



Title	チタン酸バリウムの電気的性質に関する研究
Author(s)	池上, 清治
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29065
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	池上清治
学位の種類	工学博士
学位記番号	第750号
学位授与の日付	昭和40年5月31日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	チタン酸バリウムの電気的性質に関する研究
論文審査委員	(主査)教授 犬石嘉雄 (副査)教授 山村 豊 教授 西村正太郎 教授 山中千代衛 教授 吹田徳雄 教授 吉永 弘

論文内容の要旨

本論文は、チタン酸バリウムの電気的性質のうち、おもにチタン酸バリウム磁器の誘電的性質と、チタン酸バリウム単結晶の電気伝導現象について行なった研究の報告である。

チタン酸バリウム磁器では、マイクロ波において誘電分散が起こることが知られていた。この磁器は非常に大きい誘電率をもち、いろいろの工学的応用が考えられるにもかかわらず、マイクロ波誘電分散が起こるために、高い周波数における応用はあまり見られなかった。本論文においては、低周波より格子振動の周波数にいたる広い周波数範囲で、チタン酸バリウム磁器の誘電的性質を観測し、その結果にもとづいて、「チタン酸バリウム磁器のマイクロ波誘電分散は、その磁器を構成している微粒子の中の強誘電性分域が、その機械的共振周波数の近傍で、周波数の増加に伴いクランプされる結果、誘電率がフリーな値からクランプされた値に変化するために起こる。」との結論を導いた。その結果、マイクロ波領域でのチタン酸バリウム磁器の誘電的応用が、かなり有望となった。

一方、チタン酸バリウムの電気伝導現象の研究は、これまで磁器試料を中心として進められてきた。すなわち、チタン酸バリウムに希土類元素を微量添加して作成した磁器は半導体化し、チタン酸バリウムの強誘電相から常誘電相への変態点(20°C)で、その比抵抗が数倍も増加することが見いだされ、この正の温度係数をもつ抵抗の変化は、既に工学的にも広く利用されている。しかしながら、このような抵抗の異常な温度変化の起因については、なお研究の余地が残されていた。本論文は、チタン酸バリウム磁器におけるこのような特異な電気伝導現象の研究の基礎として、チタン酸バリウム単結晶の電気伝導現象をとりあげ、育成されたままの単結晶および還元処理を施されて半導体化した単結晶の電気伝導現象を観測し、これらの結晶における電気伝導機構について推論を与えた。すなわち還元されたチタン酸バリウム単結晶については、還元処理によって格子中に生じた酸素欠陥に捕獲されている電子の模型を提案し、これから電気伝導およびそれに関連する現象を説明すること

を試みた。また育成されたままの結晶の電気伝導は、育成条件によって電子伝導型とイオン伝導型に大別しうること、希土類元素を添加した場合の電気伝導が、還元されたものとほぼ同様の機構によることなどを推論した。その結果、チタン酸バリウム磁器の電気伝導現象とその応用の研究に対して指針を与えるとともに、還元されたチタン酸バリウム単結晶が、特徴ある半導体素子として、いろいろの分野に利用されうることを示した。

論文の審査結果の要旨

本論文はコンデンサ用強誘電体材料として電子機器に広く用いられているチタン酸バリウムの誘電分散と還元されたチタン酸バリウム単結晶の半導体的性質について述べたもので 5 編より成っている。

第 1 編の序論では主として本分野での従来の研究経過と本研究の目的、意義について述べ本論文の位置づけを行なっている。

第 2 編ではチタン酸バリウム磁器を誘電材料として用いるときの問題の 1 つとしてマイクロ波周波数での誘電分散をあげ、その機構に定説がないためにこれを明らかにすることが本論文の 1 つの目的であることを述べている。

