

高純度 ZnO 単結晶の水熱育成とストイキオメトリーの評価

坂 上 登

Hydrothermal Growth and Stoichiometric Assessment of ZnO Single Crystals of High Purity

Noboru SAKAGAMI

(昭和 62 年 10 月 31 日受理)

Zinc oxide single crystals of high purity have been grown by the hydrothermal method adding a partial pressure of oxygen and using platinum-lined autoclave and ultra-pure nutrient reagents.

The stoichiometric assessment of the grown crystals was investigated by employing a coulometric analysis which was available for detecting a small deviation in the stoichiometric constituent, such as $Zn_{1+x}O$. The concentration of the excess Zn atoms was accurately up to 0.1 ppm and the electrical resistivity of the as-grown crystals obtained in the order of $10^8 \Omega\text{-cm}$.

1. 結 言

ZnO は、その化学組成が Zn 過剰のため n 形の半導体で、また、その結晶構造 (6 mm) から圧電体としても注目されてきた物質で、その粉体、焼結体および薄膜は、その物性の両面に渡って応用され、現在、ペロブスカイト化合物と共に重要な電子セラミック材料となっている。とくに、圧電材料としての ZnO の利用は薄膜によって行なわれているが、膜が多結晶で粒界の影響を受け、伝搬損失が大となり利用が不可能となる。そのために圧電トランスジューサーおよび弾性表面波フィルタの高周波化には、高純度 ZnO の単結晶化が重要な課題となっている。

ZnO 単結晶の水熱育成と結晶の諸性質については、いくつかの報告がある。Li イオンドープ ZnO 単結晶の諸性質の評価¹⁾、圧電、誘電的性質^{2,3)}、X 線トポグラフィー、電子顕微鏡による内部欠陥⁴⁾の研究等である。しかし、育成条件と育成結晶の相関を基礎にした結晶の化学量論比の評価に関しては、まだ充分な研究は行なわれていないのが現状である。

ZnO は、前述のように過剰な Zn 原子のために n 形半導体であるが、そのストイキオメトリーの僅かな変化は、物理、化学的性質に大きな変化となって示されることがわかっている。しかしながら、過剰 Zn 原子の量は 100 ppm 以下と少なく、通常の分析技術では非常に困難である⁵⁾。 $Zn_{1+x}O$ のような化学

組成の僅かな偏位量、 X_{Zn} の検出には、電気化学的分析法である電量分析法が有効であることが指摘されている^{6,7,8)}。

筆者は、従前より水熱法によりこの単結晶の育成を試みてきたが、育成溶液にアルカリ溶媒のみを用いた育成条件では、その育成環境が還元性雰囲気になるため、育成された結晶は黄色味を帯びて Zn 原子の過剰量も数 ppm から十数 ppm の範囲の値で検出され、電気抵抗率も $10^0 \sim 10^2 \Omega\text{-cm}$ の値を示した^{8,9,10)}。そこで、数年前より育成系内を酸素雰囲気にするために酸素発生剤、 H_2O_2 を添加し、ZnO 単結晶の高純度化を試みている。ここでは、この高純度 ZnO 単結晶のストイキオメトリーの組成分析、電気抵抗率および光学的性質等の結果について、従前の育成条件で得られた黄色味を帯びた試料との比較検討を行なう。

2. 実験方法

2.1 単結晶の育成方法

水熱育成法についての装置および技術の詳細については、別報に行なっているので^{9,10)}、ここでは、新しく採用した技術的な拡張に関連したことについて述べる。育成に用いたオートクレーブは、内容積 50 ml と 350 ml を有するもので、育成時に育成槽内の温度検出ができるように設計されている。図 1 にそのオートクレーブの構造を示す。適当な酸素分圧を

