

弗化亜鉛と空気との反応による 酸化亜鉛単結晶の成長 II*

久保 為久麿** 柴田 昇** 岩永 浩**

(昭和38年1月16日受理)

On the Growth of Zinc-oxide Single Crystals by Chemical Reaction of Zinc-fluoride with Air II

Ikumaro KUBO, Noboru SHIBATA and Hiroshi IWANAGA

Abstract

In the previous paper, a method of zinc-oxide single crystal growth by chemical reaction of zinc-fluoride with air was given in detail. In the present paper, thermochemical analysis of the chemical reaction by which zinc-oxide is produced from zinc-fluoride, and some observations on the grown crystal surface patterns relating with the growth mechanism are described. It is supposed that the reaction process is performed by hydrolysis of zinc-fluoride due to water vapor in air.

緒 言

前報¹⁾に於て、空气中で弗化亜鉛を高温加熱して酸化亜鉛単結晶を成長させる方法について述べ、その際白金のつぼとその蓋との隙間が結晶成長に大きな役割を果すらしいことを指摘した。本報に於ては結晶成長にあずかる化学反応を熱化学的に考察し、併せて観察した結晶表面のいくつかの特徴を、それと結晶成長機構との関係において述べる。結晶成長はよく知られているような金属の弗化物がおこし易い加水分解によることが推定される。

熱 化 学 的 解 析

第1表は酸化亜鉛と弗化亜鉛の飽和蒸気圧と温度との関係を示す。

* 日本物理学会昭和37年秋の分科会にて講演。

** 長崎大学学芸学部物理教室

第1表 ZnO と ZnF₂ の蒸気圧
(温度は摂氏, 圧力の単位は mmHg)

温度 物質	850	900	950	1000	1050	1100
ZnO	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	8.4×10^{-7}	6.1×10^{-6}	3.9×10^{-5}	2.2×10^{-4}
ZnF ₂	4.8×10^{-2}	0.17	0.56	1.66	4.53	11.4

酸化亜鉛の飽和蒸気圧の値は 1400°C (1.2 mmHg) と 1500°C (12 mmHg) の二つ²⁾しかみあたらなかったため、これらの値より Nernst の近似式を用いて導いた

$$\log P = -2.31 \times 10^4 / T + 1.75 \log T + 1.75 \times 10^{-3} T + 2.431 \quad (1)$$

から求めたものである。但し P は蒸気圧 (気圧単位), T は絶対温度を表わす。又弗化亜鉛の飽和蒸気圧は表³⁾に記載されている値より最小自乗法を用いて導いた

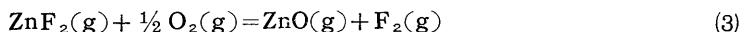
$$\log P = 1.35 \times 10^4 / T + 1.75 \log T + 7.04 \times 10^{-5} T + 2.45 \times 10^4 \quad (2)$$

から求めたものである。

我々の方法によって酸化亜鉛単結晶が成長するときの反応系は開いた系であるから、これに以下述べるような熱化学的解析の結果を定量的に適用することはできないが、このような解析は反応の大体の傾向を知るのには大いに役立つ。以下結晶成長に役立つと考えられる反応について検討してみよう。

1. 酸化反応

1.(a) まず考えられるのは弗化亜鉛蒸気と空気中の酸素分子との反応

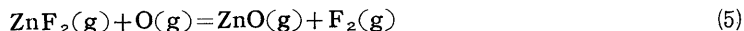


によって生じた蒸気から酸化亜鉛が析出するということである。この反応の $T^\circ\text{K}$ に於ける自由エネルギーの差は

$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 1.495 \times 10^5 + 2.81 T \ln T - 7.10 \times 10^{-3} T^2 \\ & - 4.073 \times 10^4 / T - 66.97 T \end{aligned} \quad (4)$$

