

学 位 論 文 題 名

# Studies on the Crystal Structures and Magnetic Properties of Perovskite-Related Lanthanide Oxides

(ペロブスカイトを基本構造とするランタノイド酸化物の結晶構造と  
その磁氣的性質に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

新たな電子物性を示す物質の探索および固体結晶中での  $4f$  電子、 $3d$  電子の挙動に関する基礎的知見を得る目的で、化学組成に関する自由度が極めて高いペロブスカイトを基本構造に持つランタノイド複合酸化物について磁気化学的手法を用いて研究を行った。

本論文は八章から構成されており、第二章では本研究で用いた実験手法の原理を記した。合成したランタノイド複合酸化物について、X 線回折および中性子回折測定を行い、結晶構造を決定した。原子のサイトの局所構造については、メスバウアー分光測定および電子常磁性共鳴 (EPR) 測定によって明らかにした。低温での構造相転移および磁氣的異常は、磁化率および比熱測定によって調べ、異常が見られたものについては、低温で中性子回折測定を行い、その結晶構造および磁気構造を決定した。

ランタノイド元素の化学的性質は、この元素群を体系付けている  $4f$  電子の挙動によって決まる。イオンになると +3 価が共通に安定な酸化状態であるが、セリウム、プラセオジウム、テルビウムではこの他にも +4 価を異常酸化状態として取り得る。セリウムは 4 価になると  $f$  電子がなくなるが、プラセオジウム、テルビウムはそれぞれ  $4f$  電子を 1 個、7 個 ( $f$  殻が半分つまった状態) 持つ。このため、この酸化状態のプラセオジウム、テルビウムを含む化合物から得られる実験結果は理論との比較検討が容易になり、より正確な  $f$  電子の挙動が得られることとなる。第三章では  $Tb^{4+}$  を、第四章では  $Pr^{4+}$  を含む複合酸化物について実験およびその解析結果を記した。

第三章では三元系化合物  $ATbO_3$  ( $A = Sr, Ba$ ) について論じた。テルビウムが +4 価のみの二元系化合物たとえば  $TbO_2$  は特殊な条件下 (高温、高酸素圧下) で初めて合成される。通常固体中ではテルビウムは +3 価か +3 価と +4 価の混合酸化状態にある。そこでペロブスカイト型構造  $ABO_3$  の  $B$  サイトに注目し、 $A$  サイトを  $Tb^{4+}$  より大きなアルカリ土類金属イオンを選ぶことにより、テルビウムが +4 価のみである化合物  $ATbO_3$  を合成した。両化合物はいずれも 33K 以下で反強磁性転移を示し、転移温度以下では ZFC (ゼロ磁場冷却) と FC (磁場中冷却) の磁化率に分岐を見出した。このことは、単純な反強磁性体ではなく、その磁気モーメントの向きが反平行からわずかに傾いた弱強磁性であることを示している。そこで 10K で磁化測定を行ったところ、ヒステリシスを見出し、また、その強磁性成分は  $0.03\mu_B / Tb$  であることがわかった。10K での中性子回折測定とその解析より、最近接の  $Tb$  の磁気モーメントは互いに反平行に並んだ G 型磁気構造であることがわかった。

$\text{Pr}^{4+}$ イオンは、 $[\text{Xe}]4f^1$ の電子構造を取るため電子間反発を考える必要がなく、 $4f$ 電子の挙動の基礎的知見を得るのに適している。特にこのイオンがオクタヘドラル対称場にある場合、その結晶場効果の取り扱いも容易になる。そこで、第四章ではいくつかのペロブスカイト型酸化物  $\text{Ba}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  の  $B$  サイトを一部  $\text{Pr}^{4+}$ イオンで置換した化合物を合成し、その EPR スペクトルが化合物の構造 ( $\text{BaSnO}_3$ 、 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{SnO}_4$ ) および  $B$  サイトイオンの違い ( $\text{BaSnO}_3$ 、 $\text{BaHfO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ ) でどのような変化を示すか論じた。全ての化合物において大きな超微細構造をもつ共鳴スペクトルが見られた。得られた結果について一連の  $\text{Sn}$  の化合物の  $|g|$  値について比較すると 0.646 ( $\text{Pr}^{4+}/\text{BaSnO}_3$ )、0.606 ( $\text{Pr}^{4+}/\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ )、0.583 ( $\text{Pr}^{4+}/\text{Ba}_2\text{SnO}_4$ ) の順で減少することがわかった。これは、 $\text{Pr}^{4+} - \text{O}^{2-}$  距離がこの順に短くなり、結晶場が強くなることによる。 $\text{Pr}^{4+}/\text{BaSnO}_3$  を  $\text{Pr}^{4+}/\text{BaHfO}_3$ 、 $\text{Pr}^{4+}/\text{BaZrO}_3$  の  $|g|$  値と比べた結果についても、同様な結晶場効果により説明できた。

