

SbSIの結晶成長

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 友田, 和一, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008622

SbSI の 結 晶 成 長

石川賢司・友田和一・豊田耕一

(1978年6月8日受理)

Crystal Growth of SbSI

Kenji ISHIKAWA, Waichi TOMODA and Koichi TOYODA

(Received 8 June, 1978)

Single crystals of antimony sulpho-iodide (SbSI) were grown from vapour phase using a glass tube of a new type which has a source chamber in the upper part and the growth chamber in the bottom of the tube. This arrangement decreases the transport rate and makes it possible to obtain crystals containing no hollows.

Experimental results for temperature conditions show that good crystals are obtained when the temperature of the growth chamber is 360°C and the temperature difference between the growth and source chambers is 30°C.

1. 序 論

硫ヨウ化アンチモン SbSI は、他の物質には見られない多くの特性を持つことから、電子材料として注目を集めてきた。その特性の主なものを挙げてみると、(i) 強誘電性を有し、その c 軸方向の比誘電率はピークで約 5×10^4 に達する、(ii) 強誘電体としてはバンド・ギャップが最も狭く(約 2 eV) 比抵抗が小さい(室温で約 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)、(iii) 電気機械結合定数が 20°C で約 0.9 となり、これはあらゆる物質中最大である、(iv) 吸収端が電界の印加により短波長側に移動するが、その大きさは Franz-Keldysh 効果で期待される値よりも 2 ケタ近く大きい、(v) 大きな光導電性をもつ、などである。これらの特性を電子素子に応用すべくいくつかの研究が行なわれてきたが、現在までに公表されたものとしては、Hamakawa ら¹⁾による分極制御形メモリ素子や、著者ら²⁾による光の振幅変調素子などが見られるのみで、いまのところ BaTiO₃、LiNbO₃ あるいは KDP などの強誘電体に匹敵する実用化段階には達していないのが現状である。このように応用研究があまり進んでいない理由は幾つか考えられるが、良質かつ大型の単結晶が得られにくいことが最大の理由ではないかと考えられる。本研究は、この点を解決していくために新しい結晶成長法を試みて、かなり良質な単結晶を得ることができたので、その結果について報告する。

SbSI の結晶成長法として従来ブリッジマン法³⁾ ホ

ットプレス法⁴⁾ 水熱合成法⁵⁾ フラックス法^{6,7)} などが試みられている。現在までに報告された結果を見る限り、気相成長法を除いてはいずれの方法を用いても良質な単結晶が得られるといった段階には達していないようである。光学測定にも使用できるような単結晶はほとんど森⁸⁾により報告された方法またはその一部を改良した方法によって成長が行なわれている。しかし、この方法をわれわれが試みた結果では、中心部に穴があいた結晶が出来易く、光学測定に使用できるようなものはなかなか得られなかった。その原因としては、原料気体が対流により成長部に供給され、そのため過飽和度が適正な水準を越えてしまうのではないかという点があげられる。この点を改良して原料気体の供給量を減らしたのが本研究で試みた方法である。

2. 対流法による結晶成長

過去十年間以上にわたり数多くの SbSI に関する研究が行なわれてきたが、それらの研究において試料として用いられた SbSI の単結晶は、その大部分が閉管を用いた気相成長法により得られたものである。その作成方法は基本的には森⁸⁾の報告にある方法、あるいはその一部を改良した方法によっているものと考えられる。この方法はわれわれも従来採用してきたものであり、次章に述べるいわゆる拡散法はこの方法を改良したものであるので、以下に簡単に述べておく。

外径 25 mm、長さ 160 mm 程度のバイレックスガラス製アンプルに原料を真空封入し、二温度帯電気炉中

に吊す。原料は、あらかじめ合成した SbI_3 , Sb_2S_3 で、これらを SbI_3 と Sb_2S_3 のモル比にして1:4となるように調合する。この比率は経験的に決定されたものである。これらの原料の合成法は第3章で述べる。アンブル下部(原料部)を約 370°C 、上部(成長部)を約 350°C に設定し、数日間放置すると、アンブル上部に長さ10~20 mm、断面1~2 mm角の針状結晶が得られる。

