溶質反応生成型フラックス法による ZnO 単結晶の合成

大里 齊・杉村 隆・遠藤 真生*

(名古屋工業大学 材料工学科)
(*現在：豊田自動車(株))

Growth of ZnO Single Crystals by Flux Method with Solute Generated by Reaction

Hitoshi OHSATO, Takashi SUGIMURA and Masao ENDO*

(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466
*Present: Toyota Motor Corporation)

Single crystals of ZnO were grown from molten ZnCl_2 in a wet nitrogen atmosphere and NaCl flux containing ZnCl_2 in wet air at 500°C. Mechanisms of the precipitation are as follows. On the surface of melts, ZnO formed by the hydrolysis of molten ZnCl_2 dissolves in the molten flux. As the hydrolysis proceeds, the concentration of ZnO in the flux reaches a super-saturation and then ZnO precipitate as single crystals. While the hydrolysis is continued, the ZnO dissolved may be supplied continuously to the ZnO single crystals. Granular crystals, prismatic crystals with pyramids, needle-like crystals, tabular crystals and radiatelamellar aggregates are obtained. The flux method supplying solute by such reactions is expected as a synthetic method of large single crystals.

[Received July 22, 1986]

Key-words : Zinc oxide, Zincite, ZnO, Single crystal, Growth, Flux method with reactions

1. 緒 言

単結晶の合成法の一つにフラックス法がある。従来のフラックス法には、温度降下法、蒸発法、温度差法などがあり、これらは、溶媒に溶質を溶解させ、過飽和状態から析出させる方法である^{1),2)}。本研究では、溶質を反応により生成させる過程を加味したフラックス法を検討した。単結晶合成方法のうち、反応を用いるものはいくつか存在する。その最も一般的な合成法は、気相反応法、気相分解法である¹⁾。又、フラックス法に類似した水溶液法の中にも、溶質を反応により生成させる過程を加味した溶液反応法がある。溶解度の小さい物質は、普通の溶解析出法では育成しにくいので、2種類の塩の水溶液を連結し、拡散により徐々に反応させて育成する。これが溶液反応法である¹⁾。本報告の溶質反応生成型フラックス法は、この溶液反応法と原理的に同じである。

紅亜鉛鉱 ZnO は、空間群 $P6_3mc$ 、六方晶系 ($a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$) に属し、ウルツ鉱型構造である。この構造は対称中心を持たない異極性を示し、(0001) は亜鉛 Zn が、(000 $\bar{1}$) は酸素 O が結晶表面に露出している³⁾。ZnO の利用は、顔料、ゴム加硫促進補助剤などの古典的なものから、圧電性、半導性、光導電性などを利用した圧電変換器、表面弾性波フィルター、パリスター、ガスセンサー、感光体などの電子セラミックス材料に至るまで多種多様である⁴⁾。

ZnO の単結晶は種々の方法で合成されている。液相

から成長させる方法には、水熱法⁵⁾やフラックス法^{6),7)}があり、気相からのものに気相法⁸⁾や、亜鉛やハロゲン化亜鉛の酸化あるいは加水分解などによって育成する気相酸化法^{9),10)}がある。本研究においては、熔融 ZnCl_2 の加水分解で生成した溶質を溶媒に供給するフラックス法により ZnO の結晶を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 合成方法

合成実験は、 ZnCl_2 単味で合成した場合と NaCl をフラックスに添加した場合の二通りで行った。 ZnO の原料には 1 級試薬の ZnCl_2 を、フラックスには特級試薬 NaCl を用いた。

ZnCl_2 単味で合成した場合には、出発試料として ZnCl_2 を白金るつば (容量 30 cc) に 3 g 計り取り、図 1 に示した電気炉中に白金線で吊した。800°, 500°, 370°C の各温度で湿った窒素雰囲気中で約 20 時間熱処理して合成した後、炉から取り出し室温まで空中放冷した。合成に用いた雰囲気炉は、棒状 SiC 発熱体 10 本を炉芯管のまわりに環状に配し、サイリスタレギュレーターを用い、PID 制御を行った。炉芯管の上下にコックのついたバイレックス製キャップをつけ、ガスを流せるようにした。湿った窒素雰囲気とするため、フラスコ中の水を通した窒素を炉内に導入した。窒素の流量は約 300 cc/min で行った。反応により生じたガスは、アス

Table 1. Experimental conditions, morphology of ZnO crystals obtained and their size.

