

## 学位論文題名

High-pressure synthesis and crystal structure and  
electromagnetic properties of complex cobalt and  
rhodium oxides with dense structures

(高密度構造を有するコバルトおよびロジウム酸化物の高圧合成と結晶構造と電磁特性)

## 学位論文内容の要旨

Perovskite (Pv)-type oxide is usually stable under high-pressure and high-temperature conditions because it is denser than other oxides with other structures. The recent discovery of a denser isocompositional phase of a Pv-type oxide  $\text{MgSiO}_3$  was surprising, and this denser phase has become known as a post-perovskite (P-Pv) phase. Its discovery is a milestone in geosciences because it may solve long-standing confusion regarding seismic discontinuities found at 410- and 660-km depths in the mantle of the Earth. A similar high-pressure study of a post-spinel (P-Sp) phase also has been in progress.

The denser phases have gained attention in the field of material science because they have an entirely new class of structures that are essentially different from either Pv or spinel (Sp). These structures suggest the possibility of the existence of varieties with valuable physical properties such as high- $T_c$  superconductivity, which may be realized if the electronic parameters are applicably tuned. Motivated by the twofold merits—i.e., applicability in geosciences and materials science—many studies have focused on these denser phases and their structural transitions. However, experimental studies have to be conducted under extreme conditions, with pressures typically higher than a hundred gigapascal and temperatures over a thousand degrees centigrade. Thus, I may expect development of varieties of analogous oxides, which can be prepared at much reduced transition conditions; this achievement would greatly help researchers in both fields. Indeed, moderate conditions at pressures of several gigapascals were found to drive similar transitions like the P-Pv and P-Sp transition in materials such as  $\text{CaMO}_3$  ( $M = \text{Ir, Ru, Pt, Rh, and Sn}$ ). For further development of the physical properties as part of adding to the scientific knowledge of these materials, a comprehensive study encompassing the transition characterizations, identification of crystal structures, and measurement of the electromagnetic properties is indispensable.

The thesis follows the following structure: **Chapter 1** reviews the scientific and technical background for high-pressure synthesis and the P-Pv and P-Sp transitions, including a historical view. This chapter also introduces primary-source knowledge pertaining to relations between the denser lattices and the materials properties to guide readers into the main topic of study.

**Chapter 2** summarizes the experimental methods used in this study and provides details of the high-pressure and high-temperature synthesis in a belt-type high-pressure apparatus, which is available at National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japan. In addition, the chapter also briefly introduces other instruments used for synthesis and sample characterizations, along with their principle mechanism and physical basis; the chapter also discusses a structure analysis method involving the Rietveld technique.

Because of the many potential research and commercial applications of these denser materials that may be useful in a range of fields, I have focused on identifying new P-Pv and P-Sp oxides, which can be realized under much less extreme synthesis conditions and are quenchable to ambient conditions. The next three chapters detail experiments and present findings of the synthesis of two new compounds—a postlayered perovskite  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  (**Chapter 4**) and a P-Sp  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  (**Chapter 5**)—at pressures and temperatures of no more than 6 GPa and 1500°C. In addition, comprehensive studies of

their crystal structures and electromagnetic properties and effects of systematic carrier doping as well as studies on P-Pv  $\text{CaRhO}_3$  are discussed (**Chapter 3**).

**Chapter 3** reports a reliable synthesis method to reproduce a high-quality P-Pv  $\text{CaRhO}_3$  compound under much less extreme conditions. Continuous efforts to dope a metal into the Ca site were, however, unsuccessful mostly because of the highly limited synthesis window. Perhaps, a large degree of  $\text{RhO}_6$  octahedra distortion is also the dominant factor that hinders the doping. Further attempts guided by different strategies are necessary to achieve a successful doping of P-Pv  $\text{CaRhO}_3$ . The doping, if successful, may help realize suitable physical properties such as high- $T_c$  superconductivity. To further study the structural properties of P-Pv  $\text{CaRhO}_3$ , powder X-ray diffraction was performed to investigate the thermal evolution of the orthorhombic crystal structure ( $Cmcm$ ) of P-Pv  $\text{CaRhO}_3$  at temperatures between 60 K and 300 K. Anisotropic thermal features of the lattice were detected over these temperatures. In addition, an anomalous change in the lattice parameters was detected at the antiferromagnetic transition temperature of 90 K, indicating a possible magnetic correlation with the lattice.

**Chapter 4** focuses the successful synthesis of a new postlayered perovskite  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ . This new compound is  $\sim 6\%$  denser than of the Ruddlesden-Popper (RP) oxide  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 1$ ). X-ray measurements successfully identified the crystal structure of the new material, and the crystal structure of the material was categorized to the  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ -type, which is highly anisotropic and is remarkably different from the RP-type. Measurements of the magnetic properties of the new compound revealed frustrated magnetism. Thus, a study of this new compound can be helpful in understanding the underlying physics of frustrated magnetism, which is a field of significant interest at present. The anisotropic structure may be primarily responsible for this unusual magnetism. In addition, Y and Zn substitutions in the new materials were performed to test the effects of electrical carrier doping to the unusual magnetic host.

**Chapter 5** introduces the P-Sp phase of  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$ , which crystallizes into a dense structure at 6 GPa and 1400°C. The dense phase is quenchable to ambient conditions. The new material is useful in the study of underlying topics in geosciences, since it is an analogous oxide of the postspinel mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , which can exist only under far more severe pressure conditions deep in the Earth's interior. In addition, the analogous P-Sp oxide remains nonmagnetic across the transition, which is beneficial for geophysical studies, because of the absence of complex magnetic contributions to the lattice. Moreover, it is cation stoichiometric, making it useful for a first-principles study. In addition, a theoretical study suggested that the density of states of the P-Sp phase is much sharper and higher than that of the Sp phase near the Fermi level—doping with hole-carriers can potentially develop electromagnetic properties greatly different from those of the doped Sp phase. In fact, the hole-carrier doping in P-Sp  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  via Na substitution of Cd results in an insulator-to-metal transition.

