

氏名	さか 坂	がみ 上	のぼる 登
授与学位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和52年10月12日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項		
最終学歴	昭和36年3月 東北大学工学部鉱山工学科卒業		
学位論文題目	酸化亜鉛単結晶の水熱育成に関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 和田 正信	東北大学教授 吉田 重知	
	東北大学教授 高橋 正	東北大学教授 池田 拓郎	

論 文 内 容 要 旨

本論文は著者が行ってきた酸化亜鉛単結晶の水熱育成に関する研究の成果をまとめたもので、本文7章、謝辞および著者論文目録からなっている。

第1章 緒 論

ZnOは、圧電半導体として物性的興味もたれその応用は、圧電性、半導体性の両面に渡って可能であり、薄膜、焼結体、粉体等の多結晶体ではその応用研究が積極的に行われている。しかし、単結晶体の利用はまだ試験的な段階にある。このことは、単結晶の合成あるいは育成が物性研究の補助手段として利用されてきたため、大型で良質なZnO単結晶の育成法の確立が遅れているためであろうと考えられる。

1960年に、J.W.Nielsenらによってフラックス法によるZnO単結晶が育成されるようになり、単結晶の育成研究がZnOについても考えられるようになった。これより以前、1953年に

A. C. Walker. によって水晶の水熱育成技術を適用して ZnO 単結晶の合成が試みられ、その中で育成条件を精度よく制御すれば、人工水晶と同様に育成が可能であることを示唆している。その後、米国のベル研究所 R. A. Landise を中心としたグループにより ZnO 単結晶の水熱育成の研究が積極的に行われるようになってきた。その間、ZnO 単結晶の諸物性を応用面からも評価研究が行われはじめ、我が国においても、超音波増巾素子として CdS 単結晶と共に注目され、大きな電気機械結合係数を利用するトランスジューサへの応用も考えられている。

ZnO 単結晶の諸性質が明らかになるに従って、電気通信材料としての有用性が増してきていることは上述の通りである。本研究は、ZnO 単結晶そのものの応用研究の端緒を開くために、また、物性面でいまだ解明されていない基礎分野にもその研究促進のために、良質でしかも寸法的にも大形の単結晶を効率よく得るために、結晶工学的観点に立って行われた。

第 2 章 育成装置および育成技術

本章では、育成装置の主要部を占めるオートクレーブ本体の設計、試作および育成実験上の問題点とその改善策について論ずる。

水熱用オートクレーブに要求される性能、機能はその研究、使用目的によって多少の相違はあるが、一般に高温で耐圧性、耐化学性を有し、組立、分解、合成内容物の挿入、取り出しの作業が容易であるように設計されなければならない。温度、圧力条件が $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\sim 2000\text{ kg/cm}^2$ 程度まで耐えるオートクレーブ材料には、一般に構造用鋼材の低合金系超高張力鋼が用いられ、その中でも最も広く用いられているのが、JIS 規格の SNCM 系の材料である。本研究で設計試作したオートクレーブ用鋼材は SMCM-8 である。設計のための強度計算は、材料強度の分析の結果、せん断歪エネルギー説に従って、本研究の育成条件から推定される仕様限界を設計要件として行われた。(主設計要件： 450°C 、 1500 kg/cm^2 、内容積 200 cm^3)

本研究で試作、使用した育成装置の組立図を図 1 に示した。本オートクレーブの特色は育成槽内部の温度が直接、稼働状態において、測定、監視できる点である。従前のオートクレーブは、温度の測定は

