



Title	マーカサイト型構造をもつM (Sb <sub>1-x</sub> Tex) <sub>2</sub> (M=Fe, Co) の合成と性質
Author(s)	山口, 五郎
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31588">https://hdl.handle.net/11094/31588</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	山 口 五 郎
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 7 1 7 号
学位授与の日付	昭和 51 年 9 月 29 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	マーカサイト型構造をもつ $M(Sb_{1-x}Te_x)_2$ ( $M=Fe, Co$ ) の合成と性質
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小 泉 光 恵 (副査) 教 授 桐 山 良 一 教 授 森 本 信 男 教 授 桑 田 敬 治

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 序

遷移金属元素Mと5 B族元素X (あるいは6 B族元素Y) との $MX_2$ 型化合物には幾つかの結晶構造が知られているが、そのうちでもpyrite型, marcasite型, arsenopyrite型の三種が代表的なものである。この三種の結晶構造は互によく似た原子配列をとる。特にmarcasite型とarsenopyrite型とは、前者が斜方晶系、後者が単斜晶系に属するが、両者の結晶構造の違いは僅かである。一方、これら $MX_2$ 型化合物中の遷移金属原子Mの形式的な原子価は、Xが5 B族元素の時には+4価、6 B族元素の時には+2価( $MX_2$ 型の場合には+3価)とされており、これから計算されるM原子のd電子数 $n(d^n)$ と、先の三種の結晶構造との関連性が知られている。

本研究は、marcasite型結晶構造をもつ $FeSb_2$ と $FeTe_2$ の間の全域固溶系化合物 $Fe(Sb_{1-x}Te_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 1$  すなわち  $4 \leq n \leq 6$ ) およびarsenopyrite型構造の $CoSb_2$ とmarcasite型の $CoTe_2$ との間の全域固溶系化合物 $Co(Sb_{1-x}Te_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 1$  すなわち  $5 \leq n \leq 7$ ) を合成し、生成物の粉末X線解析, 電気的・磁氣的測定, Mössbauer効果の測定の結果を検討し、その結果から陰イオン置換による、d電子数の変化が構造および物性に及ぼす効果を考察したものである。

### 2. 結果と考察

#### a) 構造

$Fe(Sb_{1-x}Te_x)_2$  系

$0.4 \leq x \leq 0.6$  の組成では単斜晶系のarsenopyrite型をとるが、それ以外の組成では全て斜方晶系のmarcasite型構造となった。arsenopyrite型構造は擬斜方晶系として指数付けできるので、この系全

体を斜方晶系あるいは擬斜方晶系として格子定数，単位胞体積および軸比 $c/a$ ， $c/b$ を計算した。

#### Co(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系

$0 \leq x \leq 0.1$ ではarsenopyrite型構造， $0.2 \leq x \leq 1.0$ ではmarcasite型であった。この系も前記同様，擬斜方晶系および斜方晶系および斜方晶系として格子定数等を計算した。

この2つの系において，遷移金属Mのもつ3d電子数 $n$ が陰イオン置換によりFe(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系では $4 \leq n \leq 6$ ，Co(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系では $5 \leq n \leq 7$ の間を変化する。すなわち $n=4$ では $c/a$ が0.55， $c/b$ が0.49， $n \geq 6$ では $c/a$ が0.73， $c/b$ が0.62といった一定値をとるが， $4 < n < 6$ では軸比がこの2つの値の間を連続的に変化する。 $4 < n < 6$ でのこの $c$ 軸の伸びは， $c$ 軸方向に向いている $t_{2g}$ 軌道の一つに電子が入る過程と対応している。

#### b) 電氣的・磁氣的性質

##### Fe(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系

FeSb<sub>2</sub> ( $x=0$ )ではFe原子が $d^6$ の電子配置(low spin)をとり，80Kから300Kまでの測定によると，半導体( $E_g \sim 0.02$  eV)であり，帯磁率は温度に余り依存しない。これにTeを少し置換した $x=0.1, 0.2$ では金属伝導を示し，帯磁率の温度依存性も小さい。これは，Sbの代りにTeを置換することによって軸比 $c/a$ の小さなmarcasite型化合物のバンド構造のnon-bonding  $a_{11}$  ( $t_{2g}$ 軌道からなるうちの，エネルギーの高い方)バンドへ電子が加えられ，それが伝導バンドに流れるためと考えられる。 $0.4 \leq x \leq 0.6$ では， $a_{11}$ バンドが二つに分裂し，結晶構造はarsenopyrite型となり，半導体，反磁性的な温度依存性の小さい帯磁率を示した。 $0.7 \leq x \leq 1.0$ では，結晶構造は軸比 $c/a$ の大きなmarcasite型構造をとるが，この範囲では半導体であり帯磁率の温度依存性は小さい。

