

Title	Du Semiconducteur à Valences Contrôlées en tant que Thermistor
Sub Title	
Author	吉岡, 哲夫(Yoshioka, Tetsuo)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1958
Jtitle	Proceedings of the Fujihara Memorial Faculty of Engineering Keio University Vol.11, No.43 (1958.) ,p.87(1)- 93(7)
JaLC DOI	
Abstract	As a thermistor, the characteristics of controlled-valency semiconductor are mainly decided by sintering temperature and proportion of a mixture. In case of a mixture of "Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ " the results obtained are as indicated hereinafter.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00110043-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

“Du Semiconducteur à Valences Contrôlées en tant que Thermistor”

(Received Sept. 12, 1959)

Tetsuo YOSHIOKA*

Abstract

As a thermistor, the characteristics of controlled-valency semiconductor are mainly decided by sintering temperature and proportion of a mixture.

In case of a mixture of “ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ ” the results obtained are as indicated hereinafter.

I. Préface

Les deux personnes qui ont inventé en 1936 le thermistor par l'application du principe de dilution sur les cristaux Fe_3O_4 , sont de Boer et Verwey qui ont publié leur thèse en France.

Parmi les combinaisons non-stoechiométriques, il y a deux types : le type Frankel et le type Shockty, mais ceux-ci ne produisant que très difficilement une résistance possédant un caractère reproductif ne sont pas appropriés comme semiconducteur en tant que thermistor.

En 1950, E. J. W. Verwey, P. W. Haiiman, F. C. Romijin et G. W. van Oosterhout¹⁾ ont publié le semiconducteur à valences contrôlées. Ce semiconducteur, si on veut en expliquer la structure, est formé de cristaux possédant un pouvoir conductible entre les ions des valences et les ions originels des cristaux-mères dont une partie a été transformée par la fusion de ces cristaux-mères et des ions différents des valences.

Les caractéristiques de ce semiconducteur, en tant que thermistor, c'est-à-dire les caractéristiques des régions du semiconducteur intrinsèque sont influencées par plusieurs facteurs,²⁾ à savoir :

- 1) la nature de l'oxyde métallique qui forme les cristaux-mères,

* 吉岡哲夫 Assistant à la Faculté des Sciences Techniques de l'Université de Keio

1) Philips Research Report – E. J. W. Verwey, P. W. Haiiman, F. C. Romijin et G. W. van Oosterhout, 5 173–187, (1950).

2) Le thermistor et ses applications par Yokichi Kano.

- 2) la nature de l'oxyde métallique qui, avec des valences différentes, est utilisé à la fusion de ces cristaux-mères,
- 3) proportion du mélange de 1) et 2),
- 4) température de la concrétion,
- 5) condition environnant la concrétion, etc

A la suite de divers travaux pratiques que j'ai effectués, j'ai publié très récemment le résultat obtenu par la fusion du Fe_2O_3 et du MnO_2 .

II. Explications sur l'Obtention du Semiconducteur par des Valences Contrôlées

Parmi les éléments, les éléments transitionnels sont ceux qui possèdent des électrons sur la couche d'électrons extérieure avant remplissage de la couche intérieure.

Normalement, seuls les électrons de la couche extérieure travaillent comme des valences. Cependant, en raison de la proximité de l'énergie entre les deux couches extérieure et intérieure, un électron à l'intérieur peut également travailler comme une valence, influencé par l'environnement.³⁾

Le semiconducteur à valences contrôlées est celui qui utilise les éléments des valences facilement changeables. Si dans un même cristal, seule une partie change ses valences, il en résulte un état de cohabitation d'atomes identiques mais de valences différentes, auquel cas il est naturel qu'il y ait des livraisons d'électrons entre les deux.²⁾

Si en tant que semiconducteur, on veut décider entre les types n et p, celui-ci appartient au type n.

