The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電子スピン共鳴及び電子核スピン二重共鳴法によるルチル準結晶中の酸素格子欠陥又は格子間Ti4+イオンと結合した置換型不純物Co2+イオンの研究
Author(s)	都, 福仁
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30529
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

【38】

氏名・(本籍)	都(みやこ)　福(よし)　仁(ひと)
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　2569　号
学位授与の日付	昭和47年3月25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	**電子スピン共鳴及び電子核スピン二重共鳴法によるルチル単結晶中の酸素格子欠陥又は格子間 Ti^{4+} イオンと結合した置換型不純物 Co^{2+} イオンの研究**
論文審査委員	(主査)教授　伊達　宗行 (副査)教授 金森順次郎　教授 国富信彦　教授 山田安定　教授 伊藤順吉

論文内容の要旨

ルチル単結晶に添加されたコバルトイオンの磁気共鳴吸収の詳細な研究を行った。電子スピン共鳴による吸収線の詳しい研究により既に良く知られている Ti^{4+} 格子点を置換した Co^{2+} イオンの吸収線の外に8本の超微細構造をもった4種類の比較的吸収強度の弱い吸収線が新たに見つかった。これら4種類の吸収線のg－値、配子－核スピンの結合定数、さらには吸収線の角度変化の対称軸の方向等は各々異っている。これら4種類の吸収線の各組に対して便宜的にGⅠ，GⅡ，GⅢ，GⅣと名前を付ける。GⅠ、GⅢ，GⅣの3組の吸収線は結晶を真空（～10^{-3}torr）中で加熱（～800℃）して環元することにより、その吸収強度は強くなる。しかし反対にGⅡの組の吸収強度は環元が進むと弱くなることがわかった。GⅠ，GⅢ，GⅣの3組については磁気共鳴の吸収線の角度変化の対称性と、環元により酸素の格子欠陥を結晶中に作ることにより吸収強度が増加することから、ルチル中で Ti^{4+} 格子点を置換した Co^{2+} と近接した位置にある酸素格子欠陥とが、結合して出来た吸収中心であることが結論された。

しかし、GⅡの具体的モデルは、以上の実験だけでは明らかに出来ないので電子－核スピン2重共鳴の実験を行った。2重共鳴の実験は、GⅡは勿論、GⅢ及び既に知られている置換型 Co^{2+} イオンの電子スピン共鳴の吸収線についてもなされた。Co^{2+} イオンの不対電子は自分自身の核スピンとの相互作用の外に、周囲の Ti^{4+} イオンの核スピンとの相互作用のために Co^{2+} の電子スピンと Ti^{4+} の核スピンとの2重共鳴の観測が可能である。

これらの観測結果を解析してGⅡは Co^{2+} イオンと格子間 Ti^{4+} イオンと結合した吸収中心であることがわかった。良く知られた置換型 Co^{2+} イオンとGⅢについては最近接及び次に近い距離にある Ti^{4+} イオンの核スピンとの相互作用による吸収線が観測された。それらの結合定数は各々次のように決められた。

$A_x^{\alpha}=31.4\pm0.4MH_z$, $A_y^{\alpha}=33.8\pm0.4MH_z$,
$A_z^{\alpha}=35.7\pm0.4MH_z$,
$A_{x'}^{\beta}=29.0\pm0.4MH_z$, $A_{y'}^{\beta}=31.6\pm0.4MH_z$,
$A_{z'}^{\beta}=30.6\pm0.4MH_z$,

但しA^{α}, A^{β}は最近接及び2番目の距離にあるTi^{4+}イオンの核スピンとの結合定数を表わしている。又x,y,z,及びx′,y′,z′はAテンソルの主軸の方向を示している。

GⅡについては上記2種類の外に格子間に入ったTi^{4+}イオンとの相互作用による吸収線が観測された。その結合定数A^{γ}は次に与えられる。

$A_{x'}^{\gamma}=46\pm3MH_z$, $A_{y'}^{\gamma}=27\pm2MH_z$, $A_{z'}^{\gamma}=32.8\pm0.5MH_z$

但しx′,y′z′はAテンソルの主軸の方向を示す。Ti^{47}, Ti^{49} の2つの同位元素が核スピンを持っているが、この同位元素についての吸収線の違いは実験的には観測されなかった。

論文の審査結果の要旨

ルチル（TiO_2）は異常に大きい誘電率をもつ事、あるいはわずかな還元で半導体的性質を示すなど、イオン結晶の中でかなり特異な性質を示すものとして知られている。この物質中に不純物スピンが入った時、これの電子スピン共鳴（ESR）は、上記の性質を反映して非常にバラエティに富んだ情報を提供し得ることが認められてきた。

都君は、不純物スピンとしてCo^{2+}を入れた場合、従来から知られていたTi^{4+}を置換した位置におけるCo^{2+}のシグナルに加えて非常に弱いながら、より多くの変化を示す多くのESRシグナルがあることを見出した。このシグナルの原因について温度、濃度、還元度等を系統的に変化させ、ESRの角度変化をくわしく追求した結果、この新しいESRは3つの型に分類される酸素欠かんをともなったCo^{2+}スピンからくることを確認した。これらは発見の順に従って、GⅠ，GⅢ，GⅣグループと分類されている。これ以外にGⅡと分類された一群のESRがあるが、これは上記の研究では明らかに出来なかったため、都君は、さらにENDORの研究を行いCo^{2+}と^{47}Ti, ^{49}Tiの核スピンとの相互作用を追求した。この結果、GⅡと呼ばれるESRはTi^{4+}がinterstitial siteに入ったものをすぐそばにもつCo^{2+}のシグナルであることを明らかにした。

これらの一連の研究は、単にCo^{2+}がTiO_2で、どんな電子状態にあるかを示すに止らず、酸素欠かんとの組合せの仕方、あるいはTi^{4+}interstitial ion を近傍にもったときの電子状態、超微細構造常数等を明らかにし、あわせてルチルの半導体的性質にもヒントを与えるものとして高く評価される。従って、本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。