

ZnSe から生じる ZnO hollow crystal の成長機構

岩 永 浩・柴 田 昇

(昭和48年9月25日受理)

Growth Mechanism of Hollow ZnO Crystals from ZnSe

Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

Abstract

ZnO single crystals were grown by oxidizing ZnSe in the vapor phase. Almost all the crystals obtained were hexagonal hollow prisms which were practically classified into the needle-type hollow crystals and the hopper-type hollow crystals. Growth of the hoppers may be explained by a mechanism defined as "multiple grafting" which accounts for various appearances and characteristic features of the hoppers. On the other hand, the prismatic walls of the hollow needles may be caused by the growth of the clusters of fine whiskers parallel to the c direction and filling up the space between them.

1. 緒 論

II-VI化合物で wurtzite 型構造をもつ ZnS, CdS, ZnO 等の hollow crystal に関しては, それらの morphology^{1~4)}, 成長機構^{5~7)}, 成長に対する不純物の影響^{8~14)} について数多くの報告がある。Mash 等⁸⁾, Paorici^{9,10)}, Chandrasekharaiah 等¹¹⁾ は不純物が CdS の hollow crystal 成長に関係していると述べ, これに反して, Dreeben¹²⁾ や Sharma 等¹³⁾ は CdS においては不純物の存在とは無関係に hollow crystal が成長すると報告している。一方 enclose していない側壁をもつ hollow crystal は Kume 等¹⁾ によって ZnS 結晶中に存在することが指摘されているほか, ZnO hollow crystal についての Park 等⁶⁾ の報告や Me_2X_3 型の化合物についての Gäumann 等¹⁵⁾ の報告の図の中にも見うけられる。また spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ CdS hollow crystal の存在は Fujisaki 等³⁾ によって指摘されている。しかし, これら enclose していない側壁をもつ hollow crystal の成長機構について触れている報告はまだ見受けられない。

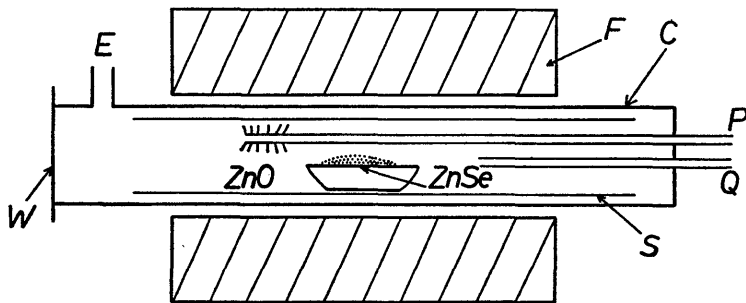
hopper-type 或いは hollow-type の成長機構については結晶面中央部分にある dislocation cluster から結晶の edge に広がる高い step への material の供給が充分でない場合, step の

外側部分のみが成長し、その結果、hopper が生じるという考えを Amelinckx⁵⁾ が示し、これと似た考え方で Park 等⁶⁾ は ZnO hollow crystal の成長を説明している。一方 Sharma⁷⁾ は hollow whisker は同じ符号の screw dislocation の cluster 上に成長すると考えると、ZnO hollow whisker の成長をうまく説明することができることを指摘している。

我々は Park 等⁶⁾ の方法と似た実験方法で、ZnSe を starting material とした酸化反応によって hollow crystal を成長させた。得られた hollow crystal は enclose した側壁をもつ場合と enclose していない側壁をもつ場合があり、また、spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ場合もあった。我々は hollow crystal の morphology とそれらの成長機構について研究したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

我々の実験に用いた装置の略図を第1図に示す。図に示すように、長さ40cmの電気炉 F の中へ直径40mm、長さ1mの磁製管 C を入れ、その中に直径32mm長さ60cmの石英管 S を挿入する。約2グラムの粉末状 ZnSe (E. Merck! AG Darmstadt 製の ultra high purity; 不純物: Cu および Fe は $5 \times 10^{-5}\%$, Ni および Co は $5 \times 10^{-6}\%$) の入った磁製ポートを石英管 S の中に入れ、そのポートを電気炉 F の中央部(炉の最高温度域)に置く。パイプ P は ZnSe の温度



第1図 実験装置。F; 電気炉, C; 磁製管, S; 石英管, P, Q; ガス輸送管, E; ガスの出口, W; ガラス窓。

が約1150°Cに保たれた後、酸素を含んだアルゴンガスを流すための直径5mmの石英管である。パイプQは結晶成長の実験中に常にアルゴンガスのみを流すための石英管である。Eはガスの出口で、Wは石英管の中を観察するためのガラス窓である。この装置を用いて次のような順序で実験を行なった。まず磁製管C中を真空にして、ZnSeの粉末試料の温度が約500°Cに達した後、パイプQを通して約350cm³/minの流量のアルゴンガスを流しながら、約5時間かけてZnSeの温度を1150°Cまで上昇させる。約30分間1150°Cの温度に保った後、流量がそれぞれ25cm³/min、350cm³/minである酸素とアルゴンの混合ガスをパイプPを通して流した。この状態を約3時間続けた後、パイプPからのガスの流れを止め、パイプQからのアルゴンガスの流れのみにして、炉の温度を室温まで下げた。

