

氏名  姫野 雄太

#### 主論文審査の要旨

近年、 $ZrO_2$  に対し酸素欠損を導入することで、電気伝導性、可視光応答性、強磁性、蛍光特性、イオン伝導性といった新たな特性が発現することが報告されており、新規機能性セラミックス材料として注目されている。しかしながら、先行研究で報告されている酸素欠損型  $ZrO_2$  は、酸素空孔形成エネルギーの低いナノ粉末およびナノ構造材料に限られるものであり、酸素欠損の導入のためには還元水素ガス環境下での熱処理や、 $Mg$ 、 $Li$  等を還元剤として用いる化学還元法など複雑かつ精密な生成条件の制御が必要である。さらに、 $ZrO_2$  の酸素空孔形成エネルギーは  $6.6\text{ eV}$  と、 $TiO_2$  の酸素空孔形成エネルギー  $5.2\text{ eV}$  に対し  $1\text{ eV}$  以上も高い値を示す。従って、還元による手法では点欠陥としての微量な酸素欠損の導入に留まり、Magnéli 相チタン酸化物や酸素欠損型チタン酸化物のように規則的な欠陥構造を形成する多量な酸素欠損の導入は困難である。これに対し、論文提出者は  $Zr$  バルク金属素材に対し酸化処理を施す簡易プロセスにより、酸素欠損を有する  $ZrO_2$  を作製することを提案しており、金属  $Zr$  に対し大気中にて熱処理を施すことで、可視光域から近赤外広域にかけて反射率  $10\%$  程度という優れた光吸収性能を有する Black- $ZrO_2$  の作製に成功している。これらの結果を受けて本論文では、酸化プロセスをさらに発展させ、金属  $Zr$  に対する大気中酸化と低酸素分圧下での熱処理を組み合わせた精密酸化制御による多量な酸素欠損の導入を試みている。さらに、 $ZrO_{2-x}$  に対し TEM, XRD による微細構造解析を行うとともに光学・磁気特性を調査している。

本論文は、次の 5 章から構成されている。

第 1 章では、研究の背景となる酸素欠損型酸化物半導体や酸素欠損型  $ZrO_2$  の特性および生成方法、現状の課題について触れ、本論文の目的および構成を記述している。

第 2 章では、本研究で行った種々の実験方法を述べている。

第 3 章では、 $ZrO_2$  への多量な酸素欠損の導入を目的として、 $Zr$  金属の大気中酸化と低酸素分圧下での熱処理を組み合わせた精密酸化制御による酸素欠損型  $ZrO_2$  の作製を試みており、銀白色を呈した純  $Zr$  箔に対し、種々の酸素分圧下での熱処理を施している。その結果、 $PO_2 = 1 \times 10^{-10}\text{ atm}$  にて  $1273\text{ K}$  熱処理を行った試料は、30 分保持材では褐色、60 分保持材では青色、90 分保持材では黒色の試料が得られている。さらに、各種試料の断面 TEM 観察を行った結果、膜厚はそれぞれ、 $30\text{ nm}$ 、 $60\text{ nm}$ 、 $140\text{ nm}$  であり、目立った亀裂やボイドは観察されず正方晶構造の  $ZrO_{2-x}$  を形成していることを見出している。続いて、拡散反射率測定を行った結果、膜厚  $30\text{ nm}$  および  $75\text{ nm}$  の試料にて、干渉効果による反射率の増加および減少が見られている。通常、可視光吸収性の高い材料は干渉効果を阻害する要因とされているが、反射基板上に数  $\text{nm}$  から数  $10\text{ nm}$  の極めて薄い吸収層を成膜した場合、「強干渉」と呼ばれる干渉効果が生じる。本研究では金属  $Zr$  上への  $30 \sim 75\text{ nm}$  の比較的薄い吸収層 ( $ZrO_{2-x}$ ) の形成によって、金や青といった強干渉色が得られており、これら強干渉膜は、酸素欠損型  $ZrO_2$  の有する優れた機能特性に、高い意匠性を備えた新たなデバイス

開発への応用が期待できる。

次に、大気中にて 1073 K, 30 min の予備酸化を行った後、低酸素分圧下( $PO_2 = 1 \times 10^{-5}$  atm)にて熱処理を行った結果、単斜晶構造を有する透明な試料(Transparent-ZrO<sub>2</sub>)が得られることを見出している。これらの透過率測定の結果、波長 600 nm (可視光域)で約 50%, 近赤外領域で 60%以上の透過率を示すことを明らかにしている。このように、ドーパントを含まない透明-単斜晶型 ZrO<sub>2-x</sub> 膜の形成は世界初である。

