

# 無機材研ニュース

第56号

昭和54年4月

## 昭和54年度研究題目

当研究所は耐熱材料，電子材料，超硬材料等の極めて優れた特性を有する新材料として期待される非金属無機材質についての研究を推進している。すなわち，耐熱性，耐食性，高硬度性，電磁気特性（半導性，誘電性等），光学特性，触媒能等において優れた特性をもった非金属無機材質を創製するための研究を行っている。

昭和54年度においては，既存研究グループのうち，一部の再編成を行った15研究グループと超高压カステーションによりこれらの研究を効率的，組織的に研究を遂行する。

更に，これまでに得られた成果の応用化を促進するため，新たな1テーマを含む3テーマの特別研究を行っていく。

### 第1研究グループ（複合マグネシウム酸化物： $MgO-M_xO_y$ ）

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 拡散に関する研究
- (3) 欠陥平衡に関する研究
- (4) 非平衡状態に関する研究
- (5) 機械的性質に関する研究

### 第2研究グループ（複合チタン硫化物： $M_xTi_yS_z$ ）

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 結晶育成に関する研究
- (3) 構造及び物性に関する研究

### 第3研究グループ（複合酸窒化けい素： $MSiON$ ）

- (1) Si-Al-O-N系に関する研究
- (2) Si-Y-Al-O-N及びSi-Ln-O-N系に関する研究
- (3) 薄膜の作成及び物性に関する研究
- (4) 高温X線回折に関する研究

### 第4研究グループ（酸化スズ： $SnO_2$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) ルチル構造 $SnO_2$ の安定領域に関する研究
- (3) 欠陥構造に関する研究
- (4) 結晶構造に関する研究
- (5) ガス吸着特性に関する研究

### 第5研究グループ（ニオブタンタル酸カリウム： $KT_{a1-x}Nb_xO_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 高压下に関する研究
- (3) 欠陥構造と物性に関する研究

### 第6研究グループ（窒化ほう素：BN）

- (1) 低压型BNの合成及び単結晶の育成に関する研究
- (2) 高压型BNの合成に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) 低压型BNの光物性に関する研究

### 第7研究グループ（チタン酸アルカリ金属： $M_2O(TiO_2)_n$ ）

- (1) 合成及び結晶成長に関する研究
- (2) イオン交換機構に関する研究
- (3) イオン導電機構に関する研究
- (4) 熱化学特性に関する研究

### 第8研究グループ（ダイヤモンド：C）

- (1) 粉末の合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 大型単結晶の育成に関する研究
- (4) 薄膜の合成に関する研究
- (5) 気相反応機構に関する研究
- (6) 炭素のキャラクタリゼーションに関する研究

### 第9研究グループ（アルミノ珪酸塩ガラス： $RO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass）

- (1) ガラス形成過程に関する研究
- (2) 低温合成に関する研究
- (3) ガラス状態及び物性に関する研究
- (4) ガラスの耐化学性に関する研究

第10研究グループ (複合ビスマス酸化物:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_m\text{O}_n$ )

- (1) イオン置換による合成に関する研究
- (2) 単結晶合成に関する研究
- (3) 相転移に関する研究
- (4) 高温固体・融体の構造に関する研究
- (5) 物性に関する研究

第11研究グループ (ゲルマン酸塩:  $\text{MO} \cdot \text{GeO}_2$ )

- (1) 合成及び相平衡に関する研究
- (2) 組成・構造に関する研究
- (3) 相転移に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第12研究グループ (炭化ジルコニウム:  $\text{ZrC}$ )

- (1) 粉体合成に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 固体内電子状態と物性に関する研究
- (4) 電子放射と表面状態に関する研究

第13研究グループ (アルミン酸バリウム:  $\text{BaAl}_2\text{O}_6$ )

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 結晶化学と相平衡に関する研究
- (3) 結晶成長機構に関する研究
- (4) キャラクタリゼーション及び加工に関する研究
- (5) 物性に関する研究

第14研究グループ (水素タングステンブロンズ:



- (1) 合成に関する研究
- (2) 触媒反応に関する研究

- (3) 表面状態に関する研究
- (4) 結合状態に関する研究
- (5) 物性に関する研究

第15研究グループ (硫酸・リン酸カルシウム:  $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 化学的性質に関する研究
- (3) 結晶構造に関する研究
- (4) 物性に関する研究

超高压カステーション

- (1) 高圧力装置の大容量化に関する研究
- (2) 超高压力発生技術に関する研究
- (3) 超高压力の計測及び超高压力下の計測システムに関する研究

無機材質特別研究

電子セラミックス材料に関する研究

- (1) 誘電的性質に及ぼす製造履歴効果に関する研究
- (2) 半導体化機構に関する研究
- (3) 境界層特性に関する研究

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

- (1) 原料合成に関する研究
- (2) 焼結加工法に関する研究
- (3) 高温物性に関する研究

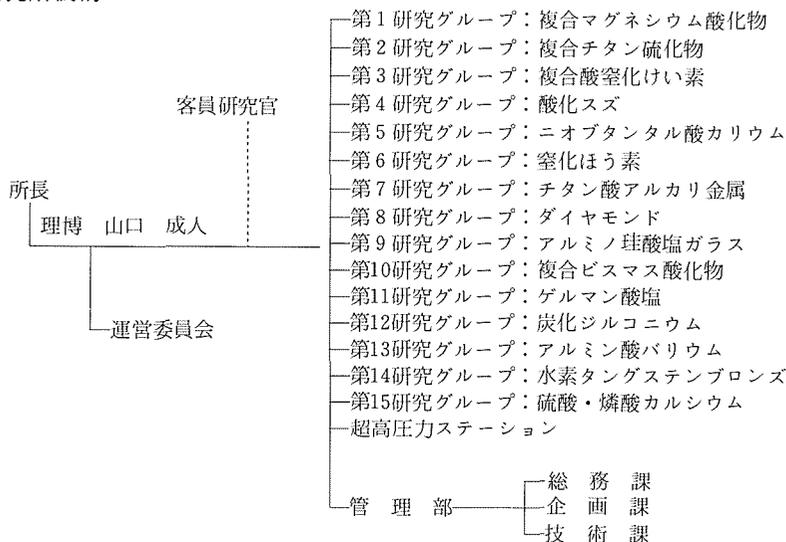
チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究

- (1) フラックス法合成と組成変換に関する研究
- (2) 溶融法合成と長繊維化に関する研究

---

予 算	14億9,985万円
人 員	170名 (うち研究者 113名)

無機材質研究所機構



## チタン酸アルカリ金属の研究

## 第 7 研究グループ

チタン酸アルカリ金属は一般式 $M_2O(TiO_2)_n$ で示し、Mはアルカリ金属、 $n=1-8$ である。本化合物は固体電解質、イオン交換体、断熱材料などに無限の可能性を秘めた材料として注目される。構造及び組成的に3群に大別される。

第1群は $TiO_2/M_2O$ モル比が6以上で $TiO_2$ 成分に富み、 $TiO_6$ 八面体の連なりはトンネル構造を示す特徴がある。トンネル構造には2種類があり、一つはルチル構造の誘導体として結晶C軸に平行する八面体1個分のトンネル構造をルチルとすれば2個分の幅のトンネル構造のラムズデル鉱型構造〔代表組成 $Li_2Ti_6O_{16}$ 〕と $2 \times 2$ 個分の幅のトンネル構造をもつホーランド鉱型構造〔代表組成 $K_xM_{6x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$  ( $3 < x < 4$ )〕がある。このトンネルはアルカリ金属イオンの一次的拡散路となっており非常に高いイオン導電性を示し、上記組成の多結晶体でも $25^\circ C$ で $10^{-2}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ が報告されており、 $\beta-Al_2O_3$ の単結晶に相当する値である。したがって将来の固体電解質として期待される。他の一つは六チタン酸塩〔代表組成 $-K_2Ti_6O_{16}$ 〕を基本構造にした単斜晶系b軸に平行するトンネルで八面体3個分( $n=8$ では4個分)の幅のトンネル構造を示す。アルカリ金属イオンはトンネル中に点在するがこの種のトンネル中では全く移動性がなく、化学的にも非常に安定である。赤外線反射率が高く、熱伝導率が小さいため断熱・耐熱材料をはじめ絶縁体、二次電池のセパレーター等に有望視されている。

第2群は $TiO_2/M_2O$ のモル比が2-5の範囲の組成領域で、一般に $TiO_6$ 八面体の連結は層状構造〔代表組成 $K_2Ti_4O_{16}$ 〕を示し、層面はb軸に平行する。アルカリ金属イオンは層間に点在し、反応活性で他の陽イオン、特に多価陽イオンと強い交換性を示す特徴がある。吸湿・吸水性に富み膨潤・脱水特性がある。廃液処理、液相中の希少資源の回収、フィルター、触媒の担体などに利用が期待される。しかし、陽イオン交換の選択性や交換機構については不明である。

第3群は $TiO_2/M_2O$ のモル比が1及びそれ以下のアルカリ金属成分に富む組成領域では食塩型及びその類似構造〔代表組成 $Li_2TiO_4$ 及び $Li_2Ti_2O_7$ 〕を示すものがあり、高温でアルカリ金属イオンの高い導電性が観測され、固体電解質として注目されている。

