

# 論文審査の結果の要旨

氏名 小野塚 智也

遷移金属酸化物は、組成に応じて磁性・金属絶縁体転移・強誘電性・超伝導といった豊富な物性を示す。ここで、銅酸化物における高温超伝導に代表されるように、酸化物において元素置換は物性制御における基本的な手法である。一方、陰イオン、すなわち酸素イオンへの元素置換は生成物が準安定相となりやすく、従来の高温での固相反応では合成が困難であった。近年、この難点を克服するため、ソフト化学的手法と呼ばれる一連の低温合成手法が開発され、一定の成果を収めている。本論文では、ソフト化学的手法のより広汎な応用を目指し、エピタキシャル成長した薄膜試料に対して同手法を適用し、新規物質の合成を行っている。具体的にはニッケル酸化物及び銅酸化物に注目し、ソフト化学的手法による水素及びフッ素ドーピングを行い、構造や特性の変化を考察し、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、本論文の背景およ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におけるソフト化学的手法の概略について言及している。先行研究を概観し、従来の合成方法である固相反応法との違いおよび利点について述べているほか、薄膜試料に対して本手法を適用することで期待される新たな特徴について記述している。本研究では、ペロブスカイト構造を有する酸化物  $\text{NdNiO}_3$ 、 $\text{LaCuO}_x$  のエピタキシャル薄膜を出発物とし、ソフト化学的手法を用いた新物質の作製とその特性評価を行うことにより、物質探索の舞台として本手法を確立することを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。まず、酸化物薄膜試料の作製手法であるパルスレーザー堆積法、ついでソフト化学反応による水素・フッ素ドーピングについて詳説している。続いて、試料の結晶構造の解析手法であるX線回折、走査型透過電子顕微鏡について、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、弾性反跳粒子検出法、エネルギー分散型X線分光、二次イオン質量分析法について、それぞれ原理を解説している。

第3章はペロブスカイト型酸化物  $\text{NdNiO}_3$  への水素化カルシウムを用いた水素ドーピング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両者の反応からは酸素の欠損した  $\text{NdNiO}_2$  が生成することが知られていたのに対し、今回薄膜を出発物質としたことによって水素がドーピングされ、蛍石類似構造を有する新規酸水素化物  $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  を得ている。また、 $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  は合成温度が上がるに連れてエピタキシャル安定化から予想されるのとは逆の配向をとることを明らかにし、薄膜の結晶配向においてエピタキシャル力のみならずイオンの拡散などの要素が影響している可能性を示唆している。

第4章では同じニッケル酸化物を出発物質とし、ポリフッ化ビニリデンをフッ素源としたフッ素ドーピングを試みている。水素ドーピングの場合とは異なり、フッ素ドーピングではペロブスカイト構造を保ったまま酸素の一部がフッ素で置き換わり、酸フッ化物  $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$  が生成することを見出している。導入されたフッ素量と基板面直方向の格子定数は線形関係にあ

り、フッ素がランダムに酸素を置換している可能性を考察している。また、 $\text{NdNiO}_3$ は室温で導電性を示すのに対し、フッ素導入した試料は高い絶縁性を示すことを報告している。分光分析による電子状態の測定から、フッ素置換にともなうニッケルサイトへの電子ドープにより、サイト内電子反発の影響が強まった結果、絶縁体的な挙動を示したと推察している。加えて、フッ素置換した  $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$  を酸素中でアニールすることにより再び  $\text{NdNiO}_3$  に戻すことが可能であることをも見出している。このようなフッ素導入と脱離の組み合わせによる電気抵抗の可逆的変化は、抵抗変化を利用したスイッチング素子やセンサーへの応用に向けた動作原理になりうることを報告している。

第5章ではフッ素導入による金属伝導を目指し、出発物質として酸素欠損を含んだペロブスカイト構造  $\text{LaCuO}_x$  を選択している。前半では  $\text{LaCuO}_x$  薄膜の結晶成長について詳細に議論している。基板として面内が等方的な結晶構造を有する  $\text{SrTiO}_3$  と面内が異方的な  $\text{NdGaO}_3$  を用いることで、薄膜と基板の格子間の対称性のミスマッチが変化し、全く異なるモフォロジーが観測されることを示している。また、モフォロジーの違いが膜の電気伝導にも反映し、とくに  $\text{NdGaO}_3$  基板上では異方的な電気伝導を見出している。後半では酸素量  $x \approx 2.5$  の試料を用いてフッ素の導入を試みている。フッ素源としてポリフッ化ビニリデンを用いた場合は結晶性の試料は得られなかったものの、フッ化銅を用いることで結晶性の酸フッ化物  $\text{LaCuO}_x\text{F}_y$  を得ることに成功している。また、フッ素を導入した試料で金属的な伝導が観測されたが、これはペロブスカイト型酸フッ化物では極めて特異な現象であると指摘している。

第6章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、薄膜を舞台としてソフト化学手法を適用することによる新規物質の合成やその特性制御の指針構築を報告しており、無機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。