結晶成長時の温度分布から考えて、原料気体の成長部への輸送は主として対流により行なわれており、そのため原料の供給量は極めて多いと考えられる。そこで、この節に述べる結晶成長の方法を対流法と呼んで、次節に述べる拡散法と区別することとする。

対流法により得られた結晶の一例をFig. 1に示す。結晶の表面は、肉眼で見た限りでは、非常に良い平面であり美しい金属光沢を持つ。しかし、結晶内部にc軸に沿った穴があいているものが多く、表面、内部の状態、大きさ、のすべてにわたって満足できる結晶はなかなか得られなかった。結晶にあいた穴はFig. 2(b)のようなもので、c軸に沿って結晶内部を貫通しているもの、あるいは途中で穴が消えているものなど様々である。穴の内壁表面を顕微鏡で観察すると、溶けた跡のある曲面であり、結晶面は出ていない。穴が発生する機構は未だ不明であるが、次のように推定される。何らかの理由で SbI_3 などの SbSI を溶かす物質が、Fig. 2(a)のように成長途中の結晶の先端部分に付着し、その後結晶成長が継続して行なわれても、

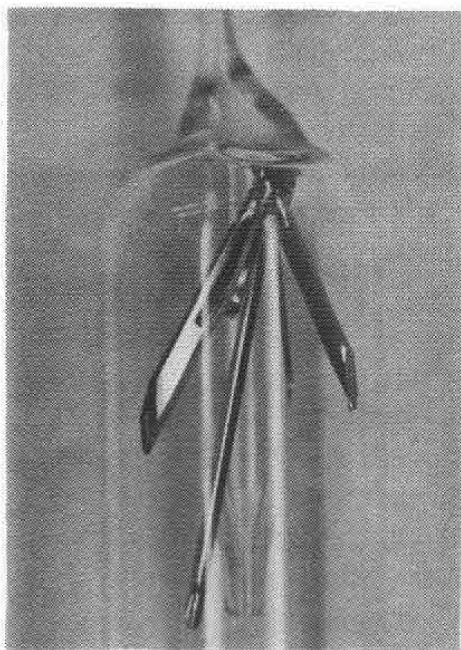


Fig. 1 SbSI crystals grown by a vapour method in which a convection of source gas plays a major role (convection method).

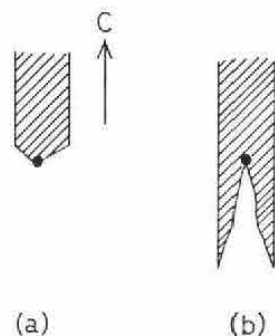


Fig. 2 Schematic drawings for the interpretation of the growth mechanism of a hollow; a) the first stage, b) a hollow formed.

成長が付着部を避けて進行する結果、中心部に穴が生ずるのではないかと考えられる(Fig. 2(b))。このような穴は結晶の成長速度が大きいほど出来易いことが分っている。特に、2~3日間で数ミリの長さで成長した結晶では、ほぼ例外なく中心部に大きな空洞が生じた。これは、中心部の、溶けてガラス状になった部分が結晶化しないうちに外壁部分の結晶化が進んでしまうためではないかと考えられる。こうした穴あき結晶が生ずるのを防ぐためには、(i) SbSI を溶かす物質(おそらくは SbI_3) が成長部に付着しない温度領域を探し、(ii) 結晶の成長速度を充分低く抑える、(iii) 原料の構成比を変えてみるなどの対策を試みる必要がある。以上の幾つかの原因のうち(ii)の成長速度を低くする方法を試みた結果について次章に述べる。

