

Effects of Element Substitution and Chemical Pressure on Rare-Earth Oxide $RMnO_3$

その他（別言語等）のタイトル	希土類酸化物 $RMnO_3$ における元素置換効果と化学圧力効果
著者	BAO Jianhua
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第454号
研究科・専攻	工学専攻
学位授与年月日	2020-09-24
URL	http://doi.org/10.15118/00010334

氏 名 BAO JIANHUA (ハオ ジンファ)

学位論文題目 Effects of Element Substitution and Chemical Pressure on Rare-Earth Oxide $R\text{MnO}_3$
(希土類酸化物 $R\text{MnO}_3$ における元素置換効果と化学圧力効果)

論文審査委員 主査 教授 高野 英 明
教授 桃野 直 樹
教授 戎 修 二
准教授 磯 田 広 史

論文内容の要旨

ABO₃型ペロブスカイト $R\text{MnO}_3$ (R :希土類元素)は同時に複数の秩序状態を持つマルチフェロイック物質として広く研究されている。本論文では、直方晶 GdMnO_3 (空間群 $Pnma$)と六方晶 TmMnO_3 ($P6_3cm$)について、元素置換効果と化学圧力効果について調べた。

GdMnO_3 のX線回折測定結果は、 T_N 以下でAタイプの反強磁性であることを示しているが、Mnスピンは完全には反平行でなく、わずかにチルトしていることが知られている。これはキャント磁性あるいは弱強磁性と呼ばれている。この系のMnをCoで置換した $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の結晶構造は、 $0 \leq x \leq 1$ で直方晶系である。 $x=0.3, 0.5, 0.7$ では、転移温度 T_c において磁場中冷却(FC)磁化 M_{FC} は、温度低下とともにMnとCoモーメントのキャントの結果として急激に増加する。特に、 $x=0.3$ の M_{FC} は約40Kで最大値を示し、温度の低下とともに急激に減少し、20K以下では負の磁化を示した。他方、重希土類酸化物 TmMnO_3 は、反強磁性転移温度 T_N が41K、強誘電転移温度 T_C が86Kである。この構造を持つ $R\text{MnO}_3$ の結晶構造は、高圧合成により直方晶に変化することが知られているが、Coで置換した $\text{TmMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ においてもその構造は x に依存して六方晶から直方晶系へ変化し、 $0.5 \leq x$ では、直方晶単相($Pnma$)を得た。 $\text{TmMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の M_{FC} は、温度の減少とともに、約60Kで強磁性的に増加し、 $0.6 \leq x \leq 0.7$ でも負の磁化を示す。しかし、 $x=0.8$ の M_{FC} はもはや温度低下とともに強磁性的な増加を示さない。これらの温度低下に伴う T_c での強磁性的な磁化の増大は、Co置換による混合原子価状態の結果として理解できる。また負の磁化、すなわちスピン反転は、MnとCoモーメントに対するGdあるいはTmスピンの反強磁性的カップリングによって説明できる。

我々はまた、GdやTmを非磁性希土類元素La、Y、Luで置換した $\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ と $\text{Tm}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の物性についても調べた。 Gd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Lu^{3+} のイオン半径の

違いから、我々は、TmまたはGdを非磁性希土類元素で置換することによる単位格子体積 (V) の変化による圧力効果を期待できる。Tm_{1-y}(Y,Lu)_yMn_{0.5}Co_{0.5}O₃の調査から、いくつかの顕著な構造の詳細が得られた。Tm_{1-y}Lu_yMn_{0.5}Co_{0.5}O₃とTm_{1-y}Y_yMn_{0.5}Co_{0.5}O₃の V は、それぞれ y の増加とともに減少と増加した。直方晶歪みを特徴づけるパラメータ $(a-c)/a$ は、Tmイオンを置換するために、Luドープでは連続的に増加し、Yドープでは減少する。直方晶Tm_{1-y}(Y,Lu)_yMn_{0.5}Co_{0.5}O₃におけるTmのYまたはLuによる置換は、系統的な単位格子体積の変化を誘起する。これは化学圧力効果である。磁化測定から、我々は M_{FC} と単位胞体積の増加が転移温度 T_C における増加に寄与すると結論する。直方晶Gd_{1-y}R_yMn_{0.7}Co_{0.3}O₃(R =非磁性希土類元素)の $y=0.1,0.3,0.5$ についても、化学圧力効果の研究を行った。Gd_{1-y}R_yMn_{1-x}Co_xO₃におけるGdのLa,Y,Lu置換は、単位胞体積の系統的な変化を誘起する。我々の結果は、化合物の希土類元素の平均イオン半径の増加あるいは減少が、磁気転移温度 T_C に影響することを示す。非磁性元素による置換で生じたGdの割合の減少は、スピン反転効果を弱める。

