

金属沃化物からの金属酸化物単結晶の成長

—とくに SnO_2 , ZnO 単結晶の成長を中心に—

広瀬 正美, 古谷 吉男*

Growth of Metallic Oxide Single Crystals
from Metallic Iodide Powder—On the Growth of SnO_2 and ZnO Single Crystals—

Masami HIROSE and Yoshio FURUYA

(Received, October 31, 1977)

Abstract

Metallic oxide single crystals grew at lower growth temperature and the growth rate was larger. Moreover, many characteristic metallic oxide single crystals which suggested the growth mechanism were obtained in the cases of growth reaction of both SnI_4 and ZnI_2 with H_2O or O_2 respectively.

In present paper, the growth conditions and crystalline habits and the growth mechanisms of the leaf, pyramid and plate type metallic oxide single crystals, grown by vapor reaction of the metallic iodide powder are reported respectively.

Concerning the plate type growth, it is interpreted by the two-step mechanism that the layer growth on the plate surfaces of the needles and whiskers begins after the oriented growth on them has finished.

〔1〕はじめに

一般に、半導体に属する金属酸化物単結晶の物理的な性質は、その単結晶中の純度ならびに結晶構造完全性などにも影響される。そのために、純度の高い、より完全な単結晶を作る結晶成長過程の解明が大きな問題点となっておる。研究者はこの問題点の追究に従事している。

筆者は、さきに Zn 原子のハロゲン化合物の一つである ZnI_2 試料を用い、気相反応成長方法による ZnO 単結晶（ウルツ型構造）の結晶成長を試みた。その結果、酸化反応または加水分解反応により成長し、その成長条件（とくに成長温度範囲、流量等）、晶癖、結晶構造完全性等を詳細に報告した^{(4)~(10)}。とくに、その報告中で、特徴的な成長模様および典型的な成長過程を示す

*本学部昭和43年度卒業生（防大機械工学教室助手）

晶癖が論拠となり、針状結晶または plate 状結晶の成長機構を明らかにした^{(4)~(6)}。

また、 SnO_2 単結晶（ルチル型構造）の気相反応成長方法による結晶成長に関し、その電氣的また光学的特性を測定するため、すでに数種類の試料を用い、各々特有な実験方法で、多くの研究者が結晶成長を試みた。それらの研究報告中で、成長した単結晶の成長条件また晶癖が報告された^{(1)~(3),(11),(12)}。

その内、Sn 原子のハロゲン化合物からの気相反応成長法での SnO_2 単結晶成長の報告は、M. Nagasawa 等⁽³⁾により、 SnCl_4 試料からの加水分解によるのみである。しかし、これら報告中で、 SnO_2 単結晶の成長過程についてはいまだ明確にされていない。

今回、Sn 原子のハロゲン化合物の一つである SnI_4 を試料とし、 ZnO 単結晶で用いられた成長装置ならびに同様な実験方法で実施した。すなわち ZnO 単結晶成長の時と同じく、加水分解反応、あるいは酸化反応による SnO_2 単結晶の気相反応成長が試みられた。 SnO_2 単結晶の融点は、 ZnO 単結晶のそれに比較しかなり低い。したがって、 SnO_2 単結晶成長に於いても、温度を比較的低くして結晶構造の完全な SnO_2 単結晶が成長するものと期待される。

その実験結果、 SnO_2 単結晶は、ルチル型構造特有な成長模様を伴い成長した。成長領域の温度が比較的低温ですみ、極めて、短時間内に成長が起り、さらに得られた SnO_2 単結晶から成長過程を示唆する特徴的な成長模様が数多く観察された。これを基にし、成長過程が明確にされた。

この論文に於いては、これら得られた特徴的な SnO_2 単結晶の成長条件、晶癖および結晶学的特性を明確にし、さらに SnO_2 単結晶の成長機構について報告する。

この SnO_2 単結晶と、前回の ZnO 単結晶の両方の成長過程を比較検討し、その成長機構をより明確にしたい。そして、一般に金属沃化物からの金属酸化物単結晶の成長機構をより確実にしたい。

[2] 実験装置と実験方法

今回使用した SnO_2 単結晶作成の装置は、その実験装置、実験条件等共に、前回の ZnO 単結晶を作成したとき、基本的には類似している。その概要を Fig. 1 に示す。すなわち、成長に用いられた実験装置は、Fig. 1 からわかるように、中心部を構成する水平方向に位置した電気炉 (I)、(II) とそれに共なる附属品よりなる。

電気炉 (I) は炉心管 (A) (50mmφ 内径、1000mm 長さ) よりなり、管中には一方側から燃焼管 (B) (20mmφ 内径、1000mm 長さ) ともう一方側から石英管 (C) (40mmφ 内径、800mm 長さ) をそれぞれ

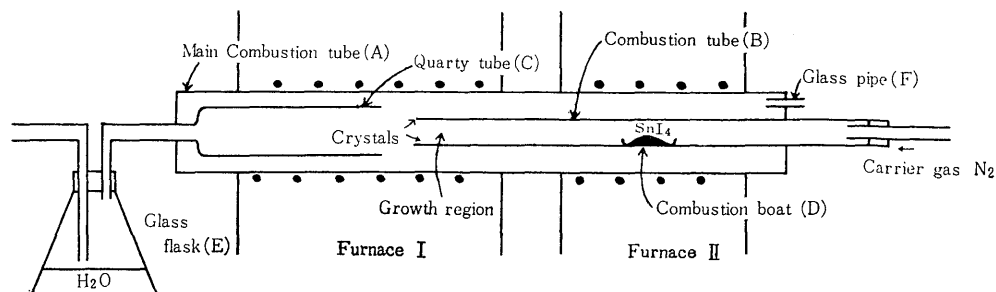


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus used for growing crystals.

入れ、電気炉(I)の中心部で20~30mm間隔をおいて向い合せ位置した。この部分が結晶成長領域部である。

試料の SnI₄ 粉末 (99.9%純度) は、焼結材料よりなるポート(D)に、1回の作成過程につき、約30g 装填した。このつめられたポートを、水平方向に設置させた電気炉(II)の中央部に位置させた。この粉末 SnI₄ は昇華温度以上 (190°C~200°C) に加熱される。昇華した SnI₄ の蒸気は、運搬用ガスとして用いた乾燥 N₂ ガスにより、前述の燃焼管中を共に通されて、結晶成長適温領域をもつ電気炉(I)の結晶成長部に輸送される。運搬された SnI₄ の量は約10 g/min 位である。

一方、成長領域に輸送されてきた SnI₄ 蒸気の試料と、反応させるための、いわゆる反応物質として、i)乾燥した O₂ ガス、または ii)水蒸気を送った。この場合、沸騰する水から出た水蒸気を充満したガラス・フラスコ中を通した、湿めった N₂ ガスが結晶成長部に送られた。これら運搬用乾燥した N₂ ガス、乾燥した O₂ ガスと水蒸気により湿った N₂ ガスの流量はそれぞれ 230, 150 および 150cc/min であった。このようにして、試料 SnI₄ の蒸気と反应用 O₂ ガスまたは水蒸気のいずれかと気相反応を行なうようにした。これら反応物質は電気炉(I)の反応側に設置した石英管(C)を通し、それぞれ送り込まれた。この場合、湿めった N₂ ガスを送るとき、含ませる水蒸気量を調節し、成長領域での飽和度を変化させた。このような状態で大体数時間流して結晶成長させた。結晶成長領域部の温度は 1000°C~1300°C で変化させ、流量、反応状態によりそれぞれ最適条件の組合せを試行錯誤的に調べた。

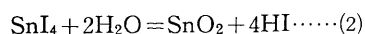
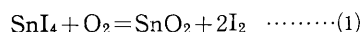
得られた結晶は、X線振動写真法により SnO₂ 単結晶であることが同定された。また肉眼、光学顕微鏡による観察から、SnO₂ 単結晶の晶癖別に分類された。また発散 X 線法による X 線写真の数個の拡大されたラウエ斑点、および透過像により、その結晶の完全性を調べた。X 線回折法、光学的面角測定法、腐食法⁽⁸⁾ により結晶学的特性が調べられた。さらに成長過程と密接に関係する SnO₂ 単結晶の表面の特徴的な成長模様が、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy) により詳細に観察された。これらの実験結果を総合し、ルチル型 SnO₂ 単結晶の成長過程が検討された。

同様に、ZnO 単結晶の結晶成長についての詳細な実験装置、条件は先に報告してある⁽⁷⁾。前述の SnO₂ 単結晶の成長方法と大体に於いて等しい故、ここでは省略したい。

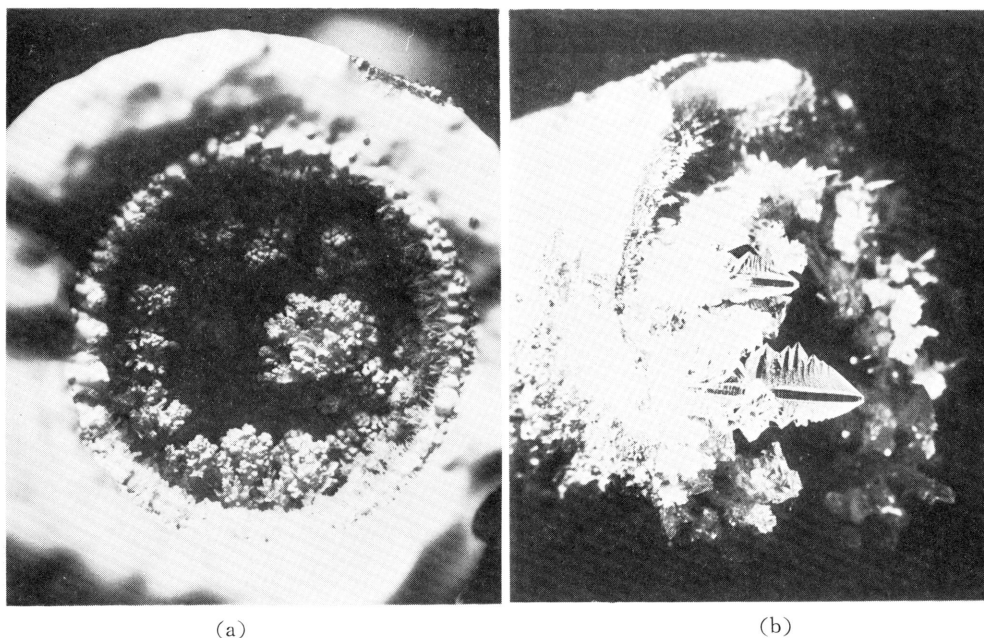
[3] 実験結果とその検討

3-1 SnO₂ 単結晶の成長条件とその晶癖変化

Fig. 2 (a), (b)に示すものは、運搬用 N₂ ガスにより SnI₄ の蒸気が電気炉(I)の結晶成長部に送られ、これに反応物質とし乾燥 O₂ ガスまたは水蒸気を送り込んだ場合のそれぞれ燃焼管(B)の先頭部に附着した典型的な SnO₂ 単結晶の成長したままの状態を示す接写写真である。電気炉(I)の中心部の成長領域部の温度が、1200°C~1250°C の範囲で O₂ ガスと反応し、1100°C~1150°C で水蒸気と反応し、それぞれ結晶成長することがわかった。すなわち、前者は(1)式で、後者は(2)式で反応したものと思われる。



それ故、Fig. 2 (a), (b)の接写写真はそれぞれ酸化反応、加水分解反応による結晶成長に対応するものであることがわかった。



(a) (b)
Fig. 2 SnO₂ single crystals grown at the tip of combustion tube.

