

氏 名	村 中 重 利
	むら なか しげ とし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 295 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Order-Disorder Transition of Vacancies in <math>\text{FeTi}_2\text{S}_4</math></b> ( $\text{FeTi}_2\text{S}_4$ における空格子の規則—不規則転移)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 田 利 夫    教 授 可 知 祐 次    教 授 辻 川 郁 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は  $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  を高純，化学量論的かつ均質な試料を合成し，これを種々熱処理して， $450^\circ\text{C}$  に空格子および陽イオンの規則不規則転位が存在することを見出し，規則格子および不規則格子を組む場合についての磁性を明らかにしたものである。

$\text{FeTi}_2\text{S}_4$  は NiAs 型から導かれる結晶構造をもつ遷移金属カルコゲナイド化合物の一つであるが，これら化合物は磁気的あるいは電気的に興味ある物性を示すため，近時注目を浴びている物質である。しかしながら，これら物質は高純，化学量論的かつ均質な組成をもつ試料の合成が難かしく，またこの種物質の特徴として空格子や陽イオンが規則格子を組むためその物性が十分に解明されたものが殆どない状態であった。 $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  に関しても Plovnick の報告があるが，試料の合成や，規則格子に関する熱処理条件の検討が不十分でその物性を十分に解明したものではなかった。

申請者はこの問題を解決するためまず高純，化学量論的かつ均質な試料を合成するため系統的に数多くの実験を重ね，化学分析，X線および磁気的測定などを判定手段として用い，目的に合う粉末および単結晶試料の合成に成功している。ついで空格子および陽イオンのほぼ完全に規則化した試料をうるための熱処理条件を見出すため，広範囲な実験を行い，X線および磁気的測定を判定法として検討し，その条件を見出している。この熱処理は極めて長時間を要するものであって，その一例を挙げれば  $900^\circ\text{C}$  より室温までの冷却に約70日をかけて徐冷し，始めて完全に近い規則格子を組む試料を得ている。

空格子および陽イオンの規則不規則転移については種々の熱処理を行なった試料についてX線および磁気的測定を行なった結果約  $450^\circ\text{C}$  に転移点が存在することを見出し， $450^\circ\text{C}$  以下での加熱温度と規則度の関連を明らかにしている。なお， $450^\circ\text{C}$  以上より急冷した試料においても短距離規則配列が生じていることを認めている。

空格子および陽イオンの規則化した結晶構造は Plovnick が推定した  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  型であり，空格子は金属イオンの一枚おきの Fe イオン面内に規則配列したものであることを主論文，参考論文および申請者が合

成した単結晶試料を用いた中島らの実験結果から確認している。規則格子を組んだ場合の磁性について帯磁率および磁気トルクの検討を行なった結果 Fe イオンのスピン軸は [001] にあって、(001) において Fe イオンは面内強磁性、面間反強磁性であり、その Néel 点は 138 K であることを見出している。一方、450 °C 以上での不規則状態では帯磁率は Curie-Weiss の法則に従い、有効ボーア磁子は  $5.27 \mu_B$  で鉄は 2 価と考えられ、常磁性キュリー点は -315 K で反強磁性を示すことを見出している。

参考論文 1 は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  および  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  の磁性をメスパウワー法および帯磁率の測定により検討し、それぞれ  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  の反強磁性体であることを明らかにしたものである。参考論文 2 は主論文でとり上げた  $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  の単結晶を気相法で合成し、この単結晶を熱処理して空格子および陽イオンの規則化した試料をつくり、帯磁率および磁気トルクの測定によって上記の磁氣的知見を確認したものである。参考論文 3 は、 $\text{Fe}_2\text{TiS}_4$  が Ferri 磁性体 ( $T_N=285 \text{ K}$ ) であり、低温で興味ある磁性を示すことを明らかにしたものである。

### 論文審査の結果の要旨

NiAs 型から導かれる結晶構造をもつ遷移金属カルコゲナイドは磁氣的あるいは電氣的性質など物性が興味あるために、近時注目を浴びている物質であり、申請論文でとり上げた  $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  もこの一種である。ところでこの種化合物の物性は、その組成に著しく影響をうけるため、試料としては、高純、化学量論的な均質な試料を合成する必要があるが、この合成が困難であったため物性を論じるに足る試料が得難かった点と、この種化合物は熱処理により空格子が規則配列し、これもまた物性に影響を及ぼすが、完全に規則化した試料が得難かった点で物性の解明が充分なされていなかったものである。 $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  についても Plovnick の報告があったがこれらの点で充分でなく、物性を結晶構造と関連して十分に説明し得なかった。

これに対し申請者は  $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  をとり上げ、まず物性を論ずるに足る高純、化学量論的かつ均質な試料の合成について広範かつ系統的な検討を行ない、目的に合う粉末および単結晶試料の合成法を確立した。つづいて申請者はこれら試料を使い、空格子および陽イオンの規則配列した試料を得るために熱処理条件について数多くの系統的な実験を行い、ほぼ完全に規則化した試料を得る熱処理条件を見出した。この熱処理は 900 °C から常温まで約70日をかけて徐冷するなど極めて長時間の熱処理を要するものである。なお、これら試料が目的に合うか否かの判定はX線のみならず磁氣的測定をも併用し、丹念に検討を行って、上記の判定は充分信頼に足るものと考えられる。

空格子および陽イオンの規則不規則転移については約 450 °C に転移点が存在するとしているが、種々の熱処理を行った試料についてX線および磁氣的測定により判定したものであって、誤りがないものと判断される。

空格子および陽イオンが規則化した結晶構造は  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  型であり、空格子は Fe イオンの面内に規則配列していることを見出しているが、これは Plovnick の推論を確証したものである。また規則格子を組んだ場合の磁気構造について帯磁率および磁気トルクの測定から Fe イオンのスピン軸は [001] にあり、(001) 面の Fe イオンは面内強磁性、面間反強磁性であると結論し、一方 450 °C 以上での不規則状態

では  $-315\text{ K}$  に常磁性キューリー点をもつ反強磁性であることを見出している。これら結果は Plovnick が見出し得なかったものである。

参考論文 2 は  $\text{FeTi}_2\text{S}_4$  の単結晶を気相法で合成しこれら試料を用い上記の磁氣的知見を確認したものであり、参考論文 1 は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  および  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  の磁性を検討し、3 は  $\text{Fe}_2\text{TiS}_4$  の磁性を検討したものであって、いずれも貴重な知見を得ている。

以上主論文、参考論文を通じ申請者の固体化学、固体物性などの関係分野への寄与は充分評価に値するものがあり、かつ、申請者は十分な研究能力と学識を有するものと判断される。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。