

Flux 法における酸化物単結晶の Habit 制御

安井研究室・37-87174・川村史朗

【緒言】

現在、セラミックス焼結体は単に高強度材料としての役割のみならず、スパッタリングにおけるターゲット等にも広く用いられるようになってきている。スパッタリングで作成した薄膜の性能がターゲットの性質に大きく左右されるように、高い導電性、透明性等を有する高機能性セラミックスの合成を目的としたとき、出発物質である原料粉末の特性を無視することはできない。原料物質の特性には純度、結晶性、形状等が挙げられるが、中でも原料粉末の形状は焼結体の配向性、焼結密度、強度を決める重要なファクターである。我々は「形状制御された酸化物原料粉末の合成にフラックス法を利用する」という試みに着手した。さらに単結晶の形状制御を科学的に追及した際に行きつくところである「酸化物単結晶の結晶成長メカニズムの解明」を試みることに研究重点をシフトさせて基礎研究を行った。特に酸化物単結晶は高温溶媒(Flux)中で成長しやすいため、これまで困難とされていた高温溶液中での結晶成長メカニズムを明らかにする事を目的として、育成される結晶形状との相関を研究した。

1. SnO₂ 単結晶粉末の形状制御

1-1 実験

導電性、透光性を有する酸化物である SnO₂ 粉末を Cu₂O フラックス中で合成した。SnO₂-Cu₂O 融液を Pt 坩堝中で冷却固化し、SnO₂ 単結晶を合成した後、Cu₂O は conc.HCl で溶解し、SnO₂ 単結晶を取り出した。得られた SnO₂ 単結晶は SEM によってサイズ、形状を確認し、育成条件と形状との関係を調査した。

1-2 育成条件と結晶形状の関係

育成される結晶の形状を決める際の重要なファクターである共存微量不純物の影響(不純物効果)を調査した。不純物効果は主に水溶液中で研究されており、ppm オーダーの不純物が育成される結晶の形状を劇的に変化させる例なども報告されている。しかし、フラックス中で育成される結晶形状についての不純物効果の研究例は非常に少ない。また、一概に不純物効果と言ってもそのメカニズムは多岐にわたっており、未解明の部分も非常に多いのが現状である。実験は、不純物を添加しない系において多面体を得られる温度、過飽和条件下で、試行錯誤的に不純物を添加するこ

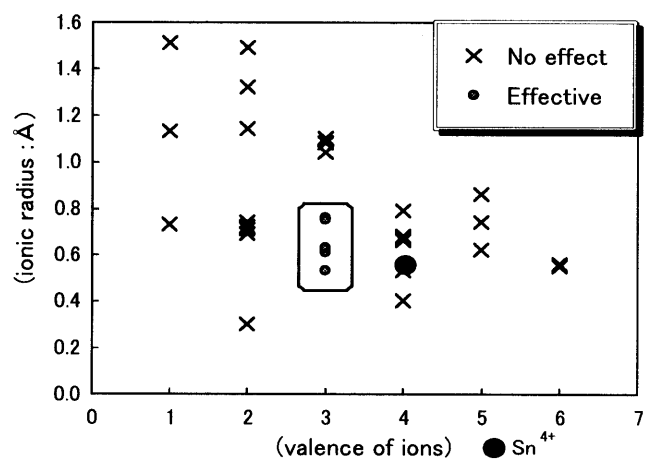


Fig.1 Ionic radii and valences of impurities that have an effect on change in habit

とにより Flux 中での不純物効果を確認めた。その結果、不純物として微量のカチオンを添加した時、時折得られる結晶形状が大きく変化することが分かった。結果は Fig.1 において、横軸に添加した不純物カチオンの価数、縦軸にイオン半径をとりプロットした。Fig.1 は不純物効果が確認できたカチオンを丸で示している。これより、 Sn^{4+} にイオン半径の近い 3 価カチオン ($\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) を添加したときのみ不純物効果が確認されることが分かる。具体的な変化としては、丸で示したカチオンを SnO_2 に対し、数 mol% 程度添加すると、得られる結晶はサイズが非常に小さくなり、多面体から Whisker へと移行する (Fig.2)。この不純物効果のイオン半径-価数依存性は未報告の現象である。以降、この現象の解明を目的として研究を行った。

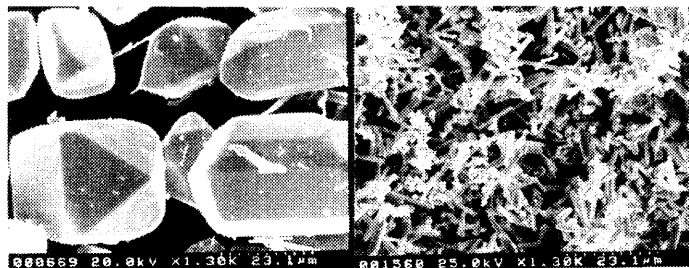


Fig.2 SEM photographs of SnO_2 single crystals grown in system with (left) no addition, (right) In_2O_3 as a representative of tri-valent cations.

