

# 論文審査の結果の要旨

氏名 能川 玄之

透明導電体は様々な電子デバイスの透明電極として広く利用されており、新たな材料の開発が活発に繰り広げられている。本研究では、新奇透明導電体であるアナターゼ型 Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  のキャリア生成機構に関する問題を取り扱っている。

本論文は5章からなっている。

第1章は序論であり、透明導電性が生じる機構ならびに既存の透明導電体について概観するとともに、透明導電体に関する最近の研究動向について述べている。特に、本論文で対象としたアナターゼ型 Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  の研究背景について詳細に記述している。また、本系におけるキャリア生成機構解明の意義と研究の指針について説明しており、キャリア生成機構の解明には、化学ドーピングや酸素欠陥の導入によりキャリア量を精密に制御し、それに伴う物性と電子状態の変化を詳細に調べる必要があると強調している。

第2章は実験手法に関する説明である。薄膜作成法であるパルスレーザー蒸着法(PLD)、薄膜評価方法である X 線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)、4 端子抵抗測定法、ホール効果測定、X 線光電子分光法(XPS)、X 線吸収分光法(XAS) について、それぞれの原理と、どのような情報が得られるかについて概説している。

第3章は、Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  の酸素欠陥がキャリア生成に及ぼす影響について述べている。Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜を様々な酸素雰囲気下でアニールすることにより、金属イオンの酸化還元状態を制御した試料を準備し、その輸送特性と電子状態を系統的に評価している。輸送特性からは、酸素雰囲気下でアニールすることにより、抵抗が上昇し、特にキャリア密度が大きく低下するという結果を得ている。一方、Ti および Nb に対する内殻 XPS 測定からは、Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜にはキャリアを補償する機構が存在することを示唆している。高抵抗試料の価電子帯スペクトル測定からはギャップ内準位を観測し、これが第一原理計算で予想されている格子間酸素の存在と矛盾しないことを示している。以上の結果をもとに、格子間酸素が深い不純物順位を形成し、これが Nb の放出するキャリアを補償するため高抵抗化すると結論している。

第4章は、Nb ドープ量とキャリア生成との関係について詳細に述べている。

先行研究の結果から、Nb のドーピング量を増加させていくと、キャリアの活性化率が大きく減少することが分かっているが、その起源について調べている。XPS 測定から、Nb はドーピング量に依存せず、ほぼ 5 価として存在することを見出し、Nb を高濃度ドーピングした領域ではキャリアを補償する機構が存在することを示唆している。一方、Nb を高濃度ドーピングした薄膜試料の価電子帯スペクトルからは、第 3 章で示したものと同様の格子間酸素に由来する構造を観測している。低濃度ドーピングした薄膜や無添加の薄膜では格子間酸素由来の構造はほとんど見られないことから、高濃度ドーピング領域でキャリア活性化率が低下する原因としては、製膜時に格子間に酸素が取り込まれることによって、Nb が放出するキャリアが補償されるためと結論している。

第 5 章は結論と要約である。

以上のように、本論文では、化学ドーピングや酸素欠陥の導入により Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  のキャリア量を精密に制御し、それに伴う物性と電子状態の変化を詳細に調べることにより、格子間酸素に由来する不純物準位が Nb によって放出されるキャリアを補償するモデルを提案している。これらの研究は理学の発展に大きく寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお、本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、及び考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。