



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14869
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94441
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Takahashi.pdf



ガルバニック水中結晶光合成による 光機能へテロナノ構造の作製

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

高橋 優樹

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

令和 4 年 3 月

ガルバニック水中結晶光合成による 光機能へテロナノ構造の作製

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

[第 1 章] 序論	1~30
1.1 緒言	1
1.1.1 近年の社会情勢における酸化物半導体開発の重要性	1
1.1.2 エコマテリアル(グリーンマテリアル)	2
1.1.3 酸化物半導体の半導体的特性	
1.1.4 ナノテクノロジー	
1.1.5 ナノ材料の概念	
1.1.6 光触媒・光化学への応用(本多-藤島効果)	3
1.2 酸化亜鉛のナノテクノロジーへの応用	3
1.2.1 代表的な金属酸化物の特性	3
1.2.2 酸化亜鉛の特性	4
1.2.3 材料のナノ化に伴う特性変化について	
1.2.4 ナノ材料の作製方法	
1.3 水中結晶光合成法 (SPSC 法)	6
1.3.1 水中結晶光合成法(SPSC 法)とは	6
1.3.2 液中プラズマ放電	7
1.3.3 SPSC 法による ZnO ナノ構造体の作製	
1.4 ガルバニック水中結晶光合成法 (G-SPSC 法)	8
1.4.1 ガルバニック水中結晶光合成法(G-SPSC 法)とは	8
1.4.2 異種金属接触腐食(ガルバニック腐食)	
1.4.3 G-SPSC 法を用いた ZnO/Cu ナノデバイスの作製と解析	9
1.4.4 他金属基板への応用	

1.5	ZnO/CuO ヘテロ接合型ナノフォレスト構造の作製	9
1.5.1	p-n 接合体作製の意義	9
1.5.2	p-n ヘテロ接合体の特性	10
1.5.3	G-SPSC による ZnO/CuO ヘテロ接合型構造体の作製	
1.5.4	ZnO と CuO の接合による効果	11
1.6	本研究の目的	12
1.7	本論文の概要	14
[第 2 章] 実験方法と解析手法		31~37
2.1	実験方法	
2.2	解析手法	
[第 3 章] G-SPSC のメカニズム解明と各種実験結果		38~67
3.1	G-SPSC による ZnO/Cu 基板の作製	38
3.1.1	序論	
3.1.2	実験結果	
3.2	接触・接続の組み合わせの比較	43
3.2.1	序論	
3.2.2	実験結果	
3.3	G-SPSC における光照射の効果	48
3.3.1	序論	
3.3.2	実験結果	
3.4	ガルバニック接触による溶液の pH 変化	52
3.4.1	序論	
3.4.2	実験結果	

3.5	ZnO/Cu 基板の発光特性調査	54
3.5.1	序論	
3.5.2	実験結果	
3.6	ZnO 形成メカニズム	58
3.6.1	SPSC における ZnO 形成メカニズム	
3.6.2	G-SPSC における ZnO ナノロッド成長メカニズム	
3.6.3	光照射による成長方向の制御	
[第 4 章] G-SPSC を利用した ZnO/CuO ヘテロ構造の作製 68~136		
4.1	CuO mesh の作製	68
4.1.1	序論	
4.1.2	実験結果	
4.2	ZnO/CuO mesh 作製における最適な条件の模索	76
4.2.1	序論	
4.2.2	実験結果	
4.3	最適な条件下での ZnO/CuO mesh の作製と構造解析	93
4.3.1	序論	
4.3.2	実験結果	
4.4	ZnO/CuO mesh の光機能特性調査	102
4.4.1	序論	
4.4.2	PL 測定	
4.4.3	3D PL 測定	
4.4.4	CL 測定	
4.4.5	温度変化に伴う CL 変化とその考察	
4.4.6	吸光度測定	
4.5	第一原理計算と実測値の比較による接合界面の考察	115
4.5.1	序論	
4.5.2	計算結果と実測値の比較による ZnO/CuO 接合界面の考察	

4.6 ZnO/CuO mesh のデバイス応用 125

4.6.1 序論

4.6.2 光電極利用に向けた電気化学測定

4.6.3 IPCE 測定

4.6.4 CuO mesh の撥水特性調査

4.7 ZnO/CuO mesh の各種考察 132

4.7.1 ZnO/CuO の成長メカニズム

4.7.2 ヘテロ接合に伴うバンド構造の変化

[第 5 章] 総括 137~143

結論

謝辞

業績リスト

1.1 緒言

1.1.1 近年の社会情勢における酸化物半導体開発の重要性

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 CO₂ 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)*1 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と推測される。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($1.0 \times 10^{-9} \text{m}$)で材料を制御できる手法で作製される^[1-10]。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。

*1 持続可能な開発目標(SDGs : Sustainable Development Goals))

持続可能な開発目標(SDGs : Sustainable Development Goals)とは 2001 年に策定されたミレニアム開発目標(MDGs)の後継として、2015 年 9 月の国連サミットで加盟国の全会一致で採択された「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」に記載された、2030 年までに持続可能でより良い世界を目指す国際目標である^[11]。17 のゴールと 169 のターゲットから構成され、途上国や先進国問わず世界全体で取り組むべき普遍的な目標として取り組まれている。材料科学の研究において特に重要となるゴールは 7(エネルギー)、12(持続可能な消費と生産)、13(気候変動)である (Fig.1.1.1)。クリーンエネルギー利用に向けた材料の改良・開発はもちろん、その製造過程での環境負荷も視野に入

れたグリーンマテリアルの観点が必須となる

1.1.2 エコマテリアル（グリーンマテリアル）

エコマテリアルとは **Environmental Conscious Material** から生まれた造語であり、その定義は材料の性能(優れた特性・機能)、環境への配慮(製造・使用・廃棄・リサイクル時の環境負荷を配慮)、人への優しさ（アメニティ性）を兼ね備えた材料である^[12]。材料そのものの環境負荷ではなく、製造から廃棄に至るまでのライフサイクル全体での負荷とその材料が持つ機能や特性との兼ね合い(環境効率)を考慮し、最も効率が良くなるように材料設計することが重要である。

1.1.3 酸化物材料の半導体的特性

セラミックスなど、古来より人類は生活の中で酸化物材料を利用してきた。電気伝導性を持たない絶縁材料としてのイメージが一般的に強いが、一部金属酸化物は半導体としての特性を持つため、Si 等の真性半導体材料の不足が問題となっている今、注目が集まっている材料である。また、酸化物半導体は化学的に安定かつ金属種によって様々な特性を持つため、真性半導体の代替品ではなく新規の半導体材料開発につながる可能性を秘めている。

1.1.4 ナノテクノロジー^[13]

ナノテクノロジーとは、ナノメートル(10^{-9}m)ほどの極めて小さなスケールで原子や分子を直接操作することにより、ナノ物質や材料を作製する技術である。この技術によって得られたナノ物質やデバイスは、材料の形や種類、製造方法の組み合わせによって様々な特性を示す。その特性や仕組みを理解することは Fig.1.1.2 に示すように、情報、化学、エネルギー、環境、バイオ技術と多岐に渡る分野への応用につながる。ゆえに今後の日本産業の発展において、ナノテクノロジーの研究は重要である。

1.1.5 ナノ材料の概念^[14]

ナノスケールの超微細な物質は、熱・光などの外部刺激に対する反応が、通常のバル

ク性を示す物質には見られない新しい特性を有する。このような物質をナノマテリアル(ナノ材料と呼ぶ。また、ナノ材料は大きさや形状によって、Fig.1.1.3 に示す 4 つの構造に分けられる。

1.1.6 光触媒・光化学への応用(本多-藤島効果)

本多-藤島効果とは Fig.1.1.4 に示すとおり、水中に光電極(酸化チタン)と対極(白金)を設置し、光電極に光を照射すると水が分解され、光電極側から酸素、対極側から水素が発生する現象である。この現象は 1972 年に *Nature* 誌で発表され、現在の酸化チタンの光触媒利用の礎を築いた。酸化チタンに光(紫外光)が照射されたとき材料内部で電子と正孔が生成され、この電子と正孔が水中で引き起こす酸化還元反応により水が分解される。近年、光電極や触媒をナノ材料にすることで効率を向上させるなど、本多藤島効果とナノテクノロジーを掛け合わせた研究が行われている。特に、半導体の $p-n$ 接合体(ヘテロも含む)を形成させることで、必要な印加電圧を減らす・無くす、可視光域での反応を可能とする光電極・光触媒の作製を目的とする研究が盛んである。

1.2 ナノテクノロジーの酸化亜鉛への応用

1.2.1 代表的な金属酸化物

前述の通り環境問題や半導体材料の不足の解決に向けて、エコマテリアルである金属酸化物材料は、様々な分野への応用が期待される。とりわけ、 ZnO や WO_3 、 TiO_2 、 Cu_2O 、 CuO 等は半導体としての特性を持ち、ガスセンサや発光デバイス、光触媒への応用に向けた研究が盛んに行われている。半導体としての特有の性質に加え、これらの酸化物半導体は大気中で安全・安定な物質であり、酸素が不純物にならないなど多くの利点を持つ材料である。多種多様な金属酸化物材料が存在する中で、本研究では特に ZnO と CuO に注目し、実験・解析を行った。尚それ以外の金属酸化物とその応用例については Table.1.2.1 に簡潔にまとめて記載する。

1.2.2 酸化亜鉛の特性^[15]

酸化亜鉛の特性並びに利用例を Table.1.2.2 と Fig.1.2.1 に示す。酸化亜鉛は電池・医薬品・樹脂・触媒・LED 等、日常的に広い分野で利用されている無機材料である。また、酸化亜鉛はバンドギャップ 3.3eV の n 型化合物半導体としての特性を持つ。特に酸化亜鉛のナノロッド^{*2}を Si や CuO などの基板上に形成し p-n 接合させ、新たな光・電子デバイスに作製しようとする研究が進められている。

^{*2} ZnO は六方ウルツ型構造であり、[0001]、[10 $\bar{1}$ 0]、[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]方向に成長するため六角形のロッド状のナノ結晶が形成される。

1.2.3 材料のナノ化に伴う特性変化について

半導体に限らず金属材料や有機材料においても、材料の構造や設計をナノ化することでバルク材料では観察されなかった特性の顕現や新たな応用手法の開発などにつながることもある。例えば銀などの導電性材料はナノ粒子化しペースト状にする事で、インクジェットによる細かい配線描画技術に用いられる他、ナノ粒子化に伴うプラズモン吸収により、バルク材料の時と違う色を示すこともできる(銀色→黄色)^[16]。また、半導体や触媒として利用する際は、基板表面のナノ構造化や材料そのものをナノ粒子化することで比表面積を増大し、光吸収効率や触媒性能の向上等が期待される。

1.2.4 ナノ材料の作製方法^[13]

現在、酸化亜鉛をはじめとする様々な材料でナノ構造体を作製しようとする研究が盛んに行われている。その中でも一般的に用いられる方法を以下に示す。

(1) 水熱合成法(ハイドロサーマル法)、ソルボサーマル法

水熱合成法とは、水・温度および圧力が関与する化合物の合成、または結晶成長法である。この手法は天然結晶の成長条件に最も近く、単結晶の合成に適している。オートクレーブと呼ばれる密閉容器中に出発物質と水を入れ、容器を密閉したまま加熱することで、生成物を得る。

この反応はイオンの溶解－析出機構により進行する。高温高压下の水は、室温の水とは異なる性質を持つ。例えば飽和蒸気圧下において水の密度、粘性、表面張力、誘電率は、温度が上昇すると連続的に減少する。また、水のイオン積は温度の上昇に伴い増加し、約 270 °Cで極大値をとる。このように高温高压下の水は、有機物を溶解する性質を帯びると同時に、イオン反応の好適な反応場を形成し、イオンや分子が拡散しやすく高い反応速度が得られる優れた溶媒となるため、ナノ構造体の作製に応用できるのである。ソルボサーマル法は溶媒に水以外の物質(有機溶媒など)を用いたときの名称である。

(2) 化学気相成長法、化学蒸着法 (CVD : Chemical Vapor Deposition)

化学気相成長法(以降 CVD)とは、基板を反応器(チャンバ)に入れ、目的の薄膜に応じた成分を含む原料をガス状態で供給し、化学触媒反応を利用して膜を堆積させる方法である。この触媒反応に必要なエネルギーの種類に応じて、熱 CVD や光 CVD、プラズマ CVD などに分類され、その中でも熱エネルギーを利用する熱 CVD がもっとも基本的で一般的な方法である。CVD は成膜以外にも人工ダイヤモンドの合成やカーボンナノチューブの合成等にも用いられている。

(3) ゾル-ゲル法

ゾル-ゲル法とは目的物質の金属アルコキシドの有機溶液を出発原料として、溶液中の化合物の加水分解・重合、それに続く熱処理によって水酸化物の微粒子を含んだゾル状態を経て、その固化体であるゲルを得る方法である。この方法は主にガラスやアモルファス材料を作製するのに利用されており、金属・金属酸化物の表面に薄膜を形成し耐腐食性の向上などに役立っている。

(4) パルスレーザーアブレーション (PLD : Pulsed Laser Deposition)

パルスレーザーアブレーション(以降 PLD)とは、ターゲット(薄膜用の材料)に光吸収係数の大きな波長のレーザーを打ち付けて蒸発させた後、基板に蒸発した物質を堆積させて厚さ数 nm~ μm の薄膜を作成する方法である。この方法は高融点物質の成膜が容易であり、不純物が少ないという利点がある。しかし、大面積化をしようとするとター

ゲットから発生する微粒子の除去などが必要となるなど生産性が低い。

(5) 熱酸化法

熱酸化法は金属板、箔、膜等を空気雰囲気中で加熱することでナノワイヤなどのナノ構造体を作製する方法である。ナノ構造体を作製する際、特別な装置や触媒等を必要としないため生産性の高い方法であるが、常温で作製することはできず、作製できる金属の種類も限られている方法でもある。

尚、ZnO のナノ構造体を別基板上に作製する方法としてはスパッタや PLD 法などで基板に ZnO の薄膜(ZnO シード層)を形成した後、水熱合成で ZnO のナノ構造体をシード層から成長させる方法が一般的に用いられている。

1.3 水中結晶光合成法(SPSC 法)^[17-21]

1.3.1 水中結晶光合成法(SPSC 法)とは

水中結晶光合成法(Submerged Photo-Synthesis of Crystallites 以降 SPSC 法)は、水と光のみを用いる結晶合成法である。Table.1.3.1 に SPSC 法と他の方法との比較を記す。また反応機構の概要を Fig.1.3.1 に示す。

1.2.3 に記した既存の方法には、不純物の影響を受けやすい、複雑な手順を踏む、高温高圧または真空環境下での反応が必要であるといった課題が存在する。ゆえにこれらの問題を解消する新たなナノ材料作製法の開発が期待されている。

SPSC 法は常温大気圧下の水中で試料に光を照射することで結晶を合成する方法であり、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新たなナノ材料作製法である。尚、SPSC 法の具体的な手順は第 2 章に記載する。

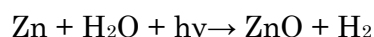
SPSC 法によるナノ結晶合成では試料表面に種結晶となる微細な凹凸(ナノバンプス)を形成する必要がある、本実験ではその方法のひとつとして液中プラズマ放電を用いた。

1.3.2 液中プラズマ放電^[17]

プラズマとは、物質の状態の固体、液体、気体この三態の他の第 4 状態と呼ばれるもので、荷電粒子を含む気体のことを示す。プラズマは電離した気体であるため導電性を示す。液中プラズマ放電とは液体中に高密度のエネルギーを与えることでプラズマを発生させる方法であり、主にナノ粒子の生成に利用される。SPSC の前処理としておこなう液中プラズマ放電では、作製したいナノ酸化物の金属と Pt を電極として $\text{K}_2\text{CO}_3\text{aq}$ 中に浸漬し、電流を流すことでプラズマを発生させることでナノ粒子(ナノバンプス)を金属上に形成している(Fig.1.3.2)。

1.3.3 SPSC 法による ZnO ナノ構造体の作製^[18,21]

先行研究として SPSC 法を用いた ZnO ナノ結晶作製が行われており、Fig.1.3.3 に示すような ZnO ナノロッドの形成を確認している。液中プラズマ放電により Zn 試料に酸化亜鉛のナノスケールの凹凸(ナノバンプス)を形成した後、超純水中で UV 照射 ($\lambda=365\text{nm}$)したところ先端の尖った ZnO ナノロッドが形成された。また、UV 照射時間を増加させていくにつれて結晶のサイズも増大し、一定の時間(約 72h)を越えると先端が平らになり、更に UV 照射を続けるとナノ結晶が光腐食することが確認されている。尚、ZnO ナノ結晶合成は以下の光化学反応によって進行すると考えられる。



また、ガスクロマトグラフィーにより反応過程で発生する気体は水素であることが確認されている。

1.4 ガルバニック水中結晶光合成法(G-SPSC 法)^[22-24]

1.4.1 ガルバニック水中結晶光合成法(G-SPSC)とは

先行研究により SPSC を用いた ZnO や CuO、鉄酸化物のナノ結晶の作製についてそれらのメカニズム解明や化学・物理的解明がなされた。しかし、二種の酸化物を組み合わせた複合材料の作製はまだ確認されていない。また、それらのハイブリッド材料を SPSC により作製する第 1 歩として二つの材料(例えば Zn と Cu)を同じ容器(水中)に入れ光照射を行ったが、片方の試料を基板とし、一方のナノ酸化物が形成された 3 次元複合材料の作製はできなかった。そこで本研究では、他の試料基板、特に Cu 基板上に ZnO ナノロッドを形成する新たなナノデバイス作製方法としてガルバニック水中結晶光合成法(G-SPSC 法)を提案する。

G-SPSC 法とは Fig.1.4.1 のように 2 種類の金属試料を直接接触させることで生ずる異種金属接触腐食効果(ガルバニック効果)を SPSC に付与することで、貴金属基板上に非金属のナノ酸化物を形成する方法である。また、G-SPSC は直接接触させた試料に水中で光照射を行うだけでナノ酸化物/金属基板を作製でき、これまでの SPSC と同様簡潔かつ環境負荷の少ないプロセスである。さらに金属基板に限らず、前処理や光照射の条件を調整することで Si や CuO などの p 型の酸化物半導体基板上にナノ酸化物(主に ZnO ナノロッド)を形成することも可能である。

1.4.2 異種金属接触腐食(ガルバニック腐食)

異種金属接触腐食(ガルバニック腐食)とは、Fig.1.4.2 のように電解質溶液中で二つの異なる種類の金属を接触させたときに生じる腐食現象である。標準電極電位が卑な金属がアノード、貴な金属がカソードとなる電池反応により卑な金属の腐食が促進されていく。G-SPSC はこの反応を利用しており、Zn と Cu を水中で直接接触させることにより、Zn の溶け出しを促進している。

1.4.3 G-SPSC 法を用いた ZnO/Cu ナノデバイスの作製と解析

本研究の G-SPSC 法による酸化物/金属ナノデバイスの作製の第一段階として、数ある金属種の中でも、ボルタ電池で有名かつ酸化物が半導体としての性質を示す Zn と Cu の組み合わせで研究を行った。本手法の特色・独創的な点は煩雑なプロセスを経ることなく、水と光のみで誰でも圧倒的に簡便に金属ナノ酸化物を他基板上に作製できる、Zn と Cu の接触により生ずる異種金属接触腐食を応用することで、外部からの電気エネルギー供給無しに、Zn の自発的な溶解を促進し、Cu 基板上に ZnO ナノロッドを作製できるといった事が挙げられる。

1.4.4 他基板への応用

G-SPSC は異なる二つの金属を接触させた際に生じる異種金属接触腐食を応用している。これは標準電極電位の差が大きくなるほど腐食の進行も促進されるといわれている。本論文で詳細は記載しないが同研究グループにて Cu 以外の金属でも Zn よりも貴な金属(Ag,Pt,Ni,Sn など)ならば、それらの金属上に ZnO のナノロッドを形成することに成功しており、照射条件や前処理金属以外でも ITO 膜や Si 基板上に形成することも確認されている。

1.5 ZnO/CuO ヘテロ接合型ナノフォレスト構造の作製

1.5.1 p-n 接合体作製の意義^[25-30]

p 型と n 型半導体の接合は半導体の光・電子デバイスの応用において必要不可欠である。現在利用されている太陽電池も p 型と n 型の Si を接合することで、接合界面でのエネルギーバンドに勾配と光照射による電子(正孔)の流れが生じるため、電流を生み出すことが可能となる。また、酸化物半導体など、材料によってバンドギャップが大きく異なるものはヘテロ接合に分類され、界面でのエネルギーバンドの大きな湾曲が生じる。この湾曲により、応答する光の波長域の増加や両材料の特性を兼ね備えた高機能ハイブリッド材料の新開発につながる。そのため、高効率、安価かつ低環境負

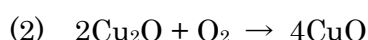
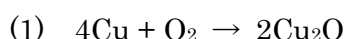
荷で半導体の接合体を作製することは、現代社会にて浮彫になっているエネルギーや資源の枯渇といった問題に対する一つの打開策となる可能性を秘めている。

1.5.2 p-n ヘテロ接合体の特性^[31]

ヘテロ接合型という言葉は遺伝学でも用いられることもあるが、本研究では異なる半導体同士の接合を意味する言葉として扱う。同一半導体の接合と違い、禁制帯幅の異なる半導体同士の接合となるため、キャリアの注入効率の飛躍的な増大や屈折率の違いを応用した光の閉じ込め(光吸収効率の向上)などが見込まれる。また、多種多様な半導体の数だけ無数の組み合わせが考えられる。ただし、異なる物質同士を接合するため、格子整合性など接合する半導体の相性をよく考えて材料設計をすることが重要である。また 2 種類以上の半導体を組み合わせたダブルヘテロ接合型の半導体材料も存在しており、材料の組み合わせの最適化に伴う半導体材料の新たな特性獲得や性能向上は、材料科学に限らず様々な分野の発展につながる可能性が示唆される。

1.5.3 G-SPSC による ZnO/CuO ヘテロ接合型構造体の作製^[32-35]

Cu を低温域(300~500℃)でアニールすると Fig.1.5.1 に示すようなナノワイヤ状の酸化銅(CuO)が形成されることが知られている^[32-34]。このナノワイヤは以下の反応式(1・2)に沿って Cu イオンの粒界拡散が優先された時に形成される：



(1)の反応で Cu 基板上に CuO 成長の魁となる Cu₂O 層が形成される。その後(2)の式を伴って CuO が形成される。ここで、CuO が基板全域に広がらず、ナノワイヤ状に形成される要因は Cu₂O 内に存在する粒界や欠損により、Cu²⁺の拡散が妨げられ、急速かつ短回路的な Cu²⁺の拡散が起こるためである(Fig.1.5.2)。ナノワイヤの形成にはアニール温度も関わっており、高温でアニールすると Cu²⁺も十分に拡散されてしまうため、ナノワイヤが形成されず Cu 基板表面全体に CuO 層が形成されてしまう。このようにして作製した CuO ナノワイヤは p 型半導体としての性質を持つため、ZnO や SnO など n 型半導体としての特性を持つ金属酸化物を形成することで p-n ヘテロ接

合した新たなデバイスとして活用できるのではないかと考えられている。そこで本研究では G-SPSC を応用し CuO ナノワイヤに多量の ZnO を形成させた ZnO/CuO ヘテロ接合材料の作製を試みた。

1.5.4 ZnO と CuO の接合による効果

ZnO は約 3.3eV の広いバンドギャップを持つ n 型の酸化物半導体であり、紫外波長のレーザーや欠陥準位を利用した発光素子(緑色)への応用等が期待される。また、広い励起子エネルギーを活かした光電極・触媒への応用も考えられるが、そのバンドギャップの広さ故に紫外線しか電子の励起を起こせないため、太陽光などの可視光照射下での光触媒としての利用には ZnO 単体ではあまり適していないと思われる。一方 CuO は 1.2-1.4eV のバンドギャップを持つ p 型の酸化物半導体であり、効率が良く広い光吸収域を持つため、太陽光水蒸発に向けた材料等に用いられるが、吸収した光のほとんどを熱に変換してしまうため、応用の幅があまり広がらない。そこで、ZnO と CuO をヘテロ接合させることにより、両材料の長所を兼ね備え、短所を補い合う複合材料の開発を本研究では試みている。具体的に ZnO と CuO が接合した際に得られる効果としては以下の三点が挙げられる：

- 1、ヘテロ接合界面におけるバンドエネルギーの湾曲による、紫外光・可視光照射時の光応答性を獲得(発光・光水分解用電極への応用)。
- 2、接合により新たに生じるエネルギー準位により、ZnO 単体では観察されなかった ZnO/CuO ヘテロ接合特有の発光を示すようになる。
- 3、基板 CuO の広い波長域での可視光吸収と ZnO の紫外線吸収が組み合わせあった広い波長域での光吸収効果が得られる。光吸収性能の増大は電気化学測定^{*2}時の光電流増大といった、光機能特性の向上につながる可能性が高い。

※2 電気化学測定(LSV 測定について)

LSV 測定とは Linear Sweep Voltammetry を意味しており、電位を一定の方向に向かって掃引しながら電流の測定を行う方法である。また掃引する速度を変えること

で、精密に測定することもできる。本研究では LSV 測定において光照射した際の電流と光照射しなかった際の電流を比較することで、作製した試料の光電極としての性能評価を行った。

1.6 本研究の目的

前述の通り、ナノ構造体を有する金属酸化物、とりわけ酸化亜鉛のナノ構造体は、その化合物半導体としての特性から様々な分野での応用が期待されている。特に、他の物質(Si や Cu、CuO など)の基板上に作製することで新たな電子・光デバイスを作製しようとする研究が進められている。これまで ZnO ナノ構造体材料の作製には水熱合成法や PLD 法をはじめとする様々な方法が用いられてきたが、既存の方法には問題点がある。本研究ではこれらの方法とは別の新たな方法として、ガルバニック SPSC 法(G-SPSC 法)を提案する。まず先行研究より、SPSC 法とは水中で試料に光を照射するだけでナノ結晶を合成でき、その反応は常温大気圧下で進行し、高品質なナノ結晶を低コスト・低環境負荷で作製する方法である。SPSC を元に新たに発案した G-SPSC 法とは、二つの異なる金属を直接接触させることで起こる異種金属接触腐食を SPSC に応用して貴金属上に卑金属のナノ酸化物を作製する新たなナノ複合材料作製方法である。特に Zn と Cu 試料で G-SPSC 法を用いたところ、Cu 基板上に ZnO ナノ構造体を作製に成功した。そこで本研究では G-SPSC における ZnO ナノロッドの形成メカニズムを解明し、更に G-SPSC を応用して作製した機能表面の性能評価することを目的とする。

本研究の目的

現代社会で人類が直面している課題の解決に向け、材料科学の観点から低環境負荷で持続可能なグリーンマテリアルかつ半導体としての様々な性質を持つ金属酸化物材料の新開発並びに効率的な創製手法の発案が必要である。とりわけ酸化物半導体の性能向上に向けた、材料のナノオーダーでの制御が重要視される。その一環として、単体での使用以外に二つの異なる材料を接合した、p-n ヘテロナノ接合材料の開発が求

められている。しかし既存の方法（水熱合成法、PLD、CVD など）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材料の新たな作製方法の開発が必要である。そこで本研究では新たなナノ材料作製手法の確立と作製した材料の実用化に向けた特性評価を 2 つのヘテロナノ接合体材料を作製することで調査した。

1 ZnO/Cu の作製について^[18-24]

本研究では、水と光(可視光から紫外光)のみを用いた、水中結晶光合成法(SPSC)という独自の手法^[7-8]にガルバニック腐食を応用した G-SPSC 法を用いて ZnO ナノロッド/Cu 基板を作製した。さらに、実験条件や作製時の化学的・物理的变化を同時に観察することで、本手法のメカニズム解明と作製した ZnO/Cu 基板が持つ様々な特性を解析した。

2 ZnO/CuO の作製について^[22-24,35]

光触媒や光電極など光機能材料への応用を考えた時、p-n ヘテロ接合型半導体材料を作製することの重要性については前述のとおりである。しかし、酸化物半導体の接合によって変化する光特性(発光、吸光など)を調査した研究はあまり行われておらず、簡潔なプロセスで作製する手法もまだ存在していない。そこで本研究では、G-SPSC を応用し CuO (p 型半導体、バンドギャップ 1.2-1.4eV) と ZnO (n 型半導体、バンドギャップ 3.3eV) を複合した、高効率な光・電子変換機能性を示す 3 次元ヘテロナノ構造体を圧倒的簡便に作製し、それらの構造解析を行った。

また、接合による光特性の変化をフォトルミネッセンス測定、カソードルミネッセンス測定、吸光度測定と 3 つの手法を介して調査した。とりわけ、吸光度測定に関しては第一原理計算を用いた ZnO と CuO のヘテロ接合時のシミュレーションを行い、その結果と比較することで、得られたデータの有効性を確かめた。さらに、太陽光利用を想定した水素製造用光電極の性能評価として、作製した ZnO/CuO ヘテロ接合体の電気化学測定 (LSV) と量子効率(IPCE : Incident photon-to-current efficiency)測定を行った。

1.7 本論文の概要

本論文は5章で構成されており、各章の概要は以下に記すとおりである。

- 第1章：背景となるナノ構造体やSPSCの基本事項及び本研究の目的
- 第2章：G-SPSCを用いた試料の作成方法及び解析方法
- 第3章：各実験における実験の詳細と結果
- 第4章：G-SPSCにおけるZnOナノロッド形成メカニズムの解明及び作製した試料のp-n接合により生じるバンド構造の変化に関する考察
- 第5章：本論文の総括

参考

- [1] S. Zhu, Z. Yu, L. Zhang, S. Watanabe, “Solution Plasma-Synthesized Black TiO₂ Nanoparticles for Solar–Thermal Water Evaporation.” *ACS Applied Nano Materials*, (2021).
- [2] P. F. Ji, Y. Li, F. Q. Zhou, Y. L. Song, H. C. Huang, “Fabrication and electroluminescence of sheet-like ZnO/Si light-emitting diodes by radio frequency magnetron sputtering method.” *Materials Letters* 262, (2020) 127028.
- [3] Y. Xu *et al.*, “Multifunctional CuO Nanowire Mesh for Highly Efficient Solar Evaporation and Water Purification.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7, (2019)5476-5485.
- [4] N. Li, T. Chang, H. Gao, X. Gao, L. Ge, “Morphology-controlled WO₃-x homojunction: hydrothermal synthesis, adsorption properties, and visible-light-driven photocatalytic and chromic properties.” *Nanotechnology* 30, (2019) 415601.
- [5] J.-W. Kang *et al.*, “Radial multi-quantum well ZnO nanorod arrays for nanoscale ultraviolet light-emitting diodes.” *Nanoscale* 10, (2018) 14812-14818.
- [6] A. K. Nayak, Y. Sohn, D. Pradhan, “Facile Green Synthesis of WO₃·H₂O Nanoplates and WO₃ Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance.” *Crystal Growth & Design* 17, (2017) 4949-4957.
- [7] J. Y. Zheng *et al.*, “Facile Fabrication of WO₃ Nanoplates Thin Films with Dominant Crystal Facet of (002) for Water Splitting.” *Crystal Growth & Design* 14, (2014) 6057-6066.
- [8] M.-H. Jung, H. Lee, “Selective patterning of ZnO nanorods on silicon substrates using nanoimprint lithography”. *Nanoscale Research Letters* 6, (2011) 159.
- [9] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, A. Dutt,

- “Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review.” *Nanomaterials* (Basel, Switzerland) 10, (2020) .
- [10] K. Watanabe *et al.*, “Arbitrary cross-section SEM-cathodoluminescence imaging of growth sectors and local carrier concentrations within micro-sampled semiconductor nanorods.” *Nature Communications* 7, (2016) 10609
- [11] “持続可能な開発のための 2030 アジェンダ(PDF)”
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/000270935.pdf>
- [12] “エコマテリアル概念の新しい側面について” 梅澤 修 *journal of Life Cycle Assessment, Japan*
- [13] “ナノテクノロジー・ハンドブック” 日経 BP 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー知識研究会 p10~
- [14] “トコトンやさしいナノテクノロジーの本” 大泊 巖 B&T ブックス日刊工業新聞社 今日からモノ知りシリーズ p5~
- [15] “水熱法によるセラミックス粉末の合成” 高知大学 理学部附属水熱化学実験所教授 柳澤 和道 ニチアス技術時報 2008 年 2 号 NO.353
- [16] “ナノ粒子の創製と応用” 米澤 徹 小特集/金属ナノ粒子の作製方法とその機能 2008 年 59 巻 11 号 p712 <https://doi.org/10.4139/sfj.59.712>
- [17] S. Yatsu, M. Jeem, S. Watanabe, “Synthesis of stainless steel nanoballs via submerged glow-discharge plasma and its photocatalytic performance in methylene blue decomposition” AU - Julaihi, Muhammad Rafiq Mirza bin, *Journal of Experimental Nanoscience*, 10 (2015) 965-982.
- [18] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 11429.
- [19] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”, *Sci. Rep.*, 8 (2018) 177.
- [20] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 1063.
- [21] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination”, *Nano Lett.*, 17 (2017) 2088-2093.
- [22] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-

- Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 313-320
- [23] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 269-277
- [24] J. Mizuno, M. Jeem, Y. Takahashi, M. Kawamoto, K. Asakura, S. Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces” *ACS Appl. Nano Mater.* 3, (2020) 1783-1791
- [25] J. Singh, R. K. Soni, “Efficient charge separation in Ag nanoparticles functionalized ZnO nanoflakes/CuO nanoflowers hybrids for improved photocatalytic and SERS activity.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 626, (2021) 127005.
- [26] C. Qin, Y. Wang, Y. Gong, Z. Zhang, J. Cao, “CuO-ZnO hetero-junctions decorated graphitic carbon nitride hybrid nanocomposite: Hydrothermal synthesis and ethanol gas sensing application.” *Journal of Alloys and Compounds* 770, (2019) 972-980
- [27] X.-M. Song *et al.*, “ZnO/CuO photoelectrode with n-p heterogeneous structure for photoelectrocatalytic oxidation of formaldehyde.” *Applied Surface Science* 455, (2018) 181-186.
- [28] Z. Li *et al.*, “Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Vertically Aligned Hierarchical Tree-like Nanostructure.” *Langmuir* 34, (2018) 961-969.
- [29] B. Allabergenov *et al.*, “Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films.” *Opt. Mater. Express* 7, (2017) 494-502.
- [30] P. Wang, X. Zhao, B. Li, “ZnO-coated CuO nanowire arrays: fabrications, optoelectronic properties, and photovoltaic applications.” *Opt. Express* 19, (2011) 11271-11279
- [31] “へテロ接合入門” 高橋 清 応用物理 第 67 巻(1998) 7 号
<https://doi.org/10.11470/oubutsu1932.67.831>
- [32] A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X.Q. Pan, D.L. Wang, “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”, *Acs Nano*, 7 (2013) 11112-11120.
- [33] A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, “On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation”, *Journal of*

Applied Physics, 106 (2009) 034303.

- [34] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, “CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air”, Nano Letters, 2 (2002) 1333-1338.
- [35] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, Appl Mater Today 26, (2022) 101359 (in press)



Fig.1.1.1 SDGs (No.7, 12, 13)

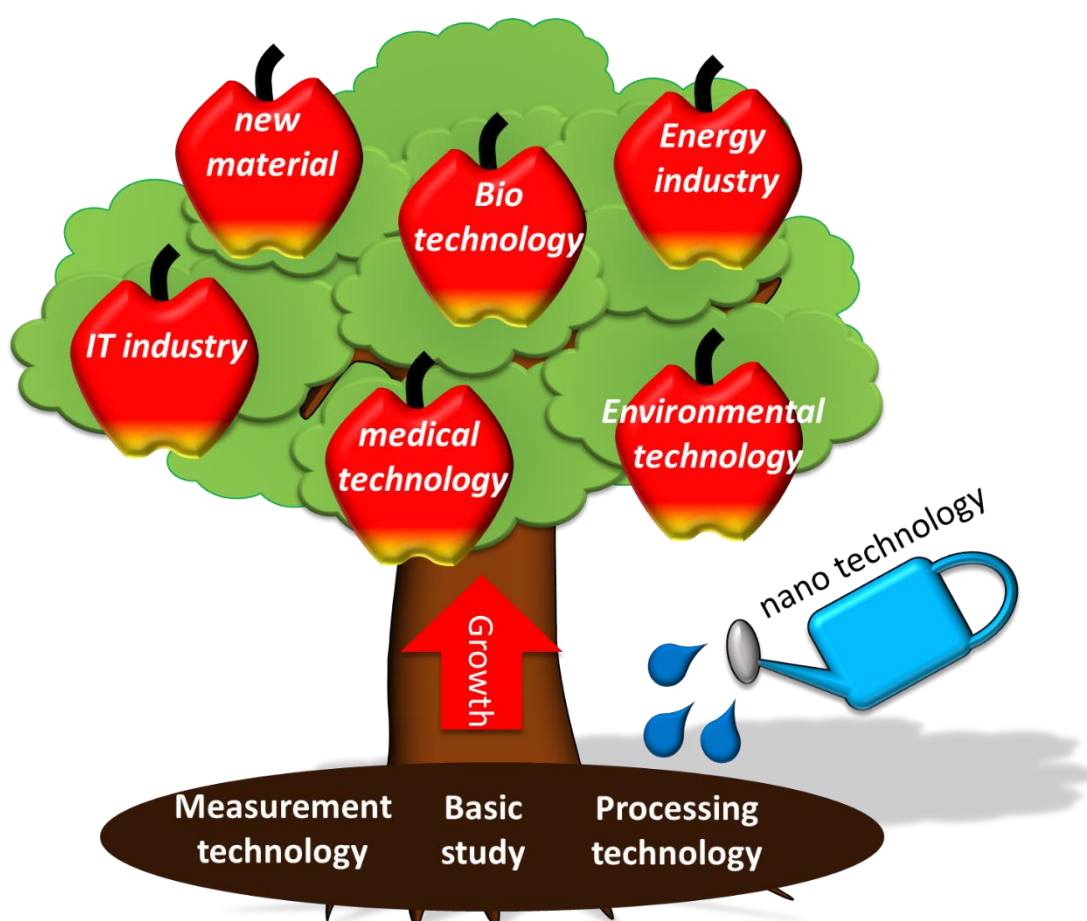


Fig.1.1.2 Tree of nanotechnology. The growth of nanotechnology leads to the development of industries in various fields.

