三元系ウルツ鉱型酸化物半導体におけるイオン交換反応

Ion-exchange reaction of ternary wurtzite oxide semiconductors

東北大 [1]　○鈴木 一誓 [1]，小俣 孝久 [1]

Tohoku Univ. [1], ○Issei Suzuki[1], Takahisa Omata[2]

E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp

酸化物とイオン結晶の間でのイオン交換反応は、これまで反応(1)に示すようなペロブスカイト型酸化物における反応が数多く報告されてきた[1]。最近では、高温反応では合成できない準安定相である三元系ウルツ鉱型酸化物の β-$CuGaO_2$ 等が反応(2)のイオン交換により合成されている[2]。

$$BaTiO_3 + CaCl_2 \rightarrow CaTiO_3 + BaCl_2 \quad \text{at 960 °C} \quad (1)$$
$$\beta\text{-}NaGaO_2 + CuCl \rightarrow \beta\text{-}CuGaO_2 + NaCl \quad \text{at 250 °C} \quad (2)$$

イオン交換反応が生じるかどうかは原系と反応系のギブスエネルギー差（Δ*G*）が決定する。しかし、熱力学物性がわからない物質も多く、実際にイオン交換が生じるかどうかは絨毯爆撃的に実験で調べられてきた。近年の計算科学の発展により、第一原理計算を用いて化合物の 0 K における生成エンタルピーが容易に求められるようになった。本研究では、種々の三元系ウルツ鉱型酸化物（β-*M*GaO_2, *M*=Na, Li, Cu, Ag）とイオン結晶（*MX*, *X*=Cl, Br, I および *M*NO_3）とのイオン交換反応の Δ*H* を求め反応の可否を評価するとともに、実験結果との整合性を検討した。

反応に関わる化合物の全エネルギーを第一原理計算により求め、反応の Δ*H* を算出した。イオン交換の実験は、三元系ウルツ鉱型酸化物とハロゲン化物もしくは硝酸塩を混合し、200–600 °C で 20–48 h 反応し、生成物を XRD により同定した。

表 1 に、第一原理計算により求めたイオン交換反応の Δ*H*（kJ/mol）と、実験により調べたイオン交換の可否を示す。Δ*H* が負（もしくは正）と見積もられた反応は、いずれも実験的にイオン交換が進行した（しなかった）。例外として、β-$NaGaO_2$+CuBr（および逆の β-$CuGaO_2$+NaBr）は、計算により求めた Δ*H* の正負と実験結果が一致しなかったが、これは第一原理計算では 0 K における Δ*H* を求めているからであろう。また、β-$NaGaO_2$+AgCl（および逆の β-$AgGaO_2$+NaCl）は、一部のイオンが置換した固溶体（β-$Na_{1-x}AgGaO_2$）が生成した。これは、反応の Δ*H* が小さくエンタルピー増大による利得（-TΔ*S*）が Δ*G* を支配したためだと推察される。以上より、第一原理計算によってイオン交換の可否を簡便に、ほぼ正確に予測できることが示された。

Table 1. Calculated Δ*H* of various ion-exchange reactions and the possibility of ion-exchange reactions verified by experiments. The values are given in the unit of kJ/mol.

Precursor \ Ion source	CuCl	CuBr	CuI	AgCl	AgBr	AgI	$AgNO_3$	LiCl	LiBr	LiI	$LiNO_3$	NaCl	NaBr	NaI	$NaNO_3$
β-$NaGaO_2$	-8.5 ◎	+3.5 ◎	+45.6 ×	+7.3 ★	+32.9 ×	+76.8 ×	-61.9 ◎	-59.7 ◎	-68.1 ◎	-72.4 ◎	-47.6 ◎	–	–	–	–
β-$LiGaO_2$	+51.2 ×	+71.6 ×	+118 ×	+67 ×	+101 ×	+149 ×	-14.3 ◎	–	–	–	–	+59.7 ×	+68.1 ×	+72.4 ×	+47.6 ×
β-$CuGaO_2$	–	–	–	+15.9 ×	+29.4 ×	+31.1 ×	–	-51.2 ◎	-71.6 ◎	-118 ◎	–	+8.5 ×	-3.5 ×	-45.6 ◎	–
β-$AgGaO_2$	-15.9 ◎	-29.4 ◎	-31.1 ◎	–	–	–	–	-67.1 ◎	-101 ◎	+149 ◎	+14.3 ×	-7.3 ★	-32.9 ◎	-76.8 ◎	+61.9 ×

◎: Ion-exchange occurred　×:Ion-exchange did not occur　★: Solid solution was formed

[1] 中村哲朗　セラミックスと熱　技報堂出版（1985 年）[2] T. Omata et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 3378 (2014)