以上のような背景をもつチタン酸アルカリ金属群の中で第1と第3群の固体電解質材料は陽イオンの導電機構を明らかにすることを目標にする。そのために組成的にキャラクタライズされた単結晶をフラックス法及び水熱法で育成する。少なくともチタンについては混合原子価

の生成を抑制し電子伝導のない単結晶合成法を確立する必要がある。育成した試料の導電率、イオン輸率、導電の周波数依存性などの特性を明らかにして測定に供する。特にホーランド鉱型構造に注目する。一次元の移動性導電体でありながら現在までに単結晶の導電率の測定例はない。導電機構を明らかにするためにNMRによる核磁気緩和時間の測定から移動性イオンの占有状態、動的挙動を観測し、移動の活性化エネルギーを求める。一方、結晶学的観点から散漫散乱に注目したX線回折及びEXAFS法によるX線の吸収スペクトルの解析などから移動性イオンの静的及び動的振舞いを調べる。これらの情報をもとにトンネルという疎構造の中での導電機構を検討し、それに基づく組成、構造の要因から機能性向上に務める、更に、食塩型構造のイオン導電体についても同様に調べて三次元移動の導電機構を明らかにし、平均構造化及びその安定化の要因を追求する。他のアルカリ金属イオンの非移動性トンネル構造を示す断熱材料については長繊維の合成を目標にし、フラックス法及び融体からの合成を確立し、得られた繊維の熱的・機械的強度をはじめ化学的性質を明らかにする。

第2群のイオン交換体については陽イオン交換機構を明らかにすることを目標とする。フラックス法で育成した試料を対象とする。多価カチオンに対する選択性、分配係数、交換反応速度等に及ぼす要因、特に組成、構造、製造履歴などとの相関性を調べる。層状構造化合物のため、層間に異種イオン交換剤等を挿入した複合係について交換特性を検討する。また、この種の層状化合物から全カリウム成分を抽出すると異なる構造を保持した $TiO_2$ 水和物が生成する。この $TiO_2$ 水和物は特異な吸着特性を示すことが予想される。一般に非晶質の $TiO_2$ 水和物は海水中のウランの吸着剤として注目されているが、将来、海水中の希少資源の回収へ寄与するためにはこの種の化合物の吸脱着特性を明らかにする必要がある。分析化学の溶媒抽出法の発展は、元来、鉱石からウランの抽出と深いかわりをもっており、本化合物の脱着の選択性へ応用してみたい。

チタン酸アルカリ金属は一般式で示すように規則的な組成の変化に伴って $TiO_6$ 八面体を基本単位として結合様式が規則的に変化し、それに伴って化学的、物理的性質が推移する特徴があるので、この相関性を熱化学的観点から検討する。溶解熱、熱容量、などの測定からギブスの自由エネルギー差に基づく相の安定関係を明らかにする。熱伝導率を含むこれらの熱特性と導電特性の相関性を明らかにすることも研究目標の一つである。

# ダイヤモンドの研究

## 第 8 研究グループ

ダイヤモンド研究グループは昭和50年発足以来、静的  
高圧力、動的高圧力、あるいは減圧下でのダイヤモンド  
合成に関する研究にその重点を置いて研究を推進し、そ  
の基盤を形成することができ、更にこれらを発展するた  
めのいくつかの芽を育成することができた。これらの成  
果を踏まえて、第2期のダイヤモンド研究グループでは  
多結晶質ダイヤモンドに関する研究に重点を置くと共に、  
半導体単結晶を育成する基盤を築くことを計画している。

多結晶質ダイヤモンドは天然に産出し、その集合状態  
からCarbonado、あるいはBallasなどの名称がつけられ  
ている。これら多結晶は劈開による欠損、硬さに方向  
性がなく、単結晶にない靱性を有するなどの特質をも  
っている。しかし産出量は少なく、また質品が安定して  
いないなどの欠点がある。最近高圧力技術の進歩に伴い、  
多結晶質ダイヤモンドを人工的に作り、これを非鉄金属  
の切削工具、無機材料の加工、あるいはダイスなどと  
して利用する試みが急速に高まっている。

多結晶質ダイヤモンドは切削工具の刃先としての利用  
のみならず、電子工業の分野では大電力を必要とする半  
導体素子の放熱板として、高圧力の分野ではアンビル材  
としての利用が進められている。また多結晶質の被膜は  
Metal—Insulator—Semiconductorの絶縁被膜として、  
生体材料の分野ではそれが血液との適合性が良く、血栓  
を作らないので、生体材料としても注目されている。上  
記のように多結晶質ダイヤモンドは各分野で発展する可  
能性を秘めている。

この多結晶質ダイヤモンドを材料として発展させるた  
めには高度の技術と、解決を必要とする基礎的な多くの問  
題が山積している。当研究グループでは高圧力下、なら  
びに減圧下において多結晶質ダイヤモンドを合成すると  
共に、高品質の多結晶質ダイヤモンドを得るため、合成  
面に直接フィードバックできる情報を把握する評価方法  
を開発し、これを行うための諸因子を抽出することを計  
画している。

高温・高圧力下での多結晶質ダイヤモンドの合成に関  
する研究においては、既往の焼結方法とは全く異なった、  
新しい観点に立って、単結晶育成技術の一つである溶媒  
移行法を適用して、バインダーレスの多結晶質ダイヤ  
モンドを得ることを計画している。これを行うためには出  
発原料となるダイヤモンド粉末の特性、ならびにP—T条  
件と粒界に析出する物質との関連、その物質の特性づけ  
をいかに系統的に行うかなどの問題がある。粒界の特性  
を評価する方法を開発すると共に、その情報を合成面に

反映して高品質の多結晶質ダイヤモンドを合成するこ  
とを計画している。

人工ダイヤモンドに多量に含まれる不純物は窒素、触  
媒金属などである。この他問題となっている不純物とし  
て酸素がある。これら不純物はダイヤモンドの熱的性質、  
機械的性質と密接な関連を有しているが、まだ十分に研  
究されていない分野である。結晶中のこれら不純物の分  
布状態はP—T条件、成長速度に著しく左右され、また  
結晶面によっても異なる。これらの関連性を把握するた  
め、単結晶の育成を行うと同時に、不純物の分布状態を  
評価する方法を開発する。この他溶媒移行法による多結  
晶質ダイヤモンドの合成、あるいは半導体ダイヤモンド  
得るための基礎データを得ることを計画している

ダイヤモンド粉末の合成に関しては動的高圧力（衝撃  
波）を利用し、まだ未開拓の分野である炭素の液相から、  
サブミクロンのダイヤモンド粉末を合成する研究も合わ  
せて行うことを計画している。

従来ダイヤモンドは高温・高圧下で合成されてきたが、  
近年、黒鉛が熱力学的に安定な領域で、気相法、イオン  
ビーム法、スパッタリングなどの技術を応用して析出可  
能なことが実験事実によって示され、疑う余地のない事  
実となっている。これらが背景となって、最近ダイヤ  
モンド合成に関して新しい考え方が芽ばえている。高温・  
高圧はダイヤモンドを生成する必要条件を満しているが、  
必須条件ではないという考え方である。その骨子は個々  
に分離した炭素原子を作ること、この炭素原子がある励  
起状態にあること、この励起状態がダイヤモンドの核を  
形成し、あるいはダイヤモンドに組込まれるまで持続す  
るなどの条件を満足する必要があるという説である。

励起状態の個々に分離した炭素原子の発生源として、  
放電、紫外線、電子衝撃などを応用して外部からエネル  
ギーを与える方法、あるいは炭素を含む化合物の熱分解  
による方法などがある。特に問題となる点は個々に分離  
した励起状態炭素の寿命、濃度などの条件の制御である。

これを行うためには高度な技術と、解決を必要とする  
多くの問題がある。先の研究グループにおいて、気相反  
応によって生成した析出層の組成、構造をキャラクタ  
ライズし、合成研究にフィードバックできる評価方法を  
開発し得たので、この研究成果を踏まえて、CVD、又は  
イオンビーム法を応用してダイヤモンド薄膜の合成に関  
する研究を行うと共に、その被膜の物性測定を行うこと  
を計画している。

## 水素タンゲステンブロンズの研究

### 第 14 研究グループ

固体が将来発展するであろう分野の一つとして、界面表面における分子反応、電子状態、構造等がある。もちろん、これらの問題は以前よりもあったもので、何も今日この頃目新しくなった訳ではないが、(1)実験技術や計算機の発展がより本格的な展開を可能にしたこと、(2)各種技術における固体の役割が、バルクのものから、表面界面的なものへと広がっていること、(3)表面のコントロールはいわば原子的なスケールでの物質制御であって、まだ我々の遠く及ばない分野であり、それだけに期待がもてること、(4)世界的には日本の表面研究は随分立ち遅れていることと、更に表面のことが全て判ったというような状態ではないこと、等から表面界面の研究が今後展開されていくことは、多く識者の一致するところであろう。実際固体の技術上の問題を調べていくと、実はバルクではなく界面にその根幹があるのだという場合が多いことに気づく。これらの問題のうち、我々は固体表面における分子反応、すなわち触媒作用に興味をもち、主としてこの研究を推進することとした。

