

高圧下熔融法によるヘテロカーボンの合成と電気特性

○横井裕之（熊本大学工学部）、若槻雅男、角舘洋三、
山本和弘、薄葉州、藤原修三（産業技術総合研究所）

1 はじめに

炭素系材料は、資源が豊富にあり、軽量である上に極めて強い強度を持たせることができることから、環境に優しい材料といえる。また、 sp , sp^2 , sp^3 といった3種類の混成軌道をとることができるので、多様な結合ネットワークを構築することにより、様々な特性を発現させられる可能性がある。炭素元素だけで見ても、古くから知られる黒鉛（グラファイト）、ダイヤモンドを始めとして、近年発見されたフラーレンやナノチューブ、ナノホーンといった多様な単体があり、それぞれに特色ある特性を示すことが知られている。われわれは、これらの単体の一部の原子を、周期表で炭素の前後にあるホウ素や窒素の原子で置き換えてヘテロ化することにより、さらなる特性向上や、組成制御による物性制御、炭素単体では得られなかった新奇物性の開拓を目指している。

ヘテロカーボンとは、このようにカーボン材料の炭素原子の一部をホウ素原子や窒素原子に置き換えた材料の総称であり、構造によって、ヘテロダイヤモンドやヘテログラファイト、ヘテロナノチューブと呼ばれる。ヘテロダイヤモンドは、CVD法により合成された黒鉛様 BC_2N 固溶体を衝撃加熱することによって合成に成功し、ダイヤモンドに次ぐ硬さをもった物質であることが確かめられた[1]。ダイヤモンド粉末は、研磨材としてよく用いられるが、鉄と反応しやすいために、鉄系金属の研磨や加工には不向きである。しかしながら、ヘテロダイヤモンドは鉄との反応性が小さいために、万能の研磨材、あるいは加工工具材料としての用途が見込まれている。さらに、バンドギャップなどの物性がCとBNの比でコントロールできる可能性がある

るので、電子・光材料としても魅力的である。ヘテロダイヤモンドの原料として用いられる黒鉛様 BC_2N 固溶体もヘテログラファイトの一種であり、その物性に興味を持たれていたが、従来のCVD法による合成方法では、ホウ素、炭素、窒素以外に水素が不純物として入りやすいことと、電気測定などの物性測定に十分な大きさの単結晶を得ることが困難であったために、ヘテログラファイトの構造や物性の解明は進んでいなかった。

われわれは、高圧下熔融法を用いてグラファイトと h -BN を熔融させることにより、極めて結晶性が高く、サブミリメートルオーダーの大きさのヘテログラファイト試料を作製することに成功した。今回の発表では、その構造と電気特性について得られた知見を報告する。

2 実験方法

原料であるグラファイトと h -BN を反応セルに封入し、2 GPa 程度以下の圧力をかけた状態で、原料であるグラファイトを通電加熱することにより、原料を熔融させた。通電後の試料は光学顕微鏡ならびに SEM 観察により、形状や大きさを調べた。また、粉末 X 線回折により構造を評価した。組成は XPS により調べた。電気測定には、長さ方向が 0.75 mm 程度で、外見上単結晶と推察される試料片を用いて、結晶面内方向の電気抵抗を二端子法により室温から 2.8 K まで測定した。さらに、2.8 K において 8 T までの縦磁気磁気抵抗測定を行った。

3 結果と考察

通電後の試料は、Fig.1 に示すような極めてよく発達した扁平な粒子からなっており、それぞ

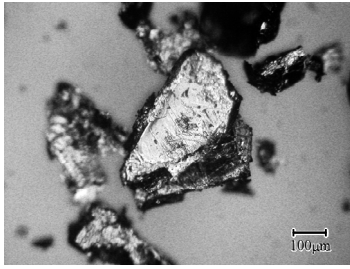


Fig. 1 Optical microscope image of solidified mixture of graphite and h-BN.

れの粒子には劈開性があって、グラファイト様の層状構造をしていることが推察された。XPSにおいて、B, C, Nのピークの大きさがほぼ同等であったことから、組成比はほぼ 1:1:1 となっていることが分かった。粉末 X 線回折パターンは、Fig.2 の通りであり、グラファイトまたは h-BN 型として指数付けできた。原料に用いたグラファイトと h-BN の指数 002 に対応する X 線回折ピークのプロファイルを挿入図に示したが、得られた試料の回折ピークが原料のピークのちょうど中間の回折角に位置していることから、B, C, N が原子レベルで混じり合った BCN 固溶体となっていることが判明した。さらに、CVD 法により合成された BCN 固溶体の X 線回折パターンと比較することにより、本研究において高圧下溶解法により合成した BCN 固溶体の結晶性が、従来の BCN 固溶体よりも格段に高くなっていることがわかった。

電気抵抗測定の結果から、室温における電気抵抗率を見積もったところ、 $10^{-4} \Omega\text{m}$ 程度となることがわかった。この値は良質のグラファイトと比べて二桁ほど高い。試料作製時の温度は、試料に流す電流により制御するが、BCN 固溶相に転換したと思われる試料に再度通電加熱を試みても、電源電圧の制限のために十分な電流を流すことができなくなったので、BCN 固溶相の抵抗値はかなり高いと予想していた。今回得られた結果はそれを裏付けるものである。室温から温度を下げると、電気抵抗は単調に増加して、2.8K では室温値に比べて 50%ほど上昇した。また、2.8K で行った磁気抵抗測定では、3.5T 付近

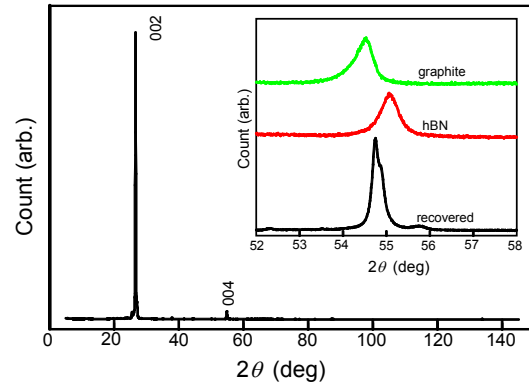


Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of the B-C-N-layered compound synthesized by the melting method.

までは負の磁気抵抗が観測され、それ以上では正の磁気抵抗に切り替わった。低磁場側での負の磁気抵抗は弱局在に起因すると考えられる。また、強磁場側のふるまいから、Kamimura 型の Variable Range Hopping が起こっていることも示唆される。

以上により、グラファイトと h-BN を原料として高圧下溶解法により作製した試料は、B, C, N 原子が原子レベルで混じり合ったグラファイトあるいは h-BN 様の構造をした BCN 固溶体であることが確認された。その結晶性は従来の CVD 法による BCN 固溶体よりも格段に向上した。電気伝導特性についても、良質のグラファイトより二桁ほど抵抗が高くなることなどが明らかとなった。

参考文献

- [1] Y. Kakudate et al. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 14B, 1447 (1994).

[問い合わせ先]

熊本大学工学部知能生産システム工学科
 マテリアルコース 横井 裕之
 TEL: 096-342-3727, FAX: 096-342-3710
 E-mail: yokoihr@kumamoto-u.ac.jp