

Zn フェライトの電気伝導特性

山 崎 貴*

Electronic Properties of Zinc-Ferrite

By Takashi Yamasaki*

Synopsis: From measurements of Seebeck effect and D.C. conductivity, an effective density of states of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2+x\text{O}_4$ is estimated. ($N_c \simeq 2N_0$)

The carrier mobility shows a temperature dependence characterized by an activation energy. ($q = 0.16 \text{ eV}$) It is concluded that the electrical conduction can be explained by a thermally activated hopping process.

要旨: Zn フェライト ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$) のゼーベック係数, D.C. 電気伝導度の測定を行ない次の結果を得た。

有効状態密度は $N_c \simeq 2N_0$ であり易動度は指数関数温度依存性を持つ。従ってキャリアは格子点に束縛されていて, $q = 0.16 \text{ eV}$ の活性化エネルギーで熱的に活性化されたホッピングによって伝導していると考えられる。

1. はじめに

多くの半導体は1930年代初期に確立されたBloch-Wilsonのバンド理論によって説明される。しかしながら多くの3d遷移金属酸化物はd電子殻が不完全に満されているにもかかわらず絶縁体であることが知られている。バンド理論によれば金属伝導が期待される固体が実際は絶縁体として存在する。遷移金属の3d殻から生じた伝導電子はこれらのイオン間距離が比較的大きいためになりに狭いバンド中を移動することになる。このようなバンドでは伝導電子間の静電的相互作用を無視しているWilsonのバンド理論は適用できなくなる。非常に狭いバンドを持つ半導体中では、電子は結晶格子中をゆっくりと動き、従って格子との相互作用が強いために周囲の結晶格子をひずませながら移動する。そのために電子自身のまわりのポテンシャルエネルギーを低下させ更に個々のイオンに束縛されることになりPolaronが形成される。この格子の歪が格子定数よりも大きな領域にまで広がっているか、広がりが小さいかでLarge PolaronとSmall Polaronとに区別される。言い換えればキャリアと格子の相互作用が弱い、強いのかのちがいで区別される。

Bosman等¹⁾はこのような立場でMnO, NiO, CoO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について有効状態密度 N_c と易動度 μ を調べ、次の様な結果を得ている。

MnO については、

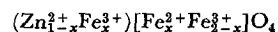
- i) 易動度が小さい ($\mu \simeq 0.02 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 1200K)
 - ii) 易動度が指数関数温度依存性を持つ
 - iii) $N_c \simeq 2N_0$ (N_0 は単位体積当りの金属イオン数)
- という理由から Small Polaron 的な性格を持っている。

NiO, CoO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では、

- i) 易動度が比較的大きい (各々 $\mu \simeq 0.4, 0.25, 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 1200 K)
 - ii) 易動度が指数関数温度依存性を持たない
 - iii) $N_c \simeq 0.04N_0, 0.04N_0, 0.1N_0$ (at 1000 K)
- という理由から Small Polaron 的性格は弱い。

これらの結果はあくまでも“らしい”程度であって断言はされていない。

同じ遷移金属酸化物として知られるフェライトは一般にスピネル構造をしており、金属イオンが占め得る結晶学的位置は四面体位置と八面体位置の2通りある。 $\text{Zn Fe}_2\text{O}_4$ (Zn フェライト) ではこのうち四面体位置にZnイオンが入り、八面体位置にFeイオンが入る。このZnフェライトの組成をFe過剰にすると $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ となり、イオン配置を考慮して表わすと次の様になる。



* 電気工学科 専任講師
Lecturer, Electrical Engineering Division

ただし () は四面体位置を表わし [] は八面体位置を表わす。フェライトではこの四面体位置と八面体位置の間にエネルギー差があり、キャリアのほとんどはより低い八面体位置を占めるためこの八面体位置のみが伝導に寄与しているとされている。電気伝導は八面体位置の Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の電子交換によって生ずるのであるが、この電子交換に 0.1~0.3 eV の活性化エネルギーが必要であり、キャリアはいわゆるホッピングによって伝導しているとされている。しかしながら測定器の性能の向上とともに遷移金属酸化物のホール効果の測定もある程度可能になってきた。それにともなうフェライトにおいてもバンド中の伝導を示唆するようなデータ²⁾ も示されてきている。

このような立場から本研究では Zn フェライトを例にとり、ゼーベック係数と化学分析から有効状態密度を見積り、合せて易動度の温度依存性についても検討を加えて電気伝導特性を調べる。

