鉄 酸 化 物 の 電 気 伝 導 性

金 子 克 美*

Electrical Conductivity of Iron Oxides

Katsumi KANEKO*

1. ま え が き

鉄酸化物は鉄鋼材料の腐食生成物¹⁾としてだけでなく、磁性材料²⁾、触媒³⁾、顔料および鉱物として重要で広範な研究がなされている。鉄の高温酸化生成物は金属に近いほど Fe^{2+} を多く含む化合物であり、 FeO 、 Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の層状構造をとることが知られている⁴⁾。また水の関与する常温付近の鉄鋼の腐食によって、下地金属に近い所に Fe_3O_4 が、その上層に含水酸化鉄類もしくは無定形含水酸化鉄が生成する。含水酸化鉄類には通常 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ が多く生成するが、 Cl^- の存在する環境では $\beta\text{-FeOOH}$ が生ずる^{1),5)}。耐候性鋼の大気腐食に際しては $\delta\text{-FeOOH}$ も生成するという^{5),6)}。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は磁性材料としてあまりに有名である。この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も鉄の不働態皮膜に関連しているとみられている^{7),8)}。これら鉄酸化物は $\delta\text{-FeOOH}$ を除けば全て鉱物として知られており、化合物名よりもむしろ鉱物名で呼ばれることが多い。

これら鉄酸化物の磁気物性については、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を中心に広く研究され、典型的磁性を示す代表的物質として位置づけられている⁹⁾。しかしながら、磁性に並ぶ代表的物性である電気伝導性に関する研究は近年ガスセンサーへの応用¹⁰⁾がなされているとは言え、必ずしも十分ではない。 Fe_3O_4 と FeO 以外は比較的高抵抗物質であるために、応用に直結しづらいことも一因であろう。一番の障害は高純度の鉄酸化物単結晶が得がたいことにありと思われる。従来は鉱物単結晶あるいは粉体試料を用いることが多く、確定的な電気伝導度のデータに欠けていた。最近になって、純度の良い Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶が得られるようになり、鉄酸化物の電気伝導性に進歩が期待できるようになった。

鉄酸化物の電気伝導性に関する十分なる知見は、鉄鋼の酸化機構の解明に必須のものである。鉄鋼が表面で酸化する時、アノード反応 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ により電子が放出され、表面酸化物上の吸着酸素もしくは水分子へと移動する。このため酸化物層の電子伝導性をぬぎに鉄鋼の酸化機構を正確に把握できないであろう¹¹⁾⁻¹⁴⁾。このような観点から、鉄酸化物の電気伝導性についてまとめ、金属表面技術の進歩に多少でもお役に立ちたいと考えた。

2. 構造上の特徴

鉄酸化物は OH^- イオンがあると OH 同志もしくは O^{2-} との水素結合が可能な構造を取りやすいが、基本的には酸素イオンのパッキング構造をとっている。鉄イオン (Fe^{2+} か Fe^{3+}) は酸素イオンのパッキングの隙間に規則的に入りこんでいる。このようなイオン結晶では、陽イオンの周りの陰イオン配位数は両者の半径比で決まるといふ半径比則がある¹⁵⁾。その半径比則から考えると、 Fe^{2+} の酸素イオンに対する半径比が0.54で6配位の正八面体が、 Fe^{3+} のそれは0.46で6配位の正八面体か4配位の正四面体が基本構造になりうる。ここで取りあげる鉄酸化物は、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみが中心に Fe イオンのある酸素の正八面体と正四面体を基本ユニットとしており、他の全ては正八面体の単位からなる結晶構造を成している。

Fe 原子の外殻電子準位は $4s$ と $3d$ である。 Fe 原子から金属が形成されると、軌道半径が大きく球対称の $4s$ 準位は隣接準位間で重なりを生じ広い $4s$ バンドを作り、 s 、 p 軌道より対称性の低い $3d$ 準位では重なりが小さく、狭いバンドを形成する。このため図1に示すように、 $4s$ バンド内に $3d$ バンドが埋もれ、 $(3d)^7(4s)^1$ に近い電子の配分でバンドの下から電子がつまっている¹⁶⁾。図中の E_F はフェルミエネルギーで、金属の場合には電子の最高被占準位である。金属鉄では E_F のすぐ上に空準位が連続してあるので、室温でも 10^{22}cm^{-3} 程度の電子が励起され、空いた軌道を通して電子が動き回

* 千葉大学理学部 (〒260 千葉県千葉市弥生町1-33)
Fac. of Sci., Chiba Univ. (1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi,
Chiba 260)

