

京都大学	博士 (工学)	氏名	難波 杜人
論文題目	Reaction Control and Structure/Property Exploration in Mixed-anion Perovskite Thin Films through External Fields (外場を利用したペロブスカイト型複合アニオン化合物薄膜の反応制御と構造・物性探索)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>ペロブスカイト型遷移金属酸化物は強い電子相関に起因した多彩な物性を示すことから重要視されてきた。一方で、二種以上のアニオンを含む複合アニオン化合物に対する関心が近年高まっている。これらの化合物は、配位環境や電気陰性度などの要因の変化により、単アニオン化合物では達成できないさまざまな魅力的な機能を示す。酸化物に異なるアニオンを導入することは、通常、低温トポケミカル反応によって行われる。しかし、トポケミカル反応の理解と制御は未だ不十分であるという課題がある。本博士論文はこれらの課題解決に取り組むとともに新規機能の開発を目指したものである。特に薄膜試料を対象とし、応力と電場の効果による反応制御や構造・物性探索についてまとめられている。</p> <p>第1部(1,2章)では、ペロブスカイト SrVO_3 から酸水素化物 SrVO_2H を合成する反応に着目した。酸素とヒドリドが置換する反応は二種類のアニオンの拡散に加えて金属イオンの還元反応が絡むため、反応経路に対する考察は困難であった。そこで、基板応力が反応座標に及ぼす影響を調べるとともに反応経路の知見を獲得することを目的とした。</p> <p>第1章では、KTaO_3 基板が及ぼす引張応力が反応経路に与える影響を調べた。興味深いことに、長時間の還元反応が通常秩序型 SrVO_2H をもたらす一方で、短時間反応では部分的なアニオン無秩序を有する多形 SrVO_2H が中間相として速度論的にトラップされた。これはバルクでは得ることのできない相であり、基板応力の効果によって反応座標が変化し安定化することができたと考えられる。本研究は応力を用いた新規準安定相の設計指針やトポケミカル反応のさらなる理解につながると考えられる。</p> <p>第2章では、前章とは異なり圧縮応力 (vs. SrVO_2H) を加えることができる SrTiO_3 基板を用いたときの反応経路への影響を調べた。KTaO_3 基板の時と同様に SrTiO_3 基板上でも長時間反応で SrVO_2H が得られる一方で、短時間反応は c 軸長の短い新規中間相を与えた。X線光電子分光測定および X 線吸収分光 (XAS) 測定によるバナジウムの価数評価から、中間相は $\text{SrV}^{\text{III}}\text{O}_2\text{H}$ よりも過剰に還元された状態を有することが分かった。理論計算および直線偏光 X 線を用いた XAS 測定は、この相がヒドリド欠損を有する $\text{SrVO}_2\text{H}_{1-x}$ であることを示唆した。すなわち、$\text{SrV}^{\text{IV}}\text{O}_3$ のバナジウムは 3+ よりも過剰に還元された状態を経由し、最終的な酸化反応を経て $\text{SrV}^{\text{III}}\text{O}_2\text{H}$ が得られることが明らかになった。本研究は、トポケミカルなヒドリド置換反応に対する新たな知見を与える。</p> <p>第2部(3章)では、電界効果を利用した酸化物薄膜へのイオン挿入に着目した研究を行った。挿入可能なカチオン種はアルカリ金属イオンやプロトンなどが報告されているが、一方のアニオン種は酸素イオンに限られる。そこで、この手法をフッ化物イオン (F^-) に拡張することを目指した。酸素欠損を有するブラウンミレライト酸化物 $\text{SrMO}_{2.5}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) 薄膜に、フッ化物イオンを含んだイオン液体を電解質としてゲート電圧を印加した。その結果、酸素欠損サイトにフッ素が完全に挿入された $\text{SrMO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$ を得ることに成功した。従来の低温フッ化反応では、酸化・還元・中性的な反応がいずれも進行する可能性があり、望みの反</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	難波 杜人
<p>応を選択的に起こすことは困難であった。加えて、フッ素ガスなどを用いた酸化的な反応においてさえも酸化物イオンの脱離がしばしば起こってしまうことが課題であった。イオン液体ゲートを用いたフッ化反応は、これらの課題を克服することに成功し、$\text{SrFeO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$ では電気抵抗の減少が、$\text{SrCoO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$ では $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ と同様の金属強磁性状態が観測された。本手法は、酸素欠損を有する酸化物を出発物として望みの組成の酸フッ化物を合成し新たな機能を開拓する手段として今後有用になる可能性がある。</p> <p>第3部(4, 5章)では、新規酸水素化物 EuVO_2H を合成した。ヒドリド (H^-) の特徴的な性質として挙げられるのがサイズ柔軟性であり、興味深い圧力応答機能が見出されている (LaOH など)。加えて、磁性イオン Eu^{2+} は外圧により非磁性 Eu^{3+} に変化することが知られる。そこで、EuVO_2H に対して圧力や基板からの圧縮応力を印加し、Eu^{2+} と H^- が持つ圧力応答性に起因した物性の変化・発現を狙った。