3. 拡散法による結晶成長

3.1 成長の方法と装置

前章に述べた対流法による結晶成長法では、得られた結晶に穴があいている場合が多いことが分った。これは原料気体の供給量が、結晶化する量に比べて多いことが一因であると考えられる。そこで、この点を解決する為に、まず電気炉を水平に置いて対流効果を抑えることを考えた。しかし、予備実験の結果では、結晶成長速度は前章の方法に依った場合とほとんど差がなかった。得られた結晶も特に良質であるとはいえなかった。これらの結果を考慮して、単位時間あたりの原料気体の供給量をさらに減らし、結晶の成長速度を低くすることを目的として考案したものが本章で述べる、拡散効果を主とした結晶成長法である。

原料気体の対流を抑えるため、高温側である原料部を上部に、低温側である成長部を下部に設置する。そのために、アンブルの形状をFig. 3のようにする。原料部から成長部への原料気体の輸送はアンブル中央部の細い管を通して行なわれることとなり、輸送量は対流法の場合と比べて極めて少なくなるのが期待され

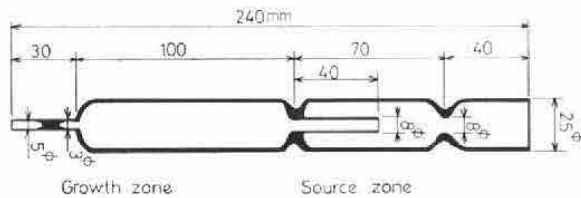


Fig. 3 A pyrex tube used in the new method in which a diffusion effect of source gas plays a major role.

る。アンブル最下部の形状は得られる結晶の形状と関係があるが、この点に関しては3.4節で述べる。

原料を封入する前にアンブル内部を洗浄する。洗浄が完全に行なわれたかどうかは結晶育成の結果に大きく影響するので注意深く行なう。拡散法に用いるアンブルはその構造上、成長部の洗浄が困難なので、最下端を封じ切る前の段階で一度洗浄を行なう。ゴミ、油脂を除くため中性洗剤で数回洗い、充分水洗する。これを重クロム酸混液*に2日間浸した後、蒸留水で5~6回洗い、乾燥炉中で乾燥させる。その後成長部下端を熔融して閉じ、さらに蒸留水で数回洗った後乾燥し、空焼きをする。空焼きは吸着ガスや揮発性物質を取り除くために行なう操作で、真空中に引きながら550°Cに設定した電気炉内に約2時間保つ。原料をアンブル中に入れるにはガラス製のロートを用いる。これは管壁に原料の微粉末が附着して結晶核となるのを防ぐためである。

SbSI 作作用電気炉は独立に温度設定を行なうことが出来る二温度帯炉である。その外形を Fig. 4 に示

す。炉芯管として内径38 mm、長さ550 mmの透明石英管を用い、これに直径0.6 mmのニクロム線を巻く。この石英管を内径80 mmのバイレックス管に入れ外気の影響を受けにくくする。石英管の内側に内径30 mmのバイレックス管を均熱パイプとして入れる。このようにして作られた電気炉の温度分布をFig. 5に示す。

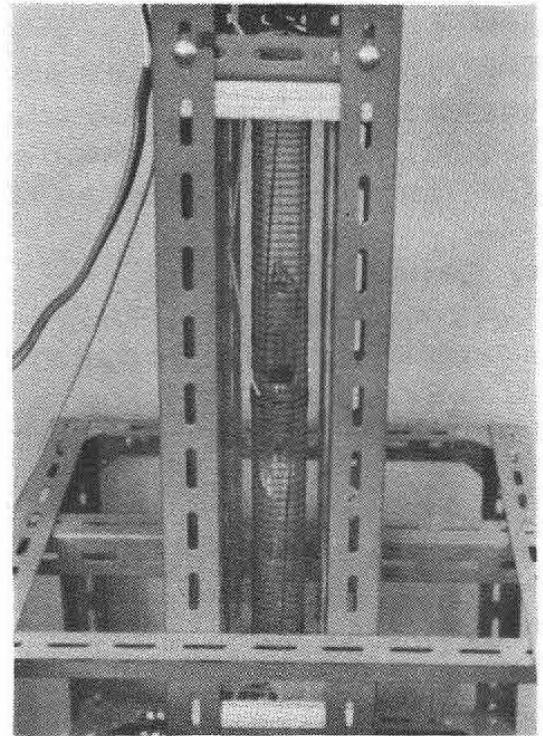


Fig. 4 The furnace used in the growth of SbSI single crystals (diffusion method).

