はほとんどなく、半円の中心座標は実軸上からはずれる。しかも、低周波数側での周波数依存性は直線となる。

電解質両端につけた電極との間を詳細にみると、わずかではあるが、電極界面で電気化学反応を伴うことにより流れる電流成分がみられると考えられる。これをファラデー電流と呼ぶ。これを等価回路で表わすと図7で示すようになる。ここで r および C は固有抵抗および容量であり、 Z_f はファラデーインピーダンスである。この回路の複素インピーダンス $Z(\omega)$ は

$$Z(\omega) = r + \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{Z_f(\omega)}} \dots\dots\dots(17)$$

となる。ファラデーインピーダンスは r_f と C_f の直列と考え、その解析を半無限拡散の場合、すなわち電極反応過程の速度が電解質内拡散によって支配されていると考えれば次の様になる。

$$r_f = \theta + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \dots\dots\dots(18)$$

$$C_f = \frac{1}{\sigma \sqrt{\omega}} \dots\dots\dots(19)$$

ここで θ および σ は電圧、電流に関する定数である。(18)式および(19)式を(17)式に代入することにより電極界面での反応を伴う複素インピーダンスは

$$Z(\omega) = r + \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{\theta + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \frac{i}{\sigma \sqrt{\omega}}}} \dots\dots\dots(20)$$

と表わされる。これは、

$$Z(\omega) = R(\omega) - iX(\omega)$$

$$= \left[r + \frac{\theta + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{(C\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1)^2 + \omega^2 C^2 (\theta + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \right] - i \left[\frac{\omega C (\theta + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 + \sigma\omega^{\frac{1}{2}} (\omega^{\frac{1}{2}} C \sigma + 1)}{(C\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1)^2 + \omega^2 C^2 (\theta + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \right] \dots\dots\dots(21)$$

となる。(21)式において周波数が低い場合 $\omega^{-\frac{1}{2}}$ 項のみを残し、RおよびXを求めると

$$R = r + \theta + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(22)$$

$$X = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C \dots\dots\dots(23)$$

となり、RとXの関係は次式で示すように一次式で表わされる。

$$X = R - r - \theta + 2\sigma^2 C \dots\dots\dots(24)$$

これは低周波数領域においては、複素平面上で45°の傾きを示すことを表わしている。この領域のインピーダンスを“Warburg Impedance”と呼ぶ。

周波数が大きい場合、等価回路(e)で示したと同様な関係式が得られる。すなわち、

$$R(\omega) = r_0 + \frac{\theta}{1 + \omega^2 C^2 \theta^2} \dots\dots\dots(25)$$

$$X(\omega) = \frac{\omega C \theta^2}{1 + \omega^2 C^2 \theta^2} \dots\dots\dots(26)$$

$$[R(\omega) - r_0 - \frac{\theta}{2}]^2 + [X(\omega)]^2 = \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \dots\dots\dots(27)$$

となり、高い周波数領域において複素平面上で半径 $\frac{\theta}{2}$ の半円をえがく。半円の頂点を示す角周波数を ω_{max} とすると、

$$\omega_{max} = \frac{1}{C\theta} = \frac{1}{\tau} \dots\dots\dots(28)$$

となり、 τ を系の緩和時間と定義する。 τ を用いる

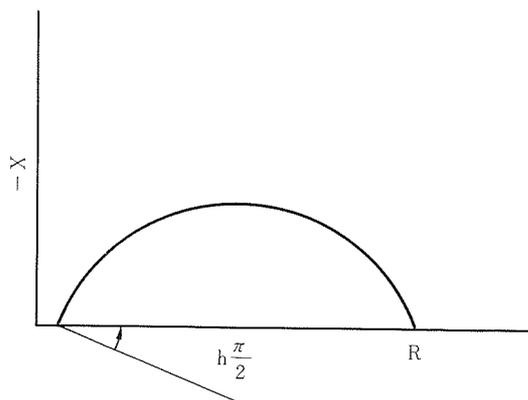


図8 第(32)式におけるRおよびXの関係

と

$$R(\omega) = r + \frac{\theta}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(29)$$

$$X(\omega) = \frac{\omega\theta\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(30)$$

となり、系の複素インピーダンス $Z(\omega)$ は

$$Z(\omega) = r + \frac{\theta}{1 + i\omega\tau} \dots\dots\dots(31)$$

と表わされる。

測定結果から明らかなように、電気抵抗の実測値はその中心を実軸上にもつききれいな半円を描くことはほとんどない。これは τ が単一の値ではなくある分布をもって広がっているためであり、図8で定義される h を用いると、 $Z(\omega)$ は

$$Z(\omega) = r + \frac{\theta}{1 + i(\omega\tau)^{1-h}} \dots\dots\dots(32)$$

と表わすことができる。

3.4 結果および考察

測定に用いた Li_3N 単結晶はX線により方位を決定し、 c 軸に平行($//c$)および垂直($\perp c$)面を含むように長形状に切り出した。試料の大きさは $0.34cm \times 0.42cm \times 0.53cm$ であり、 $//c$ および $\perp c$ におけるプリセッション写真を図9に示す。試料中の不純物濃度はLECO TC-136(酸素)、吸光度計(Cu, Al)、原子吸光法(Mg, Ca)を用いた。結果は酸素(0.198%)、Cu(15ppm)、Al(4ppm)、Mg(15ppm)およびCa(50ppm)であった。

Li_3N 焼結体はホットプレス法及びラバープレス法で作成した。ホットプレスの場合、加圧圧力 $0.3kg/cm^2$ 、 $680^\circ C$ で4時間保持した。圧力媒体に

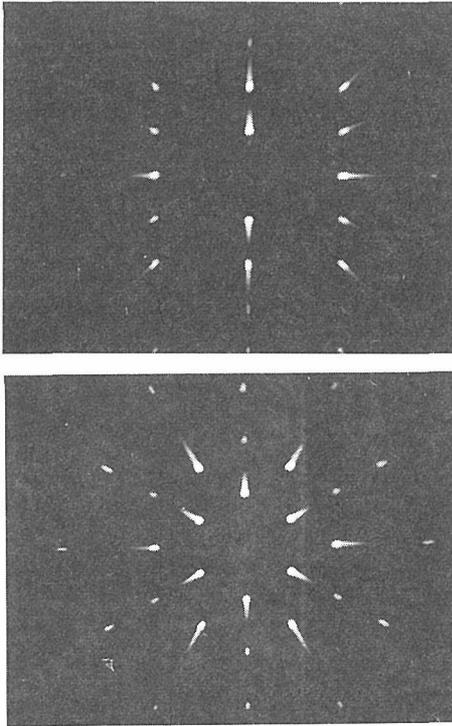


図9 Li_3N 単結晶の $\perp c$ 軸及び $//c$ 軸方向のプレセッション写真

MgO 粉末を用いた。ラバープレス法の場合、圧力は 1 t/cm^2 であった。窒素雰囲気中 650°C 、20時間保持した。試料取出し後試料表面をダイヤモンド塗粒 (5μ) で研磨した。

Li_3N 焼結体ならびに単結晶の電導度の周波数依存性を図10～図12に示す。測定された抵抗値から電解質および電極界面 ($\text{Li}_3\text{N}-\text{Pt}$ 間) の寄与を分離できる。大部分電極界面の寄与によるものであり、これは図13および図14に示したように、 Li および $\text{Au}-\text{Cr}$ 電極を用いて測定したAlpenの結果⁶⁾と一致する。

電導度 (σ) は活性化エネルギー (E) および絶対温度 (T) を用い次式で表わされる。

$$\sigma T = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots(33)$$

図15ならびに図16に代表的な焼結体および単結晶の σT の温度依存性を示す。表1は電導度の活性化エネルギー、定数 (A)、ならびに $300, 400, 500\text{K}$ における値を、すでに報告されている結果と比較して示したものである。高温領域での値は比較的良い一致を示しているが、単結晶 c 軸方向ならびに焼結体の低温領域の値には大きな差が見られる。この差異の原因として電極界面抵抗の寄与が考えられるが、本研究ではリチウム電極を用いていないのでこれ以上の解析はできない。今後リチウム電極を用い、界面抵抗をできるだけ少なくした測定を行う必要がある。

Li_3N はすでにのべたように低温領域において、 Li 系固体電解質の中でもっとも高い電導度を示す物質である。図17に代表的な Li 系固体電解質の電導度の温度依存性を示した¹⁰⁾。 Li_3N を除いたすべての物質で、不純物欠陥一固有欠陥転移が明確に見出されているが、 Li_3N における転移点の存在はほとんど報告されていない。しかし、 Li_3N の常温附近における電導度の値は試料中に含まれる H 、 O 、 Mg 、 Cu 、 Al などの不純物により大きく変化し、活性化エネルギーの値もかわる。この事は不純物欠陥一固有欠陥転移温度は現在報告されている温度領域よりさらに高温に存在している可能性がある。

すでにのべたように Li_3N の電導度は試料中に含まれる不純物量により大きく変化する。水素添加した単結晶の電導度 ($//c$ 軸) は、常温においてその値は $\sigma_{25} = 3.9 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\text{H}^-: 0.02 \text{at}\%$) から $6.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\text{H}^-: 1.8 \text{at}\%$) まで変化する⁷⁾。

表1 Li_3N 単結晶ならびに焼結体の電導度
 $\sigma T = A \exp(-E/RT)$

	定数 A	活性化エネルギー E/Kcal \cdot mol $^{-1}$	電導度 $\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$			文献
			300K	400K	500K	
単結晶 ($\perp C$)	—	6.7	1.2×10^{-3}	8×10^{-3}	4×10^{-2}	2, 3
単結晶 ($//C$)	1.52×10^4	6.1	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-2}	6.5×10^{-2}	this work
	—	11.3	1×10^{-5}	6×10^{-4}	8×10^{-3}	2, 3
焼結体	3.16×10^6	13.5	1.5×10^{-6}	3.2×10^{-4}	7.7×10^{-3}	this work
	—	6.7	1.5×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-2}	4, 5
	1.15×10^7	13.0	1.1×10^{-5}	2.1×10^{-3}	4.4×10^{-2}	this work

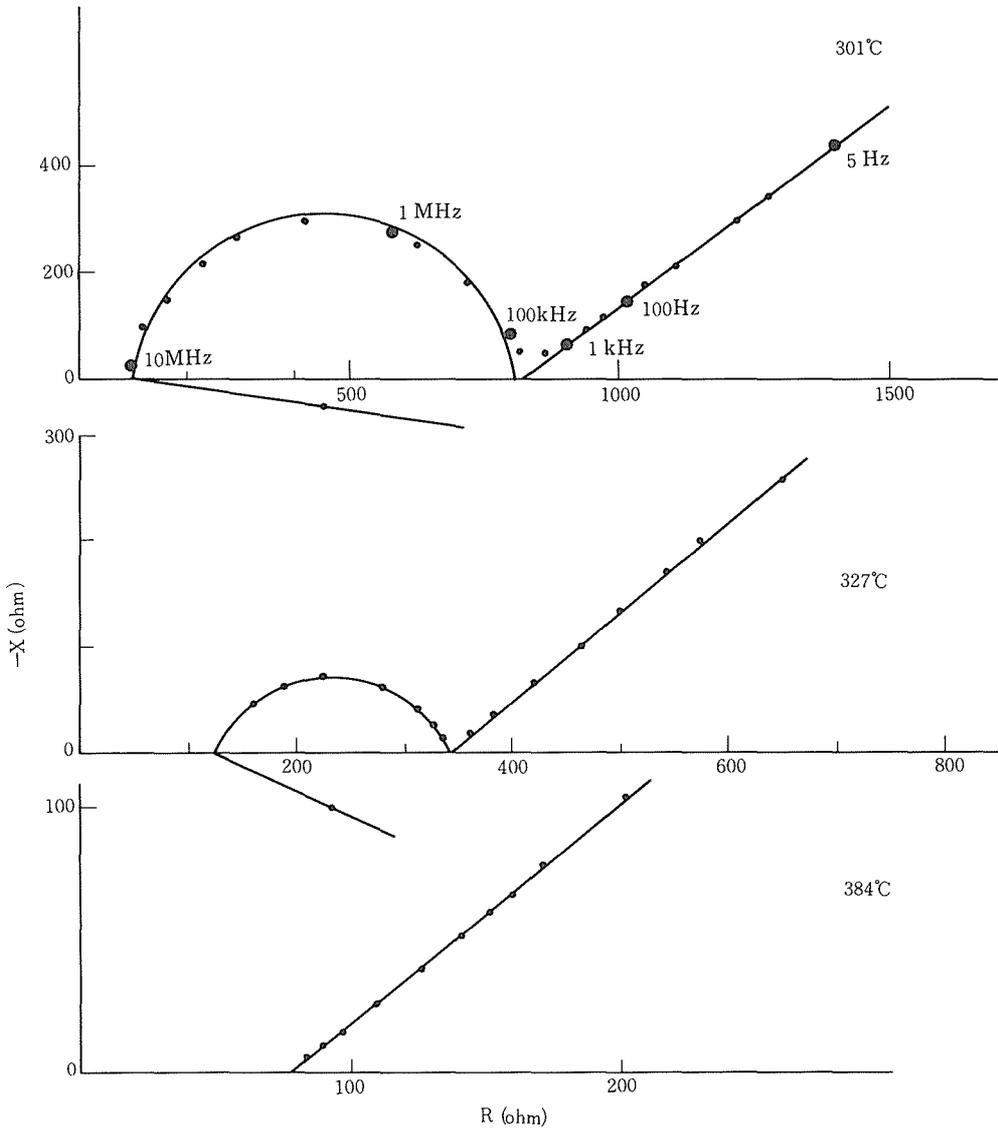


図10 Li_3N 焼結体：電導度の周波数依存性

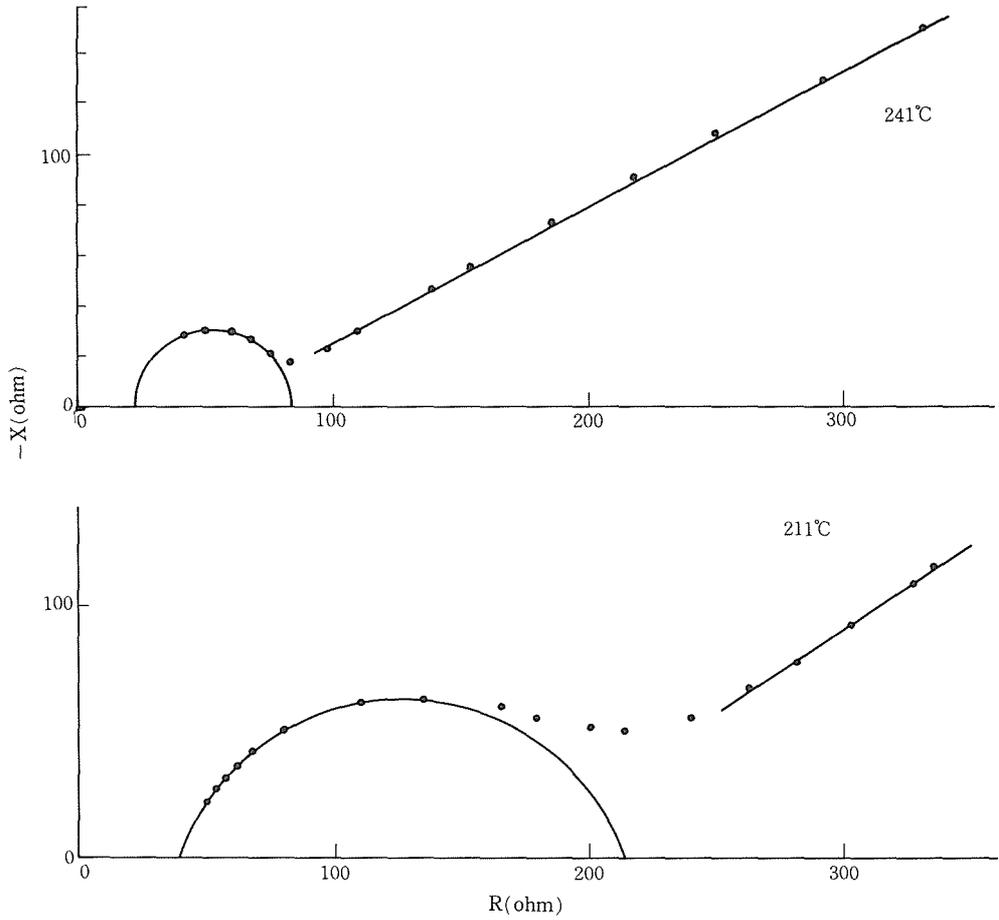


図11 Li_3N 単結晶 ($\perp c$)

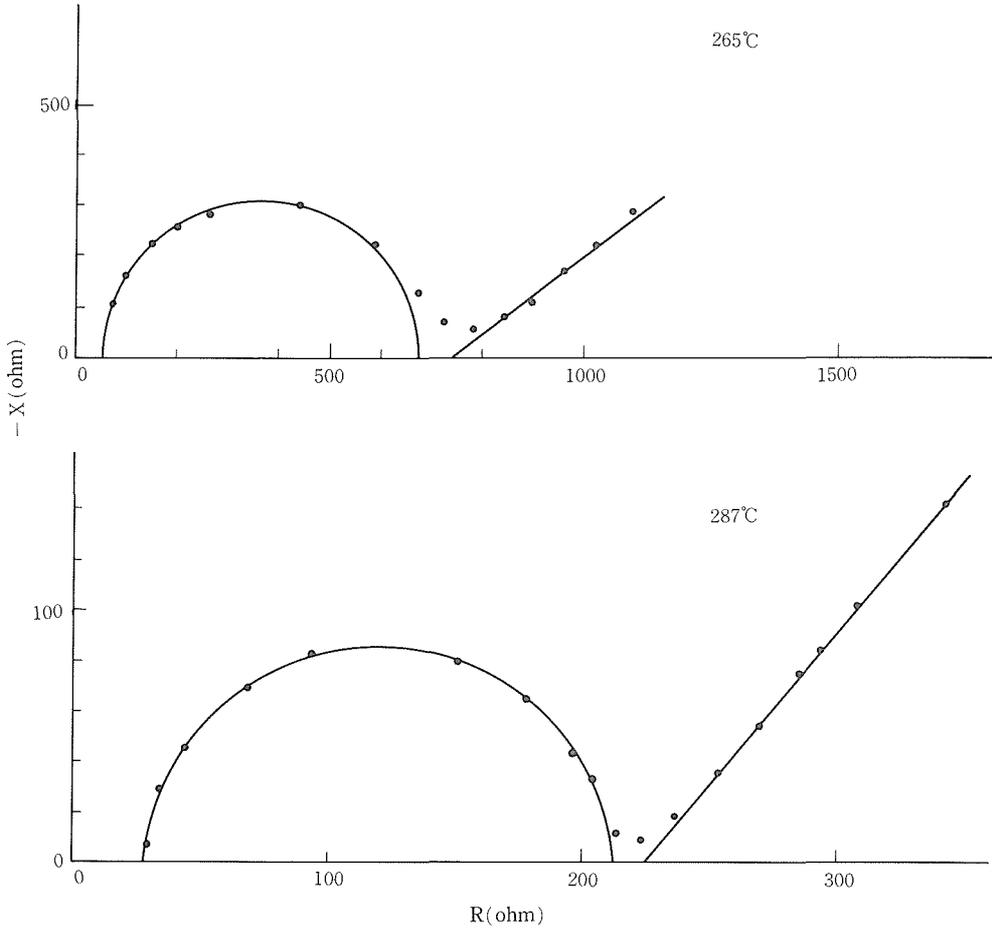


図12 Li_3N 単結晶 (//c)

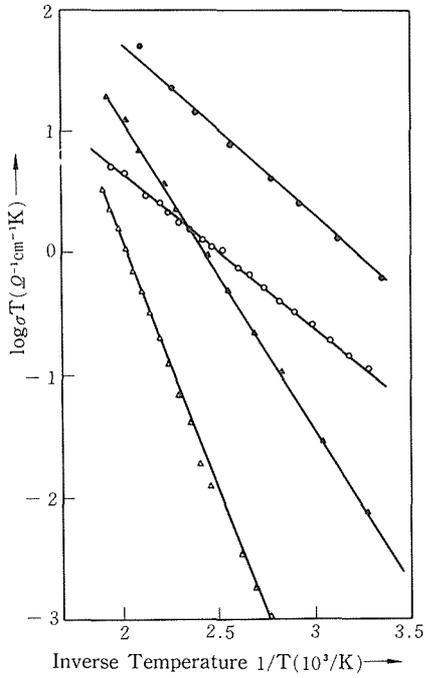


図13 Li₃N単結晶の全電導度⁽⁶⁾
リチウム電極：(●) E ⊥ c, (▲) E // c
Au-Cr電極：(○) E ⊥ c, (△) E // c

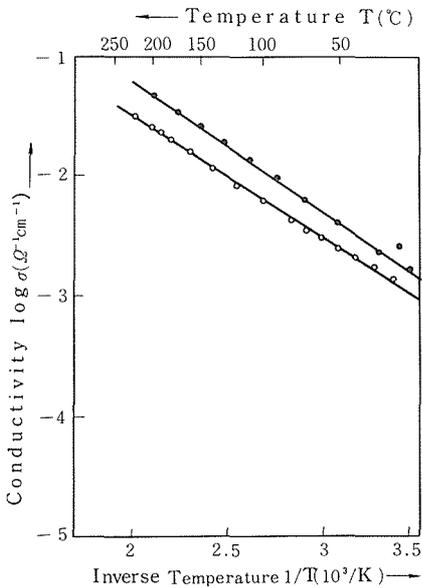


図14 Li₃N焼結体の電導度⁽⁶⁾
(●) Li電極を用いたbulk電導度
(○) Cr-Au電極を用いたbulk電導度

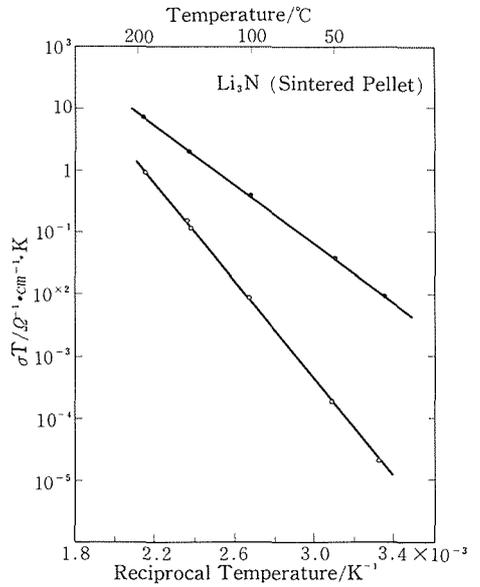


図15 Li₃N焼結体の電導度
(●) 全電導度, (○) 粒界内電導度

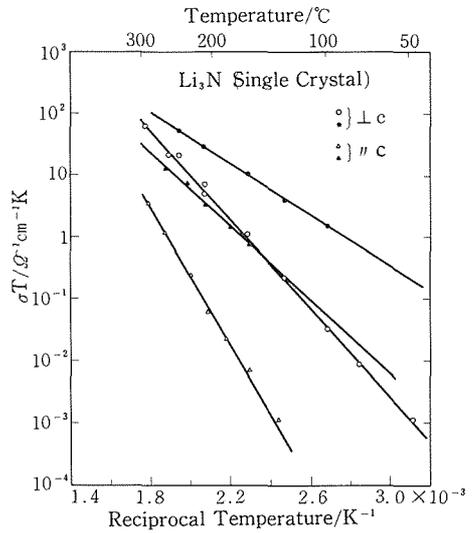


図16 Li₃N単結晶の電導度
(●) 全電導度(⊥ c), (○) 粒界内電導度(⊥ c)
(▲) 全電導度(// c), (△) 粒界内電導度(// c)

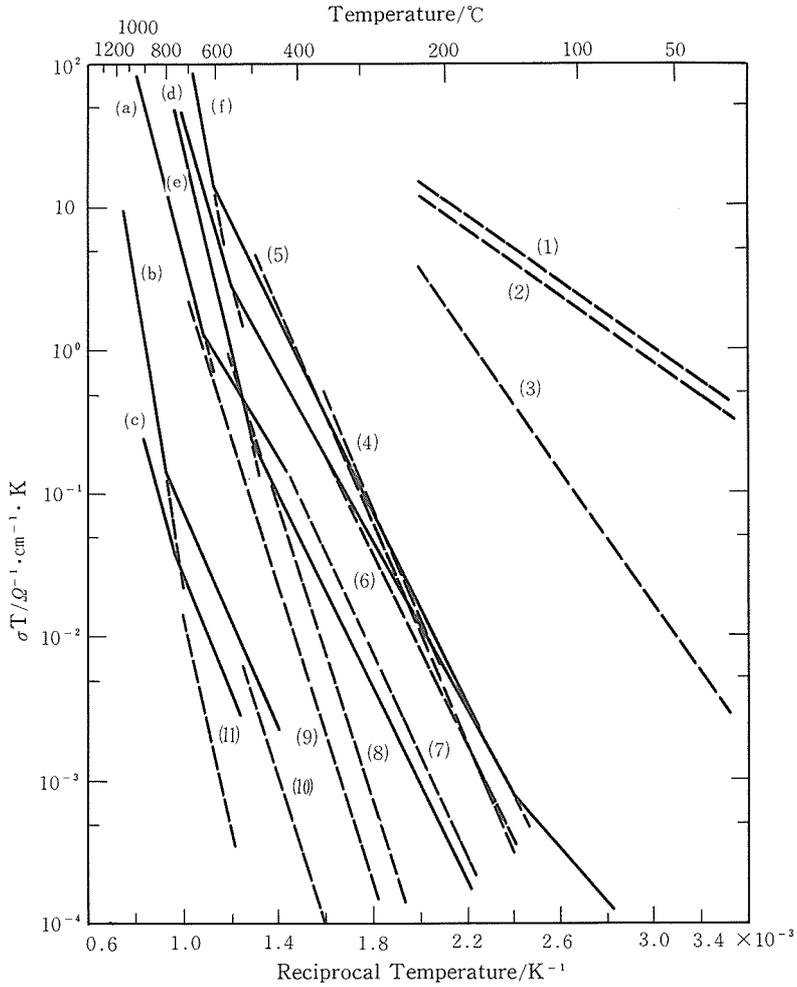


図17 リチウム化合物の電導度⁽¹⁰⁾
 (a) Li_2O (単結晶), Li_2SiO_3 (焼結体), (c) $\sigma\text{-LiAlO}_2$ (焼結体), (d) Li_8ZrO_6 (焼結体),
 (e) Li_4ZrO_4 (焼結体), (1) Li_3N (焼結体), (2) Li_3N (単結晶 \perp c), (3) Li_3N (単結晶 // c),
 (4) Li_4SiO_4 (焼結体), (5) LiAlSiO_4 (ガラス), (6) Li_2O (焼結体), (7) Li_5AlO_4 (焼結体),
 (8) LiAlSiO_4 (焼結体), (9) $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (焼結体), (10) Li_2SiO_3 (焼結体), (11) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (焼結体)

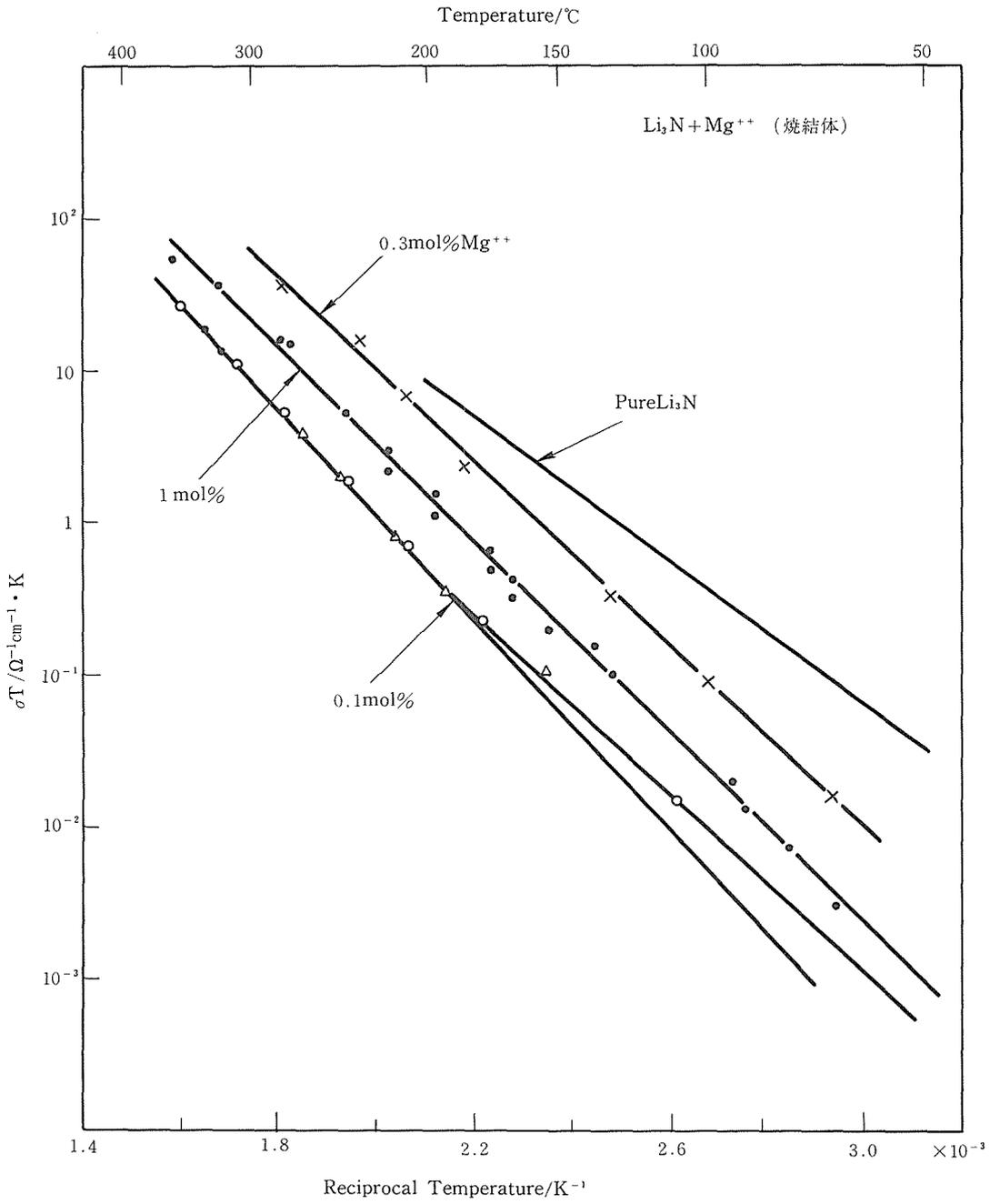


図18 不純物 (Mg²⁺) 添加したLi₃N焼結体の電導度

また、2価及び3価金属不純物による効果は水素添加の場合と逆に、電導度の値は減少し、活性化エネルギーは増大する⁷⁾。本研究においても、 Mg^{2+} イオンを含む焼結体試料を作成し、電導度の温度変化を測定した。結果を図18に示す。Lappら⁷⁾の結果と同様、 Mg^{2+} イオンを添加することにより、 Li_3N の電導度は減少し、活性化エネルギーはわずかに増加する。

Li_3N の電導度に大きな効果をもたらす他の不純物として酸素が考えられる。現在まで報告されている Li_3N の電導度に関しては、試料中に含まれる不純物酸素量がほとんど明示されていない。 Li_3N に関する電導度解析に残された問題の一つであろう。

文 献

1) H. Schulz and D. Zucker, "Fast Ion Transport in

- Solids" eds. by Vashista et al. (Elsevier North Holland, Inc., 1979) 495.
- 2) U.V. Alpen, A. Rabenau and G.H. Talat: Appl. Phys. Lett., **30** (1977) 621.
- 3) U.V. Alpen and M.F. Bell, J. Electroanal. Chem., **129** (1981) 315.
- 4) B.A. Boukamp and R.A. Huggins: Material Res. Bull., **13** (1976) 231.
- 5) U.V. Alpen, M.F. Bell and T. Gladden, Electrochimica Acta, **24** (1979) 741.
- 6) U.V. Alpen: J. Solid State Chem., **29** (1979) 379.
- 7) T. Lapp, S. Skaarup and A. Hooper, Solid State Ionics, **11** (1983) 97.
- 8) H. Ohno et al., J. Nucl. Mater., **132** (1985) 222.
- 9) 小沢昭弥, 平井竹次, 永山政一: "コンプレックスプレーンアナリシス (CPA) の電気化学への応用" 電気化学協会アメリカ事務所
- 10) H. Ohno et al., J. Nucl. Mater., **133&134** (1985) 181.

4. 窒化リチウムの核磁気共鳴による研究

4.1 はじめに

イオンの運動を微視的な立場から観測する手段として核磁気共鳴 (NMR) は有力な手段である。特に⁷Li核はNMRに敏感な核種であり、Liイオン導電体の研究にNMRは大きな役割を果たしている。Li₃NのNMRに関して、古くはBishop, Bray等の粉末結晶での研究¹⁾、最近ではマックスプランク研で作られた単結晶を用いてのチューリッヒ大学のグループによるスピン—格子緩和時間 T_1 の温度変化の測定を主にした研究^{2,3,4)}、そしてマックスプランク研のグループによる四重極相互作用、および線幅の温度変化の測定による研究^{5,6)}があり、Li⁺イオンの運動の様相はほぼ明らかにされている。この研究では本研究所で作成した単結晶で T_1 の温度依存性および四重極相互作用の温度変化の測定を行ない、マックスプランク研およびチューリッヒ大の結果との比較検討を試みた。

4.2 イオンの運動とNMR

イオンの拡散運動は磁気双極子相互作用の揺動を通じて線幅 (スピン—スピン緩和) に、四重極相互作用の揺動 (電場公配の揺動) を通じてスピン—格子緩和に影響を及ぼす。逆にこれらの緩和過程を観測することによってNMRはイオンの運動に関する微視的な立場からの情報を得ることができる。

4.2.1 イオンの運動とスピン—格子緩和および線幅の変化

電場公配あるいは磁気双極子相互作用の中で無秩序に揺動する部分の相関関数とそのフーリエ変換であるスペクトラム密度をそれぞれ次の式のように表現する⁷⁾。

$$g_{qq}(\tau) = F^{(q)}(t) F^{(q)*}(t+\tau)$$

$$J_{qq}(\omega) = g_{qq}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (1)$$

ここで $F^{(q)}$ は四重極相互作用、あるいは磁気双極子相互作用ハミルトニアン中の揺動成分を表わす。Li₃Nの場合のスピン—格子緩和は揺動する電場

公配のスペクトラム分布中のラーモア周波数と同じ周波数成分によって生じる。したがって、スピン—格子緩和速度は次式で与えられる。

$$1/T_1 = \text{const} \times \{J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)\} \quad (2)$$

括弧内の第1項はスピン量子数を m とした時、 $m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ の遷移、すなわち $\Delta m = \pm 1$ 過程 (W_1 過程) によるもので、第2項は $\Delta m = \pm 2$ 過程 (W_2 過程) によるものである。相関関数 $g(\tau)$ が指数関数 $\exp(-\tau/\tau_0)$ (Bloembergen, Purcell, Pound BPP近似⁸⁾) で表わされる時、

$$\begin{aligned} J_1(\omega_0) &\propto \tau_0 / (1 + \omega_0^2 \tau_0^2) \\ J_2(2\omega_0) &\propto \tau_0 / (1 + 4\omega_0^2 \tau_0^2) \end{aligned} \quad (3)$$

となり、例えば、 W_1 過程の場合の T_1 は

$$\begin{aligned} T_1 &\propto \omega_0^2 \tau_0 (\omega_0 \tau_0 \gg 1; \text{低温極限}) \\ &\tau_0^{-1} (\omega_0 \tau_0 \ll 1; \text{高温極限}) \end{aligned} \quad (4)$$

となる。したがって、相関時間 τ_0 がイオンの跳躍周波数 $\nu = \nu_0 \exp(E/kT)$ と $\tau_0 = 1/\nu$ の関係があるとすれば、(4)式より温度の逆数を横軸にとり T_1 を対数プロットすれば傾き E のV字形の曲線が得られる。ここで ν_0 は格子振動と同じ程度の周波数で「アテンプト周波数」といわれる。

高周波パルス照射して飽和させられた核スピン系が熱平衡状態に戻る磁化の回復 (緩和) 過程は

$$\begin{aligned} S(t) &= S_0 + S_1 \exp(-2W_1 t) \\ &\quad + S_2 \exp(-2W_2 t) \end{aligned} \quad (5)$$

で与えられる。 S_1, S_2 の比は測定条件によって異なり、180—90°パルス法の場合は $S_1 = S_2 = -1$ となる⁹⁾。

Bloembergen, Purcell, Poundの「運動による線幅の先鋭化」理論 (BPP理論⁸⁾) によると、磁気双極子相互作用による不動格子の線幅の二次能率を $\delta\omega_0^2$ 、揺動する局所場による実際の線幅を $\delta\omega$ とすると、線幅が先鋭化する過程は次の式で表わされる。

$$\delta\omega^2 = \text{const} \times \delta\omega_0^2 \tan^{-1}(C\delta\omega\tau_0) \quad (6)$$

温度の逆数を横軸にとり、 $\delta\omega$ を対数プロットすれば(6)式からやはり活性化エネルギー E が求められる。

4.2.2 四重極相互作用

${}^7\text{Li}$ 核の I は $3/2$ で結晶構造が六方対称のため、外部磁場 H_0 によるゼーマン分裂のエネルギー準位は四重極相互作用によって等間隔でなくなり、図1^{6,10)}のように変位する。したがって、スペクトラムには中心線 ($m = +1/2$) (→) ($m = -1/2$) の両側に随伴線が現われる。(図1下) 図1の上左側は $\text{Li}(1)$ の ${}^7\text{Li}$ 核の分裂の様相を、右側には四重極相互作用定数が負である $\text{Li}(2)$ の様相を示した。したがって、吸収線は計5本現われる。対角化した電場公配テンソル V の z -, x -, y -の各成分をそれぞれ V_{zz} , V_{xx} , V_{yy} , 主軸方向を Z -軸にとれば、結晶の対称性が六方対称で電場公配テンソルは軸対称であることから、非対称パラメーター $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0$, すなわち

$$V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2$$

となる。この時の共鳴線の周波数は第一式で磁気双極子相互作用を考慮しない場合、

$$\nu(m-1) \text{ (→) } (m) = \nu_0 + \nu_1 + \nu_2 + \dots$$

で与えられる。第一項は四重極相互作用がない場合の吸収の位置で、 $\nu_0 = -\gamma h H_0$, h はプランク定数、 γ は磁気回転比で ${}^7\text{Li}$ の場合 $\gamma = 16.55\text{MHz/T}$ である。第二項は四重極相互作用の一次摂動による寄与で、 $\eta = 0$ の場合、

$$\nu_1^m = \nu^Q (m-1/2) (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad (7)$$

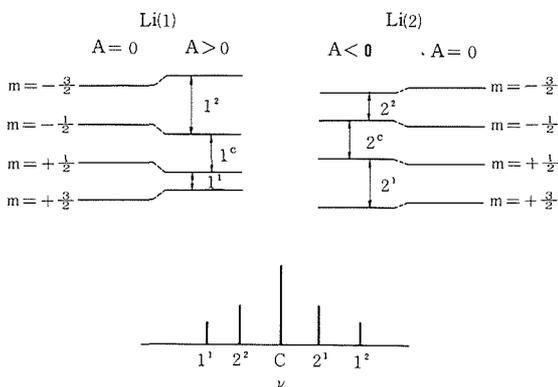


図1 Li_3N 中の ${}^7\text{Li}$ ゼーマン分裂にたいする四重極相互作用の影響。図上左は四重極相互作用定数が正である $\text{Li}(1)$ 位置の ${}^7\text{Li}$ の場合、右は負である $\text{Li}(2)$ の場合である。下はその結果、中心線の両側に随伴線が各2本生じる有り様を示す。

で表わされる。ここで θ は電場公配テンソルの主軸と外部磁場とのなす角で、 ν^Q は四重極結合定数 $A = e^2 V_{zz} Q/h = e^2 q Q/h$ と $\nu^Q = 3A/2I(2I-1)$ の関係式で与えられるパラメーターである。 Q は ${}^7\text{Li}$ 核の四重極モーメントを、 q は電場公配の主成分 V_{zz} を与える。第7式で $m = 1/2$ では $\nu_1^{1/2} = 0$, $m = \pm 3/2$ では $\nu_1^{3/2} = \pm \nu^Q (3\cos^2\theta - 1)/2$ となり、図1に示した分裂をもたらす。 $\theta = 54.73^\circ$ の時一次摂動の影響は消え、吸収線は一本になる。

四重極結合定数 A は中心線と随伴線との距離を測定し第7式をつかって得られる。

Li_3N の特徴はこの四重極相互作用がほかの Li 化合物に比べて著しく大きいことである。この理由として Li_3N 中で窒素が三価イオンとして存在し、 N^{3-} イオンの大きい分極率によるものと考えられている^{5,11,12,13)}。

4.3 測定方法

測定に用いた試料は底面の最大径が約5mm、高さが約5.2mmの円筒形に近い多面体状の黒色単結晶で、上下が a 一面、側面に一面だけ c 一面をだしたものである。室温より高温での測定では石英管に試料を真空封入して行ない、室温より低温では窒素ガス雰囲気下で行なった。室温付近の測定には常温用プローブを用い、窒素ガスフローによって温度を制御した。200°Cより高温域では小さな電気炉を組み込んだ高温用プローブを用い、室温以下の低温域では液体窒素の蒸発ガスを冷媒とした。スピン-格子緩和時間の測定には180-90°パルス法、飽和回復法の両方法を試みたが、結局、全温度域で180-90°法を用いた。高周波パルス磁場の強度 H_1 と磁化回復曲線との関係は複雑で、一般に H_1 が大きいと随伴線までが励起されて回復曲線は多成分曲線になる。従って中心線のみが励起されるように H_1 は約0.0002~0.0005テスラ (T) とできるだけ小さくした。測定磁場は1.869 T, 周波数は31.09MHzで、スピン-格子緩和時間の周波数依存性は測定していない。スピン-格子緩和時間の温度依存性は主磁場 H_0 と結晶の c 一軸との角が90°で測定した。

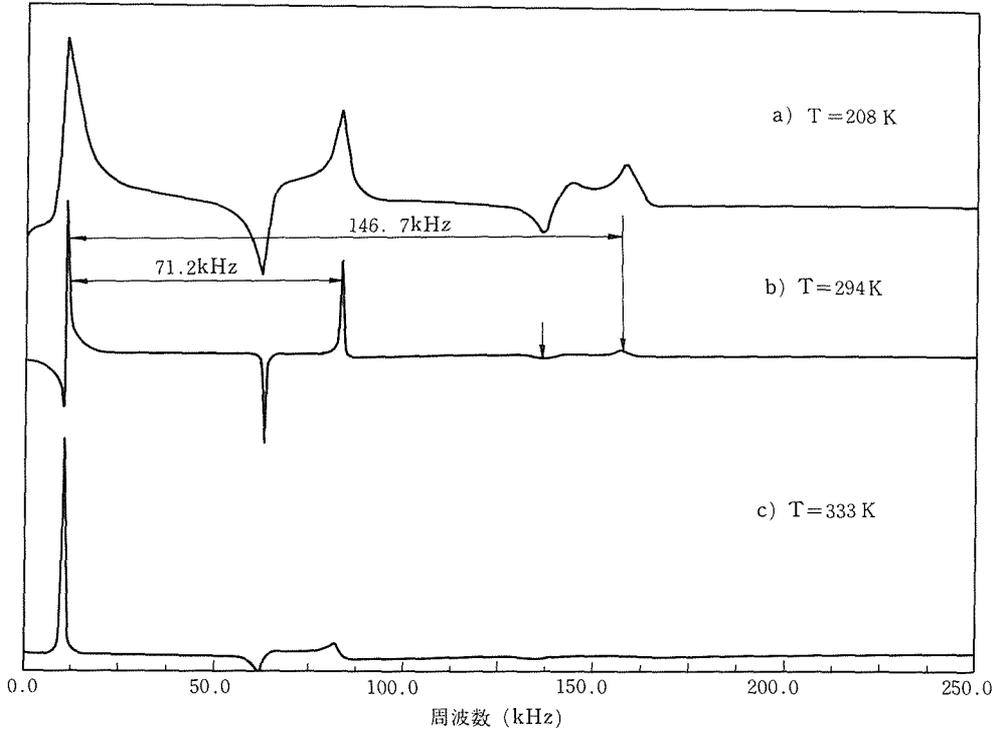


図2 フーリエ変換から求めた吸収線形の温度変化。
測定磁場は1.8696Tで、測定周波数は31.083MHzである。

4.4 結果と考察

4.4.1 四重極相互作用定数

第2図に結晶のc-軸を外部磁場に垂直にした場合の吸収スペクトラムを示す。これは自由誘導減衰(FID)のフーリエ変換から得られたもので、測定周波数は31.085 MHz、中心線の共鳴吸収位置からのずれ(off resonance)は10kHz、測定温度は図2-a:208K、2-b:294K、2-c:333Kである。我々の装置の高周波磁場強度 H はたかだか $50\sim 60\times 10^{-4}$ テスラ(T)、周波数に置き換えれば90kHz程度であり、またアンプ系もこのように広がったスペクトラムを観測するのに十分には作られていない。したがって、広い範囲にわたって正しい線形や強度を持つスペクトラムを再現することは不可能である。図では随伴線ができるだけ実際の線形を反映するように位相補正してあるため、たとえば図2-bの中心線の線形は著

しく非対称になっている。負の強度を持つピークは中心線の左側にあるピークの折り返しである。図中の中心線と随伴線との距離をはかることによって四重極相互作用の強さが得られる。それは文献値^{1,2,5)}と完全に一致し、Li(1)で $e^2qQ/h=580\pm 4$ kHz、Li(2)で $e^2qQ/h=284\pm 2$ kHzである。

4.4.2 線幅の温度依存性

図2には208Kと333Kでのスペクトラムも同時に示したが、線幅、強度に大きな温度変化が認められる。これは Li^+ イオンの運動によるものであり、温度上昇に伴い線幅の「運動による先鋭化」現象が顕著にみられる。中心線の線幅(半値幅)の温度変化を図3に示す。Li(1)、Li(2)各位置の線幅の温度変化をみるためにはそれぞれに対応する随伴線の幅を測定するのが最良ではあるが、先に述べたように我々のデータでは随伴線形の正確性に疑問があるので、ここではLi(1)、Li(2)と

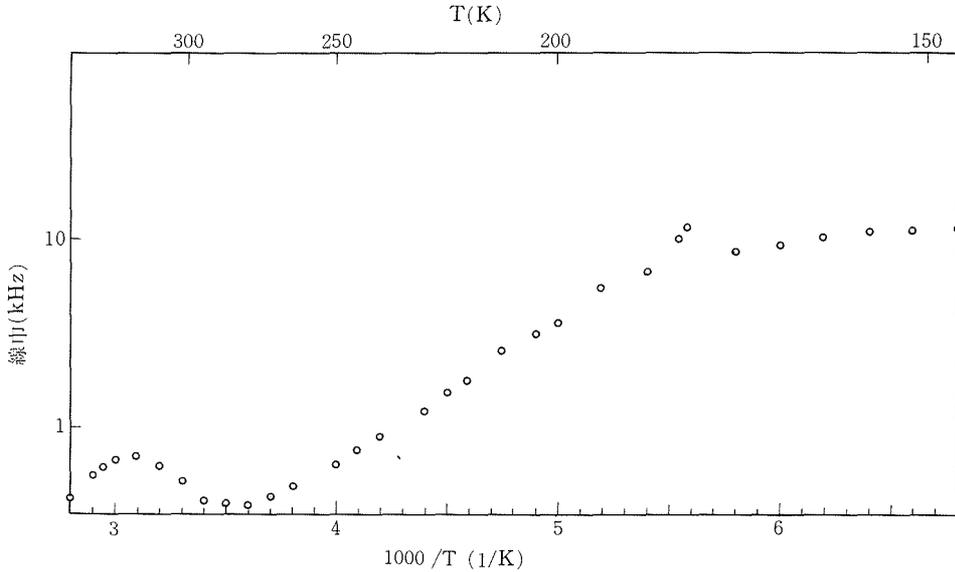


図3 中心線幅(半値幅)の温度変化.