ABSTRACT

The ABO₃ type perovskite RMnO₃ (R : rare-earth element) has investigated extensively as the multiferroic materials which possess two or more types of orders simultaneously. In this thesis, we investigated the effect of element substitution and chemical pressure in orthorhombic GdMnO₃ (space group $Pnma$) and hexagonal TmMnO₃ ($P6_3cm$).

The X-ray diffraction measurement results of GdMnO₃ shows A-type antiferromagnetism is below T_N , but it is known that Mn spins are not perfectly antiparallel, but exist with a slight tilt. This is called cant magnetism or weak ferromagnetism. The crystal structure of GdMn_{1-x}Co_xO₃ is orthorhombic for $0 \leq x \leq 1.0$. For $x=0.3, 0.5$, and 0.7 , at the ordering temperature T_C , the field-cooled (FC) magnetization M_{FC} rapidly increase which results from cating of the Mn and Co moments with decreasing temperature. Especially, M_{FC} for $x= 0.3$ showed maximum values at 40K, decreased rapidly with decreasing temperature and showed a negative magnetization blow 20K. On the other hand, the heavy rare earth oxide TmMnO₃ is that an antiferromagnetic transition temperature T_N is 41K, and ferroelectric transition temperature T_C is 86K. It is known that the crystal structure of RMnO₃ having this structure changes to the orthorhombic ($Pnma$) by performing high-pressure synthesis, but even in TmMn_{1-x}Co_xO₃ with substitution by Co the structure changes from hexagonal to an orthorhombic, and we can obtain an orthorhombic single phase ($Pnma$) at $0.5 \leq x$. M_{FC} of TmMn_{1-x}Co_xO₃ was increase in ferromagnetically at about 60K with decreasing temperature, and also showed negative magnetization in $0.6 \leq x \leq 0.7$. but M_{FC} for $x=0.8$ no longer showed a ferromagnetic increase with decreasing temperature. The increase in ferromagnetic magnetization with decreasing temperature at T_C can be

understood as a result of the mixed-valence state due to Co substitution. The negative magnetization observed in both samples, so-called the spin reversal, can be explained by the antiferromagnetic coupling of the Gd or Tm spin to the Mn and Co moments.

We also investigated $\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and $\text{Tm}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (R : nonmagnetic rare-earth element) with substitution by nonmagnetic rare-earth elements La, Y, Lu. We can expect the chemical pressure effect due to the unit-cell volume (V) change by substituting Tm or Gd with nonmagnetic rare-earth elements. From $\text{Tm}_{1-y}(\text{Y, Lu})_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ observation we can obtain some remarkable structural details: owing to the ion radii, V of $\text{Tm}_{1-y}\text{Lu}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Tm}_{1-y}\text{Y}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ decreases and increases with increasing y , respectively; the parameter $(a-c)/a$, which characterizes the orthorhombic distortion, continuously increases on Lu doping and decreases on Y-doping due to the substitution of Tm ions. Substitution of Tm with Y or Lu in orthorhombic $\text{Tm}_{1-y}(\text{Lu, Y})_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ induces a systematic unit-cell volume change. This is the chemical pressure effect. From the magnetization measurement, we conclude that an increase of M_{FC} and the unit-cell volume is responsible for the increase in transition temperature T_C . We also studied the effects of chemical pressure with orthorhombic- $\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($y = 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$). The substitution of Gd with La, Y, or Lu in $\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ induced a systematic change in the unit-cell volume. Our results reveal that increasing or decreasing the average ionic radius of the rare-earth element in the compound affects the magnetic ordering temperature T_C . The reduction in the proportion of Gd owing to substitution by nonmagnetic elements weakens the spin reversal effect.