第1図に示したように、パイプPの先端をポートの先端より約5cm outlet側において、

上述したような成長条件で実験を行なったときはパイプ P の出口近くに（その領域の温度は 1100°C で温度勾配 $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ）長さ $5\sim 10\text{mm}$ ，直径 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ の needle-type hollow crystal が成長した。この方法を実験方法 I と呼ぶことにする。

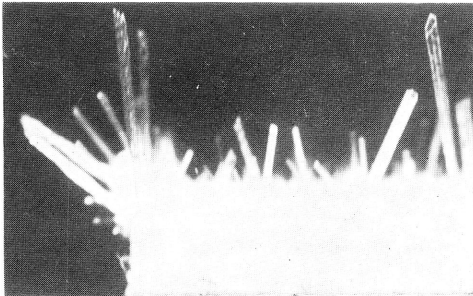
次にパイプ P の先端を図中で示したボートの左端に一致させて実験を行なったときは，ボートの中，ボートのふち，ボートの上のパイプ P の壁に（この領域の温度は 1150°C で温度勾配はほとんどない）長さ $0.5\sim 1\text{mm}$ ，直径 $0.3\sim 1\text{mm}$ の hopper-type hollow crystal が成長した。この方法を実験方法 II と呼ぶことにする。

3. ZnO hollow crystal の morphology

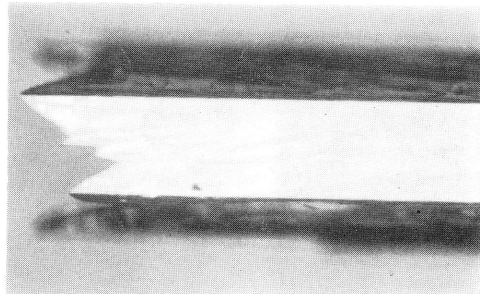
上述したような方法によって作られた ZnO 結晶の morphology は，大まかに次のような二つに分類できる。

(1) needle-type hollow crystal

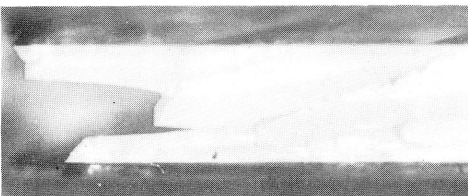
実験 I の場合に石英パイプ P の先端近くに成長した needle-type hollow crystal を第 2 図に示す。



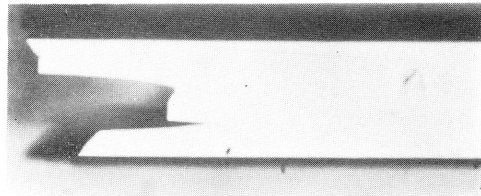
第 2 図 石英パイプの先端近くに成長した needle-type hollow crystal。



第 3 図 結晶側壁のぎざぎざした先端。



第 4 図 (a) : 六角柱の corner 近くの成長が速く，prism 面の内壁には複雑な step が見られる，



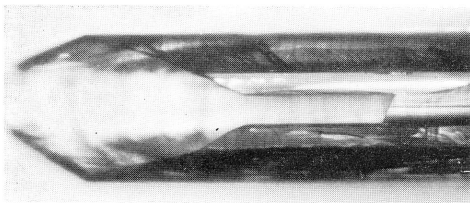
(b) : (a) に銀蒸着した flat な prism 面。

これらの c 軸方向に成長した hollow crystal の直径は $0.2\sim 0.5\text{mm}$ で，長さは $5\sim 10\text{mm}$ である。第 3 図は長さ 10mm の結晶の先端近くを示す写真である。この写真から，この結晶の prism 面の先端は flat でなく，ぎざぎざしていることがうかがえる。X 線解析の結果，この結晶の側面は (1010) 面であった。その外形は六角柱をしていて，六角柱の中には六角形の穴が c 軸方向に存在する。すなわち，閉じた六枚の薄い壁からできていて，top 近くの壁の厚さ

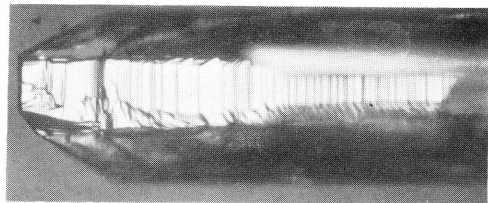
は $20\sim 30\mu\text{m}$ である。第4図(a)は, hollow crystal の prism 面を示し, 同じ面に銀蒸着して撮った写真が図(b)である。この二枚の写真からわかるように, prism 面の内壁にはかなり複雑な step が見られるが, その外側表面はほとんど flat である。また, 第3図に示した結晶と同様に, 結晶の prism 面の先端は flat でなく, 六角柱の corner 部分の方が c 軸方向に速く成長していることがわかる。第3図の写真から, 結晶の先端は whisker の集合から成長したと考えることができそうである。この観点からすれば, 第4図(a)に示した結晶では, 側壁は三つの whisker 群から成長したと解釈することができ, それらの先端は第3図に示した結晶の先端よりも多少出入りが小さくなっている。

