

京都大学	博士（工学）	氏名	河 本 崇 博
論文題目	Synthesis and Structural Analysis of Metastable Transition Metal Oxides with Unique Magnetic Properties （特異な磁氣的性質を持つ準安定遷移金属酸化物の合成と構造解析）		
（論文内容の要旨） 本論文は、準安定遷移金属酸化物を対象に、気相からの薄膜成長ならびに高温高压下での固相反応を利用して新たな酸化物磁性体を合成するとともに、X 線回折、X 線磁気円二色性、中性子回折、メスバウアー分光による構造解析を行い、磁性イオンの局所構造ならびに結晶構造と磁氣的性質との相関について明らかにしたもので、序章、終章および4章で構成されている。 序章では、遷移金属酸化物の電気伝導、誘電性、磁性といった多様な物性や実用化されている特性について概観し、興味深い磁性や優れた磁気特性を示す酸化物の結晶構造、電子状態、磁氣的性質の関係について述べるとともに、新規な遷移金属酸化物を作製してその構造と磁性を解析することならびに準安定相に新規磁性酸化物を求めることの意義を説明している。準安定相を得るための手法として高温または高压状態の凍結を利用することを述べ、準安定酸化物として、アモルファス酸化物では非常にめずらしい強磁性を示す Eu^{2+} 含有アモルファス酸化物薄膜と、スピנקロスオーバーやマルチフェロイクスの観点から注目されているペロブスカイトならびに類似の構造を持つ酸化物結晶を対象とすることを説明し、これらの興味深い磁性を解明するためには精密な構造解析が必須であることを強調して、本研究の意義を明らかにしている。 第1章では、パルスレーザー堆積法を用いて EuTiO_3 ならびに Eu_2TiO_4 組成のアモルファス薄膜を作製し、磁化測定からこれらが強磁性転移を示すことを確認したあと、強磁性の起源を明らかにする目的で Eu の X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行い、得られたスペクトルとマクロな磁化の挙動とを比較し、磁氣的相互作用の機構を考察している。Eu の $L_{2,3}$ 端と $M_{4,5}$ 端に相当する XMCD スペクトルの磁場および温度依存性と、磁化の磁場および温度依存性とが非常に良く一致することから、アモルファス EuTiO_3 および Eu_2TiO_4 薄膜の強磁性を担うのは隣接する Eu^{2+} イオンの 4f 電子間に 5d 軌道を介して働くスピン相関であることを明確に示している。また、アモルファス薄膜の可視域でのファラデー効果測定を行い、ファラデー回転角が他の希土類高含有ガラスと比べて一桁ほど大きく、EuSe 結晶に匹敵するものであること示すとともに、回転角の波長依存性から見積もられる結晶場の 5d 軌道の分裂への影響と、上記の 5d 軌道を介した強磁性的相互作用の機構とが良く整合することを明らかにしている。 第2章では、ScCoO_3 および InCoO_3 組成の酸化物を対象に、1400°C、15 GPa の高温高压での固相反応を利用して、Sc^{3+} や In^{3+} といったイオン半径の小さいカチオンが A サイトを占めたペロブスカイト型酸化物を準安定相として合成することに成功している。放射光 X 線回折 (SXRD)、粉末中性子回折 (NPD) を用いて結晶構造を調べ、リートベルト解析に基づき、これらの酸化物が直方晶ペロブスカイト型構造であることを明らかにし、格子定数、結合長、結合角を安定相のペロブスカイト型酸化物 RCoO_3 (R は Sc を除く希土類) と比較することにより、格子体積や Co-O-Co 結合角は ScCoO_3 および InCoO_3 も含めて A サイトカチオンのイオン半径とともに単調に増加するものの、各結晶軸 (a 軸、b 軸、c 軸) や A サイトカチオンと酸化物イオンとの結合距離は InCoO_3 において単調な変化に従わない特異な値となることを見だし、In^{3+} と酸化物イ			

