

# 窒化アルミニウムに 関する研究

1973

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第4号

# 目 次

1. 概要および構成	1
1.1 ま え が き	1
1.2 研 究 概 要	1
1.3 研究構成員および執筆の分担	1
1.4 研 究 会	2
2. 研 究 の 経 過	3
3. AlN の合成に関する研究	5
3.1 気 相 合 成	5
3.2 電弧法による AlN の合成	6
3.3 アルミナ還元による AlN の合成	9
4. AlN の単結晶の育成	12
4.1 育成法の研究の概観	12
4.2 AlN の昇華	14
4.3 ホイスターおよび針状結晶の成長機構	15
4.4 葉状結晶および針状結晶の成長機構	17
4.5 (0001)面の大きく発達した卓板状結晶と (10 $\bar{1}$ 0)面の大きく発達した板状結晶	19
4.6 双晶を含む AlN の単結晶	20
4.7 AlN 単結晶の表面構造	22
4.8 AlN の大型結晶の育成	25
4.9 AlN 双晶結晶のX線トポグラフ	28
4.10 今後に残された問題	31
5. AlN のホット・プレス焼結	33
5.1 加圧焼結の方法	33
5.2 AlN 中の Fe の影響	33
5.3 AlN 中の不純物酸素	33
5.4 加圧焼結の終期緻密化過程	37
6. AlN の薄膜に関する研究	40
6.1 AlN 薄膜の作成	40
6.2 薄 膜 の 構 造	42
6.3 Al-AlN-Au の電氣的性質	42
6.4 今後に残された問題	43
7. AlN の光物性に関する研究	45
7.1 問題点と既往の研究	45
7.2 基礎吸収端傍の光吸収	47
7.3 ルミネッセンスと結晶不完全性	50
7.4 光物性的材料としての可能性	53
7.5 本章の総括と結論	54

8. 当グループの試料による AlN に関する研究 .....	56
8.1 ESR の研究 .....	56
8.2 熱伝導度 .....	56
8.3 X線のコンプトン散乱 .....	56
8.4 陽電子消滅に関する研究 .....	56
9. 将来の展望 .....	57
10. 謝辞 .....	58
付録	
1. AlN に関する資料 .....	59
2. AlN 関係文献目録 .....	79
3. X線トポグラフと EPMA による合成水晶の研究 .....	86
4. Mnを含む硫化亜鉛の共鳴ラマン効果 .....	89
5. 硫化錫 (SnS <sub>2</sub> ) 単結晶のルミネッセンス .....	93

# 1. 概要および構成

## 1.1 まえがき

本報告は無機材質研究所の第4研究グループが窒化アルミニウムをテーマとして取上げ、昭和42年度から6年間にわたって行なった研究の記録である。グループ発足時にはグループのメンバー全員が窒化アルミニウムについて全く経験がなかった。6カ年を経た今日、この材質が持つ問題点のいくつかを捕えることができたという感じでグループ解散を迎えることとなった。したがってこれらの問題点の解明は今後に残されることとなったが、本報告では、これらの問題点が浮彫りにされるまでの経過を明らかにして、今後のこの方面の研究をされる方々の参考に資するとともに、われわれの研究の記録とするものである。

## 1.2 研究概要

本研究は高純度の窒化アルミニウムを得ることおよびその特性を調べることを主眼点として進められた。第1章にはグループの構成が記され、第2章には研究の経過の概要が述べられている。第3章には高純度窒化アルミニウムの合成法が述べられている。主に研究されたのは、特に純度の高い試料を得るためのアーク法と、経済性を考慮した Serpek 法とである。第4章には単結晶の育成およびその形態に関する研究が記されている。窒化アルミニウムは溶融不可能だし、適当な溶媒も見出されていないため、主に昇華再結晶法で結晶の育成が試みられた。結晶育成条件、不純物の存在などが結晶の成長、形態におよぼす影響が詳細に記されている。第5章では高純度窒化アルミニウムの高密度焼結体を得るための試みの結果が記されている。第6章は緻密な窒化アルミニウム薄膜の製法およびその電気的特性、特に負性抵抗の発現について述べられている。第7章は光特性—特に紫外吸収、蛍光などの測定から、電子帯構造についても言及してある。第8章は当研究グループで作製した試料を用いて行なわれた、ESR、熱伝導、コンプトン散乱などの実験の要約で、第9

章は将来の展望である。

付録1として本研究中集めた資料を基に AIN の各種のデータの集録を、付録2として文献目録を、以下の付録は当グループのメンバーが AIN の研究に関連して行なった研究で、対象が AIN 以外の物質である場合の成果の要約である。

## 1.3 研究構成員および執筆の分担

### 1.3.1 AIN 研究グループの構成員

窒化アルミニウム (AIN) 研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第4研究グループ		42年6月発足
総合研究官	岩田 稔 (41年5月入所)	(42年6月総合研究官)
主任研究官	酒井 利和 (43年1月入所)	(43年8月主任研究官)
	江良 皓 (45年8月入所)	(45年8月主任研究官)
	石井 敏彦 (42年12月入所)	(46年4月主任研究官)
研究員	本間 茂 (42年7月入所)	
	上村揚一郎 (42年4月入所)	
	佐藤 忠夫 (42年4月入所)	
	葛葉 隆 (43年4月入所)	
	福長 脩 (42年7月入所)	(43年 PbMO <sub>3</sub> 研究グループへ)
技術員	田中 耕二 (43年4月入所)	
事務員	森下久美子 (41年4月入所)	(44年8月退職)
	山田 幸子 (43年3月入所)	(46年環境庁へ出向)
	金井 佳恵 (43年2月入所)	(45年10月退職)
	中田 文枝 (45年10月入所)	(47年2月退職)
客員研究官	飯島 東江 (47年2月入所)	
	佐多 敏之 (42年7月~48年3月)	
	加藤 範夫 (42年12月~48年3月)	

### 1.3.2 執筆の分担

本報告はグループの全員が分担執筆した。担当区分は次の通りである。

第1章、第2章は岩田稔、第3章は酒井利和・佐藤忠夫、第4章は石井敏彦・佐藤忠夫・本間茂、第5章は酒井利和、第6章は上村揚一郎・田中耕二、第7章は岩田稔・江良皓・葛葉隆、第8・9・10章は岩田稔が担当した。なお、付録1はグループ全員が集めた資料を基に江良皓が編集に当り、付録2は同様に資料により江良皓・葛葉隆が編集した。付録3は本間茂、付録4は江良皓、付録5は葛葉隆が執筆した。

### 1.4 研究会

所外の窒化アルミニウムの研究者および本研究を遂行するための問題点に関連のある研究者との連絡を密にし、意見を交換するために「AIN研究会」を設け、ほぼ年2回位の割合で開催した。

研究会のメンバーは期間中に変動はあったが、

下記の方々である。各メンバーの方々はほとんど毎回出席され、いろいろ有益なご意見を述べて下さったばかりでなく、研究の進行にいろいろご援助をいただいたケースも少なくなく、研究会の存在が研究の推進にきわめて効果的であった。

#### 研究会メンバー

加藤範夫 (名大工, 無機材研客員)	45年3月委嘱
佐多敏之 (東工大工材研, 無機材研客員)	〃 〃
川辺和夫 (阪大工)	〃 〃
中田一郎 (東大物性研)	〃 〃
松本 修 (青学大工)	〃 〃
東 晃 (北大工)	〃 〃
田辺弥佐久 (東北大科計測研)	〃 〃
梁田興平 (田辺氏の代理出席)	〃 〃
野尻政春 (日本電工技術部)	〃 〃
米屋勝利 (東芝総研)	〃 〃
伊藤昭夫 (電総研)	46年3月 〃

## 2. 研 究 の 経 過

窒化アルミニウムは安定で高温強度も高く、化学的耐性にも優れているため、耐熱材料として有用と思われるばかりでなく、熱伝導性の高い電気絶縁体で、電子工学材料としても有望と考えられる。

にもかかわらず、現在ほとんど実用に供されていないのは、純粋のものを合成することが難しくしたがって、その性質が十分に調べられていないこと、および製品の価格が高いのに、それに見合うような用途が開発されていないためである。

本研究は窒化アルミニウム本来の性質を明らかにし、応用方面開拓の基礎資料を提供するため、まずなるべく純粋の試料を合成し、ついで良質大型の単結晶を育成し、その物性を測定することを主目標に、薄膜、粉末体の焼結の問題もあわせて研究を進めることとした。

窒化アルミニウムはいわゆる III-V 化合物の一つで共有結合結晶と、イオン結合結晶の中間に位置する。したがって共有結合性とイオン結合性を部分的にもった結晶となる。このような結晶の理論的取扱いがイオン結合性結晶や共有結合性結晶の研究の後まわしになるのは当然で、いまだにイオン性の程度の表わし方にもいくつかの説が併立している状態である。窒化アルミニウムの研究はこのような状態の解決に寄与できるはずである。

以上のような観点から研究を始めることにしたが、窒化アルミニウムなど見たこともない者が寄集って、一からスタートした次第であった。

われわれが研究を開始した時、国内ではすでに東芝セラミックスおよび日本電工の二社が、窒化アルミニウムの粉末を市販していた。製法は明らかでないが、たぶんアルミニウム粉末に触媒を加え、高温の窒素ガスと反応させて作ったものと思われる。われわれはこれらの粉末を購入して実験に使用したが、純度は必ずしも満足すべきものではなかった。

われわれは生産量が少ないという欠点はあるが製法が簡単であるし、不純物が混入する恐れが少ないため、純度が高いものが得られ易い電弧法を

採用して、実験用試料を合成することとした。今日から振り返って見れば量の少ないことに悩まされはしたが、酸素以外の不純物のきわめて少ない試料を使うことができたことは研究を進める上できわめて好都合であった。

窒化物に含まれる不純物酸素が、その物性に重要な影響をおよぼすであろうことは、容易に想像されるが、化学分析で酸素を定量することはあまり容易ではない。幸いにして高速中性子(14MeV)による放射化分析法が酸素の定量に好適であることを知ったので、この問題は解決した。{折よく放射化分析小型中性子発生装置に関する懇談会(座長 宗宮尚行博士)が開催され、この会に参加させて頂いた。}

単結晶の育成は物性の研究上ぜひ必要なので、当初から精力的に進められた。温度勾配の大きい高周波炉と温度勾配の小さい炭素抵抗炉を用いて行なわれた。先賢諸氏の業績をトレースして行くうちに針状結晶の成因が主たる不純物として含まれていた鉄を liquid agent とする VLS 機構によることが発見された。

その他結晶育成条件と Morphology の関係が探求されると同時に、良質大型の単結晶を得る試みが続けられ、現在では(厚さ $20\mu$ )長さ50mm以上(幅1mm)のものが、板状では直径2mmのものが得られるようになっている。

焼結の研究においては高純度 AlN の高密度焼結体を得ることを目的として、加圧焼結法が採用された。不純物として含まれる鉄の焼結におよぼす影響が調べられ、また不純物酸素が緻密化に大きな関係をもつことが発見された。また加圧焼結機構に対する理論的検討も加えられ、最終密度に関する新しい提案がなされた。

薄膜の研究は緻密な絶縁性窒化物薄膜を得ることと、その電氣的性質を調べることに集中された。

CVD 法や Reactive sputtering 法では緻密な膜は得られない。蒸着アルミニウムの表面を窒化する方法が試みられたが、窒素ガス中に微量

( $10^{-6}$ )の水蒸気が混入すると窒化物膜が生成されないことが明らかにされた。超高真空により緻密な窒化物薄膜が得られるようになり、それが示す負性抵抗特性を測定した。

X線回折顕微法(リング法)によって結晶の完全性を調べることは、AIN結晶に限らず、結晶全般の特性や成長機構を調べる際の有力な手段である。本装置を設置し、調整段階で調べた人工水晶で転位の存在、不純物の偏析等の確認に役立つことを立証した。ただ現在のところ、微小結晶には使えないことが欠点で、この改良に努めたが、この点に関しては、いまだ結論を得るに至っていない。

光物性の研究は、粉体の蛍光の測定から着手し順次分光器クライオスタット、液体ヘリウム装置などの整備に伴って、低温での光の吸収、蛍光などの測定が可能になった。これと併行して、大型の単結晶も得られるようになったので、実験が本格的になって行った。現在のところ結晶の質の問題、不純物のDopingの技術など今後の改善に待

つべき点が多々ある。このような問題点は順次解決されると思われるので、近い将来現在の努力の裏が結ぶものと信じられる。

純度の高い試料が得られるようになったので、この試料を用いてグループ外のメンバーによって各種の測定が行なわれた。主なものをあげれば次のようである。

ESRの測定。ESRでphotosensitiveな吸収が発見された。この吸収は低温(体窒素温度)で消失するが光を当てるとまた出現する。その詳しい性格はまだ決定されていない。(9G岡研究員)

Compton散乱。X線のCompton散乱の測定が行なわれAlとNの数種の結合状態の場合の散乱強度の理論計算との比較がなされた。(9G島津主任研究員)

陽電子消滅。陽電子消滅の寿命の測定が行なわれた。(8G津田主任研究員)

熱拡散率の測定。焼結体、加圧焼結体の高温熱拡散率の測定が行なわれた。(12G田中研究員)

### 3. AlN の合成に関する研究<sup>23)</sup>

Mellor<sup>1)</sup>によれば、1862年に Briegleb 等はアルミニウムを窒素気流中で加熱して AlN を合成した。その後、試みられてきた主な窒化アルミニウムの合成法を示す。

Serpek<sup>2)</sup>は、空中窒素を固定する目的で、ボーキサイトと炭素を窒素気流中で 1,800°C~1,900°C に加熱し、 $Al_2O_3 + N_2 + 3C = 2AlN + 3CO$  の反応で AlN を合成するプラントを作った。この反応はまた、鉄、シリコンなどの氧化物や、塩化水素などのガスによって促進される。この方法では安価大量に合成できるが、酸素、炭素などの不純物の混入は避けられない。

アルミニウムの直接窒化  $Al + (1/2 N_2 \text{ or } NH_3) = AlN (+3/2 H_2)$  は Briegleb 以来数多く試みられている。この方法では、アルミニウムの表面が窒化膜でおおわれると、反応が内部まで進まなくなるので、窒化膜をやぶって反応を内部まで進める方法が種々提案されている。Fichter 等<sup>1)</sup>は、アルミニウムを窒化したのち粉砕し、再び窒化する過程をくり返して反応を完結させた。このとき  $AlF_3$ 、 $NaF$  などのフッ化物を添加することによって、さらに反応を進めることができる。この方法は現在最も広く行なわれている方法である。また、未反応のアルミニウムを除去するために、梁田等<sup>3)</sup>は塩素ガスを、Tschishewsky<sup>1)</sup>は塩化水素ガスを用いた。また、アンモニア気流中でアルミニウムを加熱すると、950°C で窒化膜がやぶれて内部まで反応が進むと言われている<sup>4)</sup>。これらアルミニウムの粉末を窒化する方法では、粉末の表面の酸化膜からの酸素や粉砕の過程で入る不純物が問題になり、アンモニアの精製もそれほど容易ではない。

Tiede 等<sup>5)</sup>は  $AlCl_3 \cdot NH_3$  を熱分解して AlN を得た。この方法は、Renner 等<sup>6)</sup>によって改良され単結晶の合成に用いられた。ほかにも気相反応法による合成が種々試みられているが、いずれも単結晶、薄膜などの合成に用いられている。

G. Long 等<sup>7)</sup>はアルミニウム電極を用いて窒素気流中でアーク放電を行なって、電極のアルミニ

ウムと窒素を反応させ、AlN を合成した。この方法は原料に棒状アルミニウムと窒素を用いるので、高純度化が比較的容易であろう。

著者らは、高純度化が可能な合成法として、気相反応法とアーク法を、安価大量に合成できる合成法としてセルベックの方法を試みた。

#### 3.1 気相合成

アルミニウムのハロゲン化物の複分解によって生じたアルミニウムと窒素との反応で AlN を合成する方法を試みた。

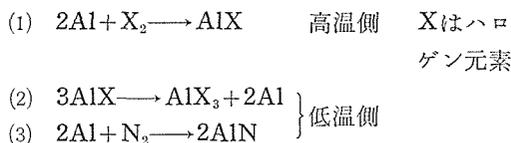


図1に示すように、反応(2)の平衡はハロゲン元素にヨウ素を用いたときは約 1,000°C、塩素を用いたときは約 1,200°C を境にして、低温側では  $AlX_3$  側に、高温側では  $AlX$  側にかたよっている。高温側で生成した  $AlX$  は低温側へ運ばれ、アルミニウムと  $AlX_3$  に複分解する。このとき生成したアルミニウムと窒素またはアンモニアとの

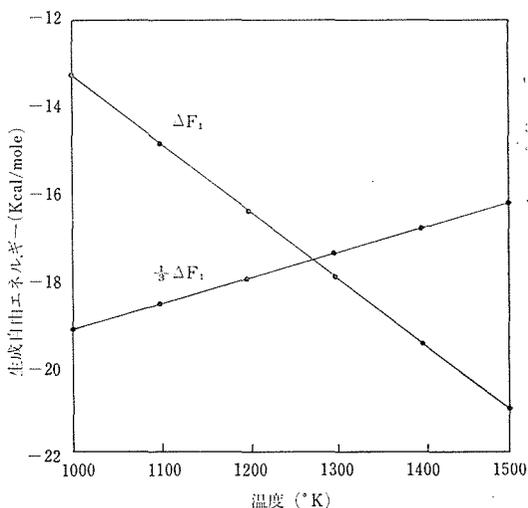


図1 AlI および AlI<sub>3</sub> の生成自由エネルギーと温度  
 $\Delta F_1$ :  $Al + 1/2 I_2 = AlI$  の生成自由エネルギー  
 $\Delta F_2$ :  $Al + 3/2 I_2 = AlI_3$  " "

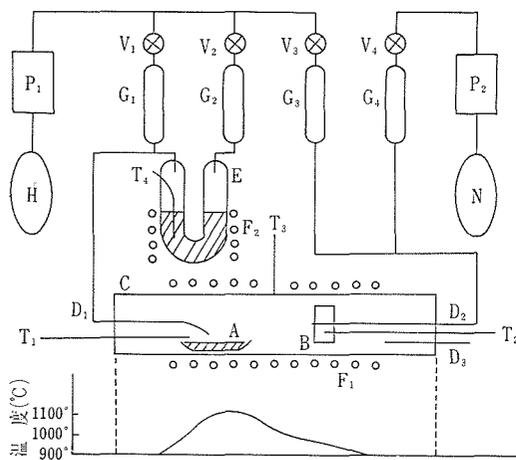


図2 気相法 AlN 合成装置

A: 溶融アルミニウム, B: 基板, C: 反応管,  
D<sub>1</sub>: ヨー素導入管, D<sub>2</sub>: 窒素導入管, D<sub>3</sub>: 排気管,  
E: ヨー素酸化用U字管, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>: カンタ  
ル抵抗炉, G: 流量計, V: バルブ, P<sub>1</sub>: パラ  
ジウム拡散水素精製装置, P<sub>2</sub>: 窒素精製装置,  
H: 水素, N: 窒素.

(下部の曲線は炉内温度分布を表わす)

反応によって AlN が合成される。窒素はアンモニアより精製は容易であるが不活性なので、実験条件によってどちらかを選択することになる。

標準的な実験条件下での合成装置が図2に示されている。炉の最高温度部分 (1, 130°C) には溶融したアルミニウムを入れたボート (A) がおかれ、低温側 (970°C) には、窒素供給用パイプ (D<sub>2</sub>) の先端に取付られた AlN 析出用基板 (B) がある。水素ガスはパラジウム拡散精製装置 (P<sub>1</sub>) により精製され、窒素ガスは精製装置 (P<sub>2</sub>) により、水および酸素が除去されて用いられる。U字管 (E) に充填されたヨー素は、外部ヒーター (F<sub>2</sub>) により、加熱昇華され、水素ガスにより、パイプ (D<sub>1</sub>) を通って溶融アルミニウム上へ運ばれる。ここでは主に式(1)の反応で AlI が生成し、低温側にある基板へ送られ、式(2)の反応で複分解してアルミニウムが生成する。基板 (B) 上には、パイプ (D<sub>2</sub>) によって窒素ガスまたはアンモニアが供給され、アルミニウムと反応して基板上に AlN が生成する。このとき、窒素ガスまたはアンモニアの供給口を、溶融アルミニウムのボートの上流または近くにおくと、溶融アルミニウムと窒素とが反応して、溶融アルミニウムの表面が窒化膜でおおわれ、ヨー素との反応が阻害されるので下流にお

く必要がある。実験例を以下に示す。

#### 実験条件

溶融アルミニウムの温度	1, 130°C
基板(グラファイト)の温度	970°C
アンモニアの流量	2.5ml/min
アンモニア輸送用水素の流量	18.5ml/min
U字管内ヨー素の温度	50°C
ヨー素輸送用水素の流量	500ml/min
混合水素の流量	500ml/min

#### 結果

ヨー素の昇華速度	2.3 g/hr
アルミニウムの反応速度	0.11g/hr
AlN 生成速度	0.12g/hr

生成した AlN は白色の微粉末であって、粉末法 X線回折では、AlN のブロードな回折線を与えた。この方法を用いて AlN を大量に合成するには、アルミニウムの供給方法を改良する必要がある。また単結晶、薄膜などの合成に供するにはハロゲン元素に塩素を用いて、基板の温度を上げるなどの実験条件の検討が必要である。

### 3.2 電弧法による AlN の合成

Long 等<sup>7)</sup> はアルミニウム溶融用つぼに用いるために、窒素気流中でアルミニウム電極間でアーク放電を行なって、AlN を合成する方法を開発した。この方法は、棒状のアルミニウム電極を原料とするので、アルミニウムの粉末を用いる方法に比べて、表面の酸化膜からの酸素の混入はずっと少なく、高純度化が最も容易であると思われる。Long 等の合成した試料は、AlN 94~96% で残りは電極の水冷部分からの水の混入によって生じたアルミナであるとされている。著者等は電極の水冷部分を改良した装置を用いて、酸素含有量の少ない AlN を合成することができた。また放射化分析によって比較的容易に酸素を分析することができ、酸素に関する知見を得た。

3.2.1 図3に合成装置が示されている。先端に 99.99% のアルミニウム電極 (A) を取り付けた二重水冷パイプ (B) が、“O” リングシール (D) を通して電極支持金具 (C) で保持され、“O” リングにより容器の気密が保たれ、電極の回転や出入移動がなされる。Long 等の装置では電極全体に一体のアルミニウム棒が用いられ、2カ所の“O”リ

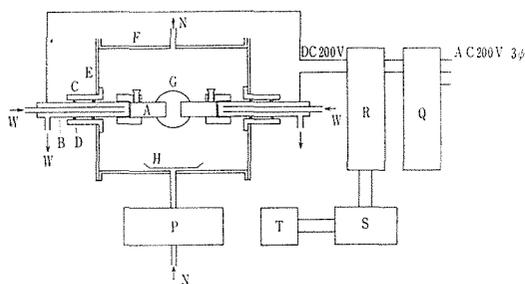


図3 電弧法 AlN 合成装置

A : アルミニウム電極, B : 冷却パイプ, C : 支持具, D : “O” リングシール, E : 合成樹脂板, F : 容器, G : 石英の窓, H : 受皿, P : 窒素精製装置, Q : 整流器, R : 抵抗器, S : 警報器, T : 記録計, W : 水, N : 窒素

ングシールの間に水を通してアルミニウム電極を直接冷却しているのので, “O” リングシール部分から炉内への水の混入があって, 生成物に酸素が混入する原因になっていたが, 上記の冷却方法を採用したことにより, これをさけることができた。

### 3.2.2 実験操作

合成器内を精製した窒素ガスで置換したのち, 両方の電極を押しつけて接触させ引き離せば, アーク放電が開始し, アルミニウムが窒素と反応して電極の先端に AlN が生成する。生成物が電極の先端をおおうと放電が止まるので, 電極を押しつけて接触回転して生成物を下の受皿に落して放電を再開させる。

### 3.2.3 結果

放電電流を大きくすると AlN の生成速度は増大するが, 同時に未反応の Al の混入量が多くなり, アーク炎の安定性も悪くなるので約 5 アンペアが適当であった。放電電流を一定にして窒素圧を変えたとき, 図 4 に示すように, 初め窒素圧の増加に伴って生成量は増すが約 3 気圧で飽和に達し, 常圧のときの 1.3 倍になり, やがて減少に転ずる。したがって加圧による増収はあまり期待できない。アーク炎のスペクトルが石英の窓を通して調べられ, 表 2 に示すような化学種の存在がわかった。銅, 硅素, マンガンなどの不純物が存在するが, いずれも微量であった。NO の  $\beta$  および  $\gamma$  システムは, 活性窒素中に微量の酸素があれば発生することが知られている。アーク炎の色はアルミニウムの発光による紫色であるが, 合成器

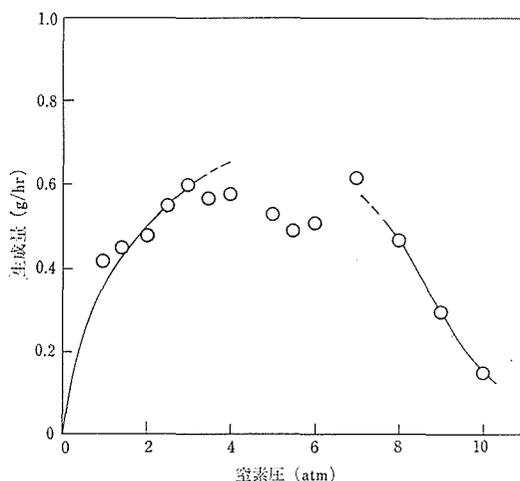


図4 AlN の生成量におよぼす窒素圧の効果  
放電電流: 8A

表1 AlN の格子定数

	a(A)	c(A)
Ott <sup>13)</sup>	3.113	4.981
Stackerberg <sup>14)</sup>	3.104 ± 0.005	4.965 ± 0.008
Kohn <sup>15)</sup>	3.10 ± 0.01	4.965 ± 0.01
A.S.T.M. <sup>16)</sup>	3.114	4.980
Jeffrey <sup>17)</sup>	3.111	4.978
Taylor <sup>18)</sup>	3.111	4.980
Yanata <sup>3)</sup>	3.104	4.972
Present author	3.111	4.980

内に酸素が混入すれば, AIO の発光により青白色を帯びるので, すぐに発見できる。しかし AlN 分子の存在を示す帯スペクトル, あるいは帰属不明のスペクトルは見つからなかった。また AlN の分解生成ガスの質量分析<sup>9)</sup> や, 分解圧の測定結果<sup>10)</sup> からみても, 気相中には AlN 分子の存在は無視できるほど少ないものと思われる。この点は気体分子の存在が知られている BN<sup>11)</sup> や SiC<sup>12)</sup> と異なる点であって, AlN は固相表面での窒素とアルミニウムとの反応によって生成するものと思われる。

アルミニウム電極の先端には淡黄褐色の混在する白色塊が生成し, 合成器の壁には灰色の粉体が付着する。電極の先端に生成した塊は樹状結晶, C軸方向に伸びた針状結晶, およびホイスキーからなり, 粉末法 X線回折では AlN のすどい回折線のみを与える。

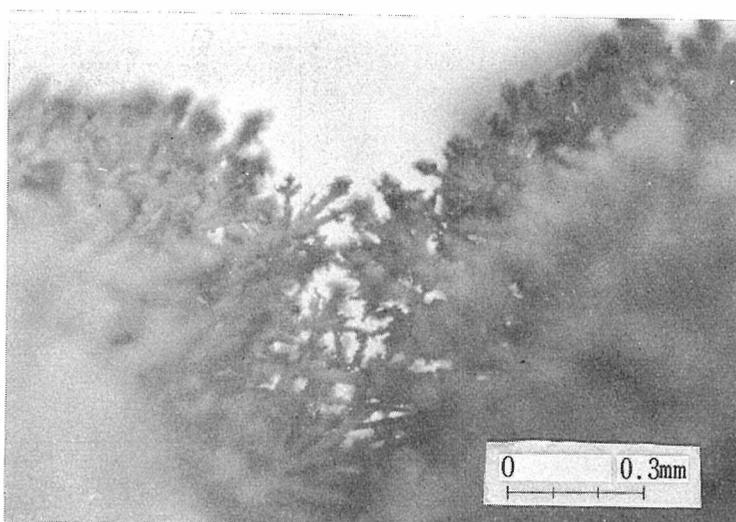


図5 アルミニウム電極上の生成物の顕微鏡写真

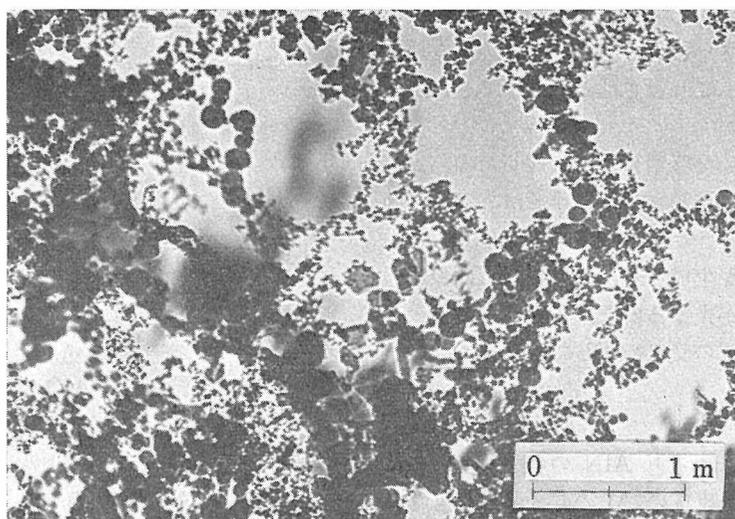


図6 器壁上生成物の電顕写真

合成器壁に付着した灰色の粉体は、直径 $0.3\mu$ 以下の六角板状に近い微粒子からなり、電子線回折図形はアルミニウムと AlN の回折点からなるリングであった。

### 3.2.4 生成物の組成

電極上に生成した AlN には $0.82\sim 2.5\%$ の酸素が含まれているが、 $2.1\%$ の酸素を含む試料についての分析結果が表2に示されている。

生成物を窒素気流中で加熱すれば、重量減少と同時に酸素含有量が減少し、酸素含有量 $0.17\%$ のものまで得られた。図7, 8, 9に熱処理による

表2 窒素中でのアルミニウム電極間のアーク放電のスペクトル

species	intensities
N <sub>2</sub> (second positive system)	strong
N	weak
N <sup>+</sup>	weak
NO ( $\beta$ and $\gamma$ system)	weak
Al	strong
Al <sup>+</sup>	strong
Cu	weak
Si	weak
Mn	weak

酸素含有量の減少および窒素気流中の AlN の熱分解速度が示され、加熱処理後の窒化アルミニウムの組成が表 3 (b) に示されている。AlN の格子定数が硅素を標準試料にして測定され、測定範囲内では酸素含有量によらず一定値を示した。格子定数は表 1 に示されている。

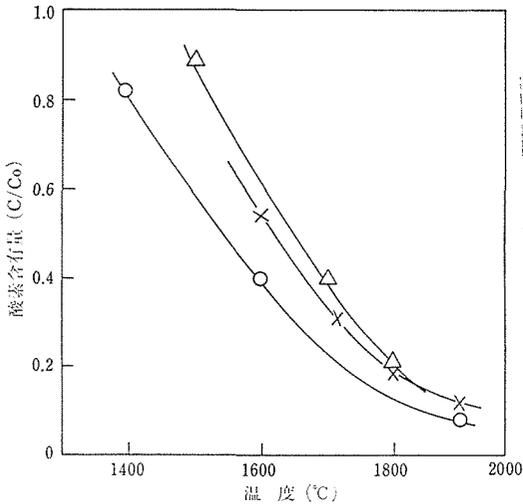


図7 酸素の減少におよぼす加熱温度の影響

加熱時間：2.5 時間，ふん囲気：窒素， $C_0$ ：初めの AlN の酸素含有量， $C$ ：熱処理した AlN の酸素含有量，○：初めの酸素含有量 2.5%，×：初めの酸素含有量 1.4%，△：初めの酸素含有量 5.9%

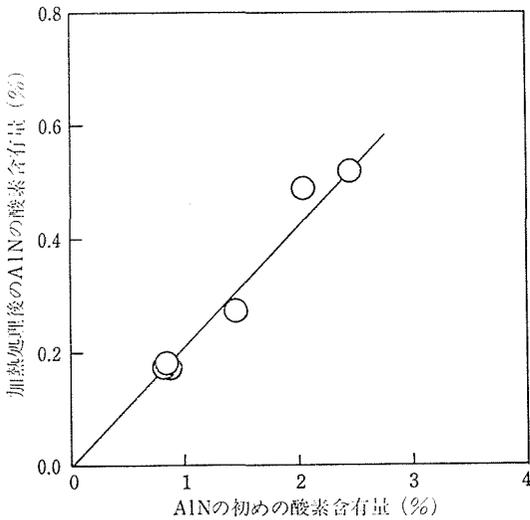


図8 初めと熱処理後の AlN の酸素含有量の関係  
加熱温度：1,800°C，加熱時間：2.5時間，ふん囲気：窒素

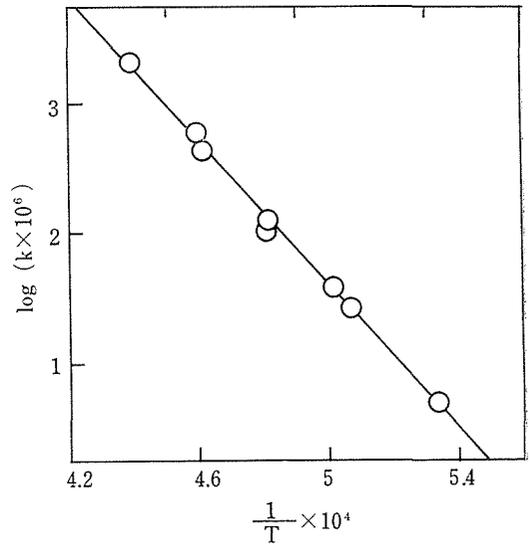


図9 窒素気流中における AlN の熱分解速度のアレニウスプロット

$k$ ：一次反応とした時の速度定数 (時間<sup>-1</sup>)  
 $T$ ：絶対温度

この図の直線の傾きから見掛けの活性化エネルギー  $E_A = 127 \text{Kcal/mole}$  が得られた。

表3 アルミニウム電極上生成物の組成

	Al (%)	N (%)	O (%)	total (%)
(a)	64.2	32.9	2.1	99.2
(b)	65.8	33.7	0.5	100.0

(a)：アルミニウム電極上生成物

(b)：(a)を窒素気流中で 1,800°C に 2.5 時間加熱したもの

### 3.3 アルミナ還元による AlN の合成

3.3.1 この合成法は、古くから Serpek 法<sup>19)</sup>として知られる方法で、アルミナとカーボンの混合粉末を  $N_2$  あるいは  $NH_3$  中で加熱することによって AlN を得るものである。

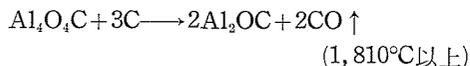
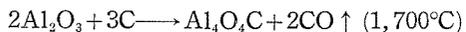
この方法はアルミナの完全な還元と、残存カーボンの除去に困難があり、良質の AlN を得難い欠点があるが、比較的安価にできるゆえ、実用性のある方法である。また粉砕工程を経ずに、高温処理した比較的粒度のそろった粉末試料が得られる特徴がある。

#### 3.3.2 AlN 生成反応

アルミナのカーボンによる還元，および雰囲気窒素との反応機構については明らかにされていない

い.

アルミナとカーボンの混合物を真空または、アルゴン中で加熱するときは、次の反応が起こる<sup>21)</sup>.



カーボン過剰であれば、還元は進み  $\text{Al}_4\text{C}_3$  となる。中間相のオキシカーバイトは準安定相であり、アルミナ過剰で反応が完結しない場合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_4\text{C}_3$  に分解する。

アルミナとカーボンの混合物を  $\text{N}_2$  を含む雰囲気中で加熱すると、 $1,550^\circ\text{C}$  以上で  $\text{AlN}$  を生ずる。しかしアルミナを  $\text{CO}$  中で加熱するときは、 $1,850^\circ\text{C}$  以上で急速に還元気化するが、 $\text{N}_2$  ガスに  $\text{CO}$  を添加して同じく還元気化させても、低温部に凝縮するのは  $\text{Al}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、 $\text{AlN}$  は生じない。

これらの結果から、アルミナとカーボンの混合物を  $\text{N}_2$  を含む雰囲気中で加熱するときは、準安定相のオキシカーバイトを中間相とし  $\text{AlN}$  を生ずるものと推測される。この際、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{AlN}$  以外の相として、アルミニウム・オキシナイトライドが認められることがある。しかしこれは部分的にカーボン不足の場合に、一旦生じた  $\text{AlN}$  が未反応アルミナと固溶して生ずるもので、中間生成物とは考えられない。

この方法で合成する  $\text{AlN}$  は、未反応のカーボンを含む。粉末を、乾燥空气中  $600^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$  で加熱し、一時間毎に重量を測定し、重量減少の止ったところで、カーボンの除去を終えたものとした。この温度でさらに24時間加熱を続けても、 $\text{AlN}$  中の酸素量に変化はみられない。したがって、カーボン除去中に酸化が進行し続けてはいない。ただ  $\text{AlN}$  中の不純物カーボンについては不明である。

### 3.3.3 アルミナ還元による $\text{AlN}$

原料として平均粒度  $0.2\mu$ 、純度 99.9% のアルミナ粉末、および粒度  $2\mu$  以下、灰分 0.1% 以下の黒鉛粉を、重量比 10 : 6 に混合し、黒鉛抵抗炉中で  $1,600^\circ\text{C} \sim 2,000^\circ\text{C}$  の温度で4時間加熱し、 $\text{AlN}$  を合成した。この方法で合成した  $\text{AlN}$  は、

やや偏平な粒状である。窒化処理温度の高い程、粉末は灰色を帯び、粒度は増す。一方発光分光分析による不純物、および不純物酸素量は減少する。

(表4)。 $\text{AlN}$  中の酸素に関して Adams らは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}$  の混合物をオートクレーブ内でチッソと反応させ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 33.3wt% まで、 $\text{O}_2$  として 15.6wt% まで  $\text{AlN}$  中に溶け込み得るとしている<sup>22)</sup>。表中、 $\text{O}_2$  7wt% 以上のものも X-線回折ではすべて  $\text{AlN}$  であり、酸化物の構造はとらない。

表4 アルミナを還元して合成した  $\text{AlN}$  粉末の窒化反応温度、色、発光分光分析、酸素含有量および平均粒度

No.	窒化温度(°C)	色	Ca	Mg	Cr	Mn	Cu	Fe	Si	酸素含有量	平均粒度
R-16	1,600	純白	++	+	tr	tr	tr	++	++	4.4wt%	0.2 $\mu$
R-17	1,720	白	++	+	tr	tr	tr	++	++	7.22	0.4
R-18	1,800	淡灰	tr	tr	tr	-	tr	tr	++	6.68	0.7
R-20	2,000	灰	tr	tr	-	-	tr	tr	+	1.63	2.5

$\text{Al}_2\text{O}_3$  をカーボン還元して合成する  $\text{AlN}$  は、高純度の品質は得難いとされているが、注意深く扱えばかなり良質のものが得られる。品質は出発原料によって左右されるが、特に微粉末原料の調整と混合を良くし、炉内でのチッソガスの供給を当適にすれば、窒化は完全に行ない得る。残留カーボンの除去も、ロータリーキルン等の利用により、温度調節を完全に行なえば、比較的安価の製品化が可能で、合成法と考えられる。

不安定相と考えられている、オキシカーバイトの検討は今後の問題である。

### 参考文献

- 1) J. W. Mellor, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. VIII (Longmans, Green and Co., N. Y., 1965) 111.
- 2) O. Serpek, German Pat., 181, 991.
- 3) 梁田興平, 松村鉄夫, 藤崎春雄, 田辺弥佐久, 東北大学科学計測研究所報告, 11-1 (1962) 1.
- 4) R. K. Willardson and H. L. Goeling, "Compound Semiconductor" Vol. I (Reinhold, N. Y., 1962) 175.
- 5) E. Tiede, M. Thimann and K. Senses,

- Ber. deut. chem. Ges., 61 (1928) 1568.
- 6) T. Renner, Z. anorg. u. allg. Chem., 298. (1959) 22.
- 7) G. Long and L.M. Foster, J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 53.
- 8) JANAF “熱力学データ表(第一回)” (堀越研究所, 1966).
- 9) 華園雅信, 小杉哲夫, 神力喜一, 日化第23回春季年会講演予稿集 (1970) 1147.
- 10) D.L. Hildenbrand and W.F. Hall, J. Chem. Phys., 67 (1962) 888.
- 11) A.E. Douglas and G. Herzberg, Canad. J. Res., 18A (1940) 179.
- 12) J. Drowart, G. De Maria and Mark G. Inghram, J. Chem. Phys., 29 (1958) 1015.
- 13) H. Ott, Z. Phys. Chem. A175 (1935) 140.
- 14) M.v. Stackelberg and K.F. Spiess, Z. Phys. Chem., A175 (1935) 140.
- 15) J. A. Kohn, Perry G. Cotter and R. A. Potter, Am. Mineral., 41 (1956) 355.
- 16) A.S.T.M. X-ray Powder Data File, No. 8-262.
- 17) G.A. Jeffrey, G.S. Parry and R.L. Mozzi, J.Chem. Phys., 2 (1956) 1024.
- 18) K.M. Taylor and Camille Lenie, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 308.
- 19) O. Serpek, Brit. Pat., 13, 579 (1906)
- 20) N. Filonenko, I. Lavolov and S. Andreeva. Dokl. Akad. Nauk., 124-1 (1959) 155.
- 21) J. Cox and L. Pidgeon, Canad. J.Chem. 41 (1963) 1414.
- 22) I. Adams, T. AuCoin and G. Wolff, J. Electrochem. Soc., 109 (1926) 1050.
- 23) 佐藤忠夫, 岩田稔, 日化第10号 (1973). (印刷中)

## 4. AlN の単結晶の育成

### 4.1 育成法の研究の概観

#### 4.1.1 昇華法

AlN は常圧では高温でも溶融しないで、分解蒸発してしまう。また、適当な溶媒も見い出されていないので、AlN の単結晶の合成の研究の多くは昇華法によって行なわれてきた。昇華法による AlN の単結晶の合成は松村<sup>1)</sup>(1960) 以来数例を数えることができるが、系統的な研究は Drum<sup>2)</sup>(1965), Pastrnak<sup>3)</sup>(1964), Witzke<sup>4)</sup>(1965) 等を挙げる事ができる。Drum は電子顕微鏡を使用して、AlN の成長機構の研究を行なったもので成長条件についての記載はほとんどないが、彼の AlN の単結晶の形態の分類は成長機構および形態規正の研究を行なうに際し、きわめて有効であり、かつ、われわれの研究に多くの示唆を与えた。ただし、彼の主に行なった研究は  $\langle c+2a \rangle$  の方向に伸び、(10 $\bar{1}$ 0) 面の発達した薄い葉状フィラメントという特別な形態の結晶のものに限られた。Witzke は AlN の単結晶の形態を分類し、かつ、その形態は単結晶の生成温度によって定まるものと考えた。彼の形態の分類もわれわれの研究に対し、多くの示唆を与えた。Pastrnak の分類

は単純であり過ぎ、かつ、また、生成条件の記載も十分ではなかった。彼は AlN の単結晶の種々の形態と、その生成温度との間には明確な関係はなく、むしろ、過飽和度が形態を定めるものと考えた。

Drum, Witzke, Pastrnak 等による AlN の単結晶の形態の分類を表 1 に示した。彼らの分類の対応関係は、彼らの論文中的写真と、われわれの研究経験にもとづく判断によるものである。

Taylor<sup>5)</sup>(1960) 等も同じく昇華法によって、AlN の単結晶の生成を報告しているが、針状結晶、板状結晶といった具合で形態の記載は具体的ではない。Evans<sup>6)</sup>(1963) のホイスカーの合成はこの方法によったものである。

#### 4.1.2 N<sub>2</sub> 雰囲気中で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の C による還元で AlN の単結晶の合成

AlN が入手できなかった場合に、昇華法における原料としての AlN のかわりに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使おうとする方法である。これは次の反応式にもとづいている。



