非化学量論的 TiO 相の帯磁率

竹 内   榮* 鈴 木 謙 爾*

Sakae Takeuchi and Kenji Suzuki : Magnetic Susceptibility of the Nonstoichiometric TiO Phase. The magnetic susceptibilities were measured as a function of oxygen concentration and of temperature for the NaCl-type TiO phase. The TiO phase was found to have the small paramagnetic susceptibility with a very weak positive temperature coefficient. The main part contributing to the observed susceptibility is the Pauli spin-paramagnetism due to the 3d-conduction electron. It was estimated from the measurement of susceptibilities that the Fermi level of the TiO phase was located at the concave position in the density of states~energy curve. In connection with the peculiar defect structure of the NaCl-type TiO phase, one might regard the presence of the "impurity band" due to the electrons fallen in the oxygen vacancies from the 3d-conduction band as the feature of the electronic band structure of this phase. From such a point of view, it is preferably considered that the concave position in the density of states~energy curve would be formed by the overlapping of the bottom of the 3d-conduction band with the top of the "impurity band", but the conclusive result must be obtained from the measurements of Hall coefficients and electrical resistivities.

(Received January 12, 1968)

I. 緒 言

TiO 相は高温では他の 3d 遷移金属-酸化物と同様に NaCl 型結晶構造を有するが、950°C 以下の温度で長時間焼鈍すると monoclinic の複雑な規則格子⁽¹⁾に変態する。しかし、高温から焼入れを行なうことにより NaCl 型構造の TiO 相を室温あるいはそれ以下の温度に安定に定着させることができる。NaCl 型構造の TiO 相には化学量論的組成の両側に広い均一組成領域 (TiO_{0.64}~TiO_{1.26})⁽²⁾が存在するが、通常、非化学量論的化合物と著しく異なり、化学量論的組成からの偏差に由来する空格子点に加えて、多量の Schottky 空格子対が無秩序に分布している。この Schottky 空格子対の濃度は化学量論的組成で約 15% に達し最大になるが、酸素過剰側あるいはチタン過剰側の相境界に近づくにしたがい漸次減少する。これらの多量の Schottky 空格子対はいわゆる熱的励起により生じたものではなく、結晶に金属的結合を生起させて、内部エネルギーの利得を最大ならしめるために生じたものであり⁽³⁾、したがって、多量の Schottky 空格子対が存在するが故に TiO 相はきわめて金属に近い磁氣的、電氣的性質を示すものと考えられる。すなわち、化学量論的 TiO_{1.0} は温度係数が正の低い

電気抵抗⁽⁴⁾⁽⁵⁾ (室温: 10⁻⁴ Ω-cm), 10⁻⁶ V/deg 程度の負の熱起電力⁽⁴⁾⁽⁵⁾, さらにほとんど温度に依存しない弱い常磁性 (10⁻⁶ emu/g)⁽⁵⁾⁽⁶⁾などの金属に類似した性質を有することが知られている。本研究では、無秩序に分布した多量の空格子を含有する NaCl 型 TiO 相の帯磁率を温度ならびに酸素濃度の関数として精確に測定し、TiO 相の有する特異な欠陥構造に伴う電子構造に関して考察を行なおうとするものである。

II. 実 験 方 法

種々の酸素濃度を有する TiO 相試料は高純度 TiO₂ 粉末 (> 99.99%) とスポンジ Ti を水冷銅ルツボでアルゴンアーク溶解して作製した。スポンジ Ti 中に存在する不純物量 (wt%) を下表に示す。

Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	C	H	O
0.01	0.007	0.025	0.0015	0.013	0.007	0.011	0.0019	0.037

試料の作製, X線回折, 密度測定ならびに組成分析などの方法は前に報告⁽³⁾したとおりである。

帯磁率の測定には Faraday 法を採用し、不均一静磁場中においた試料に作用する水平力を感量 0.01 dyne の Curie-Chenevean 型ねじり天秤⁽⁷⁾を用いて測定した。すなわち、

- * 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
- (1) D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons and A.S. Malin : Nature, **210** (1966), 934.
  - (2) S. Anderson, B. Collén, U. Kuylenstierna and A. Magnéli : Acta Chem. Scand., **11** (1957), 1641.
  - (3) 竹内, 鈴木 : 本誌, **31** (1967), 611.

