

専攻	材料システム 工学	学籍番号	939801	指導教官氏名	亀頭 直樹
申請者氏名	上野 俊吉				村田 純教
					加藤 正直

論文要旨

論文題目	高分解能電子顕微鏡による希土類マンガンナイト相の微細構造の研究
------	---------------------------------

(要旨 和文 1,200字程度)

(1)

本研究では、ペロブスカイト関連構造を有する希土類マンガンナイトおよび、パイロクロア関連構造を有する希土類マンガンナイトの微細構造を高分解能電子顕微鏡により調べ、各化合物系についてまとめた。また、電子線回折法と粉末X線回折法により、これら希土類マンガンナイト系化合物の結晶構造を詳しく調べた。

K_2NiF_4 型構造を有する化合物では、 $BaLnMnO_4$ ($Ln=La, Pr, Nd$)系について調べた。 $Ln=Pr$ の試料は、我々が初めて合成に成功したものである。 $Ln=Pr, Nd$ の試料では、 $BaLnMnO_4$ の母相の中に、 $Sr_3Ti_2O_7$ 型構造を有する $BaLn_2Mn_2O_7$ 相がインターグロウスしたタイプの欠陥が見られた。一方、 $Ln=La$ の試料では、 Pr, Nd の場合と異なり、インターグロウス欠陥は見られなかった。

$BaLnMnO_4$ ($Ln=La, Pr, Nd$)の粉末X線回折パターンでは、正方晶系空間群 $I4/mmm$ を満足するピークのみ確認できた。しかし、これらの試料より得られた電子線回折パターンでは、 $hk0$ ($h+k=odd$)の超格子反射が確認できた。これらの反射は体心格子に禁制の反射であり、反射条件より、 $a=\sqrt{2}a_t$ 、 $c=c_t$ (a_t, c_t は元の体心格子の単位胞の格子定数)のセルで、空間群 $P4_2/ncm$ が導けた。この空間群に基づく超格子構造モデルとして、元の体心格子の a_t 軸に関し酸素八面体が交互に傾いたモデルを仮定して、 $Ln=Nd$ の試料について、粉末X線回折データを用いてRietveld法により結晶構造の精密化を行った。結晶構造精密化の結果、 a_t-c_t 投影面で、酸素八面体が a_t 軸に関して約 4.7° 傾いていることが分かった。

Sr₃Ti₂O₇型構造を有する化合物では、BaLn₂Mn₂O₇(Ln=Pr, Nd, Eu)について調べた。これらの相では、インターグロウス欠陥など、特徴的な格子欠陥は見られなかった。

5 正方晶系のBaLn₂Mn₂O₇(Ln=Pr, Nd)の粉末X線回折パターンでは、空間群 *I4/mmm* を満足するピークのみ確認できた。しかし、これらのサンプルより得られた電子線回折図形では、 $hk0$ ($h+k=\text{odd}$)、 $h/2k/20$ ($h, k=\text{odd}$)の超格子反射が確認できた。これらの反射は体心格子に禁制の反射であり、また、元の単位胞のセルでは非整数となる指数の反射が現れたので、 $a=\sqrt{2}a_t$ 、 $c=c_t$ (a_t, c_t は元の体心格子の単位胞の格子定数)のセルを考え、反射条件より、空間群 *P4₂/mcm* が導けた。この空間群に基づく超格子構造モデルとして、 a_t 軸に関し酸素八面体が交互に傾いたモデルを仮定して、Ln=Ndのサンプルについて、粉末X線回折データを用いてRietveld法により結晶構造の精密化を行った。結晶構造精密化の結果、 a_t - c_t 投影面で、酸素八面体が a_t 軸に関して約7.6°傾いていることが分かった。

15 一方、斜方晶系のBaEu₂Mn₂O₇の粉末X線回折パターンでは、 $a\approx\sqrt{2}a_t$ 、 $c=c_t$ のセルで、空間群 *Fmmm* を満足するピークのみ確認できた。この相より得られた電子線回折図形では、 $hk0$ ($h+k=\text{odd}$)、 $h/2k/20$ ($h, k=\text{odd}$)、および、 $h/2k/2\ell$ ($h=k, \ell=\text{odd}$)の超格子反射(元の体心のセルで指数付け)が確認できた。これらの反射は、 $a\approx\sqrt{2}a_t$ 、 $c=c_t$ のセルで、面心格子に禁制の反射であり、反射条件より、空間群 *P112₁/m* が導けた。

20 パイロクロア関連の構造を有するGd₂Mn_{2/3}Mo_{4/3}O₇相では、ユニットセルスケールでコヒーレントな欠陥が観察された。得られた電子線回折パターンは、CaZrTi₂O₇相と同様なpolytypicな性質を示した。