触媒反応については多くの実験的な触媒研究例があり、事実現在の触媒界では、既に処方せんはあるとする発言が多々見受けられる。我々としても一つの触媒反応に限定し、それに最も適した触媒は何かということをもベルトコンベア式の実験により捜し出す型の研究が現在のメンバーで可能でかつ有効であるとは思っていない。もう少し地道に、表面がどのようにになっているか、そこで何が起きているか、それを支配しているのは何かということが少しでも判ればという型の研究を行うつもりである。そのためには反応に参加する分子がかなり簡単であること、触媒側は単結晶ができることが必要条件である。

この反応に参加する分子の一つは $H_2$ であることにした。そのため固体側は水素化物にする。水素化物は触媒というよりは激しい水素化反応剤として使われ、化学的に不安定なものが多いから表面研究に適さないという観方もあるが、逆に多くの $H_2$ の関与する反応の触媒の表面状態は、単に表面に活性のHが解離されているというにとどまらず、そこで水素化物状態ができていようであろうと推察される。又水素化物の表面では活性状態であるであろう。そのような水素化物中で単結晶の期待されるものとして、 $CeH_2$ 、 $V_3H$ 、 $LiH$ 、 $HxWO_3$ 等があるが、 $HxWO_3$ をその代表として選ぶことにした。 $HxWO_3$ はペロブスカイト型で、この構造の表面は極めて多様性に富み発展の期待し得る構造である。

実際の研究はまず $CeH_2$ 等の単結晶を作成し、超高真空から出発して、 $CO+H_2$ の反応を行わせ、同時に現在使用されている各種技術を使って表面状態の研究を行う。

表面状態の場合測定データからそこに起こっていることを引き出すには特に理論的な研究を進展させる必要があり、新しい計算法や大型計算機を使用した計算の努力が当然必要である。更に表面研究に新しい技術的発展を開くことも重要である。 $HxWO_3$ については既にモデルをもっているオレフィンのメタセシスの機構の証明に努力する。

表面での反応には当然固体中の水素の状態の知識が必要である。そのためには、我々がイオン結晶の結合状態の研究に有効であることを明らかにした陽電子消滅法により、 $HxWO_3$ 、 $CeH_2$ 、 $V_3H$ 等の結合電子の運動量分布の研究を行う。 $LiH$ の良質単結晶が作れるならば、これは最も単純な化合物であるから、陽電子法とコムトン法の徹底的な比較を行う。結合状態と関連して、水素化物の磁性はそれを反映する敏感な物性の一つであるから、 $CeH_{2-x}$ 等による磁性研究もすすめる。 $CeH_2$ は金属 $CeH_2$ は絶縁体で、これらの磁性と伝導帯の構造には密接な関連があろう。 $HxWO_3$ は表示材料としても注目されており、電子素子としての多くの研究がなされているが、そのランダム系の電子状態についても陽電子法等による研究を行う。

固体電解質中でのプロトンの運動は技術的な観点から重要であり、又、それが解媒反応等の表面での反応に密接に関連していることは多くの指摘するところである。実際上はプロトンのみによる良導体はまだないといってもいいすぎでないが、酸化物をはじめとする化合物中でのプロトンの運動状態をNMRや中性子により調べ、同時にマクロな拡散の測定を行ってその結果を比較する必要がある。 $HxWO_3$ を中心としてプロトンのダイナミックスの研究も外部の協力を得て行う予定である。公表されているデータには散らばりが大きく、試料のせいである。

水素化合物は特に水素ぜい性、水素貯蔵器等の観点から合金としての研究はすこぶる多いが、各種無水化合物については研究は少ない。我々はブロンズ型の化合物を中心として相平衡的な研究を進めると共に、新しい水素化合物が発見できればと思っている。又固体電解質を利用した高压下での零雰囲気コントロールによる相平衡の研究も芽を育てる型の研究として行う予定である。

# 窒化ほう素について

窒化ほう素の研究に関して当ニュースにその都度成果の一端を紹介してきたが(28号, 41号, 50号), 今回特集としていくつかの記事をまとめ, 窒化ほう素の性質の記述を含めて掲載することを試みた。これによって, 単独記事の場合に比べ, それぞれの研究内容をよりよく理解して頂けるものと期待している。

窒化ほう素は周期表で炭素の左右に位置する窒素とほう素からなる化合物で, その結晶は炭素の結晶とよく似た性質をもっている。天然には存在しないので人工によって作り出されたものである。通常ほう酸又はほう砂を炭素又は炭素を含む化合物で還元し, 窒素又はアンモニアによって高温下で窒化して合成される。最初は常圧下で図1に示すような黒鉛によく似た構造をもったものが作られた。1955年, ダイヤモンドによく似た構造をもつ(図2) 高压型の窒化ほう素の合成にも成功した。従来の低压型(常圧型)の窒化ほう素結晶は六方晶系に属するのでhBNと呼ばれ, 高压型は立方晶系に属するのでcBNと称された。後に六方晶系に属する新しい高压型結晶が作り出され, wBNと記される。これらの呼び方について多くの著者間で差異が見られるが, ここでは上記の表し方を用いることにする。

hBNは典型的な層状化合物で軟いので成形焼結体は機械加工が容易である。優れた電気絶縁性をもっている。また耐火性に優れていて熔融金属等に濡れ難い性質を有するのでルツボ材などに適している。粉体は固体潤滑材や離型材に用いられ, 又いろいろな焼結体を作る際に配

合され製品の性能向上に寄与している。変わった用途として半導体にドーピングするBの源としても使われている。

このようになりに広く使われているが例えば屈折率のような基本的な性質についてもまだよく分っていなかった点が多い。この原因の一つに黒鉛と同様に良質の単結晶が得難く, 単結晶に関する報告がほとんど見られないことが挙げられる。最近, 当所で単結晶の育成に成功し, いくつかの基本的性質に関する測定が行われた。

hBNが他の蛍光体に見られないような独特の蛍光を発することは既に本ニュースで報告したが, これは特異な結晶構造による点が大きいと考えられる。同様な構造の黒鉛が不透明なのに, 透明なhBNに対しては光学的手段が利用でき後述のような面白い結果が得られている。

これらの基本的性質に関する知識はhBNの応用を考える場合役立つものと思われる。

cBNはダイヤモンドに最もよく似た結晶であるが大きく違うのは劈開の方向である。ダイヤモンドの人工合成ができるようになってからダイヤモンド工具の普及発展は著しい。cBN工具は鉄系合金に対しダイヤモンドより高性能を示すことから急速に成長している。cBN結晶の合成には触媒が重要な役割を果たすが, その作用機構については必ずしも明確でなかった。しかし当所の研究によって有力な知識を加えることができた。

薄膜に関する研究においては, MIM素子(金属-絶縁体-金属-素子)においてhBN薄膜が他の絶縁体と異なる特性を示すことが見出され, いまだ明確でないMIM素子特性の発生機構の解明に一步進めることができた。

以上のように無機材質として基本的な特長のある窒化ほう素の性質を明らかにすることにより, 新たな応用分野が開けることが期待される。

なお, 当ニュース50号の記事が研究計画のような体裁となっていたことをお詫びいたします。

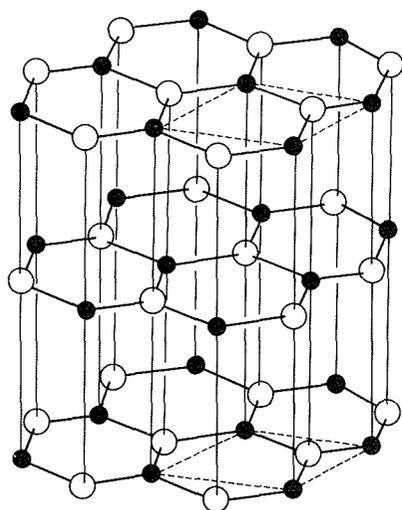


図1 hBNの結晶構造

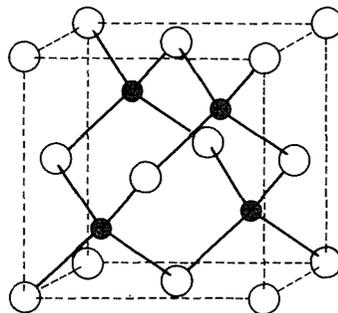


図2 cBNの結晶構造

# 六方晶窒化ほう素単結晶の作成

hBNの結晶構造は黒鉛の結晶構造と良く似ている。

ダイヤモンドの合成に成功した後も長い間、黒鉛単結晶育成がなされなかったように、cBNの合成後もhBNの単結晶の育成はなかなか成功しなかった。これには黒鉛の場合と同じように、高温まで気化しにくい。容易に溶融しない。適当なフラックスが見いだされなかったなどの理由が考えられる。黒鉛の単結晶の作成を試みたことのある筆者としてはhBNの単結晶は是非とも育成を試みたい結晶の一つであった。

hBNの単結晶の作成実験の途上、偶然ではあったがある種の方法で処理されたhBNの粉末は青く発光し(1)スペクトルに豊かな構造をもつ。(2)高温まで光る。(3)応答速度が速い。(4)発光効率が良い。など特異なルミネッセンスを示すことが我々の研究グループによって見いだされた。(無機材研ニュース第41号) このことを更に詳細に研究し、あるいはhBNの基本的性質の測定を行い、hBNの材料としての可能性を探るためにも、かつ又、黒鉛類似の特異な結晶構造をもつ結晶の成長機構を解明するためにも、大型で良質な単結晶を作成する必要がある。

hBNの単結晶の作成法はほとんど知られていなかった。そこで、まず、気相法、フラックス法などから始めてみた。現在までのところ、気相法では特異な形態と構造をもつホイスカーか、又は、小さな板状結晶しか得られていないので、主にフラックス法についてのべる。フラックスとしてSiを使用した。SiとBの粉末を原子数にして3:1の割合で混合した試料をBN焼結体又は黒鉛で作られたるつぼに入れ、黒鉛発熱体を用い、高周波で加熱する。その際、まず、Ar雰囲気中で昇温させる。これは低温でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ができるおそれがあるからである。約1850℃に達した後、N<sub>2</sub>雰囲気に切り換え、その状態で約2時間保持するとhBN単結晶が成長する。その後、再びAr雰囲

