

氏名	中塚 大輔
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第4772号
学位授与の日付	平成25年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	置換イルメナイト型鉄酸化物 $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (M=Ge, Si, Sn, Zr) の合成ならびに構造と磁性
論文審査委員	教授 高田 潤 教授 岸本 昭 准教授 藤井 達生

### 学位論文内容の要旨

ABO<sub>3</sub>化合物は圧力や組成・温度などにより種々の構造をとり、そのそれぞれが様々な有益な物性を示すために、材料学や地球科学の観点から盛んに研究がなされてきた。イルメナイト型化合物もその例外ではなく、多くのイルメナイト型化合物やその固溶体について、それらの示す誘電性、圧電性、強磁性などが研究・報告されており、陶磁器の顔料等から最先端のエレクトロニクス分野にまで幅広く活用されてきた。

特に酸化鉄系 ABO<sub>3</sub> 化合物はその高い環境親和性と豊富な特性ゆえに現在主流となっているエレクトロニクス材料の抱える問題をも解決すると考えられ、これまでイルメナイト-ヘマタイト固溶体 ( $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) 等について、その磁性半導体としての性質の研究がなされている。しかし、このような複合酸化物の電子状態は単純ではなく、その更なる機能追求のためには、電子状態などの更なる解析が必要である。この  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の末端組成の一つ  $\text{FeTiO}_3$  においては、近年の研究により、形式電荷的に予想される  $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  以外に、約 5%程度程度の  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  が存在する可能性があることが示唆されている。この場合、その磁気構造はより複雑化され、構造や物性の発現機構についてより細かな議論が必要となる。 $\text{Ti}^{4+}$  は  $3d^0$  電子配置であるが、 $3d^{10}$  電子配置の  $\text{Ge}^{4+}$  などでは、 $\text{Fe}^{2+}$  からの電子を受け取ることができないと推測される。よって、本研究において目標とする Ge 置換イルメナイト ( $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) をはじめとする  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料が作製されれば、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  の電荷移動は大きな影響を受け、その詳細な結晶構造や物性を評価することで、 $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  の存在が  $\text{FeTiO}_3$  の磁気的特性に及ぼす影響を解明することが可能になると考えられる。

まず、石英管への真空封入を用いた固相反応法によりイルメナイト型の  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の作製に成功した。 $x=0.03$  および  $0.05$  のものについては、その磁気特性がキュリー=ワイスの法則にしたがい典型的な反強磁性を示すことを明らかにし、その常磁性温度領域に対するフィッティングから、Ge 置換により  $\text{FeTiO}_3$  の漸近キュリー温度 ( $\theta_c$ ) が上昇していること、ネール温度 ( $T_N$ ) が上昇していることを明らかにし、Ge 置換に伴う格子定数の変化により  $\text{FeTiO}_3$  の磁気構造中の強磁性的磁気相互作用が強いものとなっている可能性を示した。

次に  $350\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $23.5\text{ GPa}$  の高圧下での イルメナイト型  $\text{FeGeO}_3$  ( $\text{ilm-FeGeO}_3$ ) の高圧合成に成功し、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ -4 時間で合成した試料に対し、真空封入のもと  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -96 時間のアニール処理を行うことでその結晶性を高めることに成功した。アニール処理前の  $\text{ilm-FeGeO}_3$  試料は非常に微細な一次粒子からなるものであった。一時粒子の中には、 $\text{FeTiO}_3$  などによく見られるラメラ構造の粒子も多く見られた。結晶性の向上の理由としてアニール処理による  $\text{ilm-FeGeO}_3$  の格子欠陥の減少・格子の歪みなどの緩和が考えられ、その結晶子サイズも約 1.5 倍に成長していた。

Rietveld 解析によりその結晶構造パラメーターを精密化した結果、高結晶性  $\text{ilm-FeGeO}_3$  の結晶構造は非常に秩序化されたものであり、同じくイルメナイト型構造をもつ  $\text{FeTiO}_3$  に比較して  $a$  軸方向に細く、 $c$  軸方向に長い結晶構造であった。磁化測定の結果  $\text{ilm-FeGeO}_3$  は反強磁性を示し、その  $T_N$  は  $79\text{ K}$  と  $\text{FeTiO}_3$  のものに比べて高いものであることが明らかになった。これは結晶構造が  $a$  軸長の短いものであり、Fe-Fe 間の磁気的相互作用が強いものとなることに由来するものと考えられる。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、新規な磁性半導体材料として期待されている鉄チタン酸化物  $\text{FeTiO}_3$ (イルメナイト)について、その物性発現機構の解明とさらなる機能性向上を目指し、これまでほとんど研究例のない Ti サイトへの元素置換を試み、置換型イルメナイトの合成条件の確立と元素置換がその結晶構造や磁性に与える影響を詳細に検討し、イルメナイト型磁性半導体材料の実現へ向けた材料設計の指針を明らかにしたものである。

主な結果を要約すると次の通りである。

(1)  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  および  $\text{GeO}_2$  を真空封入下で固相反応させることにより、 $x < 0.1$  の範囲において Ge 置換イルメナイト( $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ )の合成に成功した。これにより、置換イルメナイトの合成には反応時の雰囲気制御が重要であることを明らかとした。

(2) Ge 置換イルメナイトは無置換体と同様、反強磁性体となることを示し、その磁気転移温度  $T_N$  は置換量に比例して上昇すること、および結晶の格子定数も置換量に比例して変化することを明らかとした。

(3) 自然界には存在しない新物質であるイルメナイト型  $\text{FeGeO}_3$  を、マルチアンビルセルを用いた高压合成とその後の真空アニールを組み合わせることで、ほぼ単相に近い状態で合成することに成功し、詳細な結晶構造パラメータを求めることに世界で初めて成功した。その結果、 $\text{FeGeO}_3$  では、 $\text{FeTiO}_3$  と比較して c 面内の Fe-Fe 結合距離が減少し、一方、c 軸方向の結合距離は増加していることを明らかとした。

(4) イルメナイト型  $\text{FeGeO}_3$  の磁気転移温度  $T_N$  は 79 K であり、 $\text{FeTiO}_3$  の 55 K と比較して非常に高い温度を示し、その理由としてイルメナイト型構造の磁気秩序は、c 軸方向ではなく同じ c 面内の Fe イオン間の磁気相互作用に強く支配されていることを見出した。

同氏の成果は、英文誌へ掲載論文が 3 編 (第 1 著者: 1 編) である。

以上の様に、同氏の研究は、新規な機能性材料として期待されているイルメナイト型鉄酸化物に元素置換を行うことでイルメナイト型鉄酸化物の構造と磁性との相関を世界で初めて明らかにしたものであり、学術的のみならず産業上も画期的であり極めて高く評価できる。

よって、本論文は学位 (博士) 論文として十分に値する。