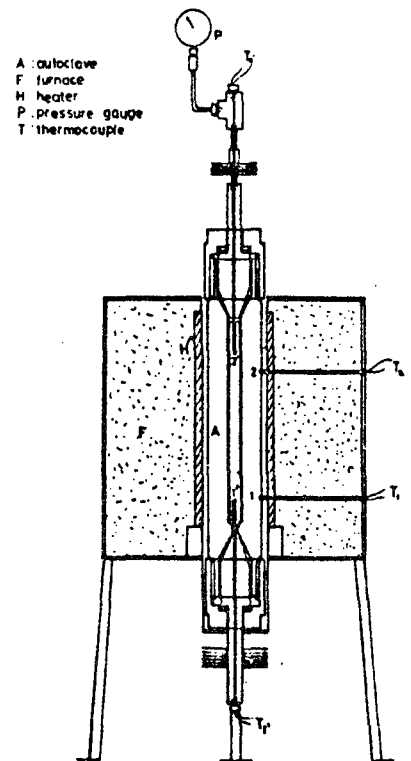


図 1. 試作オートクレーブの構成図
1', 2' は育成槽内部温度計,
1, 2 は制御用温度計である。

すべて装置の外壁のみで行われており、育成装置毎に適当な条件を設定して育成条件をきめなければならなかった。また、結晶成長で最も基本的な研究課題である速度論的など扱いには、測定温度の信頼性に問題があり、詳しい議論は余りなされなかった。この試作オートクレーブの成功により、従前のこれらの問題点が克服でき、また、従前のオートクレーブでも導管部に改良を加えれば、内部に温度計を挿入することが可能である。

さらに本章では、育成溶媒とオートクレーブ内壁の鉄との反応機構、すなわち、内壁の腐食機構を明らかにした。本研究では、水晶の水熱育成よりも高いアルカリ溶液を育成溶媒とするため、本体内壁の鉄との反応で磁鉄鉱と H_2 ガスを生成する。この磁鉄鉱は高濃アルカリ溶液の水熱条件下では温度差の駆動力により結晶育成と同じ過程をとり成長しており、本体装置の安全のために、また、溶出鉄分による生成結晶、 ZnO への汚染を防ぐためにも、本研究では、Agライニング管による完全溶封方式の防食策を確立した。

第3章 酸化亜鉛の溶解度測定

本章では、水熱条件下における ZnO のアルカリ溶液に対する溶解度の測定を行い、溶解機構および溶解熱等について考察した。常温附近におけるこの種の実験と異なり測定法に技術的な困難

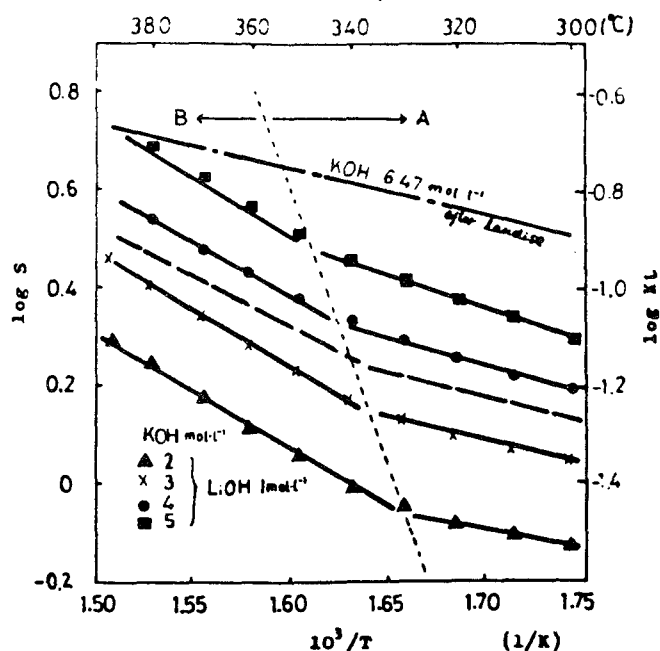
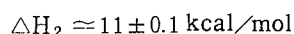
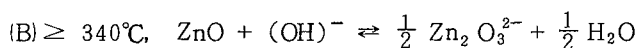
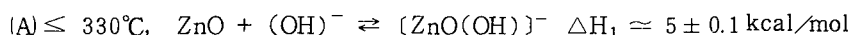


図2. $\log S - 1/T$ 及び $\log K_i - 1/T$ ($\log K_i$: 破線, K_i : S_M/OH 濃度)

さが伴うが、試作オートクレーブと同様の手順で、同等の性能、機能（内部温度計の挿入）を有する内容積 20cm^3 のテストチューブを製作することにより測定値のバラツキは数%の範囲に抑えられた。

