

窒化ほう素に関する研究

1981

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第27号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 研究概要.....	1
1. 2 研究グループ構成員.....	2
1. 3 執筆分担.....	3
2. 常圧型窒化ほう素粉末の合成	4
2. 1 常圧型窒化ほう素合成法の概要.....	5
2. 2 hBN の精製及び欠陥の制御.....	8
3. 菱面体晶窒化ほう素ホイスカー	16
3. 1 はじめに.....	16
3. 2 常圧型窒化ほう素フィラメントの作製.....	16
3. 3 菱面体晶窒化ほう素ホイスカーの同定.....	17
3. 4 窒化ほう素フィラメントの形態.....	19
3. 5 窒化ほう素フィラメントの生成条件.....	21
4. 六方晶窒化ほう素の単結晶の作製	24
4. 1 はじめに.....	24
4. 2 hBN 単結晶の作製法.....	24
4. 3 hBN 単結晶の性質.....	25
4. 4 hBN 単結晶の生成機構.....	26
4. 5 温度差を利用した hBN 単結晶の育成.....	27
5. 常圧型窒化ほう素と高圧型窒化ほう素の構造的対応	30
5. 1 原 料.....	30
5. 2 衝撃圧縮実験.....	30
5. 3 生成物の同定.....	30
5. 4 考察および結論.....	31
6. 六方晶窒化ほう素の薄膜.....	34
6. 1 試料の作成.....	34
6. 2 BN 薄膜の構造.....	35
6. 3 I-V特性.....	36

7.	六方晶窒化ほう素の光物性	41
7. 1	はじめに	41
7. 2	hBN の主要欠陥の光物性	44
7. 3	hBN の格子振動と電子格子相互作用	66
7. 4	新しい分光装置	70
7. 5	おわりに	74
8.	高圧力下における窒化ほう素の合成	78
8. 1	はじめに	78
8. 2	熱力学的安定条件	78
8. 3	cBN 合成反応の条件	81
8. 4	cBN 合成反応の特徴	86
8. 5	cBN 結晶の特性と将来性	92
8. 6	cBN の表面構造	93
8. 7	BN-M ₃ N ₂ 系複窒化物の合成	97
9.	残された問題点と将来への展望	99
10.	研究成果	100
10. 1	発表論文	100
10. 2	試料提供	101
10. 3	特許出願	102

1. 研究概要

1.1 研究概要

窒化ほう素はⅢ属のほう素とⅤ属の窒素との化合物で所謂Ⅲ—Ⅴ化合物に属する。しかし他のⅢ—Ⅴ化合物よりはむしろⅣ属の炭素に似た所が多い。例えば低圧型六方晶窒化ほう素は黒鉛によく似た結晶構造で機械的性質がよく似ているため固体潤滑材等に用いられる。又高圧型立方晶窒化ほう素はダイヤモンドと結晶構造が似ていて、極めて硬く、近年ダイヤモンドと同様工具材料として急速に普及しつつある。

窒化ほう素は天然に鉱物として存在して居るものは知られて居ないが、合成は比較的容易なため、古くから合成物の存在は知られて居る。しかし実用に供されて居るものは少く、量的には現在でも我国での消費量はせいぜい10トン単位、金額にしても20億円に達しないであろう。

しかし窒化ほう素が他の物質では得難い有用な性質を持った材質であることは疑う余地はない。このような特質を明らかにして新な用途を開発すると共に、そのような用途に適した材料の製法についても研究することを目的として研究を始めた。

先に述べたように B-N 結合は C-C 結合と類似した点が多く、B-N 結合を軸とした化合物が多彩なものであることは、C-C 結合を軸とした有機物のことを思浮べるだけで充分であろう。Gmelin の叢書中にもこれに関する記述は大きな分量を占めて居る。

当グループの8ヶ年に亘る研究の成果はこれに比べれば僅かなものに過ぎない。従って今後に残された問題は多く、むしろ未解決の問題の方が多しと言うべきであろう。興味ある物質で、奥の深い物質であると言う点も炭素に似た物質であると言えるであろう。今回一先ずグループを解散して報告書をまとめるが、今後観点を改めて再び取上げて見るだけの価値のある物質であると考えられる。

窒化ほう素が初めて合成されたのは1842年¹⁾で

ある。1955年ダイヤモンドの合成に成功した GE の研究陣は直に高圧型窒化ほう素の合成に挑み、1957年見事に成功した²⁾。高圧型は六方晶系に属するので cBN と名付け従来の低圧型は六方晶系に属するので hBN と名付けた。其の後高圧型に六方晶系に属するウルツ鉱型のものが合成されたが、これは wBN と称することにする。低圧型にも菱面体晶系に属する rBN が合成されている。

hBN の合成

純度の良い hBN を合成することは BN 研究の出発点として重要であり、同時に試料にいろいろの処理を施して性質の変化をしらべる。不純物の中で重要と考えられるものは炭素、水素、酸素の三つである。前二者については、光学的其の他の手段で挙動を或程度把握することが出来たが、酸素については今後の研究に待つ所が多い。

hBN 単結晶の育成

黒鉛の単結晶が極めて得難いように hBN の単結晶も育成が難しく、これに関する報告は殆んど見当らない。CVD 法では網面の積重なり方が不規則なパイロリテック BN しか得られない。当グループでは Si を Flux とした方法で面積 1~2 mm² 厚さ 20 μm 程度の単結晶の育成に成功した。成長機構等について未解決の部分も残っているが、後述の如くこの単結晶を用いて有用な結果が得られている。

rBN について

黒鉛管状炉中で hBN を高熱した際低温部に成長したホイスカーを電子顕微鏡で見ると種々の面白い形をして居り、電子回折によって菱面体晶系に属することがわかったので rBN と名付けた。hBN 合成の際 rBN も生成したという報告はあるが³⁾。このように純粋の形で取出された例はない。試料が少量しか合成されないで現在までにわかっていることは、1)単に高温に熱するだけでは hBN に変らない。2)動的高圧力実験では hBN が wBN に変わるのに対して、rBN は cBN に変ることである。

今後生成条件が明らかになり、大量に合成されれば、詳しい性質もわかり新しい用途の開発が期待される。

hBN の光物性に関する研究

hBN の粉末が蛍光を発することは1925年 Tiede 等によって報告され、1956年 Larach 等によって豊かなスペクトル構造と高温発光性を持つことが見出されている⁴⁾。

当グループでは励起光の波長を変えて蛍光スペクトルの変化を詳しくしらべることによって、スペクトルが短波長側から α , β , γ , δ の四群に分類されることを見出した。更に進んでこれらの発光の特性の解析から、関与する欠陥とその性質をしらべることを行った。このためには試料製造の履歴・熱的・化学的処理条件の変化と蛍光スペクトルの変化との関係を詳しくしらべると共に、拡散反射スペクトル、単結晶の吸収スペクトル、ESR 等の測定を行い、各々の結果を照合した。

以上により発光性の欠陥が少くとも四種、非発光性の欠陥が5種見出された。

又この蛍光は吾々の測定によれば、応答速度が1 n sec 程度と極めて速く、発光効率も高い。又1000℃以上でも発光すると言う特徴を持って居る。

ラマン分光器で単結晶試料を用いて、層間振動に対応するラマン線を同定し、これから新たにhBNの弾性常数を算出した。ラマンより評価したhBNの結合力異方性が無機化合物中最大と言えることを示した。又ダイヤモンドアンビルを使ってラマン線の圧力による変化を測定した。

hBNの帯構造については多くの人々に依って計算されている。欠陥に関しては主にESRによる実験とその理論的考察がなされている⁵⁾。これらの結果は吾々の結果を検討する際大いに参考になった。

以上の知見を総合的に検討した結果、欠陥の構造、その電子準位等に関するモデルを提案した。

(第6章参照)

薄膜の研究

スパッタリング法でhBNの薄膜を作る方法を確立し、Al-BN-Au構造のMIMダイオードを作った。このダイオードは他の絶縁物薄膜を使って作ったものとは電圧-電流特性に違った特徴を持って居ることを見出した。

MIMダイオードのスイッチング特性の機構を追求するため、雰囲気を変えて実験を行なった。この実験で見出した新しいスイッチング特性の研究から、銀膜のスイッチング現象の研究を行い、この現象が空気中の湿度と密接な関係を持つことを見出した。

cBN の研究

1955年ダイヤモンドの人工合成成功の僅か2年後の1957年にcBNの合成に成功している事実から推察出来るように、cBNの合成にはダイヤモンドの合成技術と共通した部分が多い。

人工ダイヤモンドの工業面への応用は目覚ましい発展を遂げ、現在では工業用ダイヤモンドの大部分を人工で占めるようになった。ダイヤモンド工具の普及と共に、鉄系に弱い短所を補うものとして、cBN工具が登場した。cBN工具は性能の優秀さを買われて急速な発展普及を見つつある。

cBNの合成触媒はダイヤモンドの場合と大きく異なっており、其の作用機構もダイヤモンドの場合程ははっきり解って居なかった。高圧力下のDTAでcBN合成触媒の挙動を追跡し、代表的な触媒であるMg, Caについて、その作用機構を明らかにした。更に触媒作用は高圧容器中で出来るCa₃B₂N₄に依ることから、この物質を別に合成して、これを触媒として用いることによって、良質のcBNを効率よく合成することに成功した。

触媒機構の解明は大型単結晶の育成、cBN焼結等への発展の基礎となるものである。

高圧力研究を遂行するに当って、超高压グループを中心として関係グループの協力による高圧力装置の発展開発に負う所が多い。関係の諸氏に深甚な謝意を表する次第である。

1.2 研究グループ構成員

窒化ほう素(BN)研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第6研究グループ 昭和48年4月発足

総合研究官

岩田 稔(昭和48年4月~56年3月)

主任研究官

江良 皓(昭和48年4月~56年3月)

福長 脩(昭和48年4月~52年5月)

窒化ほう素に関する研究

石井 敏彦 (昭和48年4月～56年3月)
佐藤 忠夫 (昭和48年4月～56年3月)
(昭和50年2月主任研究官)
葛葉 隆 (昭和48年4月～56年3月)
(昭和54年1月主任研究官)
遠藤 忠 (昭和49年7月～56年3月)
(昭和55年4月主任研究官)
研究官
中川 雄嗣 (昭和48年4月～49年4月)
技術職員
田中 耕二 (昭和48年4月～56年3月)
客員研究官
熊沢 峯夫 (名古屋大学理学部助教授)
(昭和49年4月～52年10月)
福田 敦夫 (東京工業大学工学部助教授)
(昭和50年4月～55年3月)
蓮 精 (筑波大学第三学群物理工学系教授)
(昭和52年4月～56年3月)
櫛田 孝司 (大阪大学理学部教授)
(昭和55年4月～56年3月)

1.3 執筆分担

1章 岩田 稔
2章 佐藤 忠夫
3章 石井 敏彦, 佐藤 忠夫
4章 石井 敏彦, 佐藤 忠夫
5章 佐藤 忠夫
6章 田中 耕二
7章 7.1 江良皓, 7.2～7.5 江良皓, 葛葉隆
8章 8.1～8.5 遠藤忠, 8.6～8.7 佐藤忠夫
9章 岩田 稔

参 考 文 献

- 1) W. H. Balmain, J. Prakt. Chem. 27, 422(1842);
Phil. Mag. 21, 170(1842).
- 2) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys. 26, 956
(1957).
- 3) A. Héroid, B. Mareluf & P. Pério, Compt.
Rend. 246, 1866 (1958).
- 4) E. Tiede & H. Tomaschek, Z. anorg. u. allgem.
Chem. 147, 111 (1925) S. Larach & R. E. Shrader,
Phys. Rev. 104 68 (1956).
- 5) 例えば A. Zunger, A. Katzir & A. Halperin,
Phys. Rev. B 13, 5560 (1976).

2. 常圧型 BN 粉末の合成

BN は結晶構造や機械的性質において炭素とよく似ている。常圧型 BN は黒鉛と並んで代表的な層状物質であり、一平面上に広がる BN 原子の六角網面の積重なりで出来ている。Pease (1952年) によれば、BN 網面の重なり方は黒鉛の場合とは異なり、六角網面の穴の上下には必ず穴が重なり、B 原子と N 原子は交互に上下に重なる²⁾。BN 結晶

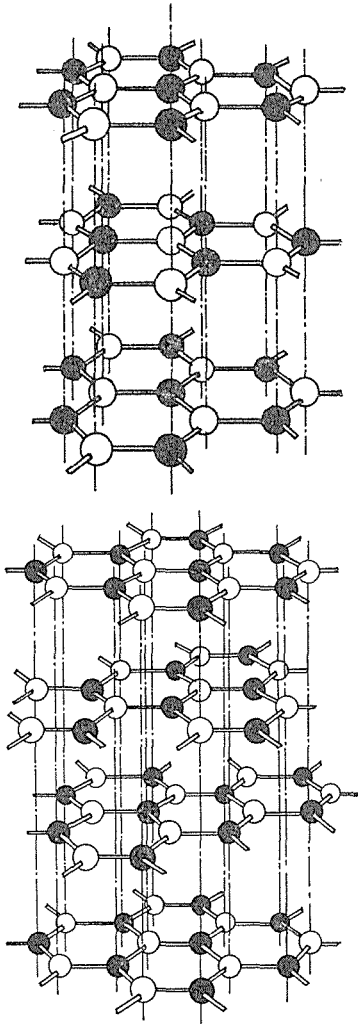


図1 常圧型 BN の構造
(a) 六方晶 BN (hBN)
(b) 菱面体晶 BN (rBN)

は二層周期の積層構造を持ち六方晶系に属している。これに対し、Herold 等 (1958年) は KCN と $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ との熔融混合物から析出させた BN には β グラファイト型の結晶構造をもつものが含まれていると報告している²⁾。 β グラファイト型 BN は菱面体晶系に属し、三層周期の積層構造をもっている。ここでは Pease の BN を hBN (hexagonal BN) Herold の BN を rBN (rhombohedral BN) と呼ぶ。一般に低温又は気相法で合成された BN は無秩序な積層構造を持つ場合が多い。このような BN を、乱層構造炭素にならって、turbostratic BN (tBN) と呼ぶことにする。Thomas 等 (1962年) は B_2O_3 と尿素を用いて合成した BN の tBN から hBN に至る様々な段階の X 線回折線の形状を調べ、積層の秩序化の度合を示す便宜的な指数 graphitization index (
$$\text{G. I.} = \frac{\text{area}[(101) + (100)]}{\text{area}(102)}$$
) を提案した³⁾。彼等に従って BN 積層の秩序化を graphitization とよぶ。しかし BN 結晶子の成長、C 面間隔の縮小、積層周期の秩序化等には様々な進行形態があり、さらには、rBN の生成もあるので、graphitization の度合を G. I. で評価するには問題点が多い。

高圧相 BN は炭素の場合のダイヤモンドに相当し、 SP^3 結合による硬い物質であって、秀れた研削材である。これには Zinc blend 型構造の cBN (cubic BN) と wurtzite 型構造の wBN とがあり、各々三回軸および六回軸方向において、三層および二層周期の構造を持ち、常圧相における hBN と rBN との関係によく似ている。

BN の諸特性を調べるには積層構造のはっきりした BN を用いることがまず必要である。常圧型 BN の積層構造と合成条件との関係を調べ、hBN、rBN および tBN を単離して合成することができた。衝撃圧縮法により高圧相 BN を合成し、出発原料と生成物の構造の対応関係を明らかにし、衝撃圧縮による高圧相転移は無拡散型であることを示した。その結果、直接転換により、rBN から cBN を合成する方法が開発された。

表1 常圧型 BN の合成法

() 内は代表例を示す。

ほう素原料	還元剤, 窒化剤
酸化物系 酸化ほう素 (B_2O_3) ほう酸塩 (KBO_2)	アンモニア 含窒素有機物 ($(NH_2)_2CO$) 金属シアン化物 (KCN)
非酸化物系 ハロゲン化物 (BCl_3) 水素化物 (B_2H_6) 金属との化合物 (CaB_6)	アンモニア
ほう素単体 (B)	窒素, アンモニア

黒鉛抵抗炉中2100℃に加熱されたBNは、非常に興味深い光発光現象を示すことが発見された。この発光中心の生成とBN中の不純物、格子欠陥などとの係りを調べるために、高純度BNの合成、精製、不純物添加などを行い、BNに効率よく発光性を付与する条件を見出した。

2.1 常圧型窒化ほう素合成法の概要

Balmain⁴⁾ (1842年) 以来多くの合成方法が提案されているが、それらを合成原料の面から大別すれば、表1のようになるであろう。

今日まで多くの合成例が報告されているが、多くの場合、hBN または tBN を生成し、酸化ほう素またはほう酸塩を KCN で還元した場合にのみ rBN の生成が報告されている。

本研究では、互に混在しない、できるだけ純粋な hBN, rBN および tBN を合成すること、高純度 BN を合成することなどを目的とし、原料中の C, O, H, Cl, CN, K, Na などの共存状態の異った代表的な系を選び、合成を行い、生成物の構造を主に X線回折法で調べた。

以下に、本研究で開発された合成法および、 B_2O_3 の KCN 還元による rBN 合成法の改良について概説する。

2.1.1 B_2H_6 , $BCl_3+N_2+H_2$ 系 (CVD 法)

窒素源としては通常アンモニアが用いられているが、ここでは窒素を用いた。窒素ガスを用いた場合、 $BCl_3 \cdot BH_3$, $BH_3 \cdot NH_3$ など、中間化合物の析出がなく、窒素ガスはアンモニアに比べ精製や取扱いが容易である。

イ) $BCl_3+N_2+H_2$ 系

BCl_3 は安定であり N_2 も不活性であるため、1500℃に加熱した基板上でも反応は起らない。こ

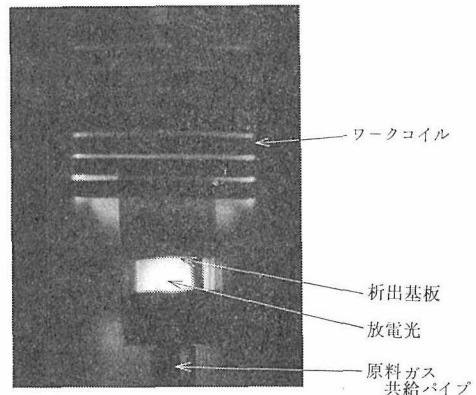


図2 高周波無極放電下のBNの合成

のため、基板近傍で高周波無極放電を行い、反応物質を活性化する方法を試みた。図2に放電中の装置の写真を示す。

黒鉛を発熱体兼基板とし、窒素気流中で高周波加熱 (200 kHz, 1500℃) した。窒素を 3 torr まで減圧し無極放電が開始したのち、 BCl_3 ガスを導入し反応させた。生成物にはほう素が混在していたので、1気圧の窒素中で2100℃に加熱して純粋なBNを得た。この方法はBNの生成速度が小さく、多量の粉末を得るには不適當である。薄膜の製造等には有用であろう。

ロ) $B_2H_6+N_2$ 系

共存元素は水素のみである。標準試料としての高純度BNはもっぱらこの方法によって合成された。 B_2H_6 は 600℃ で分解し、スス状の無定形ほう素を生成する。このほう素を窒素ガス中で2100℃に加熱して得られるBNは、図4(a)にみられるように、(0002) X線回折線が 3.35 \AA をピークとして低角度側に特異な分布を示し、結晶性がよくない。無定形ほう素の生成はBNの収率を

落し、原料供給パイプをつまらせ、結晶性のわるいBNが混入する原因にもなるのでこれを防ぐ工夫を要する。

図3に合成装置を示す。BN 焼結体製の反応筒が、モリブデンを発熱体とする高周波加熱によ

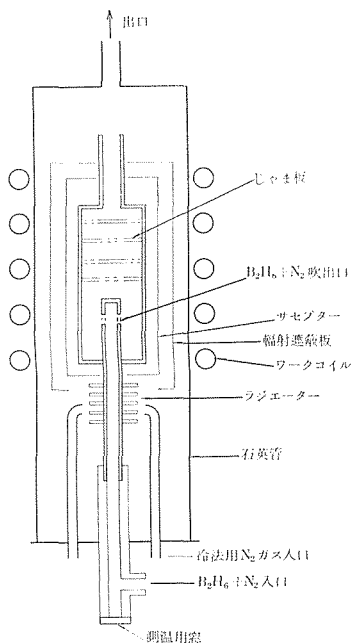


図3 B₂H₆+N₂系による合成装置

て2000℃~2100℃に保たれた。B₂H₆は窒素ガスで希釈され、反応筒内まで600℃以下に保たれたパイプによって供給された。生成したBNは純白の粉末であって(002)及び(100)の鋭いX線回折線を与え、hBNであった。光発光スペクトル、ESR等による観測では、C、H、等の不純物及び窒素欠陥は検出されず、高純度hBNであった。

2.1.2 NaBH₄+NH₄Cl系

C、Oを含まない系での合成を気相法や2000℃近くの高温を要せずに手軽に行なえる利点がある。NaBH₄、NH₄Clは比較的安定で入手も容易であり、実験室的規模では充分な量のBNが得られる。この系でのBNの生成はNaClの存在下でのBH₄・NH₄の熱分解反応に帰されるであろう。

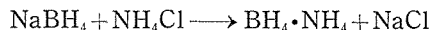


図4(c)~(d)には各温度における反応生成物のX線回折図を示す。650℃においては食塩の回折線のみが検出され、BNの回折線は認められない。

850℃では脱水素重合が進み、BN(002)の幅広の回折線が見られる。

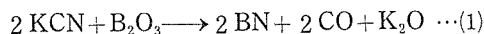
1100℃においては、(002)ピークがはっきりするとともに41.6℃及び42.6℃に回折ピークが出現する。42.6℃のピークはrBNの $(10\frac{2}{3})$ に相当する(以下rBNの面指数は便宜上hBNと同様二層周期で示すことにする)。

さらに2100℃に加熱したとき、(002)ピークはするどく成長し、主に低角度側に広がったすのが減少する。これに伴ってhBN(101)相当する41.6℃のピークは増大するが、rBN $(10\frac{2}{3})$ ピークは変化しない。すなわち、高温加熱によってBNの不安定部分はhBNに変わるが、rBNは分解も新たな生成もしないものと考えられる。

2.1.3 B₂O₃+KCN

HeroldはB₂O₃とKCNの熔融混合物からhBNとrBNの混合物を得た²⁾。本研究では、この系において合成温度、原料混合比などを変えて、生成比rBN/hBNを調べ、rBNが高収率で得られる条件を探索した。

この系における主反応は以下のように考えられる。



BNの生成は1000℃において明確に認められ、rBN $(10\frac{2}{3})$ 、hBN(101)回折線も確認される。1050℃においては、 $(10\frac{3}{4})$ 回折線も認められる。図4(e)には、合成温度1040~1060℃、B₂O₃:KCN=1:2(モル)の混合比で合成したrBNのX線回折図を示す。

合成温度が高いほど、生成物の結晶性はよくなる。しかし、温度が高いと、hBNの回折線の強度が急激に増大し、rBNの生成比は小さくなる。

2.1.2で述べたように、高温下ではBNの不安定部分は一方的にhBNに変わる。したがって、rBNの生成比を大きくするには、できるだけ低温で合成すべきである。一方、結晶性のよいBNを得るには高温が必要である。また2.1.5が述べるように、KBO₂などアルカリボレーートの共存下では、1000℃においても、非晶質BNのhBN化が大いに促進される。したがって、(2)式によるKBO₂の生成をできるだけ少なくすることがrBNの収率を上げることになると考えられる。

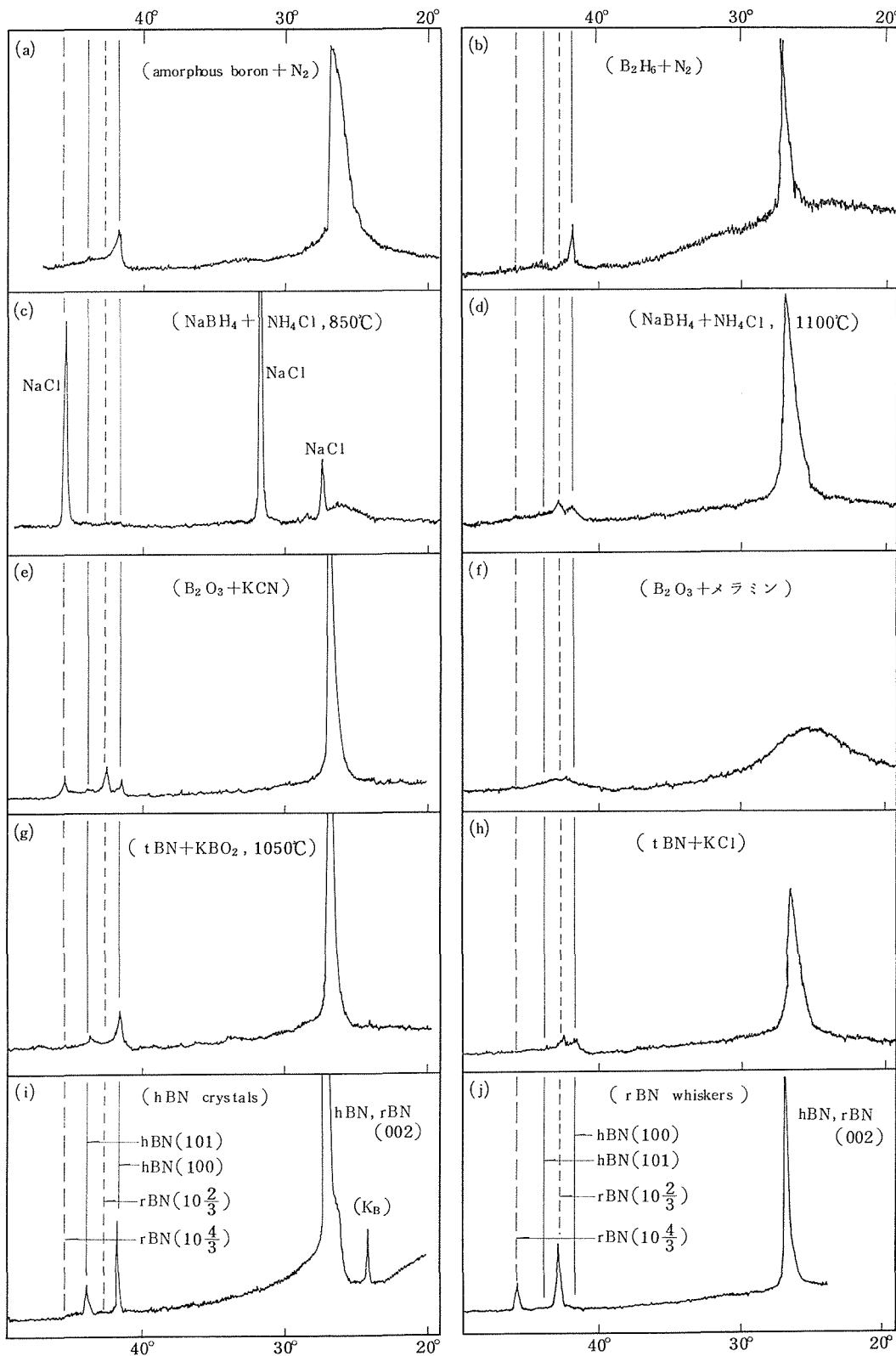


図4 常圧型 BN の X線回折図 (rBN も hBN 同様二層周期で指数付してある) (2θ)

2.1.4 B₂O₃+メラミン (C₃N₆H₆)

ほう砂, ほう酸等をほう素源とし, 尿素, ジンアンジアミドなど窒素を含む有機物を用いて還元窒化する方法は工業的に行われている. ここでは窒素含有率が高く, 酸素を含まず, 分解温度(347℃)が比較的高い化合物であるメラミンを用いて, 主に tBN の合成を行った.

メラミンと B₂O₃ の混合物を1000℃に加熱して得られた BN の X線回折図を示す(図4(f)). ブロードな (002) ピークと (10) ピークを示す典型的な tBN である. この BN をエタノールで洗滌し未反応の B₂O₃ を除去したものは, 2100℃に加熱しても hBN 化はほとんど見られない. この BN は, 炭素の場合の言葉を借れば, 熱処理に関して“hard”な BN と言うことが出来る.

2.1.5 tBN+KCN, KCl

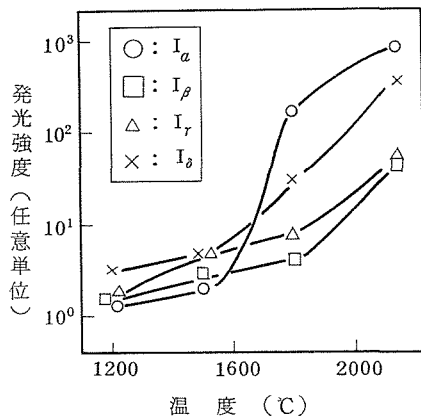
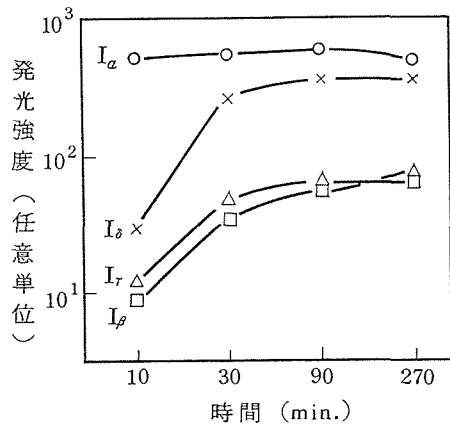
前に述べた rBN の生成は, KCN, NaCl 等非酸化物系塩類の存在下でみられる点で共通している. 従来, BN のグラフィティゼーションの促進剤としては Borate (LiOH 等も結局は Borate を形成する) が用いられている. 図4(g)には tBN と KBO₂ の混合物を1000℃に加熱して得られた BN の X線回折図を示す. 図のように Borate を促進剤とした時, 比較的低温から hBN 化が著しく, rBN の生成は全く認められない. 一方, 非酸化物系の塩類を促進剤として用いた時, tBN が rBN 化する徴候が認められた. 出発原料は, メラミンと B₂O₃ より合成した tBN をエタノールで洗滌して未反応の B₂O₃ を除去したものを用いた. 非酸化物系の塩類を促進剤とした場合においても, 高温下では, BN の不安定部分は一方的に hBN になるので, 反応は1100℃以下の低温で行った. 図4(h)には tBN を KCl と混合して1050℃に加熱して得られた BN の X線回折図を示す. hBN (101) 及び rBN (10 $\frac{2}{3}$) 回折線が認められる. KCN の場合もほぼ同様な結果が得られた. 2.1.2で述べた NaCl の場合を含めて, これらの塩類の存在下で生成した BN の (101) 及び (10 $\frac{2}{3}$) 回折線の形状はよくにている. また, (10 $\frac{2}{3}$) 回折線は, これらの塩類の分解蒸発がかなり進んだ段階において出現する. これらの共通点から rBN の生成はこれらの塩類に共通の効果によるものと考えられる. 塩類は熔融状態にあり, tBN

は熔融塩に溶解したのち熔融塩の分解蒸発に伴って rBN として再析出するものと考えられる.

tBN の合成と rBN 化を分離して行うことにより, rBN の合成法を新たに見出すことができた. 今後さらに rBN の収率, 結晶性を改善する必要がある. 効果的な融剤とその使用法, 出発原料の改良により, rBN を安全に量産できるようになる.

2.2 hBN の精製及び欠陥の制御

BN はその合成法から見て, 主要な不純物として, C, O, H などを含むと考えられる. また高温で処理した試料には窒素空孔の存在が考えられる. これらの不純物や空孔は BN の物理的, 化学的機械的特性に重要な係りを持つと考えられるが, 不純物や窒素欠陥の検出法, それらの混入条



(a) 試料熱処理時間依存性 (黒鉛抵抗炉中で 2140℃で処理)
 (b) 試料処理温度依存性 (黒鉛抵抗炉中で 4.5時間処理)

図5 hBN の発光強度と試料処理条件

窒化ほう素に関する研究

表2 黒鉛抵抗炉中で熱処理された hex-BN の フォトルミネッセンス
(測定温度 2 K), 波長単位 nm

発光帯群	発光波長域	顕著な発光帯	顕著な励起帯
α	303~356	304, 319, 333, 335	298
β	326~357	327, 349	274
γ	358~384	361, 368	342
δ	385~475	387, 412, 417, 447	365

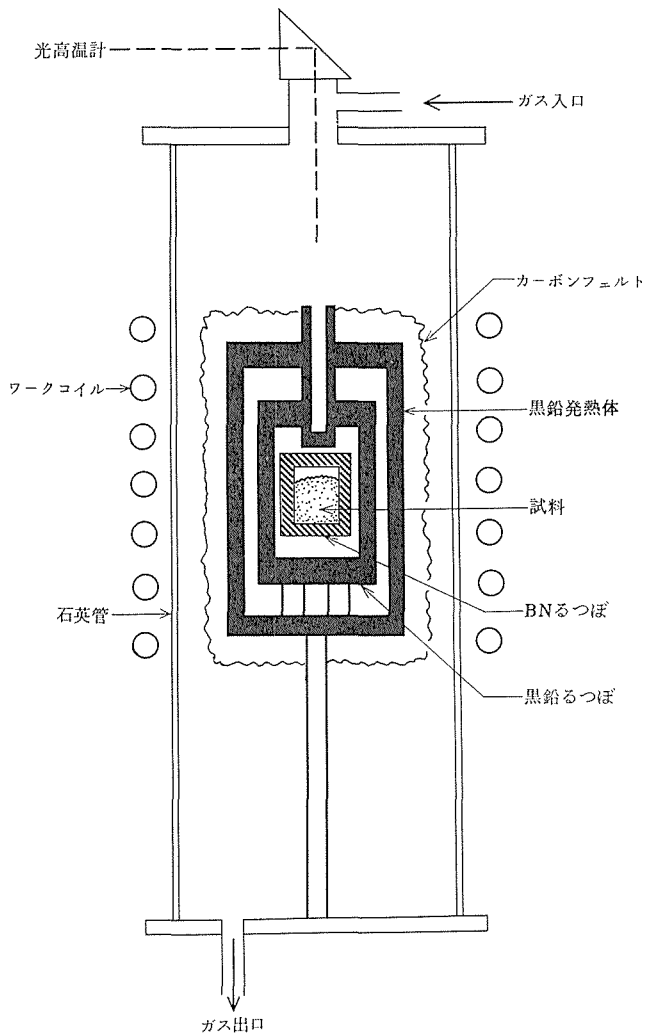


図6 炭素添加用高周波炉

件や除去方法についてはほとんどわかっていなかった。

本研究においては、C、H 及び窒素空孔の挙動を、光スペクトル、EPR 等との関連において調べた。またOについては、放射化分析による定量の結果を用いて挙動を調べた。

その結果、hBN に C、H 等を添加して確実に発光性を付与する方法が開発された。同時に、これらの不純物を除去する条件が見い出され、高純度 BN が得られた。

本項は第7章と密接に関連しているので、7章と合せて読んでいただきたい。

2.2.1 ルミネッセンスセンターの生成に対する C, H の効果

hBN を黒鉛抵抗炉を用いて窒素雰囲気下で 2000℃ に加熱して得られた試料は、構造に富んだルミネッセンススペクトルを示す。その主要な発光帯は、光励起特性等に基づき、 α , β , γ , δ の 4 群に分類された (表 2), これらの発光帯の発光強度と試料処理温度および処理時間との関係を図 5 に示す。 α 発光帯は、その他の発光帯に比べて、処理温度 1600℃ 以上で発光強度が急激に増大し、短時間で飽和する。このことから、上述の発光に関与する中心は少なくとも二種類あり、 α 発光の原因となる中心と β , γ , δ 発光の中心とは異っていると考える。このことは後述の実験結果と合せて論じられる。

上記の四群の発光は黒鉛抵抗炉中の炭素によって活性化されるものと考えた。第三章で述べるように、黒鉛抵抗炉は雰囲気中に多くの不純物を含んでいる。炭素の効果を確認するために、高純度雰囲気を実現出来る高周波加熱炉を用いて、制御された雰囲気下で、炭素を添加する実験を行った。

その結果、

- (1) hBN 粉末を BN 焼結体のつぼに入れて、黒鉛サセプターを用いて、窒素雰囲気下で 2000℃ に加熱したとき (図 6), α 発光だけが活性化された。

従って、 α は炭素のみによって活性化されるが、 β , γ , δ の発光の活性化には炭素以外の不純物が関与していると考えられた。

黒鉛抵抗炉中の不純物としては、水に起因する水性ガス (H_2+CO), S, Ca 等が主なものである。これらのうち水素ガス以外のものを雰囲気添加到しても、 β , γ , δ 発光は活性化されなかった。

- (2) 上記(1)と同様な炉構成で、窒素ガスに水素を添加した雰囲気下で 2000℃ に加熱して得られた試料は、 α , β , γ , δ 発光すべてが活性化された。

- (3) 炭素を含まない炉構成を用いた場合、水素を添加した雰囲気中で熱処理しても、試料は発光性を示さない、などがわかった。

これらのことから、4 群の発光の全てに炭素が関与し、 α , 及びたぶん β , 以外の発光には水素も必要であることがわかった。

炭素の入り方には、hBN の窒素を置換した C_N および、ほう素を置換した C_B の 2 種類があると考えられる。

水素は炭素を含む hBN にのみ吸収され、水素を含まない雰囲気中で加熱すれば離脱する (2.2.3 参照)。

hBN を黒鉛のつぼに入れ、窒素ガスに水素を添加した雰囲気中で加熱した試料は、水素添加量の増加につれて、 β , γ , δ の発光強度が急激に増大する (図 7)。同時に、炭素のみで活性化する α 発

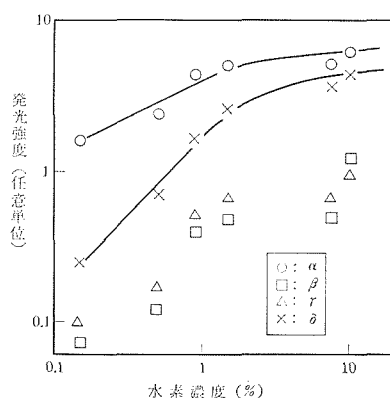


図 7 発光強度の水素濃度依存性
(高周波加熱炉, 黒鉛サセプターを使用
水素を加えた窒素ガス雰囲気中で 2150℃ 時間加熱)

光の強度も増大する。したがって、水素は CH_4 等炭化水素の形で hBN に炭素を供給し、 C_N 及び C_B の濃度を増加させ、さらには、hBN 中に入って β , γ , δ の発光を増加または活性化するものと考えられる。

これらの発光の強度と水素濃度の間には次のような関係が見い出された。

$$\log I_{\delta}/I_{\alpha} = \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad \dots(1)$$

(β , γ についてもほぼ同様である)

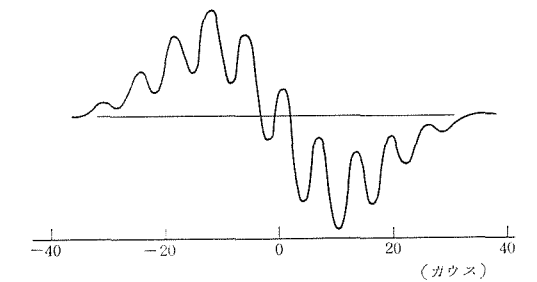
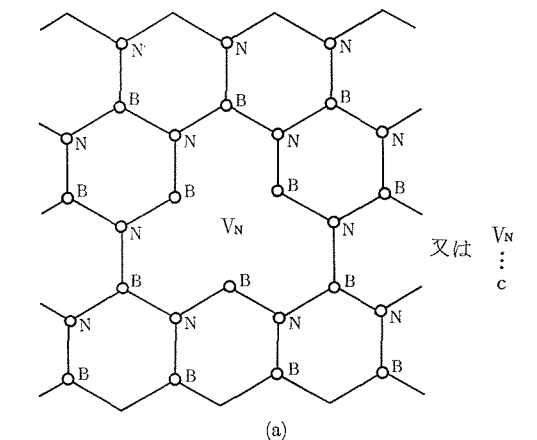
以上の結果を総合すれば、(1)式の解釈としては、水素は α 発光中心 (C_N と考えられる) に対して 1 : 1 の割合で hBN 中に入って、 β , γ , δ の発光を生じさせるものとする。しかし、これは水素が C_N と直接結合していることを必ずしも意味していない。水素の存在状態としては、後述するように、 V_N に入るとするのが一つの考えである。

2.2.2 hBN の窒素空孔の生成

BN 粉末にX線などを照射すると10本線の超微細構造を持つ EPR (ESR) センターが生成することが知られている⁵⁾。

これは窒素空孔 (V_N)⁶⁾ または近くに炭素が存在する $V_N(V_N \cdots C)$ ⁷⁾ によるものとされ、そこに捕えられた不対電子と周囲の三つのほう素との相互作用による EPR 信号とされ、この EPR センターは 3 BC (three boron center) と名づけられた (図 8)。

高温下では、窒素空孔は窒素分圧とある平衡濃度で存在するであろう。3 BC が窒素空孔によるものと考え、減圧にした窒素雰囲気下で hBN を加熱して 3 BC を生成させる実験を行った。その際、3 BC の生成に炭素が必須であるかどうか、また、炭素の添加によって生成するルミネッセンスセンターと 3 BC との関係はどうかなどを調べ



	// c	⊥ c
hyperfinesplitting	6.58 G	7.85 G
g factor	2.0022	2.0032

(a) 3 BC
(b) ESR スペクトル

図 8 3 BC とその ESR スペクトル⁸⁾

るために、hBN に炭素を添加する実験も行った。

市販の hBN 粉末 (数百 ppm の炭素を不純物として含む) を減圧にした窒素雰囲気下で 1900°C に加熱したとき、3 BC が生成し、そのスピンの濃度は約 2 時間の処理ではほぼ一定値に達した。BN の分解圧以上の窒素分圧下では、スピンの濃度は処理雰囲気の窒素と平衡関係にあると考えることができた。図 9 にみられるように、3 BC は窒素分圧に対して一次の関係で生成するものと考えられる。また一定窒素分圧下の処理では、スピンの濃度は処理温度の上昇に伴って増加する。3 BC の濃度が V_N の濃度に比例するものとするれば、 V_N の生成エンタルピーは、図 10 に示されるように、108 kcal/mol と算出される。

高純度 BN (2.1.1 参照) あるいは炭素を除去する処理 (2.2.4) を施した BN では 3 BC の EPR は観測されないが、これらの BN に炭素添加処理をすれば、3 BC の EPR 吸収を示すよう

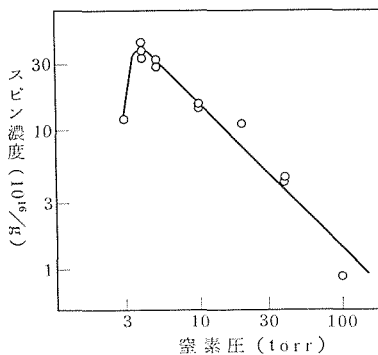


図 9 3 BC のスピンの濃度の窒素分圧依存性 (処理温度 1900°C)

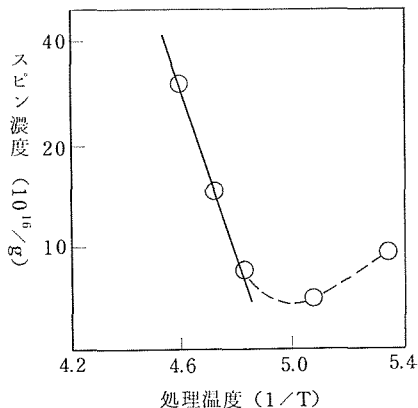


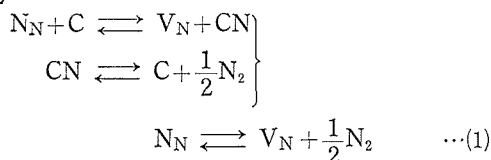
図 10 3 BC スピンの濃度の処理温度依存性 (窒素分圧 5 torr)

になった。

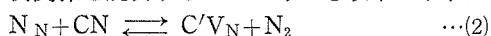
これらのことから炭素は3 BC の生成に心須であると考えられる。微量の炭素によっても3 BC の生成は顕著であるが、ルミネッセンスは示さなかった。炭素は、まず、3 BC を生成し、さらに多量にあれば、ルミネッセンスセンターが、検出される程度に生成するものと考えられる。

炭素はBN層間に入って拡散し、格子点の窒素(N_N)と反応して3 BC を生成するものと考えられる。2.2.4で示すように、1900℃以下の処理では、BN中からの炭素の脱出は緩慢であるので、前述のような3 BC と窒素分圧との一次の平衡関係は、BN中の炭素濃度一定の条件下での3 BC 生成反応によるものとみなされる。

3 BC の生成に対する炭素の役割を考える場合に、炭素が単体で作用し、たとえば下式(1)のように、単に V_N 生成の触媒的役割をするものと考え、生成した V_N が電子を捕えて3 BC を形成するものとすれば、3 BC の生成は窒素分圧に対し $-\frac{1}{2}$ 次となり、 -1 次である実験事実と合わない。



3 BC のスピン濃度の窒素分圧に対する -1 次の平衡関係を説明する一つの考えを以下に示す。



ここで、 C/V_N は V_N に炭素が結合している3 BC[?]、あるいは、炭素から電子の供与を受けた V_N による3 BC を示すことにする。

結論として3 BC の形成には何等かの形でCが関与していると考えざるを得ない。また、hBN層間の炭素はCNとして存在し、格子点の窒素と反応して3 BC を生成するものとする。この考えに従えば、3 BC の濃度は(2)式に従って窒素分圧に対して -1 次となり、炭素添加量を増せば層間のCNの濃度が増大し、3 BC の濃度が増す。炭素除去処理をすれば、CNが減少することになり、3 BC が減少しついに消滅することが理解できる。

3 BC によるEPR吸収を示す試料は同時に466nm付近に、スペクトルに構造をもった光吸収を示す。この光吸収のセンターは3 BC と同一

であると考えられる。

2.2.3 水素添加による3 BC の消滅

3 BC によるEPR吸収を示すBNを水素を含む雰囲気下で高温加熱するとEPR信号は消滅する。これに伴い、3 BC に付随する466nmの光吸収も消滅し、新たに、366nmに光吸収が生ずる。図11には、1800℃において、異った濃度の水

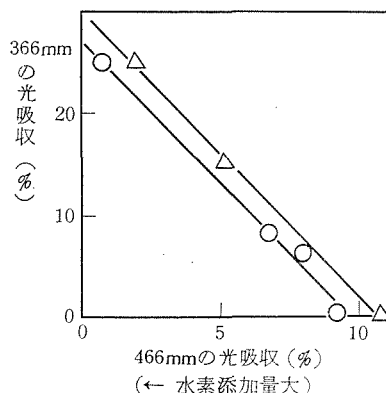


図11 466nmの光吸収と366nmの光吸収との関係(3 BC の ESR 吸収及び、466nm の光吸収を示す二種の試料を水素濃度の異った $N_2 + H_2$ 雰囲気下で1800℃処理)

素を含む窒素雰囲気下で、10分間加熱した試料について、466nmと366nmの吸収の強度との関係を示してある。図にみられるように466nmと366nmの吸収の強度の間には相補関係がある。また、このような処理温度及び処理時間では、窒素欠陥の濃度はほとんど変化しないことがわかっている。これらのことから、水素は3 BC に捕えられて、新たに、366nmに吸収を有する中心を形成するものと考えられる。3 BC を、アルカリハライドのF-中心になぞらえて、F-like center とすれば、水素はF-like center に入って、U-like center を形成するといえる。

α 発光性を示す程度に多量の炭素を含む試料に、水素を添加した時、3 BC は消滅し、 β , γ , δ 発光性を示すようになり、同時に、構造を持たない一本線の吸収を示すEPR中心が生成する(図12)。前述のように、水素は α 中心に対し一対一で入るものと考えられたが、この水素はまた、一本線のEPR中心の活性化の原因でもあると考えられる。

このEPRスペクトルには鋭いものから幅広の

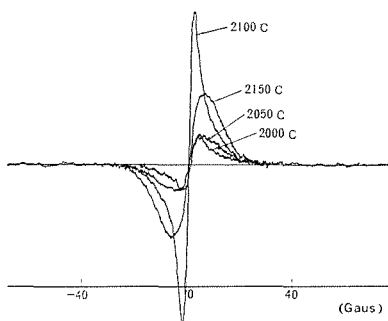


図12 炭素及び水素を添加したhBNに生ずるESR吸収スペクトル。(黒鉛のつぼ中で、10%のH₂を添加した窒素雰囲気下で、種々の温度で2時間加熱処理したhBNについてESRスペクトルを重ねて示してある。

ものまで種々あり、少なくとも二種類のセンターによるものと考えられる。幅広のピークには、光スペクトルの消長から考えて、C_Bの不對電子によるEPR信号が含まれているものと考えている。

2.2.4 加熱処理によるC, Hの除去

炭素添加によりα発光性を付与されたhBNを1900°C以上の高温に加熱すると、急速にα発光性が減じ、同時に、3BCのスピンド度も減少する。図14には、モリブデンサセプターを用いた高周波加熱炉(図13)により、α発光性を示すhBNを加熱した時の、α発光強度の減衰曲線を示す、一定温度の加熱では、α発光性は、一次の減衰曲線に従って、時間とともに減少する。α発光性及び3BCのスピンド度の減少はhBN中の炭素の離脱を示しているものと考えられる。

炭素及び水素を添加したhBNを加熱すれば、始めに水素ガスが離脱する。図15には、真空中で加熱して、離脱した水素ガスを質量分析計で測定した結果を示す。

水素は約800°Cから離脱し始め、同時に3BCのEPR吸収を示すようになる。生成した3BCのスピンド量と、離脱した水素原子の量はほぼ同程度であって、3BCに水素が入るとする説(2.2.3)をうらずけている。

