

BN の格子振動 — 高圧安定相の低温熱容量を測ってみれば —

ダイヤモンドに匹敵する硬い物質が欲しい。化学的に安定で、熱伝導性が良く、誘電率の小さな、バンドギャップの広い半導体があれば…。応用面からのこんな欲張りな要請を満たしているのが窒化ホウ素 (BN) です。注目されているのは、グラファイトに似た層状構造をもつ BN (六方晶, g-BN) ではなく、ダイヤモンド構造に似た閃亜鉛鉱型 (立方晶, z-BN) とウルツ鉱型 (六方晶, w-BN) です (Fig. 1). g-BN

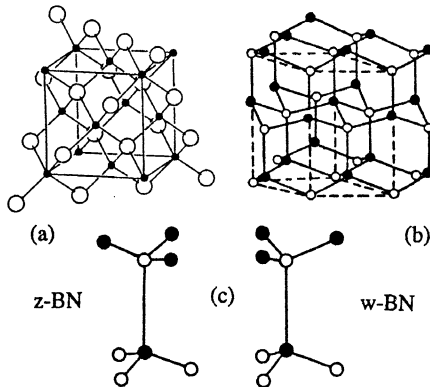


Fig. 1 (a) zinc blende-type structure, (b) wurtzite-type structure, (c) The atomic arrangement of the third neighbors is different between the two structures.

は常温常圧安定相, z-BN は高温高圧安定相, w-BN は低温高圧安定相 (ここでの低温は, 常温よりもずっと高温であり, 高温相が安定な温度に比較して低温という意味) であることが分かっています。今回, 本学宇宙地球科学科との共同研究で, z-BN と w-BN の熱容量を低温で測定しました。ダイヤモンドが一向にグラファイトに変化しないように, どちらの相も常温常圧で準安定相として取り出せることが分かっています。

本題に入る前に, 閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型で構造がどう違うか復習しておきましょう。閃亜鉛鉱型では, ダイヤモンドの構造を 2 種類の原子で構成すればよい。この場合, B-N 結合は一種類しかなく, それは典型的な sp^3 混成結合と考えて良いでしょう。これに対しウルツ鉱型では, 厳密な正四面体的配位が崩れ B-N の結合長は 2 種類現れる (数の比は 3:1)。つまり, sp^3 にほんの少し sp^2 性が混入したものと考えればよいわけです。実際, 軸方向の結合長はそれ以

外の 3 つの結合よりも少し長いことが知られています。また, 閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型とは, 第三近接原子の配置を考えれば違いは明らかです (Fig. 1c)。しかし, これらの影響はほんのわずかで, 例えば両者のマードリング定数は 0.05 % しか変わらないので, 格子振動の違いににどの程度現れるか非常に興味深いところです。

z-BN は極めて純度の高い試料がすでに市販されており, これまでに熱容量の測定例があります (T. Atake, A. Honda, Y. Saito and K. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1869 (1990))。問題は, まだ試みられたことのない w-BN の試料でした。化学的な純度は分析結果を総合して 99.9 % 以上と見積もられました。一方, 相の混在という意味での物理的な純度が気になるところです。それは, g-BN を原料として衝撃波高圧合成法によって作成後, 11.5 GPa, 1080 K でアニールしたものだからです。そこで, 試料の粉末 X 線回折パターンを調べたところ g-BN に特徴的な強い回折線が観測され (Fig. 2), その積分強度から相の不純物として (5 ± 1) % が得られました。試料の粒度も細かいので回折線の幅からこれを求めたところ, 平均粒度は 40 nm であることが分かりました。これらの問題を抱えながら与えられた課題は, 測定によって得られたデータから w-BN の本質をどう捉えるかということでした。ここで実際の問題点を整理しておきましょう。

- (1) g-BN のモル熱容量は低温で大きいので (50 K では z-BN の 20 倍), ごく少量でも混入すれば低温域では致命的になります。
- (2) 粉末試料を熱量計セル中に入れたとき, 両者の熱接触を確保するために少量のヘリウムガスを予め入れます。ところが, 結晶粒度が小さいと表面積が大きくなるので, 低温でヘリウムが吸着してしまうという心配があります。吸着熱は非常に大きいので, 熱量計で (内部でも外壁でも) 吸着が起これば熱容量は間違って測定されます。極端な場合には, ヘリウムが全部吸着されて真空になり, 熱量計内で熱平衡が達成できなくなってしまいます。
- (3) 硬い物質は, それだけ格子振動が硬い (振動数が高い) ので本来熱容量が小さい。つまり, 低温熱容量の決定は本来困難を伴うわけです。