気にした後、冷却する。るつぼ内のSiとBの混合融体の冷却塊の表面に、BNの薄い皮膜に包囲された状態か、又は、冷却塊の内部の空隙中などに薄片状の小さな透明結晶が群生している状態が見られる。(図1)

この薄片状の結晶がBNの結晶であって、X線マイクロアナライザーで分析した結果、主成分はBとNとであった。X線回折の結果、薄片状の平面に垂直な方向をc軸とする単結晶であることが分った。この方法で作られhBNの単結晶は無色又は薄い褐色乃至は黄色を示し、透明である。しばしば六回の対称を示す直線状、又は丸味をおびた辺をもつ外形を示している。(図2) 当然ながら結晶構造をよく反映し、雲母のようにc面で容易に劈開する。取扱いに注意を要するが、黒鉛の結晶のようにはもろくない。

偏光顕微鏡のコノスコープの観察によれば、一軸性負号結晶であって、通常の浸液法による屈折率の測定の結果c軸方向では2/3、c軸に垂直の方向では1.65と決定された。これは実測された結晶の中では最も高い複屈折をもつことになる。

走査型電子顕微鏡によると薄片状の結晶はhBNの単結晶がいく枚も重なり合っでできていることが分かる。この場合、c軸及びa軸を共有していることが多く、その他、c軸を共有しているが、これを軸にして回転している場合もある。これがX線回折写真に現われる余分な不規則な回折スポットを生じさせる原因の一つと考えられる。

黒鉛は光に対して不透明であるが、hBNは光に対して透明であり、黒鉛ではなしえなかった光学的測定が可能である。このことが典型的な層状構造をもつhBNが光学的研究の興味の対象となり得る一つの理由である。図3はhBN単結晶のc軸方向から垂直入射する条件で測定した吸収スペクトルである。5.8eV付近から高エネルギー

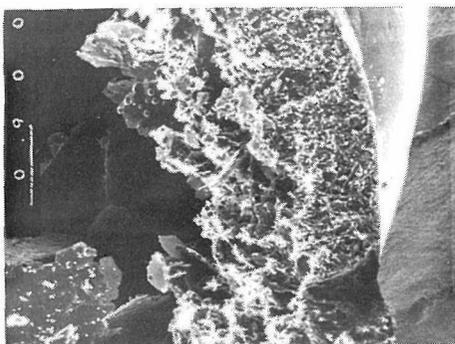


図1 hBN単結晶の生成状態 (SEM像)

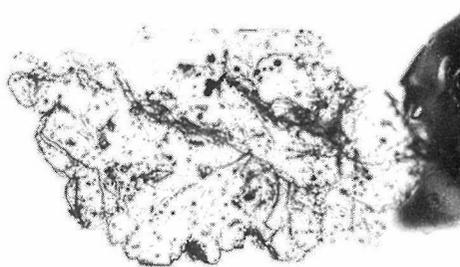


図2 hBN結晶 (光学顕微鏡像)

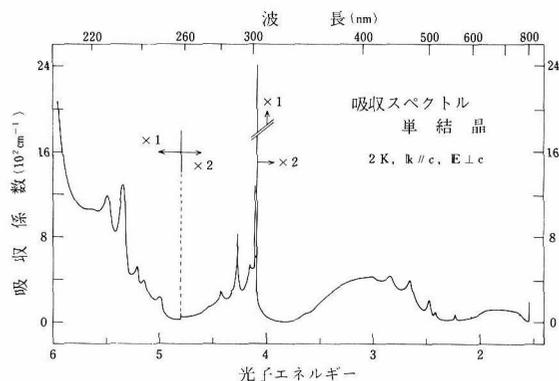


図3 hBN単結晶の吸収スペクトル (2 K,  $k // c$ ,  $E \perp c$ )

ギー側に向って吸収係数の急激な増加が見られる。

このことからバンドギャップは5.8eV以上であることが分かる。これはhBNのバンドギャップとして始めて単結晶を用いて見積られた値となる。ここに見られるスペクトルの構造は位置に関して、すでに我々のグループによってhBN粉末を用いて拡散反射スペクトルで見いだされた構造に対応して (無機材研ニュース第41号), 単結晶を用いることにより鋭い吸収線として得られた。このことから粉末試料の観測によってhBNの格子に置換して入ったC及びN空孔によるものと考えられたこれらの吸収線はhBNの結晶自体の性質に由来するものであり、結晶粒子の表面や境界面等の性質に由来するものではないことが確認された。同時に、このhBNの単結晶はこれらの不純物を含んでいると考えられる。このスペクトルの線巾の鋭さや、又電子回折の際の菊地パターンの出現などからこのhBN単結晶は歪が少なく考えられる。筆者等は黒鉛の単結晶を気相法で作成した経験をもっているが、X線回折斑点の乱れ方や、試片のハンドリングの際の破損状態の比較から判断して、その時の黒鉛単結晶に比べ、hBNの単結晶はかなり優れていると考えられる。

また、このhBNの単結晶で $1366\text{ cm}^{-1}$ と $52.5\text{ cm}^{-1}$ との二つのラマンスペクトルが観測された。前者は層面内の振動モードに起因し、後者は単結晶を用いた方位に関する測定により始めて異なる層の間の振動モードに起因するものと特定することができた。

このように粉末では容易に観測されない場合や、また観測されてもその性格を特定できない場合があるが、単結晶を用いることによって観測されたり、明確に特定できる例が多い。そのためには、更にhBNの大型、良質の単結晶を作成する必要がある。しかし、現在、なおhBNの単結晶の生成機構に多くの不明な点がある。それらの点の解明を待って始めて、hBNの単結晶の大型化が期待されるものと考えられる。

前に述べたように、hBNの単結晶はhBNの薄皮の中に

包囲され群生している。更に、るつぼの中に、球状のhBNが多く見られる。(図4)これを割って見ると中にhBNの小さな結晶が多数生成しているのが見られる。これは図1と相まって、hBNの単結晶の生成機構についていくつかの示唆を与える。hBNの単結晶の生成温度は $\text{Si}_3\text{N}_4$ の分解温度以上である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が局部分的に分解し、 $\text{N}_2$ ガスを含んだ部分が生じ、Si球となる。比重が小さいので浮上し、かつ、Si球の表面にまずhBNの皮膜を生ずる。中のSiは次第に蒸気となって消失していく。同時に溶融Siに含まれていたBはhBNの単結晶となって折出すると推定している。この最初にSi球ができる大きさによって成長空間も決まるので、それがhBN単結晶の大きさを定める要素の一つと考えられる。

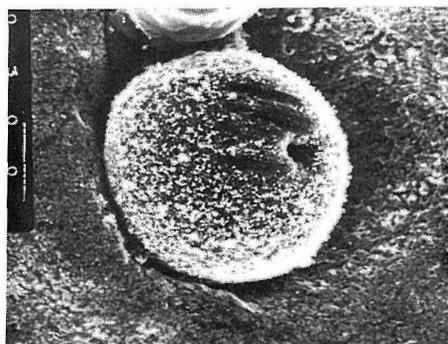


図4 球状のhBN単結晶 (SEM像)

# 立方晶窒化ほう素の合成

常圧相hBNを出発原料として、高温高压相cBNを、合成するには、cBNの熱力学的安定に要請される温度、圧力条件下に曝らすことが、要求される。直接変換法とは、上述の条件を満足せしめる変換方法ではあるが、実際には、最低限1400℃、8.5 GPaの温度、圧力条件が必要とされることがCorrigan と Bundy (1975) により指摘されている。一方、触媒法と呼ばれる方法があり、この方法は、hBNに触媒物質を共存せしめ、比較的容易に発生可能な、cBN安定領域下で、かつ短時間に、cBNへの変換を行い得る特徴をもつ。それゆえ、cBN合成法としては、一般的で、現在までも数多くの研究がなされてきた。

有効な触媒物質としては、I a, II a, III a族元素とその窒化物、鉛、錫、Sb、Al-合金や尿素または、アンモニウム塩等がよく知られている。

Wentorf (1961) は、触媒法で得られる成長したcBNの晶形の完全性や、その析出状況等から、これら変換では、触媒物質を含む液相が関与しているとの推測を行った。