さらに高温に加熱すれば、前述のように炭素も離脱し純白色の高純度BNが得られる。

2.2.5 酸素の除去

市販のhBN粉末および焼結体を窒素気流中で

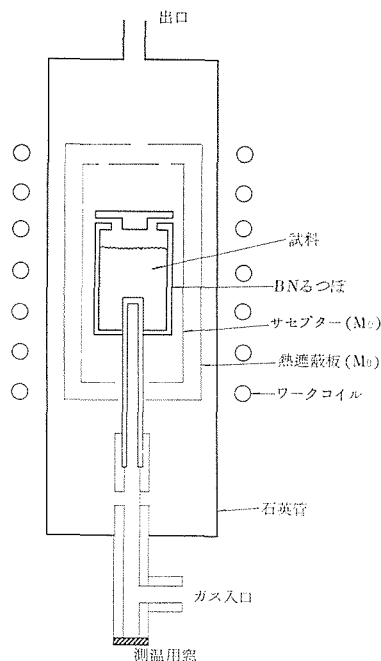


図13 BN精製用高周波加熱炉

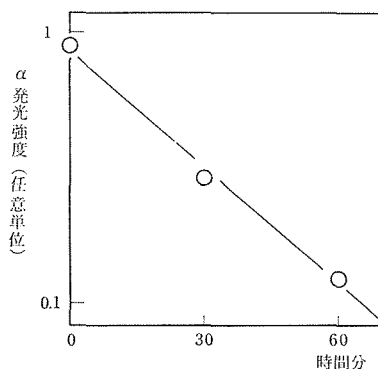


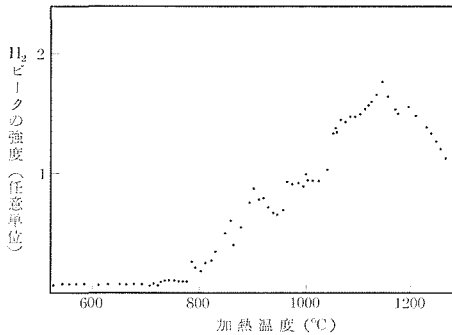
図14 加熱処理による炭素の離脱(α発光強度の減少)(加熱温度1900°C, N₂気流中)

加熱し、酸素含有量の変化を調べた。酸素の定量は速中性子照射による放射化分析により行った(大工試, 中根正典氏に依頼)。表3に示すように、1800°C, 2時間の処理では、始めの酸素含有量にあまり関係なく、ほぼ0.4%以下に減少している。加熱による試料の重量減少値は、酸素が主にB₂O₃として離脱したことを示している。

前述の、BNに炭素を添加して、光中心やEPR中心を生成させる実験において、原料BN中の酸素含有量に見合うだけ過剰の炭素を添加する必要があった。しかし、2100°Cであらかじめ加熱処

表3 加熱処理による hBN 中の酸素の減少

試料	処理温度	酸素含有量 (wt%)	
		初期値	処理後
粉末 (電化 GP)	1800℃	0.5	0.2
〃 (〃 AP)	1800℃	24.0	0.4
(同上)	1700℃	24.1	0.7
焼結体 (電化 NI)	1700℃	7.5	1.2



(炭素および水素を添加した hBN を真空中で加熱 (20℃/min) し質量分析計により測定した質量数 2 のピーク)

図15 加熱による水素の離脱

理した BN を用いたときには、炭素の添加量に従って、これらの中心が生成した。これは熱処理によって、酸素がほとんど除去されたためと考えられ、 B_2O_3 の沸点 (2043℃) 以上での熱処理の有効性を示している。微量の酸素の定量値については、分析精度の関係もあって、現在言及できない。

酸素は窒化物にとって最も量要な不純物であると考えられるが、BN 中での存在状態、光中心、EPR 中心との関係などは、今後解決すべき問題として残された。

2.2.6 まとめ

表4には、hBN の処理条件と光中心、EPR 中心などとの関係を示し、表5には、H, C, O 等の実用的な除去条件を記す。

表4 hBN の光中心および EPR 中心の生成条件

h B N 原料	処 理 条 件		体 色	光 中 心	EPR 中心
	雰囲気および添加物	処 理 温 度			
高 純 度 試 料	窒素ガス, C	> 1600℃	黄	α	3 BC
〃	窒素ガス, C, H	> 1600℃	うぐいす	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	1 line
C, H を含む試料	窒素ガス	800℃~1900℃	黄	α	3 BC
	窒素ガス	> 1900℃	白	—	—
微量の C を含む試料	窒素ガス減圧下 > 4 torr	1800 ~1900℃	淡黄緑	—	3 BC

表5 hBN の加熱精製の条件

除去される元素	雰 囲 気	温 度
水 素	窒素または真空	1200℃
炭 素	窒 素	2000℃
酸 素	窒 素	2100℃
	真 空	1650℃

窒化ほう素に関する研究

参 考 文 献

- 1) R. S. Pease, *Acta Cryst.* 5, 356 (1952)
- 2) A. Héroid, B. Marzluf and P. Pério, *Compt. Rend.* 246, 1866 (1958)
- 3) J. Thomas, Jr., N. E. Weston and T. E. O'Connor *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1753 (1962)
- 4) W. H. Balmain, *Metallen. J. Prakt. Chem.* 27 (1842)
- 5) G. Römelt, *Z. Naturforsch. A* 21, 1970 (1966)
- 6) M. B. Khusidman and V. S. Neshpor, *Theor. Exp. Chem.* 3, 152 (1967)
- 7) M. B. Khusidman and V. S. Neshpor, *Sov. Phys. Sol. State*, 10, 975 (1968)
- 8) A. W. Moore and L. S. Singer, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 343 (1972)
- 9) A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger and A. Halperin, *Phys. Rev. B* 11, 2370 (1975)
- 10) E. Y. Andrei, A. Katzir and J. T. Suss, *Phys. Rev. B* 13, 2831 (1976)
- 11) A. W. Moore and L. S. Singer, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 343 (1972)

3. 菱面体型窒化ほう素ホイスカー

3.1 はじめに

窒化ほう素 (BN) は電気を通さない点を除いては色々の点で炭素に良く似ている。その構造においても高压で安定であるものに、ダイヤモンドに似ている立方晶 BN (cBN) および六方晶ダイヤモンドに類似するものにウルツ鉱型 BN (wBN) が知られている。これに対して常圧で安定であるものに、黒鉛に対比される六方晶 BN (hBN) が知られている。黒鉛には炭素原子の六角網面の層が二層の週期で繰り返される六方晶と三層の週期で繰り返される菱面体晶 (又は三方晶とも呼ばれている) が知られているので、常圧型の BN にも BN の六角形の原子網面の層が二層期で繰り返される六方晶 BN の外に、三層の週期で繰り返される菱面体晶の存在が予想されていた。1958年、Herold 等¹⁾は KCN と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ との反応によって合成された粉末の X線回折図形は菱面体晶 BN として指数づけができることを報告した¹⁾が詳しいことは分っていない。本研究において気相法で合成された BN はエネルギー損失分析, EPMA, 電子回折, X線回折等の結果から菱面体晶 BN (以下 rBN と云う) と同定することができた。

かつ、それは特異の形態をもつフィラメントであった。

3.2 常圧型 BN フィラメントの作製

原料として市販の酸素含有量の多い常圧型 BN 粉末を使用した。この原料を横型黒鉛抵抗炉 (図1) 中で、窒素雰囲気で約 1750°C から 2000°C で約 3 時間加熱すると、窒素流の下流の黒鉛るつぼの外壁および炉の内壁の上、約 1500°C の領域に白いフェルト状物質が生成しているのが見られた。この物質の粉末 X線回折図形は rBN の回折図形 (計算値) と一致した。又、EPMA で調べて見ると主成分は B と N とであった。

更に、この物質を SEM で観察すると細いフィラメントの集合体であった。このフィラメントを透過型電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー損失スペクトロメーター (ELS) を組合せた装置で調べた結果、このフィラメントの主成分は B と N であり、C および O は殆んど検出されなかった (図2)。従ってこの生成した白いフェルト状の物質は常圧型 BN であり、その中、大部分は rBN であると同定することができた。

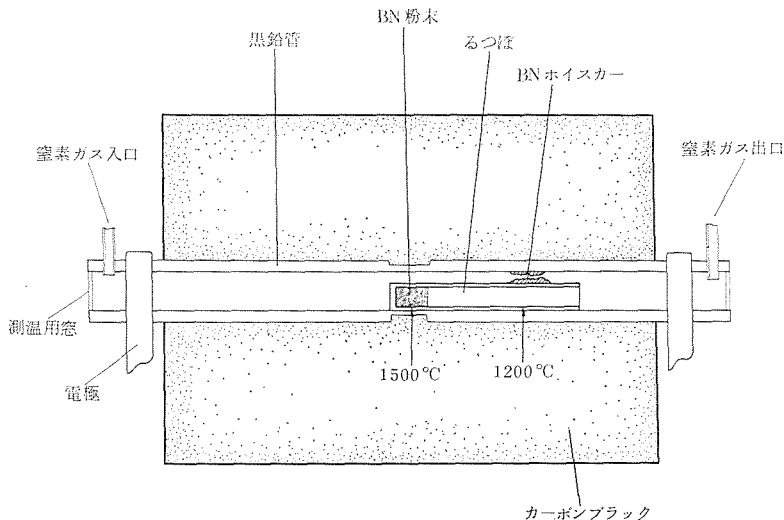


図1 BN フィラメント (ホイスカー) 作製用黒鉛抵抗炉

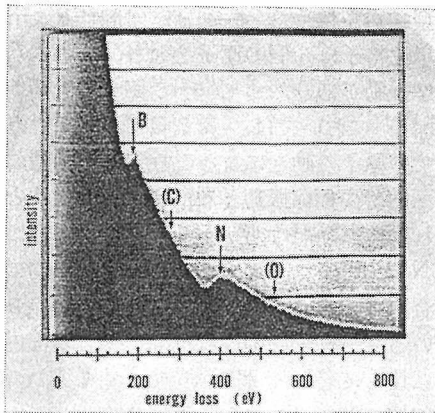


図2 rBNホイスキアのエネルギー損失スペクトル (Energy Loss Spectrometry) 特にC及びOが検出されない。

3.3 菱面体 BN (rBN) ホイスキアの同定

3.3.1 電子回折による同定

白いフェルト状物質 hBN を電子顕微鏡によって観察と同時に電子回折を行うと、二つのタイプの回折を示すホイスキアが見出された。一つのタイプは図3で示すような回折スポットが現われ

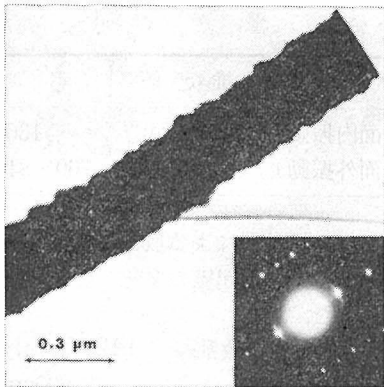


図3 hBN ホイスキアの電子顕微鏡写真

る。これは Pease によって提案された構造であって、BN の六角形の原子網面の層が二層の週期で繰り返される (図4)。この構造は六方晶系に属する。今まで知られていた常圧型 BN (hBN) はこのタイプである。この電子回折から格子定数 $a_0=2.52\text{\AA}$ 、 $c_0=6.68\text{\AA}$ が測定された。この値は今までの粉末X線回折法から得られた値と一致する。(以下このタイプのホイスキアを hBN ホイ

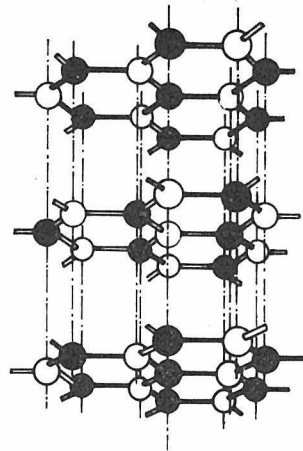


図4 hBN の結晶構造

スキアと呼ぶ。)

他の一つのタイプは図5に示されているような回折図形を示すホイスキアである。これはBNの六角形の原子網面の層が三層の週期で繰り返されて (図6)、菱面体晶系に属する。この電子回折から格子定数 $a_0=2.52\text{\AA}$ 、 $c_0=10.02\text{\AA}$ が測定された、このタイプの構造は始めて確認されたものであり我々は rBN ホイスキアと呼んでいる。

hBN および rBN のホイスキアはいづれも伸長方向は (001) 面 (菱面体晶系の場合も六方晶系で指数づけをした。以下同様) に垂直な方向である。rBN ホイスキアでは (001) 面を双晶面としていることがしばしばある。又 hBN と rBN の両構造が同じホイスキアの中に共存している場合が時々ある。

3.2で述べたように白いフェルト状物質BNの粉末X線回折図形では rBN に特徴的な回折ピークである $(10\frac{2}{3})$ および $(10\frac{4}{3})$ が顕著に観測されるが、通常の hBN に特徴的な回折ピーク (100) および (101) はほとんど観測されない。

(第2章図4参照)。このことからX線回折法による同定に基づいて言うならばこのフィラメントの大部分は rBN から成っていて、hBN は少量しか存在しないと考えられる。これは又、電子顕微鏡による観察および電子回折による rBN および hBN ホイスキアの出現の頻度からも裏付けることができる。

この大部分が rBN から成っている白いフェルト状の物質を高周波誘導加熱炉中で、モリブデン

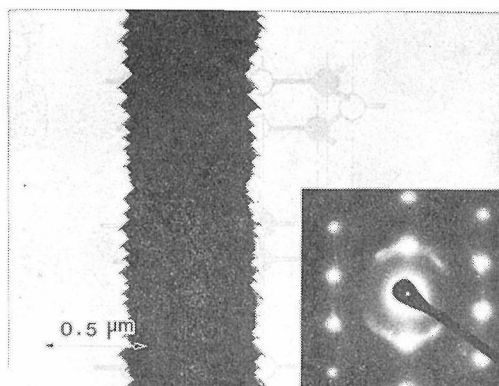


図5 rBN ホイスカーの電子顕微鏡写真及び電子回折

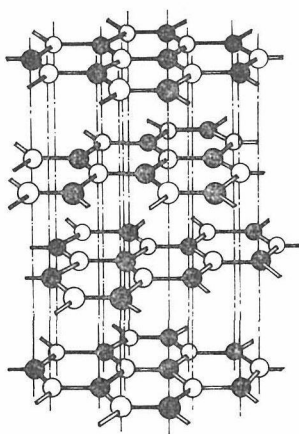


図6 rBN の結晶構造

サセプターを使用し、窒素雰囲気中、約2100℃、2時間加熱処理した後、粉末法X線回折を行った所、回折図形には殆んど変化は見られなかった。即ち、このような熱処理によっても rBN は hBN に変換しなかった。後述するように (3.5) rBN ホイスカーの生成には反応系に炭素が必須である。又、hBN 中の不純物炭素はかかる熱処理によって容易に脱け出ることが分っている (第7章)。もし、不純物炭素が rBN の構造の安定化に寄与したとしても、rBN 中の不純物炭素はかかる熱処理によって rBN 中から脱け出ていると考えられる。従って、一旦でき上つた rBN の構造は純粋な BN として安定に存在し、熱処理によっても hBN に変換しないと言える。

3.3.2 rBN のラマン散乱スペクトル

Herold が提案したように、rBN がβグラファ

イト型構造を持つとすれば、空間群R3mに属し、単位格子は6個の原子を含む、この場合15個の基準振動があり、その全てがラマン活性である、hBN においては、第7章に述べるように層面内での原子の動きによる二種類の振動型、すなわち面内での伸縮振動と層面内原子が一体とならずに動く振動だけがラマン活性である。

rBN と hBN とは層面の間隔及び層内の原子の結合距離はほとんど等しく、積層周期のみが異なっている。これらのBNは面間の結合が面内の結合力に比して著しく弱いので、基準振動の波数は、積層周期が異っても、あまり変化しないものと考えられる。hBN のラマンおよび赤外スペクトルから得られた振動数を用いて、rBN のラマン散乱の振動数を推定し、実測値と対比した。

実験及び結果

rBN ホイスカーはそのままでは蛍光を発して測定の際の障害となるので、窒素気流中で2100℃で処理し、炭素、水素等の不純物を除去した。4880Åの励起光を用いて $1600\text{cm}^{-1} \sim 150\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定した。

図7に示すように、 1366cm^{-1} の強い散乱線と $760 \sim 840\text{cm}^{-1}$ にかけてのブロードな散乱線が観測された。下表には散乱線の推定振動数と実測値を示す。

	推定値	実測値
3E (面内振動)	約 1300cm^{-1}	1366cm^{-1}
3A ₁ (面外振動)	約 800cm^{-1}	$760 \sim 840\text{cm}^{-1}$

ほかに4個の振動型による散乱が 100cm^{-1} 以下に予想されるが、励起線のすそのと重なるため検出できなかった。

1366cm^{-1} の強い散乱線はhBNにおける面内伸縮振動数²⁾と全く一致する。一方 800cm^{-1} の散乱線は、hBNにおいて面外振動に対応する赤外吸収線³⁾から予測した振動数とほぼ一致する。 800cm^{-1} 付近には三個の振動型による散乱線が期待されるが、実測された散乱線がブロードで、分離できなかった。

このようにhBNにおいて不活性であった面外振動のラマン線が、rBNにおいては観測され、βグラファイト型構造によって推定されたラマンスペクトルは、実測値とほぼ一致した。

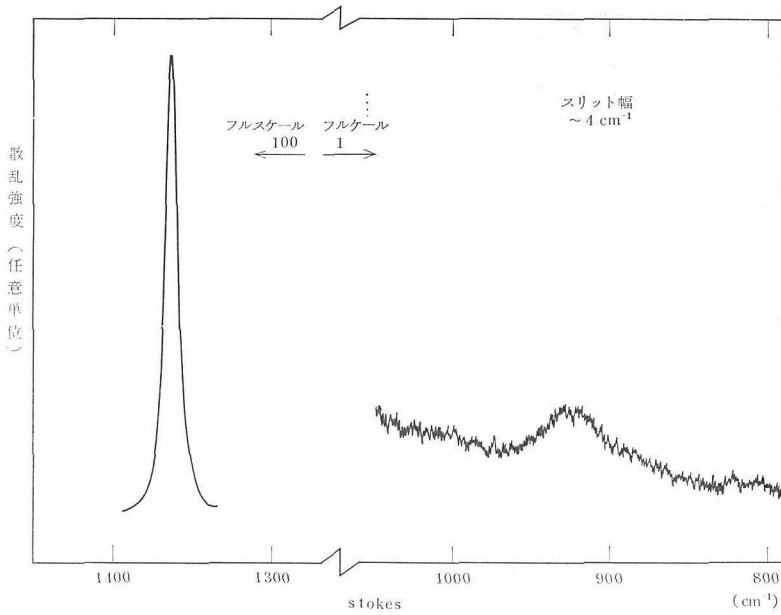
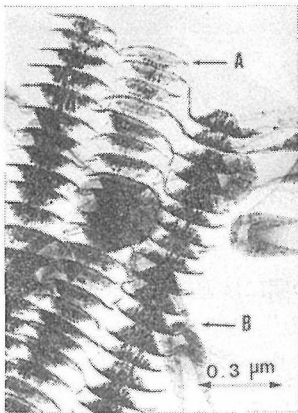


図7 rBN のラマン散乱スペクトル



A : クラゲ状
B : つくし状

図8 hBN フィラメントの電子顕微鏡写真

3.4 BN フィラメントの形態

BN フィラメントは図3および図5に示されている典型的なホイスキーの形態を示すものはむしろ例外的と言うべき少数例であって、大部分は図8に示すような奇妙な形態をもつフィラメントである。

この章でいう BN ホイスキーとは電子回折により単結晶として明瞭な回折点を示し、c軸方位が全体にわたってそろっているものをいう(図3, 5)。フィラメントとは単に長く伸びた形態をもっているものをいう(図9~14)。

図8の上で示されているAは“くらげ”状フィラメントと呼ばれている。この種のフィラメントの微少部分電子回折 (Electron microdiffraction) の結果は図9で示されている。これはBN原子の六角網面(001)の層がc軸を共有しながら積み重なって伸びたものである。その伸方向はc軸の方向と一致する。又、ひげの部分は折れ曲っている。これに対し、図8の上のBで示したフィラメントは“つくし”状フィラメントと呼ばれている。この種のフィラメントの微少部分電子回折は図10で示されている。この図において、フィラメントの上の各1, 2, 3の各部分の電子回折の結果は電子回折写真の1, 2, 3にそれぞれ対応している、これから分ることはこのフィラメント

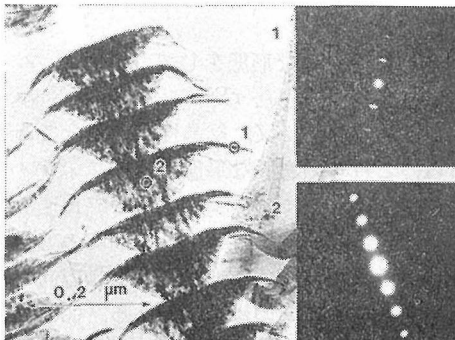


図9 クラゲ状フィラメントの電子顕微鏡写真と各部分の電子顕微鏡写真

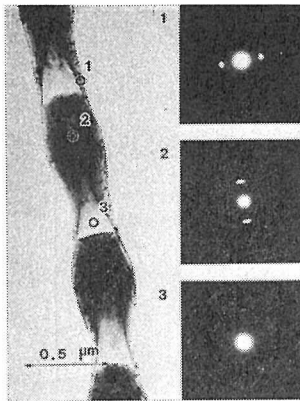


図10 つくし状フィラメントの電子顕微鏡写真と各部分の電子回折

を形造っている単位はあたかもコップの側面および底面が BN の六角形の原子網面 (001) からできている。即ち、側面は (001) 面が巻物状に巻いてできており、又、底面は (001) 面が積み重なってできているコップ状のものである。このコップが積み重なって伸びてできたものが“つくし”状フィラメントである。

これら“くらげ”状および“つくし”状フィラメント以外に“数珠”状(図11や“背骨”状(図12, 13)フィラメントが多数見出される。“数珠”状フィラメントは“つくし”状フィラメントの一種であらう。“背骨”状フィラメントは“くらげ”状フィラメントの一種である。この場合、両者の差は“くらげ”状からひれの部分がとれたものに過ぎない。

以上記述された BN フィラメントの一連の形

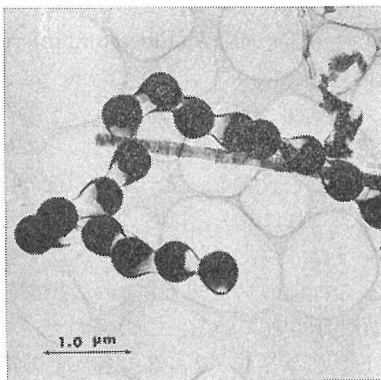


図11 数珠状フィラメントの電子顕微鏡写真

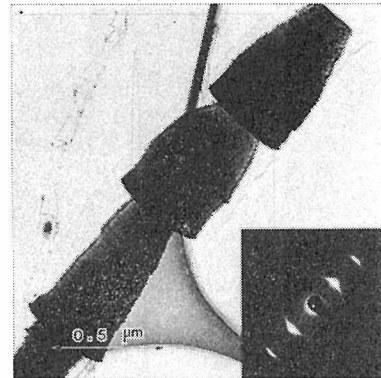


図12 背骨状フィラメントの電子顕微鏡写真と電子回折

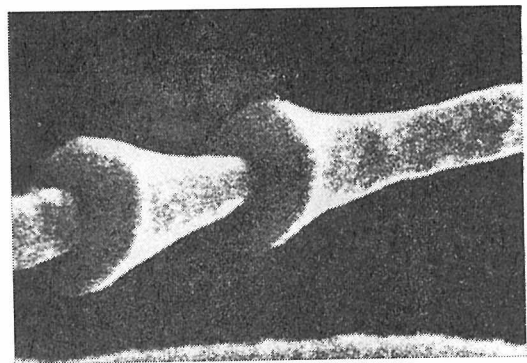


図13 背骨状フィラメントの SEM 写真

態の相互の間には連続性の関係が見られる。即ち、“つくし”状フィラメントの胴体部分が次第に短くなり、遂に頭部が接触し(図14)、胴体部が開くと、これは“くらげ”状フィラメントになる。rBN および hBN ホイスカーは結晶方位を共通にした構成単位が積み重なってできている“くらげ”状フィラメントの最終端に位置づけることができる。

このような奇妙な形態をしている BN フィラメントは4.3で述べた rBN および hBN ホイスカーよりも大きく、又、結晶性も不完全である。これは、これらの奇妙な形態をもつフィラメントの方が両タイプのホイスカーよりも成長速度が大きいものと考えられる、(001)の面内の方向の成長速度はその面に直角方向(即ちc軸方向)の成長速度よりも大きいのは当然である。(001)面が大きく発達すると、薄くかつ広い(001)面は平坦な面よりも恐らく巻物状に巻いた形状の方が安

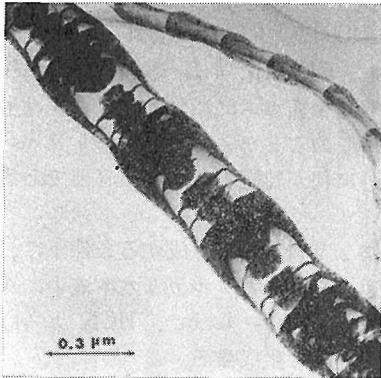


図14 くらげ状とつくし状の中間段階

定であると考えられる、この場合には“つくし”状フィラメントが生成する。しかし、c軸方向に著しく成長して(001)面が厚くなると“くらげ”状となる。

以上の種々の形態をもつフィラメントも粉末法X線回折では rBN の回折図形を示す。

3.5 BN フィラメントの生成条件

前述の黒鉛抵抗炉中での BN フィラメントの生成には、(1)原料の hBN 粉末中に B_2O_3 等の酸化物を含んでいること、(2)炉中に水分を吸蔵していること、(3)原料加熱部に 1500°C 以上、フィラメント析出部に 1500°C 以下の温度領域が存在することなどを必要とした。したがって、高純度 BN 原料を用いたときや、炉を充分空焼した後では BN フィラメントは生成しない、このような場合、あらかじめ炉内に水蒸気を送入して吸蔵させ、BN 原料に B_2O_3 を添加しておけば、BN フィラメントが生成する。

黒鉛抵抗炉では、発熱体のグラファイト、断熱材に用いたカーボンブラック等からの脱着ガスが多く、不純物制御が困難である。

このため、雰囲気や温度条件を制御しやすい高周波加熱炉を用いて、 H_2O や B_2O_3 の役割をくわしく調べた。

3.5.1 高周波加熱炉による BN フィラメントの生成

図15に示すように原料 BN を黒鉛る つぼに入れ、黒鉛サセプターを用いて高周波加熱した。窒素ガスに微量の不純物(水蒸気, H_2 , CO , HCN 等)を添加し、るつぼとサセプターの間を流した。

その結果、(1)BN フィラメントの生成には、原

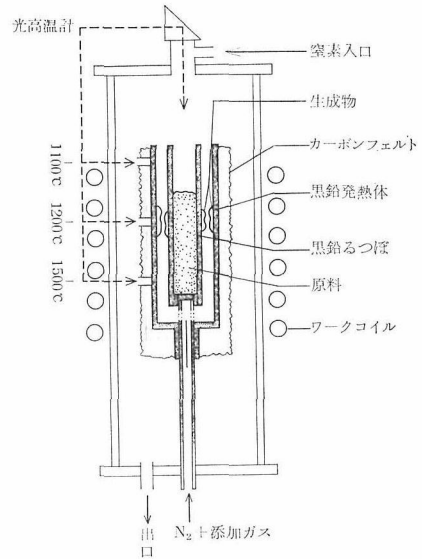


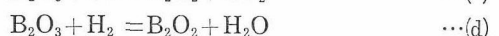
図15 高周波加熱炉による BN フィラメント合成装置

料に B_2O_3 を含んでいることが必要だが、フィラメントの生成量が B_2O_3 の含量に比例するわけではない。(2)原料加熱部は 1500°C 以上の高温であれば生成状況にあまり変化はない。(3)純粋な窒素ガスを流した時フィラメントは生成せず、窒素ガスに微量の水分を添加し高温に加熱した炭素に接触させた後炉内に導入した時 BN フィラメントが生成する。(4)フィラメント生成域は約 1200°C の比較的せまい領域であって、るつぼ外壁およびるつぼと離れてサセプター内壁にも析出する、などがわかった。

これらのことから、BN フィラメントは、 B_2O_3 が何等かの型で気相を介して輸送され、低温部で還元窒化されて析出するものと考えた。

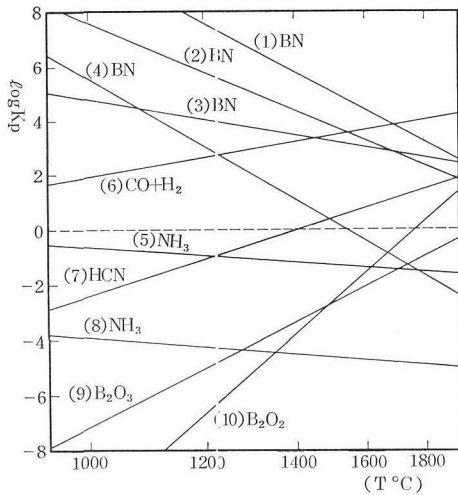
3.5.2 ほう素担体の形態

ほう素酸化物気体の生成反応には下記のものが考えられる。



炉中の主な反応の平衡定数の温度変化を図16に示す。

低温では反応式(a)による B_2O_3 の気化が有利であり、約 1500°C を境に高温側では(b)による B_2O_2 の生成が有利になる。原料加熱部に 1500°C 以上の



- (1) $\frac{1}{2}B_2O_3 + NH_3 = BN + H_2O + \frac{1}{2}H_2$
- (2) $\frac{1}{2}B_2O_3 + HCN = BN + \frac{1}{2}H_2 + CO$
- (3) $\frac{1}{2}B_2O_3 + \frac{1}{2}N_2 + C = BN + CO$
- (4) $\frac{1}{2}B_2O_3 + \frac{1}{2}N_2 + H_2 = BN + H_2O$
- (5) $BN + \frac{3}{2}H_2O = NH_3 + \frac{1}{2}B_2O_3$
- (6) $C + H_2O = CO + H_2$
- (7) $\frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}C + \frac{1}{2}N_2 = HCN + \frac{1}{2}CO$
- (8) $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3$
- (9) $B_2O_3(l) = E_2O_3(V)$
- (10) $B_2O_3 + C = B_2O_2 + CO$

図16 黒鉛抵抗炉内で生成する主なガスの平衡定数の温度変化 (JANAF の data による)

温度を要したことから、ほう素は(b)により B_2O_2 として輸送されるものと考えられる。

純粋な窒素ガスを用いた時、黒鉛のるつぼ壁が侵食される。これは(b)の反応により黒鉛が消費されるためであろう。微量の水を添加した窒素ガスを加熱した炭素に接触させた後導入した時、るつぼ壁の侵食は起らない。

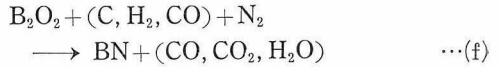
水は炭素と反応して水性ガスを発生する。



このような還元性雰囲気下では(c)(d)の反応も充分進行し、るつぼの消耗を防ぐものと考えられる。

3.5.3 B_2O_2 の還元窒化による BN の生成

B_2O_2 は窒素ガス流により低温部へ輸送される。 CO , H_2 や炉材の炭素は B_2O_2 を還元し BN を生成するに足る平衡定数をもっている。



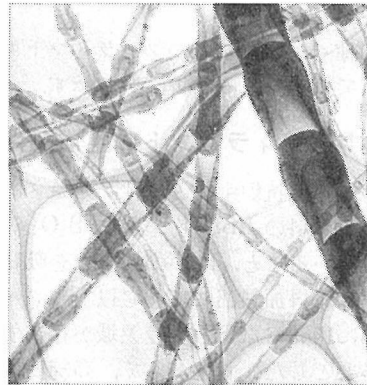
しかし、 CO , H_2 , NH_3 等のガスを単独あるいは混合して窒素ガスに添加しても BN は生成しなかった。このことから、BN のフィラメントの生成には外に何か特定の化学種が必要であると考えた。

BN フィラメントが生成する条件下において炉の排気ガスを通したアルカリ水溶液中に CN^- が検出された(約1モル/hr)。HCN ガスはたとえば下記の反応で生成する。

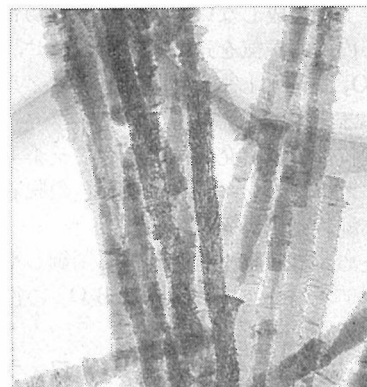


この反応は、約1400℃で $K_p = 1$ となり、高温ほど生成しやすい。

純粋な HCN ガスを窒素ガスに加えて炉内に導



(a)



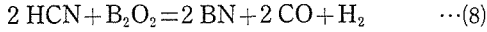
(b)

(a) 原料に多量の酸化物を含み、急な温度勾配の場合

(b) 少量の酸化物、ゆるやかな温度勾配の場合

図17 フィラメントの形態と生成条件

入した時、BN フィラメントの生成が見られた。これから、 B_2O_3 が HCN によって還元窒化され rBN を生成するものと考えられる。



第二章でのべた KCN による B_2O_3 の還元窒化による rBN の生成とともに、rBH の生成に対する CN^- の特異な効果を示唆している。rBN 構造を生成するメカニズムの解明は今後に残されを問題である。

3.5.4 BN フィラメントの生成条件と形態

クラゲ状やじゅず状の BN フィラメントは曲面的な形態を持っている。これらは、液滴、泡など、液相の形態の反映である可能性がある。

原料が多量の B_2O_3 を含んでいれば、ほう素酸化物ガスの発生が多くなり、これが過剰に供給されることになる。また、原料と析出部の間に急激

な温度勾配を設ければ、析出部での酸化物の過飽和度が增大するであろう。

そのような条件下で合成したフィラメントはほとんどつくし状またはじゅず状であった(図17)。多量のほう素酸化物の供給と、急激な温度勾配により、 B_2O_3 が凝縮し、液相を形成し、その後窒化して、液相の形態を反映した特異な形態のフィラメントが生成したものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) A. Herold, B. Mareluf and P. Perio. *Compt. Rend*246, 1866 (1658).
- 2) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii and T. Sato *Solid State Commun.* 25 863 (1978).
- 3) R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 146, 543 (1966).

4. 六方晶窒化ほう素の単結晶の作製

4.1 はじめに

低圧型六方晶窒化ほう素 (hBN) の結晶構造は黒鉛のそれと良く似ている。ダイヤモンドの合成が成功した後も長い間黒鉛の単結晶の作製が成功しなかったように、高圧型立方晶 BN (cBN) の合成が1957年に成功した後も hBN の単結晶の育成は容易に成功しなかった、これは黒鉛の場合と同じように、hBN は高温まで気化しにくく、かつ又、容易に溶触しない。(窒素雰囲気中で約2200℃で分解し、金属 B と N_2 ガス) となる。B は気化し難く、容器等と反応性が高い。その上 hBN の適当なフラックスが見出されていなかったなどの理由が考えられる。

hBN の基本的性質の測定を行い、hBN の材料としての可能性を探るためにも、かつ又、黒鉛類似の特異な結晶構造をもつ hBN の結晶の成長機構を解明するためにも大型良質の hBN 単結晶を作製する必要がある。

黒鉛は光に対して不透明であるが、hBN は光に対して透明であるので、黒鉛ではできなかった光学的測定が hBN では可能である。このことが典型的な層状構造をもつ hBN が光学的研究の興味の対象となり得た一つの理由である。hBN の単結晶の作製実験の途上、偶然ではあるが、市販の hBN 粉末を黒鉛抵抗炉中、窒素雰囲気中で約 2100℃ で加熱処理すると短波長の紫外線を当てると青く発光し、(1)そのスペクトルは豊かな構造をもち、(2)応等速度が早く、(3)発光効率が良い、など特異なルミツセンスを示すことが我々の研究グループで見出された(第2.7章参照)。この面の研究のためにも hBN の単結晶の作製は必要となった。

4.2 hBN 単結晶の作製法

hBN の単結晶の作製法はほとんど知られていなかった。hBN は低圧では溶触しないし、又、水と反応するのでチョクラルスキー法や水熱法による作製は先づ考えられなかった。気相法お

よびフラックス法などから試みた。気相法では特異な形態をもつホイスカーしか得られなかった(第3章参照)ので、フラックス法による結果を以下に記す。

フラックスとしては先づ黒鉛の単結晶の例を参考にして Fe を採り上げてみたが成功しなかった。そこで Si に切り換えた。Si と B の粉末を原子数比にして 3 : 1 の割合で混合した試料を hBN の焼結体又は黒鉛で作ったるつぼに入れ、前者の場合は黒鉛のサセプターを用いて、又、後者の場合にはるつぼを直接にサセプターとして、高周波誘導加熱炉で加熱する(図1)。先づ Ar 雰囲気

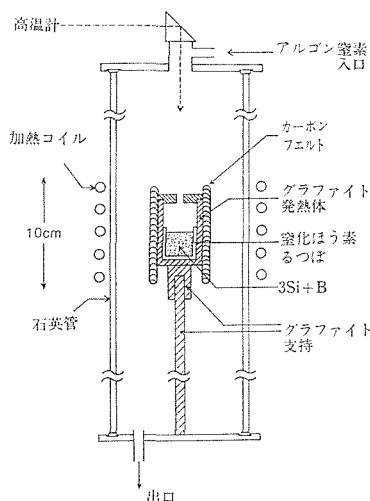


図1 hBN 単結晶作成用高周波加熱炉

中で昇温させる。これは1800℃以下では Si_3N_4 が生成する恐れがあるからである。約1850℃に達した後、雰囲気を N_2 に切り換えて、その状態で約2時間保持する。その後、再び Ar 雰囲気にした後、自然冷却する。黒鉛るつぼ(サセプター兼用)の場合にはしばしばるつぼが SiC 化している。以下では hBN るつぼ使用した場合の記載である。るつぼ内の Si と B の混合融体の冷却塊の表面にできた白色又は黄色の薄い半球状の皮膜(これは hBN の微結晶からできている)に囲ま

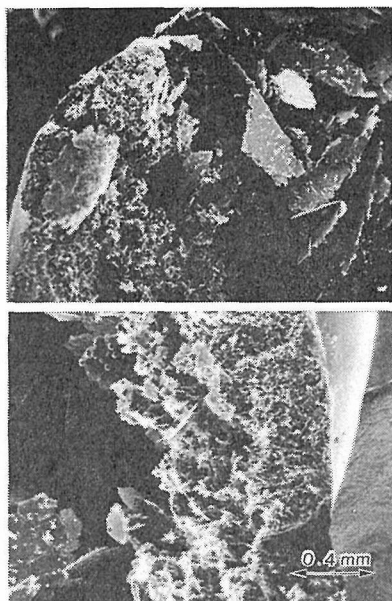


図2 hBN 薄膜球の空間内に生成した hBN 単結晶群

れた空間の中に、又、Si の塊の空隙の中などに薄片状の小さな透明結晶が多数群生している状態が見られる(図2)。これらの結晶を X 線マイクロアナライザーで分析した結果、主成分は B と N とであった。又、この結晶を粉末にした X 線回折図形は hBN の回折図形と一致した。以上の結果、これらの生成した薄片状の結晶は hBN の結晶であると断定することができた。更に、この結晶のラウエ法による X 線回折の結果、この結晶の c 軸は広い平面に垂直な方向に一致する。即ち、広い面が (001) となる hBN の単結晶であることが分った。

走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察では薄片状の結晶が a, c 軸方位を共有し、幾枚も重なり合っていてできる平行連晶のような様相を示している。又、一部に c 軸のみを共有し、これを軸にして a 軸が回転している結晶も含んでいる。これが X 線ラウエ写真の上に現れる余分な不規則な回折スポットを生じさせる原因の一つと考えられる。

4.3 hBN 単結晶の性質

この方法で作られた hBN の単結晶の大きさは最も大きいもので長さ、又は幅として約 2 mm, 厚さ約 20 μm である。これは現在まで得られた hBN の単結晶としては世界最大のものである。

この結晶は無色、又は薄い褐色乃至は黄色を示し、透明である。結晶の外形は直線状又は丸味を帯びた辺からなり外辺の方位は一致して、6回の対称を示している(図3)。結晶構造を良く反映

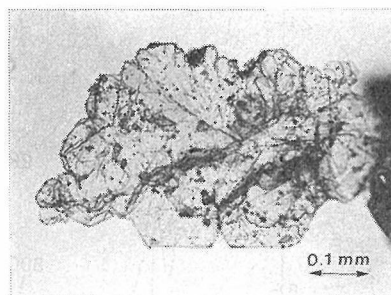


図3 hBN 単結晶 (001) 面

して、雲母のように (001) で容易に劈開する。従って、取扱いには注意を要するが、黒鉛ほどにはもろくはない。

偏光顕微鏡のコノスコープによる観察では一軸性負号結晶である(図4)。通常の浸液法による

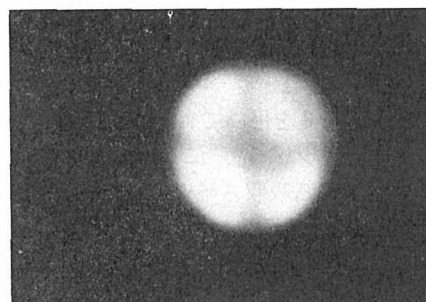


図4 hBN 単結晶コノスコープ観察一軸性負号結晶

屈折率の測定の結果 $n_o=2.13$ (c 軸に平行方向の値), $n_e=1.65$ (c 軸と垂直方向の値) であった。従って $D=0.48$ であり、これは実測された結晶の値では最も高い複屈折率を示すものである。

hBN の屈折率は Sclar 等 (1965) によって $n_o=2.20\pm 0.05$, $n_e=1.65\pm 0.02$ と我々の値よりも少し大き目の値が既に報告されているが、彼等は大きさ 10 μm 以下 (我々の使った単結晶の厚みよりも小さい) の粉末微小結晶を使用したものであって、幾つかの微小結晶が絡み合ったりして単一の結晶と確定することは難しく、測定は極めて難しく、測定精度に相当の誤差は避けられない。我々は大きな単結晶を使用することによって、測定技術の困難に伴う誤差を少なくし、測定値を確定

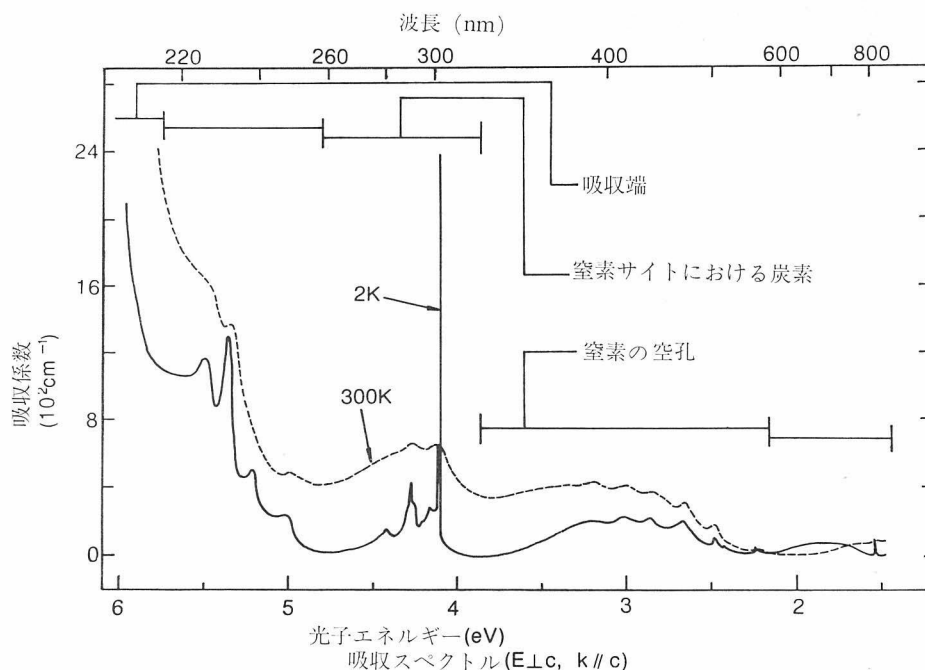


図5 hBN 単結晶の光吸収スペクトル

することができた。

hBN の単結晶を用いて始めて光吸収スペクトルが測定された(図5)。これは c 軸方向から入射した光に対する吸収スペクトルである。これから hBN のバンドギャップ (E_g) は 5.8 eV よりも大きいと見積ることができる。これは hBN の E_g として始めて単結晶を用いて測定された値である(第7章)。

この図で見られるスペクトルの構造は既に我々のグループにおいて hBN 粉末を用いて測定された拡散反射スペクトルで見出されている hBN の格子を置換して入った C および N 空孔による構造と一致する(第7章)。従ってこの hBN の単結晶は不純物として C を含んでいる。又、N の空孔を含んでいる。又、単結晶の作製の際に Si をフラックスとして用いたにも係らず、Si に基づくと見られるスペクトルは見出されていないことから Si は hBN の結晶格子の中に入り難いものと考えられる。

この光吸収スペクトルの線幅の鋭さや電子回折の際に菊地パターンが出現することなどから、この hBN の結晶には歪が少ないと考えられる。

更に、この hBN の単結晶を用いてラマンスペ

クトルが測定された。単結晶を用いることによって始めて層面内の振動モードと異なる層の間の振動モードとを特定することができた。

以上の hBN の単結晶を用いた X 線回折、ラマンスペクトル等の測定結果から、hBN の結晶構造は Pease によって提案された構造(第4章図4)と矛盾なく説明される。

4.4 hBN 単結晶の生成機構

hBN の単結晶を作製する際に、hBN の単結晶

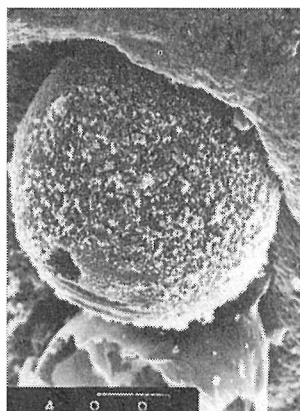


図6 hBN 微結晶皮膜からなる小球

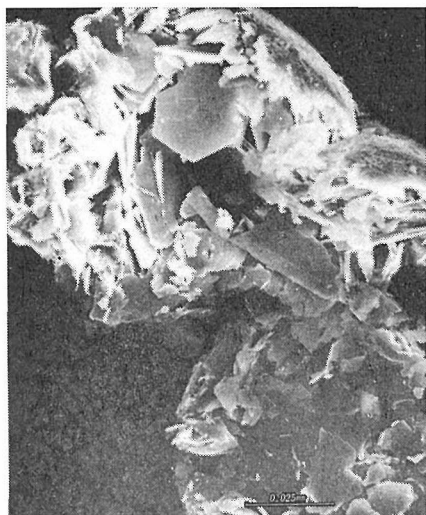


図7 hBN球の内部

は前に述べたように hBN の微結晶でできた半球状の薄（皮）膜の中に群生している（図2）。これを更に詳細に調べて見ると、hBN のるつぼの中に小さな hBN の球（図6）が多数生成しているのがみられる。これを割って見ると球の中には hBN の小さな単結晶が多数生成して状態が見られるが（図7）、球の中にはフラックスの Si の存在はほとんど見られない。黒鉛るつぼを使用して同様な方法で hBN の単結晶を作製した場合にはこのような現象は見られないで、Si フラックスの表面に hBN の微結晶から成る薄層が生成し、その上に幾つかの hBN 単結晶が生成しているのが見られるのみである。

以上のことから生成した後の状態を観察する限り、hBN の単結晶はフラックスの Si と接しておらず、隔れた位置関係にあるために、hBN の単結晶ははたしてフラックスとして使用した Si の液相から成長したのか、又は気相から成長したのかという疑問が生じて来た。このことともに hBN 微結晶の皮膜でできた半球状の内部の空間の中に単結晶が生成する理由を詳しく研究するために次の様な実験をした。

hBN、黒鉛でそれぞれ作った円板上に散布した Si 粉末を Ar 雰囲気中で約1600℃に加熱すると hBN の円板状では Si は球状になるが、黒鉛の円板上では Si は球状にはならない。これは Si が hBN には濡れないためである。更にこの hBN

の円板状の Si 球を N₂ 雰囲気中で約1800℃に加熱すると Si 球の表面は hBN の微結晶による皮膜の生成が見られる。更に加熱が進むとこの球の中から Si の蒸発が一段と進み、球の中に hBN の小さな結晶が折出しているのが見られる。この場合、B は hBN の円板から供給されたものと考えられる。又、B と Si との混合粉末を hBN の円板上に散布した場合も同様であった。

hBN るつぼ中の hBN 皮膜の半球内の Si 表面を SEM で観察した結果、hBN 単結晶が Si 塊の中に根をもっているような状態が何例か観測された（図8）。

以上の結果、hBN るつぼ内で hBN 単結晶を作製する際の生成機構は、次の通りと考えられる。即ち、熔融 Si は hBN るつぼに接し、表面張力のため球状になる。次に球の表面は次第に hBN の微結晶が折出し皮膜化が進む。hBN の皮膜の内側では、比重の差のため、hBN の結晶は Si 液の表面に浮ぶようになる。Si の蒸発が次第に進むと Si 液面は下がる。その液面に沿って hBN の単結晶に成長する。hBN 皮膜球の内部から Si が殆んど蒸発すると、hBN 単結晶だけが球の中に残り、生成するという機構である。