hollow crystal の先端が basal 面に平行ではなく, ほゞ一様に傾斜している場合の写真が第5図(a)に示されている。この結晶の先端近くでは六枚の prism 面のうち, 一枚の prism 面だけが途中で成長が遅れ, その prism 面上に c 軸に平行な gap が残っている。この結晶の cavity の内壁に焦点を合せて撮った写真(第5図(b))から, cavity の内壁には basal 面に平行な step が多数存在することがうかゞえる。第6図は側壁に gap がある hollow crystal の先端近くの写真で, gap の edge は c 軸に平行でなく, 先端ほど開いている。第7図は結晶の成長端がほゞ basal 面に平行であり, 完全に enclose した側壁をもつ needle-type hollow crystal を示す。

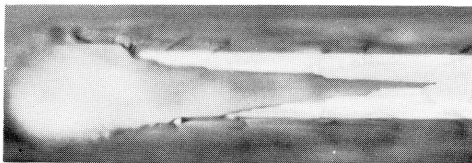
以上の観察の結果, 第2図から第6図までに示された順序の成長段階を経て, 第7図に示したような結晶が成長したと解釈することが可能である。



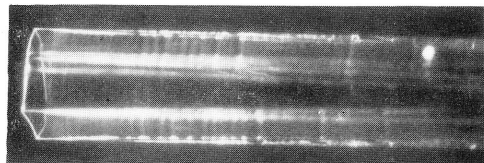
第5図 (a): c 軸に平行な gap をもつ結晶の prism 面,



(b): prism 面の内壁の basal 面に平行な step。



第6図 c 軸に平行でない gap をもつ結晶の prism 面。

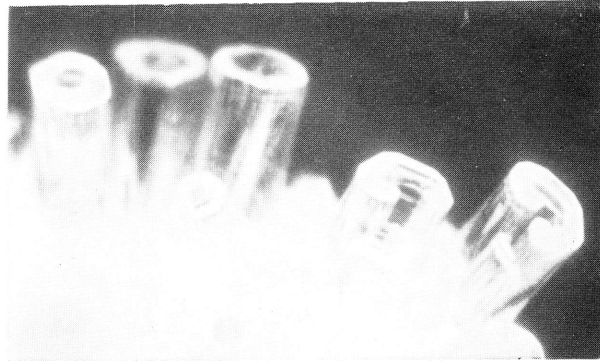


第7図 basal 面にほゞ平行な top surface をもつ結晶。

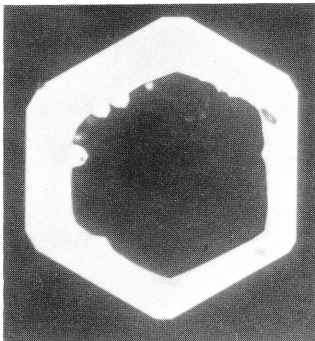
(2) hopper-type hollow crystal

実験Ⅱの場合には, ボートの中, ボートのふちやパイプの上に hopper-type の hollow crystal が成長した。第8図に示した写真は, ボートの中に成長した hollow crystal である。この結晶は長さ $0.3\sim 1\text{ mm}$, 直径 $0.3\sim 1\text{ mm}$ で直径に対する側壁の厚さの比が, (1)で説明した needle-type hollow crystal の場合より数倍大きいことがこの type の特徴である。この

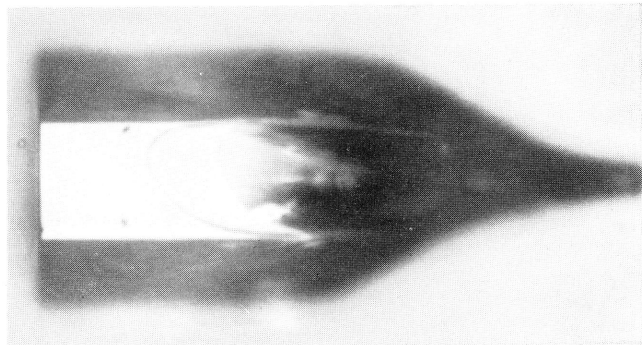
図に見られるように、これらの結晶には側壁が enclose したものと enclose していないものがあり、enclose していないものの中には側壁が hollow の内部へ spiral 状に巻きこんだものも存在した。



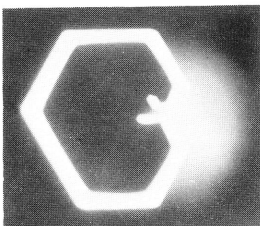
第8図 ボートの中に成長した hopper-type hollow crystal。



