

チョウ セイガン

氏 名	ZHANG QIYAN
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博第1212号
学位授与の日付	2021年3月31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	亜鉛系無機半導体のナノ構造作製、形状制御及び応用に関する研究 (Nanostructure fabrication, shape control and application of zinc-based inorganic semiconductors)

論文審査委員	主 査	教授	市川 洋
		教授	種村 眞幸
		准教授	木村 高志
		教授	堀尾 吉己 (大同大学)

論文内容の要旨

亜鉛系無機半導体(ZnX , $\text{X}=\text{O}$, S , Se 及び Te)、ワイドバンドギャップ半導体の一種として、その優れた電氣的及び光学的特性のために、ディスプレイ、高密度光メモリ、透明伝導体、光検出器、太陽電池など、幅広い領域に応用されている。その中では、毒性がなく環境に優しい、且つ安価で作製が易い酸化亜鉛(ZnO)と硫化亜鉛(ZnS)が長い歴史を渡って研究され続け、今も注目を浴びている。

ZnO は、可視波長範囲で透明な直接ワイドバンドギャップ半導体 ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) であり、 60meV の大きな励起子結合エネルギーを持つため、室温でも効率的な励起子放出が可能である。この特性を生かし、紫外線光源、固体レーザーデバイス、圧電デバイス、光触媒材料などに応用されている。 ZnS は、もう一つ歴史がある半導体であり、原子構造と化学的性質は ZnO に似てしるが、より広いバンドギャップ (立方晶閃亜鉛鉱 3.6 eV 、六方ウルツ鉱 3.77 eV) を持つため、紫外光電子デバイスにより適している。近年、 ZnO と ZnS のナノ構造化、結晶構造の制御、他元素の添加など、機能性向上を目的として研究が行われている。一方、一般的な ZnO 制御したナノ構造の作製法や、 ZnS ナノ粒子の合成法は高温、高圧、あるいは酸性かアルカリ性液相は必要としており、低温や低環境負荷下の制御技術が望ましい。本研究では、低温条件下における ZnO 及び ZnS ナノ構造の作製と制御

技術の開拓ことを目的として、ZnO ナノロッドの構造制御と ZnS ナノ粒子の合成を行い、さらには各々材料の複合化とその光触媒効果の向上を実験的に実証した。

第一章では、亜鉛系無機材料の基本物性を説明し、これまでの亜鉛系無機材料の基礎・応用研究を概観する。その上で本研究の取り組む課題として、ZnO と ZnS を取り上げ、それに対するアプローチを述べる。

第二章は、水熱合成による ZnO ナノロッドの構造制御において、下地となる種結晶のサイズや結晶配向が重要なパラメータであることを実験的に検証し、ナノロッドの直径及び密度・結晶配向制御が可能であることを実証した。種結晶の構造を熱アニール温度や時間を変化させて制御し、ナノロッドの直径を 60 nm～190 nm までに制御可能であることを示した。また、種結晶構造は一般的には熱アニールによって行われているが、パルスレーザーを用いることで基板に依らず短時間で種結晶のみを構造制御する技術を見出し、本技術のナノロッドの配向制御に対する有効性を示した。

第三章では、高強度パルスレーザーを用いて、Zn 金属板とメルカプトエタノールを反応させ、室温条件かつ中性液相中で ZnS ナノ粒子の合成法を確立した。またメルカプトエタノール中に硝酸銅を添加することで、合成中直接に ZnS ナノ粒子に銅をドーピングできることを実証した。X 線回折分析法(XRD)の結果は、本研究で作製したナノ粒子の結晶構造が一般的な低温合成法で作製できない六方晶であることを示した。銅の添加量は凡そ 5 at.%であることは、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)と X 線光電子分光法(XPS)による組成分析で判明した。そして銅が添加された ZnS ナノ粒子はより高い光触媒効果を示した結果は、ドーピングによって、可視光範囲での光吸収効率が向上したことを示唆するものである