2. SnO_2 単結晶育成における不純物効果の解明

2-1 SnO_2 単結晶の形状変化の原因

3 価カチオン添加によって Whisker へと形状変化した結晶 (Fig.3 右) の先端の拡大写真を Fig.3 に示す。Fig.3 から 3 価カチオンを添加した時に得られる結晶は、先端が丸みを帯びていることが分かる。これは成長中の結晶がステップによる Layer 成長から付着成長へと変化したことを示している。溶液中で成長する結晶が付着成長に切り替わることは、育成中の結晶表面が原子の尺度で荒れる Roughening Transition の発生を意味する。また、Whisker 結晶の側面は平らなままであることから、側面は不純物を添加しても Layer 成長していることが分かる。これらの結果から、Roughening Transition は特定面のみで起こったことが分かる。



Fig.3 Elongated photograph of tip portion of whisker grown with In^{3+} as impurity.

TEM による制限視野回折及び面のなす角度測定から Whisker 及び多面体結晶の構成面は Fig.4 のようであることが分かった。つまり結晶側面を構成している (110) は 3 価カチオンの影響を受けず、(111) のみが Roughening Transition を起こしている。

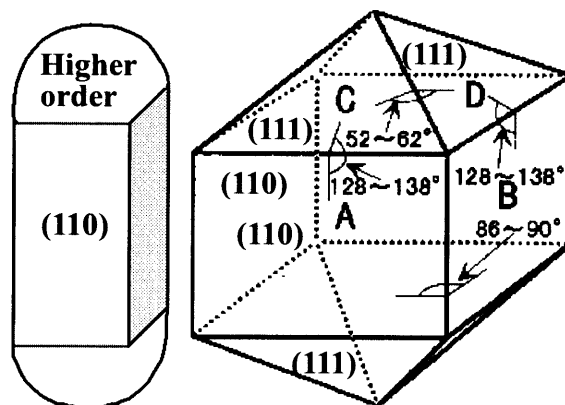


Fig.4 Face configuration of (left) whisker and (right) polyhedron.

ここで、育成中の結晶が Roughening Transition を引き起こす原因として①温度: Thermal Roughening, ②過飽和度: Kinetic Roughening が知られている。しかし、Thermal Roughening は Ising モデルによって統計学的に既に導かれているように、育成する結晶構

造によって Roughening Transition Temperature が決まっている。また、Kinetic Roughening についても数 mol% の酸化物添加では Transition が発生するほどの過飽和度の変化を引き起こすことはあり得ない。つまり、Fig.4 における右のような多面体結晶から左のような Whisker への変化は、これまでに知られていない「不純物による新たな Roughening Transition」が $\text{SnO}_2(111)$ で発生したことを意味する。ここで、不純物添加量と Aspect Ratio の関係を Fig.5 に示す。Fig.5 から、不純物添加量の増加と共に Aspect Ratio は大きくなっているこ

と分かる。Aspect Ratio は Roughening の程度と比例関係にあると予想されるので、 $\text{SnO}_2(111)$ の Roughening は既知の Thermal Roughening や Kinetic Roughening とは異なり、段階的に進んでいることが分かる。

ここまでに分かったことをまとめると以下のようなものである。

- ① SnO_2 を Cu_2O フラックス中で育成すると、 SnO_2 は Roughening Transition を発生する。これは、これまでに知られていない「不純物によって引き起こされる Roughening」である。
- ② Roughening Transition が発生する面は $\text{SnO}_2(111)$ のみであり、(110)は Layer 成長を続ける。
- ③ Roughening Transition を引き起こす不純物は Sn^{4+} にイオン半径の近い 3 価のカチオンのみである。
- ④ Roughening Transition は不純物添加量と共に段階的に進行する。

これらから、不純物添加による Roughening Transition の発生は、「吸着等温式に従って添加量と共に Sn^{4+} site に吸着した 3 価のカチオンが $\text{SnO}_2(111)$ 表面構造を変化させたことによるもの」と推測される。具体的な原子の挙動については以下のようにモデル化することを試みた。