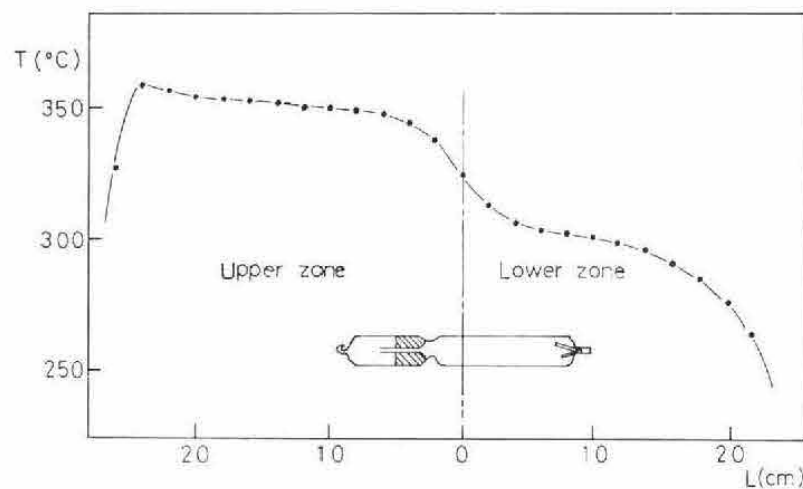


Fig. 5 Temperature profile of the two zone furnace used in the diffusion method.

*現在は市販の洗浄剤 MERCK を用いている。

上記のように電気炉は透明に作ってあるので結晶が成長する様子を外部から観察することが可能である。しかし、そのために断熱が悪くなり、外乱を受け易い。電気炉の上部に温度の高い場所を設けたのは、原料気体が拡散する過程でアンブル上部に結晶化してしまうことを防ぐためである。

温度の制御は大倉電気製 EC-61A 型電子式精密温度調整器を 2 台用い、温度の検出はクロメル・アルメル熱電対により行なった。これにより 400°C 付近において温度変動は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下に抑えることが出来た。室温から温度を上昇させて設定値に近づける場合、炉内の温度が設定値を越えないように温度操作を注意して行なった。

3.2 原料の合成

結晶成長の原料には SbI_3 と Sb_2S_3 をあらかじめ合成しておいて用いる。現在用いている製法は森⁹⁾の方法およびわれわれが従来報告した方法¹⁰⁾のいずれとも若干異なっているので、ここにその製法を記しておく。

SbI_3 の合成: 原料として、単体のアンチモン（純度 99.9999% 以上）と、単体のヨウ素（純度 99.999% 以上）を用いる。これらの原料を、 $\text{Sb}:\text{I}$ がモル比にして 1:3 となるように混合する。このときアンチモンの量を化学量論的な比より若干多めにした方が良い結果が得られるという報告¹⁰⁾もある。混合した原料を、ピアレックス・アンブルに真空封入する。原料の総重量は約 20 g 程度である。アンブルの形状を Fig. 6 に示す。アンブルの洗浄は前節で述べた SbSI 作成用アンブルの場合と同様な操作により行なう。アンブルの排気中および封じ切りのときにヨウ素が昇華するのを防ぐため、アンブル全体をドライアイスで冷却した。封じ切るときの真空度は 1×10^{-5} Torr 程度である。

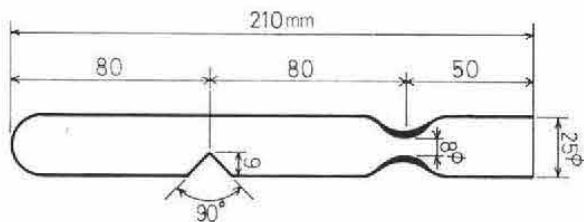


Fig. 6 The tube for the synthesis of SbI_3 (pyrex) and Sb_2S_3 (quartz).