が重なった中心線の幅を測定した。両者の線幅の先鋭化の温度依存性に違いがあるため、中心線の線形は温度とともに僅か変化したが、ここではその変化を無視して半値幅を求めた。

167K以下では線幅の温度変化が少なくなり、 Li^+ イオンがこの温度以下ではほとんど動かないことを示している。190Kから270KではLi(2)位置の Li^+ イオンのc-面内での運動による線幅の先鋭化が顕著にみられる領域である。図にみられるようにこの領域では温度の逆数に反比例して線幅は減少する。第6式をこの領域に当てはめると、直線部分の傾きより $E_{\perp} = 0.30 \pm 0.04$ eVが得られる。マックスプランク研のデータ⁶⁾では水素を不純物として多くドーブした試料で $E_{\perp} = 0.24$ eV、少量ドーブした試料、あるいはまったくドーブしていない試料で $E_{\perp} = 0.32$ eVであるが、我々の試料ではその中間よりやや大きくなっている。活性化エネルギーで比較する限り我々の試料はマックスプランク研の試料に近いきれいさを持つことがこの結果から判る。

190Kより低温では傾きが小さくなり、150K付近ではほぼ一定になるように見える。しかし、半値幅はLi(2)で期待される値23~27kHzより小さく、むしろLi(1)の幅12~13kHzに近い。これはこ

の温度域でLi(2)位置のイオンの半値幅がLi(1)位置のイオンの半値幅より大きくなり、数はLi(1)位置のイオンの数の倍あっても広がって存在するため、実際の線形はLi(1)位置のイオンで決められるためであると思われる。190K以下のゆるい傾きもLi(2)位置のイオンの運動によって起こされるLi(1)位置の線幅の「運動による先鋭化」の傾向と一致する。

290Kより高温領域で線幅の増加が観測される。随伴線の場合はこの温度域でLi(1)位置のイオンの運動によりLi(2)位置のイオンとの交換が始まり、線幅の増加現象が報告されている⁶⁾。中心線の場合もこれらに付随した現象によるものと考えられる。

図4に高温域で主磁場と結晶c-軸とが平行な場合での線形の温度変化の様相を示した。455K付近では中心線の他は何も見えていないが、500K付近から裾が見え始め、540K付近より随伴線のピークが見え始める。図5に随伴線のピーク間距離から求めた四重極相互作用定数の温度依存性を示した。値が低温での値より2桁も小さくなるのはこの温度域でLi(1)のイオンとLi(2)のイオンとの位置の交換が頻繁になり始め、その結果として各位置の四重極相互作用定数が平均化され、みかけの

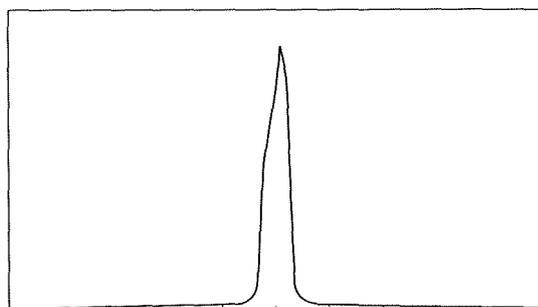
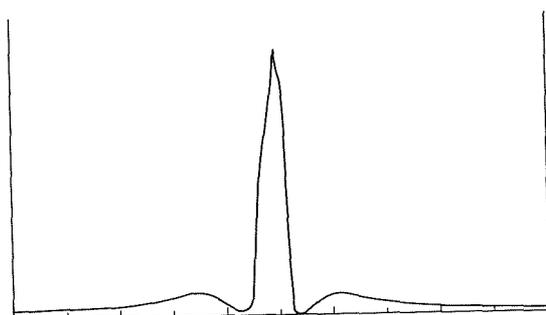
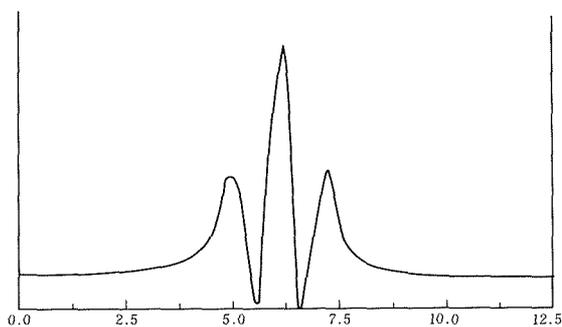


図4 高温域での、主磁場とc-軸とが平行な場合の線形の温度変化。温度とともに随伴線のピークが成長し、かつピーク間距離がちぢまってくる。

四重極相互作用が小さくなるためである。見かけの値はLi(1)位置の四重極相互作用定数 A_1 とLi(2)の定数 A_2 とで次のように表わされる。

$$\bar{A} = A_1 p_1 + A_2 p_2$$

ここで、 p_1 、 p_2 は各位置のイオンの数に比例し、 $p_1 = 1/3$ 、 $p_2 = 2/3$ である。 $A_1 = 580 \text{ kHz}$ 、 $A_2 = -284 \text{ kHz}$ を代入すると $\bar{A} = 4 \text{ kHz}$ となり、実測値とほぼ一致する。X線のデータから ^{14}C -軸方向の伝導にLi(2) \leftrightarrow Li(2)のイオンホッピングの可能性が指摘されているが、このNMRの結果はc-軸方向の伝導にLi(2) \leftrightarrow Li(1) \leftrightarrow Li(2)の過程が中心的な役割を果たしていることを示している。

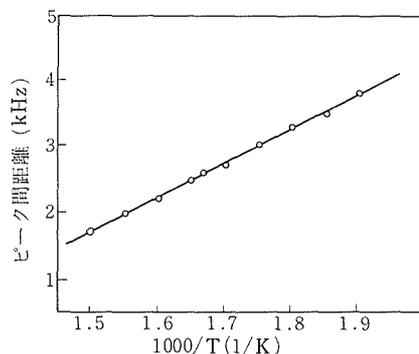


図5 随伴線のピーク間距離より求めた見かけの四重極相互作用定数の温度変化。

図5で、比較的広い温度範囲で温度に比例して定数が変わるが、これは熱膨張の結果だとして説明されている⁶⁾。

4.4.3 スピン-格子緩和の温度依存性

Li_3N の磁化の回復曲線は複雑で、先に述べたように高周波磁場 H_1 を弱くして中心線のみを励起するようにしても多くの場合2成分以上の成分が観測された。図6に370Kで 90° パルス幅(PW)の違う時、すなわち H_1 が違う時の磁化回復曲線の変化を示した。両方とも3成分系として解析した結果を示してあるが、 $PW = 4.7 \mu\text{sec}$ の場合、非常に緩和が速く、図に現われない第4成分があることをしめしている。 $PW = 33 \mu\text{sec}$ の場合にはだいたい2成分系で説明できるが、長時間後に緩和時間の長い第3成分が少し現われる。後者の場合、 H_1 はおよそ0.0005T程度と推定され、随伴線を励起するにはかなり弱い磁場であると思われる。したがってこの緩和過程が随伴線の励起によるものとは考えにくい。しかしこれが $\Delta m = \pm 1$ (W_1 過程)、 $\Delta m = \pm 2$ (W_2 過程)の緩和過程と考えるのも強度比が違いすぎて問題がある。緩和時間の短い第一成分は室温付近で1 msec以下になる。チャーリッヒ大のグループはこの非常に短い成分を2スピン系のある種の結合によるもので、イオンの運動に無関係なものと考え、その温度依存性の測定データを発表していない²⁾。しかし、核スピン系のエネルギーがどのような機構で格子系に流れていくのかの説明が与えられていない。後に示すように我々の温度依存性のデータではこの成分もイオンの運動によるものと思われる温度変化を示す。 $PW = 4.7 \mu\text{sec}$ の場合の第3、第4成分はおそら

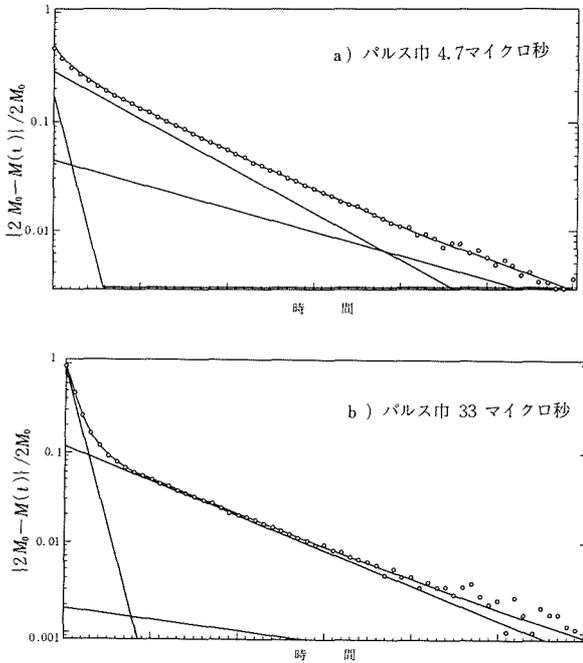


図 6 370Kでの磁化回復曲線。主磁場とc一軸となす角が90°の場合。横軸の1目盛りは6ミリ秒。3成分で解析した各成分の寄与を実線で示してある。a)は90°パルス幅PW=4.7マイクロ秒の場合で、b)はPW=33マイクロ秒の場合である。

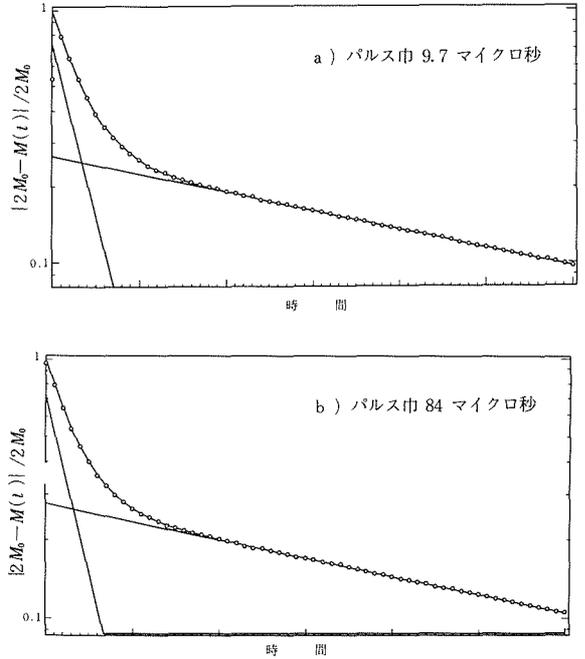


図 7 667Kでの磁化回復曲線。主磁場とc一軸となす角が90°の場合。横軸の1目盛りは1.9ミリ秒。2成分で解析した各成分の寄与を実線で示してある。a)はPW=9.7マイクロ秒、b)PW=84マイクロ秒の場合である。

く随伴線の励起が関係しているのだろう。

図 7 に 667K での H_1 の異なる二つの回復曲線を、図 8 に同温度での線形を示した。この場合は主磁場と結晶c一軸との角は90°である。磁化の回復曲線は2成分で完全に記述され、緩和時間の値も両者でほぼ一致する。この温度では随伴線までほぼ完全に励起されるためであろう。しかしこれらを W_1 、 W_2 過程とするなら第5式で述べたように強度は一致しなければならないが図に示すように約2倍の強度比の違いがある。また、温度依存性も以下に示すようにやや異なる。

400K以下の低温で高周波磁場出力をしばった場合には図6に示したように緩和時間の短い成分が長い成分に比べて約10倍近く大きい、440Kより高温では図7に示したように強度比は約2対1である。303Kでの二つの成分の強度比は角度によってそんなに変わらないが、600Kでは強度比は角度によって大きく変化する。

図9に180-90°パルス法で測定したスピン一格子緩和時間 T_1 の温度依存性の結果を示す。この図

の低温域では強度が一番強く T_1 の短い成分と、チューリッヒ大のグループがイオンの運動によるものとして考えた3番目の強度の緩和成分を示した。300Kより高温では測定を2度繰り返した。データの再現性は高温領域の T_1 の短い成分は非常に高いが、それ以外での、特に強度の小さい成分の再現性はあまりよくない。この原因として試料のセッティングの僅かの違いと、熱履歴による試料状態の変化とが考えられる。しかし、もしセッティング角の違いによるものとしたら600Kでの角度依存性の結果から T_1 の短い成分にも違いが見られる筈であるが、この部分に関しては再現性が非常に高いことから、熱履歴による状態変化が原因であろうと思われる。図では2度目の結果を示した。

低温領域の緩和の速い成分は250K以下では1msec以下と非常に短くなり、約225Kを底にしたかなり幅の広いV字形が見える。この形は4式に示したように観測核付近におけるイオンか、電子かの何等かの揺動運動によるものであることは明

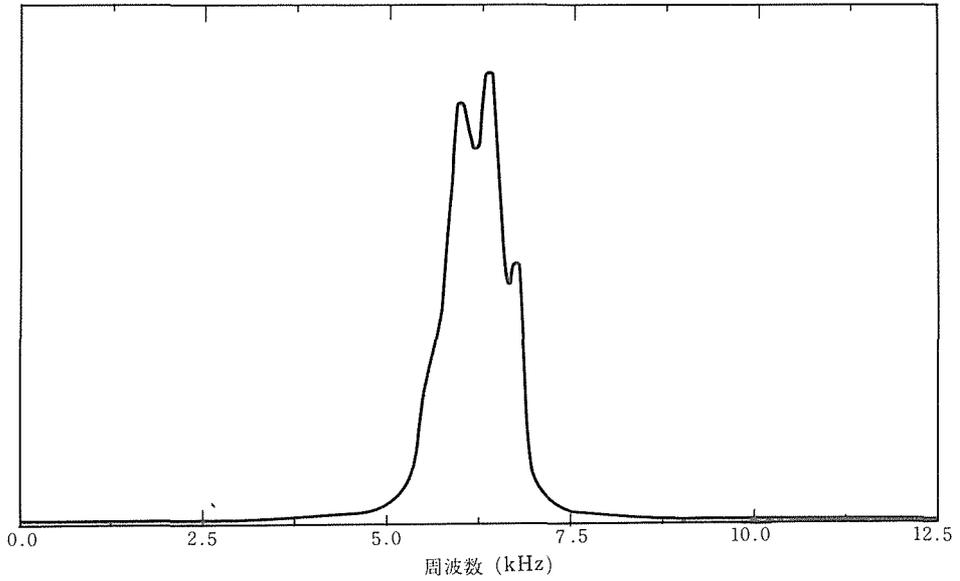


図8 主磁場とc-軸となす角が 90° の場合の吸収線形. 温度は667K, 角度が正確に 90° になっていないため, 線形は非対称である.

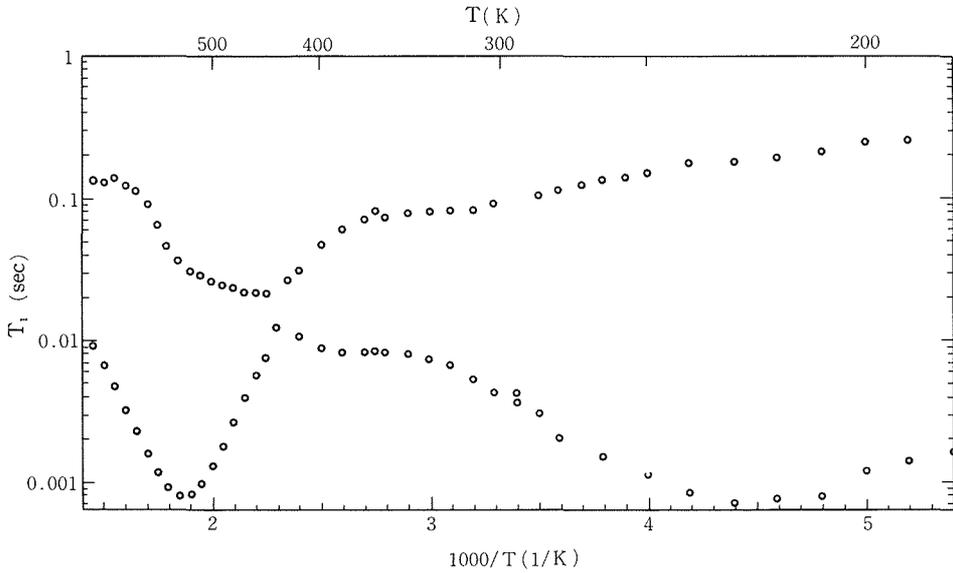


図9 スピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性. 測定周波数は20.84MHz. 図では2成分の T_1 のみを示した.

らかである。我々の結晶の場合、色がかなり黒色を帯びていることから試料中に伝導に寄与する電子がかなり存在することが考えられ、電子のホッピング運動が ${}^7\text{Li}$ 核周辺の電場公配に揺動を生じ、緩和の原因になることは十分考えられる。しかし、このような短い T_1 を説明できるかどうか疑問である。また、イオンの運動によるものとした場合、この短い T_1 を四重極相互作用によって説明できるかどうかが問題である。2式で T_1 は四重極相互作用定数の2乗に比例する。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の ${}^{23}\text{Na}$ の場合も緩和は四重極緩和であり、その相互作用定数は $\text{Li}(2)$ の場合の約7倍であるが、 T_1 の最小値は0.1msec程度である¹⁵⁾。活性化エネルギーの分布が T_1 最小値を底上げするとしても、両者の分布の違いが、理論的に約1/50であるべき T_1 の値を約1/7にすることができるかどうかであろう。このことを判定するにはかなり低温での T_1 の傾きのデータが必要である。もし、このV字形がイオンの運動によるものであり、3、4式より $\omega\tau \sim 1$ で T_1 が最小になるとしたら、先に線幅の温度変化から求めた $E_{\perp}=0.30\text{eV}$ と $T=225\text{K}$ とから、 $\nu_0=1.6 \times 10^{14}\text{Hz}$ が得られる。この値は格子振動の値よりは約1桁は大きい値である(後述)が、チューリッヒ大のグループもこの後で述べる高温領域での $E_{//}$ の場合にこれ以上大きい値を得て²⁾、それを一時的な侵入型欠陥の生成エントロピーで説明している⁴⁾。

高温領域の緩和は $\text{Li}(1)$ 位置の運動が寄与している。 T_1 の短い成分はその角度依存性のデータから W_2 過程によるものと思われる。その温度依存性はやや非対称ではあるが比較的きれいなV字形をしていて、明らかに4式で記述できる。4式と低温側の傾きから $E_{//}=0.66\text{eV}$ が得られる。この値はイオン伝導度測定(本報告書)で求められた値 $E_{//}=0.59\text{eV}$ よりもやや大きく、マックスプランク研で得られた値に近い。マックスプランク研の試料を用いたチューリッヒ大のNMRデータでは $E_{//}=0.83\text{eV}$ と他の測定法で求められた値よりかなり大きい値が報告されている。また、彼らはこのような非対象性を観測していない²⁾。我々のデータで高温側の傾きは $E_{//}=0.62\text{eV}$ である。チューリッヒ大のグループは後の報告で⁴⁾c軸と H_0 との角が 25° の時 T_1 の温度依存性から低温側で $E_{//}=0.62\text{eV}$ 、高温側で $E_{//}=0.58\text{eV}$ という非

対称なV字形を観測し、それらの平均値として $E_{//}=0.60\text{eV}$ だしている。彼らが何故c軸と H_0 との角を 90° にした時の $E_{//}=0.83\text{eV}$ という値をやめたのかそこでは明らかにされていない。

非対称性の原因として先に述べた熱膨張の効果が最初に考えられるが、この効果は非対称性を説明するにはやや小さすぎるように思われる。もう一つの可能性は活性化エネルギーの分布による効果である。分布の形によって高温側の傾きが見かけ上小さくなることは十分ありうる。しかし、この可能性もカーブフィッティングをおこなって得られた分布形が合理的なものになるかどうかにかかると。さしあたって、我々は $\text{Li}(1)$ 位置のイオンの活性化エネルギーとして平均値 $E_{//}=0.64\text{eV}$ を採用する。

3式より T_1 最小となる温度 535K で $2\omega\tau \sim 1$ となることから「アテンプト周波数」を求めることができる。活性化エネルギー $E_{//}=0.64\text{eV}$ を用いると、 $\nu_0=7 \times 10^{13}\text{Hz}$ が得られる。これは光学的に得られた値 $1 \times 10^{13}\text{Hz}$ ¹³⁾よりはやや大きい、桁が違ふほどの差異ではない。§4.4.2で述べたように、この温度域では $\text{Li}(1)$ 位置のイオンの運動が活発になり、観測している核が $\text{Li}(1)$ 位置と $\text{Li}(2)$ 位置との間を動き回り、その結果観測核は両位置の四重極相互作用をその滞在時間に比例して感ずる。四重極相互作用の完全な平均化は跳躍頻度が両者の相互作用定数の違い、数百kHzくらいになると起きる。 $E_{//}=0.64\text{eV}$ と $\nu=\nu_0 \exp(-E_{//}/kT)$ の関係、そして $\nu_0=1 \times 10^{13}\text{Hz}$ を使うと約 440K くらいで平均化が完了することが判る。

4.5 ま と め

Li_3N 中の ${}^7\text{Li}$ 核の四重極相互作用定数は $\text{Li}(1)$ で $580 \pm 4\text{kHz}$ 、 $\text{Li}(2)$ で $284 \pm 2\text{kHz}$ であり、誤差範囲内で文献値と完全に一致する。

Li^+ イオンの面内での運動により線幅の減少は 167K 付近から徐々に始まり、 280K 付近で完了する。線幅の減少から求めた面内の Li^+ イオンの運動の活性化エネルギーは $E_{\perp}=0.30 \pm 0.04\text{eV}$ である。

T_1 の温度依存性のデータでは T_1 の短い成分に 225K 付近に底を持つ幅の広いV字形と 535K に底を持つやや非対称ではあるがきれいなV字形との二つが観測された。高温側のV字形は明らかに $\text{Li}(1)$ 位置のイオンの運動によるもので、その活性化

エネルギーとして 0.64eV が得られた。非対称性の原因として活性化エネルギー値の分布で説明できるかどうか現在検討中である。低温側のV字形はLi(2)位置を動くイオンの運動による可能性が大きいが、そう断定するにはまだデータが不足しており、現在より低温側の観測をすすめている。

文 献

- 1) S.G. Bishop, P.J. Ring and P.J. Bray: J. Chem. Phys., **45** (1966) 1525.
- 2) D. Brinkmann, M. Mali, J. Roos and R. Messer: Solid State Ionics, **5** (1981) 409.
- 3) D. Brinkmann, W. Freudenreich and J. Roos: Solid State Commn. **28** (1978) 233.
- 4) D. Brinkmann, M. Mali, J. Roos and R. Messer: Solid State Ionics, **5** (1981) 409.
- 5) K. Differt and R. Messer: J. Phys. C: Solid State Phys., **13** (1980) 717.
- 6) R. Messer, H. Birli and K. Differt: J. Phys. C: Solid State Physics, **14** (1981) 2731.
- 7) A. アブラガム: 「核の磁性」, 富田, 田中訳, 吉岡書店.
- 8) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound: Phys. Rev., **73** (1948) 679.
- 9) M. I. Gordon and M. J. R. Hoch: J. Phys. C: Solid State Physics, **11** (1978) 783.
- 10) M. H. Cohen and F. Reif: in Solid State Physics, **5** (1957) 321, eds. F. Seitz and D. Turnbull (New York: Academic Press).
- 11) K. H. Schwarz and H. Schulz: Acta Crystallogr., **A34** (1978) 994.
- 12) H. Schulz and K. H. Schwarz: Acta Crystallogr., **A34** (1978) 999.
- 13) H. R. Chandrasekhar, G. Bhattacharya, R. Migoni and H. Bilz: Phys. Rev., **B17** (1978) 884.
- 14) H. Shultz and U. Zucker: Proc. Int. Conf. Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva, eds. P. Vashishita, J. N. Mundy and G. K. Schenoy (New-York, Academic Press) 1979 ch. 5.
- 15) R. E. Walstedt, R. Dupree, J. P. Remeika and A. Rodriguez: Phys. Rev., **B15** (1977) 3442.

5. 窒化リチウム中の陽電子消滅に関する研究

5.1 はじめに

窒化リチウムはLi化合物の中で最もイオン伝導度の高い固体電解質として注目されている。その化学結合については、特に Li^+N^{3-} であるイオン結晶か、もしくは部分的に共有結合性があるのかについて、 Li^+ の伝導機構の解明に関連して数多くの研究がなされている¹⁾。現在の所、X線回折^{2,3)}、コンプトン散乱^{4,5)}、NMR⁶⁾、電子構造の理論計算^{7,8)}等によれば、窒化リチウムはほぼ完全なイオン結晶であるという結論である。しかし、後で述べるように、 Li^+ の伝導機構を考える上からは、局在的な結合ボンドの存在を窺わせる点がある。陽電子消滅法、特に γ 線2次元角度相関法は、イオン結晶中の小さい共有結合性を敏感に検出できる⁹⁾ので、この点を更に追求できるであろうと思われる。また窒化リチウムが単純な結晶構造をしている事は、実験データの解析が簡単ではない陽電子消滅法を適用する際には、非常に望ましい事である。所が、実際に先ず陽電子寿命を測定してみると、第1表のように、チョコラルスキー法、帯熔融法、徐冷法で作成した全ての単結晶試料について、2成分以上の寿命成分が見出された。即ち、陽電子の消滅様式が複数個存在する訳で、2次元角度相関法（我々の装置では1試料の測定に大略半年を要する）を適用しても、その結果の解析が簡単にはいかない事が予想された。従って今回は、化学結合に関する研究は断念し、陽電子寿命測定によって窒化リチウム中での格子欠陥、特にLi欠陥量を調べる事にした。寿命測定はイオン結晶中

の陽イオン欠陥を検出できる事が知られている¹⁰⁾。陽イオンが抜け出た穴（陽イオン欠陥）に代りに陽電子が落ち込み（捕捉され）、欠陥の位置では消滅する相手の電子の密度が低い為、捕捉された陽電子の寿命が延び、長寿命成分として観測されるものである。

窒化リチウムを固体電解質として利用する場合、イオン伝導度を上げる事が最大の眼目となる。しかし、 Li^+ イオンと同程度のイオン半径をもつ Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 等を固溶させ、電荷補償によりLi欠陥を増加させ、Liイオン伝導度を上げようという試みは、むしろ伝導度を下げる結果をもたらし、失敗に終わっている^{11,12)}。従ってここでは Mg^{2+} を0.03、0.1、0.3、1.0モル%固溶させた焼結体試料について、陽電子寿命スペクトルの温度変化を測定し、伝導度が上がらないのは、Li欠陥が増えないのか、それとも別の理由なのかを調べる事にする。

5.2 測定方法

予備実験により、窒化リチウムは酸化や分解等、非常に変質し易く、陽電子寿命はこの変質に敏感である事が判明した。従って、変質を避けるため、種々の工夫をした。

- 1) 第1図に示す試料セルを用い、測定は全て窒素気流中で行った。
- 2) 陽電子線源 ^{22}Na は、耐蝕性の高いHavar箔（コバルトを基にした特殊合金箔）2.2 μm 厚でサンドイッチした。この場合でも、真空中で300°C以上にすると、窒化リチウム（から分解遊離したLi）

表1 チョコラルスキー法 (CZ), 帯熔融法 (FZ), 徐冷法 (SC), 及び焼結 (SI) による窒化リチウム中の陽電子寿命スペクトルの解析結果.

試料	τ_1 (psec)	τ_2 (psec)	I_2 (%)	τ_3 (psec)	I_3 (%)	λ (nsec ⁻¹)	κ (nsec ⁻¹)	χ^2 (/800)
CZ	209	361	14	1110	0.5	4.50	0.29	793
FZ	202	387	20	1570	0.4	4.47	0.47	989
SC	207	388	28	1080	0.3	4.19	0.63	992
SI	203	314	17	760	0.9	4.62	0.31	806

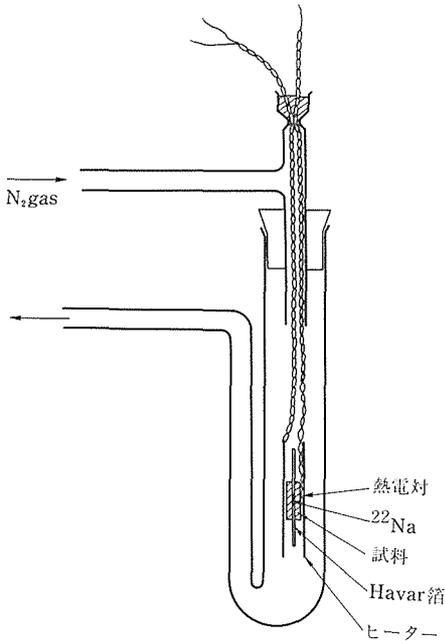


図1 陽電子消滅寿命測定用セル。

と箔の反応が起こり、寿命スペクトルに明らかな影響が認められた。しかし、窒素気流中では、少なくとも360°C迄は、反応は認められなかった。

3) 試料の試料セルへの組込みは、全て、窒素ガスで置換したグローブ・ボックス中で行い、その際、紙やすり等で試料表面を研磨して、微量の酸化層を取除くよう努めた。

4) 測定時間を短縮するために、1.27MeV (Start), 及び0.51MeV (Stop) の γ 線検出器として、フッ化バリウム・シンチレーターを採用した。フッ化バリウムは発光の減衰時間が600psecと短く¹³⁾、しかも密度が4.9g/cm³と高いため、高速時間応答性で且つ高検出効率のシンチレーターとして、最近注目されている。速い発光が225nmと紫外域にあるので、この領域にも感度のあるPhilips XP2020Q光電子増倍管を組み合わせた。その結果、これ迄用いてきたプラスチック・シンチレーターNE111a+RCAC31024に比べ、時間分解能では、220psec \rightarrow 300psec (FWHM) と少し劣るものの、検出効率では、10 μ Ciの²²Na線源で、高温測定用のセルを用いた場合で、同時計数率：80cps \rightarrow 280cpsと、約5倍となった。これにより、これ迄の1/5の約1時間で、1点の陽電子寿命スペクトルが得ら

れるようになり、測定中の試料変質を軽減できた。

測定は20°Cから360°C迄20°C間隔で各々1時間ずつ行った。昇温測定後、20°Cでの測定を行い、試料が変質していない事を確認してある。

5.3 陽電子寿命スペクトルの解析

測定して得られた陽電子寿命のデータは、時間 $t=t_0$ で立ち上がり、指数関数的に減衰する複数の成分の和と、測定系の有限の時間分解能を表す時間応答関数のコンボリューション(畳み込み)、及びバックグラウンドから成っている。即ち、時間 t でのカウント $D(t)$ は、

$$D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t')C(t')dt' + B,$$

$$C(t) = \begin{cases} \sum_i (I_i \tau_i) \exp\{(t_0-t)/\tau_i\}, & (t \geq t_0) \\ 0, & (t < t_0) \end{cases}$$

ここで、 $R(t)$ は装置の時間応答関数(時間分解能)であり、我々のスペクトロメーターの場合は、次式の畳み込み関数で良く表わされる、

$$R(t) = \frac{a}{\sqrt{\pi\alpha\beta_1}} \int_{-\infty}^0 \exp\left\{\frac{t'}{\beta_1} - \left(\frac{t-t'}{\alpha}\right)^2\right\} dt' + \frac{(1-a)}{\sqrt{\pi\alpha\beta_2}} \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{t'}{\beta_2} - \left(\frac{t-t'}{\alpha}\right)^2\right\} dt'.$$

ここで、 β_1 , β_2 は分解能曲線の裾の落ち方を、 α は全体の幅を、 a は左右の対称性を、それぞれ表すパラメーターである。

以上を総合して、通例3成分(最大は6成分)の寿命： τ_1 , τ_2 , τ_3 、及びその成分比 I_1 , I_2 , I_3 、バックグラウンド： B 、分解能を表す β_1 , β_2 , α , a 、及び時間ゼロ： t_0 の合計12をパラメーターとして、最小2乗法(マルカート法)によりデータに合致するよう決める。この方式は、数学的には最も簡単なパラメーター構成になっているが、実際に解析を行ってみると、幾つかのパラメーターの間の相関が強く、結果が不安定になる場合があった。この点を改良するために、陽電子が結晶中で欠陥等に捕捉される場合に、その寿命スペクトルの振舞いを記述する「トラッピング・モデル」^{14,15)}に基づいて、特に相関の強いパラメーターの替りに、有理化されたパラメーター： $\kappa = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ と、 $\lambda = \tau_1^{-1} - \kappa$ を導入し、これらを独立なパラメーターとして最小2乗法の解析ができるようにした。 κ 及び λ は、それぞれ、捕捉率とバルク消滅率という意味をもつ。これによって、物理的に意

味のあるパラメーターが直接求められるばかりでなく、パラメーター間の独立性が高まり、プログラムの収束が速まり、結果の安定性が増した。また各々のパラメーターを固定する事もできるので、例えば、一個の試料について、温度を変えて一連のデータを得る今回の場合には、一旦、全パラメーターを可変にして解析を行った後に、バルク消滅率のように本来その試料について一定であると考えられるパラメーターについては、平均値に固定して再度解析を行い、捕捉率 κ 等、本来温度変化が期待できるパラメーターについて、より一貫した解析結果を得るという事もできるようになった。次節で述べる温度変化の結果は、このようにして得たものである。

5.4 結果および考察

室温における、チョコラルスキー法(CZ)、帯熔融法(FZ)、徐冷法(SC)による単結晶試料、及び焼結体(SI)試料中の陽電子寿命スペクトルのデータを第2図に示す。解析結果は、既に第1表に示した。この結果からは、何らかの欠陥に捕捉された成分に対応すると考えられる I_2 、及び捕捉率 κ は、CZ, SI, FZ, SCの順に増加しており、この順で欠陥量が増えていると推定される。しかし、結晶の密度に関連している筈のバルク消滅率 λ は、SI, CZ, FZ, SCの順である。各寿命成分が具体的に何に対応しているかの同定がなされていない現在の段階では、結論的な事はまだ言えない。なおCZ法試料についての結果は、同法で作られた試料についてのDenmark工科大学での低温における陽電子寿命温度変化測定の結果： $\tau_1=208\text{psec}$ 、 $\tau_2=360\text{psec}$ 、 $I_2=16\%^{16)}$ と非常に良く一致している。

次に、Mgを固溶させた焼結体での陽電子寿命の温度変化について述べる。第2表、第3表、第4表、第5表に各々、 Mg^{2+} を0.03, 0.1, 0.3, 1.0モル%固溶させた焼結体試料中の陽電子寿命スペクトルの温度変化の解析結果を示す。第6表には、各試料での全てのパラメーターを自由に動かした場合の、バルク消滅率 λ 、第2寿命 τ_2 、第3寿命 τ_3 の解析結果の平均値とその分散を示す。第2～5表での結果は、 λ 、 τ_2 、 τ_3 をそれぞれの平均値に固定して解析して得たものである。 τ_3 (632～872 psec) は、線源を保持している金属箔、及び試料

表2 Mg0.03モル%を固溶させた窒化リチウムの陽電子寿命スペクトルの温度変化。

温度 (°C)	I_2 (%)	κ (nsec ⁻¹)	I_3 (%)	τ_1 (psec)	χ^2 (/800)
20	54.5	2.70	0.9	109	1158
100	54.5	2.71	1.2	109	977
120	55.0	2.79	1.2	108	885
140	55.3	2.82	1.3	108	1100
160	55.9	2.89	1.2	107	883
180	56.4	2.96	1.3	106	1039
200	56.7	2.99	1.3	106	1042
220	56.1	2.93	1.4	107	1010
240	57.8	3.12	1.3	105	931
260	57.5	3.08	1.3	105	954
280	57.7	3.11	1.4	105	958
300	59.4	3.32	1.2	102	919
320	57.9	3.15	1.5	104	878
340	58.6	3.21	1.3	104	949
360	60.3	3.45	1.1	101	961

表3 Mg0.1モル%を固溶させた窒化リチウムの陽電子寿命スペクトルの温度変化。

温度 (°C)	I_2 (%)	κ (nsec ⁻¹)	I_3 (%)	τ_1 (psec)	χ^2 (/800)
20	42.9	2.19	1.0	110	1017
40	43.8	2.29	1.0	109	901
60	43.4	2.26	1.0	109	1029
80	44.5	2.35	1.0	108	967
100	46.6	2.57	1.2	105	982
120	46.2	2.52	1.3	106	882
140	47.6	2.68	1.2	104	1048
160	47.9	2.70	1.3	104	993
180	48.3	2.74	1.3	104	1084
200	49.0	2.81	1.3	103	1132
220	48.8	2.79	1.3	103	866
240	48.9	2.80	1.3	103	918
260	49.4	2.87	1.3	102	953
280	49.9	2.91	1.4	102	958
300	50.0	2.92	1.3	102	984
320	49.9	2.90	1.4	102	1014
340	50.9	3.04	1.3	100	956
360	52.0	3.16	1.2	99	997

との界面での陽電子寿命と考えられ、その強度 I_3 が1%程度なので、以後の議論では無視する。 τ_2 (233～243psec) は、その長さが、点欠陥に捕捉された陽電子寿命に対応するので、Li欠陥に対応するものと考えられる。しかし、これら λ 及び τ_2

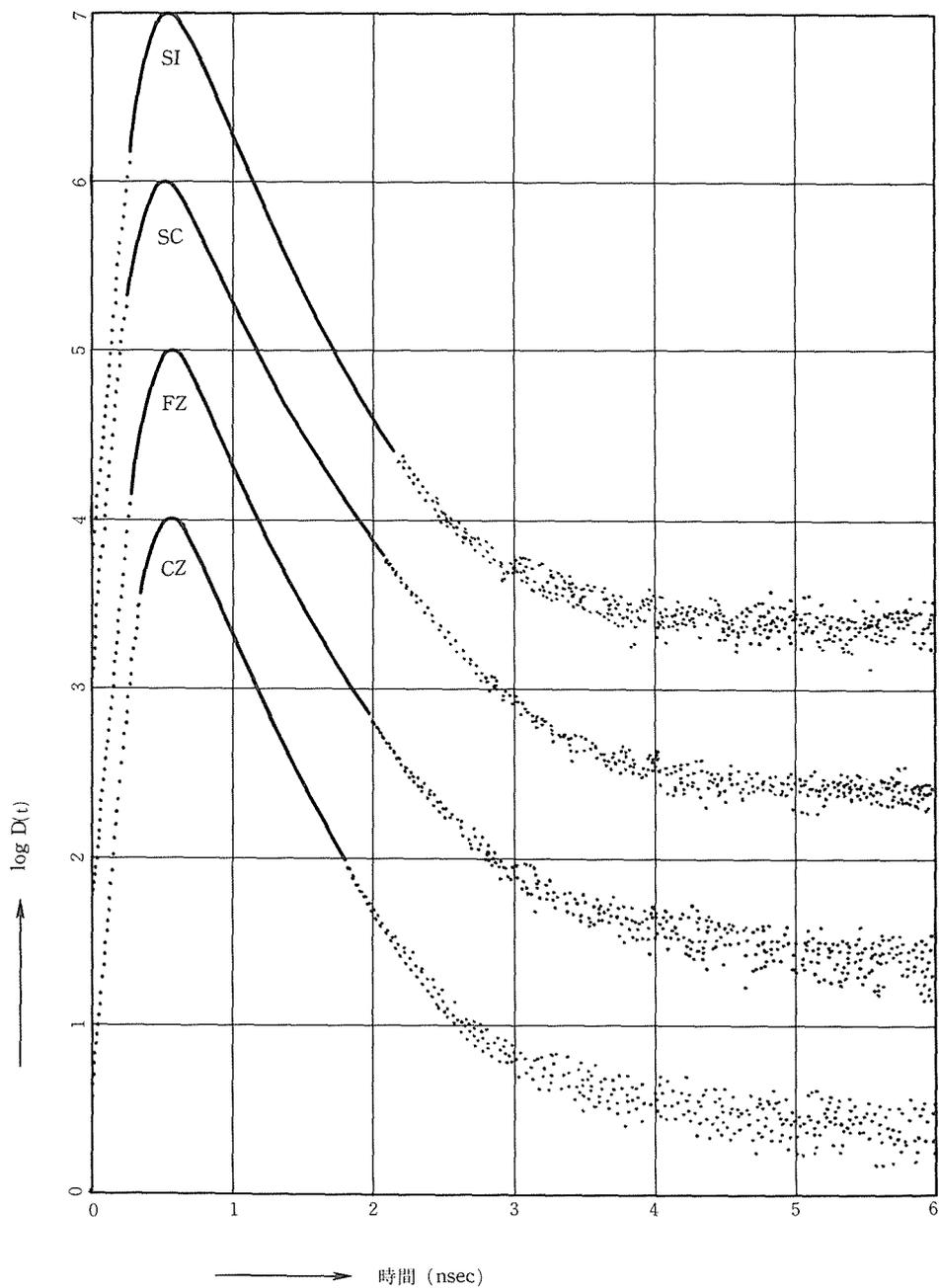


図2 チョコラルスキー法 (CZ), 帯熔融法 (FZ), 徐冷法 (SC), 及び焼結 (SI) による窒化リチウム中の陽電子寿命スペクトル。

表4 Mg0.3モル%を固溶させた窒化リチウムの陽電子寿命スペクトルの温度変化.

