Al₂O₃ を添加した ZnO 焼結体の電気伝導度

高田雅介・坪根大輔・柳田博明

(東京大学 工学部 工業化学科)

Electrical Conductivity of Sintered Bodies of ZnO Doped with Al₂O₃

By

Masasuke TAKATA, Daisuke TSUBONE and Hiroaki YANAGIDA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo)

The electrical resistivity of sintered bodies of ZnO doped with Al₂O₃ was measured as a function of the sintering degree over the temperature range from 150°C to 700°C by using AC bridge.

The effect of electrode on the resistivity of sintered bodies of ZnO is significant in case of two-probe method. It was confirmed that indium electrode gave rise to the most ohmic contacts among various metal electrodes investigated.

From consideration of the activation energy, the mechanism of electronic conduction in the low temperature region is different from that in the high temperature region.

In the low temperature region, the activation energy decreases with an increase of the sintering degree; finally the value reaching zero as for the well-sintered specimen. The effect of the sintering degree upon the resistivity is remarkable. The resistivity decreases about three orders of magnitude with increase in the sintering degree from 49% to 80%, which is far greater than the change in carrier concentration due to valency control mechanism. Therefore, property of the sintered bodies must be discussed especially in taking consideration of texture.

In the high temperature region, on the other hand, the effect of the sintering degree on the activation energy and the resistivity is smaller than that in the low temperature region. It may be thought that there takes place an electronic conduction independent of the texture of the sintered bodies.

[Received August 7, 1973]

1. 緒 言

ZnO は金属過剰の *n* 型半導体であり、これは Hall 係数の符号、電気伝導度の酸素分圧依存性などにより確立されている^{1)~3)}。Zn_{1+δ}O と表示されるが、これは Zn の拡散係数が大でかつ活性化エネルギーが小さいこと、 δ の増大にしたがって Zn の拡散量が増大すること、格子定数が増大することから、 δ だけのずれは格子間亜鉛によることが根拠となっている。Thomas²⁾ は格子間亜鉛の固溶限界は温度の関数であり、800°C で stoichiometry からの最大のずれは $\delta=7 \times 10^{-5}$ と報告した。

ZnO の電気的性質は焼結体、薄膜、単結晶などを用いて古くから多くの研究者によって研究されてきた。特に、焼結体は粒子、粒界、空隙の多様な組織体であるために、単純な理論だけでは説明し難い現象も多々あり、焼結体を複合材料としてとらえて電気伝導を考える必要がある³⁾。Hahn¹⁾ は粒界の存在がいかに電気伝導の結果に影響を及ぼすかを議論し、低周波数測定や直流

測定の結果を無批判に使用することは、粒子の真の性質、たとえば、電気伝導度や易動度に関して、誤った低い値を与えることを指摘した。

本研究の目的は、ZnO 焼結体組織の変化に伴って電気伝導がどのように変化するかを観察し、それに対して考察を行なうことである。焼結体組織の変化のひとつのパラメータとして焼結度(=見掛け比重/理論比重)の変化をとった。純 ZnO 焼結体では、測定される電気伝導度は焼結度の関数であるのみか、nonstoichiometry の関数にもなる。したがって本研究では、ドーピングにより格子欠陥濃度を制御して、焼結度と電気伝導度との関連性を調べた。さらに電気伝導測定に及ぼす電極の影響について、In が電極として都合のよいことがわかったので、その結果もあわせて報告する。

2. 理 論

ドナーとしての格子間亜鉛原子 Zn_i^x は (1) 式により

生じる.

$\text{Zn}_i^{\times}$ は第1段階離により 格子間亜鉛イオン $\text{Zn}_i^{\times}$ と自由電子 e' を与える.

さらにエネルギーを吸収すると, 第2段階離を起こして (3) 式のようになる.

