酸化亜鉛中の色中心の生成

小寺嘉秀^{☆1}, 米村道子^{☆2}^{☆1} 岡谷電機㈱, 〒361 行田市齊条字江川1003.^{☆2} 化学技術研究所, 〒305 つくば市東1-1.

The Formation of Color Center in Zinc Oxide

Yoshihide Kotera^{☆1} and Michiko Yonemura^{☆2}^{☆1} Okaya Electric Co., 1003 Egawa Saijo, Gyoda 361.^{☆2} National Chemical Laboratory for Industry, 1-1 Higashi, Tsukuba 305.

Received March 28, 1991

Zinc oxide, prepared by oxidation of zinc vapor at the temperature above 1500°C, contains metallic zinc or oxygen vacancy. When it is prepared by decomposition of zinc carbonate at the temperature below 500°C, it seems to be stoichiometric. Zinc oxide changed its color, when heated at 1400°C for 3 hours, to yellow with the addition of 1-5 wt% of aluminum oxide, or to brown with gallium oxide. X-ray diffraction analysis shows no peak shift of zinc oxide pattern, while zinc aluminate or zinc gallate was formed, ascertained from their peak positions. The addition of aluminum oxide had the complicated influence upon the optical properties of zinc oxide, while that of gallium oxide causes new absorption band. The results would be explained by the assumption, that color center was formed in zinc oxide and the model of imperfections in zinc oxide containing color center was proposed.

I ま え が き

近年酸化亜鉛の電氣的ならびに光学的性質に関する研究が多く行われている^{1,2)}。焼結した酸化亜鉛の電気伝導度に対する1価または3価の金属の酸化物の添加の影響はHauffeとVink³⁾により発表され、その結果は酸化亜鉛の格子中に添加した金属原子が溶解することが伝導度の変化を起こすという仮定から説明された。他方KlingshirnとMollwo⁴⁾は酸化亜鉛の単結晶の内部でリチウムイオンが直線状に偏析すると考えられることを報告している。我々は酸化アルミニウムまたは酸化ガリウムは酸化亜鉛中にはほとんど固溶せず、添加された酸化物は複酸化物を生成することを見出した。さらにこれらの焼成物では新しい吸収帯が生ずる結果をえており、こ

れらの結果を酸化亜鉛中での色中心の生成によって説明することを試みた。

II 実 験

出発物質として2種類の酸化亜鉛を用いた。一つは市販の酸化亜鉛で、1500°C以上の温度で、亜鉛蒸気を酸化したもので、金属亜鉛または酸素欠陥を含む(これを以下にZnO(a)と記す.)。他の試料は炭酸亜鉛を500°C以下の温度で分解して製造したもので、化学量論性化合物と思われる(以下ZnO(b)と記す.)。これらの原料の金属不純物の含有量は20 ppm以下である。

2種の酸化亜鉛に1~5重量パーセントの酸化アルミニウムまたは酸化ガリウムを添加して、空気中で1300°Cに3時間焼成した。

これらの焼成物の X 線回折を常法で行い⁵⁾, その反射スペクトルを分光光度計で測定した. 仁木ら⁶⁾ の方法で金属亜鉛の分析を行った.

III 実験結果

Table 1 に ZnO の出発試料および Al_2O_3 または Ga_2O_3 を添加した試料について, 1300°C に 3 時間焼成後の金属亜鉛の分析値を示した. ZnO (a) と ZnO (b) を比較すると, 無添加の焼成では同量の金属亜鉛が検出された.

Table 1 Analytical results of metallic zinc in zinc oxide samples.

試 料	金属亜鉛分析結果 (%)
ZnO (a)	0.000320
ZnO (b)	0.000320
ZnO (a) + Al_2O_3 1 wt%	0.000533
ZnO (a) + Al_2O_3 3 wt%	0.000374
ZnO (b) + Al_2O_3 3 wt%	0.000640
ZnO (a) + Al_2O_3 5 wt%	0.000427
ZnO (a) + Ga_2O_3 3 wt%	0.000427

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of zinc oxide heated with the addition of aluminum oxide.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zinc oxide heated with the addition of gallium oxide.

ZnO (a) に Al_2O_3 を添加した場合, 1% 加えたものの金属亜鉛の生成量が最大であり, 添加量の増大と共に金属亜鉛の量は減少し, ほぼ一定の値となることが認められる. 他方 ZnO (b) については Al_2O_3 を添加した時に金属亜鉛の増加する効果が大きい. Ga_2O_3 を 3 重量パーセント添加した時には Al_2O_3 の場合と同様に金属亜鉛の増加が起こる.

