

超高压プロセスによる反応性溶媒を用いた 機能性Ⅲ族窒化物結晶の創製

谷口 尚¹⁾ 渡邊賢司²⁾ 中山敦子^{**}

大場史康^{1)**} 田中 功^{2)**,**}

* 物質・材料研究機構：1)ナノ物質ラボ 超高压グループリーダー(〒305-0044 つくば市並木1-1)

2)光材料センター光電機能グループ主幹研究員

** 新潟大学准教授；超域研究機構

*** 京都大学大学院工学研究科：1)助教 2)教授

**** 財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所主管研究員

High Pressure Synthesis of Functionalized Group III Nitride Crystals by Using Reaction Solvent; Takashi Taniguchi*, Kenji Watanabe*, Atsuko Nakayama**, Fumiyasu Oba*** and Isao Tanaka**** (*National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Center for Transdisciplinary Research, Niigata University, Niigata. ***Kyoto University, Kyoto. ****Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: *high pressure, doping, luminescence, wide band gap materials*

2009年1月23日受理

1. 緒 言

古来、超高压下における材料合成研究としては人工ダイヤモンドの合成が知られている。

ダイヤモンドが炭素からなる高密度相であることは17世紀初頭より知られていたが、その地中深くの生成環境である5万気圧領域で再現性良くダイヤモンドの結晶合成が示されるのは、1950年代の米、GE社による報告が初めてである⁽¹⁾。鉄、ニッケル等の遷移金属系溶媒によるダイヤモンド合成法は、現代の機械加工分野の基盤となる超硬質材料であるダイヤモンドを工業的に量産する上で不可欠な技術となっている。大型の超高压力発生装置による量産化技術の進展は、工業用ダイヤモンドの大量生産を目的として成されてきたといえよう。

一方、周期律表でダイヤモンドを構成する炭素の両隣に位置する、ホウ素と窒素からなる、所謂Ⅲ-V化合物として窒化ホウ素(BN)がある。BNは天然に産しない物質であるが、炭素と同様に層状構造の低密度相(六方晶：hBN)と、ダイヤモンドと類似の高密度相(立方晶：cBN)が知られている。後者は1960年代初頭にやはりGE社によりその高压合成法が示され、以来ダイヤモンドと共に工業的に量産が進められている⁽²⁾。とりわけ、cBNはダイヤモンドでは困難な鉄系金属材料の切削など、現在の機械加工分野における不可欠な材料としての応用が進められている。

このように、高压合成法はダイヤモンド及びcBN等超硬質材料の合成プロセスとして現代産業を支えるキーテクノロジーのひとつとして重要な位置づけにあると云える。その一方で、これ(硬質材料)以外の分野における多様な物質・材料

系への展開は、今後の進展が待たれる状況にある。ダイヤモンドの高压合成は既に成熟した技術と言えるが、同様の試みを他の物質・材料系に適用することで新たな機能の発現に向けた展開が期待できよう。

本報では、高压合成法による新たな機能材料探索の一環として、Ⅲ族窒化物単結晶の高压合成と機能元素の添加による特性発現について、最近の結果を報告したい。ここで取り上げる物質は、Ⅲ族窒化物中でも大きなバンドギャップを有する窒化ホウ素(BN)と窒化アルミニウム(AlN)を対象とする。前者の高密度相(cBN)は先述したダイヤモンドに次ぐ硬度を有する超硬質材料としての応用に加え、Ⅲ-V属中最大のバンドギャップを有する物質としても古くから注目を集めている。後者はウルツ鉱型結晶構造を有し、GaNとの混相による紫外線発光デバイスの発光波長制御などの有力な研究対象となっている。研究のアプローチは、その前提として可能な限り高純度の結晶を得た上で、機能元素を添加し、新たな特性の発現を検証しようとするものである。高純度化の指針としては、ワイドバンドギャップ半導体としての、バンド端発光特性(自由励起子発光)が室温で観測されることを一つの目安とした。

本研究に於いて機能元素としては希土類元素を取り上げ、これを附活した際の発光挙動の変化を検証した。

2. cBN 結晶合成と希土類元素添加

本報で紹介する高压合成法による結晶成長では、ベルト型高压発生装置を使用し、cBN単結晶の育成には5万気圧、1500°C程度の高压、高温度下で溶媒を利用した温度差法を用いた⁽³⁾。この手法はダイヤモンドの高压合成法と基本的に

