学位申請者	坂口　鋼一	
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	甲第１号	
学位授与年月日	２０１１年３月１４日	
論文題目	酸化チタン薄膜の光電気伝導に関する研究	
論文審査委員	主査　中谷　一郎	（工学博士　教授）
	副査　椎名　保顕	（工学博士　教授）
	副査　小塚　一宏	（工学博士　教授）
	副査　杉浦　伸明	（工学博士　教授）
	副査　畑中　義式	（工学博士　教授）

１．論文内容の要旨

本論文は、酸化チタン薄膜の電気伝導現象を通して、光励起された伝導キャリアの再結合過程を研究し、光触媒として多く用いられているこの材料の特異性を理解するとともに、新しい応用の可能性をも検討したものである。

第１章では酸化チタンの歴史的背景と本研究の位置づけを述べ、第２章では酸化チタンの持つ基本的な特徴、特質を述べ、第３章では本研究における実験装置及び実験方法の基礎を述べている。本研究は、スパッタリング法および、プラズマ CVD 法で作製した酸化チタン薄膜を用いて行ったものである。

第４章において、先ず、直流電気伝導率の温度依存性の測定から、フェルミ準位からの励起電子の活性化エネルギーが求められ、0.31eV の値が得られている。酸化チタン薄膜は、酸素欠陥マイクロ結晶相などが含まれるため、不均質な材料としての性質について検討が行われた。即ち、酸素欠陥が正に帯電し、放出された電子を捕獲した部分は負に帯電する。このことにより長距離のポテンシャル揺らぎ（LRPFs : Long Range Potential Fluctuations）を生ずる。交流電気伝導率には長距離のポテンシャル揺らぎの影響が現れるので、電気伝導機構における不均質性の要素を考慮する必要があること、不均質材料の交流電気伝導率には誘電緩和時間（τ）の影響が表れるため、交流伝導理論を用いた理論値に実験結果を適合させることによってτを決めることができることが示され、このτは温度依存性をもち、活性化エネルギーとして 0.39eV の値が得られ、この値は直流伝導における活性化エネルギー0.31eV と近いものであることが示されている。

不均質電気伝導がエネルギーバンドの揺らぎに起因していると仮定して、揺らぎの大きさの見積もりを行うことができ 0.26eV の値を得ている。これは酸化チタン薄膜のバンドギャップの約 8%に対応している。

第５章において、光電気伝導の研究について述べており、先ず薄膜表面での影響

を避け、薄膜内部における再結合過程を明らかにするため、アルゴン（Ar）雰囲気で光電流の測定を取り扱っている。酸化チタン薄膜に紫外線を照射し、光遮断後においても長時間にわたり光維持電流が流れ続けるが、この特異な光維持電流は、極めてゆるやかに減衰し、拡張指数関数の形を示すことが示されている。この理由は、以下のように説明されている。励起電子と正孔が空間的ポテンシャルの揺らぎによって分離捕獲され、トラップ準位から再結合過程をへて再結合する。この再結合過程は、熱エネルギーに基づく分散型拡散に支配される再結合モデルによって、拡張指数関数で表される。実験と理論の対応から、エネルギーバンドの揺らぎの大きさは 0.26eV と見積もられること、およびトラップからの再結合のためのパーコレーション閾値までのエネルギーは 0.17eV と見積もられることが示されている。さらに、これらの再結合過程にはトンネリング及びホッピングの過程が含まれないことから、再結合点は空間距離として 20nm 以上の隔たりをもっていることが示されている。

第 6 章では､Ar ガスに少量の酸素ガスを混入させた酸素存在下での光電気伝導の研究について述べられている。光遮断後において、光電流は極めて速い減衰特性が観測される。これは、励起電子が表面に拡散し、酸素と反応して再結合する OAR(Oxygen-Assisted Recombination)を意味する。この減衰特性が拡長指数関数を示すことを理解するために、酸化チタン薄膜表面で、酸素と電子の反応には分散した待ち時間を要する過程を導入した。実験結果との対応は酸素分圧の変化に対して検討している。光電流の減衰時定数は酸素分圧に反比例する実験結果と、この理論との対応から、酸素と電子の反応速度定数 R が酸素分圧の β 乗に比例すること（β ：拡張指数関数の分散パラメータ)、光電流減衰特性が拡張指数関数となることの因果関係を示している。

最後に、第 7 章において、Ar ガスに 30%の水を含ませた雰囲気で、圧力 25Pa の高圧力でスパッタリングを行ったところ、高い伝導率の薄膜を作ることに成功し、この薄膜の伝導率は $256Scm^{-1}$ であること、遠赤外線の透過及び反射特性に金属的性質が現れ、可視及び紫外線の光学特性において Burnstein-Moss shift の 0.05eV を観測したこと、その他、X 線回折特性、AFM 表面観察の結果を通して、高伝導率薄膜は一軸性の多結晶薄膜であることが記述されている。詳細は現段階ではまだ明らかではないが、応用上、透明伝導膜材料として期待のもてるものであることが記述されている。

