

アルミニウム固溶型酸化亜鉛粉末の合成と電気的特性評価

井上 幸司*, 河本 邦仁**

Synthesis and Electrical Properties of Partially Al doped ZnO Powders using co-precipitation method

Koji INOUE* and Kunihiro KOMOTO**

Recently, the development of new thermoelectric materials with high efficiency is urgently needed for thermoelectric devices which can convert heat into electricity. The fabrication for hexagonal Mg-Al-ZnO solid solution and the effect of partially substituted Al on the electrical conductivity were investigated in this research. A limited range of Al - ZnO solid solution was prepared using coprecipitation method. The solubility of Al in ZnO was estimated to be ca. 2 mol% under heating 1173K. In the samples annealed at 1673 K in a reduced atmosphere, electrical resistance of 7.04×10^2 S/cm was observed.

Key words : Thermoelectric conversion, ZnO, Electrical conductivity

1. はじめに

酸化亜鉛は、陶磁器工業において釉薬用の成分として用いられ、明治期に西洋より日本に導入された人工材料である。しかし、近代以降での酸化亜鉛の用途は陶磁器釉薬に限られず、ゴムに対する加硫促進助剤、ガラスの脱泡剤、フェライト原料、バリスタ原料等多岐にわたる。特に、近年はその特性から触媒、蛍光体、電子写真用感光体、ガスセンサー、透明導電膜、紫外線レーザー等のエレクトロニクス材料への応用が検討され、一部では実際に実用化研究が着々と進んでおり、今後の開発が待たれている^{1),2)}。

このように、酸化亜鉛材料が私たちの生活の中で一般的なものとなった要因として、その多様な特性と市場への安定的な供給が可能であることが挙げられる。原料鉱物である閃亜鉛鉱は、日本の神岡鉱山、豊羽鉱山、小坂鉱山、花岡鉱山や海外ではアメリカ、オーストラリアが世界有数の産出鉱床であり、小規模から中規模の鉱山も含めると

世界中に産出地は分布しており、精錬も容易なことから安定的な供給が可能となっている³⁾。

また、酸化亜鉛の基本特性は、表 1 に示すとおりであるが、特に結晶系 c 軸方向に圧電性を持つこと、格子間亜鉛イオン又は酸素空孔により n 型半導体となること、電子線照射時の電子侵入深さが深いこと、イオンドーピングにより体積電気抵抗率を $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にわたり制御することができるなど、エレクトロニクス材料として注目すべき特徴を持っている。

実際、その特性を活かして、液晶ディスプレイに欠かすことのできない構成部材の一つである透明導電膜 (ITO) の代替材料や半導性酸化物材料として注目されており、大学や公的試験研究機関等で活発に研究されている²⁾。

著者らは酸化亜鉛を酸化マグネシウムの固溶によりバンドギャップを広げることで緑色発光を短波長化させる目論見であったが、絶縁体である酸化マグネシウムによって電気伝導率が低下してしまった。そして、酸化亜鉛にアルミニウムを添加することにより亜鉛イオン Zn^{2+} の席にアルミニウムイオン Al^{3+} を置換固溶させると電荷を保つ為

* 三重県工業研究所 電子・機械研究課

** 名古屋大学大学院工学研究科

に電子ができ、これがキャリアーとなり電気伝導を向上させるという報告がある⁴⁾。

そこで、本研究では高温でも使用可能となる酸化物で構成された素子に注目し、上述したアルミニウムを添加することで熱電変換性能の向上を目指した酸化亜鉛の電気的特性の影響について検討した。

表1 酸化亜鉛の基本特性

Parameter	Value
Molecular weight [g/mol]	81.39
Melting point [K]	2248
Vapor pressure [Pa]	1600(1773K) $1.0 \times 10^5(2223K)$
Specific heat capacity [J/K·mol]	40.3(298K)
Thermal conductivity [W/m·K]	54(300K)
Thermal expansion [1/K]	$2.92 \times 10^{-6}(a // c, 300K)$ $4.75 \times 10^{-6}(a \perp c, 300K)$
Density [g/cm ³]	5.676