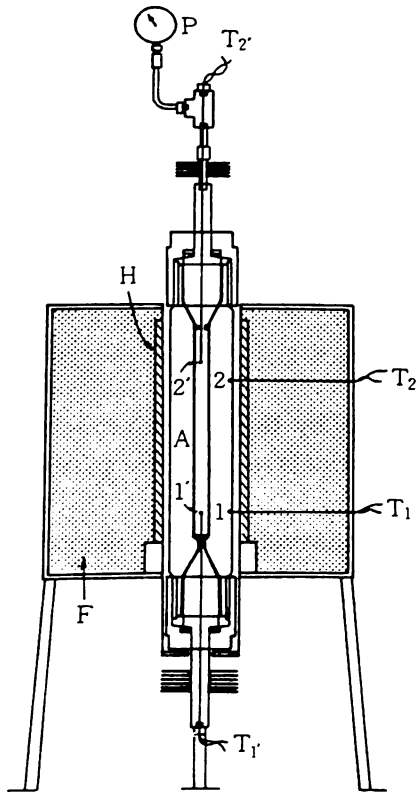


図1 水熱育成用オートクレーブ構成図
 A: オートクレーブ本体, F: 電気炉
 H: ヒータ, 1, 2: 原料溶解部, 結晶育成部の制御
 温度計 (T印は育成槽内の温度計, T: それぞれの端
 子)

表1 高純度 ZnO 単結晶の育成条件

育成温度	370 ~ 400°C
温度差	10 ~ 15°C
圧力	700 ~ 1000 kg/cm ²
酸素分圧	10 ~ 30 kg/cm ²
溶媒濃度	KOH 3.0 mol + LiOH 1.5 mol
酸素発生剤	H ₂ O ₂ 0.1 ~ 0.25 mol
原料	ZnO 焼結体 (1100°C, 24 h)
ライニング	白金 (0.3 t)
育成日数	15 ~ 20 days/run

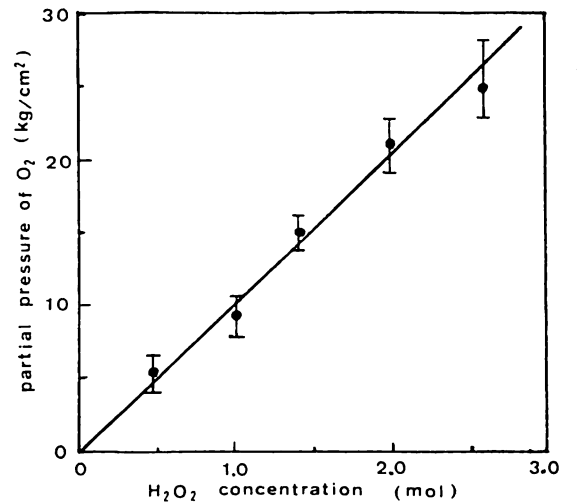


図2 H₂O₂ 添加濃度と発生酸素分圧の関係

育成溶液内に発生させる目的で、酸素発生剤、H₂O₂ を添加した。H₂O₂ は強力な酸化剤であるため育成槽は白金製のライニング管 (厚さ 0.3 mm) で完全に密封されオートクレーブ壁を保護している。本実験の育成条件を表1にまとめて示した。添加した H₂O₂ 濃度と発生する酸素分圧の関係を求めるため、充填率 65% の H₂O に対して H₂O₂ を 0 ~ 0.25 mol で p-v-T 曲線を求め、その結果から育成温度領域では図2に示すような酸素分圧曲線を得た。

2.2 ストイキオメトリーの評価法

ZnO の化学組成は、精密には Zn_{1+x}O と考えられ、この過剰の XZn の直接的な検出方法として最も有効な方法の一つとして電量分析法があり、ここでは、この方法を採用した。定電位量分析法と同様な電極配置をとり、図3(a)にその構成図を示し同図(b)に電気化学回路を示した。電解質に 1.8 mol の H₂SO₄ 溶液を用い、電極には、照合電極に飽和カロメル

