



Title	強誘電体チタン酸バリウム中の2, 3の常磁性中心の電子スピン共鳴による研究
Author(s)	竹田, 武司
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29792
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	竹 田 武 司
	たけ だ たけ し
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 7 1 4 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 28 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	強誘電体チタン酸バリウム中の 2, 3 の常磁性中心の電子 スピン共鳴による研究
論文審査委員	(主査) 教 授 伊 達 宗 行
	(副査) 教 教 川 村 肇 教 授 金 森 順 次 郎 教 教 伊 藤 順 吉
	助教授 山 田 安 定

論 文 内 容 の 要 旨

強誘電体チタン酸バリウムを、以下の3つの目的をもって、電子スピン共鳴によって研究した。第1は、還元された半導体チタン酸バリウム中の 不対電子の局在中心を明らかにする事であり、第2は、この物質に添加された稀土類イオンの置換位置と、試料の電気抵抗との関連を明らかにしようとするものである。第3の目的は、チタン酸バリウムの強誘電性を、電子スピン共鳴によって得られる結晶内部電場の知識から論じようとするものである。

還元された結晶中で観測される共鳴スペクトルは、還元温度によって顕著に変化する。1000°C 以下の還元温度に対するスペクトル ($g_{\parallel}=1.911\pm0.003$, $g_{\perp}=1.930\pm0.005$) は、その共鳴磁場の角度変化と超微細構造の解析から、 Ti^{3+} 中心によるものである事が明らかになった。還元温度が 1050°C 以上になると、スペクトルは解析不可能な複雑な角度変化を示し、1300°C の還元では全く消失してしまうことが明らかになった。この変化は、還元温度の上昇と共に結晶中の不純物イオン K^{1+} と Ti^{3+} との結合中心の形成、および、 K^{1+} の蒸発によるものと考えられたが詳細は明らかではない。

G_d^{3+} イオンを添加した試料では、2種類のスペクトルが観測された。これら2種のスペクトルの相対強度は、還元処理、 B_a/T_i 比、他の不純物 (たとえば K^{1+} イオン) の添加等によって著しく変化する事が認められた。このスペクトルの変化を、これらの試料の電気抵抗と対応させる事により、これら2種のスペクトルを呈する G_d^{3+} イオンは B_a^{2+} , Ti^{4+} イオンと置換し、それぞれドナー、アクセプターとして作用する事が結論された。 B_a^{2+} 位置の G_d^{3+} に働く結晶内部電場が、この物質の結晶変態と共に変化するのに対し、 Ti^{4+} 位置の G_d^{3+} に働く結晶内部電場は全く変化を示さない事が明らかになった。この結果は、高温領域の立方相が Ti^{4+} 位置の G_d^{3+} イオンのまわりで局所的に凍結されている事を示すものであると考えられる。

チタン酸バリウムの自発分極に最も大きく寄与する酸素イオンの電子分極の方向についてのモデル

が、 Ti^{4+} 位置の F_e^{3+} イオン電子スピン共鳴の解析から論じられて来たが、本研究では、このモデルを、 Ba^{2+} 位置の G_d^{3+} に働く結晶内部電場から検討する事を試みた。 F_e^{3+} と G_d^{3+} に働く結晶内部電場の主軸方向、その大きさは、それぞれ斜方相、菱面体相で相異を示したが、これらの結果を矛盾なく統一的に説明できるモデルを得る事はできなかった。この相異は、 F_e^{3+} 、 G_d^{3+} イオンの置換によって、最近接の酸素イオンの分極状態が変化するためであろうと考えられる。

論文の審査結果の要旨

$BaTiO_3$ は代表的な強誘電体としてよく知られており、また応用面でも重要な物質である。この物質の相転移、および誘電的諸性質については既に非常に多くの研究がなされており、かなりよく知られているが、その局所的性質、たとえば格子欠陥があったりまたは不純物イオンが存在している近傍ではその電子状態はあまり良くわかっていないのが現状である。

竹田君は電子スピン共鳴法を用いて若干の常磁性中心、すなわち酸素欠陥、および常磁性イオンの常磁性共鳴を観測し、その詳細な解析を行った結果、まず酸素欠陥の中に捕えられた1個の電子についての電子状態が明かとなった。即ち通常のF中心から少し変形したような電子構造となっていること、従って近くにある Ti^{4+} との超微細相互作用にわずかな差が現れることなどがわかった。

また稀土類イオン、たとえば G_d^{3+} などが $BaTiO_3$ に入ったとき Ba^{2+} site にも、また Ti^{4+} site に入るものもあることがこの実験で明かとなった。すなわち Ba^{2+} site に入ったものはドナーとして、また Ti^{4+} site に入ったものはアクセプターとして働き、それが常磁性共鳴における2組の共鳴線と、それが電氣的性質とどのような関係にあるかを調べることにより確認することができた。また若干の不純物、たとえば Ti^{4+} site における G_d^{3+} が結晶中に存在するとき、相転移現象がおきても必ずしも局所的性質が全体の転移に対応せず、独自の局所的対称性をもつことが明かとなった。このようにして不対電子スピンをプローブした強誘電体の研究により、とくに不純物近傍におけるいろいろな物理的性質が明かとなった成果は理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認められる。