Starting compositions (g) (mol %)				Temp. (°C)	Time (h)	Morphology of ZnO crystals obtained	Size mm
ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl				
3.0	0.0	-	-	800	20	Radiatelamellar aggregates	1.0
3.0	0.0	-	-	500	20	Prismatic crystals with pyramids	0.05-0.1
3.0	0.0	-	-	370	20	-----	-----
7.0	3.0	1	1	500	20	Granular crystals with pyramids and basal pedions	0.1-0.5
7.5	7.5	3	7	500	40	Prismatic crystals with pyramids and needle like crystals	0.1-0.5

Fig. 1. Electric furnace with wet nitrogen atmosphere.

ピレータで引く途中に水を入れたトラップを設け回収した。

ZnCl₂ に NaCl を添加して合成した場合には、表 1 に示した組成に調合し、アルミナ乳鉢で混合粉碎を行った。この出発試料を白金つばに入れ、前述の電気炉を用い空気雰囲気中で合成した。

白金つばから取り出した結晶は、水及びエチルアルコールでよく洗浄し、キャラクタリゼーションの試料に供した。

2.2 キャラクタリゼーション

析出相の同定には、粉末 X 線回折装置（理学電機製）を用いた。測定条件：Cu K α ，管電圧 40 kV，管電流 20 mA，時定数 1.0 s，走査速度 2°/min，スリット 1°-0.15 mm-1°，試料が少量のため無反射板（Si：単結晶板，東芝製）を用い，その固定は少量のエチルアルコールで行った。得られた結晶の定性分析は，X 線マイクロアナライザー（EPMA：日立製作所製 XMA-5 型）を用いた。形態は光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製 HXM-2 X 型）で観察した。自形を呈した結晶の面角は，複円反射測角器（日本地科学製）を用いて測角した。その結晶の理想形は高野のネットを用いて描いた¹¹⁾。

Fig. 2. Radiatelamellar aggregates of ZnO crystals grown from molten ZnCl₂ at 800°C (SEM photo.).

3. 結果及び考察

3.1 形態

各合成条件により析出した結晶の大きさ，形態を表 1 に示した。得られた結晶は，良好な自形を持ち，色は無色または淡黄色で透明であった。同定は，粉末 X 線回折によりいずれも ZnO であった。又，定性分析を EPMA により行ったが，Zn 及び O 以外の元素は検出されなかった。

まず，ZnCl₂ 単味を出発原料として，3 種の温度で合成した ZnO 結晶について述べる。ZnCl₂ の融点 365°C より少し高い 370°C で合成した場合は，ZnCl₂ の残留量が多く結晶は得られなかった。又，800°C で合成した場合は融液はほとんど無くなり，放射状に成長した直径約 1 mm の円板状に集合した結晶が析出した（図 2）。その一部には，0.5 mm 角大の単結晶の領域も存在した。これらの中間の温度 500°C で合成した場合は，無色に近い透明な良好な自形を持った単結晶が，るつば底に析出した。その形態は図 3 に示した。大きさは約 0.1 mm の粒状や板状の結晶が析出した。

次に，ZnCl₂ に NaCl を添加したフラックスから析出した ZnO 単結晶について述べる。育成温度は，ZnCl₂-NaCl 系相平衡図¹²⁾より決定した。この状態図より，ZnCl₂ と NaCl のモル比が 1：1 の組成のものは共融点（262°C）に近い組成であり，その液相温度は約 270°C である。一方，3：7 モル比組成の液相線の温度は約 490°C である。又，この系には，2 NaCl・ZnCl₂ 組成の

中間化合物が存在し、その分解溶融温度は 410°C である。以上の点から、育成温度は液相領域にあり、中間化合物が生成しない 500°C を選んだ。この温度は、前述の実験で最も良好な単結晶がえられた温度に相当する。

ZnCl_2 と NaCl のモル比が 1:1 組成で合成した場合

Fig. 3. Prismatic ZnO crystals grown from molten ZnCl_2 at 500°C . They have prisms $\{10\bar{1}0\}$, pyramids $\{10\bar{1}1\}$ and pedion $\{000\bar{1}\}$.

