

---

# Mn-Fe-Ni 系スピネル酸化物型酸化 物単一相領域の探索と焼結体の作製 および電気的特性

---

1 7 5 6 0 5 9 3

平成 1 7 年度～平成 1 9 年度科学研究費補助金  
(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 2 0 年 3 月

研究代表者 横 山 隆

横浜国立大学 大学院 工学研究院 講師

横浜国立大学附属図書館



12088747

#### <はしがき>

本報告書は、平成17年度～平成19年度科学研究費補助金（基盤研究（C））によって、研究費の補助をいただいて研究を行った成果をまとめたものである。

本研究によって、サーミスタ材料として用いられている  $\text{Mn-Fe-Ni}_3$  成分系酸化物の立方晶スピネル単一相領域を明らかにすることができた。また、単一相焼結体の作製方法を確立し、その電気的特性は、従来の焼結体に比べて安定していることも判明した。また伝導機構は、スモールポーラロンホッピング伝導であることを解明するとともに、半導体特性も決定することができた。

本研究によって得られた結果は、 $\text{Mn-Fe-Ni}_3$  成分系酸化物サーミスタ材料の結晶相と電気的特性に関する研究の発展に寄与するものであるとともに、今後のサーミスタ材料の利用分野の拡大を図る上で重要なものであり、学術的にも工学的にも寄与できるものと確信している。

科学研究費補助金の交付をいただいたことにより、このような成果が得られたものと考えており、感謝の意を表する。

#### <研究組織>

研究代表者：横山 隆（横浜国立大学 大学院 工学研究院 講師）

研究分担者：目黒竹司（横浜国立大学 大学院 環境情報研究院 教授）

#### <交付決定額（配分額）>

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成17年度	500,000	0	500,000
平成18年度	2,400,000	0	2,400,000
平成19年度	500,000	150,000	650,000
総 計	3,400,000	150,000	3,550,000

#### <研究発表>

##### 学会発表

1. 加藤啓太,  $\text{MnFeNiO}_4$  スピネル型単一相焼結体の調製, 日本材料科学会 平成19年度学術講演大会, 平成19年5月25日, 東京工業大学
2. 市田亮介,  $\text{Mn-Fe-Ni}_3$  成分系酸化物におけるスピネル型結晶単一相の生成領域, 日本材料科学会 第14回材料科学若手研究者討論会, 平成19年9月11日, 関東学院大学
3. 加藤啓太,  $\text{MnFeNiO}_4$  スピネル型単一相焼結体の調製とその電気的特性, 日本セラミックス協会 2008年年会, 平成20年3月22日, 長岡技術科学大学
4. 横山 隆,  $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$  スピネル型単一相焼結体の作製とその電気的特性, 日本材料科学会 平成20年度学術講演大会, 平成20年6月6日, 工学院大学（発表予定）

## 目 次

第 1 章	緒 言	1
1.1	サーミスタについて	1
1.2	研究の背景	4
1.3	研究の目的	6
1.4	Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物と結晶相	7
1.5	Jahn-Teller 効果	11
	参考文献	26
第 2 章	Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物におけるス ピネル型結晶単一相の生成領域	28
2.1	緒 言	28
2.2	実験	28
2.2.1	Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物の焼成	28
2.2.1.1	試薬中の金属含量の定量	28
2.2.1.2	試料の焼成時間の決定	29
2.2.2	結晶相の同定と状態図の作成	30
2.2.2.1	X 線回折による同定	30
2.2.2.2	状態図の作成	30
2.3	結果と考察	36
2.3.1	焼成温度 800℃における安定相	36
2.3.2	焼成温度 1000℃における安定相	36
2.3.3	1000℃における組成と結晶相	37
2.3.4	1000℃における各結晶相の存在 割合	38
2.3.5	焼成温度 800℃と 1000℃の結晶 相の比較	40
2.4	結 言	50
	参考文献	52

第 3 章	MnFeNiO <sub>4</sub> スピネル型単一相焼結体の	
	調製とその電気的特性	53
3.1	緒言	53
3.2	実験	54
3.2.1	試薬中の金属含量の定量	54
3.2.2	出発試料の調製方法	54
3.2.3	粉末試料における立方晶スピネル 単一相領域の決定	54
3.2.4	焼結体における立方晶スピネル単 一相領域の決定	55
3.2.5	1000℃酸化による立方晶スピネル 単一相焼結体の作製条件の検討	55
3.2.6	焼結体の微構造観察	56
3.2.7	X線回折による結晶相の同定	56
3.2.8	X線マイクロアナライザによる焼 結体の解析	57
3.2.9	立方晶スピネル単一相焼結体の電 気的特性	58
3.2.9.1	立方晶スピネル単一相焼結体 の導電率	58
3.2.9.2	導電率の経時変化	59
3.2.9.3	ゼーベック電圧	59
3.3	結果と考察	68
3.3.1	粉末試料において焼成温度が構成 相に与える影響	68
3.3.2	焼結体において焼成温度が構成相 に与える影響	69
3.3.3	1000℃酸化による立方晶スピネル 単一相焼結体の作製条件	72



3.3.4	MnFeNiO <sub>4</sub> 立方晶スピネル単一相 焼結体の導電率	74
3.3.5	立方晶スピネル単一相焼結体の導 電率の経時変化	75
3.3.6	単一相焼結体のゼーベック係数と キャリア濃度	75
3.3.7	結体の移動度と移動度の活性化エ ネルギー	76
3.4	結言	112
	参考文献	113
第4章 Mn <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub> スピネル型単一 相焼結体の作製とその電気的特性		
4.1	緒言	115
4.2	実験	116
4.2.1	試薬中の金属含量の定量	116
4.2.2	出発試料の調製方法	116
4.2.3	1000℃酸化による立方晶スピネル 単一相焼結体の作製条件の検討	116
4.2.4	立方晶スピネル単一相焼結体の電 気的特性	117
4.2.4.1	立方晶スピネル単一相焼結体 の導電率	117
4.2.4.2	導電率の経時変化	117
4.2.4.3	ゼーベック電圧	117
4.3	結果と考察	120
4.3.1	立方晶スピネル単一相焼結体の作 製条件	120
4.3.2	焼結体の EPMA 観察	120

4.3.3	$\text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ 立方晶スピネ ル単一相焼結体の導電率	121
4.3.4	立方晶スピネル単一相焼結体の導 電率の経時変化	121
4.3.5	単一相焼結体のゼーベック係数と キャリア濃度	122
4.3.6	結体の移動度と移動度の活性化エ ネルギー	122
4.4	結言	132
	参考文献	133
第 5 章	結 論	135

# 1. 緒 言

## 1.1 サーマスタについて

センサは今日の社会において必要不可欠なもので、多くの分野にわたってさまざまなセンサが存在している。社会の発展にともない今後も多くのニーズが、センサの改良や新たなセンサを生んでいくと考えられる。このセンサ技術において、温度センサは多くのセンサの中でも最も古くから存在するものであり、家電製品の温度制御や化学工場での温度計測だけでなく、水位・湿度・流速・圧力などの計測制御にも用いられている。温度センサは測温対象によって、また利用する物理量によって、各種のものが用いられている。温度センサの中で半導体を利用した接触型温度センサがあり、その代表がサーミスタ (thermistor) である。これは、温度による抵抗変化を利用している。サーミスタ温度センサは、比較的費用をかけず、また特別な測定技術を必要とせずに  $-100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度範囲を  $0.001 \sim 1.5^{\circ}\text{C}$  程度の精度で測定できる。したがって、対象物の中に挿入したり、表面に接触させて短時間のうちに温度や温度差を、計測、制御、記録するのに適している。また、多点を集中的に遠隔操作で測定することも可能である。特に微小の温度差、温度分布の測定に威力を発揮する。他の温度センサと比べた場合、サーミスタは温度係数が大きいため感度が良く、また、応答性が速いので急速な温度変化に追従でき、短時間のうちに測温が可能であり、加工法によっては応答性を遅くすることも可能である。また、実装面積が小さく、安価といった利点がある。しかも、耐湿・耐酸・耐アルカリ、耐熱衝撃、耐振動など、環境性に対して信頼度が高い。このため非常に経年変化の少ない安定なサーミスタが供給できるようになった。回路の IC 化が進み、各産業分野で温度計測制御の電子化が広まり、サーミスタの長所

が電子機器のソリッドステート化，低価格化に適していると同時に，安定性のあるものが供給できるようになったため，家電分野，産業機器分野などを始めとした農業，水産，畜産，医療，化学，電力，繊維，気象，航空・自動車，防衛，土木建築，防災，食品加工，通信，製薬など多岐の分野にわたって利用され，需要が伸びている．省エネルギー，省力化，自動制御と品質向上，資源の有効活用が叫ばれている今日においては，サーミスタの利用分野は広がり，量的にも拡大されることが考えられる．

ところで，サーミスタは大きく分けて 3 種類に分類できる．すなわち NTC，PTC，CTR である．これら 3 種類についてそれぞれ特徴をあげる．

NTC は Negative Temperature Coefficient を略記したものであり，電気抵抗値の負の温度係数を持ったサーミスタで，通称「サーミスタ」といわれるものである．その温度  $T$  と抵抗  $R$  の関係は，次の (1.1) 式で表される．

$$R = R_0 \exp B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1.1)$$

ここで， $R_0$  は温度  $T_0$  (K) のときの抵抗値， $B$  はサーミスタの温度に対する感度を表す定数（サーミスタ定数）である．このことから  $\ln(R)$  と  $1/T$  が直線関係になり，直線の傾きが  $B$  に相当する．サーミスタは，Mn，Co，Ni，Fe などの遷移金属酸化物を主成分としている．この内，バルク型の場合上記の 2 種類以上の酸化物を混合して焼成した複合焼成体で，スピネル構造の結晶粒が集まった多結晶体となっている．材料としての遷移金属酸化物の組成は数多くあるが，センサとしての必要条件を考えると極端に制限される．スピネル構造の金属酸化物結晶は，通常は絶縁体に近い高い抵抗値を持つ

が，NTC サーミスタは結晶内部で電子の移動がおきやすく半導性を示す．応用例としては，エアコン，冷蔵庫，複写機，コンプレッサ等の様々な分野における温度センサとしての応用が圧倒的に多いが，真空計や液面検出用センサ，電気回路中での温度補償用素子等も利用されている．これは，温度による抵抗変化が大きいことや，すなわち温度係数が高いことや，電気抵抗が比較的高く，高出力が得られることから広く用いられている．

PTC は Positive Temperature Coefficient を略記したもので，抵抗値が正の温度係数を持つサーミスタであり，もっぱら定温温度センサとして用いられている．材料はチタン酸バリウムを主成分とする焼結体で，これに微量の希土類元素  $Y_2O_3$  などを添加して原子価制御を行い半導体化している．PTC の温度特性は，セラミックスの粒界および粒子間析出相の性質を利用しており，添加物の種類と量，さらに材料の純度，焼結条件によっても大幅に変化する．

CTR は Critical Temperature Resistor を略記したものであり，抵抗値が負の温度係数をもっているが，NTC サーミスタと異なり特定の温度で急激に抵抗値が急変する．材料は V, Ba, Sr, P などの酸化物の混合焼結体からなり，半ガラス状の半導体である．急変する温度は Ge, W などの酸化物を添加することで変化する．また適当な還元雰囲気のもとで  $V_2O_5$  が  $VO_2$  になると抵抗の急激な変化の度合いが大きくなり，急変現象はなくなる．温度急変が起こる温度は，半ガラス状半導体物性の急変するところに対応し，そこで半導体・金属の相転移が起こっている 1), 2)．

なお，サーミスタは様々な利用環境に対応するため，金属ケース内に封入したり，樹脂やガラスでモールドするなどのパッケージング設計を施すことにより，防水性，耐湿性，耐熱性，耐薬品性，耐腐食性などを確保して実用に供されている

る.

図 1.1 に各種サーミスタの温度特性を示す.

なお,これ以降においては NTC サーミスタ材料についてのみ述べるので,以下では NTC サーミスタをサーミスタと略記する.

## 1.2 研究の背景

遷移金属の複合酸化物のサーミスタ材料として, 代表的なものに Mn・Co・Ni 3 成分系酸化物がある. これは 1950 年代に開発され, サーミスタ材料として広く使われてきた. これらの金属の世界における陸上鉱山の埋蔵量<sup>3)</sup>を表 1.1 に示すが, Co が非常に少ない. 加えて, Co は携帯電話やノートパソコンの 2 次電池を始め, 金属地金, 航空機やプラントなどに使用される高速度鋼や耐熱鋼等の特殊鋼, 家庭電化製品等にも使用されるアルニコ磁石など, 現在その需要はますます拡大する傾向にあるが, Co はレアメタルであり国内ではレアメタル資源がほとんど存在しないため, ほぼ全量を海外から輸入している. レアメタルは, 現在政情不安な国への偏在性が高く, 価格は世界情勢に大きく影響され, 状況によっては供給障害が発生する. Co の埋蔵は, ザイール, キューバに偏在 (75%) しており, 生産施設の整備が不十分な状況にある<sup>3)</sup>. すなわち, レアメタルは先端技術産業や環境, エネルギー産業を支える重要な金属であるにも関わらず, その供給構造はきわめて脆弱なのが現状である. そこで, Co よりも安価で, 安定供給される代替の金属が必要であり, 価格, 供給の面から Fe が挙げられる.

ところで, 我々はこれまで Mn・Co・Ni 3 成分系酸化物に注目し, 結晶相と電気的特性の基礎的研究を行ってきた. この 3 成分系酸化物を, 一般のサーミスタの製法である図 1.2 に示すような焼成パターンで焼成・焼結を行うと相分離を生じ,

複数の結晶相が出現すること<sup>4), 5)</sup>を明らかにした。即ち，室温～1040℃までは立方晶スピネルが安定相であるが，焼結温度の上昇にともない，1040℃～1160℃までは立方晶スピネルが相分離を起こして立方晶スピネルと岩塩型結晶の混在となり，1160℃～1400℃までは立方晶スピネルが相転移を起こして正方晶スピネルと岩塩型結晶の共存となつて，1400℃では岩塩型結晶のみとなっている。また，この焼結体を冷却すると，岩塩型結晶単一相が再び相分離，相転移を起こし室温では立方晶スピネル，正方晶スピネルおよび岩塩型結晶が出現することを明らかにした。このように Mn・Co・Ni 3 成分系酸化物を 1400℃前後で焼結させると，岩塩型結晶，正方晶スピネル型，立方晶スピネル型が混在し，その電気特性は各結晶相の存在割合に依存すること<sup>6)</sup>も判明した。これらの結果より，岩塩型結晶は高い抵抗値を示しており，正方晶スピネルは抵抗がアニール過程で経時変化するので，焼結体を立方晶スピネル単一相にすれば安定した抵抗値が得られるのではないかと考えた。

この様な考えを基に，これまで我々は，立方晶スピネル単一相の調製法の検討を行ってきた。即ち，図 1.2 に示したような工業化された調製法に従って試料を調製すると，上述したように立方晶スピネル以外に正方晶スピネルと岩塩型結晶が混在した状態となるため，焼結体を立方晶スピネル単一相の安定相となるような作製方法<sup>7)・9)</sup>を検討した。結果として，図 1.3 に示す方法で，高温安定相である岩塩型結晶相をスピネル型結晶が安定相となる温度領域で酸化させる低級酸化物の酸化方式で，立方晶スピネル単一相焼結体を得られることを明らかにした。具体的な焼成パターンとしては，Ar 中，1400℃で焼結させた後，立方晶スピネルが安定相の温度領域である 800℃まで降温し，雰囲気空気を空気に切り替えて酸化させて立方晶スピネル単一相焼結体を得る方法である。この単

一相焼結体を用いれば，安定した電気的特性を有すること<sup>8)</sup>も判明した． $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}_3$ 成分系酸化物については，立方晶スピネル単一相の作製方法を確立し，系統的に電気的特性を解明<sup>9)・14)</sup>してきている．

ところで，上記で述べた  $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}_3$  成分系は  $-30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の温度領域用として利用されている．これより比較的高温の室温  $\sim 300^\circ\text{C}$  の温度領域用として， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$  成分系酸化物焼結体が用いられている．しかしながら， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$  成分系においては結晶相と電気的特性に関して系統的な研究はなされておらず，Co を含む  $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}_3$  成分系と置き換えることができるかも不明である．したがって，まずは  $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}_3$  成分系で行った焼成プロセスを用いて  $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$  成分系立方晶スピネル単一相酸化物焼結体を作製して，その電気的特性を明らかにすることを目的として研究を行うこととした．なお，単一相焼結体の作製方法が確立できれば， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$  成分系のサーミスタ材料における歩留まりの向上や所望の電気的特性を調製できる指針が得られることも考えられた．

### 1.3 研究の目的

本研究では， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$  成分系酸化物について立方晶スピネル単一結晶相焼結体の作製方法の最適な条件と電気的特性との関係を求めることを目的としている．そこで以下の章に分けて報告することとした．

#### 第1章 緒言

#### 第2章 $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}_3$ 成分系酸化物におけるスピネル型結晶単一相の生成領域

#### 第3章 $\text{MnFeNiO}_4$ スピネル型単一相焼結体の調製とその電気的特性



## 第 4 章 $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$ スピネル型単一相焼結体の作製 とその電気的特性

### 第 5 章 結言

#### 1.4 Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物と結晶相

ここでは, Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物が取り得る結晶相について示す. すなわち, 遷移金属酸化物のサーミスタ材料の特性には, 結晶構造が深く関係している. この酸化物の結晶構造はスピネル型であるので, その結晶構造について以下に述べる<sup>15)</sup>.

図 1.4 に示すスピネル型構造は, 鉱物名のスピネル  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  から名付けられたものである. 結晶系は立方晶で, 酸素は fcc 構造をとり, 四面体酸素の中心位置 (A サイト) を Mg が, 八面体酸素の中心位置 (B サイト) を Al が占めている. この単位胞は 8 個の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  分子を含み, この中に四面体位置は全部で 64 個, 八面体位置は 32 個あるが, スピネル型構造では, 金属イオンはそれぞれ 8 個と 16 個を占めているにすぎない. スピネル構造を図 1.5 (a) のように単位胞を 8 個の立方体ブロックに分割すると, T と O のブロックが存在する. 黒丸が A サイトの陽イオン (Mg), 小さい黒丸が B サイトの陽イオン (Al), 大きい白丸が酸化物イオン (O) を表す. T ブロックの中心は A サイトの金属, および八つの角の半分に A サイトの金属が占めている. O ブロックでは, 角の A サイトに 4 個と B サイトに 4 個の金属を占めている. すなわち, スピネル型酸化物の結晶は, 酸化物イオンがほぼ最密充填に配列し, その結果生じる 6 個の酸化物イオンで作られる八面体の空隙 (B サイト) の  $1/2$  と 4 個の酸化物イオンで作られる四面体の空隙 (A サイト) の  $1/8$  に陽イオンが入った構造をとる. スピネル型構造は, 立方晶系, 空間群  $\text{Fd}3\text{m}$  に属し, Wychoff の記号により, 酸化物イオンの位置

は 32e サイト，B サイトは 16d サイト，A サイトは 8a サイトとも呼ばれる．単位胞中に 8 個の化学式単位に相当する．32 個の酸化物イオン，B サイトを占める 16 個の陽イオン，および A サイトを占める 8 個の陽イオンを含む．図 1.6 に O および T ブロック間の体対角の連なり方を示す．

先に酸素は fcc 構造を形成していると述べたが，酸素は配位する金属イオンによって理想的な位置からやや変位する．すなわち fcc 構造の A 位置の空隙は，一般には金属イオンを含むには小さすぎるので，周囲の 4 個の酸素は図 1.6(b)に示すように矢印の対角線方向に同じ距離だけ移動して，その空隙を広げている．酸素位置を表すパラメータを  $u$  として図 1.6 のように定義されている．酸素が理想的な fcc 構造であれば  $u$  は  $3/8$  であり，A サイトの金属と酸素の距離は  $\sqrt{3}a/8$  ( $a$  は格子定数) となる．実際の結晶では  $u$  は大きくなり， $0.375 \sim 0.392$  の値をとる．

スピネル型酸化物の基本組成は， $AB_2O_4$  で示される．A，B は陽イオンである．これら 2 種類の陽イオンが，A サイトおよび B サイトの 2 種類の位置に分布している．スピネル型構造の分類を行うと以下のようなになる<sup>16)</sup>．

#### (i) 正スピネルと逆スピネル

$AB_2O_4$  組成のスピネル化合物で，A イオンが A サイト（4 配位位置）を占め B イオンが B サイト（6 配位位置）を占める場合を正スピネル，A イオンが 6 配位位置を占め，B イオンが 6 配位位置と 4 配位位置の双方を占める場合を逆スピネル，4 配位位置と 6 配位位置の双方を不規則に A，B 両イオンが占める場合を乱れスピネルと呼ぶ．4 配位位置（A サイト）を（ ）で示し，6 配位位置（B サイト）を [ ] で表すと，正スピネル型構造は  $(A)[B_2]O_4$ ，逆スピネル型構造は  $(B)[AB]O_4$  と記述できる．

## (ii) 陽イオンの電荷による分類

$AB_2O_4$  組成では，スピネル型構造は A サイトの金属イオン 1 に対し，B サイトの金属イオン 2 の割合で構成されるが，陽イオンのとる電荷の組み合わせが電気的中性の必要条件を満たすように制限される．たとえば A イオンが 2 価の場合は B イオンが 3 価になり，A イオンが 4 価の場合は B イオンが 2 価となる．前者を 2-3 型，後者を 4-2 型と呼ぶ．表 1.2 に示すように，1 価～6 価までのイオンを含むことができ，種々な成分の化合物の存在が可能となる．

## (iii) 規則配列による分類

6 配位八面体位置もしくは 4 配位四面体位置を数種類のイオンが規則的に占有する場合がある．6 配位八面体位置で 2 種類のイオンが 1 : 1, 3 : 1, 5 : 1 規則配列する場合，4 配位四面体位置で 2 種類のイオンが 1 : 1, 2 : 1 に規則配列する場合，四面体位置と八面体位置の双方で規則配列する場合がある．

## (iv) Jahn-Teller イオンによる規則配列

八面体配位子場にある遷移金属の d 電子配置が  $d^4$  や  $d^7$ ,  $d^9$  配置を取る場合に，Jahn-Teller 効果によって 6 配位八面体の一つの軸が他の軸に対して伸びるか縮む．さらに，その軸が 1 方向に整列して結晶全体の対称性が立方晶から低下する． $Mn^{3+}$  イオンを含む  $Mn_3O_4$  (鉱物名：ハウスマンナイト) や  $CuCr_2O_4$  など，正方晶の対称性を示す化合物にこの例が多い．Jahn-Teller 効果については，次項でも述べる．

## (v) 陰イオンによる分類

酸化物のほかに，フッ化物，塩化物，臭化物，硫化物，セレン化物，シアン化物が存在する．

これらの構造の差は，結晶を構成する陽イオンの種類により決定される．マーデルングエネルギーと斥カエネルギーにより計算される静電エネルギー，遷移金属イオンの d 軌道のエネルギー分裂による結晶場安定化エネルギー，および周囲の陽イオンによって生じる酸化物イオンの分極エネルギーが陽イオン分布を決定する主要因となっている．

さらに，本実験においてスピネル型酸化物以外に現れた結晶構造について，以下に述べる．

#### (A) 岩塩型構造

この結晶は，NiO 型として本実験では同定することができた．この構造は NaCl が代表的なもので，Cl 原子の立方最密充填(ccp)中にできる 6 配位位置に Na 原子が配位している．この Na の位置を 2 種以上の原子が占める酸化物や硫化物(多くは  $ABX_2$  と表せる)が数多く存在する．A と B 原子が不規則配列や種々の規則配列をすることにより異なった構造が現れる．また， $ABX_2$  で表される化合物にはこの他に X 原子の充填が六方最密充填(hcp)のものや，A，B 原子が X 原子の 4 配位位置を占めるものなどいろいろな構造がみられる<sup>4)</sup>．岩塩型構造をもつ物質は非常に多く，ハロゲン化合物，酸化物，炭化物，窒化物などがある．ハロゲン化合物には AgCl，KF，酸化物には MgO，CaO，MnO，FeO，炭化物および窒化物には TiC，NbC，ZrN などがある<sup>15)</sup>．岩塩型構造を図 1.7 に示す<sup>17)</sup>．

#### (B) コランダム型構造

ヘマタイト ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型) がコランダム型構造の酸化物として同定された．結晶系は三方晶系 (Trigonal) で，その構造は図 1.8 に示すように酸素が六方最密充填(hcp)の積み重ねの骨格となり，その間に出来る八面体 6 配位位置の 2 / 3

をアルミニウム原子が規則的に占めている．コランダム型構造は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_3$  など  $\text{M}_2\text{O}_3$  型の酸化物に見られる<sup>17)</sup>．

またヘマタイト ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は，最も豊富な鉄鉱石として主に堆積オリジンの広大な厚い層中に広範に産出し，鋼灰色から鉄黒色である<sup>19)</sup>．

### (C) 酸化スカンジウム型構造

ビクサバイト ( $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  型) が酸化スカンジウム型構造の酸化物として同定された．この構造は， $\text{M}_2\text{O}_3$  型酸化物の構造の一つで，上記 (B) のコランダム型構造よりも陽イオン M が大きい場合に現れる．基本形の蛍石型構造から導ける立体格子である<sup>18)</sup>．

## 1.5 Jahn-Teller 効果

Jahn-Teller 効果は， $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) や  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) を主成分とする酸化物やハロゲン化物などの結晶にみられる．イオン配置は，歪んだ構造となっている．6 配位の八面体位置で，かつ高スピン状態における電子配置の  $3d^4$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) は，図 1.9 に示すように  $(d_\epsilon)^3(d_\gamma)^1$  で表される． $\text{Mn}^{3+}$  の 1 個の電子が， $d_\gamma$  状態への電子の詰め方に任意性のある二重縮退の  $\phi_u$ ， $\phi_v$  のどちらかの軌道に入る選択がある．図 1.10 に示すように，これら 2 つの電子軌道は周囲の酸素イオンの方向に伸びているため，その影響を強く受けている．もし，この酸素イオン八面体が  $z$  方向に上下に伸びていたとすると， $Z$  方向に伸びている  $\phi_u$  はそれだけ  $\text{O}^{2-}$  との反発が減るからエネルギーは下がる．一方，この八面体の体積を極力変えないためには， $x$  および  $y$  方向に伸びている  $\phi_u$  は，それだけ  $\text{O}^{2-}$  との反発が増し，エネルギーは増すことになる．すると，電子が 1 個だけ  $d_\gamma$  軌道に入る場合，周囲を歪ませてエネルギーが

低い状態を自らつくり出せば，エネルギーの低い  $\phi_u$  軌道に電子が入ることになり，それだけ全体のエネルギーを低くすることができる．縮退度より少ない数の電子が軌道に入る場合，周囲を歪ませて縮退を解き，自らエネルギーの低い状態を作りだして安定化し，全体の結晶化エネルギーを下げようとする働きが生じる．一方，歪を生じれば弾性エネルギーは増し，これらのバランスがとれたところで歪は止まる．このようにして生じる効果を **Jahn-Teller** 効果という．

以上のように，構造に歪を生じる原因は，3d イオンの軌道の縮退度に密接に関係していることになる．それゆえ，3d イオンの電子構造から，歪を起こしうるものを推定できる．その推定結果を表 1.3 に示す．この表から明らかなように，**Jahn-Teller** 歪を強く引き起こす 3d イオンは，八面体位置での  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ )，四面体位置の  $\text{Ni}^{3+}$  ( $3d^8$ ) である．

$\text{Mn}^{3+}$  の例についてしてみると，その周りの酸素イオン八面体は，ある 1 方向に伸び，他の 2 方向では一様に縮むことになる．この変形にともなって弾性エネルギーが蓄えられることとなり，歪によるエネルギーの利得と弾性エネルギーの損失とがちょうど釣り合った所で酸素イオンの位置が決まる．スピネル型の結晶で，高濃度に  $\text{Mn}^{3+}$  が B サイトを占め，その周りの酸素イオン八面体がそのような変形を受けたとする．個々の八面体が伸びることのできる方向は， $x$ ， $y$ ， $z$  の 3 方向である．ところが各八面体は稜共有の形でつながっているので，隣り合った八面体同士は勝手な方向に伸びない．しかし，全部の八面体がいっせいに一つの方向に伸びることは可能であり，そうすることにより結晶全体のエネルギーは最低になると考えられる．その結果として結晶全体が一方向に伸びて，立方晶から  $c/a > 1$  の正方晶へと変形する<sup>20)</sup>．

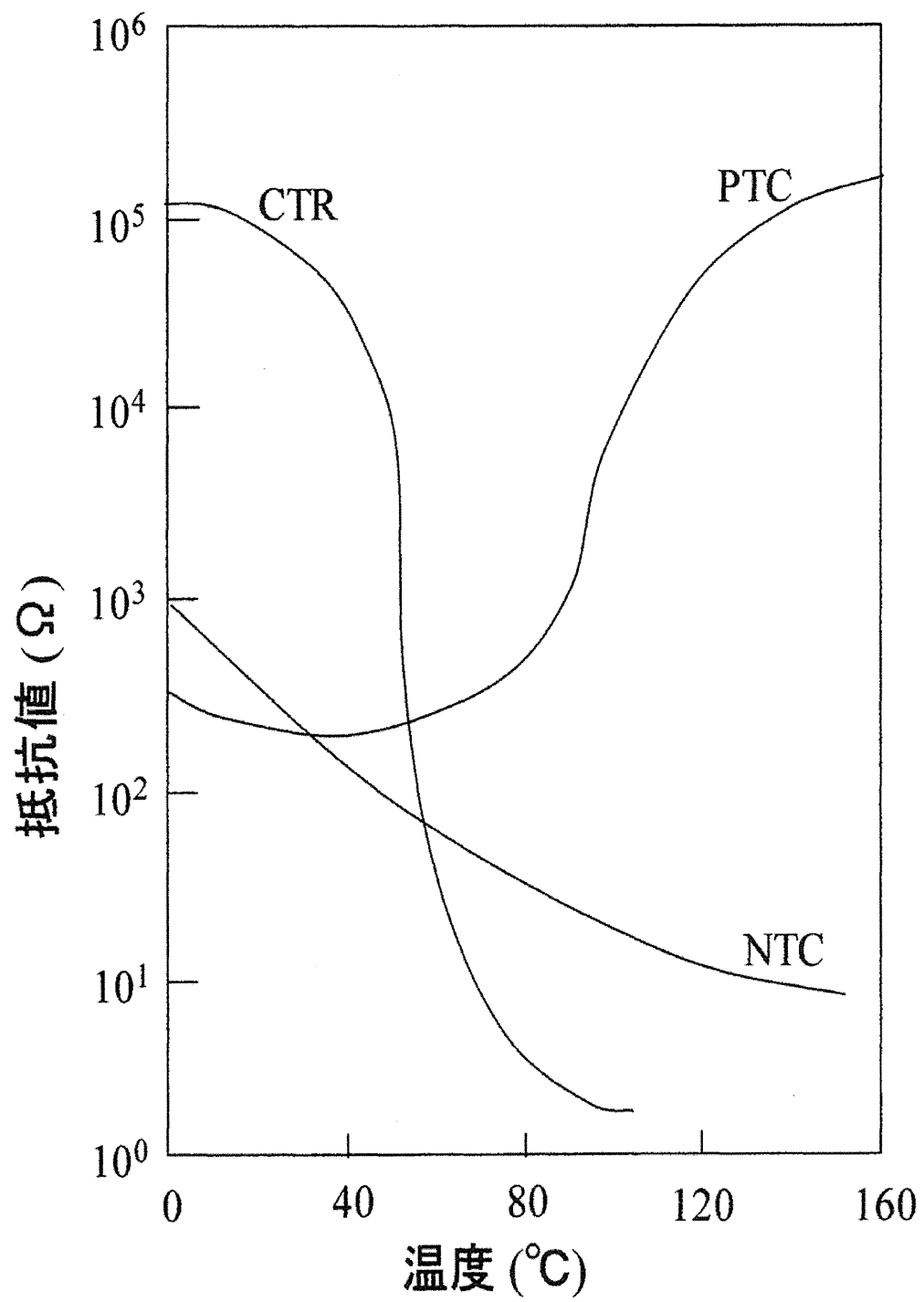


図 1.1 各種サーミスタの温度特性

表 1.1 各金属の陸上資源埋蔵量<sup>3)</sup>

(単位：千 t)

主要成分	マンガン (Mn) (1999 年)	ニッケル (Ni) (2000 年)	コバルト (Co) (1999 年)
世界の陸上鉱 山の埋蔵量(A)	680000	40000	4300

(A)は、現在経済的に採掘が可能である鉱量



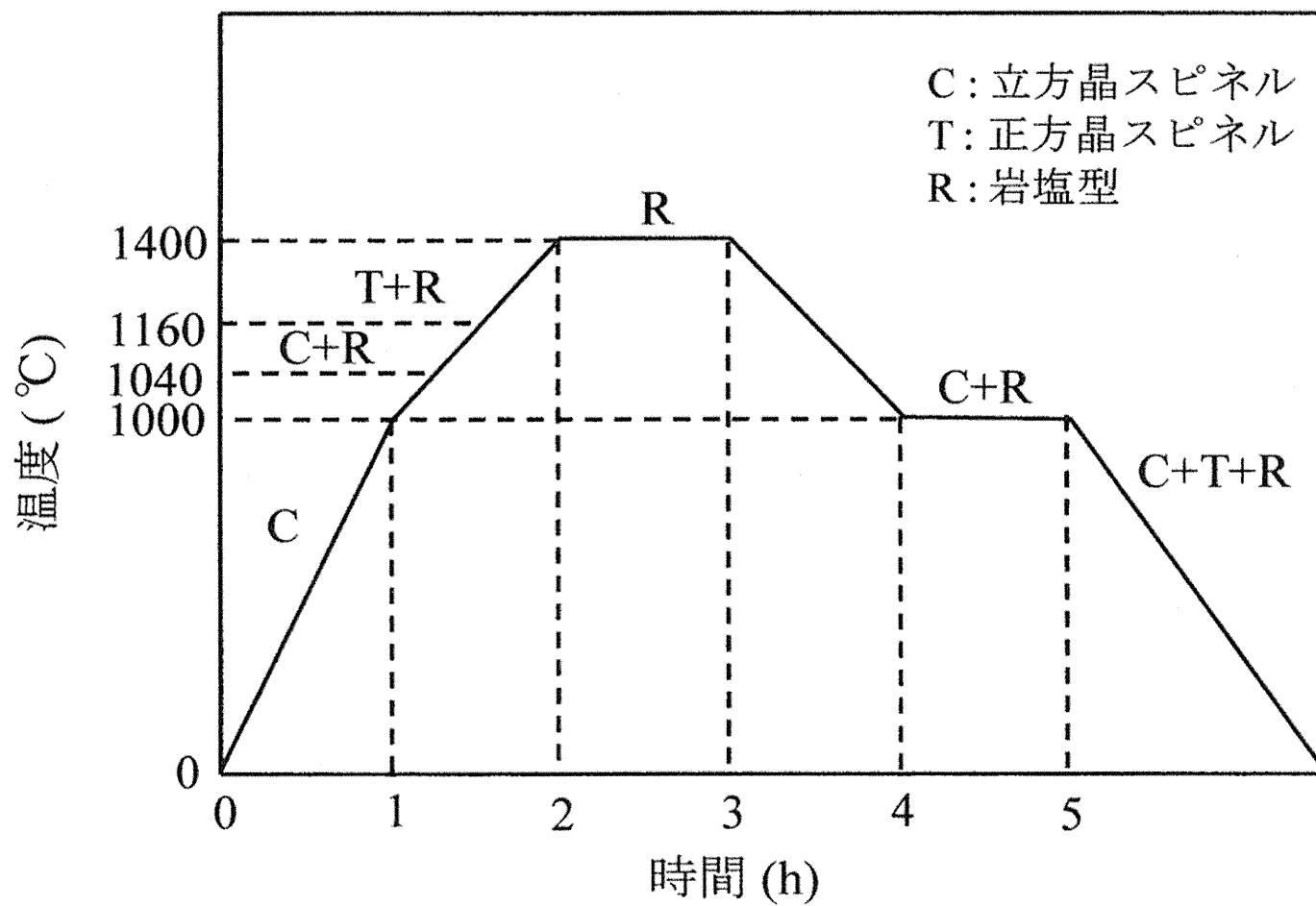


図 1.2 一般的なサーミスタの作製方法

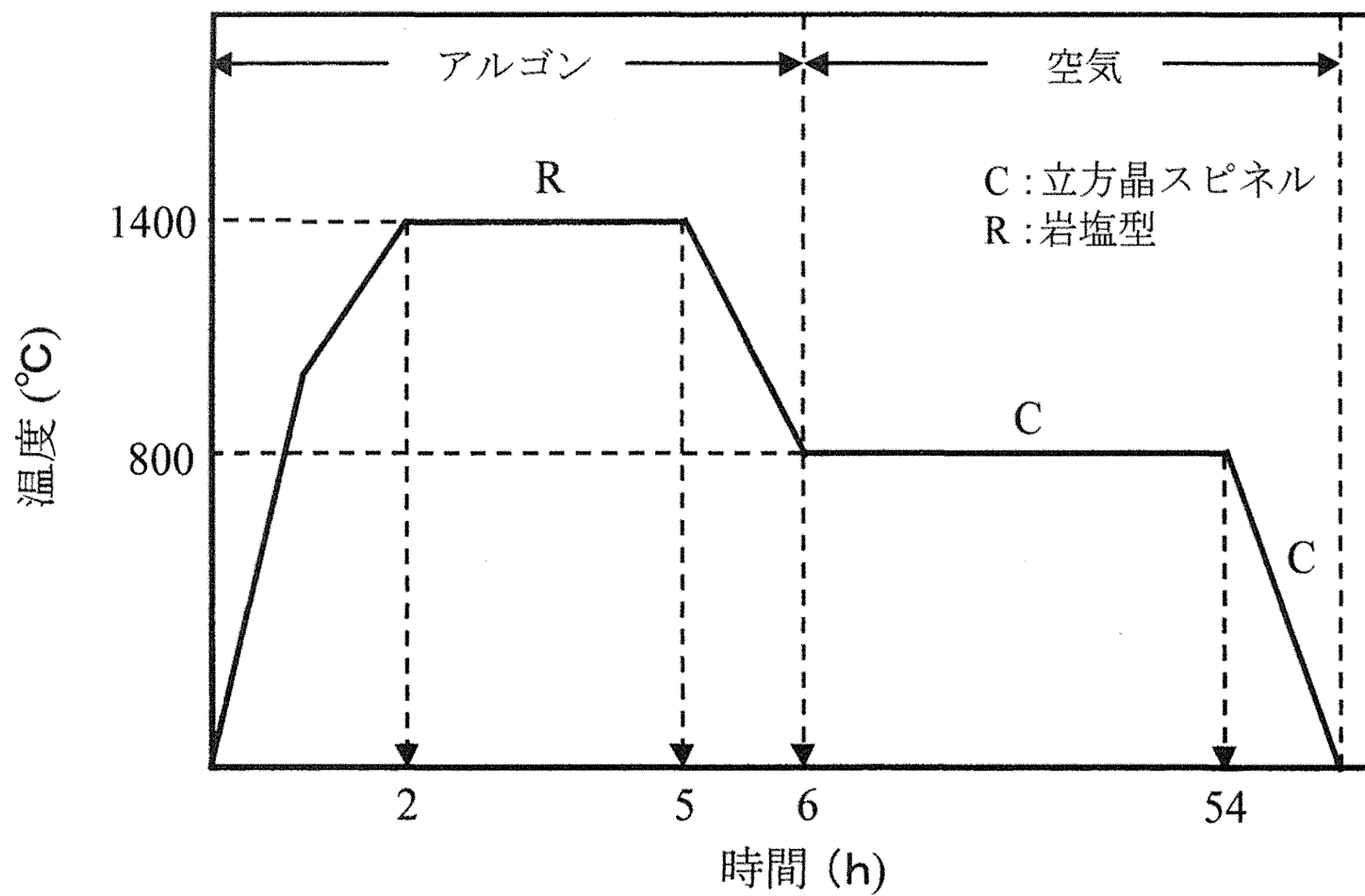


図 1.3 立方晶スピネル単一相の焼結体の作製方法

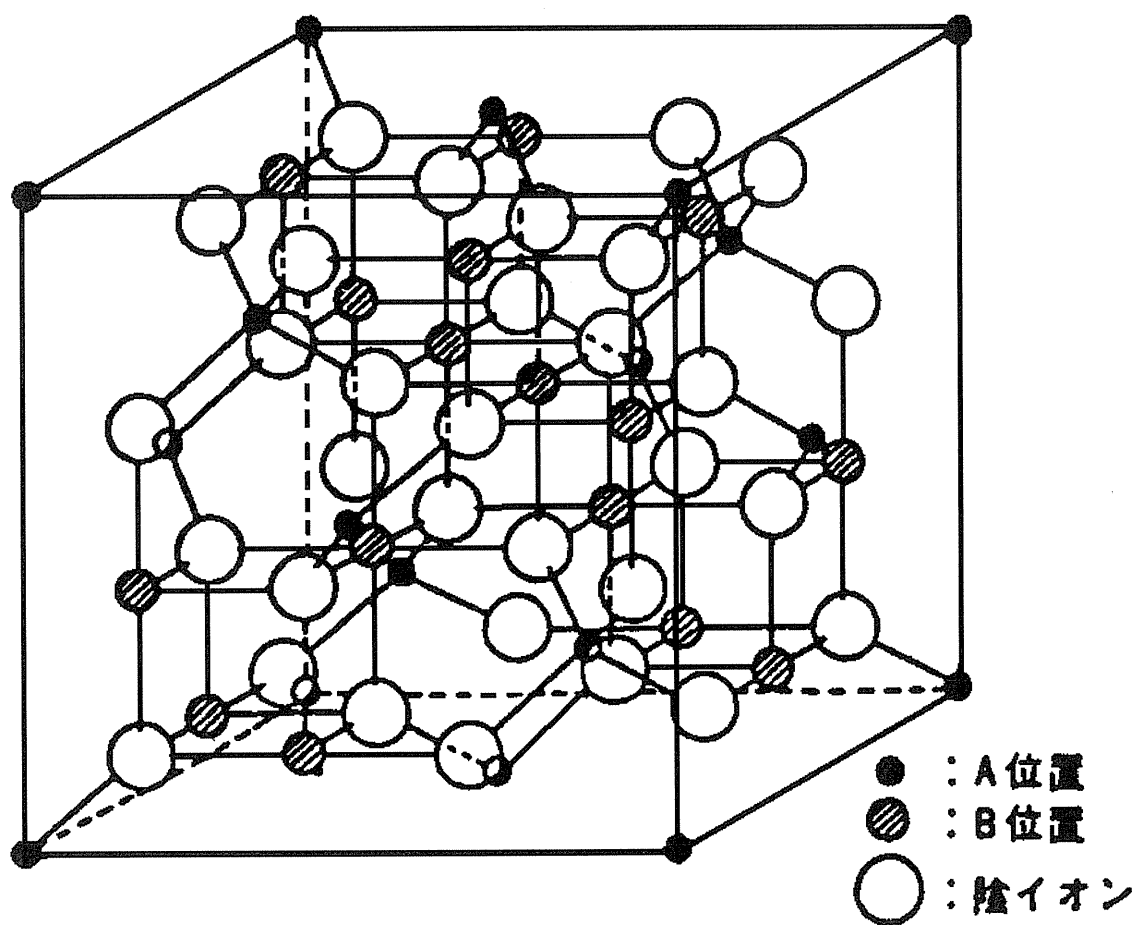


図 1.4 スピネル構造

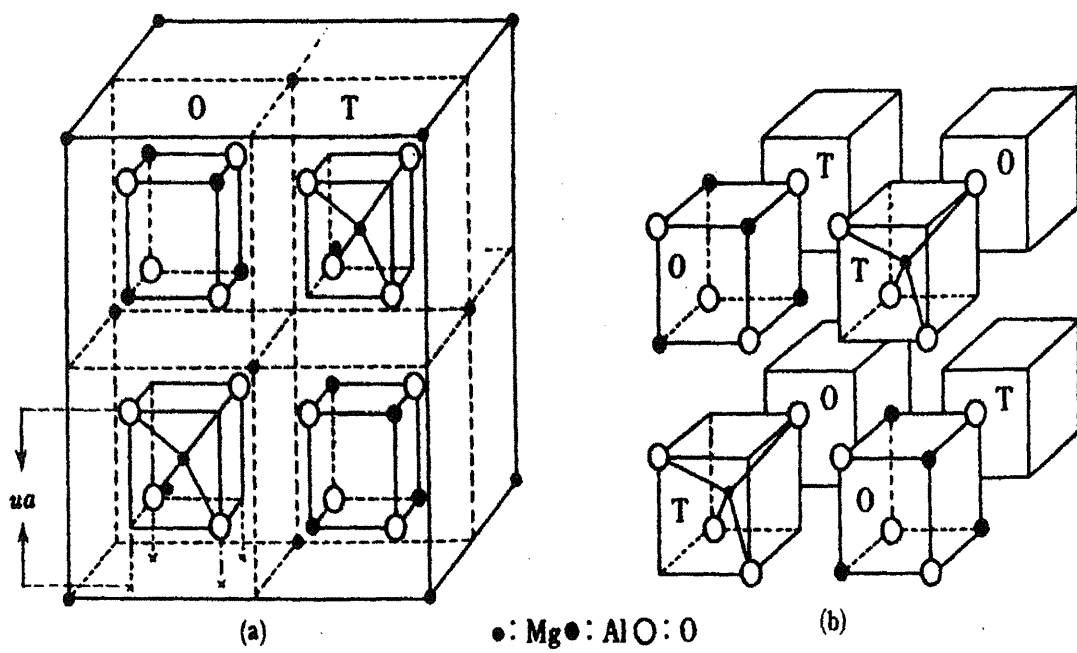


図 1.5  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の単位胞

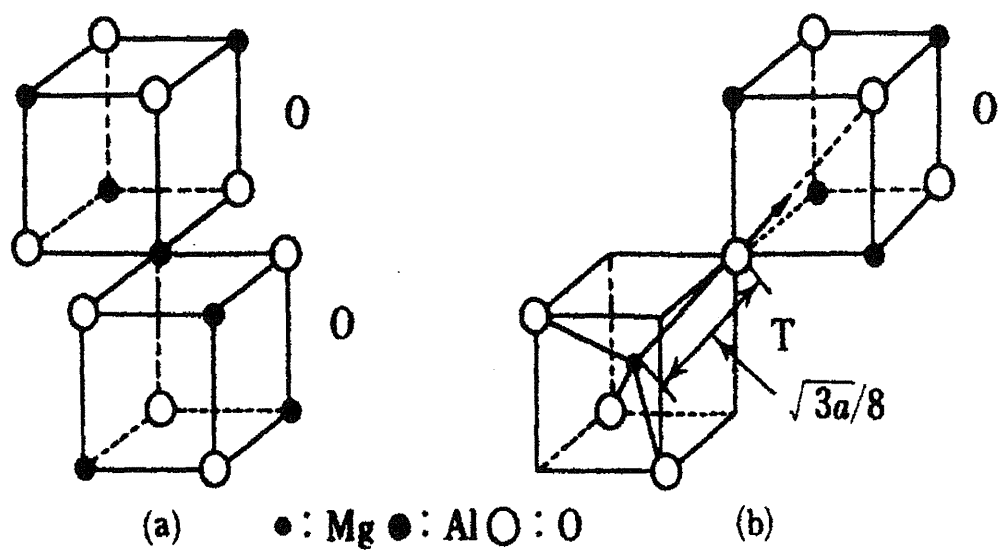


図 1.6  $\circ$  および T の体対角の連なり方

表 1.2 スピネル型構造を構成する金属イオンの価数

価数	1 価	2 価	3 価	4 価	5 価	6 価
	Ag, Cu, Li	Cd, Co, Cu Fe, Mg, Mn Ni, Sn, Zn	Al, Co, Cr, Fe Ga, In, Mn, Rh V	Ge, Mn, Sn, Ti, V	Nb, Sb	Mo, W

