

報告番号	甲 第 11960 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 多成分系秩序型ペロブスカイトの高圧合成
と結晶化学及び磁性
(High-pressure Synthesis, Crystal
Chemistry and Magnetism of
Multicomponent Ordered Perovskites)

氏 名 志村 元

論文内容の要旨

本研究では、新規電気磁気効果を有する多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物の創製を目標として、種々のペロブスカイト酸化物を高圧高温合成した。合成に成功したペロブスカイト酸化物 $(Ln,Mn)(B,Ti)O_3$ の精密構造解析と磁化測定を行い、構成元素の Ln をLa, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, そして B をFe, Al, Gaと、多様に変化させた影響について、結晶化学と磁性の両面から詳細に調査した。以下に得られた結果を総括する。

第1章では、ペロブスカイト酸化物 ABO_3 の安定性について各サイトを占めるイオン半径を基に説明した。本研究では特に、 A サイトに磁性 $3d$ 遷移金属イオンの Mn^{2+} イオンが、 B サイトには Ti^{4+} イオンがそれぞれ占めた $MnTiO_3$ に着目した。ここで、ほとんどのペロブスカイト酸化物誘電体の B サイトは Ti^{4+} イオンで占められている。 $MnTiO_3$ は常圧ではペロブスカイト構造をとらないが、大気圧の数万倍の高圧力環境ではペロブスカイト類似構造へと構造相転移する。これを踏まえて、常圧でもペロブスカイト構造をとる酸化物 $(LnBO_3)$ と $MnTiO_3$ を目的の比率で混合し、その構造相転移圧力以上で合成することにより、新規多成分系ペロブスカイト酸化物 $(Ln,Mn)(B,Ti)O_3$ を創製するという新たな物質設計方針について述べた。特に $B=Fe$ の場合では、通常のペロブスカイト酸化物には存在しない A サイトの Mn^{2+} と B サイトの Fe^{3+} イオンのスピン間の相互作用に期待できることを記した。さらに、本研究で対象とした2種類の A サイト秩序構造(A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $AA'_3B_4O_{12}$, A サイト鎖状秩序型二重ペロブスカイト酸化物 $AA'B_2O_6$)について、 BO_6 八面体の回転という観点から述べた。次に、秩序構造において、 A サイトに Ln^{3+} イオン、 A' サイトに

Mn²⁺イオンがそれぞれ占めた場合に報告されている Ln³⁺イオン半径に対する A サイト秩序-無秩序転移について説明した. 上記の背景を踏まえて, 最後に本研究における 3 つの目的, すなわち①Ln と B を多様に変化させた新規多成分系ペロブスカイト酸化物(Ln,Mn)(B,Ti)O₃ の創製, ②A サイト秩序化についての結晶化学と③通常のペロブスカイト酸化物には存在しない磁性の調査を記した.

第 2 章では, 本研究で用いた高圧高温合成装置である DIA 型マルチアンビルプレス装置の原理と概要について述べた. そして, 合成された試料の相同定と組成分析に使用した(放射光)粉末 X 線回折装置, 電界放出型走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置について説明した. また, 試料の特性評価装置として使用した超伝導量子干渉磁力計とメスバウアー分光装置について述べた. さらに, 結晶構造と相安定性を解析する計算 PC ソフトウェア(RIETAN-FP, *SPUDS*)の原理及び計算方法について記した.

第 3 章では, 第 1 章で述べた常圧でのペロブスカイト型酸化物として LnFeO₃ を選択し, LnFeO₃-MnTiO₃ 系において比率が 1:3 と 1:1 で合成した結果について述べた. その結果, 合計 15 種類の新規多成分系ペロブスカイト酸化物の合成に成功し, そのうち 10 種類の結晶構造を精密化し, それらの磁性について調査した. 1:3 では, Ln³⁺のイオン半径が大きい場合は A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 LnMn₃(Fe_{0.25}Ti_{0.75})₄O₁₂ が, 小さい場合は A サイト無秩序 GdFeO₃ 型ペロブスカイト酸化物(Ln_{0.25}Mn_{0.75})(Fe_{0.25}Ti_{0.75})O₃ が合成され, Ln³⁺イオン半径に対する A サイトの秩序-無秩序転移を観測した. さらに, 秩序-無秩序転移の間に新規ペロブスカイト酸化物を見出した. また 1:1 の場合では, Ln³⁺イオン半径に対して A サイト鎖状秩序型二重ペロブスカイト酸化物 LnMn(Fe_{0.5}Ti_{0.5})₂O₆ から無秩序 GdFeO₃ 型ペロブスカイト酸化物(Ln_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.5}Ti_{0.5})O₃ への転移を観測し, Ln=La に 2 相分解領域が存在することを見出した. さらに, 1:1 で合成された多成分系ペロブスカイト酸化物は, フェリ磁性, 傾角反強磁性, 短距離磁気秩序など多彩な磁性を示すことを明らかにした.