酸化反応は1200°C~1250°Cが最適であり、SnI₄の蒸気とこれと反応するO₂ガスの流量の変化には無関係であった。それらの流量等には依存せず、ただこの温度範囲内でのみ結晶成長が起った。しかし、加水分解反応による成長の場合には、水蒸気量の変化によって結晶成長の様相が大きく変化する。この様相をFig. 3, Fig. 4, Fig. 5に示してある。

Fig. 3は水蒸気を多量に送り込んで結晶成長部の過飽和度を高くした場合、その燃焼管の先頭部に附着したままの状態を示す接写写真である。Fig. 4には、Fig. 3に見られる成長したSnO₂

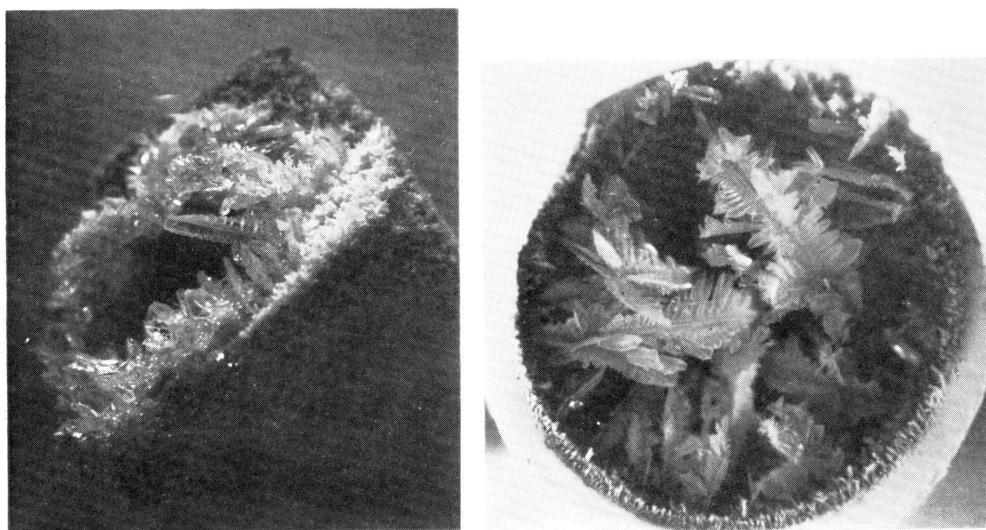


Fig. 3 A case of reacting with higher saturated wet N₂ gas. (as grown)

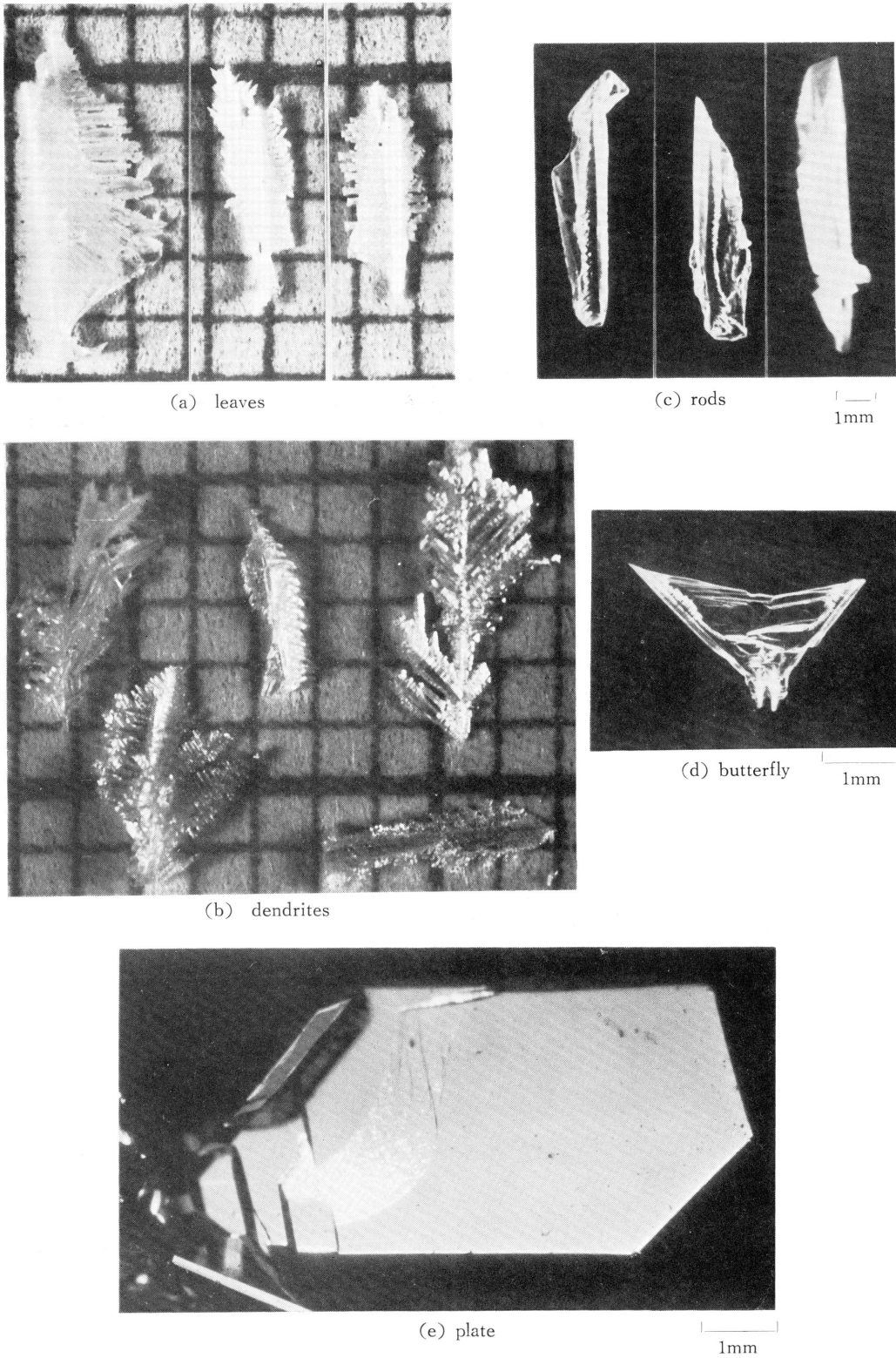


Fig. 4 SnO₂ single crystal morphology.

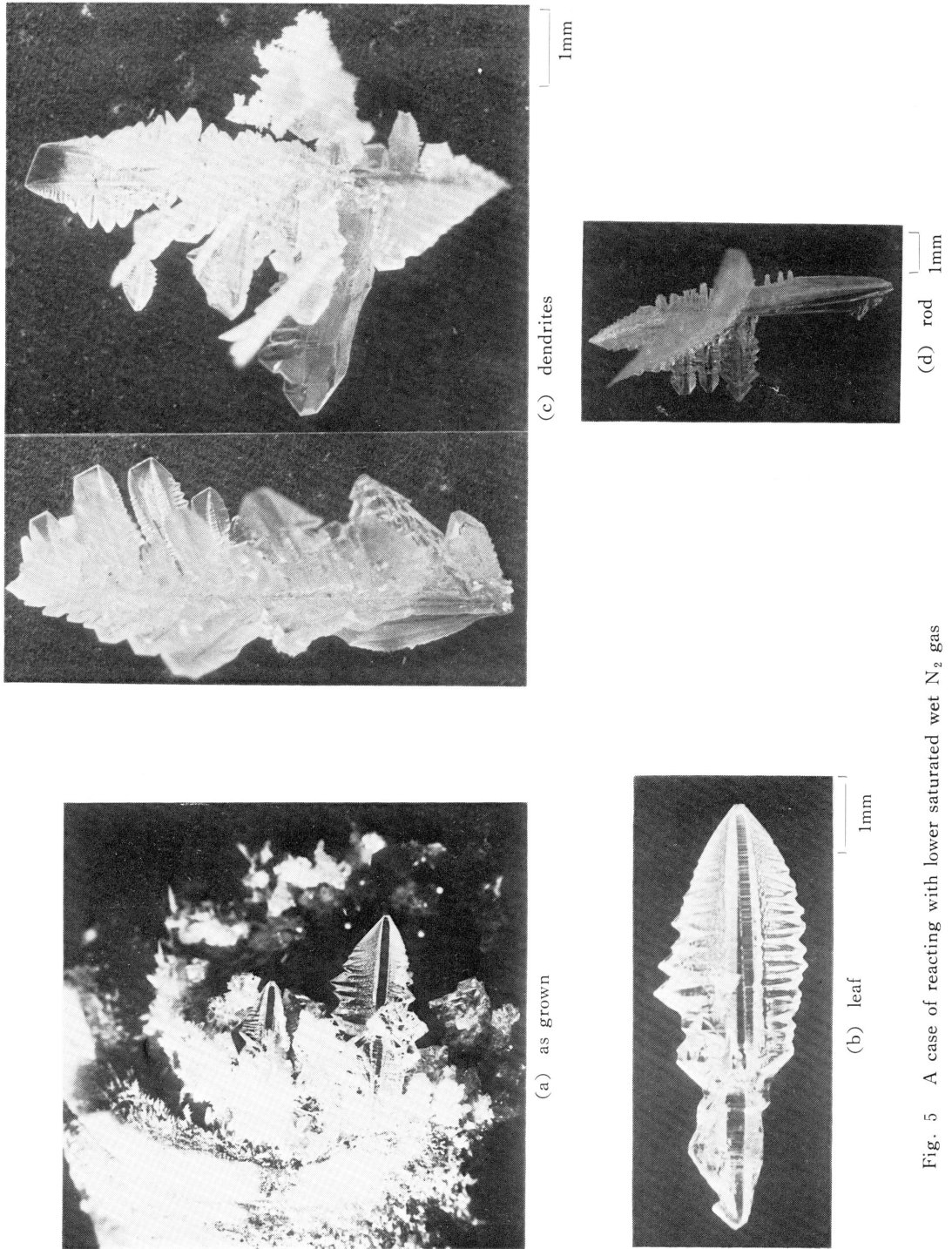


Fig. 5 A case of reacting with lower saturated wet N₂ gas

単結晶を取り出し、その晶癖別に分類した結晶の拡大した接写写真を示す。また、Fig. 5 には、水蒸気量を少なくする。すなわち、水蒸気の過飽和度を低くした場合、燃焼管の先頭部の結晶成長したままの様相を示す接写写真と、Fig. 4と同様に、その成長した結晶を晶癖別に拡大した接写写真が示されている。これら晶癖別に分類した結晶を便宜上、(a)粉末、(b)leaf、(c)dendrite、(d)rod、(e)butterfly、(f)pyramid (Fig. 4, Fig. 5にはないが、Fig. 8で見られる小さな八面体をなす結晶)と、その形態上から名付けた。

この Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 を全体的に見通して分かるように、酸化反応による結晶成長は、 SnO_2 粉末とその下に小さな dendrite が少し燃焼管の壁にくっついている。それ以外には、結晶成長は見られなかった (Fig. 2 (a)より)。加水分解反応による結晶成長の場合については、2種類が観察された。まず、飽和度の高い状態で成長した燃焼管の先頭部の様相は、Fig. 3を観察すればわかるように、成長した結晶の本数が多く、燃焼管の出口全体をおおうように生じているのが見られる。飽和度の低い場合には、管はふさがっておらず、その中心部はまだ SnI_4 の蒸気を通じるような状態になっており、結晶は先頭部分の管壁より出口側に向かって放射状に反応物質の流れる方向に沿って生じているのが特長である (Fig. 2(b), Fig. 5(a))。生じた結晶の晶癖は、飽和度の高低に無関係に、i) leaf (最大約 $9\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) (Fig. 5 (b)より) ii) dendrite (Fig. 4 (b), Fig. 5 (c)より), iii) rod (Fig. 4 (c), Fig. 5 (d)より), iv) pyramid (Fig. 8より) である。ただ、飽和度の高い場合のみに生じる結晶は i) butterfly (Fig. 4 (d)より), ii) plate (最大 $7\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) (Fig. 4 (e)より) である。さらに、これら leaf, dendrite と rod の3種類の結晶の生じた本数が他の種類に比べて多かった。とりわけ、飽和度の高い場合には、低い場合に比べて著しく本数が多かった。しかし、飽和度の低い場合には、leaf と dendrite の1本、1本は大きく成長するのが特長である。また飽和度の高低に関係なく、加水分解反応のときは、粉末状 SnO_2 は得られなかった。成長領域の温度は、他の作製方法に比べて低いことは前述の通りである。それにも関わらず、さらに詳細に観察すると、dendrite 状結晶は leaf 状結晶を基にして、組立てられるなど複雑な様相で結晶化していることがわかった。

酸化反応の場合には、前述のように粉末状 SnO_2 が多量に得られ、小さな dendrite があつたが、これらの粉末、結晶の色は、透明あるいは乳白色であった。加水分解の場合、前述のような、水蒸気量の変化、晶癖の多様化など複雑な成長の様相を呈するが、それらに関係なく、生じたすべての結晶の色は、透明かあるいは乳白色である。以上の事から、生じた結晶の色は気相反応に関係なく同一であり、透明かあるいは乳白色である。

ここで、このような開放型の実験装置では、外気から反応物質である O_2 ガスまた水蒸気が侵入し結晶成長に寄与するのではないかと考えられるので、反応物質 O_2 ガス、水蒸気の供給を停止し、他は全く同じ条件で、結晶成長の実験を継続し試みた。このような条件では、 SnO_2 単結晶は燃焼管の先頭部に生じなかった。それ故、外気にこの成長実験は左右されないことが明確となった。

以上の結果から結晶成長領域部の温度が $1200^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ では(1)式で示される SnI_4 の酸化反応により、 SnO_2 単結晶の結晶化が進み、成長部の温度が前者より低く $1100^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲では(2)式で示されるような加水分解によって結晶成長が行なわれることが明確となった。

Table 1 には、これら成長した SnO_2 単結晶の晶癖別に、主な結晶方位毎の成長率を測定し、表にしてある。leaf, butterfly 状結晶に於いては成長率が他の晶癖に比べて大きかった。とくに leaf の $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$ 方位では、結晶成長は他の晶癖の各々方位に比べて著しく大きいのがわかる。ついで plate 状結晶での $[11\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ 方位の成長、さらに rod, pyramid 状結晶

Direction Growth Type	[110]	$[\bar{1}10]$ $[1\bar{1}0]$	[001]	$[11\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$
Leaf	23.8	11.9	3.2	—	—
(Rod)	4.4	6.7	0.6		
Pyramid	6.7	6.7	2.0	—	—
$\langle 111 \rangle, \langle 011 \rangle$ Plate				8.3	8.5
(Butterfly)	(長軸方向: 12.3)				

Table 1.

($\mu\text{m}/\text{min.}$)

の成長率と大体3種類に分類することが出来る。J. A. Marley et. al.⁽¹¹⁾らは、これら成長率の相違は成長温度に依存すると述べているが、著者らは成長領域の運搬用 N_2 ガスの流れ、または反応物質の流量の変化等のために、その成長領域での密度や温度の局部的変化あもいは微小時間とわたるゆらぎ等に原因するものと推察される。しかも、得られた結晶表面の完全性は、前述の成長率の大きいものほど不完全な様相を呈している。この現象は、特記しておくべきことである。これは成長領域部の SnO_2 分子の分圧が、結晶表面の完成には寄与するが、主成長軸成長には直接的には寄与しないものと考えられる。また成長率の相違は、成長機構の相違に基づくことをも意味している。このような成長率の差違は機構の差違によるものであることが、 ZnO 単結晶の成長の場合にも観察された⁽⁶⁾。

3-2 SnO_2 単結晶の結晶学的特性とその成長過程

以上のような実験装置、方法で行なった。生じた SnO_2 単結晶で、その代表的な leaf, pyramid と plate 状結晶の結晶学的特性と成長段階、すなわち成長機構を暗示するような実験結果が得られたので検討したい。

まず、Fig. 6 に見られる光学顕微鏡写真(a), (b), (c), (e), (f), (g)と S.E.M.により撮った(d), (h)は、leaf 型 SnO_2 単結晶の代表的部分の写真である。また、Fig. 7 には、これら leaf 型 SnO_2 単結晶の結晶学的特性を示した模式的線画が示されている。これらからわかるように、leaf 型 SnO_2 単結晶の長さ方向は [110] 方向で、巾の方向はそれぞれ $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ 方向である。Fig. 6 (a), (b), (c), (d)はその成長段階を示す典型的な写真である。

(a)の状態は dendritic 構造、すなわちまず [110] 主成長軸の長さ方向が出来て、それに $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ 方向の needle がついて成長している。この needle にはまたこれを直交する [110] 方向の needle がついてるのが(b)の写真でわかる。この現象は、さらにそれを拡大した(e), (f)の写真を観察するとより明確にわかる。(c)の写真の結晶の端の部分拡大した(g), (h)を見ると、さらに複雑な多方向の needle が leaf 状結晶の端からさらに生じているのがうかがえる。この needle 上に生じる大きな step は現在まだ十分に解明出来ていない⁽¹³⁾。以上の事を要約すると、leaf 型 SnO_2 単結晶は、まず第一段階の成長として [110] 主成長軸の長さ方向に第1 needle が生じ、第二段階の成長としこれに直交する $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ 成長軸の巾方向の第2 needle 出来る。これら $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ 方向の第2 needle にさらに直交した [110] 成長軸 needle が生じて leaf 型の骨組を構成する。それら needle 間に SnO_2 分子が附着し、(d)の写真に見られるような複雑な表面をし

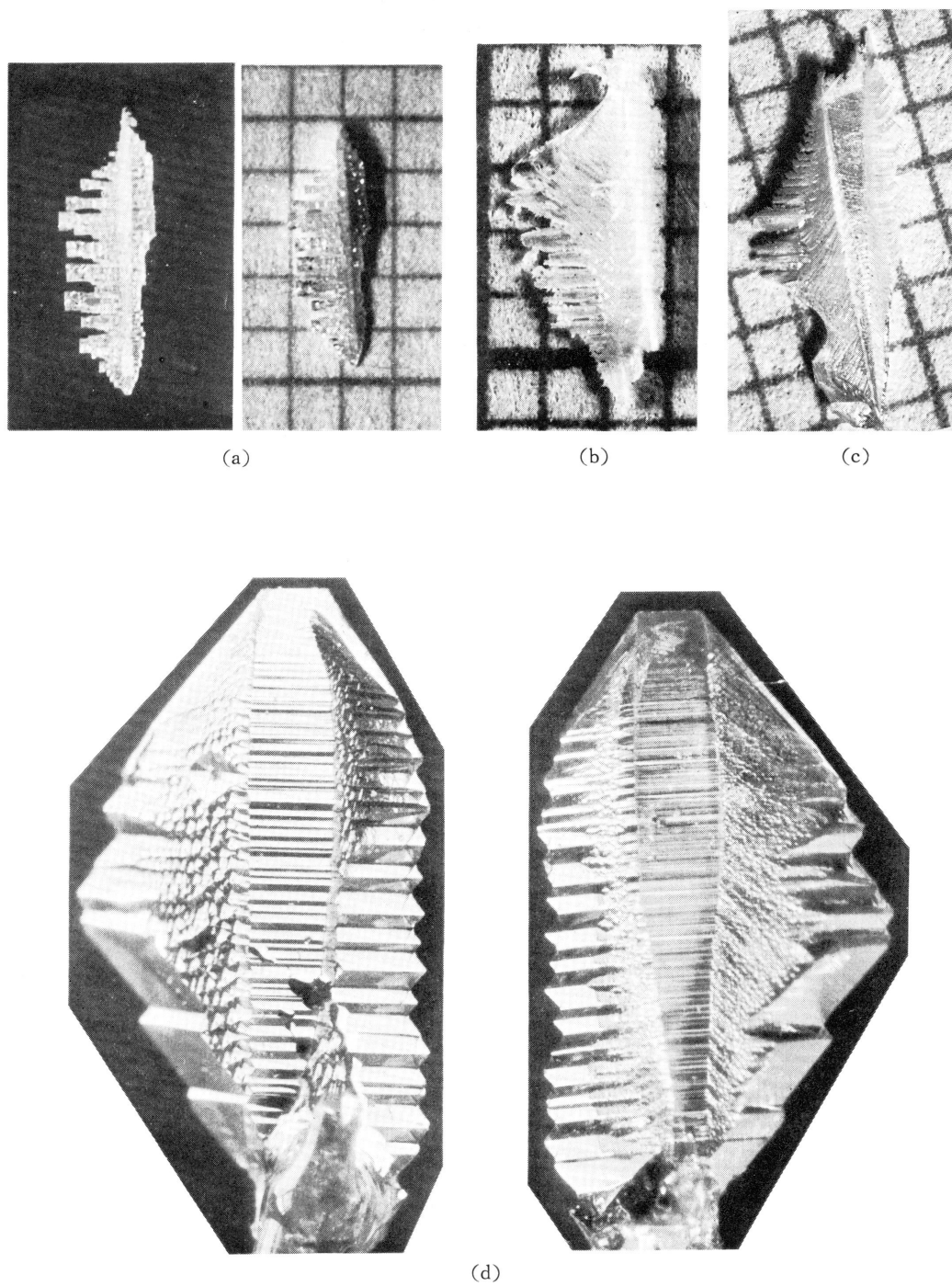
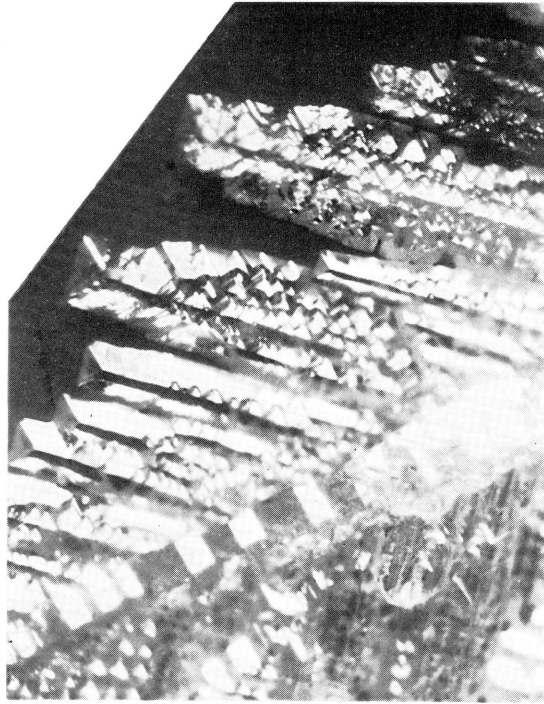
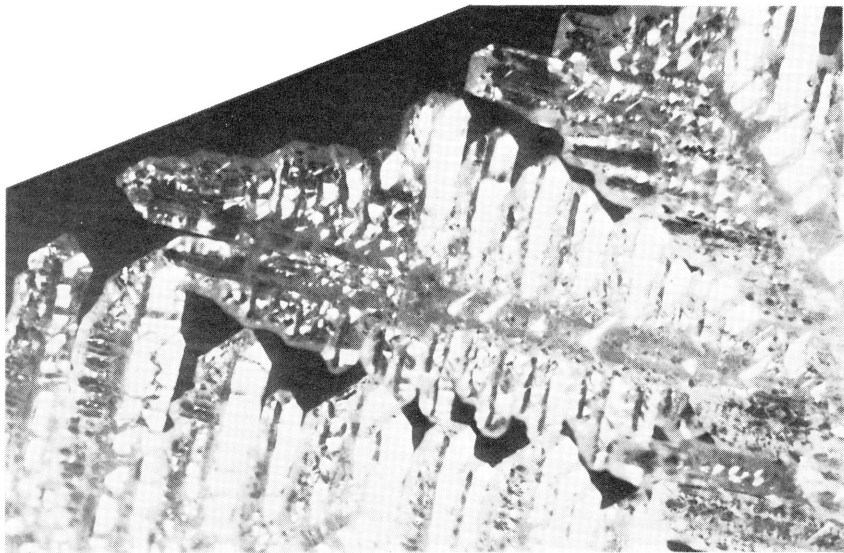