っている。高電気伝導性のゆえんはここにある。

Fe 原子が酸素原子で囲まれると、Fe の 4s は遠くにある隣接 Fe の 4s よりも、近くにある酸素の 2p 軌道と重なり、結合性軌道と反結合性軌道とに分裂する (図 1)。この結合性軌道は酸素の 2p, 反結合性軌道は Fe の 4s 軌道の性格を持っている。一方、Fe の 3d 軌道は酸素の 2p 軌道と対称性が異なり、重なりが零なので酸素の影響を受けない。鉄酸化物固体では、軌道間に重なりのある結合性および反結合性軌道が共に広いバンドを形成する。ここで結合性バンドは酸素の 2p バンド, 反結合性バンドは Fe の 4s バンドと呼ばれることが多い。2p バンドには Fe からの電子も入り、充満しており酸素イオンの状態に対応する。3d バンドは半占有状態にあり、最高被占単位は 3d バンド内にある。2p および 4s バンドの幅は数 eV あるのに、3d バンド幅は 1 eV 以下と考えられている。このように考えると、鉄酸化物の基本的電子構造は図 1 に示したようになる。実は半占有状態の 3d バンドが問題である。狭い 3d バンドは酸素イオンの配位子場と電子間斥力の影響で分裂している。このため物質によっては、3d バンドは結晶中に広がっておらず、局在電子準位を形成しているため、バンドと呼ぶのはふさわしくない。このようなわけで鉄酸化物の電子構造は十分理解されていない^{(17), (18)}。例えば図 2 A のようなクラスターを基本にして、FeO, Fe₃O₄ および α -Fe₂O₃ の電子構造が調べられている⁽¹⁹⁾。 α -Fe₂O₃ の場合を例とすると、結晶状態に近い、酸素に配位された 6 個の Fe を含む Fe₆O₂₄ クラスターでは、Fe 3d の 2 t_{2g} 軌道に半占有バンドがあらわれている。また酸素の結晶中での環境に近い Fe₁₀O₁₂ クラスターを用いて酸素の 2p および 2s バンドを検討すると、2p バンドにはクラスター表面の非結合性酸素に由来するノンボンディングのレベルがある。これらの結果は後で述べる電気伝導性

と十分対応するわけではなく、今後の進展が望まれる。ただし図 1 および 2 からでも、鉄酸化物は金属鉄のように単純な電気伝導ではなく、3d レベルの在り方に応じて、バンドにある非局在電子と局在単位にある局在電子との共存による多様な電気伝導性を示すであろうと推察できる。

3. 電気伝導機構

鉄酸化物の電気伝導は普通電子によって起こる。OH 基を持つ鉄酸化物でプロトン伝導の可能性が指摘されたが、電子伝導の方が支配的であった^{(20)~(23)}。電気伝導性の尺度である電気伝導度 σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) はキャリア濃度 n (cm^{-3}) と移動度 μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$) に依存し、 $\sigma = ne\mu$ と表される。非局在電子と局在電子は各々キャリヤ

図 2 (A)クラスターモデル, (B)FeO と α -Fe₂O₃ のクラスターエネルギー(ハッチを付けたバンドは半占有, O 2p の空いたバンドは非結合レベル)

Fe金属 Fe原子 鉄酸化物 O原子
図 1 金属鉄と鉄酸化物の電子構造の差異

ーとして働くが、非局在電子はバンド伝導、局在電子はホッピング伝導をするので、 n と μ の温度変化の様式が著しく異なる。両者が共存する場合には、電気伝導度 σ はバンド伝導による項 σ_{band} とホッピング伝導による項 σ_{hop} とから成り立っている ($\sigma = \sigma_{\text{band}} + \sigma_{\text{hop}}$)。

3-1 非局在電子の伝導

広い 4s バンド内にある非局在電子あるいは 2p バンド内のホールは理想気体分子と類似の運動をし、結晶中くまなく動き回れる。ただし純粋な鉄酸化物では極めて高温でなければ電子励起が起こらないため、バンド伝導は生じない。ドナーあるいはアクセプターになる不純物が沢山あれば、バンド伝導が起こる。3d バンドでも Fe_3O_4 のような場合には、バンド伝導と考えている場合がある。バンド伝導ではバンドキャップ E_g を越えて空いたバンドへ電子が励起する必要があるので、

$$\sigma \propto \exp(-E_g/2kT) \dots \dots \dots (1)$$

のように温度変化する。

3-2 局在電子の伝導

Fe^{2+} に局在した過剰 3d 電子は周囲のイオンを分極させ、1 eV ほどの安定化を受けセルフトラップ状態にある。電場がかかるとイオン分極と共に移動し、スモールポーラロン (small polaron) と呼ばれる^{(24)~(26)}。スモールポーラロンは格子分極の大きさが格子定数以下であるのが特徴である。スモールポーラロンは温度に応じて、熱励起ホッピング伝導と広範囲ホッピング伝導 (variable range hopping conduction) によって結晶中を動く。