2. 実験方法

2.1 共沈法

本実験では共沈法によって酸化亜鉛系物質の前駆体の作製を行った。共沈法とは、2種類以上の金属イオンを含む溶液から複数種類の難溶性塩を同時に沈殿させることで、均一性の高い粉体が調製できる。目的とする金属イオン数種類を含む溶液にアルカリを添加し、溶液中のイオン濃度積が溶解度積よりも高くなる過飽和の状態にすると複数種類の難溶性塩が同時に析出して沈殿する。得られた沈殿物は各種の金属塩が均一に混合した状態であるため、固体試料を粉碎して混合しただけでは得られない特性を示す場合がある。

2.2 出発原料

出発原料として塩化亜鉛(純度 99.9 mass%)、塩化マグネシウム(純度 99.9 mass%)、硝酸アルミニウム(純度 98.0 mass%)、シュウ酸アンモニウム(純度 99.5 mass%)を採用した。

2.3 粉末作製

出発原料である塩化亜鉛、塩化マグネシウム、硝酸アルミニウム、シュウ酸アンモニウムをそれぞれ所定のモル比になるように秤量した。秤量し

た試料をそれぞれ同体積の蒸留水により溶解させた。完全に溶解しない場合は塩酸を数滴滴下し溶解させた。過剰なシュウ酸アンモニウム溶液に塩化物溶液をゆっくりと滴下した。得られたスラリー溶液にアンモニア水を滴下しpHを8~9に調整した。その後10分間攪拌した後、上澄み液を捨てた。そして蒸留水を加え攪拌後、上澄み液を捨てる操作を2回行い、最後は一晩静置した。白い沈殿物をろ過し、100℃で乾燥した。得られた粉末を大気中で昇温速度10℃/min.で900℃まで加熱し3時間保持した。その後、降温速度10℃/min.にて室温まで冷却し合成粉末を得た。

2.4 焼結

得られた試料を1.5MPaで一軸加圧成形後、100MPaで冷間等方圧加圧成形(CIP)を行った。得られた成形体を大気中で昇温速度10℃/min.にて1400℃まで加熱し、8時間保持した。その後、高温速度10℃/min.にて室温まで冷却し、焼結体を得た(図1参照)。

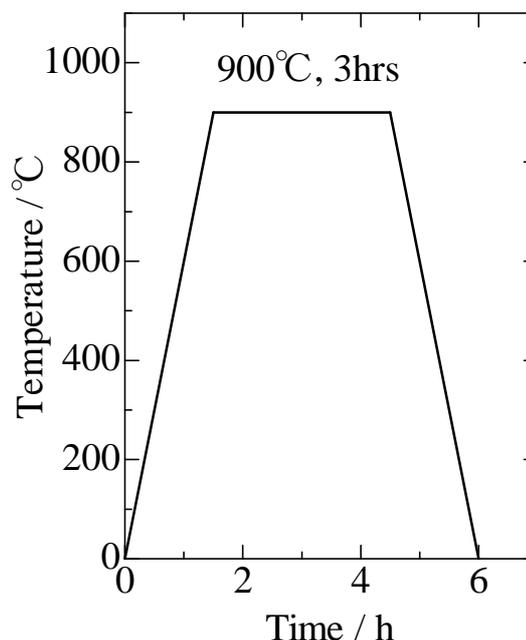


図1 焼成、焼結プログラム

2.5 特性評価

2.5.1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相同定をX線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置により行った。

2.5.2 微細構造観察

試料の粒子形態について走査型電子顕微鏡 (SEM) により微細構造観察を行った。本実験では、前処理として粉末を黄銅製の試料台にカーボン製の粘着シートにより付着させて固定し、導体化のため、観察面にはイオンスパッタ法により白金(Pt)粒子をコーティングした。

2. 5. 3 電気伝導率

電気伝導率測定は、熱電特性測定装置を用いて四端子法にて行った。試料は、常圧焼結により得られた直方体焼結体をダイヤモンドカッターを用いて $3 \times 4 \times 10 \text{mm}$ のサイズになるよう切り出し、導電線には直径 0.2mm 白金線を用いた。表 2 に電気伝導率測定の測定条件を示す。

表 2 電気伝導率測定条件

sample configuration	Rectangular solid
Wide	3.0[mm] ^{*1)}
Tall	4.0[mm] ^{*1)}
Long	10[mm] ^{*1)}
Measurement count	5
Temperature	25[°C]
Delay time	1[s]
r value	1.00
Repeat count	1

*1)Wide,Tall,Long =3,4,10[mm] is indication values.In fact sample dimension was exactly measured.

