

Zn フェライトの電気伝導特性

山 崎 貴

Electrical Properties of Zinc Ferrite

By Takashi Yamasaki

Synopsis: The measurements of D C conductivity and thermoelectric power have been made on iron-rich zinc ferrite in the temperature range from room temperature to about 1000°C. Curves describing the dependence of thermoelectric power on temperature can be divided into three parts. The mobility data are indicative of thermally activated hopping process with activation energy $q \approx 0.16$ eV.

要旨: 室温～約 1000°C の温度範囲で、Fe を過剰に含む Zn フェライトの電気伝導度及び熱起電力を測定した結果を報告する。熱起電力は温度に依存する領域が存在し Jonker のモデルでは説明できないが、易動度の振舞はよく一致しており、約 0.16eV の活性化エネルギーで熱的に活性化され、いわゆるホッピング伝導を示唆している。

1. 前 書 き

スピネルフェライトは一般に MeFe_2O_4 (Me は Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等) で表わされ、結晶構造はスピネル構造をしている。スピネル構造は立方最密充填した酸素イオンの隙間をイオン半径の小さな陽イオンが占めるのであるが、この陽イオンが占め得る格子位置として 4 面体位置 (A 位置) と 8 面体位置 (B 位置) の 2 種類がある。フェライトの特徴的なフェリ磁性はこの A 位置と B 位置のイオン間の交換相互作用のために両位置のスピンモーメントが互いに反平行になることによって生じ、磁性には A B 両位置とも関係する。一方電気伝導度、熱起電力等の電気伝導特性にはこのうちの B 位置のみが関係するとされている。

化学量論組成 MeFe_2O_4 のフェライトは他の遷移金属酸化物の多くと同様に、室温では絶縁体に近い抵抗を示し、温度とともに指数関数的に抵抗が減少する。しかし化学量論組成よりも過剰の Fe あるいは Me を加えることによって抵抗を下げるができる。しかも Me が 2 価と 3 価の状態をとり得る場合はドナーやアクセプターを作ることなく、Fe 過剰で n 形 Me 過剰で p 形半導体となるような特異な性質を持っている。このような磁気的および電気的な性質はすべて遷移金属イオンの 3d 殻電子によるものであり、古くから研究が行なわれ特に磁性については数多くの研究がなされてかなりの事がわ

かっている。しかし電気伝導特性は試料の純度が上げられないことや易動度が低くその上磁性体であるためにホール効果の測定が困難である等の理由からあまり詳しくはわかっていない。フェライトの中で電気伝導特性について詳しく調べられているのは Ni フェライトと Co フェライトである。特に Co フェライトを研究した Jonker¹⁾ はエネルギーレベル図を提案し、Ni フェライトでは Elwell 等²⁾ が Jonker のモデルを用いて Co フェライトと比較検討している。Jonker が提案した Co フェライトのエネルギーレベル図を Fig. 1 に示す。電子は Fe^{2+} レベルを伝導し正孔は Co^{2+} レベルを伝導することを示し、これらのキャリアはポテンシャルエネルギー q_1, q_2 に隔てられて局在化している。 ϵ はエネルギーギャップ $2d$ の中央から測ったフェルミレベルであり α, β はそれぞれ電子、正孔の運動エネルギーに関する定数である。従ってキャリアは陽イオンに局在化しているために結晶中を自由に動き回ることができず、格子振動によってのみ活性化されて隣接陽イオンに遷移するいわゆるホッピング伝導をする。更にキャリア濃度は真性励起が起らない限り化学量論組成からずらすことによって生じた Fe^{3+} と Co^{3+} の濃度のみによって決り温度依存性を持たない。Jonker は Morin が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁾ と NiO ⁴⁾ に対して提案した酸素の sp バンド伝導の可能性についても考察しているが、易動度が指数関数温度依存性を持つということと α, β が比較的小さいということ