さらに多量な酸素欠損の導入を目的として、予備酸化試料に対し酸素濃度の希薄な雰囲気( $PO_2 = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-20}$  atm)での熱処理を行っている。その結果、最表面近傍では Zr(O, C)相が生成したものの、内部の ZrO<sub>2</sub> 層においては通常の単斜晶構造の ZrO<sub>2</sub> では観察されない超格子反射が観察されている。この電子回折パターンは Magnéli 相に類似した周期的な欠陥を示唆しており、本プロセスにより多量の周期的な酸素欠損が導入するものと結論づけている。

第 4 章では、超格子反射を有する周期的な欠陥が導入された酸素欠損型 ZrO<sub>2</sub> を作製し、STEM-HAADF 法による原子分解能像の観察を試みている。Zr 金属箔を大気中にて予備酸化処理(1073 K, 30 min)を行った後、純 Zr 箔に封じ、低酸素分圧下での熱処理を施した結果、XRD および XPS 測定により Zr(O, C)などの不純物相は形成されておらず、主な構成相は単斜晶構造の ZrO<sub>2</sub> であることを明らかにしている。さらに酸素欠損量を調査した結果より、組成はおおよそ ZrO<sub>1.8-1.9</sub> であり、多量の酸素欠損が導入されていることを確認している。STEM-HAADF 観察の結果、酸素欠損型 ZrO<sub>2</sub> 相にはせん断的な原子変位が生じており、超格子を形成していることを見出している。これら ZrO<sub>2</sub> は、[100]方向に正弦波で表すことのできる変調した原子配列を形成することを明らかにしている。本研究では、世界で初めて ZrO<sub>2</sub> への多量な酸素欠損の導入に成功しており、単斜晶構造の ZrO<sub>2</sub> への多量な酸素欠損の導入は周期的な面欠陥形成に繋がり、結果として変調構造を形成することを明らかにしている。

次に磁気特性調査のため、300 K における磁気測定を行った。その結果、磁化曲線はヒステリシスを示し、室温にて飽和磁化 0.04 emu/g, 残留磁化 0.01 emu/g を有する強磁性体であることを確認している。先行研究より、酸素欠損を有する ZrO<sub>2-x</sub> は室温にて強磁性を示すことが報告されているが、これらはナノ構造体やナノメートル薄膜の表面欠陥に限られており、経時変化により酸化され室温強磁性の低減・消滅につながるという課題があった。それに対し、本研究では膜厚数  $\mu\text{m}$  のバルク体内に周期的な面欠陥として多量な酸素欠損を導入することに成功しており、室温から高温での安定的な特性発現が期待できる。

第 5 章では、総括として本研究をまとめて述べている。

上述するように、本論文は Zr 金属に対し、大気中および低酸素分圧下での熱処理を組み合わせた酸化プロセスを用いることで、多量な酸素欠損を導入できることを明らかにしたものであり、本手法は還元処理を施し欠損を導入する従来の手法に比べ、簡便かつ多量に酸素欠損を導入可能であり、触媒・エレクトロニクス分野等、様々な分野での活用が期待できる。本論文の要旨は、欧文学術論文誌に 2 報に公表済みであり、4 件の特許出願にも関わっている。また論文提出者は、国際会議において 2 回のオーラル発表と国内学会において

も十分な研究発表を行っている。これらの成果は、工学専攻・物質材料工学教育プログラムの学位授与基準を満たしていることから、本審査委員会は、博士（工学）の学位を授与するに相応しいと判断した。

#### 最終試験の結果の要旨

審査委員会は、学位論文提出者に対して当該論文の内容及び関連分野全般について試問を行った。その結果、論文提出者は、当該研究分野及び周辺領域について十分な知識と理解力を有していると判断した。また、学位論文提出者は英文による学術論文4報（内2報は筆頭著者）を公表しており、国際会議において2回のオーラル発表および海外留学を行うなど、英語学力に関しても十分な能力を有すると判断した。以上の理由から、審査委員会は、本論文提出者の最終試験を合格と判断した。

なお、博士論文すべてについて剽窃チェックソフトにより剽窃がないことも確認した。また、博士論文のインターネット公開に関しては、学術論文誌への投稿および特許出願を予定しており、「要約」のみ公表とした。

審査委員	工学専攻物質材料工学教育プログラム	准教授	松田 光弘
審査委員	工学専攻物質材料工学教育プログラム	教授	連川 貞弘
審査委員	工学専攻物質材料工学教育プログラム	教授	松田 元秀
審査委員	工学専攻物質生命化学教育プログラム	教授	伊田 進太郎