

半 導 體 の 研 究 (其 2)

酸化チタン半導體の熱起電力について

阿 部 清・田 中 哲 郎

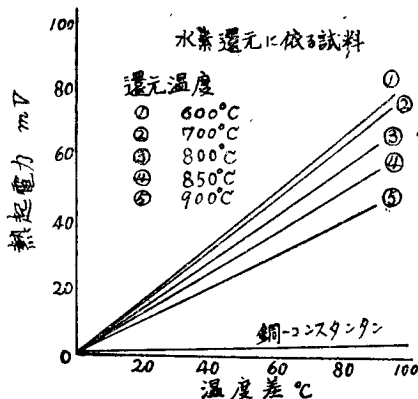
半導體の熱起電力が、金屬のそれに比べて非常に大きい値を有することは周知の事實であるが、熱起電力と導電率との關係、或は熱起電力と活性化エネルギーとの關係等に関する實驗的研究は殆ど行われていない。筆者等は之等の關係を究明せんとする目的をもつて酸化チタン半導體について實驗的研究を行つた。以下その結果を述べる。

實驗に使用した試料は直径約 1.8 耗長さ約 120 耗の棒狀酸化チタン磁器であつて、燒成の都合上酸化チタン粉末に約 6% の (Ca) を混入したものを原料とした。條件を一定とする爲に同じ原料から同一操作に依り得た數10本の試料を準備し、只還元温度のみを變えて特性の相異なる半導體を作り、その各々につき熱起電力、導電率、活性化エネルギー等を測定した。還元方法に水素還元と炭素還元の 2 種類を用い、還元温度を 600°C から 1040°C 迄變化させて試料を作つた。

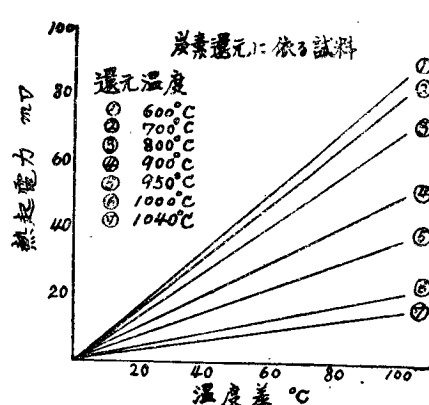
熱起電力の測定に際しては試料の兩端を夫々一定の温度に保ち、熱起電力は電位差計で精密に測定した。導線には銅を用いたので測定値は銅に對する値である。又導電率の測定は電流電壓計法に依つたが、特に接觸抵抗に基く誤差を除く爲に電流端子の内側に別に電壓端子を設け電位差計により電位差を測定した。活性化エネルギー E は常溫より 120°C に至る各温度に於ける導電率の測定結果から $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{2kT}}$ なる式を用いて算出した。

測定結果を綜合すると、還元温度の高いもの程導電率は大きくなり、熱起電力は減少するが、活性化エネルギー (温度係數に比例) は大體 800°C 附近に極小値を有し、還元温度が之より高

第 1 圖



第 2 圖



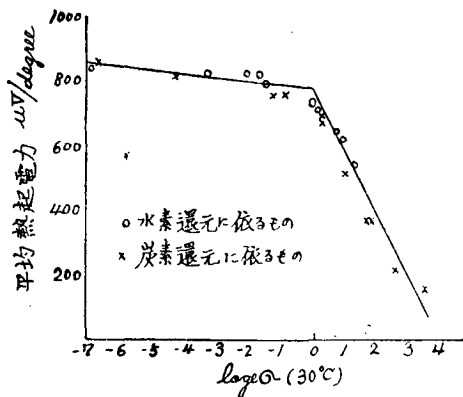
くても低くても活性化エネルギーは増大した。第1圖及び第2圖は夫々水素及び炭素還元に依る試料の熱起電力測定結果の一部を示すもので、溫度差に對して大體直線的に増大している。

一般に熱起電力は次式で表わすことが出来る。

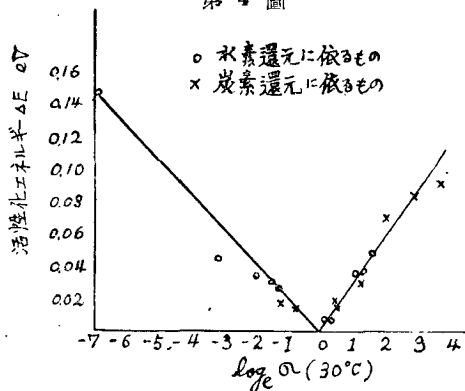
$$\frac{d\Theta_{12}}{dT} = \mp \frac{k}{e} \log \frac{n_2}{n_1}$$