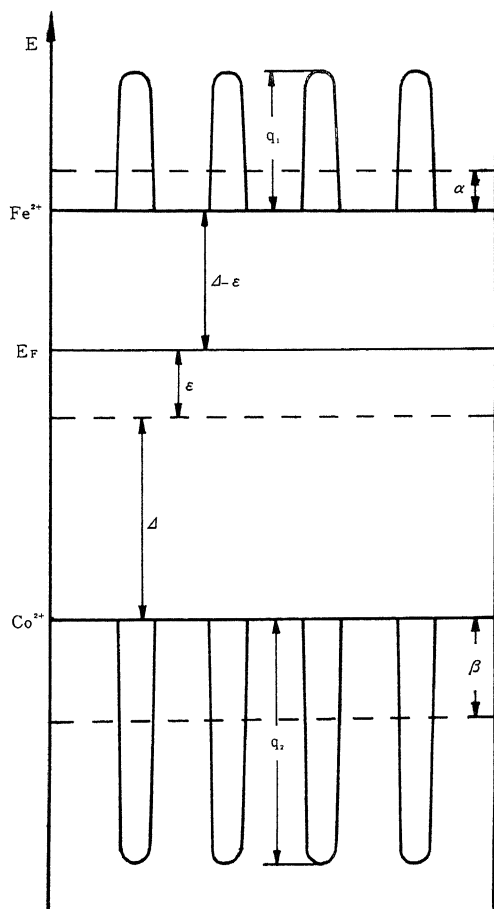


Fig. 1 Jonker が提案した Co フェライトのエネルギーレベル図

からホッピング伝導を採用し Elwell 等もこの立場をとっている。フェライトの電気伝導を扱った文献の中で

は局在化レベルによる説明^{1), 2), 5)}が多いが、最近ではホール効果の測定も次第に試みられるようになりバンド理論を用いた説明^{6), 7)}もなされている。しかしホール効果の測定によっても局在化レベルを示唆するデータ⁸⁾もありバンド伝導かホッピング伝導かは一概には決められないのが現状である。

本研究では Zn フェライトの電気伝導度と熱起電力の測定を行ない、易動度と熱起電力の温度依存性を中心に検討して電気伝導特性を調べる。

2. 実験

2.1 試料

Zn フェライト試料を作る時に通常用いられる方法は、 ZnO と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を所定の組成になる様に秤量して純水と共にボールミルで10~20時間をかけて機械的に混合する。しかしこの方法ではボールミルによる混合の際多量の不純物が混入することが考えられ電気伝導特性の測定には適当でない。従って本研究では高純度の試料が得られる共沈法⁹⁾を用いた。硫酸第1鉄と硫酸亜鉛を所