電気炉は別々に制御できる二温度帯をもつ透明炉である。その温度分布を Fig. 7 に示す。原料を真空封入したアンブルを Fig. 7 に示すように水平から 15° 傾けた電気炉に入れ、最初、高温部（上部）を 350°C 、低温部（下部）を 320°C に設定する。このときの温度分布を Fig. 7 に曲線 A で示してある。この状態で約 24 時

間保つと、アンブル内に見られた紫色のヨウ素ガスが見られなくなり、下部に溶けた SbI_3 が貯まる。ここで炉の上部の電源を切ると電気炉の温度分布は同図の曲線 B のようになり精製過程に入る。上下の温度差によりアンブル上部に次第に暗赤色の透き通った SbI_3 の単結晶が析出してくる。4~5 日で全体の 95% 以上が上部に集められるので、これを取り出し SbSI 作成用の原料とする。

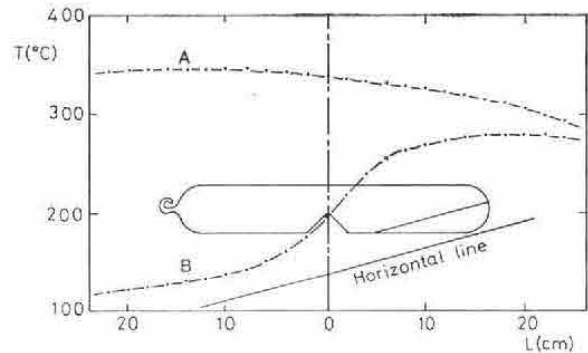


Fig. 7 Temperature profile of the furnace for the synthesis of SbI_3 .

Sb_2S_3 の合成: Sb_2S_3 の合成には、前項に述べた単体のアンチモンと、単体のイオウ（純度 99.9999% 以上）を原料として用いる。これらを混合しアンブル中で加熱化合させる。混合比はモル比にして $\text{Sb}:\text{S} = 2:3.06$ 、総重量は約 28 g である。化学量論的組成比よりもイオウが占める割合を増すと、得られる SbSI は穴のあいたものが多くなるが、結晶の大きさは大きくなり、イオウを減らすと得られる結晶は小さくなる傾向が見られる。

Sb_2S_3 作成用アンブルは Fig. 6 に示した SbI_3 作成用アンブルと同形のもので、材質は石英である。洗浄および空焼きを行なったアンブルに原料のアンチモンおよびイオウを真空封入する。真空度は 1×10^{-6} Torr 程度である。

電気炉は二つの加熱帯を有するものを用いる。その温度分布を Fig. 8 に示す。 SbI_3 のときと同様、水平

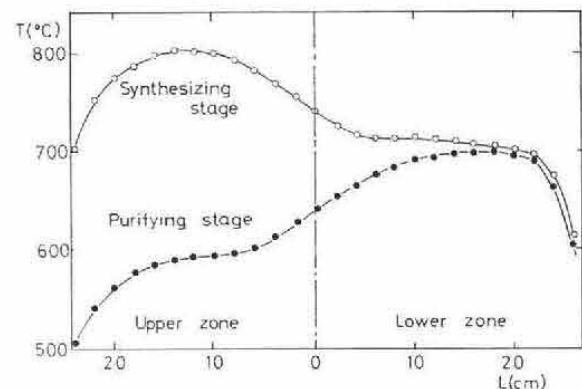


Fig. 8 Temperature profile of the furnace for the synthesis of Sb_2S_3 .