ちなみに、このような状況は、金属触媒法による、ダイヤモンドの生成の際にも認められる。Strong (1964)は、Ni-C系において、生成域の下限値が、触媒金属とダイヤ

モンドの共晶温度対圧力曲線と一致し、かつその上限値が、黒鉛ダイヤモンド相平衡曲線により制限されていることを実験的に明らかにしている。

では、cBNの生成下限値も、また同様に、触媒金属とcBNの共晶関係に基づいて、一義的に決定されているものなのであろうか？

こういった背景に基づき、当所では、アルカリ土類金属-BN系について、詳細に次の二点について、検討を行った。(1) hBN → cBN変換反応過程での触媒の役割とは？(2) 高品質、高純度のcBN結晶を生成するために要求される条件とは？ここにその実験結果の概略を記述する。

図1に、現在までに報告された、Mg触媒によるcBN生成可能領域を示した。出発物質であるhBNの結晶粒径、結晶化度、結晶完全性等は、変換反応条件に影響を与えらると思われるが、ここでは、系に含まれる不純物、特に酸素によりcBNの合成条件が異なることを示した。酸素不純物を7.9wt%程度含むhBNを用いた場合(Mg-N1)では、cBNの生成可能温度、圧力共にいずれも高い方に位置し、その低温側下限温度は1700℃にも及んでいる。このhBNを約2000℃、1気圧窒素気流中で処理することにより、その酸素量は、0.3wt%以下に減ずるが、このhBNを出発原料として用いることにより(Mg-R)cBNの生成領域の下限温度は、前者に比べ約1380℃と低くなるとの結論を得ることができた。得られるcBN結晶の表面構造においても、その差は顕著で、低酸素濃度の系では、多数のピットを生ずることなく、平滑な面からなる良質結晶が析出した。すなわち、系に含まれる酸素量は、少なくとも2wt%以下である方が好ましい結果を与える。

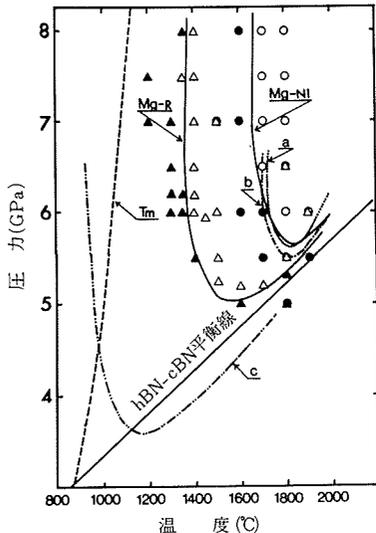


図1. Mg-BN系におけるcBN合成可能領域

- a) Fukunaga et al (1974)
- b) Kudaka et al (1966)
- c) Ushio et al (1971)

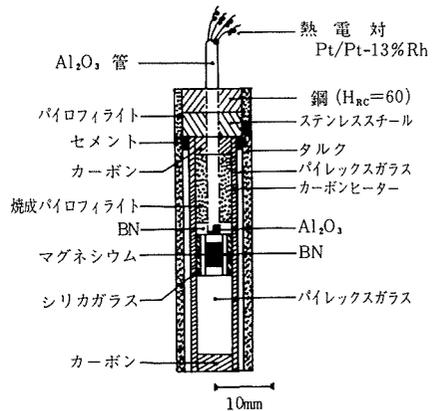


図2. DTA用試料構成縦断面図

ところで、ここに示したcBN合成域 (Mg-R) の下限値は、Mgの溶融曲線 (T<sub>m</sub>) より250~300℃程度高温に位置している。仮に、先に論じたように、この下限値が、触媒溶媒とBNとの共晶点に相当しているとすると、MgとBNとの関係は、単純に言えば、共晶関係とは考え難い。そこで、次の段階として、MgとBNとの反応過程が、2.5GPa下での示差熱分析 (DTA) を測定手段として調べられた。

図2. にDTA法で用いた試料構成を示す。ピストン・シリンダー型加圧装置を用いて、所定の圧力に保持後、図中の二対のPt/Pt・13%Rh熱電対を用いて、室温から、1600℃までの潜熱変化を調べた。なお、昇温、降温速度は35~40℃/分とした。図3に、MgとBNとの反応過程で得られたDTA曲線の一例を示す。昇温過程において、最初に800℃付近に鋭い吸熱ピーク (図中(a)) が認められたが、このピークはMgの溶解に伴う吸熱変化であった。また1100℃付近からゆるやかな吸熱変化が観測された。いったん、1250℃に10分間保持後急冷し、再び同一試料体で昇温を行った (図(b)) その結果、先のMgの溶解に伴うピーク以外に736℃から新たなピークが観測され、かつ1100℃付近の吸熱変化は非常に小さくなった。1400℃まで昇温後、再び急冷した試料について昇温を繰り返すと (図(c)) 737℃、及び800℃付近のピークは、急にその強度を小さくし、1295℃と1489℃付近に二本の吸熱ピークが観測されるようになった。これら結果と同時に、急冷試料法により得られた生成相を、X線回折法を主たる手段として調べた結果とに基づき、図4に示される2.5GPa下での相関係を与えることができた。

ここで得られた結論は(1)MgとBNとの反応によって2.5GPa、1150℃以上で中間化合物Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>が生成される。(2)Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>と過剰量BNとの間に共晶関係が成立する。ということであった。MgとBNとの反応は、必ずしも、均

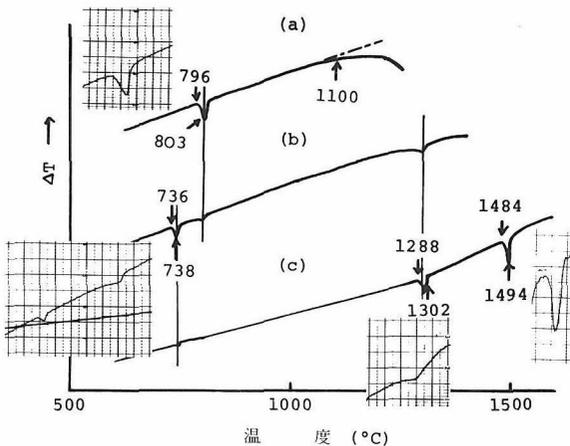


図3 2.5GPa下でのDAT曲線

一、平衡状態の反応ではないが、このように、DTA法を用いることによって、一連の化学反応経路を知ることができた。図5は、このMg-BN系で、2.5GPa、1350℃20分間の反応を行った後、急冷された試料体の顕微鏡写真を示す。

黒い部分は、Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>であるが、その近傍から、hBN結晶 (矢印) の析出している状況が良くわかる。すなわち、Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>が溶液状態で、かつ、BNに対する溶媒機能を示している。これらの事実は、Ca-BN系においても、同様に確認され、Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-BN系の共融温度は2.5GPa下で1316±℃であった。以上の実験結果に基づき、cBNの析出は、その安定域下でMg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>やCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>等といった中間化合物の溶液相から、hBNとcBNの飽和溶解度差に基づいて行われる機構を考えることができる。これら、2.5GPa下での共融温度をcBNの合成可能域の下限値に相当するものとして、外挿すると、共融温度-圧力曲線の傾きdT/dPはMg-BN系で26~31℃/GPa、Ca-BN系で37~40℃/GPaとなった。

中間化合物Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>は、CaとhBNとをモル比三対二の

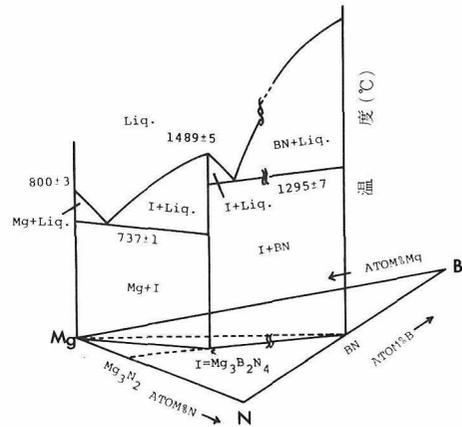


図4 2.5GPa下でのMg-B-N系の相関係

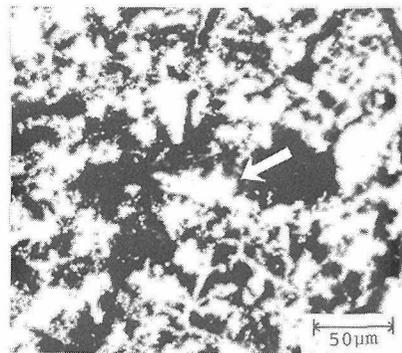


図5 Mg-BN系で、Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (黒い部分) から析出したBN結晶 (矢印)

割合で混合し、一気圧窒素または、窒素-水素、あるいは、アンモニア気流中で800~950℃で20時間以上、900~1050℃で12時間以上加熱操作することにより合成できる。

