

LiAlのサンドウィッチ状蒸着

IWAMURA, Kokuya / KEZUKA, Hiroshi / 毛塚, 博史 / 岩村,
国也

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

10

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

1973-12

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004221>

LiAl のサンドウィッチ状蒸着

岩村 国也*・毛塚 博史**

“Sandwich-type” Vacuum Deposition of LiAl

Kokuya IWAMURA and Hiroshi KEZUKA

A method of the vacuum deposition to make a film of LiAl compound is studied. This is a technique to evaporate the components in the order of Al, Al + Li and Al (the co-deposited mixture of Al and Li is sandwiched between Al films).

Good compounds of the films 1μ thick are obtained in case of that the sandwiched films are deposited at the substrate temperature of 350°C and then the heat treatments of the same temperature for more than 90 min are given. The film structure after heat treatment is identified by electron diffraction and the degree of its crystallization is examined by measurements of electric conductivity.

The conductivity of the crystallized film increases with the rise of the temperature over about 200°C ; the temperature dependence of the conductivity is similar to that of “Semiconductor”. The minimum conductivity in the crystallized samples was $2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at room temperature.

§ 1. は し が き

Hume-Rothery の規則¹⁾, Mooser-Pearson の規則²⁾ にあてはまらない新しい型の金属間化合物半導体として NaTl 型 I_aIII_b の化合物の存在が岩村³⁾によって提晶されている。

Fig. 1 に示すように、この I_aIII_b 化合物は NaTl 型⁴⁾格子構造を示し、成分元素は各々ダイヤモンド型の副格子を有している。この種の化合物の結晶構造は、ドイツにおいて研究され、 I_aIII_b 化合物としては NaTl, NaIn, LiIn, LiGa 及び LiAl が、 I_aII_b 化合物としては LiCd と LiZn の存在が明らかにされている⁵⁾。これらの物性研究は久しく発表されなかったが、十年程前から磁性に関する研究⁶⁾やNMRの研究が⁷⁾報告されるようになり、最近になって3元のLi化合物^{***}

* 電気工学科（計測制御専攻）教授

** 大学院電気工学専攻博士課程

*** $\text{Li}_2\text{IbIII}_b$, Li_2IbIV_b , Li_2IbV_b , $\text{Li}_2\text{IIbIII}_b$, $\text{Li}_2\text{IIbIV}_b$ で NaTl 型 I_aIII_b の化合物の III_b の格子点に交互に IbIII_b ~ IIbIV_b を配置したものが主である。筆者らの研究室でも栗山、矢萩によって Li_2CdPb , Li_2ZnPb の化合物が最近つくられ、1973年の春の応用物学会でその一部が発表された。

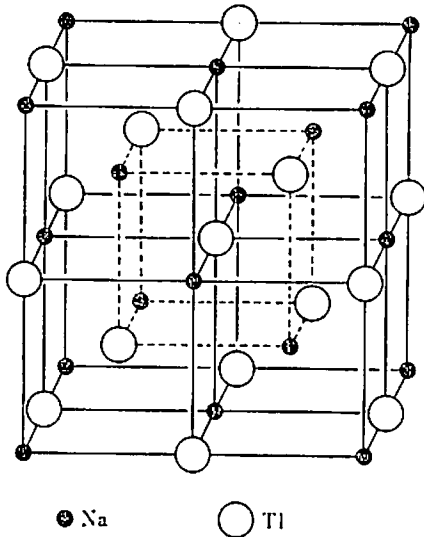
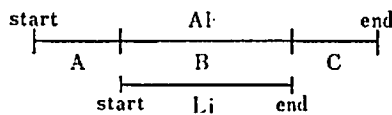


Fig. 1 NaTl-type lattice structure.

