半導體 NiO の導電性に及ぼす酸素壓の影響*

竹 内 榮** 井 垣 謙 三**

S. Takeuchi and K. Igaki: Effects of the Oxygen Pressure on the Electrical Conductivity of Semi-Conductor, NiO.

In the various oxygen pressures, we investigated the temperature dependency of the electrical conductivity (σ) of NiO. It changes from the form $A \exp(-E/kT)$ to $A' \exp(-E/2kT)$ with the increase of oxygen pressure ($P: 10^{-3} \sim 760 \text{ mmHg}$). From this change we can determine the unique value of the activation energy E . $E=1.25 \text{ eV}$. The dependency upon the oxygen pressure at a definite temperature can be expressed generally, by the formula, $\sigma \propto P^{\frac{1}{x}}$. If we assume, as usual, that when the oxygen pressure increases, the nickel ions move towards the surface to react with oxygen and extend the lattice of NiO, leaving vacant lattice points on the nickel lattice of NiO, and that such vacant lattice points form the impurity levels, then we can obtain the relation $\sigma \propto P^{\frac{1}{x}}$. Experimental value of x is 3.7 at 1000° , almost in accord with the above-mentioned result. But at lower temperatures we gain the smaller value of x , until finally it reaches to the relation $\sigma \propto P$. And with such assumption, we cannot explain the change of the temperature dependence of the conductivity in the different oxygen pressures.

So, we assume that the nickel ions which left the normal lattice points, partially extend the lattice NiO at the surface, and partially occupies the interstitial positions. Then, the number of the vacant lattice points (N_h) is proportional to $\sqrt{P}$, and the number of the interstitial nickel ions (N_i) is inversely proportional to $\sqrt{P}$.

So the number of electrons at the impurity levels, and of positive holes in the full band varies depending upon the oxygen pressure. Using these relations, we can derive the theory which may account for the experimental data.

From our data, we get a constant $\delta = N_i/n \approx 2 \times 10^{-3}$ at 1000° , $P=760 \text{ mmHg}$, in which n denotes the number of free positive holes. This value of δ is very small, nevertheless the effect of this small value is very serious.

(Received April 28, 1949)

I. 緒 言

第一ニッケルイオンの電子状態は3-d殻が完全には満た

されていないから、NiOに対して金属的導電性を期待する向きもあるが、実験的には酸化型半導体なることが確かめられており、周囲の酸素分壓の増加に伴いその導電性が良く

** 東北大学金属材料研究所

* 昭和22年11月、23年4月本會講演會に発表

なることが認められている⁽¹⁾⁽²⁾。このような酸化型半導體の導電性を支配するものは、金属イオン部分格子に生ずる空格子点であり、これが不純物準位を與え、この準位への充ちた帯より電子が勵起されて來て、充ちた帯の中に生じた“正の孔”が導電性に寄與するとされている。従つて周囲の酸素分壓の増加と共に空格子点の數が増し、その結果電気導電性が上昇するのは容易に理解できる。酸化物中における空格子点、格子間イオン、電子などの舉動はこのように酸化物の電氣的性質を支配するが又同時に酸化の進行とも密接な關連を持つ。著者等は酸化進行の過程の追究と同時に酸化物中におけるこれらの因子の舉動を系統的にたどることにした。今ここに報告するのはその一部分であつて諸種の酸素分壓の下における NiO の導電性と温度との關係である。從來半導體について行われている實驗の大部分は半導體の本性である構造感受性の爲に測定の見現性に乏しく、試料の純度、處理の履歴等により大きく支配されている。我々は單一の試料について各種の酸素壓の下における變化を追究し、充分に再現可能な結果を得ることが出來た。

II. 試料及び實驗方法

最純電解ニッケル(99.96%)を用い粉末冶金により製造せるニッケル線を徑0.5mm迄、線引、焼鈍せる後、1回の壓延によつて斷面積、 $0.05 \times 1.1 \text{ mm}^2$ のリボンとなし、これに點熔接器にて4本の白金の導線を熔接した。これを石英の電気爐に挿入し、水素氣流中で 1000° 、4時間加熱して點熔接の際に接點近傍に生じた酸化膜を還元する。一旦完全に眞空に引きたる後空氣を入れ、氣壓下 1000° にて酸化を進行させた。酸化完了には52時間を要した。得たる酸化物は、同一條件の下で酸化させた別の試料の重量變化より整數比組成 NiO よりの偏差は極く僅かであつてmol比にしてその偏差は0.3%以下なることが知られた。なおこの酸化物は如何なる酸素壓の下で平衡させるかにより多少色に濃度の差を生ずるが濃ね帯緑灰色を呈し、且つ緻密であり機械的にも充分に堅牢であつた。電気導電度の測定法を Fig. 1 に示す。壓金属と半導體との間の接觸點に存在する

Fig. 1 Circuit for Measurement.