Fig. 1 または Fig. 2 は純粋な ZnO に Al_2O_3 または Ga_2O_3 を添加して焼成した試料との X 線回折図を示した. いずれの場合にも酸化亜鉛のピークの位置の変化は見られないが, Fig. 1 では $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の, Fig. 2 では $\text{ZnO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ の弱いピークが認められている. X 線回折の測定条件を広い範囲で変化させたが, ピークの位置の移動は認められず, 酸化亜鉛中への Al_2O_3 または Ga_2O_3 の固溶限界は 1 重量パーセント以下であることが確かめられている. 添加された酸化物の大部分は酸化亜鉛と反応し, 複酸化物を生成すると考えられる.

Fig. 3 Reflection spectra of ZnO (a) and ZnO (b). The dotted line (·····) is the difference curve of two reflection curves.

Fig. 4 Reflection spectra of ZnO (a) and those that heated with the addition of 1 or 3 wt% of aluminum oxide.

出発物質および焼成物の反射スペクトルを Fig. 3 から Fig. 6 に示した。

Fig. 3 では ZnO (a) および ZnO (b) の反射スペクトルと、両者の差のスペクトル (点線) が示されている。高温で熱処理した ZnO (a) では ZnO (b) の吸収に、430 nm 付近にピークを持つ吸収が重なっている。この吸収は金属亜鉛または酸素欠陥によるものと考えられる。

Fig. 4 または Fig. 5 は ZnO (a) または ZnO (b) に Al_2O_3 を 1 および 3 重量パーセント加えて焼成した時の変化を示している。いずれの場合にも Al_2O_3 を添加して焼成することによって吸収を減ずることが示されている。

Fig. 6 には ZnO (b) に Ga_2O_3 を 1, 3 および 5 重量パーセント加えて焼成した試料の反射スペクトルを示した。

この場合には焼成した試料は褐色に変化し、可視部の全域に渉る吸収を起こしたことが明らかである。この吸

収には Ga_2O_3 の量と無関係と思われる。

IV 考 察

ハロゲン化アルカリをアルカリ金属の蒸気中で加熱するか、または X 線などの放射線に曝露することによってその中に色中心 (F-中心とも呼ばれる。) を生成することは良く知られている。色中心の生成およびこれを含むイオン結晶の物性については、現在も研究されており、Mott と Gurney⁶⁾ はその構造が Fig. 7 (a) または (b) に模型的に示されることを提案している。すなわち Fig. 7 (a) では 1 箇の電子がハロゲン空孔に隣り合う特定な 1 箇のアルカリイオンに属しており、(b) では同じ空孔に隣り合う 6 箇のイオンによって共有されていると考えられる。

この様な色中心は多くのハロゲン化アルカリについてもその存在が認められたが、ハロゲン化アルカリ以外のイオン結晶にも見出されている。(例えば Cu_2O についての報告がある。) 我々は ZnO についても同様な考え方で、ZnO の光学的性質などを説明することを試みた。

ZnO を高温に加熱すると

の分解を起こすことは確かめられており、亜鉛蒸気を空気酸化して製造した酸化亜鉛の場合には、その酸化温度と酸素分圧から計算出来る金属亜鉛を含むことが予想される。

すでに Secco⁸⁾ は上式の平衡についての研究の結果から種々の雰囲気中での ZnO の蒸発速度を求めている。本研究では純粋な ZnO を 1300°C で 3 時間焼成したものの金属亜鉛の量は出発物質が ZnO (a) か ZnO (b) かに依らず同じである事を認めている。ZnO (b) の場合は焼成前には化学分析では金属亜鉛の存在は認められず、 1300°C に 3 時間焼成すると、ZnO (a) の値と一致することから、空気中での 1300°C の加熱によってほぼ平衡に達していると考えて良い。

これらの結果から考えると、Fig. 3 に示された ZnO (a) および ZnO (b) の吸収曲線に差を生ずることが首肯され、この吸収は ZnO 中に色中心が生成することを示

Fig. 5 Reflection spectra of ZnO (b) and those that heated with the addition of 1 or 3 wt% of aluminum oxide.

Fig. 6 Reflection spectra of ZnO (b) and those that heated with the addition of 1, 3 or 5 wt% of gallium oxide.

Fig. 7 Two models of color center in alkali halide.
(a) One electron is occupied by a specific alkali ion neighbouring to halide vacancy.
(b) One electron is under cooperative occupation of six alkali ions neighbouring to halide vacancy.

Fig. 8 Reflection spectra of ZnO (a), ZnO (b) and luminescent zinc oxide.