温度 (°C)	I ₂ (%)	κ (nsec ⁻¹)	I ₃ (%)	τ_1 (psec)	χ^2 (/800)
20	52.5	2.34	0.7	116	1039
40	52.4	2.34	0.9	116	869
60	52.4	2.34	0.9	116	966
80	54.6	2.54	0.7	113	1011
100	53.3	2.44	1.1	115	944
120	53.1	2.41	1.0	115	865
140	54.8	2.57	0.9	113	911
160	55.3	2.64	1.0	112	936
180	53.9	2.49	1.1	114	934
200	54.7	2.58	1.1	113	950
220	54.6	2.57	1.1	113	950
240	56.6	2.76	0.9	111	983
260	57.2	2.85	1.0	110	979
280	56.5	2.78	1.1	110	957
300	56.7	2.79	1.1	110	942
320	57.2	2.84	1.1	110	895
340	57.2	2.86	1.2	109	995
360	57.8	2.91	0.9	109	1003

表5 Mg1.0モル%を固溶させた窒化リチウムの陽電子消滅寿命スペクトルの温度変化.

温度 (°C)	I ₂ (%)	κ (nsec ⁻¹)	I ₃ (%)	τ_1 (psec)	χ^2 (/800)
20	60.1	2.87	0.8	111	893
40	59.9	2.81	0.7	112	1015
60	60.0	2.84	0.8	112	891
80	60.1	2.84	0.8	112	923
100	61.0	2.95	0.7	110	964
120	62.0	3.06	0.6	109	989
140	61.8	3.04	0.7	109	962
160	61.7	3.04	0.7	109	1006
180	61.6	3.04	0.8	109	812
200	62.5	3.14	0.6	108	935
220	61.8	3.05	0.7	109	1006
240	63.5	3.27	0.7	106	999
260	62.2	3.11	0.8	108	879
280	62.5	3.14	0.8	108	957
300	63.6	3.29	0.7	106	991
320	64.1	3.33	0.6	106	1067
340	65.1	3.51	0.7	104	984
360	63.8	3.32	0.7	106	1040

表6 Mgを固溶させた窒化リチウム中の陽電子寿命スペクトル. バルク消滅率, τ_2 , τ_3 の平均値とその分散 (括弧内).

Mg 量 (モル%)	λ (nsec ⁻¹)	τ_2 (psec)	τ_3 (psec)
0.03	6.44 (0.46)	235 (14)	657 (143)
0.1	6.92 (0.33)	243 (12)	872 (146)
0.3	6.28 (0.22)	237 (12)	632 (131)
1.0	6.12 (0.29)	233 (10)	722 (183)

プラスチック・シンチレーター+C31024光電子増倍管からフッ化バリウム+XP2020Qに替わったためなのかはまだ調べていない. 今回はMgを固溶させた系の中での系統的な変化を問題にする.

Mgの固溶量と共に, 一番明らかな変化を示すI₂を第3図に示す. 単純に考えると, Mg²⁺1個当り電荷補償によりLi⁺欠陥1個が生成される筈であるが, Mg量が, 0.1, 0.3, 1.0%と増えると共に, I₂成分が増加している事は, この考えを裏付けている. Mg量が0.03から0.1%の場合に, I₂成分が減少するのは, 他の不純物 (例えば酸素) の影響を0.1%程度のMgが補償するためであると考えられる. 従って, Mgを固溶させてもイオン伝導度が純粋な窒化リチウムに比べて増加しないのは, Li欠陥が生成されないからではなく, 欠陥は生成さ

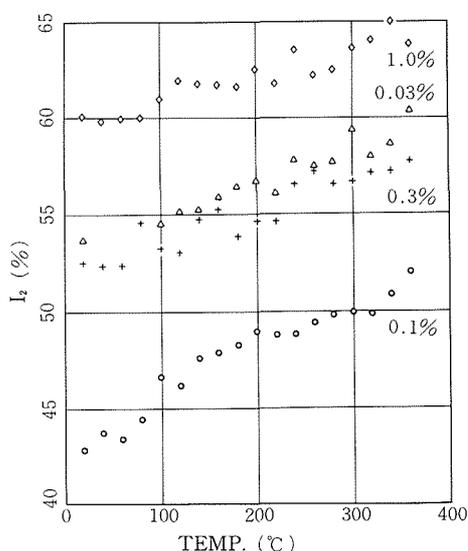


図3 Mgを固溶させた窒化リチウム中の陽電子寿命スペクトル. I₂成分の温度変化.

が, 第1表に示したMgを固溶させていない窒化リチウム中の場合と大幅に異なる. これが, Mgの固溶効果なのか, 測定システムが,

れるが、この欠陥が固溶Mgに束縛されて、動き難いからであろうと推論される。同様な結論が、窒化リチウム中の固溶不純物とLi欠陥の束縛エネルギーの計算¹⁷⁾からも得られている。従って窒化リチウムの場合にイオン伝導に寄与するのは、熱的に生成されたLi欠陥であり、ただ一つ伝導度を上げる水素不純物の効果は、Li-N間の結合を弱め、Li欠陥の移動度を上げる事にあるという説¹¹⁾を間接的に支持している。しかし、この考えは、先に触れたように、窒化リチウムは完全なイオン結晶であるという定説に反し、局所的な結合、即ち何らかの共有結合性の存在を示唆している様に思われ、共有性に敏感な陽電子消滅の立場からも興味のある点である。

陽電子寿命測定で見出されたのと同様なMg固溶効果は、交流法によるイオン伝導度の測定によっても見出されている。この場合には、Mg0.1モル%の場合に、不純物欠陥一固有欠陥転移と思われる変化が200°C付近で見出されたが、陽電子寿命の場合にも、第3図でMg0.1モル%の場合に、200°C付近で I_2 の変化に折れ曲がりが見られる。しかし、 I_2 の温度変化については、陽電子の捕捉率 κ が、陽イオン濃度の他に、陽電子の速度や、捕捉の際のエネルギー散逸率にも依存するため、現在の所、直ちに陽イオン欠陥濃度の変化に結びつける事はできない。

参 考 文 献

- 1) A. Rabenau: Solid State Ionics 6, 277 (1982).
- 2) K. Schwarz, H. Schulz: Acta Cryst. A34, 944 (1978).
- 3) H. Schulz: K. Schwarz: Acta Cryst. A34, 999 (1978).
- 4) P. Pattison, J. R. Schneider: Acta Cryst. A36, 390 (1980).
- 5) P. Pattison, N. K. Hansen, J. R. Schneider: Acta Cryst. B40, 38 (1984).
- 6) K. Differt, R. Messer: J. Phys. C13, 717 (1980).
- 7) G. Kerker: Phys. Rev. B23, 6312 (1981).
- 8) R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, V. R. Saunders: Phys. Rev. B30, 972 (1984).
- 9) T. Chiba: J. Chem. Phys. 64, 1182 (1976).
- 10) N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev, T. Chiba: J. Phys. Soc. Japan 44, 914 (1978).
- 11) T. Lapp, S. Skaarup, A. Hooper: Solid State Ionics 11, 97 (1983).
- 12) 大野英雄: 本報告第三章
- 13) M. Laval, et al.: Nucl. Instr. Meth. 206, 169 (1983).
- 14) W. Brandt: Positron Annihilation, ed. by A. T. Stewart, L. O. Roellig (Academic Press, New York 1967) p. 155.
- 15) B. Bergersen, M. J. Stott: Solid State Commun. 7, 1203 (1969).
- 16) H. E. Hansen, S. Linderoth, S. Skaarup, M. D. Bentzon, K. Petersen: Positron Annihilation, ed. by P. C. Jain, R. M. Singru, K. P. Gopinathan (World Sci., Singapore 1985) p. 702.
- 17) J. R. Walker, C. R. A. Catlow: Phil. Mag. A43, 265 (1981).

6. 窒化リチウムのルミネッセンスに関する研究

6.1 はじめに

標記の課題は三つの側面を持つ。この特異な構造の物質の特質である高イオン伝導性をルミネッセンスから解明する、ルミネッセンス自体の特徴を解明しその応用を拓く、材料のキャラクタリゼーションの基礎データを作る、の三つである。いずれもルミネッセンスが材質のミクロな静的、動的状態——特に広義の欠陥のそれを反映しているためである。諸般の事情から新知識を加えるに至っていないが、一つのデータを手掛かりに上記三側面の検討をする。

6.2 結果と考察

徐冷法結晶のキャラクタリゼーション：

図1は第2章で説明した徐冷法で育成した単結晶の一片について測定したフォトルミネッセンスのスペクトルである。Li₃NのフォトルミネッセンスはBrendeckeとBludau (B & Bと略す)がかなり詳細に研究している¹⁾。それを基にすると当所の徐冷法結晶について以下のことが云える。この結晶は 10^{20}cm^{-3} 前後のLi欠損 (V_{Li})とN位置置換の NH^{2-} (NH_N)の会合欠陥を含む。O等其他の欠陥はおそらくその数分の一以下の濃度しか含有しない。以下にこれについて説明する。スペクトル自

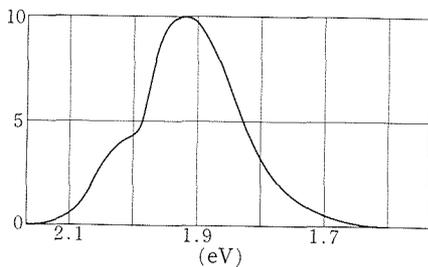


図1 Luminescence Spectrum of Slow Cooling Method grown Single Crystal, Ar-ion Laser (514.5nm) Excitation (100mW), at 2 K.

体, B & BがCZ結晶について得ているものに克似している。主ピークは我々が1.93eV, 彼等が1.9 eV, ハンプの中心は我々が2.04eV, 彼等が2.06 eV, と多少異なるが、全体の形状は同じで、起源は全く同じものと考え。原料と作製法が似ていることに因ると思われる。B & Bは、“V”と命名するハンプは($V_{\text{Li}}-\text{NH}_\text{N}$)センターに局在した励起子の発光、主ピークは($2V_{\text{Li}}-\text{H}_\text{N}$)センターによるものとの考えを出している。その根拠を要約する。 $(V_{\text{Li}}-\text{NH}_\text{N})$ は結晶のLi中のアニール、 N_2 中のアニールと発光の偏りの結果をWahlによる赤外吸収とイオン伝導へのHドープの効果の研究²⁾とBoukampとHugginsによるHドープのイオン伝導への効果の解析⁴⁾とを用いて解釈した結論である。更に彼等による光吸収の研究³⁾も参考にしている。Hをドープするとイオン伝導度が上がるが、同時に NH^{2-} によると考えるべき赤外吸収を生ずる。従ってHは NH^{2-} として N^{3-} を置換して(実効+1の欠陥となる)存在するのは確かである。それを荷電補償する形で V_{Li} が生じているだろう。それがLiの拡散、イオン伝導の原因である。このWahlの結論でルミネッセンスのアニール効果を解釈する。Li処理するとVハンプは尖鋭となり低エネルギー側にフォノン側帯が見えて来る。N処理するとVはつぶれる。Vが尖鋭化するのにはVセンター濃度が減ってセンター間相互作用が減少する結果であり、Vがつぶれるのはセンター間相互作用が増加しいわゆる発光の濃度消光が起こるためである。Li処理で増加し、N処理で減少するセンターは($V_{\text{Li}}-\text{NH}_\text{N}$)会合中心であればBoukampとHugginsの欠陥の化学的反應に関する解析を援用してよく説明出来る。そしてそれはWahlの欠陥モデルそのものである。更に発光はE₁Cに偏っている。これもセンターがC面内に主軸を有するとすれば理解し易い。なお発光の逆過程としての光吸収も観測されており³⁾、V線と正確に同じ位置にピークがあり、この線がゼロフォノン線であることを示している。吸収はそこからバンドギャップへと延びている。

Vから低エネルギーへ延びる山状のスペクトルについてB & Bは製法によらず殆んど試料に出現する従って Li_3N に生じ易いセンターによることを指摘し、V線のフォノン側帯の外に、Hドープで生ずると考えられるも一つのセンター ($2V_{\text{Li}} - H_{\text{N}}$) の発光が重さなっているあるいはVが消光した段階では主としてそれから成ると考えている。

以上が当所製徐冷結晶のルミネッセンスがB & Bにより V_{Li} 関係のセンターによるとされたものであることの説明である。センターと発光遷移のモデルに関しては幾つかの問題点があり後にそれを論ずる。

B & Bは酸素処理とスペクトルとの対応から ($V_{\text{Li}} - O_{\text{N}}$) センターによるとするルミネッセンスを見出している (Zと呼んでいる)。そのゼロフォノン線は2.10eVにあり¹⁾。吸収も観測されている²⁾。遷移はこのセンターにおける励起子の生成、消滅によると考えている。図1について見るとこの辺に明瞭な構造はない。B & BのものよりVハンプのすそが高エネルギーへ延びており、それが濃度で広ったZであると考えられなくもない。その場合でもVセンターの数分の一程度であろう。

ここで Li_3N 試料の体色にふれておく。この物質の吸収端はいわゆる間接型のバンドギャップ構造によるもので、ギャップを渡る遷移を起こすと考えられるE//Cの光について正確なものが得られていない (上記欠陥吸収の存在等で) が、室温でほぼ2.0eV付近と思われる。従って欠陥の少ない (ほぼ 10^{19}cm^{-3} 以下と考えてよからう) ものの色は赤橙色のはずである。しかし、しばしば濃い褐色を呈し図1の試料もそうであった。これは第一に上記の V_{Li} を含む欠陥がかなり (ほぼ 10^{20}cm^{-3} 以上) あるためと考えられる。HとによるにしてもOとによるにしてもそれは吸収を赤方へ広げる。更に同定されてない欠陥もあるはずで真性吸収端から長波へ可視部にわずかに残る光の透過する窓はそれ等のためにおおわれて光透過を減じるはずである。

図1のスペクトルの起源のB & Bモデルの問題点：

Vセンターのモデルは直接的な証拠を欠くものとの関係データを無理なく説明する妥当なものと考えられる。 NH_2^- の振動構造がないこと、あるいは

NH_2^- の赤外吸収の構造の起源として考えられている²⁾隣接する欠陥の影響がどこに出ているか等が更に解明されてよい。後者はV線のinhomogeneousな広がりを作っているであろう。

B & Bのモデルで納得し難いのは1.9eVの山をVセンターとは別の欠陥に帰している点である。彼等もV等に対する程の主張はしていないが、先ずこの三種の点欠陥の会合中心が Li_3N に一般に生じ易いのは不自然に思われる。尤も $2V_{\text{Li}}$ の一つは直接、センターに会合してなくても荷電補償は成り立つので、($V_{\text{Li}} - H_{\text{N}}$) も考えなくてはいいだろう。ZnSのSAセンター等に例がある。何れにせよ欠陥準位のエネルギーが ($V_{\text{Li}} - \text{NH}_{\text{N}}$) と殆んど同じであり、しかもフォノンとの結合が大巾に異なるものであろうか。彼等のモデルではそう云うことになる。彼等がVと別センターと考えたのはN処理でV発光が濃度消光で消失しても1.9eVの山が残ることを理解しようとしたためであろう。それで V_{Li} とHの関係するセンターとして ($2V_{\text{Li}} = H_{\text{N}}$) があってもよいのでそれを対応させた。

Vをセンターに局在した励起子によるとしているのも特に明瞭な根拠に基づいている訳ではない。この発光は $60^\circ \sim 80^\circ\text{K}$ にかけ温度消光を起こして消失する (従ってイオン伝導が顕著になる温度領域では観測出来ない!)。消失過程の活性化エネルギーは109meVと求められている¹⁾。これは局在励起子が自由電子、正孔に解離するエネルギーと考えている。Vの励起エネルギーとの和はバンドギャップを与えるべきでそれは2.176eVとなる。吸収からはギャップが正確に求まっていないのでこのモデルの判定は出来ない。この物質の結合のイオン性からするとその励起子は自由束縛型あるいは自由型との境界型である可能性が高い³⁾。V、Zの電子状態と光遷移を理解するにはこの点を考慮に入れる必要がある。

以上の諸点を考え、V線と1.9eVの山の起源について以下の様な理解が成り立ち得る。関係するセンターは同一のものである。V線はそのセンターの存在により安定化した自己束縛励起子のゼロフォノン線であり、1.9eVの山はそのフォノン側帯である。

B & Bのデータを見るとセンターの濃度の低い試料では、母体結晶のフォノン状態密度を反映し

ていると思われる構造が側帯に見られる。濃度が増加した場合ゼロフォノン線が見かけ上消失し側帯が残るのはあり得ることである。

このモデルを確かめるにはゼロフォノン線が明瞭な試料、消失しているもの、中間のもの、について、発光減衰時間の波長変化、消光活性化エネルギーのそれを観測比較するのがよいであろう。共に発光波長によらず一定のはずである。なおセンターの原子的構造に関しより立ち入った直接検討が望ましい。

ルミネッセンスと高イオン伝導能との関係：

この物質のルミネッセンスの特徴を期待する観点から、あるいはルミネッセンスを高イオン伝導機構の解明に活用する観点から重要な問題である。後者に関してはすでに説明した欠陥種の存在にルミネッセンスの解析による証拠が加わった点で一つの役を果たしている。しかしなお幾つかの試みが考えられる。

Vセンターの発光が電場又は高周波電場でイオンを動かした場合どう変化するかを調べることである。これは発光の残る77K(液体窒素温度)で可

能と思われる。特に時間分解分光による動的特性の確認が興味深い。逆に、光励起下でイオンの動きがどう変化するか、励起状態センターの濃度を高くし、光電子を作らない条件を実現するためにレーザーによるセンターの共鳴励起が必要と思われる。イオンの動きの観測は誘電損、NMRによるのがよいであろう。

光材料としての可能性：

中性子用シンチレーター、光記憶材等について考察したが、特に期待出来る様なものは浮かんで来なかった。上記の検討の中から、あるいは応用性を見出せるかも知れない。

文 献

- 1) H. Brendecke and W. Bludau, Phys. Rev. B, **21**, 805 (1980).
- 2) J. Wahl, Sol. St. Commun, **29**, 485 (1979).
- 3) H. Brendecke and W. Bludau, J. Appl. Phys, **50**, 4743 (1979).
- 4) B.A. Boukamp and R.A. Huggins, Phys. Letters, **72A**, 464 (1979).
- 5) Y. Toyozawa, J. Luminescence, **24/25**, 23 (1981).

7. 中性子回折による窒化リチウムに関する研究

7.1 はじめに

窒化リチウム (Li_3N) は米国スタンフォード大の Huggins¹⁾ が1976年に超イオン伝導体として報告した後、約10年前位前から西独の Max-Planck 固体物理学研究所 (Stuttgart) の Rabenaw²⁾ を中心とするグループによって超イオン伝導体としてのみならず固体物理学の立場からも精力的に研究が行われた。

Li_3N の結晶構造は1935年 Zintl 等³⁾ によって始めて研究され六方晶系の特異な構造をもつものと提案された。Rabenaw⁴⁾ 等は更にこの物質を単結晶を用いた X線回折法によって再検討を加えた結果、図1に示すような構造を確認した。

勿論、自由状態では N^{-3} は存在しないが、結晶の中では N^{-3} は存在し得るのではないかという問題意識が彼等の中に在った。アルカリ金属の中で安定な窒化物が存在するのは Li_3N のみである。従って、Schultz 等⁵⁾ は X線的研究によって Li_3N 中に N^{-3} の存在の可能性を議論した。更に彼等⁶⁾ は種々の温度での Li_3N の欠陥の構造を研究した。又、Zucker 等⁷⁾ は高温に於ける X線回折によって Li 原子の非調和熱振動の詳細な研究を行った。

かかる状況の下で高温で Li_3N の原子核の熱振動を研究をすることは、 Li_3N の Li イオンの伝導機構の解明する上に有用であるのみならず、 Li_3N の結合状態を理解する上でも有用である。

そこで、我々はエネルギー物理学研究所(筑波)

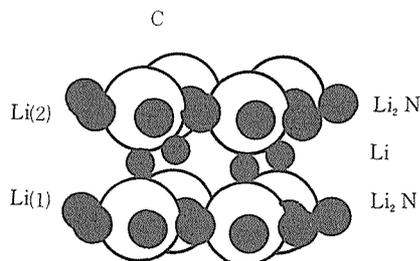


図1 Li_3N の結晶構造
● Li原子
○ N原子

の Puls 中性子源によって飛行時間法 (Time of Flight Method TOF法) を用いて 400°C 及び室温での中性子回折を行った。

単結晶を用いた TOF法は *in situ* の実験では特に有効な手法であると云われている。特に Li_3N の場合に妥当である。即ち、TOF法では線源としてパルス化された連続波長の中性子が使用されるため $\lambda = \frac{h}{mv}$ の関係 (λ : 波長, v : 中性子の速度, m : 中性子の質量, h : プランク定数) によって、速度の大きくものは波長が短い。従って、早く結晶に到着して回折に寄与したものは高次の回折であり、遅れて到着したもの程、低次の回折である。従って、同じ晶帯に属する一連の回折点のデータが短時間で得られる。特に、本研究のように、既に Li_3N の構造が決定され、Li, N の位置パラメーターが求められており、温度因子だけを求めた場合、 Li_3N が少量残存する酸素、水との反応、高温下での熱の影響 (蒸発) 等を最少にするために、この TOF法は最適の方法である。

7.2 試料の作製

Li_3N の単結晶を合成するため原料は東洋メタル(株)で $45\phi \times 30\text{mm}$ の型に成型された 99.9% の金属 Li のブロックを 4 個位づつステンレン製容器の中で、窒素雰囲気下で約 100°C で約 3 週間加熱すると赤色をした Li_3N の微結晶から成るブロックが得られる。この方法では金属 Li は融解しないために容器からの汚染は殆んど起らず、高純度の原料 Li_3N が得られる。

単結晶の作製はチョクラスキー法 (引き上げ法) によって行った。 Li_3N は融解すると激しい反応性を示すために、ダングステンのもつほのみが使用できた。もつほの大きさは内径 50mm 、深さ 50mm の大きさであった。

窒素雰囲気下で、 Li_3N の融点 (813°C) より僅かに高い温度で結晶成長を行った。成長条件は回転速度、毎分 30 回転、引き上げ速度、毎分 10mm であった。

成長した結晶は直径 12mm 、長さ 20mm 位であった。

結晶はいくつかの単結晶のドメインから成っていて完全な一個の単結晶ではなかった。ドメインを構成する単結晶の成長方向はc軸と直角な方向であった。多くは $\langle 100 \rangle$ 又は $\langle 110 \rangle$ 方向であった。色は黒色であった。

化学分析の結果、酸素が0.01%程度含まれていたが、他の不純物は殆んどなかった。特にるつぼ材のタングステンは殆んど見出されなかった。

7.3 実 験

中性子TOF法の測定にかけられるために Li_3N の単結晶は直径約4mmの球状に加工された。この結晶を球状に加工する目的の第1は主としてLiに起因して試料による中性子の吸収効果が大きいため、その補正を容易にするためであった。第2には入射ビームに対して試片結晶が球状であるならば常に同じ断面積であるという効果を用いることが必要であったからである。

Li_3N の単結晶を球状に加工する方法は次のようであった。即ち、前述の方法で作製された結晶から切り出され、前もってX線回折によって単結晶であると確認された結晶片を、 Li_3N が水と容易に反応するという性質を利用して、水を浸したキムワイプで軽く研磨するエッチングで球状に加工した。

高温実験に於て、 Li_3N を保持する適当な接着剤が見出されていないため、この球状試片はMoの針金で熱電対の上にしぼりつけ保持した。その後、大気と遮断するために球状の肉薄の石英ガラスの中にこの結晶ともども封じこんだ。これをKENS計画のために設計試作された中性子用4軸型単結晶回折装置の上に乗せた。

線源は高エネルギー物理学研究所のパルス中性子線であった。これから回折強度の測定のために利用された連続粒子線(中性子線)の波長は $0.5\text{\AA} < \lambda < 6.0\text{\AA}$ の広い範囲のものであった。

^3He の検出器は $2\theta = 90^\circ$ の一定の回折角度に固定された。 Li_3N の結晶構造は図Iに示したようなものである。従って、その空間群は $P6/mmm$ である。中性子回折から求められた格子定数は室温では $a = 3.652(3)\text{\AA}$ 、 $c = 3.866(2)\text{\AA}$ である。これ等はX線回折から既に求められている核子定数($a = 3.648\text{\AA}$ 、 $c = 3.875\text{\AA}$)に比較しても良好な精度をもつものと考えられる。又、 400°C で測定

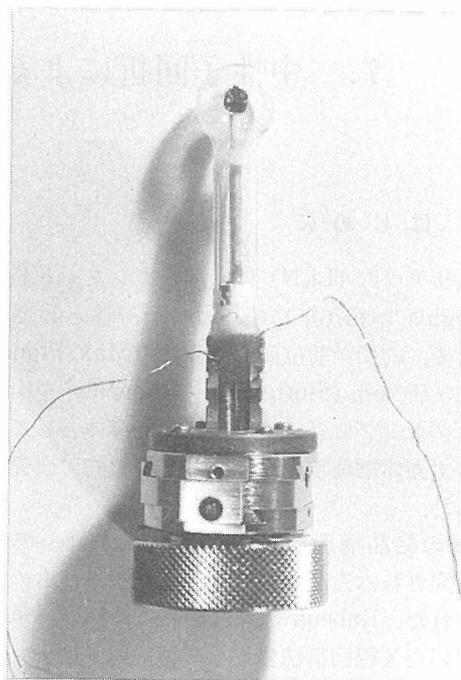


図2 球形に加工され球状の石英ガラス中に封じ込められ、中性子用4軸単結晶カメラに乗せられた。線状のものは温度測定用のPt-Rhの熱電対。

された核子定数は $a = 3.698(4)\text{\AA}$ 、 $c = 3.888(3)\text{\AA}$ であった。これらの核子定数から室温から 400°C までの熱膨脹率を求めると $\frac{\Delta a}{a} \times 100 = 1.26\%$ 、 $\frac{\Delta c}{c} \times 100 = 0.57\%$ であり、 $3 \times 3 \times 5\text{ mm}^3$ 位の大きさの単結晶で接触法で直接に測定した結果とほぼ一致した。(この結果は第8章で議論される)。

400°C での回折点は $[101]$ 、 $[100]$ 、 $[001]$ 、 $[201]$ 、 $[211]$ 、 $[102]$ 、 $[102]$ 、 $[310]$ の晶帯で測定した。又、室温では $[100]$ 、 $[001]$ の晶帯で測定した。

TOF法は既に述べたように、粒子の速度と波長との関係から、速度の大きいもの即ち早く到着する粒子ほど波長が短い。従って、高次の回折点が測定される。即ち、TOF法は時間分解によってエネルギー即ち波長が分解されるので一回のセットで低次から高次の回折点が測定される。

波長の函数として一次のビームの強度分布はバナジウムを球状に加工した試片の非干渉散乱から求めた。空気による散乱によるバックグラウンドはバナジウムの強度分布の場合と同様に Li_3N の試片から差し引くことによって求められた。最終的には 400°C では32個の回折点が、又、室温では18

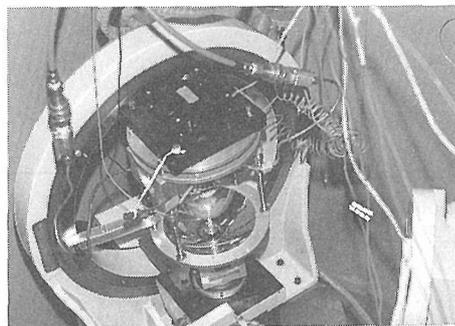


図3 中性子用4軸型単結晶回折装置に装置した試料高温装置

個の回折点が測定されて、解析のために利用された。

高温での測定を行うための加熱装置は中性子用4軸の回折カメラに装置できるように特別な設計試作された赤外線集中加熱炉¹⁰⁾(図3)で行った。赤外線集中加熱装置は加熱源としてのハロゲンランプと三ヶの放物面鏡から構成されている。温度のコントロールはハロゲンランプに印加される電圧をコントロールすることによって行った。保持温度の安定性は $400^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度であった。

7.4 精密構造解析

X線による構造解析の場合と同様に、中性子による構造解析の場合にも、回折積分強度と観測された構造因子 $|F(hkl)|$ とは堀内等⁸⁾によって次の関係式によって表現されることが示された。

即ち、

$$I(hkl) = k \cdot I(\lambda) \cdot \lambda^4 / \sin^2 \theta |F(hkl)|^2 A(\lambda) \cdot y(\lambda)$$

k : 尺度因子

$i(\lambda)$: 波長の函数としての入射中性子線の強度分布

$\lambda^4 / \sin^2 \theta$: ローレンツ因子

$A(\lambda)$: 吸収因子

$y(\lambda)$: 消衰因子

で表現されている。

Li_3N の全ての構成原子は特定の位置を占めていて、温度に関係する因子だけが、この結晶構造の中で変動している。

温度因子の異方性は吸収効果の補正や等方的消衰の補正を適用しながらANVLのプログラム(Single Crystal Diffractometer User's Guide

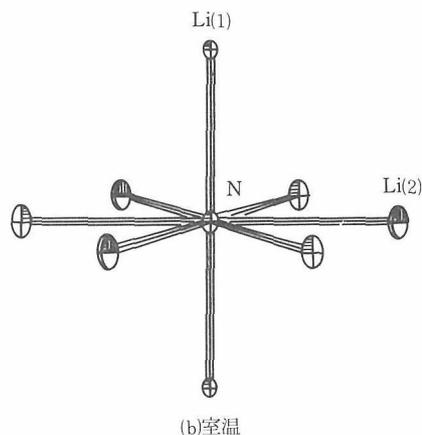
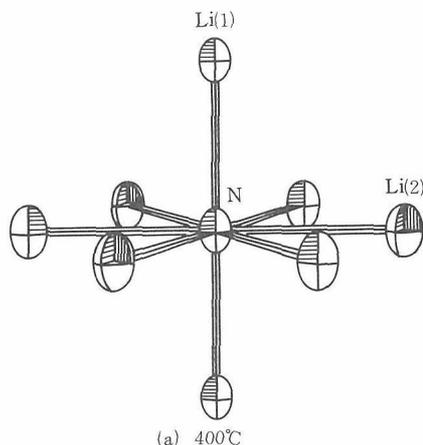


図4 Li_3N におけるN電子を中心とする配位多面体におけるN原子及びLi電子の熱振動
(a) 400°C
(b) 室温

and Reference Manual)⁹⁾を使用して最小自乗法によって精密化を行った。

最終的には、 400°C で測定された32ヶの回折点のデータについてのR一値は0.087であった。又、室温で測定された18ヶの回折点のデータについてのR一値は0.096であった。

原子座標及び等方性温度因子は表1に示している。又、構造因子の実測値及び計算値は表2に比較されている。

400°C 及び室温での熱振動の回転楕円体はプログラムORTEP (Johnjon 1965) に依って作図され図4に示されている。

表1 原子座標及び異方性温度因子

温度因子は $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}u_{11} + k^2b^{*2}u_{22} + l^2c^{*2}u_{33} + hka^*b^*u_{12} + hla^*c^*u_{13} + klb^*c^*u_{23})]$ と標記される。

() は標準偏差

$$u_{11} = u_{22} = 2u_{12}u_{13} = u_{23} = 0$$

Atom	Atomic position	x	y	z	u_{11} (400°C)	u_{33} (400°C)	u_{11} (20°C)	u_{33} (20°C)
N	1(a)	0	0	0	0.027(3)	0.037(4)	0.008(1)	0.009(1)
Li(1)	1(b)	0	0	1/2	0.024(8)	0.036(10)	0.005(4)	0.007(4)
Li(2)	2(c)	1/3	2/3	0	0.036(6)	0.047(11)	0.010(4)	0.019(6)

表2 構造因子 (中性子因析TOF法) の実測値及び計算値

(a) 400°C					(b) 室温 (20°C)				
h	k	l	Fo	Fc	h	k	l	Fo	Fc
1	0	1	106	120	1	0	0	67	92
2	0	2	57	61	2	0	0	88	87
3	0	3	33	34	3	0	0	33	32
4	0	4	16	17	4	0	0	71	70
1	0	0	82	89	5	0	0	59	60
2	0	0	80	75	6	0	0	21	21
3	0	0	26	25	7	0	0	41	38
4	0	0	38	38	8	0	0	27	29
5	0	0	21	22	0	0	1	107	74
6	0	0	2	7	0	0	2	36	36
0	0	1	72	72	0	0	3	75	72
0	0	2	23	31	0	0	4	37	35
0	0	3	45	51	0	0	5	67	65
0	0	4	21	20	0	0	6	32	32
0	0	5	27	26	0	0	7	52	54
0	0	6	8	9	0	0	8	24	26
0	0	7	12	9	0	0	9	37	41
0	0	9	5	2	0	0	10	14	18
2	0	1	112	102					
4	0	2	32	31					
6	0	3	11	10					
-2	1	1	66	63					
-4	2	2	21	19					
-6	3	3	11	15					
-8	4	4	4	2					
1	0	2	75	72					
2	0	4	31	33					
3	0	6	7	6					
-3	1	0	63	63					
-6	2	0	18	19					
-2	1	2	31	27					
-4	2	4	13	11					

7.5 考 察

図4に示されているように、室温及び400°CではLi(2)の原子核の熱振動の回転楕円体はc軸方向に伸びていることは明白である。そして、400°Cでは室温の場合に比べて大きな振巾を示している。これはSchultz等のX線回折実験の結果とも一致している。しかし、Li(1)の原子核の熱振動の回転楕円体は400°Cでは又c軸の方向に伸びていることは明らかであるが、室温では、c軸方向に伸びていることは余り明らかとは云えない。

Schultz等の同上の実験ではLi(1)の原子核の熱振動の回転楕円体はc軸とは直角の方向に伸びていることとは対照的である。これはSchultz等の実験ではX線回折による電子分布を観測し、それによってLi(1)の原子核の位置の振動を間接的に測定しているのに対して、本実験では中性子回折によってLi(1)の原子核の位置の振動を直接に観測している。この差が表われているものと考えられる。

更に、第3章図16 (p19)に見られるように低温ではc軸に平行方向と直角方向ではLiイオンの伝導度に大きな差が見られるが、温度の上昇とともにc軸に平行方向に比べ直角方向の伝導度は著しく増大する。そして、室温及び400°Cまで伝導度の測定値を外挿するならば、室温では両者の比は 10^3 であるのに対し、400°C付近では $<10^1$ である。

これは、図4に於ては見られるように、400°Cのようにな高温になるとLi(1)及びLi(2)の原子核はと

もどもc軸方向に大きな熱振動を示していることと関係づけられる。即ち、Li(1)は、Li(2)の温度の上昇とともに著しく、c軸方向に振動し、同方向にホッピングの機会が増大し、伝導度が増大するものと考えられる。

文 献

- 1) R.A. Huggins. *Electrochem. Acta.* **22**, 771 (1977).
- 2) R.Rabenau. *Festkörperforschung*. Stuttgart, Germany. *Solid State Ionics* **6** 227 (1982).
U.v. Alpen. *Jour. Solid State Chem.* **29**, 379 (1979).
- 3) E.Zintl and G.Brauer, *Z. Electrochem.* **41**, 102 (1935).
- 4) R.Rabenau and H.Schultz, *J. Less Common-Metal* **50**, 155 (1976).
- 5) H.Schulz and K.Schwarz, *Acta Cryst.* **A34**, 999 (1978).
- 6) H.Schulz and K.H. Thiemann, *Acta Cryst.* **A35** 309 (1979).
- 7) U.H. Zucker and H. Schulz, *Acta Cryst.* **A38**, 568 (1982).
- 8) H.Horiuchi, A.J. Schultz, P.C. Leung and J.M. William *Acta Cryst.* **B40**, 367 (1984).
- 9) A.J. Schultz, *Single Crystal Diffractometer User's Guide and Reference Manual* (1983). Intense Pulsed Neutron Source (IPNS) in Argonne National Laboratory.
- 10) 岡村富士夫 無機材質研究所研究報告書第45号 48-53 (1985).

