

令和 2 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

トポロジカル磁気センサの感度を増強する 新物質創製研究

令和 3 年 5 月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和2年度「トポロジカル磁気センサの感度を増強する新物質創製研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

(1) 研究課題の最終目標

本委託研究は、トポロジカル磁性の発現を期待できるスピン軌道相互作用が物性の重要な役割を担っている物質、特異な磁気的特性が報告されている物質、及びそれらの周辺・関連物質を主に探索し、トポロジカル磁気センサの開発に向けた新規トポロジカル磁性体の合成を目指す。

本委託研究の最終目標は、以下の通りである。

- ・新規なトポロジカル磁性体を1単位以上合成する。このトポロジカル磁性体においては、例えば $3\mu\Omega\text{cm}$ (室温)以上の異常ホール効果や100%(室温)を超える磁気抵抗効果など、顕著な室温電磁応答の発現を想定している。
- ・室温でトポロジカル機能性を有する新材料開発の方向性や物質設計指針の確立を目指す。

(2) 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

トポロジカル絶縁体とその関連物質(ディラック半金属、ワイル半金属、トポロジカル磁性体)の基礎研究が進展し、トポロジカル・スピントロニクスを展望する応用開発の段階に入りつつある。

トポロジカル磁気センサを構成する最小デバイス単位の一例として、トポロジカル絶縁層と磁性絶縁体層の接合界面を利用するアイデアが提案された[米国公開特許(US 2017/0047506 A1, Feb 16, 2017)]。センサ機能はそれぞれの層を構成する物質系の選択に大きく依存するが、良好な接合界面を作製できる組み合わせは限定的と思われる。また、想定される検出感度は0.1テスラ程度と十分に高くない。

一方で、トポロジカル絶縁層に磁性絶縁体層の機能を付与するための新たなアプローチとして、室温で顕著な電磁気的性質を示すトポロジカル磁性体を新規に開拓することで、高感度な磁気センサ開発が大きく前進すると期待できる。

理論的に仮想物質や実物質のトポロジカル性を予測した報告は多いが、実験で検証されたトポロジカル磁性体の種類と数は限られている。そのため、デバイス化が視野に入る、特性が優れたトポロジカル反強磁性体の種類と数をさらに増強する必要がある。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

本委託研究では、冷却しなくても顕著な電磁応答を示すトポロジカル磁性体の新規開拓に注力する。さらに、その電磁応答のメカニズム解明や経験則を整理することにより、室温で顕著な異常ホール効果や磁気抵抗効果などを特徴とするトポロジカル機能性を有する新材料開発の方向性や物質設計指針を早期に確立するために、以下の項目を実施する。

① バルク体合成

スピン軌道相互作用が物性の重要な役割を担っているスクッテルダイト型 AT_4X_{12} ($A =$ アルカリ土類元素他、 $T = \text{Ru, Os}$ 他、 $X = \text{As, P}$ 他)、層状半金属 LnMnBi_2 と LnMnSb_2 ($\text{Ln} =$ アルカリ土類、希土類元素他)、及び5d電子系酸化物等のトポロジカル磁性の発現を期待できる物質群、従来の磁性体の数百倍に相当する $3\mu\Omega\text{cm}$ の異常ホール効果を室温で示す[Nakatsuji et al. Nature 2015] Mn_3Sn の関連物質・周辺物質 (Mn_3Si , Mn_3Pb 他)、酸化物磁性体、並びにそれらの周辺・関連物質を中心に物質合成し、新物質の探索を行う。

物質探索の効率を高めるため、反応時間を大幅に短縮できる高温高圧合成法を中心に物質合成を行う。物質合成においては、焼結による多結晶の合成だけでなく、単結晶の育成も試みる。アルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物 (LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2) や酸化鉛 (PbO) など溶融助剤の添加、高温高圧合成における温度・圧力等、単結晶の育成条件の最適化を行う。更に、磁性・非磁性元素置換及び不純物・欠損構造を導入した物質合成も実施する。

高温高圧合成法による合成が困難であると明らかになった場合は、アーク溶融法、水熱合成法、又はフラックス結晶育成等の合成法を必要に応じて試みる。

② 精密構造解析

合成したバルク体の結晶構造を高精度で決定するため、単結晶X線回折装置による構造解析を実施する。結晶育成が困難な場合は、SPring-8のNIMS専用ビームライン (BL15XU) の高分解能粉末X線回折装置(所内課題応募に採択された場合)、又はNIMS所有の粉末X線回折装置を用いて粉末法による構造解析を実施する。

必要に応じて、(粉末又は単結晶)X線回折装置を用いて構造因子の温度変化 ($100\text{ K} < T < 500\text{ K}$) を調査する。さらに必要に応じて、元素分析 (EPMA、EDX)、又は電顕観察 (SEM、ED、HRTEM) 等を実施する。

③ 基礎物性評価

育成・合成した結晶や焼結体などのバルク試料の電磁気特性を評価する。評価項目として、ホール係数、比熱、ゼーベック係数、磁化率などの測定を予定しているが、必要に応じて、強磁場下の量子振動測定 (電気抵抗、磁化) を実施する。得られた結果と実施項目②の精密構造解析結果との比較検証を通して、実施項目①のバルク体合成に反映する。

さらに、外部有識者と共に電子状態計算による解析について検討を行う。

④ マテリアルズインフォマティクス

マテリアルズインフォマティクスに関する知見を有する有識者の助言をもとに、物質探索手法の導入を検討し、新物質探索の高効率化を目指す。

⑤ 将来のデバイス化に向けた検討

将来のデバイス化に向けた問題点などを、有識者を交えて協議し、物質探索の指針に反映させる。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

① バルク体合成

高压合成実験を通して複数の新物質合成に成功するなど、当初の目的を達成したと判断する。

② 精密構造解析

本課題推進で合成された新物質の結晶構造を精密化するなど所定の目的を達成したと判断する。

③ 基礎物性評価

新物質の物性評価を通して基礎的な電磁気特性を明らかにするなど所定の目的を達成したと判断する。

④ マテリアルズインフォマティクス

物質合成に機械学習の手法を導入するなど、課題推進の効率化に一定の進展があったが、量子特性を予測しての探索型実験を推進するには至らなかった。

⑤ 将来のデバイス化に向けた検討

新物質が合成され、その基礎的な特性が判明した直後であるため、磁気センサのイノベーションに向けた具体的な検討には至らなかった。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

① バルク体合成

研究計画では

【1】 AT_4X_{12} (A = アルカリ土類元素,他、T = Ru,Os,他、X = As,P,他)

【2】 LnMnBi_2 と LnMnSb_2 (Ln = アルカリ土類、希土類元素他)

- 【3】 5d電子系酸化物
- 【4】 Mn_3Sn の関連物質・周辺物質
- 【5】 酸化物磁性体、それらの周辺・関連物質

を対象に物質合成実験を推進し、新物質を探索するとした。それぞれの項目毎に得られた直接的な成果の概略を示す。

【1】 AT_4X_{12} (A = アルカリ土類元素,他、T = Ru,Os,他、X = As,P,他)

当初はスクッテルダイト型 AT_4X_{12} を中心に、トポロジカル磁性を示す新物質合成の可能性を検討した。その過程で、スクッテルダイト型構造とは異なるが、周辺物質である $A_3T_4Al_{12}$ に着目した。例えば $Gd_3Ru_4Al_{12}$ は電子スピンのらせん状の磁気秩序を示し、伝導電子と結合してトポロジカル量子磁性を示す可能性が指摘された [1-2]。この報告を参照として検討を深めた結果、Os置換体がトポロジカル量子磁性をより顕著に示す可能性を期待できたため、合成の可否について試行錯誤を継続した。この物質については2002年に合成について報告があったが [3]、単結晶は得られておらず、期待されるトポロジカル量子磁性については不明だった。

通常、金属間化合物の結晶育成にはチョクラルスキー法やフローティングゾーン法など引き抜き法を用いるが、毒性が強い原料を使用するため（本実験ではOsが該当する）、これらの方法を使えなかった。代替的なFlux法や化学的輸送法を1年以上にわたって試みたが不調だった。最終的に、独自の高压反応容器をデザインして、ようやく高压Self-Flux法で本来困難な $Gd_3Os_4Al_{12}$ 結晶の育成に成功した (図1)。

高压容器にはTaカプセル (外径5.9mm×高さ7.0mm×厚み0.2mm、サンリック社製) を使用し、試料粉末の直接接触を避けるためにBN製インナーを使用した。BN製インナーはBN成形品 (丸棒、直径5.4mm×長さ100mm、デンカ製N-1) から切り出して準備した。BN製インナーは事前に真空中1500°C、窒素ガス中1900°Cで熱処理を行い、不純物の除去に努めた。Taカプセルに原料粉末を詰めて密閉する作業は、Os粉末の酸化を防止するため、すべてグローブボックス内で実施した。



図1 高压フラックス法で育成した $Gd_3Os_4Al_{12}$ 単結晶の外観

【2】 $LnMnBi_2$ と $LnMnSb_2$ (Ln = アルカリ土類、希土類元素他)

ディラク半金属の候補物質が複数知られている $LnMnBi_2$ や $LnMnSb_2$ (Ln = アルカリ土類、希土類元素) (表1) の周辺・関連物質を探索した結果、高温高压合成法でSm置換体 ($SmMnSb_2$) の焼結体を得た。この物質系でSmを含む化学相はおそらく初合成だと思われる。だがトポロジカル量子磁性の研究に不可欠な単結晶の育成は本プロジェクト終了までに間に合わなかったため、課題終了後も継続して研究を進める。

表1 $LnMnBi_2$ 、 $LnMnSb_2$ (Ln = アルカリ土類、希土類元素) の一覧表

Compounds	Space group	Magnetoresistance (%)	Effective mass (m_e) ^a	Ref.
$EuMnSb_2$	<i>Pnma</i>	-95 (2 K, 90 kOe)		[4-6]
$EuMnBi_2$	<i>I4mmm</i>	600 (5 K, 120 kOe)		[7-8]
$YbMnBi_2$	<i>P4/nmm</i>	234 (2 K, 90 kOe)		[9-10]
$BaMnBi_2$	<i>I4/mmm</i>	300 (2 K, 120 kOe)	0.105	[11-12]
$BaMnSb_2$	<i>I4mmm</i>		0.052-0.058	[13-14]

SrMnBi_2	$I4/mmm$	110 (2 K, 90 kOe)	0.29	[15-16]
SrMnSb_2	$Pnma$	135 (30 K, 160 kOe)	0.069	[17-19]
CaMnBi_2	$P4/nmm$	44 (2 K, 90 kOe)	0.35	[15, 20-21]



図2 SmMnSb_2 の焼結体の写真（電気抵抗率測定用の金細線を装着している）。

SmMnSb_2 の合成にはベルト型高压装置とマルチアンビル型高压装置を用いた。 SmMnSb_2 の合成原料として樹状Sm (ALFA AESAR, 99.9%)、粉末Mn (NewMet Ltd, 99.9%)、粉末Sb (レアメタリック, 99.99%)を使用した。試薬として購入した粉末Mnは、事前に水素-アルゴン混合ガス中で、800°Cで18時間熱処理した。その際、緑色の酸化マンガン (MnO) が表面部分に薄く顕在化したため目視で切削した。これらの原料をグローブボックス中で秤量・混合して、Ta製カプセルに詰めて圧着によって密閉した。Taカプセルと試料粉末の直接接触を避けるため、BN製インナーを使用した。全ての熱処理後に回収した試料は黒色の焼結体だった (図2)。

試料を詰めたTaカプセルを試料圧力3 GPaから7.7 GPa、試料温度1100°Cから1500°Cの範囲で熱処理して最適な合成条件を探索した。6 GPa以下の圧力条件ではマルチアンビル型高压装置、それ以上の場合にはベルト型高压装置を使用した。探索の際、実験パラメーター (合成温度、圧力、化学組成) の関数として最終生成物の不純物量を予測するためにベイズ最適化の手法を用いた [22] (図3)。この合成条件の範囲では7.7 GPa、1200°Cが最適だった。全ての高压下での熱処理時間を30分に固定した。

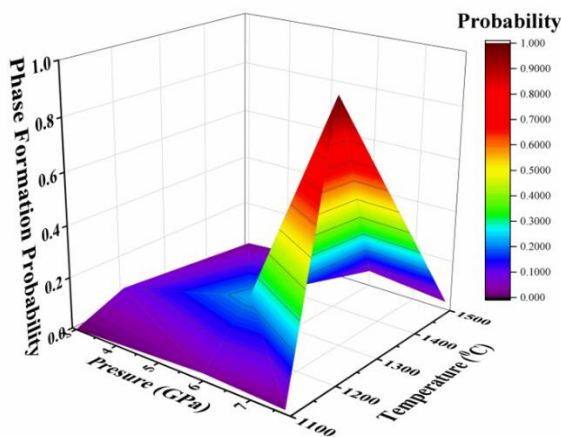


図3 SmMnSb_2 の合成パラメーター (合成温度、圧力) のベイズ最適化 [22]

【3】 5d電子系酸化物

スピン軌道相互作用の役割が大きいと期待される5d元素を含む磁性体 (Sr_3OsO_6) が酸化物基板上にエピタキシャル成長すると、すべての酸化物絶縁体中で最も高い ~ 700 °Cで強磁性に転移することが報告された [23]。この特性は磁気センサだけでなく、多様なデバイス構成に有利と思われたため、本課題でも調査を進めた。報告によると、通常の方法ではバルク体の合成が困難とされ、詳細な研究の進展の妨げとなっていた。このため、新物質ではないが Sr_3OsO_6 のバルク体

(焼結体や単結晶など)の合成に取り組んだ。その結果、高温高压法によって不純物をほとんど含まない、 Sr_3OsO_6 の焼結体の合成に成功した[24] (図4)。単結晶の育成にも取り組んだが高压法を用いても困難だった。トポロジカル量子磁性の発現の可能性については現在も調査を続けている。

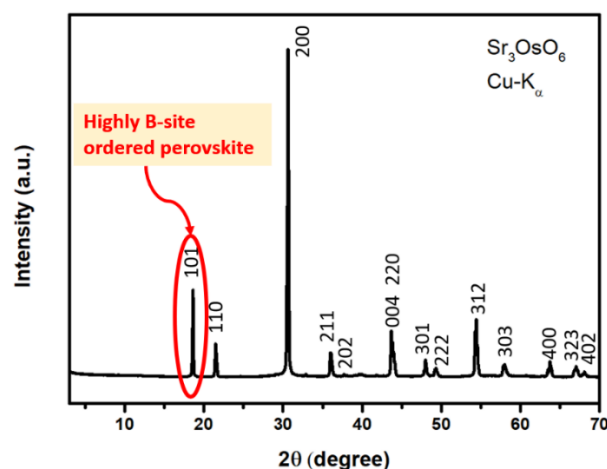


図4 Sr_3OsO_6 の初めて合成されたバルク体の粉末X線回折パターン。実験室系X線装置を使用して室温で測定した。バルク体が単相化されたことを示している。

さらに5d電子系酸化物の新物質探索を進めたところ、 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ の化学組成を持つ新規酸化物の合成に成功した。これまでに合成例がなく、高温高压下で初めて合成されたバルク体と考えられる。合成実験で使用した出発原料は CaO_2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99% Wako Pure Chem、を研究室で熱処理して得られた粉末)、Os (99.95%、Heraeus Materials)、および MnO_2 (99.997%、Alfa-Aesar) だった。Arで満たされたグローブボックス中で各粉末を化学量論比で混合した後、白金容器に密封した。この白金容器をベルト型高压装置(神戸製鋼所)で静的、および等方的に圧縮した後、 1500°C で1時間の熱処理を行った。熱処理中の試料圧力は6 GPaを保持した。続いて1分以内に室温まで急冷した後、圧力を数時間かけて徐々に大気圧まで減圧した。回収した試料を粉砕して室温で測定した粉末X線回折パターンを図5に示す。単相化されたバルク体が合成されたことを示している。

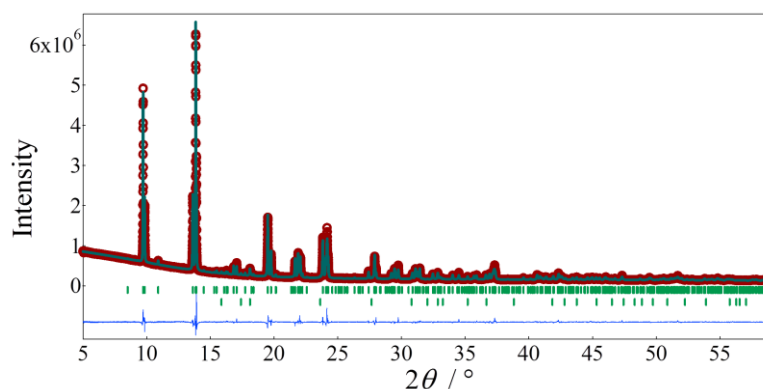


図5 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ の放射光X線回折パターン。構造解析結果については次項(精密構造解析)を参照。

5d電子系酸化物の新物質探索を継続的に進めたところ、5d電子の振舞いを特徴とする新規酸化物の合成に成功した。図6に通常的手法で合成した $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ [25]と今回新たに高压法で合成した $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ [26]の粉末X線回折パターンを示す。両試料とも不純物を示すピークはほとんど認められず、化学組成に有意な差は認められなかったが、ピーク分布の様子が異なるため、格子系

の対称性が変化したことが推測された。このため、さらに放射光X線を用いた高分解能回折実験を実施した。構造解析の詳細については次項（精密構造解析）を参照。

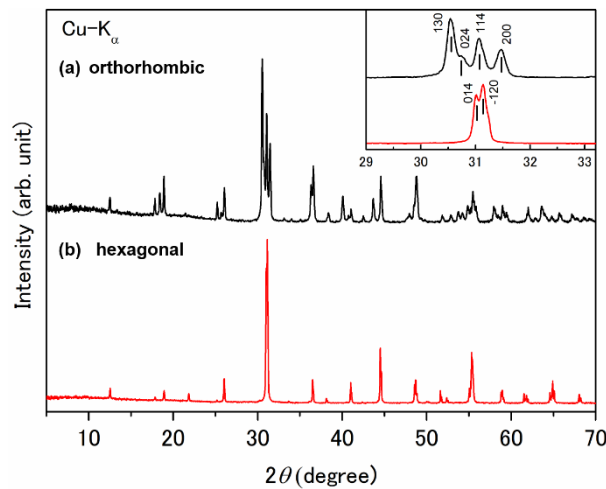


図 6 (a) 高圧処理前および (b) 高圧処理後の Ba₃CuOs₂O₉ の粉末 XRD パターン（室温）。化学組成は不変だが、結晶密度が 1.4% 高まった。挿入図はメインピーク付近を横軸方向に拡大した図。

5d電子系酸化物の新物質探索は、顕著なトポロジカル量子磁性の発現を期待して、さらに継続した。強いスピン起動相互作用が期待される5d元素を骨格とする磁性体Pb₂CaOsO₆の合成に数年前に成功したが、十分な大きさの単結晶が得られなかったため、トポロジカル物性についての検討が十分でなかった [27]。そのため、Pb₂CaOsO₆の単結晶育成のための熱処理条件を詳細に検討した結果、フラックスと酸化剤を兼ねるKClO₄を目的物質の原料1molに対し、0.1molの比率で添加することによってこれまでにない大きさの結晶を育成できた。これらを白金カプセルに密閉し、6 GPaの圧力下で1200°Cを10時間保持する熱処理を実施した。回収した試料を、蒸留水を使って超音波洗浄して、さらに乾燥させた残留物を撮影した（図7）。容器の大きさが限られるため、結晶が湾曲するように成長した点が特徴的だった。一部の結晶を取り出して粉碎した後、粉末X線回折法で解析した結果、目的とするPb₂CaOsO₆の結晶であることが判明した。



