

論文審査の結果の要旨

氏名 佐野 真仁

ペロブスカイト型酸化物は、結晶構造が化学置換に対し比較的安定であることから、金属元素ドーピングによる新奇物性探索の場として注目を集めてきた。近年、その酸素サイトに非金属元素をドーピングする複アニオン化合物が新しい物性探索の手法として注目されており、その一種である酸窒化物は、窒素由来の浅い価電子帯による可視光域のバンドギャップや、強固な金属-窒素結合による強誘電性など、特異な光学特性・誘電特性を示すことが報告されている。一方、電気輸送特性の正確な評価は困難であり、報告は極端に少ない。本論文では、主に d 電子を持つペロブスカイト型酸窒化物 $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ に着目し、単結晶薄膜状試料の作製を通して窒素ドーピングに由来するキャリアの局在効果を明らかにし、電気輸送特性の制御に向けた指針の構築について報告している。

本研究は以下の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、まずペロブスカイト型物質の結晶構造について概観している。また、関連する電気輸送特性および主要な作成法の一つであるエピタキシャル成長について紹介している。続いて、ペロブスカイト型酸窒化物の特徴的な物性、結晶構造および合成法について詳述している。さらに、ペロブスカイト型酸窒化物の電気輸送特性は不明な点が多いことに言及し、具体的な事例として $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ におけるキャリアの局在を挙げている。以上を踏まえ、エピタキシャル成長による $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ 単結晶薄膜の作製とその本質的な電気輸送特性の解明、ならびに電気輸送特性を制御する手法の探索を研究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、薄膜試料の作製手法であるパルスレーザー堆積法について説明している。続いて、試料の結晶構造の解析手法であるX線回折、反射高速電子線回折、原子間力顕微鏡、そして試料の化学組成分析手法であるエネルギー分散型X線分光、核反応分析、二次イオン質量分析法について、それぞれの手法の原理を解説している。さらに、物理特性の評価法として、4端子法による電気輸送特性の測定について述べている。

第3章はパルスレーザー堆積法を用いた $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ エピタキシャル薄膜の作製について報告している。前半部分では、試料の蒸着時に窒素プラズマソースを併用する窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法により窒素量を $0 \leq x \leq 0.71$ の範囲で制御した $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功したことを示し、同試料が電気輸送特性に影響を与える粒界をほとんど含まないことを確認している。後半部分では、 $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ エピタキシャル薄膜の電気輸送特性について調査および議論している。その結果、 $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ ではカチオンサイト置換体とは異なりキャリアの局在が本質的であること、またそのキャリア局在がランダムに置換された窒化物イオンに由来することを明らかにしている。

第4章は $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ および LaVO_3 からなる積層構造を作製し、その電気輸送特性について単層の $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ との比較を通して議論している。窒素ラジカルの供給を周期的に遮断

することで周期的な窒素分布を持った超格子構造が作製できることを見出している。また、積層構造を有する試料の電気伝導度が、各層のバルク伝導のみでは説明できないほどの高い値を示すことから、ノンドープ層へのキャリア注入による界面付近での電気伝導が電気伝導に無視できないレベルで寄与していると結論している。

第5章は窒化物イオンの無秩序度を変化させる手法となりうる、層状ペロブスカイトを用いたペロブスカイト型酸窒化物薄膜の作成について述べている。ペロブスカイト型構造と類似の結晶構造を有する層状ペロブスカイト酸化物のエピタキシャル薄膜を前駆体とするアンモノリシス反応により、トポタクティックな窒素の導入が起こり、ペロブスカイト型酸窒化物の単結晶薄膜が得られることを見出している。また、上記の合成法における窒素の秩序配列の可能性について議論している。

第6章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、ペロブスカイト型酸窒化物における本質的な電気輸送特性の解明とその制御手法の指針構築について報告しており、ペロブスカイト型物質の新奇物性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いたものであり、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。