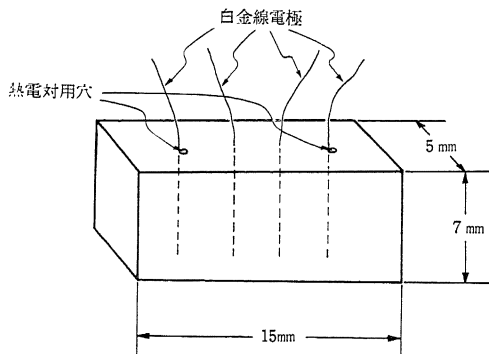


Fig. 2 試料形状

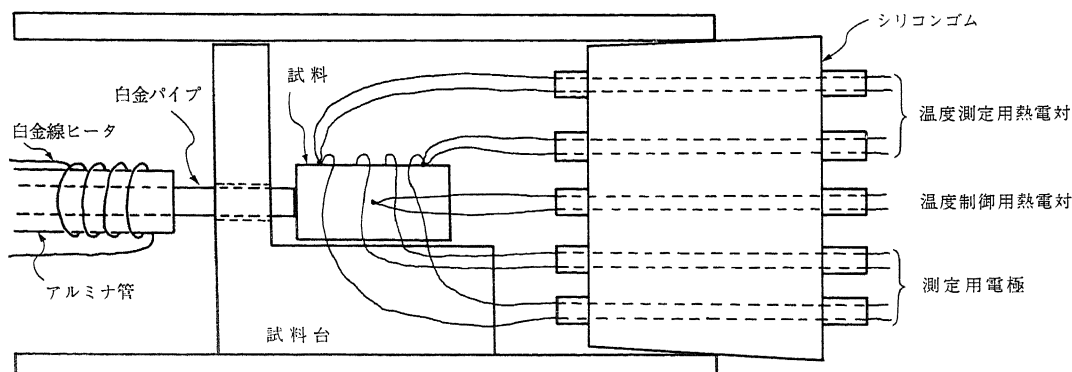


Fig. 3 測定装置図

定の組成になるように秤量したあと水溶液を作って混合し、シュウ酸アンモニウム水溶液を加えて Fe と Zn のシュウ酸塩を共沈させる。沈殿物をアセトンで充分洗浄後乾燥させて空气中 600°C で 2 時間仮焼する。仮焼後の粉末はすでにスピネルになっている事を X 線で確認した。この粉末を 1 ton/cm² で加圧成形して焼結するのであるが電気測定のためにあらかじめ 4 本の白金線 (0.1 mm φ) を等間隔で平行に埋め込んでおく。更に温度測定に用いる PR 熱電対 (0.2 mm φ) を埋め込むための穴を熱起電力測定用端子のすぐ横にあけておく。最終的な試料形状を Fig. 2 に示す。この試料をアルミナの燃焼管の中に Fig. 3 のように取りつけて電気炉に入れ、空气中で 200°C/hr で温度を上げ 1150°C で 2 時間保持して焼結する。

2.2 測 定

焼結後試料は約 1000°C ~ 室温の範囲で温度を下けながら抵抗と熱起電力を測定し、再び温度を上げながら測定する。温度の上げ下げに際しては急激な温度変化は避けて 200°C/hr で行なった。温度制御は PID 制御器で行ない、測定中は温度を一定に保持し特に温度差測定の間は温度変化が 0.1°C 以内に収まるように注意した。温度差の測定は 2 対の熱電対の熱起電力差を電位差計で測定することによって行なうのであるが 2 対の熱電対の特性が揃っている必要がある。熱電対の起電力は素線の歪、溶接の状態等によって微妙な影響を受けるので一対の素線を切って 2 対を作り接合部も自作することによって特性を揃えた。熱起電力の測定は試料電極の外側の 2 本を使い低電圧用精密電位差計で行なった。アルミナ管に巻いた白金線ヒータに電流を流して発熱させ、試料の高温端まで白金パイプを伸して熱を伝えることによって温度差をつけた。抵抗測定は外側の 2 本の電極に定電流電源から一定電流を流し内側の 2 本の電極間に発生する電圧をバルボで測定することによって行なった。重量した熱起電力は電流の極性を反転することによって取り除いた。

3. 結果及び考察

Table 1 に共沈組成の Fe と Zn の比 Fe/Zn の値を示す。化学分析をまだ行っていないので実際の Fe/Zn の値はわからないが Fe が過剰に含まれる試料ほど伝導度が高くなることが考えられるので Sample A, B, C, D, E の順に Fe が過剰に含まれていると考える。共沈時の Fe/Zn の値がこれに従っていないのは原料の硫酸第 1 鉄 1 水塩と硫酸亜鉛 1 水塩のロットが Sample A, B, C 及び D 及び E で各々異なるためで、多分若干の 7 水塩が各々異なる割合で混入していたために秤量誤差として表

Table 1 Zn_{1-a}Fe_{2+a}O₄ の共沈組成 ($\text{Fe}/\text{Zn} = \frac{2+a}{1-a}$)

Sample	Fe/Zn	a
A	2.10	3.23×10^{-2}
B	2.06	1.96×10^{-2}
C	2.00	0.00
D	2.10	3.23×10^{-2}
E	2.00	0.00