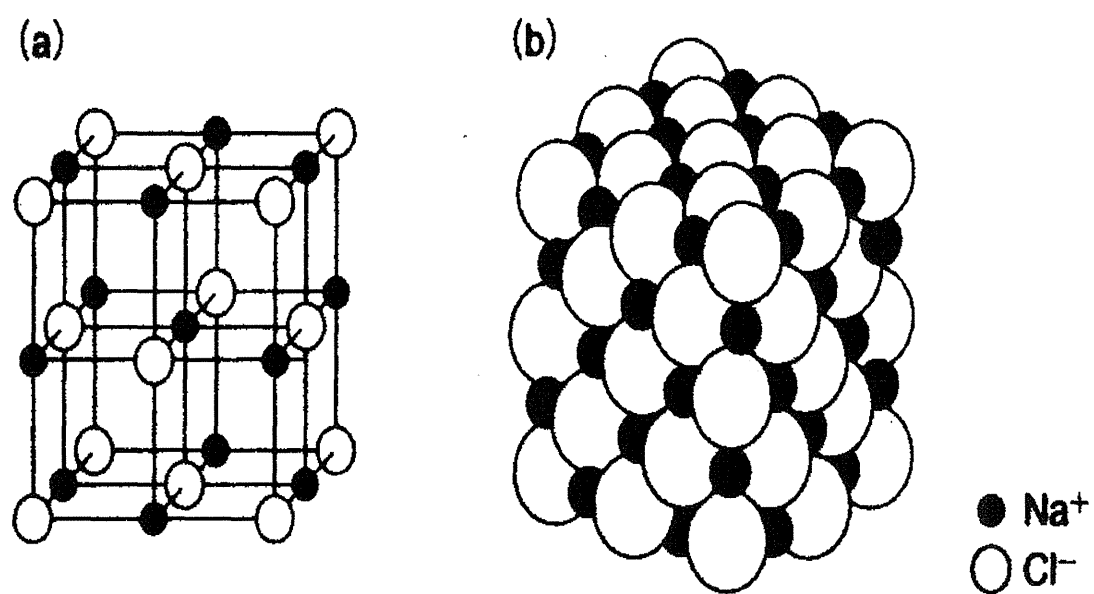
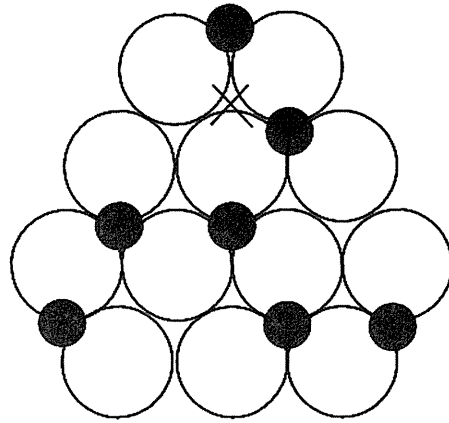


图 1.7 岩盐型构造

(a)



(b)

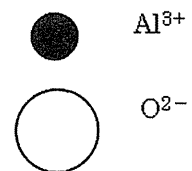
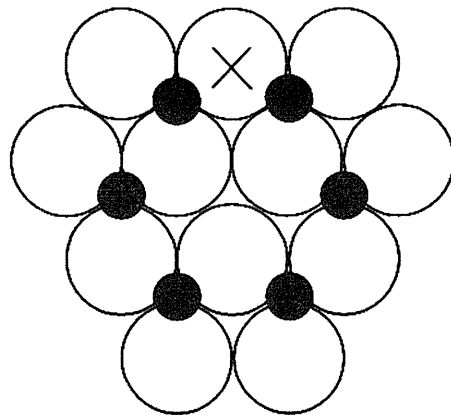


図 1.8 コランダム型構造 ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ )

(a)の×印上に(b)をすべらせて重ねると,  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  の構造となる.



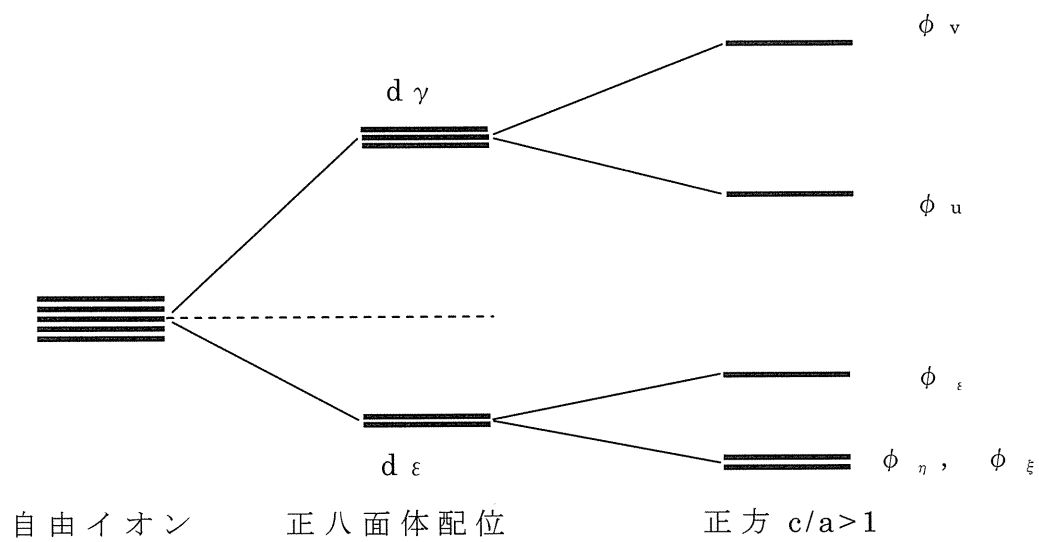


図 1.9 3d 軌道のエネルギー準位の分裂

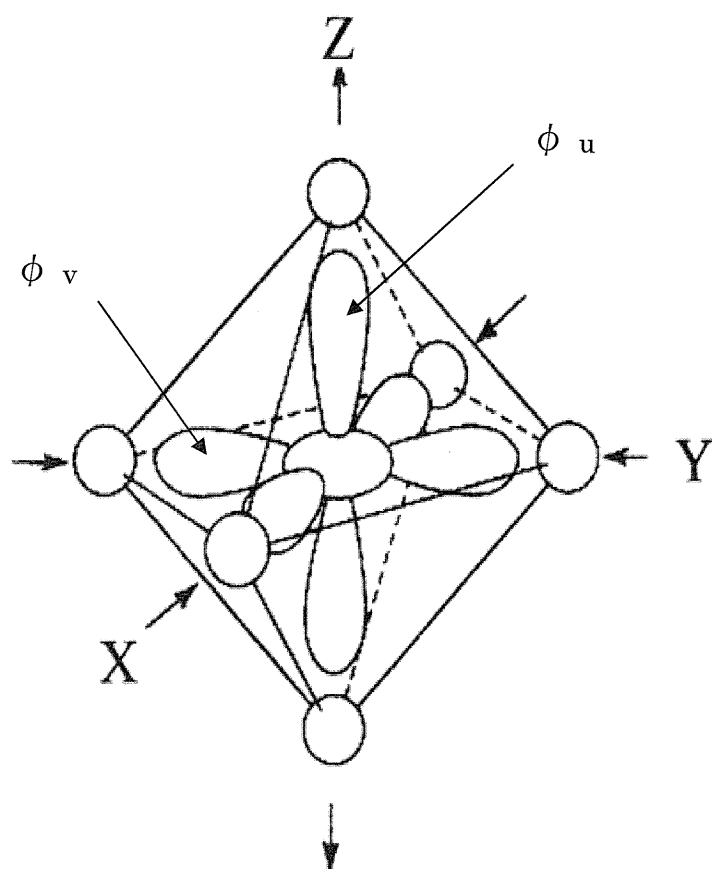


図 1.10 八面体配位の Jahn-Teller 効果による歪 ( $c/a > 1$ )

表 1.3 Jahn-Teller 効果から予想される結晶の歪

3d 電子 の数	3d イオン	八面体位置		四面体位置	
		電子配置	歪	電子配置	歪
$3d^3$	$Mn^{4+}$	$d_{\varepsilon}^3, d_{\gamma}^0$	なし	$d_{\gamma}^2, d_{\varepsilon}^1$	中 (伸び)
$3d^4$	$Mn^{3+}$	$d_{\varepsilon}^3, d_{\gamma}^1$	大 (伸び)	$d_{\gamma}^2, d_{\varepsilon}^2$	中 (伸び)
$3d^5$	$Mn^{2+}$ $Fe^{3+}$	$d_{\varepsilon}^3, d_{\gamma}^2$	なし	$d_{\gamma}^2, d_{\varepsilon}^3$	なし
$3d^6$	$Fe^{2+}$	$d_{\varepsilon}^4, d_{\gamma}^2$	小	$d_{\gamma}^4, d_{\varepsilon}^2$	小
$3d^8$	$Ni^{2+}$	$d_{\varepsilon}^6, d_{\gamma}^2$	なし	$d_{\gamma}^4, d_{\varepsilon}^4$	中 (伸び)

## 参考文献

- 1) 相澤益男ほか，センサと材料，日本材料科学会編，1987.
- 2) 大森豊明ほか，やさしいセンサ技術，自動化技術編集部，1988.
- 3) 資源エネルギー年鑑編集委員会，資源エネルギー年鑑，通産資料出版会，p.966 (2003).
- 4) 横山 隆，目黒竹司，笹本 忠，伊東勝久，阿部善昭，鳥飼直親，日本セラミックス協会学術論文誌，97，427 (1989).
- 5) 横山 隆，目黒竹司，笹本 忠，平井信行，阿部善昭，鳥飼直親，日本セラミックス協会学術論文誌，98，601 (1990).
- 6) 目黒竹司，笹本 忠，横山 隆，白石耕一，阿部善昭，鳥飼直親，日本セラミックス協会学術論文誌，96，338 (1988).
- 7) T. Meguro, T. Yokoyama and K. Komeya, J. Mater. Sci., 27, 5529 (1992).
- 8) T. Yokoyama, K. Kondo, K. Komeya, T. Meguro, Y. Abe, and T. Sasamoto, J. Mater. Sci., 30, 1845 (1995).
- 9) T. Yokoyama, Y. Abe, T. Meguro, K. Komeya, K. Kondo, S. Kaneko and T. Sasamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 35, 5775 (1996).
- 10) T. Yokoyama, T. Meguro, T. Morita, Y. Abe, J. Tatami, K. Komeya and Y. Kumashiro, J. Aust. Ceram. Soc., 36, 133 (2000).
- 11) Y. Abe, T. Meguro, T. Yokoyama, T. Morita, J. Tatami and K. Komeya, J. Ceram. Processing Research, 4, 140 (2003).
- 12) 目黒竹司，久安武志，阿部善昭，横山 隆，米屋勝利，多々

- 見純一，日本材料科学会誌，41，31 (2004).
- 13) T. Yokoyama, T. Meguro, Y. Shimada, J. Tatami, K. Komeya and Y. Abe, J. Mater. Soc., 42, 5860 (2007).
  - 14) N. Nakamura, T. Yokoyama, T. Meguro, J. Tatami, K. Komeya, and Y. Abe, Proceedings of Austceram & The 3th International Conference on Advanced Materials Processing (Melbourne Australia, November 29-December 1, 2004) (2004) p.93.
  - 15) 社団法人 日本化学会，第4版実験化学講座，丸善株式会社，p.325 (1993).
  - 16) 社団法人 日本化学会，第5版実験化学講座，丸善株式会社，p.440 (2005).
  - 17) 渡邊正義，米屋勝利ほか，物質化学入門，(株)化学同人，p.88 (2002).
  - 18) 化学大辞典編集委員会，化学大辞典 3，共立出版株式会社，p914,(1960).
  - 19) 牧野和孝，鉱物資源百科辞典，日刊工業新聞社，p.26 (1998).
  - 20) 岡本祥一，柳田博明，マグネトセラミックス，技報堂出版，p.105 (1985).

## 第2章 Mn-Fe-Ni 3成分系酸化物におけるスピネル型結晶単一相の生成領域

### 2.1 緒言

本研究では，Mn-Fe-Ni 3成分系立方晶スピネル単一相焼結体の作製方法として，試料を Ar 中，1400℃で 3h 焼成して，結晶相を岩塩型単一相とした後，立方晶スピネルの安定相領域である温度領域まで冷却し，雰囲気を空気に切り替え，酸化することを考えている．この方法を用いるためには，焼結温度以下で立方晶スピネル単一相領域が存在することが前提となる．ここでは，Mn-Co-Ni 3成分系で立方晶スピネル単一相が最も広範囲で得られた 800℃<sup>1)</sup>と，さらに高温の 1000℃に注目して立方晶スピネル単一相の領域を探索することを目的として実験を行った．

### 2.2 実験

#### 2.2.1 Mn-Fe-Ni 3成分系酸化物の焼成

##### 2.2.1.1 試薬中の金属含量の定量

Mn-Fe-Ni 系酸化物の作製方法として，本実験では硝酸塩分解法を採用した．なお，他の作製方法としては，硫酸塩水溶液や硝酸塩水溶液を液体窒素に噴霧して均一粒子を作製する凍結乾燥法<sup>2)・3)</sup>やシュウ酸塩を pH 制御したアルカリ水溶液中で共沈させる共沈法<sup>4)</sup>などの調製法がある．使用した原料試薬は，硝酸マンガン，硝酸第二鉄，硝酸ニッケルのいずれも和光純薬工業株式会社製の特級試薬であり，各試料の化学式は， $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  で表される．

試料中における Mn，Fe，Ni の定量には，JIS 規格による定量法<sup>5)・7)</sup>に基づいて，Mn，Ni についてはキレート滴定法を用い，Fe についてはヨウ素滴定法で行った．

硝酸マンガンと硝酸ニッケルについては，まず，EDTA を約 80℃で乾燥した後，3.7479g 秤取し，イオン交換水を 1L 加えて溶解させ 0.01M の EDTA 溶液を調製した．次に，表面の酸化物を少量の塩酸で取り除き，エタノールで洗浄した金属亜鉛を 0.6294g 秤取し，極少量の 6M 塩酸で溶解させた．これにイオン交換水を加えて全量を正確に 1L として 0.01M の亜鉛標準溶液を調製し，そのファクターを求めた．その後，1M のアンモニア水を加えながらこの亜鉛標準溶液の pH を約 10 に保ち，EDTA 溶液で滴定した．ファクターを明らかにした EDTA 溶液を用いて，硝酸マンガンと硝酸ニッケルをそれぞれ 3 回以上滴定し，その平均値を用いて硝酸マンガンと硝酸ニッケルのファクターを求めた．

硝酸第二鉄については，まず，チオ硫酸ナトリウム 15.9803g を秤取し，イオン交換水を 1L 加えて溶解させ 0.1N チオ硫酸ナトリウム標準溶液を調製した．次に，ヨウ素酸カリウム 0.4441g を精秤し，少量のイオン交換水で溶解させた後イオン交換水を加え 250ml にして N/20 ヨウ素酸カリウム標準溶液を調製して，そのファクターを求めた．その後，コニカルビーカーに固体のヨウ化カリウム約 1.25g を秤取し，イオン交換水 70ml を加えて溶かし，N/20 ヨウ素酸カリウム標準溶液 25ml を加えた．この溶液を被滴定溶液として，塩酸 4ml を加え，0.1N チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定した．ファクターを明らかにした 0.1N チオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて，ヨウ素滴定法により硝酸第二鉄を 3 回以上滴定し，空試験による補正を行った後，その平均値を用いて硝酸第二鉄のファクターを求めた．なお，図 2.1 は本実験の概略，図 2.2 は実験を行った組成点を示す．

#### 2.2.1.2 試料の焼成時間の決定

立方晶スピネル単一相の安定相を調べるため，試料の焼成

時間を検討した．すなわち， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  の組成の酸化物を  $1000^{\circ}\text{C}$  で 1, 2, 3, 4, 6 h 焼成し，急冷したものを作製した．これらの焼成試料について，粉末 X 線回折法(XRD)を用いて同定を行った．その結果，いずれの焼成時間においても試料の結晶相は，すべて立方晶スピネル単一相であった．次に，それぞれの試料について，面間隔  $d$  と表 2.1 の立方晶スピネル構造の面指数  $(h,k,l)$  から，それぞれの試料中におけるスピネル構造の格子定数  $a$  を (2.1) 式を用いて求めた．

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

( $a$ ; 格子定数,  $d$ ; 面間隔,  $(h,k,l)$ ; 面指数)

結果を図 2.3 に示す．格子定数は焼成時間に関わらず一定であることが明らかとなった．このことは，焼成時間によって結晶相に変化がないことを示しているので， $\text{Mn-Fe-Ni}$  3 成分系酸化物において立方晶スピネルの安定相を調べるための焼成時間は 3 h で十分であると判断した．

## 2.2.2 結晶相の同定と状態図の作成

### 2.2.2.1 X 線回折による同定

出発粉末試料を  $1000^{\circ}\text{C}$  で 3 h 焼成した後，XRD により結晶相を同定した．その際の X 線の測定条件は，Cu 管球，発散スリット  $1^{\circ}$ ，散乱スリット  $1^{\circ}$ ，受光スリット  $0.3\text{mm}$ ，開始角度は  $10^{\circ}$ ，終了角度は  $90^{\circ}$ ，オフセット  $0.000$ ，ステップ  $0.020^{\circ}$ ，スキャンスピード  $2^{\circ}/\text{min}$ ，管電圧  $50\text{kV}$ ，管電流  $300\text{mA}$  とした．測定後は，ピークサーチ，1 次検索を行い，結晶相を同定した．

### 2.2.2.2 状態図の作成

各組成の試料を  $800^{\circ}\text{C}$  と  $1000^{\circ}\text{C}$  で焼成し，急冷したもの



ついて XRD を行い，結晶相を同定して Mn-Fe-Ni<sub>3</sub> 成分系酸化物の状態図を作成した．

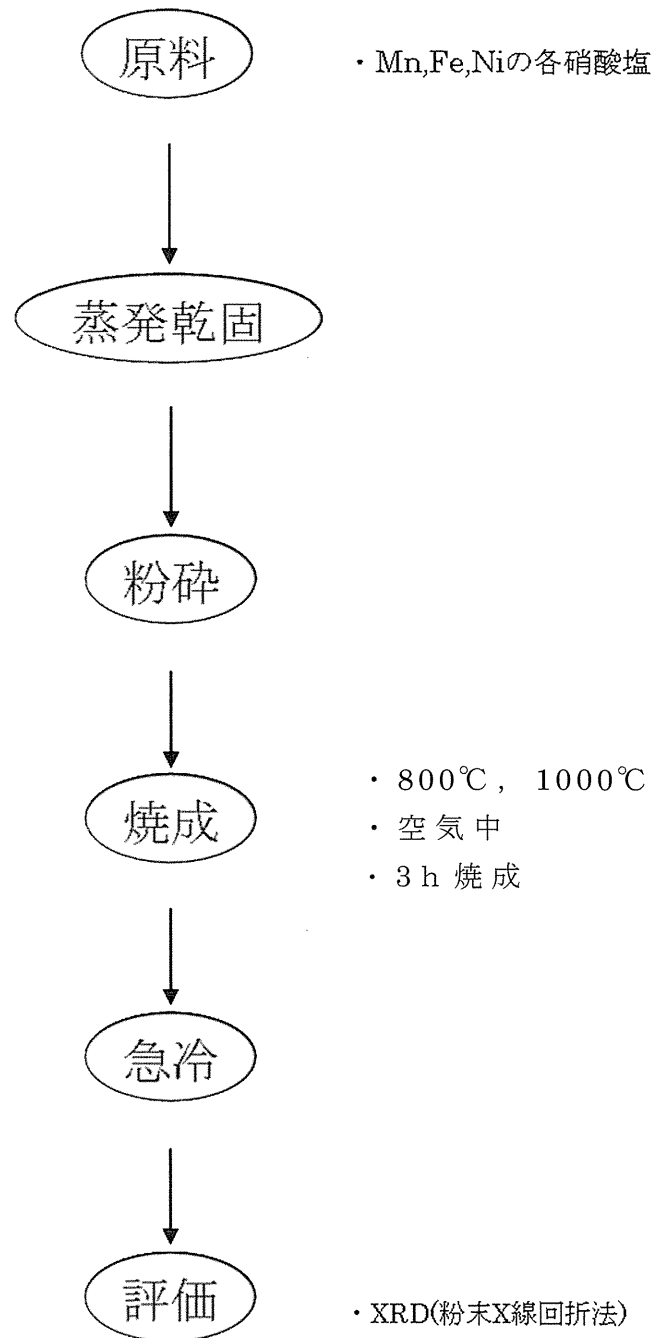


図 2.1 実験手順

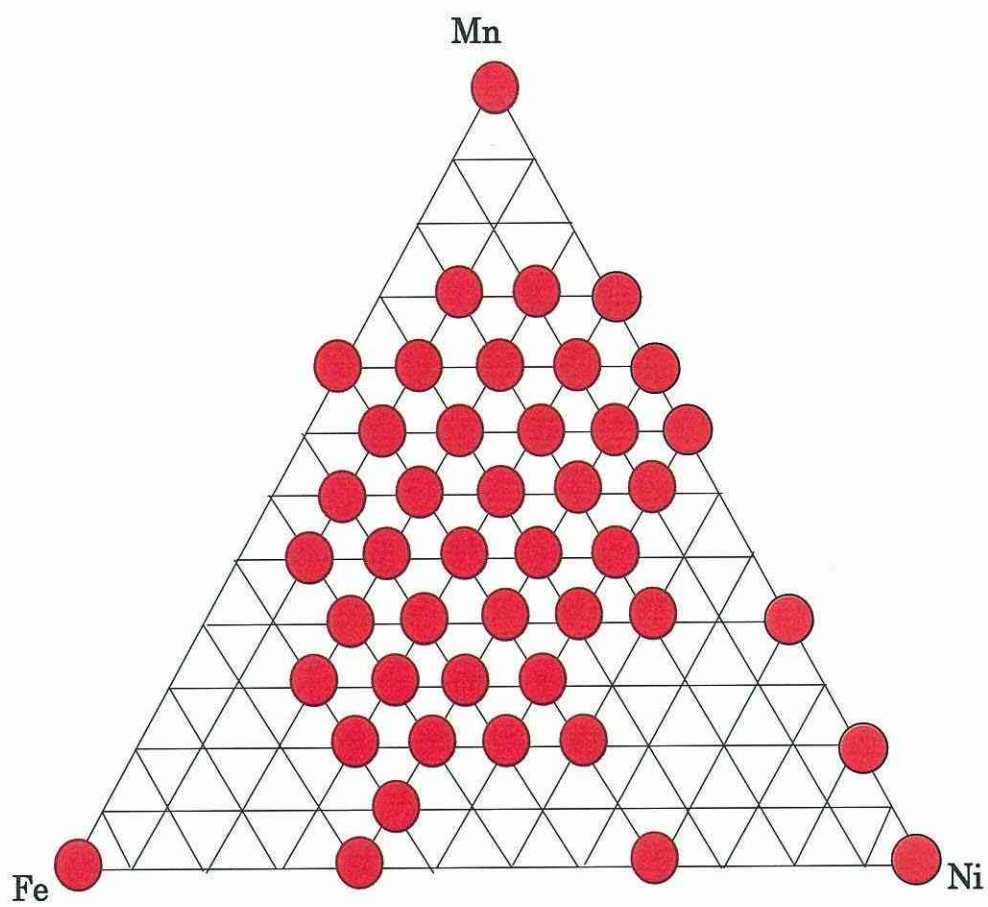


図 2.2 実験で用いた組成

表 2.1 立方晶スピネル  
構造の面指数

h	k	l
1	1	1
2	2	0
3	1	1
2	2	2
4	0	0
3	3	1
4	2	2
5	1	1
4	4	0
5	3	1
6	2	0
5	3	3
6	2	2
4	4	4
7	1	1
6	4	2
7	3	1
8	0	0
8	2	2
7	5	1
6	6	2
8	4	0

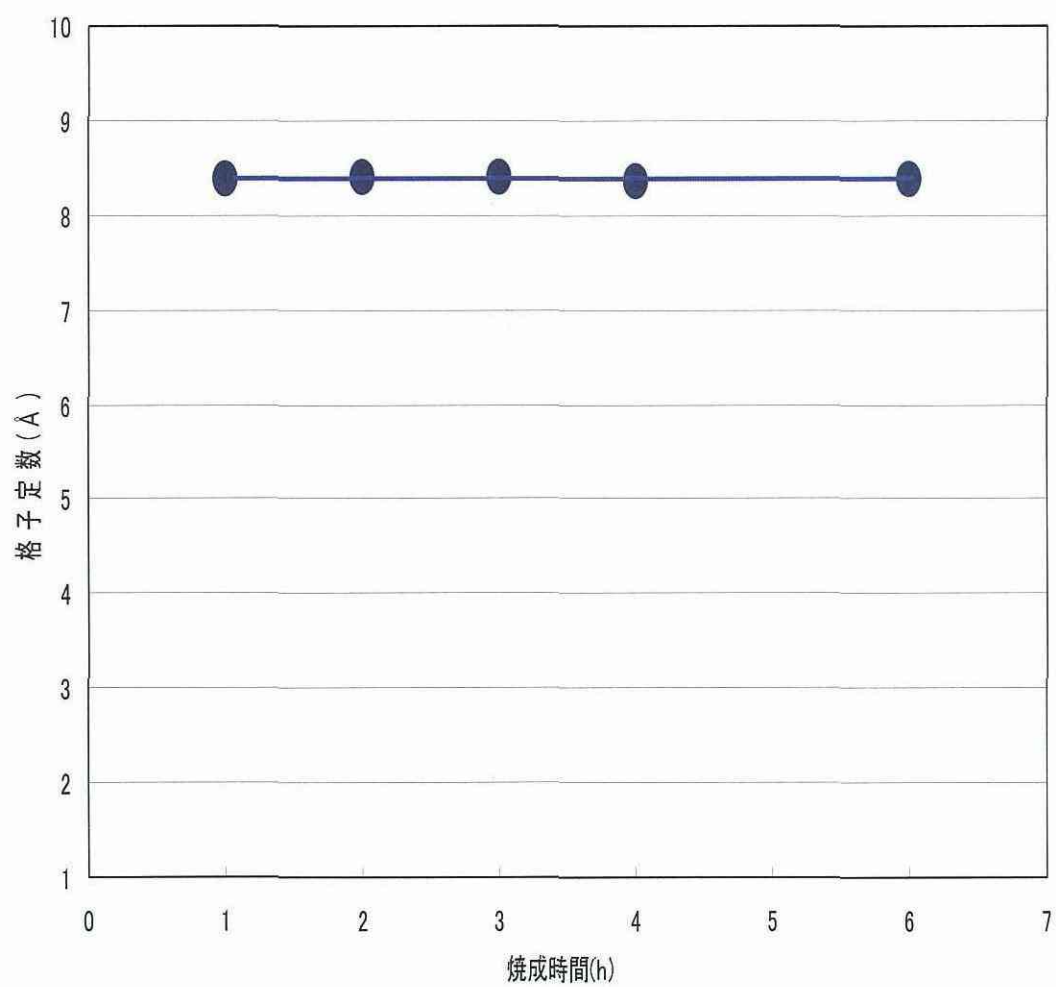


図 2.3 焼成時間と格子定数の関係

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 焼成温度 800℃における安定相

800℃で 3h 焼成した試料の結晶相を図 2.4 に示す．完全に領域は確定していないが，立方晶スピネル単一相の生成領域は  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=2:0:1$  と  $1.75:0:1.25$  のみの非常に狭い領域と推定される．この状態では広範囲の立方晶スピネル単一相領域は望めないものと考えられたので，800℃での単一相領域の探索を断念した．なお，ここでの結果は，後述の 1000℃の結果と併せて考えることとした．

### 2.3.2 焼成温度 1000℃における安定相

1000℃で 3h 焼成した試料の結晶相を図 2.5 に示す．各プロットの表す結晶相は同図の左上部に示してある．現れた結晶相は，立方晶スピネル，正方晶スピネル ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  型)，岩塩型，ヘマタイト ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  型)，ビクサバイト ( $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$  型) の 5 種類であった．組成によっては，これらが組み合わさった複数の結晶相が混在しているのが認められた．

状態図の全体から見た傾向としては，立方晶スピネル単一相は  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=2.25:0:0.75$  と  $0.5:1.5:1$  を結ぶライン付近の細長い領域に存在していることが明らかとなった．立方晶スピネル単一相の周囲を立方晶スピネル相とそれ以外の岩塩型，ヘマタイト，ビクサバイト，正方晶スピネルの各結晶相とが混在した領域が広がっていることが認められる．詳細に検討すると，立方晶スピネル単一相領域より Ni 量を増加させると，立方晶スピネル以外に岩塩型結晶が出現している．また，単一相領域より Mn 量を増加させた図の上部の領域では，ビクサバイトや正方晶スピネルが混在し，単一相領域より Fe 量を増加させるとヘマタイトが混在していることが認められる．なお，ここで正方晶スピネルが出現しているのは，6 配位位置である B サイトに Jahn-Teller 効果をもたらす  $\text{Mn}^{3+}$

が多数含まれるためではないかと考えている．Jahn-Teller 効果については，1.5 項でその概要を述べた．

### 2.3.3 1000℃における組成と結晶相

図 2.5 には，様々な組成で違った結晶相を表していることがうかがえる．そこで，組成と結晶相の関係を求めるためには，組成ごとの XRD プロファイルで有用な情報が得られると考えられる．したがって，一例として図 2.5 中の X-Y 線上 ( $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=0:1:2\sim 2:1:0$ ) の XRD プロファイルより検討することとした．

図 2.6 は，X-Y 線上の各組成の XRD プロファイルである．Fe 量が一定なので組成を  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})$  の表記で示し， $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.00$  ( $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=0:1:2$ )  $\sim 1.00$  ( $2:1:0$ ) の各組成とした．ここで  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.61$  ( $5:4:3$ ) の点は，同定結果が  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.50$  ( $1:1:1$ ) の点と同じであったので，ここでは省略した．また，各 XRD プロファイルに示されている各シンボルは，それぞれの結晶相を示している．なお， $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.50$  と  $0.25$  ( $0.5:1:1.5$ )，および  $0.38$  ( $0.75:1:1.25$ ) については  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.00$  と同様の結晶相であったので，シンボルの表記は省いた． $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.00$  においては立方晶スピネルと岩塩型結晶が出現しているのが認められる．これから Mn 量を増加させていくと， $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.50$  までは岩塩型結晶の回折ピークが認められるが，回折ピークの強度は Mn 量の増加に伴って減少していることも明らかに認められる． $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.75$  では立方晶スピネルのみの回折ピークが現れ， $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.88$  では僅かながらビクサバイトの回折ピークが混在している． $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1.00$  では立方晶スピネルの回折ピークは消滅し，ビクサバイトとヘマタイトの回折ピークが出現している．この結晶相変化を詳細に検討するために，

各結晶相の最大回折ピークの積分強度を用いてその存在割合を求めた。

#### 2.3.4 1000℃における各結晶相の存在割合

図 2.5 の X-Y 線上における組成の各結晶相の存在割合を図 2.7 に示す。Mn/(Mn+Ni)=0.00 での立方晶スピネルの割合は 0.4 であるが、Mn 量の増加にともない存在割合が増大し、Mn/(Mn+Ni)=0.50 では割合が 0.98、Mn/(Mn+Ni)=0.75~0.88 では割合が 1.00 となっている。その後、Mn/(Mn+Ni)=1.00 では急激に減少して、消滅している。岩塩型結晶の存在割合は、Mn/(Mn+Ni)=0.0 で 0.6 であるが、Mn 量の増加にともない Mn/(Mn+Ni)=0.5 で 0.08 となり、その後消滅している。ビクサバイトの存在割合については、Mn/(Mn+Ni)=0.75 までは存在しておらず、Mn/(Mn+Ni)=0.88 で割合は 0.02、Mn/(Mn+Ni)=1.00 で割合は 0.78 と急激に増加している。ヘマタイトについても同様の傾向が認められ、Mn/(Mn+Ni)=0.88 までは存在しておらず、Mn/(Mn+Ni)=1.00 で割合は 0.22 と急に出現している。このようにビクサバイトやヘマタイトの割合の増加は、Mn 量の多い領域で見受けられる。これは、Mn 量の多い領域では、正方晶スピネルを示す Mn のみの組成に高級酸化物のヘマタイトが固溶したためと考えている。ここでは、各結晶相の存在割合を各 XRD プロファイルにおける結晶相の最大回折ピーク強度を ICDD (International Centre for Diffraction Data) カードと照合し、その面の積分強度の比として算出した。しかし、立方晶スピネルと岩塩型結晶が混在した場合は、岩塩型結晶の最大回折ピークの (200) の位置が立方晶スピネルの (400) の回折ピークの位置と同じとなることから、両結晶相の最大回折ピーク同士の積分強度をそのまま比較することができない。一例として、Mn:Fe:Ni=3:4:5 の XRD プロファイルを図 2.8



に示し，表 2.2 に ICDD カード 10-325 から立方晶スピネルの回折ピークを示す．これより，立方晶スピネルの最大回折ピークは (3 1 1) である．この (3 1 1) に対し，岩塩型結晶と重なっている (4 0 0) の強度は，最大回折ピークを示す (3 1 1) に対して 25 の相対強度を示しているので，次に示す計算により存在割合を求めた．

$$I_R = I_{(400)} - I_{(311)} \times 0.25 \quad (-) \quad (3.1)$$

$$I_S = I_{(311)} \quad (3.2)$$

$$E_s = \frac{I_{(311)}}{I_{(311)} + I_{(400)}} \quad (3.3)$$

$$E_R = \frac{I_{(311)}}{I_{(311)} + I_{(400)}} \quad (3.4)$$

$$\left( \begin{array}{l} I_R: \text{岩塩型結晶の最大回折ピークにおける積分強度} \\ (-) \\ I_S: \text{立方晶スピネル型の最大回折ピークにおける積分} \\ \text{強度} (-) \end{array} \right)$$

この方法を用いて，本実験で同定した組成における立方晶スピネルと岩塩型結晶の 2 相が混在している点について各結晶相の存在割合を同様に算出し，図 2.9 に岩塩型結晶の存在割合を表記した相図を示す．これからも Ni 量の多い領域に向かうほど，岩塩型結晶の存在割合が大きくなっていることが確認できる．しかし，図 2.5 において示した状態図で立方晶スピネル単一相と表記した点が図 2.10 からは岩塩型結晶も存在していることを表している．これは，存在割合の算出方法が積分強度を用いているためと考えられる．すなわち，積分強度は XRD プロファイルの回折ピークの面積として求め

ている．回折ピークの強度は，偏光因子，ローレンツ因子，吸収因子，温度因子，面の多重度，結晶構造因子等の種々の因子によって影響される．これらの中でも吸収因子は，入射 X 線が試料によって散乱される際，試料内部で X 線の吸収が起こるので，試料の形状，大きさによって吸収が異なることが考えられる．したがって，積分強度による存在割合の値には，各因子が複雑に関与していることを考慮して，本実験では岩塩型結晶が 10% 以下の相を立方晶スピネル単一相であると決定した．このことは，岩塩型結晶以外の他の結晶相が混在しているときにも適用した．すなわち，立方晶スピネルと他の相が混在しているときでも，存在割合において立方晶スピネルが 90% 以上の値のときは立方晶スピネル単一相とした．結晶相の存在割合の詳細は，X 線マイクロアナライザー（EPMA：Electron Probe X-ray Microanalyzer）などを用いて行う必要があるが，粉末試料では困難であり，焼結体を作製した際に行うこととした．したがって，図 2.9 の A-B 線上（Mn:Fe:Ni=2.25-X:X:0.75（ $0.25 \leq X \leq 1.50$ ））は，立方晶スピネル単一相とみなせる．C-D 線上（Mn:Fe:Ni=2.00-X:X:1.00（ $0.25 \leq X \leq 1.50$ ））は，先程も述べたように本実験での結果としてはスピネル単一相とした．また，E-F 線上（Mn:Fe:Ni=1.75-X:X:1.25（ $0.25 \leq X \leq 1.50$ ））以降，Ni 量を増加させた領域では岩塩型結晶の存在が完全に認められる．

### 2.3.5 焼成温度 800℃と 1000℃の結晶相の比較

800℃の相図と 1000℃の相図を比較すると，1000℃において立方晶スピネル単一相領域が非常に広がっていることが明白である．このことは，焼成温度を上昇させることで立方晶スピネル単一相領域が拡大することを示唆している．また，図 2.10 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  2 成分系相図<sup>8)</sup>を示すが，800℃にお

いて Fe-Mn 2 成分系に出現する結晶相はヘマタイト，ヘマタイト +  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ， $\text{Mn}_2\text{O}_3$  となっており，今回の我々の結果は，これと一致している．また，温度を上昇させるとスピネル単一相の領域が拡大していることもうかがえる．したがって，Mn-Fe-Ni 3 成分系についても焼成温度を上昇させることによって，立方晶スピネル単一相領域が拡大したことも，妥当な結果と考えている．