となる (註参照)。1000°C に於ける ΔF を求めてみると約 80 kcal/mol にもなり、弗化亜鉛の蒸気圧から計算すると、実験条件 (1050°C で弗化亜鉛粉末を加熱する) における酸化亜鉛の蒸気圧は 10^{-5} mmHg の程度である。これは数時間の間に長さ数種の針状結晶が生じるのに十分な蒸気圧とは考えられない。従って反応 (3) は結晶成長に寄与するとは考えられない。

1.(b) 次に考えられるのは弗化亜鉛蒸気と原子状酸素との反応



である。この反応の自由エネルギーの差は

$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 9.038 \times 10^4 + 3.90 T \ln T - 7.16 \times 10^{-3} T^2 \\ & + 6.200 \times 10^3 / T - 59.71 T \end{aligned} \quad (6)$$

で、十分な原子状酸素が存在するとして、(6) から実験条件に於ける酸化亜鉛の蒸気圧を求め

てみると数 mmHg の程度となる。この程度の蒸気圧であれば上述した程度の大きさの針状結晶が成長するのに充分であると考えられる。そこで反応 (5) に寄与する原子状酸素の供給源を考えてみると、水蒸気の熱分解反応



があげられるが、1000 °C 程度で分解する水蒸気の割合は非常に小さいことが計算からわかるから、生じる原子状酸素の量は、(5) の反応によって数 mmHg の酸化亜鉛蒸気をつくり出すのに充分でない。又 chemical transport process によって原子状酸素が供給されるかもしれないが、るつぼの蓋を密閉すると結晶が成長しない事実から、chemical transport process が結晶成長に役立っているとは考えられない。

1.(c) 次に考えられるのは弗化亜鉛蒸気の熱分解



によって生じた亜鉛蒸気が酸化するということである。この反応の自由エネルギーの差は

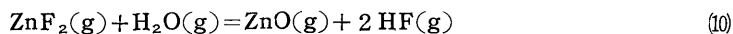
$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 1.549 \times 10^5 + 8.6 T \ln T + 1.87 \times 10^{-3} T^2 \\ & - 3.50 \times 10^4 / T^2 - 1.097 \times 10^2 T \end{aligned} \quad (9)$$

で、1050 °C に於てこの分解反応によって生じる亜鉛の蒸気圧は 10^{-6} mmHg の程度となり、結晶成長に対して充分であるとは考えられない。

2. 加水分解反応

弗化亜鉛粉末の加熱を開始してからしばらくの間、るつぼからかなり激しい刺戟臭をもつ蒸気が発生する。これは主として弗化亜鉛とそれに含まれている結晶水とが、この種の化合物の場合によく知られている加水分解反応をして、弗化水素が発生するためであろう。数時間加熱した後、るつぼ内壁には針状結晶が成長していると同時に、夥しい微結晶の附着がみられる。これは加熱初期に行われる固相及び液相の弗化亜鉛から生じる蒸気の加水分解によって生じる多量の酸化亜鉛によるものであろう。肉眼でみとめることのできる程度の大きさの針状結晶が成長し始めるまでにかかなりの時間を要するのは、この結晶水が潤渇するのに時間がかかるためではないか推測される。しかしこの微結晶は針状結晶成長の核として役立つものと考えられ、結晶成長に欠くことのできない意味をもっと思われる。

2.(a) そこで弗化亜鉛蒸気と水蒸気による加水分解反応



を考えてみよう。この反応の自由エネルギーの差は

$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 7.780 \times 10^4 - 10^{-2} T \ln T - 7.43 \times 10^{-3} T^2 \\ & + 6.200 \times 10^3 / T + 2.23 \times 10^{-7} T^3 - 62.38 T \end{aligned} \quad (11)$$

で、約 850 °C で 0 になりそれ以上の温度では負の値になる。又るつぼの蓋を密閉したり、深い石英管に白金るつぼを入れて空気の流通を悪くしたりして加熱した場合には結晶ができにくいことから、蓋とるつぼの隙間から空気中の水蒸気（我々の場合都市ガスの燃焼によりかなり