同様であるが、育成溶媒として高反応性のアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属のホウ窒化物を使用し、反応容器にはモリブデンを使用した。モリブデン容器内部には溶質原料となる hBN と育成溶媒を層状に配置した。図 1 に示す様に円筒状黒鉛ヒーターの中心部から上下方向に少し離れた位置に溶媒を配置し、中央の高温部から拡散した溶質原料が、溶媒の低温側で再結晶することにより単結晶が得られる。溶媒の調整、保存、試料容器への充填等はすべて、清浄な乾燥窒素雰囲気を維持したグローブボックス中で行った。

工業的には上記と類似の手法により、短時間で粒径数 100 μm 程度以下の cBN 結晶粉末が大量生産されている。通常得られる cBN 結晶は琥珀色を呈し、これは酸素及び炭素不純物による影響と考えられている。

高純度の cBN 単結晶を得るためには、育成溶媒中に強い還元作用、脱炭素効果をもたらす物質の探索が課題となっていたが、試行錯誤の末、溶媒としてホウ窒化バリウムを使用した際にはほぼ無色の cBN 単結晶が育成できることが見出されている⁽⁴⁾。SIMS 分析によると琥珀色結晶の酸素、炭素濃度がそれぞれ $10^{19}/\text{cm}^3$ と $10^{20}/\text{cm}^3$ のオーダーであるのに対し、ほぼ無色の結晶ではそれぞれの不純物濃度が約 2 桁程度低減した。カソードルミネッセンス(CL)による観察では、不純物に起因する発光が支配的ではあるが、波長 200 nm 付近にバンド端の自由励起子発光と見られるスペクトルが室温で観測されている。

cBN はホウ素と窒素による短距離で強固な共有結合を主体とした、ダイヤモンドに次ぐ超硬質材料である。このため cBN へのドーピングは困難が予想されるが、これまでにバリウムの添加による p 型、シリコン、硫黄等の添加による n 型半導体化が可能であった⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。これらのドーピング指針では比較的サイズの近い原子を置き換えて半導体特性制御を目指している。他方、上述した様に、ある程度高純度の

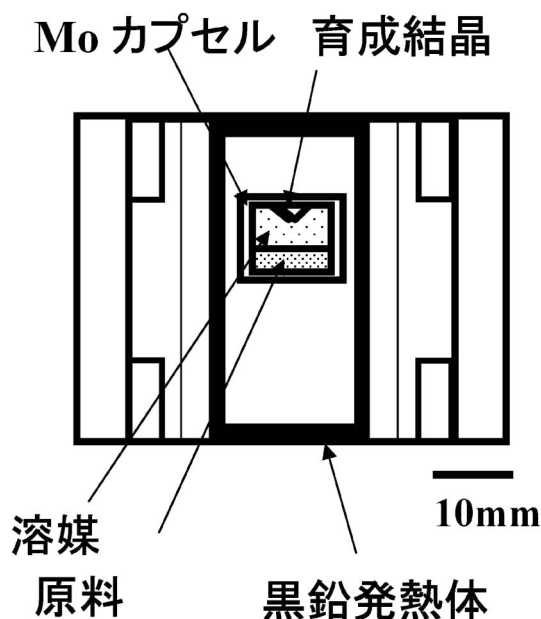


図 1 溶媒を用いた高圧下温度差法による試料構成。

cBN 単結晶が得られた段階で、半導体特性以外の機能を付与する元素の添加による、新たな特性発現も興味のあるところである。

近年ワイドバンドギャップ半導体に希土類元素を添加し、蛍光特性を付与しようとする試みがしばしばなされている。cBN 結晶中に機能元素としての希土類元素のドーピングが可能であるか？可能な場合に、cBN 結晶中でドーパントがどのような範囲環境にあるのか？この新たな興味に対しての合成実験とその特性評価を進めた。

