

氏 名	長 澤 紘 一 なが さわ こう いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 226 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 11 月 24 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	Crystal Growth of V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) by the Chemical Transport Reaction and their Electrical Properties (化学輸送反応による V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) の結晶成長と、その電気的性質)
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

バナジウムの低級酸化物には V_2O_3 と VO_2 の間に V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) なる一般式であらわされる中間酸化物相が存在することが見出されており、これら中間酸化物は結晶構造や電気的性質がきわめて興味があるため、近時、結晶学者や無機化学者から多大の注目を浴びている。しかし、これらの酸化物が単結晶の形で合成できなかったため、上記の物性の中で多くの未解決の問題を残していた。

これに対し申請者は化学輸送反応を用いて上記中間酸化物の単結晶の合成に成功し、その結晶構造を決定し、電気的特性を明らかにした。

V_nO_{2n-1} 相の単結晶の合成法として化学輸送反応を用いる場合、実験としては 10^{-6} mmHg 程度まで排気した石英封管の一端に固相反応で合成した V_nO_{2n-1} の粉末と $TeCl_4$ 粉末を入れ、これをたとえば高温 $1050^\circ C$ にし、他端を低温 $950^\circ C$ に保って数日間加熱を続けると、高温部で V_nO_{2n-1} は $TeCl_4$ と反応して塩化バナジウムの蒸気が生じ、これが低温部に移動して凝固する結果、 V_nO_{2n-1} の単結晶が合成されることを見出した。大きな単結晶を合成するために封管内の $TeCl_4$ の量、両端の温度、低温部の温度勾配などの条件について系統的な検討を加え、 V_nO_{2n-1} の各酸化物についてこのましい条件を見出し、 V_3O_5 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} の巾 1~2 mm 長さ 1~12 mm の単結晶の合成に成功した。しかもこの一連の実験中に今まで発見されていなかった V_9O_{17} の相が存在することを明らかにし、これらについても小さいながら単結晶の合成に成功している。

これら合成された結晶の同定は粉末 X 線回折、化学分析によったが帯磁率の測定をも行なって確認している。また、単結晶であることの確認には X 線 Laue 法、Precession 法によって行なっている。また、これらの相の結晶構造は Precession 法によって検討しているが、その結果は Andersson らが Ti_5O_9 の単結晶の構造解析の結果から類推した構造と基本的には一致することを認めている。しかし、単位格子のベクトルは Andersson と異なったものをとることにより、構造を簡単化して表示することができるとしている。

次に電気的性質について検討を加えた結果、過去の報告と異なる多くの新しい知見をえている。すなわち、過去の報告では V_2O_3 と VO_2 はそれぞれ -133°C で $10^9\Omega\text{cm}$ 、および 66°C で $10^{2\sim5}\Omega\text{cm}$ におよぶ急激な電気抵抗の変化が見出されているが、この中間相の中で V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、および V_8O_{15} は粉末試料では、帯磁率にはそれぞれ特定温度で異常があるものの、電気的には明確には異常も見出されていなかった。申請者は以上述べた V_nO_{2n-1} のそれぞれの単結晶について電気抵抗を測定した結果、いずれも磁氣的に異常が見出される温度で、 $10^2\sim10^5\Omega\text{cm}$ にもおよぶ比抵抗の急激な変化を伴う金属—非金属転移を見出している。そして、これらの転移温度以上ではいずれも金属的伝導を、また、以下では半導体的伝導を示すことを確認し、熱起電力の測定をも行なってこの転移は金属—半導体転移であると結論している。さらにこれら転移は昇温過程と降温過程で履歴が存在することや、転移を起こさせると体積変化によると考えられるヒビ割れが生ずることから、これら転移は結晶変態を伴う一次の相転移であろうと推論している。また、 V_3O_5 は過去の報告と異なり常温から 150°K まで半導体的伝導を示し、 V_7O_{13} は過去には報告がなかったが、常温から 4.2°K まで金属的伝導を示すことを見出している。

