

## in-situ CVD 法によって成長した Cr·Si 系単結晶

岩永 浩・柴田 昇・元島 栖二\*

広松 一男\*\*・上原 勝景\*\*

（1989年4月28日受理）

### Single Crystals of Cr·Si System grown by in-situ CVD Process

Hiroshi IWANAGA, Noboru SHIBATA, Seiji MOTOJIMA,  
KAZUO HIROMATU and Katuaki UEHARA

#### Abstract

Single crystals of Cr·Si system have been grown by in-situ CVD process. They were classified into three types; (1) hollow pillar crystals of  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  composition which have the tetragonal structure and a rectangular cross section, (2) hollow hexagonal pillars of  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  composition with the hexagonal structure and (3) polyhedral crystals of  $\text{Cr}_3\text{Si}$  composition which have the cubic structure and {110} facets. Morphological studies of these crystals were carried out by SEM. Their crystal system and lattice constant were determined by X-ray methods.

#### 1. 緒 論

遷移金属のケイ化物は、伝導性、耐熱性、熱的・化学的安定性、耐摩耗性に優れた諸特性をもつものとして、最近非常に注目されている材料の一つである。これらのケイ化物の中で、ケイ化クロームは光と熱の反射膜、熱イオン素子、燃料電池用の電極触媒、炭素酸化触媒などへの応用に、興味もたれている。

Si·Cr 系薄膜は基板として用いられている Si の Cr 膜への内部拡散によって得られ、六方晶系の  $\text{CrSi}_2$ 、正方晶系の  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 、立方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}$  などの存在が報告<sup>1-4)</sup>されている。しかし、これらは単結晶ではない。ケイ化クロームの単結晶は、1400°C の熔融スズの中で、Cr と Si との反応によって得られている<sup>5)</sup>。

我々は Si (基板) +  $\text{CrCl}_2$  +  $\text{H}_2$  系を用いた CVD 法によって成長した、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  のホロー柱状結晶のモルフォロジーと成長条件について報告<sup>6)</sup>した。さらに最近、 $\text{H}_2$  ガス中、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  と Cr 粉末

\* 岐阜大学工学部応用化学科

\*\* 三菱重工業株式会社長崎研究所

との in-situ CVD 法によって、 $\text{Cr}_3\text{Si}$  や  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  の Cr・Si 系の単結晶が得られることを報告<sup>7)</sup>した。

本報告では、Si (基板) + Cr 粉末 +  $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$  系を用いた CVD 法によって成長した正方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$ 、立方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}$  について、モルフォロジーの詳しい観察、X線による格子定数や面指数決定の結果とともに、初めて見出された六方晶系の  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  についても詳しく述べる。

## 2. 実験方法

石英管 (反応管) の中央に置かれた石英ボートの中に Si 基板を置き、その上に 99.9% の Cr 粉末を分散させ、 $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$  の混合ガスを送り込み、反応温度  $850 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、成長時間 30 分で、Cr・Si 系の単結晶が Si 基板上やエッジに成長した。得られた結晶は、外形によって、長方形または六角形の断面をもつ柱状結晶と、 $\{110\}$  ファセットをもつ多面体結晶の 3 つの型に分類できる。

