ZnO の焼結における雰囲気酸素圧の影響

小 松 和 蔵・守 吉 佑 介

(東京工業大学)

The effect of oxygen pressure on sintering of zinc oxide

By

Wazo KOMATSU and Yusuke MORIYOSHI

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

The effect of oxygen pressure on sintering of zinc oxide has been investigated by measuring isothermal shrinkage of compacts at 750° and 850°C. The sinterability was proportional to $P_{O_2}^{-1/5.4}$ at 750°C in oxygen atmosphere ($P_{O_2} > 2.5 \times 10^{-2}$ torr) and to $P_{O_2}^{-1/5.4}$ at 850°C in $P_{O_2} > 3 \times 10^{-3}$ torr. The result indicates that the sintering process is controlled by diffusional transfer of interstitial zinc ions. In the lower oxygen pressure, the sintering rate was independent of the pressure. This result was explained by the cooperation of two different mechanisms, i.e., diffusional transfer of interstitial zinc ions and lattice formation process between interstitial zinc and oxygen.

[Received June 7, 1971]

1. 緒 言

ZnO の焼結における 雰囲気の影響が 試料によってまちまちの結果になることが Roberts ら¹⁾の研究で知られている。この原因は ZnO の焼結性が出発物質中の不純物などによってきわめて敏感に影響されるためであろう。したがって ZnO の焼結機構を解明するためには高純度の試料を多量につくり、不純物の影響、雰囲気の影響などについて順次系統的に研究する必要がある。このような観点からわれわれは、高純度の ZnO に不純物をドーピングした試料の焼結性について、すでに報告²⁾した。

その研究においては ZnO の焼結性が格子間亜鉛イオンの物質移動によって支配されることを格子欠陥理論の立場から、すなわち、低および高原子価の酸化物のドーピングによって増加もしくは減少する格子間亜鉛イオンの濃度と焼結性との関連性から推論した。格子間亜鉛イオンの濃度は雰囲気酸素圧と平衡関係にあるので、この推論をさらに明確にするため広い範囲に雰囲気酸素圧を変えて研究した。

ZnO では (1), (2) 式で示す解離平衡が成立し、

(1) 式の場合、質量作用の法則から

$$X_{\text{Zn}^{\circ}} \times X_{\ominus} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = K \quad (3)$$

がえられる。ここで $X_{\text{Zn}^{\circ}}$ 、および $X_{\ominus}$ はそれぞれ格子間亜鉛イオンおよび自由電子の濃度、 K は平衡定数を示

す。 $X_{\text{Zn}^{\circ}} = X_{\ominus}$ であるから、格子間亜鉛イオン濃度は酸素圧 P_{O_2} と (4) 式の関係にある。

$$X_{\text{Zn}^{\circ}} = \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (4)$$

同様の手続で (2) 式の解離平衡では、

$$X_{\text{Zn}^{\circ}} = \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (5)$$

(4), (5) 式から、もし ZnO の焼結性が格子間亜鉛イオンの物質移動によって支配されるなら、その焼結性は酸素圧に対して $-1/4$ 乗ないし $-1/6$ 乗に比例すると考えられる³⁾。

2. 実 験

2.1 試料

市販特級塩基性炭酸亜鉛 ($5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) を真空中 (10^{-3} torr) 300°C, 30 時間処理して ZnO をつくった。これを 500°C, 3 時間空気中で処理し、さらに 700°C で 1.5 時間空気中で処理して試料とした。電子顕微鏡観察によれば粒径は 0.2μ 以下で形状は丸味をおびた球形に近いものであった。

錠剤の作製にはプレスを用い、ZnO 試料約 800 mg に 1 t/cm^2 の荷重を加え直径 10 mm, 厚さ 4 mm の錠剤に成形した。焼結前の錠剤の密度は理論密度のほぼ 50% であった。この錠剤を焼結における収縮率測定と 950°C, 5 時間空気中で焼結して電気伝導度測定の試料とした。

2.2 実験方法

Fig. 1. Apparatus for measuring shrinkage.

