

氏名	松岡道雄
	まつ おか みつ お
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第368号
学位授与の日付	昭和46年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics</b> (酸化亜鉛焼結体の非オーム性)
論文調査委員	(主査) 教授 高田利夫 教授 可知祐次 教授 水渡英二

### 論文内容の要旨

申請論文は酸化亜鉛 (ZnO) に特定の金属酸化物, たとえば  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  などを単一あるいは複合添加した焼結体が非オーム性の電圧電流特性を示すことを見出し, この現象は焼結体の微細構造によることを実験的に確かめ, 理論的にも検討を加えたものである。

申請者は, まず, 種々の添加物を単一あるいは複合添加した焼結体の電圧電流特性について検討を加えた結果, ZnO に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{In}_2\text{O}_3$  を添加した場合は従来知られている原子価制御の原理にしたがって, 比抵抗は低くオーム性の特性を示すが,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を加えた場合は, 原子価制御の原理にしたがわず, 高抵抗でかつ非オーム性の焼結体が得られることを見出している。このような ZnO 焼結体における非オーム性は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  以外にも  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$  などを単一あるいは複合添加することによっても得られるが, 複合添加すると非オーム性係数  $\alpha$  ( $\alpha = d(\log I)/d(\log V)$ : I は電流, V は電圧を示す) は著しく大きくなり, たとえば  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を各 0.5 モル%,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を 1 モル% 複合添加した場合は  $\alpha$  の値は 50 以上となりゼナーダイオードに匹敵する鋭い電流の立上り特性を示すことを見出している。

次に申請者はこの非オーム性の原因を解明するために焼結体の微細構造について電子顕微鏡, X線マイクロアナライザーなどによって検討を加えている。その結果, 非オーム性を示す焼結体ではいずれの場合でも添加物のほとんどは焼結体中の ZnO 粒子中に固溶せず, 焼結微粒子の境界に粒子を包んだ形で偏析層をなしていることを見出している。この結論は非オーム性の焼結体を上記の方法で検討した結果のみならず, 次の実験結果からも裏づけされるとしている。すなわち, アルカリ土金属酸化物でも BeO や MgO を添加しても非オーム性を示さないが, この場合は Be や Mg イオンが ZnO 中に固溶し偏析層は存在せず, また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加した場合や前記 5 種類の添加物を複合添加した場合でも焼結温度が前者では  $1250^\circ\text{C}$  以上, 後者では  $1450^\circ\text{C}$  以上になると非オーム性を示さなくなるが, これらの場合は焼結中に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が蒸発したり  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が ZnO 中に固溶して, 焼結または偏析層が存在しな

くなる事実を実験的に確かめている。

次にこれらの焼結体の電気的特性の測定結果から非オーム性 ZnO 焼結体を構成する焼結粒子の比抵抗は  $1\sim 10\Omega\text{cm}$  であるに対し、偏析層の比抵抗は  $10^{10}\Omega\text{cm}$  以上の値をもっていることや誘電率  $\epsilon_L$  は ZnO や各種の添加物が 10 程度であるに対し、偏析層は 100 以上の値を示すとしており、この結果から偏析層は酸化物の単なる混合物ではなく、化合物を形成しているものと推論している。

以上の結果から、ZnO 焼結体に見出された非オーム性は添加物の偏析により形成された粒子境界部の高抵抗層に強電界が集中することによって起こると考え、うすい絶縁層を介しての非オーム性伝導機構について実験結果と対比して検討を加えている。すなわち上記 5 種の添加物を複合添加した焼結体では焼結粒子の平均粒径は 10 ミクロン、偏析層の厚さは 1 ミクロンでその比抵抗は  $10^{13}\Omega\text{cm}$ 、誘電率は 170 であり、その非オーム性係数  $\alpha$  は 50 を示すことを認められているが、これらの実験値を考慮に入れるとうすい高抵抗層を介しての非オーム性伝導機構として考えられるいくつかの機構の中で Lampert らの空間電荷制限電流の理論がこの現象をもっともよく説明することを具体的な計算によって指摘している。

参考論文 6 編のうち、2 編は主論文の先駆をなすものであり、他の 4 編は SiC の非オーム性焼結体に関する研究である。

### 論文審査の結果の要旨

酸化亜鉛 (ZnO) は代表的な酸化物半導体として従来から単結晶、焼結体あるいは薄膜などの形でその電気的特性が広く研究されてきたが、これらはいずれも ZnO の n 型半導性をもととしてその原子価制御の効果を研究したものであって、これらの電気的特性はオーム性の範囲に入るものであった。

これに対して申請者は ZnO に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CaO, BaO, SrO, MnO,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  などの添加物を単一あるいは複合添加した焼結体が非オーム性の電圧電流特性を示すことを見出した。主論文はこの現象について、検討し、非オーム性は焼結体の微細構造と関係あることを実験的に認め、理論的にも考察を加えたものである。

すなわち、申請者は種々の酸化物を単一あるいは複合添加した ZnO 焼結体について種々の条件を変えた試料を作成し、電圧電流特性を検討した結果、オーム性に従うものと非オーム性特性を示すものがあることを見出した。上記酸化物を単一添加した場合にも非オーム性を示すが、これらを複合添加すると非オーム性係数  $\alpha(\alpha=d(\log I)/d(\log V): I$  は電流,  $V$  は電圧) が高くなり、特に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CoO, MnO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を各 0.5 モル%,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を 1 モル% 複合添加した場合は  $\alpha$  の値が 50 以上のものが再現性よく得られることを見出している。

このような焼結体についてその微細構造を電子顕微鏡と X 線マイクロアナライザーを用いて検討した結果、非オーム性を示す焼結体では添加物のほとんどが焼結体の焼結粒子の境界に粒子を包んだ形で偏析層をなしていることを認め、これが非オーム性焼結体の一般性であると結論して以下の考察をすすめている。この結論は数多くの種類の添加物について、焼結条件を種々異ならせた焼結体を検討して得られたものであり、一方、添加物を加えた場合でもオーム性を示す場合には上記の偏析層が認められないことも確かめていて、妥当な結論と考えられるものである。

申請者はこれら非オーム性焼結体について電気的特性を測定した結果から、焼結粒子の比抵抗は  $1\sim 10$

$\Omega\text{cm}$  程度であるに比して、偏析層は  $10^{10}\Omega\text{cm}$  以上の値をもち、また、誘電率  $\epsilon_L$  も ZnO や各種添加物が10程度であるに比して、偏析層は 100 以上の値を示すことを認め、上記微細構造を考えあわせて以下の理論的考察をすすめている。

すなわち、ZnO 焼結体に見られる著しい非オーム性は添加物の境界偏析により形成された高抵抗層に強い電界が集中することによって起こると推論し、伝導機構について検討を加えている。薄い高抵抗層を介しての非オーム性伝導機構としては種々のものが考えられるが、偏析層の厚さ、比抵抗、電圧電流特性、焼結粒子の大きさ、誘電率などの実験値を考慮すると、Lampert らの空間電荷制限電流の理論によって、この現象はもっともよく説明できると指摘しているが、この推論と解釈はいずれも無理なく首肯できるものとする。

参考論文 6 編のうち 2 編は主論文の先駆をなすものであり、他の 4 編は SiC 焼結体の非オーム性に関する研究でいずれも特徴ある結果を得ている。

以上述べたように、申請者は主論文、参考論文を通じ、酸化物などの焼結体の微細構造と電気的特性について研究し、これらの分野で示唆に富む結果を得ており、また、固体化学、固体物性の分野における十分な研究能力と学識をもつものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。