4.5 温度差を利用した hBN 単結晶の育成

上述の方法では、hBN 折出の初期と後期とは異った生成機構が関与していると考えられる。

すなわち、折出初期においては、あらかじめ Si と混合しておいたほう素が熔融シリコン中に溶け込む。このほう素は下式の平衡関係においては過剰量となっている。反応は右方に進行し BN 結晶を析出しながら平衡を達成する。その後は Si の蒸発に伴う BN の結晶成長が進むものと考えられる。この間温度及び温度勾配に時間的変動はない。



以下に、平衡定数の温度変化を利用した BN 結晶育成法について概説する。

4.5.1 温度降下法

BN 焼結体ルツボに Si を入れ、窒素気流中でのるつぼ全体を均一に高温加熱しそのまま2時間保持した後、所定の速度で冷却すると、シリコン表面に BN 結晶が析出する。

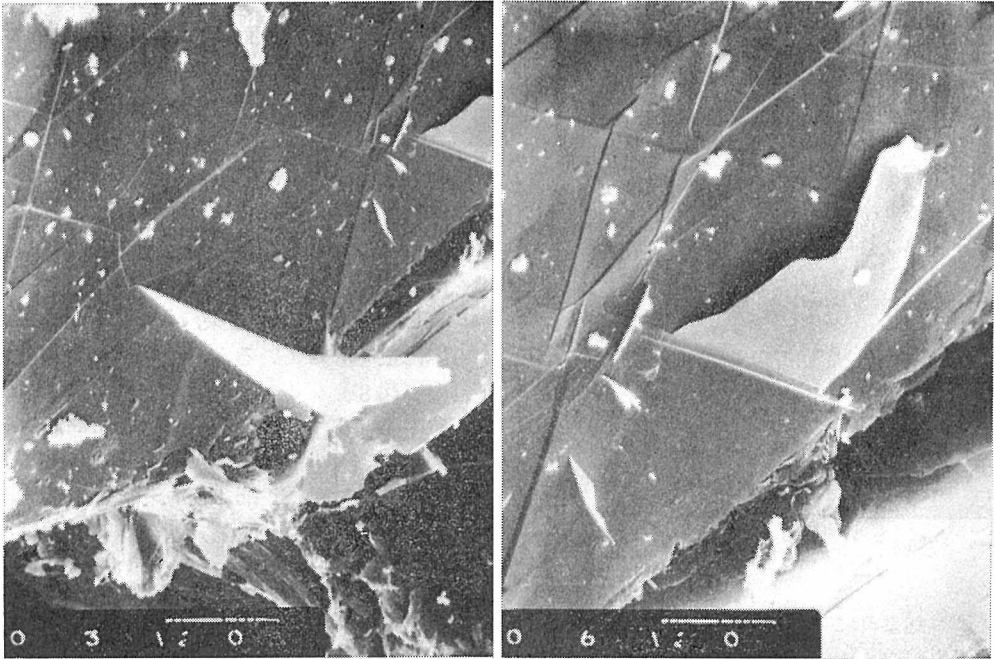


図8 hBN 単結晶がフラムクス Si に接して成長している状態

初期温度は、BN の分解点以下で Si の蒸発が著しくない温度、2100℃に、冷却下限温度は1900℃に設定した。冷却速度は50℃/min (急冷)～1℃/min (除冷) の範囲で選んだ。

2100℃ではシリコン Flux は BN と反応し1時間以内にほぼ平衡に達する。



融液を均一化するために、このまま一時間保持した後、1900℃まで急冷し、さらに数時間保持した。

急冷直後にはBNの生成は認められないが、時間の経過に伴ってSi融液の表面にBNが生成してくる。



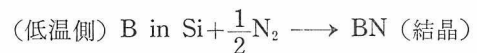
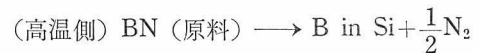
一方、2100℃から除冷したとき、温度の降下に伴ってBNが析出する。生成結晶は純白色粉末状で、結晶子の大きさは今のところ0.1mm以下であるが、冷却速度が遅いほど大きくなる傾向を示す。

この方法では、手軽に行える反面、BNが生成している間、フラックス中のほう素濃度、過飽和度、生成温度等の条件が刻々変化しているため、均質な単結晶を得にくいと考えられる。

4.5.2 温度差法

Si粉末をBN焼結体のつぼに入れ、窒素気流中で加熱溶解する。つぼは上部を高温に下部を低温に様な温度勾配をつけて保持される。(図9)。

高温部においては、BNのほう素がSi融液に溶解する。Si融液中に拡散したほう素は、低温部において、窒素と反応し、再びBNとして析出する。



BNは、まず膜状に析出してSi表面をおおひ、つづいてSiとBN膜との間に、BN膜を押し上げるようにしてBN結晶が生成している(図10)。BN結晶が、Si面から押上られるようにして、c軸と直角方向に成長するようすは、液相中でのBNの形成を示唆しているようであり、液相を介して窒素が供給されている可能性がある。

生成した結晶は無色透明、径約1mmで、形態、大きさともに3.2の溶媒蒸発法による結晶と大差ない。

3.3で述べたように、開放のつぼを使用した蒸発法によるBN結晶は、黄色に着色し、炭素が関

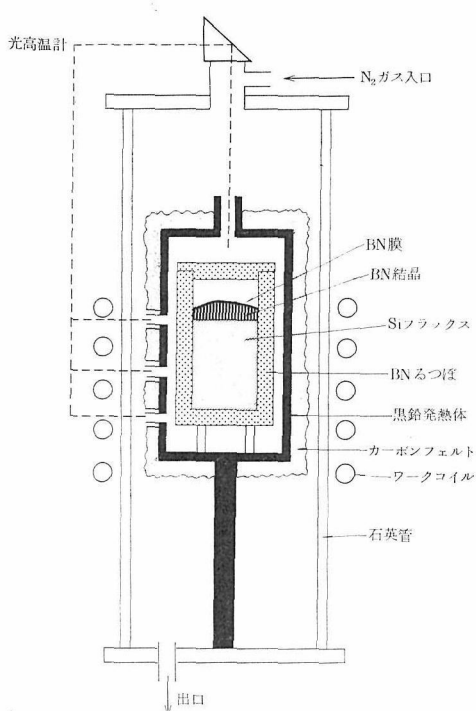
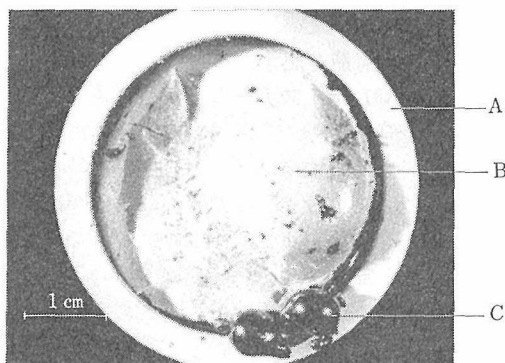


図9 温度差法による hBN 単結晶育成装置

与する発光中心および窒素欠陥を含んでいた。一方閉鎖するつぼを用いた温度差法による BN 結晶は無色透明であって、不純物炭素、窒素欠陥等の濃



A : BN るつぼ, B : BN 膜 (この内部に BN 単結晶が生成している) C : 凝縮時の体積膨脹により吹出した Si

図10 hBN 単結晶の生成状況

表 hBN 単結晶の性質

SOME DATA ON hBN SINGLE CRYSTAL APPEARANCE

hexagonal thin plate
colorless or pale yellow, transparent

DEFECT

carbon, nitrogen vacancy

OPTICAL CHARACTER

uniaxial negative
 $n_o = 2.13 \pm 0.02$ (S, Se)
 $n_e = 1.650 \pm 0.005$ (α -monobromonaphthalene,
 α -monochloronaphthalene)

RAMAN FREQUENCY

intralayer mode $1366 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$
shear type rigid layer mode $52.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$

FORCE CONSTANT

B-N in a plane $K_0 = 310 \times 10 \text{ dyn cm}^{-1}$
(graphite $K_0 = 410$ ")
across the layer gap $K_1 = 0.46$ " "
(graphite $K_1 = 0.42$ ")
 $K_1/K_0 = 0.0015$ (graphite 0.0010)

BAND GAP

$E_g > 5.9 \text{ eV}$

度は充分低いものと考えられる。温度差法に使用したるつぼの外壁は黄色に着色している。しかし内壁は純白色であり、しばしば内壁上に SiC 単結晶の生成が認められる。黒鉛発熱体より発生する炭素を含んだガスは BN るつぼ壁をるつぼ内に向かって拡散し、Si 蒸気と反応して SiC を生成する。このためるつぼ中の炭素濃度は充分低くなっていると考えられる。このことは、BN 粉末に少量のシリコンを加えて黒鉛抵抗炉で加熱した時、炭素が関与した発光中心がほとんど検出されないことと同一の効果であると考えられる。

参考文献

- 1) C. B. Sclar and C. M. Schwartz. Zeit. Krist. 121, (1965) 463.
- 2) 石井敏彦, 佐藤忠夫, 岩田 稔
hBN 単結晶の作製 (論文作成中)

5. 常圧相 BN と高圧相 BN との構造的対応

高圧型窒化ほう素は鉄鋼に対する研削材として重要な位置をしめつつある。一般に衝撃圧縮により hBN から wBN が生成することはよく知られている¹⁾。

一方、cBN の生成も報告されているが、出発原料との関係をはじめとして、実験条件に不明な点が多い。沢岡等²⁾は hBN を多回数圧縮し、wBN から中間構造をへて、cBN が生成することを見出した。しかしまだ衝撃圧縮による cBN の実用的な合成法はない。

衝撃圧縮法による BN の高圧相転移が、無拡散型であるか否かには論争がある。無拡散型であるとすれば、常圧相と高圧相との間に、hBN → wBN, rBN → cBN という単純な関係が期待される。また tBN は wBN, cBN のどちらかの安定定相へ転移するであろう。2～4 章にわたって示したように、hBN, rBN, tBN が単離して得られたことにより、これらを実験的に調べることが可能になった。

5.1 原料

五種類の常圧相 BN を用いた。(1)太さ 0.5～1 μm の rBN ホイスカーの集合体。(2)Si フラックス法で作成した hBN 単結晶の集合体。(3)B₂O₃ を KCN で還元窒化して得られた rBN 粉末。(4)市販の hBN 粉末(電化 GP) を窒素気流中で 2100℃ に加熱精製したもの。(5)B₂O₃ をメラミンで還元窒化して得られた tBN をアルコールで洗滌して未反応の B₂O₃ を除去したものなどである。

(1), (2)は主に常圧相 BN と高圧相 BN との構造対応関係を調べるために、(3), (4)は主に多量生産用に供した。

5.2 衝撃圧縮実験*

原料の常圧型 BN を銅粉末と重量で銅粉末 96% 以上の割合で混合して、ステンレス容器に充填し、

* 55年度特別研究促進調整費“大型超高圧力発生システムに関する特定総合研究”による。

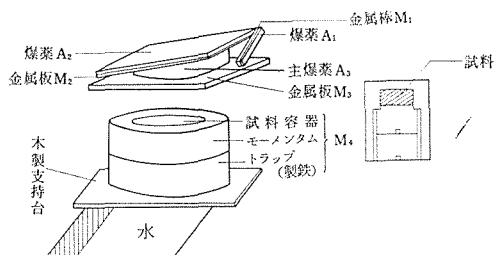


図1 マウストラップ法による衝撃加圧装置

マウストラップ法により衝撃圧縮した³⁾。試料および装置の構造を図1に示す。主爆薬 A₃ により金属板 M₃ を飛ばし、試料容器に同時衝突させ、平面衝撃波を試料に与える。発生圧力は 0.4～1 Mb の間でえられた。回収した試料を硝酸水溶液で処理し、銅を除去した後、生成物を取り出した。

5.3 生成物の同定

生成物は灰色～黒灰色の粉末であった。EPMA による分析では、いずれの場合も、主成分は BN であって、若干の酸素および銅を含んでいた。電子顕微鏡観察によれば、生成物は出発原料の形態を全くとどめていない。以下に粉末 X 線回折法による生成物の構造を記す。

5.3.1 rBN ホイスカーの圧縮生成物

図2には原料および生成物の X 線回折図を示す。図2(c)にみられるように、生成物には cBN (111), (200) および (220) の回折線が認められる。原料の BN (002) 回折線もわずかに認められるが、大部分は cBN に転換しているといえる。他に帰属不明の回折線が数本認められるが、出現位置および大きさは試料の充填密度、衝撃圧等が異なると全く異なる。

5.3.2 hBN 単結晶の圧縮生成物

図2(a)に示すように、wBN (002), (101) および (100) 回折線が認められる。原料の回折線はほとんど認められず、大部分が wBN に転換したものと考えられる。

5.3.3 rBN 粉末の圧縮生成物

図2(d)に示すように、cBN の生成が認められ

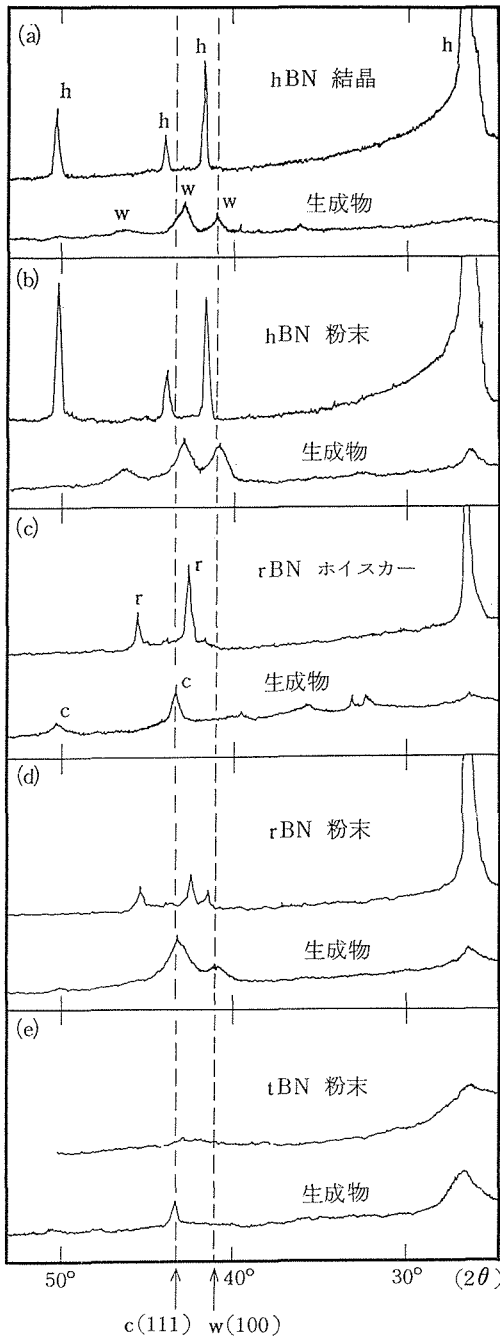


図2 BN 原料及び生成物のX線回折線図形

る。原料のBN (002) 回折線は、初期値の1/10以下の強度であるが、認められる。cBN (111) 回折線と量なってwBN (002) 回折線が認められる。これは原料中に混在するhBNの転換によ

るものと考えられる。

5.3.4 hBNの圧縮生成物

図2(b)に示すように、wBNの生成が見られる。原料のBN (002) 回折線はwBN (002) と同程度の強さで認められる。

5.3.5 tBNの圧縮生成物

図2(e)に示すように、cBNの生成が認められる。原料のBN (002) 回折線が強く残り、すどく成長している。

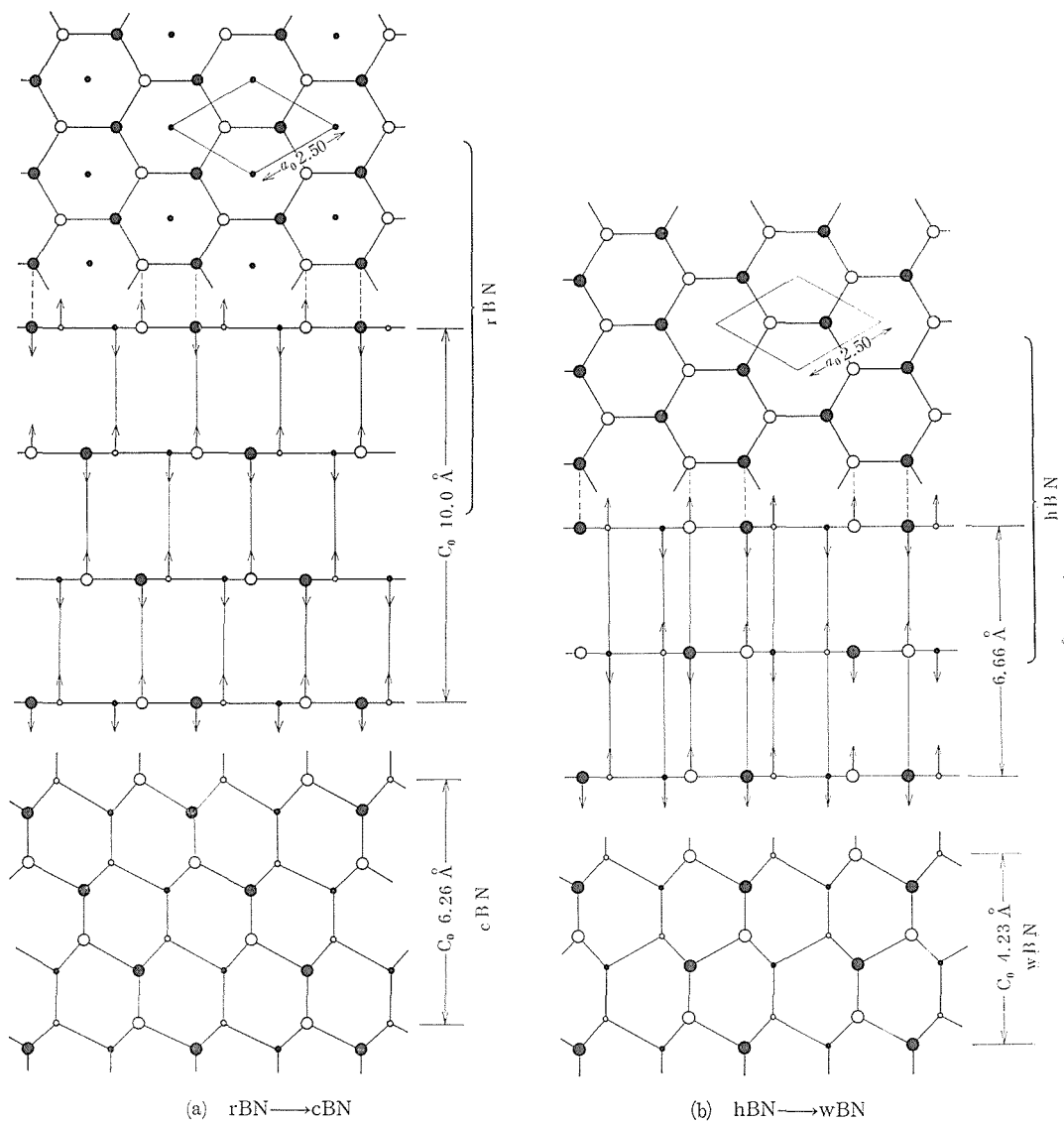
5.4 考察および結論

hBNはwBNに、rBNはcBNに各々転換することが明らかになった。衝撃圧縮による高圧相転移は無拡散型であって、BN構成原子相互の位置の入換えなしに、結合距離及び結合角のみの変化(以後、“配位保持型”という)によって行われるものと考えられる。図3には、転移に伴う原子のうごきを模式的に示す。

一方tBNは、無秩序な積層構造を持つが、統計的にある割合で、hBNやrBNに近い積層構造をもつ部分を含んでいるはずである。もし、衝撃圧縮の条件下で、cBNとwBNの安定関係にさほど差がないなら、これらhBNやrBNに近い部分がもとになって、tBNからwBN及びcBNが生成するであろう。しかし、tBNを衝撃圧縮した結果は、cBNの生成のみが認められ、大部分は常圧相BNのままであった。

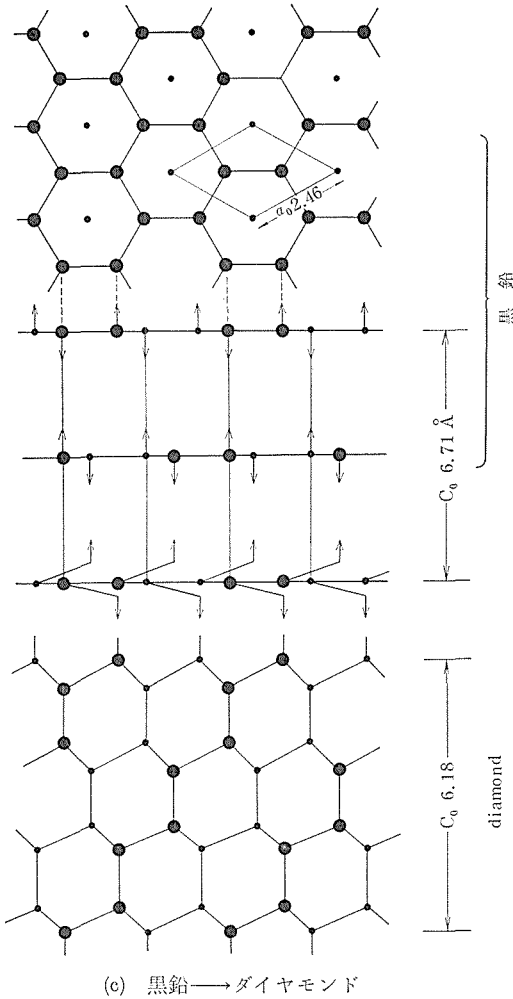
沢岡等によれば、hBNを多数回圧縮することにより、wBNから中間化合物を経てcBNが生成する。これらのことから、実験に用いられた条件下では、cBNが安定相であると考えることができよう。しかし、tBNやhBNのcBNへの転換は効率が悪い。これは、これらの転換には、BN構造の周期性に変化を伴い、BN層面のずれを必要とするためと考えられる。反対に、ホイスキーや単結晶など、結晶性のよいBNほど転換率が高いことは“配位保持型”転移の容易さを示している。

瀬高等によれば、黒鉛からダイヤモンドへの転換においては、出発原料の黒鉛化度が低いほうが転換率が高い⁴⁾、BNの場合とは逆であり、興味深い。通常黒鉛は二層周期の層状構造を持つが、BNと異って、各層は六角網面の穴の上下に炭素原子が来るように積重なっている。これは、黒鉛



上段：原料 (00 l) 面及び (110) 面投影，下段：高压相 (110) 面投影
 (全て、六方晶表示. 大丸は手前, 小丸は奥にある原子を示す)

図3 高压相転移に伴う B, N 原子の動き



は通常の立方晶ダイヤモンドに変るにも、六方晶ダイヤモンドに変るにも、炭素原子網面の積み重り方が変ることを意味する。ダイヤモンドの場合は本質的に層面のずれを伴う転移であるので、転換率は比較的低い。ダイヤモンドの場合とBNの場合とでは、原料の結晶性と転換率との関係が全く逆転している原因は、“配位保持型”転移であるか否かの違いにあると考えられる。

rBNを出発原料にしてcBNに転換すれば、本来cBN安定域での転換であるので、生成物に異構造のBNが介在する率が少ないであろう。このことは、原料の構造を反映した質のよい高圧相BNを作成しうることを示している。

BNの四つの異性体間の関係を下表にまとめて示す。

参考文献

- 1) A. Sawaoka, T. Soma and S. Saito, Japan. J. Appl. Phys., 13, 891 (1974).
- 2) T. Akasi, A. Sawaoka, S. Saito and M. Araki. Japan. J. Appl. Phys., 15, 891, (1976).
- 3) N. Setaka and Y. Sekikawa. J. Am. Ceram. Soc. 63, 238, (1980).
- 4) 瀬高信雄, 関川喜三 “動的高圧力によるダイヤモンドの生成過程”, 第20回高圧討論会 (1979)

表1 BNの各異性体間の関係

生成物	(加熱処理)	出発物質	(衝撃加圧)	生成物
変化せず	←	h B N	→	w B N
変化せず	←	r B N	→	c B N
一部 hBN	←	t B N	→	一部 cBN
h B N	←	ほう酸塩の共存下		
一部 rBN	←	非酸化物融材又はCNの共存下 比較的低温		

6. 六方晶窒化ほう素の薄膜

六方晶窒化ほう素 (hBN) の薄膜はその性質上潤滑用, 電気絶縁用, バリスタ, エレクトロルミネセンス (EL) 素子, 能動素子等への応用が考えられる. 潤滑膜は hBN が層状化合物であって c 軸方向の結合力が弱いため他の金属薄膜に比べ有利である. 一方 hBN は電気的には絶縁体 (バルクの比抵抗¹⁾; $1.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) であるため電子デバイスおよびその構成部品としても十分期待できる. しかし現時点では未だ具体的な応用例は見られない.

hBN の薄膜作成法は化学輸送 (CVD) 法²⁾, スパッタリング法³⁾ そして反応性プラズマ法⁴⁾ 等がある. CVD 法と反応性プラズマ法は堆積速度が大きいため特に厚い膜を作成する時に有利である. スパッタリング法は堆積速度は遅いが極めて薄い膜でしかもピンホールのない均質な膜を作成する時に有利である.

直流 2 極反応性スパッタリング法でガラスまたは Si 基板に hBN を堆積させて電子顕微鏡, 赤外分光分析器および電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 測定装置を使って構造解析をすると共に, hBN 薄膜を用いた金属-絶縁体-金属 (MIM) 素子を作成しその電気特性, 主に真空中で電流-電圧 (I-V) 特性を測定する際に見られる電圧制御型負性抵抗 (VCNR) 現象について調べた⁵⁾.

VCNR のメカニズムはバンドモデル⁶⁻⁹⁾ やフィラメントモデル^{10, 11)} が提唱されているが定説はなく, 二種の金属でサンドイッチする絶縁体¹²⁻¹⁴⁾ と陽極金属の種類¹⁵⁾, 測定雰囲気の種類^{16, 17)} とその圧力^{18, 19)} 等に影響される. ここでは陰極金属を Al, 陽極金属を Au として絶縁体が BN と AlN については雰囲気ガスが酸素の場合の圧力依存性を, Al₂O₃ については塩素ガス圧依存性を調べた. また MIM 三層構造素子を単純化した平面型銀薄膜素子の I-V 特性に見られるスイッチング現象の水蒸気分圧依存性に関する実験を行なった.

6.1 試料の作成

窒化物薄膜を反応性スパッタリング法で作成する際最も注意すべき点はスパッタリング中の雰囲気の水または酸素の分圧をできるだけ低くする必要がある. そのためには真空槽内に導入する窒素ガスは液体窒素を気化した水の分圧 0.5 ppm 以下の高純度のもを使用し, 器壁からの放出ガスは十分なベーキングを行なって窒化物の作成には支障のない残留ガス成分²⁰⁾ の下でなされた.

三層構造素子を作成する装置の概観図を図 1 (a) に示す. オイルフリーの超高着空装置内に設けられた本機構は E 型電子銃による真空蒸着とスパッタリングが必要に応じて使えるようにしたもので, 外部から操作できるマスク交換機構も備えている. 図 1 (b) に示したターゲットは 99.8% の粉末ほう素を加圧成形したあと, 真空中で約 1500°C で仮焼した直径 26 mmφ, 厚さ 1 mm の大きさのものである. ターゲットはモリブデン電極板の上に乗せ, モリブデンのスパッタを防止するのために BN の焼結体を加工したもので周縁部を覆った.

基板には電子顕微鏡観察と赤外分光分析用として Si (111) ウエハを, EELS 用には NaCl 上に蒸着したカーボン薄膜をそして I-V 特性測定用にはコーニングガラス 7059 を使用した. 以下おもに I-V 特性測定用試料の作成手順について述べる.

真空槽内を最初に 10^{-8} Torr 程度に排気してから排気用バルブを閉じ. 窒素ガスを導入して放出ガスの影響をなくすための予備スパッタリングを約 1 時間行なう. 再度排気して約 3×10^{-9} Torr に達してから下部電極の Al (99.99%) を水晶式膜厚計でモニターしながら 1000 Å の厚さに蒸着する. 排気用バルブを閉じてバリアブルリークバルブにより高純度窒素ガスを 2.5×10^{-1} Torr になるまで導入する. スパッタリング時の条件は, ターゲット基板間の距離; 15 mm, カソード電圧; -2 kV そして電流密度; 0.33 mA/cm^2 であった. BN の薄膜はこれらの条件を一定にすれば

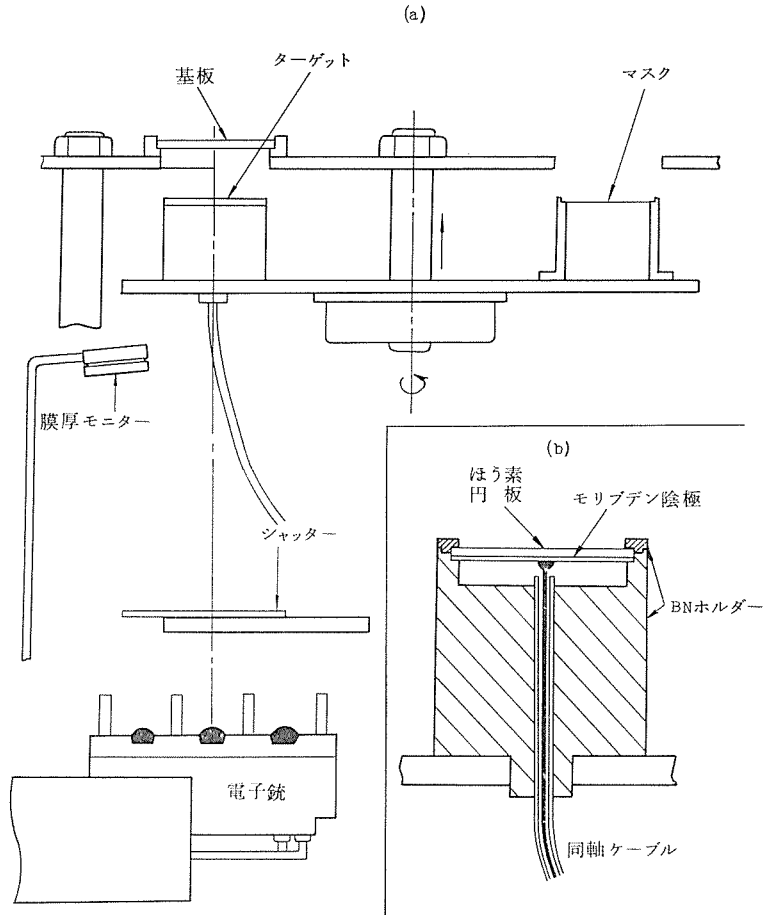


図1 (a) Al-BN-Au 素子作成装置の概略図, (b) ターゲット部詳細図

堆積速度； $4 \text{ \AA}/\text{min}$ となり，時間の関数で決定できる．所定の膜厚に堆積させたあとスパッタリングを停止し， 10^{-9} Torr 台まで排気して上部電極の Au を約 500 \AA 蒸着する．試料部分の面積は $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ とした．

Al-BN-Au 素子における VCNR と比較するための Al-AlN-Au 素子は絶縁体が BN の場合と同じ方法で，Al-Al₂O₃-Au 素子の絶縁体は下部極 Al の陽極酸化法でそして平面型銀薄膜素子は 2×10^{-8} Torr の圧力下で膜厚が 1000 \AA となるように適当なマスクを通して真空蒸着法で作成した．

6.2 BN 薄膜の構造

単結晶 Si (111) 基板上に約 1000 \AA 堆積させた BN 薄膜の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す． 1380 cm^{-1} (7.25 \mu m) と 810 cm^{-1} (12.3 \mu m) 付近に吸収バンドの中心を持つスペクトルが得られ

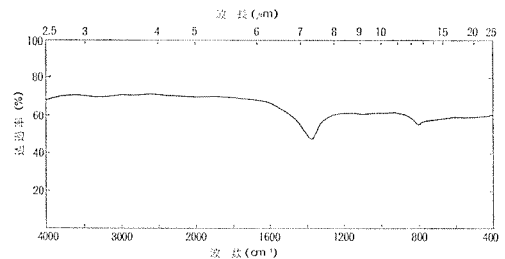


図2 Si基板上に堆積したBN薄膜の赤外吸収スペクトル

た．これはバルクの hBN²¹⁾ におけるものと一致した．

同じ試料の電子線回折像を図 3 に示す．各回折線はかなりブロードであるから BN の結晶粒子は極めて小さいことがわかる．これらの回折線から求めた格子定数をバルクの hBN および Noreika ら³⁾ が同じ方法で作成した場合の値と比較して表

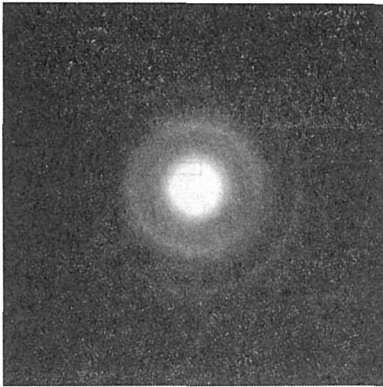


図3 BN 薄膜の電子線回折像

表1 格子定数の比較

	hBN	Noreika et al.	Authors
a (Å)	2.51	2.46	2.48
c (Å)	6.66	6.96	6.86

1に示す。反応性スパッタリング法で作成したhBN膜はバルクの値に比べc軸方向に伸び、a軸方向では縮んでいる。層状化合物において結晶性のよくないものはc軸方向に伸びることはよく知られているが、a軸方向への縮みの原因は明らかではない。Noreikaらとの差異は実験の条件、即ち堆積速度等の違いに起因しているものと思われる。

EELSによる組成分析の結果は $[B]=2.3 \times 10^{17}$ atom \cdot cm $^{-2}$ 、 $[N]=2.2 \times 10^{17}$ atom \cdot cm $^{-2}$ として $[O]=6.8 \times 10^{16}$ atom \cdot cm $^{-2}$ であった*。[O]の存在量は約13%程度であるが、この値は試料作成から測定までの間の試料表面層の分解あるいは水の吸着等が考えられる。Al-BN-Au素子の作成時には一度も空気にさらされることはないので実際には[O]の存在量はこれより相当低く、 $[B]/[N]=2.3 \times 10^{17}/2.2 \times 10^{17}$ の比からわかる如くかなり化学量論的なBNに近いものができているものと思われる。

堆積したhBNがターゲットを覆う焼結体のBNからスパッタされたものではないことを明らかにするために、窒素ガスの代わりにアルゴンガスでスパッタリングを行なった。電子線回折および赤外分光分析の結果BNに特徴的なパターンは見

* 試料提供先である Alberta 大学 (シカゴ) の R. Egerton による測定結果。

られなかった。

6.3 I-V 特性

6.3.1 Al-BN-Au 素子

MIM素子がVCNRを呈するようになるためには減圧下で試料の両端に直流(Au;正)を印加し、“フォーミング”と呼ばれる過程を経なければならぬ。フォーミングは高抵抗状態からある電圧 V_f で急に低抵抗状態へと移行する現象である。フォーミング前のI-V特性(一般に測定中の圧力には依存しない)を図4に示す。I-V曲線

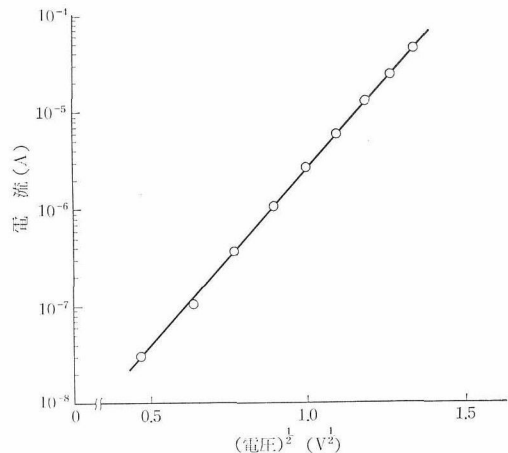


図4 フォーミング前の Al-BN-Au 素子の I-V 特性

は $\ln I$ 対 $V^{1/2}$ でプロットすると直線となる。これは Schottky emission の式

$$\ln J = \text{constant} + e^2 E^{1/2} / 2 kT (\pi \epsilon_0 \epsilon_i)^{1/2} \quad \dots(1)$$

ここで J ; 電流密度, E ; 電界強度, e ; 電気素量, k ; ボルツマン定数, T ; 絶対温度, ϵ_0 ; 真空の誘電率そして ϵ_i ; 絶縁体の光学的誘電率で表わすことができる。

Poole-Frenkel effect²²⁾も $\ln J$ が $V^{1/2}$ に比例するが直線の勾配は Schottky emission の場合の2倍となる。 $\epsilon_i=4.5$ と仮定して(1)式により計算すると図4の勾配と一致することから、高抵抗状態の伝導は Schottky emission によるものと考えられる。

フォーミングされた試料におけるVCNRは雰囲気酸素分圧 P_{O_2} に強く依存する。0.1 Hzで0-8 Vの電圧を試料に印加した時、 $P_{O_2}; 10$ Torr以上ではVCNRは観測されず、約1 Torrで小さなピーク電流(I_p)を示すVCNRが確認され

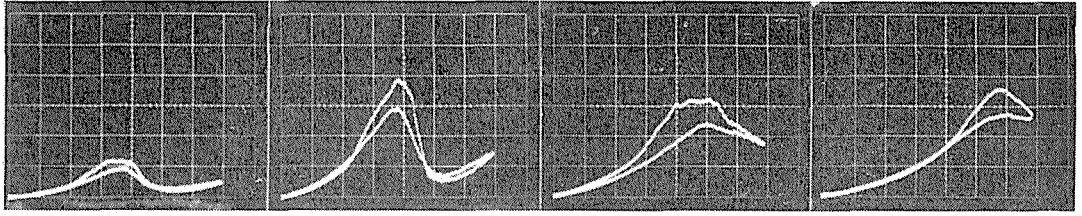


図5 フォーミングした Al-BN-Au 素子における VCNR の酸素分圧依存性 : (a) 1 Torr, (b) 10^{-2} Torr, (c) 10^{-4} Torr, (d) 10^{-8} Torr. 横軸 : 1 V/div., 縦軸 : 10 mA/div..

るようになった (図5(a)). このあと 10^{-3} Torr 程度までは P_{O_2} の減少と共に I_p は増加するが, そのあと高真空にしても I_p の変化は小さかった (図5(b)~(d)). 一方電流がピークを示す時の電圧 V_p は 1 Torr では約 3.4V であったものが, 真空度が高くなるに従って高い方へシフトし, 10^{-8} Torr では約 5.8 V となった. この真空領域における V_p は $\log P_{O_2}$ に比例した (図6). VCNR

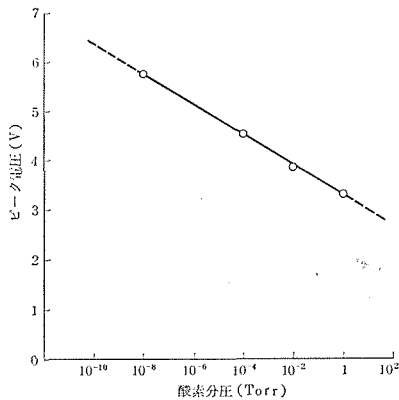


図6 ピーク電圧対酸素分圧特性 (図5からの換算)

の P_{O_2} 依存性は可逆的であり, 再現性がよかった. Emmer¹⁸⁾ の報告によると Al-Al₂O₃-Au 素子の場合, V_p はほぼ一定であり, I_p のみが P_{O_2} ($1 \sim 10^{-5}$ Torr) 依存性を示している.

Simmons ら⁷⁾ は Al-SiO-Au 素子を使って VCNR に関する研究を行っており, その伝導機構はバンドモデルで説明している. 特に低電圧領域での I-V 特性は次式で表わすことができると述べている.

$$I = K \sin hkV \quad \dots(2)$$

ここで K, k は定数である. 図5(a)~(d)における約 3V までの I-V 曲線から求めた K と k 値は表2の如くなる. $P_{O_2}; 1 \sim 10^{-4}$ Torr の間の

表2 図5から求めた酸素分圧に対する K および k の値

P_{O_2} (Torr)	$10^3 \cdot K$ ($A \cdot V^{-1}$)	$10^3 \cdot k$ ($A \cdot V^{-2}$)
1	1.10	1.02
10^{-2}	2.55	1.00
10^{-4}	3.90	0.71
10^{-8}	1.60	0.85

I-V 曲線は実験と計算値は大変良く一致した. しかし $P_{O_2}; 10^{-8}$ Torr では(2)式よりはむしろ次式に従うことがわかった.

$$I = \alpha V + \beta V^2 \quad \dots(2)$$

ここで $\alpha = 0.908 \times 10^{-3}$ ($A \cdot V^{-1}$), $\beta = 0.728 \times 10^{-3}$ ($A \cdot V^{-2}$) である.

MIM 素子における VCNR は一般に減圧下でのみ観測されるものであるが, P_{O_2} が低い状態であれば不活性ガスの大気圧中でも現われる. 窒素

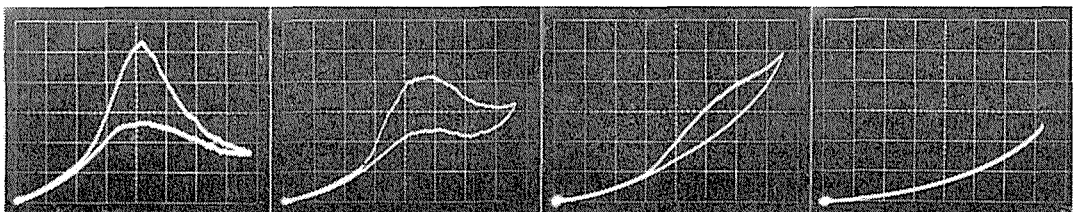


図7 VCNR の周波数依存性 : (a) 0.1 Hz, (b) 1 Hz, (c) 10 Hz, (d) 1 kHz. 横軸 : 1 V/div., 縦軸 : 10 mA/div..

ガス圧が $760 \sim 10^{-3}$ Torr 程度までは図5(d)とほぼ同じ I-V 特性を示す。

$PO_2; 10^{-2}$ Torr 一定の状態ではフォーミングされた試料に印加する電圧の周波数を $0.1 \sim 1$ KHz の間で変えた時の VCNR の周波数依存性を図7に示す。Ip は周波数が高くなるに従って減小し、約 30 Hz でピークは現われなくなった。逆に周波数を低下させる場合は約 10Hz から再びピークが現われ始め、幾分ヒステリシスが認められた。このように MIM 素子における VCNR はかなり低い周波数で追従しなくなる。通常 VCNR の測定は上部電極の Au が常に正となる状態で行なうが、すでにフォーミングされた試料では(フォーミングは Au を負にするとその後 VCNR は観測されない)正、負いずれの極にしても原点を中心に対称な曲線を描く。

6.3.2 Al-AlN-Au¹⁹⁾

フォーミングされる前の I-V 特性は絶縁体が BN の場合と同様に Schottky emission の式に従う。フォーミングされた試料における PO_2 依存性を図8に示す。 $PO_2; 1$ Torr から 10^{-8} Torr ま

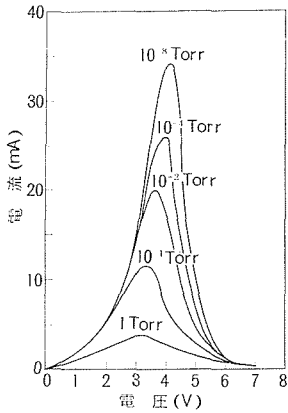


図8 フォーミングした Al-AlN-Au 素子における VCNR の酸素分圧依存性

で圧力の低下と共に Ip は増加し、同時に Vp も高い方へわずかにシフトする。BN を絶縁体とする素子とともに PO_2 の変化に対して Vp がシフトする傾向は Al-Al₂O₃-Au 素子には見られない新しい事実として注目される。

酸素が VCNR 現象に影響を及ぼす原因として、(1)上部電極から絶縁層を貫通してできた伝導

路表面の吸着状態、(2)絶縁体中(酸化物の場合はそれを形成する酸素、窒化物の場合は不純物として)に存在する状態が考えられる。(1)は VCNR を測定している時の雰囲気中の酸素によるものであり、(2)は使用している絶縁体に固有なものである。

6.3.3 Al-Al₂O₃-Au¹⁷⁾ 素子

前項で述べた VCNR への酸素の役割が伝導路表面への吸着が主であるとすれば、他の化学的に活性なガス (H_2 , Ar, N_2 等の不活性ガスには圧力依存性はない)、例えば塩素においても圧力依存性を示すはずである。

下部電極の Al を陽極酸化した Al₂O₃ を絶縁体とする素子の塩素ガス圧 (PCl_2) 依存性を図9に

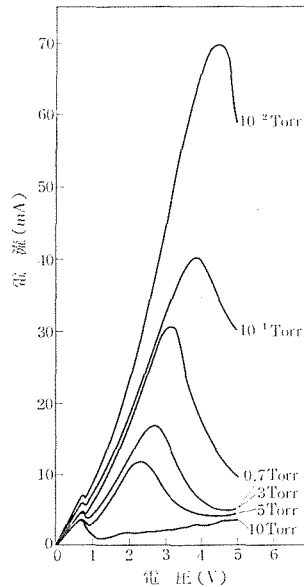


図9 フォーミングした Al-Al₂O₃-Au 素子における VCNR の塩素分圧依存性

示す。3V 付近に現われるピークの電流値は PCl_2 が 10 Torr から 10^{-2} Torr まで圧力の減少と共に増大する(塩素ガス圧感知素子としての応用が期待される)。この測定中今まで報告されていない第2のピークが約 1V 付近に現われた。この第2のピーク電流及び電圧は PCl_2 にほとんど依存しなかった。第2のピークの出現は、上部電極の Au と雰囲気中の Cl_2 との反応に起因するものと考えられる。即ち上部電極が Ag や Al の時には第2のピークは現われなかった。ただし Ag 電極の場合には大気中で約 1V 付近にピークを持つ

I-V 特性を示した。この現象に関しては平面型銀薄膜素子を使った実験へと発展したので次項で詳細に述べる。

6.3.4 平面型銀薄膜素子²³⁾

MIM 素子における VCNR は減圧下でのみ観測されることは先にも述べたが銀薄膜素子は大気中でしかも雰囲気相対湿度に依存する I-V 特性を示す。コーニングガラス7059基板上に真空蒸着した素子(図10の挿入図)に電流を流すとジュール熱により素子の中央部で銀の凝集が起こり不導通状態となる。この過程をフォーミングと呼ぶ。フォーミングされた試料に 0.1 Hz で ± 2 V の交流電圧を印加すると ± 1 V 付近でそれぞれスイッチングを起こす I-V 特性を示す(図10)。電圧

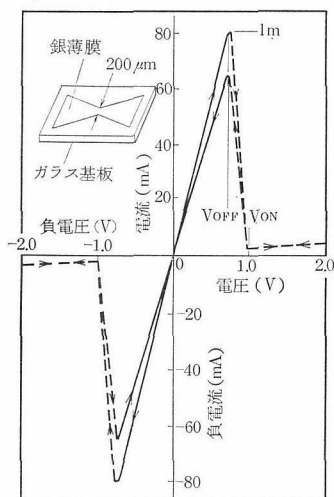


図10 フォーミングした平面型銀薄膜素子の I-V 特性。
挿入図：素子の概略図

上昇時の電流は印加電圧が零からスイッチング電圧 V_{OFF} までの間はオームの法則に従う低抵抗状態の伝導であるが、 V_{OFF} を越えると急激に減少して高抵抗状態における伝導となる。逆に 2 V からの電圧下降時には V_{ON} で低抵抗状態へともどる。基板温度を一定として水蒸気分圧 P_{H_2O} を変化させたところ I-V 曲線における電流の最大値 I_m は P_{H_2O} に強く依存する特性を示した(図11)。 P_{H_2O} が高くなるに従って I_m も増大し、 P_{H_2O} の低下に共なって I_m が小さくなるくり返しの良い可逆特性を示した。 P_{H_2O} を一定として基板温度を変え、I-V 特性を測定した結果 I_m は相対湿度に依存することがわかった(感湿素子としての応用

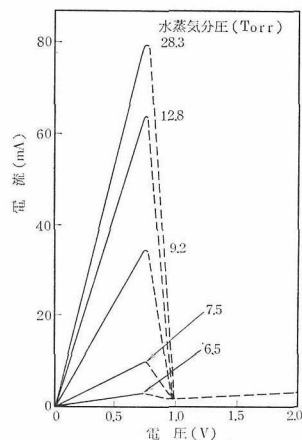


図11 フォーミングした銀薄膜素子の水蒸気分圧依存性

が期待される)。印加電圧を 6 V 程度にしても MIM 素子にみられる 3 ~ 4 V 付近のピークは現われなかった。

図12は 2 V / 5 sec の印加電圧で繰返しスイッチ

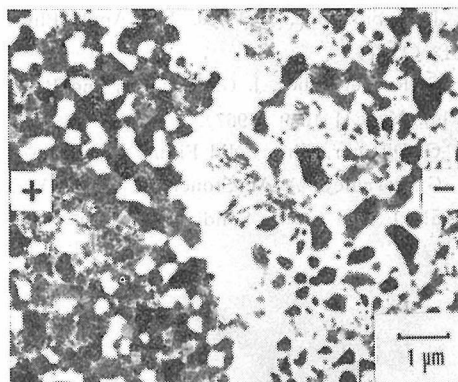


図12 500回スイッチングを繰返したあとの透過電子顕微鏡像

ングをした試料の電子顕微鏡透過像である。中央に約 $1 \mu\text{m}$ の銀粒子のないギャップがあり、正電極側は部分的に銀粒子が凝集した連続膜、負電極側は島構造をした銀粒子である。印加電圧はギャップの部分でほとんど降下しているため、スイッチングはここで起こっているものと推察される。スイッチングの詳細な伝導機構については明らかではないが、試料表面に吸着した水と銀との電気化学的反応によるものと思われる。

Collins¹²⁾ は Al-CaF₂-Ag 素子を使って空气中で約 1 V 付近に現われる第 2 のピークを、木村ら²⁴⁾ は Ag-BN-Si-Al 素子で相対湿度に依存す

るスイッチング現象を観測しているが、これらの現象もあるいは Ag と空気中の水蒸気との反応によるものかも知れないが確証はない。

参 考 文 献

- 1) K. M. Taylor, *Industrial and Eng. Chem.*, 47 2506 (1955).
- 2) M. J. Land J. F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 115 423 (1968).
- 3) A. J. Noreika, M. H. Frankombe and S. A. Zeitman, *Research and Development Study on Wide Band-Gap Semiconductor Films*, Final Rpt., NASA-ERC Contract NAS 12-568, December 1969.
- 4) S. B. Hyder and T. O. Yep, *J. Electrochem. Solid-State Science and Technol.*, 123 1721 (1976).
- 5) 田中耕二, 上村揚一郎, 岩田 稔. *応用物理* 46 120 (1977).
- 6) T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 35 2679 (1964).
- 7) J. G. Simmons, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4 613 (1971).
- 8) R. R. Verderber, J. G. Simmons and B. Eales, *Phil. Mag.*, 1 1049 (1967).
- 9) G. Dittmer, *Thin Solid Films*, 9 141 (1972).
- 10) G. Dernaley, A. M. Stoneham and D. V. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids*, 4 593 (1970).
- 11) D. P. Oxley, R. E. Shurstans and P. C. Wild, *Thin Solid Films*, 20 23 (1974).
- 12) R. A. Collins, G. Bowman and R. R. Sutherland, *J. Rhys. D: Appl. Phys.*, 4 L 49 (1971).
- 13) T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 33 2669 (1962).
- 14) J. Gasó, *Thin Solid Films*, 21 43 (1974).
- 15) P. D. Green, E. L. Bush and I. R. Rawlings, *Proc. Sympo. Deposited Thin Films*, Montreal Electrochem. Soc., New York, 167 (1969).
- 16) M. Tomizawa, *Trans. IECE, Japan*, E 60 631 (1977).
- 17) K. Tanaka and G. Matsumoto, *Thin Solid Films*, 67 L 41 (1980).
- 18) I. Emmer, *Thin Solid Films*, 20 43 (1974).
- 19) K. Tanaka, Y. Uemura and M. Iwata, *Thin Solid Films*, 50 L 25 (1978).
- 20) 上村揚一郎, *金属表面技術*, 29 10 (1978).
- 21) M. Neuberger, *Tech. Data Sheet DS-158 EPIC-Culver City, Calif., Contract AF 33-615-2406*, November 1967.
- 22) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, 54 647 (1938).
- 23) K. Tanaka and M. Iwata, *Thin Solid Films*, 81 L 85 (1981).
- 24) T. Kimura, K. Yamamoto and S. Yogo, *Appl. Phys. Lett.*, 33 333 (1978).