cBN 合成時における機能元素の添加では、cBN マトリックスの特性に影響を及ぼす酸素不純物の排除が懸案となる。通常、希土類元素単体の高純度粉末を扱うことが容易ではなく、希土類イオンの添加方法について試行錯誤を繰り返したところ、高純度試薬として入手が可能な希土類元素のフッ化物を溶媒中に混合することとした。これまでのところ、Ce, Eu, Tb, Gd 等の希土類元素フッ化物を溶媒中に添加して cBN 単結晶を合成し、それぞれの希土類イオンに由来した発光スペクトルが、得られた結晶から観測されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。一例として Gd, Eu を賦活した cBN 単結晶より得られた発光スペクトルと光学顕微鏡写真を図 2, 3(a) に示す。それぞれの発光スペクトルは賦活した希土類イオンの 3 価に特徴的なものである。また、放射光を用いた X 線吸収分光法により得られた付活希土類元素の L_3 端 XANES スペクトルを図 2, 3(b) に示す⁽¹⁰⁾。標準物質との比較より、合成した cBN:Gd 中の賦活 Ga 元素の価数は概ね 3 価と判断される。一方、cBN:Eu では合成条件の違いに応じて、一部に Eu の 2 価の賦活状態も観測されており、結晶中の賦活元素の配位環境と高圧合成条件の整理は今後の課題となっている。SIMS 分析によると cBN 中での Eu 濃度は 1×10^{-3} at% 程度であった。

cBN 結晶格子のどの位置に希土類元素が位置するのか？サイズの大きな希土類元素が単純にホウ素を置換しているとは考えにくく、結晶中の格子空孔等との複合体を形成している可能性がある。これについては、一つのホウ素サイトの単純置換ではなく、複数のホウ素空孔と窒素空孔の複合体が賦活希土類イオンの配位環境を支配していると理論的に予測される⁽¹⁰⁾。図 3(a) に示す cBN:Eu の発光スペクトルは $5D_0 \rightarrow 7F_0$ 遷移の発光強度が強い。これはパリティ禁制であり、このような発光スペクトルが観測されるケースは希である⁽¹¹⁾。cBN 中では賦活 Eu イオンの置かれた配位環境が通常の Eu 賦活蛍光体とは異なる環境にあることを示唆している。

3. hBN 単結晶合成と希土類元素添加

前節で述べたような自由励起子が観測されるような高純度 cBN の合成時に、同時に再結晶した hBN 単結晶は無色で透明度が高い。この結晶の光学的特性をカソードルミネッセンスにより評価したところ、波長 215 nm 近傍に高輝度の紫外線発光が観測された。

hBN は、古くから絶縁体や耐熱材料として広く応用され

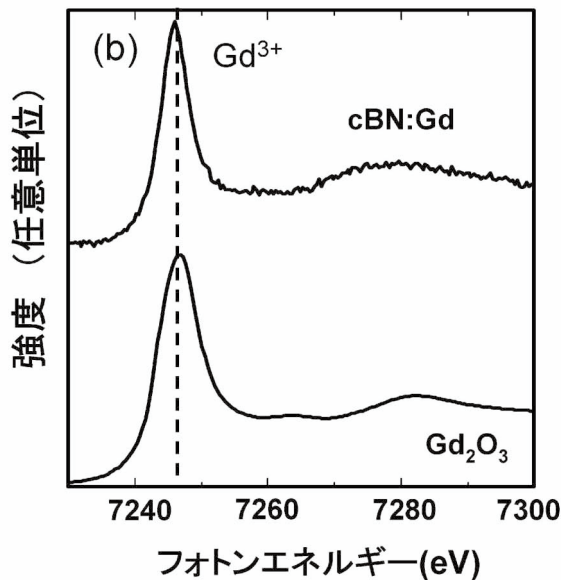
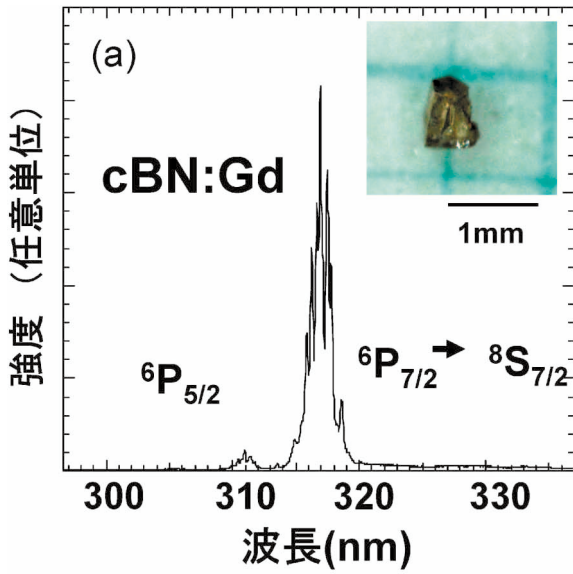


