HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	High-Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Layered Manganese and Zinc Oxyhalides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	蘇, 玉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12917号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67434
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yu_Su_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　蘇 玉

審査担当者	主査	教授	武田 定
	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	准教授	長浜 太郎
	副査	客員准教授	辻本 吉廣

学 位 論 文 題 名

High-Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Layered Manganese and Zinc Oxyhalides
（マンガンおよび亜鉛の層状オキシハライドの高圧合成と結晶構造と物性）

ペロブスカイト型構造を持つ無機固体物質は機能の宝庫であり、現代科学技術の基盤材料の一つである。ペロブスカイト型酸化物は、通常 800 ℃以上の高温で合成され、多くの場合、熱力学的安定相である。これから益々要求が強まる物質・材料の機能高度化に対応するためには、従来の熱力学的安定領域の枠を越える結晶構造や配位状態を達成し、従来と異なる電子状態や磁性を持つペロブスカイト型無機固体の開発を進める必要がある。近年、そのためのアプローチの一つとして、混合アニオン化が注目されている。フッ素、酸素、窒素等のアニオンは、それぞれが固有のイオン半径、電気陰性度、酸化数、分極率を有するため、アニオンを混合化すれば、酸化物で達成することが難しいい機能性が可能になるかもしれない。実際に、優れた先行結果が報告されている。しかし、各アニオンが異なる蒸気圧や化学反応性を持つため、汎用的な固相反応法では混合アニオン化が可能な化学組成領域が限られている。本研究では、高圧合成法を適用して化学組成領域を広げることを主な課題とした。

本論文は全 6 章から構成され、第 1 章ではペロブスカイト型酸化物の結晶構造と電気伝導性、磁性を中心とする多様性について概観し、混合アニオン化によって期待される効果と研究の現状について概説している。第 2 章では本研究で使用した実験手法と測定原理の概略について説明し、第 3 章以降で新規合成した混合アニオン化物を 3 つの章に分けて説明している。第 6 章で全体の結果を総括し、混合アニオン化に関する本研究の結論を述べている。

第 3 章は、層状ペロブスカイト型構造のマンガンオキシフルオライド（Sr2MnO3F）の高圧合成と結晶構造、磁気特性について説明している。この結晶構造では、1 個のマンガンが 5 個の酸素と 1 個のフッ素に配位され、八面体（MnO5F）を構成し、いわゆる面内サイトが酸素によってほぼ完全に占有され、頂点サイトがフッ素と酸素によって無秩序に占有されていることを明らかにした。比較のため、マンガン以外の遷移金属の混合アニオン化物の八面体構造を包括的に調査して、非酸素が頂点サイトを選択的に占有している場合がほとんどであり、この新物質の配位状況と大きく異なることを示した。著者は、Mn3+ に特有な Jahn-Teller 効果が、今回観測された特異な八面体構造の安定化に大きく寄与していると考察している。さらに、この新物質に特徴的な強い反強磁性相互作用と、高い磁気転移温度にも影響を与えていると推測した。

第 4 章では、酸素と塩素の複合化により、Zn2+ が酸素によって平面 4 配位された混合アニオン化物（Sr2ZnO2Cl2）の合成に成功し、その珍しい配位状態を反映した光学特性を第一原理計算によって検証した。平面 4 配位ユニット（ZnO4）は、極低温（3 K）でも対称性が低下せず、安定度が高いことを中性子回折実験の結果として示した。第一原理計算から、価電子帯上端は主に酸素 2p と亜鉛 3d(x2–y2) 軌道の反結合性軌道であり、伝導帯下端は亜鉛 4s 軌道であることを明らかにした。また、バンドギャップは M 点で極大を示す価電子帯と Γ 点で極小を示す伝導帯に挟まれた間接型であることを示し、光学測定から、エネルギーギャップの大きさを 3.66 eV と見積った。亜鉛の平面 4 配位に関する電子状態を初めて明らかにするなど、透明電極材料開発に向けた可能性を提示している。

第 5 章は、Sr2ZnO2Cl2 と同型構造である Sr2MnO2Cl2 の合成とその低次元磁性について述べている。Mn2+ イオンも Zn2+ と同様に Jahn-Teller 不活性であるため、平面 4 配位を特徴とする。Sr2MnO2Cl2 の合成例は過去にも報告されているが、試料の質が低く、精緻な結晶構造と磁性の研

究が不十分であった。本研究では合成条件を再検討して不純物レベルの大幅低減に成功した。さらに、磁化率、比熱、中性子回折実験を通して、いままで不明瞭であった磁性を明確にしたことは評価できる。150 K 以下の温度で短距離秩序由来と思われる特異な磁気的振る舞いを観測したが、実験最低温度（3 K）でも長距離秩序が発達せず、磁気相関距離がせいぜい 88 Å（MnO2 面内の 22 ユニットセルに相当）程度にとどまることを明らかにした。この相関距離は、銅酸化物超伝導体の磁気転移点温度直上の相関距離（200 ユニットセル相当）と比較すると一桁程度小さい。高スピン Mn2+ は Heisenberg スピン系として理想的と一般的に考えられているが、実際の低次元磁性体では、磁気異方性や層間相互作用が僅かに残るため、低温で磁気的に秩序化してしまう。従って、著者が指摘しているように、この新物質は反強磁性正方格子のモデル物質として理想的であり、今後の磁性研究の有効な研究対象として高い価値が認められる。

本研究では、遷移金属酸化物の機能向上の手段として混合アニオン化に取り組み、マンガンと亜鉛の新規化学組成を持つ層状オキシハライドを合成し、それらの基礎的性質を明らかにした。著者が提案した高圧合成法を用いる混合アニオン化は、ペロブスカイト型無機固体の機能向上に有効であり、さらに新物質探索、新材料設計・開発にも適していると思われる。本論文は、これまでにない配位状態を特徴とする新規混合アニオン化物の合成や、結晶構造・局所構造の精密化、電子状態、磁性等を様々な測定や計算手法を駆使して明らかにした様子を、端的で明瞭に記述している。著者に北海道大学博士（理学）の学位を授与する根拠となる優れた学位論文であると認める。