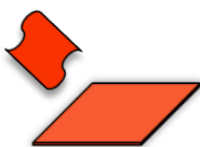
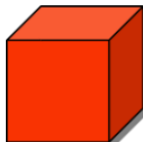
構造名	0次元構造 (球状)	1次元構造 (針状)	2次元構造 (膜状、板状)	3次元構造 (バルク状)
具体例	クラスター フラーレン 超微粒子	ナノチューブ ナノワイヤー 量子細線	ナノシート ナノ薄膜 ヘテロ接合	ナノセラミックス ナノ金属 ナノ構造フィルター
構造の概略図	 粒子状	 ワイヤー状	 平面状	 立体状
大きさ	フラーレン 直径:0.7nm	直径: 1~数十nm	厚さ: 数nmほどの薄膜	三次元的・ 立体的構造
形態	中空構造	1軸方向に成長し た針状構造	2軸方向に広がっ た薄膜形態	3軸方向にナノスケール 制御が可能

Fig.1.1.3 Structure of nano material

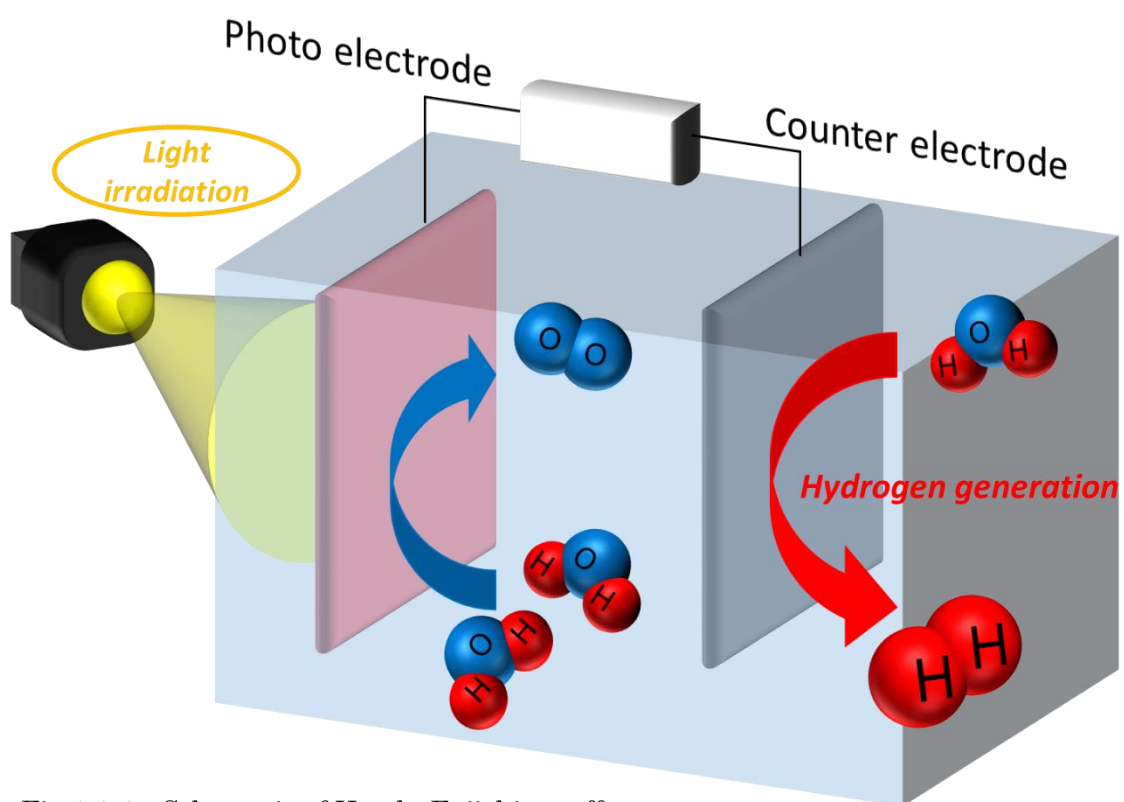


Fig.1.1.4 Schematic of Honda-Fujishima effect

Table.1.2.1 Usefulness of metal oxides

金属酸化物	用途・応用例
SnO ₂	透明導電膜、ガスセンサなど
ZnO	n 型半導体、ディスプレイ、UV カットフィルムなど
TiO ₂	光触媒として多岐に渡る性能を持つ
Cu ₂ O,	半導体としての性質を持つためトランジスタなどに応用
STO	圧電体、センサなど

Table.1.2.2 Characteristic of ZnO

化学式	ZnO
化学式量(g/mol)	81.39
融点 (°C)	1975
密度(g/cm ³)	5.5~5.7
屈折率	1.9~2.0
結晶構造	六方晶ウルツ型構造
バンドギャップ(eV)	3.2~3.4

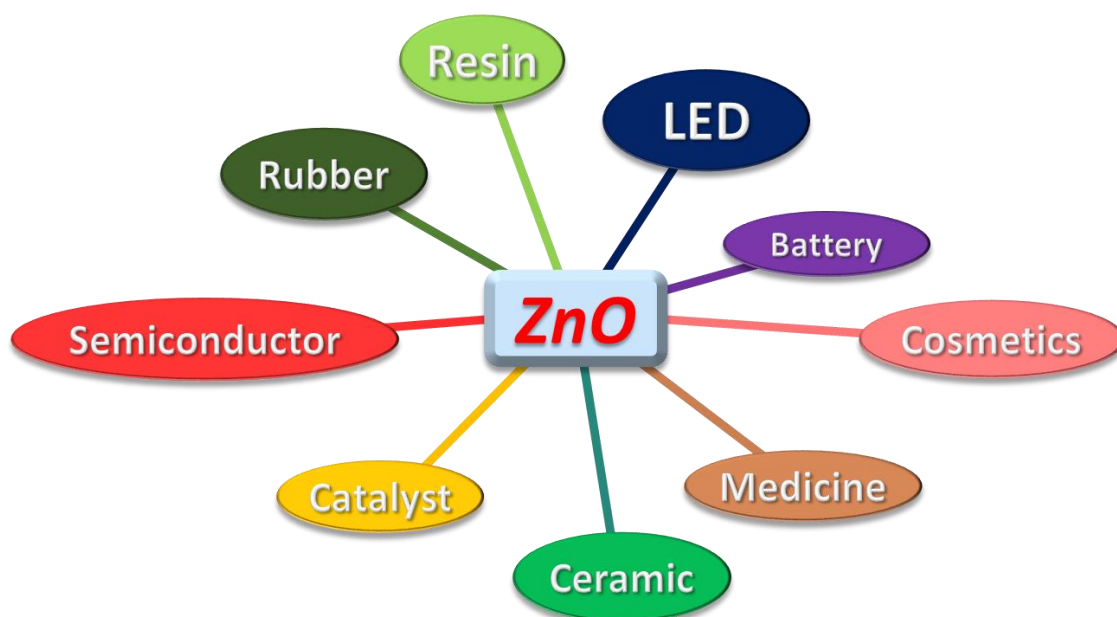


Fig.1.2.1 Usefulness of ZnO

Table.1.3.1 Comparison of SPSC and existing methods

	水熱合成法	CVD	熱酸化法	ゾルゲル法	プラズマ/ レーザー	SPSC法
環境制御	× 高温・高圧	× 真空系	× 高温	○	○	○ 常温・大気圧生成可能
pH制御	× 強酸・強アルカリ	—	—	△ 制御可だがコスト大	○	○ 中性可
品質性 (不純物の影響等)	△	○	○	△	○	○ 不純物無し
生産性 (コスト・大量生産)	○	△	○	○	×	○低コスト △大量生産
簡便性 (プロセス)	×	○	○	×	○	○
サイズ制御性	○	○	○	○	△	△
形態制御性	○	○	○	○	○	△
前処理 (初期状態)	× 金属水溶液使用	× 基板が必要	○ 研磨等の前処理必要	×	○	○ 前処理必要
汎用性	○	○	△	○	○	○ (Zn,Cu,Feなど)
低環境負荷	×	○	○	×	○	○
エネルギー生成	—	—	—	—	—	○ 水素生成可

SPSC(Submerged-Photo-Synthesis-of-Crystallites)

光・水・物質の相互作用

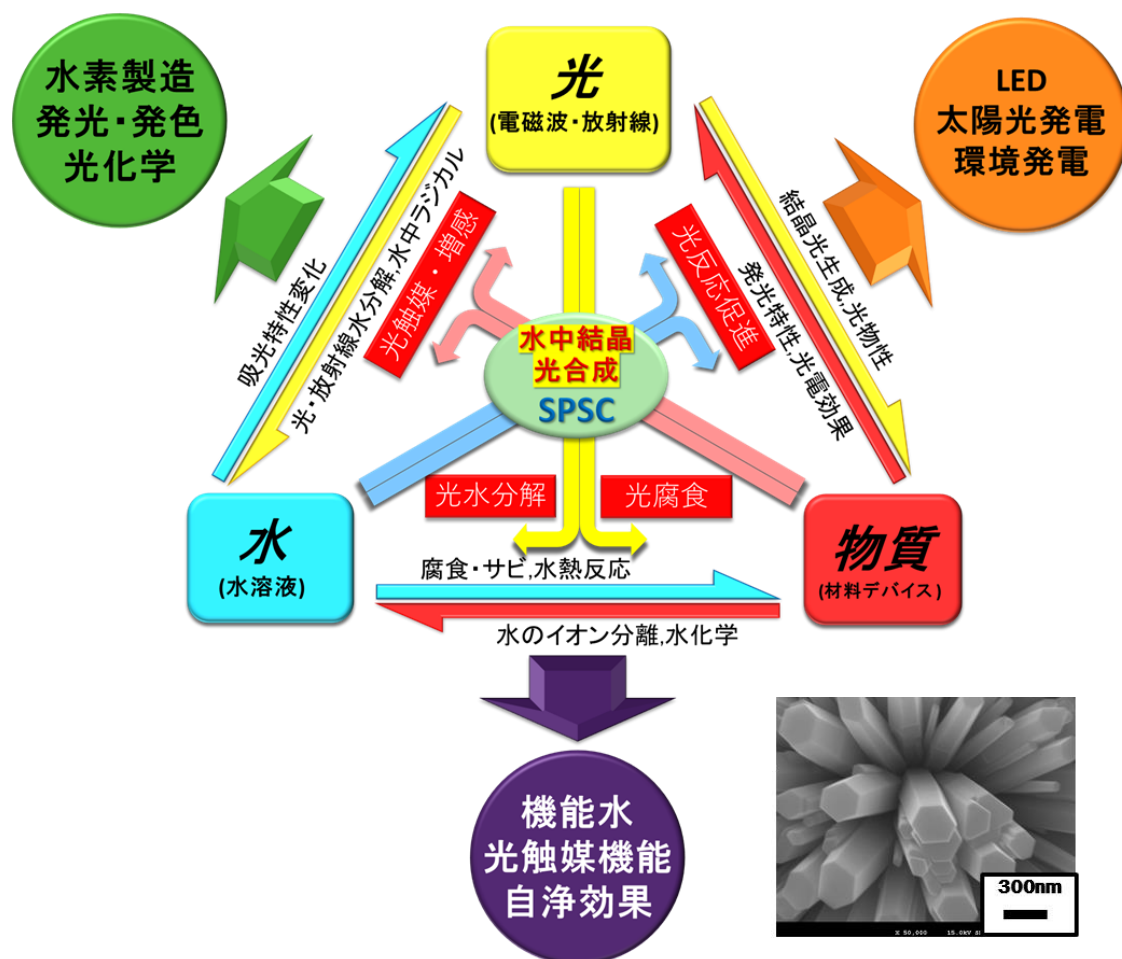


Fig.1.3.1 Reaction mechanism of SPSC^[18]

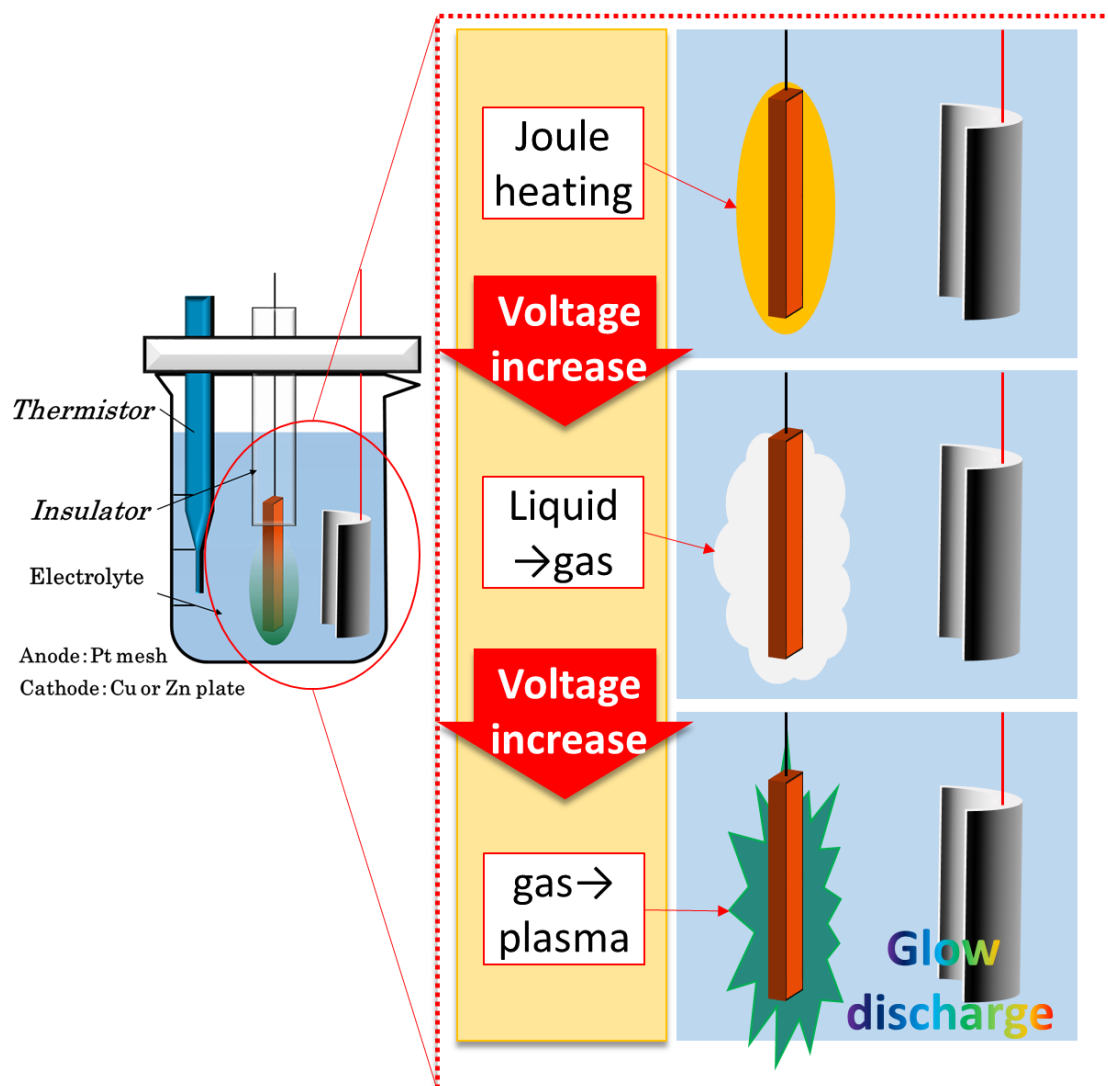


Fig.1.3.2 Mechanism of liquid plasma discharge

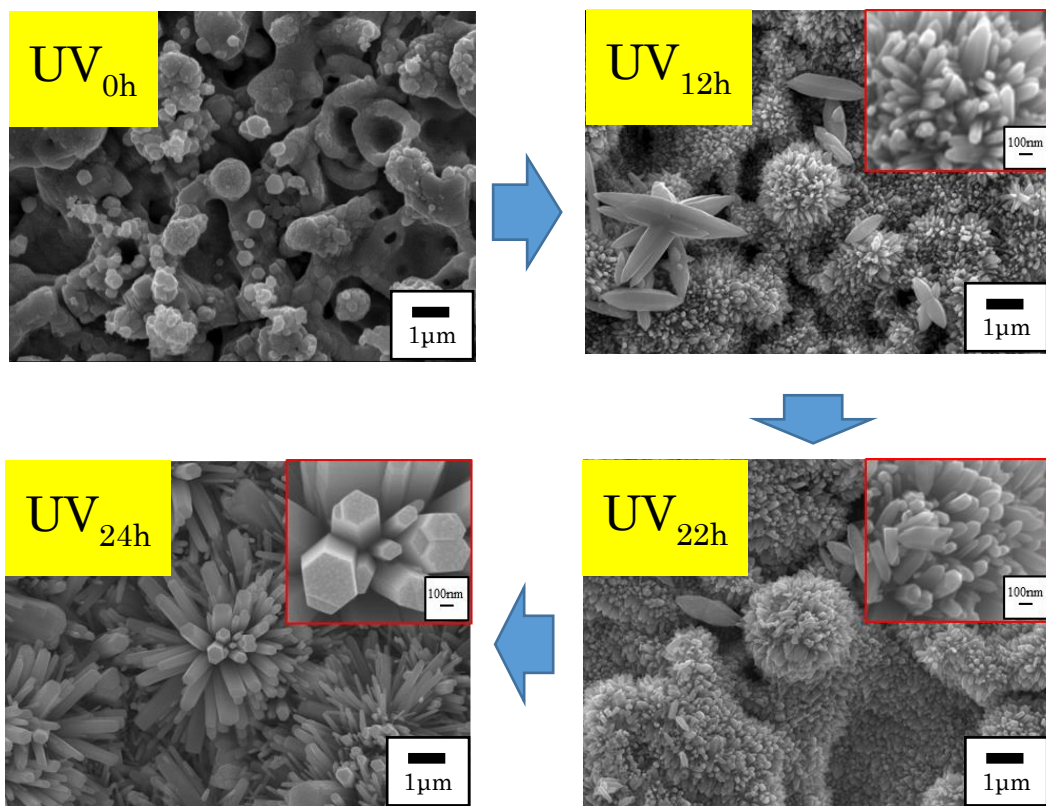


Fig.1.3.3 Process of ZnO nanorods via SPSC

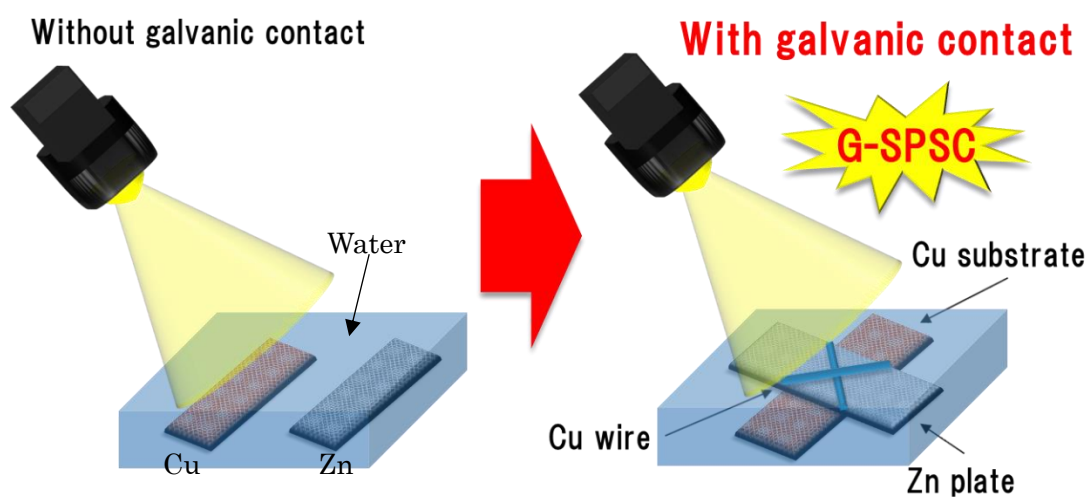


Fig.1.4.1 Schematic of G-SPSC

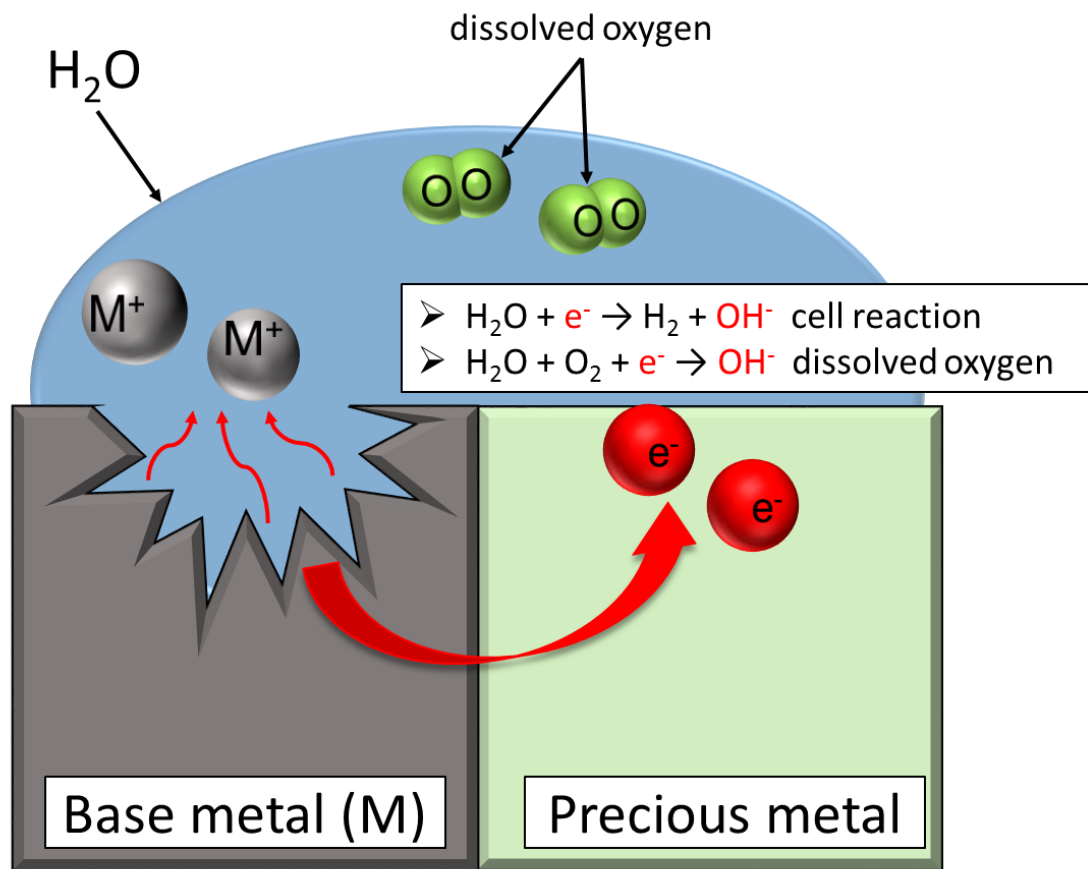


Fig.1.4.2 Mechanism of galvanic corrosion

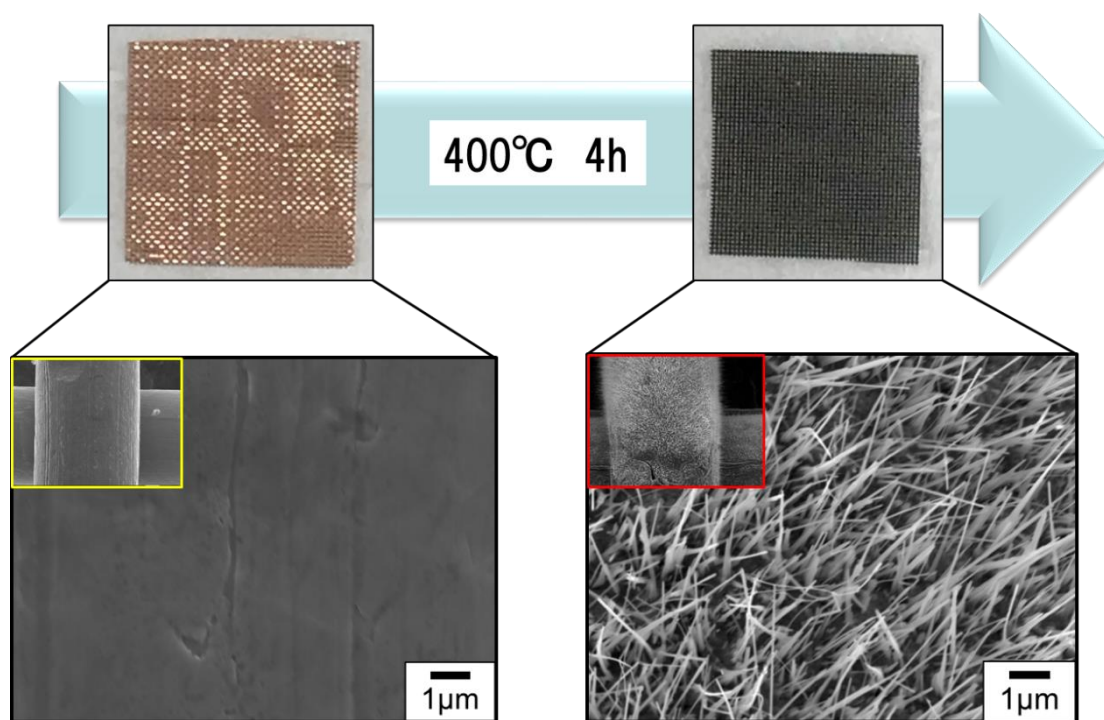


Fig.1.5.1 SEM images of CuO nanowire. (anneal condition : 400°C 4 hours)^[35]

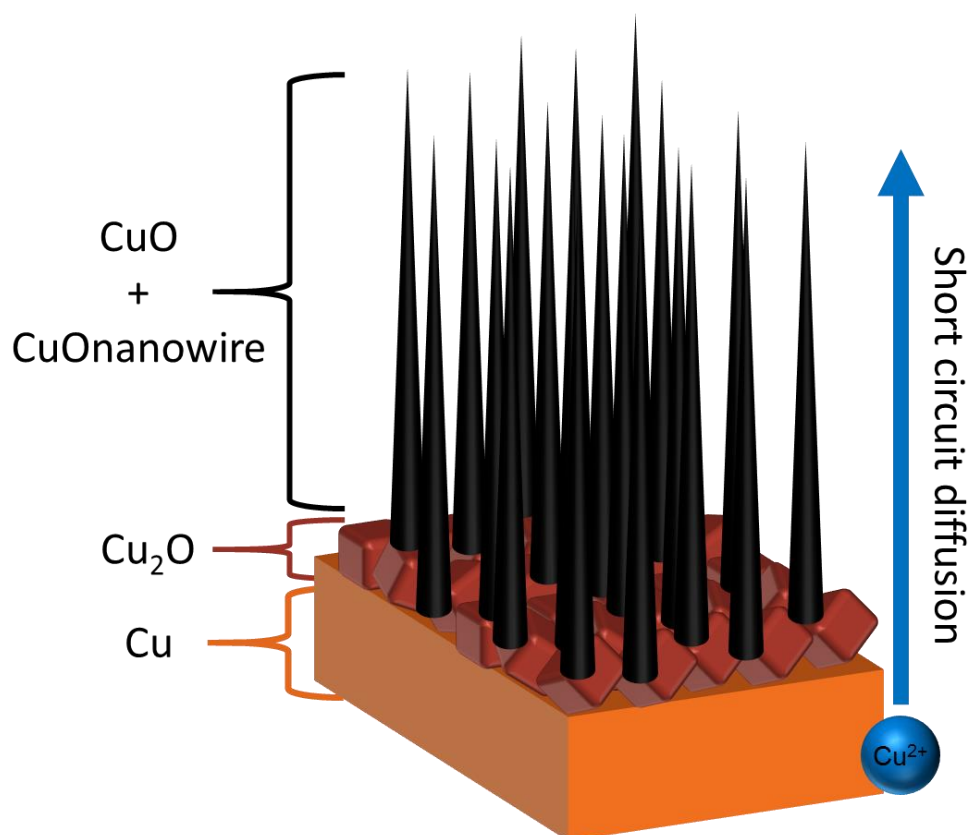


Fig.1.5.2 Schematic of CuO nanowire synthesis by annealing. ^[35]

第2章 実験方法と解析手法^[1-7]

2.1 実験方法

2.1.1 ZnO/Cu 基板作製

Fig.2.1.1 に G-SPSC の概要を示す。用いた試料の詳細は Table.2.1.1(a-b) に記載する。まず、用意した Zn、Cu 試料を蒸留水で 5 分間超音波洗浄した後 Fig.2.1.1(a) のように試料同士が直接接触した Zn-Cu 試料を作製した。その後、Fig.2.1.1(b) に示すとおり、試料を蒸留水中(Trusco, pH 6.5~7.0, resistivity 0.17 $\mu\text{S}/\text{cm}$) に浸漬し暗幕内で UV($\lambda = 365\text{nm}$, UVP, B-100AP, USA) 照射を行った。尚、先行研究との比較のため、試料表面の前処理として液中プラズマ放電^[1]を Fig.2.1.2 に示す装置を用い、Table.2.1.2 の条件下で行った試料も作製した。

Table.2.1.1 Sample details

Cu plate 99.96%	Niraco, Japan
Zn plate 99.5%	Niraco, Japan
Cu wire $\phi 0.5\text{mm}$ 99.9%	Niraco, Japan
Zn wire $\phi 0.5\text{mm}$ 99.99%	Niraco, Japan

2.1.2 ZnO/CuO mesh の作製^[8-11]

Fig.2.1.3 に G-SPSC を用いた ZnO/CuO mesh 作製の概要を示す。まず、CuO ナノワイヤを持つ CuO mesh を Cu mesh をアニールすることで作製した。尚、アニール条件の詳細については実験結果 4.1 に記載する。CuO mesh を作製した後、Zn plate とスポット溶接(KTH-MWS, Kondo Tech)などを用いて直接接触させ G-SPSC を行い、CuO ナノワイヤ上に ZnO ナノロッドを形成させ、ZnO/CuO ヘテロ接合体の作製を行った。G-SPSC における条件の詳細は実験結果 4.2、4.3 に記載する。

2.2 解析手法

G-SPSC により作製した ZnO/Cu または ZnO/CuO mesh は以下の装置を用いて試料の形態、特性を解析した。

[試料の観察、構造解析]

・走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL, JSM-70001FA)を用いて試料表面のナノ結晶の構造観察を行った。その際にエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行い、ナノ結晶の構成元素の分析も行った。さらに XRD(XRD, Rigaku, RINT 2500 HLB)測定も加え、作製した試料の構造や含有する化合物について詳細な調査を行った。

・作製したナノ結晶の成長方向等を確認するため、透過型電子顕微鏡(TEM, FEI, Titan cubed、HRTEM、JEM ARM-200F, JEOL)を用いて観察した。ZnO/Cu 基板、ZnO/CuO mesh のどちらとも、モリブデンカーボンメッシュ(EM Japan Co., Ltd)上にそれぞれ ZnO ナノロッドと ZnO/CuO ナノワイヤを載せて TEM 観察を行った。

[G-SPSC メカニズム解明に向けた調査]

・BTB 溶液を用いて、異種金属接触腐食時の pH 変化の観察を行った。また、その際の pH を測定器(HORIBA Scientific 卓上型 pH・水質分析計 F-74)を用いて数値化した。

・ZnO/Cu 基板作製時に光照射の有無を調査することで、G-SPSC における光照射の重要性について調査した

[ZnO/Cu 並びに ZnO/CuO の光機能特性調査について]

・フォトルミネッセンス法(PL, 16 mW, 325 nm He-Cd excitation laser)を用いて ZnO/Cu 基板の発光特性を調査した。また、先行研究と XPS により得られた結果と照らし合わせ、測定されたピークの分析も行った。

・PL とカソードルミネッセンス(SEM-CL, LS-100-EM-TYPE2, HORIBA)を用いて、ZnO/CuO の発光特性を調査した。PL ではさらに励起光の波長を変えながら発光スペクトルを測定する 3D PL マッピング(FP-8600, JASCO)も行った。また、CL では液体窒素を用いて温度変化に伴う ZnO/CuO ナノワイヤの発光特性変化についても調査した。

・UV-vis により ZnO/CuO の吸光度測定を行った。さらに、ZnO と CuO それぞれの吸光度と比較することで、ヘテロ接合形成に伴う光吸収特性の変化を観察した。

[ZnO/CuO 接合のシミュレーションと実測値の比較]

・第一原理計算 (CASTEP) を用いた ZnO/CuO の接合に伴う状態の変化(電子密度や吸

光定数等)をシミュレーションし、実際に測定した吸光度や STEM-VEELS で得られた結果と比較することで、接合に伴う界面のエネルギーバンドの変化について考察した。
 ・STEM-EELS、VEELS を 80kV の加速電圧下で 0.01eV/channel 並びに 0.25eV/channel それぞれの条件で測定した。

[ZnO/CuO のデバイス応用に向けた各種実験]

・ZnO/CuO mesh の光電極としての性能を調査するために白色光照射時(LC8, L9588, Hamamatsu LightningCure)の LSV 測定を行った(PGSTAT128N, Metrohm Autolab)。また、光応答性を調査するための間歇照射や擬似太陽光照射時(Xenon Light Source, HAL-320W, ASAHI SPECTRA)の性能評価のために IPCE 測定を行った。

尚、各解析における解析条件の詳細については、第 3 章、第 4 章にてそれぞれの実験結果と合わせて記載する。

参考

- [1] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, Sci. Rep., 5 (2015) 11429.
- [2] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”, Sci. Rep., 8 (2018) 177.
- [3] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”, Sci. Rep., 7 (2017) 1063.
- [4] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination”, Nano Lett., 17 (2017) 2088-2093.
- [5] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320
- [6] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 269-277
- [7] J. Mizuno, M. Jeem, Y. Takahashi, M. Kawamoto, K. Asakura, S. Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO

- Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces” ACS Appl. Nano Mater. 3, (2020) 1783-1791
- [8] A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X.Q. Pan, D.L. Wang, “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”, Acs Nano, 7 (2013) 11112-11120.
- [9] A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, “On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation”, Journal of Applied Physics, 106 (2009) 034303.
- [10] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, “CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air”, Nano Letters, 2 (2002) 1333-1338.
- [11] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, Appl Mater Today 26, (2022) 101359 (in press)

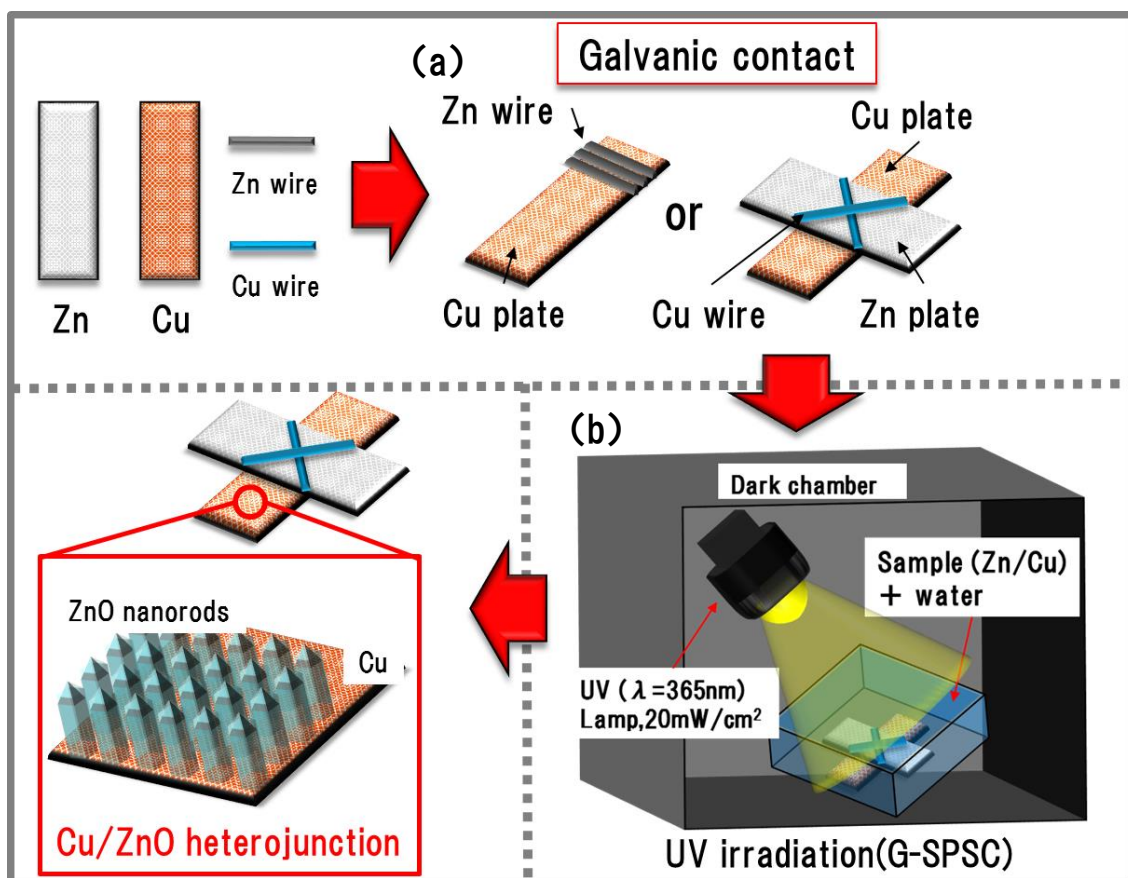


Figure.2.1.1 Schematic of G-SPSC method. (a) Fabrication of Galvanic samples (b) UV irradiation (G-SPSC)^[5]

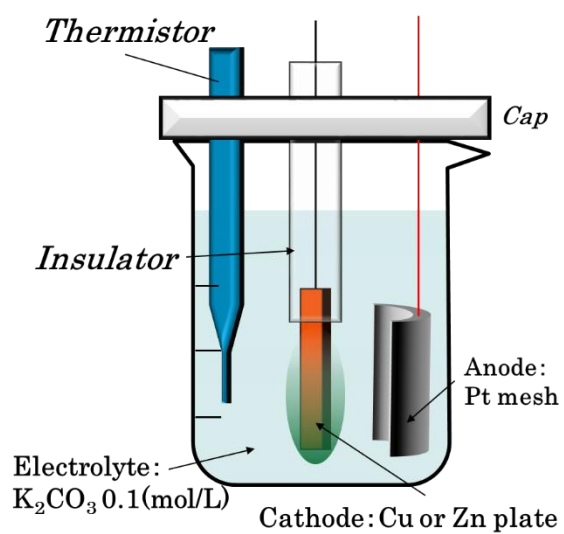


Figure.2.1.2 Schematic of submerged liquid plasma.

Table.2.1.2 Condition of submerged liquid plasma.