図2 (a) Gd 賦活した cBN のカソードルミネッセンス (CL) スペクトル. 図中: 結晶の光学顕微鏡写真. (b) cBN:Gd の Gd-L₃ 端 XANES スペクトル

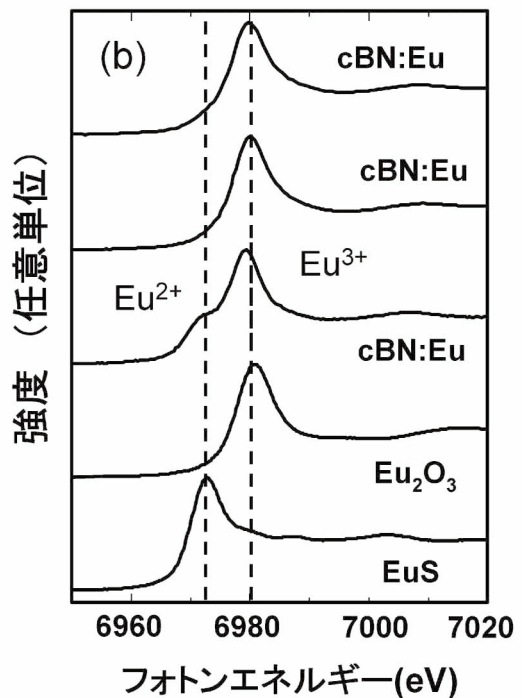
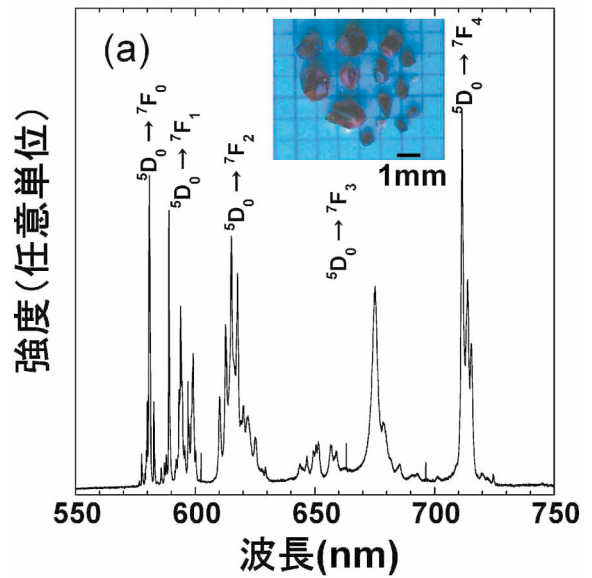


図3 (a) Eu 賦活した cBN のフォトルミネッセンス (PL) スペクトル. 励起波長: 325 nm. 図中: 紫外線照射下の結晶の発光写真. (b) cBN:Eu の Eu-L₃ 端 XANES スペクトル

ている物質であるが、種々の評価に適する良質の単結晶が得られた例はなく、とりわけバンド端近傍の電子励起状態などに着目した研究はなされていなかった。高純度 hBN 結晶が得られたことで、hBN が原理的に紫外線発光デバイス材料として高いポテンシャルを持つ物質であることが見いだされたことになる⁽¹²⁾。

現状の課題はより高効率の遠紫外線発光素子としての展開を図る上で、半導体化を実現するためのドーピング技術の確立が求められている。しかしながら、現在まで半導体化に成功した例は無く、これは依然として大きな課題となっている。

hBN への制御されたドーピングと機能発現の例としては、以下に述べる希土類元素による発光センターの導入が初

めてと思われる。前節の cBN 高圧合成と同様の手法で hBN 結晶を合成する際、バリウム系溶媒中に CeF₃、SmF₃ を添加することにより、得られた hBN 単結晶より、それぞれの賦活イオンに由来する発光スペクトルが観測された。Ce ドープした hBN 結晶の発光像と、その発光スペクトルを図 4 に示す。

