

論文審査の結果の要旨

氏名 住吉 篤郎

本論文はグラファイトと同じ積層構造で、ワイドギャップ半導体である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) にアルカリ金属をインターカレートしたアルカリ金属六方晶 BN 層間化合物を創製することを目的とし、Li のインターカレーションに成功したことを構造解析と物性測定により明らかにしたものである。微視的でない大きさのアルカリ金属六方晶 BN 層間化合物として初めての例であり、h-BN の機能材料としての検討を可能にするものである。

本論文は 5 章からなる。第 1 章は序論であり、h-BN およびその層間化合物への関心と研究の現状について概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。h-BN はグラファイトと同じ BN 原子層の積層構造をもつワイドギャップ半導体である。h-BN は単結晶からの紫外蛍光特性が報告されており、化学的熱的に安定な光学半導体材料への可能性について関心が向けられている。アルカリ金属のインターカレーションは第一原理計算から光学機能材料としての半導体特性制御と、層間化合物としての金属化などの興味深い基礎物性の可能性が指摘されているが、実験的にはインターカレーションは局所的で不明瞭であった。以上をふまえ、本論文の研究目的は、h-BN へのアルカリ金属インターカレーションを実証するため、層間化合物の構造の特徴、電気伝導率の温度依存性や TEM-EELS 測定による電子状態や物性の特徴を明らかにすることと設定している。

第 2 章は、第一原理計算による化合物安定性の予測と、試料作製の実験について述べている。第一原理計算パッケージ WIEN2k を使用して MC₆、MC₈ 型アルカリ金属 GIC、h-BNIC と原料の母相およびアルカリ金属固体、孤立原子とのトータルエネルギー差を計算した結果、アルカリ金属-h-BNIC が安定となる可能性を見出している。計算結果をふまえ、Li, Na, K, Li₃N と原料 h-BN を SUS 等の金属容器に封入し 1600 K までの温度範囲で熱処理することで、石英管を使用した先行研究よりも蒸気圧、温度のインターカレーション駆動力が大きい条件での試料作製を試みている。試料の粉末 XRD での評価から、Li/h-BN と Li₃N/h-BN の両方の系で、h-BN の層間距離が増大したと解釈できる未知相を発見している。

第 3 章は、第 2 章で得られた未知相の構造解析で、TEM 観察および放射光 XRD データの Rietveld 解析を行った結果を述べている。TEM 観察では試料の電子線回折図形は全体的に散漫であり、Li 配列の非周期性、BN 原子層の乱層化、Li 濃度の分布による層間距離の不均一が観測されている。Rietveld 解析からは、Li のインターカレーションによる h-BN 原子層の層間距離と面内結合距離の増加を明らかにしている。以上から、h-BN への Li インターカレーションを確認している。現時点で未解決なことは次の 2 点である。

XRD で h-BN モデルの 101, 004 反射の消失から Li-h-BN の基本構造が原料 h-BN から変化している可能性がある。また、試料の一部で incommensurate な周期構造を示す回折図形が観測されており、BN 原子層と層間の Li の間で非整合な周期をもつ相の存在が示唆されている。

第 4 章は、物性解析として Li-h-BN の電気伝導率測定、TEM-EELS 測定と WIEN2k による B-K Core Loss スペクトルシミュレーションを行った結果を述べている。高配向バルク BN と金属 Li の封入熱処理で作製した試料で、電気伝導率の絶対値は原料の h-BN より 7 桁向上した一方で温度依存性は可変領域ホッピング (VRH) 的であった。Low-Loss スペクトルから h-BN より 1eV 程度小さいバンドギャップの観測と、B-K 吸収端 Core-Loss スペクトルで Fermi Edge が観測されなかったことから、作製した Li-h-BN は金属でないことを確認している。Core Loss スペクトルの $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移の高 Energy Loss 側に観測された 3 つのサブピーク構造は、層間に Li を挿入したモデルでのシミュレーションでは説明できず、N サイトの欠陥生成に由来する可能性が述べられている。

第 5 章は結論である。

なお、本論文第 2 章は、兵藤宏、木村薫との、第 3、4 章は、兵藤宏、佐藤備平、寺内正己、木村薫との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は h-BN へのインターカレーションについて、アルカリ金属のうち Li の層間化合物について先行研究よりも明瞭に実証した。これは新たなワイドギャップ半導体光学機能材料としての可能性等に繋がる成果であり、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士 (科学) の学位を授与できると認める。

以上 1988 字