La raison pour laquelle des transformations de valences sont possibles, est que quand on fusionne des cristaux-mères avec de l'oxyde métallique différent, on conjecture que les points des réseaux des cristaux-mères sont déplacés par les autres ions d'atomes métalliques. Etant donné qu'à l'origine on fusionne des ions d'atomes à valences différentes aux cristaux-mères, le champ électrique des points des réseaux déplacés n'est plus neutre. Pour le rendre à l'état neutre originel: les cristaux-mères étant composés d'ions d'atomes dont les valences sont facilement variables, on obtient sans difficulté un champ neutre après changement des valences des cristaux-mères.^{1), 2)}

Après ce déplacement des valences, ce semiconducteur devient un type n, qui, chauffé, devient un semiconducteur intrinsèque.

III. Au Cas où l'On Additionne MnO_2 et Fe_2O_3

1) But

L'entrée en fusion de Fe_2O_3 avec MnO_2 signifie la transposition de ions Mn^{4+} par

3) Physico-chimie inorganique, par Toshizo Sentani.

le déplacement des points des réseaux des ions Fe^{3+} de cristaux Fe_2O_3 du type Spinelle.

Le résultat en est l'augmentation d'une valence et la perte de neutralité du champ électrique environnant le réseau du cristal.

Dans l'atome Fe, l'énergie de la couche d'électrons de 4s et de 3d étant très rapprochée,³⁾ l'électron qui travaillait comme 3ème valence du ion Fe^{3+} sur la couche du 3d ne travaille plus comme valence, pour rendre de nouveau neutre le champ électrique environnant.

Des ions Fe^{3+} déplacés par des ions Mn^{4+} deviennent des ions Fe^{2+} . Un pouvoir conducteur est causé par la livraison des électrons entre ces deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Si on lui donne une énergie thermique, l'agitation des électrons s'active et le pouvoir conducteur augmente.

Dans le semiconducteur intrinsèque, suivant le résultat de la statistique mécanique, le pouvoir conducteur est exposé comme suit⁴⁾ :

$$i = A \exp(-\Delta\varepsilon/2kT)$$

Dans le thermistor, on donne une constante B :

$$B = \Delta\varepsilon/2k$$

soit :

$\Delta\varepsilon$: la largeur de l'énergie du ruban interdit parmi les rubans conducteurs et les rubans pleins, et exprimée en électron-volt/mol.

k : constante de Boltzmann (1.3804×10^{-23} Joule/°K)

T : température absolue

i : pouvoir conducteur du semiconducteur intrinsèque

Si on veut l'exprimer comme une résistance :

$$R = R_0 \exp B (1/T - 1/T_0)$$

R : résistance à la température $T^\circ\text{K}$

R_0 : résistance à la température $T_0^\circ\text{K}$

B est exprimé pratiquement : (°K)

$$B = 2.303 (\log R - \log R_0) / (1/T - 1/T_0)$$

En tant que thermistor, quand on dit R_0 et B , plus les données B sont hautes dans les résistances à la température environnante entre quelques Kilo ohm et 50 ohm, mieux cela vaut.

Le problème qui se pose donc pour l'obtention d'un thermistor propre aux conditions mentionnées ci-dessus, est la proportion du mélange Fe_2O_3 avec MnO_2 , et la température de fusion.

Le but de mes expérimentations est la détermination de la proportion du mélange et également la détermination de la température de fusion.

2) Méthodes Expérimentales

Mélange de MnO_2 et de Fe_2O_3 (proportions : 0-100%). Première cuisson à 600°C

4) Solide électrotechnique par Kenichi Takeuchi.

ou à 800°C., non pas pour la fusion mais dans le but d'exclure les impuretés.

A cette poudre, est ajoutée la paraffine liquide. On moule en pressant par 10 kg/cm² en forme de disque, et fusionne pendant 3 heures à une température de 1000°C ou 1100°C ou 1200°C. A la surface on verse une combinaison d'argent liquide et on chauffe à 200°C, on soude des lignes de conducteur à l'argent fixé et on mesure la résistance suivant le pont de Wheatstone.

Les fusions sont toujours faites à l'air.

3) Résultats

Les courbes ci-après résument les résultats obtenus. Le diamètre du disque : 8.0 mm L'épaisseur : 1.2 mm La résistance R : sur la base d'une température de 40°C La constante B est calculée suivant R_0 à 40°C, R à 100°C, T_0 : 313°K, T : 373°K.

