

氏名	島田昌彦 しまだまさひこ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第371号
学位授与の日付	昭和46年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Transformation of Rare Earth Iron Garnets under Pressure (圧力下における希土類鉄ザクロ石の転移)
論文調査委員	(主査) 教授 高田利夫 教授 可知祐次 教授 大杉治郎 教授 笹嶋貞雄

論文内容の要旨

申請論文は希土類元素 Y, Gd, Tb を含む鉄ザクロ石 ($Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$) について、高温、高圧下で熱処理を行なった結果、結晶構造がザクロ石構造と異なる新しい高圧相が存在することを見出し、この高圧相の結晶構造、高圧相と低圧相の相転移、および磁氣的性質を検討し明らかにしたものである。

希土類鉄ザクロ石は磁氣的に興味があるため、近時その合成や物性に関する研究が多いが、そのほとんどが常圧下で行なわれたものであり、高圧下での合成、あるいは平衡相に関する報告は 1, 2 に止まっていた。ザクロ石構造はイオンの Packing の点からみると、必ずしもちょう密なものではないので、高圧下でさらにちょう密な結晶構造をとる可能性のあることを申請者は予期し、本研究を行なった。

合成法としては、 $Fe(NO_3)_3$ 溶液と Y_2O_3 , Gd_2O_3 , あるいは、 Tb_2O_3 の粉末を原料としてザクロ石組成のモル比に混合し、これを大気中で $1400^\circ C$ で焼成して得たザクロ石を出発物として用いた。高圧処理はピストン・シリンダー型とガードル型高圧装置を用い、 $1500^\circ C$, 65kb までの温度、圧力下で 30分~180分処理した後、急冷し、圧力をとりさって試料としている。

$Y_3Fe_5O_{12}$ (以下 YIG と呼ぶ) についての実験を行なった結果、 $900^\circ C$, 20kb 程度の条件で処理すると、生成物は単一相で、X線回折の結果、ペロブスカイト型構造として完全に指数づけられることを見出し、また、この相の密度を測定した結果、通常の YIG に比し約 6% 高いことを確かめている。一方、化学分析やメスバウアー効果測定の結果から全鉄量の数%が 2 価の状態に含まれていることを認めている。

次に、このペロブスカイト型相を出発物として各種の温度や圧力の下で熱処理を行なった結果、この相は高圧下で存在するが、低圧下ではザクロ石構造に転移し、この高圧相と低圧相の転移は可逆的であることを見出している。そして、本実験条件下におけるこの相転移温度の圧力による変化を $1500^\circ C$, 50kb までの範囲で決定している。

この高圧相について、磁氣的性質を検討した結果、フェリ磁性を示し磁気変態点や自発磁化は低圧相と

は顕著な差異があることを認めた。また、メスバウアー効果の測定によって、 Fe^{+3} イオンが2つの副格子位置を占めることを見出したが、この結果はX線解析の結果、全鉄イオンの $\frac{1}{2}$ は酸素に対し6配位、残り $\frac{1}{2}$ は8配位位置をとるとする推論を裏づけするものであると指摘している。また、低温で外部磁場を作用させてメスバウアー効果を測定した結果から、そのスピン構造は各モーメントが単純に平行あるいは反平行に配列するものではなく、複雑な反強磁性的相互作用を基本とするフェリ磁性であろうと推論している。

申請者は次に YIG で見出された高圧相が他の希土類鉄ザクロ石においても一般的に見出しうるかどうかを確かめるため、Gd および Tb 鉄ザクロ石について上記と同様の高圧、高温下の実験を行なった結果、いずれの物質もザクロ石相に比し約6%密度が高く、数%の2価鉄イオンを含むペロブスカイト型相が高圧相として存在することを認め、本実験条件下での相転移温度の圧力による変化を測定している。また、いずれの物質の高圧相の磁性も YIG と同様、低圧相と著しく異なる磁気変態点や自発磁化をもつフェリ磁性を示すことを見出している。