この方法は Witzke が初期の研究で行なった方法であるが、原料に O を含んでいることは高純度

表 1

Drum	Witzke	Pastrnak & Roskovcova	著 者
(1) platelets with(0001) habit plane	(IV) Tafeln, tafelig nach(0001)		T-型 結 晶
(2) thin blade-shaped whiskers with large surfaces(0001)	(V) Plättchen. tafelig nach(0001), gestrecht nach[10·0]	Typ. C. dünne Streifen und Platten, durch Basisflächen begrenzt. c-Achse senkrecht zur Ebene der Platte.	a-型 結 晶 a-型ホイスカー
(3) plates with(10 $\bar{1}$ 0) habit plane	(III) verzerrte Prismen nach[0 $\bar{1}$ ·1]	Typ. B. platten-förmige Kristalle mit der c-Achse in der Ebene der Platte.	P-型 結 晶
(4) thin blade-shaped filaments with large surfaces(10 $\bar{1}$ 0)			
(5) needles with hexagonal cross section and $\langle 0001 \rangle$ growth direction	(I) Whisker nach[00·1] (II) Prismen. Nadel nach [00·1]	Typ. A. Säulenförmige Kristalle mit der c-Achse parallel zur Achse der Säule	c-型ホイスカー b-型ホイスカー

の AlN の単結晶を合成するという目的から必ずしも適当な方法ではない。AlN と isomorph である Al<sub>2</sub>CO の生成領域に近いこともあり、相当量の CO を内含することは当然のことである。彼も AlN が原料として入手できるとこの方法は止め、前項で述べた昇華法を始めた。Kohn<sup>7)</sup>(1965) 等の行なった Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を黒鉛のつぼの中に入れ、かつ、黒鉛抵抗炉中で 2,100°C~2,200°C に加熱し、空気を入れるつぼを燃焼させ AlN の針状結晶を得ている先行的研究も、この反応を使った単結晶の合成の中に分類されるべきであろう。

最近では Berezhkova<sup>8)</sup> (1971) 等による AlN のホイスカーの合成研究はこの方法によって行なった。ただし、この場合、ホイスカーの先端では気相成長が行なわれるが、根元では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶融しており、これは AlN の殻で被われている。殻の内部で溶融した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Al<sub>2</sub>O または AlO に分解し、これが殻を破って外部に出て、C による還元と N による反応によって、AlN のホイスカーが成長するという先端と根元との二端での成長を考えている。

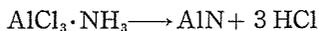
#### 4.1.3 金属 Al を N<sub>2</sub> 雰囲気中で加熱して AlN の単結晶を合成する方法

この方法も本質的には昇華法と同じ系統に入れるべきであろう。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料とした場合と同様に AlN が原料として容易に得られない場合に行なわれた。代表的な例として松村 (1960) の研究がある。この場合には、合成温度が 1,500°C 位にしか達しなかったために、AlN の小さなフィラメントしか得られなかった。この方法では高温で金属 Al がるつぼ材と激しく反応してつぼを破壊する。また、その際に、原料の中に不純物を取り入れることになるので好ましくない。AlN が原料として得られるようになると、原理的には昇華法と同じであるので止められた。

最近、Portnoi<sup>9)</sup> (1970) 等が、この方法で AlN のホイスカーを得ているが、詳細なことはわからない。

#### 4.1.4 熱分解法

Renner<sup>10)</sup> (1959) によって数種の窒化物の単結晶を合成しようとした研究の際に行なわれた。



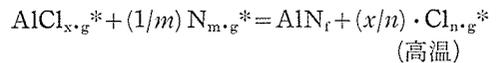
で示される反応を利用した。AlCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> を加熱

蒸発させ、これを 1,300°C~2,300°C に加熱された黒鉛板上において熱分解させて AlN の単結晶を得ようとするものである。得られた単結晶についての詳細の記載はないので、この結晶の形態も明らかでない。大きさは 1~2 mm 位と推定される。この方法では結晶の大きさよりも、むしろ高純度の単結晶が得られるものと期待される。前に述べた昇華法系統の方法に比較し、原料の精製加熱供給において非常に有利である。この方法または関連した方法はより一層開発研究されて、しかるべきであったにもかかわらず、AlN においては他にあまり試みられなかった。

最近、Slack (未発表) が昇華法で AlN の蒸着体を作っているが、これは多結晶体を目的としているが、方法的にはこの系統に属するものと考えべきであろう。

#### 4.1.5 化学輸送法

非等温系プラズマを使用した化学輸送法で AlN の単結晶の作成が Veprek<sup>11)</sup> (1971) 等によって行なわれた。Cl<sub>2</sub> を 1/12 位含んだ N<sub>2</sub> ガスを一端から送ると次の反応によって高温側に AlN の



単結晶が成長する。高温の制御は高周波発振によって生ずるプラズマ流を反応炉の断面形状を変えることによって行なっている。すなわち、断面積の大小はプラズマ流密度の大小に対応し、これは励起エネルギーの大小に対応する。この方法で、AlN の単結晶を作成する研究は新しいので、今まで約 1 mm 位の結晶しか得られておらず、またその形態も明らかにされていないが、今後、この方法は大いに開発されることが期待される。なぜならば、大きさ、純度の上から最も好ましい方法と期待される。

#### 4.1.6 溶融鉄からの成長

フラックスから AlN の大きな単結晶を成長させる研究は今までに報告されていない。しかし、鉄鋼の分野では高靱性鋼の製造のために、溶融鉄の中に AlN を溶解させ、その冷却過程において、AlN の微結晶を鉄鋼の結晶粒界に折出させる研究が多くなされている。代表的な研究例では中村<sup>12)</sup> (1970) 等の研究がある。しかし、これらの研究

では折出する AlN の結晶はできるだけ小さくしようとしたものであるが、今後の改善いかんでは純度は期待できないとしても、大型の単結晶が得られるかも知れない。この方法も開発されても良いと思う。

後述するわれわれの研究による AlN のホイスターの VLS 機構による成長は Liquid forming agent として鉄が見い出されている。このことからしても、AlN の大型単結晶の育成に鉄を含めたフラックス法の開発が期待できる。

#### 4.1.7 その他

AlN の単結晶というよりもむしろ薄膜に近いかも知れないが、Yim<sup>13)</sup> (1973) 等によって AlCl<sub>3</sub> と NH<sub>3</sub> との反応によってサファイヤーの単結晶の上に AlN の単結晶の層を epitaxy に成長することが研究された。そのときの反応温度は 1,000°C ~ 1,100°C であり、成長面は (0001), (3035), (1127) などの面であった。

#### 本研究の目的

約6年間という限られた研究期間において、AlN の大型で良質な単結晶を得るという目的のためには、まず、AlN の単結晶の育成法としては昇華法を主に行なった。この昇華法で得られる AlN の単結晶は表1に示しているように、種々の形態が知られている。しかし、それらの形態の結晶がどのような条件下で、また、どのような機構で成長するかは明らかにされていない。特に不純物が AlN の結晶成長機構や形態規正に果たす役割は全く明らかにされていない。本研究では、これを明らかにすることを主たる目的として、原料や炉の型などの面から不純物、温度勾配 (過飽和度) などが結晶形態の規正および成長機構におよぼす効果の研究を主たる目的とした。

## 4.2 AlN の昇華

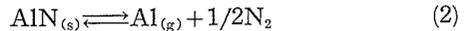
AlN の単結晶を得るには前節で述べたごとく多くの方法があるが、大きい単結晶を得るためには現在のところ昇華法が最も成功している。他の方法は現在では開発段階であり、今後の研究によって大いに期待されるものと考えられるのが現在の状況である。

ここで AlN の単結晶が昇華法で行なわれることについてもう一度整理してみる。

- (1) AlN は常圧では溶融しない。また適当な溶媒も見い出されていない。したがって、引上げ法や、フラックス法が現在では困難である。
- (2) AlN は高温では急速に昇華し、また容易に再結晶する。したがって、成長速度が大きく、大きい単結晶が得られ易い。
- (3) 後述するように、AlN の昇華再結晶の反応機構は比較的簡単であるので、成長機構の研究を行なうに都合が良い。
- (4) 単結晶の作成炉の構造が簡単であるので、原料の見通しが得られる限り、単結晶の大きな成長空間をもつ炉を作ることができる。
- (5) 原料として、アーク法によって高純度の AlN 粉末が得られる。

などの理由が上げられる。

この AlN が昇華再結晶する反応機構は、次の二つのプロセスが考えられる。



Witzke は(2)の反応が妥当なものと考えたが、その根拠は明らかにされていない。また、Pastrnak は AlN の単結晶の形態の差異は主に AlN<sub>(g)</sub> と Al<sub>(g)</sub> の活性化の差異に基づくものと考えた。すなわち、(1)の反応が一部に起っていると考えたが、両者とも直接的な実験はほとんどしていない。質量分析による Schissel<sup>14)</sup> 等および花園等の結果はすでに第3章において述べた。

われわれもこの問題を(1)AlN を 2,000°C に窒素雰囲気中で加熱し、小型分光器を用いて、これを可視および紫外でのスペクトル分析。(2)不活性ガスおよび窒素雰囲気中で AlN を加熱し、その重量減少率を比較することによって調べた。その結果、(1)ではアルミニウムや窒素のスペクトルは見い出されたが、AlN のスペクトルと思われるものは見い出されなかった。また(2)では不活性ガスでは窒素雰囲気よりも重量減少率は著しく大きい。したがって(2)の反応による。すなわち、昇華分解再結晶によって、単結晶の成長が行なわれるものと考えられる。

石井, 佐藤, 岩田, 電気化学, 38, (1970) 429.

### 4.3 ホイスカーおよび針状結晶の成長機構

AIN のホイスカーおよび針状結晶の作成はすでに第1節で述べられているように、Taylor, Pastrnak, Witzke, Drum, Berezhkova 等によってそれぞれ報告されているが、それらの報告によっても育成条件や成長機構は明らかにされていない、

われわれは最初に市販の AIN の粉末 (国内二社, 東芝セラミックス (株), 日本電工 (株)) を原料とした。分光分析の結果, この原料の中には, 鉄, 硅素, 銅, クロム, マンガンなどが不純物として含まれていた。この原料をガラス状カーボンるつぼに入れ, 水平型黒鉛管状抵抗炉の中に入れ窒素雰囲気中で  $2,100^{\circ}\text{C}$  で5時間加熱した。その結果, 約  $1,550^{\circ}\text{C} \sim 1,700^{\circ}\text{C}$  の温度領域に, 先端に黒い玉をつけた AIN のホイスカーおよび針状結晶が, るつぼの内外の表面および炉の内壁に成長しているが見られた (図1)。このホイスカーを

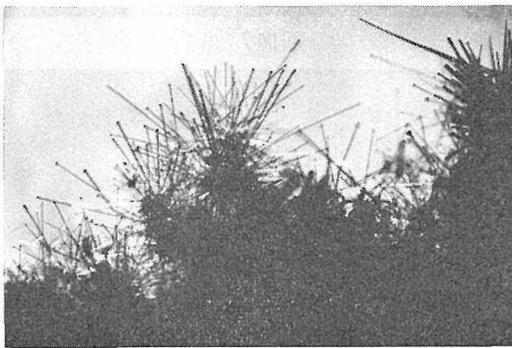


図1

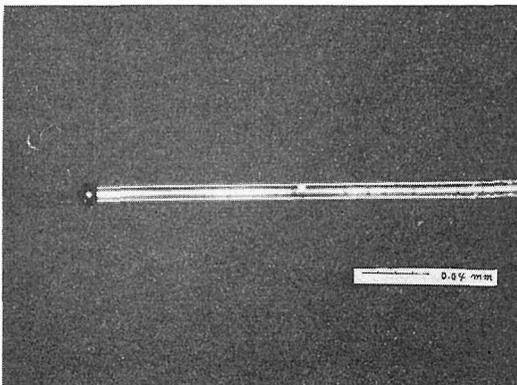


図2

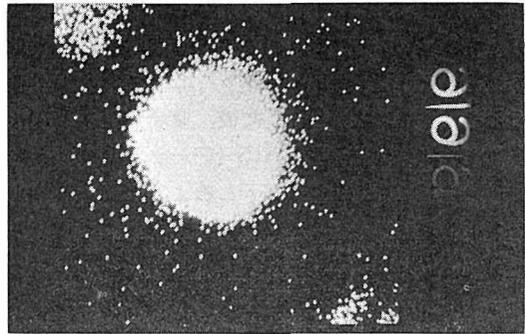


図3

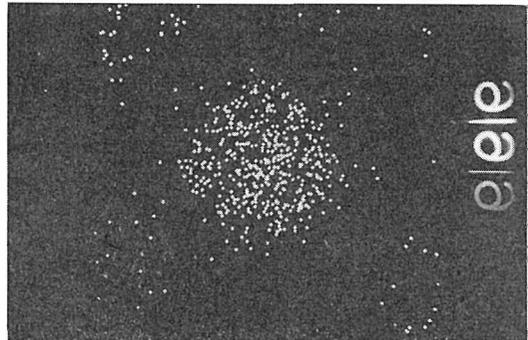


図4

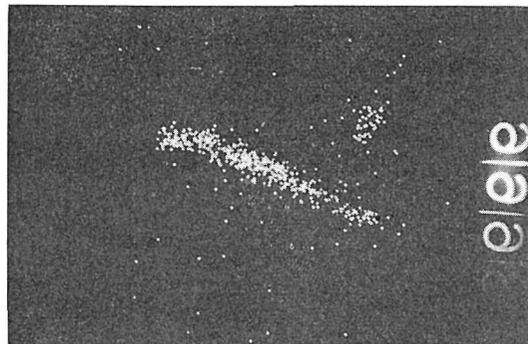


図5

X線振動写真で調べると, 伸長方向はc軸に一致し, かつ良質な単結晶であることを示している。この, ホイスカーの先端についている玉は強い磁性を示すこと。X線回折写真では $\alpha$ 鉄の回折パターンと一致すること。電子線マイクロアナライザーによる分析の結果などから, 鉄が主成分であることが明らかになった (図3)。また, この分析でクロムも少し含まれていることが明らかになった (図4)。ホイスカーの芯の部分にも少し鉄が残っていることがある (図5)。

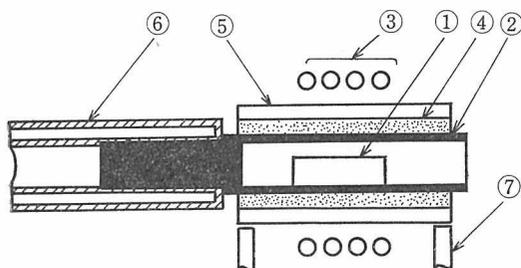
以上の実験において, 鉄を主成分とする不純物

は、原料および黒鉛管状抵抗炉に含まれていたものと考えられるので、この炉を $2,500^{\circ}\text{C}$ に加熱しながら2時間塩素ガスを $0.5\text{ l/min}$ で送り、炉内の不純物特に鉄を除去した後、原子炉用級高純度黒鉛るつぼで高純度のAIN(アーク法で合成、合成法は第3章に詳述、以下このように呼ばれる)を前に述べた市販の原料の場合と同様に加熱した。この場合AINのホイスカーの成長は見られなかった。その後、炉内に鉄を少量加えるとホイスカーの成長は再び見られた。

黒鉛管状抵抗炉に比べ、高周波誘導加熱炉は急激な温度勾配が取り易く、また、不純物の添加が容易にできるので、前に述べた黒鉛管状炉での実験をさらに精しく確めるために、以下の実験を行った。

まず市販のAINの粉末を $10\times 10\times 30\text{ mm}$ の寸法に室温で加圧成形して試片とした。この原料試片を高周波誘導加熱炉(図6)において、窒素雰囲気中で最高温度部分で約 $2,100^{\circ}\text{C}$ に5時間加熱した。この場合、黒鉛サセプターの内壁の約 $1,550^{\circ}\text{C}$ の領域に、先端に鉄の玉をもったAINのホイスカーが成長した。次に高純度AINの粉末で作った試片を同じように加熱しても、ホイスカーの成長は見られなかった。

AIN単結晶作成炉



- |           |         |
|-----------|---------|
| ① AIN試料   | ⑤ アルミナ管 |
| ② 黒鉛サセプター | ⑥ 水冷管   |
| ③ ワークコイル  | ⑦ 支持台   |
| ④ 黒鉛フェルト  |         |

図6 高周波誘導加熱炉の断面

高純度AINの粉末に1重量パーセントの鉄粉を加えて作った試片を同じように加熱すると、約 $1,550^{\circ}\text{C}$ の領域に先端に鉄の玉をもったホイスカーの成長が見られた。

黒鉛サセプターの内壁で約 $1,550^{\circ}\text{C}$ に達するであろうと思われる場所にあらかじめ鉄粉を置き、高純度のAIN粉末で作った試片を同様に加熱すると、あらかじめ鉄粉を置いた場所から、先端に鉄の玉をつけたホイスカーが成長するのが見られた(図7,8)。この際あらかじめ鉄粉を置かなければホイスカーが成長しないことは前に述べた。成長空間を大きくした場合には、先端に鉄の玉が存在し、かつAINの供給がある限り、ホイスカーは成長し続け数ミリ位に達する(図7,9)。この場合は、ホイスカーというよりはむしろ、針状結晶と呼ぶべきであろう。



図7



図8

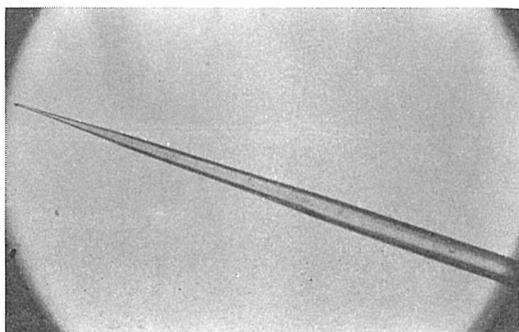


図9

以上の AlN ホイスカーおよび針状結晶の成長機構を考えて見るに、まず、原料および炉材の中に不純物として含まれている鉄が重要な役割を果していることである。すなわち、鉄を不純物として含む AlN の原料を 2,000°C 以上の高温に加熱すると、まず、原料中または炉材中の不純物の鉄が 1,550°C~1,700°C の領域に偏析してくる。この温度では鉄はもろ論 Liquid の状態にある。これに、昇華分解した AlN が溶解して、これから AlN のホイスカーおよび針状結晶が成長する(図 10) という。いわゆる VLS 機構によって説明することができる。

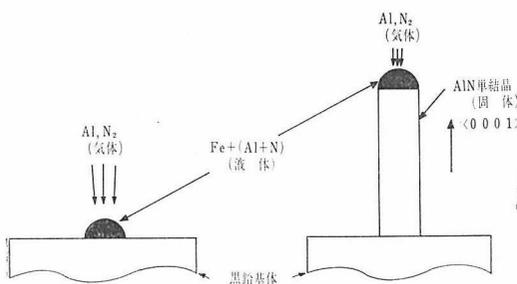


図10 AlN のホイスカーの VLS 機構説明図

この VLS 機構によって c 軸の方向に成長したホイスカーは今後、c 型ホイスカーと呼ばれる。

石井, 佐藤, 岩田, 鉱物学雑誌, 10, (1970) 98.

T. Ishii, T. Sato, M. Iwata, Miner Jour.

6, (1971) 323.

#### 4.4 葉状結晶および針状結晶の成長機構

昇華法によって成長した AlN の単結晶の形態について、Drum が表 1 に分類している。この中、(5)のグループに属する c 型ホイスカーは VLS 機構によって成長することをすでに前節で述べたが、(2)(0001)面の大きく発達した薄い葉状ホイスカーおよび、この分類のいずれの型にも属さない新しい形態のホイスカーが VLS 機構を中心的な役割として成長することが明らかになったので、本節ではこの概略を述べる。

原料は、まず、第 1 節の場合と同じような市販の AlN の粉末を主に使用した。

この原料を、図 11 に示すような型の黒鉛るつぼ(以後密閉るつぼという、)の中に入れ、水平型黒

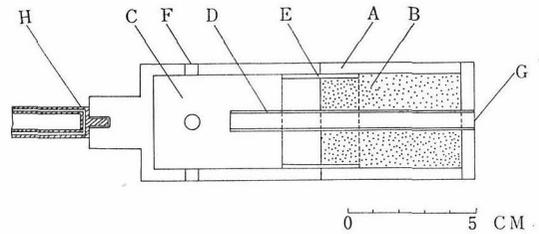


図11 密閉式黒鉛るつぼ

A : 黒鉛るつぼ, B : AlN の原料, C : 成長空間,  
D : N<sub>2</sub>ガス送入口パイプ, E : 接ぎ手, F : ガス置換口, G : ガス送入口, H : 水冷却ホルダー

鉛管状抵抗炉で窒素雰囲気中で、最高温度部分で 2,100°C に 5 時間加熱すると、主に密閉るつぼの内部に、一部はるつぼ外壁に、また、炉の発熱体の内壁に、AlN の単結晶が生成した。その生成温度は 1,700°C~2,000°C の範囲であった。この単結晶を X 線回折法によって調べてみると、(a) (10 $\bar{1}$ 0)面に垂直な方向に伸び、(0001)面の大きく発達した葉状結晶(図 12)。この型は Drum の分類では(2)の型に相当するものと考えられる。以後 a 型結晶と呼ぶ。(b) (10 $\bar{1}$ 1)面に垂直に近い方向に伸びたホイスカー(図 13)。これは Drum の分類のいずれにも属さない新しい形態の結晶。以後 b 型ホイスカーという。このホイスカーの伸長方向と c 軸と側面などの関係は図 14 にステレオグラフで示した。(c) <00.1>方向に伸びたホイスカー、これは前節で述べた c 型ホイスカーである。この三つの型に分類することができた。これらの結晶を顕微鏡で観察すると、いずれの結晶の先端にも黒い玉が存在していた。これを EPMA で調べてみると、玉の主成分は鉄であることが分った。また、特に a 型結晶の中心軸にも鉄が存在していることがわかった(図 15)。

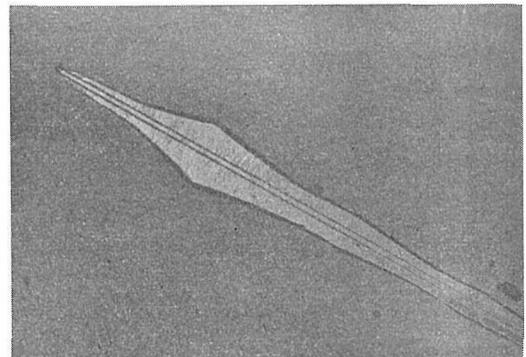


図12



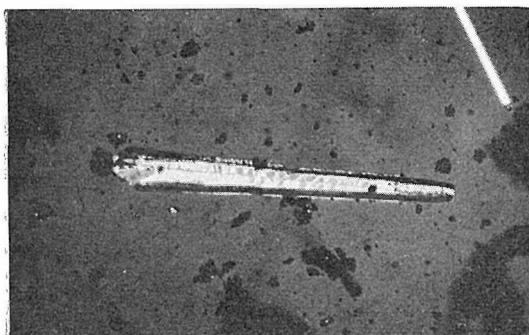


図17

晶, 特に (a) の型の結晶では fins の発達のもとでない結晶, すなわち, 先端に鉄の玉をつけ,  $(10\bar{1}0)$  面に垂直な方向に伸びたホイスカー (図17) (以後, このホイスカーを a 型ホイスカーと呼ぶ.) が成長した. これらの結晶の成長温度は  $1,800^{\circ}\text{C}$  位であった. この時の温度勾配は約  $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  で黒鉛抵抗炉とほとんど同じ位であった.

以上のことから, (a), (b) 型ホイスカーは c 型ホイスカーと同様に VLS 機構によって成長することが明らかになった. (a) 型結晶はまず VLS 機構によっていったんホイスカーが成長し, その後, そのホイスカーの側面における成長速度の差によって, さらに, 後述する CO の影響によって (0001) 面が大きく発達した結晶となる. すなわち (a) 型結晶とは  $(10\bar{1}0)$  面に垂直な方向に長く伸びかつ (0001) 面が大きく発達した結晶といえることができる.

さらに (a), (b), (c) 型ホイスカーの成長し始める温度を調べてみると, 各型のホイスカーの成長し始める温度が次のようであった, すなわち

c 型ホイスカー	$1,550^{\circ}\text{C}$
a 型ホイスカー	$1,700^{\circ}\text{C}$
b 型ホイスカー	$1,850^{\circ}\text{C}$

で, ホイスカーの成長方向の温度依存性がある. これらのホイスカーの成長方向に直角な面は, (0001),  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$  である. これらの面は, Hartman の定義によれば F 面であり, かつ, この順序は Bravais-Friedel の法則に一致している.

VLS 機構によって成長するホイスカーの形態が調べられている例に, Si, GaAs, GaP (Wagner and Ellis<sup>15)</sup> (1965), Barns and Ellis<sup>16)</sup> (1965),

Ellis<sup>17)</sup> et al (1968)) などがある. しかし, これらのホイスカーの成長方向の中ある方向のものは, その方向を含む面の twin を含んでいるので, 成長方向に直角な面を AlN の場合と比較して議論することはできない. しかも, これらのホイスカーの成長方向は, 不純物の種類によって定めると示唆されているが, 必ずしも明らかではない.

AlN のホイスカーの成長方向の温度依存性も twin も含まない他の種類のホイスカーの形態が報告されるならばなお明らかになるであろう.

ともあれ, VLS 機構による AlN のホイスカーの成長では, 先端の鉄の玉の界面では最も密度の高い面が形成され, それが積重なるようにして成長していく.

b 型ホイスカーは最も高温で成長するために, 先端の鉄の玉が安定に存在し難いために, この型のホイスカーはなかなか成長し難い. 今回の実験のように密閉式のつぼを使用すると, 不純物の鉄が外に抜け難いために, b 型ホイスカーも成長し易かった. また, a 型結晶は先端の鉄の玉はしばしば飛散して存在していなかったが, そのような結晶でも中心軸には鉄の存在が EPMA で確認できるので, VLS 機構を中心的な役割として成長したことが明確である.

石井, 佐藤, 岩田, 鉱物学雑誌, 11, (1973) 127: T. Ishi, S. Sato and M. Iwata, Miner. Jour. (To be published)

#### 4.5 (0001)面の大きく発達した卓板状結晶と $(10\bar{1}0)$ 面の大きく発達した板状結晶

(0001)面の大きく発達した卓板状結晶 (tabular crystal) は T-型結晶と, また,  $(10\bar{1}0)$ 面の大きく発達した板状結晶 (platy crystal with prismatic faces) は P-型結晶と呼ぶことにする, この結晶は表 1 に示したように, Drum の分類では (1)および(3)の型の結晶に対応する.

T-型およびP-型結晶の成長条件は Witzke によって  $1,800^{\circ}\text{C}\sim 2,000^{\circ}\text{C}$  の範囲と示された以外ほとんど明らかにされていない. われわれは前節において述べたごとく, 鉄が存在しないような雰囲気においては, T-型およびP-型結晶が成長することを明らかにしたが, 両者の成長条件の差は

明らかではない。われわれは経験的に T-型結晶は黒鉛抵抗炉の中で良く成長し、また、P-型結晶は高周波誘導加熱炉の中で良く成長することを知っていた。これは恐らくは温度勾配の差による過飽和度の差にもとづいて、(0001)面および(10 $\bar{1}$ 0)面における成長速度の差が、この両者の形態を決めるものと考えた。これを確かめるために高周波誘導炉を用いた。この炉で種々の温度勾配をもたせるために色々の長さ(幅)をもつワークコイルを作った。特に図18に示すように、うず巻型ワークコイル(以後W-型炉という)は加熱部分がコイルの幅しかないで、前節で述べたL型炉に比べきわめて温度勾配は急激になり、約200°C/cmとなった。

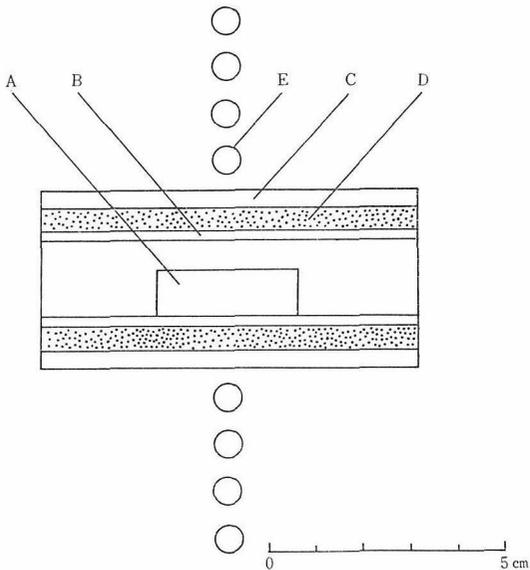


図18 W-型炉

A : AlN 原料試料, B : 黒鉛サセプター,  
C : アルミナ管, D : サーモロンフェルト,  
E : ワークコイル

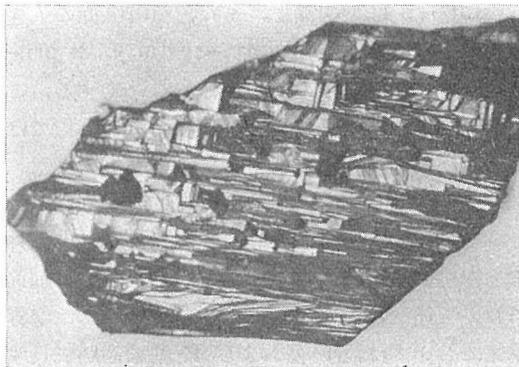


図19

高純度の AlN 粉末を原料として、前述の通り 10×10×30mm の試片を作り、これを W-型炉において、窒素雰囲気中で最高温度部分で約 2,100°C に 5 時間加熱した。この場合、圧倒的に多く P 型結晶が成長した(図19)。W-型炉においても P 型結晶が多かったので、温度勾配の差にもとづくものとは断定することができなかった。

次に黒鉛抵抗炉と高周波誘導加熱炉との差は、炉内雰囲気中の CO の量の差であると考えられるので、W-型炉で加熱中に N<sub>2</sub> の 5% の CO を送入了。その場合、1,700°C の場所に T-型結晶の成長が圧倒的に見られた。この結晶は勿論 6 角形の晶癖をもっている(図20)。色は青色をしている。それに対して、P-型結晶は薄褐色をしている。

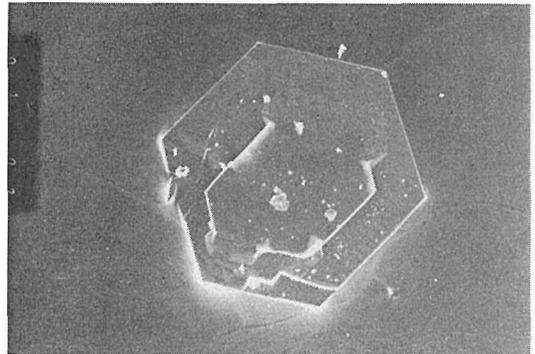


図20

以上のことから、T-型結晶は CO のある雰囲気中で成長することが明らかになった。CO をほとんど含まない雰囲気では P-型結晶が成長する。これは(0001)面の N のかわりに C または O が選択的に吸着され、<00.1>方向への成長が妨げられるからであろうと思われる。

T. Ishii, T. Sato and M. Iwata, Miner. Jour. (To be published)

#### 4.6 双晶を含む AlN の単結晶

昇華法で作った AlN の単結晶の中に含まれる双晶については、すでに次の三つの型が報告されている。(1)Witzke(1964)の報告したもので、双晶面が(11 $\bar{2}$ 1)であり、双晶した二つの結晶は(10 $\bar{1}$ 0)が大きく発達した面をもっている。もちろん、(10 $\bar{1}$ 0)は(11 $\bar{2}$ 1)に直交した関係にある。(2)Gindt<sup>18)</sup> et al (1958)が報告したもので双晶面は(10 $\bar{1}$ 3)であ

り、双晶した二つの結晶の大きく発達した面は $(1\bar{2}10)$ である。もちろん $(10\bar{1}0)$ と $(11\bar{2}1)$ とは直交している。(3)これも Gindt et al (1958) が報告した型であり、penetration twin の型式である。双晶面は $(10\bar{1}2)$ である。

今回見い出された AlN の単結晶の中に含まれる双晶は電子顕微鏡によって詳細に調べられた。光学顕微鏡での観察では図21で示されているような外観をもっている。約 $60^\circ$ と約 $120^\circ$ の角が相対して、それぞれの角を二等分するような双晶境界が走っている。結晶の外形をなす辺は、それぞれ a 軸および c 軸に平行である。したがって、この大きく発達した面はそれぞれの結晶の $(10\bar{1}1)$ である。双晶面は $(10\bar{1}1)$ であるが、厚い結晶では二つの面から成っている。すなわち、 $(10\bar{1}0)$ から $(11\bar{2}2)$ に折り曲るような面である。厚みの相違によって生じるコントラストより、結晶内にはステップが観察される。このステップの多くは a 軸および c 軸に平行である。結晶が薄いにもかかわらず rigid であるのは、このステップの存在に負っていると考えられる(図22)。双晶境界の結晶の厚さは約 $5,000\text{\AA}$ であり、境界近くでは $4,000\text{\AA}$ となり、境界から離れると薄くなる。結晶は $60^\circ$ の角が黒鉛のつぼに接していたから、この部分から成長を始めたことは明らかである。

図23に示す双晶結晶は双晶を含む中心領域がまず成長して、後に、その中心領域から $(10\bar{1}0)$ の面が発達した結晶が成長したことを示唆する。双晶境界に相対する辺は、a 軸および c 軸に平行な端面から成る、ジグザグの角の集りから成っている(図21)。これは c 軸方向の成長が完成されるまで残っている。

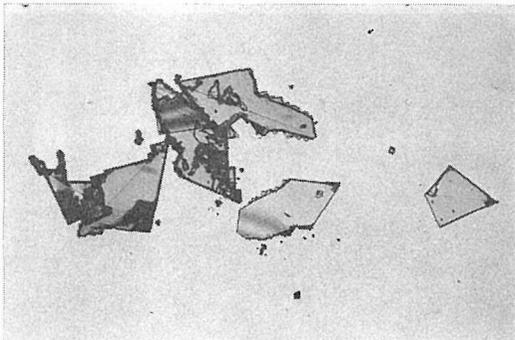


図21

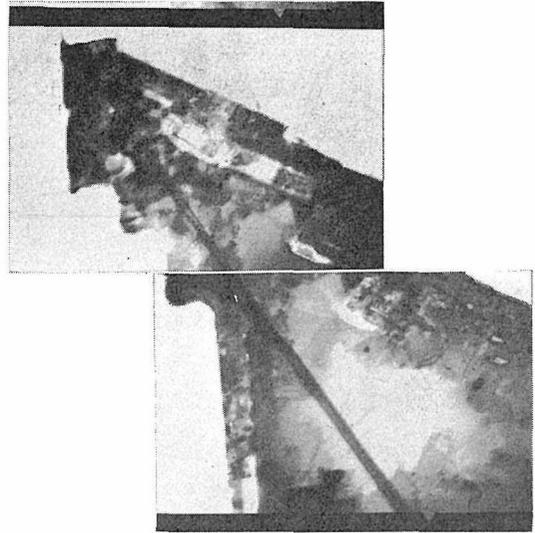


図22

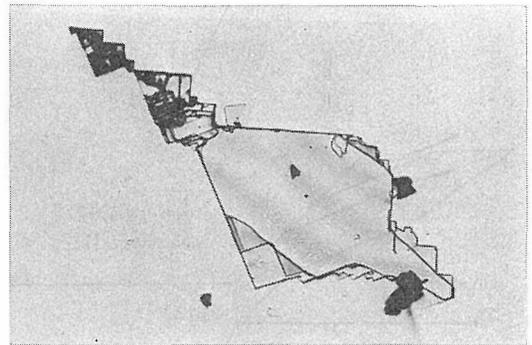


図23

厚さ方向の成長は図24に示される機構で行なわれるものと考えられる。すなわち、結晶表面上に微結晶が観察される。この微結晶は a 軸方向に多く伸びているが、c 軸方向にはあまり伸びていない。この微結晶は結晶面に一様に存在するのではなく局在している。この微結晶が厚さ方向の成長の際には核として作用すると考えられる。微結晶のステップの場所で成長は始まる。ステップは結晶面上を主として c 軸方向に移動して、ステップの高さに相当する厚さを増すことになる。ステップの移動は双晶境界と結晶面との交線で止められる。そこでは多くのステップが束ねられ、大きなステップが形成される。さらに、その大きなステップの場所で核形成と成長が起る。その結果、結晶面に直角な新しい境界面が形成される。

S. Horiuchi, T. Ishii, and K. Asakura,  
J. Cryst. Growth. (投稿中)

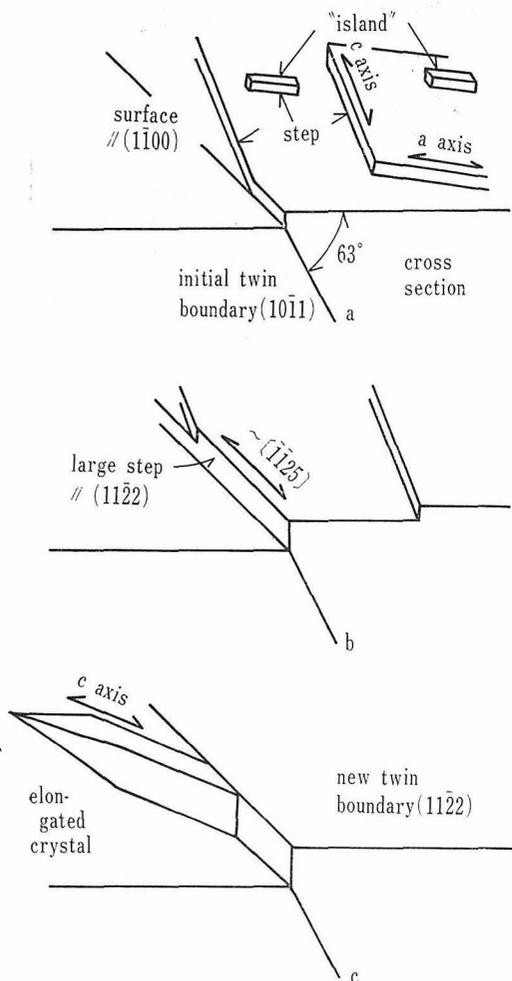


図24 厚さ方向の成長機構の説明

## 4.7 AlN 単結晶の表面構造

### 4.7.1 AlN 単結晶の表面の観察

AlN の結晶構造はウルツ型である。ウルツ型の鉱物は天然のものにして、人工のものにして、良質の結晶は稀である。そのために、表面構造が調べられているものは僅かに BeO 位しかない。昇華法で作られた AlN の単結晶の (0001) の表面に成長スパイラルが観察されることは、すでに、Witzke (1964) に報告されているが、極性結晶の観点から AlN の単結晶の表面構造を研究したものはない。

ウルツ型鉱物では  $\langle 00 \cdot 1 \rangle$  方向に極性をもっている。したがって (0001) と (000 $\bar{1}$ ) とは互に反対の極性を有している。ウルツ型鉱物では (000 $\bar{1}$ ) では

その法線方向での成長速度が速く、したがって成長層は厚く、面は狭くなる。これに対し、(0001) ではその成長速度が小さく、したがって、成長層は薄く、面は広く、平滑である。(000 $\bar{1}$ ) での最外層は金属の原子層であり、(0001) での最外層は非金属の原子層である。かかる経験的な作業仮設を設定して、AlN の単結晶の {0001} を観察すると次のようになる。

- (1) a-型結晶 ((10 $\bar{1}$ 0) に直角な方向に伸び、(0001) の大きく発達した葉状結晶)

同一結晶の表裏の面の顕微鏡 (反射型微分干涉式) 写真を比較してみる。図25(a)では結晶の端面に近い部分に特に多く、厚い成長層が bunched されている。また表面上に多くの六角形の成長丘が見られる。これに対し、図25(b)では平滑な面であるが、部分的に不規則な薄い成長層線が見られる。この結晶面では表裏の表面構造は明らかに区別することができて、極性の存在を認めることができる。先に述べた作業仮設からいえば、図25(a)は結晶の最外層はN-原子の層からできている面、すなわち、(000 $\bar{1}$ ) であり、また、図25(b)は最外層が Al-原子層から成っている面、すなわ

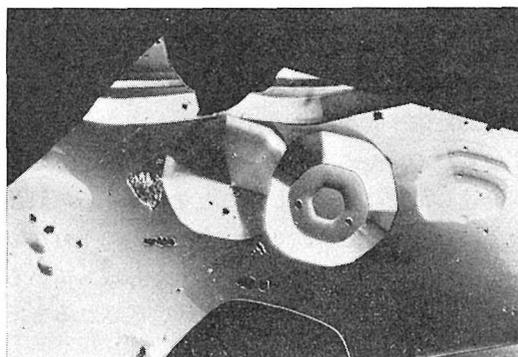


図25(a)

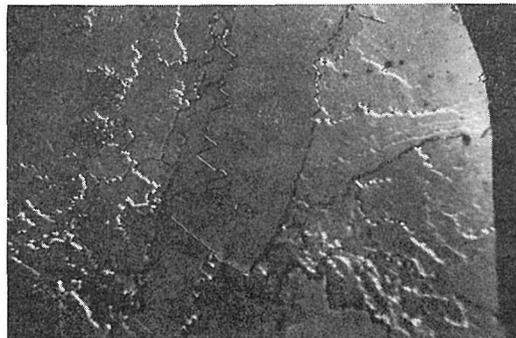


図25(b)

ち、(0001)であると推定することができる。

(2) T-型結晶(a)

図26(a), (b)は黒鉛抵抗炉中で、a-型結晶とほとんど同じような条件で成長した T-型結晶である。すでに第4節で述べたように、不純物として鉄の存在が著しく少ない場合にかかる T-型結晶が成長する。この結晶の表面は比較的平滑であり、広く発達した面をもっている(図26(a))。

これに対して、図26(b)は図26(a)の結晶の裏側の表面構造を示す。厚い成長層の存在が認められ、狭い面を作り、明らかに成長速度が大きかったことを示す。前者の面は最外層が Al-原子層から成り、後者の面の最外層は N-原子層から成っているものと推定される。この結晶は先に述べたウルツ型鉱物の典型的な表面構造をもっている。同一ルツボから取り出した別の結晶の表裏の面の顕微鏡写真を図27(a, b)に示す。これでは結晶面の表裏の区別がつけ難い。いずれの面にも規則正しい六角形の成長層が観察される。この種の結晶が一般的であり、むしろ図26(a, b)に示したような結晶の例数が少ないことは注目に値する。

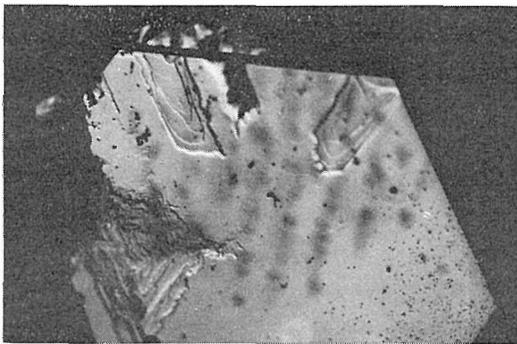
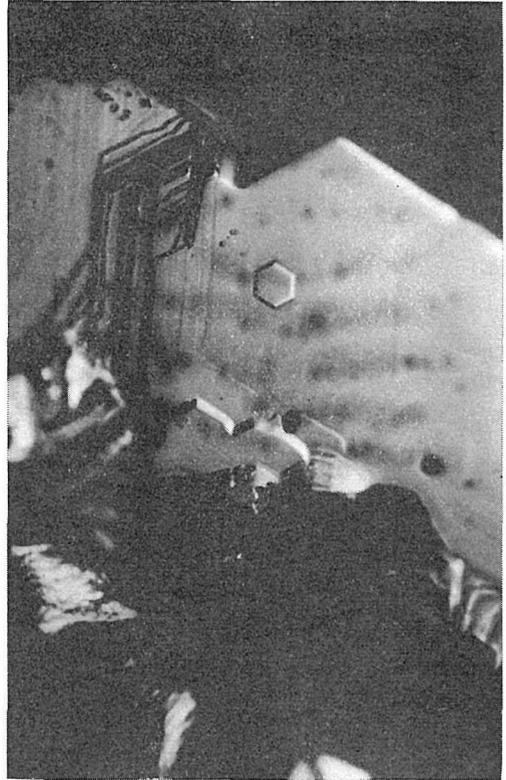


図26(a)

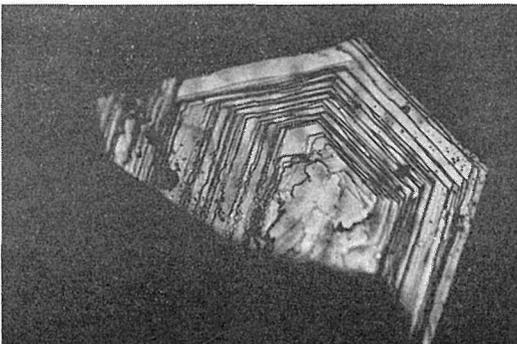


図26(b)