7. 窒化ほう素の光物性

7.1 はじめに

7.1.1 構成と要約

本章は次の五つの部分から成っている。まずこの第1節では光物性論の観点からみた hBN の問題と研究の経緯を記す。第2節では本研究の主体をなす欠陥の光物性を主に扱う。化合物にはいわゆる native defects の他にも生じやすい欠陥、取り込まれ易い不純物があって、著しい性質を付与していることがある。これ等は native defects も含めいわずその“化合物に固有”の欠陥といえよう。

本研究により hBN に関し、主な“固有の欠陥”の特徴を明らかにできた。とりわけ C はそう見做すにふさわしく、応用可能性の検討も含め、第2節の多くは C 欠陥の問題を扱う。それに関連して結晶固有の電子状態と振動状態について若干の結果を記す。第3節においてはラマン散乱とその高圧力下における変化を記し、素朴に想像できるこの化合物の結合の異方性に関して考察を進める。更に hBN における電子と格子振動の相互作用の特徴についても簡単に触れる。第4節においてはこの研究の過程で導入した新鋭の分光装置系について説明する。最後に本研究の意義と今後の問題点を記し、謝辞を述べる。本章に記す研究は 2.2 の研究とは元来一体の研究である。合わせて読まれたい。本章の 1, 2, 4, 5 節は江良, 3 節は葛葉が内容、文章について責任を負う。

7.1.2 課題とその展開

『大きいバンドギャップエネルギーを有する電子材料（特に光物性に関連する材料）を開発するための基礎研究及び結晶多層膜あるいは層状人工超格子材料に関する研究との接点にある対象物質として BN』をとりあげることが、最初の提案時における光物性研究の立場からの意図であった。大バンドギャップ電子材料に対する関心には二つの背景があった。まず電気光信号変換素子用材料で短波長域用の材料の開発は積年の課題であった。また高温用固体素子材料は将来重要となる材

料であるが、大ギャップ固体材料の多くは種々の点で高温用材料としての資格を有しており、当研究所にふさわしい研究対象であると考えた。他方、一群の層状結晶の光物性に関する研究は幾つかの興味深い性質を明らかにしており、更に研究を重ねるのに好適な物質群と判断した。又、分子線を用いる人工超格子材料等に関する研究は将来の材料開拓の魅力的な方向の一つを示していた。hBN の構造と当時知り得た性質をみたとき、それは研究対象としてこれらの関心を集約している物質と考えられた。

実際に研究を開始するまでは次の二つの観点を十分には意識していなかった。一つは hBN 自体の性質の解明と有用性の抽出という観点である。hBN は黒鉛とともに最も単純な構造を有するなど幾つかの点で層状化合物としてもユニークであるが、このユニークな化合物はこのような問題意識を十分意味あらしめると考える。実際に行なった研究の内容は結果的には殆んどこの観点からのものとなった。二つめの観点は cBN の大バンドギャップ材料としての可能性に注目するという点である。この観点にもとづく光物性的研究には着手できなかった。但し cBN を合成する原料は hBN であるという意味で、この章の研究は cBN の研究との関係をもっている。

前記のテーマへのきっかけとなった関心については、見方によってはその結びつきが多少奇異であったり、あるいはその範囲が広すぎるともいえよう。しかし物質名をプロジェクトの看板に掲げるという他に例をみない研究方式においてはこのような発想をむしろ積極的に生かすことが、ユニークな方式を意義あらしめるはずである。ところで、これらの関心の中では層状構造の持つ何か新しい性質への期待が大ききものであった。1960年代半ば頃から異方性が極めて大きいと考えられた層状半導体の電子構造、2次元励起子等に関する研究が進展していたためである。対象物質として GaSe, MoSe₂ 他数種の結晶が扱われ、当所でも関連物質として SnS₂ 等の研究が多少なされた。

hBN に関しては、Larach と Shrader (L&S と略記する) が1956年に出した粉末試料のルミネッセンスの報告¹⁾に注目していた。スペクトルの構造、現在まで記録とされる高温発光性等興味深い性質を示していたが、その起源、合わせて hBN の本性の解明には単結晶による研究が不可欠と思っており、当初の目的に沿った研究は単結晶のでき易い半導体的層状化合物で進めるべく準備していた。

50年の東京のルミネッセンス国際会議での会話がきっかけとなりとにかく粉体について L&S の報告にあるようなルミネッセンスを再検討することにした。ルミネッセンスを専門とし、BN をテーマとして扱う者としてこの分野の人々の記憶にある程の記録的な高温発光性の原因を解明しなくてはなるまいと考えた。消光の活性化エネルギーとして L&S の得ている 0.1 eV は大きなものではない、然るに温度消光しにくいのは 0.1 eV の熱活性化は見掛けのもので、実際は基底、励起両状態のポテンシャル曲線の交叉は起こりにくくなっており、それは発光中心の構造ひいては化合物の特殊構造に由来しているのではないか。とにかく粉体で、L&S 様のスペクトルを示すものを見出すことから研究に着手した。存在した hBN の多くのもの——はがされた離形剤から高圧素材まで——の紫外励起発光スペクトルの探索を行なった。図1はその一部で最初に得られたスペクトルである。(a)はカーボンブラック断熱材を持つ黒鉛抵抗炉(以後抵抗炉と略称)で2150℃で焼成した粉末のものである。L&S の報告のスペクトルの

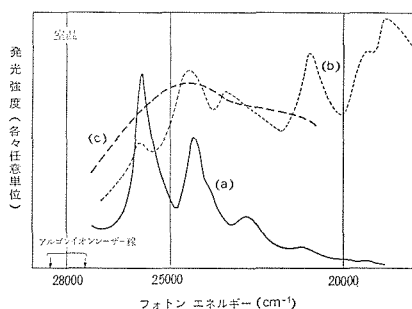


図1 最初のスペクトル。室温、アルゴンイオン・レーザーUV線励起、(a)BN-1、(b)デンカ HPBN (HCタイプ、CaO入り)、(c)BN粉末中の金属Bの外側の物質

一部に似ており、振動構造と考えられるものが出ているきれいなスペクトルである。とりあえずこの「BN-1」について発光スペクトル、その光励起スペクトル、拡散反射スペクトルを丹念に測定することを行なった。図2に測定装置を示す。室温のスペクトルもそうであったが、液体ヘリウムの2Kのスペクトルが得られると一層その豊富な構造に瞠目せざるを得なかった。この間「BN-1」が偶然の所産でないことを確認するため様々に処理してあった試料、新たに焼成した試料についてスペクトルを採った。更にスペクトルの原因がCによる可能性を、L&Sの推定その他の考察によって当初から疑っており、それを確かめるべく、条件をととのえて作製した試料についての測定を進めた。結局「BN-1」は多くの比較の後に、一つの典型試料であることが分かる。高温発光するのは、はたしてわれわれが観測したルミネッセンスそのものか? その確認も行なった。発光中心の同定のためEPRの測定をその光敏感性の検討も含めて多くの試料について行なった。計120カ所以上のピークのスペクトルが一つの発光中心による可能性は少ない。採取したスペクトルを電子準位対あるいは発光中心の別を反映するよう、分類する作業を行なった。

この作業の結果、スペクトルの一部は凝縮系では異例のホットルミネッセンスと思われた。しかし、以後の吟味で実はそうユニークに結論できないと考えるようになる。以上はほぼ半年の中に行なわれ対象の概要が把握された。問題点を整理して以後の長い研究が始まる。発光の最適条件を焼成温度と時間から決めることを行なった。発光のダイナミクスが機構——発光中心の原子、電子構造と遷移——の解明に重要な知見を与える。当時の所内の装置の時間分解能(0.5 μs)以下と分かり、物性研の窒素レーザーで測定し、その分解能(~10 ns)以下と分かり、ピコ秒レーザー系の導入を計ることにした。後に物性研のピコ秒系で測定し500psぐらいと推定された。他方スペクトルの詳細な測定をくり返した。発光中心の同定と完全に制御された条件でこの螢光体系を作製すべく精密な合成とその産物の光スペクトルとEPRの測定が行なわれた。

その結果、思いもかけず水素存在下の熱処理が一部の発光帯の出現に不可欠なことが見出され

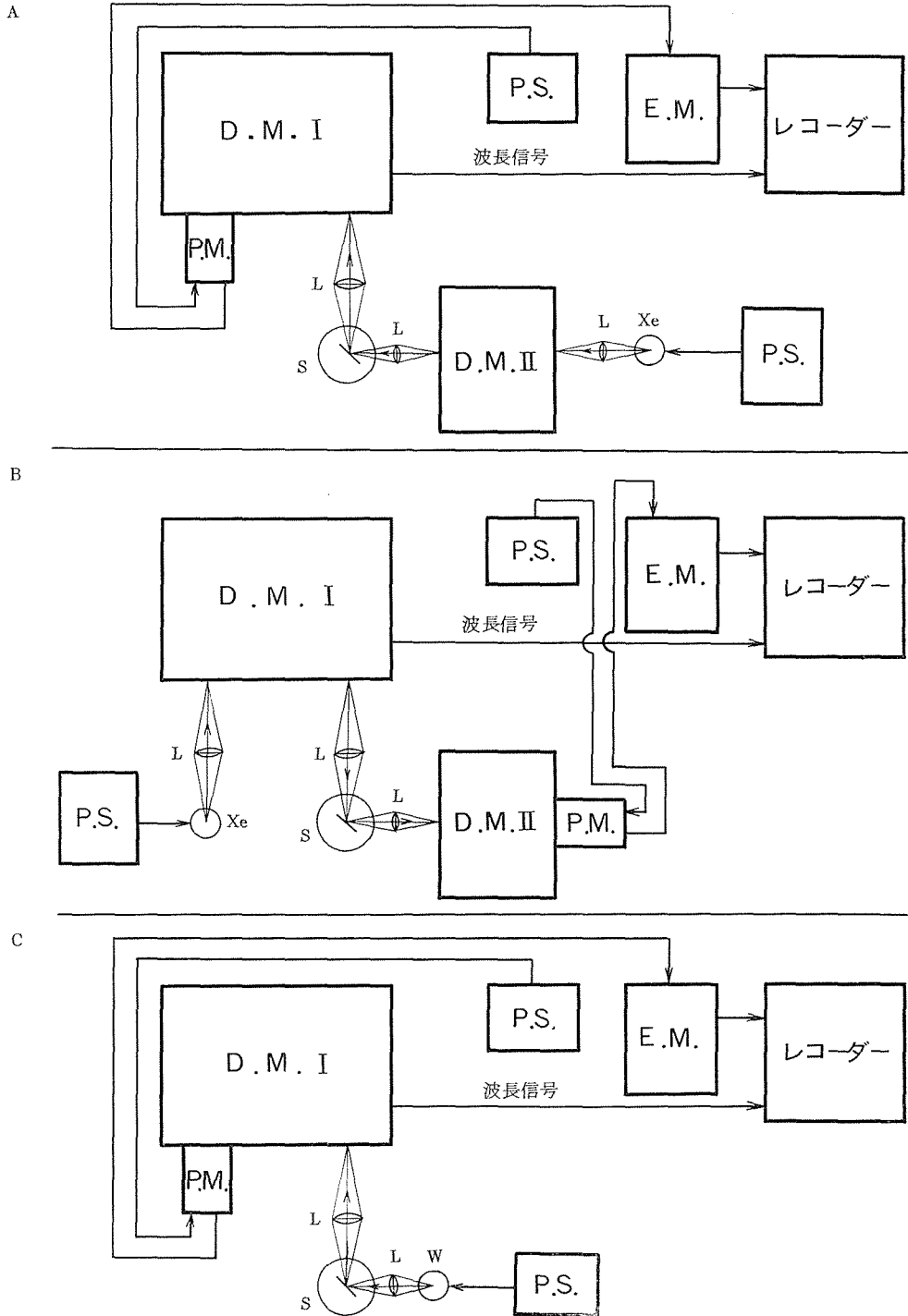


図2 測定装置の構成。A：発光スペクトル用，B：励起スペクトル用，C：拡散反射スペクトル用
 D.M.I：スペックス1402ダブルモノクロメーター（これを走査する），D.M.II：島津40Sダブルモノクロメーター，L：レンズ，Xe：オスラムXBO 450W/4 クセノンランプ，P.S.：電源，E.M.：ケスレ610Cエレクトロメーター，W：ハロゲンタングステンランプ，S：試料（ヘリウム液中）矢印は光，電気信号，または電力の方向

た。又、ほぼ制御して蛍光体を作ることができ、主要欠陥の生成条件等が解明された。(これ等は2.2に記されている)。1920年代の Tiede 等²⁾による研究が hBN のルミネッセンスの最初のものであり、彼等は有機物で付活できるのはCが付活剤となるためと考え、——当時一般には重金属が発光の原因である例が見出されていた——そのことに意外の感を持ったようであるが、実は有機物の水素も有効であったようである。

この頃、Kirk の方法³⁾により単結晶として扱えるものができるようになり、それが hBN であることを同定するためと、かねてから層間の弱い結合による低エネルギーの振動を検出することを目論んでいたことが、ラマンスペクトルの測定によってかなえられた。と同時に吸収スペクトルを測定したところCとN空孔によることを同定していたスペクトルが鮮明にとらえられた。この頃から薄膜、特にその応用性に関する研究に特調費を導入して着手した。EL膜の可能性の検討と新しい材料評価法として有望な光音響分光法の導入、それとかねて導入の始っていたピコ秒分光法の検出部としてデジタルな分光信号積算系を導入する作業が行なわれた。ついで見出した発光性とBNの特性についての考察から発想した中性子シンチレーターとしての可能性を試すことが計画された。そうこうする間にルミネッセンスの応用性を探索すべく、研究期間が延長された。しかしここに至り光物性を中心に進行していた求心的な探究はその求心力を失ない、さまざまな研究は中断ないし遅滞を見ることになる。研究上からは一層の協同が必要な時期であった。一年余が密な協力のライフタイムであった。そうならざるを得ないメカニズムの解明もルミネッセンスのそれと同様興味つきないものがあり、また科学技術振興には大切なことと思う。

この間 cBN への相転移過程を微視的に観測すべく光スペクトルの圧力変化を見ることを計画し先ずラマンスペクトルの圧力効果の観測が実行された。複雑なスペクトルの解読は続けられ、ピコ秒分光系の完成と運転に多くの時間がささげられた。他方強い異方性結晶の電子格子相互作用に関する考察、主要欠陥の物理化学に関する実験が独自に成されていた。現時点までに、この一貫して続けられた研究の最新の成果として、導入したピ

コ秒分光系により、hBNの各種発光の減衰時間が測定され、興味深い結果が得られたことを挙げねばなるまい。就中 α 群と名づけた発光のそれは高効率の発光としては知られるものの中で最も速いものと思われる。

hBNの光物性研究はその問題の所在を一応明きらかにし得たことによって、その完全な出版を以って第一期を終えると考えてよいであろう。しかしその範囲の結果から見ても、系の特殊性に見合った多くの興味深い面をあらわにしており、その解明は新しい材料の探索、あるいは物質の理解に意味ある寄与をなし得るものと考えられる。BNに関し勘を養ったわれわれが研究を継続することは義務といってもよかろう。装置の建設——計画当初はまとまった型のもの世の中になかった。導入を決めた方式はわれわれになじみの薄いものだった、経済的に導入する必要があった等で幾つかの克服を要する問題があった——も今後の当所の研究にとって大きな収穫であった。

以上の展開の内容を以下に記すが、最初に問題としてとらえたものにどの程度近づき得たであろうか。

尚本章の大部分は研究の abstract として受けとられ、詳細は今後刊行されるものについて批判されることを願うものである(本章の内容の大部分は51年春の日本物理学会での発表以来、物理学会と応物学会等の講演会で発表したものである)。また執筆に充分時間をかけられず、読みにくい文のままになっていることをお詫びしたい。この節の執筆に当り経過の記録になっている研究ノートとグループ内に配布した研究資料を参考にした。

7.2 窒化ほう素の主要欠陥の光物性

7.2.1 構成

この節ではまず第2項で、hBNの物性研究特に欠陥とバンド構造等に関する過去の主要な研究を概観し、われわれの研究の背景を整理しておく。第3項では本研究において目的に適した試料を如何に選択したか、どんな種類があるかを記す。第4項では主な欠陥のスペクトルを扱い、それらを分類する。第5項から光スペクトルの各論を扱い、順次 α 、 β 、 γ 、 δ スペクトル、スペクトル

の温度変化, 発光の時間特性, 光スペクトルと EPR, 発光励起スペクトルとバンド端構造, F 様中心のスペクトル, U 様中心のスペクトル, 二次元的ドナー中心のスペクトル, 更に, エレクトロルミネッセンス, 中性子線発光, カソードルミネッセンスと, 応用に関係した問題を扱う。以上の知見を総合して光中心とそのエネルギー構造と光遷移のモデルを論ずる。そして結果の活用性と材料の応用性および問題の系の特徴を論じる。最後にまとめを置いた。

7.2.2 これまでの研究

本章に述べる研究の背景として, hBN の結晶電子状態, 格子振動, 弾性的, 熱的性質そして欠陥に関する今までの研究の概要をたどってみる。

結晶電子状態に関しては多くのバンド計算がある⁴⁾。実験的にそれを決める試みも沢山成されている⁵⁾が単結晶に関するものでなくせいぜい c 軸を揃えたホットプレス・パイロリティック BN に関するものである。ルミネッセンスあるいは電子材料として検討する等の場合に欲しいバンドギャップ付近の重要なパラメーターはほとんど求まっていない。

格子振動に関しては計算が幾つかある⁶⁾。実験は赤外反射とラマンで Γ 点の構造の概要が Geick 等⁷⁾により求められている。

hBN の熱膨張特性は特別であって層面は 600°C 付近まで収縮しそれから高温で膨張するが, c 軸方向は一様に膨張する⁸⁾。これを説明する試みがある⁹⁾。熱伝導度の異方性を理解しようとする仕事がある¹⁰⁾。弾性的性質の理論的研究がある¹¹⁾。

欠陥に関する研究では Geist と Römelt の研究¹²⁾以来 EPR の研究が多い。Geist 等は 10本と 4本の超微細構造を持つ二種の EPR 信号を見出した。Khusidman 等¹³⁾により前者は窒素空孔が 1ケの電子を持つもので, アルカリハライドの F 中心のようなもの (F 様中心と呼ぶ) によるものとされた。Krasnoperov 等¹⁴⁾はそれ等の生成条件を検討した。Moore と Singer¹⁵⁾は 10本線の EPR の生成と特に C の役割について検討し, 更にその EPR と拡散反射スペクトルの関係を調べ問題の欠陥が同時に黄色の着色を生ずることを示した。Katzir 等¹⁶⁾は 10本と 4本線の EPR 信号と熱励起発光と熱励起電流の関係, それと 2種の EPR 信号の光励起スペクトルを研究し中心の準

位と結晶電子準位との関係を求めた。伝導帯の底から窒素位置にある C が 4.1 eV, 10本線 EPR の準位が 1.0 eV, 4本線の準位が 0.7 eV にあるとした。それにすぐ続く論文で Zunger と Katzir¹⁷⁾は窒素位置に C を置換しそれを c 軸方向に移動した場合の準位を理論的に計算している。N 位置の C(C_N) は 3.2~4.9 eV, C がずっと遠くへ移動した, 即ち窒素空孔 (V_N) は 1.0~1.3 eV 程伝導帯の底から下に位置すると計算された。10本線の EPR への C の寄与については生成に寄与するのみ (Moore 等) か直接中心を構成しているか議論があり, Andrei 等¹⁸⁾は電子線損傷で生ずる 10本線 EPR で従来のものより超微細構造の分裂が大きいものが F 様中心によるもので, 従来のものは近くに C がある中心のものだとしている。この点についてはわれわれも検討する (2.2 と 7.2.13)。hBN 中の欠陥については上記 Zunger 等の他に彼の計算¹⁹⁾と Dobrotvorskii 等²⁰⁾のほう素位置の C(C_B), ほう素空孔 (V_B) を含む検討がある。

欠陥の研究では本章の大きな主題であるルミネッセンスの研究が古くからある。hBN のルミネッセンスの研究は既に 1920 年代に Tiede 等²¹⁾によって端緒が開かれた。彼等は有機化合物中の炭素が hBN のルミネッセンスを活性化することを報告している。彼等は当時の常識と異なり, 重金属でない C が付活剤になることに意外性を表明している。実は有機物で付活したことにはも一つ意味があったと考えられる。2.2 に発見を説明し 7.2.14 と 19 に解釈を述べるように, あるルミネッセンスの付活には水素が有効なのである。これにはわれわれが意外性を感じた。但し Tiede 等の観測しているルミネッセンスは正確にはわれわれの問題にするものと同じでないことは 7.2.3 に説明する。それ以降なされた研究の中で特に注目されるのは Larach と Shrader¹⁾によるものである。彼等は市販の粉末のルミネッセンスを調べ, そのルミネッセンスのスペクトルには豊富な構造がみられることを明らかにした。それを multi-band luminescence (MBL と略す) と称した。更にこのルミネッセンスの特徴として消光温度が極めて高く約 1400 K であることを記している。以来, hBN は最高の消光温度をもつ蛍光体として知られている。L&S は更に, 顕著な真性エレクト

表1 試料のタイプ、作製条件及びスペクトル特性

試料	炉の条件	温度	焼成時間	色	MBL ^a	非発光性反射極小
タイプI	グラファイトパイプ高周波炉	1800~2150℃	20分~4.5時間	アイボリ 又は薄黄	α	2.239 より高エネルギー側へ
タイプII	カーボンブラックでお おったグラファイトパイ プ黒鉛抵抗炉	1800~2150℃	20分~4.5時間	薄い緑を おびた褐色	$\alpha, \beta,$ γ, δ	3.383, 2.423, 1.705, 1.543, 1.534, 1.144
タイプM	タイプIと同じ。但し、 1 wt.% の黒鉛粉を添加	2150℃	4.5時間	深い黄	弱い α, β	タイプIとタイプIIとの中間
タイプ15	タイプIIと同じ	1550℃	数十分	薄い緑を おびた黄	位置の ずれた α, β, δ	位置のずれた 3.383 eV に対応 するピーク
タイプS	タイプIと同じ。但し 1 wt.% の Si 粉を添加	2150℃	4.5時間	白	α	タイプIに類似
タイプO	モリブデンパイプ高周 波炉	1900℃	1時間	白	MBL なし	タイプIに類似

a マルチバンドルミネッセンス

トルミネッセンス (EL) とカソードルミネッセンスについて報告している。本章に記すわれわれの研究の結果に照らしてみると、彼等は製造工程で入ったにちがいないCとHによるルミネッセンスを見ていたと考えられる。そしてELの結果には問題があると想像する。Bose と Henish による熱ルミネッセンスの研究²¹⁾、同じくKrasnoperov 等の研究²²⁾、Dzhuzeev 等のEL²³⁾の研究がある。

以上のとおりある意味で化合物の原点にあるといえるし、層状化合物中でも最もそれらしい化合物であるのに hBN の物性論的研究は意外に少ない。ルミネッセンスに関しても本格的な研究が全くなされていないといえる。L&S の研究以来の30年近くにルミネッセンス研究はその理解の程度においても、研究手段においても格段の進歩を遂げている。

7.2.3 試料の選択と分類

Larach と Shrader による hBN のルミネッセンスの研究には市販の粉末が使われた¹⁾。前記のとおり、そのルミネッセンスの高温発光性も含めた本性の解明を目標にかかる発光の再現を先ず目論んだとはいえ、それが置換型の不純物等の寄与も含めた意味での hBN 自体の性質であるか、

あるいは素性の分からぬ混在物のそれかどうかを疑ってかかる必要があった。前記のごとく「BN-1」に的をしぼってからも様々な起源の hBN のスペクトルを調べると共に、意図的に処理した試料によって再現性を十分に確認した。結局 2.2 に記すような完全に意図的な制御によって作られた試料が得られたことで対象がまともなことをかなり確信してよいことになる。1800℃以上分解温度近くまでの高温程、対象の発光がよく付活されることはその素性を保証するも一つの事実である。また一部に関しては単結晶でも観測されることでより確実になる。全体について単結晶で確認する必要がある。

研究に有効だった代表的な試料の作製条件とそれらが有する主要なスペクトル構造との関係を表1にまとめた。これらの試料を調製する際に用いた原料はデンカの AP と GP である。BN 含有率は atomic% で、GP では約99.5%、AP では約70%である²⁴⁾。残りのほとんどはほう素酸化物である。表1に記したタイプの中でタイプIとタイプIIとが蛍光性試料としては基本的であり、また特に重要である。タイプIIには問題にする hBN の“固有な欠陥”のほとんどのスペクトル (F 様中心のもの以外) が出る。われわれの結果から過去

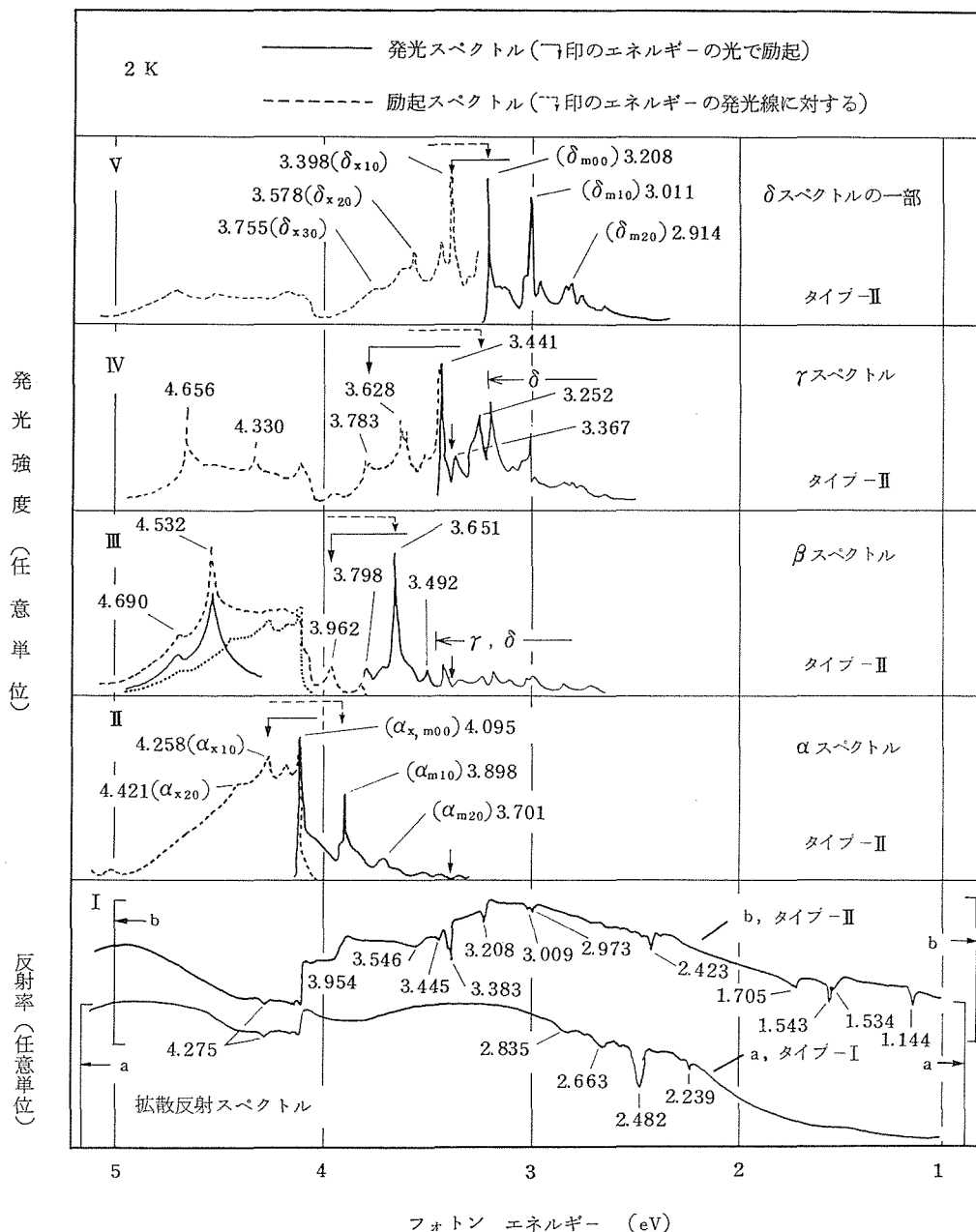


図1 典型的な hBN 粉末試料の発光，励起，拡散反射スペクトル。温度は 2 K。タイプ-I の試料については拡散反射スペクトルのみ示し，他はすべてタイプ-II の試料に関するものである。試料は両者共に 4.5 時間 2100℃ で熱処理されているが，用いられた炉は異なる。各々のスペクトルでは，強度は最大値で規格化してある。ピークにええられた数字はそのピークの光子エネルギーを eV 単位で表わしている。括弧の中の記号の意味については本文を参照されたい。観測された β 励起スペクトルは細線で表わした β 固有部分と点線で表わした増感部分とに分離できる。同じような手続きを γ と δ については省いてある。下向きの矢印は自己吸収による dip (落ちこみ) を示す。

の報告を見ると Tiede 等の試料は処理温度が低く発光中心は出来そこないである。われわれのタイプ15にその傾向がすでに見られた。L&S のはわれわれのタイプⅡに近いように思われるが処理温度が低いようである。hBN はCを取り込み易い。hBN の製造工程にはグラファイト発熱体等が使われることが多いから自然にCが入り MBL が出る試料となっていることは大いにあり得る。

7.2.4 主要欠陥のスペクトルとその分類

この節ではタイプⅠ、Ⅱの示すスペクトルを大観しその起因の違いに対応するようにスペクトルを分類する。スペクトルを問題にする試料はタイプⅠに属する「BN-11」とタイプⅡに属する「BN-1」, 特に後者であるが、多くの測定によってBN-1のスペクトルはhBN:C系(正しくは「hBN:C, hydrogen compensated」略して「hBN:C, H-comp」とでも書くべきかも知れない)のほとんどのスペクトルを含んでいることが保証されている。「BN-1」の2Kの光スペクトルは測定した6.5~1.1eVの範囲に約120程の構造を示す。その全容を整理、分類した形で図1に示す。これ等は2.239eVから2.835eV(図1—1)の反射dip以外は全部C存在下の高温処理で出現することがタイプ0のスペクトルとの比較から分かる。タイプ0とⅠ、Ⅱの主要な差は焼成炉の発熱体が前者のモリブデンに対し後二者はグラファイトであることである。雰囲気ガスの窒素とグラファイトは高温では容易に反応し、多分CとNを含む化合物(シアノーゲンガス?)となってBN原料の周辺にあり、BNと反応してCがBNにとり込まれると考えられる。TiedeもL&Sもわれわれも想像したとおりCはhBNのルミネッセンスの付活剤となり図のようなMBL(L&SにならないCが主要な付活剤となって生じているルミネッセンスをこう呼ぶことにする)を生ずることが確かめられたといつてよいだろう。タイプⅠとⅡの差は拡散反射スペクトルについては図1—1に示すとおりであり、ルミネッセンスについてはⅠでは α しか出ないことである。ⅠとⅡの差は焼成炉のちがいでだけである。Ⅱ用の炉ではカーボンブラックが断熱材として使っている。それから出る成分が α 以外の付活に効いていると推定しその解明をした。2.2に記すとおりそれは水素であった。意外ではあるが以後説明してゆくよう

にもっともである。当初 α 以外はすべてカーボンブラックからのX(実はH)が必須と考えたが、タイプMで β が出ることから、 β にはCの“量”が必要と考えた。HはCの導入も促進する。タイプⅠとⅡで α は後者ではるかに強い。タイプⅠとⅡの差から α は他と別の起源(発光中心)によることは明きらかである。タイプ15には γ がない。こう説明してくると種々な試料のスペクトルから α , β , γ , δ が別の欠陥種——発光中心によることが分かる。実際にはこうしたスペクトルの分類は、「ある波長で励起した発光スペクトル→その構造の各々についての励起スペクトル→励起スペクトルの各構造で励起した発光スペクトル」のごとき手順で徹底して測定した全スペクトルの相互の比較によって行った。励起構造を同じくし、その励起のどこでも発光が同じなら同じ欠陥——発光中心の、定った一対の電子準位間の遷移によると同定できる。かようにして分光学的に行なった分類の結果が図1のⅡからⅤであるが、上記のごとく、各々は電子準位対として別であるばかりでなく発光中心も別であることが分かった。 δ に関しては詳細を図2に示す。この部分は7.1図2に示した静的分光手段では、はたして一対の電子準位対によるものかあるいは何種類かの欠陥によるものかを判定し得ない部分である。異なる試料の比較でも調べた範囲ではこの点分りかねた。

粉体ゆえに拡散反射スペクトルから吸収に関する知見を得ることになる。粉の結晶粒が扁平であるためと思われるが非常にきれいに構造が得られている。励起スペクトルと対応のつく反射dipは各発光の逆過程の吸収によることは明きらかであろう。かかる対応のつかぬdipが幾つかある。タイプⅠのそれは先にも記したとおりF様中心の吸収によると考えた。タイプⅡでは、後に記すような考察に基づいて3.383eV, 2.423eV, 1.144eVと、試料間の消長からも一群と考える1.705eVから1.534eVまで、と計四種の欠陥によると考えた。尚図1に示す拡散反射スペクトルは図3の右下に示す分光系の設定で測定したものである。かようにして得られるものがフォトリソミック効果をかぶったスペクトルであるかどうかを調べる目的で同図左上のような配置で測定した。図に示すように300nm付近の α 吸収によるdipは観測

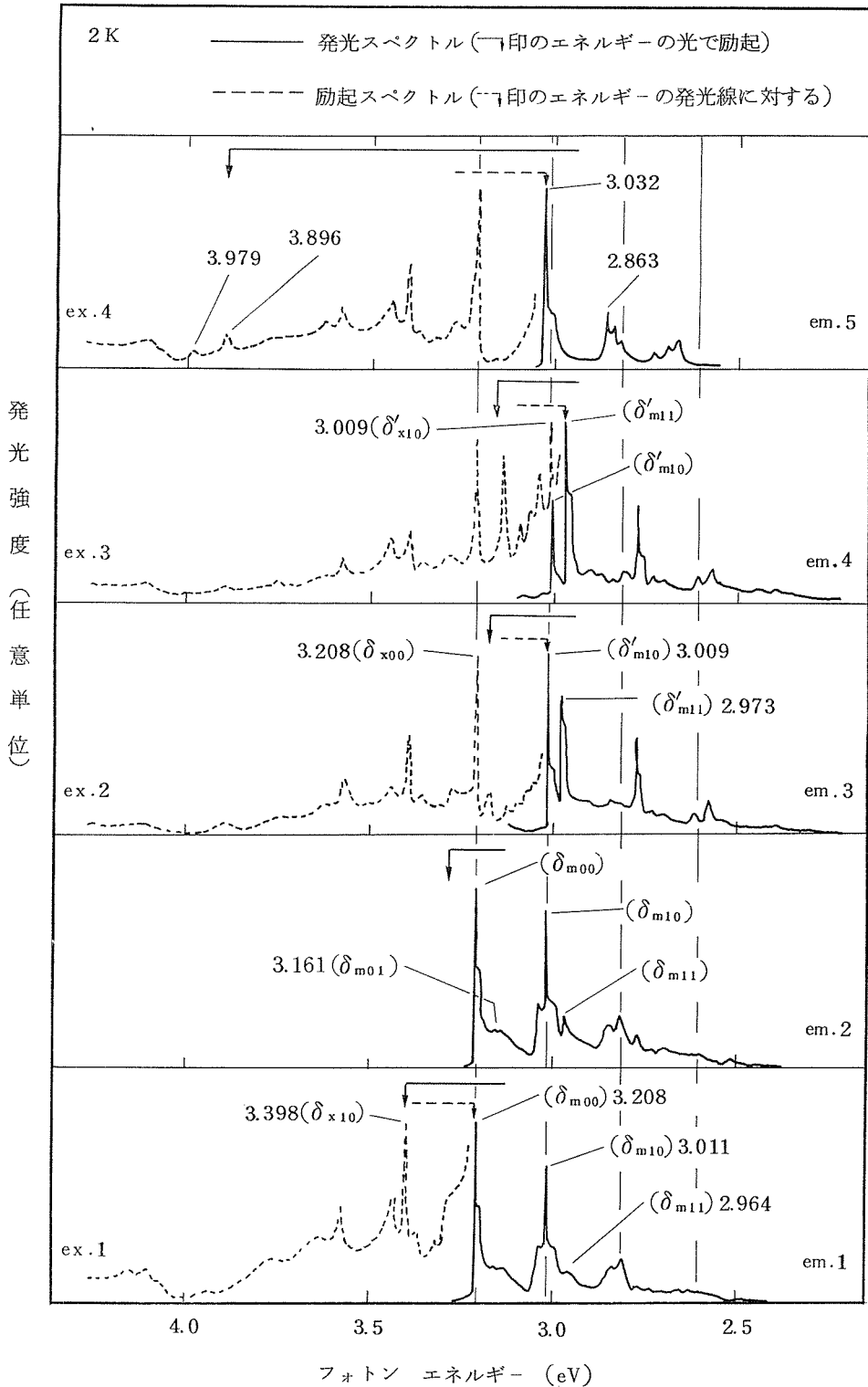
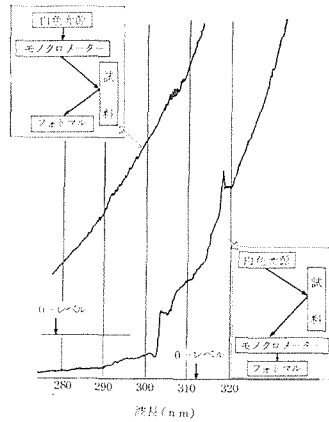


図2 代表的な δ 発光及びその励起スペクトル. 試料はタイプII. 温度 2 K. 強度は最大値で規格化

図3 α 発光の高効率を示唆する結果

されない。左上の設定に更に、フォトマルの前にも一台の分光器を置いて測定すると右下の配置と同様のスペクトルが得られた。こうした結果は δ の 3.398 eV と 3.208 eV の dip についても得られた。これはこれ等の吸収による発光の効率が非常に高いことを示している。既に吸収分が発光となって検出器に入っていると簡単には理解してよいだろう。定量性には疑問があるが特に α については発光減衰時間が 2 K と 300 K で全く同じであり (7.2.10) この温度範囲で活性な無輻射過程がないと解されるので α の発光量子効率はこの吸収では 100% と考えられる。 δ の図 1, V に示す発光でも 100% に近いと推定する。以上、発光性欠陥 4 種による 4 種のスペクトル, 非発光性欠陥 5 種による 5 種の反射 dip スペクトルが同定されたことになる。これ等それぞれについてのより詳しい説明とその性質——温度特性, 時間特性等——を以下の節で順次説明する。

以上の光スペクトルに関与する欠陥についてふれておく。先ず $\alpha \sim \delta$ の C によるスペクトルの起源である。C は両性元素で III-V 族半導体で III 族または V 族を置換してそれぞれドナーとアクセプターになる場合が知られている。C から少なくとも 4 種の欠陥を構成するにはさまざまな可能性が考えられるが, Katzir, Zunger 等の 7.2.2 に記した結果を参考に α は C_N としてみる。 C_B も生じているだろう。これ等の組み合わせで光センターができていていると考える。やや詳しい議論は後にして C_N , C_B としてきちっと結晶に入った C が光中心を作っていることをうかがわせる事実を二つ挙げておく。第一は高温程よく欠陥が生成するこ

とで、それは強度からそう推定できる。第二に α と δ に格子振動と考えられる 197 meV のプログレッションが現われていることである。

hBN と C (グラファイト) の組み合わせはいろいろな意味で全くユニークといってよい。両者は大きさも含め結晶構造が非常によく似ている。またこれ等のような構造と、結合を持つ元素は他にないようなので問題の系と似た欠陥やスペクトルを他の元素では作れないだろう。例えば Si は入らない (タイプ S)。更に H のような軽元素の外は格子へ取り込みにくい。更に結合が強くてその異方性が強いために欠陥による歪を解放しやすいのではないか。粉体で非常に手の込んだ精製をしなくても微細なスペクトルが観測できるのはこのような性格を hBN が持つためであろう。また出発原料に多量に含まれ、窒化物一般の特性からも当然残存が推定される酸素の影響は純粋な光スペクトルには明確にとらえられていない。

ここで図 1, 図 2 に使ったピークの種類のための記号の意味を説明しておく。はじめのギリシャ文字はピークの属する群を指す。右下の添字の m は発光 (emission), x は励起 (excitation) のピークであることを表わす。次の数字は最も顕著に現われている振動モードの量子がそのスペクトルを生じている電子状態に結合している数を表わす。最後の添字は 2 番目の添字で示されたピークの間を生じている副次的ピークを、主ピークから順に数えた番号で示している。主ピークと同じプログレッションで連なるものは同じ数字を用いている。ギリシャ文字の右肩にプライム (') をつけたピークは、つけないピークに極めて近いピー

クを指している。

7.2.5 α スペクトル

このスペクトルは hBN で C によって生ずるスペクトルとして一番高エネルギーに位置する。図に見るように 4.095 eV で発光と、その励起および吸収スペクトルが一致している。4.095 eV のスペクトル線は、典型的なゼロフォノン線の挙動を示す。後出の図 4 に明らかなように室温ではすでに消失している。単結晶の吸収スペクトル (7.3 の図 6) で明瞭のように 2 K では極めて鋭い。この α スペクトルは処々で説明するように N を置換した C (C_N) が作る中心によるものと考えられる。4.095 eV 付近のスペクトルはその最低励起電子状態の関与するものであるが、図 10 で示す 5.5 eV 付近のスペクトルはこの α 中心の高い励起電子状態へのものと考えられる。hBN : C 系では 4.095 eV 以上高いエネルギーの光子で刺激しても α 群より高エネルギーに発光は生じない。前述 (7.2.4) のようにこの発光は量子効率 1 と考えられかつ発光の減衰時間は非常に短かく、知られている蛍光体の中で一番短かいと思われる。この発光は電子線によっても発光することを後に示す (7.2.18)。

4.095 eV 付近のスペクトルの構造はイオン振動によるものである。この遷移はゼロフォノン線が明瞭に観測され、輻射減衰確率が高いことから強い許容遷移と考えられる (7.2.10)。発光に見られる顕著な構造は 197 meV のプログレッションであるが、その強度分布は Franck-Condon 因子で決っている。参加している振動は格子振動の、 Γ 点では E-mode LO の性格を持つものに起因していると考えられる。顕著な振電スペクトルの谷間の構造は他のやはり格子振動に起源を有する振動——4.0, 70, 110, 170 meV——によって誘起された禁制成分と考える。それ等の 197 meV プログレッションも観測されている。当然ながらこれ等は基底電子状態における振電相互作用の結果もたらされたものである。尚、4.095 eV の高エネルギー側に ~ 20 meV の振動成分と考えられるもののホットな発光が小さく観測される。他方励起スペクトル、拡散反射あるいは単結晶の吸収スペクトルに現われる。振動構造は (最低) 電子励起状態の振電相互作用に起因する。励起スペクトルに見られる顕著なプログレッションは 163 meV で

ある。奇妙なのはそれが拡散反射の振動構造と一致しないことである。更に吸収 (7.3 の図 6 参照) の構造には顕著な非線型性が見てとれる。これ等に関しては尚、7.2.19 で少々ふれるとしてこうした振動の起源にふれておく。160~170 meV はエネルギー的には Γ 点の TO フォノンに近い。しかし近接する電子状態との相互作用の結果エネルギーの小さくなった LO 的格子振動が起源と考えられる。尚スペクトルの全体の形態からすると励起状態での発光中心の変形はわずか、あるいは参加している LO 的振動との結合は小さいといえる。

7.2.6 β スペクトル

このスペクトルはいろいろ奇妙な挙動を示す。まず発光スペクトルの形が次の二点で特殊な例といえよう。主な三本線の強度分布が異常である。各線はかなりの幅を持っている。この発光の逆遷移と明瞭に同定できる拡散反射スペクトルは見出されていない。但し励起スペクトルにはこの発光固有のものが見出されている (図 1)。更に α 吸収成分が有力な励起成分である。7.2.10 に記すように発光の減衰が特別である。7.2.4 に記したようにこの発光は C を多量に取り込む条件の試料 (タイプ M) にも現われる。これ等の特徴を説明する一つの仮説としてとなり合う層上で最近接位置に生じている C_N 対を考える。それに関し 7.2.19 に説明を与える。

7.2.7 γ スペクトル

このスペクトルはゼロフォノン線と考えられる 3.441 eV で発光と励起スペクトルの一部がほぼ鏡映を成している (図 1 V)。励起スペクトルには固有のピークが数個ある他 α 成分の寄与があり、エネルギー移動によるものと考えられる。発光に見られる (したがって励起の鏡映部分も) スペクトルの不規則的な構造はフォノンの状態密度を反映しているとみるのが至当と思われる。このスペクトルは次の δ と共に C の外に H を取り込んだ時に現われる。フォノンの状態密度を反映するスペクトルを生ずる欠陥の一例はその対称性が結晶のそれに比べ非常に低い場合である。この場合層面内または二層にまたがって隣接した会合中心として生成している C_N と C_B の対が考えられる一つのモデルである。

7.2.8 δ スペクトル

このスペクトルは非常に複雑な挙動を示し問題

の多いものである。図1 V, 図2の最下段に示すスペクトルの発光のそれは非常によく α の発光スペクトルに似ている。全く同じ197 meVのプログレッションが見られる。その励起スペクトルは発光とほぼ鏡像の部分と α からの増感部分から成っている。鏡像部分の振動成分は α 同様、発光のそれよりやや小さく、非線型性が認められる(この点 α と異なる、 α の励起には非線型は認められない)。 α と異なるのは“no”フォノン線の性格である。 δ の場合は分子のO-O線のよう昇温に対し安定である(7.2.9参照)。さて、励起フォトンエネルギーが高エネルギーから δ_{x00} に近づく、図2のem. 2をよく見ると分かるように、主ピークの相対比に変化が見られる。励起が δ_{x00} を低エネルギーに向って横切ると、発光はem. 3, em. 4のようになる。 δ'_{m10} , δ'_{m11} の位置にはより低エネルギーの発光の励起ピークと拡散反射のdipが観測される。これ等より低エネルギーにも発光と励起のピークが一致し、しかもその位置がem. 1に示したスペクトルの構造の197 meV プロゲッションの位置に一致するスペクトルがある。当初こうした挙動を理解するのにホットルミネッセンスモデルを考えた。即ち励起電子状態内で振動緩和せずに発光していると考えた。かかる現象は分子間衝突が輻射寿命中には起こらぬ程稀薄な気体では見られるがより濃い系、特に液体、固体となると特殊な例以外は振動緩和が高速で起こるため観測されない。しかし極めて異方的でエネルギーもフォノンスペクトル中最大の面内振動は緩和が遅くてもよいだろうと考えた。この描像の解明は固体内の振動緩和機構の研究に寄与すると予想したのが、後に記す高速分光系導入の動機の一つである。固体内の振動緩和機構の実験的研究は稀ガス固体に分子をドーピングする等特別な系を作って観測しやすくして行なわれているが、hBNでは強くて異方的な結合の存在がよい舞台を提供していると考えている。後述するように研究は今後に残された。人手と装置導入の遅滞とが原因である。このホットモデルに立つと最低励起電子状態の振動構造は199 meV、と基底状態よりわずかにエネルギーが大きいことになる。この部分のスペクトルの起源としては、も一つ偶然エネルギーが上記のモデルに合う位置にあるような多くの異なる中心による可能性を考えな

