



Title	ガルバニック水中結晶光合成による光機能ヘテロナノ構造の作製 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	高橋, 優樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14869号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85239">https://hdl.handle.net/2115/85239</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Takahashi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



## 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 高橋 優樹

### 学位論文題名

ガルバニック水中結晶光合成による光機能ヘテロナノ構造の作製

(Fabrication of opto-functional heterostructures via galvanic submerged photo synthesis of crystallites)

エネルギー危機や地球温暖化、重要資源の枯渇など人類が直面している喫緊の解決課題に対し、将来を見据えた省エネルギー化や CO<sub>2</sub> 排出量の削減対策を具現化するべく、持続可能な社会の実現に向けた新技術シーズの探索・創出が渴望されている。実際に 2015 年の国連サミットにて SDGs(持続可能な開発目標) が策定され、今後の情勢としては脱炭素社会の形成に向けた研究・開発が求められるようになることが推測される。材料工学分野においても、低環境負荷かつ持続可能であるエコマテリアル(またはグリーンマテリアル)、とりわけ地球上に豊富に存在し比較的安価である酸化物半導体材料の創生手法が必要とされる。酸化物半導体は光触媒としての性能や発光特性の向上、バルク材料とは異なる性質の顕現のため、ナノスケールで材料を制御できる手法で作製される。また、グリーンエネルギー創生の発展に向けて、単体での使用以外に二つの異なる材料を接合した、p-n 半導体接合材料の開発が求められている。既存の方法は酸化物半導体の形状を制御できる反面、大掛かりな装置が必要、高温高压での反応、高環境負荷、溶液内不純物による酸化物への影響(意図しない欠陥部の形成など)といった問題も残されており、課題の改善またはナノ酸化物の新たな作製方法の開発が求められている。

申請者らは、水と光(可視光から紫外光)のみを用いた、常温、大気圧、不純物無、さらに中性の水環境条件(低環境負荷)においても、金属原料からナノ酸化物半導体の一括作製を可能とする、水中結晶光合成法(SPSC: submerged photo-synthesis of crystallites)という手法を見出した。本研究では SPSC をさらに発展させ、異なる二つの金属を直接接触させた際に生じるガルバニック効果を SPSC に付与した、ガルバニック水中結晶光合成法(G-SPSC: galvanic SPSC)を考案した。そこで G-SPSC を用いた酸化物ヘテロ接合体の作製と本手法のメカニズム解明に加え、作製したヘテロ接合体の化学的・物理的特性の調査を目的とする。

第 1 章では昨今の社会情勢について材料科学の観点から、酸化物半導体等のグリーンマテリアルの必要性並びにその製造手法の改善・新手法開発の重要性について記述した。また、本研究をするに至った経緯・背景を詳しく述べることで、本研究から得られる知見の現代社会における有用性・影響力など本研究の意義について説明した。

第 2 章では本研究で行った G-SPSC の実際の手順や作製したヘテロナノ構造体に対する解析手法の説明などを記述した。

第 3 章では G-SPSC のメカニズムの解明を目的とした ZnO/Cu 基板の作製並びに各種解析結果について主に記述した。試料の接触方法や光照射の有無といった作製時の条件探索の他、PL(photo luminescence)測定による発光特性の調査も行った。これらの実験を通して、G-SPSC によるヘテロナノ構造作製では以下に示す 3 つの段階を経て、ZnO ナノロッドが形成されることが明らかになった。(1) まず 2 種の金属試料の接触に伴うガルバニック効果による卑金属の自発的な溶けだし

で貴金属側でのアルカリ雰囲気形成される。(2)次に溶けだした Zn イオンと水酸化物イオンが反応することで亜鉛水酸化物  $Zn(OH)_2$  が形成され、さらに水酸化物イオンと反応することで錯イオンが形成される。その錯イオンは脱水反応を起こし前駆体となる ZnO の種結晶が基板上に晶出する。(3)基板上に形成された ZnO の種結晶に光が照射されることで水の光分解反応が起こり水酸化物イオン濃度がさらに増大するため(2)の反応が促進されることによって ZnO 種結晶が ZnO ナノロッドへと成長する。また、作製した試料は単体の ZnO では観測されていない発光特性(700nm 近傍での発光)を示した。これは ZnO と Cu の接合形成に伴う欠陥準位の導入に伴う発光であることが明らかとなり、この結果は新しい発光デバイス開発の可能性を示唆している。

第4章では第3章で得られた G-SPSC に関する知見を応用することで、新たなグリーンマテリアル利用に向けた p-n ヘテロ接合体 (ZnO/CuO ナノワイヤ) の作製を行った。また、作製した試料の構造解析や発光特性調査に加え、吸光度測定や STEM-VEELS などの実測値と第一原理計算を用いたシミュレーション結果を比較することで、これまであまり明らかにされていなかったヘテロ接合時の接合界面でのエネルギーバンドの変化について調査・考察を行った。

ZnO/CuO の吸光特性を調査したところ、吸光度測定では 600nm から低波長側に向けて、吸光が強くなることが確認された。また STEM-EELS や VEELS で得られた吸光定数  $\alpha$  のスペクトルも 2.0eV(約 600nm) で吸収ピークが確認された。この結果は ZnO と CuO の接合に伴う変化について第一原理計算を用いてシミュレーションした結果と一致しており、接合による CuO から ZnO への電子移動に伴うエネルギーバンドの湾曲がこのような吸光特性を表した一因であると考察される。この吸光特性の強化による効果は光電極利用に向けた LSV 測定と IPCE(Incident photon-to-current efficiency) 測定でも見られ、LSV 測定では先行研究のおおよそ 10 倍以上の光電流が確認された。この結果は ZnO/CuO 接合形成による光吸収強化が大きく起因していると考察される。また IPCE 測定では 560nm の光を照射した際に最大効率を示した。吸光定数や計算結果のピークが 600nm に対し 560nm と少し高エネルギー側にシフトした要因は、(1)強い太陽光(擬似太陽光)が試料に照射されたことにより、材料内部の電子が Cu の 3p 軌道に向かって拡散する事と(2)露出している ZnO(110)表面で電解質中の水が分解されたとき光が吸収され、ラジカルや  $OH^-$  が形成される(電極材料の光吸収が妨げられる)といった2つの要因が相互作用したためであると推測される。

第5章ではこれまでの研究を経て得られた知見をまとめ、それらが社会に及ぼす影響や今後の展望について考察した。

本研究では G-SPSC を用いた酸化物ヘテロ接合体の作製と本手法のメカニズム解明に加え、作製したヘテロ接合体の化学的・物理的特性の調査を目的として各種実験・考察を行った。その結果、ガルバニック効果を応用した本手法により、簡便なプロセスで高効率な光機能ヘテロ構造体の作製が可能であることが実証された。また本手法は太陽光利用を念頭に置いたグリーンマテリアル作製のみならず、作製プロセスにおける環境負荷も考慮に入れた、新奇のグリーンテクノロジーであるといえる。本研究により得られたこれらの知見は人類が抱える様々なエネルギー問題解決に向けた一助となる可能性について示唆している。