図 7 高圧法で育成した Pb₂CaOsO₆ の単結晶写真

また、参照物質としてZn置換体であるPb₂ZnOsO₆の結晶育成を試みたが、同様な育成条件では不調だった。単相化された粉末試料を合成することはできたが、焼結させることができなかったため、光学測定を目的とするペレットを6 GPaの圧力で成型した。不純物が生成するため、熱処理を実施できなかった。Pb₂ZnOsO₆の成型ペレットの写真を図8に示す。

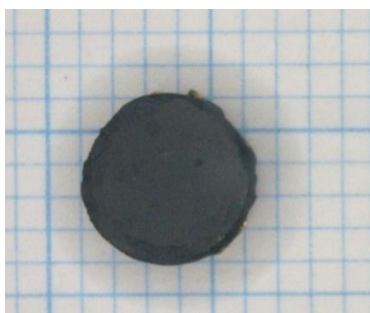


図 8 高圧法で合成した $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の多結晶体の写真（光学測定用の成型粉末）

また、室温より高い温度でフェリ磁性（ $\sim 725\text{ K}$ ）を示す $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ に着目して、その特性の改善を試みた。 Sr_3OsO_6 薄膜の 1000 K 強磁性が報告されるまでは最も高い T_c とされた。過去20年間に多くの元素置換に関する理論的および実験的研究が実施された。本課題では、高圧法を使用することによって新しい固溶体 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ の合成に成功した。特に、 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$ は、母相である $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ の6倍強の磁化（ 5 K で約 $1.2\ \mu\text{B}/\text{組成式}$ ）を示すなど進展が見られた。この増強は、室温でも維持された [28]。

多結晶 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) は、 SrO (99.9%、Strem Chemicals, Inc.)、 CrO_2 (Magtrieve, Sigma-Aldrich Co.)、 NiO (99.97%、High Purity Chemicals Co, Ltd.)、 OsO_2 (Os 粉末から実験室で合成、99.95%、Nanjing Dongrui Platinum Co, Ltd.)、および KClO_4 (> 99.5%、Kishida Chem. Lab. Co. Ltd.) の粉末を化学量論比で混合した後、白金カプセルに密封してベルト型高圧装置（神戸製鋼所製）に装着した。試料部に 6 GPa の圧力を印加した後、目標温度まで加熱して、60分間保持した。原料組成が $x = 0, 0.25, 0.5$ の場合の最適熱処理温度は 1600°C 、 $x = 1$ の場合は 1300°C だった。加熱後、1分以内にカプセルを 100°C 以下に急冷した。それから徐々に圧力を解放して、得られた生成物を粉末X線回折法で調査した。その結果、単相試料が合成されたことを確認した（図9）。

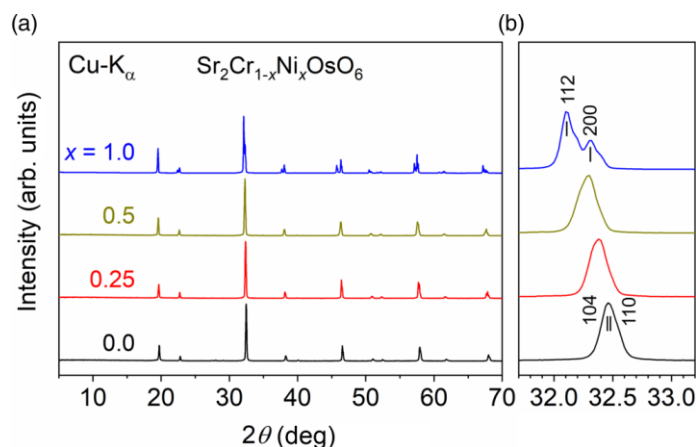


図 9 (a) 室温で測定した $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) の粉末 XRD パターン。
(b) 主ピーク近傍の拡大図

【4】 Mn_3Sn の関連物質・周辺物質（ Mn_3Si , Mn_3Pb 他）

従来の磁性体の数百倍に相当する $3\ \mu\Omega\text{cm}$ の異常ホール効果を室温で示す Mn_3Sn [29] の関連物質・周辺物質の探索型研究を行った。表2に、 Mn_3Sn の周辺物質の合成報告について整理した。六方晶の同型構造を持つ Mn_3Ga [30] と Mn_3Ge [31] については既に先行研究が進展している。また、巨大な異常ホール効果に密接に関連するカイラル反強磁性を示す六方晶相ではなく、立方晶相の Mn_3X についても複数の合成報告があった： Mn_3Ga [32], Mn_3Ge [33], Mn_3Sb [34] などだ。調査した時点で、六方晶 Mn_3Sb と立方晶 Mn_3Sn の合成についての報告例が見当たらなかった。

表2 顕著な異常ホール効果を室温で示すMn₃Snの周辺物質（出典は本文参照）

	X = Ga	Ge	Sn	Sb
<i>h</i>-Mn₃X (hexagonal)	Ni ₃ Sn-type <i>P6₃/mmc</i> (194)	Ni ₃ Sn-type <i>P6₃/mmc</i> (194)	Ni ₃ Sn-type <i>P6₃/mmc</i> (194)	This work !
<i>c</i>-Mn₃X (cubic)	Cu ₃ Au-type <i>Pm-3m</i> (221)	Cu ₃ Au-type <i>Pm-3m</i> (221)		Cu ₃ Au-type <i>Pm-3m</i> (221)

MnとSbの2元系状態図（例えばNIMSの「無機材料データベース(AtomWork-Adv)」）を確認すると、Mn₂SbとMn_{1.1}Sbが安定構造体として示されているが、Mn₃Sbの化学組成をもつ構造体はなかった。2003年に立方晶Mn₃Sbが高压合成法（6.2 GPa、1000 °C）によって初めて合成され、その基礎的な磁性が報告された [34]。だがMn₃Snと同型構造の六方晶Mn₃Sbの合成例はなかった。我々は合成圧力範囲をさらに15 GPaまで拡張するなどして検討を深めた結果、六方晶Mn₃Sbの初合成に成功した。だが試料は多結晶焼結体であり、単結晶はまだ育成されていない。

六方晶Mn₃Sbの合成のための出発原料はMn粉末とSb粉末を用いた。両者ともSmMnSb₂の合成の際に使用した原料を再度使用した。Mn粉末は事前に水素気流中で熱処理したが、酸素を完全に取り除くことは出来なかった。また、Sb粉末は事前の熱処理をせずに購入したメーカー品をそのまま使用した。

六方晶Mn₃Sbの熱処理条件は15 GPa、1000°Cだった。回収した六方晶Mn₃Sb（図10a）と立方晶Mn₃Sb（図10b）の粉末X線回折パターンを示す。それぞれの測定に使用したX線管球のターゲットの種類が異なるため、回折パターンの直接的な比較は注意を要する。図10aに六方晶Mn₃Sbのパターンと六方晶Mn₃Snのシュミレーションパターンを示した。ピーク強度の分布が極めて似通っていること、既存の立方晶Mn₃Sbのパターンと大きく異なっていること、さらに六方晶の単位格子を仮定するとすべてのピークにミラー指数が付くことなどから、六方晶Mn₃Sbが合成されたと判断した。

六方晶Mn₃Sbと比較検討するため、立方晶Mn₃Sbを合成した。試料中にわずかにMnOが認められたが、MnOはネール温度が116 Kの反強磁性体で、室温では磁気秩序を持たない電氣的絶縁体であるため、後述する物性測定への影響は小さいと考えた。

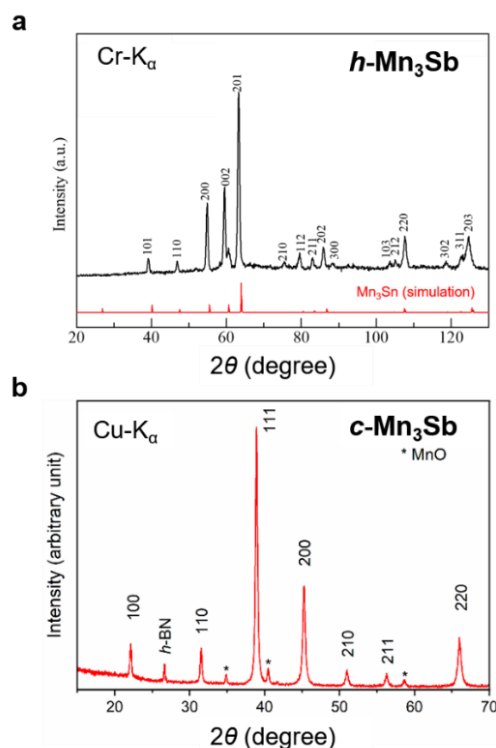


図 10 (a) 高圧法で合成した六方晶 Mn_3Sb の X 線回折パターン ($\text{Cr-K}\alpha$)。六方晶 Mn_3Sn のシュミレーションパターンを参照として下部に示した。(b) 立方晶 Mn_3Sb の X 線回折パターン ($\text{Cu-K}\alpha$)。h-BN は実験後に反応容器から混入したと思われる。

【5】 酸化物磁性体、それらの周辺・関連物質

量子磁性を示す新物質探索を進める過程で、偶発的に合成されたガーネット型構造を有する新物質 $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 結晶について報告する[35]。磁性元素 Ce^{3+} を含むため、その磁性についても調査した。図11にフラックス法で育成した単結晶写真を示す。マグネシア製るつぼに原料となる 1 mmol の CeO_2 (Aldrich、4N)、1 mmol の GeO_2 (レアメタリック、4N)、1 mmol の S (高純度材料、4N) とフラックスとなる 3.1 mmol の BaCl_2 (レアメタリック、3N) と 3.1 mmol の CaCl_2 (Rare Metallic、3N) を入れ、石英管に真空封入した。それを箱型炉で $150\text{ }^\circ\text{C/h}$ の昇温速度で $900\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した。その条件を 25 時間保持した後、 $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ の速度で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで炉冷した。さらにその後、室温まで急冷した。なお、原料中の硫黄は酸硫化物の合成を意図して混合したが、最終生成物の解析によると結晶中への混入は確認できなかった。

生成物を超音波処理して蒸留水で洗浄した後、赤みがかったオレンジ色の透明な結晶が得られた。典型的な結晶サイズは約 0.3 mm だった (図11)。

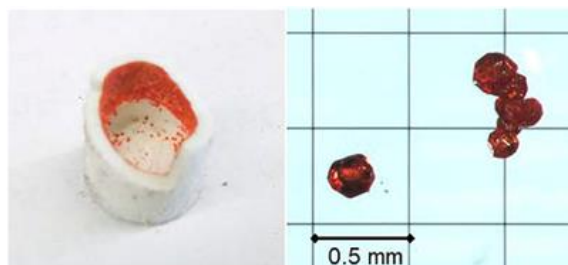


図 11 マグネシアるつぼの内壁にフラックス法によって成長した $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 結晶の写真。

また、課題に沿って、マンガン含有化合物 Mn_3X の周辺物質を探索した過程で結晶構造や化学組成に新規な特徴を持つ複数のマンガン酸化物が合成された。それらの単相化、および発展的な研究を継続し、磁気センサ応用の可能性について検討を進めた。研究は主に四重ペロブスカイト型

マンガン酸化物の研究に集約された(図12) [36-55]。ペロブスカイト型構造のBサイトだけでなく、Aサイトも秩序化すると多様な元素の組み合わせが可能になり、物質の種類が広がり、多様な物性が発現した(図13)。

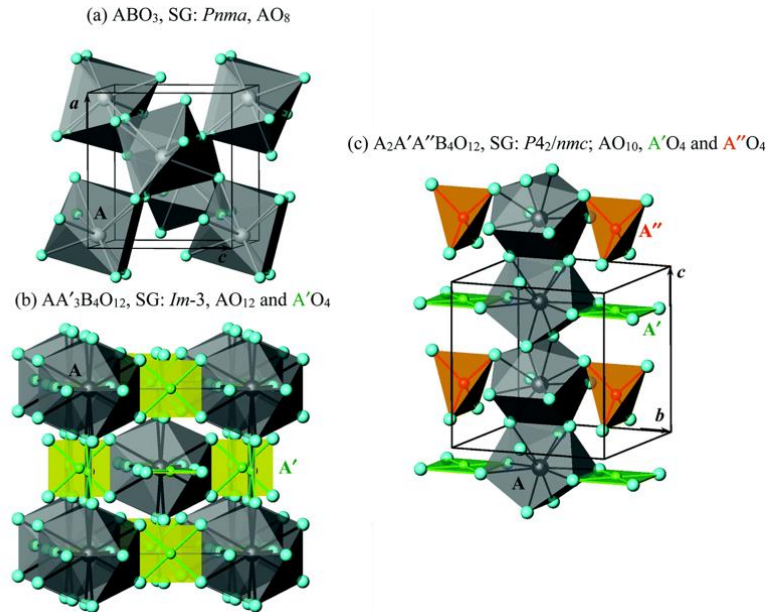


図12 (a) ABO_3 単純ペロブスカイト、(b) $AA'_3B_4O_{12}$ 四重ペロブスカイト、および(c) $A_2A'A''B_4O_{12}$ 四重ペロブスカイトのA、A'、およびA''サイトの多面体を持つ構造の概略図。図の簡素化のためB原子を省いた。図中のSGは空間群を示す [56]。

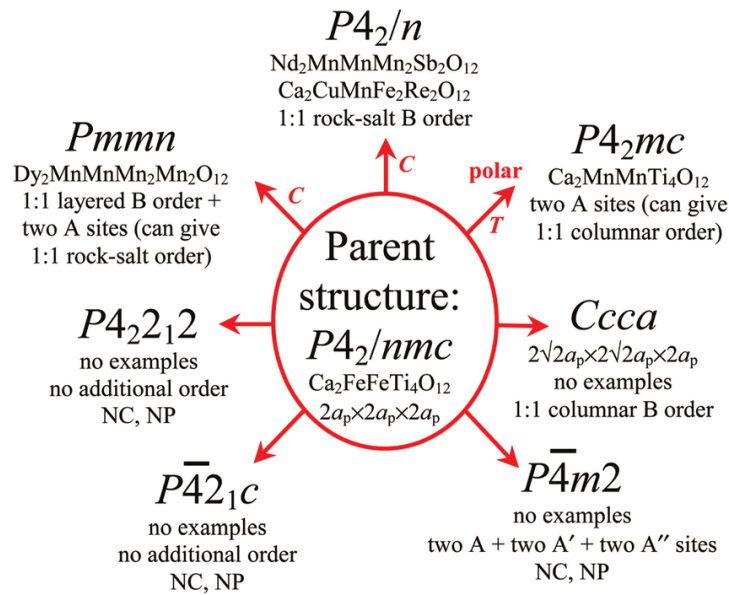


図13 四重ペロブスカイト型マンガン酸化物の結晶構造の対称性による分類 [56]。

高压合成法では、合成圧力が数GPa程度でも通常の化学的相関係から大きく異なる相関係が発現するため、必要に応じて、例えば図14のような高压状態図を作成して新物質探索を進めた。本課題では実験的に検討を進めたが、MIのような計算科学的手法を取り入れることによって実験の効率化を図ることは今後の課題だ。

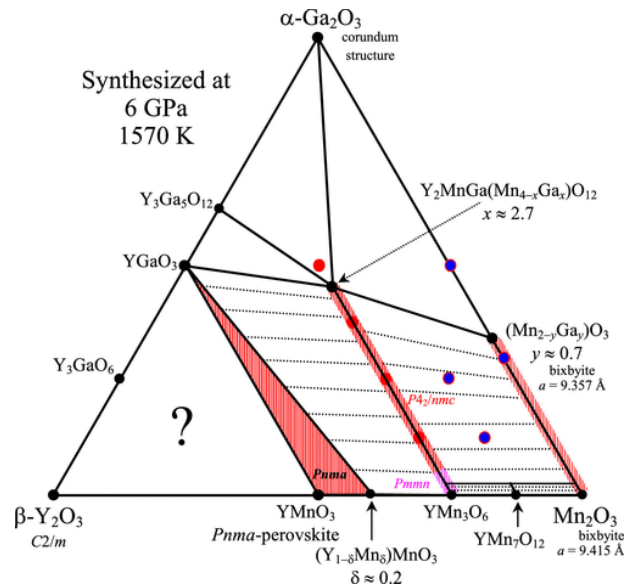


図14 6 GPaおよび1300°Cで2時間合成した後の、部分的な三元 Y_2O_3 - Ga_2O_3 - Mn_2O_3 状態図。大きな赤と青の円は、合成した組成を示す。赤い網掛けは固溶を示す。 Y_2O_3 コーナー付近の相関係は明確でない（例えば、 Y_3GaO_6 は大気圧で安定だが、その高圧挙動は不明）[51]。

表3に本課題で合成した物質の一覧表を示す。新物質だけでなく既知物質も含まれる。表中に文献が示されている場合は公表済の成果であり、文献の記載がない場合は公表準備中である。全ての公表済文献の謝辞にはATLAを含む。

表 3 本課題で合成した物質の一覧。文献は全て公表済の成果を示す（謝辞に ATLA の記載有）。

化学組成	格子系、結晶構造	単結晶サイズ	合成方法	付記	文献
【1】 AT_4X_{12} (A = アルカリ土類元素,他、T = Ru,Os,他、X = As,P,他)					
$Gd_3Os_4Al_{12}$	カゴメ格子	~0.5mm	高圧合成法	既知物質だが単結晶は初、未公表	
【2】 $LnMnBi_2$と$LnMnSb_2$ (Ln = アルカリ土類、希土類元素他)					
$SmMnSb_2$	層状構造		高圧合成法	初合成、未公表	
【3】 5d電子系酸化物					
Sr_3OsO_6	二重ペロブスカイト		高圧合成法	バルク体の合成は初、スピングラス転移、薄膜結晶で1000K強磁性	[24]
Ca_2MnOsO_6	ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、室温フェリ磁性	[57]
$Ba_3CuOs_2O_9$	三重ペロブスカイト		高圧合成法	高圧相の初合成、フェリ磁性転移290 K	[26]
$Ba_3NiOs_2O_9$	三重ペロブスカイト		高圧合成法	高圧相の初合成、弱強磁性転移400 K	[58]
Pb_2CaOsO_6	二重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、磁性金属絶縁体転移	[27]
Pb_2ZnOsO_6	二重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成	[27]

$\text{Pb}_2\text{CoOsO}_6$	二重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、反強磁性金属	[59]
$\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$	二重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成の固溶体、フェリ磁性351 K	[28]
NaOsO_3	ペロブスカイト	~0.2mm	高圧合成法	機構解明に向けた継続課題、MIT 410K	[60]
LiOsO_3	LiNbO_3	~0.2mm	高圧合成法	継続課題、室温分極金属転移>12.6 GPa	[61]

