

マイクロ LFB 超音波材料解析システムの ZnO 単結晶評価への応用

Evaluation of Elastic Inhomogeneity in ZnO Crystals by Means of the Micro-LFB Ultrasonic Material Characterization System

吉田 翔†, 大橋 雄二, 荒川 元孝, 櫛引 淳一, 坂上 登 (東北大院 工)
Sho Yoshida, Yuji Ohashi, Mototaka Arakawa, Jun-ichi Kushibiki and Noboru Sakagami (Tohoku Univ.)

We evaluated elastic homogeneities of ZnO single crystals by means of a micro-LFB ultrasonic material characterization system with an improved spatial resolution. We prepared four small ZnO single crystal specimens, with (100), (001), and (101) surfaces, grown by the hydrothermal synthesis method. LSAW velocity distributions were measured at 225 MHz for each crystalline plane and cross-sectional surfaces of these specimens, resulting in detailed information associated with the crystal growth processes and conditions. This information could be fed back to improvement of the crystal quality. We also could prepare a standard specimen of YX-ZnO uncoupled with the piezoelectricity for the system calibration.

1. まえがき

直線集束ビーム超音波材料解析 (Line-Focus-Beam Ultrasonic Material Characterization: LFB-UMC) システム[1, 2]は、水を負荷した試料表面を伝搬する漏洩弾性表面波 (LSAW) の伝搬特性 (位相速度、伝搬減衰) を計測するシステムである。本システムを開発途上の小さい結晶や急峻な特性分布がある試料に対して適用可能にするため、空間分解能を向上させたマイクロ LFB デバイスを開発した[3]。筆者らは本システムを ZnO 単結晶の抵抗率評価に用いることを目指している[4]。一般に ZnO 単結晶は育成過程で抵抗率分布が生じることが知られており、その制御が重要な課題となっている。

本稿では、水熱合成法で作製した ZnO 単結晶に対してマイクロ LFB-UMC システムによる LSAW 速度分布測定を行い、結晶成長の過程における抵抗率の変化を検討する。またその評価手順において重要なシステム校正のための標準試料の選定について検討する。

2. 標準試料の検討

LSAW 速度の絶対値を得るには標準試料を用いた校正を行う必要がある[5]。標準試料は基本的にすべての音響関連物理定数を決定し、LSAW 速度の計算値を求めることができる試料を指す。しかし、現状において ZnO 単結晶内には抵抗率分布があるため、正確な定数を決定するのが困難である。そこで、抵抗率に関係ない (圧電性が関与しない) 伝搬モードのみを利用した標準試料を作製し、簡易的に校正を行うことを考える。圧電性が関与しないモードは Y-cut X 軸伝搬 (YX-) LSAW で、弾性定数 c_{11}^E 、 c_{12}^E 、密度 ρ のみ関与する。これらの定数は Y-cut 試料のバルク波音速のみで決定できるため容易に標準試料にできる。以上より Y-cut ZnO を標準試料とし YX-LSAW モードを利用する。

標準試料の適正を検討するため、水熱合成法で作製した ZnO 単結晶を 4 個 (#1~#4) 用意し、

圧電が関与しない YX-LSAW 速度と圧電が関与する Y-cut Z 軸伝搬 LSAW (YZ-LSAW) 速度から標準試料の比較を行った。文献[6]の音響関連物理定数を用いて高抵抗の場合 (圧電あり)、低抵抗の場合 (圧電なし) に対して計算した ZnO 単結晶の各面の LSAW 速度を Table I に示す。測定値の再現性は、 $\pm 2\sigma = \pm 0.2$ m/s、絶対精度は ± 0.4 m/s である。

YZ-LSAW 速度は、2649 m/s の高抵抗な試料 #1、#3、#4 と 2618 m/s の低抵抗な試料 #2 の間で 31 m/s の大きな差があった。それに対し YX-LSAW 速度は、すべての試料で抵抗率に関係なく 0.8 m/s 以内で一致した。以上より YX-LSAW は校正のためのリファレンスとして適しているといえる。標準試料には YZ-LSAW、YX-LSAW どちらにおいても速度変動の小さい試料 #1 を用いた。

Table I. Calculated LSAW velocities using the published constants[6]

| Cut & prop. | LSAW Velocity [m/s] | |
|------------------------|---------------------|---------|
| | $e \neq 0$ | $e = 0$ |
| Z-cut | 2673 | 2616 |
| Y-cut Z-prop. | 2645 | 2616 |
| Y-cut X-prop. | 2632 | |
| 28.39° Y-cut 90X-prop. | 2785 | 2712 |
| 28.39° Y-cut X-prop. | 2632 | 2617 |

2. ZnO 単結晶の LSAW 速度分布

水熱合成法にて作製した ZnO 単結晶はそれ自体に成長過程の情報が含まれているため、結晶内部の抵抗率変化をとらえることができれば、結晶成長開始時から途中経過を含めた情報を得ることができる。詳細な速度分布を把握するため、試料 #3 に対し周波数 225 MHz で各面の LSAW 速度の二次元分布を測定した。 $\pm c$ 面 (Z-cut) は光学研磨を行う前後、 p 面 [(101) 面] は自然面のみで十分平坦である面を 3 つ、 m 面 (Y-cut) は光学研磨を施した 6 面を測定した。測定結果を Fig. 1 に示す。

