

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第4後周期d - ブロック金属酸化物への真空紫外光励起酸素が化学状態・結晶構造に及ぼす効果
Title(English)	Effects of vacuum-ultraviolet photo-excited oxygen on chemical state and crystal structure of 4th-latter-period d-block metal oxides
著者(和文)	金子健太
Author(English)	Kenta Kaneko
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第295号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松田 晃史,舟窪 浩,松下 伸広,中村 一隆,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第295号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	金子 健太		審査員主査： Chief Examiner	松田 晃史

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は”Effects of vacuum ultraviolet excited oxygen on chemical state and crystal structure of 4th-latter-period d-block metal oxides (第 4 後周期 *d* ブロック金属酸化物への真空紫外光励起酸素が化学状態・結晶構造に及ぼす効果)”と題して英文で書かれ、全 7 章で構成される。

第 1 章 ”Introduction”では、金属酸化物の電子機能を概説し、特に本論文で研究対象とした 3*d*-ブロック金属酸化物について化学状態制御の重要性を示した。その制御について、酸素分子の紫外線励起により生成されるオゾン O₃ や原子状酸素 O(¹D)など酸素活性種を用いた反応に言及し、化学状態変化に基づく構造変化および物性変化の相関関係についてエピタキシャル薄膜を用いて明らかにし、材料設計指針を創成する意義を述べている。

第 2 章 ”Experimental and Characterization”では、本研究で使用した、パルスレーザー堆積(PLD)によるエピタキシャル薄膜成長、Xe₂*エキシマランプを用いた真空紫外光(VUV)光照射の詳細、結晶構造解析および化学状態分析、また特性測定の手法について原理とともに述べている。

第 3 章 ”Structure and properties of nickel oxide based on the change of the chemical state by VUV-light irradiation”では、VUV 光照射による酸化物結晶の化学状態および結晶構造への影響、また VUV 光励起酸素の効果を明らかにするため、Ni²⁺を安定状態とする NiO エピタキシャル薄膜に対して室温の VUV 光照射を研究した。大気中での VUV 光照射により、一部 Ni³⁺イオンへの酸化に基づく正孔濃度の増大と約 10⁴ 倍に至る *p* 型導電性の向上、そしてエピタキシャルな配向性を維持した構造収縮を見出した。また、その変化は 3–5 nm 程度の薄膜表面に特有であることを明らかにした。さらに、真空下の照射結果との対比から、Ni³⁺への酸化と対応する導電性および構造変化では、原子状酸素 O(¹D)を含めた VUV 光誘起酸素の拡散効果が支配的であることを明らかにし、酸化反応のモデルを創出した。

第 4 章 “Chemical state change of binary transition metal oxides by VUV photogenerated active oxygen species”では、第 3 章で見出した酸化反応モデルについて、複数のイオン価数を取り混合原子価状態も安定に存在する *d*-ブロック遷移金属酸化物結晶において検証するため、VUV 光励起の酸素活性種がこれら酸化物結晶の化学状態に及ぼす影響を研究した。低イオン価数状態である CoO、FeO、Cu₂O それぞれのエピタキシャル薄膜に対し VUV 光照射を室温・大気中において実施し、VUV 光照射後に Fe²⁺および Cu⁺ではほぼ全量がそれぞれ Fe³⁺および Cu²⁺に、また Co²⁺では約 2/3 が Co³⁺に酸化されることを見出した。VUV 光および酸素活性種を介した酸化モデルについて第 4 後周期遷移金属酸化物に展開可能であることを明らかにした。

第 5 章 “Epitaxial crystal phase transformation in binary transition metal oxides induced by VUV photogenerated active oxygen species”では、VUV 光照射と VUV 光励起酸素による化学状態変化

