

希土類マンガナイトを中心とした層状ペロブスカイトの相解析

(和文要旨)

Ruddlesden-Popper 構造をもつ一般式 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Tb}$) で表される化合物についてはいくつかの報告がある。これらの化合物では基本的な正方晶構造 ($I4/mmm$) や、Sm-型 ($Fmmm$) と Tb-型 ($Immm$) の斜方晶構造を有するものが知られている。しかしながら、 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 化合物では、いろいろな条件により相関係はもっと複雑である。各々の相の詳細な結晶構造は未だ解明されていなかった。特に、構造解析には単結晶データを必要とするにも関わらず、単結晶はまだ合成されていなかった。

本研究では、浮遊帯域法によっていくつかの $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の育成に成功した。これらの化合物の構造を単結晶用 4 軸 X 線解析法により確定した。さらにこれらの結果を用いて、多結晶試料の Rietveld 法による結晶構造解析により、層状構造を有する希土類マンガナイトの相挙動を明らかにした。

単結晶データより $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の空間群 $P4_2/mnm$ と $I4/mmm$ 構造の 2 つの相が存在することを確定できた。特に超格子を有する正方晶系の相の存在は本研究で初めて見つかったものである。化合物を $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ としたとき、A-site での Ba と Ln イオンが、両相とも秩序配列をとることが分かった。

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の多結晶試料の合成法について検討し、単結晶での基本構造についての構造解析の結果を用いて、生成化合物の相関係をしらべた。 $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ で単斜晶系の構造を有する新しい相を急冷法で得た。構造解析から、 $Fmmm$ 構造の基本回折線に弱い強度の超格子線を含んでいて、単斜晶系空間群 $A2/m$ に属すること、および高温相転移の存在を確認した。また、Sm と Eu の斜方晶の相を得た。Rietveld 法による精密化の結果、 $Fmmm$ 空間群に属するものであることを明らかにした。これらは高温 X 線回折法により斜方晶から正方晶への相転移が 525 K 付近で起こることを見いだした。急冷法で $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ と $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の新相の合成にも成功した。構造解析の結果はこれらの化合物は単斜晶 $A2/m$ 対称を持つことを明らかにした。

一方徐冷法による合成ルートも用いて、これらの化合物の新相の合成を試みた。重要な点は、室温近くでの冷却速度を注意深く制御することであり、これにより新しい単斜晶系の $A2/m$ 相を生成するなどの各平衡相を実現できるように調整することである。

高温 X 線回折によって $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の複雑な相転移を観察した。新しい $A2/m$ 相は 298 K から 473 K の間で $P4_2/mnm$ へ徐々に相転移し、770 K 付近で $Fmmm$ 相に移り、そして最終的に $I4/mmm$ 相に相転移する。この複雑な逐次相転移は $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ でも存在することを見いだした。

今後、層状ペロブスカイトでの構造の歪みと物性の関係は今まで以上により確固とした基礎に基づいて研究をする糸口となろう。層状希土類マンガナイトに関する本研究と従来の希土類ペロブスカイト化合物のデータを組み合わせることにより今後、新しいデバイスの開発のための種々の応用技術に展望を与えるものとなる。