収縮の測定には差動偏位測定器を用いて行なったが、その詳細についてはすでに報告⁴⁾したので本報では省略する。その収縮測定装置を図-1に示した真空系に接続して、750°と850°Cにおける錠剤試料の収縮をいろいろな酸素圧のもとで測定した。焼結を行なう前に試料の吸着水および吸着ガスの除去のため、常温において 10^{-6} torrで30分間排気処理を行なった。その後、所定の酸素を導入した。

加熱は次のように行なった。所定温度に到達する時間をはやくするため焼結温度より約300°C低い温度で予備加熱を行ない、その後電気炉の所定温度の部分に導入した。所定温度に達するまでにおこる収縮は無視できるほど小さかった。また所定温度に達するまでの時間は2分程度であった。温度の測定には白金-白金・ロジウム(13%)熱電対を用い温度は所定温度に対して $\pm 1^\circ\text{C}$ に保った。収縮の測定はレコーダーにより自動記録した。収縮の基準になる初期の厚さ L_0 には温度が所定温度に到達したときの厚さを用いた。この厚さはマイクロメーターにより常温で測定した値を基準として、所定温度に到達したときのレコーダーの読みから求めた。真空度の測定には回転マクレオード真空計および水銀マノメーターを使用した。低圧実験の場合、水銀蒸気を除去するため液体窒素トラップを用いた。

2.3 電気伝導度測定

ZnOにおいて格子間亜鉛イオン濃度および自由電子濃度と雰囲気酸素圧との平衡関係についてはすでにのべた。したがって電気伝導度を測定することによって、それらに関する知見をうることができる。測定はすでに報告⁵⁾したように2端子法でおこなった。回路の電源には乾電池を用い、錠剤はおもりの重量により白金電極の上下よりはさみ固定した。測定には試料の抵抗の時間変化を予備実験によりしらべ、一定温度平衡到達後に測定した。

3. 実験結果と考察

焼結における雰囲気の影響を研究する場合、雰囲気酸素と被焼結体との平衡がごく短時間のうちに達成される

Fig. 2. Responsibility of resistance of ZnO compact to oxygen pressure.

Fig. 3. Effect of oxygen pressure on conductivity of ZnO.

のか、平衡に達するまでの時間が長く、その過程が焼結過程と平行して同時におこるのが問題となる。これを調べるために雰囲気酸素圧を変えた場合の電気伝導度 σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)の時間変化を測定した。

図-2には未焼結ZnO錠剤を750°Cに制御した伝導度測定セル中に導入し、雰囲気圧をいろいろに変化させた場合の抵抗値と時間との関係を示した。初めの大きな抵抗値の減少は錠剤の温度上昇ならびに焼結によるものと考えられる。図からわかるように雰囲気圧を変えたときの抵抗値は急激に変化し、短時間にほぼ一定値に収束することがわかる。このことからZnOと雰囲気酸素との平衡がすみやかに達成され、格子間亜鉛イオンの濃度が雰囲気酸素と平衡状態を保ちながら焼結が進行すると推論した。

750°Cにおける伝導度と酸素圧との関係の対数プロットを図-3に示した。良く直線上にのることがわかり、その勾配は $-1/5$ 、つまりその酸素圧依存性は $-1/5$ に比例して変化することがわかる。この値は緒言でのべた(1),(2)式で示される酸素圧依存性のちょうど中間の値であった。つまり(1),(2)式が同時におこっていると考えられる。

850°Cについても同様の測定を試みたが、酸素圧の低い領域では試料の電気抵抗が非常に小さくなり、使用し

Fig. 4. Conductivity of ZnO as a function of temperature.

