

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11900 号
------	---------------

氏 名 志村 元

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	長谷川 正
委員	名古屋大学	教授	浅野 秀文
委員	名古屋大学	教授	竹中 康司
委員	名古屋大学	准教授	坂本 涉
委員	名古屋大学	准教授	丹羽 健

論文審査の結果の要旨

志村元君提出の論文「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)」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ている。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、その中の構成元素の 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を結晶化学と磁性の両面から明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ペロブスカイト酸化物 ABO_3 における安定性を説明し、常圧ではペロブスカイト構造とイルメナイト構造をとる酸化物を目的の比率で混合し、イルメナイト構造をとる物質の高圧高温相関係を検討し、新規多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物を創製する新たな設計方針について述べている。さらに、本論文で対象とした2つのペロブスカイト構造について、 BO_6 八面体の回転との関係をもとに述べている。

第2章では、本論文で用いた高圧高温合成装置の原理と概要について述べている。そして、合成された試料を評価した装置について説明している。さらに、結晶構造と相安定性を解析する計算PCソフトウェアの原理及び計算方法について示している。

第3章では、常圧でのペロブスカイト型酸化物として $LnFeO_3$ を選択し、 $LnFeO_3$ - $MnTiO_3$ 系において比率が1:3と1:1の場合で合成した結果について調査している。ここでは合計15種類の新規多成分系ペロブスカイト酸化物を合成し、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も調査している。その結果、1:3の場合では Ln^{3+} のイオン半径に依存する A サイトの秩序-無秩序転移を観測している。さらに1:1の場合では、 A サイト鎖状秩序-無秩序転移を、さらに、組成の異なる2相への分解を初めて発見している。また、1:1の場合で合成された多成分系ペロブスカイト酸化物は、多彩な磁性を示すことを明らかにしている。

第4章では、常圧でのペロブスカイト型酸化物として $LnAlO_3$ を選択し、 $LnAlO_3$ - $MnTiO_3$ 系において比率が1:3と1:1、そして1:2の場合で合成した結果について調査している。ここでは合計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、磁性についても調査している。その結果、 $LnFeO_3$ - $MnTiO_3$ 系と同様に Ln^{3+} のイオン半径に依存する A サイトの秩序-無秩序転移を観測している。さらに初めて、秩序-無秩序転移の中間に A サイトが部分的に無秩序な、部分的に鎖状秩序した多成分系ペロブスカイト酸化物を発見している。また、常圧でのペロブスカイト型酸化物として $LnGaO_3$ ($Ln=Sm, Gd$)を選択し、 $MnTiO_3$ との比率が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 $LnMn(Ga_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ の合成に成功している。その中でも $Ln=Gd$ の場合では、低温で印加磁場に依存する2つの磁性状態を示し、その結果特異な磁化曲線を示すことを明らかにしている。

第5章では、 $LnFeO_3$ - $MnTiO_3$ 系で得られた多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物における A サイト-無秩序転移について、計算ソフトから得られた安定性と比較し考察している。さらに、第3章、第4章で精密化した構造を基に、 A サイトが完全に秩序化するための新たな因子を発見している。その因子 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($d_B=BVS(B)$ -formula charge)、その値が0.03より明瞭に大きい場合、 A サイトが部分的に秩序化することを明らかにしている。

第6章では、合成した多種多様な新規多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物内の種々の磁気相互作用について、 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $BiMn_3(B_{0.25}Ti_{0.75})_4O_{12}$ ($B=Fe, Al$)の詳細に明らかにした磁性から考察している。その結果、 $3d$ 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、長距離及び短距離磁気秩序は、 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ている。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を明らかにしている。

第7章では、本論文の結論を与えている。

以上のように本論文では、新規多成分系秩序型ペロブスカイト酸化物の結晶化学、磁性の考察より A サイトの秩序化に関する新しい因子及び磁気相互作用を明らかにしている。これらの評価方法並びに得られた結果は、新たな電気磁気効果をもつデバイスへの応用を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である志村元君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。