(SCE)、作用電極に Hg プールおよび対向電極に白金網を用い、各電極室の仕切りはフリットガラスフィルター (G4, 一部は寒天ゲル) で行なった。SCE-Hg 間にポテンシオスタットにより、Hg に対して 0.2 V の電位を与え、塩化クロム (II) で洗浄した N₂ ガスを電解質中に通じ、除酸素を行ない、Pt-Hg 間の電流値が 2 ~ 5 μA の一定値 (background current) になるのを確認して、測定用の ZnO 結晶片を投入し Hg プール電極上に浮かべる。このとき試料片が電解質に溶解し、Zn_{1+x}O としての過剰 Zn 原子の酸化による電流が試料片がなくなるまで流れる。この電流値を時間にして積分すれば XZn に対する電気量が得られる。即ち、ZnO が溶解するに従って Zn が過剰ならば電子が Hg 電極側に移動し、逆に Zn が不足 (O 過剰) ならば、Hg から電子が奪われる。これは、電気化学的に ZnO の n 形、p 形の判定にも使用できる。この測定は、試料の溶解を促し、

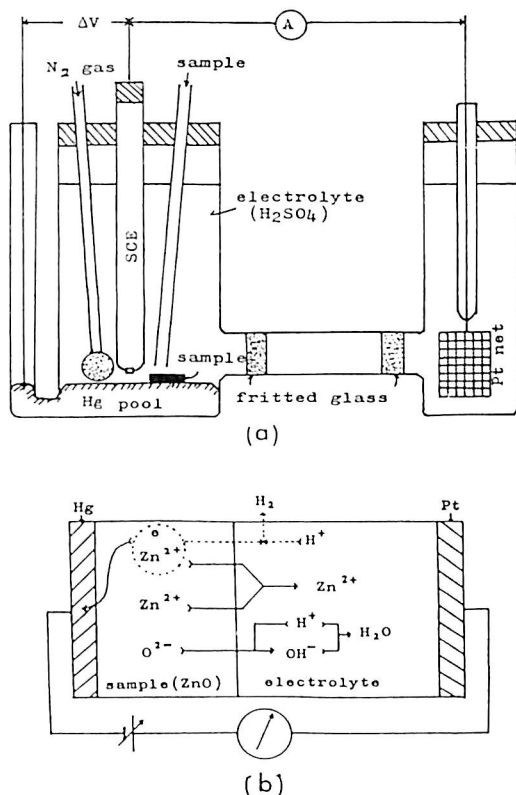


図3 電量分析法の電極配置図(a)と電気化学回路(b)

background current を安定化するために、温度を $48.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 一定に制御して行なった。この X_{Zn} 量は、次式により求めることができる。

$$X_{\text{Zn}} = \frac{M \times i \times t}{(W_{\text{ZnO}}) \times n \times F} = \frac{81.38 \times Q \times 10^6}{(\text{mgZnO}) \times 2 \times 96.5} \quad (\text{ppm})$$

ここで、 M : ZnO のモル重量 (g), i : 電流 (A), t : 時間 (s), W_{ZnO} : 試料重量 (10^{-3}g), n : 原子価数 (Zn : 2), F : ファラディ定数, Q : 電気量 (C)。

この測定法で X_{Zn} は、0.1 ppm の精度まで検出が可能であることが示された。

2.3 諸特性の測定法

(1) 不純物元素の検出

育成結晶に存在すると考えられる不純物元素は、原料および育成系から導入されるもので、Li, K, Na, Fe, Mn, Pt 等である。これらの元素の分析は、すべて原子吸光法により行なった。破碎した試料を 10^{-5} (g) まで精秤し、10% HCl 溶液中加入し、 90°C で蒸発乾固し、残渣を純水で 10 ml に標定して分析溶液とした。

(2) 光学的性質の測定法

光透過特性は 300~700 nm の波長範囲でダブルビームの光度計を用いて室温で測定した。試料はマイクロソーにより切り出し、最終厚さ~0.3 mm で鏡面研磨されている。同時に光導電特性も求めた。