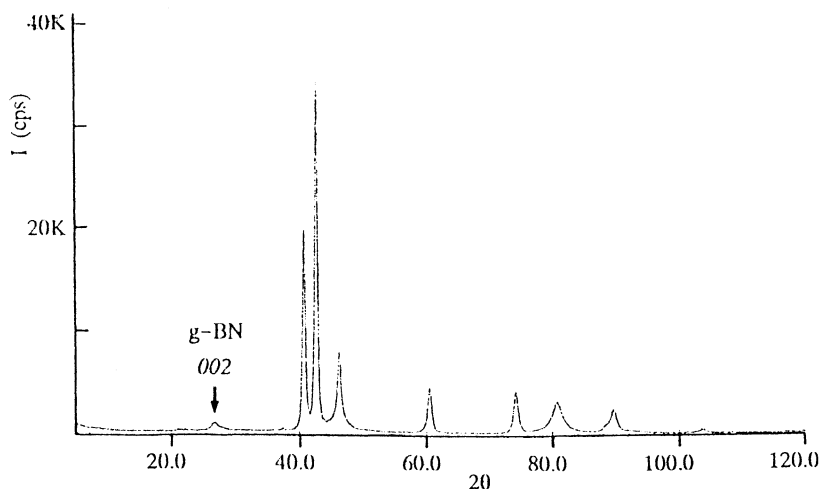


Fig. 2 Powder X-ray diffraction pattern of the w-BN sample. The intensity of the (002) reflection of g-BN indicated that the sample contained 5 % of g-BN.

さて結果に移りましょう。熱容量の温度変化で表したいところですが、その温度変化が急なので見にくくなります。また、わずかな異常を見つけたり、別のもとの詳細に比較したいというときには別のプロットが便利になります。それには“デバイ温度”を使います。各温度で測定されたモル熱容量を、もしデバイモデルが成り立つとしたときの“デバイ温度”で表します (Fig. 3)。このような“デバイ温度”の温

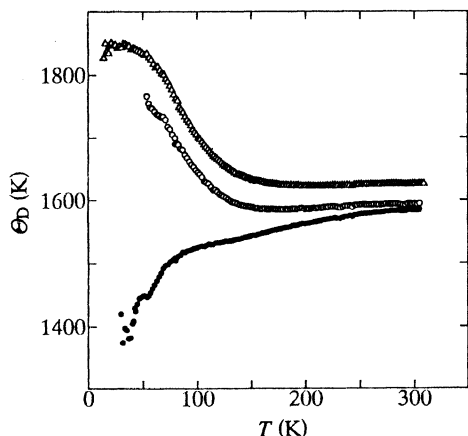


Fig. 3 Plots of the apparent Debye characteristic temperatures against temperature. The Debye temperatures were obtained from the experimental heat capacities for w-BN (●) and z-BN (△). A correction was made for w-BN (○), assuming that the sample was contaminated by 5 % of g-BN.

度変化のプロットは、デバイモデルからのズレを表現しています。

さて、z-BN の結果 (△) は満足すべきものでした。これに対して、w-BN の結果をそのまま“デバイ温度”に変換してプロットすると (●), 低温で何らかの大きな熱容量寄与を含んでいることが分かります。そこで、X線回折の結果分かった試料中の g-BN の濃度と、すでに報告されているモル熱容量を用いてその寄与を差し引いたところ (○), 50 K 以上の温度域ではもっともらしい結果が得られました。低温域では g-BN の混在が大きな障害になっていることが分かります。また、極低温では熱量計がなかなか平衡に到達しなかったことから (5 min 以上), 熱量計の中で吸着が起こっていることが分かりました。測定すべき試料の熱容量が大きければ、これらの効果は相対的に小さくなって問題にならなかったわけですが、w-BN のモル熱容量が小さいので大問題だったわけです。

幾つか問題はあったものの以上の結果から、w-BN では z-BN に比べてデバイ温度が約 2 % 低いことがはっきりと言えます。それは、力の定数にすれば平均として 4 % だけ弱い格子振動に相当します。その原因が、 sp^2 性の混入や結合長の変化、結合のイオン性の増加などに求められ構造面から検討されています。熱測定という立場からは、近い将来、試料の作成法が改善されて純粋な w-BN について再測定できることを願っています。

(稲葉 章)

参考文献

A. Inaba and A. Yoshiasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(9A), 5644 (1997).