3. 結果と考察

3. 1 結晶相同定

塩化亜鉛、塩化マグネシウム、硝酸アルミニウム、シュウ酸アンモニウムを原料として、 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 組成のうち $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で添加量を変化させ 900°C で焼成した試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。 $x = 0 \sim 0.1$ のとき酸化マグネシウムのピークは見られず酸化亜鉛のピークのみ見られた。これよりマグネシウムは完全に酸化亜鉛に固溶していると考えられる。 $x = 0 \sim 0.02$ の範囲では酸化亜鉛のピークが鋭く結晶性が良いが、 $x = 0.05, 0.1$ では酸化亜鉛のピーク強度が弱くなり結晶性は崩れていた。これよりアルミニウム添加量の固溶限界は $x = 0.02$ あたりだと考えられる。

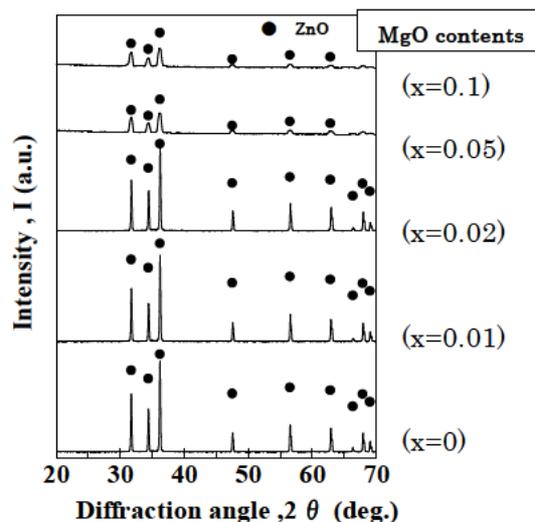


図 2 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で 900°C で焼成した粉末の XRD パターン

3. 2 微細構造観察

$(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で添加量を変化させ 900°C で焼成した試料の微細構造観察結果を図 3 に示す。

これよりアルミニウム無添加では平均粒子径がおよそ $1 \mu\text{m}$ 、アルミニウムを添加した試料では平均粒子径はおよそ $0.5 \mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の粒子が確認された。無添加の試料では粒子形状は六方晶で酸化亜鉛の自形が見られ、アルミニウムの添加量が 1, 2mol% ではさほど変化は見られなかったが 5, 10mol% では粒子の形状にばらつきが観察された。

これは XRD 測定結果でも見られたようにアルミニウムの添加量が酸化亜鉛への固溶限界を超えたことで、酸化亜鉛以外の結晶の析出だと考えられる。

3. 3 電気伝導率

図 4 にアルミニウム添加量と電気伝導率測定結果を示す。これよりアルミニウム添加量が増加するほど電気伝導率は上昇したが、10mol% 添加では大幅に上昇した。この急激な上昇はアルミニウムが酸化亜鉛への固溶限界を超えてアルミニウム単独の形で粒界等に析出し、それが導電パスとなったと考えられる。なお、図 2 での XRD 結果でアルミニウムが検出されなかったため、アルミニウムの析出量が XRD 検出限界以下 (4%) であったものと考えられる。

