

グラファイト・パポスタの電気的特性(Ⅱ)

体積固有抵抗の電圧依存性について

大江一行・内藤義英

計測工学教室
(1970年9月12日受理)

Electrical Properties of Graphite-Papostor(Ⅱ) On the Electric Field Dependence of Resistivity.

Kazuyuki OHE and Yoshihide NAITO.

Department of Fine Measurements.
(Received September 12, 1970)

Graphite-papostor(the mixture of graphite, paraffin and polyethylene)shows an anomalously large positive temperature coefficient of electrical resistivity between room temperature and 85°C. It has also many other interesting electrical properties, one of which being the dependence of resistivity on the applied field. The resistivity is almost constant up to a field strength of 10 V/cm, but above 10V/cm it decreases gradually with the increase of the field strength. The internal structure of graphite-papostor may be similar to that of titanate ceramics, since the observed field dependence of the resistivity of the former is analogous to that of the latter. The resistance of intergrain gaps plays the major role in the resistivity change of graphite-papostor. The field dependence of the electric current which flows through gaps is calculated, assuming that the current is mainly due to the tunneling effect. The result obtained is consistent with the experiment.

I はじめに

グラファイト・パポスタは非常に大きな正の温度係数の持つ電気抵抗素子であることはすでに述べた¹⁾。この素子の電気的な性質は数多く観測されているが、そのうちの一つに、印加電圧によって体積固有抵抗が減少する現象、つまり抵抗の電圧依存性がある。著者らはこの現象に注目し、グラファイト・パポスタの電気伝導機構に対する一つのモデルを次のように考えた。まず、電気的等価回路をグラファイト粒子、および粒子相互間の接触による抵抗と、グラファイト粒子相互間のギャップに存在するパラフィンとポリエチレンとから構成されている粒界抵抗、さらに、これらを取りまいているパラフィン・ポリエチレンの絶縁物からなりたっている抵抗の三つの抵抗が主体的なマトリックスを形成していると考えた。このとき、グラファイト・パポスタの体積固有抵抗は、主に粒界抵抗に依存し、粒子間のギャップを流れる電流はトンネル効果によると仮定して、印加電圧に対する抵抗の依存性を求めると、定性的に実験値と合致することがわかった。

このように粒界抵抗がトンネル効果に依存し、しか

も、粒界抵抗が素子全体の電気的特性の主要な役割を演じているとする考え方は、チタン酸化物のセラミック等ですでに与えられている^{2,3)}。上述のグラファイト・パポスタの等価回路はこれらの考え方に基づくものである。

II サンプルの作製と抵抗-電圧依存性の測定

グラファイト・パポスタの製法は、すでに詳しく述べた¹⁾。ここで用いたサンプルも既報のものと同じの製法によるものである。しかし、抵抗の電圧依存性を正確に求めるため、4端子法を用いたので、形状は既報の場合と異っている。

グラファイト・パポスタと比較的導電機構の似ていると思われるチタン酸化物のセラミックでは、数V/cmまでの電界強度では、2端子法で測定しても、4端子法で測定しても、電圧-電流関係は直線的で、電極と素子との接触はohmicであることが報告されている²⁾。グラファイト・パポスタでも2端子法と4端子法による測定誤差は小さくohmicであるが、電極として用いた銀ペーストの状態が悪くなっていると、サンプルと電極間の分極、整流作用等が起り得る。これらの non-ohmic な接

触による測定誤差を避けるため、本実験ではすべて4端子法を用いた。

サンプルの4端子からのリード線は細い銅線を銀ペーストの中にうめ込み、リード線が機械的なショックをう

けたときに、とれることがないように上から接着剤でモールドした。サンプルの形状は **Fig.1(a)** に示す。なお、**Fig.1(b)** には抵抗一電圧特性を観測するための測定回路を図示した。測定した電界強度は0.5V/cm~500V/cm

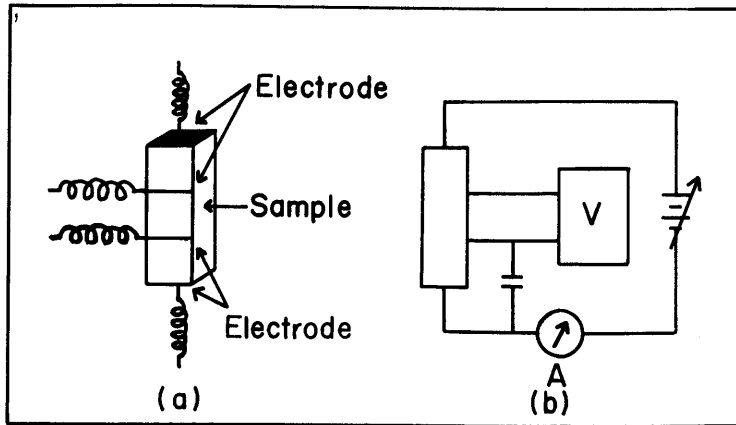


Fig. 1 (a) The shape of sample. (b) The measurement circuit.

