



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Submerged photo-synthesis of ZnO nanorods and their opto-electrical properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Jeem, Melbert
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12898号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67599
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Melbert_Jeem_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 Melbert Jeem

審査担当者 主 査 教 授 渡辺 精一

副 査 教 授 上田 幹人

副 査 教 授 柴山 環樹

学位論文題名

Submerged photo-synthesis of ZnO nanorods and their opto-electrical properties

(ZnO ナノロッドの水中結晶光合成と光・電子特性)

半導体ナノマテリアルは、光・電子デバイス、光触媒材料、バイオマテリアルなどへの応用のため、研究開発が活発である。特に、物質サイズがナノスケールになると、物性および化学的特性が大幅に変化するため、上記に述べた応用分野への適した新規かつユニークな特性が得られる。なかでも、バンドギャップエネルギー 3.37 eV、励起子結合エネルギー 60 meV をもつ酸化亜鉛 (ZnO) は、古くから研究されてきた。ZnO ナノ材料作製の研究は多岐にわたるアプローチが行われてきたが、その形成メカニズムの理解はまだ不十分である。本研究では、ZnO ナノ結晶を容易に合成する為に、液中プラズマを用いて金属 Zn 表面上に種結晶を作製する方法を導入し、その後、超純水中で UV 光照射 ($\lambda=365$ nm) をすると、フラワー状ナノロッドが形成する ZnO ナノ結晶製造法を見出した。本学位論文では、上記の方法を用いて様々な金属の種類に適用し、ナノ結晶形態を制御することに注目する。形成されたナノロッド結晶は先端が尖った形態を有している。これは光照射の効果であると考えられるが、ZnO ナノロッドの結晶欠陥の変化による効果を調査することにより、光・電子デバイスへの応用が期待される。本研究成果により、今後は本手法による新しい分野、光・電子デバイスナノのパターニング材、抗菌材料開発などへのグリーンテクノロジー応用研究に展開することが可能となる。

全 5 章からなる学位論文において、第 1 章は 1-D から 3-D ナノマテリアル処理における TiO_2 と ZnO について紹介する。光・電子デバイス応用における ZnO ナノ結晶の可能性について議論する。一般的には、ZnO ナノ結晶の形態変化に影響を及ぼすアルカリ溶液中では結晶欠陥に関連することが知られているが、純水、中性水中において光照射によって生じた局所的な結晶格子欠陥は未知である。従って、本学位論文の目的は、ZnO ナノ結晶形成を水中光照射によって行い、その効果を用いて光・電子特性発現を解明することである。

第 2 章においては、金属板の表面上の局在化した酸化物ナノ粒子であるナノ結晶種 (nanobumps) を作製する為の容易な方法として、液中プラズマ放電法を紹介する。ターゲット材料を陰極とし、メッシュ状に曲げられた白金線を陽極とする。プラズマ放電の中では、グロー放電とアーク放電の 2 種類がある。Nanobumps 表面を得て、電極の損傷を防ぐ為には、両方の制御が不可欠である。Zn 板上のグロー放電中の一般的な電圧及び電流範囲は、それぞれ 130 – 140 V および 1.9 – 2.0 A が最適であった。グロー放電した後、形成された nanobumps は ZnO 粒子で、特有のバンドエネルギー構造を利用したナノ結晶の構築が起こる。これは、nanobumps に紫外線 (UV, $\lambda = 365$ nm) を照射したときの光化学反応に影響を与える。

第3章では、水中結晶光合成 (submerged photo-synthesis of crystallites (SPSC)) 法を用いてナノフラワーと樹状突起になる ZnO ナノロッドの形成について紹介する。ZnO 以外にも、SPSC 法を利用し、CuO ナノフラワー、CeO₂ 樹状突起結晶、WO₃ ナノロッド作製において、純水、中性水中の UV 照射によって、nanobumps 上で成長することが述べられている。この過程は光触媒反応と類似しており、水分解によるヒドロキシルラジカルと水素ガスが検出された。Nanobumps 表面上では電子密度が高くなることを検証するために、第一原理計算を行った。結果、高い電子密度によって、水分解に必要な解離エネルギーが低下することが予測された。

第4章では、ZnO ナノロッドの先端形状の制御について調査する。72 時間連続の UV 照射を行うと、テーパ状からキャップされた形状のナノロッドが得られる。その後、新鮮な超純水で UV 照射を行うと、再びキャップされた形状がテーパ状に再構成される。この形態制御では、ZnO ナノロッドの結晶欠陥が重要である。これは ZnO 光・電子デバイスの可視光領域におけるバンド間遷移の重要な情報である。また、フォトルミネッセンス (PL) と球面収差補正走査型透過電子顕微鏡 (Cs-STEM) を用いた価電子エネルギー損失分光 (VEELS) を駆使して、高いエネルギー分解能と空間分解能を利用した、テーパ状ナノロッドの先端部の酸素欠損の格子欠陥調査を行った。これにより、当該部分は光誘起の形成および光・電子特性の制御可能な光・電子ホットスポットとして機能することが判明した。テーパナノロッドの先端付近には、ZnO バンド端エネルギーの電子エネルギー吸収が約 2 倍に増加することが結論付けられた。

第5章は本研究の結論が述べられている。本研究に関連するナノロッドのパターニング、カソードルミネッセンスによる光学特性における将来的な応用例を示した。また、CuO ナノフラワーによる抗菌効果も言及した。

これらを要するに、本学位論文は、水中結晶光合成法という新たな手法を用いた遷移金属酸化物ナノ結晶製造法のグリーン材料科学への展望を開き、材料科学、ナノテクノロジーの工学分野に寄与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があると認める。