なくてはならない。時間分解分光がこの点に結着をつけるだろう。

スペクトルの挙動で次の事実も興味深い。即ち δ'_{m10} と δ'_{m11} が励起光子エネルギーのわずかな変化に対しはげしく振動的に相互の発光強度を変える事実である。状態間の干渉効果と考えられるが今後の問題である。 δ スペクトルの現われるタイプIIの蛍光体には2.423 eVに非発光性の拡散反射dipがある。この位置は δ_{m00} に始まる197 meV プロゲッションの4番ピークの位置に極めて近い。この点も含め7.2.19で δ スペクトルの起源について論ずる。このスペクトルも特に図2のem. 1に示す群は α と同様の根拠で量子効率1と考えられ発光減衰が短い(7.2.10)。このスペクトル群は γ と同様Cの他Hの混入により現われる。発光中心は層内の C_N と C_B の対によると考えている。図2の最上段に示したスペクトルは、1000℃付近で空气中でアニールすると増大するスペクトルである。酸化か、2.2の水素離脱の事実を考えるとそのためか、何れにしてもかかる反応に δ が影響されて生ずる発光と考えられる。

7.2.9 スペクトルの温度変化

すでに記したとおり、hBNの“マルチバンドルミネッセンス”は消光温度が一番高いルミネッセンスとして知られていた。しかし、温度消光はいかなる刺激でどの発光について測定したかをL&Sは記していない¹⁾。この研究の発端は記録的高温発光の原因の究明にあったので、見出した構造豊富なスペクトルの発光がはたしてかかる特性を有するかどうか確認する必要があった。ここに記す結果は発光全体に関するものではなく、その意味で予備的なものであるが、以下に示すとおり、少なくとも α と δ に関し高温発光性が確認され幾つかの事実がそれに伴って明らかになった。測定法であるが、7.1の図2に示す分光系にLeitzの万能顕微鏡の加熱セルを組み込み、更に熱輻射の中からルミネッセンスのみを取り出すため刺激光を断続して発光をロックイン検出した。この発光の時間応答は速い(7.2.10)のでかかる方法によっても正しくスペクトルは測定できる。

図4が結果である。全温度を通じ縦軸の尺度は同じである。まず分かるのはCによる今まで見てきた発光が高温まで光るということである。温度消光の様子は今後の測定に待ちたい。新しい測光

窒化ほう素に関する研究

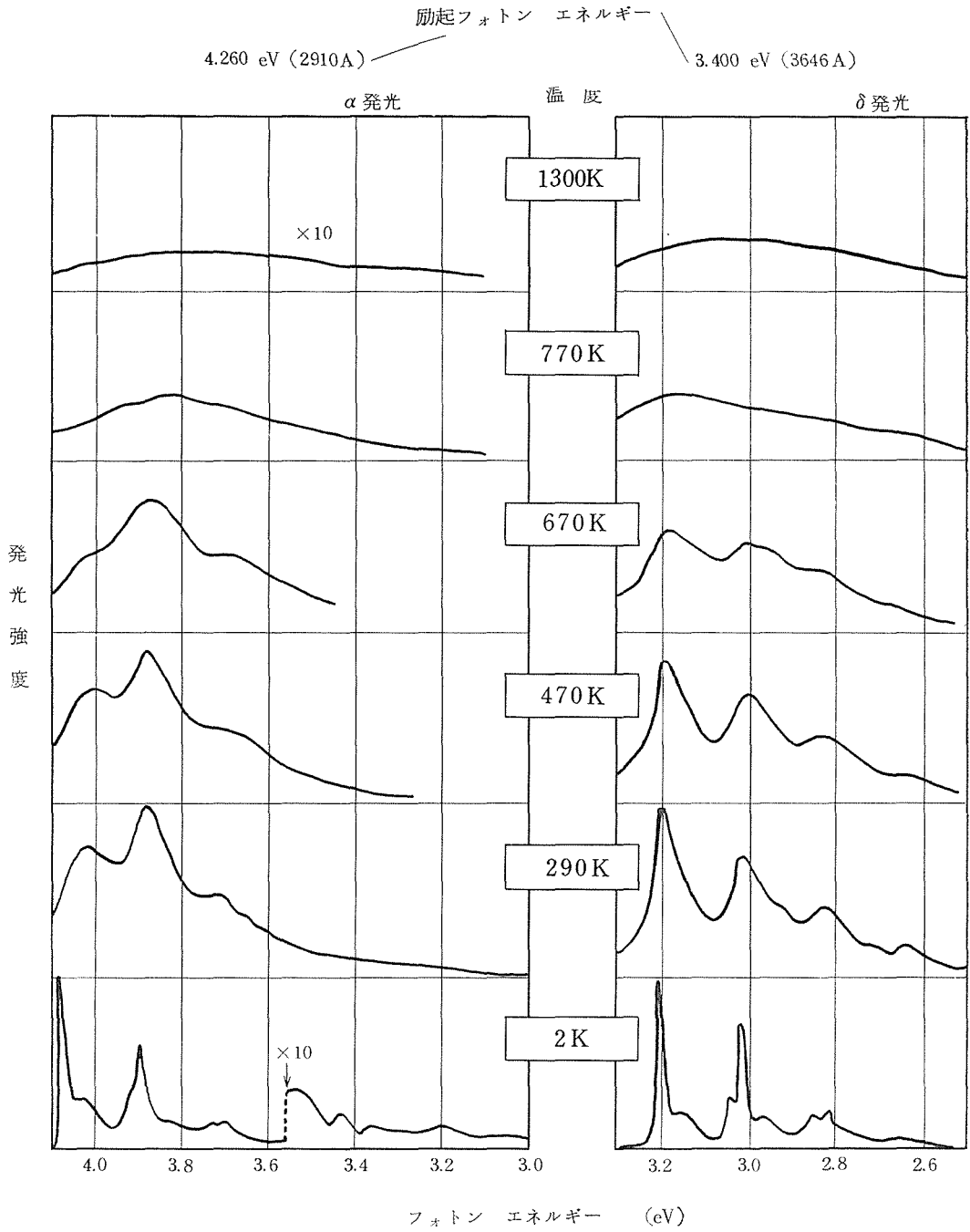


図4 α発光とδ発光の温度依存性、縦軸の尺度はα、δそれぞれの中では温度によらず共通

セルが完成しておりより詳細なデータが得られるはずである。このぐらい高温まで光ると消光温度がはたして“物理的過程”のみのものか発光に関与する中心の構造が変化する“化学的過程”が支配的なのかを考慮せねばならない。2.2節に記したとおり、1000℃にもなると脱水素が起こる。このことを考慮すると δ の温度消光は化学過程が支配しているものを観測している可能性が高い。

図4から読みとれる発光位置の変化が極めて小さく、2Kから670Kにかけて α で $\sim 4 \times 10^{-5} \text{eV/K}$ 、 δ で $\sim 3 \times 10^{-5} \text{eV/K}$ である。これはZungerの指摘している²⁵⁾次のことに対応していると考えられる。ブリュアン帯のP線に生ずる π バンドのギャップは他のギャップに比べ特異である。この結晶の対称性からこのP線ではBとNそれぞれに起因するプロホ状態は混じらない。これを結合のイオン性に関するPhillipsとVan Vechten流の考え方で表現するとこの点のギャップはあたかも完全にイオン性を持ち等極性がないことになる。その結果温度による格子の変化に伴うバンドギャップの変化は等極性の混入しているものに比べはるかに小さくなるが見込まれる。彼の計算ではP線の π ギャップの変化の温度係数は $-7.8 \times 10^{-6} \text{eV/K}$ である。鞍点Qのギャップには等極性の寄与があるが、その温度係数は $-2.1 \times 10^{-3} \text{eV/K}$ と計算している。さて α と δ 発光の温度係数は明らかに前者に近い。このことはこれ等の発光に関係する電子準位が、 π ギャップの性格を反映しているためと考えた。具体的モデルは7.2.19に記す。各構造は昇温につれて太くな

っている。この原因は二つあり一つは振動誘起成分が各振動成分の振幅の増大で強くなるためであり、も一つは各種の線幅が増しているためである。振幅を増大する多くのモードはその変位が面と垂直なモードである。 α と δ のnoフォノン線の挙動の違いを7.2.8に指摘した。このことは一見スペクトルが似ている α と δ であるが後者では発光遷移に際し、低エネルギー格子振動の影響を受けにくくなっているとして理解できる。図4の温度変化全体特に δ のそれで気がつくのは700K以上でスペクトル全体の形を決めている発光中心での電子格子相互作用が大きなものへ変化しているように見れることである。かかる傾向が現われるのは先に記したように面外振動の振幅が増大し次第に層構造から等方的な性格が出ること、膨張係数で層方向のものが負から正へ変わろうとする温度領域であることを指摘しておきたい。

尚 α 、 δ 以外も含めた測定の結果によると室温のスペクトルの全体の様相と強度は線幅が太くなり小さい構造が見えにくくなっている以外ほぼ同じである。拡散反射スペクトルの2eV以下の構造は室温では観測されない。

7.2.10 発光の時間特性

発光機構の解明に、これまで説明してきたような静的分光の外に時間分光が有力な武器となる。hBNに関しては以下の点でそれがとりわけ重要である。第一に7.2.8に記したとおり δ スペクトルの起源の解明のため、第二にhBN:Cの発光応答が非常に速いと思われるため、(研究のかなり早い段階にXeフラッシュ灯刺激で0.5 μs 以下

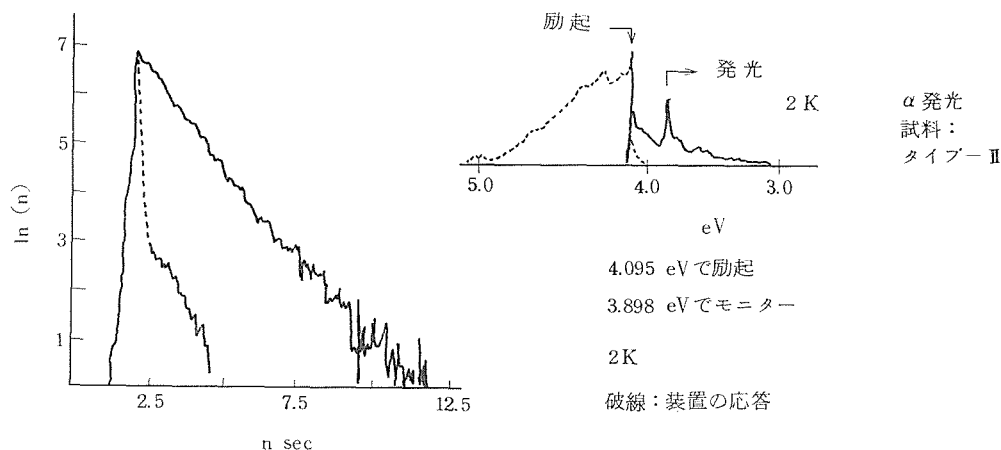


図5 α 発光の時間特性

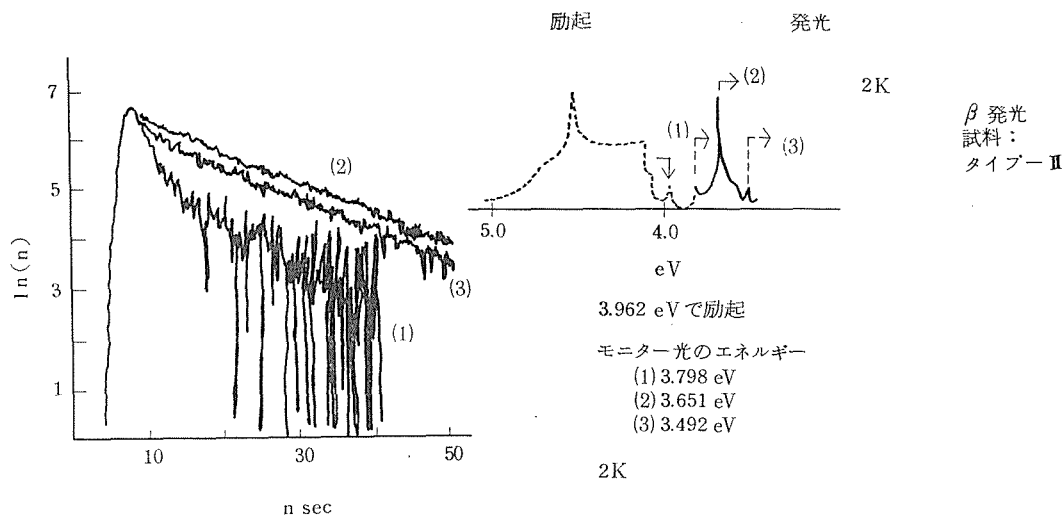


図6 β 発光 の 時 間 特 性

と分かり、物性研の窒素レーザー、ピコ秒レーザーで予備的に調べ 10 ns~500 ps 程の発光寿命である見当がついており、次の事実と合わせるときちんと究明すべき特性と思われた。第三に、高温発光の原因の一つであると考えられるが、無輻射遷移が起こりにくい原因の解明のため、である。このことと将来の展開のために新しい分光系を導入することについては 7.4 に記すとおりである。測定はその装置系で行なった。この測定の時点でレーザー系は未完成で、発生できる波長が 300 nm 前後に限られるため、現在までに前記の問題のほんの限られた部分しか解明されていない。結果は以下のとおり。hBN:C 系はフォトルミネッセンスの効率が高いと考えられるのに発光減衰は極めて速く、特に α 発光のそれは筆者の知る限り欠陥の発光としては一番速いものである。以下順次説明する。

(1) α 発光 発光減衰曲線は単一の指数関数で表現される。どの発光波長でも、また温度 2 K および 300 K で、更にタイプ I と II の試料いずれにおいても、寿命は 1.15 ± 0.05 n sec である。図 5 はその一例である。ゼロフォノン線のエネルギーに相当する 4.095 eV の光で励起している。

(2) β 発光 減衰曲線は二成分の指数関数の和で近似される。寿命は 2 K において 1.7 n sec と 17 nsec である。その例を図 6 に示す。全発光強度の中の遅い成分の発光強度の初期値の比を発光波長を変えて測ると、図 9 に示すように定性的に発光スペクトルそのものの形に近い曲線になる。この

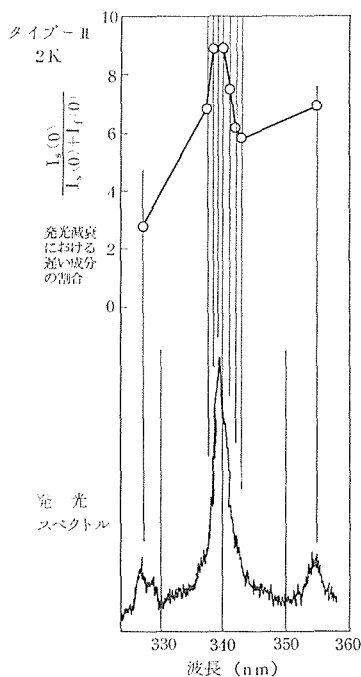
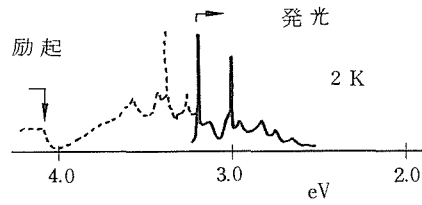
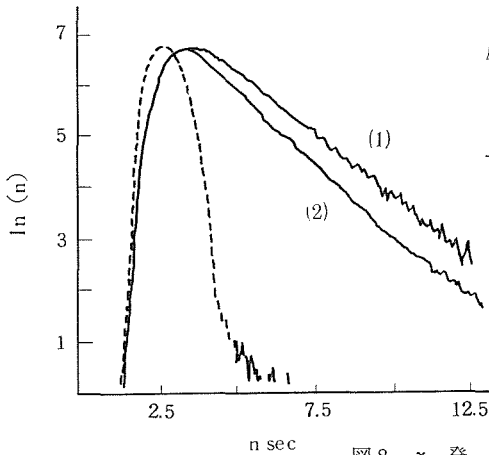


図7 β 発光減衰の遅い成分の割合と発光スペクトルの比較。上半分のグラフの縦軸における式の中で、 $I_s(0)$ と $I_f(0)$ はそれぞれ遅い成分と速い成分に対応する強度の初期値を表わす

事実は同一の波長域にスペクトル分布の異なる二種類の発光が併存していることを意味し、β 発光の機構を考える際に重要な手がかりである。

(3) γ 発光 この減衰を図 8 に示す。この発光減衰も 2 成分からなり、2 K では 1.0 n sec と 2.3 n

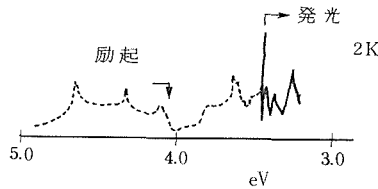
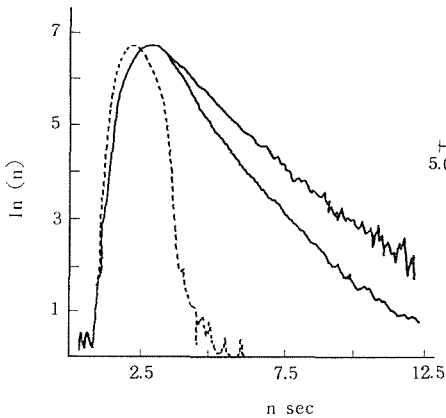


δ 発光
試料：
タイプ I

4.095 eV で励起
3.208 eV でモニター
(1) 2 K
(2) 300 K

破線：装置の応答

図8 γ 発光 の 時間 特性



γ 発光
試料：
タイプ II

4.095 eV で励起
3.441 eV でモニター
(1) 2 K
(2) 300 K

破線：装置の応答

図9 δ 発光 の 時間 特性

sec, 300 K では 0.8 n sec と 1.7 n sec であり、発光波長域の中で寿命も両成分の比も一定と考えられる。

(4) δ 発光 実験設備の都合上、励起は α 吸収帯で行ない、3.208 eV の発光線に関して減衰を調べ、2 K で 2.0 n sec, 300 K で 1.0 n sec の結果を得た。図 9 にその例を示す。すでに記したとおりこの発光は固体としては異例のホットなものか、あるいは多くの発光中心による発光がこの領域に集まっているのか未確定である。その解明には時間分解分光が有力だが、それには ~350 から ~450 nm の固有の励起帯の刺激を必要とするため将来に残された。但し現在可能な範囲の刺激によっても同じモニター波長の発光の減衰が刺激の波長に依存する等の複雑な挙動を見せている。

以上に説明した各発光線群の時間応答特性は、各線群毎に一定の様式を示し、かつ他の線群とは

異っている。これは 7.2.4 等で説明した発光性の中心によるスペクトルに関する分類が発光の時間特性の面から見ても正しいことを示している。

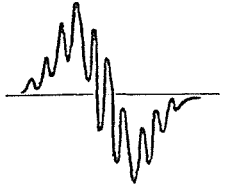
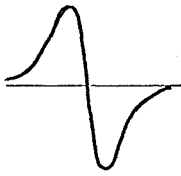
さて輻射遷移確率が非常に大きい原因は明きらかにしておく必要がある。効率が高い原因と共に結果次第では高効率高速蛍光体開発の指針となり得るからである。特に関心があったのは何等かの振動子強度増大機構が存在するかどうかである。二次元的構造(励起子系)にはその存在がいられているからでもある²⁶⁾。一般に欠陥の振動子強度 f の遷移の発光寿命は次式で求められる²⁷⁾。

$$\tau = \frac{mc^3}{2e^2\omega^2} \left(\frac{F_0}{E_{\text{eff}}} \right)^2 \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{f}$$

$$= 1.51 \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{n} \cdot \frac{1}{f}$$

ω : 発光の角振動数, E₀ : 真空の光の電場,
n : 結晶の屈折率.

表2 光スペクトルと EPR の関係

	試料のタイプ	タイプ I	タイプ M	タイプ II
光スペクトル	ルミネッセンス	α 又は MBL なし	α, β	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$
	拡散反射	F 様吸収と 4.10 eV 以上, 又は F 様吸収のみ	F 様吸収と 4.10eV 以上	2.42, 2.97, 3.01, 3.20 3.39と 4.10eV 以上
EPR	EPR スペクトル		左の各線が太い	
	g 値	~ 2.003		
の	ピークピーク間隔	~ 26 G		~ 11 ~ 16 G
	EPR の光敏感性	200~1000 nm 間の光 [450W Xe 灯の光を島津 40S で分光, スリット全開 (7.1 図 2 B を参照)] に対し $\frac{1}{100}$ 以上の増加を観測出来る。		
性	試料作製条件	少量のカーボン又はカーボンを添加せず	多量のカーボン	カーボンと水素を含む (窒素) 雰囲気
	EPR 中心	V _N (F 様中心)		多分 C _B , 赤外吸収中心, γ, δ 発光準位に関連

終わりの関係は発光中心での局所場補正にローレンツのものを用いている。またこの式は等方的な結晶で吸収と発光のストークスシフトのない場合のものである。hBN のものに近い $n=2$ を用いると f が 0.2 程で α の $\lambda_0=300$ nm で τ は 1 ns となる。但し α ではストークスシフトの仮定以外は適当でないと考えられる。ではあるが、そしていささか飛躍になるが、300 nm では 1 ns の輻射寿命は特に振動子強度の増大機構があることを示すというより問題の遷移がその程度の許容遷移であると理解しておくべきことのように考える。更に正確な理論的検討をする必要はある。ここで注意すべきは f が決った遷移について、 n と局所場の効果が τ には大きく効くことである。

τ の外に量子効率と吸収強度が求まっているとその発光中心の濃度を求めることができる。7.3.4 で吸収を起こしている α 中心の濃度は $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と求まった。一般には問題にする光遷移に関しての知見と吟味が必要だが、原理的には吸収係数と量子効率と発光減衰定数という純分光

的測定量から発光中心の濃度が求まることの効用は次の点で半導体材料等の発光性の材料で注目してよいと考える。即ち、この場合のように C のとき元素も含め元素の種によらず、また他の分析法の適用のできない「欠陥」でも上記の量が測定できればよい。例えば hBN 中のさまざまな存在形態の C の中で「 α を作っている C」の濃度のみが求まる。こうした測定のためにわれわれのような高速の時相関単光子計数系は、低濃度あるいは低効率のため短寿命、微弱な発光になっていても原理的に測定が可能な点で広い測定対象に対し適用性があると考えられる。

7.2.11 光スペクトルと EPR

7.2.2等に記したようにhBNの欠陥に関する研究ではEPRに関するものが一番多い。EPRと光スペクトルの関連の検討は欠陥あるいはルミネッセンス機構に重要な知見をもたらす。実際 Mooreと Singer¹⁵⁾ は拡散反射スペクトルとの関係を調べ、次節他にも記すように10本線のEPRスペクトルをもたらすF様中心が黄色の着色の原因であ

ることを結論した。Katzir 等¹⁶⁾は、この EPR が 300 nm 付近の光照射で増大することを見出している。われわれは EPR とルミネッセンスとの関連および10本線の EPR の光敏感性を調べた。結果を表2に示す。10本線のない EPR 信号は Moore 等も観測し、分散して粉体中ないし表面に存在する C (?) によるとしていた。われわれによるとかかる信号はタイプ II の試料で見られる。γとδルミネッセンスの出現に密接に関係していることが分かる。本節4, 7, 8と19で論ずるようにタイプ II ではほう素を置換した C (C_B) による吸収と考えるものが観測されるようになり、γ, δの発光には C_B の準位が働いていると考えている。こうした光スペクトルとの単純な対応からこの EPR の起源は近赤外吸収の中心でもある電子を持つ C_B と考える。

EPR 中心あるいは光中心の電子準位と結晶準位との関係を調べ、またそのモデルの当否を検討するために、EPR 信号の光敏感性を調べた。ルミネッセンスを分光励起した時と同様 Xe 灯の光を島津40S 型分光器で分光して試料に当てた状態で EPR の変化を調べようとした。このような方法では 200~1000 nm の光に対し、検出限界である、見えている信号の 1/100 以上の変化は観測されなかった。Katzir 等¹⁶⁾がそれを観測している 300 nm 付近でもそうであった。この結果は一応次のように解釈できる。われわれの試料ではγまたはδ発光に関与している C_B (これは発光準位を与えるだけで、前節で見たようにその電子の滞在時間は短かいと考えられる) の他はほとんど構造のない EPR に寄与しており、またその量も多く、分光された光で励起された電子で中性化する C_B 中心の濃度より 2 桁以上多いためであろう。もう一つの可能性は欠陥中心を光励起した場合の伝導電子の生成効率あるいはその欠陥中心への捕獲効率が非常に低い、あるいは生じた伝導電子の拡散長が非常に短かいためである。これと前の可能性は併せて効いているかもしれない。またたとえ後者であるにしても Katzir 等は光敏感性を見ているのであるから試料がわれわれのと異なりむしろ不完全なためかかる状態が緩和されていると想像する。何れにしても hBN : C 系の全電子過程を考える時、後述する EL, 中性子発光, カソードルミネッセンス等も含め、伝導電子が関与

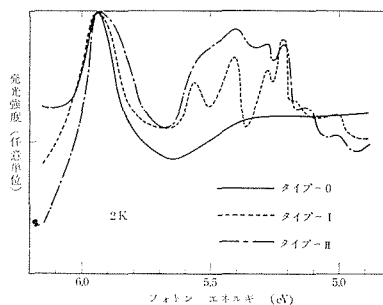


図10 5 eV 以上の領域における hBN の発光励起スペクトル

する過程の問題がすっきりしない。これについては再度論ずる。

7.2.12 発光励起スペクトルとバンド端構造

hBN の 3 種の試料でみられる発光に対する励起スペクトルをエネルギー 5 eV 以上の領域で比較したのが図10である。5.7 eV までのピークは炭素の影響をうける条件下で処理して得たタイプ I およびタイプ II でのみ観測される。したがって、これらは α 中心の電子状態で、最低励起状態よりも高い励起電子準位へ遷移することによっていと考えられる。5.94 eV におけるピークはタイプ 0 でも観測されるので、欠陥によらない hBN 固有の電子状態間の遷移によると考えられる。更に 6.44 eV に非常に大きなピークがある。(6.2 eV 以上は励起強度に関する分光系の較正がしてないので図に示してない)。7.2.2 に記したとおり hBN のバンド構造に関しては多くの計算があり、実験もかなりある。ここに得られた結果は Doni 等⁷⁾の計算を参考として以下のように理解するのがよいように思われる。c 軸方向の結合も入れた三次元のバンド構造の計算に基づく価電子、伝導両帯のジョイント状態密度の計算とわれわれのスペクトルはよく対応付けられる。5.94 eV のピークは三次元ブリュアン帯の P 線上中央の K 点で生ずるピークである。三次元で考えるとギャップは P 線上の角の H 点に生じておりスペクトルではその端点が明確ではないが 5.7 eV と 5.8 eV の中間にあるように考えられる。7.3.4 に示す単結晶の吸収の増大はこのスペクトルに対応している。6.44 eV のピークは鞍点 Q に生ずる極大に対応している。Doni 等の計算では極大は約 6.2 eV であるが実際はここで得たものと考えべきである。さて

当然励起子が観測されてよいが単結晶も含めそれと考えられるものは見出されていない。粉末、単結晶共、完全度が不十分なためであろう。

7.2.13 F 様中心のスペクトル

Geist 等¹²⁾によって特徴的な EPR スペクトルが見出されて以来その起源の欠陥に関しては hBN の欠陥中一番多くの報告がある。2.2でもふれたように10本線の EPR スペクトルを生ずる中心は Khusidman 等¹³⁾が窒素空孔にとらえられた電子即ち F 様中心であるとするのに対し、Andrei 等¹⁴⁾はそれは C を層面からはずれた中心軸上に持つ中心であって彼等の F 様中心はより大きな超微細構造分裂を持つ EPR スペクトルを与えるとしている。われわれの 2.2 に記す窒素分圧効果に関する実験によっても依然両者のいずれかを判定し得ない。Andrei 等の見出したスペクトルは高エネルギー電子線照射で生じた未知の欠陥あるいは化学種によるものとも考えられる。とにかく旧来の EPR スペクトルの原因は F 様中心と考えておくことにする。その EPR 信号と黄色の着色との対応を見出したのは Moore と Singer¹⁵⁾である。彼等は構造のある拡散反射スペクトルも得ている。われわれは前記の窒素分圧を変えて処理した試料で EPR 信号と構造のある拡散反射スペクトルの反射の減少との対応を見たほか、単結晶スペクトルを得てその振動構造とスペクトルの形状の特徴を明らかにした。更にこの吸収によっては検出し得る程のルミネッセンスを生じないことを確認した。これはこの中心の励起状態が大きな無輻射遷移確率を持つためだが低温でも幅の広いローレンツ形の振動構造を持つことに反映されているのを 7.3.4 で見る。非発光的である点が多いアルカリハライドの F 中心と異なる性格であり、更にタイプ I 型で γ , δ が生じない原因と考えられる。2.239 eV の拡散反射の dip (図 1 参照)はこの中心の局在準位への吸収と考える。これ等の点は 7.2.19 で論ずる。

7.2.14 U 様中心のスペクトル

タイプ II の試料では γ と δ スペクトルが生じ、また全体のルミネッセンスが強くなった。タイプ II には I に見られない非発光性の拡散反射の dip が現われる。図 1 にあるが 3.383 eV, 2.423 eV, 2 eV 以下のものである。これ等は γ , δ 発光と関係があると考えたが発光を含め出現のメカニズ

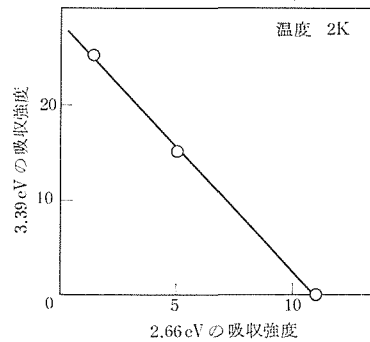


図11 拡散反射スペクトルの 2.66eV と 3.39eV における吸収強度の関係、類似処理条件による異なる試料についての測定

ム等が不明であった。2.2 に記すとおり、これ等の出現には H の導入が必須であることが分かった。そして蛍光体としての最適条件と欠陥の解明のために条件を設定して作製した試料の拡散反射の dip の大きさ (次節に例示するようにとる——吸収係数に近似的に比例する量と考える) の相関をさまざまな dip に関してプロットした中から図 11 が見出された。即ちタイプ I と II の中間にあるような試料で 3.383 eV dip と F 様中心の 2.66 eV dip の強さに逆相関があるのである。これは幾つもの事実と合わせアルカリハライドの U 中心²⁰⁾に相当するものを想定することで理解でき、それによってタイプ II のルミネッセンスの生成も一応理解できるようになった。F 様中心に中性水素が入ると考える (即ち U 様中心の生成)。そしてその吸収が 3.383 eV dip であるとする。3.383 eV の吸収は非常に強く、図 1 に矢印で示すように発光にも dip となって観測される程である。U 中心の吸収がそうである。H の 1s を占める 2 個の電子が吸収に関与するためである。この dip が非発光性であることはやはり U 中心の特性でもある。そして U 中心の水素は光励起で解離し格子間へ出る。hBN でもかかる事実を見ていた。3.383 eV から高エネルギーの特に強い光 (例えば 351.1~363.8 nm のアルゴンイオンレーザー光, 337 nm の窒素レーザー光) を照射すると顕著に見られるが、タイプ II は薄黄に着色し、 δ 等が光らなくなる。当初これは C そのものの光分解が起きると考えたが、U 様中心が F 様中心となりタイプ I 型になると理解すべきである。2.2 に記すようにこれを示

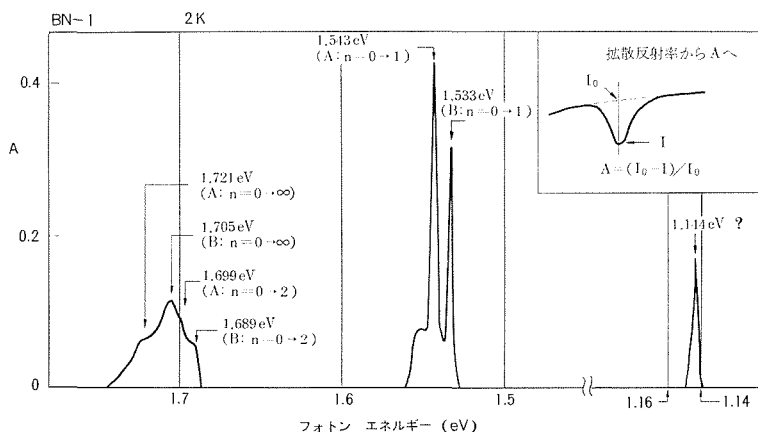


図12 タイプⅡの近赤外反射スペクトルとその帰属，表3と本文参照

唆する実験事実がある。水素処理したⅠ型試料では10本線のF様中心に帰せられるEPRが消失し、代りに構造のないEPR信号が生ずる。水素はF様中心に入って H^{-1} となりEPR不活性となりそれで安定化された C_B の電子によるEPRが観測されると解される。それに伴って γ と δ のスペクトルが生ずる。U様中心に関しては尚、赤外吸収、重水素置換で確認さるべきであり、更にその光分解過程も興味ある研究対象と考える。因みにMoore等の報告¹³⁾によるとパイロリティックBNで360nm付近に強い吸収が観測されている。これはその製造工程で入るであろう多量のHによって多量のU様中心が生じているとして理解することができる。U様中心の生成と他のスペクトルの生成については7.2.19で論ずる。

7.2.15 二次元的ドナー中心(?)のスペクトル

層状半導体の研究の過程でGaSeにおいてあるスペクトルが二次元励起子の例証として説明されたことがあった²⁹⁾。三次元的なクーロン場の中で運動を平面に局限された電子のエネルギー準位は理論的に計算されており³⁰⁾、次式で与えられる。

$$E_n = -R_y(n+1/2)^{-2}$$

n は0から始まる量子数、 R_y はリュードベリエネルギーである。

さて、タイプⅡで生ずる近赤外の吸収について考察し C_B ドナーによるものと考えた。構造のないEPRもこの中心によるものと考えた(7.2.11)。 C_B 準位は γ 、 δ 発光に関係があるがそのことは後述する。 C_B はことによると二次元的エネルギー準位を持たないか、F様中心ではどうか。近赤外吸収に関しては観測されたスペクトルを図12に示すように解釈した。F様中心については2.239eVのものを $n=1$ への、2.42eVに観測されている構造を $n=2$ への、2.482eVを $n=\infty$ への吸収の始まりとした。前式による計算との比較を表3にかかげる。計算との一致は驚く程良い。この解釈が正しければ二次元水素様の状態が観測された最初の例となる。尚 C_B のA、Bは周囲の状況が互いに異なる C_B と考える。問題点が幾つかある。前式で分かるように二次元水素様状態の最低エネルギーは $4R_y$ と、三次元の四倍深い。それにしても1.7eV以上もの結合エネルギーの電子が数格

表3 吸収線の二次元ドナーとしてのエネルギー合わせ

	計算値	C_B センター		F 様 中心
		A	B	
$\left(\frac{E_{n=0 \rightarrow \infty}}{E_{n=0 \rightarrow 2}}\right)$	1.04	1.101 (+5.9%)	1.102 (+6.0%)	1.08 (+3.8%)
$\left(\frac{E_{n=0 \rightarrow \infty}}{E_{n=0 \rightarrow 1}}\right)$	1.125	1.115 (-0.9%)	1.112 (-1.2%)	1.105 (-1.8%)

子以上にひろがっていることを前提とする前記の描像に従うかに見えるのは全く異なる事実の偶然の結果ではないのか(実際, 有効質量近似では C_B 中心で $m^*=1.5m$, $a_B=2.0A$ となる. そもそもこの近似からは深さの異なる C_B と F 様中心の準位が同じバンド端の電子によるとすることは出来ない). F 様中心の場合, このモデルでは伝導帯への励起ということになる遷移の強度が局在準位へのそれより強くてよいのか. 振動構造が出てよいのか. これ等の問題を含め今後検討を要する.

7.2.16 エレクトロルミネッセンス

L&S は前記の論文¹⁾の中で hBN がいわゆる真性 EL を示すことを報告している. 本研究で明らかにしたように hBN : C 系の特徴のあるルミネッセンスを効率よく電場励起できるならば大きな応用が開けることはまちがいない. 即ち発光が紫外であるからカラー表示に適する蛍光体を励起できカラーブラウン管の固体化の道がひらける. 励起過程の応答が遅くないなら極めて速い EL 光源となりブラウン管代りに充分なだけでなく新しい用途も開けると想像される. 励起過程の効率がよければ全体の効率がよいだろうことが予想できる.

そこで, われわれのさまざまな試料について真性 EL を検討した. 試料をひまし油に分散し, 石英, メッシュ電極, 分散層, 絶縁シート, 金属電極でセルを構成した. 分散層の厚さは $20\sim 50\mu m$ にとった. また分散層には銅粉等の伝導性の粉を混合することも試みた. 電界は 50Hz でネオントランスを通じて加えた. スペクトル, 発光波形, 発光強度の電界依存等を測定した. 結果は以下のとおりである.

- (1) タイプ I, II に属する手許にあるどんな試料についても, 7.2.4 等で説明したルミネッセンスは $1.5 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ (装置の限界) までに現われなかった.
- (2) hBN 蛍光体はさまざまな強度の眼に見える長い残光を呈する. 一体にタイプ II の方が残光が強い. かかる残光の強いもので, その残光スペクトルとほとんど同じスペクトルの発光が電場励起された. 発光強度は極めて低い. そのスペクトルの短波側を図13の IV に示す. この発光の長波側は約 2eV まで続いている. この発光は $B=B_0 \exp(-C/\sqrt{V})$ の

電圧依存をし, ZnS 等と同様局所的強電場で加速された電子による発光中心の衝突励起で発光していると考えられる. 発光波形には ZnS のような第 2 ピークがある. この発光中心の起源は不明である. 非常に興味深いのはこのスペクトルが 7.2.18 で説明するカソードルミネッセンスのそれと同じと考えられることである.

- (3) L&S が報告した EL は本研究の経験からすると不可解である. 以下の事実と想像が真実に近いと考える. 調べた多くの EL セルで窒素の放電が容易に起こった. そのスペクトルを図13の II に示す. 同図の I は L&S の EL スペクトルである. この放電を分解能の低い分光器で測定したらどうなるか. I のようにならないだろうか.

L&S の報告によると $B=B_0 V^{0.5}$ なる急激な電圧依存と第 2 ピークのない発光波形を得ている. 彼等は混入あるいは発生した窒素の放電あるいはそれで励起された hBN : C の発光が混ざったものを観測していたと想像する.

さて, hBN : C のフォトルミネッセンスと同じ発光は EL (しかも効率良く) しないであろうか. この点については 7.2.20 で再度論ずる. 結論はここで見捨てるべきでない, というのである.

7.2.17 中性子線発光

多くの中性子線検出法は熱中性子による ^{10}B の (n, α) 反応の断面積が大きいことを利用して α 線に変換しそれを検出する方法をとっている. L&S の報告によると電子線はフォトルミネッセンスと同じスペクトルを励起できると想像した. 本研究で明らかになった hBN : C のルミネッセンスの特徴が α 線刺激でもたらされるなら B を成分として持つこともあって極めて優秀な中性子用のシンチレーターが得られると期待できる. 即ち, 高温高線束 (応答が速いから) まで使えるシンチレーターになるのではないか. これがこの研究の動機であった. 以前 Kirkbride²¹⁾ による BN シンチレーターへの期待がノートとして残されているがそれは当然 C 付活を知っているものではない. また Bose 等²²⁾ による TLD 用を期待したと思われる報告がある. これも本研究と発想

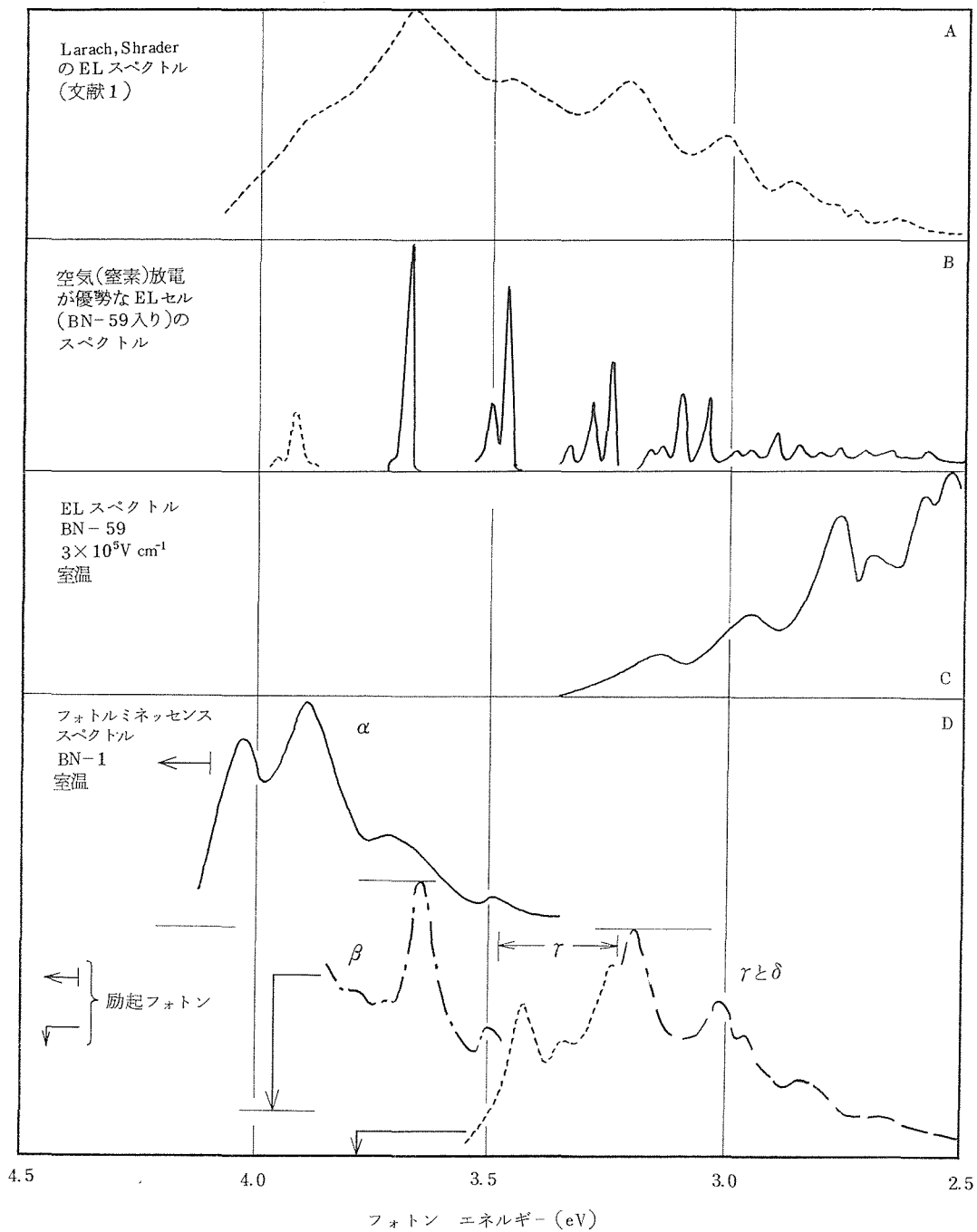


図13 エレクトロルミネッセンスとその関連スペクトル

が違う。当初 hBN が α 刺激でシンチレーションすることを確かめた。中性子発光はパルスハイトアナライザへ結合したフォトマル (RCA 8850) の前にさまざまな hBN 蛍光体を置き、それへ ^{252}Cf からの中性子をパラフィン層で減速して照射し、発光の波高分布の照射による変化として検出した。結果は否定的であった。中性子線によりシンチレーションを起こすことはなかった。但し、照射により長い残光を生ずることが分かった。そのスペクトル等の特性あるいは活用性に関しては今後なお研究が必要である。それでは当初の期待は完全に否定されたかという点と EL 同様そうではないと考える。それは 7.2.19 に論ずる。尚、 α 線で観測したのは C によるシンチレーションではなく、照射で生じた、7.2.16 の長残光と同じスペクトルの発光ではなかったかと思われる。

7.2.18 カソードルミネッセンス

L&S の報告しているスペクトルを見るとカソードルミネッセンスのスペクトルはフォトルミネッセンスのそれと同じと予想された。しかしわれわれの試料についての測定の結果はそうではなかった。即ち α 発光の長波に 440nm にピークを持ち 600nm 付近に至る発光が現われる。その強度は α より数倍強い。スペクトルはタイプ I でも II でもほとんど同じである。スペクトルの α と異なる部分は 7.2.16 に説明した EL と長い残光のスペクトルと同じと判定できる。この結果は非常に興味深い。EPR の光感受性の項、EL と長残光そして多分 α 線による励起も同様と思われるが、自由担体の再結合に対し断面積が大きな欠陥があり、それは光励起はされないのか、あるいは同じ欠陥——すでに見た C による欠陥等——が担体再結合に際しては別の遷移の準位となるのか。このことはこの蛍光体の電子過程の基本あるいは応用性開発の一つの鍵であると考え。次節で論ずる。

7.2.19 光中心と光遷移のモデル

ここまで処々で光中心と光遷移のモデルを考えてきた。ここでは以上全体をふり返って使える知見をできるだけ生かしてこの時点で立て得るモデルについて論ずる。モデルは直観的に導入し、それについて種々検討はしたものであるが、ここではその詳細にはふれない。図 14 にバンドモデルを示す。挿入があるようにバンドギャップは P 線 (三次元バンドでは前述のように P 線端の H 点)

に生じているとして欠陥準位はそれに対して書いてある。

α 中心は C_N と考える。これは Zunger 等の計算¹⁷⁾とそれを援用した Katzir 等の実験の解釈¹⁶⁾を借用している。この意味でここに述べるモデルの中で一番根拠を持つ。F 様中心に関する C の関与の問題と関連して少々問題がありそうである。このセンターはアクセプターである。hBN は他の窒素 III—V 族と同様、窒素の分圧が高く、n 型でありしたがって結晶の基底状態ではこのアクセプターはコンペンセートされてイオン化している。光遷移はその電子が周囲の B へ遷移するのが吸収、逆にもどるのが α 発光と考えられる。図では伝導帯への遷移として書いてあるが、ここに大きな問題がある。示したようにスペクトルにはきれいな振動構造が付きゼロフォノン線が出る。これは励起状態の局在性の現われと考えられる。先にも記したとおり励起電子の伝導化、伝導電子の中心への結合の問題も含め欠陥準位と結晶準位の関係について特に理論的検討が必要であり、光伝導の実験が必要である (特に書かなかったが光伝導の実験は粉体、単結晶共成功してないが腰を落ちつけてする必要がある)。尚、 α 吸収の振動構造の強い非線型性と吸収と励起の振動構造のちがいの局在状態と結晶状態の相互作用の問題として解かれると思う。5.5 eV 付近の α によると思われる吸収については $\bar{\theta}$ バンドの寄与も考慮してかかる必要がある。前述のホットルミネッセンスのオリジンは不明である。

β 中心は層間をへだてた最近接 C_N 対と考える。発光スペクトルの変わった形状、固有励起帯の二重鏡映構造、タイプ 15 での大きな高エネルギーシフト、そして極めて特徴的な減衰特性、と材料は揃っており遠からずモデルは固まると思う。圧力効果、R 相についての研究が重要と考える。

γ 中心は C_N と C_B の最近接会合中心と考える。面内か面をへだててか不明である。それによって対称性が結晶のそれから著しくおちて格子フォノンの状態密度が光スペクトルに出ているというのが現在の解釈である。

ここで三つの非発光中心と水素の効果にふれる。先ず C_B であるが図のようにドナー的中心を作っている。これに関連して二次元的ドナーを形成しているとするのが一つの解釈である。尚タイ