の範囲である。印加電圧は0~1000Vの可変直流電源を用いた。サンプルの中間の2端子間の電圧を測定する電圧計はサンプルの抵抗が高いため、入力抵抗が高いことが必要である。本実験に用いた電圧計はkethley社の610C型エレクトロメータである。この電圧計の入力抵抗は 10^{14} ohm以上であるため、充分その目的を達している。電圧を測定するとき電圧計がアースから浮いて、測定誤差を生ずる可能性があるため、低電圧側にコンデンサーを入れて交流的に接地して用いた。なお、これらの測定回路は、すべて電氣的にシールドをしてある。電流計としては、電流の小さい範囲(10 μ A以下)では同じエレクトロメータを電流計として用い、比較的電流の大きい10 μ A以上の範囲ではYEW社の0.5級の電流計を用いた。

抵抗一電圧特性はかなり広い範囲にわたって測定する必要があるため、サンプルにかなりの高電圧がかかることがある。このとき、自己加熱によって抵抗が増加し測定誤差となることがある。したがって、印加する電圧はできるだけ短時間でなければならない。また、一度測定を行なったのち、充分時間をおいてから次の測定をしないと、同様な誤差を生ずることがある。

次に、サンプルの温度を変えたときの抵抗一電圧特性は上記の測定回路のうちサンプルの部分を実験室の内へ入れて測定した。

II 結果

グラファイト・パオスタの体積固有抵抗は印加電圧に

よって減少するが、10V/cm程度以下の電界強度では印加電圧による影響はほとんどなく一定の値を示した。しかし、20~30V/cm以上の電界強度では、電界が大きくなるにつれて抵抗は小さくなった。

体積固有抵抗はパラフィン・ポリエチレン・グラファイトの混合比が同一であっても、サンプルの製法によって、その値は大きく異なることが観測されているが¹⁾、抵抗の電圧依存性は**Fig.2**に示すように、抵抗値が同じぐらいのときは、サンプルの製法の違いによる影響はほとんど観測されなかった。また、グラファイト・パラフィン・ポリエチレンの混合比が変っても、その影響はほとんど現われず、抵抗値が同じぐらいなら抵抗一電圧特性も同じであった。つまり、抵抗一電圧特性は抵抗値のみに依存していることがわかった。**Fig.3**はパラフィンとポリエチレンの混合比が1:1の混合物にグラファイトを適量混合したサンプルについての結果である。また、**Fig.4**、**Fig.5**はパラフィンだけにグラファイトを混合した場合と、ポリエチレンだけにグラファイトを混合した場合の結果である。ポリエチレンとグラファイトだけの混合物の場合、抵抗値の高いサンプルでは、他の場合と多少異なる結果が得られたが、その他のサンプルについての抵抗一電圧依存性は**Fig.3**とほとんど同じ結果になった。

Fig.6は**Fig.3**で示す常温で2.85k Ω cmのサンプルについて、周囲温度を変えたときの結果である。この場合も、特に変わった結果は得られなかった。**Fig.3**~**Fig.5**と同様に、抵抗値が大きくなるにつれて電圧依存性は大