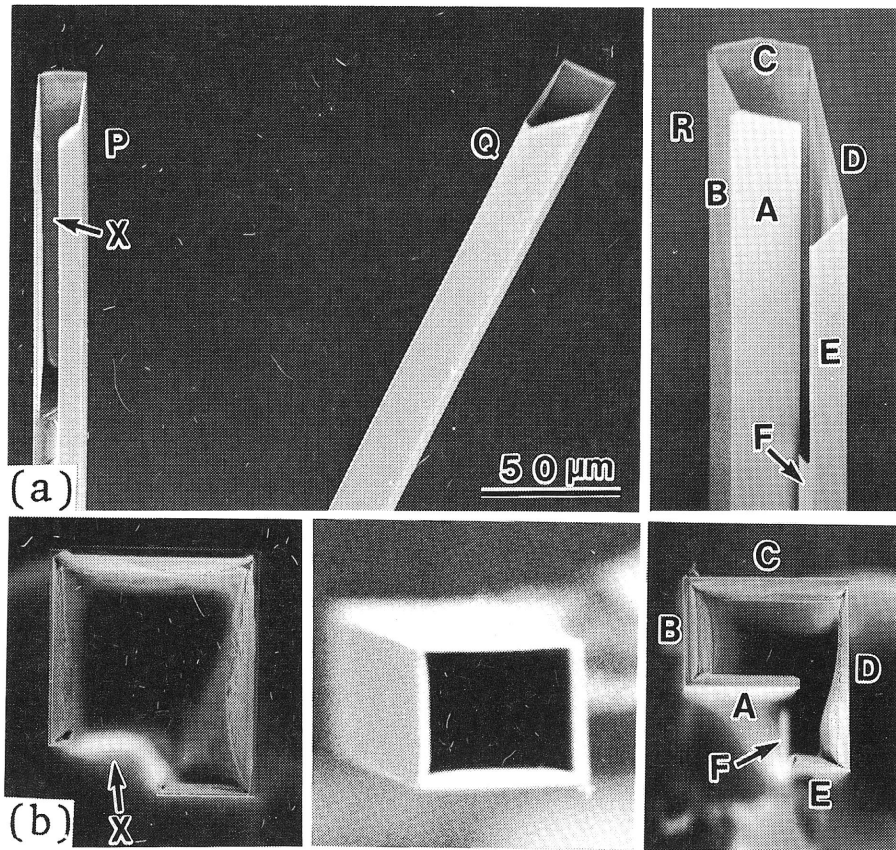
これらの結晶のモルフォロジーを SEM で観察し、X 線で成長方向、面指数、格子定数の決定を行い、さらに成分元素の組成比を超高速広域マルチアナライザーを用いて測定した。

## 3. 正方晶系 $\text{Cr}_3\text{Si}_2$ 結晶

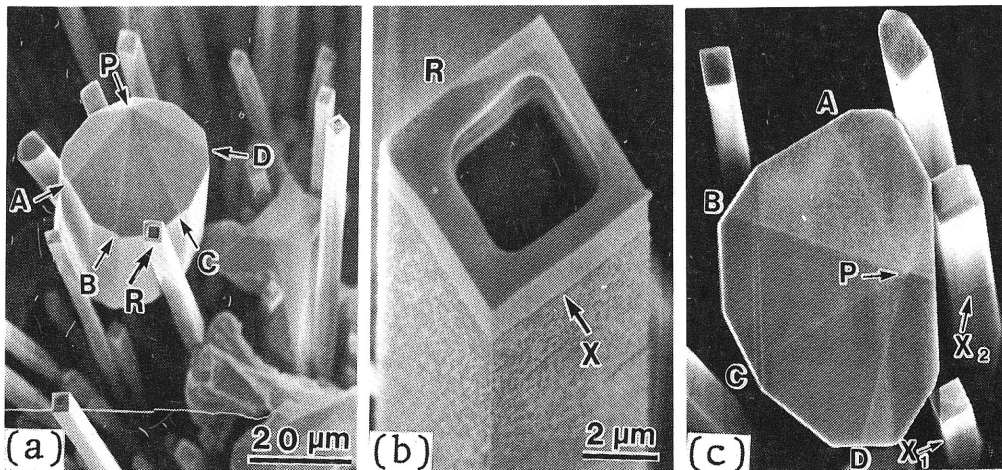
第 1 図 (a) は Si 基板のエッジに成長した結晶で、成長速度が速いためホローをもつ柱状結晶である。結晶 P は柱面が閉じていない。結晶 Q では、柱面は閉じているが、先端は一平面上にない。結晶 R は 6 枚の柱面をもち、閉じていない複雑な形態をもつホロー結晶である。これら 3 本の結晶を真上から見た SEM 写真を第 1 図 (b) に示す。結晶 Q は長方形の断面をもち、結晶 P は柱面の一部が X のところで欠けている。複雑な構造の柱面をもつ結晶 R を上から見ると、6 枚の柱面の隣り合う面は、すべて  $90^\circ$  の角を作っていることがわかる。