Fig. 6 Optical micrographs and scanning electron micrographs show the growth stages of leaf type SnO_2 single crystals.

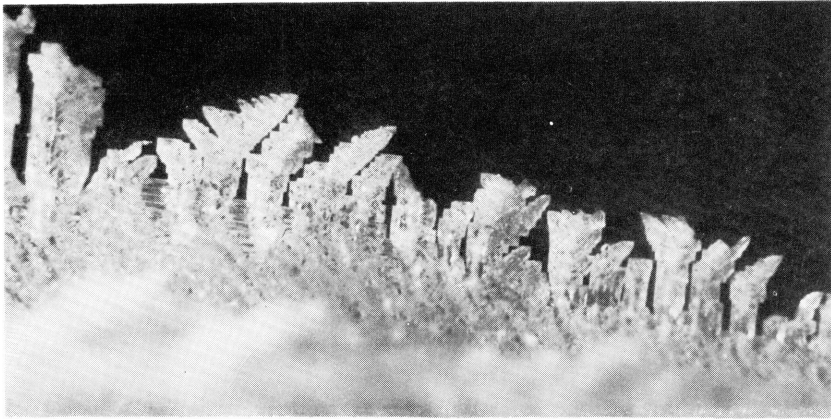


(e)

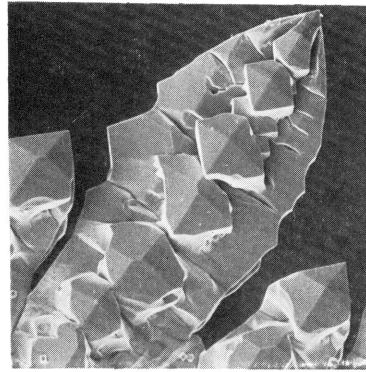
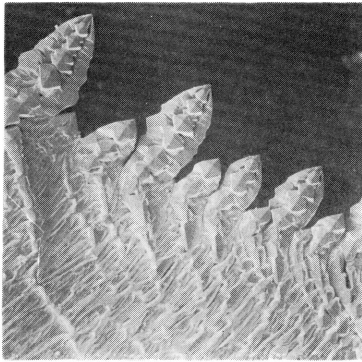


(f)

50 μ m



(g) 500 μ m



(h) 500 μ m

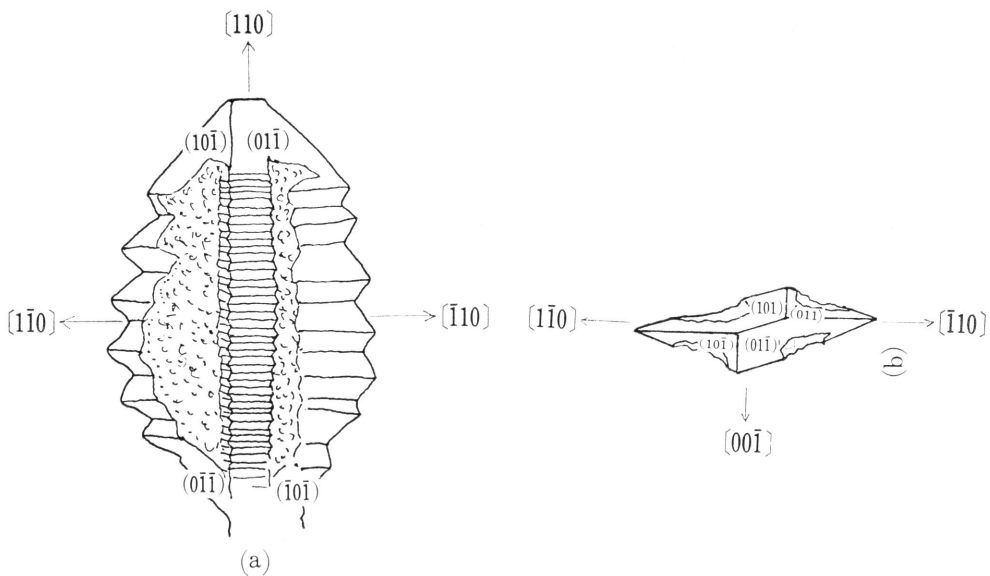


Fig. 7 Schematic diagrams of the leaf type SnO_2 single crystal

た完成に近い leaf 型 SnO_2 単結晶となって成長が進行する。(a)の段階では $[110]$ needle と $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ needles がはっきりわかり、それらのつけ根からだんだん SnO_2 分子が附着し、つまって来て(b), (c)となる。(d)は一枚の leaf 型結晶の表裏を示してあるが、完全に2方向の needle 間がつまった leaf 型結晶となっている。この leaf 型の先頭部の様相は Fig. 7 (a), (b)に模式的に示してある。 (101) , (011) , $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$ 面よりなる先頭と、根本部にも $(0\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}0\bar{1})$ などの結晶面が現われている。

これらは、先に報告した⁽⁷⁾ ZnO 単結晶に於ける palte 状結晶にも主軸を構成する6本の $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ needle が成長し、それらに枝となって $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向の needle より小さい whisker がついて来る。これら主軸間に枝を出して骨組を構成した。それらの needle, whisker の $\{0001\}$ 平面が発達する。そして、これら $\{0001\}$ 平面が拡大構成され plate 型 ZnO 単結晶となって成長して行った。これと類似している。さらに前述のように leaf 型 SnO_2 単結晶の主に先頭部には小さい平面であるが、八面体を構成する $\{101\}$, $\{011\}$ 面が現われいわゆる、“切妻状構造”とも呼ぶべき形となっている。その上、中央部には $[110]$ 方向に垂直な稜をなした切妻状の特異な高低をなす繰返した模様が観察される。これら現われた平面は $\{101\}$ 面と $\{011\}$ 面とである。

Fig. 8 (a), (b), (c)……(g)は S.E.M. により撮った pyramid 型 SnO_2 単結晶の写真である。写

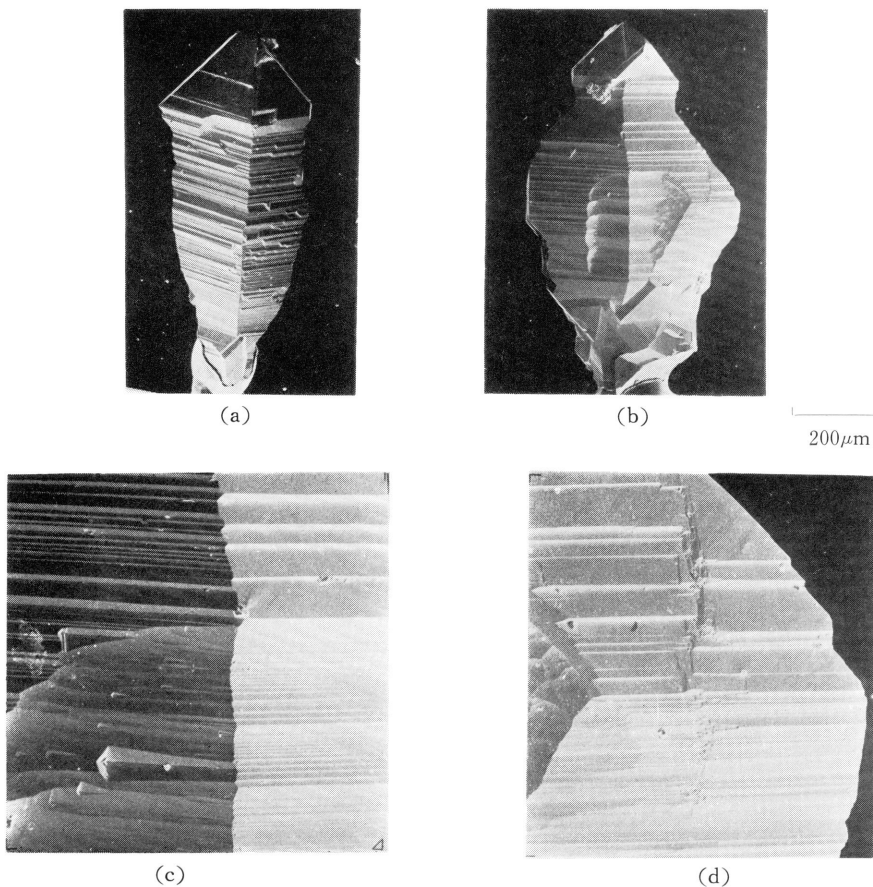
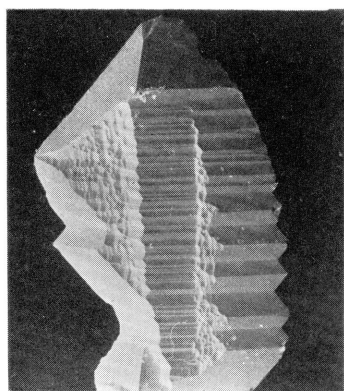
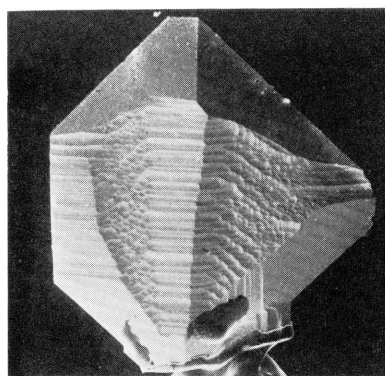


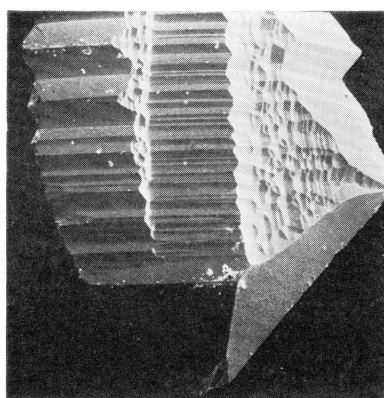
Fig. 8 Scanning electron micrographs show the growth stages of pyramid type SnO_2 single crystals.