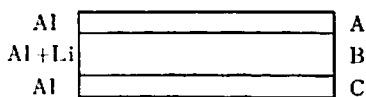
が続々見出されてきている⁸⁾。
 筆者らは、この NaTl 型 I_2III_6 化合物の一つである LiAl を取り上げ半導体の正否を判定すべく化合物の作成を始めたわけである。市販の Li 金属(99.8%)は非常に酸化 (Li_2O)しやすく、特に水分との反応 ($LiOH$)が著しい。このため LiAl 化合物の作成と電気抵抗の測定は、真空蒸着膜を通じて行なう方が好都合であると筆者らは判断した。なぜならば、この方法によると作成された LiAl の膜を大気にさらすことなく電気抵抗の測定が可能だからである。

§ 2. 蒸着方法

Li の拡散速度は非常に大きく、どのような物質中にも簡単に拡散するので、結晶化が完成するまで Li が基板側およびその反対側の表面に出ないようにすることが必要である。このような考えから $Al \rightarrow (Al+Li) \rightarrow Al$ の順序に蒸着するサンドウィッチ状蒸着法を思いついた。このサン



(a) The order of evaporations.



(b) Film structure before heat treatment.

ドウィッチ状蒸着法によれば、蒸着時の膜は Fig. 2 に示すように、基板側と表面側が Al の膜で覆われ、その間に Al と Li の混合金属がはさまれていると想像される。

真空蒸着装置内の真空度は蒸着時が $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr, 熱処理中は $4 \sim 6 \times 10^{-6}$ Torr である。蒸着源は Al 用と Li 用の二つを用意し、基板にはガラスを用い、重クロム酸カリ硫酸混合液に 2~3 日浸し、その後蒸留水で洗浄した。使用した Al の純度は市販 99.99%, Li は市販 99.8% である。

蒸着時の基板温度は 350°C 程度が最適と思われる。

§ 3. 電子線回折パターンによる同定

基板温度 350°C で蒸着した膜を引き続き同温度で熱処理し、熱処理時間30分から 360 分までいろいろと変え、その都度電子線回折パターンをとって解析した。それらの解析結果が Table 1 に示されている。

Table 1 Electron diffraction patterns analysis

LiAl			Al					Al	Li			
ASTM			d (Å, substrate temp. 350°C)					ASTM			Sub. temp. 350°C	
d (Å)	I/I	hkl	heat treatment (min)					d (Å)	I/I	hkl	d (Å)	d (Å)
			0	30	90	240	360					
3.65	75	111		2.57*	2.55*	2.55*	2.62*					
			A 2.49					2.338	100	111	A 2.43	
2.26	100	220	B 2.10					2.024	47	200	B 2.13	
1.92	75	311		1.94	1.94	1.87	1.89					1.64**
				1.63	1.67	1.65						
1.58	60	400		1.56	1.52	1.56	1.59					
1.46	60	331	C 1.45	C 1.44				1.431	22	220	C 1.49	
1.30	100	422		1.31	1.31	1.27	1.27					
1.22	75	333	D 1.23					1.221	24	311	D 1.22	
1.12	75	440		1.18	1.16	1.14	1.15	1.15	1.169	7	222	
1.07	75	531		1.09	1.09	1.08	1.09	1.05				
								1.012	2	400		

* Li_5AlO_4 , ** Li_2O

i) 基板温度350°Cで蒸着した直後の LiAl の回折パターンから求められる面間隔 d は、Al だけを同じ温度で蒸着した折に観測された面間隔とよく一致していることが分る。すなわち、Al (350°C) の A, B, C, D は LiAl (350°C) の A, B, C, D とかなりよく対応している。これらの検討の結果、サンドウィッチ状蒸着の当初は Al の膜がほぼ表面をおおっていると考えてよいであろう。

ii) 30分間熱処理した試料 LiAl では、Al (350°C) の A, B, D が消失し、LiAl の A.S.T.M カードの 1.92Å, 1.58Å, 1.30Å に対応する回折リングが見出された。さらに面間隔 1.63Å が現われているが、これは基板温度 350°C で蒸着した Li に対応している。すなわち 350°C における熱処理30分でサンドウィッチ状の内部にある Li 原子が十分表面にまで拡散し、合金化がほとんど遂行されていると判断できる。

iii) 熱処理90分以上の LiAl 蒸着膜はCも消えて、すべての Al (350°C) の線は消失し、LiAl 化合物の結晶化は30分~90分の間で完成されていることが推測できる。