- ：立方晶スピネル，▼：立方晶スピネル＋岩塩型結晶，  
▽：岩塩型結晶，△：ビクサバイト，  
□：立方晶スピネル＋ヘマタイト＋ビクサバイト，  
■：ビクサバイト＋ヘマタイト，  
◆：立方晶スピネル＋ヘマタイト，◇：ヘマタイト，  
⊕：立方晶スピネル＋ヘマタイト＋岩塩型結晶，  
⊗：立方晶スピネル＋ビクサバイト＋イルメナイト

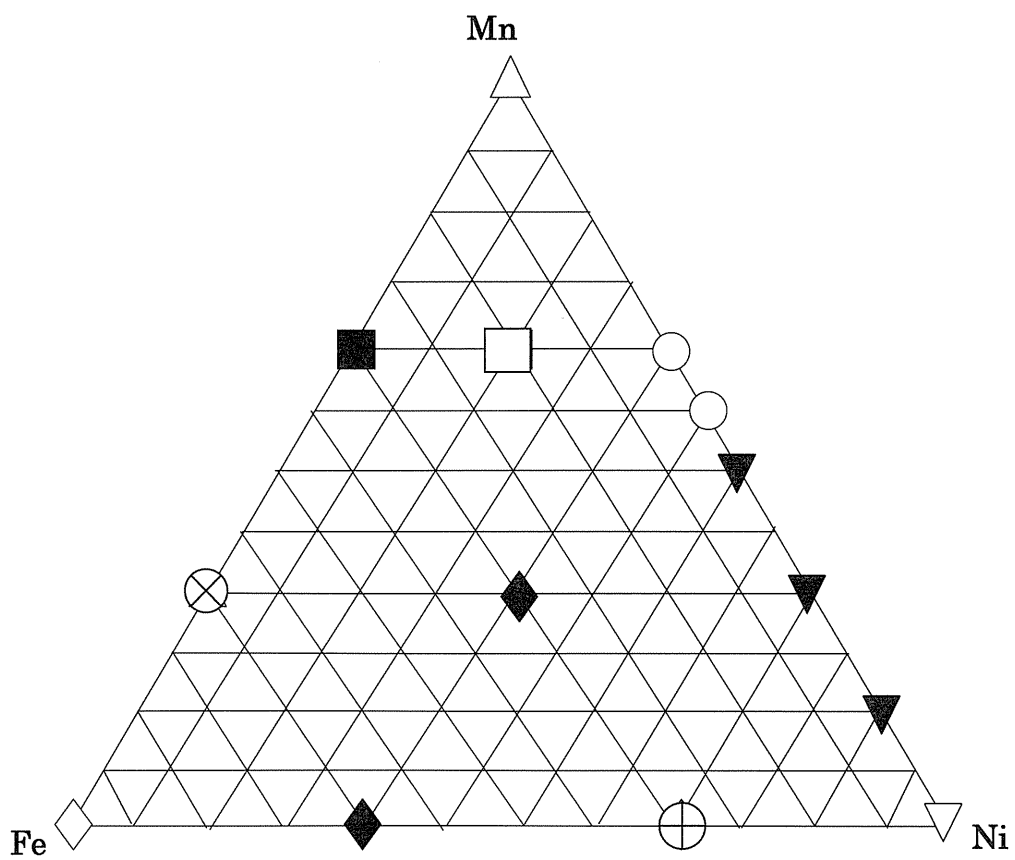


図 2.4 Mn-Fe-Ni 3 成分系相図  
(800°C, 3h)

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| ○ 立方晶スピネル               | ◐ 立方晶スピネル<br>+ 正方晶スピネル |
| ● 正方晶スピネル               | ◆ 立方晶スピネル<br>+ ヘマタイト   |
| △ ビクサバイト                | ▲ 立方晶スピネル<br>+ ビクサバイト  |
| ◇ ヘマタイト                 |                        |
| ▽ 岩塩型                   |                        |
| ■ ビクサバイト + ヘマタイト        |                        |
| ▼ 立方晶スピネル + 岩塩型         |                        |
| ◑ 立方晶スピネル + 岩塩型 + ヘマタイト |                        |

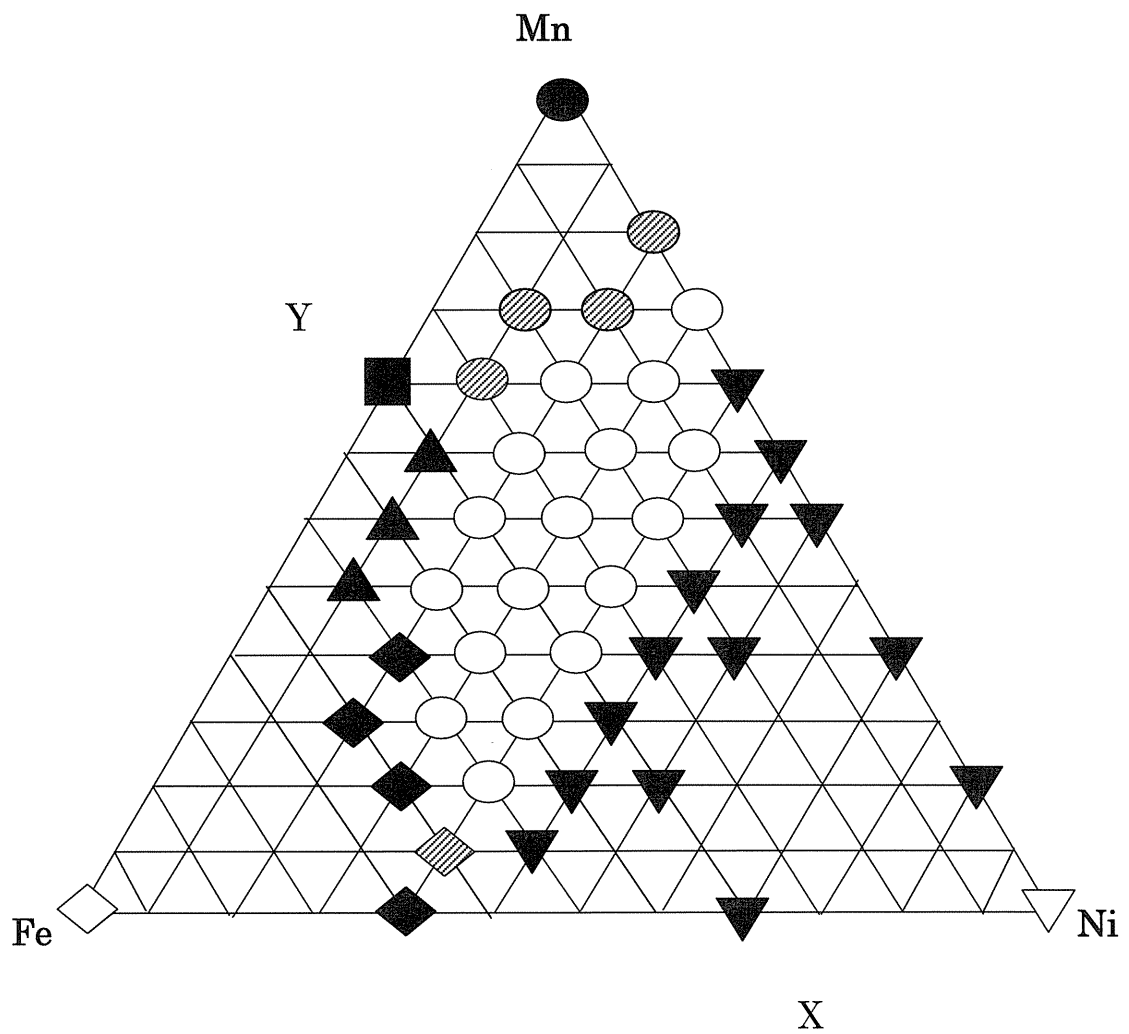


図 2.5 Mn-Fe-Ni 3 成分系相図 (1000°C, 3h)

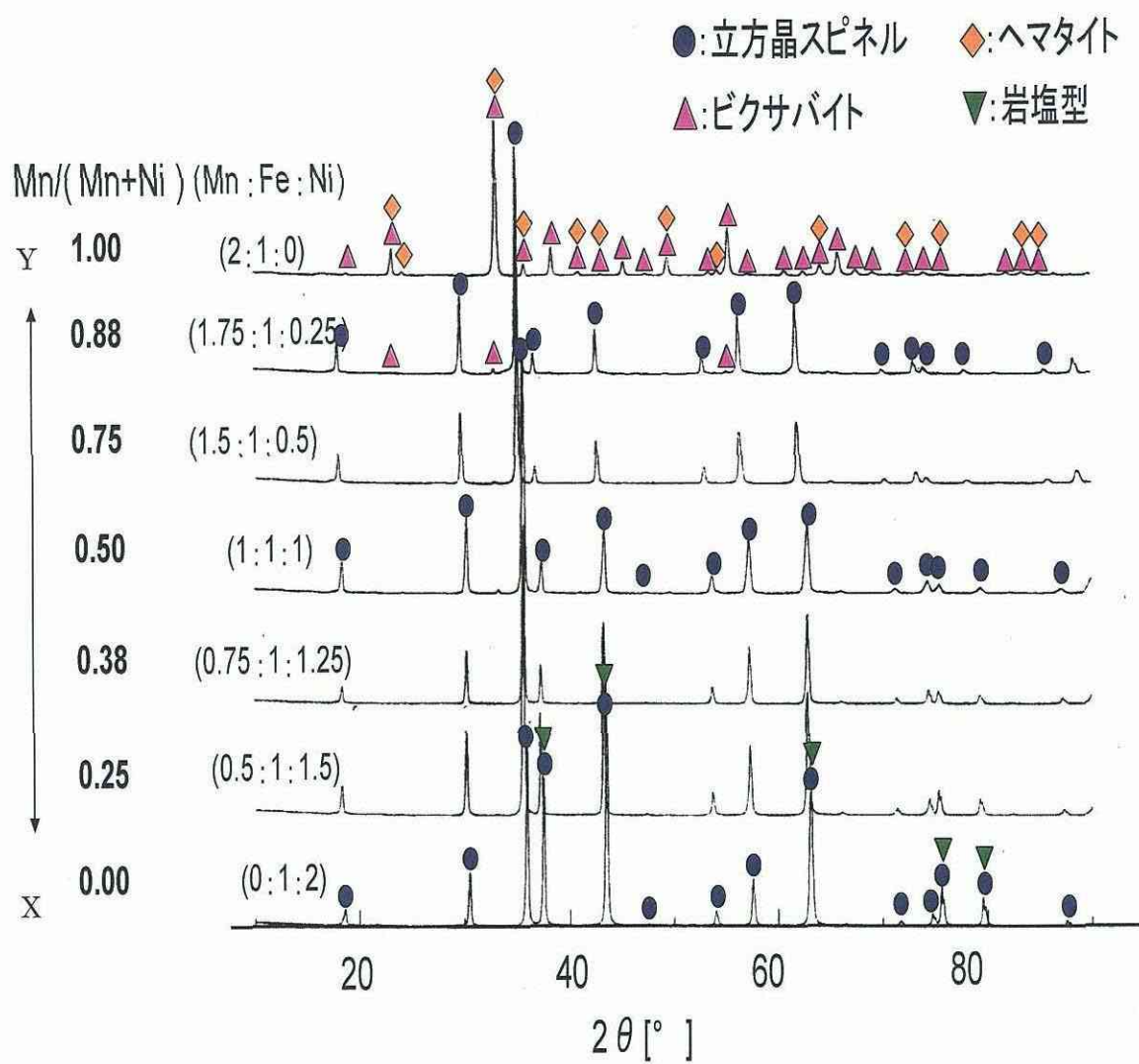


図 2.6 X-Y 線上の各組成の XRD プロファイル

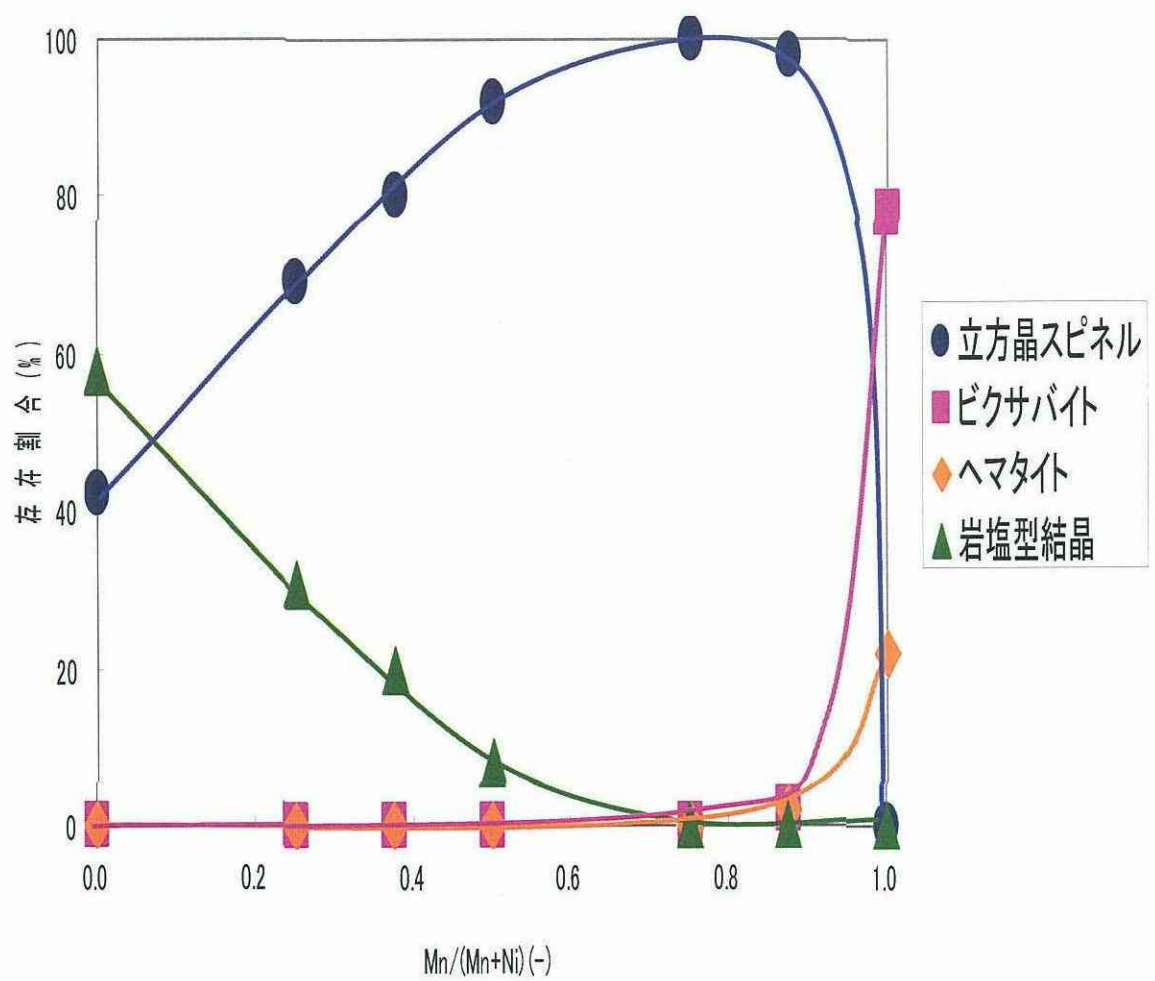


図 2.7 X-Y 線上の各結晶相の存在割合

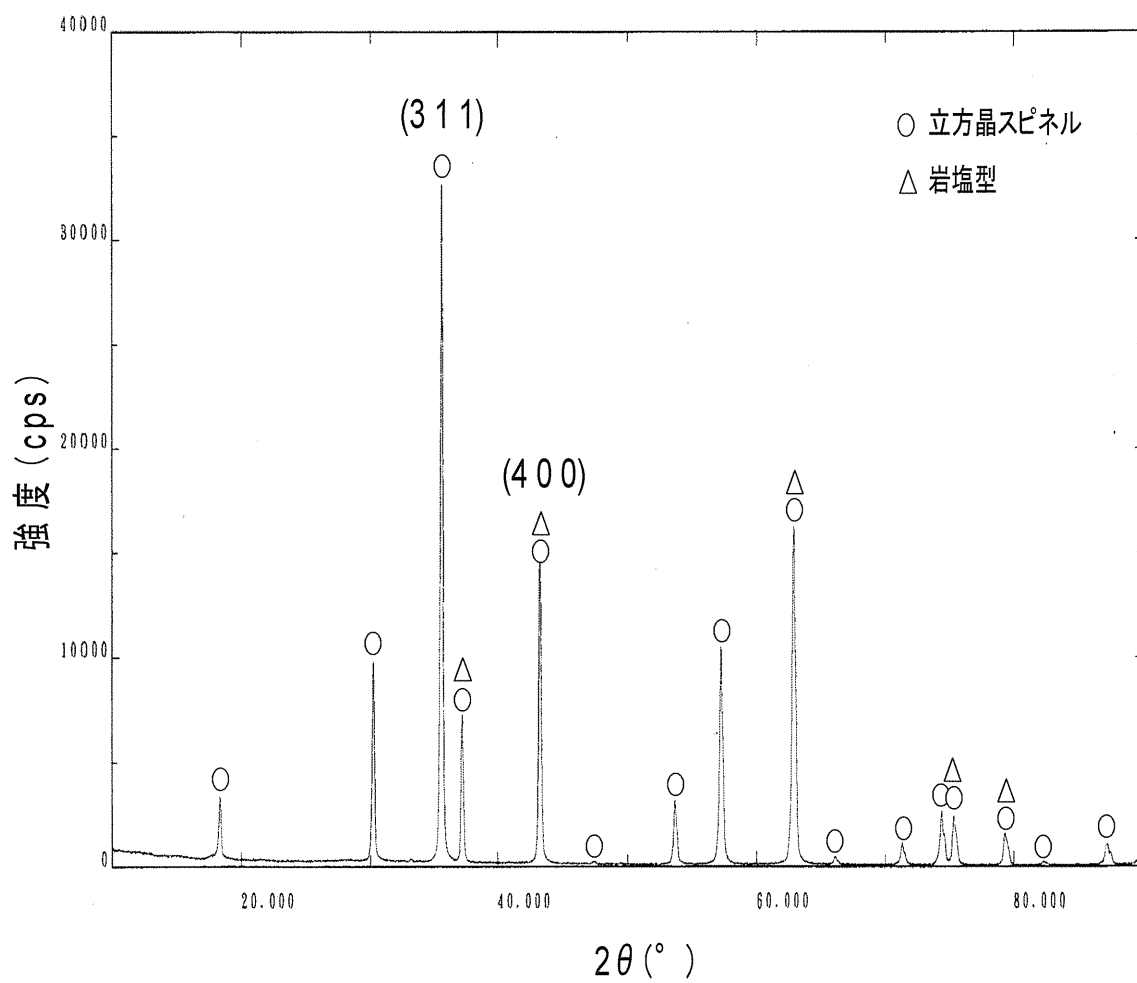


図 2.8 XRD プロファイル (Mn:Fe:Ni=1:2:3)



表 2.2 立方晶スピネル ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , No.10-325)  
の相対強度と面指数

$I/I_1$	h k l
20	1 1 1
30	2 2 0
100	3 1 1
8	2 2 2
25	4 0 0
4	3 3 1
8	4 2 2
30	5 1 1
40	4 4 0
2	5 3 1
6	6 2 0
10	5 3 3
4	6 2 2
6	4 4 4
<1	7 1 1
6	6 4 2
16	7 3 1
6	8 0 0
2	8 2 2
10	7 5 1
2	6 6 2
8	8 4 0
2	9 1 1

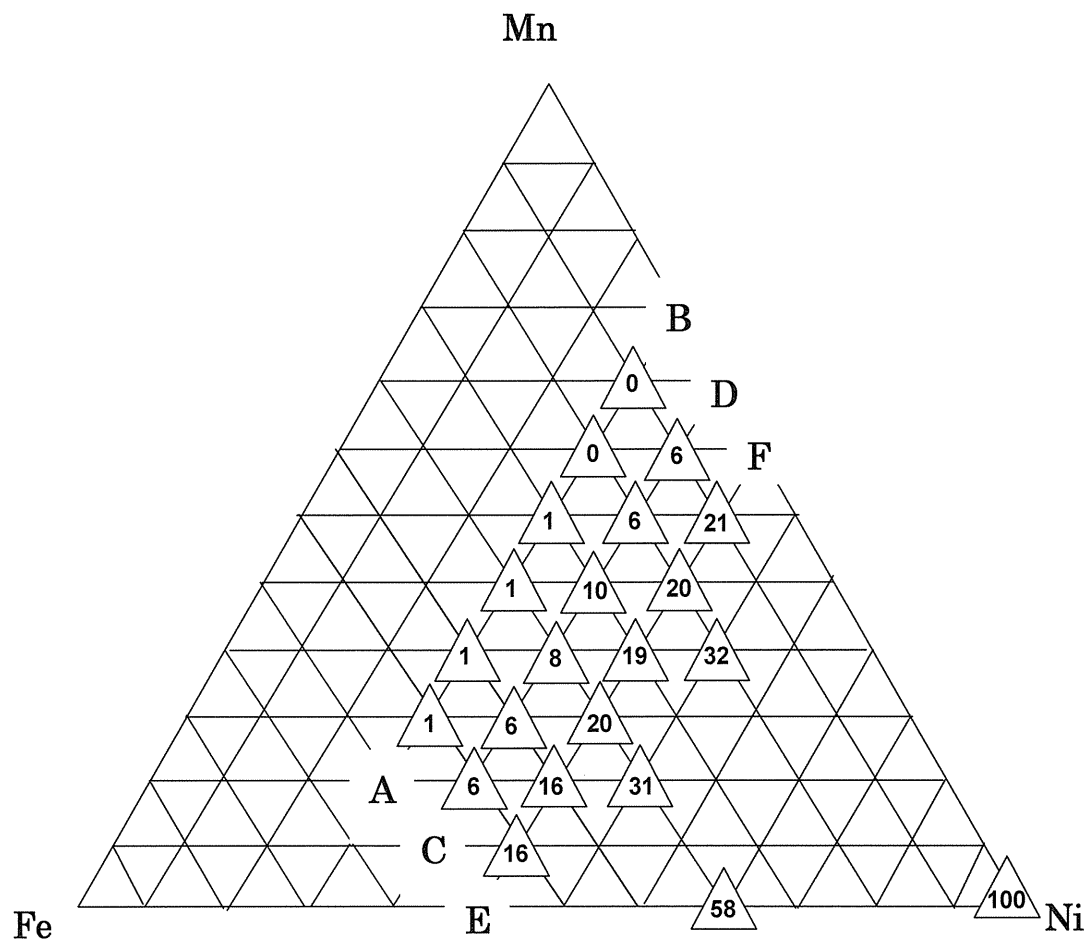


図 2.9 岩塩型結晶の存在割合(%)  
(積分強度により算出)

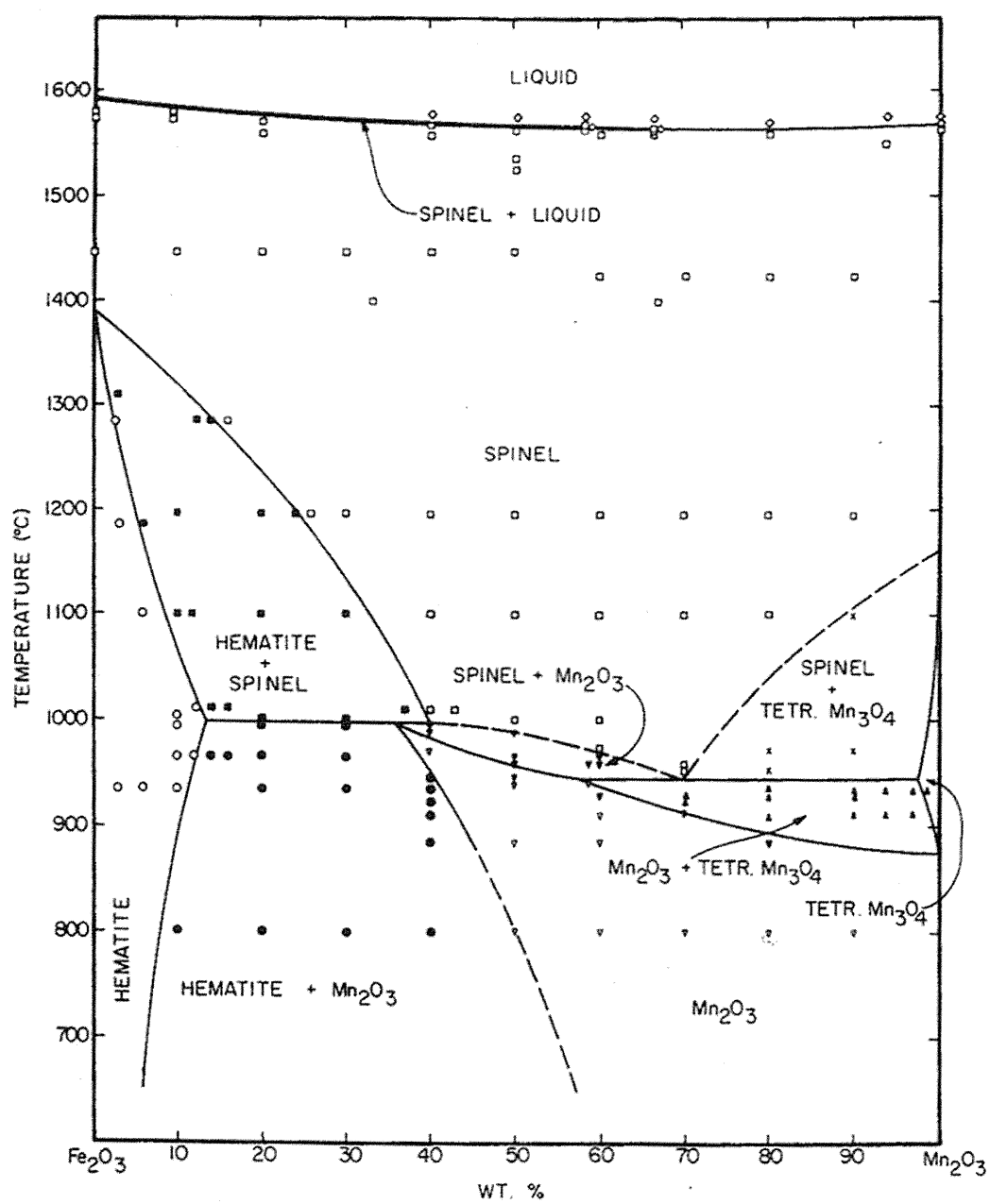


图 2.10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  系相图

## 2.4 結言

Mn-Fe-Ni 3 成分系立方晶スピネル単一相酸化物焼結体の作製と電気的特性の系統的な評価のためには、まず立方晶スピネル単一相の生成領域の探索をすることが必要となる。焼成温度 800℃と 1000℃で Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物のスピネル単一相の生成領域を検討したところ、以下の内容が明らかとなった。

- (1) 800℃での立方晶スピネル単一相の生成領域は、  
 $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni} = 2:0:1$  と  $1.75:0:1.25$  のみの非常に狭い範囲にしか認められなかった。
- (2) 1000℃での立方晶スピネル単一相の生成領域は、800℃の結果に比べて広範囲となり、 $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni} = 2.25:0:0.75$  と  $0.5:1.5:1$  を結ぶライン付近の細長い領域で存在することが明らかになった。
- (3) 立方晶スピネル単一相の領域より Ni 量を増加させると、立方晶スピネル以外に岩塩型結晶が出現し、Mn 量を増加させると、ビクサバイト ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  型) や正方晶スピネル ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  型) が立方晶スピネル以外に混在し、Fe 量を増加させると、ヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  型) が立方晶スピネルと混在していた。
- (4) Fe 量を固定して Mn 量と Ni 量を変化させた組成を用いて、組成と結晶相との関係を求めたところ、立方晶スピネルの存在割合は、 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.00$  での立方晶スピネルの割合は 0.4 であったが、Mn 量の増加にともない存在割合が増大し、 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.50$  では割合が 0.98,  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.75\sim 0.88$  では割合が 1.00 となり、 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1.00$  では急激に減少して消滅した。また、岩塩型結晶、ヘマタイト、ビクサバイトの各存在割合と Mn 量の変化による増減の関係も確認することがで

きた。

## 参考文献

- 1) Y. Abe, T. Meguro, S. Oyamatsu, T. Yokoyama and K. Komeya, J. Mater. Sci., 34, 4639 (1999).
- 2) 鳥飼直親, 目黒竹司, 笹本 忠, 中山 肇, 横山 隆, 阿部喜昭, 日本化学会誌, 1984(6), 785 (1984).
- 3) 目黒竹司, 笹本忠, 横山隆, 瀧山雅博, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(9), 907 (1988).
- 4) Y. Torii, A. Tsuzuki, J. Mater. Sci., 31, 2603 (1996).
- 5) JIS K8568-1966.
- 6) JIS K8559-1961.
- 7) JIS K8564-1976.
- 8) Arnulf Muan and Shigeyuki Somiya, Am. J. Sci., 260 [3], 233 (1962).

## 第 3 章 $\text{MnFeNiO}_4$ スピネル型単一相焼結体の調製とその電気的特性

### 3.1 緒言

現在，様々な物理現象を利用した温度センサが作製されているが，その中に遷移金属の複合酸化物焼結体を用いたサーミスタがある．このサーミスタは温度の上昇にともない電気抵抗値が指数関数的に減少する特性を持つことから，感度の良い温度センサとして家電製品や一般計測機器など幅広い分野で使用されている．サーミスタは，構成する元素の種類により使用される温度範囲が異なっている．我々は， $-30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ までの中温度領域で最も一般的に使用されている  $\text{Mn}$ ， $\text{Co}$ ， $\text{Ni}$  の 3 成分系酸化物について研究<sup>1)・3)</sup>を行ってきた．結果として， $\text{Mn}$ ， $\text{Co}$ ， $\text{Ni}$  3 成分系酸化物は空气中， $1400^{\circ}\text{C}$ 付近で焼結を行い，その後， $1000^{\circ}\text{C}$ でアニールするという一般的な焼成方法をとると，立方晶スピネル，正方晶スピネル，岩塩型の 3 種類の結晶相が混在し，電気的特性が不安定となり，歩留まりの向上が望めない．そこで我々は，立方晶スピネル単一相焼結体を作製すれば安定した電気的特性が得られるものと考え，その作製方法を検討<sup>4)・6)</sup>してきた．これまでの研究により，立方晶スピネル単一相焼結体は， $\text{Ar}$  中， $1400^{\circ}\text{C}$ で焼結を行い，その後，立方晶スピネルが安定となる  $800^{\circ}\text{C}$ まで温度を下げた後，雰囲気を空気に切り替え酸化をともなう熱処理を行うことで作製できた．また，スピネル単一相にすることによって電気的特性が安定していることも確認<sup>5)</sup>された．このような成果をもとに，高温領域で用いられる  $\text{Mn}$ ， $\text{Fe}$ ， $\text{Ni}$  3 成分系酸化物においても同様の焼成方法で，スピネル単一相焼結体を作製することができれば，より安定した電気的特性が得られるのではないかと考えた．そこで， $\text{MnFeNiO}_4$  スピネル型単一相焼結体の最適な作製条件を明ら

かにするとともに，その電気的特性を評価することを本研究の目的とした．

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬中の金属含量の定量

2.2.1.1 項で述べた方法を用いて， $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における各金属元素の定量を行った．

### 3.2.2 出発試料の調製方法

Mn, Fe, Ni の各硝酸塩をモル比で  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  となるように採取し，少量のイオン交換水を加えて溶解させ，よく攪拌して混合した．これを蒸発皿で加熱し，水分を蒸発させた後，約  $250^\circ\text{C}$  まで温度を上げて  $\text{NO}_x$  を除去した．この試料をメノウ乳鉢で粉碎し，その後，遊星ボールミルでさらに粉碎したものを出発粉末試料とした．なお，遊星ボールミルは， $\text{ZrO}_2$  容器に，試料約 2.5g， $\text{ZrO}_2$  ビーズ 14g，イオン交換水 6ml を入れて，500rpm の回転数で 45 分間行った．

焼結体にするペレットは，出発粉末試料約 5.5g を  $1100\text{kgf/cm}^2$  の圧力で 30 秒間加圧し，直径 25mm，厚さ 5mm のペレットに 1 軸成形して作製した．

### 3.2.3 粉末試料における立方晶スピネル単一相領域の決定

粉末試料における立方晶スピネル単一相領域を調べるため，以下の実験を行った．実験の概要については，図 3.1 に示す．まず，前項で述べた方法で  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  の出発粉末試料を作製した．この出発粉末試料を約 1g 採取し，これを図 3.2 の装置を用いて熱電対の先につけてあるアルミナ板上に載せ，空气中， $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  の所定の温度で 3h 酸化した．最後に，この試料を水中投下により急冷し，走査型電子顕微鏡



(SEM : Scanning Electron Microscope) による微構造観察および X 線回折 (XRD) による結晶相の同定を行った。なお、ここで用いた焼成プログラムについては、図 3.3 に示す。

#### 3.2.4 焼結体における立方晶スピネル単一相領域の決定

焼結体における立方晶スピネル単一相領域を調べるための実験を行った。実験の概要については、図 3.4 に示す。最初に、 $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  の出発粉末試料を 3.2.2 項で述べた方法でペレットにし、これを図 3.2 の装置を用いて熱電対の先につけてあるアルミナ板上に載せ、空气中、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$  の所定の温度で 24 h 焼成した。焼成後はこの試料を徐冷し、SEM による微構造観察、XRD による結晶相の同定および X 線マイクロアナライザ (EPMA : Electron Probe X-ray Microanalyzer) による相分離の状態についての観察と解析を行った。ここで用いた焼成プログラムについては、図 3.5 に示す。

#### 3.2.5 $1000^{\circ}\text{C}$ 酸化による立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件の検討

$1400^{\circ}\text{C}$  焼結後、スピネル単一相焼結体を作製するため必要な酸化時間について検討した。実験の概要を図 3.6 に示す。 $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  の出発粉末試料を 3.2.2 項で述べた方法でペレットにし、これを図 3.2 の装置を用いて熱電対の先につけてあるアルミナ板上に載せ、Ar 中、 $1400^{\circ}\text{C}$  で 3 h 焼成した。その後  $1000^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、雰囲気を空気に切り換えて酸化のための熱処理を 0, 1, 3, 6, 24, 48 h 行った。最後に、この試料を水中投下により急冷した。このようにして得られた試料から、約  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  の直方体を切り出し、EPMA により相分離の状態についての解析を行った。残った試料は、メノウ乳鉢にて粉碎して XRD により結晶相の同定を行った。な

お，ここで用いた焼成プログラムを図 3.7 に示す．

### 3.2.6 焼結体の微構造観察

微構造観察には，SEM を用いた．本研究で使用した SEM は日本電子株式会社製 JSM5200 である．試料の金蒸着については，焼成前の原料粉末および 3.2.3 項の焼成粉末試料においてのみ行った．

### 3.2.7 X 線回折による結晶相の同定

本研究で使用した X 線回折装置は，（株）リガク製の RINT2500 であり，X 線の測定条件は，Cu 管球，発散スリット 1deg，散乱スリット 1deg，受光スリット 0.3mm，開始角度は 10deg，終了角度は 90deg，オフセット 0.000，ステップ 0.020deg，スキャンスピード 2deg/min，管電圧 50kV，管電流 300mA とした．同定の際には，Mn，Fe，Ni，O の 4 元素を含む化合物の ICDD（International Centre for Diffraction Data）カード<sup>7)</sup>を用意し，これらのカードにおける 3 強線の d 値を求め，これを Bragg の回折条件式である（3.1）式に代入し，角度（ $2\theta$ ）を求めて，実測プロファイル上のピーク位置にこの 3 本が一致するものを選んだ．このようにして選び出した化合物について，ICDD カードを基にして，それぞれの試料の XRD プロファイルと比較して結晶相の同定を行った．また，立方晶スピネル構造及び岩塩型構造の格子定数は，（3.2）式を用いて算出した．ここで，d は各ピークの面間隔，h，k，l は各ピークの面指数である．

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

### 3.2.8 X線マイクロアナライザによる焼結体の解析

EPMA は、細く絞った電子線を固体物質の表面に照射し、そこから発生する元素固有の特性 X 線を検出することにより、固体物質がどのような元素から構成されているか調べることができる局所分析装置である。細く絞った電子線を使用することにより  $\mu\text{m}$  オーダーの微小部分（約  $1\sim 100\mu\text{m}$ ）について、存在する元素の同定とその元素の 2 次元的な分布を同時に調べることができる。また、点分析を行うことにより、試料中の微小部分（数  $\mu\text{m}$  程度）における元素の存在割合について定量的に評価することも可能である。

本研究では、日本電子株式会社製 JXA-8900R を用いて、焼成試料中で Mn, Fe, Ni の各元素の分布を調べた。そして、相分離が起こっていることが確認された試料については、点分析を行い各相の組成を定量的に評価した。

本実験では、各相の存在割合を「てこの原理」で求めることとした。すなわち、試料が A 相と B 相の 2 相に分離し、各相の組成が均一であると仮定した場合、試料全体の組成と A 相と B 相の各組成が分かれば、「てこの原理」を用いて A 相と B 相の存在割合を求めることができる。以下にはその手順について述べる。

試料がスピネル相と岩塩型結晶相の 2 相に分離し、それぞれの組成が表 3.1 のようになり、さらに、試料全体の組成は、表 3.2 のようになっていたと仮定する。ここで、試料中の岩塩型結晶相の存在割合を  $x$  として、試料中の Ni の存在割合に着目すると、

$$c(1-x)+fx=i \quad (3.3)$$

が成り立つ。ここで、 $c$  はスピネル相中の Ni の割合、 $f$  は岩塩型結晶相中の Ni の割合、 $i$  は試料全体における Ni の割合

を表す．この式を  $x$  について解くことにより，岩塩型結晶相の存在割合  $x$  およびスピネル相の存在割合  $(1-x)$  を求めることができる．また，同様にして， $Mn$  に注目することにより

$$a(1-x)+dx=g \quad (3.4)$$

が成り立つ．ここで， $a$  はスピネル相中の  $Mn$  の割合， $d$  は岩塩型結晶相中の  $Mn$  の割合， $g$  は試料全体における  $Mn$  の割合を表す．さらに， $Fe$  に注目することにより

$$b(1-x)+ex=h \quad (3.5)$$

が成り立つ．ここで， $b$  はスピネル相中の  $Fe$  の割合， $e$  は岩塩型結晶相中の  $Fe$  の割合， $h$  は試料全体における  $Fe$  の割合を表す．したがって，(3.4) 式と (3.5) 式からも岩塩型結晶相の存在割合とスピネル相の存在割合を，それぞれ求めることができる．本実験では，(3.3) 式，(3.4) 式，および (3.5) 式の全てを用いて岩塩型結晶相とスピネル相の存在割合を求め，最も妥当と考えられるものを採用した．

### 3.2.9 立方晶スピネル単一相焼結体の電気的特性

#### 3.2.9.1 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率

作製した立方晶スピネル単一相焼結体のペレットから，約  $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$  の直方体に切り出して，サンドペーパーの 180, 320, 800, 1000, 2000, 4000 番を用いて研磨し，鏡面仕上げをした．これに  $Pt$  線をセットするための切り込みをつけ，超音波洗浄した．この直方体試料を用いて， $N_2$  中， $100^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  の所定の温度で導電率 ( $\sigma$ ) を直流四端子法で求めた．

### 3.2.9.2 導電率の経時変化

立方晶スピネル単一相焼結体の $\sigma$ の安定性を検討するため、 $N_2$ 中、 $300^\circ\text{C}$ と $700^\circ\text{C}$ における $\sigma$ の変化率を求めた。ここでは、測定開始時の $\sigma$ を $\sigma_0$ とし、 $0\text{ h} \sim 72\text{ h}$ の間 $\sigma$ を測定して、 $\sigma_0$ からの変化率を計算した。