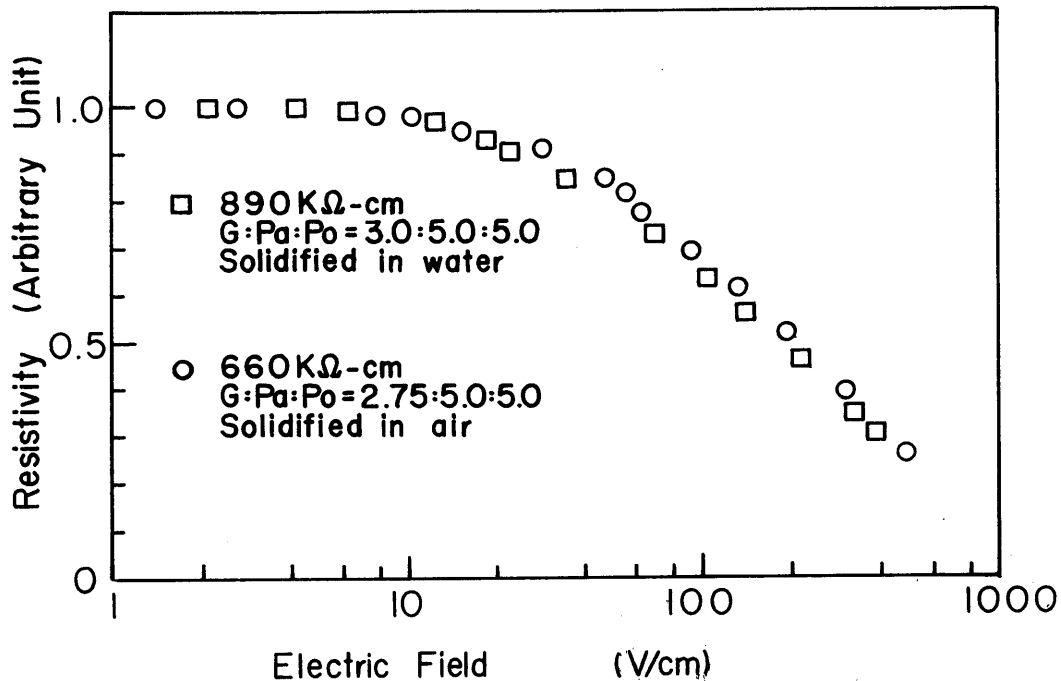


Fig. 2 The field dependence of resistivity.

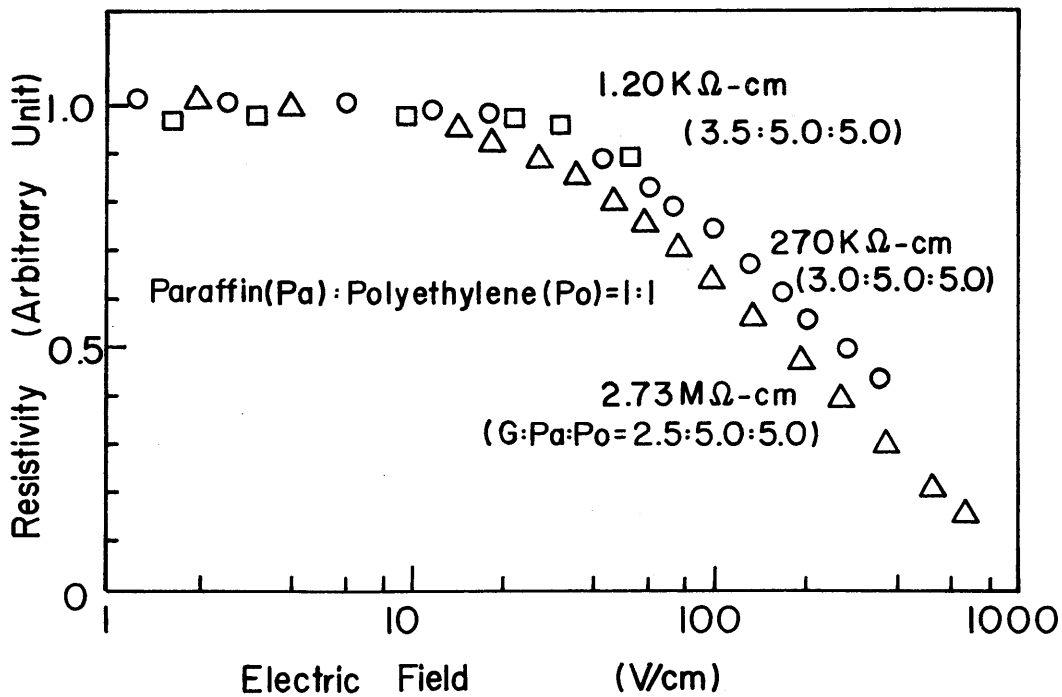


Fig. 3 The field dependence of resistivity.