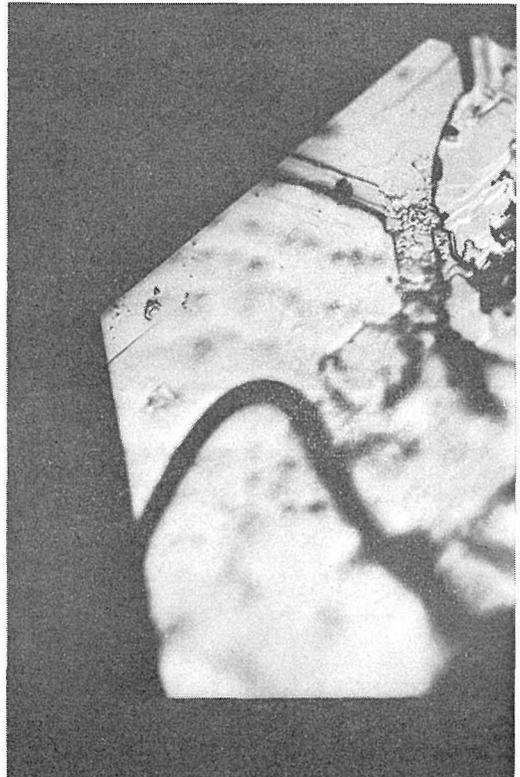


図27(a), (b)

## (3) T-型結晶(b)

W-型炉においてCOを含む雰囲気中ではT-型結晶が成長することはすでに第5節において述べた。こうして成長した同一のT-型結晶の表裏の面の構造の顕微鏡写真を図28(a, b)に示す。この写真では表裏の区別はほとんどつけ難い。厚い成長層の存在から表裏の面とも最外層はN-原子層から成っていると推定される。

L-型炉においてもCOの濃度が高くなる雰囲気になるためにT-型結晶が成長する。しかし、この結晶は比較的細長い結晶である。この同一結晶の表裏の面の顕微鏡写真を図29(a, b)に示す。



図28(a)

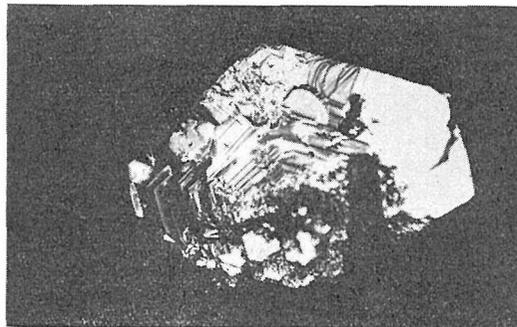


図28(b)

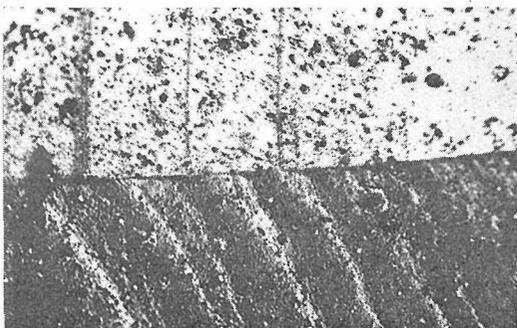


図29(a)

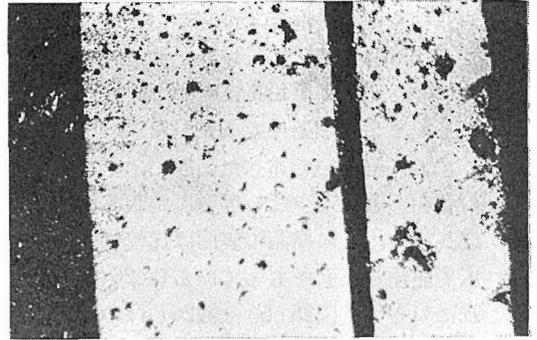


図29(b)

この写真からも結晶面の表裏の区別はつけ難い。平滑な表面は最外層はAl-原子層から成っていると推定される。

以上のAlNの単結晶の表面構造の観察から、ウルツ型鉱物に予想される極性面の存在は、むしろ例外的にしか認められなかった。このことについて、成長条件機構に関連して次のように考えることができる。

## (1) a-型結晶の場合

すでに第4節で述べたようにVLS機構によって、まず $(10\bar{1}0)$ 面に直角なホイスカーが成長し、そのホイスカーをもとにして側面から $(0001)$ が大きく発達する。この場合、VLS機構によって成長したホイスカーの側面の極性がそのまま $\{0001\}$ 面の極性に強く影響保存され、後述するように、COの影響を受けることが比較的少ないものと考えられる。

## (2) T-型結晶の場合

T-型結晶では表裏の面が区別し難く、極性の存在を表面構造の観察から認めることが困難ことが多い。これについては二つの考え方がある。一つの方え方はCOを含む雰囲気中でT-型結晶の成長が卓越していることから、COがAlNの構造に深く関係している。すなわち、AlNとisomorphな構造をもつものに $Al_2CO$ がある。この物質の空間群は $P6_3/mmc$ である。これは主軸(c軸)に直交する対称面が存在することになる。AlNがCOを含む雰囲気中で成長する場合に、Nが部分的にCまたはOとに置換して一部に $Al_2CO$ の構造が保存され、全体的にはAlNの極性が大きく弱められることになる。これに対して、もう一つの考えはGehman<sup>19)</sup>(1965)等によって、「最密充填

されている陰イオン格子と部分的に充されている格子間隙にある陽イオンから成っているすべての結晶構造」に予想することができる一種の積層不整 (Interstice Lattice Stacking Faults=ILSF) によるものである。Gehman 等は彼らの理論を BeO の morphology の観察に応用しているが、先に述べた AlN の表面構造の観察結果にも ILSF の考えは適用できるのではないだろうか。すなわち、図29(a, b)に示すような結晶では c 軸に直交するような negative basal boundary が結晶の中に存在する。したがって、結晶の両外面の最外原子層は N-原子層であると考えられる。また図29(a, b)に示す結晶では、c 軸に直交する positive basal boundary が結晶の中に存在するとすれば、この結晶の両外面の最外原子層面は、Al-原子層面であると考えことは妥当である。

#### 4.7.2 AlN 単結晶のピエゾ効果と面の極性

AlN のような極性結晶において、{0001}の極性面の最外層原子面が Al-原子層面であるか、N-原子層面であるか、すなわち「絶対構造」の決定は AlN の結晶の場合には X 線によって行なうことはきわめて困難である。それにかわるものとして圧電気の測定によって絶対構造を決めることは可能である。

AlN の結晶構造の四面体配位において、c 軸方向に圧力を加えた場合、c 軸方向の Al-N の原子間距離はあまり変化しないが、結合角度の変化は大きいとするならば、圧力を加えた時に Al-原子層面では負の電荷が現われる。また N-原子層面では正の電荷が現われることになる。

以上のことを前提にして、AlN の単結晶の極性面について圧電気の測定を行なってみると、a-型結晶においては図25(a)の面では正の電荷。図25(b)の面では負の電荷が現われた。したがって前者を Al-原子層面、後者を N-原子層面と推定したことは一層確度を深めたことになる。T-型結晶の図26(a, b)でも同様なことがいえる。さらに結晶表面では、いずれも負の電荷が測定されたこのことから、最外層面は Al-原子層面から成り、結晶中に positive basal boundary である ILSF の存在を推定することは妥当なことになる。

T-型結晶の表面にはしばしば成長スパイラル

が観察される(図30)。

T. Ishii, T. Sato, and M. Iwata Miner. Jour. (To be published)

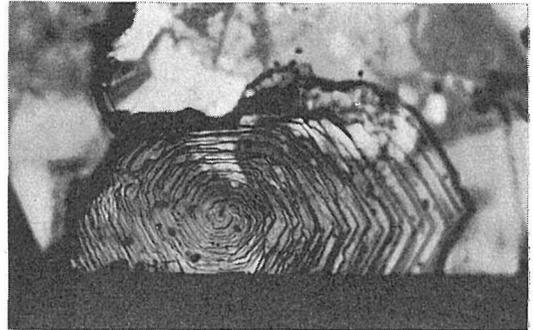


図30

#### 4.8 AlN の大型結晶の育成

窒化アルミニウムの単結晶は、主に昇華法で育成されているが、まだあまり大きなものは得られていない。窒化アルミニウムのるつぼ内に、るつぼ自体を原料として、昇華法で窒化アルミニウムの単結晶を育成する方法を試み、大型の結晶を得ることができた。

実験および結果 図31に示すように、発熱体に長さ1,400mm、内径110mm、内厚9mmの黒鉛管の中央に300mmにわたって幅5mmのらせん状の切込みを入れて、高抵抗部分としたものを用いた黒鉛管状抵抗炉を使用した。発熱体の外側には黒鉛の保護管を置き、断熱材にはカーボンブラックを用いた。黒鉛パイプの中央に窒化アルミニウムのるつぼを置き、その前後に断熱材としてカーボンフェルトおよび水冷した熱しゃへい板を置いた。黒鉛管の両端にはガラス窓および窒素ガ

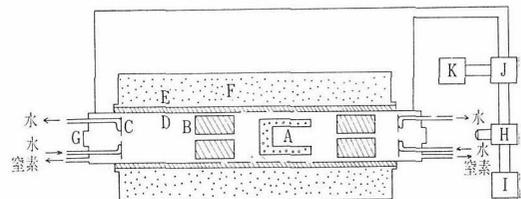


図31 窒化アルミニウム単結晶育成装置

A: 窒化アルミニウムのるつぼ, B: 断熱材 (カーボンフェルト), C: 熱しゃへい板, D: 黒鉛管状発熱体, E: 黒鉛保護管, F: カーボンブラック, G: ガラス窓, H: 自動光高温計, I: 記録計, J: 制御装置, K: ゲルマニウム整流器

スの出入口を設けた。炉内を窒素ガスで置換したのち、最大電力 20 kW の直流電流で加熱した。温度制御および温度の記録は、るつぼの底面からの輻射をガラス窓を通して自動光高温計に受けて行なわれ、別に光高温計によって温度が測定された。窒化アルミニウムのるつぼの原料には、鉄を主な不純物として含む市販の窒化アルミニウムの粉末を用い、バインダーとしてリグロインを加え、直径 90mm、長さ 100mm の円筒状に、室温で加圧成型したのち、中央部をえぐって内径 55mm のるつぼ状にした。

初めにるつぼの窒化アルミニウム中に含まれている鉄などの不純物を除去するために、るつぼの中央が炉の中心に位置するように、るつぼを設定し、1,800°C で 2.5 時間加熱した。このとき、るつぼの内壁に、先端に鉄の玉をもった窒化アルミニウムのホイスカーが大量に生成した。このホイスカーは、るつぼの窒化アルミニウム中に含まれている鉄が、加熱により拡散し、るつぼの内壁に溶融状態で偏析し、この鉄中に溶け入ったアルミニウムと窒素とから析出したものと思われる。4.3 で述べた VLS 機構を参照されたい。このホイスカーを除去したのち、再び加熱処理を行なっても、もはやホイスカーは生成しない。これはるつぼ中の不純物が大部分除去され、VLS 機構において液相になる物質がほとんどなくなったため

であろう。加熱処理によって不純物が除去されたるつぼを単結晶を育成するために、再び炉中に挿入し、図31のように、るつぼの底面が炉の中央に位置するように置き、2,000°C~2,200°C の間の所定の温度に加熱した。

るつぼの温度は外壁から内壁へ、底面から開口部へ向って低くなっていて、窒化アルミニウムは高温部で窒素とアルミニウムに分解し拡散して、るつぼの内壁で再結合して単結晶が生成する。得られた結晶の代表的なものを以下に示す。

針状結晶  $[21\cdot0]$  方向に伸びたものと  $[\bar{1}\bar{1}\cdot1]$  方向に伸びたものがあり、いずれも長さは、るつぼの内径程度、すなわち 50mm 以上に達する(図32参照)。

$[21\cdot0]$  方向に伸びた針状結晶は (0001) 面が大きく発達した幅約 1mm、厚さ 0.2mm の扁平状でしばしば  $[\bar{1}\bar{1}\cdot0]$  方向に分岐した枝が見られ、この枝はもとの結晶と同じ方位を持っている。

この結晶は 4.4 で述べた (0001) 面の発達した葉状結晶と同類と思われ、(0001) 面には六角形の成長丘が見られ、六角形の辺の方向は  $[10\cdot0]$  に一致する。またしばしば  $(\bar{1}\bar{2}10)$  面内で彎曲しているものがある。これらの針状結晶は、後述の板状結晶や、芽状結晶より低温側、約 2,000°C の領域に生成した。1,900°C 以上の高温で十分加熱処理を行なったるつぼを用いた実験では、針状結晶は生成

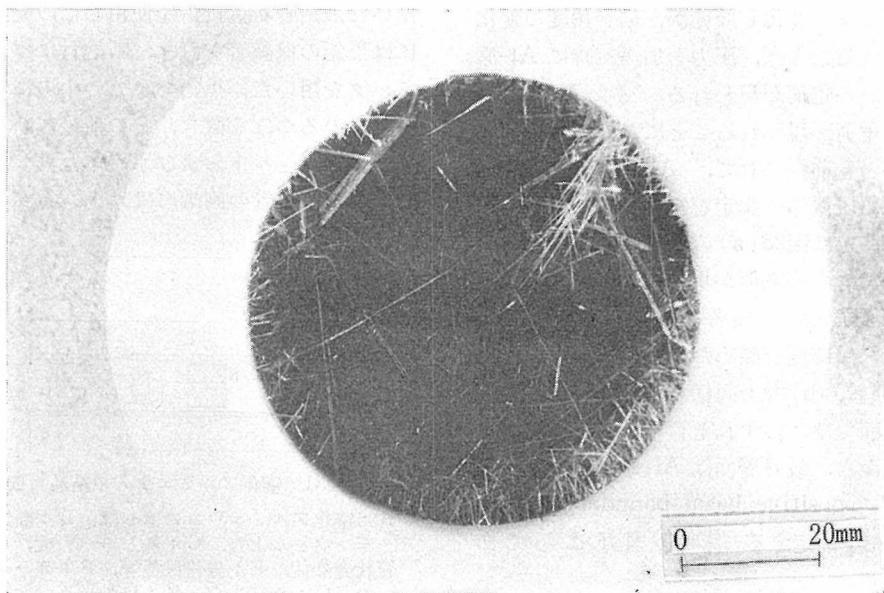


図32

しない。したがって、これは4.4の(0001)面の発達した葉状結晶と同様比較的不純物の多い条件下で生成するものと思われる。

**牙状結晶** ほぼ $[21\cdot1]$ 方向に伸び、半面は図33のステレオグラムに示すような面で囲まれ、裏面は、外側にふくらんだ曲面で囲まれた結晶である。大きさは長さ3mm、最も幅の広いところで0.7mm、厚さ0.3mm、淡黄褐色の結晶で、針状結晶よりやや高温側に析出する。

**板状結晶** 図34に示すように、斜辺を共有する二つの直角三角形の結晶片からなる4辺形の結晶である。大きく発達した面は $(10\bar{1}0)$ であって、直角をなす長い辺は $[00\cdot1]$ 方向に一致し、二つの結晶片の接合線は両結晶片間の方位関係により、直線あるいはジグザク鎖をなす。両結晶片のC軸間の角度 $\alpha$ は図35に示すような分布をとる。図35の縦軸は $\alpha$ が $0^\circ$ から横軸に示す角度までの間にある結晶の数を積算したものであって、 $\alpha$ は $20^\circ$ ～

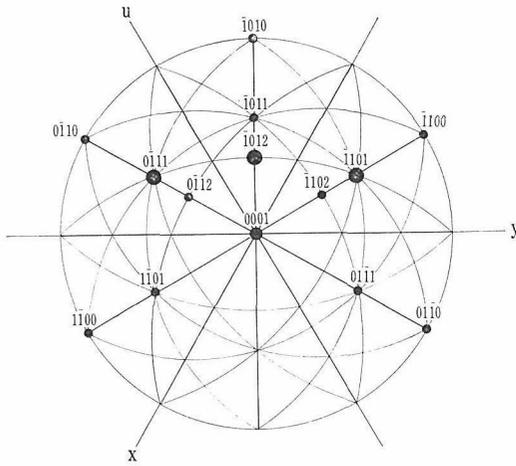
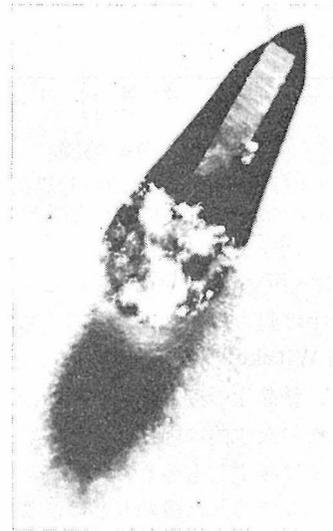
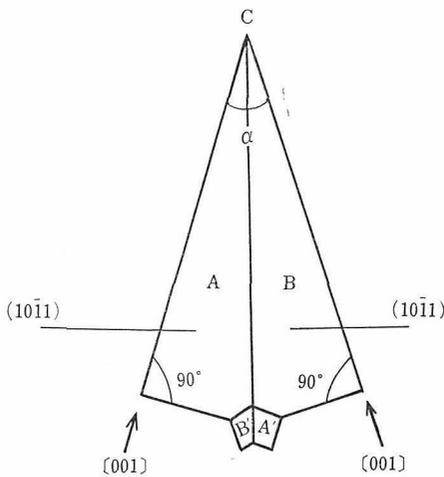


図33

(a) 窒化アルミニウム牙状結晶のステレオグラム



(b) 窒化アルミニウム牙状結晶の顕微鏡写真



(a)  $(10\bar{1}0)$ 板状結晶

AとA', BとB'はおおのと同じ方位をもち、A, B両結晶片の $[001]$ のなす角 $\alpha$ は種々の値をとる。頂点Cはるつぼに付着していた部分である。

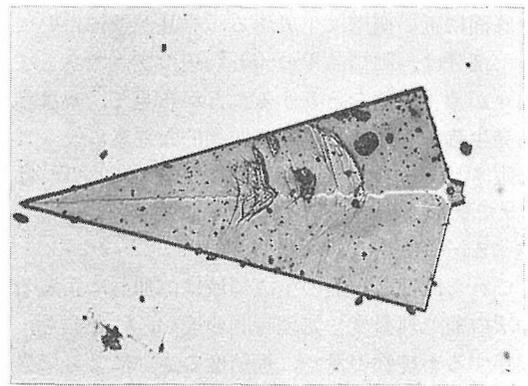
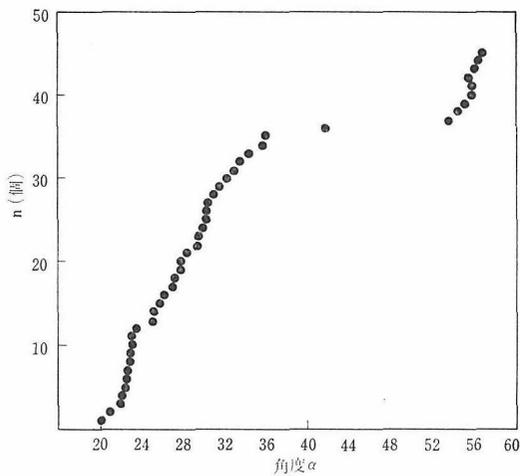


図34

(b)  $(10\bar{1}0)$ 板状結晶の顕微鏡写真

図35 角 $\alpha$ の分布

$\alpha$  : (10 $\bar{1}$ 0)板状結晶の[00 $\cdot$ 1]辺のなす角  
 $n$  :  $\alpha$ が0°~横軸に示す角度までの間に  
 ある結晶の数

36°, 53°~57°の間に分布しているが、特定の角度への集中は起っていない。このうち $\alpha$ が34°40'のものはWitzke<sup>4)</sup>らが報告した双晶と方位関係が一致し、結晶片の接合線も直線をなし、接合線と[00 $\cdot$ 1]とのなす角は両結晶片で等しいが、その他の結晶では必ずしも等しくはない。

また4.6で述べた微細双晶は、これらの結晶と同一形態であるが、[00 $\cdot$ 1]間の角度が60°であって、 $\alpha$ の分布の範囲外にある。結晶の大きさは[00 $\cdot$ 1]方向の辺の長さが約2mm、厚さ約20 $\mu$ で無色透明または黒色不透明であって、るつぼ内で最も温度の高い領域である約2,100°Cの底面または底面に近い側壁に生成する。結晶が壁についていた部分は、両結晶片の[00 $\cdot$ 1]辺の交点であって角 $\alpha$ が種々の値をとりうることから見て、 $\alpha$ は結晶発生時において、かなり偶発的な要素によって決定されるものと思われる。この結晶については4.9でラング法 X線トポグラフによる解析結果を述べる。

これら四種の結晶の生成領域は、加熱によるるつぼの前処理温度や処理時間の違い、すなわち、残存する不純物の量や、焼結度の違いによって異なる。たとえば、前処理を行っていないるつぼを用いて、いきなり2,000°C以上の温度で加熱したときには、るつぼ一杯に針状結晶、ホイスカー、デンドライトが生成し、単結晶としてとり出すこ

とができない。

#### 4.9 AlN 双晶結晶の X 線トポグラフ

AlN 単結晶に含まれる転位、積層欠陥などに関する研究は、Drum, Mitchell<sup>20-23)</sup>, Delavignette<sup>24)</sup>らにより、すでにいくつか報告されている。しかし、そのいずれも得られる結晶が小さいということもあって、電子顕微鏡を用いた研究であり、X線回折顕微法による報告は、ほとんどなされていない。われわれのグループで創製した単結晶も、その大部分は微小結晶であるが、たまたまその中に、X線実験に使える大きさ形状の双晶結晶があったので、この結晶を使って、X線回折顕微像を撮った。X線回折顕微法と一口にいても、シュルツ法、ベルグバレット法、ラング法、回転振動法等幾つかの手法があるが、ここでは装置の関係からラング法を用いた。

使用X線源として、Ag $\kappa_1$ 線を、また記録用乾板には、イルフォードタイプL4を使用した。試料単結晶は第4.8節に述べた育成法によって作られたものの中から選び出したものである。この試

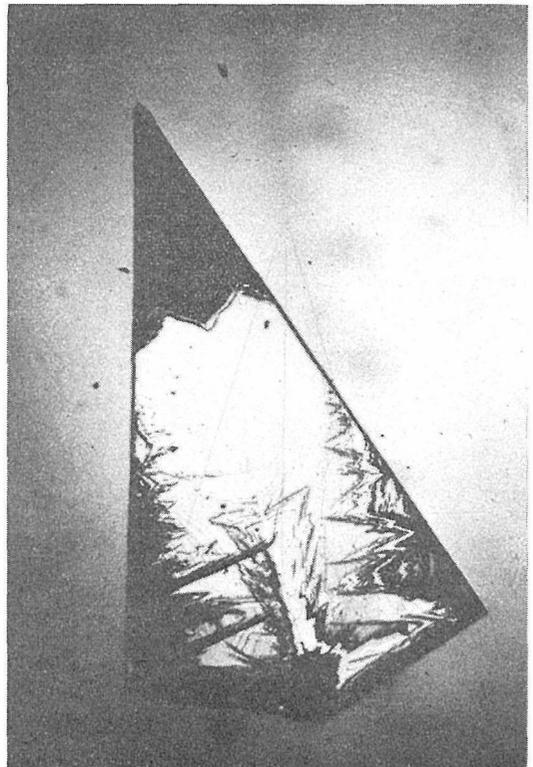


図36 偏光顕微鏡写真

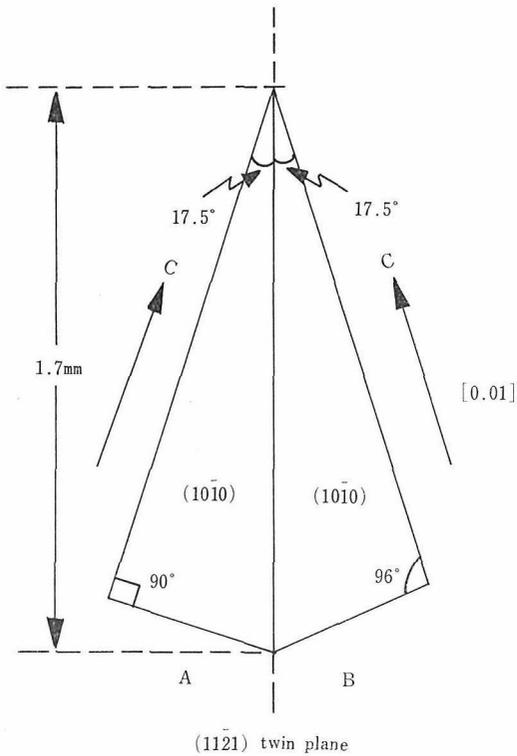


図37(a) 双晶結晶の外形と結晶面との関係

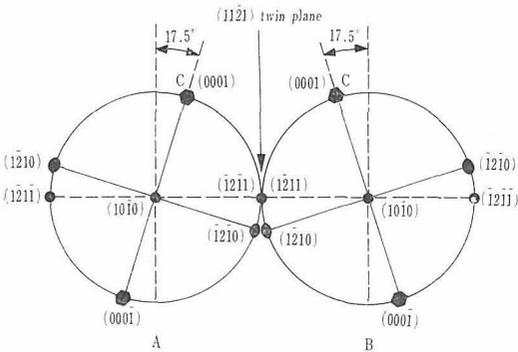


図37(b)

料結晶の外形と表面の状態を示す偏光顕微鏡写真を図36に示す。この結晶を今、図36の写真に見られる中心線で左右、二つの結晶に分けて、左側の部分を結晶A、右側を結晶Bと名付ける。そしてX線で、結晶のA、B各々について、その外形と結晶の方位関係を調べ模式図と、ステレオ図で、図37(a, b)に示してある。図36および図37(a, b)から判るように、結晶Aは最小角が約17.5度である直角三角形であるが、結晶Bは、最小角がAと同じだが、最大角は約96°と異った値を示す

三角形である。そして結晶A, Bは図37(a, b)を見ればわかるように、その三角形の長辺をたがいに共有した形で接合しあっている。換言すれば結晶A, Bは $\{11\bar{2}1\}$ 面を双晶面とする双晶結晶である。

したがって、 $\{11\bar{2}1\}$ 面は、結晶A, Bの両結晶に共通な結晶面であるということから、今までの $\{22\bar{4}2\}$ 面の反射を使ってラングトポグラフを撮れば、結晶A, Bの回折像が同時に撮影できる。 $\{11\bar{2}1\}$ 面反射は、消滅則により撮ることはできない。図38はこのようにして撮影した $\{22\bar{4}2\}$ 回折トポグラフである。

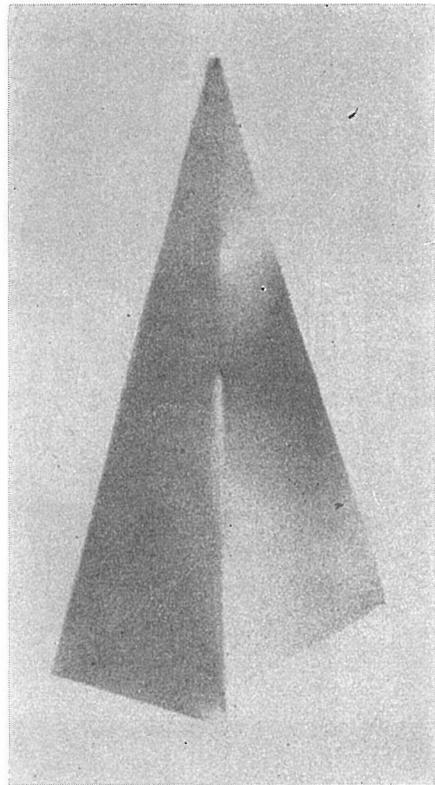


図38  $\{22\bar{4}2\}$ 面反射トポグラフ

次に結晶A, BのC軸方向が双晶面となす角度が約17.5度であることから、今C軸に垂直な面である(0002)反射を用いて、結晶Aが幾何学的にブラッグ条件を満たす配置にして、トポグラフを撮った時には、結晶Bの(0002)反射条件は当然のことながら満たされないで、結晶Aの像だけが撮れる。また、逆に結晶Bが幾何学的条件を満たした場合にも、同様なことが言える。このようにし

て撮った結晶A, Bのおおのの(0002)反射トポグラフを図39に示す。

結晶A(0002)の反射を用いて、入射線に対する結晶の角度位置を極微量な量一約2秒程度一回転させて、その前後で撮ったトポグラフを図40に示

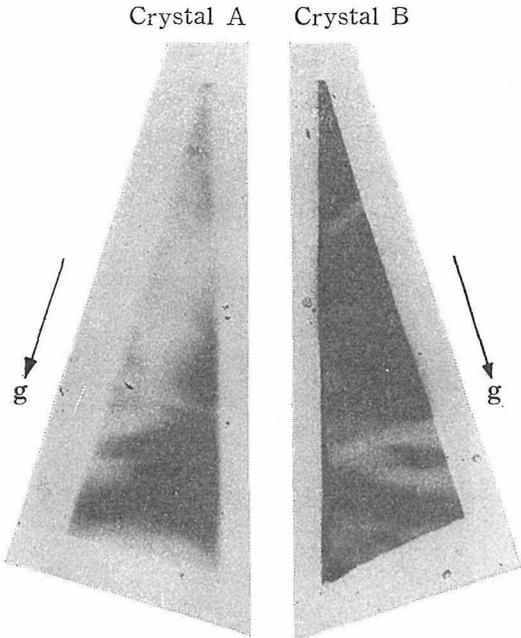


図39 結晶Aおよび結晶Bの(0002)反射トポグラフ

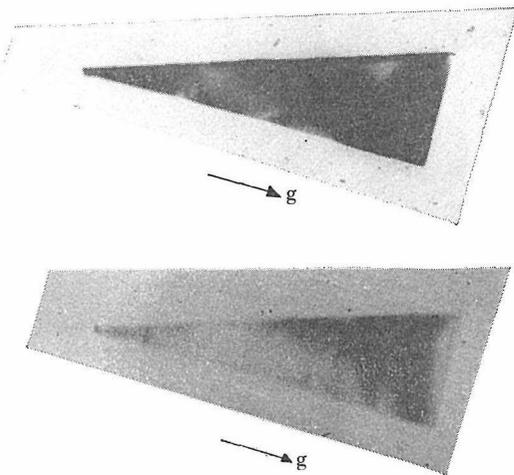


図40 結晶Aの入射線に対する角度を相対的に約4秒変えて撮ったトポグラフ

上の写真で上右部で白くぬけている部分が下では黒くつぶれてしまっている。また上の写真で双晶境界部分(最長辺)が強い反射強度を示しているが下ではむらが生じている。

す。

この二つの写真を比較すればX線の入射位置の違いに因ってX線の回折強度にかなりの差が認められる。

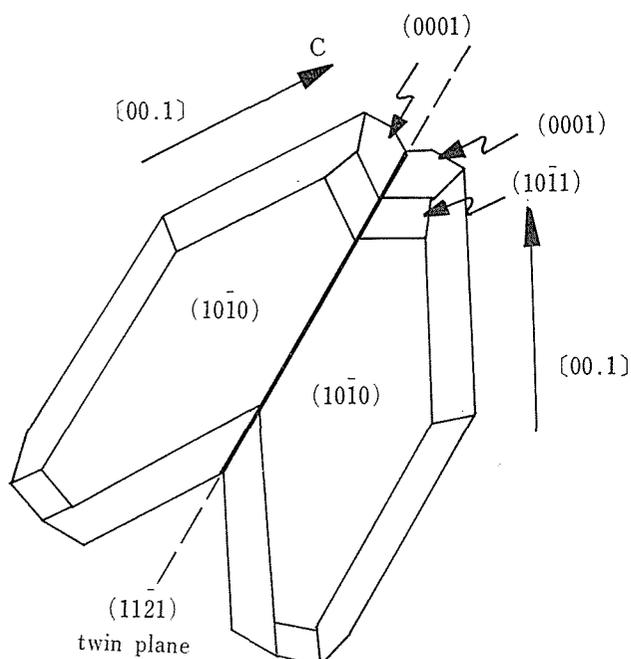
AlN 微小結晶に対するラング法による実験は始めたばかりで、実験データとしても不十分であることはいうまでもないが、現時点で一応次のようなことが言えよう。

図36の顕微鏡写真から、結晶の(10 $\bar{1}$ 0)が平滑一様な面でないことは明らかである。しかし図38, 39, 40の各X線トポグラフを対応させても、表面の模様に対応する欠陥像は、ほとんど見受けられないことから表面模様と密接に関係した欠陥が、結晶内部に含まれていないことがわかった。したがって表面に見られる模様は、成長層によるか、ただ単に表面に付着した不純物などによるものであろうと推測される。図38に示したごとく、結晶A, Bに共通な{22 $\bar{4}$ 2}面反射トポグラフが撮れていることから、この結晶はWitzkeが、すでに報告<sup>9)</sup>しているタイプと同じ(11 $\bar{2}$ 1)双晶であることが確定された(計算から求めた(0001)面と、(11 $\bar{2}$ 1)面とのなす角度は72°40'である)。ただし、彼の報告している双晶結晶の外形は、図41に示すごとく、(0001), (1011)などの微小面も観察され形状も異っている。

彼らは外形とその光学的特性だけから双晶面を決定したようである。

AlN 双晶結晶に関する研究報告は、他に堀内ら<sup>25)</sup>による(10 $\bar{1}$ 1)双晶と、Gindtら<sup>18)</sup>による(10 $\bar{1}$ 3)双晶と(10 $\bar{1}$ 2)貫入双晶についての二報があるが、ここでは、直接関係がないのでふれないことにする。

図38の結晶Aと結晶Bの回折像を詳細に見るとわずかではあるが、結晶Bの像が結晶Aよりも上方にシフトしている。このシフト量の大きさから推定して、結晶AとBが{11 $\bar{2}$ 1}面に垂直な軸のまわりで角度にして約8分ほど相対的に回転していることがわかる。さらに厳密にいうと結晶Aに対するBの像は、上下方向にだけではなく、左右の方向にも極微量であるが、同様なシフトを起している(これらのことは同じ乾板上に記録された他の面の同時反射像からも認められた)。このようにブラッグ条件を満した状態で、なお微量

図41 Witzke の報告よる  $(11\bar{2}1)$  双晶

のシフトを起す双晶結晶境界面に対しては、どのような原子配列モデルを考えれば、完全な説明ができるであろうか。今後さらに検討を加えたい。

$(0002)$  面が回折する  $AgK\alpha_1$  の角度の半価幅は数秒程度であり、 $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  のブラッグ角の差は約3分の大きさなので、 $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  はロッキングカーブを書かせれば、きわめてシャープに分離できる。しかし図40を撮った時のように、X線入射位置が変わると、数秒程度結晶を回転させなければ反射強度が落ちてしまうと言うことは、何を意味しているのであろうか。考えられることは、この双晶結晶の格子面間隔が、局部的に僅かな違いを生じているか、あるいは、結晶の薄さのため（約20ミクロンの厚さ）に、成長過程と共に数秒程度の角度の傾きをもって、波をうちながら成長していると考えられることができる。

ここでは、その両方の理由に、恐らく起因していると考えべきであろう。

その他、結晶Aが直角三角形なのに、結晶Bは直角三角形ではないなど、双晶結晶が形成されるにいたった過程については、双晶結晶の成長機構に関する興味ある問題として研究してゆきたい所である。

#### 4.10 今後に残された問題

第2節ですでに述べたように、本研究の主たるねらいを昇華法で作成したAlNの単結晶の形態が、いかにして規正されるかにしぼってみた。その結果、すでに各論で詳述したように、Fe, COなどの不純物が、その形態を定める機構において重要な役割を果すことが明らかになった。ただし Drum が最も興味をもち、精力的に研究を進めた結晶、すなわち、 $\langle c+2a \rangle$  方向に伸び、かつ、 $(10\bar{1}0)$  面の大きく発達したフィラメントはついに同定し、成長条件を明らかにすることはできなかった。

Drum は AlN の単結晶の成長条件について詳細な記載はないが、彼の論文から知る限り、この形態の結晶の成長は他の形態の結晶に比べ、特別な条件下でなされたものではなさそうである。恐らく

は、われわれの炉の中でも成長しているのかも知れない。ただ形態学的な同定が未完了なのかも知れない。Witzke は、この種の形態の結晶は記載していない。あるいは、Drum の記載は他の物質であったのかも知れない。この問題は明らかにされなければならない。

Fe, CO などの不純物が AlN の単結晶の形態規正に対して大きな影響をおよぼす機構が明らかになった以上、これらの不純物を制御することによってさらに大きな、かつ、良質な単結晶を作成すべき研究を進めるべきである。これを出発点として、物性面との相互関連した研究が行なわれなければならない。

なお初期において、合成関係の設備が計画通り進まず、合成研究の進展に遅れが見られたことを付記する。

#### 参考文献

- 1) T. Matsumura and Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 203.
- 2) C. M. Drum, J. Appl. Phys. 36 (1965) 816
- 3) J. Pastrňák and L. Roskocová, Phys. stat. sol. 7 (1964) 331.

- 4) H.D.Witzke, Freiburger Forschungshefte C195(1965).
- 5) K. M. Taylor and C. Lenie, J. Electrochem. Soc. 107(1960) 308.
- 6) P. E. Evans and T. J. Davies, Nature 197(1963) 308.
- 7) J. A. Kohn, P. G. Cotter and R. A. Potter, Amer. Mineralogist 41(1956) 355.
- 8) G. V. Berezhkova, I. N. Tsvetkova, N. D. Zakharov, V. N. Rozhanskii and V. I. Korgukin, Soviet Phys. Crystallography 16(1972) 848.
- 9) K. I. Portoni and V. N. Gribkov, Porosh. Met. (USSR) 10-5(1970) 10.
- 10) T. Renner, Zeit. f. anorg. u. allgem. Chemie. 298, (1959) 22.
- 11) S. Veprek, C. Brendel and H. Schäffer. J. Cryst. Growth 9(1971) 266.
- 12) 中村, 深川(1965), 材料科学, 1(1965) 273, 2(1966), 15, 30, 116.
- 13) W. M. Yim, E. J. Stofko, E. J. Zanzuccki, J. I. Pankove, M. Ettenberg and S. L. Gilbert J. Appl. Phys. 44(1973) 292.
- 14) P. O. Schissel and W. S. Williams, Bull. Am. Phys. Soc. 4(1959) 139.
- 15) R. S. Wagner and W. C. Ellis, Trans. Metall. Soc. AIME 233(1965) 1053.
- 16) R. L. Barns and W. C. Ellis, J. Appl. Phys. 36(1965) 2296.
- 17) W. C. Ellis, C. J. Frosch and R. B. Zetterstrom, J. Cryst. Growth, 2(1968) 61.
- 18) R. Gindt and R. Kern, Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. 81(1958) 226.
- 19) W. G. Gehman and S. B. Austerman. Acta Cryst. 18(1965) 375.
- 20) C. M. Drum. Dissertation abstr. 64-703(1964) 145.
- 21) C. M. Drum, phys. stat. sol. 7(1964) K57.
- 22) C. M. Drum, and W. Mitchell, Appl. Phys. Lett. 4(1964) 164.
- 23) C. M. Drum, Phil. Mag. 11(1965) 313.
- 24) P. Delavignette, H. B. Kirkpatrick and S. Amelinckx, J. Appl. Phys. 32(1961) 1098.
- 25) S. Horiuchi, T. Ishii and K. Asakura J. Cryst. Growth (To be published).