### 3.2.9.3 ゼーベック電圧

半導体のキャリア濃度や移動度を決定するには、ホール効果もしくはゼーベック効果( $Q_s$ )を利用した測定が必要である。本実験では、試料両端の温度差と電位差を測定することによって、ゼーベック電圧( $Q_e$ )を求めた。測定は、 $\sigma$ の測定と同じ雰囲気と温度で直方体試料の両端に約 $\pm 5^\circ\text{C}$ の温度差を与えながら、 $Q_e$ を測定した。これを(3.6)式<sup>8)</sup>に代入し、 $Q_s$ を算出した。

$$Q_e = Q_s(T_A - T_B) \quad (3.6)$$

ここで、 $T_A$ 、 $T_B$ は試料両端の温度である。

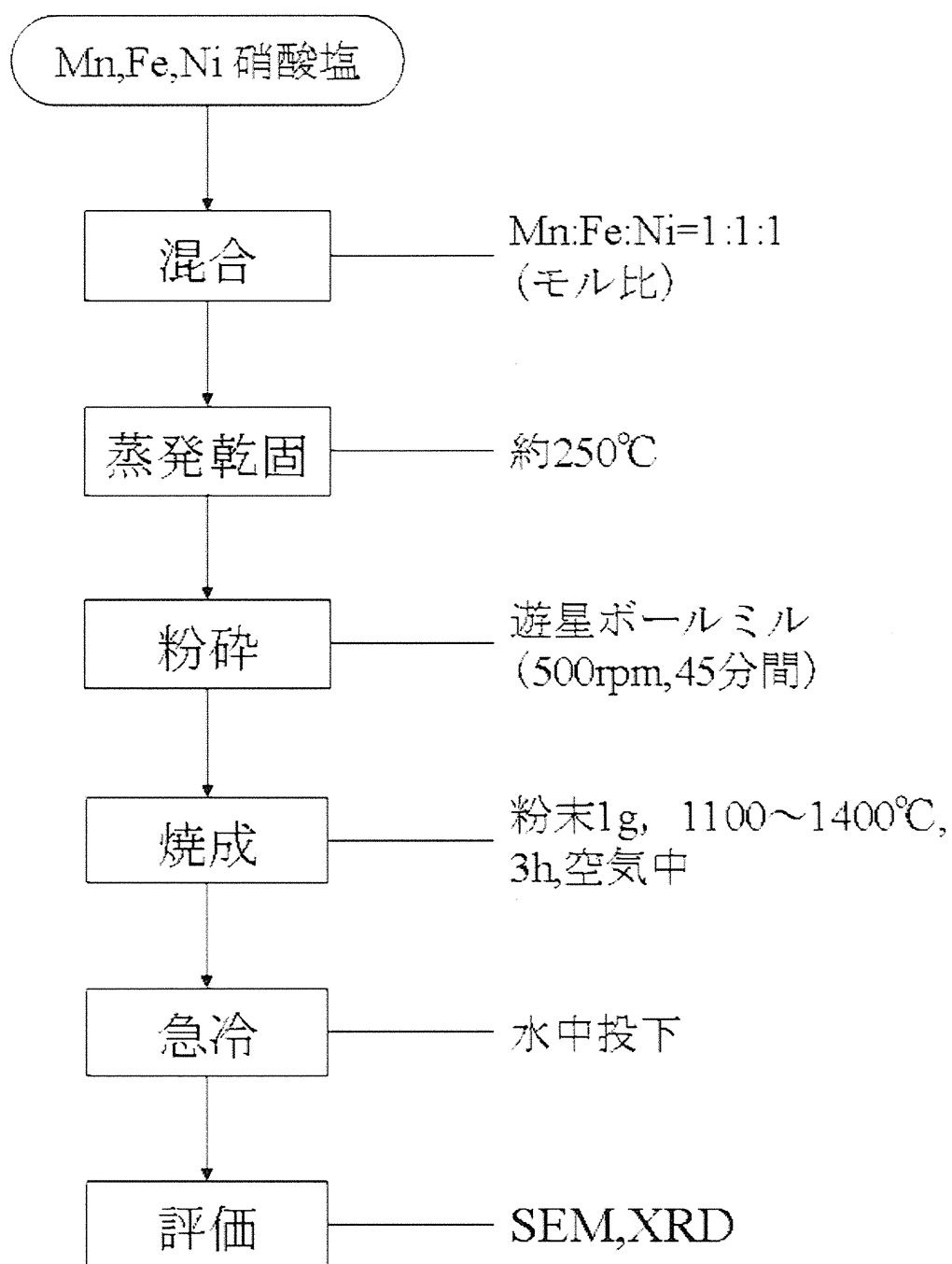


図 3.1 粉末試料における立方晶スピネル単一相領域の決定の実験手順

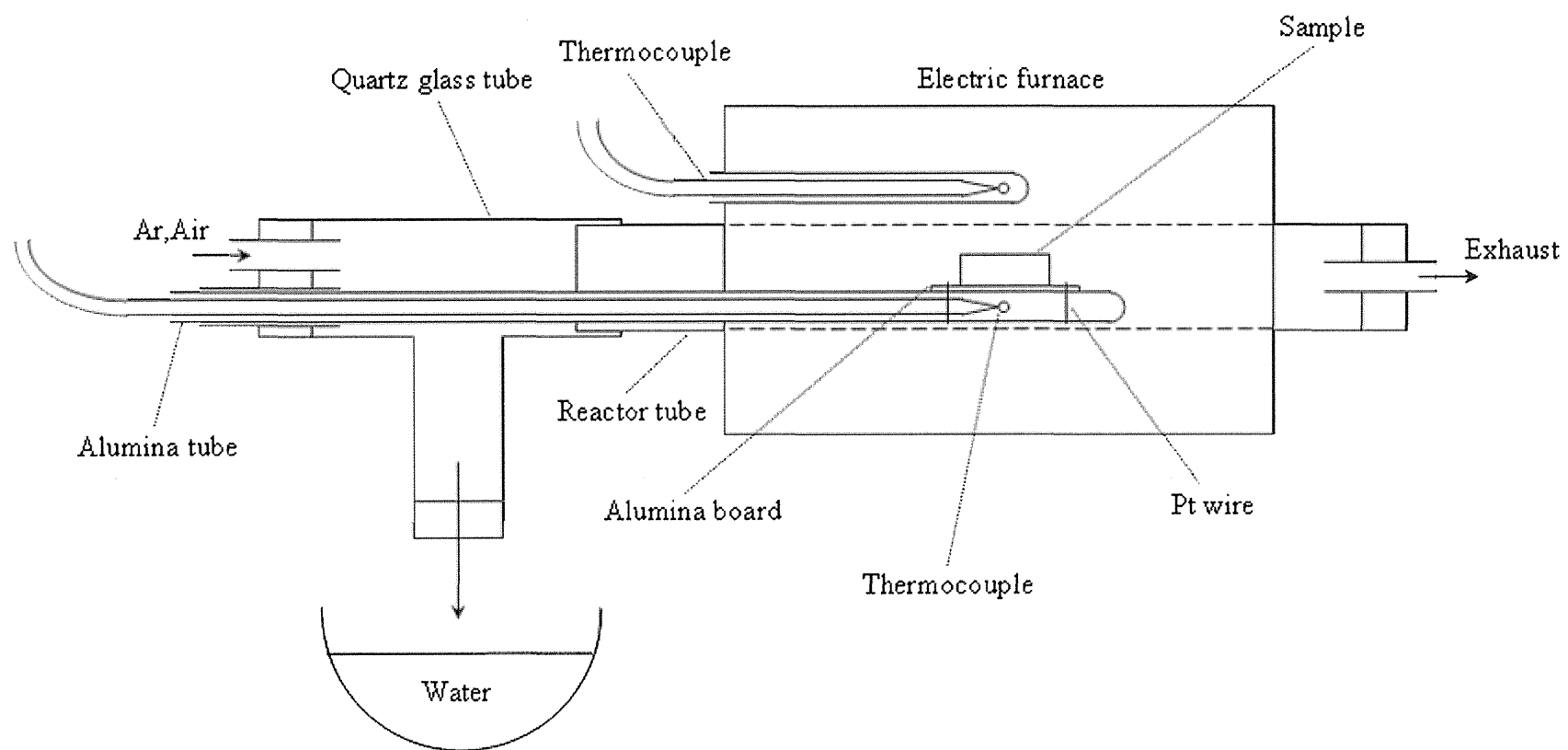


図3.2 焼結体作製用電気炉の概要

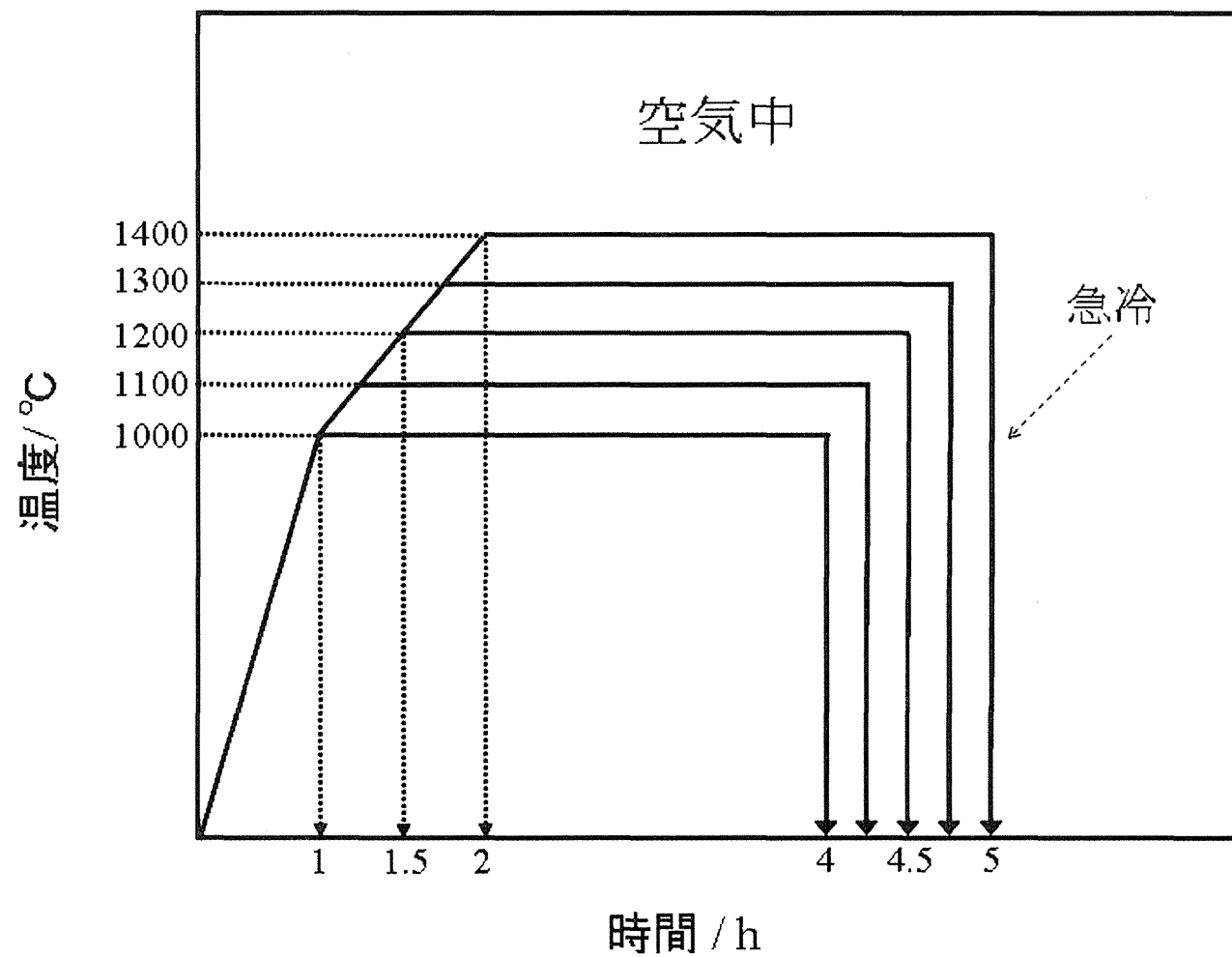


図3.3 焼成プログラム 1



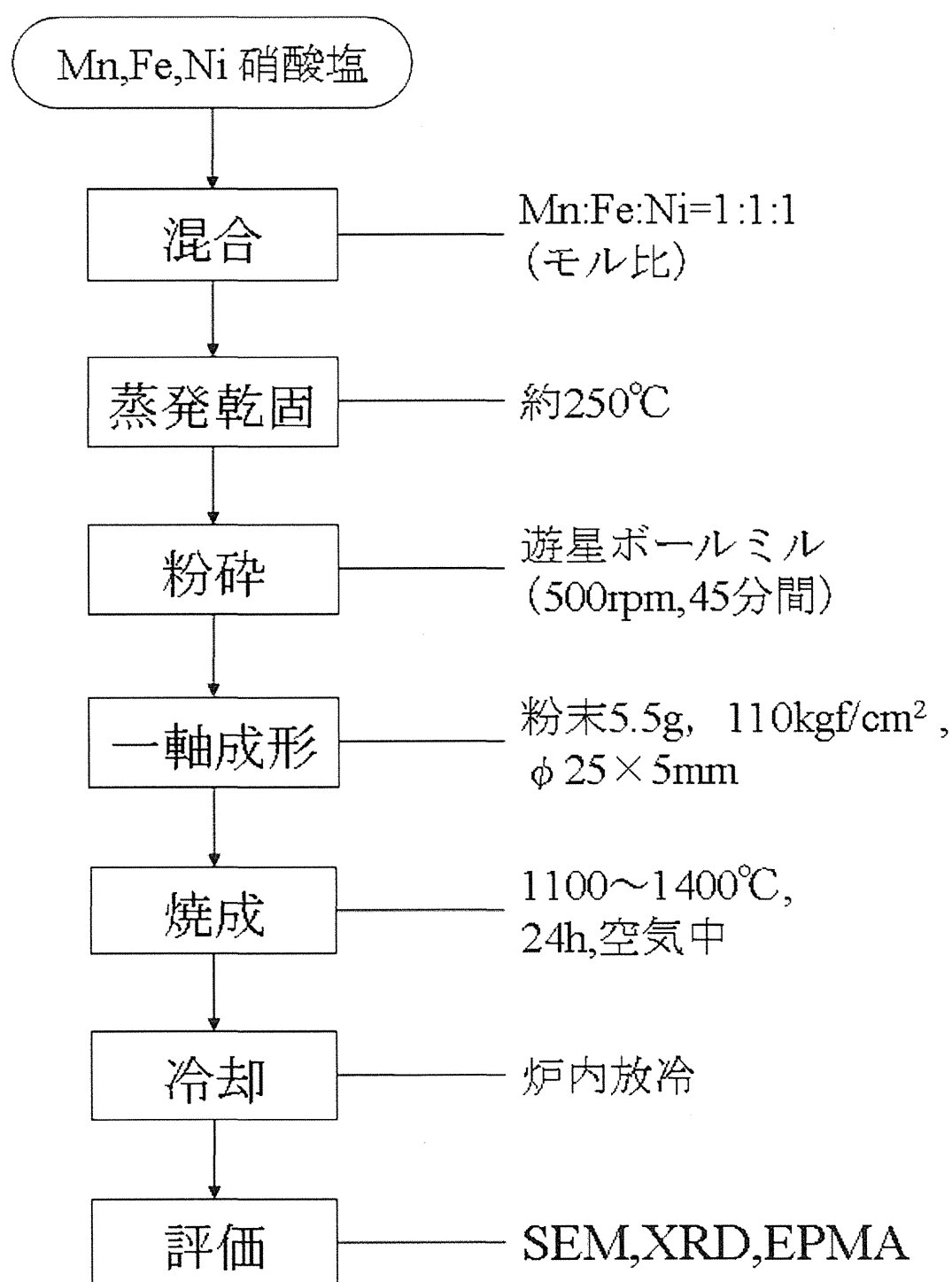


図 3.4 焼結体における立方晶スピネル単一相領域の決定のための実験手順

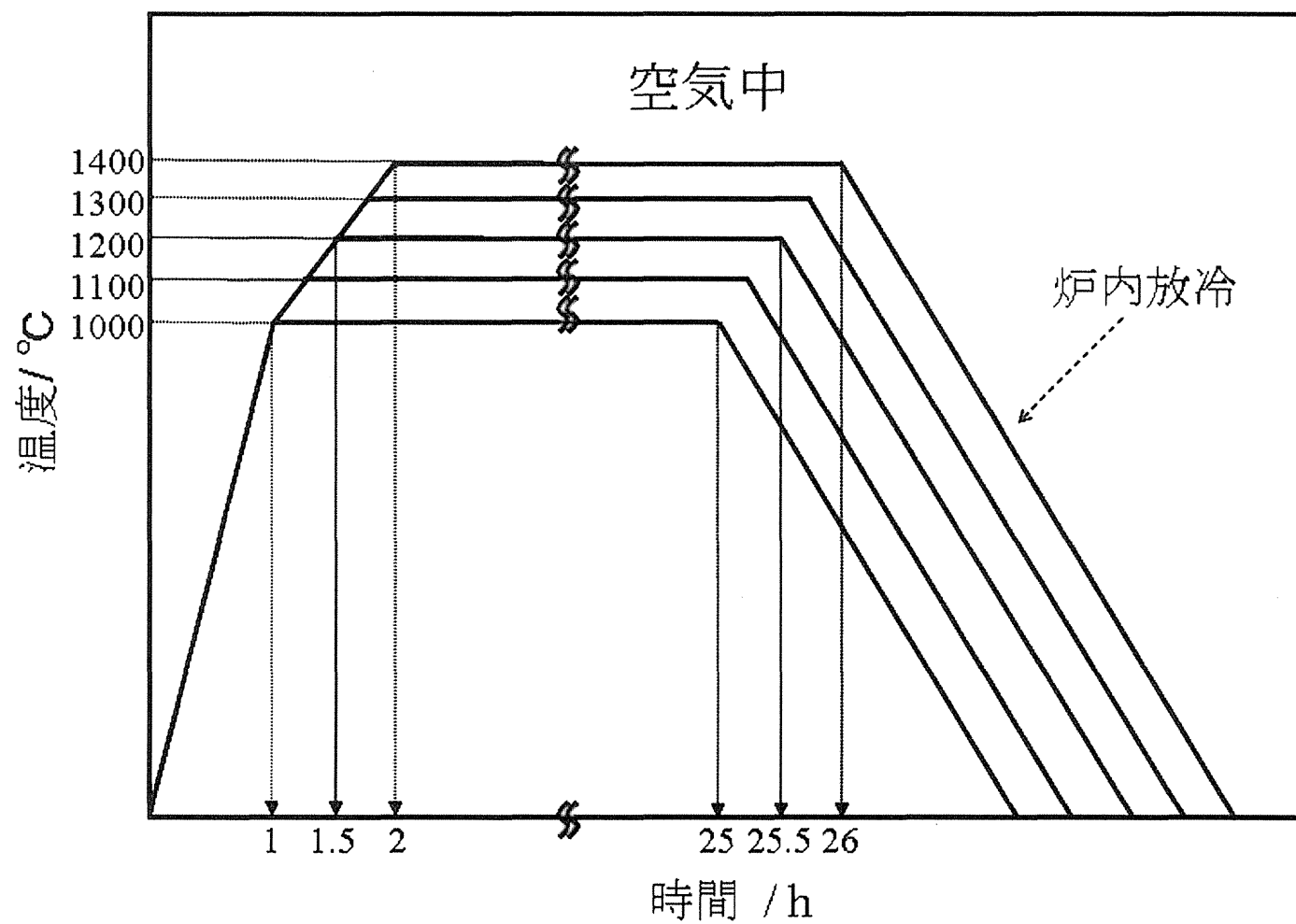


図3.5 焼成プログラム 2

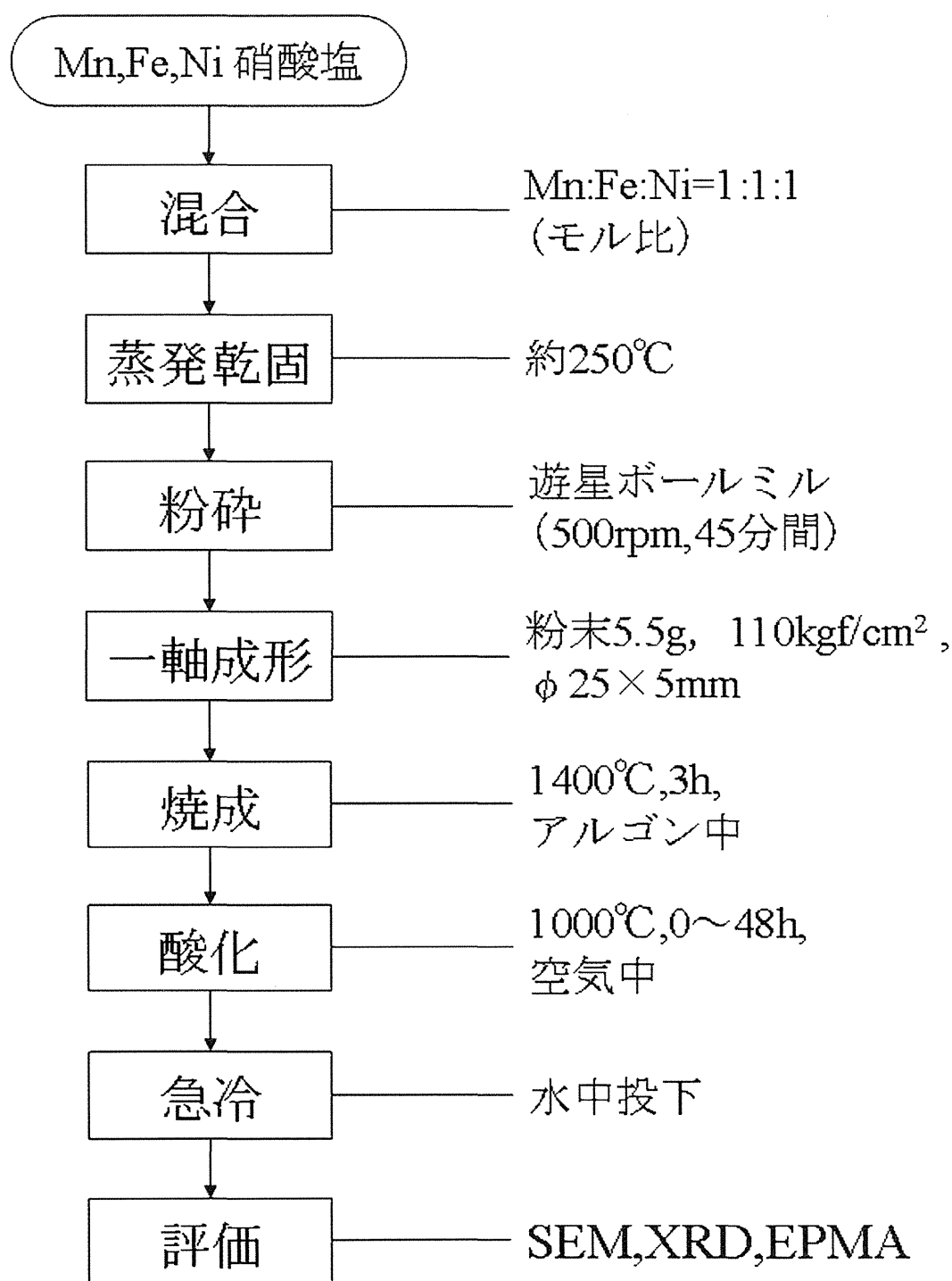


図 3.6 1000℃での酸化による立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件を検討のための実験手順

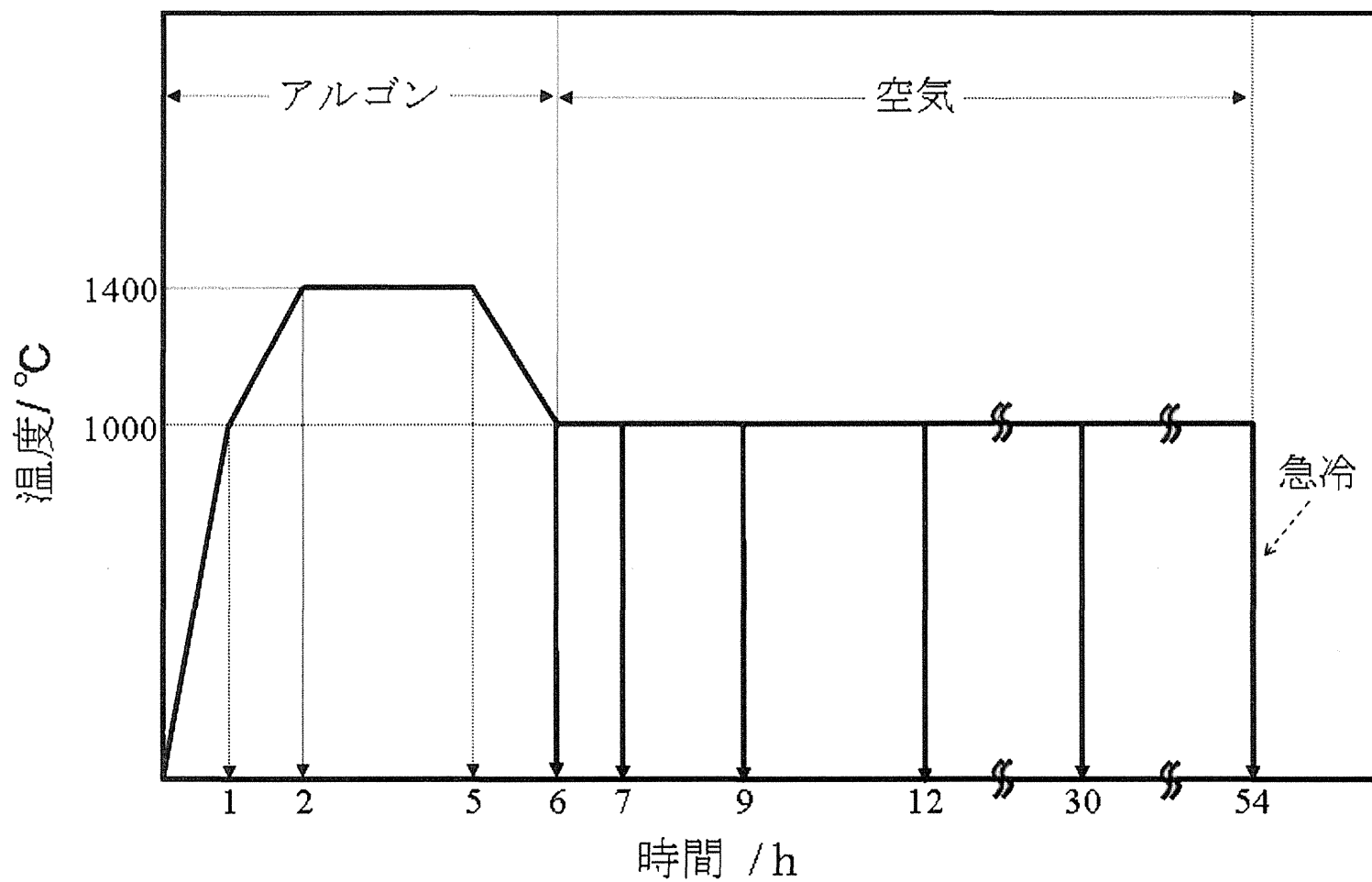


図3.7 焼成プログラム 3

表3.1 EPMAの点分析より得られる各相のMn, Fe, Niの平均組成

スピネル相			岩塩型相		
Mn	Fe	Ni	Mn	Fe	Ni
a	b	c	d	e	f

表3.2 焼成試料全体のMn, Fe, Niの平均組成

Mn	Fe	Ni
g	h	i

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 粉末試料において焼成温度が構成相に与える影響

粉末試料において，焼成温度が構成相に与える影響について考察するため， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  の粉末試料を， $1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$  の所定の温度で 3 h 焼成した後，水中投下により急冷した．このようにして得られた試料について，SEM による微構造観察および XRD による構成相の評価を行った．その微構造を写真 3.1 に，XRD プロファイルを図 3.8 に示す．焼成前の試料粉末と  $1000^{\circ}\text{C}$  および  $1200^{\circ}\text{C}$  で焼成した試料の微構造より，焼成温度の上昇とともに粒成長が徐々に進行していることが認められる． $1400^{\circ}\text{C}$  で焼成した試料においては，焼成前に比べて粒子が大きく，粒径は， $5\mu\text{m}$  もしくはそれ以上の大きさとなり，その形状は多面体に近い構造となっている．これは， $1400^{\circ}\text{C}$  において焼結による緻密化が著しく進行したためと考えられる．

XRD プロファイルからは，全ての焼成温度において立方晶スピネル相が生成していることが確認できる．しかし， $1200^{\circ}\text{C}$  以上において焼成温度の上昇にともなって，スピネル相と岩塩型結晶相の回折ピークが重なる場所のみ相対強度が増加していることから， $1200^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$  の焼成温度においては，スピネル相から岩塩型結晶相が相分離して出現しているのではないかと推測された．この岩塩型結晶相の出現については，3.3.2 項で詳細な解析を行う．原料粉末においては，ヘマタイト型の回折ピークと不明な回折ピークが観測され，それらの強度はいずれも，焼成後の立方晶スピネルの強度と比べて非常に小さかった．このことから蒸発乾固を行った時点では，試料中にスピネル相や岩塩型結晶相は認められず，結晶性は高くないと考えられる．また，焼成温度の上昇にともない回折ピークは低角度側にシフトしている．このピークシフトについて明確にするため，全ての回折ピークを帰属して，

各焼成温度における試料の格子定数を求めた．その結果を図 3.9 に示す．焼成温度の上昇に伴って格子定数は増加していることから，陽イオン分布が変化していると推測される．

### 3.3.2 焼結体において焼成温度が構成相に与える影響

焼結体において，焼成温度が構成相に与える影響について考察するため， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  のペレットを，空气中， $1100^{\circ}\text{C}$  ～  $1400^{\circ}\text{C}$  の所定の温度で 24 h 焼成後，徐冷して SEM による微構造観察，および XRD と EPMA による構成相の評価を行った．

各温度で焼成した試料の微構造を写真 3.2 に示す． $1100^{\circ}\text{C}$  と  $1200^{\circ}\text{C}$  においては，粒径が  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  程度の丸みのある粒子と非常に大きな粒子間の空隙が観察され，焼結による緻密化はほとんど認められない．しかし，焼成温度が  $1300^{\circ}\text{C}$  になると，粒径が  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  ほどの多面体に近い粒子がわずかな隙間を残して充填された状態となっていることから，焼結による緻密化が進行していると考えられる．さらに， $1400^{\circ}\text{C}$  においては粒径がほとんど  $5\ \mu\text{m}$  程度となり， $1300^{\circ}\text{C}$  においてわずかに存在していた粒子間の隙間もなくなっている．これらのことから，温度の上昇に伴う緻密化が進行し， $1300^{\circ}\text{C}$  と  $1400^{\circ}\text{C}$  において特にそれが顕著となると考えられた．これは，図 3.10 に示す焼成温度と相対密度の関係において，温度の上昇に伴う相対密度が増加していることから認められる．以上の結果と考察から焼結温度を  $1400^{\circ}\text{C}$  とした．

図 3.11 に，各温度で焼成した試料の XRD プロファイルを示す． $1100^{\circ}\text{C}$  では立方晶スピネル単一相であるが，温度の上昇に伴う立方晶スピネル以外に岩塩型結晶の結晶相が相分離を起こして出現している．これは，図 3.12 に示す  $62^{\circ}$  付近の回折ピークにおいて，岩塩型結晶相のわずかなピーク分離が認められることから判断した．スピネル相と

岩塩型結晶相の回折ピークはいずれも温度の上昇にともない低角度側へシフトしているが，これは，それぞれの結晶相の格子定数が増加しているためであると考えられる．その原因について以下に考察する．

スピネルの格子定数が大きくなっているのは，**Mn, Fe-rich** 相の点分析の結果である図 3.13 に示すように焼成温度の増加にともない，スピネル相（**Mn, Fe-rich** 相）中の **Mn** と **Fe** の割合が増加し，陽イオン分布が変化しているためと判断されるが，その詳細は今後の検討課題と考えている．

岩塩型結晶相の格子定数が大きくなっているのは，**Ni-rich** 相の点分析の結果である図 3.14 に示すように焼成温度の上昇にともない，岩塩型結晶相（**Ni-rich** 相）において，陽イオン半径の小さい  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.83[\text{\AA}]$ )<sup>9)</sup> の割合が減少し，陽イオン半径の大きい  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.97[\text{\AA}]$ （ハイスピン状態）)<sup>9)</sup> と  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.92[\text{\AA}]$ （ハイスピン状態）)<sup>9)</sup> の割合が増加しているためと考えられる． $1100^{\circ}\text{C}$  において格子定数は小さいが，他の温度に比べて岩塩型結晶相中の **Mn** と **Fe** の割合が高くなっている．これは， $1100^{\circ}\text{C}$  の焼成試料において岩塩型結晶相の存在割合が非常に小さく，**EPMA** の点分析において，岩塩型結晶相のみに電子線を照射することができず，スピネル相の部分に由来した特性 X 線も検出されたための誤差と考えられる．

この岩塩型結晶相の出現を，さらに明確にするため **EPMA** による解析を行った．写真 3.3～写真 3.6 に焼成試料断面の **Mn**, **Fe**, **Ni** 各元素の分布を示す．いずれの試料においても，**Mn** と **Fe** の割合が高い部分では **Ni** の割合が低く，逆に，**Ni** の割合が高い部分では **Mn**, **Fe** の割合が低くなっている．これは，**Mn** と **Fe** の割合が高い **Mn, Fe-rich** 相と **Ni** の割合が高い **Ni-rich** 相の 2 相に相分離していることを示している．焼成温度の上昇とともに **Ni-rich** 相の割合は増加し，**Mn, Fe-rich** 相の割合は減少している．前述した図 3.13 からは，



焼成温度の上昇にともない Mn, Fe-rich 相中の Ni の割合が減少し, Mn と Fe の割合が増加していることが確認される. また同様に前述した図 3.14 からは, 1100℃を除いて焼成温度の上昇にともない Ni-rich 相中の Ni 割合が減少し, Mn と Fe の割合が増加していることが見受けられる. 焼成温度の上昇とともに Ni-rich 相の割合が増加していることと写真 3.3 ~ 写真 3.6 の Ni-rich 相の増え方を考慮すると, Mn, Fe-rich 相と Ni-rich 相の 2 相の境界部分に, 2 相から Ni が移動してきて新たな Ni-rich 相が生成しているのではないかと推測される.

ここで, Mn, Fe-rich 相と Ni-rich 相の結晶相を同定するため, 1400℃焼成試料における Mn, Fe-rich 相 (Mn:Fe:Ni=39:40:21) と Ni-rich 相 (Mn:Fe:Ni=14:5:81) の組成でそれぞれ出発試料を作製した. この出発試料について, Mn:Fe:Ni=1:1:1 の試料と同じ焼成プログラムで焼成を行い, XRD を用いて構成相を評価した. その結果を図 3.15 と図 3.16 に示す. Mn, Fe-rich 相の組成の焼成試料は, 立方晶スピネル単一相となり, Ni-rich 相の組成の焼成試料は, 岩塩型結晶相に微量の立方晶スピネル相が共存している. このことから, Mn, Fe-rich 相を立方晶スピネル相と判断し, Ni-rich 相を岩塩型結晶相と判断した. また, 1100℃~1300℃での焼成試料においても, Mn, Fe-rich 相と Ni-rich 相の 2 相に分離し, それぞれの組成は, 1400℃での焼成試料の各相である図 3.15 と図 3.16 と類似している. そこで, 全ての焼成試料について, Mn, Fe-rich 相を立方晶スピネル, Ni-rich 相を岩塩型結晶相と結論し, 各焼成温度における岩塩型結晶相の存在割合について定量的に評価した. その結果を図 3.17 に示す. 岩塩型結晶相の存在割合については, EPMA の点分析結果より Mn に注目して 3.2.8 項で述べた「てこの原理」を用いて求めた. 焼成温度の上昇とともに岩塩型結晶相の存在割

合が増加しているが，1100℃においては，岩塩型結晶相は0.066%とごくわずかししか認められない．このことから，岩塩型の結晶相が相分離を起こし始める温度は，1100℃付近にあると考えられる．

ところで，Ni-rich 相 ( $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=14:5:81$ ) と同一の組成の焼成試料について微構造観察を行った際，写真 3.7 に示すように粒子表面に葉脈のような特異な形状をした窪みが存在することが確認された．これは，後述する写真 3.9 においてスピネル相の部分の形状と類似している．また， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=14:5:81$  の焼成試料中には，微量ではあるがスピネル相が存在していることが確認されている．したがって，焼成試料において粒子表面に存在する葉脈状の窪み部分には，スピネル相が存在しているのではないかと推測される．

### 3.3.3 1000℃酸化による立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件

緻密な焼結体を得るためには，1400℃付近での焼結を行わなければならない．しかしこの温度では，岩塩型結晶相が相分離を起こして出現することが確認された．そこで，既往の  $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}$  3 成分系酸化物の研究において，スピネル単一相焼結体を作製するのに用いた焼成方法<sup>5)・6)</sup>を踏襲した．すなわち，Ar 中，1400℃で焼結を行い，スピネル相が安定となる1000℃まで冷却した後，雰囲気を空気に切り換えて酸化を行う方法を用いれば，スピネル単一相焼結体を得られるのではないかと考え，1000℃における適当な酸化時間について検討した．

実験方法としては， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:1:1$  のペレットについて，Ar 中，1400℃で 3 h 焼結させ，1000℃まで冷却した後，雰囲気を空気に切り換え，0，1，3，6，24，48 h の酸化を行い，水中投下により急冷した．こうして得られた試料について，

XRD および EPMA を用いて構成相の評価を行った．その結果である XRD プロファイルを図 3.18 に示す．酸化 1 h までは立方晶スピネルと岩塩型結晶相が共存しているが，酸化時間が 3 h 以上になると立方晶スピネル単一相となっていることが認められる．また，酸化時間とスピネル相の格子定数の関係は図 3.19 のようになっている．酸化 3 h までは，大きな格子定数の減少が見受けられるが，酸化時間が 3 h を越えると格子定数の減少の割合は小さくなっている．これは，酸化 3 h までの間に岩塩型結晶相からスピネル相への相転移が急速に進み，結晶中の陽イオン分布が大きく変化したことが原因ではないかと考えられる．

相分離の状態について詳細に検討するため EPMA による解析を行った．写真 3.8～写真 3.11 に酸化 0, 1, 24, 48 h における焼成試料断面の Mn, Fe, Ni の各元素の分布を示す．酸化時間の増加とともに Ni が豊富な岩塩型結晶相は減少し，Mn と Fe の豊富なスピネル相が増加していくことが確認される．また，写真 3.11 の低倍率側より，Mn と Fe は試料中で全体に分布しているのに対して，Ni はある特定の部分に偏って存在していることが確認される．このことから，岩塩型結晶相は試料中で島状に存在していると推測される．

図 3.20 と図 3.21 に，点分析結果より求めた各焼成試料におけるスピネル相 (Mn, Fe-rich 相) と岩塩型結晶相 (Ni-rich 相) の組成を示す．図 3.20 からスピネル相では，酸化時間の増加にともない Ni の割合が増加し，Fe の割合が減少していることが確認される．図 3.21 の岩塩型結晶相では，酸化 1 h の間に Ni の割合が急激に増加し，Mn と Fe の割合が急激に減少していることが確認される．この岩塩型結晶相における Ni の割合の急激な減少は，岩塩型結晶相が酸化されてスピネル相へ相転移していくときに，Mn と Fe が Ni より優先してスピネル相に移動しているためと考えられる．

次ぎに，酸化時間の増加にともなうスピネル相と岩塩型結晶相の存在割合の変化を検討した．その結果を図 3.22 に示す．各結晶相の存在割合については，組成像および X 線像において，空孔を除く全体の面積に対する各相の部分の面積比として求めた．酸化時間の増加とともにスピネル相の割合は増加し，岩塩型結晶相の割合は減少している．さらに，酸化 48 h において約 4%の岩塩型結晶相が残存しているが，これは焼結体中で島状に存在していることから電気的特性に及ぼす影響は少ないと判断される．したがって，酸化を 48 h 行うことによって得られた焼結体は，スピネル単一相焼結体として差し支えないものと判断した．

次項で述べる電気的特性では試料は，酸化 48 h 後炉内放冷した焼結体を用いたが，XRD で立方晶スピネル単一相であることを確認している．

#### 3.3.4 $\text{MnFeNiO}_4$ 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率

図 3.23 に，立方晶スピネル単一相焼結体の導電率 ( $\sigma$ ) と測定温度との関係を示す．単一相焼結体の  $\sigma$  は，温度の上昇にともない指数関数的に増加しており，NTC サーミスタ特性を有していることが確認できた．

図 3.24 は， $\ln(\sigma)$  と絶対温度の逆数との関係を示したものであるが，400°C を境に傾きが変化する 2 本の直線から成っている． $\sigma$  の活性化エネルギーを直線の傾きから求めたところ，100°C ~ 350°C の温度範囲では 0.32 eV であり，400°C ~ 700°C の温度範囲では 0.41 eV であることが明らかとなった．400°C 前後で 0.1 eV 程度  $\sigma$  の活性化エネルギーが変化していることが確認されたが，これは，400°C 付近でスピネル中の陽イオン分布が変化したためではないかと推測している．

### 3.3.5 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率の経時変化

300℃および700℃での $\sigma$ の変化率の経時変化を図3.25に示す．両温度における試料とも変化率は70hまではほぼ一定であり，その値は±1%の範囲内に収まっている．このことから，本研究で作製した焼結体の電気的特性は非常に安定していることが明らかとなった．

### 3.3.6 単一相焼結体のゼーベック係数とキャリア濃度

図3.26にゼーベック電圧( $Q_e$ )より求めたゼーベック係数( $Q_s$ )を示す．100℃～700℃の温度範囲において $Q_s$ の値は正であり，その値は400℃付近で若干傾きが変化しているが，温度の上昇とともに減少しているのが認められる． $Q_s$ の値が正であったことから，単一相焼結体の半導体特性はp型であると判断された．

(3.4)式，(3.5)式を用いて $Q_s$ の値からキャリア濃度( $n$ )を算出した．

$$Q_s = \frac{k}{e} \ln \frac{N_v}{n} \quad (3.4)$$

$$N_v = \frac{b}{a^3} \quad (3.5)$$

ここで $a$ は格子定数， $k$ はボルツマン定数， $e$ は電子の電荷， $N_v$ は価電子帯での有効密度である．また $b$ は立方晶スピネル単位格子におけるBサイトの数であるので，本研究では16とした．得られた $n$ の温度依存性を図3.27に示す． $n$ は，温度の上昇にともないわずかに増加しているが，その変化の割合は小さいことが明らかとなった．

### 3.3.7 結体の移動度と移動度の活性化エネルギー

移動度 ( $\mu$ ) の温度依存性を検討するため, (3.6) 式より  $\mu$  を求めた.

$$\sigma = ne\mu \quad (3.6)$$

結果を図 3.28 に示す.  $\mu$  は温度の上昇にともない指数関数的に増加している. この  $\mu$  の温度依存性は, 3.3.4 項で述べた  $\sigma$  の温度依存性とよく一致していることから,  $\sigma$  の温度上昇に伴う指数関数的な増加には,  $\mu$  の温度依存性が関係しているものと考えている.

伝導機構を調べるため, まず  $\mu$  と絶対温度 ( $T$ ) との関係を検討した. 両者の関係は一般的に (3.7) 式<sup>10)</sup>で表される.

$$\mu T = \frac{ed^2\nu_0}{k} \exp\left(-\frac{E_\mu}{kT}\right) \quad (3.7)$$

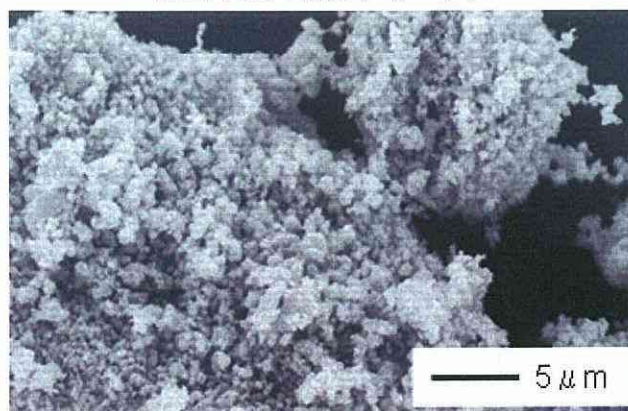
ここで,  $d$  はジャンプ距離,  $\nu_0$  はジャンプ頻度,  $E_\mu$  は  $\mu$  の活性化エネルギーである. (3.7) 式を用いて  $\ln(\mu T)$  と  $T^{-1}$  との関係をプロットしたのが図 3.29 である. 両者の間には,  $\sigma$  の温度依存性と同様に, 400°C を境に傾きが変化する 2 本の直線から成り立っている. そこで, その傾きから  $\mu$  の活性化エネルギーを求めたところ, 100~350°C の温度範囲では 0.34eV であり, 400~700°C の温度範囲では 0.45eV であった. 本実験の  $\mu$  の値が  $10^{-8}\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$  程度であること<sup>11)</sup>, 温度の上昇にともない  $\mu$  の値が指数関数的に増加していること<sup>12)・14)</sup>, さらに,  $\mu$  の活性化エネルギーの値が 0.1~0.5eV の範囲に入っていること<sup>15)</sup>から, 作製した焼結体の伝導機構はスモールポーラロンホッピング伝導と結論した.