計算値と測定結果を比較すると、光学研磨前の $+c$ 面は LSAW 速度が 2672 m/s で高抵抗であ

る。研磨後[Fig. 1(a)]は中心部分が研磨前と同様に 2672 m/s と高いが周辺の p 面に近い領域では LSAW 速度が低下している。 $-c$ 面は光学研磨前は 2617 m/s であり低抵抗である。研磨後[Fig. 1(b)]は中心部分は 2617 m/s のまま低いが周辺の m 面に近い領域で LSAW 速度が高く(50 m/s ほど)なっている。Fig. 1(c)に示す p 面は光学研磨を行っていないので LSAW 速度分布が大きい、2710 m/s と低く低抵抗である。他の p 面も同様である。 m 面の LSAW 速度は 2649 m/s と高いが p 面に近い部分(Fig. 1(d)中の $x=4.0$ mm 付近)のみ LSAW 速度が低下している。他の m 面も同様の傾向を示している。

結晶の内部を観察するため、試料#4 の $-c$ 面を 0.3 mm ほど研磨した断面に対する LSAW 速度の二次元分布を測定した。Fig. 2 に研磨後の $-c$ 面の結果を示す。研磨前の $-c$ 面は全面にわたって 2617 m/s と低抵抗であったのに対して、研磨後では、種結晶である中心付近の LSAW 速度は 2672 m/s 程度で高いが、その周りは 2617 m/s 程度まで低下し、さらにその周りは再び 2672 m/s [$+c$ 面(高抵抗)における LSAW 速度値 2672 m/s と同値]まで上昇する傾向を示している。

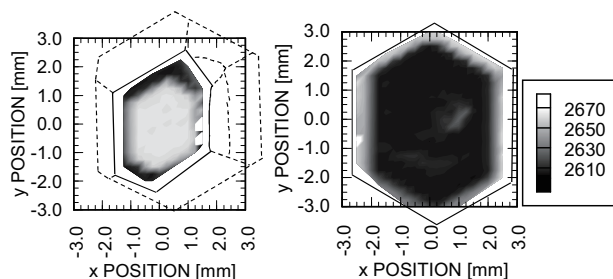
4. 検討

試料#3 と#4 が同様な成長過程を経ているとすれば、Fig. 1 および Fig. 2 の結果は高抵抗の種結晶の周りに比較的low抵抗な部分が先に成長し、その後 m 面と $+c$ 面の成長領域だけは高抵抗な部分が成長し、 p 面と $-c$ 面の成長領域はそのまま低抵抗な部分が成長し続けたことを示している。Fig. 1(a)での急峻な LSAW 速度の変化は、 $+c$ 面の高抵抗な成長領域から p 面の低抵抗な成長領域にかけて急峻に変化する境界となっていることを示している。同じように p 面と m 面の境界では低抵抗から高抵抗に、 m 面から $-c$ 面の境界では高抵抗から低抵抗に急峻に変化していると考えられる。

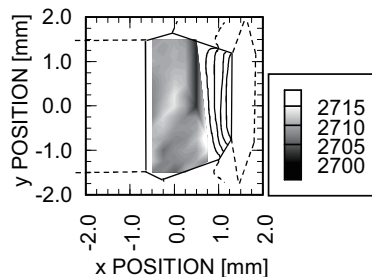
以上のような抵抗率の分布は、結晶育成の前半と後半の育成条件(溶液濃度、温度分布など)の変化を反映していると考えられる。

5. あとがき

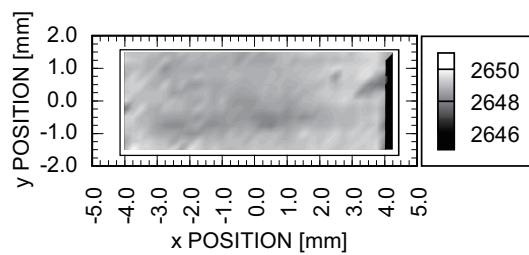
本稿では、マイクロ LFB 超音波材料解析システムを用いて水熱合成法で作製した ZnO 単結晶の抵抗率分布を調べ、結晶の成長過程の情報を得た。また LSAW 速度の絶対値を得るため、ZnO 単結晶の標準試料を検討し、圧電に関与しない YX-LSAW を標準試料とした。ここで得られた抵抗率分布を踏まえて試料の準備を行い、より正確な定数決定を行う予定である。



(a) $+c$ -plane after polish (b) $-c$ -plane after polish



(c) p -plane



(d) m -plane

Fig. 1. LSAW velocity distributions of ZnO specimen at 225 MHz.

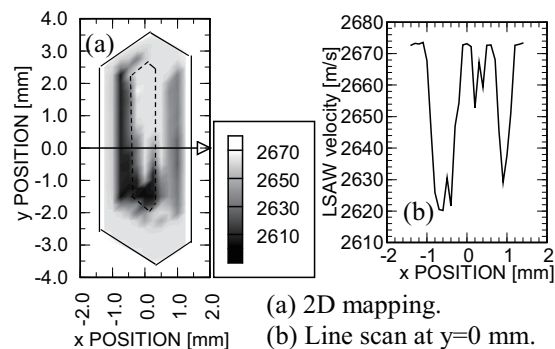


Fig. 2. LSAW velocity distributions for $-c$ plane of ZnO specimen at 225 MHz.

引用文献

1. J. Kushibiki and N. Chubachi: IEEE Trans. Sonics Ultrason. **SU-32** (1985) 189.
2. J. Kushibiki et al.: IEEE Trans. UFFC **49** (2002) 99.
3. J. Kushibiki et al.: Appl. Phys. Express **2** (2009) 086501.
4. J. Kushibiki et al.: Appl. Phys. Express **2** (2009) 026501.
5. J. Kushibiki and M. Arakawa: IEEE Trans. UFFC **45** (1998) 421.
6. R. T. Smith: J. Acoust. Soc. Am. **45** (1969) 105.