Electrolyte	K_2CO_3 0.1M (Wako, Pure Chemical, Japan)
Anode	Pt mesh
Cathode	Zn, Cu 35mm × 5mm × 0.5mm
Insulator	φ1cm
Temperature	98~100°C
Voltage	130~140V
Time	10min

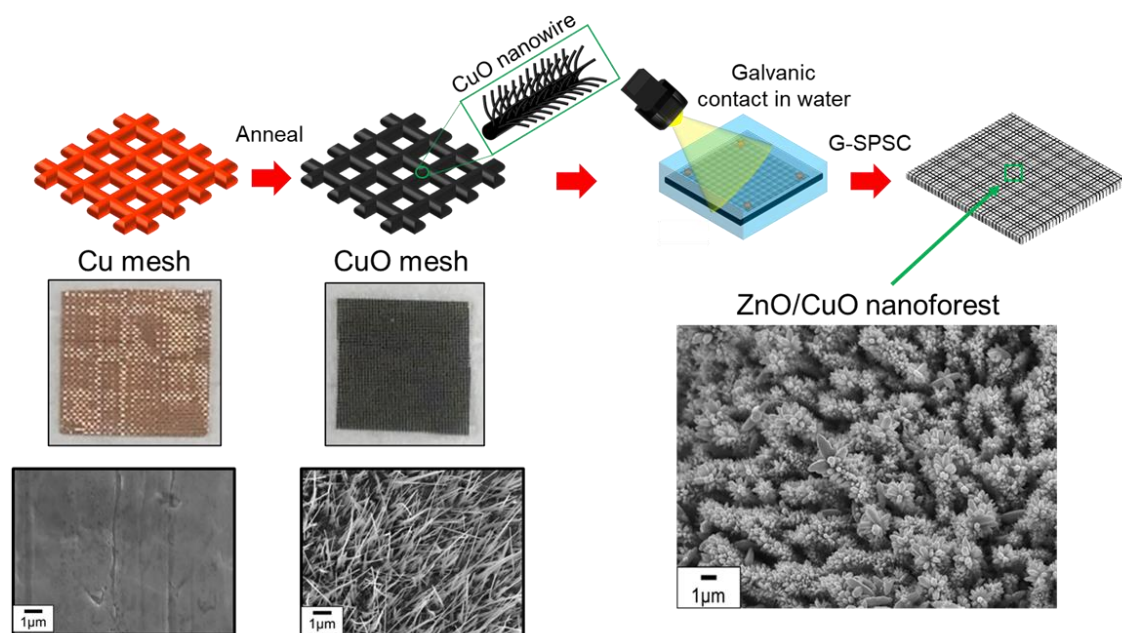


Figure.2.1.3 Schematic of process to fabricate ZnO/CuO mesh by G-SPSC^[11]

第3章 G-SPSC のメカニズム解明と各種実験結果

3.1 G-SPSC による ZnO/Cu 基板の作製^[1-3]

3.1.1 序論

はじめに G-SPSC を用いて作製した ZnO/Cu 基板の観察結果として、SEM, XRD, TEM, EDS, XPS の分析結果を示す。また、SEM の観察結果では特に UV 照射時間の違いや光照射の有無を比較して、ZnO ナノロッドの形状や成長具合の違いなどを調査した。

3.1.2 実験結果

Fig.3.1.1 に G-SPSC 後の Cu plate 表面の SEM 像を示す。Fig. 3.1.1 (a~c) は UV 照射時間を変化させた試料、Fig. 3.1.1 (d-e) はガルバニック接触の有無を比較した試料となっている。また、Fig. 3.1.1 (b-c) の挿入図は更に高倍率で観察した SEM 像、Fig. 3.1.1 (d-e) の挿入図は試料の概要を示している。

まず、G-SPSC 前の試料表面には存在していなかった六角柱状のナノ結晶が Fig. 3.1.1 (b-c) の Cu plate 表面に形成されていることがわかる。SEM-EDS と XRD、TEM、XPS の結果からこれらの結晶はウルツ鉱型の ZnO であることがわかり、G-SPSC によって ZnO ナノロッドを Cu plate 表面に形成できることが確認された。尚、先行研究にて SPSC では ZnO ナノロッドは $[1\bar{1}0]$ 方向に向かって成長することはわかっており、G-SPSC においてもそれは同様であるということが Fig.3.1.2 に示す TEM 観察よりわかった。また、挿入図に示したとおり、UV 照射時間 24 時間試料のナノロッドは先端が尖った鉛筆のような形状であったが、照射時間 48 時間の試料では、先端が平坦な形状の結晶も観察され始めた。このことは先行研究^[1, 2]と Fig.3.1.3 に示す SEM-EDS の分析結果^[1]より、ナノロッドの尖っている部分では酸素欠損が生じていることが明らかになっており、照射時間の増加に伴い酸素欠損が解消されたため、先端が平滑なナノロッドが形成されたと考えられる。また、Fig.3.1.4 に示す O1s 軌道の XPS 分析結果からも 24h では ZnO ナノロッドに酸素欠損が生じていることが確かめられた。故に照射時

間を更に長くするとおそらく基板上全てのナノロッドが平滑なものへと変化すると思われる。尚、48h で Zn が少なくなっているのは Zn と Cu の電池反応が進み過ぎて、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が多めに生じたためであると考えられる。これらの結果から、G-SPSC における照射時間の長さは ZnO ナノロッドの形状に影響を及ぼすことが明らかとなった。

次にガルバニック接触の効果について調査した。Fig.3.1.1(e)はガルバニック接触しなかった試料、Fig.3.1.1(f)ガルバニック接触した試料の UV 照射後の SEM 像である。(e)に比べ(f)は大量の ZnO ナノロッドが形成されていることがわかる。つまり、試料同士の接触はナノ結晶の晶出において重要な役割を担っていることが確認された。

参考

- [1] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water, *Scientific Reports*, 5 (2015) 11429.
- [2] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination, *Nano Letters*, 17 (2017) 2088-2093.
- [3] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 313-320

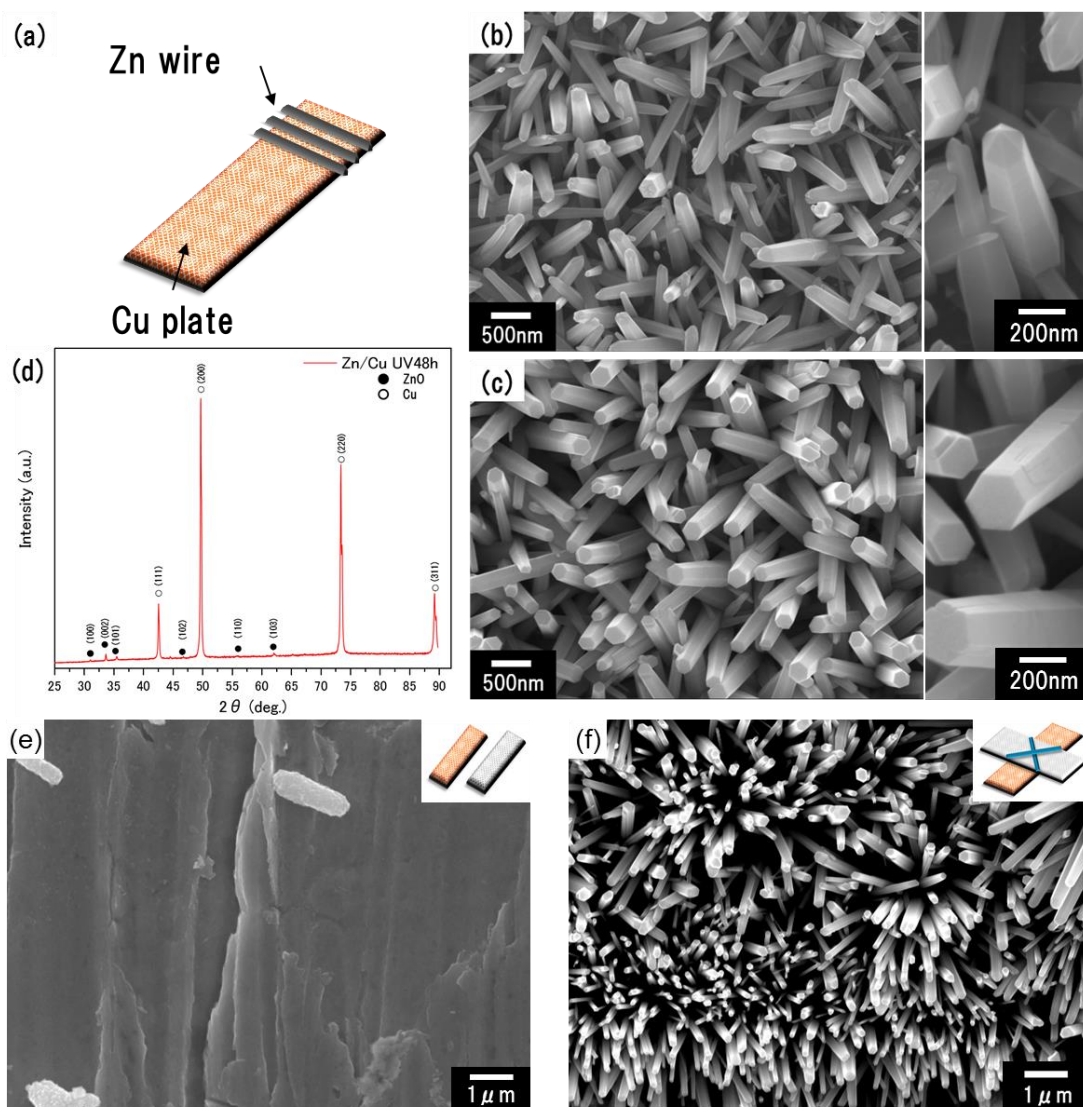


Fig. 3.1.1 (a) sample schematic (b-c) SEM images of ZnO nanorods on Cu plate for different UV irradiating times: (b) 24 hours, (c) 48 hours. (d)XRD result of (c) sample. The insets shows the high-magnification SEM images of the corresponding samples. (e-f) SEM images of ZnO nanorods on Cu plate after UV irradiating (e)without Galvanic contact (f)Galvanic contact The insets shows sample schematics. [3]

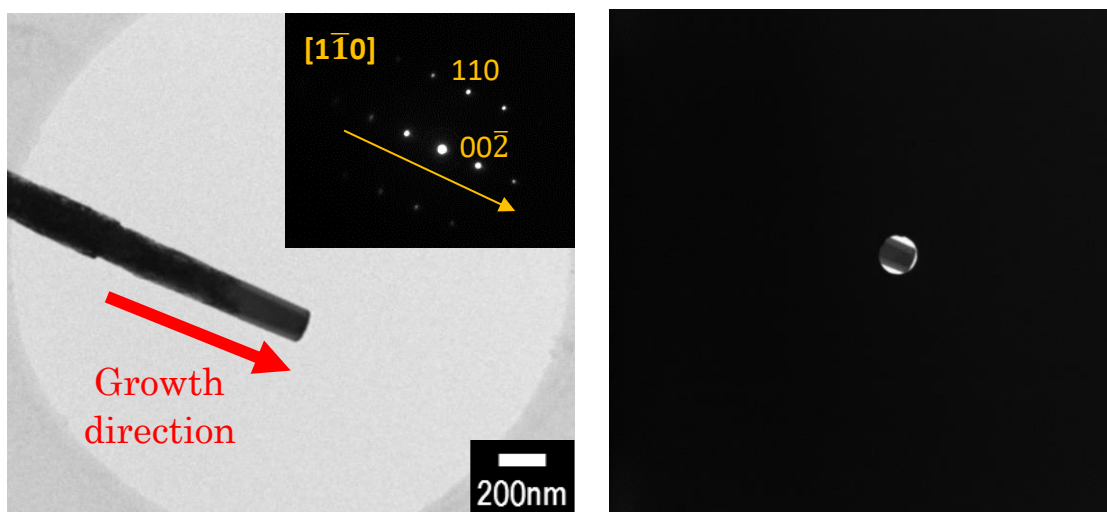
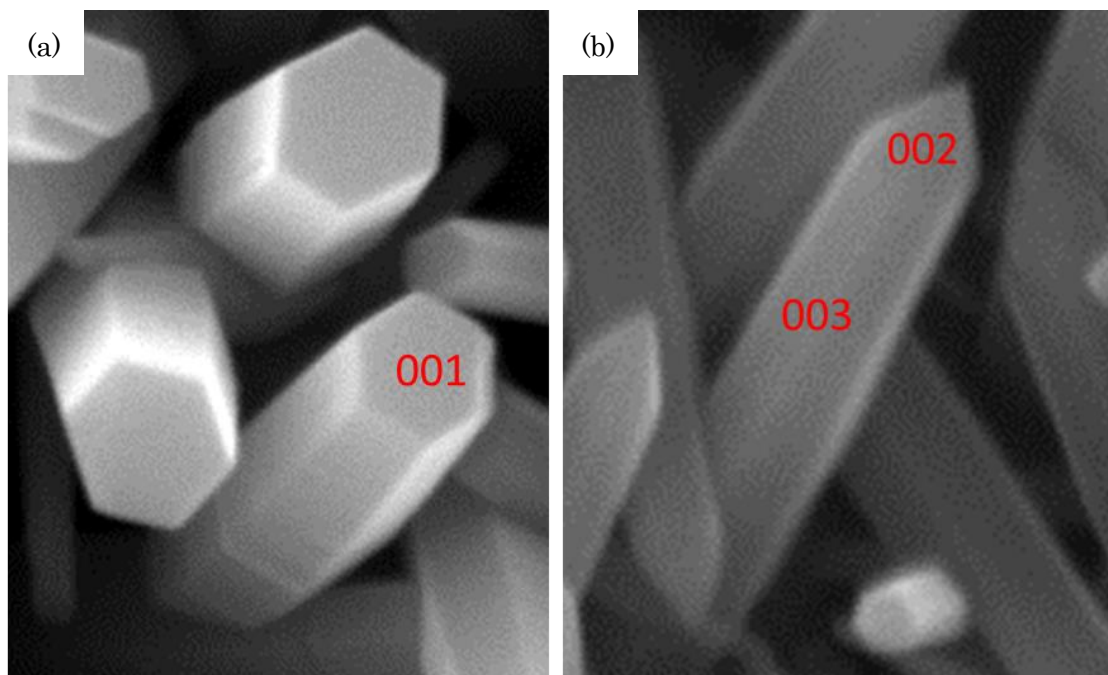


Fig.3.1.2 TEM result of ZnO nanorod (UV irradiation times 48 h).

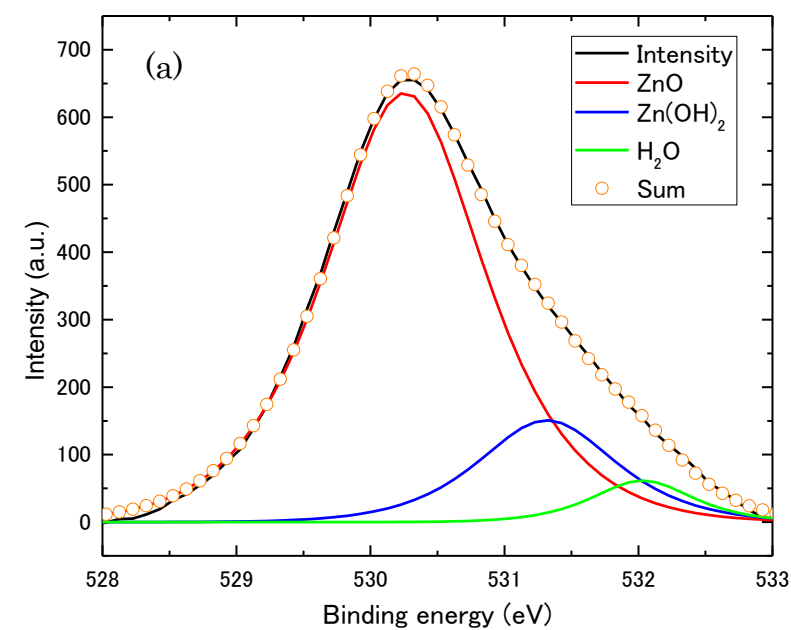


001
O : Zn = 53.20 : 46.80

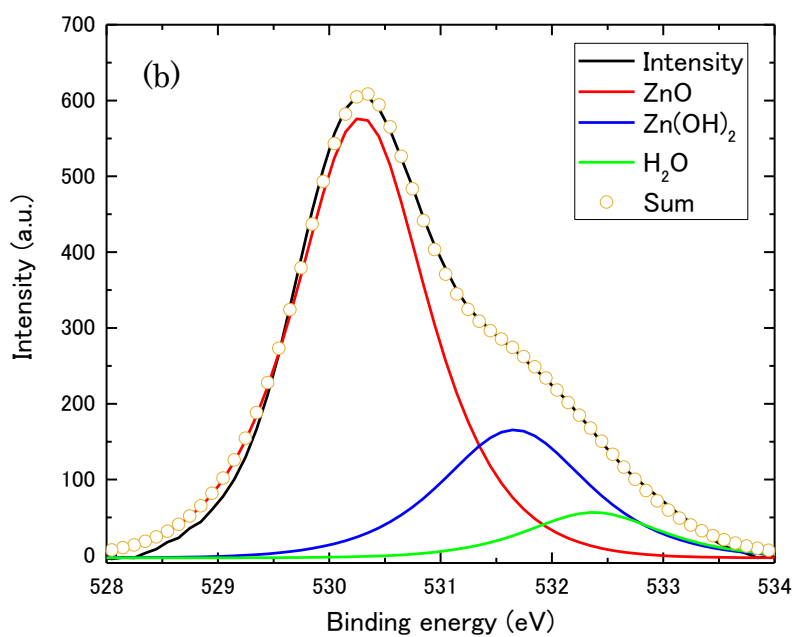
002
O : Zn = 47.92 : 52.08

003
O : Zn = 50.73 : 49.27

Fig.3.1.3 SEM-EDS results for different UV irradiation times: (a) 48h (b) 24h ^[3]



(a) 24h UV irradiation	
O	Zn
48.4	51.6



(b) 48h UV irradiation	
O	Zn
54.8	45.2

Fig.3.1.4 Results of XPS analysis (O1s) for different UV irradiation times:

(a) 24h (b) 48h ^[3]

3.2 接触・接続の組み合わせの比較^[1]

3.2.1 序論

本実験では G-SPSC をする際の条件を変化させることで基板上に形成される ZnO にどのような違いが生じるのかを比較・観察した。特に、接触・接続方法の違いや表面処理の有無、UV 照射時間、UV 照射面を変えて G-SPSC を行った。

3.2.2 実験結果

作製した試料一覧と UV 照射後の試料表面の観察結果を Fig.3.2.1 に示す。尚、UV 照射は以下 Table.3.2.1 に示す条件でそれぞれの試料で行われた。図から明らかなとおり、試料⑥以外の全ての試料において Cu 試料側で Zn 由来の化合物と思われる白い物体が観察された。特に試料⑨の変化が大きく、UV 照射前は黒色だった Cu 試料表面が白く覆われていた。

次にこれらの試料の SEM 観察結果を図 3-2-2 に示す。試料①,②,③,④,⑦,⑨では細い六角柱状のナノロッドが観察され、試料⑤,⑧では太いナノフラワーが観察された。カップリングしていない試料⑥からは ZnO のナノ構造体は観察されなかった。

以上の結果を踏まえて、Table.3.2.2 に G-SPSC 試料の比較とそれに伴って確認された影響をまとめた。これらの比較から、『接触・接合の有無・UV 照射時間・直接試料が接触しているか否か・UV 照射面の選択』が G-SPSC の反応性と形成される ZnO のナノ結晶の形状に影響をおよぼすことが確認された。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320

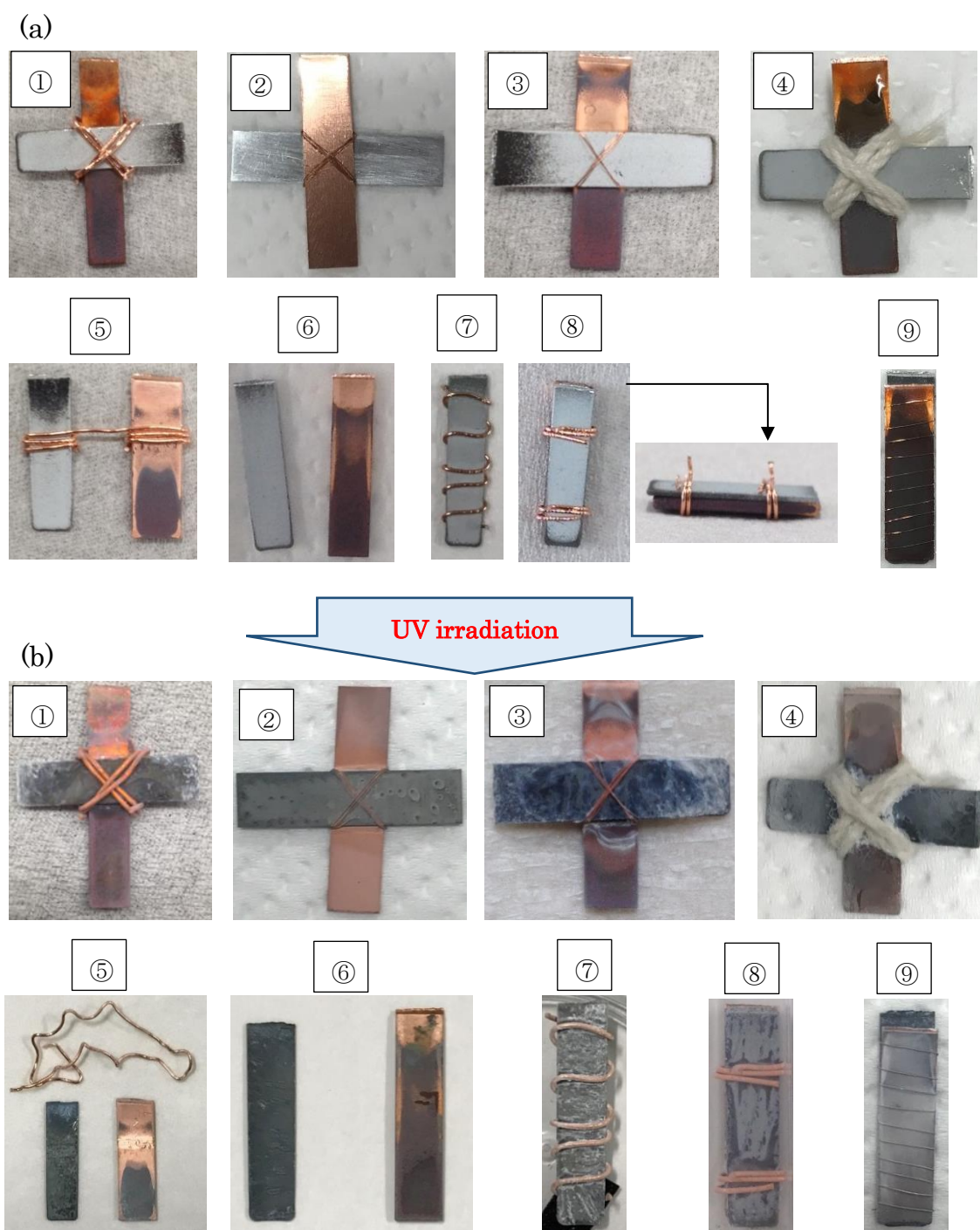


Fig.3.2.1 Photographs of each sample (a) before G-SPSC (b) after G-SPSC

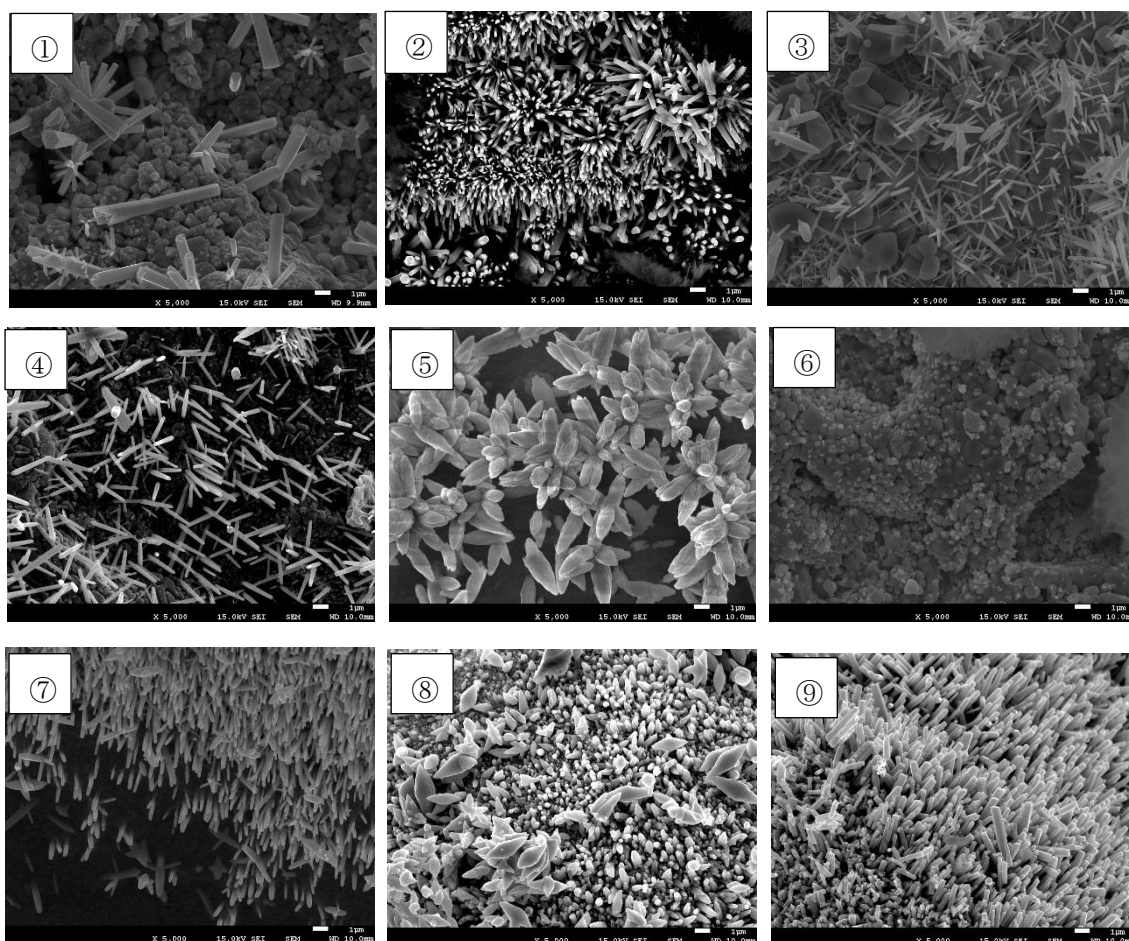


Fig.3.2.2 SEM images after G-SPSC

Table.3.2.1 condition of UV irradiation each sample ($\lambda=365\text{nm}$)

sample	照射時間	UV 照射方法	容器の寸法
①	170h	ジップロックに入れ上から照射	130mm×180mm
②	48h	セルケースに入れ上から照射	35mm×35mm×10mm
③	48h	ジップロックに入れ上から照射	130mm×180mm
④	48h	セルケースに入れ上から照射	35mm×35mm×10mm
⑤	48h	セルケースに入れ上から照射	35mm×35mm×10mm
⑥	170h	セルケースに入れ上から照射	35mm×35mm×10mm
⑦	48h	キュベットにいれ横から照射	10mm×10mm×45mm
⑧	48h	キュベットにいれ上から照射	10mm×10mm×45mm
⑨	48h	キュベットにいれ上から照射	10mm×10mm×45mm

Table.3.2.2 Summary of observation results in each sample

①と⑥	接合・接触の有無：3.1 に記載したとおり、接触させていない試料では Cu 基板上に ZnO のナノ構造体は成長しなかった。 →ZnO 形成において大きな影響を及ぼしている。
③と④	試料を結合する素材の電気伝導性影響：銅線とタコ糸で比較をしたところ、作製されたナノロッドに大きな違いは見られなかった。 →影響はほとんど無い
①と③	UV 照射時間の影響：照射時間が長いほどロッドは太く長いものが多く腐食されて穴の開いたロッドも確認された。 →ロッドの形態は照射時間に影響する
②と③	表面処理としての液中プラズマ放電の有無による影響：どちらの Cu 試料にも ZnO の細いナノロッドが成長していた。 →G-SPSC におけるナノロッド形成への影響は少ないと考えられるが、ZnO と基板の接合状態が異なるため、作製した試料の性能(例えば光電極利用など)に違いが生じる可能性が高い
③と⑤	Zn,Cu 試料同士の直接接触による影響：直接接触させた試料には細いナノロッドが成長した。それに対し接触させなかった試料には太いナノフラワーが成長していた。→試料の接触の有無はナノ結晶の形態に影響を及ぼす。
③と⑦	Cu 試料の接触方法・試料の形状による影響：プラズマした Cu に Zn を接触させたときも、銅線を Zn 試料に巻きつけたときもロッドの形状に大きな変化は見られなかった。→接触方法・試料の形状より大きな影響はない
⑧と⑨	UV 照射面の違いによる影響：⑧は Zn、⑨は Cu のみに UV が照射されるように作製した試料であるが、⑨のほうが反応性も良く、ナノ結晶の形状にも違いが現れた。 →UV 照射面の違いは、G-SPSC の反応性と結晶の形状に影響を及ぼす

3.3 G-SPSC における光照射の効果^[1,2]

3.3.1 序論

本実験では光照射の有無以外の条件を同一にすることで、G-SPSC における光照射の効果を確認した。SPSC では液中プラズマにより試料表面に形成されるナノバンプス(ナノスケールの小さな凹凸)に光が照射された際に生じる光誘起水分解が酸化物成長に大きく寄与している。また、ZnO ナノロッドの先端部に酸素欠損が存在している場合、先端部での光吸収が強化され光化学反応が活発となり、c 軸方向への成長が優先されることがわかっている。G-SPSC の開始時点では基板に目的の酸化物は存在していない状態であるため、G-SPSC では UV 照射は結晶晶出・成長においてどのような効果をもたらすのか、また結晶成長の方向にどのような影響を及ぼすのかを調査した。

3.3.2 実験結果

光照射の効果を調査するため、光照射以外の条件はすべて同じになるように調整した。まず同じ大きさの Cu 板に同じ長さの Zn 線を巻き付けた Fig.3.3.1 のような試料を用意した。その後、同じ形状のケースに入れ、片方のケースにアルミホイルを巻き付けることで UV 光を遮断できる状態にした。Fig5(a-b)に示す試料を同じ暗幕内に入れて UV 照射を 24 時間行った後試料の比較を行った。アルミホイルをまいた(b)の試料も同じ暗幕内に入れることで、光照射の有無以外の条件(水温、外気温など)を統一した。

まず光学写真を比較してみると、(a),(b)両試料とも Zn 線の付近は金属光沢が失われ、白色物質が晶出していることがわかる。しかし、Zn 線から遠ざかる(試料下側に向かう)につれて、光を照射しなかった試料(b)では白色物質が観察されなくなった。違いが生じた試料下側の箇所を SEM により観察したところ、光を照射した試料では Cu 板全面に ZnO ナノロッドが晶出していたのに対し、光を照射しなかった試料の Cu 板には ZnO の粒や Zn の水酸化物のみが観察された。以上の結果を踏まえると G-SPSC

における光照射の効果は、ガルバニック接触による電池反応により生じた Cu 基板上の ZnO 種結晶やナノロッドの成長を促進することであると考察される。

また、試料(a)と試料(b)でどちらも ZnO が形成されていた部分を SEM 観察により比較したところ、Fig.3.3.2 のような結果が得られた。光を照射した試料は先端が尖っていて、細長いナノロッドが多く観察されたのに対し、光を照射しなかった試料は先端がぼさぼさとした太く短いナノロッドが観察された。このことから、光照射には ZnO の晶出と成長の促進以外にも、ZnO ナノロッドの形状と成長方向に影響を及ぼすのではないかと考えられる。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320
- [2] J. Mizuno, M. Jeem, Y. Takahashi, M. Kawamoto, K. Asakura, S. Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces” ACS Appl. Nano Mater. 3, (2020) 1783-1791

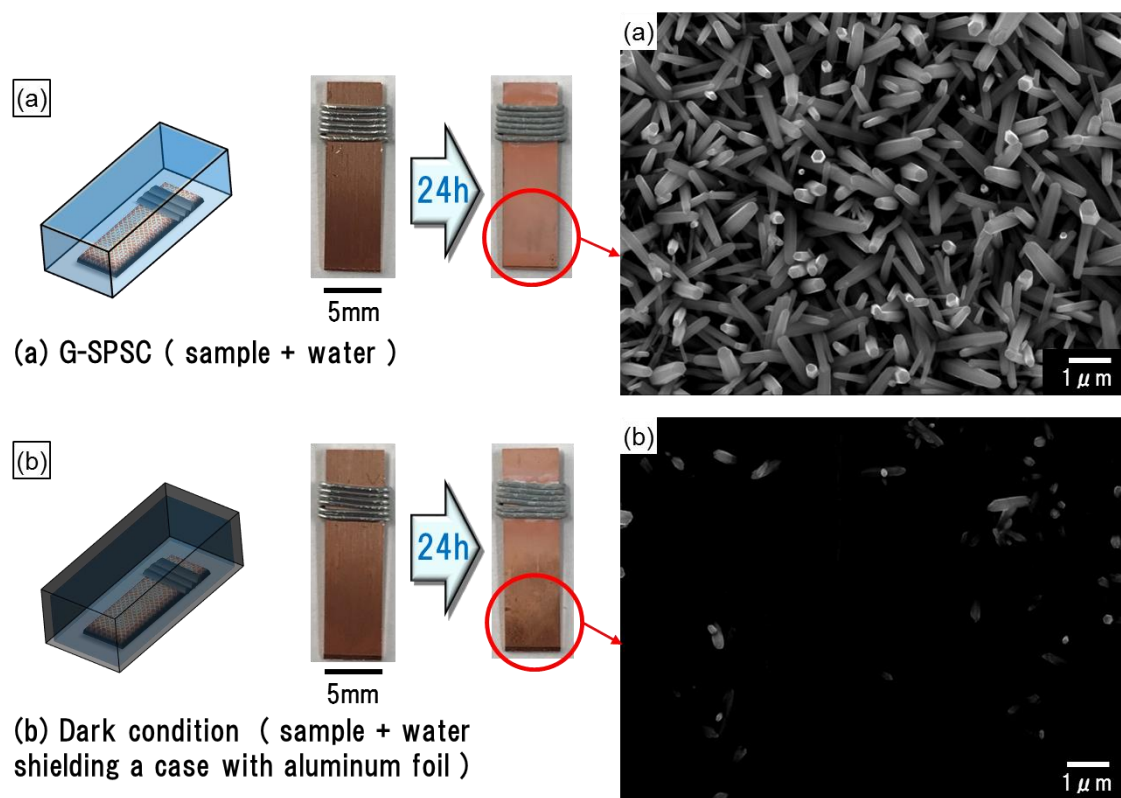


Fig.3.3.1 Comparison between under (a) UV illumination and (b) dark condition^[1]

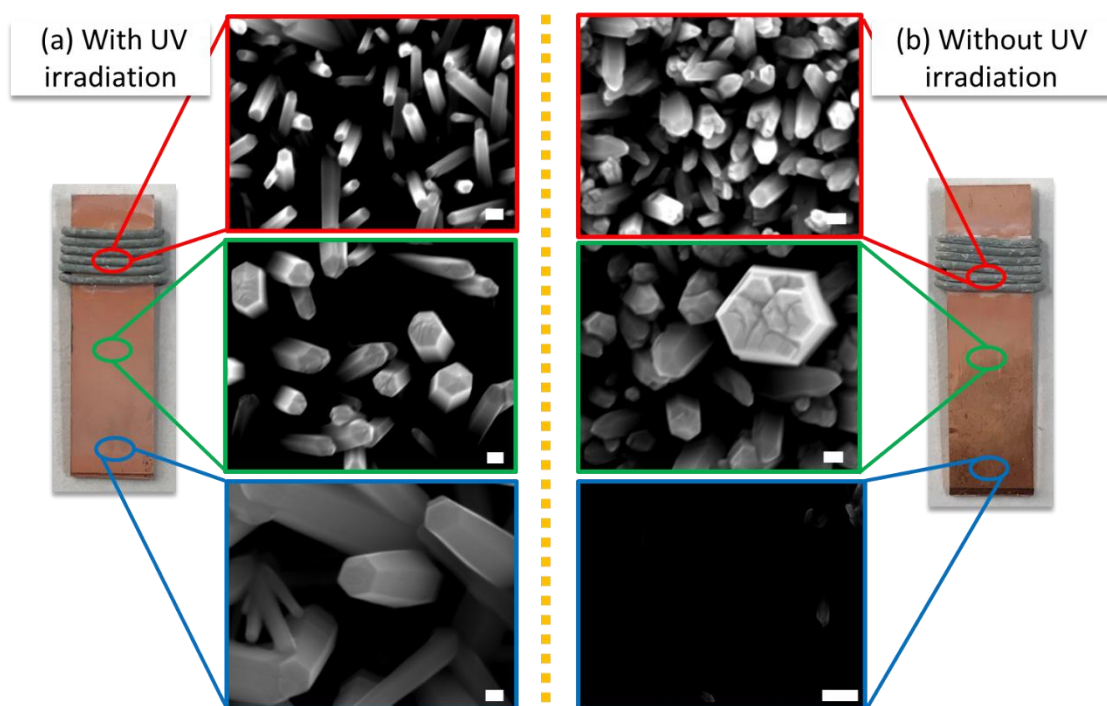
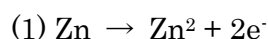


Fig.3.3.2 Comparison morphologies between (a) with UV irradiation and (b) without UV irradiation.

3.4 ガルバニック接触による溶液の pH 変化^[1]

3.4.1 序論

G-SPSC では試料の接触によって起こる異種金属接触腐食を利用している。この反応は二つの異なる金属が電解質中で接触することで起こる電池反応の一種である。G-SPSC では Zn と Cu が接触することで、(1)Zn の溶け出しと(2)Cu 試料側での OH⁻イオンの形成が起きていると考えている:



それらの反応が接触により本当に生じているのか、それらを検証するため次の実験を行った。Fig.3.4.1(a)に実験の概要図を示す。図のように BTB 溶液[SHOWA 0.04W/V% ブロモチモールブルー溶液、(yellow)6.0~7.6(Blue)]と粉寒天(林純薬工業株式会社)を蒸留水に入れ、BTB 寒天溶液を作製した後、ガラスシャーレに注いで試料を浸漬した。その後、溶液の pH の時間変化を溶液の色を観察することで調査した。尚、pH の変化に応じて BTB の色は Fig.4b のように変化する。また、接触による効果を検証するための実験であるので、実験中に光照射は行っていない。

3.4.2 実験結果

Fig.3.4.1(c)をみると時間経過に伴い BTB 溶液の色が変化していく様子が確認でき、浸漬して数分で Cu 板側に青色の領域、つまりアルカリ性の領域が形成されていることがわかる。更に時間が経つにつれアルカリの領域は拡大していき、24 時間で試料近辺の領域が全てアルカリ性になった。このことから、接触によって(1)(2)に示す反応が起きていることが確認されたのである。尚、Cu 試料の周りを pH メータで測定したところ、pH=10.43 まで上昇していることがわかった。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320

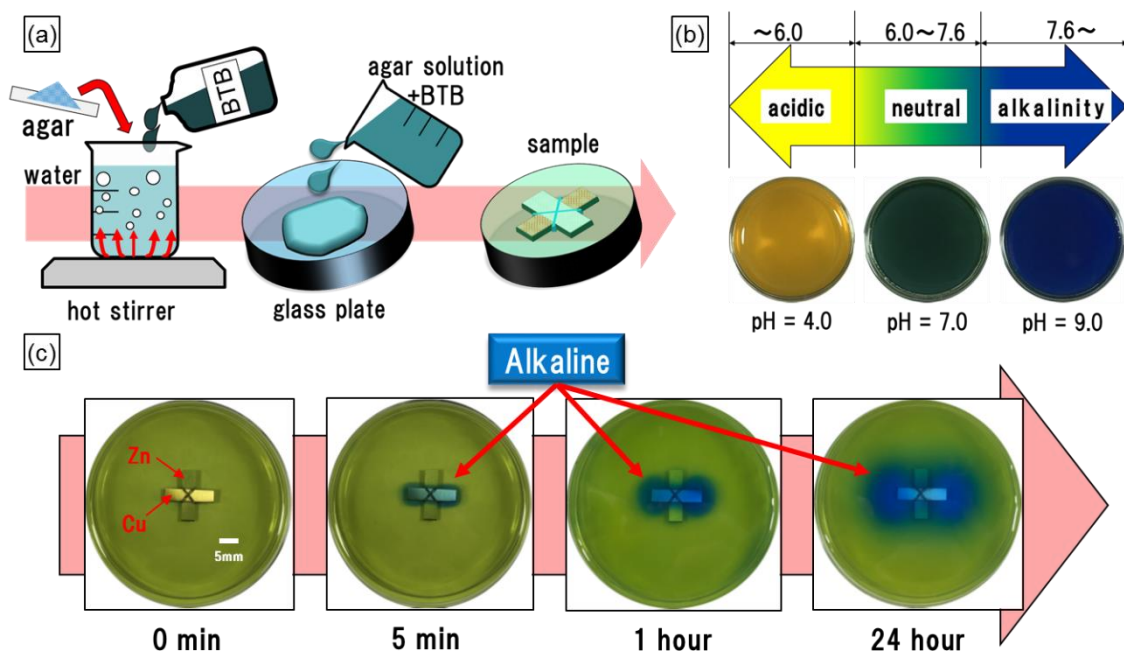


Fig.3.4.1 Result of pH change by galvanic effect: (a) schematic of experiment (b) BTB color sample (c) pH changes of agar solution for 24hours^[1]

3.5 ZnO/Cu 基板の発光特性調査^[1-5]

3.5.1 序論

3.1-4 では G-SPSC を用いた ZnO/Cu 基板の作製やそのメカニズム解析の実験などを行った。本実験ではそれら作製した ZnO/Cu 基板のデバイス応用に向けた発光特性調査として Photoluminescence (PL) 測定を行った。特に ZnO の形状の違いにより発生する発光特性の変化や、Cu との接合により生じる新たな準位の調査を行うことを目的とする。

3.5.2 実験結果

3.1 に記載したとおり、UV 照射時間の長さを変えることで、ZnO の形状が変化、特に先端部が鋭利なものと平滑なものを作り分けられるということがわかっている^[1,2]。そこで作製時に UV 照射を 24 時間行った試料(以降 24h 試料)と 48 時間行った試料(以降 48h 試料)の PL スペクトルを比較したところ Fig.3.5.1 のようになった。それぞれのスペクトルを比較すると、まず 48h 試料で直接バンド付近の 380nm のピーク①が高く観察されているのに対し、24h 試料はほとんどピークが観察されなかった。また、520nm 付近の O_{Zn} のピーク②も 24h 試料では 48h 試料に比べかなり低いことがわかる。一方で、640~720nm にかけて 48h 試料ではあまり観察されなかったブロードなピーク③が 24h 試料のみで観察された。これらの結果は先行研究で確認された Zn 上に成長させた ZnO ナノロッドの結晶性向上に伴う PL スペクトルのブルーシフトと一致しており、Cu 上の ZnO にも適用できると考えられ、UV 照射時間の違いによって生じる ZnO の結晶性の変化が ZnO/Cu 基盤の発光特性に大きな影響を及ぼしているということが確認された。

次に、それぞれのピークが何に由来するのかを調査するため、400~900nm のピークを分離したところ Fig.3.5.2(a-b)のようなグラフが得られた。このブロードピークは 510~520nm、570~580nm、630~640nm、700~710nm という 4 つのピークから成り立っていることがわかった。3.1 の XPS 分析結果と先行研究、参考文献^[5]を元にしたピー

クの解析結果をまとめる Table.3.5.1 のようになった。特に、700~710nm の発光は通常のバルク材料の ZnO では生成されにくい欠陥(Zno)による発光であるため、Cu と ZnO の接合により、Zno が接合界面で形成されたため、700-710nm の発光が顕在化したのではないかと考察できる。

Table.5.3.1

波長(nm)	由来
510~520	Zn と O の置換によって生じる緑色の発光
570~580	G-SPSC 時に残留した Zn(OH) ₂ による黄~橙色の発光
630~640	ナノロッド先端部で観察された酸素欠損による橙色の発光
700~710	Cu と ZnO の接合により生じた欠損による赤色の発光

以上の結果より、G-SPSC を用いて作製した ZnO/Cu 基板は、作製時の UV 照射時間を調整することで特定の光を発光させることができ、Cu と ZnO の接合により、バルク材では観察されにくい発光特性を示すことが明らかになった。

参考

- [1] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, Sci. Rep., 5 (2015) 11429.
- [2] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination”, Nano Lett., 17 (2017) 2088-2093.
- [3] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320
- [4] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 269-277
- [5] J.-H. Zhao, C.-J. Liu, Z.-H. Lv, “Photoluminescence of ZnO nanoparticles and nanorods”, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 127 (2016) 1421-1423.