また,  $\sigma$  の活性化エネルギーの時と同様に,  $\mu$  の活性化エ

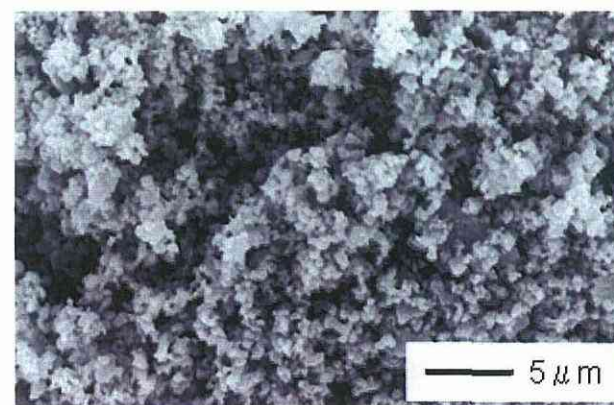
エネルギーも  $400^{\circ}\text{C}$  前後で  $0.1\text{eV}$  程度の変化が生じている．これも， $400^{\circ}\text{C}$  前後でスピネル中の陽イオン分布が変化したためではないかと考えている．なおスピネル中の陽イオン分布についての詳細は，現段階ではまだ解明されていないため，今後の課題として検討する予定である．

図 3.30 に，(3.7) 式から  $\mu$  の活性化エネルギーと同時に求めた  $\nu_0$  の温度依存性を示す． $\nu_0$  は，温度の上昇にともない  $350^{\circ}\text{C}$  まではほぼ一定の値をとっているが， $400^{\circ}\text{C}$  付近で急激に増加し，その後，再び一定の値を示している．この  $400^{\circ}\text{C}$  付近における  $\nu_0$  の急激な変化によって  $\mu$  の温度依存性に屈曲が生じたものと考えている．なお，このような変化には陽イオン分布が関係しているものと考えている．

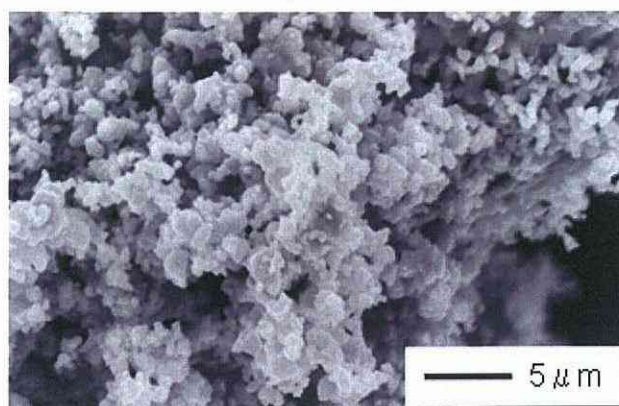
焼成前粉末試料



1000°C-3h焼成粉末試料



1200°C-3h焼成粉末試料



1400°C-3h焼成粉末試料

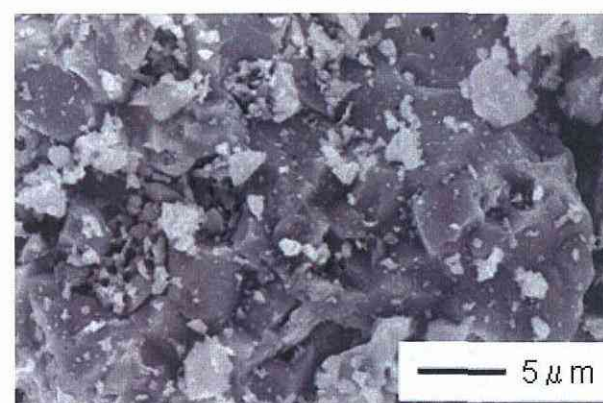


写真3.1 焼成前粉末試料および各温度で3h保持焼成粉末試料の微構造観察



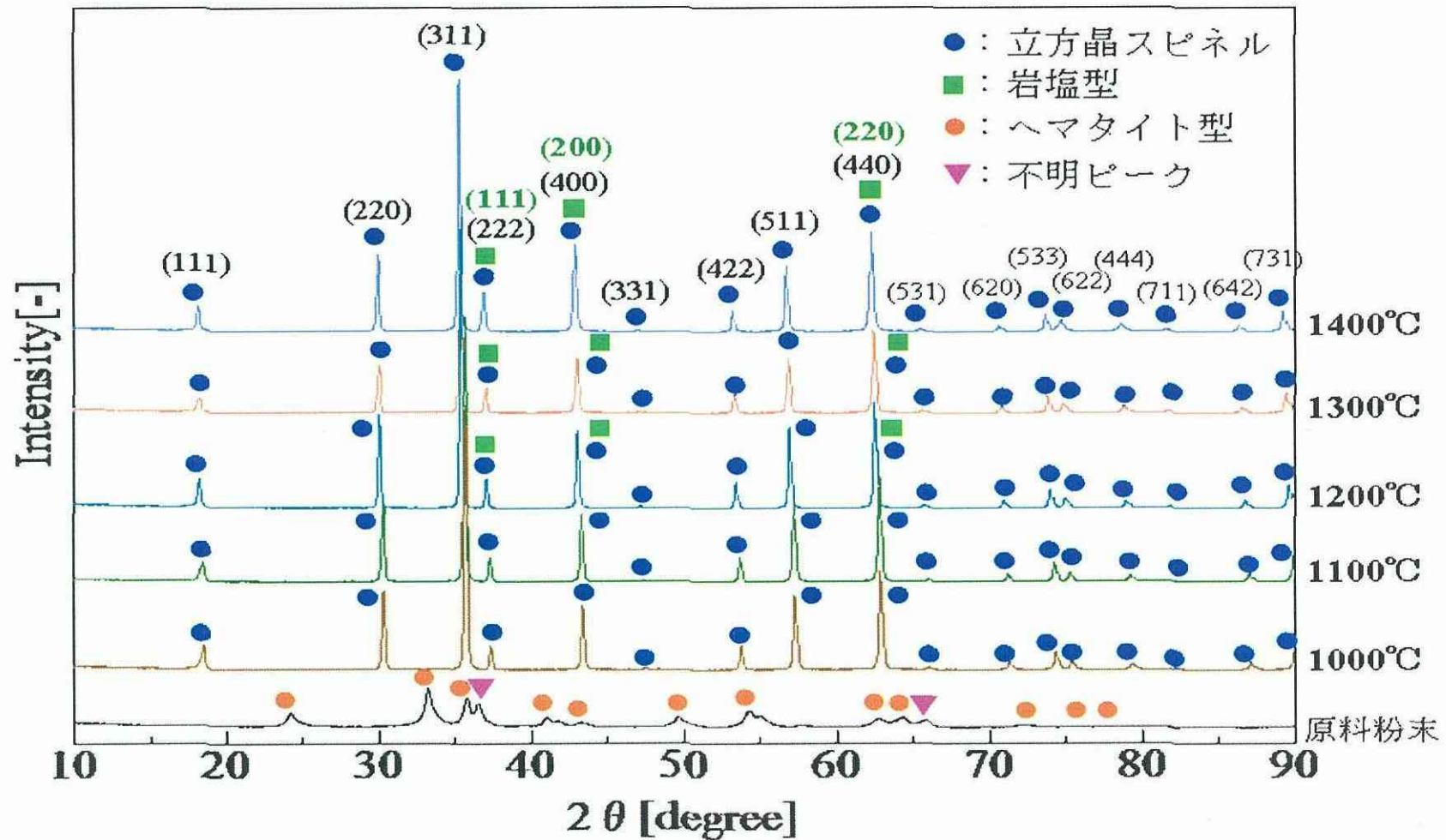


図3.8 焼成前粉末試料および各温度で3h保持焼成粉末試料のXRDプロファイル

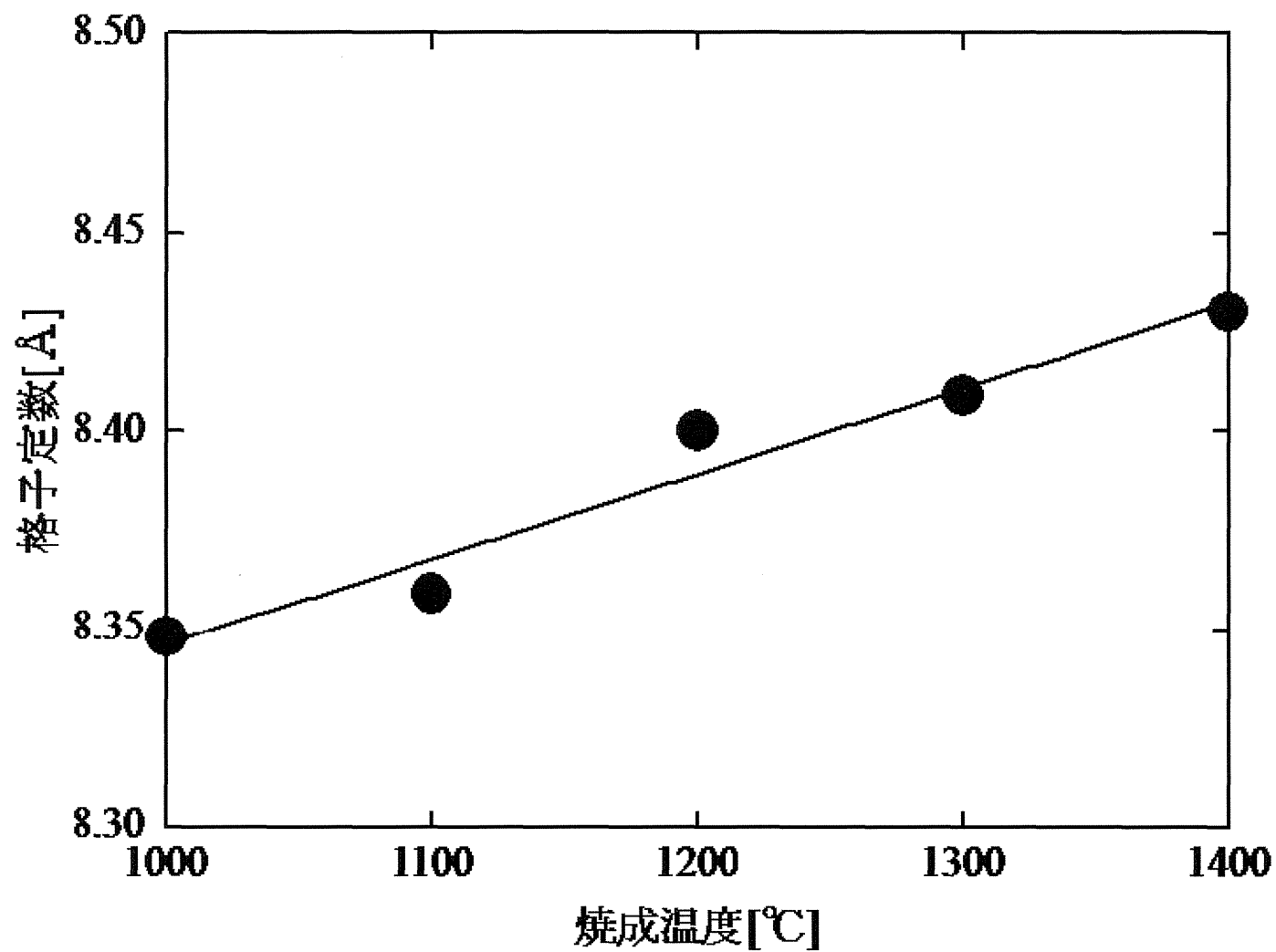
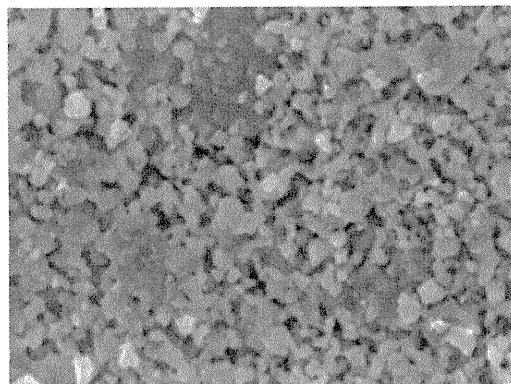
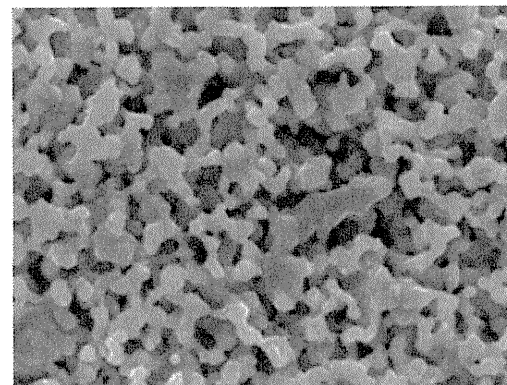


図3.9 3h保持焼成粉末試料の焼成温度と格子定数

1100°C-24h焼成試料

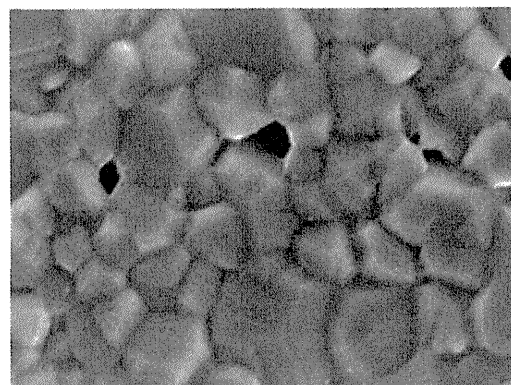


1200°C-24h焼成試料



— 5  $\mu$ m

1300°C-24h焼成試料



1400°C-24h焼成試料

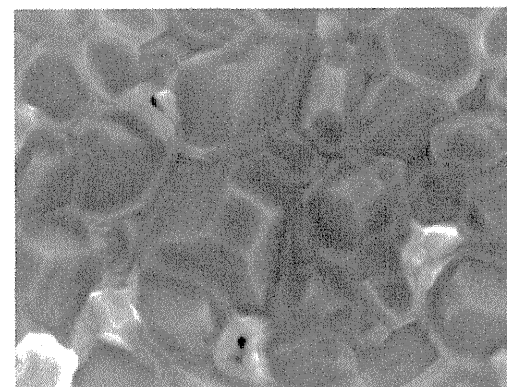


写真3.2 各温度で焼成した試料の微構造

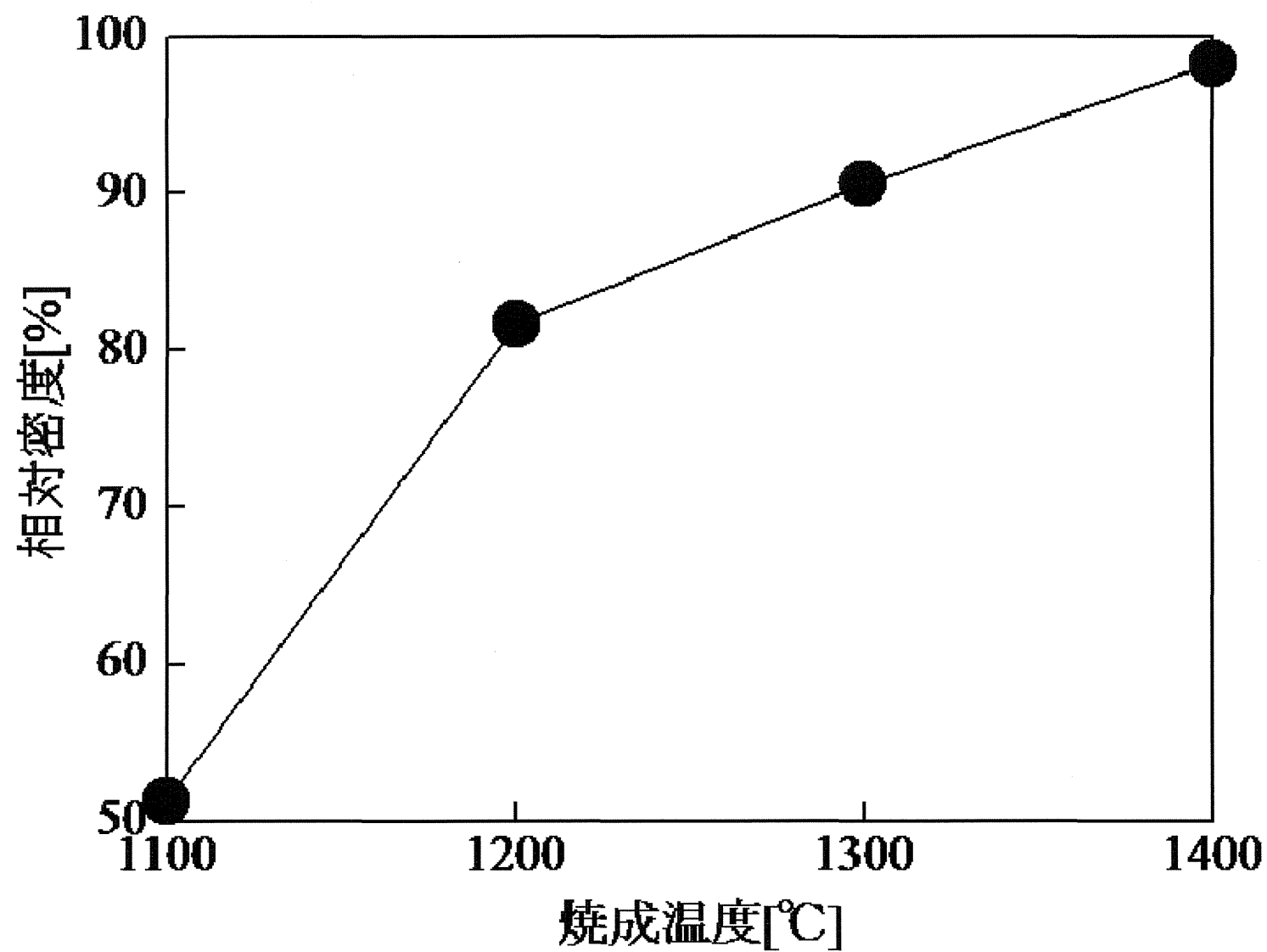


図3.10 焼成温度と相対密度

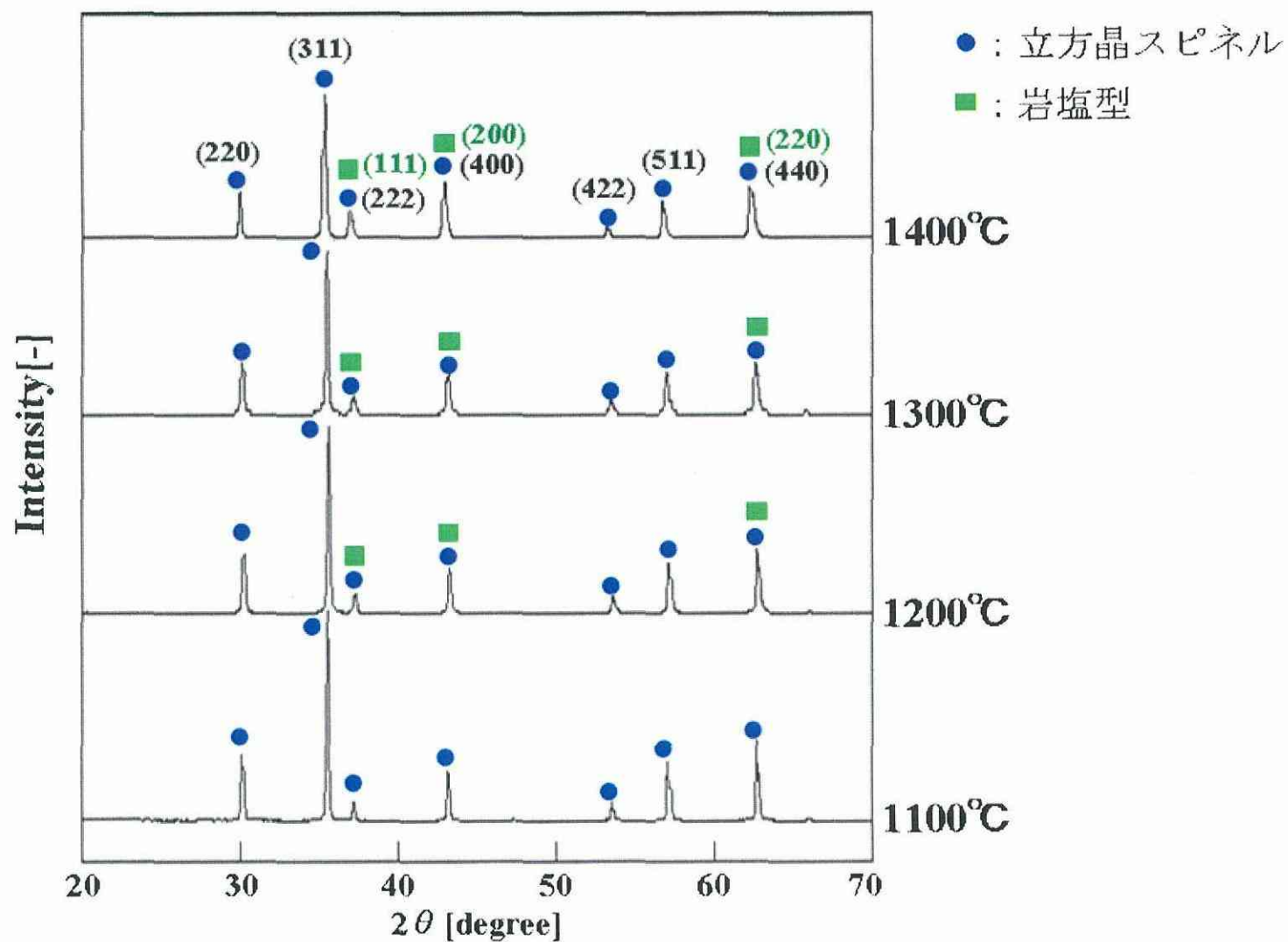


図3.11 各温度で24 h 焼成した試料のXRDプロファイル

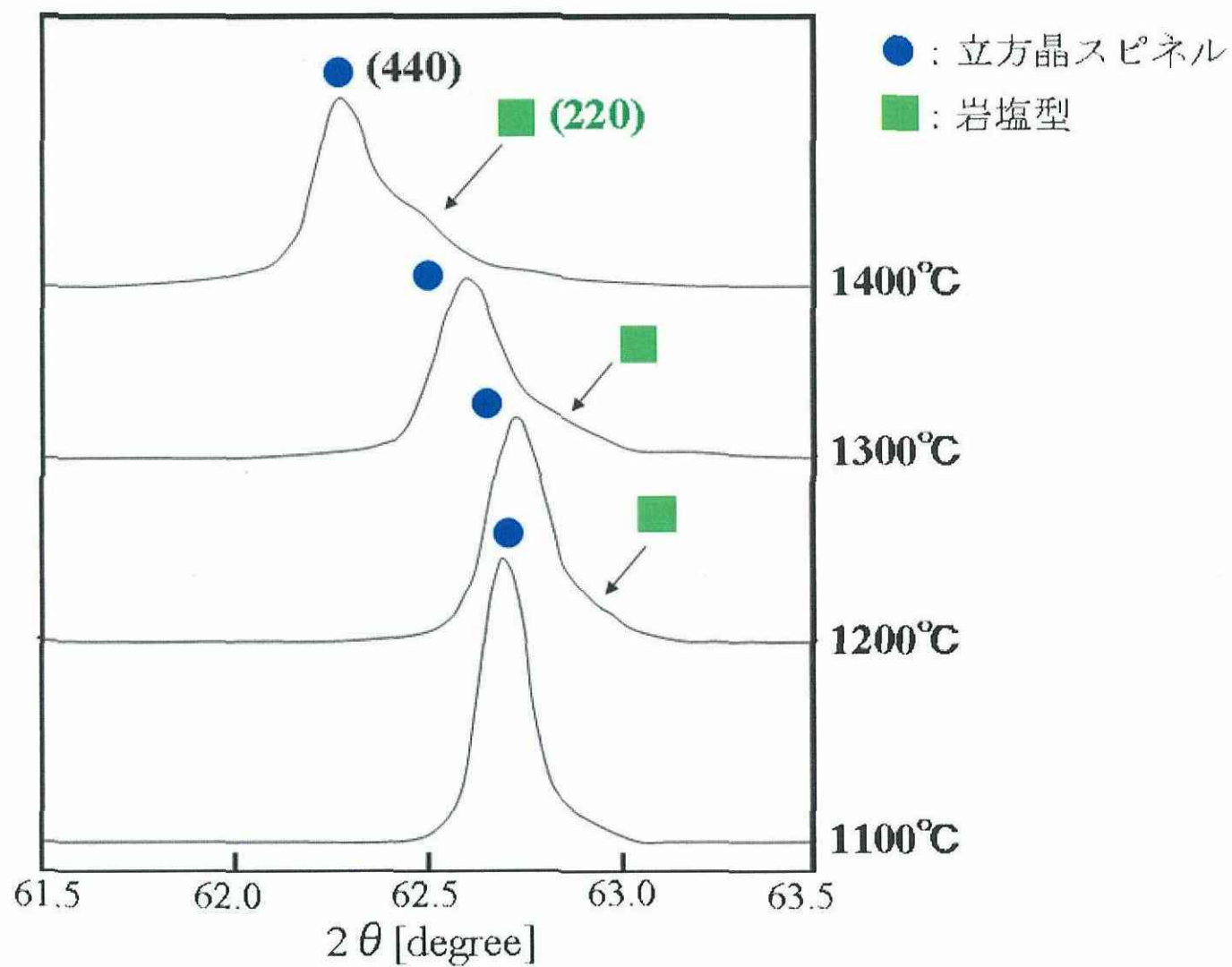


図3.12 各温度で24 h 焼成した試料の62degree付近のXRDプロファイル

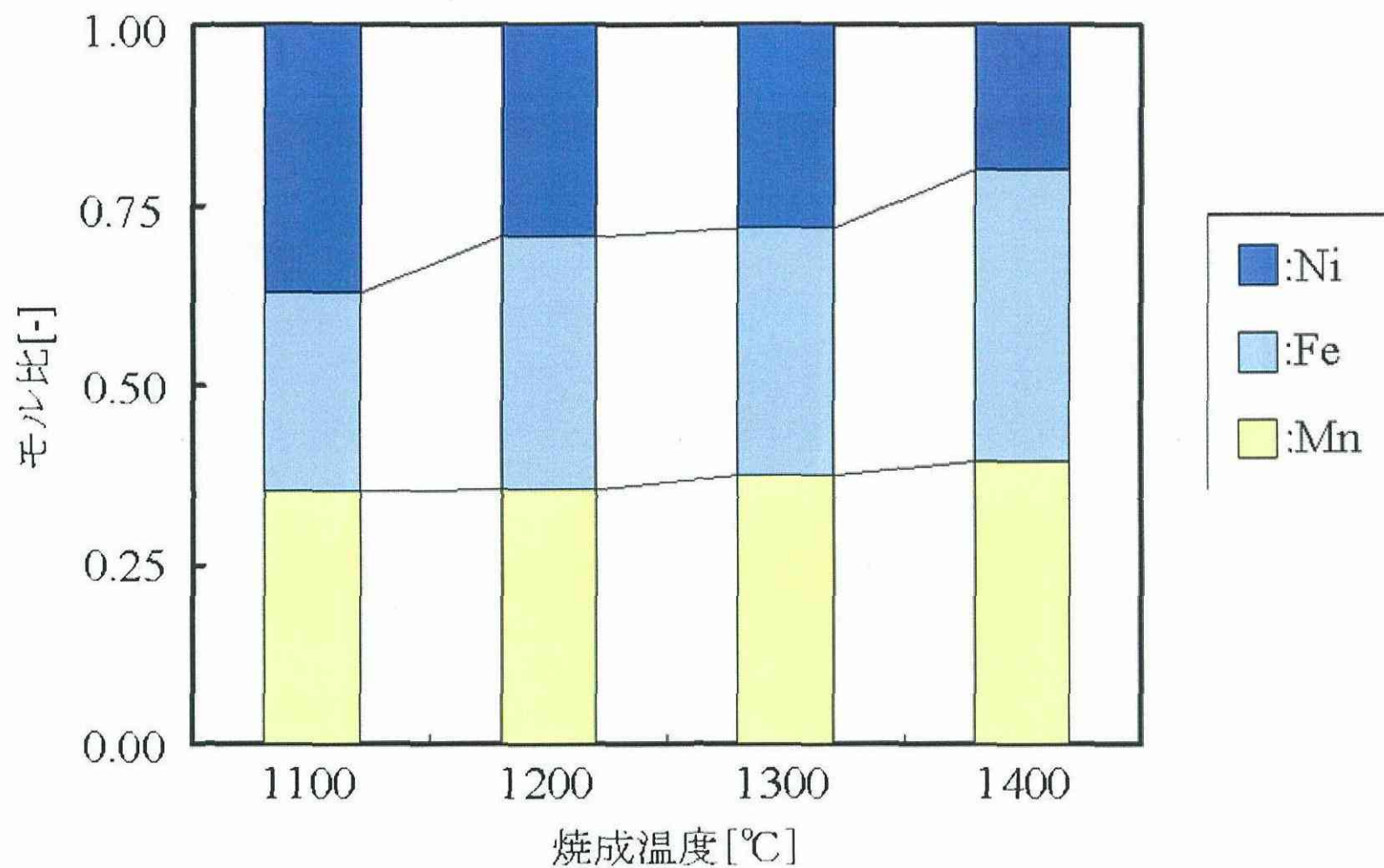


図3.13 各温度で24 h 焼成した試料におけるMn, Fe-rich相の組成



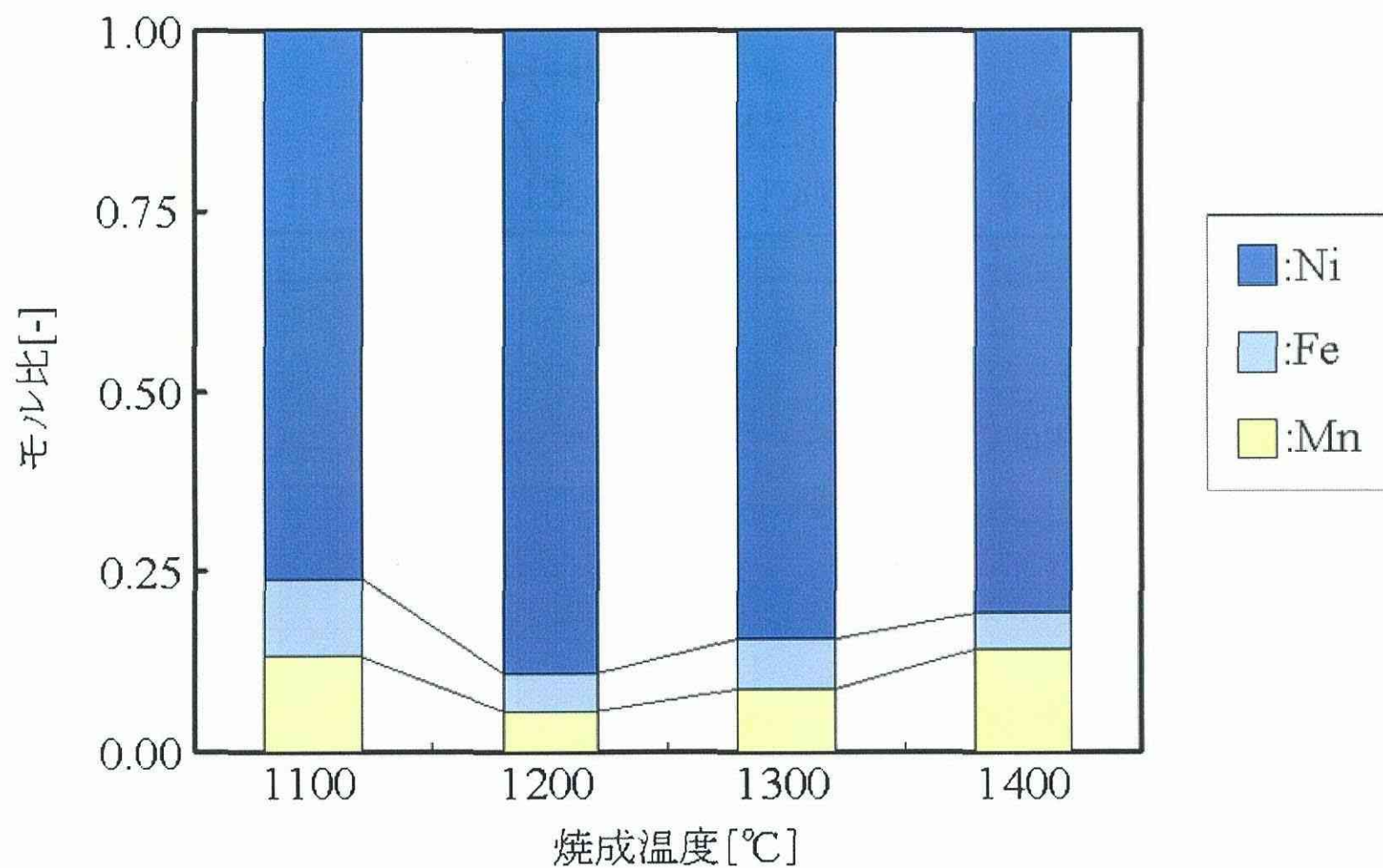


図3.14 各温度で24 h 焼成した試料におけるNi-rich相の組成



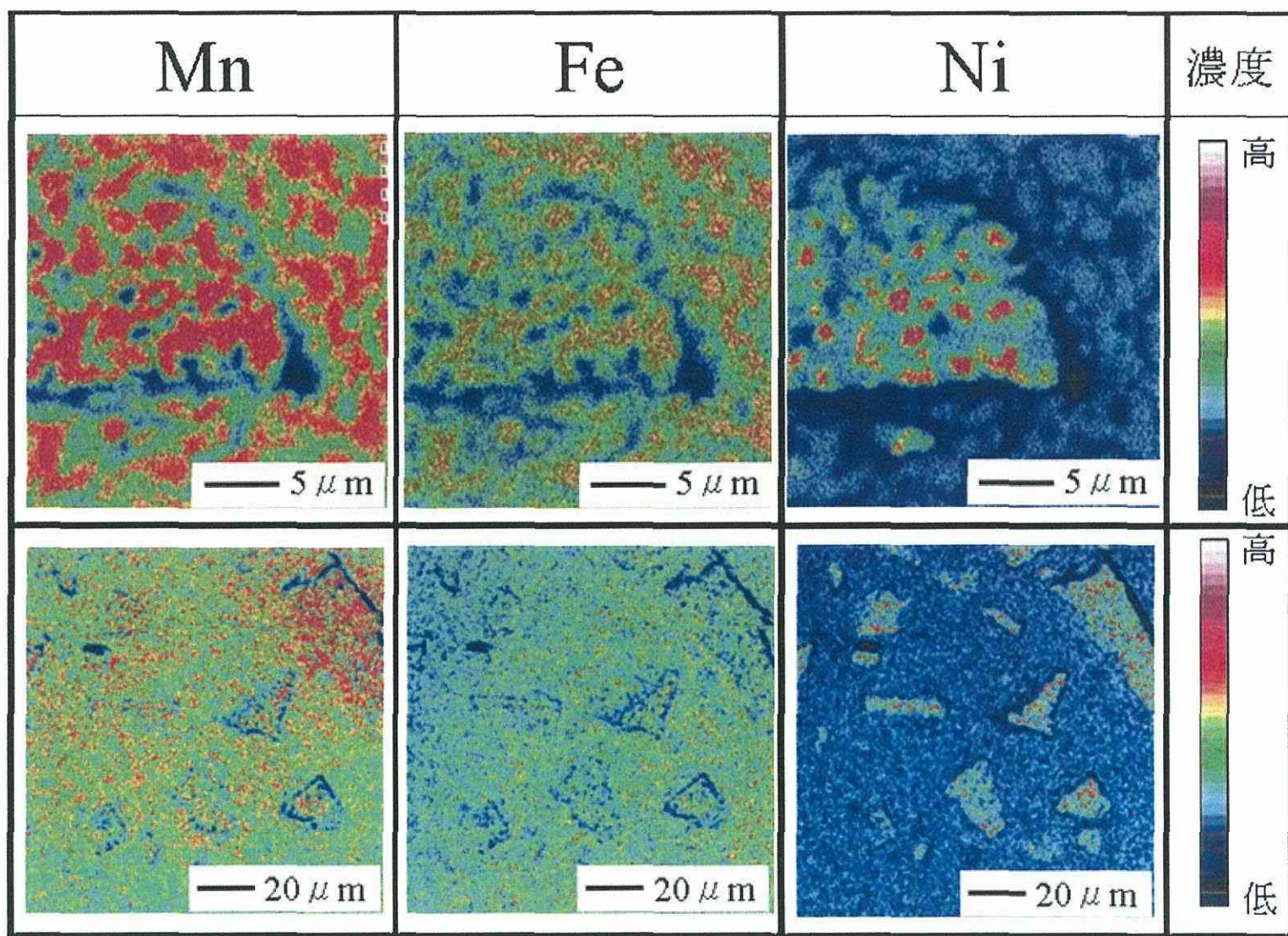


写真3.3 1100°C-24h焼成試料断面の各元素の分布(X線像)

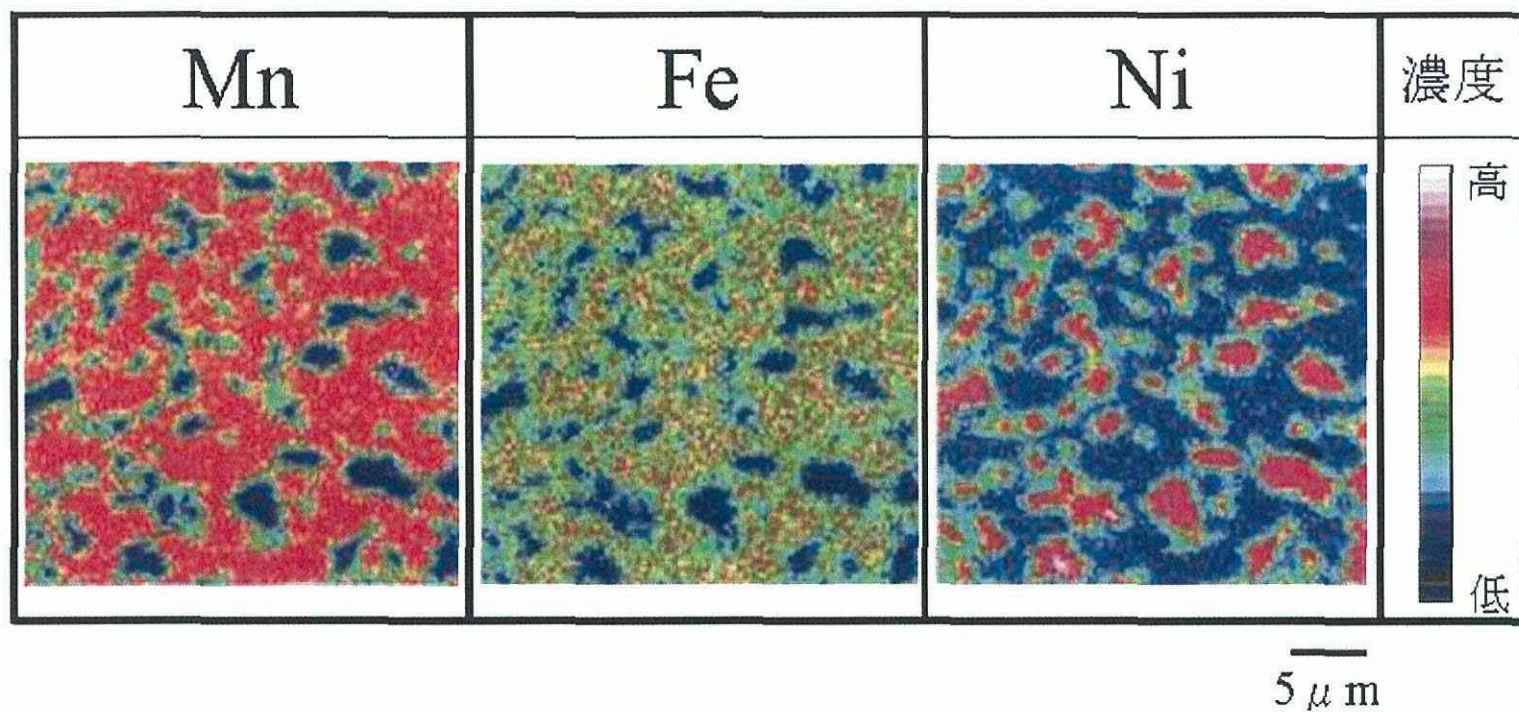


写真3.4 1200°C-24h焼成試料断面の各元素の分布(X線像)