格子振動が励起されている室温付近では、スモールポーラロンは格子振動のエネルギーを吸収して、 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ という超交換類似的作用によって、隣接の Fe^{3+} サイトへ跳び移る⁽²⁷⁾。熱励起ホッピングの移動度はスモールポーラロンの跳び移りの確率に比例するので、

$$\mu_{\text{hop}} \propto \frac{1}{T} \exp(-W_H/kT) \dots \dots \dots (2)$$

の温度変化をする。 W_H はホッピングエネルギーと呼ばれ、格子分極による安定化の約半分 (0.5 eV) である⁽²⁸⁾。普通局在単位にある Fe^{2+} 量は温度によって変わらないので、熱励起ホッピング伝導による電気伝導であれば、伝導の活性化エネルギーは W_H を指すことになる。この場合温度が高ければ、 $\text{Log} \sigma \propto (1/T)$ に従い、比較的低温領域であれば、 $\text{Log} \sigma T \propto (1/T)$ に従う。

室温では格子振動による熱励起があるが、低温になると格子振動励起が起こらなくなり、スモールポーラロンのホッピングが不可能となる。そのため低温では、遠く離れていてもエネルギー差のない空準位へとトンネルする伝導が起こるようになる。これが広範囲ホッピング伝導である^{(28),(29)}。その伝導が起こると電気伝導度は式(3)に従った温度変化をする。

$$\text{Log} \sigma \propto T^{-1/4} \dots \dots \dots (3)$$

スモールポーラロンによる電気伝導度は 10^7 Hz 以下で、

$$\sigma_{\text{ac}} \propto f^s (0.5 < s < 1) \dots \dots \dots (4)$$

という特徴的な周波数依存性を示す^{(30)~(33)}。ここで σ_{ac} は σ から直流分 σ_{dc} を差し引いた値、 f は周波数を表す。非局在電子による伝導では、 10^7 Hz 以下に電気伝導度の分散はない。従って電気伝導度の周波数依存性の有無が、電子の非局在性あるいは局在性の判別に役立つ。またキャリア数 n と移動度 μ との大小関係が、非局在電子と局在電子とで大きく異なる。非局在電子系では n が小さく μ は大きい ($\mu \gg 1$)。つまりわずかのキャリア数でも各々のキャリアーは高速度で動ける。一方局在電子系では n が大きく、 μ は小さい ($\mu \ll 1$)⁽³⁴⁾。

4. 鉄酸化物の電気伝導度

4-1 FeO (Wustite)

FeO は NaCl 型の結晶構造で少なくとも 2% の Fe 欠陥を持ち、 Fe_{1-x}O のように表される。 Fe^{2+} の欠損を補うように Fe^{3+} が含まれており、その一部は空孔に隣接した四面体配置の格子位置に入っている。そのため、 $[\text{Fe}^{3+}_{4x}]_t[\text{Fe}^{2+}_{1-27x}\text{Fe}^{3+}_{14x}\square_{18x}]_o\text{O}$ のように書かれる。 t と o は各々正四面体、八面体位置を表している。上式からわかるように、 FeO は Fe^{2+} と Fe^{3+} との混合原子価状態にあるために、電気伝導性は良好で、室温で $30 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を持つ。

図 3 に Tannhauser⁽³⁵⁾ と Bowen⁽³⁶⁾ による電気伝導度変化を示す。Tannhauser の結果には、120 K の折れ曲がりがある。これはミクロな Fe_3O_4 相の混在によるものと考えられている。Bowen らの結果では、160 K 以上で直線関係があり、活性化エネルギー 0.07 eV である。この領域では Fe^{3+} から Fe^{2+} への、つまり 3d ホ

図 3 FeO の電気伝導度の温度変化

ールの熱励起ホッピングがみられる。また20-100 K においては図4に示すように、式(3)の成立が認められる。このぐらゐの低温領域では3d ホールの広範囲ホッピング伝導が起きているものと考えられる。100-160 K の間ははっきりしないが、上の2つのメカニズムが共存している可能性がある。また Jahn-Teller 効果が影響しているとの説もある。

4-2 Fe_3O_4 (Magnetite)

マグネタイトはフェライトの代表物質であり、逆スピネル構造をとっている。一般のフェライトは電気伝導度が低いのに、マグネタイトのみは比較的高い電気伝導度を持ち、室温で $250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ に達する。Fe イオンは四面体的および八面体的に酸素イオンに囲まれている(図5)。四面体サイトには Fe^{3+} が、八面体サイトには Fe^{3+} と Fe^{2+} とが入っているので、 $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_o\text{O}_4$ のように書く。八面体サイトの Fe^{2+} と Fe^{3+} との間に電子の交換が起こり、高い電気伝導性を示すと考えられている。