- (4) A.D. Pearson : J. Phys. Chem. Solid, **5** (1958), 316.
- (5) A.A. Samokhvalov and A.G. Rustamov : Sov. Phys. Solid State, **5** (1963), 877.
- (6) P. Ehrlich : Z. Elektrochem., **45** (1939), 362.
- (7) M. Mekata : J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962), 796.

天秤ビームの水平変位は差動変圧器によつて検出され、その変位に対応した帰還電流を小さな永久磁石の作る磁場中におかれた引戻線輪に流すことにより、天秤ビームを原位位置に引戻すいわゆる零点法を採用している。試料に浮力や熱分子効果などの付加的な力が作用するため、天秤による微小な帯磁率の測定において、しばしば大きな誤差を伴うことがある。しかし、これらの付加的な力はいずれも垂直方向に作用する力であるので、本実験において用いた水平力測定方式ではほとんど無視できた。純 Ti またはモル塩を標準物質として装置の検量に用いた。帯磁率の温度依存性を $100^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{K}$ の温度範囲において測定した。測温は試料の近傍に固定された銅-コンスタンタン熱電対を用いて行なつた。試料位置と熱電対位置との温度差をあらかじめ測定し、これを補正することにより試料温度を求めた。試料を熱平衡に速やかに到達せしめるためにアルゴンガスまたは乾燥空気を 10 torr. 程度天秤容器中に封入した。試料の加熱は、ガラスデューワー瓶に入れたシリコン油を加熱することにより行なつた。また冷却には液体窒素を用いた。

III. 実 験 結 果

本研究においては $\text{O}/\text{Ti} = 0.67, 0.82, 0.93, 1.01, 1.08$ および 1.23 の酸素濃度を有する 6 個の TiO 相試料を作製した。X線回折により $\text{TiO}_{0.67}$ は $\alpha\text{-Ti}(\text{O})$ 相と TiO 相との 2 相混合物であり、その他の試料はすべて NaCl 型結晶構造を有する均一相であることが明らかにされた。Table 1 に

Table 1 Lattice parameter, density and fraction of occupied sites in NaCl-type TiO phase

Composition O/Ti	Lattice parameter (Å)	Density (g/cm ³)	Fraction of occupied sites	
			Titanium	Oxygen
0.82	4.192	5.049	0.920	0.749
0.93	4.187	4.997	0.880	0.817
1.01	4.182	4.959	0.853	0.863
1.08	4.179	4.932	0.832	0.897
1.23	4.171	4.826	0.779	0.963

均一 TiO 相の酸素濃度と格子定数、密度ならびに各副格子における格子点占有確率の関係を表示する⁽³⁾。上記 6 個の TiO 相の帯磁率の値ならびにその温度依存性を測定した。得られた結果を Fig. 1 に示す。TiO 相はいずれの酸素濃度においても常磁性帯磁率を有するが、その値は、常磁性帯磁率を示す純金属 Ti に比して $1/2\sim 1/3$ 程度の微小なものである。Fig. 1 に示すように TiO 相の帯磁率の温度係数は $100^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{K}$ の温度範囲ではいずれの酸素濃度においても正である。しかし $\text{TiO}_{1.23}$ においてのみ帯磁率の値は 200°K 付近で最小を示し、低温領域では温度係数が負になっている。Ti 過剰側 ($\text{O}/\text{Ti} < 1$) の組成領域に属する TiO 相はほとんど温度無依存とみなしてもさしつかえのない微

小な正の温度係数を有するが、化学量論的組成の近傍 ($\text{TiO}_{1.01}$) ならびに O 過剰側 ($\text{O}/\text{Ti} > 1$) の組成領域に属する

Fig. 1 Relationship between magnetic susceptibility and temperature of TiO phase

TiO 相は相対的に大きな正の温度係数を有する。しかし純金属 Ti にみられる帯磁率の正の温度係数に比べれば、TiO 相のそれはいずれの組成においてもはるかに小さい。

Table 2 に室温における各酸素濃度の TiO 相の Ti 1 mol

Table 2 Magnetic susceptibility per Ti gram-molecule of TiO phase at room temperature

Composition O/Ti	Molar susceptibility ($\chi_M \cdot 10^6$ emu/mol)
0.67*	119.3
0.82	114.7
0.93	106.8
1.01	87.5
1.08	90.1
1.23	93.0