## 5. AlN のホット・プレス焼結

### 5.1 加圧焼結の方法

原料粉体の粒成長を抑制し、かつ、高密度の多結晶体を得る目的で、あるいは AlN, SiC などの難焼結性の物質の緻密な多結晶体を得る方法の一つとし、加圧焼結法が採られることがある。第3章で述べた各種合成法による AlN の加圧焼結を試みた。

実験法は、内径 8 mm  $\phi$  の黒鉛型を用い、型材をサセプターにして高周波加熱をした。加圧は油圧ラムを用い、圧力はアキュムレーターで調整した。温度は黒鉛型に穿った測温孔を通じ光高温計で測定した。

乾燥した粉末試料 420mg を振動充填し、室温で 300kg/cm<sup>2</sup> に加圧後、炉中にセットする。炉内は窒素雰囲気とする。所定の圧力を加えたままいったん 1,000°C に加熱して約10分間保持し、炉内温度の安定した後、約300°C/min の昇温速度で所定温度まで加熱し、所定温度に達した時刻を時間の原点にとって所定時間、一定温度、一定圧力で保持した。

焼結の進行は、加圧ラムに対した変位計で試料収縮の長さ変化を連続して記録することにより、最終密度と収缩量から試料密度の時間変化を求めた。

### 5.2 AlN 中の Fe の影響

AlN の加圧焼結は一般に黒鉛型を用い、圧力 100~350kg/cm<sup>2</sup>、温度 1,800°C~2,000°C で行なわれる<sup>1)</sup>。

加熱の際の昇温速度によって、同一温度に加熱して焼結をする場合に、緻密化速度に大きな差異の出ることがある。例えば、Fe, Mn, Co などを含有する AlN 粉末を 200kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で焼結する時、緻密化速度は、昇温速度が緩徐な場合は、昇温速度の速い場合にくらべて著しく小さくなる。

この原因は、これらの不純物 Fe, Mn, Co などが 0.5~数%程度存在するとき、焼結のごく初

期段階にある 1,550°C~1,600°C で、いわゆる VLS 機構による針状結晶の成長が進み、これがこの温度域での滞在時間の長いゆっくりした昇温をする時は、昇温中の緻密化を妨げ、その結果として高温に達した時の、圧粉体構造に影響することに因るものと推定している。所定焼成温度に達したときの、ポーラスな構造が、以後の緻密化速度にも影響し、高密度焼結体を得難くする<sup>2)</sup> ことを確かめた。

### 5.3 AlN 中の不純物酸素

焼結体の原料 AlN 粉末は、直接的な粉末合成法または塊状の AlN の機械的な粉砕によって調整される。低温で合成された AlN 粉末は、化学的に不安定で空気中の酸素または湿気と反応し易い。したがって密閉容器中で合成した粉末も、空気中での取扱いの際、不純物として酸素を混入し易く、特に微粉末試料で著しい。第3章第3節に記したアルミナ還元で合成した AlN 粉末は、処理温度により、1.6wt% ないし 7.2wt% の酸素を含有する。高温で合成、または高温処理した AlN は湿気に対して安定化するが<sup>3)</sup>、塊状の AlN を粉砕する場合は、新しく現われる破砕面は反応性に富み、例えば酸素を遮断した液中で粉砕しても、空気に触れた試料は酸素を混入する。リグロイン中で粉砕し、空気中で乾燥した AlN 中の酸素量の一例を図1に示す。酸素量は粉体の表面積に関連する。

なお、酸素量の測定は、中性子照射放射化分析法によった。

一方、粉末原料 AlN を冷間プレスし、窒素気流中で焼結すると、不純物酸素は大幅に減少する。これは 1,600°C 以上で AlN の一部が分解して生ずる Al によって、含有酸素の一部が還元されて圧粉体から除去される<sup>3)</sup> ことに因る。焼結時に減少する酸素量は、温度、充填法、周辺気流などで影響される。冷間プレスした圧粉体を窒素中で加熱する場合、約 1,800°C—2hr の加熱で、原料粉末中の酸素量に比らべ、1/5~1/10 に減少し

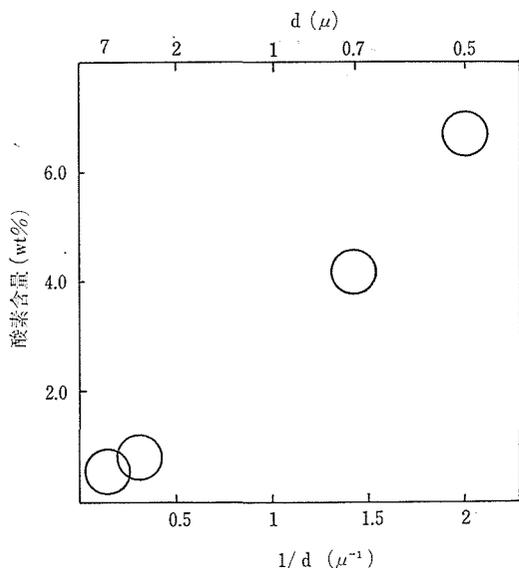


図1 ボールミルで粉碎したAINの平均粒度と不純物酸素量

表1 AINの焼結による酸素量の変化

原料粉末中の不純物酸素	ホットプレス後(1,780°C 30分)	冷間プレス+通常焼結後(1,800°C-2時間)
0.57wt%	0.32wt%	
0.78	0.41	0.20wt%
0.90	0.44	0.36
1.63	0.94	
4.42	2.90	0.57
6.68	4.49	0.76
7.22	2.86	

た・黒鉛ダイス中で加熱する、ホットプレスの場合は減少量は少なく、1/1.4~1/1.8の減少にとどまる。焼結時の酸素量の変化の一例を表1に示す。

### 5.3.1 不純物酸素量と焼結性

アルミナを還元して製したAINを用いて、不純物酸素量と焼結特性の関連および焼結物の熱伝導率、ならびに機械的強度への影響を検討した。

加圧焼結は、第5章第1節の方法で、温度1,600°C~2,100°C、圧力15~450 kg/cm<sup>2</sup>の範囲、すべて窒素気流中で行なった。原料AINは、主として下記のものを用いた。

還元処理温度	平均粒度	酸素量
1,720°C	0.4μ	7.22wt%
2,000°C	2.5μ	1.63wt%

加圧焼結の終期過程については、後節5.4に述

べるが、緻密化速度が気孔率に比例すること、また、その積分形として気孔率の対数と焼結時間が直線関係にあることが理論的に導かれる。

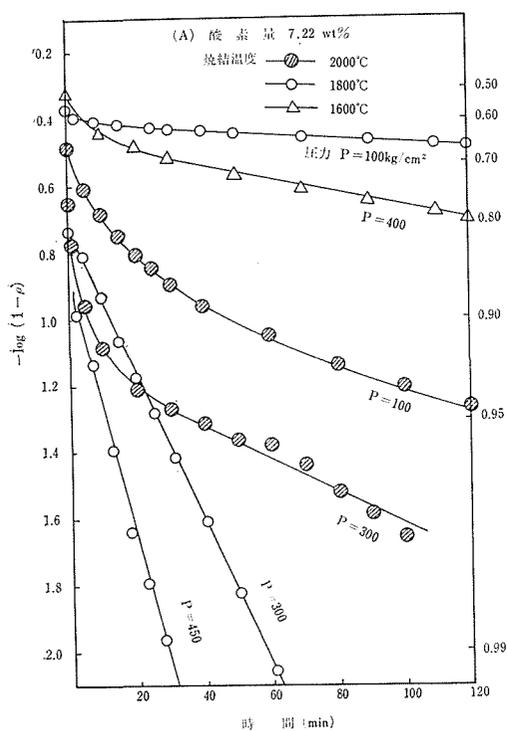
後者の関係について実験結果の一例を図2に示す。低酸素のものでは温度・圧力にかかわらず良い直線性を示す。しかし不純物酸素量の多い試料は、特に高温の場合には直線性が崩れる。2,000°C 近くになると、焼成途中の脱酸素の影響が強くなり、脱酸素の進行にしたがって次第に焼結速度を減ずることに原因すると推測される。1,800°C 付近では、まだ脱酸素による影響が小さく、このため低温にかかわらず、最も焼結速度が大きく、2,000°C の場合より速く理論密度に近い高密度に達する。

同じ試料で緻密化速度と気孔率の関係を、図3に示す。多くの例で、加圧焼結の全過程は折れ曲った一つの直線となる。これらの直線は、折れ曲がりのほとんど見られないもの、焼結の後期で折れ曲がり後の直線が気孔率ゼロの原点に向うものと、ゼロより大きなある値に向うものの3種に大別できる。

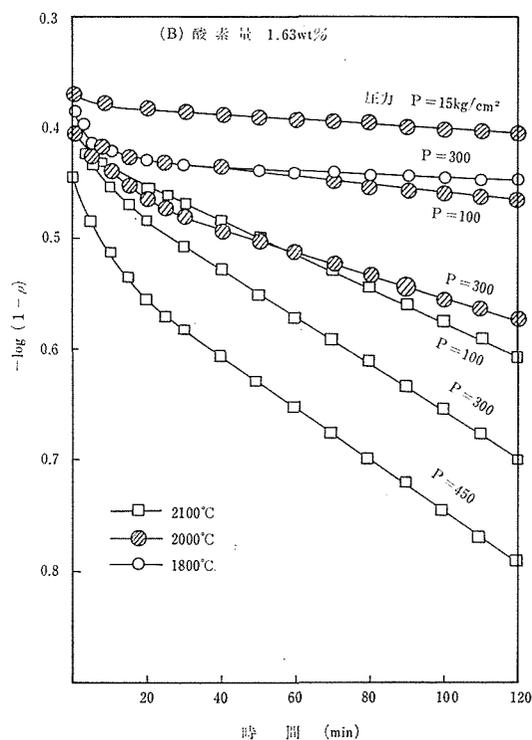
焼結初期の勾配の急な部分がどのような機構に依るかは不明である。一般には圧粉体粒子の再配列<sup>4,6)</sup> または粒子の接点付近でおこる塑性的変形<sup>6,7)</sup>と説明されている。

高酸素量の場合は1,600°Cでは初期の急な勾配が最後まで続き、折れ曲がることなく緻密化は終る。低酸素量の場合は1,800°Cでも低圧の場合は折れ曲がりがない。この条件では粒間の拡散はほとんど進まず、焼結体はきわめて脆弱である。

高酸素量の試料では1,800°C以上、低酸素量の場合は2,000°C以上では、気孔率に対する緻密化速度の変化は、折れ曲がるように小さくなる、しかし上記の温度であっても圧力の低い場合は、後期過程の勾配は原点に向わない、すなわち、この条件では高密度焼結体は得られない。この条件で120分焼結したものは低密度で強度も低く、破断面はほとんど粒界割れである。さらに高圧、高温になれば後期の緻密化は、気孔率ゼロの原点に向う。特に高酸素量の場合は、十分ないし数十分で95%以上の高密度に達する。この条件で120分焼結したものの破断面は大部分粒内破断である。この条件での焼結では粒間の拡散が進行し、これが

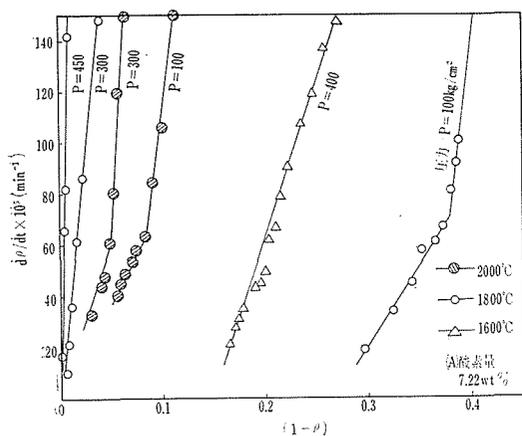


(a) 高酸素量原料

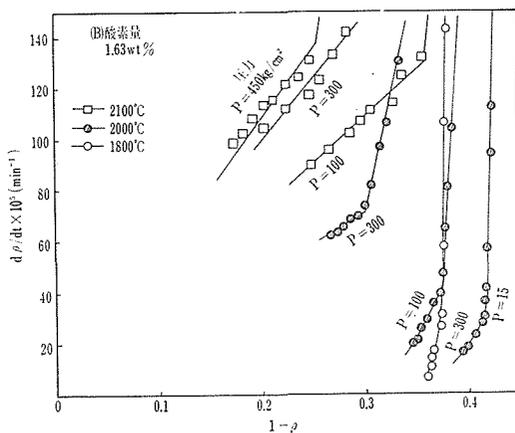


(b) 低酸素量原料

図2 加圧焼結時の気孔率の対数と時間の関係



(a) 高酸素量原料



(b) 低酸素量原料

図3 加圧焼結時の緻密化速度と気孔率の関係

緻密化の主要な機構をなしている。

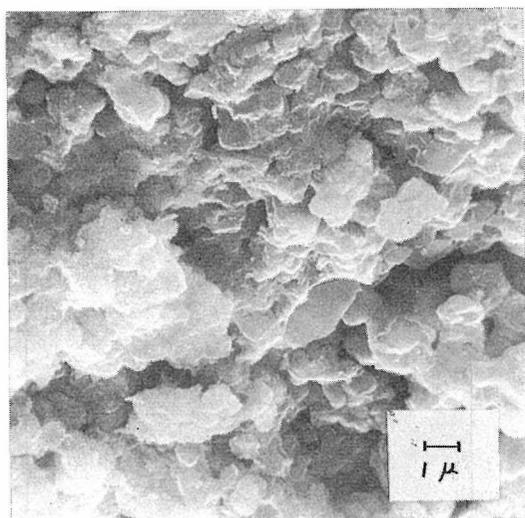
### 5.3.2 粒成長

各温度および圧力条件で120分間加圧焼結した試料の中央部破断面の走査形電子顕微鏡観察の結果から、平均粒径の変化をみる。圧力の差による粒径の差は小さく無視できる。焼結温度による平

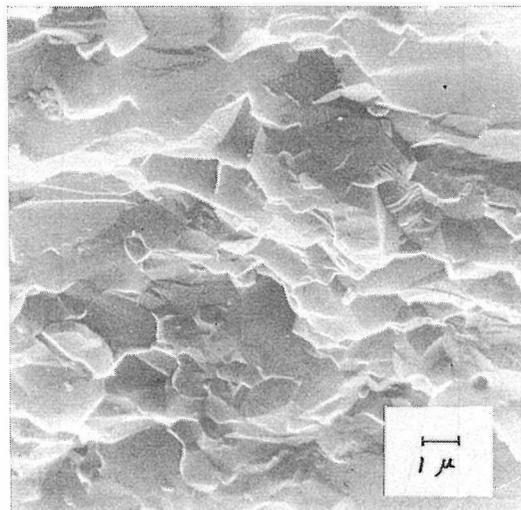
均粒径の変化は、下のようであった。

試料	原料 粒径	平均粒径			
		1,600°C	1,800°C	2,000°C	2,100°C
低酸素 AlN	2.5μ	—	2.4μ	2.8μ	7.5μ
高酸素 AlN	0.4μ	0.9μ	1.2μ	2.7μ	—

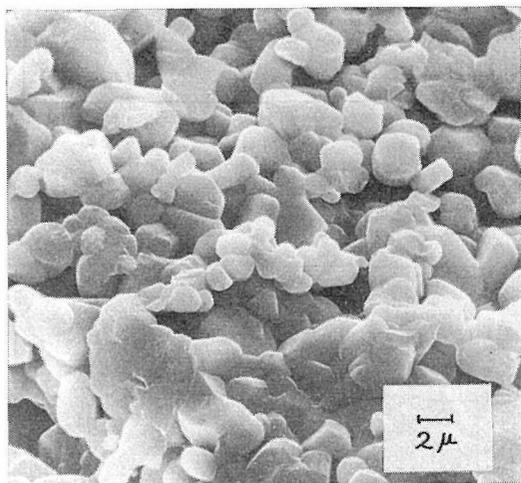
低酸素 AlN は2,000°C までの粒成長は僅か



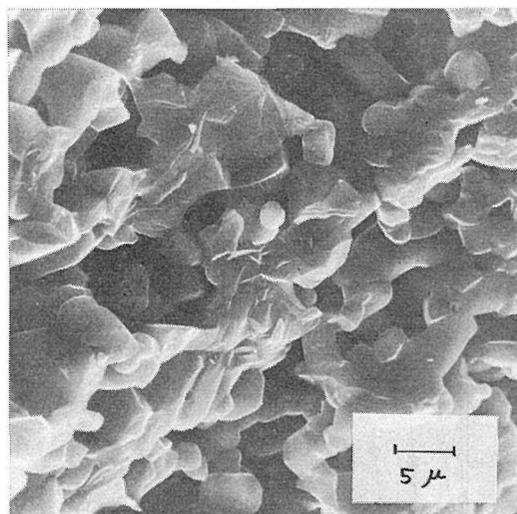
(1)



(2)



(3)



(4)

図4 圧力300kg/cm<sup>2</sup>, 120分加圧焼結後のAlNの破断面  
 高酸素量 AlN (1) 1,600°C (2) 1,800°C  
 低酸素量 AlN (3) 1,800°C (4) 2,000°C

あるが、2,100°Cでは急激な粒成長をみる。高酸素 AlN の場合はさらに低温度から粒成長がみられる。

この平均粒径を、焼結の最終段階に適用できるとして、図2 (一部は図3)の傾斜から後述の(2)、(3)式の係数(9/2) (40DΩ/kTd<sup>2</sup>) (P<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>)を求め、見掛けの拡散係数Dを求めることができる。

Ωを2.1×10<sup>-23</sup>cm<sup>3</sup>と仮定して求めたDの対数をTの逆数に対しプロットしたのが、図5である。

数値が少なくバラツキが多いが、Dの見掛けの活性化エネルギーは酸素量によって大きく異なる。高酸素の場合92kcal/mol、低酸素の場合170kcal/molである。この差は酸素が入ることによる、陽イオン空孔の増加による拡散係数の増加によるもので、AlNの加圧焼結は、含有酸素量によって著しく緻密化速度が異なる。いずれの場合も適当な温度・圧力条件下では、拡散を主とする緻密化機構によって進行する。

### 5.3.3 酸素量と熱伝導率

AlN は高熱伝導絶縁体としての特性が期待されている物質の一つである。熱伝導率に対する酸素量の影響をみる目的で、酸素含量の異なる AlN 粉末を加圧焼結した試料の 1,200°C~1,500°C の熱伝導率を電子ビーム法を用いて測定した。

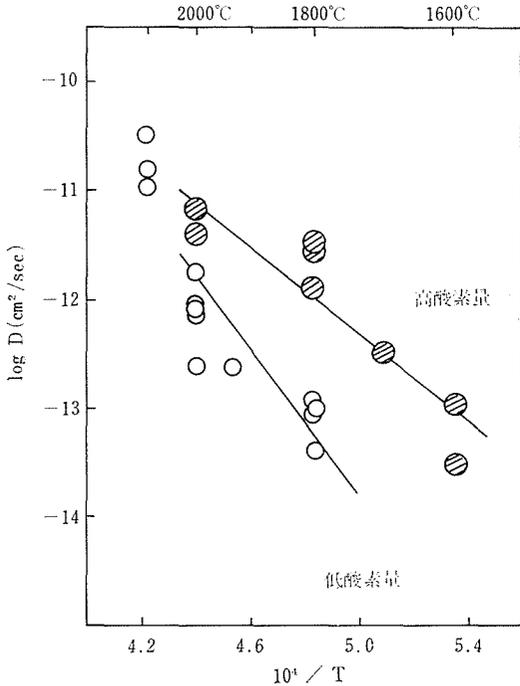


図5 加圧焼結の緻密化過程より求めた AlN の拡散係数のアレニウス・プロット

$k = km/\rho$  の密度補正<sup>1)</sup>を行なった測定結果を図6に示す。ここに  $k$  は比密度1のときの熱伝導率、 $km$  は比密度  $\rho$  の測定値である。原料中の酸素含量の高温熱伝導率におよぼす影響は小さく、この実験範囲での出発原料による差は認められない。 $k$  の値は Taylor, Lenie<sup>1)</sup>の測定値の外挿値にほぼひとしい。熱伝導率は酸素量よりも気孔率の影響が大きく、高熱伝導は高密度の焼結体によって得られる。

### 5.3.4 機械的強度

各温度および圧力条件でそれぞれ120分加圧焼結した各試料の中心部分から、約  $2 \times 2 \times 2$  mm の試片を切り出し圧縮強度を測定した。測定は加圧焼結の際の加圧方向に並行ならびに垂直方向に 0.0125cm/min の速さで荷重を掛けて行なった。

荷重の方向によらずほぼ同様な傾向を示すが、

加圧方向に並行に荷重を掛けた圧縮強度の測定結果を図7(A)に示す。

低温での焼結物、および高温であっても低圧焼結のものではきわめて脆弱である。この条件での焼結物の破壊は粒界割れである。

低酸素のものは、高温高圧であっても、その強度の増大は僅かであるが、高酸素のものは  $150\text{kg}/\text{mm}^2$  以上と大きな強度を示す。これらの試料の破壊は粒内割れである。同条件で測った黒鉛の  $15\sim 30\text{kg}/\text{mm}^2$ 、アルミナ磁器の  $65\text{kg}/\text{mm}^2$  とくらべ十分実用的な大きさである。図7(B)は測定に用いた試料の比密度である。強度の大きさは、比密度の大きさと密接な相関があり、緻密化速度の大きい酸素量の多い原料により高強度焼結体を得られる。

アルミナ還元法に限らず、アーク法および金属アルミニウムの直接窒化法による AlN を含くめ、各温度で  $400\text{kg}/\text{cm}^2$  の加圧下で30分ホットプレスした場合の酸素量と到達密度の関係を図示する。

各試料とも酸素量の多いものは比較的粒度が小さい。しかし、高密度、高強度の焼結体を高純度 AlN でつくることは、なお困難であった。

### 5.4 加圧焼結の終期緻密化過程<sup>8)</sup>

加圧焼結の終期過程は、粉体内に残存する球状あるいは円柱状ポアーの消滅過程である。ポアー周辺部の受ける応力は、外周から静水圧を受ける

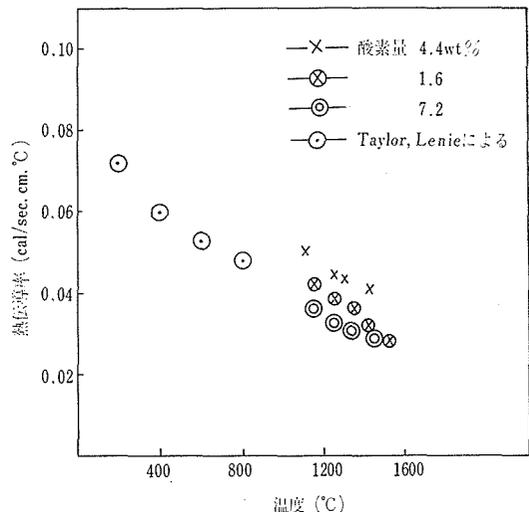


図6 酸素含量の異なる AlN 焼結物の熱伝導率

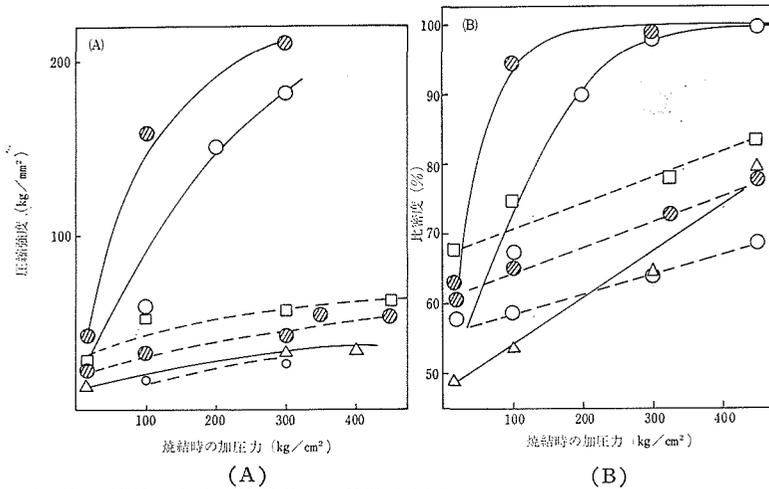


図7 加圧焼結の条件と焼結物の圧縮強度(A)および比密度(B). 焼結時間 120分  
 焼結温度 □ : 2,100°C, ⊗ : 2,000°C, ○ : 1,800°C, △ : 1,600°C  
 — : 酸素量 7.2wt%, ---- : 酸素量 1.6wt%

厚肉球殻または厚肉円筒の内壁近傍に働く応力と同等と見做すことができる。厚肉球殻に働く応力は、材料力学の公式から、内壁面に垂直な成分と、並行な成分の、それぞれの応力分布が求められる。圧粉体内のポアー周辺にも同様な応力分布が生じ、二つの応力成分の差はポアー周辺部の変形すなわち、ポアーの収縮に直接関与する応力である。

応力分布は次式で与えられる。

$$\sigma_e = \sigma_t - \sigma_r = \frac{3}{2} \frac{1}{r^3} \times \frac{r_1^3}{\rho} (P_2 - P_1) \quad (1)$$

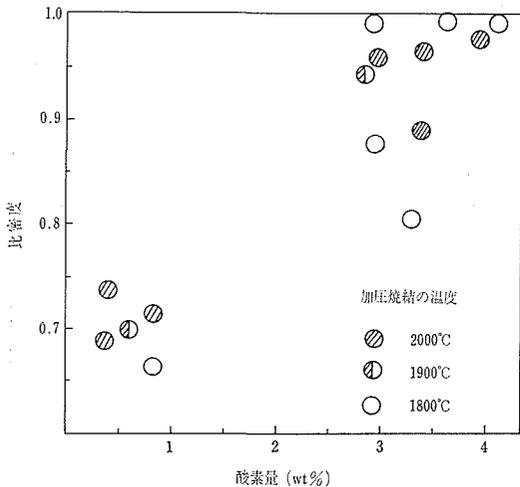


図8 各種 AlN の加圧焼結後の酸素量と比密度。  
 加圧力 400kg/cm², 焼結時間 30分

ここに  $\sigma_e$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_r$  は、ポアーの収縮に働く実効応力, ポアー壁面に並行および垂直な応力成分,  $r$ ,  $r_1$ ,  $\rho$  はポアー中心からの距離, ポアーの半径, および比密度,  $P_2 - P_1$  は加圧力とポアー内圧の差である。

高温における応力下の変形過程は、Nabarro-Herring の応力の拡散促進効果を考慮したクリープ理論が適用される。

ポアー周辺の応力分布の仮定と、応力下のクリープ変形理論から、加圧焼結終期の緻密化速度式を導いた。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{9}{2} (1 - \rho) \frac{40D\Omega}{kTd^2} (P_2 - P_1) \quad (2)$$

積分形にして

$$-\ln(1 - \rho) = \frac{9}{2} \cdot \frac{40D\Omega}{kTd^2} (P_2 - P_1) t - \ln(1 - \rho_0) \quad (3)$$

ここに  $\rho$ ,  $\rho_0$  は時間  $t$ , および  $t = 0$  における比密度,  $D$  は格子拡散係数,  $\Omega$  は拡散する化学種の容積,  $T$ ,  $k$  は絶対温度とボルツマン定数,  $d$  は平均粒径である。

この緻密化速度式によれば、等温、等圧の加圧焼結で粒成長が無視できれば  $d\rho/dt$  と  $(1 - \rho)$ ,  $\ln(1 - \rho)$  と  $t$  の間にそれぞれ直線関係があるはずであり、AlN の場合も図2, 図3にみるように、適当な条件下での緻密化はこの関係を満たしてお

り、この速度式の妥当性を示している。

さらにポァー表面の表面張力効果を考慮すれば、次式が導かれる。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{9}{2} \cdot \frac{40D\Omega}{kTd^2} \left\{ (1-\rho)(P_2-P_1) + (1-\rho)^{2/3}\rho^{1/3} \frac{2\gamma}{\gamma_{10}} \left( \frac{1-\rho_0}{\rho_0} \right)^{1/3} \right\} \quad (4)$$

ここに  $\gamma$  は粉体の表面張力、 $\gamma_{10}$  は  $t=0$  におけるポァーの半径である。この場合は  $\ln(1-\rho)$  と  $t$  との間は直線関係からずれる。この理論式の証明にはさらに精密な実験が必要である。

#### 参 考 文 献

1) K. Taylor, C. Lenie; J. Electrochem. Soc.

107 (1960) 308~314.

2) 酒井利和, 岩田稔, 窯協 81—11 (1973). (印刷中)

3) G. Long, L. Foster; J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 53~5.

4) Felten; J. Am. Ceram Soc. 44 (1961) 381~385.

5) R. Rossi, R. Fulrath; J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 558~564.

6) R. Coble, J. Ellis; J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 438~441.

7) M. Kinoshita, Y. Hamano. 窯協 80 (1972) 239~245.

8) T. Sakai and M. Iwata; (投稿中)

## 6. AlN の薄膜に関する研究

電氣的に絶縁性の良い薄膜の研究は、かなり以前から行なわれている。例えば非常に薄い膜を用いて、トンネル電流を測定し、その膜の性質、あるいは伝導機構などについて多くの報告がなされている<sup>1-3)</sup>。最近はさらに、IC のめざましい発達にともなう、実用上からも要求が増大し、絶縁薄膜の研究はいよいよ盛んになってきた。これらの研究においては、従来ほとんどの場合に、金属酸化物 (例えば Si, Al, Ta, Ti など) の薄膜が用いられている。そのため酸化膜の作成に関しては種々の方法が研究、開発され、膜の構造、厚さなどについても、かなりの程度に制御できるようになっている。作成方法としては陽極酸化法がよく用いられている。この方法は膜厚制御が容易に行なわれることと、膜厚がかなり厚い膜まで得やすいこと、ピンホールのない膜が得られることなど有利な点も多いが、不純物の混入しやすいことと IC などへの応用という面で問題がある。これらの欠点を補うという意味では、化成スパッタリング、真空蒸着、化学輸送法 (C.V.D.) などの方法がよく用いられているが、1,000 Å 程度以下の薄いピンホールのない絶縁膜を得ることは、かなり困難なようである。非常に薄い (100 Å 程度) 膜を得る方法として、アルミニウムの酸化膜の場合には、真空蒸着したアルミニウムを空气中で自然酸化したり、水蒸気にさらしたり、酸素中でグロー放電処理したりする方法が報告されている。

一方、絶縁膜の耐蝕性とか、経時変化といった面から、窒化膜が注目され出したのは、それほど古いことではない。

われわれのところでは、アルミニウムの窒化物の研究の一環として薄膜をテーマに取りあげ、その作成、得られた膜の構造、およびその電氣的性質を研究した<sup>4,5)</sup>。

作製方法としては、真空蒸着したアルミニウムの表面を窒素中でグロー放電処理して、その窒化膜を得る方法を採用した<sup>6,7)</sup>。当初は、酸化物と思われる非晶質の絶縁膜しか得られなかったが、順次作成方法に改良を加えて、ついにはバルクの

AlN と同じウルツ鉱型の結晶構造を持つ AlN の多結晶薄膜を得ることに成功した。その膜厚はグロー放置処理の時間、グロー放電電極と基板との距離、放電電圧などに依存している。

このようにして得られた膜が、電氣的に絶縁性が良く、膜厚が数10 Å 程度の非常に薄いときでもピンホールがなく、かなり一様性が良いことが確認された。

この AlN 薄膜を Al と Au でサンドイッチにして、M-I-M 型のダイオードをつくり、その電流-電圧特性を調べた結果、電圧制御型の負性抵抗が安定性、くり返し特性共に良い状態で観察された。この負性抵抗現象は、最初 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au ダイオードで見つかり<sup>8-10)</sup>、その後、種々の酸化膜 (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>……) においても発見されているが<sup>11,12)</sup>、窒化膜を用いた例はまだ報告されていない。

### 6.1 AlN 薄膜の作成

酸化膜を作成するのに用いられた方法が、窒化膜作成にも適用され、いろいろ報告されているがその数はまだかなり少ない。最も良く用いられている方法としては、化学輸送法 (C.V.D.)、化成スパッタリング、化成蒸着法などがある。C.V.D. の方法は、アルミニウムのハロゲン化物とアンモニアを高温で (約 1,000°C 程度が一般的) 反応させ、基板 (Si, SiC など) 上にエピタキシャルに AlN 単結晶を作成するもので、かなり結晶性の良いものが得られている<sup>13-15)</sup>。化成スパッタリング、化成蒸着法は窒素またはアンモニア中でアルミニウムを蒸発させ、基板上に AlN の薄膜を作成するもので、これらの方法によっても基板温度をあげることにより (900°C 以上)、結晶性の良い薄膜が得られている<sup>16-19)</sup>。たとえば M.T. Wauk<sup>20)</sup> 等は、サファイアを基板に使って μm 程度の AlN 膜を、その上にエピタキシャル成長させ、トランジューサーとして応用できることを報告している。

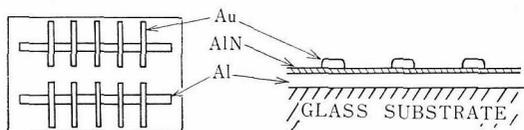
われわれは AlN 膜をサンドイッチ型のダイオ

ードにおける絶縁膜として使用する目的でその作成を試みた。そのためには、膜厚がかなり薄くて(100~500 Å)ピンホールがなく、かつ一様性の良いものが要求される。そのためには上記の方法はあまり適当でなく、蒸着アルミニウムの表面を窒素中で、グロー放電処理する方法を採用した。以下にその具体的方法について述べる。

### 6.1.1 油拡散ポンプを備えた蒸着装置による作成

この装置はガラスベルジャを用いたものであるため、ベーキングが行なえず、その到達真空度は $2 \times 10^{-6}$  torr である。

まず系のガス出しであるが、最初 $10^{-6}$  torr 程度に真空引きし、モリブデンのリボンを抵抗加熱方式で $1,000^{\circ}\text{C}$ 位に昇温し、後窒素ガスを導入して、試料作成時と同じ条件の真空度でグロー放電を行なう。一昼夜のガス出しの後、油拡散ポンプで再び、 $2 \times 10^{-6}$  torr まで真空引きし、パイレックス基板上に99.99%の純度のアルミニウムを蒸着する。次にバリアブルリークバルブを通して、水蒸気分圧が0.12 p.p.m.v.以下の窒素ガスを導入し、約 $6 \times 10^{-2}$  torr程度のところで、グロー放電を行なった。放電はD.C. 1 kV、約2 mA程度でプラス接地されている。このままの状態を任意の時間、処理したのち窒素ガスをとめ、再度真空引きする。最初に蒸着したアルミニウムと直交するようなマスクを通して、上部電極の金属(例えば、金、銀、アルミニウムなど)を蒸着する。これによりM-I-M構造のダイオードが得られる(図1)。



Au 幅1mm, 厚さ 500 Å  
Al 幅2mm, 厚さ 1000 Å  
図1 Al-AIN-Au ダイオードの構造

一方、岩塩上にも同じ方法で試料を作り(ただし、上部電極は蒸着しない)、電子線回折により膜の構造を調べた。その結果、得られた膜は一様性は良いが非晶質であり(図2)、膜厚が薄いこともあって、その成分の同定はできなかったが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜であろうと思われる。グロー放電電極の位置を

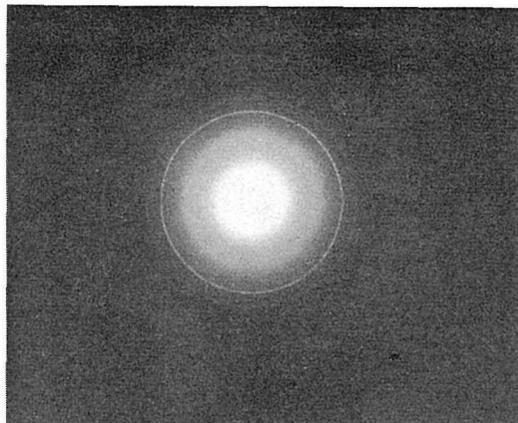


図2 蒸着Al表面にできた非晶質膜の電子線回折像

種々変えたり、交流による放電を用いたりしたが結果は同じであった。これは残留ガスとしての酸素または水蒸気が作用して、酸化膜を形成してしまうのであろう。

### 6.1.2 イオンポンプを備えた装置による作成

6.1.1での結果から、残留ガス中の不純物、特に水蒸気分圧をできるだけ低くするため、ベーキングが可能で、到達真空度が $5 \times 10^{-9}$  torr程度の装置によるAIN薄膜の作成を試みた。

この装置は荒引系として、油回転ポンプとソーブションポンプを備え、良い真空ではチタンのサブプリメーションポンプを補助として、イオンポンプが主ポンプになっている(図3)。他の実験上の手続きはほとんど6.1.1と同じである。その結果グロー放電電極の陰極(アルミニウムプレート)が基板に充分近く置かれなければ(数cm以内)電

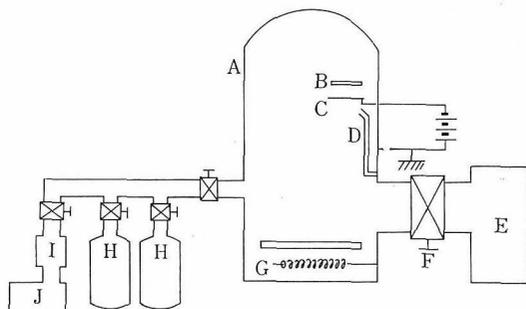


図3 AIN薄膜作成用装置

A: ベルジャ, B: 基板, C: グロー放電陰極,  
D: 窒素ガス導入管, E: イオンポンプ, F: バルブ,  
G: チタンサブプリメーションポンプ, H: ソーブションポンプ, I: フォアライントラップ,  
J: 油回転ポンプ

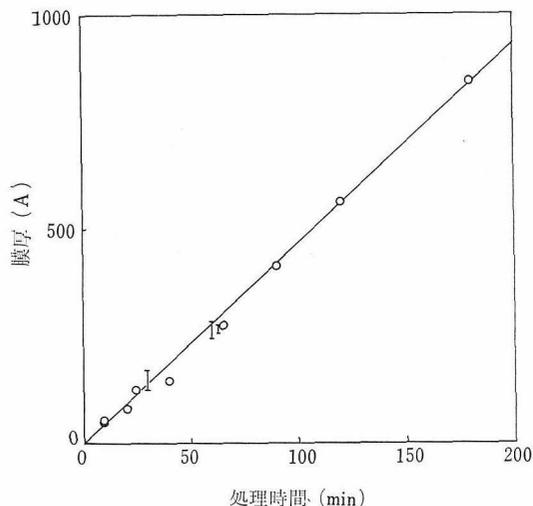


図4 AlN膜厚の処理時間に対する依存性

氣的な絶縁膜が得られなかった。放電電極と基板の距離を約1 cm程度にすることにより、下地アルミニウムの表面に一様性の良い絶縁膜が得られ、その膜厚の処理時間に対する依存性は図4に示されている。

## 6.2 薄膜の構造

このグロー放電の方法で絶縁膜を作成するには、電極の位置が重要な役割をすることを確認したが、膜の構造に関しては、このことは重要な要素ではない。問題は残留ガスおよび導入する窒素ガス中の水蒸気分圧であると思われる。

6.1.1では非晶質の膜しか得られなかったが、6.1.2で残留ガス中の水蒸気分圧が $10^{-8}$  torr程度で、グロー放電処理して得られた絶縁膜は、ウルツ鉱型の電子線回折像を示した(図5)。この回折像から格子定数を決定すると、測定誤差の範囲内で、バルクのAlNのそれと一致した。この膜の電子顕微鏡での観察から、その微結晶の大きさを求めると約50Åであった(図6)。

6.1で得られた結果で、膜厚が処理時間にはほぼ比例しているのは、Al表面が順次窒化されていくと考えると理解しにくい。そこで下地アルミニウムを蒸着しない岩塩の基板を、グロー放電にさらして得られた透明膜を電子線回折で調べると、AlNの像が認められた。このことから、グロー放電電極の陰極に用いたアルミニウムのプレート

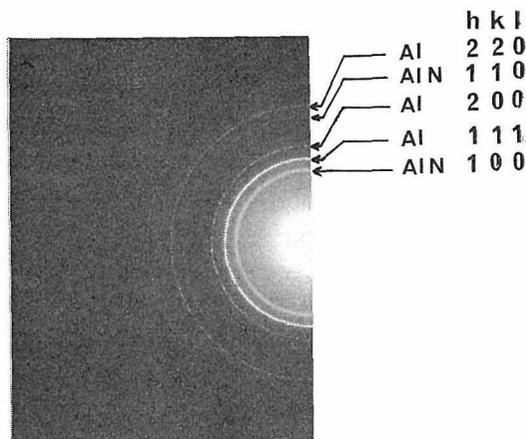


図5 AlN膜の電子線回折像

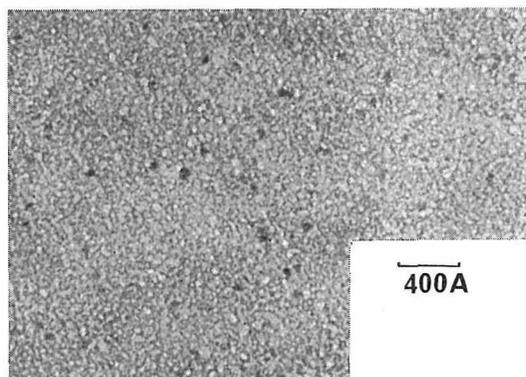


図6 AlN膜の電子顕微鏡による観察

からの化成スパッタリングによってもAlN膜が得られることが確かめられた。次に放電電極の陰極をタンタルプレートに置きかえて同じ実験を行なうと、タンタルの窒化物と思われるハロー的な線にまじって、AlNの回折線を認めることができた。さらに金の蒸着膜をベースにして、同じ処理をしても、絶縁性の良い膜は得られなかった。これらのことから、アルミニウムをベースにして窒化膜を作成すると、グロー放電による表面の窒化と同時に化成スパッタリングによっても、膜が生成される。特に膜厚が厚い試料では、化成スパッタリングによる効果が大きいものと思われるが、この二つの機構による膜の生成過程を完全に分離することはできない。

## 6.3 Al-AlN-Auの電氣的性質

測定は特にことわらないかぎり、真空中( $10^{-2}$  torr)、室温で行ない、Auが正になる極性で、電

圧を印加した。測定回路は図7に示されている。

作成したばかりの試料は、非常に抵抗が大きくて、約1 voltで $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の比抵抗を持っている。印加電圧を次第に大きくしていくと、ある電圧で、急激に電流が増加する。これは一種の絶縁破壊であるが、完全な破壊とはならず、この状態で電圧を0に戻すと、途中で電流が極大値をとる。この過程は“forming”と呼ばれており、この後、この負性抵抗は電圧の昇降により、くり返し良くあらわれる(図8)。この現象が電圧制御型負性抵抗といわれているもので、酸化膜では、かなり研究されているが、窒化膜での報告はまだ知られていない。

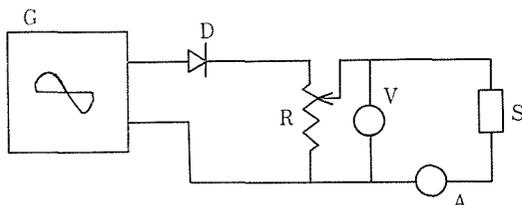


図7 Al-AlN-Au ダイオードの電気特性測定回路  
G: 波形発生器(発振器), D: 整流器, R: 抵抗器, V: 電圧計, A: 電流計, S: 試料

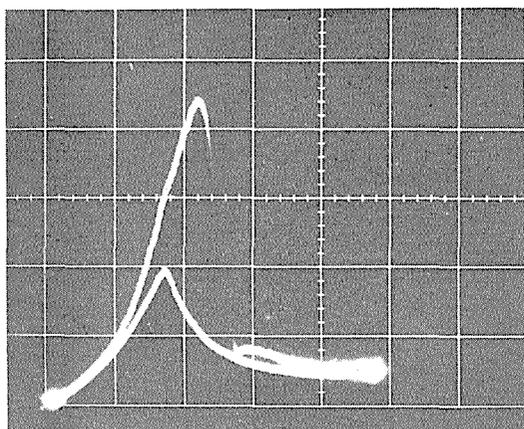


図8 Al-AlN-Au ダイオードの電流—電圧特性  
縦軸: 電流 20mA/div, 横軸: 電圧 2V/div, 周波数 0.1Hz, AlNの膜厚 370Å, 上部曲線: 電圧上昇時, 下部曲線: 電圧下降時

この特性の各測定条件に対する依存性は次の通りである。

周波数……………印加電圧の掃引速度, すなわち周波数が増加すると共に、極大電流が減少し、100Hz程度ではほぼ完全

に消えてしまう。

最大印加電圧……………印加電圧が増大すると、極大電流値は減少するが22volt程度(約 $1\times 10^7\text{volt/cm}$ に相当)でも完全になくなることはない。

雰囲気……………空気中では完全に絶縁状態であるが、10 torr程度で特性は再現し始める。安定性くり返しが良くなるのは1 torr以下である。窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガス中では、1気圧でも、負性抵抗は消えない。

上部電極……………上部電極の種類による影響は、まだ決定的ではない。Au, Agらでは良い特性が得られるが、Al, Snらでは、あまり良いものが得られない。特にAlを使用した場合、2~3 voltで完全な絶縁破壊が生じて“forming”ができない。

その他、われわれのところでは、まだ実験データを得ていないが、酸化膜で報告されているところでは、温度依存性があり、液体窒素温度では、完全にこの負性抵抗は消えてしまう<sup>9)</sup>。さらにこの負性抵抗現象には、ルミネッセンス<sup>10)</sup>と電子放射<sup>10, 21)</sup>が伴っていることが発見されており、電子放射に関しては、われわれのところでも確認されている。

#### 6.4 今後に残された問題

このグロー放電によるAlN薄膜の作成においては、膜厚が処理時間に対して直線的に変化していることなどからみて、化成スパッタリング的效果がかなり大きいことがわかった。一方この方法によれば、数 $10\text{\AA}$ 程度の非常に薄い状態でも絶縁性の良い膜が得られることも確かめられた。

単結晶のAlNと同じワルツ鉱型の結晶構造を持った薄膜を得るには、窒素中の水蒸気分圧に注意しなければならないことも確かめられた。この窒素中でのグロー放電により、他の金属の窒化膜も得られるものと思われるが、非晶質の膜が得られた場合、その同定が困難であり、電子線回折では歯が立たない。その点で常圧において、まだ非晶質状態の発見されていないAlNをテーマに選

んだことは幸運であり、室温での作成にもかかわらず、多結晶体の薄膜が得られて、その同定に成功した。他の金属窒化物の場合、やはり他の解析手段、例えば LEED, オージェといった表面観測の手段で分析を行なうことも、ぜひ必要になるであろう。

M-I-M 素子における電流—電圧特性が絶縁膜の性質にどの程度依存するかを調べるのが、この研究の初期の目的の一つであった。すなわち、窒化膜と酸化膜あるいは結晶と非結晶の差などが、どの程度電気特性に影響をおよぼすかということであるが、結局本質的には、その差は認められなかった。しかし、特性の安定性、くり返しの良さの点で、窒化膜の方がすぐれているように思われる。

電圧制御型負性抵抗現象は、半導体や単結晶を使わないで負性抵抗が得られるという点で、理論的にも応用面でも、きわめて興味があり、その伝導機構については、種々の理論が提唱されている<sup>10,21,22)</sup>。これらの理論においては、イオンが非常に重要な役割りを果しているらしいという点で一致しており、その点はほぼ問題はなさそうであるが、それがどのような形で実際に影響しているのかということになると、まだ問題は多く、現在のところ、定説がない状態である。しかしこの点が解決されねば、実用面へのこの素子の応用に踏切る場合、危険性が伴うことは避けられない。そのために、なお多くの実験がくり返し、遂行される必要がある。特に実験者によるデータのばらつきもある。例えば、上部電極が Al の場合、われわれのところでは負性抵抗が確認されなかったが、Au の場合と同様に得られるという報告<sup>21)</sup>もあり、このような点が、はっきりされた上で、さらに議論を積み重ねていく必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) J.C. Fisher and I. Giaever; J.A.P. 32(1961) 172.
- 2) P.R. Emtage and W. Tantraporn; Phys. Rev. Letters 8(1962)267.
- 3) L. Eckertová; phys. stat. sol. 18 (1966) 3 (Review Article).
- 4) 上村揚一郎, 田中耕二, 岩田稔: 応用物理 40(1971)572.
- 5) Y. Uemura, K. Koji and M. Iwata; Thin Solid Films. (印刷中)
- 6) G.W. Lewicki and C.A. Mead; Appl. Phys. Letters 8(1966)98.
- 7) G. Lewicki and C.A. Mead; J. Phys. Chem. Sol. 29(1968)1255.
- 8) T.W. Hickmott; J.A.P. 33(1962)2669.
- 9) T.W. Hickmott; J.A.P. 35(1964)2679.
- 10) T.W. Hickmott; J.A.P. 36(1965)1885.
- 11) R.R. Verderber, J.G. Simmons and B. Eales; Phil. Mag. 16(1967)1049.
- 12) R. Pinto and B.M. Shaha; Jap. J.A.P. 7 (1968)1542.
- 13) T.L. Chu, D.W. Ing and A.J. Noreika; Solid-State Electron. 10(1967)1023.
- 14) T.L. Chu, D.W. Ing and A.J. Noreika; Electrochemi. Tech. 6(1968)56.
- 15) A. J. Noreika and D. W. Ing; J. A. P. 39 (1968)5578.
- 16) A.J. Noreika, M.H. Francombe and S.A. Zeitman; Vac. Sci. Technol. 6(1969)194.
- 17) A.J. Noreika and M.H. Francombe; Vac. Sci, Technol. 6(1969)722.
- 18) J. Duchêne; Thin Solid Films 8 (1971)69.
- 19) 伊藤昭夫, 三沢俊司: 真空, 15(1972)214.
- 20) M. T. Wauk and D. K. Winslow; Appl. Phys. Letters 13(1968)286.
- 21) C. Barriac, D. Pinard and F. Davoine; phys. stat. sol. 34(1969)621.
- 22) J.G. Simmons and R.R. Verderber; Proc. Roy. Soc. A301(1967)77.

