



Title	貴金属中におけるZn析出メカニズムと界面構造に関する電子顕微鏡学的研究〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	渡辺, 圭
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11445号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55652
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kei_Watanabe_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 渡辺 圭

審査担当者 主 査 准教授 坂口 紀史
 副 査 教 授 大貫 惣明
 副 査 教 授 黒川 一哉
 副 査 准教授 林 重成

学位論文題名

貴金属中における ZnO 析出メカニズムと界面構造に関する電子顕微鏡学的研究

(A TEM study on precipitation mechanism and interfacial structure of ZnO in noble metal)

本論文では、貴金属中に内部酸化で析出する酸化亜鉛 (ZnO) について、そのサイズや形態、原子構造に与える酸化温度・合金組成の影響を調査し、ZnO の析出メカニズム、および界面領域の原子・電子構造の詳細な解析について述べている。

ZnO は、約 3.37eV の直接遷移型ワイドバンドギャップを持ち、かつ約 60meV の励起子準位を有している。この特性は、ZnO が紫外光領域での優れた発光能力をもつことを示しており、ZnO の紫外発光デバイスへの応用が期待されている。一般に、半導体微粒子の発光特性は、粒子のサイズがナノオーダーの微粒子になると量子サイズ効果によって発光波長が短くなるとともに発光効率が向上することが知られている。このことから、様々な手法で、酸化亜鉛のナノ粒子の作製が試みられているが、現在まで満足のいく結果は得られていない。一方、固相中での酸化亜鉛の作製手法に関しては報告例がなく、内部酸化法によって得られる酸化亜鉛は、ナノオーダーの高結晶性微粒子であるため、発光特性に優れる ZnO 粒子を得られることが期待できる。しかし、内部酸化で析出する ZnO の析出メカニズムに着目した報告例はほとんどなく、そのメカニズムの詳細を解明する必要がある。

また、ZnO は FPD 駆動用の薄膜透明電極としての応用も期待されている。酸化物半導体を電極として用いる場合には、金属とのヘテロ界面構造がその電気的特性に影響を与えることが知られている。このため、金属/ZnO ヘテロ界面の原子・電子構造の詳細な解析により、界面構造の基礎的な知見を得ることは、界面制御に基づく材料開発をするうえで重要である。

本研究では、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に基づき、貴金属中に内部酸化で析出する ZnO のサイズや形態、界面領域を含む原子構造に与える内部酸化温度・合金組成の影響を調査し、その析出メカニズムについて基礎的な知見を得ることを目的とした。

本論文は全 6 章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、ZnO の結晶学的な特徴や、半導体的特性、また、紫外発光デバイスへの応用に向けた問題点についてまとめ、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、本論文で重要となる内部酸化やヘテロ界面構造についての基礎的な知見について述べた。また、ZnO の代表的な作製手法としてよく知られている、気相中での成長方法や液相中での合成方法について、関連する既報の研究について紹介し、これらの ZnO 作製手法の問題点についても述べた。

第3章では、電子顕微鏡法に関する理論的な内容についてまとめた。また、本研究で使用した電界放出型透過電子顕微鏡 (FEG-TEM) および超高圧超高分解能透過電子顕微鏡 (HVHRTEM) についての特徴について紹介した。

第4章では、貴金属中に内部酸化で析出する ZnO の析出メカニズムについて述べた。母相金属には Pd、Ag を用い、各金属について 7at.%Zn、18at.%Zn の合金を作製した。規格化した酸化条件により各合金を内部酸化し、母相中に析出した ZnO 粒子について、そのサイズや形態・構造に与える酸化温度の影響を TEM 観察により調査し、ZnO 析出メカニズムの基礎的な知見について検討した。その結果、ZnO 析出物は、酸化温度が高いほどサイズが増大し、数が減少していく傾向が観察された。また、ZnO 析出物についての高分解能観察や電子回折図形の解析により、ZnO 粒子のサイズ・形態・結晶構造には一定の関連性があることが明らかとなった。すなわち、微細な粒子は正四面体の閃亜鉛鉱型 ZnO であり、粗大な粒子は板状のウルツ鉱型 ZnO であった。これらの粒子の中間のサイズの粒子では、形状が台形状であり、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が層状に混在した特徴的な構造が観察された。以上のことから、ZnO は金属中で正四面体の閃亜鉛鉱型 ZnO として核形成し、成長過程でウルツ鉱型 ZnO へと相変態していることが推察され、ZnO の析出メカニズムに関する基礎的な知見を得ることができた。さらに、内部酸化を応用した金属中での ZnO ナノ粒子の作製手法について検討した結果を簡単に述べた。

第5章では、金属/ZnO のヘテロ界面構造について述べた。内部酸化法は金属/セラミックス界面の作製手法として一般的に用いられている。内部酸化で形成される金属/セラミックス界面は多くの場合極性界面となり、原子レベルで平坦な再現性の良い低エネルギー界面を得られやすいためである。本論文では母相金属を Pd とし、内部酸化法により Pd/ZnO ヘテロ界面を作製し、界面の原子・電子構造について高分解能観察、マルチスライス法による像シミュレーション、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、収束電子線回折法 (CBED) により詳細な解析を行った。内部酸化により得られた ZnO 粒子は板状のウルツ鉱型 ZnO であり、母相との界面は原子レベルで平坦な $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面であった。高分解能観察、マルチスライス法、EELS 分析により、同界面の構造は、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 界面が Zn 終端、 $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ 界面が O 終端であることが明らかとなった。さらに、より高温での酸化で得られた $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ 極性界面では、一方がその平坦さを維持しているのに対し、もう一方は湾曲し、球状に変形している様子が観察された。CBED 法や EELS 分析により、平坦な界面は $\{111\}_{\text{Pd}}/\{0001\}_{\text{ZnO}}$ の Zn 終端界面、湾曲した界面は $\{111\}_{\text{Pd}}/\{000-1\}_{\text{ZnO}}$ の O 終端界面であると同定され、ZnO の極性により界面の安定性が異なることが初めて明らかとなった。

第6章では、各章で得られた結論を総括するとともに、ZnO ナノ粒子作製に向けた今後の展望と課題を述べた。

これを要するに、著者は、内部酸化で貴金属中に形成される ZnO の析出過程に対して、高分解能 TEM を用いた原子レベルでの構造解析に立脚した核形成・成長メカニズムを提示し、界面構造が析出挙動に大きく影響することを実証し、金属材料の内部酸化メカニズム解明に向けた学問の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。