茲に n_1, n_2 は夫々半導體及び金屬中の導電電子密度であるとすれば $n_1 \ll n_2$ なる故、半導體の熱起電力の非常に大きくなることが豫想されるが、筆者等の實驗結果も大きい値を示し、最高 $850 \mu\text{V}/\text{degree}$ に及んでいる。第1圖には比較の爲銅—コンスタンタン熱電對の熱起電力を併せ示してある。上の式に於て n_2 は今の場合一定の見做し得るから、熱起電力は半導體中の電子密度の對數 $\log n_1$ 、從つて $\log \sigma$ と直線的關係にあることが要請されるのであるが、實驗結果は第3圖に示す如く大體 $\log \sigma (30^\circ\text{C}) = 0$ 附近で折れ曲つた二つの直線と與える。第4圖は $\log \sigma (30^\circ\text{C})$ と活性化エネルギー ΔE との關係を示してある。從來發表された結果では $\log \sigma$

第 3 圖



第 4 圖



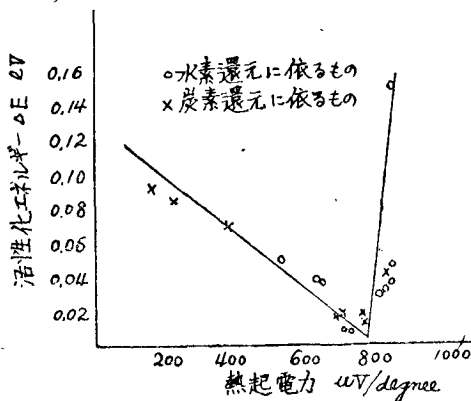
の増加と共に ΔE はほぼ直線的に減少するのが普通であつて、筆者等の結果は大體 $\log \sigma (30^\circ\text{C}) = 0$ の點を境としてそれより導電率の大きい領域では $\log \sigma$ の増加と共に、かえつて ΔE が増すという異常現象を示している。

熱起電力と活性化エネルギーの間には、

$$\frac{d\Theta_{12}}{dT} = \text{Constant} \mp \frac{\Delta E}{eT}$$

なる關係があつて、兩者の間に直線的關係が成立すべきであるが、筆者等の結果では $\log \sigma$ と ΔE の間に異常現象がある爲に熱

第 5 圖



起電力と $4E$ の間の関係も第5圖の如くなつて理論の要求する如き結果は得られなかつた。

以上の結果を綜合して次の結論が得られる。

1. 酸化チタン半導體の熱起電力は豫期される通り相當大きい。
2. 熱起電力の方向から酸化チタン半導體が還元型半導體であることが確證される。
3. 熱起電力は $\log \sigma$ と規則正しい関係にあるが $\log \sigma = 0$ 附近で折れ曲つた2本の直線となる。
4. 熱起電力と活性化エネルギーの間には理論の要求する如き関係が満足されない。
5. 水素還元によるものと炭素還元によるものとの間には、特性上何等の差異も認められない。

酸化チタニウムを含む耐酸珪瑯に就て

田代 仁・大角浩太郎・寺西弘教

耐酸珪瑯機器はその釉藥の耐酸性が大であるだけでは不十分で、釉層に亀裂、ピンホール等の缺點の無い事が要求される。従つて前報に記した如く釉白體の耐酸性以外の熔融度、膨脹係數も適當な値を有する事が必要である。硼酸は熔融度、膨脹係數に對し SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 等と異り、熔融度と膨脹係數を同時に低下させる性質を有するが(前報)、耐酸性を向上させる成分としては未だ十分でない。即ち最適量の硼酸を含むと考えられる SiO_2 55%、 CaO 5%、 Al_2O_3 5%、 Na_2O 15%、 K_2O 5%、 B_2O_3 15% なるフリットも、著者等の測定によれば20~40メツシュの粉末として10% HCl 中で90°Cに3時間處理すると約27%の重量減少が認められる。従つて硼酸と同様に熔融度と膨脹係數を同時に低下させ、しかも更に耐酸性を向上せしむる成分が望まれる譯で、近時使用される様になつた酸化チタニウムはこの點で注目すべき成分と考えられる。しかしその熔融度、膨脹係數に及ぼす影響に就ては未だ定量的な研究結果は發表されて居らず、従つて従來の釉藥中の硼酸を酸化チタニウムで合理的に置換する事が出来ない。よつて著者は先づ酸化チタニウムの耐火係數及び膨脹因數を求め、次にその値を使用し、熔融度を變えず、しかも膨脹係數を許容限界に保ちつつ、硼酸を酸化チタニウムで置換する方法を考え、之を實驗的に確めた。

1) 酸化チタニウムの耐火係數及び膨脹因數、 Na_2O 18%、 CaO 5%、 TiO_2 x%、 SiO_2 (77-x) 系列のフリットの粘度を白金球引上法によつて測定した結果、熔融度(粘度が 10^{-6} Poise となる温度は少く共 $x=25\%$ 迄は直線的に低下し、かも $x=23\%$ の場合(即ち SiO_2 54%、 Na_2O 18%、 TiO_2 23%、 CaO 5%) にその熔融度は SiO_2 60%、 Na_2O 20%、 CaO 5%、 B_2O_3 15% なる硼酸含有フリットのそれと一致する事を確めた。熔融度の等しいフリットは耐火