これらの結晶の成長方向と格子定数を調べるために、X 線振動写真を撮った。その結果、正方晶系の結晶で、成長方向はすべて c 軸、格子定数  $a = 9.185$ 、 $c = 4.64 \text{ \AA}$  であることが見い出された。さらに、超高速広域マルチアナライザーを用いて結晶の成分元素比を測定した結果、 $\text{Cr} : \text{Si} = 60.3 : 39.7$  であった。この組成は、現在までに報告されている値とほぼ同じである。したがって、結晶は正方晶系に属する  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  であることがわかった。

第 2 図 (a) は、Si 基板の中心部に成長している結晶で、断面が長方形の多くの柱状結晶の中に、尖った多面体状の先端をもつ太い柱状結晶が見られる。矢印で示した結晶 R の先端には、ホローが存在する。この結晶の拡大写真を第 1 図 (b) に示す。柱面は細かい凹凸のある表面をもつが、矢印 X で示したところから上の部分では滑らかである。これは、この結晶の成長末期に、成長速度が遅くなったためであろう。また、成長速度が遅くなると、ホローの先端部分の穴は次第に埋められ、やがて閉ざされてしまう。第 2 図 (c) の 2 本の柱状結晶中、 $X_1$ 、 $X_2$  で示したところに、コントラストが異なる部分の境界が見られる。成長先端は閉じているが、境界  $X_1$ 、 $X_2$  より下の部分には、ホローが存在していると思われる。また、図 (c) には、図 (a) 中の大きな柱状結晶の先端部分が見られ、先端には P を頂点とする多くの錐面がある。錐面の交線 PA と PB、および PB と PC のなす角は  $45^\circ$  である。X 線による確認はしていないが、この結晶も立方晶系に属すると考えられる。したがって、これらの錐面は  $\{11\bar{l}\}$  面であり、柱面は  $\{lk0\}$  型の高指数面である。