Dans la Fig. 1, les données R_0 40°C sont très diverses, et les données B sont également variées par suite de l'augmentation du Fe₂O₃. Ceci résulte du fait qu'à 1000°C la concrétion n'est pas parfaite et du fait qu'il y a des écarts dans le corps en fusion.

Dans la Fig. 2, des R_0 40°C divers apparaissent mais moins visibles que dans la Figure 1.

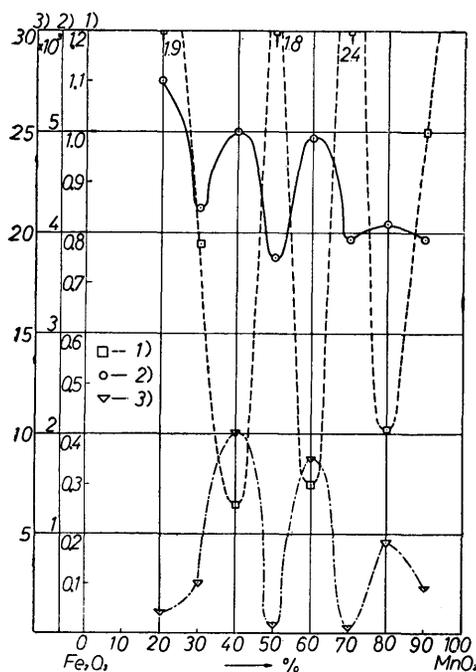


Fig. 1. cuit à 600°C fusionné à 1000°C

1) R_0 à 40°C (M ohm)

2) B (°K) $\frac{R_0 313^\circ\text{K}}{R 373^\circ\text{K}}$ 3) $\frac{B}{R_0}$ (10^{-3})

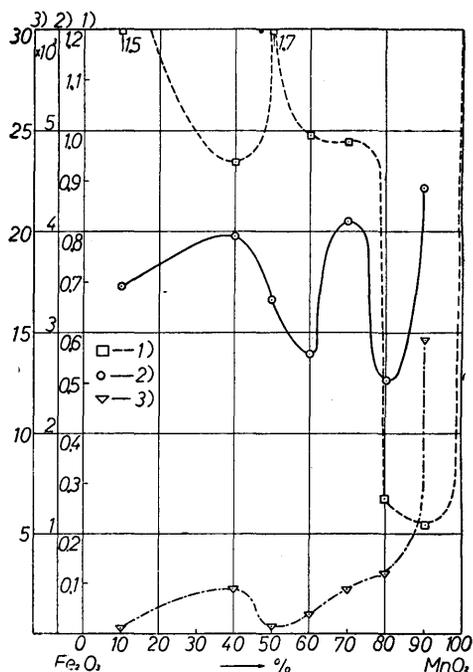


Fig. 2. cuit à 800°C fusionné à 1000°C

1) R_0 à 40°C (M ohm)

2) B (°K) $\frac{R_0 313^\circ\text{K}}{R 373^\circ\text{K}}$ 3) $\frac{B}{R_0}$ (10^{-3})

En cas de cuisson à 800°C — cf Fig. 2, 4, et 6 — les résistances à la proportion: Fe₂O₃ (90%) et MnO₂ (10%) ont une tendance à la baisse. Cette tendance n'apparaît pas dans les données de cuisson à 600°C. Quand la cuisson est faite à 800°C elle apparaît on peut conjecturer que c'est causé par le petit change du Fe₂O₃ ou MnO₂.

Dans la Fig. 3, les données R₀ sont dans la limite de 280 K ohm à 800 K ohm, et les données B sont de 4500°K à 5200°K. Quand la proportion est Fe₂O₃ (60%) et MnO₂ (40%), la résistance est la plus basse, 280 K ohm. et les B sont plus hautes 5000°K, au cas où la cuisson est faite à 600°C et la fusion à 1100°C.