参考論文としては、主論文の先駆をなすもののほか、化学輸送反応を用い、 $NiFe_2O_4$ 、 Co_3O_4 、および Ti_nO_{2n-1} の単結晶や単結晶薄膜の合成と物性に関する研究、および $\gamma\text{-FeOOH}$ の $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ への脱水過程の電子顕微鏡および電子回折による Topotaxy の研究がある。

論文審査の結果の要旨

固体結晶の物性の解明が、その物性の測定に必要な大きさの単結晶がえられないために未解決で残されているものがあるが、申請論文でとりあげた V_nO_{2n-1} で表わされる物質群の物性もこれに属するものであった。すなわち低級酸化バナジウムには V_2O_3 と VO_2 の間に一般式 V_nO_{2n-1} ($3\leq n\leq 8$) で示される中間酸化物が存在することが知られていたが、これら酸化物は高温で、低酸素圧でかつ、狭い圧の範囲の下でしか安定に存在しえないため、単結晶が合成できず、その結晶構造や電気的性質などの物性が興味あるにもかかわらず未解決で残されているものがあつた。これに対して申請者は化学輸送反応を用いることによってこれらの単結晶の合成に成功し、結晶構造と電気的性質を明らかにしたものである。

すなわち申請者は近時、Ge、Si あるいは金属硫化物の単結晶の合成法として開発された化学輸送反応に着目し、この方法によって上記 V_nO_{2n-1} の単結晶を合成するために種々の検討を行なった結果、 10^{-6}mmHg 程度まで排気した石英製封管の一端に V_nO_{2n-1} の粉末、輸送剤として $TeCl_4$ 粉末を入れ、これを高温（たとえば 1050°C ）に、他端を低温（たとえば 950°C ）に保持し、数日間加熱をつづけることによって、種々の実験条件を適当にえらべば、低温部に V_nO_{2n-1} の単結晶が合成されることを見出した。このようにして V_3O_5 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} の $1\sim 10\text{mm}$ の単結晶の合成に成功したのみならず、これまで発見されていなかった V_9O_{17} が存在することを確認するとともにこの単結晶の合成にも成功している。この成功は化学輸送反応を行う際の多くの実験条件を系統的に検討した結果によるものであって、再現性も確実であつて、 Ti_nO_{2n-1} 、 Mo_nO_{3n-1} などのこの種の酸化物などの単結晶の合成の可能性に対しても重要な示唆を与えたものである。

合成した単結晶の物質の同定や単結晶であることの確認も種々の測定手段を併用して厳密に行なってい

る。これらの結晶構造の検討はX線 Precession 法によって行っており、その結果は Andersson らが推定した構造と基本的に一致する。しかし、単位格子のベクトルを新しくえらぶことにより、より簡単に構造を表わすことができると指摘している。

次に電氣的性質を検討した結果、多くの新しい知見を見出している。すなわち、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} および V_8O_{15} ではいずれも特定の温度で比抵抗に急激な変化を伴う金属—非金属転移が存在することを見出したが、この事実は粉末試料では明確には見出されなかったものである。これらの物質は転移点以上の温度では金属的、以下では半導体的伝導を示すことが認められ、熱起電力の測定結果とあわせて上記の転移点は金属—非金属転移によるものと結論している。また、他の実験事実から考えるとこの転移は結晶変態を伴う一次の相転移であると推論しているが、 V_2O_3 や VO_2 の相転移と対比すると妥当な結果であると考えられる。さらに V_7O_{13} についての結果はこの物質に関して初めて明らかにされた測定結果であり、 V_3O_5 についての結果は過去の報告と異なった結果である。以上の結果はいずれも V_nO_{2n-1} の物性解明に重要な資料を与えたものであって高く評価されるものとする。

参考論文は主論文の先駆をなすもののほか、 $NiFe_2O_4$ 、 Co_3O_4 および Ti_nO_{2n-1} について化学輸送反応による単結晶や単結晶薄膜の合成とその物性に関する研究、および $\gamma\text{-FeOOH}$ の $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ への脱水過程における Topotaxy の研究を含んでいるが、いずれも特徴があり、貴重な結果を得ているものである。

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。