大なる接觸抵抗による誤差を避けるために試料の一部間の電壓降下をポテンシオメーターを以つて測定したのである。なお當初マイクロアンメーターを入手出来なかつた間は、回路と直列に $10 \text{ K}\Omega$ の標準抵抗を入れこれ

にかかる電壓をポテンシオメーターで讀んで電流を求める方法をとつた。所定の酸素分壓の下で 1000° に10時間以上保持して、充分平衡に達せしめた後、加熱電流を切り壓を一定に保ちながら爐中冷却し、その降温に際し 100° 乃至 50° 置きに測定を行い又同様の測定を昇温の際にも實施した。 1000° と 600° との間に約2時間を要する程度で昇降温せしめたが昇降温に際して同一の値を得た。試料に通ずる電流の方向を逆轉しても殆んど變化なく、爐中の温度勾配等による熱起電力の影響は無視できる程度の大いさなることが知られる。

III. 測定結果

所定の酸素分壓の下での電気導電度 σ と絶対温度 T との關係は一般の半導體において認められる如く

$$\sigma = Ae^{-\alpha E/kT} \dots \dots \dots (1)$$

なる關係式で表わされる。ここに k は Boltzman 常數、 A は酸素分壓に依存して變化する常數である。 E は傳導に與る“正の孔”を作る爲の活性化エネルギーであり、“正の孔”の數と不純物準位の數との相對的な關係より α は1と $1/2$ との間の値をとる⁽³⁾⁽⁴⁾。従つて $\log \sigma$ を $1/T$ に對してとる時何れも直線と與え、その傾斜より αE が求められる。

Fig. 2 に $\log \sigma$ と $1/T$ との關係を示す。(1)の直線則が適

Fig. 2 Relation between $\log \sigma$ and $1/T$.

合する温度範圍は 1000° で平衡せしめる酸素分壓によつて大きく變化しその酸素分壓が大なる程従つてその電気導電度が大なる程低い温度迄(1)の關係式が成立する。その最低温度と 1000° で平衡せしめた酸素分壓との關係を Fig. 3 に示す。この温度より下では、 $10^{-2} \mu\text{A}$ の桁の電流しか流れず測定が相當困難になりその精度も大いに落ちるから、定性的なことしかいえないが別の傾斜をもつ直線と現わさ

(1) H. H. V. Baumbach, C. Wagner, Z. Phys. Chem., **24** (1943), 59.

(2) J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc., **49** (extrapart) (1937), 59.

(3) B. R. A. Nijboer, Proc. Phys. Soc., **51** (1939), 575.

(4) N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, (1940), Chap. V.

れる模様は全然なく ZnO や Cu_2O に関しての最近の詳細な研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾において認められているのと類似の現象を呈し、温度が低くなるに従つて電気伝導度は一度増大して極大値

Fig. 3 Oxygen pressure versus the lowest temperature t_c ($^{\circ}\text{C}$), for above which the formula (1) is valid.

に達した後再び緩慢な減少をたどっている。かくの如く酸化型の半導体にも又還元型の半導体においても類似の現象が認められるのは注目に値しこの程度で低温における電子の易動度、平均自由行程等の急激な変化が重複して、かゝる様相を呈するのであらうが⁽⁶⁾⁽⁶⁾詳細な説明を NiO に對してなすことは困難である。

次に Fig. 4 に平衡せしめた酸素分壓と各温度における電気伝導度との関係を示す。この関係は C. Wagner⁽⁴⁾等

Fig. 4 Relation between $\log \sigma$ and $\log P$.

