

弗化亜鉛と空気との反応による 酸化亜鉛単結晶の成長について

久保為久 磨*

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

By Ikumaro KUBO

Abstract

The yellowish, transparent, hexagonal needlelike crystals were grown easily by chemical reaction of zinc-fluoride with air on the inside wall of a platinum crucible where the temperature was about 950°C. The temperature at the bottom of the crucible was kept at about 1050°C for a few hours. It seems that both oxidation rate of zinc-fluoride and condensation rate of zinc-oxide vapour are the essential factors for this method.

緒 言

Fristch¹⁾ は水冷されている鉄の電極の間に棒状に固めた酸化亜鉛を狭み、交番電流を流してこれを加熱し、生じた酸化亜鉛の蒸気を電極に接している酸化亜鉛のまわりに凝縮させてその結晶を得た。Scharowsky²⁾ は約600°Cに加熱した亜鉛の蒸気と、約1%の水素ガスを含んだ窒素ガスとを、1150°C乃至1300°Cに加熱されている炉室に送った。この混合ガスの通る送気管の出口附近に、長さ数糎、切口の径0.2糎、緑色、針状の酸化亜鉛結晶が成長した。このとき用いられる水素ガスの結晶成長への寄与は明らかにされていない。恐らくそれと酸素との反応が亜鉛の酸化度を減少させるか、或は発生する局所的な反応熱が重要な役割を果すらしいと考えられている。³⁾ Lander⁴⁾ は Scharowsky の方法を改良した。又 Laudise と Ballmann⁵⁾ は水熱法によって酸化亜鉛結晶が得られることを示した。

Scharowsky 以下の方法によって得られる結晶は何れもその成長方向が c 軸に平行な六方形の針状を呈し、 c 軸に垂直な方向には高々1糎位しか成長しない。最近、Nielsen と Dearborn⁶⁾ は弗化鉛を熔融塩として用い、 a 軸方向によく発達した酸化亜鉛結晶を得た。

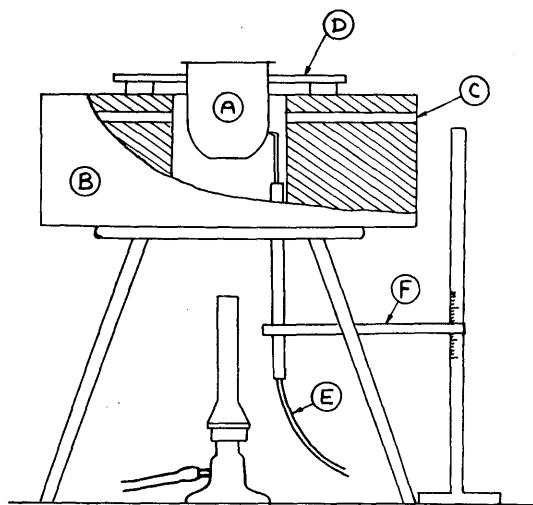
* 長崎大学学芸学部物理教室

著者は弗化亜鉛の単結晶製作を試みる途上に於て、偶然に空气中で白金るつぼ内の弗化亜鉛の高温加熱にもとづく針状結晶を得たので、その結晶成長の条件のいくつかを調べた。

熱源としての石炭ガスの若干の圧力変化によるるつぼの加熱温度の揺動及びるつぼ内部の圧力の未測定などにもとづくあいまいさを伴う実験ではあるが、加熱時間、加熱温度、るつぼ壁の温度分布、並びに弗化亜鉛の装填量等と、成長した針状結晶の大きさ及び完全度等の間に可成り系統的な関係が得られた。この結晶は弗化亜鉛であるとして既に製作法等の概略を発表したが、⁷⁾⁸⁾ その後の検討により酸化亜鉛結晶であることを確認した。⁹⁾ 弗化亜鉛及び酸化亜鉛の同定はASTM法によった。

弗化亜鉛の酸化並びに酸化亜鉛結晶の成長

結晶水を含んだ弗化亜鉛の粉末（約7g）を脱水し、これを蓋つきの白金るつぼ（内径約35耗、深さ約40耗）に装填して電気炉内で約1.5時間加熱した。予めるるつぼ外壁の温度分布を白金-白金ロヂウム熱電対で測定して、弗化亜鉛の酸化によって生ずる酸化亜鉛の附着する領域の温度を調べた。るつぼ底部の加熱温度が約930°Cのとき、920°Cあたりの内壁に淡黄色の酸化亜鉛が附着する。然しるつぼ底部の加熱温度が約920°Cのときはその内壁に酸化亜鉛の附着は認められず、るつぼ底部にたまっている熔融物は弗化亜鉛のままである。以上の事実から弗化亜鉛は大気中で約930°C以上に加熱されて酸化亜鉛になることがわかる。上述のような白金るつぼの加熱方法では、るつぼ壁の上部の温度と底部のそれとの差が僅少であるためか、るつぼ底部を約1050°Cに長時間加熱してもるつぼ内壁に肉眼で認めることのできる程度の大きさの酸化亜鉛の結晶は成長しない。然し第1図のような炉を用いて、ブンゼンバーナーで白金るつぼを加熱すると、以下に述べるような条件の下に於ては、るつぼ内壁に略々垂直に針状結晶が成長してくることが認められた。るつぼの蓋は空冷のままでも底部との温度差は可成り大きくなる。るつぼの蓋は水冷しない方がよかった。

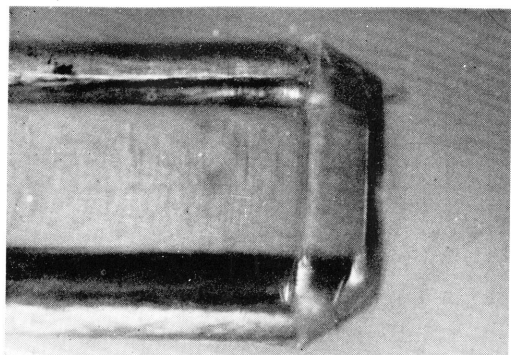


第1図 A:白金るつぼ B:炉体 C:焰道 D:石綿板 E:熱電対 F:熱電対支持棒

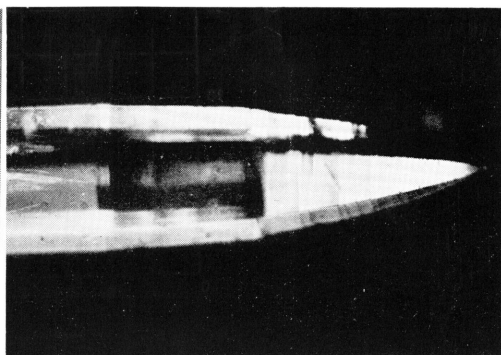
又るつぼ全体を炉に対して上下させて、るつぼ側壁の温度勾配を調節した。るつぼ底部の加熱温度を約1050°Cに保ち、約950°Cの温度領域がるつぼ壁にできるように調節すれば、加熱開始後約2時間でようやくその領域に酸化亜鉛の針状結晶が成長し始める。この方法によって得られた六方形の酸化亜鉛の針状結晶は淡黄色、透明である。Laue 背面反射写真判定によりその成長方向はc軸に平行であることが認められた。

針状結晶の外貌は一般に根元の方が細

くて完全度は低い、成長するに従って段々と太くなり、ある所から一定の太さになって完全度が増すものが多い。その先端の形状は色々で、平らになっているもの、凹んでいるもの、或は第2図の顕微鏡写真でみられるように錐台型及び錐型になっているものがある。



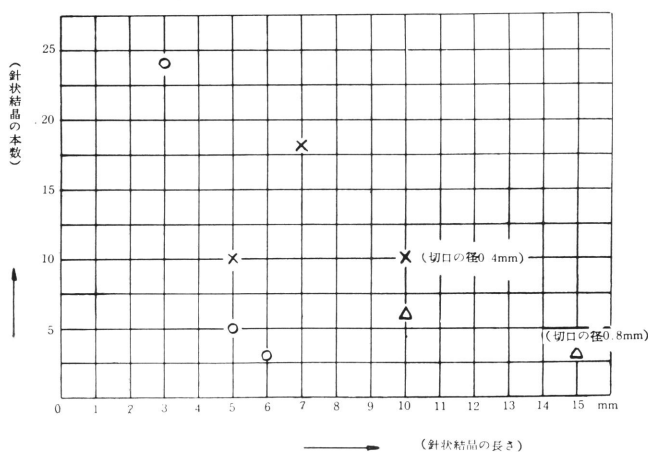
第2図 (a) 針状結晶の成長端が錐台型になっているものの光学顕微鏡写真。水平な直線は結晶の稜を示す。100×



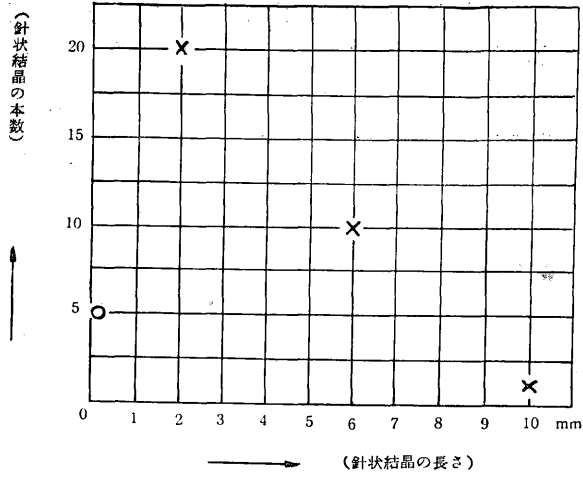
第2図 (b) 針状結晶の成長端が尖っているものの光学顕微鏡写真。先端部には成長軸に略々垂直の段階模様が見られる。60×

種々の条件下における酸化亜鉛結晶の成長

第1図のような簡単な装置を用いて酸化亜鉛の針状結晶成長に好ましい条件のいくつかを調べた。尙白金るつぼ体とその蓋との隙間は厳密には閉じられていないから、加熱中に弗化亜鉛は蒸気となってこの隙間から逃げて行く。この隙間は後述するように結晶成長に要する役割を果たすもので、蓋を開放したままの加熱では針状結晶は成長しない。るつぼ壁の温度勾配を約 $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ に保つようにして、るつぼ底部の加熱温度が 1000°C 、 1050°C 、及び 1100°C 等の場合について結晶製作を試みたが、 1050°C の加熱の場合に最もよい結果を得た。第3図乃至第5図はいずれも 1050°C 加熱の場合について行った実験結果を示す。



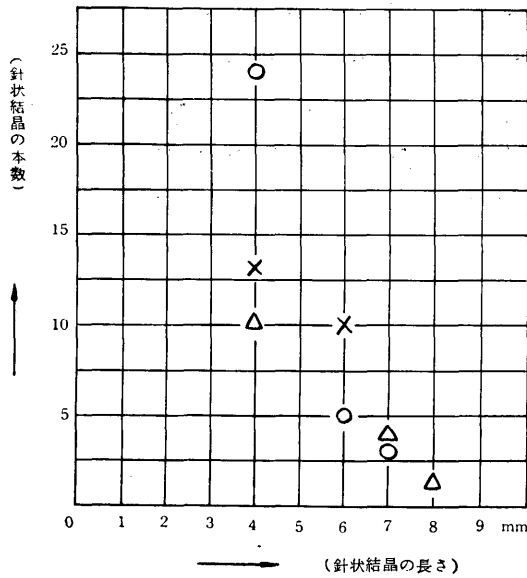
第3図 加熱時間を変えた場合
(温度勾配 $7^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)
 1時間……………成長せず
 2時間……………成長せず
 3時間……………○
 4時間……………×
 5時間……………△



第4図 弗化亜鉛の装填量を変えた場合

(加熱時間 2時間
温度勾配 3°C/mm)

- 2瓦 成長せず
- 4瓦.....× 樹枝状結晶
- 7瓦.....○
- 20瓦 成長せず



第5図 るつば壁の温度勾配を変えた場合

(加熱時間 3時間)

- 5°C/mm.....○ 樹枝状結晶
- 6°C/mm.....× 結晶の完全度は5°C/mmの場合より稍々良好
- 7°C/mm.....△ 針状結晶(断面は六角形)

この実験結果から空気中で白金るつぼ内の弗化亜鉛を加熱して酸化亜鉛の針状結晶を成長させるのに好ましいと思われる条件を挙げると次のようになる。

- (i) 白金るつぼの底部を約1050°Cに加熱する。又約950°Cの温度領域がるつぼの蓋或は底部に近すぎないこと。
- (ii) 結晶核ができるまでに可成りの時間を要するから、途中であきらめて加熱を中止しないこと。加熱時間が長い程大きな結晶が得られる。(第3図参照)
- (iii) るつぼに装填する弗化亜鉛の量は多すぎても少なすぎてもよくない。(第4図参照)
- (iv) るつぼ側壁の温度勾配を大きくすると結晶の完全度は増加する。(第5図参照)

考 察

(a) 蓋との間に僅か隙間のある白金るつぼに弗化亜鉛粉末を入れて大気中でるつぼ底部を約1050°Cに加熱するとき、酸化亜鉛の結晶核ができ易い領域は、るつぼ壁の温度が約950°Cのあたりである。その温度領域がるつぼの上部に近づきすぎている場合は、弗化亜鉛の酸化度が大きすぎ、そこでの酸化亜鉛が過剰となる一方、酸化亜鉛の凝縮度が小さすぎるだろう。950°Cの温度領域がるつぼの底部に近づきすぎている場合は弗化亜鉛の酸化度は低下しすぎ、そこでの酸化亜鉛が不足である一方、酸化亜鉛の凝縮度が大きすぎるだろう。このような理由で約950°Cの温度領域がるつぼの上部或は底部に近づきすぎの場合は長時間の加熱継続にもかかわらず結晶が成長しないのであろう。又るつぼの体と蓋との隙間の大小は弗化亜鉛の酸化度、るつぼ内部にあるガスの拡散等を左右し、結晶の成長速度並びにその完全度等に影響を与えるものと思われる。弗化亜鉛の熱分解によって生ずる弗素ガスの結晶成長への寄与はこの実験の段階では明らかではない。

(b) たとえるるつぼ壁の温度勾配が適当であっても、るつぼ内の酸化亜鉛の蒸気が過剰である間は酸化亜鉛の結晶は成長せず、蓋の隙間から過剰の酸化亜鉛が拡散して行って、結晶化が始まるのであろう。るつぼ内の酸化亜鉛の蒸気が過剰であればあるだけ加熱開始から結晶化開始までに要する時間が増加する。然し一旦酸化亜鉛の蒸気が適当な量になると結晶は成長し始めて加熱の継続につれて結晶は益々大きくなると考えられる。

(c) 系の熱伝導はるつぼ内部の酸化亜鉛蒸気の量及び弗素ガス等の存在によって左右されるであろうが、結晶化の際放出される熱は直接結晶体を通して、空冷されているるつぼ上部に向かい側壁に沿って流れるものと考えられる。我々はるつぼ側壁の温度勾配を増すことによって、より完全度の高い結晶を作ることができた。

結 論

著者は Scharowsky 等が得たと同様の酸化亜鉛の針状結晶を、より簡単な方法で製作することができた。結晶成長条件のより詳細な検討は上述とは異った装置を用いて目下続行中である。

この方法の本質的な要因は弗化亜鉛の酸化度と酸化亜鉛の凝縮度とのかねあいであるように思われる。

終りに本実験に終始御援助を賜った柴田昇助教授，川崎晴通助教授に対して深く感謝の念を捧げる次第である。尙この実験は長崎大学学芸学部物理教室の著者の研究室に籍をおかれた，一瀬義典君，岩田典久君，岩永浩君等の助力によって進められたことを附記しておく。

参 考 文 献

1. O. Fritsch: *Ann. Physik.* **22** (1935) 375.
2. E. Scharowsky: *Z. Phys.* **135** (1935) 318.
3. D. G. Thomas: *Semiconductors* (Reinhold Publishing Corporation, New York. Maruzen Asian Edition, 1959) 301.
4. J. J. Lander: (to be published).
5. R. A. Laudise and A. A. Ballmann: (to be published).
6. J. W. Nielsen and E. F. Dearborn: *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1762.
7. Ikumaro Kubo and Sôiti Imai: *Science Bulletin of the Faculty of Liberal Arts and Education, Nagasaki University.* No.6 (1957) 27.
8. 久保為久磨；日本物理学会 昭和33年度，春季分科会講演予稿集 1162.
9. Ikumaro Kubo: *J. Phys. Soc. Japan.* **16** (1961) 2358.