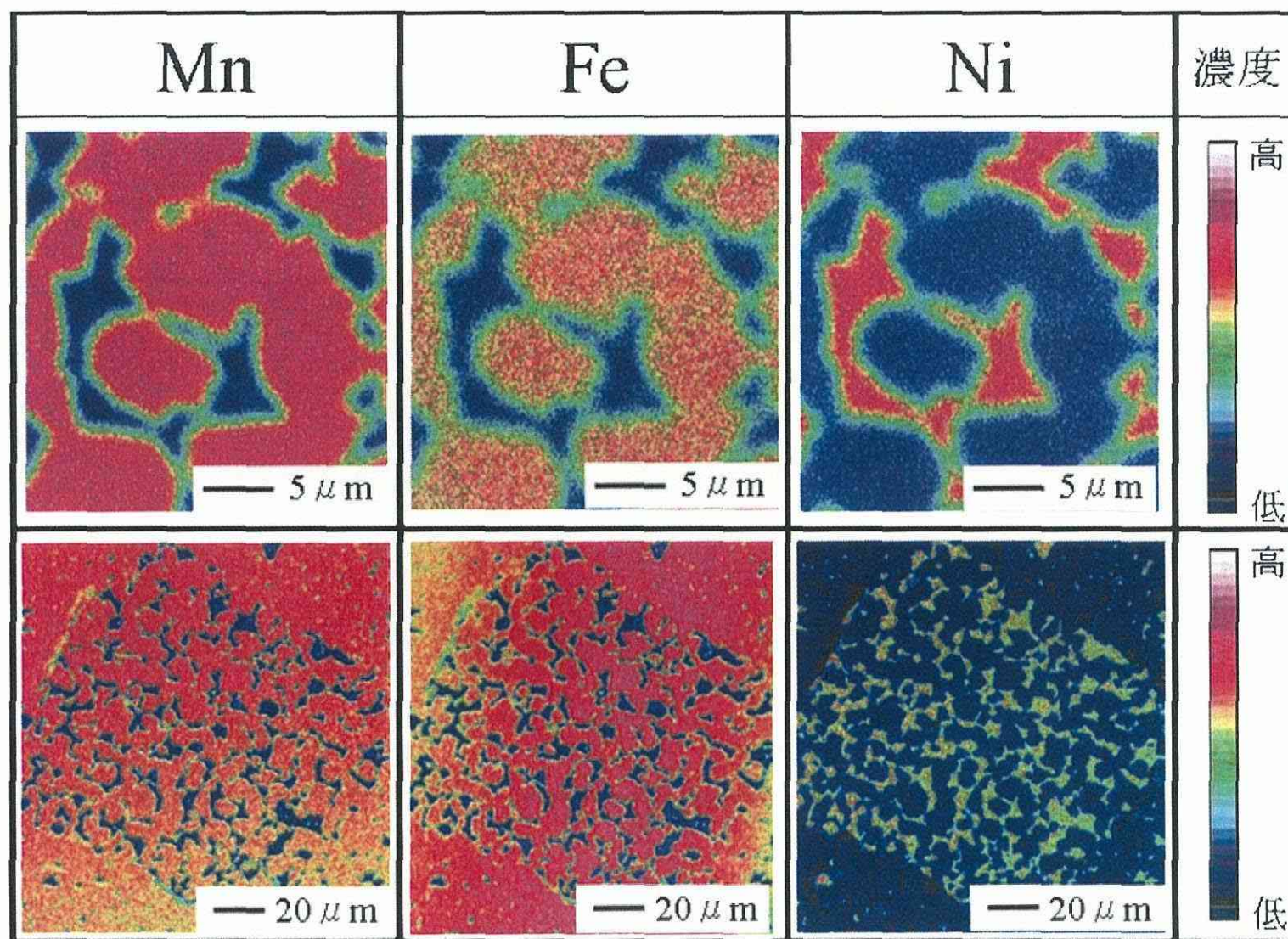


写真3.5 1300°C-24h焼成試料断面の各元素の分布(X線像)

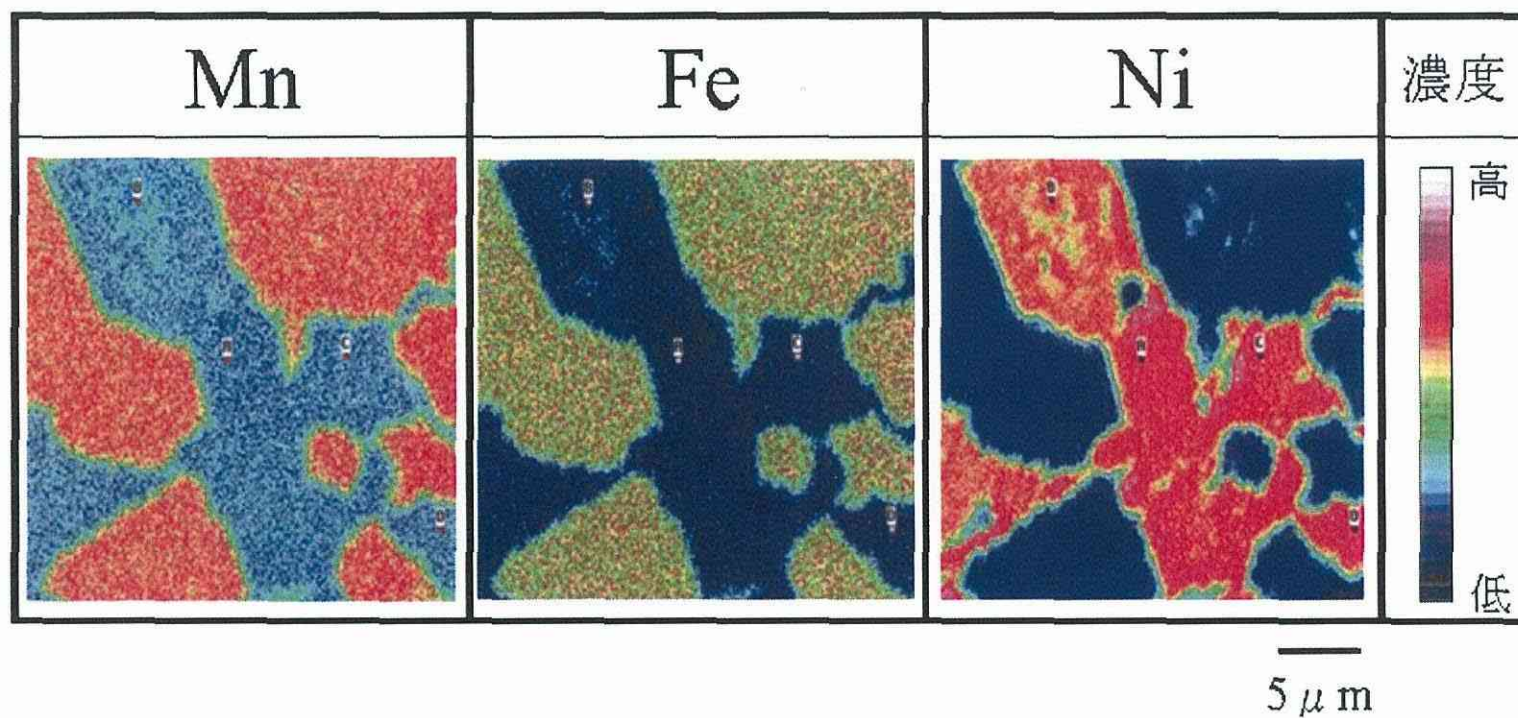


写真3.6 1400°C-24h焼成試料断面の各元素の分布(X線像)



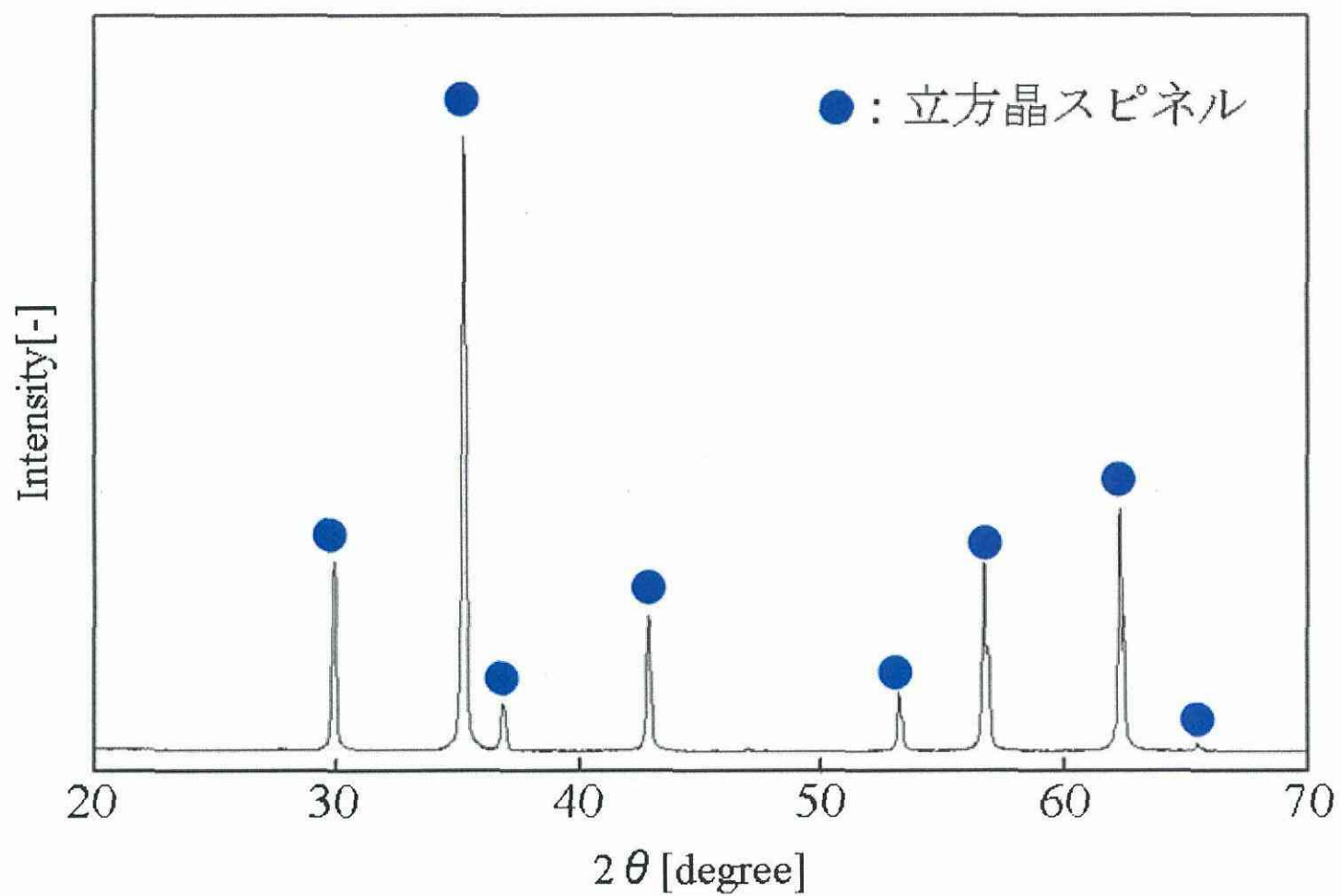


図 3.15 Mn:Fe:Ni=39:40:21 焼成試料の XRD プロファイル

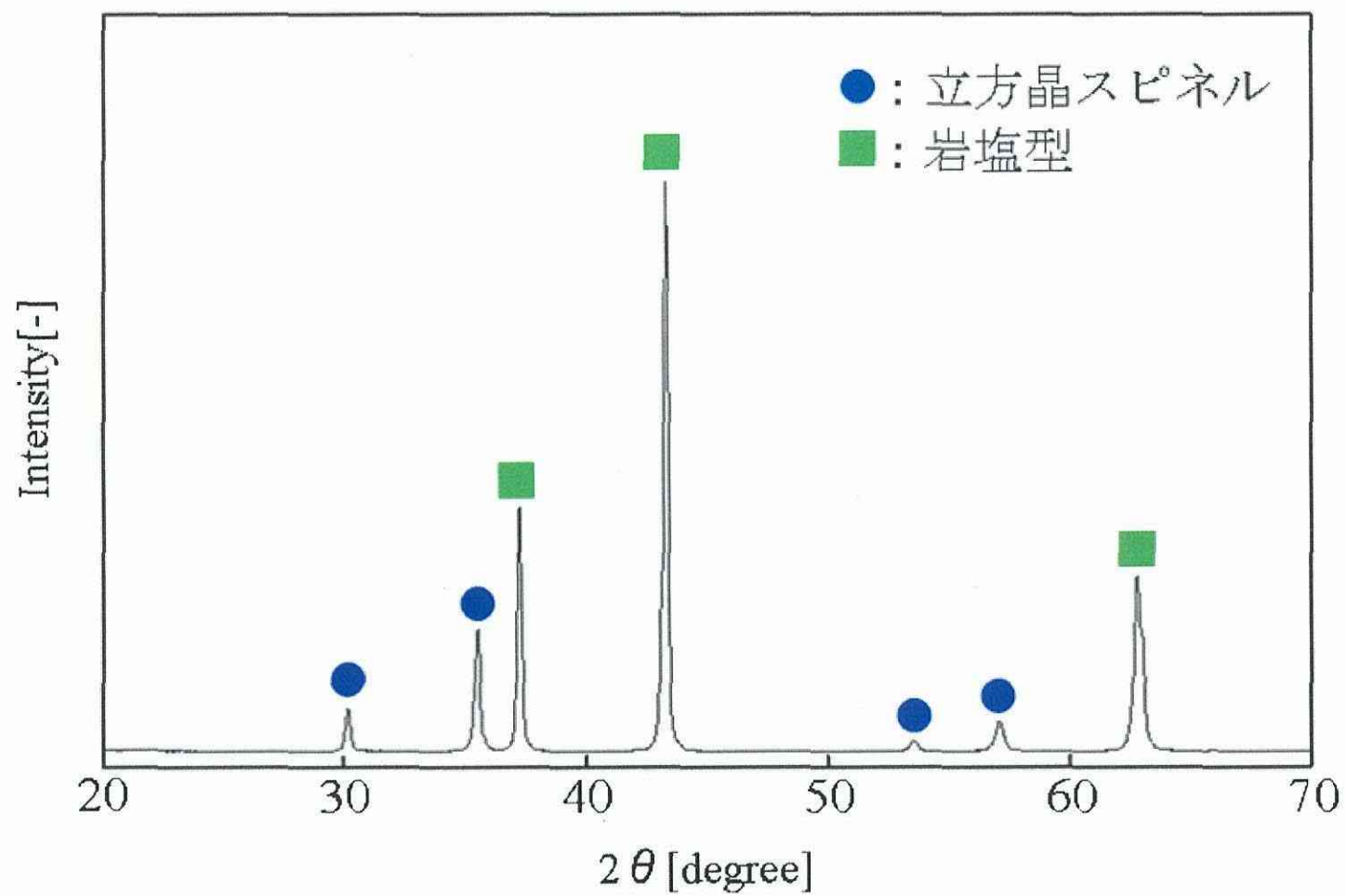


図3.16 Mn:Fe:Ni=14:5:81焼成試料のXRDプロファイル

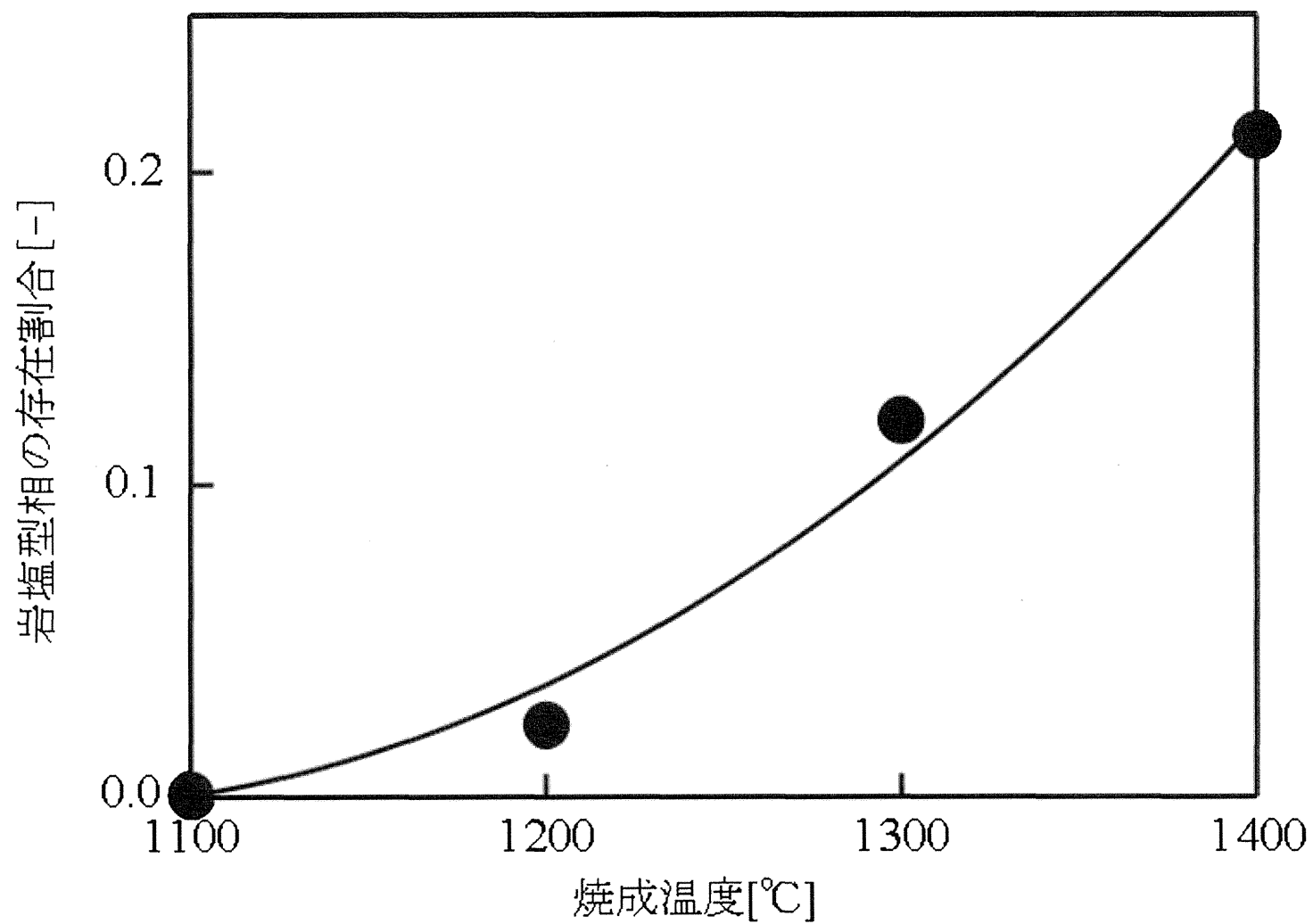
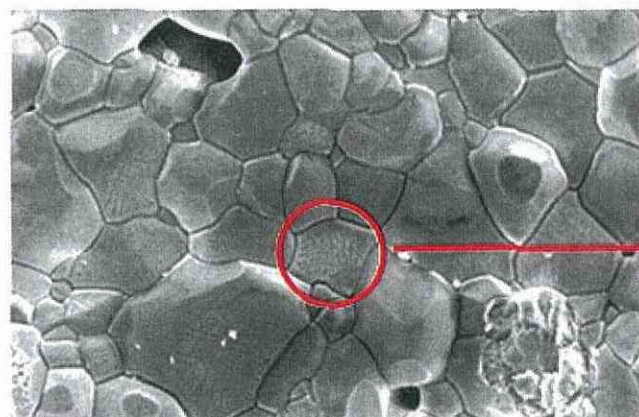
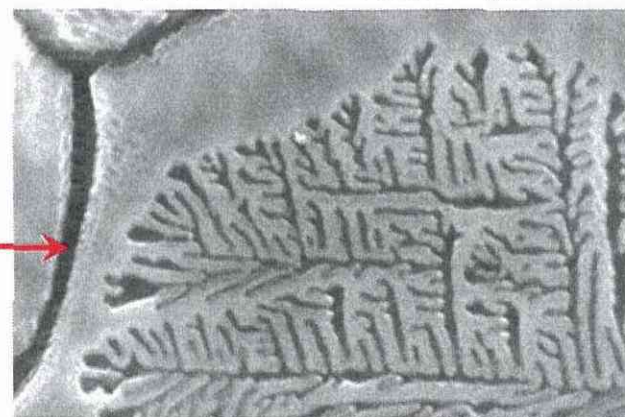


図3.17 焼成温度と岩塩型結晶相の存在割合

焼成試料表面の微構造

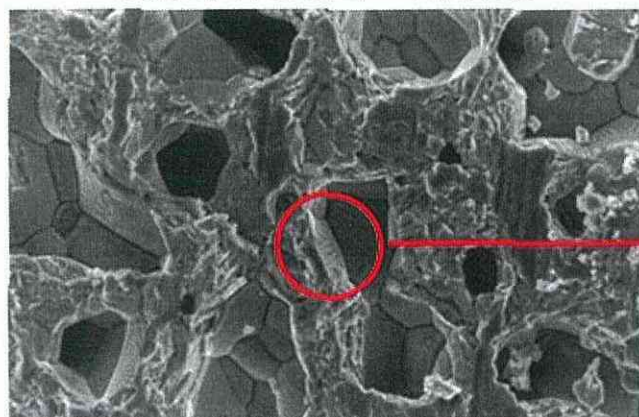
— 10  $\mu\text{m}$ 

焼成試料表面の微構造(拡大)

— 1  $\mu\text{m}$ 

拡大

焼成試料断面の微構造

— 10  $\mu\text{m}$ 

焼成試料断面の微構造(拡大)

— 5  $\mu\text{m}$ 

拡大

写真3.7 Mn:Fe:Ni=14:5:81焼成試料の微構造



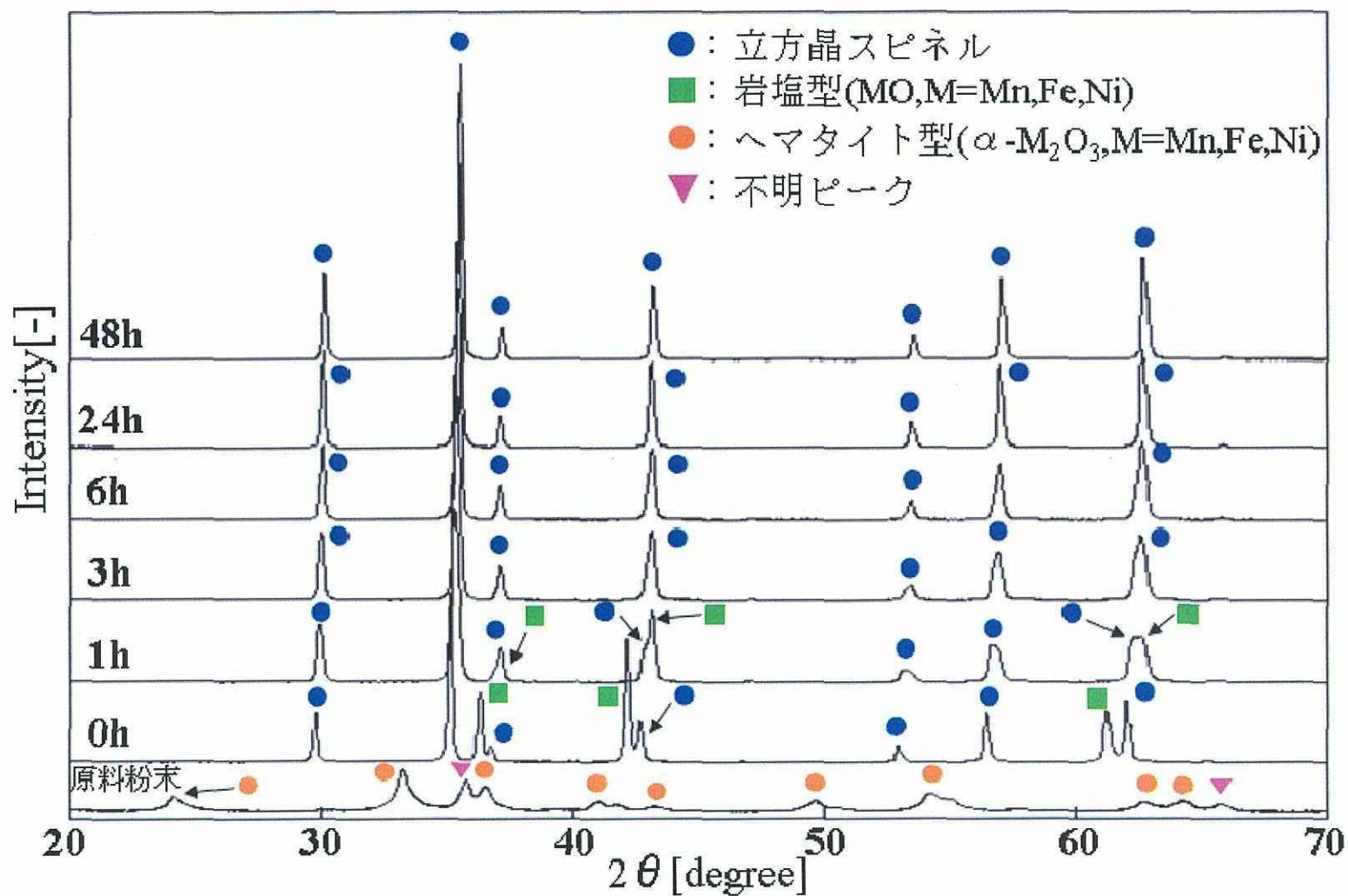


図3.18 1000°Cで様々な時間酸化した試料のXRDプロファイル

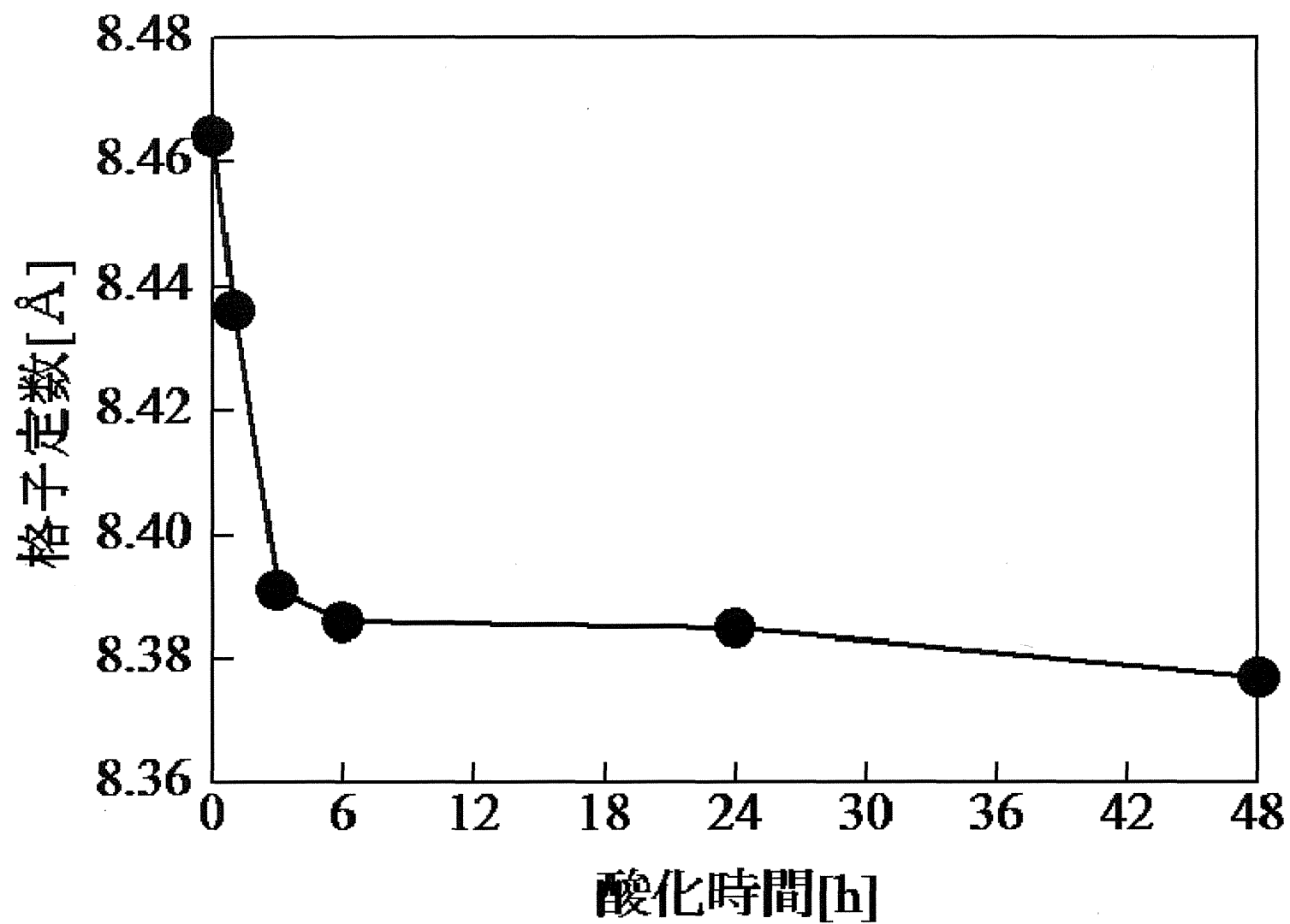


図3.19 酸化時間とスピネル相の格子定数

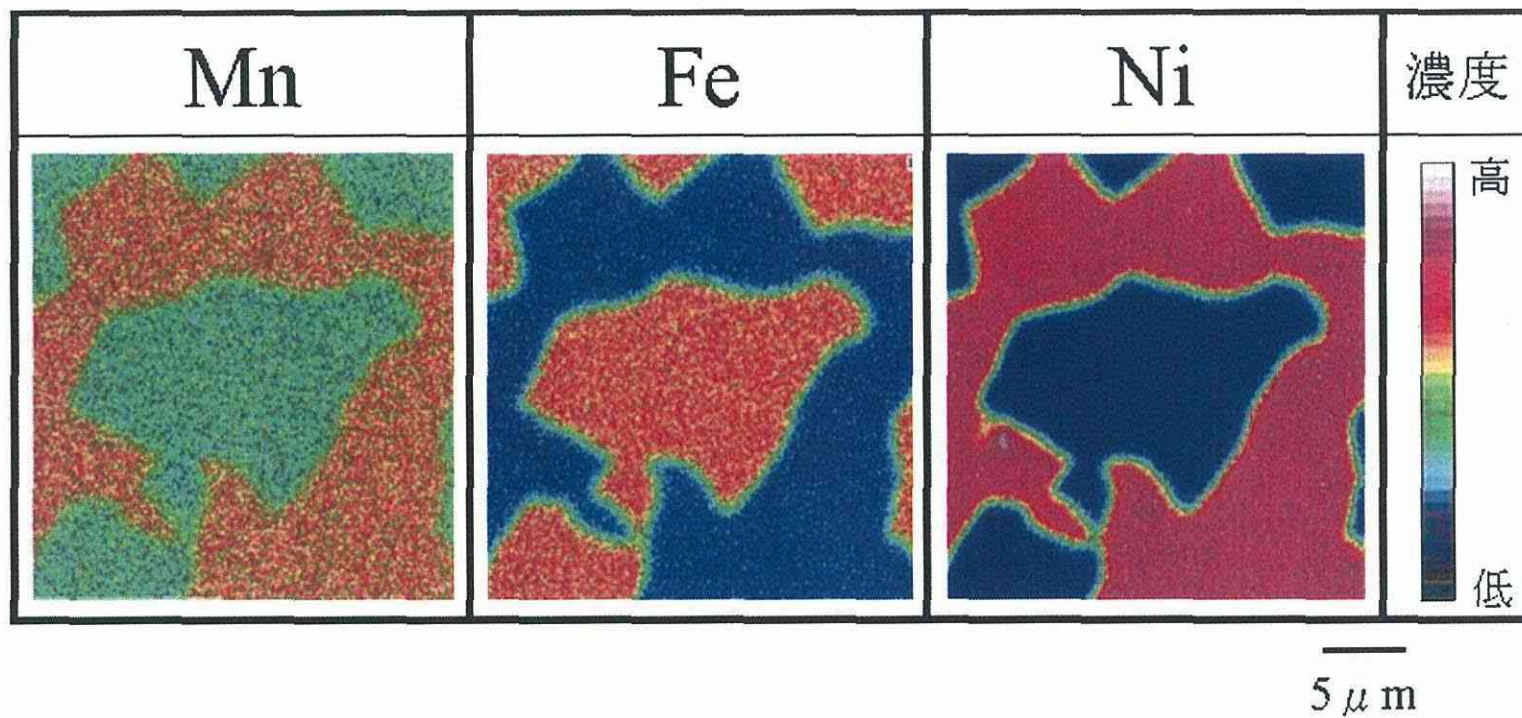


写真3.8 1000℃酸化0hにおける焼成試料断面の各元素の分布(X線像)

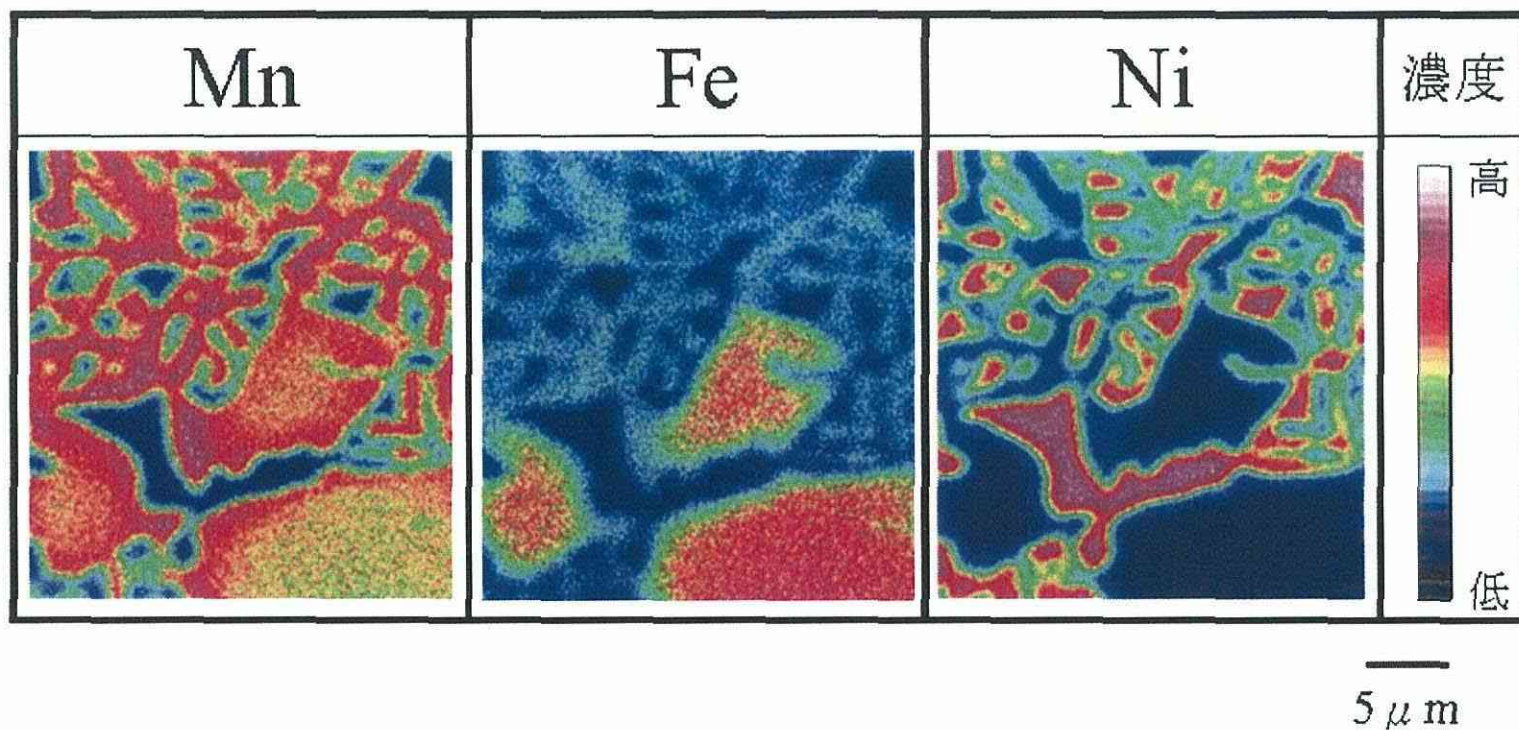


写真3.9 1000℃酸化1 hにおける焼成試料断面の各元素の分布 (X線像)



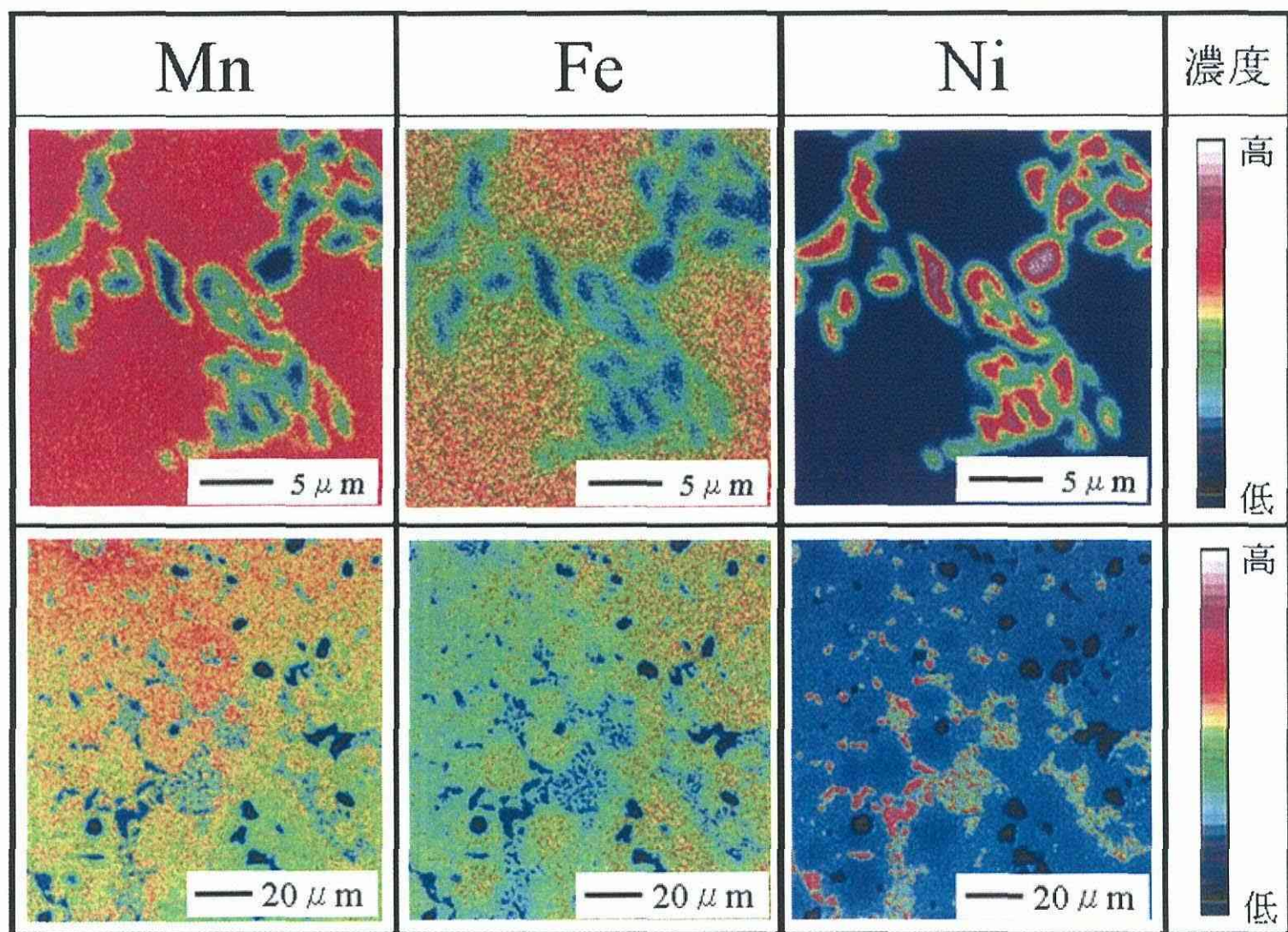


写真3.10 1000℃酸化24hにおける焼成試料断面の各元素の分布(X線像)



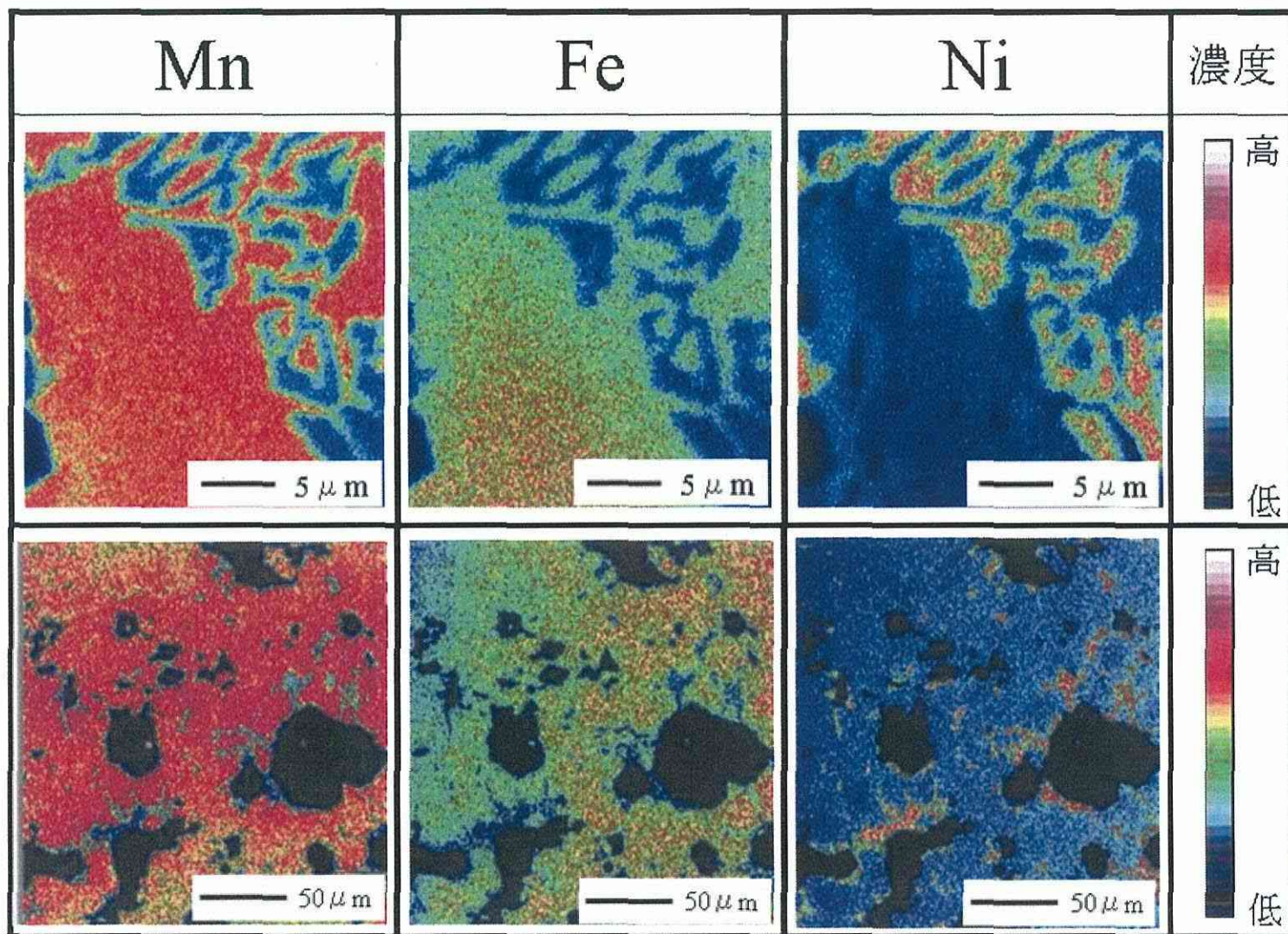


写真3.11 1000℃酸化48hにおける焼成試料断面の各元素の分布(X線像)

