

氏名・(本籍)	鈴木謙爾
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第213号
学位授与年月日	昭和43年10月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和33年3月 京都大学理学部化学科
学位論文題目	非化学量論的TiO相ならびにVO相の欠陥構造とそれにもなう電気的磁氣的性質に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授安積宏 教授本間正雄 教授竹内栄

論 文 目 次

第1章	緒 論
第2章	実験方法
第3章	欠陥構造に関する測定結果
第4章	欠陥構造の生起に関する理論的考察
第5章	TiO相の電気的ならびに磁氣的性質に関する測定結果
第6章	TiO相の欠陥構造にもなう電子帯構造に関する考察
第7章	VO相の電気的ならびに磁氣的性質に関する測定結果
第8章	VO相の欠陥構造にもなう電子帯構造に関する考察
第9章	総 括

論文内容要旨

第1章 緒 論

NaCl型結晶構造を有するTiO相ならびにVO相は、ともに化学量論的組成の前後に広い均一組成領域を有するいわゆる“berthollide”化合物である。しかし、EhrlichがTiO相についてはじめて見出したように、これらの結晶には化学量論的組成においてさき約15%におよぶ多量の空格子が結晶中に無秩序に分布している。この点において、TiO相ならびにVO相は通常の非化学量論的金属化合物とは極めて異なった構造上の特徴を有する。このような特異な欠陥構造を有するTiO相ならびにVO相は、極めて硬くかつもうい機械的性質を示すにもかかわらず、電気的あるいは磁氣的には非常に金属に類似した性質を持っている。これを説明するためにMorinあるいはYamashita等はTiあるいはVの3d電子軌道の重なりによる伝導電子帯の形成を考えた。しかしこれらの考察ではいずれも結晶中に含まれている多量の空格子の効果は顧慮されていない。Denkerは化学結合の立場からTiO相に多量の空格子が存在し得ることをはじめて論じたが、TiO相ならびにVO相の欠陥構造とそれにともなう諸性質との関連性については系統的研究が全く行なわれていないのが現状である。

そこで、本研究では、TiO相ならびにVO相の欠陥構造の本性とそれにともなう電気的磁氣的諸性質との関連性に主眼をおき、一連の系統的測定を行ない、これを基礎にして総合的考察を進めることを目的とした。すなわち、先ずはじめにTiO相ならびにVO相が、上記のような特異な欠陥構造を有するか否かを中性子回折等の新たな手段により確かめるとともに、これらの結晶における格子占有確率と酸素濃度の関係を精密に決定した。次にTiO相ならびにVO相は何故に多量の空格子を含有するかについて考察を行ない、欠陥構造に関する測定結果に説明を与えた。最後にTiO相ならびにVO相の特異な欠陥構造にともなう電子状態を解明するために、帯磁率、電気抵抗、Hall係数、核磁気共鳴等の一連の電気的磁氣的諸性質の測定を行ない、これらの測定結果を総合的に検討することにより、TiO相ならびにVO相の欠陥構造とそれにともなう電子帯構造との関連性を明らかにした。

第2章 実験方法

種々の酸素濃度を有するTiO相試料ならびにVO相試料を作製し、それらの試料についてX線回折、中性子回折、密度、帯磁率、電気抵抗、Hall係数ならびに核磁気共鳴の測定を行なった。

第3章 欠陥構造に関する測定結果

非化学量論的TiO相ならびにVO相の高温安定相は、無秩序に分布する多量の空格子を含むNaCl型結晶構造を有することが、密度、X線回折ならびに中性子回折の測定により実験的に確認された。これらの空格子は、化学量論的組成からの組成偏差に対応する空格子と組成偏差に寄与しない

Schottky 空格子対とから構成されている。Schottky 空格子対の濃度は化学量論的組成で最大になり ($\text{TiO}_{1.00}$: 14.4 %, $\text{VO}_{1.00}$: 15.4 %), 金属過剰側あるいは酸素過剰側のいずれの相境界に近づくときも化学量論的組成から偏差するにしたがい漸次減少する。 TiO 相あるいは VO 相いずれにおいても格子占有確率と酸素濃度の関係はほぼ同様な挙動を示すが, 格子定数ならびに密度に関してはかなり明確な差異が見出された。