以上検討してきた試料はすべて Al の蒸着時間が3分程度であり、Li は 20~40 秒程度であり、膜厚は 1 μ 程度である。

§ 4. 電気抵抗の熱処理効果

上述のように電子線回折で熱処理時間の条件を検討したが、熱処理時間30~90分の間では結晶化はほぼ完成しているものの、さらに電気抵抗の温度依存性を調べると熱力学的意味での平衡状態には達していないことがわかる。

蒸着時における電気抵抗の温度依存性は金属的であるが、熱処理時間が90分をこえるようになると、180°C~220°Cで電気抵抗は極小を示し、それより高温では減少するという半導体的温度特性を示す。

熱処理時間90分、150分、210分のとき導電率の温度依存性からその活性化エネルギーを算出するとそれぞれ0.35 eV, 0.58 eV, 0.94eV という値が得られた。このことは、熱処理時間が90分では結晶化がまだ完全でないことを意味し、少なくとも200分程度以上は必要であることを意味する。

筆者らが今まで得た LiAl の室温における導電率の最小のものは、 $2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり、200°C においては $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ である。

§ 5. 考 察

筆者らは NaTl 型化合物の中の LiAl の蒸着膜の熱処理効果を中心に述べてきた。その結果、上述のサンドウィッチ状蒸着法は Li の特異な性質をうまく利用した方法であることがわかった。そしてこの蒸着方法は一般に NaTl 型 Li 化合物の薄膜作成に適した方法であると考えられる。

また厚さ 1μ 程度の LiAl の蒸着膜の合金化の達成には熱処理時間は最低90分は必要であり、良い化合物を得るにはもっと長い熱処理時間が必要であることが明らかにされた。合金化が達成されたかどうかは構造解析をしなくても半導体的温度特性を示すか否かで判定が可能であり、その活性化エネルギーの数値で結晶化の程度も判断できることがわかった。

上述の実験結果は LiAl が半導体であることの必要条件を示しており、LiAl が半導体であるという予想は間違っていないと思われる。

最後に、この研究には農工大学の難波義捷博士から多くの助言をいただいたことを付言して謝意を表わしたい。

またこの研究の費用の一部として法政大学特別研究奨励金を使用したことを付記します。

参 考 文 献

- 1) W.Hüme-Rotherly, J.O.Betterton, Jr. and J.Reynolds: J. Inst. Met., **80**, 609 (1951).
- 2) E.Mooser and W.B.Pearson: Phys. Rev., **101**, 1608 (1956); J. Chem. Phys., **26**, 893 (1957).

- 3) 岩村: 法大工学部研究集報, 3, 53 (1966).
- 4) E. Zintl und W. Dullenkopf: Z. Physikal. Chem., 16, 195 (1932).
- 5) E. Zintl und G. Braner: Z. Physikal. Chem., 20, 245 (1933); E. Zintl und H. Kaiser: Z. anorg. allg. Chem., 211, 121 (1933); G. Komovsky und A. Maximow: Z. Krist., 92, 275 (1935).
- 6) Y.L. Yao: Trans. Met. Soc. AIME, 230, 1725 (1964).
- 7) H.E. Schone and W.D. Knight: Acta Met., 11, 178 (1963).
- 8) H. Pauly, A. Weiss und H. Witte: Z. Metallkde, 59, 418 (1968); Z. Metallkde, 59, 554 (1968); H.-U. Schuster: Z. anorg. allg. Chem., 370, 149 (1969).
- 9) 毛塚, 岩村: 真空, 16, 225 (1973).