層状化合物である hBN 中の賦活元素の配置としては、層間へのインターカレーションが予想され、その自由度は cBN よりも大きいことが予想されたが、実際には cBN で賦

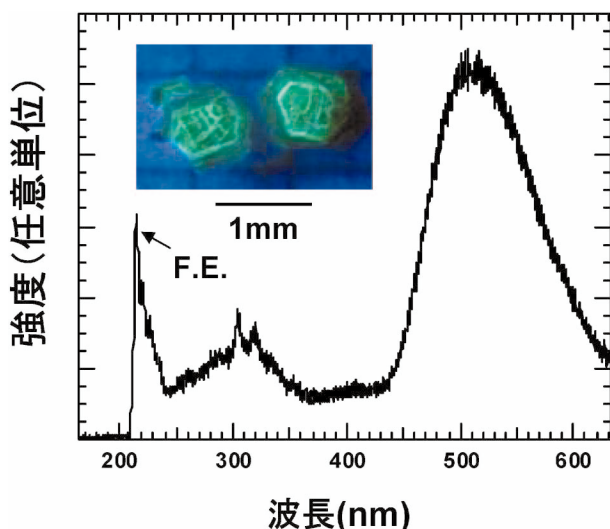


図4 Ce賦活したhBNのCLスペクトル。
F.E.:バンド端自由励起子発光。
図中:紫外線照射下の結晶の発光写真。

活が可能であったEu, Tb等のドーピングは成功していない。現在この原因は不明であるが、hBNのインターカレーションによる新たな機能発現は、最大の課題である半導体特性発現をも視野に入れた今後の重要な課題と言える。

4. AlN単結晶合成と希土類元素添加

本節では、AlN結晶の高圧合成について紹介する。ここで対象としているウルツ鉱型AlNは常圧安定相であるため、元来は常圧下での結晶成長が可能ならずである。しかし常圧・高温下でAlNは分解するため、現在昇華法による結晶成長が主流となっている。この昇華法は大型の結晶を得る上で有利であるが、母材(AlN)の半導体特性に大きな影響を及ぼす炭素、酸素不純物の低減が困難であり、良質な結晶を得ることは難しい。そこで、前節で述べた高圧下での反応性溶媒を用いたフラックス法により高純度AlN単結晶の合成と希土類元素の添加実験を行った。

高圧下AlN結晶成長の際は、2種類の育成溶媒を用いた。窒化リチウムとAlN及び窒化バリウムとAlNとの固相反応により、 Li_3AlN_2 及び $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (仕込み組成)をそれぞれ合成した。窒素気流中、900°Cで合成した Li_3AlN_2 フラックスのX線回折図形を図5に示す。これらの合成手法は先述したcBNの高圧合成法をAlNに当てはめたものである。典型的な合成条件は4 GPa, 1500°C程度で、1 mm程度のAlN結晶を得た。酸処理により溶媒を除去した後のAlN結晶粒子のX線回折図形を図6に示す。Ba系溶媒を用いると、概ね無色で透明度の高いAlN結晶が得られ、図7に示すようにCLによる評価では210 nm付近に室温でバンド端発光が見られる。しかし同時に、260 nm近傍の不純物バンドの発光が強く観測されており、更なる高純度化が依然として課題と云える。不純物発光の起源は、原料AlN中に含ま