1. 3 価の不純物カチオンは、ラングミュアの吸着等温式に従って $\text{SnO}_2(111)$ に吸着する。
2. 4 価の Sn のサイトに 3 価カチオンが入ることで酸素が脱離する。
3. 酸素の脱離によって表面エネルギーが上昇し、Roughening Transition 温度が低下する。

3. TiO_2 単結晶育成によるモデルの検証

3-1 TiO_2 単結晶の形状変化

$\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系で SnO_2 を成長させたとき、3 価カチオンの添加によって $\text{SnO}_2(111)$ は Roughening Transition を起こす。また、モデルとして Sn サイトに 3 価カチオンが吸着することにより酸素が脱離するという仮説を立てた。このモデルを検証するために、 SnO_2 と同じルチル構造を持つ TiO_2 を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で成長させ、同じ現象が起こるかどうかを確認した。添加した不純物は $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系で Roughening を起こす効果の確認されている

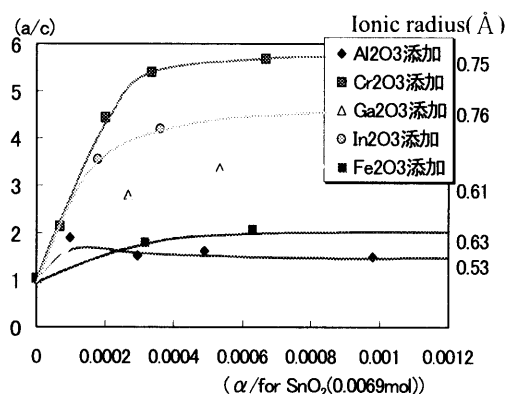


Fig.5 Relationship between amount of tri-valent impurities added to the flux system and aspect ratio of grown crystals.

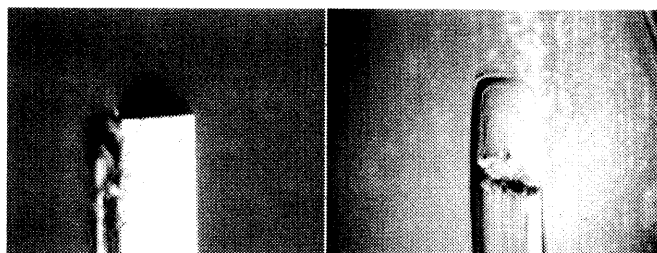


Fig.6 Differential Interference Microscope (DIM) photographs of TiO_2 single crystals grown in system with (left) no addition, (right) Ga_2O_3 as a representative of tri-valent cations.

Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} の5種類である。結果は Fig.6 に示す通り、 SnO_2 の時と同様に $\text{TiO}_2(111)$ は3価のカチオン添加によって Roughening を起こしていることが確かめられた。

3-2 LPE 成長による TiO_2 の成長メカニズム調査

TiO_2 は高品質の単結晶基板が市販されていることから、LPE 成長法を用いた実験が可能である。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックス中で TiO_2 単結晶基板をホモエピタキシャル成長させることで、表面モフォロジー変化を調査した。

結果は Fig.7 に示すように、4.4mol%の Fe^{3+} を不純物として添加すると、無添加でははっきりと見えていたステップ、成長丘共に見えなくなっていくことが分かった。これは $\text{TiO}_2(111)$ の Roughening Transition の結果起こった現象である。また、

TiO_2 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系でも SnO_2 - Cu_2O 系の時と同様に3価カチオンの効果が確かめられたことから、「Sn サイトに3価カチオンが吸着することにより成長表面の酸素が脱離し、Roughening Transition Temperature が低下する」という仮説の信憑性を確かめることができた。

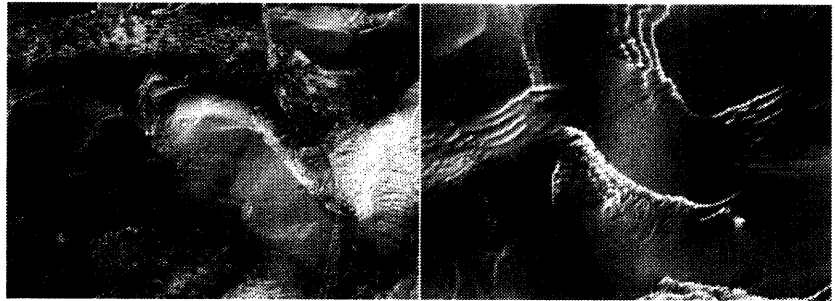


Fig.7 Surface morphological change in $\text{TiO}_2(111)$ (Right) by addition of tri-valent cation, Fe^{3+} 4.4(mol%), which is effective reagent to cause Roughening Transition. (Left) additive free.