(b)

(a)

Fig. 4. Granular ZnO crystals grown from NaCl flux with ZnCl_2 at 500°C . The molar ratio of ZnCl_2 and NaCl is 1:1. They have characteristic large pyramids $\{10\bar{1}1\}$ and pedion $\{000\bar{1}\}$. Tabular crystals are rarely grown.

には、図 4 (a) に示したような結晶が白金るつば底部及び壁面に多数析出した。中には図 4 (b) に示したような良好な自形を呈す $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ 大の単結晶が得られた。錐面 $\{10\bar{1}1\}$ の発達した粒状結晶が多く、比較的小さいものに柱面 $\{10\bar{1}0\}$ の出た結晶も得られた。一方、 ZnCl_2 と NaCl のモル比が 3:7 で合成した場合には、白金るつばの底部に図 5 (b) に示したような $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ 大の柱面が比較的良好に発達し、錐面を持った良好な自形を呈した結晶、及び、長さ $0.1\sim 0.2\text{ mm}$ の針状結晶 (図 5 (a)) が析出した。これらの針状結晶は恐らく異なった成長条件によるものである。 ZnCl_2 - NaCl 系状態図¹²⁾によればこの組成は NaCl の液相線に近く、 ZnCl_2 が加水分解され減少すると NaCl の結晶と液相の二相共存領域に入り、溶解度が減少し、柱状結晶が析出したものと考えられる。

ZnCl_2 に NaCl を添加した場合の方が、 ZnCl_2 単味で合成した場合より良好な自形を持った単結晶が得られた。その理由は、融液の量が増えたこと、及び ZnCl_2

(b)

(a)

Fig. 5. Prismatic ZnO crystals grown from NaCl flux with ZnCl_2 at 500°C . The molar ratio of ZnCl_2 and NaCl is 3:7. They have characteristic large prisms and medium size pyramids. Some crystals have pedions $\{000\bar{1}\}$ and $\{0001\}$. Many needle like crystals are also precipitated in the bottom of the crucible.

Fig. 6. Ideal form of ZnO single crystal obtained.
 $m: \{10\bar{1}0\}$, $p: \{10\bar{1}1\}$, $c: \{0001\}$, $c': \{000\bar{1}\}$.

に NaCl を添加することにより, ZnCl_2 の加水分解反応 (後述) が抑えられ成長速度が遅くなり安定成長したためと考えられる。ZnO は異極性であるため, 自形を持つ結晶は, c 軸の+側と-側で出現する面が異なる。その晶相は, 六方異極半面像である。るつぽからの成長は, +側に伸び, +側の錐面 $\{10\bar{1}1\}$ がよく出現し, その先端に底面 $\{0001\}$ を持つものも存在した。又, -側は底面 $\{000\bar{1}\}$ の出現したものもあるが, 一般的に良好な面を持たず不定な形をしていた。面角測定の結果, 柱面 $\{10\bar{1}0\}$ と錐面 $\{10\bar{1}1\}$ とのなす角は, 約 28° であった。この値は, 文献値と良く一致した¹³⁾。得られた ZnO の理想形を図 6 に示した。

3.2 析出機構

ZnCl_2 単味からの合成の場合も, NaCl をフラックスに添加して合成した場合にも, ほとんど同じ析出機構と考えられる。出発原料の ZnCl_2 は, 液相表面で気相中の H_2O により加水分解され, 次式に従って, ZnO が生成する。