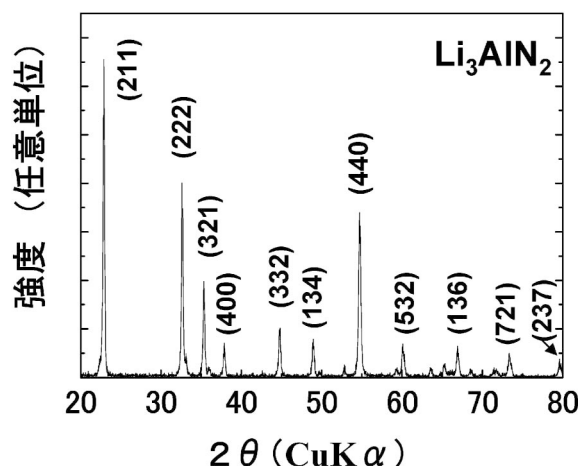


図5 AlN結晶育成溶媒、 Li_3AlN_2 のX線回折図形。
面指数: JCPDS 03-065-3189。

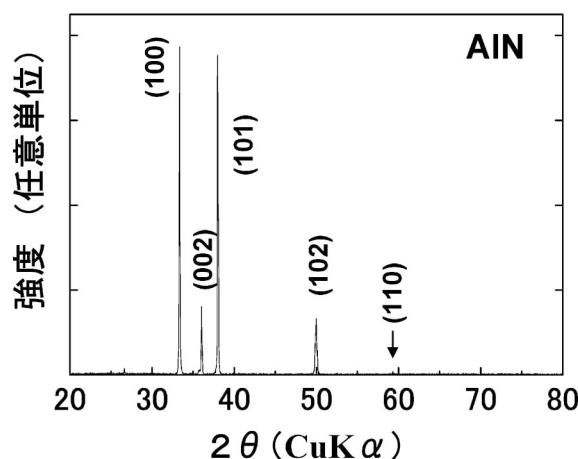


図6 合成したAlN結晶粒子の粉末X線回折図形。
面指数: JCPDS 03-065-0831。

れる酸素不純物と考えており、原料粉末の表面酸化状態を勘案した浄化プロセスの確立が重要である。

酸素不純物等の残留はあるものの、バンド端の励起子発光が観測し得る結晶が得られた段階で、不純物元素の添加を行った。先述したcBN, hBNの場合と同様にやはり希土類元素フッ化物としてのドーピングを行った。AlNの育成溶媒中に、これまでに CeF_3 , EuF_3 , TbF_3 , ErF_3 , MnF_3 等を添加し、それぞれのカチオンの附活に成功している。図8にAlN:Tb, 図9にAlN:Eu結晶の紫外線照射下における発光像とその発光スペクトルを示す。図8ではバンド端発光、不純物バンドと共に、附活したTb元素由来の発光スペクトルが観測されている。スペクトルの形状より判断して、Eu, Tb, Nd, Er, それぞれの3価の附活状態に由来したピークと判断される。先述したcBN:REと同様に放射光を用いて附活元素価数をX線吸収分光法に評価した。図9(b)にAlN:EuのEu-L₃端XANESスペクトルを示す。標準物質との比較より、cBNと同様にAlN:Euの賦活元素の価数は

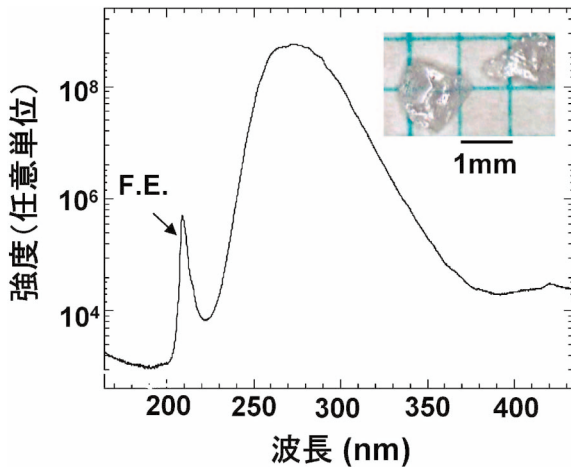


図7 AlN 結晶の CL スペクトル(室温).
F.E.: バンド端自由励起子発光.
図中: 結晶の光学顕微鏡写真.