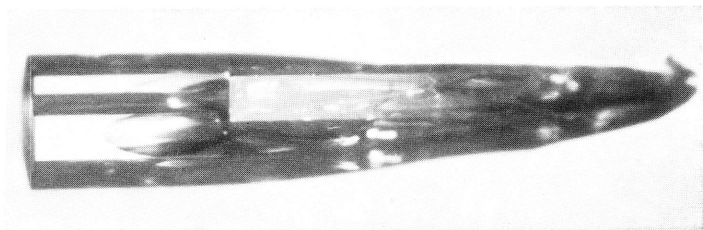
第9図 (a) : enclose した側壁をもつ hopper-type hollow crystal の top surface,



(b) : (a) の $(10\bar{1}0)$ prism 面。



第10図 (a) : わずかに巻き込んだ側壁をもつ結晶の top surface,

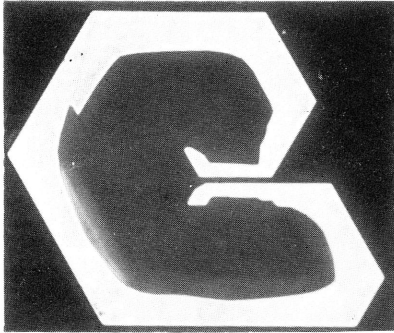


(b) : (a) の $(\bar{1}210)$ prism 面で、その gap に未発達結晶が見られる。

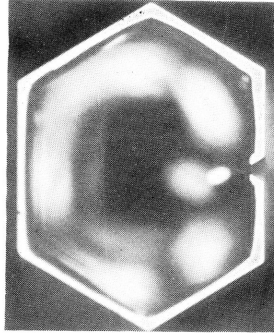
第9図(a)は enclose した側壁をもつ hopper-type hollow crystal の top surface を、図(b)は $(10\bar{1}0)$ prism 面を示す。X線解析や結晶の top view から hopper crystal の側壁の外側の面は、 $(10\bar{1}0)$ 面から成り立っている場合が多いが、ときどき $(10\bar{1}0)$ 面から成り立つ六角柱の corner に $(\bar{1}210)$ 面が出現し、稀にはこれと逆に $(\bar{1}210)$ 面から成り立つ六角柱の corner に $(10\bar{1}0)$ 面がわずかに出現している場合や、 $(\bar{1}210)$ 面のみからなる場合もあることがわかつ

た。この点、すべての側面が $(10\bar{1}0)$ 面であった needle-type hollow crystal の場合と異っている。

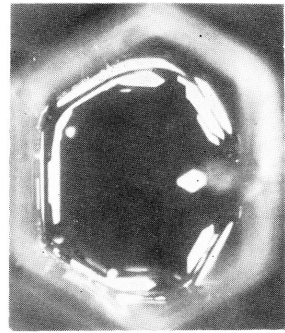
第10図(a)は $(1\bar{2}10)$ prism 面のみからなる側壁をもつ結晶の top view で、側壁が gap の部分から cavity に向かってわずかに巻きこんでいるのが見られる。図(b)には gap が存在する側壁と未発達結晶が見られる。第11図は対称でない spiral 状の側壁をもつ結晶の top view



第11図 spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ結晶の top surface。



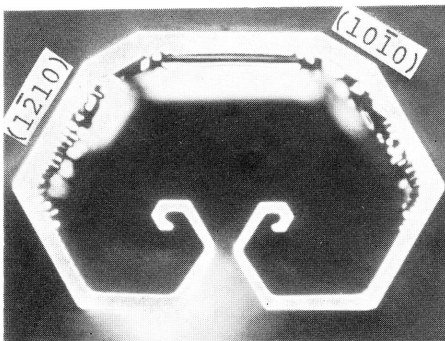
第12図 (a) : 側壁が enclose していない結晶の top surface の最上面,



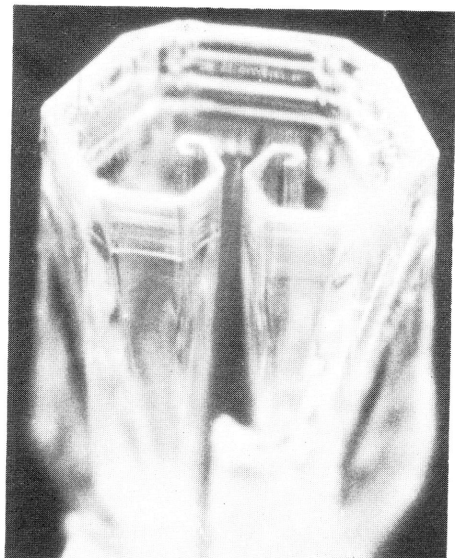
(b) : (a)から0.2mm 下の step。

で、この結晶の prism 面は $(10\bar{1}0)$ 面であった。第12図は側壁が enclose していない結晶の top view で、図(a)はその最上面に、図(b)は最上面から約0.2mm 下の step に焦点を合せて撮った写真である。この二枚の写真から、gap の巾が狭い場合には側壁は融合しやすく、cavity の中へ spiral 状に巻きこむことができないことがわかる。

