



Title	Studies on The Crystal Structure and Magnetic Properties of Melilite-Type Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	遠堂, 敬史
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13393号
Issue Date	2018-12-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/72374
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Takashi_ENDO_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 遠堂 敬史

	主査	教授	武田 定
審査担当者	副査	特任教授	日夏 幸雄
	副査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	忠永 清治
	副査	准教授	分島 亮

学位論文題名

Studies on the Crystal Structure and Magnetic Properties of Melilite-Type Compounds
(メリライト型化合物の結晶構造と磁氣的性質に関する研究)

固体無機化合物の研究では、磁性は主たる研究分野の一つで、磁性を担う d 電子や f 電子をもつ金属元素を対象に、結晶構造と磁性の関係に着目した研究が進められている。特に結晶内に磁性元素が 2 次元、あるいは 1 次元的に配列した低次元構造をもつ化合物は、時には超伝導や幾何学的磁気フラストレーションなど、特異な磁氣的性質を示す。近年、このような低次元構造をもつ化合物群の一つであるメリライト型化合物が注目され、マルチフェロイクス化合物、長残光蛍光体、高い移動度を示すイオン伝導体などが報告されているが、これらの物性の起源となる d 電子と f 電子を両方含む化合物の例はなく、物性の根源を明らかにするためには、さらなる系統的な研究が必要となっている。

著者は、メリライト型構造を対象とし、各結晶学サイトに遷移金属やランタノイドを秩序配列させた新規酸化物、およびアニオン置換型化合物の合成を試み、その化合物の磁氣的性質を明らかにしようとした。

本論文は 7 章で構成されており、第 1 章では、この研究の位置付けを述べている。無機固体化学および低次元磁性体に関する科学的背景について概説し、さらにメリライト型化合物の先行研究について述べ、本研究の目的を記している。

第 2 章では、この研究で行った実験すなわち、化合物合成手法、結晶構造を決定する X 線回折、中性子回折とその解析方法、物性測定として磁化率、磁化測定、比熱測定、Eu の酸化状態を決定するメスバウア分光測定、さらに固体拡散反射スペクトル測定と電子構造計算について記述している。

第 3、4 章は、メリライト型酸化物の結晶構造と磁氣的性質について論じている。特にトピックスと言える成果は 2 価の Eu を含む化合物を合成した点と、組成式 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ が低温でフェリ磁性を示し、その起源が Mn-O-Eu、すなわち d - f 電子間の超交換相互作用に由来することを、磁性測定と比熱測定結果から定量性も踏まえ、解明した点である。

第 5、6 章では、第 3、4 章で述べたメリライト型酸化物の酸素原子の一部を硫黄原子で置き換えたオキシ硫化物の結晶構造と磁氣的性質に関する研究成果を論じている。結晶中で酸素原子と硫黄原子はランダムにアニオンサイトに位置しているのではなく、秩序配列していることを明らかにした。また、磁気転移が見ら

れる化合物については酸化物と比べるとその磁気転移温度が高くなり、この原因はオキシ硫化物では、酸化物にはない新たな磁気相互作用経路が形成されたことを、電子構造計算の結果も踏まえ、明らかにした。

さらに Eu と Mn を共に含むオキシ硫化物では、まず高温である 14.6 K で Mn の磁気モーメントが反強磁性配列し、温度が下がって 2.3 K になると、Eu の磁気モーメントが秩序配列するという、段階的な磁気秩序を発見し、この結果は 2 次元平面内に強い *d-d* 電子間の相互作用が働くことによると結論付けた。

第 7 章でこの研究を総括し、今後の無機固体化学研究の展望について述べている。

以上のように、メリライト型構造を対象とし、結晶学サイトに遷移金属やランタノイドを秩序配列させた新規酸化物、およびアニオン置換型化合物を合成、その結晶構造を決定した。化合物の磁気的性質から *f* 電子間の相互作用、*fd* 混合電子間の相互作用を明らかにし、また斬新な磁気的挙動を発見した。これらの成果は無機固体化学の進展に大きく寄与することが認められた。本論文は学位申請論文として十分な内容と価値があり、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。