論文審査結果の要旨

材料の実用化を図るには、その基礎的性質を明らかにすることが重要な要素の一つである。複数のフェロ的秩序が共存するマルチフェロイック物質は、次世代の電子デバイス材料として注目されており、その実用化に向けた研究が基礎及び応用面から広く研究されている。本論文で取り上げている希土類マンガン酸化物 RMnO_3 は、このマルチフェロイック性を示す物質群の一つであり、本研究はその磁氣的性質の向上に向けた基礎的研究に関するものである。

本論文では、共に反強磁性を示す六方晶 TmMnO_3 と直方晶 GdMnO_3 の磁氣的性質改善のため、Mn を Co で置換した $\text{TmMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ と $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ にみられる混合原子価状態が作る複雑な磁性と、Mn と Co が同じ混合原子価状態にある $\text{Tm}_{1-y}\text{Y}_y\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ と $\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($R=\text{La, Y, Lu}$) における化学圧力が磁性に及ぼす影響を、粉末 X 線回折測定とリートベルト解析による構造解析と、磁化の温度依存及び磁場依存の測定から研究した。まず、 $\text{TmMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ では、Co 置換により構造が $x=0.0$ の六方晶から、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ で六方晶と直方晶の共存状態に、さらに、錯体重合法を試料作製に用いることにより、 $x \geq 0.5$ で

直方晶単相試料が得られることを示した。磁化の温度依存では x の増加とともに、約 60K で温度低下に伴う磁場中冷却磁化の強磁性的な増大がみられ、これが Mn と Co によるキャント磁性転移によるものであることを明らかにした。この磁場中冷却磁化は温度低下とともに極大を示した後、急激に減少した。この磁化の急激な減少は、磁化の磁場依存測定から低温まで常磁性状態にある Tm^{3+} が、Mn, Co の作る内部磁場に対して反強磁性的に向くことによるものであることを示した。磁化の温度依存でピーク磁化の値は $x=0.5$ で最大となり、 x の増加とともに減少し、 $x=0.8$ ではもはや強磁性的な磁化は見られない。本研究ではこの組成で Tm を非磁性希土類元素 Y で置換した $Tm_{1-y}Y_yMn_{0.2}Co_{0.8}O_3$ を作製し、Y 置換による格子体積の膨張と強磁性的磁化の変化を観測した。これらは Y 置換による負の化学圧力効果と考えられる。 $GdMn_{1-x}Co_xO_3$ では、固相反応法による試料作製で $0 \leq x \leq 1$ で直方晶単相試料を得ており、磁気的にも Tm 系の場合とほぼ同様の結果を得ている。さらにこれらの結果から、 $0 \leq x \leq 0.5$ の原子価状態が Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , $0.5 \leq x \leq 1$ では Mn^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} とであり、 Co^{2+} は高スピン状態であるのに対して Co^{3+} は低スピン状態であることを明らかにした。 $Gd_{1-y}R_yMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ では、La 置換が負の化学圧力、Y 及び Lu 置換が正の化学圧力を生じることを構造解析から示し、試料のキャント磁性転移温度が試料の格子体積に線形的に依存すること、また常磁性有効磁気モーメントは置換原子種によらず Gd 置換量に依存するなどの化学圧力効果があることを明らかにした。

以上、本論文の成果は、反強磁性 $RMnO_3$ の磁気的性質の改善に向けた基礎的知見を与えるものであり、また、 $RMnO_3$ の元素置換研究における統一的な方向性を示唆する重要なものであることから、博士（工学）の学位に値すると判断した。