## 7. AlN の光物性に関する研究

AlN をはじめとする窒化物の III<sub>a</sub>-V<sub>b</sub> 族化合物の基本的な物性の研究は他の同族化合物に比べ一体におくれている。最近 GaN についてはある程度の進展があったが、歴史的にはむしろ古くから研究されていた AlN はこの面でおくれをとった感がある。その原因の大きなものは、一体に困難な窒化物の良質の単結晶の作製が AlN では一段とむずかしいことであろう。

当研究グループで基礎物性解明の手段として光物性を採用した理由は二つあると思う。一つは分光学的研究が半導体的物質の電子構造の解明にきわめて有力であること、特に絶縁性の強い AlN にあっては伝導的な手法がほとんどで使えず光学的手法が唯一の手法となるだろうと考えられること。もう一つはこの物質についてかなり古くからルミネセンスについての研究がなされてきたことである。本章では、このような問題に関し研究考察を行なった結果を記述する。

### 7.1 問題点と既往の研究

この節では AlN の光物性に関する主な問題点を記すが、そのなかで7章3節と7章4節で取り上げる事項については記述を短くした。既往の研究の記述も最小限にとどめた(付録1参照)。

AlN を含む A<sup>N</sup>B<sup>s-N</sup> 型化合物の基本的性質はあらゆる固体物質を理解する際の基礎として重要である。特に基本的性質の周期律表的系列変化の様相を知ることが肝要である。以下で見ると AlN の基本的性質のなかで他物質のそれと比較検討する程度にわかっているものはきわめて少ない。AlN は周期律表で上の方の周期の元素から成っているが、こうした物質ではそれ以下の周期の元素からなる物質系の諸性質について成り立つ法則性からのずれが認められることがしばしばあり<sup>1)</sup>。

その幾つかは付録1に要約してある。こうしたずれの考察は法則の普遍性を深めるため重要であり、その意味からも AlN の基本的性質を知るこ

とが望まれる。この種の問題の一例として AlN の c/a 比が1.60と非常に小さいことが挙げられる。これはc軸方向の Al-N 間が延びてそこから下へ開く結合がやや潰れていることに拠っている(付録1の図1)。この傾向は陽イオンの周期を一つ小さくした BN の常圧相の構造においてここでいう下へ開く結合があたかもほぼ一平面内に潰れている点に一層顕著にみられる。II-V 族化合物ではこの変化はみられず、幾つかの物質で閃亜鉛型とウルツ型の変態が知られている。III-V 族では窒化物がウルツ型、他は閃亜鉛型と明確に分かれ、それぞれに他の型への変態は見い出されていないが、IV 族では SiC において変態がふたたび現われる。このような現象の原子論的解明はきわめて興味深い問題であろう。

上述の意味での基本的性質の根底となるのは電子構造と格子の振動構造である。この場合電子構造はエネルギーバンドの構造となるが、特にこうした物質の諸性質に関係を持つバンドギャップ付近の構造が特に重要である。この方面の最近までの研究を付録1に要約したが、バンドギャップエネルギーすら確定的でない。一応6eV前後の値が得られており、この大きなギャップエネルギーは AlN の際立った特徴といえよう。A<sup>N</sup>B<sup>s-N</sup> 型物質のなかで四配位結合かつ direct ギャップ型であるものでは BeO について大きく、応用面ではこの点も注目に値する。バンドギャップが direct か indirect かという点は種々の観点からみて重要であり、特にここで取り上げた光物性の立場でとりわけ重要といえるが、AlN については数年前まで明確でなく<sup>付2, P6)</sup>。最近 Yim 等<sup>付2, Y1)</sup>によって direct 型であることが実験的にほぼ確定された。周期律の分類にしたがえば、II-V 族化合物で Zn と Cd のカルコゲナイドはすべて direct 型であり、III-V 族化合物(ここでは III 族を B, Al, Ga, In に、V 族を N, P, As, Sb に限定する)では InP 以外の燐化物、AlN 以外の Al 化合物、および BN だけが indirect 型であるほ

かは direct 型, IV 族では  $\alpha$ -Sn を除いて indirect 型である。こうした傾向の原因も明確には説明されていないがやはり興味深い。燐化物と Al 化合物に indirect 型が多いことは注目されよう。Yim 等<sup>(42, 43)</sup>によれば窒化物については構造が閃亜鉛鋅型かウルツ鋅型かを一つの指標に考えたが良くなかったということである。さらに詳しい電子構造の問題に関しては次節で触れる。

格子の振動構造に関しても一応の研究があり、それらは付録1に要約される通りであるが、詳細は確定されていない。ここでもシゲティ有効電荷が異常に大きいことの結果と良好な熱伝導性に絡んで興味深い問題があるが、われわれは研究対象として Mn 中心の特別な場合のほかは特に取上げなかった。

ルミネッセンスおよび不完全性 (lattice imperfection) に関する問題を検討しよう。結晶固有の電子準位間で起こるルミネッセンスは興味深く、AlN の場合はそれにある種の特性と応用を期待できる (7.4 参照)。しかしそのルミネッセンスが観測にかかるためには不完全性濃度が恐らくは  $10^{-5}$  程度のオーダー以下になることが必要であろう。(この意味で結晶固有のルミネッセンスの有無は結晶の質の良否の指標である。) このほか多くの場合ルミネッセンスは結晶の不完全性 (欠陥と不純物等) に起因する。一般に (前者のタイプを除けば (ルミネッセンス研究の目標は発光の原因となる不完全中心の化学種 (欠陥も結晶中のひとつの化学種とみなせよう) とその構造を決め、発光に関与する電子準位と遷移を解明することである。そのためには不完全中心の濃度のきわめて低い結晶に、これら各種不完全中心を良く制御された条件のもとで導入することが重要である。その基礎として各種不完全中心の母体結晶中への拡散その他欠陥の物理化学的研究がまず必要となる。

ところで AlN のルミネッセンスは古くから知られており、付録1にみられるようにそれについてある程度のことは調べられているにもかかわらず、現状は上記の目標にほど遠いといえよう。過去の研究が量的に少ないためばかりでなく、一般の窒化物に各種不完全中心を制御して導入するこ

と自体が多くの他物質と比較して相当困難なことにもよっていると思われる。AlN 等の結晶で重要な不完全中心と考えらるドナー的、アクセプター的、あるいは等価電子的中心 (まとめて半導体的中心と呼ぼう) を研究する際、CdS, GaP などで有効であった束縛励起子の分光<sup>3)</sup> および ZnS などでとられた深い準位をもつ中心を取扱う手法<sup>3)</sup> などが参考になるであろう。しかし窒化物自体にともなう前述の困難を考えると AlN の場合それら中心の解明には相当の期間を要することが予想される。欠陥と不純物などに関する物理化学的考察はドーピングによりこの結晶を半導体化する指針をもたらしすかも知れない。また導入する化学種によって生じる準位等の周期律表的变化の傾向がわかればそのような傾向が生じる原因を原子論的見方に立ち返って考えることができるであろう。

次に遷移元素発光中心の問題がある。II-VI 族化合物中で有効な発光中心となるような d 遷移元素は多少あるが、III-V 族化合物中で有効なものは比較的少ない。f 遷移元素に関しては II-VI 族化合物中でも有効なものがかかなり少ない。これは発光効率よりむしろこれら元素の溶解度によっていると思われる。AlN の場合も有効な中心になり得るものが少ないと考えられるが、特別な工夫により導入できれば応用への期待が持たれよう。付録1にみられるように過去において幾つか試みられているが、それらはいずれも粉末試料に対してであり、単結晶に対するドーピングには成功していない。この種の元素についてはそのスペクトルの構造からこの物質での結合の問題、結晶場の問題あるいは結晶の電子とのエネルギーの受け渡しの問題などで幾つかの課題を考えたが、本章では特に遷移元素の内の特徴的な発光スペクトルを示す Mn 中心についてのみふれる。

要約すると AlN を光物性研究の対象としてみる場合、他の同種の化合物で得られている電子構造に関する知識に比肩し得るものを求めることを第一の目標とすべきであると考えた。ルミネッセンスの問題を扱う場合には結局のところ窒化物一般の不完全中心の物理化学の問題を避けて通ることはできず、かえってそこに意義を見出すこと

ができようがそれを実行する方法自体かなりむずかしいことと考えられる。

## 7.2 基礎吸収端近傍の光吸収

AlN のような物質のエネルギーバンド構造は極紫外反射、光電子放出の研究とバンド計算の結果の対比によって決定されてきた。この物質についても不十分ながらそうした試みはあって付録1に要約したとおりである。ルミネッセンス、伝導現象などで重要なのはバンドギャップ付近の電子エネルギー構造の性格である。それはギャップエネルギー  $E_g$ 、その温度変化、その型が direct か indirect か、電子、正孔の有効質量と  $g$  値などで表現される。そうした解析は基礎吸収端付近の詳細な分光的測定に基づいて行なわれた<sup>4)</sup>。この点に関しても AlN では手がつけられたばかりといってよい。以下にわれわれの結晶に関する測定結果と考察をして問題点にふれる。

図1に示す吸収スペクトルは外見上最良と判断

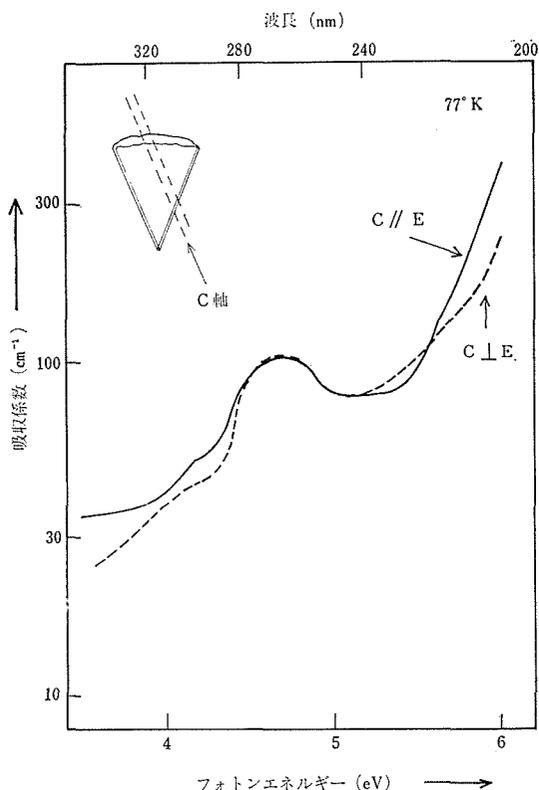


図1 AlN 単結晶の吸収スペクトル

した結晶について測定したものである。この結晶は高周波炉を用いカーボンサセプタをたてておいた時、サセプタの内壁に一個生成したものである(第4章を参照)。図1に書き入れたような形をしており厚さ  $33\mu\text{m}$  (透過光の干渉縞から算出) 最大長さ約  $1.5\text{mm}$ 、最大幅約  $1\text{mm}$  のものである。わずかに着色しているが透明で表面の輝き、きれいなエッジなどからかなり良質と判断した。外見がこれに似ているものはその後レリー法で多くできるようにになった(第4章参照)。それらは外辺方向に  $c$  軸を持つ双晶であるが、ここで測定したものは次のような事実から双晶ではない別のハビットの結晶と考えられる。結晶を試料板にとりつける作業中二度へき開と考えられる破壊が起こった。その方向は図1中に点線で示したように一方の成長辺と平行であり、さらに偏光観察によるとこの点線の方向が  $c$  軸と平行でさらに  $c$  軸は面内にあると判断されるのである。破断が“へき開”と考えられるのは破断面がきれいに一直線に出ており、かつウルク型結晶で一番へき開しやすいのが  $c$  軸を含む面  $(11\bar{2}0)$  であるという事実にも照らしてである。現在までに AlN のへき開に関する記載はない(付録1参照)が結晶の質が良かったためにこの例ではそれがきれいに現われたものと思う。

吸収の測定は単光束で光電測光し結晶を透した場合とブランクの孔を透した場合との光強度比を算出する方法をとった。光源には水素放電灯を用いた。2°K、77°K と 300°K において測定した。一般にこの結晶の厚さでは吸収係数  $\alpha \approx 10^3\text{cm}^{-1}$  以下までの測定がせいぜいで吸収係数の飽和するところまでは測定できない。スペクトルの様子は Pastrňák 等のものに付<sup>2, p6, p7)</sup> 似ているが以下のような事実を読みとることができる。(1) 吸収の測定できた限界ですでに Pastrňák 等が  $E_g$  としたエネルギーより高い  $6\text{eV}$  を越しており  $E_g$  は  $6\text{eV}$  以上と推定されるが、後でこの点を検討する。(2) データーが(1)のようになったのは彼らが測定した結晶よりわれわれのものの質がよかったためと考えられる。次に記す事実からもそのことがいえる。(3)  $6\text{eV}$  付近から長波へのびる吸収については Pastrňák 等は初めの頃 indirect gap の

存在の可能性を考えていた<sup>付2, p6, p7</sup>). それはその部分の吸収係数の光子エネルギー依存性が indirect gap の場合のそれ  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$  に従うからであった。われわれはこの部分の吸収が温度に依存しないこと (indirect の場合は強い温度依存性を示す)。結晶によって異なること, CdTe で表面や内部のみだれからかかる尾が生じギャップの型について誤った判断をしかねないことが指摘されていることに照らし<sup>4)</sup>, この結果は direct gap でありこの尾は結晶のみだれによると考えた。現在 Pastrňák 自身そう考えており<sup>付2, P10</sup>, Yim 等の結論<sup>付2, Y1</sup>)もバンド計算の結果<sup>付2, H1, B3</sup>)も direct gap と出ておりこの問題は決着が付けられたといてよい。さてこの結晶の不完全性による吸収の強さは Pastrňák 等のものおよび、エピタキシー膜ではあるが Yim 等のものより一桁ほど小さく、われわれが測定した結晶の不完全性の濃度は一桁ほど彼らのものより低いと結論される。この点後でも一度ふれる。(4)酸素によるとされる 4.6eV 付近の吸収の強さも Pastrňák 等のものより一桁ほど小さく、したがってその濃度はその程度低いと考えられる。(5) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  ( $\mathbf{E}$ は光の電気ベクトル,  $\mathbf{c}$ は結晶のc軸)と $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ の光に対する吸収が急に強くなるエネルギーの順とそれらのエネルギー差は Pastrňák 等の報告のとおりであるがこれについては後で問題にする。(6)吸収の急な起立の起こるエネルギーの位置は低温から室温にかけてわずかに(平均して $3 \times 10^{-4} \text{eV}/^\circ\text{K}$ の程度以下)低エネルギーへ移動する。これは同類の化合物では小さい方に属する。

酸素によるとされている吸収帯は次節で考察するように酸素だけでできている中心によるものか、いかなる構造の中心によるのか、またどういふ遷移によるのか不明である。この例のようなほぼベル型の吸収は、ある中心に局在して格子振動と強く結合している電子によるものであり(次節の Mn 中心の項参照) そうした場合の吸収の強さに関し Smakula が次のような式を導出している<sup>9)</sup>。吸収帯の形が Gauss 型と Lorentz 型で係数が若干異なるが、(電子-格子相互作用の違いによる)。ここでは粗い見積りに用いるので四捨五入する。

$$N f_{ab} \simeq 10^{17} \text{cm}^{-3} \times (n/(n^2+2)^2) \mu_{ab(\text{max})} V_{ab} \dots\dots\dots (8.1)$$

ここでNは中心の  $\text{cm}^3$  あたりの濃度, nは屈折率,  $\mu_{ab(\text{max})}$ は吸収ピークでの吸収係数,  $V_{ab}$ は吸収帯の半値幅である。  $f_{ab}$ は振動子強度で完全許容遷移の場合ほぼ1である。

上式から吸収帯が測定されているとNと  $f_{ab}$ が相補的に求まるわけだが,  $f_{ab}$ の計算はもとより実験的な決定も電子と格子との結合が強い場合には特に方法はなく, 普通はNを分析的に求めてこの式から  $f_{ab}$ を決めるのである。アルカリハライドでこのような形の吸収帯の  $f_{ab}$ は1から0.01ぐらいの値をとる。問題にしている吸収でもその程度としてよからう。するとこの中心の濃度は  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  (モル比)となる。さらに大まかな話になるが, 吸収端の長波へのびる尾の原因と考えられる結晶のみだれの濃度は, 酸素によるとされる吸収域の面積が酸素によるとされるとされる吸収帯より一桁ほど大きいことから, ほぼその程度のわりで大きく,  $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 程度と推察できる。これらはきわめて大まかな見積りであるが, いずれにせよ結晶純化のよい目安としてこのような吸収スペクトルを使うことができる。

通常このような物質での固有の最低励起状態は一電子近似によるいわゆるバンド構造のギャップエネルギーよりわずかに小さいエネルギーに現われる励起子状態である<sup>4)</sup>。励起された電子と残された正孔が, クーロン力で引き合う分だけ(励起子の束縛エネルギー: Ex)  $E_g$ より低エネルギーで励起子の基底状態への吸収が起こる。吸収端の辺りの光スペクトルはその影響を強く受ける。前述のギャップ付近の電子状態の詳細な知識はそうした励起子スペクトルの解析, 特にそのゼーマン効果の解析によってもたらされるのである, AlNの吸収端スペクトルではいまだに励起子による明確な構造は観測されていないが, その影響はすでに出ているものと考えられる。例えば Yim 等による吸収スペクトル(付録1参照)で exponential に吸収が起こっている部分は, 励起子-フォノン(特に LO フォノン)相互作用で生ずる特徴的な形をしている<sup>4)</sup>。吸収の飽和するあたりに励起子

の共鳴点があるものと考えらる。E<sub>g</sub> はそれより E<sub>x</sub> だけ高エネルギーにあるであろう。われわれの測定ではこの場合より吸収係数が一桁ほど低いところで 6 eV に達している。そこから Yim 等のデータと平行に exponential に吸収が起立すると吸収の飽和一励起子の共鳴点—は 6.4 eV ほどになる。ただし、Yim 等の試料はエピタクシャル成長させたもので基板との熱膨張係数の差を考慮すると AlN には c 軸と垂直な圧縮力がかかりその大きさは面と垂直の方向について不均一にかかっているはずで、それと結晶中の不完全のために彼らの exponential な吸収の起立はわれわれの単結晶に比べてゆるやかになっていることが考えられ上記のように平行に外そうするのは適当でなからう。前記の温度効果も考えてこの物質固有の (0°K) の励起子の基底状態が 6.3 eV 付近、以下に記す E<sub>x</sub> の見積りを入れて E<sub>g</sub> は 6.3~6.4 eV にあると推定できる。これらを実験的に確認するには厚さが 1 μm 程度の良質の単結晶による吸収の測定か、この例のように厚い結晶ならば反射の測定で励起子による異常分散を見出す必要がある、予想される波長が真空紫外領域にはいることなどのため、いまだに測定に成功していない。

ここで励起子の半径と束縛エネルギーを見積ってみる。励起子の基底状態の半径は  $a_{ex} = a_0 K_s m / \mu$  である。a<sub>0</sub> はボーア半径 K<sub>s</sub> は静誘電率、m は電子質量、 $\mu = [1/(m_e^{-1} + m_h^{-1})]$  で m<sub>e</sub>, m<sub>h</sub> はそれぞれ電子、正孔の有効質量である。GaN と AlN のバンド計算<sup>付2, B3)</sup> を比較してみるとギャップ付近の伝導帯、価電子帯の曲率はほぼ同じで GaN の有効質量<sup>9)</sup> を借用してよさそうであるが、AlN の E<sub>g</sub> が GaN のそれよりはるかに大きいので GaN の値の 5 割増をとると、 $\mu = 0.23 m$  となり  $a_{ex} = 21 \text{ \AA}$  となる。E<sub>x</sub> = R a<sub>0</sub> a<sub>ex</sub> K<sub>s</sub> (R はリドベルグ定数: 13.6 eV) はほぼ 40 meV となる。励起子による吸収や異常分散が明確に観測されるためには、少なくとも平均としてその半径内に不完全があってはならない。今のおおざっぱな見積りからすると少なくとも 10<sup>-3</sup> 以下の濃度の不完全を有する結晶が必要になる。さらに詳細な励起子スペクトルの解析にはより高純度の結晶

が必要なのはもちろんである。また以下で扱う問題も含め AlN のような異方性結晶について詳細な知識を得るには c 軸を含む面が発達した結晶が必要となる。結晶育成に関する研究 (第 4 章参照) の結論では気相成長では雰囲気は純粋であるほどそのような結晶が得られやすいとのことで純度とハビットへの光物性研究からの要求からみてそれは好都合な結論といえる。

前述のように AlN では E<sub>||c</sub> の光に対する吸収端が E<sub>⊥c</sub> に対する吸収端より低エネルギーに現われる。この事実に関し以下のような問題があることを指摘したい。一般に direct ギャップ型の A<sup>N</sup>B<sup>s-N</sup> 型化合物の伝導帯の底は陽イオンの s-様軌道から、価電子帯の頂は陰イオンの p-様軌道からできている。価電子帯はスピン—軌道相互作用、ウルツ鉱型の結晶ではそのほかに軸性結晶場も加わって p-様状態の縮退がとけて価電子帯端の分裂が起きており、それが E<sub>||c</sub> と E<sub>⊥c</sub> の光に対する吸収端のずれをもたらししている。この問題は II-VI 族のウルツ鉱型結晶について詳しく調べられ、ZnO を除き E<sub>⊥c</sub> に対するバンドギャップがエネルギー最低であって理論的にもそれはよく説明できる。ZnO についてはこの問題に関し多くの議論がなされた。結局、最低エネルギーバンド端は E<sub>⊥c</sub>, E<sub>||c</sub> の両方の光に対して現われ E<sub>⊥c</sub> のバンド端が次にエネルギーが大きいとされている。これは他のウルツ型 II-VI 化合物と逆転している。そうなる原因は酸素の p-様軌道のスピン軌道相互作用が小さく、さらに他の化合物とその符号が逆であるためと解するのが良いのであるが、符号逆転の原因は O の p-様軌道へ Zn の d 様軌道の混入することで一応説明できる。さて AlN では価電子帯の頂が窒素の p-様軌道からできていてウルツ鉱型 II-VI 化合物と同様に考えてよいはずである。事実吸収端の異方性はそうした考えで説明されている。すなわち Pastrňák 等は<sup>付2, P6)</sup>窒素の p-様軌道のスピン軌道分裂は小さくてほとんど無視できる程度で軸性場だけで分裂が生じているとし、しかも分裂した状態の順序が他のほとんどのウルツ鉱型とは逆になっていると考えて吸収端の異方性を説明している。二つの異なる方法によるバンド計算の結果もそうな

る<sup>#2, H1, B3)</sup> (文献付2, H1 で AlN は ZnO 型としているのは納得できない。) ここで二つのことが問題になる。一つは軸性結晶場による分裂がなぜ ZnO を含めた同類の化合物と逆になるかということ、他の一つは同じ窒素を含む GaN では AlN と ZnO と異なり CdS 等と同様の微細構造をとることである。前述のとおりこの微細構造の原因は価電子帯のものでそれはほとんど陰イオンの価電子から作られるため陰イオンの同じ化合物ではそれが似ている。したがって GaN と AlN との違いの原因は解明されねばならない問題である。これら二つの異常は、将来、吸収か反射をエネルギーの高いところまでとって確認されなくてはならない。吸収係数の飽和するところまで測定したら GaN 型か、ZnO 型であったという可能性が残る。後者なら依然として前者との相違が問題となる。もし現在のままが正しいとすると、その原因は AlN の  $c/a$  が小さいことに大いに関係ありそうである。現在どおりあるいは ZnO 型の場合、GaN との相違はさらに陽イオンの軌道の価電子帯の  $p$ -様軌道への混合の効果によるのかも知れない、Bloom はバンド計算で<sup>#2, B1)</sup> pseudopotential の  $[103]$  方向の form factor の大きさに結晶場分裂による準位の順序が敏感なことを指摘しているがその物理的意味には触れていない。

前文節の問題も励起子効果を別にしてはかたづかない。励起子のエネルギーは前述のクーロン束縛エネルギーだけでは決まらず一つ近似を進めると励起子を作る電子と正孔のスピンの交換エネルギーを考えなければならない。また交換相互作用はエネルギー準位ばかりでなく光と励起子の相互作用の大きさに大きな影響をおよぼす<sup>7, 8)</sup> この交換効果は励起子半径が小さいほど大きく、II-VI 化合物でそれが小さい ZnO ではこの交換効果によるエネルギーはクーロン束縛エネルギーの20%にもなる<sup>9)</sup>。AlN でも同程度と予想できる、AlN で近い将来励起子スペクトルが観測されるようになりこれらの問題が解かれることが待たれる。このような問題は根本的には化学結合の問題であってそれを近似的に解く各段階で今までに記したような描像が現われるとあってよからう。当研究所

でも化学結合の問題が一つの大きなテーマとなっているが、それには光物性的にアプローチできる。このようなとらえ方があって物質を理解するのに大きな役割りををはたしていることを指摘しておきたい。

## 7.3 ルミネッセンスと結晶不完全性

### 7.3.1 半導体的中心とルミネッセンス

窒化アルミニウムの光物性に関する研究の歴史は1928年に Tiede 等<sup>#2, T3)</sup>が粉末の燐光について記載したところに溯る。以来30年程度われわれの知る限りでは目立つ研究はなされなかったが、1960年前後から多少の進展がみられ、付録1に要約されるようにたとえば AlN の蛍光体への応用を考へルミネッセンスに関する研究が各種の励起(光・電子線・電場等)、各種の不純物(酸素・シリコン・銅・マンガン・ユーロピウム・サマリウム等)についてなされている。しかしながら関与する中心・準位などの詳細について未知の点が多い。便宜上重要な中心を遷移元素およびその他に二分して扱い、ここでは後者に分類される諸問題を、第2項で前者のそれらを取り上げることにする。

まず当研究グループで作成した窒化アルミニウム粉末と単結晶について得られた結果の概要を記す。アーク法を用い純度に十分留意して作成した AlN 粉末は 253.7nm の紫外線照射を受けるとかなり弱い堇色発光を示す。その試料を用いて昇華再結晶化法により純度に注意を払って作成した単結晶ではこの種の発光が認められない。(しかし市販の粉末を用いて作成した単結晶では条件次第で黄緑の発光が認められる。) 粉末と単結晶におけるこの相違はおもに単結晶製造にあたり昇華再結晶化法(作成中の温度はおおむね 1,800~2,000°C)を用いていることによる。すなわち気相が介在し、不純物のほとんどが結晶成長温度領域で比較的高い蒸気圧を持ち、しかも AlN 中でそれらの拡散係数が小さいことに起因すると推定される。この種のルミネッセンスについては付録1に記されるような幾つかの研究がある。また Si をドーブした場合に類似のルミネッセンスが報告されている。以下に多少の酸素

を含む条件（酸素濃度は従来研究に用いられてきた試料の中で最小の部類にはいると考えられる。）で Si ドーピングした場合のルミネッセンスに関する研究について記す。

まず AlN 粉末の成型試料を 2 種類作製した。一方は当グループでアーク法により合成した純度の良い AlN 粉末を加圧成型後焼結したもの（以下単に undoped AlN と書く）。他方はそれと同じロットの AlN 粉末に重量比 1.1% の Si を加え同条件の加圧成型と焼結を行なったもの（以下単に Si-doped AlN と書く）である。発光励起のため波長 253.7nm の紫外線（光子エネルギー 4.89 eV）を用い室温で測定した。図 2 に表わされるように undoped AlN の発光スペクトルは帯状でピークエネルギー 3.4 eV、半値幅約 1 eV である。Si-doped AlN の発光も帯状で約 0.2 eV 離れた二つのピークを持つ。ピークのほかに肩状構造が認められ、それらを考慮すると両

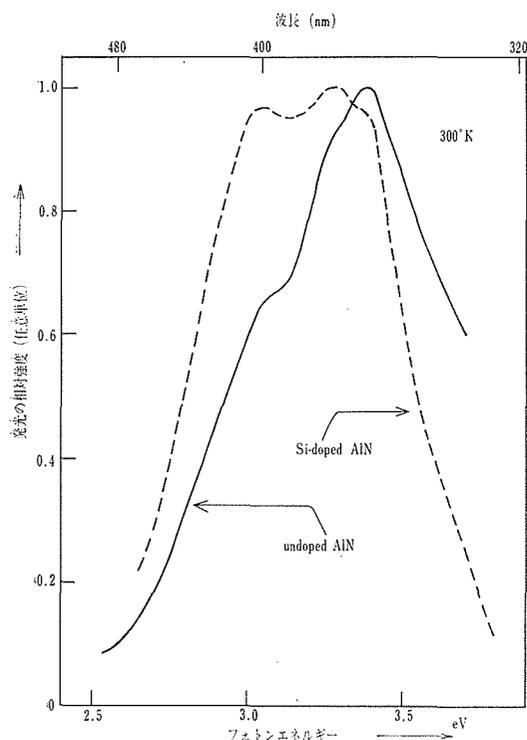


図2 AlN 粉末焼結体のルミネッセンススペクトル。励起は波長 253.7 nm の紫外線による。発光強度についてはおのおの試料とも、最大のところを 1.0 に正規化したがおのおのの試料とも、最大のところは Si-doped AlN の方が数十倍程度大きい。

方のスペクトルとも一応形状から判断するかぎり少なくとも三つの発光帯からなっていると考えられる。それらのピークエネルギーはおおよそ 3.40 eV (かりに S1 帯と呼ぶ)、3.25 eV (S2 帯)、3.05 eV (S3 帯) である。Si をドーピングするとすべてのバンドの発光が強められ、特に長波長バンドほど著しい。励起光の光子エネルギーは AlN のバンドギャップエネルギーより小さく、従来酸素によるとされている吸収帯（前節参照）で刺激していることになる。これら発光帯を他の報告と比較してみる、Karel 等<sup>付2, K6)</sup>は undoped AlN について 3.29 eV 付近にピークを持つバンドを認め、それを酸素によるものと推定した。一方では Karel<sup>付2, K1)</sup>等はそれに先立ち Si をドーピングした試料について 3.18 eV 付近にピークを持つバンドを得ている。Pastrňák<sup>付2, P20)</sup>等の測定でもピークのエネルギーは 0.1 eV 程度の相違を除けばほとんど同じ値である。われわれの得た三つのバンドの中で、S2 のピークエネルギーは従来の研究による値にほぼ近いが、S1 と S3 については多少の相違がある。現段階でその相違について立入った考察はそれほど意味がないと思われる。これらの発光の原因となる中心と遷移に関して以下のように考えることができよう。

原料粉末中の不純物としては酸素が主でほぼ 0.8~2.5 weight %, そのほか Si などが微量含まれている。われわれが行なった焼結過程で酸素が五分の一程度に減少することがほかの例について知られていて最終的に測定に用いた試料の酸素濃度は約 0.2~0.5 % と推定される。この O はおそらく N を置換してドナー的中心 ( $O_N$ ) を作るだろう。Si は四配位半径が Al より小さく N より大きいので Al を置換してドナー的中心 ( $Si_{Al}$ ) になる可能性が高そうであるが、結合に部分的にイオン性が混じっていることを考えれば N を置換してアクセプターの中心となる可能性も否定できない。このような置換が起こる際、荷電が補償される必要がある。不純物の大半が O である場合には Al 位置の空孔 ( $V_{Al}$ ) が生じて補償が行なわれると考えてよいだろう。大半が Si である場合には Si が N を置換しないならばやはり  $V_{Al}$  で補償されよう。Si が N を置換することも可能で

あれば、Si が Al と N 両位置に入りいわば自動的に補償が行なわれる。(この場合  $Si_{Al}$  と  $Si_N$  とで前者の濃度が大きければ、差に相当する分の補償の役割を  $V_{Al}$  が果す。) O と Si が共存すればさまざまな場合が考えられる。実際には C の影響を多少加えて考える必要があり、C は容易に Al と N 両方の位置に置換してそれぞれドナー的、アクセプター中心となるであろうが、およそその見当として Si に準じて考えてもよいと思われる。また、これら中心が結合したさまざまな複合中心もできると考えられる、例えば  $V_{Al}-O_N$ ,  $V_{Al}-O_{N,2}$ ,  $V_{Al}-O_N-Si_{Al}-O_N$ , 等であり、こうした複合中心も全体としてドナー的あるいはアクセプター中心とみなしてよい場合がある。発光遷移についても多くの可能性が考えられる。中心自体に局在した励起状態からの遷移、異種中心間のいわゆるドナー・アクセプター遷移、あるいは結晶状態(許容帯)から上記の不完全中心のつくる準位への遷移などである。みかけ上ひとつに見える発光帯でもこれらの幾種かの中心あるいは幾つかの遷移に基づくものが重なってできている場合もある。これら中心と遷移を決定するにはなお多くの研究がなされねばならないことはいまでもない。AlN 中では不純物と欠陥が容易に拡散しそうもなく、不完全中心の制御がかなり困難と考えられる。結晶作成中の瞬間ごとに導入される不完全性中心が作製終了後平衡に達しないまま残るとすれば、相当多種の準位が少ない種類の不純物から生じることがあり得よう。この事情が AlN 等窒化物で見られるこの種の発光の解明に大きな壁となるように考えられる。

### 7.3.2 遷移元素不純物によるルミネッセンス

d 遷移元素の内では一応 Mn のみが有効な発光中心になると最近までいわれている<sup>(付2, K6)</sup>。稀土類元素については Sm と Eu が 3 価または 2 価ではいって発光すると報告されている(付録 1 参照)。これらいずれも粉末についての試みである。われわれは単結晶へ Mn および二三の稀土類をドーピングすることを試みた。昇華再結晶法で作られた結晶への導入にはいずれも成功しなかった。不純物の種類によらず試料の表面が荒れて白くなり低温で桃色の発光(実際にはほぼ可視波長

全域にわたるスペクトル)が認められた。これは単にドーピングの際、結晶の表面近傍が荒れて禁止帯中に多数の準位が生じた結果と考えられる。イオン半径と化学性の相違などから判断するに稀土類元素を単結晶にドーピングすることは困難なようである。Fe を用いた VLS 機構で作成した結晶中には Fe が実際に取りこまれていることが確かめられているにもかかわらず、おおよそ結晶中の一部に高濃度で偏って分布するためと考えられるが、紫外線励起により特に発光は認められなかった。

Karel<sup>(付2, K3, K4)</sup>等は Mn の入った試料で低温で構造を示す発光を観測しそれを解析したが、ここにその結果を要約する。ESR の結果から判断して Mn はその場合 4 価イオンになっており、はいる位置について三つの可能性がある。スペクトル(付録 1 参照)に現われている構造はおそらく Mn 近傍の赤外不活性の準局在フォノンによるものと考えられる。4.2°K で強度が最大の線が純電子遷移による(0-フォノン線と呼ばれる)ものであり、ほぼ 5,900 Å にある。そこから長波長側へおよそ 160 cm<sup>-1</sup> の間隔で強度がポアソン分布で表わされる発光帯が続いており、それは基底状態の振動構造によっている。彼らは各線の幅は当該電子の母体結晶の LO-フォノンとの相互作用によっていると結論している。

II-VI 族および III-V 族化合物の中で Mn が 2 価ではいる例はかなり知られているが 4 価ではいる例はわれわれの知る限りではないと思われる。AlN にはなぜ 4 価ではいるか興味深い。ただし 2 価ではいる場合もあるという<sup>(付2, A1)</sup>が 4 価の方がはいるやすいようであり、その理由として、一つには AlN 中にはイオン半径が小さいイオンの方がはいるのに有利であること、さらに AlN 中には酸素がある程度含まれておりドーピング中に多少酸化的雰囲気の影響を受けやすいことなどが挙げられよう。なお 4 価ではいれば荷電補償などのため他の不完全中心が結びついて複合中心を形成する可能性があるであろう。いずれにしても Mn 中心の位置の決定およびそれが複合中心を形成するか否かの判定に当っては、粉末試料でなく単結晶へのドーピングを行ないその吸収スペクトルを詳

細に解析することが肝要であるが、われわれは前記のごとく成功しなかった。この発光帯の最も大きい励起帯は前述の酸素に起因するとされている発光の励起帯と一致し、エネルギーがO中心からMn中心へ効率良く伝達されることを示している。しかしMnによる発光帯よりすぐ短波長側にMn自身による吸収がみられるはずである。前記のようにその測定はできないが発光の励起帯を調べて同様の情報を得る可能性がある。われわれはこのために粉末でMnのはいった試料を作りMnによる発光の励起スペクトルを測定することを試みた。発光が弱いのでアルゴンイオンレーザーの数本の発振線とダイレーザーを励起のため用いて測定した結果では確かに480nmより発光帯の短長波端へかけて励起帯が存在することがわかった。しかし発光帯と鏡対称をなすような励起スペクトル(吸収帯)は見い出されていない。励起光が必要波長域を連続にみだすには不十分であったので、これだけから配位子場を解析し得ないので引続き強い適当な連続光源を用いてあるいは発光効率の良い試料について測定を行なう必要がある。

われわれはさらに前述のフォノン構造自体に関心を持ち、その関連として付録に記すZnS:Mnの研究も行なった次第であるが、ここに既往の理論<sup>10)</sup>に照らして二三のことを指摘する。一般に電子格子振動相互作用がある場合、発光の強度 $W_n$ は以下のように表わされる。

$$W_n \propto \exp(-S) \cdot S^n / n!$$

ここで $n$ は放出するフォノンの数で上記スペクトルの零フォノン線を0として数えたピークの番号に相当する。Sは電子と振動の結合の強さを示すパラメーターであり、基底および励起状態の振動平衡点のずれとポテンシャル曲線の曲率(フォノンのエネルギー)に関係する。この発光強度分布は前述のポアソン型である。この理論の意味するところはSすなわち電子格子振動結合が大きい場合上式で確かめられるように発光に伴って放出されるフォノン数が多いような発光成分が卓越し、全体のスペクトルはベル型になる(前項のルミネッセンスはこの型に近い)が、Sが小さい場合にはAIN:Mnで得られるような非対称のス

ペクトルになるということである。さらに格子定数 $l$ と電子波動関数の拡がり(大雑把な量であるがかりに平均さしわたし $r$ としておく)を目安にとれば、 $r$ に関して以下のことがいえよう。すなわち $r$ が $l$ よりある程度大きい場合にはSは小さく、当該電子は音響モードより光学モードフォノンと強く結合する。これはII-VI族、III-V族化合物でバンドギャップエネルギー付近にほとんど例外なく出現するedge emissionと呼ばれる発光に典型的に現われる。(AINにあっては比較的浅い準位を作るようなドナーとアクセプターがいればこの種の発光がみられるはずである。)  $r$ が $l$ よりある程度小さい場合にもSは小さくなるが電子は音響モードおよび光学モードとほぼ同じ強さの結合をする。また、 $r$ が $l$ と同程度の場合Sが大きくしかも両方のモードが関与して細かい構造が目立たない発光帯になる。(前述のAINの堇色発光はこの場合に相当する。) AIN:Mnの場合明確に現われている約 $160\text{cm}^{-1}$ のフォノンは前述のように準局在モードとされているが、確認されたものではない。実際にはこのフォノンのほかに数種類の格子フォノンの構造が発光に重なって出ていることがスペクトルの解析で確かめられている<sup>付2, K4)</sup>。Mnが4価で単位格子に比べ小さい範囲に電子が局在していれば、このようなフォノン構造の現われ方はまさに上述の理論の $r < l$ であってSが小さい場合に対応すると考えられる。将来、約 $160\text{cm}^{-1}$ のフォノンの起源が確定される必要がある。

#### 7.4 光物性材料としての可能性

AINに関し研究、考察した立場から表題の問題に関し若干の検討を加える。

照明用あるいはTV用の蛍光体としての可能性はほとんどないといってよからう。この種の蛍光体は粉末でよいのであるが、AINでは粉末であっても通常有効な発光中心となる遷移元素、稀土類のドーピングがかなり困難であるし、さらに発光の効率を下げるような余計な不純物、欠陥の除去もかなり困難と考えられるからである。さらにAINにして初めて持ち得る発光の特性でこの応用面に関して特別のものがありそうもないから

である。

電気から光へ直接に変換するための材料としてはあるていど可能性もあろうか。AIN で青から紫外域にかけて発光が得られるかも知れない。青に関しては SiC, GaN, 幾つかの II-VI 化合物などがすでに研究されておりそれらは半導体的特性も持っているので AIN がそれらより有力ではありそうもない。AIN の半導体性の付与に関する見通しは明かるくない<sup>(付2, Y1)</sup>。ただ MIS 構造等により 2,000 Å 台の発光が得られるようになるこの物の特徴が生きてきて何か用途も出るかも知れない。

レーザー材料としてはどうか。ルビーや YAG 型の材料としてはほとんど問題にならない。塊状で質のよい結晶はまずできないだろうし蛍光体への応用でもふれたように遷移金属のドーピングも容易ではなさそうだからである。ただし数ミリの大ききで励起子発光が効率よく出るような良質の結晶は近い将来得られよう。すると励起子の関与するレーザー作用が電子線刺激あるいは他のレーザー刺激で起こる可能性はあろう。研究の当初このことに強い関心を持ったので少し詳しく論ずることにする。この可能性の根拠は幾つかあるが、まず類似の電子構造を有する ZnO, CdS でかかる現象が見い出され、(例えば<sup>2)</sup>) さらに一番近縁の GaN においてもレーザー作用が報告され<sup>1)</sup>非常に光利得が高いという事実をあげることができる。自由励起子は半整数スピンの粒子から成る準ボーズ粒子であるから、励起子状態自身の逆転分布を起こすことはできないが、他の励起—フォノンや励起子自体—との結合によるパラメトックな増幅作用で光の増幅が起こり得る<sup>13,13)</sup> また束縛励起子、特にその二電子遷移の発光は逆転分布型のレーザー作用を起こす(例えば<sup>2)</sup>) これらはどれも実際に観測されている<sup>13,14)</sup>。前二者は励起子エネルギーからフォノンエネルギーあるいは励起子の束縛エネルギーだけ低エネルギーのレーザー光となる。7.2 での見積りやフォノンエネルギーからその波長を見積ると 2,100 Å 前後となり、実現すれば固体のレーザー作用としては最短波長となる。結晶が強いこと熱伝導度が高いことも、予想されるかなりの刺激入力—GaN

からの類推で数 Mw/cm<sup>2</sup>—を考えると、好条件といえる。ただし実用価値については未知数である。ガスレーザー、液化希ガスレーザーや非線型効果による波長変換でこの波長域あるいはより短波のコヒレント光が得られているからである。

以上のほか、紫外の光から電気への変換材料(光伝導体あるいは光電池) すでにかなり研究のある圧電性を利用した超音波材料<sup>(付2, W1)</sup>の応用として光の変調材料等々の応用も考えられよう。このような応用においても前記の応用にしてもエビタキシー法などによる膜の作製が重要になるものと考えられる。前節までに扱ったような基礎物性の解明あるいはそれに伴う製法技術の基礎がためがこのような応用への近道であることは論ずるまでもなからう。

## 7.5 本章の総括と結論

初めに AIN 研究における光物性研究の意義にふれ、7.1 で旧来の研究を概観しながら本物質の光物性的研究の問題点と意義を考察し、固有の性質のある種のもの解明によって A<sup>N</sup>B<sup>8-N</sup> 型の化合物の一つとして他の物質との比較において諸性質を眺められるとき意義深いものとなるだろうこと、その意味から、バンドエッジ付近の微細な電子構造や、ドナー、アクセプターの中心の解明を他の化合物並にすることが重要なことを論じた。7.2 では基礎吸収端の問題にふれた。単結晶で良質のものについて吸収スペクトルを測定した結果、その結晶では酸素不純物と不完全性がすでに報告されている例より少ないだろうと結論し、吸収端の温度変化、励起子効果について検討しさらにバンドエッジの微細構造に関する問題点を指摘した。7.3 ではルミネッセンスについて記述し、ドナー、アクセプターの中心の関与する発光のモデルを整理し、さらに Mn 発光の特徴的ふるまいについて論じた。7.5 においては AIN の光物性的応用に関して考察し、光電変換、光変調材料として可能性がありそれに関して薄膜作製が重要であろうと推定した。さらに励起子の関与するレーザー作用が 2,000 Å 台で起こる可能性があるが、この点むしろ基礎的興味が強いと予測した。これに関しあるいは前記の基礎的物性に関してさらに解

明を進めるには、より純度の高い単結晶とそれへの制御されたドーピングが不可欠であるがそれらのいずれもがかなりむずかしいことからして方向と方法に関し今までの研究を基礎とした慎重な検討が必要であろう。

## 参 考 文 献

- 1) J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, (1970) 317.
- 2) P.J. Dean, "Applied Solid State Science Vol. 1" (R. Wolfe, ed.), pp. 2~151. Academic Press, New York, 1969.
- 3) S. Shionoya, "II-VI Semiconducting Compounds" (D.G. Thomas, ed.), pp. 1~39. Benjamin, New York, 1967.
- 4) B. Segall and D.T.F. Marple, "II-VI Compounds" (M. Aven and J.S. Prener, ed.), pp. 319~381. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- 5) D.L. Dexter, "Solid State Physics Vol. 6" (F. Seitz and D. Turnbull, ed.), pp. 353~411, Academic Press, 1958.
- 6) B.B. Kosicki, R.J. Powell and J.C. Burgiel, Phys. Rev. Letters, 24 (1970), 1421.
- 7) Y. Onodera and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), 833.
- 8) D.W. Langer, R.N. Euwema, Koh Era and T. Koda, Phys. Rev. B, 2 (1970), 4005.
- 9) P.G. Rohner, Phys. Rev. B 3 (1971), 433.
- 10) Y. Toyozawa, J. Luminescence 1, 2 (1967), 632.
- 11) R. Dingle, K.L. Shaklee, R.F. Leheny and R.B. Zetterstrom, Appl. Phys. Letters, 19 (1971), 5.
- 12) H. Haug, J. Appl. Phys. 39 (1968), 4687.
- 13) C. Benoit a la Guillaume, J.M. Debever and F. Salvan, Phys. Rev. 117 (1969), 567.
- 14) Koh Era, D.W. Langer, J. Appl. Phys. 42 (1971), 1021.