第13図(a)は完全に対称的に spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ結晶の top view で、図(b)は



第13図 (a) : 対称的に spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ結晶の top surface,

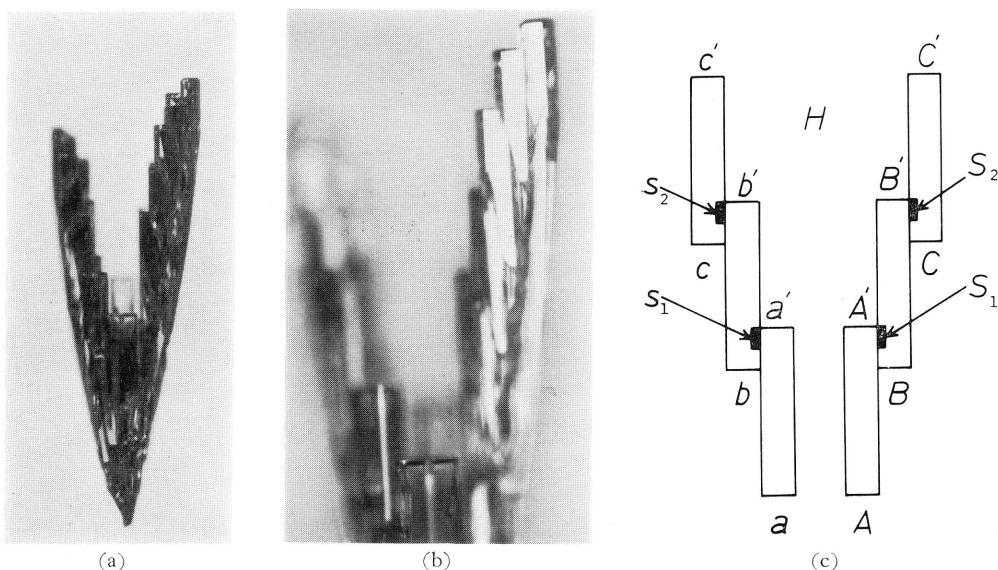


(b) : 斜め上から見た(a)に示した結晶。

この結晶を斜め上から見た写真である。このような対称性のよい結晶はあまり見受けられなかった。この prism 面は図中に示したように主として $(1\bar{2}10)$ 面からなり、一部 $(10\bar{1}0)$ 面も見られる。この結晶と第10図、第11図の結晶とを比較しても、 $(10\bar{1}0)$ 面と $(1\bar{2}10)$ 面の出現と結晶の morphology との間には特別な関係は認められなかった。

4. hopper-type hollow crystal の成長機構

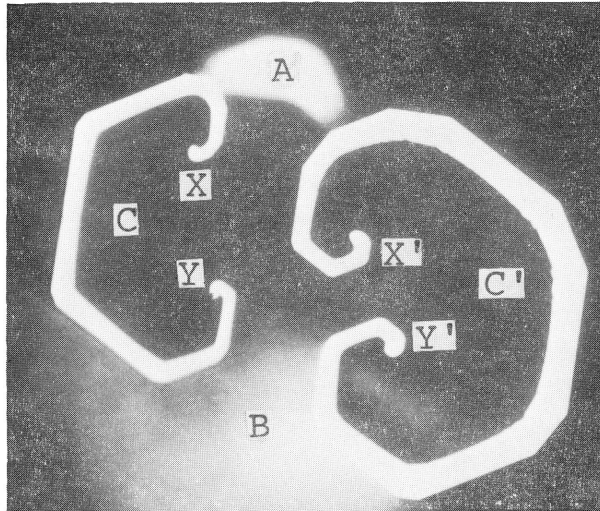
第14図(a)は側壁が完成していない hopper-type hollow crystal である。この側壁の拡大図が図(b)で、この写真から hopper-type hollow crystal の成長機構を次のように推論することができる。図(c)に略図で示したように AA', aa' のような柱状結晶の先端 A', a' 附近の外



第14図 (a) : 側壁が完成していない hopper-type hollow crystal, (b) : (a)の拡大写真, (c) : “くりかえしつぎ木” の model。

側に nucleation S_1, s_1 が生じると、結晶の内側は結晶化の潜熱が逃げることで、外部から物質の transport について結晶の外側より不利であるので、図のように AA', aa' の外側に BB', bb' のような結晶が成長していきやすいであろう。このような process が繰り返されることによって、結晶は角錐状に太さを増し、hopper-type となるであろう。この成長機構は、植物栽培の“つぎ木”で台木 AA' の上につき穂 S_1 をつぎ木して BB' が成長し、さらにこの BB' を台木としてつぎ穂 S_2 をつぎ木することに類似している。従って、この成長機構を“くりかえしつぎ木” (multiple grafting) と名付けることにする。このくりかえしつぎ木の機構は、hopper crystal 中の basal 面に平行な step の存在 (第13図(b)) をうまく説明するのみならず、enclose していない側壁が存在する可能性をも暗示している。すなわち、結晶内面に残されたつぎ穂の先端面に、ある程度の分子が附着すると、それは basal 面に平行な step となるであろうし、一つの台木に“つぎ穂”が附着しなかったり、その成長速度が遅いと側壁が enclose せず gap が残るであろう。