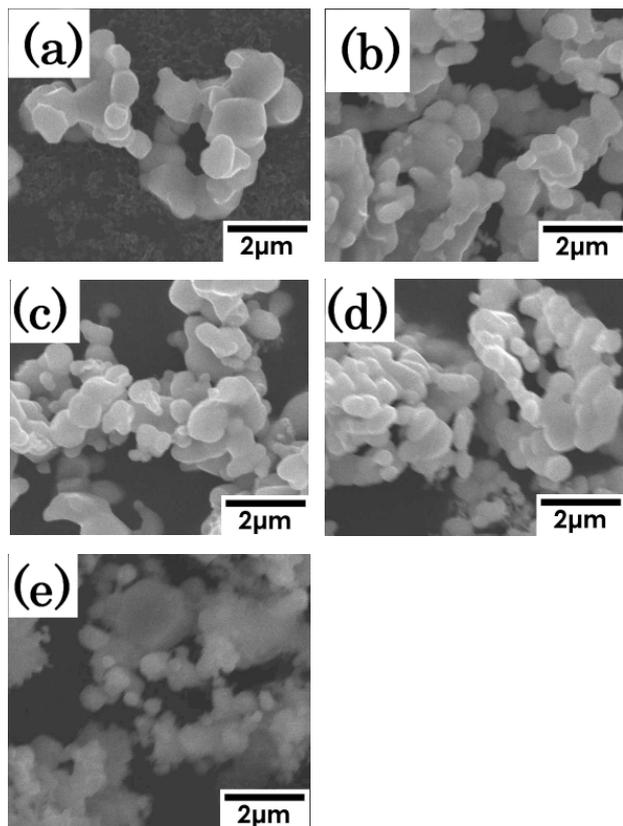


図3 900°Cで焼成した $(Zn_{0.9}Mg_{0.1})_{1-x}Al_xO$ 粉末のSEM写真((a)Al 0mol%, (b)Al 1mol%, (c)Al 2mol%, (d)Al 5mol%, (e)Al10mol%)

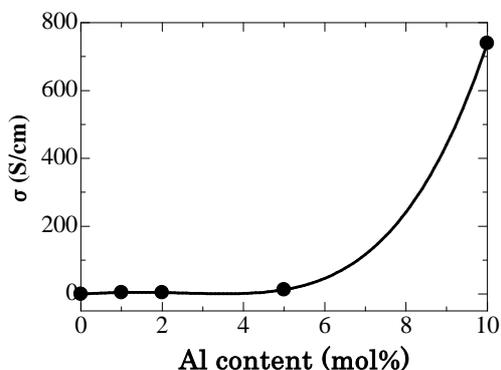


図4 Al 添加に対する $(Zn_{0.9}Mg_{0.1})_{1-x}Al_xO$ 焼結体の電気伝導率

次に XRD 測定結果よりアルミニウム添加量が固溶限界である 2mol%のときの電気伝導率の温度依存性について図5に示す. これより温度に比例して電気伝導率も上昇し, マグネシウムを 10mol%, アルミニウムを 10mol%添加した試料では 7.04×10^2 (S/cm) の電気伝導率を得ており, 良好な電気伝導性を示した. これは半導体に見られるように, その電気伝導率は格子振動よりもキ

ャリアーの数によるものが大きく, キャリアーの数はボルツマンの法則に従い温度の上昇とともに急激に増すからである.

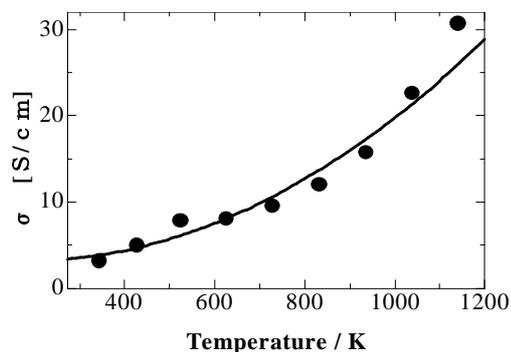


図5 $(Zn_{0.9}Mg_{0.1})_{0.98}Al_{0.02}O$ 焼結体の電気伝導率の温度依存性

4. まとめ

実験では共沈法によりマグネシウム, アルミニウムを固溶した酸化亜鉛を合成し, その電気的特性の評価を行った.

- (1) 共沈法によりマグネシウム, アルミニウムを酸化亜鉛に固溶させることにより 900°Cの焼成温度でアルミニウムを最大 2mol%固溶させることが出来た.
- (2) 得られたアルミニウム, マグネシウム固溶酸化亜鉛試料を CIP 処理後常圧焼結 1400°Cにより焼結し, 四端子法により電気伝導率を測定したところ, マグネシウムを 10mol%, アルミニウムを 10mol%添加して 900°Cで焼成した酸化亜鉛試料にて 7.04×10^2 (S/cm) の電気伝導率を得た.

参考文献

- 1) 竹内学:“表面技術”. 56(5), p252-254(2005)
- 2) 長祥隆ほか:“セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用]”. 日本セラミックス協会, p99-100 (2002)
- 3) 山口ほか:“鉱業便覧 平成 14 年度版” 財団法人経済産業調査会. p134-135 (2003)
- 4) T.Tsubota, M.Ohtaki et al : "Transport properties and thermoelectric performance of $(Zn_{1-y}Mg_y)_{1-x}Al_xO$ " J.Mater.Chem.1998, 8(2),409

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)