

専攻	材料システム 工学	学籍番号	863518	指導教官氏名	亀頭直樹
申請者氏名	高橋純一				大串達夫
					加藤正直

## 論文要旨

論文題目	粉末 X 線回折法による $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ ( $\text{Ln}=\text{希土類}$ ) の構造相転移の研究
------	--

(要旨 1,200 字以内)

本研究では  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型結晶構造を持つ  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{希土類}$ ) 多結晶体を合成し、この固溶体の様々な構造の歪みを粉末 X 線回折法と Rietveld 解析を用い明らかにすることを目的とした。

希土類が固溶していない  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  多結晶体は従来より言われていた空間群  $I4/mmm$  の正方晶系基本格子構造 (T 構造、 $a_T \approx 0.37\text{nm}$ 、 $c_T \approx 1.21\text{nm}$ ) ではなく、空間群  $I4_1/acd$  の正方晶系超格子構造 (T2 構造、 $a_{T2} \approx 0.52\text{nm} \approx \sqrt{2}a_T$ 、 $c_{T2} \approx 2.41\text{nm} \approx 2c_T$ ) を持つことが分かった。これは粉末 X 線回折パターンにみられた超格子反射から明らかになった。この正方晶系超格子 (T2) 構造は T 構造の c 軸 ( $[001]_T$  軸) 中心に回転した  $\text{MnO}_6$  八面体を持つ。

$\text{MnO}_6$  八面体の回転角は 298K では  $8.0^\circ$  であったが、温度の上昇に伴い減少し、977K では  $4.3^\circ$  になった。また、この時 ab 面 ( $\text{MnO}_2$  面) 内の Mn-O 結合距離は増加した。従って、これら温度の上昇に伴う  $\text{MnO}_6$  八面体の回転の減少と Mn-O 距離の増加により  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  の a 軸が伸びることが分かった。また、 $\text{MnO}_6$  八面体の回転の減少による CaO ブロックの正方対称歪みにより垂直方向の Ca-O 距離が減少し、c 軸は温度上昇に伴い減少することが分かった。

空気中での熱重量分析から  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  相は 1200K まで定比組成 ( $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ ) を保ち、それ以上の温度では可逆的な酸素不定比 (酸素欠損) が現れることが分かった。しかしながら、その不定比量は小さく、1600K においても組成式で  $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.94}$  程度であった。

$\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  では希土類の置換量に対応して様々な超格子構造が現れることが分かった。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  の室温の構造は  $0 < x < 0.1$  で正方晶系超格子構造 (空間群  $I4_1/acd$ 、T2 構造)、 $0.1 < x < 0.3$  で正方晶系基本格子構造 ( $I4/mmm$ 、

T構造)、 $0.3 < x$ で斜方晶系超格子構造(Cmca、OI構造)であることが分かった。OI構造では $MnO_6$ 八面体がT構造の $[110]_T$ 軸を中心に回転しているため、 $a_{OI} \approx \sqrt{2}a_T$ 、 $b_{OI} \approx \sqrt{2}a_T$ 、 $c_{OI} \approx c_T$ の単位格子を持つ。この分類は組成にのみ依存し、希土類の種類に依存しなかった。希土類による違いは固溶限に現れた。 $Ca^{2+}$ よりもイオン半径の大きい $La^{3+}$ では固溶限は0.25であった。また、 $Ca^{2+}$ よりも小さい $Ln=Pr-Lu$ 、Yでは、Prでは $x=0.5$ 、Hoでは0.3、Luでは0.2というように、 $Ln^{3+}$ のイオン半径が小さくなるにつれて固溶限は小さくなった。

室温で正方晶系T構造である $Ca_{1.7}Ln_{0.3}MnO_4$ は約270K以下で斜方晶系OI超格子構造に相転移することが分かった。 $Ln=Gd, Ho, Y$ では10KまでOI構造であったが、 $Ln=Sm$ は約80K以下でT構造やT2構造とは異なる正方晶系超格子構造(空間群 $P4_2/ncm$ 、LT構造)に相転移することが分かった。この2段階のT-OI-LT相転移はMn系でははじめて発見されたものである。LT構造は原点位置の $MnO_6$ 八面体は $[100]_T$ を軸に回転し、体心位置の八面体は $[010]_T$ 軸を中心に回転した、 $a_{LT} \approx \sqrt{2}a_T$ 、 $c_{LT} \approx c_T$ の単位格子を持つ。

$Ca_{1.8}Ln_{0.2}MnO_4$ は、室温ではT構造であるが、約240K以下でT構造の $[100]$ 方向に歪みを持つ斜方晶系超格子構造(OII構造)に相転移することが分かった。このOII型斜方晶系超格子構造は $K_2NiF_4$ 型酸化物でははじめて発見されたものである。また、この相転移は $Ln=La, Pr, Nd, Sm, Lu, Y$ で確認された。OII構造の空間群は確定されていないが、 $Pnma$ の可能性が高い。