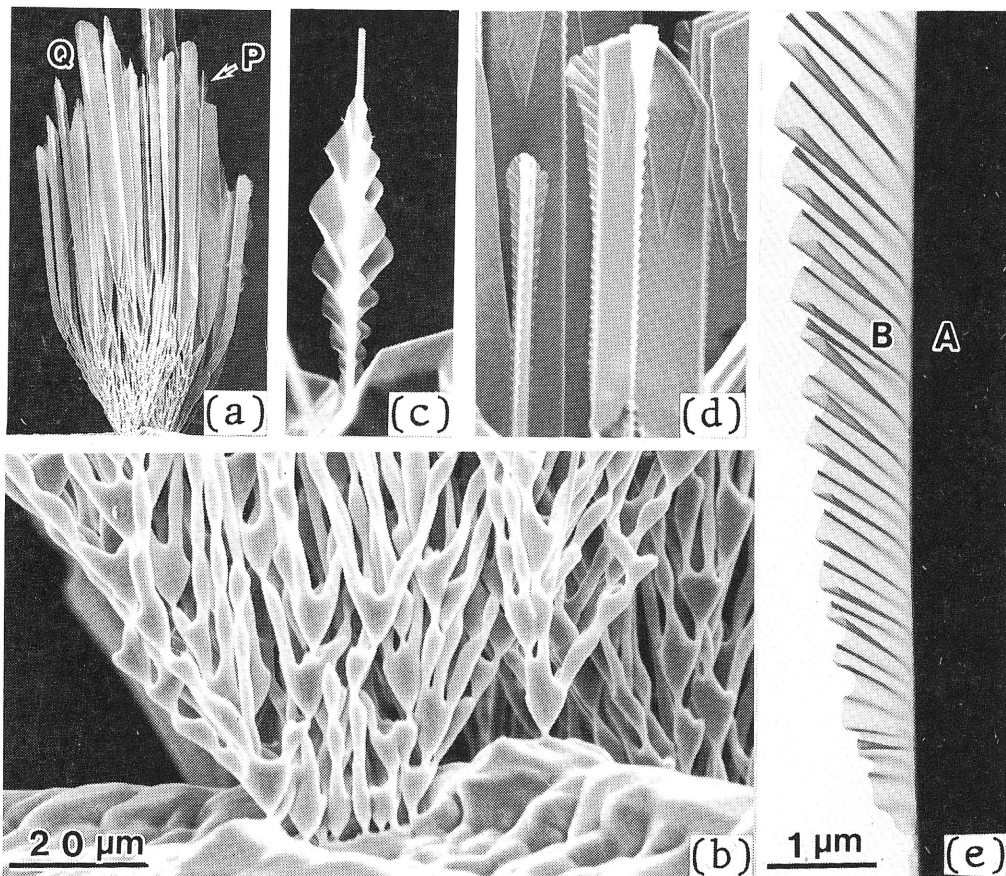


第1図 (a) 柱面側壁の閉じたホロー結晶と閉じていないホロー結晶。  
(b), (a) 中の結晶を真上から見た写真。

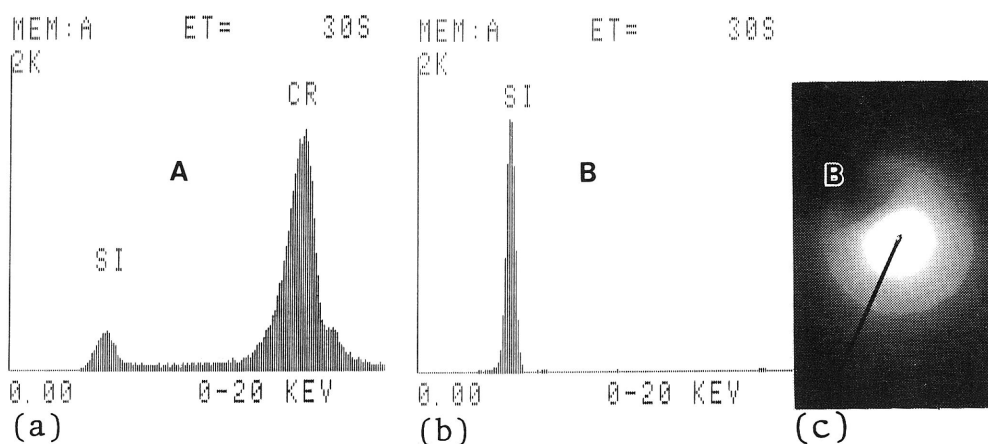


第2図 (a) 長方形の断面をもつ柱状結晶と尖った先端をもつ太い柱状結晶。  
(b) 先端面に穴をもつ柱状結晶. (c), (a) の太い柱状結晶を真上から見た写真。

第3図 (a) は、後述する六角柱状結晶の柱面上に成長している、正方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶である。この結晶の根元付近の拡大写真を図 (b) に示す。あたかも岩に付着している海草の様に見える。図 (a) 中に、P、Q で示した部分の拡大写真を図 (c)、(d) に示す。柱状結晶のコーナーには、魚のひれのような付着物が存在している。図 (e) は透過電顕写真で、黒い部分 A は柱状結晶のコーナー部であり、そこからひれ状付着物が成長していることが明瞭に見られる。柱状結晶 A とひれ状付着物 B の分析電顕（非分散型エネルギー分析）の結果を、第4図 (a)、(b) に示す。これらの結果から、ひれ状付着物は Si であることがわかる。さらに、ひれ状付着物 B の透過電顕による回折像を撮ったが、図 (c) に見られるように、ハローしか現れないので、非晶質 Si であると結論される。



第3図 (a) 正方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶. (b), (a) の根元部分の拡大写真. (c) および (d) ひれ状付着物. (e) A: 柱状結晶, B: ひれ状付着物の透過電顕写真.



第4図 非分散型エネルギー分析 (a):  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶, (b) ひれ状付着物.  
(c) ひれ状付着物の電子線回折像。