* mixture of $\alpha\text{-Ti}(\text{O})$ and TiO

当りの帯磁率 (χ_M) の値を表示する。Table 2 から明らかのように、TiO 相の帯磁率の値は酸素濃度が増大するにしたがい急速に減少し、化学量論的組成の近傍で最小に達し、さらに酸素濃度が増大するにしたがい、逆に帯磁率の値はゆるやかに増大する。他の研究者により測定された TiO 相の帯磁率の値を Table 3 ならびに Fig. 2 に示す。Ehrlich⁽⁶⁾, Samokhvalov and Rustamov⁽⁵⁾, Denker⁽⁸⁾ ならびに本実験における測定値の間には、あまりよい一致はみられない。帯磁率の組成依存性は Ehrlich の結果と、温度依存性は Denker の結果と本実験の結果は定性的に一致している。しかし、Fig. 2 に示すように Vainshtein, Chirkov and Vasil'ev⁽⁹⁾ の測定結果は本実験のそれとよく一致している。Vainshtein らは化学量論的組成の近傍において帯磁率にクニックが現われると説明しているが、これは本実験において観測された最小に対応するものであろう。

IV. 考 察

1. 帯磁率からみた電子帯構造

(8) S.P. Denker : J. Appl. Phys., **37** (1966), 142.

(9) E.E. Vainshtein, V.I. Chirkov and Ya.V. Vasil'ev : Sov. Phys. Dokl., **10** (1966), 610.

Fig.1 に示すように TiO 相の常磁性は Curie の法則にしたがわず、本質的には湿度無依存とみなしてもさしつかえ

Table 3 Results of other investigators

Investigator	Composition of specimen O/Ti	Molar susceptibility ($\chi_M \cdot 10^6$) emu/mol	
		at 20°C	at -180°C
Ehrlich ⁽⁶⁾	0.69	117	114
	1.00	88	84
	1.12	81	85
	1.25	82	92
Samokhvalov & Rustamov ⁽⁵⁾	1.0	114.0 ± 19.2*	
Denker** ⁽⁸⁾		at room temp.	
	0.80	78.9	
	0.91	118.7	
	1.00	108.6	
	1.15	79.6	
	1.25	74.8	

* temperature independent from 100° to 400°C

** positive temperature coefficient

Fig.2 Relationship between magnetic susceptibility and composition of TiO phase

ないきわめて小さい正の温度係数を有する。したがって TiO 相には局在した電子の磁気モーメントは存在せず、TiO 相の常磁性は主として 3d-伝導バンドに存在する伝導電子に由来するものと判断される。交換効果または相関効果などの電子間相互作用を省略するとすれば、この 3d-伝導電子に由来する常磁性としてはスピンの配向効果による Pauli 常磁性 χ_{sp} と凍結され得ない軌道角運動量に由来する常磁性 χ_{orb} ⁽¹⁰⁾ とが考えられる。ここで述べた χ_{orb} とは縮退した伝導バンドにおいて現われる温度無依存の常磁性であり、 χ_{sp} に対する χ_{orb} の相対的大きさは近似的に

$$\chi_{orb}/\chi_{sp} \approx \zeta_0/\Delta E$$

と推定される⁽¹¹⁾。TiO 相では 3d-伝導バンドのエネルギー巾 ΔE が数 eV^{(12)~(14)} とかなり広く、かつ Fermi 準位 ζ_0

が 3d-伝導バンドの底部に存在するので、 χ_{orb} は χ_{sp} に比して order が 1~2 ケタ程度小さいと推定される。したがって測定された帯磁率の値に稀ガス構造のイオン殻の有する Larmor 反磁性ならびに 3d-伝導電子の自由電子的性格に由来する Landau 反磁性などの補正をすれば、 χ_{sp} に相当するものが得られるはずである。Fermi 準位が 3d-伝導バンドの底部に存在するとはいい、電子の有効質量はかなり大きいであろうから ($m/m_0 > 1$)、Landau 反磁性は省略する。したがって補正すべき反磁性項としては閉殻イオンの Larmor 反磁性 χ_L のみを考えることにする。すなわち、 $\chi_{sp} = \chi_M - \chi_L$ 。TiO 相のイオン殻として Ti^{4+} , O^{2-} をとり、 $\chi_L(Ti^{4+}) = -9.0 \times 10^{-6}$ emu/mol⁽¹⁵⁾, $\chi_L(O^{2-}) = -12.6 \times 10^{-6}$ emu/mol⁽¹⁵⁾ を用いて、各酸素濃度における TiO 相の χ_{sp} を求め、Fig.3 に示す。比較のため Fig.3 には Vainshtein ら⁽⁹⁾ の結果から求められた χ_{sp} をも併記した。