## 8. 当グループの試料による AlN に関する研究

当グループが提供した試料を用いて、当研究所の他のグループに属するメンバー等が行なった研究で以下に述べるような結果が得られている。

### 8.1 ESR の研究<sup>1)</sup>

アーク法で作製した AlN の粉末の ESR を調べたところ、 $g = 1.9910 \pm 0.0003$  の位置に強い吸収があり、この吸収は光を当てることによって強くなることを見出した。この吸収は単結晶の場合はないことから、不純物または欠陥によって起こるものと思われるが、同定を下すことができないまでにはいたっていない。

### 8.2 熱伝導度<sup>2)</sup>

当研究所で作られた焼結体の熱伝導度は高温領域においては田中等によって、低温領域については、Slack 等によって測定されている。

田中らは電子ビーム法を用いて  $1,250^{\circ}\text{C} \sim 1,630^{\circ}\text{C}$  の範囲で測定して、 $0.018 \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{deg}$  前後の値を得ている。ホットプレス法による焼結体についても同様の実験を行ない、約  $0.04 \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{deg}$  という値を得ている。

Slack は当所提供の試料を含めて世界各国の試料の熱伝導度を  $3 \sim 300^{\circ}\text{K}$  の範囲で測定し、不純物酸素の含量が、熱伝導度に大きな影響を持つこ

とを結論している。

### 8.3 X 線のコンプトン散乱<sup>3)</sup>

AlN の電子状態を理論的に計算したものと、コンプトン散乱の測定から得られた結果とを比較して、イオン結合性の上に共有結合性を考慮しなければならないことを示した。

### 8.4 陽電子消滅に関する研究<sup>4)</sup>

各種無機化合物の陽電子消滅に関する研究の一環として、ホットプレスした AlN 内の陽電子の寿命の測定が行なわれた。

#### 参考文献

- 1) M. Tsukioka, H. Nozaki and M. Iwata; Journ. Phys. Soc. Jap. 29(1970)239.
- 2) T. Tanaka and H. Suzuki; 窯業協会誌 78 (1970)175.  
G.A. Slack; J. Phys. Chem. Solids 34 (1973)321.
- 3) S. Hosoya, T. Fukamachi and M. Shimazu; Journ. Phys. Soc. Jap. 30(1971)202.
- 4) 津田惟雄他：昭48日本物理学会年会（九州大学）にて口頭発表

## 9. 将来の展望

われわれが1967年窒化アルミニウムの研究に着手したころに比べて、かなりいろいろのことがわかってきたとはいえ、まだまだわからないことが多い。今回窒化アルミニウムグループは解散再編成することになったが、今後研究すべき問題点が数多く未解決で残された。これらの中で主なものについて列挙しよう。

合成については二つの大きな問題がある、第1は酸素不純物の問題である。合成物を粉末の状態で空気にさらすと0.1%の order の酸素がはいり込む。この程度の量のいったんはいった酸素を除去することは現在のところ困難である。したがって空気に触れさせないで、結晶または焼結体まで持って行くことが必要であろう。ダイヤモンドやSiC中に $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$ の微量の窒素が含まれると、その物性に影響があることが知られている。AlN中の酸素も少なからざる影響を持っているものと考えられるので、酸素を含むことの少ない試料の合成が切望される。

第2の問題は価格の問題である。AlNは耐火物として高温強度が高いという特長があるが、価格が高いため実用化がなされていない。かつて、Serpek が試みたアルミナと炭素の混合物を窒素気流中で、高温で反応させる方法で、かなり能率よくAlNが得られる。この方法によれば、かなり低価格での合成が期待される。酸化物などとの複合焼結体が耐火物として使われるものと考えられるが、そのための原料としては、この方法がきわめて有望であろうと思われる。

結晶育成の問題は、高温下(約2,000°C)で行なう必要があること、気相成長であることなどで成長条件を抑えることがかなりむずかしい。さらに不純物の影響が加わるので、事態は一層複雑になる。ある種の形態の成長機構については、われわ

れによって明らかにされたが、未解決の問題は多い。ことに高純度の単結晶の育成、所望の不純物の Doping 等ぜひ解決したい問題が残っている。このためには、温度および温度勾配の精密に制御できる高温炉の作成と、清浄な雰囲気の中での作業ができることが必要と思われる。高純度の大型単結晶は、単に物性研究用のみならず、電子工学的応用も広いと思われるので、ぜひ作り出されることを切望する。

緻密な高純度の焼結体は、上記の目的の単結晶の代りになり得るもので、加圧焼結によって作製する技術の完成が望まれるが、焼結体研究の主力は、実用的な耐火物としての複合焼結体の方向にむかうものと思われる。

窒化物絶縁体薄膜が、酸化物絶縁体薄膜に比べて、イオンの拡散性などの点で勝っていることは知られているが、製作が容易でないため実用化が遅れている。しかし、われわれの研究によって、一つの難関が克服されたと考えられるため、今後窒化物薄膜の応用は大きく発展するものと確信する。

光物性については第7章に詳しく述べられているが、他の諸物性についても、付録1に見られるとおり、一応のことは調べられている。しかし、精しいことになると、まだこれからというところである。

共有結合性とイオン結合性を併せ持つ結晶の研究を進めて行く上で、窒化アルミニウム物性の解明は大きな意義を有していると思われる。

われわれがこの物質の研究に着手した時に比べて、この方面の研究は、少しずつではあるが着実な進歩が見られる。われわれは再編成されたグループにおいても、この方面の研究の進展に一層の努力をつくす覚悟である。

## 10. 謝 辞

本研究を遂行するに当って、懇切な御指導と強力な御支援を賜った前所長山内俊吉先生に厚く感謝の意を表わします。数が多くていちいち御名前をあげるわけには行かないが、当研究所の職員諸氏から受けた御指導，御援助は研究推進に当って強力な支えとなったことを記して謝意を表わします。

第1章に記した客員研究官の両先生はじめ，研究会のメンバーの諸先生からも適切な御助言，御協力を頂きました。酸素の分析については，東芝総研の藤井勲博士，大阪工技試の中根正典博士の御好意によりました。ここに併せて厚く御礼申し上げます。

# 付録 1. AlN に関する資料

1973 年初めまでの主要なデータを集めたものである。文献で ← でつないだ右のものは直接あたらないかかった原論文である。

## [1]

- 分子量  $26.98154 + 14.0067 = 40.988$  IUPAC, 1971 の表による。
- 密度  $3.260 \text{ g/cm}^3$   
X線データ [T2] より計算, [J3] によると  $3.262$
- 結晶の色 無色透明のはず (吸収端 $\sim 2.000 \text{ \AA}$ ) 通常褐色 (過剰 Al による?) や薄青色 (O, C の混入による?)

T2  
J3

## [2] 結晶学的データ

- 結晶系 六方晶系 (hexagonal)
- 結晶構造 ウルツ鉱型 (wurtzite)
- 空間群  $P6_3mc$
- 格子定数  $a = 3.111 \text{ \AA}$   
 $c = 4.980 \text{ \AA}$  ([J3] によると  $4.978$ )  
 $c/a = 1.600$  (この値は類縁化合物中最小の一つ,  $\text{ZnO} = 1.602$ ,  $\text{InN} = 1.611$  がこれに次ぐ [J3])  
C, O が混入しているものでは  $a = 3.11 \sim 3.13$ ,  $c = 4.98 \sim 4.93$  と  $a$  の増大と  $c$  の減少が認められる。 [T2]

T2  
T2

- 多形の存在は認められていない。
- へき開面 記載なし (本文 7.3 参照)

## [3] 化学結合

- 結合距離  
 $a = 1.917 \text{ \AA}$ ,  $b = 1.885 \text{ \AA}$
- 結合角  
 $\alpha = 107.7^\circ$ ,  $\beta = 110.5^\circ$

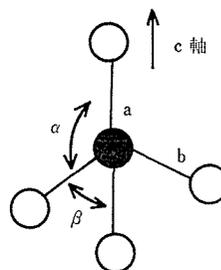


図 1

J2, J3

- 結合のイオン性 (完全共有性: 1.00, 完全イオン性: 0.00)  
Pauling: 0.43, Coulson: 0.36, Phillips: 0.449 Phillips scale による比較: —  
(1) AlN の値は II-VI と III-V 半導体化合物の中間. (2) 近縁化合物の値: GaN; 0.500, BN (Z.B.); 0.256, (3) 等電子化合物: SiC; 0.177, BP; 0.006, (4) 値の近いもの: AlSb; 0.426, InP; 0.421

V1

### ○結合の有効電荷

$\Delta$ Szigeti charge  $e_s^*$ :  $|e_s^*/e|$  ( $e$ : 電子の電荷) として  $1.2$ [C3],  $1.17$ [A3], この値は他の III-V 化合物に比しきわめて大きい (GaP 等で  $0.30$  前後), 常光, 異常光に対する屈折率とイオン分極率に関する理論 [K9, K10] から求めたものが  $1.2$  [R6],  $\Delta$ Callen charge  $e_c^*$ :  $|e_c^*/e| = 0.47$ [O1],  $e_c^* = \{(\epsilon_\infty + 2)/3 \epsilon_\infty\} \cdot e_s^*$  のはず.  
 $\Delta$ 小川 charge [O1]  $e_o^*$ :  $|e_o^*/e| = n|e_s^*/e|$  は  $2.6$ ,  $\Delta$ 小川 charge はほとんどの III

C3, A3

K9, K10  
R6, O1

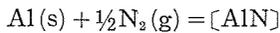
-V で 1.0, II-VI で 2.0 で、それはこれら化合物が共有結合をしているとして生ずる真電荷 (金属が負) を与えるとする考え [S2] は AlN に関してはよくないようだ. ( $e_s^*$ ,  $e_o^*$  はそれぞれ格子点電荷を横波, 縦波に関する電場の補正を行なって現われる見かけの電荷と意味づけられる [O1]).  $\Delta$ 3 価のイオン結合に対し  $3e$  を期待し,  $e_s^*$  より  $1.2/3.0=40\%$  のイオン結合性とする考え [R6] も問題である.  $\Delta$ X 線のコムpton散乱のプロファイルは各種結合モデルのうち  $Al^{3+} N^{3-}$  とした計算プロファイルが一番近いが, モデル間の差よりそれと実験との差の方が大きい [H7].

S2

H7

[4] 熱力学データ

○結晶の生成熱



$$\Delta H_{f,0} = -74.8 \pm 0.3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298.15} = -76.0 \pm 0.3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

J1

○エントロピー

$$S_{298.15}^\circ = 4.816 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

○分解温度

AlN(crystal) と  $Al(g) + \frac{1}{2}N_2(g)$  の  $\Delta F_f^\circ$  が等しくなる温度

$$Td = 2,790^\circ K$$

○融点

推定値として,  $10^5$  bar の圧力下で

$$Tm = 3,300^\circ K$$

I7

○平衡蒸気圧

[H3] の測定値があるが, さまざまなデータを集大成した [J1] の表の抜粋を記す. これから算出できよう.

H3

○凝縮係数 (=凝縮分子数/衝突分子数) と蒸発係数 (=実測蒸発速度/最高可能蒸発速度)

R7

$1,786^\circ K$  の平衡条件下で両係数は確かに一致し,  $\alpha = 2.7 \times 10^{-3}$

○主な熱力学定数の温度変化 [J1] より.

J1

表 1

T°K	cal·mole <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>			Kcal·mole <sup>-1</sup>			LogK <sub>p</sub>
	C <sub>p</sub> <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	$-\frac{(F^\circ - H_{198}^\circ)}{T}$	H <sub>0</sub> -H <sub>298</sub> <sup>o</sup>	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta F_f^\circ$	
0	.000	.000	$\infty$	-0.925	-74.799	-74.795	$\infty$
100	1.360	.519	9.388	-0.637	-75.205	-73.187	159.942
200	4.613	2.455	5.300	-0.589	-75.701	-70.979	77.556
300	7.225	4.861	4.816	0.013	-76.004	-68.549	49.935
400	8.700	7.155	5.119	0.814	-76.149	-66.038	36.080
500	9.701	9.210	5.736	1.737	-76.204	-63.503	27.756
600	10.439	11.048	6.471	2.747	-76.207	-60.962	22.204
800	11.255	14.177	8.020	4.926	-76.166	-55.887	15.267
1,000	11.660	16.738	9.516	7.222	-78.655	-50.634	11.065
1,500	11.923	21.534	12.774	13.140	-78.262	-36.709	5.348
2,000	12.065	24.985	15.415	19.141	-77.881	-22.914	2.504
2,500	12.165	27.690	17.609	25.202	-77.491	-9.218	0.806
2,700	12.100	28.623	18.391	27.639	-77.333	-3.763	0.305

[5] 合成反応

[I] 元素の直接的反応

付録 1. AlN に関する資料

(1) 熔融 Al または粉末 Al と N <sub>2</sub> または NH <sub>3</sub> との反応	R1, Y1
(2) N <sub>2</sub> ガス中での金属 Al 電極間反応	L8
〔Ⅱ〕 Al の化合物と N の化合物との反応	
(1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C + N <sub>2</sub> → 2 AlN + 3 CO	S7
(2) AlX <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> (or N <sub>2</sub> ) → AlN + 3 HX (or X <sub>2</sub> ) (X はハロゲン元素)	C1, Y2
(3) AlCl <sub>3</sub> · NH <sub>3</sub> の熱分解	R3
(4) (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + NH <sub>3</sub> → AlN + 3 HF + 3 NH <sub>4</sub> F	R1
(5) (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (g) + 2 NH <sub>3</sub> (g) → 2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al · NH <sub>3</sub> (s) → 2 AlN (s) + 3 CH <sub>4</sub> (g)	M1
室温 <span style="margin-left: 100px;">1, 200°C</span>	
〔6〕 結晶育成法	
(1) 昇華再結晶法とその類縁の方法	
△ 反応としては前記〔Ⅰ〕-(1)を用いる。ただし、原料を AlN 粉末、焼結体とする場合〔T2, M4, W3, C4, I1〕	T2, M4, W3
Al と N を別に送り込む場合 R4, M4	C4, I1
△ 特殊な方法として AlN のつぼ中に育成するレリー法がある。	
△ この種の方法は多く行なわれ、純度の高い大きい結晶が得られる。	
(2) 反応〔Ⅱ〕-(1)によるもの、純度、大きさともに劣る。	K12
(3) 反応〔Ⅱ〕-(3)によるもの、純度はよいがあまり大きくならぬ。	R3
(4) 化学輸送法	
(a) 非等温プラズマを用いるもの	
Al (s) + (x/n) Cl <sub>n</sub> (g) = AlCl <sub>x</sub> (g)	V2
AlCl <sub>x</sub> (g) + (1/m) N <sub>m</sub> (g) = AlN (s) + (x/n) Cl <sub>n</sub> (g)	
生成速度は小さいが純度は高い。	
(b) Epitaxy 法	
(i) 反応〔Ⅱ〕-(2)を用い、〔C1〕では SiC, AlN の基板を 1,200°C~1,250°C にして 25 μ ほどの単結晶膜を得ている。〔Y2〕ではサファイヤ基板を 1,000°C ~1,100°C にした上に成長。	C1, Y2
(ii) 2 AlN (s) + 6 HCl (g) ⇌ 2 AlCl <sub>3</sub> (g) + N <sub>2</sub> (g) + 3 H <sub>2</sub> (g)	C2
AlN (s) + 2 NH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ⇌ AlCl <sub>3</sub> (g) + 3 H <sub>2</sub> (g) N <sub>2</sub> (g)	
SiC 基板を 1,060°C にして膜を得ている。	
(6) フラックス法	
鉄中に AlN が溶けるので (次項参照) 鉄からの結晶作製の可能性がある。	N1
〔7〕 結晶の成長機構と形態 (本文第 4 章参照)	I3, I4
(1) 針状結晶とホイスカー	
1,550°C~1,700°C 鉄などが融液相となる VLS 機構でのホイスカーの生成	
1,700°C (10 $\bar{1}$ 0) に直角方向に伸びる針状結晶	
1,850°C 以上 (10 $\bar{1}$ 1) に直角方向に伸びる針状結晶	
(2) 葉状結晶	
(0001) が大きく発達し、(10 $\bar{1}$ 0) に直角方向に伸びた結晶、1,700°C 以上で成長し、VLS 機構で伸びた針状結晶から板状に発達したもの。	
(3) 卓板状あるいは平板状結晶	
1,700°C 以上で鉄がない場合、ここで卓板状とは (0001) が大きく発達した六角板状のもの、CO の多い雰囲気ではこの種の結晶ができる。CO が少ない雰囲気では (10 $\bar{1}$ 0) の発達した平板状結晶。	
以上が確認されている。	
他にも多くの報告がある。(前記の反応や製法に関する文献のほかに〔D2, K13,	

E2, D8, D7, D10, D9])

[8] 焼結体

△ 焼結体の製法

- (1) AlN 粉末の冷間圧縮成形焼結法
- (2) Al の窒化反応を利用した窒化反応焼結法
- (3) ホットプレス法
- (4) AlN+添加物の焼結
- (5) これらの併用

(1), (2) が一般的方法で, (3) は高密度焼結体を得られる. (4) は, 例えば  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  などを加えると繊維化し高強度が得られる.

△ 焼結体の特性

- (1) 抗折強度  
800~2,700 kg/cm<sup>2</sup>, 高温でも軟化しない.
- (2) 熱膨張係数  
〔13〕項参照
- (3) 熱伝導性 (〔13〕項参照) ホットプレス体についてのもの  

温度	Kcal/cm <sup>2</sup> /cm/sec/°C
200°C	0.072
400°	0.060
600°	0.053
800°	0.048

- (4) 耐熱衝撃性  
(2), (3) の特性に応じ, 熱衝撃に強い.

- (5) 電気絶縁性  
〔15〕項参照  

比抵抗 (at 100 Hz)	温度
$2 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$	R. T.
$2 \times 10^7 \text{ } \Omega$	500°C

- (6) 耐酸化性および塩素, 水素に対する耐性  

雰囲気	温度	時間	酸化量
air	1,000°C	30 hr.	0.3 wt%
air	1,400	30	1.3
air	1,700	4	10.6
steam	1,000	30	0.3
Cl <sub>2</sub>	500	30	—
Cl <sub>2</sub>	700	30	19.2 (AlCl <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub>	1,700	4	—

- (7) 金属に対する濡れ  
溶融 Al には真空下で 1,200°C まで濡れない.

[9] 薄膜

製法とその特徴 (特性などについては, 後の各項を参照).

(1) 化成蒸着

Al を蒸発させて, 高周波放電中の NH<sub>3</sub> または N<sub>2</sub> と反応させ, 基板に付ける. 数  $\mu$  の厚膜が得られ, 良好な超音波変換素子となる. 誘電体損が小で, 耐熱性, 高周波用に適す. 基板温度 1,200°C で NH<sub>3</sub> との反応で得られたものが良好であった. 図2参照.

K19, K16

K15, L8  
M6  
T2  
K21

K16

L8, T2  
T2

T2

T2

T2

M5

W1

付録 1. AlN に関する資料

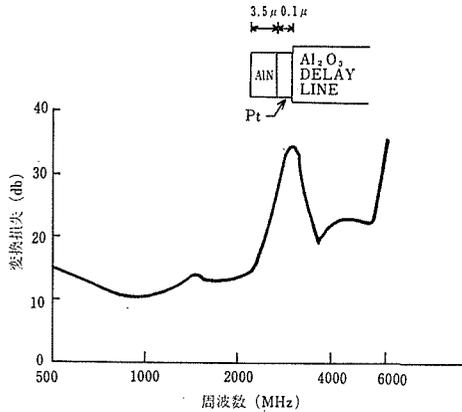


図2 AlN 薄膜変換素子の周波数に対する変換損失

(2) 化成スパッタリング

(i) 高周波化成スパッタリング

基板温度を 250°C 程度にして, N<sub>2</sub> と Ar の混合ガス中で Al を高周波放電スパッタして窒化膜を作成する.

(ii) 直流化成スパッタリング

基板温度を 900°C 程度にして, N<sub>2</sub> と Ar の混合ガス中で Al を直流放電スパッタして窒化膜を作成する.

数 1,000 Å から数 μm の膜が得られる. 高温での回路素子としての抵抗体, 誘電体などとして利用される. 特性については [15] 項参照.

(3) 室温付近での Al 膜の窒化

蒸着 Al の窒素中でのグロー放電処理によって, 100 Å 程度の絶縁膜が得られる. 窒素中の水蒸気分圧を十分低くすることにより多結晶体の AlN 膜が得られる. この種の膜で, 負性抵抗が観測されている. (本文第 6 章参照)

[10] バンド構造の計算

表 2

単位: eV

主な対称点間→	$\Gamma_{1v}-\Gamma_{1c}$ E    C	$\Gamma_{6v}-\Gamma_{1c}$ E ⊥ C	$\Gamma_{5v}-\Gamma_{3c}$	K <sub>3v</sub> -K <sub>2c</sub>
non-empirical な pseudopotential 法 図-3	5.25	5.4	9.3	9.8
OPW 法	3.91	3.97	7.85	6.50
dielectric two band model	10.4		9.3	10.0

K <sub>2v</sub> -K <sub>2c</sub>	$\Gamma_{5v}-\Gamma_{6c}$	$\Gamma_{1v}-H_{3c}$	v-band 幅	文献 ↓
10.0	14.2	10.0	22.1	B3
7.80	12.0	7.66	7.06	H1
11.0	12.2	8.4	20.	V1

v.c. は valence band, conduction band の略. 図 3 と上の表の数字はブリリュア

N4

N5, N6, L5

L5, U1

U2

B3, H1, V1

ン帯域中の対称点の分類番号,  $\Gamma_6$  と  $\Gamma_5$  については人により逆の使い方をするので注意. (P6 では  $\Gamma_6$  を  $\Gamma_5$  と表現)

$\Gamma_{1v}$ ,  $\Gamma_{6v}$  の順については問題あり, [B3] の計算では, この順は pseudopotential のある form factor の少しの変化で逆転する.

実験との対応はこの後の項を参照.

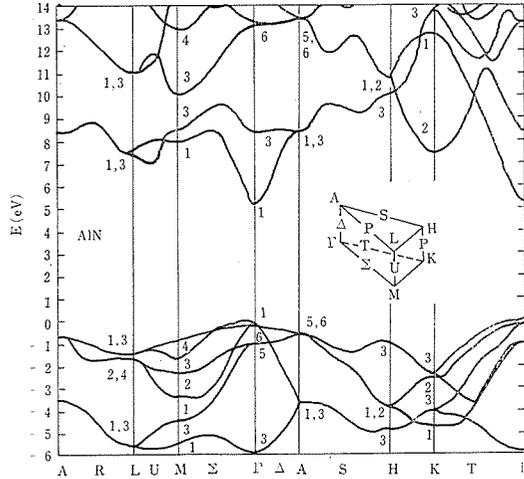


図3 AlN のバンド構造

[11] 紫外光吸収および反射とバンドパラメター

○基礎吸収端付近

△単結晶についての測定

P6, P7

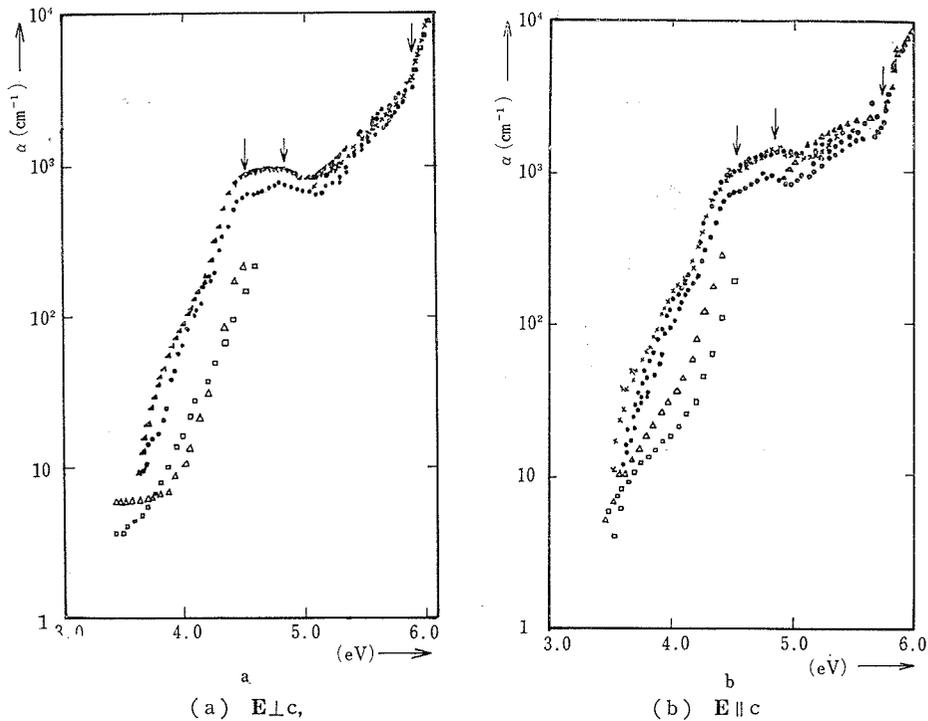


図4 異なる試料の吸収係数 (室温)

△ サファイヤ基板上にエピタキシャル成長させた結晶についての測定

Y2

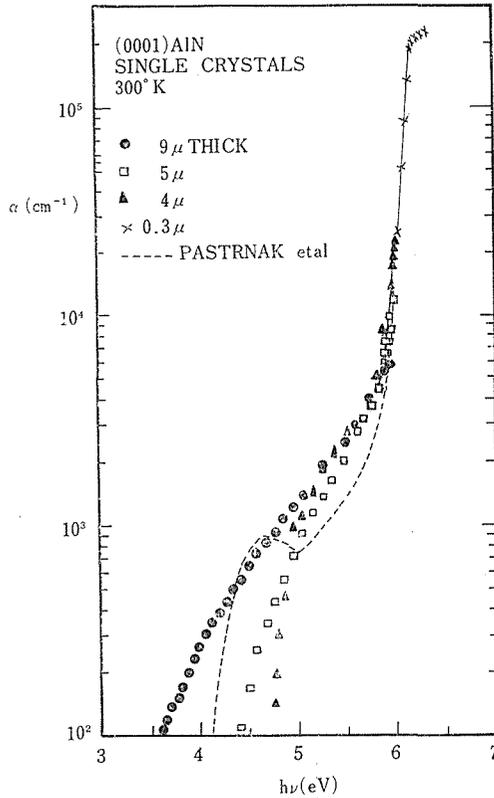


図5 サファイヤの(0001)上に成長した(0001)AlN 結晶の吸収係数 $\alpha$ の光子エネルギー依存性, (室温), 点線は図-4 のデータ.

○バンドギャップの値

- △ 図4 で 6 eV 近傍 (矢印) で吸収が急にたち上がる点を direct gap の光吸収の始まりとし  $E_g : 5.74 \text{ eV (E} \parallel \text{c)}$ ,  $5.88 \text{ eV (E} \perp \text{c)}$  と結論している.
- △ 図5 では 6.2 eV で吸収の飽和が見られ, それを  $E_g$  としている.
- △ 薄膜の吸収から  $E_g : 5.9 \text{ eV [L5]}$  等のほか幾つかの報告がある. 軟X線放射からは  $E_g \leq 6.6 \text{ eV [F1, 後出]}$  とされている. [Y2] の 6.2 eV が一番真の値に近いと考えられるがさらに励起子効果を観測して正確に決められるべきである.
- △ [P6, P7] に存在を推定された indirect gap ( $\sim 3.5 \text{ eV}$ ) は完全に否定できる. [Y2, P10, B3, H1]
- △  $\text{E} \perp \text{c}$ ,  $\text{E} \parallel \text{c}$  のギャップの順について実験, 理論ともなお検討を要する. (バンド計算, 後の光伝導の項を参照) この項につき本文 8.3 参照.

L5, F1

○屈折率の分散

P5

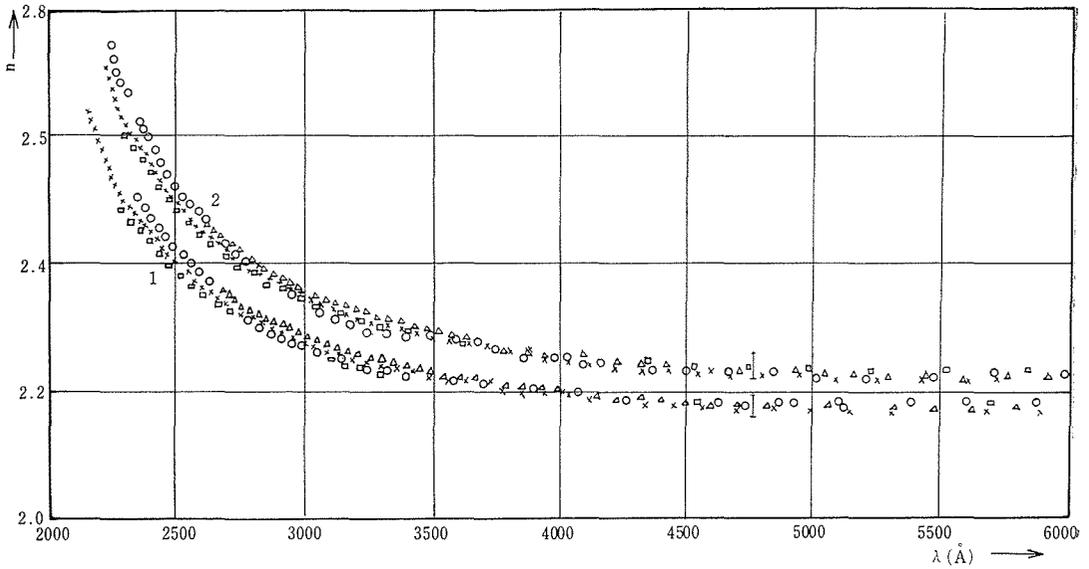


図6 1: E ⊥ c 常光 (n<sub>o</sub>), 2: E ∥ c 異常光 (n<sub>e</sub>)

表3 図6を読みとったもの [R6]

λ (Å)	2,250	2,500	3,000	4,000	5,000	6,000
n <sub>o</sub>	2.550	2.408	2.278	2.200	2.172	2.159
n <sub>e</sub>	2.708	2.504	2.350	2.252	2.222	2.206

○バンドギャップより高いエネルギーの反射スペクトル

△ 6, 7.5, 9.2, 10.1 eV にピークを観測した. それぞれのピークは Hejda の OPW のバンド計算 (その一部が表2にある) を参照して次のように対応をつけた. 遷移の右側の数字は OPW の結果 (eV)

6 eV :  $\Gamma_{1,6c} - \Gamma_{1v}$  基礎吸収端(前出), あるいは  $\Gamma_{3c} - \Gamma_{1v} = 6.7$ ,  $K_{2c} - K_{3v} = 6.6$

7.5 eV :  $A_{1,3c} - A_{5,6v} = 7.5$ ,  $H_{3c} - H_{3v} = 7.6$ ,  $\Gamma_{3c} - \Gamma_{5v} = 7.8$ ,  $K_{2c} - K_{2v} = 7.9$

9.2 eV :  $A_{1,3c} - A_{1,3v} = L_{1,3c} - L_{1,3v} = \Gamma_{1c} - \Gamma_{3v} = 10.9$  eV

10.1 eV :  $A_{5,6c} - A_{5,6v} = 11.7$ ,  $L_{1,3c} - L_{2,4v} = 11.4$ ,  $\Gamma_{6c} - \Gamma_{5v} = 12$

△ 前項と類似のスペクトルおよび蛍光のその領域の励起スペクトル

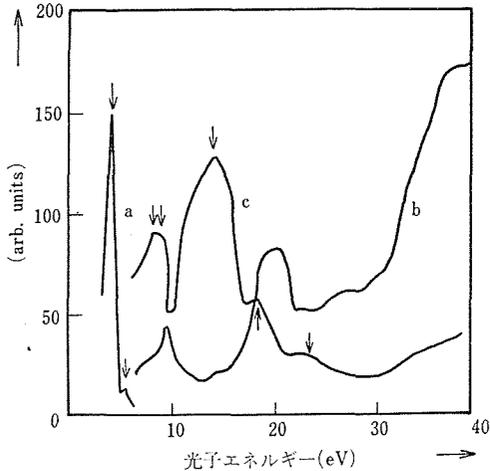


図7 a, bは青色発光(後出)の励起スペクトル, cは反射スペクトル (300°K)

R6

D3, S11

M7

付録 1. AlN に関する資料

シンクロトロン軌道放射を使用, 反射のピークは  $(7.8 \pm 0.2) \text{eV}$ ,  $(8.6 \pm 0.2) \text{eV}$ ,  $13.8 \text{eV}$ ,  $17.5 \text{eV}$  および  $10 \sim 16 \text{eV}$  にいくつかあるが帰属は不明, 励起ピークは  $4.5 \text{eV}$  (発光中心の直接励起),  $4.7 \text{eV}$  (バンド→バンド [そうは考えられない(編者)]),  $8 \sim 22 \text{eV}$  に幾つか (反射ロスあるいは表面再結合のため反射の最小と対応) それに  $28 \text{eV}$  にフォノンの multiplication によると考えられる急な起立がある.

○軟X線放射スペクトルと光電子放出スペクトル

F1

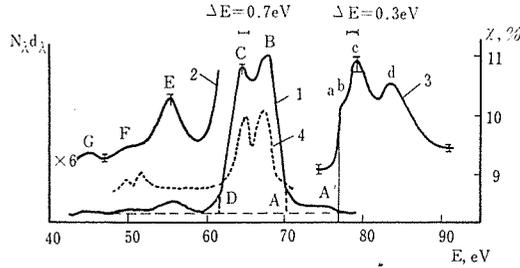


図8 AlN の Al のスペクトル, (1)  $L_{II, III}$  放射スペクトル, (2) 感度を(1)の6倍, (3) 光電子放出の量子収率の  $L_{II, III}$  スペクトル, (4) K放射スペクトル, エネルギーをずらせて書いた,  $\Delta E$  は分解能

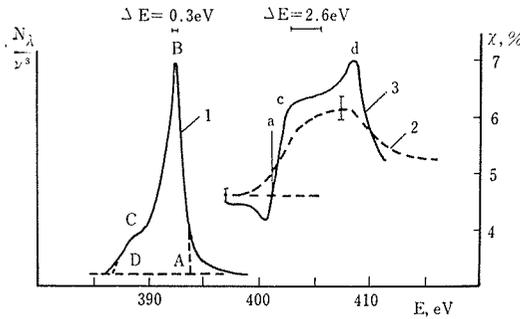


図9 AlN の N のスペクトル, (1) K放射, (2) 光電子放出の量子収率のスペクトル, (3) 分解能 ( $\Delta E$ ) を考慮して (2) を補正

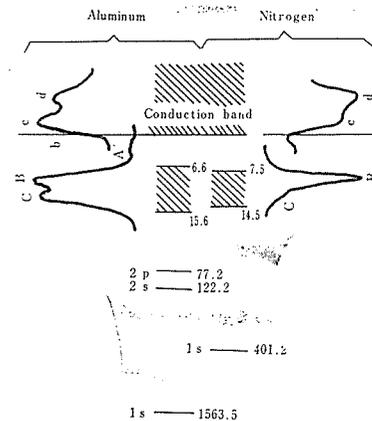


図10 AlN のエネルギー図とスペクトル, 数字は conduction band 底からのエネルギー (eV)

表4 は AlN のスペクトルの特別な点のエネルギー単位 (eV), 絶対値と 図10 と対応する相対値

表4

Spectrum	Maximum											
	G	F	E	D	C	B	A	A'	a	b	c	d
K(N)	—	—	—	386.7	388.5	392.4	393.7	—	401.2	—	403.0	408.6
K(N)	—	—	—	14.5	12.7	8.8	7.5	—	0	—	-1.8	-7.4
L <sub>II,III</sub> (Al)	45.0	50.0	55.3	61.6	64.8	67.9	70.6	75.2	77.2	77.9	79.5	83.9
L <sub>II,III</sub> (Al)	32.2	27.2	21.9	15.6	12.4	9.3	6.6	2.0	0	-0.7	-2.3	-6.7
K(Al)	—	27.4 25.5	—	—	12.2	9.8	—	—	0	—	—	—

図8と図9のアルファベットは図10と表4のそれに対応, 図8のA, B, C, Dはvalence band(v.b.)を作るAl電子のAlのL殻(の2P)への遷移によるL<sub>II,III</sub>スペクトル, a, b, c, dはAlのL殻(の2P)からconduction band(c.b.)への遷移による. 図9はc.b.とv.b.を作るNの電子準位とそのK殻との遷移によるスペクトルを表わす. 図8のEはL<sub>II,III</sub>(Al)→L<sub>I</sub>(N), Fは多分試料中の酸素による. GはL<sub>I</sub>(Al)→L<sub>II,III</sub>(Al).

この結果から Eg ≤ 6.6 eV, v.b.の幅 ~ 9.0 eV と結論できる.

[12] 赤外線の吸収・反射スペクトルおよびラマンスペクトルと格子振動

ユニットセルに2AlNを含みしたがってモードの数は12. その内3コが音響型, 9コが光学型. 光学モードをブリリュアン帯域中心でしたがう既約表現で分類した場合のIR吸収およびラマンの選択則は以下のとおり. ○印は活性, ×印は不活性を表わす.

表5

	$\Gamma_1(A_1)$	$2\Gamma_4(B_1)$	$\Gamma_5(E_1)$	$2\Gamma_6(E_2)$
IR	○	×	○	×
ラマン	○	×	○	○

表5 反射 (A3, C3), 吸収 (C3, P8, P9), ラマン (B5) スペクトルの解析より主な値を以下にまとめる.