2. 実験方法

2.1 試料

Zn フェライト試料は余分な不純物の混入を防ぐために通常のボールミル法を用いずに共沈法³⁾ により作製した。共沈の際、適当な組成になるように原料の硫酸第 1 鉄と硫酸亜鉛を秤量しておく。共沈後 600°C 2 時間の仮焼によってできた Zn フェライト粉末を 1 ton/cm² の圧力でプレスした後直方体に成形する。試料の焼成は空気中で 200°C/hr で 1150°C まで温度を上昇させ、2 時間保持した後 200°C/hr で温度を下げた。なお測定用電極は 0.1 mmφ の Pt 線 4 本を平行に並べてプレス前にあらかじめ埋め込んでおく。

2.2 ゼーベック係数及び抵抗の測定

焼成後表面を研磨した試料 (長さ 15 mm 幅 5 mm 高さ 7 mm 程度) に 0.2 mmφ の PR 熱電対 3 本 (温度差測定用 2 本, 温度制御用 1 本) を各々ゼーベック係数測定用電極の真横と試料側面中央部に取りつけた。温度制御は PID 制御器で行ない、温度差を正確に測定するために測定中は温度を一定に保持した。測定温度範囲は室温~1000°C で行ない、ゼーベック係数測定用電極間の温度差は電気炉内に設けた白金線ヒータで数度~十数度程度になるように調節した。熱起電力測定と温度差測定は低電圧用精密直流電位差計で行ない、抵抗測定は定電流電源と電位差計を用いて四探針法で行なった。なお測定系の詳細は文献⁴⁾ を参照されたい。

2.3 化学分析

ゼーベック係数のデータを解析する上で試料の組成が

重要な意味をもってくる。つまり $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ の x の値をあらかじめ知っておく必要がある。もちろん共沈組成から求めることもできるが、共沈に到るまでの種々の条件によってしばしば組成のずれをひき起すことがある。従って本研究では測定に用いた試料の一部を化学分析することによって x の値を求めた。

化学分析はキレート分析法を用いた。分析試料 50 mg を 12N・HCl 中に溶解した後 HCl の濃度が 2N になるように調整し Amberlite IRA-410 で Fe イオンと Zn イオンを分離した。分離後の溶液は各々緩衝溶液で適当な pH に調整した後 0.01M EDTA によって滴定した。滴定終了点の確認のために指示薬としてバリアミンブルー B とエリオクロムブラック T を用いた。またこの化学分析と同時に 2, 3 の試料については X 線による定量分析も行なった。

3. 記号

本文中に用いる主な記号と単位を次の様に定義しておく。

α : ゼーベック係数	[V/K]
μ : 易動度	[cm ² /V・sec]
T : 絶対温度	[K]
q : 易動度の活性化エネルギー	[eV]
n : キャリア濃度	[cm ⁻³]
N_c : 有効状態密度	[cm ⁻³]
E_F : Conduction Band の底から測ったフェルミエネルギー	[eV]
m^* : 有効質量	[kg]
e : 電子の電荷	[C]
k : ボルツマン定数	[J/K]
h : プランクの定数	[J・sec]

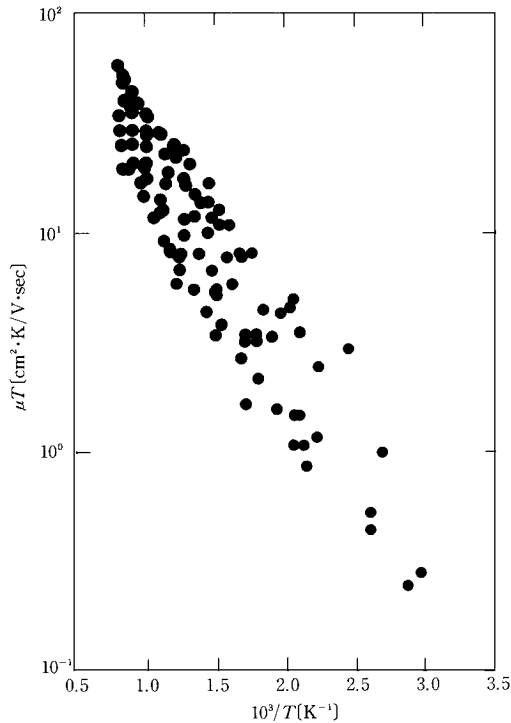
4. 結果及び考察

4.1 易動度

μT の温度依存性を Fig. 1 に示す。多少のばらつきはゼーベック係数測定における試料の抵抗の高さと温度差測定の誤差のために生じたものと考えられ、試料相互間の電気伝導度の差が $10^3 \sim 10^6$ 程度⁴⁾ あることを考慮すれば、組成が異なる試料に対してもよく一致していることがわかる。このグラフからわかることは $1/T$ の増加に対して μT が指数関数的に減少しており、いわゆる拡散に対する易動度の式、

$$\mu = \frac{ed^2v}{kT} \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (1)$$