図6に合成 Fe_3O_4 単結晶の電気伝導度の温度変化を示す。これによると120 K で電気伝導度が2桁ジャンプする。この現象は Verway 転移³⁸⁾と呼ばれ、金属-半導体転移の一種として盛んに研究されている^{39)~41)}。120 K より上では、電気伝導度の温度変化は大変小さく、半導体的挙動ではなくむしろ金属に似ている。転移点より下側では、大まかにみると $\log \sigma$ vs. $(1/T)$ プロットが直線に近く、半導体的である。転移点における電気伝導度変化に対しては、 $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ の秩序・無秩序理論⁴²⁾、d バンド構造の変化を考える説⁴³⁾あるいはスモールポラロンの立場からの説⁴⁴⁾等、多くの検討がなされて

いる。大まかに考えると、 Fe_3O_4 が高い電気伝導性を示すのは、6 配位サイトにある Fe^{2+} と Fe^{3+} との間に自由な d 電子交換が起こる、つまり Fe^{2+} と Fe^{3+} のレベルにギャップがないためと言える。一方、Verway 点以下では結晶の対称性が変化し、 Fe^{2+} と Fe^{3+} とが秩序的になることが知られている⁴⁰⁾。それにつれてホッピングサイト間に 0.1 eV ほどのエネルギー差が生ずるため、熱励起ホッピング伝導の特徴を持つようになる³⁷⁾。実際

図5 Fe_3O_4 の構造 (●四面体サイトの Fe, ○: 八面体サイトの Fe, ○: 酸素)

図4 FeO と Fe_3O_4 に対する $\log \sigma$ 対 $T^{-1/4}$ プロット

図6 Fe_3O_4 の電気伝導度の温度変化

図4に示したように、10-100 K の温度範囲で(3)式に従っており、広範囲ホッピング伝導が起こっている⁴⁶⁾。しかし、 Fe_3O_4 フィルムの結果では、 $\log \sigma \propto T$ の関係が75-115 K の温度範囲で成立しており、伝導様式についても議論が残る⁴⁷⁾。更に単結晶試料についての転移点上下における電気伝導度の周波数依存性の測定結果は興味深い。転移点を越えると周波数依存性がなくなり、転移点以下では温度低下につれて(4)式の分散がみられ、温度が下がるほどsが大きくなり、周波数依存性が顕著になる⁴⁸⁾。以上のことから、高温相でバンド的、低温相でホッピング的と言える。

現実の鉄鋼表面上で生成する Fe_3O_4 には多くの不純物が含まれていると考えられる。ここで Mn, Ni および Ti をドーピングした Fe_3O_4 の電気伝導度に触れておく。Mn あるいは Ni をドーピングすると、 $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{M}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]_0\text{O}^{2-}_4$ (M=Mn, Ni) となって、 Fe^{2+} が減少する。Ti⁴⁺ をドーピングすると、 $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Ti}^{4+}_x\text{Fe}^{2+}_{1+x}\text{Fe}^{3+}_{1-2x}]\text{O}^{2-}_4$ となって Fe^{2+} が増加する。 Fe^{2+} の増減が Mn, Ni および Ti とでは全く反対にもかかわらず、図7に示すように電気伝導度変化は同じ傾向にある^{37), 49)}。つまり転移点以上ではドーピングすると電気伝導度が低下し、転移点以下ではドーピングにつれて増加する。この興味深い現象はまだ十分理解されていない。またドーピングが Verway 転移にどのように作用するかの研究も行われている^{50), 51)}。

4-3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)

顔料および触媒、最近では水の光分解用電極⁵²⁾として有用な、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導性に関する研究は多い。

図7 Fe_3O_4 の電気伝導性に対するドーピング効果
●, ○: Ni, ■, □: Mn, ▲, △: Ti
(黒記号: 200K, 白記号: 100K)

しかし Fe_3O_4 の研究に比べると遅れている。これは電気伝導度自身が低いことと純粋な単結晶が得がたかったためである。これまで粉末⁵³⁾、焼結体^{54), 55)}あるいは不純物を含む鉱物試料^{56)~58)}に関する実験が繰り返されてきた。近年気相成長法等の適用により純粋な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶が得られるようになってきたので⁵⁹⁾、今後 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導性が一層明らかにになると期待される。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は FeO と Fe_3O_4 とは異なり、 Fe^{3+} が主のため、キャリアーとなる 3d 電子を持つ Fe^{2+} を理想的には含まない。このため電気伝導度は欠陥状態と純度に大きく依存し、今もって室温の値が定まらない。多くの文献値から推定すると、 $10^{-5} \sim 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であろう⁵³⁾。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は通常微量の酸素欠陥を持ち、 $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\delta}$ の組成で表される (δ は 1 % 以下)。酸素欠陥による負電荷不足を補うように Fe^{2+} が生じていて、 $\text{Fe}^{3+}_{2-2\delta}\text{Fe}^{2+}_{2\delta}\text{O}_{3-\delta}$ のようにわずかながら混合原子価になっている。このため電気伝導様式は基本的には Fe_3O_4 に似ているが、キャリアー数が少ないために電気伝導度は低い値となる。還元して δ を大きくすると電気伝導度も大きくなり、低温からの電気伝導度の温度変化が測定できるようになる。