単位: cm<sup>-1</sup>

文献 モード	A3	C3	B5	P8	C3	P9
TO	664	667	$\Gamma_1 = \Gamma_5$ 667 $\Gamma_6$ 655	$\Gamma_5$ 660 $\Gamma_1?$ 662 ←ブリリュアン帯域中心のフォノン	665	668 658 627
LO	897	916	$\Gamma_1 = \Gamma_5$ 910	ブリリュアン帯域端のフォノンの可能性あり →	737	738
TA <sub>1</sub> TA <sub>2</sub> LA				ブリリュアン帯域端のフォノン →	446 411 507	444 413 507

A3, B5, C3  
P8, P9

付録 1. AlN に関する資料

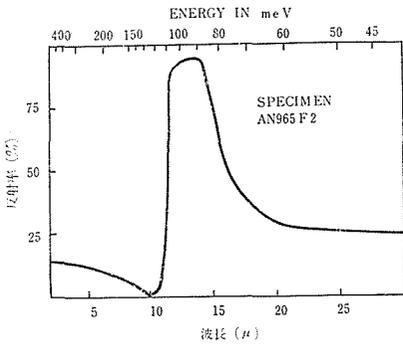


図11 (C3より) 偏りのない光を用いて垂直に近い入射角で測定した反射スペクトル

表 6

	This work				intens.	Collins et al.[2]	
	$E \perp c$		$E \parallel c$			$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	interpr.
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	interpr.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	interpr.			
1					VW	1976 ± 4	3 TO <sub>1</sub>
2	1396 ± 3	LO+TO <sub>1</sub> '	1406 ± 3	LO+TO <sub>1</sub>	W	1403 ± 2	LO+TO <sub>1</sub>
3	1333 ± 4	TO <sub>1</sub> +TO <sub>1</sub> '	1336 ± 4	2 TO <sub>1</sub>	W	1331 ± 2	2 TO <sub>1</sub> *
4	1295 ± 4	TO <sub>1</sub> +TO <sub>2</sub>	—	—	W	1295 ± 4	TO <sub>1</sub> +TO <sub>2</sub>
5	—	—	1258 ± 5	2 TO <sub>2</sub>	W	1256 ± 2	LO+LA 2 TO <sub>2</sub>
6	—	—	1231 ± 5	?	W	1232 ± 2	3 TA <sub>2</sub>
7	1170 ± 3	TO <sub>1</sub> '+LA	1175 ± 3	TO <sub>1</sub> +LA	W	1173 ± 2	TO <sub>1</sub> +LA
8	?	?	1134 ± 6	TO <sub>2</sub> +LA	VW	1134 ± 4	TO <sub>2</sub> +LA
9	?	?	1112 ± 6	TO <sub>1</sub> +TA <sub>1</sub>	VW	1112 ± 2	TO <sub>1</sub> +TA <sub>1</sub>
10	1071 ± 4	TO <sub>1</sub> '+TA <sub>2</sub> TO <sub>2</sub> +TA <sub>1</sub>	1081 ± 4	TO <sub>1</sub> +TA <sub>2</sub>	W	1075 ± 2	TO <sub>1</sub> +TA <sub>2</sub> TO <sub>2</sub> +TA <sub>1</sub>
11	?	?	?	?	V VW	1048 ± 4	TO <sub>2</sub> +TA <sub>2</sub>
12	1014 ± 6	2 LA	1014 ± 6	2 LA	V VW	1015 ± 8	2 LA**)
13	965 ± 6	LA+TA <sub>1</sub>	?	?	W	953 ± 2	LA+TA <sub>1</sub> ***)
14	?	?	915 ± 10	LA+TA <sub>2</sub>	W		

P9 より.

combination band のピークとそのアサインメント W-weak; VW-very weak; ?-ピークがほとんど判別できないかあるいは同定ができない。

\*) 粉末試料における分裂は単結晶より大きく、極大の位置は 1325 および 1345 cm<sup>-1</sup> にある。

\*\*\*) この極大の位置は圧縮したペレットの場合 1030 ± 6 cm<sup>-1</sup> である。

\*\*\*\*) この極大の位置については試料によって 955 から 970 cm<sup>-1</sup> の範囲で差が認められる。

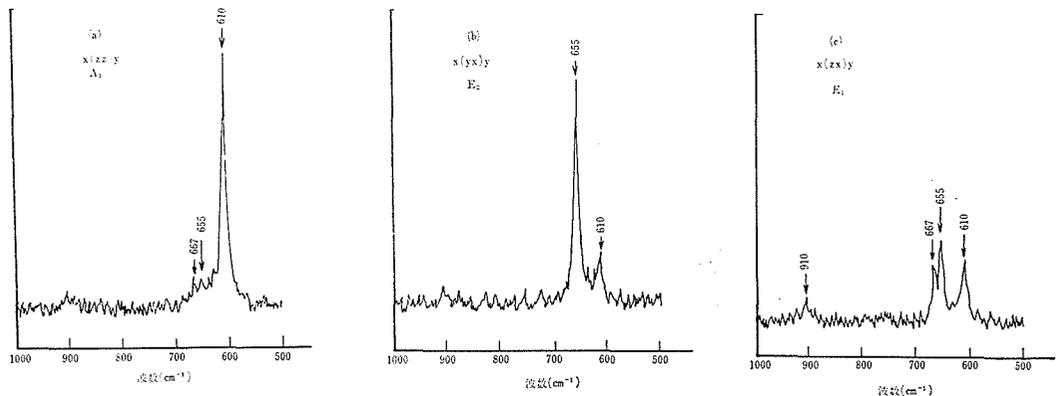


図12 (B5より) 300°K におけるラマンスペクトル

[13] 熱的性質

○デバイ温度

747°K

850°K (膨張係数より)

○線膨張係数

ホットプレス体についての測定

測定温度幅 °C

膨張係数  $\times 10^{-6} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$

25~ 200

4.03

25~ 600

4.84

25~1.000

5.64

25~1.350

6.09

○熱伝導度

コールドプレス体について高温での測定

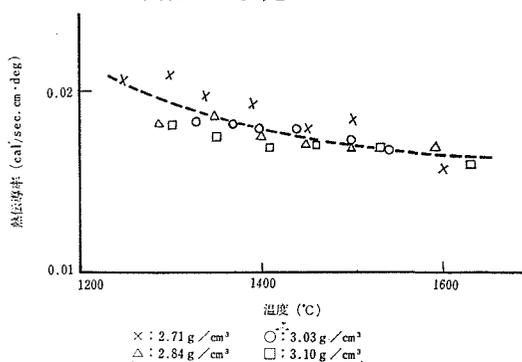


図13 AlN の熱伝導度

単結晶とホットプレス体についての測定

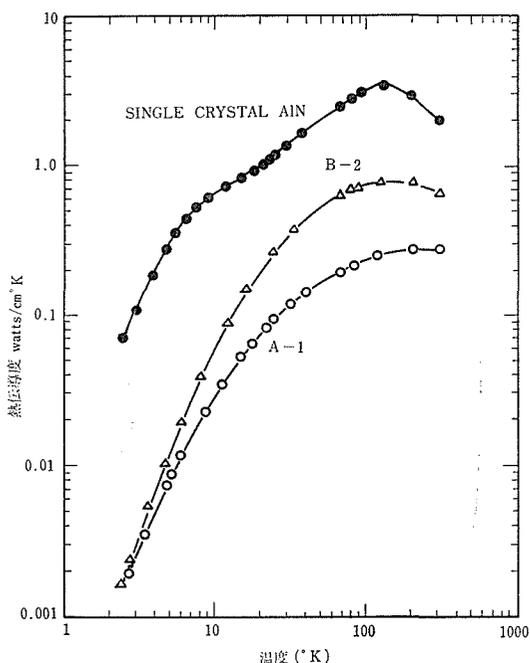


図14 AlN のホットプレス体 (A-1, B-2) および単結晶の熱伝導度 (4.2~300°K)

N2←W2  
W1←I 5  
T2

T1

B4

付録 1. AlN に関する資料

この種の物質では  $K(\text{W/sec}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{K})=4.8\times 10^{-3}\bar{M}\delta\theta^3$  が成立つ。ここで  $\bar{M}$ : 平均原子量,  $\delta$ : 格子定数の  $1/2$ ,  $\theta$ : デバイ温度。

GaP, Si, BP, BeO, SiC, ダイヤモンドはよくこの関係を満している。

AlN の単結晶についての 図14 のデータはその  $2/3$  に達している。差は不純物などによると考えられるが、この関係を満すと BeO に近くなり、優秀な熱伝導体になると考えられる。

○熱放射能 1775°K にて

波長	熱放射能
6,500A	0.85
10,000	0.83
20,000	0.75
80,000	0.98

N2←S3

N2←T4

[14] 機械的, 弾性的性質

硬 度

ヌープ ( $K_{100}$ )	1,225 kg/mm <sup>2</sup>
ただし c    のみの長対角	1,042 kg/mm <sup>2</sup>
c ⊥ のみの長対角	1,407 kg/mm <sup>2</sup>

の平均値をとった値。

モース ~7

弾性定数 (コンプライアンス)

$$S_{33}=2.8\times 10^{-12}\text{cm/dyne}$$

圧電定数

$10^{-12}\text{C/N}$  300°K にて

$$d_{15}=4, d_{31}=-2, d_{33}=5$$

電気機械結合定数

$$K_{33}=0.2$$

音 速

$10.4\times 10^5\text{cm/sec}$  300°K にて

ホットプレス体についての測定

	25°C	1,000°C	1,400°C
破断強度	2.7	1.89	1.27
弾 性 率	3.5	3.2	2.8

単位:  $10^3\text{kg/cm}^2$

T2

N2←L1

N2←L1←H8

N2←H8

N2←H8

T2

[15] 電氣的, 誘電的性質

誘 電 率

単結晶 (室温) 赤外反射による測定

	[C3]	[A3]
静 誘 電 率 $\epsilon_0$	9.14	8.50
光学的誘電率 $\epsilon_{10}$	4.84	4.68

C3, A3

ホットプレス体と薄膜については 図15 参照。Taylor & Lenie とあるのがホットプレス体のもの [T2]。実線は、薄膜の項の (2)-(ii) によるもの。他に (2)-(i) によるデータもある [I5]。

N4

I5

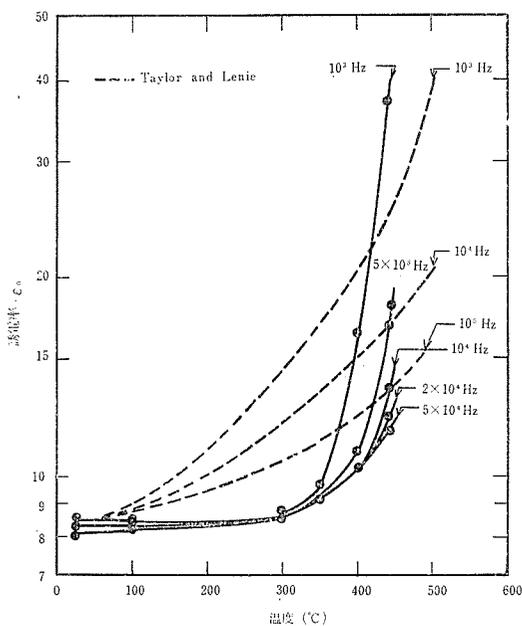


図15 種々の周波数における誘電率  $\epsilon/\epsilon_0$  の温度に対する特性

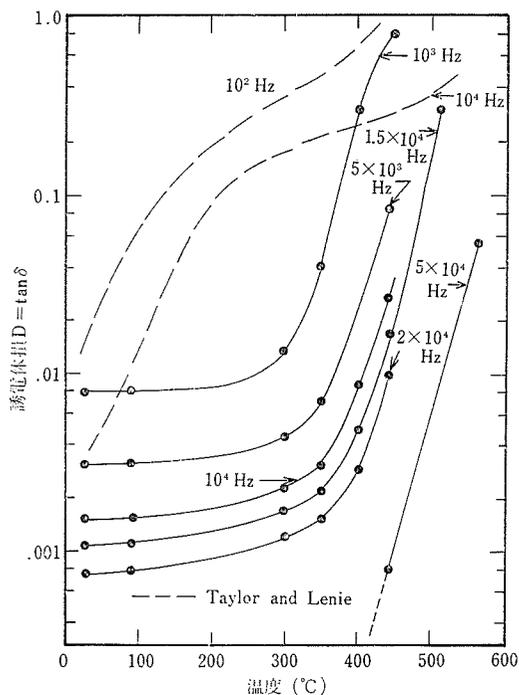


図16 種々の周波数における誘電体損Dの温度に対する特性

電気伝導性  
単結晶

無色のもので吸収端は  $5.9 \pm 0.2 \text{ eV}$ . 図17 参照.

低電圧領域ではオーミック性である.

$\rho = 10^{11} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

E1

付録 1. AlN に関する資料

高電圧領域では空間電荷制限電流型で印加電圧の2乗に比例している。オーミックな領域での活性化エネルギーは  $1.4 \pm 0.06 \text{ eV}$ 。

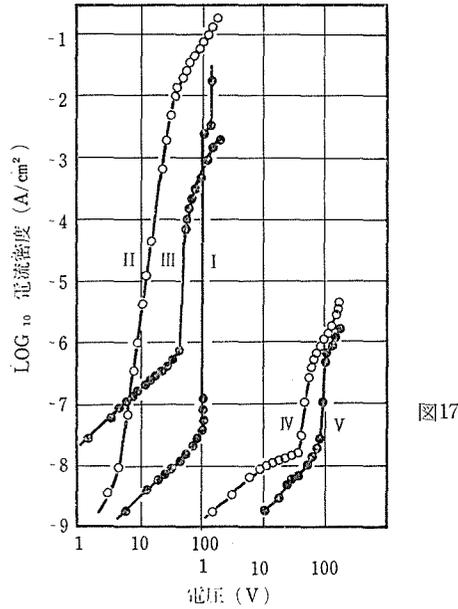


図17

0.1mm の厚さの 2 個の無色 AlN 単結晶の電流-電圧特性. 曲線 I, II, III は処理の順序を表わしている. I 未処理結晶, 金電極使用. II 同じ結晶を  $160^\circ\text{C}$  加熱後, 徐冷. III  $160^\circ\text{C}$  加熱後急冷. IV 別の結晶で In 陰極, Ni 陽極. V 同結晶で In 陽極, Ni 陰極.

淡青色の結晶 (C, O が混入していると思われる).

$10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  までオーミック

$$\rho = 10^3 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$$

p 型の伝導で易導度は

$$\mu_p = 14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} (290^\circ\text{K})$$

ホットプレス体 (図18 参照)

T2

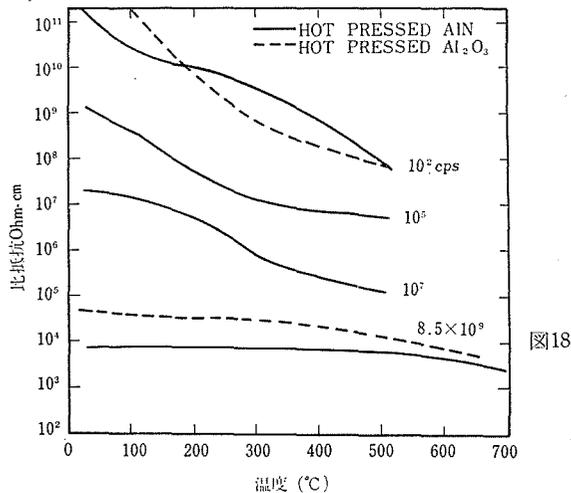


図18

種々の周波数における比抵抗の温度に対する特性。  
 比較のために  $Al_2O_3$  に対するものも示されている。  
 薄膜 (図19 参照)  
 薄膜の製法 (2)-(ii) によるもの。  
 Taylor & Lenie とあるのはホットプレス体についてのものである。

N4

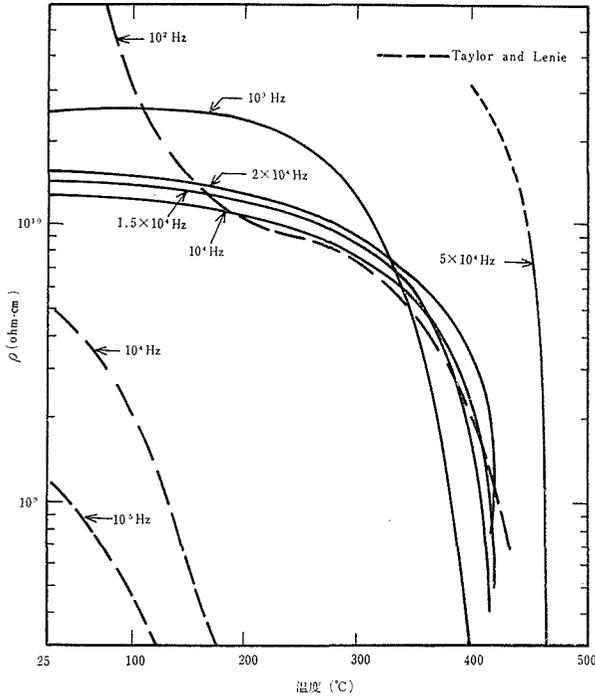


図19 種々の周波数における比抵抗の温度に対する特性

△ エピタキシャル成長による高純度単結晶について、 $\rho > 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , Zn, Se をドーピングする操作をしても、導電性は得られず、通常のドーピング法によって、それをもたらすことは困難だろうと結論している。

Y2

「高純度 AlN はドーピングされにくいのが本質的である」と読みとれる。

〔16〕 不完全中心——ルミネッセンス, ESR, 光伝導

○ルミネッセンス (粉末試料)

△ as prepared sample I.

K 6

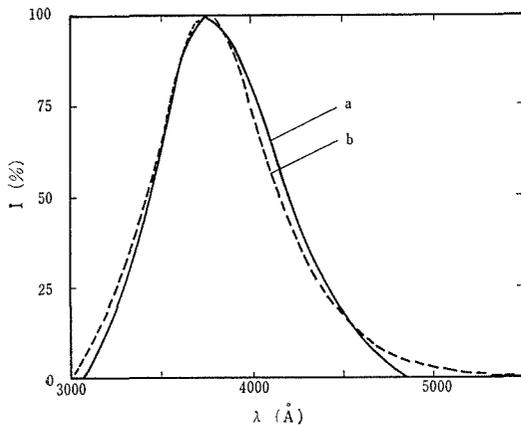


図20 室温におけるルミネッセンス

a—カソードルミネッセンス

b—254 nm 光励起によるルミネッセンス

“自己付活”といっているが、II-IV族化合物で確立している意味ではない。おそらく酸素が関与。室温でピークが 377 nm, 幅が 0.7 eV. 幅は  $\Delta e [c \text{th}(\hbar\nu/2kT)]^{1/2}$  ( $\hbar\nu \approx 0.1 \text{ eV}$ ) で変化. 励起帯は酸素の関与する吸収帯〔後出〕に一致.

△ as prepared sample II.

図21 実線は励起スペクトル、点線は発光スペクトル。(A)は  $6.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、(B)は  $2.05 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  の酸素を含む粉末試料。(a)は波長 254 nm, (b)は 313 nm の光による励起。(c)は 5 msec 以下で減衰する発光成分。(d)は 254 nm の光による励起で 77°K の測定, 他は 300°K の測定。

B の右上は準位図。( ) 内の数字は励起スペクトルの ( ) 内の数字に対応。他に 2.33 eV にピークをもつ発光の励起スペクトルは 3.2 eV と 4.3 eV (ほぼ酸素による吸収 [P6, P7] の位置にピークを持つ。

これは前例と類似の試料についてのより詳細な測定であるが、この試料の酸素濃度はおそらく前例より高いと思われる。

ここでは O が N を置換した中心と、その荷電補償のために生じる Al 欠陥と O とが結合した中心の存在を考えている。これら中心同志は複雑に会合してさまざまな準位を作り、それらの間の遷移で吸収(励起)と発光が起こる。スペクトルはそうした遷移の重ね合わせでできている。

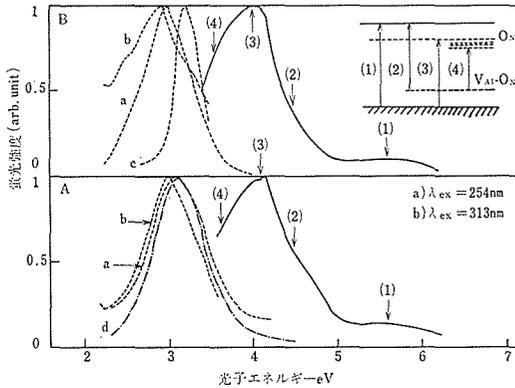
△ as prepared sample III.

400 nm, 510 nm, 570 nm にピークあり。

△ as prepared sample IV.

エピタクシー成長の結晶膜では、He-Cd レーザー刺激で、2.9, 2.3, 2.2 eV にピークを持つ発光が、電子線刺激で 2.8 eV にピークを持つ発光がそれぞれ観測された。

△ Si-ドーブ



P10

S4

Y2

K1

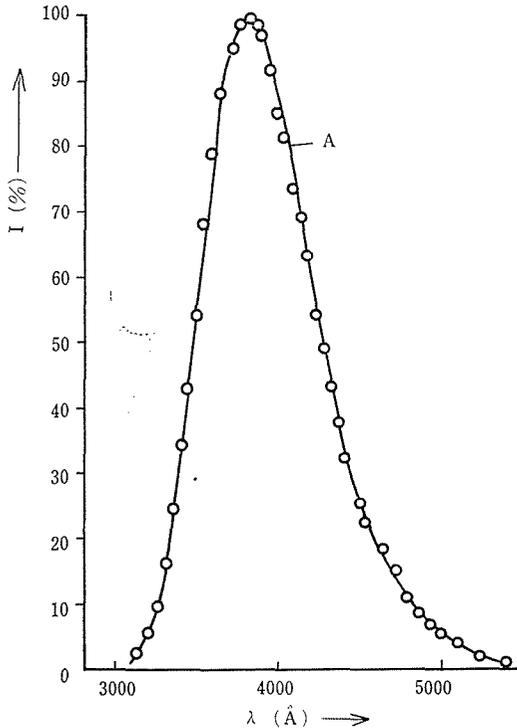


図22 カソード・ルミネッセンス室温で  
ピーク : 390 nm  
幅 : 0.6 eV

△ Mn-ドーブ

K3

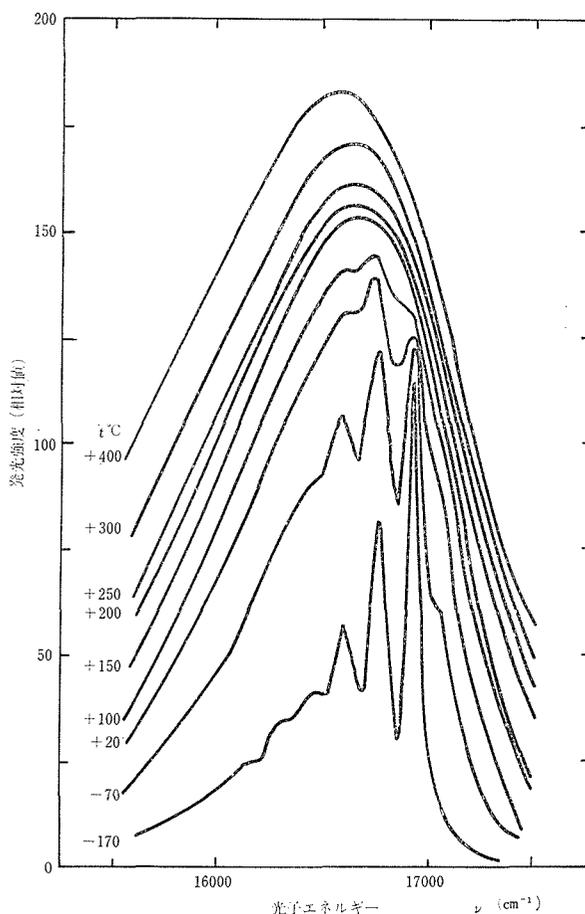


図23 Mn<sup>2+</sup> によるとされている。構造はフォノン (おそらく局在) によるものでその大きさは  $\sim 160\text{cm}^{-1}$ 。

△ Cu-ドーブ

K1

ピークは室温にて 460 nm および  $538\text{cm}^{-1}$ 。

△ Eu-ドーブ

K6

(1) 77°Kにて 525 nm の単ピーク。Eu<sup>2+</sup> の  $4f^{15}d \rightarrow 4f^7$  遷移?

S4

(2) 400~420 nm, 510~530 nm, 680~695 nm の三つの山。

△ Sm-ドーブ

K6

可視波長域には  $562\text{nm} (^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2})$  および  $593\text{nm} (^4G_{5/2} \rightarrow ^6M_{5/2})$  の二つの山。

△ Cu, Mn をドーブした粉末の EL。

W6

400~500 nm, 500~700 nm の二つの山。

ac 励起で同相, dc 励起で陰極付近で発光。

△ トラップ準位 (Mn<sup>2+</sup> 発光の熱発光より)

K5

12 コのグローブピークを 77°K からの熱発光で観測。その内 6 コの  $kT_m^2/\delta_m$  ( $T_m$  はグローブピーク,  $\delta_m$  は高温側半値幅) として求めた深さは, 0.064, 0.093, 0.121, 0.125, 0.144, 0.218 (eV)。これらのトラップはさまざまな存在状態の酸素不純物によると考えられる。

○光吸収と光伝導より (単結晶)

付録 1. AlN に関する資料

△  $h\nu=2.8\text{ eV}$  にピークのある吸収が excess Al により生じる. この吸収で光伝導を生じ, これは電子によるものらしい. 同一試料の電気伝導の活性化エネルギーは  $1.4\text{ eV}$  であり, 光伝導中心と電気伝導中心は同一のものと考えられる.

C4

△  $h\nu=4.5\text{ eV}$  付近に酸素によるとされる吸収がある (前出の文献 P6, P7 の図を参照). 図 4 で矢印で示されるように  $4.53\text{ eV}$  と  $4.80\text{ eV}$  の二つの吸収帯から成り  $4.80\text{ eV}$  の帯は  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  に偏っている. 半値幅の温度変化は  $\coth$  則に従い関与するフォノンのエネルギーは  $\sim 91\text{ meV}$  で LO フォノンのそれにはほぼ一致する.

P6, P7

△ 上記吸収を測定した試料の光伝導スペクトル

P7

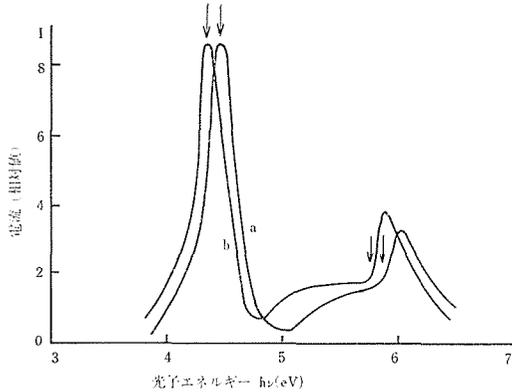


図24 スペクトラルフォト・センシティビティ曲線

a— $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$       b— $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$

酸素の関与する吸収とバンド間遷移によるものと二種のピークがある. それぞれ  $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$  の場合  $4.47\text{ eV}$ ,  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  の場合  $4.35\text{ eV}$  で両者の差と順は吸収端のそれら (前出) に一致する. この結果と前項および前出の K6, P10 の励起帯の位置を比較すると, 酸素が関与するとされる準位が幾つもあることがわかる.

○ ESR 中心

△  $77^\circ\text{K}$  で光照射により増大する  $g=1.9910\pm 0.0003$  の信号あり. これは照射しなくとも, 昇温すれば活性化エネルギー  $0.17\text{ eV}$  で増大.

T6

○ 多光子吸収による光伝導

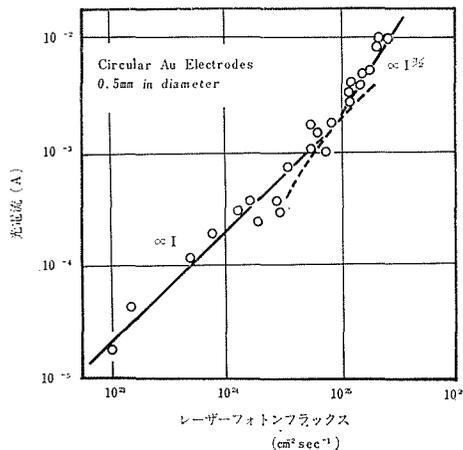


図25 入射レーザーのフォトン・フラックスの関数としての光電流

2.8 eV に吸収のある結晶を室温で、ルビーレーザー (1.78 eV) のジャイアントパルス刺激、電流がキャリア数に比例するような電流電圧特性の領域で測定。キャリアの直接再結合による消滅を仮定すれば、フォトン・フラックス ( $i$ )  $\propto$  光電流 ( $I$ ) は二光子吸収 (2.8 eV の光伝導を起こす中心からの遷移, 前出 C4 参照),  $i \propto I^{3/2}$  は三光子吸収 (著者はバンド間としているが, 前記  $E_g$  を考えればやはり不完全準位を介する吸収と考えられる) で説明できる。

## 付録 2. AlN 関係文献目録

- A1 Adams, I., AuCoin, T. R., and Wolf, G. A. (1962). Luminescence in the System  $Al_2O_3$ -AlN. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1050.
- A2 Addamiano, A. (1961). On the Preparation of the Nitrides of Aluminum and Gallium. *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1072.
- A3 Akasaki, I. and Hashimoto, M. (1967). Infrared Lattice Vibration of Vapour-Grown AlN. *Solid State Communications.* **5**, 851.
- A4 Alfintseva, R. A. (1971). Behavior of Boron and Aluminum Nitride Particles in Molybdenum Matrix. *Porosh. Met. (USSR).* **1**, 83 (in Russ.)
- A5 Andreeva, T. V., Barantseva, I. G., Dudnik, E. M. and Yopko, V. L. (1964). Some Physical Properties of Aluminum Nitride. *Soviet Physics-High Temperature* **7**, 742.
- B1 Bell Tel. Lab., Murray Hill, N. J. (1969). 1957—1968, Bibliography No. 130, Aluminum Nitride and the Nitriding Process.
- B2 Berezhkova, B. V., Tsvetkova, I. N., Zakharov, N. D., Rozhanskii, V. N., Korynkin, V. I. (1972). *Soviet Physics-Crystallography.* **16**, 848.
- B3 Bloom, S. (1971). Band Structures of GaN and AlN. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2027.
- B4 Borom, M. P., Slack, G. A. and Szymaszek, J. W. (1972). Studies on Aluminum Nitride, a Nonmetallic Solid with a High Thermal Conductivity. I. Evaluation of Commercial Materials. General Electric Technical Information Series. Report No. 72CRD 072.
- B5 Brafman, O., Lengyel, G. and Mitra, S. S. (1968). Raman Spectra of AlN, Cubic BN and BP. *Solid State Communications* **6**, 523.
- B6 Brame, E. G. Jr., Margrave, J. L., and Meloche, V. W. (1958). Infrared Spectra of Inorganic Solids. Oxides, Nitrides, Carbides and Borides. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **5**, 48.
- C1 Chu, T. L., Ing, D. W. and Noreika, A. J. (1967). Epitaxial Growth of Aluminum Nitride. *Solid-State Electronics.* **10**, 1023.
- C2 Chu, T. L., Ing, D. W. and Noreika, A. J. (1968). Aluminum Nitride Films by Chemical Transport. *Electrochem. Tech.* **6**, 56.
- C3 Collins, A. T., Lightowers, E. C. and Dean, P. J. (1967). Lattice vibration Spectra of Aluminum Nitride. *Phys. Rev.* **158**, 833.
- C4 Cox, G. A., Cummins, D. O., Kawabe, K. and Tredgold R. H. (1967). On the Preparation, Optical Properties and Electrical Behavior of Aluminum Nitride. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 543.
- D1 Davies, T. J., and Evans, P. E. (1965). Strength of Aluminum Nitride Whiskers. *Nature* July **17**, 255.
- D2 Delavignette, P., Kirkpatrick, H. B. and Amelinckx, S. (1961). Dislocations and Stacking Faults in Aluminum Nitride. *J. Appl. Phys.* **32**, 1098.
- D3 Donetskikh, V. I., Pletyshkin, A. A., Popov, V., Slavina, N. G. and Sobolev, V. V. (1970). Reflection Spectra of Aluminum Nitride. *Soviet Physics-Dokl.* **14**, 1230.
- D4 Donnay, J. D. H. (ed.) (1963). *Crystal Data Determinative Tables*, 2nd ed., American Crystallographic Association. ACA monograph No. 5.
- D5 Dreger, L. H., Dadape, V. V. and Margrave, John L. (1962). Sublimation and Decomposition Studies on Boron Nitride and Aluminum Nitride. *J. Phys.*

- Chem. **66**, 1556.
- D6 Drum, C. M. (1964). Growth and Perfection of Aluminum Nitride Crystals. Dissertation Abstr., 64-703, P. 145. Univ. Microfilms Ann Arbor, Mich. (Ph. D. Thesis [Univ. of Virginia])
- D7 Drum, C. M. (1964). Axial Boundaries in Bi-Crystal Whiskers of Aluminum Nitride. *phys. stat. sol.* **7**, K57.
- D8 Drum, C. M. and Mitchell, J. W. (1964). Electron Microscopic Examination of Role of Axial Dislocations in Growth of AlN Whiskers. *Appl. Phys. Letters.* **4**, 164.
- D9 Drum, C. M. (1965). Intersecting Faults on Basal and Prismatic Planes in Aluminum Nitride. *Phil. Mag.* **11**, 313.
- D10 Drum, C. M. (1965). Axial Imperfections in Filamentary Crystals of Aluminum Nitride I. & II. *J. Appl. Phys.* **36**, 816 & 824.
- D11 Duchêne, J. (1971). Radiofrequency Reactive Sputtering for Deposition of Aluminum Nitride Thin Films. *Thin Solid Film* **8**, 69.
- E1 Edwards, J., Kawabe, K., Stevens, G. and Tredgold, R. H. (1965). Space Charge Conduction and Electrical Behavior of Aluminum Nitride Single Crystals. *Solid State Communications* **3**, 99.
- E2 Evans, P. E. and Davies, T. J. (1963). Aluminum Nitride Whiskers. *Nature, London.* **197**, 587.
- F1 Fomichev, V. A. (1968). Investigation of the Energy Structure of  $Al_2O_3$  and AlN by Ultra-Soft X-ray Spectroscopy. *Soviet Physics Solid State.* **10**, 597.
- F2 Foster, N. F. (1968). Deposition Structure, and Performance of Thin Film Piezoelectric Transducers. 6th Sendai Symp. Acoustoelectron. 11.
- F3 Funk, Von H. and Böhlend, H. (1964). Zur Darstellung von Metallnitriden aus Ammonium Fluorometallaten und Ammoniak. *Z. anorg. and allge. Chemie,* **334**, 155.
- G1 Gilles, J. C. (1965). Oxynitride Formation Starting with Refractory Oxides. Study of Their Structure and Properties. (in French) *Rev. Hautes Temp. Refractaires,* **2**, 237.
- G2 Gindt, R. et Kern, R. (1958). Etude des macles du nitrure d'aluminium Interprétation causale. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* LXXXI, 266-73
- G3 Gorbatov, A. G. and Kamyshev, V. M. (1970). Conductivity of Materials of Aluminum Nitride and Silicon Nitride Mixture. *Porosh Met. (USSR)* 61-5
- H1 Hejda, B. and Hauptmanova, K. (1969). Energy Band Structure of AlN. *phys. stat. sol.* **36**, K95.
- H2 Hejduk, J. and Novák, J. (1968). Analyse von Aluminiumnitrid I. *Z. anal. Chem.* **234**, 327.
- H3 Hildenbrand, D. L. and Hall, W. F. (1963). The Vaporization Behavior of Boron Nitride and Aluminum Nitride. *J. Chem. Phys.* **67**, 888.
- H4 Hoch, M., and Ramakrishnan, D. (1971). Condensation Coefficients of Refractory Materials I, AlN and BN. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1204.
- H5 Hoch, M. and White, D. (1956). The Vaporization of Boron Nitride and Aluminum Nitride. Technical Research Report, Ohio State University Research Foundation, Mcc-1023-TR-214.
- H6 Horiuchi, S., Ishii, T. and Asakura, K., A New Type of Twin in an AlN Crystal. *J. Cryst. Growth* 投稿中
- H7 Hosoya, S., Fukamachi, T. and Shimazu, M. (1971). Electron State in AlN studied by Compton Scattering Measurement. *J. Phys. Soc. Japan.* **30**, 202.
- H8 Hutson, A. R. (1963). Piezoelectric Devices Utilizing Aluminum

附録 2. AlN 関係文献目録

- Nitride. U. S. Patent 3,090,876.
- I1 石井敏彦, 佐藤忠夫, 岩田 稔. (1970). 窒化アルミニウム単結晶の作製. 電気化学 **38**, 429.
- I2 石井敏彦, 佐藤忠夫, 岩田 稔. (1970). 窒化アルミニウムのホイスカーおよび針状結晶の成長機構. 鉱物学会誌 **10**, 98.
- I3 Ishii, T., Sato, T. and Iwata, M. (1971). Growth Mechanism of Whiskers and Needle Crystals (Prisms) of Aluminum Nitride. *Mineralogical Journal* **6**, 323.
- I4 Ishii, T., Sato, T. and Iwata, M. in preparation.
- I5 伊藤昭夫, 三沢俊司. (1972). 高周波化成スパッタリングによる AlN 薄膜の作製ならびにその性質について. 真空 **15**, 214.
- I6 岩田 稔. (1969). 高純度窒化アルミニウム研究の現状. 金属 **39**, 70—73.
- I7 岩田 稔. (1971). AlN は融けるか? 日本結晶学会誌 **13**, 141.
- I8 岩田 稔. (1971). 窒化物. 電気化学 **39**, No. 2 (アルミニウム特集), 173.
- J1 JANAF Thermochemical Table. (a part of PB report). 堀越研究所, 東京
- J2 Jeffrey, G. A. and Parry, G. S. (1958). Crystal Structure of AlN. *J. Chem. Phys.* **23**, 406.
- J3 Jeffrey, G. A., Parry, G. S. and Mozzic, R. L. (1956). Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. I. Structure of Aluminum Nitride and Beryllium Oxide. *J. Chem. Phys.* **25**, 1024.
- J4 Joncich, M. J., Vaughn, J. W. and Kuntzen, B. F. (1966). Preparation of Metal Nitrides by the Exploding Wire Technique. *Canad. J. Chem.* **44**, 137.
- K1 Karel, F. and Součková, L. (1963). Kathodolumineszenz von Aluminiumnitrid. *phys. stat. sol.* **3**, K78.
- K2 Karel, F., Pastrňák, J. and Součková, L. (1964). Some Luminescent and Cathodoluminescent Properties of AlN. *Acta Phys. Pol.* **26**, 679.
- K3 Karel, F., Pastrňák, J., Hejduk, J., and Losik, V. (1966). Fine Structure of Emission Spectra of the Red AlN: Mn Luminescence. *phys. stat. sol.* **15**, 693.
- K4 Karel, F. Pastrňák, J. (1969). Phonon Structure of Mn<sup>4+</sup> Activator Centers in AlN. *Czech. J. Phys.* **B19**, 78.
- K5 Karel, F., Pastrňák, J., Rosa, J. (1969). Thermoluminescent Measurements of the Trap Level Spectrum in AlN: Mn<sup>4+</sup> Phosphors. *Czech. J. Phys.* **B19**, 974.
- K6 Karel, F. Pastrňák, J. (1970). The Luminescence Properties of AlN with Manganese and Rare Earth Activators under Ultraviolet and Cathod-Ray Excitation. *Czech. J. Phys.* **B20**, 46.
- K7 Kawabe, K., Tredgold, R. H. and Inuishi, Y. (1967). Electrical and Optical Properties of AlN—a Thermo Stable Semiconductor. *Elect. Engng. Japan* **87**, 62.
- K8 Kawabe, K., Yoshino, K and Inuishi, Y. (1966). Laser Induced Photoconduction in AlN Single Crystals. *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1604.
- K9 Keffer, F. (1960). Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. III. Theory of Double Refraction. *J. Chem. Phys.* **32**, 62.
- K10 Keffer, F. and Portis, A. M. (1957). Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. II. Macroscopic Theory of the Distortion and Polarization. *J. Chem. Phys.* **27**, 675.
- K11 Kinoshita, S., and Ueda, T. (1972). The Amount and Particle Size of Aluminum Nitride at Austenitic Grain Coarsening Temperatures in Various Low Carbon Steels. *Trans. Jap. Inst. Met.* **13**, 1.
- K12 Kleber, W. and Witzke, H. D. (1961). Über Züchtung und Morphologie von AlN-Einkristallen. *Kristallogr.* **116**, 126.
- K13 Kleber, W. and Witzke, H. D. (1963). Über Spiralwachstum und Polytypieuntersuchungen an Aluminiumnitrid-Einkristallen. *Naturwissenschaften.* **30**, 372.

- K14 Kohn, J. A., Cotter, P. G., Potter, R. A. (1956). Synthesis of AlN monocrystals. *Amer. Mineralogist* **41**, 355.
- K15 米屋勝利, 井上 寛. (1969). 窒化アルミニウムの焼結. 窯業協会誌. **77**, 136.
- K16 米屋勝利, 井上 寛. (1969). 窒化アルミニウム磁器. 東芝レビュー **24**, 1.
- K17 Komeya, K. and Inoue, H. (1969). Sintering of Aluminum Nitride: Particle Size Dependence of Sintering Kinetics. *J. Materials Sci.* (GB) **4**, 1045.
- K18 Komeya, K., and Inoue, H. (1970). The Effects of Particle Size of AlN and Composition on Sintering with Nitrifying Reaction of the System AlN-Al. *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **17**, 108.
- K19 米屋勝利. (1971). チッ化アルミニウム. 化学と工業 **24**, 413.
- K20 Komeya, K., Tsuge, A., Inoue, H., and Murata, H. (1971). Textural Determination in Sintered AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Fibrous Structure. 窯業協会誌 **79**, 34.
- K21 Komeya, K. and Inoue, H. (1971). The Influence of Fibrous Aluminum Nitride on the Strength of Sintered AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Trans. and J. British Cer. Soc.* **70**, 107.
- K22 Krasnoperov, V. A., Mironov, I. A., and Khomenok, G. A. (1966). Investigation of the properties of Luminescent Aluminum Nitride. *Bull. Acad. Sci. USSR-Phys. Ser.* **30**, 1493.
- K23 Krukowska-Fulda, Niemyski, T. (1970). Preparation of Aluminum Nitride Crystals. *Electron Technol.* (Poland) **3**, 3.
- K24 Kubik, von a., Legat, A, und R. Mitsche, R. (1961). Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Topologie des AlN in Weichen C-Stählen. *Radex-Rundschau Heft* **6**, 739.
- K25 Kuisl, M. (1969). Thin Aluminum Nitride Films (in Ger.). *Z. fuer angew. Phys.* **28**, 50.
- K26 Kutolyn, S. A., Lukyna, L. L., Samoyleva, R. N. (1971). Measurement of the Optical Properties of Polycrystalline Aluminum Nitride in the Range 0.1 to 25  $\mu$  using Kramers-Kronig Analysis. Report Inf. Leaflet 001621, Min. Electronics Industry USSR, Moscow (in Russ.)
- L1 Landolt-Börnstein, New Series, Group III. Crystal and Solid State Physics. N. Y., Springer Verlag, 1969 Vol. 2, P. 54
- L2 Langrenaudie, J. (1956). Electronic Properties of AlN (in French). *J. de Chim. Phys.* **53**, 222.
- L3 Lejus, A. M., Therig, J., Gilles, J. C., and Collongues, R. (1963). Preparation and Properties of Aluminum Nitride. *Compt. Rend.*, **257**, 157.
- L4 Lewicki, G. W., and Mead, C. A. (1966). Voltage Dependence of Barrier Height in AlN. *Appl. Phys. Letters* **8**, 98.
- L5 Lewicki, G. and Mead, C. A. (1968) Currents through Thin Films of Aluminum Nitride. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1255.
- L6 Lewis, D. W., Lestrach, D. W., Esposito, J. N., Dakin, T. W., and Berg, D. Development on High-Temperature Insulation Materials. Part 1. Pyrolytic Deposition of Aluminum and Silicon Nitride, Westinghouse Research Labs., Pittsburg, Pa., Annual Summary Rept. 65—66, Contract Af 33(615)-2782, AFM L-TR-66-320, Pt, 1 (July 1966)
- L7 Lewis, D. W. (1970). Preparation of Aluminum Nitride Derived from AlCl<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 978.
- L8 Long, G. and Foster, L. M. (1959). Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000°C. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 53.
- L9 Long, G. and Foster, L. M. (1962). Aluminum Nitride Containers for the Synthesis of GaAs. *J.*

- Electrochem. Soc. **109**, 1176.
- L10 Long, G. and Foster, L. M. (1961). Aluminum Nitride Containers for Vacuum Evaporation of Aluminum. Amer. Cer. Soc. Bull. **40**, 423.
- L11 Lyutaya, M. D., Chernysh, I. D. and Yaremenko, Z. A. (1969). Preparation of Aluminum Nitride from Gaseous Phase. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 5, 1929, Inorg. Mater., **5**, 1642.
- M1 Mamasevit, H. M., Erdmavn, F. M. and Simpson, W. I. (1971). The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials. IV. the Nitrides of Aluminum and Gallium. J. Electrochem. Soc. **118**, 1864.
- M2 松本 修. (1967). 窒素プラズマジェットによる窒化アルミニウムの生成. 電気化学 **35**, 697.
- M3 松本 修, 白戸義章, 宮崎基和. (1968). 酸化アルミニウムと窒素プラズマジェットの反応による窒化アルミニウムの生成. 電気化学 **36**, 41.
- M4 Matsumura, T. and Tanabe, Y. (1960). Synthesis of AlN Crystals. J. Phys. Soc. Japan **15**, 203.
- M5 松尾重友, 米屋勝利, 松本義明. (1965). AlN-Al 系の窒素雰囲気中での焼結. 窯業協会誌 **73**, 82.
- M6 松尾重友, 米屋勝利, 松本義明, 鹿内 聰 (1967). 高温 X 線回折による AlN-Al 系の窒化反応焼結過程の観察. 窯業協会誌 **75**, 241.
- M7 Michailin, V. V., Oranovskii, V. E., Pačesová, S., Pastrňák, J., and Salamatov, A. S. (1973). Optical Properties of AlN Single Crystals in the Energy Region 3 to 40eV. phys. stat. sol. (b) **55**, K51.
- N1 中村 素, 深川宗光. (1965). 鋼中の窒化アルミニウムの挙動と機械的性質に関する研究. 材料科学 **1**, 273, **2**, 15, 30, 166.
- N2 Neuberger, M. (ed.). III-V Semiconducting Compounds, (Handbook of Electronic Materials, Vol. 2.). P. 18, (IFI/Plenum, 1971)
- N3 Noreika, A. J., and Ing, D. W. (1968). Growth Characteristics of AlN Films Pyrolytically Deposited on Si. J. Appl. Phys. **39**, 5578.
- N4 Noreika, A. J., Francombe, M. H. and Zeitman, S. A. (1969). Dielectric Properties of Reactively Sputtered Films of Aluminum Nitride. J. Vac. Sci. Tech. **6**, 194.
- N5 Noreika, A. J., Francombe, M. H. (1969). Structural, Optical, and Dielectric Properties of Reactively Sputtered Films in the System AlN-BN. J. Vac. Sci. Tech., **6**, 722.
- N6 Noreika, A. J., Francombe, M. H. and Zeitman, S. A. (1969). Research and Development Study on Wide Band-Gap Semiconductor Films (1968—1969). NASA contract report, CR-86395, Contract No. NAS 12-568.
- O1 小川智哉. (1971). III-V 族および II-VI 族化合物の圧電気効果と有効電荷. 応用物理 **40**, 1105.
- P1 Pastrňák, J. and Soucková, Z. (1963). Herstellung dünner schichten von Aluminum-Gallium-sowie Indiumnitrid unter einer Gasentladung. phys. stat. sol. **3**, K71.
- P2 Pastrňák, J., and Souckova, L. (1963). Epitaktisches Aufwachsen von AlN-Schichten auf SiC- und Si-Einkristallen in der Gasentladung. phys. stat. sol. **9**, K73.
- P3 Pastrňák, J. (1964). Some Physical Properties of AlN (in Russ.) Acta Phys. Polon. **25**, 51.
- P4 Pastrňák, J. and Roskovcová, L. (1964). Morphologie und Wachstumsmechanismus von AlN-Einkristallen. phys. stat. sol. **7**, 331.
- P5 Pastrňák, J. and Roskovcová, L. (1966). Refractive Index Measurements on AlN Single Crystals. phys. stat. sol. **14**, K5.
- P6 Pastrňák, J. and Roskovcová, L. (1968). Optical Absorption Edge of AlN Single Crystals. phys. stat. sol. **26**, 591.
- P7 Pastrňák, J. and Roskovcová, L. (1968). Optical Absorption Edge of AlN Single Crystals. Proc. Int.

