



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Femtosecond Laser Excited-Terahertz Wave Emission of Cu-based and ZnTe Nano/Micro Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Chau, Yuen Ting Rachel
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15350号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/89566">https://hdl.handle.net/2115/89566</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	Yuen_Ting_Rachel_Chau_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 Yuen Ting Rachel Chau

審査担当者 主査教授 米澤 徹  
副査教授 島田 敏宏 (大学院総合化学院)  
副査教授 林 重成

## 学位論文題名

### Synthesis and Femtosecond Laser Excited-Terahertz Wave Emission of Cu-based and ZnTe Nano/Micro Materials

(Cu系と ZnTe ナノ・マイクロ材料の合成およびフェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ波の発生)

第1章では、本研究の研究背景と目的を述べた。Cu系および ZnTe 系ナノ・マイクロ材料は、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ (THz) 領域の広帯域パルス放射などの貴重な用途に使用できる材料として注目されている。まず最初に、ボトムアップ法およびトップダウン法によるこれらの材料の合成について過去からの研究についてまとめ、議論した。特に、銅系ナノ粒子分散体はスパッタリングによって合成できるものの、そのように合成されたナノ粒子に対する理解はいまだ限定的であることを示した。また、ZnTe の微細粒子は熱分解によって得られるが、ソルボサーマル法は、一般的にオートクレーブ中で行われ、その場観察が不可能であるため、その形成メカニズムは不明であることが明確となった。一方、超高速レーザー技術の発展に伴い、レーザー励起に対する物質の光学的応答として X 線や THz 放射が期待される。Cu 系材料は半導体として、ZnTe 系材料は非線形結晶として、いずれも THz 放射源として期待されていることを示した。そこで本論文では、Cu系および ZnTe 系ナノ・マイクロ材料の超高速レーザーパルス励起に対する光学応答を中心に、その特性、構造、形成メカニズムについて、異なる合成経路で得られた材料を用いて得た結果について議論することとした。

第2章では、ポリマーマトリックス上にスパッタリング蒸着法によって合成した Cu および Cu-Pd ナノ粒子の特性および構造的特徴について述べた。このとき得られたすべてのナノ粒子の粒径は 5 nm 未満であった。合成後、単金属 Cu ナノ粒子の成長および酸化が観察された。Cu-Pd 合金ナノ粒子は、2つの金属ターゲットの同時スパッタリング法により合成された。双方のターゲットにかかるスパッタリング電流を変化させて得られた Cu-Pd 合金ナノ粒子の組成を紫外可視吸収、TEM、STEM-EDS、XRD、XPS を用いて評価した。その結果、同時スパッタリング法は2元金属合金ナノ粒子を組成調整して分散液として得るための簡便な方法であることが明らかとなった。また、これらのナノ粒子の低結晶性ならびに保存中の劣化について議論した。

第3章では、湿式化学法で合成した金-亜酸化銅コアシェル・ナノ粒子を水/エタノール混合溶媒で保存した場合の安定性について検討した。16 nm サイズの Au ナノ粒子上に厚さを制御可能な亜酸化銅シェル (2~40 nm) をエピタキシャル成長させ、金属/半導体ヘテロ構造を作製した。亜酸化銅シェルの厚さによって、ナノ粒子の紫外可視領域の吸収ピークが変化していることを見出した。ただこの金-亜酸化銅コアシェルナノ粒子は、50vol% 以上の水を含む溶媒では、安定性欠けることがわかった。つまり、水系溶媒に分散した金-亜酸化銅コアシェルナノ粒子はテラヘルツ波放射実

験の候補としては不向きであることが示された。

第4章では、上記の結果からナノ粒子を用いず水を含まない系において、銅および銅/金薄膜(厚さ80nmのCu、厚さ55nmのAuの2層)試料を用いた半導体/金属界面からのTHz波放射について検討した。半導体層となる亜酸化銅は、試料を酸化アニール(80~300℃、2.5時間)することにより得た。試料にフェムト秒レーザー(35 fs, 800 nm)を照射した。そして銅層をアニールする際の酸化温度に対するTHz波の発光強度を議論した。その結果、亜酸化銅/銅界面がTHz波発光の主要な原因となることがわかった。また、レーザー光とTHz波の反射部位として金膜を用いることで、さらなるTHz波放射の増強が期待できた。

第5章では、PVP含有ポリオール系でZnTe微小球をホットインジェクション法で合成し、テラヘルツ波放射源としての可能性を検討した。合成開始後0.2時間から48時間までのZnTe微小球の生成過程を評価した結果、反応系内で最初に生成したTeロッドがZnTeの成長のための犠牲的なテンプレートとなっていることが分かった。PVPの量は、ZnTeの核生成と成長速度に影響を与えており、そのために初期段階で形成されるTeロッドの寸法とZnTe微小球の大きさを制御することができた。ZnTe微小球は多結晶体であるが、超高速レーザーパルス照射によりTHz波が放出された。また、1.0 μm以上の大きなZnTeの球体は、より高い強度のTHz波を発生しやすく、これはZnTeによる非線形効果に起因するものであることを明らかと下。このように本章では、ZnTe微小球の形成について考察し、多結晶ZnTe微小球からのTHz波放射について報告を行った。

第6章では、本論文で扱った研究内容をまとめ、全般的な結論を示した。

これを要するに本論文では、様々な手法で合成されたCu系およびZnTe系ナノ材料の特性、超高速レーザーパルス励起によるこれらの材料からのTHz波放射のメカニズムとその理解について議論した。これらの結果は、広帯域THzパルス発生技術のためのナノ・マイクロ材料の利用可能性を広げるために重要で興味深いなものであり、材料科学に対する貢献度は大きい。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られる。