8. 窒化リチウムの結晶化学に関する研究

8.1 はじめに

窒化リチウムは、単にLi⁺イオンによる高いイオン導電率を示す固体電解質としてのみならず、結晶化学的にも、窒素とリチウムの結合に関して、極めて興味ある物質である。Brill¹⁾によって、立方晶アンモニアからその結晶構造モデルが導出されて以来、窒素とリチウムの結合状態について多くの研究が進められて来た。

X線の的には、その後、ZintlとBrauer²⁾によって空間群P6/mmmの構造モデルが提唱されたが、X線回折においてラウエ対称6/mmmを示す空間群が五種類あり、当時のデータでは、そのいずれであるかが明確でなかったが、約30年後にRabenauとSchulz³⁾が、より高精度の回折データに基づいてZintl等の構造モデルが正しいことを実証した(図1)、(表1)。すなわち、空間群P6/mmmの原点に窒素原子が位置し、一方リチウム原子は、結晶学的に非等価な2種類の同価点を占めている。極めて特徴的なのは窒素のまわりのリチウム原子の配位で、8個のリチウム原子が六方

両錐体を構成している。

この様なLi-N結合に関して、今日迄、理論、実験両面かな数多くのモデルが提唱された来た。すなわち、Zintlらは、結晶化学的考察に基づいて、完全なイオン結合説を唱え、Masdupty⁴⁾は、このモデルを裏付けるかの様に、イオン導電の活性化エンタルピーとして0.53eVなる値を報告した。しかしながら、Li₃N結晶の色が無色透明でなく、ルビー色であることや、構造中の結合に方位性が著しい事実は、その後提案されたKrebs⁵⁾やSuchet⁶⁾によって提案された共有結合モデルを支持しているかの様に思われる。

本研究は、イオン導電性、熱膨脹率、圧縮率などの巨視的性質、および電子密度の再検討を行い、これらの測定事実を矛盾なく説明しうる様な結合モデルを導出することを目的として着手した。

尚、すべての測定には、第2章で述べたチョクラルスキー法で合成した単結晶を用いた。またX線粉末法による熱膨脹率の測定にはこの単結晶を窒素気流中で粉碎したものを試料とした。

8.2 熱膨脹率の測定

熱膨脹は、結晶中の原子間ポテンシャル曲線を知るのに有効な手段である。ただし、ここで問題にしているのは、格子定数の温度変化である。現在この目的で熱膨脹曲線を求める方法としては、1)良質の大型単結晶の方位を割り出した上で、光

表1 Li₃Nの結晶構造データ

空間群: P6/mmm
格子定数: a = 3.652(3), c = 3.866(2) Å
原子座標及び温度因子

原子	原子位置	x	y	z	u ₁₁ (20°C)	u ₃₃ (20°C)
N	1(a)	0	0	0	0.008(1)	0.009(1)
Li(1)	1(b)	0	0	1/2	0.005(4)	0.007(4)
Li(2)	2(c)	1/3	2/3	0	0.010(4)	0.019(6)

註) 格子定数、温度因子はKawada et al⁷⁾による温度因子は $\exp[-2\pi(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$ にて表記

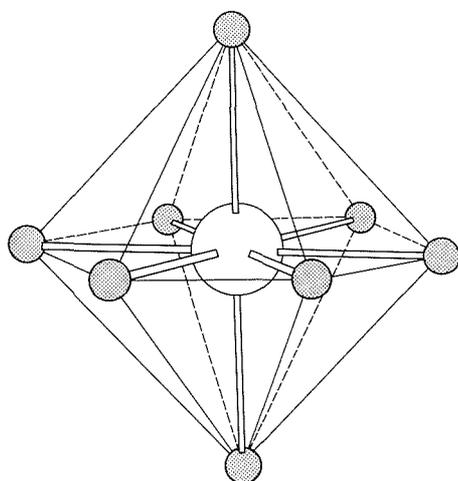


図1 Li₃NにおけるNLi₈配位多面体

○N原子
●Li原子

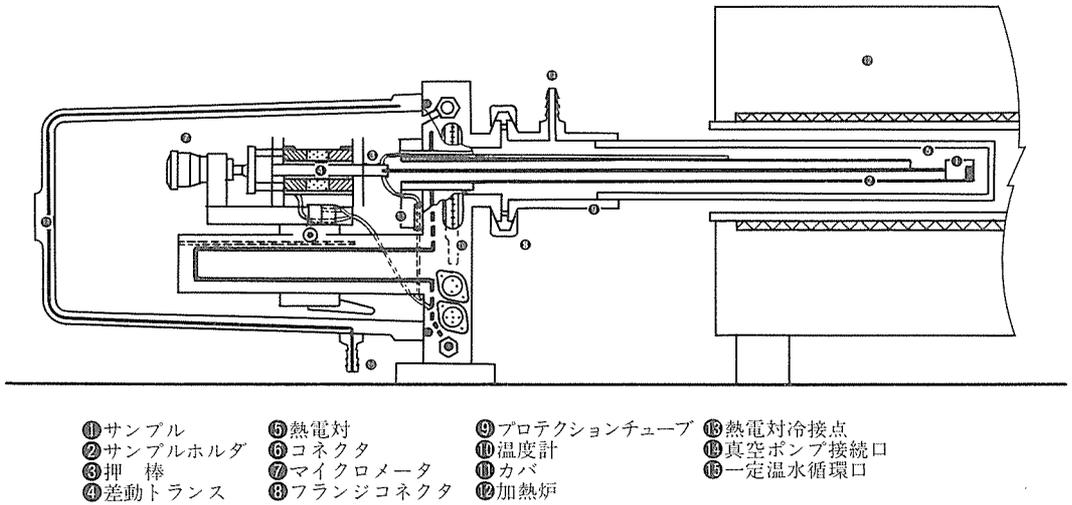


図2 東京工業製DILATONIC IR型熱膨脹計

干渉法, 接触法により測定する方法, 2) X線回折により格子定数を精密測定する方法, の2種類が存在するが, 本研究においては, 室温~873Kの高温域については1)の方法, 室温以下3Kまでの低温域については, 2)の方法をそれぞれ用いた。

8.2.1 高温域における熱膨脹率の測定

測定に先立ち, 単結晶試料の方位をX線ラウエ法及びプリセッション法で決定し(方位精度 $\pm 1^\circ$), これに基づいて加工及び研磨仕上げを行った。試料の最終仕上げ寸法は $4 \times 6 \times 10$ mmである。このようにして準備した試料について, 東京工業製DILATONIC IR型熱膨脹計(図2)により, a軸方向, c軸方向の双方について室温より780Kまでの温度域での熱膨脹率の測定を行った。測定の方式は石英製試料支持台に設置した試料に石英製押棒を接触せしめ, その変位を差動トランスで測定する方式を採用している。測定は, 各方向について数度ずつ繰り返して行い, かつ測定の都度, 試料と同程度の長さの石英片で検量を行い, NBSの標準データに対して校正を行った。尚試料の変質を防止するため, 測定は全てアンゴンまたは窒素の微弱気流中で行った。測定毎の値のばらつきは伸び率にして最大の0.055%であった。a, c両方位について得られた膨脹曲線, 及び温度微分を図3, 図4にそれぞれ与えた。

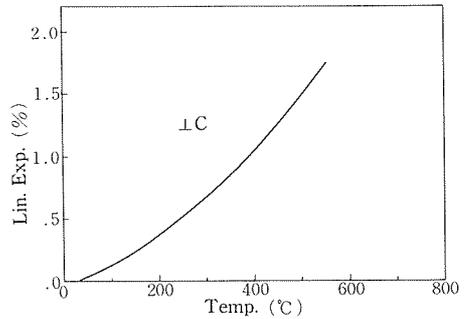


図3-1 ⊥c方向の熱膨脹率

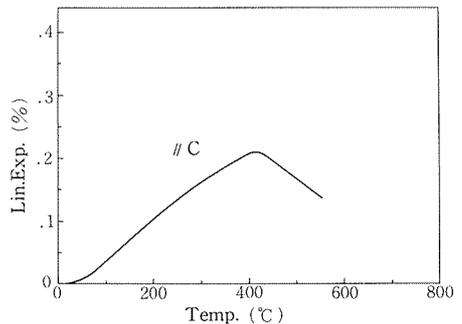


図3-2 //c方向の熱膨脹率

表2 X線回折の実験条件

(X-ray)

SPECIMEN (grown from melt by Czochralski's method)

Shsape & size : sphere ($r=4.6 \times 10^{-2}$ cm; $4r/r \sim 0.02$)Absorption : $\mu=0.648\text{cm}^{-1}$; $\mu r=3.02 \times 10^{-2}$ (for Moka)

DATA COLLECTION

Wavelength : 0.7107 \AA (Moka/graphite)45kV \times 25mA

Diffractometer : AFC-5 (Rigaku)

Scan mode : $\omega-2\theta$ (1°/min.)

DATA

CRYSTAL DATA

Space Group : P6/mmm

Cell Dimensions : a 3.6425(9), c 3.8666(4)

Z : 1

 $d_{\text{calc.}}$: 1.302

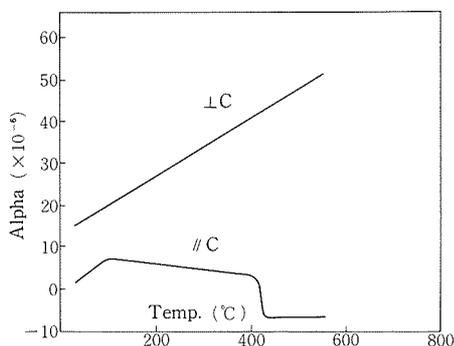
REFLECTION DATA

 $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max.}}$: $1.219 (2\theta_{\text{max.}} = 120^\circ)$

No. of independent

reflections observed : 171 ($I \geq 3\sigma I$ for all)

Corrections made : Lorentz & polarization absorption



第4図 熱膨脹係数の温度変化

8.2.2 低温域における熱膨脹率の測定

室温以下3Kまでの熱膨脹率の測定はX線的に行うこととし、英国Oxford社製クライオスタットを搭載した水平ゴニオ型自動粉末X線回折装置(理学電機X型, $\text{CuK}\alpha$ 線, グラファイト弯局モノクロメータ使用)により回折像の測定を行った。実験条件の詳細を表2に与えた。試料の調整は、別途金属リチウム塊を 100°C 以下の温度で、約3週間高純度窒素ガスと直接反応させることにより得られる Li_3N の微細結晶集合体を、グローブボックス内窒素気流中でメノウ乳鉢にて粉碎後、低温実験専用試料ホルダーに充填し、クライオチップに封入後取り出す方法に依った。この様にして準備したクライオチップ系をゴニオメータ上に設置した後、排気系に接続し、X線回折像を通じて試料の状態をモニターしながら予備排気を充分行い、試料粒界に付着したガスを極力除去する様努めた後、試料の冷却を開始した。回折像の測定は、3.7K, 10.2K, 33K, 106K, 160K, および293K(室温)において行った。各温度において、 $0 < 2\theta < 150^\circ$ の回折角度範囲で、 Li_3N について14本、標準試料を兼ねて用いた試料ホルダー(高純度Cu)について8本の反射がそれぞれ測定された。これら各温度で得られたデータの組について、各種系統誤差の補正を施した後、格子定数の精密化を誤みたが、各ピークが比較的鋭く現れるCuについては、良好な収剣値が得られたものの Li_3N については、各温度において格子定数について、膨脹曲線を論じることができる程良好な収剣が得られなかった。その原因として第一に、多くのピークが

広がりを持っており、ピーク位置を一義的に決定することが困難であること、第二に、 2θ の高角域に出現する試料のピーク2本については、これを高角側からはさみ込むCuの標準反射が出現しなかったこと、そして第三には測定系、特にクライオスタット系の機械的な精度が十分でないこと、などを挙げることができよう。

尚、低温域においては、参考データとして、2.1の測定に用いたと同様の接触法により、室温以下20K以上の温度域の数個の温度点において測定された単結晶ブロックの寸法の伸び率(マイナス)をa軸、c軸の両方向について求めたものを表3に示してある。上述のX線低温実験においても明らかであったが、特に低温度域においては、結晶寸法(格子定数)の温度変化が僅少であるため、この温度域で、正確な膨脹曲線を得ることは困難である。

8.3 圧縮率の測定

物質中の原子間ポテンシャルと直接関係した巨視的パラメータとして、熱膨脹率と並んで圧縮率が挙げられる。特に窒化リチウムに関しては、後述する様に、単に最近接異種原子間に作用する反撥力のみならず、 $\text{Li}-\text{Li}$ の同種イオン間の反撥力も直接関与していると考えられること、それにも

表3 低温における熱膨脹率
11a

TEMP. (K)	EXPANSION (m/m)
20	-2.41×10^{-3}
50	-2.34×10^{-3}
100	-2.19×10^{-3}
150	-1.92×10^{-3}
200	-1.42×10^{-3}
250	-7.35×10^{-4}
293	0

PRECISION: TEMP. ± 2 , EXPANSION $\pm 1 \times 10^{-4}$

11c

TEMP. (K)	EXPANSION (m/m)
40	-3.66×10^{-4}
50	-3.57×10^{-4}
100	-2.17×10^{-4}
150	-1.28×10^{-4}
200	-1.97×10^{-4}
250	-2.14×10^{-4}
293	0

PRECISION: TEMP. ± 5 , EXPANSION $\pm 1 \times 10^{-4}$
SAMPLE SIZE: 6.25mm (± 0.1 mm)

拘らず一度もその値が測定、ないしは報告されていないこと、および第4章におけるNMR実験の結果の解釈の上で重要に役割を果たすことが予想されたことから、本測定を行った⁹⁾。

技術的には、接触法による熱膨脹の測定の際と同様、単結晶試料の方位をラウエ法・プリセッション法により決定後、加工成型し、角度精度約 5° で、歪ゲージを貼り付し、油圧式対抗アンヴィル型高圧力発生装置を用いて常圧 ~ 3.75 Kbの圧力域で圧縮率の測定を行った(表4)。同表からも明らかな通り、本構造が著しく異方的であるにも拘らずa, c 両軸方向の圧縮率は驚く程近い値を示している。

8.4 電子密度分布の測定

当初にも示摘した通り、 Li_3N におけるLi-Nの結合の本質については全く判っていない状態である。一方、X線回折法による結晶内電子密度分布の精密測定は、あくまでも時間的・空間的平均に過ぎないが、原子結合に関する基本的な情報を直接得ることの出来る唯一の実験手段であり、 Li_3N 自体についても、幾度か測定がなされている。しか

表4 Li_3N の圧縮率(常圧 ~ 0.375 GPa)

$$\epsilon_{//c} = -6.2 \times 10^{-3} \text{ GPa}$$

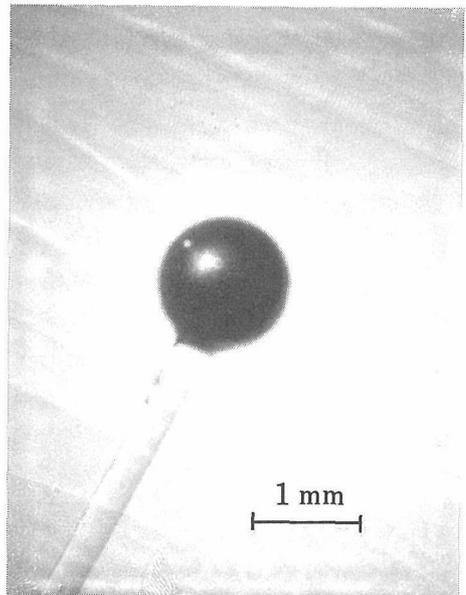
$$\epsilon_{\perp c} = -5.5 \times 10^{-3} \text{ GPa}$$

測定者: 小野田義人

しながら、これまでの測定では、 Li_3N の散乱寄与度が著しく小さいにもかかわらず、通常の構造解析に用いられるのと同程度の寸法の試料(0.5m/m以下)を用いているためS/N比が著しく小さい。また、実質イオン価の決定を重視したためか比較的低角の反射しか測定していないが、特に電子雲の広がりに関する情報を得るためには高角の反射まで測定することが肝要となる。

本研究においては、この様な観点から意図的に大型の試料を用い、かつ可能な限り高角までの反射を測定することとした。

試料としては、チョクラルスキー法により合成された単結晶を用いた。 Li_3N 結晶は化学的には比較的不安定であるが、硬度が極めて高いため、径3 m/m程度の結晶片から出発して手作業にてサンドペーパーを用いて球状に予備成型し、乾燥窒素気流によるボンド法で仕上げ研磨を行った。試料の最終径は0.92m/mであった(図5)。引き続き回折強度の測定を行った。その実験条件を表5に示す。得られた独立な反射174個を用いて、1) Li^+ , N^{3-} よりなるモデル、2) $\text{Li}(1)$ は中性で $\text{Li}(2)$ が+1, Nは-2の部分イオンモデル、3) Li , N共に中性原

図5 X線精密測定用に球状に加工された Li_3N 単結晶

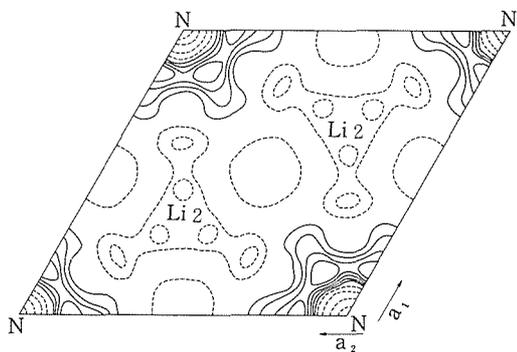


図6 Li_3N の $Z=0$ レベルのd-フーリエ図(中性原子モデル)

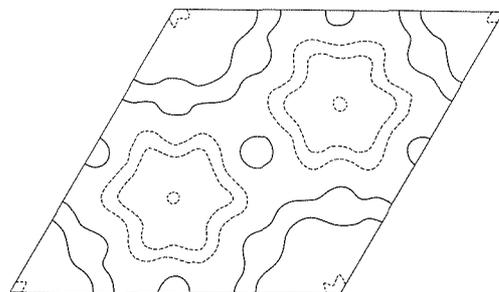


図9 Li_3N の $Z=1/4$ レベルのd-フーリエ図(中性原子モデル)

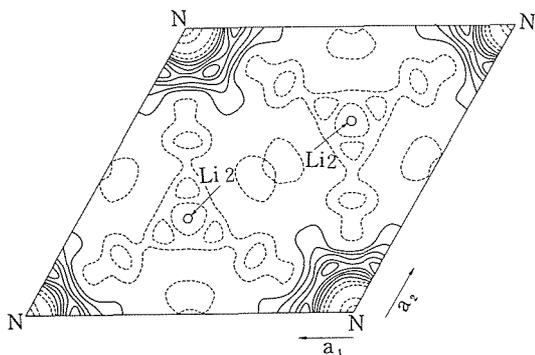


図7 Li_3N の $Z=0$ レベルのd-フーリエ図(部分イオンモデル)

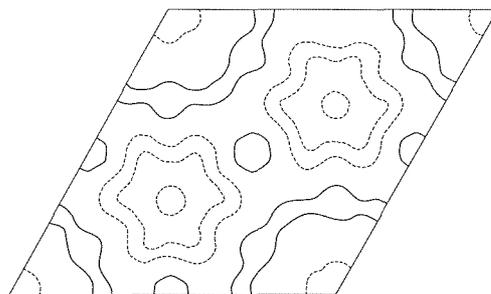


図10 Li_3N の $Z=1/4$ レベルのd-フーリエ図(部分イオンモデル)

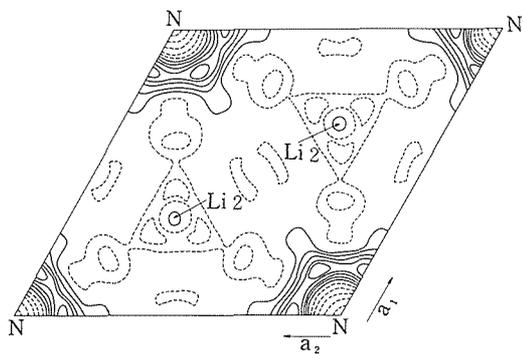


図8 Li_3N の $Z=0$ レベルのd-フーリエ図(完全イオンモデル)

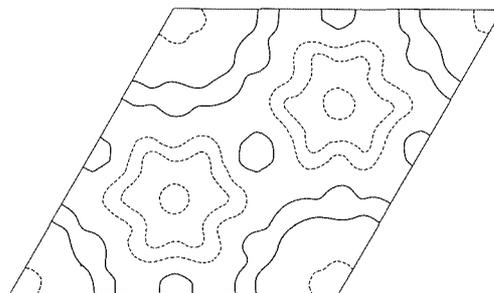


図11 Li_3N の $Z=1/4$ レベルのd-フーリエ図(完全イオンモデル)

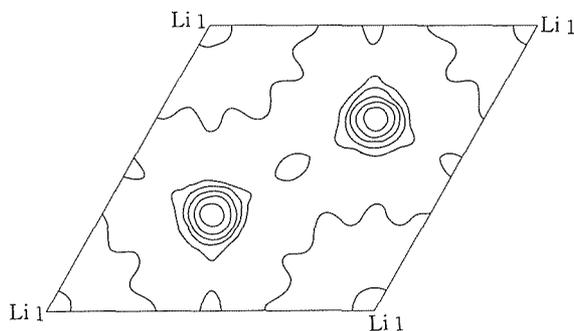


図12 Li_3N の $Z=1/2$ レベルのd-フーリエ図 (中性原子モデル)

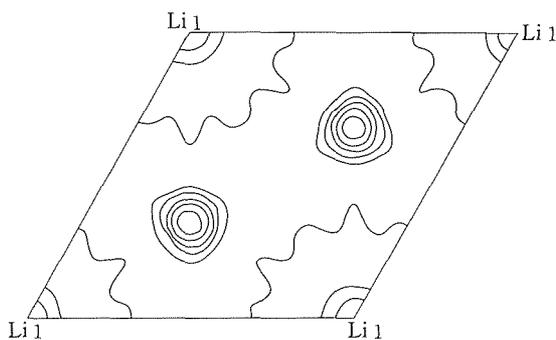


図13 Li_3N の $Z=1/2$ レベルのd-フーリエ図 (部分イオンモデル)

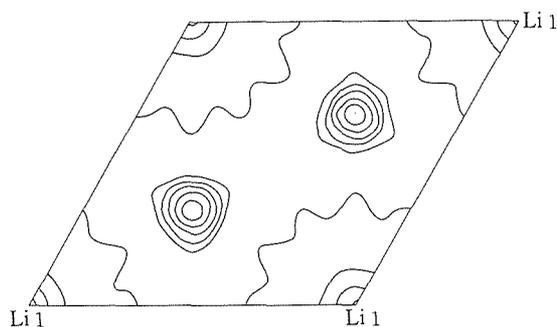


図14 Li_3N の $Z=1/2$ レベルのd-フーリエ図 (完全イオンモデル)

子のモデル, の3種類について, 最小2乗法による精密化を行った. 尚, 散乱因子としては N^{3-} , N^{2-} についての値が求められていないため, N^0 , N^- についての値 $f(\text{N}^0)$, $f(\text{N}^-)$ を用いて, それぞれ $3f(\text{N}^-) - 2f(\text{N}^0)$, $2f(\text{N}^-) - f(\text{N}^0)$ により近似した. また, いずれのモデルについても温度因子 (異方性) の出発値としては川田ら⁷⁾が中性子回折により求めた値を採用した. 精密化の最初の段階では消衰効果の補正を行わなかったが, R値が15%程度以下には下ならず, かつ特に低角の反射について $|F_o|$ が $|F_c|$ より著しく小さかったためBeckerとCoppens⁸⁾の方法におけるGaussian分布のtype Iにより消衰効果のパラメーターを補正したところ, 3モデル共にR値は急激に下がり2%程度となった.

次に電子分布の詳細は検討するためd-フーリエ合成を行った. $Z=0, 1/4, 1/2$ の各レベルの断面を図6~図14に与えた. これらの図より次の事が明らかである. 第一に, 図7と図13を比較しても判る通り, 特に中性原子モデルにおいては, Li(1)の位置附近には, それ程異常が認められないのに対し, Li(2)の位置にはかなり高い負のピークが認められる点である. これについては2通りの解釈が考えられる. まずは, 両サイド共にLiの占有率が1である場合, この結果は, Li(2)の位置での電子密度がLi(1)のそれに較べてかなり低い, すなわち正イオンとしての性質が強いと言う可能性である. これに対し, 欠陥の存在を仮定した場合, Li(2)位置の欠陥濃度が可成り高い可能性である. 次に特徴的なのはNのまわりの著しい正のピークである. この特徴は全てモデルに共通に現れしかも, 中心部に負のピークを伴っている. この事実は, Li_3N 中で窒素の電子雲がかなり広がり大きいものであるらしいことを示唆している. 以上が各原子位置についての特徴であるが, d-フーリエ全体を通じて最も大きいピークは, Li(1)のレベル ($Z=1/2$) で, 最近接のLi(1)どうしが構成する正三角形の重心に相当する interstitial site に出現する正のピークである. これについても様々な可能性が考えられる. 今回われわれによって初めて見出されたこのピークについて米国ニューオーリンズ大学の理論グループ⁹⁾は, Li_4 四面体クラスターの形成の可能性を挙げている. 本実験に用いた結晶が高純度であることから考えて, このピークが混

入不純物原子によるとは考え難いことから、LiとNのうち易動度の高いLiによるものであろうと考えられる。

8.5 考 察

以上、 Li_3N について巨視的性質である熱膨脹率、圧縮率の測定を行い、かつ結晶構造中での電子密度分布を決定した。これ等の結果を対照しつつ、本物質中における結合の性質について考察して見たい。

本章の冒頭においては、窒素原子のまわりのリチウム原子の配位を中心とした結晶化学的特徴を述べたが、原子間結合を巨視的性質との関連において検討するには、原子の配列パターンと言う面からの特徴が重要な意味を持って来る、すなわち、層状構造と言う見地から見た場合には Li_2N 組成に相当する $Z=0$ とレベルの層と、Liが比較的疎に配列した $Z=1/2$ レベルのLi層との互層構造と考えることが出来る。一方、結合距離が短い程結合力が強い、という観点から見れば、c軸に平行なLi(1)-N鎖が、比較的弱いLi(2)-N結合によって束ねられた鎖状構造として捉えることが可能である。確かに結合距離で見た場合、Li(1)-N=1.93Å, Li(2)-N=2.13Åと、両者の差は著しく大きい。この事実、およびLi(1), Li(2)の電子密度分布の差は、c軸方向の熱膨脹率がa軸方向のその約1/3に過ぎず、しかも400°C附近から負の値をとると言う今回の測定結果と考え合わせると、Li(1)-N結合はかなり共有性の強いものであるかの感を与える。

一方、これとは異なった見方も可能である。すなわち $Z=0$ レベルの Li_2N 層においてLi(2)のまわりの配位を考えると、各Li(2)原子は互いに等距離にある3個のLi(7)原子と同数のN原子によって正六角形状に包まれている。すなわちLi(2)-Li(2)=Li(2)-N=2.13Åなる事実はLi(2)-Li(2)反撥力がかなり強いことを示唆しており、この面内の結合はLi(2)-N引力とLi(2)-Li(2)斥力とが“inter-lock”した状態にあると考えられる。すなわちこの面内ではLi(2)はNに十分近づき得ないでややゆるいクーロン力で結びついていると考えられる。窒素原子の周辺部の電子密度のピークは、この特異なポテンシャルの井戸の中で、窒素のイオン半径が止むを得ず広がりを増したと解釈できる。こ

の場合、c軸方向にあるLi(1)と窒素との間の距離は、イオン性結合であつてもかなり近くなることが考えられる。このモデルを以ても熱膨脹の特徴は可成り上首尾に説明できる。

Li(2)-Nの結合がイオン性の強いことはほぼ間違いないとして、Li(1)-N結合の性質を解明することは今後の問題である。

最後に、400°Cを境にc軸が収縮を示し始めるのは何故であるかと言うと、Li(1)-Nに較べて弱いクーロン力で窒素結びついているLi(2)イオンが温度の上昇と共にLi(2)-Li(2)間の反撥力も加担する形となって、結合距離が増大し、ポテンシャルが浅い状態になる結果、これを補うべくLi(1)-N結合が収縮すると考えられる。同様な関係は同じ六方晶でも Li_3N の場合とはa軸対c軸の関係が入れ換わるが、グラファイトやhBNにおいても認められる。

謝辞、低温X線測定に御指導御協力を頂いた無機材研雪野健氏、高温における熱膨脹率の測定をして頂いた東京工業(株)技術開発課長和田嘉之氏、同課員加藤尚樹氏、低温における熱膨脹の測定をして頂いた(株)富士通研究所厚木研究所横内貴志男氏、X線データ採取処理の段階でソフトウェア関係では無機材研渡辺遵氏、地質調査所鉱床部金沢康夫、月村勝宏両氏に多大なる協力を頂き感謝する。

文 献

- 1) Brill, R., Z. Kristallogr. 65, 93-99 (1927).
- 2) Zintl, E and Brauer, G., Z. Elektrochem. 41, 102-107 (1935).
- 3) Rabenau, A. and Schulz, H., J. Less-Common Met. 50, 50. 155-159 (1976).
- 4) Masdupty, E., Ann. Chim. (Paris), 2, 527-586 (1957).
- 5) Krebs, H. Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, pp. 247-248. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag (1968).
- 6) Suchet, J.P. Acta Crystallogr. 14, 651-659 (1961).
- 7) Kawada, I. et al Mineral. Journ. 13, 28-33 (1986).
- 8) Becker, P. and Coppens, P., Acta Crystallogr., A30, 129-147 (1974).
- 9) Messmer, R. 他, 私信(1986).
- 10) 小野田義人, 私信(1986).

9. 立方晶窒化ほう素合成触媒に関する研究

9.1 はじめに

BNの高圧相である立方晶BN (cBN, 閃亜鉛鉱型結晶) は, ダイヤモンドに次ぐ硬質材料であり, 耐熱性 (1300°C程度まで安定) 耐熱衝撃性に優れ, しかも鉄属元素に対しダイヤモンドにない耐食性を示すため, 鉄系材料の研削材として工業的に重用されている. また, 極めて高い熱伝導率 (13w/cmK), 広いバンドギャップ (-8 eV) をもつため, 今後, 電子, 光材料等への応用も期待される.

cBNの結晶は, 通常, hBNを原料とし, 触媒を用いて静的な高温高圧下 ($\sim 5\text{ GPa}$, $\sim 1500^\circ\text{C}$) で育成される. Wentorf¹⁾がcBNの合成に成功して以来, リチウムおよびアルカリ土類金属元素の窒化物が触媒として用いられて来たが, これらは結局cBNの合成条件下でほう窒化物を形成して融解し, BNに対する溶媒として作用する^{2,3)}. このことから, あらかじめ常圧下で合成したほう窒化物を触媒に用いる方法が開発され³⁾, 研削研削用に適した粒度あるいは, 数ミリ径におよぶcBNの結晶が得られるようになった.

良質のcBN素材を再現性良く作成するためには, 触媒の効率的な使用方法を確立する必要があり, この目的でBN-触媒系の相図を作成する試みがなされてきた. しかし, 相図に当はめられた各物質については, 結晶構造は勿論のこと, 単一相である確証もない. 一連のほう窒化物の組成, 結晶構造の解明は, また, 結晶化学的にも興味深い. ここでは, 手始めに, これまで常圧下で得られなかったマグネシウムのほう窒化物について合成法を確立し, 組成および結晶系の解明を図ったので記す.

マグネシウムの窒化物は, MgからBaに至るアルカリ土類金属の窒化物の中では, 分解温度が低い. これはほう窒化物においても同様である. これが, このほう窒化物の合成に工夫を要する理由である. 観点を換えれば, 拡散しやすいというマグネシウムの特徴は, 焼結助剤として用いた場合, 均一に分散し, かつ焼結反応の進行に

伴って, 系外に抽出し易いという点で理想的である. cBN転換触媒兼焼結助剤としてこの物質に注目した. その結果, マグネシウムを微量hBN焼結体へ拡散含浸する方法を見出し, これを出発物質として用い, 共有結合性の大きい化合物としては初めての透光性の, cBN致密焼結体を得た.

9.2 触媒 (Mg_3N_2) の合成

実験

ほう窒化マグネシウムの合成条件を調べるためには, 窒化マグネシウムの粉末とhBN粉末とを種々の割合で混合し, モリブデンのつばに詰めて密閉し, 窒素雰囲気中で加熱した. 混合物からの窒化マグネシウムの分解散逸を防ぐために, 図1に示すように, 混合物の外側に窒化マグネシウムを充添した. 窒化マグネシウムの粉末は, 蒸留精製したマグネシウム ($>99.9\%$) と窒素との反応によって合成し, hBNの粉末は市販品 (電化GP) を 2100°C で加熱し, 酸素, 炭素を除去して用いた⁴⁾ (表1). 操作は, グローブボックスを用い, 一貫して窒素雰囲気下 (酸素, 水 $< 1\text{ ppm}$) で行った. 生成物は, X線, 電子線回折法, 化学分析等で調べ, 結晶構造, 組成を決定した. また, ほう窒化マグネシウムの生成, 分解の過程を示差熱, 熱重量分析で調べた.

結果と考察

図2, 3には, Mg_3N_2 とモル比で2倍のhBNとの混合物を加熱したときのほう窒化物の生成状況を, 加熱温度とX線回折線の強度との関係, おそびDTA-DTG曲線によって示した. 図2の原料と生成物の回折線の強度の変化によれば, ほう窒化マグネシウムの生成反応は 1000°C 以上で急速に進行し, 1050°C までに, Mg_3N_2 は反応消滅している. 一方, DTA-DTG曲線は, 1050°C 以上での, 生物の急激な分解を示している. すなわち, ほう窒化マグネシウムの合成に適する温度範囲は $1050-1060^\circ\text{C}$ と極めて狭い.

以上の結果に基づき, ほう窒化マグネシウムの合成温度を 1055°C に設定し, 反応生成物の組成を

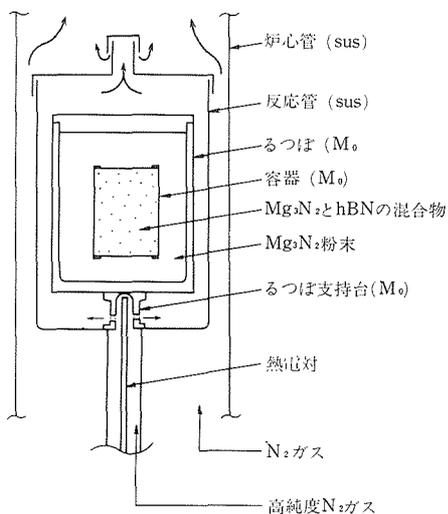


図1 窒化物熱処理炉
るつば室にもN₂ガスを流し、炉内の雰囲気からの汚染を防いだ。

表1 精製したhBNの分析値

サンプル	BN (wt%)	酸素 (wt%)	炭素
GP	99.9±0.2	0.05	不検出
NI	99.9±0.2	<0.03	不検出

NI: 焼結体 (電化), GP: 粉末, 黒鉛発熱体で加熱, 脱酸素処理したのち, モリブデン発熱体に変えて炭素を除去した, 処理温度: 2100°C, 雰囲気: 窒素1気圧, 酸素はLeco社分析計, 炭素は蛍光スペクトル法, BNは湿式化学分析による。

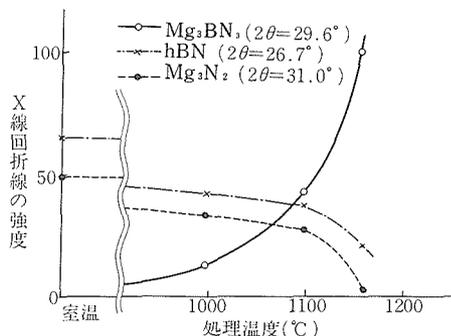


図2 ほう窒化マグネシウム生成反応の進行状況
hBN 2 モルとMg₃N₂ 1 モルを混合し、各温度で2時間加熱して得られた各相の代表的X線回折線の強さ。

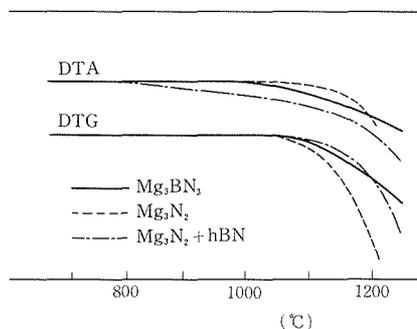


図3 ほう窒化マグネシウムの生成に係わる示差熱一微分熱重量曲線
試料15mg, 軽くふたをしたMoるつぼ中, 昇温20°C/min

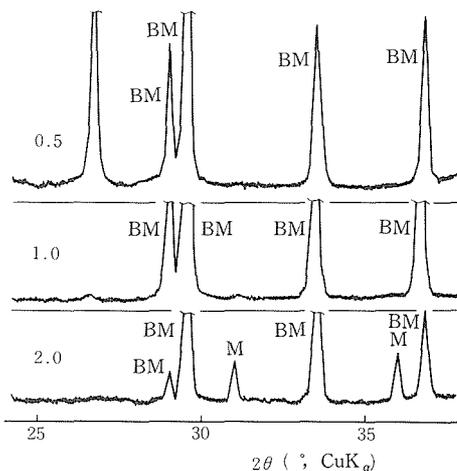


図4 hBNとMg₃N₂との加熱生成物と混合比(X線回折図)
反応温度: 1055°C, 時間: 5時間
B: hBN, M: Mg₃N₂, BM: Mg₃BN₃

調べた。図4に、Mg₃N₂/hBNの混合比を変えて得られた生成物のX線回折図を示す。混合比1のとき以外は、hBN, あるいは、Mg₃N₂が残存する。混合比1において得られた反応生成物のX線回折図を図5に、また、その電子線回折図を図6に示した。両図の回折線は、六方晶系として完全に指数付けられた。これらの結果から、生成物は、単一相で、組成は、Mg₃BN₃であると結論した。表1には、消滅則から推定した空間群など、X線回折

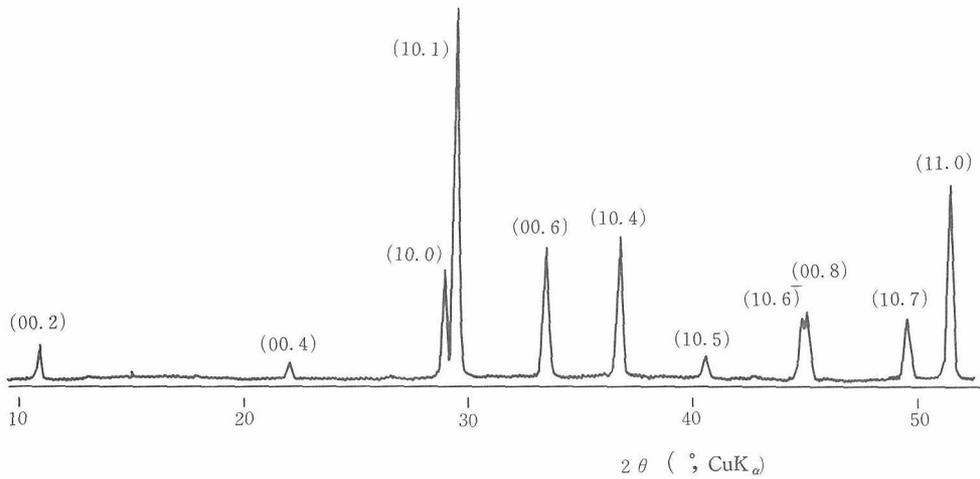


図5 Mg_3BN_3 のX線回折図

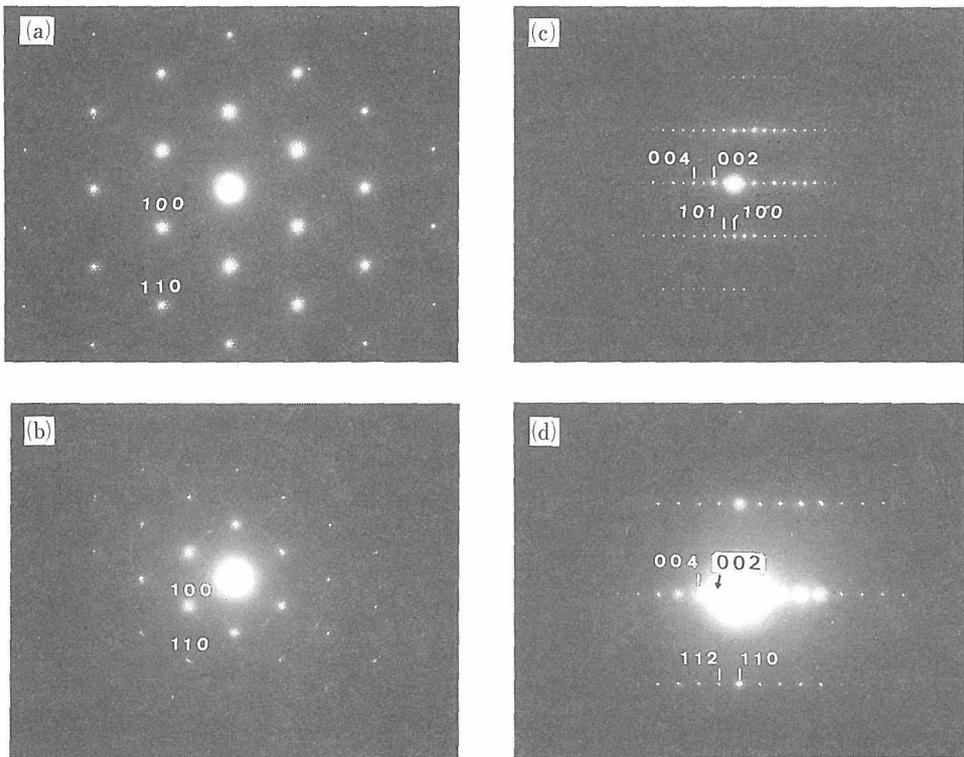


図6 Mg_3BN_3 及びhBNの電子線回折図
a : hBN b, c, d : Mg_3BN_3

データを記載した。

図3のDTA-DTG曲線から次のことが言える。
(1)基準線の引き方に任意性があり厳密な解釈は出

来ないがほう窒化マグネシウムの生成はやや吸熱的であるが、(2)反応にともなう熱の出入りは緩慢で目立った発熱ピークはない、(3)加熱分解過程は、

表1 Mg_3BN_3 のX線回折データ
 空間群： $P6_3mc$ あるいは $P6_3/mmc$
 格子定数： $c=16.04\text{ \AA}$ $a=3.544\text{ \AA}$

d \AA	I/I ₀	hk.l	参考 (高压相 ⁹⁾)	
8.0	15	002	7.76	w
4.0	6	004	3.88	w
3.07	30	100	3.52	vw
3.02	100	101	3.020	m
2.67	33	006	2.842	vw
2.44	44	104	2.692	w
2.22	5	105	2.585	s
2.02	8	106	2.437	s
2.01	10	008	2.375	w
1.84	16	107	2.208	vs
1.77	50	110	2.116	s
1.73	2	112	1.939	m
1.62	2	114	1.894	w
1.54	5	109	1.823	m
1.53	6	201	1.751	w
1.48	10	116	1.677	s
1.43	5	204	1.647	m
1.328	13	118	1.608	vw
1.275	2	207	1.567	m
1.225	6	10, 12	1.552	m
1.157	3	121	1.493	m
1.134	t	123	1.456	m
1.114	3	124	1.386	vw
1.064	t	120	1.317	w
1.057	t	20, 11	1.306	w
1.035	2	127	1.273	w
1.023	3	300	1.219	w
0.974	t	305	1.192	w
0.956	t	306	1.098	w
0.911	2	308		
0.876	3	12, 12		
0.8727	2	11, 16		
0.8104	t			