##### Co(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系

$x=0, 0.1$ の組成では結晶構造はarsenopyrite型となり，伝導性も半導体で，また反磁性的である。 $0.2 \leq x \leq 0.8$ では，いずれも金属伝導性を示し，磁氣的には，伝導電子の示すパウリ常磁性であった。

これら2つの系の電氣的，磁氣的性質は，Gododenoughによって提出されたBand modelによって定性的に説明できた。

#### c) Mössbauer効果

Fe(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub>系の300Kと80KにおけるMössbauer効果を測定したが，各スペクトルはいずれも，四重極子分裂を示す2本のピークのみであった。Fe原子周囲の状態は，SbとTeとを置換しても，1種類であると結論される。Isomer shiftの値は，陰イオン置換によっても，全組成でほぼ同程度の値(約0.4mm/sec：純鉄標準)であり，Fe—X間の強い共有結合性を示している。

## 論文の審査結果の要旨

代表的な構造として，黄鉄鉱型，白鉄鉱型，硫ヒ鉄鉱型をとるMX<sub>2</sub>型化合物中の遷移金属原子Mの

形式的な原子価は、Xの種類により、+4 価から+2 価まで変化し、M原子のd電子数と、先の三つの結晶構造との関連を調べるために、陽イオン置換による種々の研究がなされているが陰イオン置換により、金属原子の原子価（すなわちd電子数）を変化させた $M(X, Y)_2$  型化合物についての研究は少ない。特に、 $M(X, Y)_2$  型化合物の系全域にわたる固溶体は、いまだ得られておらず、したがってそれらについての研究はなされていない。

上記の観点から、山口五郎君は、白鉄鉱型結晶構造をもつ $FeSb_2$ と $FeTe_2$ の間の全域固溶系化合物 $Fe(Sb_{1-x}Te_x)_2$  および硫ヒ鉄鉱型構造の $CoSb_2$ と白鉄鉱型構造の $CoTe_2$ との間の全域固溶系化合物 $Co(Sb_{1-x}Te_x)_2$ を合成し、生成物のX線解析、電気的・磁氣的測定、メスバウアー効果の測定の結果を検討し、陰イオン置換によるd電子数の変化と、構造および二・三の物理的性質との関係を考察した。

まず、各元素の粉末を化学量論比に混合したものを、加熱急冷することにより合成しようと試み、諸種の処理を組合せることによって、はじめてこれらの系の全域に固溶体を作成することができた。

この二つの系の構造を検討した結果、遷移金属Mの3d電子数 $n$ が、陰イオンに置換により、 $Fe(Sb_{1-x}Te_x)_2$ 系では $4 \leq n \leq 6$ 、 $Co(Sb_{1-x}Te_x)_2$ 系では $5 \leq n \leq 7$ の範囲で変化することが判った。即ち、白鉄鉱型構造の軸比 $c/a$ 、 $c/b$ はd電子数と密接な関係があり、 $n=4$ および $n \geq 6$ では一定値をとるが、 $4 < n < 6$ では、それら一定値の間を連続的に変化した。また、硫ヒ鉄鉱型構造は、一般に陽イオンが低スピン $d^5$ の電子配置をもつ $MX_2$ 型化合物に現われるが、今回の陰イオン置換によって $4.8 \leq n \leq 5.2$ の範囲にまで安定に存在することが判った。これらの系の電気的、磁氣的性質の測定結果は、これら化合物の構造と金属原子Mのもつd電子数 $n$ に基づいて説明することができた。またメスバウアー効果の測定結果から、Feと陰イオン間の結合は強い共有性をもっていることが明らかになった。

以上、山口五郎君の研究は、従来例をみなかった陰イオン置換型全域固溶系化合物 $M(Sb_{1-x}Te_x)_2$  ( $M=Fe, Co$ )の合成に成功し、この系の構造および物理的性質とd電子数との関係を系統的に明らかにしたものである。この成果は、陰イオン置換の結晶化学への緒として意義あるものといえることができる。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。