によく一致している。ここで d の値として Zn フェライ

Fig. 1 μT の温度依存性

トの最近接八面体位置間距離をとり、 ν と q の値を求めると次のようになる。

$$\nu = 1.7 \times 10^{13} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$$

$$q = 0.16 \text{ [eV]}$$

ν の値は遷移金属酸化物における格子振動の振動数程度であり、従ってキャリア活性化エネルギー 0.16 [eV] で熱的に活性化されていることが考えられる。

4.2 有効状態密度

n 形半導体のゼーベック係数は一種類の伝導機構のみを考える場合次の式で表わされる。

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_c}{n} + \frac{Q}{kT} \right) \quad (2)$$

又、キャリア濃度は次式となる。

$$n = N_c \exp \left(-\frac{E_F}{kT} \right) \quad (3)$$

ここでキャリアが運ぶ熱エネルギーの項 Q と有効状態密度 N_c は、キャリアが Large Polaron か Small Polaron かで異なる表式をとる¹⁾。

○ Large Polaron Band Conduction の場合

$$Q = AkT \quad (4)$$

$$N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2} \quad (5)$$

○ Small Polaron Hopping Conduction の場合

$$Q = \beta u \quad (6)$$

$$N_c = 2N_0 \quad (7)$$

(3), (4), (5), (6), (7)式を使ってゼーベック係数の式(2)を書き直すと次の2式になる。

○ Large Polaron

$$\alpha = -\frac{k}{e} \ln \frac{N_c \exp(A)}{n} \quad (8)$$

$$N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$$

○ Small Polaron

$$\alpha = -\frac{k}{e} \ln \frac{2N_0 \exp\left(\frac{\beta u}{kT}\right)}{n} \quad (9)$$

ここで(9)式では βu の値いかんで α の温度依存性に影響を与えるが、一定の温度で考える限り $\beta u/kT$ は定数となり(8)式の A と同等に扱うことができる。また β の値は一般に小さく、バンド幅が kT に比べて非常に小さい場合は α に影響を与えないものと考えられる。従って(8), (9)式をまとめて(8)式で表わし、更に便宜上 α の絶対値をとって常用対数で表現すると次式となる。

$$|\alpha| = 2.3 \frac{k}{e} \log \frac{N_c \exp(A)}{n} \quad (10)$$

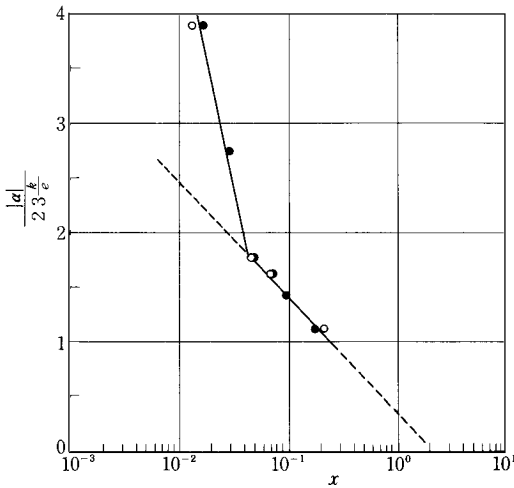
(10)式より温度が一定で $|\alpha|$ と n がわかっていれば定数としての $N_c \exp(A)$ を見積ることができる。

化学分析による Fe と Zn の原子数比と分析結果から計算した x の値を Table 1 に示す。なお()の中のは X線分析による値である。更に 600 K ~ 900 K におけるゼーベック係数と化学分析の結果から(10)式に従って横軸に $\log x$ 、縦軸に $|\alpha|/2.3k/e$ をとって図示すると Fig. 2 のようになる。

x が小さい領域は別として傾き -1 の直線になり、従って存在する Fe^{3+} に比例してキャリア濃度 n が増加し

Table 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ の化学分析値及びゼーベック係数 $|\alpha|$ (600 K ~ 900 K)

