

氏名(本籍)	李 宝文 (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第5537号
学位授与年月日	平成22年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Dielectric/ferroelectric Engineering in Dion-Jacobson Homologous Series : From Layered Perovskite Compounds to Their Molecularly-thin Perovskite Nanosheets (Dion-Jacobson ホモロガス系列の誘電/強誘電機能エンジニアリング: 層状ペロブスカイト化合物から分子厚みのペロブスカイトナノシート)
主査	筑波大学教授 理学博士 佐々木 高 義
副査	筑波大学教授 理学博士 小 島 誠 治
副査	筑波大学准教授 Ph. D. Dmitri Golberg
副査	物質・材料研究機構 MANA 研究者 博士(理学) 長 田 実

論文の内容の要旨

近年各種層状ホスト化合物が化学的手法により単層剥離可能であることが報告され、高い注目を集めている。得られるナノシートは層状構造を構成する基本ブロックに相当するため、分子レベルの薄さ、究極の2次元異方性を特徴とする新規ナノスケール物質として位置づけることができ、その特有の形状、構造を反映した興味深い特性を示すことが明らかになってきている。多種多様な層状化合物の中で特に重要な化合物群の一つとして層状ペロブスカイトを挙げることができる。本化合物群は、組成、構造に関して高い柔軟性、多様性に富み、電子的、磁氣的、光学的など多岐にわたる機能性を発揮することから、盛んな研究が行われてきている。層状ペロブスカイト型遷移金属酸化物は構造上の特徴から Dion-Jacobson (DJ) 系列、Ruddlesden-Popper (RP) 系列、Aurivillius (AU) 系列に分類されるが、いずれも Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} などをベースとする d^0 電子系の酸化物であるため、誘電性や強誘電性が期待される。実際 RP 系列や AU 系列に属するいくつかの化合物が、優れた誘電特性を示すことが報告されている。しかしながら DJ 系列の化合物についてはそのような研究例はほとんどなく、RP 系列や AU 系列と対比させて、その誘電機能を調べることは非常に重要である。さらに DJ 系列の化合物は、他の系列に比較して、単層剥離が容易であるという特徴がある。また層状ペロブスカイト酸化物は、A サイト、B サイトの金属元素を様々に変化させることが可能なことに加えて、層の厚みを MO_6 八面体単位 (約 0.4 nm きざみ) で制御できるという魅力がある。このような2次元ナノ物質群の誘電特性等の電子機能を明らかにすることができれば、基礎科学的観点から極めて重要な知見につながるとの予想のもと、本博士論文研究の主要テーマとして取り上げた。

論文は6章から構成されている。第1章ではペロブスカイト基本構造と層状ペロブスカイトの3系列の構造について比較・説明した後、その薄膜合成、誘電、強誘電機能、剥離ナノシート化に関する既往の研究を総括し、それを踏まえて本研究の目的について述べている。第2章では層の厚みが八面体にして $n=2\sim 6$ 個に相当する DJ 型層状ペロブスカイト Nb 酸化物バルク体 (粉体サンプル) の誘電特性評価について記述

している。層の厚みが大きくなるにつれて誘電率が大きくなるという、RP 系列、AU 系列と同様な傾向が確認されたが、その依存の程度が他系列と比べて非常に大きいことを明らかにした。また A サイトに Bi^{3+} を含む $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$, $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ は強誘電性を示すという興味深い振舞いを見いだした。第 3 章では第 2 章の化合物を単層剥離して得られたナノシートに関してラングミュア・プロジェクト法を活用した累積・多層膜化について述べている。表面圧などの累積パラメータの最適化により、安定したレイヤーバイレイヤー累積が可能であり、非常に高い積層秩序性を持つ多層ナノ薄膜の形成できることを示している。特に室温溶液プロセスであるため、ナノシート膜と基板で反応層の発生がなく、急峻でクリーンな界面が形成できることを確認している。次に第 4 章と第 5 章において得られたナノシート膜の誘電機能の評価結果を記述している。 $n=2$ の $\text{La}_{0.95}\text{Nb}_2\text{O}_7$ ナノシート膜は、 $10^2 \sim 10^6$ Hz に及ぶ広い周波数領域で 45 前後の安定した比誘電率 (ϵ) を示すことを明らかにした。また累積積層数を変化させた厚さが約 5 ~ 20 nm の膜の示す誘電性能はほぼ一定である (size-effect-free) という、デバイス化するうえで有利な特徴を持つことを示した。さらにはナノシートの厚みが大きくなると、誘電機能が大きく向上し、 $n=3$ で $\epsilon=200$ 、 $n=4$ で 300、 $n=5$ で 380 前後と、厚さが 10 nm 前後の極薄膜に関して既存材料を大きく上回る性能を発揮することを突き止めた。また $n=5$ のナノシート膜は分極曲線の印加電圧依存性が明瞭なヒステリシスを示すことなどから、ナノシートとしてはじめて強誘電性を示すことを明らかにした。最終章では本研究で見いだされた主な知見、結果についてまとめるとともに、将来への展望を記述し、締めくくっている。

審査の結果の要旨

本研究は Dion-Jacobson 系列層状ペロブスカイト酸化物のバルク体ならびに剥離ナノシートに関する誘電・強誘電機能を系統的に解明した。サンプルの合成、電気特性の評価は合理的に行われており、得られた解析結果、解釈とも妥当なものとして判断された。セラミックスサンプル、ナノシート膜のいずれにおいてもホスト層の厚みに依存して、誘電特性が増強されることを明らかにするとともに、ナノシート膜においては、10 nm 前後の極薄領域でも膜厚無依存の誘電性能を示し、最大で 400 に迫る比誘電率を与えることを見いだした。これは次世代電子機器開発に向けて、ナノメートルの厚み領域で働きうる新規 high-k 材料が強く求められている昨今の状況を勘案すれば、基礎、応用の両面から注目すべき成果と考えられる。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。