の水蒸気が発生する)が供給されて、針状結晶成長に寄与するものと考えられる。

針状結晶成長領域の温度での $\Delta F(T)$ と圧力平衡定数 K_P との関係

$$\Delta F(T) = -RT \ln K_P \quad (12)$$

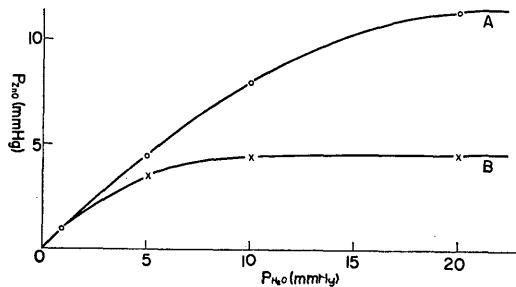
(R は気体定数)から K_P が求められる。又反応にあずかるすべての気体を理想気体とみなし、反応領域(成長領域)に存在する弗化亜鉛蒸気, 水蒸気, 酸化亜鉛蒸気, 弗化水素以外の気体(窒素や酸素)の圧力変化を無視すると

$$K_P = \frac{F_{ZnO}(P_{HF})^2}{P_{ZnF_2}P_{H_2O}} \quad (13)$$

なる関係がえられる。但し P_{ZnO} , P_{HF} , P_{ZnF_2} , P_{H_2O} はそれぞれ酸化亜鉛蒸気, 弗化水素, 弗化亜鉛蒸気, 水蒸気の分圧である。上式で反応した弗化亜鉛蒸気の割合を x とおくと, 生じた酸化亜鉛と弗化水素の蒸気圧はそれぞれ xP_{ZnF_2} , $2xP_{ZnF_2}$ となるから

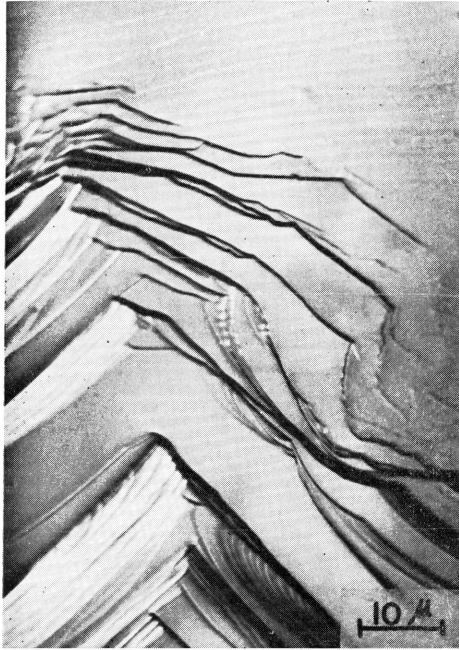
$$K_P = \frac{xP_{ZnF_2}(2xP_{ZnF_2})^2}{P_{ZnF_2}(1-x)P_{H_2O}(1-xP_{ZnF_2})} \quad (14)$$

となる。従って反応領域の弗化亜鉛蒸気圧を弗化亜鉛加熱領域の飽和蒸気圧とみなし, 生じる酸化亜鉛の蒸気圧を反応領域の水蒸気圧の函数として求めてみると第1図のようになる。

