

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

2021 年

張 栖岩



## 目次

序論	1
第一章 亜鉛系無機材料	5
1.1 亜鉛系無機材料の結晶構造と基本物性	
1.2 半導体応用の歴史	
1.3 亜鉛系無機半導体材料のナノ構造化	
1.4 ZnO及びZnSナノ構造体の作製と応用に関する先行研究と当面の課題	
第二章 ZnOナノロッドの作製と密度制御	26
2.1 スパッタ法を用いたZnO薄膜と水熱法によるZnOナノロッドの形成原理	
2.2 ZnO薄膜の作製及び構造制御	
2.3 ZnOナノロッドの水熱合成	
2.4 ZnOナノロッドの密度制御	
第三章 レーザーによるZnSナノ粒子の合成と異種元素の添加	43
3.1 レーザーアブレーションによるZnS:Cuナノ粒子の合成	
3.2 SEMによる構造観察	
3.3 XRDによる結晶観察	
3.4 銅添加による格子間格変化	
3.5 合成されたZnSナノ粒子の表面化学結合状態	
3.6 銅の添加手法と添加上限	
3.7 ナノ粒子の光触媒効果	
第四章 ZnO-ZnS複合体の形成及び光触媒効果	64
4.1 光触媒効果とZnS-ZnO複合体	
4.2 スピンコート法によるZnO-ZnS複合体の作製	
4.3 ZnO-ZnSの物性	
4.4 ZnS被覆率による複合体の光触媒効果	
4.5 ZnS-ZnOの物性による複合体の光触媒効果	
第五章 総論	80



## 序論

より小さい寸法で物質を操作しようというアイデアはいつから始まったのかはもう遡れない。だが、ナノテクノロジーという概念は 1959 年 12 月の米国物理学会における Richard Feynman の講演で誕生した。その講演では、原子レベルのデータ記憶装置への応用に関する技術を Feynman が提案した。<sup>[1]</sup>

微細構造のサイズが 100 nm 以下の範囲になると、光学、電磁学などの物理現象で確認できる臨界スケールと同程度になり、「サイズ効果」が現れる。この効果によって独特の物性が生まれるため、ナノ構造材料を用いた新しい用途や素子への応用研究が行われている。1990 年代から、ナノ加工技術の著しい進歩に伴い、生物医学、電子工学、エネルギーの分野でナノ構造材料が幅広く応用されて、この十数年間でナノテクノロジーは急速な成長を遂げた。<sup>[2, 3]</sup>

様々なナノ材料の中、半導体ナノ材料はサイズと形状に依存した独特の光学、化学、電気、磁気及び機械的特性を示している。近年、ナノ構造の高精度、高密度、小型、軽量化が求められながら、様々な応用にも使われている。例として、燃料電池、太陽電池、蛍光材料、高感度センサー、光触媒効果による水質浄化、ならびにナノ材料の複合化による改質などがある。その中でも、亜鉛系無機半導体材料である酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS) ナノ材料およびその複合体は類似の結晶構造を有し、優れた電気特性を呈することから、様々な分野で応用されている。<sup>[4-9]</sup>

亜鉛系半導体ナノ材料或いはナノ材料複合体の作製は、一般的な真空チャンバーを用いた化学気相成長法 (CVD) 或いは物理蒸着法 (PVD) の他に、化学的方法 (水熱合成法、ゾルゲル法、化学沈殿法) で大きさおよび形状を調節しながら合成する方法も挙げられる。<sup>[10, 11]</sup> これらの方法で作製したナノ構造体の形態は下地である基板やバッファ層の種類と表面結晶状態に強く影響される。<sup>[12, 13]</sup> 下地の結晶状態を制御するには、高温熱処理が一般的な方法であるため、基板の耐熱性が要求される。本論文では、低温 (100°C 以下) での合成が可能な水熱合成法を用い、ZnO ナノロッドの形態制御成長を試みるとともに、それを結晶成長の核とする ZnO シード層の形態に及ぼす影響を詳細に検討した。更に、これらの結果を踏まえて、室温条件での ZnO シード層の形態制御法を提案し、その効果について、第二章で詳細に議論した。

半導体材料に異種元素を導入することで半導体デバイスの性能改善を図る技術は幅広く利用されているが、熱平衡条件下でナノ材料を生成する上記の作製方法では、添加量に制限がある。そこで、高出力パルスレーザーを用いた液相中でナノ粒子を作製する液相レーザーアブレーション法は、新たなナノ粒子作製法として、1991 年に報告され、簡単で、使いやすい且つ効率的な方法として注目されている。<sup>[14]</sup> 非熱平衡条件下でナノ材料を生成する方法であるため、ドーピングされたナノ粒子を合成する方法の一つとして期待できる。しかしながら、ドーピングしたナノ粒子を得る方法として、既にドー

パントを含む、熱平衡状態で作製したターゲットを使うのが一般的である。この方法が非熱平衡条件である特徴を生かして、異種元素添加ナノ粒子の作製法を第三章で提案した。

二種類の半導体を結合して複合体化すると、界面電荷移動が光励起電子-正孔対の再結合を遅らせることによって、電荷分離効率を効果的に向上させることができるため、光触媒材料として注目されている。<sup>[15]</sup> ZnO と ZnS は何れも地球に豊富な元素のみを含む直接転移型ワイドギャップ半導体として、その複合体の活用についての研究が行われており、多様な形状の ZnS-ZnO 複合体が報告されている。しかしながら、一般的な作製方法は高温や真空、あるいは長い合成時間を必要としており、成長過程に意図しない欠陥や不純物を結晶構造に導入するリスクがある。第四章では、室温条件下の ZnS-ZnO 複合体を作製する方法を提案し、その光触媒効果について議論した。

引用文献：

- 1) 横山 浩、ナノ材料科学、オーム社
- 2) M. Rafique, M. B. Tahir, M. S. Rafique, N. Safdar, R. Tahir, Nanostructure materials and their classification by dimensionality, Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Micro and Nano Technologies, 27 (2020).
- 3) A. Purohit, R. Trivedi, S. Choudhary, Nanostructure Materials An Overview of its Properties and Applications, 2019 2nd International Conference on Power Energy, Environment and Intelligent Control (PEEIC), Greater Noida, India, 356-359 (2019).
- 4) B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites, Appl. Phys. Lett, **66**, 1316 (1995).
- 5) S. M. Lee, C. S. Hwang, Synthesis of a White-Light-Emitting ZnSe:Mn Nanocrystal via Thermal Decomposition Reaction of Organometallic Precursors, Bulletin of the Korean Chemical Society, **34** [1], 321 (2013).
- 6) A. P. Alivisatos, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, J. Phys. Chem. **100** [31], 13226 (1996).
- 7) Z. Li, J. Ma, Y. Zong, Y. Men, ZnS nanoparticles for high-sensitive fluorescent detection of pyridine compounds, Journal of Alloys and Compounds, **559**, 39 (2013).
- 8) A. Eyasu, O. P. Yadav and R. K. Bachheti, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye using Cr-doped ZnS Nanoparticles under Visible Radiation, Int. J. ChemTech Res. **5**[4], (2013).
- 9) Ch. V. Reddy, J. Shim, M. Cho, Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **103**, 209 (2017).
- 10) M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, Adv. Mater, **13** [2], (2001)
- 11) B. Nikoobakht, A. Davydov and S. J. Stranick, Controlling the Growth Direction of ZnO Nanowires on c-Plane Sapphire, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **818**, (2011).
- 12) S. A. Azzez, Z. Hassan, J. J. Hassan, M. Alimanesh, Hiba S. Rasheed, Fayroz A. Sabah, and Sinan A. Abdulateef, Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment on growth conditions, AIP Conference Proceedings 1733, 020034 (2016).
- 13) J. Song, S. Lim, Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods, J. Phys. Chem. C, **111**, 596 (2007).
- 14) Y. Iida, A. Tsuge, Y. Uwamino, H. Morikawa and T. Ishizuka, Laser Ablation in a Liquid Medium as a Technique for Solid Sampling, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **6**, 541 (1991).

- 15) S. Singh, V. Kaur, Jyoti, N. Kumar, Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches, Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications, Micro and Nano Technologies, 35, (2017).



## 第一章 亜鉛系無機材料

### 1.1 亜鉛系無機材料の結晶構造と基本物性

亜鉛系無機半導体 ( $\text{ZnX}$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  及び  $\text{Te}$ ) は、ワイドバンドギャップ半導体の一種として知られ、その優れた電氣的及び光学的特性のため、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。亜鉛系無機半導体の中でも、毒性がなく環境に優しい、且つ安価で作製し易い酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) と硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) が長い歴史に渡って研究されており、今も注目を浴びている。<sup>[1-16]</sup>

$\text{ZnO}$  と  $\text{ZnS}$  は組成元素と結晶構造が類似しているため、物理、化学的性質は似ている。 $\text{ZnO}$  と  $\text{ZnS}$  の硬度は約 4.5 と 3.5 であり、比較的柔らかい（半導体作成時に基板としてよく使われる  $\text{SiO}_2$  は 7）素材である。融点は  $\text{ZnO}$  が  $1975^\circ\text{C}$  で  $\text{ZnS}$  が  $1700^\circ\text{C}$  であり、良好な熱安定性 ( $\text{SiO}_2$  は約  $1700^\circ\text{C}$ ) を持っている。熱膨張係数がそれぞれ  $2.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $6.5 \times 10^{-6}/\text{K}$  で低く（ $\text{SiO}_2$  結晶体  $15 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）、熱伝導率が  $25.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  と  $27.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  で良好（ $\text{SiO}_2$  結晶体  $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ）である。<sup>[17, 18]</sup>

$\text{ZnO}$  の結晶構造は三種類がある（図 1-1）。自然条件で最も安定したウルツ鉱型結晶構造（六方晶）、六方晶  $\text{ZnO}$  を基にして成長しなければ安定できない閃亜鉛鉱型結晶構造（立方晶）、それと超高压条件（約 9 GPa）で存在する岩塩型構造である。六方晶構造の  $\text{ZnO}$  の各亜鉛原子は、それを中心にして隣接する四つの酸素原子と規則的な四面体構造を形成する。同様に、各酸素原子も隣接する四つの亜鉛原子と四面体構造になる。格子定数は、 $a=3.2496 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2065 \text{ \AA}$  である。<sup>[17, 19]</sup>

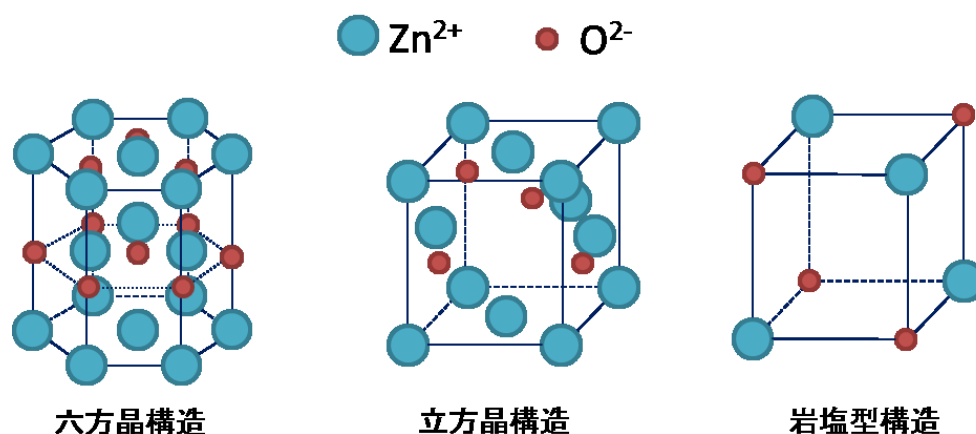


図 1-1  $\text{ZnO}$  の結晶構造

$\text{ZnS}$  は立方晶閃亜鉛鉱と六方晶ウルツ鉱の 2 つの結晶構造を持っている（図 1-2）。閃亜鉛鉱は低温で安定した相であり、各亜鉛と酸素原子は隣接する四つの原子と繋がって、格子定数は  $a=5.420 \text{ \AA}$  である。立方晶  $\text{ZnS}$  を  $1020^\circ\text{C}$  以上に加熱すると、六方晶構造に転移する。急冷却で処理すれば、室温状態でも六方晶構造の  $\text{ZnS}$  も得られる。<sup>[20, 21]</sup>  $\text{S}$  イオン ( $1.84 \text{ \AA}$ ) の半径は  $\text{O}$  イオン ( $1.38 \text{ \AA}$ ) より大きいため、六方晶構造の  $\text{ZnS}$

の格子定数は  $a=3.814 \text{ \AA}$  と  $c=6.258 \text{ \AA}$  となる。<sup>[22, 23]</sup>

ZnO と ZnS は理論上絶縁体であるが、ZnO の場合、結晶面間隔が大きいため、Zn 原

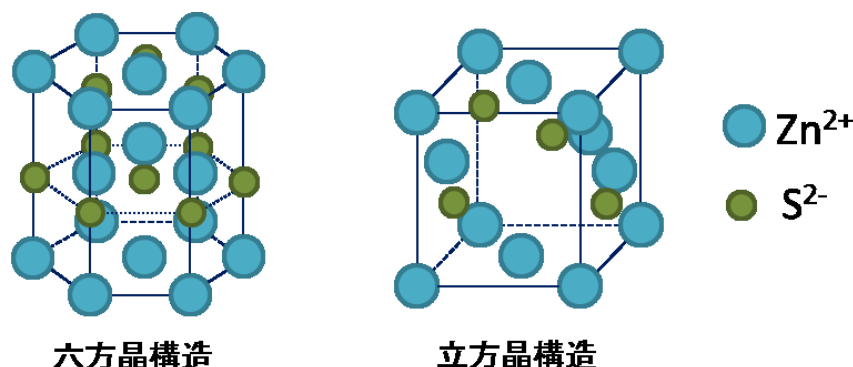


図 1-2 ZnS の結晶構造

子が結晶格子内に入り、フレンケル欠陥を形成しやすい。あるいは、高温で ZnO が分解し過剰な Zn を生成しイオン化する。その結果、構造中に自由電子が生じて、n 型半導体と成り、透明導電膜として働く。さらに n 型不純物として Al、Ga などのⅢ族元素を添加すると、高導電性 ZnO 膜も作製できる。<sup>[24-27]</sup>しかし ZnS は電氣的に活性な不純物を添加しても、その効果を打ち消すように働く空格子が発生する自己補償効果により低抵抗なものを得ることが難しいである。<sup>[17]</sup>

光学材料として、室温条件において 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。<sup>[28-31]</sup>ZnS は優れた蛍光特性とエレクトロルミネッセンス機能を有し、より広いバンドギャップ (立方晶 3.6 eV、六方晶 3.77 eV) を持つため、紫外光電子デバイスに適している。<sup>[32-37]</sup>また、発光中心となる Cu、Al、Ag などの元素を添加することによって、可視光領域の発光も得られる。<sup>[38-40]</sup>特に 1994 年の R. N. Bhargava らの報告によると、Mn を添加することで、蛍光性能が大きく改善した ZnS : Mn ナノ蛍光体を得られた。<sup>[41]</sup>

## 1.2 半導体応用の歴史

ZnO は、シリコンとゲルマニウムに続いてかなりな純度で製造された最初の半導体の一つであった。1960 年に、A. R. Hutson の報告によると、酸化亜鉛の良好な圧電特性と優れた圧電特性が発見され、<sup>[40]</sup>弾性表面波デバイス用の薄層として最初の電子応用につながった。<sup>[42-44]</sup>

過去 20 年間では、ZnO は直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体として、電磁スペクトルの短波長および紫外線 (UV) の放出及び検出への応用が見出された。1972 年、ZnO 単結晶は紫外光エレクトロルミネッセンスデバイスとしての利用が可能であることが B. W. Thomas により報告された。<sup>[47]</sup>1986 年 H. Fabricius により、金薄膜に作製し

た ZnO 薄膜は、金との間に UV 感受性ショットキーバリアダイオードができ、UV センサーとして利用が可能であることが報告された。<sup>[48]</sup> また、ZnO はオプトエレクトロニクスデバイス材料としても大きな注目を集めていた。<sup>[49-51]</sup> 1990 年頃から、ZnO に関する出版数が劇的に増加し（図 1-3）、発表された論文も増え続けていった。

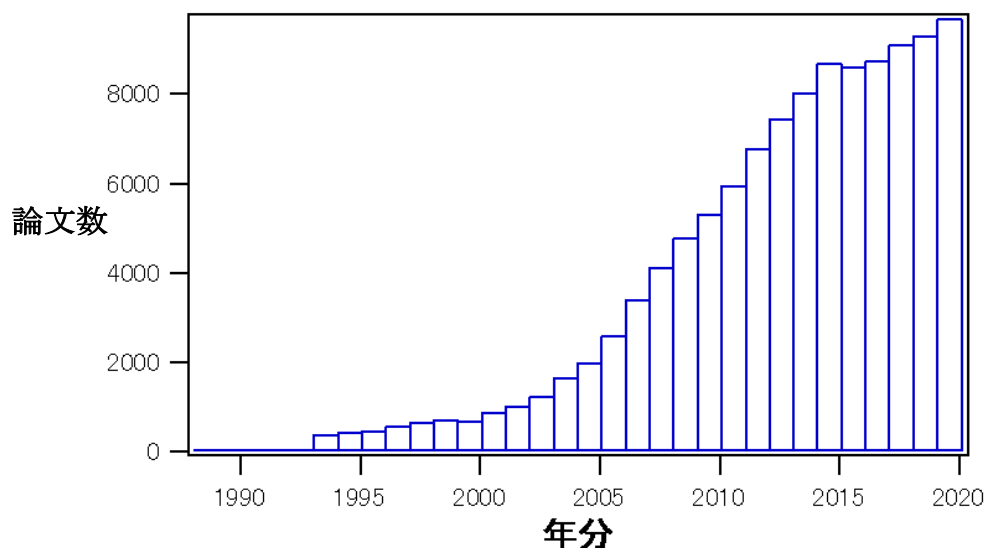


図 1-3 ZnO に関する論文数

近年、ナノ構造作製技術の領域における著しい進歩に伴い、ZnO はナノドット、ナノワイヤ、ナノリング、ナノチューブ<sup>[52]</sup> など様々な形態の合成方法に対する数多くの結果が報告されており、機能性ナノデバイスの応用への可能性はナノサイズの発光ダイオード、電界効果トランジスター、電界放出デバイス<sup>[52-57]</sup> など多種多様な応用研究が行われている。

ZnS は蛍光材料としてその研究の歴史は約 160 年前に遡る。1866 年フランスの T.Sidot が作製した ZnS 結晶に燐光現象が発見されたのが最初といわれている。1936 年 G.Destriau は微量の銅を添加した ZnS に交流高電圧を印加したことで、エレクトロルミネセンス (EL) 発光現象を発見した。<sup>[58]</sup> その後、可視光に対して透明な導電薄膜材料が見いだされたことをきっかけに、ZnS をベースにするエレクトロルミネセンスデバイスの実用が可能になり、研究が盛んに行われるようになった。

同時に、1967 年本多・藤嶋が半導体の光触媒効果という、水中で酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に光を当てると、水が酸素と水素に分解することを発見したことに連れ、ZnS も理論的効率が  $\text{TiO}_2$  より高く、光触媒活性において非常に有利な材料としても注目された。近年では、ナノ構造は光触媒効果に有利であることの発見とナノ構造作製技術の進歩に伴って、ZnS は有望な光触媒材料として、水分解や有機汚染物の分解に利用される研究が行われて、論文も大量に発表されている (図 1-4)。

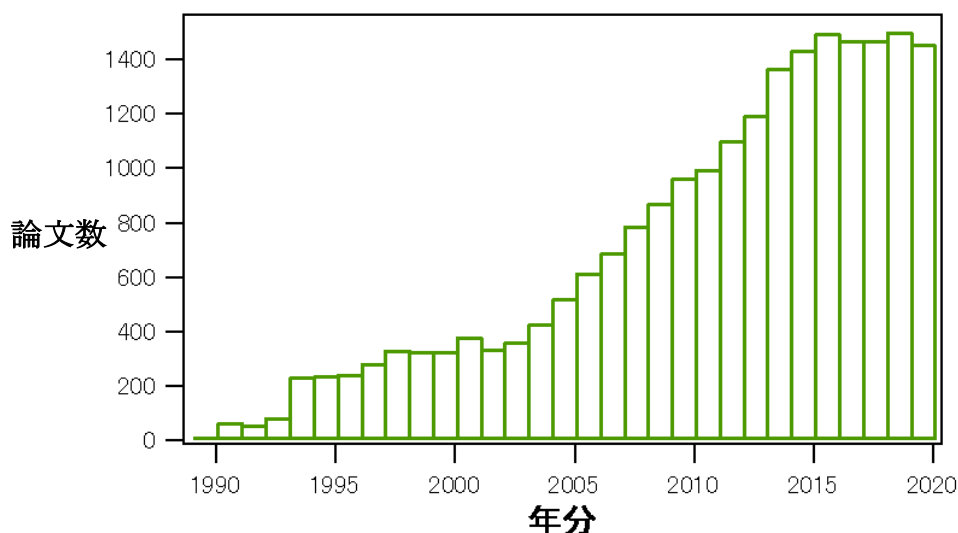


図 1-4 ZnS に関する論文数

### 1.3 亜鉛系無機半導体材料のナノ構造化

ナノ構造体とは、1~100 nm スケールの構造体である。構造のサイズが光の波長(可視光で 400~800 nm)、分子の平均自由行程(大気圧中で 70 nm)、磁性体の磁壁厚(数 nm~数十 nm)より小さくなると、バルクと異なる物性が現われる。ナノ構造のサイズが小さいため、単位質量では粒子の表面積と表面原子数の増加により原子配位数が著しく不足する。高表面積によって生じる高い表面エネルギーによって、構造表面の原子が非常に活発になり、周囲の物質と反応しやすくなる。この性質を利用して、触媒効率の向上が、光吸収特性の改善が行われ、新たな領域への応用開発が検討されている。<sup>[59]</sup>

ナノ構造にも様々な形式がある。単純な微粒子をはじめとして、ナノシート(薄膜)、ナノワイヤ(ナノロッド)、ナノチューブ、ナノベルトなどもナノ構造体に含まれる。

薄膜は通常厚さが  $5\mu\text{m}$  より薄い膜を指し、物理気相蒸着法 PVD、化学気相蒸着法 CVD)を用いて作製される。1966 年 G. A. Rozgonyi と W. J. Polito によって、厚みが  $0.1\mu\text{m}$  から  $10\mu\text{m}$  に制御された ZnO がスパッタ法で単結晶サファイア基板上に作製された。作製した薄膜は透明であり、作製条件によって高い電気伝導性(抵抗 $\sim 0.1\Omega\text{-cm}$ )が得られる。<sup>[60]</sup> 資源が豊富である ZnO を透明導電膜としての利用する研究が、1980 年代以降加速した。特に Al や Ga など III 族元素をドーパントとして用いて、キャリア密

度などの制御を行うことで、抵抗率  $8.54 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 、キャリア密度  $1.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度  $47.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となる非常に優れた電気特性が得られている。<sup>[61-64]</sup>

ナノロッドやナノワイヤは長さ方向の寸法と横方向の寸法の比(アスペクト比)が3以上のナノ構造である。そのアスペクト比を利用した発光材料や圧電材料としての応用研究が続けられている。形がマイクロレベル、針状あるいはウィスカー状の ZnO が 1970 年に報告されたが、ナノ材料として研究されてきた ZnO のほとんどはナノ粒子の形をしている。2001 年、P. Yang と M. H. Huang は化学気相伝達凝縮法 (Chemical Vapor Phase Transport and Condensation method、CVTC) を用いた ZnO ナノワイヤの作製を報告した。<sup>[65]</sup>その他にも、有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition、MOCVD)、パルスレーザー堆積法 (Pulse Laser Deposition、PLD)、分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy、MBE) などさまざまな ZnO ナノロッド作製法が提案された。<sup>[66-70]</sup> 同時期では L. Vayssieres が常圧低温 (95°C) の環境下で水溶液から配向した ZnO ナノロッドの水熱合成法を報告した。<sup>[71]</sup>これらの研究をきっかけにして、形態や配向性を制御した ZnO ナノロッドとその応用に関する研究も一層盛んになった。

蛍光材料として期待されている ZnS の薄膜化はほぼ ZnO と同時代から始まった。作製方法も真空蒸着法、スパッタ法、化学的気相成長法、原子層エピタキシー法 (Atomic Layer Epitaxy、ALE) などの諸方法がある。1968 年、D. Kahng が薄膜型 EL 素子を作製したことを境として、ZnS を使用するデバイスも正式にナノ構造の領域に入った。2000 年以降、著しい進歩したナノ構造体の作製技術において、ZnS 量子ドット、ナノ粒子、特に他の材料と組み合わせた構造の作製と応用に関する研究も一気に増え、応用面も蛍光材料から太陽電池、ガスセンサー、光触媒などの領域に幅広く広まった。<sup>[71-75]</sup>

新しいアプリケーションの探索、パフォーマンスの向上、或いは単なる異なる機能性材料を組み合わせるために、ナノ材料の複合化に関する研究はナノ材料が誕生する日から行われつつある。2 つ異なる半導体の複合化することによって形成される単結晶の結合はヘテロ接合あるいはヘテロ構造と呼び、2 種類の材料のバンドギャップ、電子親

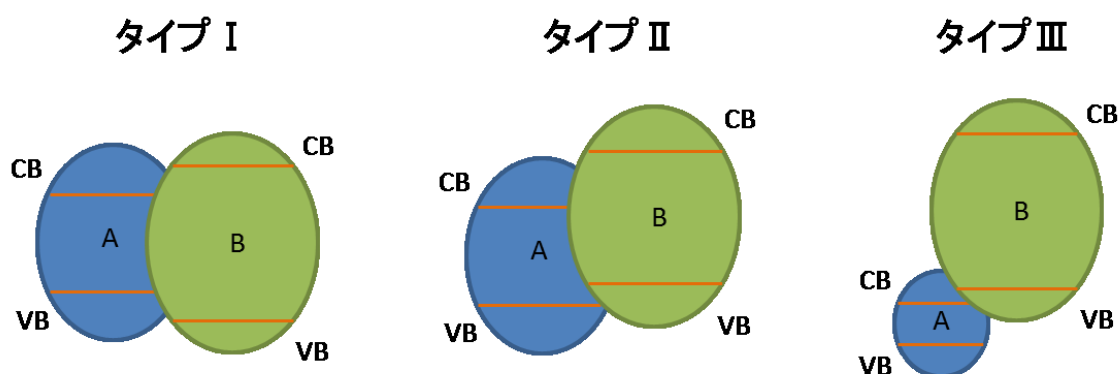


図 1-5 3 種類のヘテロ構造

和力、およびバンド位置に基づいて形成されるため、新しいエネルギー準位の形成に繋

がる。ヘテロ接合を形成することにより、反応中の電荷の移動を制御できる。各材料のバンド位置に応じて、3種類のヘテロ構造がある（図 1-5）<sup>[76, 77]</sup>

1. タイプⅠ：バンドギャップが重なって、キャリアはヘテロ接合に閉じ込められる。

2. タイプⅡ：1 番目の半導体の価電子帯と伝導帯の位置が 2 番目の位置よりも高いである。2 つの半導体間の電位差により、接合部でバンドが曲がり、励起された電子と正孔がこれに影響されて反対方向に移動し、分離する。

3. タイプⅢ：バンドギャップが重ならない、金属か半金属と半導体の接合。

タイプⅡ ヘテロ接合は、電荷分離を強化して光反応、光触媒分解、および水分解を改善する機能があるため、光触媒の分野で優れた候補である。

最初はスパッタ法や CVD 法を用いて半導体薄膜を複合化させる。1978 年、J. I. Gittleman らはスパッタ法を用いて、太陽光を選択的に吸収できる  $\text{CaF}_2$  と Ge または Si の複合半導体を作製した。<sup>[78, 79]</sup> それ以降、コロイド化学の驚異的な進歩により、高品質のナノメートルサイズの半導体結晶が作製できるようになったため、ナノ粒子の複合化に対して関心が集まっている。前述のように、ナノ結晶の表面は完全に配位していない原子で構成されているため、活性が非常に高く、他の半導体また無機材料のエピタキシャル成長が可能になる。1990 年、A. R. Kortan の研究グループはコロイド合成法を用いて、 $\text{ZnS}$  と  $\text{CdSe}$  で組成したコア-シェル量子ドットを作製した（図 1-6）。<sup>[80]</sup>

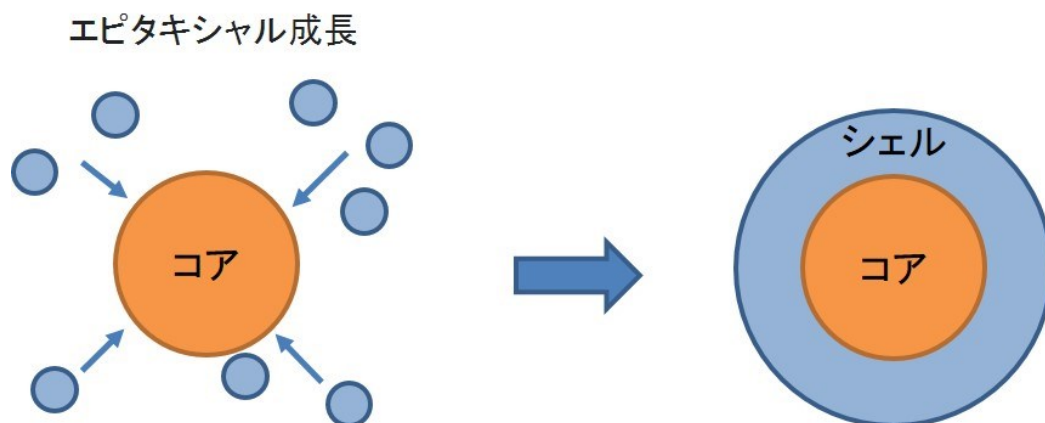


図 1-6 コア-シェル構造ナノ結晶概念図

名前が示すように、コア-シェルナノ構造は、シェルによってカプセル化されたコアで構成されている。コア-シェル構造で複合化された半導体ナノ結晶は、異なる特性を持つ半導体材料を組み合わせただけでなく、ナノサイズの特性を生かし、シェルの種類とシェルの厚さを調整することで、材料間の相対的なバンドギャップ位置の調整が可能であるため、複合体の光学的、電子的、電気的、および化学的性質の制御が可能となる。その外、環境耐性が高いシェル材料を利用して、酸化またはその他の過酷な環境に対してコアを保護する場合もある。これを境として、1990 年以降、コア-シェルナノ構造半



