



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	https://hdl.handle.net/2115/85239
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Takahashi_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 高橋 優樹

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
副 査 准教授 沖中 憲之

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)

著者らは、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 α 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した。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。

これらの研究結果は、優れた光機能の材料開発研究に関して新たな知見を与えるものであり、材料工学の発展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があるものと認める。