【4】 Mn_3Sn の関連物質・周辺物質

Mn_3Sb	立方晶		高圧合成法	既知物質、実験参照用	
Mn_3Sb	六方晶		高圧合成法	初合成、未公表	

【5】 酸化物磁性体、それらの周辺・関連物質

$\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	ガーネット	~0.3mm	フラックス法	初合成	[35]
$\text{Ba}_9\text{Cr}_4\text{S}_{19}$	$C2/c$	~2mm	フラックス法	初合成、反強磁性転移320 K	[62]
$\text{La}_4(\text{GeS}_2\text{O}_2)_3$	$R-3$	~0.3mm	フラックス法	初合成	[63]
$\text{SrCrO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$	ペロブスカイト		トポケミカル法	フッ素固溶体の初合成、反強磁性転移230 K	[64]
$\text{CaCrO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$	ペロブスカイト		トポケミカル法	フッ素固溶体の初合成、反強磁性110 K	[65]
CuAl_2O_4	スピネル		高圧合成法	既知物質、異常に抑制されたヤーン・テラー歪み	[38]
$R_2\text{MnMn}(\text{MnTi}_3)\text{O}_{12}$ $R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$	四重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、フェリ磁性42 K、マルチフェロイック	[39, 53, 66]
$(\text{Ho}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{MnO}_3$	ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、フェリ磁性102 K	[37]
$R_2\text{CuMnMn}_4\text{O}_{12}$ $R = \text{Y, Dy}$	四重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、スピン再配向相転移	[40]
$\text{Lu}_2\text{NiMnO}_6$	二重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、強磁性50 K	[41]
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、反強磁性	[42]
$(\text{Dy}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ $x = 0.5, 0.75$	ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、フェリ磁性50 K	[43]
$\text{NaRMn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $R = \text{Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y}$	四重ペロブスカイト		高圧合成法	初合成、フェリ磁性13 K	[44]

$\text{BiCu}_{0.1}\text{Mn}_{6.9}\text{O}_{12}$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、ヘリカル電気双極子秩序 $\sim 390\text{ K}$	[45]
$\text{Dy}_{1-d}\text{Mn}_{7+d}\text{O}_{12}$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、電気双極ガラスの自発的形成	[46]
BaDyFeO_4	<i>Pnma</i>	高圧合成法	初合成、反強磁性多段転位 $< 66\text{ K}$	[47, 54]
$(\text{Tm}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{MnO}_3$	ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、負の磁化現象	[48]
$\text{CeMn}_7\text{O}_{12}$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、フェリ磁性 78 K	[49]
$R\text{Mn}_3\text{O}_6$ $R = \text{Gd, Er, Tm}$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、スピントロップ転移	[50, 52]
$\text{Y}_2\text{MnGa}(\text{Mn}_{4-x}\text{Gax})\text{O}_{12}$ $0 \leq x \leq 3$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、スピングラス転移	[51]
$\text{CeCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$	四重ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、フェリ磁性 333 K	[55]
$(\text{Yb}_{0.667}\text{Mn}_{0.333})\text{MnO}_3$	ペロブスカイト	高圧合成法	初合成、反強磁性転移 40 K	[37]

② 精密構造解析

前項①（バルク体合成）で準備した焼結体や単結晶の結晶構造解析を、主に実験室系X線、放射光X線、および中性子線を用いた回折法によって実施した。粉末回折パターンの解析にはリートベルト法（Rietan [67]、FullProf Suite [68]）、単結晶回折パターンの解析にはパッケージソフトSHELXL [69]を主に使用した。磁気構造の解析には解析ソフトBasIreps [68]を使用した。

【1】 AT_4X_{12} （ $\text{A} = \text{アルカリ土類元素, 他}$ 、 $\text{T} = \text{Ru, Os, 他}$ 、 $\text{X} = \text{As, P, 他}$ ）

$\text{Gd}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ の結晶構造解析には単結晶X線回折法と放射光粉末X線回折法を用いた。解析結果から描いた結晶構造の模式図を図15に示す。この構造は、磁気モーメントを有するGdイオンがカゴメ格子の各格子点を占有していることを特徴とし、単位格子：六方晶系、空間群： $P6_3/mmc$ 、格子定数： $a = 8.8104\text{ \AA}$ 、 $c = 9.5287\text{ \AA}$ だった。

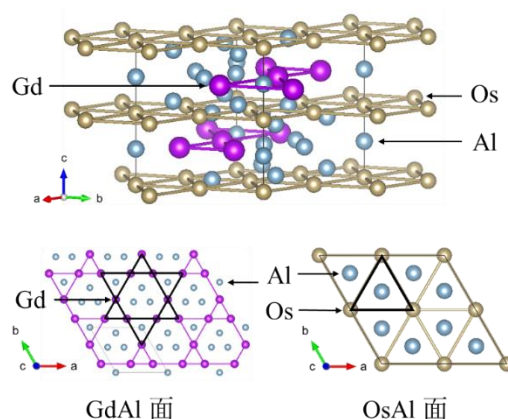


図15 $\text{Gd}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ の結晶構造の模式図

【2】 LnMnBi_2 と LnMnSb_2 （ $\text{Ln} = \text{アルカリ土類、希土類元素他}$ ）

本課題で合成したSmMnSb₂の最終的な結晶構造モデルはまだ決定されていないが、実験室系粉末X線回折パターンの予備的な解析では(図16)、空間群*P4/nmm*がその室温構造を最も適切に表していると思われる。格子定数は $a = 4.2848(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.629(1) \text{ \AA}$ だった。この構造はYbMnBi₂やCaMnBi₂と同型と思われるが、表1に示した既存のAMnSb₂とは空間群が異なっている。今後、さらに分解能が高い放射光X線回折パターンの解析、あるいは単結晶X線パターンの解析(良質単結晶を育成できた場合)を通して明らかにする。

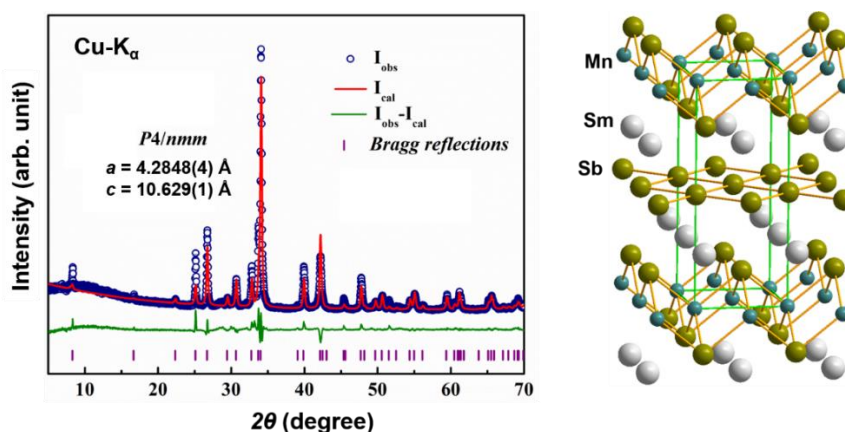


図16 Gd₃Os₄Al₁₂の粉末X線回折パターン(左)と結晶構造モデル(空間群*P4/nmm*) (右)

【3】5d電子系酸化物

図15に本課題で初めて合成に成功したSr₃OsO₆のバルク体(多結焼結体)の放射光X線回折パターンを示す。このパターンをリートベルト解析することによって得られた構造パラメーターを使用して描いた結晶構造の模式図を図17右に示す。Sr₃OsO₆のバルク体の結晶構造は三斜晶系の対称性を持ち、2種類の構造8面体(OsO₆とSrO₆)が規則的に配列している秩序型2重ペロブスカイト構造と判明した。他の研究グループによって報告された、1000 Kの強磁性を示す薄膜構造と比べると、解析手法は大きく異なるが、解析結果に大差は認められなかった [24]。

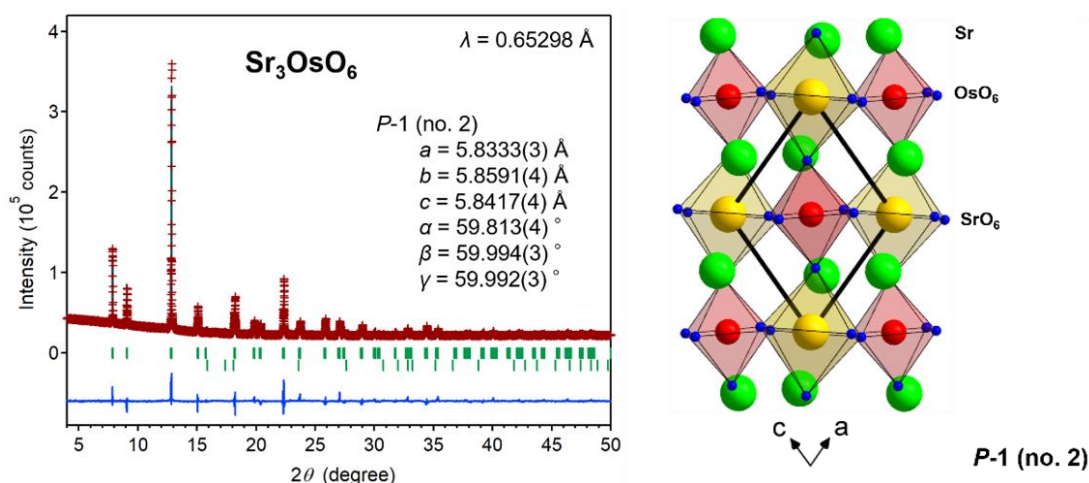


図17 精密化されたSr₃OsO₆のバルク体(多結焼結体)の放射光X線回折パターン。右図は三斜晶系の対称性を持つ結晶構造モデル。

焼結体Sr₃OsO₆の精密構造解析結果から、バルク構造は2種類の構造8面体が規則的に配列した秩序型2重ペロブスカイト構造と判明したが、結晶構造の対称性がこの構造系で極めて稀な三斜晶系だったため、この対称性の低下を説明できないことが問題だった。解析をさらに深めるため、結晶の対称性を高めた化学相2相(立方晶と正方晶)が混在する2相共存モデルも並行して検討した。合成時の熱処理によって意図せずミクロスケールで相分離する現象は他の物質系で観測され

ている。2相モデルでの解析結果を図18に示す。立方晶と正方晶の Sr_3OsO_6 がほぼ1:1の割合（重量比）で混在していると仮定すると、前項で報告した三斜晶1相を仮定した場合より解析結果の質が向上した。だが2相モデルを最終解とするためには粉末回折パターンの解析だけでなく、さらに透過型電子顕微鏡を用いる観測など追加実験を必要とする。このため、現状では三斜晶モデルを構造解としたまま2相共存モデルの可能性を併記した。

なお、この焼結体 Sr_3OsO_6 の結晶構造モデル（三斜晶、正方晶、立方晶）は、他の研究グループによる高温強磁性発現に関する理論研究に引用され、発現機構の解明に寄与した [70]。

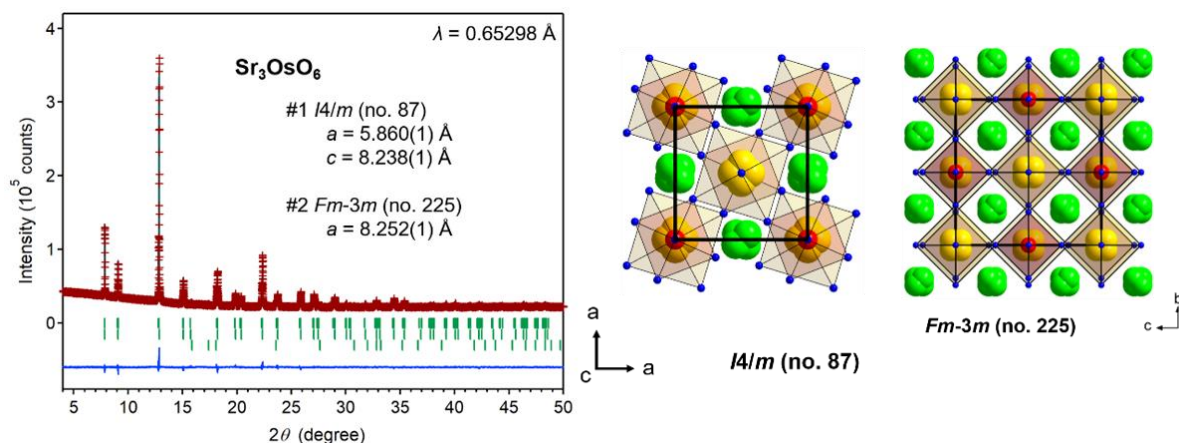


図18 2相混在モデルで精密化した焼結体 Sr_3OsO_6 の放射光X線回折パターン（左図）。中図は正方晶の対称性を持つ結晶構造モデル。右図は立方晶の対称性を持つ結晶構造モデル。この2相がほぼ等比で混在している可能性がある。

次に今回の課題研究で合成された新規酸化物 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ の精密構造解析結果を図19に示す。解析にはSPring-8のビームライン15番の高分解能ゴニオで測定された放射光X線回折パターン（室温）を使用した。解析には2種類の結晶構造モデルを使用した。右図上に一般的な秩序型二重ペロブスカイト構造モデルと右図下に非秩序型二重ペロブスカイト構造モデルを示す。非秩序型二重ペロブスカイト構造は、2種類の元素が乱れてBサイトを占有する、アンチサイト欠陥を多く含むペロブスカイト型構造と説明できる。両者を用いて比較しながら解析を進めた結果、秩序型構造モデルよりも非秩序型構造モデルの方が実測パターンによく適合した。最も端的には、挿入図中の秩序化によって生じると予見された回折ピークがバックグラウンド以下だったことが秩序化の不成立を示している。 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ は CaMnO_3 と CaOsO_3 の中間組成をもつ連続固溶体の一部とも説明できる。

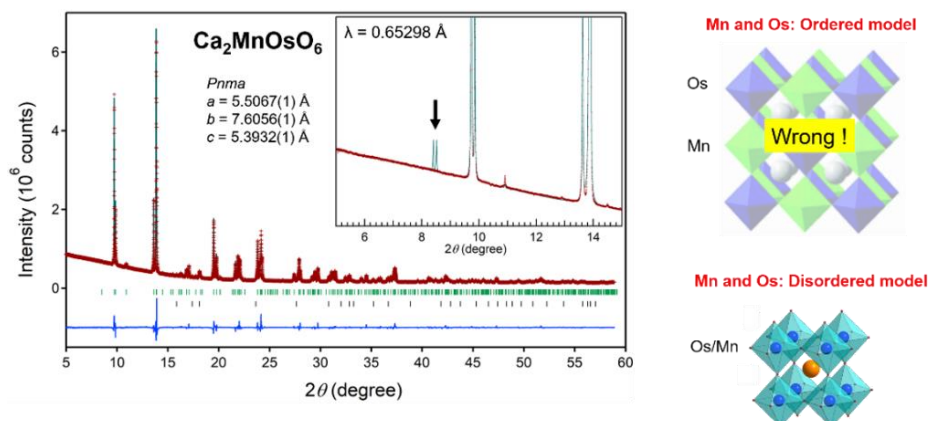


図19 新規酸化物 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ の放射光X線回折パターンと2種類の構造モデル。秩序型（右図上）では挿入図のように実測パターンと整合せず、非秩序型（右図下）と適合した。

図20に既存の斜方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ [25] を高圧処理して得られた1.4%高密度な六方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の結晶構造を示す[26]。本課題で新規に合成された高密度化学相と考えられる。

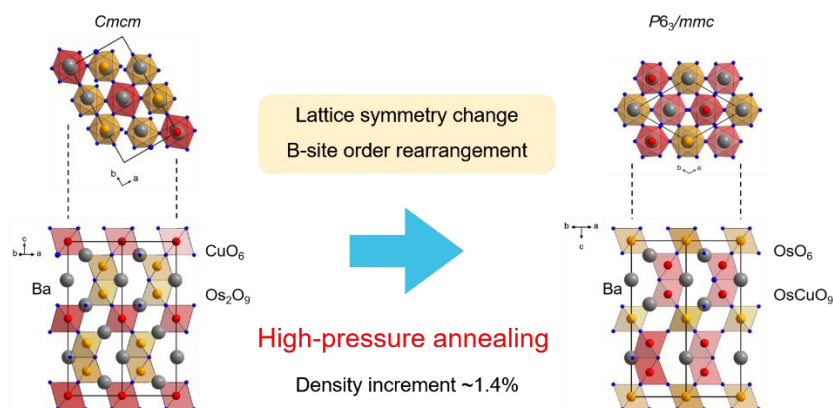


図20 (左) 斜方晶および(右) 六方晶の $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の結晶構造の模式図。c軸に(上) 平行および(下) 垂直方向からみた図。図中の八面体は OsO_6 または CuO_6 を表し、灰色のボールはBa原子を表す。六方晶系 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ は既存の斜方晶系 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ [25] を高圧処理して得られた1.4%高密度な新規化学相。

この六方晶の構造は、通常の固相反応法で合成できる斜方晶の構造からBサイトの磁性イオンの配置が大きく変化した。このため、磁気的な性質に顕著な違いが生じた。磁性の詳細は次項(基礎物性評価)で示す。精密構造解析には磁気秩序の影響を排除するため試料温度を磁気転移温度より高い410 Kに保って実施した。この温度での放射光X線回折パターンの解析は非常に良好だった。図21にその結果を示す。精密化された構造パラメーターは論文中で公表した[26]。

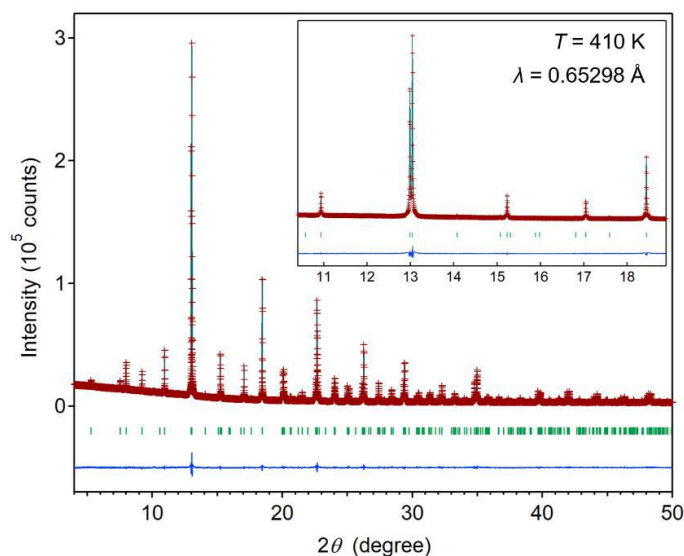


図21 六方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の放射光X線回折パターン。磁気秩序温度より高温(410 K)で測定した。

本課題中で新規に合成した $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ と $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の結晶構造を調査するため、当初は粉末X線回折法を試みたが、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ については十分な精度で解析できなかった。そのため電子線回折法による追加実験を試みたが、依然として十分な精度で解析できなかった。おそらく、X線回折法では精密化が難しい酸素位置に起因する複雑さが原因と推測されたため、実験手法を中性子線回折法に切り替えた。中性子線を用いる実験は英国のラザフォード・アップルトン・ラボラトリーの共同研究者を通して実施した。主に大型単位格子と磁気格子の回折用にデザインされたWish回折計を使用した。図22にそれぞれの試料の回折パターンを示す。

$\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ は比較的困難なく、汎用的な2重ペロブスカイト型構造モデルで精密化できたが、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ については汎用的な構造モデルでは解析が困難だった。そのため、試行錯誤を経て図22に示した大きな単位格子を導入することによってようやく収束を得た。解析結果から描画した結晶構造図を図23に示す。 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ と $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の両者とも共通の単斜晶空間群で特徴付けることができたが、単位格子の大きさが異なっていた。 $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の単位格子では $Z=2$ であるのに対し、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ では $Z=4$ であった。局所構造の周期的な歪みが顕著であったことから、このような大きな単位格子を必要とした。類似する $3d^2$ と $5d^2$ の電子配置を持つ2重ペロブスカイト型酸化物について文献等を調査したが、ほとんどが $Z=2$ の単位格子を持つのに対し、 $Z=4$ の単位格子をもつ類似物質は見当たらなかった。