京都大学	博士（工学）	氏名	河 本 崇 博
オンとの結合が共有結合性を帯びるためこのような現象が見られると解釈している。また、磁化率の温度依存性から、室温以下において Co^{3+} は低スピン状態であることを明らかにしている。 第3章では、1450°C、15 GPa の高温高压での固相反応を利用して、準安定相であるニオブ酸リチウム型 ScFeO_3 の合成に成功している。すなわち、SXRD、NPD、および高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡観察により結晶構造を調べ、リートベルト法を用いた詳細な構造解析を行い、合成した酸化物がニオブ酸リチウム型構造であること、また、高温高压の <i>in situ</i> での SXRD 測定から、ニオブ酸リチウム型構造は高温高压下でのペロブスカイト型構造を経て生じたものであることを見いだしている。これは3価のカチオンのみから成るニオブ酸リチウム型酸化物の初めての合成例である。精密な構造解析の結果、Sc^{3+}、Fe^{3+} とともに酸素八面体位置の重心から c 軸方向に変位した位置に存在することを明らかにし、結果として、高いキュリー温度を持つ強誘電体として実用化されている LiNbO_3 を凌ぐ自発分極が生じると予測している。また、磁化の温度依存性と低温での磁場依存性から、ニオブ酸リチウム型 ScFeO_3 がネール温度を 545 K に持つ弱強磁性体であること、安定相の直方晶 RFeO_3 (R は Sc を除く希土類) を含めてネール温度は Fe-O-Fe 結合角に対して単調に変化し、Fe-O-Fe 結合角は希土類のイオン半径に比例することを見いだして、結晶構造がニオブ酸リチウム型であっても直方晶ペロブスカイト型であってもネール温度は希土類のイオン半径で決まることを明らかにしている。さらに、低温での NPD パターンおよび ^{57}Fe メスバウアースペクトルから Fe^{3+} の磁気モーメントは c 面内にあって、弱強磁性はジャロシンスキー - 守谷相互作用に起因して現れることを提唱している。 第4章では、InFeO_3 組成の化合物を高温高压下での固相反応で合成し、SXRD および NPD の実験データとリートベルト解析から、合成した酸化物が準安定相のニオブ酸リチウム型構造であることを実証している。また、第3章で対象とした ScFeO_3 と同様、In^{3+} と Fe^{3+} が占める八面体位置の大きな歪みのため大きな誘電分極が予測されることを示唆するとともに、300 K および 5 K での磁化の磁場依存性に現れるヒステリシスと、NPD から得られる磁気モーメントとメスバウアースペクトルの内部磁場の温度依存性から、磁気転移温度が $510\text{-}540\text{ K}$ にあり、Fe^{3+} の磁気モーメントが c 面内に存在する3次元 XY 系で磁気構造を説明できることを明らかにし、c 面内でキャントした磁気モーメント間のジャロシンスキー - 守谷相互作用によって弱強磁性が現れるという機構を提案している。 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。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高温高压状態の凍結によって新規な準安定遷移金属酸化物を合成し、X線回折、X線磁気円二色性、中性子回折、メスバウアー分光などを用いた構造解析を行い、磁性イオンの局所構造ならびに結晶構造と磁氣的性質との相関を明らかにして、特異な磁性が現れる機構を電子状態と構造に基づいて解明することを目標に研究し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. パルスレーザー堆積法で作製した EuO-TiO_2 系アモルファス薄膜が強磁性転移を示す機構を解明する目的で Eu の $L_{2,3}$ 端と $M_{4,5}$ 端に相当する X 線磁気円二色性測定を行い、スペクトルの温度ならびに磁場依存性をマクロな磁化の挙動と比較することにより、アモルファス酸化物ではめずらしい強磁性転移の起源が、 Eu^{2+} イオン間における $4f$ スピンの $5d$ 軌道を介した間接相互作用であることを明らかにした。

2. 八面体位置に Co^{3+} が入り、A サイトを Sc^{3+} や In^{3+} といったイオン半径の小さいカチオンが占める準安定なペロブスカイト型酸化物を高温高压下での固相反応により合成し、結晶構造解析と磁性の評価を行った。室温以下では Co^{3+} が低スピン状態となることを明らかにするとともに、ランタノイドイオンが A サイトを占める安定相のペロブスカイト型コバルト酸化物との比較から、 In^{3+} 系では In-O の共有結合性のために格子定数や結合距離が異常な値を取ることを見いだした。

3. ニオブ酸リチウム型の ScFeO_3 の高温高压合成に成功し、この化合物では八面体位置に存在する Sc^{3+} と Fe^{3+} が重心の位置から大きく歪むために大きな誘電分極が生じることを予測するとともに、 Fe^{3+} 間に働くジャロシンスキー - 守谷相互作用のために転移温度の高い弱強磁性が現れることを見いだした。また、ニオブ酸リチウム型の InFeO_3 の高温高压合成に成功し、この化合物も高い磁気転移温度と大きな誘電分極を持つ極性強磁性体であること、キャントした磁気モーメントが c 面内に配列した 3 次元 XY 系の磁気構造となることを明らかにした。

以上、本論文では、高温高压状態の非平衡凍結を利用することにより新規の準安定遷移金属酸化物を合成し、そこに含まれる磁性イオンの局所構造や結晶構造を明らかにすることによって強磁性や弱強磁性といった磁気秩序が生じる機構を解明しており、学術上、實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 28 年 2 月 19 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。