

京都大学	博士（工学）	氏名	LI SIHUI
論文題目	Structure and magnetic properties of rare earth zirconate and ferrite （希土類ジルコネートおよびフェライトの構造と磁氣的性質）		
（論文内容の要旨） 本論文は、磁性と誘電性が共存する酸化物の一種である EuZrO_3 ならびに ErFe_2O_4 に異種原子や酸素欠陥が存在する系について結晶構造と磁氣的性質を実験的に調べ、構造と磁性の相関を考察した結果をまとめたものであって、5章からなっている。 第1章は序章であり、まず、磁性と誘電性の強制的秩序が共存する物質群であるマルチフェロイクスを取り上げるとともに、巨視的な磁気構造と微視的な磁氣的相互作用について整理したあと、本論文で対象とした交換バイアス効果について、現象と機構を説明している。また、本論文で扱う化合物である EuZrO_3 および ErFe_2O_4 と関連物質について、従来の研究から明らかになっている点と未解明の課題についてまとめ、本研究を進める意義を説明している。EuZrO_3 はペロブスカイト型構造の酸化物であり、類似の結晶構造をとる EuTiO_3 は安定相が反強磁性体であるが、EuTiO_3 の格子体積が増えると Eu^{2+} イオン間の負の超交換相互作用が減少し、Eu^{2+} の 5d 準位を介した間接相互作用による強磁性が相対的に強くなることが実験と理論計算から明らかにされていること、安定相が反強磁性体である EuZrO_3 でも格子体積の増加や直方晶から立方晶への変化による強磁性相の安定化が理論的に予測されていることから、Eu^{2+} の一部を 2 族元素の陽イオンで置換した固溶体において結晶構造や格子体積の変化にともなう強磁性の実現を着想している。一方、ErFe_2O_4 では、一連の電子誘電体と呼ばれる $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R は希土類あるいは In) 組成の酸化物において酸素欠陥の存在が磁性や誘電性の秩序構造に大きく影響することが示唆されている点に鑑み、酸素欠陥濃度と磁性の関係の解明が重要であることを強調している。 第2章では EuZrO_3 と 2 族元素のジルコネートとの固溶体を固相反応によって合成し、結晶構造と磁氣的性質をそれぞれ X 線回折（XRD）と超伝導量子干渉磁力計によって調べている。固溶体の合成に際し、ユウロピウムの原料として Eu_2O_3 を用い、ZrN を還元剤として加えることで Eu^{3+} を Eu^{2+} に変換するといった新規な手法を提案し、それを実践して、ほぼすべてのユウロピウムイオンが Eu^{2+} の酸化状態で存在する固溶体の合成に成功している。得られた固溶体の XRD 測定を行い、リートベルト解析により格子定数と空間群を見積もって、EuZrO_3 と CaZrO_3 あるいは SrZrO_3 との固溶体では組成が変化しても空間群は $Pbnm$ で変化しないのに対し、BaZrO_3 との固溶体では Ba^{2+} の置換量が増えるにつれて空間群が $Pbnm$、$Ibmm$、$I4/mcm$、$Pm\bar{3}m$ と変化する、また、2 族元素のイオン半径から予想される通り、格子体積は Ca^{2+} による置換では減少し、Sr^{2+} による置換では変化せず、Ba^{2+} による置換では増加することを見いだしている。さらに、磁化率の温度依存性をキュリーーワイス則で解析して求めたワイス温度と磁化の磁場依存性の挙動に基づき、$\text{Eu}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{ZrO}_3$ 組成の化合物がキュリー温度を 3.1 K に持つ強磁性体として振舞うことを明らかにし、この固溶体の結晶格子では ZrO_6 八面体の回転角の減少をともなう体積膨張が起こり、Eu^{2+} の 4f 軌道と Zr^{4+} の 4d 軌道の重なりが減少して Eu^{2+} イオン間の反強磁性的相互作用が相対的に弱くなることが強磁性的挙動の原因であるとの考察を行っている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	LI SIHUI
第3章ではフローティングゾーンメルティング法を用いて 97%N₂-3%H₂ と CO₂ の混合ガス雰囲気下で ErFe₂O₄ 単結晶を育成し、酸素欠陥の存在する試料の磁性について調べている。酸素欠陥の濃度を熱重量分析ならびに電子エネルギー損失分光法（EELS）による Fe³⁺と Fe²⁺の定量に基づいて見積もるとともに、XRD パターンのリートベルト解析から空間群が C2/m であることを見いだしている。この単結晶試料について無磁場冷却後の交流磁化率の温度ならびに周波数依存性を測定し、磁化率の極大を与えるスピンド結温度と交流の周波数の関係がスケーリング則によって記述できること、スケーリング解析から得られる臨界指数が典型的なスピングラスに対して報告されている値とよく一致することを明らかにしている。また、スピンド結温度以下の温度で無磁場ならびに磁場下でのエージングを行い、それにともないメモリー効果および若返り効果が観察されることを示している。これらの測定結果から、酸素欠陥を含む ErFe₂O₄ 単結晶は低温での磁気秩序相がスピングラスであると結論している。さらに、この単結晶は交換バイアス効果を示すことを明らかにし、30 kOe の磁場下で 150 K まで冷却して測定した磁気ヒステリシスループから、交換バイアスとして 115 Oe の値を得ている。 第4章では酸素欠陥を含む ErFe₂O₄ 単結晶に CO と CO₂ の混合ガス雰囲気下で熱処理を施し、酸素欠陥濃度、結晶構造、磁性がどのように変化するかを調べている。熱処理後の試料の交流磁化率の温度ならびに周波数依存性を無磁場冷却過程で測定し、238 K から 242 K の範囲でスピングラス転移が見られるのに加え、246 K において常磁性から反強磁性への転移が現れることを見いだしている。また、単結晶試料を切断し、元の単結晶の表面領域から中心部にかけてさまざまな位置での O K 端ならびに Fe L_{2,3} 端 EELS 測定を行って、酸素欠陥濃度はバルク単結晶の中心部から表面にかけて単調に減少し、これに対応して Fe³⁺の相対的な濃度が中心部から表面にかけて単調に増加すること、また、表面にはほぼ化学量論組成の ErFe₂O₄ が存在することを明らかにしている。表面と中心部で結晶組成が異なることは電子回折パターンならびに高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡（HAADF-STEM）像からも実証している。特に表面の結晶相の HAADF-STEM 像から、Er³⁺イオンの変位ならびに隣接する鉄イオン間距離において周期的な変調構造が存在することを見いだしている。加えて、この単結晶試料が 30 kOe の磁場下での冷却後、150 K において交換バイアス効果を示し、交換バイアスの値は熱処理前と比較して一桁大きい 1.1 kOe に達することを発見し、この現象がスピングラス相と反強磁性相の共存によるものとするモデルを提案している。 第5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。			