から約 15° 傾けた炉の中央部に石英アンブルを入れ、上部を 800°C 、下部を 700°C に設定し、3日間そのままに保つ。図中の白丸 (○) はこのときの温度分布を示す。この場合、加熱は5~6時間かけてゆっくり行なう。3日間の反応期間が終わった後、得られた Sb_2S_3 の精製を行なう。これは下部を 700°C に、上部を 600°C に設定することにより達せられる。この状態で数日間かけてアンブルを静かに引き上げると、アンブル上部に Sb_2S_3 の結晶が得られる。収量は95%以上である。

3.3 結晶成長

前節に述べた方法により作成した原料をFig. 3に示したアンブル中に真空封入し、Fig. 5の温度分布図中に示す位置に装置する。最初、下部を 400°C に設定し、上部の電源は入れない状態で30分以上放置する。温度が充分安定した後、上部の原料部を最終的な設定温度、たとえば 380°C に設定する。このときはまだ下部の温度を高くしてあるため、原料気体の輸送は始まっていない。成長部のガラス管壁には、原料を装てんするときや封じ切りのときに原料の微粉末が付着していることが考えられるので、これらの物質を原料部に追い返すため、上記の状態 で4日間放置する。その後成長部を設定温度、たとえば 360°C にするとアンブル内は薄い褐色気体で満たされる。この状態で20日間放置すると、かなり良質な単結晶を得ることができる。

この方法によれば、上部が高温、下部が低温となっているので対流による原料気体の輸送量は少なく、輸送は主として拡散により行なわれていると考えられる。そこで本節に述べた方法を拡散による結晶成長と呼ぶ。この方法による結晶成長は従来行なわれていないので、温度分布、原料の配合、アンブルの形状などをどうすればよいか、未だ分っていない点が多い。ここでは、成長部の温度 T_0 、原料部と成長部の温度差 ΔT の二つのパラメータにとり、結晶成長に適した温度条件を求めた。なお、原料の混合比はモル比にして $\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{SbI}_3$ が4:1となるようにし、総量を5gとした。

3.4 結果と考察

成長部の温度 T_0 として $340, 350, 360, 370^\circ\text{C}$ の4点を、また原料部と成長部の温度差 ΔT として $20, 30, 40^\circ\text{C}$ の3点を選ぶ。これらを組合せた12組の $(T_0, \Delta T)$ をパラメータとして結晶成長を試みた。原料の組成、アンブルの形状、成長期間 (21日間) は12回の実験を通じてすべて同一とした。

得られた結晶の一例をFig. 9に示す。このときの条件は $T_0=360^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T=20^\circ\text{C}$ である。結晶の下端の部分がアンブルの最下端になる。得られた結晶

の外観、外形は対流法により得られたものとはほとんど変わらない。最も現われやすい面は (110) 面である。条件の良いところで得られた結晶は穴が無く、良質なものである。

