

論文審査の結果の要旨

氏名 重松 圭

ダブルペロブスカイトは2種類のBサイト元素とその配列規則度によって多様な物性を示す。中でも $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6\delta}$ (SMM) は、結晶構造と酸素欠損に相関が見られる点が特徴的であり、固体酸化物燃料電池の電極材料として応用上も関心が持たれている。本論文では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による酸素欠損 SMM の薄膜成長と、同薄膜におけるBサイト秩序、酸素欠損量、電気特性間の相関について報告している。

本研究は以下の5章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。まず、ダブルペロブスカイト材料の一般的な性質についてまとめ、特にBサイト秩序の規則度が物性に強く影響を与える点を強調している。次に、既往の研究から典型的な材料を列挙し、規則度の制御法と物性への影響を概観している。特に、PLD法ではBサイト規則度を広範に制御できる可能性がある点を指摘している。続いて、SMMに関する先行研究を概観し、固体酸化物燃料電池の電極材料として注目されているものの電気伝導性の低さが課題となっていることを述べている。またその原因としてBサイト秩序の強固さを指摘している。

第2章は実験手法とその原理の説明である。薄膜合成手法であるPLD法の原理と実際の実験装置について述べ、続いて試料の評価手法であるX線回折 (XRD)、4端子電気抵抗率測定、光電子分光 (XPS) 法について、それぞれの原理と得られる情報について解説している。

第3章は、PLD法によって作製したSMM薄膜の結晶成長について述べている。薄膜成長に影響を及ぼすパラメータとして基板温度ならびに酸素分圧に着目し、比較的広い条件範囲で酸素欠損を含んだSMM薄膜が得られることを示している。また、酸素分圧が薄膜の格子定数の増大に、基板温度が結晶性の向上にそれぞれ寄与していることを明らかにしている。さらに、酸素欠損SMM薄膜が111配向であることに基づいて配列規則度を算出し、バルク多結晶試料に比べて非常に規則度が小さいことを見出している。以上に加えて、格子定数の異なる基板を用いた実験に基づき、基板-SMM薄膜間の格子整合がもたらす影響について考察している。

第4章は、前章で合成したSMM薄膜の電子状態と電気輸送特性について述べている。硬X線光電子分光を用いて、酸素欠損したSMM薄膜中に還元された5価、4価のモリブデン状態が含まれることを示し、酸素欠損量と規則度との相関を見出している。また、価電子帯スペクトルから、キャリアの供給源となる $\text{Mo } 4d$ の電子状態をフェルミ準位付近に観測している。電気抵抗率の測定からは、SMMの抵抗率の試料依存性が上記の規則度の減少、酸素欠損量の増大に対応することを見出し、 SrTiO_3 基板上の薄膜試料で $2.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ (300 K) というバルクと比較して1桁低い抵抗率値を実現している。さらに、ホッピング伝導モデルに基づき電気抵抗率の温度依存性を解析し、酸素欠損量とBサイトの規則性の両方が輸送特性に寄与することを提唱している。

第5章は結論と展望を述べている。

以上のように本論文では、極めて安定なBサイト秩序をもつSMMについて、非平衡反応である

PLD 法によって *B* サイト規則度を制御し、これによって電気伝導特性を向上できることを明らかにしている。また、酸素欠損量、*B* サイト規則度、電気抵抗率間の相関について実験データに基づき考察し、有用な知見を得ている。これらの研究は理学の展開に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。