が與えている結果とは相當な差を示している。即ち彼等は 800°, 900°, 1000°において常に酸素分壓の略々 1/4 乗に比例するとなしているが圖に示される如く低温側に移るに伴いそのような指數關係からの偏差が認められ更に又同時にその指數が増大する傾向にあり、500°附近では單に酸素分

壓に比例する程度に急増大している。こゝで特に注目される點は Fig. 2 の $\log \sigma$ と $1/T$ との間の直線關係において平衡酸素分壓の増加に應じてその傾斜が次第に緩やかになっていることである。Nijboer の理論⁽³⁾によれば、單一の不純物準位のみを考える場合高温側では (1) 式の中に示される α は常に 1/2 であり、低温側に移つて不純物準位に電子が凍結せられたる時 α が 1 になるとなしている。即ち $1/T$ に對して $\log \sigma$ の點をとる時はある温度を境界として高温側の緩やかな傾斜をもつ直線と低温側におけるその倍の急な傾斜をもつ直線とからなるとはしているが我々の得た結果はこれとは異り α が 1 と 1/2 との間の種々の値をとる色々の傾きをもつ直線に非常に近い曲線が得られる (Fig. 2)。これを直線と見做してその傾斜から (1) 式の αE を求めると、酸素分壓に對して Fig. 5 の如く α が丁度 1 から 1/2 迄變化することが確然と認められ Nijboer の提唱する理論の兩

Fig. 5 Relation between αE and $\log P$.

極限と美事に一致し且つ我々の得た電気伝導度に寄與している不純物準位が單一のものであることが確證される。しかもこれが酸素分壓によつてこのように明瞭な變化を示すことよりこの不純物準位が酸素過剰度を與えるものも密接な關係をもつことが知られ、Ni 格子點に出來た空格子點が不純物準位を與えるとなすこれ迄の議論と一致する。“正の孔”の數に比して遙かに多い不純物準位が存在すると考えられる酸素分壓の大なる場合に $\alpha = 1/2$ なる直線が得られ、不純物準位の數が比較的に少ない酸素分壓つ小なる時には $\alpha = 1$ なる明瞭なる直線關係が得られて、Nijboer の理論と一致しているが、その中間の値を與える酸素分壓に對しては 1 と 1/2 の間つ α の値に對應する傾斜が得られるが、又同時に (1) 式に示される關係からの偏差が僅かではあるが認められる。かゝる變化及び低温側において Fig. 4 に示すが如き酸素分壓に對する依存性を NiO の電気伝導度が示すことはこれ迄なされてきた議論では説明できない。即ち、酸素を過剰に含む爲に、結晶の正規の格子點にある Ni^{++} イオンが脱け出し表面に出て酸素と反應して NiO の格子を作り、結晶内に空格子點を残すと考える時は一定温度においては電気伝導度が酸素分壓の 1/4 乗に比例することが導き出される。これは 1000°における實驗結果つみを説明し得るに過ぎない。そこで正規の格子點から脱出した Ni^{++} イオンは、一部は表面に出て NiO を作り一部は格子間に入ると假定して統計的な平衡を求めこれを用いて上記の實驗結果を説明し得る理論を導き得た。次節でこれについて述

(5) P. H. Miller, Phys. Rev., **60** (1941), 890.

(6) W. Feldman, Phys. Rev., **64** (1943), 113.

べる*。

IV. 統計熱力學的考察

我々が測定を行つた温度範囲ではNiOは岩鹽型結晶を持つことが知られている。今 Ni^{++} 及び O^{--} イオンがそれぞれ N_0 箇の正規の格子點に配列した整数比組成のNiOの完全結晶を標準として考え、これに對して過剰の酸素を含んだ状態においては正規の Ni^{++} イオンの格子點に N_h 箇の空格子點が存在しその内 N_f 箇は格子間位置を占め(Frenkel型格子缺陷)、他の $(N_h - N_f)$ 箇は表面に出て反應しそれだけのNiO格子が新しく形成されているものとする。この場合空格子點を結晶内に残して新しいNiO格子が1個形成される度に2箇の電子缺陷が生ずるから全部で $2(N_h - N_f)$ 箇の電子缺陷が存在する事になる。今温度 T において下の充ちた帯より不純物準位へ n 箇の電子が勵起され充ちた帯の中には自由に動き得る n 箇の“正の孔”が出来たと考える。 N_h 箇の空格子點は $2N_h$ 箇の電子を收容する不純物準位を與えるが、 $2(N_h - N_f)$ の電子缺陷の内 n 箇が解放されているから不純物準位にある電子の数は

$$2N_h - [2(N_h - N_f) - n] = 2N_f + n \text{ である。}$$

後に空格子點を残して正規格子點より1箇の Ni^{++} イオンを表面にとり出すに要するエネルギーを ζ_h 、これを更に格子間位置に移すに要するエネルギーを ζ_f とすると、 Ni^{++} イオンの位置すべき正規格子點は $M = N_0 + N_h - N_f$ 箇、又格子點1箇に對して Ni^{++} イオンが移り得る格子間位置の数はこのような岩鹽型結晶においては1と近似できるから格子間位置の總数は $2M$ となる。それ故 N_h 箇の空格子點が存在しその内 N_f 箇が格子間位置に移っている状態の熱力學的確率は、

$$\frac{M!}{N_h!(M - N_h)!} \cdot \frac{(2M)!}{N_f!(2M - N_f)!} \exp\left\{-\frac{(N_h\zeta_h + N_f\zeta_f)}{kT}\right\}$$

NiO イオン對1箇の分配函数を $K(T)$ とすれば、格子缺陷のない M 箇のイオン對よりなる NiO 完全結晶の分配函数は $[K(T)]^M$ 、従つてかゝる固相の分配函数 Γ_s は

$$\Gamma_s = [K(T)]^M \cdot \frac{M!}{N_h!(M - N_h)!} \cdot \frac{(2M)!}{N_f!(2M - N_f)!} \exp\left\{-\frac{(N_h\zeta_h + N_f\zeta_f)}{kT}\right\}$$

一方電子状態に關しては既述の如く $2N_h$ 箇の電子を收容し得る不純物準位に $N_e = (2N_f + n)$ 箇の電子が存在する故その配分方法の数は $\frac{(2N_h)!}{N_e!(2N_h - N_e)!}$ である。更に充ちた帯より n 箇の電子が不純物準位の勵起される確率はそのエネルギー差を ΔE とすれば $e^{-n\Delta E/kT}$ 、又充ちた帯中には體積 V_s の結晶中を自由に動き得る n 箇の“正の孔”を生じているから“正の孔”1箇の分配函数を f_0 、有効質量を m^* とすると

$$f_0(T) = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} V_s \dots\dots\dots (3)$$

こゝにスピンによる項は以下の議論を進める上に本質的な影響を持たないから無視してある。故に導電性に寄與する所の自由に動き得る n 箇の“正の孔”の分配函数は $\frac{1}{n!} [f_0]^n$ 、従つて電子状態の分配函数 Γ_e としては、

$$\Gamma_e = \frac{(2N_h)!}{N_e!(2N_h - N_e)!} \cdot e^{-n\Delta E/kT} \cdot \frac{1}{n!} [f_0]^n \dots\dots\dots (4)$$

但し $N_e = 2N_f + n$ 。

次にこの固相と平衡する體積 V_g 中にある酸素分子の数を N_g とするとこの氣體の分配函数 Γ_g は、

$$\Gamma_g = \frac{1}{(N_g)!} \cdot [g_0]^{N_g} \dots\dots\dots (5)$$

g_0 は酸素分子1箇の分配函数であつて、次式によつて表わされる。

$$g_0 = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V_g \cdot \frac{8\pi^2 A kT}{h^2} (1 - e^{-\theta/T})^{-1} v_0 \frac{\rho_0^2}{\sigma} \cdot e^{-x/kT} \dots\dots\dots (6)$$

茲に m は酸素分子の質量、 A はその廻轉慣性能率、 θ は振動の特性温度、 v_0 は基準電子状態の重價、 σ は對稱數、 ρ^0 は酸素原子の核スピン重價、 x は解離エネルギーである。

自由エネルギーを夫々 F_s, F_e, F_g であらはせば、

$F = -kT \log \Gamma$ なる故 (2), (4), (5) 式よりそれぞれの自由エネルギーが求まる。平衡状態において自由エネルギーの變化は零であるから、 $\delta F_s + \delta F_g + \delta F_e = 0$ 。

然るに廣い温度範囲に亘つて (1) 式に示す指數關係が成立することより $n \ll 2(N_h - N_f)$ と見做し得、 N_h と N_f の配列が定つて初めてそれに對して N_e の配列が考えれば充分であつてそれ故上式の第3項は分離して別箇を考へて良い。

従つて $\delta F_s + \delta F_g = 0 \dots\dots\dots (7)$

$$\delta F_e = 0 \dots\dots\dots (8)$$

(7) 式においては變數として N_h, N_f, N_g が考えられるから、

$$\frac{\partial F_s}{\partial N_h} \delta N_h + \frac{\partial F_s}{\partial N_f} \delta N_f + \frac{\partial F_g}{\partial N_g} \delta N_g = 0 \dots\dots\dots (7')$$

これより定まる N_h, N_f に對して

$$\frac{\partial F_e}{\partial n} \delta n = 0 \dots\dots\dots (8')$$

而して N_h, N_f, N_g の間には酸素原子の總數が一定であるから $2N_g + N_0 + N_h - N_f = \text{一定の關係がある。}$ 故に、

$$2\delta N_g + \delta N_h - \delta N_f = 0 \dots\dots\dots (9)$$

λ なる未定係數を導入して、(7') + (9) $\times \lambda$ より

$$\left(\frac{\partial F_s}{\partial N_h} + \lambda\right) \delta N_h + \left(\frac{\partial F_s}{\partial N_f} - \lambda\right) \delta N_f + \left(\frac{\partial F_g}{\partial N_g} + 2\lambda\right) \delta N_g = 0$$

Lagrange の方法により次の聯立식이成立する。

$$\begin{cases} \frac{\partial F_s}{\partial N_h} + \lambda = 0 \dots\dots\dots (10, 1) \\ \frac{\partial F_s}{\partial N_f} - \lambda = 0 \dots\dots\dots (10, 2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial F_g}{\partial N_g} + 2\lambda = 0 \dots\dots\dots (10, 3) \end{cases}$$

$$(10, 1), (10, 2) \text{ より } \frac{\partial F_s}{\partial N_h} + \frac{\partial F_s}{\partial N_f} = 0 \dots\dots\dots (11)$$

* 猶、こゝに Ni^{++} イオンが格子間位置に入ると假定したが、この假定の根據は酸化進行に伴ふ電氣傳導度の變化を追究した際、金屬傳導をもつ部分が完全に消失した後において、今こゝに報告した如き傳導度よりは約一桁大なる傳導度をもつ段階が比較的安定に存在することを確認した爲でこの段階の組成は整数比組成 NiO より、mol 比にして、0.4% 以下のNi 過剰度を持つことが知られた。

(2)を用いてこの式を解くと、

$$\frac{N_h N_f}{(M - N_h)(2M - N_f)} = \exp \frac{-(\zeta_h + \zeta_f)}{kT} \quad (12)$$

又(10, 1)(10, 3)より

$$\frac{\partial F_s}{\partial N_h} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial F_g}{\partial N_g} = 0 \dots \dots \dots (13)$$

(2)(5)を用いてこれを解くと

$$\frac{K \cdot M \cdot (2M)^2 N \cdot z^{\frac{1}{2}}}{N_h \cdot (2M - N_f)^2 g_0^{\frac{1}{2}}} = \exp \frac{-\zeta_h}{kT}$$

$2M \gg N_f$ であるから

$$N_h \approx K \cdot M \cdot (N_g/g_0)^{\frac{1}{2}} \exp -\zeta_h/kT \dots \dots \dots (14)$$

これと(12)とを組合はせると、 $M \gg N_h$ なる故

$$N_f \approx \frac{2M}{K} \cdot (g_0/N_g)^{\frac{1}{2}} e^{-S_f/kT} \dots \dots \dots (15)$$

(4)を用いて(8)を解き

$$\frac{n(n+2N_f)}{2N_h-2N_f-n} = f_0(T) \cdot e^{-\Delta E/kT} \dots \dots \dots (16)$$

それ故(14), (15), (16)を聯立方程式として解くことに
より n を求めることが出来る。

我々の実験では 1000° において酸素圧と平衡に達した N_h, N_f が凍結されて低温迄その儘保れた状態を測定していると認められるから一定温度 1000° における $N_h N_f$ の酸素分圧に對する変化を見れば良い。(14)及び(15)式において、 K, g_0 は何れも温度のみに依存する函数であり、 M については $1 < M/N_0 < 1.003$ なることが實驗的にも確められていて略々常數と近似できる。又理想氣體の狀態式 $PV_g = N_g kT$ (P : 酸素分壓)より、一定温度においては N_g は P に比例するから、(14), (15) 式より N_h は $\sqrt{P}$ に比例し N_f は $\sqrt{P}$ に逆比例する結果が得られる。

比較の標準として、 $T_0 = 1273^\circ K (1000^\circ)$, $\bar{P} = 760 \text{ mmHg}$ において平衡に達せしめた時の値をそれぞれ $\bar{N}_h, \bar{N}_f, \bar{n}, \bar{\sigma}$ で表わすことにすると今得た關係は次の如く表わされる。

$$N_h/\bar{N}_h = P/(\bar{P})^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (17)$$

$$N_f/\bar{N}_f = (\bar{P}/P)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (18)$$

次に(16)式より

$$\frac{\bar{n}(\bar{n}+2\bar{N}_f)}{2\bar{N}_h-2\bar{N}_f-\bar{n}} = f_0(T_0) \exp \frac{-\Delta E}{kT_0}$$

これと(16)式で表される一般の場合との比を探ると、

$$\frac{n(n+2N_f)}{2N_h-2N_f-n} = \frac{\bar{n}(\bar{n}+2\bar{N}_f)}{2\bar{N}_h-2\bar{N}_f-\bar{n}} \xi(T) \dots \dots (19)$$

ここに(3)式を用いて

$$\begin{aligned} \xi(T) &= \frac{f_0(T)}{f_0(T_0)} \exp \left\{ \frac{-\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \\ &= \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ \frac{-\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

上の實驗より $\Delta E = 1.25 \text{ eV}$ が得られているから、 $\xi(T)$ に直ちに計算できる。かつ $T < T_0$ に對しては $\xi(T) < 1$ 、しかし $2(N_h - N_f) \gg n$ と見做し得るから(19)式より次の如く近似できる。

$$\frac{n(n+2N_f)}{2N_h-2N_f-n} = \frac{2N_h \xi(T) - (n+2N_f) \xi(T)}{2N_h - (n+2N_f)} \approx \frac{N_h}{N_h} \cdot \xi(T)$$

故に

$$\frac{n}{n} \cdot \frac{\frac{n}{n} + 2 \frac{N_f}{N_f} \cdot \frac{\bar{N}_f}{\bar{n}}}{2 \frac{N_f}{N_f} + 1} = \frac{N_h}{N_h} \xi(T).$$

いま簡略の爲に $\frac{n}{n} = n'$, $\frac{\bar{N}_f}{\bar{n}} = \delta$ (一定値)と置くと(17)(18)式を用いることにより

$$n' \frac{n' + 2\delta(\bar{P}/P)^{\frac{1}{2}}}{1 + 2\delta} = \left(\frac{P}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{2}} \xi(T)$$

故に

$$\sigma/\bar{\sigma} = n' = \sqrt{\left(\frac{P}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{2}} (1 + 2\delta) \cdot \xi(T) + \frac{\bar{P}}{P} \delta^2 - \left(\frac{P}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{2}} \delta} \dots (21)$$

(1) 式が近似的に成立していることの認められた程度の高温では、“正の孔”の易動率は温度に對して一定であることが知られているから傳導度 σ は n に比例する。即ち $\sigma/\bar{\sigma} = n/\bar{n}$ 従つて、(21)式によつて一般の場合の σ の變化が得られる。この際未知數として残るのは δ であり δ に對する σ の

I 760, P(mmHg) II 158, III 102, IV 65, V 31.2 VI 5.4
Fig. 6 The Value of $\log n'$ as a Function of $\log \delta$.

變化を求めると Fig. 6 の如くなり δ は 10^{-3} の桁であることが知られる。

(21)式の意味する所について少しく考察を加えて見ることにしよう。

(A) 等温の下における變化

(i) T が高温で $T \approx T_0$ の時、

$$\xi(T) \approx 1 \text{ となり、} (P/\bar{P})^{\frac{1}{2}} \gg (\bar{P}/P) \delta^2$$

$$\text{故に } \sigma/\bar{\sigma} = n/\bar{n} \approx (P/\bar{P})^{\frac{1}{2}} \sqrt{\xi(T)}.$$

従つて、電氣傳導度は P の $1/4$ 乗に比例することになり、實測の $1/3.7$ 乗と比較的良好一致する。

(ii) T が低温で $T \ll T_0$ の場合

$$\xi(T) \ll 1, \quad (P/\bar{P})^{\frac{1}{2}} \cdot \xi(T) \ll (\bar{P}/P) \delta^2.$$

故に(21)式の右邊第1項に級數展開を施し計算すると

$$\sigma/\bar{\sigma} = n/\bar{n} \approx \frac{1}{2} (1 + 2\delta) \cdot \xi(T) \cdot (P/\bar{P})$$

従つて低温では P に比例することになり、Fig. 4 に得られる傾向と一致する。

(B) 等壓の下における変化

(i) 酸素分壓が大で, $P \approx \bar{P}$ の場合 $P/\bar{P} \approx 1$, で δ の値が小なることより,

$$\sigma/\bar{\sigma} = n/\bar{n} \approx \sqrt{(P/\bar{P})(1+2\delta)\xi(T)}$$

$$\therefore \frac{\partial \log(\sigma/\bar{\sigma})}{\partial(1/kT)} \approx \frac{\partial \log \sqrt{\xi(T)}}{\partial(1/kT)}$$

$$= \frac{1}{2} \left(-\Delta E - \frac{3}{2} kT \right) \approx -\frac{1}{2} \Delta E$$

これは(1)式の $\alpha = \frac{1}{2}$ を与える場合に相当し P が大なる時, 緩い傾斜の $\log \sigma - 1/T$ 直線を得る結果と一致する.

(ii) 酸素分壓が小で $P \ll \bar{P}$ の場合

A(ii)と同じ関係になり,

$$\sigma/\bar{\sigma} \approx \frac{1}{2}(1+2\delta)\xi(T)(P/\bar{P})$$

$$\therefore \frac{\partial \log(\sigma/\bar{\sigma})}{\partial(1/kT)} \approx \frac{\partial \log \xi(T)}{\partial(1/kT)} = -\Delta E - \frac{3}{2} kT = -\Delta E$$

これは(1)式の $\alpha = 1$ なる場合と一致し P が小なる時急な傾斜の $\log \sigma - 1/T$ 直線を得, 實測と一致する.

$\delta = 2 \times 10^{-3}$ と置いて, (21)式を用いて計算により n' の変化を求めると, Fig. 7 及び Fig. 8 の如くなり實驗値と比較的良好な一致が認められる. $\delta = \frac{\sqrt{V_F}}{n}$ の値はこのように頗る小であるが, その影響は重大で $\delta = 0$ と置いては全然説明し得ぬ事象を有利に解明する.

Fig. 7 Relation between $\log n'$ and $1/T$. Fig. 8 Relation between $\log n'$ and $\log P$.

V. 總 括

単一のNiO試料について諸種の酸素分壓 P の下におけるその電気導度 σ と温度との関係を測定して,

(1) $\log \sigma - 1/T$ 直線の傾斜は酸素分壓の増加と共に緩くなり, その傾きは丁度 $1/2$ 迄變化して今迄の理論と一致した結果を与え, 従つてこの變化から活性化エネルギーが 1.25 eV と單一に決定された.

(2) 1000°における σ と P との關係は, $\sigma \propto P^{\frac{1}{x}}$, ($x=3.7$) を與え今迄の空格子點と電子缺陷を假定して導かれる. $\sigma \propto P^{\frac{1}{x}}$ と略々一致するが, 低温になるに従ひ x の値が次第に小になり, 500°近くになると x は1に近づくことを認めた.

(3) N_h 箇の空格子點を残して正規格子點から去つているNi⁺⁺イオンの中 N_f 箇は格子間位置に入ると假定して, 統計力學的平衡を求め $N_h \propto \sqrt{P}$, $N_f \propto 1/\sqrt{P}$ なる結果を得, これらの關係を用いて(1)(2)の實測結果を説明し得る理論を導くことが出来た. N_f の値は頗る小であるがその持つ影響は頗る重大であつた.

終りに臨み, 高純度の試料の供給と加工に絶大な好意を賜りたる三菱礦業大宮研究所, 仙臺第二精工舎に深く感謝する. 尙本研究の一部は文部省科學研究費によつて行われた.