

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	前周期遷移金属を用いた新規半導体の設計
Title(English)	Design for Novel Semiconductors Based on Early Transition Metals
著者(和文)	新井健司
Author(English)	Takeshi Arai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10834号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,大場 史康,平松 秀典,松石 聡,神谷 利夫,多田 朋史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10834号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	新井健司		
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	細野秀雄	教授		神谷利夫	教授
	審査員	大場史康	教授	審査員	多田朋史	准教授
		平松秀典	准教授			
		松石 聡	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Design of Novel Semiconductors Based on Early Transition Metals”
(前周期遷移金属を用いた新規半導体の設計)と題し、全4章から構成されている。

第1章 Chapter 1 General introduction (序論)では、これまでの半導体の設計指針・電子構造・物性を総括し、本研究の目的とアプローチを述べている。また、半導体設計のための化学結合と点欠陥の概略を記述している。

第2章 Design of transparent bipolar semiconductor: ZrOS (透明両極性半導体 ZrOS の設計)では、正方晶の ZrOS (t-ZrOS) を取り上げ、これが新しい透明両極性半導体となることを実証している。透明両極性半導体が満たすべき条件をバンドラインナップに基づくドーピング則に立脚して、この物質を選択している。すなわち、(1) Zr の $4d_{x^2-y^2}$ 軌道が S および O の p 軌道に対して異なる対称性を持つことから、非結合状態になるため、n 型半導体に適した深い伝導帯下端 (CBM) を有する。(2) 隣接する S 同士の距離が短いため、その反結合軌道が価電子帯の上端を占有するため、p 型半導体に適した浅い価電子帯上端 (VBM) をもつ。(3) VBM から CBM へのバンド間遷移が禁制なので可視域の透明性が確保できる。実際に試料合成を行い、Zr サイトに Y を置換することで p 型を、S サイトへの F 置換で n 型を示した。300 K の電気伝導度とゼーベック係数測定からノンドープ時に $\sim 10^{-7}$ S/cm、ドープした試料では p, n 型ともに $\sim 10^{-2}$ S/cm まで上昇した。さらに、硬 X 線光電子分光で、p 型と n 型の試料で 1.4 eV のフェルミレベルのシフトが見られた。これは、拡散反射により見積もられた 1.5 eV のバンドギャップと整合する結果である。最後に、紫外光電子分光と硬 X 線光電子分光からバンドアライメントを明らかにした。t-ZrOS の CBM と VBM は、双極性の発現に妥当なエネルギー準位を有しており、設計指針の妥当性が実証を実証している。

第3章 Inversion of carrier polarity with polymorph change in LaSeF (LaSeF における多形変化に伴うキャリア極性の反転)では、前章で提示したコンセプトに則り、非結合状態に起因して CBM が下がっている前周期遷移金属の化合物を探索し、六方晶 LaSeF (h-LaSeF) をワイドギャップ双極性半導体の候補物質として選択し、ドーピングによる双極性ドーピングを検討した結果を記している。その結果、La サイトを Ca で置換することで p 型化し Se サイトを 1 % の Cl で置換すると結晶系が六方晶 (バンドギャップ 2.9 eV) から正方晶 (2.2 eV) に転移し、同時に n 型化し、伝導度が 10^{-9} から 10^{-2} S/cm まで変化することを見出している。そして、この相転移にともなう n 型化は六方晶と正方晶における伝導帯底部を構成する La の 5d 軌道の同士の重なりが大きさが大きく異なり、それによって電子親和力が後者の方が 0.4 eV 程度大きいため電子ドープが可能になったと理解できることを記している。

第4章 General Conclusion (結論)では、本研究でその有効性が示されたワイドギャップ双極性半導体の物質設計指針を総括している。

以上を要するに、本論文はこれまで安定な双極性半導体が得られていなかったワイドギャップ系で、前遷移金属カチオン系の選択とバンド端を構成する軌道の対称性を利用するという独自の設計指針を提示し、それに基づき ZrOS と LaSeF という新しい透明両極性半導体を見出したものである。この成果を報告した米国化学会誌 (JACS) の論文は、スポットライト (毎号 1 件) に選ばれ、その口頭発表論文は応用物理学会の講演奨励賞を受賞しており、そのオリジナリティーは高く評価されている。よって、博士 (工学) に値すると判断される。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。