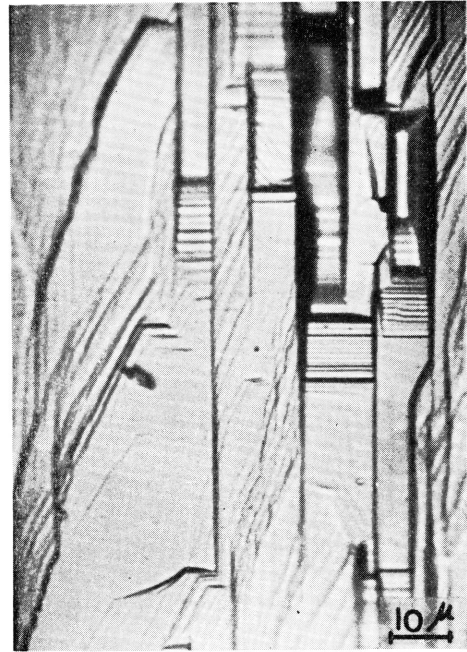


第1図 P_{ZnO} と P_{H_2O} の関係 (曲線Aは chargeの温度が 1050°C , ($P_{ZnF_2} = 4.5 \text{ mmHg}$) 結晶成長領域の温度が 950°C の場合。曲線Bは chargeの温度が 1100°C , ($P_{ZnF_2} = 11.4 \text{ mmHg}$) 結晶成長領域の温度が 1000°C の場合。)

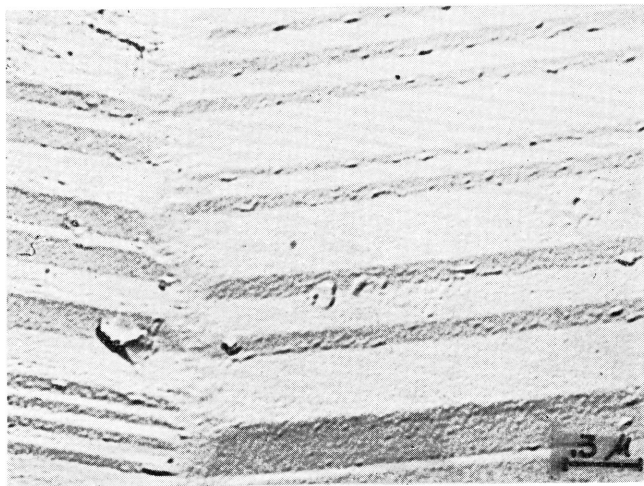
我々の実験条件では, 結晶成長領域に於ける水蒸気圧は弗化亜鉛の蒸気圧よりかなり低いと考えられるから, 水蒸気圧が殆んど酸化亜鉛の蒸気圧を決定していると考えられる。結晶成長領域における水蒸気圧を推定する方法はないが, 針状結晶成長速度はかなり早いので, 酸化亜鉛の蒸気圧もかなり高いと考えなければならない。しかし酸化亜鉛の蒸気圧が高くなると, 成長領域の温度での酸化亜鉛の飽和蒸気圧が非常に小さいので, 過飽和度は極端に大きくなり, 仮に水蒸気圧を 1 mmHg とした場合, 過飽和度は 10^6 倍にも達する。このような過飽和度に於ては酸化亜鉛の析出速度はかなり早いので, 微結晶しか成長しないのではないかという疑問も生じる。しかし針状結晶の表面観察によると, 酸化亜鉛の気相成長と思われる点もある。



第2図 下地結晶（弗化亜鉛粉末を1050°Cで4時間加熱した時につば側壁の温度が約950°Cのところに成長する酸化亜鉛針状単結晶で、成長方向はc軸に平行、側面は一次のprism面からなる。）の側面の一部を示す。下方が成長発端でstep構造をしており、成長終端に行くに従って平坦になっている。



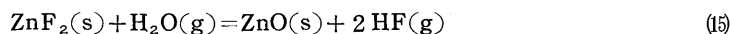
第3図 1050°Cでchargeを加熱中に下地結晶を極く短時間空気にさらして、引続きchargeを1030°Cで15分間加熱した時下地側面上に成長する結晶の表面を示す。上方が針状結晶の成長終端である。始めに存在した彎曲したstepline（第2図）が向きを変えて、低指数面に平行になっているのがみられる。