(e)



(f)



(g)

真(a), (b)からわかるように、その先頭部に発達した平面が現われ、その先頭部から根本側へと二次元核成長が行なわれ、bunchingの現象となった跡がよく観察される。これは後に説明するplate型SnO₂単結晶の成長の場合にも現れる様相と全く類似した現象である。その階段状の成長跡は、先に平面が、二次元核成長し、分子の附着に不純物が影響し大きなstepとなったbunchingによる。さらに過飽和度の高い先端から、つぎのbunchingが現れる。順次この現象が繰返されるために残ったことを意味する。このように沿面成長によるbunchingが生じ、その結果として、階段状部分が結晶の中心部附近に多く残り不完全な階段状の様相を呈している。(c), (d)はさらにその段階状部分について、拡大したS.E.M.の写真である。この階段の様相が、そのstepの中および高さについて詳細に観察される。(e), (f), (g)も前述の説明同様に、先頭部ならびに根本部に発達した平面が現われている。

このように発達した結晶をFig. 9に模式図で現わしてある。この図を使って説明するならば、Fig. 8(a), (b)に対応する模式図はFig. 9(a)であり、Fig. 8(e), (f)に対応するものは、Fig. 9(b)である。これら図からわかるように、まず、Fig. 8(a), (b)に対応する先頭部に、平面の現われたpyramid型SnO₂単結晶長さ方向が、[110]方向であり、さらにその階段状をなした四角柱の対角線は $[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向である。現われた先頭部を構成する面は(101), (011)である。順次中央部へと(01 $\bar{1}$)……等の平面によって作成されている。Fig. 8(e), (f)の結晶も長さ方向に[110]方位、横巾の方向に $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方位が現われている。さらに先頭部、根本部に現われている平

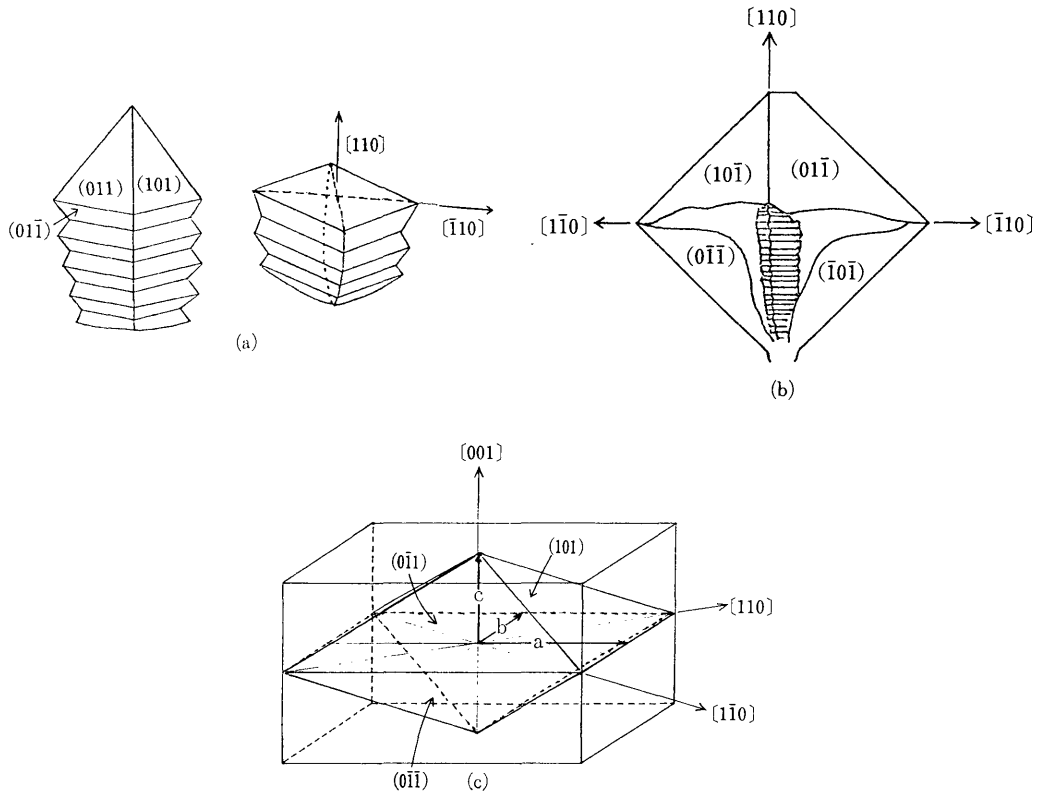


Fig. 9 Schematic diagrams of the pyramid type SnO_2 single crystals.

面は、それぞれ $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}0\bar{1})$ が現われている。成長は結晶の端、すなわち一番過飽和度の高い端から $[110]$ 方向に沿って二次元核成長により完成が進んでいる。その結果、結晶の中心部は未だ **bunching** による沿面成長の未完成と思われる階段状の跡が残っている。

以上の事を総合して考えるなら、Fig. 9(c)に示されているよう説明される。すなわち、正方晶 $a = b$, c を 3 軸とするベクトルによって現わされる直立体を考える。その直立体の $\langle 110 \rangle$ 方向を対角線にし、厚み方向に $\langle 001 \rangle$ 方向となるような、pyramid 型 SnO_2 単結晶が完成される。Fig. 8(a), (b)は初期の成長状態であり、それよりも進んだのが、Fig. 8(e), (f)の成長過程であり、最終的には Fig. 9(c)に示されるような $\{101\}$, $\{011\}$ 面によって囲まれた八面体をなすものと考えられる。Fig. 8(a), (b), (e), (f)は、このような Fig. 9(c)によって説明される八面体になる、成長過程の途中にある pyramid 型 SnO_2 単結晶と考えられる。

このようにまず $[110]$ 方向に成長し、その先頭部に (011) , (101) など $\{110\}$ 平面が現われ、順次、八面体をなしていく成長機構をもつものが pyramid type の特長であると思われる。前述の leaf 型 SnO_2 単結晶も最終的に完成された場合にはこの八面体をなすものとその結晶方位から推察される。

Fig.10は leaf 型 SnO_2 単結晶の発散 X 線写真である。(a)はその透過像であり、(b)は 112, 110 反射によって拡大されたラウエ斑点である。これらからわかるように結晶構造内部は非常に完全である。

Fig.11(a)に示す光学顕微鏡写真は、小さな 1 枚 1 枚の plate 型 SnO_2 単結晶の全体の様相を示

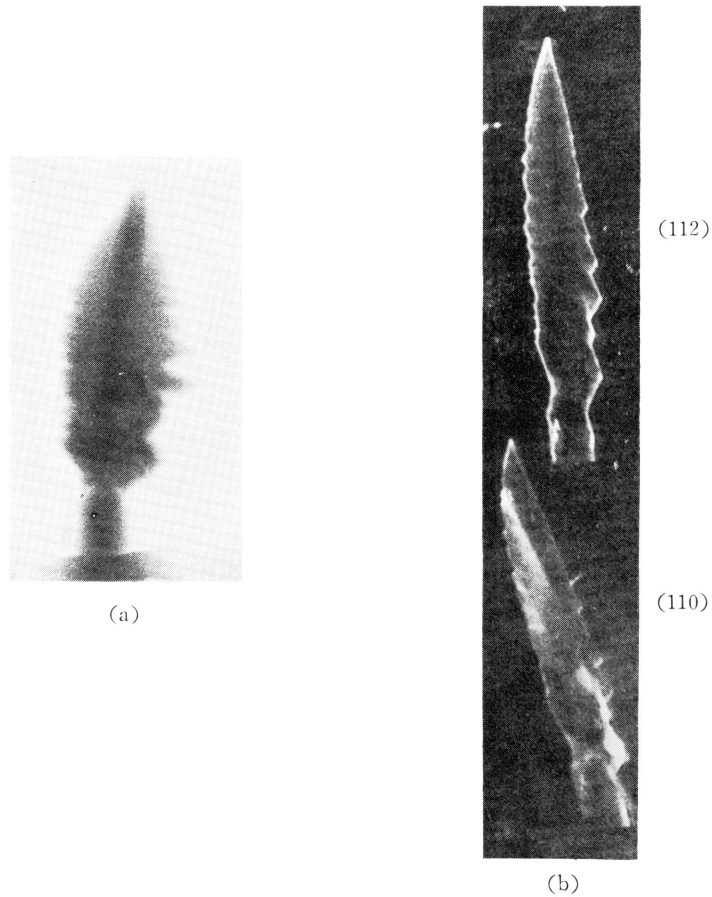


Fig. 10 Enlarged Laue-spots.

