

平成 12 年 1 月 14 日

機能材料工学専攻	学籍番号	955504
申請者氏名	森 崇徳	

指導教官氏名	亀頭 直樹
--------	-------

論文要旨 (博士)

論文題目	希土類マンガナイトの結晶構造
------	----------------

(要旨 1,200 字程度)

本研究では希土類マンガナイトに注目し、その物性を考える上でもっとも重要な結晶構造を解明することを目的とした。

ペロブスカイト型構造を有する $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ は x が0.5以上の物に関しては合成条件として空气中で合成することにより得ることが出来るが、 x が0.5以下のものは空气中では SrMnO_3 と $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ との2相になってしまう。そこで合成雰囲気 Ar 中でおこなうことにより単相を得ることができた。しかし、このままでは幾分か酸素不定比があり、そのため $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ の酸素不定比が定比なものを得るため、空气中、 300°C にて処理を行い酸化した。得られた化合物は La の固溶量によりその結晶系を変化させていった。 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 系において、 x が0から0.3までは立方晶系ペロブスカイト型構造を有し、されに固溶が進むにつれてその構造を正方晶系($0.4 < x < 0.5$)ペロブスカイト型構造へとその構造をゆがませていった。また、 $0.6 < x < 0.9$ では菱面体晶系、さらに $x = 1.0$ では斜方晶系ペロブスカイト型構造へと構造を変化させていくことがわかった。

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 系の中で特に La の固溶が少ない物($x \leq 0.1$)に関しては、高温にて層状構造を持つ六方晶への転移が行われることを確認した。本研究で得られた層状構造は4Layer($x = 0.025$)、15layer($x = 0.05$)、6Layer($x = 1.00$)相であった。しかし、それらの相の生成は平衡している状態として得ることができず、積層不正として得られた。その確認として電子顕微鏡にて像をとって見たところ、実際に4layer($x = 0.025$)相のなかに5Layer, 10Layer, 6Layer相など様々な相が確認された。

次にマンガンの価数を3価にそろえた $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$ においてその結晶構造の解明した。 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$ の合成は先に合成した $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ をさらに H_2+Ar 雰囲気下で酸素を還元していきその重量変化を追っていき Mn の価数が計算上、ちょうど3価になったところを終点として試料を得た。得られた物質の結晶構造の中には酸素欠損がオーダーしているものが幾つか見られた。

先の $\text{SrMnO}_{2.5}$ は磁性として、 $T_N=375\text{K}$ という低温で反強磁性的性質を持つ物質であった。そこで、その磁気構造を解明するため中性子回折を行った。中性子回折は茨城県東海村の原子力研究所にて行った。ネール点以上の回折図とネール転移以下の回折図を比較すると、ちょうど c 軸に2倍軸をとったところに散乱ピークが見られた。そこで、 $\text{SrMnO}_{2.5}$ の磁気構造は核散乱に対し c 軸に2倍であることがわかる。また、その回折パターンを「Reitan97」program により解析をすることにより、その磁気構造は $Pnmm$ の空間群をもち、それぞれのマンガンは c 軸方向には反強磁性的に、また、 $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 方向に強磁性的なスピン配列をしていることがわかった。また、磁気モーメントは b 軸方向へ向いていることも解析の結果がわかった。

LnMnO_3 について単結晶を育成し、その結晶構造を明らかにした。 LnMnO_3 の結晶構造はどれも $\sqrt{2a_p} \times 2a_p \times \sqrt{2a_p}$ の格子を有する斜方晶系空間群 $Pnma$ であった。

$\text{La}_2\text{RuMnO}_6$ の結晶構造解析および、磁気測定を行った。磁気測定の結果からスピングラス的な挙動が見られた。