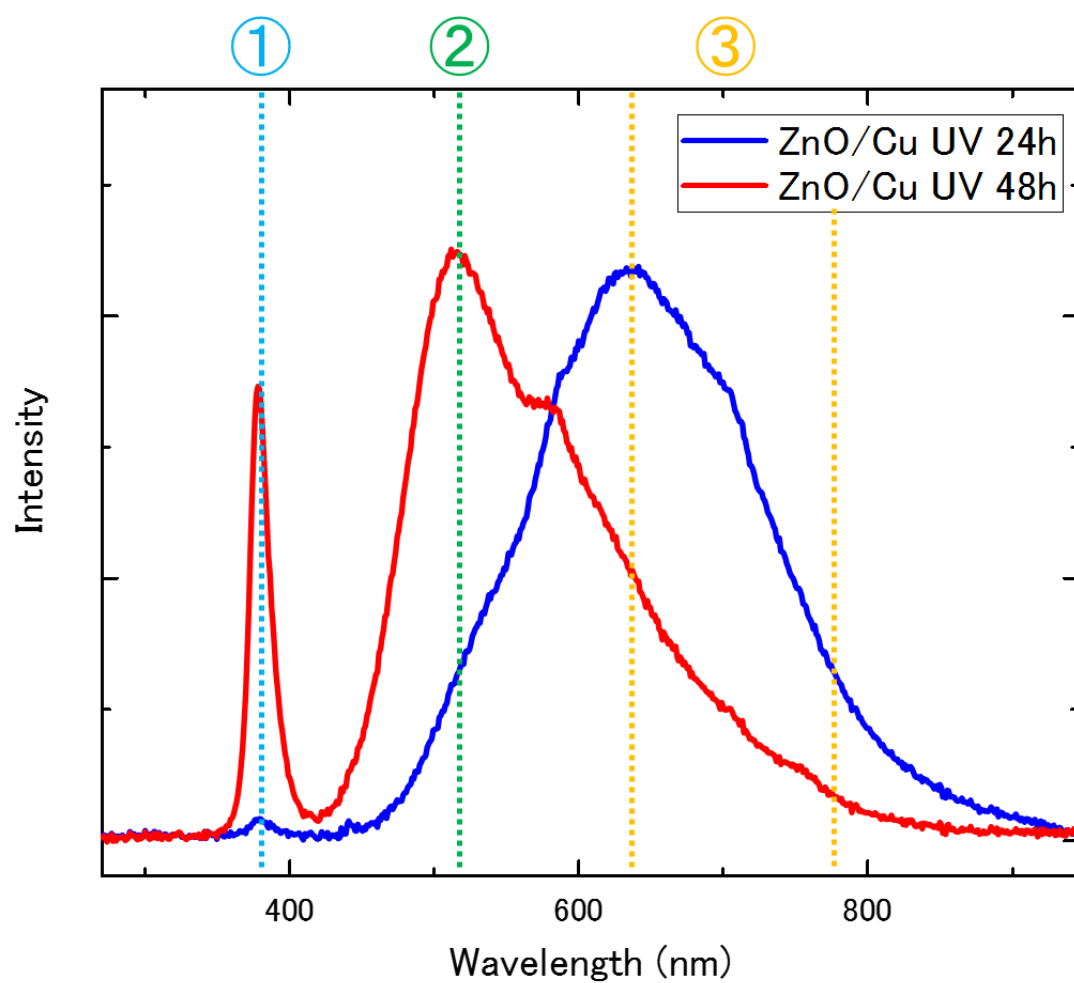


Figure.3.5.1 PL spectra of ZnO for different UV irradiating times (excited with the 325 nm laser): blue line 24h, red line 48h^[3]

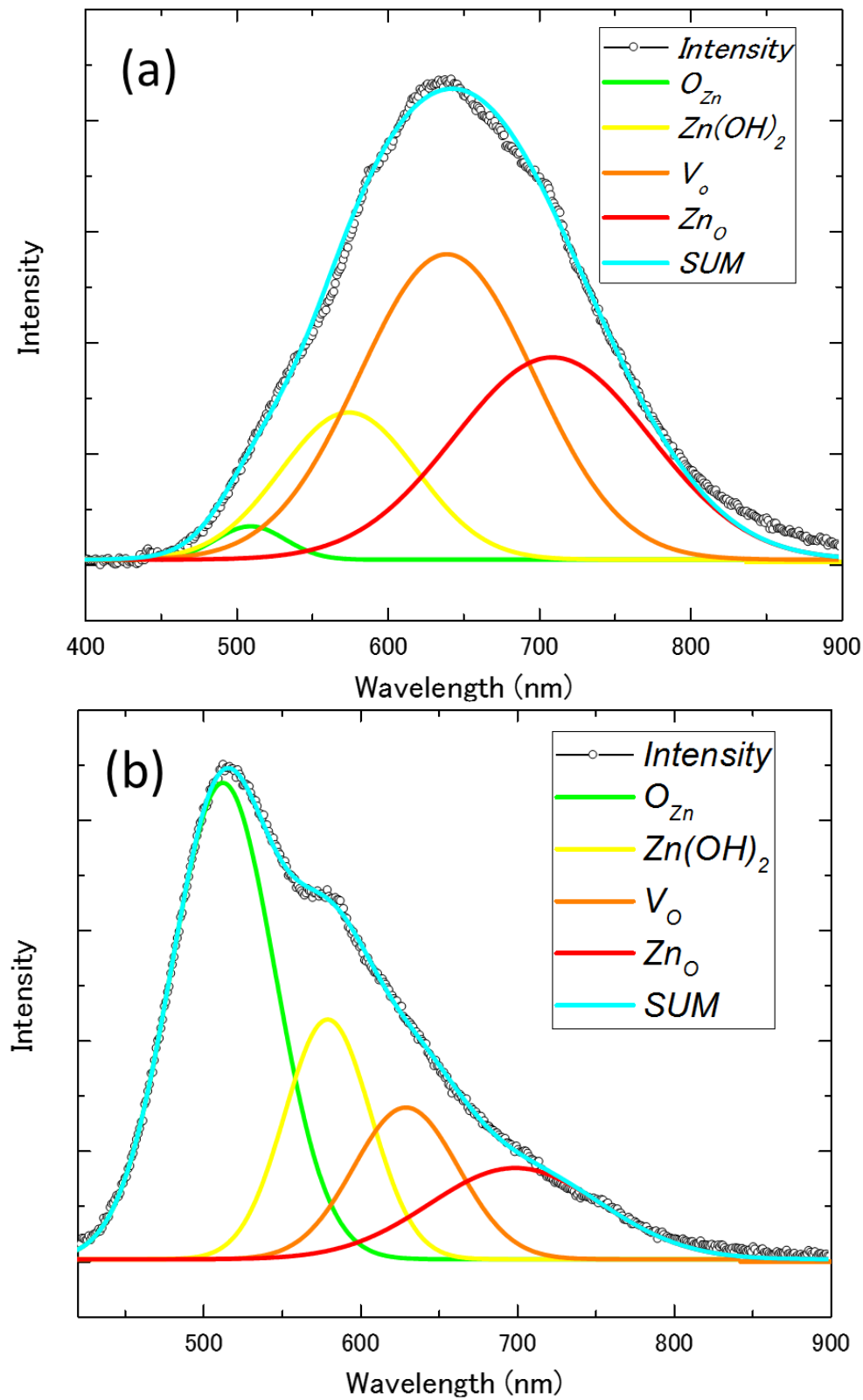


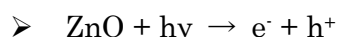
Figure.3.5.2 Peak analysis of PL spectra of ZnO for different UV irradiating times (excited with the 325 nm laser): (a) 24h (b) 48h^[3]

3.6 ZnO 形成メカニズム^[1-7]

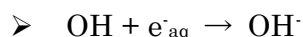
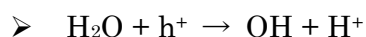
3.6.1 SPSC における ZnO 形成メカニズム^[1-4]

先行研究より確認されている SPSC における ZnO ナノロッドの成長メカニズムを以下に記す。尚、Fig.3.6.1 は SPSC の概略である。

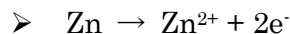
1、光がナノバンプス(種結晶)に照射されると、ZnO の光反応によりホールとエレクトロンが生成される：



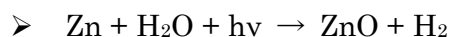
2、ラジカル反応により、ホールによる水分解が起こる。その際に発生した OH ラジカルと水和電子となったエレクトロンが反応して OH⁻が生成される



3、光化学反応によって生成された OH⁻イオンと光腐食によって発生した Zn²⁺イオンが先端部で反応し、ZnO ナノ結晶の成長が進行する。



これらの反応をまとめると



という 1.3.1 に記載した反応式が得られるのである。

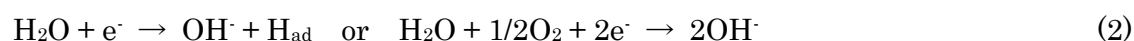
これらの反応機構から ZnO ナノ結晶の成長させる条件は光照射により発生した電子による OH⁻雰囲気形成と Zn 試料の溶解出しが挙げられる。またこの条件は G-SPSC における Cu 基板上での ZnO ナノ結晶成長においても満たさなければならない条件であると考えられる。

3.6.2 G-SPSC における ZnO ナノロッド成長メカニズム^[5-7]

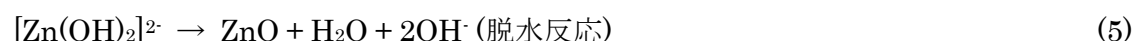
Fig.3.6.2 に G-SPSC 法における ZnO ナノロッド成長メカニズムの概略図を示す。

ZnO ナノロッド成長は次の三つの反応が大きな要因となっていると考えられる：

○ガルバニック接触による電池反応(Fig.3.6.2(1-2)) → OH⁻の増加



○ZnO ナノロッド前駆体の形成及びナノロッドの成長(Fig.4.2.1(3-5))



○光照射によるロッド先端部における局所的 OH⁻濃度の増大(Fig.4.2.1(6-8))



まず Zn と Cu のガルバニック接触により (1),(2)に示す電池反応が起こる。この反応は Zn と Cu の標準電極電位(Zn：-0.76V, Cu：+0.34V)の差によって生ずる異種金属接触腐食によって進行する。今回の場合は Zn がアノード、Cu がカソードとして電池反応が起きている。この異種金属接触腐食によって Zn の溶解が促進され電子が Cu へと流れ込む。Cu 側に流れた電子は水の電離または水中の溶存酸素と反応して OH⁻を生ずる。つまり Cu 側でアルカリ雰囲気形成されるのである。(1-2)反応の後、Zn の溶解によって生じた Zn²⁺は Cu 側の OH⁻と反応して Zn 水酸化物である Zn(OH)₂が形成される(3)。更に Zn(OH)₂の一部が OH⁻と反応して錯イオンである[Zn(OH)₄]²⁻となり(4)、脱水反応によって小さな ZnO ナノロッドの前駆体が晶出する(5)。ただこのままでは実験結果 3.3 に記載したとおり ZnO ナノロッドに成長せずに前駆体の晶出で反応が停止してしまうのである。そこで重要となるのが光照射である。(1-5)反応を経て形成された前駆体の先端部に UV 光が照射された時、(6-8)に示す光化学反応が起こる。そ

れによって生ずる $\text{OH}\cdot$ が更に(3-5)反応を促進し、 ZnO のナノロッドが成長すると考えられる。尚、 ZnO の成長は、ナノロッドの先端が尖っているときに進行し、先端部が平滑になるまで反応が進行するのである。

3.6.3 光照射による成長方向の制御

3.3 に記載したとおり、光照射の有無により ZnO ナノロッドの先端部の形状、長さ、太さに変化が生じた。これらの変化がなぜ光照射によって引き起こされるのか、それは SPSC における ZnO の成長方向に由来すると考えられる。

まず、通常の ZnO の成長方向について考える。 ZnO は非対称性と極性表面をもったウルツァイト構造で成り立っており、 ZnO のナノ構造体は表面エネルギーを考慮すると Fig.3.6.3 に示すような方向である $[0001]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に成長可能である。これが六角柱状に結晶が成長する要因であり、水熱合成法などでは一般的に $[0001]$ 方向への成長が強く ((0001) 面が成長)、先端が平らなナノロッドが形成される (Fig.3.6.4a)。これは Zn 原子終端である (0001) 面の方が化学的に活性であるためと考えられている。しかし、光を照射した場合は先端の尖ったロッドが観察されたため、 $[0001]$ 方向に成長したのではない。ゆえに、光照射を伴う ZnO の高さ方向の結晶成長は $[000\bar{1}]$ 方向ではないかと考えた。

O 原子終端である $(000\bar{1})$ 面での成長は、その反応性の低さから本来起こりにくいものであると知られている。しかし、本研究では先行研究より確認された、光腐食によるロッド先端部での酸素欠損が $(000\bar{1})$ 面での成長を促進したのではないかと考察した。まず光照射によって酸素が欠損、すなわち先端部で Zn^{2+} が多く存在している状態となる。電荷のバランスが取れていない状態であるため、G-SPSC の過程で生じた $\text{OH}\cdot$ が Zn^{2+} に引き寄せられる。それによりロッドの先端部で $\text{OH}\cdot$ 濃度が増加し、Fig.3.6.2(3-5)の反応式を伴って ZnO が形成されるのである。 ZnO が形成された後、先端部が再び光照射によって腐食、酸素の欠損が起こり $\text{OH}\cdot$ がロッド先端部に集結、 ZnO が更に形成される。つまり、光腐食→酸素欠損→ $\text{OH}\cdot$ イオンと Zn^{2+} 反応→ ZnO 成長→光腐食→…という反応が繰り返され、 ZnO ナノロッドの $[000\bar{1}]$ 方向への成長が優先的に起こると考えられ

る(Fig.3.6.4b)。また、Cu 試料上に成長せず水中で結晶成長したナノ結晶も Fig.3.6.5 のような形状を示すことから、G-SPSC における ZnO の腐食を伴う高さ方向への結晶成長は $[000\bar{1}]$ 方向への成長が優先されるといえる。そのため、光照射せずに形成された結晶は仮に尖っていたとしても太く短いものが多く(アスペクト比 高さ/太さ、光照射無:2.5~3、光照射有:7.5~12.5)、 $[000\bar{1}]$ 以外の方向にも成長していると考えられるのである。この結果を踏まえても光の照射は $[000\bar{1}]$ 方向への成長を促進させるといえる。

以上、3.6 G-SPSC における ZnO ナノロッド成長メカニズムについて以下にまとめる。

- 1、Zn と Cu の接触が起点となるガルバニック腐食により、アノードして作用する Zn の溶け出しと Cu 付近での OH^- の増加し、水酸化物形成→錯イオン形成→脱水反応という過程を経て、ZnO ナノロッドの前駆体が形成される。
- 2、Fig3.6.2(1-5)の反応を経て形成された ZnO の前駆体に光が照射されることで光化学反応が起こり、ナノロッド先端部で OH^- が局所的に増加し、(3-5)の反応が促進されて、ZnO ナノロッドが成長する。
- 3、光の照射は ZnO ナノ結晶の形状に影響を及ぼす。ZnO の垂直方向への成長は反応性の高い $[0001]$ 方向が一般的であるが、G-SPSC では光照射によって引き起こされる先端部での酸素欠損が、本来反応性の低い O 原子終端である $(000\bar{1})$ 面での成長を誘起した。つまり、光照射によって ZnO の成長方向を制御することが可能である。

参考

- [1] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, Sci. Rep., 5 (2015) 11429.
- [2] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”, Sci. Rep., 8 (2018) 177.
- [3] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”, Sci. Rep., 7 (2017) 1063.
- [4] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via

- Submerged Illumination”, *Nano Lett.*, 17 (2017) 2088-2093.
- [5] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 313-320
- [6] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 269-277
- [7] J. Mizuno, M. Jeem, Y. Takahashi, M. Kawamoto, K. Asakura, S. Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces” *ACS Appl. Nano Mater.* 3, (2020) 1783-1791

Mechanism analysis of SPSC photochemical reaction

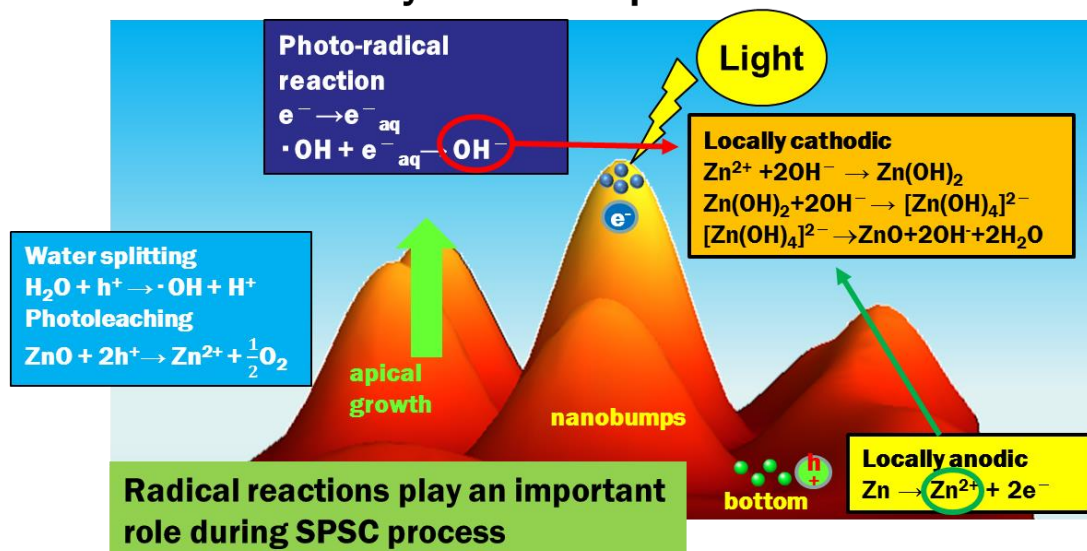


Fig.3.6.1 Mechanism analysis of SPSC photochemical reaction on Zn plate. [1-3]

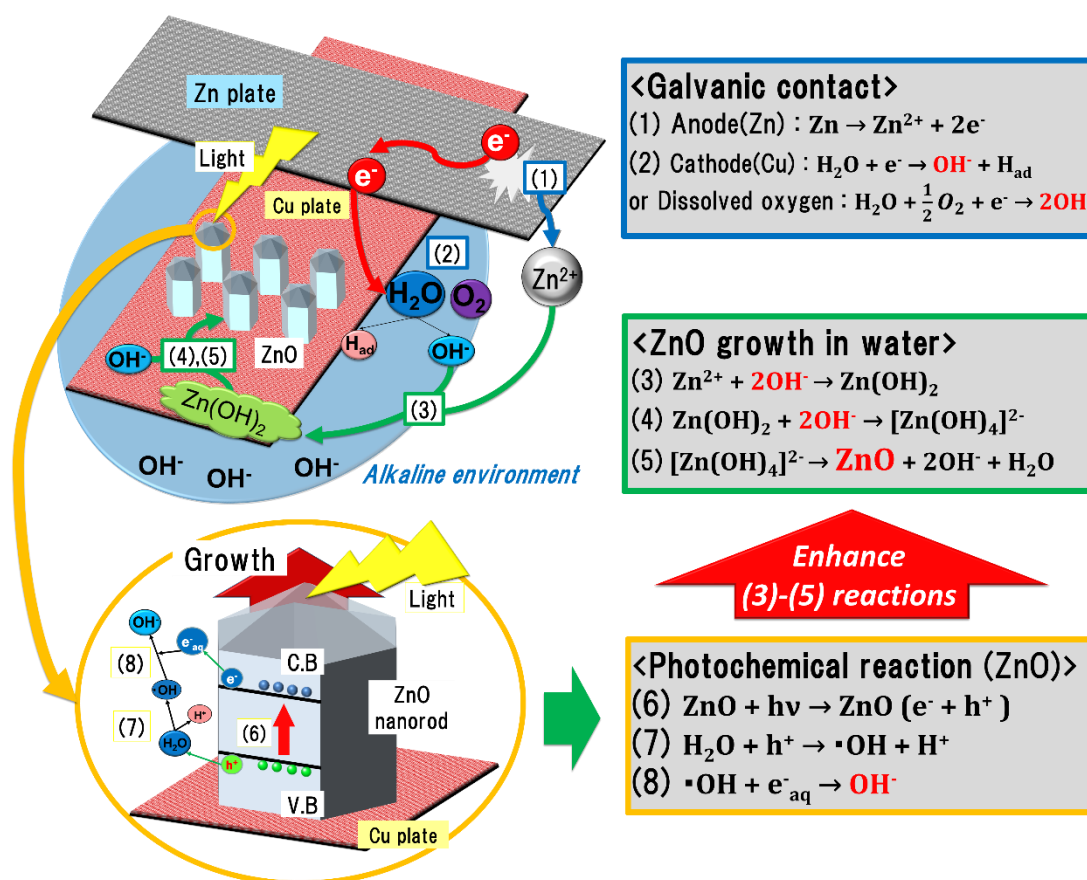


Fig.3.6.2 Growth mechanism of ZnO nanorods via G-SPSC. [5]

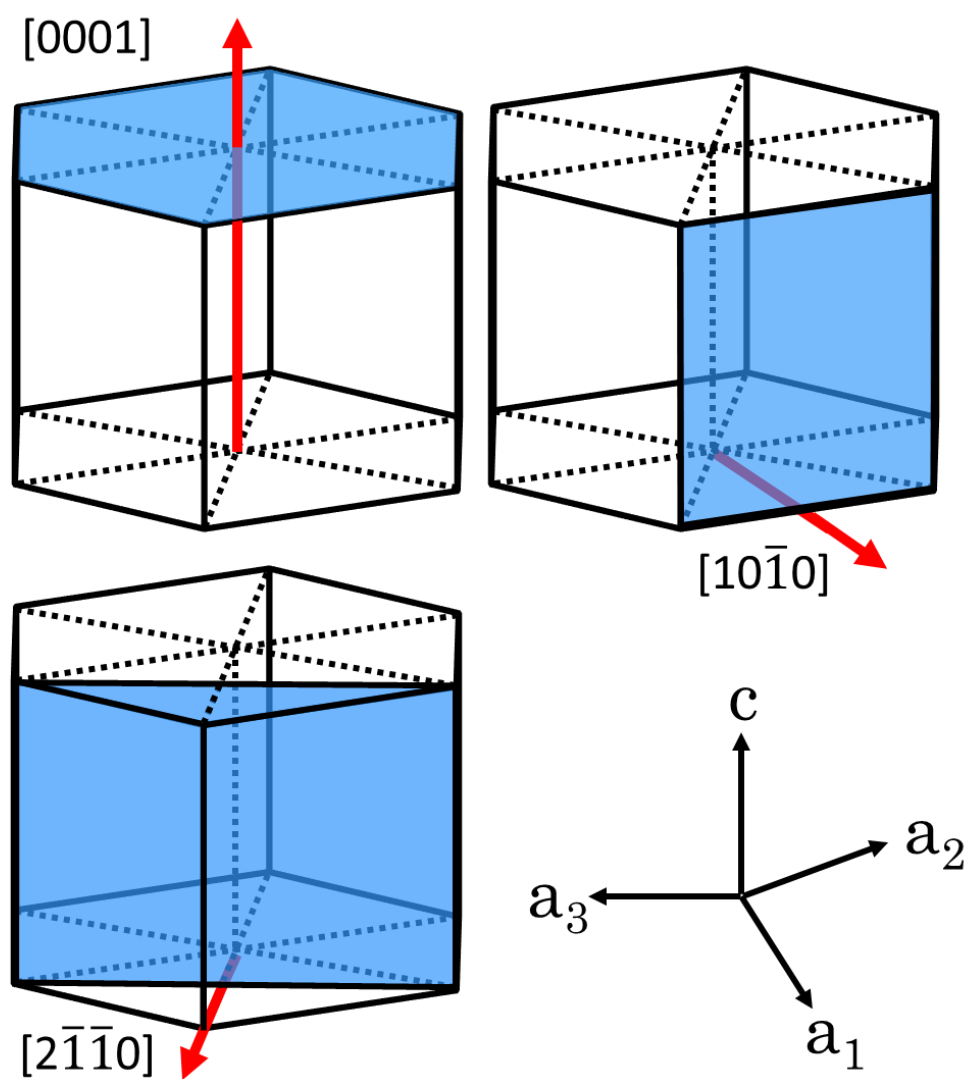


Fig.3.6.3 General growth direction of ZnO

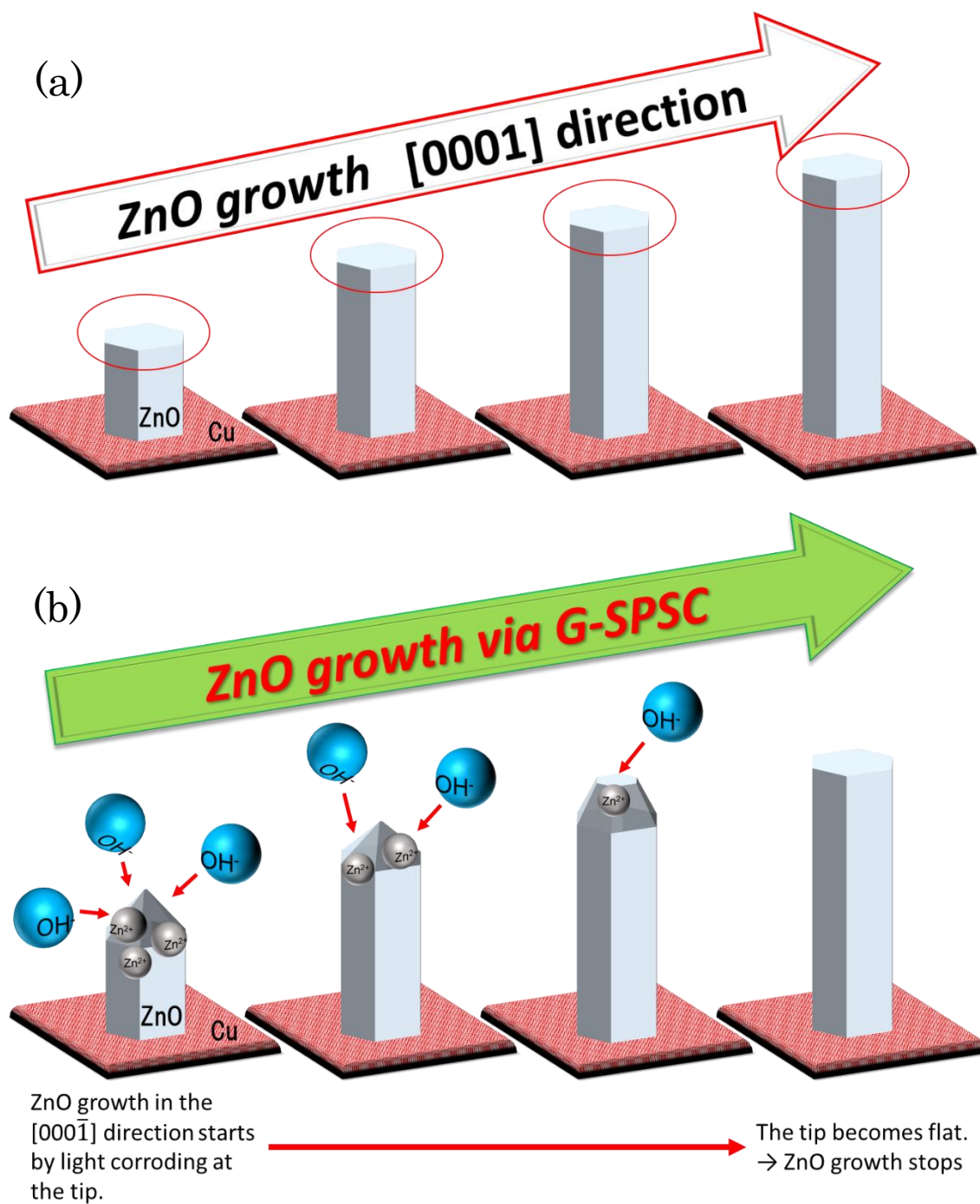


Fig.3.6.4 Schematics of ZnO growth. (a) general ZnO growth $[0001]$ direction
 (b) ZnO growth via G-SPSC $[000\bar{1}]$ direction

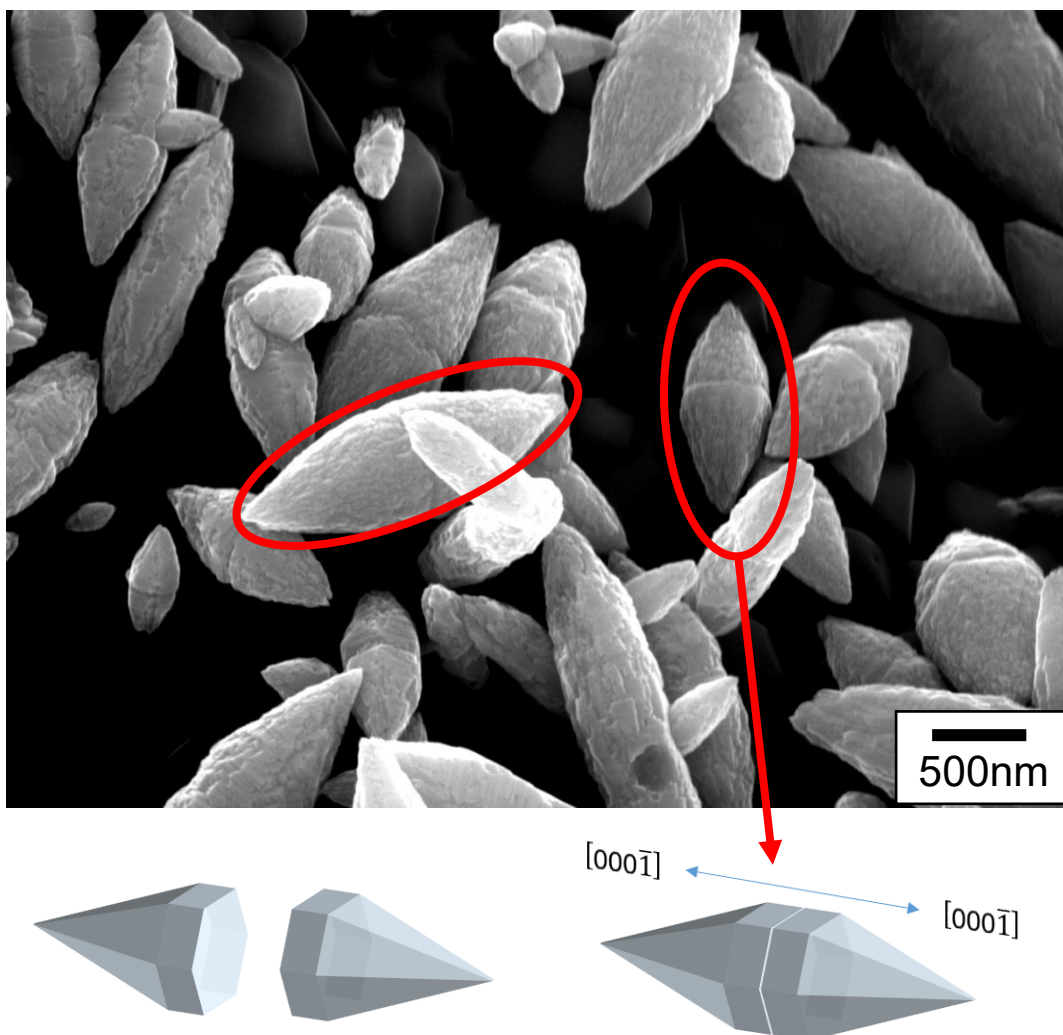


Fig.3.6.5 Growth of ZnO nano crystallites in the water.

