

京都大学	博士（工 学）	氏名	北田 敦
論文題目	Magnetic and Electrical Properties of Transition Metal Oxides Obtained using Structurally Related Precursors (構造類似性をもつ前駆体を用いた反応により得られる遷移金属酸化物の磁性・伝導性)		
(論文内容の要旨)			
遷移金属酸化物、特に 3d 遷移金属酸化物では様々な機能的性質が発現する。例えば銅酸化物の高温超伝導やチタン酸化物の高い電気伝導性、鉄酸化物での磁石特性などがあげられる。従来固体化学の分野では、原材料の粉末を混合し 1000 °C 以上での高温焼成という高温固相反応が最も一般的であった。しかしこの反応法では反応物と生成物の結晶構造に類似性がないために、新規化合物の結晶構造を予測しづらく、合理的設計に基づく物質開発が出来なかった。 これに対して、比較的反応温度の低い（約 500 °C 以下）、トポケミカル反応が開拓されてきた。この反応では前駆体の結晶構造を一部反映した生成物を誘導でき、イオン交換反応などの手法が知られている。例えば Dion-Jacobson 型と呼ばれる層状ペロブスカイト酸化物は一般式 $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ で表され、アルカリ金属イオン層とペロブスカイト層が交互に積層した構造をとる。この A' サイトの 1 価のカチオンは、2 価の銅イオンおよび -1 価の塩化物イオン ($[Cu^{2+}Cl^{-}]^{+}$) との交換が可能である。このようなトポケミカル反応により得られる $(CuCl)LaNb_2O_7$ は銅・塩素の正方格子ネットワークをもつ層状ペロブスカイト化合物であり、スピン 1/2 を担う銅に起因する二次元量子磁性体としての振る舞いを示す。実際本物質では極低温まで磁気無秩序相が実現していることが報告されていた。しかしこれらの磁性の詳細については非自明な点が多く、また関連物質の研究も不足していた。 チタン酸化物は環境負荷が小さく、生体親和性や化学的安定性が高いことから実用材料として注目され、多孔質、薄膜、超微粒子などに関する膨大な研究がなされてきた。しかし一方で、高い電気伝導性を有することで知られる酸素欠損系チタン酸化物に関しては、従来その酸素欠損量あるいは形状特性などにいくつかの問題があった。 材料の特性はその化学組成あるいは結晶構造、およびその形態に大きく左右されるため、反応後の結晶構造あるいは材料形態がある程度予測できることが望ましい。構造類似性をもつ前駆体を用いた反応により、前駆体の結晶構造や材料形態を反映した材料を合理的に設計、開発することが原理的に可能である。これにより従来の高温固相反応では得られない新規化合物の合成や、前駆体の形態を保持した機能性酸化物材料の創製が期待できる。本研究では、構造類似性をもつ前駆体を用いた反応によって、銅の正方格子系層状化合物における興味深い二次元量子磁性を見出し、また従来の電気伝導性や孔特性を著しく改善した、酸素欠損型導電性チタン酸化物材料の開発を行った。 第 1 章では、$(CuCl)LaNb_2O_7$ の比熱測定の結果、2 K の極低温まで磁気秩序をもたないことを明らかにした。また、ゼロ磁場における基底一重項と第一励起三重項との間のエネルギーギャップの大きさは約 20 K と見積もられた。しかし磁場中比熱測定の結果、本系では驚くべきことに、ゼロ磁場で予想された臨界磁場(約 18 T)よりも著しく低い臨界磁場(約 10 T)で磁場応答を示すことを明らかにし、従来の機構とは異なる可能			