ここで i は格子間位置, $\times$ は同位置での正常な原子価のずれがゼロであること, $\bullet$ は正に 1 だけ, $\bullet\bullet$ は 2 だけ, $\cdot$ は負に 1 だけ偏していることを示す. 格子間位置は本来中性であるので, $\text{Zn}_i^{\times}$ は格子間位置のゼロ価の亜鉛, $\text{Zn}_i^{\bullet}$ は格子間位置の 1 価の亜鉛, $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ は 2 価の亜鉛を示す. このように低温 (室温以下) では $\text{Zn}_i^{\times}$ がドナーとなり, イオン化エネルギーは約 0.05 eV, 高温 (約 450°C 以上) では $\text{Zn}_i^{\bullet}$ がドナーとなり, イオン化エネルギーは約 1.4~2.4 eV¹⁾ と報告されている.

ZnO に Al_2O_3 をドーピングすれば次のようになる.

ここに $\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ は格子位置の Zn^{2+} と置換した Al^{3+} を表す. なお, Zn^{2+} と Al^{3+} のイオン半径は 0.71 Å, 0.57 Å である. (4) 式により次のように, Al_2O_3 を添加したために新しいドナーレベルが生成されたと考えることができる. 酸素分圧が一定に保たれている間は, 電子濃度は $\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ の量と共に増加する. その結果, (1), (2), (3) 式の反応は左へ進み, $\text{Zn}_i^{\times}$, $\text{Zn}_i^{\bullet}$, $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ は減少する. ゆえに, Al_2O_3 をドーピングした ZnO の電気伝導に対しては, $\text{Zn}_i^{\times}$, $\text{Zn}_i^{\bullet}$ はドナーとしてほとんど寄与しないと考えられる. 一方, 3 価の Al^{3+} が 2 価の Zn^{2+} と置換すると, 原子価制御機構によって電気的中性を保つために Zn^{2+} は Zn^{+} に変化する. このようにして作られた 1 価の Zn^{+} が新しいドナーレベルを生成する. これを $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ とする.

また, ZnO の焼結は格子間亜鉛イオンが表面に移動し, それが雰囲気中の酸素と結合して新たに ZnO 格子を生成して焼結が進行する²⁾ ことが知られているので, Al_2O_3 をドーピングすると焼結速度が減少する.

3. 実験方法

3.1 試料の調製

出発原料は 99.99% 純度の ZnO 粉末 (レアメタリック社製) を使用した. この粉末の電子顕微鏡写真を図-1 に示す. ドーパントは特級硝酸塩 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ を用いて, Al_2O_3 で 0.5, 2.0 mol% の 2 種類のドーパント量になるようにした. 調製方法は蒸留水に所定量の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ を溶解し, これに ZnO 粉末を加えて

Fig. 1. Electron microphotograph of starting materials of pure ZnO powders.

充分に攪拌した後, 赤外ランプで乾燥した. 瑪瑙乳鉢で粉砕してマッフル炉中で, 加熱処理 (630°C で 5 時間) をして添加硝酸塩の分解ならびにドーピングを行なった. 以上のようにして調製した粉末試料を, 赤外線試料作製用成形機を用いて, 減圧 (約 2 mmHg) 下, 約 10 kg/cm² の圧力で直径 10 mm, 厚さ 2~3 mm の錠剤に成形し, シリコニット横型炉で空気中で焼結した. これら試料の焼結温度, 時間, および焼結度を表-1, 2 に示す.

Table 1. Sintering condition of ZnO ceramics doped with 0.5 mol% Al_2O_3 .

Sample	Temp. (°C)	Time (h)	Sintering degree (%)
A-1	900	5	50.8
A-2	1000	5	55.7
A-3	1100	5	61.9
A-4	1250	5	75.0
A-5	1350	1	77.7
A-6	1350	3	79.3

Table 2. Sintering condition of ZnO ceramics doped with 2.0 mol% Al_2O_3 .

Sample	Temp. (°C)	Time (h)	Sintering degree (%)
B-1	900	20	47.0
B-2	1000	5	50.2
B-3	1100	5	53.6
B-4	1250	5	58.3
B-5	1350	5	65.9

試料の色は ZnO 粉末が白色, ドープした粉末試料が淡黄色である. 焼結した $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ については, 焼結度の低い試料は淡黄色であるが, 焼結度が高くなるにつれて緑色に変わった.

