

学 位 論 文 題 名

Studies on Structural and Magnetic Properties
of Perovskite-Related Compounds $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$
(Ln = Y, Lanthanides)(ペロブスカイト関連化合物 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$
(Ln = Y, ランタノイド) の構造と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、4d 電子の挙動に関する基礎的知見を得るため、ランタノイドとルテニウムを共に含むペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ (Ln = Y, lanthanides) の物性に関して磁気化学的手法を用いた研究を行った。

ランタノイドの 4f 電子は外殻の電子 ($5s^25p^6$) に遮蔽されているため磁氣的相互作用は弱い、そこに磁氣的相互作用の強い d 電子系の磁性イオンを加えることで、d-f 電子間の磁氣的相互作用を反映した特異な磁氣的挙動が期待できる。本研究では、d ブロック元素として、興味深い電子物性を示すことから近年非常に注目を集めているルテニウムを選択した。このルテニウムとランタノイドとの間の磁氣的相互作用を調べるのに最も適した系として、化学組成に関する自由度が大きく、多種多様の陽イオンの組み合わせが可能であるペロブスカイト (ABO_3) に着目し、多様な機能を発現する B サイトに両イオンを導入することで新規物性の発現を試みた。

本論文は五章から構成されている。第一章では序論として本研究の背景と目的について述べ、第二章では用いた実験手法の原理を記した。以下、第三章、第四章は本論である。研究の手法としては、固相反応で目的の化合物を合成し、得られた化合物の構造決定を X 線回折および中性子回折測定によって行った。低温での磁氣的挙動は、磁化率および比熱測定によって明らかにし、磁気異常を示した化合物に関しては、中性子回折測定によって磁気構造を決定した。また、必要に応じてメスバウア分光による原子の価数や局所構造の検討を行った。

第三章では秩序化ペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ (Ln = Eu–Lu) および関連化合物の結晶構造と磁氣的性質に関して論じた。粉末 X 線回折データの Rietveld 解析によって、 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ は単斜晶 (空間群 $P2_1/n$) の歪んだペロブスカイト構造をとり、2 種類の B サイトイオン Ln^{3+} と Ru^{5+} が交互に規則配列をしていることを確かめた。(Fig. 1) また、 Ln^{3+} イオンのサイズの増加と共に結晶構造の歪みが大きくなる傾向を見いだした。磁化率測定の結果、 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ はいずれも低温で磁気転移を示すことがわかった。この磁気転移は Ru^{5+} イオンの反強磁性転移であり、 Ln^{3+} イオンが磁性をもつ場合は、 Ln^{3+} イオンもこの磁気転移に関与していると考えられる。この磁気転移における Ln^{3+} イオンの挙動を明らかにするために、

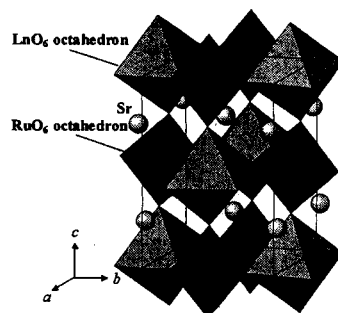


Fig. 1 Crystal structure of ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$.

$\text{Sr}_2\text{TbRuO}_6$ と $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ について中性子回折の測定を行った。その結果、磁気転移温度以下で Ru^{5+} イオンと Ln^{3+} イオン両方の磁気モーメントがこの反強磁性転移に関与していることを明らかにした。Rietveld 解析によって決定されたこれら二つの化合物の磁気構造は、いずれも Ln^{3+} イオンと Ru^{5+} イオンの磁気モーメントがそれぞれ反平行 (Type I) に配列した構造である。また、秩序化した磁気モーメントの向きは、 c 軸方向 ($\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$)、または、 c 軸から約 20° 傾いた方向 ($\text{Sr}_2\text{TbRuO}_6$) であることがわかった。