第四章では、スピコート法を用いて室温条件で ZnS ナノ粒子を ZnO 薄膜に塗布し、ZnO/ZnS 複合体を作製した。複合体の光触媒効果は単一材料より大幅に向上したと示した。XRD 分析の結果により、ZnO 薄膜との界面に Zn·O·S が生成したことを判明した。フォトルミネセンスの結果は、励起された電荷が ZnO と ZnS の間の移動が可能、各材料は電気的な結合があると実証した。更に、下地である ZnO 薄膜の電気抵抗を低減することで、複合体の光触媒効果はより向上したことから、ZnO の光電子放出特性が複合体を光触媒効果に顕著な影響を与えることを実証した。

第五章は総括で、以上の結果を要約し結論を述べたものである。

論文審査結果の要旨

本研究は、光電子デバイス分野に広く応用されているワイドギャップ半導体材料である、酸化亜鉛 (ZnO) および硫化亜鉛 (ZnS) ナノ構造の低温条件下における作製と形状制御技術を開拓することを目的として、新たなZnOナノ構造制御法、ZnSナノ粒子合成法、およびその複合化の提案と実験実証についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第一章は序論であり、ZnOとZnSの基本物性、応用研究の歴史と近年の研究成果と動向を概観している。その上で本研究の課題を明確化し、その課題に対するアプローチを記述している。

第二章では、ZnOナノ構造のシード層となるZnO薄膜のモルフォロジーおよび結晶性を熱アニールにより制御し、水熱合成法により成長するナノロッドの直径・密度・結晶配向がシード結晶のサイズと結晶配向に強く影響されることを実験的に検証した。また、紫外線パルスレーザー光照射によるアニリング効果に着眼し、耐熱性の低いガラス基板上のシード結晶を構造制御する技術を提案し実証している。紫外線パルスレーザー照射がシード結晶の再結晶化とc軸配向を促し、それらシード層上に合成されるナノロッドが高密度化・高配向化することを見出している。

第三章では、液相レーザーアブレーション法に基づき、一般的に合成が困難とされる銅添加ZnSナノ材料の常温常圧合成法の実証実験を示している。銅イオンを分散したメルカプトエタノール液相中に固定されたZn金属板に高強度パルスレーザーを照射し、得られた材料の電子顕微鏡および分光分析からZnSナノ粒子に銅がドーピングされていることが確認された。X線光電子分光法 (XPS) 分析によると、銅は Cu^{2+} として Zn^{2+} と置換した状態でZnSナノ粒子中にドーピングされており、添加量は凡そ5 at.%であることがわかった。さらに、銅が添加されたZnSナノ粒子はより高い光触媒効果を示した。この結果は、Cuドーピングによって、可視光範囲での光吸収効率が向上したことを示唆している。

第四章では、化学合成法で作製したZnSナノ粒子をZnO薄膜上にスピコートし、ZnS/ZnO複合体が作製されることを実証している。XRDとフォトルミネッセンス分光分析結果から、ZnS/ZnOの界面にZn-O-Sが形成されZnSとZnOが結合し、ZnS/ZnO間にて光励起電子の移動が生じることを結論づけている。複合体の光触媒効果をメチレンブルー脱色実験で評価し、単一材料より光触媒効率が大幅に向上することが確認された。下地であるZnO薄膜の電気抵抗が、この複合体構造にすることで、低減され、光触媒効果が向上したことがわかった。

第五章は、以上の結果を要約し結論を記述するものである。

以上のように、本研究では室温状態におけるZnO薄膜表面結晶状態を制御する方法、ZnSナノ粒子の作製方法とZnS/ZnO複合体の作製方法を提案し、実証した。これらの成果は、Japanese Journal of Applied Physics誌やApplied Surface Science誌などの審査有りの国際誌に掲載されており、応用物理学や材料科学の分野に貢献するものである。これらを総合的に判断し、本論文は博士 (工学) に値するものと判断される。