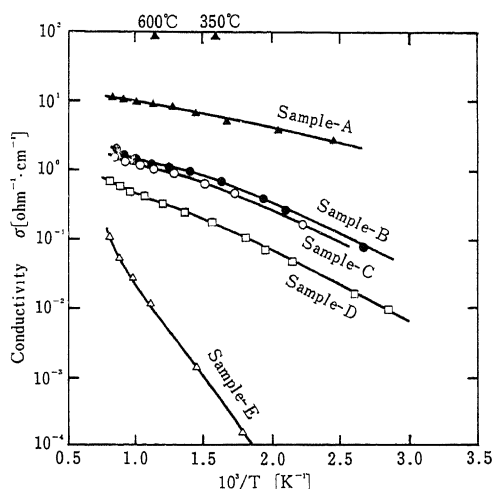


Fig. 4 電気伝導度の温度依存性

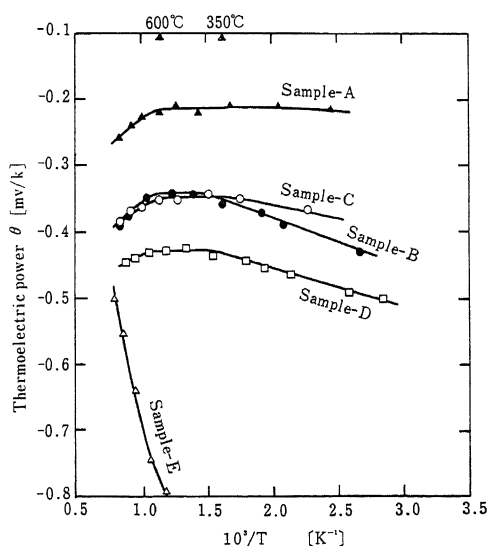


Fig. 5 熱起電力の温度依存性

われたものと思われる。

電気伝導度 σ 及び熱起電力 θ の測定結果をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。熱起電力の符号はすべて負であり、電子による電気伝導であることを示している。また $1/T$ の増加に伴って $|\theta|$ が直線的に増加する領域と温度に無関係の領域及び $1/T$ の増加に伴って $|\theta|$ が減少する領域の3つの領域が存在する。電気伝導度も同様に同じ3つの温度領域に分けることができる。従ってこの3つの温度領域について各々検討してみる。

3.1 室温～350°C

この温度領域は熱起電力が $1/T$ に比例して変化する領域である。キャリアが電子のみであるとすると熱起電力 θ , 電気伝導度 σ , 伝導電子濃度 n は次式で表わすことができる。

$$\theta = - \frac{E_F + AkT}{eT} \quad (1)$$

$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

$$n = N_C e^{-\frac{E_F}{kT}} \quad (3)$$

ただし k : ボルツマン定数

e : 電子の電荷

N_C : 状態密度

A : 伝導電子の運動エネルギーに関する定数

E_F : 伝導レベルから測ったフェルミレベル

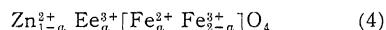
従ってこの領域では (1), (3) 式より、キャリア濃度 n が $1/T$ の減少 (温度の上昇) に伴って指数関数的に増加していると考えられる。室温以上の温度におけるこのようなキャリア濃度の増加は Jonker のモデルからは期待できない振舞であり、室温から真性励起が始める温度までは熱起電力が一定となることが予想される。しかし試料を作る過程で入った不純物あるいは酸素空孔がドナーとして働き、室温以上の温度まで電子を励起していると考えることによって説明できる。つまりドナーがイオン化して電子を励起し、350°C に到ってほぼイオン化し尽して 350°C 以上の出払い領域に入ると考える。ドナーの種類としては酸素分圧を下げて高温から急冷するとキャリア濃度が増加するという報告¹⁰⁾ から考えて、凍結された酸素空孔の可能性が高い。この領域で易動度の温度変化を求めると指数関数依存性を持っており、ホッピングによる電気伝導を示唆していることがわかる。

同じような熱起電力測定データは Griffiths 等⁵⁾ が Ni フェライトで報告しており、伝導レベルであると考えている Fe^{2+} レベルが2つに分裂するとして説明している。2つのレベルのエネルギー差は 0.1eV 以下で、このうち上のレベルのみが電気伝導に寄与し温度の上昇と共にド

のレベルから上のレベルに電子が励起されてキャリア濃度が増加するとしている。しかし実験結果をすべて説明するには到っていない。Griffiths 等と同様な説明は 119 K 以下の Fe_3O_4 について Kuipers 等¹¹⁾ が行なっている。

3.2 350°C～600°C

この温度範囲では熱起電力が温度依存性を持たず、電気伝導度 σ の活性化エネルギーが 350°C 以下の温度領域の活性化エネルギーよりも小さくなっている。局在化したレベルを電子が伝導していると仮定し、更に8面体位置のみが電気伝導に寄与していると仮定すると (3) 式の N_C と n はそれぞれ8面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度と考えることができる。Fe 過剰の Zn フェライト $Zn_{1-a}Fe_{2+a}O_4$ の陽イオン分布は [] 内を8面体位置とするとして