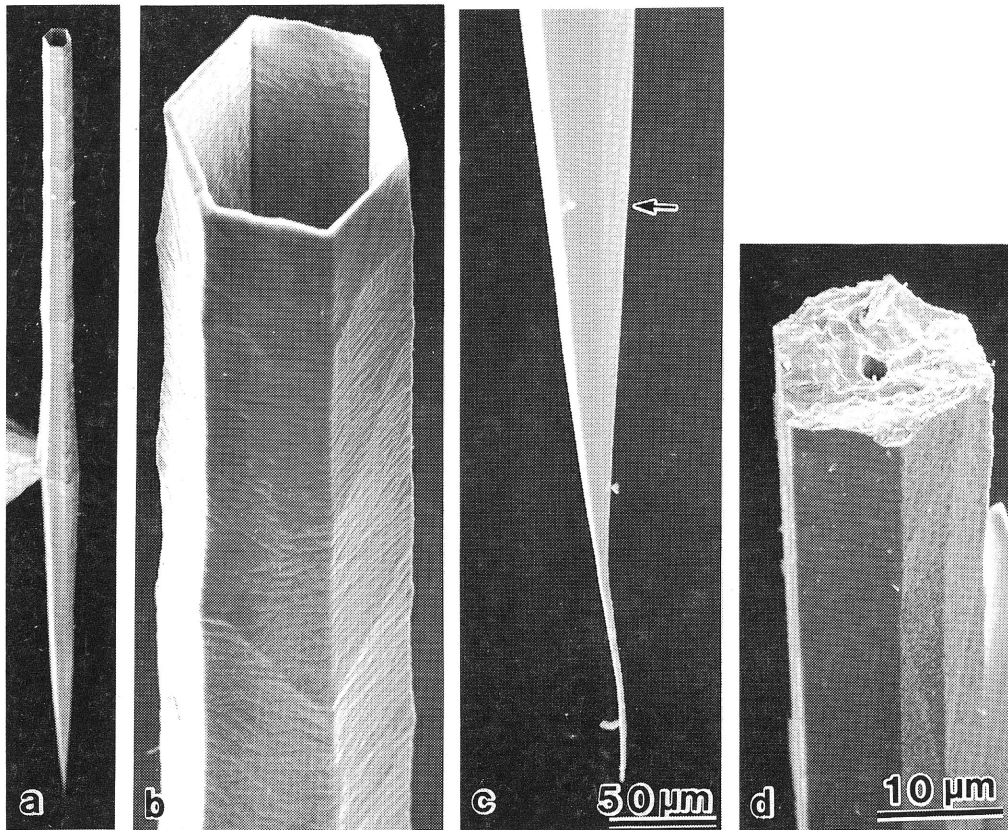
#### 4. 六方晶系 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 結晶

第5図 (a) は六角状のホロー結晶で, 図 (b) は先端部分の, 図 (c) は根元部分の拡大写真である。結晶の柱面の厚さは薄く, その表面は平坦でない。根元 0.1 mm 位までは曲がったウイスキーである。図 (c) の矢印で示したところでの切り口の写真を図 (d) に示す。中央に小さな穴が見られ, 根元近くまでホローが存在していることがわかる。この結晶の成長軸のまわりの  $\text{CuK}\alpha$  による振動写真の結果, 結晶は六方晶系に属し, 成長方向は  $c$  軸で, 格子定数  $a = 6.969$ ,  $c = 4.737 \text{ \AA}$  であった。さらに, 超高速マルチアナライザーを用いて, 成分元素の組成比を測定した結果,  $\text{Cr} : \text{Si} = 61.6 : 38.4$  であった。したがって, 組成が  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  の六方晶系結晶であることが判明した。

表1に, これまでに報告されている Cr・Si 系の結晶系と格子定数を示す。我々の実験で見い出された  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶は, 結晶系, 格子定数とも, 今までに報告されたものと同じである。しかし, 上述した  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  結晶は結晶系, したがって格子定数も, 表1中のもものと異なっており, 今回初めて見い出されたものである。我々の実験では, 立方晶系の  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  は見い出されなかった。その理由は現在のところ不明である。

表1 Cr-Si 系 (文献値)

$\text{Cr}_x\text{Si}_y$	結晶系	Cr : Si	$a$	$c$
$\text{CrSi}_2$	六方晶系	33.3 66.6	4.428	6.369
$\text{CrSi}$	立方晶系	50.0 50.0	4.629	
$\text{Cr}_3\text{Si}_2$	正方晶系	60.0 40.0	9.18	4.65
$\text{Cr}_5\text{Si}_3$	正方晶系	62.5 37.5	9.170	4.636
$\text{Cr}_3\text{Si}$	立方晶系	75.0 25.0	4.558	