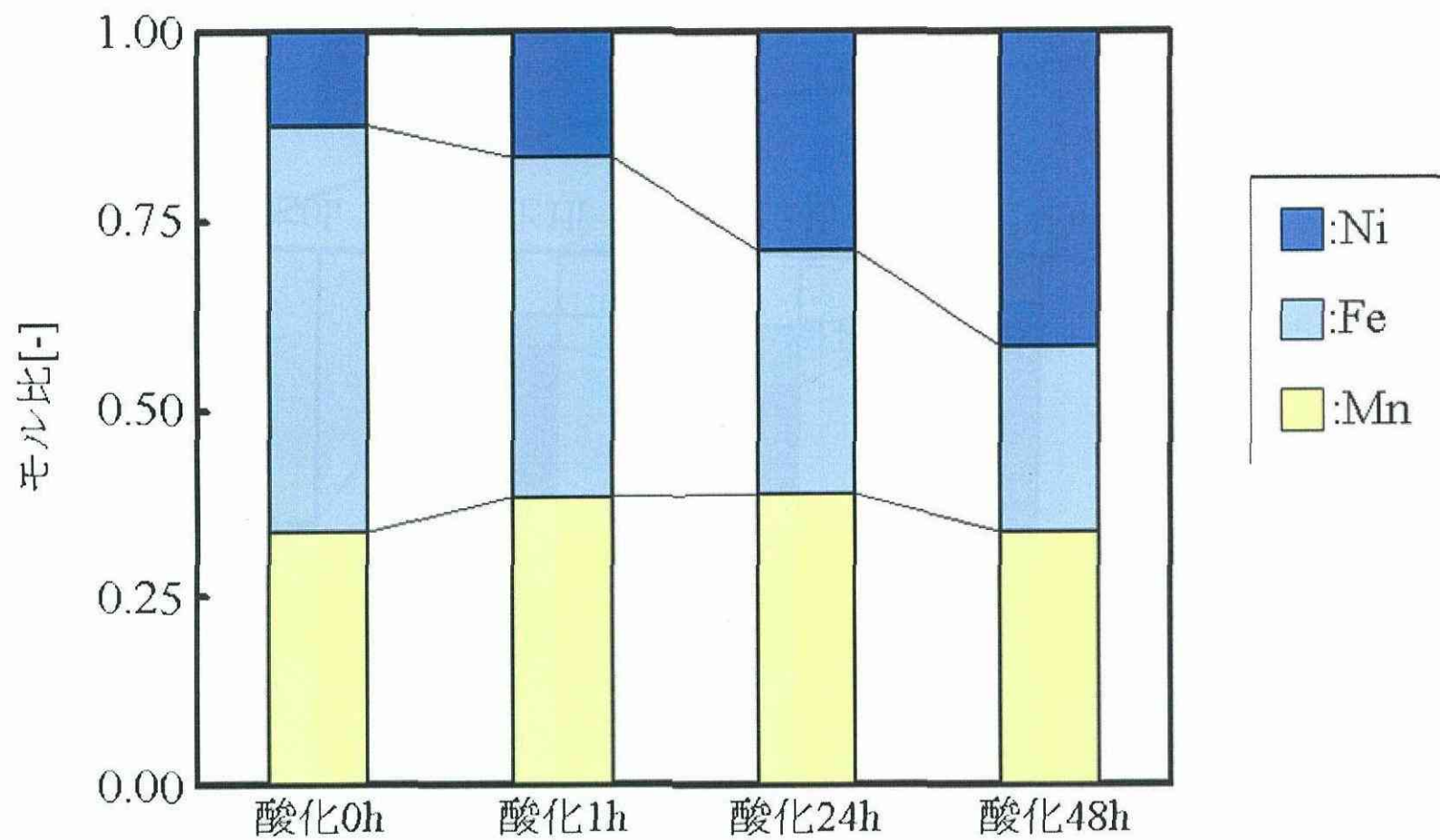


図3.20 各酸化時間におけるMn, Fe-rich相の組成

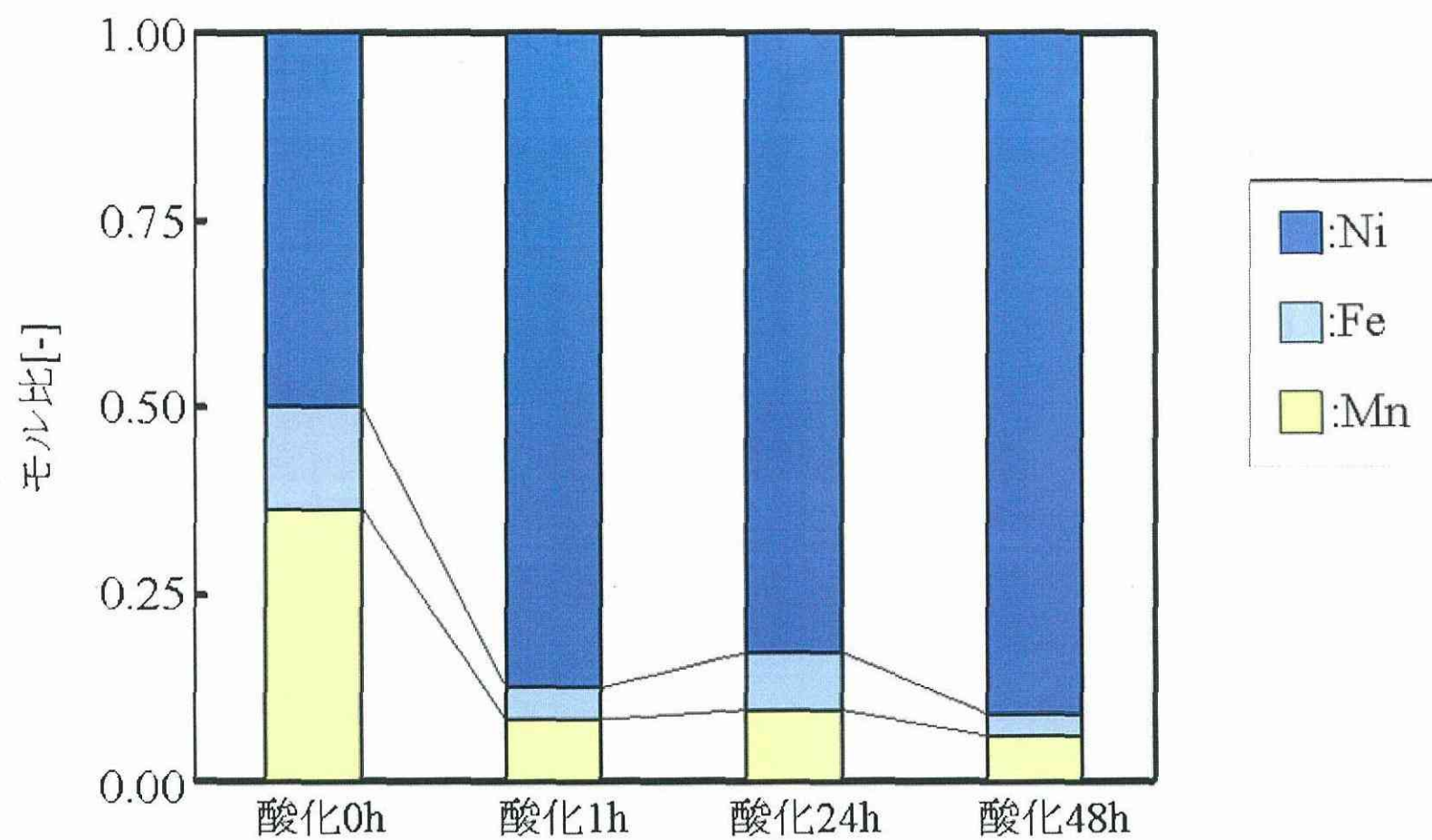


図3.21 各酸化時間におけるNi-rich相の組成



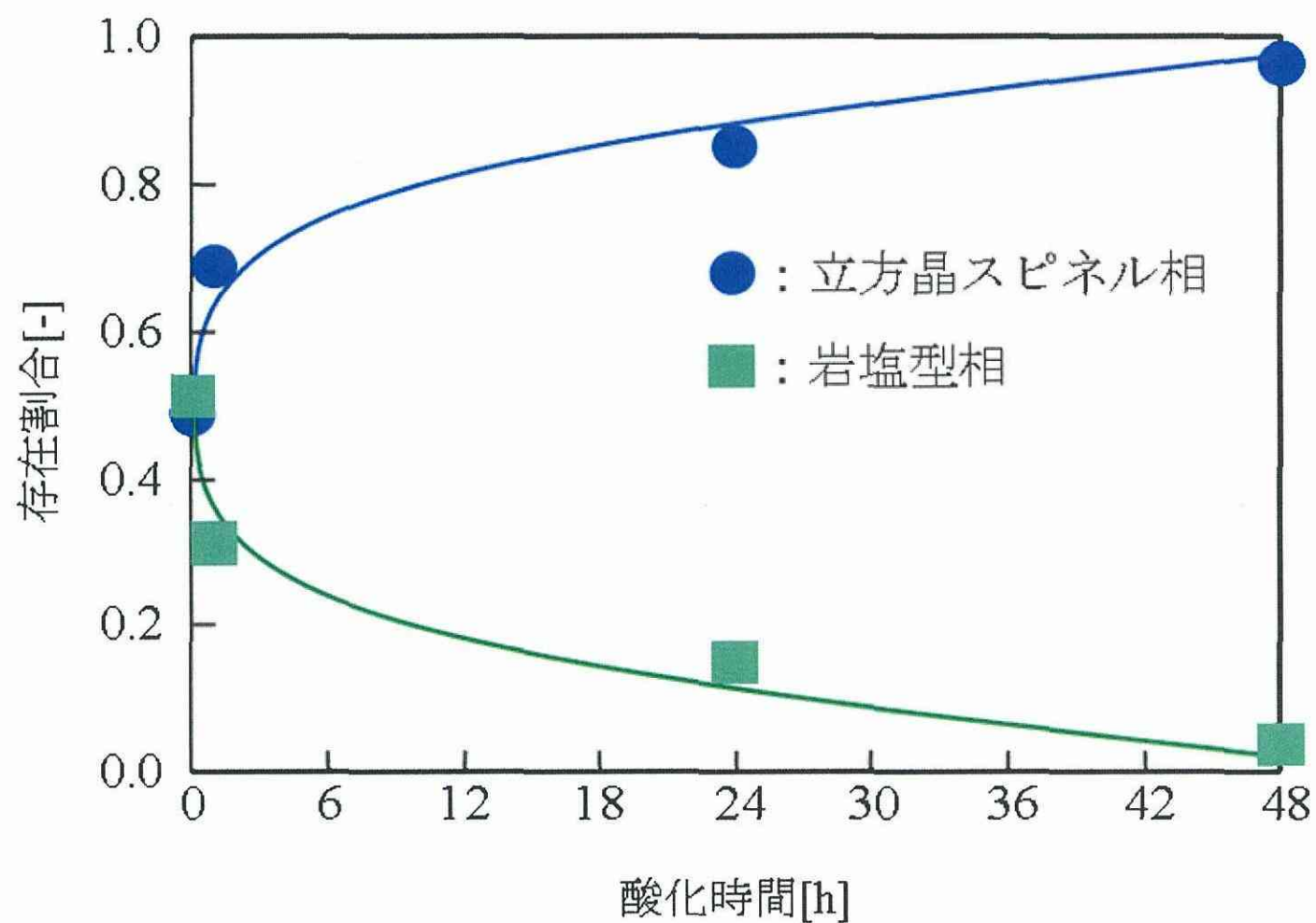


図3.22 酸化時間と各結晶相の存在割合

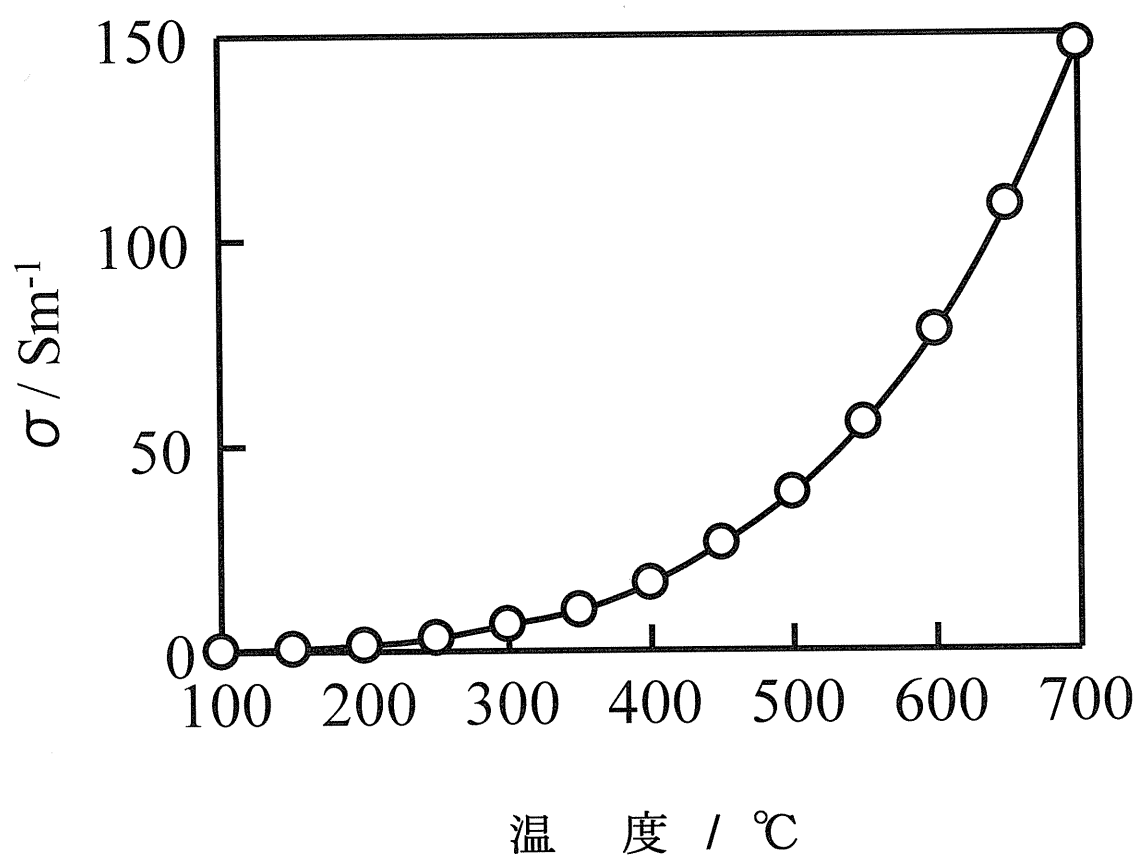


図 3.23 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率の温度依存性

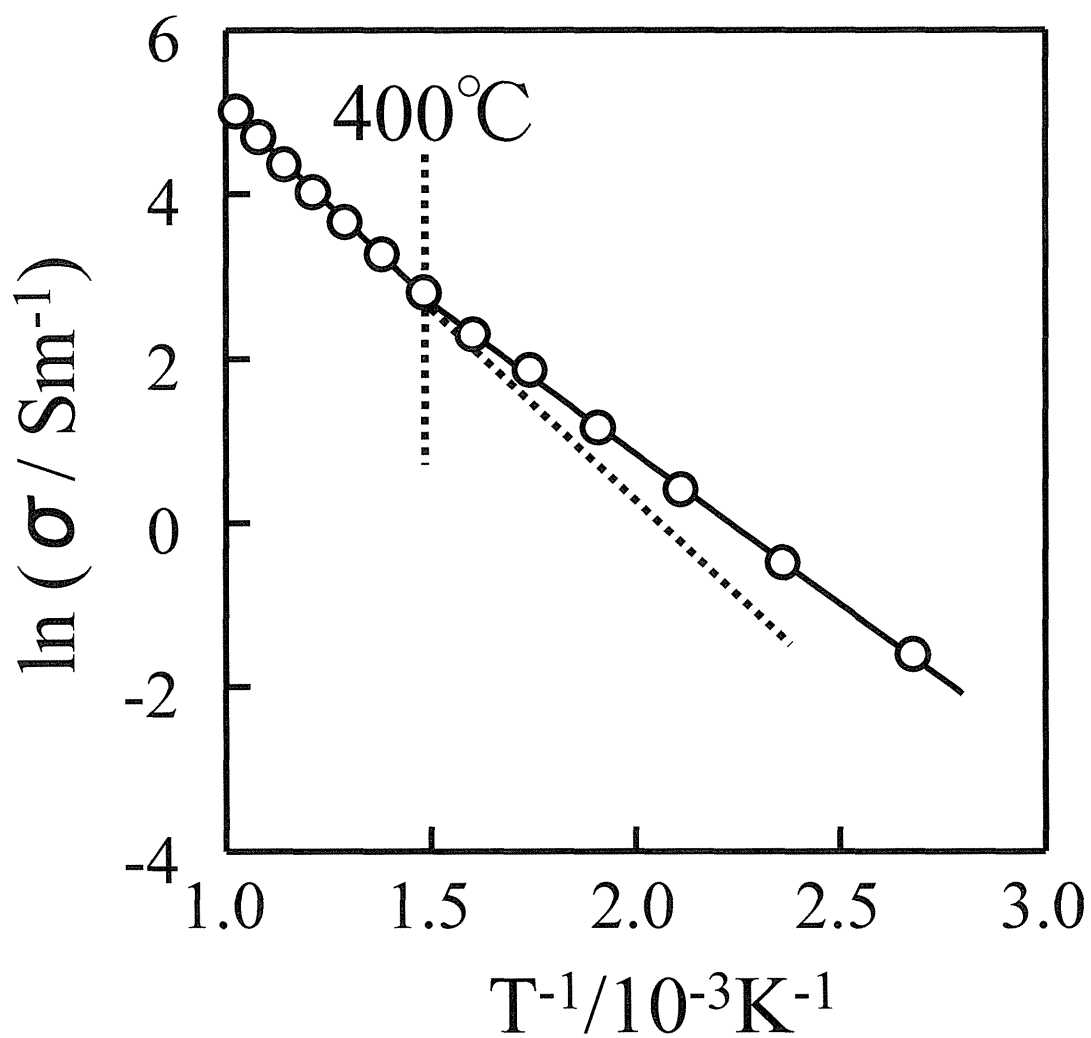


図 3.24 立方晶スピネル単一相焼結体の  
 $\ln(\sigma)$  と  $T^{-1}$

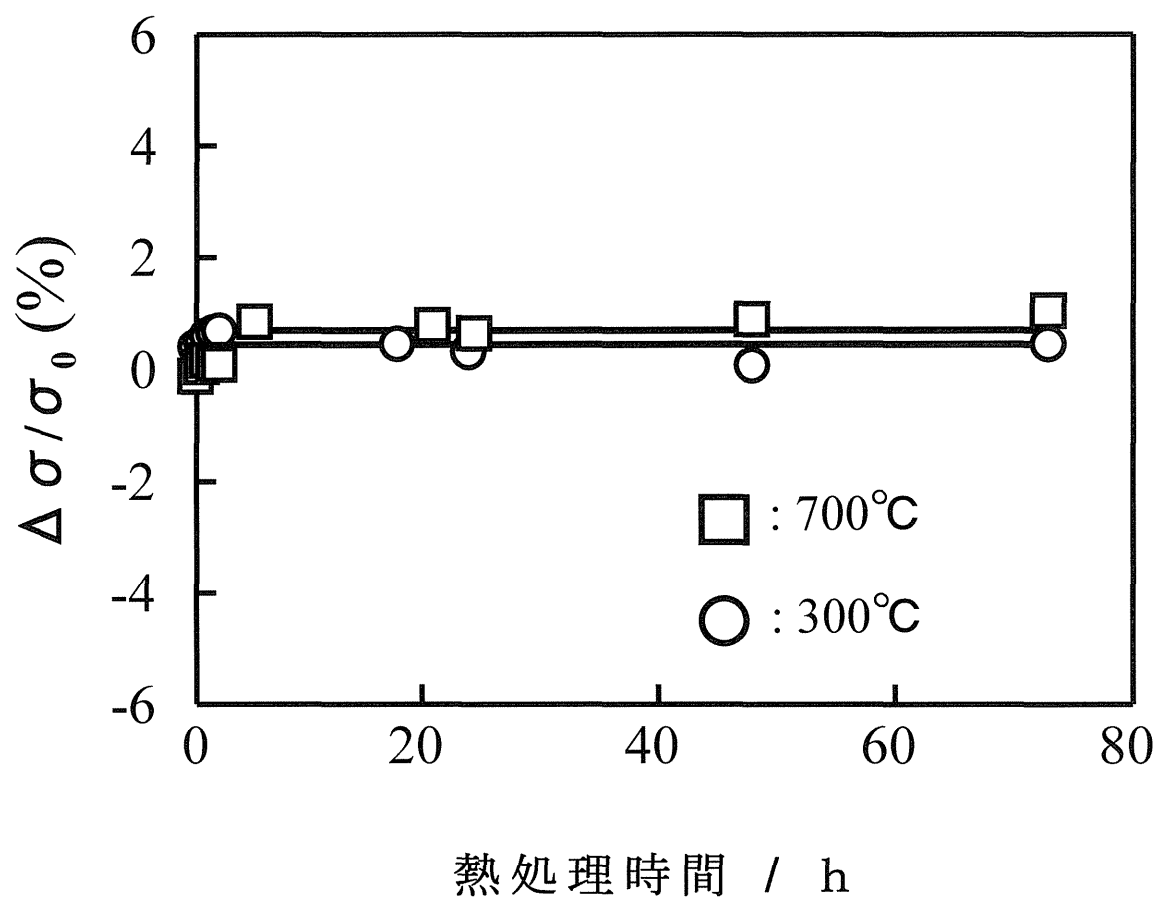


図 3.25 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率における経時変化の変化率

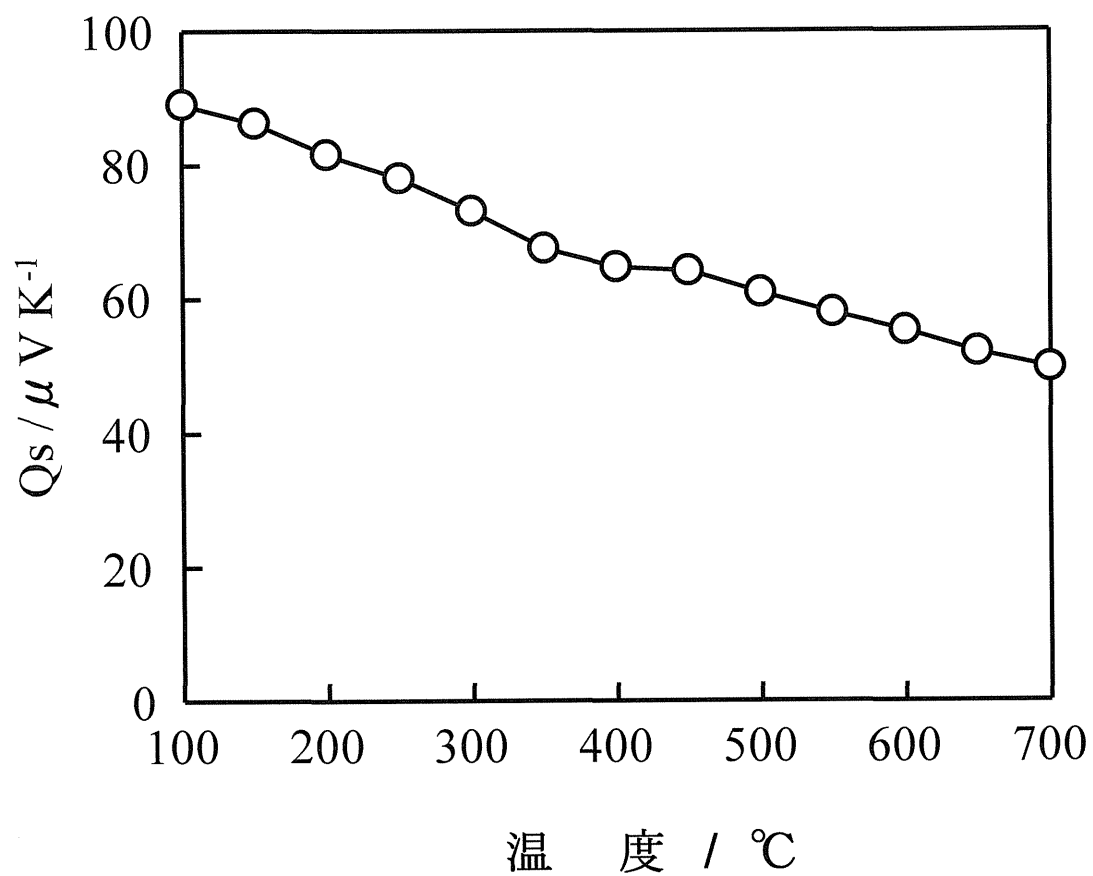


図 3.26 立方晶スピネル単一相焼結体のゼーベック係数の温度依存性

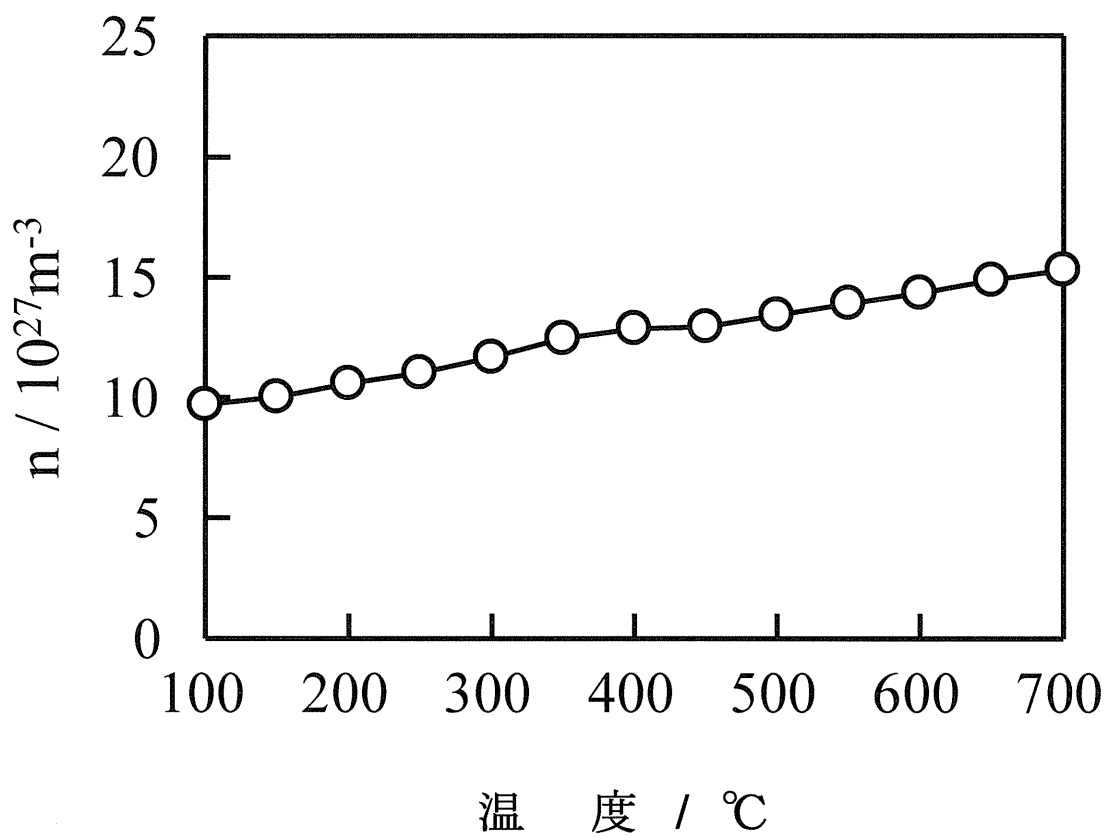


図 3.27 立方晶スピネル単一相焼結体のキャリア濃度の温度依存性

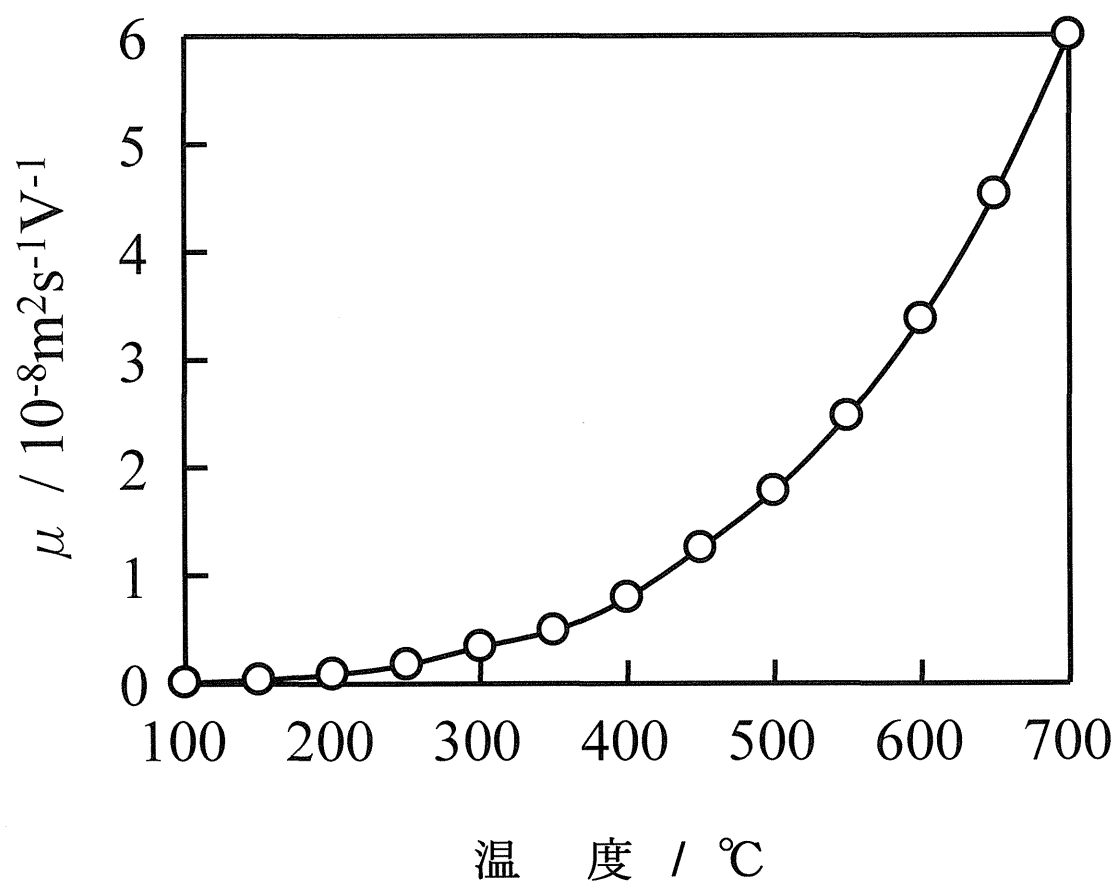


図 3.28 立方晶スピネル単一相焼結体の移動度の温度依存性

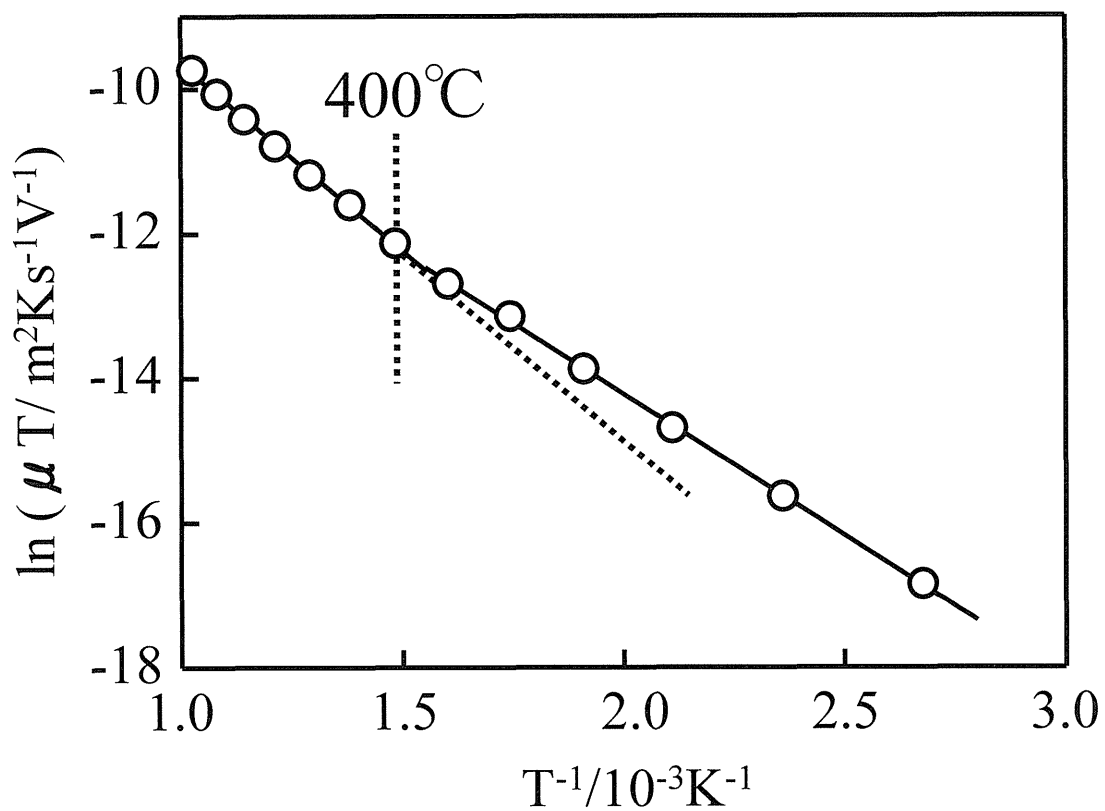


図 3.29 立方晶スピネル単一相焼結体の  
 $\ln(\mu T)$  と  $T^{-1}$



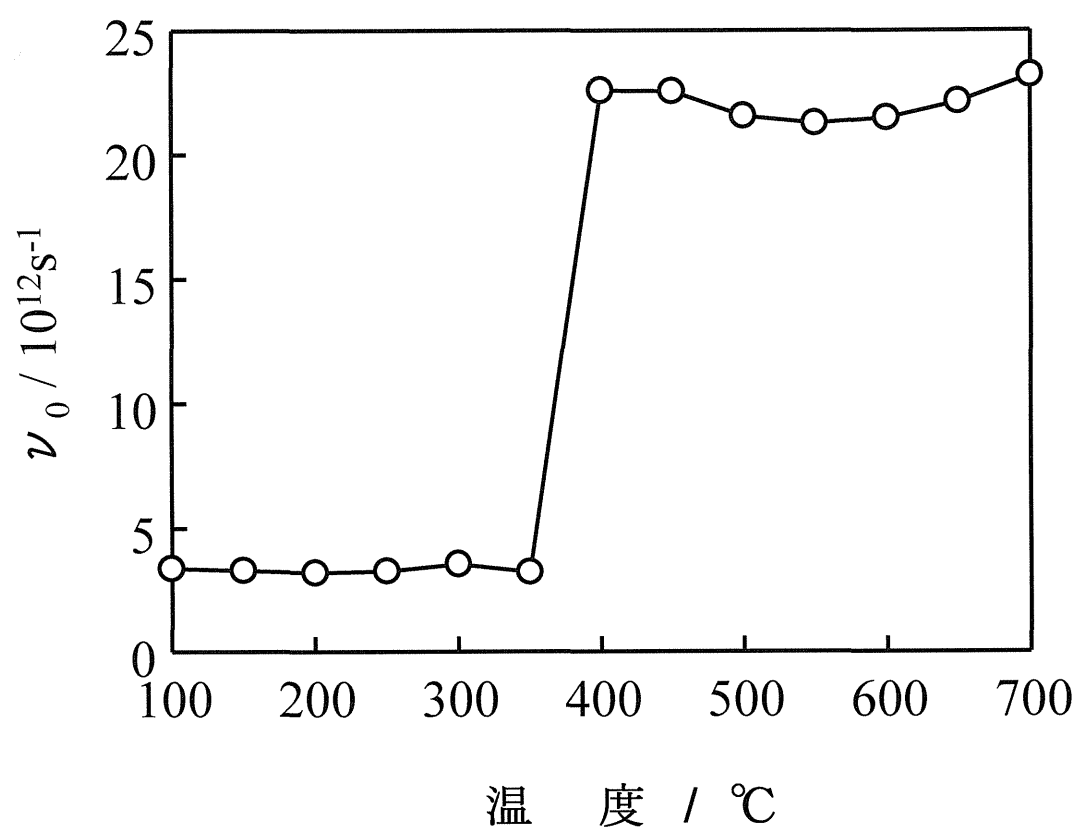


図 3.30 立方晶スピネル単一相焼結体のジャンプ頻度の温度依存性

### 3.4 結言

本研究は、 $\text{MnFeNiO}_4$  スピネル型単一相焼結体の作製条件を求めるとともに、その電気的特性を検討したものである。以下に明らかになった内容を示す。

- (1) 空气中で  $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  における結晶相を検討したところ、結晶相は、 $1100^\circ\text{C}$  までは立方晶スピネルであったが、 $1200^\circ\text{C}$  以上では立方晶スピネル以外に岩塩型の結晶相が相分離を起こして出現していた。このことから、 $\text{Mn-Fe-Ni}$  3成分系においても  $\text{Mn-Co-Ni}$  3成分系で適用した立方晶スピネル単一相焼結体の作製方法を用いることによって、単一相焼結体が作製できるのではないかという指針が得られた。
- (2) アルゴン中、 $1400^\circ\text{C}$  で 3h 焼結した後、空气中、 $1000^\circ\text{C}$  で 48h 酸化を行うことで、ほぼ単一相に近い立方晶スピネル酸化物焼結体を得ることができた。
- (3) 単一相焼結体は、温度の上昇にともない導電率が指数関数的に増加し、NTC サーミスタ特性を示した。
- (4) 焼結体の導電率の変化率は  $\pm 1\%$  以内であり、安定した電気的特性が得られた。
- (5) 焼結体のゼーベック係数が正であることから、半導体特性は p 型であることが確認された。
- (6)  $400^\circ\text{C}$  を境に  $\mu$  の温度依存性に変化が認められたが、これは  $400^\circ\text{C}$  付近でジャンプ頻度が急速に増加したためと考えられた。
- (7) 焼結体の伝導機構はスモールポーラロンホッピング伝導であると結論された。

## 参考文献

- 1) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 白石耕一, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(3), 338 (1988).
- 2) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 山田 哲, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(10), 985 (1988).
- 3) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 平井信行, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98(6), 601 (1990).
- 4) T. Meguro, T. Yokoyama and K. Komeya, J. Mater. Sci., 27, 5529 (1992).
- 5) T. Yokoyama, K. Kondo, K. Komeya, T. Meguro, Y. Abe, and T. Sasamoto, J. Mater. Sci., 30, 1845 (1995).
- 6) T. Yokoyama, Y. Abe, T. Meguro, K. Komeya, K. Kondo, S. Kaneko and T. Sasamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 35, 5775 (1996).
- 7) ICDD, International Centre for Diffraction Data, No.4-0835, No.7-222, No.10-325, No.12-141, No.19-629, No.24-735, No.33-664, No.39-375a (1974).
- 8) N. Cusack and P. Kendall, Proc. Phys. Soc., 72, 898 (1958).
- 9) R. D. Shannon, Acta Crystallographica, A32, 751 (1976).
- 10) G. H. Jonker and S. Van Houten, *Halbleiterprobleme*, ed. F. S. Köhn (Frieder Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1961) p. 118.
- 11)  $\phi$ . Johannesen and P. Kofstad, J. Mater. Educ., 7, 915 (1985).

- 12) S. P. Mitoff, Progr. Ceram Sci., 4, 217 (1966).
- 13) G. W. Rathenad and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 39,  
403 (1968).
- 14) J. B. Goodenough, Progr. Solid State Chem., 5, 145  
(1971). ing, 1961) p. 118.
- 15) 水田 進, 河本邦仁, “セラミック材料”, 堂山昌男, 山本  
良一編, 東京大学出版会 (1986) p.33.

## 第 4 章 $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$ スピネル型単一相焼結体の作製とその電気的特性

### 4.1 緒言

Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属を組み合わせた複合酸化物は, 温度の上昇にともない電気抵抗値が指数関数的に減少する特性を持つことから, 温度センサの一つである NTC サーミスタの材料として広範囲に利用されている. この内, Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物焼結体は, 室温 $\sim$ 300 $^{\circ}\text{C}$ の比較的高温まで測定できる温度センサとして用いられており, Mn-Co-Ni 3 成分系は $-30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の中温度領域用として, また Mn-Co-Ni-Cu 4 成分系は $-100^{\circ}\text{C}\sim$ 室温の低温度領域用として実用化されている. 我々はこれまで Mn-Co-Ni 3 成分系に注目し, 結晶相と電気的特性の基礎的研究を行ってきた. これまでの研究<sup>1)・3)</sup>により, この 3 成分系酸化物を, 空气中, 1400 $^{\circ}\text{C}$ で焼成すると, 焼結後の結晶相が立方晶と正方晶のスピネル相および岩塩型結晶相に相分離するとともに, その電気的特性が各結晶相の存在割合に依存していることを明らかにした. これらの結果より, 安定した電気的特性を得るためには, 単一相焼結体を作製する必要があるものと考え, 立方晶スピネル単一相焼結体の調製方法を検討<sup>4)・6)</sup>し, Ar 中, 1400 $^{\circ}\text{C}$ で焼結させた後, 立方晶スピネルが安定相となる 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度領域で酸化をとまなう熱処理を施せば作製できることを見出した. また単一相にしたことによって, 安定した電気的特性が得られること<sup>5)</sup>も明らかにした.

