

審査の結果の要旨

氏名 B.B.M.ワサンタマーラー バダラワ

長い研究の歴史を有し、幅広い分野で研究・応用されている酸化物材料の中で、近年注目されている酸化物半導体を対象とした研究を実施した。その中でも ZnO , In_2O_3 , TiO_2 , VO_2 と WO_3 などの材料は、ドーピングにより広範囲にキャリア濃度を制御できると共に、各種イオン置換により発光特性、磁性など様々な機能の付与が可能である興味深い材料群である。本論文では酸化物半導体中でも、 ZnO と In_2O_3 に注目し、これらの二つの材料に新たなる光学特性の視点から二つの機能の付与を実現した。

第1章では、表面・局在プラズモン現象に関する現状を概観すると共に、酸化物半導体を用いることによる近赤外波長領域への拡張性に関して説明した。

第2章では、酸化物半導体の中でも酸化亜鉛 (ZnO) および酸化インジウム (In_2O_3) において、不純物ドーピングによるキャリア密度制御と可視から近赤外領域に亘るプラズマ周波数制御について議論した。

第3章では、可視および近赤外領域での発光光源の実現を目指し、 ZnO および In_2O_3 各々において希土類ドーピングによる結晶構造の変化や発光スペクトルについて議論した。希土類の発光は4 f 間の電子遷移に起因する為、温度変化に対して極めて安定しており、光通信分野では広範囲な応用が期待されている。そこで、汎用性の観点から可視光を、また生体透過機能と光通信分野での応用の観点から近赤外光を研究対象として、各々の波長域に発光特性を有する **Er** と **Eu** をドーピング希土類 (発光体) として選定した。**325nm** レーザにより励起された価電子帯の電子は伝導体により低いエネルギー帯でトラップされ、このエキシトンエネルギーが Eu^{3+} イオンにエネルギーを受け渡していることを確認した。このように可視領域では **Eu** をドーピングすることによって **615nm** に、近赤外領域では **Er** ドーピングによって **1540nm** に発光特性を観測した。

第4章では、酸化物半導体の表面プラズモンに関して議論した。非平衡結晶成長法である紫外光パルスレーザーを用いて、 ZnO に **Ga** を、 In_2O_3 には **Sn** をドーピングすることでキャリア密度を制御し、近赤外波長域で表面プラズモンを励起させることに成功した。さらに、表面プラズモン膜厚依存性についても議論

し、酸化物の膜厚の減少に伴い、対称モードが存在できなくなる事を明らかにし、酸化物（電子密度 10^{19}cm^3 ）におけるその遮断膜厚は約 100nm ということを見出した。一方既存の貴金属では、酸化物の遮断膜厚の $1/100$ ($1\sim 2\text{nm}$) にまで極薄膜化することが要求されるため、実用の観点からも酸化物半導体薄膜による表面プラズモン応用が有効である事を示した。また従来の研究では、遮断膜厚について理論（計算）のみの報告に留まっていたが、本論文では実際のデバイスを作製し、実証実験によって遮断膜厚について初めて議論した。これまで貴金属を用いた実験では観察出来なかった非対称モードを含め、非対称モードと対称モードが同時存在することを確認した。この技術により、水の結合状態の指標となる水酸基（OH 基）の合成振動モードに（近赤外）にプラズマ周波数を設計した酸化物半導体薄膜の近赤外域での表面プラズモンにより、従来の赤外分光法に比べて約 150 倍の検出感度を実現した。またグルコース検出においても 3 桁の線形応答性があり、糖尿病の指標となる血糖値 100mg/dl の感度をほぼ達成した。

第5章では、酸化物半導体ナノ結晶による局在プラズモン増強について議論した。 In_2O_3 に Sn を 10% ドーピングした直径 15nm のナノ結晶は局在型プラズモン吸収を近赤外領域に示した。Mie 散乱計算を用いて、ナノ結晶の直径依存性、分散されている媒体の誘電率の依存性について議論した。直径を 200nm まで、散乱スペクトルは小さい半値幅を維持可能であるが、それ以下の直径では半値幅が大きくなり、高次モードが出現した。さらに $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+} 2\%$ 薄膜 (70nm) 上に $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ナノ結晶を分散させた系を作製し、Er 由来の 1540nm の発光スペクトル増強を初めて確認した。この増強の原因として、最初に Er^{3+} イオンとナノ結晶のダイポール相互作用による局在プラズモン励起、これに引き続くナノ結晶周りの散乱光増強が考えられる。

以上要するに、本研究では酸化物半導体（ ZnO や ITO ）における不純物ドーピング量を制御することで、プラズマ周波数を可視から赤外域へ任意に制御できることを実験、理論両面から検証した。特に光情報通信への適用性、非侵襲検査技術としての生体透過性に優れた近赤外波長域において、希土類ドーピングした酸化物半導体（ Er-ZnO ）により、発光および表面・局在プラズモン増強を実験的に初めて観測した。これらの技術は、今後の酸化物エレクトロニクス、フォトニクス工学に於ける貢献が少なくないものと考えられる。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。