そこで、これとhBNとを25φベルト型装置(図6)を用いて、圧力5~6.5GPa、温度1200~1800℃、反応時間20~40分の操作条件下で処理した。図7に、反応室へのhBN、あるいは、cBNとCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>の充填方法を示した。cBNの生成可能領域はCaを用いた場合の条件に大略一致した。また図中(c)の試料構成により、数μmのcBNを温度差法により再結晶させることも可能であった。図8にCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を用いて約6GPa、1500℃、40分の反応条件で得られた、cBN結晶の顕微鏡写真を示す。結晶粒径は120~180μm程度で、黄色もしくは淡黄色透明結晶が容易に合成された。MgやCaなどの金属触媒を用いた場合に得られるcBNは概して黒色不透明かもしくは暗褐色透明のものが多い。これはBNと金属との反応により、中間化合物を生成する段階で、同時にほう素を副生成し、その一部ほう素がcBN結晶に、混入するためと思われる。また一方、金属窒化物を使用すると、未反応窒化物が、その系内に残留し、cBNの格子中に窒化物がとじ込められ

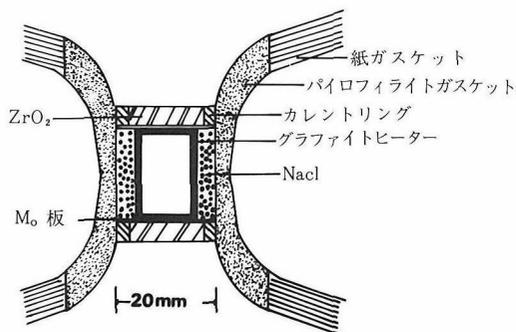


図6. 25φベルト型装置試料構成縦断面図

たり、cBN結晶表面構造に影響を与えるなどして高品質のものが得難い欠点がある。

しかしながら、cBNに対する溶媒となるCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を用いた上述の系では、その化学系でのB/Nの比が、ほぼ1に近いことから、出発物質の純度がそれ以上の純度を有するcBNの合成が可能となり、かつ、高品質のものも得られることが、実際に明らかとなった。この他に、望みのcBN結晶を得るためには、主にp-T条件によって左右される、形核密度、晶形、また、適切な過飽和濃度からの成長速度の制御等、実際面での諸問題の検討が残されている。しかしながら、以上に述べたようにcBNの生成に係る触媒作用機構を解明していく過程で得られた情報に基づいて、実際に高純度、高品質のcBNを合成する方法が確立できたこと。このことは今後のcBN結晶合成にとって極めて有意義なことであろうと思う。

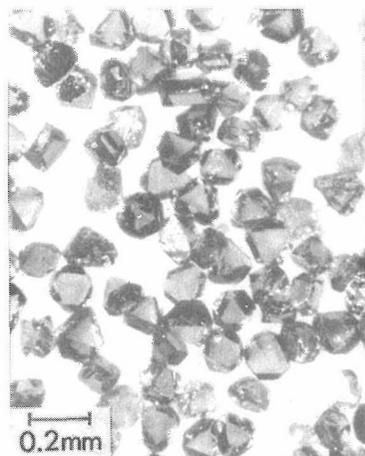


図8. Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を触媒として合成されたcBN結晶

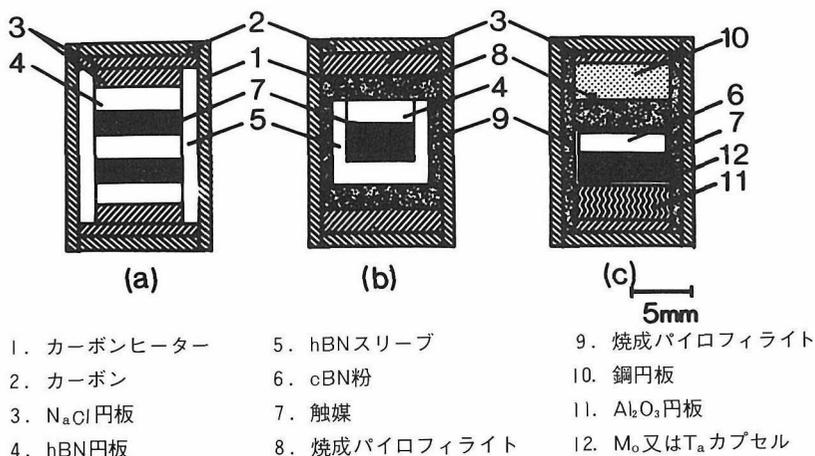


図7. 25φベルト型装置での試料構成

# 六方晶窒化ほう素薄膜

絶縁体薄膜を二つの金属でサンドイッチした金属-絶縁体-金属 (MIM) 素子の減圧下における電流-電圧 (I-V) 特性には電圧制御型負性抵抗 (VCNR) 現象が観測されることは良く知られている。VCNRは素子を構成する金属や絶縁体の種類, 測定中の雰囲気気体の種類とその圧力, 温度及び印加電圧の周波数等に影響される。従来VCNRに関する研究はSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの氧化物を絶縁体とする素子で多くなされてきたが, 詳しい機構は明らかでない。我々は先にAlNについて測定をしたのに続いて同じ窒化物で結晶型を異にするBN (AlNはウルツ鉱型, BNは黒鉛型) を用いて実験した。

BNの薄膜は反応性スパッタリング法により作製した。スパッタリングは, 窒素の圧力;  $2.5 \times 10^{-4}$  Torr, 基板-ターゲット (ボロン粉末の成形体) 間の距離; 15mm, 加速電圧; -2 kV, 電流密度,  $0.33 \text{ mA/cm}^2$  で行い, 基板を加熱しないときの堆積速度は  $4 \text{ \AA/min}$  であった。得られた膜は赤外分光器と透過形電子顕微鏡で調べた結果微結晶hBNであることがわかった。

次にI-V特性を測定するためにAl-BN-Au素子を作製した。BNの厚さは50~500Åであり下部電極Al (2000 Å) と上部電極Au (300Å) はそれぞれ $10^{-8}$ Torr台の超高真空中で電子銃により蒸着して  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  の動作面積をもつ素子とした。 $10^{-2}$ Torr以下の真空中でAuを正, Alを負として素子に電圧を印加すると低電圧領域 (<1.5 V) では  $I \propto \exp V^{1/2}$  であるショットキー型の伝導を示していたものが, ある電圧 (4~5 V) を越えると高抵抗状態から低抵抗状態へと急に移行する現象がみられる。これを“フォーミング”と呼び, フォーミングされた素子だけがVCNR現象を示す。バイアスが逆の時は決して

フォーミングされない。測定中の酸素の圧力 ( $P_{O_2}$ ) を  $1 \sim 10^{-8}$ Torrの間で増減させた時のI-V特性を図1に示す。 $P_{O_2}$ を1 Torrから $10^{-2}$ Torrへ減ざると電流のピーク値は増加するが更に $10^{-8}$ Torrまで $P_{O_2}$ を減少させても $I_p$ の値はほとんど変化しない。一方ピーク電圧 $V_p$ は $P_{O_2}$ の減少と共に高い方へとシフトする。 $P_{O_2}$ 依存性に関する測定は圧力が高い方から低い方へ, あるいはこの逆に行ってもその傾向は変わらなかった。図2はAl-AIN-Au素子におけるVCNRの $P_{O_2}$ 依存性を示す。この場合は $P_{O_2}$ の変化に対して $I_p$ が大きく変わり $V_p$ のシフトは小さいことがわかる。またAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au素子では $P_{O_2}$ の減少と共に $I_p$ のみが増大して $V_p$ はほとんど一定であった。このように絶縁体がBN, AlNそしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でそれぞれVCNRの $I_p$ と $V_p$ の変化のしかたが異なっているが, なぜこのような違いが生ずるかは明らかでない。酸素の代わりに窒素を使って同様の実験を試みたが,  $I_p, V_p$ の大きな変化はなかった。またVCNRは空気中では観測されず, いったん空気中で電圧を印加した素子は再びVCNRを示すことはなかった。これらのことはVCNRを生じているときの雰囲気中の酸素の量が大きく影響していることを意味している。すなわちフォーミングの過程で生じた絶縁体中を通る伝導路の表面に化学吸着あるいは物理吸着した酸素が伝導を阻止するように働いたと思われる。

この他にVCNRに関してもう一つの興味ある現象がある。それはメモリ作用と言われるもので, 測定中の $P_{O_2}$ や周波数などを変えても印加電圧が閾値 (約2.3V) を越えない限りI-V特性の傾きは前の状態をそのまま記憶している。この特性は電子回路素子への応用が期待される。

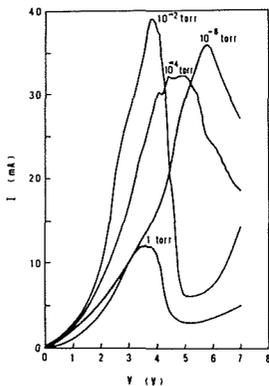


図1 Al-BN-Au素子におけるVCNRの $P_{O_2}$ 依存性  
Al(2000Å) -BN (120 Å) -Au (300Å)

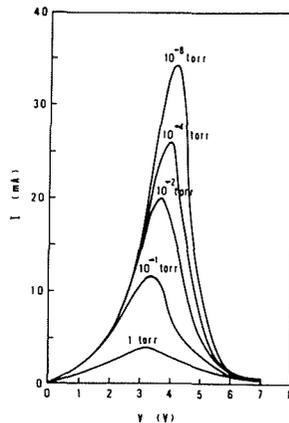


図2 Al-AIN-Au素子におけるVCNRの $P_{O_2}$ 依存性  
Al(2000Å) -AlN (150Å) -Au (300Å)

