特集—シミュレーション—

BCN ヘテロダイヤモンドの理論設計

Theoretical Design of BCN Heterodiamond

常行 真司 館山 佳尚*

Tsuneyuki, Shinji Tateyama, Yoshitaka

A computational-physics approach to design and prediction of hypothetical BCN heterodiamonds is reviewed. A probable heterodiamond BC_2N structure that can be obtained from the compression of graphitic BC_2N at low temperature is proposed using first-principles calculations. The structure, which has a large bulk modulus comparable to that of diamond as well as a wide band gap, can also be synthesized from a superlattice of graphite and hexagonal BN monolayers, suggesting that we could design a variety of polytypes.

[diamond, high-pressure synthesis, computer-aided design, structural transformation, electronic structure]

1. はじめに

雑誌 Nature の編集長 John Maddox が数年前に、「最も単純な結晶の場合ですら、化学組成からその物質の構造を予言することができないのは、物理学の "continuing scandal" の一つである。」(Nature: News and Views [1])と書いたところ、第一原理電子状態計算の草分け的大家の1人である UCLA Berkley 物理学科の Marvin L. Cohen から長い反論(同 Commentary [2])が寄せられた。その中で Cohen は、「高压相の存在、その格子定数、電子的また格子力学的性質、さらに超伝導すら予言に成功した例がある」として、シリコンの圧力相転移についての自らの有名な仕事を紹介し、超硬物質の探索など、理論的な新物質の予言(物質設計)についても言及しながら理論的手法のもつ可能性について展望している。

これに対して今度は、University of Minitoba (カナダ) 地質学科の Frank C. Hawthorne から反論が届いた(同 Scientific Correspondence [3])。かいつまんで言えば、Cohen の主張は "overstated (大げさ)" であり、現実の

結晶構造には自由度が多すぎるので、「結晶構造を予言するという問題への厳密な一般的解法が、近い将来にみつかることはないだろう」という内容である。二人の意見は、それぞれの所属学科の違いがそのまま表れているようで興味深い。

たしかに自然界の結晶構造の多彩さ、温度圧力相図の複雑さを眼にするにつけ、化学組成から構造を予言することの難しさを痛感する。しかし理論家(計算物理屋)の端くれとしては、Cohen の主張に共感を禁じ得ない。物質設計は理論家の夢である。現時点で、たとえ厳密な一般的解法ではなくても良いから、計算機を使った物質設計としてできることはないだろうか。

現在の第一原理計算機シミュレーション手法をもってすれば、およそその結晶構造さえ与えられれば、その近傍で最も安定な構造を理論的に決めることは、多くの場合それほど難しいことではない。問題は化学組成がわかっているときに、可能性のあるすべての結晶構造モデルを調べつくすることができるかどうかである。それが化合物ではなく単体においてすら不可能であることは、近年さまざまな構造が新たに見つかっている

〒106-8666 港区六本木 7-22-1 東京大学物性研究所

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8666

†平成 10 年 4 月より科学技術庁金属材料技術研究所

炭素のことを考えればすぐにわかる。自然は人間よりはるかに想像力豊かである。

それでは自然界で起きる結晶化のプロセスを模倣するところからはじめたらどうであろうか。系の温度をあげて溶かした後、ゆっくりと冷やして結晶化させるのである。残念ながら、これは有限の計算時間（予算）という制約によって、ほとんど実現不可能に思われる。計算機を使ってシミュレーションできる仮想的な時間、簡単なモデルポテンシャルを用いた分子動力学法の場合でたかだか 10^6 秒、電子状態をまじめにとりあつかう第一原理計算の場合には 10^4 秒程度であって、実験室の時間に比べればけた違いに短いからである。また結晶化の初期に起きる核生成や相分離をシミュレーションしたり、すべての可能性をつくしてシミュレーションの統計的な精度をあげるためには、それなりに大きなシステムサイズが必要である。逆に言えば、まったく予断無く計算機で扱えるのは、(1) 自由度が少なく、(2) 空間的になるべく一様で、かつ、(3) 時間変化があるとすれば、それが非常に高速に起きる現象である。

