



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	High-Pressure Synthesis, Crystal Structures and Physical Properties of A-Site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Liu, Ran
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14739号
Issue Date	2021-12-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83928
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LIU_Ran_review.pdf, 審査の要旨



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 Liu Ran

審査担当者	主査	教授	上野 貢生
	副査	客員教授	野口 秀典
	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 Structures and Physical Properties of A-Site
Columnar-Ordered Quadruple Perovskites
(A サイト柱状秩序型四重ペロブスカイトの高圧合成と結晶構造と物性)

本学位申請論文は A サイトの構造秩序と磁性元素を特徴とするペロブスカイト型酸化物の新規合成とその特性評価に注力した研究成果を報告している。特にこの研究では、 R_2O_3 (R = 希土類元素)、遷移金属、およびアルカリ金属を使用して、 $A_2A'A''B_4O_{12}$ ファミリーに属する新しいペロブスカイトタイプの材料の設計と合成を目指した。本論文では以下の構成で論述が展開している。

第 1 章は序章であり、大局的な研究背景と本研究で取り上げた A サイト秩序型ペロブスカイトについて概説している。また、これまでの国内外の研究経緯を整理して本研究の位置を明らかにしている。

第 2 章は実験方法について概説している。細部については各章で後述するため、ここでは共通して使用した実験装置等について概説している。

第 3 章は A サイト秩序型ペロブスカイト $Y_2MnGa(Mn_{4-x}Ga_x)O_{12}$ の合成と磁気特性に関する実験結果を報告している。この物質は A サイトが柱状に秩序化している YMn_3O_6 を母相とし、非磁性元素 Ga の置換効果について詳細に調査した結果を報告している。置換元素 Ga は A サイトの一部を規則的に置換するが、B サイトの一部を不規則に置換することが判明した。この不規則性の影響は磁気的な性質に強く反映され、スピングラス的な振舞いが交流磁化率測定と中性子線回折実験を通して判明した。また、第一原理計算は、スピングラスのような磁気秩序が B サイトへの Ga 置換に由来することを示し、理想的な陽イオンの規則分布がこのペロブスカイト族に強い強磁性を生み出す可能性があることを示した。

第 4 章は第 3 章の研究をさらに発展させ、 $R_2MnMn(MnTi_3)O_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd) を合成して、その磁気的誘電的性質を調査した結果を報告している。この物質は非磁性元素 Ga の代わりに $Ti^{4+}(d^0)$ を使用して、さらに Y の代わりに磁性元素 R を使用した。これらの物質は中心対称空間群 $P4_2/nmc$ (No. 137) の構造に結晶化し、リラクサー的な強誘電性を示唆する周波数依存、および室温直下の幅広い誘電異常を示した。77 K で測定した P-E ループから、R = Nd および Eu の強誘電性が確認された。磁気および比熱の測定結果は、20 K (R = Nd)、30 K (R = Eu)、および 42 K (R = Gd) での長距離フェリ磁性転移を示唆した。R = Nd および Gd の場合は約 5 K 未満で追加の比熱異常が観察されたが、おそらく長距離秩序に希土類イオンが関与したためと思われた。これらの物質は磁気秩序の発達とリラクサー的な誘電性を示したが、磁気的、誘電的性質に強い結合は見られず、それらの起源は異なると推察された。

第 5 章は第 3、4 章の結果を基礎として、さらに研究を発展させた結果を報告している。B サイト元素の全てを非磁性とし、磁性元素を A サイトのみとした ($NaRMn_2Ti_2Ti_4O_{12}$; R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y)。R = Dy で C 型の長距離反強磁性構造が 12K より低温で観測された。また、他のすべての化合物で 8~13 K 未満で類似する磁気転移が観測された。さらにすべての化合物は、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ で報告された外因性と推察される大きな誘電率を示した。だが、これらの磁気秩序と誘電性の結合は弱く、マルチフェロイック性を確認するには至らなかった。

第 6 章は全ての実験結果を俯瞰する結論が述べられている。この研究はペロブスカイト型酸化物の A サイトの秩序構造と磁性と誘電性の関係を調査し、新物質の合成に成功するなど、新たな進展が認められる。よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。