3.2 電気伝導測定

電気伝導測定は交流万能ブリッジ (ANDO-DENKI, LCR-10, 1.592 kHz) を用いて, 2 探針法で行なった. 電極は In を薄板にして焼結体の両面にはりつけ, ステンレス板で圧着し, さらにバネで押し付けて接触をよくした. In は融点が 156.6°C, 沸点が 2075°C であるため, 測定温度範囲では熔融状態であり, 試料との界面で

の接触は良好である。また、沸点が高いために気化しにくいという長所がある。熔融 In に高温まで侵されない金属ということでステンレス板を選んだ。温度測定はアルメル・クロメル熱電対を用いた。大気中で、150°C から 700°C 迄の温度領域で昇温、降温共に測定したが、いずれの試料も熱履歴を示すことがわかった。しかし、降温中に得た結果は再現性が良いので、これを採用することにした。

3.3 走査型電子顕微鏡による観察

各試料の破砕面の走査型電子顕微鏡写真を撮影して、焼結度、電気伝導度と対比して観察を行なった。なお、試料の抵抗が小さいので金蒸着をしないで、そのまま銀ペーストによって保持具に固定して観察した。

4. 実験結果と考察

4.1 電気伝導測定に及ぼす電極の影響

ZnO のような広帯域 n 型 II-VI 化合物半導体に対するオーム接触の形成は、半導体の仕事関数よりも小さい仕事関数を持つ適当な金属がないために、非常に困難である⁹⁾。このために、電極の選択を誤まると得られたデータは試料の電気的性質ではなく、試料と電極間の接触抵抗に関する情報になる可能性がある。そこで、従来の研究者が焼結体に対して用いた電極に関して若干の検討を加えてみた。

Harrison⁹⁾ は Ni を電着し、リード線をハンダ付けした。Hauffe ら⁹⁾ は黒鉛処理して白金電極を押し付けた。Hahn¹⁾ は銀電極を押し付けた。Fritsch⁷⁾ は亜鉛を蒸着した。村田ら¹⁰⁾ は銀粉 100 に対して低熔融フリット (75 PbO, 25 H₃BO₃) の 5 を加え、水で混和したものを乾燥状態で 0.3~0.4 mm の厚さに塗布して煅焼し、さらにその上から銀板を押し付けた。小松ら⁹⁾ は白金電極を押し付けた。松岡¹¹⁾ は In-Ga 合金を用いた。

以上のように、研究者によってその用いた電極はまちまちである。本研究では、同時に焼結した試料に関して、次の 3 種類の電極を用いて比抵抗を測定した。第 1 が、銀ペースト (Dupont No. 4817) を 700°C で焼き付けた電極。第 2 が白金ペースト (徳力化学, No. 8101) を 700°C で焼き付けた電極。第 3 が In (三津和化学薬品, No. 29761, 99.99% 純度) を薄板にして焼結体の両面にはりつけ、ステンレス板で圧着した電極である。それぞれの比抵抗を図-2 に示す。これから、In を電極に用いた試料が最も抵抗が小さいことがわかる。Sze¹²⁾ は室温における種々の金属と ZnO との間の Schottky Barrier をまとめているが、これによると Pt は 0.75 V, Ag は 0.68 V, In は 0.3 V 以下というように、ここでも In が最も Barrier の小さい金属であるとしている。

以上の結果および考察から、In を最も適当な電極と

Fig. 2. Effect of electrode on electrical resistivity of ZnO ceramics doped with Al₂O₃.

して本研究では用いた。

4.2 比抵抗—温度特性の温度履歴

本研究で用いた試料はすべて比抵抗—温度特性において温度履歴が認められた。その一例を図-3 に示す。矢印は測定順序を示す。このような温度履歴を示す原因は吸着水ではないかと著者らは推察しているが、詳しいことは現在検討中であるので、いずれ報告するつもりである。以上のように、履歴が観察されたが、降温中に得られた結果は再現性が良いので、これを採用することにした。

Fig. 3. Thermal hysteresis on resistivity-temperature characteristics of ZnO ceramics doped with Al₂O₃.

4.3 焼結度の関数としての比抵抗—温度特性

表-1, 2 に示すように、焼結条件を変えることによって種々の焼結度を持つ試料が得られた。表-3 に、純 ZnO を 750°C で焼結した試料の焼結度を示すが、表-

Table 3. Sintering condition of pure ZnO ceramics.