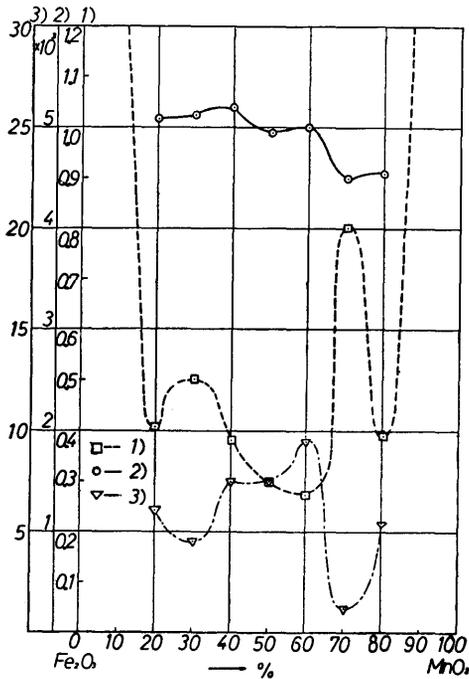


Fig. 3. cuit à 600°C fusionné à 1100°C

- 1) R₀ à 40°C (M ohm)
- 2) B (°K) $\frac{R_0 \text{ 313°K}}{R \text{ 373°K}}$
- 3) $\frac{B}{R_0}$ (10⁻³)

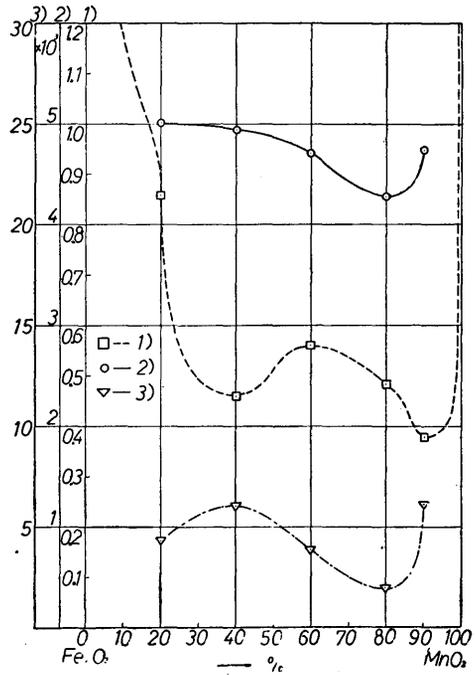


Fig. 4. cuit à 800°C fusionné à 1100°C

- 1) R₀ à 40°C (M ohm)
- 2) B (°K) $\frac{R_0 \text{ 313°K}}{R \text{ 373°K}}$
- 3) $\frac{B}{R_0}$ (10⁻³)

Dans la Fig. 4, cuisson à 800°C, fusion à 1100°C, la bonne condition est la suivante : Fe₂O₃ (40%) et MnO₂ (60%) — R₀ 450 K ohm, B : 4900°K

Dans la Fig. 5, cuisson à 600°C, fusion à 1200°C, quand la proportion est de Fe₂O₃ (30%) et MnO₂ (70%), la bonne condition est : R₀ : 200 K ohm et B : 5100°K.

Dans la Fig. 6, cuisson à 800°C et fusion à 1200°C, la bonne proportion est : Fe₂O₃ (40%) et MnO₂ (60%) : R₀ 180 K ohm et B : 4900°K.

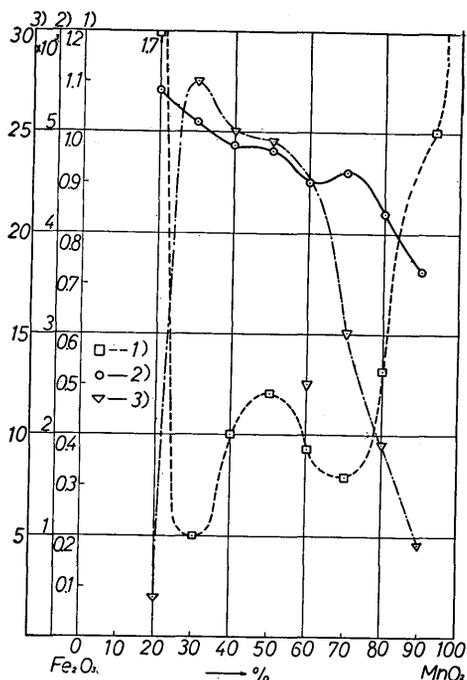


Fig. 5. cuit à 600°C fusionné à 1200°C

- 1) R_0 à 40°C (M ohm)
- 2) B (°K) $\frac{R_0}{R} \frac{313^\circ\text{K}}{373^\circ\text{K}}$
- 3) $\frac{B}{R_0}$ (10^{-3})