さらに実験を進めた結果、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の $Z=4$ の単位格子は磁気転移温度の低温側と高温側でほとんど変化しなかったため、この局所構造の歪みと磁気秩序の発達にはほとんど相関がないと思われる。 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の大きな単位格子は、その化学結合や元素サイズなどの化学的な性質を主に反映していると思われる。

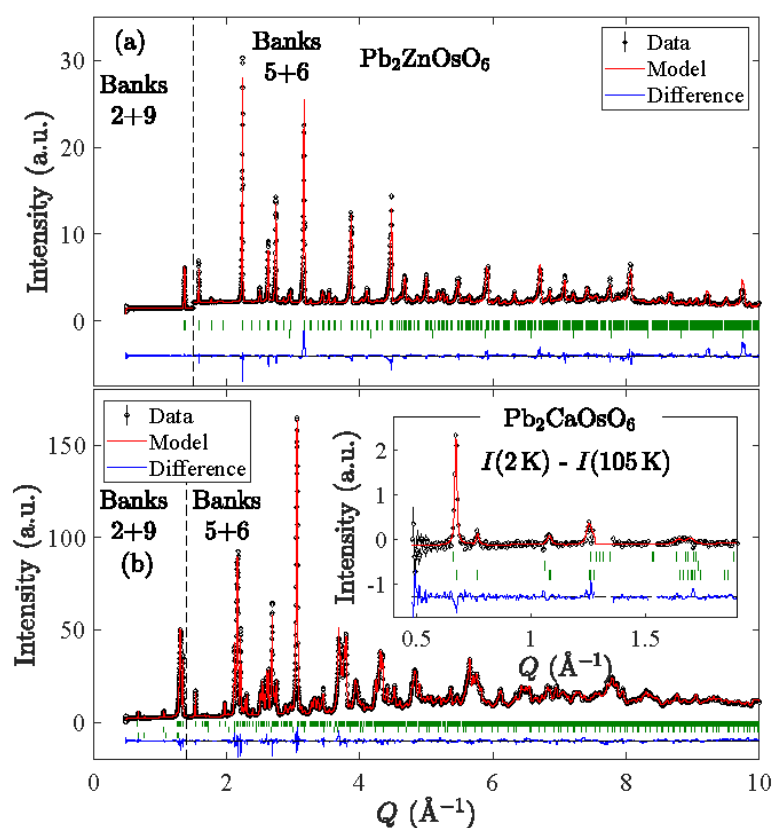


図22 (a) $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ と (b) $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の2 Kでの中性子線回折パターン。(b)の挿入図は、低温データから105 Kのデータを差し引いた磁気散乱を示す。

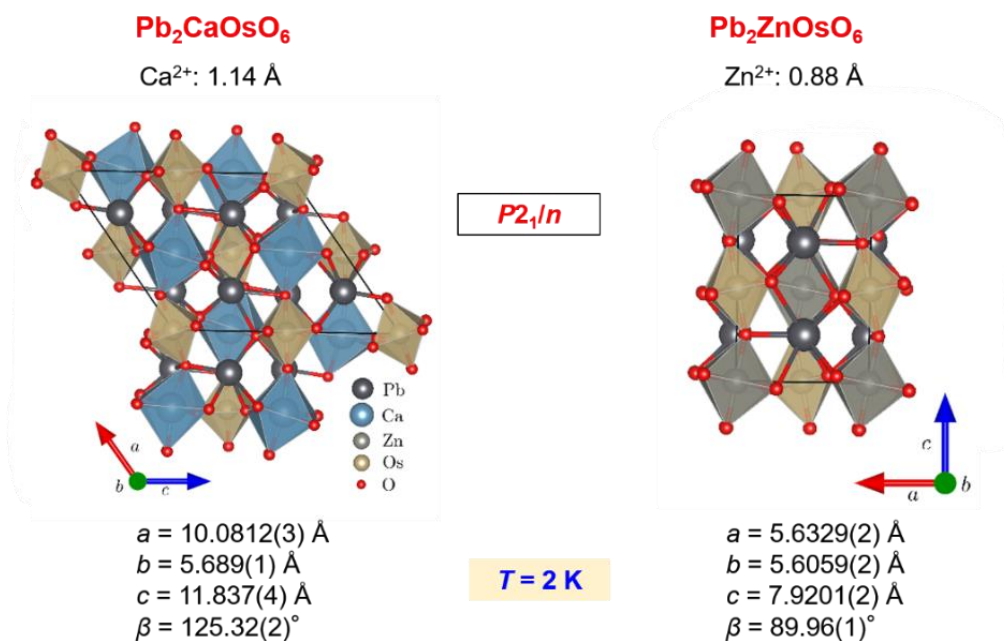


図23 (左) Pb₂CaOsO₆と(右) Pb₂ZnOsO₆の結晶構造モデル

Pb₂CaOsO₆の磁気構造も併せて解析した。Pb₂ZnOsO₆は冷却しても2 Kまで磁気秩序を示さなかったため、解析対象にならなかった。解析結果から描いたPb₂CaOsO₆の磁気構造の模式図を図24に示す。図の明瞭化のため磁性を担うオスミウムイオン、オスミウムを含む酸素八面体、オスミウムの磁気モーメント、および単位格子のみを示した。非直線的な反強磁性構造を特徴とすることが判明した。伝搬ベクトルは(1/2, 0, 1/2)だった。

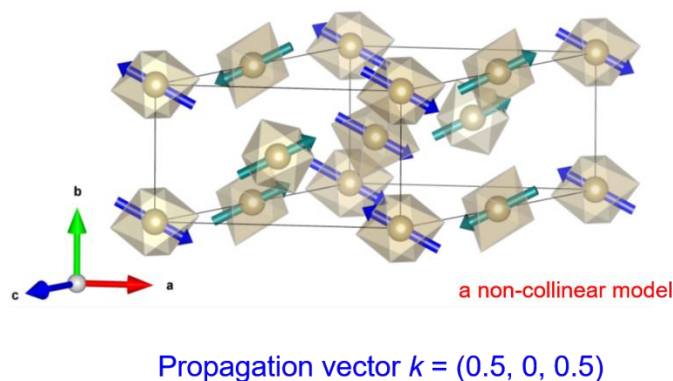


図24 Pb₂CaOsO₆の磁気構造モデル。2色の矢印はOs1とOs2の区分を示す。

Sr₂Cr_{1-x}Ni_xOsO₆ (x = 0, 0.25, 0.5, 1) の粉末XRDパターンを前項、図9に示した。結果はNi固溶体の生成を示した。さらにx = 0.75でも固溶体の合成を試みたが、6 GPaの圧力条件では合成は不首尾だった。おそらく、さらに高い圧力条件を必要とすると思われる。Ni置換による格子系の変化を調べるため、Sr₂Cr_{1-x}Ni_xOsO₆粉末 (x = 0, 0.25, 0.5, 1) を、磁気転移温度の上下の温度で放射光X線回折測定法によって調査した。室温測定はすべてのxについて実施され、750、550、および454 Kでの測定が、それぞれSr₂CrOsO₆ (x = 0)、Sr₂Cr_{0.75}Ni_{0.25}OsO₆ (x = 0.25)、Sr₂Cr_{0.5}Ni_{0.5}OsO₆ (x = 0.5) に対して実施された。磁気転移温度は、それぞれx = 0, 0.25, 0.5, 1で664(1) K, 519(1) K, 351(1) K, 37.7(4) Kだった(次項、基礎物性評価を参照)。リートベルト法で解析したSr₂Cr_{1-x}Ni_xOsO₆の放射光X線回折パターンを図25に示す。同様のパターンの繰り返し表示を避けるため、磁気転移温度の上下の温度のx = 0.5のパターンを代表として示した。解析で得られた構造パラメーターを表4に示す。

Sr₂Cr_{0.5}Ni_{0.5}OsO₆の454 Kでの高温構造は、立方晶モデル(*Fm*-3*m*)ではなく正方晶モデル(*I4*/*m*)

によって特徴付けることができた。予備的な解析では、Cr、Ni、およびOsの2aおよび2bサイトでの占有率は、拘束条件を設定しなくても安定に精密化できたため、2aサイトがほとんどCrとNiによって約1:1の比率で占有され、懸念されたOsによる占有がほとんどないことが示唆された。一方、2bサイトはOsによって完全に占有されていると思われた。最終的な精密化では、2aサイトの占有率に拘束条件を導入したが、完全に秩序化されたNi/CrとOsの配置が示唆された。

$\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$ を454 Kから室温に冷却すると回折ピークの分裂など対称性の低下を示唆する特徴が見られたため、対称性の低い構造モデルを仮定した。他の二重ペロブスカイト型酸化物の結晶構造を考慮して、単斜晶 ($C2/m$, No.12) と三斜晶 ($I1$, No.2) を検討したが、最終的に、単斜晶モデル ($C2/m$) で最適な構造解が得られた。

$\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$ のわずかに歪んだ室温構造 ($C2/m$) をさらに研究するために、同じ粉末を電子線回折法によって調査した。しかし、電子線回折パターンの観察では正方晶モデル ($I4/m$) とよく一致した。さらに、室温と454 Kの間での加熱および冷却による追加のスポットの出現および消失は観測されず、構造転移が発生しないことが示唆された。さらにラマン分光法でも調査したが、強度の低下などの磁気転移 ($T_c = 351 \text{ K}$) の兆候は明瞭だったが、構造転移を示唆する変化は認められなかった。各データ間の解析結果の不一致については、さらに調査を進める必要がある [28]。

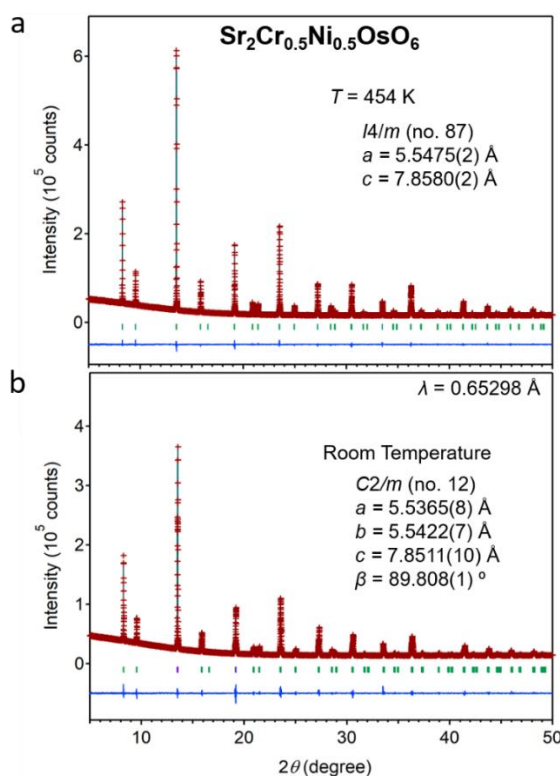


図25 磁気転移温度351Kの上下で測定された $\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$ の粉末放射光X線回折パターン ($\lambda = 0.65298 \text{ \AA}$) ; (a) 454 Kおよび (b) 室温。

表 4 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-z}\text{Ni}_z\text{OsO}_6$ の放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析で得られた結晶構造パラメーター。

	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 1$
$T_C, T_N(\text{K})(=\Theta_W)$	664(1)	519(1)	351(1)	37.7(4)
Sample temp. (K)	750	550	454	R.T.
Space group	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$I4/m$	$I4/m$
a (Å)	7.84460(5)	7.84115(3)	5.5475(2)	5.5320(2)
c (Å)			7.8580(2)	7.9204(3)
$d_{\text{cal}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	7.149	7.185	7.138	7.127
R_{wp} (%)	1.942	1.785	1.808	2.376
R_p (%)	1.335	1.218	1.222	1.480
R_B (%)	0.831	0.730	0.906	0.908
R_F (%)	0.430	0.348	0.424	0.426
Z	4	4	2	2
$B\text{-O1}$ (Å)	$1.995(3) \times 6$	$2.0128(16) \times 6$	$2.075(6) \times 2$	$2.060(6) \times 2$
$B\text{-O2}$ (Å)			$2.046(6) \times 4$	$2.053(5) \times 4$
Os-O1 (Å)	$1.927(3) \times 6$	$1.9078(16) \times 6$	$1.854(6) \times 2$	$1.900(6) \times 2$
Os-O2 (Å)			$1.890(6) \times 4$	$1.899(5) \times 4$
$B\text{-O1-Os}$ (deg)	180.0	180.0	180.0	180.0
$B\text{-O2-Os}$ (deg)			170.4(4)	163.5(3)
Average (deg)	180.0	180.0	175.2(4)	171.8(3)
		BVS		
Sr	2.04	2.04	2.04	2.18
Cr/Ni	2.89 (Cr)			2.03 (Ni)
Os	5.11	5.39/5.94	5.39/5.94	6.07

【4】 Mn_3Sn の関連物質・周辺物質

Mn_3Sn の関連物質・周辺物質の探索を目的として Mn_3X の X に相当する元素の種類を変化させながら探索的合成実験を進めた。これまでに、 Mn_3Sn と同型構造の Mn_3Sb の合成に成功した。この六方晶 Mn_3Sb はこれまでに合成例がなく、精密化された結晶構造パラメーターが未知なため、放射光 X 線回折法を用いて精密化することを検討したが、実験日程の都合のため、この成果報告書を準備する時点で未実施である。このため、本課題研究終了後も継続して実験を進め、学術論文等を通して公表する。

図26に六方晶 Mn_3X の一般化された結晶構造モデルを示す。既存の六方晶 Mn_3X の結晶構造を参考にした。Mn 原子は3角形を基本に配置され、磁気的な秩序化はこの結合を通して発達すると思われる。図中では ab 面内の Mn-Mn 結合を強調したが、その結合距離は他の周囲の Mn との結合距離と大きく異ならない。構造モデルから推測すると層状的な磁性は弱いと思われる。

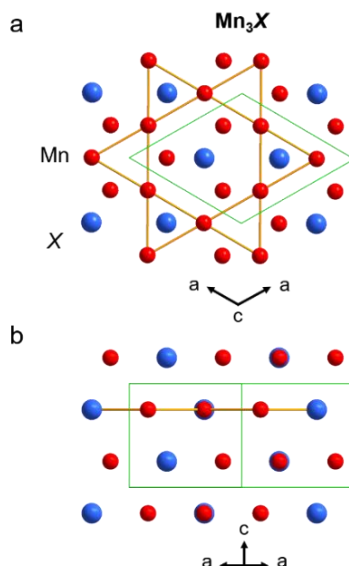


図26 六方晶 Mn_3X の結晶構造モデル；(a) c 軸と並行、および (b) c 軸と垂直方向から眺めた模式図。緑の実線が単位格子を示す。

実験室系X線装置で実施した予備的な解析で得られた格子定数を近接する同型構造 Mn_3X の格子定数（他の研究グループによる報告）と比較した（図27）。パラメータを整理する際にイオン半径でなく、原子半径を用いたが、孤立SbとSnの原子半径がほぼ同じであるため、図のプロットのようにデータ点が近接した。だが、 Mn_3Sb の格子定数と単位格子体積はこれらの同型構造 Mn_3X の中で最も大きい。このプロット点の傾向から、おそらく Mn_3X 格子中の実効的なSb原子半径はSn原子半径より大きいと推測される。このことは Mn_3Sb の結晶構造の不安定性と密接に関係していると思われる。六方晶 Mn_3Sb は大気圧下 $100^\circ C$ 程度の過熱で分解した。

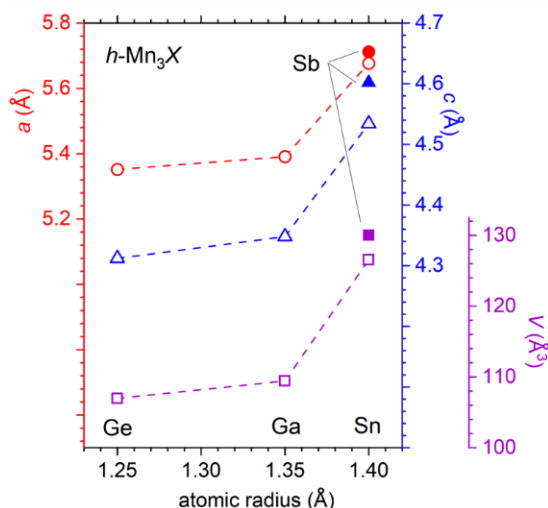


図27 六方晶 Mn_3X の格子定数と単位格子体積の原子半径依存性。

[5] 酸化物磁性体、それらの周辺・関連物質

本課題研究で合成した試料から良質試料を選択し、X線と中性子線回折法による結晶構造と磁気構造の精密化を実施した。得られた結果を根拠に、磁気センサに向けた磁性やトポロジカル性の検証を進めた。また偶発的に合成された新規物質の結晶構造と磁気構造を調査した。

図28にフラックス法で育成したガーネット型構造をもつ $Ce_2CaMg_2Ge_3O_{12}$ の結晶構造を示す。結晶構造の精密化には単結晶X線回折法と放射光X線回折法を用いたが、解析結果に有意な差異は認められなかった [35]。

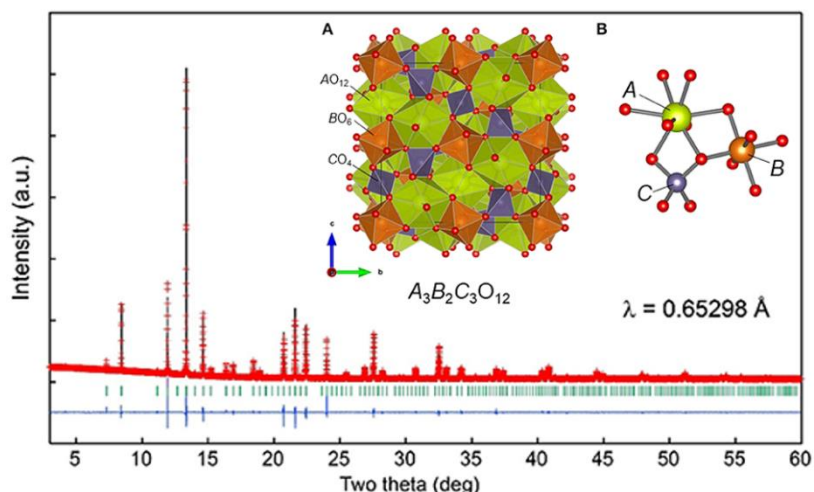


図28 $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の粉末放射光X線回折パターン ($\lambda = 0.65298\text{\AA}$) ; (A) ガーネット化合物 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造と (B) 金属イオン周辺の局所配位。 $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ のCe/Ca、Mg、およびGe元素がそれぞれA、B、およびCサイトを占める [35]。

マンガンを含む四重ペロブスカイト型構造を特徴とする酸化物について、特に磁性に着目して合成実験を進めた。これまでに多数の新規組成を持つマンガン酸化物が合成された。前述の表3にそれらの一覧を示したが、物質数が多いため、ここでは代表的な精密構造解析の結果についてのみ示す。他の精密構造解析の詳細についてはすでに論文発表済である (表3の文献参照)。

本課題の推進過程で新規に合成された四重ペロブスカイト型マンガン酸化物 TmMn_3O_6 の結晶構造と磁気構造を精密化した結果について紹介する。図29に低温で測定した粉末中性子回折パターンとその解析結果、また図30に磁気ピークの精密化によって明らかになった磁気構造のモデルを示す。精密化された各磁性元素の磁気モーメントを表5に示す。

