

Title	希土類化合物の結晶化学的研究
Author(s)	新原, 皓一
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1331">http://hdl.handle.net/11094/1331</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	にい 新	はら 原	こう 皓	いち 一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	3006	号	
学位授与の日付	昭和49年2月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	希土類化合物の結晶化学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授	井本 正介		
	(副査) 教授	佐野 忠雄	教授	塩川 二郎

### 論文内容の要旨

本論文は新しい素材として最近着目されている希土類化合物を結晶化学的立場から系統的に研究した成果をまとめたもので、緒言、本文4章および総括より成っている。

緒言(第1章)は本研究の意義と研究対象として三種の化合物を選んだ理由とを述べている。

第2章は $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{LnF}_3$ 系に存在する化合物の同定とその結晶構造、相関係について調べた結果をのべたものである。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ と $\text{LnF}_3$ とをPmを除くすべての希土類元素にわたって反応させ、その結果軽希土類(La~Nd)では菱面体晶の $\text{LnOF}$ と正方晶の $\text{LnO}_x\text{F}_{3-2x}$  ( $0.7 \leq x < 1$ )との2相が、また重希土類では $\text{LnOF}$ の他に正方晶の $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$ が存在していることを明らかにしている。またこれらの相はいずれも $\text{CaF}_2$ 型を基本とした結晶構造を持ってたがいに関連し合い、特に $\text{LnOF}$ と $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$ とはともに高温で $\text{CaF}_2$ 型に変態し全率固溶することを見出し、その代表例として $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{SmF}_3$ 擬二元系の状態図を作製している。

第3章は希土類六ほう化物 $\text{LnB}_6$  (Ln=Ce, Pr, Sm, Gd, Tb)を三二酸化物をほう素で還元する方法で作製し、その非化学量論性について研究した結果を述べている。その結果、希土類六ほう化物は、 $\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$  ( $0 < x < 0.3$ )であらわされる欠陥構造を有し、欠陥濃度の増加に伴う格子定数の変化が比較的2価が安定な $\text{SmB}_6$ とそれ以外の $\text{LnB}_6$ とでは逆になることを見出している。そしてこれを $\text{LnB}_6$ 中のLnの電子状態の相違による $\text{B}_6$ 原子団間の静電反発力の差によるものとして説明している。

第4章ではLn-Co-BおよびLn-Ni-B三元系で新しい化合物の合成を試み、合成された化合物の結晶構造と磁氣的性質とについて調べた結果を述べている。まず、アーク溶解法によって $\text{LnCo}_2\text{B}_2$ 、 $\text{LnCo}_3\text{B}_2$ 、 $\text{LnCo}_4\text{B}_4$ 、 $\text{LnCo}_{12}\text{B}_6$ および $\text{LnNi}_4\text{B}$ の5種類の希土類化合物をほとんどの希土類元素にわたって合成し得たことを記し、その結晶構造を調べている。その結果、 $\text{LnCo}_2\text{B}_2$ は $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型の正方晶、 $\text{LnCo}_3\text{B}_2$ は $\text{CaZn}_5$ 型の六方晶、 $\text{LnNi}_4\text{B}$ は $\text{LnCo}_3\text{B}_2$ によく似た六方晶構造を有し、Bはいずれ

の結晶系においても6個の金属で形成された三角柱の体心を占めていることを明らかにしている。また  $\text{LnCo}_4\text{B}_4$  は正方晶、 $\text{LnCo}_{12}\text{B}_6$  は菱面体晶であることを見出している。次に磁氣的性質については帯磁率の測定により、 $\text{LnCo}_2\text{B}_2$  は Ln が Y と La とではパウリ常磁性を示すが、Gd, Tb, Dy の場合には低温で強磁性に変態すること、また  $\text{LnCo}_2\text{B}_2$  中の Co は  $\text{LnNiB}_4$  中の Ni と同じく非磁性原子であることを明らかにしている。一方  $\text{LnCo}_3\text{B}_2$  中の Co は磁性原子であると述べている。

第5章では新しい材料としての希土類元素の将来について述べ、希土類元素は新しい特性を持った材料を開発する上で理論的に最も予測可能な素材であると考えている。

第6章は総括で、以上の結果をまとめたものである。

### 論文の審査結果の要旨

本論文はいろいろの特性をもつ新しい材料としての希土類化合物について、主として結晶化学的な立場から研究した結果をまとめたものである。すなわち、蛍光体の母体結晶としてのオキシふっ化物、超硬磁性体としての六ふっ化物、新しい化合物の合成に焦点を置いた  $\text{Ln}-\text{Co}-\text{B}$  三元化合物をとりあげ、その合成法、結晶構造、相関係、化学量論性などについて、希土類系列の規則性との関連をくわしく研究した結果を述べている。従来これらの化合物については希土類系列の全体にわたって研究した結果は非常に少なかったが、この研究によって希土類系列の規則性、あるいは規則性からのずれが明白となり、新しい材料の開発を行う上で理論的な予測の可能性が一層高められるに至った。このことは材料科学ならびに材料工学の分野における発展に多大の貢献をしたものであり、また工業の発展にも寄与する所が大きい。よって博士論文として価値あるものと認める。