</p> <p>第4章では EuVO_2H の新規合成に成功し、$\text{Eu}^{\text{II}}\text{H}$ 層と $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_2$ 層の層間で電子が移動する二次元的なサイト間電荷移動が圧力や応力によって誘起されることを示した。圧縮応力を印加された EuVO_2H 薄膜は Eu^{2+} に起因する垂直方向への磁気異方性を持っており、ネオジム磁石ほどにも匹敵することが磁化測定および X 線磁気円二色性測定から明らかになった。磁気異方性を持つ材料の設計戦略は大きな軌道角運動量 L を有する $4f$ 希土類イオン (e.g., $\text{Nd}^{3+}; S=3/2, L=6$) を含ませることであったが、$\text{Eu}^{2+}$ は L を持たず ($S=7/2, L=0$) 電荷移動後の Eu^{3+} は非磁性である ($J=0$)。第一原理計算は、この異常な磁気異方性が $\text{V } 3d$ バンドへ遍歴電子が生じたことに起因する可能性を示唆した。本研究は、サイト間電荷移動を利用した新奇な機能性の創出や磁気異方性の新たな設計指針の開拓につながることを期待される。</p> <p>第5章では EuVO_2H への Sr 置換が電荷移動に及ぼす影響を議論した。EuVO_2H におけるサイト間電荷移動は、圧力や応力によって空の $\text{V } 3d_{xy}$ バンドが広がり $\text{Eu } 4f$ バンドと重なることによって起こる。膜厚を厚くするほど、すなわち緩和によって応力の程度が小さくなるほど $\text{V } 3d_{xy}$ バンドの広がりが小さくなり、従って電荷移動の程度も小さくなっていった。本研究はこれとは対照的に、EuVO_2H 薄膜に Sr を固溶させることで $\text{V } 3d_{xy}$ バンドはほとんど変化させずに $\text{Eu } 4f$ バンドの状態密度とバンド幅を減少させてサイト間電荷移動を制御することが可能になることを示した。また前章での推測通り、サイト間電荷移動が弱まると磁気異方性も弱くなることが磁化測定から分かった。加えて $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ 粉末体への圧力印加実験は、格子体積変化や Eu 価数変化の連続性が Sr 置換によって大きく変わることを示した。Eu^{2+} と Sr^{2+} は価数やイオン半径、電気陰性度など類似した性質を有するにもかかわらず、$\text{Eu}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 置換が大きな物性変化を可能にすることを本研究は明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、複合アニオン化合物におけるトポケミカル反応の理解や制御が未だ不十分である点に着目し、これらの課題解決に取り組むとともに新規機能の開発を目指したものである。特に薄膜試料を対象とし、応力と電場の効果による反応制御や構造・物性探索についてまとめられている。論文は3部5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(1,2章)では、ペロブスカイト SrVO_3 からアニオン秩序型ペロブスカイト SrVO_2H へ変換するトポケミカル反応を対象として、薄膜基板からの二軸応力が反応に及ぼす影響を調査した。第1章では、引張応力を与える KTaO_3 基板上に合成した SrVO_3 薄膜に CaH_2 反応を施したところ、反応過程で、部分的にアニオン無秩序を有する多形 SrVO_2H を中間相として得られることが分かった。第2章では圧縮応力を与える SrTiO_3 基板を用いたところ、ヒドリド欠損を有する $\text{SrVO}_2\text{H}_{1-x}$ が中間相として得られた。これらの結果は、基板応力によりエネルギーランドスケープ(反応経路)を制御できることを意味している。第2部(3章)では、イオン液体を用いた電気二重層の効果により $\text{SrMO}_{2.5}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) 薄膜試料の酸素欠損サイトにフッ素が完全に挿入された $\text{SrMO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$ を得た。従来のフッ化反応では、フッ素挿入と同時に酸素も一部脱離されていたが、本反応ではこの問題が克服された。第3部(4,5章)は、 SrVO_2H の Eu 置換体の合成と、外圧による機能制御に関する内容である。第4章では、新規酸水素化物 EuVO_2H の合成に成功した。外部圧力(バルク試料)や基板応力(薄膜試料)が空の $V 3d_{xy}$ バンド幅の増大を引き起こし、 Eu-V 間で電荷移動が起こることを明らかにした。その結果、強磁性転移温度の増大や、巨大垂直磁気異方性の発現などの新規機能を見出した。第5章では $(\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_2\text{H}$ を合成し、 $\text{Eu } 4f$ バンドを変化させることで、 $V 3d_{xy}$ への注入電子量を制御した。これらの成果は、通常の酸化物では困難であった $3d$ と $4f$ バンドの独立制御が可能であることを示す。

以上のように本論文は、複合アニオン化合物における反応制御、機能開発につい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、實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。