

専攻	材料システム 工学	学籍番号	917851	指導教官氏名	亀頭直樹 教授
申請者氏名	徐 漢文				服部和雄 助教授 大串達夫 助教授

論文要旨

論文題目	希土類-遷移金属複合酸化物の構造解析と熱測定
------	------------------------

(要旨 和文 1,200 字程度)

(1)

本論文は微量（数十 mg）の試料を用いてセラミックス系物質の熱容量を精度良く求めるために示差走査熱量計（DSC）と光交流熱量計（ACC）とを組み合わせた測定手法を開発したことで、この方法を希土類-遷移金属複合酸化物へ応用して希土類マンガナイトや希土類クロマイト系のいくつかの物質の熱容量を実測したことについて主として論じたものである。さらに粉末 X 線回折 Rietveld 解析法を用いて関連物性の基本となる結晶構造について調べているものである。先ず熱測定に関しては、この方法で DSC を用いて $\pm 1.5\%$ の相対誤差でおよそ 150~900K の物質の熱容量を測定することができた。一方、ACC で測定した物質の熱容量は相対値であり、その絶対値を求めるのに、従来法は一点の既知の熱容量を用いて較正してきたが、多項式の較正式を使用する方が 1 点較正法より誤差が小さいことがわかった。これにより標準 Al_2O_3 に対して、85~300K で 2% 以内の精度（相対誤差）で測定できた。その結果、DSC と ACC を併用して 77~850K、特に 85~850K では 1.5~2% の相対精度で熱容量を測定できることになった。これらの手法を用いて ScMnO_3 、 LuMnO_3 、 LaCrO_3 、 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ の熱容量値を液体窒素温度付近以上で測定した。 ScMnO_3 と LuMnO_3 は、いわゆる三角格子型の反強磁性体であり、 LaCrO_3 は G 型反強磁性体である。さらに LaCrO_3 は高温で構造相転移を有する。また $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ は強磁性体である。これら反強磁性、強磁性や結晶相転移のいわゆる比熱異常を有する物質への応用について論じる。また結晶構造については、従来詳しい解析の行われていない相について本研究で行なっている。特に、高温 X 線回折法を用いて高温での相転移を直接解明できたことも本研究の特徴の 1 つである。

本論文は以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では固体、特にセラミックス系物質の熱容量測定法についての概略と固体の熱的性質ならびに本研究の背景となる粉末法による結晶構造解

析、測定対象物質の結晶構造の大略について説明し、さらに本研究の目的について述べている。

第2章では六方晶希土類マンガナイトで未だ解明されていない ScMnO_3 の結晶構造の解析を行ない、 $P6_3cm$ という空間群の可能性が一番高いことと、この空間群に立脚して解析を行い、構造の細部まで明らかにした。

第3章では ScMnO_3 の熱測定を行ない、反強磁性の Néel 点での比熱異常を検出し、77~810Kでの熱容量値を実測し、広い範囲にわたり成り立つ式を提案し、熱物性についてまとめた。即ち、 ScMnO_3 の空間群の推定の基本的因子となった誘電測定による強誘電性の立証、中性子回折に対応する反強磁性の存在の磁化率測定による検出、及び超音波法によりデバイ温度を導出して、実測の実測の熱容量値からのデバイ温度との比較検討を行なったことなどである。

第4章では反強磁性-常磁性転移をもつ LuMnO_3 の熱容量を決定したことについて述べている。

第5章では LaCrO_3 の磁性転移、構造転移に関連した比熱異常を含めた熱容量値を決定したことと、この高温構造相転移の挙動を明らかにした。特に高温 X 線回折により温度変化にともなう原子パラメーターの変化を求めることができたことについて述べている。

第6章では本方法の強磁性体への応用として $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ での熱容量測定を行ない、 $x=0.2$ を例にして分子場理論を用いて過剰熱容量の解析を行なったことを論じている。

第7章では総括として以上の結果をまとめた。