第4章 欠陥構造の生起に関する理論的考察

TiO 結晶あるいは VO 結晶の格子定数は, NaCl 型結晶構造を有する他の $3d$ 遷移金属-酸化物のそれに比して著しく小さい。今, 他の $3d$ 遷移金属-酸化物のように格子定数の大きい, 空格子を全く含まない2価のイオン性 TiO 結晶あるいは VO 結晶を考える。この仮想的イオン性結晶からイオンを抜き取ることにより結晶中の空格子濃度を漸次増大させるにしたがい, 格子が収縮し, ついには $3d$ 電子軌道が重なり合う状態が実現する。このような状態が実在の TiO 結晶あるいは VO 結晶であると考えられる。こうして結晶中に金属的電子帯構造すなわち金属的結合が生起することによって結果する内部エネルギーの利得は, 生起した空格子相互間の斥力ポテンシャルを考慮に入れると, 或る空格子濃度で最大に達することが理解される。このような立場に立脚して, 空格子濃度と組成の関係に関する測定結果にもとづき, Schottky 空格子対を作るに要するエネルギーならびに各空格子相互間の相互作用エネルギーの値を見積り, 結晶の内部エネルギーの利得は, TiO 相あるいは VO 相いずれにおいても, 化学量論的組成で約1 eV程度に達するとの結論を得た。次に, Schottky 空格子対濃度の温度依存性を検討し, 試料の熱処理条件を異にしても空格子濃度の差異があまり認められないという多くの実験事実に対して説明を与えた。

第5章 TiO 相の電気的ならびに磁氣的性質に関する測定結果

TiO 相は $3d$ 伝導電子のスピンに由来するPauli的常磁性帯磁率を示し, 帯磁率の値は化学量論的組成の近くで極小になる ($\text{TiO}_{0.82}$: 114.7×10^{-6} emu/mol, $\text{TiO}_{1.01}$: 87.5×10^{-6} emu/mol, $\text{TiO}_{1.23}$: 93.0×10^{-6} emu/mol)。また, いずれの酸素濃度においても帯磁率は極めて弱い正の温度係数を有する。電気抵抗は, 化学量論的組成あるいはその付近では正の温度係数を示し, 非化学量論的組成領域ではすべて負の温度係数を有する。100°K以下の比較的低温では電気抵抗の値は絶対温度の二乗にはほぼ比例して変化するが, その温度係数の値は純金属Ti又はVに比べてさえかなり小さく, したがって抵抗の絶対値は残留抵抗ではほぼ決められている。残留抵抗の値は, 帯磁率の場合と同様に, 化学量論的組成の近くで極小を有する ($\text{TiO}_{0.82}$: 2.94×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{TiO}_{1.01}$: 2.77×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{TiO}_{1.23}$: 5.04×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$)。Hall係数は, Ti過剰側の組成領域ならびに化学量論的組成の付近では正の符号を有し, かなり大きい温度変化を示す。すなわち, 正符号を有するHall係数の値は或る温度で極大になるが, 試料の酸素濃度の増大にとまぬい, 極大値は減少し, 極大を示す温度は高温側に移行する ($\text{TiO}_{0.82}$: $+2.7 \times 10^{-4}$ cm^2/coul ,

TiO_{1.01} : +1.7 × 10⁻⁴ cm³/coul , at room temp .) 他方, O 過剰側では Hall 係数の符号は負となり, 温度による変化はほとんど認められない。(TiO_{1.99} : -0.9 × 10⁻⁴ cm³/coul , at room temp .)。

第6章 TiO 相の欠陥構造にともなう電子帯構造に関する

TiO相の化学結合は金属的結合が主要であるが, 一部イオン結合も存在すると考えられるので, TiO結晶中に存在する Ti 空格子はみかけ上負に帯電し, 電子を反撥するが, O 空格子は正に帯電して, あたかもアルカリ・ハライドの F⁻中心のように, 電子を捕獲することができると考えられる。通常, F⁻中心のエネルギー準位は伝導帯の底の直下に生ずるので, TiO相においては 3d 伝導電子帯から O 空格子に電子が落ち込み捕獲されることになる。こうして捕獲された電子の波動関数が重なり合うことにより結晶中に一種の“不純物”帯が生起すると考えることができる。TiO相の Fermi 準位が, 3d 伝導電子帯の下端と上述の“不純物”帯の上端とが重なり合って生ずる状態密度~エネルギー曲線の凹型部分に位置すると考えることにより, 帯磁率, 電気抵抗ならびに Hall 係数の温度あるいは組成に対する依存性を理解することができた。