前置きが少々長くなったが、本稿ではそのような計算機を用いた物質設計（あるいは物性予言）の試みとして、ヘテロダイヤモンド BCN 化合物の理論計算を紹介する。

2. ヘテロダイヤモンド BC₂N の低温高压合成

ダイヤモンド様正四面体構造を持つ BCN 化合物は、ダイヤモンドやせん亜鉛構造の窒化ボロン(BN)と類似した魅力的な物性—たとえば高硬度、高熱伝導率、ワイドバンドギャップ、低誘電率等—をもつことが予想される。さらに B-C-N の組成比や原子配置を変化させて物性をコントロールできれば、力学的デバイスから光素子、絶縁素子、高速スイッチング素子など、さまざまな応用が期待できる。その合成は、今のところ化学気相成長法(CVD)により作成したグラファイト様層状 BCN を加熱圧縮もしくは衝撃圧縮するという手法が用いられている。ところがおそらくは高温高压で C と BN への相分離が起きるため、成功例はきわめて少なく、原子配列や物性値は特定されていない（詳細は

文献[4]、もしくは文献[5]の引用文献参照）。

この相分離をさける方法としてすぐに考えつくのは、低温高压をもちいることである。そこでわれわれは層状物質を低温で圧縮したときにどのようなダイヤモンド様構造が実現されるかを、第一原理電子状態計算に基づく計算機シミュレーションを用いて検討し、予想されるヘテロダイヤモンドの安定性、体積弾性率等の物性を予測した[5]。

ここで言う低温高压合成というのは、(1)常温常圧で安定な結晶を、(2)融点以下の低温（たとえば室温）のまま静かに圧縮して、(3)構造変化が起きるまで圧力をあげるか、もしくは融解しない程度にあたためて構造変化を完了させたあと、再び低温（常温）に戻し、(4)そのまま減圧して試料をとりだすという方法である。

この方法は最初から最後まで熱力学的に非平衡なプロセスなので、かならずしも通常の高圧合成と同じ物質ができあがるとは限らない。むしろ、通常得られない新しい物質ができることを期待するわけである。寡聞にして低温圧縮がこのような「新物質合成法」としてどの程度認知されているかは知らないが、低温圧縮によりふつうでは考えられない不思議な物質ができたという報告は既にいくつかある。たとえばシリカ(SiO₂)結晶の一多形である石英からできる異方的なシリカガラス[6]、同じくシリカ結晶から低温圧縮によってできる未知の高圧結晶相[7]、圧力アモルファス化したあとでも反強磁性転移を示す fayalite (Fe₂SiO₄)[8]、減圧すると低温でも簡単に結晶に戻ってしまう AlPO₄[9]や新構造に転移する GaPO₄[10]、そしてグラファイトからできる六方晶ダイヤモンドなどである[11]。

低温では原子が初期配置の近傍しか動けない（拡散が起きない）ため、高压での相分離が起きず、均一な相が得られると期待される。またそのような無拡散構造変化（マルテンサイト変態）に限れば、起こりうる構造変化の場合の数は高温にくらべて極端に少なくなる。出発物質として理想的な層状 BC₂N 結晶、すなわち BCN 原子が均一に混ざった層状構造の中ではもっとも合成されやすいといわれているものを選んだ場合には、グラファイト→ダイヤモンド転移からの類推により、Fig.1(a)-(d)のような構造変化の可能性が予想される (e)については後述)。ここでいくつかの可能性

を考える必要があるのは、層状 BC_2N の積層のしかたが実験で特定されていないためである。われわれはこれら4つの仮想的な構造について、構造最適化とエネルギー計算を行い、最終的に得られたヘテロダイヤモンド構造の安定性を調べた。

ところで、ある種の三元化合物半導体では、局部的に電気的中性を満たすような構造が安定になるという経験則が知られているが、上記の構造はいずれもそのルールを満たしていない。そこで Fig.1 の構造とは別にそのルールを満たす構造として、カルコパイライト型構造と(100)方向に-B-C-N-C-を周期とする超格子構造の二つを考え、同様に安定性の検討を行った。

3. 計算手法

計算手法は第一原理分子動力学法、いわゆるカー・パリネロ法の変形版（電子状態計算には運動方程式ではなくて共役勾配法をもちいる）である [12]。これは原子の配置が変わるごとに電子状態計算を行って原子に働く力を求めながら、ニュートンの運動方程式に基づいて原子を動かす方法で、電子の波動関数は力の計算に便利な平面波基底関数で展開する。電子間の多体相互作用は密度汎関数法で取り扱う。モデルポテンシ

ヤルを用いる通常の分子動力学法にくらべて、この力の計算に莫大な時間を要するのが難点であるが、どのような原子配置、圧力、化学組成に対しても同程度に正確な原子間力を非経験的に決めることができる。たとえばグラファイトからダイヤモンドへの構造転移では sp^2 混成軌道から sp^3 混成軌道への局所電子状態の変化があると考えられるが、第一原理分子動力学法ならばそのような構造転移も統一的に議論できる。