第五章では、 $\text{Na}$  と  $\text{Ln}$  が層状に秩序化した層状ペロブスカイト型化合物  $\text{NaLnTiO}_4$  を初めて合成し、この化合物中での  $4f$  電子の振舞いを明らかにした。磁化率測定により  $\text{NaEuTiO}_4$  は、ヴァン・ブレックの常磁性を示し、磁化率のフィッティングによって  $\text{Eu}^{3+}$  のスピナー軌道結合定数  $\lambda = 323\text{cm}^{-1}$  を決定した。また  $^{151}\text{Eu}$  のメスバウアー分光測定により  $\text{Eu}$  は 3 価であることがわかり、さらに  $\text{Eu}$  のサイトの対称性による四極子分裂を見出した。 $\text{NaSmTiO}_4$  もヴァン・ブレックの常磁性を示した。 $\text{NaGdTlO}_4$  の磁化率はキュリー則に従い、また  $\text{Gd}^{3+}$  の EPR 測定により、 $g = 1.99$  であることがわかった。ランタノイドイオン間の磁氣的相互作用は弱く、ランタノイドイオンの配列は二次元的であるにも関わらず、その磁氣的挙動は三次元的であることがわかった。

第六章、第七章では、ランタノイド元素のサイズが遷移金属元素と比べ、大きい点に注目し、それぞれペロブスカイト  $\text{ABO}_3$ 、ジルコン  $\text{ABO}_4$  の  $A$  サイトに入った複合酸化物の構造と磁性について論じた。

第六章ではペロブスカイト型酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  について論じた。磁化率測定より、 $\text{Sr}$  の置換に伴いネール温度が  $\text{LaCrO}_3$  の 286K から単調に低下することを見出した。また  $\text{Sr}$  を置換固溶すると  $\text{LaCrO}_3$  には見られなかった新たな磁氣的異常を見出した。 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$  および  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$  ではそれぞれ、約 90K、20K および約 150K、20K に異常が見られ、その前後の温度である 125K ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$  は 250K)、50K、10K で中性子回折測定を行った。その解析から全ての測定温度で、最近接の  $\text{Cr}$  の磁気モーメントは互いに反平行に並んだ G 型の磁気構造を持つことがわかった。磁気モーメントは、50K、10K では、斜方晶 (空間群  $Pnma$ ) 単位格子の  $z$  軸方向を向いていることを見出した。この向きは  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$  では温度を 125K に上げると、 $y$  軸方向に変化していることがわかった (スピン再配列現象の発見)。また、 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$  では、250K になると結晶構造が菱面体 (空間群  $R\bar{3}c$ ) に相転移し、これに伴い磁気モーメントも菱面体の  $[111]$  方向に変化していることを見出した。

第七章ではジルコン型化合物  $\text{LnCrO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$ ) に注目した。磁化率および比熱測定を行った結果、 $\text{NdCrO}_4$  は 25.2K で反強磁性転移することを見出し、さらに温度を下げ 7K になると  $\text{Nd}$  によるショットキー型異常を起こすことを見出した。比熱測定により  $\text{SmCrO}_4$  および  $\text{DyCrO}_4$  は、磁気転移 (それぞれ 15.0K で反強磁性、31.2K で強磁性) の他にそれぞれ 56.5 および 31.2K で構造相転移することがわかった。また  $\text{EuCrO}_4$  では、三つの磁気転移が 15.1 および 17.2、18.2K にあることを見出した。さらに  $\text{Eu}$  サイトの局所構造を調べるため、300K、100K、10K で  $^{151}\text{Eu}$  のメスバウアー分光測定を行い、全ての温度で四極子分裂を見出し、磁気転移温度以下の 10K では、スペクトルの線幅が異常に広がることがわかった。このことから  $\text{Cr}$  の磁気秩序により  $^{151}\text{Eu}$  の準位が分裂 (磁気分裂) していることが

わかった。

第八章では、以上の結果をまとめ、今後の展望について述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

学 位 論 文 題 名

## Studies on the Crystal Structures and Magnetic Properties of Perovskite-Related Lanthanide Oxides

(ペロブスカイトを基本構造とするランタノイド酸化物の結晶構造と  
その磁氣的性質に関する研究)

ペロブスカイトを基本構造とする化合物は、その構成元素と結晶構造の多様性により、強誘電性、超伝導性、イオン伝導性、強磁性、巨大磁気抵抗など多岐にわたる機能を発現、応用面まで期待でき、多くの研究がなされている。ところが、このペロブスカイト  $ABO_3$  にランタノイド元素を含んだ複合酸化物では、ランタノイド元素のサイズが大きいため、A サイトに入ってしまう、ペロブスカイトの物性を決定する B サイトに入った化合物はほとんど知られていない。そこで、B サイトにランタノイド元素が入った化合物では新たな電子物性を示すことが予想され、その研究には大変興味をもたれるところである。申請者は、ランタノイド元素を含む複合酸化物を新規合成し、磁気化学的研究手法を用いて、この元素群を体系付けている 4f 電子の固体中での挙動に関する研究を展開した。

