

## 論文審査の結果の要旨

氏名 岡本 佳比古

本論文は、9族遷移金属 (Co・Rh・Ir) 酸化物の新物質開発による、新奇な強相関電子物性・機能の開拓について述べられたものである。論文は、全6章からなる。

第1章「遷移金属酸化物における電子相関の効果」では、本論文の着想に至った背景が述べられた。これまで遷移金属酸化物において、 $d$ 電子のもつスピン・軌道・電荷の自由度を利用することにより、多種多様な強相関電子物性・機能が開拓されてきた。しかし、遷移金属酸化物は非常に多彩な結晶構造・ $d$ 電子配置をとるため、未知の強相関電子物性・機能が数多く眠っていると予想される。本論文では、9族遷移金属酸化物のとり低スピンの $d^5$ から $d^6$ の $d$ 電子配置が、 $d$ 軌道からなる価電子帯にホールドープできること、スピン量子数が最も量子性の強い $S = 1/2$ となること、スピン・軌道・電荷の3つの自由度全てを有していることという、スピン・軌道・電荷の自由度に関するユニークな3つの特徴を併せもっていることに着目した。

第2章「目的」では、本論文の達成しようとする目的が述べられた。本論文では、9族遷移金属 (Co・Rh・Ir) 酸化物において物質開発を行うことで、新奇な強相関電子物性・機能の開拓を目指した。9族遷移金属酸化物はスピン・軌道・電荷の自由度を最も効果的な形で内蔵しているため、様々な結晶構造をもつ新物質を開発することにより、多彩な強相関電子物性・機能の発現が期待される。このような指針に従い、「ドープされたキャリアの示す強相関電子機能の開拓 (第3章)」、「化学修飾による強相関電子相制御 (第4章)」、「新しい幾何学的フラストレーション物質の開発 (第5章)」について研究を行った。

第3章「キャリアドープされたバンド絶縁体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$  における強相関電子相の発現」では、 $d^5$  低スピンの電子状態をもつバンド絶縁体にドープされたホールの示す、新奇な強相関電子機能の開拓について述べられた。論文提出者は、 $d^5$  バンド絶縁体である  $\text{SrRh}_2\text{O}_4$  に、Sr 欠損を導入することにより、広範囲でホールドープすることに初めて成功した。その結果、ホールドープにより強相関金属相が現れること、その強相関金属相において高い熱電特性が得られることを発見した。この熱電特性には、ドープされたホールのもたらすスピン・軌道の自由度が大きな役割を果たしていた。これより、新しい熱電材料開発において、ドープされた $d$ 電子の多自由度を利用する方法が有効であることが明らかになった。

第4章「無水物  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$  における Na イオンの整列と電荷分離」では、化学修飾による遷移金属酸化物の電子相制御について述べられた。本論文では、強相関金属としてよく知られている  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  とその水和物を取り上げ、ソフト化学の手法で結晶水を制御することにより、遍歴状態から局在状態まで電子物性を大きく変化させることに成功した。特に、無水物  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$  において、新しいタイプの Na イオン超周期構造と、それに誘起される  $\text{Co}3d$  電子の局在状態を発見し、 $\text{CoO}_2$  面の伝導に Na イオン・水分子が大きな影響をもつことを

実証した。これより、ソフト化学による化学修飾が、強相関電子相を制御する強力な手法であることを明らかにできた。

第5章「ハイパーカゴメ格子をもつ  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  における幾何学的フラストレーション」では、新しい幾何学的フラストレート物質  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  の開発について述べられた。本論文では、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  単相試料の合成に初めて成功し、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  が、 $d$  電子系では初のハイパーカゴメ磁性体であること、強い幾何学的フラストレーションによりスピン  $S = 1/2$  が最低温まで秩序化せず、スピン液体として振舞う初めての系であることを発見した。この結果は、9族遷移金属酸化物が量子スピン液体の有力な候補であることを強く示唆するものである。また、Ti 置換により非磁性不純物の導入にも成功し、スピン液体状態において2種類のスピンの共存した振る舞いと、その起源を明らかにすることができた。

第6章「総括」では総括的討論が行われ、本論文の意義と展望について述べられた。まず、9族遷移金属酸化物の  $d$  電子配置のもつ3つの特徴が、本論文第3章から第5章において見出された強相関電子物性・機能において重要な役割を果たしていることが検証された。さらに、第3章から第5章をまとめ、本論文によって、スピン液体のように基礎学理の究明にインパクトを与えられる電子物性から、熱電材料のように広い実用が期待される機能性電子材料まで、幅広い強相関電子物性・機能が開拓され、さらに化学修飾による強相関電子相の制御が可能であることが実証された。これにより、9族遷移金属酸化物が、新奇な強相関電子物性・機能の開拓において非常に有効な物質群であることが明らかにされた。

なお、本論文第3章から第5章は、坂井富美子、内田正哉、三田村裕幸、野原実、高木英典各氏との共同研究だが、論文提出者が主体となって物質開発の計画立案、合成、評価および考察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

以上より、本論文では、9族遷移金属酸化物において、幅広い強相関電子物性・機能を開拓した。9族遷移金属酸化物は、電子物性という観点では他の族と比較してマイナーな物質群であったが、本論文によって、量子スピン液体、高性能熱電材料や非従来型超伝導などのエキゾチックな強相関電子物性・機能発現の舞台として非常にプロミシングであることが実証された。その意味で、本論文は物質科学研究の発展に寄与するところ大であり、博士（科学）の学位請求論文として合格であると認められる。