た装置では十分正確に測定できなかった。酸素圧が十分高いと電気抵抗が大きく測定可能であるので 685°~850°C の温度範囲, 40 torr O₂ 中で電気伝導度の温度依存性を測定した (図-4)。図からわかるように測定温度範囲で直線関係が成立する。このことは 850°C でも 750°C の場合と同様の酸素圧依存性を示すと考えられる。図の直線の勾配からえられる見掛けの活性化エネルギーは 26.3 kcal/mol であった。この値は 600°K 以上の温度で 16.4 kcal/mol となると報告している Haufler⁶⁾ の値より大きく、この差異が試料および処理条件の違いによるものかどうか明確でない。

雰囲気酸素圧をいろいろに変えた場合の 750°C および 850°C における収縮率と時間との関係を図-5, 6 に示した。750°C, 850°C いずれの場合も曲線の形は似ており、どちらも酸素圧が低くなるほど収縮率が大きく焼結性が良くなってゆくことがわかる。750°C での酸素圧依存性は 2.5×10^{-2} torr O₂ より低い酸素圧でほとんどなく、その値より高い酸素圧で著しくなる。850°C でも同様の傾向があるが、これら焼結性と酸素圧依存性に関する考察は後に述べる。

焼結における酸素圧依存性を定量的に検討するためには、収縮率のデーターがどのような速度式でよくあらわされるかを十分検討する必要がある。われわれは ZnO 錠剤の初期焼結の研究において、収縮率測定と平行させ

Fig. 5. Linear plots of shrinkage for sintering of ZnO compacts at various oxygen pressures.

Fig. 6. Linear plots of shrinkage for sintering of ZnO compacts at various oxygen pressures.

て、錠剤断面の電子顕微鏡観察をおこなった。その結果、いわゆる両対数プロットが直線からズレる部分に著しい粒成長があることを確認した。そして粒成長を考慮して新しい速度式およびその良い近似 (6) 式を提出し⁴⁾、錠剤焼結のデーターが初期から直線であらわされることを示した。

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K^{0.31} \times \frac{t^{0.31}}{(1 + kt^{1/5})^{1.24}} \equiv K^{0.31} g(t) \dots (6)$$

ここで、 $K = K_1 r a^3 D / k_b T r_0^4$ で、 K_1 : 定数、 r : 表面張力、 a^3 : 格子点体積、 D : 拡散定数、 k_b : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 r_0 : 初期の粒径である。 k は電子顕微鏡観察よりえられる定数で⁴⁾、0.15 (750°C)、0.76 (850°C) である。われわれはこの (6) 式を用いて実験結果を整理し、ZnO の焼結における雰囲気酸素圧の影響について検討した。

750°C における (6) 式の収縮率と $g(t)$ との関係を図-7 に示した。いずれの場合もよい直線であらわされ、雰囲気酸素圧が低くなるにつれて収縮率が大きくなり焼結性がよくなることがわかる。850°C における (6) 式の収縮率と $g(t)$ との関係を図-8 に示した。一般に初期焼結での収縮率は 4~5% であると報告⁷⁾ されているが、図からわかるようになりに収縮率の高いところまで直線になり、酸素圧が低くなるにつれて収縮率が大きく焼結

Fig. 7. Correlation between $\Delta L/L_0$ and $g(t)$ of equation (6) for ZnO compacts.

Fig. 8. Correlation between $\Delta L/L_0$ and $g(t)$ of equation (6) for ZnO compact.

Fig. 9. Effect of oxygen pressure for sintering of ZnO compacts.

Fig. 10. Effect of oxygen pressure for sintering of ZnO compacts.