導体に関する研究が盛んになって、コア-シェル量子ドットのほか、コア-シェルナノ粒子、コア-シェルナノロッド、或いは多層構造のコア-シェルナノ結晶など様々なコア-シェル構造体が作製された（図 1-7）。

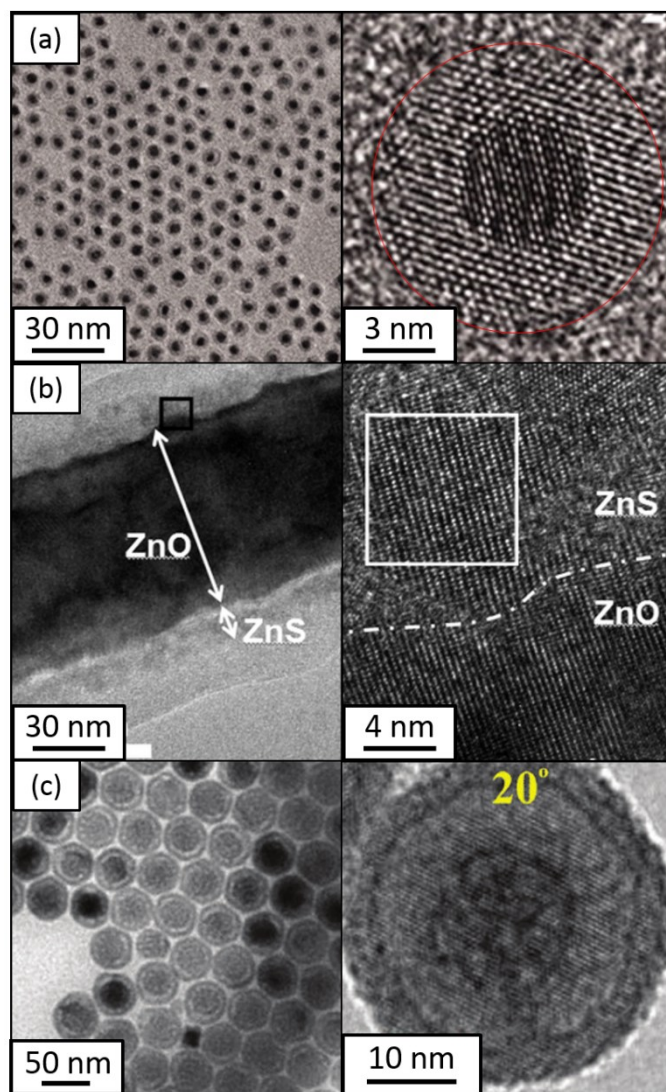


図 1-7 様々なコア-シェルナノ構造体 TEM 像とその拡大図。(a)粒子状、<sup>[81]</sup>(b)ロッド状、<sup>[82]</sup>(c)多層構造<sup>[83]</sup>

#### 1.4 ZnO 及び ZnS ナノ構造体の作製と応用に関する先行研究と当面の課題

ZnO ナノ構造体の代表的な成長方法、CVTC 法は、ZnO とグラファイト粉末を原料として、Au を触媒として利用し、900 °C 以上の高温で気相—液相—固相 (Vapor-Liquid-Solid、VLS) 成長メカニズムによって Au 粒子での Zn と O の拡散と結合によって ZnO ナノロッドを形成する。使用する触媒のサイズと結晶状態によってナノロッドの寸法と配向性を制御できる (図 1-8)。<sup>[84, 85]</sup> 気相伝達凝縮法と比べて、MOCVD

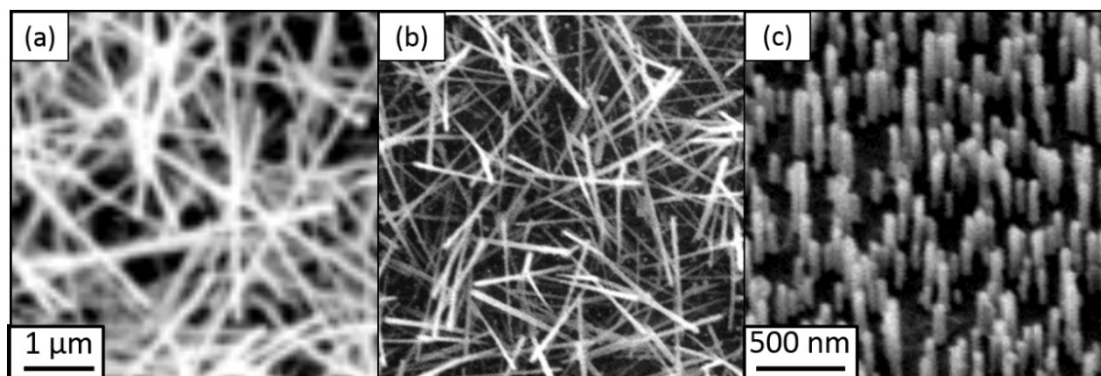


図 1-8 CVTC 法で作製した ZnO ナノロッドの SEM 像。(a) Au 薄膜厚み 50 nm、  
(b) Au 薄膜 30 nm、<sup>[84]</sup> (c) Au 薄膜 900°C アニール処理。<sup>[85]</sup>

や MBE を利用した方法は成長速度とドーピングなどの微細な制御が可能で、成長温度も 500°C ぐらいとなつて、合成に触媒も不要という利点がある。ナノロッドの成長方向は基板と ZnO との間において格子定数の差によって変わる。ZnO と格子定数が近い基板またはバッファ層を使った場合に、垂直形態の ZnO ナノロッドも形成できる (図 1-9)。<sup>[86]</sup> しかし前述した成長方法には真空チャンバーが必須のため、ナノ構造が成長できる面積が限られている。且つ 500°C 以上の成長温度が必要であるため、基板の選択に厳しく制限が生じる。



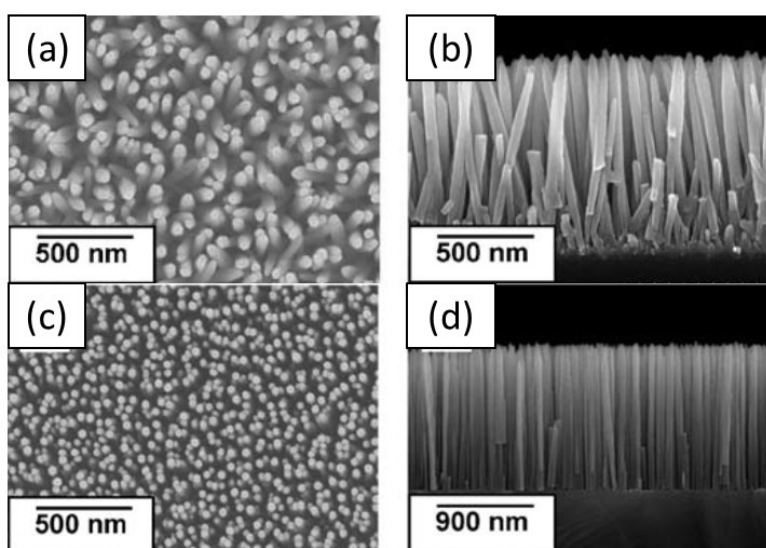


図 1-9 MOCVD 法により異なる基板上に作製した ZnO ナノロッドの SEM 像。(a、b)シリコン(111)基板、(c、d)ZnO 基板(0001)<sup>[86]</sup>

真空チャンバーが必要ない水熱合成法では、ZnO ナノ構造の大面積の成長が可能である。合成温度は 100℃以下の低温であるため、選択できる基板の種類がより豊富となるだけでなく、耐熱性が弱い材料を使用する他技術（例：有機材料をマスクとして利用するパターン化技術）との組み合わせもし易い。現在、レーザー干渉リソグラフィやナノインプリント・リソグラフィを利用し、水熱合成法で整列した ZnO ナノロッドの作製に関する報告は多数あった（図 1-10）。<sup>[87, 88]</sup>更に、合成温度、溶液種類、シード層形態を制御することで 1次元のドットから 3次元形態の多種多様なナノ構造体が合成できる（図 1-11）。<sup>[89]</sup>

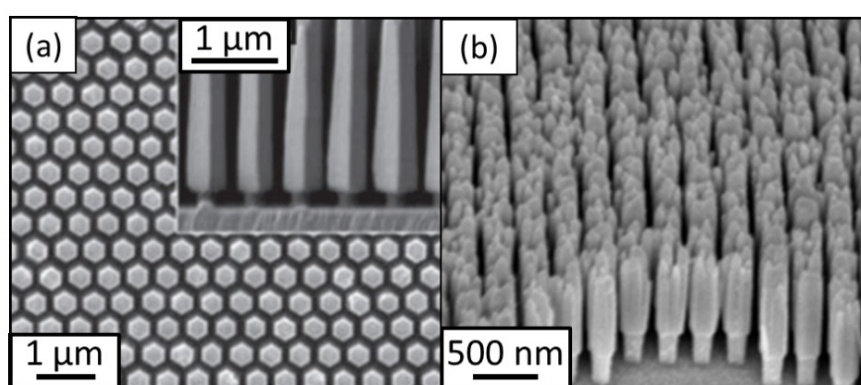


図 1-10 パターン化した ZnO ナノロッド。(a) レーザー干渉リソグラフィ<sup>[87]</sup>、(b)ナノインプリント・リソグラフィ<sup>[88]</sup>

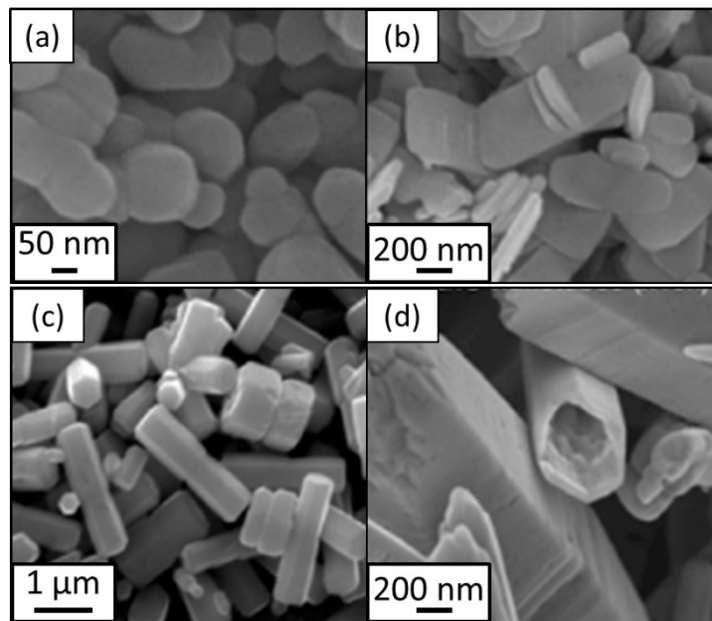


図 1-11 水熱合成法による作製した形態が異なる ZnO ナノ構造の SEM 像。

(a) 粒子状、(b) プレート状、(c) ロッド状、(d) チューブ状<sup>[89]</sup>

ZnO ナノロッドの密度、直径、配向性などのパラメータは、デバイスの特性を強く影響すると大量の研究による報告され、<sup>[91, 92]</sup> 諸パラメータの制御も課題として重要視されている。水熱合成法は水溶液から物質を結晶化し得る合成方法として、事前に結晶成長の核となるシード層を作製し、制御することで、成長する結晶体の直径や配向性を制御することが可能である。ZnO シード層の形態は成長する ZnO ナノ構造体の形態との関連性も数多く報告された。S. A. Azzez らの報告により、熱処理したシード層粒子の結晶性が改善され、粒子のサイズも増大したため、その上に水熱合成法で成長する ZnO ナノロッドの直径も増加した。<sup>[93]</sup> J. Song のグループではシード層粒子の配向性は成長するナノロッドの配向性を強く影響すると報告した (図 1-12)。<sup>[94]</sup> しかしながら、これらの研究は定性的な結論を付けたが、具体的なメカニズムにまだ不明な点が残されている。特に、熱処理によるシード層の改質について、適切な加熱温度や、熱処理の温度上限などは不明であり、シード層配向性の影響についての報告も幾つかがあるが、シード層の配向性に対する分析は殆ど X 線回折 (XRD) に止まった。同時に、ZnO シード層の形態制御法としては、高温 (200℃～) の熱処理は一般的であるが、デバイスによく使われる透明導電膜 ITO は 300℃以上に加熱されると劣化するため、熱処理温度は大幅に制限される。柔軟性材料の耐熱性はさらに弱いため、フレキシブルなデバイスへの応用も困難である。したがって、シード層の形態は成長する ZnO ナノロッドとの関連性のメカニズム上の解明と、それを踏まえた低温度条件下でのシード層改質法が重要な課題である。

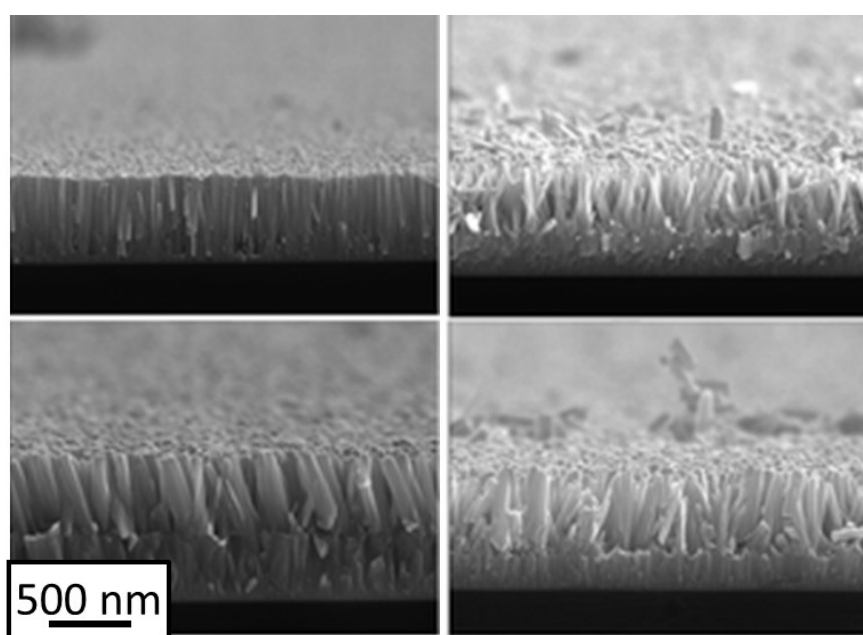


図 1-12 結晶性が異なるシード層上に成長する ZnO ナノロッド。[94]

ZnS は室温状態で安定する構造は等方性の立方晶であるため、結晶成長を基づいた作製方法で作製したナノ構造は粒子状であるのが一般的である。多様な異種元素を ZnS ナノ粒子に導入することによる改質や、他の半導体と結合したナノ複合体の作製が長く間に盛んになって、作製方法も多数確立された。蛍光材料として、単純に Cu を添加して緑に発光する蛍光体から、Ag を添加して青色に発光し、Mn を添加すると橙黄色の発光が効率よく得られ（発光効率は約 1 ルーメン/ワット (1m/W) 未満から 4 1m/W に

表 1-1 ZnS に 3 価希土類フッ化物を導入したときの発光特性。[96]

材料	可視域にある主な発光ピーク波長(nm)	視認色
PrF <sub>3</sub>	651, 656, 494, 502, 741, 635	白
NdF <sub>3</sub>	600, 540	橙
SmF <sub>3</sub>	649, 708, 601, 610, 565	橙赤
EuF <sub>3</sub>	611, 648, 487, 587	ピンク
TbF <sub>3</sub>	542, 487	緑
DyF <sub>3</sub>	574, 571, 663, 483	黄白
HoF <sub>3</sub>	657	ピンク
ErF <sub>3</sub>	524, 548, 661, 534, 760	緑
TmF <sub>3</sub>	477, 481, 652, 665	青
YbF <sub>3</sub>	600	赤

上昇)、更に3価希土類元素の導入で、幅広い波長領域で可視光発光が得られて(表1-1)、フルカラーディスプレイへの応用に一步進んだ。<sup>[95, 96]</sup> しかしながら、発光デバイス領域に性能がより優れた発光ダイオード(LED、発光効率は100 lm/W以上)の実用化と有機EL技術(発光効率140 lm/W)の成熟の影響によって、研究方向が発光効率の上昇からデバイス作製の利便性を活用する方向に変更した。加えて、ZnSが光触媒や太陽電池への応用に見込みがあるため、表面積が広い且つ薄膜より扱いやすいナノ粒子が注目を集めた。

前述のように、ZnSのバンドギャップは3.6 eVであるため、光触媒や太陽電池材料として使用する時、利用できる光の波長は紫外域のみである。よって、異種元素を添加し、ZnSナノ粒子の光吸収端を長波長側にシフトさせるのがZnS系光学デバイス特性を改善する一つの手法である。ZnSナノ粒子に異種元素を添加して光学特性を調整する研究は多数行われた。R. Sarkarらの報告により、MnをドーピングしたZnSナノ粒子のオレンジ色の発光が $Mn^{2+}$ イオンの ${}^4T_1-{}^6A_1$ 遷移によるものである。<sup>[97]</sup> A. L. Donneらの報告により、Mn添加したZnSナノ粒子は太陽電池材料としてより高い外部量子効率を示した。<sup>[98]</sup> B. Ayim-OutらはCu添加(原料濃度3%)したZnSナノ粒子を作製し、光電流量子効率(IPCE)を測定した結果、波長400 nmの光に対して、Cu添加したZnSナノ粒子

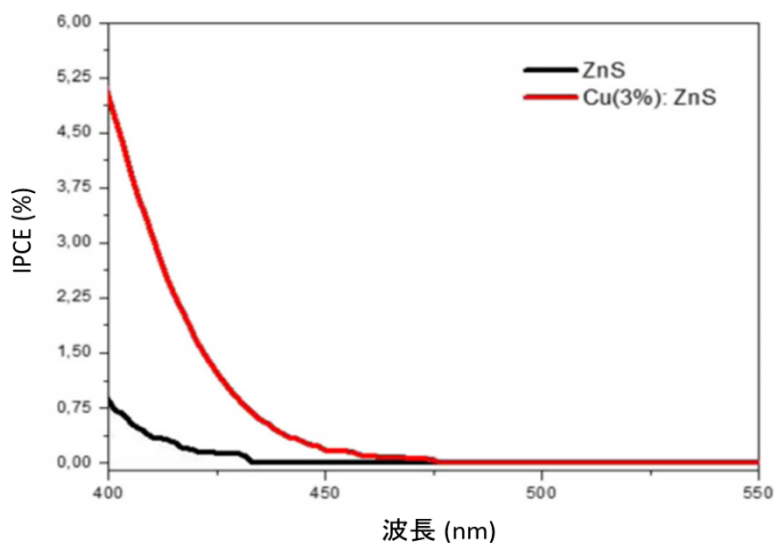


図1-13 共沈法で合成されたZnSおよびZnS:Cu(3%)ナノ粒子のIPCE吸収スペクトル。<sup>[99]</sup>

のIPCEはCu無添加のZnSナノ粒子の約6倍である(図1-13)。<sup>[99]</sup> しかしながら、これらの研究の殆どは、ZnSナノ粒子内部の添加材濃度を言及せず、ナノ粒子合成時の反応液中に添加した原料の濃度で合成産物を区別する。更に、Cuを添加する場合、反応液中Cu原料モル濃度が5%を超えると、Cuが析出し、ドーパントイオンではなく、 $Cu_xS$ 結晶として存在することが幾つの研究結果からわかる。<sup>[100]</sup> 一方、ZnSナノ粒子の作製方法として、水熱合成法、ソノケミカル法、コロイド沈殿法はすべて熱平衡状態下の合成方法であるため、ZnSナノ粒子への異種元素の添加は、溶解度の制限や、材料の精製

メカニズムの影響によって、依然として困難な作業である。<sup>[101]</sup>したがって、異種元素の添加量を増やせる ZnS ナノ粒子の新たな作製法も必要である。

ZnS-ZnO 複合体の作製方法としては、CVD 法、スパッタ法、真空蒸着法を代表とする高温、高真空が必要な方法以外、比較的に低温でナノ粒子複合体を作製できる水熱合成法、ソノケミカル法、コロイド沈殿法は近年では主流になった。<sup>[102-105]</sup>これらの方法を用いて、ZnO-ZnS コア-シェルナノ粒子、ZnO-ZnS コア-シェルナノロッドや、非コア-シェル構造の ZnO-ZnS 複合体など様々な ZnS-ZnO 複合体が作成され、特性を研究されている。しかしながら、前述の諸方法基本は熱平衡状態で 2 番目の材料が 1 番目を基にしたエピタキシャル成長であるため、長い合成時間 (8~24 時間) が必要以外、1 番目の材料は 2 番目の材料の合成環境に影響され、意図しない欠陥が生じるリスクもある。例として、ZnS シェルの水熱合成法は 200℃以上の環境で行われるのが一般的であるが、この温度も ZnO の結晶成長が進む温度で、結晶性に影響をもたらす可能性がある。ZnO は pH 値が 5.7 以下の水溶液に溶けるに対して、コロイド沈殿法で ZnS を合成する時一般的に使用される  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  や  $\text{ZnSO}_4$  水溶液の pH 値は 4 である。したがって、作製時、各半導体材料に与える影響を軽減できる複合化技術も 1 つの課題になる。

本研究では、ZnO 及び ZnS ナノ構造の低温条件での作製と制御技術の開拓を目的として、ZnO シード層の構造が成長する ZnO ナノロッドの形状に与える影響の明確化と室温条件で ZnO シード層の結晶性を制御する方法、室温条件で異種元素添加した ZnS ナノ粒子の作製法、及び室温条件で ZnS-ZnO 複合体の作製と光触媒への応用について議論した。

引用文献：

- 1) A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: a review, *Materials*. **7** [4], 2833 (2014).
- 2) S. Sahoo, M. Maiti, A. Ganguly, J. J. George, and A. K. Bhowmick, Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, **105** (4), 2407 (2007).
- 3) M. D. Newman, M. Stotland, and J. I. Ellis, The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens, *Journal of the American Academy of Dermatology*, **61** [4], 685 (2009).
- 4) A. Hatamie, A. Khan, M. Golabi et al, Zinc oxide nanostructure-modified textile and its application to biosensing, photocatalysis, and as antibacterial material, *Langmuir*, **31**[39], 10913 (2015).
- 5) F. X. Xiao, S. F. Hung, H. B. Tao, J. Miao, H. B. Yang, and B. Liu, Spatially branched hierarchical ZnO nanorod-TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructures for versatile photocatalytic and photoelectrocatalytic applications: towards intimate integration of 1D-1D hybrid nanostructures, *Nanoscale*, **6** [24], 14950-14961 (2014).
- 6) J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C. Lee and S. Lee, One-dimensional II-VI nanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications, *Nano Today*, **5**, 313 (2010).
- 7) T. T. Q. Hoa, L. V. Vu, T. D. Canh and N. N. Long, Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method, *J. Physics*, **187**, 012081 (2009).
- 8) R. Mach and G. Muller, ZnS:Mn in polycrystalline electroluminescence thin film display, *J. Cryst. Growth*, **86**, 866 (1990).
- 9) Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, F. Yuan and J. Li, Characterisation of ZnO-based varistors prepared from nanometre precursor powders, *Adv. Mater. Opt. Electron*, **8**, 194 (1999).
- 10) H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L.-W. Wang, W. E. Buhro, Cadmium Selenide Quantum Wires and the Transition from 3D to 2D Confinement, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16168 (2003).
- 11) Y. Jun, J.-E. Koo, One-step synthesis of size tuned zinc selenide quantum dots via a temperature controlled molecular precursor approach, *J. Cheon, Chem. Commun.* **14**, 1243 (2000).
- 12) H. R. IV, X. Huang, J. Li, T. Yuen, C. L. Lin, Mn-Substituted Inorganic-Organic Hybrid Materials Based on ZnSe: Nanostructures That May Lead to Magnetic Semiconductors with a Strong Quantum Confinement Effect, *Nano Letters* , **1** [10], 521 (2001)
- 13) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe

- Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3655 (1998).
- 14) S. D. Wu, Z. Zhu, J. Tan, J. Gao, Preparation of CdS Semiconductor Nanowire by a Convenient Ultraviolet Irradiation Technique, *Chemistry Letters*, **30** [5], 396 (2001).
  - 15) Botao Ji, Yossef E. Panfil, and Uri Banin, Heavy-Metal-Free Fluorescent ZnTe/ZnSe Nanodumbbells. *ACS Nano*, **11** [7], 7312 (2017).
  - 16) Amanda N. Grennell, James K. Utterback, Orion M. Pearce, Molly B. Wilker, and Gordana Dukovic, Relationships between Exciton Dissociation and Slow Recombination within ZnSe/CdS and CdSe/CdS Dot-in-Rod Heterostructures. *Nano Letters*, **17** [6], 3764 (2017).
  - 17) K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide, Springer Series in materials science.
  - 18) S. Adachi, Handbook on Physical Properties of Semiconductors, Volume 3: II-VI Compound Semiconductors.
  - 19) S.C. Abrahams and J. L. Bernstein, Re-measurement of the Structure of Hexagonal ZnO, *Acta Cryst*, **B25**, 1233 (1969).
  - 20) L. Birman, Simplified LCAO method for zinc blende, wurtzite, and mixed crystal structures. *Phys. Rev*, **115**, 1493 (1959).
  - 21) H.Z. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, J. F. Banfield. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **107** 13051 (2003).
  - 22) T. K. Bergstresser and Marvin L. Cullen, Electronic Structure and Optical Properties of Hexagonal CdSe, CdS, and ZnS, *Physical Review*, **164** [3], 1069 (1967)
  - 23) M. E. Fleet, Structural transformations in natural ZnS, *American Mineralogist*, **62** [5-6], 540 (1977).
  - 24) P. H. Miller, The Electrical Conductivity of Zinc Oxide, *Phys. Rev.* **60**, 890 (1941).
  - 25) Y. Liu, Y. Li and H. Zeng, ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing, *Journal of Nanomaterials*, **2013**, 196521 (2013).
  - 26) J. A. Sans, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, G. Tobias, and E. Canadell, Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO: MIII (M=Al, Ga, In): an investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations, *Physical Review B*, **79** [19], 195105 (2009).
  - 27) Ellmer. K, Klein. A, Rech. B, Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Series in Materials Science, (2008)
  - 28) R.F. Service, Science, Will UV Lasers Beat the Blues, **276** [5314], 895 (1997)
  - 29) J. Lee, Z. Li, M. Hodgson, J. Metson, A. Asadov, W. Gao, Structural, electrical

- and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Current Applied Physics*, **4** [2-4], 398 (2004)
- 30) Z. L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today*, **7** [6], 26 (2004).
  - 31) C. N. R. Rao and A. Govindaraj, in *Nanotubes and Nanowires*, H. Kroto, P. O' Brien, and H. Craighead, Eds., The RSC Nanoscience and Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, London, UK, (2005).
  - 32) A. Cingolani, A. Leviald. AC-DC electroluminescence in ZnS (powder and single crystal). *Phys. Status Solidi* **10**, 431 (1965).
  - 33) M.K. Jayaraj, C.P.G. Vallabhan. AC thin film electroluminescent devices with rare earth doped ZnS, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1512 (1991).
  - 34) P.A. Jose, J.L. Beatriz, C. Eloisa, E. Purificacion, P. Fabienne, V. Bruno, S. Clement. Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials. *J. Mater. Chem.* **18**, 5193 (2008).
  - 35) N. Mintcheva, G. Gicheva, M. Panayotova, S.A. Kulinich. Room temperature synthesis of ZnS nanoparticles using zinc xanthates as molecular precursors. *Materials* **13**, 171 (2020).
  - 36) M.A. Shakil, S. Das, M.A. Rahman, U.S. Akther, M.K.H. Majumdar, M.K. Rahman. A review on zinc sulphide thin film fabrication for various applications based on doping elements. *Mater. Sci. Appl.* **9**, 751 (2018).
  - 37) N. Mintcheva, G. Gicheva, M. Panayotova, W. Wunderlich, A.A. Kuchmizhak, S.A. Kulinich. Preparation and photocatalytic properties of CdS and ZnS nanomaterials derived from metal xanthate. *Materials* **12**, 3313 (2019).
  - 38) B. Dong, L. Cao, G. Su, W. Liu, H. Qu, D. Jiang. Synthesis and characterization of the water-soluble silica-coated ZnS:Mn nanoparticles as fluorescent sensor for Cu<sup>2+</sup> ions. *J. Colloid Interface Sci.* **239**, 78 (2009).
  - 39) P. Peka, H. J. Schulz, Empirical one-electron model of optical transitions Cu-doped ZnS and CdS, *Physica B* **193**, 57 (1994).
  - 40) Y. T. Nien, I. G. Chen, C. S. Hwang, S. Y. Chu, Microstructure and electroluminescence of ZnS:Cu,Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites, *J Electroceram* **17**, 299 (2006).
  - 41) R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
  - 42) A. R. Hutson, Piezoelectricity and Conductivity in ZnO and CdS, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 505 (1960)
  - 43) F. S. Hickernell, Zinc-oxide thin-film surface-wave transducers, *Proceedings of the IEEE*, **64** [5], (1976).