- Conf. Phys. Semicond., Moscow, P. 1185.
- P8 Pastrňák, J. and Hejda, B. (1969). Infrared Absorption of AlN in the One-Phonon Region and Finite Size Effects. *phys. stat. sol.* **35**, 941.
- P9 Pastrňák, J. and Hejda, B. (1969). Infrared Absorption of AlN Single Crystals in the Two-Phonon Region. *phys. stat. sol.* **35**, 953.
- P10 Pastrňák, J., Pačesáová, S., Schanda, J., Rosa, J., Luminescence of Oxygen Centers in AlN. to be published in Proc. Inter. Conf. Lum. Leningrad, 1972, from Plenum. Co..
- P11 Portnoi, K. I., Gribkov, V. N. (1970). Growth of AlN Whiskers during Aluminum Nitriding. (in Russ.) *Porosh. Met. (USSR)* **5**, 10.
- P12 Prikhod'ko (1965). Materials with Special Physical Properties in the Aluminum-Boron-Nitrogen System. *Vestn. Kiev Politekhn. Inst., Mekhan.-Tekhnol.*, **2**, 59—63.
- R1 Rabenau, (1962). Preparation of Aluminum and Gallium Nitride "Compound Semiconductors" Vol. I. ed. R. K. Willardson and H. L. Göring, Reinhold Publishing Corporation. P. 147
- R2 Raisden, J. R. (1969). Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Reactive Evaporation. Thin Film Dielectrics, Montreal, Canada, 7-11 Oct 1958 (New York, USA; Electrochem. Soc. P. 279-85)
- R3 Renner, T. (1959). Preparation of Nitrides of Boron, Aluminum, Gallium and Indium by a Special Process. (in Germ.) *Z. fuer anorg. u. allgem. Chemie*, **298**, 22.
- R4 Rhee, S. K. (1970). Wetting of AlN and TiC by liq. Pb. *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 426.
- R5 Rhee, S. K. (1970). Wetting of AlN and TiC by liq. Ag and Cu. *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 639.
- R6 Roskovcová, L., Pastrňák, J. and Babuskova, R. (1967). The Dispersion of the Refractive Index and the Birefringence of AlN.
- R7 Rutner, Emile and Rolinski, E. J. (1971). Analysis of the Exchange Reaction between Nitrogen and Aluminum Nitride. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1216.
- S1 酒井利和, 岩田 稔. 窒化アルミニウムの圧焼結速度におよぼす鉄の影響. 窯業協会誌. 掲載予定.
- S2 坂本明正. (1973). 結晶の内部電場と有効電荷. *物性* **14**, 24.
- S3 Samsonov, G. V. et. al. (1969). Emission Coefficient of High-Melting Compounds. *Sov. Powder Metall. and Metal Ceram.*, No. 5, 374.
- S4 Samsonov, G. V. の著書の訳. "非金属窒化物" 日・ソ通信社 (1971年刊). P. 121—P. 151
- S5 佐藤忠夫, 石井敏彦, 岩田 稔. 投稿準備中.
- S6 Schissel, P. O. and Williams, W. S. (1959). Mass Spectrometer Study of the Vaporization of Certain Refractory Compounds. *Bull. Am. Phys. Soc.* **4**, 139.
- S7 Serpek, O., German Patent 181, 991 (June 21, 1905)
- S8 Sisakyan, N. M. (1965). Pure Elements and Physicochemical Analysis of Microimpurities. *Vestn. Akad. Nauk SSSR*, **3**, 52.
- S9 Slack, G. A. (1973). Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity. *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 321.
- S10 Slavnikov, V. S., Trubitsn, A. M., Vstnina, N. A. (1971). Electron Diffraction Investigation of Aluminum Nitride Films. *Soviet Physics-Crystallography*. **16**, 659.
- S11 Sobolev, V. V. (1971). Band Structure of Aluminum Nitride. *Soviet Physics -Solid State* **12**, 1994.
- S12 Sthapitanonda, Prason and Margrave John L., (1956). Kinetics of Nitridation of Magnesium and Aluminum. *J. Phys. Chem.* **60**, 1628.
- T1 Tanaka, T. and Suzuki, H. (1970).

附録 2. AlN 関係文献目録

- The Thermal Conductivity of Aluminum Nitride. 窯業協会誌. **78**, 175.
- T2 Taylor, K. M. and Lenie, Camile, (1960). Some Properties of Aluminum Nitride. J. Electrochem. Soc. **107**, 308.
- T3 Tiede, E., Thimann, M., and Senses, K. (1928). On the Phosphorescence of Si-activated AlN (in German). Ber. deut. Chem. Ges. **B16**, 1568.
- T4 Touloukian, Y. S. (1967). Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials. Vol. 5, p. 484, (N. Y. McMillan) (1967).
- T5 Tredgold, R. H. (1964). New Materials Suitable for the Fabrication of Space-Charge Amplifiers. NASA Accession No. N65-16148, AD-451467 (Sept. '64)
- T6 Tsukioka, M. Nozaki, H. and Iwata, M. (1970). Photosensitive ESR in AlN Phosphors. J. Phys. Soc. Japan **29**, 179.
- U1 上村揚一郎, 田中耕二, 岩田 稔 (1971). 窒素中でグロー放電処理して得られた Al 表面の絶縁膜について. 応用物理 **40**, 572.
- U2 Uemura, Y., Tanaka, K. and Iwata, M. On the AlN Thin Films. (投稿中)
- V1 Van Vechten, J. A. (1969). Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. Ionization Potentials and Interband Transition Energies. Phys. Rev. **187**, 1007.
- V2 Veprek, S., Brendel, C., Schafer, H. (1971). Chemical Transport in a Non-isothermal Plasma; Growth of AlN and TiC Crystal. J. Cryst. Growth **9**, 266.
- W1 Wauk, M. T. and Winslow, D. K. (1968). Vacuum Deposition of AlN Acoustic Transducers. Appl. Phys. Letters **13**, 286.
- W2 Winslow, D. K. et. al. Thin Film Transducers. Stanford Univ. Microwave Lab. Tech. Rept. RADC67-401 Aug. 1967.
- W3 Witzke, H. D. (1962). Über Wachstum von AlN-Einkristallen aus der Dampfphase. phys. stat. sol. **2**, 1109.
- W4 Witzke, H. D. (1962). Ein Beitrag zur Orientierten Abscheidung halbleitender Verbindungen aus der Dampfphase am Beispiel AlN-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Z. Phys. Chem. **221**, 259.
- W5 Witzke, H. D. (1965). Über Wachstum und Eigenschaften von AlN-Einkristallen. Freiburger Forschungshefte, C195.
- W6 Wolf, G. A., Adams, I., and Melli-champ, J. W. (1959). Electroluminescence of AlN. Phys. Rev. **114**, 1262.
- Y1 梁田興平, 松村鉄夫, 藤崎春夫, 田辺弥佐久. AlN 粉末の製造. 東北大学科学計測研究所報告第11巻第1号1.
- Y2 Yim, W. M., Stofko, E. J., Zanzucchi, P. J., Pankove, J. I., Etterberg, M. and Gilbert, S. L. (1973). Epitaxially grown AlN and its optical band gap. J. Appl. Phys. **44**, 292.

### 付録 3. X線トポグラフと EPMA による 合成水晶の研究<sup>1,2,3)</sup>

水熱合成法で育成した水晶の as-grown surface (主として (00.1) 面上の) に見られる特徴的な成長模様と内部構造との関係をラング法と EPMA (X線マイクロ・アナライザー) を併用して、幾つかの知見を得た。同一試料の結晶表面写真と X線トポグラフとの間にきわめてよいパターンの対応が得られた。その理由として、結晶の as-grown surface 上の不純物の偏析や、欠陥などに起因する格子歪が局所的に分布しているためであると考えられる。この結晶の不完全性の高い部分が、約数十ミクロンの厚さで表層部に限られ

ているということは、表層を mechanical polishing してやるか、deep etching するかして表面に存在する格子歪を除去してやると、パターンの対応関係が消滅することから確認される。前者 (polishing) の場合は、表面の凹凸が研削され平坦面になるが、後者 (etching) の場合は、表面が一様に溶解されるだけなので処理の後でも凹凸は巨視的に見てほとんど変化はない。しかし、X線トポグラフによれば同じ結果を与えることがわ

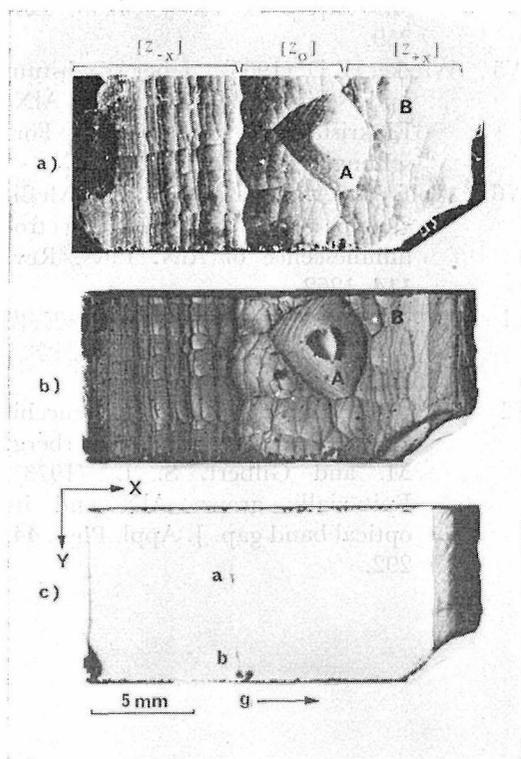


図1 Z-plate specimen. A, B: cobble structure; a, b: dislocation line; g: 回折ベクトル  
a) As-grown surface topograph  
b) X線回折トポグラフ (研磨前)  
( $2\bar{1}.0$ ) 反射  
c) X線回折トポグラフ (研磨後)  
( $2\bar{1}.0$ ) 反射

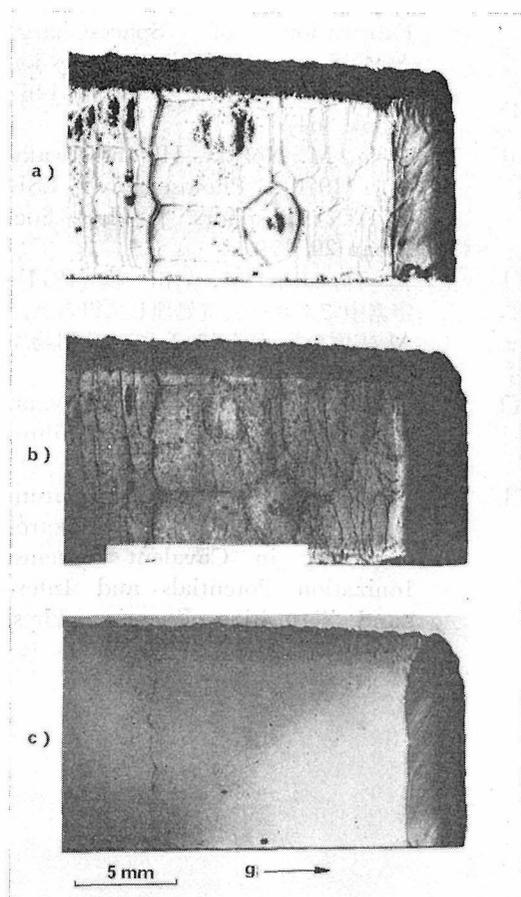


図2 Z-plate specimen: ( $2\bar{1}.0$ ) 反射トポグラフ  
a) Before heavy etching  
b) After 2 hr of etching  
c) After 5 hr of etching

かった。この一連の実験結果を図1, 図2に示してある。(この不完全結晶層の存在についてラング等<sup>4)</sup>が“imperfect skin”と名づけ報告しているものと同じと思われるが, われわれの場合のskinの厚さの方が約10倍程度も大きい。) 結晶表面に存在するひずみを除去したあとでは, 結晶内部の完全性がかなりよいことも認められた。

EPMAの実験からは——1) 不純物原子として Al, Fe が, as-grown surface 上の溝部に数%のオーダーで検出された。2) 2次電子線像と  $K\alpha X$  線像とによって析出原子と, 析出位置との対応づけができた。3) 不完全結晶層が deep etching で除去された後では, 位置の対応づけが不可能となった。4) 不純物として Na も検出され, 不完全結晶層にほぼ一様に分布している——などのことがわかった。図3, 図4に EPMA の実験結果を示す。

この不完全結晶層が形成される原因として,

二つの可能性が考えられる。ひとつはこの Na-rich な結晶層の存在そのものが, 水晶の成長機構に大きな役割を果していると考えられることである。これは Na の存在が, 熔融シリカの結晶化を促進させているというよく知られている事実と関連して興味ある問題である。もう一つは, 結晶の育成の終期に起こるのであると考えられる高過飽和度での overgrowth によるものである。その際には, 当然のことながら, 不純物, 欠陥などが結晶中に導入されるであろう。

高純度結晶といわれる合成水晶でさえ, as-grown surface には異常に高い濃度で不純物が検出されることは, 結晶成長機構上の問題に関する重要な示唆を含んでいると思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 本間 茂, 岩田 稔, 応用物理, 42 (1973) 17.

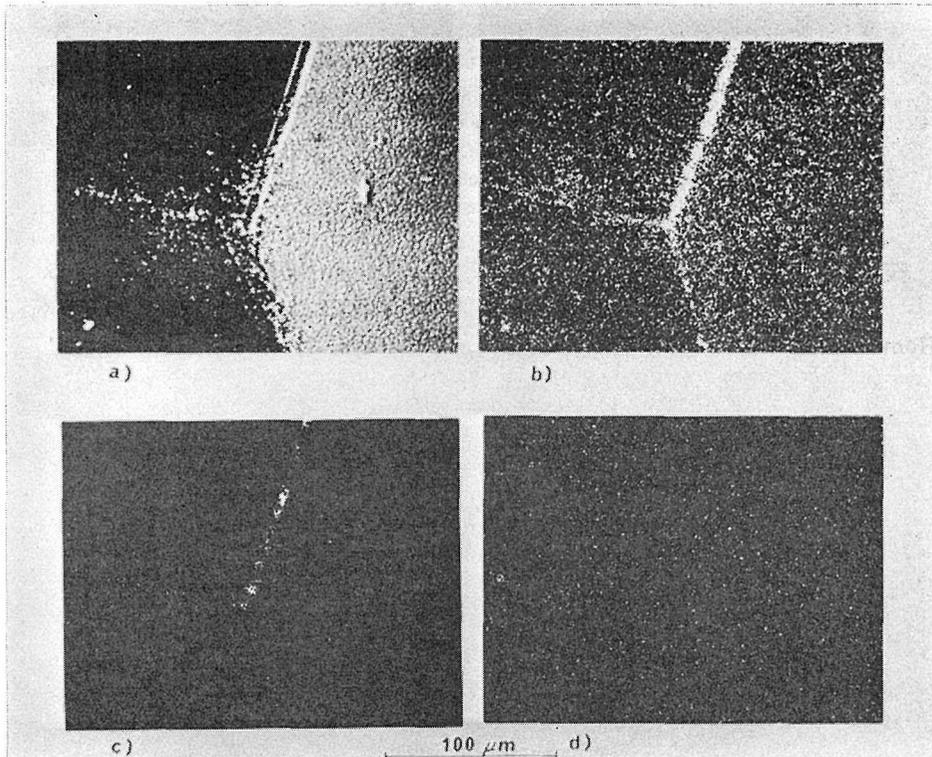


図3 Z-plate specimen: EPMS photographs. Magn. 400×  
 a) Secondary electron emission image  
 b) Al  $K\alpha$  fluorescence image  
 c) Fe  $K\alpha$  fluorescence image  
 d) Na  $K\alpha$  fluorescence image

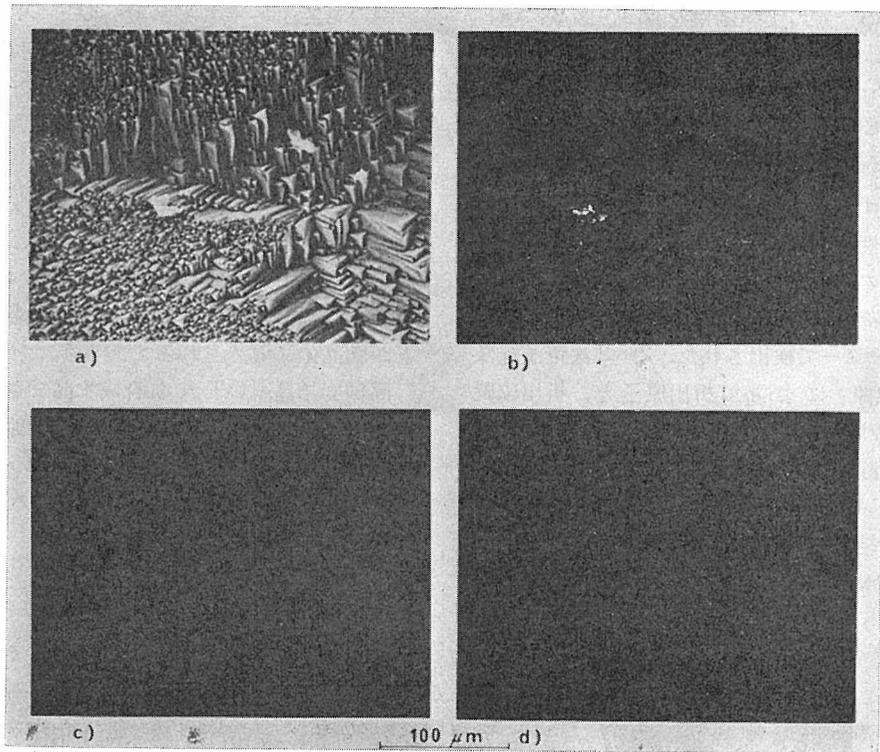


図4 Heavy etched Z-plate specimen: EPMA photographs  
a) Secondary electron emission image  
b) Al  $K\alpha$  fluorescence image  
c) Fe  $K\alpha$  fluorescence image  
d) Na  $K\alpha$  fluorescence image

- 2) 本間 茂, 岩田 稔, 応用物理, 42 (1973) 19.
- 3) S. Homma and M. Iwata, Journal of

Crystal Growth 19 (1973) 125.

- 4) A.R. Lang and V.F. Miuscov, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2477.

## 付録 4. Mn を含む硫化亜鉛の共鳴ラマン効果

問題とその背景. 7.3でふれたように AlN 中の Mn の発光に現われる振動構造は Mn 中心の準局在フォノンによるものとされている. この点についてはまだ調べられていない AlN のエネルギーの小さいフォノン領域についての将来の研究を待たなくては確かなことはいえない. 一般に結晶の不完全中心の振動構造については近年実験, 理論とともに研究が活発に行なわれている. 結晶の電子状態に不完全による準位が生ずるように原子的な振動状態にもそれに相当するものがある. その成因, 性格あるいはそのスペクトルから中心の原子的構造や結合についての情報を得るためにこの種の問題は電子準位の研究と同様に大切な意味を持つ. 他方振動によるラマン散乱の散乱シフトなどから振動準位を解明するにとどまらず, 散乱強度を問題にして, 散乱の機構を解明する試みが盛んになっている<sup>1)</sup>.

振動による光の散乱の過程は入射光により系が中間 vibronic 状態へかりの遷移をし, そこから振動の励起状態 (基底 vibronic 状態の一つ) へ遷移する過程として記述される二光子過程である. 通常散乱の研究は入射光のエネルギーが系の基底—中間状態間のエネルギー差より十分小さい条件で行なわれるが前者のエネルギーが後者のエネルギーに十分近づくと散乱確率の増大が期待される<sup>2)</sup>. これが散乱の共鳴効果であって, その様子を調べることにより散乱の中間状態が何であるか, 電子—格子系がどう相互作用しているかなどの情報を得ることができる<sup>1,3)</sup>. また, この共鳴効果は結晶中の不完全中心の振動をラマン散乱で調べるのに利用されてきた. 濃度が低い場合結晶自体の散乱に比べて弱く測定困難な場合でも共鳴効果で強度を得ることができるからである.

前述のごとく, AlN : Mn にきっかけを得て, さまざまなことがよく調べられている ZnS : Mn の Mn の d-d 遷移による吸収帯中にラマン散乱光源として用いるアルゴンイオンレーザー線が適当に分布していることに着目し, さらに d-d

遷移による共鳴散乱が研究されていないことに意義を見い出して研究に着手した.

ZnS 中の Mn について現在わかっていることを要約する. Mn は 2 価 ( $d^5$ ) で Zn を置換してはいっている. Mn イオンによる吸収帯の電子遷移は置換位置 Td の既約表現の分類記号を用いて次のように帰属が決められている. 基底状態は  ${}^6A_1({}^6S)$ , 励起状態は最低のものから順に  ${}^4T_1({}^4G)$ ,  ${}^4T_2({}^4G)$ ,  $({}^4A_1, {}^4E)({}^4G)$ , などである.  ${}^4T_1$  から  ${}^6A_1$  への遷移によるルミネッセンスがある<sup>3)</sup>. 吸収スペクトルの一部をここで用いる試料について測定したものを図 2 の最下段に示した.

(2°K での測定, ~2 mol % の Mn を含み, stacking fault を含む zincblende 型結晶——東大物性研, 塩谷研究室製) この図の二つの山は長波測が  ${}^4T_2$  へ短波のものが  $({}^4A_1, {}^4E)$  への遷移によるものである. それぞれの山にでている構造について大部分はフォノンによるもの<sup>4)</sup> とする考え, 一部が S をはさんで最近接にいる Mn イオン間の超交換相互作用によるとする考え<sup>5)</sup> とがある. zincblende 型の ZnS のフォノン構造についてはラマン<sup>6,7)</sup>, 中性子線散乱の実験と格子力学的計算<sup>8,9)</sup> でよく研究されておりフォノンの分散関係が得られている. われわれが研究に着手したころ ZnS に Mn をドーブしたもののラマン散乱を He-Ne レーザーを光源として (非共鳴的条件で) 調べ<sup>10)</sup>, Mn を添加してゆくと  $297\text{cm}^{-1}$  に散乱線が現われるがそれは吸収・発光のフォノン構造にもよく現われるフォノンエネルギー<sup>4)</sup> であって Mn とそれを囲む四つの S イオンに局在した breathing モードと考えられるとする結果が発表されていた.

研究法と結果と考察. 前記のような試料についてアルゴンイオンレーザーの 8 本の発振線について散乱スペクトルをとった. 入射光と散乱光の試料自体による吸収をなるべく小さくするように試料を置き, かつ得られたスペクトルについては測定系の分光感度はもちろんのこと Mn による吸

収の補正も行なった。Mn の発光が散乱スペクトル測定 of 妨げになるので発光帯の幅を狭くして、その妨害を除くため液体ヘリウムあるいは液体窒素に試料を浸して測定を行なった。比較のために Mn をドーブしない結晶についても測定を行なった。現段階では入射・散乱光は特に偏らせず [110] 方向から入射させて [112] 方向で観測した。

われわれが初期の結果を投稿した後<sup>11)</sup>, Zigone 等による同様の研究<sup>12)</sup> が出版された。その結果と比較しながらわれわれの結果について以下に記す。

Zigone 等は Mn ドープによって  $297\text{cm}^{-1}$ ,  $313\text{cm}^{-1}$ ,  $333\text{cm}^{-1}$  のフォノンが生ずることを観測し、 $297\text{cm}^{-1}$  は Mn に局在したギャップモード (LO, TO 枝の間のギャップ),  $313\text{cm}^{-1}$  と  $333\text{cm}^{-1}$  は中性子線散乱のデータ<sup>8)</sup> との比較からそれぞれ, Mn によって活性となった L 点と X 点のフォノンによる散乱としている。われわれも Mn ドープによりやはりこの三つの散乱が生ずるのを認めた。そのフォノンエネルギーは  $297\text{cm}^{-1}$ ,  $313\text{cm}^{-1}$ ,  $335\text{cm}^{-1}$  である。これを Bergsma<sup>8)</sup> の結果と比べると  $313\text{cm}^{-1}$  は X 点の TO,  $335\text{cm}^{-1}$  は L 点 LO と判断でき Zigone 等と同様の結論に達するが  $297\text{cm}^{-1}$  の散乱は彼らの考えるようにギャップ・モードではなく L 点の TO と判定できる。おそらく彼らはフォノンについてだけ自派の Kunc 等の結果<sup>9)</sup> にもとづいてそう判断したのであろう。いずれにせよ Mn ドープで生ずるモードの帰属についてはなお検討の余地がある。

共鳴効果であるが図1の④が彼らの結果の一部である。~ $350\text{cm}^{-1}$  のLO による散乱には共鳴効果はないとしてそれを規準にして  $297\text{cm}^{-1}$  による散乱強度との比をとると図1のようになって点線で示した吸収のゼロフォノン遷移に共鳴効果があると結論している。これに反し  $313\text{cm}^{-1}$  と  $333\text{cm}^{-1}$  の散乱については共鳴効果が認められないとしているが、 $297\text{cm}^{-1}$  だけに共鳴効果がある理由は特にあげていない。おそらく彼らの判定によるギャップ・モードとインバンド・モードの差によるというのである

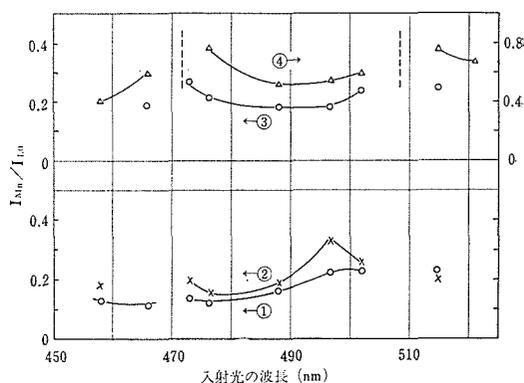


図1 散乱の共鳴効果のスペクトル I. ( $2^\circ\text{K}$ )  
LO ( $354\text{cm}^{-1}$ ) による散乱線強度に対するそれぞれ、① $335\text{cm}^{-1}$ , ② $313\text{cm}^{-1}$ , ③ $297\text{cm}^{-1}$ , ④ $297\text{cm}^{-1}$  ([12] のデータ) のフォノンによる散乱の相対強度。測定点間は一応 [12] にならって結んだもの。

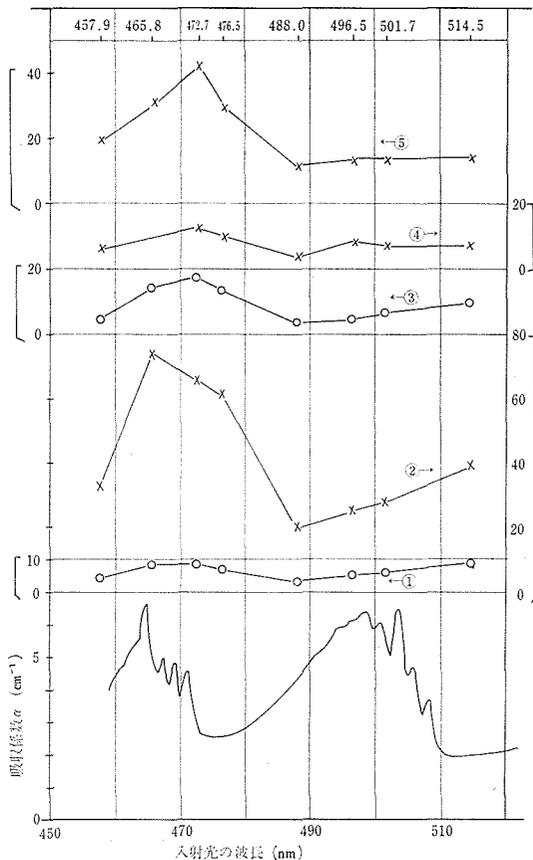


図2 散乱の共鳴効果のスペクトル II. ( $2^\circ\text{K}$ )  
最下段は吸収スペクトル、①~⑤は最上段に示した入射光を用いた時：① $335\text{cm}^{-1}$ , ② $354\text{cm}^{-1}$  (LO), ③ $297\text{cm}^{-1}$ , ④ $313\text{cm}^{-1}$ , ⑤ $278\text{cm}^{-1}$  (TO) による散乱の強度 (縦軸は共通の任意単位) の変化を示す。測定点間は単に結合しただけで特に意味なし。

う同様の比のプロットをわれわれの結果について行なうと（彼らの測定は室温であるが）③で示すように④とほぼ平行しており、さらに比の値も彼らの試料の Mn 濃度がわれわれの 2 倍ほどであることを考えると一応対応がつく。ただし  $313\text{cm}^{-1}$  と  $335\text{cm}^{-1}$ （彼らの  $333\text{cm}^{-1}$  に対応）の散乱線については彼らと同様に共鳴効果はないと結論してよいか疑問に思う。 $297\text{cm}^{-1}$  の散乱についても図 1 の点線の位置に共鳴があるかどうか吟味が必要である。さらに以下に示すように LO 線を規準にとること自体に問題があるのである。

われわれは結晶格子モードによる散乱強度自体に共鳴効果がないかを調べ興味深い事実を見い出した。図 2 にその結果を示す。入射光強度を各発振線について一定に保ち前述のように試料による吸収などの補正を行なった結果である。図 2 で明きらかなように、LO, TO については明確に  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow ({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  遷移への共鳴効果がでていいる。他のフォノンによる散乱についても同様の共鳴効果があるようである。LO については  $510\text{nm}({}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2)$  のゼロフォノン遷移）あるいはそれより長波に共鳴がでるのかも知れない。かくして  $({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  が格子モードを含む多くのフォノンによるラマン散乱の中間状態として働いていると結論できる。また、格子モードをこうした問題を扱う際の規準にするのがよくないことが示された。Mn の濃度は  $2 \times 10^{-2}$  であるからこのあたりの入射光に対する散乱強度は原子当りにして結晶格子によるより 2 桁ほど大きくなっているといえる。

不純物モードばかりでなく格子モードによる散乱がなぜしかも Mn の  $({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  状態を中間状態として起こるかについては明確な説明が得られていない。以下のような指摘をするにとどめる。 $({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  が  ${}^4\text{T}_2$  より有効な中間状態になることについては両単位の性格の違いをあげることができる。田辺菅野図表<sup>13)</sup>でわかるように  $({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  は振動などによる結晶場の変化に対し基底状態との間隔は変わらないが他の励起状態とのエネルギー間隔は大きく変わる。 ${}^4\text{T}_2$  状態の方は基底状態との間隔は変わるが他の近い励起状態との間隔の変化は少ない。Albrecht の理論<sup>9)</sup>によると振動による中間状態と他の励起状態との混合が共鳴効

果の必要条件である。（この理論は分子についてのものだが結晶中の不純物中心について適応してもあやまりではなかろう。）このことと上記の事実から  $({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E})$  と  ${}^4\text{T}_2$  の共鳴効果の違いが説明できそうである。格子フォノンの散乱がむしろ強く不純物準位の共鳴効果を受けるのは Mn の質量が Zn とあまり変らないため（5 : 6）Mn の振動成分に格子モードがはいっているためであろう。もひとつこの原因として考えられるのは Mn イオン間の超交換相互作用である。その存在は前述のように McClure<sup>9)</sup> によって指摘され帯磁率の測定でも示されている<sup>14)</sup>。また磁性半導体のフォノンによるラマン散乱についてその相互作用による散乱機構の存在が示されている<sup>15)</sup>。われわれが扱っている場合にその機構は直接当てはめられないが、この点吟味に値すると思う。

今後さらに散乱 geometry を考慮した測定、温度変化を見るほか、進んだ理論的検討が必要である。またこの種の研究が系統的に行なわれるならば不純物振動や電子-格子相互作用、光の散乱機構に関し興味深い知見をもたらすものと考えられる。

〔国際ルミネッセンス会議のほか1972年秋の物理学会に発表。江良，葛葉，投稿準備中〕

#### 参 考 文 献

- 1) 例えば加藤義章，宅間 宏，*応用物理* **39** (1970), 626.
- 2) A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 1476.
- 3) こうした事は例えば S. Shionoya, "Luminescence of Inorganic Solids", P. Goldberg, ed., Academic Press, N.Y. (1966), 269~273.
- 4) D. Langer and S. Ibuki, *Phys. Rev.*, **138** (1965), A 809.
- 5) D.S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 2850.
- 6) W.G. Nilsen, *Phys. Rev.*, **182** (1969), 838.
- 7) J. Schneider and R.D. Kirby, *Phys. Rev.*, **B 6** (1972), 1290.
- 8) J. Bergsma, *Phys. Letters*, **32 A** (1970), 324.
- 9) K. Kunc, M. Balkanski and M. Nusimov-

- vich, phys. stat. sol., 41 (1970), 491.
- 10) R. Beserman and M. Balkanski, phys. stat. sol., (b) 44 (1971), 535.
- 11) Koh Era and T. Kuzuba, Abstracts of International Conf. on Luminescence, Leningrad. (1972)
- 12) M. Zigone, R. Beserman and M. Balkanski, „Proc. 2<sup>nd</sup> International Conf. on Light Scat. in Solids” M. Balkanski, ed., Flammarion, Paris (1971), p. 61.
- 13) 例えば上村, 菅野, 田辺著, “配位子場理論とその応用” (裳華房, 1969). p. 224.
- 14) W.H. Brumage, C.R. Yarger and C.C. Lin Phys. Rev., 133 (1964), A 765.
- 15) N. Suzuki and H. Kamimura. Sol. Stat. Comm., 11 (1972), 1603.

## 付録 5. 硫化錫 (SnS<sub>2</sub>) 単結晶のルミネッセンス

硫化第二錫はヨウ化カドミウム型の結晶構造を持つ層状半導体であり、その構造は著しく異方的であるという特徴を持つ。エネルギーバンドギャップはいわゆる間接遷移型である。そのような異方的構造が各種物性にいかにか反映するかという点を解明することはそれ自体興味深いばかりでなく、研究の蓄積の多い各種結晶の性質の多様性を系統的に理解するためおよびヨウ化カドミウム型結晶の新材料としての用途を開くため資することが大きいと考えられる。SnS<sub>2</sub> 自体および類似構造を持つ各種化合物に関する光物性的研究はさまざまな興味深い問題があるにもかかわらず他種の基本的構造を持つ単元素ないし二元化合物結晶の場合に比べれば端緒についたばかりであるが、最近隆盛の気運が感じられる。SnS<sub>2</sub> は層状構造を持つダイカルコゲナイドの内ではエネルギーギャップが最も大きい部類に属し光物性的研究の対象として扱いやすいが、実験的には主として基礎吸収端付近の吸収スペクトルおよびそれより高エネルギー側ある範囲の波長域における反射スペクトルを得てそれらを解析することなどがなされている。<sup>1,2,3)</sup> またバンド構造の計算に関する報告も幾つかだされている。<sup>4,5,6,7)</sup> しかしながらルミネッセンスおよび不完全中心の性質とそれの(結晶固有の)完全状態への影響を明らかにする試みはSnS<sub>2</sub> を含めて一体に層状化合物についていまだほとんどなされていない。そこでわれわれは手初めに本研究内で得られている SnS<sub>2</sub> 単結晶のルミネッセンスを研究することとした。現在までに知り得た事項およびそれらに基づく考察の概略を記す。

測定に用いた SnS<sub>2</sub> 単結晶は高純度原料(および agent) を石英管に真空封入しヨウ素による化学輸送法<sup>8)</sup> ないし気相での直接反応法によって作成されたものである。表面の滑らかな薄板状のものが多く、長辺長さ 6~10 mm 短辺長さ 3~6 mm、厚さ数十  $\mu$ ~200  $\mu$  程度である。これらの結晶は約 70°K 以下で可視短波長域から紫外波長

域の光を受けると明かるさの差こそあれ赤く発光する。直接反応法で作成された結晶について 2°K で波長 365 nm の紫外線励起によって得た発光スペクトルを図 1 に示す。その形状は带状であり、ピークに関してかなり非対称的(低エネルギー側で減少が緩やか)である。ピークエネルギーおよび半値幅はそれぞれ  $2.01 \pm 0.01$  eV,  $0.23 \pm 0.01$  eV である。(これを A バンドと呼ぶことにする。) 化学輸送法で作られた結晶の発光スペクトルも带状であるが二つの帯成分の重ね合わせと判断され、その内一方は上記の帯と一致し他方はそれより低エネルギー側に位置し、後者のスペクトル成分の形状はピークに関してほぼ対称であり、そのピークエネルギーおよび半値幅は同じ

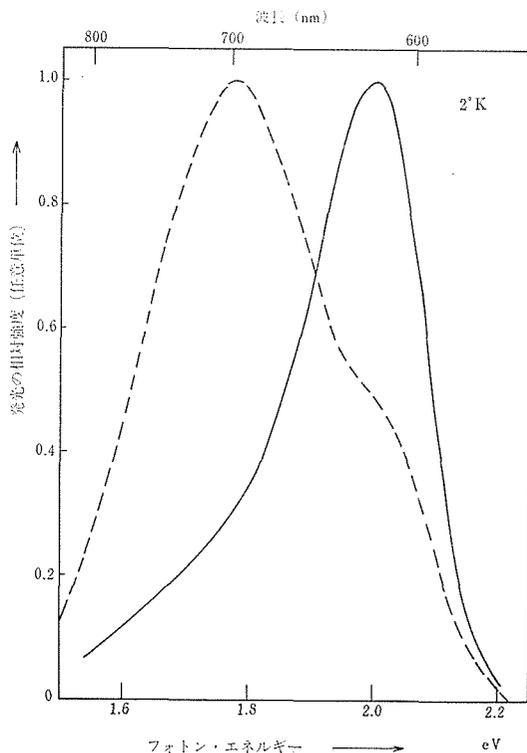


図 1 SnS<sub>2</sub> 単結晶のルミネッセンススペクトル。温度 2°K。波長 365 nm の紫外線による励起。実線：直接反応法で作成した試料。破線：化学輸送法で作成した試料。

2°K にてそれぞれ  $1.78 \pm 0.01$  eV,  $0.33 \pm 0.02$  eV である。(これをBバンドと呼ぶ。) スペクトルを調べた範囲はおおよそ 1.5~2.3 eV である。多くの結晶についてスペクトルを調べたがその範囲内では以上二つの発光帯のみ顕著であって他の種類の発光帯と発光線などはほとんど認められなかった。また、直接反応法で作成した試料の発光スペクトルにはB帯に相当する成分が認められない。これら二つの発光には多少の偏りがみられ電場ベクトルの向きが結晶のc軸に垂直である発光成分がそれらが平行である成分より多少大きい。二つの偏り方向で得たスペクトルの位置および相対的形状にはほとんど差が認められない。

われわれはこのほか、励起スペクトル、発光強度の温度依存性、発光スペクトルの励起強度依存性などを調べた。まず二つの発光帯につき2°Kでの励起スペクトルを測定したが位置と相対的形状に関して大きな相違はない。低エネルギー側2.30 eV 付近よりはじまり、2.35 eV 前後で傾きが急になり約2.5 eV まで急速に励起効率が上がり、それより高エネルギー側へは緩やかに減少する。低吸収係数波長域では吸収スペクトルとほぼ対応している。吸収スペクトルより低温でのバンドギャップエネルギーは約2.4 eV と推定される。発光の温度依存性についていえば、A帯の発光強度は10°Kより40°Kまで昇温とともに増加し、およそ40°Kを越えると昇温とともに減少する。B帯の発光強度は昇温とともにほぼ単調に減少する。これら発光の消光に対する活性化エネルギーはともに40~60 meV 程度である。B帯発光強度の減衰の時定数は測定系の時定数である約400  $\mu$  sec より小であり、A帯についてもおおよそ同程度と考えられる。次に発光スペクトルの励起強度依存性に関して得た定性的な結果を記そう。化学輸送法で作成した結晶を弱く励起した場合の発光はほとんどB帯で起こりA帯成分はスペクトル曲線に肩状構造をもたらず程度に弱い。アルゴンイオンレーザーを用いて励起を強めていくと発光はAB両帯とも強まるが、A帯の強まり方がB帯のそれより格段に大きく、その結果相当強い励起を行なった場合にはA帯が卓越する。A帯自身のスペクトルの位置および相対的形状は励起強度を $10^3 \sim 10^4$  倍程度高めた場合でもほとん

ど変化せず、B帯に関しても事情は同じである。

以上の結果をもとにわれわれは以下で先にB帯発光の、次にA帯発光の機構に関して考察する。上述のごとく励起強度を相当変えた場合にAB両帯とも発光スペクトルのピークエネルギーのずれと相対的形状の変化がほとんど認められないことからいわゆるドナーアクセプター・ペア型発光ではないと考えられる。化学輸送法で作成したSnS<sub>2</sub>単結晶中にはキャリア剤として用いたヨウ素が不純物として微量混入していると考えられ、その際ヨウ素はおそらくS位置に置換してはいりドナー的中心(Is)を形成しているであろう。結晶の発光強度は試料によりかなり異なるが、強度の大小は電気伝導度の大小にほぼ従っている。ホール係数の測定よりこの結晶の電気伝導はn型と結論されている<sup>9)</sup> ホール係数の温度変化より求めたキャリアの活性化エネルギーは約0.19 eVである。一方このB帯発光の励起スペクトルで見られる傾きの急になる立上り位置はギャップエネルギーと間接遷移に伴い放出される(測定温度は低いのでフォノンの吸収はほとんどないと考えられる)フォノンのエネルギーとの和にはほぼ等しい位置にある。以上の事実よりB帯発光の機構は以下のものであると考えられる。すなわち価電子帯頂付近の電子が伝導帯底近くへ間接型遷移を行ない、価電子帯頂付近に残された正孔がヨウ素の作るドナー準位にある電子と輻射再結合する際B帯発光となって観測される。スペクトルの形状がベル型であることはドナー準位が伝導帯底より相当深く当該電子のフォノンとの相互作用が比較的大きいことを反映している(7.3参照)と考えられる。B帯の発光スペクトルより零フォノン線のエネルギーはおおよそ2.16~2.20 eV と推定される。発光遷移を上記のように考えた場合バンドギャップエネルギーと零フォノン線エネルギーとの差が発光準位であるドナー準位の深さに相当するが、それは約0.2 eV またはそれを多少上まわる値である。電気伝導に寄与する電子が同じドナー準位から活性化されたものとすればその活性化エネルギーは今求めた値とおおよそ近く両者はconsistent であると考えられる。<sup>10)</sup>

次にA帯の発光機構を扱う。前述のごとくA帯発光もドナーアクセプター・ペア型のものではな

い。このA帯発光のスペクトルの形状も発光に  
 関する電子とフォノンとの相互作用によって決  
 まると考えられ、零フォノン線のエネルギーは  
 2.18~2.22 eV 程度と推定される。A帯発光中心  
 の準位の深さはおおよそB帯の場合の値に近い。  
 A帯発光に関与する中心として幾つかのものが考  
 えられる。まず native defects の作るドナー的  
 なしアクセプター的中心が考えられ、その内では  
 S位置の空孔 (Vs) によるドナー的中心の可  
 能性が比較的考えやすい。また、それ以外に酸素  
 がS位置に置換して作る等価電子中心の可能性も  
 大きい。実際間接遷移型ギャップを持つ結晶にお  
 いて等価電子中心がそれ以外の種類の中心に比し  
 て効率の相当良い発光中心になることはよく知ら  
 れている。上述のごとく AB 両帯に関与する発  
 光中心の準位の深さがおおよそ等しいにもかかわ  
 らず化学輸送法で作成した試料では励起を強めた  
 場合にA帯成分がB帯成分に比し著しく大きくな  
 る事実はおそらくA帯の発光遷移確率の方がB帯  
 のそれより相当大きいことによると考えられ、A  
 帯発光中心が等価電子中心であると推定する根拠の  
 一つになろう。その場合A帯発光は等価電子中心  
 に捕獲された励起子によっている可能性が大きい。  
 これは消光エネルギーが小さい事実ともよく  
 対応すると考えられる。ただしA帯発光の強い試  
 料は一般に電気伝導性が良いので、キャリアを相  
 当数供給できる不完全中心の準位をあわせ考える  
 必要があり、Vs がその役目を果している可能性  
 も高いが、それとO中心との関係についてはまだ  
 考察していない。

また、A帯発光が自由励起子の輻射再結合によ  
 っているとする可能性にも検討の余地はある。な  
 おB帯発光に関しても前文段で考察した過程のほ  
 かに Is に捕獲された励起子の輻射再結合過程の  
 可能性が十分考えられる。(B帯発光に対する消

光エネルギーがやはり小さいことがそれによれば  
 説明しやすくなる。) とにかく現段階では AB 両  
 帯の発光遷移の詳細を確定するにはいたっていない  
 が、そうするためにはなお多くの実験を必要と  
 する。

本研究は AlN の光物性研究と直接の関連を持  
 たないが光物性研究設備整備段階で特に液体ヘリ  
 ウムを利用した有意義な課題として取上げられた  
 のであるが、いまだ不十分ながらこれにより層状  
 化合物の諸問題に対する研究の今後の発展への端  
 緒が得られた点に意義があると考えている。

(葛葉, 江良, 石沢, 連名にて投稿準備中)

#### 参 考 文 献

- 1) D.L. Greenaway and R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids. 26 (1965), 1445.
- 2) G. Domingo, R.S. Itoga and C.R. Kannewurf, Phys. Rev. 143 (1966), 536.
- 3) P.A. Lee, G. Said, R. Davis and T.H. Lim, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 2719.
- 4) M.Y. Au-Yang and M.L. Cohen, Phys. Rev. 178 (1969), 1279.
- 5) G. Mula and F. Aymerich, phys. stat. sol. (b) 51 (1972), K 35.
- 6) C.Y. Fong and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 5 (1972), 3095.
- 7) F. Aymerich, F. Meloni and G. Mula, Solid State Commun. 12 (1973), 139.
- 8) Y. Fujiki and Y. Ishizawa, Mineralogical J. 6 (1972) 498.
- 9) Y. Ishizawa and Y. Fujiki, 1972年春季物理学会予稿.
- 10) T. Kuzuba, K. Era and Y. Ishizawa, 同上.

---

無機材質研究所研究報告書第4号

窒化アルミニウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所  
茨城県新治郡桜村倉掛

---