[第4章] G-SPSC を利用した ZnO/CuO ヘテロ構造の作製

4.1 CuO mesh の作製^[1-4]

4.1.1 序論

先行研究より、Cu を低温(300~600℃)で数時間アニールすると、Fig.3.6.1 のような CuO ナノワイヤが形成されることが知られている^[1-3]。本研究ではこの CuO ワイヤーを利用した新たなナノ複合材料として ZnO/CuO ヘテロ接合型半導体材料を G-SPSC を用いて作製することを目的としていた。ZnO/CuO の作製前に、この複合材料に適した CuO ナノワイヤを得るため、アニール時の温度・時間の他、アニールする Cu の基板をプレート・メッシュ・粉末などに変化させ、作製した CuO ナノワイヤの比較を行った。

4.1.2 実験結果

まず、アニール時の保持温度がナノワイヤに及ぼす影響を確認するために以下 Table.4.1.1 に示す条件で、試料の比較を行った。

Table.4.1.1 annealing condition

試料の形状	保持温度(℃)	時間(hour)	昇温時間(min)
Mesh(a)	400	4	30
Mesh(b)	500	4	30
Mesh(c)	600	4	30

Fig.4.1.1 に SEM 観察結果を示す。Fig.4.1.1(a)は 400℃、(b)は 500℃、(c)は 600℃ で 4 時間アニールした試料の SEM 像である。それぞれの画像を比較すると、温度が上昇するにつれて作製されるナノワイヤが太くなっていくことが確認された。特に (a)の CuO ナノワイヤは(b)、(c)に比べ細く短いことがわかる。ただ、600℃でアニールするとナノワイヤそのものの形成が著しく減少していることが確認できる。これは、温度が高温で、保持時間が長いと Cu²⁺が十分に拡散されてしまい、Cu ワイヤー上に満遍なく CuO が形成されたためではないかと考えられる(Fig.4.1.2)。

次に保持時間によるナノワイヤの変化を調査するために以下 Table.4.1.2 に示す条件で、試料の比較を行った。

Table.4.1.2annealing condition

試料の形状	保持温度(°C)	時間(hour)	昇温時間(min)
Mesh(a)	500	2	30
Mesh(b)	500	3	30
Mesh(c)	500	4	30
Mesh(d)	500	5	30

Fig.4.1.3 に SEM 観察結果を示す。Fig.4.1.3 (a-d)はそれぞれ 2,3,4,5 時間でアニールした際の CuO mesh を観察した結果を示しており、挿入図は各試料の低倍で観察した際の SEM 像である。SEM の観察結果より、(a)~(c)の試料では保持時間の増加に伴って形成される CuO ナノワイヤの量も増加しているが、5 時間保持した(d)の試料ではむしろ(c)の試料に比べ CuO ナノワイヤの量が減少していることがわかる。これは、Fig.4.1.1 で温度が高い試料で CuO ナノワイヤが消失してしまった原因とほぼ同じで、長い時間アニールすることで全体に Cu^{2+} が拡散してしまったためであると考えられる。この二つの実験結果を元に、600°Cでもアニール時間を調整すれば CuO ナノワイヤが形成されたままの CuO mesh を得られるのではないかと考えた。そこで実際に保持温度 600°C、保持時間 2 時間で Cu mesh をアニールしたところ Fig.4.1.4 のような CuO ナノワイヤの作製に成功した。このナノワイヤは他の条件で作製したものよりも全体的に太く長いナノワイヤが多く形成されていた。

またアニール前の基板を箔,粉末に変えてアニールしたところ、Fig.4.1.5 に示す CuO ナノワイヤが得られた。これらのナノワイヤの形状は特に mesh に形成したナノワイヤとの相違点は無かったが、箔をアニールした試料では CuO の膜がすぐ剥がれてしまう、粉末同士で焼結されて表面の一部の Cu だけが CuO になっているといった問題が散見されたため、CuO ナノワイヤ作製における材料は Cu mesh が最も適していると言える。

以上の実験結果からアニール時の温度・時間と CuO ナノワイヤ形成には以下に示す関係性があることが確認された

- ・アニール時の保持温度の上昇に伴いナノワイヤの直径(太さ)も増加する。しかし温度を上昇しすぎると、 Cu^{2+} が十分に拡散されてしまうためナノワイヤの消失につながる
- ・アニール時の保持時間を長くするほど概ねナノワイヤの量も増加する傾向にあるが、上記した高温時のナノワイヤ消失の原因と同じように、時間が長すぎると Cu^{2+} が十分に拡散され CuO が mesh 全体に満遍なく形成されるため、CuO ナノワイヤの消失につながる。
- ・アニール時の温度が高温でも、保持時間を調整すれば、短時間で太く長い CuO ナノワイヤを作製することができる。

尚、後述する ZnO/CuO ヘテロ接合型半導体材料の作製においては特別な記載の無い限り、ZnO/CuO 作製に一番適したナノワイヤが得られたアニール条件であった保持温度 500°C、保持時間 4 時間、昇温時間 10 分(以降 500°C-4h-10min)の CuO mesh を用いて実験を行った。

参考

- [1] A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X.Q. Pan, D.L. Wang, “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”, *Acs Nano*, 7 (2013) 11112-11120.
- [2] A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, “On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation”, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 034303.
- [3] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, “CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air”, *Nano Letters*, 2 (2002) 1333-1338.
- [4] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, *Appl Mater Today* 26, (2022) 101359 (in press)

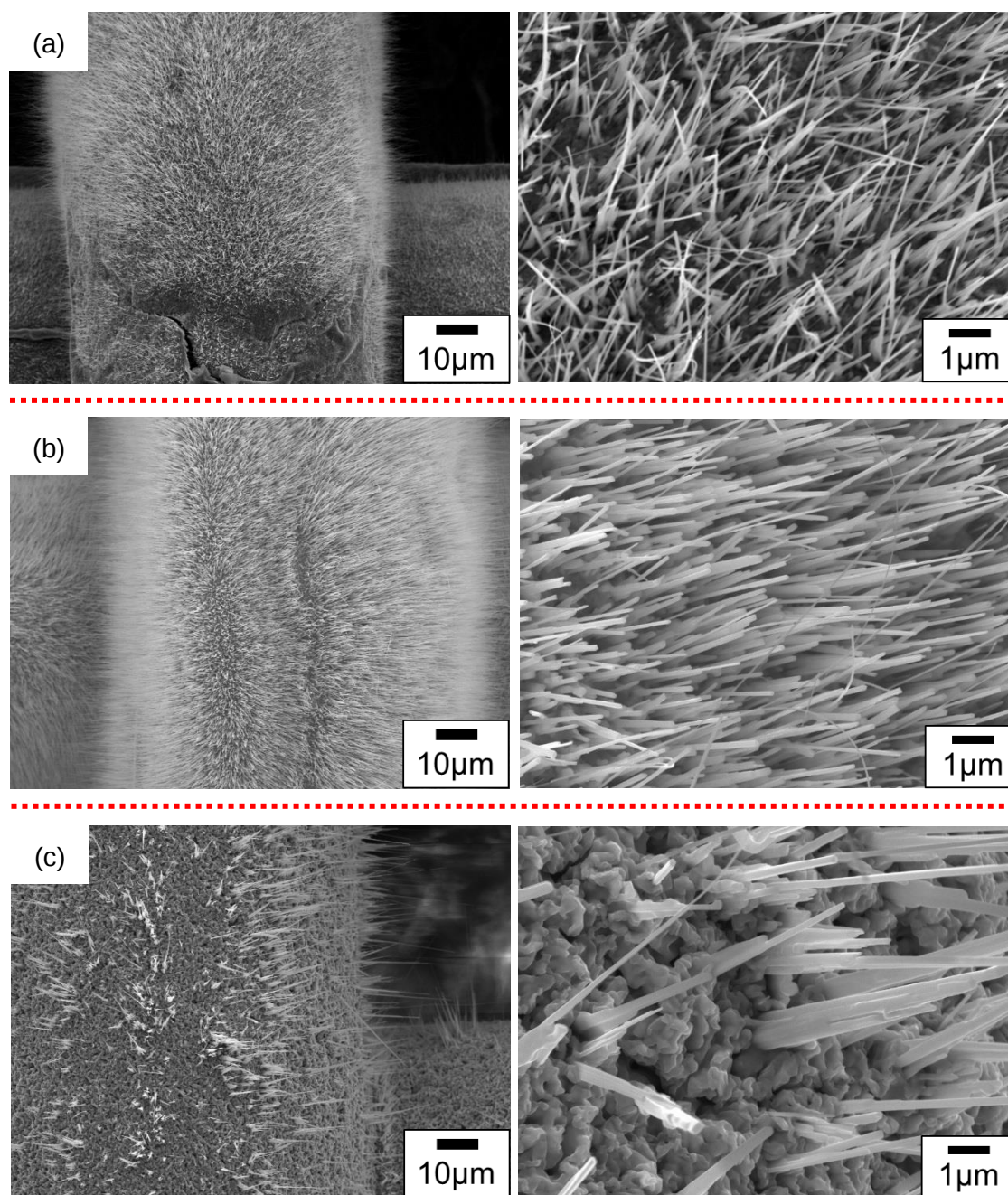
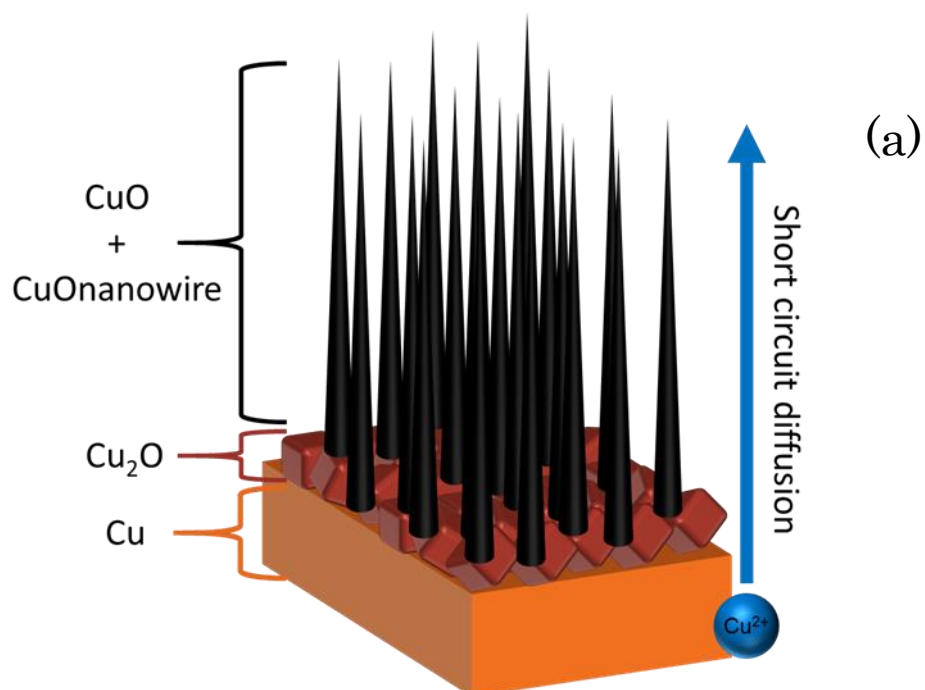
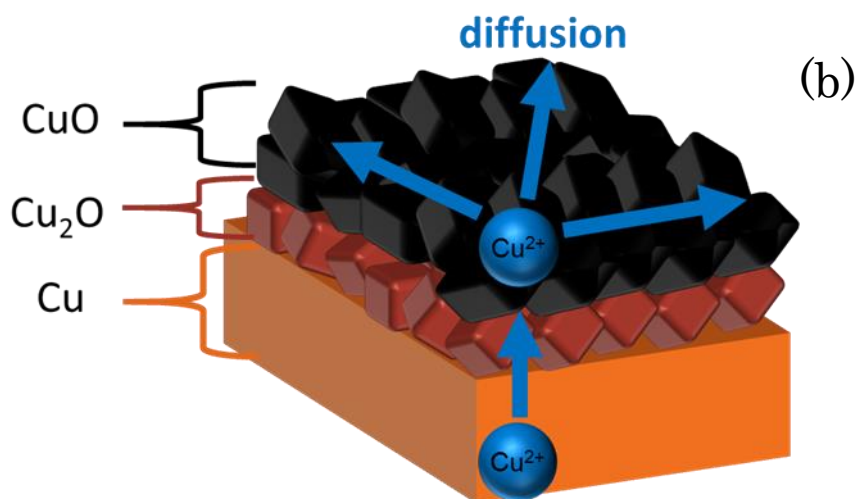


Fig.4.1.1 SEM images of CuO mesh after annealing for different annealing temperature. (a)400°C-4h-30min (b)500°C-4h-30min (c)600°C-4h-30min^[4]



<Low temperature>

Short circuit diffusion cause
to fabricate CuO nanowire.



<High temperature>

Sufficient diffusion prevents
CuO nanowire formation.

Fig.4.1.2 Schematics of CuO nanowire growth mechanism. ^[4]

(a) low temperature...CuO nanowire can be fabricated.

(b) high temperature...CuO nanowire cannot be fabricated.

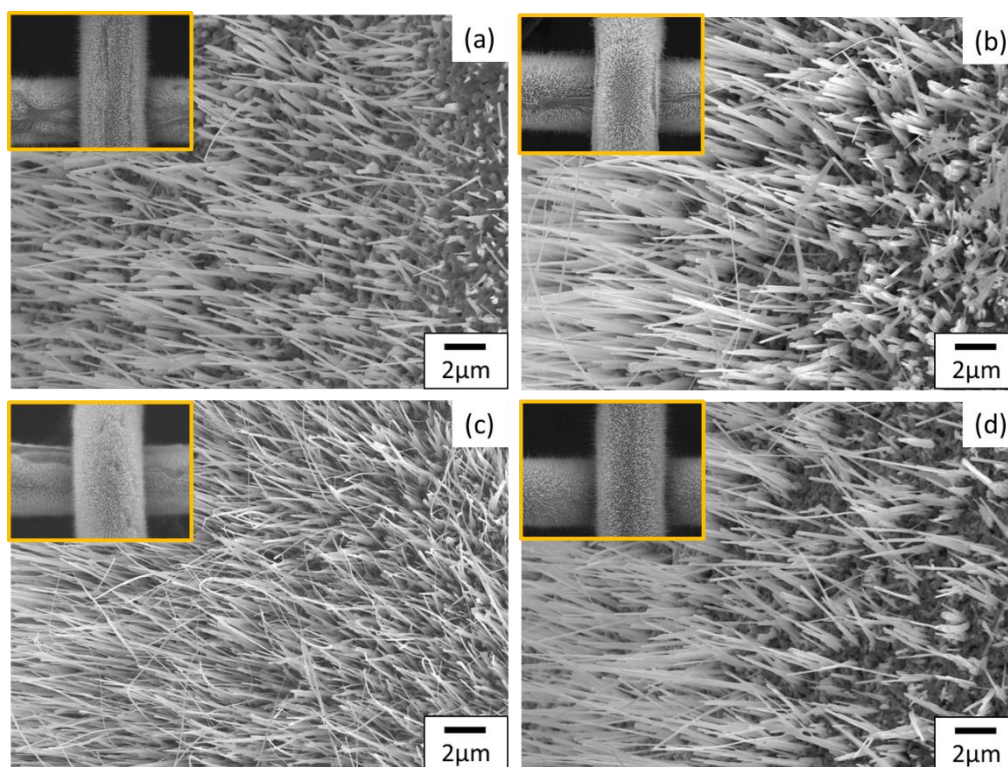


Fig.4.1.3 SEM images of CuO mesh after annealing for different annealing times. (a) 2h (b) 3h (c)4h (d) 5h Insets show the row-magnification SEM images of each samples^[4]

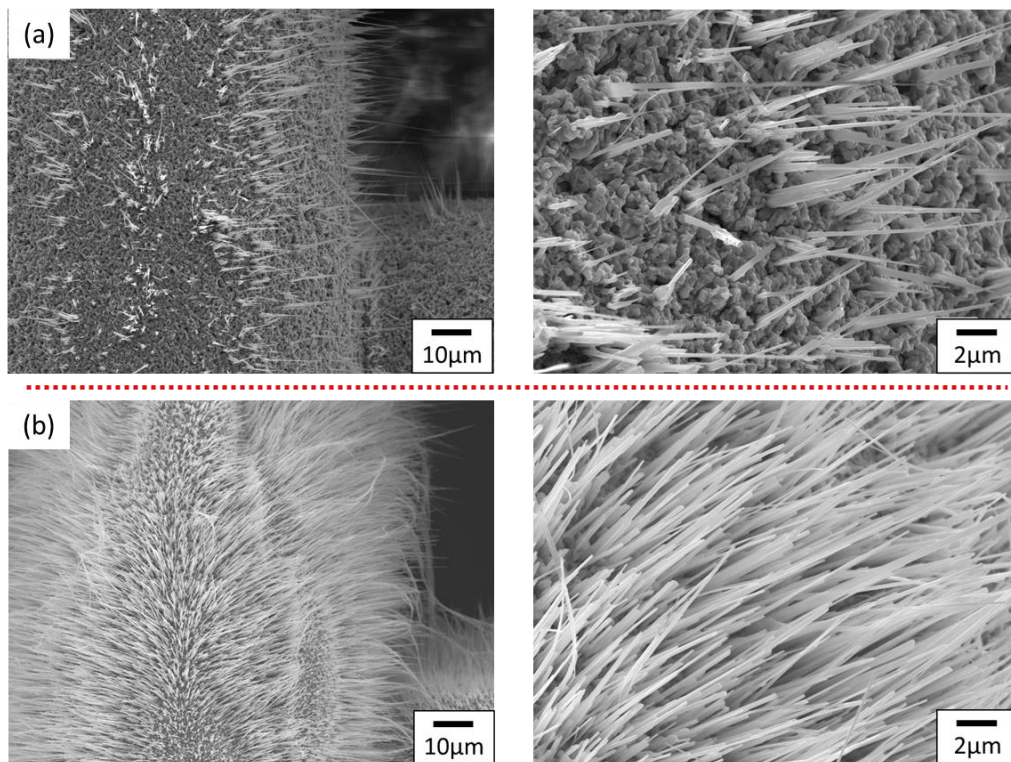


Fig.4.1.4 SEM images of CuO mesh after annealing for different annealing times. ^[4]

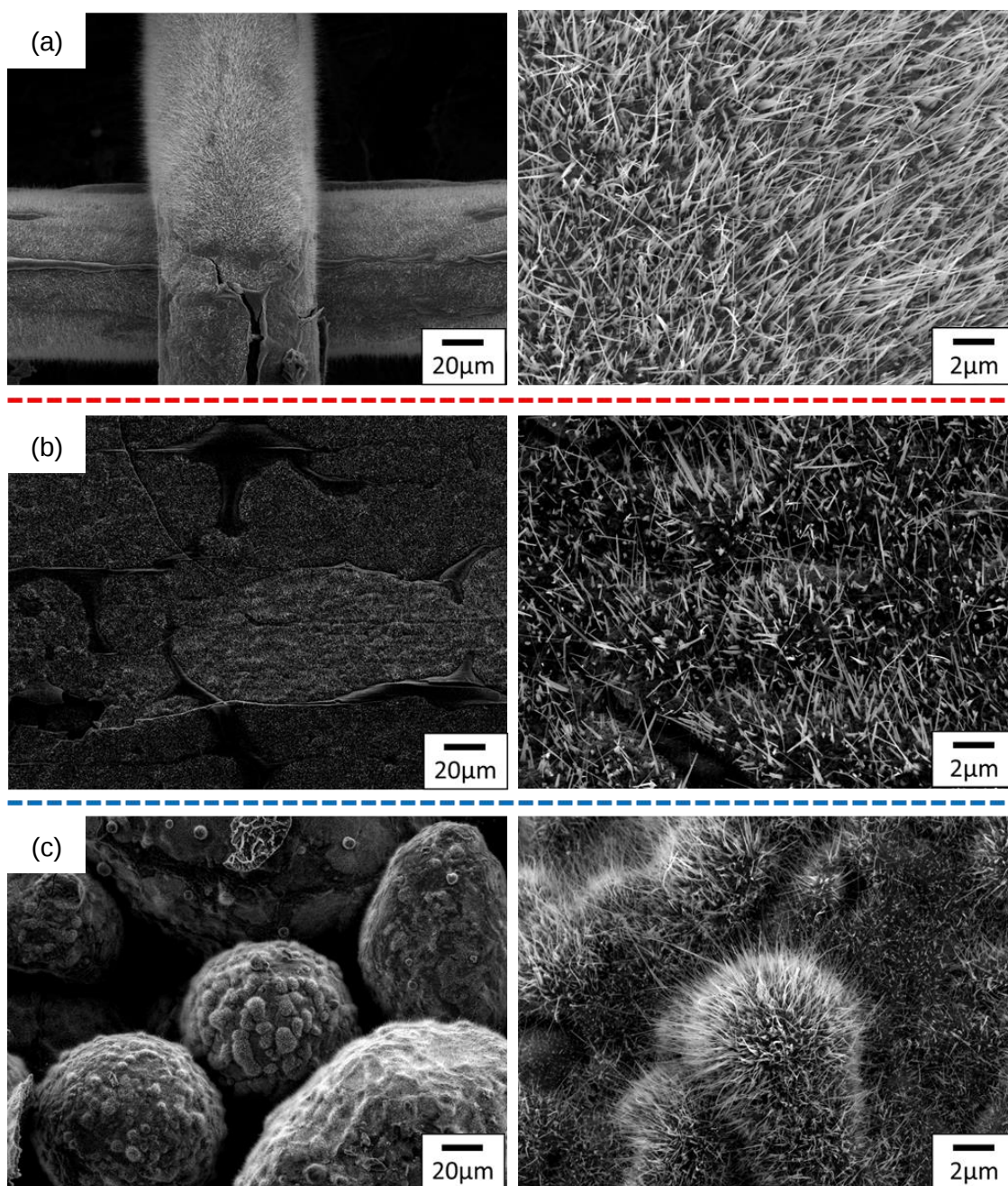


Fig.4.1.5 SEM images after annealing for different Cu substrates.

(a) mesh (b) film (c) powder

4.2 ZnO/CuO mesh 作製における最適な条件の模索^[1-3]

4.2.1 序論

4.1 で作製した CuO mesh を Zn 板と直接接触させ、G-SPSC 法により ZnO/CuO mesh の作製を行った。また、試料作製時における接触方法や UV 照射時間等を変え、試料を比較することで、CuO ナノワイヤ上に ZnO ナノロッドを成長させる最適な条件を調査した。

4.2.2 実験結果

Fig.4.2.1(a)に実験前の試料の概要、Fig.4.2.1(b)に UV 照射 24 時間で G-SPSC を行った CuO mesh 表面の SEM 像を示す。3.6 における実験結果と(b)を比較すると、明らかに G-SPSC 後の試料のナノワイヤには CuO 以外のナノ結晶が形成されていることがわかる。こちらを SEM-EDS により分析した結果、形成されているナノ結晶は ZnO であることが確認された。また、Fig.3.7.2 に領域別に観察した際の SEM 像を示す。Fig.3.7.2 より Zn plate と接している部分(赤)では ZnO が CuO ナノワイヤ上に成長して樹状ナノワイヤの形成が確認されたが、Zn plate から遠ざかるにつれて、ZnO/CuO の形成されにくくなり、Zn から遠く離れた領域では、ZnO/CuO がまったく形成されず CuO ナノワイヤが溶け出していた。このように G-SPSC により ZnO/CuO の作製には成功したが、CuO mesh 全域に均一に形成されているのではなく、ばらつきが生じてしまっていることが観察より確認された。

次に、条件を変えることで ZnO ナノロッド形成にどのような変化が生じるのか調査した。例えば、Zn plate と CuO mesh の接触部分から遠ざかるにつれて ZnO 形成が困難になっており、それらのばらつきを抑えるために Zn plate ではなく Zn 粉末を用いることで CuO mesh 全域と接触するようにするなど、UV 照射時間・接触方法・Zn の形状(wire, powder 等)を変化させ(Table.4.2.1)、SEM 観察により比較した。各条件における実験の概要は、それぞれの実験結果とともに図として記載されている(Fig.4.2.3-10)。尚、CuO mesh の作成条件はすべて一定であり、500°C-4h-10min の

試料を用いた。

各実験結果の詳細については Table.4.2.2 に記載したとおりである。ここまでの実験結果から確実に考えられることは、CuO mesh と Zn の接触条件に ZnO ナノロッド形成の肝があるということである。そこで ZnO ナノロッド成長と G-SPSC 時の Zn-CuO mesh 間の距離についての関係性を調べるため、Table.4.2.3 の条件で ZnO/CuO の作製を行った(概要は Fig.4.2.11b)。この発想に至った経緯は、様々な条件(スパッタの有無や Zn の形状、CuO mesh 以外の plate や powder の使用、UV 照射時間など)で G-SPSC を行った際、Fig.4.2.11a に示すメッシュの黄緑色に変色した箇所に安定して ZnO/CuO が形成されていることが確認されたためである。UV 照射時間の長さやスパッタの有無といった各試料の条件が異なる中で、黄緑色の箇所が形成された試料のすべてに共通していた条件は接触している Zn-CuO mesh 間の距離が 1mm ほど空いていたことであった。Fig.4.2.2 に記載した通り、Zn と CuO mesh が離れすぎると ZnO/CuO の形成が困難となるが、Zn と CuO mesh のスポット溶接による電氣的接触を前提として、適切な距離を調整することでさらに安定して ZnO/CuO ヘテロ接合体を作製できることが確認された。Fig.4.2.12 はそれぞれスパッタリング処理を行った試料と行わなかった試料を比較しており、どちらも試料全面に黄緑色の領域が形成されており、形状に大きな違いの無い ZnO/CuO ナノワイヤが作製できた。また、UV 照射中に容器内をスターラーで攪拌(100rpm)することで、さらに ZnO/CuO が均一に形成される事が確認された。

これらの実験結果をまとめると

- ・ CuO は 500℃で 4 時間、昇温時間 10 分で作製する
- ・ Zn と CuO の接触(スポット溶接等)が必要不可欠
- ・ 接触する上で Zn と CuO の間を 1mm ほど空ける必要がある

この 3 点が安定して ZnO/CuO を作製するための条件であるといえる。この条件を踏まえて、次項では新しい条件での ZnO/CuO の作製と解析について述べる。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 313-320
- [2] A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X.Q. Pan, D.L. Wang, “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”, *Acs Nano*, 7 (2013) 11112-11120.
- [3] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, *Appl Mater Today* 26, (2022) 101359 (in press)

Table.4.2.1 condition of G-SPSC

sample	UV	Zn の形状	試料の詳細(Zn との接触方法など)とその目的
(a) Fig.3.7.3	7h	powder	Zn 粉末を溶かした水の中に mesh を浸漬 →粉末を用いることで mesh 全体が Zn と接している状態にし、ばらつきを防ぐ
(b) Fig.3.7.4~5	24h	plate	CuO mesh に UV を 4 日間照射して(i)から、Zn 板とスポット溶接した後 G-SPSC(ii) →CuO ナノワイヤを太く成長させることで、ZnO との接合を強化する
(c) Fig.3.7.6	72h	powder + plate	Zn 板と CuO mesh をスポット溶接した後、Zn 粉末を混ぜた蒸留水中に浸漬 →照射時間を長くすることで ZnO の結晶性を向上させる。また、Zn 板と粉末を同時に用いることで Zn^{2+} を沢山供給する
(d) Fig.3.7.7	6h	powder	Zn 粉末と CuO mesh を同時に蒸留水に浸漬 →照射時間を短くすることで、成長前の ZnO ナノロッドを観察する。
(e) Fig.3.7.8	3h	plate	Zn 板をスポット溶接し G-SPSC →短い照射時間でどこまで ZnO が成長するかを観察する。
(f) Fig.3.7.9~10	24h	plate	CuO mesh に ZnO をスパッタした後、Zn 板と接触させて G-SPSC →CuO ナノワイヤに種結晶を予め堆積することで ZnO ナノロッドが成長しやすい状況にする。また、接触方法の違いによる成長具合の比較も行った。
(g) Fig.3.7.9~10	24h	plate	CuO mesh に ZnO をスパッタした後、Zn 板とスポット溶接して G-SPSC →sample(f)との比較

Table. 4.2.2 Summary of observation results in each sample

Sample	SEM 観察結果まとめ
(a)	Zn 粉末を予め水中に浸漬し、しばらく時間がたった後の混濁液を用いることで、CuO ナノワイヤに形成される ZnO のばらつきは減少した。しかし、mesh と Zn の接触が悪くなり電池反応が起こりにくくなったため、ZnO ナノロッドの成長が阻害されていた。また、作製した後も mesh の上に粉が残留してしまい光電極として利用する際、ZnO/CuO の働きを阻害する可能性がある。
(b)	ナノワイヤが太くなったため ZnO ナノロッドが沢山形成されてもワイヤーが折れにくくなり接合がより強固になった一方、作製に多くの時間が掛かる問題が生じた。
(c)	Zn 板を接触させることで安定した電池反応を起こしつつ、粉末を用いることで ZnO 形成のばらつきを防ぐことに成功した。ただ、72 時間照射下試料と 24 時間照射した試料を比較してもナノロッドが少し長くなったくらいで結晶の形状等に大きな違いは見られず、24 時間以降の UV 照射は効果が薄いと考えられる。また、粉末の残留問題も生じている。
(d)	(a)のように粉末を予め水の中に入れて溶解させておくのではなく、CuO mesh とともに浸漬することでどのような変化が生じるのかを観察している。結果としてばらつきは減っていたが、(a)以上に ZnO の成長はあまり起こっておらず、細かいナノロッドのみが観察された。粉末の残留問題も同じように生じている。
(e)	24 時間照射した試料に比べロッドの長さは短いものが多かったが、短い時間でもそれなりに ZnO ナノロッドが形成されることがわかった。
(f)	Zn 板とスポット溶接しない試料では、mesh が多少湾曲していることもあり、板との接触が不十分となってしまう、ZnO ナノロッド成長があまり進まなかったのではないかと考えられる。板と mesh がきちんと接触するように工夫をすれば、ZnO の成長も促進されると思われる。
(g)	Zn 板とスポット溶接することで安定した電池反応が起こり、mesh 全体で ZnO/CuO が形成されていた。また、予め ZnO をスパッタすることで、ZnO 形成のばらつきも抑えられた。問題点はスパッタできる試料のサイズが限られており、大判化するのが困難である。

Table.4.2.3 New condition of ZnO/CuO via G-SPSC

条件	条件の内容と設定した理由
試料の形状	Zn と CuO mesh の間隔を調整するため、Zn plate ではなく柔らかく加工しやすい Zn foil を使用。
UV 照射時間	今までの G-SPSC の条件を踏まえ、24h 照射を行った
前処理各種	スパッタリングの有無を比較するため、一方の試料に ZnO スパッタリングを 30 分間施した。

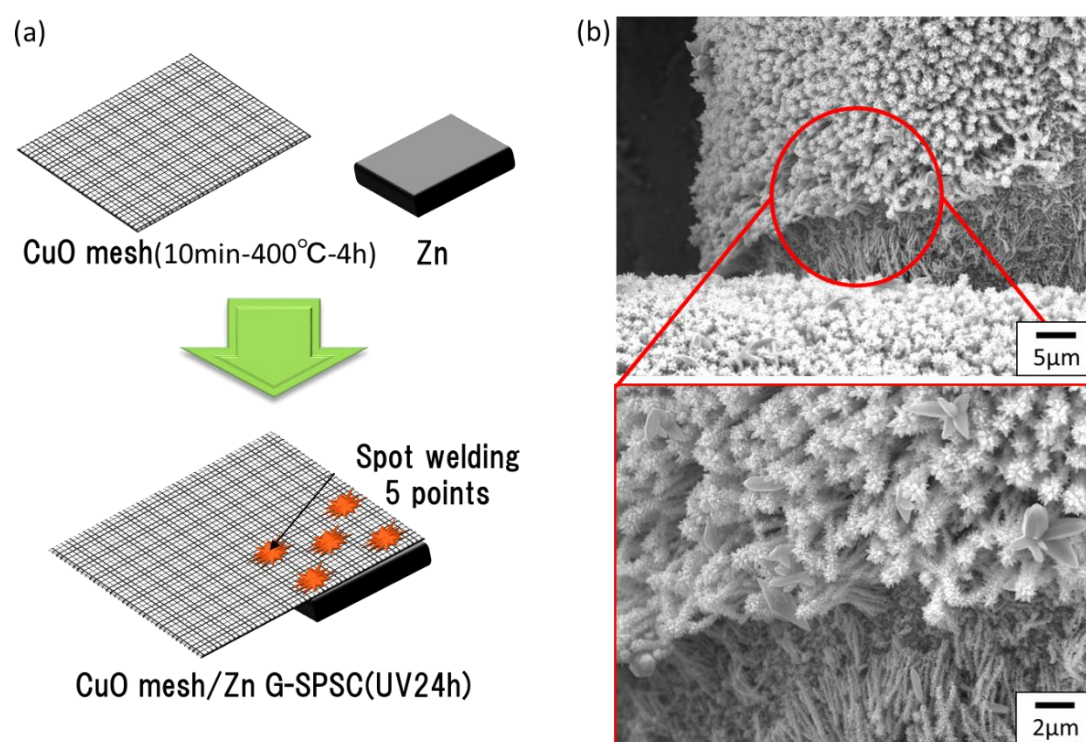


Fig.3.7.1 (a) schematics of sample (b) SEM images of CuO mesh after G-SPSC

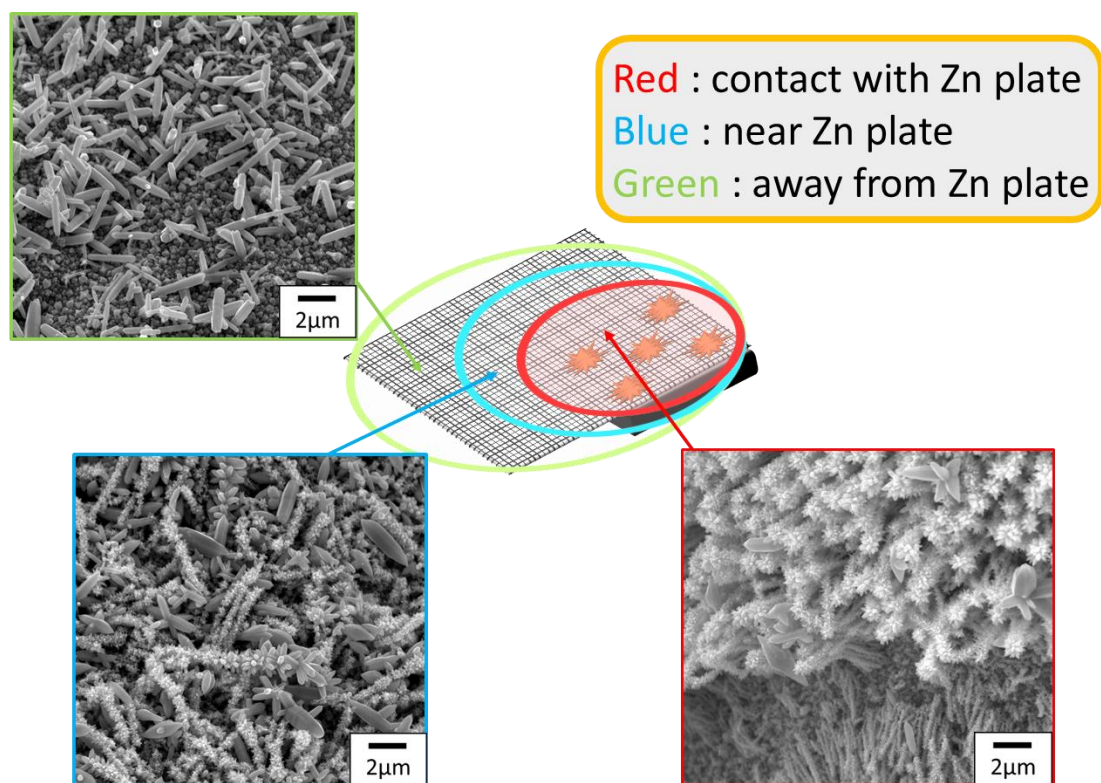


Fig.3.7.2 SEM images of CuO mesh according to the area

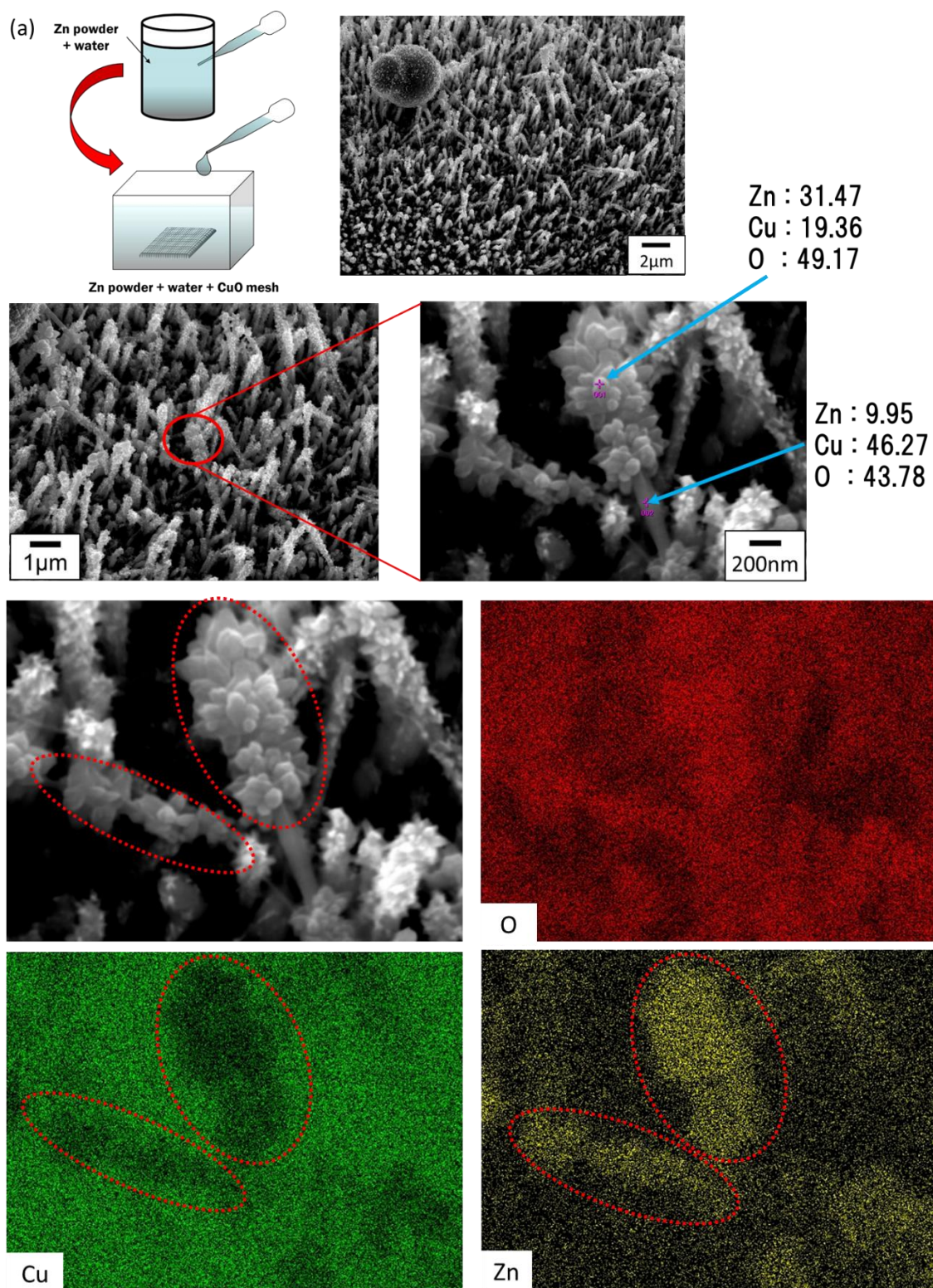


Fig.4.2.3 Results of SEM and EDS analysis of sample (a) after G-SPSC.

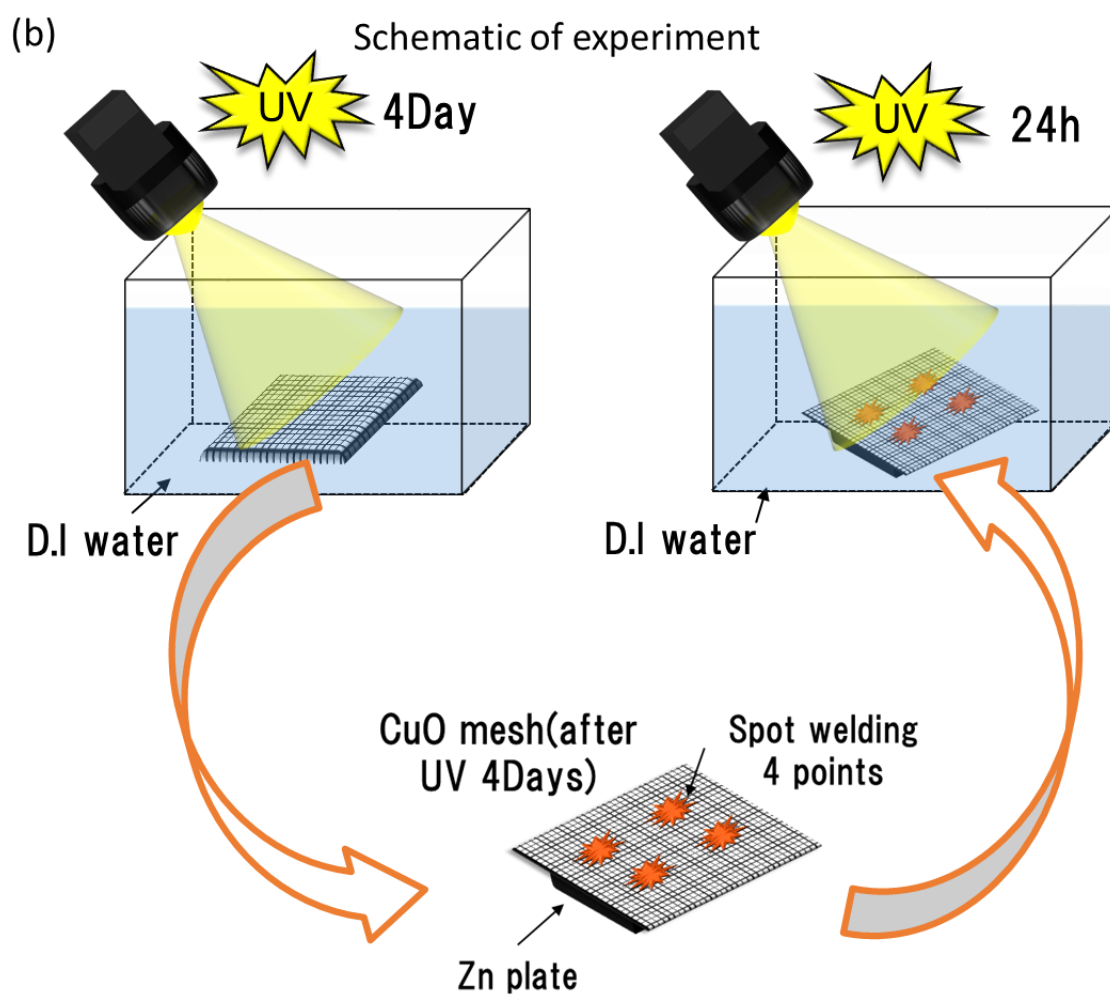


Fig.4.2.4 schematic of sample (b).