新規物性の探索のため、関連した秩序化ペロブスカイトに研究対象を広げた。 $\text{Sr}_2\text{Tb}^{3+}\text{Ru}^{5+}\text{O}_6$ と B サイトイオンの電荷配置が異なる秩序化ペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{Tb}^{4+}\text{Ir}^{4+}\text{O}_6$ との固溶体 $\text{Sr}_2\text{Tb}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_6$ の合成を試み、その電荷状態と磁氣的性質に関して調べた。この固溶体は固溶率 x の違いによって、 $\text{Sr}_2\text{Tb}^{3+}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)^{5+}\text{O}_6$ ($x = 0.0-0.7$)、 $\text{Sr}_2\text{Tb}^{4+}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)^{4+}\text{O}_6$ ($x = 0.85-1.0$)、二相混合 ($x \sim 0.8$) と異なることが明らかになった。すべての試料で、Tb と Ru/Ir 両方の磁氣的オーダリングによる反強磁性転移が観測された。一方、 Ru^{5+} を非磁性の Ta^{5+} イオンに変えた $\text{Ba}_2\text{LnTaO}_6$ の合成と磁氣的性質に関する研究から、B サイトにある $4f$ 電子のみによる磁氣的挙動を調べた。Sm および Eu 化合物の磁化率がヴァン-ヴレックの常磁性を示すこと、また、Eu 化合物についてメスバウア分光によって Eu イオンの局所構造を明らかにした。

第四章では、6H-ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, lanthanides) の結晶構造と磁氣的性質に関して論じた。 $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ は、6H- BaTiO_3 型の構造を持ち、Ln イオンが頂点共有の八面体 (LnO_6) サイトを、Ru イオンが面共有した2個の八面体 (Ru_2O_9 dimer) 内のサイトをそれぞれ占めることがわかった。(Fig. 2) また、直線的な Ru-O-Ln 経路と短い Ru-Ru 距離 ($\sim 2.5 \text{ \AA}$) という構造的特徴を有するため、 $d-f$ 電子間の磁氣的相互作用と dimer 内の Ru イオン間にはたらく強い磁氣的カップリングによる新奇な磁氣的挙動が期待される。粉末 X 線回折測定の結果、得られた格子定数は $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ の試料を除いて、 Ln^{3+} のイオン半径と共に単調増加した。 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ では格子定数が予想される値よりも小さく、この結果は、これらの試料で Ln イオンが通常の 3 価ではなく 4 価の酸化状態をとっているためである。また、イオン間の結合距離等に関する考察から、 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ では $\text{Ba}_3\text{Ln}^{4+}\text{Ru}^{4+}_2\text{O}_9$ 、それ以外では $\text{Ba}_3\text{Ln}^{3+}\text{Ru}^{4.5+}_2\text{O}_9$ という電荷配置をとっていることがわかった。磁化率測定の結果、 $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ は特異な磁化率の温度依存性 ($100 \sim 400 \text{ K}$ の間で観測されるブロードな極大) が見いだされ、この挙動は、特に Ln イオンが非磁性か小さな磁気モーメントを持つもので顕著であった。この磁氣的挙動は、Ru-Ru 結合距離が $\sim 2.5 \text{ \AA}$ と非常に短いことから、 Ru_2O_9 dimer 内の Ru イオン間に強い磁氣的相互作用が働き、比較的高温 (少なくとも室温以上) から反強磁性的なカップリングを形成しているためであることが明らかになった。さらに低温では、ほぼ全ての試料で反強磁性転移が観測された。この反強磁性転移が Ln イオンの反強磁性的なオーダリングによるものであることが、比熱および中性子回折測定によって明らかになった。また、同様な反強磁性転移は Ln イオンが非磁性である試料でも見いだされ、これらでは、 $\text{Ru}^{4.5+}_2\text{O}_9$ dimer ($S_{\text{dimer}} = 1/2$) 間に反強磁性転移が起こっていることを示唆する。一方、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ の化合物は他と異なり、約 120 K で構造相転移、 24 K で強磁性転移をそれぞれ示すことがわかった。中性子回折等による詳細な構造および物性解析の結果、それぞれ、六方晶から単斜晶への構造相転移と Nd^{3+} の強磁性転移であることが明らかになった。

第五章では、以上の結果をまとめ、今後の展望について述べた。

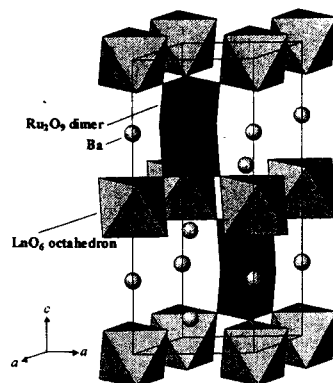


Fig. 2 Crystal structure of 6H-perovskite $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 日 夏 幸 雄
副 査 教 授 佐々木 陽 一
副 査 教 授 稲 辺 保

学 位 論 文 題 名

Studies on Structural and Magnetic Properties of Perovskite-Related Compounds $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ (Ln = Y, Lanthanides)