(3) 格子定数の精密測定法

粉末 X 線回析法で、X 線 $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用い、指数 3032, 0006, 1016 および 2240 の値を用いた。回析角の精度は、 $1/100^\circ$ の精度で求め、eleven 9 の Si の 2θ により角度補正して求めた。この方法で、 10^{-4}\AA の精度で格子定数が求められる。

(4) 電気抵抗率の測定法

抵抗率の測定は、通常の直流 I-V 法により、2 極法で行なった。試料片は $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}$ (長軸方向 $<10\bar{1}0>$) で長軸方向に電流を流した。電極は In-Hg 合金 (In : Hg = 80 : 20) を用い、電流電圧特性よりオーミックを確かめて測定された。

3. 結果および考察

育成結晶の例を写真 1 に、今回の実験で得られた高純度 ZnO 単結晶 (group-1) と従前のアルカリ溶媒のみで育成した結晶 (group-2) と対比して示した。同写真が示すように、結晶相互の色調の差は明瞭に示されている。group-2 の結晶は、特徴的な黄色味を帯びており、分析結果では 1 ppm 以上の不純物元素は Li のみであり¹⁰⁾、この色調は、過剰 Zn 原子の存在によるものと考えられる。

group-1 の結晶は、 H_2O_2 の酸素剤を含んだ溶液から育成され、group-2 の結晶は、この酸素剤フリーの溶液から育成されたものである。表 2 に、これらのストイキオメトリー値からのずれ、 X_{Zn} 量および電気抵抗率等の関係を示した。ここで、2' は group-2 の結晶を空气中で 700°C 、25 時間 Li の拡

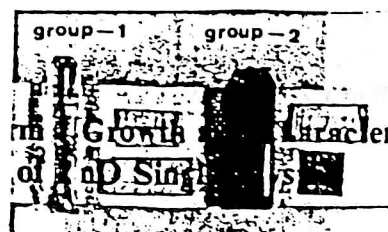


写真 1 育成 ZnO 単結晶

group-1 : H_2O_2 0.25 mol 添加条件で育成

group-2 : アルカリ溶媒のみで育成

(各右側の試料は、0.3 mm 厚の測定用試料片)

表 2 分析結果と電気抵抗率

Sample group No.	Li(ppm)	X _{Zn} (ppm)	Resistivity(Ω-cm)
1	7.8	1.7	1.12 × 10 ⁸
	10.5	0.8	2.50 × 10 ⁸
	8.3	1.2	7.52 × 10 ⁷
	8.7	1.5	8.64 × 10 ⁷
2	3.5	13.5	2.53 × 10 ¹
	4.6	19.7	1.52 × 10 ²
	2.7	14.2	1.76 × 10 ¹
	1.7	21.6	1.34 × 10 ⁰
2'	150	15.7	4.57 × 10 ⁹
	127	18.9	3.23 × 10 ⁸
	148	17.7	7.25 × 10 ⁷

Other impurities (K, Na, Fe, Mn, Pt): ≤ 0.5 ppm 2': They were made to diffuse Li into group-2 specimens at 700°C for 25 h in air.

散処理を行なった。代表的な電量分析の電気化学電流記録の例を図4に示した。記録に示すように、試料を投下して電解質に試料が溶解しはじめると、X_{Zn}に相当する電流がHg極からPt極に流れ、溶解が終了すると、投入前のbackgroundの状態にもどることが示されている。この電気量は、クーロンメータによって求められ、また時間積分によっても求めることができる。

この分析法は、電気化学電流の積分を基本としているので、ZnOの化学溶解と同時に起こる過剰Znの電気化学的な酸化に対して有効であり、従って電極面積に左右されない。しかし、不純物元素の影響については考慮する必要がある。表2の分析結果で、最も多量に含まれている不純物Liについて、同程度まで含有するZnO焼結体試料を作成し、Liを全く含まない結晶と比較した。その結果、前述のファラデーの法則によって算出されるZn量に95%以上の範囲で一致し、Liの影響は検出のX_{Zn}量に殆んど影響を与えないものとする。

