

$M\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) のエピタキシャル薄膜の輸送特性Transport Properties of  $M\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) Epitaxial Films

中部大工 〇出原 聡一, 加藤 瑞季, 渡会 光貴, 二宮 善彦, 佐藤 厚, 山田 直臣

Chubu Univ. 〇T. Izuhara, M. kato, K. Watarai, Y. Ninomiya, A. Sato, N. Yamada

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【背景】我々はスピネル型  $M\text{Co}_2\text{O}_4$  の輸送特性を明らかにすることに取り組んでいる。昨年の秋季講演では、 $M = \text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) の輸送特性について報告した[1]。  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は p 型の Hopping 伝導を示す。正孔の Hopping は  $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}_{\text{Oh}}^{3+}$  または  $\text{Co}_{\text{Oh}}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}_{\text{Oh}}^{4+}$  で起こっていると考えられる。しかし、これら 2 つのどちらが支配的であるかを、明らかにすることは困難である。そこで  $M\text{Co}_2\text{O}_4$  の  $M$  を複数の価数をとらない  $\text{Zn}^{2+}$  に置き換え、正孔の Hopping サイトを八面体サイトに限定して輸送特性を調べることを試みている。本講演では結晶性の良好な  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  のエピタキシャル薄膜ができたのでその輸送特性を報告する。

【実験】スputtering法で  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  を  $\text{MgO}(100)$  上にエピタキシャル成長させた。成膜条件は  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2) [=f(\text{O}_2)] = 20\sim 80\%$ 、基板温度  $400^\circ\text{C}$ 、全圧  $0.5\text{ Pa}$  とした。薄膜の構造を X 線回折(XRD)で、正孔輸送特性を導電率( $\sigma$ )測定と Seebeck 効果測定により評価した。

【結果】Fig. 1 に示す通り(100)配向した  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  が  $\text{MgO}(100)$  上にエピタキシャル成長する。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  の RT における  $\sigma$  は  $3.0\text{ S/cm}$  であった。この値は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の  $\sigma(9.3\times 10^{-2}\text{ S/cm})$  より 2 桁近く大きい。Fig. 2 の  $\sigma T$  vs  $1/T$  プロットからは Hopping 伝導が示唆される。その活性化エネルギー( $E_h$ )は  $0.19\text{ eV}$  であった。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  のそれ( $0.22\text{ eV}$ )と同程度であるため  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は同様の伝導機構であると推察される。Seebeck 係数( $Q$ )は  $+34\text{ }\mu\text{V/K}$  であり、p 型であると確認できた。 $Q$  から Heikes の式[2]を用いてキャリア濃度、移動度を求めたところそれぞれ、 $1.22\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ 、 $1.55\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  だった。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は支配的な機構は同じだが  $\sigma$  は大きく異なっている。その起源については、当日に議論する。

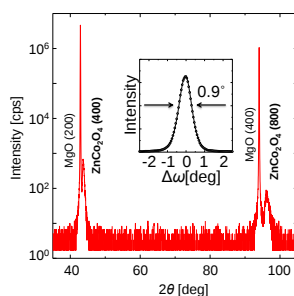


Fig. 1  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  薄膜の  $2\theta/\omega$  XRD パターン  
[挿図は  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (400) のロッギングカーブ]

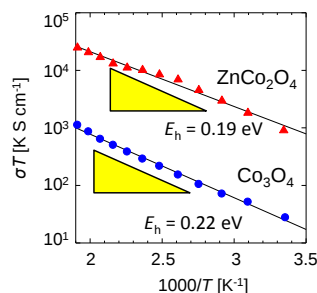


Fig. 2  $\sigma$  の温度依存性

[1] 出原聡一 他：第 73 回応用物理学会学術講演会 (松山, 2012) 14p-C9-3.

[2] R. R. Heikes and R. W. Ure: “Thermoelectricity” (Interscience, 1961)