- 44) F. Pizzarello, Investigation of the surface acoustic wave properties of heteroepitaxial ZnO layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Applied Physics **43**, 3627 (1972).
- 45) S. J. Martin, R. L. Gunshor, and R. F. Pierret, Zinc - oxide-on-silicon surface acoustic wave resonators, Appl. Phys. Lett. **37**, 700 (1980).
- 46) T. Shiosaki, E. Ieki, and A. Kawabata, 58 - MHz surface - acoustic - wave video intermediate - frequency filter using ZnO - sputtered film, Appl. Phys. Lett. **28**, 475 (1976).
- 47) B. W. Thomas, D. Walsh, Metal-insulator-semiconductor electroluminescent diodes in single-crystal zinc oxide, Electronics Letters, (1973)
- 48) H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films, Applied Optics, **25** [16], 2764 (1986).
- 49) G. E. Pike, S. R. Kurtz, P. L. Gourley, H. R. Philipp, L. M. Levinson, Electroluminescence in ZnO varistors: Evidence for hole contributions to the breakdown mechanism, Journal of Applied Physics **57**, 5512 (1985)
- 50) S. Bhushan, A. N. Pandey, Balakrishna Rao Kaza, Photo- and electroluminescence of undoped and rare earth doped ZnO electroluminors, Journal of Luminescence, **20**, 29 (1979)
- 51) L. Yi, Y. Hou, H. Zhao, D. He, Z. Xu, Y. Wang, X. Xu, The photo- and electro-luminescence properties of ZnO:Zn thin film, Displays, **21**, 147 (2000).
- 52) G. C. Yi, C. Wang and W. I. Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, Semicond. Sci. Technol, **20**, S22 (2005).
- 53) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire and nanolasers, Science **2929** [29], 1897 (2001).
- 54) Z. C. Tu and X. Hu, Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes, Phys. Rev. B **74**, 035434 (2006).
- 55) J. Song, J. Zhou and Z. L. Wang, Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire. A Technology for Harvesting Electricity from the Environment, Nano Lett, **6** [8], (2006).
- 56) Z. L. Wang, J. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, Science, **312** [5771], 242 (2006).
- 57) Q. Wan, K. Yu, T. H. Wang, C. L. Lin, Low-field electron emission from tetrapod-like ZnO nanostructures synthesized by rapid evaporation, Appl. Phys. Lett, **83**, 2253 (2003).
- 58) G. Destriau, J. Chem. Phys, **33**, 620 (1936).
- 59) 横山 浩、ナノ材料科学、オーム社
- 60) C. A. Rozgonyi and W. J. Polito, Preparation of ZnO thin films by sputtering of

- the compound in Oxygen and Argon, Appl. Phys. Lett, **8**, 220 (1966).
- 61) T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata, Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering, Thin Solid Films, **398–399** 53(2001).
  - 62) S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, and T. Minami, Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering, Thin Solid Films, **434**, 14 (2003).
  - 63) H. Agura, A. Suzukia, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films, **445**, 263 (2003).
  - 64) A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, and S. Tanaka, Nitrogen-Doped p-Type ZnO Layers Prepared with H<sub>2</sub>O Vapor-Assisted Metalorganic Molecular-Beam Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys, **41**, L1281 (2002)
  - 65) M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, Adv. Mater, **13** [2] (2001).
  - 66) J.H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition, J. Cryst. Growth, **226**, 493 (2001).
  - 67) X. Wang, Q. Li, Z. B. Liu, J. Zhang, Z. F. Liu, and R. Wang, Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires, Appl. Phys. Lett, **84**, 4941 (2004).
  - 68) W. Lee, M. C. Jeong, J. M. Myoung, Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation, Acta Materialia, **52** [13], 3949 (2004).
  - 69) Y. W. Heo, D. P. Norton and S. J. Pearton, Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy, J. Appl. Phys. **98**, 073502 (2005).
  - 70) Y. Chen, D. M. Bagnall, H. j. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization, J. Appl. Phys. **84**, 3912 (1998).
  - 71) L. Vayssieres, Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions, Adv. Mater, **15** [5], (2003).
  - 72) P. A. Ajibade, A. E. Oluwalana, B. M. Sikakane, M. Singh, Structural, photocatalytic and anticancer studies of hexadecylamine capped ZnS nanoparticles, Chemical Physics Letters, **755**, 137813 (2020).
  - 73) F.A. La Porta, A.E. Nogueira, Lourdes Gracia, W.S. Pereira, G. Botelho, T.A. Mulinari, Juan Andrés, E. Longo, An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **103**, 179 (2017).
  - 74) C. Y. Huang, D. Y. Wang, C. H. Wang, Y. T. Chen, Y.T. Wang, Y. T. Jiang, Y. J.

- Yang, C. C. Chen and Y. F. Chen, Efficient Light Harvesting by Photon Downconversion and Light Trapping in Hybrid ZnS Nanoparticles/Si Nanotips Solar Cells, *ACS Nano*, **4** [10], 5849 (2010).
- 75) L. Zhang, R. Dong, Z. Zhu, S. Wang, Au nanoparticles decorated ZnS hollow spheres for highly improved gas sensor performances, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **245**, 112 (2017).
- 76) E. Shi, Y. Gao, B. P. Finkenauer, Akriti, A. H. Coffey and L. Dou, Two-dimensional halide perovskite nanomaterials and heterostructures, *Chemical Society Reviews*, **47** [16], (2018).
- 77) W. Huaband and J. Yang, Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices, *Journal of Materials Chemistry C*, **5** [47], (2017).
- 78) P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978).
- 79) J. I. Gittleman, E. K. Sichel and Y. Arie, Composite Semiconductors: Selective Absorbers of Solar Energy, *Solar Energy Materials* **1**, 93 (1979).
- 80) A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus, Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in *Inverse Micelle Media*, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990).
- 81) J. Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang, Nonepitaxial Growth of Hybrid Core-Shell Nanostructures with Large Lattice Mismatches, *Science*, **327**[5973], 1634 (2010).
- 82) S. Jeong, M. Choe, J. W. Kang, M. W. Kim, W. G. Jung, Y. C. Leem, J. Chun, B. J. Kim, and S. J. Park, High-Performance Photoconductivity and Electrical Transport of ZnO/ZnS Core/Shell Nanowires for Multifunctional Nanodevice Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6170 (2014).
- 83) J. Xu, D. Tu, W. Zheng, X. Shang, Interfacial Defects Dictated In Situ Fabrication of Yolk-Shell Upconversion Nanoparticles by Electron - Beam Irradiation, *Advanced Science*, **5**[10], (2018).
- 84) M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, *Adv. Mater.*, **13** [2], (2001)
- 85) B. Nikoobakht, A. Davydov and S. J. Stranick, Controlling the Growth Direction of ZnO Nanowires on c-Plane Sapphire, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **818**, (2011).
- 86) D. Lee, Jae Y. P., Y. S. Yun, Y. S. Hong, J. Moon, B. T. Lee, S. S. Kim, Comparative studies on the growth behavior of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates, *Journal of Crystal Growth*, **276**, 458 (2005).
- 87) K. S. Kim, H. Jeong, M. S. Jeong and G. Y. Jung, Polymer - Templated Hydrothermal

- Growth of Vertically Aligned Single - Crystal ZnO Nanorods and Morphological Transformations Using Structural Polarity, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3055 (2010).
- 88) C. Zhang, X. Huang, H. Liu, S. J. Chua and C. A. Ross, Large-area zinc oxide nanorod arrays templated by nanoimprint lithography: control of morphologies and optical properties, *Nanotechnology* **27**, 485604 (2016).
  - 89) N. D. Dien, Preparation of various morphologies of ZnO nanostructure through wet chemical methods, *Adv Mater Sci*, **4**, 1 (2019).
  - 91) D.Y. Son, K.H. Bae, H.S. Kim and N.G. Park, Effects of Seed Layer on Growth of ZnO Nanorod and Performance of Perovskite Solar Cell, *J. Phys. Chem. C*, **119** [19] 10321(2015).
  - 92) M. Y. Lin, S.H. Wu, L. J. Hsiao, W. Budiawan, S. L. Chen, W. C. Tu, C. Y. Lee, Y. C. Chang, C. W. Chu, Well-aligned Vertically Oriented ZnO Nanorod Arrays and their Application in Inverted Small Molecule Solar Cells, *J. Vis. Exp.* **134**, e56149 (2018).
  - 93) S. A. Azzez, Z. Hassan, J. J. Hassan, M. Alimanesh, Hiba S. Rasheed, Fayroz A. Sabah, and Sinan A. Abdulateef, Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment on growth conditions, *AIP Conference Proceedings* **1733**, 020034 (2016).
  - 94) J. Song, S. Lim, Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 596 (2007).
  - 95) 猪口 敏夫、エレクトロルミネセントディスプレイ、31-32.
  - 96) E. W. Chase et al, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2512 (1969).
  - 97) R. Sarkar, C.S. Tiwary, P. Kumbhakar, S. Basu, A.K. Mitra, Yellow-orange light emission from Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles, *Physica E*, **40**, 3115 (2008).
  - 98) A Le Donne, S Kanti Jana, S Banerjee, S Basu, S Binetti, Optimized luminescence properties of Mn doped ZnS nanoparticles for photovoltaic applications, *Journal of Applied Physics* **113** [1], 014903 (2013).
  - 99) B. Ayim-Out, M. Kuncan, Ö. Şahin and S. Horoz, Synthesis and photovoltaic application of ZnS:Cu (3%) nanoparticles, *J Aust Ceram Soc*, **56**, 639 (2020).
  - 100) M. Nikzad, M. R. Khanlary, S. Rafee, Structural, optical and morphological properties of Cu-doped ZnS thin flms synthesized by sol-gel method, *Applied Physics A* **125**, 507 (2019).
  - 101) G.M. Dalpian and J.R. Chelikowsky. Self-purification in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
  - 102) H. Ma, X. Cheng, C. Ma, X. Dong, X. Zhang, M. Xue, X. Zhang and Y. Fu, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of N-Doped ZnO/ZnS Composites, *International Journal of Photoenergy*, 1-8 (2013).
  - 103) C. Yan and D. Xue, Room Temperature Fabrication of Hollow ZnS and ZnO

- Architectures by a Sacrificial Template Route, *J. Phys. Chem. B*, **110** [14], 7102 (2006).
- 104) F. Li, X. Liu, T. Kong, Z. Li, X. Huang, Conversion from ZnO nanospindles into ZnO/ZnS core/shell composites and ZnS microspindles, *Cryst. Res. Technol.* **44** [4], (2009).
- 105) C. C. Cheng, W. C. Weng, H. I. Lin, J. L. Chiu, H. Y. Jhao, Y. T. Amber Liao, C. T. Ricky Yu and H. Chen, Fabrication and characterization of distinctive ZnO/ZnS core-shell structures on silicon substrates via a hydrothermal method, *RSC Adv*, **8**, 26341 (2018).

## 第二章 ZnO ナノロッドの作製と密度制御

ZnO ナノロッドの作製法はこれまでに多数報告されており、作製条件は如何に ZnO ナノロッドの形態に影響するかが追及されている。本章では、先ず水熱合成法による ZnO ナノロッドの成長メカニズムと作製方法を説明する。次に ZnO ナノロッドの密度制御について議論する。

### 2.1 スパッタ法を用いた ZnO 薄膜の作製と水熱合成法による ZnO ナノロッドの形成原理

第一章で説明したように、水熱合成法で配向性 ZnO ナノロッドを作製する時、シード層となる ZnO 薄膜が必要となり、成長するナノロッドの形態もシード層の状態に影響されている。よって、本研究では、作製した薄膜の結晶性と緻密性を保証できるスパッタリング法を薄膜の作製法と選択した。

#### (1) スパッタリング法による薄膜の成長メカニズムと成膜条件の選択

##### スパッタリング法と薄膜の成長メカニズム

スパッタリングとは、真空中(1~10 Pa)で不活性ガス(主に Ar)を使用し、ターゲット(成膜材料)に電圧を印加してグロー放電を発生させ、不活性ガス原子をイオン化し、ターゲットの表面を高速に衝突させて、その衝撃でターゲットを構成する成膜材料の粒子(原子/分子)をはじき飛ばさせ、基板の表面に付着/堆積させて、成膜材料の組成と同様な薄膜を形成する技術である。飛ばされた成膜材料の粒子は高運動エネルギー(10 eV)を持つため、他の方法(真空蒸着法やイオンプレーディング法)に比較して、基板に到達する粒子を持つ運動エネルギーが大きいことである。この高い運動エネルギーを持つ粒子による作製法は、薄膜に次のような特徴をもたらす。

- i. 薄膜と基板の間の付着力の増加
- ii. 薄膜自体の緻密性の上昇
- iii. 非晶質膜や高温形成膜など、特殊な準安定相を持つ薄膜の形成
- iv. 圧縮性内部応力の増加

また、スパッタリングに必要な不活性ガスに加えて、反応性ガス( $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$  など)を導入して、飛来する高運動エネルギーターゲット粒子と衝突し反応して、化合物が形成する。この方法によって、酸化物、窒化物及びケイ化物などの無機化合物、セラミックスの薄膜の形成も可能である。<sup>[1, 2]</sup>

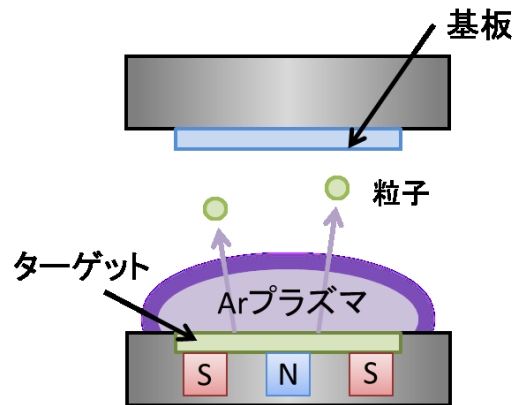


図 2-1 マグネトロンスパッタリング法概念図

スパッタリングの方式として、2 極スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、及び 3 極・4 極スパッタリング法がある。ターゲットの裏面に磁石を設置するマグネトロンスパッタリング法は高速スパッタリング（図 2-1）として、今はスパッタリングによる成膜技術の主流である。磁石から発生する磁界を利用して、不活性ガスイオン原子がターゲット表面に衝突し、叩きだされる二次電子をローレンツ力で捕らえてサイクロトロン運動で不活性ガスのイオン化を促進する。磁場の影響で電子の寿命が長くなり、成膜速度を著しく大きくすることができる。従って、比較的低い圧力(10~1 Pa)で定電圧(500 V)、大電流密度(10~100 mA/cm<sup>2</sup>)の放電が可能であり、薄膜の堆積速度は 0.5~5  $\mu\text{m}/\text{min}$  となる。また、負イオンや二次電子を磁界で捕らえられるため、基板に到達できず、基板の温度の上昇も抑えられる。

薄膜の成長は、成膜源から飛来した原子や分子（以下は粒子と統一）が基板表面に集合して薄膜状に落ち着く過程である。<sup>[3]</sup> 図 2-2 はこの過程の模式を示す。即ち

- i. 入射粒子は基板に衝突し、一部は反射されて、他は基板に吸着する。
- ii. 吸着粒子は基板表面上で表面拡散をし、粒子と粒子の間に衝突を起こして、粒子の集合体—クラスターを形成するか、或いはある時間を経て再蒸発する。

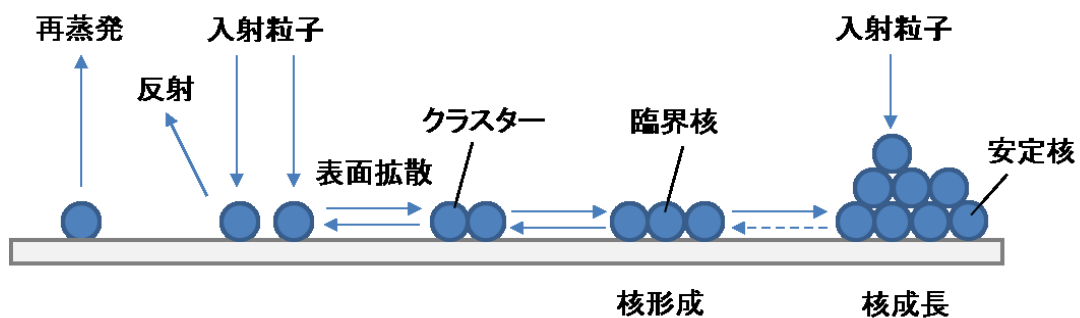


図 2-2 基板表面における成長素過程と核形成

iii. クラスターは表面拡散粒子との衝突と粒子の再蒸発を繰り返すが、集まった粒子数がある臨界値を超えると成長が始まる。

iv. 成長するクラスターは表面拡散粒子を捕獲して更に成長しながら、隣接するクラスターと融合しつつ連続な膜となる。

#### スパッタリング法の条件選択

スパッタリング法を用いて薄膜を作製する時、薄膜の性質は以下の諸条件に強く影響される。<sup>[2, 3]</sup>

##### i. 基板温度

薄膜が成長する時の熱平衡状態が薄膜の結晶状態、物性に大きな影響を与える。熱平衡状態からのずれの度合いは、基板に到達した粒子のエネルギーと基板温度の差で決まる。基板温度が十分に高く、熱平衡状態に近い状態で成膜すると、部室内の原子が移動しやすい、バルクに近い残留エネルギーが低い状態になることが可能である。即ち、基板温度が高い場合、安定した結晶性が高い薄膜を形成しやすい。逆に、準安定、不安定で結晶性が低い薄膜が形成しやすいである。

スパッタリング法を用いて作製した ZnO 薄膜の結晶状態に対して、基板温度の影響も他研究で実証された。<sup>[4, 5]</sup>

##### ii. 基板種類

ある速度で基板表面に到達した原子は、その場で止まらなければ、ある活性化エネルギーで基板表面に拡散し、結晶性がある基板表面の最も安定な位置に取り込まれる確率が高い。このような位置が規則的に配列していれば、エピタキシャル成長をすると考えられる。即ち、単結晶基板上に薄膜を成長させると、薄膜の結晶方位は基板の結晶方位に影響される。

結晶が異なる基板上に成長する ZnO 薄膜の結晶性や配向性に関する研究も多く行われた。<sup>[6-8]</sup>

##### iii. 入力パワー、基板とターゲット間の距離

スパッタリング法の入力パワーは成膜速度（ターゲットから飛び出す粒子の量）に影響する以外、粒子の運動エネルギーにも直接関わっている。粒子のエネルギー状態は前述の成膜時の熱平衡状態に影響する以外、過剰なエネルギーをもつ粒子は基板へダメージを与える可能性もある。基板とターゲット間の距離も入力パワーに類似する効果がある。距離が遠いと基板に到達する粒子のエネルギーが低下する。距離が近いとスパッタリングガスのプラズマが基板や堆積した膜を削る恐れがある。

##### iv. チャンバー内雰囲気、圧力

雰囲気の影響は主に反応性ガス（ZnO を作製する場合は酸素）の影響である。反応



性ガスの割合は薄膜の欠陥状態を強く影響する。成膜時チャンバー内の圧力はターゲットから飛び出す粒子の自由行程、即ち基板に到達する時のエネルギーに影響する。

本研究では、他研究の結果と過去の経験を踏まえて、目的に応じたスパッタリング法の条件を選択し、表 2-1 に示す。

表 2-1 スパッタリング条件

基板加熱	なし
入力パワー	100W
ターゲット-基板間距離	50 mm
雰囲気	Ar:O <sub>2</sub> =4:1
圧力	1Pa
基板種類	実験目的に応じる
成膜時間	実験目的に応じる

## (2) 水熱合成法によるナノロッドの成長メカニズム

水熱合成法は高温高压状態化の水溶液から物質を結晶化し得る合成方法と定義されている。その歴史は百年以上前のドイツの地質学者 Schafhautel に遡れる。第一章が述べた通り、近年では低温常圧での水熱合成技術も開発され、応用されている。ZnO ナノ構造の常圧水熱合成は 2001 年に L. Vayssieres によって報告された。ZnO 薄膜を成膜した基板を硝酸亜鉛とメチレンテトラミンの混合水溶液に浸けて、95℃で数時間加熱すると、配向性がある ZnO ナノロッドが薄膜上から成長する。

結晶成長は一般に種結晶の生成から始まる。事前に種結晶を用意することで、指定された表面からの成長や、成長する結晶体の形態制御も可能である。成長し始める ZnO 結晶面を図 2-3 に示す。注目すべきことは、水熱条件下では(0001)面は安定した面ではないと報告されている点である。不安定な面は一般に安定した面よりも成長速度が速いため、ZnO(0001)面の成長速度は(10 $\bar{1}$ 0)面より早く、最終的にロッド状になる。<sup>[9]</sup>

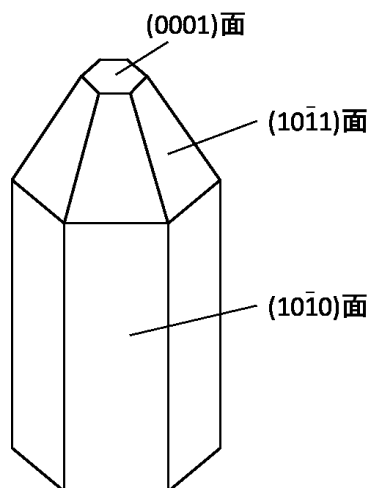


図 2-3 水熱合成条件下、ZnO 結晶の理想状態

## 2.2 ZnO 薄膜の作製及び構造制御

この研究では、マグネトロンスパッタリング法を使用する。ターゲットとしては、直径 5 インチの ZnO 焼結体(純度 99.99%、Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)を使用した。

作製した薄膜粒子がある程度の配向性を求めるため、基板は C 面サファイア基板を使用した。基板はアセトン (99.5%) とエタノール (99.5%) の順に浸けて 15 分間超音波洗浄後、自然乾燥させ、チャンバー内に固定する。ロータリーポンプと油拡散ポンプを併用して、チャンバー内の圧力を  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下に減少させた後、スパッタリング成膜を開始する。

スパッタリングガスはアルゴンと酸素を同時に使用し、各ガスの割合はガス流量で

制御する。アルゴンと酸素の流量は 2.5 sccm 及び 0.7 sccm であった。成膜時間は 10 分で、作製した薄膜の厚みは約 150 nm である。

#### (1) 熱処理による ZnO 薄膜の構造制御

石英管管状炉を使用して作製した ZnO 薄膜の熱処理 (200~1000℃) を行った。炉内温度は 400 °C/h の速度で上昇させ、設定温度に到達後、設定温度を 1 時間に維持させた。最後、自然冷却で室温まで冷却した。熱処理雰囲気は窒素を使用した。

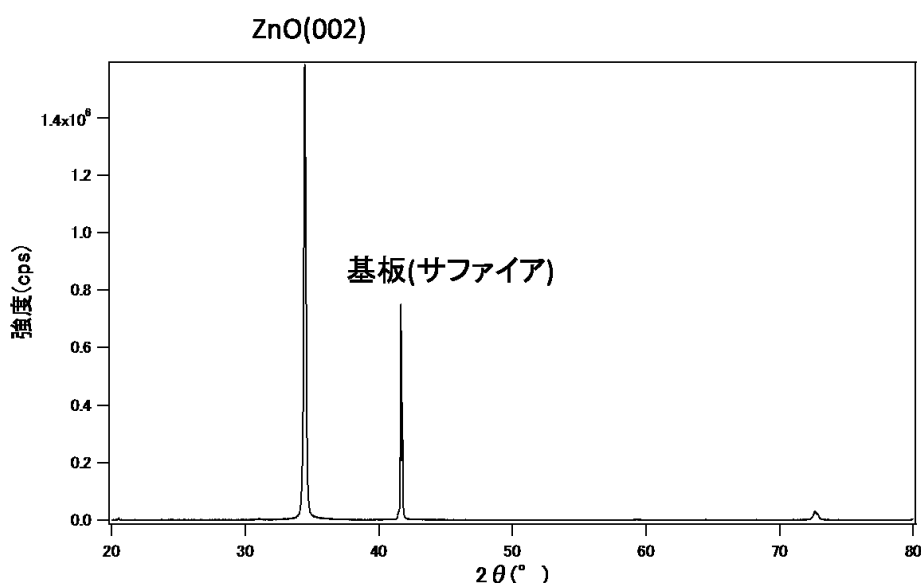


図 2-4 ZnO 薄膜の XRD パターン

ZnO 薄膜の結晶性は、X 線回折 (X-ray diffraction、XRD) によって評価される。測定条件は以下になる：

XRD 設備：SmartLab SE (Rigaku)

特性 X 線：CuK $\alpha$ 、波長 ( $\lambda$ ) = 0.15418nm

ステップ幅：0.01 度

測定速度：20 度/分

図 2-4 には熱処理なしの ZnO 薄膜の XRD パターンであり、ZnO の特徴ピークである (002) 面ピークが見られる。熱処理前後の ZnO 薄膜の結晶性変化は、ZnO(002) 面ピークの半値全幅 (full width at half maximum、FWHM) によって評価される。薄膜の表面粗さ (Ra) は以下の式に基づく計算によって評価される：

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

その結果を図 2-5 に示す。赤色の四角は半値幅、藍色の菱形は薄膜の表面粗さを

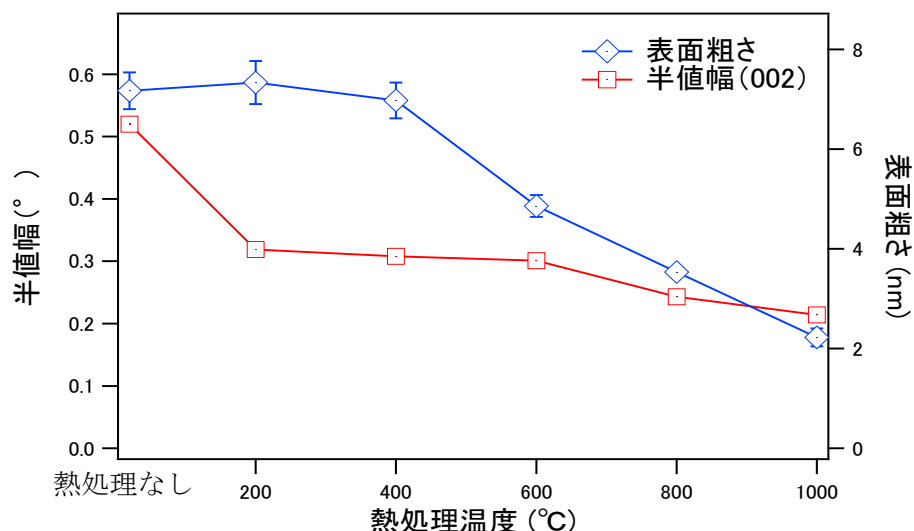


図 2-5 熱処理温度による ZnO 薄膜の結晶性及び表面粗さの変化。赤色の四角と藍色の菱形はそれぞれ薄膜の XRD ピーク (002) 半値幅と表面粗さを表す

意味する。熱処理温度の上昇に伴い、FWHM は 0.52 から 0.21 に減少したことから、薄膜の結晶性が向上したことが分かった。200°Cの熱処理では FWHM が 0.2 減少したが、200°C以上では、顕著な変化はみられなかった。一方、熱処理温度の上昇に伴い、Ra は 7.1 nm から 2.2 nm に下がり、薄膜表面が平坦化されたことが分かる。表面粗さに関しては、200~600°Cでは大きな変化が見られず、600°Cを超えると、熱処理温度の上昇に伴い、1000°Cで粗さが 4.8 から 2.2 nm に降下した。

熱処理前後の ZnO 薄膜の表面 AFM 像は図 2-6 を示す。熱処理なしの ZnO 薄膜表面は、直径 20~50 nm の粒で構成している。400°Cまで熱処理温度を行われた ZnO 薄膜の表面状態も変化は見られない。熱処理温度が 600°Cに上昇すると、薄膜の表面が滑らかに変化し始める。熱処理温度が 1000°Cの場合、薄膜表面に粒子構造が見られない。

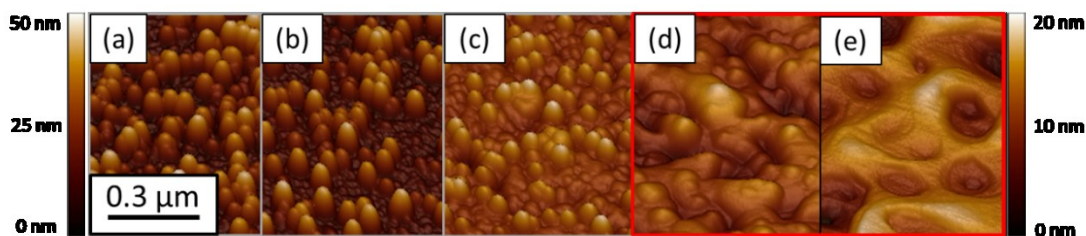


図 2-6 異なる温度で熱処理された ZnO 薄膜の表面 AFM 像。(a) 熱処理なし薄膜表面、(b~e) 400°C、600°C、800°C 及び 1000°C で熱処理さ

熱処理後の ZnO 薄膜表面結晶の配向性を表す逆極点図方位マップ (Inverse Pole Figure、IPF) を図 2-7 に示す。結晶子の方向は色により表示する。赤、藍と緑はそれぞれ (0001) 面、 $(10\bar{1}0)$  面と  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  面を表す。熱処理温度が 600℃まで、薄膜表面の結晶子配向はランダムで、800℃から結晶方位が [0001] に揃ったことが分かる。

