

専攻	材料システム 工学	学籍番号	937851	指導教官氏名	亀頭 直樹
申請者氏名	チェン ガン 陳 剛				逆井 基次
					大串 達夫

論文要旨

論文題目	Synthesis, Properties and Structures of $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Rare Earth or Y}$, $\text{M} = \text{Ta, Nb or Mo}$) Phases with Pyrochlore-Related Structures
------	--

(要旨 和文 1,200 字程度) (パイロクロア関連構造を持つ $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{希土類, Y, M} = \text{Ta, Nb, Mo}$) 相の合成、物性と構造) (1)

パイロクロア構造に関連した $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{希土類, Y, M} = \text{W, Mo, Ta, Nb, Sb}$) という化合物の存在は幾つかの研究に報告されているが 5 価の Ta, Nb 或いは Mo を含む相について、 $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ と $\text{Y}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相 ($\text{M} = \text{Ta, Nb}$) だけが合成されている。他の希土類でこのような相が生成できるかどうかの研究はなされていない。また、Bazuev 等は $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相がパイロクロア構造から菱面体的に歪んだ構造を有すると報告しているがその詳しい構造については明らかではない。

そこで、本研究では一連の希土類を用いて、5 価の Ta, Nb 或いは Mo を含む $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相の新しい物質の合成を行い、酸素分圧に対するその相の安定性や電気的、磁気的性質などを調べた。さらに、明確になっていない $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相の構造を Rietveld 解析法を用いて決定することを試みた。

空气中、1523K にて、Ta 過剰の組成で $\text{Ln} = \text{Y, Eu} \sim \text{Yb}$ の希土類に対して、 $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ という新しい物質の単相が得られた。 $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ 相について、 $\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$ で Mn と Mo が 2/3 と 4/3 の定比組成で単相が得られるが $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ と $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$ 相は Mn/M の比の調整により、単相が生成することが分かった。

高温熱重量分析の結果により、1273K で $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$

と $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{M}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$) 相がかなり広い酸素分圧領域にわたって酸素不定比性を持ち安定に存在するが、 $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ 相は一定の酸素分圧範囲だけで酸素不定比性を持ち、これより低い酸素分圧で二段階或いは三段階で分解し、一方、これより高い酸素分圧では酸化されて相が分解する。

$\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相について測定の温度範囲で温度が上昇するにつれて、電気伝導度が殆ど直線的に変化することから半導体的性質を持つとが分かった。

$\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ 相は $77\sim 600\text{K}$ の範囲で磁化率の逆数と温度の関係がキュリーワイス則に従う直線となり常磁性挙動を示した。磁化率の測定結果から、 $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ 相の中で Ln, Ta の原子価はそれぞれ $3+, 5+$ で Mn の原子価は $3+, 4+$ の混合するものであると見積もられる。一方、 $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{M}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mo}$) 相については、 $\text{Ln}, \text{Mn}, \text{M}$ の原子価はそれぞれ $3+, 2+, 5+$ であるとの見積もられる。

X線回折線 Rietveld 解析の結果から、希土類と Mn, Ta の組成比によって $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ 相の結晶構造も多少違うことが明らかになった。 $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}\sim\text{Ho}$ の場合 Trigonal の $P3_121$ 空間群の構造 (Zirkelite-type 構造) であり、 $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}$ の場合 Monoclinic の $C2/c$ 空間群の構造 (Zirconolite-type 構造) であろうと推定できる。化合物中で Ta の量の増加につれて結晶構造が Trigonal から Monoclinic の構造へ転換することが考えられる。 $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{M}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mo}$) 相については Monoclinic の $C2/c$ 空間群の構造を持つと推定できる。