

氏名(本籍)	はた 畑	よし 慶	あき 明	(兵庫 県)
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第2332号			
学位授与年月日	平成12年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	工学研究科			
学位論文題目	SrV ₆ O ₁₁ 系酸化物の構造と磁性			
主査	筑波大学教授	工学博士	喜多英治	
副査	筑波大学教授	理学博士	大嶋建一	
副査	筑波大学教授	理学博士	浅野肇	
副査	筑波大学助教授	工学博士	常次宏一	
副査	無機材研主任研究官	理学博士	菅家康	

論文の内容の要旨

この論文は、3価と4価のバナジウムイオンを含むSrV₆O₁₁系酸化物の物性解明に関する論文である。AV₆O₁₁系酸化物は6方晶結晶構造を持ち、3種類のバナジウムサイトを持つ。近年Aサイトに一価金属であるNaやKおよび2価金属のSr, BaとPbが入った化合物が合成されているが、その物性は構造を含め解明の途上にある。この論文ではこの結晶群の中で唯一低温で絶縁体となるSr系について試料合成、構造解析、磁気特性評価を行い、相転移や磁気構造などの物性解明に努めた。またバナジウムを少量のFe原子で置き換え、メスバウアー効果により磁気秩序に関する微視的な知見を得た。

試料は固相反応法により多結晶を作製した。単結晶については1mm程度の物が得られ、磁気測定と比熱測定に使用したが電気抵抗には小さすぎた。比熱と磁化測定から構造相転移温度が320Kに存在し、その高温側でP6₃/mmc、低温側でP6₃mcの空間群を持つことを単結晶構造解析により決定した。さらに77Kと44Kに磁性に関わる転移が存在することがわかった。77K以下では中性子線回折において禁制則を破らない反射の強度が変化する事を見つけ、P31cへの対称性の変化が起きていることを結論付けた。Feを置換した試料について粉末中性子回折を行い、精密な解析からFe原子のサイト分布を求めた。この結果とメスバウアー効果のデータを照らし合わせ各メスバウアー吸収線とVサイトへの関連づけを行い、温度変化の様子から77Kと44Kの間ではV(3)サイトでは磁気秩序が起きていないことを明らかにした。また最低温度ではすべての位置で磁気秩序があることを示した。

高温の磁化率からすべてのバナジウム原子の磁気モーメントが磁化率に寄与していると考えられる。また他の酸化物と同様、320Kでの構造転移に伴い磁化率は一度減少し再び増加する。これはV(1)サイトのバナジウムにスピンギャップが生じ、磁化を失うモデルで説明できる事と示した。低温での磁気測定の結果から77KでV(2)サイトが秩序状態に転移することがわかった。全温度域で自発磁化が観測されなかったことと44K以下ではメタ磁性転移が観測されたところからV(2), V(3)サイトが共に反強磁性配列し、磁気異方性が大きいV(3)サイトのバナジウムイオンがメタ磁性を担っていることが考えられる。V(2)サイトの磁気異方性が小さいと仮定し、スピン反転のシミュレーションを行ったところ、多結晶の高磁場磁化過程を説明することができた。磁気構造の解明にはさらなる研究が必要であることを示し、現段階での可能なモデルについて議論した。

審査の結果の要旨

本研究は、多価数バナジウムイオンを内包する酸化物の、相転移に伴う構造の変化と磁気秩序状態の解明を行った論文である。多結晶および単結晶に対して、X線、中性子線回折、強磁場磁化測定など多種多様な実験を行い、この酸化物に対する広範囲で信頼性の高い情報を示した。特に詳細な構造解析から77K以下の低温域での構造の新しいモデルを提唱した事は意義が認められる。メスバウアー効果と磁気測定においても意味ある結果が示され、磁気構造の議論が行われた。構造解析に関しては必要十分なレベルの高い議論が成されているが、磁気構造に関しては多種多様なデータが十分に活用されたと結果とは判断できなかった。この件に関し最終試験を行い、再び判断を行った。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。