第4図 第3図のstepの電子顕微鏡写真。stepが薄い層の積みかさねからできているようにみえることから、針状結晶成長は酸化亜鉛蒸気からの気相成長を思わせる。

第3図は弗化亜鉛粉末を 1050°C で約 4 時間加熱して酸化亜鉛針状結晶ができたとき、これを下地（成長始端に近いところは一般に step 模様（第2図）をもつが成長するにつれて平坦となる）として、るつぼの蓋を極く短時間開いて空気を入れ、更に 1030°C で charge した弗化亜鉛を15分間加熱して、この下地上に結晶を成長させたものの表面写真である。初めに存在していた彎曲した step が低指数面に平行な step に変化しているのがみられる。第4図はこの step の電子顕微鏡写真で、それらが薄い層の積み重ねからなっているのがみられる。このような特徴は気相成長の結果によるものと考えられる。そこで仮に酸化亜鉛の過飽和度が極めて大きいとしても、(i) その蒸気圧の絶対値は余り大きくない、(ii) 反応熱による局所的な温度上昇や雰囲気の影響のため析出速度はあまり大きくない、(iii) 酸化亜鉛が表面拡散しやすい、などのために酸化亜鉛蒸気の過飽和度が大きいのかにかかわらず気相成長がありうるのではないかと考えられる。

2.(b) 考えられるもう一つの結晶成長機構は、一旦弗化亜鉛蒸気が酸化亜鉛結晶面に凝縮して加水分解反応

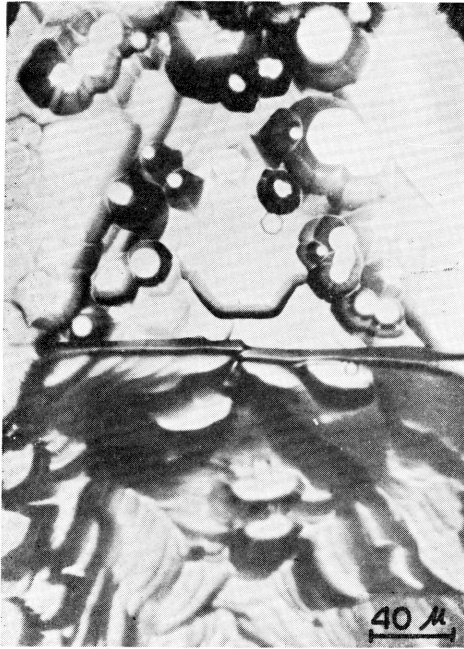


によって酸化亜鉛になり、それが表面拡散によって再配列することである。この反応の自由エネルギーの差は

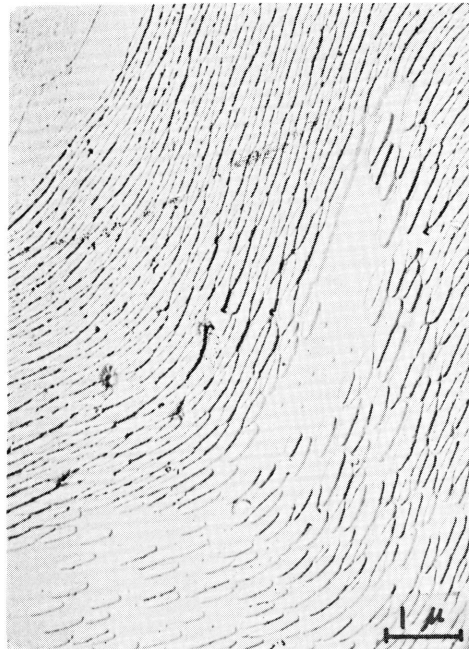
$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 3.412 \times 10^4 - 0.01 T \ln T + 2.6 \times 10^{-3} T^2 \\ & + 6.200 \times 10^3 / T + 2.23 \times 10^{-7} T^3 - 61.62 T \quad (16) \end{aligned}$$

である。結晶成長領域の温度は約 950°C であるが、弗化亜鉛の融点は 872°C であるので、過冷却状態の弗化亜鉛が酸化亜鉛結晶の表面に凝縮することは充分考えられる。この反応は高温では発熱反応であるから、発熱による局所的な温度上昇によって反応によって生じた酸化亜鉛は比較的容易に結晶表面を拡散して再配列するのでないかと考えられる。

