

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 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	金子 健太	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	松田 晃史	准教授	片瀬 貴義	准教授
	審査員	舟窪 浩	教授		
		松下 伸広	教授		
中村 一隆		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 *3d*-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(O<sub>3</sub>)や原子状酸素(O(<sup>1</sup>D))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、Xe<sub>2</sub>\*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、Ni<sup>2+</sup>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 Ni<sup>3+</sup>イオンへの酸化に基づく正孔濃度の増大と約 10<sup>4</sup> 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、Ni<sup>3+</sup>への酸化と対応する導電性および構造変化では、O(<sup>1</sup>D))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、Cu<sub>2</sub>O 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 Fe<sup>2+</sup>および Cu<sup>+</sup>ではほぼ全量がそれぞれ Fe<sup>3+</sup>および Cu<sup>2+</sup>に、また Co<sup>2+</sup>では約 2/3 が Co<sup>3+</sup>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Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111)、FeO (111)から $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)、Cu<sub>2</sub>O (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照射を研究した。酸素空孔を導入した酸化物超伝導体YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (001)薄膜へのVUV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照射では、*d*軌道が満たされたZn<sup>2+</sup>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。