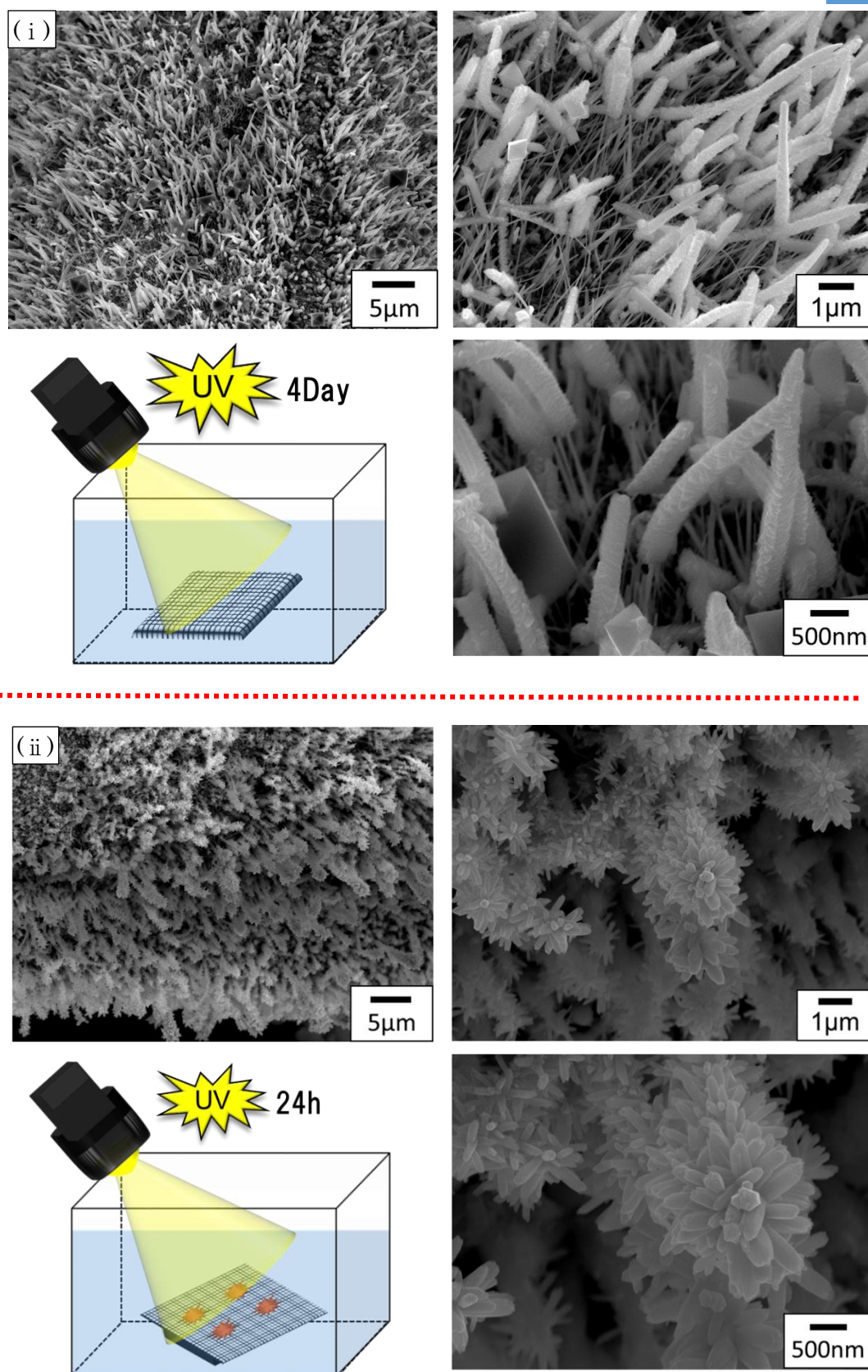


Fig.4.2.5 SEM images of sample (b): (i) only CuO mesh (ii) after G-SPSC

(c) Schematic of experiment

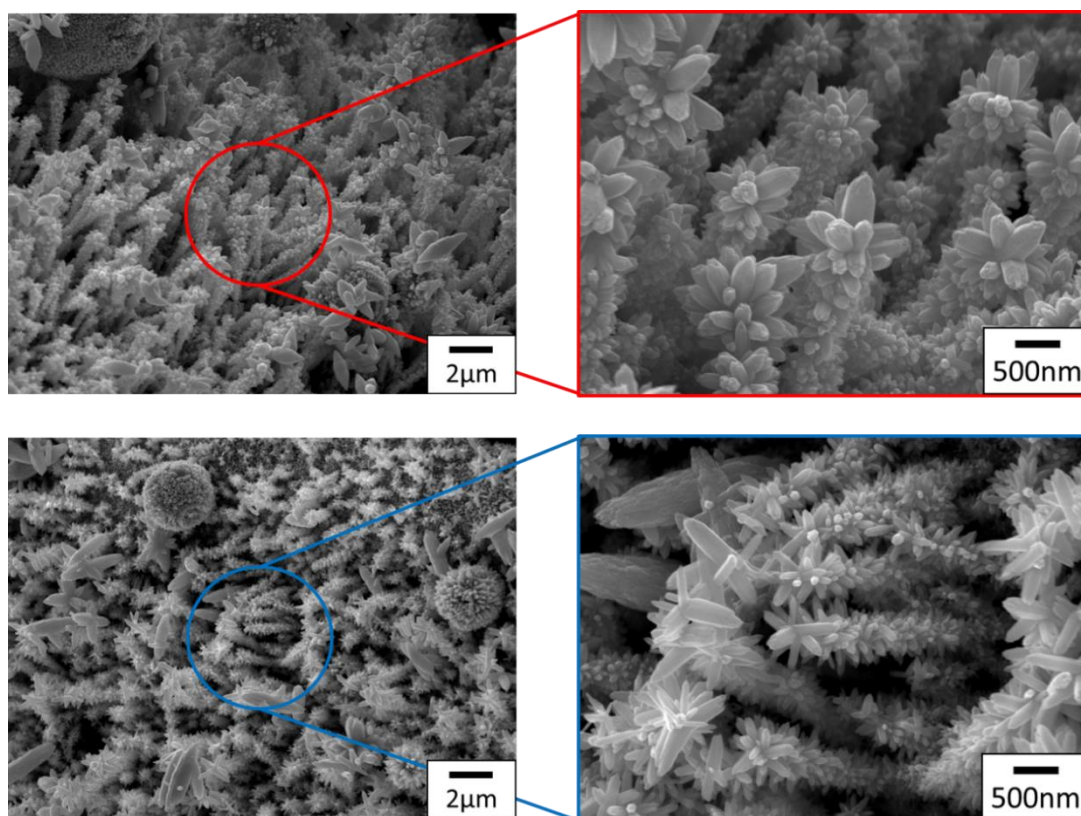
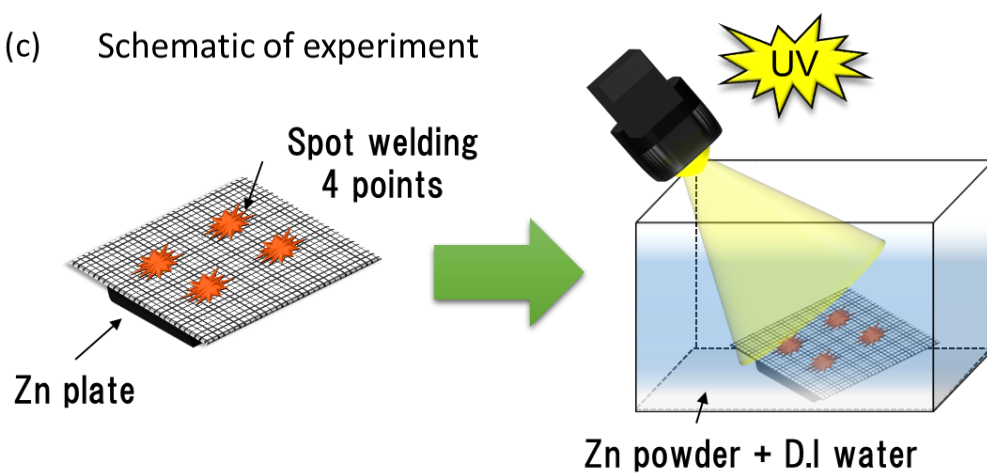


Fig.4.2.6 Sample schematic and SEM images of sample (c) after G-SPSC.

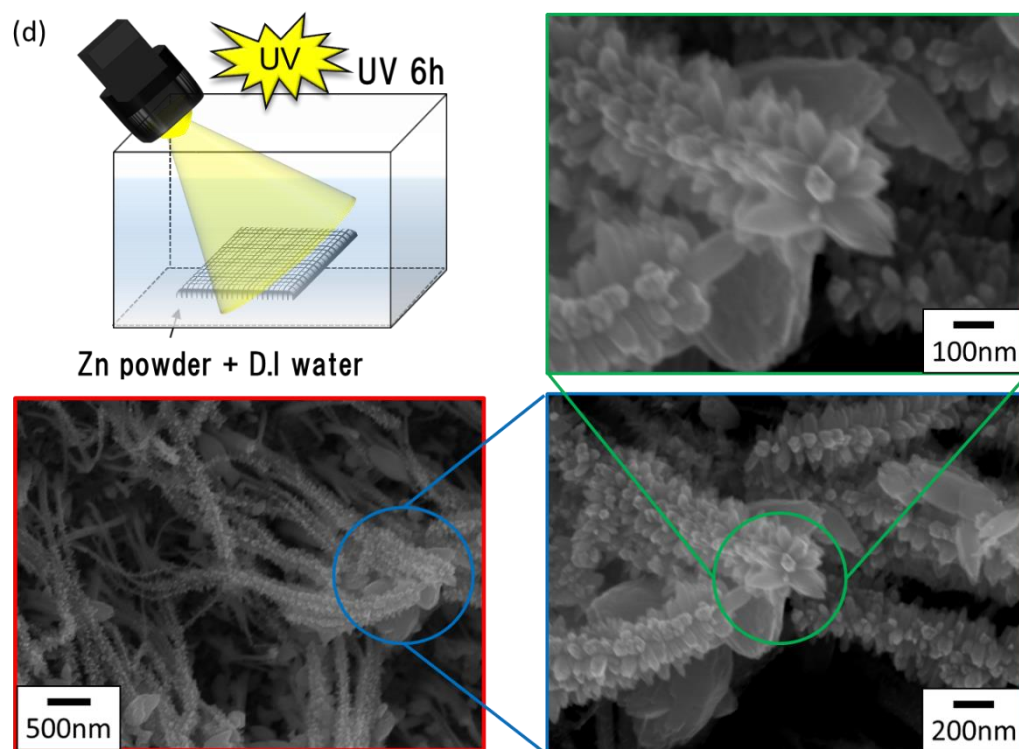


Fig.4.2.7 Sample schematic and SEM images of sample (d) after G-SPSC.

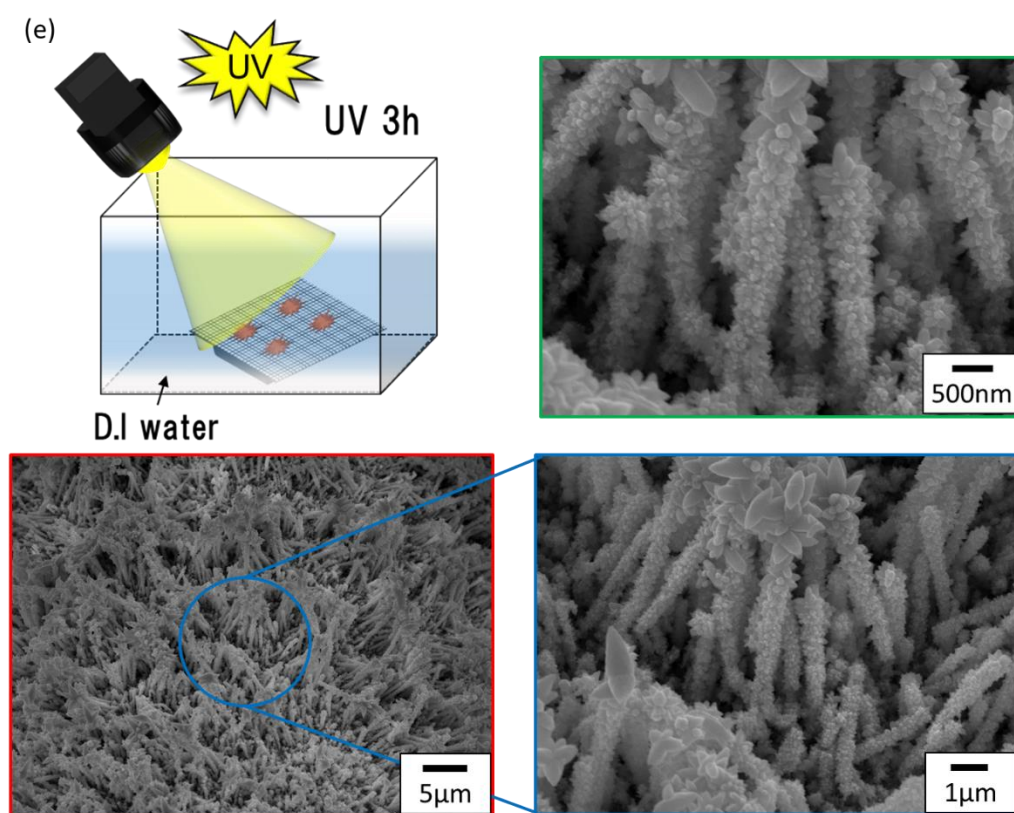


Fig.4.2.8 Sample schematic and SEM images of sample (e) after G-SPSC.

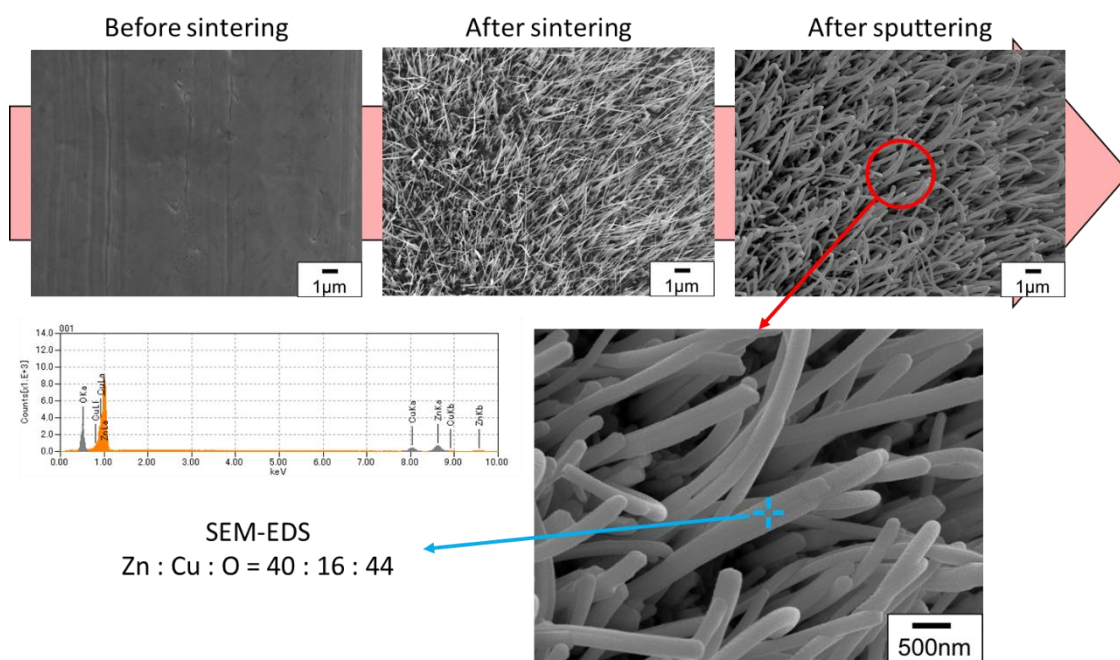


Fig.4.2.9 SEM images and SEM-EDS results after ZnO sputtering.

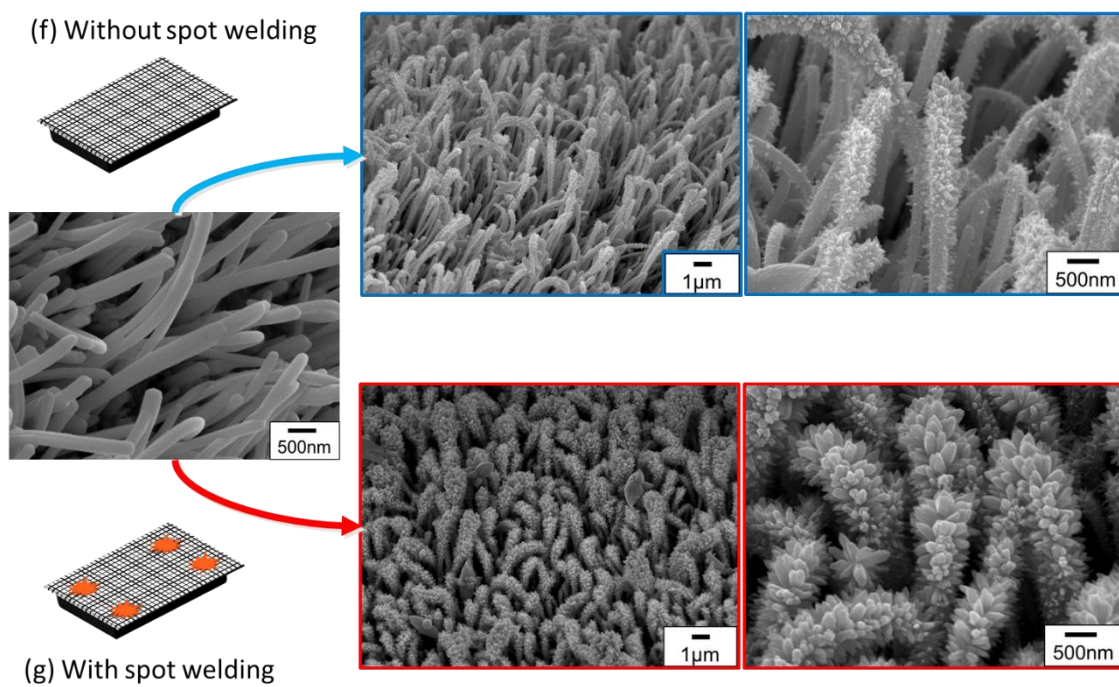


Fig.4.2.10 Sample schematics and SEM images after G-SPSC: (f) without spot welding (g) with spot welding

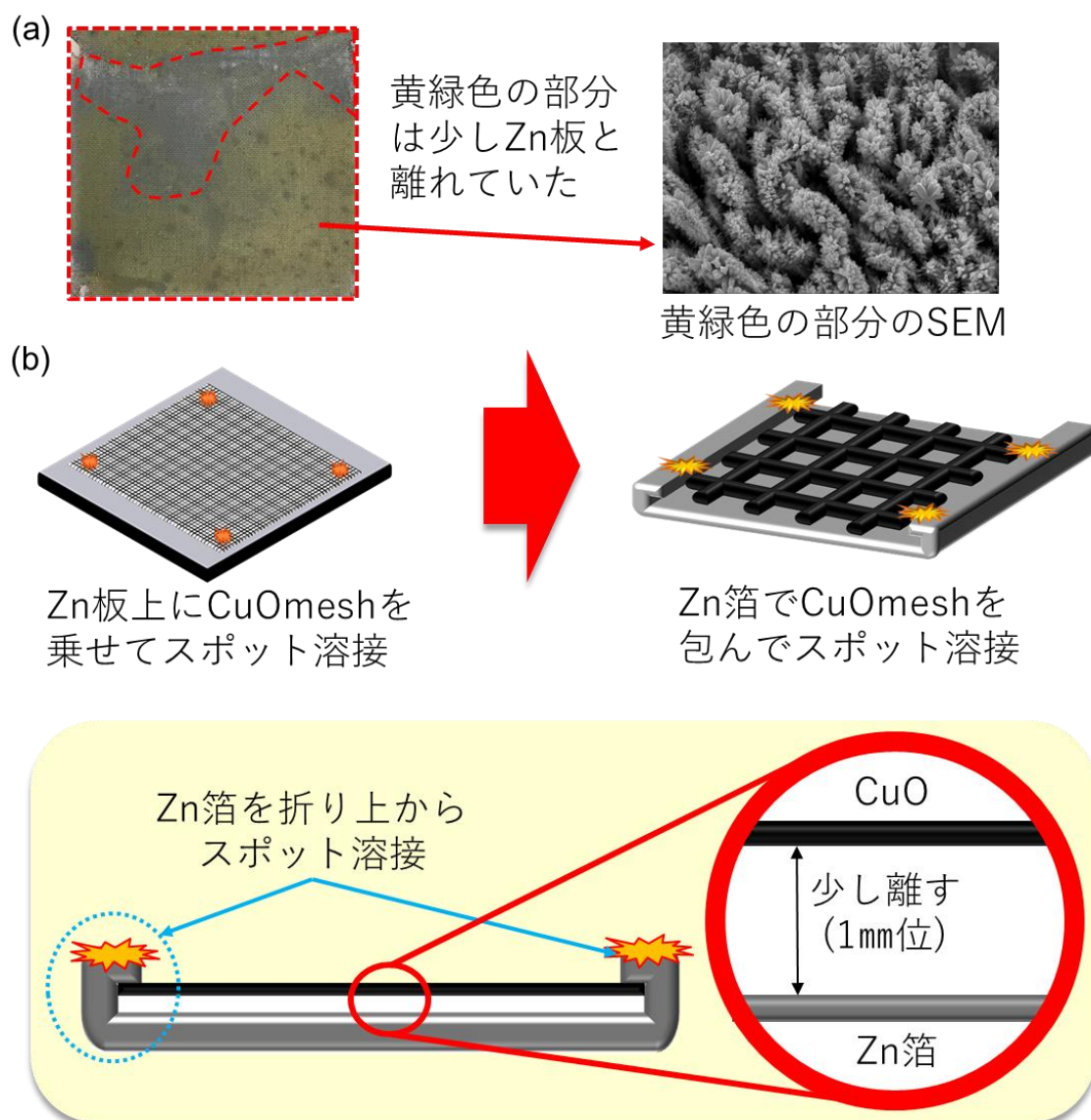


Fig.4.2.11 (a) Optical and SEM images of ZnO/CuO

(b) Sample schematics of new fabrication condition via G-SPSC

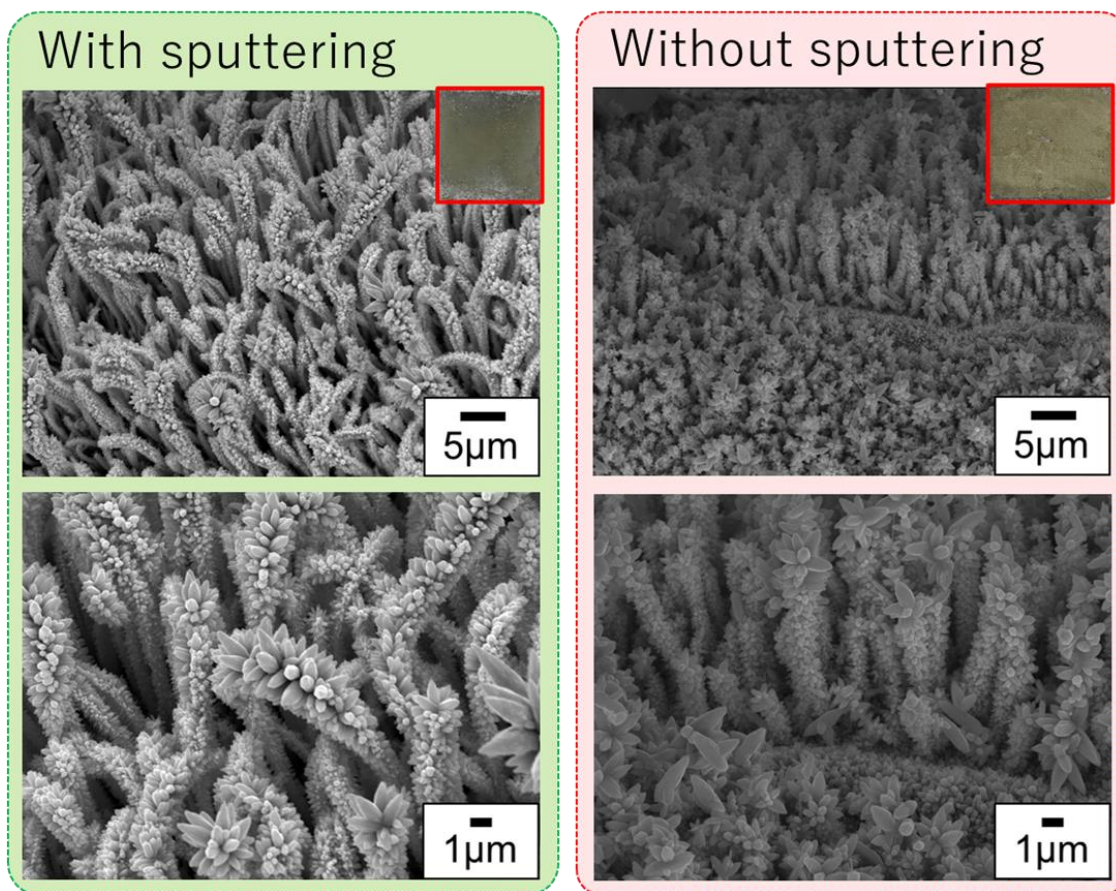


Fig.4.2.12 Formation of ZnO/CuO nanoforest with and without ZnO sputtering on the CuO NWs^[3]

4.3 最適な条件下での ZnO/CuO mesh の作製と構造解析

4.3.1 序論

4.2 に記載した通り、本項では新しい条件下での ZnO/CuO の作製並びに各種解析を行う。UV 照射時間の変化に伴う形状変化や、STEM-EDS による ZnO/CuO ナノワイヤ形成の確認、TEM による ZnO/CuO 接合界面の観察等を行った。尚、本項での ZnO/CuO は結晶形成の安定させるため前処理としてスパッタリングを 30 分を行い ZnO のシード層をあらかじめ CuO ナノワイヤに形成させた。

4.3.2 実験結果^[1-7]

ZnO/CuO の作製における UV 照射時間別の SEM 観察結果を Fig.4.3.1(a-c)に示す。どの照射時間でも ZnO/CuO ナノワイヤと思しき構造が形成されていることがわかる。4.2 での結果と同じように、UV 照射時間の変化に伴う ZnO ナノロッドの形状の大きな変化は観察されなかったが、照射時間が長くなるにつれて、ロッドの長さが多少長くなる傾向が見られた。これは UV 照射が 24h の時点で ZnO の成長が止まってしまうため、48、72h と照射時間を延ばしても大きく変化が見られなかったのではないと思われる。実際に照射時間が 1h や 4h の試料ではナノロッドは細く短いものが確認されたため、現時点での最適な UV 照射時間は 24h であることが確認された。

次に、作製した ZnO/CuO の STEM-EDS 分析結果について記述する。本研究では G-SPSC を用いて Fig.4.3.2(a)に示す ZnO/CuO ナノワイヤを作製することが目的であるが、SEM による観察のみでは Fig.4.3.2(b)のような ZnO ナノロッドの集合体が形成されている可能性もあり、目的のヘテロ接合体が形成されていることを断定することは困難である。そこで、STEM-EDS マッピングによる解析を用いることで、ZnO/CuO ヘテロ接合型ナノワイヤが形成されていることを確認した。ZnO/CuO mesh からナノワイヤを一本取り出して TEM 用 mesh に乗せ、STEM-EDS 分析を行った結果を Fig.4.2.1(d-g)に示す。この結果から、G-SPSC によって作製された酸化物構造体は確かに中心に CuO ナノワイヤが存在し周りに ZnO ナノロッドが形成された

ZnO/CuO ヘテロナノワイヤであることが確認された。

次に ZnO/CuO mesh の XRD の結果を Fig.4.3.3 に示す。XRD のスペクトルから、ZnO と CuO の他に Cu_2O と Cu が存在していることがわかる。これは CuO mesh の作製過程において中心部に Cu と Cu_2O 残った状態となるためであると考えられる。

TEM 分析結果を Fig.4.3.4 に示す。まず、(a)に示すナノロッドを観察したところ、ZnO ナノロッドの側面(c)から先端(d)まで、さらに ZnO/CuO の接合界面(e)まで $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って $\{110\}$ が形成されていることが確認された。先行研究^[1]を踏まえ、O 終端の ZnO 成長を考慮すると、(f)に示す $\text{ZnO}[-2\cdot2\cdot1]$ と $\text{CuO}[111]$ のパターンから、ZnO と CuO は(001)面で接合が形成されていることが示唆される。ここで、シミュレーションした回折パターンと格子面の距離について Fig.4.3.5 にまとめる。特筆すべきはエピタキシャルヘテロ接合が $\{110\}$ 面に沿って強く結合していることであり、ZnO と ZnO/CuO 界面並びに CuO がほぼ同じ $\{110\}$ の間隔を有しており、格子の不整合性が 0.5%以下と無視できるほど小さくなっている。また、G-SPSC 時の UV 照射による水分解は V_O 形成のための表面結合エネルギーの低さから、 $\{002\}$ 面よりも $\{110\}$ 面で優先して形成されることが示された^[2]。CuO もまた $\{110\}$ 面による形成エネルギーが低い傾向にあり^[3,4]、これらの点から ZnO ナノロッドの $\langle 001 \rangle$ 方向での成長において酸素欠損 V_O は $\{110\}$ 面にとどまる必要がある。他に、格子間亜鉛(I_Zn)の形成や c 軸の伸縮による ZnO/CuO 界面領域の局所的な格子不整合(13.6-28.2%)が確認され、このような格子の不一致は CuO から ZnO へと電子が移動する際に起こるヤーン・テラー効果によるバンドエネルギーのゆがみが原因と考察される^[5,6]。

また、XRD では観察されなかったが、TEM 観察により、ZnO/CuO の一部で ZnCuO_2 という化合物の形成が確認された。データベースに登録されている ZnCuO_2 の構造が $\text{CuO}[111]$ パターンによく一致しており、これは ZnO/CuO 界面の一部が破壊されて形成されたと考えられる。この化合物は ZnO/CuO 界面に局在し、光学特性に影響を及ぼす可能性も示唆される。

参考

- [1] J. Ishioka, K. Kogure, K. Ofuji, K. Kawaguchi, M. Jeem, T. Kato, T. Shibayama, S. Watanabe, “In situ direct observation of photocorrosion in ZnO crystals in ionic liquid using a laser-equipped high-voltage electron microscope”, *AIP Advances*, 7 (2017) 035220.
- [2] J. Liu, F. Gao, L. Wu, H. Zhang, W. Hong, G. Jin, Z. Zhai, C. Fu, “Size effect on oxygen vacancy formation and gaseous adsorption in ZnO nanocrystallites for gas sensors: a first principle calculation study”, *Applied Physics A*, 126 (2020) 454.
- [3] B. Himmetoglu, R.M. Wentzcovitch, M. Cococcioni, “First-principles study of electronic and structural properties of CuO”, *Physical Review B*, 84 (2011) 115108.
- [4] A. Chutia, I.P. Silverwood, M.R. Farrow, D.O. Scanlon, P.P. Wells, M. Bowker, S.F. Parker, C.R.A. Catlow, “Adsorption of formate species on Cu(h,k,l) low index surfaces”, *Surface Science*, 653 (2016) 45-54.
- [5] A. Janotti, C.G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, *Physical Review B*, 76 (2007) 165202.
- [6] B. Allabergenov, U. Shaislamov, H. Shim, M.-J. Lee, A. Matnazarov, B. Choi, “Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films”, *Opt. Mater. Express*, 7 (2017) 494-502.
- [7] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, *Appl Mater Today* 26, (2022) 101359 (in press)

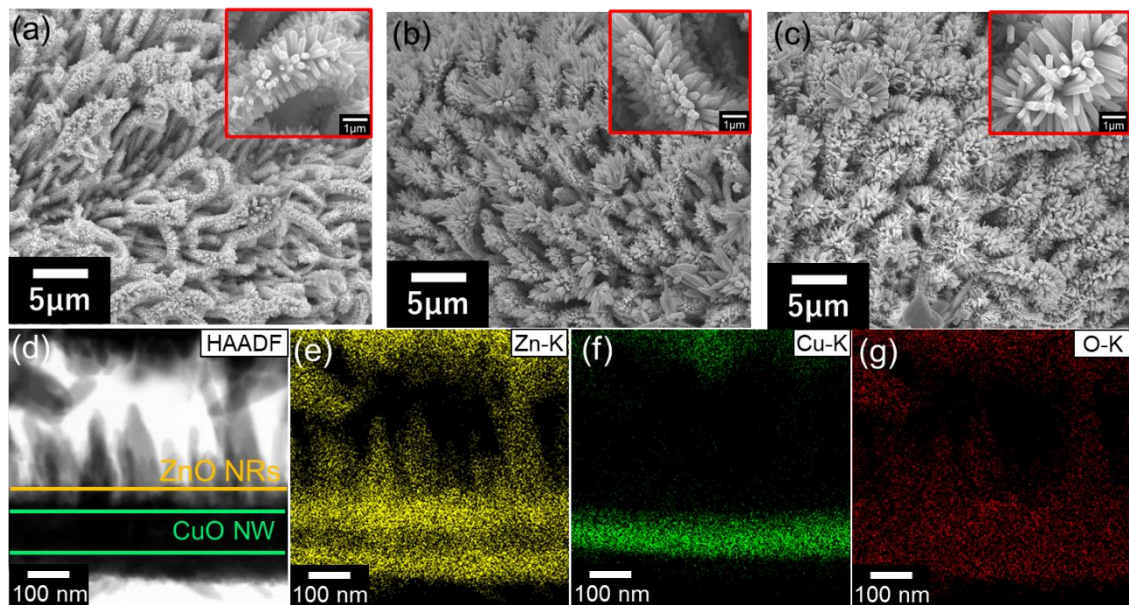
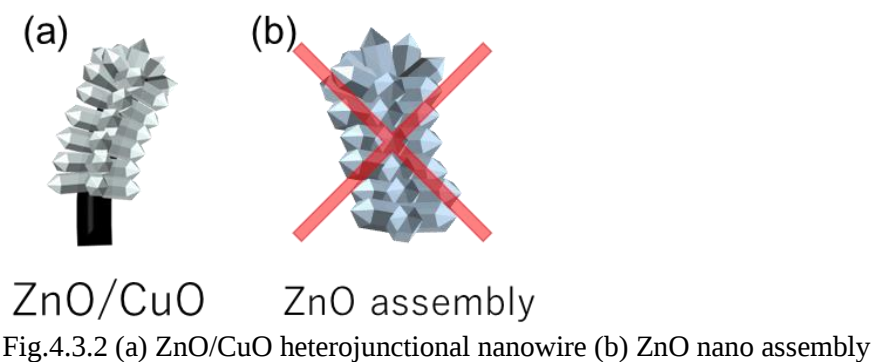


Fig.4.3.1 (a-c) FE-SEM images of ZnO/CuO nanoforest after 24h, 48h, and 72h G-SPSC, respectively. (d-g) Representative STEM-EDS mapping of grown ZnO NRs on a CuO NW. [7]



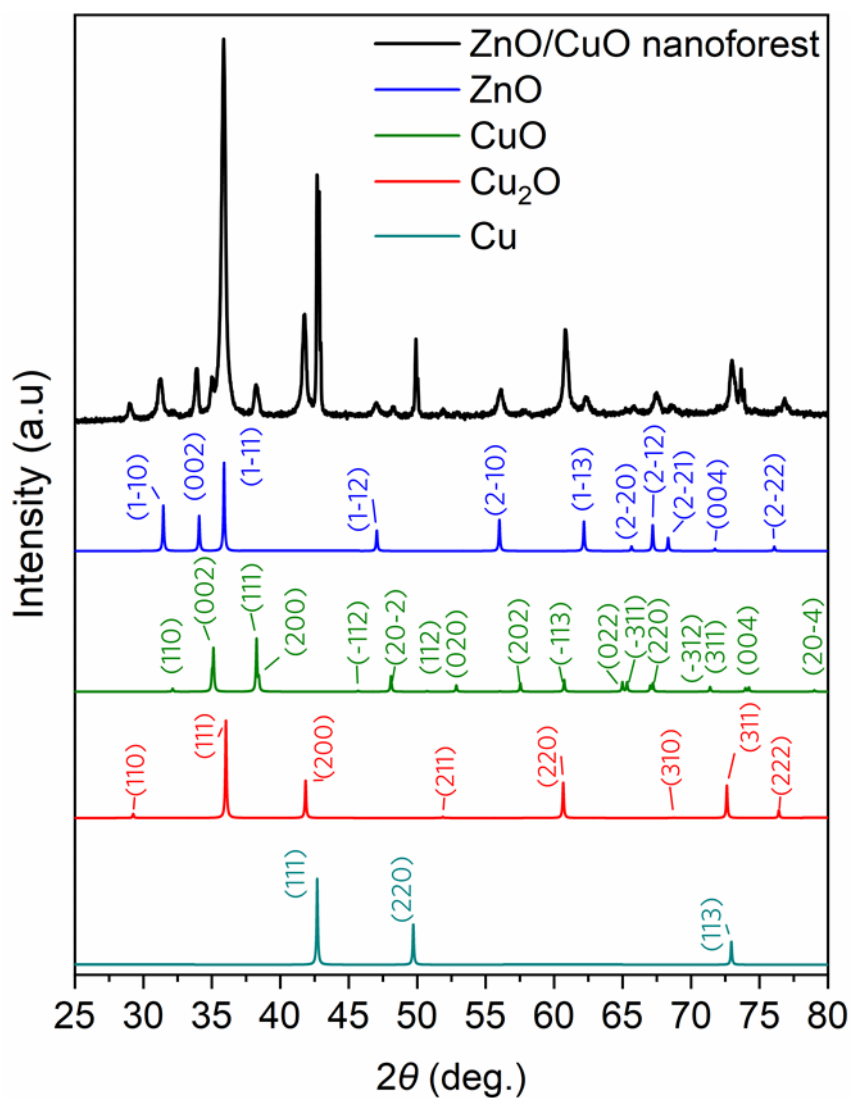


Fig.4.3.3 XRD spectrum of ZnO/CuO nanoforest with simulated XRD profiles from corresponding composition. ^[7]

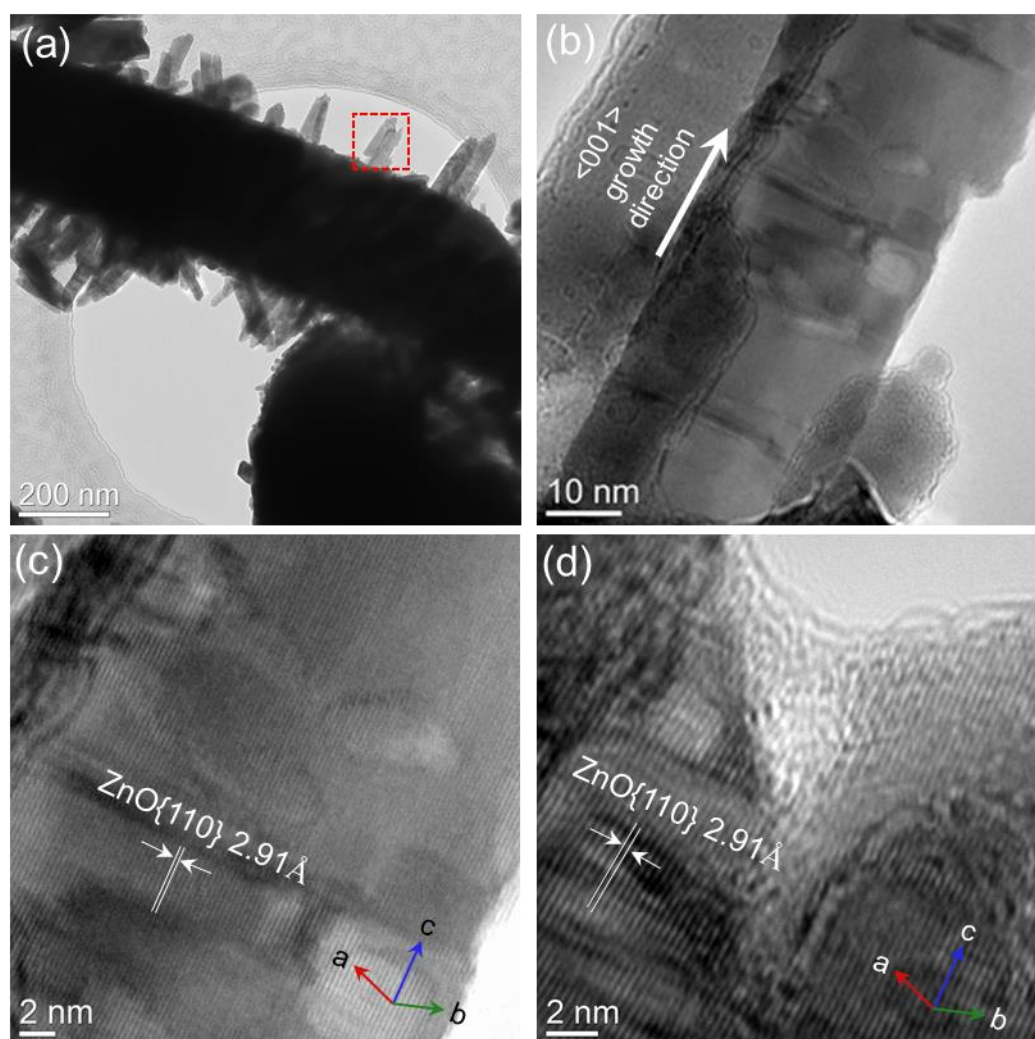


Fig.4.3.4. (a) TEM image of a single ZnO/CuO NF. (b-c) HRTEM images from red marked NR in (a); showing (b) the $\langle 001 \rangle$ growth direction, (c) ZnO lateral surface, and (d) ZnO tip-edge, respectively. ^[7]