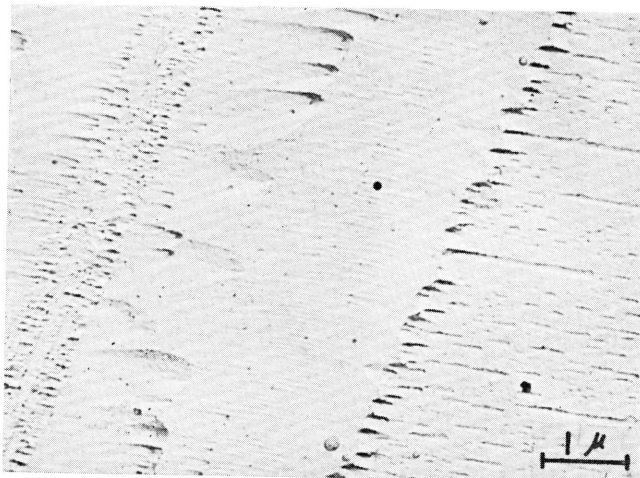
第5図は前述したようにして酸化亜鉛針状結晶の下地結晶を作った後、15分間 1090°C で更に charge の弗化亜鉛を加熱して、下地上に結晶を成長させたものの側面の一部を示す。このような模様はるつぼの蓋の方に面した結晶側面（針状結晶の側面は一次の prism 面からなっている）にみられる。写真の mound 構造は Laue 写真から針状結晶と双晶関係に成長した結晶の basal plane 上に生じることがわかった。第6図はこの mound の頂上近くの電顕写真で、その主な特徴は (i) mound の頂上平坦部周辺の step の彎入部から波状に新しい薄い層が成長すること、(ii) mound の傾斜面上の模様は上方の網目状から下方は粒状に変化している、(iii) これらの粒状化したものが mound から離れるに従って一定の結晶学的方位（多分 $[10\bar{1}0]$ 方向）に再配列していること、等である。従ってこのような網目模様が弗化亜鉛であれば反応 (15) の立場を支持することになる。このような粒状化した模様に類似したものは針状結晶の prism 面上にもみられる（第7図）。



第5図 1090°C で15分間 charge を加熱して下地結晶上に成長させた結晶の表面を示す。水平線から上部にあるような表面模様はつば蓋に面する針状結晶側面上にできた結晶 (Laue 写真によれば針状結晶と双晶関係に成長した結晶) の basal plane 上にある。単独の mound 及び融合した mound がみられる。又中央の水平線から下部には下地の step 模様が見られる。



第6図 第5図の mound の近傍の電子顕微鏡写真。左上方の平坦部は mound の頂上の一部で、mound の周辺の step の彎入部から波状に新しい薄い層が成長している。mound の傾斜面上の模様は傾斜面上方が網目状で、傾斜面下方は粒状化しており、それより更に下方では粒状化したものが結晶学的方位に再配列している傾向が見られる。



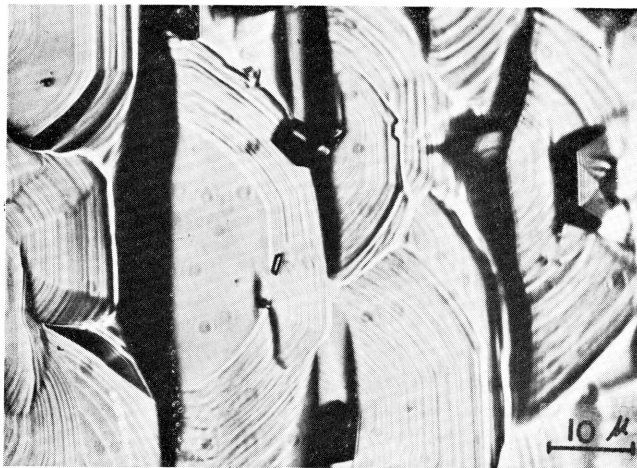
第7図 針状結晶の prism 面上にみられる粒状構造の直線的配列。



第8図 1050°C に charge を加熱し乍ら下地結晶を極く短時間空気にさらして、直ちに急冷したものの側面を示す。平坦な側面上に seagull 模様が見られる。左方が針状結晶の成長終端である。