分子動力学法の名で呼ばれるからには有限温度でのシミュレーションも可能ではあるが、熱平均に時間がかかるので、温度効果がとくに重要でない限りこれは現実的ではない。以下で報告する BCN 系のシミュレーションでは、ダイヤモンドの一部の C を B や N におきかえた初期構造から出発して、その近傍で構造最適化を行った。すなわち熱揺らぎも量子揺らぎ（ゼロ点振動）も考慮されていない。なお、格子定数ばかりか結晶空間群さえわからない未知物質のシミュレーションは、角度変化を含むユニットセルの変形も許されるものでなければならない。ここで用いたのはそういった圧力一定の方法論の一つであり、また平面波のカットオフエネルギーを一定にすると、格子変形に伴って基底平面波数と全エネルギーが不連続に変化してしまうのを避けるため、電子ハミルトニアンを運動エネ

Fig.1 Transformation paths of hypothetical heterodiamond BC_2N from layered BC_2N investigated in this work:

(a) α - BC_2N , (b) β - BC_2N , (c) γ - BC_2N , (d) δ - BC_2N , (e) β - BC_2N (Ref. [5]).

Table 1. Calculated total energy of hypothetical BC_2N heterodiamonds relative to that of α - BC_2N and the ratio of the number of chemical bonds (B-N:C-C:C-N:C-B:B-N-N).

	α	β	γ	δ	(100) SL	chalcopyrite
Total Energy (eV/atom)	0	-0.247	-0.066	+0.181	+0.45	+0.37
Bond # ratio	1:1:1:1:0:0	3:3:1:1:0:0	1:1:1:1:0:0	4:6:2:2:1:1	0:0:1:1:0:0	0:0:1:1:0:0

ルギーを書き換えて、波動関数の高周波成分をなめらかに減衰させている [13]。

4. 計算結果：理論的に予想されるヘテロダイヤモンド BC_2N

α - BC_2N (Fig.1(a)) からはかった各構造の原子あたりのエネルギーを、BCN 間の化学結合の本数とともに表 1 に示す。この表から、 BC_2N では電気的中性を局所的に壊しても B-N および C-C 結合の本数をふやしたほうが、むしろ安定になることがわかる。

検討した中で最も安定だった β - BC_2N は、計算によれば、BN より大きくダイヤモンドに近い体積弾性率 (438GPa) と、BN やダイヤモンドより若干小さめながらそれにせまるワイドバンドギャップ (計算上は 3.97eV であるが、LDA はバンドギャップを 2、3 割過小評価することが知られているので、実際にはそれ以上と思われる) の間接遷移型半導体である。ところでこの構造は、(111) 方向に C-C-B-N を周期とする超格子構造と見なすことができる。そこで我々は、グラファイトと層状 (六方晶) BN を一層ずつ積み重ねた構造 (グラファイト状超格子) をつくってそれを低温圧縮することによっても、この β - BC_2N 構造が合成できると予想した (Fig.1(e))。エンタルピーの圧力依存性をしらべてみると、グラファイト状超格子から β - BC_2N への転移は約 16GPa で起きると予想され、高压実験によって十分実現可能であることがわかる。一方、層状 BC_2N は常圧で既に β - BC_2N に比べて不安定であった。この結果は β - BC_2N を直接 CVD 法で作成できる可能性もあることを示唆している。

こうして単体の C と同様 BC_2N の場合にも、高压では層状物質に比べダイヤモンド構造が確かに安定化し、しかもこのヘテロダイヤモンドはいったんできてしまえば少なくとも絶対零度では常圧にとりだせることが

わかった。それでは熱的安定性はどうか。ポテンシャル面の鞍点を計算の面倒なエネルギーの 2 階微分を使うことなく効率的に探索する方法 (力場反転法 [13]) を用いて、核生成のない様な構造変化に限って β - BC_2N からグラファイト状超格子と層状 BC_2N への活性エネルギー障壁を計算したところ、それぞれ 1 原子当たり 0.11eV と 0.25eV であった。この値を直ちに熱的不安定性を引き起こす温度と結びつけることはできないが、前者はせん重鉛型 BN から層状 (rhombohedral) BN への障壁 (0.16-0.19eV) やグラファイト-ダイヤモンド間のそれ (~ 0.33 eV) と比較して若干小さいので、ヘテロダイヤモンド BC_2N はもしかしたらあまり安定な物質では有り得ないのかも知れない。