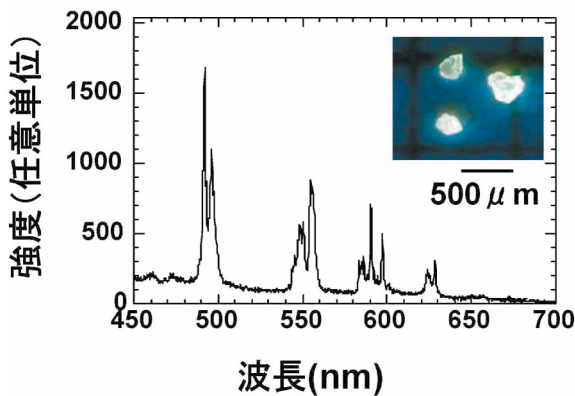
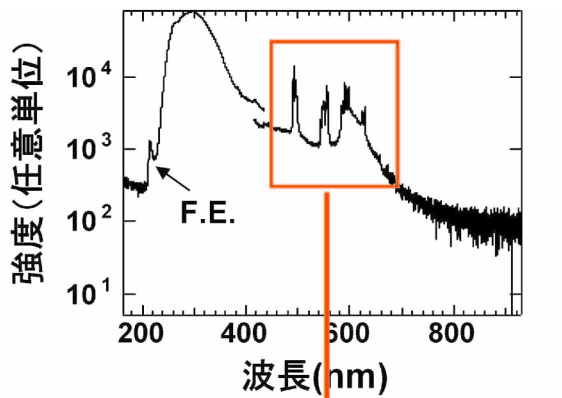


図8 Tb 賦活した AlN の CL スペクトル.
F.E.: バンド端自由励起子発光.
図中: 紫外線照射下の結晶の発光写真.

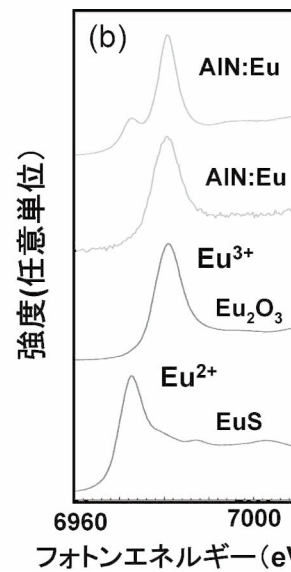
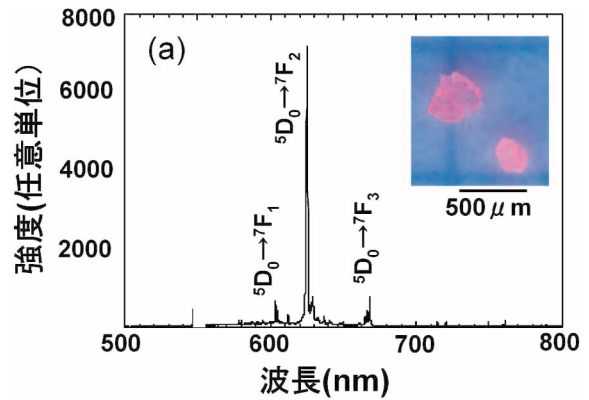


図9 (a) Eu 賦活した AlN の PL スペクトル.
励起波長: 325 nm. 図中: 紫外線照射下の結晶
の発光写真. (b) AlN:Eu の Eu-L₃ 端 XANES ス
ペクトル

トを3価の希土類元素が単純に置換することが予想される⁽¹⁰⁾. AlN:Eu から観測される発光スペクトルは $5D_0 \rightarrow 7F_2$ による遷移が支配的であり, これは通常の3価 Eu 賦活による発光体と同様の傾向を呈している.

近年, AlN 粉末に Eu を添加することにより Eu^{2+} のブロードで高輝度のスペクトル発光が報告されている⁽¹³⁾. 窒素ガス圧10気圧で AlN の分解を抑制し, Eu, Si を添加して AlN:Eu 粉末を得ているが, 図9に示した本研究との差異は合成条件の違いに加え, 添加した Si の効果に由来するものと推測される.

5. 結 言

概ね3価と判断されるが, 合成条件の違いに応じて, 一部に2価の賦活状態も観測されている⁽¹⁰⁾.

先述した cBN への賦活希土類元素の配置を検討した際と同様の理論的解析によると, AlN 中では希土類元素のサイズによる比較的大きなミスフィットにも拘わらず, Al サイ

高圧合成法は, 熱力学的な平衡状態で物質の安定相を得ることが一般的であるが, その相は気相合成法等により非平衡相として低圧下でもしばしばその合成が可能である. 現在のダイヤモンドの気相合成研究は, 高圧下でのみ合成が可能であったダイヤモンドの優れた特性を膜状に発現することをモ

