室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

黄鉄鉱単結晶の成長とその評価

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山田, 進, 松野, 能成, 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3603

黄鉄鉱単結晶の成長とその評価

山田　進・松野能成・南条淳二
野村　滋・原　進一

The Single Crystal Growth Behavior of FeS_2 Pyrite

Susumu Yamada, Yoshinari Matsuno, Junji, Nanjo,
Shigeru Nomura and Shin-ichi Hara

Abstract

Some semiconductive properties of natural crystals of FeS_2 pyrite have been the subject of an extensive study in our laboratory. In the course of this study, it became desirable to make single crystals of which the defects are fewer. So, after R. J. Bouchard's method, we attempted to prepare single crystals of EeS_2 pyrite by chemical vapor transport using chlorine. The Crystals as large as 8 mm^3 were obtained and it was found that these crystals were considerably better than natural crystals. In these grown crystals, the existence of dislocation, a grain boundary, and the localized distribution of impurities were recognized, but, in general, defects were very few, although the primary charge was the powder of natural crystals. In this paper, the behavior of the single crystal growth of FeS_2 pyrite and the subsidiary growth of whisker are described.

I. 緒　　言

我々はこれまで天然黄鉄鉱結晶（立方晶系の FeS_2 パイライト）について，その半導体材料としての電気的特性の測定，及び結晶欠陥などについて調べてきた。それによると，たとえば固有抵抗については同一結晶内でも室温で 0.04～10Ω-cm の広い範囲にわたって分布していることが確認された[1]。半導体としての特性上，このような大きなひろがりは当然予想されることであるが，その後同一結晶内で局部的に P-N 反転している部分や小傾角粒界の存在，転位や不純物の局在なども確認され，これらの結晶欠陥が電気的特性に大きな影響を与えていることも明らかになった[2]。これらのことより，黄鉄鉱の真性半導体としての特性を研究するためには欠陥の少ない均一な人工単結晶を作ることが必要になってきた。そこで筆者らは各種の物理定数を測定でき得る 4～5 mm 角程度の大きさを有する黄鉄鉱単結晶を成長させることを目的とし，人工単結晶作成を試みた。ここでは，この結晶作成の過程，及びその結晶学的な評価，さらにこの過程に附随して得られるひげ結晶成長について報告する。

黄鉄鉱単結晶成長方法については中井による熱水合成法[3]，Wilke によるフラックス法[4]，

Bouchard による化学輸送法[5] などが報告されている。このうち熱水合成法については，我々の試みによっても 50 μ 角程度の大きさの単結晶が得られているが[6]，この方法で大きな単結晶を得るのは原理的にむずかしいようである。フラックス法によるものでは 3 mm 角程度の大きさの単結晶が得られている。しかしこの方法ではフラックスに用いた元素の一部が結晶中に不純物としてはいり込む欠点がある。フラックスに $PbCl_2$ を使用した場合，結晶内の不純物量を 0.1 wt % 程度におさえることができることが，安達によって示されている[7]。化学輸送法においても 3 mm 角程度の単結晶が得られている。この方法では不純物の混入が少なく良質の単結晶が得られるが，成長が遅く，大きい単結晶を得るには長時間を要する。しかし気相からの成長は比較的簡単な装置ですむこと，及び薄膜状に成長させることができる，などの利点も有するため，我々の実験ではこの化学輸送法を用いることにした。化学輸送法は単にトランスポート法とも呼ばれているものであるが，原料の粉末 FeS_2 をハロゲン気体（我々の場合は塩素ガス）と反応させ，気体状の塩化物の形にしたうえで，温度差によって高温部から低温部へ運び，そこで FeS_2 単結晶として成長させるものである。この方法によって最大 2 mm 角程度の単結晶を約 250 時間で成長させることは我々によっても確かめられている。また結晶成長部分の温度を下げることによって，ひげ結晶も成長させることができることがわかっている。