本章では, Mn-Co-Ni 3 成分系より高温領域で用いられる Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物においても, 上記の方法で立方晶スピネル単一相焼結体を作製できれば, 安定した電気的特性が得られるものと考え, Mn:Fe:Ni=0.75:1.5:0.75 の組成比を有する試料を用いて, スピネル単一相焼結体の最適な作製条件

とその電気的特性を検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬中の金属含量の定量

2.2.1.1 項で述べた方法を用いて、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における各金属元素の定量を行った。

### 4.2.2 出発試料の調製方法

Mn, Fe, Ni の各硝酸塩をモル比で  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=0.75:1.5:0.75$  となるように採取し、3.2.2 項と同様に少量のイオン交換水を加えて溶解させ、よく攪拌して混合した。これを蒸発皿で加熱し、水分を蒸発させた後、約  $250^\circ\text{C}$  まで温度を上げて  $\text{NO}_x$  を除去した。この試料をメノウ乳鉢で粉碎し、その後、遊星ボールミルでさらに粉碎したものを出発粉末試料とした。なお、遊星ボールミルは、 $\text{ZrO}_2$  容器に、試料約 2.5g、 $\text{ZrO}_2$  ビーズ 14g、イオン交換水 6ml を入れて、500rpm の回転数で 45 分間行った。

焼結体にするペレットは、出発粉末試料約 5.5g を  $1100\text{kgf/cm}^2$  の圧力で 30 秒間加圧し、直径 20mm、厚さ 5mm のペレットに 1 軸成形して作製した。

### 4.2.3 $1000^\circ\text{C}$ 酸化による立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件の検討

4.2.2 項で述べたペレット試料を Ar 中、 $1400^\circ\text{C}$  で 3 h 焼結させた後、 $1000^\circ\text{C}$  まで降温し、雰囲気を空気に切り換えて、同温度で 0 h ~ 48 h 酸化させた。酸化温度を  $1000^\circ\text{C}$  としたのは、この組成のこの温度における安定相は立方晶スピネルであることが第 2 章で確認したことによるものである。作製した焼結体については、X 線回折 (XRD) で同定を行うとともに

に，X線マイクロアナライザ（EPMA：Electron Probe X-ray Microanalyzer）で相分離の有無を観察した．実験の概要を図 4.1 に示す．

#### 4.2.4 立方晶スピネル単一相焼結体の電気的特性

##### 4.2.4.1 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率

得られた立方晶スピネル単一相焼結体については，ペレットから  $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  の直方体を切り出して，サンドペーパーの 180, 320, 800, 1000, 2000, 4000 番を用いて研磨し，鏡面仕上げを施した．これに Pt 線をセットするための切り込みをつけ，超音波洗浄を行った．この直方体試料を用いて， $\text{N}_2$  中， $100^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  の所定の温度で導電率（ $\sigma$ ）を直流四端子法で測定した．また，比較のために従来の焼成パターンで焼成させた同じ組成比の焼結体についても同様の条件で  $\sigma$  を求めた．

##### 4.2.4.2 導電率の経時変化

立方晶スピネル単一相焼結体の  $\sigma$  の安定性を検討するため， $\text{N}_2$  中， $600^\circ\text{C}$  における  $\sigma$  の変化率を求めた．ここでは，測定開始時の  $\sigma$  を  $\sigma_0$  とし，0 h  $\sim$  72 h の間  $\sigma$  を測定して， $\sigma_0$  からの変化率を計算した．また，4.2.4.1 項と同様に従来の方法で作製した焼結体についても  $\sigma$  の経時変化を測定し，その変化率を算出した．

##### 4.2.4.3 ゼーベック電圧

焼結体のキャリア濃度や移動度を検討するため， $\text{N}_2$  中， $250^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  の間で直方体の両端に約  $5^\circ\text{C}$  の温度差を付けてゼーベック電圧（ $Q_e$ ）を求めた．これを（4.1）式 7) に代入し，ゼーベック係数（ $Q_s$ ）を算出した．

$$Q_e = Q_s(T_A - T_B) \quad (4.1)$$

ここで， $T_A$ ， $T_B$  は試料両端の温度である．



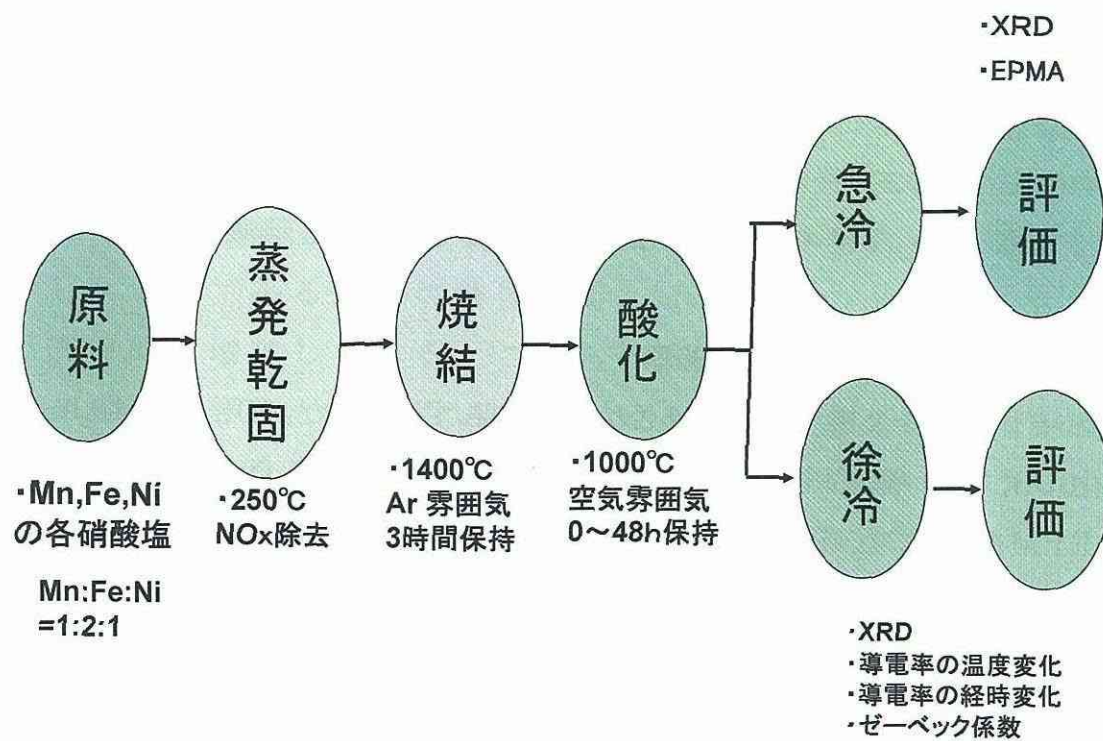


図 4.1 実験の概要

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件

図 4.2 に Ar 中，1400℃で焼結した後，立方晶スピネルが安定相の温度領域である 1000℃まで降温し，雰囲気を空気に切り換え，同温度で 0 h ～ 48 h 酸化した後，急冷した試料の XRD プロファイルを示す．酸化 0 h では立方晶スピネルの回折ピーク以外に岩塩型結晶の回折ピークが認められる．この岩塩型結晶の回折ピークの強度は，酸化時間の増加にともない減少して 12 h 後に消滅している．このことは 12 h 以上の酸化で立方晶スピネル単一相が得られることを示唆している．

#### 4.3.2 焼結体の EPMA 観察

焼結体が単一相であるか否かを確認するため，0，6，48 h 酸化した後，急冷した試料の EPMA 観察を行った．写真 4.1 に EPMA による各酸化時間の組成像と Mn，Fe，Ni の X 線像によるマッピングを示す．X 線像において赤色が高濃度であり，青色は低濃度を表している．酸化 0 h の組成像では，黒色の空孔以外に，マトリックス相とは濃淡の異なる島状の相が認められる．Mn，Fe，Ni の各マッピングより，この島状の相は Mn と Ni の富の相であり，マトリックス相は Fe が富の相であることから相分離が生じているのが明らかに認められる．酸化時間の増加にともない，酸化 1 h では Mn，Ni 富相の存在割合は減少し，酸化 48 h では完全に消滅している．このことと 4.3.1 項の結果より，Mn，Ni 富相の結晶相は岩塩型であると考えられた．さらに，48 h の酸化で立方晶スピネル単一相焼結体が得られることも判明した．

なお，徐冷した焼結体の結晶相は，急冷試料と同様に立方晶スピネル単一相であることが確認されたので，次項で述べる電気的特性の評価では，酸化を 48 h 行った後，徐冷した焼結体を用いた．

### 4.3.3 $\text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率

図 4.3 に，立方晶スピネル単一相焼結体の導電率（ $\sigma$ ）と測定温度との関係を示す．なお，単一相焼結体と比較するため従来の焼結体の作製方法である，空气中， $1400^\circ\text{C}$ で焼成した焼結体の $\sigma$ も併せて示す．単一相焼結体の $\sigma$ は，従来の方法で作製した試料の $\sigma$ と同様に，温度の上昇にともない指数関数的に増加しており，NTCサーミスタ特性を有していることが確認できた．図 4.4 は，単一相焼結体と従来の方法で作製した焼結体の $\ln(\sigma)$ と絶対温度（ $T$ ）の逆数との関係を示したものである．両焼結体とも， $\sigma$ は温度の上昇にともない直線的に増加している．これらの直線の傾きより，サーミスタ材料の評価として用いられているサーミスタ定数（ $B$ 定数）<sup>8),9)</sup>を（4.2）式<sup>8)</sup>より求めたところ，単一相焼結体は 6000 Kであり，従来の方法で作製したものは 6300 Kであった．

$$\sigma_1 = \sigma_2 \exp\{B(1/T_1 - 1/T_2)\} \quad (4.2)$$

ここで， $\sigma_1$ ， $\sigma_2$ はそれぞれ絶対温度  $T_1$ （373K）， $T_2$ （973K）における $\sigma$ である．単一相焼結体の $B$ 定数の値は，従来の方法で作製した試料の値とほとんど同じであり，市販品と同等に使用できることが判明した．

### 4.3.4 立方晶スピネル単一相焼結体の導電率の経時変化

図 4.5 に， $600^\circ\text{C}$ における単一相焼結体と従来の方法で作製した焼結体について測定した $\sigma$ の変化率の経時変化を示す．単一相焼結体の変化率は，0 h～72 hの間 $\pm 1\%$ 以内であり，安定している．一方，従来の方法で作製したものの変化率は，時間の増加にともない 12 hまでは急激に増加しているが，その後約 5 %でほぼ一定となっている．したがって，単一相焼

結体を作製することによって，電気的特性は安定することが明らかとなった．

#### 4.3.5 単一相焼結体のゼーベック係数とキャリア濃度

図 4.6 に単一相焼結体のゼーベック電圧 ( $Q_e$ ) より計算したゼーベック係数 ( $Q_s$ ) の温度依存性を示す． $Q_s$  は，温度の上昇にともない若干増加している．また，いずれの温度においても負の値を示していることから，半導体特性は n 型と判定された．

伝導機構を検討するため，単一相焼結体の移動度 ( $\mu$ ) を (4.3) 式～ (4.5) 式を用いて計算し，その温度依存性を調べた．

$$|Q_s| = (k/e) \{ \ln(N_v/n) + \alpha \} \quad (4.3)$$

$$N_v = 16/a^3 \quad (4.4)$$

$$\sigma = n e \mu \quad (4.5)$$

ここで， $k$  はボルツマン定数， $e$  は電子の電荷， $N_v$  は荷電子帯における有効状態密度， $n$  はキャリア濃度， $\alpha$  は電子の散乱因子に依存する定数で，ホッピング伝導の場合は無視できるほど小さい値であるので，ここでは 0 とした． $a$  は格子定数である．図 4.7 に示すように， $\mu$  は温度の上昇にともない指数関数的に増加する傾向が見受けられる．また，その値は  $10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  以下であった．これらのことより単一相焼結体の伝導機構は，スモールポーラロンホッピング伝導<sup>10)・13)</sup>と考えられた．

#### 4.3.6 結体の移動度と移動度の活性化エネルギー

$\mu$  と  $T$  との関係は，(4.6) 式<sup>14)</sup>のように表される．

$$\mu T = (e d^2 \nu_o / k) \exp(-E_\mu / k T) \quad (4.6)$$

ここで、 $d$  はキャリアのジャンプ距離、 $\nu_o$  はジャンプ頻度、 $E_\mu$  は移動度の活性化エネルギーである。(4.6)式は、 $\ln(\mu T)$  と  $1/T$  との間に直線関係があることを示しており、その傾きより  $E_\mu$  を算出することができる。図 4.8 にその結果を示す。両者の間には直線関係が明らかに認められる。そこで直線の傾きから  $E_\mu$  を算出したところ、 $0.59\text{eV}$  であった。スモールポーラロンホッピング伝導の場合、 $E_\mu$  の値は  $0.1 \sim 0.5\text{eV}$  程度<sup>15)</sup>であり、上記の値は、この範囲に近いことから単一相焼結体の伝導機構が、スモールポーラロンホッピング伝導であると判断される。

スモールポーラロンホッピング伝導はスピネル構造の B サイト内の  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  間で行なわれていると考えている。これは今日までの研究において、 $\text{Mn-Fe-Ni}$  3 成分系酸化物の陽イオン分布は、A サイトに  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  が占有し、B サイトに  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  が占有すると判断している。異種金属陽イオン間で電子の移動がないとすると、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の間のみスモールポーラロンホッピング伝導の可能性がある。ここで本研究の試料の半導体特性は n 型であるので、 $\text{Mn}^{3+} < \text{Mn}^{4+}$  となっているものと考えている。しかし、この組成の陽イオン分布は明らかにされておらず、今後検討していきたいと考えている。

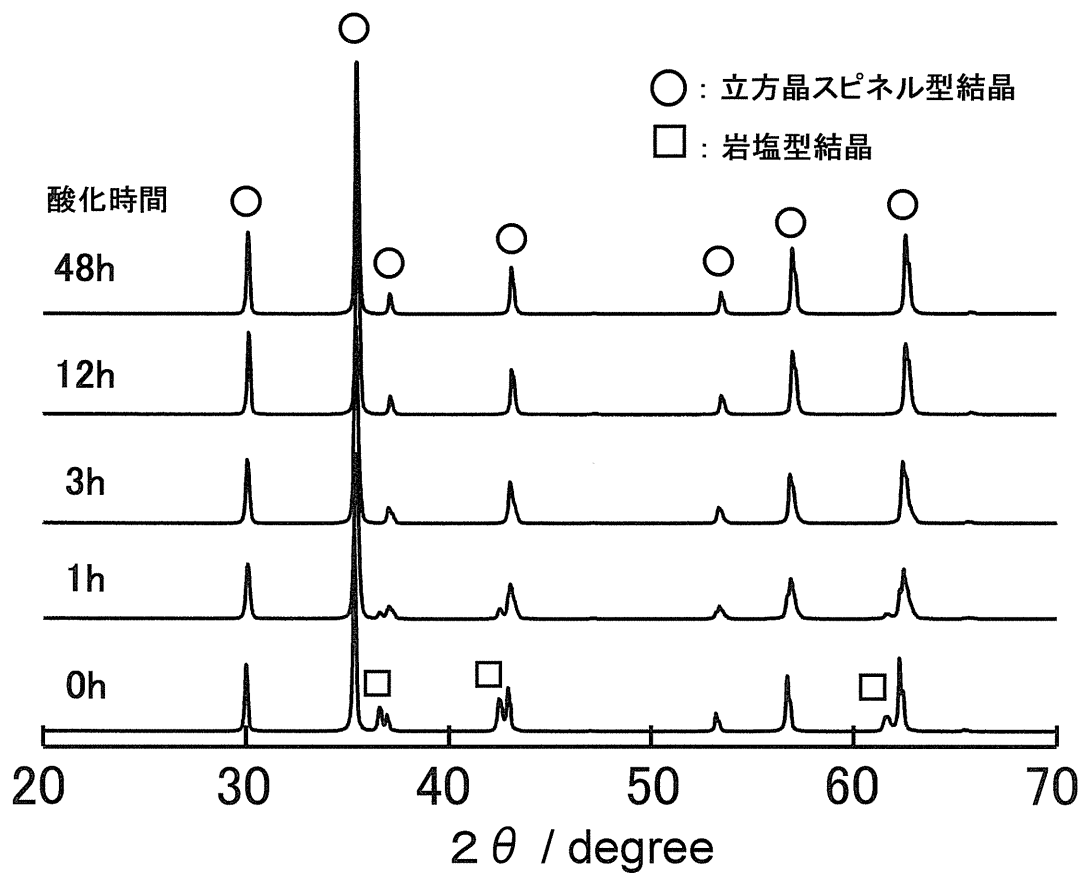


図 4.2 1000°C で様々な時間酸化した  
試料の XRD プロファイル

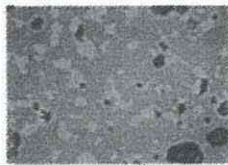
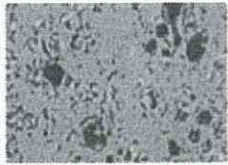
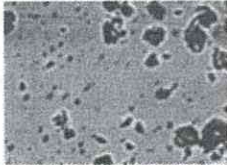
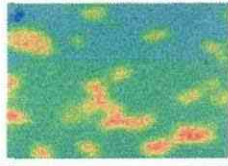
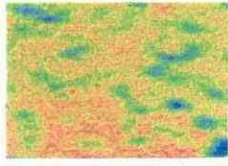

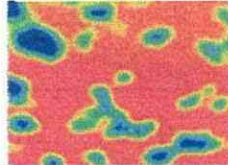
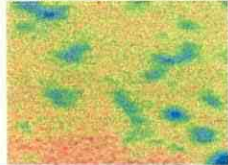

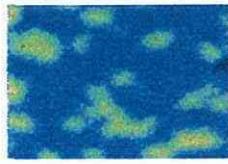
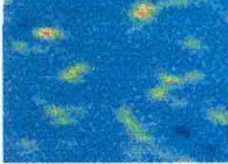
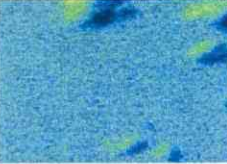
		酸化時間[h]		
		0	1	48
組成像				
X線像	Mn			
	Fe			
	Ni			

写真 4.1 1000℃での様々な時間酸化した焼結体の組成像と X 線像

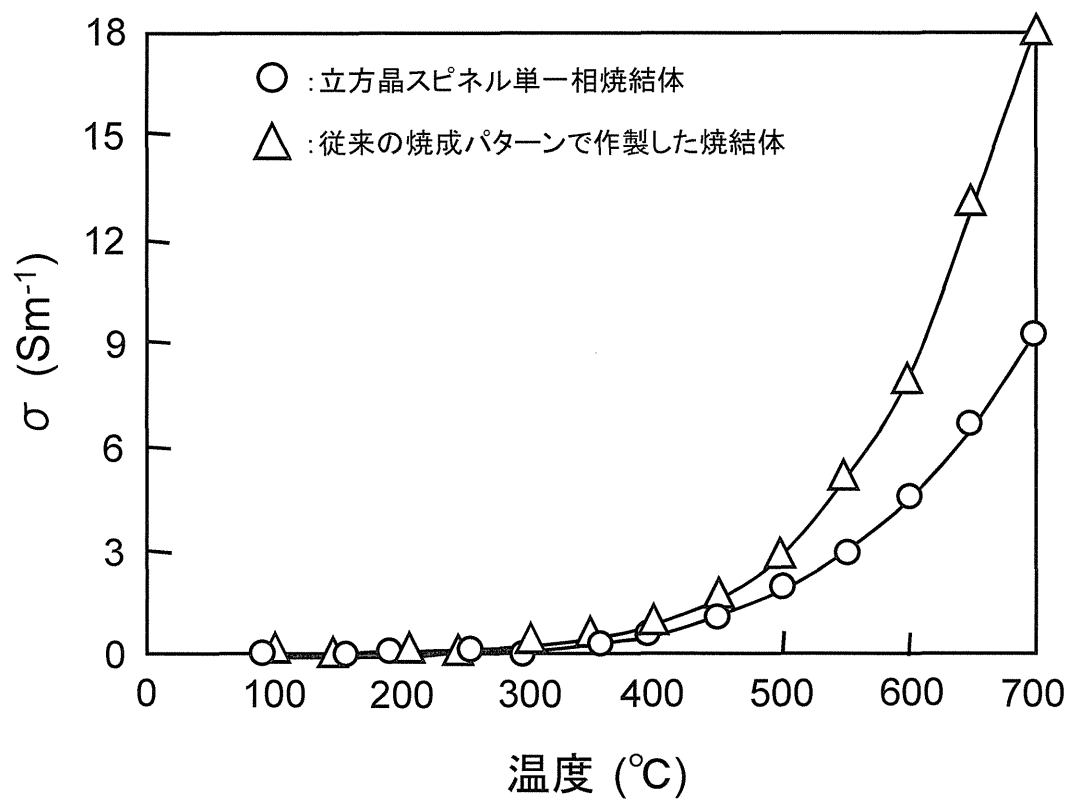


図 4.3 立方晶スピネル単一相焼結体と従来の方法で作製した焼結体の導電率の温度依存性



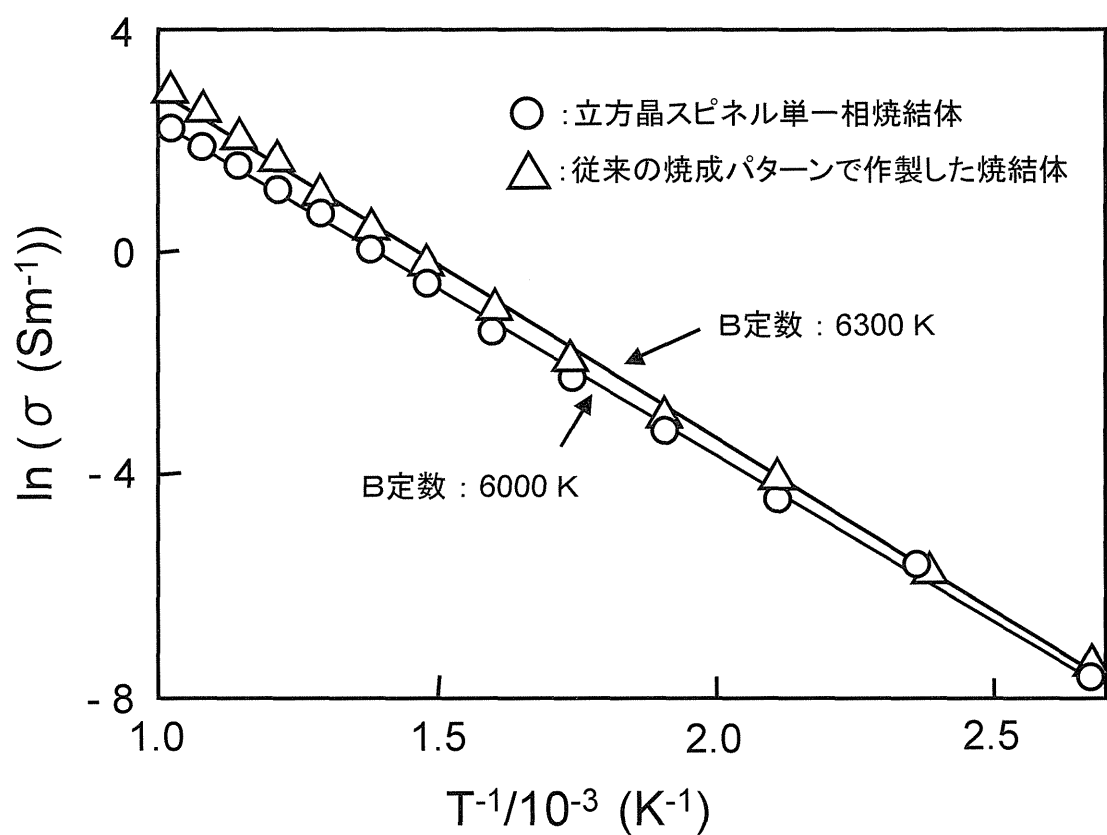


図 4.4 立方晶スピネル単一相焼結体と従来の方法で作製した焼結体の  $\ln(\sigma)$  と  $T^{-1}$

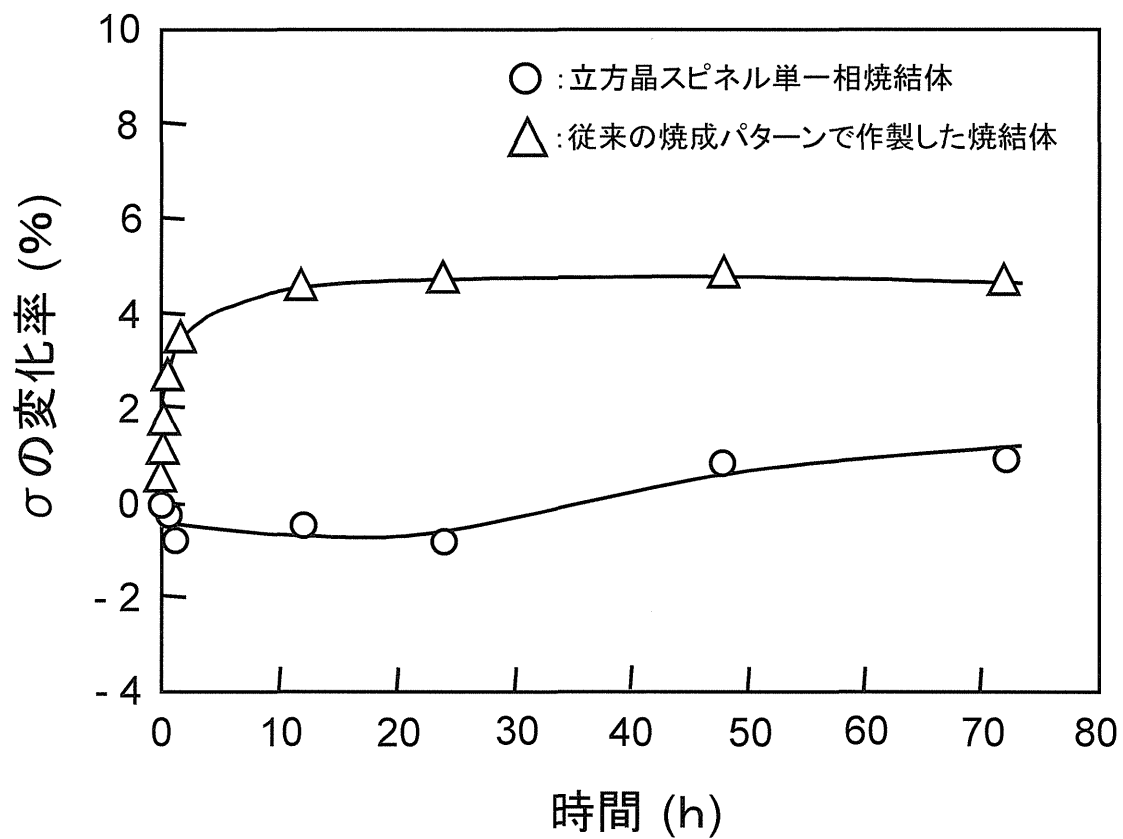


図 4.5 立方晶スピネル単一相焼結体と従来の方法で作製した焼結体の導電率における経時変化の変化率

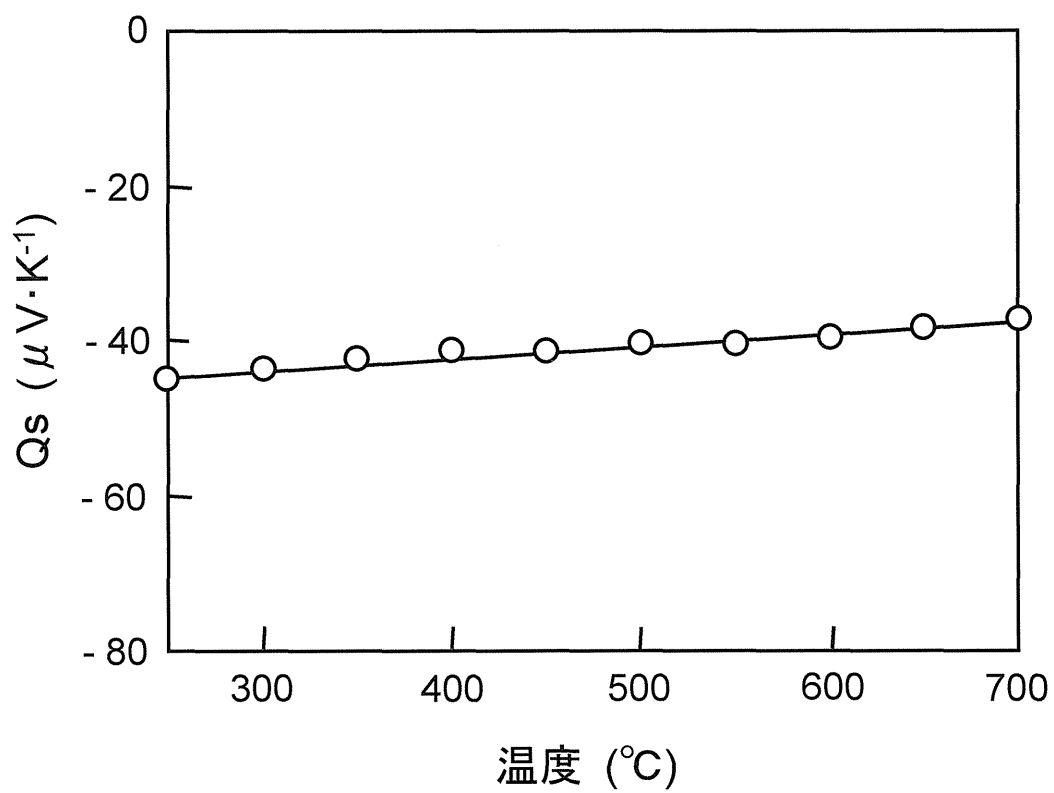


図 4.6 立方晶スピネル単一相焼結体のゼーベック係数の温度依存性

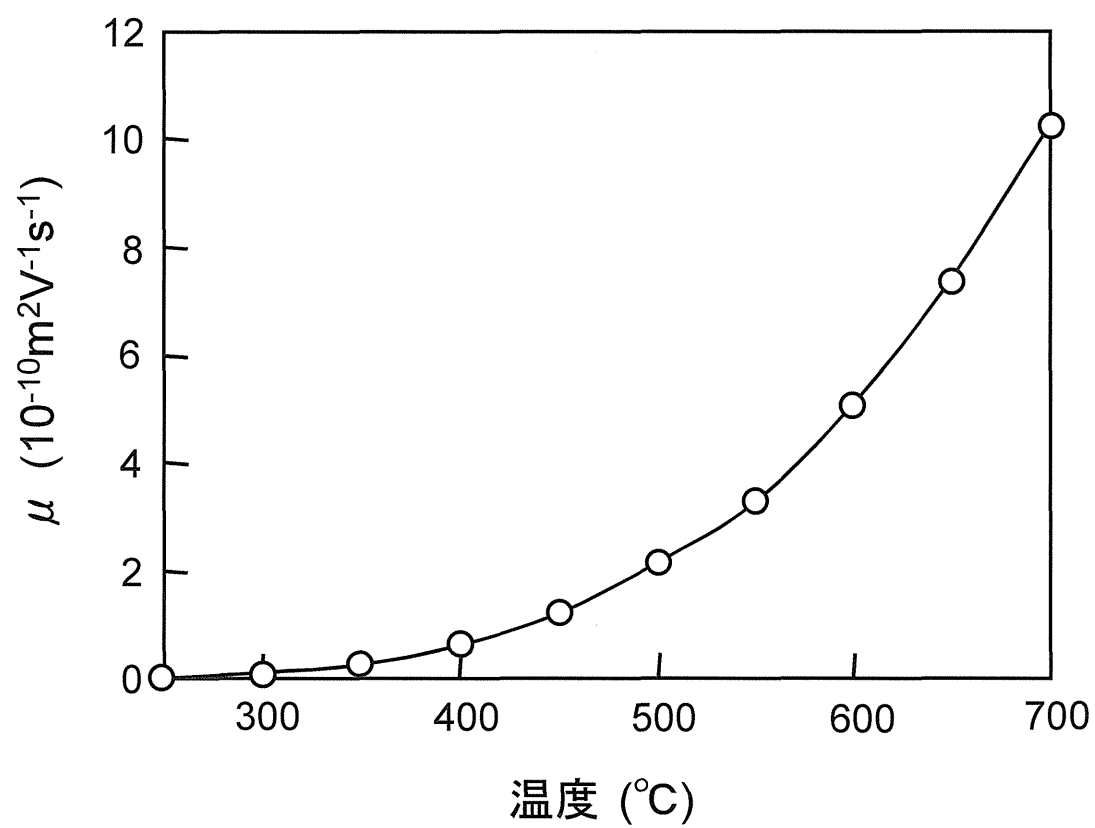


図 4.7 立方晶スピネル単一相焼結体の移動度の温度依存性

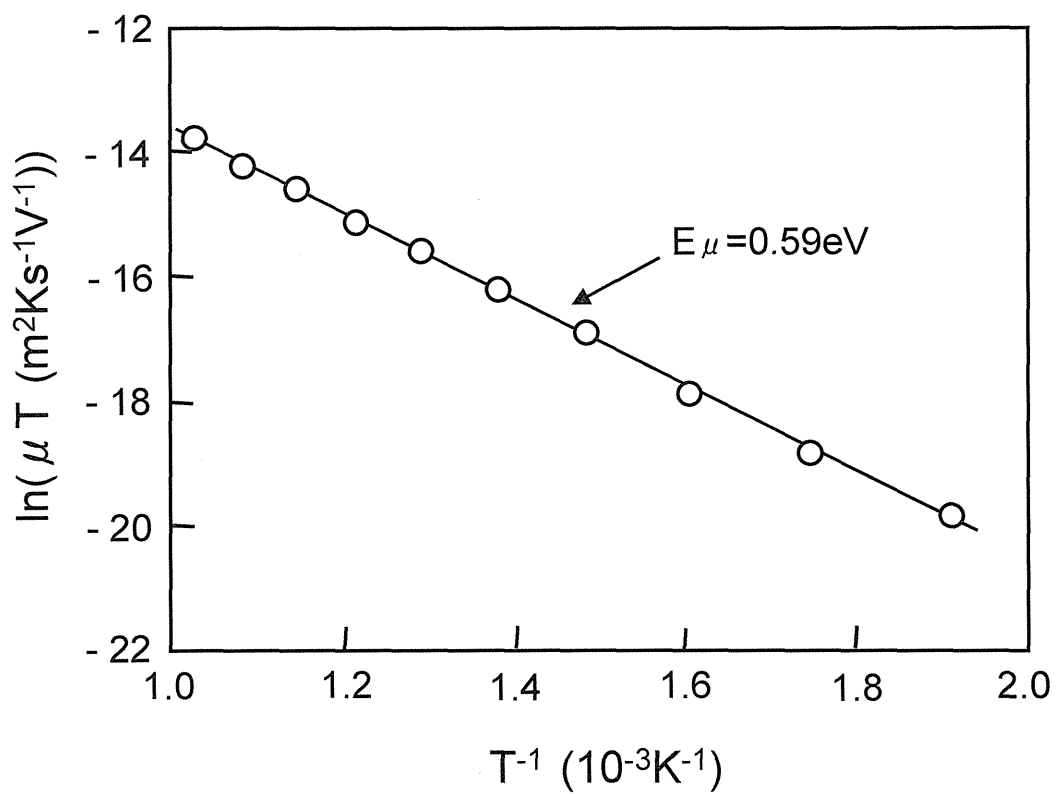


図 4.8 立方晶スピネル単一相焼結体の  
 $\ln(\mu T)$  と  $T^{-1}$

#### 4.4 結言

本研究は、 $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$  の立方晶スピネル単一相焼結体の作製方法とその電気的特性について検討したものである．以下に明らかになった内容をまとめる．

- (1) 単一相焼結体は、アルゴン中、 $1400^{\circ}\text{C}$  で焼結させた後、 $1000^{\circ}\text{C}$  に冷却して、雰囲気を空気に切り替えて同温度で 48 h 酸化させることで作製できた．
- (2) 単一相焼結体の導電率は、温度の上昇にともない指数関数的に増加しており、NTC サーミスタの特性を有していることが認められた．
- (3) 単一相焼結体の導電率における変化率の経時変化は  $\pm 1\%$  以内であり、安定した電気的特性を有していることが明らかとなった．
- (4) 単一相焼結体の半導体特性は、n 型と判定された．
- (5) 単一相焼結体の伝導機構は、スモールポーラロンホッピング伝導であると結論付けられた．

## 参考文献

- 1) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 白石耕一, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(3), 338 (1988).
- 2) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 山田 哲, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(10), 985 (1988).
- 3) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 平井信行, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98(6), 601 (1990).
- 4) T. Meguro, T. Yokoyama and K. Komeya, J. Mater. Sci., 27, 5529 (1992).
- 5) T. Yokoyama, K. Kondo, K. Komeya, T. Meguro, Y. Abe, and T. Sasamoto, J. Mater. Sci., 30, 1845 (1995).
- 6) T. Yokoyama, Y. Abe, T. Meguro, K. Komeya, K. Kondo, S. Kaneko and T. Sasamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 35, 5775 (1996).
- 7) N. Cusak and P. Kendall, Proc. Phys. Soc., 72, 898 (1958).
- 8) M. J. Sinnott, *The solid state for engineers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1958) p. 369.
- 9) 二木久夫, “サーミスタとその応用”, 日刊工業新聞社 (1969) p.3.
- 10)  $\phi$ . Johannesen and P. Kofstad, J. Mater. Educ., 7, 915 (1985).
- 11) S. P. Mitoff, Progr. Ceram Sci., 4, 217 (1966).
- 12) G. W. Rathenad and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 39, 403 (1968).

- 13) J. B. Goodenough, Progr. Solid State Chem., 5, 145  
(1971). ing, 1961) p. 118.
- 14) G. H. Jonker and S. Van Houten, *Halbleiterprobleme*,  
ed. F. S. Köhn (Frieder Vieweg & Sohn,  
Braunschweig, 1961) p. 118.
- 15) 水田 進, 河本邦仁, “セラミック材料”, 堂山昌男, 山本  
良一編, 東京大学出版会 (1986) p.33.



## 第 5 章 結 論

本報告書は，サーミスタ材料として用いられている Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物の立方晶スピネル単一相領域と単一相焼結体の作製方法およびその電気的特性に関する研究をまとめたものである．第 1 章は緒言であり，第 2 章では，広い範囲で立方晶スピネル単一相焼結体を作製するために，上記 3 成分系酸化物の全組成領域を対象として，焼結温度以下における立方晶スピネルの安定相領域を探索した．第 3 章では，第 2 章で明らかとなった立方晶スピネル単一相領域内の  $\text{MnFeNiO}_4$  におけるスピネル型単一相焼結体の調製とその電気的特性について検討した．第 4 章では，同様に  $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$  におけるスピネル型単一相焼結体の作製とその電気的特性を求めた．

各章の研究の概要，得られた知見，解明できた事項，工業的意義などを以下に述べる．

第 1 章では，まず温度センサとして広い分野で利用されている，遷移金属系酸化物サーミスタ材料の現状を述べた．次に，Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物のサーミスタ特性と利用分野の関係を示すとともに，サーミスタの現状と問題点を紹介し，最後に本論文の目的と概要を述べた．

第 2 章は，Mn-Fe-Ni 3 成分系酸化物における焼結温度以下での立方晶スピネルの安定相領域を探索したものである．立方晶スピネル晶単一相焼結体は，出発原料を  $1400^{\circ}\text{C}$  で焼結させるとともに結晶相を岩塩型結晶とした後，立方晶スピネルが安定相となる温度領域で酸化を行うことで，単一相焼結体を作製できるが，この方法を採用するためには，焼結温度以下で立方晶スピネル単一相の安定相領域が存在することが条

件となる．そこで  $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}$  3 成分系の焼結温度以下での全組成領域で，立方晶スピネルの安定相領域の探索を行った．

立方晶スピネルの安定相は， $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間では焼成温度の上昇にともない，その領域が増大することが判明した． $1000^{\circ}\text{C}$ で焼成した試料の立方晶スピネル単一相領域は， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=2.25:0:0.75$ と $0.5:1.5:1$ を結ぶライン付近に細長く存在していた．また， $800^{\circ}\text{C}$ で焼成した試料の立方晶スピネル単一相の領域は， $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=2:0:1$ と $1.75:0:1.25$ のみで認められ，非常に狭いことが明らかになった．

本章で得られた結果は， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}$  3 成分系立方晶スピネル単一相焼結体が作製できる領域を決定する上で，重要な知見であり学術的に意義あるものである．また工業的にも，原料組成の選定，製造工程の管理，新製品の開発などの面で，寄与するものがあると考えている．

第3章は， $\text{MnFeNiO}_4$  スピネル型単一相焼結体の調製とその電気的特性を検討したものである．立方晶スピネル単一相焼結体は，出発酸化物を  $\text{Ar}$  中， $1400^{\circ}\text{C}$ で3h焼結させた後， $800^{\circ}\text{C}$ に冷却して雰囲気を空気に切り替え， $800^{\circ}\text{C}$ で48h酸化のための熱処理を行う方法で作製できることが明らかとなった．焼結体の導電率は，測定温度の上昇にともない指数関数的に増加しており，NTCサーミスタ特性を有していた．また，導電率の変化率は $\pm 1\%$ 以内であり，安定した電気的特性が得られた．半導体特性は，ゼーベック係数の符号からp型であった．伝導機構は，スモールポーラロンホッピング伝導であると結論付けられた．

本章で得られた結果は， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}$  3 成分系でも  $\text{Mn}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}$  3 成分系と同様に低級酸化物を酸化する方法を用いれば立方晶スピネル単一相焼結体を作製できることを始めて明らかにしたものである．さらに，単一相焼結体の伝導機構を明らか

にできたことは，学術的に興味あるものである．また工業的にも，サーミスタの材料設計に有用な知見が得られた．

第4章では， $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$  の組成試料を用いて，立方晶スピネル単一相焼結体の作製条件を検討するとともに，その電気的特性について調べた．この焼結体は，第3章と同様の方法で作製できることを明らかにした．導電率はサーミスタ固有の特性を有しており，また半導体特性はn型であることが判明した．これには，スピネル中の6配位位置を占める  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の存在割合が関与しているものと考えられた．単一相焼結体の導電率における変化率の経時変化は $\pm 1\%$ 以内であり，安定した電気的特性を有していることが明らかとなった．伝導機構は，スモールポーラロンホッピング伝導であると結論付けられた．

以上述べた本章の結果と第3章の結果より， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}$  3成分系は組成によって半導体特性が変化することを明らかにした．このことは，学術的に電気的特性のメカニズムを解明する上で意義のあるものと考えている．また単一相焼結体にすれば，従来の方法の焼結体より導電率の変化率が安定していることを明らかにしたが，このことは工業的には，歩留まりの向上を意味するものであり，サーミスタの材料設計に有用な知見が得られたものと考えている．

以上述べたように，本研究によって得られた結果は， $\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ni}$  3成分系酸化物サーミスタ材料の結晶相と電気的特性に関する研究の発展に寄与するものであるとともに，今後のサーミスタ材料の利用分野の拡大を図る上で重要なものであり，学術的にも工学的にも寄与できるものと確信している．