

氏名	リョウ ケン ボ 梁 剣 波 LIANG JIANBO
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第836号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Synthesis of copper oxide by thermal oxidation (熱酸化による酸化銅の合成)

論文審査委員	主査	教授	曾我哲夫
		教授	市村正也
		准教授	早川知克

論文内容の要旨

This thesis describes the copper oxide thin films and cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils at different temperatures. The morphology and structure of the copper oxide thin films and cupric oxide nanowires have been studied. The optical parameters such as absorption coefficient and band gap are determined from optical absorption measurements. In the first chapter, an introduction of nanowires and their common methods of synthesis are described. Copper oxide film, cupric oxide nanowires and its synthesis method are also discussed.

In chapter two of this thesis, CuO nanowires have been synthesized by heating a Cu foil in an ambient condition. The copper foil samples were oxidized in air between 300 and 800 °C. The diameters of nanowires can be controlled by changing the annealing temperature. The morphology, composition, and structure were analyzed by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Increasing the oxidation temperature produces a reduction in the density, but increase in the diameter and strength of the nanowires, causing them to adopt a straight morphology. The EDX measurements indicate that the growth process began with the formation of thin layer of Cu₂O, then thick layer of CuO and finally, nanowires are grown on the CuO. Moreover, from TEM analysis, the CuO nanowires exhibited bi-crystalline property with monoclinic structure.

In chapter three of this thesis, the effects of copper foils with the smaller grain size,

(200) oriented and surface roughness were systematically investigated on the growth of cupric oxide nanowires. Long, high density and aligned cupric oxide nanowires have been synthesized by heating copper foils with the smaller grain size and (200) oriented in static air. Annealing copper thin foil in static air produces large area, uniform and vertically aligned nanowires along the thin film surface. On the other hand, uniform and aligned nanowires cannot be obtained by annealing copper foils with the bigger grain size and two crystal orientations. The difference is attributed to the relaxation of compress stress by outward diffusion of copper ions and inward diffusion of oxygen along the grain boundaries. The small grain size of the copper foil is favorable to the growth of nanowires due to the larger number of grain boundaries.

In chapter four of this thesis, single CuO phase films were prepared by thermal oxidation of copper thin films evaporated onto quartz substrate in cylinder air with water vapor. It was found that in cylinder air with water vapor single CuO phase is formed, whereas mixture of random oriented CuO and Cu₂O are formed when oxidized in atmospheric air. The growth structural and optical properties of CuO films were investigated. X-ray diffraction studies indicate that the film is CuO phase and the only oxidation product. Furthermore, the optical gaps of cupric oxide films have been determined by the transmittance and reflectance spectra. It can serve as a starting material for studying Schottky or metal insulating semiconductor diodes with better characteristics based on contacts of CuO with various metals or compound semiconductors.

In chapter five of this thesis, the growth of high quality crystals of cuprous oxide films were grown on copper foils by thermal oxidation of copper foils in N₂ with water vapor. This method proved to be good for preparing cuprous oxide films with high purity and large grain size. X-ray diffraction studies revealed the formation of Cu₂O films with preferred (111) orientation. The cuprous oxide diodes fabricated by the above technique have been studied using current-voltage method.

In chapter six of this thesis, high quality cuprous oxide thin films with large grain size were grown by thermal oxidation of evaporated copper foils on quartz substrate in N₂ with water vapor. It was found that in water vapor (111) oriented Cu₂O are preferentially formed, whereas mixture of random oriented CuO and Cu₂O are formed when oxidized in air. The effects of the film oxidation method, heating temperature are investigated. In addition, the optical band gaps of cuprous oxide thin films have been determined by measuring the transmittance and reflectance spectra.

In chapter seven of this thesis presents the overall conclusion and recommendation for future work in this research area.

論文審査結果の要旨

酸化銅はナノワイヤが容易に合成でき、電子デバイス材料として期待されているが、得られる酸化銅の形状や構造は手法や条件に大きく依存して合成方法は確立されていない。本論文は銅の熱酸化による酸化銅ナノワイヤの合成とその物性、及び酸化銅薄膜の作成とそのデバイス応用について論じたものである。

第1章は序論であり、酸化銅の基本的性質とその合成方法について述べている。

第2章は銅箔の空气中熱酸化によって合成した垂直配向CuOナノワイヤについて論じている。温度や時間を変化させてCuOナノワイヤを合成し、温度を増加によってナノワイヤの密度が減少して直径は増加することを示した。また、断面のEDX観察から、熱酸化によってCu₂O層、CuO層が形成されてCuOナノワイヤが形成することを明らかにした。また、TEM観察から合成されたCuOナノワイヤは双晶であることを示した。

第3章は銅箔の粒径、結晶方位、表面粗さがCuOナノワイヤの配向性に及ぼす影響について論じている。(200)に配向した粒径の小さな銅箔を用いた場合は高密度で長く配向性の高いナノワイヤが形成されるが、ランダムな方向を向いた粒径の大きな銅箔を用いた場合は配向性が悪くなることを示し、そのメカニズムについても論じている。

第4章は石英基板上の銅薄膜を水蒸気を含んだ空气中で熱酸化したCuO薄膜について論じている。空气中で熱酸化した場合はCuOとCu₂Oが混在した酸化銅薄膜になるが、水蒸気を添加することによりCuO単相の酸化銅となることを明らかにした。熱処理温度を増すことによって酸化銅の結晶粒径は増加するが、得られたCuOの光学バンドギャップはいずれも1.5eV程度の半導体であり、半導体デバイスとして利用できる可能性があることを示した。

第5章は銅箔を水蒸気を含んだ窒素で熱酸化したCu₂O薄膜について論じている。空气中で熱酸化した場合はCuOとCu₂Oが混在した酸化銅になるが、水蒸気を含んだ窒素中で熱処理することによりCu₂O単相の酸化銅が得られることを明らかにした。熱処理温度を増すことによって酸化銅の結晶粒径は増加し、熱処理温度900°Cの時、結晶粒径が数μmの良好な結晶が得られた。また、Au/Cu₂O/Cuのショットキダイオードを作製し、ダイオード特性についても論じている。

第6章は石英基板上の銅薄膜を水蒸気を含んだ窒素中で熱酸化したCu₂O薄膜について論じている。空气中で熱酸化した場合はCuOとCu₂Oが混在した酸化銅薄膜になるが、水蒸気を含んだ窒素中の熱処理では光学バンドギャップが2.0 eV程度で(111)に配向した単相Cu₂Oが得られることを明らかにした。

第7章は本研究で得られた結果のまとめと今後の展望について述べている。

以上のように本論文では銅の熱酸化によって合成したCuOナノワイヤ、CuO薄膜、Cu₂O薄膜について系統的に論じたものであり、学術的価値は高い。以上より、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認める。