この反応により生成した ZnO は, ZnCl_2 融液, 又は, NaCl と ZnCl_2 の混合融液に溶け込み, ZnO が過飽和に達した時点で ZnO 結晶の析出が始まる。融液の表面での反応は続き, ZnO が連続的に融液に供給され, 析出した ZnO 結晶の育成に使用される。(1) 式の反応を左右する因子には, 次のようなものが考えられる。①合成温度, ② H_2O の供給量, ③ ZnCl_2 と NaCl の割合, ④るつぽの形態 (液面の面積), ⑤フラックスの蒸発。次にこれらの因子について検討する。まず, 温度による反応の進み方を ZnCl_2 単味で合成した結果から検討した。800°C で合成した場合は, ZnCl_2 の沸点 730°C より高いので (1) 式の反応が速く進み ZnO の供給量が増加し, 放射状に集合した板状結晶として晶出した。一方, ZnCl_2 の融点は 365°C で, この温度より少し高い 370°C で合成した場合は, 結晶が得られず, ZnCl_2 が多く残留していたことから, 加水分解があまり進まなかったと考えられる。その中間の 500°C では良好な単結晶が得られたことから, この反応が適度に生じ, 溶質の供給のバランスが良好であったことを示す。したがって, ZnCl_2

からの ZnO の合成には, 500°C 近傍の温度が適していることが明らかとなった。第二の H_2O の供給量も反応速度に影響を与える。本実験の場合には, 一定量の水蒸気を供給した。第三の ZnCl_2 と NaCl の割合は, 二点で検討した。NaCl 添加量が多い方が柱面を伴った良好な結晶が得られたことは, この反応が緩やかに生じていることを示す。すなわち, NaCl の添加量が増すほど (1) 式の反応が抑えられ, ZnO の供給が少なくなるのであろう。第四のるつぽの形態は, すべて同型のものを用いたので同一条件である。第五のフラックスの蒸発については今回は検討しなかった。 H_2O の供給量, NaCl の添加量, フラックスの蒸発量について詳しい検討が成されれば, (1) 式の反応が制御され, 析出結晶の形態・大きさ・量を変え得るであろう。合成時間は, 次のように経験的に決めた。(1) 式の反応が進んで過飽和に達する時間は溶媒の量に依存する。本実験の場合過飽和に達し, ある量の結晶が析出するに要する時間を考慮して合成時間を決めた。得られた多くの結晶は, 融液中で生成したものであるが, 白金るつぽ中の生成場所によっては, 気相反応法で生じた結晶も含まれている可能性がある。合成の末期の融液の量が少なくなった時に, (1) 式の反応で生じた ZnO が融体を介せず直接結晶に供給されることも起こり得ると考えられる。

3.3 溶質反応生成型フラックス法について

本フラックス法は, 従来の方法と異なり溶質を反応により生ぜしめ, 溶媒に供給するところに特色がある。この方法を, 著者らは, 溶質反応生成型フラックス法と名付け, 従来の方法と区別した。すでに著者らは, この析出機構で生成した CaO 及び Ca_4PtO_6 について報告した^{14)~16)}。 CaO の合成では, 出発原料に CaCl_2 を用い, 湿った空気を通し 800°C~1400°C の温度で加水分解 (2) 式を生ぜしめ, 前項で述べた析出機構で CaO 単結晶を得た¹⁴⁾。

また, Ca_4PtO_6 の単結晶は, この化合物の分解温度が 1035°C であるので, その温度以下で CaCl_2 を出発原料とした場合に CaO 単結晶と共存して得られた。 CaCl_2 の加水分解 (2) 式により生じた HCl により Pt が塩化白金として溶解され, これが加水分解により酸化物となり, Ca_4PtO_6 化合物が生成した¹⁵⁾。

以上が溶質反応生成型フラックス法の例であるが, 従来のフラックス法の中にもこれに類似した例が存在する。本研究の場合には, 溶質全部を反応により生成するものであるが, 溶質の一部を反応により生成する例として, 著者らが先に報告した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2$ ブロンズの合成がある。このブロンズはフラックスに水晶石 (Na_3AlF_6) を用い, 溶質として TiO_2 を溶解させて得られた¹⁷⁾。この合成中, フラックスの一部が水蒸気で加

水分解され、 Na_2O 及び Al_2O_3 が溶質として供給されブロンズが生成したものと考えられる。同様の例として住吉ら¹⁸⁾及び進藤ら¹⁹⁾の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の合成がある。