# 六方晶窒化ほう素の光物性

hBNについては初めての単結晶による物性データを用いて格子振動に関連する研究を紹介し、hBNの材料科学の中で光物性研究が果している役割りを見ていただくことにしよう。

図1はhBN単結晶のラマンスペクトルである。“ラマンシフト”に相当するエネルギーを格子振動（フォノン）に与え（ストークス側）、あるいはフォノンから受け取って（反ストークス側）散乱された光のスペクトルである。反ストークス側で大きなシフトの線がないのは室温ではそんな大きなフォノンが結晶中にないからである。

hBNに関してなされた米国のGeick等の研究と他の層状化合物に関する研究から、hBNの格子振動の大まかな像を描いてみよう。ラマン散乱あるいは赤外吸収（ここでは一つのフォノンが関与する“一次”のものに限る）で観測できるのは結晶の振動の一部であって、フォノンの波長の非常に長いものに限られる。この場合ユニットセル内の原子の振動を考えればよい。hBNのユニットセル内の四原子の全部の振動様式（モード）12ヶをその対称性に従って分類したものが図2に示してある。（こうした分類は群論を用いて行う。群論によるモードの名称が書いてある。）面内で変位する“E”モードには振動数（エネルギー）が同じ二ヶのモードが属している（縮退）。ユニットセル内で話がすむ場合は点群で考えればよく、hBNのそれは普通のグラファイトと同じで $D_{6h}$ である。hBNが仮にグラファイト“様”の構造だとすると対称心がなくなって $D_{3h}$ となりラマン、赤外スペクトルは $D_{6h}$ と違った様相になる。）実際の結晶には以上のモードからユニットセルの長さの波長のものまで全原子数の3倍のモードがあり、その全体像は電子のエネルギーバンド構造と同様に結晶の方向毎に振動の波長（実際は波数ベクトル）に対し振動エネルギーの関係（分散関係）として記述す

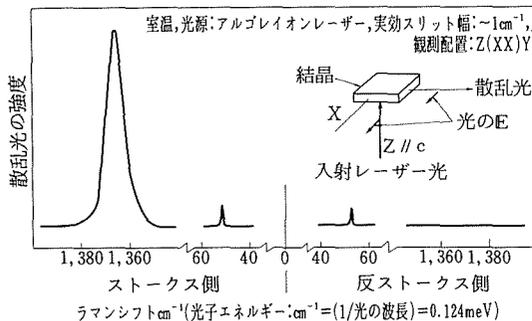


図1 hBN単結晶のラマンスペクトル

る。実験的には熱中性子の非弾性散乱で求めるが、センチメートル台のしかもhBNでは $B^{10}$ を除去した単結晶が必要である。但し伝播方向、波長依存などを無視したエネルギーに対する振動状態の密度分布は後述するように不純物中心の発光スペクトル等にその姿をかいま見ることができる。このように結晶内を伝わる振動では横波、縦波の区別が生ずるが光学モード（ユニットセル内のイオンの振動が互いに逆位相）の横波（TO）と縦波（LO）についてふれよう。LOで生ずるイオンの電荷の分極は（1:1視的）電場を作る（TOは作らない）ためTOの振動の複元力にその場による力が加わりTOより高いエネルギーにLOのモードが生ずる。LOは横波である光とは正面から作用せずhBNでは一次のラマン散乱も起こさず観測に工夫が必要であるがその作る電場のために例を後に示すように電子現象への影響は大きく随所に顔を出す。hBNとグラファイトの格子振動の違いの一つは結合のイオン性の大きなhBNではTOとLOの分裂がグラファイトに比

ダビッド共役			
$E_{1g}$ IR LO: (1,610) TO: (1,367)		$E_{2g}$ R TO: (1,370)	
$A_{1g}$ IR LO: (828) TO: (783)		$B_{1g}$ silent ??	
$E_{1g}$ acoustical →0		$E_{2g}$ R [shear RLM] 22.5	
$A_{1g}$ acoustical →0		$B_{1g}$ silent [compressional RLM] ??	
ある瞬間の変位方向			

- ▲名称:  $D_{6h}$ 群の既約表現名による。
- ▲性格: R (ラマン活性), IR (赤外吸収活性), silent (光学不活性)。
- ▲エネルギー ( $cm^{-1}$ 単位): [~]: 我々, ( ): Geick, Perry&Rupprecht (1966), ?? : 未定
- \*ブリュアン帯中の位置未定

図2. hBNの振動様式

べはるかに大きいことである。ここでhBNのようにユニットセルに二原子層を含む層状格子の振動の特徴を見てみよう。図2の左右を比較して分かるように二層間で振動の変位が対称心での反転操作に対して奇(u)のものと偶(g)のものが“対”で現われる。面間力が零でないために左右のモードのエネルギーは同じにならない。これはDavydov分裂といわれるものの一種である。例えば $E_{1u}^2$ と $E_{2g}^2$ は等エネルギーにはならず、対称心がある場合に成立するラマン活性と赤外活性の排他律(同じモードが両方にかからない)にも反していないのである。層格子で面間力が面内力よりはるかに弱くと各面内の原子がほとんど一体となって動く“rigid layerモード”(RLM)といわれるものが独立に存在できるようになる。さて図に記したGeick, 等の実験値はpyrolytic BN についての $E_{1g}^2$ 以外は赤外反射スペクトルに合う様に選んだ古典的分散公式のパラメーターとして得られたものである。試料の質を考えると決定的なデータとはいえないが大筋は正しいものと考えてよい。Geick等が $150\text{cm}^{-1}$ 以下と予測しながら観測できなかった $E_{2g}^2$ のSRLMをねらって見いだしたのが我々のそのモードのスペクトルである。 $E_{2g}^2$ モードならZ(XZ)Yの配置では散乱が観測されないはずである。実際はZ(XX)Yの2/5程の強度があり零にならない。その原因は不明だが単結晶による強みで結晶軸に対する配置の実験から“ $E_{2g}^2$ を見た”といつてよかろう。単結晶と全く同様のラマンスペクトルはできるだけ純化するような雰囲気の中で高温でアニールした粉末でも得られた。我々より2年前にシカゴ大のNemanichとSolínがpyrolytic BNと粉末によりSRLMを観測し米国物理学会で講演していたのを後で知った。彼等は $E_{2g}^2$ 線の幅と位置の結晶子の大きさへの依存も観測している。さて最近接、次近接イオンの間をフック則に従うバネで結合する近似的なモデルで二つの $E_{2g}^2$ モードのエネルギーからその振動の力の定数を算出した。それぞれを面内、面間の結合力の指標と考えそれ等の比を結合の異方性の尺度と考えるとグラファイトと共に約1000:1となる。これは無機結晶の結合の異方性としては最大のものである。同じ力のモデルはシェア弾性定数 $C_{44}$ をSRLMの振動数 $\omega$ により $\rho d^2 \omega^2 / 4$ として与える。ラマンスペクトルの静水圧変化をダイヤモンドアンビルで測定したところについては既に報じた(ニュース50号)。Geick等は振動スペクトルデータは $D_{3h}$ のグラファイト様構造よりPeaseによって決められた $D_{6h}$ の構造に有利であるとしている。我々の単結晶は、きれいに二本しかないラマン線から推してPeaseの構造に間違いあるまい。 $B_{2g}^2$ の圧縮型のRLMは光学的に直接には見ることはできない。グラファイトで得られている値から推定すると $100\text{cm}^{-1}$ 前後より高いエネルギーではなかろうか。「面間力はファンデルワールス型か」等の吟味は今後の課題である。