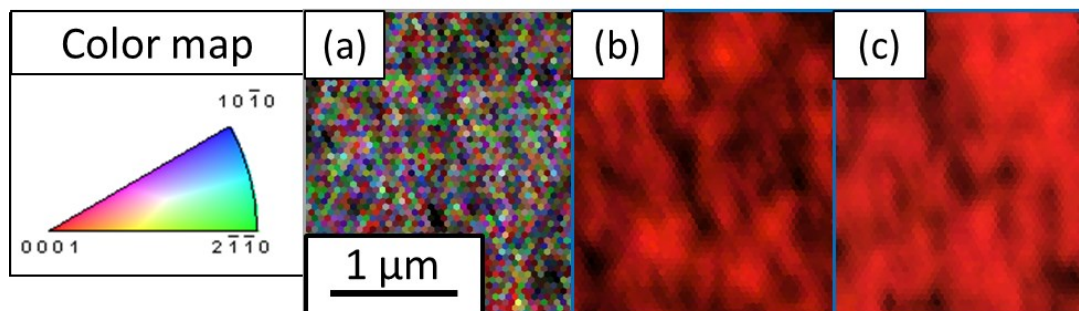


図 2-7 異なる温度で熱処理された ZnO 薄膜の表面 IPF 像。  
(a~c) 600℃、800℃及び 1000℃で熱処理された薄膜表面

以上の結果から、200℃までの熱処理温度では ZnO 薄膜の結晶性向上するが表面粗さに変化がない。200℃から 400℃では、結晶性と表面粗さに大きな変化がなく、400℃以上では、平坦化が起こると同時に c 軸配向することが分かった。ZnO 薄膜の表面状態を大きく変化させるに 600℃以上での熱処理が必要となる。熱処理温度が 800℃以上になると、薄膜表面が再結晶し始め、C 軸配向になる。

## (2) 強パルスレーザー照射による ZnO シード層の構造制御

パルスレーザー光を照射することで結晶化などの材料改質をおこなう技術は高温炉のアニールと比較して昇温と冷却が短時間でできる。また、材料の種や結晶状態に合わせてレーザー波長とパルス幅を選ぶことにより、深さ方向の必要部分 (特に表面のみ) を選択的に改質することができる特長を有する。近年ではシリコン系や合金薄膜の改質

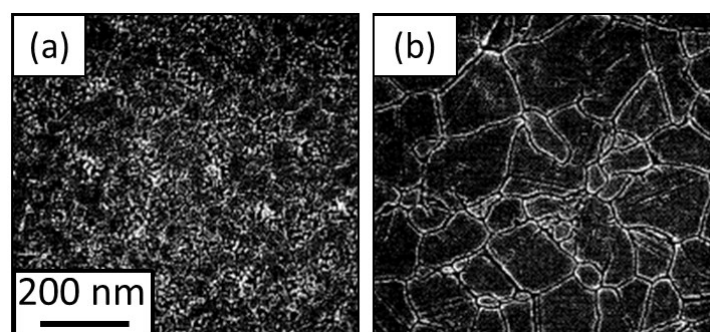


図 2-8 パルスレーザー照射前後シリコン表面の粒子サイズの変化。  
(a)照射前、(b)照射後。<sup>[10]</sup>

に应用されている (図 2-8)。<sup>[10, 11]</sup>ここでは、下地基板に依存せず、高結晶度、高配向性な結晶表面を有する ZnO シード層を得るために、パルスレーザーを利用する ZnO 薄膜

構造制御法を提案する。

前述のとおり、表面の結晶構造を選択的に改質するためには、レーザー波長とパルス幅を選択する必要がある。パルス幅が短いほど（ピコ秒）、アブレーション効果が強まるため、レーザー加工やレーザーアブレーション成膜に使用するのが一般的である。<sup>[12, 13]</sup>パルス幅が長くなる（マイクロ秒、連続光）と、熱効果が顕著になるため、レーザー溶融が起こる（図 2-9）。本研究はパルスレーザーの急加熱効果を期待しながら、基板へのダメージを抑えるため、ナノ秒レーザー（Nd:YAG レーザー、パルス幅 6 ns）を選じた。

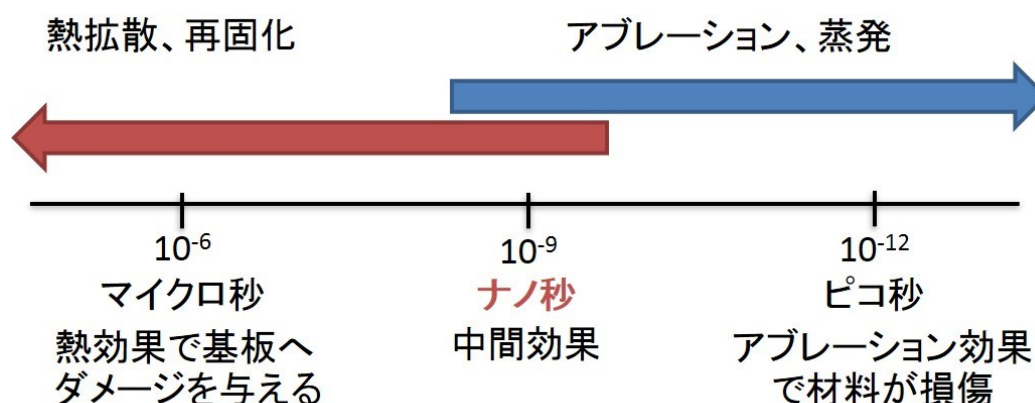


図 2-9 異なるレーザーパルスレジームの効果

ZnO の光吸収特性（図 2-10）に基づいて、レーザー光の波長を 366 nm 以下に選択

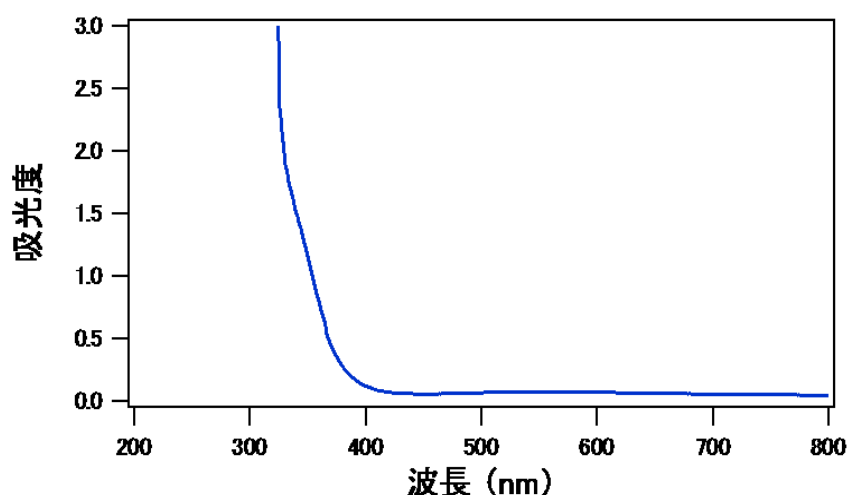


図 2-10 本研究で作製した ZnO 薄膜の光吸収スペクトル

する。この範囲に Nd:YAG レーザーが発生できる波長は 355 nm と 266 nm がある。各波長の光は ZnO に対する侵入長（ $1/\alpha$ ）は以下の式に基づく算出する：

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}$$

$\lambda$  : 入射光波長

$\kappa$  : 消衰係数 (ZnO)

$\alpha$  : 光吸収係数 (ZnO)

ZnO に対して波長 355 nm の光の侵入長は約 63 nm、波長 355 nm の光の侵入長は約 47 nm。この結果に基づいて、レーザー照射中基板に与える影響を抑えるために、レーザーの波長は 266 nm と選択した。

厚みが異なる (150~400 nm) ZnO 薄膜をスパッタリング法によりガラス基板 (Corning, EAGLE XG®) 上に作製した。実験装置の概略図は図 2-12 を示す。基板は横向きで土台に固定し、レーザービームは ZnO 薄膜の表面に集束させた (ビームの直径 : 50  $\mu\text{m}$ )。レーザーの出力は 1~9 mW に設定し、焦点面でのエネルギー密度はパルスあたり 5.1~45.8 mJ/cm<sup>2</sup> に相当する。<sup>[14]</sup> 単一パルス照射の効果を評価するために、レーザーが ZnO 薄膜表面の同一箇所に一発だけ当たるように、基板をは 2 mm/s の速度で移動させた。

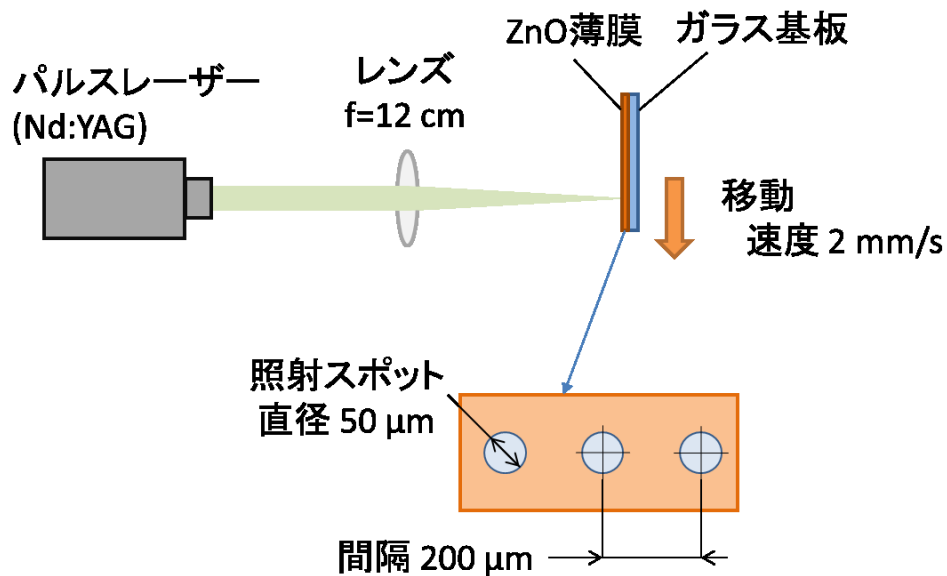


図 2-12 パルスレーザー照射の実験系概略図



レーザー照射後の ZnO 薄膜表面 SEM 像を図 2-13 に示す。黄色破線に囲まれた領域はレーザー照射した領域である。パネル (a、d、g)、(b、e、h)、および (c、f、i) は異なるレーザー出力 (1、5、9 mW) に対応する。厚みが 150 nm の薄膜の照射中心はアブレーションによって薄くなり、厚みが 300 nm の薄膜の照射中心付近では膜が剥離見られた。厚みが 400 nm の薄膜では眼立った変化が見られなかった。

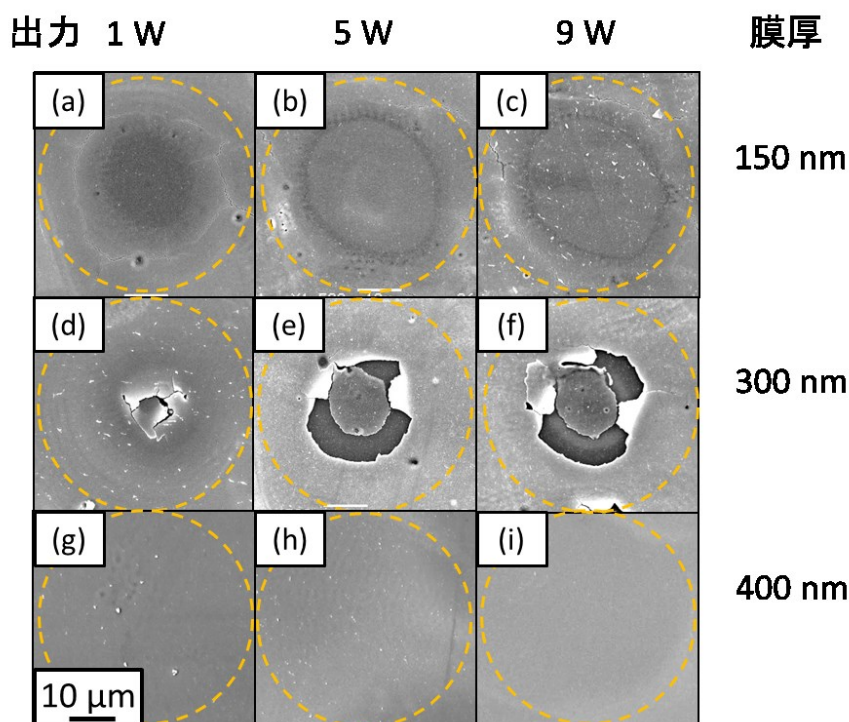


図 2-13 UV レーザー照射された ZnO 薄膜の SEM 像。

図 2-14 は出力 9 mW のレーザーで照射された ZnO 薄膜表面拡大像である。パネル a、b 及び c は膜厚 150、300 と 400 nm に対応する。黄色破線に囲まれた領域 (図 2-13) はレーザーがフォーカスされた領域で、赤色の四角形で囲まれた部分は EBSD で分析された領域を示す。IPF 像を図 2-14(d-f) に示す。膜厚 150 nm の場合、レーザーに照射された領域の外側、ZnO 結晶は [0001] 方向に配向した。黒い領域は、信号が弱すぎるために測定できない領域に対応する。これは、アブレーションしきい値よりもはるかに高い強度のレーザー照射によって、薄膜がさらに薄くなった事実を表す。これに対して図 2-14(b) に示されている膜厚 300 nm の場合レーザーに照射された領域の中心部分の残膜はまだ十分にあり、結晶が [0001] 方向に配向した。膜厚が 400 nm の場合、レーザー照射された領域の ZnO 結晶子の配向性の改善が観察されたものの、明確な c 軸配向は得られなかった。



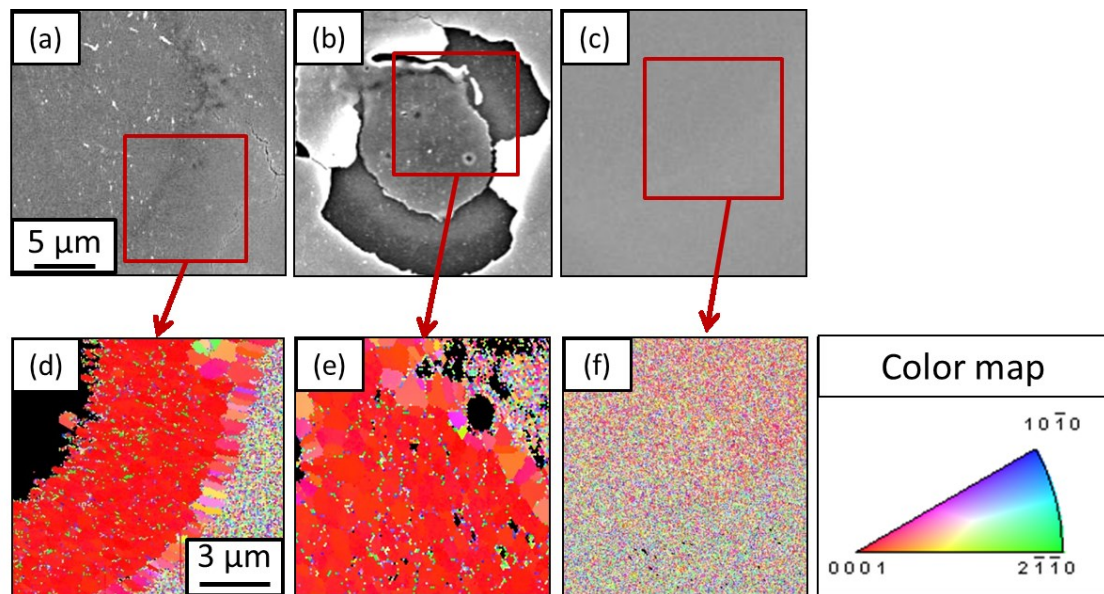


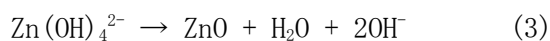
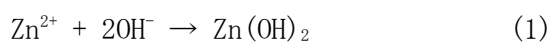
図 2-14 UV レーザー照射された ZnO 薄膜の SEM 像と対応する領域の IPF 像。

以上、パルスレーザー照射によって ZnO 薄膜表面の結晶子が C 軸配向することが実証された。UV レーザー照射による表面処理技術は、ガラスや ITO などの高温で劣化する可能性のある基板上での ZnO ナノロッドの形態制御に役立つと考えられる。

### 2.3 ZnO ナノロッドの水熱合成

実験系の概略図を図 2-15 に示す。硝酸亜鉛 (99.5%、FUJIFILM Wako Chemicals co.) と水酸化ナトリウム (99.5%、FUJIFILM Wako Chemicals co.) を使用した。水溶液を作製する時、脱イオン水を使用した。

ZnO ナノロッドを形成する水熱合成法は硝酸亜鉛水溶液 (0.1 M、50 ml) と水酸化ナトリウム水溶液 (1.5 M、50 ml) 混合して、90℃加熱し 2 時間反応させた。ZnO の水熱合成における反応式を以下に示す



作製したサンプルは、純水に浸けて超音波洗浄を 15 min で行い、室温で自然乾燥した。

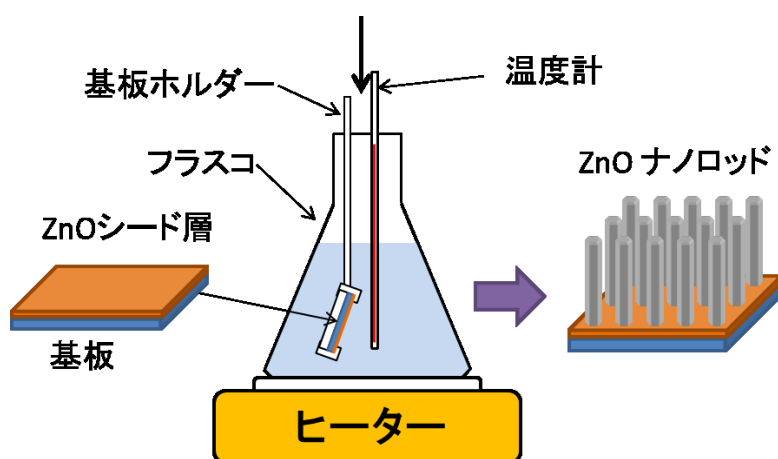


図 2-15 水熱合成法による ZnO ナノロッド成長の実験系の概念図

## 2.4 ZnO ナノロッドの密度制御

異なる温度で熱処理を行った ZnO シード層上に成長した ZnO ナノロッドの SEM 像を図 2-16 に示す。パネル(a)は熱処理なしの薄膜上に成長させた ZnO ナノロッド、(b)～(e)は薄膜を 400～1000℃で熱処理した薄膜上に合成したナノロッドである。ZnO ナノロッドが基板面に対して垂直方向に成長していることが SEM 像から観察された。これは薄膜をシード層として使うシード媒介成長法により作製された構造の一般的な形態である。<sup>[15]</sup>SEM 像から二つのパラメータ、被覆率（単位面積にナノロッドが成長した面積の

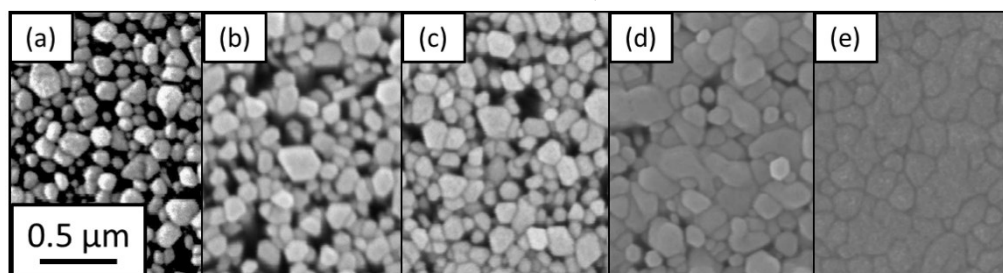


図 2-16 異なる温度で熱処理を行った ZnO シード層上に成長した ZnO ナノロッドの SEM 像

割合) と直径の測定を行った。被覆率と直径二つのパラメータと薄膜の熱処理温度との関連性を図 2-17 に示す。赤色の三角はナノロッドの被覆率、藍色の円はナノロッドの直径である。薄膜の熱処理温度の上昇に伴い、成長したナノロッドの被覆率と直径は共に上昇した。両パラメータの変化は二段階に分けられる。熱処理なしから 400℃の内、ナノロッドの被覆率は 78 から 83%に、約 5%上昇したが、ナノロッドの直径に変化は見当たらない。600～1000℃における薄膜の熱処理によって、ナノロッドの被覆率と直径

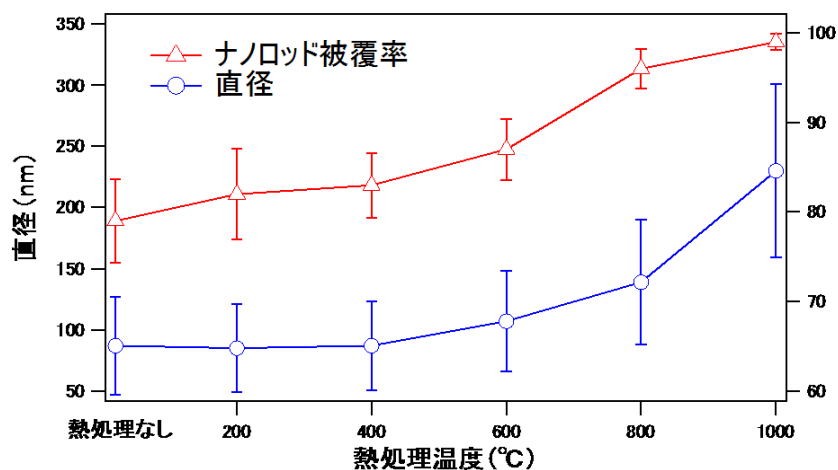


図 2-17 ZnO シード層の熱処理温度による ZnO ナノロッドの被覆率及び直径の変化。赤色の三角及び藍色の円はそれぞれナノロッドの被覆率と直径を表す

は共に著しく上昇した。ナノロッド被覆率は 400℃熱処理の 83%から 1000℃の 98%に増加し、ナノロッド直径は 90 から 220 nm に増加した。

ZnO ナノロッドの形態変化は、前述の ZnO 薄膜の表面形態変化とその上に成長するナノロッドの形態の相関から説明できる。第一章が言及したように、六方晶構造の ZnO 結晶は優先的に C 軸方向に沿って成長する結果は多数報告されている。よって、ZnO ナノロッドは結晶性が高い且つ(0001)面が露出された ZnO 薄膜結晶子から優先的に成長すると考えられる。200℃の熱処理において、ナノロッドの直径に変化はないが被覆率が上昇した理由は、ZnO 薄膜の結晶性が向上し、核形成点が増加したことが考えられる。

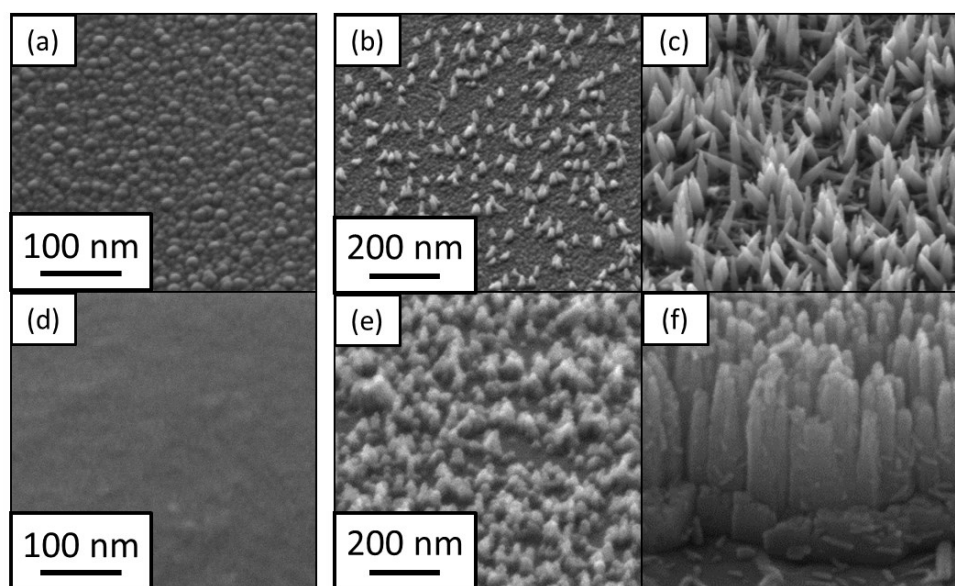


図 2-18 熱処理なし(a)と 1000℃熱処理した(d) ZnO 薄膜とその上に短時間に成長した ZnO ナノロッドの SEM 像

一方、ZnO 薄膜表面の(0001)面結晶子のサイズ（粗さに反映する）は ZnO ナノロッドの直径に影響される。直径方向の成長メカニズムは、成長の初期過程の観察により明確に説明することができる。図 2-18 は表面状態の異なる ZnO 薄膜とその上に短時間に成長した ZnO ナノロッドの SEM 像である。パネル(a)と(d)は処理なしの ZnO 薄膜と 1000℃熱処理した ZnO 薄膜である。パネル(b)、(c)と(e)、(f)は二種類の薄膜表面に 3 分間と 5 分間成長した ZnO ナノロッドである。熱処理なしの場合、ZnO ナノロッドは(0001)面が露出された一部の結晶子から成長し始め、長く太く成長していく。これに対して、1000℃熱処理した ZnO 薄膜からは、ロッドが全面的に成長し始め、そして隣接したロッドが成長と共に融合し、太いロッドになる。即ち、核形成点の高密度化と隣接する結晶成長の方向が一致することにより、横方向（直径）の成長が進行したと言える。

高配向性 ZnO ナノロッドを得るためには、シード層結晶の c 軸配向と平滑化がカギとなることが分かった。

レーザー照射による改質された ZnO 薄膜から成長した ZnO ナノロッドの SEM 像を図 2-19 に示す。パネル(a)と(b)は膜厚 150 nm と 300 nm の薄膜から成長したナノロッド

である。各薄膜の IPF 像（図 2-14 d、e）と合わせて考えると、レーザー照射されない領域から成長したナノロッド（パネル c）の直径は $\sim 100$  nm 程度である。一方、レーザー照射された領域には二パターンが見られる。

i. 直径 $\sim 60$  nm の細いナノロッド（パネル d）が成長する領域。強パルスレーザーのアブレーション効果による ZnO 薄膜が大量蒸発され、サイズが小さい結晶子のみが

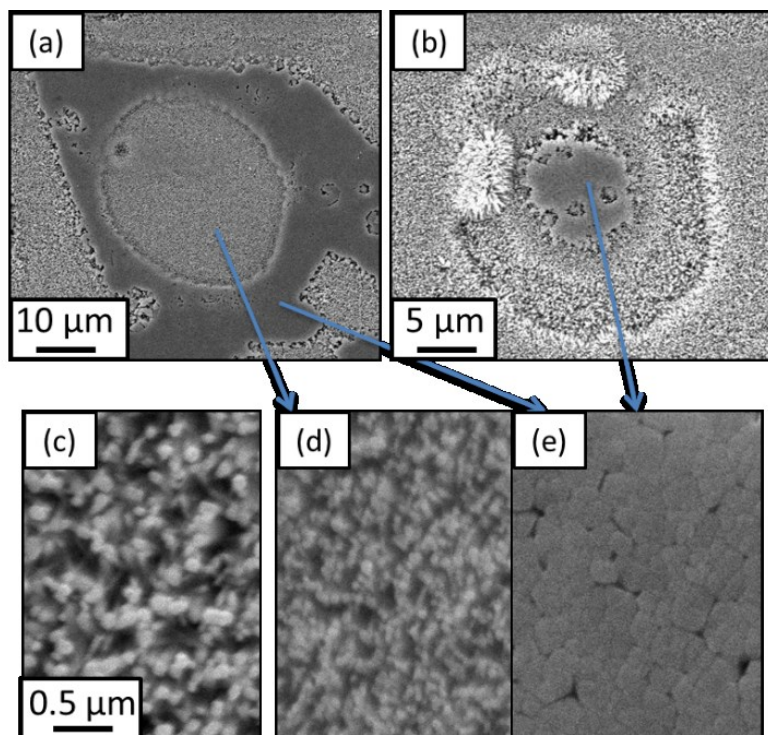


図 2-19 UV れーザー照射された ZnO 薄膜上に成長した ZnO ナノロッドの SEM 像。

不連続で残されていると考えられる。

ii. 密に配列する直径 $\sim 200$  nm の太いロッド（パネル e）が成長する領域。薄膜表面の結晶子は強パルスレーザーの瞬間的熱効果の影響によって、溶融して再結晶し、大きく成長した(0001)配向する結晶子になった。

この結果は、ZnO 薄膜熱処理による ZnO ナノロッドの密度制御から得られた結論と合致する。これで、レーザー照射による ZnO シード層の改質は、耐熱性の低いガラス上でも高配向性な ZnO ナノロッドを得られることを実証できた。

引用文献：

- 1) 金原粲、吉田貞史、近藤高志、薄膜工学、丸善出版
- 2) 小林春洋、スパッタ薄膜、日刊工業新聞社、1993
- 3) 和佐清孝、早川茂、薄膜化技術、共立出版
- 4) John A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. A, **4**[6], (1986)
- 5) John A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. J. Vac. Sci. Technol, **12**[4], 830 (1975)
- 6) R. Singh, M. Kumar, S. Chandra, Growth and characterization of high resistivity c-axis oriented ZnO films on different substrates by RF magnetron sputtering for MEMS applications, **42**[12], 4675 (2007).
- 7) G. L. Dybwad, c-Axis Orientation of Sputtered ZnO Films, Journal of Applied Physics **42**, 5192 (1971).
- 8) S. Kunj and K. Sreenivas, Defect free C-axis oriented zinc oxide (ZnO) films grown at room temperature using RF magnetron sputtering, AIP Conference Proceedings **1731**, 080048 (2016).
- 9) G. F. Hüttig and K. Toischer, *ibid.*, **207**, 273 (1932).
- 10) H. Kuriyama, S. Kiyama, S. Noguchi, T. Kuwahara, S. Ishida, T. Nohda, K. Sano, H. Iwata, H. Kawata, M. Osumi, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano, Enlargement of Poly-Si Film Grain Size by Excimer Laser Annealing and Its Application to High-Performance Poly-Si Thin Film Transistor, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3700 (1991).
- 11) A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, M. Hara, High performance poly-Si TFTs fabricated using pulsed laser annealing and remote plasma CVD with low temperature processing, IEEE Transactions on Electron Devices, **42** [2], 251 (1995).
- 12) A. Žemaitis, P. Gečys, M. Barkauskas, G. Račiukaitis and M. Gedvilas, Highly-efficient laser ablation of copper by bursts of ultrashort tuneable (fs-ps) pulses, Scientific Reports, **9**, 12280 (2019).
- 13) W. Kautek and J. Krüger, Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps, Appl. Phys. Lett. **69**, 3146 (1996).
- 14) M. Jadraque, C. Domingo and M. Martín. J, Laser induced effects on ZnO targets upon ablation at 266 and 308nm wavelengths, Applied Physics. **104**, 024306 (2008)
- 15) N. Uekawa, R. Yamashita, Y. Wu, and K. Kakegawa, Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  ions, Phys Chem.Chem Phys. **6**, 442 (2004).