図8は還元された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導度の温度変化を示す。これによると 50 K 以上では直線的で、10-50 K では曲線的である。10-50 K 領域では(3)式の成立が認められているので、50 K 以上で熱励起ホッピングが、50 K 以下で広範囲ホッピングが起こっていると思われる。還元処理をしてない $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導度の周波数依存性が検討されており⁵³⁾、(4)式 ($C_s=0.6 \sim 0.8$) の成立することがわかっている。以上のことから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は通常 3d 電子がスモールポーラロンとして n 型電気伝導性を示すと言える。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 格子中に、例えば、Ti⁴⁺ をドーピングすると、
 $\text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_{\text{Fe}} + 2\text{O}_0 + \text{Fe}_{\text{Fe}}$
 $\text{Fe}_{\text{Fe}} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{Fe}}^x + e$

図8 還元された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導度の温度変化

に従って電子 e が生成し、 n 型電気伝導性が高まる。ここで $[\cdot]$, $[\cdot']$ および $[\times]$ の添字は実効電荷が、各々 $+1$, -1 および 0 を示す。 $\dot{\text{Ti}}_{\text{Fe}}$ は Fe 格子点に Ti が在ることを示している。図9には 100°C における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導度と各イオンのドーピング量との関係を示す⁶¹⁾。 Fe^{3+} より価数の大きい Ti^{4+} では、ドーピングにつれて著しい電気伝導度増加を示す。他方 Mn^{2+} では電子をトラップするので、少量の Mn^{2+} のドーピングは電気伝導度を低下させる。ドーピング量が増えると電気伝導度が上昇し始めるのは、ホールが生成($\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Mn}_{\text{Fe}} + \text{O}_0 + \text{h}$)するためとみられる。また最近では Ge^{4+} のドーピングが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導性の制御に使われている^{52), 62)}。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_3O_4 と FeO に比べると結晶の対称性が低いので、電気伝導性に顕著な異方性が観測されている^{57), 63)}。Benjellounら⁶⁴⁾は高純度の合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶が、 400°C における (001) 面内の電気伝導度が (001) 方向のそれより10倍高い異方性を持つことを報告している。また、 Ni を添加すると電気伝導度だけでなく異方性も変化するという。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 260 K でMorin転移を起こし、磁氣的構造が変化する。 Fe_3O_4 のVerway転移のようなジャンプではないが、Morin点で電気伝導度が変化する⁶⁴⁾。川井と望月⁶⁵⁾によれば、超高压下で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は金属になるとも言われており、ありふれた物質でありながら、まだまだ興味ある電氣的性質が見い出されるであろう。

Fe_2O_3 は金属になるとも言われており、ありふれた物質でありながら、まだまだ興味ある電氣的性質が見い出されるであろう。

4-4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemite)

Wagnerの提案以来、magnetiteとhematiteの両性質を持つことから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をマグヘマイトと呼ぶことが多くなった。華々しい磁氣的研究に比べると、電気伝導性の研究は極めて少ない^{(66)~(70)}。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe の不足したスピネル構造をとっている。Verwayのモデルでは、 $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]_o\text{O}_4$ と表される。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では酸素欠陥性であるが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe 欠陥を持ち、反対の欠陥状態にある。伝導型も p 型と予想されるが、微量の Fe^{2+} が存在することから、 n 型と考えられる。データ不足ではっきりしないが、室温で $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度と思われる。

図10にエピタキシャルに成長させた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の電気伝導度の温度変化を示す⁶⁷⁾。この図の縦軸は σT となっているので、 $\log \sigma T \propto 1/T$ の成立していることがわかる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様に微量含まれる Fe^{2+} 上の d 電子がスモールポーラロン熱励起ホッピングをするものと考えられる。多結晶 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結果によると、 Mn , Co および Zn をドーピングすると 400°C の電気伝導度が22倍以上増加する。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合も Fe^{3+} と異なる価数のイオンのドーピングで原子価状態が変わるらしい。しかし、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導機構については今後の進歩を待つところが多い。

4-5 FeOOH

FeOOH 類のうち $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite), $\beta\text{-FeOOH}$

図9 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導性に対するドーピング効果

図10 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気伝導度の温度変化

(akaganeite), γ -FeOOH (lepidocrocite) および δ -FeOOH が自然界で生成する。その他に高压合成されたもので、更にふたつの結晶形が知られている^{71), 72)} (最近 ϵ -FeOOH がオーストラリアで発見されたとの報告がある⁷³⁾)。 α -, β -, γ - および δ -FeOOH は鉄錆成分物質のため、鉄鋼の大気腐食機構の電子論的解明にはこれら FeOOH 類の電気伝導性が研究されねばならない。しかし十分な研究はまだなされていない。