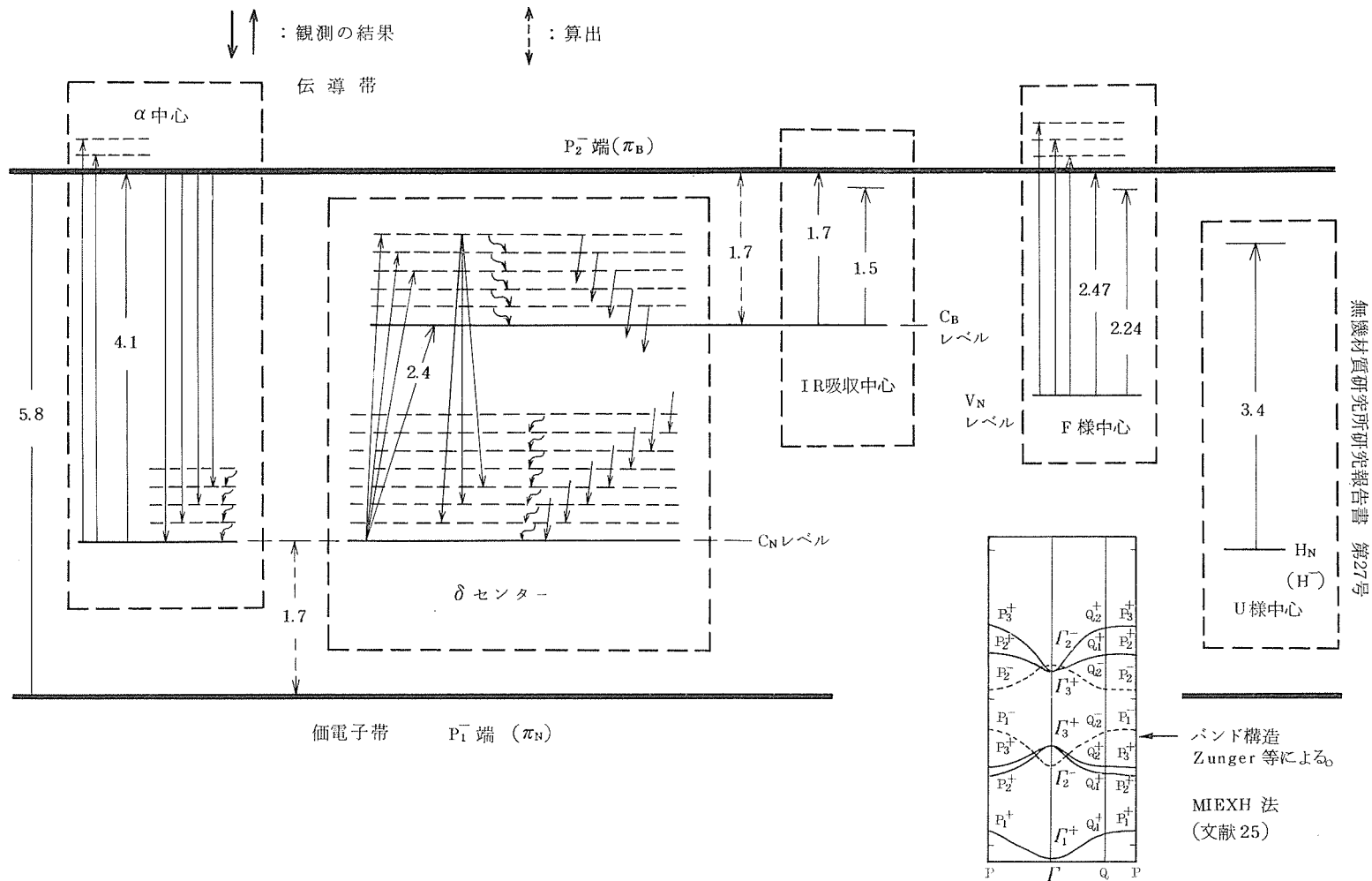


図14 光中心の準位と遷移のモデル. β , γ 中心については示していない

Fig. 2でこのように考えた C_B 吸収が観測され、EPR が観測されるには少なくとも $C_B > C_N$ でなくてはならない。Bは揮発しにくくHに促されて初めて C_B が生ずるものと考えられる。また少なくとも C_N 量分の C_B はイオン化している。これが δ の発光準位となると考える。

F様中心は吸収の解釈として図のように考える。但し7.2.13に記したような問題がある。それは α の場合と同様である。また、Katzir 等¹⁶⁾とZunger¹⁷⁾の計算によるとその深さは1 eV 前後である。これは光励起後の格子緩和によるとしては大きすぎる。一つの解釈は光学的には σ バンドへの遷移を見ているととるものがあり得る。一方7.3.4に記すようにF様中心の励起状態は大きな無輻射遷移確率を持っている。それは大きな格子緩和によるポテンシャル曲線(基底、励起状態の)の交叉によっているとすると理解しやすい。このこととあるいは関係すると思われるが、F様中心は励起電子に対し大きな電子吸収体になっていると思われるふしがある。U様中心の生成とその光分解が、 δ 発光の生成、消滅と関連していることの一つの解釈である(但し前述のようにHは C_B の生成にも寄与していると思われる)。これに関連して粒周辺のダングリングボンドのコンペンセーションの問題を考える必要がある。かようにF様中心についても問題は多い。U様中心、そのFとの光変換等7.2.14に記したとおりこの点赤外吸収等の確認は必要である。

δ の起源に不定要素が多いことはすでに述べた。図のようにホットモデルをとる時、その電子遷移に関する一つの解釈は C_N と C_B の一層面内のドナー・アクセプターペアによるとするものである。197 meV プログレッションとして現われている三つの構造の位置と強度の大まかな順が5, 6, 7, シェルの D-A pair としてよく合う。このモデルでは C_N , C_B 間の no フォノン遷移を 2.423 eV の吸収としている。但しその発光は見えない。これは問題ではある。 δ で説明を必要とする事実としては O—O 線のことも δ'_{m10} , δ'_{m11} の振動のことがある。更に例えば δ'_{m10} , δ'_{m11} から始まるやはり 197 meV のプログレッションの強度分布がまるで δ_{m00} からのと異なること、カソードルミネッセンスしないことにも説明が要る。

EL, 長残光, カソードルミネッセンスに現われるスペクトルの起源は何であろうか。これこそ酸素中心ではあるまいか。電子線刺激で容易に光ることがはっきりしたので説明は容易になったといえるだろう。

7.2.23 応用性と知見の活用について

Cによるルミネッセンスの発光波長, 高温発光性, 高速応答性の活用について考察する。すでに三つの用途について検討して、やはり電場, 中性子, 電子線でCによる発光を効率よく励起できればそれぞれ具体的な用途にすぐつながると考える。そのいずれにおいても試料の劣化特性から考えてタイプ I の α 発光が一番活用性がありそうである。結果はいずれも否定的であった。この点でどうしても問題になるのが 440 nm にピークを持つ大きな山形の発光の起源である(X帯と呼んでおく)。これはほとんど確実に欠陥によるものである。そして前節に記したようにOが疑わしい。このバンドを除くことができ、 V_N とか他の未知の不必要な欠陥を処理し粒周辺を処理した場合(むしろ有利なように修飾できればなおよい)、 α が EL しない、シンチレートしない、電子線発光しないとはいえない。

以上の用途の他にもこの材料の特長を利用した可能性は発光材に限らず光化学的な利用も含めもっと研究されてよいと思う。

ここで得た知見は hBN を扱い純度を問題とする場合何かの足しになるであろう。C, H, V_N , Oはこの物質の重要欠陥であり通常存在する形の材料には多少なりと含まれているに違いない。

7.2.21 まとめ

本節の結果を要約する。

- (1) hBN に炭素あるいは炭素と水素がドーパされた場合に生ずる光スペクトルの全ぼうが明きらかになった。
- (2) スペクトルを電子準位対の別、欠陥の別に対応するよう分類した。最低4種類のCの関与する発光中心、最低5種類の非発光性の欠陥とそれ等に対応するスペクトルが見出された。
- (3) ルミネッセンススペクトルと EPR スペクトルの関係を明きらかにした。
- (4) 少なくとも2種類の発光について知られていた高温発光性が確認されスペクトルの温度変化

- がとらえられた。
- (5) 発光は何れも高効率で高速応答性を有する。
 - (6) 研究期間延長の課題に関連して、かかる発光の応用性を検討した結果その特徴の活用のため更に研究すべき点を示した。
 - (7) 2章にあるように蛍光体の製法の要点が分かった。
 - (8) 発光機構について考察し一応のモデルを得、問題点を明らかにした。

7.3 窒化ほう素の格子振動と電子格子相互作用

7.3.1 はじめに

無機結晶のなかで結晶構造が層状であるものは多数知られている。そのような結晶では構成している原子を相互に結合する力は層内と層間とで一般に異なっている。hBNは図1に示すように黒

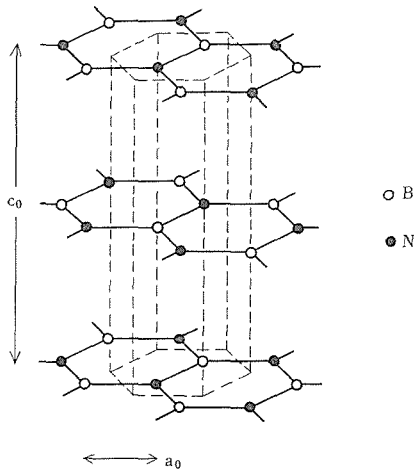


図1 hBNの結晶構造. 点線で囲まれた六角柱は単位胞を表わす

鉛とともに構造が最も単純な層状結晶であるので、層状構造に関連する物性の研究に適する。なかでも格子振動は周知のように原子間結合力と密接に係わっているため、hBNの格子振動の研究は結合力の異方性およびある種の弾性的性質の評価などに有効と考えられる。

結晶中の電子は結晶の格子の変位または振動と相互に影響しあっていることはよく知られている。しかしながらhBNは各々の層が内部積層をもたない単純層になっており、しかも層内で面方

向に極性を有するという特異な結晶であり、そのような結晶中での電子格子相互作用はほとんど調べられていない。

以上の点を考慮して、当研究グループで作成されたhBN単結晶およびよくアニールされた高純度粉末試料を用いてラマン散乱とその圧力依存性について研究した。単結晶については吸収スペクトル等を調べ、粉末で得られた対応するスペクトルデータと比較検討した。更にvibronic couplingについて考察した。

7.3.2 格子振動

hBN結晶の単位胞は二層にまたがり、B原子とN原子を2個ずつ含む。その振動スペクトルは黒鉛のそれと同様に層状結晶に特有な効果に注目して約20年以上前から調べられてきている⁹⁾。それは比熱との関連等^{9,10)}において重要であるが、ここではそれに触れず、ラマン散乱等に関連してブリュアンゾーンの中心Γ点近傍における振動モードを扱う。

図2に8種類のモードとそれ等に対する既約表現を示す。AとBは1次元、Eは2次元表現に属するモードである。これ等の中でラマン活性のモードは表現E_{2g}に属する(7)と(8)である。振動(7)においては、各層で隣接する原子の間隔が変化す

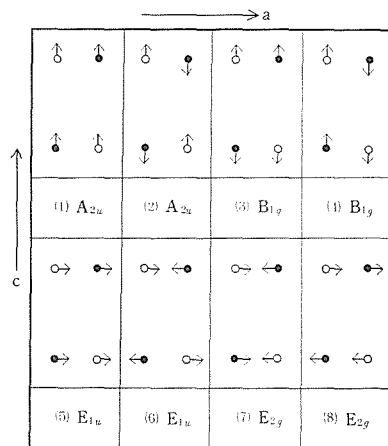


図2 hBNの長波長格子振動モードとそれらの既約表現。○印はほう素原子を、●印は窒素原子を表わす。各枠内で上方の二原子と下方の二原子は隣接する原子層に属している。矢印はある時刻における原子の変位の方向を示す。欄外のaとcは結晶軸の方向を表わす

る。これに反して振動(8)においては、個々の層が一体となって動き、隣接する層は互いに逆の方向に剪断運動を行なう。hBNにおける原子間結合力はかなり異方的で、層内では強く、層間では弱いことが定性的に知られていた。振動(7)と(8)はそのような異方的な二種の原子間結合力のそれぞれを反映している。振動(7)の波数は Geick 等⁷⁾によって 1370 cm^{-1} と求められていたが、モード(8)については低波数という予想があるだけで観測されていなかった。

本研究においては、Nemanich 等³⁵⁾と独立にこの低波数モードをラマン散乱により観測した³⁶⁾。単結晶のラマン散乱スペクトルの一例を図3に示

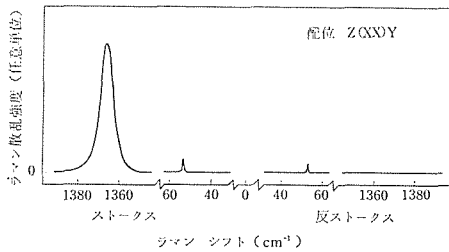


図3 hBN 単結晶のラマン散乱スペクトル。励起線波長は 514.5 nm 。温度は室温又はそれよりやや高め。分光器スリット幅は約 1 cm^{-1}

す。波数約 53 cm^{-1} における線がこの低波数モードに対応している。結晶方位と光の伝播方向と偏りの方向を適宜選んでラマン線の消長を調べることにより、この低波数モードを E_{2g} と同定した。このモードにおいては先に記したように各々の層がほぼ一体となって動くが、これと同様のモードは他の幾つかの層状結晶について観測されており、Zallen 等³⁷⁾によって rigid-layer modes と名付けられているモードの中で shear-type (剪断形) に属する。

最も単純化した異方的なスプリングモデルによれば、hBN の二種のラマン活性モードの波数はそれぞれ層内の隣接原子間に作用する力の定数と隣接する層間に作用する力の定数（但し単位胞半分当りで定義する）とに関係づけることができる。したがって hBN の結合力の異方性をこれにより評価できるが、それを行なった結果、多数ある層状結晶の中で hBN は黒鉛とならんで最も大きな異方性を有する部類に属することが確認された。

さらに rigid-layer modes の振動数は結晶のマクロな機械的性質の一つである弾性定数と簡単な式で関係づけられる。本研究では一軸結晶の shear-type modes の場合について表式を導き、 C_{44} の実測値のある結晶についてその表式の有効性を確認し、さらに C_{44} の実測値のない hBN についてその近似値を $6 \times 10^9\text{ Nm}^{-2}$ と評価した。詳しくは文献38を参考にされたい。

7.3.3 ラマン散乱の圧力依存性と結晶の結合力異方性

周知のように BN は高圧力下で相転移し、高圧形の BN は実用上重要であるので、hBN の各種性質を広い圧力領域で調べることおよび相転移の近傍での変化をとらえることを目標にして研究を行なった。種々の制約によりほんの一部分を試行したにすぎないが、その概要を以下に記す。

近年ダイヤモンドアンビルを用いて高圧力下の物質の状態および各種性質、更にはそれらの変化が盛んに研究されるようになった。本研究では多数ある無機結晶の中で BN の占めるユニークな「位置」をふまえ、7.3.2に記したラマン散乱にこの方法を適用することにより結合力の異方性を広い圧力範囲で調べた³⁸⁾。

先に記したように hBN は二種類のラマン活性モードを有する。一方は高波数で、層内の強い結合力を反映し、intralayer mode とよぶことがで

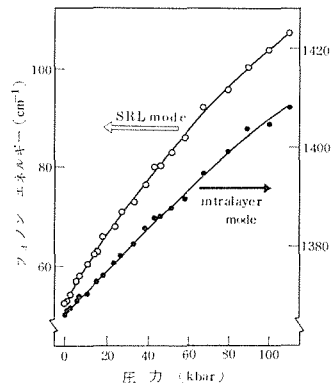


図4 hBN におけるラマン活性フォノンのエネルギーの圧力依存性。測定温度は室温かそれより多少高い温度。白丸は shear-type rigid layer (SRL) mode (図2の(8))に対応し、黒丸は intralayer mode (図2の(7))に対応する

きる。他方は低波数で層間の弱い結合力を反映し、shear-type の rigid layer mode (SRL mode と略す) である。図4にその二種のフォノンのエネルギーの圧力依存性を示す。intra layer mode と SRL mode の振動数をそれぞれ ω_0 , ω_1 と記すと、1気圧において ω_1 は ω_0 の約 $1/26$ とはるかに小さいにもかかわらず、加圧に伴う ω_1 の増分 $\Delta\omega_1$ は ω_0 の増分 $\Delta\omega_0$ を上まわる急速な変化を示している。相対変化量、即ち $\Delta\omega_1/\omega_1$ と $\Delta\omega_0/\omega_0$ とで比較するとその違いは極めて大きい。このように大きな相異は両者のモードの性格からみて当然といえよう。結晶の結合力異方性のめやすとなる量として何を選ぶか任意性があるが、測定量から簡単に得られる次の量 α を異方性定数と定義する。即ち

$$\alpha = (\omega_0/\omega_1)^2$$

この α の圧力依存性を示したのが図5である。

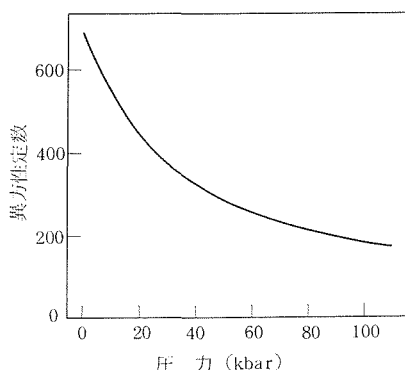


図5 hBN の結合力異方性定数の圧力依存性。二種類のラマン活性モードの振動数の自乗比を異方性定数とした

1気圧から11万気圧にかけて3割以下に減少するが、それでも11万気圧においてなお異方性定数は200に近い。ラマン散乱強度の圧力依存性とモード=グリーンナイゼン定数に関しては文献38を参照されたい。ところで7.3.2においてshear-type rigid layer mode の振動数を用いて弾性定数 C_{44} を評価できることを記したが、高圧力下における弾性定数の測定は簡単ではないので、この振動数の圧力依存性のデータから弾性定数 C_{44} の圧力依存性を評価するのは一つの有効な方法と考えられる。

7.3.4 単結晶の光スペクトルと電子格子相互作用

先に記したように、hBN 結晶は独特の単純な層構造を有し、類似構造をもつ結晶は黒鉛以外には知られていない。しかるに黒鉛は周知のように半金属であるのに反し、hBN は 6 eV 近いバンドギャップ=エネルギーを有する絶縁体である。したがって intrinsic な状態としての励起子・ポーラロンの研究、ないしは各種欠陥に局在する電子の状態および格子とそれらの相互作用等を光学的手法で研究するのに適している。主として粉末試料によるデータの解析で得られた結果³⁴⁾は第2節にまとめられているので、ここでは単結晶³⁹⁾で得た予備的な実験データについて検討する^{40,41)}。

図6は温度 2 K と 300 K における hBN 単結晶の吸収スペクトルを表わす。反射による補正を行っていないので、吸収係数の小さい領域における値そのものは正しくないが、波長とともに比較的急速に変化する成分を把握するには十分と考えられる。従来は良質の薄膜ないし単結晶が得られなかったので基礎吸収端の報告値にばらつきがあったが、この図によれば 2 K においてほぼ 5.8 eV ないし 5.9 eV であることがわかる。この値は2節において各種粉末試料の発光励起スペクトルより推定した値とほぼ一致する。この吸収端はバンドギャップに恐らく対応していると考えられるが、励起子吸収帯の低エネルギー側に対応している可能性も全く否定はできない。

基礎吸収端よりエネルギーの小さい領域にみられる各種の吸収帯は第2節に記された数種の粉末試料の拡散反射スペクトルにみられる構造とエネルギー位置はほぼ一致している。しかしながら粉末試料でみられる構造のすべてが出現しているのではなく、基本的には type I の粉末(ほぼ炭素不純物と窒素空孔だけが主要欠陥種と推定される粉末)でみられる構造が出現している。しかし温度 2 K で type II でみられる近赤外域の dips (へこみ) の一つに対応する吸収帯がでているなどの点で必ずしも type I 相当とはいえない。以下では二種類の主要な吸収帯を扱う。その一つは置換形炭素不純物の一種に由来する α 吸収帯の内、4.08~4.5 eV の領域であり、他方は以前から粉末で観測され窒素空孔によるとされている 2.1~3.5 eV の F 様の吸収帯である。炭素不純物は育成に用いた炉中のグラファイトサセプターに由来する。このことと窒素空孔の生成は粉末の場合の

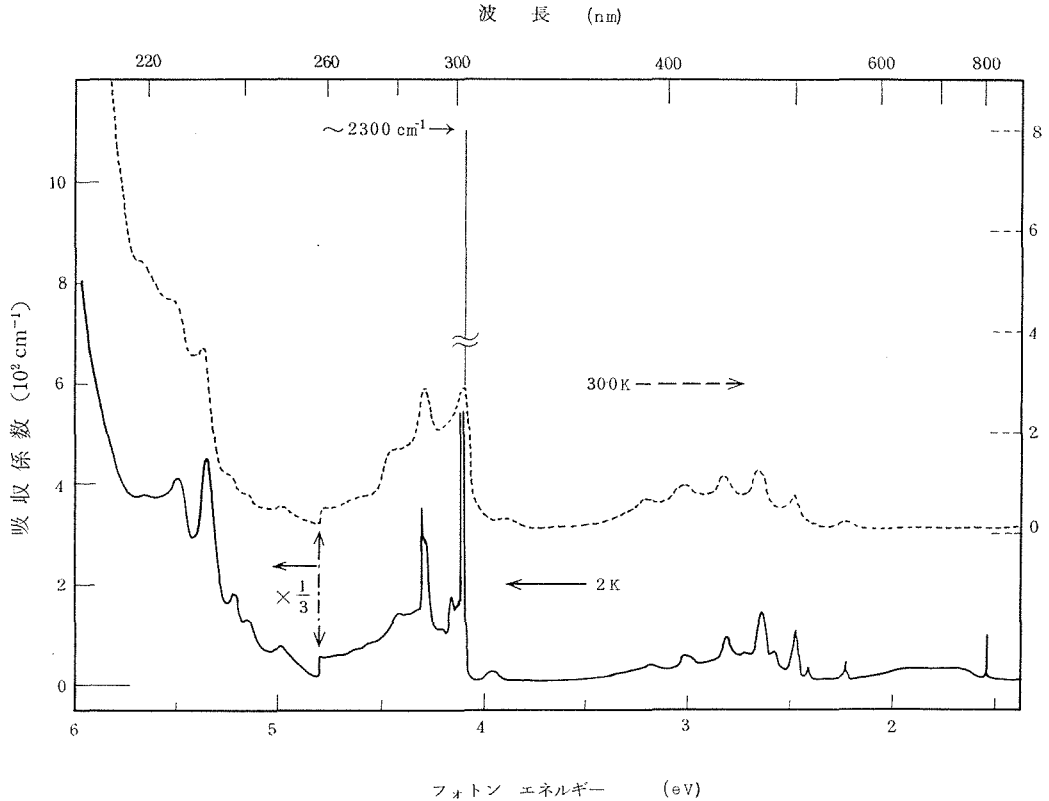


図6 hBN 単結晶の吸収スペクトル. 実線と点線はそれぞれ温度 2 K と 300K のデータに対応する. 波長 220nm 付近及び波長とともに緩やかに吸収係数の変化するような低吸収係数領域においては吸収係数の精度は荒い

それ等の生成過程から類推できる.

2 K におけるこれら両方の吸収帯にみられる構造のほとんどは第 2 節で粉末試料のスペクトルの考察から指摘されたように vibronic coupling によると考えられる. 約 4.095 eV に位置する鋭く最も強い吸収線は零フォノン線に相当し, その線よりわずかに 8 meV 程高エネルギー側にみられる線は恐らく圧縮形の rigid-layer フォノンに起源を持つ局在低波数フォノンの寄与によると推定される. 一方, F 様の吸収帯では零フォノン線の位置は約 2.48 eV にある幅広の線の付近と考えられ, 各々の構造の幅は広く, 主要部の線形はローレンツ形にかなり近い. したがってこの幅広の線の形状は inhomogeneous broadening によっているのではなく, 個々の中心に固有のものである. さらにその幅に対する寄与として低波数の rigid-layer 的なフォノンとの coupling ないし

は非調和項効果の分は小さく, 幅の大半は励起状態にある電子の寿命によっていると推定される. この寿命はかなり短く 1 psec 以下で, しかも低波数モードの一周期より多少短い. このように考えると F 様の吸収帯には鋭い形の零フォノン線に類するものがなく, しかも接近したサイドピークもなく, 全く α 吸収帯と対照的であることが説明できる⁴⁰. 第 2 節で指摘されたこの吸収帯の特徴としてさらに, この吸収帯内の光を試料にあてた場合にルミネッセンスが観測できないことも, 発光遷移確率を上まわる確率を有する無輻射遷移過程を考慮し, 励起状態の寿命の短かさがそれによっていると考えれば定性的に上に述べたことと対応する. しかし今後より詳細な研究が必要と思われる. 吸収スペクトルの温度変化等を含め幾つかの点についてはここでは触れない.

7.4 新しい分光装置

7.4.1 緒言

例外も少なくないだろうが、実験的研究において何かある問題に新たな発展のための奥行を見出すとか、あるいは新しい側面を切り開こうとするときには、往々にして新しい実験装置の開発ないし既知の装置の新しい組み合わせなど趣向を凝らすことが必要になる。当所の光物性研究部門のなかではこれまでに、主として汎用性の高い通常の分光実験設備が逐次ととのえられてきた。やや伝統的色彩の濃い設備の範囲内でもまだ少くとも数種の重要な装置が欠けているとはいうものの、近年の光物性研究の進歩を考慮するとき、各種の重要な問題に新しい側面から新しい装置またはシステムを用いて踏みこんでいく必要を痛切に感ずる。ここではそういう流れの中で採りあげた二種類について記す。これ等を導入した直接のきっかけは hBN の研究であった。ここで特にピコ秒分光系の必要性を説明する。hBN についての必要性は 7.2 に記した。hBN に限らず発光材開発の基礎研究として励起状態消滅の全過程の解明が必要でそのためにはピコ秒 ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$; 光が真空中を 0.3 mm 進むのに要する時間) はおろか、もっと短い時間分解能が必要と予想される。しかしとりあえず世の中で普通に得られるようになっている ps までの分光は可能にしたいと考えていた。高分解能電顕の必要は素直に受け入れられてもピコ秒分光の装置はごく特殊な単なる物性研究機器としか思わぬ人が多いらしいのは不可解なことである。材料関連の目的への指向と追求を理解されたい。機能材料では大方向かの励起状態の緩和の過程であるところの現象を利用している。良い材料を得るにはその緩和の過程を知ってそれを目的に合わせて制御するように材料を作らねばならない。ピコ秒分光では励起エネルギーと検出エネルギーを光の波長で選んで、探る対象の状態を選択し、状態の時間変化を ps の前後まで見るいわば時間の尺度の超顕微鏡というべきものである。発光材の光励起緩和過程だけをとってもいろいろあって特性時間もさまざまである。われわれのシステムは ps 台が測定できるだけでなく、それより長い時間変化ももちろん測定可能である。ps 台でどんな現象があるか。例えば伝導帯中高

く励起されたキャリアが帯の底へ落ちて来る過程——多くの発光材の励起過程の一例と考えてよい——、発光中心や分子で高い励起状態から発光状態や最低電子励起状態へ至る過程——発光の励起過程——等がある。発光材では発光準位から後の過程あるいは準位のエネルギー分布そのものの知識に比べ励起が発光準位に至るまであるいは、その過程の特性時間分布はよく分かっていない。われわれのねらいの一つはこうした問題である。かかる見通しに立った研究への着手をするきっかけとなった hBN ではこうした問題、そのための装置系の設計等から見て好適であったと思う。ほとんど手をつけられてなかったこともあるが、強い結合と強い異方性が問題への接近をやすくしている系と考える。われわれのも一つの目標は光化学的な反応の問題である。直接光イオン化——これは光励起過程同様光振動の周期のオーダーで起こる——でなく光吸収後結合が変化する光化学の反応の初期過程もこの時間範囲である。hBN : H の光解離も対象になるはずである。

その他いわゆる材料キャラクタリゼーションに關してもさまざまな応用が考えられる。人口稀薄を乗り越えてこれ等を実行できる方法を授かりたいものである。

7.4.2 時相関光子計数法とピコ秒パルスレーザー光源

ピコ秒分光の装置は ps の時間幅の光パルスを作るレーザー光源とそれを物質にあてることで生ずる状態の変化をやはり光強度の時間変化としてとらえるための観測系とから成っている。両者それぞれさまざまな方式があるが、われわれの選択は次のとおりであった¹²⁾。先ず光源である。(i)発生し得るパルス幅ができるだけせまい。(ii)使える波長域はできるだけ広いこと。現象探求より材料の開拓のためにはさまざまな材料に対応するために必要。当面の対象 hBN も丁度それを必要としている。(iii)パルスのピーク強度は低くて、できるだけ通常の光励起条件に近いことが望ましい。これから必然的に高速くり返しパルスとして所要の検知パワーを得る必要が生まれる。(iv)人手が極小ゆえ、市販品があれば極力それを利用する。これに適合するシステムは計画時点ではなかったが既存のイオンレーザーを基に以後改良を加える方針で導入を進めると前後して要

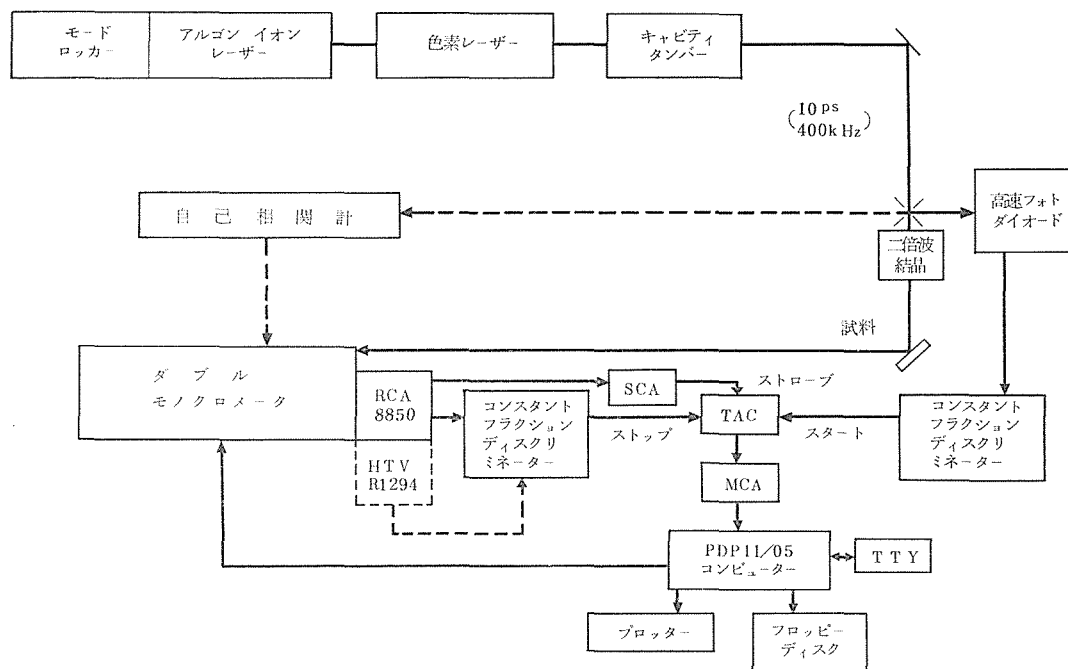


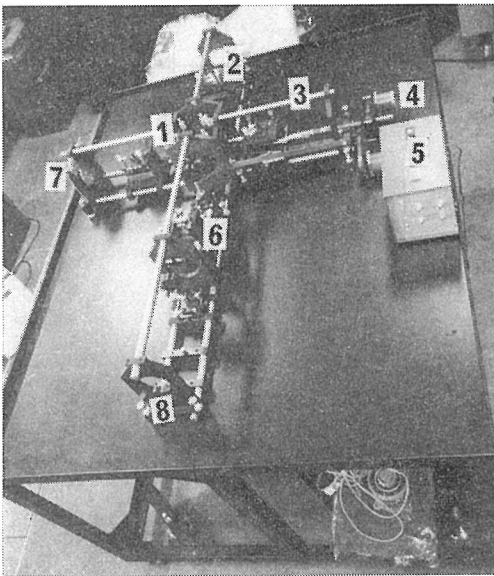
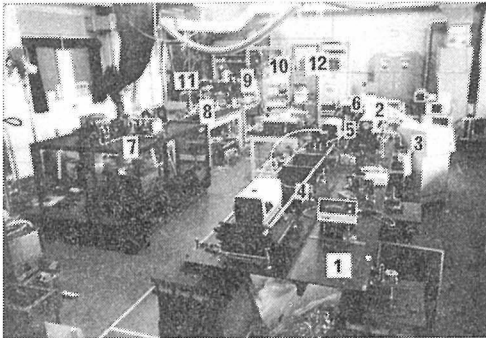
図1 ピコ秒時間分解分光装置（ピコ秒パルスレーザー光源と時相関光子計数装置）の構成

求に適合するシステムが市販となり、後に示すシステムで結局それを実現できた。但し必要な波長を得るには特注のミラーを多く必要とした。実用発光材の研究には極紫外光が必要となるが当初からそのことを考慮して増幅と波長変換を行なう計画はある。現在もそのためのシステムを検討中である。システムの大枠が決った後も、一つの選択は初段レーザーをアルゴンにするかクリプトンにするかであった。結局アルゴンとし、その結果必要な波長を得るのに色素のタンデムシステムが必要となった。アルゴンを選んだ理由は、レーザーの信頼性がクリプトンより高いようである、一本の発振線の出力がクリプトンより高く短波であってその2倍波も含めた利用価値が見込まれる、そしてタンデムポンプによりサブピコ秒パルスの発生が見込まれること等である。さて観測系であるが、光源を上記のように選ぶとおのずと限定を受ける。結局、時相関単光子計数系を選択したがその理由は以下のとおりである。(i)時間分解能は通常サブナノ秒(100 psのオーダー)であるが極めて弱い光を測れる。(ii)測定精度が高く、ダイナミックレンジが広い。(iii)微弱信号一切の処理システムとして使えるし、またそれを導入する機会があった。そして実際 ps あるいはサブ ps の

測定にはその都度工夫すればよからう。原理的には発表されている方式がある。とにかく自己相関計をそれに使えるようデザインしておく方針をとった。

図1にシステムのブロック図を示す。図には示していないが色素レーザーは2段分あり必要に応じてそのように使う。図2にシステムの写真を示す。本稿執筆時点までアルゴンレーザーは本来の大型でなく5Wクラスのものキャビティを延長して用いたため、当初計画した波長がカバーできず7.2に記したように導入目的であったhBNの問題の一部に関する実験を終えていない。取得したデータの一部はすでに7.2.10に示してある。これの刊行時点には計画どおりに完成しておりその性能は次のとおりのはずである。光源の波長域(2倍波も含め)~230 nmから~940 nm, パルス幅1 ps 弱から10 ps, 1 shot からくり返し80 MHz(段階的), パルスピーク出力は最大で数kW。単光子検出系の時間分解能は生データで600 nm付近で~400 psから~700 ps, 300 nm付近で~1400 ps。但し後に説明するように100 ps近い分解能を得る場合がある。

なお、この実験系は、例えば以下のような用途も持っている。レーザーはパルス動作させないで



A: 全体 (1: 簡易除震光学台, 2: アルゴンイオンレーザー [モードロッカー付], 3: 同電源, 4: 色素レーザー [第1段], 5: 色素レーザー [第2段], 6: キャビティードラムパー, 7: 光遅延路付自己相関計 [B参照], 8: 試料台等, 9: ダブルモノクロメータ, 10: フォトマル電源, 定常測光用電子機器, 11: フォトマル, 12: TAC 等パルス電子機器, MCA, ミニコン).

B: 自己相関計 (1: 光路分割部, 2: バイアス光遅延路, 3: 走査光遅延路 [2段: 粗, 密], 4: パルスモーター, 5: パルスモーター電源, 6: 2倍波発生器, 7: 光入射口, 8: 光出射口 [光検出器へ]).

図2 ビコ秒時間分解分光装置 [図1参照]

も使用できる。パルス動作の場合も高速くり返しであるので、多くの測定で定常的光源と見做して使用できる。要するに、広い可変波長のコヒーレントな光源であり、高輝度光源である。二波長以

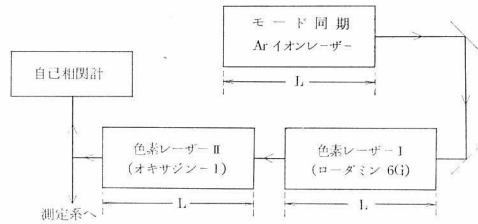


図3 タンデム励起によるピコ秒パルスレーザー光源、3種類のレーザーの共振器の実効長さはすべてLに等しい

上の同時発振も可能である。ミニコンを中心とするエレクトロニクスは時相関をとらない光子計数法による微弱光測光の他、各種計測器出力信号の時間積算平均化によりかかる計測器の被測定量を微弱なものまで測ることを可能にしてくれる。なお、時間分解分光装置としてはルミネッセンスの他、吸収、ラマン散乱等の測定も可能である。ラマン測光では蛍光をかぶっている条件下での測定が可能となるし、高温の熱輻射をさげその測定の外、時間的に構造変化する化学種の追跡が可能となる。多くの人の参加によりこうした性能が生かされることが真に望ましい。

ここで簡単にタンデム方式で行なった実験と検出に最近市販されたマイクロチャンネルプレート (MCP) フォトマルチプライヤーを用いた場合の性能に関する実験について記しておく。各色素の発振波長域は限られており色素の励起には固有の有効な波長がある、アルゴンレーザーを基に赤外の色素を発振させるには先ずローダミン6G (Rh 6G) を発振させそれで赤外の色素を励起する。波長拡大が当面の目的だったがパルス幅が短くなればそれは結構である。実際パルス幅をせまくするためタンデム方式を行なっている報告はあった。われわれは実際アルゴンレーザーベースで赤外色素——オキサジン I を先ず試行した——の短パルスを出せるか、そのレーザー特性はどうかについて実験を行なった。図3に実験のブロック図を示す。

この実験⁴³⁾の目的は必要な波長を得るという当面の実用上の必要で作られている系を素材に将来必須となることが見込まれる 10^{-13} ps 台の光パルス安定に得る方法として2台の色素レーザーの直列同期励起が有効か否かを見ることにあった。同期励起は、ps 台の光パルスを作るのに必ず利用するモードロッキングという現象を起こさず方

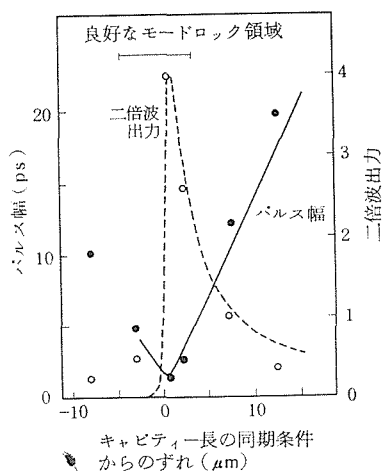


図4 タンデム励起レーザーパルス特性。オキサジンIレーザーのパルス幅：実験(黒丸)と計算(実線)，と出力(自己相関計の二倍波出力として測定したもの)：実験(白丸)と計算(点線)

法の一つであり、キャビティー中を往復する光の周期に合わせて励起する方法である。励起光はこの場合モードロックされたアルゴンイオンレーザー光で幅 ~ 100 ps, 82 MHzである。それでRh-6 G色素レーザーが同期励起され、幅 ~ 5 psで同じ周波数である。それでオキサジンIを同期励起する。同期はレーザーのキャビティー長を変えて行なう。検討したのは同期の精度が出力パルス幅と出力に及ぼす効果と、それが、こうした動作の理論で説明できるか否かである。図4に実験の結果を示す。得られた最も短いパルス幅はFWHMで0.7 psである。これは不確定関係で決まる限界(レーザー光の波長幅で時間幅には限界がある)にかなり近い。パルス幅も出力も同期の変化には極めて敏感である。マイクロオーダーのキャビティー長変化が出力とそのパルス幅を変える。実際は系の状態はその程度には安定であり動作の安定性も悪くなく充分実験に使える。この結果をKim等⁴³⁾のたてたモデルで計算した。図4の実線と点線はその結果である。実験の結果をよく再現できる。

時相関単光子計数法の時間分解能は通常フォトマルの中の電子走行時間のバラツキが決めており、更にそれはカソードの光電子の初速の分布にも依存するため波長依存を持っている。われわれのシステム自体特別なものでないので値はありふ

れたものであるが、580 nmで700 ps, 300 nmで1400 psが観測時間分解能の尺度と考えるとよい装置系の応答時間である。これが改善されればわれわれのような方式は全体として文字どおりピコ秒分光のシステムたり得て、しかもかけがえのない利点——微弱測光(ピコ秒領域の発光現象では不可避でもある)、高精度、広ダイナミックレンジを持つことになる。そこで最近発売されたMCP増倍の高速フォトマル(HTV-R 1294)を使ってみた。結果は次のとおりであった。(i)観測時間分解能は少くも160 psであり、これはプリアンプの改善で100 psを切るまでになると見込まれる。(ii)分解能は全く波長に依存しない。これはTACを中心とするエレクトロニクスの分解能が決めていると思われる。(iii)但し、使えるダイナミックレンジは e^2 以下であり球固有の望ましくない信号が決めてしまう。(iv)したがって従来型のフォトマルの併用が必要である。(v)球自体、エレクトロニクスともそのように目標を置けば改善可能と見込まれ、少なくともそれによって100 psを割る、波長によらぬ観測時間分解能が得られるものと見込まれる。

7.4.3 光音響分光法

ここ5年程の間に少しずつ普及しつつある分光法に標題のそれがある。粉体や焼結体等透光的でない試料で吸収スペクトルに相当するものが得られる点当所向きである。発光励起スペクトルと比較して無輻射過程を研究できる。薄膜の評価に使えるそうである、等から導入を意図し少しばかりの試行を行なった。またその方法の概要を勉強した⁴⁵⁾。現在作製した高感度の試料セルが利用者待ちというところである。手短かに以下にこの方法(PAS: photoacoustic spectroscopy)の特徴を紹介しておくが詳細は文献45あるいはそこに引用されている文献にも当たっていただきたい。

通常、物質に吸収された光エネルギーは、もしそれがその物質の熱輻射光子エネルギーより大きく、かつ構成原子の移動や光化学反応が起こらない場合には、ルミネッセンスとして放出される分以外は熱に変化して散逸する。試料を照射する光を断続すると、試料から出る熱が試料と接するガスの周期的圧力変化、即ち音として検出できる。その音響出力に対する光による励起スペクトルは吸収エネルギーから発光に費やされた分を差

引いた部分のスペクトルに相当している。この方法は表面吸着層の吸収スペクトルを得るのに有効なことが指摘されている。PAS 信号は物質因子として吸収係数、無輻射効率、熱拡散率等に依存し、測定系因子として光断続周波数、試料層の厚さ、試料基板の熱拡散率、光と検出信号の位相差等に依存する。系の設定値、データと因子間の関係から試料体の種々の量が求まるが、薄膜の場合もさまざまな応用が考えられる。例えば位相差設定による基板特性との分離、非透光基板の場合の吸収データおよび熱因子を含むことを利用しての膜の熱特性の評価等々である。

いわゆる PAS は非透光体の吸収スペクトルの取得に用いるとして、われわれの関心は、ピエゾ素子あるいは超伝導高速応答ポロメーターを検出器としてパルス光源と組み合わせ無輻射過程の微視的機構に立ち入ることである。

7.5 おわりに

7.5.1 本章の研究の意義

本章の研究の意義を関係のある分野毎に考察し併わせて当初の目論みあるいは問題設定に対しどの程度のことを成し得たかを考えてみたい。

(1) 材料科学一般からみて

ユニークな化合物の特徴の顕著なものを提供した。ルミネッセンスの他、結合の異方性が化合物中最大なることを具体的に示した。C とのユニークな組み合わせの認識を得た。

(2) ルミネッセンス研究からみて

新しい発光中心の発見、二つの記録的特性の確認（高温発光性）と発見（高速純輻射減衰）。バンド構造で物性が決まる意味での無機物と、対称性に近縁関係があり、分子量が近く、共役 π 電子系が重要な意味での芳香族化合物のルミネッセンスの中間的対象との認識と、ルミネッセンスの重要な三過程、輻射、無輻射、振動緩和の三者の固体状態での好適な研究対象としての認識を得た。

(3) 欠陥物理から見て

今後の研究でより鮮明に、層状化合物の欠陥の性格、あるいは無機、有機の欠陥の問題の中間的性質が出るだろう端緒を作り得た。

(4) 固体化学から見て

2.2に片りんがうかがえると思うが層間を介する反応に何かありそうである、あるいは粉体の表

面処理にあたり、hBN では周辺を処理すると主なところはすむであろうからそれと性質のからみで何か出そうであるとの感触を得た。

(5) 新材料開発の立場から

幾つかの具体的な芽があることを示した。発光材、光化学触媒、特殊電子材としての可能性を示し、更にこの材料からの類推で他で生かせるヒントを得た。

(6) 当初の問題意識から見て

大ギャップ性はルミネッセンスの α 等は正にその結果でありこれが EL すれば文句はなかった。高速応答性も高温発光性も言ってみればそのたまたものとみなせる。また確かに高温電子材料である。膜、人工超格子材との関連ではどうか。hBN 自体の単結晶性膜作製は困難のようであるが議論した三つの応用に限っても膜が得られれば申し分ないと考えている。人工超格子材との関連では、hBN 自体モノレヤーの層格子だが直接関連ある成果はない。但し高速発光性のことで二次元励起子が著しい振動子強度増大を起こすことの理論を知り人工超格子構造での実現を思考することがあった。

(7)高温発光性の原因。直接の解決はなかった。しかしそれがきっかけで生み出したものは装置系を含め研究の大きな部分を占めた。元来かかる問題は発光機構の解明の結果として解明さるべきもので、それは遠くないはずである。

以上の外、研究に伴い学んだものは非常に沢山あり（対象が特殊で、あまり研究されてなかったため必要にせまられた）、研究に従事した者にとってそれは大きな意義があったのは確かである。

7.5.2 今後に残された問題

項の題目に対する解答はある意味ではきりのない問題である。ここでは意図しながらできなかった問題とそうでなくとも重要と考える問題を記しておくことにする。

(1) 励起緩和の研究。強い異方性が問題への良い舞台を提供している。輻射、無輻射、振動緩和ををいねいに T、P の広い領域に亘り解明することの意義は大きいと考える。現在設備はそれを可能とする状態になった。理論家の協力が必要である。

(2) 閃亜鉛鉱相とウルツ鉱相への転移の過程の原子レベルの状態変化をルミネッセンスを中

- 心に分光学的に観測する。
- (3) 本研究で登場した光スペクトルの起源を確定すること。単結晶による実験と理論的検討が必要である。
- (4) 光伝導の精密な測定が重要と見込まれる。これは固体物理上興味ある結果をもたらす可能性がある。(3)と関連し、次項とも関連するが、本研究を通じ素直に理解しにくい事実はこのことに関係している。
- (5) 7.2.20に記した線の研究。応用上非常に重要である。
- (6) (1), (5)との関連で電子線刺激の発光応答。位相法が有効であろう。
- (7) 単結晶による真性物性の研究。励起子問題、SORの活用によるバンド構造の解明。
- (8) 単結晶、粉体のいずれにせよ、より高純度な材料の合成。hBN格子はCとか軽元素以外は排除する傾向があると考えた。ある程度その傾向はあるにしても、2節で記したとおり、やはり高純度化に手をつけるべきである。粒の周辺処理の問題を含めて解決すべきである。単結晶を大きくし、欠陥を制御することは今後の問題である。
- (9) (3)と関連するが、光中心のモデルを芳香族化合物をモデルに考えてみる。
- (10) (8)のベースとして2.2の問題、欠陥の物理化学を完成させること。
- (11) U様中心の光分解機構の解明とその応用性の開発。この種の問題はアルカリハライドで盛んであるが、この系も単純で意味があるのではないか、Hがからみ着色がからむので応用につながらないか。
- (12) 以上に指摘した問題点は既存の物性論の範囲で素直に理解できるものが大部分と思われるが(1), (4)あるいは局在性と非局在性の問題に関し、新しい高度な理解を要するものがあるようなのでこの点の抽出に特に留意すべきだと考える。これは(5)のように応用の成否にも関係していると考えらる。
- (13) 以上は科学上の問題であり早晩解決される問題であろう。しかし基礎的に価値ある問題点や新材料としての可能性がありそうなことが分かり、それ等を極める道が見え始めた

ところで順当に研究を継続しにくくなるのは如何にも惜しいことである。材料科学における壁の打破はかかるきっかけをものにしてゆくことで行なわれるのではなかろうか。そう考えると科学外にも解決されねばならない問題が多いことに気付く。我々には力の及ばぬことで、関係者の深い理解に待つべき問題が多い。

本章の研究もそのような理解の下で順調に進展させ、よく実らせたいものである。

7.5.3 謝 辞

グループ外でここに記す方々の御協力を得た。深く感謝します。

塩谷教授外物性研往時の光物性部門の方々には時間応答特性の予備実験を行なうに際し援助下さり、われわれの系導入に関し助言を受けた。東工大福田助教には研究の初期に助言を受けた外時相関係の導入に相談に乗っていただいた。阪大榊田教授にも系に関し助言を得た。筑波大後藤教授には研究への理解と激励を受けた。日立中研山元明博士にはカソードルミネッセンススペクトルの測定をお願いした。

所内では、月岡正正にEPR測定上、岡井敏、福長脩、佐藤洋一郎、山岡信夫には圧力効果測定上、岡村富士夫には単結晶の構造決定上、それぞれお世話になった。南不二雄には時間分解分光系の始動、運転、コンピューターによる情報処理の実行において人員上の空白を補って余りある協力を得、研究を進めることができた。それなしには、尚数年の研究の遅延をまねいたことであろう。

参 考 文 献

- 1) S. Larach and R. E. Shrader, Phys. Rev. 104, 68 (1956).
- 2) E. Tiede and F. Buescher, Ber. deut. chem. Ges. 53 B, 2206 (1925); E. Tiede and H. Tomascheck, Z. anorg. allg. chem. 147, 111 (1925).
- 3) R. S. Kirk, abstract of U. S. domestic conference on crystal growth.
- 4) R. Taylor and C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65, 834 (1952). 初期の「物性論研究」に有山兼孝, 間瀬正一の計算あり, Prog. Theor. Phys. 12, 244 (1954); E. Doni and G. P. Parravicini, Nuovo

- Cimento A 63, 117 (1969); J. Zupan, Phys. Rev. B 6, 2477 (1972); M. S. Nakhmanson and V. P. Smirnov, Sov. Phys.-Solid State 13, 752 (1971); and 13, 2763 (1972); A. Zunger, J. Phys. C 6, 76 (1974); 6, 96 (1974).
- 5) 最近のもののみ記す。それ以前のはこれらに引用されている。Chr. Beyreuther, R. Hierl and G. Wiech, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1081 (1975); A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, Phys. Rev. B 13, 5560 (1976); F. C. Brown, R. Z. Bachrach, and M. Skibowski, Phys. Rev. B 13, 2633 (1976); U. Buechner, Phys. Status Solidi B 81, 227 (1977).
- 6) G. F. Newell, (a) J. Chem. Phys. 24, 1049 (1956); (b) *ibid.* 27, 240 (1957).
- 7) R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht, Phys. Rev. 146, 543 (1966).
- 8) R. S. Pease, Acta Crystallogr. 5, 536 (1952).
- 9) B. Yates, M. J. Overy and O. Pirgon, Phil. Mag. 32, 847 (1975); B. T. Kelly, *ibid.* 859.
- 10) A. Simpson and A. D. Stuckes, J. Phys. C 4, 1710 (1971); B. T. Kelly, J. Nucl. Materials 68, 9 (1977).
- 11) J. F. Green, T. K. Bolland and J. W. Bolland, J. Chem. Phys. 64, 656 (1976).
- 12) D. Geist and G. Roemelt, Solid State Commun. 2, 149 (1964); G. Roemelt, Proc. Int. Symposium on Lattice Defects, Tokyo, 1966, pp. 407-17.
- 13) M. B. Khusidman and V. S. Neshpor, Theor. Expt. Chem. 3 (2), 270 (1967); and Sov. Phys.-Solid State 10, 975 (1968).
- 14) A. Krasnoperov, N. V. Vekshina, M. B. Khusidman, and V. S. Neshpor, Zh. Prektrorsk. 11, 299 (1969).
- 15) A. W. Moore and L. S. Singer, J. Phys. Chem. Solids 33, 343 (1972).
- 16) A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger, and A. Halperin, Phys. Rev. B 11, 2370 (1975).
- 17) A. Zunger and A. Katzir, Phys. Rev. B 11, 2378 (1975).
- 18) E. Y. Andrei, A. Katzir, and J. T. Suss, Phys. Rev. B 13, 2831 (1976).
- 19) 17) および A. Zunger, J. Chem. Phys. 62, 1861 (1975).
- 20) A. M. Dobrotvorskii and R. A. Evarestov, Phys. Status Solidi B 66, 83 (1974).
- 21) D. N. Bose and H. K. Henisch, J. Am. Cer. Soc., 53, 281 (1970).
- 22) 14) と同じ。
- 23) U. D. Dzhuzeev and P. E. Ramazanov, Izv. Viz. Fiz. USSR 7, 81 (1969).
- 24) 電気化学工業KK, デンカ技術資料P-1及びP-2.
- 25) A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, Phys. Rev. B 13, 5560 (1976).
- 26) V. M. Agranovich and O. A. Dubovskii, JETP Letters 3, 223 (1966); M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 61, 5306 (1975); and Phys. Rev. B 12, 5381 (1975); Y. C. Lee and P. S. Lee, Phys. Rev. B 10, 344 (1974); A. G. Bale, N. J. Bridge and D. B. Smith, Chem. Phys. Letters 42, 166 (1976); Y. C. Lee and K. C. Liu, J. Phys. C 14, L 281 (1981).
- 27) D. L. Dexter, Solid State Physics vol. 6 (Academic Press, N. Y., 1958) p. 353.
- 28) 例えば A. M. Stoneham, Theory of Defects in Solids, (Clarendon Press, Oxford, 1975) p. 681.
- 29) H. Kamimura, K. Nakao and Y. Nishina, Phys. Rev. Letters 22, 43 (1969).
- 30) J. M. Jauch and E. L. Hill, Phys. Rev. 57, 641 (1940); M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 21, 32 (1966).
- 31) J. Kirkbride, Proc. Phys. Soc. (London) B 68, 253 (1955).
- 32) K. Era, T. Kuzuba T. Ishii, T. Sato and M. Iwata, Int'l. Conf. at Gatlinburg, U. S. A., CONF-771002, U. S. Dept of Commerce, pp. 121-2.
- 33) K. Era, F. Minami and T. Kuzuba, J. Luminescence, 印刷中.
- 34) K. Era, and T. Kuzuba, submitted to Phys. Rev. B.
- 35) R. J. Nemanich and S. A. Solin, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 429 (1975).
- 36) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, and T. Sato, Solid State Commun. 25, 863 (1978).
- 37) R. Zallen and M. Slade, Phys. Rev. B 9, 1627 (1974).
- 38) T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka, and K. Era, Phys. Rev. B 18, 4440 (1978).
- 39) T. Ishii, T. Sato, T. Kuzuba, K. Era and M. Iwata, 発表, 1980年9月, 第6回結晶成長国際会議.
- 40) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii T. Sato, and M. Iwata, in preparation.