ランタノイド元素がイオンになると +3 価が共通に安定な酸化状態であるが、セリウム、プラセオジウム、テルビウムではこの他にも +4 価を異常酸化状態として取り得る。セリウムでは 4 価になると f 電子がなくなるが、プラセオジウム、テルビウムはそれぞれ 4f 電子を 1 個、7 個 (f 殻が半分つまった状態) 持つ。このため、この酸化状態のプラセオジウム、テルビウムを含む化合物から得られる実験結果は理論との比較検討が容易になり、より正確な f 電子の挙動が得られることとなる。申請者は、A サイトにアルカリ土類金属を入れることにより、B サイトにはこれらのイオンが +4 価の酸化状態で安定に保持された  $SrPrO_3$ ,  $BaTbO_3$ ,  $SrTbO_3$  の合成に成功し、その結晶構造解析から、結晶は立方晶から斜方に歪んだ構造をとり、酸素定比化合物であることを明らかにした。

$BaTbO_3$ ,  $SrTbO_3$  ではいずれも約 30K で反強磁性転移をすることを発見した。これは 4f 電子が内殻にあるにもかかわらず、酸化物において強い相互作用を示す例であり、4f

電子の固体中での挙動を解明する上で非常に注目される成果である。磁気転移温度以下では ZFC(ゼロ磁場冷却)と FC(磁場中冷却)の磁化率に分岐を見出し、単純な反強磁性体ではなく、その磁気モーメントの向きが反平行からわずかに傾いた canted 反強磁性であることを明らかにした。10K での中性子回折測定とその解析より、最近接の Tb の磁気モーメントは互いに反平行に並んだ G 型磁気構造であることを見出した。

BaPrO<sub>3</sub> 中のプラセオジムイオンの基底電子状態を調べるため、電子スピン共鳴吸収スペクトル (ESR スペクトル) を測定することにより、BaPrO<sub>3</sub> と同じ構造を持ち反磁性体である BaCeO<sub>3</sub> に希釈し、4.2K に温度を下げることによって ESR スペクトル測定することに成功した。これは Pr<sup>4+</sup> イオンの ESR スペクトルとして、初めての測定例であり、スペクトルには <sup>141</sup>Pr の核スピンとの相互作用による超微細構造 (許容遷移、禁制遷移) を測定した。4 f 電子とランタノイド原子核 (核スピン) との間に異常に大きな超微細相互作用の存在を見出し、この結晶中での 4f 電子の特異な挙動を解明した。さらにこの研究を一連のペロブスカイト型酸化物 Ba<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> に展開し、その ESR スペクトルが化合物の構造 (BaSnO<sub>3</sub>、Ba<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Ba<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) および B サイトイオンの違い (BaSnO<sub>3</sub>、BaHfO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>) でどのような変化を示すか詳細に調べ、4f 電子への結晶場効果により見事に説明した。

次に斜方晶ペロブスカイト型化合物 LaCrO<sub>3</sub> (ネール温度 282 K の反強磁性体) に注目し、La サイトを一部 Sr で置換固溶し、クロムに混合原子価状態を持たせることにより、LaCrO<sub>3</sub> では見られなかった新たな低温での磁氣的挙動を見出した。中性子回折測定から全ての測定温度で、最近接の Cr の磁気モーメントは互いに反平行に並んだ G 型の磁気構造を持っていることを明らかにした。磁気モーメントは、50K、10K では、斜方晶単位格子の z 軸方向を向いているが、この向きは La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>CrO<sub>3</sub> では温度を 125K に上げると、y 軸方向に変化する-スピン再配列現象-を発見した。また、La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CrO<sub>3</sub> では、250K になると結晶構造が菱面体に相転移し、これに伴い磁気モーメントも菱面体の [111] 方向に変化していることを明らかにした。この研究をジルコン型構造を持つ RCrO<sub>4</sub> (R: ランタノイド元素) に展開し、f 電子の協力的 Jahn-Teller 効果による構造相転移が起こっていることを発見した。

このようにペロブスカイトを基本構造に持つ新規ランタノイド複合酸化物において、構造相転移、磁氣的異常を発見し、その結晶構造および磁気構造を中性子回折により正確に決定し、物質科学の展開に貢献する重要な知見を得た。

本論文に記されているように、申請者は質、量ともに十分な研究成果を挙げており、また、本論文の内容の一部は、既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与されるに十分な資格を有するものと認める。