### 第三章 レーザーによるZnSナノ粒子の合成と異種元素の添加

異種元素の添加及び欠陥の導入は、半導体材料の電子的及び光学的特性に強く影響する。これに基づいた半導体デバイス性能の改善技術は幅広く利用されているが、固体材料への異種元素の添加は、溶解度の制限や材料の精製メカニズムの影響によって、依然として困難な作業である。ZnSナノ粒子の場合、その合成法としては主に液相化学合成法（水熱合成法、ソノケミカル法、コロイド沈殿法など）が用いられ、高温、高圧、あるいは酸・アルカリ性液相中でナノ粒子が生成され、異種元素の添加量は合成法の原理によって制限される。低温や低環境負荷下の作製技術や、より効率的な異種元素の添加法が望まれる。本章では、常温常圧環境下でナノ粒子が生成可能な液相レーザーアブレーション法を用いて、Cuを添加したZnSを作製する方法を論じ、実験結果から原理を議論する。

#### 3.1 液相レーザーアブレーションによる ZnS:Cu ナノ粒子の合成

##### (1) 液相レーザーアブレーション法

液相レーザーアブレーション法（pulsed laser ablation in liquid, LAL）は、高強度パルスレーザー光を水中の固体ターゲット上に集光し、ナノ粒子を得る手法である。光照射されたターゲットは瞬時に蒸発し、プラズマ状態の生成物を生じる。集光点近傍を離れると、周囲の液相と反応しながら急速に冷却され、分子同士が凝集し化合物ナノ粒子が生じる。<sup>[1, 2]</sup>

LAL 法は新たな物質生成法として、1991 年で Yasuo Iida により提案された。<sup>[3]</sup> この 30 年間、LAL は、実験室規模で多種多様なナノ構造材料の生成が試みられており、簡単で、使いやすい且つ効率的な方法であることが示されてきた。典型的には、液体（水または有機溶媒）中に固体ターゲットを浸漬してレーザービームを固体表面に集束して行われ、生成されるナノ材料の組成・形態・サイズ分布がレーザーパルスパラメータ（パルス幅、波長など）と液相種の両方により制御される（図 3-1）。<sup>[4-8]</sup> LAL は非熱平衡条

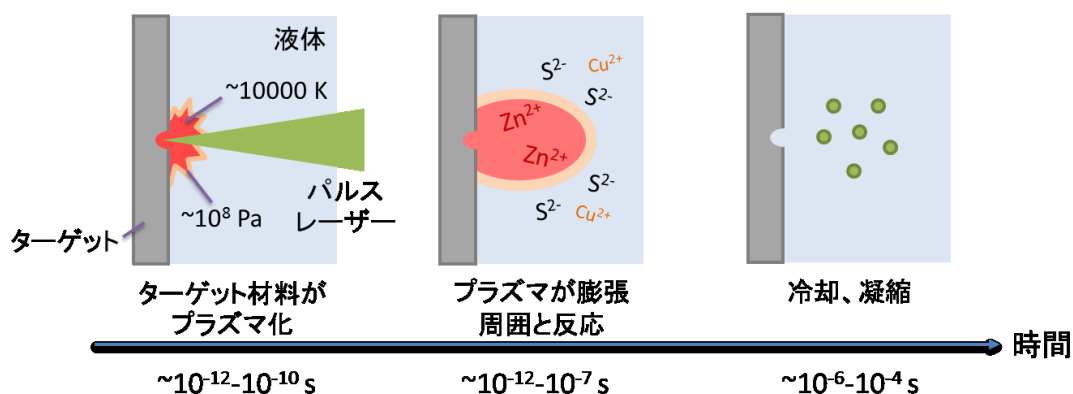


図 3-1 LAL 法によりドーピングされたナノ粒子合成の概念図

件下でナノ材料を生成する方法であるため、ドーピングされたナノ粒子を合成する方法の一

つとして期待できる。

従来の手法においては、既にドーパントを含む焼結体や合金をターゲットとして使い、ドーピングしたナノ粒子を得る方法が一般的であった。このような方法は、必要な組成を持つ固体ターゲットを事前に準備する必要があり、その組成は熱平衡状態に限定される。<sup>[9, 10]</sup> 一方、A. Matsumoto らは、アブレーション中に液相に溶解した化学物質がプラズマに侵入することを示していることから、<sup>[11]</sup>複合体ターゲットを使わずとも、周囲の液体からナノ粒子へドーパントイオンを供給されることが予想される。本研究では、液相にドーパントイオン源となる材料を添加して LAL を行い、また、その濃度を制御することでドーパント濃度を制御するという、異種元素添加ナノ粒子の作製法を提案した。



## (2) 本実験における ZnS:Cu ナノ粒子の合成

ZnS ナノ材料は、光電子デバイスとエレクトロルミネセンスデバイスや光触媒反応に応用できるワイドバンドギャップ半導体として注目を集めている。発光中心や p 型化のための添加材料として、Cu や Al などが用いられている。本研究では、Cu ドープした ZnS ナノ粒子 (ZnS:Cu) の生成を目的として、メルカプトエタノール中に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶解した液相を用いて Zn 金属ターゲットにレーザーを照射した。

ZnS:Cu ナノ粒子生成に用いたレーザー照射実験系を図 3-2 に示す。照射光源として Nd:YAG レーザー (ナノ秒パルス) を用いた。レーザー光の波長は 532 nm、ターゲット上でフォーカスされたビーム径は 50  $\mu\text{m}$ 、パルス時間幅約 6ns、繰り返し周波数は 10Hz、出力は 9 W (エネルギー密度: 45.8 J/cm<sup>2</sup> 程度) である。容器内に厚さ 2 mm の亜鉛板 (99.9 % pure, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.) を配置し、液相として硫黄が含有するメルカプトエタノール (95% pure, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp. Co., Ltd.) を 15 ml を加えた。Cu 添加材として、硝酸銅 (0~2.0 mM, 99 % pure, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation Co., Ltd.) を粉碎して 140°C で脱水処理した後に、メルカプトエタノール中に分散した。レーザー照射時には、照射位置を移動できるように、容器は移動ステージに配置した。照射を行った後生成物は遠心分離 (3500 rpm, 30 min) で抽出し、エタノール (99.9 % pure) に分散して回収した。回収する前に、粒子はエタノールに分散して超音波洗浄を 5 回繰り返した。

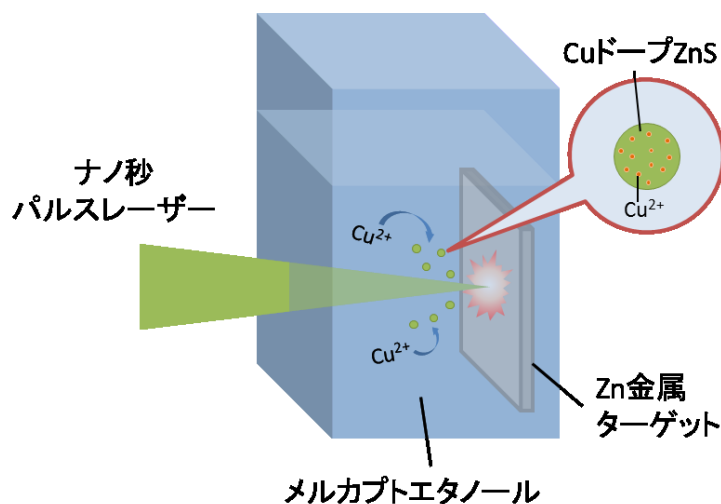


図 3-2 本研究において LAL 法の実験系の概念図

### 3.2 SEM による構造観察

生成物のエタノール分散液を導電性があるシリコン基板上に塗布し、室温で乾燥し、SEM による構造観察を行った。図 3-3 は LAL 液相に Cu を添加しなかった場合 (a) と添加した場合 (b、c) に生成したナノ粒子の SEM 像を示す。どちらの場合も、球状のナノ粒子の凝集体が見られ、Cu のドーピングの有無、ドーピングの量による形状や形態への顕著な影響は見られない。各ナノ粒子の直径を、SEM 像から測定した(図 3-3 d、e、f)。平均直径は、ドーピングされていない場合  $34.7 \pm 6.3$  nm であり、0.5 mM の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を添加して生成したナノ粒子では僅かに小さい  $31.4 \pm 6.4$  nm であった。このサイズの変化は、ナノ粒子の核形成、成長、凝集及び形成されたナノ粒子のレーザーの二次照射によって解釈できる。<sup>[12-14]</sup> Cu を添加したナノ粒子の光吸収端は、可視範囲（この研究で使した 532 nm の波長を含む）にわずかにシフトするため、Cu 添加した ZnS ナノ粒子はレーザー二次照射によるフラグメンテーションの影響を受けやすいと考えられる。（Cu を添加されたナノ粒子と添加されていないナノ粒子のスペクトル特性の違いについては後で説明する）。一方、添加された溶質は、界面活性剤（または表面改質剤）と同様に、ZnS ナノ粒子の表面エネルギーを低減する役割も果たし、粒子の凝集する傾向を低減すると考えられる。<sup>[15, 16]</sup>

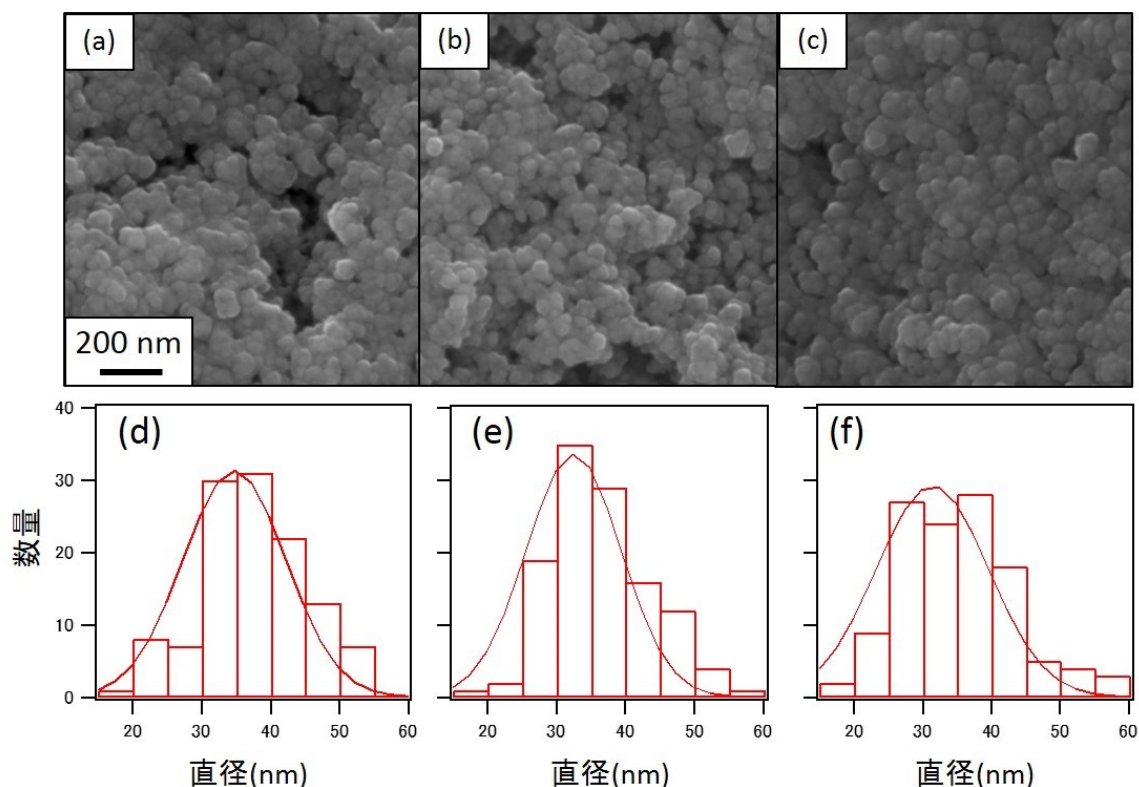


図 3-3 LAL 法で作製した生成物の SEM 像(a-c)と粒子径分布(d-f)。

(a、d) 液相中に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  無添加、(b、e)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.1 mM 添加、(c、f)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.5 mM 添加。

### 3.3 XRD による結晶観察

生成物のエタノール分散液を石英基板に塗布し、室温で乾燥して、XRD による分析を行った。得られた XRD パターンを図 3-4 に示す。図 3-4 の黒、青、および赤のパターンはそれぞれ、メルカプトエタノールに  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を 0、0.1、および 0.5 mM で加えて作製されたナノ粒子に対応する。青色垂直線は、ZnS 相の無機結晶構造データベース (ICSD 番号 00-010-0434) に従って標準データを示す。本研究では、メルカプトエタノール液相と Zn 金属ターゲットでアブレーションを行って生成したナノ粒子は六方晶が主結晶相とした ZnS であることを示している。LAL で生成した ZnS ナノ粒子に関する従来の研

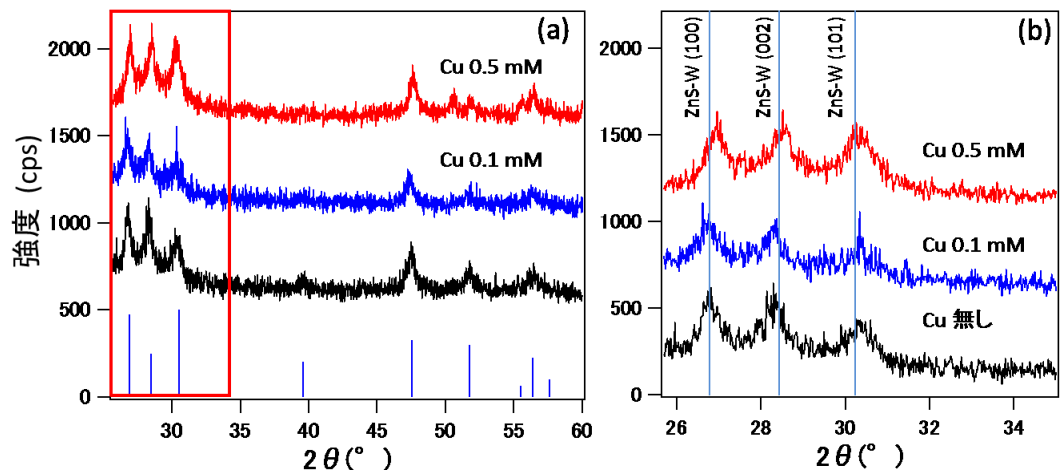


図 3-4 LAL 法で作製した生成物の XRD パターン。

究では、立方晶 ZnS を生成するのが一般的である。<sup>[17-19]</sup> 室温条件では立方晶が最も安定であり、六方晶への転移は 1020°C から起こることが知られている。液相中のナノ秒パルスレーザーアブレーションは、安定な ZnS 六方晶を室温で形成できることを示している。高強度パルスレーザーによって、Zn 金属の急激的な蒸発またはプラズマガス化が誘起され、次いで、この高エネルギー Zn の種は、高温から室温まで（通常は、レーザーパルス後 50 μs 以内で）急速に冷却されながら液相と反応することで、六方晶 ZnS ナノ粒子となったと予想される。この実験では、最初の液相温度は 20°C であったが、アブレーションを 30 分間行った後、3°C だけ増加した。このように、室温程度の環境下で

表 3-1 異なる濃度の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を添加した液相中において作製した ZnS ナノ粒子の格子間距離の比較。

hkl	100	002	101
Sample			
Without Cu	$3.32 \pm 0.004$	$3.15 \pm 0.004$	$2.95 \pm 0.002$
Cu 0.1 mM	$3.32 \pm 0.005$	$3.15 \pm 0.003$	$2.94 \pm 0.005$
Cu 0.5 mM	$3.28 \pm 0.003$	$3.11 \pm 0.005$	$2.93 \pm 0.004$

安定な六方晶 ZnS を生成できることが実証された。

パネル(b)に、パネル(a)においてマークされた領域の回折パターンを拡大して示す。Cu ドーピングにより、ZnS の各ピークは、高い角度にシフトしており、取り込まれた Cu イオンのドーピング量が増加するにつれてよりシフトしている。(100)、(002)、(101) ピーク間距離を計算し、表 3-1 に示す。Cu イオンをドーピングすると、結晶格子間隔は 0.03~0.04 Å 減少することが分かった。これは小さい  $\text{Cu}^{2+}$  イオン(半径 0.57 Å)が  $\text{Zn}^{2+}$  イオン(半径 0.60 Å)を置換したことで、結晶がわずかに収縮したためだと考えられる。

### 3.4 銅添加による格子間格変化

高分解能 TEM (HRTEM) を用いて作製した ZnS ナノ粒子の結晶構造を分析した結果を図 3-5 に示す。パネル (a) と (c) は、制限視野電子回折 (SAED) パターンであり、六方晶 ZnS のミラー指数、(100)、(101)、(110) に当てはまる回折縞がそれぞれ矢印で示されている。この結果は、作製した ZnS ナノ粒子が多結晶性であることを示す。ドーピングしていない試料と比べて、Cu ドープされたナノ粒子の回折縞は、パネル (c) において、よりぼやけて見られており、明るいスポットは観察されなかった。これはドーピングにより格子が不規則になったことを意味する。Cu 原子が Zn と置換されると、両者の

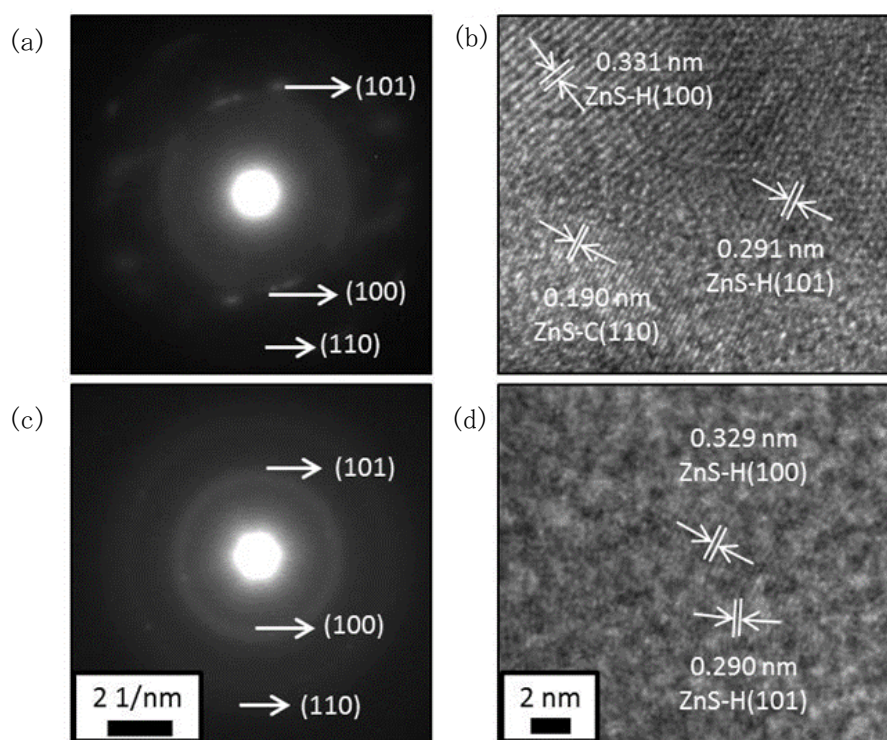


図 3-5 LAL 法で作製した ZnS ナノ粒子の SAED パターン  
(a、c) と回折縞(b、d)。

半径差による格子の歪みが生じ、添加されたナノ粒子中の結晶性が下がり、結晶セルが小さくなると考えられる。HRTEM 結果から計算した Cu 添加なし ZnS ナノ粒子の平均格子間隔は、0.331 と 0.291 nm であり、六方晶 ZnS の (100) と (101) 格子面に対応する。パネル(d)は LAL 液相に 0.5 mM の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を添加して作製した試料であり、(100) および (101) 面に対応する平均格子間隔が、それぞれ 0.329 および 0.290 nm に収縮したことを示す。この傾向は XRD パターンから得られた結論と一致し、 $\text{Zn}^{2+}$  に比べて  $\text{Cu}^{2+}$  のイオンサイズがより小さいことによって説明できる。無添加 (a) および Cu 添加 (b) 試料の元素組成は、図 3-6 に示された EDS 元素マッピング像である。すべての 3 元素 (Zn、S、Cu) が Cu 添加した ZnS ナノ粒子中に均一に分布していることを明確



に示している。この結果から、添加した異種元素が均一に分布するナノ材料が合成されることが実証された。

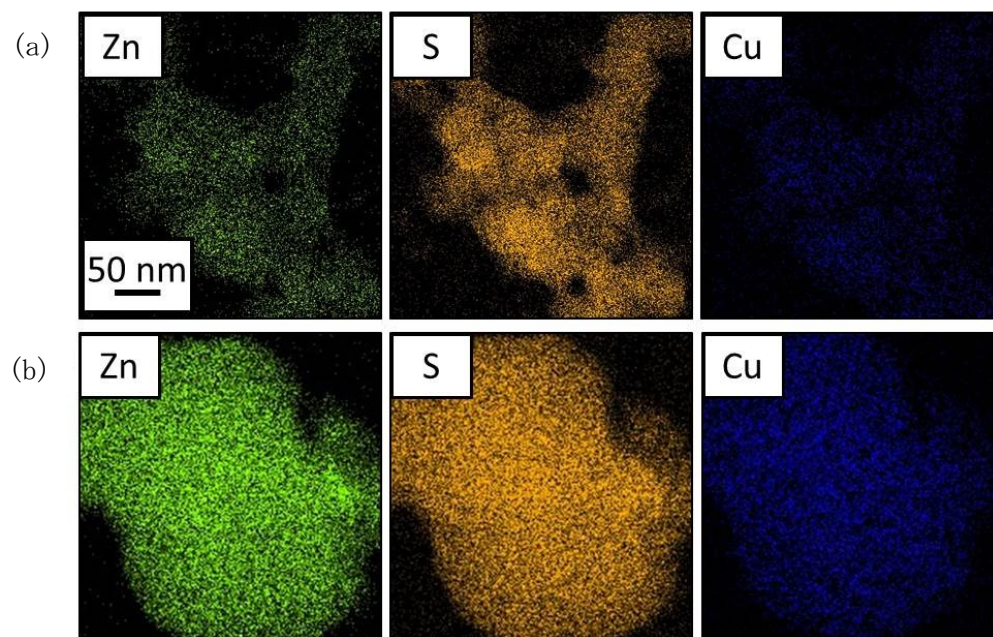


図3-6 LAL法で作製したZnSナノ粒子のEDS元素マッピング像。

(a) Cu ドープなし、(b)Cu ドープした ZnS ナノ粒子

### 3.5 合成された ZnS ナノ粒子の表面化学結合状態

Cu 添加ありと無しのナノ粒子の表面化学結合状態を、XPS を用いて分析を行った。各サンプルの Zn 2p、S 2p と Cu 2p の高分解能スペクトルを図 3-7 に示す。各スペクトルは NIST Standard Reference Database 3 に基づいて分解し、フォークト関数を用いてフィッティングを掛けた。また、フィッティングには、XPSPEAK ソフトウェアを用いた。各スペクトルのバックグラウンドは Shirley 法によって自動推定する。各ピーク的位置は C 1s の位置 (284.6 eV) を基準にして規格化する。藍色、緑色と黄色のピークは、それぞれ Zn-Zn、Zn-S、および Zn-O 結合のフィッティングカーブに対応する。藍色と黄色の破線で描かれたピークは、Cu-S と S-S の結合を表すフィッティングカーブである。パネル (a、d) の各 Zn 2p ピークを比較すると、両方のナノ材料が主に ZnS で構成されていることが確認できる。さらに、少量の ZnO が観察できる。これは、空気または水からの酸素による表面酸化が原因であると考えられる。Cu が添加された場合、金属 Zn のピーク強度は僅かに増加したことも観察される。LAL 法によって作製した金属化合物に、金属相が僅かに存在することは、以前 LAL 法を用いて ZnO ナノ粒子を作製する時に報告された。反応性の低い液相を使用する場合またはパルスレーザーのエネルギーの

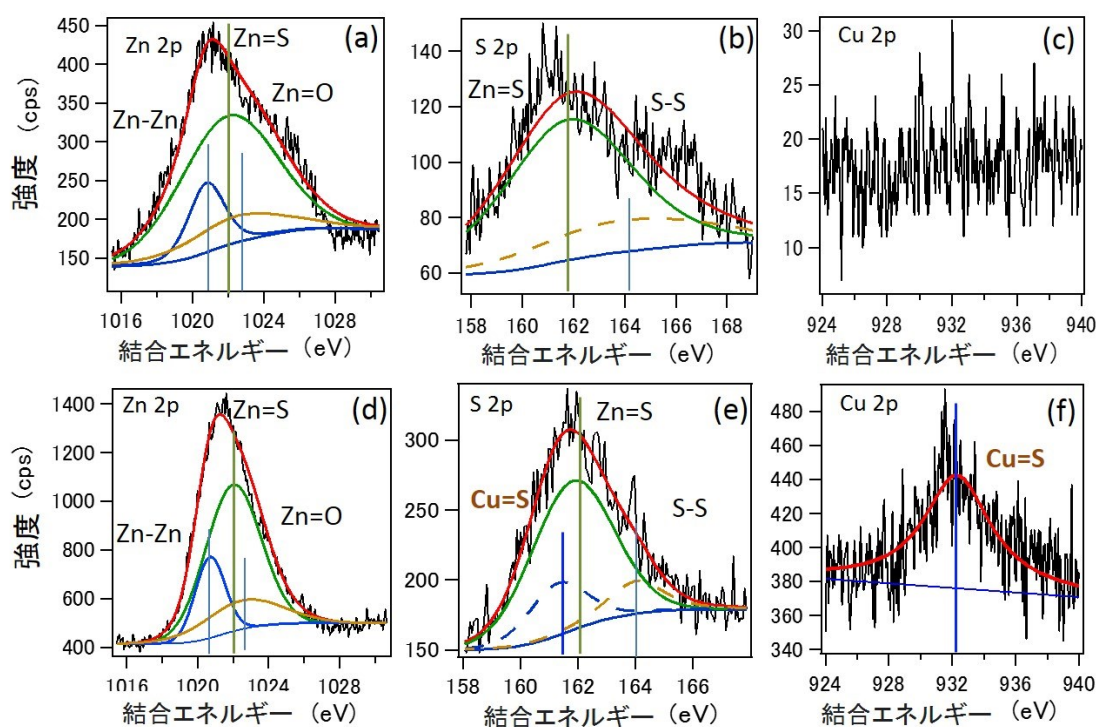


図 3-7 Cu 添加なし(a~c)と添加あり(d~f)の ZnS ナノ粒子の XPS スペクトル。  
Zn 2p、S 2p と Cu 2p の高分解能スペクトルはそれぞれ(a、d)、(b、e)、(c、  
f)に示される。

低い場合にこの傾向が強くなる。即ち、ドーパント（溶質）を加えたことで、液相の反

応性が低下したことを示唆している。[2, 13, 14, 20, 21]

Cu 添加有りとなしのナノ粒子の S 2p 信号は、約 162 eV (Zn-S 結合) に最も強いピークを示し、S 2p スペクトルからもナノ粒子を構成する主相が ZnS であることが分かる (図 3-7 (b, e))。さらに、Cu 添加したナノ粒子の S 2p ピークには 3 つの曲線があるとフィッティング結果より分かる (パネル e)。約 161.5 eV に現れるピークは Cu-S 結合エネルギーに対応する。これは、ZnS 結晶格子内の Zn が Cu に置換されたという、XRD 測定による解釈と一致する。パネル (f) に示さる Cu 2p スペクトルに生じた 932.2 eV のピークは、Cu<sup>+</sup>または Cu<sup>2+</sup>イオンによるものである。[23, 24]従って、添加した Cu は置換状態で ZnS 格子中に存在することが分かる (図 3-8)。この結果により、Cu が酸化物 (CuO

