

論文審査の結果の要旨

氏名 岡 大地

ペロブスカイト型酸窒化物は、光学材料として盛んに研究されている新規材料群であり、ペロブスカイト型酸化物と同様、電子材料としての期待も高まっている。しかし、従来のアンモニア窒化による合成法では酸素-窒素組成の制御が難しく、また、低密度、低結晶性の粉末状試料しか得られないため、正確な電気測定が困難という問題があった。さらに、物性と密接に関係していると考えられる酸素-窒素配列を制御する方法が確立されていないという、より本質的な課題も存在する。本論文ではこれらの課題の解決策として、ペロブスカイト型酸窒化物をエピタキシャル薄膜として合成し、結晶構造および電気物性を調べ、報告している。

本研究は以下の8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酸窒化物の基礎構造とそれに基づく電子材料としての期待を概略している。特に、酸窒化物の特徴として同一サイトを二種類のアニオンが占めるが、これが電子状態および結晶構造に与える影響、さらには新奇物性を発現させる可能性について言及し、これらを明らかにすることを本研究の目的として掲げている。

第2章はペロブスカイト型酸窒化物に関する既往の研究の概観である。合成方法、結晶構造、物理特性に分類して現状を解説し、既存の試料の品質では、電気物性が正確に評価できない点を指摘している。最後に、本研究で採用するエピタキシャル薄膜成長について述べている。

第3章は実験手法とその原理の説明である。まず、窒素を主成分として含む薄膜試料の合成法として本研究で採用した窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積(NPA-PLD)法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反射高速電子線回折、X線回折、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡、薄膜組成の分析手法である核反応分析について、各測定手法の原理とそこから得られる情報について記述している。さらに、物理特性の評価法として、紫外可視近赤外分光およびエリプソメトリーによる光学測定、電気物性の評価手法である圧電応答顕微鏡(PFM)、LCRメータを用いた比誘電率測定、4端子法を用いた抵抗測定を取り上げ、その原理と得られる物性値について解説している。また、薄膜中のアニオン配列を調べる手法として偏光X線吸収分光(XAS)、走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)について述べている。

第4章はNPA-PLD法を用いたペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N および CaTaO_2N の合成について述べている。合成条件を最適化することで、化学量論組成のエピタキシャル薄膜が得られることを示している。また、得られた薄膜の比誘電率を測定した結果、得られた薄膜が電気物性評価に耐えうる品質を備えていることを確認している。

第5章は合成した SrTaO_2N エピタキシャル薄膜の強誘電性評価について述べている。

PFMにより強誘電性領域の分布を詳細に観察した結果、通常の古典的な強誘電性を示す微小領域とリラクサー強誘電性的挙動を示すマトリックス領域の存在を見出している。さらに、基板である SrTiO₃ 単結晶から薄膜面内方向に作用する圧縮歪みが強誘電性の *trans* 型酸素-窒素配列構造を安定化する効果について議論している。

第6章はエピタキシャル応力が酸素-窒素配列に与える効果について議論している。まず、格子定数を系統的に変化させるため、カチオン組成の異なる一連の Ca_{1-x}Sr_xTaO₂N ($x = 0, 0.1 \dots 0.7$) エピタキシャル薄膜を合成し、XASにより酸素-窒素配列の異方性に基づく偏光依存性を観察している。さらに、最もエピタキシャル歪みの大きな SrTiO₃ 基板上に作成した Ca_{0.5}Sr_{0.5}TaO₂N 薄膜において、STEM-EELS を用いて axial サイトにおける優先的な窒素の占有を直接観察し、エピタキシャル歪みが酸素-窒素配列に影響を及ぼしていることを実証している。

第7章は伝導電子を有する一連の SrNbO_{3-x}N_x ($0 \leq x \leq 1$) エピタキシャル薄膜の電気伝導について述べている。窒素含有量を変化させることによって、酸化物 ($x = 0$) の金属的電気伝導性から、半導体的挙動を経て、酸窒化物 ($x = 1$) の絶縁体的挙動まで電気伝導性を制御し、窒素のホールドーパントとしての作用を明らかにしている。さらに、低温領域において巨大磁気抵抗効果を見出し、窒素の無秩序分布が巨大磁気抵抗の原因となっている可能性を指摘している。

第8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を対象とした新奇電気物性開発にエピタキシャル成長の技術を適用することの有効性を示すものである。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。