

論文審査の結果の要旨

氏名 花輪 雅史

本論文は5d遷移金属であるレニウム及びオスミウムを含む電気伝導性パイロクロア酸化物の合成を行い、その構造、物性を調べたものである。前者の $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ においては、パイロクロア型酸化物、また、レニウム酸化物として初めての超伝導転移（転移温度 1K）を発見し、その超伝導特性、特異な構造と物性の相関を報告している。後者の $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ では、古くから知られていた金属絶縁体転移（転移温度 230K）を確認し、その機構を調べるために各種の元素置換を試み、それによる物性の変化を詳細に調べている。パイロクロア型酸化物は、最近の遷移金属酸化物に関する研究の中で、特にその格子の高い対称性から新規な物性が期待されている系であり、本論文の結果は重要な意味を持つと考えられる。

本論文は全5章からなる。第1章では、最近の遷移金属酸化物研究の流れを概観し、特に強相関電子系としての重要性が記されている。その中でパイロクロア型酸化物の特徴を整理し、特にその格子が磁氣的フラストレーションを有することに注目している。また、金属絶縁体転移や超伝導の物理について概説している。

第2章では、本研究で用いられた各種の実験手法について述べられている。

第3章では、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における超伝導と構造相転移について述べられている。試料は封管法によって作った単結晶を用い、ヘリウム3冷凍機を使用して最低温度0.4Kまで、電気抵抗、比熱を測定し、1Kで超伝導転移が起こることを明確に示した。比熱の温度変化や磁場中での転移の振る舞いから、この超伝導が弱結合のBCS理論に従うものであることを見出している。一方、高温の200Kにおいて電気抵抗や磁化率の温度変化に異常を見つけ、構造を調べた結果、そこで2次の構造相転移があることを報告している。低温の構造は完全に解かれていないが、X線回折実験における禁制反射の出現や、低温相の結晶系が立方晶に見えることから、低温相の空間群を類推している。それによると高温で等価だったレニウム原子の作る四面体が低温で一つ置きに伸び縮みして非等価になり、一種のブリージングモードが凍結しているように見えるとしている。この構造変化は物性の大きな変化と結びついており、パイロクロア型酸化物の面白い物理の一端が現れているとしている。超伝導もこの僅かに歪んだパイロクロア構造で起こっているの、その起源とも関連があることを論じている。

第4章では、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移が報告されている。合成には

OsO_4 の毒性を避けるため OsO_2 を出発原料として用い、多結晶試料を得ている。また、CdサイトへのY、Ca置換を広い組成範囲にわたって行っている。Y置換では系に電子ドープを行っており、その結果として金属絶縁体転移が急速に押さえられて金属化することを報告している。一方、Ca置換では化学的圧力の結果として転移温度が下降することを示している。

第5章では以上の結果を総括し、その意義と今後に残された問題点を述べている。

以上、本論文は、論文提出者が作製したレニウム及びオスミウムを含む電気伝導性パイロクロア型酸化物を用いた系統的かつ広範な構造、物性測定により、超伝導や特異な構造とそれを舞台とした興味深い電子物性等を見出し、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3章は、村岡、山浦、坂井、広井との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、分析及び検証を行ったものであり、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。