Mg_3N_2 のそれとほとんど同じである。また、生成物を加熱し分解するとhBNが残留する。これらの事実から、 Mg_3BN_3 の生成は、層内の結合を保ったままのhBNと、 Mg_3N_2 との緩い相互作用によるものと解釈でき、これはBN層間化合物の可能性を示唆している。

Ca, Sr, Baなどのほう窒化物は、これらの窒化物と、hBNとの混合物を加熱すれば、容易に得られる⁶⁾。それらの組成は、 $Me_3B_2N_4$ (Me: Ca, Sr, Ca) であるとされてきた。しかし、カルシウムのほう窒化物においては、組成の異なった、少

なくとも三相以上の混合物であることを見に出した。他ほう窒化物についても組成の確認が必要である。

結論、ほう窒化マグネシウムの合成が可能になりアルカリ土類金属元素のほう窒化物としては、始めて単一相として解析できた。この Mg_3BN_3 は他のほう窒化物と異り、温気に対して例外的に安定である。

9.3 hBNへのMgの拡散添加

cBNは、他の共有結合性の強い化合物の場合と同様単独では焼結しにくい。このため、切削工具用にはTiN等との複合焼結体が開発されている。ダイヤモンドに次いで高い硬度と熱伝導率をもつcBNの優れた性質を十分に発揮させるには、cBN粒間の直接結合による致密焼結体を作成する必要がある。この目的には助剤を用いず、微粉末など活性な常圧相BNを出発物質とし、cBNへ転換すると同時に焼体化する方法が適している。しかし、この方法は、hBNが残留する傾向があり、温度圧力域も高く技術的にも困難である。そこで、触媒は用いるが、微量で性能をに発揮せしめる方法を探索した。ほう窒化マグネシウムの持つ高い触媒能と拡散能に注目し、これをhBN粉末に0.3%程度混合して用いる方法によりかなりの成果を得た。しかし、物理的な混合では微量の添加物を均一に分散することは難しく、得られたcBN焼結体に白濁や斑点が出来るなど不均一性が目立つ。混合過程での不純物の混入も考えられる。そこで、hBNの焼結体に触媒を拡散添する方法を考案した。cBNは本来透明で光学的等方体であるので、致密焼結体は直接透光性であることが期待される。触媒を拡散含浸したhBN焼結体から出発したcBN焼結体は、期待通りの成果を示した。ここではこの拡散法のみについて述べ、高温高压処理は10.1に記す。

実験と結果

hBN原料には、0.3~数%の酸素を含む市販品(電化N1)を用いた。酸素は触媒毒となり^{7,8)}、また、マグネシウムの拡散を妨げる。特に、本研究の目的は微量の触媒を効果的に使用することであり、原料の高純度化が不可欠である。hBNの精製は、まず黒鉛発熱体を用いて1650°Cで2時間程度真空中で加熱し大部分の B_2O_3 を蒸発させたの

ち、窒素中で2100°Cで処理して最終的に酸素を除去し、次いでモリブデン発熱体に替えて2050°Cで炭素を除去する方法⁴⁾を用いた。表2には、精製したhBNの分析例を示した。

マグネシウムのhBN焼結体への拡散添加は、窒化マグネシウム粉末をモリブデンるつぼに入れ、その中にhBN焼結体を埋め込み密閉し、窒素中で加熱して行った(図7)。図8は、得れた複合体のX線回折図であり、マグネシウムが Mg_3BN_2 として担持されていることを示している。窒化マグネシウム粉末のかわりに Mg_3BN_2 を用いても結果に大差はない。マグネシウム金属を用いる場合には昇温に注意を要する。窒化マグネシウムを用いるのが簡便で結果もよく、この場合、約600°Cで数時間保持して原料を安定化させたのち1055°Cで20時間加熱した。

マグネシウムの濃度、分散の均一度は処理温度、時間、焼結体の気孔率などによって異なる。拡散

は1050°C以上で可能であり、これは、前節で述べた窒化マグネシウムやほう窒化マグネシウムの分解散逸の開始温度と一致する。すなわち、hBN焼結体内に侵入したマグネシウムはほう窒化マグネシウムの生成と分解を繰返しながらの拡散しているものと考えられる。従ってhBN焼結体が気孔をもつ必要がある。市販の焼結体は酸素を含み、これを除去する過程で適度に気孔が出来るようである。

図9には、一例として、円筒形の試料(10φ×10mm)に添加したマグネシウムの濃度分布を、深さ方向で示した。試料の外縁部では、1.5wt%以上のマグネシウムが検出されるが、次第に減少し、深さ1.5mm以上では0.3から0.1wt%の範囲に落ち着く。図7において、hBN焼結体にかえてhBNの粉末をhBNのるつぼに入れてうめ込み加熱したとき、約0.2%のMgを含む粉末が得られた。

後節に述べるように、6φ×2mm程度までの透光性cBN焼結体が、こうして作成されたhBN複合焼結体から得られる。試料が大型化すると深部へ拡散が困難になるので、cBN転換域直下の高温高压下で一度保持して均一化を図る。しかし、cBN焼結体の粒子径や組織を制御するためには、常圧相BNの性質を制御しこれをcBN焼結体に直接反映させる必要がある。したがって、大型試料における常圧下での均一分散が今後解決すべき課題である。

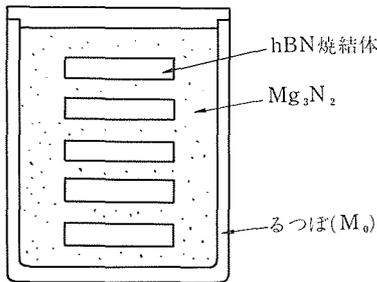


図7 マグネシウム含浸法の試料構成

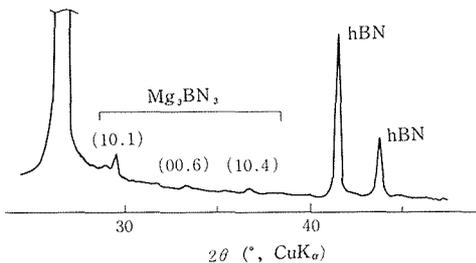


図8 マグネシウムを拡散添加したhBNのX線回折図。マグネシウムは Mg_3BN_2 としてhBNに担持されている。

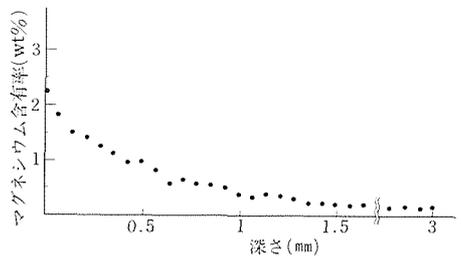


図9 マグネシウムを含浸したhBN焼結体中のマグネシウムの深さ方向への分布 (EPMA)
●前後0.1mmの範囲での平均値を示す。

参考文献

- 1) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 26, 956 (1957).
- 2) R. C. DeVries and J. F. Fleisher, J. Cryst.

- Growth, 13/14, 88 (1972).
- 3) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., 16, 2227 (1981).
 - 4) 佐藤忠夫, 葛葉 隆, 江良 浩, 広田私士, 石井敏彦, 特許1327525
 - 5) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., 14, 1676 (1979).
 - 6) Von J. Goubeau and W. Anselmet, Z. Anorg. Allg. Chem., 310, 248 (1961).
 - 7) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 34, 809 (1961).
 - 8) T. Sato, H. Hiraoka, T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata J. Mater. Sci. 16, 1826 (1981).

10. 立方晶窒化ほう素及びダイヤモンド類似型 酸化ほう素に関する研究

10.1 cBNの焼結体

10.1.1 cBN研究の背景

新しい工具用材料として最近注目されている物質に立方晶窒化ほう素 (cBNと略記) がある。これは、ダイヤモンドに類似した構造、つまり、閃亜鉛鉱型に結晶化するために物質中で最も硬いとされるダイヤモンドに匹敵する硬度をもち、熱伝導性も良い。さらに1300°Cの高温でも安定で、耐熱衝撃性も優れ、鉄族元素とも反応しにくいなど、鉄系材料の加工に理想的な性質を備えている。

cBNは現在、研磨、研削および切削用砥粒としての応用が広がっている。レジンボンドやセラミックボンド、メタルボンドなどの結合剤の種類により、用途に応じた砥石が作られロックウェル硬さ (HRC) 50以上に焼き入れされた工具鋼、鋳鉄あるいは、HRC35以上の靱性をもつ超合金の研削加工に最も効果を発揮している。

ところで、cBNは約25年前に「ダイヤモンドの人工合成」で成功した超高压・高温発生技術を背景に誕生した天然にない新物質である¹⁾。“白い黒鉛”とも呼ばれ、離型剤や潤滑剤などとして用いられる六方晶窒化ほう素 (hBNと略記) を原料に、触媒を加えて約4.5GPaの圧力と、1300°Cの温度以上の条件で、cBNへの変換が行われた。主な触媒としてはリチウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属またはその窒化物が検討された^{2)~5)}。

しかし、これらは通常、ダイヤモンド合成でいう鉄、コバルト、ニッケルなどの触媒 (溶媒) とは反応機構を論ずる上で意味が異なる。最近、良質、高純度のcBN単結晶がhBNの窒化ほう素金属 (アルカリ土類金属) を添加する高温高压反応で得られるようになった。この化合物はcBNの析出過程で溶媒と呼ぶに相応しい効果をもつ⁶⁾。その結果、粒径や結晶外形の整ったcBN単結晶をいつでも合成できるようになった。

一方、高硬度焼き入れ鋼の切削工具用材料として、cBN焼結体の製造に関する開発研究が活発化している。鋼の焼き入れ部品は、あらゆる産業分野で用いられているが、超合金など従来の切削工具用材料では、その加工が難しく、工具寿命も短い。また、高精度加工の殆どが仕上げ時の研削工程に頼ってきた。ところが、cBN焼結体工具の出現により、切削工程だけに単純化しつつあることは、機械加工技術の進歩に画期的な変化をもたらしたものと見えよう。

cBN焼結体は超高速加工、あるいは難加工性金属材料の軟化する温度、たとえば850°C以上での重切削を可能とし、極めて効果的な方法を実現した。しかし、高融点、共有結合性の高いcBN粒の粉末焼結は難しく、焼結体を製造する上で技術的な問題を残していた。1970年にゼネラルエレクトリック社では、タングステン・カーバイト基板上にアルミニウムとコバルト系金属を添加したcBN粒を高圧下で焼結する技術を開発した⁷⁾。この焼結体は現在、ボラゾンコンパクトと呼ばれる商品名で売られている。我が国でも1977年、住友電工が窒化チタンとcBNとの混合物を高圧焼結し、スミポロンと名付けて市場に出している⁸⁾。これはボラゾンコンパクトより靱性に優れ注目されている。こうした背景から、cBN焼結体に関する特許申請件数は1977年より急激な勢いで増加し、国内特許だけでも1985年には130件を超えている。

高圧下で行うcBNの粉末焼結は、高温高压発生技術の進歩に負うところが大きく、技術的に難しい面の解決を重ねてきた。特許において、酸化アルミニウム、窒化チタン、炭化けい素などに代表される酸化物、窒化物、炭化物やwBN (ウルツ鉱型窒化ほう素)、ダイヤモンドなどを添加した複合焼結体に関するものが多く、切削工具としての用途を意図した研究が底流にあることをうかがわせる⁹⁾。

一般論からいえば、結合相の介在する焼結体で

は、構成物質が高度に分散しても、その組織は均質とならず、cBN粒子間の結合も弱い。したがって熱膨脹ひずみを焼結体内部に生じ易く、粒間での化学的相互作用が要因となって機械的性質、とりわけ熱的な安定性を欠くことが最大の弱点となっている。このような背景から、cBN粒が直接結合した焼結体の製造技術を確立することに多大の関心が払われるようになった。また、cBNの特性を生かして線引きダイスや、耐摩耗・耐蝕部品などへの応用を拡大、移行しようとする動きもある、これらの要望からも弱点の改良が望まれていた。

切削用工具として開発されてきたcBN焼結体で、cBN粒間の直接結合によって、機械的強度を向上させようとするれば、液相となって焼結反応を助長されるために用いる結合剤の添加量を極力抑えるほど好ましい結果を生ずる。しかし一方、共有結合性の強い結合の、つまり塑性変形の小さいcBN粒同士の焼結では、技術的に難しい問題点が横たわっている。すなわち、粒の接触帯域で誘起され、拡散過程による物質移動は、極めて緩慢であり粒間隙の圧力伝達効率も悪い。これと同時に、一部空隙に接した粒表面では、圧力が減少しhBNへの逆変換が生ずる。その結果、焼結性が悪くなるなどの結果を招いた。

この問題を解決する試みとして、粒径、結晶化度、構造規則性など性状の特異なhBNを出発原料として、高圧下でcBNに変換しつつ、自己焼結させてゆく方法¹⁰⁾、あるいは前処理工程により活性化されたhBNを出発原料として、高圧焼結を行うなどの方法¹¹⁾が提案されている。hBN微粒を用いることにより、粒間隙での圧力伝達効率の向上を図った点では、これらの方法は大変興味深い。しかし、hBNの粒表面に吸着された不純物などがある種の触媒効果を与えたのではないだろうかと考えられる結果が散見される。したがって、焼結性や、再現性などの点から実用化までにはなお問題を残したようである。

このような研究開発の経緯にあって、本研究グループ内では、世界で初めて透明cBN焼結体を製造する技術を完成させた。大雑把に言って、単結晶が透明な物質であれば、多結晶体においても、ち密化により透明体となることが予想される。また、光化学的に立方晶系であることが、透明化に

は好都合の要素であった。

10.1.2 実験の方法

10.1.2.1 窒化ほう素マグネシウムの合成法¹²⁾

窒化ほう素マグネシウムは、hBNと金属マグネシウムとを2.5GPaの圧力のもとで1150°Cに加熱することより見出され、cBNの合成に有用な溶媒として作用する化合物であることを報告した¹³⁾。得られた窒化ほう素マグネシウムの粉末X線回折の結果は、表1に示される。本実験では、最初に窒化ほう素マグネシウムを常圧下で合成する方法を検討したのでその結果を述べる。

出発原料となるhBNは、電化(株)あるいは昭和電工(株)から購入したもので、これを窒素気流中で2000~2100°Cの温度で加熱処理することによって酸素を除去して用いる。窒化マグネシウム(Mg₃N₂)または金属マグネシウムは、酸化物、水酸化物などの不純物などの含有量の少ないものを用いることが必要で、例えば、金属マグネシウムは、蒸留によって純化したものを原料とする。また、均一、かつ速やかに所定の窒化ほう素マグネシウムを生成するには、粉末状、または細粒状のものを用いるとよい。

hBNと窒化マグネシウムまたは金属マグネシ

表1 Lattice spacings and intensities obtained from the major X-ray diffraction lines of the magnesium boron nitride prepared by the conventional method.¹³⁾

Lattice spacings	Intensities	Lattice spacings	Intensities
7.76	weak	1.68	strong
3.88	weak	1.65	moderate
3.02	moderate	1.57	moderate
2.69	weak	1.55	moderate
2.59	strong	1.49	moderate
2.44	strong	1.46	moderate
2.38	weak	1.32	weak
2.21	strongest	1.31	weak
2.12	strong	1.27	weak
1.94	moderate	1.22	weak
1.89	weak	1.19	weak
1.82	moderate	1.10	weak
1.75	weak		

In the above relative intensities, strongest=100, strong=70 to 30, moderate=30 to 10 and weak =10 to 3.

ウムとの混合割合は、モル比でBN/Mg=0.6以上であることが必要である。このモル比が0.6より低いと生成物中に未反応のMg₃N₂が多く残り、Mg₃N₂は空気中の湿度で加水分解するため、生成物の純度が損なわれる。最適の混合モル比は0.6~1であることがわかった。

加熱処理温度は、950~1250°Cの範囲であることが必要であった。そして特に1100~1160°Cが反応制御の最適条件であった。つまり、950°Cより低い温度では反応が進まない。また、1250°Cより高い温度ではMg₃N₂の分解が激しくなり、Mg₃N₂とhBNに戻ってしまうことが明らかになった。

加熱雰囲気は窒化物が酸化されないように、特に高いガス圧である必要はないが、アルゴンや窒素などの非酸化性気流中であることを要した。ちなみに、本実験で用いた合成装置を図1に示す。

窒化ほう素マグネシウムの生成を温度の関数で表わすと図2のようになる。これは、hBNとMg₃N₂とをモル比で2:1の割合に混合し、ステンレススティールのるつぼに入れた後、所定の温度で2時間加熱処理を行った時の窒化ほう素マグネシウム、および残存するhBNとMg₃N₂の各々の量を温度の関数としてX線回折線強度で示したもので反応の進行する様子を反映する。

この結果から、950°C付近より窒化ほう素マグネシウムが生成し、1160°C付近で最大収率を示すことが明らかとなった。更に、化学組成はBNとMg₃N₂とをモル比として1:1の割合で混合し、1050°Cで2時間、1160°Cで2時間加熱した場合、より高収率でこの窒化ほう素マグネシウムを得ることができる。こうして得られた窒化ほう素マグネシウムの粉末X線回折の結果を表2にまとめた。化学分析の結果、この化合物は、Mg₃BN₃であるこ

表 2

Lattice spacings	Intensities	Lattice spacings	Intensities
8.05	moderate	1.84	moderate
4.01	weak	1.77	strong
(3.33)	weak hexagonal BN (002)	1.54	weak
3.07	strong	1.53	weak
3.02	strongest	1.48	moderate
2.67	strong	1.43	weak
2.44	strong	1.33	moderate
2.22	weak	1.28	weak
2.11	weak	1.23	weak
2.02	moderate	1.16	weak
2.00	moderate		

The notation of relative intensities are the same as used in Table 1.

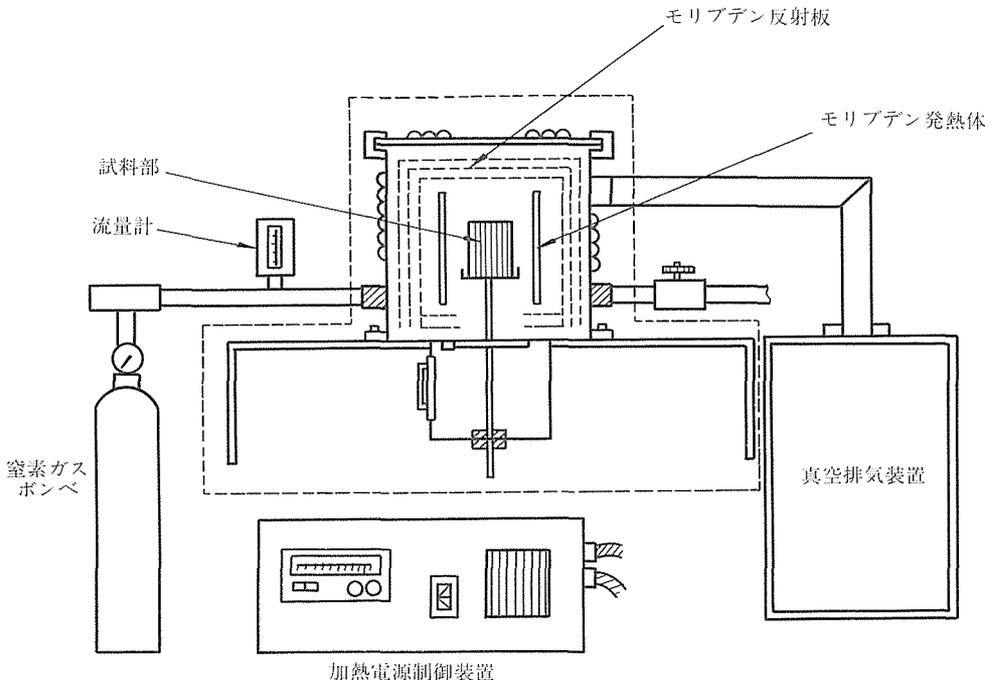


図1 高純度窒化物合成炉の概観

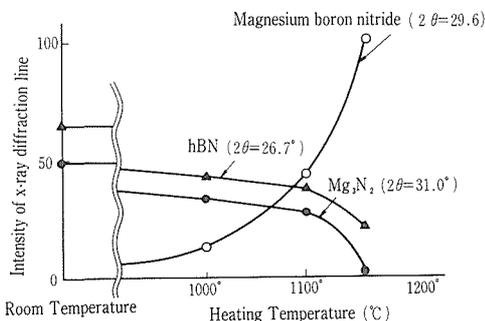


図2 The progress of the reaction as a function of the heating temperature.

とが明らかになった。2.5GPaで得られたものと比較すると、構造的、組成的に違ったものであることがわかるが、特に、構造的な類似点などから、今後を検討すべき課題が残されたと考えられる。

10.1.2.2 cBNの焼結法¹⁴⁾

出発原料を得るために主として次の三つの処理が行われた。これを図3に要約する。

① hBNと0.15～3 mol%の $Mg_3B_2N_4$ を秤量，24時間機械的混合を行う。

hBNは，デンカ(株)のGPタイプ粉末を2000～2100°C窒素気流中で処理し，酸素含有量を0.3%以下としたものを用いた。

② cBNを窒素気流中1520°Cで30分間処理を行い，hBNに50～65%変換する。次いで，①と同じような混和操作を行う。

③ 1.1～2.1の見掛け比重をもつhBN焼結体を2100～2150°Cで加熱，脱酸素処理を行い，次いで1160～1200°C，窒素気流中で $Mg_3B_2N_4$ を拡散担持させる。

hBN焼結体には，デンカ(株)のN-1タイプ，HCタイプ，Rタイプ，AU-1タイプおよび昭和電工(株)製のものを用いた。焼結体の精製には，黒鉛抵抗発熱体を用いて2100°C程度で処理し，更に，モリブデン発熱体を用いて窒素中で行う方法が採られた。黒鉛発熱体を用いるだけの処理では，雰囲気還元性となり焼結体に格子不整の生ずる傾向が見られた。

上述した粉末原料は，錠剤成形器によって約2～4.5トン/cm²の荷重で加圧成形してモリブデン反応容器に充填した。焼結体もまたモリブデン円筒と円板で構成される容器に封入し，高圧用セル内に配置した。これを図4に示す。

高圧・高温実験にはベルト型加圧装置を用いた。高温高圧処理後，回収された試料体については，その評価のために，主として次の8項目についての測定を行った。

①重液による密度測定，②EPMA，走査型オー

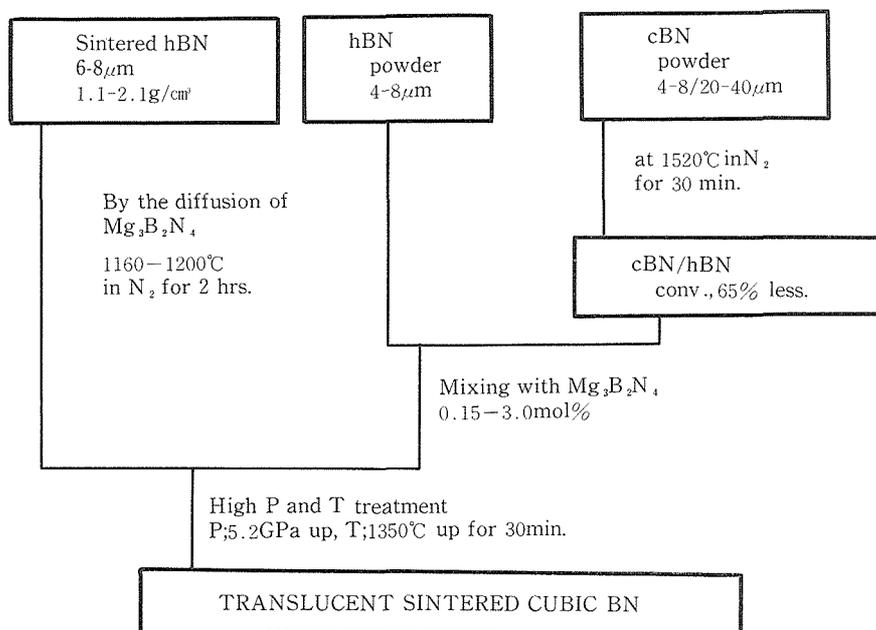


図3 Process diagram for preparing sintered cBN

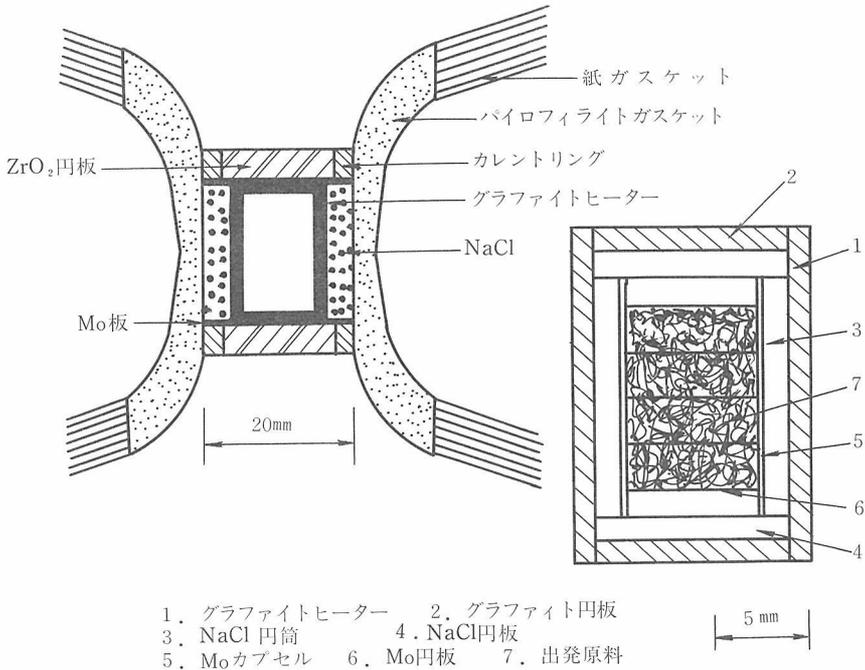


図4 高圧実験用セル断面図

ジェ分光法などによる化学分析, ③表面・破断面組織の顕微鏡観察, ④光学的分光法(ラマン・IR・UV-Visなど), ⑤電子線・X線回折法, ⑥圧壊強度(微少押し込み硬さ), ⑦切削テスト, ⑧熱伝導率

10.1.3 実験結果と考察

①の操作で用いた出発原料hBNのSEM像を図5に示す。これは電化(株)製GPタイプの粉末で2100°C, 1.5時間, 窒素気流中で処理したものであり, 粒径は4~10μmで, 平板状の結晶外形を呈していた。これを6GPa, 1400°Cの条件で処理したが, cBNにはならないことを確認した。次いで, これにモル比で0.7対99.3の割合で, 微量のMg₃BN₃を加える。この混合物を窒素雰囲気中で十分混合した後, 錠剤成形器により約4トン/cm²の荷重で成形し, 高温・高圧処理した。

②の操作について, 出発原料となるcBN結晶粒を窒素雰囲気下で熱処理した場合の結晶外形の変化を図6に示した。この図から明らかなように1500°C付近で熱処理したcBNは, 初め平滑な表面を有していたものが, 反応時間の経過とともに微少な亀裂をいたる所に生じ, 割れ目から結晶化度の低いhBNへ変換することがわかった。これに微量のMg₃BN₃を混和し, 高温・高圧実験に供し

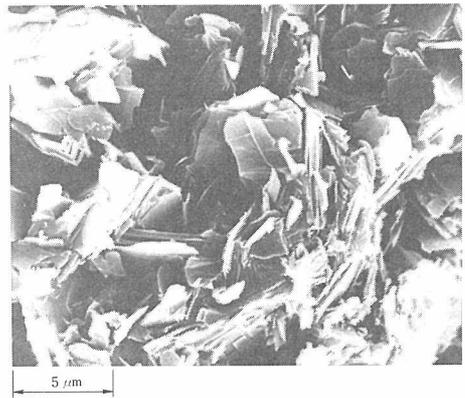


図5 出発原料hBN (GPタイプ) のSEM像

た。

③の操作で用いるhBNの焼結体について, 焼結助剤の違いによって様々な相対密度をもつものがあるが, 本実験では, 2000°Cの脱酸素処理を行った後使用に供するので, 反応の際の不純物とならない焼結助剤を用いたhBN焼結体を用いるよう留意すれば, 特にここで相対密度が考慮される必要性はない。つまり, 焼結助剤がB₂O₃であるものについては, 1600°C以上の温度でB₂O₃が昇華し, 比較的気孔率の高い焼結体を与えることがわかった。本実験では, 結晶化度の高く気孔率が7%

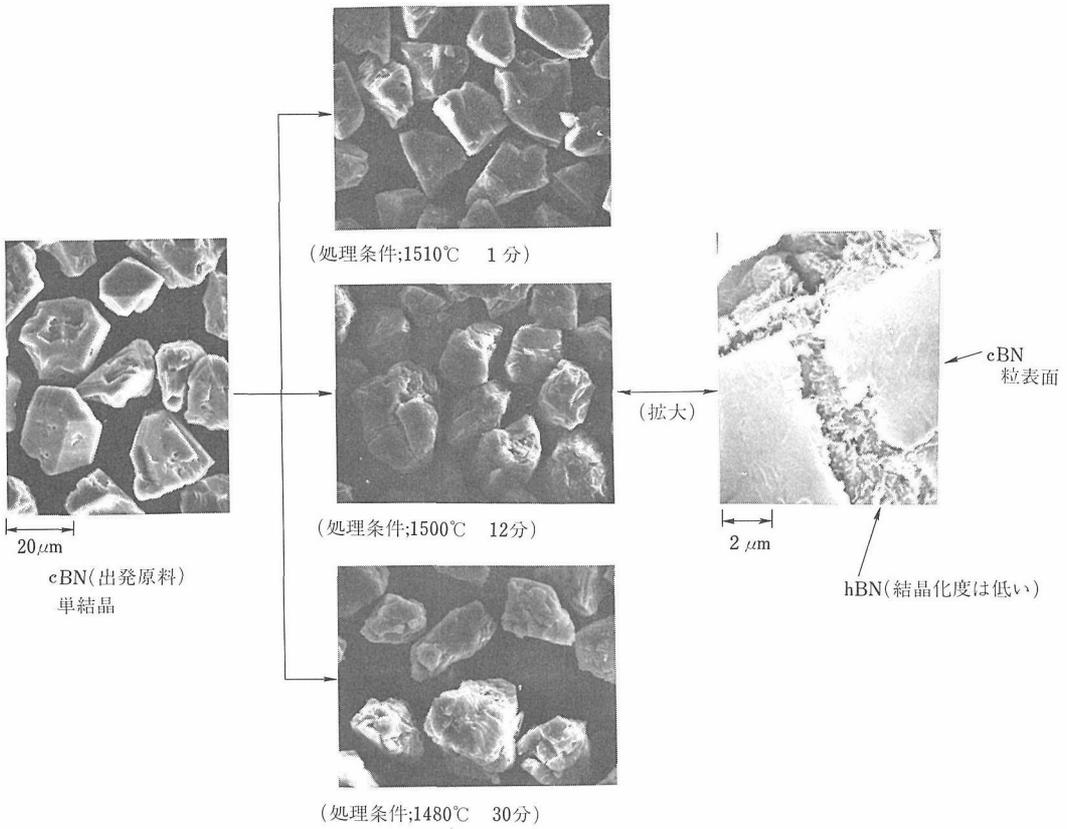


図6 熱処理によるcBN単結晶表面の変化

～51%のhBN焼結体を用いた。気孔率は、 Mg_3BN_3 の焼結体内への拡散含浸、特にその速度に深くかわりをもっており、空孔の分布や大きさもまた、担持される Mg_3BN_3 の量と共に、分散性、均質性を左右している。

Mg_3BN_3 のhBN焼結体への拡散については、以下の方法が検討された。

① 先に合成された Mg_3BN_3 を用いて拡散含浸させる方法

適当な気孔率をもつhBN焼結体を、モリブデンるつぼの Mg_3BN_3 粉末中に埋め込み、窒素ガスを通しながら1100～1220°Cの温度で6～12時間処理する。拡散担持の量は、hBNの気孔率が同じであれば、温度が高いほど多い傾向にあることが分かる。焼結体の外形の大きさが、担持される Mg_3BN_3 の均一性に影響するので、内部まで分散分布させるには、時間も重要な要素となる。

② Mg金属を用いて拡散含浸させる方法

1mm径程度の粒状Mg金属中にhBN焼結体を埋め込み、モリブデン発熱体を用いて加熱処理した。

昇温は徐々に行い、640°Cで2時間保持した後、800°Cにて5時間保持し、さらに1150°Cにて5時間処理した。急激な昇温は、Mgの急激な融解（融点：650°C）蒸発（沸点：1150°C）を生じ、さらには、hBN表面にほう化マグネシウムを形成するため、その後の拡散を阻害することが明らかになった。したがって、MgがhBN中に侵入し、十分拡散し得るまで温度条件の設定には配慮が必要である。

640°C、800°Cでの保持操作は、マグネシウムをhBN焼結体内部に液相拡散させ、窒化物の形で反応、安定化させると共に、更に固相拡散を伴いながら1150°Cで、焼結体の粒界や気孔中を展着し、気孔壁上に吸着担持させるものである。

この方法で得られた焼結体は表面が黄色または褐色の膜で覆われ、内部は淡黄色またはうぐいす色であることがわかった。表面の膜は、粉末X線回折の結果によれば、高濃度で Mg_3BN_3 が生成したためであることがわかった。EPMAの分析によれば、Mg元素は、 Mg_3BN_3 としてのみ0.5～0.1%

として存在することが確認された。

③ Mg_3N_2 を用いて、拡散含浸させる方法

モリブデンをつぼ、或いはhBNをつぼの Mg_3N_2 粉末の中に、hBN焼結体を埋め込み窒素気流中、1150～1170°Cの条件で、8～20時間拡散処理を行った。粉末X線回折の結果は、 Mg_3N_2 が残存せず、 Mg_3BN_3 の形成していることを示していた。以上は、いずれも Mg_3BN_3 をhBN焼結体に高度に分散担持することができる方法を示しているが、特に濃度分布の制御が難しい低濃度の担持について有効であることが確認できた。

表3に典型的な高圧実験の結果を要約した。

表に示される条件において、いずれもcBNの小さな焼結体を得ることができる。ただしhBNの粒径が $0.1\mu m$ 以下では、 Mg_3BN_3 の添加量とは無関係に焼結性が悪いことがわかった。透光性焼結体を得るには、 Mg_3BN_3 の添加量の少ない方が好ましいが、①ないし②の方法、つまり混合する方法では、 Mg_3BN_3 の添加量が少ないので、均質に分散することが難しく、結果的には透光性ではあるが図7に示すように、焼結体の全域にわたる斑点が認められた。更に、 Mg_3BN_3 の添加量と焼結体の色(褐色～淡黄色～黄緑色～淡緑色)とは相関性が見られた。

以上の点から③の方法、つまり拡散含浸する方法が均質な透光性ち密焼結体を作るには再現性の高いことが分かった。以下にこの方法に関する結果の詳細をのべる。

図8にcBN透光性焼結体を得ることができる温度-圧力条件を示した。昇温速度など操作に伴う結果の差異は少ない。図に示すように、透光性焼結体を得る最適条件は、熱力学的安定圧下の限定された温度域となる。つまり1300°Cでは、hBN→cBN変換反応は認められなかった。一方、1360～1600°Cの温度域ではhBNはcBNに変換し



図7 cBN焼結体の外観

表3 高圧実験の条件と結果
Experimental Data

No.	出発原料	Proc	粒径 (μm)	$Mg_3B_2N_4$ 添加量(mol%)	圧力 (Gpa)	温度 (°C)	Color	Density (g/cm^3)	粒径 (μm)	Hardness (kg/mm^2)
1	hBN	(1)	4-8	2.5	5.5	1550	org	3.48	6-10	4300-5200
2	hBN	(1)	4-8	1.5	6.0	1550	org	3.46	5-20	5100-5700
3	hBN	(1)	4-8	0.7	5.7	1570	lig-gr	3.49	7-15	5400-7600
4	hBN	(1)	4-8	0.15	5.5	1550	lig-bl	3.47	4-12	4100-5000
5	aBN	(1)	—	1.0	5.5	1500	yel-gr	3.46	1-6	4500-5150
6	aBN	(1)	—	1.0	5.5	1550	lig-bl	3.47	6-8	4600-5500
7	hBN	(2)	4-8	0.5	6.0	1550	yel	3.47	9-20	4100-4700
8	hBN	(2)	20-40	1.0	6.0	1500	org-yel	3.48	6-30	3950-6000
9	hBN	(3)	6-8	1.0	6.2	1450	yel-gr	3.49	4-15	4600-5800
10	hBN	(3)	6-8	≥ 0.5	5.7	1550	lig-bl	3.48	3-10	6700-8900
11	hBN	(3)	6-8	≤ 0.5	5.5	1550	lig-bl	3.48	4-10	6900-7400
12	hBN	(3)	6-8	~ 0.2	5.5	1500	col-les	3.48	~ 7	5100-6700
13	cBN	(1)	~ 0.1	1.0	6.0	1550	yel	<3.44	~ 1	—
14	cBN	(1)	≥ 0.1	1.7	5.8	1450	yel	—	< 2	—

(注) aBN; amorphous BN, org; orange, lig; light, gr; green, bl; blue, yel; yellow, col-les; colorless

(1) cBN/aBN/hBN+ $Mg_3B_2N_4$ (mechanically mixed)

(2) cBN-hBN (Heating at 1520°C in N_2 for 30min. Conversion rate of cBN is less 65%.)

(3) Sintered hBN, 1.1-2.1 g/cm^3 (Diffusion of $Mg_3B_2N_4$ at 1160-1200°C in N_2 for 2hrs.)

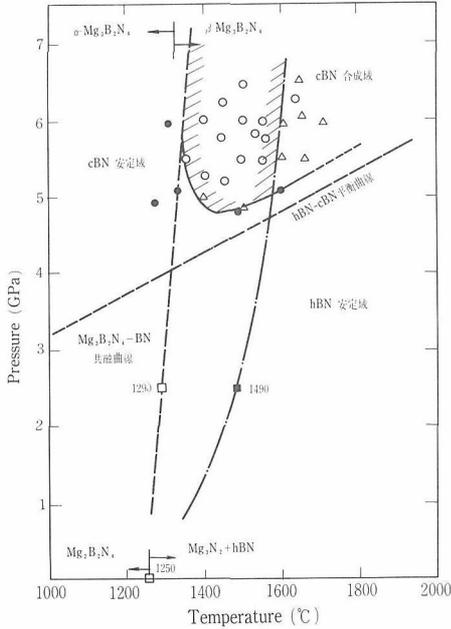


図8 cBN焼結p-T条件

た。この温度域の低温及び高温域では、透光性cBN焼結体は得られなかった。再現性良く透光性cBN焼結体の得られる条件としては、焼結温度1450°C前後が望ましいことが分かった。

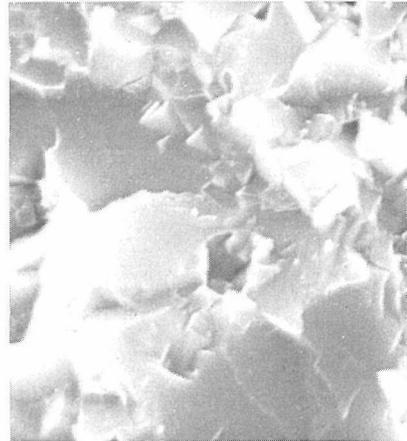
図9に得られた典型的な焼結体の外観(6.5φ×0.7mm)を示す。このように、下地に書かれた文字が、鮮やかに透けて見える。EPMAによる化学分析の結果からこのcBN焼結体では、不純物例えば、MoやMgなどは検出されなかった。ちなみに、この焼結体では、相対密度は、理論値3.48とほぼ一致し、微少押し込み硬さは5400kg/mm以上と極めて高い値を示した。

図10に破断面とKNO₃, KOHによりエッチングした後の研磨面について、SEM写真を示す。破断面では、いずれの視野においても粒間での破壊は観察されなかった。また、エッチング操作により、粒表面のエッチピットが優先して生ずる傾向にあり、粒界を明確にすることは難しかった。粒径分布は、温度、圧力などの処理条件に依存し易く、定量的な検討は今後の課題とされるが、大略1~10μmとかなり幅広い分布を示し、粒間での接合は極めて強固であると評価される。

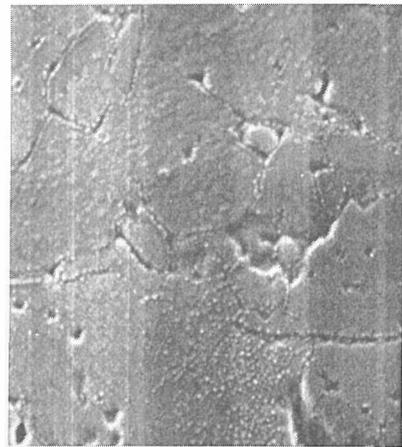
厚い大きな透光性cBN焼結体の作製を目的と



図9 cBN透光性焼結体の外観



(a) 5 μm



(b) 3 μm

図10 cBN透光性焼結体のSEM像

(a) Fracture surface

(b) Etched surface after polishing

して、厚さ5mm、20mm径のhBN焼結体を出発原料に用いた。予め脱酸素処理を行ったhBN(電化、N-1)焼結体をMg₃N₂粉末に埋め込み、Moを

ぼ中、窒素雰囲気、1170°Cの条件で処理した、12、20時間処理した焼結体を高温・高圧処理すると、中央部を除いて透光性のあるち密なcBN焼結体となっていることが確認できた。この中央部には未反応のhBNが残存していた。この原因は、前処理における Mg_3BN_3 の不均一分散に起因すると考えられる。

次いで、出発原料を均一にする方法としてcBNの安定域ではあるが、生成域よりも低温、1300°C以下の条件で1時間保持し、 Mg_3BN_3 を均一分散（均質化処理）できる可能性を検討した。その後、温度を上昇し、これを1450°Cで焼結させた。その結果、得られた焼結体には、全く未反応のhBNの存在は認められず、厚さ約2.5mmの均質な透光性cBN焼結体が得られた。この光学顕微鏡写真を図11に示す。以上述べたような均質化処理工程を導入することによって、厚い焼結体のhBN→cBN変換反応を再現性よく行うことができることを実証した。

透光性焼結体破断面をオージェ分光法により調べた。その結果を図12に示す。B、N以外にCとOが検出されたが、先に述べたEPMAの結果と同様、Mgは見出されなかった。Cが検出された理由として、hBNの脱酸素処理で、この試料体では黒鉛発熱体を用いたことが考えられる。Oについては反応系内に存在したものないしは、表面吸着したものが原因であろうと推測している。

様々な条件で得られた透光性cBN焼結体について、電気的性質が調べられた。これらの比抵抗はいずれも $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ （室温）の絶縁性を示すことがわかった。

図13に可視・紫外領域での波長に対する典型的な透光性焼結体の透過率依存性を示している。(a)は、ほとんど無色透明な焼結体、(b)は、淡く青色

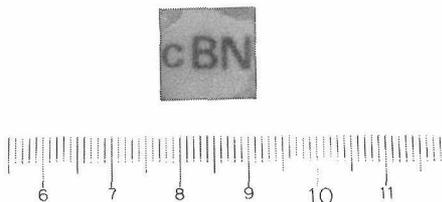


図11 大型cBN透光性焼結体の外観

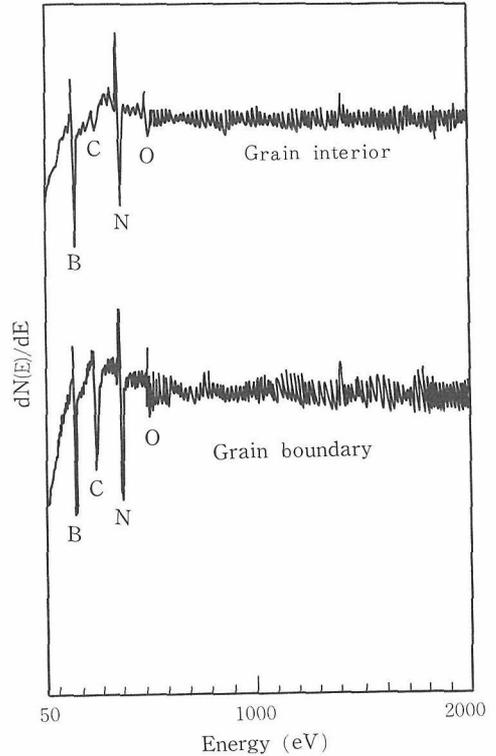


図12 Auger spectra of the translucent cBN sintered body. Sintering condition: 1290°C, 1hr, 1450°C, 1hr at 5.8 GPa.