溶解度は重量%溶解度(S)とモル濃度溶解度(S_M)により求め、 $\text{LiOH } 1.0\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ を一定にして、 KOH を $2.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ と変化して、温度、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、圧力、 $300\sim 1000\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件下で測定した。圧力は $500\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上ではS、 S_M 共に圧力依存性を示さず飽和値を示すため、圧力は $550\pm 50\text{ kg}/\text{cm}^2$ を一定として、溶解度の温度依存性を検討した。その関係を $\log K_i$ 、 $\log S$ と $1/T$ の関係で表すと図2の通りとなる。図2は ZnO の溶解状態が(A)、(B)の温度領域で異なることを示しており、下記のような、溶解形式と溶解熱が求められた。この両領域の溶解エネルギーは結晶成長をこの温度領域で行うことにより活性化エネルギーとの関連で評価される。



OH^- 濃度が高くなるに従って、(A)、(B)の境界の温度、遷移温度は高温側に移動する傾向がみられる。

第4章 育成条件および結晶成長の速度論的考察

結晶成長という現象は、数々の物理化学的パラメータが関与しており、それらのパラメータを規定するのが、実験の前に設定する量的関係で、本章ではまず育成条件の相互関係、すなわち、育成溶媒、 KOH の各濃度についての $p-v-T$ の関係がG. C. Kennedyの純水の $p-v-T$ データをもとにしてテストチューブを用いて精度よく測定された。

様々なパラメータの関与によって、結晶成長は実質的には、結晶の表面現象の蓄積過程として現われる。現在までのところ理論的な面では、結晶成長の駆動力として、成長環境媒体と結晶固体間のポテンシャルがこの表面現象——動的には結晶各方位への厚化速度、静的には結晶組織、表面構造——とどのような相関関係にあるかという議論が多く行なわれており、そそれは実験結果を定性的には説明することができる。しかし、定量的に理論の正当性を検証して行くことは、この結晶成長に関するパラメータをどのように量的にとらえるかということであり、現在の結晶成長の分野でも重要な課題である。本研究では、結晶成長の律速パラメータを次のように規定した。(1)溶媒種および濃度、(2)育成温度(T_g)、(3)溶解部温度と T_g の温度差(ΔT)、(4)圧力(p)、(5)バップル開孔率、(6)種子結晶の方位等、(7)原料の調製、粒度、(8)雰囲気、環境。ここでは、次の3通りの律速パラメータについて実験をし速度論的考察を行った。

(I) (1)、(2)項を変化して他は一定として成長速度に与える影響を調べた。その結果は図3にま

どめられ、図4は育成結晶中の各成長領域のLi含有量の蛍光分析結果である。LiOH各濃度における $\log R_g$ 対 $1/T$ はアレニウスの関係式を満足し、それぞれの直線から活性化エネルギー (E_a) が求められ、Li濃度に対してまとめると、図5の通りとなる。以上の結果より極性軸 (c軸) 方向へのLiの影響は明瞭である。育成 ZnO は還元性雰囲気で成長するため (第2章・ H_2 の発生のため)、結晶はO欠陥になりやすく、ウルツ鉱構造の-c面、O層は欠陥の多い面で不純物Li吸着のより容易な面となる。このことは成長速度にも影響し-c面へより多量のLi吸着が起り R_g は低下し、 E_a は大となり (図3、図5)、成長界面としての結晶表面の観察からも荒れた界面から漸次平滑な面へ移行することが確かめられた。

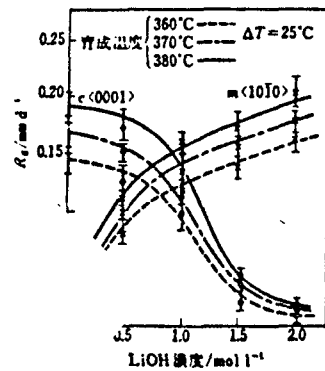


図3. LiOH濃度対成長速度 (KOH $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 一定)