すものである。写真からわかるように、平面上に二次元核成長によって発達した **bunching** の跡がはっきりわかる。Fig.11(b)は、その階段状の **step** を拡大して撮った S.E.M による顕微鏡写真である。この階段の **step** の高さを測定することが可能である。約数 $\mu\sim 1\text{mm}$ 位までの高さが測定された。

一般的に理想条件の場合、この二次元核成長による結晶成長はその基本に Kossel 機構の考え方がある。これはつぎのように通常説明する事が出来る。いま1分子層が完全な平面上に新しく生じると仮定し、この1分子層は半径 r の円板状であるとする。そのための自由エネルギーの増加分

$$\Delta A = - \Delta\mu \frac{\pi r^2}{a^2} + \frac{\phi}{2} \frac{2\pi r}{a} \dots\dots\dots (1)$$

ここで第1項は、電気炉()の結晶成長部での環境相から $\pi r^2/a^2$ 個の分子を SnO_2 単結晶の結晶相に組み込まれたことによる自由エネルギーの減少を意味し、 $\Delta\mu$ は環境相と結晶相との化学ポテンシャルの差に相当する。第2項は本来、成長核の形成を困難にする程度を現わすものである。すなわち、未完成の1分子層のふちに位置する分子数 $2\pi r/a$ に比例し、結晶相の分子に比較しエネルギー的に不利な立場に相当する全系の自由エネルギーの増加分を表わす。 $\phi/2$ はふちの

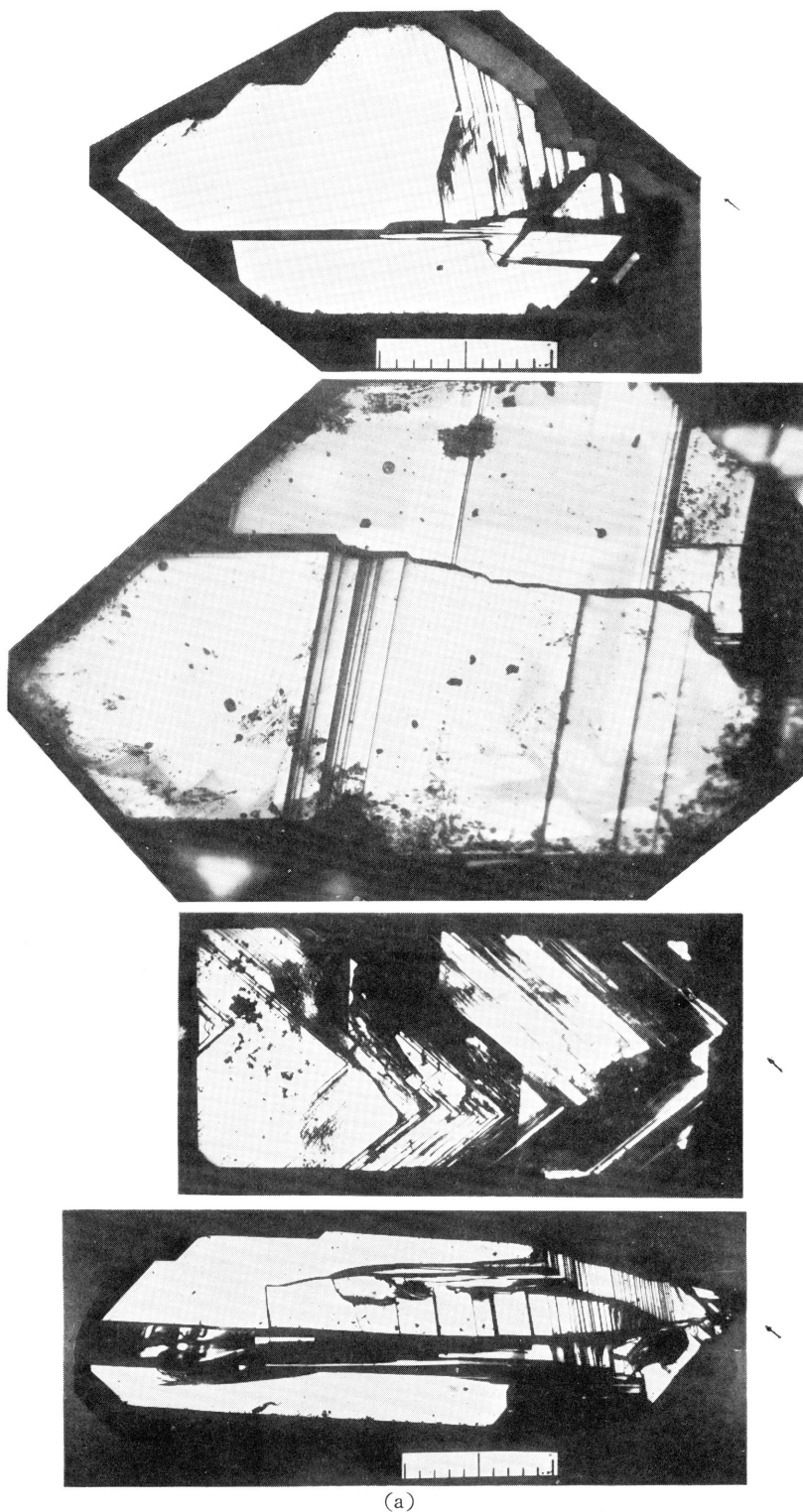
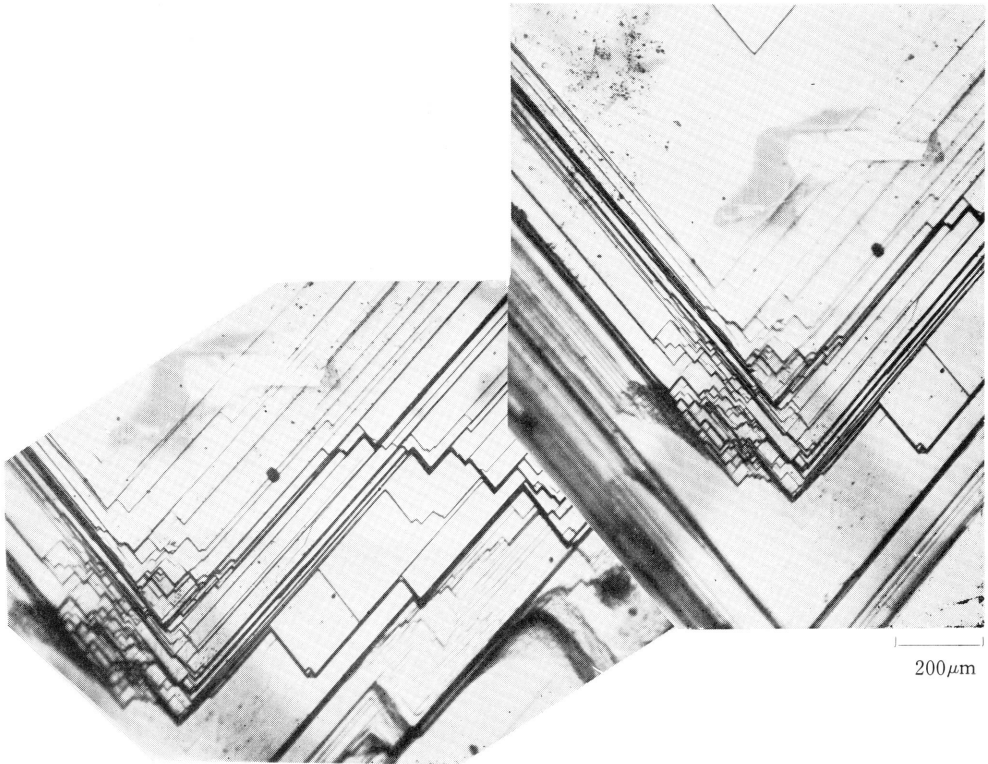
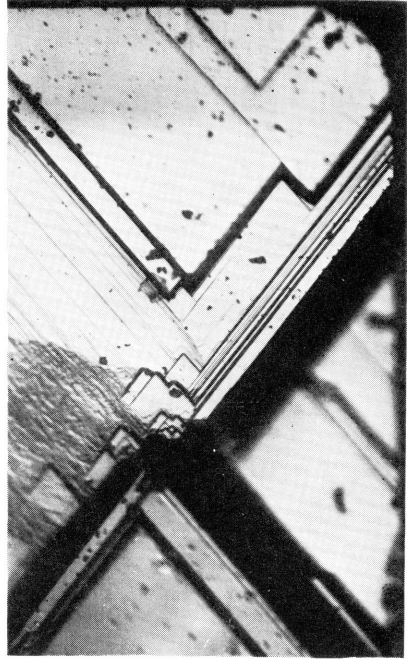
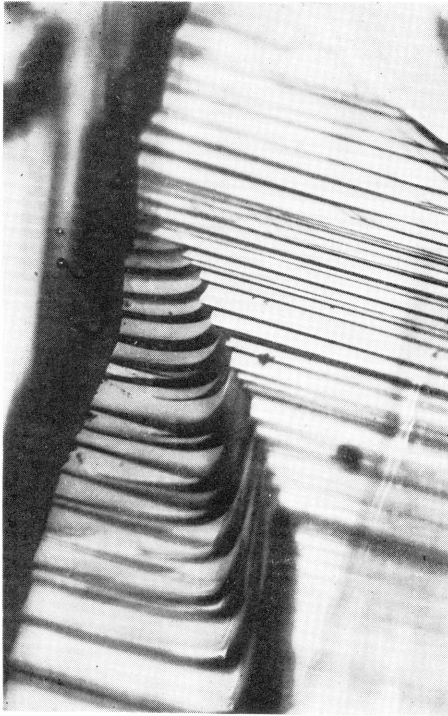


Fig. 11 Optical micrographs and scanning electron micrographs show the growth stages of plate type SnO_2 single crystals.



(b)

分子1個当りのエネルギー不利を意味する。

例えば、環境相 SnI₄ の蒸気のような気相で、これを理想気体と仮定すると

$$\Delta\mu = \mu_v - \mu_c = \mu_v - \mu^0 = kT \ln(P/P_0) = kT \ln \alpha \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 μ_v は気相の化学ポテンシャル、 μ_c は結晶相の化学ポテンシャル、 μ^0 は飽和蒸気の化学ポテンシャル、 P は現実の蒸気圧、 P_0 は飽和蒸気圧、 $\alpha \equiv P/P_0$ で過飽和度である。実際に結晶が成長するような条件の下では $\Delta\mu > 0$ である。その結果、未完成の1分子層が充分大きければ r^2 に比例する負の第1項が影響し $\Delta A < 0$ 、充分に小さな分子層に対しては r に比例する正の項が勝って $\Delta A > 0$ となる。この ΔA と r の関係から、ある臨界半径 r_c に対応する極大値 A_c を計算することが出来る。

この極大値は計算により

$$r_c = \frac{4\phi}{2\Delta\mu} = \frac{a\phi}{2kT} \cdot \frac{1}{\ln \alpha} \dots \dots \dots (3)$$

$$A_c = \frac{\pi\phi^2}{4\Delta\mu} = \frac{\pi r_c \phi}{2a} = \frac{\pi\phi^2}{4kT} \cdot \frac{1}{\ln \alpha} \dots \dots \dots (4)$$

つまり、臨界径半 r_c ならびに自由エネルギー極大値 A_c はいずれも $\ln \alpha$ に逆比例し、過飽和度が小さいほど $(\alpha - 1) r_c$ も A_c も無限に増大する。この事を **bunching** に現れた step の高さに直接導入することは不純物効果の考察等から困難であるが、今後の問題点解決の糸口になるものと考えられる⁽¹³⁾。このように **bunching** による跡は、とくに Fig. 11(b)より、1枚の平面上に順次、成長して行つた跡として充分に理解出来る。