各酸素濃度における TiO 相の状態密度の比較のために primitive cell 当りの χ_{sp} をプロットしたが、酸素濃度の増大にしたがい Ti 過剰側では χ_{sp} は急激に減少し、化学量論的組成の近傍ならびに O 過剰側では χ_{sp} はきわめてわずかに変化するのみである。このことは Fermi 準位のエネルギー ζ の減少にしたがい Ti 過剰側では状態密度 $N(\zeta)$ は急激に減少するが、化学量論的組成の近くならびに O 過剰側では $N(\zeta)$ の変化はきわめて僅少であることを示している。

Fig.3 Corrected spin paramagnetism of 3d-conduction electron of TiO phase (N_0 is Avogadro's number)

さて、 $T^\circ K$ における Pauli の常磁性帯磁率 χ_{sp} は

$$\chi_{sp}(T) = 2 \mu_B^2 N(\zeta_0) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 \right\}_{\zeta_0} \right] \quad (1)$$

と近似することができる。ここで、 μ_B はボーア磁子、 $N(E)$ はエネルギー E における状態密度、 ζ_0 は 0°K における Fermi 準位のエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 χ_{orb} や χ_L は温度無依存であるので、観測された TiO 相の弱い正の温度係数は (1) 式の $\chi_{sp}(T)$ の温度係数を表わしているものと解釈できる。すなわち、TiO 相で

(15) J.H. Van Vleck: *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, (1932).

(10) R. Kubo and Y. Obata: J. Phys. Soc. Japan, 11 (1956), 547.

(11) 久保, 小幡: 物質の磁性, 物性物理学講座第 6 巻, 共立出版, (1958), p.124.

(12) H. Bilz: Z. für Physik, 153 (1958), 338.

(13) J. Yamashita: J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963), 1010.

(14) V. Ern and A. C. Switendick: Phys. Rev., 137 (1965), A 1927.

は、観測された帯磁率 χ_M の温度依存性は正すなわち $d\chi_M/dT > 0$ であるから、 $d\chi_{sp}/dT > 0$ でなければならない。

したがって (1) 式より、

$$\left\{ \frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 \right\}_{\epsilon_0} > 0 \quad (2)$$

すなわち、

$$\left(\frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} \right)_{\epsilon_0} > \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)_{\epsilon_0}^2 > 0 \quad (3)$$

なる関係を得る。(3) 式から明らかなように $d^2 N/dE^2 > 0$ であるから TiO 相の Fermi 準位は $N(E) \sim E$ 曲線の凹型部分に存在することが期待される。

Fig.1 にみられるように Ti 過剰側組成領域 ($O/Ti < 1$) では帯磁率の温度変化がほとんど認められないので、

$$\left\{ \frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 \right\}_{\epsilon_0} \approx 0 \quad (4)$$

にならなければならない。これは Ti 過剰側組成領域では O/Ti の変化に対する χ_{sp} の変化率が大きいので、 dN/dE の絶対値がかなり大きくなり、したがって $1/N \cdot d^2 N/dE^2$ と $(1/N \cdot dN/dE)^2$ が相互に打ち消し合うこととなるためであるとして理解することができる。一方、化学量論的組成ならびに O 過剰側 ($O/Ti > 1$) の組成領域では、帯磁率が相対的に大きな正の温度係数を有するのは O/Ti の変化に対する χ_{sp} の変化率が小さく、したがって $dN/dE \approx 0$ とみなしてよく、その結果として $(1/N \cdot d^2 N/dE^2)_{\epsilon_0} > 0$ がほとんどそのまま χ_{sp} の温度係数を与えることになるからであると考えられる。

このように、帯磁率の測定結果の考察からは、TiO 相の電子帯構造として Fermi 準位が状態密度 $\sim$ エネルギー曲線の凹型部分に位置するとする模型を採用することができる。そこで、つぎに凹型部分の存在理由を TiO 相の有する特異な欠陥構造との関連において検討してみよう。