表2のgroup-1は2と比較してX_{Zn}量の減少を示しており、育成時の酸素雰囲気化の効果によるもので、抵抗率も急激な増加を示している。ZnO中にドーパされているLiの作用に関して、もし、Zn格子点にLiが置換するなら、格子間にある過剰Znドナを補償して、アクセプタとして作用すると考えられる³⁾。しかしながら、group-2の場合、Liは約5ppmドーパされているが、高抵抗率の試料は存在しなかった。水熱条件下で育成されるZnO単結晶中のLiの挙動は簡単でないが、酸素剤を添加しない育成条件下では、育成環境が還元性雰囲気となり^{9,10)}、育成中のZnO結晶中の酸素欠陥部にLiO⁻イオンとして容易に入ることが考えられ¹¹⁾、Liがアクセプタと

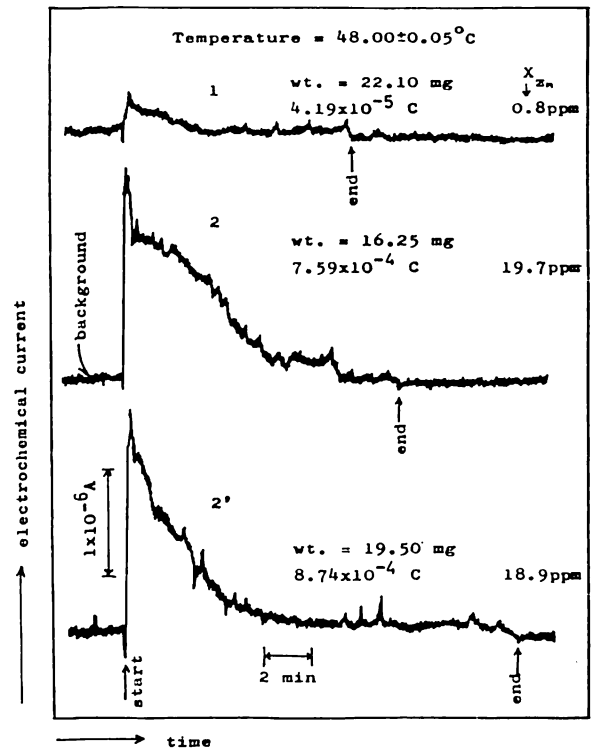


図 4 電量分析法による電気化学電流 (1: group-1, 2: group-2, 2': group-2')

して作用しないことになる。一方、酸素剤を添加した条件では、結晶中の酸素欠陥は顕著に減少し、Li⁺は、Zn-siteに入り、アクセプタとして作用するものと考えられる。group-2'の試料は、熱処理のために高抵抗率を示しているが、X_{Zn}は殆んど処理前のgroup-2と同程度である。これは、Liの高いドーパにより抵抗率を補償したものであるが、X_{Zn}には変化を与えないことを示している。

表3に、格子定数の測定結果を示す。これまでのX線による格子定数測定値は、ZnO結晶については結晶をZn蒸気中で処理された値は、a, cの値共処理前の値よりも増加する結果が報告されており¹²⁾、これは、過剰Zn原子の増加によって格子定数が増加することを示している。本実験の育成結晶は過剰Zn原子、X_{Zn}が減少している結果を与えており、格子定数a, cの値も減少している。このことは、以前の報告の結果を支持している。

図5に、光透過特性と光導電特性と共にまとめて示した。group-1の試料では、386 nmに吸収を示し、これは室温でのZnO基礎吸収端、385 nm¹³⁾にほぼ一致している。結晶中の過剰Zn原子、X_{Zn}が減少するに従って、長波長側からこの吸収端に向かって移

表3 格子定数の測定結果

	Group-1	Group-2
a	3.2490 ± 0.0002 Å	3.2492 ± 0.0002 Å
c	5.2068 ± 0.0006 Å	5.2073 ± 0.0006 Å

