

氏 名	岡 与 志 男 おか よ し お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 492 号
学位授与の日付	昭 和 53 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	バナジウム－イオウ系の平衡状態図と磁性

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

遷移金属、特に Ti, V, Cr などのカルコゲナイドは、MX (M=Ti, V, Cr, X=S, Se)組成のものは、NiAs 構造、MX₂ 組成のものはCdI₂ 構造を有するものが多い。これらの構造を原子面の重なり方から見ると、NiAs 構造では、金属六方面と非金属六方稠密面とが交互にC軸方向に重なっていると見なすことができる。また CdI₂ 構造の MX₂ は、NiAs 構造から金属六方面を一枚おきに除去することによって得られるものである。

一般に MX—MX₂ 間の状態図は室温におけるものしか発表されていないが、MX—MX₂ 間に M₇X₈, M₅X₆, M₃X₄, M₂X₃, M₅X₈ などの非化学量論相が幾つか現われ、また系によっては、二相共存領域が現われないこともある。これらの構造では、NiAs 格子の一枚おきの六方金属面に空格子点が導入され、これらの空格子がそれぞれ特徴ある規則配列を取っているものと考えられる。

申請者は、これらの点に注目して VS—VS₂系を対象としこの系の状態図を実験的理論的に確立した。またつぎにその結果によってよく性格づけられた V₅S₈ 相の磁性的性質を詳細に明らかにした。

申請者は組成が VS_{1.3}～VS_{1.7}の間にある約20種の試料について、示差熱分析により転移点を確認し、高温X線により、転移点上下の結晶構造を検討した。その結果によれば、VS_{1.3}～VS_{1.56}までの試料は室温においては V₃S₄型であり、加熱すると Tc₁で CdI₂型構造に転移する。また VS_{1.57}～VS_{1.58}の試料では室温において V₅S₈型で、加熱すると V₅S₈^{Tc₂}V₃S₄^{Tc₁}CdI₂の二段の二次転移がおこることを認めた。申請者は VSe—VSe₂系についても同様の実験を行ない同様の結果を得ている。

申請者はこれらの状態図の正当性を裏づけるために、簡単な統計熱力学的検討を加えている。それによると、V₅S₈型格子の金属格子点を a, b, c, d の四種の格子点に分離し、これらの格子点の原子占有率を与えれば、V₅S₈, V₃S₄, CdI₂, NiAs 構造えられるようにし、面内および面間の空格子点間の相互作用を考慮に入れて、Bragg-Williams 近似を用い、自由エネルギー極小の条件から、金属原子の濃度、および温度に対する a, b, c, d 位置の占有率を算出した。その結果、V₅S₈^{Tc₂}V₃S₄^{Tc₁}CdI₂の転

移がいずれも二次転移であることを確めた。また V_3S_4 — V_5S_8 — CdI_2 の組成に対する転移も二次転移で、二相共存領域の存在しないことを基礎づけた。また、 VS — VS_2 系の平衡イオウ分圧を計算し、実験とよい一致を得ている。

以上のように状態図に現われる各相の構造を確立した後、磁性の研究を行なっている。金属空格子点を多量に含む V_5S_8 では、完全につまった金属原子面と部分的につまった金属原子面が分離して存在するので、非局在電子と局在電子が共存することになる。 VS_x の x を増していくと金属空格子点は増し、パウリ常磁性からキューリー・ワイス型常磁性に移行し、 $VS_{1.57} \sim VS_{1.68}$ (V_5S_8 相) では約 30 K に Neél 点をもつ反強磁性体となる。申請者は、化学輸送法で合成した V_5S_8 単結晶について、磁気トルクの測定を行ない、30 K 以下の温度で大きな異方性を見出し、スピン軸はほぼ C 軸方向を向いていることを明らかにした。また、 V_5S_8 の磁氣的微視状態を明らかにするために、 ^{51}V NMR の測定を反強磁性状態で行なった。その結果、内部磁場が 10 Koe 内外の 2 種類のシグナルと、内部磁場 0 (磁気モーメントをもたない) のシグナル 1 種類を見つけた。 T_2 その他を検討の結果、モーメントの存在するのは空格子点のある金属原子面上および、完全につまった六方面で上か下に丁度金属原子が位置しているサイトであり、モーメントのないのは、完全につまった金属原子面上にあり、丁度上下の面に空格子点があるサイトである。このように V_5S_8 ではモーメントを持つ原子と持たない原子が共存し、金属伝導を示す弱い反強磁性体であると結論している。

参考論文一編は、 V_3S_4 , V_5S_8 の V の一部を Fe で置換し、それらの磁性を検討したものである。

論文審査の結果の要旨

一般に、3d 遷移金属カルコグナイドの平衡状態図には、NiAs 構造をベースにして、 M_7X_8 , M_5X_6 , M_3X_4 , M_2X_3 , M_5X_8 などの複雑な非化学量論的化合物が現われる。系によっては、二相共存領域が現われないこともある。これらの構造は、六方晶層状構造をもつ NiAs の一枚おきの金属面に空格子点が導入され、これらの空格子点が夫々特徴のある規則配列を取っているものと考えられる。

申請者は、これらの点に注目し、 VS — VS_2 の平衡状態図の研究を行なった。この系には VS 相 (NiAs 型)、 V_3S_4 相、 V_5S_8 相、 VS_2 (CdI_2 型) などの相が現われる。申請者は、示差熱分析、高温 X 線回析などにより精力的に実験を行ない、 V_3S_4 は加熱と共に一段の転移で CdI_2 型となり、 V_5S_8 には $V_5S_8 \xrightarrow{T_{C2}} V_3S_4 \xrightarrow{T_{C1}} CdI_2$ なる二段の二次転移のあることを確めた。また申請者は、 VSe — VSe_2 系についても同様の状態図を得ている。申請者はこれらの相変化を金属空格子点の規則不規則転移と見なし、空格子点間の相互作用を考慮に入れて、Bragg-Williams 近似によって統計熱力学的に検討した。そして、実験結果をよく説明する結果を得ている。この議論に従えば、 V_3S_4 , V_5S_8 間の組成による転移も二次的で二相が共存する領域はないことになる。

ついで申請者は、以上の研究によりよく性格づけられた V_5S_8 相の磁性の研究を行なった。それによれば、 V_5S_8 は 30 K に Neél 点をもつ金属反強磁性体であり、磁気トルクの測定によれば、スピン軸はほぼ C 軸と平行である結果を得ている。また反強磁性状態での NMR 研究を行なった。えられた 3 種のシグナルより、内部磁場がそれぞれ 10.1, 14.7, 0 Koe のサイトの存在が確認されそれぞれのサ

イトの帰属にも成功している。

参考論文は、 V_3S_4 , V_5S_8 の V の一部を Fe で置換すると Fe は、 V_3S_4 では高スピン状態、 V_5S_8 では低スピン状態として挙動することを認めたものである。

要するに申請者の論文は複雑なバナジウム硫化物の状態図を V_5S_8 , V_3S_4 , CdI_2 構造間の二次転移の組み合わせでよく説明できることを指摘したものである。その上、よく性格づけられた V_5S_8 相の磁性についても興味ある現象を見出し一つの問題を提起している。

以上要するに、岡与志男の論文は複雑な状態図をときほぐしその中で見出された相の磁性等の物性を明らかにしたものである。

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。