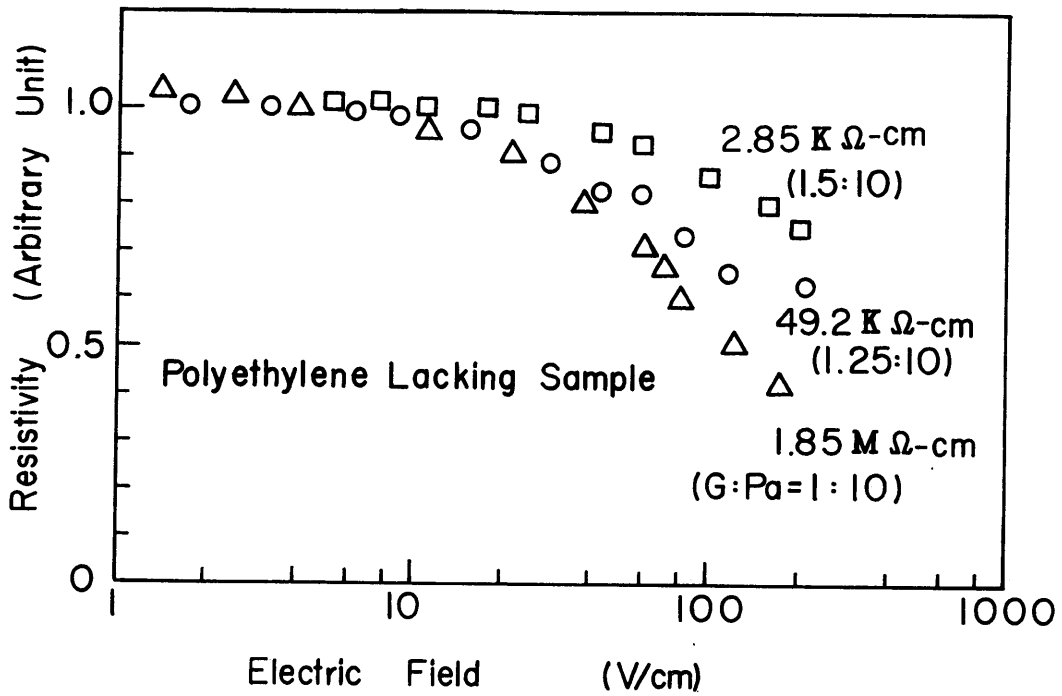


Fig. 4 The field dependence of resistivity.

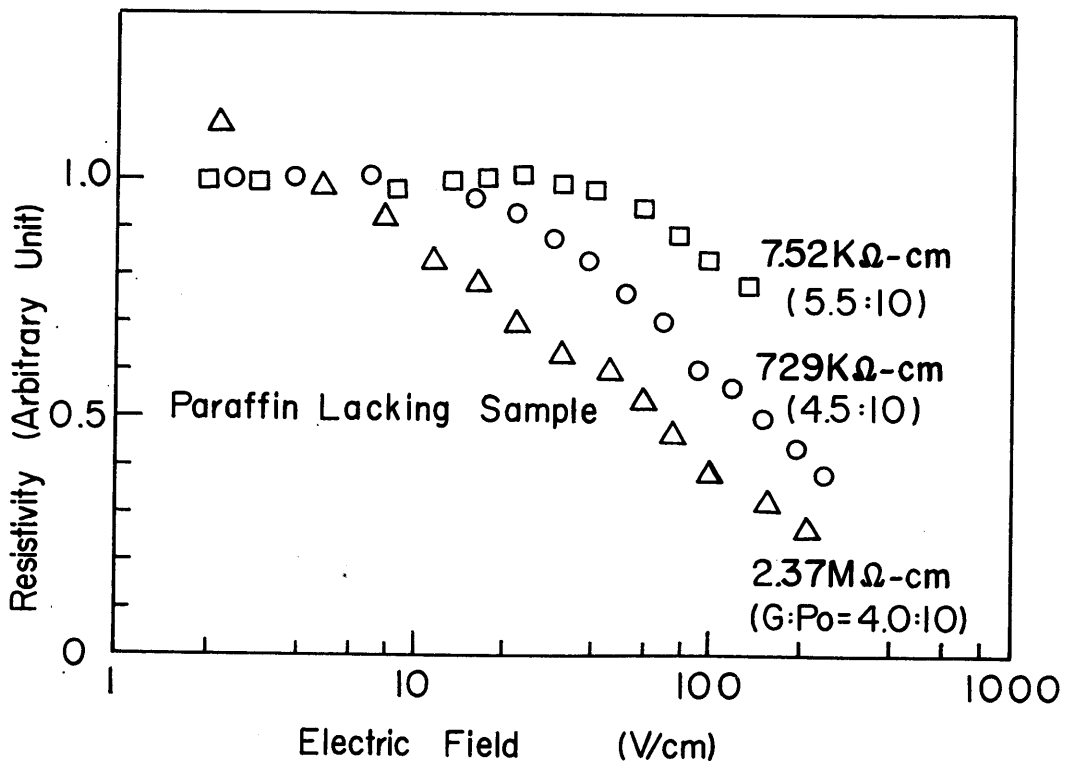


Fig. 5 The field dependence of resistivity.