従来, hopper crystal の成長機構については, Amelinckx⁵⁾ の提唱した large dislocation group の model があり, この機構によって, 大きな step の形成がうまく説明され, 種々の hopper crystal の成長を説明するために用いられてきている。しかしこの機構では enclose していない側壁が成長する可能性を説明することが困難である。enclose していない側壁や spiral 状に巻き込む側壁の存在は, Fujisaki 等³⁾ による CdS hollow crystal の報告の中にも見出されるので, この type の結晶はときどき存在すると考えられる。この種の結晶成長は, 複雑な形状をした結晶についても, くりかえしつき木の機構によって説明されることを以下に一つ例を挙げて示してみる。



第15図 側壁に A, B 二つの gap^{*}ができて, 二つの結晶に分かれた top surface。

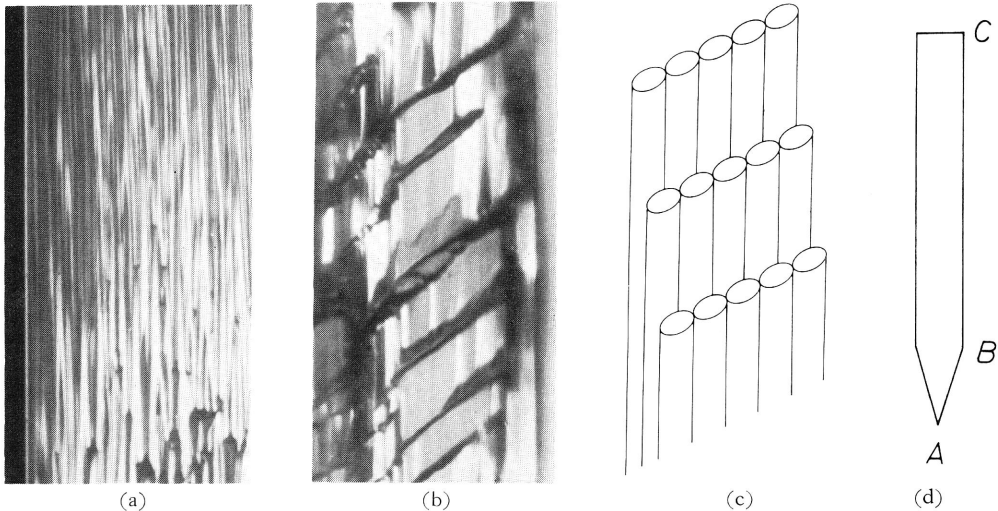
第15図は, 14図(a)のような結晶側壁に A, B 二つの gap ができた場合, それぞれのふちから X, X'; Y, Y' のように側壁が spiral 状に巻きこんで C, C' 二つの結晶となったものと考えられる。A, B の光った部分は, つき穂が成長しないで未発達結晶となった部分にもとづく contrast である。Fujisaki 等³⁾ の報告にある CdS 結晶も spiral 状に巻きこんだ二つの側壁をもっているが, 二つの spiral 状に巻いた側壁が向い合っていないので, 一つの結晶から成長したものとは考えにくい。

また側壁に gap ができた場合, 側壁が spiral 状に巻き込む原因としては, (1) spiral 状に巻きこんでいる結晶は, 必ず top surface が basal 面に平行で flat である完成した面をもつので, basal 面上への分子の deposit が少なくなり, 結晶表面に到達した分子は結晶表面を拡散して gap に面した側壁の edge に附着する chance が増すためと, (2) gap に面した edge への分子の deposit は cavity 内への附着に比べて, 凝固熱 (固化の潜熱) が逃げやすい利点をもつことの二点があげられるであろう。

5. needle-type hollow crystal の成長機構

needle-type hollow crystal はその壁が薄く、内面の step も basal 面に平行なもののみならず、平行でないものもかなり存在し、側壁の top edge が flat なものときざざしたものが存在する。この種結晶の側壁にも gap は存在するが、根元近くまで広がったものはなく、きざざした top edge の出入の著しいもの（第5図(a)および第6図）と考えてよい。従って needle-type hollow crystal の成長機構は、hopper-type のそれと異っていると考えなければならない。