第 4 章では, 第 1 章で述べた常圧でのペロブスカイト型酸化物として LnAlO₃ を選択し, LnAlO₃-MnTiO₃ 系において比率が 1:3, 1:2, 1:1 で合成した結果について述べてきた. ここでは, 7 種類の新規多成分系ペロブスカイト酸化物の合成に成功し, それらの結晶構造を精密化し, 磁性について調査した. その結果, LnFeO₃-MnTiO₃ 系と同様に, Ln³⁺のイオン半径に対する A サイトの秩序-無秩序転移を観測した. さらに, 秩序-無秩序転移の間に A サイトが部分的に無秩序となった多成分系ペロブスカイト酸化物 (Sm_{0.80}Mn_{0.20})(Sm_{0.07}Mn_{0.93})₃(Al_{0.25}Ti_{0.75})₄O₁₂ と部分的に鎖状秩序した多成分系ペロブスカイト酸化物(Gd_{0.67}Mn_{0.33})Mn(Al_{0.33}Ti_{0.67})₂O₆ 及び(Tb_{0.55}Mn_{0.45})(Tb_{0.12}Mn_{0.88})(Al_{0.33}Ti_{0.67})₂O₆ を発見した. さらに, 常圧でのペロブスカイト型酸化物として LnGaO₃ (Ln=Sm, Gd)を選択し, LnGaO₃-MnTiO₃ 系において比率が 1:1 の割合で合成実験を行い, A サイト鎖状秩序型二重ペロブスカイト酸化物 LnMn(Ga_{0.5}Ti_{0.5})₂O₆ の合成に成功した. その中でも Ln=Gd の場合では, 低温の磁性状態が印加磁場に依存することが明らかとなり, その結果特異な磁化曲線を示すことがわかった.

第5章では、 $\text{LnFeO}_3\text{-MnTiO}_3$ 系で得られた多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物の相安定性とAサイト秩序-無秩序転移について、PCソフトウェアSPuDSを用いて計算した結果と比較して考察した。その結果、計算結果に速度論的考察を組み合わせることによって、 $\text{LnFeO}_3\text{-MnTiO}_3$ 系における多成分系ペロブスカイト酸化物の相安定性と秩序-無秩序転移が解釈された。次に、第3章と第4章で行った精密結晶構造解析結果を基に考察し、Aサイトが完全に秩序化するための新たな因子 d_B を見出した。因子 d_B は、Bサイトイオンの結合原子価の合計であるBVSと価数の差で定義され($d_B = \text{BVS}(B) - \text{formula charge}$)、その値が0.03より明瞭に大きい場合、Aサイトが部分的に無秩序化することを明らかにした。さらにこの d_B は、Aサイト鎖状秩序型二重ペロブスカイト酸化物にも適用することができ、 d_B が0.03より明瞭に大きい場合は、部分鎖状秩序型ペロブスカイト酸化物が合成されることがわかった。

第6章では、合成に成功した多種多様な新規多成分系Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{LnMn}_3(\text{B}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}=\text{Fe}, \text{Al}$)における種々の磁気相互作用について考察した。まず、Aサイトに磁性イオンがないAサイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{BiMn}_3(\text{B}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})_4\text{O}_{12}$ ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Al}$)の磁性を詳細に調べた。この結果と比較してそれぞれの新規多成分系Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物の磁性を考察した結果、低温での磁性は3d遷移金属イオン間の酸化物イオンを介した超交換相互作用が支配的であり、Bサイトのイオン種に大きく依存することを明らかにした。また、Aサイトを占有する Ln^{3+} イオンのスピンは、磁性状態に大きな影響を与えないことが明らかとなった。

Aサイト鎖状秩序型二重ペロブスカイト酸化物 $\text{LnMn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$)、 $\text{LnMn}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)では、Bサイトに磁性イオンが存在しない $\text{B}=\text{Ga}$ の場合でのみ、 Ln^{3+} イオンのスピンの大きさが低温の磁性に影響を与えることを見出した。そして、室温までみられた短距離磁気秩序はBサイトの一部をランダムに占める Fe^{3+} イオン同士の酸化物イオンを介した超交換相互作用が原因であることがわかった。これに対し、 $\text{GdMn}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$ では、四面体配位の Mn^{2+} イオンと八面体配位の Fe^{3+} イオン間の超交換相互作用が Fe^{3+} イオン同士の超交換相互作用と競合して短距離磁気秩序は生じないことがわかった。

本研究では、多くの新規多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物の合成に成功した。また、これらの精密構造解析の結果を基に、本物質群の結晶化学を詳細に考察した結果、Aサイトの秩序化に関する新しい因子を発見した。今後、この因子を多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物の設計に適用することにより、新たな物質が合成されることが期待される。さらに、これらの磁性に関して調査し本物質群の磁気相互作用に関して詳細に考察したため、今後電気特性について詳細に調査することにより、新たな電気磁気効果が発見できる可能性がある。その結果、新しいデバイスの創製につながることも期待される。