

平成 16 年 1 月 08 日

機能材料工学専攻	学籍番号	009202
申請者氏名	Md. Tahidul Haque	

指導教官氏名	亀頭 直樹 角田 範義 水嶋 生智
--------	-------------------------

論 文 要 旨(博士)

論文題目	Synthesis, structure and properties of rare earth manganite perovskites containing other transition metals (種々の遷移金属を含むペロブスカイト型希土類マンガナイトの合成、構造と物性)
------	--

本研究は希土類—マンガン—遷移金属の酸化物系、 $\text{Ln}(\text{Mn},\text{M})\text{O}_3$ と $(\text{A},\text{La})(\text{Mn},\text{Ir})\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{希土類}, \text{M}=\text{Rh}, \text{Ti}, \text{A}=\text{アルカリ土類}$) 化合物相の合成を試み、その結晶構造や磁氣的、電気的特性の研究を行ったものである。これは強い磁氣的相互作用を有するイオン ($\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$) と磁氣的相互作用の弱いあるいは無い (反磁性的) イオン ($\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$) の組み合わせにより新しい興味ある物性を有する新化合物の開発を目指した観点から始めたものである。

$\text{LaMn}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ は全組成範囲で空間群 $Pnma(\text{No.}62)$ を取ることが Rietveld 解析から確認された。電気伝導度は低い活性化エネルギーを持つ半導体特性を室温以上で示した。電気伝導度と熱分析および高温 X 線回折測定によって斜方晶 ($Pnma$) から菱面体晶 ($R3c$) への相転移を確認した。相転移温度は Rh 含有量の増加とともに増加した。 $0.1 \leq x \leq 0.9$ の範囲では強磁性特性を示すが、 Mn^{3+} を Rh^{3+} で置換すると強磁性を抑制し、結果としてキュリー温度を低下させた。さらに、定比の $\text{LaMn}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3 (0.1 \leq x \leq 0.5)$ では高温 X 線回折結果から 2 段の構造相転移 (斜方晶—擬立方晶—菱面体晶) が観測された。La を Nd, Sm, Gd にした場合にも結晶構造は室温で $Pnma(\text{No.}62)$ をとる。 $\text{LnMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3 (\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})$ は低温で強磁性特性を示すが、La を Nd や Sm, Gd に置換すると強磁性は抑制されていく。電気伝導度は室温以上で半導体挙動を示し、その値は希土類の原子番号の増加とともに減少した。

一方 $\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.7}\text{MnIrO}_6$ では、高温下で合成した化合物の構造は立方晶 ($Pm3m$) を示すのに対し、低温下で合成したものは斜方晶 ($Pnma$) を示した。斜方晶から立方晶への相転移が高温 X 線回折法によって 773K 付近に観察された。両化合物の電気伝導度は室温以上で半導体であり、相転移に対応する異常が見られた。低温でこの化合物は強磁性挙動を示した。有効磁気モーメントは Mn^{3+} と Ir^{4+} の組み合わせで一致した。さらに $\text{Ca}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{MnIrO}_6$ の構造も斜方晶 ($Pnma$) を示すが、 $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{MnIrO}_6$ の構造は菱面体晶 ($R3c$) であった。

また新化合物 $\text{Gd}_2\text{MnTiO}_6$ の合成に低酸素分圧下で成功した。その結晶構造は斜方晶系よりわずかにひずんだ単斜晶系 $P2_1/n(\text{No.}14)$ に属することを導いた。反強磁性挙動が 16.0K 以下で観察され、これに伴い λ 型の熱異常がこの温度付近で観察された。

以上本研究により合成時の雰囲気酸素分圧の制御により、いくつかの新物質の合成に成功しそれぞれの相挙動、結晶構造や物性について測定し、今後の材料開発への新しいデータを提出した。