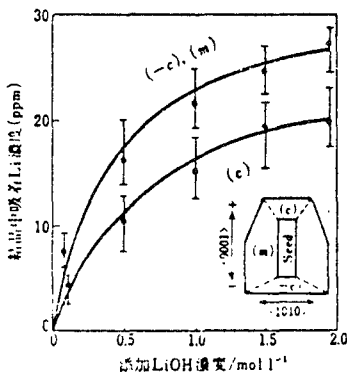


図4. 各成長領域吸着Liの濃度変化

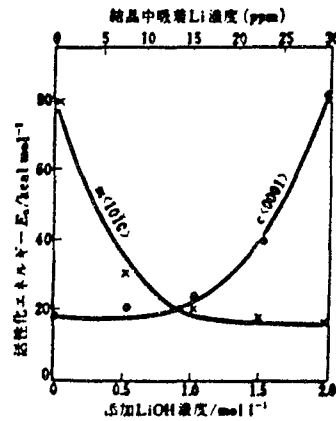


図5. Li濃度と活性化エネルギーの関係

(II) (2)項の T_g を $290^\circ \sim 380^\circ \text{C}$ までの温度範囲で 10°C 間隔に設定して、他項のパラメータは一定として成長速度 $R_g \langle m \rangle$ を測定し、その $\log R_g - 1/T$ を求めると図6に示すように(A), (B)の温度領域でアレニウスの関係を満足する結果を得た。この(A), (B)温度領域は第2章の温度領域と同じであり、ここで得られる活性化エネルギー $E_a \langle m \rangle_1$, $E_a \langle m \rangle_2$ とをまとめて表1に示す。

表 1. 溶解熱と成長の活性化エネルギー

温度領域	溶解熱 (kcal/mol)	活性化エネルギー (kcal/mol)
(A) $\leq 330^\circ\text{C}$	$\Delta H_1 \approx 5$	$E_{a\langle m \rangle_1} \approx 30$
(B) $\geq 340^\circ\text{C}$	$\Delta H_2 \approx 11$	$E_{a\langle m \rangle_2} \approx 20$

この結果は、 ΔH が大または小は、 E_a が小または大に対応し、触媒化学の反応等で論じられる反応熱と活性化エネルギーと同様のエネルギー関係を示し、エネルギー障壁図により説明された。

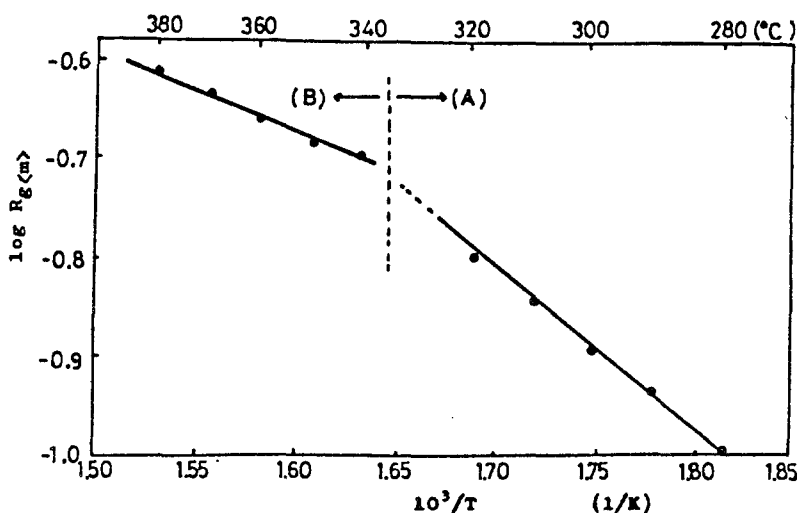


図 6. 成長速度のアレニウス・プロット
(KOH. $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, LiOH $2.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Delta T = 25^\circ\text{C}$)

(Ⅲ) (3)項の ΔT を変化させ、時間を1日~30日の範囲にとって種子結晶からの成長過程を調べる。図7と図8にその結果が示され、共に大きく二つの成長過程が示されている。これは使用した種子形態が一定の寸法条件であるため、図7の中に示すように四角柱状の形からZnOの各結晶面完成までの初期成長過程、結晶面完成後の後期成長過程の二つが示される。図8は同様の時間的経過で ΔT 依存性を示している。図7および図8からつぎの関係が求められる。

$$R_g \propto t^m \cdot \Delta T^m$$

初期成長は荒れた界面の成長で界面定数 m 、 n は $m_1 = \frac{1}{2}$ 、 $n_1 = 1$ となり、後期成長は平滑な面の成長で同様にして界面定数は $m_2 = \frac{1}{2}$ 、 $n_2 = 1.5 \sim 1.7$ となる。とくに n_1 と n_2 の値は従来の理論で解析されている rough surface および spiral step surface ($n_2 = 2$)の値とほぼ一致している。 n_2 の値のずれは本研究の結晶界面は多数の steps がみられ、相互の交差する荒れの効果によるものと考えられる。