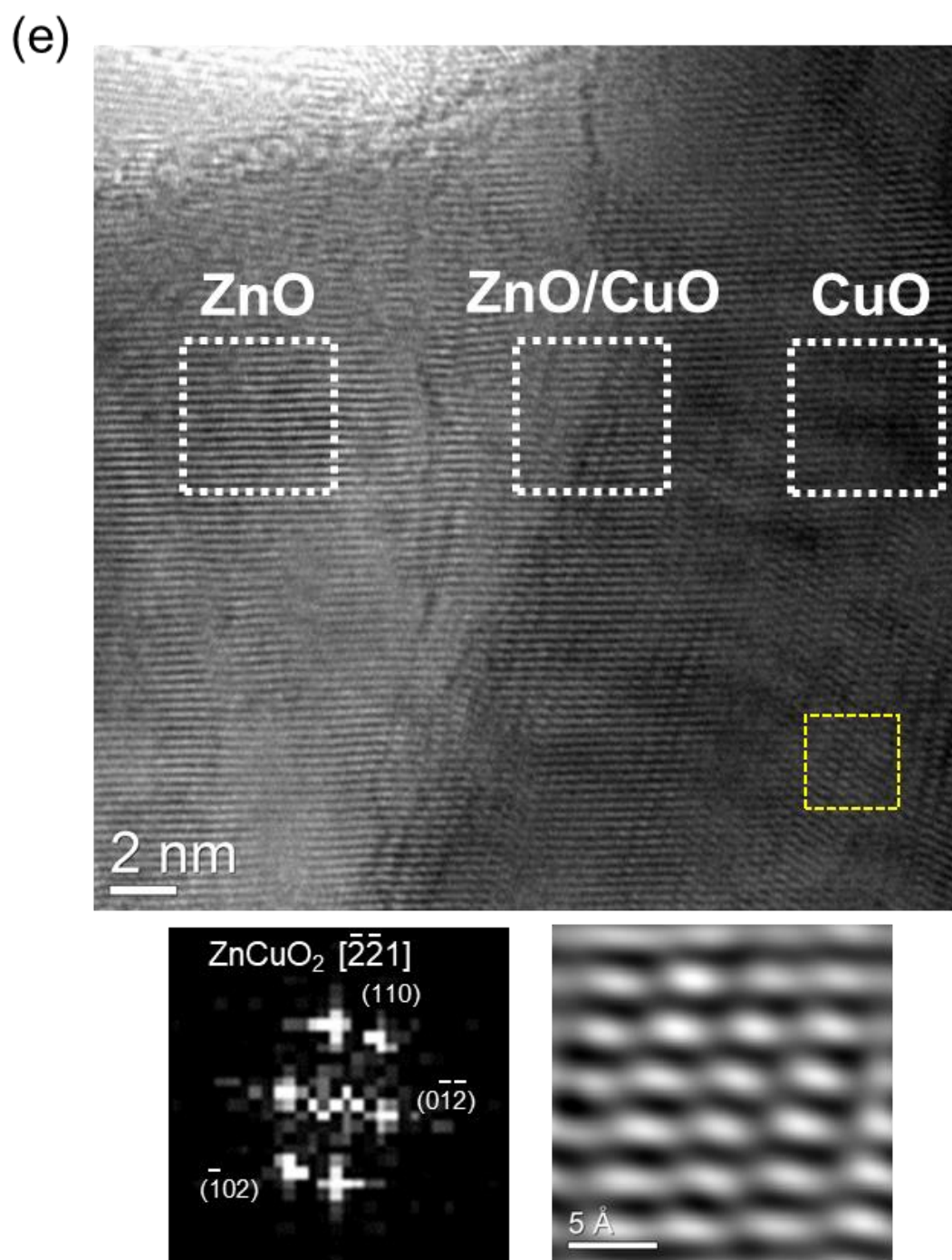


Fig.4.3.4. (e) HRTEM image of ZnO/CuO heterostructure with marked ZnO, ZnO/CuO, and CuO region. Bottom images are ZnCuO_2 FFT pattern obtained from yellow marked area and its IFT image, respectively. [7]

(f)

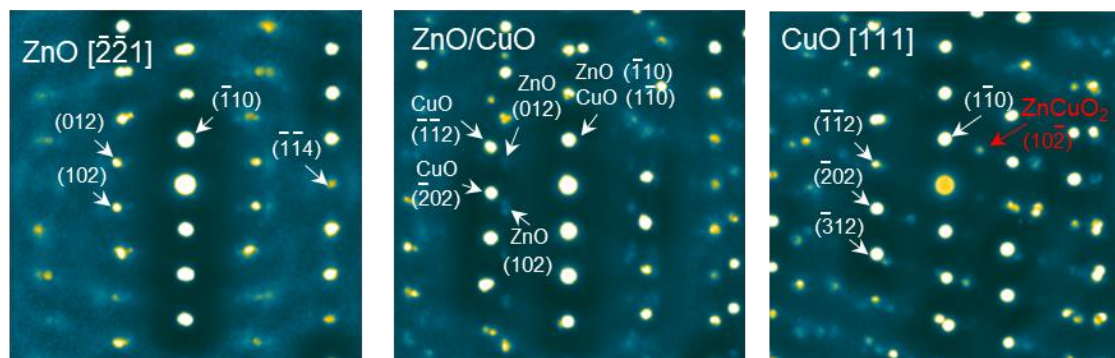
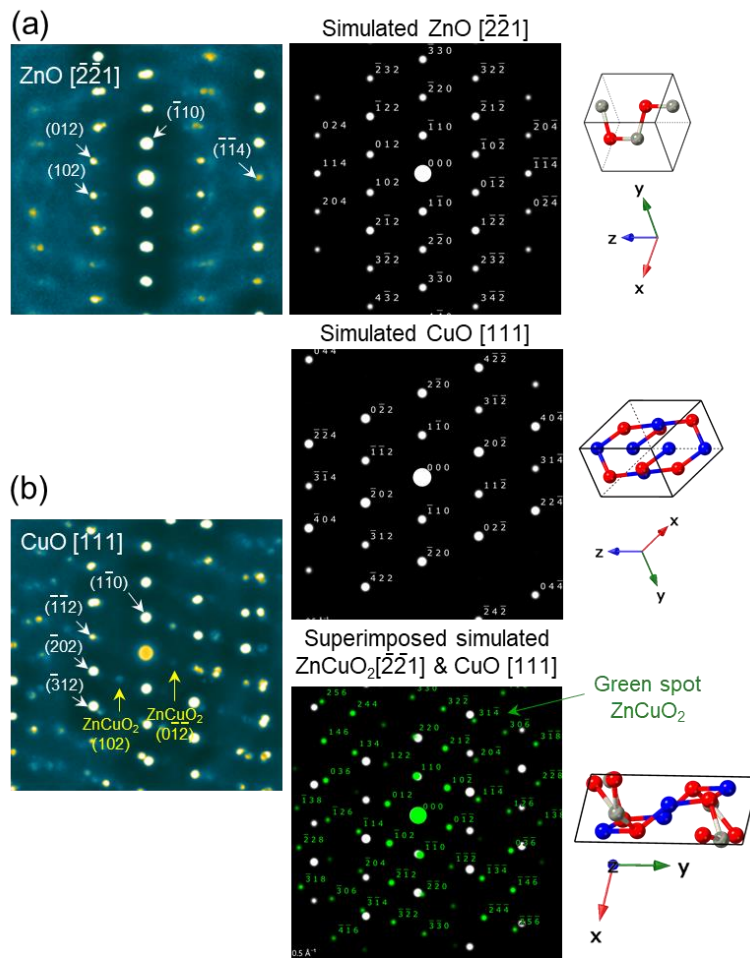


Fig.4.3.4. (f) Nanobeam diffraction patterns respective to the ZnO, ZnO/CuO, and CuO lattice in (e).^[7]



(c)

ZnO		CuO		ZnCuO ₂		ZnO/CuO interface			
<i>hkl</i>	d-value (Å)	<i>hkl</i>	d-value (Å)	<i>hkl</i>	d-value (Å)	ZnO		CuO	
						<i>hkl</i>	d-value(Å)	<i>hkl</i>	d-value(Å)
-110	2.914	1-10	2.913	-1-10	2.695	-110	2.927	1-10	2.927
012	1.843	-1-12	1.853	-102	2.775	012	2.002	-1-12	1.508
102	1.823	-202	1.880	0-1-2	3.343	102	1.921	-202	1.676
2-12	1.379	-312	1.388	-204	1.321	2-12	1.393	-312	1.339

Fig.4.3.5 (a-b) TEM nanobeam diffraction and simulated diffraction patterns for ZnO and CuO, respectively. Simulated [-2-21] ZnCuO₂ is superimposed to [111] CuO in (b). (c) Measured d-value from prominent diffraction spots in ZnO, CuO and ZnCuO₂.^[7]

4.4 ZnO/CuO mesh の光機能特性^[1-10]

4.4.1 序論

本項では作製した ZnO/CuO ナノフォレストの光機能特性調査として、Photoluminescence (PL)、Cathodoluminescence (CL)、吸光度測定を行った。本実験の目的は ZnO と CuO の接合により発光並びに吸光特性にどのような変化が起きるのかを調査するためである。それぞれの解析の目的は

PL：試料全体の発光について

CL：ZnO と CuO の接合部分などより詳細な発光について

吸光度測定：どの波長の光を強く吸収しているのか

である。使用した試料は 500°C-4h-10min-UV24h の ZnO/CuO mesh を用いた。

4.4.2 PL 測定

室温、励起光 325nm の He-Cd レーザーを用いて測定した ZnO/CuO mesh と PL 測定結果を Fig.4.4.1(a)に示す。発光は主に ZnO ナノロッドから生じていると考えられ、先行研究並びに参考文献^[1,4,10]から、Fig.4.4.1(a)のようなピーク解析が可能である。発光は禁制帯幅の発光(NBE=380nm)の他に ZnO 内部の欠陥により形成されたエネルギー準位による発光 ($O_{Zn}=510nm$ 、 $V_O=640nm$ 、 $Zn_O=700nm$ 、 $O_i=800nm$)、G-SPSC で ZnO と同時に生成される $Zn(OH)_2$ による発光(570nm)が考えられる^[1-6]。ZnO/CuO での発光調査並びに Fig.4.4.2 に示す ZnO 粉末の PL 測定結果を踏まえると通常の ZnO では生成エネルギーが高く、形成されにくい Zn_O が ZnO と CuO の接合に伴うヤーン・テラー歪みにより接合界面で形成されたため^[10]、700nm 近傍の発光が顕在化したのではないかと考察される。また、バルクや粉末の ZnO と違い NBE による発光(380nm のナローピーク)よりも欠損由来の発光(500-800nm のブロードピーク)が強く観察された。これは、G-SPSC 時に導入される酸素欠損や接合時に形成される亜鉛アンチサイトによるエネルギー準位により、禁制帯幅での電子-正孔の再結合が抑制されたためであると推測される。

4.4.3 3D PL 測定

次に、励起光を 300-700nm で変化させながら ZnO と ZnO/CuO の 3D PL 測定を行った。まず ZnO の粉末の 3D PL 測定を行ったところ Fig.4.1.1(b)の結果が得られた。励起光が 300-380nm で NBE 発光の 380nm と O_{Zn} 由来の 510nm が強く測定された。しかし、380nm よりも長波長の励起光ではほとんど発光が確認されなかった。一方、ZnO/CuO の 3D PL 測定では 380nm の発光が弱まり、 V_o 由来の 640nm 発光と Zn_o 由来の 700nm の発光が観測された。また、ZnO 単体とは異なり、励起光が 500-600nm の時も発光を示した。これは ZnO と CuO の接合により、エネルギーバンドに大きな歪みが生じたため、接合界面での吸光する波長域の増加により、可視光による電子励起が可能になったのではないかとと思われる。一方、励起光が 400-500nm のとき、ZnO/CuO はほとんど発光しなかった。これは発光よりも光の吸収が優先して行われているためであると考えられる。ZnO、ZnO/CuO の両方で観察された 450nm のスポットのような発光は I_{Zn} 由来の発光であると思われ、先行研究では I_{Zn} と V_o が相互作用することで準欠陥である Zn_o が形成されることが明らかになっている^[6]。

また、ZnO と ZnO/CuO の常温と低温時(液体窒素使用)の発光特性を調査したところ Fig.4.4.3 のようになった。どちらも低温時に発光が強くなる傾向にあったが、ZnO が直接バンド近傍の発光が強くなるのに対し、ZnO/CuO は可視光波長の発光が強くなることが確認された。また、同じ可視光領域でも、ZnO では 500nm がメインピークになっているのに対し、ZnO/CuO では 600-700nm がピークになっていることが確認された。そこで、温度変化に伴う ZnO/CuO の詳細な発光特性を観察するために、液体窒素で冷却が可能な状態での SEM-CL 測定を行った。なお、ZnO/CuO の接合による光吸収強化については後述する吸光度測定並びに第一原理計算を用いたシミュレーション結果を踏まえて考察する。

4.4.4 CL 測定

PL の測定領域は励起光照射箇所の幅がおおよそ $20\mu m$ あるため、PL 分析のみで ZnO/CuO 接合部分などの細かい発光特性の調査を行うことは難しい。そこで、本実験

では ZnO/CuO ナノフォレストに対し SEM-CL 分析を行うことで、ZnO/CuO の発光に関する詳細なデータを得ることができた。また、使用した SEM-CL は温度を変化させながら CL スペクトルを測定することができる装置であるため、温度変化に伴う ZnO/CuO の発光の変化についても調査した。

まず、Fig.4.4.4(a)に温度を 100、150、200、250、300K と変化させながら測定した SEM-CL スペクトルを示す。挿入図は SEM 像で赤色の点で示した箇所の CL スペクトルを測定した。PL の結果と同様に 380nm のナローピークが低く 500-800nm のブロードピークが高いスペクトルが測定された。一方各温度におけるブロードピークのピーク分析(Fig.4.4.5)を行ったところ、PL との相違点として O_{Zn} 、 I_{Zn} 、 $Zn(OH)_2$ の発光が観察されなかった。これは ZnO/CuO ナノワイヤの一点を観測地点として CL スペクトルを測定していることが要因として挙げられる。 I_{Zn} 由来の発光が観察されなかった理由として CL における e-h を介した発光において電子励起の中心が I_{Zn} に集中している可能性が挙げられる^[7]。3.5 に記載した ZnO/Cu 基板の発光特性調査の結果を参考にすると、 O_{Zn} 由来の発光は照射時間が長くなり ZnO ナノロッドの結晶性が向上するにつれて強く観測されることが明らかになっている。PL 測定は照射箇所が広く、成長が終了した結晶性の良い ZnO ナノロッドが混ざっている可能性が高いため同じ作製条件の試料でも O_{Zn} が観察されたが、本実験での CL は試料のある一か所を測定しているため、 O_{Zn} 由来の発光が測定されなかったのではないかと考察される。 $Zn(OH)_2$ 由来の発光も同様に、PL の測定範囲では除去しきれず試料に付着していた水酸化物がスペクトルに混ざってしまっていたが、数十 nm 単位で測定地点を選択できる SEM-CL 測定であるため、水酸化物の付着していない箇所を観察できたため $Zn(OH)_2$ 発光が観察されなかったと思われる。また、ZnO ナノロッドが形成されている箇所とそうでない箇所を比較すると Fig.4.4.6 のようになった。このことから発光には ZnO ナノロッドの成長が不可欠であるといえる。

4.4.5 温度変化に伴う CL 変化とその考察

次に温度変化に伴う発光スペクトルの変化について考察する。まず Fig.4.4.4(a)に示す各温度のブロードピークに注目すると、温度変化に伴い V_o 発光と Zn_o 発光の比に変化が生じ、温度が低下すると Zn_o 由来の発光が強くなるように思われる。実際に各温度におけるブロードピークのピーク分離(Fig.4.4.5)を行い、 V_o と Zn_o の比を計算すると Fig.4.4.4(c)のようになり、温度低下に伴う I_{Zn_o}/I_{V_o} の増大が数字としても確認された。一方で Fig.4.4.4(a)に挿入されたグラフから、 ZnO の直接バンド近傍の発光は測定時の温度が低下するにつれてブルーシフトしていることがわかる。これは温度低下に伴い ZnO ナノロッドのバンドギャップが広がったためであると考察できる。この温度変化に伴うブルーシフトをバーステイン-モス効果^[8-9]に対応させることで、温度と ZnO のバンドギャップエネルギーの関係は

$$E_g(ZnO) = 3.33 - 4.904 \times 10^{-4}T \quad (1)$$

で示される(Fig.4.4.4(b))。また、電子と正孔の有効質量を考慮すると E_g と温度 T の関係も式(1)で表すことができる。 ZnO の第一原理計算(Fig.4.4.7)では $m_e^* = 0.28m_0$ and $m_h^* = 0.57m_0$ であった。実際に測定された値を元にバーステインモスの式(2)と比較して有効質量比を計算すると $m_e/m_h=0.423$ となり*1、先行研究並びにシミュレーション結果と近い値が計算できた。これらの CL 測定結果より ZnO/CuO は、 ZnO ナノロッドの特性を失うことなく、ヘテロ接合による新規の発光特性を同時に保持していることがわかる。

*1 計算手法並びに式導出の説明^[8-9]

$$k_B = 1.3806 \times 10^{-23}(\text{J/K}), 1\text{J} = 6.242 \times 10^{18}(\text{eV}) \rightarrow k_B = 8.62 \times 10^{-5}(\text{eV/K})$$

Burstein-Moss シフト^[10, 11]は以下の式(2)で示される。

$$\Delta E_{BM} = \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right) \left(\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{8m_e^*} n^{\frac{2}{3}} - 4k_B T \right) \quad (2)$$

温度とバンドギャップエネルギーの関係は(3)式で示される。

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - AT \quad (3)$$

(2)と(3)を比較し計算すると

$$A = \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right) 4k_B \quad (4)$$

(4)を変形すると

$$\frac{m_e^*}{m_h^*} = \frac{A}{4k_B} - 1 \quad \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} > 0\right) \quad (5)$$

実測値を(3)式に当てはめて、得られた $A=4.904 \times 10^{-4}$ を(5)式に代入し有効質量比 $\left(\frac{m_e^*}{m_h^*}\right)$ を計算する

$$\frac{m_e^*}{m_h^*} = \frac{4.904 \times 10^{-4}}{4 \times 8.62 \times 10^{-5}} - 1 \approx 0.423$$

4.4.6 吸光度測定

PL 測定では 400-500nm の励起光を照射した際に、ほとんど発光を示さない領域が顕在化した。これを発光よりも光吸収が優先されると推測した。そこで、それらを確認べく ZnO、CuO、ZnO/CuO のそれぞれの吸光度を測定し考察を行った。

Fig.4.4.8 に ZnO/CuO メッシュの吸光度測定結果を示す。300-1000nm での吸光を示しており、青が市販の ZnO、黒が CuO メッシュ、赤が ZnO/CuO の吸光度を示している。市販の ZnO が紫外光領域のみを吸収しているのに対し、ZnO/CuO は紫外から可視光領域まで広い波長域で光を吸収していることがわかる。このように吸光性が向上した要因は 2 つあると考察する。一つは基板となっている CuO による吸光である。黒線に示す CuO の吸光度測定結果から、CuO は紫外から近赤外に至るまで、広い吸光を示すことがわかる。つまり ZnO/CuO メッシュに光を照射した際、ZnO ナノロッドを透過した光も基板の CuO が吸収するため、広い波長域で吸光を示したと考えられる。特に、850nm

から吸光度が上昇する挙動が CuO 単体と一致しており、ZnO/CuO でも可視光域では CuO が吸光にかかわっていることが示されている。CuO ほどの吸光度を示さなかった原因は、ナノワイヤ上の ZnO ナノロッドにより、CuO 基板での吸収が阻害されたためである。

また 400-600nm では ZnO/CuO でのみ特異な光吸収の増強が観察された。ZnO/CuO の可視光領域内での吸光度は 600nm から上昇し始めて 550nm で急上昇し 400-500nm でピークを示した。これは ZnO と CuO では観察されていない挙動であり、ZnO/CuO で測定された要因は、ZnO と CuO の接合界面におけるエネルギーバンドの大きな湾曲 (Fig.4.4.8(b)) であると考えられる。

以上の結果を踏まえて PL 測定にて 400-500nm の励起光で発光を示さない領域 (luminescent gap) が顕在化した要因は、ZnO/CuO の接合による界面領域形成が 400-500nm の励起光照射による発光を抑え、光吸収を優先させたためではないかと推測される。これらの有効性を確かめるべく、次項では ZnO と CuO の接合により生じる状態の変化を第一原理計算により算出し、それらを実験で得たデータとの照らし合わせることで。また、エネルギーバンドの湾曲に伴う接合界面で特定波長の光吸収が強化される要因について考察した。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320
- [2] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, Sci. Rep., 5 (2015) 11429.
- [3] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination”, Nano Lett., 17 (2017) 2088-2093.
- [4] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”,

Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 269-277

- [5] M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn, “Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence”, RSC Advances, 5 (2015) 87496-87503.
- [6] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, A. Dutt, “Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review”, Nanomaterials, 10 (2020) 857.
- [7] S. Meuret, L.H.G. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H.C. Chang, F. Treussart, M. Kociak, “Photon Bunching in Cathodoluminescence”, Physical Review Letters, 114 (2015) 197401.
- [8] Y.H. Yang, X.Y. Chen, Y. Feng, G.W. Yang, “Physical Mechanism of Blue-Shift of UV Luminescence of a Single Pencil-Like ZnO Nanowire”, Nano Letters, 7 (2007) 3879-3883.
- [9] K. Sakai, T. Kakeno, T. Ikari, S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto, “Defect centers and optical absorption edge of degenerated semiconductor ZnO thin films grown by a reactive plasma deposition by means of piezoelectric photothermal spectroscopy”, Journal of Applied Physics, 99 (2006) 043508.
- [10] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, Appl Mater Today 26, (2022) 101359 (in press)

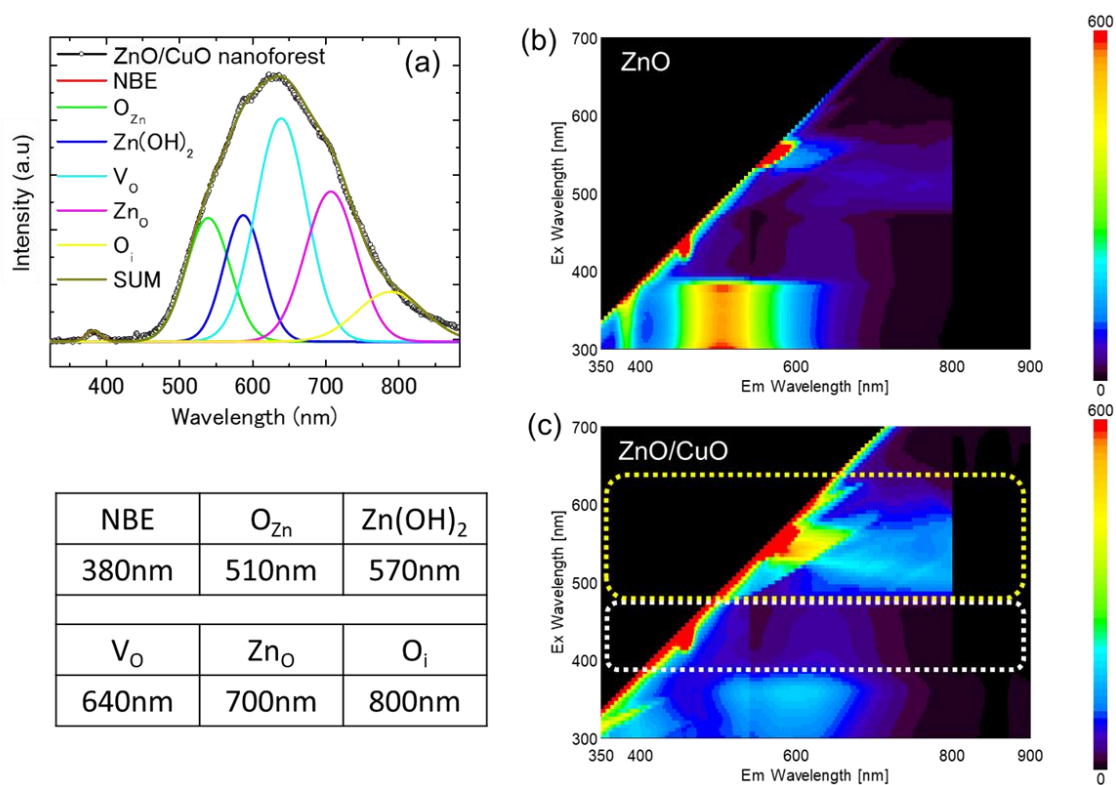


Fig.4.4.1 (a) (Top) Room-temperature PL spectrum of ZnO/CuO nanoforest and (bottom) deconvoluted peaks. (b-c) Room-temperature 3D PL mapping of ZnO bulk and ZnO/CuO nanoforest, respectively. ^[10]

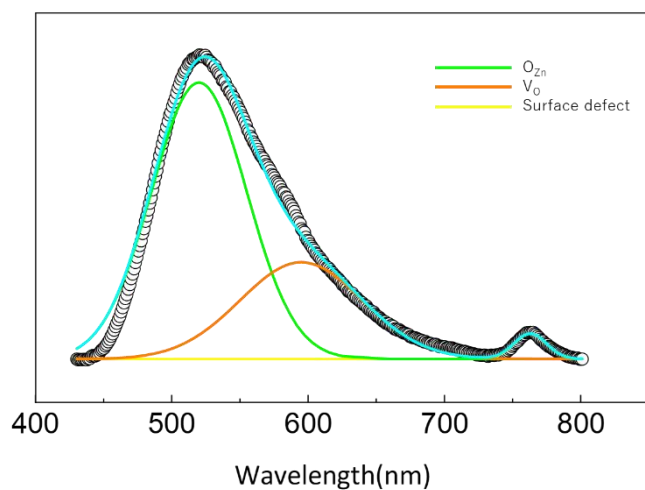


Fig.4.4.2 Room-temperature PL spectrum of ZnO powder.

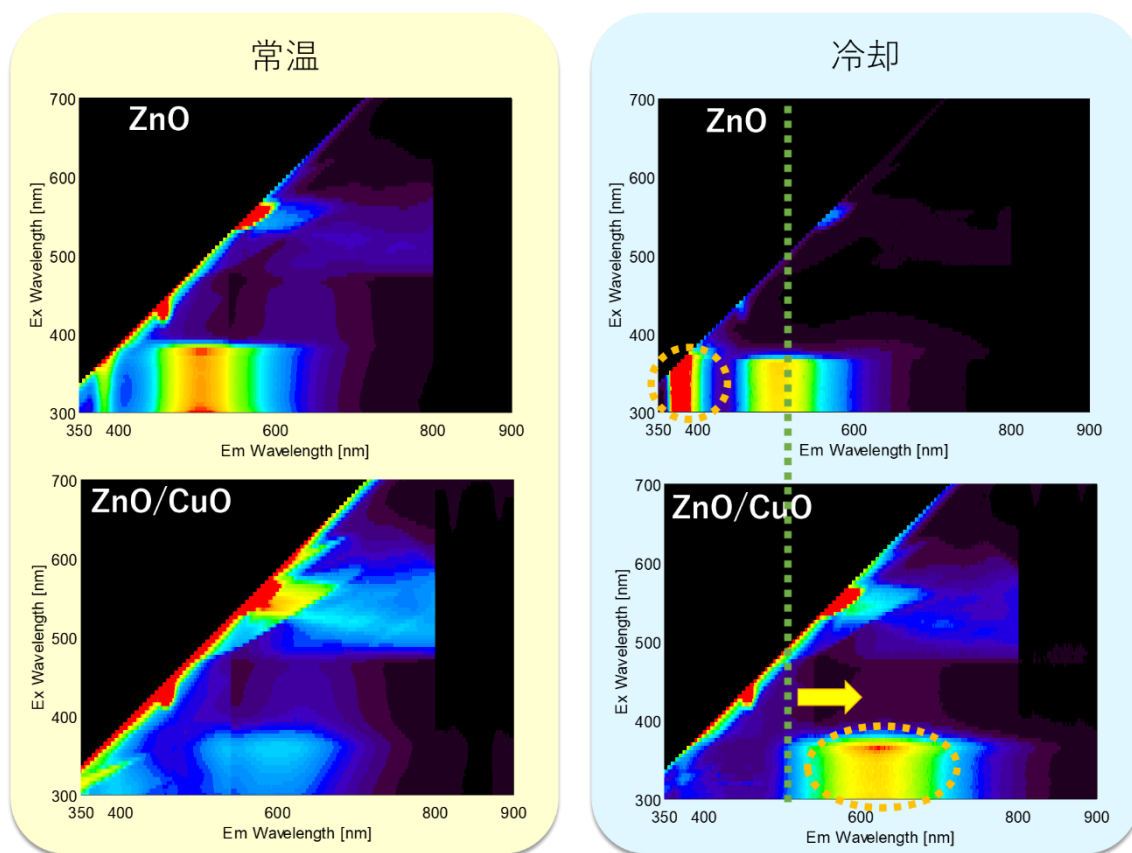


Fig.4.4.3 Comparison of PL spectra at room temperature and at low temperature (with liquid nitrogen)

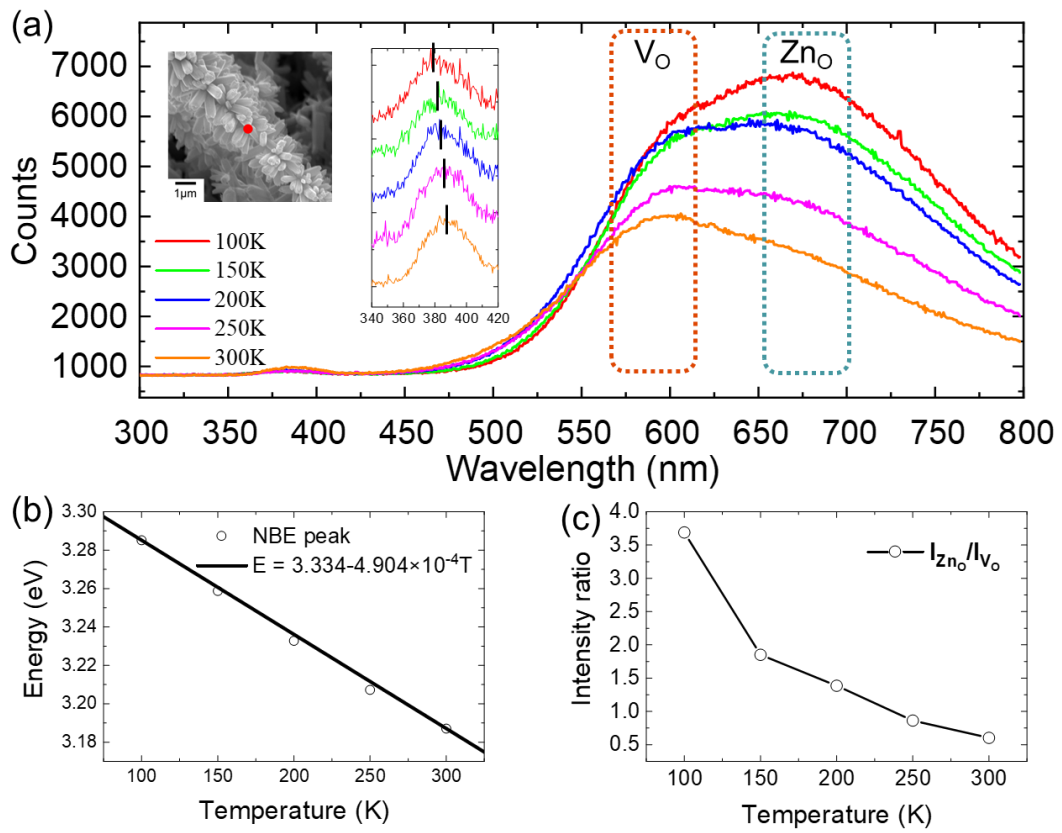


Fig.4.4.4 (a) Temperature-dependence CL spectra acquired from red point marked ZnO/CuO nanoforest (inset FE-SEM image). Inset spectra is the NBE emission peak at each temperature. (b-c) Temperature dependence of NBE blue-shift and Zn_o/V_o intensity ratio in (a), respectively. ^[10]

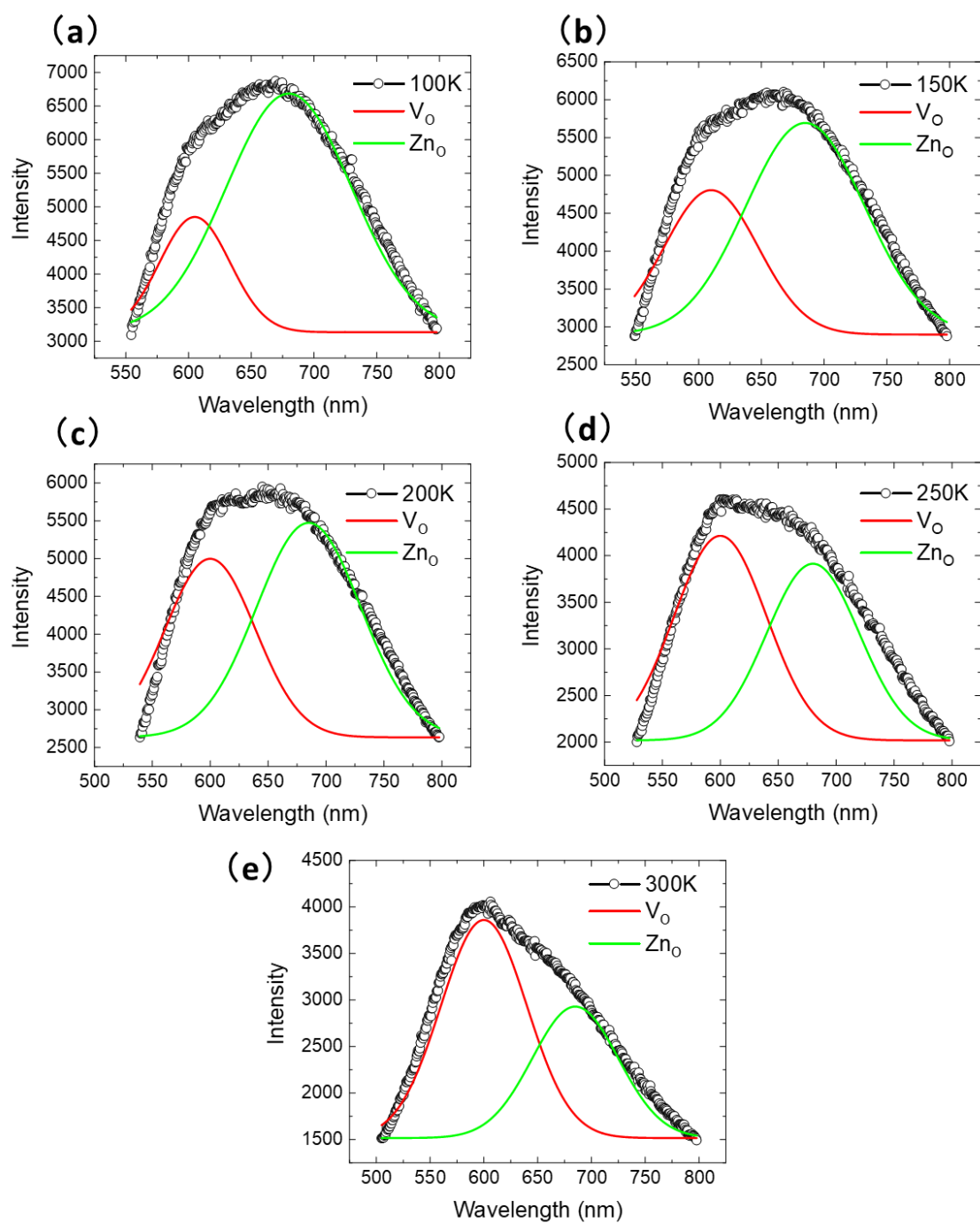


Fig.4.4.5 CL peak analysis (a)100K (b)150K (c)200K (d)250K (e)300K

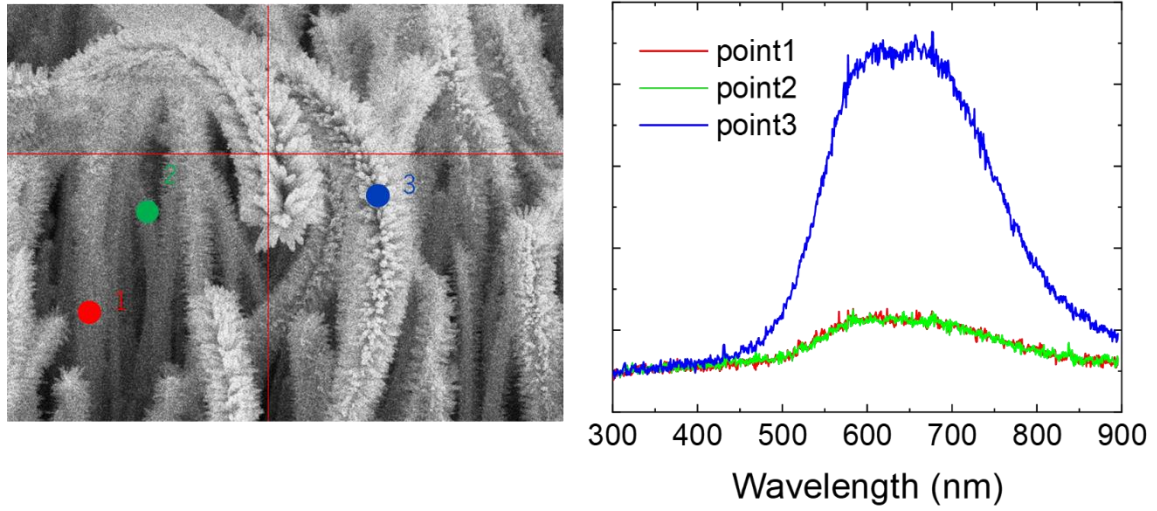


Fig.4.4.6 Comparison of CL spectra of points with and without ZnO nanorods ^[10]

