

京都大学	博士 (工学)	氏名	秋 月 康 秀
論文題目	High-Pressure Synthesis and Properties of Novel Perovskite Oxides (新規ペロブスカイト酸化物の高圧合成と物性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ペロブスカイト型構造において A サイトの 1/4 と 3/4 の位置 (それぞれ、A サイト、A' サイト) を異なるカチオンが規則的に占める A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物を対象に、Mn^{2+} や Cu^{2+} といったイオン半径の小さい 3d 遷移金属イオンが A サイトである酸素 12 配位正二十面体位置を占める酸化物結晶を高温・高圧での固相反応を利用して合成し、その構造と化学結合の解析を行い、さらに磁氣的性質と電気伝導について調べたものであり、序章、終章および 5 章で構成されている。</p> <p>序章では、一般的なペロブスカイト型酸化物の構造と物性の特徴を述べたあと、これまでに報告がなされている A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の構造と特異な物性、すなわち、巨大誘電率、巨大磁気抵抗効果、重い電子的挙動、電荷不均化に関する負の熱膨張などについて触れると同時に、そのような化合物の合成には高温・高圧での固相反応が効果的であることに言及している。また、従来の A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物では酸素 12 配位正二十面体位置を占めるイオンはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素などイオン半径の大きなカチオンに限られることを指摘し、この位置に 3d 遷移金属イオンのようなイオン半径の小さいカチオンが入る構造はこれまでに合成例がないことを強調している。さらに、このような化合物は構造が結晶化学的に特異であるばかりでなく、A サイトと B サイトのいずれの位置も 3d 遷移金属イオンが占めたペロブスカイト型酸化物が実現することから、サイト間の電子的・磁氣的相互作用が興味深い物性をもたらす可能性があることを述べ、本研究の意義を説明している。</p> <p>第 1 章では、高温・高圧での固相反応により $MnCu_3V_4O_{12}$ を合成し、放射光 X 線回折とリートベルト法に基づいて結晶構造を詳細に解析して、この結晶が A サイト秩序型ペロブスカイト構造をとること、Mn^{2+} が結晶化学的には異常な酸素 12 配位正二十面体位置を占めることを明らかにしている。また、100 K から 400 K までの広い温度範囲にわたって Mn^{2+} の等方性原子変位パラメーターが他のカチオンや酸化物イオンと比べて 1 桁ほど大きくなることを見だし、イオン半径の小さい Mn^{2+} が酸素 12 配位正二十面体の広い空間中で大きな振幅を伴う原子振動を行っていることを示唆している。さらに、この化合物の磁化率と電気抵抗の温度依存性を調べ、その解析に基づき、Mn^{2+} の 3d 電子は局在して磁気モーメントを生じ、Cu^{2+} と V^{4+} の 3d 電子は遍歴電子として電気伝導に寄与することを明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、$MnCu_3Ti_4O_{12}$ を対象として第一原理計算を実行し、この化合物のエネルギー状態と磁気構造を理論的な側面から明らかにしている。同時に、$MnCu_3Ge_4O_{12}$、$CaCu_3Ti_4O_{12}$、$CaCu_3Ge_4O_{12}$ についても第一原理計算から電子構造を導き、$MnCu_3Ti_4O_{12}$ では、$CaCu_3Ti_4O_{12}$ において提案されていた Cu-O-Ti-O-Cu 結合を介した Cu^{2+} イオン同士の反強磁性的な超交換相互作用に加えて、Mn-O-Cu において Mn^{2+} と Cu^{2+} との間に反強磁性的な超交換相互作用も働くため、巨視的にはネール温度が相対的に高い反強磁性相が現れることを予測している。さらに、d 軌道が最外殻ではない Ge を B サイトに含有するゲルマニウム酸塩系では Cu^{2+} イオン間の磁氣的相互作用がチタン酸塩とは異</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	秋 月 康 秀
<p>なり強磁性的となり、この相互作用と Mn-O-Cu の反強磁性的相互作用に基づき、$\text{MnCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ の安定な磁気構造はフェリ磁性となることを見いだしている。</p> <p>第 3 章では、第 2 章での結果を受けて $\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ を高温・高圧での固相反応により合成することを試み、原料に MnO、CuO、TiO_2 というありふれた酸化物を用い、11 GPa、1373 K で処理することにより、若干の不純物が生成するものの目的とした $\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ を合成することに成功している。得られた化合物の熱容量の温度依存性において 30 K で磁気転移の兆候が見られることを明らかにするとともに、磁化率の温度依存性のキュリー-ワイス則による解析から導かれるワイス温度の絶対値が、A サイトに希土類イオンを含む $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Ln は希土類) と比べて大きくなることを見いだし、$\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ では第 2 章で予測されたとおり磁性イオン間には反強磁性的相互作用が働き、その大きさは A サイトを Mn^{2+} が占めることによって増強されていると結論している。また、本化合物においても Mn^{2+} の等方性原子変位パラメーターが他のカチオンや酸化物イオンと比べて 1 桁ほど大きくなることを見いだしている。</p> <p>第 4 章では、銅イオンを含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 CuVO_3 を高温・高圧での固相反応により合成し、放射光 X 線回折とリートベルト法を用いた精密な構造解析を行っている。また、X 線吸収スペクトルと X 線吸収微細構造スペクトルから、銅イオンはすべて +2 価の状態であることを明らかにしている。これらの結果に基づき、CuVO_3 は、イオン半径の小さい Cu^{2+} が 12 配位正二十面体位置と 4 配位平面四角形位置の両方を占有する構造の化合物であることを実証している。さらに、第 1 章と第 3 章で対象とした Mn^{2+} と同様、正二十面体位置を占める Cu^{2+} の等方性原子変位パラメーターも、平面四角形配位の Cu^{2+} や V^{4+}、O^{2-} とは異なり非常に大きな値を持つことを明らかにしている。A サイトの Cu^{2+} の等方性原子変位パラメーターの温度依存性をアインシュタインモデルによって解析し、また、熱容量の温度依存性に対する格子振動の寄与をアインシュタインモデルとデバイモデルで表現して A サイト Cu^{2+} の振動状態を考察して、この化合物中では 12 配位の広いケージ中で Cu^{2+} が大きな振幅を伴って振動するラットリング現象を起こすと結論している。</p> <p>第 5 章では、4d 元素である Ag を含有する A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{AgCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ を高温・高圧合成によって作製し、結晶構造解析、電子構造の計算、電気伝導率測定を行っている。放射光 X 線回折とリートベルト法による解析から銀イオンは酸素 12 配位サイトを占め、X 線光電子分光から銀イオンは Ag^+ と Ag^{3+} の混合原子価状態で存在することを明らかにしている。また、電気伝導率の温度依存性が金属的であることを実験的に見だし、金属的挙動が第一原理計算から導かれるバンド構造に基づいて合理的に説明できること、伝導電子は Ag、Cu、V すべての d 軌道からもたらされることを示している。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、遷移金属イオンが酸素 12 配位正二十面体位置を占める A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物を高温・高圧での固相反応を利用して合成し、その結晶構造、化学結合、磁氣的・電氣的性質を明らかにすることを目的として研究を行った成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. イオン半径の小さい Mn^{2+} が酸素 12 配位正二十面体を占める化合物である $\text{MnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ を合成することに成功し、 Mn^{2+} の等方性原子変位パラメーターが他のカチオンや酸化物イオンと比べて 1 桁ほど大きくなることを見いだした。また、電子物性における Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 V^{4+} の 3d 電子の役割は互いに異なり、 Mn^{2+} の 3d 軌道を占める不対電子は局在磁気モーメントをもたらし、 Cu^{2+} と V^{4+} の 3d 電子は非局在化して電気伝導に寄与することを明らかにした。