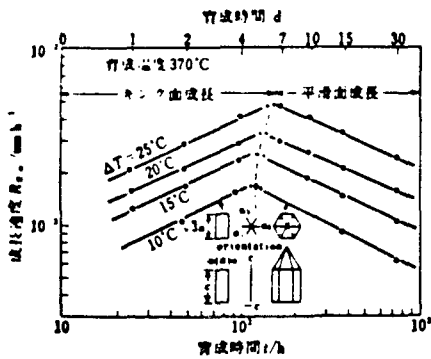


図7. 成長速度曲線
(KOH $3.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, LiOH $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

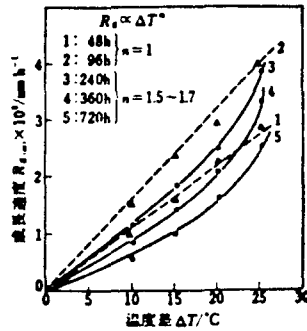


図8. 成長速度の ΔT 依存性

第5章 育成 ZnO 単結晶の結晶学的性質

本章では、水熱育成 ZnO 単結晶の様々な形態、晶癖をその育成条件との関連で結晶学的に検討を行う。このことは、当然第4章に記述したと密接な関係をもつことであるが、ここでは結晶の外形と構造的な面に着目して考察を行った。

本研究の水熱条件下において得られた ZnO 単結晶の一般的な形状は $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$ および $p\{10\bar{1}1\}$ 面で形成され、形態的に強い hemimorphism の特徴を示す。第4章で LiOH 添加による効果が速度論的に検討されたが、ここでは形態的にこれをまとめてみると表2の通りとなる。

表2. LiOH 添加が晶癖に及ぼす影響

条件	晶癖	結晶面の発達度	結晶性・劈開
LiOH 添加	ピラミッド型	$p\{10\bar{1}1\}$: 最大 $-c\{000\bar{1}\}$: 大 $+c\{0001\}$ および $m\{10\bar{1}0\}$: 小	良好 $\{10\bar{1}0\}$ で劈開
LiOH 無添加	柱状～針状	$m\{10\bar{1}0\}$: 最大 $p\{10\bar{1}1\}$ $c\{0001\}$ } 最小～不規則面	やや悪い (モザイク状になり易い) $\{10\bar{1}0\}$ と $\{0001\}$ で劈開

ZnO は極性結晶であり、形態的に大きく現われる c 面は、O 原子層面、 $-c\{000\bar{1}\}$ で、小さく現われる c 面は Zn 原子層面、 $+c\{0001\}$ であり、この決定は圧電効果によっても確かめられた。この $+c$ および $-c$ の極性面は酸による簡単な腐食試験でも容易に判定できる。すなわち、

+c面ではシャープな六角形の食像を、-c面ではブロードな六角形または円形の食像を示しその密度は-cの方が+cよりも 10^2 cm^{-2} 程度大きい。 $m\{10\bar{1}0\}$ 面に対しても同様の処理を行うと、その腐食像は錐状の形を示し、尖った頂部の方向が+c<0001>方向を示す。

ZnOで今一つの特徴的な形態は極性双晶である。これは典型的な鼓状の形態を示す。上記 $m\{10\bar{1}0\}$ 面における食像の結果を利用して、この極性双晶内部の方位関係にも適用して双晶構造の解明を行った。この観察結果をもとにして、無双晶種子からこの極性双晶を実験条件を設定して育成し、その発生要因を実証した。

第6章 育成 ZnO 単結晶の諸性質

本研究の最終目的は、ZnO単結晶の電気通信材料としての応用への端緒を開くことであり、その意味で、本章では本研究中に得られた単結晶の光学的、電気的性質のうちでも基礎的な諸定数の測定に重点をおき検討を加えた。

