

機能材料工学専攻		紹介教員氏名	角田範義
申請者氏名	小林美学		

論文要旨(博士)

論文題目	金属欠損型および置換型希土類マンガナイトの創製
------	-------------------------

(要旨 1, 200字程度)

本論文は基本ペロブスカイト型の結晶構造を有する希土類マンガナイト LnMnO_3 ($\text{Ln}=\text{希土類元素}$)を中心とする化合物に対して、2種類存在する金属イオン格子点であるAサイトやBサイトを占める元素を欠損させたり、他の金属元素と置換させたりして新物質(新規化合物)を得ると同時に、その結晶構造を明らかにし、さらに相転移に伴う挙動や各種物性について議論したものである。

本研究で用いる試料は、全て固相反応法で合成を試みた。得られた物質は粉末 X 線回折パターンで相の状態を確認し、単一相が得られた試料については、酸素不定比性を調整し Rietveld 解析法を用いて構造の精密化を行った。また高温で構造相転移を有するものについては熱量分析、熱拡散率などの測定により詳しくしらべた。さらに室温から高温の範囲で電気伝導度の測定を行い、一部の化合物については、低温での磁気特性の測定も行った。

LnMnO_3 ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd}$)の各酸素不定比性を調整した試料については、熱拡散率を測定し、いずれも構造相転移付近における異常な下がりを観察した。この温度は、酸素不定比性が増すといずれの希土類マンガナイトでも低下した。熱拡散率の温度依存性を他の熱分析法、構造解析法、電気伝導度の急激な変化の観測、磁化率の異常などより見いだされた相転移温度の不定比依存性と比較検討をした

基本ペロブスカイト型化合物の斜方晶系 A サイト欠損型化合物については、 $\text{Ln}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm}$)についていくつかの新規化合物を得るとともに、 x の限界についても示した。単一相で得られた化合物については、その構造の精密化を行うとともに、熱分析、電気伝導度、熱拡散率などを測定し、構造相転移温度の欠損量依存性をしらべた。あわせて、同様に斜方晶系 B サイト欠陥型化合物である $\text{LnMn}_{1-x}\text{O}_3$ や、六方晶系 A サイト欠損型化合物についても実験し、生成範囲と結晶構造を明らかにした。

A サイトを Ba と Gd が占める $\text{Ba}_x\text{Gd}_{1-x}\text{MnO}_3$ については、 $x = 0.00 - 1.00$ の範囲で相状態をしらべた。その結果、基本の斜方晶系の単一相をとる範囲がきわめて狭い ($0 \leq x < 0.1$) 固溶体の系であることや、 $x=0.33$ では正方晶をとることがわかった。またこれらの試料の電気伝導度についてもしらべ、 $\text{Ba}_{0.33}\text{Gd}_{0.67}\text{MnO}_3$ については、Gd を Ba に置換することにより電気伝導度が向上することも示した。

次に、 $\text{A}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (A:アルカリ土類金属元素, Ln: 希土類元素)または $\text{A}_{0.67}\text{Ln}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_3$ で表される、チタンを含む化合物についてしらべた。その結果、いくつかの単相の生成を確認して、Rietveld 法で解析して原子位置を決定し、原子間距離や角度も導出した。

さらに、 $\text{Ln}_2\text{MnTiO}_6$ で表される、チタンを含む化合物については低酸素分圧下で合成を試み、単相生成物に対して結晶構造解析を行って酸素八面体の歪みの様子や互いのなす角度などを導出するとともに、いくつかの化合物については、磁氣的性質をしらべた。

以上、多くの新物質の創製に成功し、その結晶構造や電氣的性質、磁氣的性質を明らかにし、セラミックス系新物質の開発研究に貢献した。