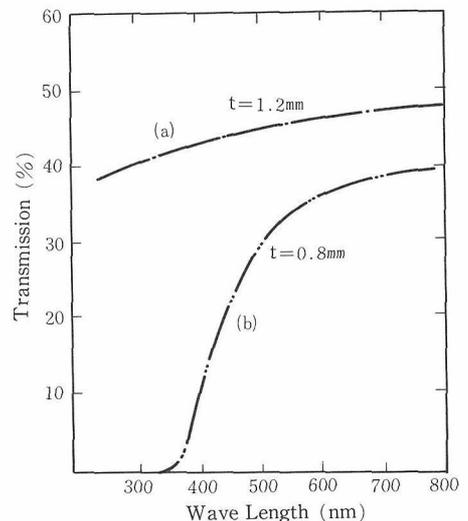


図13 Transmission spectra of the sintered cBN (a) Colorless (b) Light-blue

表4 cBN透光性焼結体の赤外線吸収スペクトルの結果

Infrared absorptions in cubic boron nitride

Present ν (cm ⁻¹)	#	Chrenko ¹⁶⁾ ν (cm ⁻¹)	Gielisse et al. ¹⁷⁾ ν (cm ⁻¹)	##
1550	TO+TA	1550	1580	LO+TA
1700		1700		
		1785		
1820	LO+TA	1818	1830	
		1840		
		1885		
(1926)		1927	1920	LO+LA
2045	2TO	1985	2000	2TO
2155	LO+LA	2140		
2210			2230	LO+TO
2320	LO+TO	2330		
			2465	2LO
2580	2LO	2560		
			2700	2TO+LA
2925	2TO+LA	2910		

#Wavenumbers of the modes:

LO 1290cm⁻¹; TO 1030cm⁻¹; LA 865cm⁻¹; TA 530cm⁻¹

##

LO 1232cm⁻¹; TO 1000cm⁻¹; LA 685cm⁻¹; TA 348cm⁻¹

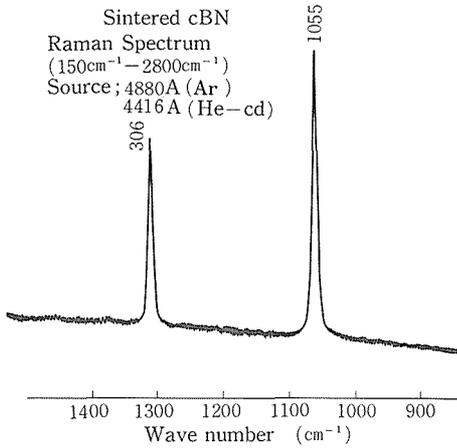


図14 cBN透光性焼結体のラマン・スペクトル

に着色した焼結体の結果であり、1.2mm厚みで最大約47%の透過率を有していた。焼結条件の制御方法を改善することによって、なお大きな透過率を示す焼結体のできる可能性は高い。

図14に、淡青色をした透光性焼結体の100~2800 cm⁻¹の領域におけるラマン分光の結果を示す。これから、cBNのTOとLOのフォノン振動に帰属できる1304cm⁻¹と1056cm⁻¹の鋭いピーク以外にはピークのないことがわかる。つまり、焼結体の粒界に新たな相は存在しないことを示していた。これら値は、Brafman¹⁵⁾らの報告した値と一致するもので、各ピークの半値幅6~8 cm⁻¹から考えると、焼結体の各cBN粒の構造についての完全性は高いものと思われる。

表4に淡緑色の透光性焼結体の赤外線吸収スペクトルの結果をまとめた。ちなみに、これまでに報告された結果^{16,17)}を比較のために併記した。

この結果では、hBNの振動に帰属する815cm⁻¹と1375cm⁻¹の吸収スペクトルは認められなかった。表において、これまでに報告された値は単結晶で測定されたものであり、本実験で得られた値と多少各ピークの位置が異なっていた。これまで1mmを超す単結晶では測定されていないことから測定精度の点で比較することができるか否かは疑問である。得られた各ピークは表に示すように帰属で

きる。したがって、LO、TO、LA、TAの各値は、1290、1030、865、530cm⁻¹と計算できる。ラマン分光の結果を考え合わせると、本実験から求めた値はこれまでに報告された値より真の値に近いのではないかと考えられた。また、各ピークの帰属も適切であると考えられる。

図15に被削材としてS55C炭素鋼とロックウェル硬さ61の高速度工具鋼を用いた切削テストの一例を示した。また比較のために住友電工(株)製BN200および、GE社製BZNの結果をしめす。このことから本実験で得られた焼結体は、全体としてBZNに近い特性を有することが分かる。ちなみに、これら焼結体の20kg負荷におけるピッカース硬度は、BN200で2900-3100、BZNで3900-4000、本実験で得た焼結体で6860-7950kg/mm²であると評価されている。

さらに、本実験で得られた焼結体の熱伝導率は、約6.0W/cmKであると測定された。これは、理論値13W/cmK¹⁸⁾よりは小さいが、単結晶で実測されている値7.0W/cmKに近いものである。SiCが、4.9、BeOが、3.7、AlNが、3.2W/cmKである単結晶の値と比較しても大きな値となっており、ダイヤモンド(理論値20W/cmK)の焼結体で熱伝導率の高

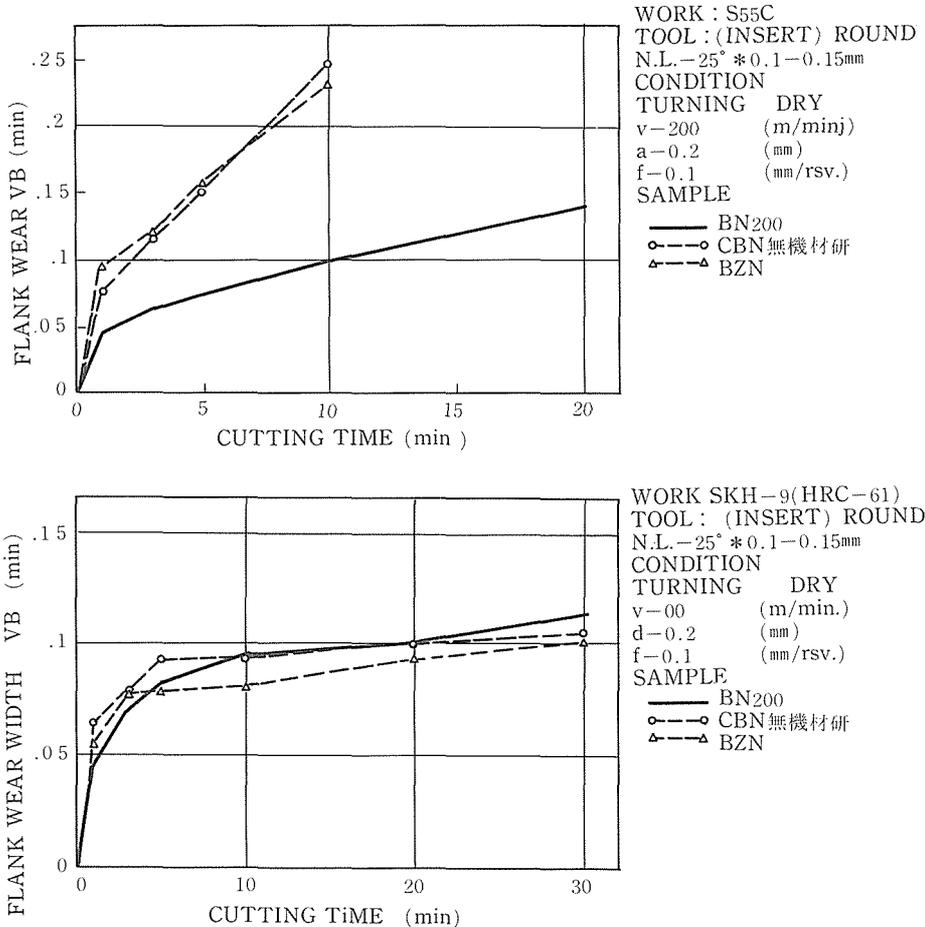


図15 切削テストの結果

いものが作られていない実情を考えると、本実験で初めて最も高い熱伝導率を有する焼結体が得られたことを示唆する。

10.1.4 おわりに

これまで、種々の酸化物系素材（酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化ベリリウム、酸化アルミニウムマグネシウム、けい素—アルミニウム—酸素—窒素系など）では、多結晶体のち密化が図られ透明体を作りだされてきた。しかしながら、非酸化物系素材では、他に透明化した例がなく、この焼結機構を解明するにつれ、新たな展開を導く糸口が他の素材についても見出されるのではないかと期待できる。

焼結による微細構造の制御により、本実験で示されたようなcBN焼結体の透光性化が実現した意義は大きいと考える。機械的性質が向上し、熱的、化学的安定性が増大するなど、ち密化に伴う

効果の他に、さらに紫外、可視、赤外の一部にわたる広い波長領域で、透光性となる光学的性質が付加された点は、新しい応用分野への道を拓くものとして注目される。

謝辞 本研究は一部、科学技術振興調整費「ワイドキャップ半導体の格子欠陥に関する研究」(昭和58年～60年)の援助を得た。また本研究の一部は、当研究所、第八研究グループ主任研究官赤石実博士によって行われた。高圧実験については、超高压ステーション総合研究官福長 脩博士により熱心なご討論を頂いた。BN研究の全般については、昭和電工(株)岩田 稔博士に有益なご助言を得た。切削テストや熱伝導度に関する測定は、住友電工(株)矢津 修示博士にお願いした。オージェスペクトルの測定は、三菱金属(株)植田 文洋博士にお願いした。記して感謝の意を表します。

10.2 ダイヤモンド類似型B₂O

10.2.1 B₂O研究の背景

1965年, Hall¹⁹⁾は新しい化合物を捜し出すため、あるいは設計するために基本的概念として「周期律化合物」の考え方を提示した。これは、IV族から派生してIII-V族やII-VI族化合物とする従来の考えを拡張するもので、II-V, II-VII, III-VI, III-VII族などの二成分系から三成分系までを含みIV族と等電子的に組み合わせる化合物群への展開を図った捉え方である。この報告の中で、B₂OはIII-VI族の組み合わせから非対称等電子炭素同族体に分類されている。

またHallとCompton²⁰⁾は、高温高压条件下(1200~1800°C, 5~7.5GPa)で、B₂Oの合成を報告した。この合成は、B₂O₃をBもしくはLiで還元するか、BをKClO₃で酸化するか、あるいは、BとB₂O₃を直接反応させるかによって行われている。いずれも、高压力条件下での合成に係わらず得られるB₂Oは、六方晶石墨型類似構造をもつものであったと報告された。

こうした背景にあつて、ダイヤモンド型類似構造のB₂Oが合成できる可能性を本実験では検討することとした。

10.2.2 実験の方法

出発原料として、燐化ほう素 (BP) が用いられた。これを高温・高压条件下で酸化するため、密封型の金チューブに充填し、ジルコニウム (Zr) 箔を隔て三酸化クロム (CrO₃) を配置した。図16に反応容器の断面図を示す。

つまり、CrO₃がCrO₂に熱分解する過程で発生

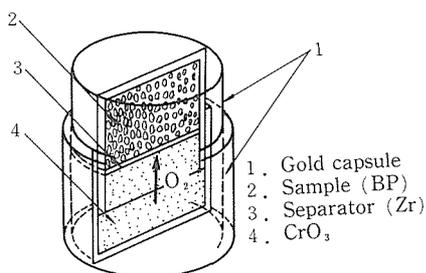


図16 The construction of reaction zone

するO₂がZr箔を通過して、BPの酸化を促すものと期待した。BPはダイヤモンド類似型構造、正確には閃亜鉛鉱型構造であり、常圧下では800°C付近から高活性となるため、分解する。この反応では容器の密閉性を保つことが重要であると考え、金チューブの一端を溶封し、これを二対、茶筒のようにして組み合わせ用いた。融点(1064°C:常圧)を超えない温度条件の反応では、金チューブ容器はBPとの反応不活性である点から最適であった。これをNaClスリーブ、黒鉛発熱体の中に配置し高压セルに組み込んだ。高温・高压実験には、ベルト型装置が用いられた。ちなみに、図17に高压セル構成の断面図を示す。

反応は2~6GPaの圧力条件、800~1350°Cの温度条件で30分から20時間行い、急冷操作によって試料を回収した。得られた試料体からは燐酸化合物を除去するために、蒸留水あるいは希塩酸で洗浄しろ過した。Zr箔は機械的に分離が可能で、CrO₂は磁石による分別操作を行うことができる。

生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察すると共に、粉末X線回折、電子線回折により同定した。なお、格子定数はSiの内部標準を用いて補

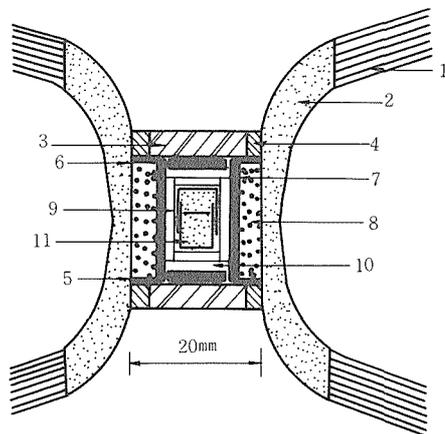


図17 高压セル構成の断面図

- | | |
|-----------------------|-----------|
| 1 紙ガスケット | 10 NaCl円板 |
| 2 パイロフィライトガスケット | 11 試料部 |
| 3 ZrO ₂ 円板 | |
| 4 カレントリング | |
| 5 Mo板 | |
| 6 グラファイト円板 | |
| 7 グラファイトヒーター | |
| 8 NaCl円筒 | |
| 9 NaCl円筒 | |

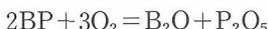
正された測定値から求められ、Rietveld法²¹⁾によるX線回折図形の解析から結晶構造の精密化が図られた。

化学組成は、試料体を十分粉砕し、完全に強酸ないし強塩基によって分解した後、発光分光分析法、吸光光度法などによって決定した。

相対密度は、アルキメデス法もしくは重液法によって測定した。微少硬さは、100gの負荷によるビッカース硬度計を用いて測定した。電気伝導度は試料体を円板状に成形あるいは焼結した後、4端子法により150Kから360Kの温度範囲で測定した。

10.2.3 実験結果と考察

回収された反応容器には潮解性のある化合物が共存するので、蒸留水を用いて十分洗浄・ろ過操作を行った。これは次式で示される所定の反応が完結するとすると、潮解性のある五酸化リンが生成するためである。



本方法で合成された生成物は、暗褐色の不透明体であった。図18に得られた生成物のSEM像を示す。多くの結晶については、その外形が明確ではなく、かつ表面も平滑さに欠けるが、ダイヤモンド構造特有の四面体あるいは八面体の形態を残す結晶も見られる。この図からは、直ちに各々の粒が結晶成長したものか、あるいは固相でトポクティックな反応を行ったものかは判断できない。しかし、出発原料のBPの大きさが、 $< 2 \mu\text{m}$ であったことを考慮すると反応後、燐酸を介して結晶成長した可能性は高いと思われる。ちなみに結晶の大きさは、最大で $110 \mu\text{m}$ 程度となっているこ

とがわかる。

本実験では、金カプセルを反応容器に用いたので、金の融点によって上限温度が制限されたため、正確な合成領域を決定することはできなかった。しかし、 $3.5 \sim 5.5 \text{GPa}$ 、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の圧力、温度条件下で、再現性良くこの反応の進行することが確認できた。

得られた生成物は、化学分析の結果からBとOを2対1のモル比で書き表すことのできる化合物であることが明らかである。本実験では出発原料の割合にも多少左右されるが、BPの酸化反応は2時間以内に完結することができる。

図19に粉末X線回折図形を示す。これからこの図形がダイヤモンドのそれと非常に類似することがわかる。一方、電子線回折によって対称性は三方晶系に属することが明らかになったので、表5に示すように指数づけできた。こうして、格子定数は、 $a = 2.879 \text{Å}$ 、 $c = 7.052 \text{Å}$ と求まる。Rietveld法によって精密化された粉末X線回折図形より算出されたd値、相対強度などについては表に併記

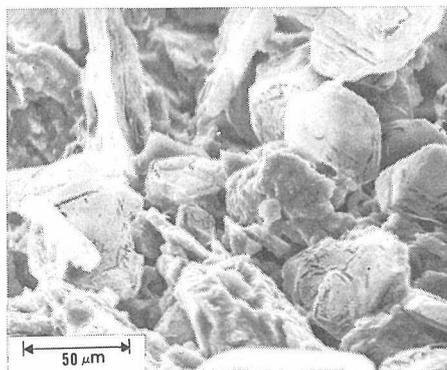


図18 The SEM photograph of B_2O crystals

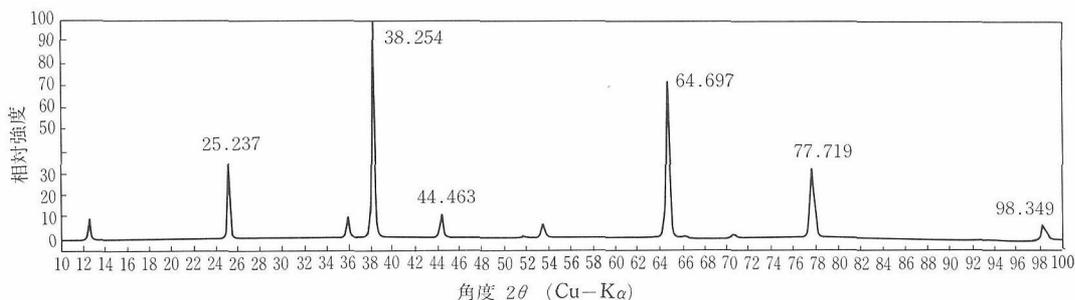


図19 B_2O の粉末X線回折図形

表5 B₂OのX線回折データ

	h	k	l	2θ(cal)	d	INT	2θ(obs)
	0	0	1	12.542	7.05200	9.673	
	0	0	2	25.237	3.52600	39.959	25.237
	1	0	0	35.987	2.49355	12.875	
	1	0	1	38.253	2.35091	41.172	38.254
	0	0	3	38.257	2.35067	100.000	
102	0	1	2	44.463	2.03589	15.776	44.463
	0	0	4	51.814	1.76300	1.183	
103	0	1	3	53.531	1.71045	10.078	
	1	1	0	64.694	1.43965	69.456	64.697
104	0	1	4	64.700	1.43954	70.045	
111	-1	-1	1	66.197	1.41056	0.396	
	0	0	5	66.206	1.41040	1.520	
112	-1	-1	2	70.610	1.33283	4.544	
	2	0	0	76.314	1.24677	0.412	
201	0	2	1	77.717	1.22773	18.357	77.719
113	-1	-1	3	77.720	1.22770	36.142	
105	0	1	5	77.725	1.22763	15.477	
	2	0	2	81.886	1.17545	0.677	81.890
	0	0	6	81.896	1.17533	0.030	
114	-1	-1	4	87.383	1.11510	0.502	
203	0	2	3	88.748	1.10144	0.663	
106	0	1	6	92.859	1.06315	1.019	
204	0	2	4	98.348	1.01795	17.987	98.349
115	-1	-1	5	99.735	1.00749	1.313	
	0	0	7	99.743	1.00743	0.097	

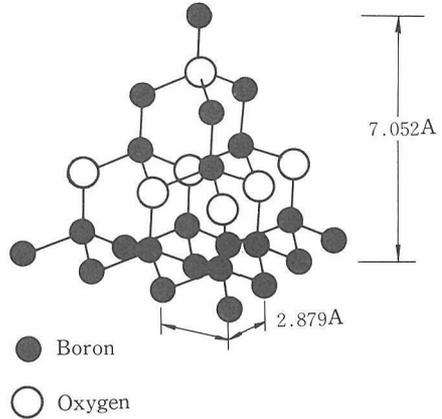


図20 Schematic diagram of linkage of B-O and B-B.

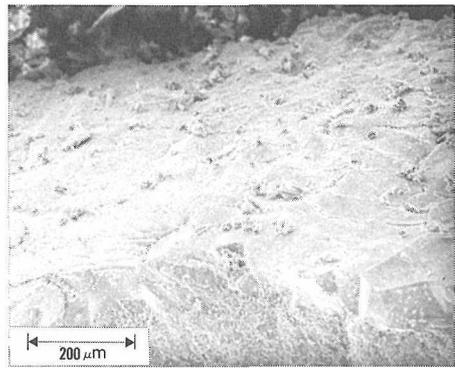


図21 The SEN photograph of sintered B₂O

した。

密度測定の結果、2.48g/cm³となったことから、単位胞中の分子数、Zは2として求まる。消滅則にしたがうと、空間群はP3に属する。このことは電子線回折の結果からも確認できた。このようにこの化合物では、ダイヤモンド型あるいは閃亜鉛鉱型と比較して対称性は低下する。つまり、構造で同じ位置を原子が占めたとしても、化学組成から判断できるように、構成元素の割合が2対1であり、周期性が異なることによる。この結晶構造を模式的に図20に示した。

この図で示されるように、ほう素と酸素が作るイス型の六員環が二つ、ほう素だけからなるイス型の六員環が一つ、a、b、cの繰り返しによってダイヤモンド構造のc軸方向に積み重なった形をしているものと考えられた。B-O及びB-Bの平均原子間距離は、1.763Åと計算される。この値は、ダイヤモンドのC-C (1.54Å)、立方晶窒化ほう素のB-N (1.57Å)、この出発原料でもある燐化ほう素のB-P (1.97Å)の原子間距離と比較すると、原子半径から考えて妥当な中間値を示すことが分かった。

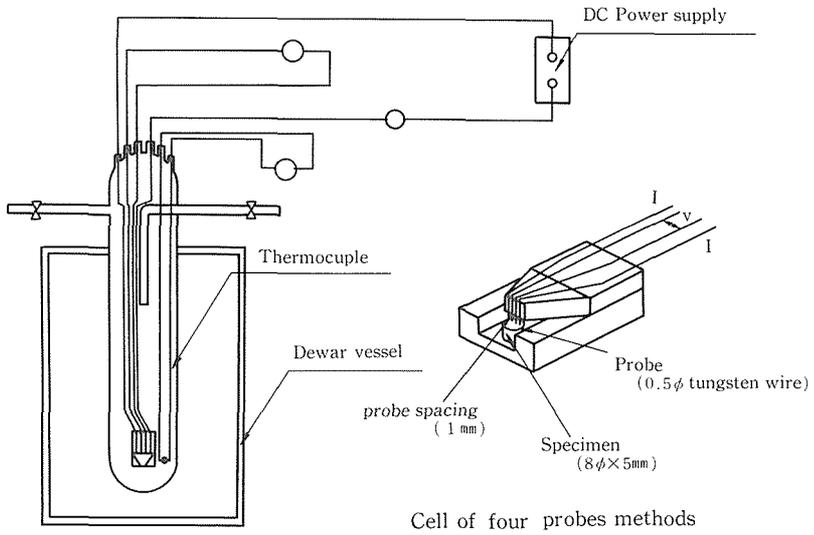
B₂O焼結体は、B₂O粉末を出発原料として6GPa 1000°C、約30分の焼結条件で行われた。焼結体の相対密度は、最大で約92%となる。ちなみに、希酸処理を行い得られた焼結体表面のSEM像を図21に示した。

これより、各々の粒は150~200μmの範囲で成長している様子が認められた。この焼結体の微小硬さはビッカーススケールで33.5~40.5GPaとなり、これはほぼcBNとB₄Cの間に匹敵する硬さであることを示唆する。

図22に、これら焼結体の比抵抗に対する温度依存性を示した。

抵抗値の温度依存性は、正の勾配を示し、図に示す関数系で表すと直線関係にあることがわかる。つまり、これから、0.21~0.29eVの活性化エネルギーをもつ半導体であることを示唆している。

B₂Oの焼結体についての化学分析の詳細はまだ



The measurements of resistivity

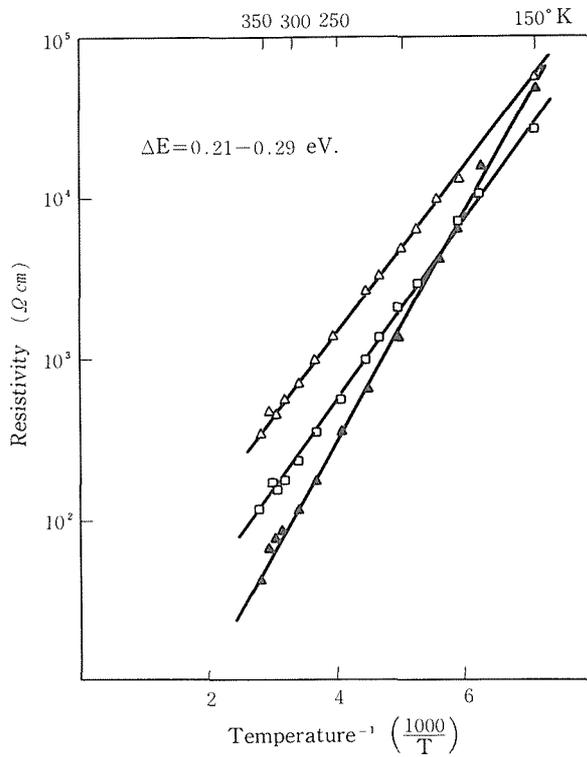


図22 The reciprocal temperature dependence of electric resistivities.

検討中である。したがって、焼結過程で拡散の勾配に基づく粒界の化学組成の均質性、あるいは出発物質 B_2O_3 の中に含まれる不純物としてのPの影響などについては非破壊的手段によって調べる必要があり、電気的性質への影響も考慮されねばならないと考える。

以上、本実験で初めてダイヤモンド類似型構造をもつ B_2O_3 の存在が明らかにされた。

しかし、ダイヤモンド類似型構造をもつBPを構造的な反応、転移などのし易さの点から判断して、これを酸化する方法だけではなく、BとOとを直接反応させる方法なども今後検討の対象とする必要を感じる。また、材料として用途開発の潜在性を探るためには結晶成長に係わる問題、例えばフラックス法などでより大きな単結晶を育成する方法などが検討されるべき点と考える。

これまでの結果から、この物質は、高い電気伝導性を示す超硬度物質であることを特徴とする。また、比較的、耐蝕性にも優れていることからダイヤモンドや立方晶窒化ほう素とは違った新しい用途開発のできることを期待したい。

謝辞 本研究は一部、新技術開発事業団の助成金の援助を得た。また、本研究の考察を進めるに当たって東北大学工学部応用化学科教授島田昌彦博士ならびに助手佐藤次雄博士に熱心なご議論を頂いた。更に、技術的な御指導及び高圧力実験用の装置をご提供下さった昭和電工(株)、西村二郎部長、飯塚栄一課長ならびに関係者各位に対し、ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., **26**, 956 (1957)
- 2) R.C. DeVries and J.F. Fleischer, J. Crystal Growth **13/14**, 88 (1972)
- 3) H. Saito, M. Ushio and S. Nagao, 窯業協会誌, **78**, 7 (1970)
- 4) L.F. Vereshchagin, I.S. Gladkaya, G.A. Dubitskii and V.N. Slesarev Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorg. Mater., **15**, 256 (1979)
- 5) T. Kobayashi, J. Chem. Phys., **70**, 5898 (1979)
- 6) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., **16**, 2227 (1981)
- 7) L.E. Hibbs and R.H. Wentorf, Jr., High Temp.-High Press., **6**, 409 (1979)
- 8) 矢津修示, 特公昭54-46211
- 9) R.R. Wills, Int. J. High Tech. Ceram., **1**, 139 (1985)
- 10) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, Mat. Res. Bull., **7**, 999 (1972)
- 11) F.R. Corrigan, High-Press. Sci. Tech., **1**, 994 (1979), 特開昭55-167110
- 12) 佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩, 特願昭56-040563
- 13) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mat. Sci., **14**, 1676 (1979)
- 14) 遠藤忠, 福長脩, 佐藤忠夫, 特願昭57-057549, 遠藤忠, 佐藤忠夫, 福長脩, 特願昭57-168083
- 15) O. Brafman, G. Lengyel and S.S. Mitra, Solid State Commn., **6**, 523 (1968)
- 16) R.M. Chrenko, Solid State Commn., **14**, 511 (1974)
- 17) P.J. Giesse, S.S. Mitra, J.N. Plendl, R.D. Griffis, R. Marshall and E.A. Pascoe, Phys. Rev., **155**, 1039 (1967)
- 18) G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solid, **34**, 321 (1973)
- 19) H.T. Hall, Science, **148**, 1331 (1965)
- 20) H.T. Hall and L.A. Compton, Inorg. Chem., **4**, 1213 (1965)
- 21) H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., **2**, 65 (1969), 泉富士夫, X線分析の進歩, **14**, 43 (1983)

11. 常圧相窒化ほう素に関する研究

11.1 菱面体晶窒化ほう素の合成と衝撃加圧による立方晶窒化ほう素の合成

11.1.1 はじめに

常圧下で合成される窒化ほう素 (BN) は、黒鉛によく似た層状の結晶構造をもち、六方晶 BN (hexagonal BN, hBN) と呼ばれる。層状 BN および黒鉛の結晶構造を図 1 に示す。hBN は黒鉛と同じ二層周期ではあるが、黒鉛とは層の積重なり方が異なる¹⁾。通常の合成法では hBN が得られるので、これが BN の常圧安定相とされている。

一方、Herold 等²⁾は、シアン化カリとほう砂との溶融混合物から得られる BN の中に、菱面体晶系の β -グラファイト類似の構造をもつものが含まれていることを見出し、三層周期の BN の存在を示唆した。これが rBN (rhomohedral BN) である。

ところで、閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ高压相の立方晶 BN (cBN) は、ダイヤモンドが不得意とする鉄系材料の研削にも使用できる秀れた硬質物質である。三回軸方向から見た cBN は三層周期であり、この方向での BN 原子配列は同じ三層周期の rBN と同じである。このことから、高压下での

rBN \rightarrow cBN 転移を期待した。

Herold 以来、rBN に関する報告はなかったが、我々のグループは whisker として、始めて、純粋な rBN を合成し³⁾、衝撃加圧による cBN への転換を明らかにした⁴⁾。しかし、whisker の合成には特殊な条件を要し、収量が極めて少ない、このため rBN の他の性質は、まだ調べられていない。

hBN で調べられた層状 BN の性質を黒鉛と比較すれば、耐熱性 (分解温度 2300°C) に秀れ、GaAs などの熔融体に対し耐蝕性が高く、潤滑性があるなどは黒鉛に似ている。しかし、バンドギャップ (~ 6 eV)⁵⁾ が大きく、BeO に匹敵する絶縁性 (1000°C で $10^6 \Omega \text{m}$)⁶⁾ を示し、透明体である、などの性質は黒鉛と異なる。このため、BN では分光学的手法が広く活用出来る。hBN の蛍光スペクトルは豊富な構造を有し、1000°C 以上までも発光し⁷⁾、応答速度が 1 nm と極めてはやく、発光効率が良いなどの特徴をもつ⁸⁾。純粋な rBN が多量に合成できれば、hBN と rBN とを比較しながら研究でき、BN の層面内に由来する性質と層間に係わる性質とが明確に区別できるものと期待される。

11.1.2 rBN の合成

rBN の合成においては、hBN の共生が問題となるので、hBN の成因を明らかにし、これを除く

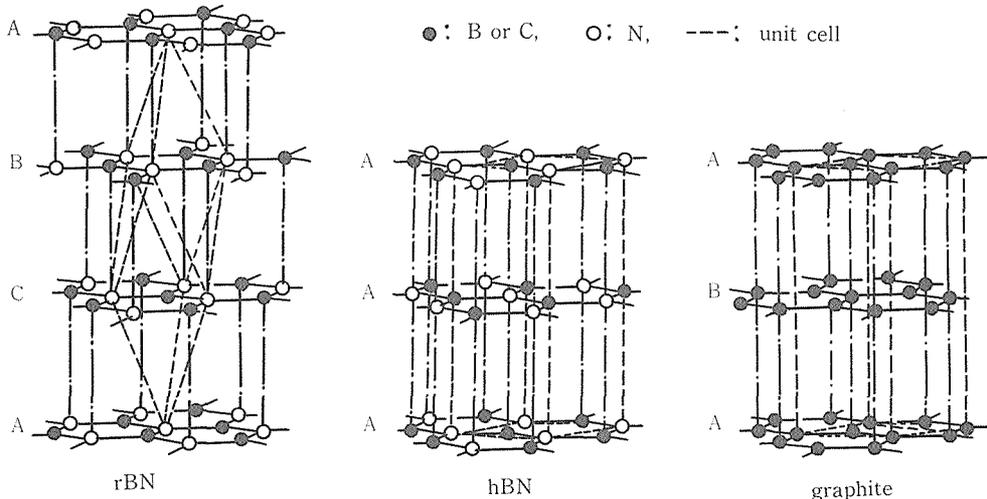


図 1 層状 BN と黒鉛の結晶構造

必要がある。rBNの生成には、一価の陰イオンが関与しているらしい。本研究では、これらを総合的に検討し、rBNの合成法を確立した。また、この過程でhBNの新合成法を見出した。合成したrBNについて、二、三の性質と、cBN合成原料としての可能性をしらべた。

11.1.2.1 酸化物によるhBN化の促進

800°C以下で合成したBNは、通常、積層周期が乱れている(turbostratic BN, tBN)。これを高温に加熱すると周期構造を持つBNが得られる。この過程をgraphitizationとよぶ。Thomas等⁹⁾は、尿素とほう酸から合成したtBNのgraphitizationは B_2O_3 の存在下で促進され、hBN化することを示した。Lenihan等¹⁰⁾は二ほう酸メラミンを800°Cで熱分解してtBNを得た。メラミンと B_2O_3 に水を加えて反応させ、これを加熱して得られるBN(図2 d-e)は比較的均一な組成をもつので、hBN化に及ぼす B_2O_3 の効果をしらべるのに都合がよい。下式(1)に従えば、 B_2O_3 /メラミンの混合比が3以上のとき B_2O_3 が過剰に存在する。



図3に示すように、graphitizationは B_2O_3 /メラミン比に強く依存し、混合比が3以上のとき1100°CからhBN化が始まる。図2 eはこれを2100°Cに加熱して得られたBNのX線回折図である。この方法は、図2 eのように結晶性の良い均質な粉末が容易に得られるので、hBNの新合成法として実用化が期待される。

一方、混合比が1.5以下のときは、1500°Cにおいてもgraphitizationは殆んど進行しない(図3 b)。このtBNのhBN化には B_2O_3 ばかりでなくNa、K等のほう酸塩や水酸化物の添加も効果を示す。図2 bは、 KBO_2 を添加して再加熱したときのhBN化の様子を示した。

11.1.2.2 自発的なhBN化

danilenko等¹¹⁾、葛葉等¹²⁾による層状BNの室温での層間結合エネルギーの計算によれば、hBNが安定相である(11.2参照)。また、diboranを分解して得られた無定形ほう素を窒素中で2100°Cに加熱して得られた純粋なBNはhBN(10 $\bar{1}$ 0)のX線回折線を示す(図2 a)。これらの事実は、室温から2100°CにわたってhBNが安定相であることを示唆しており、上記の酸化物は、この自発的なgraphitizationを促進するものと考えられる。黒鉛で

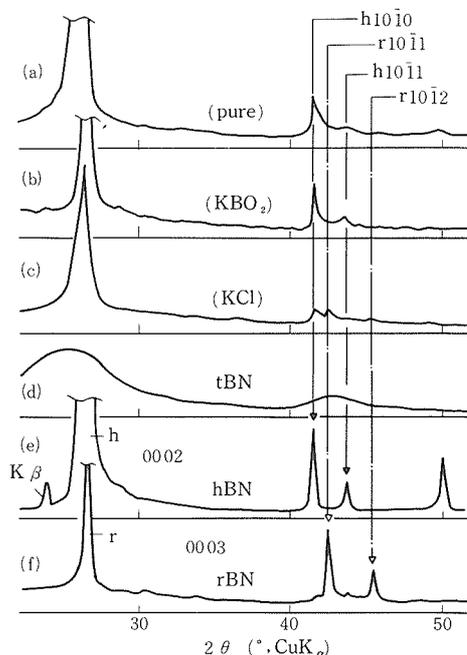


図2 BN粉末のX線回折図(全て六方晶格子で指数づけした)

- a: 無定形ほう素を窒素气流中で2100°Cに加熱して得られたBN。
 bとc: tBN(d)に各々 KBO_2 , KCl を加えて1040°Cに加熱したBN
 dとe: メラミンと B_2O_3 とから各々800°C, 2100°Cで合成したtBNとhBN
 f: 黒鉛抵抗炉中で、 B_2O_3 とHCNの反応で得られrBNを2100°Cに加熱したものの。

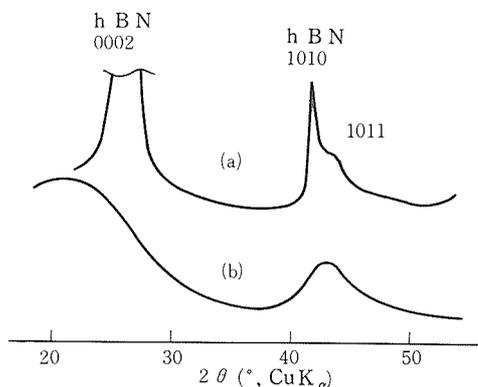


図3 メラミンと B_2O_3 と水の混合物を1200°Cに加熱して得られたBNのX線回折図。

- a: $B_2O_3/C_3N_6H_6 = 3$ (モル比)
 b: $B_2O_3/C_3N_6H_6 = 1$ (モル比)

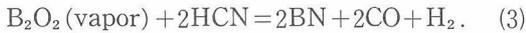
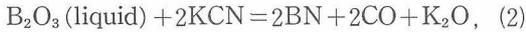
の考え方を援用すれば、酸素は不規則な結合を切断してgraphitizationを促すのであろう。

11.1.3 rBNの生成機構

11.1.3.1 rBNの生成に係わる化学種

上記の結果から推測すれば、rBNは準安定相であり、その生成には何らかの非酸化物が関与しているものと考えられる。そこで、過去にrBNを生成した例を詳しく調べた。

黒鉛を発熱体およびるつぽに用い、酸素を不純物として含むBNを窒素中で1500°C以上に加熱すると、気相を介して約1200°Cのるつぽ及び炉壁にrBNのwhiskerが析出する(図4, 図2f)。この際、炉に水分が含まれていることが必要であった。これらの事実から、ほう素酸化物は、高温部で B_2O_3 として気化し、窒素気流で低温部に輸送され、炉内で発生したHCNにより還元窒化されてwhiskerを生成するものと結論した(3式)。またHCNを意識的に添加することによりこれを確認した⁹⁾。一方、Hérolde等のKCNと B_2O_3 の反応は2式のように表されるであろう。



