



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	High-Pressure Synthesis of Osmium Oxides with Double-Perovskite Structure and Their Magnetic Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	馮, 海
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11587号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57239
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hai_Feng_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 馮 海

審査担当者	主査	教授	日夏 幸雄
	副査	客員教授	室町 英治
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	准教授	本橋 輝樹
	副査	准教授	分島 亮

学 位 論 文 題 名

High-Pressure Synthesis of Osmium Oxides with Double-Perovskite Structure and Their Magnetic Properties

（2重ペロブスカイト型オスミウム酸化物の高圧合成と磁氣的性質）

本論文は2重ペロブスカイト型酸化物の高圧合成と特性評価に関する申請者の直近約3か年の研究成果をまとめたものである。最近のトポロジカル電子相やハーフメタル相などの研究から、固体中の電子のスピン軌道相互作用がスピントロニクス分野の新材料開発に有用であるとの理解と認識が深まってきたため、その特徴を顕著に持つと思われる第6周期第8属のオスミウム（Os、5dブロック元素）の酸化物を申請者は研究対象として選定した。オスミウムは白金族であり、貴金属であるため、実用材料としての研究例は少ないと思われるが、5d電子の比較的強い電子スピン軌道相互作用とその空間的に大きく広がった電子軌道が将来のスピントロニクスに向けた特性開発に適していると思われる。

2重ペロブスカイト型酸化物の化学組成は、一般に $A_2BB'O_6$ と表記され、 $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ 、 $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ 、 $B' = \text{Mo, W, Re}$ の場合は標準的な固相反応法で合成できる。申請者は合成圧力を6万気圧程度にまで高めることにより（高圧合成法）、 $B' = \text{Os}$ まで組成領域を広げ、Osを主要元素として含有する新規2重ペロブスカイト型酸化物の合成に成功した。第1章は、2重ペロブスカイト型酸化物や周辺物質の研究背景を一般的な視点に立って説明した。第2章は高圧合成法や基礎物性測定法に関する詳細を述べ、第3章から5章までは各物質についての実験結果と考察を整理し、第6章ですべてを総括した。

第3章では、常温で自発磁化を持つ新規磁性体 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ （磁気転移温度：約50℃）の合成と特性評価、ならびにSr置換体、Cd置換体についての研究成果を整理した。 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ は新規組成の2重ペロブスカイト型酸化物であり、第一原理的な電子状態の検証や結晶構造の精密化などによって、フェリ磁性体であることが強く示唆された。最終的な同定には中性子線回折法による磁気秩序構造の解析が必須と思われるが、将来課題として対応することになった。類似する室温フェリ磁性を示す2重ペロブスカイト型酸化物は、申請者によると、これまで合成例が1件しかなく、本件が2例目に相当するらしい。

本研究によると、2重ペロブスカイト型酸化物の磁氣的相互作用は、鉄（3d）－オスミウム（5d）の化学結合の幾何学的歪みの程度が小さい場合は反強磁性的となり（ $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ ）、大きくなるとフェリ磁性的になる（ $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ ）。このような歪みの程度に顕著に依存する磁氣的な変化は他の物質系でも観測例が少なく、その機構は必ずしも明確ではないが、歪みの程度をさらに大きくすれば転移温度が上昇すると申請者は推定して、イオンサイズがより小さいCdでCaを部分置換してその可能性を検証した。その結果、フェリ磁性の転移温度が約90℃まで上昇することを確認した。この特性向上は2重ペロブスカイト型フェリ磁性体の物質設計指針として役に立つと思われる。

第4章では銅（3d）－オスミウム（5d）の秩序化した2重ペロブスカイト型酸化物についての成果をまとめた。前章の鉄（3d）－オスミウム（5d）の場合と対照的に、局所的な結晶構造の歪みの程度を大きく変化させても常に反強磁性的であり、転移温度も100 K程度以下と低く劇的な磁化特性の変化は観測されなかった。さらにこの結果を類似する銅（3d）－（5d）元素系物質の場合と比較して考察を深めた。

第5章では、非磁性元素－オスミウム（5d）の秩序化した2重ペロブスカイト型酸化物から代表的な3物質を比較対象として選んで、2重ペロブスカイト型酸化物のオスミウム副格子の磁性を考察し

た。オスミウムの平均価数を +5、+6、+7 価と変化させ、それぞれの副格子の磁性を調べたが、全て反強磁性的であり、転移温度は 100 K 程度以下と低かった。磁氣的に強い超交換相互作用はなく、オスミウム－酸素－酸素－オスミウムを介在する弱い超交換相互作用のみが存在するためと思われた。これらの結果から 2 重ペロブスカイト型酸化物のオスミウム副格子のバルク磁性は局所的な構造歪みや平均価数に大きく依存しないと推定された。

全ての実験結果が第 6 章で総括されている。オスミウム (5d) 副格子のみでは室温を超える強磁性、フェリ磁性を発現させることは難しいが、鉄 (3d) 副格子と組み合わせることによって、さらに局所的な構造歪みなどの条件を満たすことによって室温磁化を達成できることが明らかになった。この常温磁化の状態はスピン分極したハーフメタルの状態に近接していると推定できるが、オスミウム 5d 電子のスピン軌道相互作用が常温磁化の発現機構にどのように関与しているかは未解明のままであり、将来課題として対応することになった。また、独立した他の研究グループが観測したクロム (3d)－オスミウム (5d) 2 重ペロブスカイト型酸化物の転移温度が 400 °C を超えるフェリ磁性の発現機構も依然として謎のままであり、本成果がその機構解明にも寄与できると期待できる。

以上のように、3d－5d ハイブリッド磁性体を新規に合成して、構造精密化や系統的な磁性の研究を通して新しい学術的知見が得られた。すべての実験で、高圧合成法のメリットを有効に活用した成果が得られた。それぞれの課題で、理論的予測の検証、磁性と電子状態の相関を明らかにするなど、着実な研究の進展が認められた。本論文は学位申請論文として十分な内容と価値があり、申請者に北海道大学博士（理学）の学位を授与するに相応しい論文であると認める。