図3は単結晶の光吸収スペクトルである。粉末についての研究の結果からB, C, Eの部分は炭素の関与する欠陥中心, Dは窒素の欠損, そしてAは結晶固有の状態による吸収と判定できる(炭素は周囲から混入し, 窒素欠損は他の窒化物同様ほう素より窒素の蒸気圧が高いために生じたのだろう。)Siによるらしいスペクトルはない。hBNとグラファイトの構造を考えればコロンブスの卵的な指摘といえようが, hBNと炭素とはユニークで相性の良いカップルのように思う。いわゆるエネルギーバンドギャップはAの辺り——5.8Vであろう。[hBNのバンド構造の計算によるとギャップは $\pi$ 電子の作るバンドに生じている。グラファイトではこのギャップが零となるために金属的になっている。一部に $\pi$ 電子の存在を即電気伝導性に結びつけて両物質の化学結合を論ずるむきがあるがこれは初歩的な誤解といえよう。]光吸収スペクトルの形状は単結晶によって初めて正しく測定できる。CとDの部分の形状の物語るものを説明しよう。形状は光中心での電子とフォノンの結合の仕方——イオンの変位が電子準位を変える仕方によって決まる。逆に形状からフォノンに関して知見が得られる場合がある。Cの部分は我が $\alpha$ と名付けた発光中心からの発光を励起する吸収帯である。一番強く鋭い線は4.095eVに位置し粉末の発光と励起(吸収)の検討から $\alpha$ 中心の“ゼロフォノン線”でありしかも結晶中のその典型的なふるまいをすることが分かっている。ゼロフォノン線はいわばフォノンの海につかっている結晶中の欠陥の電子が光遷移に際しフォノンとエネルギーのやりとりをせず純粋に電子状態だけに変化することによって生ずる。メスバウアー効果, X線のBragg反射の温度変化を連想していただきたい。室温のスペクトルではその幅が熱振動で広がって2図のようになっているのではなくフォノンサイドバンドに強度が移って消失しているのである。hBN: C系の多くのスペクトル線の中でこのように振舞うのはこれだけである。Cの部分の残りは電子の光励起(吸収)に際しフォノンの放出又は吸収(OK近くでは放出のみ)が起り, そのフォノンのエネルギー分だけゼロフォノン線からずれた“フォノンサイドバンド”である。図中右上に一ケのフォノン放出する部分を書き入れたが更に高エネルギーへ二ケ, 三ケと放出する過程によるものが続く。このフォノンの起源を知るには発光スペクトルを見なくてはならない。単結晶では体積が小さい等のため $\alpha$ の発光スペクトルの詳細は観測できてない。粉末による測定から(ニュース41号, 参照)発光スペクトルの形状はゼロフォノン線を中心にはほぼ吸収スペクトルの鏡映となっており1フォノンサイドバンドの中にゼロフォノン線から測って32, ~565, ~890, 1371, 1589 $\text{cm}^{-1}$ に構造を読みとれる。一番強く明瞭なピーク——1589 $\text{cm}^{-1}$ のものはLOフォノンの放出によるものと考

える。このようなゼロフォノン線に伴う発光のフォノンサイドバンドはだまかにいって結晶のフォノンの状態密度の構造を反映したものとなっている。構造の相対的な大きさはフォノンの伝わる方向と波長毎に関連している電子との結合の強さに違いがあり、(例えばLOは強調されていて、)状態密度そのものにはならない。フォノンサイドバンドの構造に寄与しているフォノンの方向や波長については簡単には分からず、ラマンや赤外に出るものと同じとは限らない。さて吸収に出るフォノンサイドバンドは発光の場合と異なり“励起電子状態”と結合するフォノンがきくために結晶のフォノンエネルギーが若干変わって現われることがある。吸収スペクトル中で強く最大の $1403\text{cm}^{-1}$ のサイドバンドはそのエネルギーがTOに近いがそうではなくて近くで変形したLOモードによると考えている。さてDの部分を見よう。この形状はCの部分と違い、 $1420\text{cm}^{-1}$ 間隔の構造のみが大きなベル型の山に乗っており2Kと300Kでの変化も小さい。 $1420\text{cm}^{-1}$ の構造はC部分と同じく欠陥のまわりのLOと考えられる。ベル型で構造の種類が少ないのはこの欠陥では電子とフォノンの結合がC部分よりはるかに強い——電子の基底状態と励起状態で欠陥を構成するイオンの配置が大きく変わるためである。この強い結合のためゼロフォノン線は2Kでも見られず最低のエネルギーのフォノンピークのほぼ $1420\text{cm}^{-1}$ 低エネルギーの凸印の辺りに埋れていると考えている。

以上格子振動とその結果として光スペクトルの形状への影響を見たが後者は $\alpha$ 以外の発光中心について別の現われ方をしていることをいっておこう。格子振動が関係

する問題の一つにはその動的特性がある。特にhBNではニュース41号に報じたルミネッセンスの特異性がhBN:Cの発光中心での振動の動特性に関係があると考えている。現在最新鋭の機器をその究明のために整備中である。格子振動の知識はまた、セラミックス材料として大切な熱的性質についても基本的なものでありhBNでもその比熱や特異な熱膨張特性への関心等から古くから研究されてきた。こうした問題への分光的アプローチ、更には重要材料であるcBNへの転移の際の振動や電子状態の変化の観測等がダイヤモンドアンビルや上記機器によるパルス測光法の導入により広いP、T範囲に亘り当所において実行可能になりつつある。単結晶が使えるようになった強みはお読みいただいたとおりであるが、その欠陥の評価等による合成研究に係わる問題での光物性研究の役割りは我々の研究の内容の一面であるし、一般には半導体材料等の研究で衆知のはずである。

材料とは「目的を負わされた物質あるいは物質のシステム」(東大原子力工学石野教授)だとするとhBNはまだ電子材料としての目的を負わされていない。物質の利用可能性あるいは目的の発見までを含めると日本語では当所名にあるように“材質”というのであろう。ニュース41号に報じたルミネッセンス研究によりhBNに電子“材料”としての目的を負わせることができ、その面では材質から材料へと進化させられるかも知れない。それは二次元的物性を見いだすことと大バンドギャップ電子材料の開拓への関心の中から出てきた。これ等についても何か収穫があることを期待して研究を進めている。

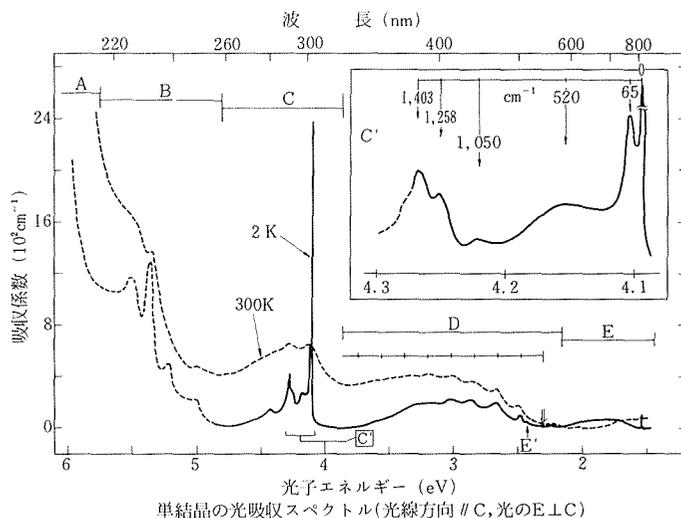


図3 hBN単結晶の光吸収スペクトル (光線方向 // C, 光のE ⊥ C)

# —外部発表—

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会誌	発表日
Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (4H型) の超格子	小野田みつ子・佐伯昌宣	日本化学会	10月18日
低温で合成されたTi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	川田功・板東義雄	日本化学会	10月18日
Fe-V-S系の相平衡と高温X線による観察	佐伯昌宣・小野田みつ子	日本化学会	10月18日
Na <sub>2</sub> TiO <sub>19</sub> の水熱合成	川田功・中平光興	日本化学会	10月18日
2OM (NaH) Cl 水溶液中からのリン酸チタン (IV) 錯体生成折出反応	和田弘昭・中沢弘基	日本化学会	10月18日
YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁性	中平光興	日本化学会	10月18日
リン酸三カルシウムの水和による水酸アパタイトの熱重量分析	渡辺 遵・板東 義雄	日本化学会	10月18日
B-N基複合焼結体	堤 正幸	日本化学会	10月18日
Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> 触媒によるCBN合成	永長 久彦・小松 優	日本化学会	10月18日
	杉原 忠・白鳥 紀一	日本化学会	10月18日
	進藤 勇・桂 敬一	石膏石灰学会	10月24日
	門間 英毅・上野 精一	高圧討論会	10月24日
	福長 脩・赤石 實忠	高圧討論会	10月24日
	大沢 俊一・遠藤 忠	高圧討論会	10月24日
	岩田 稔・福長 脩	高圧討論会	10月24日

## ★ M E M O ★

### 運営会議

3月5日、第75回運営会議が「昭和54年度予算について、昭和54年度業務計画について」の議題で開催された。

### 研究会

結晶成長研究会 (第17回)、1月25日、「イットリウムガーネット結晶育成の総括」についての議題で開催され、討論が行われた。

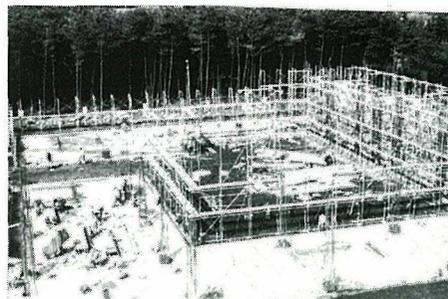
### 管理棟の建設状況

昨年12月13日に着工した管理棟の建設工事は基礎工事が終り躯体工事に移った。

同棟は、職員が一堂に会することのできる大会議室を始め、所長室、管理部各課室、図書室などが設けられ、2階建、延面積1800m<sup>2</sup>、総工費3億2千万円で本年8月末完成の予定である。

### 学位授与

氏 名	論 文 名	授与年月日	授与大学名	学 位 名
大島弘歳	マグネシウム複酸化物および関連化合物の欠陥構造と物性に関する研究	昭和54年1月23日	京 都 大 学	工 学 博 士



建設中の管理棟

### 科学技術週間

科学技術週間 (4月16日~22日) に伴い、当研究所は、4月18日 (火)、午前10時から午後4時まで所内主要施設設備を一般公開します。

発行日 昭和54年4月1日 第56号  
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
 〒 300-31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
 電話 0298-51-3351