Temp. (°C)	Time	Sintering degree (%)
750	0 min	62.1
750	10	69.3
750	20	71.7
750	30	75.7
750	1 h	79.3
750	2	82.7
750	3	84.5
750	7	89.4
750	16	91.6

1, 2 と比較すると, Al_2O_3 をドーピングしたことによって焼結度が著しく低下していることが明らかである. さらに Al_2O_3 を 0.5 mol% ドーピングした試料よりも, 2.0 mol% ドーピングした試料の方が焼結度の低下が著しい. したがって, 先に述べた理論より, これらの試料は十分に Al_2O_3 を固溶した ZnO 焼結体であると言える.

図-4, 5 に試料の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す.

比抵抗—温度特性を図-6, 7 に示す. 降温中に得られた比抵抗のデータは次式に従ってプロットした.

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT) \dots\dots\dots (5)$$

ここに, ρ は比抵抗, ρ_0 は定数, E は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度である. 図から明らかなように, 焼結度の増加と共に比抵抗も活性化エネルギーも減少する. 同時に, 高温領域における活

Fig. 4. Scanning electron microphotographs of fracture surfaces of ZnO ceramics doped with 0.5 mol% Al_2O_3 .

活性化エネルギーは、低温領域における活性化エネルギーよりも大きいことが明らかである。このように2種類の活性化エネルギーが存在することから、2つの電気伝導機構が存在すると考えられる。つまり高温領域では活性

Fig. 5. Scanning electron microphotographs of fracture surfaces of ZnO ceramics doped with 2.0 mol% Al_2O_3 .

化エネルギーが一定値に収束していく傾向が認められることから、組織によらない電気伝導機構が支配的であると推察される。低温領域では焼結度の増加に伴って活性化エネルギーは減少し、高焼結度試料では活性化エネルギーがゼロになる。このことは非常に興味深い現象である。

図-6, 7 から、 $10^3/T=1.2, 1.5, 2.2$ の各温度における比抵抗を焼結度の関数として求めたものをそれぞれ図-8, 9 に示す。これから焼結度の差によって比抵抗が大きく変化し、最大3桁の変化が見られる。

Fig. 6. Resistivity-temperature characteristics of ZnO ceramics doped with 0.5 mol% Al_2O_3 .

Fig. 7. Resistivity-temperature characteristics of ZnO ceramics doped with 2.0 mol% Al_2O_3 .

Fig. 8. Resistivity-sintering degree characteristics of ZnO ceramics doped with 0.5 mol% Al_2O_3 .

Fig. 9. Resistivity-sintering degree characteristics of ZnO ceramics doped with 2.0 mol% Al_2O_3 .

図-4, 6, 8 を対応させると, Al_2O_3 を 0.5 mol% ドープした試料は, 低焼結度グループ (焼結度が 70% 以下) と高焼結度グループ (焼結度が 70% 以上) とに分けることができると思われる. すなわち, 図-4 において低焼結度グループ (A1, A2, A3) は粒子がそれぞれ独立しているが, 高焼結度グループ (A4, A6) は粒子と粒子が癒着して大きく粒成長し, また空隙も集まってきて大きくなっている. また, 図-6 においては低温の比抵抗の振舞いにその差が見られる. つまり, 低焼結度グループはさきほど述べたように, 活性化エネルギーが焼

結度と共に変化するが, 高焼結度グループではその活性化エネルギーがゼロまたはゼロに近い値を示す. さらに, 図-8 の曲線の挙動から, 2つのグループに分けられることは明らかである. 図-5, 7, 9 を対応させると, 同様の考察から 2.0 mol% ドープした試料は低焼結度グループのみであることがわかる. さらに, 図-8 と図-9 の比較から両者の低焼結度グループは良い一致を示すことがわかる. 焼結度が 51, 60, 65% における比抵抗と Al_2O_3 の添加量の関係を表-4 に示す. これから添加量の差による比抵抗の差, つまり原子価制御は焼結度の差による比抵抗の差に比べて小さいという結果が得られた.

Table 4. Relation among resistivity, degree of sintering and quantity of admixed Al_2O_3 .