Héroldeの系において得られたBNの結晶構造と、KCNと B_2O_3 の混合比との関係を図5bに示す。KCN/ B_2O_3 のモル比が2以上のときはhBNとrBNの混合物が析出し、(3)式に対応してKCNが残留する(図5a)。1以下ではhBNのみが生成する。また、1と2の間で生成するBNは結晶性が低い。これらの事実は、過剰のKCNがrBNの生成に

係わり、 B_2O_3 はhBN化を促進することを再び示している。whiskerの生成においても、多量の酸化ほう素の供給は結晶性を低下させ、hBNの混入をまねく⁹⁾。

(2), (3)式の反応系には共通して、CN基が存在する。CN基を一価の陰イオンと解釈し、塩素イオンについてその効果を調べた。tBNにKCl等を混合して加熱したとき、図2cに示したように、(10 $\bar{1}$ 1)回折線が観測されrBN化の兆候がみられた。

11.1.3.2 rBN生成の温度条件

前述のように、高温下では自発的hBN化が進む。一方、低温ではgraphitizationの進行が遅い。図6は、héroldeの方法において加熱温度を変えて得られたBNのX線回折図である。1040°Cまでは、rBNの回折線が、ややhBNに勝って成長するが、1100°C以上では、hBNの比率が増す。したがって、1050°C前後が結晶性の良いrBNを高比率で得る最適温度である。しかし、この系においては、KCN/ B_2O_3 の最適混合比においても数10%のhBNの混入は避けられない。この原因は、出発物質の一方が酸化物であるので、加熱初期にhBNの萌芽が生じるためと考える。

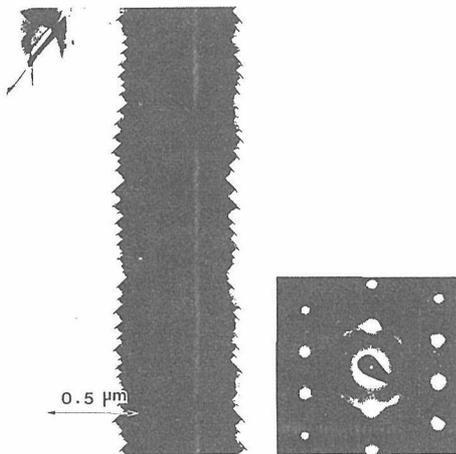


図4 rBN whiskerの電子顕微鏡写真と電子線回折図

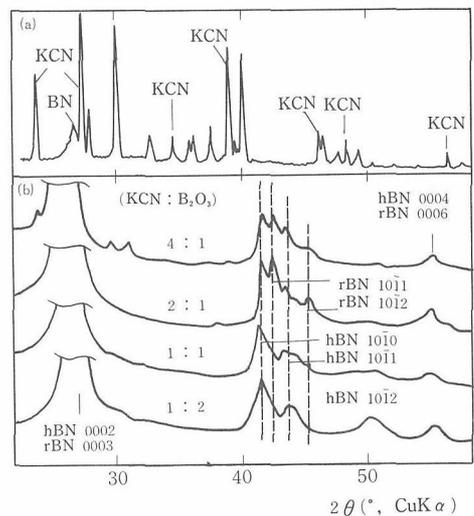


図5 KCNと B_2O_3 とから930°Cで合成したBNのX線回折図
a: 水洗前 b: 水洗後

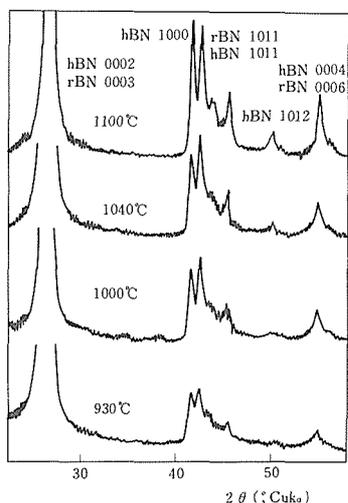


図6 KCNとB₂O₃の2：1混合物を加熱したときの生成物のX線回折図と加熱温度との関係。

11.1.3.3 rBNの生成に対する1価の陰イオンの作用機構

Danilenko等¹²⁾、葛葉等¹³⁾の計算によれば、hBN、rBN及び仮想的なABAB……構造を持つBNの層間エネルギーは殆んど等しく、約1.9 kcal/molと小さい。従って、これらの構造を決める要素は熱力学的安定関係よりも生成機構に支配されるとしても不思議はない。一価の陰イオンの作用については、以下のように考える。

成長しつつあるBN結晶子の最外層上に漂うBN層片のほう素原子に陰イオンが付加したとする。図7には、Clイオンで示した。このときBN層のsp²結合は、ふっ化黒鉛の層のように、sp³四面体結合に変わり、塩素が付加したB原子と結合している三個のN原子に孤立電子対が形成され下方に突き出す。この層が結晶上に落ち着こうとするとき、その重なり方がhBN的であれば、孤立電子対と真下のB原子との間に斥力を生じる。一方、rBN的であれば、BN網面の穴の位置に孤立電子対が突き出し、反発が避けられ落ち着くことができる。一度こうした核が出来ると、それに支配されて層が広がっていく。

11.1.3.4 NaBH₄-NH₄Cl系によるrBNの合成

以上の考察によれば、純度のよいrBNを合成するためには非酸化物を原料に用い、反応初期から陰イオンを働かせる必要がある。塩化アンモニウ

ムとほう水素化ナトリウム(NH₄Cl/NaBH₄>1)の混合物を900°Cで24時間加熱したときrBNを主とするBNが得られた(図8)。

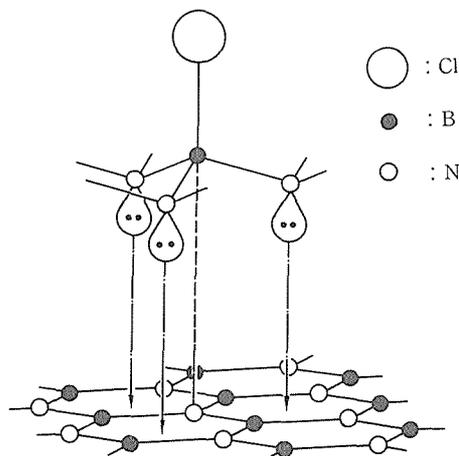


図7 成長しつつあるBN結晶上に落ち着こうとするBN層片のモデル。B原子に塩素が付加し、BN結合が四面体的となり、N原子から孤立電子対が下方に突き出す。

図9のX線回折図に見られるように、1400°C以上で加熱すると生成物は主にtBNである。また、800°C以下でもrBNの比率は急激に下る。この間の温度では、高温ほどrBNのtBNに対する比率が低下した。

結晶性、収率、再現性等に関して最も良い結果は上記の混合物を600°Cに加熱反応させたのち、KCNを加えて1050°Cで10時間再び加熱することにより得られた(図10と11)。

この結果は、次のように説明される。NaBH₄とN₄Clとの反応は600°Cまでに完結する(図12)。式4の反応で生成したNaClが融解(m.p.:800°C)した時点からClイオンは効果を示し始める。しかし、B-Cl結合は弱く、温度が上がると容易に破れる。whiskerの生成やhéroldの系で見られたようにCNはより強力に1200°Cまで効果を示し、また、還元剤として作用し酸素によるhBN化を抑制する。

11.1.4 rBNの性質

11.1.4.1 高温での安定性

図10は、窒素中で2100°Cで10時間加熱したrBN

粉末のX線回折図である。この温度でもrBNの構造は安定であり、回折線は鋭くなる。これはwhiskerについても同様である(図2 f)。rBN→hBNの転換には各層の60°回転,あるいは、層内の強い結合を切断しての再配列を要するので、層の発達

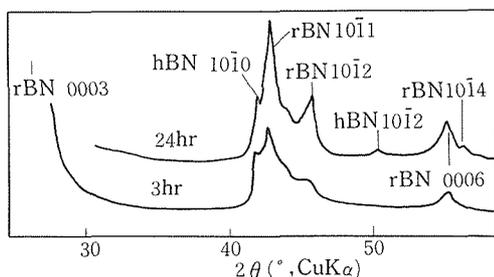


図8 NaBH₄とNH₄Clとの混合物からのrBNの生成を示すX線回折図(900°C)

したrBNとhBNの間には大きなエネルギーバリアーが存在するものと考えられる。一方、rBNのABCABC……からグラファイト形のABAB……構造への転換は単なる層間の滑りで可能である。図10において、hBN(10 $\bar{1}$ 0)と指数付けた微小ピークについては、この構造との関係でまだ検討の余地がある。

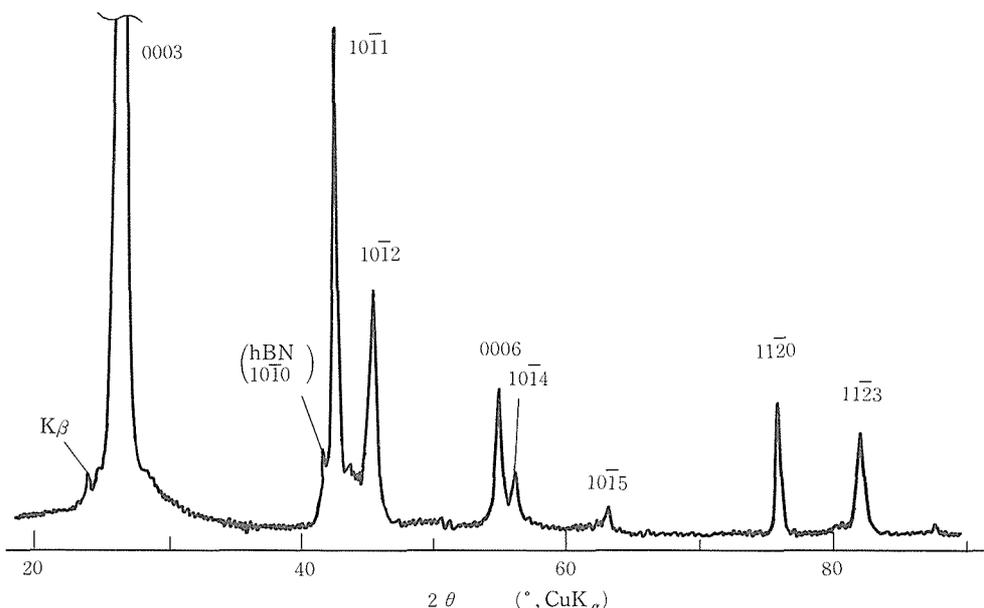


図10 rBNのX線回折図。NaBH₄とNH₄Clとから得られる粗成rBNにKCNを添加して、1040°Cで結晶化し、2100°Cで安定化したrBN。

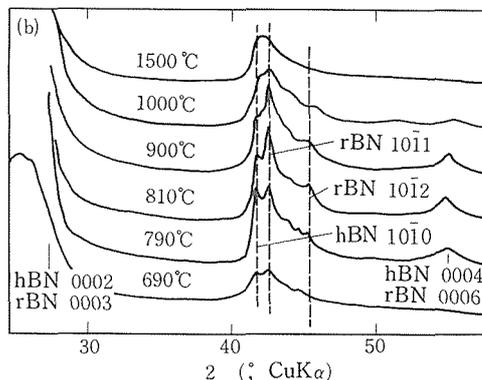


図9 NaBH₄とNH₄Clとを加熱した時のrBNの生成状況と加熱温度との関係(X線回折図)

11.1.4.2 格子定数, 結晶子径

(0006)および(11 $\bar{2}$ 0)回折線から求めたrBNの格子定数を示す。

$$c = 10.00 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad a = 2.507 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

この値に相当する層間距離は、hBNのそれ(3.33 Å)と一致する。一方、aについては誤差範囲内で一致しているが、中心値(hBN: 2.504 Å)は大きい。この差は層内の結合状態との関連で興味深いところであり、さらに精密な測定がまつれる。

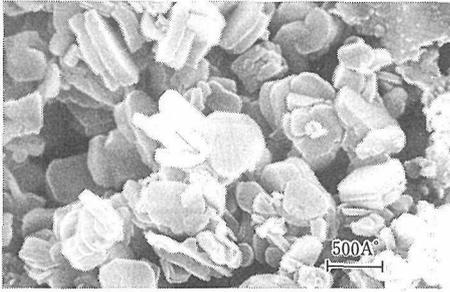


図11 図10に示したrBNのSEM像

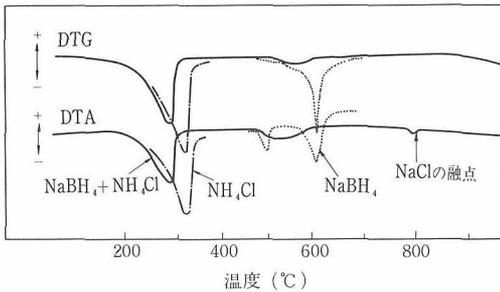


図12 NaBH₄とNaNH₄との反応過程を示す示差熱-微分熱重量曲線。NH₄Clの分解点で反応が始まる。600°までに反応は完結し、800°Cまで脱水素、BN化がつづく。食塩の融解による吸熱ピークが見られ、この温度以上でrBN化が進行する。

共通して観測される1370cm⁻¹のラマン線は面内振動によるものである。この波数の一致は層内の結合様式がhBNとrBNで同じであり、層間の原子配置に影響されないことを示している。一方、hBNでは不活性である面外振動モードが、rBNでは観測される。

表1 hBNとrBNの振動モードとそれらの既約表現(作表葛葉)、及びhBNとrBNの単位格子(左)

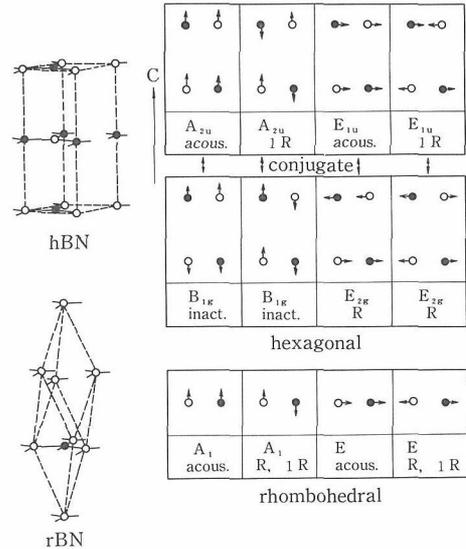


表2 rBNのラマン周波数
面外モードの推定値はhBNの赤外吸収¹⁴⁾による

	推定値	実測値
3E (面内振動)	約1300cm ⁻¹	1366cm ⁻¹
3A ₁ (面外振動)	約800cm ⁻¹	760~840cm ⁻¹

このラマン線は、760~840cm⁻¹と幅広であり、この解明は今後の課題である。whiskerに較べて、粉末のラマン線の立ち上がりは大きい。whiskerの側面には湾曲した形状が見られ(図4)、結晶格子の不完全性を示唆している。これらの結果は、本研究で得られたrBNの粉末の完全性の高さを示している。

11.1.5 rBNからのcBNの合成

図14に示すように、hBN、rBNと高圧相BNとのあいだには、簡単な対応関係がある。物質に飛翔体を衝突させると物質内を衝撃波が通過する。こ

(0006) および (11 $\bar{2}$ 0) 回折線の半価幅から求めた平均粒子径を示す。

c軸方向: ~300Å a軸方向: ~600Å

これは、このrBNの結晶子は層面がやや発達したテーブル状の結晶であることを示しており、図10のSEMの写真に示す形状と対応する。

hBNの場合、結晶子は通常層面がよく発達した薄板状であり、この傾向は、層間の結合が主にファンデルワールス力によるものであることを考えれば理解できる。これに比してのrBNの粉末やwhiskerに見られる層面の発達の低さは、rBN本来の性質によるものか、あるいは生成の機構に係わるものかその由来の解明は、さらに良質なrBNの合成、応用、性質の解明にとって重要である。

11.1.4.3 rBNのラマンスペクトル

hBNとrBNの結晶構造に対応する振動モードを表1に示す。

図13には、rBNの粉末とwhiskerのラマンスペクトルを、hBNとの比較で示した。hBN、rBNに

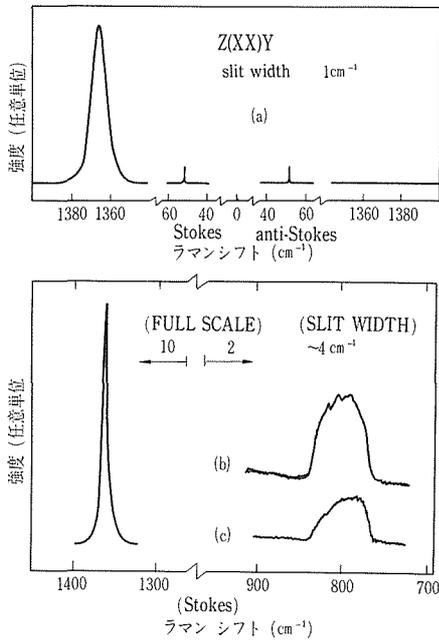


図13 rBNとhBNのラマンスペクトル
 a: hBN⁽¹³⁹⁾ b: rBN粉末 c: rBNwhisker 励起線波長: 514.5nm, 室温.

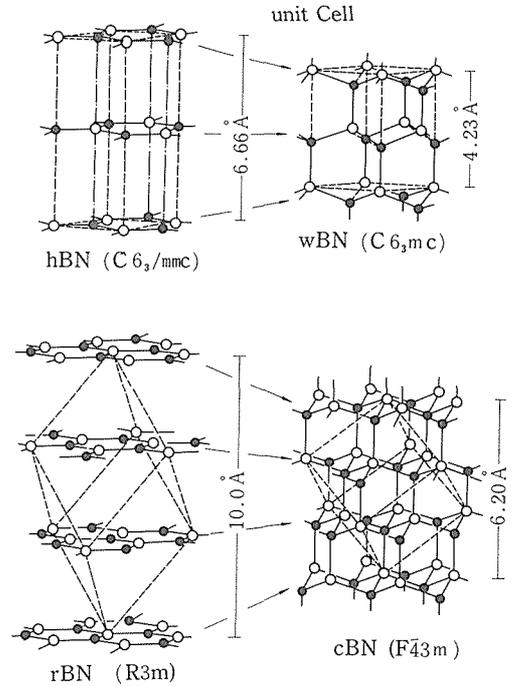


図14 常圧相BNと高压相BNの関係

の衝撃波の伝播にしたがって超高压力が発生する。この衝撃加圧法によれば圧力発生時間が μ 秒程度と短時間であるので、出発物質の結晶構造を反映した高压相転移が期待される。hBN \rightarrow wBN転移については知られていたが^{14,15)}、我々は、rBNのwhiskerを衝撃加圧してrBN \rightarrow cBN転移を実現し、tBN \rightarrow cBN転換に比べて格段に転換率の高いこ

とを示した。また、hBN \rightarrow wBN転移において単結晶と粉末を比較し、出発物質の結晶性と得られたwBNの結晶性とが対応することを示した。これらのことから、衝撃加圧による転移は無拡散型であると結論した。この結果、高収率でcBN粉末を得るために、良質なrBNの量産方法の確立が期待された。

図15に、本研究で量産が可能になったrBN粉末

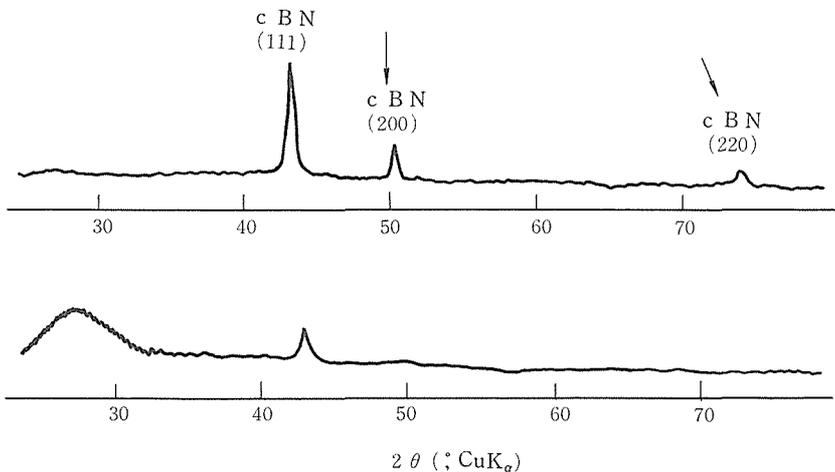


図15 本方法によるrBNを衝撃加圧(40GPa)して得られたcBNのX線回折図(上)。下図はtBNを衝撃加圧したもの。

を衝撃加圧して得られたBNのX線回折図をtBNから出発した場合と比較して示した。衝撃加圧はいわゆるマウストラップ法¹⁷⁾によった。原料の(0003)回折線は殆んど残存せず、cBN以外の相の生成も見られない。これは、高転換率で、良質なcBNが得られたことを示している。この結果はrBNを原料とするcBN合成に見通しを与えるものである。

ま と め

本研究で、rBNの合成法は一応確立された。これによりrBNの性質が解明されるものと期待される。得られた粉末は、1000 Åに充たないので、粒成長の条件を見出す必要がある。衝撃加圧によるcBNの合成においても、生成物結晶粒の粗大化が課題である。これには、hBN→wBN転移において一部確認したように、適当な触媒の併用を検討する必要がある。

なお本研究の後半部は55～59年度特別研究促進調整費“大型超高圧力発生システムに関する特定総合研究”によった。

参 考 文 献

- 1) R.S. Pease, Acta Cryst. 5, 356 (1952).
- 2) A. Hérold, B. Marzluf and P. Pério, Compt. Rend. 246, 1866 (1958).
- 3) T. Ishii, T. Sato and Y. Sekikawa J. Cryst. Growth, 52, 285 (1981).
- 4) T. Sato, T. Ishii and N. Setaka J. Am. Ceramic. Soc., 65, C162 (1982).
- 5) T. Ishii and T. Sato, J. Cryst. Growth, 61, 689 (1982).
- 6) 佐藤忠夫他 特許1327525
- 7) E. Tiede & H. Tomaschek, Z. anorg. u. allgem. Chem. 147, 111 (1925) S. Larach & R.E. Shrader. Phys. Rev. 104 68 (1956).
- 8) K. Era, F. Minami and T. Kuzuba, J. Luminescence, 24/25, 71 (1981).
- 9) 科学技術庁無機材質研究所研究報告第27号, 第3章, 16 (1981)
- 10) J. Thomas, Jr., N.E. Weston and T.E. O'connor, J. Am. Chem. Soc., 84, 1753 (1962).
- 11) V.M. Danilenko, A.V. Kurdyumov and A.V. Meike Sov. Phys. Crystals, 26, 191 (1981).
- 12) T. Kuzuba, T. Sato, T. Ishii and T. Arai, Phys. Rev., B32, 1230 (1985)
- 13) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii and T. Sato, Solid State. Commun., 25, 863 (1978).

- 14) R. Geick, C.H. Perry and G. Rupprecht, Phys. Rev. 146, 543 (1966).
- 15) G.A. Adudurov, Z.G. Aleiv, L.O. Atovmyan, T.V. Bavina, Yu. G. Borod'ko, O.N. Breusov, A.N. Dremia, A. KH. Muranevich and S.V. Persin, Soviet Phys. Dokl., 12, 173 (1967).
- 16) T. Akasi, A. Sawaoka, S. Saito and M. Araki. Japan. J. Appl. Phys., 15, 891, (1976).
- 17) N. Setaka and Y. Sekikawa. J. Am. Ceram. Soc. 63, 238, (1980).

11.2 六方晶窒化ほう素の層間結合

11.2.1 はじめに

各種結晶の内では層状結晶では層間の結合力が著しく弱い事が知られている。とりわけグラファイトと層状BN結晶ではその傾向が強い。ここでは層状BN結晶の内では六方晶であるものの層間結合力を実験値を用いた古典的なモデルで取扱った結果の要約を記す¹⁾。距離の逆12乗に依存する反発ポテンシャル項の格子和をすべて取り入れた場合にはモデルは実験値とconsistentにはならないが、B—B, N—N, B—Nの最近接原子対以外の反発項を無視した場合にはconsistentな結果を与える。この場合に有効電荷は±1.6eとなる。他に結合エネルギー、ポテンシャル定数、いわゆるrigid-layerモードのフォノン分散関係、関連する弾性定数等について検討した。なお今回の取扱いは実験データの誤差を考慮していないという点で不完全なものであり、今後改良される必要があると思われる。

この研究におけるモデルとしては筆者の経験上の制約により、最も単純と考えられるものを選んだ。即ちイオン結合性に基づくCoulombポテンシャルとLennard-Jonesによるvan der Waalsポテンシャルの和により、その層間結合力が記述できると仮定するものである。しかしながらここで問題にしている六方晶窒化硼素の様に結合異方性の極端に大きな結晶に適用する事が妥当であるかどうか吟味が必要であるが、この点は後で簡単に触れる。六方晶窒化硼素と類似の結合異方性を有する黒鉛に関しては、C面内の剪断力(ずれの力)の場合を除きLennard-Jonesモデルが比較的有効である事が知られている²⁾。DiVincenzo等による密度関数による方法は更にすぐれた結果を与えている³⁾。

六方晶窒化硼素に関する従来の研究は van der Waals力とクーロン力で記述する現象論的モデルに基づいてなされていた。今回の研究では幾つかの実験データを取り入れた方法を試みたが、類似の方法は既に幾つかの層状結晶について Katakama等⁴⁾とMori⁵⁾によって用いられ良い結果を得ている。

今回の研究は van der WaalsとCoulombポテンシャルに基づいて六方晶窒化硼素の層間結合を調べる事にある。その場合ポテンシャル定数は、各原子対間のポテンシャル項の格子和と微分値が対応する実験値及び実験値から導きだされる値に合致するように定めている。これらのポテンシャル定数を用いて、層間結合力に係わる幾つかの物理量を求めた。たとえば各層がほぼ一体となって相互に振動するいわゆる rigid-layer phonons と呼ばれるものの分散関係を導いた。更に3次の弾性定数のなかで C_{333} と C_{443} の値を推定した。以下で順次、格子和の計算、ポテンシャル定数の導出、これらの定数を用いた各種計算の結果等を記す。

11.2.2 計 算

結晶の結合エネルギーは本来多原子系全体として扱われるものであるが、層状結晶において層間の結合が緩やかである場合には次の様な近似が妥当と考えられる。即ち、結晶を構成する任意の原子 i とそれと同じ層内にあるすべての原子との間の結合エネルギーと、原子 i とは別のそれぞれの層に属するすべての原子と原子 i の間の結合エネルギーを分離して扱うことができる。後者のエネルギーはいわば原子1個当りの層間結合エネルギーと呼べるものであるが、ここで次の仮定をおこう。即ち、層間結合エネルギーは異なる層に属する原子 i と j の間の2体ポテンシャルを j について加えたもので近似できるとする。

六方晶窒化硼素の結晶の場合には同一層内の最近接原子間の結合ではイオン性と並んで共有性も強いので、この2体ポテンシャルの近似はかなり荒いと思われるが簡単のためそのような近似に基づき話を進める。更に結合エネルギーとしては硼素原子と窒素原子1対当りの量を問題とする事にする。

2体ポテンシャル ϕ_{ij} としては次式で表わされる2中心形のものを考える。

$$\phi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + D_{ij}r_{ij}^{-12} + q_i q_j e^2 r_{ij}^{-1} \quad (1)$$

ここで r_{ij} は原子対 i と j の中心距離を表わし、 A_{ij} と D_{ij} はいわゆる Lennard-Jones のポテンシャル定数を、更に q_i と q_j は電子電荷の絶対値 e を単位とする原子 i と j の有効電荷を表わす。

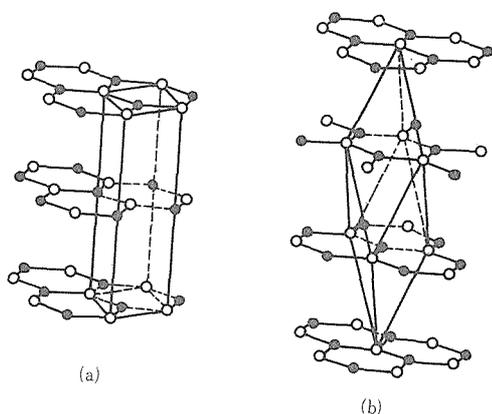
六方晶窒化硼素の場合にこの形の表式は既に Danilenko等⁶⁾によって用いられているが、彼等の扱いはポテンシャル定数は他の結晶のデータ等から間接的に推定されている。我々の研究ではこの定数等を(1)式及びその微分に対する格子和を各種実験データとつき合わせる事により決める。但し、六方晶窒化硼素のデータだけでは不足なでもう一方の層状構造をもつ菱面体晶のデータも一部使う事になる。(1)式の第3項の表式は極性原子の電荷分布が球対称の場合に正しいが、実際には六方晶及び菱面体晶窒化硼素では結合異方性が強い事に対応して、硼素と窒素の電荷分布はともに球対称分布からかなりずれている。そのずれの主要部は双極分布であり、六方晶窒化硼素では対称性により零であるが、もう一方の菱面体晶では積層様式の差異を反映して双極分布の成分は消えない。しかし層面内での最近接原子間距離が層を隔てた最近接原子間の距離より著しく小さいので、双極分布の静電ポテンシャルの結合エネルギーに対する寄与は十分小さいと考えられ、(1)式の第3項で近似できる。

次の項目で説明する事になるが、ここではポテンシャル表式(1)とその適当な微分式に対する格子和を必要とする。第3項のCoulombポテンシャル部についてはGreen等がEwald法に従って求めた式によっている。第1項と第2項の van der Waals項についてそれぞれの項ないし適当な微分式を格子の局所対称性を考慮する事によりかなり容易に計算できる。ここではその細かい手続と具体的な値を記すことを省く事にする。

11.2.3 格子和と実験値の対応

前項目で説明した趣旨の格子和の計算を行う事により、実験値又はその値から容易に導出される物理量をいわゆる Lennard-Jones のポテンシャル定数と関係づける幾つかの式を求める事ができる。しかしながら現在迄に知られているか又は利用できる実験値の数が十分とはいえないので、以下の様な事実に注目し且つ適当な近似を行う事により4個の関係式に帰着させる事にする。

即ち、まず結晶中の硼素原子Bと窒素原子Nと



図の説明： 層状六方晶 (a) 及び菱面体晶 (b) 窒化硼素。白丸は窒素原子を、黒丸は硼素原子を表わす。

の有効電荷の符号は逆であってその絶対値は等しい。又、結晶格子はBとNの位置の交換に対してその形を変えないので、同種原子間即ちBB間とNN間の格子和は等しい。従って先に述べた様にBN 1対あたりの結合エネルギーを扱うに際し、BB間とNN間のポテンシャル定数を別々に扱う必要はなく、両者のポテンシャル定数の和だけを考慮すればよい。更に次の近似をおく。即ちBとNの間のvan der Waalsの引力ポテンシャルの定数はBB間の定数とNN間の定数の平均値に等しいとする。

以上により未知数の個数は4となる。即ち、1個のvan der Waalsの引力ポテンシャル定数、BN間の斥力ポテンシャル定数、BB間とNN間の斥力ポテンシャル定数の平均値、有効電荷の絶対値である。

4個の関係式は次の通りである。まず、六方晶と菱面体晶の窒化硼素の平衡層間距離、六方晶窒化硼素のラマン活性のいわゆるrigid-layer shearモードの振動数、及び弾性定数 C_{33} 即ちC軸方向の圧縮率に相当する量とである。

以上により未知のポテンシャル定数を定める事ができるが、物理的に意味のある結果を得るためには次の近似が必要である。即ち、van der Waals斥力ポテンシャル定数の格子和を考える際、それが著しく近距離性のものであるとして、BB間、NN間、BN間各々について最近接の原子間の反発項のみ考慮して、それより遠い対の反発項を無視

する。以下この場合について得られた結果を次項に要約する。

11.2.4 結 果

(1) 有効電荷

今回の計算で得られた有効電荷は電子電荷の絶対値をeとした場合、 $\pm 1.6e$ である。BとNに関する荷電の符号自体はこの計算単独では決められないが、電気陰性度とバンド計算の結果を使えばBがプラス、Nがマイナスである。この値は従来の研究で得られた値1.15よりかなり大きい。

(2) ポテンシャル定数と層間相互作用エネルギー

求めたvan der Waalsの引力ポテンシャル定数はGreen等が推定した値に近く、 $2.3 \times 10^{-59} \text{erg cm}^6$ である。反発項の定数については違いがみられ、今回の結果はNN間ないしBB間の斥力がBN間の斥力より大きく効いている事を示しており、この事は窒化硼素の結晶の積層様式と対応している。層間相互作用エネルギーは(BN 1対当たり) 1.92kcal/mol であり、Danilenko等の結果とほぼ一致する。

(3) rigid-layerフォノンの分散関係

先に計算したポテンシャルの2階微分の格子和により層間に作用する力を推定できる。最近接層の間の力だけを考慮するとフォノン分散関係が最も単純で、正弦曲線になる事が知られている。今回の計算により、第3近接層間の力は無視できるほど小さい事、第2近接層間の力はそれより当然大きい事、分散曲線が最近接力のみに基づく正弦曲線からずれる程度は高々2%である事を推定できた。

今回の計算では3次の弾性定数のなかで、それぞれ層間の圧縮変形とずれ(shear)変形に対応する通常の弾性定数 C_{33} と C_{44} を変形のz成分で微分して得られる3次の弾性定数 C_{333} と C_{443} の値がそれぞれ -3×10^{12} と $-5 \times 10^{11} \text{dyn cm}^{-2}$ であると推定できた。

なおここでの取扱いでは斥力ポテンシャルの形を距離の逆12乗に比例するとしたが、指数関数で表わす方法も有力であり、他の層状物質についてKatahama等によってよい結果が得られている。しかし指数関数表示では逆12乗表示に比べより多くのパラメーターを必要とする。

11.2.5 その他の関連研究

(1) 菱面体晶窒化硼素の格子振動

先に石井敏彦等により菱面体晶BNのラマン散乱が研究された。今回は結晶の単位胞の取り方をよりの確なものとする事により、ラマン活性モードの数が2であってrigid-layer形のラマン活性モードは菱面体の完全結晶を考える限りにおいて存在しないと推定した。

(2) 計測システムの自動化

先に江良等によりSPEXダブルモノクロメーターとDECのミニコンピューターによる分光計測及び関田によるSPEXシングルモノクロメーターとNECの8ビットパーソナルコンピューターによる分光計測が試みられていた。今回の研究では数年前に国内で安価な16ビットの汎用パーソナルコンピューターとしては初めて登場した三菱のマルチ16を用い、ダブルモノクロメーターと組合せたシステムを動作させ、一部窒化リチウムの粗い面からの反射スペクトルの計測を試行した。

仕事当初には専用のGPIBボードがないために、GPIBポートを有する安価なシングルボードコンピューターを入手し、ホストのマルチ16のRS232Cポートと接続して用いた。ROMライターも自作し、シングルボードコンピューターの作動はそれを用いて書き込んだROMプログラムによった。その後専用GPIBボードが入手できてからはシングルボードコンピューターは拡張IOポートの代用として用いている。

所内では早くから宮沢により結晶の自動育成に

HPのミニコンピューターが用いられていたが、我々の研究では分光自動計測の他に、各種センサーを活用し、温度・重量等の自動計測、パルスモーターによる試料と素子の自動移動等を含めて、結晶の育成過程を分光計測するシステムの完成を意図したが、未完である。

最後に11.2の部分の仕事に関して所の内外の多くの方から御教え戴き御礼申し上げたい。客員研究官の岩田稔氏、筑波大の新井敏弘教授、内野倉国光助教授、阪大の中島信一教授、理科大の浜田教授、所内ではグループ内の人は別として特に宮沢靖人氏、赤羽隆史氏、関田正實氏、南不二雄氏の御援助によるところが大きい。

引用文献

- 1) T. Kuzuha, T. Sato, T. Ishii and T. Arai, *Phys. Rev. B* **32**, 1230 (1985).
- 2) J.F. Green, T.K. Bolland and J.W. Bolland, *J. Chem. Phys.* **61**, 1637 (1974).
- 3) D.P. DiVincenzo, E.J. Mele and N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **27**, 2458 (1983).
- 4) H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi, M. Ishigame and H. Arashi, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 1081 (1983).
- 5) T. Mori, Ph. D. thesis, The University of Tsukuba, 1984.
- 6) V.M. Danilenko, A.V. Kurdyumov and A.V. Meike, *Kristallografiya* **26**, 337 (1981) [*Sov. Phys.—Crystallogr.* **26**, 191 (1981)].

