

京都大学	博士 (工学)	氏名	石田 耕 大
論文題目	Synthesis, Structure and Electronic Properties of Transition Metal Oxynitrides (遷移金属酸窒化物の合成、構造と電子物性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>固体化学において、これまでの電子物性研究の中心的な存在は酸化物であり、カチオン置換による物質探索・物性制御が主であった。近年、酸化物のアニオンを酸素以外のアニオン種 (H^{-}, N^{3-}, F^{-}, ... や分子アニオン等) に置き換え、2種類上のアニオンを共存させた「複合アニオン化合物」の研究が精力的に展開され、アニオン置換が酸化物にはない特徴を持つ構造や物性を開拓するうえで強力な手法であることが明らかになるなど、その理解が大幅に進んだ。本博士論文は複合アニオン化合物の中でも遷移金属酸窒化物に着目したものである。遷移金属酸窒化物はこれまで強誘電性や光触媒能が見いだされてきた一方で、酸化物に比べ電子・磁気物性の開発が遅れていた。この要因は、遷移金属酸窒化物の典型的な合成手法である NH_3 気流下での焼成反応が強還元雰囲気であり磁性カチオンが還元されてしまう点、加えて、遷移金属酸窒化物では輸送特性の測定に欠かせない大型の単結晶試料の合成報告例がない点にあった。本博士論文では遷移金属酸窒化物において、特に合成の問題を克服し、新物質を合成するとともに電子・磁気物性を開拓したものである。</p> <p>第1部 (1~3章) では、高压合成法を基軸とし、遷移金属酸窒化物の合成上の課題となっていた窒素の損失を高压によって抑制できるという着想のもと、物質探索と大型単結晶の育成に取り組んだ。</p> <p>第1章では高压合成を用いることで Li_xWO_3 における $LiNbO_3$ 構造相を見出した。Li_xWO_3 は常圧ではペロブスカイト構造 (空間群 $Im-3$) を取り、$x \leq 0.5$ までしか Li が入れないことが知られていた。高压合成を用いて Li のさらなる導入を試みたところ、$0.5 \leq x \leq 1$ の組成では $LiNbO_3$ 構造を取ることが明らかになった。この構造変化はペロブスカイトブロックの WO_3 八面体の回転様式が Li 量の増加に伴いスイッチすると考えることで合理的に理解できることを明らかにした。得られた新規組成のうち、$Li_{0.8}WO_3$ は金属的な伝導性を示し、本系が $LiOsO_3$ の発見以来注目を集めている極性金属である可能性が示唆された。この研究を通じて、高压合成法が常圧では到達困難な領域での組成制御に有用であり、その結果物性探索のツールとして強力であることを示した。</p> <p>第2章ではダブルペロブスカイト酸窒化物で発現する、酸化物にはないフラストレーションの増強作用を解明した。三角格子上のスピン配置の問題でよく知られているように、スピン間に反強磁性相互作用がはたらくとき、基底状態におけるスピン配置が一意に定まらない「スピンフラストレーション」が生じる。このようなフラストレーション系ではスピン液体状態のような興味深い物性が生じる可能性があり、理論と実験の両面から注目を集めつづけてきた。ダブルペロブスカイト $A_2B^{\prime}B^{\prime\prime}O_6$ (B^{\prime}:磁性カチオン、$B^{\prime\prime}$:非磁性カチオン) もまたそのようなフラストレーション系の一つであるが、ダブルペロブスカイトの結晶構造とフラストレーションの強弱の関係性を系統的に理解する試みは意外にもなされていなかった。$B^{\prime} = Mn^{II}$ のダブルペロブスカイトのフラストレーションの強さと結晶構造との相関を調査し、フラストレーションファクターとトレランス因子との間に線形な関係があることを指摘した。その上で、新規に合成したダブルペロブスカイト酸窒化物 La_2MnTaO_5N は構造が歪んでいるにもかかわらず強いフラストレーションが生じており、この原因がアニオンサイトの窒素の占有率の違いに起因するものであることを突き止めた。このようなフラストレーションの増強作用は窒素導入によって初めて可能になったものであり、遷移金属酸窒化物の磁性材料を特徴づける結果と言える。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	石田 耕 大
<p>第3章では高圧フラックス法による遷移金属酸窒化物の大型単結晶の育成手法を確立した。電子物性の詳細な理解のためには、輸送特性の評価に耐えうるサイズの大型単結晶が必須である一方で、遷移金属酸窒化物の単結晶はこれまで 10 μm 未満の微小なものしか報告例がなかった。単結晶を得ることが難しい理由の一つとして、酸窒化物を加熱融解させようとする (不活性雰囲気であっても) 酸化物への分解が起こり、窒素が放出されてしまう点が挙げられる。第1章、第2章の結果から、高圧という密閉環境であれば遷移金属酸窒化物の分解が抑制できると着想し、高圧下でフラックス法を用いることで単結晶が育成できないか検討した。その結果、100 μm 級の平板型黒色 TaON 単結晶を得ることに成功した。さらに、フラックスの選択により結晶のモルフォロジーが変化すること、TaON 以外の遷移金属酸窒化物でも単結晶育成が可能なことを示し、高圧フラックス法が遷移金属酸窒化物の単結晶育成手法として広く活用できる可能性を指摘した。TaON 単結晶は酸素欠陥 (6 mol%) により高電子ドーピングされており、単結晶面内と面直方向での比抵抗には 10^3 倍の開きがあった。このことから高圧フラックス法は酸窒化物の大型単結晶の育成のみならずキャリアドーピングの手法としても有用であると結論した。</p> <p>第2部 (4章) では、酸素・窒素部分交換と金属挿入をともなうトポケミカル反応を用いることで、遷移金属酸窒化物の物質探索とその物性解明に取り組んだ。</p> <p>第4章ではトポケミカル反応を利用することで $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ を $\text{Mo}_3\text{Ta}_2\text{O}_{10}\text{N}$ に変換することに成功し、その反応メカニズムと物性を解明した。六方晶ペロブスカイト類縁体 $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ は ReO_3 型ペロブスカイトに [111] 方向に酸素欠損層を 4 層おきに導入した構造と見做すことができ、その欠損層は MoO_4 四面体 2 層が向かい合った palmerite 類似のブロックである。この酸化物をアンモニア処理したところ、rhombohedral の格子を維持したまま、$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ 四面体 2 層が張り合わさって $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体 1 層になるという、これまでに例を見ない構造変化を伴う反応が進行した。この劇的な構造変化はトポケミカル反応の枠組みで理解することができ、さらに同様の反応で $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ を $\text{HfMo}_{3-x}\text{O}_7\text{N}$ に変換できたことから一般性を有することを示した。$\text{Mo}_3\text{Ta}_2\text{O}_{10}\text{N}$ 中の MoO_6 八面体層は 2 次元カゴメ格子を形成しており、極低温での比熱測定および NMR 測定の結果から $\text{Mo}_3\text{Ta}_2\text{O}_{10}\text{N}$ が Dirac 電子系である可能性が示唆された。この研究を通じて、トポケミカル反応が特異な電子物性を発現する遷移金属酸窒化物の開拓に有効であることを示した。</p>			

