

専攻	材料システム工学	学籍番号	833524	指導教官氏名	亀頭直樹
申請者氏名	下野 晃				上野晃史

論文要旨

論文題目	磁化率測定による希土類マンガナイトの Jahn-Teller 型相転移の研究
------	--

(要旨 1,200 字以内)

ペロブスカイト型の希土類マンガナイトは、物理的にも化学的にも非常に興味のある物質であり数々の研究報告がある。この構造に関連した化合物で、Ruddlesden-Popper 型化合物と呼ばれ一般式 $AX(ABX_3)_n$ で表わされる化合物の存在も知られている。しかし、これらの構造を有する希土類マンガナイト化合物に関してはほとんど研究されていない。一方、これらの化合物は、 (MnO_6) 酸素八面体結晶場があり Jahn-Teller 効果によって結晶が歪んでいること、酸素不定比性による物性の変化などが期待されるため、ペロブスカイト関連化合物セラミックスの研究の1つのモデル物質として磁性や電子的面から興味ある物質である。そこで、本研究ではペロブスカイト型の $LaMnO_{3+x}$ 、および上式において、 $n=2$ 、 $n=1$ に対応する $BaLn_2Mn_2O_7$ ($Ln=Sm, Eu, Gd, Tb$)、 $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$ 系の試料を合成し、磁化率測定を中心として、これら化合物の Jahn-Teller 型相転移について調べることを目的とした。

ペロブスカイト型の希土類マンガナイトでは、酸素不定比性によってキュリー点以下で強磁性的挙動を示すものと強磁性が反強磁性に寄生した弱強磁性的挙動を示す2種類に分類されることが分かった。このことは、酸素不定比の増加にともなって、 Mn^{4+} が増し強磁性的な $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ の相互作用が増加するためである。また Jahn-

Teller効果に起因する斜方晶から菱面体晶系への相転移温度もJahn-Tellerイオンでない Mn^{4+} の増加にともなって低温側にシフトし磁化率曲線に見られる異常も次第に不明瞭になりその温度範囲も広がった。

そして、 $BaLn_2Mn_2O_7$ 系では、 $Ln=Gd$ の斜方晶相の合成に初めて成功した。また、すべての系の斜方晶の相は、高温でJahn-Teller効果に起因する正方晶への相転移に対応して磁化率曲線に異常がみられた。これまでこの系では希土類の種類によって斜方晶相には、2種類のタイプ(Sm型、Tb型)があると考えられていた。しかし斜方晶の $BaEu_2Mn_2O_7$ の磁化率曲線およびDSCにおいて正方晶への相転移に対応した異常(550K)以外に420K付近にも異常がみられた。この異常は、室温でSm型の斜方晶の相である試料を1273K、 Ar 雰囲気中で平衡にした後、氷点まで急冷するとTb型斜方晶の相になったことからSm型の斜方晶から、Tb型の斜方晶への転移によるものであることを発見した。このことによりEu系に関して、相の状態図を提唱できた。また、Sm型、Tb型の斜方晶の出現は希土類の種類によるものではなく、相の安定性の違いによって出現するのではないかと考えられる。

また、 $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$ の酸素不定比性と相転移に関する研究では、高い酸素分圧下で調整すると正方晶の相となり、低い酸素分圧下で調整すると斜方晶の相となることが分かった。そして、斜方晶の試料は320K付近で正方晶へ相転移することを発見した。