第9図 seagull 模様 (第8図) の部分の電子顕微鏡写真。hill の中心に核があるが、これが拡散して層を形成するように見える。



第10図 seagull 模様の部分が発達したときの模様を示す。中心に黒い部分のある hill と黒い部分のない hill とがある。頂上が平坦になっている hill の中心に黒い部分がみられないことから、この黒い部分が層の中心になっていると考えられる。

結 語

高温に於て弗化亜鉛と空気とが反応して酸化亜鉛針状結晶が成長する場合、酸化反応よりもむしろ加水分解反応によるものが熱化学的に推察されるが、反応 (10), (15) の何れによるかは現段階では明らかでない。1050°C に charge を加熱しながら酸化亜鉛の地下結晶を極く短時間空気にさらして直ちに急冷した結晶の側面上に seagull に似た模様がみられる (第8図)。その電顕写真 (第9図) を見ると、中央の黒い部分からの拡散によって層が作られているようにみえる。中央の黒い部分が何であるかは未だ確かめられていないが、この seagull 模様が発達すると第10図のような模様を作るようである。又第10図の hill の中心にある黒い部分は、ピラミッド型をしたものと六角柱型をしたものが多く、これらの黒い部分が存在する間は層がこの黒い部分からつぎつぎとでていって、hill の頂上近くには多くの等高線がみられるが、黒い部分が消えると hill の頂上は平坦になる傾向があるので、この黒い部分が層の拡がる中心になっていると考えられる。現在までの観察ではこのような層形成が酸化亜鉛の気相成長によるものか、あるいは附着した弗化亜鉛が反応によって酸化亜鉛に変化した後拡散によって再配列することによるかの結論を下すことはできない。又針状結晶成長領域よりも僅か温度の低いところの内壁にはかなりはっきりした境界線があって、それより低い温度領域では酸化亜鉛の微結晶もあまり附着しない。この原因は未だ明らかでないが弗化亜鉛の融点と関係がありそうに思われる。今後これらの問題を中心に研究をすすめていきたい。

最後に、本研究に対し終始援助を賜った学芸学部土肥重政教授、電子顕微鏡技術について助言を賜った医学部末松正氏、電子顕微鏡の使用にあたって便宜を計って下さった医学部の諸先生、並びに有益な助言と鞭撻を賜った広島大学理学部吉田鈞教授、防衛大学山下忠美教授に厚く感謝の意を表します。

尚、本研究費の一部は学芸学部特別研究費によって支弁された。併せて感謝の意を表します。

註

本文中の熱化学的解析に用いた熱化学的数値を第2表に掲げる。

第2表* ΔH° (kcal/mol) は標準生成熱, ΔF° (kcal/mol) は標準生成自由エネルギー, c_p (cal/deg.mol) は分子熱

物質	状態	$-\Delta H^{\circ}$	$-\Delta F^{\circ}$	c_p
ZnF ₂	s	187.9	166.6	$16.57 + 3.5 \times 10^{-3}T - 1.70 \times 10^{-5}T^2$
Zn	s			$5.25 + 2.7 \times 10^{-3}T$
F ₂	g			$6.50 + 1.00 \times 10^{-3}T$
ZnO	s	83.17	76.05	$11.4 + 1.45 \times 10^{-3}T - 1.824 \times 10^{-5}T^2$
O ₂	g			$8.27 + 2.58 \times 10^{-4}T - 1.877 \times 10^{-5}T^2$
HF	g	64.2	64.7	$6.70 + 8.4 \times 10^{-4}T$
H ₂ O	g	57.80	546.4	$8.22 + 1.5 \times 10^{-4}T + 1.34 \times 10^{-6}T^2$