当該物質の解析に際して、既存の類似物質 DyMn_3O_6 の結晶構造を参照に用いた。 DyMn_3O_6 の $Pm\bar{m}n$ 結晶構造モデルを85 Kの粉末中性子回折パターンに適用した。解析の初期段階では、すべての原子サイトの占有率を1に設定したが、信頼度の高い解析結果を得ることができた ($R = 3.32\%$ 、 $wR = 2.68\%$ 、および $R_{\text{Bragg}} = 4.57\%$)。最終的な解析過程でTmサイトの約15%がMnで置換されていることが判明したが、正確な化学組成はほぼ定比に近い $\text{Tm}_{0.85}\text{Mn}_{3.15}\text{O}_6$ であった。精密化された結晶構造パラメーターは公開論文中に示した [50]。

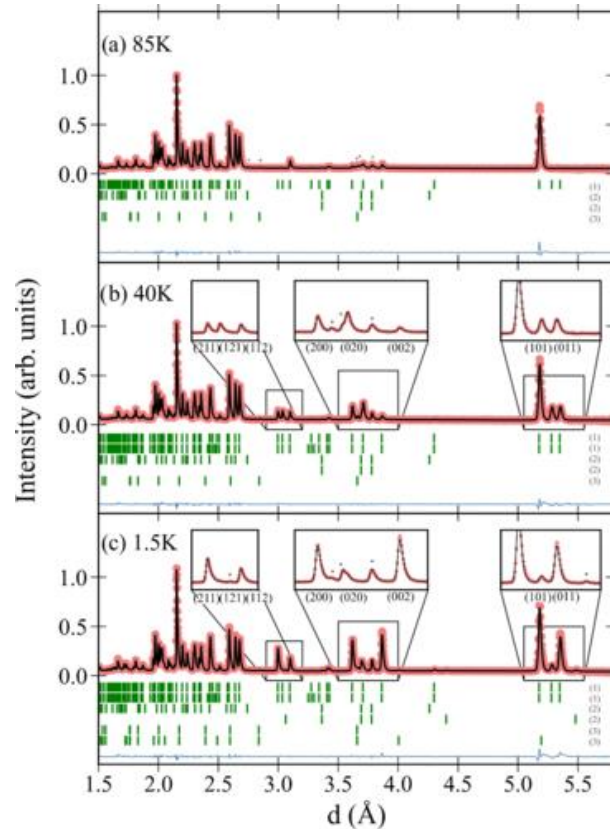


図29 WISHで測定した TmMn_3O_6 の粉末中性子回折データ；(a) 85 K、(b) 40 K、および(c) 1.5 Kの温度で精密化した。緑のチェックマークは、上から下に、 TmMn_3O_6 、 TmMnO_3 （不純物）、 MnCO_3 （不純物）のピーク位置を示す。

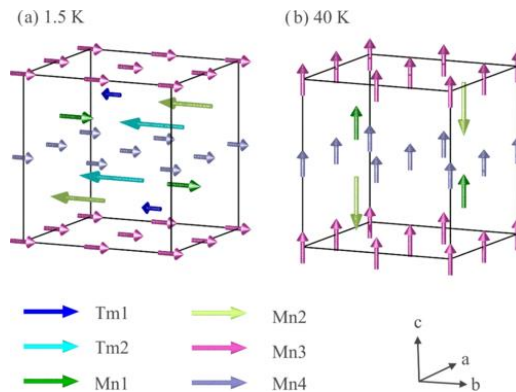


図30 TmMn_3O_6 の磁気構造モデル；(a) 1.5 K、および(b) 40K。結晶学的単位格子は黒の実線で示した。

表5 TmMn_3O_6 の1.5Kと40Kで精密化された磁気モーメント

Atom	1.5 K $m y$ (μB)	40 K $m z$ (μB)
Tm1	-0.77(2)	0
Tm2	-3.70(3)	0
Mn1	2.003(9)	1.957(9)
Mn2	-3.17(1)	-3.10(1)
Mn3	1.91(1)	1.89(1)
Mn4	1.59(1)	1.58(1)

ここで $TmMn_3O_6$ を含む RMn_3O_6 の結晶構造を概観する。この構造は、空間群 $Pm\bar{m}n$ で指定される斜方晶の対称性を持ち、大きな $a+a+c$ -傾斜パターン（Glazer表記）を持ち、B-O-B結合角が約 135° から 150° であり、半分のAサイトが R^{3+} で占められ、4分の1のAサイトがMn1とラベル付けされた Mn^{3+} で占められ、残りの4分の1がMn2とラベル付けされた Mn^{2+} で占められている三重のAサイト秩序を特徴とする。

Rイオンは、R1およびR2とラベル付けられた2つの非等価な10配位サイトを占め（図31b）、c軸に沿ってカラムを形成している。MnのA'サイトとA''サイトは、図31aに示すように、正方形の平面酸素配位と四面体酸素配位の間で交互にc軸に沿って鎖を形成している。Mn1イオンとMn2イオンの配位環境の違いにより、それぞれ+3と+2の酸化状態が安定になる。さらに、正方形の平面配位と四面体配位が交互に形成されると、マンガンA'サイトとA''サイト間の最近接超交換相互作用の経路が排除され、A-A交換相互作用が抑制される。Bサイトは、+3および+3.5酸化状態のMnの交互の層によって等しく占有されている。これらはそれぞれMn3およびMn4と表記される。

等電荷層は、図31dに示すようにc軸に沿って積み重ねられ、半分占有されたMn3 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道がすべてc軸にほぼ平行に整列する特異な電子軌道秩序が認められる。これららの軌道は協調的なヤーン・テラー効果によって媒介されていると思われる。

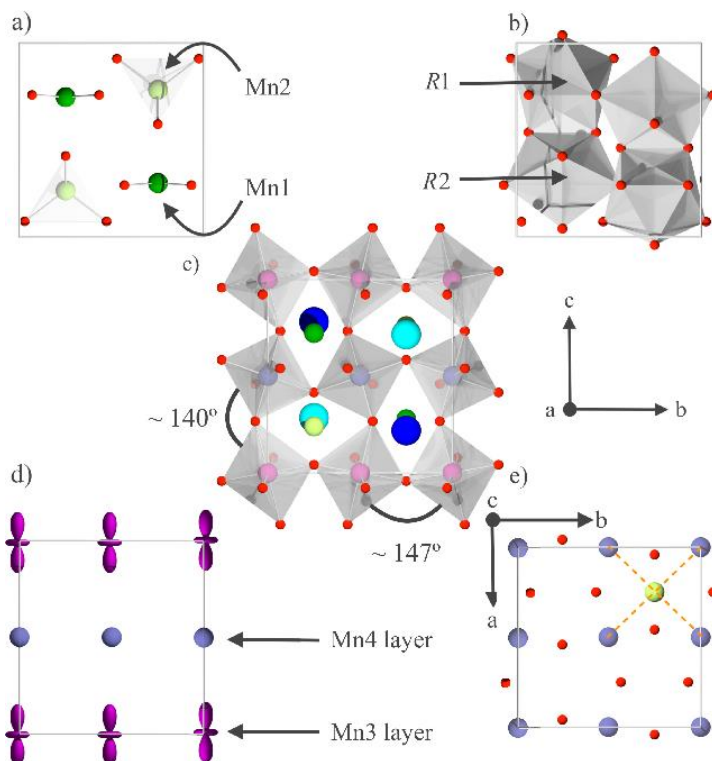


図31 $Pm\bar{m}n$ 空間群の RMn_3O_6 の結晶構造。(a-d) a軸から見た結晶構造の投影。a) それぞれ正方晶平面および四面体酸素配位のMn1 (A') およびMn2 (A'') サイト。b) 10配位のRサイト。c) $a+a+c$ -傾斜パターンを示すために描かれた MnO_6 八面体と単位格子。d) 占有された $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が紫色で描かれたMn3およびMn4イオン(Bサイト)。e) Mn4イオンの平面と単一のMn2サイトを示すc軸から見た結晶構造の投影。オレンジ色の破線は、Mn2サイトの $mm2$ 対称性と同等のA-B交換相互作用を示す。

③ 基礎物性評価

合成したバルク体のホール効果、比熱、磁化率等の測定を行い、試料の磁気特性や電子輸送特性等を評価した。

【1】 AT_4X_{12} (A = アルカリ土類元素,他、T = Ru,Os,他、X = As,P,他)

$Gd_3Os_4Al_{12}$ の結晶育成、精密構造解析はほぼ終了したが、基礎物性評価は進行中であるため、

すべての実験が終了次第、学会発表や論文発表を通して公表する。

【2】LnMnBi₂とLnMnSb₂ (Ln = アルカリ土類、希土類元素他)

最初に、本課題で合成したSmMnSb₂の磁化率の温度変化について調査した。図32にSmMnSb₂の磁化率の温度依存性と磁場依存性を示す。外部磁場を70 kOeで測定した結果を図32下部パネルに示す。低温側で小さな熱履歴が認められた以外に磁気転移を示唆する明瞭な変化は観測されなかった。室温近傍の310 Kで折れ曲がり観測されたため、他の類似物質の磁性と比較した結果、おそらく、Mnの磁気モーメントがこの温度で反強磁性的に秩序化したと思われる。既存のLnMnBi₂とLnMnSb₂のMnの磁気モーメントはLnの種類に依存せず、270 Kから310 Kのほぼ一定の温度範囲内で秩序化したことが報告された[4-6]。

次に外部磁場を10 kOeに弱めて測定した結果を図32上部パネルに示す。低温で観測された熱履歴領域が拡大して100 K付近から現れた。おそらく、Smの磁気モーメントの秩序化に関係していると推測されるが、正確な磁性についてはさらに調査を必要とする。なお、類似物質のEuMnSb₂ではEuとMnの磁気モーメントのそれぞれの磁気格子の秩序化温度は21(1) Kと350(2) Kであった[4-6]。

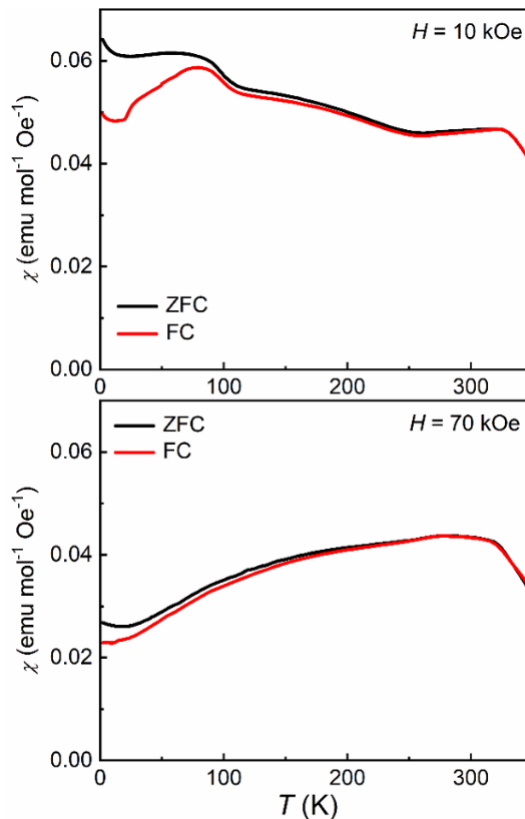


図32 新物質SmMnSb₂の多結晶体の磁化率の温度および磁場依存性。

図33に等温磁化過程の測定結果を示す。図中の挿入図は原点近傍の拡大である。外部磁場±10 kOeの範囲で特徴的な磁気履歴を伴うステップが広い温度範囲で観測された。だが対応する磁化の大きさは0.1 μB/f.u.程度であり、Smの4f電子とMnの3d電子の磁気モーメントの大きさと比較するとかなり小さい。そのため、不純物の寄与も含めて注意深く検討する必要があるが、不純物寄与の可能性を考慮しても、類似化合物AMnSb₂で観測された反強磁性と大きく異ならない磁性をSmMnSb₂が示していると思われる。

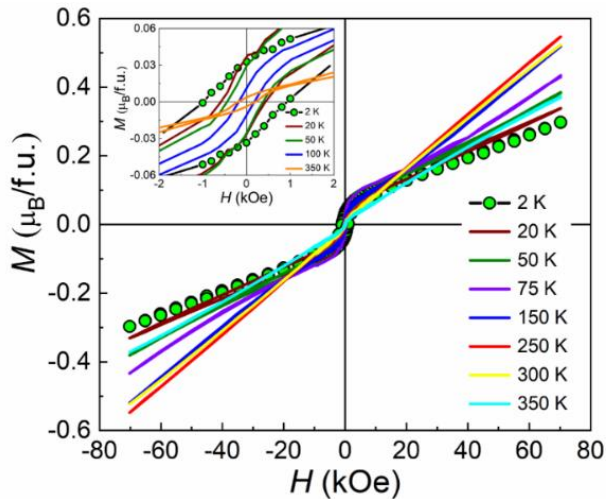


図33 新物質SmMnSb₂の等温磁化曲線の測定温度依存性。挿入図は原点近傍の拡大。

SmMnSb₂の電気抵抗率の測定結果を図34に示す。ゼロ磁場中（図34上部パネル）と70 kOeの磁場中（図34下部パネル）で測定した。測定には焼結体を使用したため、粒径などの影響を強く受けていると思われるが、全般として金属的な温度依存性を示し、電導性セラミックスの示す振舞いと定性的に合致する。正確な評価には単結晶を使用する必要があるが、室温の電気抵抗率は $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と低く、SmMnSb₂は金属的な電気伝導性を低温2 Kまで保持していると思われる。また電気抵抗率の磁場依存性は小さく、磁気転移との相関は明瞭でなかった。

図35に磁気抵抗（MR）を各温度で測定した結果を示す。磁気抵抗は低温側で最大6%程度の正の変化を示したが、50 Kを超える高温では2%程度の負の変化を示した。類似物質で観測された大きな磁気抵抗は低温でも観測されなかった。

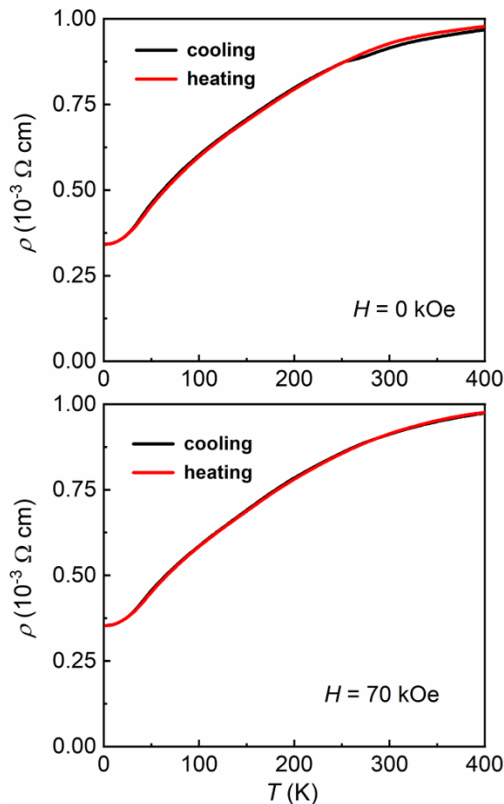


図34 新物質SmMnSb₂の電気抵抗率 ρ の温度依存性と磁場依存性。

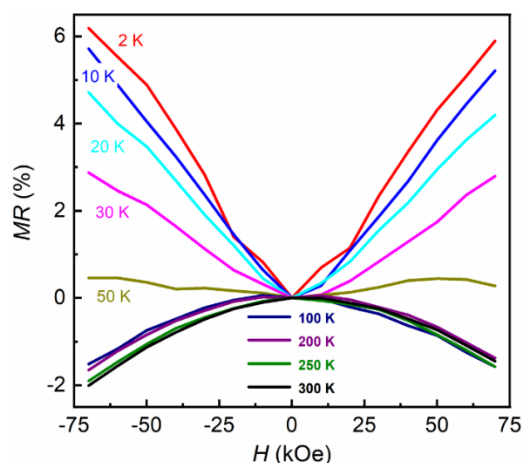


図35 新物質SmMnSb₂の磁気抵抗の磁場依存性と温度依存性。

図36に新物質SmMnSb₂の低温比熱を示す。18 K以下の温度で磁場中（90 kOe）とゼロ磁場中で測定した結果を C/T の T^2 曲線に整理した。低温の極限に向けて立ち上がりが見られたが、その起源については様々な可能性が考えられるため、解明するためにはさらに研究を深める必要がある。比較的直線で近似できる温度範囲のデータ点をデバイの近似モデルを用いて解析した。電子比熱係数は $9(2) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。また、デバイ温度は $205.2(6) \text{ K}$ であった。これらの測定結果をさらに検討するためには、第一原理計算による理論値と比較検討する必要があるため、現在共同研究を進めている。

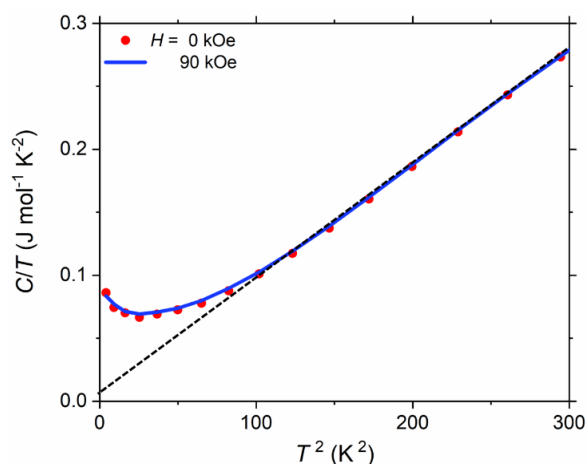


図36 90 kOeの磁場を印加した場合と印加しなかった場合の新物質SmMnSb₂の低温比熱 ($2 < T < 17.3 \text{ K}$)。デバイの近似モデルによる格子系と電子系の寄与を点線で示した。

【3】5d電子系酸化物

Sr₃OsO₆の超薄膜が700°Cを超える記録的に高い温度で強磁性に転移することが報告された[23]。我々が合成した同じ物質のバルク体の磁化測定を同様に実施したが、強磁性は観測されなかった。むしろ反強磁性的な特性を示唆する結果が得られた。図37にバルク体の磁化率の温度変化と等温磁化の磁場依存性の測定結果を示す。比較のために薄膜試料の結果を文献[23]からコピーして示した。同じ物質のバルク体と超薄膜とで磁気的性質が大きく異なっており、その原因を探るため、さらに分析を進めた。だが物質の化学組成や結晶構造に有意な差が認められず、磁性に違いが生じる原因を特定できなかった。おそらく、基板上にエピタキシャル成長する際の特異な界面状態が強磁性の発現に重要な役割を果たしたと思われる。高い転移温度を持つため、この酸化物薄膜は磁気センサを含む新規デバイスの開発に有用と思われるが、発現機構の解明にはさらなる研究を必要とする。