5. おわりに

低温での構造変化が原子拡散をとまなわないことを積極的に用いた高压合成法の提案と、そこから予想される (実験で未確認という意味で) 仮想的な BCN ヘテロダイヤモンドの計算機シミュレーション結果を紹介した。BCN 系のような相分離傾向にある準安定化合物の高压合成には、低温高压合成は特に有効であろう。一方、低温では準安定な欠陥が生じやすいのも事実であり、アニーリングという意味である程度の昇温はやむを得ないと考えられる。実際の実験では最適の合成条件を選ぶための試行錯誤が必要であろう。

標題の「理論設計」という言葉は、ヘテロダイヤモンドの物性だけでなく合成経路と結晶構造の安定性まで議論したという意味をこめて使わせていただいた。しかしこれは本来ならば、実際に役に立つ物質を提案して初めて使うべき言葉かもしれない。そこで本稿の最後に、物質設計という観点から 2 つの可能性を指摘しておきたい。

まず BCN 系については、前節で述べたようにグラフ

ファイト状超格子の圧縮によるヘテロダイヤモンド合成が可能であるとすれば、初期物質のグラファイト層とBN層の積層枚数を適当に選ぶことにより、BCNヘテロダイヤモンドの物性をコントロールできる可能性が生まれる[14, 15]。たとえばFig.2はグラファイト2層とBN2層の超格子から合成が期待されるヘテロダイヤモンドである。われわれはこの方法で、直接遷移型の半導体をつくらうとして果たせないでいるが、少なくともバンドギャップの大きさは制御することができるようである。安定性について言えば、グラファイトとBNそれぞれの積層枚数を増やせば、C-C、B-Nボンドの割合が増え、化学結合の観点からは安定性が増すと考えられる。一方、 β -BC₂N型の(111)超格子構造は極性界面を持つため、超格子の周期が大きくなれば内部電場による界面の不安定性も考慮しなければならない。これらの問題については引き続き検討中である[15]。

範囲をひろげて層状物質の圧縮という意味では、グラファイト層間化合物(GIC)を出発物質とした低温高压合成が興味深い。たとえばLi-GICを低温で圧縮することで、Liを大量に内包したダイヤモンドができる可能性がある[16]。もっとサイズのおおきなインターカレントの場合にも、高ステージのGICからダイヤモンド超薄膜によるインターカレントのサンドイッチ構造が作れるかもしれない。想像はふくらむばかりだが、これらの仮想構造は自由度が多すぎて、理論計算だけではすべての場合を尽くせるものではない。実験家の冒険心に期待する次第である。

Fig.2 A hypothetical BCN heterodiamond derived from a 2x2 superlattice of graphite and hexagonal BN.

本研究は物性研究所の荻津格、草部浩一の各氏、および一部は東芝基礎研の伊藤聡氏との共同研究である。

参考文献

- [1] J. Maddox, *Nature* **335**, 201 (1988).
- [2] M.L. Cohen, *Nature* **338**, 291-292 (1989).
- [3] F.C. Hawthorne, *Nature* **345**, 297 (1990).
- [4] 中野智志, 「高圧力の科学と技術」 **6**, 222-229 (1997)
- [5] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki and S. Itoh, *Phys. Rev.* **B55**, R10161-R10164 (1996).
- [6] L.E. McNeil and M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 83-85 (1992).
- [7] Y. Tsuchida and T. Yagi, *Nature* **347**, 267-269 (1990).
- [8] M.B. Kruger, R. Jeanloz, M.P. Pasternak, R.D. Taylor, B.S. Snyder, A.M. Stacy and S.R. Bohlen, *Science* **255**, 703-705 (1992).
- [9] M.B. Kruger and R. Jeanloz, *Science* **249**, 647 (1990).
- [10] J.L. Robeson, R.R. Winters and W.S. Hammack, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1644-1647 (1994).
- [11] T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, T. Kikegawa and O. Shimomura, *Phys. Rev.* **B46**, 6031-6039 (1992).
- [12] 例えば M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. of Mod. Phys.* **64**, 1045-1097 (1992).
- [13] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev.* **B54**, 14994-15001 (1996).
- [14] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe and S. Tsuneyuki, *Proc. of the Int. Conf. on Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials -1997 (Stockholm)*, in press.
- [15] Y. Tateyama, Doctoral Dissertation, University of Tokyo, 1998.
- [16] S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, Y. Tateyama, K. Kusakabe and A. Kikuchi, in "Advances in High Pressure Research in Condensed Matter" (ed. S.K. Sikka et al.) (National Institute of Science Communication, New Delhi, India, 1997), pp.104-108.

[1998年5月20日受理]