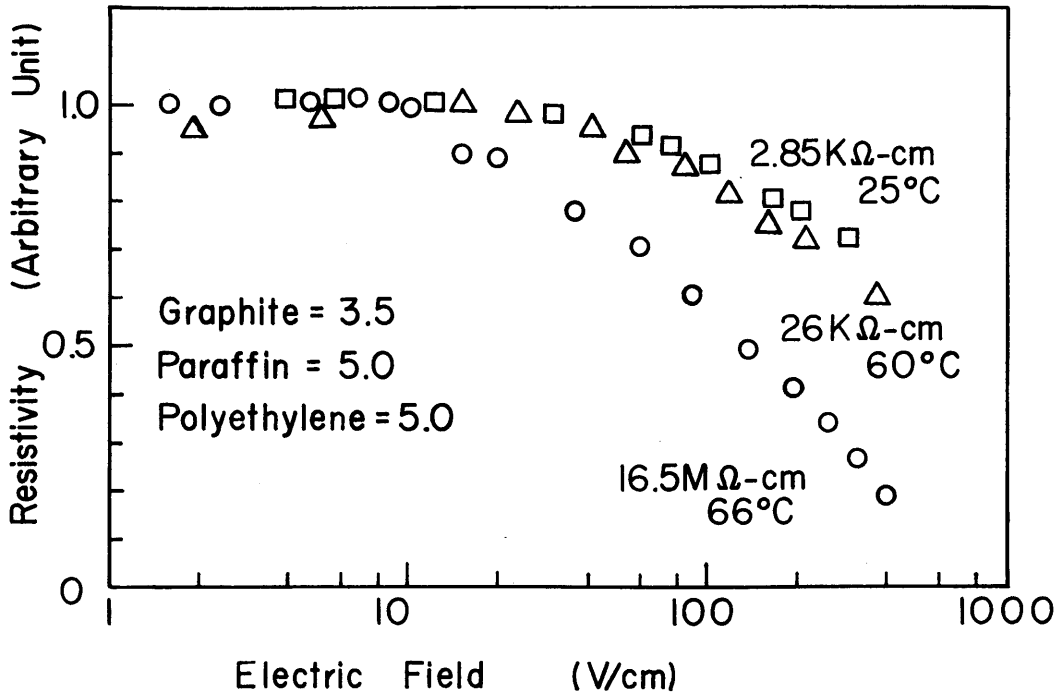


Fig. 6 The field dependence of resistivity, when varied the temperature of sample.

きくなっていることがわかった。

IV 吟味

(1) 等価回路

グラファイト・パポスタの等価回路を考えると、比較的電気的特性、および構造の類似しているチタン酸化物のセラミックのモデルを参考にすることができる。チタン酸化物のセラミックは Fig.7 に示すような等価回路であると考えられている⁴⁾。ここで、 ρ_g はチタン酸化物粒子の抵抗で、 ρ_{b2} はチタン酸化物粒子間の抵抗、 ρ_{b1} はこれらを取りまくセラミックの抵抗である。チタン酸

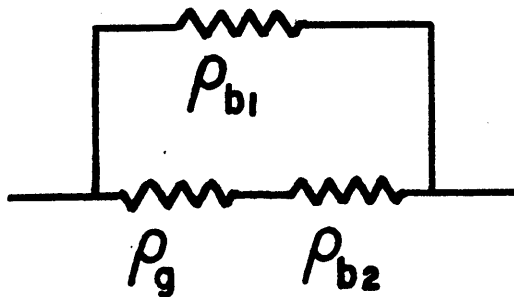


Fig. 7 The equivalent circuit of titanate ceramics. ρ_g is a grain resistance of titanate. ρ_{b2} is a resistance of grain boundary. ρ_{b1} is a resistance of ceramics.

化物のセラミックの電気抵抗の温度に対する異常性は Curie 点にあるとされているが⁵⁾、 ρ_{b2} の急激な変化とも考えられ、 ρ_{b2} を形成しているのはトンネル電流によるとして報告もある³⁾。グラファイト・パポスタでも同様な考え方をすることが可能であると思われる。また、上記と同様に、グラファイト・パポスタでも、グラファイト粒子自身の抵抗よりも、グラファイト粒子相互間に存在する粒界抵抗が主要な役割をしていると考えられる。そこで、グラファイト・パポスタの等価回路を Fig.8(a) のような立体的なマトリックスを考えた。単純化するために、各マトリックス要素 ρ が等しいと考えると、Fig.8(b) のようになる。ここで、 ρ は Fig.8(c) で示される。なお、同図の ρ_{g0} はグラファイト粒子の抵抗、 ρ_g は ρ_{g0} を P 個接触させたときの抵抗、 ρ_b は粒界抵抗である。

(2) トンネル効果

Fig.8(c) の ρ_b はトンネル電流によると仮定すると、次のようにして求めることができる。ここで、次の仮定をする。まず、 ρ_b を構成しているポテンシャル・バリアを矩形とし、この部分には、電子のトラップ、イオン電流、およびイメージ・フォースがトンネル効果によって流れる電子の数に比して無視できるとする。すると Simmons⁶⁾ 等によって、トンネル電流は次のように与えられる。