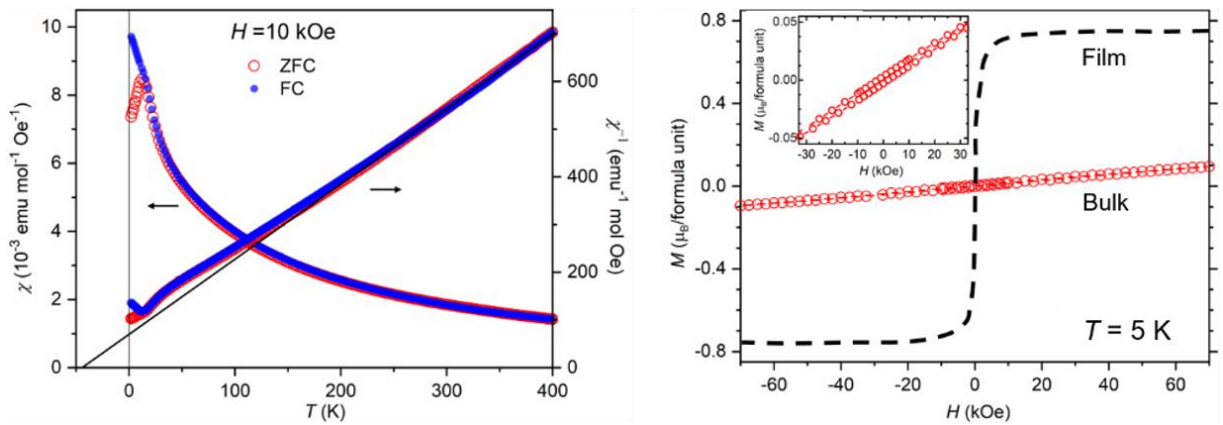


図37 新規酸化物 Sr_3OsO_6 の磁化率と等温磁化の測定結果。右図黒破線は、比較のために薄膜試料のデータを文献[23]からコピーした。

$\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ は共存する2種類の磁性元素を持つため、一般的なバルク磁化率の測定では両元素の寄与が重複して現れる。このため詳細な基礎物性の評価が難しかった。本課題では、それらの分離を目的としてMnとOsのそれぞれのX線磁気円二色性を測定した。図38に測定結果を示す。ここではデータ解析の詳細を割愛するが、Mnの磁気モーメントとOsの磁気モーメントは反強磁性的に結合して、さらにOsの磁気モーメントの大きさが理論値より顕著に小さいことが判明した。さらに検証を必要とするが、2種類の磁性元素の結晶構造内での配列に関する乱れがバルク磁性に大きな影響を与えていると推測される。

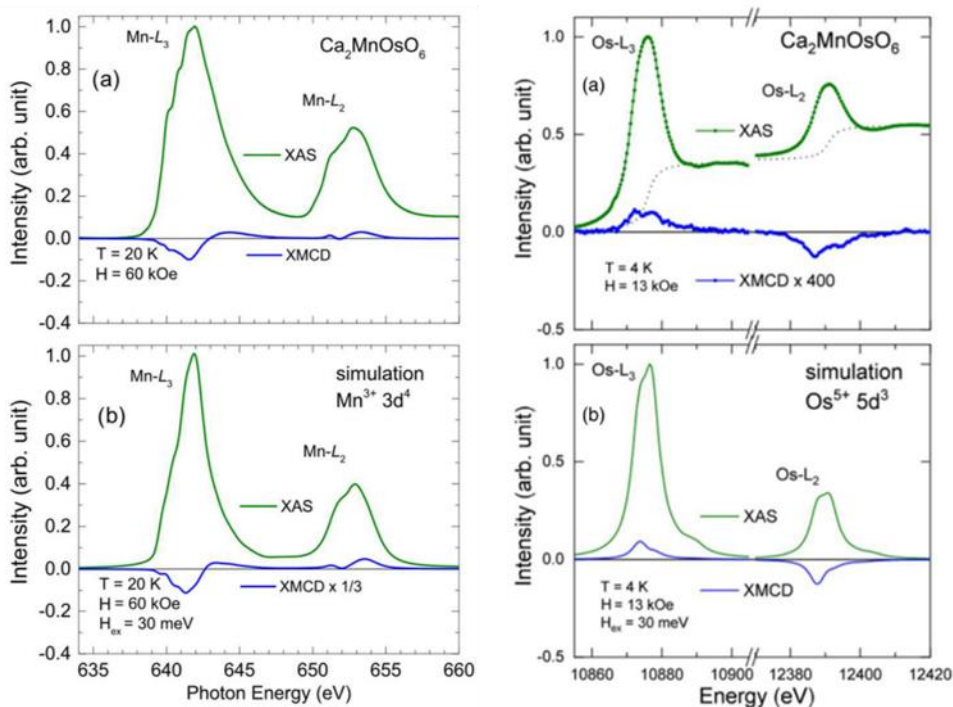


図38 新規酸化物 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ のMnとOsのX線磁気円二色性の測定結果。左図がMnのスペクトルと数値計算結果を示し、右図がOsのスペクトルと数値計算結果を示す。

合成した良質試料（主に焼結体）を対象に、磁化率や電気抵抗率や比熱（図39）の測定を通して基礎物性を調査した。トポロジカル性の正確な評価には良質単結晶が必要と思われるため、焼結体から得られた結果を合成実験にフィードバックして、結晶育成条件の最適化を進めている。

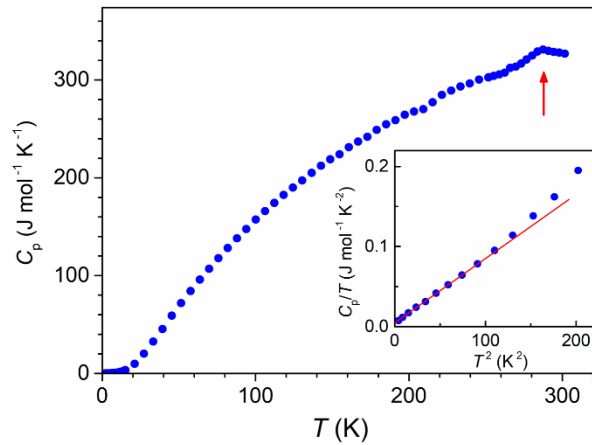


図39 新規オスミウム酸化物 $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$ の比熱の測定結果。矢印は磁気転移温度を示す。挿入図は低温部分の再プロット。

通常斜方晶で存在する三重ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の新しい多形が、6GPaおよび 1100°C の高圧高温条件で合成された。この $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ は $a = 5.75178(1)\text{ \AA}$ および $c = 14.1832(1)\text{ \AA}$ の六方晶の構造 ($P6_3/mmc$) を持ち、通常合成される斜方晶相より密度が1.36%増加した。この $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ は6Hペロブスカイト型構造を持ち、Cu原子とOs原子の分布が斜方晶相の場合から劇的に変化した。

六方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ は、290 Kでフェリ磁性転移を示す (図40)。斜方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の47Kの反強磁性転移温度と比較すると大きく向上している。転移温度の向上は、強い反強磁性のOs-O-Os結合と中程度の反強磁性のOs-O-Cu結合が原因である可能性が高い。どちらの結合角も約 180° だ。290 Kのフェリ磁性転移温度は、三重ペロブスカイト型オスミウム酸化物で報告されている中で最も高い。また、5Kでの保磁力は70kOeを超えており、磁性酸化物の中でも注目に値する (図41)。

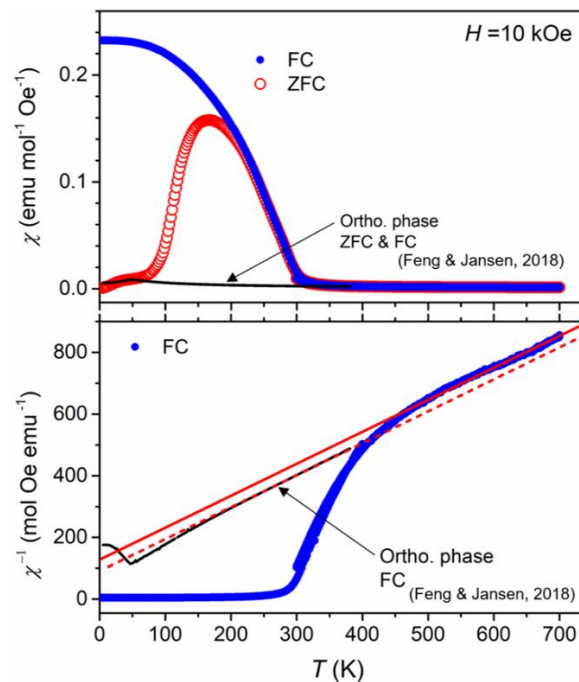


図40 (a) 六方晶および斜方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ のZFC-およびFC-磁化率の温度依存性。斜方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ のデータは、FengとJansenによるレポートからの採録[25]。(b) キュリーワイス法による解析。

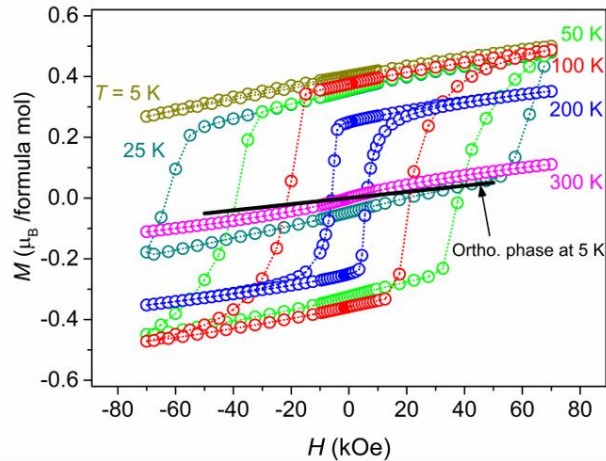


図41 各温度で測定した六方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の等温磁化。黒線で示した斜方晶 $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$ の曲線は、FengとJansenによるレポートからの採録[25]。

高圧下で合成した2つの新しい二重ペロブスカイト型酸化物 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ と $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の磁氣的性質を調査した。 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ を 80 K 以下に冷却すると反強磁性秩序が発達するだけでなく、同時に金属状態から絶縁体状態に転移することが判明した (図42)。一方、 $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ は 2 K まで常磁性金属状態を保った。異なる物性を示す2つの類似化合物の主な相違点は、前項で示した結晶構造に見られる。

$\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ の Os 原子は、反強磁性的交換相互作用が強い面心立方格子に配置され、この格子に固有の幾何学的フラストレーションのため最低温度まで磁気秩序の形成が妨げられていると思われる。対照的に、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の結晶格子は、少なくとも 500 K まで大きく歪み、この歪みが磁気フラストレーションを緩和して、磁気秩序の発生を促進していると思われる。これらの結果は、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の金属絶縁体転移がスピン駆動であり、スレーター転移の実例である可能性を示唆している。

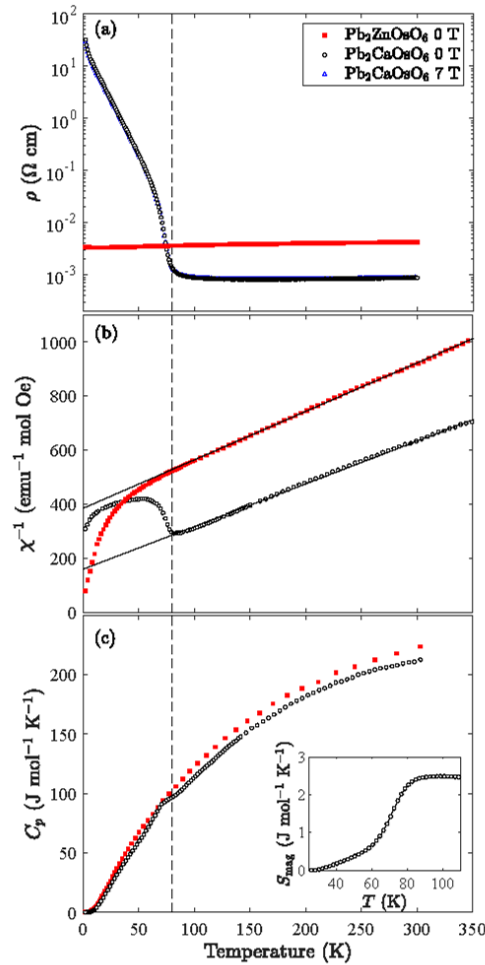


図42 (a) $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ および $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ 焼結体の電気抵抗率の温度変化。 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ は80 Kで絶縁状態に転移するが、 $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ は2 Kまで金属状態を保った。 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の抵抗率曲線は、7 Tの外部磁場の影響をほとんど受けなかった。(b) 高温で現れたキュリーワイスの法則に従う磁化率の温度変化。80 Kで $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ に異常があり、ほぼ同じ温度で $\text{Pb}_2\text{ZnOsO}_6$ はキュリーワイスの法則から逸脱し始めた。(c) $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の約80 Kで異常を示す熱容量測定結果。挿入図は、熱容量の格子寄与を多項式近似によって差し引いた磁気エントロピーの温度変化。

$\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の電子系の基底状態を共鳴非弾性X線散乱法 (RIXS) で調査した。図43 (a) は、緩和したエネルギー分解能で測定したRIXSマップを示している。図中のI~IVとラベルを付けた4つの特徴的な領域が観測され、それぞれがわずかに異なるエネルギーで共振した。八面体配位のOsを持つ他の酸化物の結果を参照した結果、これらは次の性質を反映していると思われる。Iは1 eV未満のため、 t_{2g} 内励起に相当し、約4および7eVのIIおよびIIIは t_{2g} から e_g への遷移に対応すると思われる。IVは電荷移動励起に対応する。図43 (b) は、入射エネルギー $E_i = 10.876$ keVのカットスルーを示していて、4つの幅広い特徴を明瞭に示している。10 $D_q = 4$ eV (励起II) による t_{2g} および e_g レベルの分割は、他のOs酸化物の場合と類似している[27]。

図43 (c) に、 $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の t_{2g} 内励起をさらに調査するために、 $E_i = 10.872$ keVで測定した高解像度RIXSデータを示す。高分解能の設定でも、0.7eVを中心とする単一の広いピークのみが観察された。明確なピークがないため、スペクトルをさらに分析することは困難だが、エネルギー分解能をはるかに超えるピーク幅は、 NaOsO_3 に見られるような5d電子の伝導性を示している。

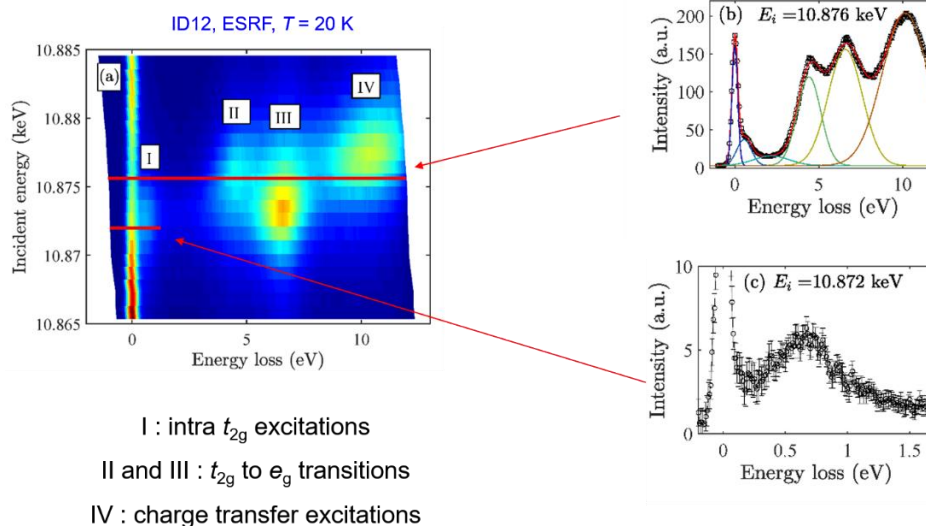


図43 温度一定 (20 K) で測定した $\text{Pb}_2\text{CaOsO}_6$ の $Q(2.5, 7, 0)$ での共鳴非弾性X線散乱; (a) は、4つの異なる励起の分布を示している。(b) $E_i = 10.876$ keVでのスキャン結果。(c) t_{2g} 内の励起に関する $E_i = 10.872$ keVでの高解像度スキャン。

$3d^3-5d^3$ の電子配置を持つ二重ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ は、ハーフメタル状態に近接した、非常に高い T_C を持つフェリ磁性体 (~ 725 K) として注目されてきた。スピントロニクス分野への応用を背景として、過去20年間にわたって多くの理論的および実験的な元素置換研究が実施された。本課題では、 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ の新しい固溶体を高圧高温条件下で初めて合成し、その磁気的性質を調査した。 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{OsO}_6$ は $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ の6倍強の磁化 (5 Kで約 $1.2 \mu_B/\text{組成式}$) を示し (図44)、室温でも増強された磁化を示した (図45)。

$\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ の磁性の詳細を研究するためにX線吸収分光法を実施した。その結果、実効的な電子配置は $\text{Sr}_2(\text{Cr}^{3+2/3}\text{Cr}^{6+1/3})_{0.5}\text{Ni}^{2+0.5}\text{Os}^{5+}\text{O}_6$ であると明らかとなり、Osの原子価状態がホスト状態から変化しないことが判明した[Os $^{5+}(5d^3)$]。代わりに、非磁性のCr $^{6+}(3d^0)$ が、Cr $^{3+}(3d^3)$ の共存として生成したことが判明した。X線磁気円二色性測定では、OsがCrに反強磁性的に結合し、Niと強磁性的に結合していることが示された[28]。反強磁性Crを強磁性Niに置き換えることで、このフェリ磁性の正味の磁化が増加したと思われる。Cr $^{3+}-O-\text{Os}^{5+}$ の強力な反強磁性超交換相互作用が、このNi置換系列の堅牢な高 T_C フェリ磁性を説明すると考えている。

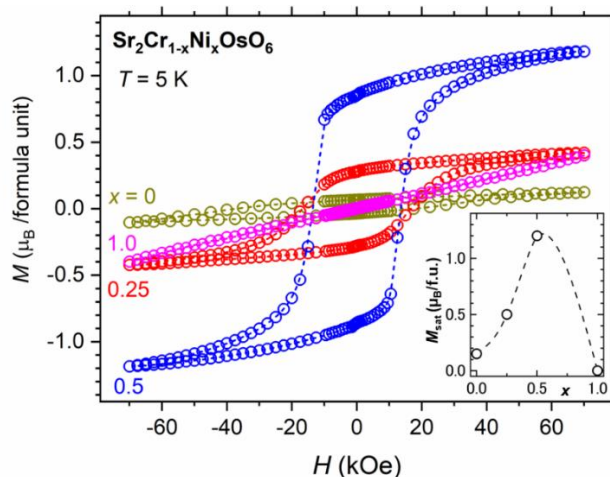


図44 $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) の5 Kでの等温磁化曲線、および (挿入図) 曲線から推定された飽和磁化。

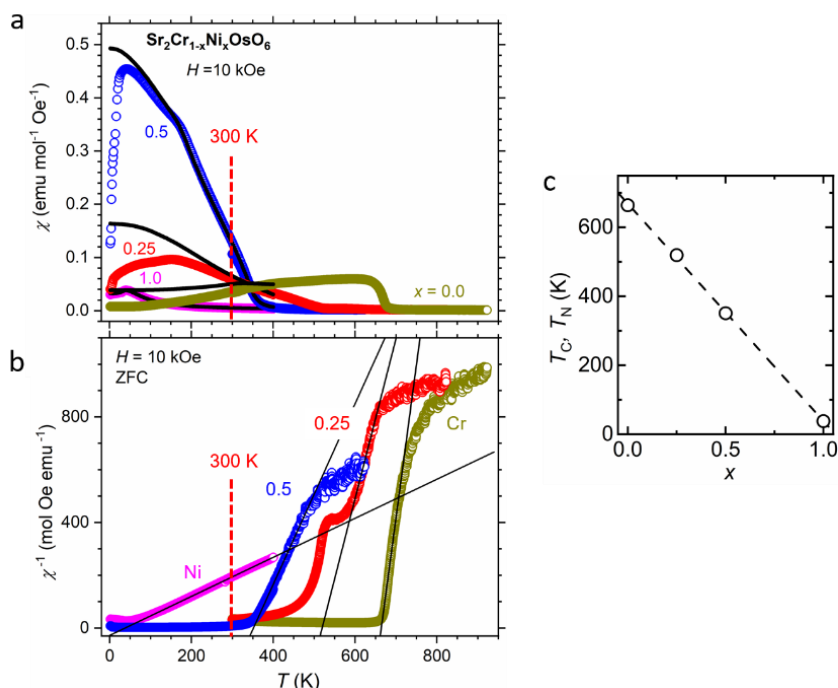


図45 (a) $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{OsO}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) のZFC (白丸) およびFC (黒丸) の条件で測定した磁化率 ($H = 10$ kOe) の温度依存性。(b) 同じデータの再プロット。実線は、各曲線の線形回帰分析の結果を示す。(c) 磁気転移温度のx依存性。