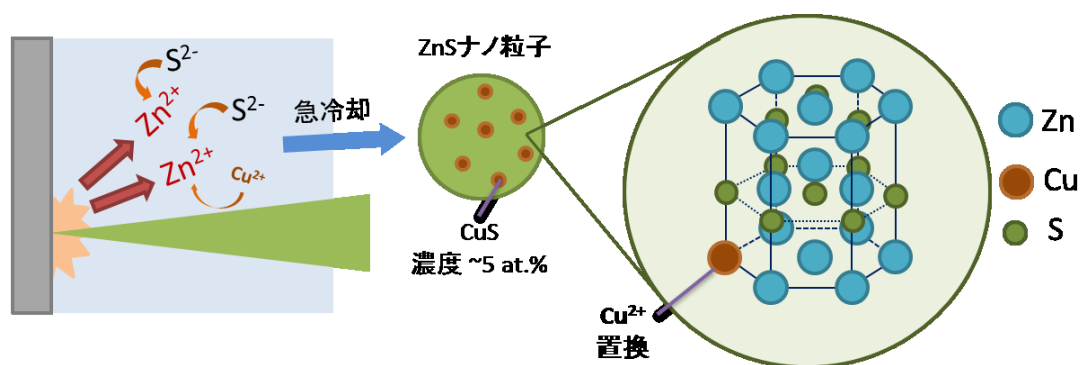


図 3-8 LAL 法で作製した Cu 添加 ZnS ナノ粒子では、Cu が Zn を置換した状態で ZnS 格子内に存在する。

のピーク位置はが約 933.8 eV となる) としてナノ粒子表面で存在する、または偏析によって金属 Cu (ピーク位置はが約 932.7 eV となる) として存在する可能性が排除される。[25-27] 加えて、図 3-9 は Cu 濃度 4.3 at.% の ZnS ナノ粒子の N 1s 領域の高分解能スペクトルであり、N 1s 信号が検出されなかったことが分かる。硝酸イオンは可溶性イ

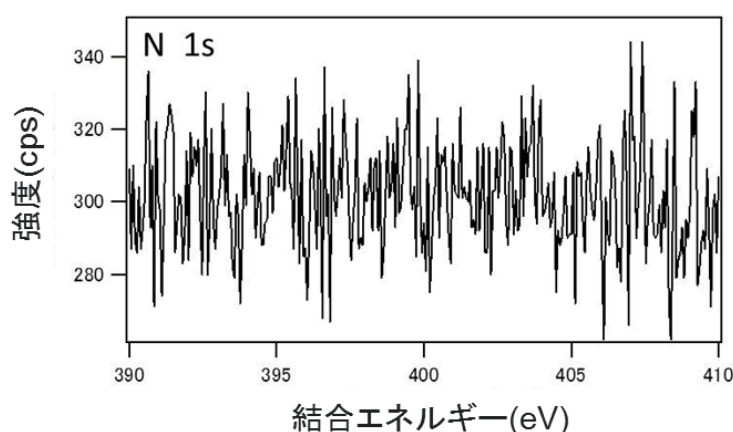


図 3-9 Cu 濃度 4.3 at.% の ZnS ナノ粒子の N 1s 高分解能スペクトル

オンとして、窒化反応で他元素と結合するより、液体中に留まる可能性が高い、或いは最初は Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> や Cu<sub>3</sub>N などの窒化物が形成したが、次に分解して N<sub>2</sub> になったと考えられる。



以上の材料分析結果から、メルカプトエタノール中で LAL 法によって作製したナノ粒子は主に ZnS であることを結論づけられる。パネル (c) と (f) の比較から、Cu イオンが含まれた液相から作製したナノ粒子のみに存在することが確認され、前述の EDS 結果とも合致する。メルカプトエタノールにある Cu イオンは LAL 法によって ZnS ナノ粒子内に組み込まれて、ドーパントイオンとして存在することが、TEM、XRD、および XPS 分析によって実証された。

### 3.6 銅の添加手法と添加上限

本研究では、メルカプトエタノールに分散する硝酸銅の濃度を 0.1 から 2.0 mM に調整して Cu 添加した ZnS ナノ粒子を作製した。XPS 分析結果から、硝酸銅の濃度は 0.1、0.5 と 1.0 mM の場合、作製した ZnS ナノ粒子に含まれた Cu の原子数パーセントは 2.7、4.3 と 5.4 at.% となる。硝酸銅の濃度をさらに 2.0mM に上げると、アブレーション中にメルカプトエタノール液相が黄色に変色することが観察され、生成物中に CuS 相が急激に増加した。従って、硝酸銅を使用して Cu 添加量を制御できる範囲は 0 から 5 at.% であることが判明できる。

次に、他の溶質が、Cu 供給源として使用できるかどうかを検討した。各材料（酢酸銅や硫酸銅など）を硝酸銅と同じ方法でメルカプトエタノールに加え、同じ条件で ZnS ナノ粒子を作製した。その結果、Cu の添加量は硝酸銅を使用する場合と同レベルであることが XPS 分析結果によって分かった（表 3-2）。更に、メルカプトエタノールによく溶解する  $\text{CuCl}_2$  を使用した場合には、液相が Zn ターゲットとガルバニック置換反応を起こし、ターゲット表面に Cu が析出して、 $^{32}\text{Cu}$  を添加した ZnS ナノ粒子は生成されなかった。従って、添加材の供給源となる材料を選択するとき、材料が使用する液相に対する溶解性だけではなく、ターゲットおよび予想される生成物との反応性を考慮することも重要であることが分かる。

表 3-2 他の溶質を Cu 供給源として使用する時に作製した ZnS ナノ粒子に含まれた Cu の原子数パーセント

溶質濃度 溶質種類	0.5 mM	1.0 mM
$\text{CuSO}_4$	3.17 at. %	5.35 at. %
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.01 at. %	4.50 at. %

### 3.7 ナノ粒子の光学特性と光触媒効果

ZnSナノ粒子に添加したCuがそれ相応なエネルギー準位を提供したかを判明するため、フォトルミネセンス測定 (Photoluminescence、PL) を行った。測定系を図3-10に示す。ZnSナノ粒子を石英基板上に塗布し、室温で乾燥した。波長325 nmのHe-Cd 連続レーザーを励起光源にして、ナノ粒子にフォーカス (直径は約100  $\mu\text{m}$ ) した。ナノ粒子からの光をレンズで集めて、ロングパスフィルタ (カットオン波長400 nm) でレーザー光をカットし、分光器 (B&W Tek、CCD分光器 BRC115) に送った。十分の信号を得るため、測定時間を10秒に設定した。一か所を三回測定し、一サンプルは三か所を測定して平均値を取って評価した。

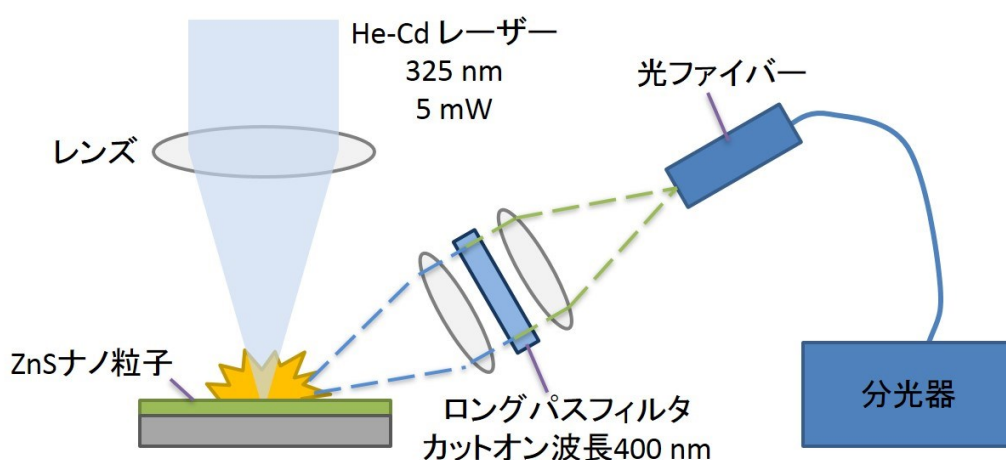


図 3-10 フォトルミネセンス測定概念図

図3-12は、Cu添加ないZnSナノ粒子 (a) と約4.3 at. %のCuイオンが含有するZnSナノ粒子 (b) のPLスペクトルを示す。各PLスペクトルのカーブフィッティングのモデルを決定するため、ベイズ推定を行った。ベイズ統計モデルに基づいて、自由エネルギーは次の式により定義される：

$$F(K) = -\log \int d\theta \exp(-nE(\theta, K)). \quad (1)$$

式中のフィッティング関数のパラメーター集合 $G(\theta, K)$ を $\theta = \{a_k, \mu_k, \sigma_k\}_{k=1}^K$ として表す。したがって、フィッティング関数は次の式により定義される：

$$G(\theta, K) = \sum_{k=1}^K a_k \exp\left(-\frac{(x-\mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right). \quad (2)$$

$E(\theta, K)$ は、PLスペクトルとフィッティング関数の間の二乗誤差を表す。

各ピーク数の $F(K)$ 値を図3-11に示します。図3-11(a)と(b)は、それぞれCu添加なしとCu添加ありのPLスペクトルに対する計算結果を示す。Cu添加なしの場合、ピーク数が4の時 $F(K)$ の値は著しく減少することが図3-11(a)で分かった。スペクトルデコンボリ

ューションに最も適切なピーク数が4であることを意味する。一方、Cu添加した場合、F(K)を小さくするには5つ以上のガウス関数を使用してカーブフィッティングを行う必要がある。このF(K)値の違いはCu添加ありのPLスペクトルに追加のピークが存在することを示す。CuをドーピングしたZnSナノ粒子のPL分析に関する他研究の結果に合わせて考えると、本研究のCu添加ありのPLスペクトルに対するカーブフィッティングは5つのガウ

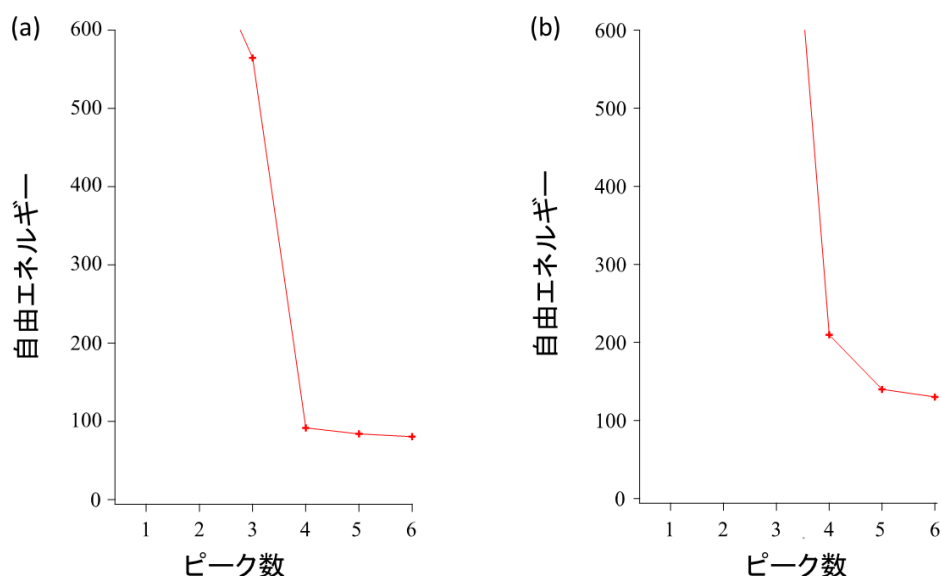


図 3-11 自由エネルギーに対する PL スペクトルのカーブフィッティングのピーク数の影響。(a) Cu 添加なし、(b) Cu 濃度 4.3 at. %

ス関数(K=5)を使用するのが最も適切である。五つ目のピークはCu  $^4T_1$ からCu  $^6A_1$ の遷移に由来すると考えられる。

以上の分析結果に基づいて、PLスペクトルにカーブフィッティングを行った（図 3-12）。各粒子のXPS結果から、LAL法で作製したZnSの欠陥は一般的に存在するS空孔 ( $V_s$ ) 欠陥、Zn空孔 ( $V_{zn}$ ) 欠陥以外、格子間Zn ( $Zn_i$ ) 欠陥も存在する可能性がある。したがって、各フィッティングピークの位置と対応する欠陥発光は、以下の通りに説明できる。約450 nmにある発光（紫のピーク）は、 $S^{1+}$ 空孔 ( $V_s^*$ ) の欠陥準位に捕らわれる電子が価電子帯の正孔との結合に起因すると考えられる。<sup>[33, 34]</sup> 500 nm付近にある発光（緑色のピーク）は、格子間Zn ( $Zn_i$ ) の欠陥準位とZn $^{2+}$ 空孔 ( $V_{zn}$ ) の欠陥準位の電子—正孔の再結合による発光であると考えられる。540 nm付近にある発光（黄色のピーク）は、 $S^{2+}$ 空孔 ( $V_s$ ) の欠陥準位から $V_{zn}$ への電子遷移に由来する発光に当てはまる。<sup>[35, 36]</sup> 600 nm付近の発光（オレンジ色のピーク）は他研究で報告されたように、ZnSナノ粒子のCuイオン準位に由来する発光である可能性が高い。<sup>[37]</sup> Cuのドーピングによって、Cu $^{2+}$ イオンはZnS結晶のZnを置換して、新たなエネルギー準位をZnS導入する。一部光励起された電子がCu $^4T_1$ 準位からCu $^6A_1$ 準位に遷移して、600 nmの光を放出する。<sup>[37, 38]</sup> 680 nm～の発光（赤い破線のピーク）は表面欠陥による発光と考えられる。したがって、LAL法は作製したナノ粒子にドーパントイオンを組み込むことができ、粒子の発光特性を制御できる。

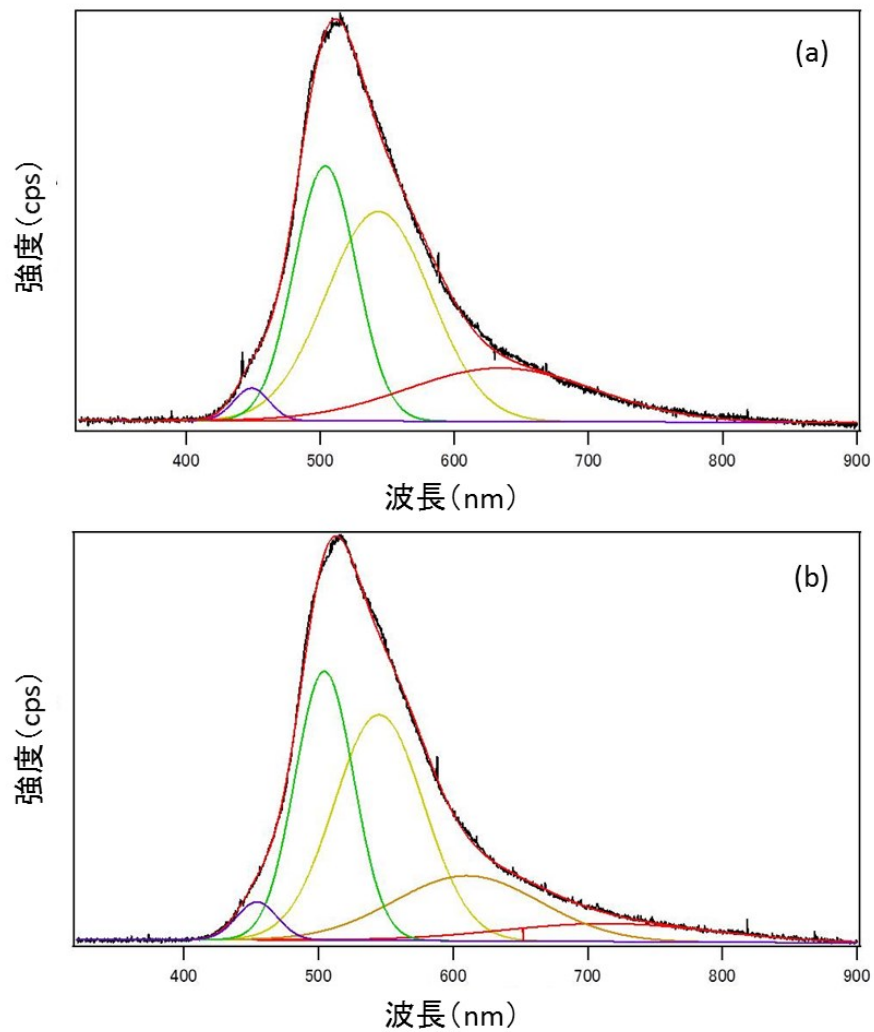


図 3-12 LAL 法で作製 ZnS ナノ粒子のフォトルミネセンススペクトル。

(a) Cu 添加なし、(b) Cu 濃度 4.3 at. %。

紫色のピーク— $S^{1+}$ 空孔 ( $V_s^*$ ) 準位から価電子帯の遷移発光。

緑色のピーク—格子間 Zn ( $Zn_i$ ) 準位と  $Zn^{2+}$ 空孔 ( $V_{Zn}$ ) 準位の遷移発光。

黄色のピーク— $V_s$  準位から  $V_{Zn}$  準位の遷移発光

橙色のピーク— $Cu^4T_1$  準位から  $Cu^6A_1$  準位の遷移発光

赤色のピーク—表面欠陥発光

図3-13、Cu添加なし（黒色の曲線）と4.3 at. %のCuイオンをドーピングしたZnSナノ粒子（赤色の曲線）の紫外-可視光吸収スペクトルの結果を示す。吸収スペクトルでは、Cuイオンをドーピングした後、生成物の吸収端が紫外範囲からより長い波長方向にシフトしたことを明確に示している。この結果は、CuイオンをドーピングしたZnSナノ粒子が可視光をより効率的に吸収でき、より顕著な光触媒性能が得られることを意味する。

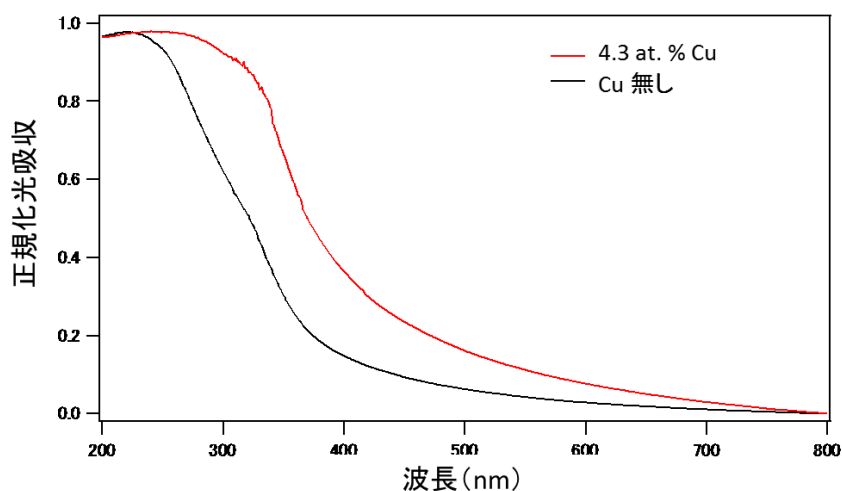


図 3-13 LAL 法で作製した ZnS ナノ粒子の光吸収スペクトル

作製した ZnS ナノ粒子の光触媒効果はメチレンブルー（methylene blue、MB）の分解により評価した。励起光源は重水素ランプを使用し、測定系を図 3-14 に示す。

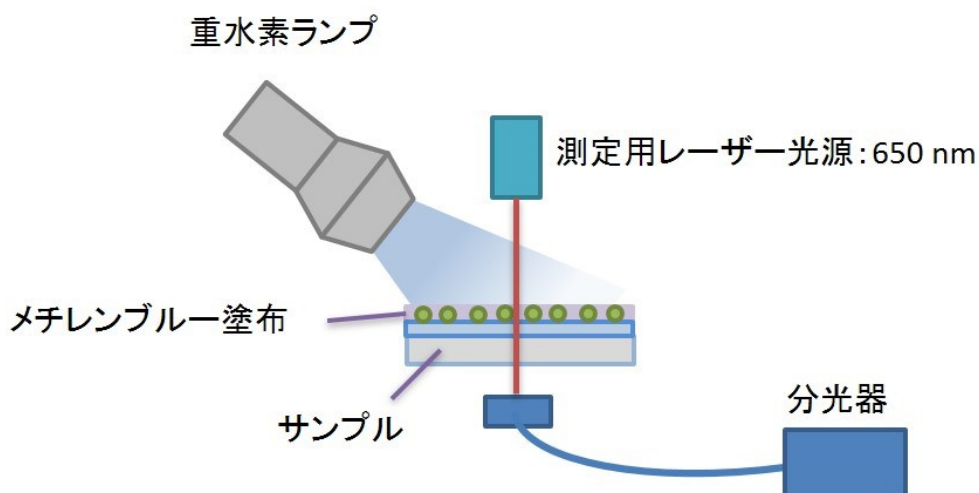


図 3-14 LAL 法で ZnS ナノ粒子の光触媒効果測定系

Cu 添加なしの ZnS ナノ粒子と 4.3 at. %の Cu イオンをドーピングした ZnS ナノ粒子の分散液をスピンコート法（1000 rpm、30 s、3 回塗布）で石英基板表面に均一に塗布

し、室温で乾燥した後、メチレンブルー水溶液を更にスピンコート法（1000 rpm、30 s、1 回塗布）で塗布して、室温で乾燥する。図 3-15 は石英基板上に堆積した ZnS ナノ粒子層の表面 SEM 像である。2 種類のナノ粒子は密に堆積されたことが分かる。図 3-14 に、Cu 添加無し（黒色の曲線）と 4.3 at. % の Cu イオンをドーピングした ZnS ナノ粒子（赤色の曲線）の光触媒効果を示す。

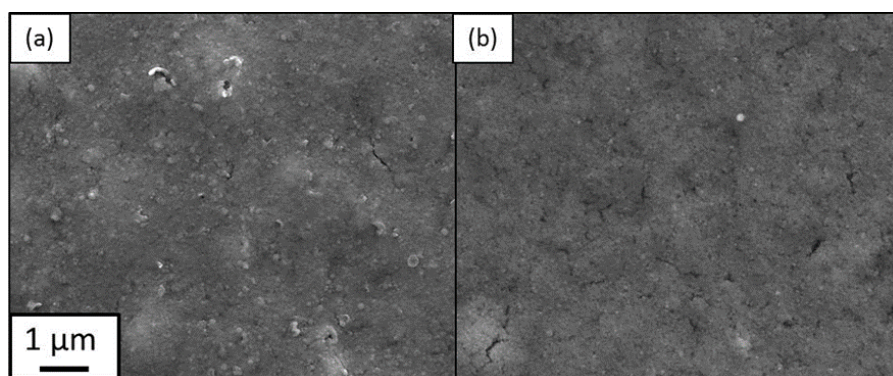


図 3-15 堆積した ZnS ナノ粒子層の表面 SEM 像。(a) Cu 添加なしの ZnS ナノ粒子、(b) Cu 濃度 4.3 at. % の ZnS ナノ粒子

図 3-16 から UV レーザー光照射によって、両方のサンプルが MB 分子の光触媒分解性能を有することが観察される。また、Cu を添加したナノ粒子（赤い曲線）は予想通り高い活性を示した。2 分後、MB の脱色具合は、Cu 添加なしのサンプルが 15% であり、Cu 添加ありのサンプルが 20% である。2 つの減衰曲線に対して、指数関数を用いてフィッティングを行い、時定数を求めた。Cu 添加なしのサンプルが 11.2 s であり、Cu 添加ありのサンプルが 9.6 s である。2 つのサンプルの粒子密度に大差がないと図 3-15

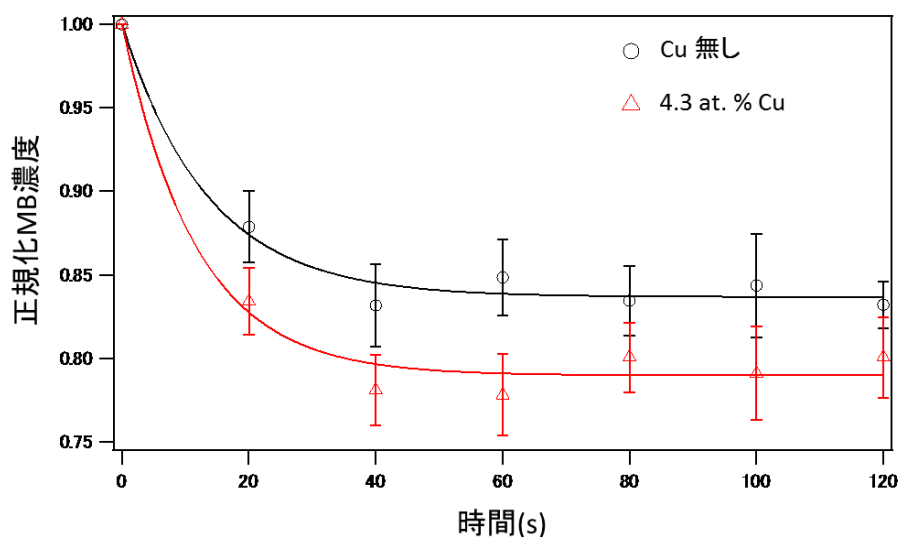


図 3-16 LAL 法で作製した ZnS ナノ粒子の光触媒効果によるメチレンブルーの分解

から分かったため、この光触媒効果の差は粒子の量によるものだと考えにくい。したがって、LAL の液相に添加剤を入れて作製した Cu 添加した ZnS ナノ粒子は、可視光範囲でより多くの光を吸収できることによって（図 3-13）、より効率的な光触媒になった。

この研究では、液相レーザーアブレーション法においては液相材料、ターゲット材料、及び添加材を適切に選択することで、異種元素の添加濃度を制御し、ナノ構造を作製できることが実証された。



引用文献：

- 1) G.W. Yang, Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.* **52**, 648 (2007).
- 2) H.B. Zeng, X.W. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S.K. Yang, J.P. He, W.P. Cai. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1333 (2012).
- 3) Y. Iida, A. Tsuge, Y. Uwamino, H. Morikawa and T. Ishizuka, Laser Ablation in a Liquid Medium as a Technique for Solid Sampling, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **6**, 541 (1991).
- 4) A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids. *Phys. Wave Phenom.* **15**, 218 (2007).
- 5) V. Amendola, M. Meneghetti. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3805 (2009).
- 6) V. Amendola, M. Meneghetti. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3027 (2013).
- 7) H.B. Zeng, W.P. Cai, Y. Li, J.L. Hu, P.S. Liu. Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media. *J. Phys. Chem. B* **35**, 8335 (2000).
- 8) N. Mintcheva, P. Srinivasan, J.B.B. Rayappan, A.A. Kuchmizhak, S. Gurbatov, S.A. Kulinich. Room-temperature gas sensing of laser-modified anatase TiO<sub>2</sub> decorated with Au nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **507**, 145169 (2020).
- 9) M. R. N. Soares, M. Ferro, F. M. Costa, T. Monteiro. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. *Nanoscale* **7**, 19958 (2015).
- 10) P. Liu, H. Wang, J. Chen, X. Li, H. Zeng. Rapid and High-efficiency laser-alloying formation of ZnMgO nanocrystals. *Sci. Rep.* **6**, 28131 (2016).
- 11) A. Matsumoto, A. Tamura, T. Honda, T. Hirota, K. Kobayashi, S. Katakura, N. Nishi, K. Amano, K. Fukami, and T. Sakka, Transfer of the Species Dissolved in a Liquid into Laser Ablation Plasma: An Approach Using Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.* **119** [47], 26506 (2015).
- 12) W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles. *Opt. Mater.* **29**, 313 (2006).
- 13) K.Y. Niu, J. Yang, S.A. Kulinich, J. Sun, H. Li, X.W. Du. Morphology control of nanostructures via surface reaction of metal nanodroplets. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9814 (2010).

- 14) M. Honda, T. Goto, T. Owashi, A.G. Rozhin, S. Yamaguchi, T. Ito, S.A. Kulinich. ZnO nanorods prepared via ablation of Zn with millisecond laser in liquid media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23628 (2016).
- 15) W. Yu, N. Du, Y. Gu, J. Yan, and W. Hou, Specific Ion Effects on the Colloidal Stability of Layered Double Hydroxide Single-layer Nanosheets. *Langmuir*. **36**, 23 6557 (2020).
- 16) K. Šišková, B. Vlčková, P. Y. Turpin, and C. Fayet, Ion-Specific Effects on Laser Ablation of Silver in Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. C*. **112**, [12] 4435 (2008).
- 17) J.J. Zheng, Z.H. Zheng, W.W. Gong, X.B. Hu, W. Gao, X.G. Ren, H.F. Zhao. Stable, small, and water-soluble Cu-doped ZnS quantum dots prepared via femtosecond laser ablation. *Chemical Physics Letters*. **465**, 275 (2008).
- 18) P. M. Aneesh, M. R. Shijeesh, A. Aravind, M. K. Jayaraj. Highly luminescent undoped and Mn-doped ZnS nanoparticles by liquid phase pulsed laser ablation. *Appl. Phys. A*. **116**, 1085 (2014).
- 19) Y.L. Gan, L. Wang, R.P. Wang. Creation of ZnS nanoparticles by laser ablation in water. *Appl. Phys. A*. **122**, 104 (2016).
- 20) A. Kanitz, M. R. Kalus, E. L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski and D. Amans. *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 103001 (2019).
- 21) N. Mintcheva, S. Yamaguchi, S.A. Kulinich. Hybrid TiO<sub>2</sub>-ZnO nanomaterials prepared by laser ablation in liquid method. *Materials* **13**, 719 (2020).
- 22) T. Goto, M. Honda, S. A. Kulinich, Y. Shimizu, T. Ito. Defects in ZnO nanoparticles laser-ablated in water-ethanol mixtures at different pressures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 070305 (2015).
- 23) J. Mielczarski, E. Minni. XPS study of the oxidation of cuprous sulphide in aerated aqueous solutions. *Surf. Interface Anal.* **6**, 221 (1984).
- 24) M. Romand, M. Roubin, P. Deloume. ESCA studies of some copper and silver selenides. *J. Electron Specfrosc. Relat. Phenom.* **13**, 229 (1978).
- 25) S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES, *Surf. Interface Anal.* **24**, 811 (1996).
- 26) G. Panzner, B. Egert, H. P. Schmidt, The stability of CuO and Cu<sub>2</sub>O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES, *Surf. Sci.* **151**, 400 (1985).
- 27) C. L. Aravinda, P. Bera, V. Jayaram, A. K. Sharma, S. M. Mayanna, Characterization of electrochemically deposited Cu-Ni black coatings, *Mater. Res. Bull.* **37**, 397 (2002).
- 28) M. D. Lyutaya, S. A. Bakuta, Synthesis of the nitrides of Group II elements, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. **19**, 118 (1980).