Sample No.	Fe/Zn 化学分析値 (X線分析値)	ゼーベック 係数 $ \alpha $ [$\mu\text{V/K}$]	x	$ \alpha /2.3 \frac{k}{e}$
I	2.05 (2.04)	770	1.64×10^{-2} (1.32×10^{-2})	3.89
II	2.09 (—)	540	2.91×10^{-2} (—)	2.73
III	2.16 (2.15)	350	5.06×10^{-2} (4.76×10^{-2})	1.77
IV	2.24 (2.23)	320	7.41×10^{-2} (7.12×10^{-2})	1.62
V	2.33 (—)	280	9.91×10^{-2} (—)	1.41
VI	2.67 (2.85)	220	1.85×10^{-1} (2.21×10^{-1})	1.11



(●化学分析, ○X線分析)
Fig. 2 $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ のゼーベック係数と x の関係 (600K ~ 900K)

ていることが予想される。更に $|\alpha| = 0$ に外挿した x の値が約 2, 即ち $N_c \exp(A) \simeq 2N_0$ となっている。この結果より次の 2 通りのことが考えられる。

- 1) $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \ll 2N_0, \exp(A) \gg 1$
- 2) $N_c \simeq 2N_0, \exp(A) \simeq 1$

1) の考え方は、ある程度広いバンドを持っている場合の考え方であるがこの場合 N_c は $T^{3/2}$ に比例する温度依存性を持ち、 $A = \text{const.}$ とすると $|\alpha|$ は $\ln T$ に比例して温度とともに増加する。事実 $|\alpha|$ は 900 K 以上でこれに近い振舞をする⁴⁾。しかしながら易動度はこの考え方と矛盾する振舞をしている。すなわち μ の値が小さい (900 K で $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) ことと温度に対して指数関数依存性を持っていることである。このような易動度の振舞は 2) の考え方と一致している。つまり N_c は温度によらず一定であり、単位体積当りの Fe イオンの数と同程度の大きさを持っていると考えることができる。

x が小さい領域での $|\alpha|/2.3k/e$ の振舞は次の様な原因によるものと考えられる。

- 1) 鉄過剰にすることによって生じた Fe^{2+} が不純物又は欠陥により $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度補償され、その結果ゼーベック係数が大きくなった。

- 2) 化学分析の誤差：化学分析値は Fe イオンと Zn イオンの数の比として求めたために Fe/Zn の値が 2.00 に近い領域では x に与える誤差が大きくなる。事実、分析誤差を 2 ~ 5 % 程度に見積ると x が大きい領域の直線に一致させることができる。

しかしながら Fe/Zn の分析値として化学分析と X 線分析とで近い値が得られており 2) の原因は考えにくい、従って 1) の原因がより確からしいと考えることができる。いずれが原因であっても x の値が大きい領域の振舞にはほとんど影響を与えない。

5. ま と め

Zn フェライトのゼーベック係数及び易動度を測定し、次のような理由から以下の結果を得た。

- 1) 易動度が小さい ($\simeq 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 900 K)
- 2) 易動度が指数関数温度依存性 ($q = 0.16 \text{ eV}$) を持つ (300 K ~ 1250 K)
- 3) $N_c \simeq 2N_0$ (600 K ~ 900 K)

Zn フェライト中のキャリアは Small Polaron 的な振舞をしており、非常に狭いバンドか局在化レベル中をホッピング機構によって伝導していると考えられる。しかしながら易動度の活性化エネルギー q の値 ($= 0.16 \text{ eV}$) は Polaron 形成以前に存在する活性化エネルギーと Polaron の活性化エネルギーの両者を含んでいると考える方が妥当である。

謝辞 本研究にあたり実験・検討に全面的に協力していただいた早稲田大学大学院生の福島伸氏に深く感謝いたします。

(原稿受付昭和 56 年 9 月 24 日)

参 考 文 献

- 1) A. J. Bosman and H. J. van Daal: Adv. Phys., **19** (1970), 1
- 2) C. F. Jefferson and C. K. Baker: IEEE Trans on Magnetics, **Mag. 4** (1968), 460
- 3) D. G. Wickham: Technical Report No. 89, Laboratory for Insulation Research, M. I. T. Oct. (1954)
- 4) 山崎貴：国士館大学工学部紀要, **12** (1979), 33