2. 一連の A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物、 $\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{MnCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ を対象に第一原理計算を行って電子構造と磁気構造を導き、 Mn^{2+} を A サイトに持つ $\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ では、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ とは異なり、Cu-O-Ti-O-Cu 結合を介した Cu^{2+} イオン同士の反強磁性的相互作用に加えて Mn-O-Cu における Mn^{2+} と Cu^{2+} の間の反強磁性的相互作用も支配的となることを明らかにした。実際に $\text{MnCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ を合成することに成功し、磁化率の温度依存性から見積もられるワイス温度の値から化合物中では強い反強磁性的相互作用が働いていることを示した。

3. 銅イオンを含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 CuVO_3 を合成することに成功し、化合物中で銅イオンはすべて +2 価の状態であり、 Cu^{2+} が 12 配位正二十面体位置と 4 配位平面四角形位置の両方を占有する化合物であることを明らかにした。さらに、 Cu^{2+} は 12 配位の広いケージ中でラットリング現象を起こすことを発見した。これは、ペロブスカイト型構造を持つ化合物、さらには 3d 元素に対してラットリングが見いだされた最初の例である。

4. A サイトに Ag を含む $\text{AgCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功し、銀イオンは Ag^+ と Ag^{3+} の混合原子価状態で存在することを見いだした。また、この化合物は金属的な電気伝導を示すことを実験的に明らかにすると同時に、第一原理計算から導かれたバンド構造に基づいて金属的挙動を合理的に説明した。

以上、本論文では、新規ペロブスカイト酸化物、特に従来はイオン半径の大きなカチオンのみが存在しうると考えられていた A サイトをイオン半径の小さい 3d 金属イオンが占める新規な構造の結晶の合成に成功し、その電子構造とともに磁性と電気伝導の機構を明らかにしており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

