

論文審査の結果の要旨

氏名 片山 司

多彩な物性を示す遷移金属酸化物は、元素置換によりその機能を大幅に拡張できる。これまで、元素置換の手法としてカチオン置換が主に行われてきたが、酸素サイトへのアニオン置換は合成の難しさから報告例が限られてきた。本論文では、エピタキシャル薄膜の持つ特性とトポタクティク手法を活用する独自の合成戦略を駆使することで、4種類のアニオン制御（ヒドリド化、フッ素化、強還元、強酸化）を実現し、さらに得られた新奇アニオン置換酸化物薄膜の構造および物性について報告している。

本研究は以下の7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。この章では、低温トポタクティク手法が遷移金属酸化物へのアニオン置換に有効であること、さらにその反応を薄膜に応用した際の利点について言及している。また、それらの研究背景を基に、トポタクティク反応と薄膜固有の特長を組み合わせ、遷移金属酸化物薄膜のアニオン制御を行うことを本研究の目的として掲げている。

第2章は実験手法とその原理の説明である。薄膜試料の合成法としてパルスレーザー堆積法と4種類のトポタクティク合成法（ヒドリド化、フッ素化、強還元、強酸化）について詳説している。続いて、薄膜結晶構造の解析手法であるX線回折、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、膜厚測定法、そして化学組成比の分析手法であるエネルギー分散型X線分析、二次イオン質量分析法、核反応分析、弾性反跳検出分析、ラザフォード後方散乱分析について記述している。また価数、電子状態の評価法としてX線吸収分光法(XAS)、X線光電子分光(XPS)、紫外可視近赤外分光について述べている。さらに、物理特性の評価法として4端子法を用いた抵抗測定、ホール効果測定による輸送特性評価、超伝導量子干渉計による磁化測定について解説している。また、理論計算の手法として密度汎関数法について記述している。

第3章は $\text{SrCoO}_{2.5}$ および SrVO_3 薄膜のヒドリド化反応による構造と物性変化について議論している。基板からのエピタキシャル力を活用することで新しいヒドリド酸化物 SrCoO_xH_y を合成し、ヒドリドイオンが二次元平面状に広がる金属ヒドリド結合ネットワークを持つことを見出している。また、 SrVO_2H 単結晶薄膜の合成にも成功し、その電子構造を XPS、XAS 測定により観測することで、ヒドリド化により Sr の結合エネルギーがシフトすること、金属絶縁体転移が起こることなどを明らかにしている。

第4章では SrFeO_x および $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜のフッ素化反応による構造と物性変化について述べられている。従来のバルク体に比べ、薄膜のフッ素化反応はフッ素置換量制御が容易である、より低温での合成が可能である、良質な単結晶の合成が可能である等の利点を有することを指摘している。また、 SrFeO_2F 薄膜の電子構造を調べ、フッ素置換がバンドギャップエンジニアリングとして有効であると結論している。さらに、低価数 Co イオンを

含む SrCoO_xF_y 薄膜を合成し、その反強磁性について議論している。

第5章では $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜の還元反応による無限層構造 SrFeO_2 薄膜の合成とその輸送特性について述べられている。 KTaO_3 基板上に作製した高品質 SrFeO_2 薄膜はバルク体と異なり金属的な電導性を示し、低次元構造に由来する高電子移動度が観測されることを見出している。キャリア源としては、酸素欠損もしくは膜中に導入された水素について議論している。また、Sm 置換により電導性がさらに向上することを報告している。

第6章は A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 薄膜の酸化・還元反応による構造と物性変化について議論している。トポタクティック酸化・還元反応を薄膜に施すことで、酸素量の変化幅を大幅に拡張できることを報告している。さらに、トポタクティック酸化により生じた新たな相 YBaCo_2O_6 が強磁性金属 ($T_C = 130 \text{ K}$) としての性質を示し、大きな結晶磁気異方性や磁気抵抗を有していることを見出している。

第7章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、トポタクティック手法と薄膜の特徴を組み合わせることで、従来の同手法の有用性を大幅に拡張できることを示すものである。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。