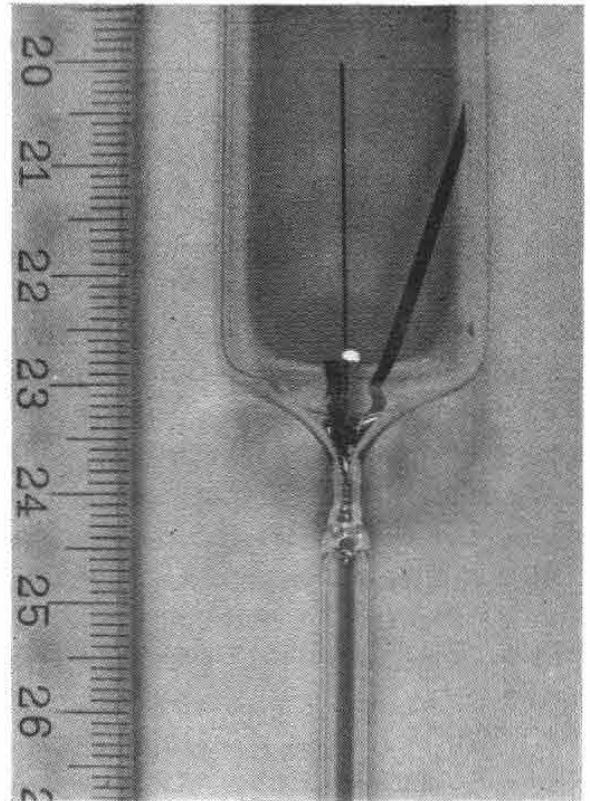


Fig. 9 SbSI single crystal grown by the diffusion method.

パラメータ ($T_0, \Delta T$) の値が結晶成長の結果に与える効果を調べるため、上記の12組の値に対する実験結果の評価を試みる。結晶の評価法はいくつか考えられるが、ここではまだ結晶成長が可能かどうかを調べている段階であり、定量的な評価ができるまでに至っていないので、かなり主観的ではあるが以下のように考えてみる。

評価を行なうにあたり、次の3点に着目し、良い方から◎、○、△、×の4段階に分類した。着目した点は(i) 穴の有無、(ii) 表面の状態、(iii) 得られた結晶の長さとおさ、の三つである。ただし×は結晶が全く出来なかったことを示す。以上の評価を行なった結果をFig. 10に示す。

同図によると、結晶成長に適した温度領域は左上の T_0 小、 ΔT 大なる領域から、右下の T_0 大、 ΔT 小の領域を結ぶ線に沿っていると考えられる。この傾向は、PbSe 単結晶の気相成長法に関する井垣ら¹⁴⁾の研究結果と考え合わせて定性的に理解できる。井垣らは

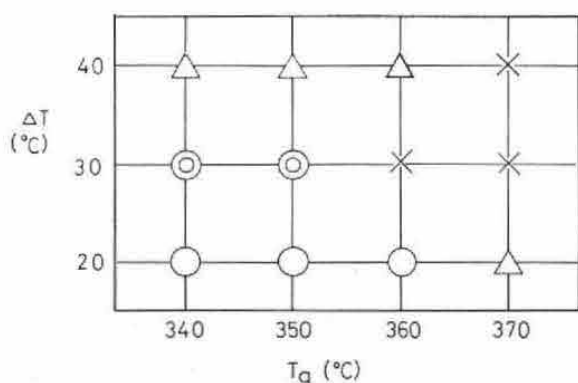


Fig. 10 An estimation of the quality of the crystals obtained by the diffusion method. ◎, ○, △ and × represent the goodness of the crystals in this order.

PbSe の結晶成長速度を、 T_g をパラメータとし ΔT を変えながら調べてみた。その結果、成長速度は ΔT の増加とともに増加するが、極大に達したあと減少し一度極小を経て再び増加するという傾向を見出した。最初に現われる極大は少数の核から成長した結晶が順調に大きくなっていく様子を現わしていると考え、同様の実験を T_g を変えて調べた結果、井垣らは結晶成長条件として Fig. 11 のような曲線を得た。供給量が増すとかえって単結晶が成長しにくくなる理由は次のように考えられる。 ΔT が大きくなると原料部からの気体供給が増し、それとともに結晶成長部の過飽和度が高まる。ある過飽和度に達すると結晶核が発生し、それとともに核の周囲の過飽和度は急激に減少する。この状態では原料部より供給されてくる気相成分はほとんど核の成長に消費される。このように ΔT あるいは T_g が小さくて供給量がある程度少ない領域では、少数の核が発生したあとは、その核が次第に成長していき、他に新たな核は発生しにくい。次に、さらに供給量が増加すると、新たな結晶核が数多く発生するようになり、かえって単結晶は大きくなりにくくなり、ついには多結晶しか得られなくなってしまう。

