

機能材料工学専攻		紹介教官氏名	星頭直樹
申請者氏名	中野裕美		

論文要旨(博士)

論文題目	電子顕微鏡による希土類マンガナイト化合物の構造解析
------	---------------------------

(要旨 1, 200字程度)

本研究は、希土類マンガナイト化合物の中で、 $\text{Ln}_2\text{Mn}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{rare earth}$, $\text{M} = \text{Ta}$, Nb or Zr) の組成式を持つパイロクロア関連化合物と、 $\text{Ln}_2\text{TiMnO}_6$ ($\text{Ln} = \text{rare earth}$) の組成式を持つペロブスカイト関連化合物について、粉末 X 線回折(XRD)による構造解析、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による組織観察および組成分析と併せて、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた電子回折による構造解析、および高分解能電子顕微鏡(HRTEM)による微構造解析を行い、原子レベルでの詳細でより正確な構造を知ることが目的として遂行したものである。

$\text{Ho}_2\text{Mn}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_7$ ($x = 2/3$; $\text{M} = \text{Nb}$ or Ta , $x = 1.0$; $\text{M} = \text{Ta}$) の組成式で表されるパイロクロア関連化合物は、低酸素分圧下および高酸素分圧下で合成された。低酸素分圧下で合成された $\text{Ho}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ については、monoclinic 構造を、また $\text{Ho}_2\text{Mn}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_7$ ($x = 1.0$ and $2/3$) については、trigonal 構造で不整合構造を伴っており、酸素分圧を変えることでその不整合性に変化が生ずることが明らかになった。これらの構造の違いは、 c 軸方向の HTB(hexagonal tungsten bronze)層のスタッキングの違いによるもので、このことがそれらの構造の c^* 軸方向の周期性や結晶構造の対称性の違いを引き起こすことがわかった。

$\text{Ln}_2\text{TiMnO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Yb) の組成式で表されるペロブスカイト関連化合物が低酸素分圧下で合成された。 $\text{Nd}_2\text{TiMnO}_6$ 化合物は、XRD および SAD 図形の解析から、orthorhombic 構造を有することがわかった。空間群を決定するために、B サイトの原子配列の規則性について、電子回折図形および HRTEM 像のシミュレーションを行った。その結果、B カチオンがランダムに配列する構造の $Pnma$ の空間群であると決定することができ、リートベルト解析結果においても実験結果とよい一致が得られた。一方 $\text{Yb}_2\text{TiMnO}_6$ については、XRD 分析の結果 hexagonal 構造を持ち、また EPMA により定比からずれた組成式を有することがわかった。この不定比性のために電子線照射による影響を受けやすく、TEM 観察中にその構造に特異的な変化が生じた。この構造変化を解析することにより、変調構造の特徴が明らかになった。

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MnO}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Sm , Eu , Gd or Ho) 系においては、低酸素分圧下における Mn の固溶量についての研究を行った。この結果、得られた生成物には、未反応の MnO 相の存在が SEM により観察され、EPMA による組成分析の結果、Mn の固溶量はわずかに 3.2% 以下であることがわかった。このため、得られた三元系化合物は、定比からずれた酸素欠陥の組成式を持つことが EPMA により定量された。この三元系化合物の SAD 図形を解析した結果、Nd-系ではパイロクロア型構造を、それよりイオン半径の小さい系($\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu , Gd and Ho) ではホタル石型構造で、それらはマイクロドメイン構造を有することが明らかになった。