および構造変化の相関を明らかにするため、第 4 章のエピタキシャル薄膜について結晶構造の変化過程について研究した。光生成した酸素活性種によって、CoO (111)から Co₃O₄ (111)、FeO (111)から α -Fe₂O₃ (0001)、Cu₂O (110)から CuO (010)に母相とのエピタキシャル配向関係を維持した構造変化を生じることを見出した。構造変化は~4 nm 程度の薄膜表面に特有であることを断面観察により明らかにし、導電性変化との相関評価から Deal-Grove モデルに類する表面酸化であることを見出した。構造変化が母構造の酸素イオン配列を引き継ぐトポタックティックな反応であることを明らかにし、化学状態の変化が誘起する局所構造の静電的不安定化を駆動力とする酸化反応モデルに展開した。

第 6 章 "Contribution of VUV photogenerated active oxygen species to conductive properties by reducing oxygen vacancy"では、第 5 章までに見出した、VUV 光励起酸素を介した反応に関する応用展開について評価するため、*d*-ブロック金属を主要構成元素とする層状構造および多元系結晶に対する VUV 光照射を研究した。酸素空孔を導入した酸化物超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7- δ} (001) 薄膜への VUV 光照射では、Cu-O 鎖層の酸素空孔低減に起因するとみられる T_c onset の 46.6 K から 79.0 K への向上を見出した。ZnO (0001)薄膜に対する VUV 光照射では、*d* 軌道が満たされた Zn²⁺の化学状態変化が得られない一方、エピタキシャル配向構造、導電性、可視光透明性を維持した酸素空孔低減を見出した。これらの結果は、特徴的な結晶構造を維持した金属酸化物の酸素欠陥制御、および物性の面内位置選択的なパターンニングへの応用可能性など、デバイス作製プロセスの要素技術として紫外線照射の有用性を見出した。

第 7 章 "General Conclusion"では、本研究で見出された結果を基に、VUV 光照射および VUV 光励起酸素による *d*-ブロック金属酸化物結晶の化学状態と構造、物性それぞれの変化の相関に係わる知見を総括し、これらの制御における設計指針および今後の展望を述べている。

以上より、本論文は真空紫外光励起酸素が誘起する *d*-ブロック金属酸化物結晶における化学状態変化に伴う構造と物性変化の関係を明らかにしており、これらの結果は今後の紫外線照射プロセスを用いた電子機能性酸化物の薄膜デバイスにおける要素技術および材料設計指針を与えるものであり、工学上・工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認められる。

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	金子 健太		審査員主査： Chief Examiner	松田 晃史

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the chemical state changes of 3d-block metal oxides induced by active oxygen species photogenerated with vacuum ultraviolet light and its effect on the crystal structure and physical properties were studied using epitaxial thin films.

The epitaxial thin films in binary oxides of 3d-block metals, FeO, CoO, NiO, Cu₂O, and ZnO, were grown by pulsed laser deposition. The changes in chemical states, structures, and properties with non-thermal vacuum ultraviolet light irradiation were investigated. The chemical state analysis by X-ray photoelectron spectroscopy revealed that cations are oxidized in transition metal oxides other than ZnO by active oxygen species, including an atomic oxygen O(¹D), photogenerated by vacuum ultraviolet light. The cation ratios and crystal structures of the oxidized thin films were consistent with the thermodynamically most stable crystal phase of each metal oxide. In the materials systems that can take multiple ion valence and mixed valence crystals are also stable, near the surface topotactic crystal phase transition inheriting the oxygen ion arrangements of the original structure were revealed.

A model of oxidation reactions driven by electrostatic destabilization of the local structure was developed. This destabilization is triggered by the change in chemical state via diffusion of ultraviolet light-induced active oxygen species into the film. Additionally, the following material engineering guidelines with this reaction have been proposed; (1) The chemical state change to oxidize cations occurs as the amount of oxygen in the crystal increases, (2) If this change in chemical state is accompanied by a change in crystal structure, the phase change would be a topotactic reaction that inherits the oxygen ion arrangement of the original structure, and (3) This crystal phase transition results in the thermodynamically most stable phase in the irradiation environment. The guidelines were also applied to layered oxide crystals, and the UV irradiation process in this study is a fundamental technique for device applications.