京都大学	博士（工 学）	氏名	北田 敦
性を提示した。 第 2 章では、$(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の非磁性サイト置換体である $(\text{CuCl})\text{LaTa}_2\text{O}_7$ について調べている。Ta^{5+} と Nb^{5+} のイオン半径は同じ ($0.64 \text{ \AA}$) であり、両者の格子定数はほぼ等しい。従って磁性層での磁気相互作用も等しいと考えられる。ところが、Ta 系は転移温度 7 K の、ストライプ型磁気秩序をもつことが明らかとなった。これは非磁性層を介した相互作用が存在し、それが両者の磁性に大きく影響していることを示唆している。 また両者の磁気無秩序相と秩序相との境界を調べるため、全率固溶系の合成を行った。透過型電子顕微鏡を用いた元素分析により、均一な固溶系が得られていることを確認した。磁気測定の結果、40%までの幅広い組成の Ta 置換において磁気無秩序状態が保たれることを明らかにした。また 40%以上の組成では、秩序相と無秩序相の磁気共存を示唆する結果を得た。 第 3 章では、新物質 $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ の合成、構造、及び二次元量子磁性について調べている。放射光 X 線回折測定および電子線回折測定から、$2 \times 2 \times 2$ の超格子と消滅則を確認した。結晶構造解析の結果、空間群 $I4/mmm$ および、非常に珍しい NbO_6 八面体回転構造を示唆する結果を得た。また二次元性の著しい向上により、CuCl 面内の強い磁氣的相互作用にもかかわらず、磁気秩序をもたないことを明らかにした。 第 4 章では、酸素欠損型アナターゼ型 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜の開発について報告している。アナターゼ型 TiO_2 の薄膜材料は高い透過率と高いキャリア移動度を併せ持つため透明伝導体材料として関心を集めている。しかしアナターゼ型 TiO_2 薄膜は約 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温ではルチル型へ転移してしまうという問題のため、従来法ではその反応温度および酸素欠損量に制約があった。本研究では、低温でも強い還元力を発揮する水素化カルシウムを用いた低温固相還元反応をアナターゼ型 TiO_2 薄膜に適用することで、従来よりも多くの酸素欠損を導入することに成功した。また酸素欠損量の広範囲かつ系統的な制御が可能になった結果、$10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ という非常に低い室温抵抗率を金属および半導体状態の両方において達成した。そして最も伝導性の高い金属状態において 10^{21} cm^{-3} という非常に高い室温キャリア濃度を達成した。 第 5 章では、酸素欠損型チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 2, 3, 4, 6$) のマクロ多孔性モノリス体について報告している。化学的安定性に優れまた高い電気伝導性を有する一連の酸素欠損型チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ のマクロ多孔性モノリス材料はこれまで電極材料などに応用されているが、従来材料においては孔サイズや密度、空孔率などのマクロ孔特性にいくつかの問題があった。これに対して相分離法を用いて作製したマクロ多孔性 TiO_2 モノリス体を前駆体として、金属ジルコニウムを用いた還元によってそれぞれ単相で作製した一連の導電性酸化物 Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7, Ti_6O_{11} の多孔性モノリス体では、一様な孔サイズなどの前駆体の優れた孔特性が保持されている。その結果、従来に比べて約半分のバルク密度（約 1.8 g cm^{-3}）、約 3 倍の空孔率（約 60%）ならびに同等の室温バルク抵抗率（$2.0 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$）を達成している。			

氏 名	北田 敦
-----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造類似性をもつ前駆体を用いた反応によって、「銅の二次元正方格子をもつ新規層状ペロブスカイト化合物」ならびに「酸素欠損型チタン酸化物の薄膜および多孔質材料」を合成し、それらの興味深い電気磁気特性を明らかにしたもので、序論および2部5章で構成されている。得られた結果は以下の通りである。

第1部では正方格子上にスピン量子数 $1/2$ を担う銅が並んだ一連の層状化合物群をイオン交換反応によって合成し、その二次元量子磁性についてまとめている。まず、 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の比熱測定の結果、ゼロ磁場では 2 K まで磁気秩序を示さないこと、磁場によって非自明な磁気秩序相へ転移すること、理論から期待される臨界磁場より低い磁場で起こることを明らかにしている。また、 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の Nb^{5+} サイトを Ta^{5+} で置換した $(\text{CuCl})\text{LaTa}_2\text{O}_7$ および、これらの全率固溶系を合成し、 $(\text{CuCl})\text{LaTa}_2\text{O}_7$ について、ゼロ磁場でも磁気秩序を示すこと、固溶系においては低温にて磁気無秩序相と磁気秩序相が共存することを見出している。加えて、 CuCl 磁性層間の距離が著しく広がった新物質 $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ の合成に成功し、 $2 \times 2 \times 2$ で表される超格子をもつこと、その超格子が NbO_6 八面体のコヒーレントな回転に起因することを示しただけでなく、二次元性の向上の結果、本物質が低温でも磁気相転移をおこさないことを明らかにしている。

第2部では絶縁体である二酸化チタン(TiO_2)の薄膜および多孔質材料に対してポスト還元を行うことにより、導電性を付与した酸素欠損型チタン酸化物の薄膜・多孔質材料を得ることに成功している。まず透明伝導体の材料として注目されているアナターゼ型 TiO_2 薄膜に対して、水素化カルシウムを還元剤とする低温固相還元反応を真空下で行い、従来よりも酸素欠損量を大きく導入した薄膜試料を作製している。この低温還元法によって、電子物性の広範かつ系統的な制御が可能となり、最適条件下では、室温で $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗率を達成している。この薄膜試料に加えて、相分離法を用いて得られるマクロ多孔性 TiO_2 モノリス体についても、これを前駆体として、金属ジルコニウムを酸素ゲッターとする真空下での還元反応により、前駆体のマクロ孔特性を保ったまま、一連の導電性酸化物 Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} のモノリス体の単相での選択的作製に成功している。

以上のように本論文は、構造的類似性をもつ前駆体を用いた反応によって、機能性新材料の合理的な設計と開発が可能であることを示したものであり、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。よって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、平成24年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、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。