性がよくなることからわかる。これら直線の勾配は(6)式からわかるように焼結の速度定数 K の 0.31 乗になるので、勾配より K が求まる。一定温では K の中に含まれる表面張力、拡散の活性化エネルギーなどのうち、物質移動にあずかる格子間亜鉛イオンの濃度のみが雰囲気酸素圧に依存すると考えられるから、 K と雰囲気酸素圧とをプロットすることによって、緒言で述べた焼結の酸素圧依存性に関する情報をうるができる。勾配からえられる速度定数 K と酸素圧との関係を 750°, 850°C について図-9, 10 に示した。

750°C の場合、 2.5×10^{-2} torr 以上の高い酸素圧の領域で酸素圧依存性があり、その部分の勾配を最小 2 乗法で求めると $-1/3.4$ となる。つまり焼結性が酸素圧の $-1/3.4$ 乗に比例して変化する。この値は電気伝導度における $-1/5$ 乗とは少し異なり(4)式で示された $-1/4$ 乗に近く、焼結の酸素圧依存性が(1)式の解離で生成される格子間亜鉛イオンの物質移動によって支配されることを示すと考えられる。

850°C では 3×10^{-3} torr より高い酸素圧の領域で酸素圧の $-1/5.4$ 乗に比例する。この値は(4)式の $-1/4$ 乗より大きく、電気伝導度の $-1/5$ 乗と(5)式の $-1/6$ 乗とのほぼ中間の値であり、焼結の酸素圧依存性が(1)、(2)式のうち(2)式の方の寄与によって大きく影響されることを示している。

750°, 850°C いずれの場合も 2.5×10^{-2} , 3×10^{-3} torr より低い酸素圧の領域では焼結性が酸素圧に依存しなくなる。電気伝導度の測定結果が、これらの酸素圧領域においても酸素圧の $-1/5$ 乗に比例するので、格子間亜鉛イオンの濃度も酸素圧の低下とともに増加するはずであり、もしも ZnO の焼結が格子間亜鉛イオンの物質移動により支配されるという焼結の律速過程が変わらなければ、焼結性も電気伝導度の場合と同じように酸素圧に依存するであろう。われわれは次にのべるように ZnO の焼結がどのように進行するかを考えた結果、焼結性が酸素圧に依存しなくなる理由を焼結の律速過程が変わるためではないかと推論した。

ZnO の焼結は (i) 格子間亜鉛イオンが粒界拡散⁽¹⁾(支配的)および表面拡散とによって結晶粒界間のクビレ部分に拡散する。(ii) 酸素はクビレ部分以外の表面で脱離しガス中を拡散して、クビレ部分で $\text{Zn}^\circ + \ominus + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ または $\text{Zn}^\circ + 2\ominus + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ の反応により格子形成をおこない、クビレ部分が成長して焼結が進行する。酸素圧が高い領域では電気伝導度および焼結の酸素圧依存性の結果から考えて (i) の過程が支配的に焼結に関与する。酸素圧が低くなると焼結の酸素圧依存性がなくなるのは、雰囲気酸素圧が低くなればなるほど格子間亜鉛イオンの濃度は、(1),(2)式の反応が右に進行して増加するが、一方、逆にクビレ部分で格子形成にあずかる (ii) の過程がおそくなり、律速過程が (i) から (ii) に移行することが考えられる。このように考えてゆくと Gray⁸⁾ が報告した ZnO の焼結性がわれわれとは全く逆に、雰囲気酸素圧が高くなるほど良くなるという実験結果が矛盾なく説明できる。

彼は炭酸亜鉛を低温、真空中で分解して ZnO をつくり、これを 175°C, 48 時間以上 10^{-6} torr で処理、または処理後の雰囲気圧が 24 時間放置後にも 10^{-5} torr よりも高くない程度にまで排気処理した ZnO 粉末試料を用いて、500°~800°C の範囲、雰囲気酸素圧 10^{-5} ,

2.5, 380 torr について自由焼結をおこなっている。このような排気処理のもとでは $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}^\circ + \ominus + 1/2 \text{O}_2$ の解離が右にかたよっており、格子間亜鉛イオンの濃度が十分高いと考えられる。したがって、(ii) でのべた格子形成の過程が律速になり酸素圧が高いほど焼結性がよくなると推定される。

また Lee と Parravano⁹⁾ は過剰の亜鉛蒸気と酸素との反応から格子間亜鉛イオンの過剰な ZnO を調製して 750°~900°C で焼結をおこなっているが、その結果も酸素雰囲気中の方がヘリウム中より焼結性がよいと報告している。