フラックス法で大きな結晶の育成を試みる場合、母剤の供給が問題となる。一般的には温度勾配法を用いて高い温度の部分に母結晶を置き徐々に溶解させ、低温側に置いた種結晶に析出させる。母剤が同じ融体の中に置かれているために、その溶解量をコントロールすることが問題となっている。本法の場合、反応により溶質が生成されるため、その反応をコントロールしてやれば必要量の溶質の連続的な供給が可能となる。この溶質の供給方法を積極的に利用することにより、将来より大きな結晶の育成が期待される。

4. まとめ

本報告では、単結晶の合成方法として、フラックス法のうち、反応を介して溶質を供給する方法を溶質反応生成型フラックス法としてまとめた。今までに、本方法による CaO 及び Ca_3PtO_8 の単結晶合成を報告したが、本研究では ZnO の単結晶を合成した。その析出機構は、次のようである。 ZnCl_2 融体の加水分解反応により生じた ZnO が、フラックスに溶質として溶解し、過飽和状態に達した後、 ZnO が析出する。この反応は連続的に生じるので、溶質は連続的に供給され、結晶が成長する。 ZnCl_2 の融点は 365°C であり、沸点は 730°C であるので、その中間の 500°C で良好な ZnO 単結晶が得られた。この結晶は異極性結晶であるので、 c 軸の+方向と一方向の錐面の形態が異なった六角柱状結晶や板状結晶が得られた。 ZnCl_2 単味からの合成より、 NaCl をフラックスとして用いて合成した場合の方が、良好な単結晶が得られた。今後、この溶質反応生成型フラックス法で、反応をコントロールすることにより溶質の供給量を加減す

れば、任意の大きさと形態の ZnO 単結晶を得ることが可能となるであろう。

文 献

- 1) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, “結晶工学ハンドブック”, 共立出版 (1971) p.155-282.
- 2) B.R. Pamplin, “Crystal Growth”, Pergamon Press, Oxford (1975).
- 3) C. Klein and C.S. Hurlbut, “Manual of Mineralogy”, after J.D. Dana, 20th ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- 4) 白崎信一, セラミックス, 18, 918-26 (1983).
- 5) R.A. Laudise, E.D. Kolb and A.J. Caporaso, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 9-12 (1964).
- 6) H. Hashimoto, F. Hayashi, S. Nakajima, T. Mizuno, T. Uematsu, K. Muramatsu, M. Shiota and M. Shimazu, *J. Crystal Growth*, 60, 159-62 (1982).
- 7) J.W. Nielsen and E.F. Dearborn, *J. Phys. Chem.*, 64, 1762-63 (1960).
- 8) K. Matsumoto, K. Konemura and G. Shimaoka, *J. Crystal Growth*, 71, 99-103 (1985).
- 9) T. Takahashi, A. Ebina and A. Kamiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 560-61 (1966).
- 10) M. Hirose, Y. Furuya and J. Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9, 726-27 (1970).
- 11) 日本鉱物学会編, “実験鉱物学”, 共立出版 (1966) p.202-05.
- 12) N.N. Evseeva and A.G. Bergman, “Phase Diagrams for Ceramists”, Vol. II, Ed. by E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie and M.K. Reser, The American Ceramic Society (1969) Fig. 3106.
- 13) E.S. Dana, “The System of Mineralogy, Descriptive Mineralogy”, 6th ed., John Wiley & Sons, New York (1915) p.208.
- 14) H. Ohsato, T. Sugimura and K. Kageyama, *J. Crystal Growth*, 48, 459-63 (1980).
- 15) H. Ohsato, T. Sugimura and K. Kageyama, *J. Crystal Growth*, 51, 1-5 (1981).
- 16) H. Ohsato and T. Sugimura, *J. Crystal Growth*, 57, 603-04 (1982).
- 17) 杉村 隆, 大里 齊, 山口洋之, 窯協, 87, 198-204 (1979).
- 18) 住吉義博, 西村正美, 第24回人工鉱物討論会講演要旨集, 89-90 (1979).
- 19) 進藤 勇, 坂内英典, 渡辺昭男, *ibid.*, 91-92 (1979).