* *Chemical Engineering's Handbook*, 3rd Edition (MacGraw-Hill, 1950) 及び *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (NBS Circular 500, February 1952)による。

反応



の自由エネルギーの差

$$\begin{aligned} \Delta F(T)(\text{cal}) = & 1.059 \times 2.81 T \ln T + 5.9 \times 10^{-4} T^2 \\ & + 4.073 \times 10^4 / T - 67.21 T \end{aligned} \quad (\text{B})$$

並びに固相，気相間の状態変化



等に対する自由エネルギーの差

$$\Delta F(T)(\text{cal}) = 1.057 \times 10^5 - 3.5 T \ln T - 8.01 \times 10^{-3} T^2 - 11.13 T \quad (\text{E})$$

$$\Delta F(T)(\text{cal}) = -(6.206 \times 10^4 - 3.5 T \ln T - 3.2 \times 10^{-4} T^2 - 11.37 T) \quad (\text{F})$$

を求め、これらから反応 (3) の自由エネルギーの差を求めた。他の反応の場合も同じような方法で求めた。この計算の際 ZnF_2 の分子熱の値が必要となるが、Stout and Catalano⁴⁾ による 11° K から 300° K までの実験値しかみあたらなかったため、便宜上常温附近でこの実験値に一致し高温に於て約 20 cal/deg. mol になるような実験式

$$c_P(\text{ZnF}_2(\text{s})) = 16.57 + 3.5 \times 10^{-3} T - 1.70 \times 10^5 / T^2 \quad (\text{G})$$

を用いた。また 25 °C において $\text{HF}(\text{g})$ の分子熱は 6.95 cal/mol で $\text{HCl}(\text{g})$ の分子熱と同じ値になるので $c_P(\text{HF}(\text{g}))$ の式は $\text{HCl}(\text{g})$ のものを用いた。

(E), (F) は Nernst の近似式によって導いた。

参 考 文 献

1. 久保為久麿：長崎大学学芸学部自然科学研究報告，13 (1962) 5—10.
2. Sneed and Brasted : *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Van Nostrand, 1955) 36.
3. *Chemical Engineering's Handbook*, 3rd Edition (MacGraw-Hill, 1950) 152.
4. J. W. Stout and Edward Catalano : *J. Phys. Chem.* 23 (1955) 2013—2022.

正 誤 訂 正

久保為久麿・柴田 昇・岩永 浩：弗化亜鉛と空気との反応による
酸化亜鉛単結晶の成長 II

長崎大学学芸学部 自然科学研究報告 第14号 (昭和38年3月)

頁	式(図)	誤	正
18	(2)	$1.35 \times 10^4 / T + \dots + 2.45 \times 10^4$	$-1.35 \times 10^4 / T + \dots + 2.45$
19	(11)	$7.780 \times 10^4 - \dots - 7.43 \times 10^{-3} T^2 \dots$ $- 62.38 T$	$7.811 \times 10^4 - \dots$ $- 8.07 \times 10^{-3} T^2 \dots - 61.38 T$
20	(14) 分母	$P_{ZnF_2}(1-x)P_{H_2O}(1-xP_{ZnF_2})$	$P_{ZnF_2}(1-x)(P_{H_2O}-xP_{ZnF_2})$
〃	第1図	曲線 A , B	符号 A と B を入れ代える
22	(16)	$\dots + 2.6 \times 10^{-3} T^2 \dots$	$\dots + 2.6 \times 10^{-4} T^2 \dots$
26	(A)	Zn(s)	ZnO(s)
〃	(B)	$1.059 \times 2.81 T \ln T + \dots$ $+ 4.073 \times 10^4 / T \dots$	$1.059 \times 10^5 + 2.81 T \ln T + \dots$ $- 4.073 \times 10^4 / T \dots$
〃	(F)	$6.206 \times 10^4 - \dots - 3.2 \times 10^{-4} T^2$ $- 11.37 T$	$6.171 \times 10^4 - \dots$ $+ 2.66 \times 10^{-4} T^2 - 11.825 T$