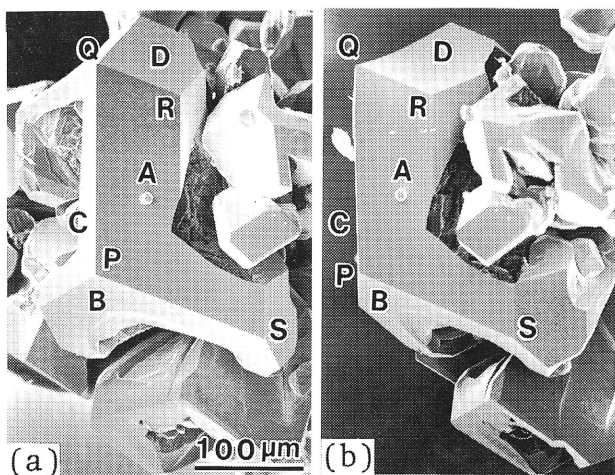
第5図 (a)  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  の六角柱状ホロー結晶, (b), (c) は (a) の拡大写真.  
(d), (c) の矢印における切口の模様.

## 5. 立方晶系 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 結晶

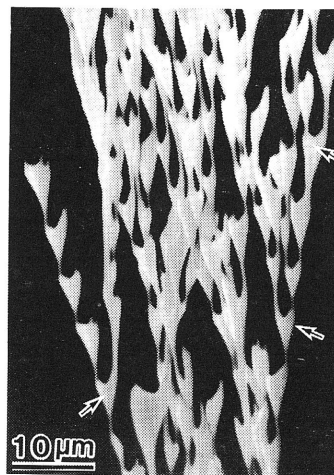
第6図 (a) の SEM 写真に示した多面体結晶は、頂点 P, Q, R, S のまわりに、3, 4 個の平坦なファセットをもち、頂点を結ぶ稜線の近傍では、ファセットはよく発達しているが、稜線から離れたファセットの部分にはホローが存在する。この写真を撮るとき、電子線がファセット A にはほぼ垂直に入射するように、あらかじめセットしてある。この状態から、稜線 PQ のまわりに  $30^\circ$  回転させると、図 (b) に示すようにファセット C が丁度見えなくなる。同様にして、PS のまわりに  $30^\circ$  回転すると、ファセット B が見えなくなる。したがって、ファセット A, B, C は、 $\{110\}$  面であることがわかった。

## 6. 海草状 $\text{Cr}\cdot\text{Si}$ 系結晶

第7図 (a) に示した結晶は、あたかも海草ホンダワラを思い出させるようなモルフォロジーを呈している。下向きの三角形状結晶ができ、底辺の片方の端のみに、次々と結晶が付着し成長している場合が多い。しかし、稀には矢印で示した結晶のように、底辺の両端から次の結晶



第6図 (a) {110} ファセットをもつ  $\text{Cr}_3\text{Si}$  多面体結晶。  
(b), (a) 中の BC のまわりに  $30^\circ$  回転した後の写真。



第7図 海草状  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶。

が成長している。結晶が小さいので、一つの結晶の成分元素比を測定することはできなかったが、全体的な成分比を調べたところ、第4図(a)とよく似ていた。このようなモルフォロジーは第3図(b)にも見い出されているので、この結晶は正方晶系の  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  結晶であろう。

## 謝 辞

本研究を行う際、結晶分析測定に大変便宜を計って下さいました三菱重工業株式会社長崎研究所の金子辰主務に心から感謝致します。

## 〔参考文献〕

- 1) E. G. Colgan, B. Y. Traur and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Letters* **37** (1980) 938.
- 2) E. Danna, G. Leggeri and A. Luches, *Thin Solid Films* **136** (1986) 93.
- 3) C. J. Bedeker, S. Kritzing and J. C. Lombaard, *Thin Solid Films* **14** (1986) 117.
- 4) H. C. Cheng and L. T. Chen, *Appl. Phys.* **59** (1986) 2784.
- 5) S. Okada and T. Atoda, *Nippon Kagaku Kai-shi* (1983) 746.
- 6) S. Motojima and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth* **55** (1981) 611.
- 7) S. Motojima, C. Ohashi, T. Hattori and H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 127.