

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名

加藤 久人

二重整列ペロブスカイト酸化物のひとつである  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $T_c=450\text{K}$ ) は、ハーフメタルでありかつ磁気転移温度  $T_c$  が高いため、室温においても多結晶粒界に起因した巨大な磁気抵抗効果が報告されている。このため、二重整列ペロブスカイト酸化物は次世代の磁気抵抗材料として着目され、基礎物性から工学への応用まで、様々な方面から研究が現在進められつつある。本研究は、Mo 系に比して研究例が少ないが、より多彩な磁気物性を示すことが期待される Re 系の二重整列ペロブスカイト酸化物に注目した。系統的に合成された多結晶試料を用いてその構造と物性を評価し、特に磁性と伝導性との関係を中心に考察したものである。

本論文は全 7 章からなる。

第 1 章では、代表的な磁気抵抗材料であるペロブスカイト Mn 酸化物について概説し、さらにその問題点を洗い出すことにより、磁気抵抗材料としての二重整列ペロブスカイト酸化物の位置付けを明らかにした後、本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第 2 章では、実験に用いた各種多結晶試料の合成方法と、その評価方法について概説している。構造解析に当たっては、すべての試料に中性回折測定を行い、また、金属-絶縁体転移に関しては、通常の磁気輸送測定に加えて、低温磁場比熱、光学伝導度スペクトル測定などを評価手法として盛り込んでいる。

第 3 章から第 6 章まで具体的な実験結果とそれに関する議論を述べた部分である。

第 3 章では、系統的に合成した Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物の物性を報告している。この中で、構造解析から遷移金属の価数を見積もり、 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  では Re は 5.3~5.4 価と 5.5 価に近く、その金属的伝導性を結晶構造からも裏付けている。さらに、 $\text{A}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{A}_2\text{CrReO}_6$  が A サイトを Sr から Ca に変え、バンド幅制御を制御することで金属から絶縁体に転移することを見出した。

第 4,5 章では、興味深い物性を示した  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{A}_2\text{CrReO}_6$  について、さらに詳細な検討を行っている。

第 4 章では光学測定、低温比熱などを用いて  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  における金属絶縁体転移に関して議論している。この中で、 $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  が  $y \geq 0.4$ 、 $T \leq 150\text{K}$  において 1 次相転移を起こし、強磁性金属 (高温相) から強磁性絶縁体相 (低温相) へと相転移することを見出し、温度-組成平面における  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  の相図を完成させている。さらに、この転移において  $\text{Re}^{5+}$  の  $t_{2g}$  軌道自由度が主要な役割を果たしていることを明らかにし、強相関電子系としても、この種の物質群が極めて興味深い特徴を有していることを明らかにした。

第 5 章では  $\text{A}_2\text{CrReO}_6$  の物性を検討し、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  がペロブスカイト酸化物中最高の  $T_c=635\text{K}$  をもったハーフメタルであることを見出した。これは、ペロブスカイト型酸化物のスピン트로ニクス材料としての高いポテンシャルを如実に示す成果である。さらに光学測定により、この物質が金属と絶縁体との相境界のすぐ隣に位置するような「悪い金属」であることも明らかにした。

第 6 章では、二重整列ペロブスカイト構造を利用して、強磁性と強誘電性を両立させ、さらには磁性と誘電性とを結合させるための実験的な検討を行い、 $\text{Pb}_2\text{FeMn}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$  が作成条件により強磁性と、強誘電性が作り分けら

れることを報告している。

第 7 章では、本研究で得られた成果をまとめて、本研究の意義を述べている。

以上を要約すると、本研究では Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物について系統的な研究を行い、その物性、特に磁性と伝導性との関係について考察を行った。この中で、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  が強磁性転移温度 635K をもったハーフメタルであること、 $\text{A}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{A}_2\text{CrReO}_6$  がバンド幅制御により金属絶縁体転移を示すこと、など、機能応用のみならず、強相関電子物性の観点からも興味深い成果を得ている。さらには、磁気転移温度に関する考察を行い、金属と絶縁体と相境界の近傍で非常に高い転移温度が得られることを示唆している。これらの成果は、強電子相関系の物理の理解のみならず、今後の物性工学の発展に大きく寄与しうる非常に重要な成果である。よって本論文は、博士(工学)の学位申請論文として合格と認められる。