(a) Resistivity (ohm cm) at 560°C ($10^3/T=1.2$)

Al_2O_3	Sintering degree		
	51%	60%	65%
0.5 mol%	$10^{1.75}$	$10^{0.88}$	$10^{0.70}$
2.0 mol%	$10^{1.35}$	$10^{0.85}$	$10^{0.75}$

(b) Resistivity (ohm cm) at 394°C ($10^3/T=1.5$)

Al_2O_3	Sintering degree		
	51%	60%	65%
0.5 mol%	$10^{2.60}$	$10^{1.48}$	$10^{1.28}$
2.0 mol%	$10^{2.40}$	$10^{1.55}$	$10^{1.30}$

(c) Resistivity (ohm cm) at 182°C ($10^3/T=2.2$)

Al_2O_3	Sintering degree		
	51%	60%	65%
0.5 mol%	$10^{3.80}$	$10^{3.11}$	$10^{1.78}$
2.0 mol%	$10^{3.70}$	$10^{1.91}$	$10^{1.53}$

Hauffe⁵⁾ は Al_2O_3 の添加量と電気伝導度の関係を求めたが, その際, すべての試料の焼結条件は同じで, 単に添加量に対して電気伝導度をプロットした. しかし, 本研究においてみられるように, 焼結条件が同じであれば添加量によって焼結度は全く異なるので, その影響を補正して原子価制御を論じる必要があると思われる.

低温領域における活性化エネルギーが焼結度によって異なることを説明するために, 次の仮説をたてた⁴⁾.

低温領域では, Zn_{Zn}' によって作られたドナーレベルからの励起が電気伝導に寄与する extrinsic 伝導であり, そのドナーレベルの位置が伝導帯と価電子帯の間に分散している. 焼結度が高い試料では, このドナーレベルが伝導帯と同じか, すぐ下の位置にあり, 焼結度が低くなるほど伝導帯とドナーレベルの間隔が大きくなり, したがって, 活性化エネルギーが大になる.

5. 総 括

Al_2O_3 をドープした ZnO 焼結体の比抵抗を研究して次のような結果を得た.

(1) ZnO 焼結体の比抵抗を 2 探針法で測定する際,

電極によってその値が異なり、In を電極として用いるのが最も適当であることが確かめられた。

(2) 活性化エネルギーの考察から、高温領域と低温領域においては異なる電気伝導機構が存在することが推察される。低温領域での活性化エネルギーは焼結が進むにつれて顕著な減少を示す。特に高焼結度試料では低温領域の活性化エネルギーがゼロになることが見出された。

(3) 低温領域においては、比抵抗に及ぼす焼結体組織の影響は非常に大きく、焼結度の 49% から 80% の変化に対して比抵抗は 3 桁の減少を示す。その値は原子価制御による値よりも大きく、焼結体の物性に関しては組織を考慮に入れて議論すべきである。

(4) 高温領域における活性化エネルギー、比抵抗の焼結度による変化は、低温領域によるものより小さく、焼結体組織によってあまり大きく変らない電気伝導機構が成立していると考えられる。

本報の内容は昭和 48 年 1 月 26 日、第 11 回窯業基礎討論会にて発表した。

文 献

- 1) E.E. Hahn, *J. Appl. Phys.* **22** [7] 855-63 (1951).
- 2) D.G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 229-37 (1957).
- 3) 柳田博明, 窯協 **78** [4] 111-20 (1970).
- 4) 柳田博明, セラミックス **8** [5] 331-36 (1973).
- 5) K. Hauffe, A.L. Vierk, *Z. Physik. Chem.* **196**, 160-80 (1950).
- 6) 小松和蔵, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介, 窯協 **76** [12] 407-12 (1968).
- 7) O. Fritsch, *Ann. Physik* **22** [5] 375 (1935).
- 8) E. Harrison, *Phys. Rev.* **93** [1] 52-62 (1954).
- 9) H.M. Janus, *Rev. Sci. Instrum.* **41** [7] 1099-1100 (1970).
- 10) 村田順弘, 河嶋千尋, 窯協 **65** [738] 159-65 (1957).
- 11) M. Matsuoka, *Japan J. Appl. Phys.* **10** [6] 736-46 (1971).
- 12) S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (1969) P. 399.

(8/7/1973 受付)