ZnOはZn過剰のn-type半導体として知られており、これまで述べてきた結晶成長、結晶学的性質、化学的な性質においても常にこの過剰Znが影響して議論の対象になっており、この物質の最も重要な量の一つである。 $Zn_{1+x}O$ の X_{Zn} の検出方法としてH. J. Engellによって提案された電気化学的測定法を採用した。その検出限界はppmオーダー(原子濃度 $10^{16} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)まで可能であり、この直接測定 of X_{Zn} 量と電気伝導の関係調べその結果を図9に示した。他の不純物量についても直接検出の分析法を適用し、その量と光学的性質(屈折率、光波吸収、色調)および電気的性質(主として導電率)についての関係を検討した。

屈折率はプリズムを作成し最小偏角法により求め、Liの外部からの拡散による屈折率変動が測定された。

圧電諸定数の測定結果は従来の報告値とほぼ同等であった。

第7章 結 論

本研究で得られた成果を要約して述べる。

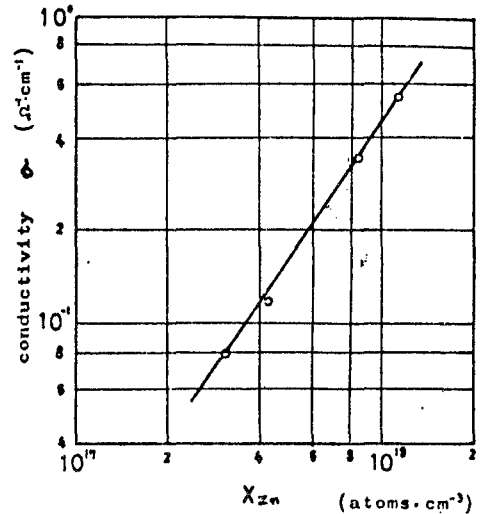


図9. 導電率の過剰Zn, X_{Zn} 依存性 (X_{Zn} :電気化学的測定法による直接検出量)

審査結果の要旨

酸化亜鉛は光導電性半導体または蛍光体として有用な電子材料の一つであり、電子写真、陰極線ルミネセンスで実用されているが、いずれも粉末を中心としたものである。一方、圧電性半導体として超音波増幅素子などの可能性が提案され、このため単結晶の育成方法およびその物性を明らかにすることが望まれていた。

そこで著者は水熱育成法による酸化亜鉛単結晶の育成の研究を進め、育成された結晶について物性を明らかにする努力を続けてきた。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は緒論である。第2章では酸化亜鉛単結晶の育成装置について述べている。この単結晶の水熱育成に必要なオートクレーブの設計について詳述している。またオートクレーブの構造に改良を加え、育成部に温度計を挿入し、育成温度を的確に測定できるよう工夫している。さらに、内壁の高濃度アルカリ溶液による腐食を検討し、育成結晶の汚染を防ぐための防食ライニング方式を明らかにしている。

第3章では、酸化亜鉛のアルカリ溶液に対する溶解度の測定を行い、溶解機構および溶解熱などについて考察し、育成条件の検討に備えている。

第4章では、水熱育成条件を明らかにするための検討結果を論じている。原料としては純粋な試薬の酸化亜鉛粉末を空气中で焼結したものを使い、種子結晶としては焼結体を核として成長させた結晶から適当に切りだしたものをを用いている。さらに前章の結果をもとにして、成長の律速パラメータとしてKOH溶媒に加えたLiOHの濃度を選び、いろいろな単結晶の育成を試みている。

第5章では、育成した単結晶の結晶学的な諸性質を論じている。LiOHを添加しないときは斜状ないし柱状となるが、添加するとピラミッド型となり、形態がかなり違ってくる。溶解部温度と育成温度の差を30℃以下とし、種子結晶のc軸が育成管の軸と平行になるように配置すれば、良質の結晶が得られることを明らかにしている。

第6章では、光学的、電気的性質の測定結果を示している。光学的性質としては光の吸収および屈折率を測定し、これらが不純物および熱処理で異なることを明らかにしている。

電気的性質としてはまず導電率と不純物Liおよび過剰の亜鉛の濃度との関係を測定し、導電率を下げるにはLiの拡散処理が有効であるが、それとともに移動度も低下することを明らかにしている。さらに誘電率の異方性および圧電諸定数が明らかにされている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は酸化亜鉛単結晶の水熱育成法について、オートクレーブの設計、原料の調整、育成条件の検討、育成単結晶の結晶学的、光学および電気的性質を一貫して研究し、多くの興味ある知見を加えたものであって、電子材料学へ寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。