



Title	希土類元素とバナジウムの複合酸化物に関する研究
Author(s)	新池, 孜
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32318">https://hdl.handle.net/11094/32318</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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)	新 池 孜
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 3 9 8 号
学位授与の日付	昭和 53 年 9 月 30 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	希土類元素とバナジウムの複合酸化物に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 塩川 二郎 教授 田村 英雄 教授 小泉 光恵 教授 岡原 光男 教授 吉川 彰一 教授 田中 敏夫 教授 永井 利一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しい機能性材料開発の基礎研究をめざして、希土類元素とバナジウムとの複合酸化物およびその置換体を合成し、それらの構造と物性を検討した結果をまとめたもので、緒言および7つの章からなっている。

緒言においては、本研究の目的および意義を明らかにしている。

第1章では、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln: 希土類元素) と  $\text{V}_2\text{O}_5$  から  $\text{LnVO}_3$  を合成し、 $\text{LaVO}_3$  および  $\text{CeVO}_3$  は正方晶系に、その他のものは斜方晶系に属するペロブスカイト型の結晶構造をとることを確認している。また、物性の測定から、 $\text{LnVO}_3$  はすべて活性化エネルギーが  $0.1\text{ eV}$  程度の p 型の半導体であることを見出すとともに、磁化率の測定から、 $\text{GdVO}_3$  以外は低温で反強磁性を示すこと、また、大部分の  $\text{LnVO}_3$  は  $88\sim 150\text{ K}$  で反対称交換相互作用のため弱強磁性を示すことを認めている。

第2章では、 $\text{LnVO}_3$  の Ln を Sr で置換する合成を試み、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$  という組成をもつ固溶体を得ている。この固溶体は  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  を混在しており、アニオン欠陥を持つことを認め、また、この固溶体は、 $x$  が小さい時には  $\text{LnVO}_3$  と同型で p 型の半導体であり、 $\text{GdVO}_3$  以外は低温で反強磁性を示し、 $x$  が大きくなると立方晶系に属する結晶となり、金属的導電性を示し、 $77\sim 300\text{ K}$  で常磁性であることを確認している。

第3章では、 $\text{Eu}^{2+}$  を含む複合酸化物を種々の方法で合成している。得られた結晶は  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型に属する  $\text{Eu}_2\text{VO}_4$  およびそれと類型の  $\text{Eu}_3\text{V}_2\text{O}_7$  であり、いずれも p 型の半導体であることを認めている。

第4章では、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-V}_2\text{O}_5$  の  $1400^\circ\text{C}$  における相図を作成し、その過程において  $\text{Eu}_2\text{VO}_4$  と同型の  $\text{SrO}\cdot\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$  を見出している。この結晶は  $x$  が大きい時は p 型の半導体で、Gd 化合物以

外は低温で弱強磁性であるが、 $x$ が小さい時は金属的導電性を示し、77-300 Kで常磁性であることを認めている。

第5章では、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ と $\text{VO}_2$ の反応を試み、 $\text{Ln}$ がLu, Yb, Tmの場合にパイロクロア型複合酸化物 $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$ を得、これらの結晶はn型の半導体であることを認めている。

第6章では、 $\text{V}^{2+}$ を含む複合酸化物の合成を試み、その反応過程を考究している。

第7章は結論であり、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、特異な磁氣的性質を有する希土類元素と電氣的に興味ある挙動を示すバナジウムとの新しい複合酸化物を合成し、それらの結晶構造を考究するとともに、物理的諸性質を検討することにより、新しい機能性材料開発のための基礎的資料を得ようとしたものであり、以下のような新しい知見と結果を得ている。

- (1) 希土類元素とバナジウムとの新しい複合酸化物を合成するとともに、希土類元素の一部をより塩基性の高いストロンチウムで置換した一連の複合酸化物の合成に成功している。
- (2)  $\text{LnVO}_3$  ( $\text{Ln}$ : 希土類元素),  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$  はペロブスカイト型に属する結晶,  $\text{Eu}_2\text{VO}_4$ ,  $\text{SrO} \cdot \text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$  は $\text{K}_2\text{NiF}_4$ と同形,  $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$ はパイロクロア型に属する結晶であることを確認している。
- (3)  $\text{LnVO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{VO}_4$ はp型の半導体であり,  $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$ はn型の半導体であることを見出し,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ は $x$ が大きくなるにつれて導電性が良くなり,  $\text{SrO} \cdot \text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ は $x$ が大きくなるにつれて導電性が悪くなることを認め, それぞれについて理論的に説明を与えている。
- (4) 磁氣的性質に関しては, 大部分の $\text{LnVO}_3$ ,  $x$ が小さい時の $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ ,  $x$ が大きい時の $\text{SrO} \cdot \text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ は低温で弱強磁性をともなう反強磁性体となることを見出し, これらについて結晶構造に基づく適切な解明を行っている。

以上の結果は、新しい機能性材料を開発する上に貴重な基礎的知見を与えるものであって、学術および応用の両面において、材料化学の分野の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。