【4】 Mn_3Sn の関連物質・周辺物質

本課題で新規に合成した六方晶 Mn_3Sb の測定結果を図46-48に示す。それぞれ、対応する立方晶 Mn_3Sb の測定結果と合わせて示した。本課題で定めた最終目標の一つが「新規なトポロジカル磁性体を1単位以上合成する。このトポロジカル磁性体においては、例えば $3\mu\Omega\text{cm}$ (室温)以上の異常ホール効果や100%(室温)を超える磁気抵抗効果など、顕著な室温電磁応答の発現を想定する。」であったため、この六方晶 Mn_3Sb が新規なトポロジカル磁性体に該当するかどうかについて調査を進めた。だが、六方晶 Mn_3Sb はこれまでに合成例がない新物質と思われるが、この物質がトポロジカル磁性体かどうかについては注意深く検討する必要がある、明確に判定するには至らなかった。本課題では、判断に必要な磁化率、電気抵抗率、ホール係数などの基礎物性を測定した。その結果を報告する。

図46に磁化率と電気抵抗率の測定結果を示す。測定は焼結体試料を用いて実施した。なお、参照とした立方晶 Mn_3Sb については、2003年に初合成が報告され、ここでの測定結果は先行研究の結果とほぼ合致した。六方晶 Mn_3Sb の磁化率は立方晶 Mn_3Sb の磁化率より全温度域で小さく、弱強磁性的とされる立方晶 Mn_3Sb と異なり、より反強磁性的特徴が強まったと思われる。おそらく、不完全な磁気モーメントの打ち消し合いが解消され、より正確に打ち消し合っていると思われる。

一方、電気抵抗率は全温度域で立方晶 Mn_3Sb の電気抵抗率より1桁程度高く、粒界の影響や不純物の影響を注意深く検証する必要があるが、それでも室温値で $2 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 程度とかなり低く、物質固有の本質的な金属電導性を反映していると思われる。

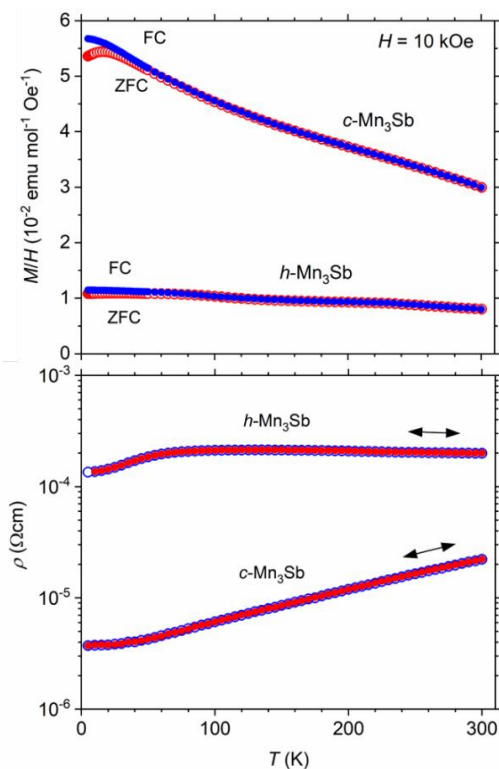


図46 本課題で新規に合成された六方晶 Mn_3Sb の磁化率（上図）と電気抵抗率（下図）の温度依存性。立方晶 Mn_3Sb の測定結果をそれぞれ参考として示す。

図47に六方晶 Mn_3Sb と立方晶 Mn_3Sb の等温磁化曲線を示す。磁化率の温度変化の測定結果に対応して、立方晶 Mn_3Sb は弱強磁性的なヒステリシスを示した。飽和磁化は $0.1 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ 程度だった。また六方晶 Mn_3Sb の飽和磁化は低温5 Kで $0.02 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ に満たない程度であり、かなり小さかった。参考として周辺物質のバルク体の飽和磁化の大きさを調査したところ、立方晶 Mn_3Ge [33]の飽和磁化は $2.6 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ と大きく、強磁性的なため弱強磁性的な立方晶 Mn_3Sb の磁性と大きく異なる。磁性に直結するMn-Mn間の結合距離で磁気転移温度を整理すると、立方晶 Mn_3Sb は立方晶 Mn_3Ge の場合よりかなり原子間距離が長く、強磁性が弱まった原因と推測される [33]。一方、六方晶 Mn_3Ge の飽和磁化は $<0.01 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ [71]、六方晶 Mn_3Sn の場合は $<0.01 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ [72]程度なため近接している。

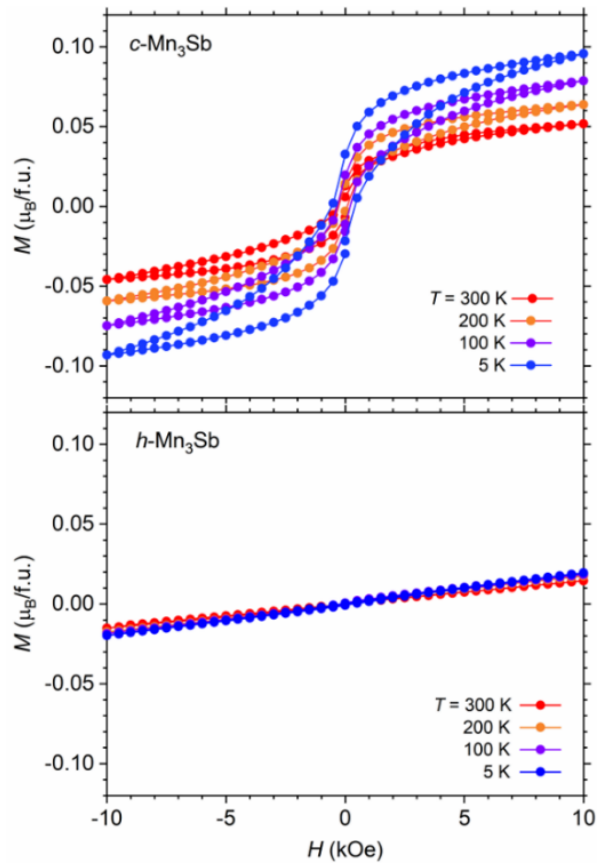


図47 本課題で新規に合成された六方晶 Mn_3Sb の等温磁化曲線（下図）。立方晶 Mn_3Sb の測定結果を参考として示す（上図）。

次に六方晶 Mn_3Sb と立方晶 Mn_3Sb のホール係数測定結果を図2（右）に示す。これらの測定は焼結体試料を用いて実施した。立方晶 Mn_3Sb のホール係数はおそらく弱強磁性的な磁性の影響を受けて異常ホール効果が見られる。特に磁気秩序が発達中の室温近傍で顕著であり、秩序状態が十分に発達した低温では異常ホール効果が小さくなっている。また六方晶 Mn_3Sb の測定では、異常ホール効果はほとんど見られず、六方晶 Mn_3Sn で観測されたような顕著な異常ホール効果は観測されなかった。

六方晶 Mn_3Sn の新規な関連物質を合成して、そのホール係数効果を測定したが、最終目標とした $3\mu\Omega\text{cm}$ (室温)以上の異常ホール効果は観測されなかった。この測定は単結晶ではなく焼結体を使用したため、その影響を考慮する必要があるが、極端に過少評価している可能性は低いと思われる。正確な測定を、単結晶育成後にすみやかに実施する必要がある。

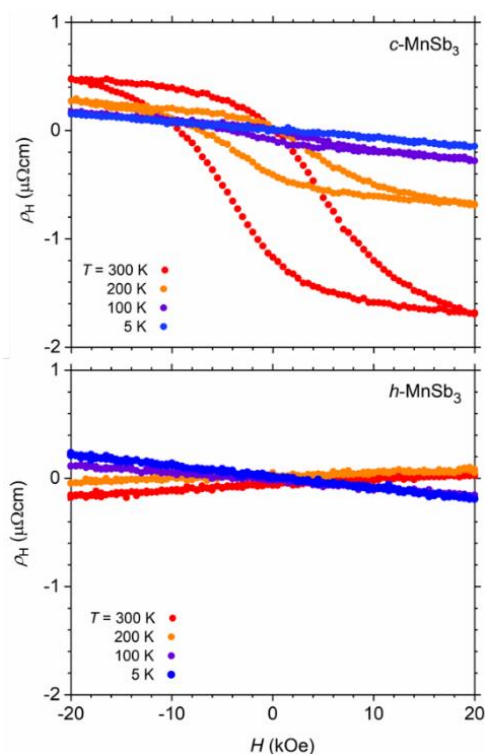


図48 本課題で新規に合成された六方晶 Mn_3Sb_3 のホール抵抗率の磁場と温度依存性（下図）。立方晶 Mn_3Sb_3 の測定結果を参考として示す（上図）。測定には高圧焼結体を使用した。

【5】 酸化物磁性体、それらの周辺・関連物質

図49は、本課題で新規に合成したガーネット型構造を持つ $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の磁化率（ $= M/H$ ）の温度変化を示す。外部磁場 $H=1\text{ kOe}$ で測定したZFCとFCの両方のデータは、温度の低下とともにスムーズに増加した。これは、常磁性状態が低温まで持続していることを示している。10~300 Kの温度範囲では、ZFCデータとFCデータ間に有意な差は観測されなかった。この磁化率の温度変化にキュリーワイス則を適用すると、直線回帰の解析から $C=1.407(4)\text{ emu K mol}^{-1}$ および $\theta=-59.9(9)\text{ K}$ が得られた。ここで、 C と θ はキュリー定数とワイス定数だ。 C 値は、式単位あたり $2\text{F}_{5/2}$ の2mol Ce^{3+} イオンから予想される理論値よりも僅かに小さかった。一方、負の θ 値は Ce^{3+} イオンが互いに反強磁性的に結合していることを示している。長距離の磁気秩序が見られないのは、おそらく結晶中の $24c$ サイトにあるCeおよびCa原子のランダムな配置によるものと推測される[35]。

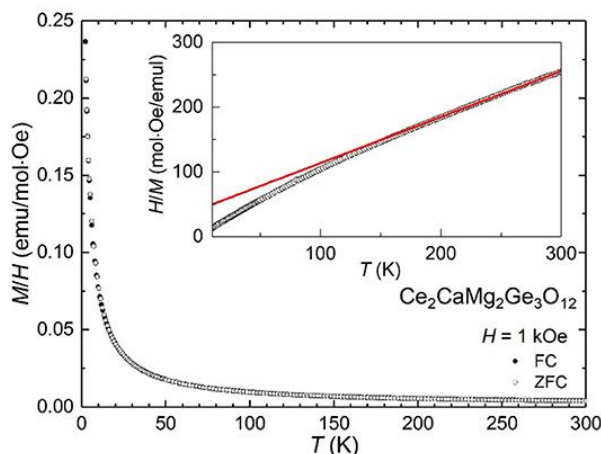


図49 本課題で新規に合成したガーネット型構造を持つ $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の磁化率の温度依存性。挿入図は、その逆数を温度に対して再プロットした図。赤の実線はキュリーワイス則を適用した直線回帰。

静磁場で測定したAサイト柱状秩序四重ペロブスカイト TmMn_3O_6 のZFCおよびFC磁化率の温度依存性を図50aに示す。この測定結果は、交流磁化率の測定結果に対応して[73]、2つの磁気相転移を示している。1つは74 Kで、磁化率の急激な増加は強磁性副格子の存在を示し、もう1つは28 Kで、磁化率の尖ったような増加を示した。後者はさらに冷却することによって徐々に減少した。この減少傾向は測定可能な最低温度まで続いた。この特異な逐次相転移の様子は、中性子線回折実験によって決定された磁気構造を参照することによって定性的に解析できた(図50b、50c)。この解析については前項(精密構造解析)で示した。

図50aに示した磁化率の温度依存性に対する3つの主要な寄与を考慮する (i) マンガンイオンの磁化率の温度変化。これは2つの相転移でピークとなる。(ii) ツリウムイオンのVan-Vleck磁化率。これは、すべての温度域で小さい。(iii) 飽和磁化、ドメイン効果、および粉末平均化。ZFCを測定した最低温度では、マンガンとツリウムの両方の磁化率が小さくなり、フェリ磁性ドメインが試料の正味の磁化をキャンセルする。

昇温時に T_{flop} に近づくと、保磁力が減少し、小さな測定磁場によって引き起こされるフェリ磁性ドメインの不均衡が進行する。これは、 Tm1 の磁気モーメントの縮減によってさらに顕著になる。 Tm2 の磁気モーメントは正味の磁化と逆平行に整列する。スピフロップで、試料の磁気秩序はより等方的になり、磁化率がピークを示し、粉末平均磁化に尖点が生じる。さらに昇温すると、試料が磁化を保持する。この磁化は、秩序化された磁気モーメントの温度依存性に従って、 T_c に近づくにつれて減少する(図50b)。 T_c を超えると、磁化率は、図50aの挿入図のように、常磁性体のようなキュリーワイス則に従う。

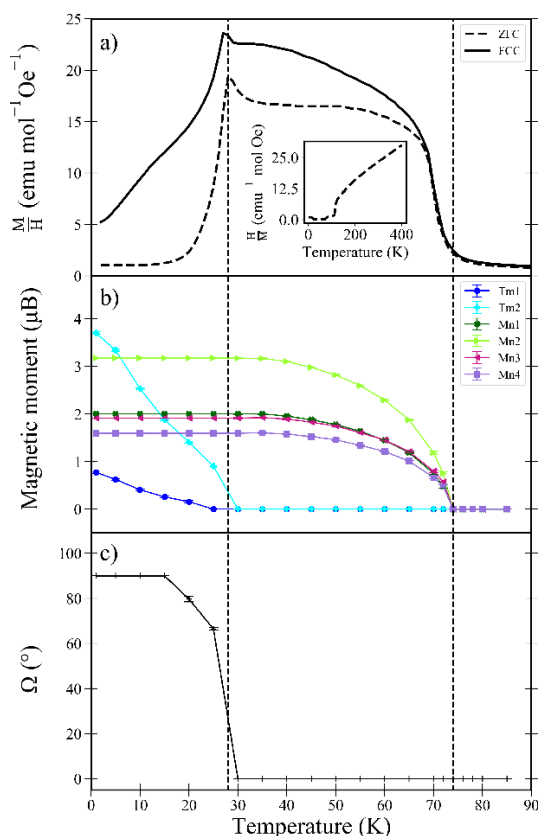


図50 a) 100 Oeの静磁場で測定したZFCおよびFCC磁化の温度依存性、b) 各磁気副格子の磁気モーメントの大きさ、およびc) 磁化方向の温度依存性。ここで、 Ω はc軸からb軸に向かう回転角を示す。黒の垂直破線は、 $T_c = 74$ Kおよび $T_{\text{flop}} = 28$ Kを示す。a)の挿入図は、400 Kまでの H/M の温度依存性を示す。

④ マテリアルズインフォマティクス

アドバイザーと協議するなどして機械学習を導入し、物質探索の効率化を進めた。具体的には、

SmMnSb₂の合成条件の最適化に機械学習を適用した。その結果、実験の効率化に有用と認められたため、以降の課題推進でも積極的な活用を試みた。一方でトポロジカルな性質や磁性を含む電子の多体効果をマテリアルズインフォマティクスで予見しながら物質探索を進める手法は、おそらくまだ確立されておらず、本課題で導入するのは困難であり、今後の課題として検討を続けることとした。

⑤ 将来のデバイス化に向けた検討

アドバイザーを選任して検討委員会を開催した。現在の進捗状況を検討した結果、具体的な方向性を定めるのは難しく、室温で顕著な電磁応答を示す薄膜結晶の作製をすすめ、磁性体との多層化による外部磁場の応答を調査するなど基礎的な研究を進める必要があるとされた。この課題で合成された六方晶Mn₃Sbは新物質と思われるが、バルク体の顕著な異常ホール効果は観測されなかった。だが、薄膜化と磁性体との接合によって有用な性質が発現する可能性があるため、さらに調査を進める必要があるとされた。本課題で新規に合成されたトポロジカル磁性体の候補物質であるSmMnSb₂についても同様であった。

酸化物系で最も高いT_cをもつ強磁性体とされるSr₃OsO₆のバルク体の初合成に成功したが、強磁性転移は観測されなかった。だがデバイス化に有用な酸化物である可能性は依然として高く、圧力効果の測定などさらに研究を進めることが望ましいとされた。

