

氏名	沖 中 秀 行 おき なか ひで ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 310 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 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	$V_nO_{2n-1}$ 系の平衡状態図と相転移の研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 可 知 祐 次 教 授 高 田 利 夫 教 授 辻 川 郁 二

## 論 文 内 容 の 要 旨

$V_2O_3$  と  $VO_2$  の組成の間のバナジウム酸化物には、 $V_nO_{2n-1}$  ( $n=3\sim 9$ ) で表わされる特異な組成と構造をもったいくつかの相がある。これらは、ルチル型格子を基本として積層欠陥の規則的配列に由来する反位相構造をもっており、構造論的に興味あるのみならず電気的、磁氣的にも特異な挙動を示す。本論文はこの系の示す複雑な相関係と、金属半導体転移について広い検討を行なったものである。

申請者はまず固体電解質 ( $ZrO_2$ )<sub>0.85</sub>( $CaO$ )<sub>0.15</sub> を用いて  $Pt|O_2(\text{air})|(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}|V_nO_{2n-1}+V_{n+1}O_{2(n+1)-1}|Pt$  なる電池の起電力からこの系の平衡酸素分圧  $P$  を温度  $T$  の関数として測定し、 $P$ - $T$  平衡図を導出している。その結果によれば、各相とも  $1600^\circ K$  まで安定であり、相の均一安定組成範囲は著しく狭く 1%酸素以下であることが示された。これらの研究は各相の熱力学的性質を特徴づけたものであって、爾後の研究に信頼しうる試料を合成するための基礎的資料を与えている。

ついで申請者はよく性格づけられた単結晶、多結晶を用いてその電気的、磁氣的性質を詳しく検討している。その結果、 $V_3O_5$ 、 $V_7O_{13}$  を除き、すべて高温相金属から低温相半導体へ一次転移的に転移することを発見した。なお  $V_3O_5$  は  $1000^\circ K$  まで半導体であり、 $V_7O_{13}$  はすべての温度で金属的電導を示している。また熱起電力の測定から金属状態、半導体状態において、主なキャリアーは電子であることを確認している。また磁氣的には  $n=3\sim 8$  のすべての相が、さらに低温において反強磁性になることを認めた。この他著しい特性として、金属状態における帯磁率の温度依存性はキュリーワイス型であって局在磁気モーメントを持つこと、金属状態の電子状態密度が著しく大きいことを挙げている。

これらの性質は、この系が強い電子相関作用を有しており、この系の金属半導体転移はいわゆる Mott 転移に類するものであることを指摘している。

参考論文12編中1編は  $Fe-Mn-O$  系の気相を含めた状態図の研究であるが、他はすべて  $V_nO_{2n-1}$  系に関するものであり、主論文の先駆をなすものである。

## 論文審査の結果の要旨

NiO, MnO のように、「不完全な 3d 軌道を有する遷移金属の化合物が何故絶縁体であるか」は Verwey, de Boer 以来固体物性の一つの興味の中心であった。

Mott は金属水素の実現と関連して、電子間のクーロン反撥力がバンド幅より大であれば、絶縁体であり、逆に小であれば金属状態が実現することを予言した。

1949年 Morin が、VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において、圧力や温度の変化によって金属半導体転移が誘起されることを発見して以来、この方面の研究は益々盛になったが、信頼すべき試料の合成が困難である等の理由によって、現在まで充分確立されたものとはなっていない。

申請者は充分性格づけられた試料を用いて、V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> のいくつかの相に新しく金属半導体転移を発見し、化学的組成を関数としてその物理的性質について詳しい検討を行なっている。その結果(a)金属状態でも局在磁気モーメントを有する、(b)金属状態の電子状態密度が著しく大きい、(c)反強磁性状態が基底状態である、等の注目すべき実験事実を見出している。これらの結果は金属半導体転移の研究に貴重な知見を加えたものであって高く評価することができる。参考論文12編は、遷移金属酸化物の相平衡および V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 系の金属半導体転移の研究であって主論文の先駆をなすものであり、いずれも労作である。

要するに申請者の論文は着実な実験によって、固体物性の分野において貴重な知見を加えており、この分野の進歩に寄与するところが多い。

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。