- 29) Gregory V. Samsonov, Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements 765(1968).
- 30) J.R. Xiao, Y.W. Li, A.H. Jiang, Structure, Optical property and thermal stability of copper nitride films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering, J. Mater. Sci. Technol. **27**, 403 (2011).
- 31) P.W. Atkins, J.A. Beran, General chemistry second edition. 92 (1992).
- 32) K.Y. Niu, S.A. Kulinich, J. Yang, A.L. Zhu, X.W. Du, Galvanic replacement reactions of active metal nanoparticles. Chem. - Eur. J. **18**, 4234 (2012).
- 33) G. Murugadoss. Synthesis and photoluminescence properties of zinc sulfide nanoparticles doped with copper using effective surfactants. Particuology. **11**, 566 (2013).
- 34) P. Li, S. Deng, L. Zhang, G. Liu, J. Yu, Native point defects in ZnS: First-principles studies based on LDA, LDA + U and an extrapolation scheme. Chemical Physics Letters. **531**, 75 (2012).
- 35) J. Dong, X. Zeng, W. Xia, X. Zhang, M. Zhou and C. Wang, Ferromagnetic behavior of non-stoichiometric ZnS microspheres with a nanoplate-netted surface. RSC Adv. **7**, 20874 (2017).
- 36) Y. Hu, B. Hu and D. Yang, Suppression of blue photoluminescence and enhancement of green photoluminescence by Mn and Cu Co-doped ZnS quantum dots. J Mater Sci: Mater Electron **31**, 2617 (2020).
- 37) A. L. Curcio, L. F. Silva, M. I. B. Bernardi, E. Longo and A. Mesquit, Nanostructured ZnS:Cu phosphor: Correlation between photoluminescence properties and local structure. Journal of Luminescence **206**, 292 (2019).
- 38) S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain and H. Manuspiya, Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder. Solid State Sciences **14**, 299 (2012).

## 第四章 ZnS-ZnO複合体の形成及び光触媒効果

異なる光電子特性を備えた二種類の材料を複合すると、発光効率や光触媒効率などの特性が飛躍的に向上する。ZnSとZnOを複合化させると、優れた光触媒効果及び半導体物性を示すことが報告されており、多くの関心を集めている。<sup>[1-4]</sup>真空蒸着法、スパッタリング法、水熱合成法などさまざまなZnS-ZnOナノ複合体の合成法があるが、高温や真空、あるいは長い合成時間を必要としており、成長過程に結晶構造に欠陥が生じるリスクがあり、意図しない物性をもたらす可能性がある。<sup>[5-7]</sup>本章では、ZnSとZnOを別々に作製して、室温条件でスピコート法を用いて複合体を作製形成する手法を提案し、その光触媒活性を議論する。

### 4.1 光触媒効果とZnS-ZnO複合体

光触媒効果とは、光触媒材料(半導体)が光を吸収して、そのエネルギーを利用し、水や有機物を分解する効果である。<sup>[8,9]</sup>

具体的な原理は以下である(図4-1)

i. 光触媒材料に十分なエネルギーを持つ光が当たると、材料内部の電子が励起され、電子—正孔対が生じる。

ii. 正孔は強い酸化力を持つため、水中あるいは空気中の水酸化イオン( $\text{OH}^-$ )から電子を奪い、ヒドロキシルラジカル( $\text{OH}\cdot$ )が生成される。同時に、一部の電子が酸素と結合し、スーパーオキシドアニオンラジカル( $\text{O}_2^-$ )を生成する。

iii.  $\text{OH}\cdot$ は強力な酸化力を持つため、近くにある有機物から電子を奪い、自分自身が安定状態に戻る傾向が強い。電子が奪われた有機物の結合が分断されつつ、最終的に二酸化炭素や水となる。

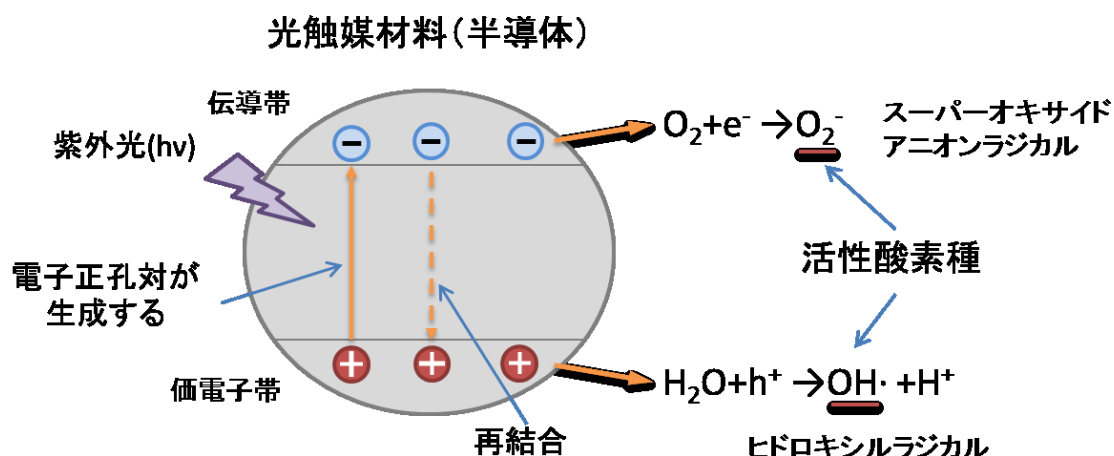


図 4-1 光触媒効果の原理図

光触媒材料が光を吸収し、生じた電子—正孔対の一部が化学反応を起こさず、そのまま再結合する。この再結合を防ぐのは、光触媒効果を向上する方法の一つである。第一章で説明したように、2種類の半導体材料の複合化で形成するタイプ2のヘテロ構造は、励起された電子と正孔を分離する機能を働く。ZnSとZnOのエネルギー準位の位置を図4-2に示す。<sup>[10-14]</sup> この2つの材料の複合体はタイプ2のヘテロ構造が形成でき、電子—正孔対の分離と光触媒効果の向上は期待できる。

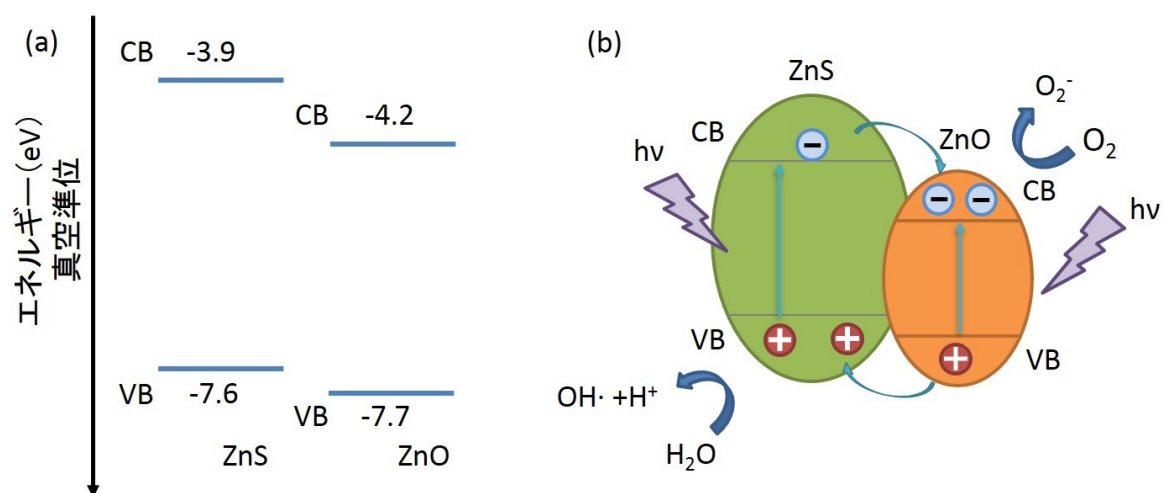


図 4-2 ZnS と ZnO のエネルギー準位図(a)と ZnS-ZnO 複合体概念図(b)

## 4.2 スピンコート法によるZnS-ZnO複合体の作製

ZnOは薄膜の形で、マグネトロンスパッタリング法を用いてC面サファイア基板上に作製した。スパッタリングガスはアルゴンと酸素を同時に使用し、流量は2.5 sccm及び0.7 sccmに制御する。成膜する時、チャンバー内の状態は圧力1 Paで、温度は室温、入力パワーは100 W。成膜時間は10 minで、膜厚は約150 nmであった。

作製したZnO薄膜は、電気的性質を調整するため、窒素雰囲気中の熱処理(400~1000℃)を行った。石英管管状炉を用いて、温度は400 °C/hの速度で上昇し、設定温度に到達すると、1時間を維持した。最後は自然冷却で室温まで冷却した。

ZnSはナノ粒子状態で、コロイド沈殿法を用いて作製する。<sup>[15]</sup>硫酸亜鉛七水和物(99%)と硫化ナトリウム五水和物(98.0%)を別々で脱イオン水に溶けて、水溶液を作製する。作製した硫化ナトリウム水溶液(0.5 M、50 ml)を攪拌されながら80℃に加熱された硫酸亜鉛水溶液(0.5 M、50 ml)にゆっくり(1 ml/min)滴下する。混合液は攪拌を維持するままに80℃で8時間反応させる。得られた生成物は遠心分離(3500 rpm、30 min)で抽出し、脱イオン水に再分散して洗浄する。洗浄を5回繰り返したあと、脱イオン水に分散(凡そ0.1 g/ml)して回収する(図4-3)。

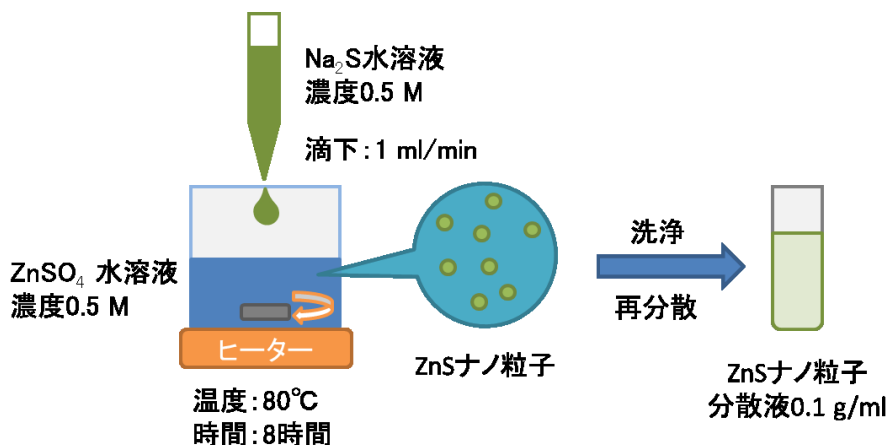


図 4-3 コロイド沈殿法による ZnS ナノ粒子作製

作製したZnSナノ粒子分散液はスピンコート法(2000 rpm 20 sの後、4000 rpm 20 s)でZnO薄膜上に塗布する。分散液の滴下量は約20 μl、塗布した後は室温で乾燥する(図4-4)。ZnSナノ粒子層の厚みと被覆率は塗布回数(1~20回)によって制御する。

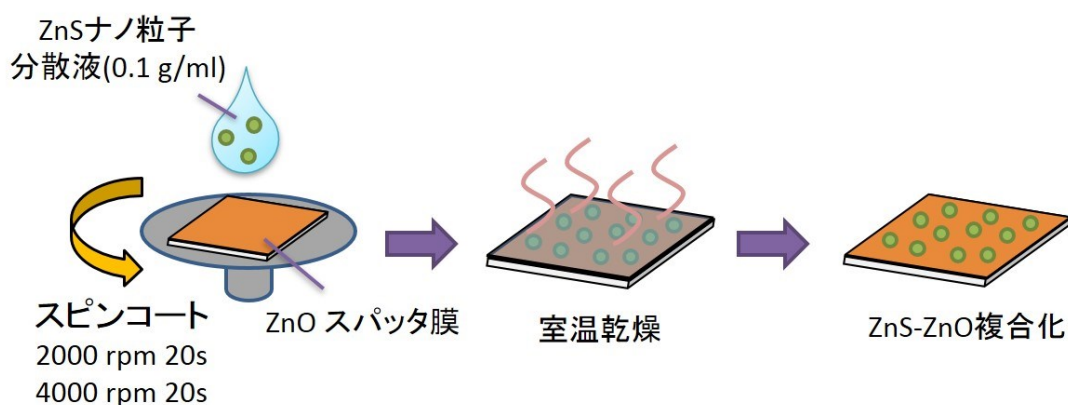


図 4-4 ZnS-ZnO 複合化する実験手順の概念図

#### 4.3 ZnS-ZnOの物性

##### (1) ZnSナノ粒子の被覆率

図4-5は、異なる塗布回数（1~20 回）でZnO薄膜上にスピスコートされたZnSナノ粒子のSEM画像である。濃い灰色の領域がZnO膜の表面として観察され、比較的に白い領域はZnSナノ粒子に対応している。1回塗布した場合、ZnS粒子は島状に凝集し、まばらに分散していることが分かった。複数回に塗布すると、次のナノ粒子がすでに形成されている島に統合され、島の面積が増加した。ZnSの被覆率を評価するために、SEM画像の2値化を適用した。被覆率は、1回で13%から20回の95%に増加することが確認された。13、38、72、および95%の表面がZnSに覆われるZnO (ZnS-ZnO) の試料を、それぞれZnS-13/ZnO、ZnS-38/ZnO、ZnS-72/ZnO、ZnS-95/ZnOと名付ける。

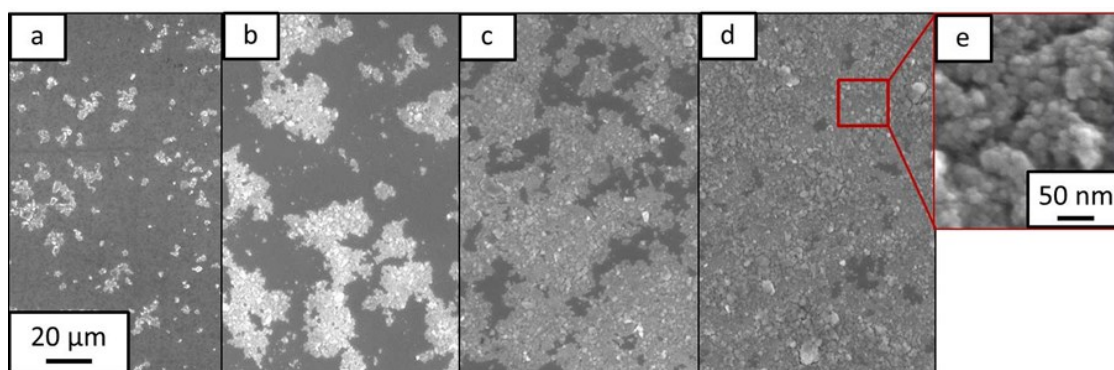


図 4-5 異なる塗布回数で ZnO 薄膜上にスピスコートされた ZnS ナノ粒子の SEM 画像。(a) 一回、(b) 五回、(c) 十回、(d) 二十回塗布。(e) ZnS ナノ粒子の拡大図。

##### (2) ZnS-ZnOの光吸収スペクトル

ZnS-ZnOの光学特性を吸収分光法により測定した。図4-6に、ZnO薄膜（黒）、ZnS ナノ粒子（緑）、およびZnS-72/ZnO（青）の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルから、ZnO薄膜とZnSナノ粒子両方がUV領域で光学バンドギャップを示すことを確認した。ZnS ナノ粒子は、可視域でもわずかな光吸収を示していた原因は欠陥の存在であると考えられる。<sup>[16]</sup> ZnS-72/ZnOは、UVおよび可視範囲での吸光度を明確に示しており、その特徴は他のサンプルでも同様に観察された。これは、すべての試料が主にZnS NPとZnO薄膜で構成されており、主に化学組成が維持されていることを意味する。

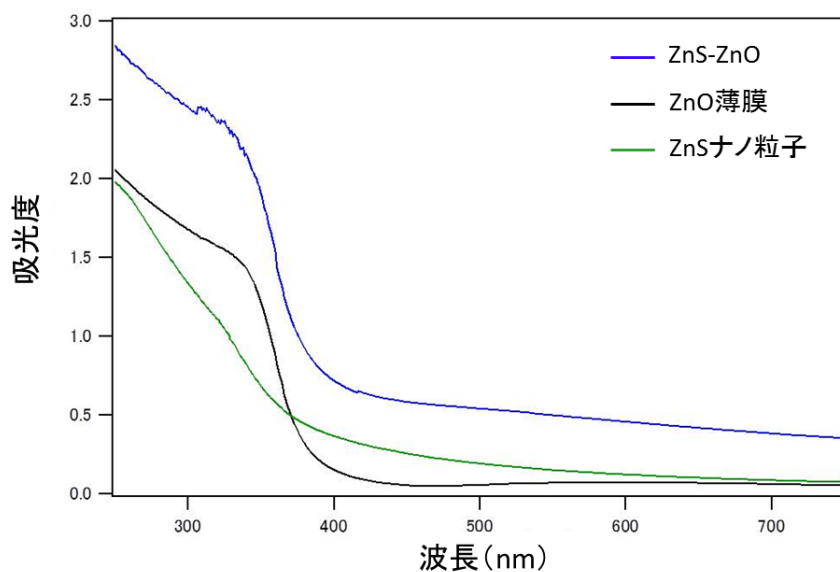


図 4-6 ZnS-ZnO 複合体及び対照サンプルの光吸収スペクトル



### (3) ZnS-ZnOのXRDパターン

図4-7にZnS-ZnO複合体及び対照サンプルのXRDパターンを示す。ZnO薄膜は黒線、ZnSナノ粒子は緑線、ZnS-72/ZnOは青線である。ZnSナノ粒子とZnO薄膜は、それぞれ立方晶相と六方晶相を形成していることが図4-7(a)に示されている。<sup>[17-19]</sup> ZnS-72/ZnO (青) のXRDパターンは、主にZnSとZnOの両方に由来するピークをよく示しており、吸収分光法で得られた結果と一致している。ただし、赤い長方形で囲まれているZnO (002) ピーク

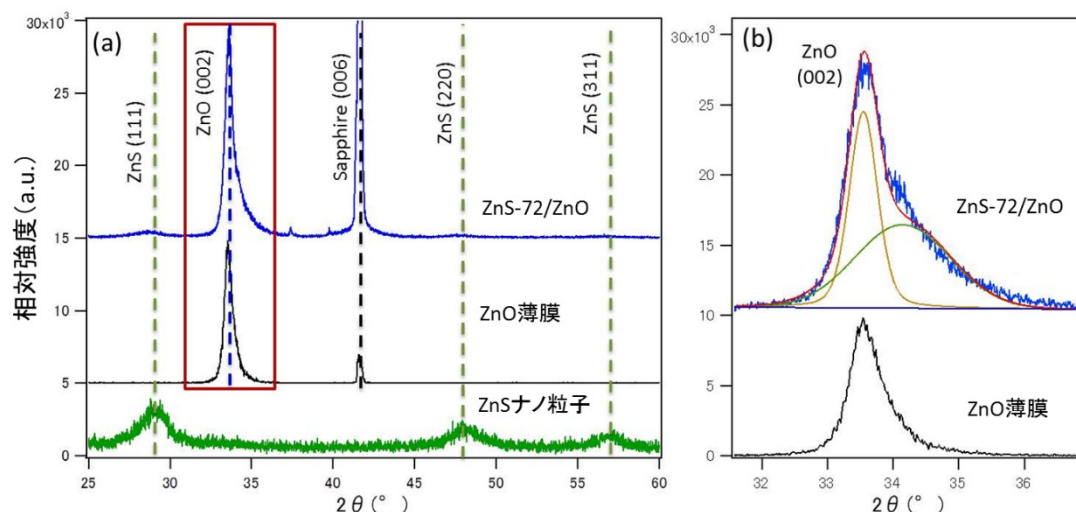


図 4-7 ZnS-ZnO 複合体及び対照サンプルの XRD パターン

の帯域幅にわずかな違いが見られた。これは、ZnS塗布後のZnO結晶格子にわずかな歪みが生じていることを意味する。図4-7 (b) は、赤い長方形で囲まれている領域の拡大画像である。ZnO薄膜の (002) ピークとの比較により、ZnS-ZnO複合体の (002) ピークにショルダーピークが高角度側に存在することが確認される。メインピークはZnO (002) ピークと同じ位置にあり、ショルダーピークは約0.5° 高い位置にある。ショルダーピークの出現は、おそらくZnOと塗布されたZnSナノ粒子の反応によって引き起こされたもので、SイオンがZnO格子内に入ったことに起因すると考えられる。XRD分析により、ZnS-ZnO複合体は、各々の試料に由来するZnSとZnOで構成されており、また、ZnS塗布によってZn-O-Sの界面層が形成されていることが確認された。

#### (4) ZnS-ZnOのフォトルミネッセンススペクトル

ZnS-ZnO複合体の電子状態を測定するために、フォトルミネッセンス (PL) 分光法を用いた分析を行った。He-Cdレーザー (325 nm、5 mW) を励起光源として使用し、測定系は第3章図3-10に示される様式と同様である。一回の測定時間は10 sであり、1か所は3回測定し、一サンプルは3か所を測定し、平均値を取って評価した。図4-8(a)に、ZnO薄膜 (黒)、ZnSナノ粒子 (緑) およびZnS-72/ZnO (藍) のフォトルミネッセンススペクトルを示す。ZnSナノ粒子の発光スペクトルは主に450 nm付近にある、硫黄欠陥 ( $V_S$ ) に由来するドナー準位とZnSの価電子帯との間の電子-正孔対の再結合による発光、及び490 nm付近にある亜鉛欠陥 ( $V_{Zn}$ ) に起因する発光で構成されている。ZnSナノ粒子と比較して、ZnS-ZnO複合体は450nmでより高い発光を示した。各スペクトルの強度は、 $V_{Zn}$  に起因する発光 (490 nm) の強度が1なるように規格化されている。ZnS-ZnOおよびZnS

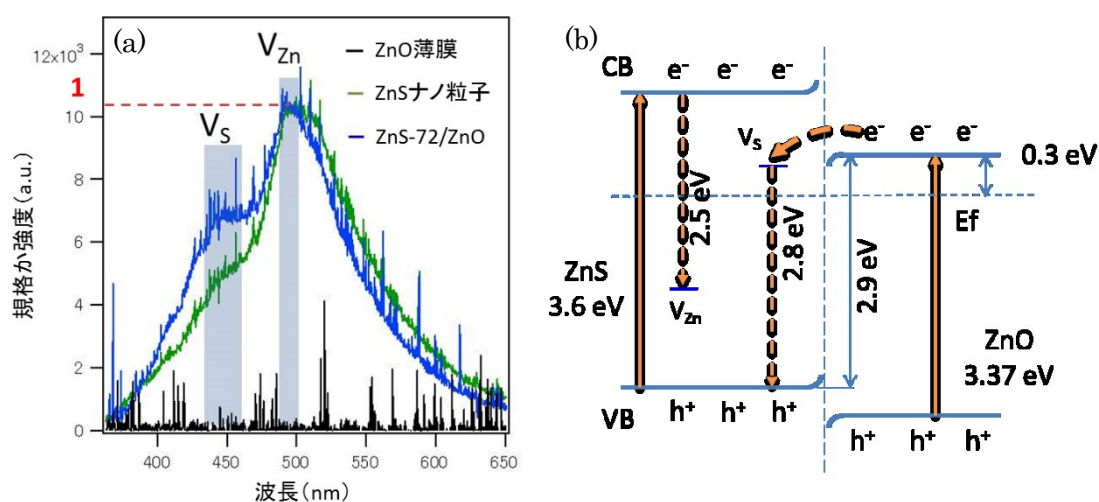


図 4-8 (a) ZnS-ZnO 複合体及び対照サンプルのフォトルミネッセンススペクトル。(b) ZnS-ZnO 複合体のバンド構造。

ナノ粒子の $V_S$ 発光の強度比 ( $I_{V_S}/I_{V_{Zn}}$ ) はそれぞれ0.65と0.51であった。<sup>[20, 21]</sup>  $V_S$ の発光の増強は、電子がZnOからZnSへ移動し、ZnSの価電子帯の正孔との再結合したことによると考えられる。<sup>[22, 23]</sup> 複合化されたZnS-ZnOのバンド構造を図4-8(b)に示す。波長が325 nm (3.82 eV) のレーザー光に照射される時、ZnOの価電子は伝導帯に光励起され、ZnSに移動し、 $S^{2-}$ のドナー準位で捕捉され、最終的にはZnS価電子帯の正孔と再結合して、 $S^{2-}$ に由来する発光が生じたと解釈できる。これは、複合体中のZnOとZnSの間に電気的な接触があることを示しており、複合化により発光特性の向上が確認された。

ZnS-ZnO複合材料の発光特性を改善するために、ZnS塗布前にZnOに対して熱処理を行い、ZnOの結晶性、欠陥状態、およびそれに伴うキャリア密度を変化させた。異なる温度で熱処理したZnO薄膜、及びそれを使用したZnS-ZnO複合材料のPLスペクトルを図4-9に示す。熱処理前のZnO薄膜において発光はほとんど観察されなかったが、熱処理されたものは、バンド端及び酸素欠陥 ( $V_O$ ) による紫外と緑色発光が観測された。<sup>[24, 25]</sup> 各発光ピークの強度は、 $V_O$ 発光強度が1になるように規格化されている。熱処理なしZnO膜を使用した試料 (ZnS-72/ZnO) と比べ、800 (a) と1000°C (b) で熱処理したZnS-ZnOの発光強度は1.4と1.7倍と増加した。 $I_{VS}$ の増加はZnO薄膜中の光励起キャリアの拡散長と寿命の増加で説明できる。<sup>[26, 27]</sup> 光励起キャリアの寿命は一般に半導体材料の結晶性の改善と共に長くなる。<sup>[28, 29]</sup> ZnO薄膜の結晶性が熱処理によって改善され、励起子の寿命が長くなり、より拡散しやすくなることで、ZnOからZnSへの移動が効率的になったと考えられる。したがって、アニール処理したことでZnSナノ粒子における $V_S$ 発光がより強くなったと考えられる。さらに、Zn-O-S界面層も $V_S$ 発光の増大に関与している可能性がある。Zn-O-S界面層の形成により、ZnS/ZnOヘテロ接合の価電子帯オフセットの大幅の増加と伝導帯オフセットのわずかな減少を引き起こし、より滑らかなバンドアライメントが形成される。結果、電子がより効率的に界面を横切って移動できるようになったと考えられる。<sup>[30-32]</sup>

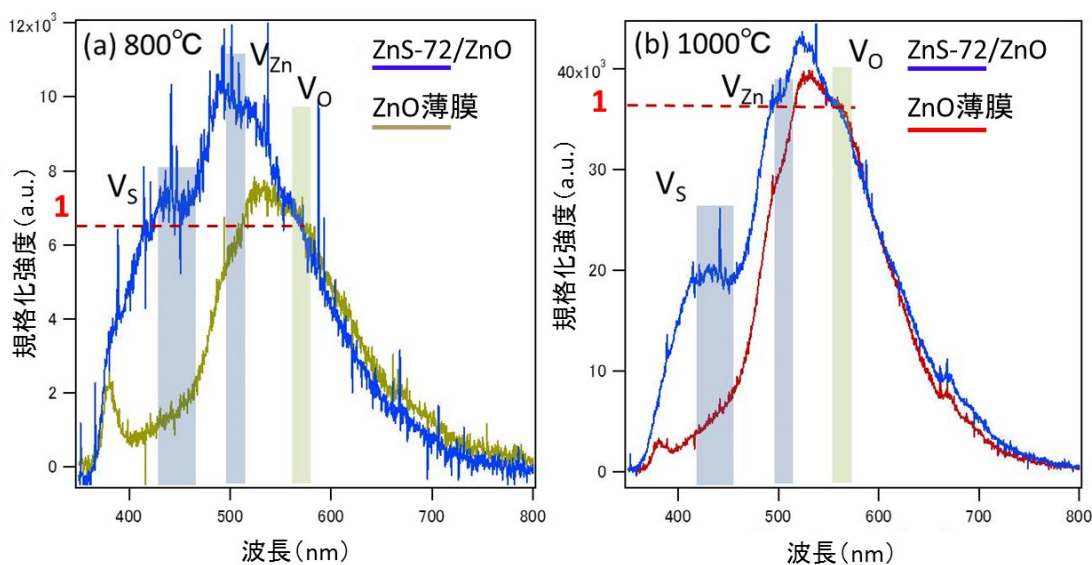


図 4-9 ZnS-ZnO 複合体及び対照サンプルのフォトルミネッセンススペクトル。(a) ZnO 薄膜アニール処理温度 800°C。ZnS-72/ZnO と ZnO 薄膜の発光スペクトルはそれぞれ藍色の線と黄色の線で表示する。(b) ZnO 薄膜アニール処理温度 1000°C。ZnS-72/ZnO と ZnO 薄膜の発光スペクトルはそれぞれ藍色の線と赤色の線で表示する。

#### 4.4 ZnS被覆率による複合体の光触媒効果

作製したZnS-ZnO複合体の光触媒効果はメチレンブルー（MB）の褪色によって評価した。測定系の概念図を図4-10に示す。MB（200 mM、ナカライテスク社）の水溶液を、7000rpmで60秒間ZnS-ZnOナノ材料上にスピスコートする。光触媒反応は、He-Cdレーザー（325 nm、5 mW）で照射することによって開始させた。650 nmを中心とするMBの吸光度の時間依存減衰は、連続レーザー（650 nm）を使用して測定する。測定は3回繰り返し、得られたデータを平均化して評価した。