FeOOH の場合にも通常 Fe^{2+} が微量含まれているので、 $\text{Fe}^{2+}_{99}\text{Fe}^{3+}_{1-2\delta}\text{OOH}$ のように表され、混合原子価状態にある。この δ は 0.1 % 程度なので、電気伝導度は $10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ である²³⁾。FeOOH では OH があるため、独特の酸素欠陥生成様式を持っている。FeOOH では

$$20\text{H}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}^- + \text{V}_\text{O} + 6\text{e}^-$$

によってキャリアが生ずる。 V_O は酸素欠陥である。このため脱水を起こすような温度で真空処理すると、結晶の表面部分でキャリアが急増し、電気伝導度が増大してくる。図11に非化学量論性の異なる γ -FeOOH の電気伝導度の温度変化を示す。 $\delta=2\%$ の試料についてはいろいろな周波数での電気伝導度の温度変化も示した。この図によれば、 δ が大きくなると電気伝導度が増加する。低温側で $\log \sigma \text{ vs. } 1/T$ プロットがゆるく曲がっている。また周波数が高いほど電気伝導度が大きくなり、 $\log \sigma \text{ vs. } \log f$ プロットをすると、図12のように直線関係

図11 非化学量論性の異なる γ -FeOOH の電気伝導度の温度変化

が認められた。伝導の活性化エネルギーは δ の増加につれて、0.7から0.3 eV まで減少する。以上のことから、 γ -FeOOH においても、3d 電子に由来するスモールポーラロンの熱励起ホッピングが起こっているものと考えられる³⁸⁾。

α -FeOOH および β -FeOOH も上に述べた脱水によるキャリア生成が起こり、電気伝導度が増加する。しかし、 γ -FeOOH ほどの著しい増大ではない⁷⁴⁾。なお α -, β -, γ および δ 型の結晶形による電気伝導度の差異は桁に違いがあるほどではないが、 γ -FeOOH が一番高い電気伝導性を持っている。FeOOH 類も原子価制御が可能であり、 α -FeOOH に Ti^{4+} あるいは Si^{4+} を添加すると著しい電気伝導度増加を示す。またこれら FeOOH 類が酸素³³⁾、水分子⁷⁵⁾、 SO_2 ¹⁸⁾ および一酸化窒素⁷⁷⁾ を吸着すると著しい電気伝導度変化を起こすことが知られている。

4-6 その他の鉄酸化物

ベータアルミナ型カリウムベータ酸化鉄 $\text{K}-\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は電子伝導と K^+ のイオン伝導との両方による導電性 (室温の σ : $10^{-2} \sim 1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) を示す⁷⁸⁾。ここでは詳細に触れない。

無定形含水酸化鉄あるいは水酸化鉄の電気伝導性はほとんどわかっていない。無定形含水酸化鉄の電気伝導度は FeOOH 類より 2 桁ほど大きいようである⁷⁹⁾。また無定形水酸化鉄膜の電気伝導性の研究⁸⁰⁾によれば、無定形水酸化鉄の電気伝導度は室温で $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 0.4 eV である。ただし、無定形酸化鉄状態をキャラクタライズするのが困難なので、電気伝導性の研究はまだ進展しないであろう。

図12 非化学量論性の異なる γ -FeOOH の電気伝導度の周波数依存性

5. お わ り に

鉄酸化物には金属に近い性質を示すものから、絶縁体に近い特性をもつものまで含まれ、多様な電気伝導性を持つと言える。鉄酸化物は室温付近ではバンド伝導ではなく、主としてホッピング伝導によって電荷を運ぶ。このホッピング伝導は、酸化物表面に水溶液がある時には酸化物の溶解性を支配する基本的過程の可能性はある。つまり Fe^{3+} の酸化物は不溶性であるが、バルクからのホッピング電子を受け取って表面に Fe^{2+} の水酸化物が出来ると溶解するであろう。また鉄は錆びると電気を流さないというのが常識であるが、導電的な Fe_3O_4 は言うに及ばず、 FeOOH でさえ非化学量論的になると半導体領域の電気伝導度を持つ。金属表面酸化生成物の高抵抗性は結晶間隙に由来するものと思われる。また自然条件下で単一酸化物が生ずるのは希で、混合物が生成する。従って金属表面酸化物の電気的性質を明らかにするには、各種酸化物の集合様式と電気伝導性を調べる必要がある ($\text{FeOOH}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 系でこのような観点の研究が行われている⁸¹⁾)。これら高次構造と電気伝導性との関係が理解され、また単一酸化物の電気的性質が一層明らかになってはじめて、鉄鋼の酸化機構を電子次元から論ずることができよう。