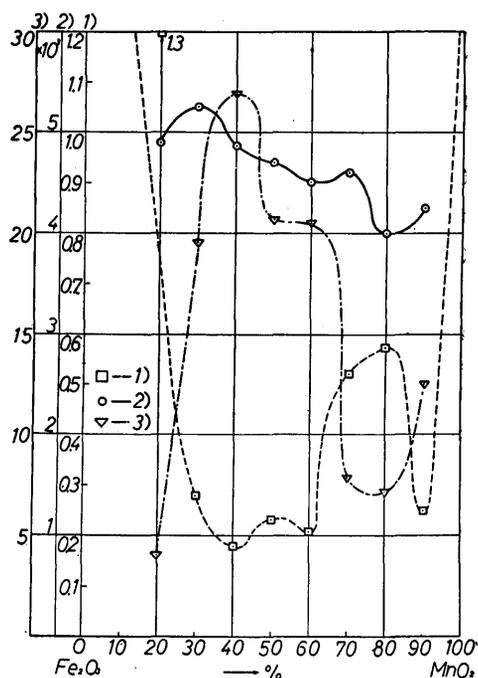


Fig. 6. cuit à 800°C fusionné à 1200°C

- 1) R_0 à 40°C (M ohm)
- 2) B (°K) $\frac{R_0}{R} \frac{313^\circ\text{K}}{373^\circ\text{K}}$
- 3) $\frac{B}{R_0}$ (10^{-3})

Dans tous les cas, avec une proportion de Fe_2O_3 (100%) MnO_2 (0%) et Fe_2O_3 (0%) MnO_2 (100%), la résistance est trop haute et impossible à mesurer.

Parmi toutes les conditions énumérées plus haut, deux peuvent être retenues comme étant appropriées: l'une étant cuisson à 600°C et fusion à 1200°C avec une proportion de Fe_2O_3 (30%) et MnO_2 (70%), et l'autre étant cuisson à 800°C et fusion à 1200°C avec une proportion de Fe_2O_3 (40%) et MnO_2 (60%).

D'autre part, en ce qui concerne les rayons des ions, suivant M. Wyckoff, le rayon du ion Fe^{3+} est 0.67 Å^{5), 6)} et celui de Mn^{4+} est 0.52 Å et la différence est 0.15 Å. Ici, c'est pourquoi j'ai choisi à la première fois Mn^{4+} pour Fe^{3+} à cause de la moindre différence du rayon du ion.

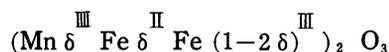
5) Manuel d'électrochimie de la Société d'Electrochimie japonaise.

6) Manuel de physique et de chimie par Torahiko Terada, Yuji Shibata et Takematsu Okada.

IV. Conclusion

Jusqu'à présent, on pensait que la conductibilité obtenue par la fusion de Fe_2O_3 et MnO_2 était causée par le remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Fe^{2+} , les premiers étant déplacés par l'ensemble des ions Mn^{4+} . Cependant, il est possible que les ions Mn^{4+} déplacés deviennent eux-mêmes des ions Mn^{3+} .

Si on suppose qu'il n'y a pas de transition de Mn^{4+} à Mn^{3+} , l'équation de la structure du corps en fusion est conjecturée comme suit (étant entendu que la proportion de Mn^{4+} requise est indiqué par δ) :

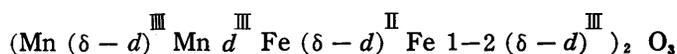


et la meilleure condition est indiquée comme suit :

$\delta = 0.3$ en cas de cuisson à 800°C . et fusion à 1200°C .

$\delta = 0.35$ en cas de cuisson à 600°C . et fusion à 1200°C .

Mais si quelques ions de Mn^{4+} se transforment en Mn^{3+} et si ceux-ci sont indiqués comme d , il faut refaire l'équation de la structure comme suit :



C'est-à-dire que les Mn^{4+} qui se sont transformés en Mn^{3+} ne participent pas à la transformation des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} .