(i) の過程のみが ZnO の焼結性を支配するならば、格子間亜鉛イオンの濃度の大小が重要になるから酸素圧が低いほど焼結性が良いことになり、(ii) の過程のみが支配的な場合には酸素圧が高いほど焼結性がよくなるはずである。恐らく本研究の雰囲気酸素圧に依存しない領域での焼結は、(i), (ii) の両方の過程がともに関与しつつ焼結が進行してゆくと考えられる。

Fig. 11. Correlation between shrinkage and temperature for ZnO compact at a constant rate of heating (2°C/min).

活性化エネルギーは焼結機構のめやすとなるので焼結性が酸素圧に依存しない領域 (10^{-4} torr O_2) でのそれを昇温法¹⁰⁾ (2°C/min) によって求めてみた (図-11)。その勾配よりえられる活性化エネルギーは 115 kcal/mol で、酸素雰囲気中⁴⁾あるいは空気中¹⁰⁾の焼結でえられた値 71.0~74.0 kcal/mol (ZnO 中の ZnO の自己拡散の値と一致¹¹⁾) とくらべて大きくなった。Tikkanen¹²⁾ はニッケルの焼結において、いくつかの機構がかさなって焼結が進行する場合にえられる見掛けの活性化エネ

ギーが大きくなると報告しているが、この結果が ZnO の場合にも適用できるのかもしれない。

雰囲気圧が小さくなった場合に、蒸発-凝固による焼結の可能性が考えられるが、Schäffer と Maywald¹³⁾ が 500°~900°C の範囲で測定した ZnO の蒸気圧のデーターから考えて、本実験の条件下では無視できると考えられる。

4. 総 括

ZnO の焼結における雰囲気酸素圧の影響を 750° と 850°C とについて研究した。750°C の場合、 2.5×10^{-2} torr より高い酸素圧の領域で酸素圧依存性があり、焼結性が $P_{\text{O}_2}^{-1/3.4}$ に比例した。850°C では 3×10^{-3} torr より高い酸素圧の領域で $P_{\text{O}_2}^{-1/5.4}$ に比例することがわかった。これは ZnO の焼結性が格子間亜鉛イオンの拡散に支配されることを示している。

低い雰囲気酸素圧のもとでは 750°, 850°C いずれの場合も酸素圧依存性がなかった。この結果を焼結の律速段階が、(i) 格子間亜鉛イオンの拡散と、(ii) 格子間亜鉛イオンと雰囲気酸素との格子形成の過程との両方がかさなっておこるためと推論した。

文 献

- 1) J.P. Roberts, J. Hutings, C. Wheeler, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **55**, 75 (1956).
- 2) 小松和蔵, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介, 窯協, **76** [12] 407 (1968).
- 3) H. Hv. Baumbach, C. Wagner, *Z. Phys. Chem. B* **29**, 199 (1933); K. Hauffe, J. Block, *Z. Phys. Chem.* **196**, 438 (1950).
- 4) Yusuke Moriyoshi, Wazo Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** [12] 671 (1970).
- 5) 小松和蔵, [守吉佑介, 瀬戸直人, 窯協, **77** [10] 349 (1969).
- 6) K. Hauffe, "Reaktionen in und an Festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin, (1966), s. 202.
- 7) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32**, 534 (1954).
- 8) T.J. Gray, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 534 (1954).
- 9) V.J. Lee, G. Parravano, *J. Appl. Phys.* **30**, 1735 (1959).
- 10) Yusuke Moriyoshi, Wazo Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi* **79** [10] (1971).
- 11) E.A. Seco, W.J. Moore, *J. Chem. Phys.* **26**, 942 (1962).
- 12) M. Tikkanen, *Planseeber. Pulvermet.* **11**, 70 (1963).
- 13) H. Schäffer, H. Maywald, *Z. Phys. Chem. B* **244**, 289 (1970).

[6/7/1971 受付]