2. “不純物バンド”の生起とその役割

NaCl 型結晶構造を有する N-a, V-a 遷移金属炭化物、窒化物ならびに酸化物のバンド構造の理論的研究は Bilz⁽¹²⁾ によりはじめて行なわれたが、山下⁽¹³⁾は modified tight binding approximation 法により TiO の 3d-伝導バンドは約 6 eV のエネルギー巾を持つことを計算した。最近、Ern and Switendick⁽¹⁴⁾は TiC, TiN ならびに TiO のバンド構造を APW 法により詳細に計算し、Fig.4 に示す結果を得た。Fig.4 に示す TiO のバンド構造は $Ti^{+1}(3d)^2(4s)^1, O^{-1}(2s)^2(2p)^5$ なるイオン性と空格子点を全く含まない完全結晶性とを仮定して求められたものである。Fig.4 から明らかなように TiC では Ti の 3d-軌道と C の 2p-軌道の重なりにより生じた結合性ならびに反結合性準位にそれぞれ対応する二つのバンドが互いに重なり合い、Fermi 準位は丁度これら二つのバンドが重なり合う状態密度の最も低い部分に位置している。しかし TiO ではイオン性を反映して Ti の 3d-バンドと O の 2p-バンドは完全に分離し、Fermi 準位は 3d-伝導バンドの底部に存在する。TiN は TiC ならびに TiO の中間状態に対応するバンド構造を有する。

しかし、現実の TiO 相には化学量論的組成からの組成偏差に由来する空格子点ならびに Schottky 空格子対が多量に存在するので、TiO 相のバンド構造は Ern らにより求められたほど単純なものではないであろう。確かに Ern らの主張するように TiO 相はかなりイオン結晶的性格を有することは間違いない。そこで、TiO 結晶には空格子点の存在のため、イオン結晶における着色中心のような欠陥が生起すると考える。すなわち、Ti 空格子点はみかけ上負に帯電し、あたかも正孔を捕獲することができる V-中心のように、また O 空格子点はみかけ上正に帯電し、電子を捕獲することができる F-中心のようにみなすことができる。

V-中心に対応する Ti 空格子点のエネルギー準位は、通常のアリカリハライドに生起する acceptor 準位の場合のように、禁止帯の中の O-2p バンド(充填帯)の直上に位置すると考えられるが、Ti 空格子点は負に帯電しているため、電子を捕獲することはできない。他方、O 空格子点は正に帯電しているために、あたかもアリカリハライドの F-中心のように電子を捕獲することができ、そのエネルギー準位は禁止帯の中の 3d-伝導バンドの直下に位置するであろう。したがって、電子は 3d-バンドから O 空格子点のエネルギー準位へ落ち込み、そのために Fermi 準位が低下し、結晶のエネルギー利得が生起することが期待される。

Fig.4 Energy bands for TiC, TiN and TiO calculated by Ern and Switendick ($Z(E)$: electrons per primitive cell $\times$ Ryd)

均一組成領域内で TiO 相の O 副格子には約 3~25% の多量の空格子点が存在する。また、O 空格子点に落ち込んだ電子の荷電中心に対する束縛はゆるく、TiO 相にはイオン性がかかり存在するために誘電定数も大きく、したがって捕獲電子のえがく軌道半径は大きくなるであろう。これらの諸原因のため O 空格子点に落ち込んだ電子は縮退した電子ガスとなり、broad な一種の“不純物バンド”†を形成することになる。ここで、O 空格子点 1 個あたり何個の電子が 3d-バンドから落ち込むかが問題になるが、格子点に存在する酸素を O^{2-} イオンとみなせば、空格子点の荷電中心の全電荷が中和する数、すなわち O 空格子点 1 個あたり 2 個の電子が 3d-バンドから落ち込むとみてよいであろう。

このようにして生じた“不純物バンド”を考慮して、3d-バンドの電子数と酸素濃度の関係を調べてみる。いま“不純物バンド”が存在しないと仮定したとき、バンド中の電子数 n_d は、Ti 副格子の占有確率を p_{Ti} 、O 副格子のそれを p_O とすれば、単位胞の $1/4$ 、すなわち primitive cell 当り

$$n_d = 4p_{Ti} - 2p_O$$

と与えられる。ただし、O-2p バンドは充滿帯であるとする。ところが、Fermi 準位より低いエネルギー位置に前述の“不純物バンド”が存在すると考えられるので、電子は 3d-バンドからこの“不純物バンド”に落ち込み、3d-バンド中の電子数は減少することになる。“不純物バンド”に落ち込んだ電子数を primitive cell 当り n_i とすれば、結局 3d-バンド中の電子数 m は