(ペロブスカイト関連化合物 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$
(Ln = Y, ランタノイド) の構造と磁氣的性質に関する研究)

ランタノイドの 4f 電子は外殻電子 ($5s^25p^6$) に遮蔽されているため、その磁氣的相互作用は弱い
が、そこに磁氣的相互作用の強い d 電子系の磁性イオンを加えることにより、d-f 電子間の磁氣的
相互作用に基づく特異な磁氣的挙動の発現が期待できる。著者はこの d ブロック元素としてル
テニウムを選び、これとランタノイドとの間の磁氣的相互作用を調べるのに最も適した系として、
化学組成に関する自由度が大きく、多種多様の陽イオンの組み合わせが可能であるペロブスカ
イト (ABO_3) に着目、多様な機能を発現する B サイトにこれら両金属イオンを導入し、ランタノイドと
ルテニウムを共に含む新規ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ (Ln = Y, ランタノイ
ド) の物性に関する磁気化学的研究を展開した。

秩序化ペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ (Ln = Eu–Lu) では、粉末 X 線回折測定とその Rietveld 解析
により、 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ は単斜晶 (空間群 $P2_1/n$) の歪んだペロブスカイト構造をとり、2 種類の B サイト
イオン Ln^{3+} と Ru^{5+} は交互に NaCl 型に規則配列し、また、 Ln^{3+} イオンのサイズの増加と共に結晶構
造の歪みが大きくなる傾向を見出した。磁化率測定より、 $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ はいずれも低温で磁気転
移を示すことを発見した。この磁気転移における Ln^{3+} イオンの挙動を明らかにするために、
 $\text{Sr}_2\text{TbRuO}_6$ と $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ について中性子回折測定を行い、磁気転移温度以下では Ru^{5+} イオンと
 Ln^{3+} イオンの両方の磁気モーメントがこの反強磁性転移に関与し、その磁気構造は、いずれも
 Ln^{3+} イオンと Ru^{5+} イオンの磁気モーメントがそれぞれ反平行 (Type I) に配列した構造であることを
解明した。一方、 Ru^{5+} を非磁性の Ta^{5+} イオンに変えた $\text{Ba}_2\text{LnTaO}_6$ の合成と磁氣的性質に関する
研究から、B サイトにある 4f 電子のみによる磁氣的挙動を調べ、Sm および Eu 化合物の磁化率

がヴァン-ヴレックの常磁性を示すこと、また、Eu 化合物についてメスバウア分光によって Eu イオンの局所構造を明らかにした。

6H-ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, ランタノイド) では、これらの化合物が 6H- BaTiO_3 型の構造を持ち、Ln イオンは頂点共有の八面体 (LnO_6) サイトを、Ru イオンは面共有した 2 個の八面体 (Ru_2O_9 dimer) 内のサイトを占めることを見出した。格子定数は Ln^{3+} のイオン半径と共に単調増加したが、 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ では格子定数が予想される値よりも小さくなっていることを見出し、これらの試料では Ln イオンが通常の 3 価ではなく 4 価の酸化状態をとっているため、さらに解析を進め、 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ では $\text{Ba}_3\text{Ln}^{4+}\text{Ru}^{4+}_2\text{O}_9$ 、それ以外では $\text{Ba}_3\text{Ln}^{3+}\text{Ru}^{4.5+}_2\text{O}_9$ という電荷配置をとっていることを明らかにした。 $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ は特異な磁化率の温度依存性 (100~400 K の間でブロードな極大) を示すことを見出し、この磁氣的挙動は、Ru-Ru 結合距離が $\sim 2.5 \text{ \AA}$ と非常に短いことから、 Ru_2O_9 dimer 内の Ru イオン間の強い反強磁性的相互作用によることを明らかにした。さらに低温では、ほぼ全ての試料で反強磁性転移していることを発見し、この反強磁性転移が Ln イオンの反強磁性的オーダリングによるものであることを、比熱および中性子回折測定によって明らかにした。一方、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ の化合物では他と異なり、約 120 K で六方晶から単斜晶へ構造相転移し、さらに 24 K で強磁性転移することを発見した。

このようにペロブスカイトの B サイトにランタノイド (4f 電子系) とルテニウム (4d 電子系) を共に含む化合物を新規合成し、その磁性測定により、d 電子と f 電子間の磁氣的相互作用を反映した特異な磁氣的挙動を発見、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、本論文の内容は、既に国際的に権威ある学術雑誌に 8 編の論文として掲載され、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。