窒化ほう素に関する研究

- 41) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, T. Sato, and M. Iwata, *Physica* **105 B**, 339 (1981).
- 42) 原理的には以下のものと同じである. R. Z. Bachrach, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 734 (1972); V. J. Koester and R. M. Dowben, *Rev. Sci. Instrum.* **49** (8), 1186 (1978); K. G. Spears, L. E. Cramer and L. D. Hoffland, *Rev. Sci. Instrum.* **49** (2), 255 (1978); K. G. Spears, *Laser Focus*, February, 96 (1978).
- 43) F. Minami and K. Era, *Opt. Commun.* **35**, 393, (1980).
- 44) D. M. Kim, J. Kuhl, R. Lambrich and D. von der Linde, *Opt. Commun.* **27**, 123 (1978).
- 45) 江良皓, *応用物理* **48**, 985 (1979),

8. 高圧力下における BN 合成

8.1 はじめに

物質合成において、化学組成、温度に加え、圧力を反応のパラメータとして導入する様になったのは、最近の事である。1954年 General Electric 社（米国）の研究グループが「人工ダイヤモンドの合成」を発表したのを契機に、高圧力を手段とした新物質探索の動きが、活発化した。事実、1957年 Wentorf¹⁾ によって発見された Cubic BN（以下 cBN と略記）は、この成功を背景に、創製された新物質であった。

1842年 Balmain²⁾ によって、無水ほう酸と青酸カリから合成された BN は、六方晶系に属し（以下 hBN と略記）、黒鉛に類似した層状格子をもつ相であった。したがって、黒鉛からダイヤモンドへの変換と同じく、hBN に高圧相の存在を予測したのは、当然のなりゆきだったといえる。

本稿では、高圧力発生技術、装置開発の進展に併せて行われた主として、cBN に係わる合成研究の成果を報告したい。

8.2 熱力学的安定条件

8.2.1 各相の生成条件

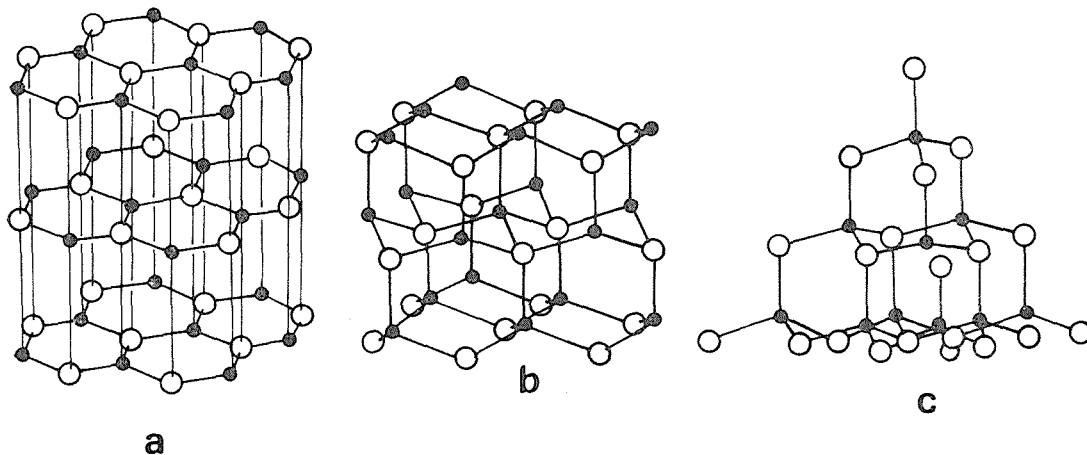
図1に BN 各相の結晶構造を示した。

hBN とウルツ鉱型 BN（以下 wBN と略記）の結晶構造を比較すると、BN 各原子について、同じ重なり方をしている（a, b型積層）。すなわち、hBN の六角網目層間の縮みに伴ない、c軸に沿って、BN 原子が交互にわずかに変位すると、hBN→wBN 変換が達成される。

一方、hBN あるいは wBN→cBN 変換では、cBN の積重なり方が、a, b, c型であるため、c面内での原子のすべりか、あるいは、各原子間の自由な組み変えを必要とする。

したがって、前者の変換に比べて、低温では起り難いと考えられた。恐らく、この種の変換では、自由な原子の並び変えに見合った、温度と圧力とを同時に高める事を必要とするに違いない。以上の様に、高圧下での直接変換の機構が各相の結晶構造との相関性において推測された。

cBN の熱力学的安定域を知るために、cBN と hBN との平衡線を計算より求めた。すなわち、温度 T における、平衡圧 P は、両相の一モル当りの Gibbs の自由エネルギー差 $\Delta G(P, T) = 0$ を解いて求める事が出来る。



a ; hBN, b ; wBN, c ; cBN

図1 BN の結晶構造

窒化ほう素に関する研究

表1 BNの熱力学的データ

	測定値	文献
分子容	hBN ; $a=2.50427-7.47 \times 10^{-4}t+4.79 \times 10^{-9}t^2$ $c=6.6516+2.74 \times 10^{-4}t$ (°C)	R. S. Pease (1952)
圧縮率	cBN ; $10^6\alpha=0.6276+7.275 \times 10^{-3}T-2.688 \times 10^{-6}T^2(K)$	R. C. Griffis (1964)
	hBN ; $\Delta V/V_0 = \frac{1-\exp(AP)}{\exp(AP)-[1-A/B/V(0,T)]^{-1}} - 1$ with $A=0.04925kb^{-1}cm^{-2}$ $B=0.005kb^{-1}cm^{-1}$	R. W. Lynch and H. R. Drickamer (1966)
生成熱	cBN ; $V(P,T)=V(0,T)(1-KP)$ $K=0.24 \times 10^{-12}cm^3/dyn$	S. N. Vaidya and G. C. Kennedy (1970)
	hBN ; $H^0=59.97 \pm 0.37kcal/mole$ cBN ; $H^0=60.8kcal/mole$	P. J. Gieliese et al (1967)
エントロピー	hBN ; $S^0=3.673$ e. u. /mole cBN ; $S^0=2.743$ e. u. /mole	S. S. Weise et al (1966) D. D. Wagman et al (1968)
	比熱	hBN ; $C_p=0.052+6.66 \times 10^{-4}T-2.59 \times 10^{-7}T^2$ cal/g•k cBN ; $C_p=-2.741+2.54 \times 10^{-2}T-1.13 \times 10^{-5}T^2$ cal/mole.K

常圧での値を $\Delta G(0, T)$ とすれば

$$\Delta G(P, T) = \Delta G(0, T) + \int_0^P \Delta V(P', T) dP'$$

ここに、 $\Delta V(P', T)$ は両相のモル容積の差である。

$$\Delta G(0, T) = \Delta H(0, T) - T\Delta S(0, T)$$

と書き変える事ができるので

$$\Delta H(0, T) = \Delta H(0, T_b) - \int_T^{T_b} \Delta C_p(0, T') dT'$$

及び

$$\Delta S(0, T) = \int_0^T \frac{\Delta C_p(0, T')}{T'} dT'$$

したがって $\Delta G(P, T)$ はある温度 T_b における生成熱の差 $\Delta H(0, T_b)$ と、温度の関係として示される定圧比熱の差 ΔC_p とから $\Delta G(0, T)$ は計算される。ここで $\Delta S(0, T)$ はエントロピーの差を示す。

一方、 $\Delta V(P', T)$ は cBN 及び hBN の温度の関係として測定されたモル容積と室温での圧縮率によって評価する事ができる。したがってこのような計算で一番問題となるのは、 $\Delta V(P', T)$ の精度である。

cBN の熱力学的データの信頼性に多少疑問が残るが、表1に示した。データに基づいて上述の計算を行い得る。その結果、hBN, cBN 相間の平衡曲線は、

$$10 P(GPa) = 0.0256 T(K) - 0.888$$

で与えられた。

Bundy と Wentorf³⁾ により Li-BN 系で実験的に求められた相平衡線と上の計算結果は、cBN の合成温度、圧力条件で 5 ~ 8 % 程度の精度内に一致する。

hBN → wBN 変換は、室温においても可能であり、約 12 GPa (highBa の相転移点約 12 GPa に匹敵) の圧力下でその変換率は 30% 程度となった。また約 250°C では、同様の変換率が、10.4 GPa 下 5 分以内で与えられる事を実験的に明らかとした。

一方 hBN → cBN 直接変換では、約 8.5 GPa 1450°C 以上の圧力、温度条件を必要とした。結局的に単一相を得る事ができず生成相は、微細な混合相からなる多結晶体を示した。

以上の実験での温度、圧力条件を精密に制御する事や、それら絶対値を求める事は事実上困難であったので、次に wBN → cBN 変換反応の条件を調べた。

wBN を出発原料とし、各温度、圧力条件から急冷した時の生成相を図2に示した。

この変換でも、約 6.5 GPa, 1400°C 以上の高圧高温を必要とし、転移は不可逆的である事が知られた。cBN 合成域での下限温度の圧力依存性について、その傾き dT/dP は正となる。この事は、組成変化のない拡散様式の転移過程として線

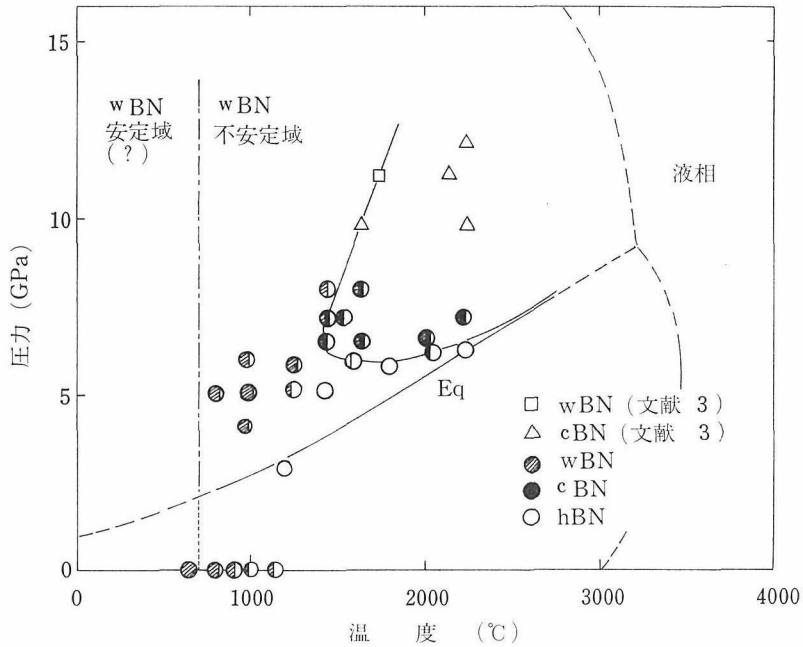
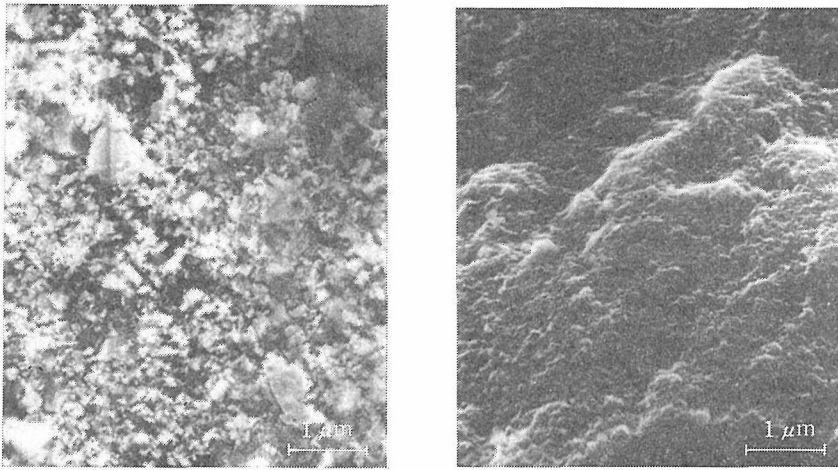


図2 wBN を出発原料とした場合の生成相



(a) 出発物質 wBN, (b) cBN 焼結体 (6.2GPa, 1800°C, 30分間処理後)

図3 BN 試料の走査型電子顕微鏡像

変態（転移）速度 G の圧力依存性より説明される。

Hanneman⁴⁾ によれば

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \approx \frac{\gamma D_i}{RT} \left[\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T + \Delta g \left(\frac{\partial \ln D_i}{\partial P}\right)_T \right]$$

ただし γ は幾何因子, D_i は 2 相境界における原子の拡散定数, Δg は境界面での 1 モル当りの全自由エネルギー差である。

上式の右辺において第一項は $(\partial \Delta g / \partial P)_T \approx \Delta V$

となる。ただし ΔV は 2 相のモル容積差である, wBN と cBN のモル容積差はほとんど無視できる。一方, 第二項は $(\partial \ln D_i / \partial P)_T \approx -\Delta V^\ddagger / RT$ となる。

ここで ΔV^\ddagger は活性化体積を示す。この種の反応では, ΔV^\ddagger の値は非常に小さいが, 正值となり, 固相-固相反応では, 拡散定数 D_i は圧力により減少すると考えられた。すなわち, 線変態速度 G は, 高圧力により抑制される事となる。

図3に出発原料 wBN と得られた cBN の SEM 写真を示した。この様に cBN は非常に緻密な微細結晶からなり、自形面もはっきりしていない。また、色は、乳白色か灰色であった。

常圧下での wBN 粉末の安定性を図4に示した。

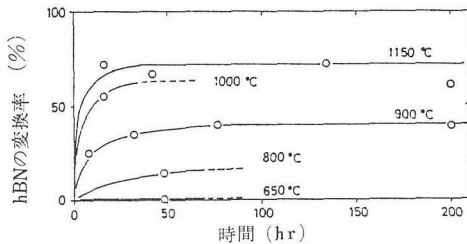


図4 常圧下での wBN←hBN 変換反応

650°C では、ほとんど hBN に転移しないが、温度の上昇に伴って、hBN の量が増加している。1150°C では、約70%位 hBN に変換する。反応の進行は、初期の15時間位までが、特に顕著で、それ以後 200 時間を経過しても hBN の生成量は増加しない。したがって、常圧下での wBN→hBN 転移速度は非常に小さく、約 650°C まで安定であると推定された。

もし、高压下で wBN と cBN の間に平衡線があるとすれば、その延長線は常圧で 650°C または、それ以下の温度となる。仮に wBN, cBN, hBN の間に三重点があるとすれば、その点は、比較的、低温、低压であると考えられた。三重点付近の wBN と cBN 境界線の傾きは、標準状態で、両相のモル容積の差 ΔV 、エントロピーの差 ΔS° を用いて Clausius-Clapeyron の式から推定する事ができる。

$$\text{すなわち } dP/dT = \Delta S^\circ / \Delta V,$$

cBN の比重を 3.48, wBN の比重を 3.47~3.49 とすると $\Delta V = \pm 0.02 \text{ cc/mol}$ である。 ΔS° の値は実験的に求められていないので Lewis と Randall⁹⁾ の著書による推定式から

$$\Delta S^\circ = 3k(-\ln K_w/K_c)$$

ここで R は気体定数、 K_w, K_c は各々 wBN, cBN の圧縮率である。 K_w, K_c の値を各々 $0.7 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ⁹⁾、及び $0.24 \sim 0.37 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ⁷⁾ であるとすると、

$$dP/dT \approx \pm (8-13) \times 10^{-1} \text{ GPa/}^\circ\text{C} \text{ となった。}$$

したがって、この結果は、数値的に wBN と

cBN の平衡線が、温度軸に対して、ほぼ垂直に立っている事を示している。

以上の知見から、図2に加筆された様に、各相の熱力学的安定条件を求める事ができた。

8.2.2 種々の cBN 合成法

最近、常圧に近い圧力下で、プラズマ CVD 法による wBN, cBN の合成が報告されている⁹⁾。

これは、ほう素の焼結体と銅電極とを組み合わせ、水素と窒素 (1:3 の割合) の混合ガス中で、グロー放電をくり返し、wBN 或いは cBN の薄膜を作成するものである。しかし、一般には、前述の熱力学的に要請される温度、圧力条件で、出発原料 hBN を処理する事により、cBN, wBN が得られる。この方法は、直接変換法と呼ばれており、その生成物は概して、多結晶体か、微細粉末となり、焼結体を得るには、一つの研究指針を与えるものと考えられた。

cBN の合成には、他に触媒法と呼ばれる方法がある。この方法では、hBN に選択された触媒物質を共存せしめ、cBN 安定域内での比較的容易に発生可能な、温度、圧力条件下で cBN への変換を短時間に行い得る。また一定の大きさの結晶粒が得られる事から、実用上非常に興味深い方法といえよう。

したがって、cBN を合成するには、この方法が、最も一般的で、今までにも数多くの研究がなされてきた。

以下に、触媒法での合成について、良質、高純度からなる、cBN 単結晶を得る諸因子について検討したので、その結果についてふれたい。

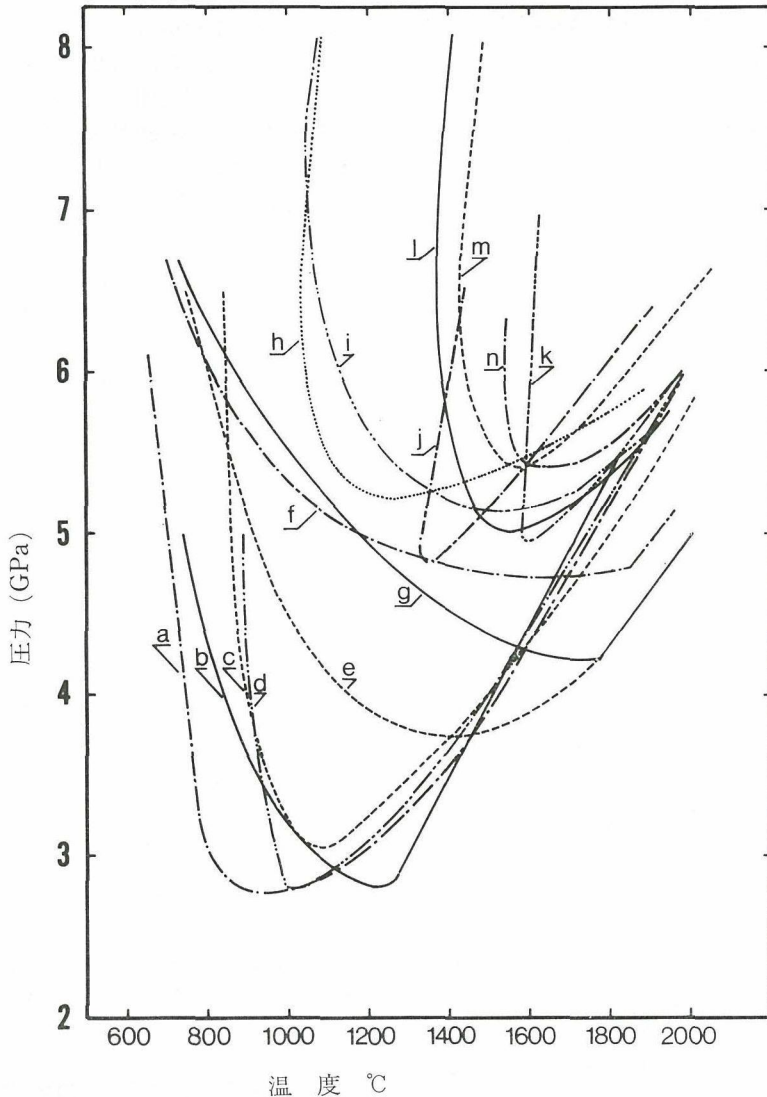
8.3 cBN 合成反応の条件

8.3.1 触媒法の概略

触媒法での触媒物質として、I_a, II_a, III_a 族元素, Sb, Sn, Pb 等が知られ、実際にはそれら窒化物や、合金もまた過去に報告されている⁹⁾。他に、尿素あるいは各種のアンモニウム塩、フッ化物の有効性¹⁰⁾も報告された。

図5にこれまでに報告された cBN 合成可能領域をまとめてみた。この図では、触媒物質の違いに基づいて、cBN の合成域の形や、温度、圧力条件が異なる事を示している。

Wentorf は、成長した cBN が示す晶形の完全性やその析出状況から、cBN の変換時に、触



- a) $Ag_{18}Cd_{82}$, b) $Ag_{58}Cd_{42}$, c) Cu_5Sn , d) $Mg_{90}Sn_{10}$
 e) NH_4F , f) H_2O , g) 尿素, h) Ca_3N_2 , i) Mg_3N_2
 j) Sr_3N_2 , k) Li_3N , l) Mg , m) Ca , n) Li

図5 触媒法で報告されたcBN合成域

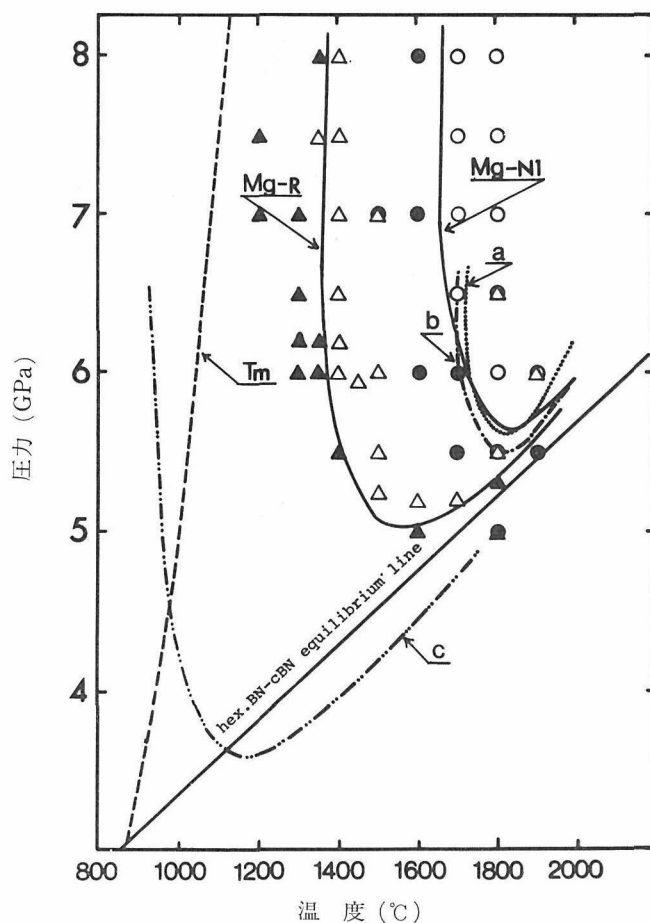
媒物質を含む液相が関与する事を推測した。

ちなみに、金属触媒法によるダイヤモンドの生成の際に同様のプロファイルを示す。Strong と Hanneman¹¹⁾によれば、Ni-C系におけるダイヤモンドの生成温度域は、その下限値が触媒金属とダイヤモンドの共融温度—圧力曲線に相当し、かつその上限値が、黒鉛—ダイヤモンド平衡曲線に制限されたV字形を示す、と報告された。とこ

ろが、cBNの生成域に関しては、上述の様な知見が得られていない。

8.3.2 出発物質による影響

Mg触媒を用いて、実験的に得たcBN生成域を図6に示した。出発物質であるhBNの結晶粒径、結晶化度、結晶完全性等がcBN変換反応条件を左右すると考えられるが、ここでは、特に系内に含まれた酸素不純物がcBN生成域に影響を



a) Fukunaga et al. (1974)

b) Kudaka et al. (1966)

c) Ushio et al. (1971)

図6 Mg-BN系におけるcBN合成域

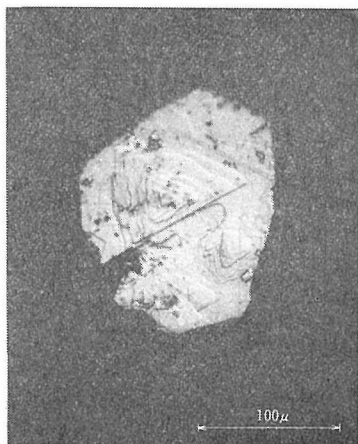


図7 cBN結晶表面の渦巻模様

及ぼす事を明らかとした¹²⁾。

酸素不純物を7.9wt%程度含むhBN(Mg-NI)を用いた場合には、cBNの生成可能温度は1700℃より高く同時に、圧力も高い方に位置する。前以て、このhBNを約2000℃、1気圧窒素気流中で処理すると、その酸素量は、0.3wt%以下に減ずることができる。これを出発原料(Mg-R)として同様の高圧処理を行った結果、cBNの生成可能温度は約1380℃以上となり、下限値が前者に比べて低い値を示した。反応系内に含まれる酸素量は数wt%のZr粉末を添加するか、或いは、Zr箔を反応容器として用いる事により減じる事が可能であり、上の結果と同じ傾向を与えた。加えて、酸素量とcBNの表面構造の特徴に相関性が

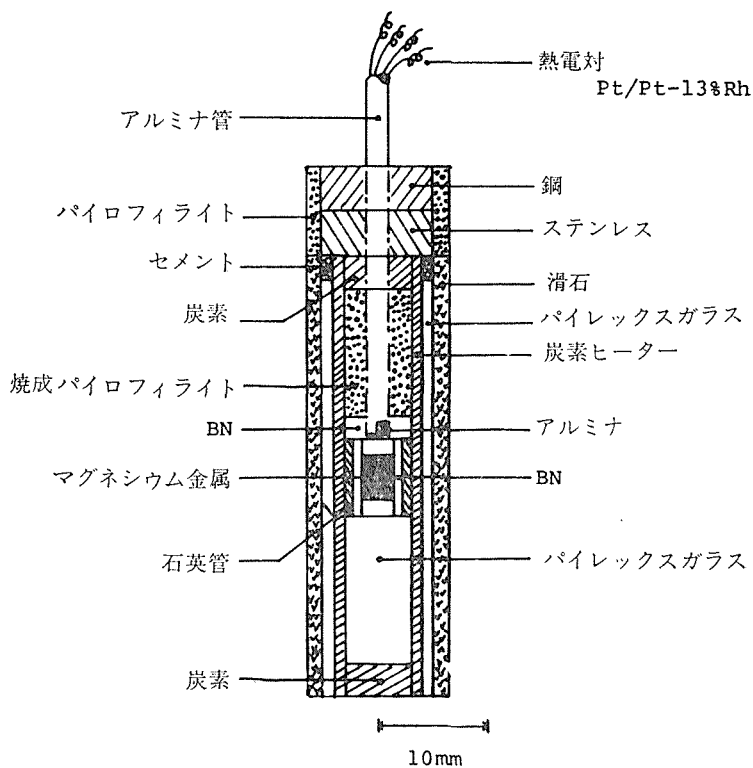


図8 DTA用試料構成

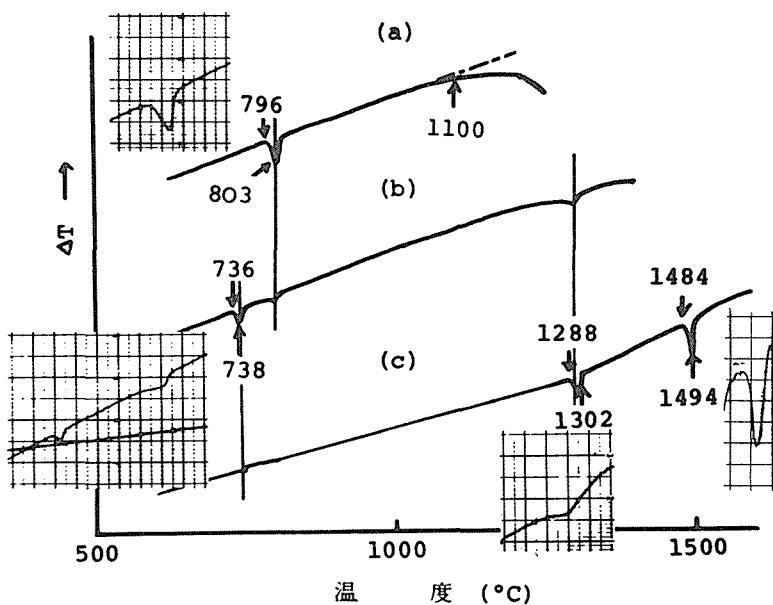


図9 2.5GPa 下での DTA 曲線

観察された。低酸素濃度の系では、多数のピットを生ずる事なく、比較的平滑な面からなる cBN 結晶が析出した。いかえれば、系内に含まれる酸素量は少なくとも 2 wt% 以下である方が、結果的には好ましい、と結論された。図7に cBN 結晶表面の SEM 写真を示す。これは、典型的な渦巻模様である。この観察からも Mg-BN 系では cBN の析出に液相が関与する事は明らかである。

さて、図6に示した cBN の合成域 (Mg-R) の下限値は Mg の溶解曲線 (Tm) より 250~300°C 高温部に位置している。仮に、先に論じた様に、この下限値が触媒金属-cBN との共融温度に相当するとすれば、Mg と BN は純な共融関係を成立し得ない。

8.3.3 触媒の作用機構

Mg を用いた cBN の合成において、系内にほう化物や窒化物等の副生成物が観察された。同様にして、 Mg_3N_2 -BN 系においても、反応は複雑であった。

DeVries と Fleischer¹³⁾ は cBN の結晶化が、

Mg-B-N 三成分系か或いは多成分系か、として取扱われると解釈した、この様な背景から、アルカリ土類金属-BN 系で、触媒の cBN 析出に及ぼす作用機構について検討された。

Mg と BN の反応過程を知る為に 2.5 GPa 下での示差熱分析 (DTA) を行った。図8に DTA

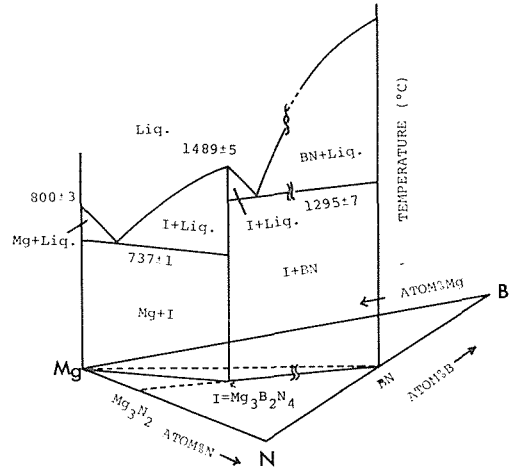


図10 2.5GPa 下での Mg-B-N 系相図

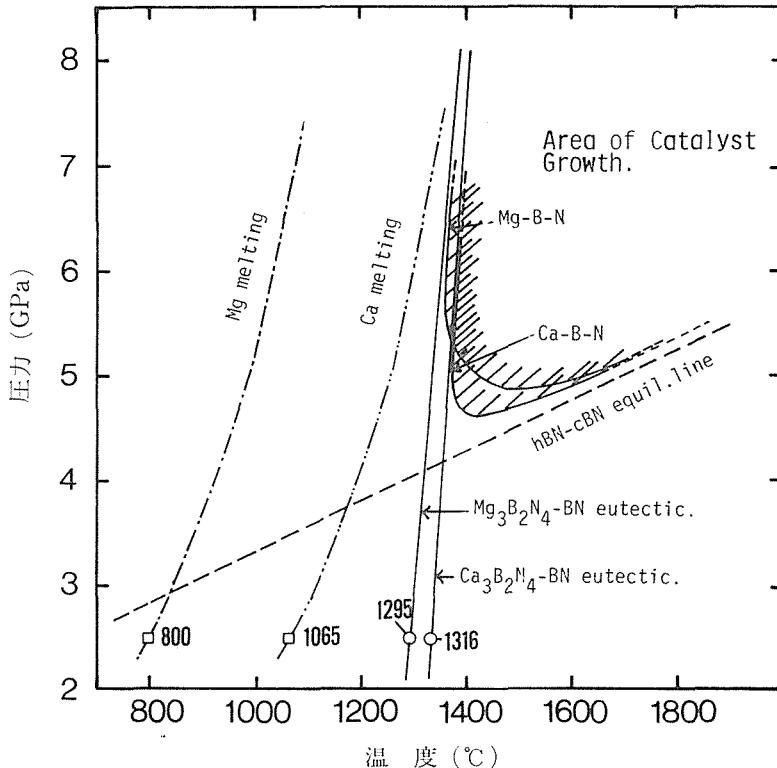


図11 cBN 生成域と共融曲線

法で用いられた試料構成を示す。ピストン—シリンドラー型加圧装置を用いて、所定の圧力に保持後、図に示す、二対の Pt/Pt 13% Rh 熱電対で、室温から1600℃までの潜熱変化を調べた。なお、昇温、降温速度は35—40℃/分とした。

図9は、Mg と BN との反応過程で得られた DTA 曲線の一例を示す昇温過程において、最初に 800℃ 付近に鋭い吸熱ピーク (図中(a)) が認められたが、このピークは Mg の溶解に伴う吸熱変化であった。また、1100℃ 付近から、なだらかな吸熱変化を示す。一旦1250℃に10分間保持後急冷して、再び同一試料による昇温を行った (図中(b))。

その結果、先の Mg 溶解に伴うピーク以外に 736℃ に新たなピークが観測され、かつ1100℃ 付近の吸熱変化が非常に小さくなった。1400℃ まで昇温後、再び急冷された試料に関して、昇温を繰返すと (図中(c))、736℃ 及び 800℃ 付近のピークは急にその強度を減じ、1295℃、1489℃ 付近に 2 本の吸熱ピークが観測されるようになった。これら結果と併せて、急冷試料法により、生成する相を主に X 線回折法により同定した。

以上の結果に基づいて、2.5GPa 下での Mg-B-N 系の概念的な相図を図10にまとめる事ができる。

すなわち、(1) Mg と BN との反応によって 2.5GPa、1150℃ 以上で中間化合物 $Mg_3B_2N_4$ が新たに生成される。(2) $Mg_3B_2N_4$ と過剰量 BN との間に、共融関係が成立する。Mg と BN との反応は必ずしも均一、平衡状態の反応ではないが、この様に DTA 法により、一連の化学反応経路を調べる事が出来た。この詳細は、遠藤ら¹⁴⁾ による論文に述べられている。Ca-BN 系において同様の手段で反応経路が調べられ¹⁵⁾、 $Ca_3B_2N_4$ -BN 系の共融温度は、2.5GPa 下で $1316 \pm 6^\circ C$ である。以上の実験結果から、これら共融温度を cBN 生成域の下限値として外挿すると、共融温度対圧力曲線の傾き dT/dP は Mg-B-N 系で $28 \pm 3^\circ C/GPa$ 、Ca-B-N 系で $23 \pm 7^\circ C/GPa$ となった (図11)。

8.4 cBN 合成反応の特徴

8.4.1 溶媒による合成

前述の知見に基づいて BN の溶媒とされるアル

カリ土類金属ほう窒化物 (化学組成; $Me_3B_2N_4$)。ここで Me はアルカリ土類金属) をあらかじめ、常圧下で調製し、hBN と共に高圧力合成に供した。

例えば、 $Ca_3B_2N_4$ は Ca と hBN をモル比 3 対 2 の割合で混合し、一気圧窒素、窒素—水素、あるいはアンモニア気流中で、800~1100℃ の温度に 2 時間以上加熱する事より合成される。

ここで、 $Ca_3B_2N_4$ を用いて 25φ ベルト型加圧装置により、高温高圧処理した結果について述べる。

図12は、筆者が実際に使用したベルト型加圧装

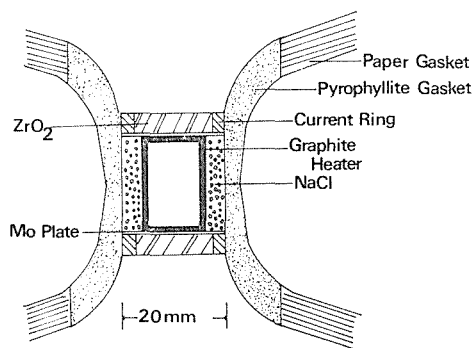
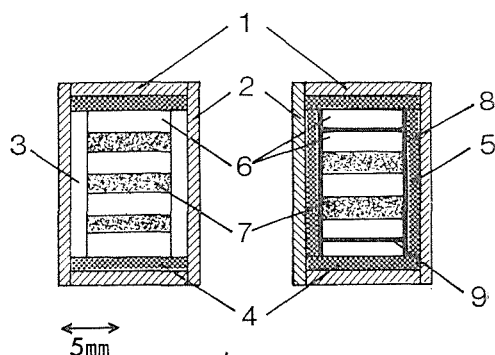


図12 ベルト型高圧装置 (縦断面図)

置の縦断面及び試料構成図を示した。この試料構成では、外側の大半が NaCl 成形体からなる特徴をもつ。NaCl は、5 GPa 下、約1470℃ で溶融する。したがって cBN の生成温度、圧力条件下において、NaCl が溶融もしくは半溶融の状態では、試料部を加圧する事となり、擬等方的な圧力場を



- 1) 黒鉛円板, 2) 黒鉛抵抗発熱体, 3) hBN 円筒, 4) NaCl 円板, 5) NaCl 円筒, 6) hBN 円筒, 7) 溶媒物質, 8) Mo 容器, 9) Mo 円板

図13 試料構成図

実現すると期待された。

これは、析出する cBN の品質向上に十分な役割を果たしていた。

図13に hBN と $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ との充填方法の一例を示した。BN- $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 系で得られた cBN の生成域は、Ca, Ca_3N_2 を用いた場合の cBN 生成域にほぼ一致した。

図14に $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を用いて約 5.6GPa, 1450℃

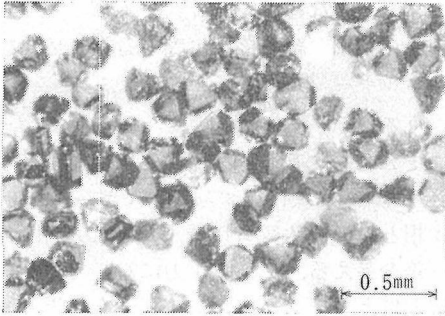


図14 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を触媒として合成された cBN 単結晶

40分間の反応条件で得られた cBN 単結晶の顕微鏡写真を示した。この結晶の粒径は170~200 μm で、黄色もしくは淡黄色透明の単結晶であった。

Mg や Ca 等金属を用いた場合、得られる cBN 単結晶は概して黒色不透明か、もしくは暗褐色透明となる事が多い。しかし、これら結晶では、耐摩耗性等その機械的特性が著しく損われるので、砥粒等としての実用面からは好ましくない。この結果は、hBN と金属が反応し、溶媒を生成する過程で、同時にほう化物が副生成され、その一部ほう素原子が、cBN 格子内に混入する為であると化学分析の結果から、明らかとなった。

一方、金属窒化物を用いた場合には、未反応窒化物が反応系内に一部残留し、cBN 析出の際に、格子中に窒化物をとじ込めてしまう事が観察される。また cBN の表面構造、特に平滑性に影響を与える等して高品質の cBN 単結晶が得難い欠点を示した。

ところで、cBN の溶媒としての $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を用いた上述の系では、反応化学系内の B/N 比はほぼ1に近く、この事から出発物質 hBN の純度か、それ以上の純度をもつ cBN の合成が可能で実際に、無色透明結晶を得る事ができた。また高品質となる事も明らかであった。

8.4.2 膜成長法による結晶成長

溶媒法における cBN 析出の駆動力は、出発物質 hBN との溶解度差を基本とする。cBN の安定域では hBN の構造が不安定となり、cBN に比べて大きな溶解度を示すと考えられる。したがって、等温等圧条件下においても hBN→cBN 変換が達成される。また hBN→cBN 平衡条件 (P_i , T_i) から cBN の安定域側に δP , δT ずれる事に比例して、両相間の溶解度差が増幅し、hBN に対して未飽和であっても、cBN に対して過飽和な状態が実現される。

図13(a)に示された試料構成図を用いて、5.4 GPa, 1350℃ で処理された試料の縦断面図を図15(a)に示した。この部分は色の違いにより A, B

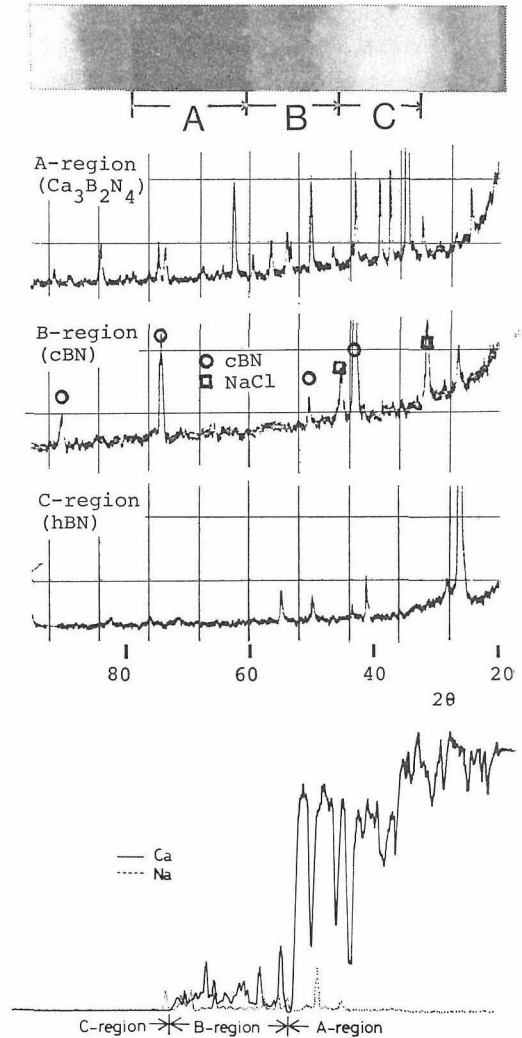


図15 cBN 析出状況 (縦断面), 粉末X線回折図形及び EPMA

及びCの三帯に分類された。

また図13(b)及び(c)は各帯における粉末X線回折図形及びEPMAによるCaとNaとの分布を示している。

A帯は、暗褐色の緻密な層からなり、試料充填時における $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 層の位置に対応した。X線回折結果では、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ の他にわずかcBNの混入がみられた。

B帯は、黄橙あるいは、黄色の硬い層であった。その位置は、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 層とhBN層の境界からhBN側に対応した。主成分はcBNであり $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ が微かに検出される他、NaClの混在が見られた。

C帯は、未反応のhBN層で白色を維持していた。EPMAの結果より、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 層中に強く検出されたCaはcBN層においても強度は弱いが見出され、X線回折法の結果に対応するものであった。しかし、未反応hBN層中(C帯)ではCaが全く検出されなかった。

一方、Naが溶媒層(A帯)に微量検出されたが、これはClの分布と一致した。

上述の観察より、(1) 最初液相としての $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ とhBNの境界面で変換反応が起こり、その部分にcBNが析出され、(2) 時間の経過と共にhBN層内部に $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ が拡散し、後方にhBNの位置と形をそのまま受け継いで小さなcBN結晶粒の集合体を形成する。また、その間隙を $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 溶媒層が埋めている事が判った。なお溶解したBN種は、特に温度勾配に基づく溶解度差を生じない限りhBN層から遠く離れた所まで輸

送されない事が明らかとなった。

NaClの混入は、試料部にMo容器を用いる事より、防ぐ事が出来る(試料構成図13(b))。

しかし、この結果で、hBN→cBN変換時に生ずる体積変化(約35%の収縮)を補う形で粒間にNaClの結晶化が起こる点は興味深い。

結晶核の発生個数に及ぼす圧力の影響は、一般にChristian¹⁶⁾による均一核形成理論に基づいて取扱われる。すなわち

α 相から β 相の結晶核が生成する為に必要な活性化エネルギー ΔF^* は、 $\Delta F^* = \frac{A\sigma^3}{(\Delta F_v + \epsilon)^2}$ (1)で与えられる。

ここでAは核の形状因子、 σ は単位面積当りの表面エネルギー、 ϵ はひずみエネルギー ΔF_v は α 相と β 相との単位体積当りのGibbsの自由エネルギー差を与える。これを圧力に対して微分し、第一次近似として、 σ の圧力依存性を無視し、 ϵ の項を考えないとすれば、

$$\left(\frac{\partial \Delta F^*}{\partial P}\right)_T \approx -\frac{\partial A\sigma^2}{(\Delta P)^3} \left(-\frac{V^\beta}{\Delta V}\right) \quad \dots(2)$$

ここで V^β は β 相のモル容積、 ΔV は α 相と β 相間の平均モル容積差である。

したがって

$$\Delta F^* \approx -\frac{A\sigma^3}{(\Delta P)^2} \left(\frac{V^\beta}{\Delta V}\right)^2$$

$$\gamma^* \approx -\frac{B\sigma}{\Delta P} \left(\frac{V^\beta}{\Delta V}\right) \quad \dots(3)$$