12. 残された問題と将来の展望

窒化リチウム (Li_3N) は1976年頃から数年間、西独Max-Planck固体物理学研究所のグループが中心になって、精力的に研究を進めていたので、他では余りなされず散発的に行われたに過ぎない。我国でも例外ではなかった。

しかし、その中であって、当研究所では一つの研究グループを組織し、研究を進め得たのは幸運であったが、当初の計画に比べ、やり残した問題が多かったのは残念である。しかし、いくつかの重要な芽を見出した。今後近い将来解決されるものとする。これは立方晶窒化ほう素(cBN)、菱面体晶窒化ほう素(rBN)の場合も同様である。以下、順次述べる。

1. Li_3N 関係

(1) 結晶育成の問題では温度差による熱歪みの問題とするばからの汚染の問題の解決が課題である。徐冷法による育成で赤色透明結晶を育成しているので、これとスカルメルト法を組合せて行う必要がある。

(2) Li_3N の電導度に大きな効果をもたらす他の不純物として酸素が考えられる。現在まで報告されている Li_3N の電導度に関しては、試料中の不純物酸素量が殆んど明示されていない。 Li_3N に関する電導度解析に残された問題の一つである。

(3) NMRの研究に関しては、高压下での測定が一部実験が開始されているが、本報告書には間に合なかった。近い将来、別途報告されるものと期待される。

(4) 陽電子消滅では結合状態の研究が最も重要であると考えられたが、測定に長時間を要する関係上、今期間中には結論が出せなかった。近い将来重要な成果が得られるものと期待される。

(5) ルミネッセンスの問題としては、この物質が普通に示すルミネッセンスは高イオン伝導性の発現に直接関係する欠陥によるものであるが、しかし、発光中心の原子的構造と発光電子遷移共に確実なモデルを得るに至っていない。これが第1の課題である。更に、そのルミネッセンスとイオ

ン移動の機構とを直接観測する可能性も予測できる。これはルミネッセンス、高イオン伝導の物性両方にとって新しいものをもたらすと考えられる。又ルミネッセンス機構を固めるに有効と考えられる。

(6) 中性子回折ではLiイオンの動的観測が残された。即ちLiイオンの流れ(伝導)を中性子回折によって動的観測することによって、伝導機構の解明に大いに役立つものと考えられる。

(7) 結晶化学では、低温において原子の振動、移動を極力おさえた状態で今回と同一条件でのX線強度測定とこれに基づいた電子密度分布の精密決定が早急に取組む課題である。

2. cBNの合成触媒とcBNの合成関係

残された最大の問題はcBNの大粒単結晶の育成である。これは一部手掛けられたが、研究途上、 Mg_3BN_3 という新規触媒が当研究所で初めて開発され、これがcBNの透明焼結体合成に極めて有効であることが見出されたので、透明焼結体の研究を先行させたのは当然のことである。しかし、大粒及び高純度の単結晶の育成は今後とも引き続き行わなければならない。

3. rBNの合成と衝撃加圧によるcBNの合成

衝撃加圧によりrBNから得られるcBNの欠点の一つは粒子が細かいことである。今後、これをサブミクロン程度まで粒成長を行い、品質の向上を図る必要がある。

その他、常圧相BNの問題として、本報告書では全く触れなかったが、今研究期間中に達成された成果の一つに、群馬大学工学部田沼研究室との協同研究による常圧相BNの層間化合物(インターカレーション)合成の成功がある。今回は挿入物質(インターカレント)として BiCl_3 だけであるが、これによって、今後、常圧相BNの層間化合物の研究という新しい研究分野が展開されるものと期待される。

13. 研 究 成 果

- 1) K. Tanaka and, M. Iwata, Potential Distribution and Switching Phenomena in Discontinuous Silver Films, *Thin Solid Films*. 86, 279 (1981)
- 2) T. Sato, H. Hiraoka, T. Endo, O. Fukunaga. Effects of Oxygen on the Growth of Cubic Boron Nitride using Mg_3N_2 as Catalyst, *J. Mat. Sci.*, 16, 1829 (1981)
- 3) T. Endo, O. Fukunaga, M. Iwata, The Synthesis of cBN using $Ca_3B_2N_4$, *J. Mat. Sci.*, 16, 2227 (1981)
- 4) 遠藤 忠, Cubic BN単結晶, *固体物理*16, 305 (1981)
- 5) 遠藤 忠, ニューセラミックス—立方晶窒化ほう素, *化学工場*27, 89 (1983)
- 6) J. Hosoi, T. Oikawa, M. Inoue, Y. Matsui and T. Endo, Study of Boron Nitride by Electron Energy—Loss Spectroscopy, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 27, 243 (1982)
- 7) T. Sato, T. Ishii and N. Setaka, Formation of Cubic Boron Nitride from Rhombohedral Boron Nitride by Explosive Shock Compression, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, C—162 (1982)
- 8) 遠藤 忠, 超硬度窒化ほう素, *化学工業*, 9月号55頁 (1982)
- 9) 田中耕二, 銀薄膜の感湿スウッチング機構, *電子通信学会誌*, J. 66—C775 (1983)
- 10) 田中耕二, 銀薄膜の湿度記憶効果, *電子通信学会* J. 67—C174 (1984)
- 11) T. Sato, T. Endo, S. Kajima, O. Fukunaga and M. Iwata, Formation Mechanism of cBN Crystals under Isothermal Condition in the System BN-CaBN, *J. Mater. Sci.* 18, 3054 (1984)
- 12) T. Ishii and T. Sato, Growth of Single Crystals of Hexagonal Boron Nitride. *J. Cryst. Growth* 61, 689 (1983)
- 13) M. Akaishi, T. Endo, O. Fukunaga, Y. Sato and N. Setaka, A New Approach to Reaction Sintering of Superhard Materials under High Pressure Process Methods for High Technology Ceramics Materials Science Research, 17, 809, Edited by R. F. Daries et al. Plenum. Co.
- 14) 遠藤忠, 超硬質セラミックス—精密加工技術の高度化を目指して. *日本の科学と技術* 26, 55 (1985)
- 15) T. Kuzuba, T. Sato, T. Ishii and T. Arai, Interlayer binding of hexagonal boron nitride in the rigid-layer approximation, *Phys. Rev. B.* 32, 1230 (1985)
- 16) I. Kawada, M. Isobe, F. P. Okamura, H. Watanabe, K. Ohsumi, H. Horiuchi, T. Sato and T. Ishii, Time-of-flight neutron diffraction study of Li_3N at high temperature, *Miner., Journ.* 13, 28 (1986)
- 17) T. Sato, Influence of Monovalent Anions on the Formation of Rhombohedral Boron Nitride, rBN, *Proceed. Japan Academy* 61, Ser. B, 459 (1985)
- 18) K. Era, F. Minami and T. Kuzuba, Fast Luminescence from Carbon-related Defects of Hexagonal Boron Nitride, *J. Luminescence* 24/25, 71 (1981)
- 19) 江良 皓, 南不二雄, Cas系蓄光性蛍光体におけるホールバーニクメモリ材, *光メモリーシンポジウム'85論文集* p. 127—131, 1985, 12月, 光産業技術振興協会
- 20) 南不二雄, 江良 皓, "Lifetimes of bound excitons in CdSe" *Sol. St. Commun.*, 53, 187—189 (1985)
- 21) 南不二雄, 江良 皓, "Cavity detuning effects in the synchronously mode-locked CW dye laser" *Opt. Commun.*, 56, 46—50 (1985)

国内特許

出願年月日 (登録年月日)	出願番号 (登録番号)	発 明 の 名 称	出 願 者 名
56.10.26 (60.11.29)	56-171249 (1290648)	菱面体晶窒化ほう素の製造法	石井敏彦, 佐藤忠夫
56.10.26 (60.11.29)	56-063067 (1290649)	立方晶窒化ほう素の製造法	佐藤忠夫, 石井敏彦, 瀬高信雄
57.4.15 (61.7.30)	57-063067 (1327524)	窒化ほう素の製造法	佐藤忠夫, 石井敏彦
57.4.15 (61.7.30)	57-063068 (1327525)	窒化ほう素の製精法	佐藤忠夫, 葛葉 隆, 江良 皓, 広田和土, 石井敏彦
57.4.15	57-063069	高温用シース熱電対	広田和土, 佐藤忠夫, 長谷川安利, 後藤 優
57.9.27 (60.12.26)	57-168082 (1294809)	窒化ほう素複合体及びその製造法	佐藤忠夫, 遠藤 忠
57.9.27 (61.2.28)	57-168083 (1303678)	透光性立方晶窒化ほう素の緻密体及びその製造法	遠藤 忠, 佐藤忠夫, 福長 脩
58.7.18	58-130578	ダイヤモンド類似型結晶構造の酸化ほう素及びその製造法	遠藤 忠
59.7.31	59-162477	窒化ほう素焼結複合体及びその製造法	佐藤忠夫, 遠藤 忠, 福長 脩
59.9.12	59-190967	菱面体窒化ほう素の製造法	佐藤忠夫, 石井敏彦
59.10.23	59-222485	窒化ほう素の製造法	佐藤忠夫, 石井敏彦
61.3.10	61-052076	層状窒化ほう素層間化合物及びその製造法	石井敏彦, 佐藤忠夫, 田沼静一, 岡部勝也

外国特許

出願国名	出願年月日	出願番号 (登録番号)	発 明 の 名 称	出 願 者
米	57.3.3	354354 (4409193)	Process for Preparing Cubic Boron Nitride	佐藤忠雄, 遠藤 忠, 福長 脩, 岩田 稔
米	59.3.10	356784 (4419335)	Process for Producing Rhombohedral System Boron Nitride	石井敏彦, 佐藤忠夫
米	59.3.17	359100 (4443420)	Process for Producing Cubic Boron Nitride	佐藤忠夫, 石井敏彦, 瀬高信雄
米	57.11.12	440998	Production of Boron Nitride	佐藤忠雄, 石井敏彦
米	57.	450734 (4469802)	Process for Producing Sintered Body Boron Nitride	遠藤 忠, 福長 脩, 佐藤忠夫
米	58.9.14	532093	Boron Nitride Complex and Process for its Preparation and Process for Preparing a Light Transmitting Dense Body of Cubic System Boron Nitride	遠藤 忠, 佐藤忠雄, 福長 脩

付録 薄膜素子の負性抵抗現象に関する研究

1. 序 論

酸化物や窒化物などの絶縁体薄膜を二つの金属薄膜でサンドイッチした金属—絶縁体—金属 (MIM) 三層構造素子が減圧下で電圧制御型負性抵抗 (VCNR) 現象を示すことは良く知られている^{1)~4)}。このVCNR現象は素子を構成する金属や絶縁体の種類、測定温度あるいは印加する電圧の周波数などに影響を受けるが、特に酸素の圧力の影響が最も大であり、高酸素圧雰囲気中ではVCNR現象を観測することができない。従って通常、大気中ではVCNR現象を観測することができないが、いくつかの例外^{5)~7)}がある。それらの素子では他の素子と異なり、上部電極に銀が使われていることが特徴的である。しかし、大気中で現れるVCNR現象に対して、上部電極の銀の寄与を重視した考えは、これまでなかった。

そこで銀の果たす役割に注目し、大気中で観測することができるVCNR現象の機構を解明することを目的として、Al—Al₂O₃—Ag素子におけるVCNR現象について調べた。その補助的手段として平面型銀薄膜素子を作成し、VCNR現象⁸⁾を調べた。平面型銀薄膜素子は、銀だけで素子を構成すれば銀の挙動を把握するのに都合が良いことと、三層構造素子では困難な組織変化の観察を容易にするために開発したものである。

2. 実験方法

2.1 試料作成法

図1(a~c)に示すような、負性抵抗現象を調べるために用いた薄膜素子の作成法はそれぞれ次の通りである。平面型銀薄膜素子には二種類あり、以下素子(b)をI型素子、素子(c)をII型素子と呼ぶ。

素子(a)は充分清浄にしたパイレックス7059ガラス基板上に適当なマスクを通して、 2×10^{-7} Torr以下の圧力下で、下部電極となるアルミニウム(99.99%)を約2000Åの厚さに真空蒸着したあと、定電圧(5V)で陽極酸化を施し、下部電極であるアルミニウムの表面を酸化することにより

Al₂O₃の膜を作成した。次に上部電極の銀もアルミニウムの場合と同じ条件で真空蒸着した(膜厚:約300Å)。MIM三層構造素子としての動作面積は1mm²とし、Al₂O₃の膜厚は誘電率を8.4と仮定して容量測定法により求めた。

素子(b, c)もパイレックス7059ガラス基板上に、それぞれ適当なマスクを通して、銀(99.99%)を真空蒸着した。素子(b)の銀薄膜中央部分の幅は約200μm、素子(c)の電極間の間隙は約10μmとし、銀の膜厚は両者共約1000Åとした。

2.2 電気的特性の測定

電気的諸特性の測定は大気中、真空中、乾燥酸素中あるいは乾燥窒素中で行なった。素子の抵抗—温度(R—T)特性の測定にはクライオスタットを使用し、また定電圧(0.25V)を印加した素子の表面の電位分布はタングステン探針をモーター駆動で移動させる装置を使って測定した。Al—Al₂O₃—Ag素子における電気的特性の測定は通常上部電極のAgを正、下部電極のAlを負として行なった。

2.3 組織の観察

大気中で素子に電圧を印加した時、素子表面で起こる組織変化のその場観察は光学顕微鏡を使って行ない、更に詳細な組織は必要に応じて走査型電子顕微鏡(SEM)を使って観察した。SEMで組織を観察する場合は組織の凹凸を強調するために試料を30度傾斜させた。

3. 実験結果

3.1 Al—Al₂O₃—Ag素子

MIM三層構造素子に真空中で電圧を印加すると、高抵抗状態(オフ状態)から低抵抗状態(オン状態)へと変化する興味ある特性を示す。この電圧処理を“フォーミング”と呼んでいる。VCNR現象はこのフォーミングを施した素子においてのみ観測することができる。上部電極に銀を用いた本素子の場合、従来の素子とは異なり、真空中の他に大気中においてもフォーミングすることができた。以下、大気中と真空中における諸特性につ

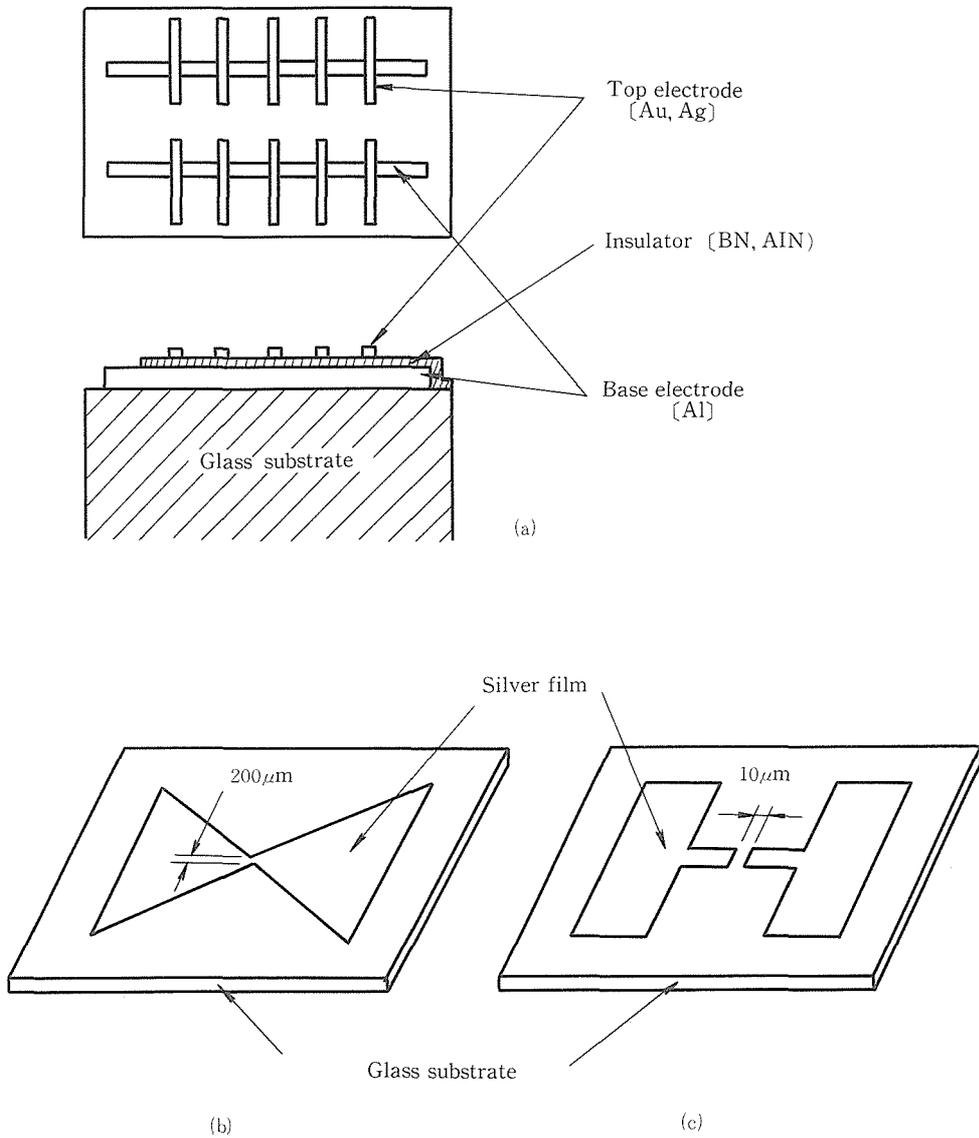


図1 素子の概略図, (a) Al-Al₂O₃-Ag素子, (b)平面型銀薄膜 I 型素子, (c)平面型銀薄膜 II 型素子

いて述べる。

3.1.1 大気中におけるフォーミングとVCNR現象

相対湿度55%の大気中で、素子に印加する電圧を1V/secの速度で上昇させると、はじめオフ状態であったものが約4V付近で電流が急激に増加し、オン状態へと移行する。ここから電圧を上昇時と同じ速度で下降させると、一旦減少した電流が約1V付近で再び増加して電流ピークを示す(図2)。通常フォーミングする場合は上部電極のAgを正、下部電極のAlを負として行うが、この極

性を逆にした場合は、フォーミングを完遂することがなかった。

図3(a)は相対湿度55%の大気中でフォーミングした素子が示す典型的なI-V特性である。はじめ、電流は素子に印加した電圧の上昇と共にオームの法則に従って直線的に増大し、安定した特性を示す。更に電圧を上昇させると、ある電圧(V_{OFF})でオン状態からオフ状態へと移行する。これを“オフ過程”と呼ぶ。オン状態とオフ状態の抵抗比は通常、10⁴以上にも及ぶ。素子がオフ状態にある時の電流はパルス状のノイズを伴い、不

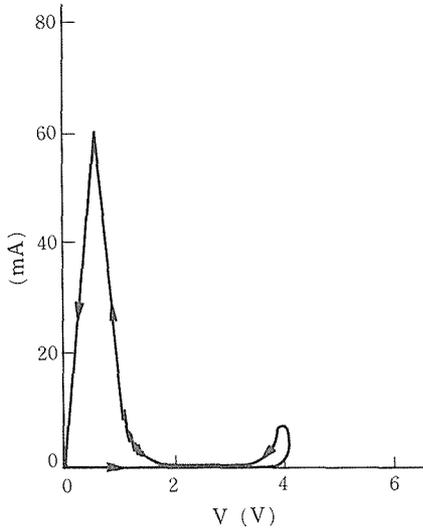


図2 Al-Al₂O₃-Ag素子の大気中におけるフォーミング過程, Al₂O₃膜厚: ~90 Å

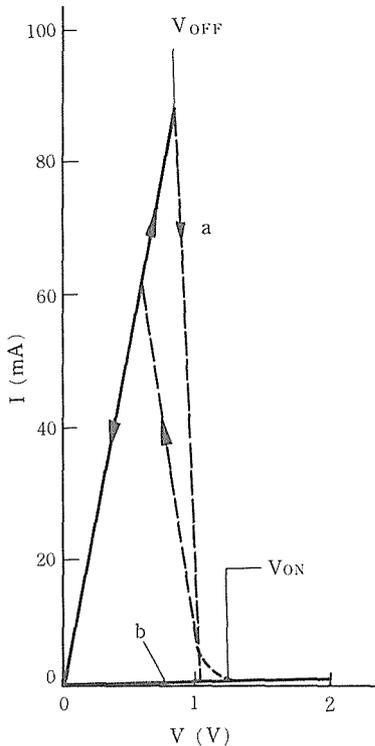


図3 I-V特性の湿度依存性, (a)大気中(相対湿度55%), (b)乾燥酸素中(相対湿度0%)

安定となる。オフ状態にある素子に印加した電圧を下降させると、ある電圧(V_{ON})でオフ状態からオン状態へと移行する(オン過程)。

高湿度雰囲気中ではこの特性を反復して観測することができるが、乾燥酸素や乾燥窒素などの低湿度雰囲気中では反復してVCNR現象を観測することができない。図3(b)は乾燥酸素雰囲気中(相対湿度0%)で測定したI-V特性である。

3.1.2 オン状態の抵抗-温度特性

オン状態の電流は印加する電圧と共にオームの法則に従って直線的に変化したが、その時の伝導機構を明らかにするために、オン状態にある素子の抵抗-温度特性を測定した。図4は300-90Kの範囲で調べたR-T特性である。抵抗値は温度の低下と共に、直線的に減少した。この時の抵抗の温度係数は $2.2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ であった。

3.1.3 オフ状態のI-V特性

オン状態の素子に印加する電圧を更に上昇して、 $V > V_{OFF}$ にするとオフ状態となる。高湿度雰囲気中でI-V特性を測定すると、素子がオフ状態にある時の電流はスイッチのチャタリングに似た減衰波形のパルス状ノイズを伴い不安定である。そこで素子を真空槽の中に置いて、I-V特性を測定した。300KにおけるI-V特性を図5(実線)に示す。図の曲線は次式⁹⁾で与えられる。

$$I = AV + BV^n \quad (1)$$

ここで、 $A = 0.1325 \times 10^{-6} (\text{A} \cdot \text{V}^{-1})$ 、 $B = 3.875 \times 10^{-6} (\text{A} \cdot \text{V}^{-2})$ そして $n = 2.0$ を得、これらを(1)式に代入して計算により求めた値を図5(○印)に示す。実験値と計算値は大変良く一致した。これらの定数、即ちI-V特性曲線の勾配は素子に

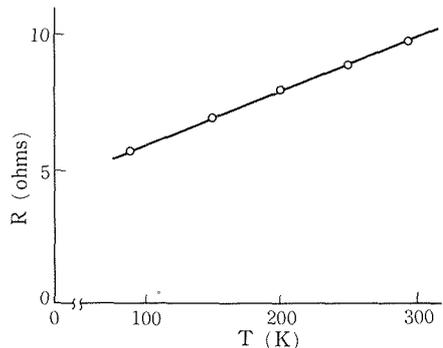


図4 オン状態の抵抗-温度特性

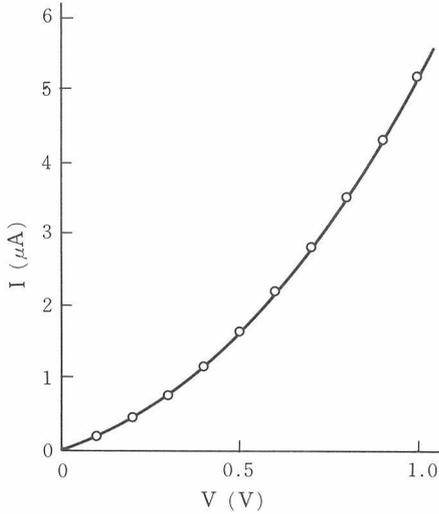


図5 図3(b)に示した、オフ状態にある素子の詳細なI-V特性、実線：実験値、○印：計算値

より異なるが、オフ状態の伝導は素子によらず全て(1)式を満足した。

3.1.4 フォーミングした素子の組織

大気中におけるフォーミングおよびその後のVCNRの反復による素子表面の組織変化を光学顕微鏡とSEMを使って観察した。図6(a)はフォーミングした直後の素子表面の光学顕微鏡像である。フォーミングにより連続銀膜が島状組織に変化した部分を形成している。この島状銀と連続銀膜との境界は、その後のVCNRの反復で次第に外側へ移動するため、以下この境界を“フロント”と呼ぶ。図中X-Xはこの線に沿って電位分布を測定したことを示すものであるが、その結果は後述する。図6(b)は(a)の中央付近を詳細に観察した走査型電子顕微鏡像である。白く見える部分が銀であり、フォーミングによって銀が島状に変化しているのが分かる。図6(c)は大気中で50回のVCNR現象を反復したあとで観察した素子表面の光学顕微鏡像である。VCNRを反復することにより、フロントの位置が外側に広がっている。

3.1.5 電位分布

大気中でVCNR現象を示すようになった素子のオン状態とオフ状態における電位分布を測定した。図7(a)は図6(a)の線X-Xに沿って測定したオン状態の電位分布である(実線)。中央付近にある零電位部分は図6(b)の中央の白い部分に対応す

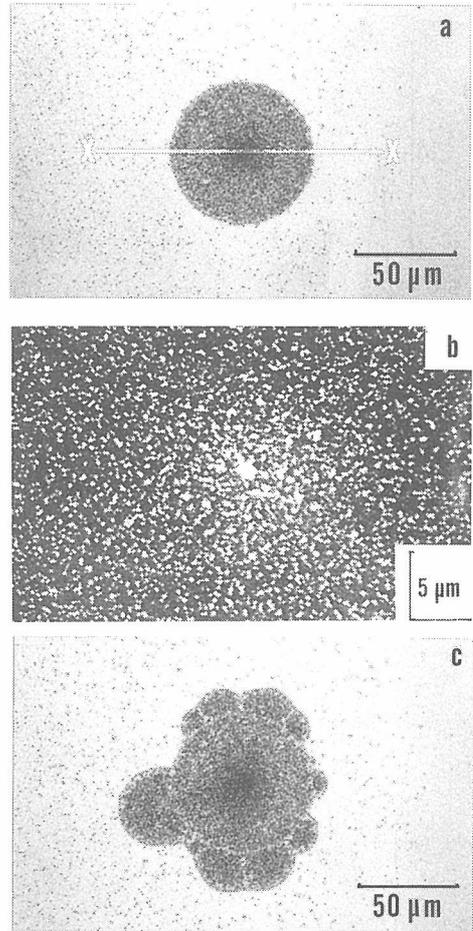


図6 素子表面の光学顕微鏡像と走査型電子顕微鏡像、(a)フォーミング直後の光学顕微鏡像、(b)(a)の中心部付近の走査型電子顕微鏡像、(c)印加する電圧を50回反復させたあとの光学顕微鏡像

る。同様に(b)はオフ状態の電位分布である(破線)。この場合にもオン状態の時と同じ所に零電位部分が認められた。

3.1.6 真空中におけるフォーミングとVCNR現象

本素子の真空中におけるフォーミングは、他のMIM三層構造素子¹⁾の場合と同様の過程を経て、これを成すことができた。ただし、上部電極のAgを負とした場合はフォーミングすることができなかった。図8(a)は 1×10^{-2} Torrの圧力下でフォーミングした素子の、同雰囲気中におけるI-V特性である。定常状態になった時のピーク電圧の値は約3.5Vで、その値は素子によらずほぼ一定であった。

真空中で見れるVCNR現象は雰囲気酸素分

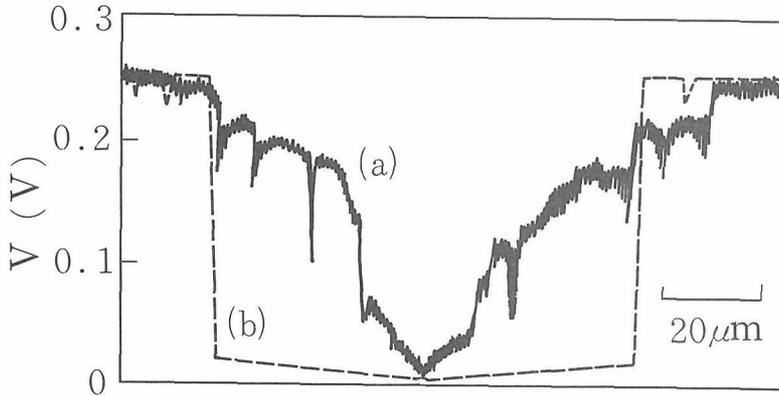


図7 図5(a)の線X-Xに沿って測定したフォーミングした素子の電位分布, (a)オン状態, (b)オフ状態

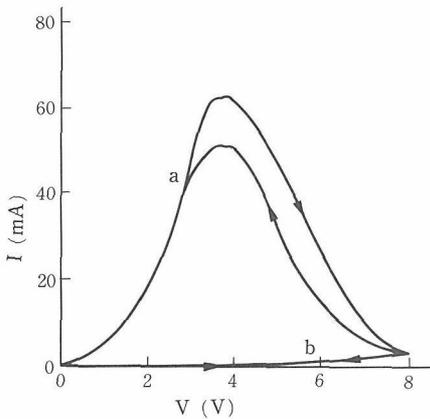


図8 真空中でフォーミングした素子のI-V特性における酸素圧依存性, 酸素圧: (a) 1×10^{-2} Torr, (b) 760 Torr

圧に強く依存し, 大気中などの高酸素分圧雰囲気中ではVCNR現象を観測することができなかった. 図8(b)は, 760Torrの乾燥酸素雰囲気中で測定したI-V特性である.

3.1.7 フォーミングした素子の組織

真空中でフォーミングした素子の走査型電子顕微鏡像を図9に示す. MIM三層構造素子を真空中でフォーミングした場合, このような組織変化が起こることは良く知られており⁴⁾, 生じた小孔は絶縁体と上部電極を通して形成されていると考えられている. フォーミング過程で形成された小孔の数や形状は, その後の電圧掃引によるVCNRの反復では全く変化しなかった.

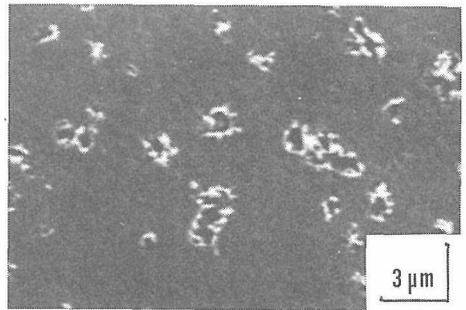


図9 真空中でフォーミングした素子の走査型電子顕微鏡像

3.2 平面型銀薄膜素子

大気中でI型素子に約600mAの電流を流すと, ジュール熱のために, 素子の中央付近で銀の凝集が起こり, 不導通状態となる. この素子はその後の電圧掃引で, 反復性のVCNR現象を示すようになり, 所謂平面型銀薄膜素子におけるフォーミングが完了する. 大気中でフォーミングしたI型素子はAl-Al₂O₃-Ag素子を大気中でフォーミングした時のI-V特性(図3(a))と類似の特性を示した. ここではその伝導機構を明らかにするために, 図3(a)に示したI-V特性を次の4段階に分けて, それぞれ詳細に検討する.

- (1) オン状態 (低抵抗状態)
- (2) オフ状態 (高抵抗状態)
- (3) オフ過程 (オン状態からオフ状態への遷移過程)
- (4) オン過程 (オフ状態からオン状態への遷移過程)

程)

3.2.1 オン状態

素子がオン状態にある場合、電流が印加する電圧と共に直線的に変化するオーミックな特性を示すことは、既に述べた通りである。また、 $I-V$ 特性におけるピーク電流の値は測定雰囲気相対湿度に依存して変化し、相対湿度が約20~100%の範囲内では、相対湿度の上昇と共に電流ピークの値が増大した(図10)。

$Al-Al_2O_3-Ag$ 素子においても観測されたこのようなオン状態の伝導機構を明らかにするために、オン状態にある素子の $R-T$ 特性を測定した。素子をクライオスタットの中に入れ、 2×10^{-7} Torr程度迄排気して、300~110Kの範囲で測定した $R-T$ 特性は図4と同じ傾向で、抵抗値は温度の低下と共に直線的に減少した。

3.2.2 オフ状態

真空中または760Torrの乾燥酸素中に素子を置いて測定したオフ状態の $I-V$ 曲線は、図5と同じ傾向の特性であった。この時に得た $I-V$ 曲線も(1)式に従うものであり、 $A=0.605 \times 10^{-6} (A \cdot V^{-1})$ 、 $B=0.209 \times 10^{-6} (A \cdot V^{-2})$ そして $n=2.0$ であった。これらの値を(1)式に代入して計算したところ、実験値と計算値は大変良く一致した。

3.2.3 オフ過程

オン状態からオフ状態への遷移過程の機構を調べるために、SEMを使って素子の組織変化のその場観察を行った。オン状態の素子に印加する電圧が $V=0$ の時の組織を図11(a)に示す。銀膜の網状

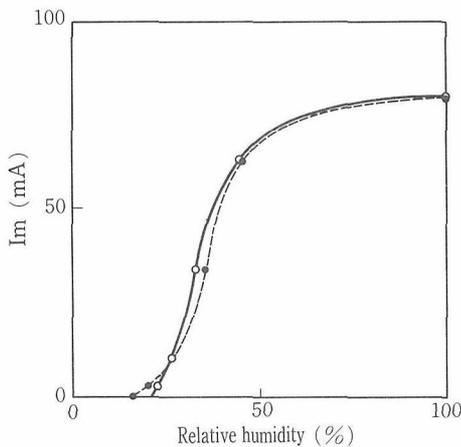


図10 電流ピークの相対湿度依存性

組織はフォーミングの際、ジュール熱による銀の凝集が起こったために生じたものである。この素子の抵抗は、後掲する電位分布の測定結果(図12)からも明らかなようにX-X部分で最も大きく、直接VCNRに関与している伝導路がここに存在する(図中矢印)。X-X部分は大気中でVCNR現象を反復すると次第に陽極側へ移動する、謂わゆる“フロント”の部分である。

次に同じ素子に $V=2V$ の電圧を外部から印加して、オフ状態にした時のSEM像を図11(b)に示す。オン状態では連続であった伝導路が V_{OFF} 以上の電圧印加のために破壊したことが分かる(図中矢印)。伝導路の破壊で絶縁状態となった様子は $2V$ を印加して観察した像のコントラストに良く現れている。このコントラストは素子にバイアスを与えていることから、陽極側からの二次電子放射

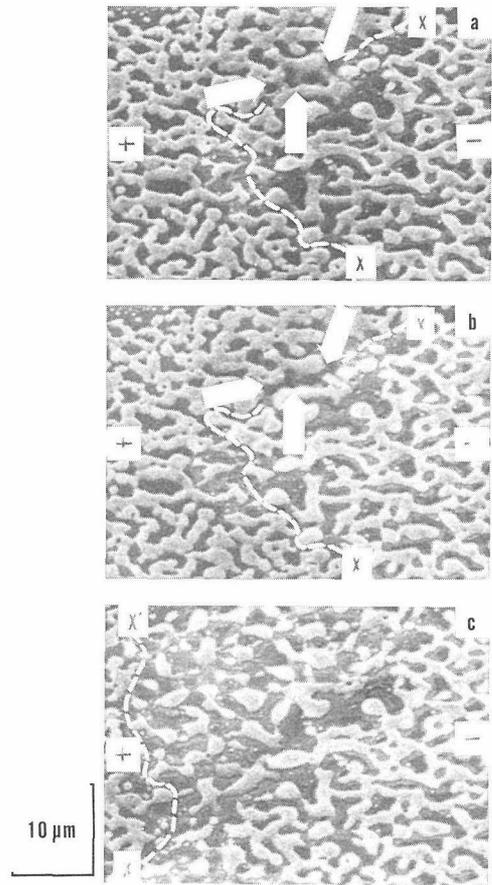


図11 伝導路の破壊とフロントの移動を示す走査型電子顕微鏡像、(a)オン状態($V=0V$)、(b)オフ状態($V=2V$)、(c)100回のVCNR現象を反復したあとのオフ状態($V=2V$)

が低下したために生じたものであり、X-Xを境に陽極側が暗く見える。

オフ状態の素子を大気中へ取り出し、約100回のVCNR現象を反復したあと再びSEM室でオフ状態にして2Vのバイアスを与えた時の像が図11(c)である。フロントの位置は像のコントラストによりX-XからX'-X'まで移動したことが分かる。しかし、フロントの陽極側への移動にも拘らず、陰極側の組織には何の変化も現れていない。

このような組織の変化に伴うフロントの移動は素子表面の電位分布の変化に顕著に現れる。図12は素子に0.25Vの電圧を印加した状態で測定したフォーミング直後の電位分布（実線）とVCNR現象を500回反復したあとの電位分布（破線）を示す。

オフ過程の発生機構の解明に関して、オフ過程前後の素子表面の温度を測定した。赤外線放射温度計による、オン状態にある素子の表面温度はI = 75mAの時、室温から約15°C上昇し、オフ状態になると同時に室温まで下降した。

3.2.4 オン過程

伝導路が破壊してオフ状態となった素子において、VCNR現象が反復するためには、オフ状態からオン状態への遷移であるオン過程が繰返し起こらなければならない。オン過程を引き起こしている原因になっていると思われる伝導路の再生過程はII型素子を使って調べた。相対湿度80%の大気中で、10 μ mの間隙を有するII型素子の電極間に30Vの直流電圧を印加すると、陰極側から樹枝状銀が成長した(図13, (a))。図は樹枝状銀の成長初期段階であり、未だ陽極にまでは達していない。

樹枝状銀が更に成長した素子のSEM像が図13(b)である。この段階では樹枝状銀の成長が進み、遂に陽極にまで達している。樹枝状銀の先端が陽

極に達した瞬間、電流の急激な増加が認められた。

図13(c)は素子に印加する電圧を徐々に低下させて、陰極から成長してきた樹枝状銀が伝導路を形成し、I型素子の場合と同じVCNR現象を示すようになったII型素子のSEM像である。島状組織をした部分が扇型に広がっているのは、樹枝状銀の

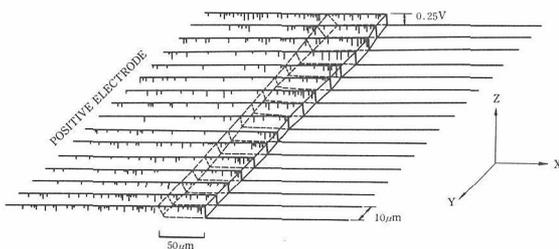


図12 電位分布, 実線: フォーミング直後, 破線: VCNRを500回反復したあと

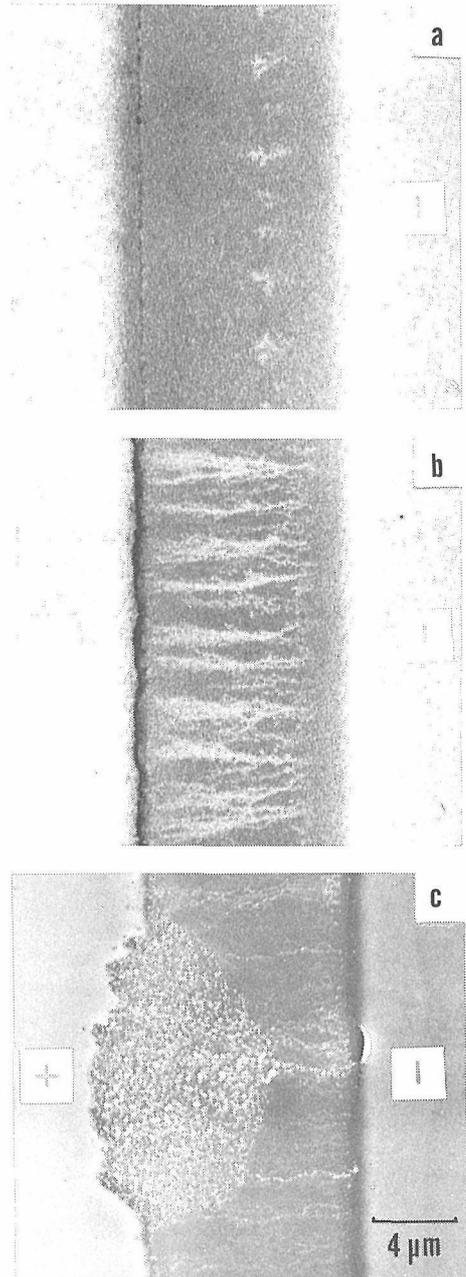


図13 II型素子における樹枝状銀の成長過程((a), (b))とVCNR現象を示すようになった素子の走査型電子顕微鏡像(c)

先端が最初に陽極に達した部分を中心に、VCNRのたび毎にフロントが陽極に向かって進行したためである。

樹枝状銀の成長速度は雰囲気中の相対湿度が高く、また印加する電圧が高いほど速かった。このような樹枝状銀の成長に関する現象は蒸留水中に置いた平行銀電極板を使った実験でも確認できた。図14は1 mmの距離を隔てて対向させた銀電極（左側が正）に4 Vの直流電圧を印加した時、陰極から樹枝状銀が成長している様子を示している光学顕微鏡像である。これはII型素子で観測された樹枝状銀の成長状態と極めて良く似ている。

4. 検 討

Al—Al₂O₃—Ag素子が大気中で示す反復性のVCNR現象に、雰囲気中の酸素よりはむしろ水が重要な役割を演じているのは図3からも明らかである。その理由については平面型銀薄膜素子が大気中で示すVCNR現象の伝導機構を明らかにし、Al—Al₂O₃—Ag素子で得られた諸特性を平面型銀薄膜素子のそれと対応付けることによって説明することができる。

はじめに、オン状態の伝導について考察する。オン状態の電流は印加する電圧と共にオームの法

則に従って直線的に変化し(図3)、その時の抵抗も温度の低下と共に直線的に減少(図5)している。更に、図5から求めた抵抗温度係数は、 $2.2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ であった。一方、平面型銀薄膜素子においては $3.1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ の抵抗温度係数を得ており、また図7では銀のフィラメントの存在も確認している。これらの抵抗温度係数は銀がバルクの時の値 $4.1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ より幾分小さいが、銀が薄膜の場合の抵抗温度係数は厚さが薄くなるに従って小さくなるのがReynoldら¹⁰⁾によって報告されている。それによると $2.2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ と $3.1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ の値は銀の厚さがそれぞれ250 Åと650 Åに相当する。これらの値は試料作成時の厚さ(約300 Åと1000 Å)よりそれぞれ薄くなっており、一応妥当な値と思われる。これらのことから、オン状態の伝導は銀のフィラメントを流れる電子電流によるものであることが分かった。そしてVCNR現象に直接関与している銀のフィラメントは、上部電極としての銀膜の部分に存在することが、フロントの移動を示す組織の観察(図6)と、電位分布の測定結果(図7)から明らかになった。

次に、オフ状態の伝導について考察する。オフ状態の伝導は、そのI—V曲線が(1式)に従うことから、本質的にはトンネル電流によるものであることが分かった。これは図11(b)でも明らかのように、銀のフィラメントが存在しない状態により現出されるものである。

オン状態からオフ状態への遷移過程であるオフ過程は銀のフィラメントが破壊されるために起こることはSEMによる組織の観察(図11)から明らかであるが、その銀のフィラメントの破壊はジュール熱によるものであると推察した。これは赤外線放射温度計による、オン状態とオフ状態の素子表面の温度測定結果からも裏付けられた。

破壊された銀のフィラメントが再生されるのがオン過程である。銀のフィラメントの再生は、図13と図14に示した如く、水が存在するところで銀電極間に電界が与えられると樹枝状銀が成長することにより達成される。即ち、オン過程は銀と水との電気化学的反応¹¹⁾により、起こるものである。再生される樹枝状銀の量、即ち伝導に寄与する銀のフィラメントの数(あるいは太さ)は雰囲気中の相対湿度が高いほど多い(太い)。これがピーク電流が相対湿度に依存する(図10)理由である。

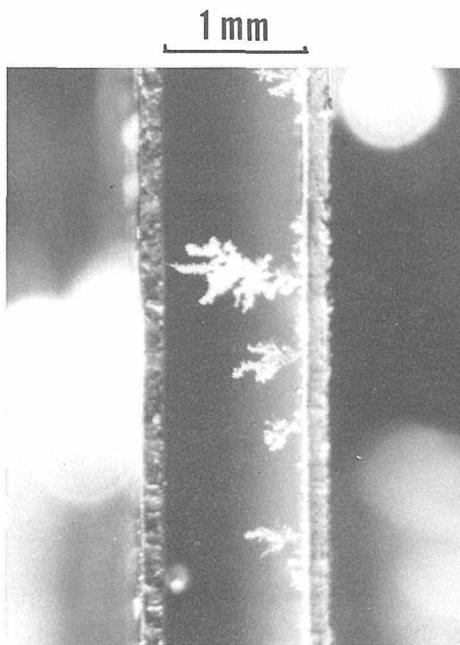


図14 蒸留水中の平行銀電極板（左側が正）間に成長した樹枝状銀、電極間距離：1 mm，V = 4 V

上部電極に銀を用いたAl—Al₂O₃—Ag素子は大気中と真空中とで、全く異なるタイプのVCNR現象を示した。これは従来のMIM三層構造素子には見られなかった、興味ある現象である。これは銀が重要な役割を果たしているからに他ならない。特に、大気中で観測することができるVCNR現象に関して、銀の寄与するところ大であることは、上述した通りである。このことは従来のMIM三層構造素子の中で、大気中でVCNR現象を示した素子^{5)~7)}の場合、絶縁体の種類がそれを決定付けるかの如く考えられていたが、ここでそれを明確に否定することができた。これは、今後VCNR現象の機構解明に関する研究を推進する上で、有力な指針となるものと考えられる。

5. 残された問題と将来の展望

MIM三層構造素子のVCNR現象に関する研究が行われて久しいが、未だにその機構に関する統一された見解がないのは、それが余りにも多岐に亘る諸条件に影響を受ける、複雑な現象だからである。今回、ここに示した銀の挙動に基づく機構の解釈は、VCNR現象の機構の本質の一部を垣間見たにすぎない。今後に残された問題で最も重要なことは、矢張りVCNR現象における酸素の影響についての明快なる説明であろう。

幸運にも、上記問題に関しては既に幾つかのモデルが提案されており、今後の発展的研究で解決

されるものと思われる。また、これらの問題が解決された場合、VCNR現象の研究に至った経緯から、MIM三層構造素子が冷陰極電子放射素子として応用される途が拓けるものと期待される。

なお、本研究は窒化リチウムとは直接的な関連を持たないが、薄膜作成技術と評価技術そして物性測定技術などを通して、寄与し得たものと考えられる次第である。

参考文献

- 1) T. W. Hickmott, J. Appl. Phys., 33 (1962) 2669.
- 2) J. G. Simmons and R. R. Verderber, Proc. Roy. Soc. London, ser. A301 (1967) 77.
- 3) G. Dernaley, A. M. Stoneham and D. V. Morgan, J. Non-Cryst. Solids, 4 (1970) 593.
- 4) I. Emmer, Thin Solid Films, 20 (1974) 43.
- 5) R. A. Collins, G. Bowman and P. R. Sutherland, J. Phys. D, 4 (1971) L49.
- 6) A. E. Rakhshani and C. A. Hogarth, Int. J. Elect. 44 (1978) 593.
- 7) T. Kimura, K. Yamoto and S. Yugo, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 333.
- 8) 田中耕二, 信学論(c), J67—C, 1 (昭59—01) 174.
- 9) A. A. Milgram and C. Lu, J. Appl. Phys., 37 (1966) 4773.
- 10) F. W. Reynold and G. R. Stilwell, Phys. Rev., 88 (1952) 418.
- 11) G. T. Kohman, H. W. Herman and G. H. Downes, Bell Syst. Tech. J., XX XIV (1955) 1115.

発行日 昭和61年11月28日

無機材質研究所研究報告書第46号

窒化リチウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