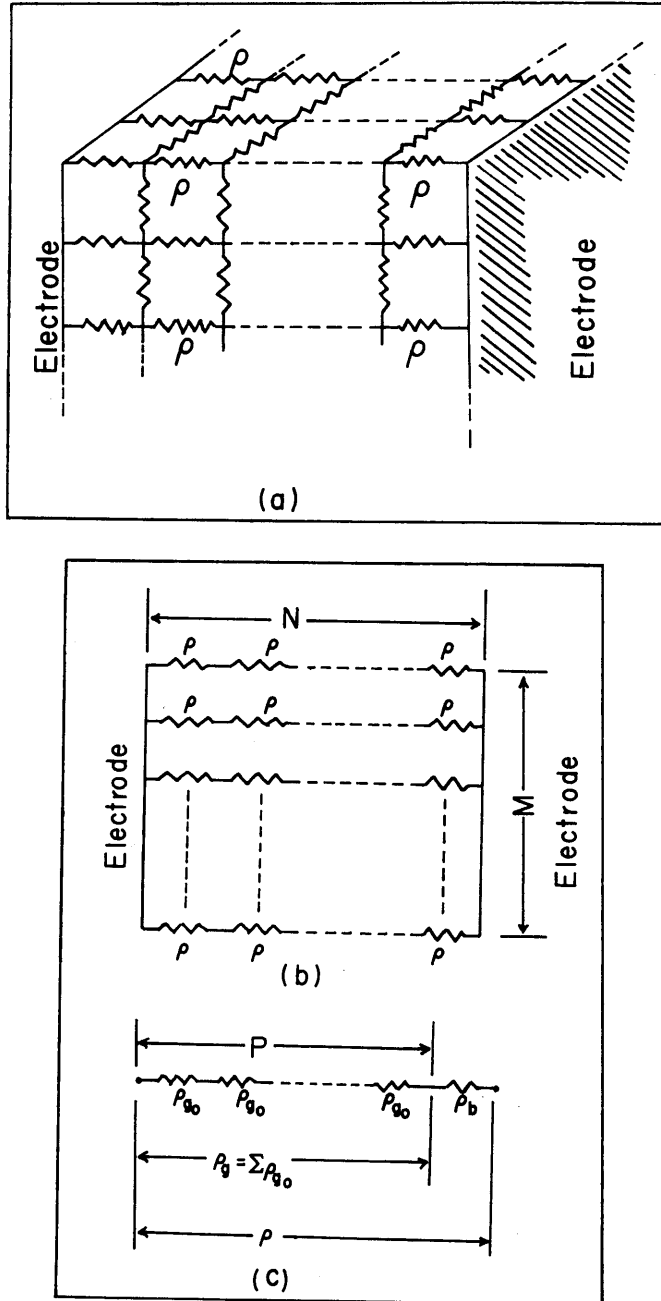


Fig. 8 The equivalent circuit of papostor. A three dimensional network circuit is shown in(a), and two dimensional network in(b). An element resistance of the network is shown in(c), where ρ_{g0} is a resistance of one graphite grain, ρ_g is the sum of P numbers of ρ_{g0} , and ρ_b is a resistance of one intergrain gap.

$$J = J_0 \{ \phi_0 \exp(-A\phi_0^{-1/2}) - (\phi_0 + eV) \times \exp[-A(\phi_0 + eV)^{1/2}] \} \dots\dots\dots(1)$$

ここで, $J_0 = e/2\pi\hbar s^2$
 $A = 4\pi s/h(2m)$
 e : 電子の電荷
 m : 電子の質量
 \hbar : プランク定数
 V : 電圧
 s : ギャップの中
 ϕ_0 : 平均のバリアの高さ

著者らの測定した比較的低い電圧範囲では, $\phi_0/e \gg V$ であるから, トンネル電流は,

$$J = \frac{e\phi_0}{\pi\hbar s^2} \exp(-\beta s) \sinh\left(\frac{\beta s e V}{4\phi_0}\right) \dots\dots\dots(2)$$

ここで, $\beta = 4\pi/h\sqrt{2m\phi_0}$
 したがって, トンネル電流による抵抗 R_t は

$$R_t = \frac{\hbar^2 s}{e^2 \sqrt{2m\phi_0}} \exp(\beta s) \frac{\left(\frac{\beta s e V}{4\phi_0}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta s e V}{4\phi_0}\right)} \dots\dots\dots(3)$$

ここで, 電圧 V は印加電圧 V_{ex} と $V_{ex} = NV$ の関係がある。抵抗が電圧に依存しない低い印加電圧の範囲では

$$\frac{\left(\frac{\beta s e V}{4\phi_0}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta s e V}{4\phi_0}\right)} = 1 \dots\dots\dots(4)$$