第 1 章は従来の誘電分散研究の要旨とチタン酸バリウムの誘電分極の機構にふれ、予想されるいろいろな分散機構を列挙しこれに考察を加えている。

第 2 章は誘電分散に関する著者の実験結果を述べたもので 30 サイクルから 10^{10} サイクルまでの広い周波数範囲に亘っていろいろな条件の下にチタン酸バリウム磁器の誘電率、誘電正接を求めている。その結果磁器での誘電分散は室温で $10^9 \sim 10^{10}$ サイクルの間で起り磁器の寸法に依存しないこと、 SrTiO_3 や TiO_2 では赤外線の周波数まで分散がないことを見出した。この機構を明らかにするためチタン酸バリウム単結晶に分極処理でいろいろの大きさの分域を作つてから誘電特性を測定するとそれまで 10^7 サイクル位迄分散のあらわれなかった試料に 10^6 サイクル位で分散が起ることを見出しど分散周波数が分域の寸法によることを確めた。

以上の事実からチタン酸バリウムのマイクロ波誘電分散は磁器粒子中の分域の機械的共振周波数の近傍で誘電率が free 値から clamp 値へ移るためであると推論し、この考えから諸実験事実がかなり定量的に説明できることを述べている。

第 3 章ではチタン酸バリウムの強誘電性格子振動と誘電分散との関連を調べるために遠赤外領域 (20 $\sim 1000 \mu$) での光吸収、反射及びラマン、スペクトルの実験結果を述べている。

第 4 章での結果を検討し強誘電性に関係すると思われる超低周波格子振動は Spitzer などの報告と同じく 338cm^{-1} (10^{12} サイクル) にありマイクロ波誘電分散には大きい影響をあたえないであろうと推論している。

第 3 編はチタン酸バリウム単結晶中の電気伝導に関するもので 4 章から成っている。

最近チタン酸バリウム磁器にランタニウム (La) などの希土類元素を少量加えると半導体化しその

固有抵抗はキュリ一点 (120°C) を横切って温度を上昇するとき急増することが見出されている。この抵抗の正温度係数をポジスターと称してサーミスターの相補的素子に応用している。本編ではこの正温度係数の機構を明らかにする目的で還元処理で半導体化したチタン酸バリウム単結晶の電子伝導について行なった実験結果とその考察が述べてある。

第1章では単結晶の作成と水素還元処理による半導体化について述べている。

第2章では室温での固有抵抗と還元処理温度の関係及び還元処理後の固有抵抗の厚み方向の分布の実測結果が述べてある。既ち処理温度が高い程内部の抵抗は下るが、 900°C 付近からかえって表面に高抵抗層が生じることを認めている。さらにこのような表面層をエッティングで除去後固有抵抗の温度特性を測ると3つの結晶変態点で抵抗が急変することを見出している。

120°C のキュリ一点を横切って温度を上昇するとき抵抗は急増しチタン酸バリウム磁器を不純物によって半導体化した場合とよく似ているがふえ方の度合は磁器の方が大きいことを述べている。さらに還元されたチタン酸バリウム単結晶では波長 $23\text{ }\mu$ の吸収のピークが生じること、固有抵抗の活性化エネルギーは 0.17 ev の程度であること、電子スピントリニティ吸収がみられるなどを報告している。

第3章及び第4章では前章の結果に基づいて還元によるチタン酸バリウム半導体の導電機構に考察を加えている。すなわち還元によってチタン酸バリウム結晶中に生じた酸素欠陥に捕獲されている電子がこのような半導性をもたらすとして移動度及びホール係数の測定結果を検討している。

第4編は工学的応用についてと題し前編までにのべられた研究の工業的応用の可能性を検討している。即ちマイクロ波分散周波数の制御とその回路的応用還元されたチタン酸バリウムの半導体素子、感熱素子としての応用をはじめチタン酸バリウム磁器の誘電特性の改善などにふれている。

第5編は本論文の結論である。

本論は工業的に広く用いられるにかかわらず、今迄解明されなかったチタン酸バリウム強誘電体のマイクロ波領域の誘電分散を詳細に追究しそれが分域の機械的共鳴周波数による free から Clamp 状態への転移によることを始めて明らかにし、これに基づくチタン酸バリウム磁器のマイクロ波特性改善の可能性を指摘した。

更に還元処理によって得たチタン酸バリウム半導体の電子機構を基礎的に究明することによってその正抵抗温度数の原因を明らかにし今後の強誘電性半導体素子の製作に指針をあたえた。

従って工学及び工業に寄与する所大であり本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。