



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Isovalent and Aliovalent Doping Effects on the Structural and Magnetic Properties of A-Site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites Synthesized under High Pressure
Author(s)	梁, 軒
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16634号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16634
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98244
Type	doctoral thesis
File Information	LIANG_XUAN_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



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 梁 軒

審査担当者	主査	教授	上野 貢生
	副査	客員教授	桑田 直明
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	客員准教授	辻本 吉廣

学 位 論 文 題 名

Isovalent and Aliovalent Doping Effects on the Structural and Magnetic Properties of A-Site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites Synthesized under High Pressure
(高圧合成された A サイト柱状秩序型四重ペロブスカイトの構造および磁気特性に対する等価および非等価ドーピングの影響)

本論文は、A サイト柱状秩序型四重ペロブスカイト ($A_2A'A''B_4O_{12}$) を対象とし、その新規化合物群の設計・合成・構造解析および磁気特性の詳細な評価を通じて、カチオン配列と磁性の相関を明らかにすることを目的とした体系的研究である。ペロブスカイト構造は、電子、磁気、触媒など多岐にわたる物性を示すことから、固体化学および機能性材料科学において長年にわたり注目されている。その中でも、A サイトに複数種の陽イオンが規則的に配列する柱状秩序型四重ペロブスカイトは、従来のペロブスカイトには見られない独特の構造的自由度をもち、それに伴う新奇物性の発現が期待される重要な研究対象である。

第 1 章では、ペロブスカイト構造に関する基礎的知識および本研究で取り上げる柱状秩序型四重ペロブスカイトの構造的特徴と磁気的多様性について包括的に整理し、本論文の学術的背景と位置づけを明示している。

第 2 章では、試料合成に高圧固相反応法を用い、構造解析には放射光 X 線粉末回折、磁気測定には直流磁化測定など、多様な手法を駆使しており、研究の信頼性とデータの精密さを担保している。

第 3 章では、 $Nd_2MnMn(Mn_{4-x}Sb_x)O_{12}$ ($0.2 \leq x \leq 2.0$) の固溶体系において、 Sb^{5+} の導入により Mn の酸化状態が制御可能であることを示し、B サイトのカチオン配列に明瞭な構造相転移 ($P4_2/nmc$ から $P4_2/n$) が存在することを見出している。さらに、磁気測定により、 x の値に応じた強磁性転移温度の変化および 2 段階の磁気転移が観測され、カチオン秩序と磁性の密接な関係が明らかにされた。

第 4 章では、 $Ce_2MnM(Mn_2Sb_2)O_{12}$ ($M = Mn, Zn$) において、冷却過程における低磁場下で負の磁化が観測される負磁化効果 (negative magnetization effect, NME) に着目し、その発現機構を構造および磁气的観点から考察している。本系は Mn と Sb の完全なロックソルト型 B サイト秩序を有しており、フェリ磁性構造に由来する NME が物質固有のものであることが示唆されている。

第 5 章では、 $R_2MnZn(MnZnSb_2)O_{12}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$) の希土類置換系に研究を拡張し、非磁性 Zn^{2+} の導入と希土類元素の違いが構造秩序と磁性に与える影響を詳細に検討している。特に Nd 系については、構造解析により A' および B サイト間の軽微なサイト無秩序が存在することが明らかとなり、磁化測定では希土類元素による磁気交換相互作用の強化に伴う転移温度の上昇が観測された。

第 6 章では、得られた研究成果を総括し、本研究が示した、カチオンの選択的配置とその秩序化が磁性に与える顕著な影響を明確にし、今後の機能性磁性材料設計における指針を提案している。

以上より、本論文は高圧合成法を駆使して新奇な四重ペロブスカイト化合物群を系統的に開拓し、それらの構造的・磁气的特性の相関に関する学術的知見を大きく深化させるものであり、固体化学、無

機材料科学、磁性体研究の分野において顕著な貢献を果たしている。特に、負磁化効果やカチオン秩序と磁気転移の相関に関する新規な実証的成果は、今後の応用展開や新物質設計において極めて有用であると評価できる。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。