

博士論文審査報告書

氏名	永澤 延元
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	博理第104号
学位授与報告番号	甲第322号
学位授与年月日	平成30年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条1項該当
論文題目	元素選択的手法を用いた遷移金属酸化物における電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 小林 寿夫 (副査) 教授 赤浜 裕一 (副査) 教授 住山 昭彦 (副査) 教授 田中 義人 (副査) 教授 吉村 一良 (京都大学大学院理学研究科)

1. 論文内容の要旨

遷移金属酸化物は、永久磁石材料の母物質から、金属絶縁体転移や高温超伝導など電子相関が本質的に重要な物質など、様々な物性を示すことから多くの研究が行われてきている。現在でも、依然実験及び理論の両面で研究対象となっている。現代の精密材料・物質科学においては、物性の主役である遷移金属元素の電子状態を元素選択的手法により直接観測することは、巨視的物性を理解する上で重要な実験情報である。本論文では、絶縁体で永久磁石材料の母物質である六方晶ストロンチウム・フェライトと、温度・圧力により金属絶縁体転移を示すペロブスカイト型 $RNiO_3$ を研究対象物質としている。フェライトでは元素置換による磁気異方性と Fe イオン電子状態との詳細な関係を、 $RNiO_3$ ($R=Yb$) では、圧力誘起絶縁体金属転移と Ni イオンの電荷分離と電子状態の詳細を明らかにすることが本論文の目的である。

複雑な結晶構造をとる六方晶ストロンチウム・フェライトでは、結晶学的に異なる5つの Fe サイトが存在する。そのために、元素置換による磁気異方性向上の機構については、定性的であいまいな議論が行われてきた。そこで、低温・強磁場下 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて、Fe の 3d 電子が原子核位置に作る内部磁場の外部磁場依存性を結晶学的に異なる5つのサイトごとに求めた。その結果、複数のサイトで内部磁場の外部磁場依存性が元素置換により変化することを見出した。この外部磁場依存性の変化は、 Fe^{3+} イオンでの残留軌道角運動量の発現が原因であることを明らかにした。この残留軌道角運動量の方角から、元素置換によるフェライトの磁気異方性向上に Fe^{3+} イオン電子状態の変化が重要であることを初めて指摘した。一方、圧力誘起絶縁体金属転移を示す $YbNiO_3$ においては、放射光高圧力下 X 線回折法により、結

晶の対称性及び体積の圧力依存性に臨界圧力で変化が無いことを示した。すなわち、 $RNiO_3$ での圧力誘起金属相で Ni イオンの電荷分離が存在することを初めて実験的に解明した。さらに、放射光を用いて Ni K 端近傍での高圧力下 X 線吸収・発光分光測定を行い、Ni イオン平均 3d 電子数が圧力誘起絶縁体金属転移に向かって増加していることを見出した。この結果は、 $RNiO_3$ 系での圧力誘起絶縁体金属転移が温度誘起絶縁体金属転移とは異なる機構で発現することを示す結果である。

申請者は、遷移金属酸化物での遷移金属元素の電子状態を明らかにするために、2種類の特徴ある元素選択的手法に注目した。本論文で得られた結果は、原子及び原子核の共鳴現象を基とした元素選択的手法により初めて解明された実験事実であり、永久磁石材料での磁気異方性向上の機構や、電子相関の強い遷移金属酸化物での絶縁体金属転移機構に新たな知見をもたらすものである。

2. 論文審査結果

本論文は、遷移金属酸化物での遷移金属元素の電子状態を元素選択的な手法で詳細に測定し、その電子状態の変化と巨視的物性との関係を解明することを目的としている。電子相関の影響の少ない六方晶ストロンチウム・フェライトと、強い電子相関により金属絶縁体転移を示すペロブスカイト型 $YbNiO_3$ を対象として、目的の達成を目指した。

申請者は、 Fe^{3+} イオンを含む六方晶ストロンチウム・フェライトを対象として、元素置換と外部磁場を変数とし ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。その結果、超微細磁場の外部磁場依存性の変化から元素置換により Fe^{3+} イオンにわずかな残留軌道角運動量が誘起されることを初めて実験的に示した。その残留軌道角運動量の発現が六方晶ストロンチウム・フェライトの磁気異方性向上の機構に大きな影響を及ぼしていることを指摘した。一方、電子相関が重要な $YbNiO_3$ では、圧力誘起絶縁体金属転移において、放射光 X 線回折法により構造変態を伴わないことを明らかにした。この結果は、金属相でも Ni イオンの電荷分離が存在することを初めて示す結果である。さらに、放射光を用いた Ni K 端近傍での吸収・発光分光法から得られる部分収量吸収スペクトルから Ni イオン 3d 電子数が金属相に向かって増加することを実験的に示し、Ni イオン 3d 電子数が圧力誘起絶縁体金属転移と密接に関係していることを明らかにした。

以上のように、本論文の成果は、遷移金属酸化物の電子状態を議論するために重要な知見を与えるものである。さらに、本成果は元素選択的手法を用いた研究の重要性を示すものである。また、 $YbNiO_3$ に関連する成果は、圧力による混成バンド制御を用いた物性研究にも重要な示唆を与えるものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成30年1月19日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。