文 献

- 1) 井上勝也, 石川達雄; 表面, **16**, 129 (1978)
- 2) 化学と工業, **37**, [12] (1984)
- 3) O.V. Krylov; Catalysis by Nonmetals (1970, Academic Press, New York)
- 4) K. Hauffe; Oxidation of Metals Chap. 4 (1965, Plenum Press, New York)
- 5) 三沢俊平; 防食技術, **32**, 657 (1983)
- 6) J.T. Keiser, C.W. Brown and R.H. Heidersbach; Corros. Sci., **23**, 251 (1983)
- 7) 佐藤教男; 防食技術, **23**, 535 (1974)
- 8) G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black and M. Kuriyama; J. Electrochem. Soc., **130**, 240 (1984)
- 9) 近角聡信; 強磁性体の物理 (1970, 裳華房)
- 10) 松岡道雄; エレクトロニクス, **1980**, 47,
- 11) H. Schwarz; Werkstoffe Korros., **23**, 648 (1972)
- 12) K. Barton, D. Kuchynka, Z. Bartonova and E. Beraek; Corros. Sci., **11**, 937 (1971)
- 13) K. Kaneko and K. Inouye; *ibid.*, **27**, 639 (1981)
- 14) B.D. Cahan and C.T. Chen; J. Electrochem. Soc., **129**, 921 (1982)
- 15) A.F. Wells; Structural Inorganic Chemistry, p. 72 (1967, Third Ed., Oxford University Press, London)
- 16) L.F. Mattheiss; Phys. Rev., **134A**, 970 (1964)
- 17) D. Adler; J. Solid State Chem., **12**, 332 (1975)
- 18) J.A. Tossel, D.J. Vaughan and K.H. Johnson; Nature, **244**, 42 (1973)
- 19) N.C. Debnath and A.B. Anderson; J. Electrochem. Soc., **129**, 2169 (1982)
- 20) K.J. Gallagher and D.N. Phillips; Trans. Faraday Soc., **64**, 785 (1968)
- 21) K.J. Gallagher and D.N. Phillips; *Chimia*, **23**, 465 (1969)
- 22) L. Glasser; Chem. Rev., **75**, 21 (1975)
- 23) K. Kaneko and K. Inouye; Bull. Chem. Soc. Jap., **47**, 1139 (1974)
- 24) J. Yamashita and T. Kurosawa; J. Phys. Chem. Solids, **5**, 34 (1958)
- 25) T. Holstein; Ann. Phys., **8**, 325, 343 (1959)
- 26) A.J. Bosman and H.J. Van Daal; Adv. Phys., **19**, 1 (1970)
- 27) J. Appel; Phys. Rev., **141**, 506 (1966)
- 28) I.G. Austin and N.F. Mott; Adv. Phys., **18**, 41 (1969)
- 29) V. Capek, S. Koc and J. Zemek; J. Noncryst. Solid, **18**, 95 (1975)
- 30) M. Pollak and T.H. Geballe; Phys. Rev., **122**, 1742 (1961)
- 31) N.F. Mott and E.A. Davis; Electronic Processes in Non-crystalline Materials, p. 50 (1971, Oxford University Press, London)
- 32) A.K. Jonsher; J. Noncryst. Solid, **810**, 293 (1972)
- 33) K. Kaneko and K. Inouye; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **72**, 1258 (1976)
- 34) J. Yamashita and T. Kurosawa; J. Phys. Soc. Japan, **15**, 802 (1960)
- 35) D.S. Tannhauser; J. Phys. Chem. Solids, **23**, 25 (1962)
- 36) H.K. Bowen, D. Adler and B.H. Arker; J. Solid State Chem., **12**, 355 (1975)
- 37) A.J.M. Kuipers and V.A.M. Brabers; Phys. Rev., **20B**, 594 (1979)
- 38) E.J.W. Verway and P.W. Haayman; Physica, **8**, 979 (1941)
- 39) 可知祐次; 日本物理学会誌, **27**, 910 (1972)
- 40) N.F. Mott; Metal-Insulator Transitions (1974, Taylor & Francis Ltd., London)
- 41) R. Aragon, D.J. Buttrey, J.P. Shepherd and J.M. Honig; Phys. Rev., **31B**, 430 (1985)
- 42) D.S. Tannhauser; Phys. Kondens. Materie, **3**, 146 (1964)
- 43) I. Balberg and J.I. Pakkove; Phys. Rev. Lett., **27**, 1371 (1971)
- 44) Y. Yamada; Phil. Mag., **42**, 377 (1980)
- 45) S. Iida, K. Mizushima, M. Mizoguchi, K. Kose, K. Kato, K. Yanai, N. Goto, S. Yumoto; J. Appl. Phys., **53**, 2164 (1982)
- 46) J.R. Drabble, T.D. Whyte and R.M. Hopper; Solid State Commun., **9**, 275 (1971)
- 47) C.M. Hurd, S.P. McAlister, N. Savvides, I. Shiozaki, W.R. McKinnon and P. Strobel; J. Appl. Phys., **53**, 2161 (1982)
- 48) 金子克美; 未発表
- 49) P.A. Miles, W.B. Westphal and A. von Hippel; Rev. Mod. Phys., **29**, 279 (1957)
- 50) Y. Miyahara; J. Phys. Soc. Japan, **32**, 629 (1972)
- 51) J.P. Shepherd and J.M. Honig; Phys. Rev., **31B**, 430 (1985)
- 52) K.D. Sieber, C. Sanchez, J.E. Turner, G.A. Somorjai; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **81**, 1663 (1985)
- 53) 金子克美, 井上勝也; 日化, **1973**, 1075.
- 54) F.J. Morin; Phys. Rev., **83**, 1005 (1951)
- 55) R.F.G. Gardner, F. Sweett and D.W. Tanner; J. Phys. Chem. Solids, **24**, 1183 (1963)
- 56) D.W. Tanner, F. Sweett and R.F.G. Gardner; Brit. J.