第7章 VO 相の電気的ならびに磁氣的性質に関する測定結果

VO相の帯磁率は, Curieの法則にしたがって温度変化をする項と温度に依存しない常磁性帯磁率の項とから成り立っている。酸素濃度の増大にともないみかけの有効ボーア磁子数 (n_{eff}) は単調に増加するが (VO_{0.91} : $n_{\text{eff}} = 0.28$, VO_{1.02} : $n_{\text{eff}} = 1.01$), 温度に依存しない常磁性帯磁率の項は化学量論的組成の付近で極小を有する (VO_{0.91} : 273×10^{-6} emu/mol, VO_{1.02} : 150×10^{-6} emu/mol, VO_{1.00} : 531×10^{-6} emu/mol)。電気抵抗は, 200°K 以上の比較的高温ではアレニウス型の活性化過程にしたがう温度変化を示すが, 200°K 以下の比較的低温ではその温度変化は著しく弱くなる。高温における電気抵抗の活性化エネルギーは酸素濃度の増大にともない増大する (VO_{0.91} : 0.002 eV, VO_{1.02} : 0.072 eV)。VO結晶中の V⁵⁺ の核磁気共鳴周波数の shift は正の符号を有し, 化学量論的組成の近傍で最大に達する (VO_{0.91} : +0.36₁%, VO_{1.02} : +0.37₂%, VO_{1.00} : +0.31₀%)。shiftの温度変化は帯磁率の温度変化に比較して非常に小さい。

第8章 VO相の欠陥構造にともなう電子帯構造に関する考察

V 副格子の占有確率と帯磁率の温度変化の關係の考察から, VO結晶中に存在する局在電子状態は空格子に隣接する V⁵⁺イオンに或る確率で 3d 電子が局在して生じた V⁴⁺イオンであると判断される。200°K 以下の比較的低温における電気抵抗の挙動や温度に依存しない常磁性帯磁率の項の組成依存性等の考察から TiO相の場合と同様に, VO相においても 3d 伝導電子帯の下端と O 空格子により生じた“不純物”帯の上端とが重なりを起し, 丁度この位置に Fermi 準位が存在す

ると考えることができる。200° K以上の高温では V^{4+} イオンと V^{5+} イオンの間を電子がhoppingすることによる伝導の機構が優勢になると考えられる。VO相中の V^{5+} の核磁気共鳴周波数のshiftならびに温度に依存しない常磁性帯磁率の項の酸素濃度依存性の関係の考察から、温度に依存しない常磁性帯磁率の項には3d伝導電子のスピンによるPauli的常磁性帯磁率の寄与が大きく、核磁気共鳴周波数のshiftには3d伝導電子の軌道相互作用が大きく寄与していることが明らかにされた。

第9章 総括

本研究における方法，結果ならびに考察を総括した。

論文審査結果の要旨

TiO および VO の非化学量論的化合物は NaCl 型のイオン格子に対して欠陥構造をもっているものであるが、それに伴う電気的磁氣的な諸性質との関連について系統的研究が欠けているのでそうした問題について考察を行ったのが、この論文で全体が 9 章からなっている。

最初第 2, 第 3 章において先づ結晶構造をきめる方法として X 線回折の外, 中性子回折法によって酸素の配列状態等を調べる方法を採用し TiO や VO が無秩序に分布する多量の空格子を含むことを確認した。

第 4 章は欠陥構造の生起に関する理論的考察で NaCl 型イオン格子からイオンを抜きとることで空格子濃度が漸次増加するにしたがって格子が収縮し遂に 3d 電子軌道が重なって金属結合を生じ得るに至る過程をエネルギー的に検討したもので実験事実をよく説明し得る理論を導いている。

第 5 章では TiO 相の帯磁率, 電気抵抗, Hall 係数, 核磁気共鳴等の測定結果を整理した。

第 6 章では前章の結果に基づいて TiO 相の欠陥構造に伴う電子帯構造に関する考察を行い実験事実を説明し得ることを示した。

第 7 章, 第 8 章には VO 相の電気的磁氣的性質に対する測定結果及, 欠陥構造に伴う電子帯構造に関する考察を述べてある。

以上鈴木論文は TiO や VO の複雑な欠陥構造に伴う電気的磁氣的性質をよく関連つけて説明し得たものでこの分野において重要な貢献をなしたものと言えよう。なお面接において論文について説明させて質問を行いその結果と以上論文内容を総合的に判断して鈴木論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。