

平成11年 2月 23日

機能材料工学専攻	学籍番号	923529
申請者氏名	林 剛芳	

指導教官氏名	亀頭直樹 角田範義 大串達夫
--------	----------------------

論文要旨(博士)

論文題目	ペロブスカイト型構造を持つ希土類マンガナイトの構造と物性
------	------------------------------

(要旨 1,200字程度)

本研究ではペロブスカイト型構造を持つ $ALnBB'O_6$ 多結晶体を合成し、それぞれの結晶構造を粉末 X 線回折データの Rietveld 解析を用いて明らかにするとともに、磁氣的、電氣的物性を調べることを目的とした。

$ALaMnMO_6$ ($A = Ca, Sr, Ba; M = Mo, Ta, W, Ru, Sn$) を合成した結果、 $M = Ru$ の場合に $A = Ca, Sr, Ba$ 、 $M = Mo, Ta$ では $A = Sr, Ba$ 、 $M = Sn$ では $A = Ca, Sr$ で目的の相が生成したが、 $M = W$ では $A = Sr$ しか生成しなかった。 $M = Mo, Ta, W$ では B サイトイオンの規則化(ordering)による超格子線が観察される一方、 $M = Ru, Sn$ では観察されなかった。これにより B サイトイオンの価数の差が 3 価以上のある場合に規則化が生じることを示した。またそれぞれの化合物の粉末 X 線回折データを用いた Rietveld 解析によりそれらの空間群を得て、その結晶構造の詳細を明らかにするとともに許容因子(tolerance factor)トレランスファクターを用いてそれらの関連性を述べた。

また $Sr_{2-x}Ln_xMnTaO_6$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) を用いて A サイトイオンの置換による結晶構造の変化を調べた結果、固容量を増やしていくと $x = 0.5$ 付近で B サイトのオーダリングに起因する超格子線が現れるというように、固容量によって結晶構造が変化する事が分かった。また A サイトに含まれるイオンの平均イオン半径とそれら空間群の分布に関連性を見出した。

$SrLaMnRuO_6$ の高温 X 線回折測定、熱測定の結果、相転移の存在が確認され、その相転移の過程は可逆的であることがわかった。相転移は低温相である斜方晶相、高温相である菱面体晶相への転移であり、その転移温度は熱測定の結果から 491K であることが分かった。高温 X 線回折測定データを用いた Rietveld 解析の結果、453K のデータまで斜方晶系空間群 $Pnma$ で解析でき、513K 以上のデータは菱面体晶系空間群 $R\bar{3}c$ で解析できた。相転移温度に近い 483K のデータは低温相と高温相の混合相モデルにより解析を行った。また解析結果から得られた格子定数により、低温相、高温相の熱膨張係数を得た。

$ALaMnMO_6$ ($A = Ca, Sr, Ba; M = Ru, Sn$)、 $Sr_{2-x}Ln_xMnTaO_6$ ($Ln = Nd, Sm$) の磁気特性を調べた。その結果、 $ALaMnRuO_6$ ($A = Ca, Sr, Ba$)、 $CaLaMnSnO_6$ においてスピングラス的な磁気挙動を示すことが分かった。その一方、 $SrLaMnSnO_6$ は典型的な強磁性挙動を示した。また $Sr_{2-x}Nd_xMnTaO_6$ においては A サイトイオンの固容量によって反強磁性的な相互作用が弱まり、さらには $x = 0.6$ 以上で消失することが分かり、これらのことを超交換相互作用によって説明した。