第16図(a)は needle-type の側壁の外側表面を示す。この面上に c 軸方向に whisker 群のあとと思われる striation が見られる。前に報告^{16,17)} したように、ZnO ribbon 結晶では、c 軸方向に whisker 群が成長し、その gap を埋めることによって ribbon 結晶が成長するという機構が考えられるので、c 軸方向に成長する whisker 群とその gap を埋める機構によって needle-type hollow crystal の側壁が成長すると考えることができる。この機構を “whisker cluster model” と呼ぶことにする。Dierssen 等¹⁸⁾ が CdS 結晶の hollow needle の先端に多数の whisker が密に成長することを見出していることは、whisker cluster model を支持することになるであろう。この model を用いて、whisker 先端の成長が不揃いになることや、結晶側壁の top edge にきざざざができた（第3図）、不揃いになったり（第4図）、その特別な場合として側壁に gap を残す（第5図、第6図）ことをうまく説明することができる。



第16図 (a): needle-type の prism 面上に見られる c 軸に平行な striation, (b): prism 面の内壁に見られる step と c 軸に平行な striation, (c): すまき model, (d): needle-type の外形。

needle-type hollow crystal の外側表面は根元近くを除いて殆ど flat であるが、内部表面には前に述べた basal 面に平行な step 以外に、第16図(b)に示すような basal 面に平行でない step もしばしば見受けられる。外側表面が flat であることは、結晶外表面に到達した分子が migrate し、deposit することによって、多数の whisker 間の gap が埋め尽くされたとして容易に説

明できる。

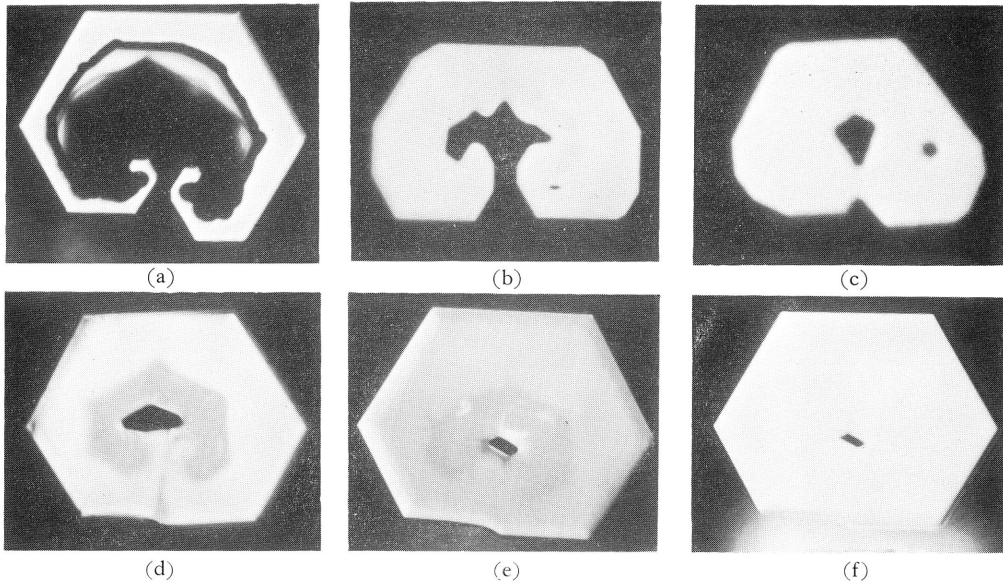
他方, basal 面に平行, あるいは第16図(b)に示したような形状をもつ step の形成は, whisker cluster model と一見矛盾しているように思われる。というのは, c 軸方向に成長した whisker cluster から側壁が形成されるとすると, cavity 内への分子の供給や内壁への分子の deposit が充分でないための埋め残しから生じる模様は, c 軸に平行になっていなければならないからである。しかし, この図をよく注意してみると c 軸に平行な縞がかなり数多く見られるので, この縞は whisker の集りの痕跡とみることができる。従って step 先端は cavity 内部への分子供給が充分でないために, 一群の whisker の先端の成長が止まったために生じたものと解釈することができるので, このような step 形成は whisker cluster model によって説明することが可能である。この step は上述の機構から考えて, 結晶先端に近づく程側壁の厚みを薄くするような形状で分布しているべきであるが, このことは観察によって容易に確かめられる。

また結晶外側表面が flat に, そして結晶先端も basal 面に平行な flat な面になると, 結晶に到達した分子が結晶内側表面上に附着する chance が増し, 初め傾いていた step (第16図(b)) も段々と basal 面に平行な方向に近づくことが期待されるが, このようにして生じた step が第5図(b)や第7図に見られる step であろう。上述した成長過程は“すまき機構”と名付けることができる。その略図を第16図(c)に示す。また第16図(d)の略図に示すように, hollow crystal の cavity は結晶の根元近くまで達し, 結晶は AB 部分ではゆるやかに太さを増し, BC 間では一様な太さであるが, whisker cluster model で説明できるのは BC 部分の成長についてであって, AB 部分の成長については何も言うことができない。