している。さらに Fig. 8 に蛍光体として実用されている ZnO:Zn⁹⁾ の吸収曲線を示した¹⁰⁾。この蛍光体の製造に当っては、精製した ZnO を還元雰囲気中で 1000°C に 2 時間加熱するが、この場合には 430 nm 付近の吸収帯が生ずることが認められる。また ZnO 単結晶については、H₂ 処理によって 4μm における吸収の増加がその電導度と直線関係にあることが Arneth¹¹⁾ によって示されている。ただこの場合の吸収の変化は波長範囲が異なるために、前記の結果と比較することは難しい。

残された問題としては Zn が 0 価であるか、1 価であるかということであろう。化学分析の結果はその方法から考えると、この点での判定には役立つと考えられない。ZnO 単結晶の電導度の測定結果は Zn⁺ の拡散によって証明されるとすると、Zn⁺ の可能性が大きいと考えて良い。

さらに ZnO に Al₂O₃ 等を加えて焼成した場合について考えて見よう。Hauffe と Vink⁹⁾ は ZnO 焼結体の電気伝導度が 1 価または 3 価の金属の酸化物の添加量と共に変化し、この結果は添加された 1 価または 3 価の金属イオンが亜鉛イオンを置換する結果格子間に生ずる電子の不足または過剰が起こると仮定して説明されることを報告した。この場合に、すでに Heiland らが指摘した¹²⁾ 様に、添加された原子が格子中に溶解する実際の割合を決定することは困難である。酸化リチウムの添加については、Klingshirn と Mollwo⁹⁾ は ZnO 単結晶についての実験から、0.5 モルパーセント以上のリチウムを添加した場合に、リチウムイオンは直線状に偏析することを確か

めている。我々の実験の結果も Al₂O₃ または Ga₂O₃ は ZnO にほとんど溶解しない事を示している (Fig. 1 または Fig. 2)。

Al₂O₃ を添加した場合には、その吸収は無添加の場合に比べると、400~450 nm 付近では、その添加量と共に減少する。このことは ZnO (a) の場合 (Fig. 3) と、ZnO (b) の場合と比べて見ても、同じ傾向を示している。

この事実は Al₂O₃、または ZnO と Al₂O₃ の反応生成物である ZnO · Al₂O₃ が色中心の生成を抑制すると考えれば説明することが出来る。色中心を含む結晶を半導体として取扱うことが可能であることは良く知られている。Al₂O₃ の添加量の増加と共に、ZnO 焼結体の比電導度が増加し、さらに添加量を増加すると、比電導度が減少する結果は、色中心の生成が、Al₂O₃ の添加量の少ない時には、かなり大きく、添加量の増加と共に、色中心が減少すると考えれば定性的な説明は可能であろう。この考え方は Al₂O₃ の添加量の増加と共に、金属亜鉛の分析値は最大値を径て減少することと一致している。

他方 Ga₂O₃ を添加した場合については、その吸収は可視域全域に渉る広いものであり、添加量とほとんど関係しない。この吸収は色中心とは無関係であり、Ga⁺⁺⁺ イオンに原因すると考えるが、生成した ZnO · Ga₂O₃ によるものであると考えられる。

反射スペクトルの測定に御協力戴いた化成オプトニクス 長谷堯氏および金属亜鉛の分析に御協力戴いた東京化精 水上隆介氏に厚く感謝する。なお発表を許可戴いた岡谷電機株式に感謝すると共に、御後援戴いた当社の中司和雄氏、渡辺聡氏および鈴木吉朗氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) G. Heiland, E. Mollwo and F. Stöckmann: "Solid State Physics" Academic Press. London, 8 (1959) 193.
- 2) 藤村紀文, 伊藤太郎, 西原時弘, 後藤清毅: 粉体および粉末冶金, 37 (1990) 12.
- 3) K. Hauffe and A. L. Vink: Z. physik Chem., 195 (1950) 116.
- 4) C. Klingshirn and E. Mollwo: Z. physik Chem., 254 (1972) 438.
- 5) 米村道子, 小寺嘉秀: 粉体および粉末冶金, 31 (1984) 208.
- 6) N. F. Mott and R. W. Gurney: "Electronic Processes in Ionic Crystals", (1940).
- 7) 仁木栄次, 白井ひで子: 工化, 56 (1952) 406.
- 8) E. A. Secco: Can. J. Chem., 38 (1960) 596.
- 9) A. Pfahnl: J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 502.
- 10) 長谷堯, 私信.
- 11) R. Arneth: Dissertation, University of Erlangen, (1959).
- 12) G. Heiland, E. Mollwo and F. Stöckmann: "Solid State Physics" Academic Press. London, 8 (1959) 253.