SbSI に関して得られた Fig. 10 の結果にも Fig. 11

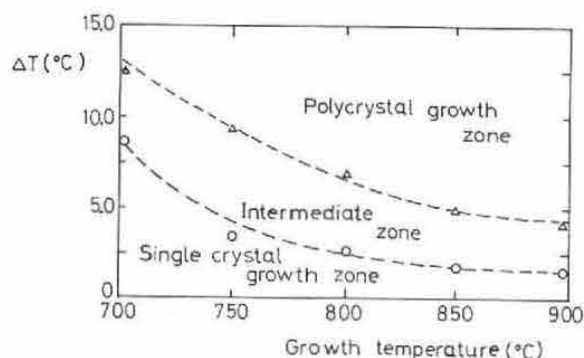


Fig. 11 Various conditions for growing PbSe (After Igaki et al.¹¹⁾).

のような傾向が見られる。

これまでに得られた結果から、結晶成長の最適温度条件は、成長部の温度が約 350°C、原料部の温度が約 380°C であることが分った。この条件では、c 軸に沿った成長速度は 0.3~0.6 mm/day であり、対流法を用いた場合の成長速度と比べて 1/3~1/4 程度である。

次に、アンブル最下端の成長部の形状が、生成する結晶に与える影響について述べる。最下端の形状として Fig. 12 のように 5 種類のを製作し、上で求めた最適温度条件下で結晶成長を試みた。その結果、同図(1)に示す形の場合に得られた結晶は c 軸方向に短かく、c 面の大きなブロック状になる傾向がある。(2),(3),(4)では針状のものが得られ易く、(5)ではブロック状と針状の中間的なものが得られ易いことが分った。また、ガラス内壁の曲率が大きくトツ状となっているところに結晶核が発生し易いことが分った。これらの傾向は、アンブル内における過飽和度の分布状態、SbSI 分子の結合力の異方性、原料気体の流れの状態などにより決定されると考えられるが詳しいことは現在分っていない。

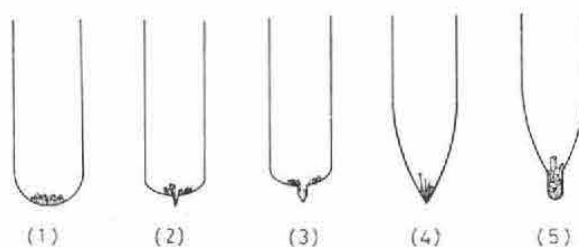


Fig. 12 Influence of the shape of the growing chamber on the crystal growth.

今後は、核数制御の方法、原料の組成比の影響などを調べていくことが必要である。また、SbSI に関する熱力学的データが無く、結晶成長の熱力学的取り扱いが不可能な現状を考えるとこれらのデータの整備が必要である。

文 献

- 1) Y. Hamakawa, M. Yoshida and K. Yamanaka: J. Non-Cryst. Solids, 8~10 (1972) 868.
- 2) K. Ishikawa, W. Tomoda, K. Kurita and K. Toyoda: Proceedings of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (1977) 161.
- 3) Y. Masuda, K. Sakata, S. Hasegawa, G. Ohara and M. Wada: Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969) 692.
- 4) 岡崎清, 鳴島正吾: 窯業協会誌, 76 (1968) 19.
- 5) V.I. Popolitov and B.N. Litvin: Soviet Phys.

- Cryst., **13** (1968) 483.
- 6) T. Mori and H. Tamura: J. Phys. Soc. Japan, **19** (1964) 1247.
- 7) K. Nassau, J.W. Shiever and M. Kowalchik: J. Cryst. Growth, **7** (1970) 237.
- 8) 森桐史雄: 物性, **8** (1967) 678.
- 9) 石川賢司, 古屋里子, 豊田耕一: 静岡大学電子工学研究所報告, **3** (1968) 5.
- 10) 山本美喜雄編: 「結晶工学ハンドブック」(共立出版, 1971) 838.
- 11) 井垣謙三, 鈴木武一: 東北大学電気通信研究所主催・第5回シンポジウム論文集「結晶育成」(1967) III-3.