が成立する。この範囲で R_t は,

$$R_t = \frac{\hbar^2 s}{e^2 \sqrt{2m\phi_0}} \exp(\beta s) \dots\dots\dots(5)$$

また, 単位断面積当りの抵抗 ρ_b は

$$\rho_b = \frac{R_t}{a^2} \dots\dots\dots(6)$$

ここで, a^2 はグラファイト粒子の断面積である。このとき, 比抵抗 R は Fig.8 (b), (c) より

$$R = \frac{N}{M} \rho = \frac{N}{M} (\rho_g + \rho_b) = \frac{N}{M} \left\{ \rho_g + \frac{\hbar^2 s}{a^2 e^2 \sqrt{2m\phi_0}} \exp(\beta s) \right\} \dots\dots\dots(7)$$

(7)式の { } 中の第1項は第2項に比べて小さいので,

$$R \approx \frac{N}{M} \left\{ \frac{\hbar^2 s}{a^2 e^2 \sqrt{2m\phi_0}} \exp(\beta s) \right\} \dots\dots\dots(8)$$

次に, トンネル効果による抵抗の電圧依存性は,

$$R \propto \frac{\alpha V_{ex}}{\sinh(\alpha V_{ex})} \dots\dots\dots(9)$$

ここで, $\alpha = \frac{\beta e s}{4\phi_0 N}$

で求められる。 s と N を与えると抵抗-電圧特性が求められる。その1例を Fig.9 に示す。Fig.10 では, これと実験値を比較したものである。この結果, 電圧が高くなると実験結果と理論値とのずれが大きくなるが, これはトンネル電流の流れる電極, つまりグラファイト粒子の幾何学的形状が影響していると考えられる。Al-Al₂O₃-Al 等の薄膜に流れる電流は, トンネル電流によると考えられているが, Alの電極面が均一であると仮定し

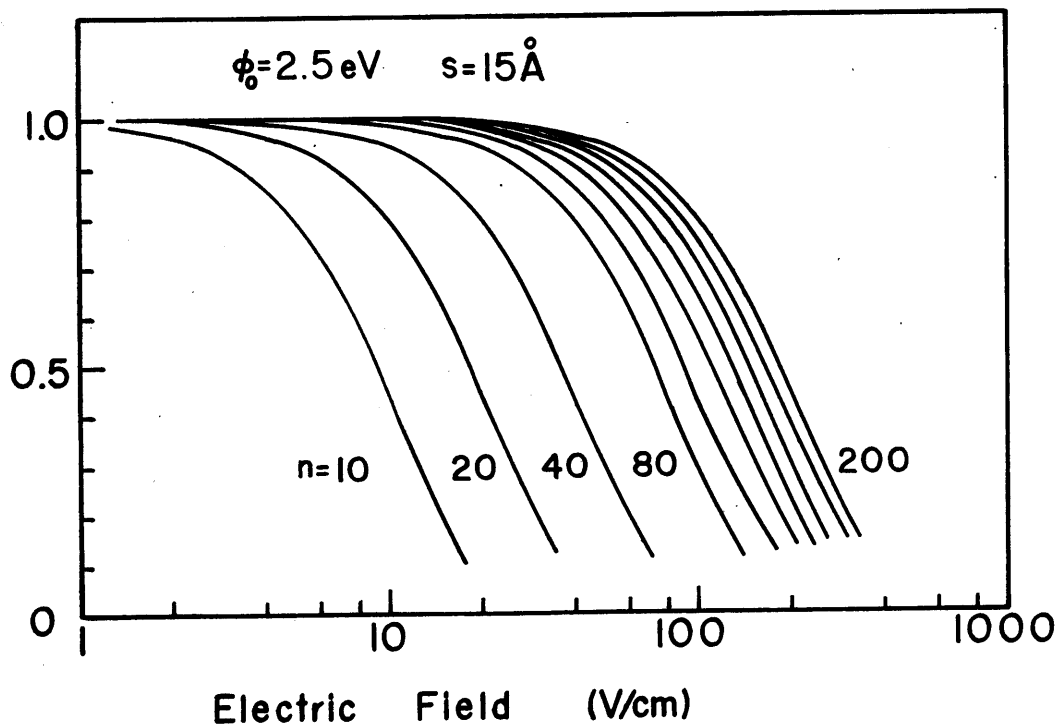


Fig. 9 The theoretical field dependence of resistivity.

