

論文審査の結果の要旨

氏名 赤星 大介

本論文は全五章からなり、第一章では、高温超伝導銅酸化物とよく似た結晶構造をもつ他の遷移金属酸化物の開発という強相関電子系研究の流れに触れ、その中で、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ が高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ とよく似た構造をもち、電荷・スピン・格子の絡んだ強相関電子系としての新奇な物性が期待できること、よって、酸素不定比性を制御して色々な酸素量を持つ試料を合成し、その結晶構造と電子物性を明らかにし、相図を確立するという本研究の背景や動機そして目的が述べられている。

第二章の実験方法では、試料の構造、酸素不定比性、物性の評価法として、粉末 X 線回折および電子線回折、熱重量分析、示差熱分析、磁化、電気抵抗測定について説明している。第三章では試料作製について、まず固相反応法により $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ を合成し、酸素ガスおよびアルゴンガス雰囲気中の熱重量曲線をもとに様々な酸素量を持つ試料の作製を行ったことが述べられている。最終的な酸素量は、得られた試料の水素ガス中での熱分解による重量変化から求め、この場合、誤差は $\Delta x = \pm 0.01$ としている。以上より得られた試料を室温で同定し、その格子定数を求め、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ は、長周期構造をもたない相、 $3 \times 3 \times 1$ 長周期構造をもつ相、 $2 \times 1 \times 1$ 長周期構造をもつ相の三つに分類されることが述べられている。

第四章では、上記三つの相についての実験結果と考察について述べられている。まず、長周期構造をもたない相の定比化合物 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ について、この物質は、 CoO_5 正方ピラミッドの角共有よりなる $\text{CoO}_2\text{-Y-CoO}_2$ ブロック層という構造的特徴をもち、コバルトイオンの結晶学的サイトは 1 種類にもかかわらず形式電荷は $\text{Co}^{2.5+}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}=1)$ で、金属的伝導や電荷整列が期待されるが、半導体的伝導を示し、磁化率は 350K と 220K に異常が見られることを見出している。これらの異常は、その後、他グループにより、反強磁性秩序および電荷整列転移に対応していることが報告されたが、論文提出者は新たに電荷整列転移とともに相分離が生じることを見出している。この相分離は通常の組成の異なる二相への分離ではなく、電荷整列様式の異なる二相への分離であり、電荷整列に伴う格子の大きな歪を緩和するために相分離が起こる可能性を論じている。また、磁気秩序より低温で電荷整列が起こるという通常とは逆の相転移に対し、電荷整列様式は異なるが同じ磁気構造を示す YBaMn_2O_5 と比較し、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ では電荷相関に比べて磁気相関が強いこと、また、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ における特異な電荷整列様式は磁気相関によるエネルギーの利得により説明できることを示している。

続いて、 $2 \times 1 \times 1$ 長周期構造をもつ $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ について、この物質は本研究で初めて見出された物質であり、その構造は CoO_6 の 1 次元鎖と CoO_5 の 1 次元鎖の交互配

列よりなり、コバルトイオンの形式電荷は Co^{3+} であるが結晶学的サイトは 2 種類あるという $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ とは対照的な関係にあること、また、単一原子価にもかかわらず $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ では唯一金属伝導を示すこと、さらに、金属—絶縁体転移、常磁性絶縁体—弱強磁性絶縁体転移、弱強磁性絶縁体—反強磁性絶縁体転移の逐次相転移を示すことなどを見出している。金属伝導の起源としては、異なる配位形態 (CoO_6 と CoO_5) のもとでの Co^{3+} の周期的電荷揺らぎ ($3-\delta$ と $3+\delta$) が効いている可能性を指摘している。

$3 \times 3 \times 1$ 構造をもつ相については、その定比組成および過剰酸素の規則配列の観点から、 $3 \times 3 \times 1$ 構造のモデルを提唱している。また、定比化合物 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ は混合原子価状態にあるにもかかわらず半導体的伝導を示すこと、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ と同じような磁気転移を示すことを見出している。混合原子価状態にもかかわらず金属伝導を示さない原因として、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ との構造上の違いに触れ、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ では過剰酸素が 1 次元鎖状ではなくクラスター状に配列している点を指摘している。

最後に、以上の結果を相図としてまとめ、それぞれの相の組成範囲を示し、各相の定比組成で観測された各種相転移の酸素量依存について述べている。第五章では課題・今後の展望について述べ、精密な構造や物性のより深い理解のために単結晶の育成が急務であることが述べられている。

以上、本論文は、論文提出者が作製した良質の $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ 試料を用いた系統的かつ広範な酸素不定比性、構造、物性測定により、特異な構造やそこにおける興味深い電子物性および様々な相転移を見出し、強相関電子系物質の開発研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第三、四章は上田寛との共同研究であり、大部分は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。