となる。ただし、A、Bは定数、 γ^* は臨界核半径を表わしている。

次に、定常状態での単位体積当りの核数Nは

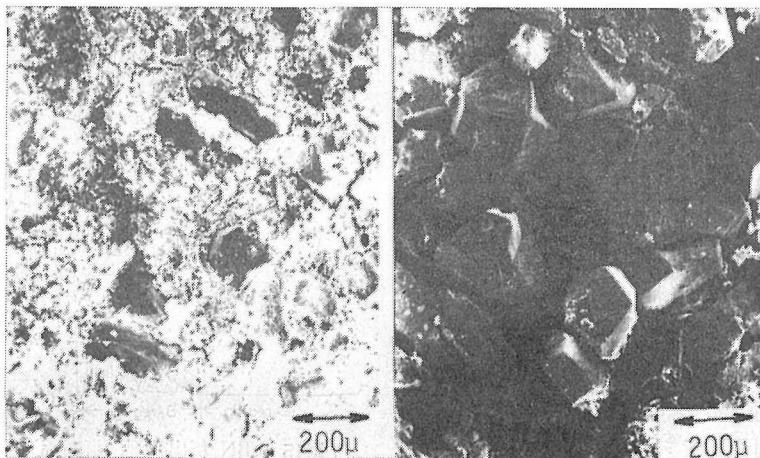


図16 cBN結晶の析出状況

$$N = C \nu_0 \left(\frac{a^*}{n^*} \right) \left(\frac{\Delta F^*}{kT} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{[\Delta F^* + \Delta F_\sigma]}{kT} \right) \quad \dots(4)$$

で表わされる。

ここでCは定数、 ν_0 は頻度因子 (a^*/n^*)は臨界核の全原子数に対する表面原子数の比、 ΔF_σ は α 相から β 相に付着する為に必要な活性化エネルギーで逆反応はこの式で無視する。

上式(4)で (a^*/n^*)は r^{*-1} に比例し、かつ(3)式より、 ΔP に比例する事がわかる。 $(\Delta F^*/kT)^{1/2}$ は、同様に、(3)式より ΔP^{-1} に比例する事から、exponential の前にある各項は圧力に対する独立変数と見なす事ができる。

二つの異なった圧力下 P_1, P_2 での N_1, N_2 を求めると、

$$N_1/N_2 \approx \exp \left[\frac{A \sigma^3}{kT} \left(\frac{V^*}{\Delta V} \right)^2 (\Delta P_2^{-2} - \Delta P_1^{-2}) \right] \exp \left[\frac{V_o^* (\Delta P_2 - \Delta P_1)}{kT} \right] \quad \dots(5)$$

ここで V_o^* は活性化体積である。

この式(5)は、過剰圧の増加にともなって、急激に結晶核の個数が増大する事を示すものである。

図16に二つの異なった圧力条件下での cBN の析出状況を示した。これは、等温条件下で hBN-cBN 平衡圧からの差 δP の大きさに比例して、生成する cBN 結晶の個数が変化することを示している。また、反応初期において、核形成が終止する事を表わす。この事実は、粒径の整った結晶を得るには有利であるが、しかし、反応初期に核形成密度の抑制機構の存在する事を示す。cBN の核形成と成長の過程は、圧力、温度に依存する競争反応である為に、相互的作用を区別して評価する事は難しい。また、しばしば準安定相としての hBN が粒成長する様子を観察したが、現在のこの事が核形成過程に及ぼす影響に関しては理解が十分になされていない。

8.4.3 cBN 結晶の形態

cBN 結晶の形態を支配する要因として、圧力、温度条件及び触媒物質の種類による差が考えられる。

図17に DeVries¹⁷⁾ により与えられた cBN 結晶の形態を図示した。

筆者は $Sr_3B_2N_4$ -BN 系において、温度、圧力

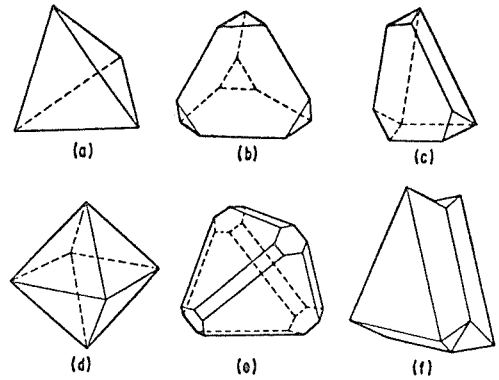


図17 cBN の結晶形態

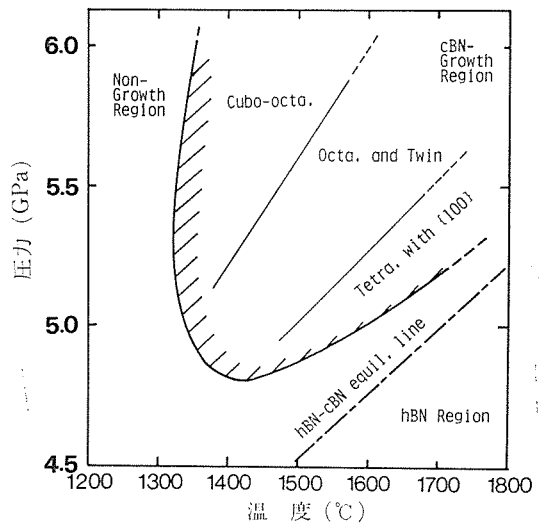


図18 cBN 結晶形態と温度、圧力条件

条件に依存する cBN 結晶形態の変化を調べた(図18)。

図中に示した各晶癖間の境界線は、試料室内に自然に発生する圧力、温度勾配のために厳密な意味では、正確な位置を示さないが、形態変化に対する傾向を提示する事ができる。

すなわち、低温側より高温側へ {100}/{111} 面が共存するものを経て {111} 面の優勢な八面体次いで {111} 面からなる四面体へと移行する。この様子は、過飽和濃度と成長速度との関係を反映すると考えられた。

なお、高温側で得られた四面体の表面上にしばしば渦巻模様が出現した。cBN は異極半面像族に属しているの、この様に四面体を形成するが、この面は {111} 面 (+面) である事が、表面

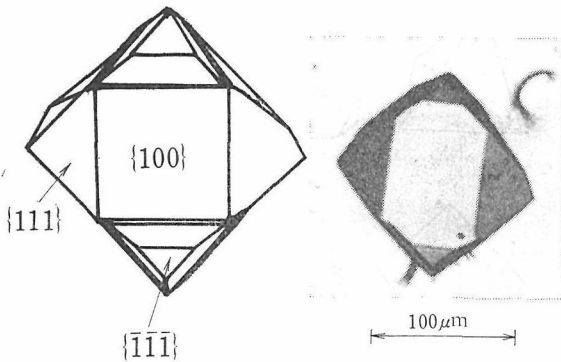


図19 6-8 面体結晶の SEM 写真

観察や、化学分析によりはっきりした。

砥粒としての応用面を考えるならば、その外形は強度上有利なように対称性の高い多面体の方が好ましい。

この系では図19の SEM 写真に示す様に立方体と八面体の集形である(6-8 面体) cBN 結晶を得る事ができた。この結晶の粒径は約 170 μm であり、淡黄色透明結晶である。なお {111} 面と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面の表面構造を異にする特徴を示す。

溶媒物質の違いによる、晶癖の変化についての詳細は、現在検討中であるが、cBN 結晶の成長速度と、溶媒のアルカリ土類金属イオン半径とに定性的な相関性が見いだされる。すなわち、イオン半径の小さい方が、BN に対する溶解度を増大する傾向を観察した。

一例として、 $Mg_3B_2N_4$ を用いて cBN 合成を行った結果、他の場合と比較して、短時間(約15分)内に 200 μm 程度の粒径をもつ cBN 結晶が

析出した。しかし、この系では、所定の粒径をもち、結晶の完全性が高い cBN 結晶を得るには、hBN-cBN 平衡条件に近い温度-圧力の組み合わせを選定する事が要求される。

8.4.4 大型単結晶の育成

cBN が機能材料としての付加価値を高めるにも、また、基本的な諸物性を確度高く測定するためにも、大型単結晶を育成する技術を確立する事は、重要な課題である。そこで、出発原料の溶解部と cBN 晶出部に制御された温度差を生ずる様に試料部を構成し、その濃度勾配に応じた物質移動を考慮し、大型 cBN 単結晶を育成する方法が試みられた。

図20に、この方法で採用された試料構成の一部を示す。

試料部での温度は、黒鉛抵抗発熱体に印加される電力によって制御される。炉の軸方向に自然に生ずる温度勾配を利用して、中央部に出発物質の溶解部を、底部に、cBN の晶出部を構成した。試料部内に発生する温度差は 70~120℃ 以内に抑える様に、加圧時における試料構成の変形や各製品の配置等には、工夫を凝らした。また、粉末出発原料や溶媒物質についてはあらかじめ、錠剤成型器により約 2 トン/cm² の荷重で加圧成型する事とした。

出発原料を hBN あるいは cBN とし、 $Sr_3B_2N_4$ を溶媒として得られた cBN の析出状況を図21に模式的に書き表わす。

(1) hBN を BN 源として高温部に配置し、試

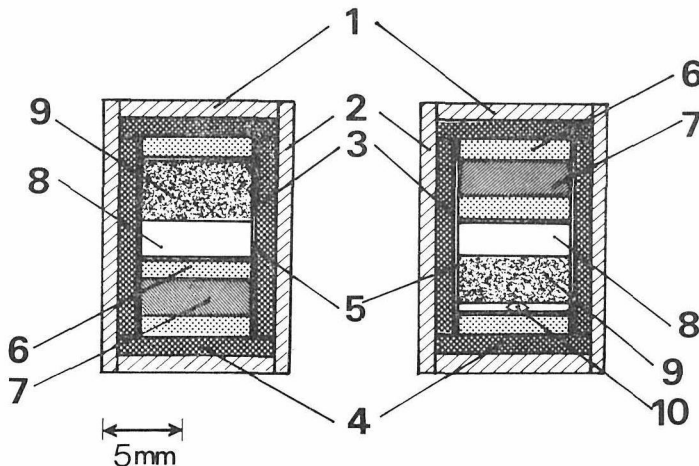


図20 試料構成図(単結晶育成用)

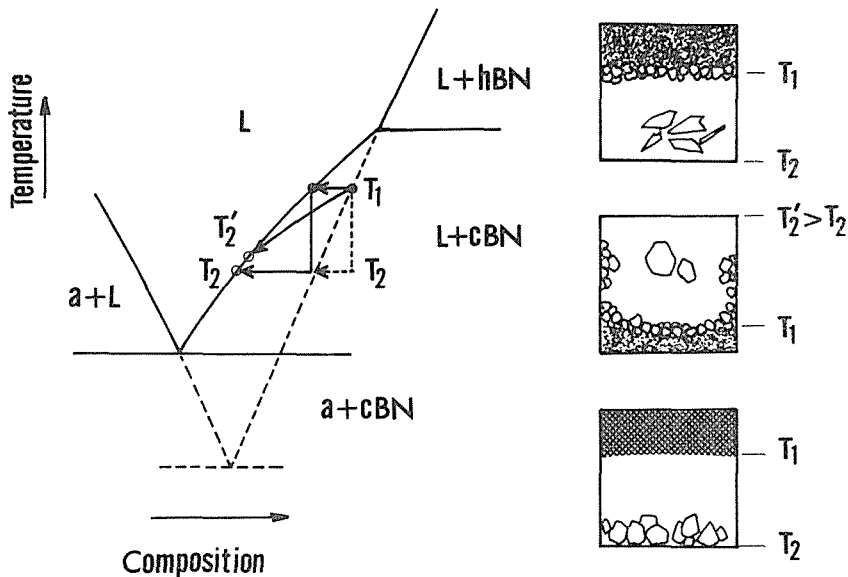


図21 BN 結晶の析出状況と相図との関係 (模式図)

料部を cBN の生成域に相当する温度、圧力条件に保持した (図21(a)). その結果、高温部においては、前述した、等温条件下での膜成長が実現され、多数の cBN 微結晶の析出が観察された. 一方、低温部の溶媒中には、巨大なフレーク状 hBN の再析出がみられた.

この事は、温度勾配により生ずる飽和濃度差より、界面からの物質移動がなされていた事を示していた.

しかし大部分の BN 源は、hBN の再結晶化によって消費され、より低温部位での cBN 析出は、ほとんど観察されなかった. この様に、出発原料を hBN とすると、cBN の安定域においても、hBN が析出する.

「この事は、hBN の構造履歴をもった核種が存在し、相転移に伴い、ひずみエネルギーを増大する cBN 核種形成より優勢なのであろう。」また反応初期には、溶媒のもつ大きな粘性のゆえに拡散速度が律速となり、cBN の臨界核形成に十分な飽和濃度を獲得する事も困難で、cBN 核種が消滅する可能性も高い. その後、溶媒中における cBN に対する過飽和濃度分布が定常状態になっても、一旦、結晶化した hBN は出発原料の hBN より結晶性が高い為に、再溶解されず、むしろ

供給される飽和濃度に応じた結晶成長を続行し、cBN核種の生成と成長を停止させるものと考察された.

(2) これに対して、BN 源を同じ cBN とした場合 (図21(c)), hBN-cBN 平衡曲線から十分 cBN の安定域側にある、温度、圧力条件を設定するならば、hBN を再析出する事なく、低温部に cBN 単結晶を成長させる事ができた. 約12時間の高温高圧処理によって、数個の cBN 結晶粒径は、0.7~1.2mm となる.

(3) 試料構成の上半分を有効試料空間として、cBN 結晶成長を行うと (図21(b)), 溶媒は熱対流によってじょうらんされ、見掛け上、高温部と低温部との温度差を小さくする. 同時に、cBN に対する十分な過飽和状態が逐次実現されるので、cBN 核種の形成と成長過程が進行する. cBN 微細結晶は、再溶解により淘汰され一部粒子を粗大化する傾向を示した. しかし多くは、結晶粒径が小さく、不規則な形態を示す粒子数が増大した.

以上の知見に基づいて、出発原料を cBN とし、下底部に0.4 mm 程度の種子結晶を配置し、大型 cBN 単結晶の育成を試みた. また、反応初期において種子結晶が溶媒に溶解するのを防ぐために、種子結晶と溶媒との間に Ni-Al 合金箔を

用いて隔離した。Ni-Al 合金 (10% Al) は cBN の合成域の下限温度付近で溶融し、かつ溶媒に対しては化学的不活性を示す。

したがって、高温部に配置した cBN 微細粒子が、溶媒に溶け、飽和濃度勾配が定常状態に達した後、Ni-Al 箔 (0.02 μm 厚み) が溶融、溶媒と種子結晶との接触が実現する加熱操作が設定された。現在この方法により、最大径 2.2mm の完全性の高い黄色透明結晶を育成する事に成功している。

以上、大型 cBN 単結晶育成に関して、その基本的手法を概略したが、なお、自己核発生の制御、結晶成長速度と温度勾配、溶媒物質の性状との関係等について引続き検討中で、より安定した技術として確立される事が望まれる。同時に、長時間の実験で、温度、圧力を精密制御する技術や、大型高圧力発生装置の開発研究等も併せて今後の重要な課題とされる。

cBN 合成に関する触媒法の特徴について、まとめてみると、

- (1) アルカリ土類金属-BN 系での cBN 析出は、アルカリ土類金属ほう窒化物 (化学組成 $\text{Me}_3\text{B}_2\text{N}_4$ Me; Mg, Ca, Sr, Ba) が溶媒として機能する事に依る。
- (2) hBN-cBN 変換反応に伴う両相間の化学ポテンシャルの差を駆動力とした膜成長法や、高圧力セル内に発生する温度勾配を利用した大型単結晶育成法にみられる特徴は、実験的に BN の溶媒に対する溶解度に関連するとして、高圧力下でのフラックス結晶成長のカテゴリーに属する技術として、取扱える事が明らかとなった。

最後に溶媒物質の示す特徴についてふれたい。

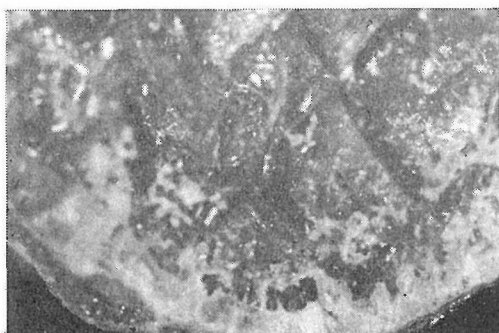


図22 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 溶媒層の光学顕微鏡写真

$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ -BN 系において高温高圧処理後、取り出された溶媒層を流動パラフィンに浸し得られた光学顕微鏡写真を図22に示す。表面に白く見える部分は、一部空気に曝らされた為に、その破断面から加水分解を引き起こし、生じた水酸化物によるものであるが全体に均質な黄色透明体となる、X線回折と化学分析の結果より、この層は酸素を含まない非晶質体である事が明らかとされた。なお、再結晶化を行う事により、これは $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ として同定される回折線を与える。この様に BN の溶媒となる一連の複合ほう窒化物がガラス化し易い特徴を備えた点は非常に興味深い。

8.5 cBN 結晶の特性と将来性

cBN 結晶は、閃亜鉛鉱型結晶構造である事から、ダイヤモンドと類似の特徴的な属性、すなわち、高硬度、良熱伝導性を示す。

図23に Plendl と Gielisse¹⁸⁾ によって与えら

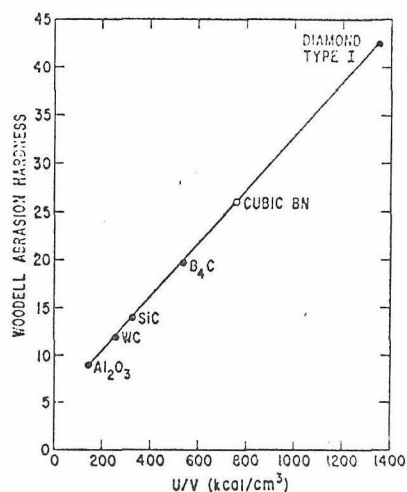


図23 相対硬さと格子エネルギーの関係図

れた相対的硬度と、単位体積当りの格子エネルギーの関係を示した。cBN はこの図から Woodell スケールで約26となり、ダイヤモンドに次ぐ、高硬度材料とされる。

物質の熱伝導率 κ は理論式

$$\kappa = \text{BM}\bar{d}^3 / \text{T}\gamma^2 \text{ で表わされる。}$$

ここで B; 定数, \bar{M} ; 結晶中の原子平均質量, \bar{d}^3 ; 結晶格子中に 1 個の原子が占める平均体積, γ ; Grüneisen 定数である。

cBN 結晶は、ダイヤモンドのように軽い原子で構成され、しかも強い原子間結合エネルギーを

もつ結晶構造である事から、デバイ温度 θ の値も大きく、したがって上式の $\frac{BM\delta\theta^3}{\rho}$ 項は相対的に大きくなり、 γ の項は小さくなる。Slack¹⁹⁾ は図24に示された関係に基づいて、cBN の熱伝導率

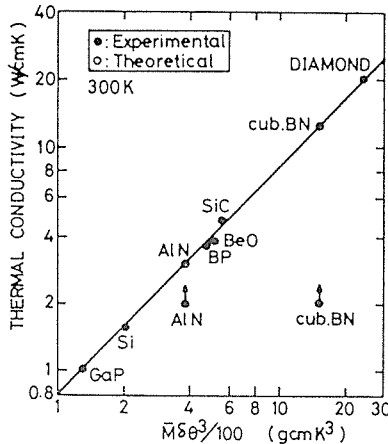


図24 cBN と関連物質の熱伝導率

の値を約 13W/cmK と推定した。

上述の様に、cBN の硬さや熱伝導性がいずれもダイヤモンドに比べ、若干劣っている。これは、BN 結合に22%程度のイオン性が介在する事に由来するとされた。一方でこの事は熱励起時にやや大きな格子の自由度を生ずるので、hBN への逆変換温度を高くする（真空中、もしくは N_2 雰囲気中で約 1550°C まで安定）。同じ原因で、cBN は、ダイヤモンドより高い耐熱性と大きな熱的衝撃抵抗等の長所となって顕われた。cBN は、上述の特性に加えて、化学的にも安定であり、研磨、研削材としての用途において、ダイヤモンドに不得意とされる。高速度鋼、ニッケル、コバルトを基質とする合金鋼、及び、鋳鉄等の機械加工に優れた性能を示した。

現在 cBN の用途が研削研磨材に限られているが、電子材料としての利用に期待される多くの面を備えている。

一般に、Ⅲ—Ⅴ族化合物のエネルギーギャップがⅣ族元素のそれよりも大きい事から推測されるように、cBN は約 8.0 eV とダイヤモンドの 5.47 eV より大きな値になるとされている。また、cBN 合成時に Be、もしくは、B、Si、S、CN 等の元素をドーピングすると各々 p 型、n 型半導体とする事が出来る²⁰⁾。

半導体の安定な動作の為には、バンドギャップが大きな事、すなわち、出払い領域が比較的高温領域に亘る事は好都合である。したがって、従来の半導体デバイスでは、使用に困難とされた高温条件での活躍が cBN 半導体に期待できるだろう。

cBN の空間群は対称心のない $F\bar{4}3m$ である為、圧電性を示す。圧電率は $0.843 \times 10^{-12} C/N$ 、電気機械結合係数は14%程度と推定されている。この事により、圧電半導体として、この物質が新たな関心を引き起こす事も予想される。

以上、報告された cBN 特性の一部より、その応用、実用例を考察してみたが、本稿で述べた、cBN 単結晶の合成方法を確立する事により、有用な材料として、cBN 結晶が扱われる事を期待してやまない。

8.6 cBN の表面構造

8.6.1 はじめに

cBN は、空間群 $F\bar{4}3m$ に属す結晶構造を持つ。したがって、ダイヤモンドと異って対称心を欠き極性軸を有する。良質な cBN を合成するための条件を決める一つの手掛りは、結晶の表面構造を調べることにより得られる。ここでは、cBN 結晶の形態を決める主要な面であり、いわゆる極性面である $\{111\}$ 及び $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ の表面構造の違いを主に調べた。

8.6.2 表面観察

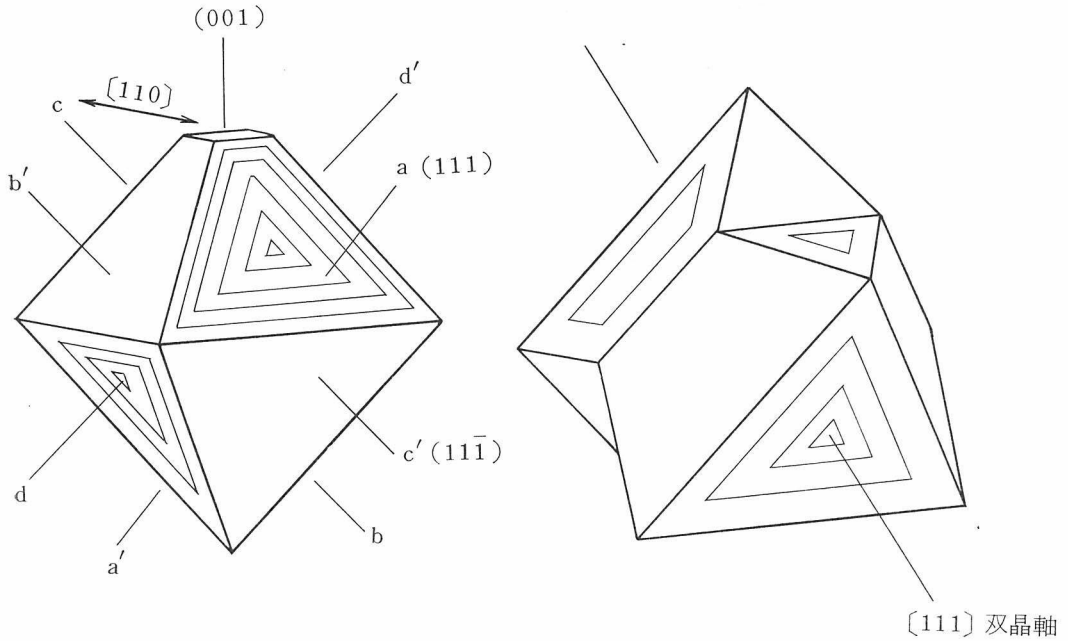
極性面の一般的な特徴を調べるために、百数十個の cBN (GE, Type I) を用いた。また、 Li_3N 、 Mg_3N_2 等の触媒を用いて合成した cBN を用いて、合成条件と表面構造との関係を調べた。

表面観察は反射位相差顕微鏡、反射微分干渉顕微鏡で、測定は主に二光束干渉計で行った。

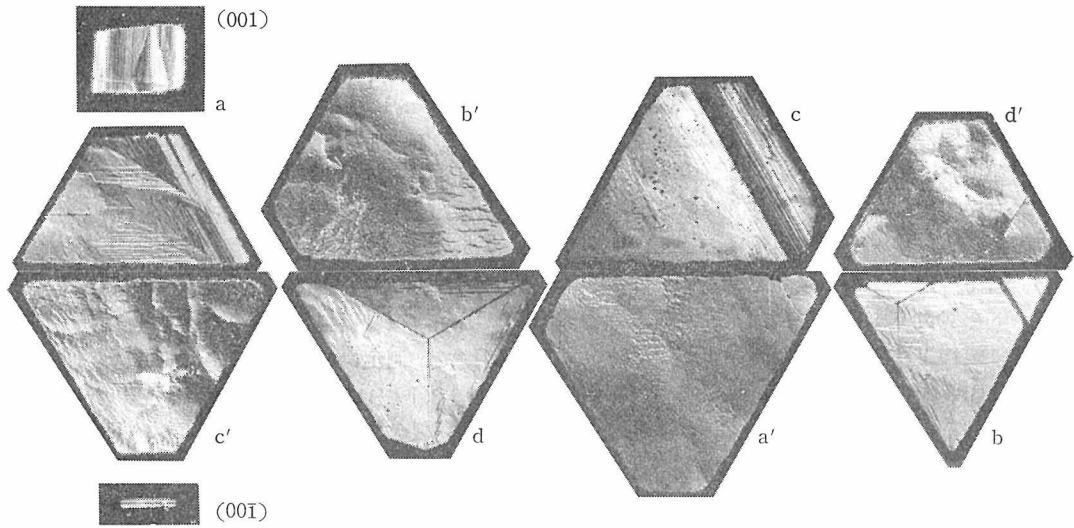
8.6.3.1 $\{111\}$ 、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 極性面の特徴

GE 製 cBN は、大多数が、よく発達した 8 面体および $[111]$ を回転軸とする回転双晶であって、まれに (100) をもつものもある (図25)。図25(c)は、図25(a)に示されるような代表的な 8 面体結晶を構成する $\{111\}$ 、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ および、わずかに現われた (100) 面の表面構造である。

a~d は、8 面体の稜と同方位の直線的なステップをもち、比較的平滑な面であり、a'~d' は不規則で曲線的なステップを持つ成長層からなる

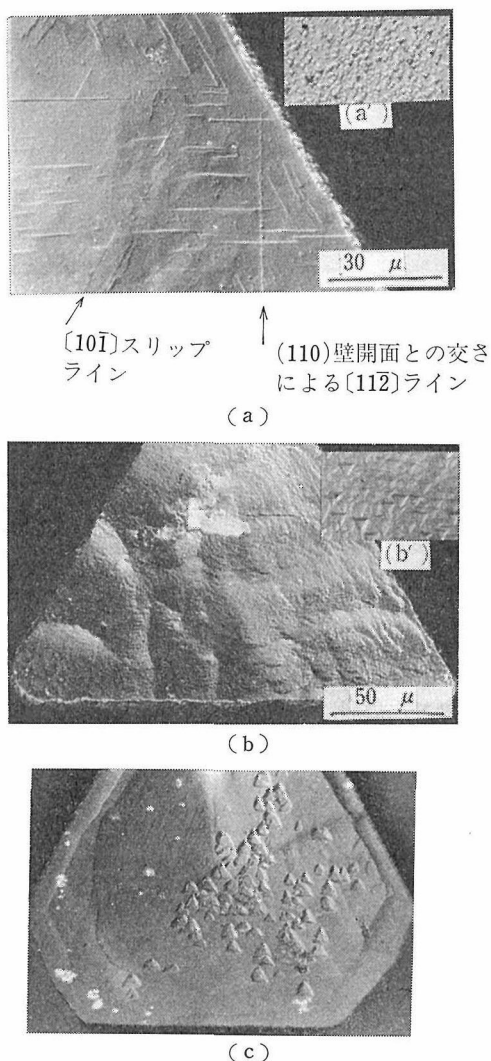


(a) 一部の角に(001)面をもつ8面体 (b) $[111]$ 双晶軸をもつ回転双晶



(c) $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 8面体及び(001)の表面構造

図25 cBNの結晶形態及び表面構造



(a) {111} as-grown 表面及び
(a') エッチングパターン
(b) {111} " (b') "
(c) 三角丘をもつ {111} 面
図26 {111} と {111} の代表的な表面構造
(微分干渉顕微鏡)

起伏の多い面である。

cBN の絶対構造を X線的に決めるのは困難であるので、絶対構造が解明されている ZnS (sp-halerite) の表面構造との対比により、a~d の組を {111}, a'~d' の組を {111} と一応定義しておく。

{111} 面上にはスリップラインが発達している(図26(a)), 全面にわたって数百オングストロームのゆるい起伏があり、エッチングを受けてライン

際がえぐられているものもある。

{111} は大きな起伏をもっていて(図26(b)), スリップラインは全く見られない。{111} 面上には、外側にややふくらんだ曲線的なステップをもつ三角形の成長丘がまれに見られる(図26(c))。また、{111}, {111} 面上には、{110} 劈開面が交わってできた [112] 方向のラインが見られる。

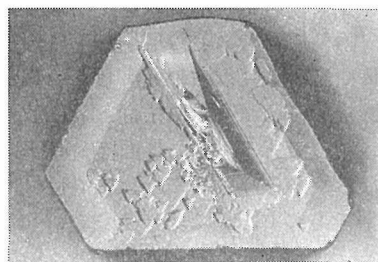
{001} 面は極性面ではないが異方性を持つ面である。この面には図25(a)に示すように [110] 方向に条線が見られ面の異方性をよく反映している。

8.6.3.2 エッチングパターン

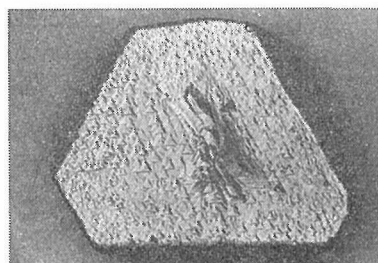
図26(a')(b') には NaOH による {111} 及び {111} 面上のエッチピットを示す。これらのピットはいずれも、8面体の稜と逆方位、すなわち、ダイヤモンドのトライゴンと同方位である。

{111} 面上には、非常に小さなポイントボトム of the pits that occur on the {111} surface, but on the {111} surface, a few flat-bottomed pits that are larger than those on the {111} surface develop. In this crystal, the correspondence between the surface defects and the etch pits is not yet clear, but the appearance of the pits of {111} and {111} is clearly different.

図27に示す結晶表面は面の外形と面上の成長丘の方向が異っている。またエッチピットは面の外形と同方位であり、成長丘とは逆方位となってい



(a) as-grown 表面



(b) エッチングパターン

図27 外形の方位と表面構造が一致しない [111] 回転双晶の {111} 面

る。この面は図24(b)に示されるような $[111]$ 回軽双晶の $\{11\bar{1}\}$ 面であるが、表面近くの薄い層が再び 180° 回軽している。すなわち、成長初期に形成された双晶によって、面の外形が主に決定され、末期に生成した第二の双晶によって、表面構造の方位が逆転したものと考えられる。またエッチピットにはフラットボトムとポイントボトムが混在していて、性質の異った欠陥や極性の異った面が混在している可能性を示している。

8.6.3.3 加熱による cBN-hBN 転移

図28は cBN の加熱処理による cBN→hBN 転

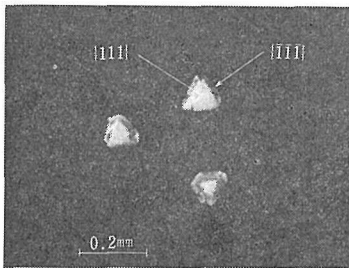
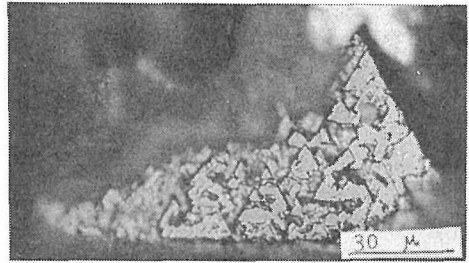


図28 加熱による cBN→hBN 転移における $\{111\}$ と $\{111\}$ の差

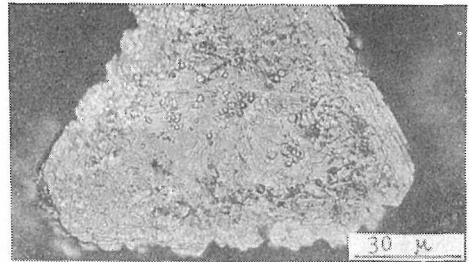
移に際しての $\{111\}$ 面と $\{11\bar{1}\}$ 面との差を示している。図にみられるように、この段階では、 $\{111\}$ 面のみが hBN に転移し $\{11\bar{1}\}$ 面は cBN のままである。模式的な考え方をすれば、 $\{111\}$ の最上層は B 原子で、 $\{11\bar{1}\}$ は N 原子で出来ていると考えられ、陰性原子である N 原子面上には孤立電子対が、B 原子面上には空の sp^3 軌道を仮想する考え方がある。この場合 N 原子面は sp^3 結合角はほぼ保存されるであろうが、B 面は sp^2 平面結合角に近くなるであろう。このために $\{111\}$ 面は平面 BN 層をもつ hBN に変わりやすいものと考えられる。

8.6.4 cBN の合成条件と表面構造

図29は Mg_3N_2 触媒、酸素ゲッターを用いて $1800^\circ C$ $60kb$ で合成した 8 面体の cBN の表面である。(a)は 8 面体の稜と同方位のエッジを持った平滑な面と、ピットとからなり、(b)は不規則な曲線的なステップまたは六角形に近いステップを持つ起伏の多い面である。as-grown の面およびエッチピットの観察から、(a)(b)は各々 $\{111\}$ 、 $\{11\bar{1}\}$ に対応することは明らかである。しかしこの結晶では、 $\{111\}$ 上にはスリップラインは認められない。 $\{11\bar{1}\}$ 上のステップは三角形に近いもの、角



(a) $\{111\}$ 面



(b) $\{11\bar{1}\}$ 面

図29 Mg_3N_2 触媒を用い、酸素ゲッターを使用して合成した cBN の表面

がとれて六角形に近いもの；曲線のみから出来ていて凸凹のはげしいものがあり、結晶周辺のせまい領域での温度、過飽和度のゆらぎを示している。図30は $53kb$ $1800^\circ C$ で酸素ゲッターを用いず

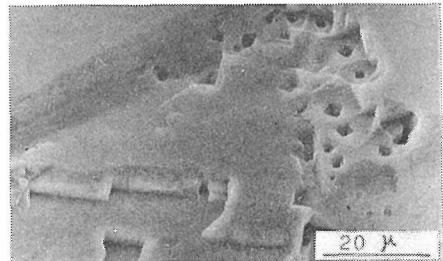


図30 Mg_3N_2 触媒を用い、多量の酸素を含む糸で合成した cBN の表面 (SEM 像)

に合成した cBN の表面である。酸素ゲッターを用いずに合成した cBN は $100\mu m$ 以下のものしか得られず、表面に特定の方位をもたない四角形のピットが存在する²¹⁾。これらのピットは原料の酸素含有量の小さいものほど小さくゲッターを用いたものでは存在しないことなどから、触媒の Mg が、原料中の B_2O_3 と反応して生成した MgO 結晶に起因する cBN 表面の埋残しであると考えられる。

図31は Li_3N 触媒を用いて合成しを褐色半透明

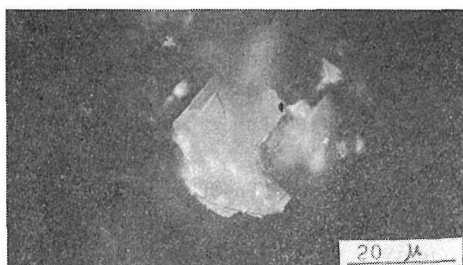


図31 Li_3N 触媒によって合成した cBN の表面
(微分干渉顕微鏡)

の cBN の表面である。ハビットは不明確であるが、平滑な面上にはやや外側にふくらんだ曲線的な六角形のステップ及び、三角形の成長丘があり $\{111\}$ に対応づけられるであろう。この成長丘の厚さは 300\AA 以上である。

人工ダイヤモンドによく見られるデンドリックパターンは cBN には見られなかった。cBN の場合にも膜成長機構が観察されるが、ダイヤモンドの場合に比べて溶媒膜は薄い。cBN にデンドリックパターンが見られないのは、溶媒膜中の BN の溶容量が少なく、急冷時の cBN の急激な析出が少ないことが一つの原因であろう。

以上、 $\{111\}$ と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面の判別法及び 2~3 の応用例についてのべた。結晶形態、完全性の制御された cBN を合成することは実用価値が大きい。特に cBN を構成する主要な面である $\{111\}$ と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ の差異は、工具化するに際し、マトリックスとのなじみ易さ、焼結性、耐熱性、耐食性などと大きな係りを持つであろう。

極性面の発達し具合を制御して cBN を合成することは今後の研究にまつれる。

8.7 BN- M_3N_2 (M はアルカリ類金属) 系複窒化物の合成

8.7.1 はじめに

cBN の合成には、触媒(フラックス)として、複窒化物が有効であった。ほう素アルカリ土類金属系には、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ など、一連の複窒化物が知られている。これらの複窒化物は、比較的単純で、鋭い X 線回折線を示すにもかかわらず、その結晶構造は解明されていない。複窒化物の構造を知り、cBN 合成触媒としての作用機構を解明することにより、新たな触媒及び使用法が開発されるであろう。これらの研究およ

び高品位の cBN の合成を行うためには、高純度の複窒化物を用いる必要があるが、これらの複窒化物は湿気との反応性が強いいため、高純度のものは得られていなかった。

8.7.2 成果

- (1) 高純度 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ の合成が可能になった。これを使用して、等温過程における cBN の膜成長、温度差法による液内成長等の機構が解明された。
- (2) Ca-B-N 系には、少なくとも、組成の異なる三つの相が存在することがわかった。
- (3) 新たに Mg-B-N 系の複窒化物が見い出され、合成法が開発された。

この Mg-B-N 系複窒化物は、(i) 他の複窒化物と異って、湿気に対して比較的安定である、(ii) cBN の合成触媒として、他の触媒と同等の(成長速度においては他をしのぐかと思われる)効力がある。(図32)

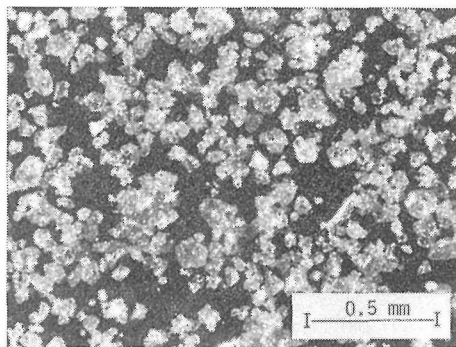


図32 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を用いて合成した cBN

したがって、cBN 合成に際し、大気中で試料を充填できるなど、実用上大きな利点を有している。

これら一連の複窒化物の構造や性質が解明されれば、窒化物材料に新たな分野が開かれるものと考えられ、次期研究テーマとして第 6 グループに引継がれた。

参考文献

- 1) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 26, 956 (1957).
- 2) W. H. Balmain, J. Prakt. Chem., 27, 422 (1842).
- 3) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr., Chem. Phys., 38, 1144 (1963).
- 4) R. E. Hanneman, Technical Information Series,

- 68-C-132 (1968).
 Res. and Develop. Center, G. E. New York.
- 5) G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics" 2nd Edition, McGraw Hill New York (1961).
 - 6) N. L. Coleburn and J. W. Forbes, J. Chem. Phys., 48, 555 (1968).
 - 7) P. J. Gielisse et al., Phys. Rev., 155, 1039 (1967).
 - 8) M. Sokolowski, J. Crystal Growth 46, 136 (1979).
 - 9) R. H. Wentorf Jr. U. S. Pat. No. 2947617.
 - 10) T. Kobayashi, J. Chem. Phys., 70, 5898 (1979).
 - 11) H. M. Strong and R. E. Hanneman, J. Chem. Phys., 46, 3668 (1967).
 - 12) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., 14, 1375 (1979).
 - 13) R. C. DeVries and J. F. Fleischer, J. Crystal Growth, 13/14, 88 (1972).
 - 14) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., 14, 1676 (1979).
 - 15) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, J. Mater. Sci., in press.
 - 16) J. W. Christian, "The theory of Transformations in Metals and Alloys" Pergamon Press, London (1965).
 - 17) R. C. DeVries, Technical Information Series, 72-CRD-178 (1972).
 Res. and Develop. Center, G. E. New York.
 - 18) J. N. Plendl and P. J. Gielisse, Phys. Rev., 125, 828 (1962).
 - 19) G. A. Slack, J. Chem. Phys., 34, 321 (1973).
 - 20) R. H. Wentorf Jr., J. Chem. Phys., 36, 1990 (1962).
 - 21) T. Sato, H. Hiraoka, T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata J. Mater. Sci. 16, 1826 (1981).

9. 残された問題点と将来への展望

冒頭に述べたように BN は炭素に似た所の多い化合物である。炭素が多年にわたって多くの研究者の研究対象になっているのに比べれば、BN の研究は余り行われていないと言えるであろう。この原因の一つは価格の関係で実用されている量が多くないことであろう。しかし、近年 BN の特質が認められて実用量が金額、重量ともに飛躍的に増加しつつある。これに伴って BN に関する研究も急激に伸展するものと思われる。

吾々が1973年にこの課題に着手した時に比べれば、現在の方がより多くの解決すべき問題を抱えているような気がする。BN という物質は炭素と同列とは行かないまでも、大変奥行きが深い、研究すればする程興味の出る物質であるという思いを抱かせられる。

この辺の詳細に関しては、各課題の担当研究者の意見が各章において述べられているので、ここでは繰返さない。

この8年間に得られた成果は cBN の合成触媒のように既に実用化されているものもあるし、今後この方面の研究に携わる人々によって、大いに

利用発展され実用に結び付けられたり、炭素の研究に役立ったりすることであろう。

当初の計画にありながら種々の理由でほとんど手を着けることの出来なかった大きな問題として、焼結体の研究がある。実用に密接した焼結体は用途を特定しないと問題点を絞り難い、この点も着手に踏切り得なかった原因の一つである。今後 BN の実用化の発展に伴い、この分野の研究は大いに盛んになるものと思われる。

炭素との対比で問題にされているのに intercalation の問題がある。この問題は既に多くの研究者によって取上げられている。この際ある程度の努力を傾注して、一応の結着をつけることが望ましいとは考えられたが、人手の関係もありついに手を着けることが出来なかった。

いずれにしろ今後の実用面の拡大とそれに伴う研究の進展によって、この物質の持つ多様な顔が次第に明らかになり、その事が更に新たな実用の拡大と研究課題の発展へとつながって行くであろうという強い期待を持っている。

10. 研 究 成 果

10.1 発 表 論 文

- T. Kuzuba, K. Era and Y. Ishizawa
“Photoluminescence of SnS₂ single crystals”,
Phys. Lett. A, 46, [413] (1974).
- Y. Uemura, K. Tanaka and M. Iwata
“Some Properties of Thin Aluminium Nitride Films Formed in a Glow Discharge”,
Thin Solid Films, 23, 11 (1974).
- T. Ishii, T. Sato and M. Iwata
“Surface Structures of AlN Crystals”, Mineral. Journ., 7, 4 [384] (1974).
- O. Fukunaga, T. Sato, M. Iwata and H. Hiraoka
“Synthesis of Cubic Boron Nitride by the Catalytic Process”, The 4th International Conference on High Pressure, p. 454 Kyoto (1974).
- 福長脩
“ダイヤモンド, BN 砥粒の工業的製造法”, セラミックス, 12, 11 [930] (1974).
- T. Ishii, T. Sato and M. Iwata
“Growth of Single Crystals of Aluminum Nitride”, Mineral. Journ., 8, 1 [1] (1975).
- 福長脩, 赤石実, 山岡信夫, 遠藤忠
“ベルト型超高压装置の改良”, “圧力技術”
14, 2 [35] (1975).
- T. Kuzuba and K. Era
“Nearly Hydrogenic Energy-Levels of Wannier Excitons in Anisotropic Crystals”, J. Phys. Soc. Japan, 40, 134 (1976).
- 平岡秀雄, 福長脩, 岩田稔
“ウルツ鉱型窒化ほう素の高温 高压下の相転移”, 窯業協会誌, 84, 163 (1976).
- 田中耕二, 上村揚一郎, 岩田稔
“BN 薄膜の作製と I-V 特性”, 応用物理学会誌, 46, 120 (1977).
- 福長脩, 山岡信夫, 遠藤忠, 神田久生, 赤石実, 大沢俊一
“ベルト型超高压装置の改良”(Ⅱ), 圧力技術,
16, 48 (1978).
- K. Tanaka, Y. Uemura and M. Iwata
“Effect of oxygen pressure on the voltage-controlled negative resistance of Al-AlN-Au devices”, Thin Solid Films, 50, L25 (1978).
- T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii and T. Sato
“A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride”, Solid State Commun., 25, 863 (1978).
- T. Kuzuba, K. Kijima and Y. Bando
“Raman-active Modes of Alpha Silicon Nitride”, J. Chem. Phys., 69, 49 (1978).
- T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka and K. Era
“Raman-Scattering Study of High-Pressure Effects on the Anisotropy of Force Constants of Hexagonal Boron Nitride”, Phys. Rev. B, 18, 4440 (1978).
- 江良皓
“光音響分光法による固体材料の研究”, 応用物理, 48, 40 [985] (1978).
- 福長脩, 山岡信夫, 遠藤忠, 赤石実, 神田久生
“Modification of Belt-like High-Pressure Apparatus”, High-Pressure Science and Technology., 1, 846 (1979).
- T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata
“Growth Pressure-Temperature Region of Cubic BN in the System BN-Mg”, J. Mater. Sci., 14, 1875 (1979).
- T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata
“Precipitation Mechanism of BN in the Ternary System of B-Mg-N”, J. Mater. Sci., 14, 1676 (1979).
- K. Tanaka and G. Matumoto
“Current-voltage characteristics of Al-Al₂O₃-Au devices in chlorine atmosphere”, Thin Solid Films, 67 L41 (1980).
- F. Minami and K. Era
“Near-infrared Subpicosecond Pulse Gene-

- ration in a Synchronously Mode-locked CW dye Laser”, Opt. Commun., 35, 3 [393] (1980).
- T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, T. Sato and M. Iwata
“Electron-phonon interactions in layered hexagonal boron nitride”, Physica, 105 B 339 (1981).
- T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa and M. Iwata
“Growth of Whiskers of Hexagonal Boron Nitride”, J. Cryst. Growth., 52, 1 [285-9]
- K. Tanaka and M. Iwata
“Effect of Water Vapour on the Switching Phenomena in Silver Thin Films Produced by Electroforming”, Thin Solid Films, 81, L85 (1981).
- T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata
“The Synthesis of cBN using $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ”, J. Mater. Sci., 16, 2227 (1981).
- 遠藤忠
- “Cubic BN 単結晶”, 固体物理, 16, 305 (1981).
- K. Tanaka, M. Iwata
“Potential distribution and switching phenomena in discontinuous silver films”, Thin Solid Films, (印刷中).
- T. Sato, H. Hiraoka, T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata
“Effect of Oxygen on the Growth feature of Cubic Boron Nitride Using Mg_3N_2 Catalyst”, J. Mater. Sci., 16, 1829 (1981).
- K. Era, F. Minami and T. Kuzuba
“Fast Luminescence from Carbon-Related Defects in Hexagonal Boron nitride”, J. Luminescence, (印刷中)
- K. Era and T. Kuzuba
“Spectroscopic studies of carbon-related defects in hexagonal boron nitride powders. Gross features and classification of optical spectra, Phys. Rev. B (投稿中)

10.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
50. 1	佐藤忠夫	日立製作所	AlN 粉末
50. 7	”	小松製作所	AlN 粉末
51. 2	”	電技総合研究所	AlN 針状結晶
51. 2	”	大坂工業技術試験所	AlN ”
53. 3	田中耕二	カナダ アルバータ大学	BN 薄膜
”	”	” ”	AlN ”
56. 3	佐藤忠夫	京都大学	AlN ”

10.3 特許出願

10.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
49. 7. 1	49-075094	高圧相チツ化ホウ素焼結体の製造方法	福長脩, 山岡信夫, 真方顕
50. 2. 7	50-016603	高温高圧装置	福長脩, 赤石實, 山岡信夫, 平岡秀雄, 遠藤忠
50. 2. 7	50-016604	〃	福長脩, 赤石實, 山岡信夫, 平岡秀雄, 遠藤忠
53. 10. 31	53-135095	立方晶窒化硼素の製造法	遠藤忠, 岩田稔, 福長脩
54. 7. 26	54-095280	塩素ガス圧感知素子	田中耕二
54. 10. 16	54-129129	湿度センサー	田中耕二, 岩田稔
56. 3. 6	56-032139	立方晶窒化ほう素の製造法	遠藤忠, 佐藤忠夫, 福長脩, 岩田稔
56. 3. 20	56-040563	窒化ほう素マグネシウムの製造法	佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩
56. 3. 20	56-040564	立方晶窒化ほう素の製造法	遠藤忠, 岩田稔, 福長脩

10.3.2 国外

出願国	許可年月日	特許番号	発明の名称	発明者
米 国	1981. 9. 1	4287164	Process for Producing Cubic System Boron Nitride	遠藤忠, 福長脩, 岩田稔

発行日 昭和56年11月18日

無機材質研究所研究報告書第27号

窒化ほう素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

筑波研究学園都市

電話 0298-51-3351