第 8 章において、本論文のまとめと結論が記述されている。

以上、本論文は、酸化チタン薄膜の直流と交流の電気伝導現象，及び光伝導現象の実験結果の理論的検討がなされている。これは、酸化チタン薄膜の基本的な理解と応用のために役立つものであり、さらに、高い伝導率の薄膜を実現したことは、酸化チタン薄膜が電子デバイスや環境材料への応用の可能性をも示唆するものである。

２．審査結果の要旨

酸化チタン薄膜は古くより工業基盤材料として多くの方面に使用されてきた。最近になって光触媒等、環境材料として注目されている材料である。この分野では主として化学的立場からの研究が多い中、本論文は電気的、若しくは半導体的立場から、光電気伝導現象を通して、光励起キャリアの再結合過程を研究し、この材料の特徴的な本質を明らかにし、また新しい応用の可能性も検討している。

本研究では、スパッタリング法及びプラズマ CVD 法による酸化チタン薄膜を用いて電気伝導性の研究をおこなっている。これらの薄膜はアモルファス又はアモルファスに微細な結晶相を含む結合状態にある。薄膜中には酸素欠陥等に基づく電位の揺らぎがあり、エネルギーバンドに揺らぎを生じ、これが交流電気伝導率の周波数依存性をもたらす。この結果を、パーコレーション理論に基づく、不均質材料伝導理論に適用して、バンドの揺らぎの大きさが、0.26eV となることを導き出した。これはバンドギャップの８％である。この交流電気伝導率の測定は高インピーダンスで高周波数領域をカバーするため、雑音等電気的外乱に弱く極めて難しい測定条件をクリアーしたものである。本結果は、酸化チタン薄膜では最初の知見であり、論文[２]に既に公表されている。

光励起キャリヤー（電子）の再結合過程は雰囲気ガスとして酸素の有無によって大きく異なることから、まず、酸素のない雰囲気、即ち、希ガスアルゴン雰囲気での紫外線照射停止後の電子の再結合過程を研究している。実験で得られた減衰特性は拡張指数関数で良く近似され、この減衰特性の温度依存特性から再結合過程を推定している。即ち、空間的揺らぎのあるポテンシャル谷近傍にトラップされた電子の熱エネルギーによる分散型拡散再結合モデルにより理論を組み立て、実験との対応から、エネルギーバンドの揺らぎを見積もった。バンドの揺らぎが 0.26eV と見積もられること、さらに、トラップされた励起電子は再結合のために 0.17eV の活性化エネルギーの必要なことが分かり、酸化チタン薄膜の残留光電流が長時間に及ぶ理由が説明された。これは前記の交流伝導の結論とも矛盾なく整合するものであり、酸化チタンの特異な電子物性を良く説明している。この結果は、論文[3]に公表されたが、さらに、国際会議で論文[6]としても発表され、また論文[4]においても公表されている。

酸素ガスを含む雰囲気ガス中では、再結合過程が急速に進むという事実から、酸素ガスと酸化チタン薄膜表面で再結合過程の存在を見出している。この場合、光照射停止後の光電流減衰特性は拡張指数関数になっていることに注目した。その理由を酸化チタン表面上での酸素と電子が遭遇反応時間の分散に基づくモデルで説明し、実験結果と理論との整合性を確認した。その結果、拡張指数関数の分散パラメータは酸素と電子の遭遇再結合にかかる指数（酸素分圧の指数）と同じものになることを見出した。薄膜の厚さ方向の問題点に対する考察はしていないが、対応する時間の範囲において厚さ方向には十分早く拡散が生ずるとの範囲において、有効な議論と認められ、今ま

でにない新しい理解であり実験との対応も十分に確認されている。この結果は、酸化チタン薄膜の光触媒作用の活性酸素の生成の傍証ともなるものである。実験結果は既に論文[1]に公表され、また、理論的な部分は論文[6]に公表されている。

最後に、実験研究の途上偶然に発見した、酸化チタンの高導電率化の実験結果が付け加えられている。圧力 25Pa の高圧の条件でかつ、水成分の含まれるスパッタリング雰囲気で作製された薄膜が金属的導電性を示すことが実験結果から示されている。透明電極材料として今後の研究の展開が期待されるものである。これは国際会議において論文[7]として発表され、また、論文[5]としても公表されている。

以上要するに、本論文は、酸化チタン薄膜の電気伝導性及び光電気伝導性を通して、酸化チタン薄膜のバンドの揺らぎに起因する拡散再結合過程、酸素と励起電子との再結合過程の解明を行い、かつ酸化チタン薄膜の新しい応用の可能性を示唆するなど電子工学および半導体工学の発展に寄与するところ大である。

よって後記の審査員より構成される博士論文審査会は、本論文の提出者が博士（工学）の学位を受けるに値するものと認める。