6. hollow crystal の top surface の埋め方

第17図の写真は spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ hopper-type hollow crystal の top surface が埋められていく過程を示す。内壁への分子の deposit は, gap のない部分の方が gap のある部分より多いことが図(a)からわかる。このことは第13図(a)の写真にも見られる。図(b)には spiral 状に巻き込んだ側壁の中心部にわずかな埋め残しが見られる。図(c)は側壁中の gap が埋められて連続した側壁となった状態を, 図(d)は spiral 状に巻き込んだ側壁の部分が完全に埋められた状態を示す。図(d)で薄暗く見える部分は hollow crystal の cavity を示し, 中心部の真黒く見える部分が埋め残されている部分である。また gap の跡を示す boundary line が薄黒く見られる。図(e)はさらに成長が進み埋め残しが僅かになった状態を示す。この結晶に銀蒸着することによって (図(f)), 埋められて生じた結晶の top surface は完全に flat であることがわかる。また図(f)と図(e)とから, 結晶の“ふた”となった top surface の厚さはかなり薄いことが伺われる。

以上述べたことは, spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ hopper-type hollow crystal の cavity の top が埋められる過程であるが, enclose した hollow crystal についても同じように側壁の内壁上に分子が deposit し (第9図(a)), top surface は薄い板でふたをされたようになり, 内



第17図 hopper-type hollow crystal の top surface の埋められる過程, (a): spiral 状に巻き込んだ側壁をもつ結晶の top surface で, gap がない側の内壁に多く分子が desposit している (b): spiral 状に巻き込んだ中心部にわずかな穴が見られる, (c): gap の接合, (d), (e): hollow の image と top surface 上のわずかな埋め残しの穴, (f): (e)に銀蒸着した top surface。

部に cavity を残す。

7. 結 び

くりかえしつぎ木の成長機構によって, enclose しない側壁や, spiral 状に巻きこんだ側壁をもつ hollow crystal の成長がうまく説明され, needle-type hollow crystal の側壁の特徴も whisker cluster model によって説明されることを示した。しかし hollow crystal はその根元の部分から hollow をもっており, このような結晶成長初期段階からの hollow 形成は, 上述したような成長機構では説明しがたい。我々が行ってきた ZnO 結晶成長実験では, 今回の ZnSe からの成長の場合にのみ hollow crystal が成長した。この点は Park 等⁶⁾の結果と一致しているが, ZnF₂, ZnS からの ZnO 成長では, 根元まで hollow が存在する結晶は殆ど見出されなかった。これらの点から考えて, Park 等⁶⁾ や Sharma⁷⁾ の考えた成長機構が, 根元から発生している hollow の存在を, 実験事実と矛盾なしに説明しうるか否かについては疑問が残る。というのは, かなり速い ZnO 結晶成長の場合にも, hollow crystal が一本も見出されない場合が多く, Park 等の考え方に疑問を投げかけることになり, また, 成長実験のある 1 run では, ある程度の大きさの結晶は, 殆どすべてが hollow をもっているのに, Sharma の考え方によると, 大きく成長する結晶は, その成長初期に必ず dislocation cluster が発生していなければならない, そのような可能性についても疑問が残るからである。これらの点を明らかにするためには, 成長過程を直接観察できるような実験を行うことが先づ必要であろう。

最後に本研究に際して、有益な指導、助言を賜った東京大学物性研究所中田一郎助教授に謝意を表します。

References

- 1) S. Kume, T. Aikami, E. Kodera and J. Kakinoki: *J. Crystal Growth* **12** (1972) 316.
- 2) E. J. Soxman: *J. appl. Phys.* **34** (1963) 948.
- 3) H. Fujisaki, M. Takahashi, H. Shoji and Y. Tanabe: *Japan. J. appl. Phys.* **2** (1963) 665.
- 4) E. Lendvay and P. Kovacs: *J. Crystal Growth* **7** (1970) 61.
- 5) S. Amelinckx: *Phil. Mag.* **44** (1953) 337.
- 6) Y. S. Park and D. C. Reynolds: *J. appl. Phys.* **38** (1967) 756.
- 7) R. B. Sharma: *J. appl. Phys.* **41** (1970) 1866.
- 8) D. H. Mash and F. Firth: *J. appl. Phys.* **34** (1963) 3636.
- 9) C. Paorici: *J. Crystal Growth* **2** (1968) 324.
- 10) C. Paorici: *J. Crystal Growth* **5** (1969) 315.
- 11) M. N. Chandrasekharaiah and P. Krishna: *J. Crystal Growth* **5** (1969) 213.
- 12) A. Dreeben: *J. appl. Phys.* **35** (1964) 2549.
- 13) S. D. Sharma and L. K. Malhotra: *J. Crystal Growth* **8** (1971) 285.
- 14) S. D. Sharma and S. C. Kashyap: *J. Crystal Growth* **10** (1971) 121.
- 15) A. Gäumann and P. Bohac: *J. Crystal Growth* **15** (1972) 304.
- 16) H. Iwanaga and N. Shibata: *Japan. J. appl. phys.* **11** (1972) 121.
- 17) H. Iwanaga and N. Shibata: *Bull. Fac. Lib. Arts, Nagasaki Univ.* **12** (1971) 15.
- 18) G. H. Dierssen and J. Gabor: *J. Crystal Growth* **16** (1972) 99.