

論文審査の結果の要旨

氏名 モタニーヤシャート ビッチャブール

酸窒化物は酸化物に比べバンドギャップが狭まることから、光触媒、特に水分解用光触媒として注目を集めてきた。しかし、酸窒化物の合成に従来から用いられているアンモノリシス法では試料表面に細孔や欠陥が生じやすく、これが電子-正孔対の再結合中心となるため、触媒活性低下の原因の一つとなっていた。本論文では、触媒活性向上を目的に掲げ、表面が平坦で欠陥密度の低い良質の酸窒化物単結晶の合成法として、バッファ層ならびにシード層を持ちいる気相成長を提案している。さらに、実際に合成した単結晶薄膜の電気特性・光学特性を評価し、光触媒としての有用性について議論している。

本研究は以下の5章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。この章では、まず光触媒材料について電子構造の観点から概観している。また、光触媒活性を決定する大きな要因であるバンドギャップの制御法として、陽イオン置換および陰イオン置換についてそれぞれの特徴を挙げながら解説している。続いて、従来型の合成法であるアンモノリシス法に加え、エピタキシャル薄膜成長について紹介している。特に、具体的な事例としてパルスレーザー蒸着法によるアナターゼ型 TaON 薄膜の合成を取り上げ、基板からのエピタキシャル力の効果について詳述している。さらに、酸化還元電位の点から Nb および Ta の酸窒化物が有望であることを述べ、窒素プラズマ支援パルスレーザー蒸着法による単結晶薄膜合成、ならびに同薄膜に本質的な物性の解明を研究目的として掲げている。

第2章は実験手法とその原理の説明である。まず、薄膜の合成手法であるパルスレーザー堆積法について説明している。続いて、試料の結晶構造の解析手法である反射高速電子線回折、X線回折、原子間力顕微鏡について述べている。さらに、エネルギー分散型 X線分光、弾性反跳検出分析による化学組成分析、van der Pauw 測定、誘電率測定による電気特性評価、紫外・可視・近赤外分光による光学特性評価、電気化学セルを用いた光触媒活性の評価について、それぞれの手法の原理を解説している。

第3章はパルスレーザー堆積法を用いたバデライト型 NbON エピタキシャル薄膜の作製について報告している。まず、比較的格子整合に優れた基板としてイットリア安定化ジルコニア基板を選び、その上に直接製膜を試みている。その結果として、500°C以上の高温で製膜すると結晶性には優れるが窒素含有量が低下すること、一方 500°C以下では組成は化学量論比に近いものの結晶性に劣ることを報告している。これらのジレンマを解消するため、自己バッファ層を用いる方法を提案している。すなわち、結晶性に優れた自己バッファ層を高温で作製し、その上に NbON 層を低温で成膜することにより、結晶性と化学量論比の双方に優れた単結晶薄膜を得ている。一方、バデライト相は単斜晶系であるため、複数のドメインからなるマルチドメイン構造をとることを観測している。ドメイン境界によるキャリアの散乱が低い移動度の原因であると結論している。

第4章は、より対称性の高い系として立方晶 BaTaO_2N に注目し、その単結晶薄膜を作製し物性を議論している。 BaTaO_2N は格子定数が大きく、格子整合する基板が入手できないため、 SrTiO_3 基板の上に $(\text{Ba,Sr})\text{SnO}_3$ 層、続いて BaSnO_3 層を作製し、これをシード層として用いている。(001)配向 SrTiO_3 基板上では、シード層の利用により結晶性の大幅な改善がみられたが、わずかに(110)配向した領域が混在することも観測している。一方、(110)配向 SrTiO_3 基板上では、シード層を用いることで完全にエピタキシャル成長した薄膜の合成に成功している。同薄膜の光学特性を測定し、1.9 eV のバンドギャップを確認している。一方、誘電率測定からは大きな誘電損失を観測し、アニオンの空孔に起因すると推論している。また、電気化学測定を行い、シード層の導入による光電流の増大を報告している。

第6章は結論と総括である。

さらに付録として、化学量論組成の薄膜は得られなかったもののルチル型 NbON 薄膜の合成についても報告している。

以上のように、本論文は、シード層、バッファ層を用いた単結晶酸窒化物薄膜の合成法の確立とその物性について報告しており、高効率水分解光触媒の開発に大きく貢献する。これらの研究は理学の展開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行ったものであり、論文提出者の寄与は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。