**Chapter 6** summarizes the common properties of the new materials in terms of their dense structures, reduced structural dimensionalities, and magnetoelectric properties. I conclude by comparing their observed behaviors, which are intriguing for materials science, to the properties of related compounds, leading to proposals for future studies.

# 学位論文審査の要旨

主 査	客員教授	室 町 英 治(連携分野)
副 査	教 授	日 夏 幸 雄
副 査	教 授	武 田 定
副 査	教 授	鈴 木 孝 紀
副 査	客員准教授	山 浦 一 成(連携分野)

## 学 位 論 文 題 名

### High-pressure synthesis and crystal structure and electromagnetic properties of complex cobalt and rhodium oxides with dense structures

(高密度構造を有するコバルトおよびロジウム酸化物の高圧合成と結晶構造と電磁特性)

ペロブスカイト型構造は比較的高密度であり、高圧高温環境で安定化される場合が多い。近年のケイ酸マグネシウム ( $\text{MgSiO}_3$ ) の研究から、さらに高密度なポストペロブスカイト型と呼ばれる構造が存在することが分かっていた。このポストペロブスカイト型構造は物質密度の増大によって安定化され、物質密度がペロブスカイト型より1-2%程度高い。さらに、重要な特徴として結晶構造が本質的に変化するため、既知のペロブスカイト型酸化物でも、ポストペロブスカイト型相(高密度相)を安定化することができれば、それを新物質と考えることができる。特に、ポストペロブスカイト型酸化物は結晶構造の2次元的異方性が高いため、高温超伝導などの物性探究の対象として興味深い。また、類似する高密度構造像転移がスピネル型酸化物でも生じることが近年明らかにされている。本論文では、両方の高密度構造相転移に着目した Xia Wang 氏の研究成果が整理されており、それぞれに関して重要な成果が報告されている。

論文の序論部分(第1章)では、ポストペロブスカイト型酸化物やポストスピネル型酸化物を含む高密度構造酸化物に関する概略やこれまでの研究経緯が分かりやすくまとめられている。第2章は実験技術や手法に関すること、測定的基础原理などがわかりやすく整理されている。高品質試料合成や構造解析の手法に関すること、電磁気的特性の評価法に関することが明示されている。特に高温高圧合成法による物質密度の増大に関する実験手法は詳細に著されている。

第3章はポストペロブスカイト型ロジウム酸カルシウムに着目した研究成果に関する成果をまとめている。高温高圧環境で元素置換実験を試み、特性開発を目指した。約8種類以上の元素に関して置換が試みられたが、実験可能な合成条件の範囲(6万気圧、2000℃以下)では、どれも不調であったと報告されている。いずれもAサイト置換を試みた結果である。一方でペロブスカイト相のAサイト置換は多様な元素が広い組成範囲で達成されており、極端な違いが見られる。これらの結果から、ポストペロブスカイト相の構造安定条件がかなり狭まると推測される。恐らく、高密度構想相転移の結果、結晶構造に関する自由度が大きく減少したことを示しているが、構造の安定性に関する詳細な研究は本論文の目的から大きく離れるため、今後の研究の進展を待つ必要がある。

第4章は層状ペロブスカイト型構造に関する研究成果をまとめたものである。層状型ペロブスカイト型構造を有するコバルト酸ストロンチウムを高圧高温環境で熱処理し、6%高密度な新規高密度相を安定化させることに成功した。この高密度相はポスト層状ペロブスカイト型構造と考えることができ、ポストペロブスカイト型相転移に関

連する高密度構造相転移を最初に観測した実験となる。重要で先駆的な研究成果といえる。この新構造は、結果として既知構造の一種であることが判明したが、この既知構造が層状ペロブスカイト型構造の高密度構造でもあるという概念を初めて示したことになる。この概念は新しく、今後の研究の進展が望まれる。この高密度相は、通常のコバルト酸ストロンチウムと全く異なる磁気的性質を示すことが Xia Wang 氏の研究によって詳細に調べられ、さらに磁気フラストレーションに関する重要な知見が得られている。

第5章はポストスピネル相転移に関する研究成果をまとめたものである。通常の方法でロジウム酸カドミウムを合成するとスピネル型構造が安定になるが、Xia Wang 氏は高温高压法で物質密度を向上させ、ロジウム酸カドミウムの高密度相（ポストスピネル相）を世界で初めて安定化することに成功した。物質密度が約10%向上し、さらに、結晶構造が大きく変化して構造異方性が高まったことが確認されている。Xia Wang 氏は新相に対して元素置換実験を試みている。その結果、カドミウムイオンを連続的にナトリウムイオンで置換することに成功し、その電磁特性が大きく変化することを観測している。電気伝導性は著しく増大したが、残念ながら高温超伝導の発現は観測されなかったようだ。しかしながら本研究の成果は、物質科学だけでなく地球科学分野の研究にも重要な貢献を与えている。

以上のように、2つの高密度構造を有する新物質の合成に成功し、その基礎物性と元素置換効果について系統的で包括的な研究を実施した。新物質が示す磁気フラストレーションの研究では、物質科学分野での研究の進展が認められる。さらに、ポスト層状ペロブスカイト型構造相転移を世界で初めて観測するなど、地球科学分野と物質科学分野の両方で顕著に貢献したと認められる。よって、本論文は学位申請論文として十分な内容と価値があり、Xia Wang 氏に北海道大学博士(理学)の学位を授与するに相応しい論文であると認める。