化学輸送法によって FeS_2 結晶が成長するときの反応は次のようなものであるとされている。

$$FeS_{2(s)}+Cl_{2(g)} \rightleftharpoons FeCl_{2(g)}+S_{2(g)}$$

さらに 600°C 以上の高温では次のような分解も起こる。

$$FeS_{2(s)} \rightleftharpoons FeS_{(1-x)(s)}+S_{(g)}$$

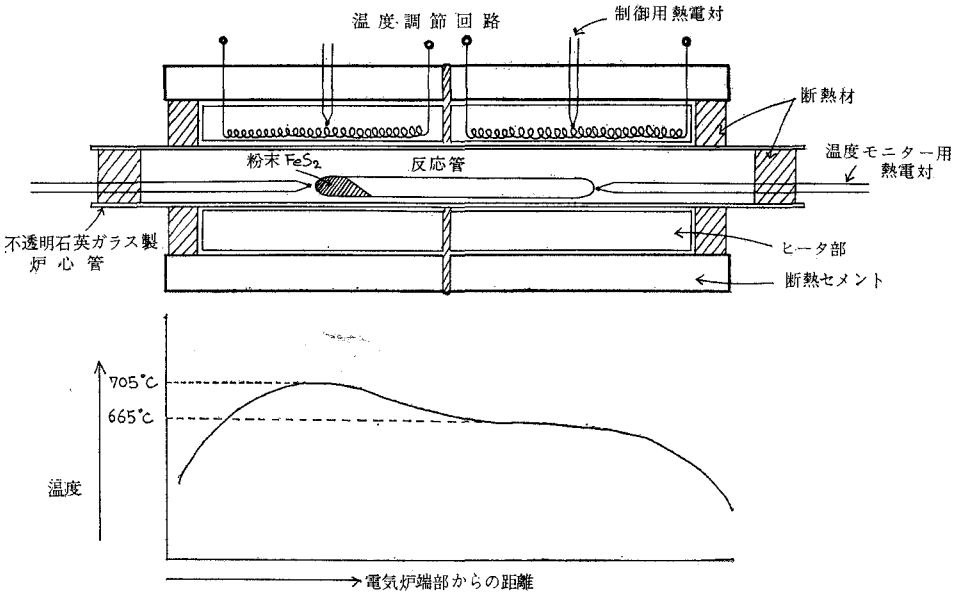
不均等化反応も予想されるが，確認されていない。原料は FeS_2 粉末か，又は鉄と硫黄とを単に化学量論的に混合したものでも良い。鉄と硫黄から直接結晶を成長させる場合は，硫黄の蒸気圧が高くなるので，反応管が破損しないよう，特別な注意を払った装置を用いる必要がある。

II.　実験結果及び考察

原料としては天然黄鉄鉱を粉末にして用いた。人工的に FeS_2 粉末を得る方法も試みたがこれについてはあとで述べる。結晶成長のための反応管は透明石英ガラスで作られ，直径は 6～8 mm，長さ 14 cm である。原料の FeS_2 粉末 1 g を入れた後，10^{-5} Torr まで真空排気する。そのあと塩素ガスを 0.2～0.3 気圧つめて封じ切る。塩素ガス圧力については，多少変わっても結晶成長速度及び表面状態にはほとんど関係ないようである。

電気炉の構成と温度分布の一例を第 1 図に示す。

原料が置かれる領域の温度は比例制御方式によって温度調節され，温度変動は 10 日間で ±2.5°C，結晶成長部は PID 制御方式によって温度変動は ±1°C におさえられる。結晶成長時



第1図 電気炉とその温度特性の1例

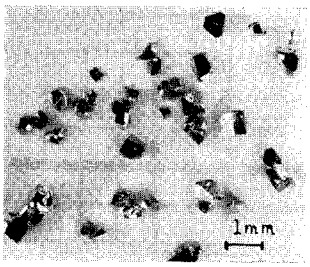
Fig. 1. Furnace and Temperature gradient

の温度は原料部を705°C，結晶成長部を665°Cに設定した。温度差を大きくすると結晶成長速度は大きくなるが，系の過飽和度を大きくすると結晶の核が形成される割合も増大するので，大きい結晶を得るには温度差40～60°Cが適当であった。原料を封入した後の反応管内壁には原料のFeS_2微粉末が多数付着しており，この状態で結晶成長させると，この微粉末が結晶の核となり，多数の結晶が同時に成長し始めるので，大きな結晶は得られない。これを防ぐため，初めの段階で結晶成長領域の温度を原料部分より高くして温度分布を逆の状態にしてやると，反応管内の結晶成長領域がクリーニングされ，結晶の核の数を制限することができる。

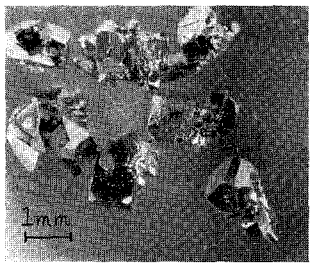
結晶は必ずしも反応管結晶成長領域の端部に成長するわけではなく，低温部に分散する形をとる。1個の結晶が単独で成長する場合と，ある1点を中心として数個の結晶がかたまって出来る場合がある。後者は反応管内壁のきずなどが核になっていると思われ，このような部分からは大きな結晶は得にくい。結晶は表面に硫黄が付着しているので，二硫化炭素中で超音波洗浄する。一般に金色の鏡面を持つが，不純物に起因すると思われる荒れた表面も見られ，これは天然黄鉄鉱を原料としたことによると思われる。

結晶は主に(100), (111), (210)面によって囲まれ，双晶も見られる。結晶成長速度は温度差50°Cで，10～20 μ/h程度である。

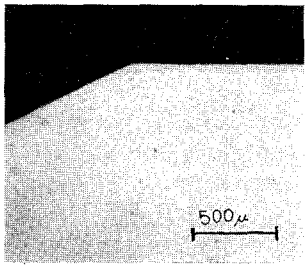
写真①，②に得られた結晶の外形を示す。①は原料部の温度を750°C，結晶成長部の温度を665°Cに設定し，5日間で成長させた結晶であり，②は原料部温度を703°C，成長部温度を665°Cに設定，10日間成長させたものである。②は，実験の初めの段階で，結晶成長部をク



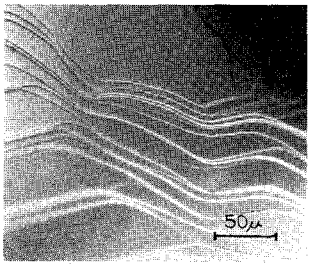
① 温度差40°C, 成長時間5日



② 温度差38°C, 成長時間10日



③ 結晶表面

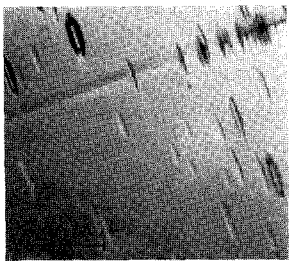


④ Bunching の例

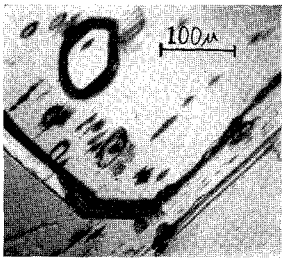
リーニングしてからそこに成長させた。③は結晶面の拡大であり，不純物の散在が見られる。④はBunchingによる階段状の構造を示しており，このような状態の面は結晶表面のごく一部に観察された。

結晶表面をエッチングすることによって，転位，粒界，不純物分布などをある程度知ることができる。エッチング液は硝酸とメチルアルコールを1:1に混合したものを70°Cで用い10分間エッチングした。以下にエッチングした表面状態を示す。転位や不純物の局部的分布も見られるが，天然黄鉄鉱結晶に比べて極めて少なく，化学輸送法が良質の黄鉄鉱単結晶を得る有力な手段となることが明らかになった。

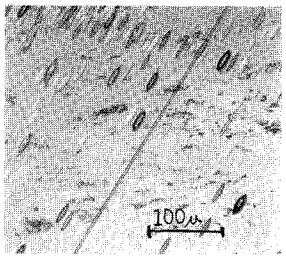
⑤にエッチングした後の一般的な結晶面を示す。ここに表われているピットは，ほとんど転位に対応していない。⑥は粒界，⑦は結晶面に表われた特徴的なすじを示す。結晶成長時における温度変動が大きいと，直線状のすじが見られるという報告[5]があるが，我々が得た結



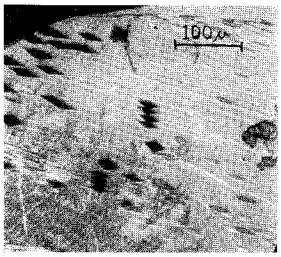
⑤ 標準的なエッチング面



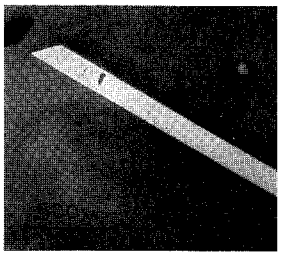
⑥ 結晶粒界



⑦　結晶表面に現われたすじ



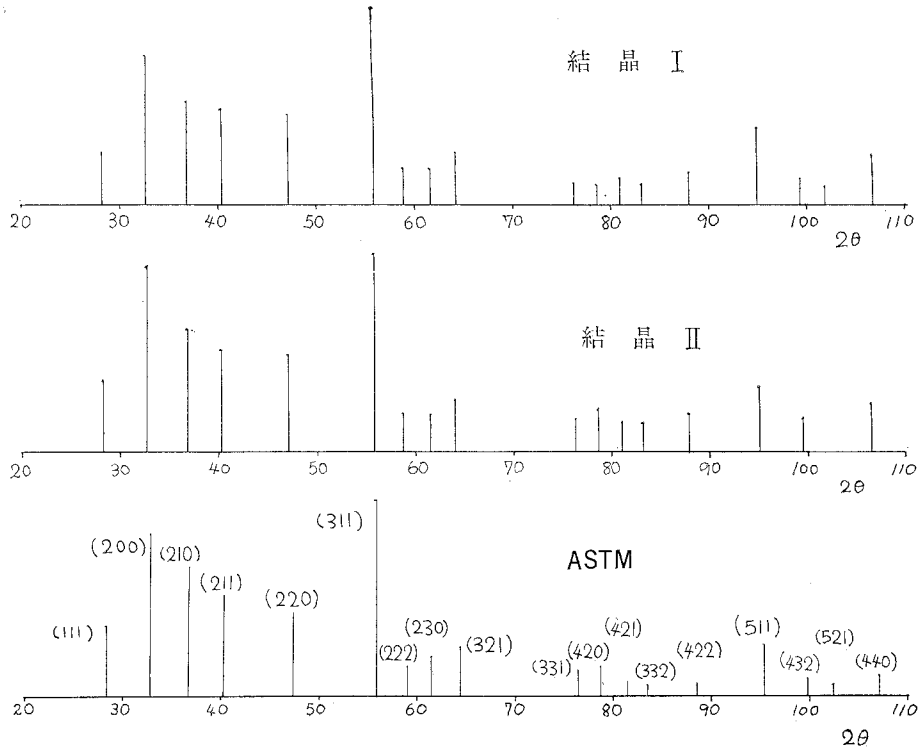
⑧　(100) 面のエッチピット



⑨　Whisker 温度差 400°C で 24 時間成長

晶の中には，同じ結晶内でもすじを持つ面と全く持たない面を共有しているものがあり，温度変動と結晶表面のすじとの関連性は明らかにできなかった。このすじの原因はまだ知られていないが，ほとんどが (100) 方向に直線状に伸びており，粒界を表わすものではないようである。⑧に (100) 面のピットの形を示す。(100) 面にこのようなひし形をしたピットが表われることは，天然黄鉄鉱結晶においても確認されている。

⑨にひげ結晶の先端部を示す。これは第1図において，結晶成長部の温度を 300°C にすることによって得られたものである。幾何学的先端を持ち，成長方向は (100) 方向であると推定



第2図　X線回折の結果

Fig. 2.　Data of X-ray diffraction

される。成長速度は温度差 400°C で約 1 mm/day であり，直線状のすじは全く見られず，表面は極めて平らである。温度差を 200～300°C に設定すると，直方体状の単結晶と，ひげ結晶が同時に成長するようになることから，黄鉄鉱が成長する温度範囲はかなり広いことがわかる。黄鉄鉱のひげ結晶はすべて，長方形の断面を持って成長するが，この成長のメカニズムについては不明な点が多い。得られた通常の結晶の X 線回折による結果の例 2 つを次に示す。ASTM カードによるものも比較のため示した。いずれも (311) 面による回折強度を基準とした相対強度を示している。これに見られるように，各回折ピークの相対強度は ASTM カードと比較的良く一致しており，再現性良く結晶成長させることが可能である。

III. 結果の検討

以上述べたように，一応黄鉄鉱単結晶を成長させることはできたが，まだ結晶の大きさが 1～2 mm 程度であり，各種測定を行うには少し小さすぎる。これは単に成長時間をより長くすれば解決されると思われるが，もっと短時間に大きい結晶を得ようとすれば困難がある。温度差を大きくすれば，結晶成長速度は大きくなるのであるが，そうすると生成される結晶の数が増大するため，やはり大きい結晶は得られないことは先に記した。そこで今後は小さい温度差で数個の結晶を成長させた後，ひき続いて温度差を大きくして，その結晶を種子として成長させる，といった方法を試みるべきであろう。結晶性に関しては転位や不純物の局在をいかにしておさえるか，という問題が残っている。また得られた結晶表面をエッチングする際に転位を表わすピットと共に，明らかに転位に対応しないと思われる底の平らなピットも多数現われることがわかった。このため，現在のエッチング液をさらに検討する必要がある。

表面観察において，らせん転位などの成長促進中心と確認できるものは見い出せなかった。我々の設定した温度では系の過飽和度が Frank 理論を適用できるほど低くなかったとも思われるが，黄鉄鉱結晶の成長速度がかなり遅いことも考慮に入れると，らせん転位による成長が起こっているとは考えにくい。

また，これまでの実験では天然黄鉄鉱の粉末を原料としたのであるが，人工的に合成した黄鉄鉱粉末を用いることも試みている。この合成黄鉄鉱粉末は石英アンプル中に化学量論的な鉄と硫黄を真空封入して 600°C で反応させることによって得られる。完全に反応させるため，1 回目の反応後，アンプルの内容物をめのうばちで粉砕し，過剰の硫黄を加えて再び同じように反応させる。反応時間はそれぞれについて 30 時間程度である。このようにして得た黄鉄鉱粉末は最終的に 800 メッシュ程度であり，X 線回折の結果，ASTM カードと良く一致することが確認された。今後はこの合成黄鉄鉱粉末を原料として，4～5 mm 角程度の結晶を作成することを目標とし，そのうえで，エネルギーギャップの値，移動度などを測定していく予定である。

ひげ結晶については，あまり検討されていないが，成長速度が比較的早いことや，簡単に得られる，などの利点も有するため，今後研究を進めていくつもりである。

(昭和49年5月20日受理)

文　　献

1) 菊地克昭・山田慎一郎・野村　滋・原　進一・南条淳二：昭44　電気四学会北海道支部連大，32.
2) 山田　進・南条淳二・野村　滋・原　進一：昭46　電気四学会北海道支部連大，40.
3) 中井信之：名古屋大学「硫化鉄の熱水合成」および私信.
4) K.-Th. Wilke, D. Schultze and K. Töpfer: Jour. Crystal Growth., **1**, pp. 41–44 (1967).
5) R. J. Bouchard: Jour. Crystal Growth.. **2**, pp. 40–44 (1968).
6) 平島昭二・山田　進・南条淳二・野村　滋・原　進一：電子通信学会，電子部品，材料研究会資料，資料番号 CPM 73–48 (1973–07).
7) 私信.