参考論文は主論文の先駆をなす研究3編、希土類鉄ザクロ石の一種 $(\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{5-x}\text{Ge}_x)\text{O}_{12}$ のイオン分布に関する研究1編、高圧下における研究として、 CaFeO_3 に高圧下で新しい相が存在することを見出したもののほか4編がある。他は主として岩石磁気に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

希土類元素を含むザクロ石は天然にも産出するが、1951年、 $(\text{Mn}_{3-x}\text{Y}_x)\text{Al}_2(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{12}$ 系ザクロ石が大気圧下で合成されて以来、希土類を含むザクロ石、なかでも磁氣的に興味がある希土類鉄ザクロ石の合成や物性に関して多くの研究がなされてきた。しかし、これらのほとんどは大気圧下で行なわれてきたものであって、高圧下での研究は1, 2に止まっていた。申請論文は Y, Gd および Tb 鉄ザクロ石 ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) を高圧、高温下で処理し、高圧下の相に関して検討を加えたものであり、低圧下でザクロ石構造をもつものが、高圧下でペロブスカイト型構造をとることを見出し、この高圧相の結晶構造、高圧相と低圧相の相転移および高圧相の磁氣的性質を明らかにしたものである。

申請者は上記、希土類鉄ザクロ石を常圧下高温で固体反応によって合成し、これをピストンシリンダー型高圧装置などによって 1500°C , 65kb までの諸条件で熱処理を行なった。その結果、高圧下でザクロ石構造に比して約6%密度が高く、化学分析の結果、数%の Fe^{+2} イオンを含むペロブスカイト型構造の相が存在することを見出している。このペロブスカイト型相では全鉄イオンの $\frac{1}{2}$ は酸素6配位、残り $\frac{1}{2}$ は8配位位置をとるとするとX線回折像がよく説明できるとしている。

ついで、この高圧相と低圧相の相転移について検討を加えた結果、上記希土類鉄ザクロ石のいずれにおいてもこの相転移は可逆的であり、 1500°C , 50kb までの範囲で本実験条件下における相転移温度と圧力の関係を決定している。

この高圧相について磁氣的検討を加えた結果、高圧相はいずれもフェリ磁性を示し、ザクロ石相と著しく異なる磁気変態点や自発磁化の値をもつことを見出している。また、メスバウアー効果の測定から、 Fe^{+3} イオンは相異なる2つの格子位置を占めることが認められたがこれはX線による結晶構造の結果を

支持するものと考えられる。また、外部磁場を作用させ低温でのメスバウワー効果測定の結果から、そのスピン構造を推察している。

以上の結果を総合して申請者は Y, Gd および Tb 鉄ザクロ石には高圧下でザクロ石構造より約 6% 密度が高く少量の Fe^{+2} イオンを含むペロブスカイト型構造の高圧相が存在すると結論している。以上の結論は申請者が周到な予備実験を行なったうえ、広範かつ系統的な検討を行なった実験結果によるものであり、高圧相が低圧相に比し数%密度が高い点はザクロ石構造がイオンの Packing の点でちょうど密ではなく、高圧下ではよりちょうど密なペロブスカイト型相に転移したと考えられ、妥当な結論であると判断される。また、この結果は高圧下でのこの種の結晶の相転移について多くの示唆を与えるものと考えられる。

参考論文は主論文の先駆をなすもの 3 編、希土類鉄ザクロ石 $(\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ge}_x)\text{O}_{12}$ のイオン分布に関するもの 1 編のほか、高圧下の研究として CaFeO_3 が高圧下で低圧相と異なる結晶構造をとることを見出したものほか 4 編がある。この他は岩石磁気の研究を主とするもの 7 編であり、いずれも独創的な労作である。

以上述べたように申請者は主論文、参考論文を通じ、固体化学、固体物性あるいは岩石磁気学の分野において寄与し、また、これらの分野において豊富な知識と十分な研究能力をもつものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。