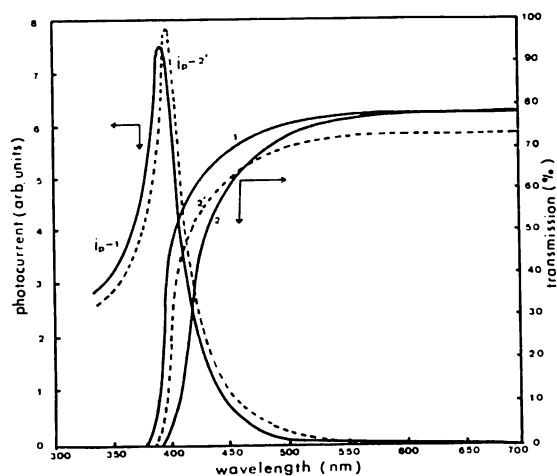


図5 ZnO単結晶の光透過特性と光導電特性 (室温, 番号は図4と同じ)

動する傾向を示す。光導電性は、group-2の試料を除いて、ほぼこの吸収端の波長に示される。group-2の場合、 X_{Zn} もしくはO原子欠陥が多量のために、不純物準位が縮退しているために、光導電性を示さないものと考えられる。group-2'の場合、Li拡散処理のために高い抵抗率を示すが、Liの過剰ドーピングのために、結晶内に散乱体の導入も行なわれ、長波長の可視光領域に様な吸収によって、透過率が低下が示されている。このことは、また、電子の移動度の低下に作用することを考えられる¹³⁾。

4. 結 言

高純度 ZnO 単結晶は、酸素発生剤 H_2O_2 を育成溶液に添加することにより、水熱法により育成することができた。この結晶のストイキオメトリーの評価は、 H_2O_2 を添加しない従前の育成結晶試料と比較して、電量分析法により 0.1 ppm までの精度で検出することが可能である。育成系内の酸素分圧は、 H_2O_2 0.25 mol のとき $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$ まで増加し、結晶中の過剰 Zn 原子は 0.8 ppm まで減少し、抵抗率は 10^8

$\Omega\text{-cm}$ まで増加し、酸素分圧のない場合に比べて格段の高純度化が認められた。このような高い酸素分圧のもとでは、育成中の ZnO 結晶の酸素原子欠陥は顕著に減少させることが可能であり、同時にドーピング不純物 Li^+ イオンは Zn-site に占有されて、過剰の Zn 原子のドナを補償して、アクセプタとして有効に作用し、高い抵抗率を示している。更に高純度化を試み、p 形 ZnO の可能性を共に大形の単結晶化が今後の課題である。

謝 辞

本研究の一部は、昭和 61 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成金の援助によるものである。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) R.A. Laudise, E.D. Kolb and A.J. Caporaso: J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 9.
- 2) E.D. Kolb and R.A. Laudise: J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965) 342.
- 3) E.D. Kolb and R.A. Laudise: J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 302.
- 4) D.F. Croxall, R.C. Ward, C.A. Wallace and R. C. Kell: J. Crystal Growth, 22 (1974) 117.
- 5) V.J. Norman: Aust. J. Chem., 21 (1968) 299.
- 6) H.J. Engell: Zeit. Elektrochem., 60 (1956) 905.
- 7) K.I. Hagemark and P.T. Toren: L. Electrochem. Soc., 122 (1975) 905.
- 8) N. Sakagami and M. Wada: Trans. IECE. Jpn., E60 (1977) 105.
- 9) N. Sakagami and K. Shibayama: Jpn. J. Appl. Phys., 20, Supp. 20-4 (1981) 201.
- 10) N. Sakagami: Proceedings of the 1st International Symposium on Hydrothermal Reactions, Yokohama, March 22-26 (1982) 576.
- 11) J.J. Lander: J. Phys. Chem. Solids, 15 (1960) 324.
- 12) A. Cimino, G. Mazzone and P. Porta: Zeit. Phys. chem. N.F., 41 (1964) 154.
- 13) G. Heiland, E. Mollwo and F. Stockman: Solid State Phys., 8 (1959) 191.