



Title	ペロブスカイト型チタン複酸化物の化学分析に関する研究
Author(s)	村田, 充弘
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32358
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)	村 由 充 弘
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4518 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 19 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	ペロブスカイト型チタン複酸化物の化学分析に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 教授 新村 陽一 教授 音在 清輝

論文内容の要旨

ペロブスカイト型チタン複酸化物の特長的な物理的諸特性、たとえば、強誘電性、圧電性、半導体性、電気光学効果等は、その化学組成や結晶構造と深く関係している。これら一連の化合物のうち、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 は常温で強誘電体であり、この強誘電性の原因がO2p-Ti3d電子軌道の重なりによって決るTi-O結合のイオン性に求められている。従来は測定法が十分確立されておらず、理論的な分子軌道計算による一部のアプローチと結晶構造にもとづく定性的な説明が主となっている。これら物質の理解を深めるためには、より詳しい物理的、化学的分析が必要であり、本研究では従来十分解析されていなかった化学量論組成からのずれにもとづく生成化学種の変化を化学的に解析する化学分析的研究を行ない、その微少な変化を解明した。さらに、一連の化合物の化学量論組成について光電子分光法によるTi-O結合の解明を行ないその電子状態を明らかにした。研究内容は次の三つに大別される。

第一に正確な組成を定量するために、けい光X線分析法を研究した。この方法での基本的問題である元素間の二次励起および吸収効果を解折し、X線源からの連続X線スペクトル分布を、Kramersの式をもとに算出した。一次X線発生体の自己吸収効果を考慮したスペクトル分布を与えた。さらに、この連続スペクトル分布をもとに一次X線源中の特性X線強度の算出も行ない、これと合せてその全スペクトル分布を与えることができた。この結果、理論強度式によるこれら化合物のX線定量分析が可能となり、特に BaTiO_3 の分析では BaL 、 $\text{Ti}K_\alpha$ 線エネルギーがほぼ等しいことから実験系での吸収効果が消去でき、 Ba/Ti モル比の絶対測定が可能となった。

これによって正確な組成分析が可能となり、化学量論組成からのずれにもとづく組成変化を明らか

にした。希薄弱酸溶媒による溶解反応にもとづき、これら化合物の示性状態分析を可能とした。化学量論的組成より2価カチオンの少し過剰な領域では、溶解反応を利用する速度論的方法によってX線回折法では検出不可能な微量の2価カチオン過剰組成物の存在を証明した。チタン過剰領域組成物については、アルカリイオンをドープ後アルカリイオンの選択溶解によって置換量を求め、2価カチオンの欠陥構造の微少変化を定量的に明らかにした。

第3に、化学量論組成の一連の化合物について、その電子状態を光電子分光法によって研究した。Ti₂P XPSスペクトルに現われるケミカルシフトの原因是、主として2価カチオンの分極効果によるものであることを明らかにした。Ti₂P XPSピークより約13eV高結合エネルギー側に緩和現象としてのシェイクアップサテライトが観察された。このサテライトピークはO₂P→Ti3d (2eg→3eg)の電荷移動遷移にもとづくものであり、Band gapエネルギー ($1t_{1g} \rightarrow 2t_{2g}$)との対応が認められた。また、このシェイクアップサテライトの解釈においても、チタン、酸素の有効電荷はこれら一連の化合物間では大きな変化がなく、XPSの実験誤差以上の差は認められなかった。さらに、価電子バンドも詳細に観測し、その結果O₂Pバンドスペクトルに2つの準位と認めた。これはO₂P結合軌道と非結合軌道によるものであると同定した。この分離したエネルギー差の変化をサテライトスペクトルと対応させて解釈し、ペロブスカイト化合物の結合性と密接な関係にあることを明らかにした。分離幅が大きいことはそれだけO₂P結合軌道が安定化したことを意味し、この結果はこれら化合物の化学的安定性によく一致した。

論文の審査結果の要旨

ペロブスカイト型チタン複酸化物は種々の特長ある物理的特性、たとえば強誘電性、圧電性、電気光学効果特性等を有している。これらの諸特性はその化学組成や結晶構造と深い関係があり、これらの物質の理解を深めるにはより詳しい物理的、化学的分析が必要である。

村田君はこれらの酸化物の精密な組成分析から出発し、化学量論的な組成のずれにもとづく生成化学種の研究を行い、これよりこれらの化学種の同定法を確立した。一方化学量論的組成をもつ酸化物については光電子分光法によるTi-O結合の電子状態の分析を行い、これと化学的性質との関係を明らかにした。研究の内容は次の3つに大別される。第1に正確な組成を決定するためけい光X線分析の絶対定量法を研究した。村田君はKramersの電子励起によるX線発生の強度分布式を基本としてターゲットの自己吸収を考慮して励起X線スペクトルの分布を求める式を確立した。この結果理論強度式によるこれら酸化物の定量分析を可能にした。

第2にペロブスカイト型不定比化合物の組成変化にもとづく生成化学種の精密状態分析に関する研究を行った。即ち希酸溶媒系における酸化物の溶媒反応機構の速度論的解析にもとづき、これらの異相結晶種の分離分析に成功した。例えばBaTiO₃においてBaO過剰領域でX線回折法でも分析できず推定の域を出なかったBa₂TiO₄相の存在を明らかにし、TiO₂過剰領域では2価カチオンの欠陥濃度

の精密な決定を行うことが出来た。

第3に化学量論的組成を有する酸化物についてX線励起にもとづく内殻電子および価電子のイオン化反応を解析し化合物間のイオン化エネルギーの差異、価電子帯スペクトル中の結合および非結合酸素にもとづくバンドの分裂幅の変化からこれらのペロブスカイト型化合物中のチタンの有効電荷の決定、禁止帯幅の定量的評価等を試みた。

以上にのべたように村田君は非常に独創的な化学分析の方法を開拓してペロブスカイト型のチタン複酸化物の化学構造およびその性質について新しい知見を得ている。したがって村田充弘君の論文は理学博士の学位論文として十分な内容をもつものと認める。