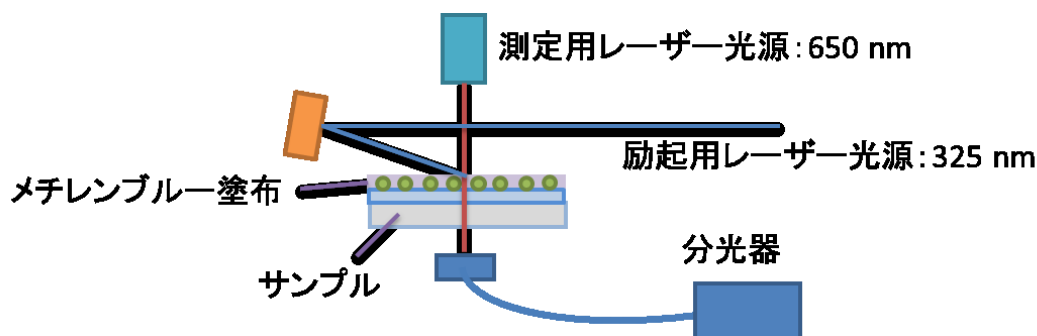
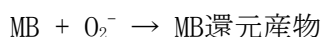
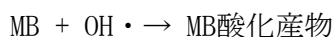
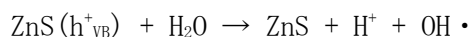
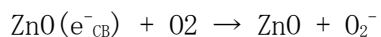
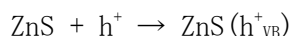
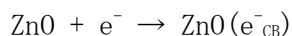
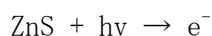
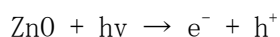


図 4-10 ZnS-ZnO 複合体の光触媒効果の測定系概念図

光触媒効果によるメチレンブルー褪色の反応式は下の式で説明できる。<sup>[33-35]</sup> UVレーザーの照射で、ZnOとZnSの電子が励起され、価電子帯から伝導帯に転移し、粒子表面に電子—正孔対が生成する。ZnOとZnSは直接転移型半導体であるため、励起された電子—正孔対の寿命は短い。ここで、ZnS-ZnOのヘテロ構造によって、励起電子が界面を超えてZnSからZnO転移し、正孔もZnOからZnSに転移し、電子—正孔対が分離する。ZnO側に分離した電子が周囲の酸素と反応してスーパーオキシドラジカルアニオン（ $O_2^-$ ）を生成する。反対側では、ZnSにある正孔が周囲の水や水酸基イオン（ $OH^-$ ）と反応し、メチレンブルーの分解の主因であるヒドロキシルラジカル（ $OH\cdot$ ）を生成する。



MBの還元産物はまた参加されるとMBに戻る可能性があるが、今回の測定はこれを略にして、指数関数を用いてMBの分解速度を近似する。

図4-11は、異なるZnSの被覆率のZnS-ZnOサンプルの光触媒効果を表すものである。ZnS-13/ZnO、ZnS-38/ZnO、ZnS-72/ZnO、およびZnS-95/ZnOは、それぞれ黒色、黄色、藍色と緑色の線で示される。すべての減衰曲線に対して、指数関数を用いてフィッティングを行って、得られた時定数は表4-1にまとめている。ZnSナノ粒子の被覆率が増加すると共に、時定数が減少し、被覆率が72%の時42.5秒の最小値に達した。ZnSナノ粒子の総体積とZnSナノ粒子-ZnO薄膜境界線の長さがZnSの被覆率の増加と共に増加して、ZnOからZnSに移動した光励起電子の増加に繋がり、ZnS-ZnO複合材料の光触媒活性の改善の起因になると考えられる。各サンプルの総堆積と境界線長はZnS-13/ZnOの場合を基準にして正規化される。ZnSの被覆率が13から72%に増加すると伴い、ZnSナノ粒子の相対体積

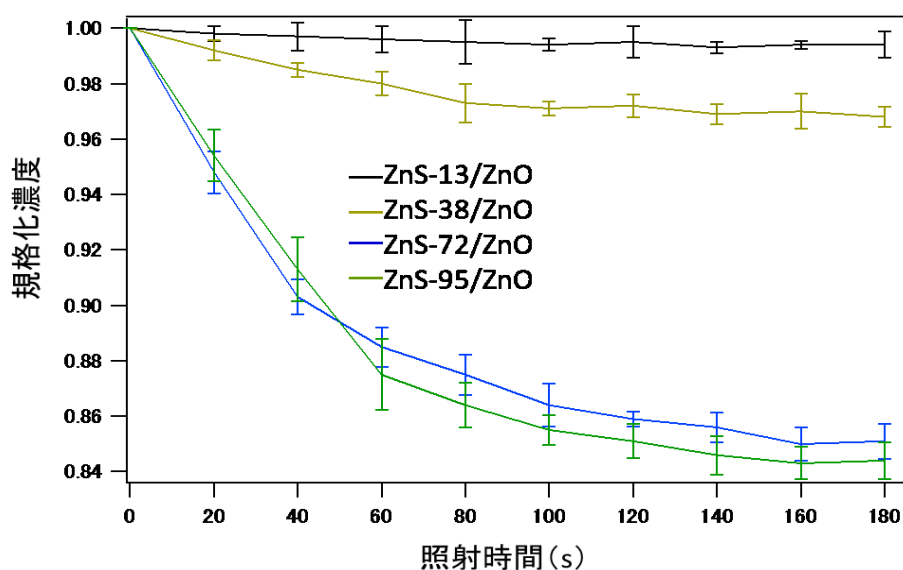


図 4-11 光触媒効果によるメチレンブルーの褪色 ( $C/C_0$ )。ZnS-13/ZnO (黒色)、ZnS-38/ZnO (黄色)、ZnS-72/ZnO (藍色)、ZnS-95/ZnO (緑色)。

表 4-1 メチレンブルーの褪色の時定数 (ZnS 被覆率)

サンプル	時定数(s)
ZnS-13/ZnO	59.8
ZnS-38/ZnO	57.6
ZnS-72/ZnO	42.5
ZnS-95/ZnO	44.8

とZnS-ZnO境界線長は共に増加する（相対体積：1、4.73、14.8。境界線長：1、1.28、1.54）。一方、ZnSの被覆率が72から95%に増加すると、ZnSナノ粒子の相対体積が14.8から28.1に増加するが、相対境界線長は1.54から1.37に短縮する。

ZnSナノ粒子の直径や塗布された際の厚みとZnSの被覆率及び境界長さを踏まえて、光の侵入深さ（325 nmレーザーがZnSに対する侵入深さ：70 nm）を考慮するとZnSアイランドの中央部は光触媒反応に寄与しないと考えられる。実験事実からも、ZnS-ZnO複合体の光触媒活性はZnSの体積より、境界線長と相関があると考えられる。境界線近傍で吸収された光のエネルギーが光触媒反応に寄与すると説明できる。従って、ZnSナノ粒子を均一に単分散させれば、より効率化することを予想できる。

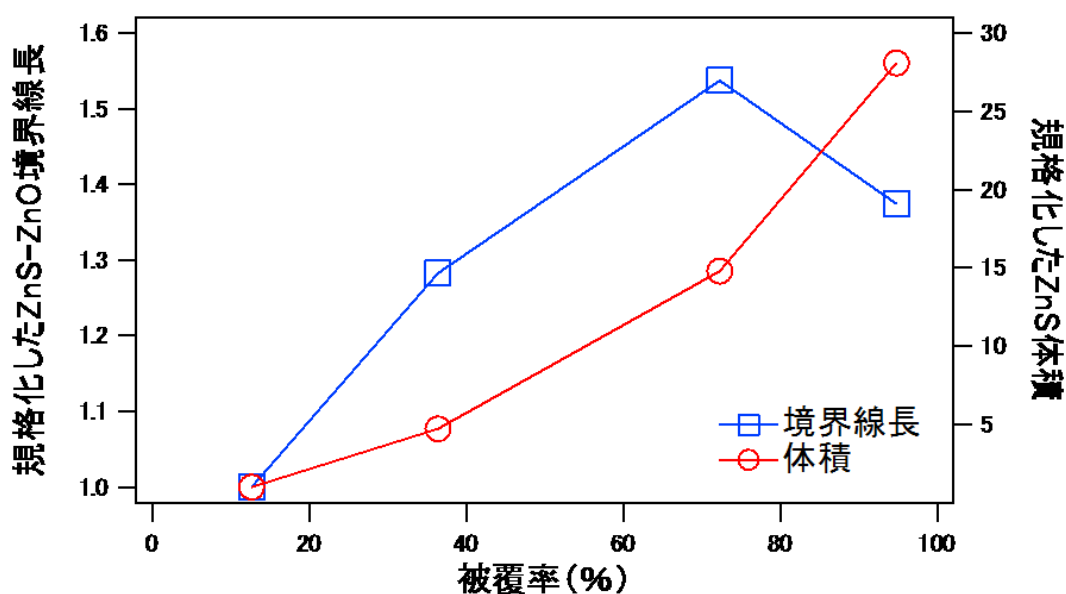


図 4-12 ZnS ナノ粒子の被覆率に対して、ZnS-ZnO 境界線長(藍色四角)と ZnS 体積(赤色円)の変化。



#### 4.5 ZnS-ZnO の物性による複合体の光触媒効果

図4-12は、ZnO薄膜、ZnSナノ粒子、および熱処理あり(1000℃)/なしのZnO薄膜を使用したZnS-ZnO複合材料の光触媒特性を示す。すべての減衰曲線は指数関数によってカーブフィッティングされ、得られた時定数を表4-2にまとめた。図4-13に示されるように、メチレンブルーの分解具合から、ZnS-ZnO複合材料（青と赤色線）の光触媒活性は明らかにZnSナノ粒子だけ（緑色線）の時より高いことが観察できる。さらに、ZnO薄膜の熱処理によって、分解速度はさらに1.45倍増加したことがわかる。この傾向は、ZnOとZnSの結合によって、光励起子が効率的に分離、移動したことで説明できる。PL分光法で、ZnOがZnSと結合されると、 $V_s$ による発光の強度が増加したことが観察された。これは、励起された電子と正孔がZnOとZnSの間に転移して分離されて、再結合が起こりにくくなると考えられる。したがって、ZnS-ZnO接合部での電荷分離により、光励起で生成された電子と正孔が効率的に光触媒反応に利用されることできる。このメカニズムでは、熱処理されたZnOを使用したZnS-ZnO複合材料の光触媒効果の改善を定量的に説明することができる。

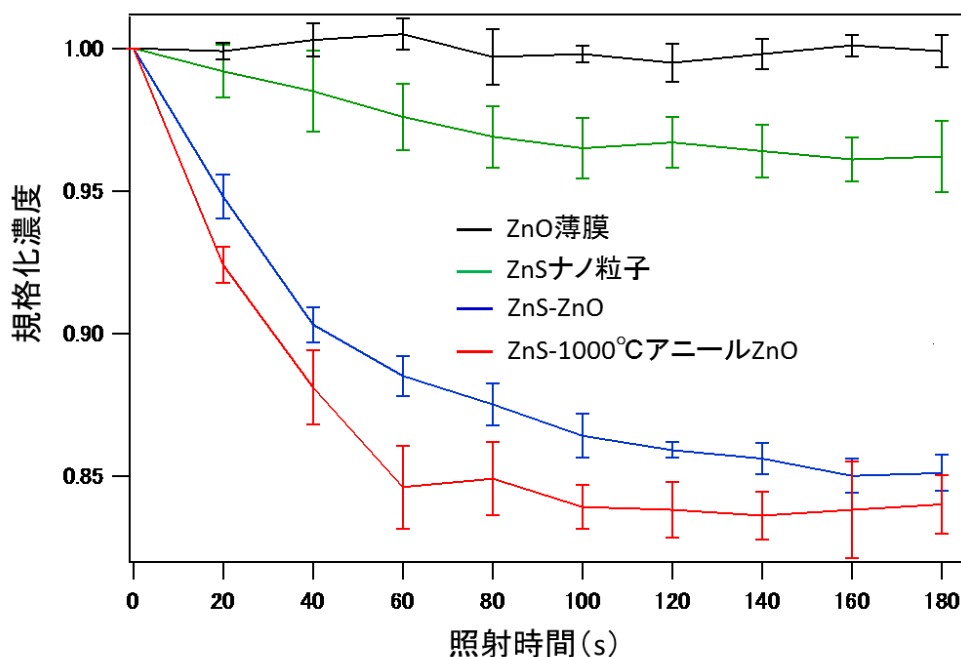


図 4-13 光触媒効果によるメチレンブルーの褪色 ( $C/C_0$ )。ZnO 薄膜（黒色）、ZnS ナノ粒子（緑色）、ZnO アニールなしの ZnS-ZnO 複合体（藍色）、ZnO を 1000℃でアニールした ZnS-ZnO 複合体（赤色）。

表 4-2 メチレンブルーの褪色の時定数 (ZnO 薄膜熱処理)

サンプル	時定数(s)
ZnO 薄膜	225.8
ZnS ナノ粒子	70.4
ZnS-ZnO 複合体	42.5
ZnS-ZnO 1000℃複合体	29.3

この実験では、室温条件でスピコート法を用いて ZnS-ZnO 複合体を作製できることを実証した。光触媒性能を向上させる方法の確立に役立つだけでなく、組み合わせた半導体製造に新しいアイデアを提供することもできる。



引用文献：

- 1) S.C. Rai, K. Wang, Y. Ding, J.K. Marmon, M. Bhatt, Y. Zhang, W. Zhou, Z.L. Wang, Piezo-phototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array, *ACS Nano*, **9** [6], 6419 (2015).
- 2) S. Sharma, S. Chawla, Enhanced UV emission in ZnO/ZnS core shell nanoparticles prepared by epitaxial growth in solution, *Electronic. Materials. Letters*, **9** [3], 267 (2013).
- 3) S. Hussain, T. Liu, M.S. Javed, N. Aslam, W. Zeng, Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties, *Sensor. Actuator. B Chem*, **239**, 1243 (2017).
- 4) B. Agarwal, T. M. Das, S. Baruah, Improvement of photocatalytic activity of Zinc Oxide nanoparticles using Zinc Sulphide Shell, *AJET*, **4** [1], 2348 (2016).
- 5) H. C. Liao, P. C. Kuo, C. C. Lin, S. Y. Chen, Synthesis and optical properties of ZnO-ZnS core-shell nanotube arrays, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24** [5], 2198 (2006).
- 6) U.P.S. Gahlaut, Vijay Kumar, Y.C. Goswami, Enhanced photocatalytic activity of Low cost synthesized Al doped amorphous ZnO/ ZnS heterostructures, *Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures*, **117**, 113792 (2020).
- 7) M. Zahiri, M. S. Afarani, A. M. Arabi, Combustion synthesis of ZnO/ZnS nanocomposite phosphors, *Journal of Fluorescence*, **29**, 1227 (2019).
- 8) D. Sudha, P. Sivakuma, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, **97**, (2015).
- 9) C. Xu, P. R. Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque and S. Marre, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3868 (2019).
- 10) A. Chowdhury, B. Biswas, R. N. Bera and B. Mallik, Nanostructured organic-inorganic heterojunction diodes as gas sensors, *RSC Adv*, **2**, 10968 (2012).
- 11) M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- 12) Y. Gail, J. Li, B. Yao and J. B. Xia, The bipolar doping of ZnS via native defects and external dopants, *J. Appl. Phys.* **105**, 113704 (2009).
- 13) G. Wang, Z. Li, M. Li, C. Chen, S. Lv and J. Liao, Aqueous Phase Synthesis and Enhanced Field Emission Properties of ZnO-Sulifde Heterojunction Nanowires, *Scientific Reports*, **6**, 29470 (2021).
- 14) X. Gu, S. Zhang, Y. Zhao, Y. Qiang, Band alignment of ZnO/ZnS heterojunction prepared through magnetron sputtering and measured by X-ray photoelectron spectroscopy, *Vacuum, A* **122**, 6 (2015)
- 15) P. Gandha, S. Chavan, I. Shaikh, Photoluminescence characteristics of chemically

- synthesized Ag doped Zns nanoparticles, *IJITEE*, **8**, 1726 (2019).
- 16) Rabindra Nath Juine, S. Amirthapandian, S. Dhara, A. Das, Nano-molar to milli-molar level Ag (I) determination using absorption of light by ZnS QDs without organic ligand, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **273**, 1687 (2018).
  - 17) Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, M. Siadat, Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications, *Opt Quant Electron*, **46**, 229 (2014).
  - 18) W. Muhammad, N. Ullahb, M. Haroona, B. H. Abbasi, Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver somniferum L, *RSC Adv*, **9**, 29541 (2019).
  - 19) G. Hitkari, S. Singh, G. Pandey, Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO-ZnS synthesized by chemical method, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **12**, 1 (2017).
  - 20) G. Murugadoss, Synthesis and photoluminescence properties of zinc sulfide nanoparticles doped with copper using effective surfactants, *Particuology*, **11**, 566 (2013).
  - 21) P. Li, S. Deng, L. Zhang, G. Liu, J. Yu, Native point defects in ZnS: First-principles studies based on LDA, LDA + U and an extrapolation scheme, *Chemical. Physics. Letters*, **531**, 75 (2012).
  - 22) J. Juodkazytė, B. Šebeka, I. Savickaja, V. Pakštas, A. Naujokaitis, A. Grigucevičienė, Study on charge transfer processes in thin-film heterojunction between cuprous oxide and hematite, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **80**, 56 (2018).
  - 23) K. B. Subila, K. Sandeep, E. M. Thomas, J. Ghatak, S. Math Shivaprasad, K. George Thomas, CdSe-CdTe heterojunction nanorods: Role of CdTe segment in modulating the charge transfer processes, *ACS. Omega*, **2**, 5150 (2017).
  - 24) P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of Zinc Oxide, *Optics and Spectroscopy*, **111**, 776 (2011).
  - 25) N. Shakti, C. Devi, A. K. Patra, P. S. Gupta, S. Kumar, Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods, *AIP. ADVANCES*, **8**, 015306 (2018).
  - 26) Y. Darma, E. Nurfani, M. A. K. Purbayanto, R. Widita, A. Rusydi, K. Takase, Post-annealing effects on excitonic states and defects in nanostructured Ti-doped ZnO thin films, *Mater. Res. Express*, **6**, 076434 (2019).
  - 27) A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, Temperature-dependent luminescence dynamics for ZnO thin films, *Opt Quant Electron*, **46**, 87 (2014).
  - 28) G. Xiong, Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles, *J. Appl. Phys*, **101**, 024317 (2007).

- 29) L. Li, M. Zhang, Q. Wang, P. Li, M. Li, Y. Lu, H. Chen, Y. He, The band alignment of nonpolar m-plane  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O}$  heterojunctions, *AIP Advances*, **10**, 015314 (2020).
- 30) Z. Jiang, S. Gao, S. Wang, D. Wang, P. Gao, Q. Sun, Z. Zhou, W. Liu, Y. Sun, Y. Zhang, Insight into band alignment of  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})/\text{CZTSe}$  solar cell by simulation, *Chin. Phys. B*, **28** [4], 048801 (2019).
- 31) D. K. Lancaster, H. Sun, S. M. George, Atomic layer deposition of  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  alloys using diethylzinc with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$ : Effect of exchange reactions, *J. Phys. Chem. C*, **121** [34], 18643 (2017).
- 32) T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa, Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **67**, 83 (2001).
- 33) R. Zuo, G. Du, W. Zhang, L. Liu, Y. Liu, L. Mei and Z. Li, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using  $\text{TiO}_2$  Impregnated Diatomite, *Advances in Materials Science and Engineering*, 170148 (2017).
- 34) W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang & L. C. Sim, An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane, *Environmental Science and Pollution Research* volume, **27**, 2522 (2020).
- 35) D. Sudha, P. Sivakumar, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing* **97**, 112 (2015).

本研究では、亜鉛系無機半導体を代表する ZnO と ZnS のナノ構造の作製及び形態制御を目的として、強パルスレーザーを用いた室温条件での ZnO 薄膜の構造制御技術、強パルスレーザーを用いた室温条件での異種元素添加した ZnS ナノ粒子の作製技術、及び室温条件で ZnS/ZnO 複合体の作製技術を提案し、実証実験を行った。

第一章は、ZnO と ZnS の基礎物性、及び作製、構造制御技術の発展についてまとめた。20 世紀前、中期から今に渡って作製技術は、高温、高真空における結晶成長法から低温で常圧な成長法に発展し、ZnO と ZnS もバルク結晶から多種多様なナノ構造体となり、多岐にわたる応用が開拓された。一方で、水熱合成法を代表とする ZnO と ZnS ナノ構造の制御性には課題が残されている。

第二章は、水熱合成による ZnO ナノロッドの構造と、下地である ZnO シード層の結晶性、サイズ及び配向性との関連性を明確化した。ZnO ナノロッドの形態、特に直径は、シード層における結晶の配向性と表面の平坦性に強く影響されることが分かった。ナノロッドが垂直で太く成長するためには、800℃以上でのシード層の熱処理を行い、結晶子が c 軸配向されたシード層表面を形成することが必要であることが明らかになった。この結果を踏まえて、強パルスレーザーを用いた室温条件における ZnO シード層を制御する方法を提案し、レーザー照射された ZnO シード結晶が c 軸配向することを実証した。

第三章では、強パルスレーザーを用いて室温条件で異種元素添加した ZnS ナノ粒子の作製法を提案した。液相レーザーアブレーション法は、高強度パルスレーザーを液相中の固体ターゲット上に集光してナノ粒子を得る手法である。ドーピング材を添加した溶剤を液相として用いるという新しい発想に基づき、Cu を添加した ZnS ナノ粒子の作製を行った。作製された ZnS ナノ粒子は高温で安定する六方晶であり、添加物である Cu もドーパントイオンとして粒子中に均一に分布することを実証した。この結果は、液相レーザーアブレーション法の液相材料、ターゲット材料、及び添加材を適切に選択することで、異種元素の添加濃度を制御し、ナノ構造を作製できることを示唆する。

第四章は、室温条件でスピコート法を用いて、別々に作製した ZnS と ZnO を複合する手法を提案し、その発光強度と光触媒作用の増強を議論した。事前に作製した ZnS ナノ粒子を ZnO 薄膜に塗布すると、ZnS-ZnO 界面において電気的な結合が生じ、複合化することが分かった。さらに、複合体は、ZnS および ZnO の単体よりも高い光触媒活性を示し、その高い活性が ZnO の電気特性と ZnS-ZnO の境界線長に影響されていることも明確になった。この結果から、ZnS を薄くかつ均一に ZnO 上に単分散させれば、ZnS-ZnO 複合体の光触媒効果はより効率化になると予想でき、未だ改善の余地が残されている。

本研究の結果である室温下における ZnO ナノロッド構造の制御法、異種元素添加した ZnS ナノ粒子の作製法、及び室温下の ZnS-ZnO 複合体作製法を組み合わせれば、両者の特性を生かした光触媒への応用も期待できる。

## 業績リスト

### 学会発表(日本国内)：

- (1) 張栖岩, 佐藤利文, 家庭用電源電圧で駆動できる無機分散型 EL 素子の検討, A-12, 日本印刷学会第 130 回研究発表会, 2013/11/15, 京都テルサ 西館第 2 会議室
- (2) 張栖岩, 市川洋, 佐藤利文, 紙を基材とする分散型 EL の発光特性, PA-08, 日本印刷学会第 132 回研究発表会, 2014/11/20~21, 京都工芸繊維大学 松ヶ崎キャンパス
- (3) 張栖岩, 大久保貴雅, 奥村竜二, 市川洋, 佐藤利文, 発光側電極にグラフェンを使用した分散型 EL の特性, 12p-A25-11, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/03/11~14, 東海大学 湘南キャンパス
- (4) 張 栖岩, 市川 洋, 本田 光裕, 佐藤 利文, ZnO ナノロッドを用いた分散型無機 EL の発光強度の向上, 22a-s423-12, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/03/19~22, 東工大 大岡山キャンパス
- (5) 張 栖岩, 市川 洋, 本田 光裕, ZnO シード層の形態による ZnO ナノロッドの成長, 16p-213-14, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017/03/14~17, パシフィコ横浜 国立大ホール
- (6) 張 栖岩, 本田 光裕, 市川 洋, UV レーザー照射したシード層上への ZnO ナノロッド成長, 6p-S44-16, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017/09/05~08, 福岡国際会議場 国際センター 福岡サンパレス
- (7) 張 栖岩, 本田 光裕, 市川 洋, 佐藤 利文, 先端尖鋭化した ZnO ナノロッドを用いた分散型無機 EL の発光強度の向上, 20a-G204-6, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018/03/17~20, 早稲田大学 西早稲田キャンパス
- (8) 張 栖岩, 本田 光裕, 市川 洋, 佐藤 利文, ZnS :Cu ナノ粒子の液相中レーザーアブレーション合成, 19p-235-1, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場

**学会発表(国際会議) :**

- (1) Q.-Y. Zhang, Y. Kondo, S. Takai, R. Okumura, Y. Ichikawa, M. Honda, T. Satoh. Powder electroluminescent device using graphene as a transparent electrode, *C1-P9-012, 25<sup>th</sup> Annual Meeting of MRS-J*, 2015/12/08~10, Yokohama Port Opening Plaza
- (2) Qiyan Zhang, Mituhiro Honda, Yo Ichikawa, Toshifumi Satoh, Effect of ZnO Seed Layer on ZnO Nanorods Growth, *70091, 9<sup>th</sup> International Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 2016/08/26~28, Xi'an
- (3) Qiyan Zhang, Mituhiro Honda, Yo Ichikawa, Toshifumi Satoh, Brightness Enhancement of the AC Powder Electroluminescence Using ZnO Nanorods, *70092, 9<sup>th</sup> International Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 2016/08/26~28, Xi'an
- (4) Qiyan Zhang, Mitsuhiro Honda, Shinji Takayanagi, Yo Ichikawa, Toshifumi Satoh, ZnO nanorod arrays with sharp tips for the enhancement of electroluminescence, *11, Global research efforts on energy and nanomaterials 2018*, 2018/12/21~24, Taipei
- (5) Qiyan Zhang, Mitsuhiro Honda, Shinji Takayanagi, Yo Ichikawa, UV-laser irradiation of ZnO seed layer for the growth of well-aligned ZnO nanorods, *11-G2-1, 7<sup>th</sup> Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2018)*, 2018/08/24~27, Pacifico Yokohama
- (6) Qiyan Zhang, Mitsuhiro Honda, Yo Ichikawa, Cu-Doped ZnS Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid, *P-4, The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (Photocatalysis 3)*, 2019/11/29~30, Katsushika Campus, Tokyo University of Science
- (7) Qiyan Zhang, Mitsuhiro Honda, Yo Ichikawa, Photocatalytic enhancement of ZnS nanoparticles coated on the ZnO thin film with heat treatment, *Webinar on Nanotechnology & Nanomaterials 2020*, 2020/07/29~30, Online

論文発表：

Qiyang Zhang, Mitsuhiro Honda, Yo Ichikawa, Seed layer morphology influencing on ZnO nanorod growth by hydrothermal synthesis, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2018** 43 (6) 349,  
DOI: <https://doi.org/10.14723/tmrsj.43.349>

Qiyang Zhang, Mitsuhiro Honda, Shinji Takayanagi, Yo Ichikawa, UV-laser-induced orientation of ZnO seed layer crystals for the growth of ZnO nanorods, *Japanese Journal of Applied Physics* **2018** 57 (7) 070306,  
DOI: 10.7567/JJAP.57.070306

Qiyang Zhang, Mitsuhiro Honda, Sergei A. Kulinich, Yo ichikawa, Generation of nanomaterials in dopant-containing liquid via pulsed laser ablation, *Applied Surface Science* **2021** 541 148438,  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148438>

Qiyang Zhang, Mitsuhiro Honda, Yo Ichikawa, Fabrication of ZnO-ZnS complex photocatalyst by coating ZnS nanoparticles on ZnO thin film, *JJAP* (Accepted)  
DOI: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/abe8a6>

共著論文:

Hazlini Dzinun, Yo Ichikawa, Honda Mitsuhiro, Qiyang Zhang, Efficient Immobilised TiO<sub>2</sub> in Polyvinylidene fluoride (PVDF) Membrane for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Journal of Membrane Science & Research*, **2020** 6 (2) 188,  
DOI:10.22079/JMSR.2019.106656.1263

Mitsuhiro Honda, Qiyang Zhang, Hiroki Tateyama, Yo Ichikawa, Densely aligned ZnO nanoneedle arrays prepared via room temperature growth, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2018** 126 (5) 367,  
DOI:<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17227>

## 謝辞

本論文は、筆者が名古屋工業大学大学院工学研究科 機能工学専攻 博士後期課程在籍中の研究成果をまとめたものであります。

本研究の遂行にあたり、数多くのご指導、御助言を賜りました市川洋教授に心より深く感謝申し上げます。市川研究室では科学を学ぶ力や考える力を得ただけでなく、精神的にも成長することができたと感じております。長年にわたる多大なご支援により、本論文をまとめるに足る研究が遂行できましたことを重ねて御礼申し上げます。

本論文をご審査いただき、貴重なご助言をいただいた名古屋工業大学 物理工学専攻 種村眞幸 教授、名古屋工業大学 物理工学専攻 木村高志 準教授、並びに大同大学 電気電子工学科 堀尾吉巳教授に深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

東京工芸大学 メディア画像学科 佐藤利文 教授には、博士前期課程から、研究に関する数々の御助言やご協力をいただきましたことに深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

名古屋工業大学 物理工学専攻 本田光裕 助教には、本研究に関する議論や論文の執筆などから本研究全般の細部にわたり、たくさんの貴重なご助言やご指導をいただいただけでなく、研究に対する真摯な姿勢と追究する力を学ばせて頂きました。ここに深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

本研究は、多くの方々のご指導やご支援のもとに達成されたものであり、お世話になりました全ての方々に改めて深謝の意を表します。