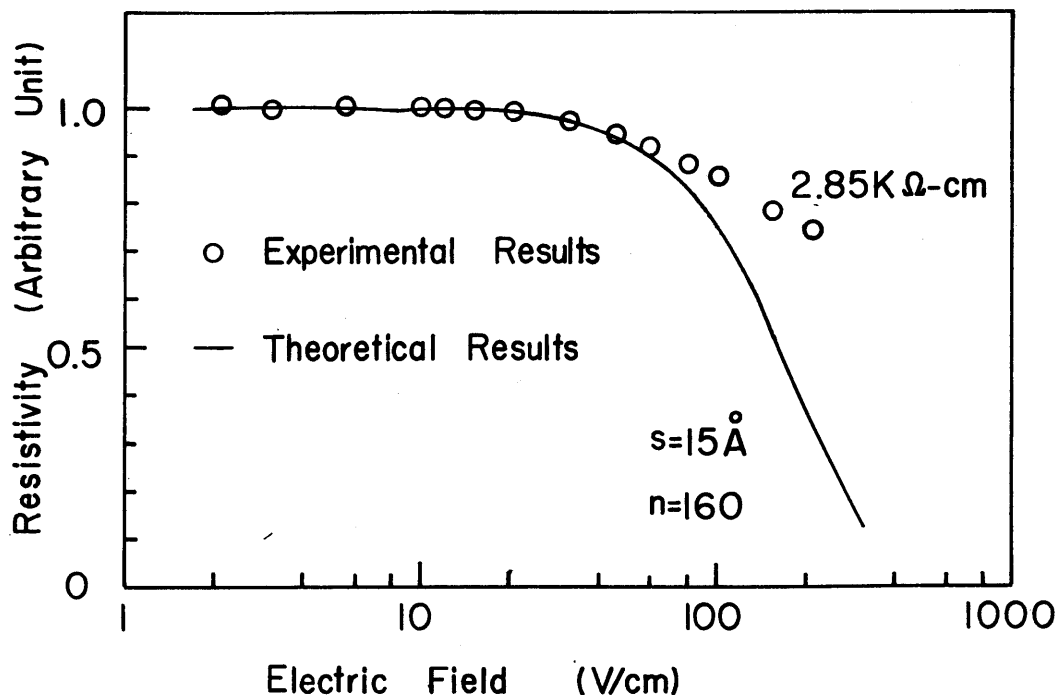


Fig.10 The comparison of field dependence with theory and experiment.

て計算すると、グラファイト・パポスタと同様に電界が高くなると実験値とのずれが大きくなる。しかし、電極面の凸凹を考慮に入れて、この補正を行なうと実験値とよく一致することが報告されている^{7,8)}。グラファイト・パポスタでもこの様な考え方を取り入れる必要があると思われる。この補正をどのように行なうかは今後の課題である。

次に、(8)式より R が数 $k\Omega\text{cm}$ のときは $N \approx 160$ 、 $s \approx 15\text{Å}$ と求めることができる。 ϕ_0 、 a^2 、 M の評価がかなり困難であるが、 ϕ_0 は $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ の薄膜のバリアの高さから類推して、 $2\sim 3\text{eV}$ とした。 a^2 は顕微鏡の観測によると径が 2μ 程度であった。これより $a^2=4 \times 10^{-8}\text{cm}^2$ とした。 M はパラフィン・ポリエチレンとグラファイトの重量比が $10:3.5$ の場合だと、体積比が $10:1$ 程度である。したがって、 $M=2.5 \times 10^6/\text{cm}^2$ とした。しかし、グラファイト粒子は 2μ の立方体と考えたが、実際には、このように近似してよいかどうか多少問題である。また、グラファイト粒子の結晶は、その外側にルーズな結晶群をもち、この部分がかなり大きく、電気的な伝導にも寄与することが報告されており⁹⁾、このため a^2 の有効断面積はもっと大きいかも知れない。

V むすび

グラファイト・パポスタの抵抗-電圧依存性は抵抗値

によってほぼ決まっており、グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの混合化にはほとんど影響されないことがわかった。また、サンプルの製法の違いによる影響もほとんど観測されなかった。さらに、抵抗-電圧特性はトンネル効果によって定性的な説明ができた。しかし、 ϕ_0 、 M 、 a^2 等の評価が困難であるため、定量的に取扱えるまでにはいっていない。

終りに、本研究にあたり、多大の援助をしていただいた河村史郎、水野千昭、中島耕二の諸氏、および図面等Dataの整理に協力された新田照久氏に謝意を現わす。

参 考 文 献

- 1) 大江, 内藤; 名工大学報 **21**(1969), 159
- 2) V. J. Jennery, *et al.*; J. Am. Ceram. Soc. **44**(1961), 187
- 3) G. Goodman; J. Am. Ceram. Soc. **46**(1963), 48
- 4) W. J. Peria, *et al.*; J. Am. Ceram. Soc. **44**(1961), 249
- 5) 例えば, W. J. Merg; Phys. Rev. **76**(1949), 1221
- 6) J. G. Simmons; J. Appl. Phys. **34**(1963), 1993
- 7) Z. Hurych; Solid-State Electronics **13**(1970), 683
- 8) C. K. Chow; J. Appl. Phys. **34**(1963), 2599
- 9) C. J. Christen, *et al.*; Bell. Syst. Tech. J. **15**(1936), 197