(続紙 2)

氏名

石田耕大

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、これまで酸化物に比べ電子・磁気物性の開発が遅れていた遷移金属酸窒化物において、特に合成の問題を克服し、新物質を合成するとともに物性を開拓したものである。論文は2部4章から構成され、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1部(1~3章)では、高圧合成法を利用した新物質の探索と単結晶育成について検討した。第1章では、揮発性の高い元素の損失を抑制できるという高圧合成法の特長に着目し、Li組成を精密に制御した Li_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1$) を合成し、特異な WO_6 八面体の回転様式をもつことを見出した。この知見を活かし、第2章では、通常はアンモニアガスを用いて合成される酸窒化物に対し、高圧合成法を適用することで新規ダブルペロブスカイト $\text{La}_2\text{MnTaO}_5\text{N}$ を得ることに成功した。同物質では、関連酸化物に比べてトレランス因子が小さいにも拘わらず、強いスピンプラストラクション効果が生じること、またその原因は複数アニオンサイトの窒素占有率の違いからMn-Mn距離の分散が抑えられたためであることを明らかにした。第3章では、遷移金属酸窒化物は加熱分解しやすいが故に大型単結晶の育成が本質的に困難であるなかで、高圧条件下でフラックス育成をするという発想のもと、 LiCl をフラックスとして $100\ \mu\text{m}$ 超の TaON の単結晶を得ることに成功した。得られた単結晶には多量の酸素欠損が存在すること、電子ドーブによって異方的な電気伝導性を示すことを明らかにした。さらに本手法が一般の遷移金属酸窒化物にも適用可能であることも示した。

第2部(4章)では、酸素・窒素部分交換と金属挿入をともなうトポケミカル反応により、 $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ を $\text{Mo}_3\text{Ta}_2\text{O}_{10}\text{N}$ に変換することに成功した。通常のトポケミカル反応の前後では、遷移金属の基本格子は変わらないが、本反応では、2枚のMoブロックが1枚に融合するという前例のない変換をともなうことを見出した。また、得られたMo層がカゴメ格子を形成することに起因して、低温で興味深い電子物性を見出した。

以上のように本論文は、遷移金属酸窒化物の電子・磁気材料探索と単結晶育成手法の確立に関して新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2024年 6月 24日以降