- Appl. Phys.*, **15**, 1041 (1964)
- 57) T. Nakau; *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 727 (1960)
- 58) G.A. Acket and J. Volger; *Physica*, **32**, 1543 (1966)
- 59) P. Merchant, R. Collins, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold; *J. Solid State Chem.*, **21**, 307 (1979)
- 60) I.G. Austin; *J. Noncryst. Solid*, **2**, 474 (1970)
- 61) D. de Cogan and G.A. Loneragan; *Solid State Comm.*, **15**, 1517 (1974)
- 62) H.L. Sanchez, H. Steinfink and H.S. White; *J. Solid State Chem.*, **41**, 90 (1982)
- 63) D. Benjelloun, J.P. Bonnet, P. Dordor, J.C. Launay, M. Onillon and P. Hagenmuller; *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 721 (1984)
- 64) S.K. Patapis; *Solid State Comm.*, **52**, 925 (1984)
- 65) N. Kawai and S. Mochizuki; *Phys. Lett.*, **36 A**, 54 (1971)
- 66) H. Sachse; *Z. Phys.*, **70**, 539 (1931)
- 67) H. Takei and S. Chiba; *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1255 (1966)
- 68) A.H. Morrish; *Crystals*, **2**, 173 (1980)
- 69) A. K. Nikumbh, K.S. Rane and A. J. Mukhedkar; *J. Mater. Sci.*, **17**, 2503 (1982)
- 70) B. Gillot, R.M. Benloucif and F. Jemmali; *ibid.*, **19**, 3806 (1984)
- 71) N.A. Bendeliani, M.I. Baneeva and D.S. Poryvkin; *Geokhimiya*, **1972**, 871
- 72) J. Chenavas, J.C. Jovbert, J.J. Capponi and M. Marezio; *J. Solid State Chem.*, **6**, 1 (1973)
- 73) J. Ostwald; *Mineral. Mag.*, **49**, 139 (1985)
- 74) K. Kaneko and K. Inouye; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3689 (1976)
- 75) 石川達雄, 金子克美, 井上勝也; 第33回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, 1C03 (1980)
- 76) K. Kaneko and K. Inouye; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 315 (1979)
- 77) K. Kaneko and K. Inouye; *Polyhedron*, **3**, 223 (1984)
- 78) 高橋武彦, 桑原勝美, 加瀬雄史; 日化, **1975**, 1305
- 79) K. Inouye and K. Kaneko; Proceeding of the Fifth International Conference on Thermal Analysis, p. 251 (1977, Kagaku Gijutsu-sha)
- 80) N. Paul, M.G.K. Pillai and K.B. Joseph; *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **18**, 311 (1980)
- 81) 井上勝也, 滝洋一郎, 金子克美; 防食技術, **33**, 446 (1984)

材料テクノロジー16

ポリマー材料

瓜 生 敏 之
堀 江 一 之 著
白 石 振 作

堂山 昌男・山本 良一 編

¥ 2,400

高分子材料をシリコンウェーハー上に塗布し、光で描画するリトグラフィーあるいはプラスチック光ファイバーに象徴されるように、高分子材料は現代の情報化社会を支える重要技術となってきた。これら高分子材料の進歩、発展には目をみはるものがある。

金属表面処理の分野でも、高分子材料を活用して表面に新しい機能を付与する技術が進み、表面改質の技術もますます多様化してきている。

このような背景のもとに、材料テクノロジー〔全25巻〕中の第16巻として本著「ポリマー材料」が出版された。

本著は、前半が高分子の構造とその基本的性質、高分子の合成と加工法、後半が新しい機能性高分子の材料科学的応用という構成になっており、広範囲な領域にわたる最先端材料技術を理解しやすくまとめられた内容になっている。また本著は豊富な実例をもとに記述されており、金属表面処理に関係する研究者、技術者および学生のための参考書としておすすめしたい。

(新日本製鐵㈱ 吉田耕太郎)

東京大学出版会発行 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1,
☎03-811-8814)