であると仮定すると、4面体位置と8面体位置の間で陽イオンの交換が起らない限り Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の濃度は温度によらず一定となり、従って (1) (3) 式より θ も一定値となる。このようにキャリアが格子点に局在化している場合は格子振動によってのみ活性化され、いわゆるホッピング伝導をする。ホッピングの易動度は次式のように表わすことができる。

$$\mu = \frac{ed^2\nu}{kT} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (5)$$

ここで d は最近接8面体位置間距離、 ν は格子振動の振動数、 q は活性化エネルギーである。従って、

$$\mu T = \frac{\sigma T}{ne} \quad (6)$$

として $\log(\mu T)$ v. s. $1/T$ のプロットを取れば n が一定である限り $-q/k$ の傾きを持った直線となることが期待される。実際に実験結果を用いて計算すると、すべての試料で $q \approx 0.16$ eV の活性化エネルギーを持った直線になり、ホッピング伝導による易動度の表式によく一致する。更に ν の値を求めると $10^{12} \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ のオーダーとなり格子振動の振動数程度となり矛盾はない。従ってこの領域では Jonker のモデルとよく一致する。

3.3 600°C～1000°C

この領域では $|\theta|$ が温度の上昇と共に増加する傾向にあるか (1) (3) 式よりこの条件を考えてみると、

i) 状態密度 N_C が温度と共に増加

ii) 電子濃度 n が温度と共に減少

が考えられる。i) の場合は局在化レベルを考えている限り N_C は定数と考えられるので説明が困難である。従ってバンド伝導を考えてみる。この場合の状態密度

N_c は次の様になる。

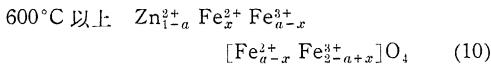
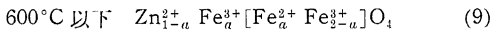
$$N_c = 2 \cdot \frac{(2\pi m^* k T)^{3/2}}{h^3} \quad (7)$$

ここで m^* は電子の有効質量, h はプランクの定数である。(1) (2) (7) より n が一定であるとする、

$$\theta = -\frac{k}{e} \left(\frac{3}{2} \ln T + \text{constant} \right) \quad (8)$$

となり θ は $\ln T$ に比例して変化し実験結果とほぼ一致している。しかしキャリア濃度が一定であるとする易動度が温度上昇と共に増加することになる。バンド中の伝導を考慮するとこのような高温でキャリアが格子散乱を受けずに逆に活性化されて伝導すると考えることは困難である。従って N_c の温度変化を考えることには矛盾が生じる。

ii) の場合のキャリア濃度の減少の原因として、結晶が雰囲気から酸素をとり込んだためにそれまで生じていた Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} に変化したことが考えられる。しかしこの温度領域で酸素分圧を変化させて長時間にわたって測定した結果、電気伝導度及び熱起電力共にほとんど影響を受けない事が判明した。従って酸化の影響も無視できると考える。もう一つの可能性として陽イオン分布変化の影響を考えてみる。 Zn^{2+} の4面体位置優先性を考慮した陽イオン分布を次のように考えてみる。

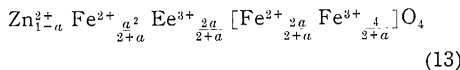


(1) 式における A は零と仮定し更に電気伝導は8面体位置のみが関与していると考え、熱起電力 θ は次の様になる。

$$600^\circ\text{C 以下} \quad \theta = -\frac{k}{e} \ln \frac{2-a}{a} \quad (11)$$

$$600^\circ\text{C 以上} \quad \theta = -\frac{k}{e} \ln \frac{2-a+x}{a-x} \quad (12)$$

ここで (10) 式の混合エントロピーと位置交換のエントロピーから充分低い温度と充分高い温度における x を求めると、 $0 \leq x \leq a^2/(2+a)$ となる。最もキャリア濃度が減少した時の分布は次の様になる。