参考文献

1. T. Matsumura, Y. Ozono, S. Nakamura, N. Kabeya and A. Ochiai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** (2), 023704 (2019).
2. M. Hirschberger, S. Hayami and Y. Tokura, *New J. Phys.* **23** (2), 023039 (2021).
3. J. Niermann and W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (11), 2549-2556 (2002).
4. D. Gong, S. Huang, F. Ye, X. Gui, J. Zhang, W. Xie and R. Jin, *Phys. Rev. B* **101** (22), 224422 (2020).
5. J. R. Soh, P. Manuel, N. M. B. Schröter, C. J. Yi, F. Orlandi, Y. G. Shi, D. Prabhakaran and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **100** (17), 174406 (2019).
6. C. Yi, S. Yang, M. Yang, L. Wang, Y. Matsushita, S. Miao, Y. Jiao, J. Cheng, Y. Li, K. Yamaura, Y. Shi and J. Luo, *Phys. Rev. B* **96** (20), 205103 (2017).
7. H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiogai, S. Nakamura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T.-h. Arima, Y. Tokura and S. Ishiwata, *Science Advances* **2** (1), e1501117 (2016).
8. A. F. May, M. A. McGuire and B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **90** (7), 075109 (2014).
9. S. Borisenko, D. Evtushinsky, Q. Gibson, A. Yaresko, K. Koepf, T. Kim, M. Ali, J. van den Brink, M. Hoesch, A. Fedorov, E. Haubold, Y. Kushnirenko, I. Soldatov, R. Schäfer and R. J. Cava, *Nat. Commun.* **10** (1), 3424 (2019).
10. J.-R. Soh, H. Jacobsen, B. Ouladdiaf, A. Ivanov, A. Piovano, T. Tejsner, Z. Feng, H. Wang, H. Su, Y. Guo, Y. Shi and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **100** (14), 144431 (2019).
11. H. Ryu, S. Y. Park, L. Li, W. Ren, J. B. Neaton, C. Petrovic, C. Hwang and S.-K. Mo, *Sci. Rep.* **8** (1), 15322 (2018).
12. L. Li, K. Wang, D. Graf, L. Wang, A. Wang and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* **93** (11), 115141 (2016).
13. H. Sakai, H. Fujimura, S. Sakuragi, M. Ochi, R. Kurihara, A. Miyake, M. Tokunaga, T. Kojima, D. Hashizume, T. Muro, K. Kuroda, T. Kondo, T. Kida, M. Hagiwara, K. Kuroki, M. Kondo, K. Tsuruda, H. Murakawa and N. Hanasaki, *Phys. Rev. B* **101** (8), 081104 (2020).
14. S. Huang, J. Kim, W. A. Shelton, E. W. Plummer and R. Jin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114** (24), 6256 (2017).
15. Y. Feng, Z. Wang, C. Chen, Y. Shi, Z. Xie, H. Yi, A. Liang, S. He, J. He, Y. Peng, X. Liu, Y. Liu, L. Zhao, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Dai, Z. Fang and X. J. Zhou, *Sci. Rep.* **4** (1), 5385 (2014).
16. J. Park, G. Lee, F. Wolff-Fabris, Y. Y. Koh, M. J. Eom, Y. K. Kim, M. A. Farhan, Y. J. Jo, C. Kim, J. H. Shim and J. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **107** (12), 126402 (2011).
17. J. S. You, I. Lee, E. S. Choi, Y. J. Jo, J. H. Shim and J. S. Kim, *Current Applied Physics* **19** (3), 230-235 (2019).
18. Y. Liu, T. Ma, L. Zhou, W. E. Straszheim, F. Islam, B. A. Jensen, W. Tian, T. Heitmann, R. A. Rosenberg, J. M. Wilde, B. Li, A. Kreyssig, A. I. Goldman, B. G. Ueland, R. J. McQueeney and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **99** (5), 054435 (2019).
19. J. Ling, Y. Liu, Z. Jin, S. Huang, W. Wang, C. Zhang, X. Yuan, S. Liu, E. Zhang, C. Huang, R. Sankar, F.-C. Chou, Z. Xia and F. Xiu, *Chinese Physics B* **27** (1), 017504 (2018).
20. A. Zhang, C. Liu, C. Yi, G. Zhao, T.-l. Xia, J. Ji, Y. Shi, R. Yu, X. Wang, C. Chen and Q. Zhang, *Nat. Commun.* **7** (1), 13833 (2016).
21. A. Wang, D. Graf, L. Wu, K. Wang, E. Bozin, Y. Zhu and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* **94** (12), 125118 (2016).
22. K. Terayama, K. Tsuda and R. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** (9), 098001 (2019).
23. Y. K. Wakabayashi, Y. Krockenberger, N. Tsujimoto, T. Boykin, S. Tsuneyuki, Y. Taniyasu and H. Yamamoto, *Nat. Commun.* **10** (1), 535 (2019).
24. J. Chen, H. L. Feng, Y. Matsushita, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, M. Tanaka, D. Y. Chung and K. Yamaura, *Inorg. Chem.* **59** (6), 4049-4057 (2020).
25. H. L. Feng and M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **258**, 776-780 (2018).
26. J. Chen, H. L. Feng, Y. Matsushita, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, Y. Katsuya, M. Tanaka, M. Wu, M.-R. Li, R. Zhou, W. Zhou, H. Liang, L. Zheng, M. Jansen and K. Yamaura, *J. Solid State Chem.* **272**, 182-188 (2019).
27. H. Jacobsen, H. L. Feng, A. J. Princep, M. C. Rahn, Y. Guo, J. Chen, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, M. Nagao, D. Khalyavin, P. Manuel, C. A. Murray, C. Donnerer, J. G. Vale, M. M. Sala, K. Yamaura and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **102** (21), 214409 (2020).

28. J. Chen, X. Wang, Z. Hu, L. H. Tjeng, S. Agrestini, M. Valvidares, K. Chen, L. Nataf, F. Baudelet, M. Nagao, Y. Inaguma, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, T. Kolodiazhnyi, R. Sereika, M. Tanaka and K. Yamaura, *Phys. Rev. B* **102** (18), 184418 (2020).
29. S. Nakatsuji, N. Kiyohara and T. Higo, *Nature* **527** (7577), 212-215 (2015).
30. Z. H. Liu, Y. J. Zhang, G. D. Liu, B. Ding, E. K. Liu, H. M. Jafri, Z. P. Hou, W. H. Wang, X. Q. Ma and G. H. Wu, *Sci. Rep.* **7** (1), 515 (2017).
31. N. Kiyohara, T. Tomita and S. Nakatsuji, *Physical Review Applied* **5** (6), 064009 (2016).
32. P. Kharel, Y. Huh, N. Al-Aqtash, V. R. Shah, R. F. Sabirianov, R. Skomski and D. J. Sellmyer, *J. Phys.: Condens. Matter.* **26** (12), 126001 (2014).
33. H. Takizawa, T. Yamashita, K. Uheda and T. Endo, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** (44), 11147-11150 (2002).
34. T. Yamashita, H. Takizawa, T. Sasaki, K. Uheda and T. Endo, *Journal of Alloys and Compounds* **348** (1), 220-223 (2003).
35. J. Chen, H. Yan, A. Kuwabara, M. D. Smith, Y. Iwasa, H. Ogino, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, K. Yamaura and H.-C. zur Loye, *Front. Chem.* **8** (91) (2020).
36. A. Dönni, V. Y. Pomjakushin, L. Zhang, K. Yamaura and A. A. Belik, *J. Phys.: Condens. Matter.* **33** (20), 205804 (2021).
37. A. Donni, V. Y. Pomjakushin, L. Zhang, K. Yamaura and A. A. Belik, *Journal of Alloys and Compounds* **857**, 11 (2021).
38. P. A. Agzamova, A. A. Belik and S. V. Streltsov, *J. Phys.-Condes. Matter* **33** (3), 6 (2021).
39. A. M. Vibhakar, D. D. Khalyavin, P. Manuel, R. Liu, K. Yamaura, A. A. Belik and R. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **102** (21), 10 (2020).
40. A. M. Vibhakar, D. D. Khalyavin, P. Manuel, J. Liu, A. A. Belik and R. D. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **124** (12), 5 (2020).
41. N. Terada, C. V. Colin, N. Qureshi, T. C. Hansen, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and A. A. Belik, *Phys. Rev. B* **102** (9), 9 (2020).
42. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka, I. S. Glazkova, T. V. Gubaidulina, M. E. Matsnev, A. A. Belik and I. A. Presniakov, *Phys. Rev. B* **101** (22), 13 (2020).
43. R. Liu, M. Tanaka, K. Yamaura and A. A. Belik, *Journal of Alloys and Compounds* **825**, 9 (2020).
44. R. Liu, R. Scatena, D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, Y. Inaguma, M. Tanaka, Y. Matsushita, K. Yamaura and A. A. Belik, *Inorg. Chem.* **59** (13), 9065-9076 (2020).
45. D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, F. Orlandi, P. G. Radaelli, P. Manuel and A. A. Belik, *Science* **369** (6504), 680+ (2020).
46. R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, L. Zhang, K. Yamaura and A. A. Belik, *Phys. Rev. Lett.* **125** (9), 5 (2020).
47. I. S. Glazkova, A. A. Belik, A. V. Sobolev, M. N. Smirnova, N. S. Ovanesyan and I. A. Presniakov, *J. Phys. Chem. C* **124** (24), 13374-13384 (2020).
48. A. Donni, V. Y. Pomjakushin, L. Zhang, K. Yamaura and A. A. Belik, *Phys. Rev. B* **101** (5), 16 (2020).
49. A. A. Belik, L. Zhang, N. Terada, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Matsushita and K. Yamaura, *J. Solid State Chem.* **283**, 9 (2020).
50. A. M. Vibhakar, D. D. Khalyavin, P. Manuel, L. Zhang, K. Yamaura, P. G. Radaelli, A. A. Belik and R. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **99** (10), 10 (2019).
51. R. Liu, D. D. Khalyavin, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, Y. Katsuya, M. Tanaka, K. Yamaura and A. A. Belik, *Inorg. Chem.* **58** (21), 14830-14841 (2019).
52. A. A. Belik, L. Zhang, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka and K. Yamaura, *J. Solid State Chem.* **275**, 43-48 (2019).
53. A. A. Belik, L. Zhang, R. Liu, D. D. Khalyavin, Y. Katsuya, M. Tanaka and K. Yamaura, *Inorg. Chem.* **58** (5), 3492-3501 (2019).
54. A. A. Belik, N. Terada, Y. Katsuya, M. Tanaka, I. S. Glazkova, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov and K. Yamaura, *Journal of Alloys and Compounds* **811**, 8 (2019).
55. A. A. Belik, Y. Katsuya, M. Tanaka and K. Yamaura, *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 42-48 (2019).

56. A. A. Belik, Dalton Trans. **47** (10), 3209-3217 (2018).
57. H. L. Feng, M. P. Ghimire, Z. W. Hu, S. C. Liao, S. Agrestini, J. Chen, Y. H. Yuan, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, Y. Katsuya, M. Tanaka, H. J. Lin, C. T. Chen, S. C. Weng, M. Valvidares, K. Chen, F. Baudelet, A. Tanaka, M. Greenblatt, L. H. Tjeng and K. Yamaura, Phys. Rev. Materials **3** (12), 11 (2019).
58. H. L. Feng, J. Chen, Z. W. Hu, X. Wang, M. Reehuis, P. Adler, A. Hoser, M. X. Wu, S. Agrestini, H. B. Vasili, J. Herrero-Martin, L. Nataf, F. Baudelet, K. Chen, Y. Matsushita, M. R. Li, L. H. Tjeng, C. Felser, M. Jansen and K. Yamaura, Phys. Rev. Materials **4** (6), 9 (2020).
59. A. J. Princep, H. L. Feng, Y. F. Guo, F. Lang, H. M. Weng, P. Manuel, D. Khalyavin, A. Senyshyn, M. C. Rahn, Y. H. Yuan, Y. Matsushita, S. J. Blundell, K. Yamaura and A. T. Boothroyd, Phys. Rev. B **102** (10), 8 (2020).
60. R. Sereika, P. T. Liu, B. Kim, S. Kim, J. B. Zhang, B. J. Chen, K. Yamaura, C. Park, C. Franchini, Y. Ding and H. K. Mao, npj Quantum Mater. **5** (1), 8 (2020).
61. J. J. Gao, S. Y. Fu, K. Yamaura, J. F. Lin and J. S. Zhou, Phys. Rev. B **101** (22), 5 (2020).
62. H. Yan, Y. Matsushita, A. Chikamatsu, T. Hasegawa, K. Yamaura and Y. Tsujimoto, ACS Omega **6** (10), 6842-6847 (2021).
63. H. Yan, A. Kuwabara, M. D. Smith, K. Yamaura, Y. Tsujimoto and H. C. Zur Loye, Cryst. Growth Des. **20** (6), 4054-4061 (2020).
64. Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Fujii, Y. Masubuchi, H. Ohata, H. Iwai, M. Yashima and K. Yamaura, Chem. Commun. **55** (50), 7239-7242 (2019).
65. C. A. Juillerat, Y. Tsujimoto, A. Chikamatsu, Y. Masubuchi, T. Hasegawa and K. Yamaura, Dalton Trans. **49** (6), 1997-2003 (2020).
66. R. Liu, M. Tanaka, H. Mori, Y. Inaguma, K. Yamaura and A. A. Belik, J. Mater. Chem. C **9** (3), 947-956 (2021).
67. F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum **321-324**, 198-205 (2000).
68. J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192** (1), 55-69 (1993).
69. G. Sheldrick, Acta Crystallographica Section C **71** (1), 3-8 (2015).
70. S. Das, A. Halder, A. Chakraborty, I. Dasgupta and T. Saha-Dasgupta, Phys. Rev. B **101** (18), 184422 (2020).
71. Y. Chen, J. Gaudet, S. Dasgupta, G. Marcus, J. Lin, T. Chen, T. Tomita, M. Ikhlas, Y. Zhao, W. Chen, M. Stone, O. Tchernyshyov, S. Nakatsuji and C. Broholm, Phys. Rev. B **102**, 054403 (2020).
72. P. Qin, H. Yan, X. Wang, Z. Feng, H. Guo, X. Zhou, H. Wu, X. Zhang, Z. Leng, H. Chen and Z. Liu, *Noncollinear Spintronics and Electric-Field Control: A Review*. (2020).
73. L. Zhang, Y. Matsushita, K. Yamaura and A. A. Belik, Inorg. Chem. **56** (9), 5210-5218 (2017).

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本課題で想定していなかった成果1件を報告する。これまでマルチフェロイクスや磁気スキルミオンに不可欠な磁気らせん秩序の研究は進んできたが、類似する電気双極子のらせん秩序の研究はほとんどなかった。本課題進行中に発見した新物質を、英国の中性子線施設の研究グループと協調して調査した結果、電気双極子のらせん構造を確認した。らせん磁性の発見から61年後に電気双極子のらせん秩序を発見したことになり、電気と磁気の秩序の類似性を完成させたことになる。

この研究成果は、アクチュエータ、スイッチ、磁場センサ、新しいタイプの電子メモリデバイスとして期待されているマルチフェロイクスの研究に進展を与える可能性がある。特に、強誘電性磁壁の複雑な微視的性質や誘電体材料の創発的現象の解析に有用と思われる。電気分極（カイラル相転移）は室温より高温で生じるため、材料化研究が今後の課題である。

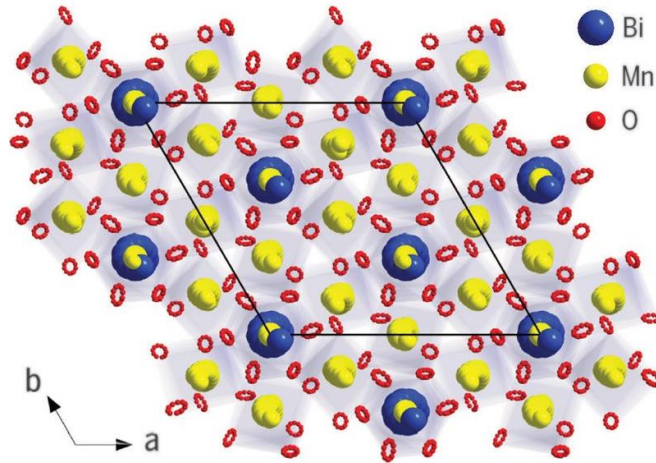


図51 中性子線回折法で得られたカイラル強誘電体 $\text{BiCu}_{0.1}\text{Mn}_{6.9}\text{O}_{12}$ の結晶構造の模式図

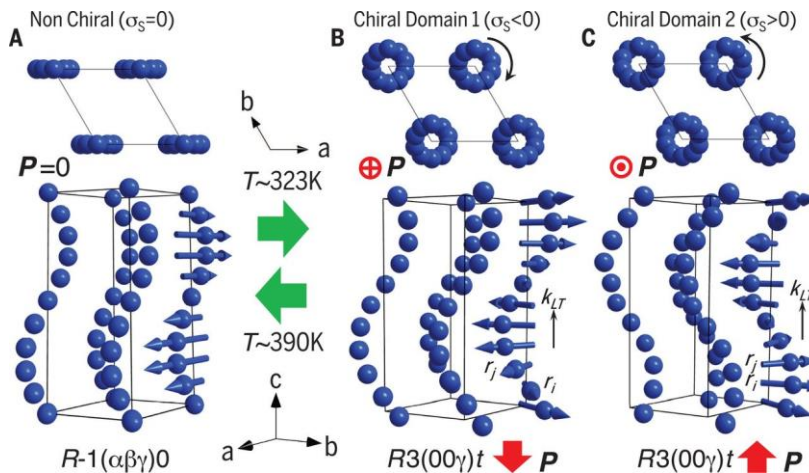


図52 変調された原子変位の模式図。 $\text{BiCu}_{0.1}\text{Mn}_{6.9}\text{O}_{12}$ の (A) 高温非カイラル構造、および (BおよびC) 低温カイラル構造におけるBiの変位の概略。視認性を高めるために、一部の原子は省略して表記した。黒い線は、超格子構造の単位格子を示す。変位方向は、変位の大きさに比例した長さの矢印で示している。

公表論文

タイトル : Emergent helical texture of electric dipoles

著者 : Dmitry D. Khalyavin, Roger D. Johnson, Fabio Orlandi, Paolo G. Radaelli, Pascal Manuel, Alexei A. Belik (研究分担者)

雑誌名 : Science, 369, 680-684 (2020)

DOI: 10.1126/science.aay7356

4. 2 研究課題の発展性 (間接的成果を含む)

本課題では表3に示したトポロジカル磁性体の候補物質や、デバイス化する際の接合対象となる新規酸化物磁性体を複数合成することに成功するなど一定の成果を達成した。最終的にはそれらを組み合わせて磁気センサの機能性を高めることが目標であったが、トポロジカル磁性体と通常の磁性体の接合に関する研究をさらに深める必要がある。トポロジカル磁性体を使用する接合界面は既存の磁気センサ技術の電磁コイルやSQUIDの代替えとなる可能性があり、新材の採用によって磁気センサの例えば、

- 冷却システムの不要化、小型軽量化
- エネルギー消費量の微小化

- ・ 微細化、集積化、アレイ化による高感度化
- ・ ダイナミックレンジの広範囲化

を期待できる。

また、間接的な成果であるが、カイラル強誘電体を初めて合成することに成功し、その材料としての可能性の検討を始めた。カイラル強誘電体はこれまでにない種類の強誘電体であり、特にアクチュエータ、スイッチ、磁場センサ、新しいタイプの電子メモリデバイスとして期待されているマルチフェロイクスの研究に進展を与える可能性がある。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本課題で合成した新物質に関して国内外の研究者と共同研究を推進した。特に、以下の海外の研究機関・大学に所属する研究者・研究チーム

- ・ ポール・シェラー研究所（中性子源、シンクロトロン光源）
- ・ オックスフォード大学（基礎物性評価の共同研究）
- ・ ロンドン大学（電磁双極子秩序解析の共同研究）
- ・ ラザフォード・アップルトン・ラボラトリー（中性子源、シンクロトロン光源）
- ・ マックスプランク固体化学物理学研究所（X線磁気円二色性測定）
- ・ サウスカロライナ大学（紫外可視近赤外分光測定）
- ・ テキサス大学オースティン校（高圧力下結晶構造解析）

および、国内の以下の大学に所属する研究者・研究チーム

- ・ 学習院大（非線形光学特性測定）
- ・ 名古屋大（高温電子顕微鏡観察）
- ・ 東京工業大学（第一原理計算）

との共同研究は課題推進に大きく貢献した。得られた成果は、これらの研究者・研究チームとの共著を含む学術論文（35本）を通して広く公表した。

また、これらの研究成果は、例えば焼結体 Sr_3OsO_6 の結晶構造モデルが他の研究グループによる高温強磁性体の理論研究に引用され [70]、発現機構の解明に寄与するなどアカデミアへ貢献した。本課題による全公表論文35件の被引用数はプロジェクト終了直後の2021年6月時点で38件（自己引用を除く、Web of Science）であった。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

マテリアルズインフォマティクスに関してアドバイザーと協議した結果、機械学習を導入するなどして物質探索の効率化を進めた。また、アドバイザーを選任して将来のデバイス化に向けた検討会を開催した。

近年、データ駆動型材料研究の進展が著しく、元素の組み合わせや作り方、材料の特性、性能を網羅的に取り込んで、望ましい機能を最大化させる材料開発手法が進展している。だが、その視点はプロセス、構造、特性、性能などに関する材料学であり、量子力学に基づいた高機能材料・デバイスの社会実装を目指す研究分野への当該手法の波及は十分でないと思われた。また、本課題の進捗状況を検討した結果、具体的なデバイス化に向けた方向性を定めるには至らなかった。

5. 2 経費の効率的執行

特になし

6. まとめ、今後の予定

本課題の推進によって合成された新物質で未公表となっているものが複数あるため、速やかに

公表に向けた継続的な研究を予定している。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	35
学会発表	3
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし