

氏 名	大 谷 槻 男
	おお たに つき お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 346 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Electrical Properties of $Ni_{1-x}S$ ($Ni_{1-x}S$ の電気的性質)

論文調査委員 (主 査)
教 授 辻 川 郁 二 教 授 雑 賀 亜 幌 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

Cr_2O_3 , NiO などの絶縁体ないし半導体は、高圧力下で金属化することが実験的に確認されており、圧力誘起の金属—絶縁体転移として知られている。一方、 V_2O_3 や VO_2 などは常圧において、温度を変えることにより、金属（高温）—絶縁体（低温）転移をおこし、電子相関に関連して、理論・実験両面で多くの研究がなされてきた。

申請者は、六方晶 NiS の金属—絶縁体転移に、主として電気的性質を中心として検討を加えた。六方晶 NiS は、約 $265^\circ K$ で金属（高温相）—非金属（低温相）転移を示し、磁氣的に金属相はパウリ常磁性、非金属相は反強磁性であることが報告されている。最近、Mott らは、その電気的性質の温度変化などから、低温相は半金属であると結論し、多くの実験家もそれを支持している。したがって、彼らによれば、 NiS の転移は、金属—半金属転移ということになる。

申請者は、 NiS がいわゆる「非化学量論的化合物」であり、一般的には $Ni_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.06$) とあらわされる物質であることに着目し、組成 x をこまかく変えた多結晶試料を作製し、電気伝導度、ホール効果、磁気抵抗効果、熱起電力、低温比熱などを測定し、転移は本質的には、金属—半導体転移であることを明らかにした。低温相に関してえられた主な実験事実は次のとおりである。(1)電気伝導度はほとんど温度に依存しない。(2)ホール係数の符号は正であり、伝導担体が正孔であることを意味している。一電子モデルから求めた正孔数は、ニッケル空孔数の丁度 2 倍である。(3)ゼーベック係数の符号は正でホール効果の結果と一致する。(4)電子比熱 γ の値は、 $5.2 \text{ mJ/mole} \cdot \text{deg}^2$ で自由電子モデルから予想される値よりはるかに大きい。また、高温相に関してえられた主な実験事実は、次のとおりである。(1)電気抵抗は、低温での残留抵抗を除くと、温度に関して直線的に変化する。(2)ゼーベック係数は符号が負で、主たる伝導担体が電子であることを示唆している。(3)電子比熱 γ の値は、 $12.0 \text{ mJ/mole} \cdot \text{deg}^2$ である。

以上の実験事実に基づき、低温相に関し、次の結論がえられた。正孔数がニッケル空孔数の 2 倍であるという事実から、結晶中の +2 価のニッケル空孔は、 $Ni_{\text{vacancy}}^{2+} \rightarrow Ni_{\text{vacancy}} + 2 \text{ holes}$ のように完全に解

離しており、この正孔が伝導を担っていることがわかる。すなわち、伝導担体は、すべて化学量論からのずれに由来している。また、電気抵抗およびホール係数の温度依存性とゼーベック係数の温度に直線的な依存性は、担体が縮退状態にあるとすれば、すべて統一的に理解されることが明らかとなった。それによると、散乱は主としてイオン化不純物と中性不純物によってなされ、有効質量は、 1.50 から $3.00m_0$ の間にある。結論として、低温相は、縮退半導体であり、すべての伝導担体は、ニッケル空孔より生じている。したがって、 $x=0$ すなわち完全な化学量論的 NiS では、担体数は 0 になり、完全な半導体ないし絶縁体が期待出来る。高温相に関しては、次の結論がえられた。電気伝導度とゼーベック係数の温度変化から、この相は通常の金属である。ホール係数が非常に小さい事実から、電子と正孔の共存が予想される。大きな電子比熱 γ は、強い電子相関の可能性を期待させるが、他の実験的確認がなく今後の解明が待たれる。また、転移機構に関しては、転移点でのエントロピーの考察から、格子からの大きな寄与が指摘された。

参考論文はいずれも NiS の物性に関連したものである。その 1 は、Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu などドーピングして転移の機構ならびに電気伝導の機構を検討したもので、とくに Cr をドーピングした場合には、申請者の提唱する縮退半導体である影響が如実にあらわれ、主論文の傍証となっている。その 2 より 4 までは、主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

近年、金属—絶縁体転移は、強い電子相関の問題と関連して非常に注目を浴びている現象であるが、膨大な理論的・実験的研究があるにもかかわらず不明な点が多い。申請者の扱った NiS は、この転移を示す物質群の一つであるが、低温相については、エネルギーバンド構造が半導体であるか半金属であるかが明らかでなく、最近では Mott らにより主張されている半金属説が大勢を占めるようになってきている。一方、化合物半導体の非化学量論性と電気伝導の関係については、古来多くの理論があり、酸化物・硫化物をはじめとするいろいろな物質について、間接的ではあるが、その理論の実証がなされている。

申請論文では、 $Ni_{1-x}S$ の x をこまかく変えた試料につき、電気伝導度、ホール効果、磁気抵抗効果、熱起電力、低温比熱などを測定し、それらの解析の結果、低温相は、Mott らの主張した半金属ではなく、本質的には半導体であることが明確にされている。その伝導担体は正孔であり、これらはすべて、ニッケル空孔に由来すると解釈される。また、低温相の異常な電氣的振舞のため半金属とされていた理由についても、縮退半導体であるという観点に立って、明確な解答を与えている。この結論は、電気伝導度、ホール効果、磁気抵抗効果、熱起電力などを矛盾なく説明することができる。NiS の転移は、Mott らの主張した金属—半金属転移ではなく、金属—半導体転移であるという結論は、この分野において高く評価される点であり、NiS が金属—半導体（絶縁体）転移の実験的解明に大きく寄与しうることの端緒をひらいたものといえる。すなわち、現在までに見つけられている金属—絶縁体転移を示す物質は、圧力誘起の転移も含めて、すべて転移点で結晶転移を伴っており、理論的取り扱いを困難にしていたが、NiS においては、転移点で結晶構造が変化せず、このことが、転移を探る上で適している最も重要な点であり、また、低温比熱の測定結果から、可成り強い電子相関の可能性が指摘されており、その点からも、こ

の転移の解明に適切な物質であることが明らかとなってきたのである。一方、上にも述べたように半導体相において、 Ni_{1-x}S の非化学量論性 x と伝導担体濃度 n_h との間に、 $2x=n_h$ というきわめて簡単な関係が見出されている。絶対零度では、ニッケルの空孔は+2価に帯電しているはずであるが、申請論文は、すでにヘリウム温度では、 $\text{Ni}_{\text{vacancy}}^{+2} \rightarrow \text{Ni}_{\text{vacancy}} + 2 \text{ holes}$ のように解離していることを示唆している。このように伝導担体濃度を直接的手段で測定し、非化学量論性と関係づけた研究は、当研究が最初であり、この点も高く評価されるのである。

参考論文はいずれも NiS の物性に関連したものであり、その1は、Ti, V, Cr, Fe, Co, Cuなどをドーピングして転移の機構を検討したもので、当研究分野の発展に寄与するところがすくなくない。また、その2よりその4までは、主論文の先駆をなすものである。

要するに、申請者は、よく性格づけられた NiS について広汎かつ詳細な検討を加え、それに見られる相転移が本質的には、金属—絶縁体転移であることを明らかにしたもので、この分野の発展に寄与するところが多い。また、主論文・参考論文を通じて申請者がこの分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。よって、本論文は理学博士の学位論文として 価値あるものと認める。