従って x が0から $a^2/(2+a)$ まで変化した時の熱起電力変化分 $\Delta\theta$ は次の様になる。

$$\Delta\theta = -\frac{k}{e} \ln \frac{2-a}{2} \quad (14)$$

a の値は組成によって異なるのであるが、0.1として (14) 式に代入してみると、

$$\Delta\theta \approx 4 \mu\text{V/deg.}$$

となる。この値は実測値の約1/10の値になり熱起電力測

定の誤差程度の大きさである。従って陽イオンの分布を考慮しても実験結果を説明できないことになる。 Zn^{2+} 及び陽イオン空孔あるいは酸素イオン空孔等を含めて4面体位置—8面体位置間の位置交換を考えることによって説明可能となることも考えられるが3種類以上のイオン及び欠陥相互の位置交換は問題が複雑であるためここでの検討は避ける。

4. ま と め

全温度領域にわたってホッピング伝導を仮定し、熱起電力と電気伝導度のデータから求めた易動度の結果を Fig. 6 に示す。ここで μT としてプロットしてあるのは易動度が (5) 式の形をとる事を考慮しているためである。この結果、実験で求めた易動度が (5) 式とよく一致している事がわかる。同様な結果はホール効果の測定でも得られ、Turner⁸⁾ が Ni フェライトで観測している。

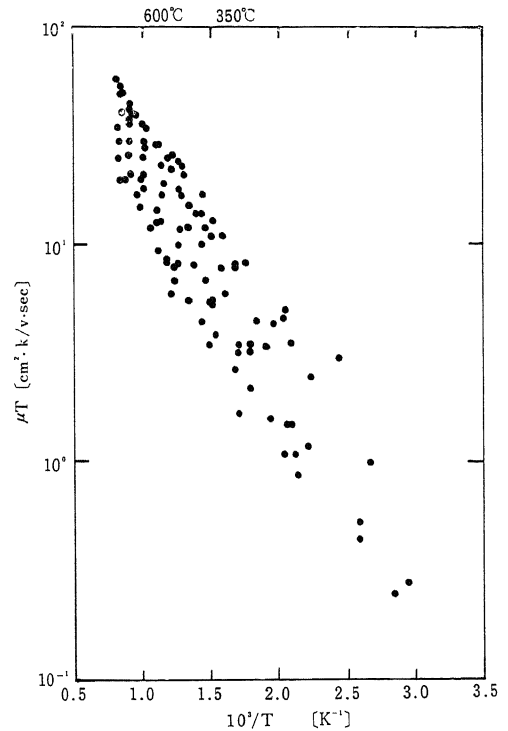


Fig. 6 μT の温度依存性

易動度の値は室温で $10^{-8} [\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}]$ のオーダーであり、活性化エネルギー q は約 0.16eV である。以上のように局在化レベルにおけるホッピング伝導を仮定することによる矛盾は生じないことから、Zn フェライトの電気伝導はホッピングによると考えられるのが妥当である。しかしこのように易動度が低い場合、局在電子自身によ

る分極のため small Polaron としての性格を合せ持っていることも十分に考えられる。この点については今後検討する必要があると思われる。

5. 謝 辞

実験及び結果の議論に際し多大の助言・協力をいただいた、九州東海大学貝田翔二助教授、早稲田大学三田洋二教授、早稲田大学大学院修士課程の泉哲夫君に感謝いたします。

6. 参 考 文 献

- 1) G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids, **9** (1959), 165.

- 2) D. Elwell, B. A. Griffiths and R. Parker, Brit. J. Appl. Phys., **17** (1966), 587.
- 3) F. J. Morin, Phys. Rev., **93** (1954), 1195.
- 4) F. J. Morin, Phys. Rev., **93** (1954), 1199.
- 5) B. A. Griffiths, D. Elwell and R. Parker, Phil. Mag., **22** (1970), 163.
- 6) W. J. Siemons, IBM J. Res. Develop., **14** (1970), 245.
- 7) J. R. Cullen, J. Appl. Phys., **41** (1970), 879.
- 8) C. E. Turner, J. Phys. C: Solid State Phys., **5** (1972), 2859.
- 9) D. G. Wickham, Technical Report No. 89 Laboratory for Insulation Research, M. I. T. Oct. (1954).
- 10) 山崎貴, 早稲田大学院理工学研究科修士論文 (1976).
- 11) A. J. M. Kuipers and. V. A. M. Brabers, Phys. Rev., **B14** (1976), 1401.