$$m = n_d - n_i$$

として与えられる。Table 4 に TiO 相の組成 O/Ti と n_d 、 n_i ならびに m の関係を示す。Table 4 から明らかなよう

Table 4 Number of electrons per primitive cell in 3d-band and impurity-band

O/Ti	n_d	n_i	m
0.82	2.18	0.50	1.68
0.93	1.89	0.37	1.52
1.01	1.69	0.27	1.42
1.08	1.53	0.21	1.32
1.23	1.20	0.07	1.03

n_d : in 3d-band without impurity-band

m : in 3d-band with completely occupied impurity-band

n_i : in impurity-band when completely occupied

に、O 濃度が増大するにしたがい、 n_i ならびに m いずれも減少する。とくに O 濃度の増大にしたがい n_i が著しく減少することから、電子が“不純物バンド”へ落ち込むことによる 3d-バンドの Fermi 準位の低下の効果は Ti 過

剰側の組成で顕著であり、したがってこれによるエネルギー利得も大きいことになるであろう。このエネルギー利得分は、Ern ら⁽¹⁰⁾の求めた TiO のエネルギーバンド図を用いると、TiO_{0.82} で約 1 eV に達するが、TiO_{1.23} ではほとんど認められない。

以上の“不純物バンド”の生起による n_d 、 n_i ならびに m の検討は“不純物バンド”が Fermi 準位よりかはるかに低いエネルギー位置に存在し全く Fermi 準位の位置に頭を出さない場合の議論であるが、実際には“不純物バンド”が Fermi 準位の位置に頭を出してくる可能性は十分に期待される。しかし、これを明らかにするには Hall 係数や電気抵抗などの測定を必要とし、帯磁率の測定結果だけから論ずるのは早計であるが、さきに述べたように Fermi 準位が状態密度~エネルギー曲線の凹型部分に存在すると考えられることから、この凹型部分が 3d-バンドの底部と“不純物バンド”の頭部が重なり合うことにより生起しているとする考え方も成り立ち得る。このような立場から TiO 相の電子帯構造として Fig. 5 に示す模型を考えることができるが、最終的には Hall 係数や電気抵抗の測定を待たねばならない。しかし、TiO 相の帯磁率の挙動も TiO 相の有する特異な欠陥構造との関連においてはじめて理解し得るものであることは間違いない

Fig. 5 A tentative model of energy band for TiO phase

V. 総 括

NaCl 型結晶構造を有する非化学量論的 TiO 相の帯磁率を酸素濃度ならびに温度の関数として測定した。TiO 相は弱い正の温度係数を有する小さな常磁性を示すが、Ti 過剰側の組成ではその温度係数はとくに小さい。TiO 相の常磁性モル帯磁率は Ti 過剰側の組成では酸素濃度の増大にしたがい急激に減少し、化学量論的組成の近傍で最小に達するが、O 過剰側の組成では逆にわずかに増大する。TiO 相の常磁性は主として 3d-伝導電子のスピン配向効果に由来する Pauli 常磁性である。測定された帯磁率の酸素濃度ならびに温度依存性から TiO 相の Fermi 準位は状態密度~エネルギー曲線の凹型部分に位置するものと考えられる。

ところで、TiO 相は化学量論的組成からの偏差に由来す

† ここでいう“不純物バンド”とは 3~25% にも達する多量の O 空格子点に落ち込んだ電子により生じたバンドのことで、通常の半導体の場合で用いられている意味で使用しているのではない。

る空格子点のほかに、さらに過剰の Schottky 空格子対を多量に含有する特異な欠陥構造を有する。したがって、TiO 相の電子帯構造の特徴として、結晶中に多量に存在する O 空格子点に $3d$ -バンドから電子が落ち込み、これらの電子により形成される broad な一種の“不純物バンド”の存在を考慮することは非常に重要である。このような立場か

ら、Fermi 準位の位置する状態密度～エネルギー曲線の凹型部分は、 $3d$ -バンドの底部と“不純物バンド”の頭部が相互に重なり合うことにより生じたものとみなすこともできるが、最終的結論は Hall 係数や電気抵抗の測定結果をも考慮に入れてひき出されるべきであろう。