

論文審査の結果の要旨

氏名 丸山 敬裕

4d-5d 遷移金属酸化物は、金属の電子軌道間の重なりが大きく、かつスピン軌道相互作用が大きいため、特徴的な電子物性を示す。近年、遷移金属酸化物に水素や窒素、フッ素などの異種アニオンをドーピングし、その物性を変調させることが盛んに行われている。しかしながら、これまでその適用対象は 3d 遷移金属酸化物が中心であり、4d-5d 遷移金属酸化物への展開はあまり進んでない。本論文では、4d-5d 遷移金属酸化物へのアニオンドーピングについての知見を広げるため、アニオンドーピングした 4d-5d 遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を作製し、アニオンドーピングによる物性の変調を観察している。具体的には、ニオブ酸化物及びイリジウム酸化物に注目し、それぞれ窒素及びフッ素ドーピングを行い、構造及び物性の変化を報告している。

本論文は以下の 6 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景及び目的が述べられている。この章では、まず遷移金属酸化物の多彩な物性について概略を述べている。次に、アニオンドーピングによる遷移金属酸化物の物性変調について先行研究を概観している。また、薄膜試料の利点や特徴についても記述している。本研究では、アニオンドーピングした 4d-5d 遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を合成することで、アニオンドーピングによる物性変調の様子を明らかにすることを目的として掲げている。本研究は、大きく分けて 2 つの内容から成り立っている。1 つ目は、 EuNbO_3 への窒素ドーピングによるランダムネス導入であり、ランダムネスにより EuNbO_3 の電子-スピン相互作用を変調させることを試みている。2 つ目は、典型的な 5d 遷移金属酸化物である Sr_2IrO_4 へのフッ素ドーピングであり、ランダムネス導入と次元性制御による物性変調を試みている。

第 2 章は実験手法とその原理の説明である。まず、エピタキシャル薄膜の作製手法であるパルスレーザー堆積法、及び化学的なフッ素ドーピングの手法であるトポタクテックフッ化法について詳説している。続いて、薄膜試料の構造解析手法として X 線回折について、また薄膜の組成や電子状態を分析する手法である X 線光電子分光、エネルギー分散型 X 線分光、弾性反跳粒子検出法について、それぞれ原理を解説している。さらに薄膜の光学特性、磁気特性、及び電子輸送特性の評価手法についても解説している。

第 3 章では窒素ドーピング EuNbO_3 を研究する前段階として、 EuNbO_3 単結晶薄膜の磁気特性と電子輸送特性について述べている。 EuNbO_3 薄膜では、強磁性的振る舞いと金属的挙動に加え、低温で正と負の 2 種類の磁気抵抗効果を観測している。先行研究の知見から、2 つの磁気抵抗効果は、それぞれ量子干渉効果の一種である弱反局在効果、 Eu^{2+} の局在スピンと Nb^{4+} 由来の遍歴電子との相互作用に起因するものであると議論している。

第 4 章では、窒素含有量の異なる $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ 単結晶薄膜 ($\text{N}/\text{Eu}=0.6, 0.7, 1.0$) を作製し、その磁気輸送特性について述べている。粉末試料を用いた過去の報告例では巨大な負の磁気抵抗効果が観測されているが、窒素の役割については不明瞭のままであった。窒素含有量

が異なるにも関わらず、合成した全ての薄膜で飽和磁化は約 $3.0\mu_B/\text{f.u.}$ であったことから、Eu イオンのほぼ半分が 3 価の酸化状態として存在していると論じている。一方、電子輸送特性は、薄膜中の窒素量の増加に伴い、金属的な挙動から半導体的な挙動へと徐々に変化した。抵抗率の温度依存性の詳細な解析に基づき、半導体的な挙動は 3 次元可変長ホッピング伝導によるものあり、アニオンサイト内の窒素のランダムな分布により、キャリアの局在化が起こると考察している。また、窒素量が増えるにつれ負の磁気抵抗効果が徐々に増大すること、並びに $N/\text{Eu}=1.0$ 試料の磁気抵抗はバルクの報告にほぼ等しいことから、巨大磁気抵抗効果は $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ に真性の性質であると結論している。また、 Eu^{2+} の局在スピンと Nb^{4+} 由来の $4d^1$ スピンとの相互作用が、窒素ドーピングに伴うランダムネスにより大きく変調された可能性を指摘している。

第 5 章では、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜を作製し、その結晶構造、電子状態、及び電子輸送特性を報告している。結晶構造については、 Ir^{4+} を保持したまま SrO 層へのフッ素の挿入と IrO_6 八面体での酸素フッ素の置換が同時に起こることを示している。光学測定及び光電子分光測定の結果からは、フッ素の大きい電子陰性度のため、それと結合しているイリジウムの $J_{\text{eff}}=3/2$ 軌道が安定化していることを示唆している。一方、電子輸送特性を評価した結果、 Sr_2IrO_4 及び $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の抵抗率が $T^{-1/4}$ 及び $T^{-1/2}$ (T は温度) に比例していたことから、フッ素ドーピングによりキャリアの伝導機構が 3 次元可変長ホッピング伝導から、クーロン相互作用が強い際に表れる Efros-Shklovskii 可変長ホッピング伝導に変化したと主張している。さらに、この変化は、フッ素挿入により電子が $\text{Ir}(\text{O}, \text{F})_6$ 層に閉じ込められたこと、及びフッ素置換により結晶中のポテンシャルが乱雑になり、電子の遮蔽効果が抑制されたことに起因すると指摘している。

第 6 章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、アニオンドーピングした $4d-5d$ 遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を合成することで、 $4d-5d$ 遷移金属酸化物の物性変調、並びにそこでのアニオンの役割を詳細に報告しており、無機固体化学における物質探索に大きく貢献する。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士 (理学) に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は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。