これら plate 型 SnO₂ 単結晶は2種類に分けることが出来る。Fig. 11(a)から、plate の先頭部が、平らになつているものと三角形になつているものを観察される。すなわち、Fig. 12(a)が平らになつた結晶の、同じく(b)が三角形になつた結晶の、それぞれに対応した模式図である。これらの plate の長さ方向は、前者の結晶では $[01\bar{1}]$ 方向になっており、後者の結晶では $[11\bar{1}]$ 方向にある。それ故、これら2種類の plate 型 SnO₂ 単結晶をそれぞれ $[01\bar{1}]$ type と $[11\bar{1}]$ type とに区別して考える。しかし、両 type とも、現われている一番広い平面には、(011) 結晶面が共通して現われている。plate の側面は Fig. 12(a), (b)に示すように、 $[01\bar{1}]$ type は (100), $(\bar{1}10)$ (010), (110)の面が観察され、 $[11\bar{1}]$ type は $(\bar{1}10)$, (010), (100), (101)などの面が観察される。M. Nagasawa等⁽³⁾によって指摘されているような{011}双晶面が両 type の plate 中にあることも観察された。この{011}双晶面を核平面とし、 $[011]$ 方向と $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向に **bunching** による分

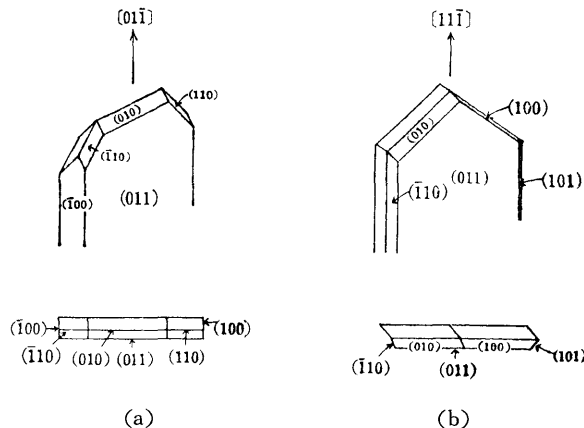


Fig. 12 Schematic diagrams of the plate type SnO₂ single crystals

子の附着が生じ、厚みをもち、plate 型 SnO_2 単結晶が成長することがわかった。bunching による step の方向は両 type の plate とも $\langle 111 \rangle$ 方向に平行になっているのが特長である。なお、Fig. 11の \nearrow 印は結晶と管壁との接していた点を示すもので成長核の場所である。

ZnO 単結晶の場合は極性結晶であるから一方の O 原子よりなる (0001) 面側のみに、この bunching による分子の附着が見られる。しかし、成長機構としての基本的考え方は SnO_2 単結晶と共通していることがわかる。

3-3 SnO_2 単結晶の結晶成長

以上、 SnI_4 試料の気相反応法による結晶成長は、Ⅰ)酸化反応ならびにⅡ)加水分解による結晶成長であることがわかった。もちろん、この場合結晶成長部の温度は、それぞれ酸化の場合 $1200^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ であり、加水分解の場合 $1100^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ であり、そこに相違が認められた。これらの成長した結晶の晶癖は、酸化の場合、Ⅰ)粉末状 SnO_2 、Ⅱ)小さな dendrite、を生じ、加水分解の場合、Ⅰ)leaf、Ⅱ)dendrite、Ⅲ)pyramid、Ⅳ)rod、Ⅴ)butterfly、Ⅵ)plate が主に成長した。飽和度の高いときのみ butterfly、plate が生じた。生じた結晶の本数は leaf、dendrite と rod が多いことがわかった。とくに、高いときには leaf、dendrite、rod が本数も多かった。しかし、飽和度が低くても leaf と dendrite の 1本1本は大きく成長することが特記される。これら各晶癖の結晶が生じるが、その中で leaf、pyramid、plate の各成長機構をまとめて述べたい。

Leafの成長機構はまず $[110]$ 主成長軸の長さ方向の第1 needleが生じる。それと直交するさらに第2 needle $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}10]$ 方向が成長する。この第2 needle にはさらに直交したneedleすなわち、 $[110]$ 方向をもった小さなneedleが生じる。このようにある特定の角度を持った needleが生じ合いながら、第一段階のleafの骨組とも言うべき成長がある。そして、この骨組の上に SnO_2 分子が附着して leaf 状の SnO_2 単結晶が出来る第二段階とも呼ぶべき成長機構が明確になった。この leaf の先頭部、根本部にはそれぞれ (101)、(011)、(10 $\bar{1}$)、(01 $\bar{1}$)、($\bar{1}0\bar{1}$)など {101} {011} 面が現われ“切妻状構造”をなす。しかし、この第1 $[110]$ needle や第2 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}10]$ needle そのものの成長機構の詳細については、現在のところ不明である。

Pyramid 型 SnO_2 単結晶の成長については、まず $[110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向すなわち $\langle 110 \rangle$ 方向に (101)、(011)など {101}、{011} 面が生じ、その面上に bunching による成長が次々と進んで行くのがわかる。さらに進んで成長が完成に近づくと、Fig. 9(c)に見られるような八面体をなした最終的な形状に成長するのが推測される。すなわち $[110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向を対角線となし、厚み方向 $[001]$ となるような八面体になる。正方晶 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} なるベクトルの倍数となる格子間隔をとる。このような形態が最終的な結晶形である。しかし、この成長核については leaf 同様に明確でない。このように推察して行くと leaf 型、pyramid 型 SnO_2 単結晶は {101}、{011} 面に囲まれた八面体となる。この八面体の対角線が $\langle 110 \rangle$ 方向になる結晶学的特性を持ち成長することがわかる。

Plate 型 SnO_2 単結晶は $[01\bar{1}]$ type と $[11\bar{1}]$ type の2種類がある。しかも、これら plate の中に {011} 双晶面があり、この(011)平面上に二次元核成長機構の bunching による SnO_2 分子の附着が行なわれ、厚み方向の成長過程が明確になった。

以上の事から、推察される成長機構では、 SnO_2 分子の過飽和度は成長した結晶の大きさ、長さ等には余り影響しないものと考えられる。しかし、その過飽和度は成長する結晶の完全性とくに表面の完全さに強く影響を与えるものと考えられる。

〔4〕 金属酸化物単結晶の成長機構

ZnO 単結晶の成長，とくに needle 型単結晶については詳細に先に報告⁽⁷⁾してある。その中で plate 型結晶の成長過程についても説明してあるが，さらに今回詳細に説明する。Fig. 13, Fig. 14(a), (b)に ZnO 単結晶の加水分解反応によって生じた plate 型の接写写真を示してある。この写真中 〇印は成長の出発点であり，燃焼管の壁についていた位置を示す。Fig. 13に見られるように，ノ印で示すように 6本の $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向の needle が主軸としてまず生じ，これにさらに $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向の needle よりも小さい $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方向の whisker が生じる。これらがまず plate 型結晶の骨組みを構成する第一段階の成長である。つぎに，これら $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ needle ならびに whisker の(0001), (000 $\bar{1}$)平面が，頂度 plate 型結晶の上下平面を構成する。この二平面がそれぞれ平らになって(0001), (000 $\bar{1}$)平面が完成される。このとき第1次 needle, 第2次 whisker の長さ方向の成長は止まっている。

Fig. 14(a), (b)から分かるように，この上下の二平面は，一方側は平らな平面をなしているが，もう一方側は二次元核成長にもなる現象である bunching による大きな階段状の step が数多く観察される。六角柱をなした多くの凸部分が現われる。これは ZnO 結晶の結晶型からして当然の晶癖とも言うべき凸部であり，六角柱状をなしている。

同様な plate 型 ZnO 単結晶は Fig. 15(a), (b)に示される光学顕微鏡写真でも観察される。一方側は平らな平面をなし，もう一方側には bunching によって生じた大きな step を伴った凸部が平面上に見られる。これら六角柱状の凸部が plate 上に多く観察される。この六角柱の凸部をもった板面と，それとは反対の平らな板面を CP-4 腐食液で 90 sec. 間腐食した写真が(c), (d)である。(a)に対応する(c), (b)に対応する(d)とそれぞれ腐食前後の様相が観察される⁽⁸⁾。

この(0001)と(000 $\bar{1}$)平面はそれぞれ O 原子，Zn 原子より構成されていることがわかった。す

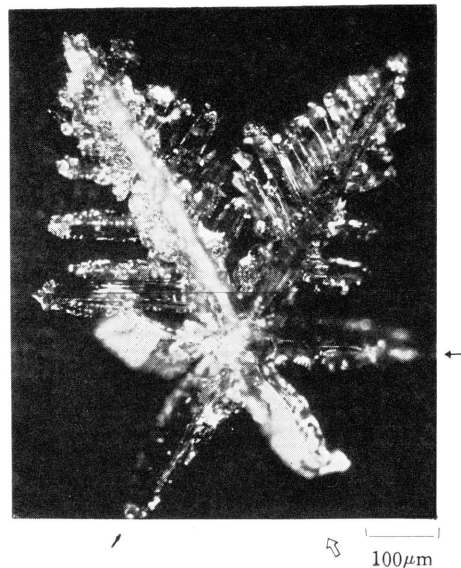


Fig. 13 Optical micrograph of the growth process of the plate.

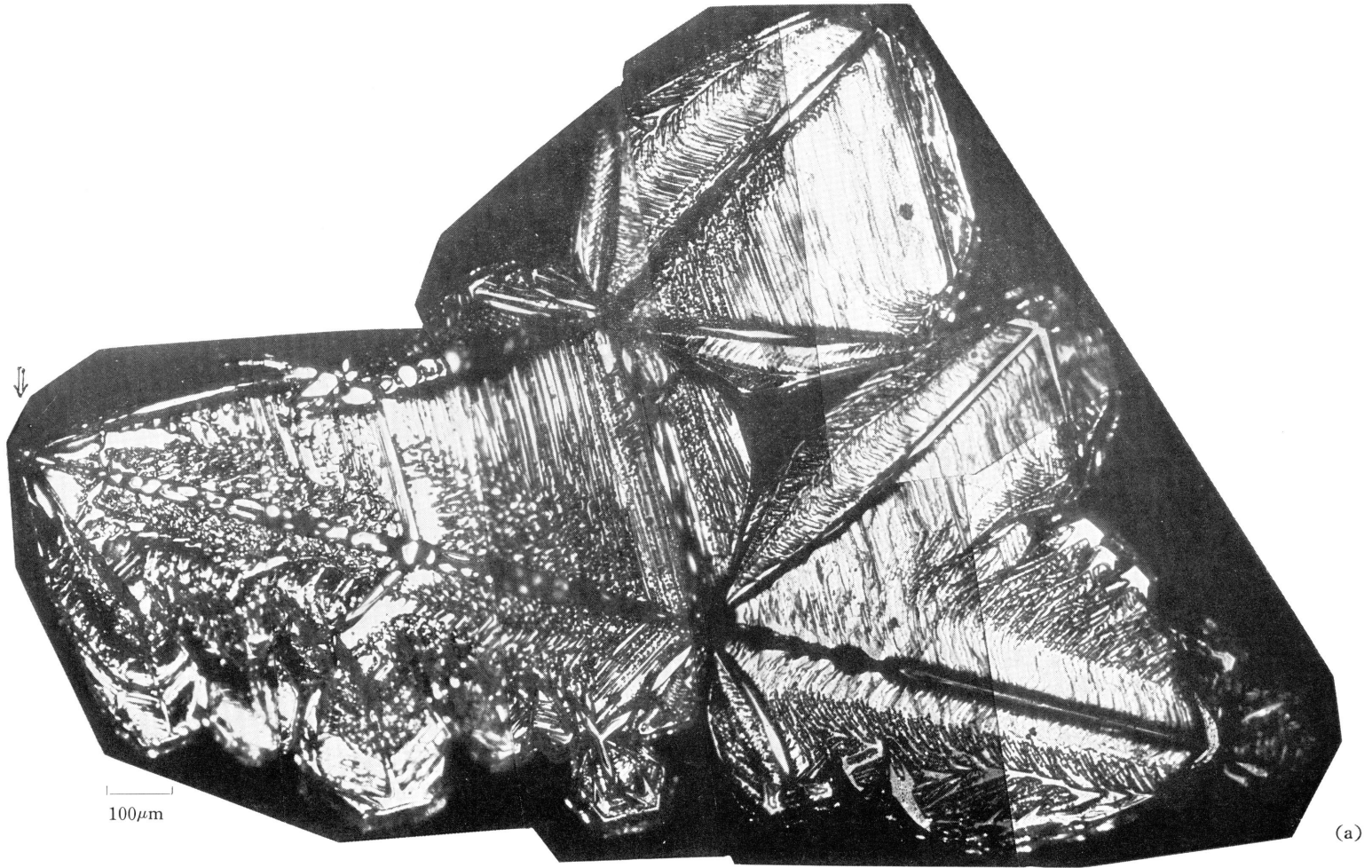


Fig. 14 Optical micrographs of a typical plate by hydrolysis.
(a) shows one smooth surface and (b) the other stepped surface.

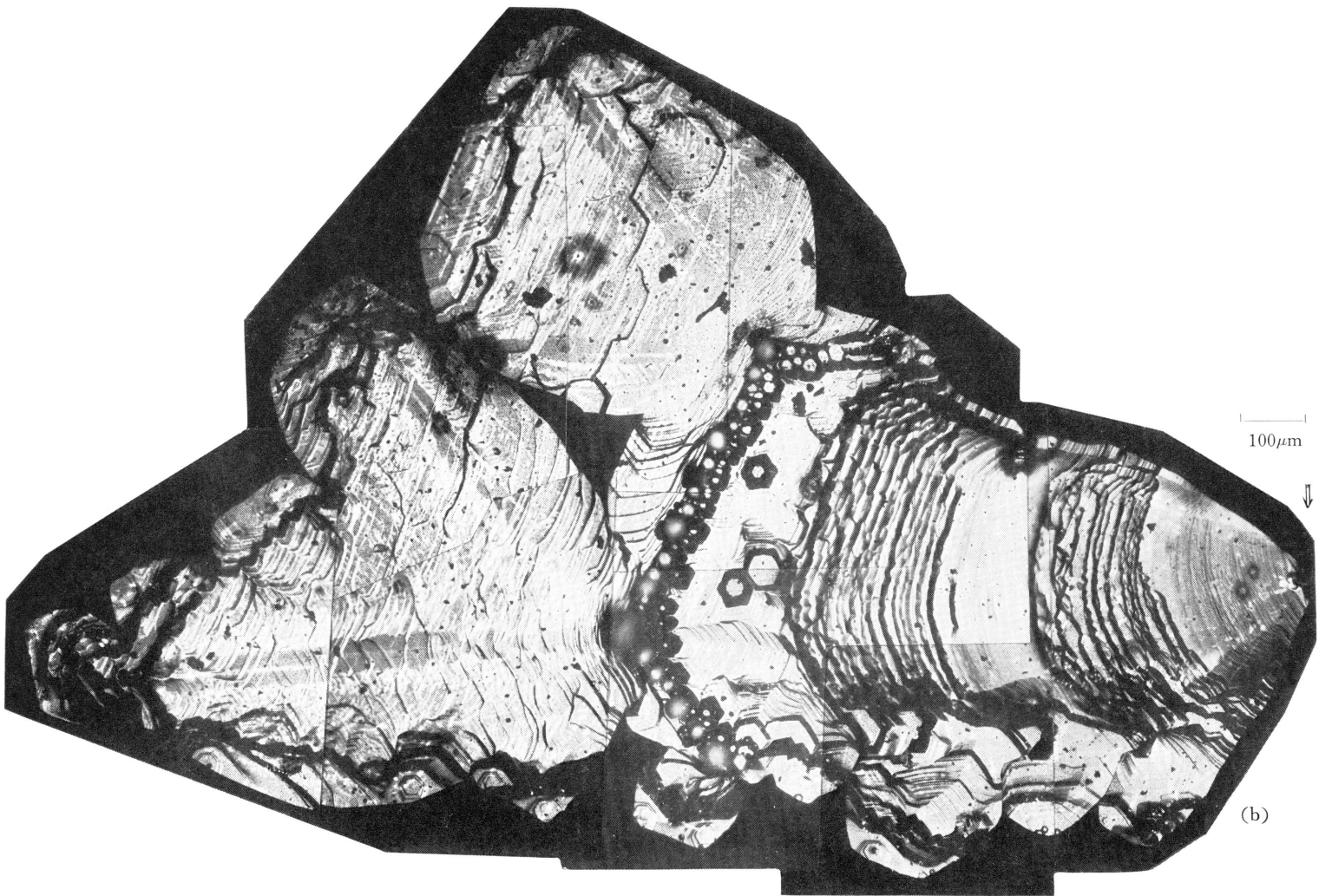
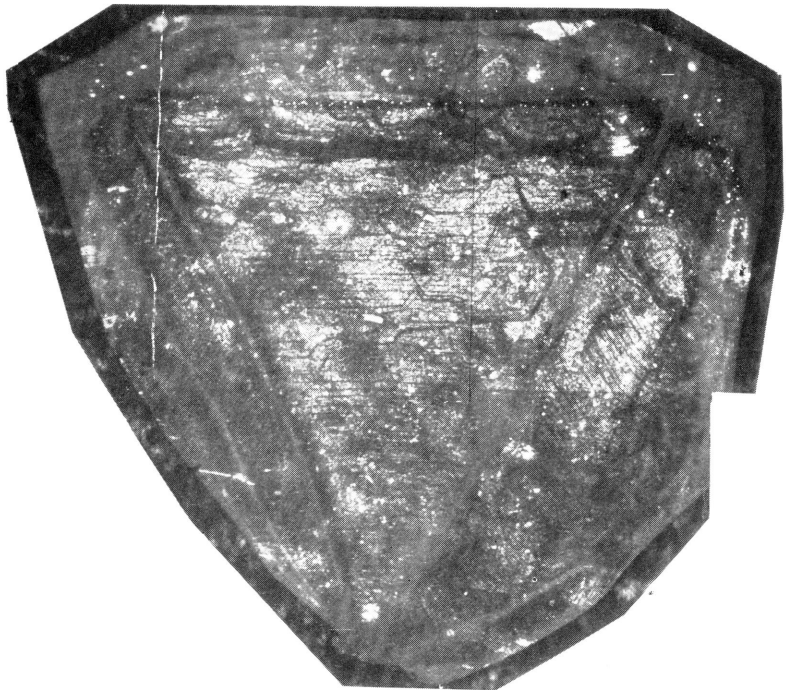




Fig. 15 Optical micrographs of a typical ZnO plate.
 (a) and (b) show the stepped surface and the smooth one, respectively. (c) and (d) indicate the etched patterns on each surface corresponding to (a) and (b).



(d)



(c)

なわち、ZnO 単結晶のような極性をもった結晶の場合、その附着分子と結晶相の分子との結合方に相違があるものと考えられる。このことは当然のことであり、1 方側に分子が附着し、bunching 現象が現われるものとする。

Fig. 16 はこのようにして成長した plate 型 ZnO 単結晶の、前述のような骨組になる第 1 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ needle の (0001) 平面上、 $[0001]$ 方向に成長した whisker である。このように、 $[0001]$ whisker が plate 型結晶の厚み方向の成長にも寄与するものと考えられる。ZnO 単結晶は極性があるので一方側の平面でのみ厚みを増して行くようになる。

以上、 SnO_2 単結晶と ZnO 単結晶の成長過程を観察するとき、共通することは、まず第一段階の成長過程として ZnO の場合の $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ needle, $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ whisker による骨組に対応して、 SnO_2 の場合、 $\langle 110 \rangle$ needle が生じ同様に骨組をなし、plate 型 ZnO 単結晶ならびに leaf 型 SnO_2 単結晶となり始める。そして第二段階の成長過程へと移行し、この骨組となった needle, whisker 間に、ZnO, SnO_2 分子がそれぞれ附着して行き結晶成長が完了して行くものと考えられる。このように両者とも共通した二段階成長機構を金属酸化物単結晶はとるものと考えられる。

Plate 型単結晶を構成して行く場合、大きな bunching が現われることは、二次元核成長機構すなわち Kossel 機構の考え方で、厚み方向の成長が進行するものと考えられる。

以上のように、金属沃化物から金属酸化物の成長機構には、ZnO, SnO_2 に限っても、大きな類似点が考えられる。同一の成長機構により結晶成長することがわかった。

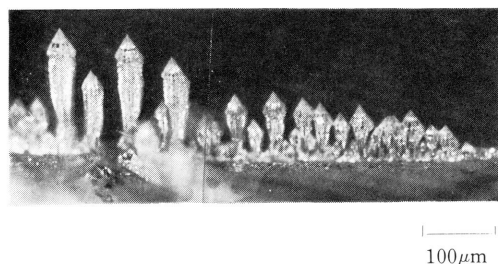


Fig. 16 Growth pattern of $\langle 0001 \rangle$ whiskers grown on the $[2\bar{1}\bar{1}0]$ needle

References

- 1) J. A. Marly and T. C. MacAvoy: J. appl. Phys. 32(1961)2504
- 2) T. B. Read, J. T. Roddy and A. N. Mariano: J. appl. Phys. 33(1962)1014
- 3) M. Nagasawa, S. Shionoya and S. Makishima: Japan J. appl. Phys. 4(1965)195
- 4) Masami Hirose and Ikumaro Kubo: Japan J. appl. Phys. 8(1969)402
- 5) Masami Hirose and Yoshio Furuya: Japan J. appl. Phys. 9(1970)423
- 6) Masami Hirose and Yoshio Furuya: Japan J. appl. Phys. 9(1970)726
- 7) Masami Hirose: Japan J. appl. Phys. 10(1971)401
- 8) Masami Hirose and Yoshio Furuya: Japan J. appl. Phys. 11(1972)423
- 9) H. Iwanaga, N. Shibata, M. Hirose and K. Suzuki: J. Crystal Growth 35(1976)159
- 10) H. Iwanaga, T. Yamaguchi, N. Shibata and M. Hirose: J. Crystal Growth (1978) 受理印刷中
- 11) T. Takizawa and T. Sakurai: Japan J. appl. Phys. 12(1973)1323
- 12) B. Thiel and R. Helbig: J. Crystal Growth 32(1976)259
- 13) Masami Hirose and Yoshio Furuya: J. Crystal Growth 投稿中