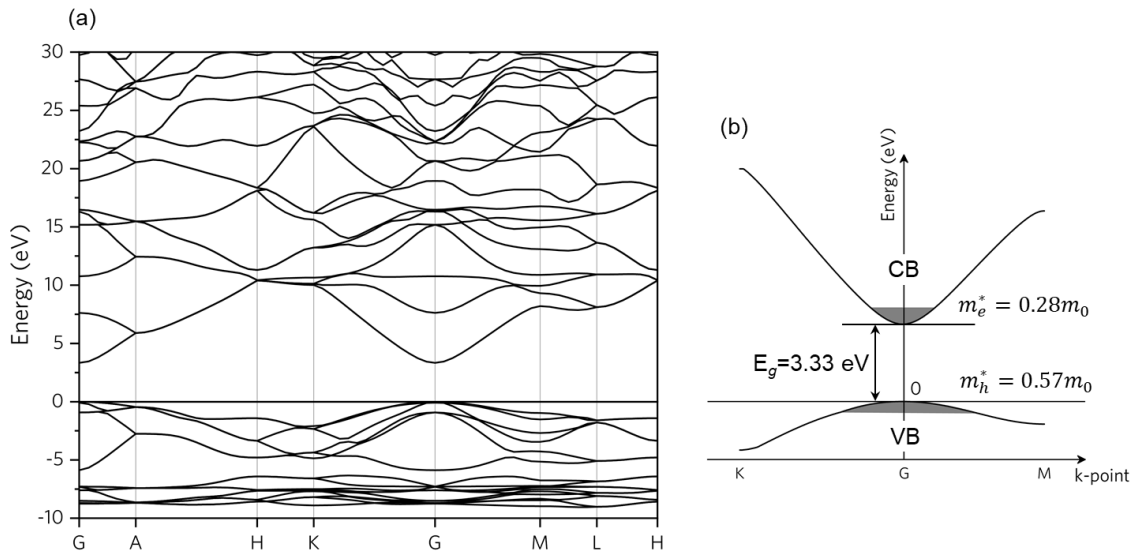


Fig.4.4.7. (a) ZnO band structure in the wurtzite structure evaluated using GGA + U ($U_{\text{Zn(d)}}=10.5$ eV, $U_{\text{O(p)}}=7.0$ eV) functional. (b) Effective mass of electron ($0.28m_0$) and hole ($0.57m_0$). ^[10]

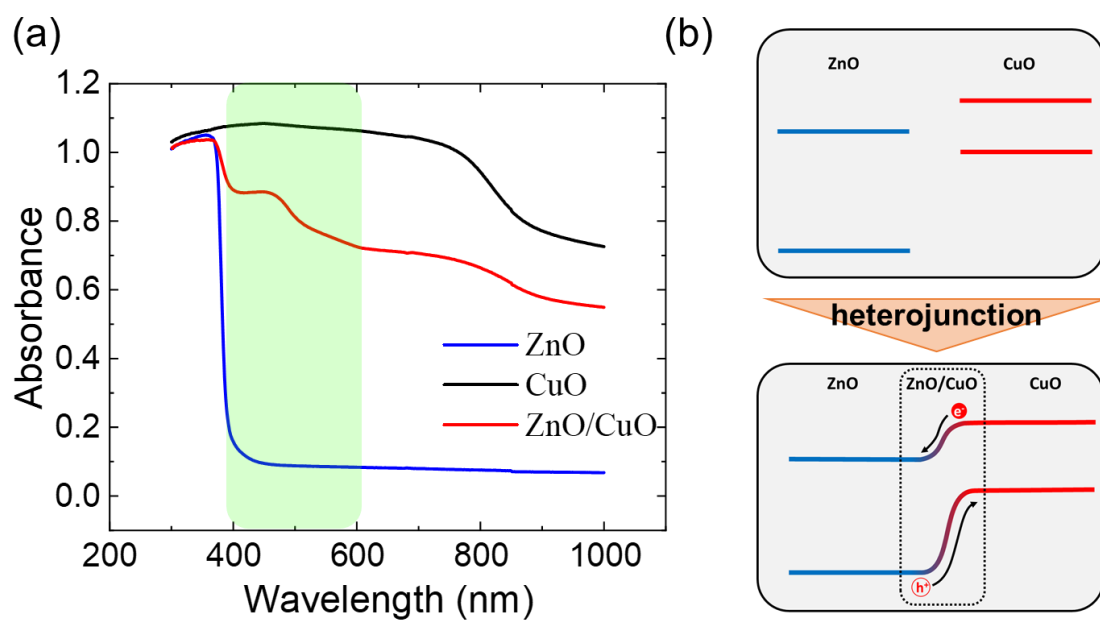


Fig.4.4.8 (a) Absorption spectra for ZnO, CuO, and ZnO/CuO nanoforest. (b) Schematic of energy band for ZnO/CuO heterojunction. ^[10]

4.5 第一原理計算と実測値の比較による接合界面の考察^[1-4]

4.5.1 序論

本項では 4.4 で得られた吸光度測定の結果と第一原理計算を用いた ZnO/CuO の接合に伴う状態の変化を比較することで、接合により生じる ZnO/CuO ナノフォレストの光吸収特性の変化とその要因を考察した。TEM 解析結果を踏まえ、ZnO(001)と CuO(001)が接合していると想定しシミュレーションを行った。

4.5.2 計算結果と実測値の比較による ZnO/CuO 接合界面の考察

Fig.4.5.1 に ZnO(001)と CuO(001)で接合する際の界面構造を示す。緩和した ZnO/CuO 界面構造では格子の c 軸の収縮が TEM 観察でも確認されている。特に O を介した結合では ZnO の結合長が 1.696 Å で CuO の結合長が 1.448 Å と仮定した。Fig.4.5.1(b)に示す電子密度差のマッピング結果から、CuO から ZnO へ接合時に電子が移動していることが明らかになった。これは Fig.4.5.2(a-b)の PDOS の結果にも表れており、 E_F 以下では主に Cu3d 軌道と O2p 軌道が非占有となっていたのに対し、 E_F 以上だと非占有が ZnCuO₂に比べ Zn3p 軌道、0.5eV の O2p、2.0eV の Cu3p が顕著に表れていた。また、先行研究より G-SPSC で作製した ZnO-M(金属: Au, Ag, Pt, W, Cu, Ni 等)ヘテロ接合体では、ショットキー接合が形成されるためフェルミ準位のピンニングが生じることが明らかになっている^[1]。ZnO-M の場合、金属が持つ仕事関数の差によるショットキー障壁の形成が界面での PL に影響を及ぼしていると考えしたが、本研究の ZnO/CuO の場合は ZnO と ZnCuO₂が ZnO/CuO 界面の吸収・発光に影響を及ぼす界面ダイポール効果を理解する上で重要な要素である。この考察に関連して、光吸収係数 α はまず ZnO/CuO のエネルギー損失関数(EFL、式 1)を Kramers-Krong 変換^[2]することで複素誘電関数 ε (Fig.4.5.2(c))計算し、得られた誘電関数を用いて算出された。以下式(1-4)の計算を経て、誘電関数 ε と光吸収係数 α を求められる。

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1)$$

Kramers-Krong 変換を用いて、関数 Re を導出する

$$\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(E)}\right]=1-\frac{2}{\pi}P\int_0^{\infty}\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(E')}\right]\frac{E'dE'}{E'^2-E^2} \quad (2)$$

Re を用いて誘電関数 ε を表すと

$$\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)=\frac{\operatorname{Re}[1/\varepsilon(E)]+i\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(E)]}{\left\{\operatorname{Re}[1/\varepsilon(E)]\right\}^2+\left\{\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(E)]\right\}^2} \quad (3)$$

(3)式で得られた誘電関数を用いると、光吸収係数 α は

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\kappa\omega}{c} \\ &= \frac{E}{\hbar c} \sqrt{2\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - 2\varepsilon_1} \end{aligned} \quad (4)$$

上記の式を経て Fig4.5.2 (d)に示す光吸収係数 α が計算された。グラフより、ZnO/CuO 界面には Cu 3p 軌道が由来の 2.0eV の吸収ピーク(およそ 600nm)が観察されたのに対し ZnCuO₂ には 1.8~1.9eV 付近で吸収ピークが観察された。

ZnO/CuO 界面(Fig4.5.3)の STEM-VEELS 測定(Fig4.5.4a)では、ZnO(001)/CuO(001) 界面と ZnCuO₂ が混在した状態の吸収挙動が確認され、上述した計算結果と VEELS のスペクトルで得られた界面での吸収係数 α 並びに誘電関数 ε が 1.5~2.0eV で一致していた。一方、ZnCuO₂ のみの挙動としては、3.0~4.0eV といった高エネルギー側で顕著に表れた。また、Fig.4.5.4b に示す ZnO/CuO 界面での STEM-EELS マッピングでは、40nm の界面で Zn-L と Cu-L の EEL スペクトルが強く検出されていることから ZnOCuO₂ の一部が 3.0~4.0eV の光吸収に寄与していることが示唆されるが、それ以外にも Zn、Cu、O の非化学量論的化合物が影響している可能性も考えられる。確かに、酸素欠損を含む ZnCuO₂ が~3.5eV でより大きな吸収を示した事(Fig4.5.5)からこのことは妥当であると考えられるが、実際の測定では 0.5eV(Zn 3p O 2p)、1.2eV(Eg_{CuO})、2.0eV(Cu 3p)での吸収ピークが観察されたため、吸収係数 α を決定づける支配的な要因は ZnO(001)/CuO(001)界面であるといえる。また、従来の c 軸成長をした ZnO{002}面配置 [ZnO(110)/CuO(110) 界面] では、2.25eV のメインピークのみが観察された (Fig.4.5.6e)。赤外で誘起された電子が界面ギャップに向かうとの報告があるが、本研究でも 0.5eV の中赤外域での吸収が明らかになったこともあり、上記の恩恵を受けてい

る可能性が高い。Fig.4.5.7 より、ZnO/CuO 界面に ZnO が存在している場合、0.5eV のピークが 2.0eV のピークが観測されるよりも前に顕著に表れることもまたこの考察の正当性を強めている。

しかし、ZnO による 0.5eV の吸収強化のみでは界面での 650~700nm(1.77~1.90eV) の PL や CL 等の発光を説明するには不十分である。その上、ZnO(001)/CuO(001)界面 (Fig.4.5.1)の計算では、欠陥が含まれていなかった。ここで、ZnO の形成が I_{Zn} と V_O の複雑な相互作用によって行われる事を考慮すると^[1]、ZnO は複数の状態が駆動されるため、コヒーレントな格子界面でも界面の双極子発生時に ZnO (Fig.4.5.8 の 1.83eV) が形成されると考察できる。その結果、界面誘起ギャップ状態 (IFIGS : the interface-induced gap states) において、主要な電子状態 (Cu 3p) と競合する電子遷移を持つ ZnO の準欠陥が存在すると推測された。このように、二つの半導体 (今回は ZnO と CuO) が接合されたその界面では Fig.4.5.1(b) に示す通り、ZnO 側での電荷密度の増加、CuO 側での電荷減少を受けて、界面ダイポール (+ と - の電荷の不均衡) が発生し、その界面には非整合電荷密度 (ICCD) が形成される。このことは、コヒーレントかつエピタキシャルな格子界面であっても、準欠陥 ZnO に起因する FIGS 状態での界面ダイポール下では電荷が不整合であるため ICCD が顕著に表れる。この ICCD が ZnO/CuO の光機能向上の起源である。また、IFIGS は光電気化学測定時の界面における接合に伴うエネルギーバンドの変化である価電子帯と伝導体のバンドオフセット^[3]を説明する上で重要となる。

参考

- [1] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, "Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites", Appl. Surf. Sci. (2019) 489 269-277
- [2] M. Stöger-Pollach, "Optical properties and bandgaps from low loss EELS: Pitfalls and solutions", Micron, 39 (2008) 1092-1110.
- [3] W. Mönch, "On the band structure lineup of ZnO heterostructures, Applied Physics Letters", 86 (2005) 162101.
- [4] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, "The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis", Appl Mater Today, 26, (2022) 101359 (in press)

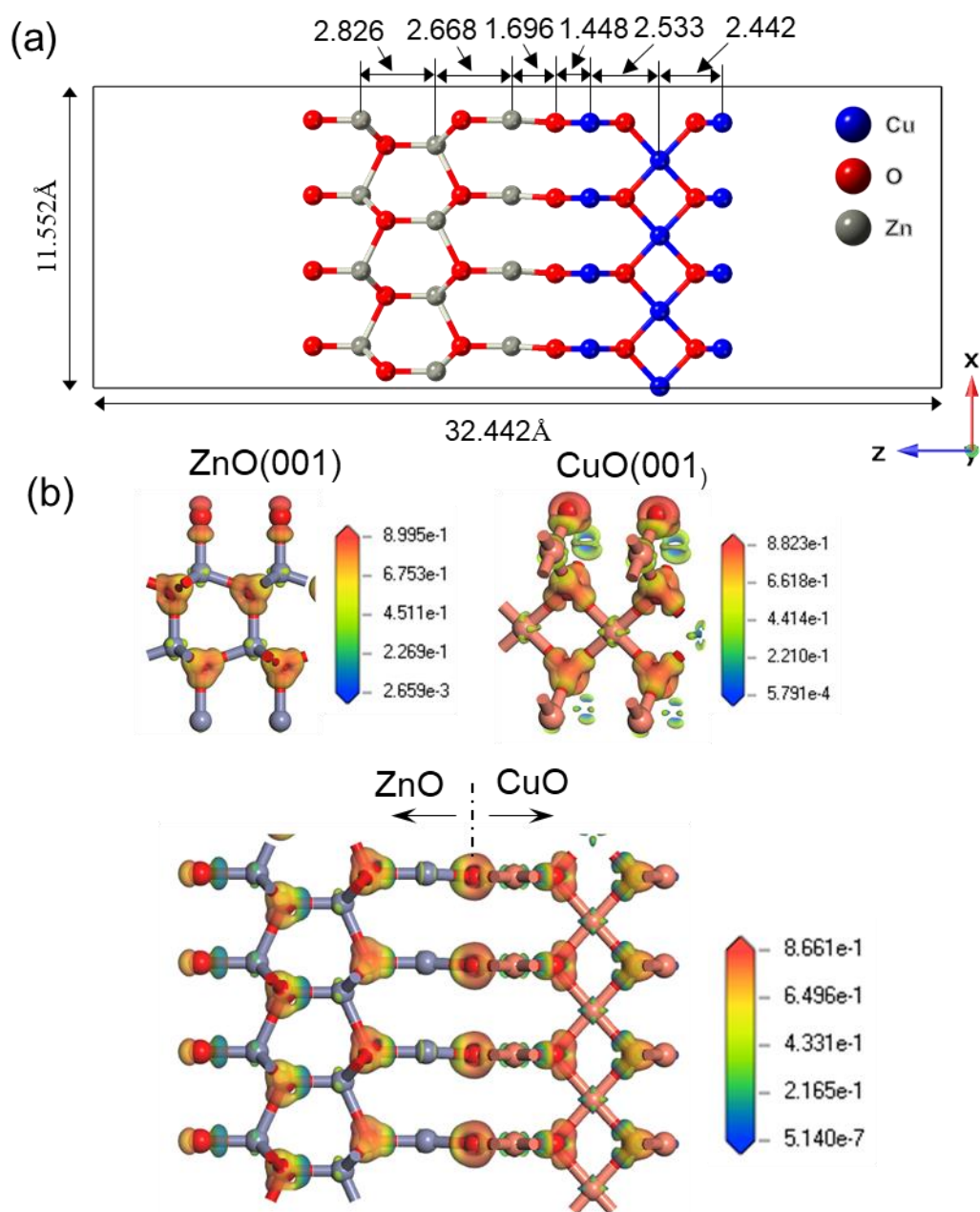


Fig.4.5.1(a) Optimized $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)}$ interface structure. (b) electron density difference mapping for $\text{CuO}_{(001)}$, $\text{ZnO}_{(001)}$, and their hetero-interface. ^[4]

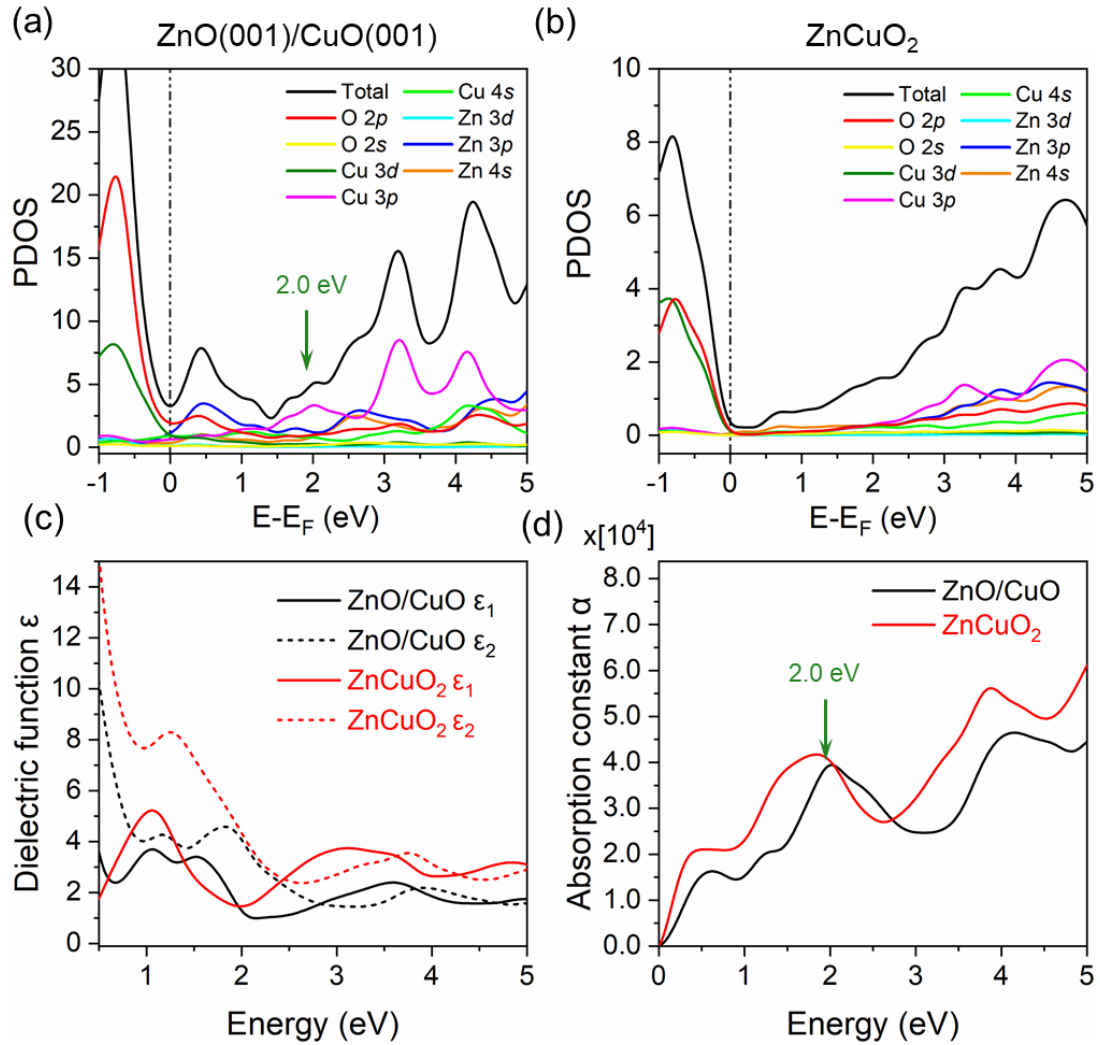


Fig. 4.5.2(a-b) PDOS for ZnO₍₀₀₁₎/CuO₍₀₀₁₎ interface and bulk ZnCuO₂, respectively. (c-d) Complex dielectric function (ϵ) and absorption coefficient (α) for both structures, respectively. ^[4]

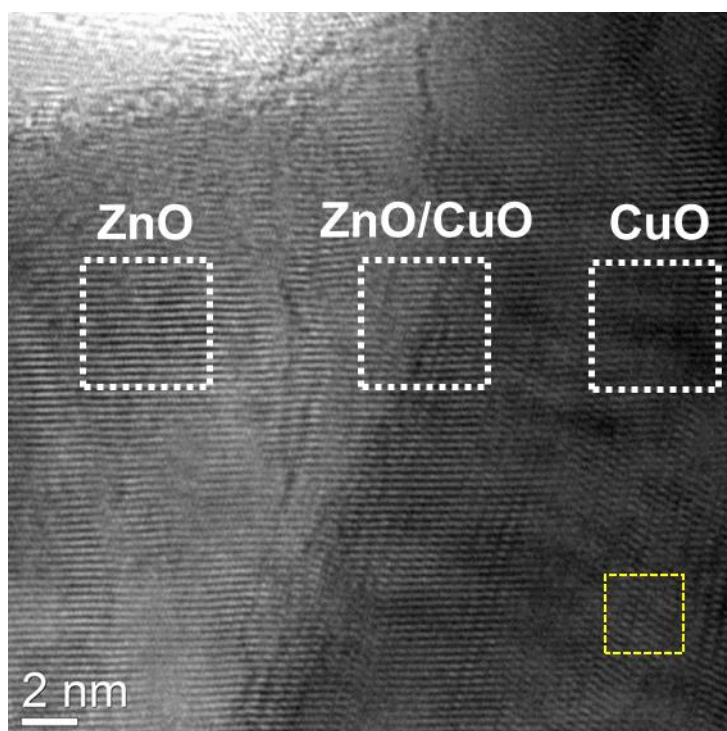


Fig.4.5.3. HRTEM image of ZnO/CuO heterostructure with marked ZnO, ZnO/CuO, and CuO region. [4]

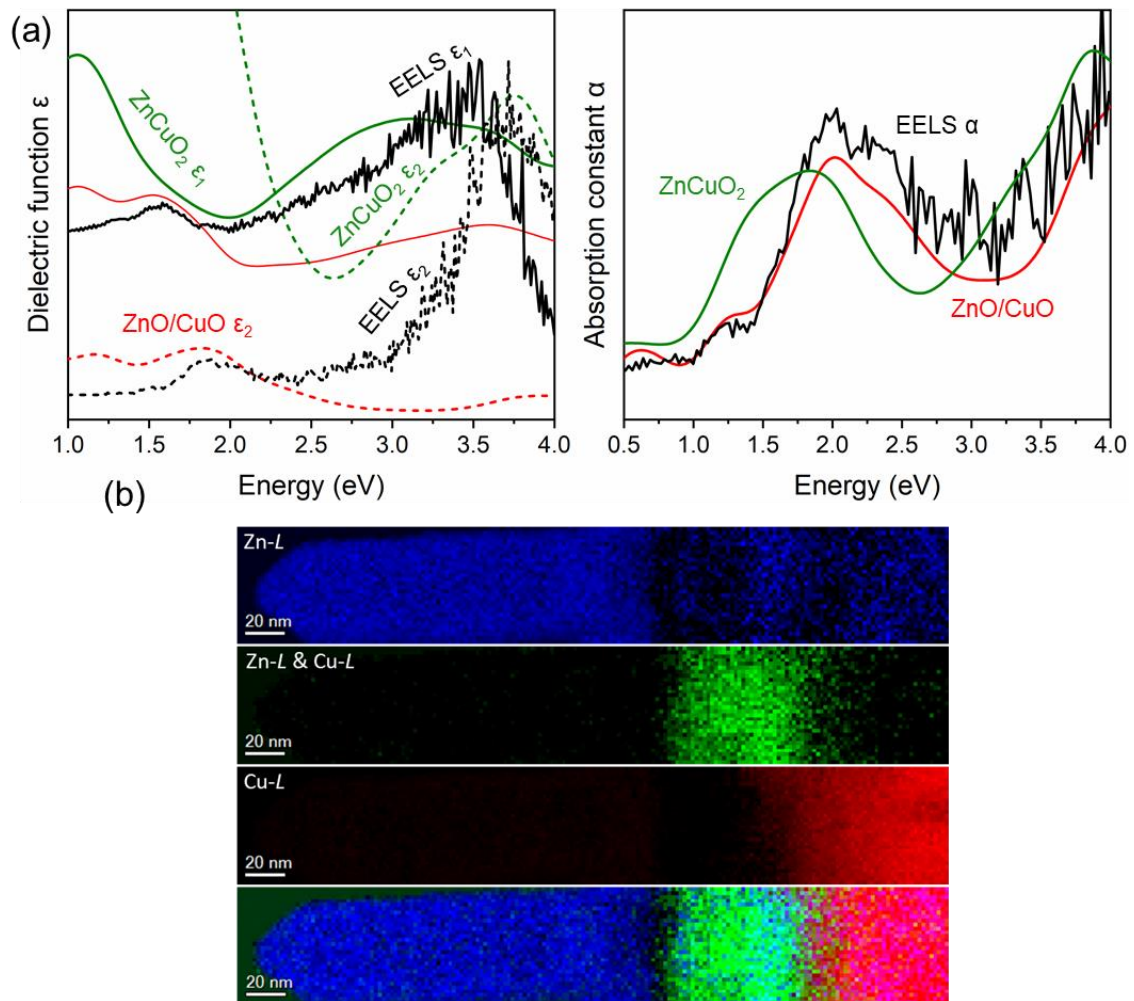


Fig.4.5.4(a-b) Comparison between calculated and experimental complex ϵ and absorption constant (α). Red and green lines are calculated $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)}$ interface and ZnCuO_2 , while black lines are spectra from STEM-VEELS results. (b) STEM-EELS mapping on a single ZnO NR grown on the CuO NW surface. [4]

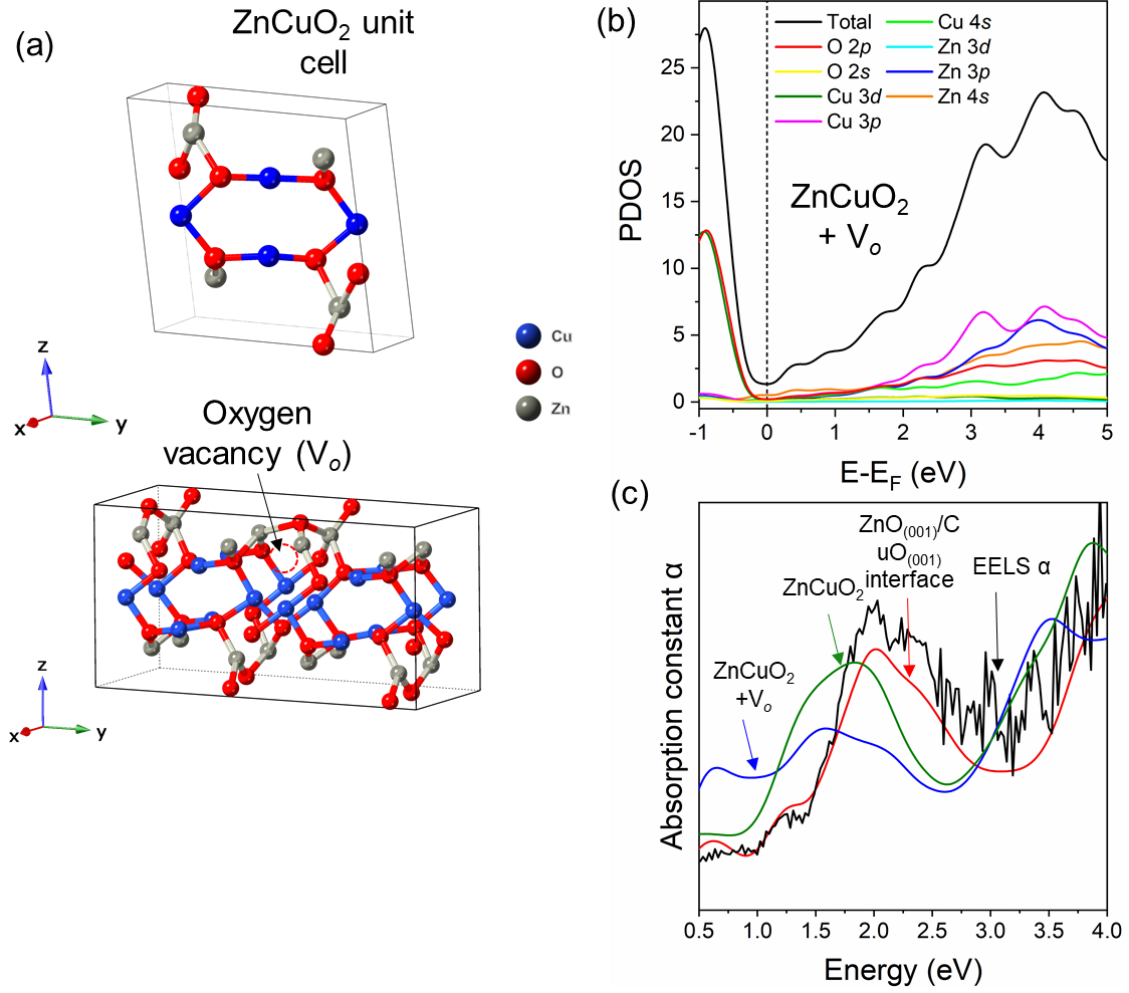


Fig. 4.5.5. (a) ZnCuO_2 unit cell and $2 \times 2 \times 1$ ZnCuO_2 structure with oxygen vacancy (V_o). (b) PDOS of $\text{ZnCuO}_2 + V_o$. (c) Comparison of absorption constant between ZnCuO_2 unit cell, $\text{ZnCuO}_2 + V_o$, $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)}$ interface, and EELS measured α .^[4]

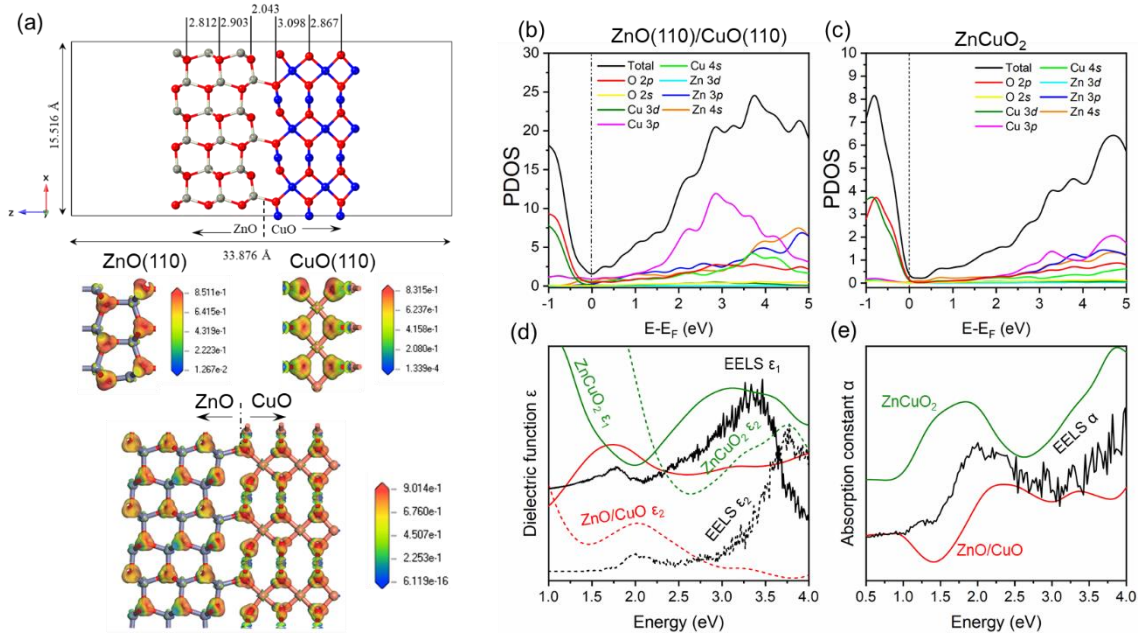


Fig. 4.5.6. (a) Optimized ZnO₍₁₁₀₎/CuO₍₁₁₀₎ interface structure. Bottom images are electron density difference mapping for CuO₍₁₁₀₎, ZnO₍₁₁₀₎, and their hetero-interface. (b-c) PDOS for ZnO₍₁₁₀₎/CuO₍₁₁₀₎ interface and bulk ZnCuO₂, respectively. (d-e) Calculation versus experimental complex dielectric function (ϵ) and absorption coefficient (α) including structures in (b-c), respectively. [4]

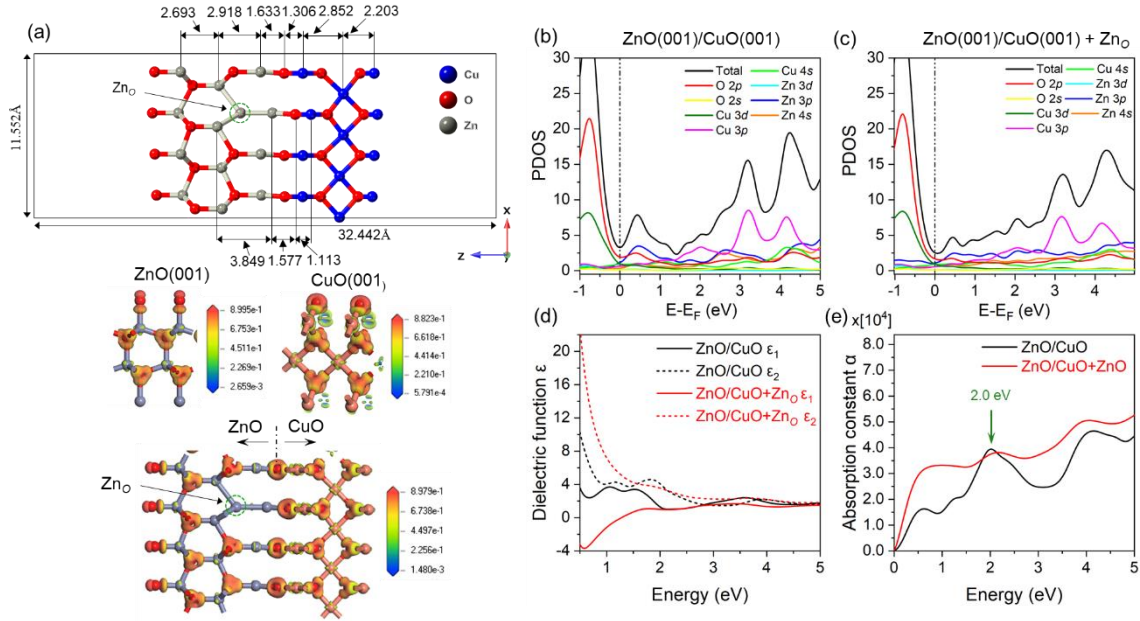


Fig.4.5.7. (a) Optimized $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)}$ with ZnO interface structure. Bottom images are electron density difference mapping for $\text{CuO}_{(001)}$, $\text{ZnO}_{(001)}$, and their hetero-interface. (b-c) PDOS for $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)}$ and $\text{ZnO}_{(001)}/\text{CuO}_{(001)} + \text{ZnO}$ interface, respectively. (d-e) Calculation versus experimental complex dielectric function (ϵ) and absorption coefficient (α) including structures in (b-c), respectively. [4]

4.6 ZnO/CuO mesh のデバイス応用^[1,2]

4.6.1 序論

4.2、4.3 では ZnO/CuO mesh を様々な条件で作製し、条件の最適化を行った。本実験ではそれら作製した試料の光電極利用に向けた電気化学測定(LSV 測定)を行った。また、作製した CuO mesh を空気中に放置すると撥水性を示すことが判明した。故に ZnO/CuO の応用とは別に CuO mesh 応用として撥水性の調査も行った。

4.6.2 光電極利用に向けた電気化学測定

Table.4.6.1 に示す測定条件で LSV 測定を行った結果、Fig.4.6.1 に示すグラフが得られた。尚、Fig.4.6.1(a)は逆バイアス印加(カソード側)、Fig.4.6.1(b)は順バイアス印加(アノード側)を拡大したものである。グラフより、可視光を照射した際の電流密度は照射していない状態に比べ、逆バイアス及び順バイアスの両方で電流密度が増加していることがわかる。とりわけ順バイアス印加時の電流密度増加量は著しく、光照射していない状態に比べおよそ 70mA ほど増大した。ただ、順バイアス印加時は ZnO/CuO がアノード電極として作用するため、高い電流値を得られるが、ZnO ナノロッドや CuO 基板の腐食が活発になるため長時間の使用が難しくなる。そのため、実用化を考慮した場合、ZnO/CuO mesh はカソード電極として利用に適していると思われる。実際にカソード側で光電極として LSV 測定を行ったところ、Fig.4.6.2(a)に示す結果が得られた。電流値(絶対値)は-0.5V 印加時におおよそ 4.0mA を超えており、同一条件で実験を行った参考文献^[1]の 10 倍ほどの電流値を得ることに成功した。また、電圧を-0.5V に固定して、可視光照射のスイッチングを行ったところ Fig.4.6.2(b)に示す結果が得られた。スイッチングの回数や経過時間に関係なく、光応答性を示していることがわかる。これらの実験結果から、作成した ZnO/CuO 試料は可視光応答性を持つ光電極としての機能を持つことが確認された。尚、参考にした先行研究よりも高い値を示した原因は、G-SPSC によって作成された ZnO/CuO は不純物の影響などを受けないため、ZnO ナノロッドの結晶性の向上や形成される結晶の量が増加したためではないかと考えられる。続いて光

電極の波長別の光応答性について調べるため、IPCE 測定を行った。

4.6.3 IPCE 測定

作製した ZnO/CuO の IPCE 測定結果を Fig.4.6.3 に示す。-0.5V 印加時の光電流値を元に式(1)*¹を用いて IPCE を算出しており、450nm から増加し始めて、約 550nm で最高効率を示した。これは吸光度測定や STEM-EELS、第一原理計算によるシミュレーション結果を踏まえると、ZnO と CuO のヘテロ接合界面でのバンドギャップの湾曲により、400~600nm の波長の光吸収が増大したためであると考えられる。光吸収が一番高くなった 400-500nm でそこまで電流増大が見られなかった要因は、吸収された光が熱エネルギーに優先的に変換されたためであると思われる。基板に用いている CuO はその高い光吸収から、solar evaporation(太陽光水蒸発)用の材料に用いられることもある。そのため、CuO の特性も併せ持つ ZnO/CuO でも、熱エネルギーへの変換が行われたのではないかとと思われる。550nm(2.25eV)で最高効率となり、ZnO/CuO の吸光ピーク(吸収係数 α)が 600nm(2.0eV)であったという STEM-EELS 結果とずれが存在する要因は、(1)強い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 $\cdot$ が形成される(電極材料の光吸収が妨げられる)。この 2 つの要因が相互作用したため、EELS や第一原理計算で得られた吸収係数 α =2.0eV より 0.25eV 高い 2.25eV の時に最高効率を示したのではないかと推測される。また、400nm で少し高い効率を示した要因は、ZnO による紫外近傍の光吸収並びに光化学反応が起きたためであると考えられる。以上の結果より、ZnO/CuO は太陽光利用を念頭に置いた光電極応用において、可視光領域での高い光応答性を示していることがわかる。

※1 IPCE の式

$$IPCE(\%) = 1240 \times \frac{I \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\lambda \text{ (nm)} \times W \text{ (mW/cm}^2\text{)}} \times 100 \quad (1)$$

I : Current density

λ : Light wavelength

W : Incident light quantity

4.6.4 CuO mesh 撥水性調査

Fig.4.6.4 に CuO mesh 上に水滴を滴下した際の接触角測定の結果を示す。接触角は約 147° と高い数値を示した。基板が網状になっているため正確なデータを測定することは難しいが、超撥水素材の基準となる 150° に限りなく近い値が測定されたため、作製した CuO mesh は時間経過に伴い撥水性を示すことが確認された。

4.6.5 CuO mesh の超撥水性の考察

本来 CuO は親水性を示す物質であり、CuO 単体で撥水性を示すことはほとんど無い。ではなぜアニールした後空気中で放置した CuO mesh は撥水性を示すようになったのか、それは空気中の疎水性物質を吸着したためであると考えられる。金属種によって異なるが CuO や ZnO などの金属酸化物は一般的に凝集エネルギーが大きく、余分なエネルギーを酸化物表面で放出しようとする傾向にある。それらの余剰エネルギーが空気中に存在する C-H や H_2O を解離し、より安定で疎水性のある CH_x 基へと変化して吸着される(Fig.4.6.5)。それによって撥水性を示すようになるのではないかと考えられる。また、超撥水に近い撥水性を示した要因は CuO mesh に無数の CuO ナノワイヤが形成された微細な凹凸構造になっていたためだと考えられる。

参考

- [1] A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X.Q. Pan, D.L. Wang, “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”, Acs Nano, 7 (2013) 11112-11120.
- [2] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional

enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, Appl Mater Today 26, (2022) 101359 (in press)

Table.4.6.1 measurement condition

solution	Na ₂ SO ₄ 0.25M
scan rate	5mV/s
illumination	visible light
sample	ZnO/CuOmesh

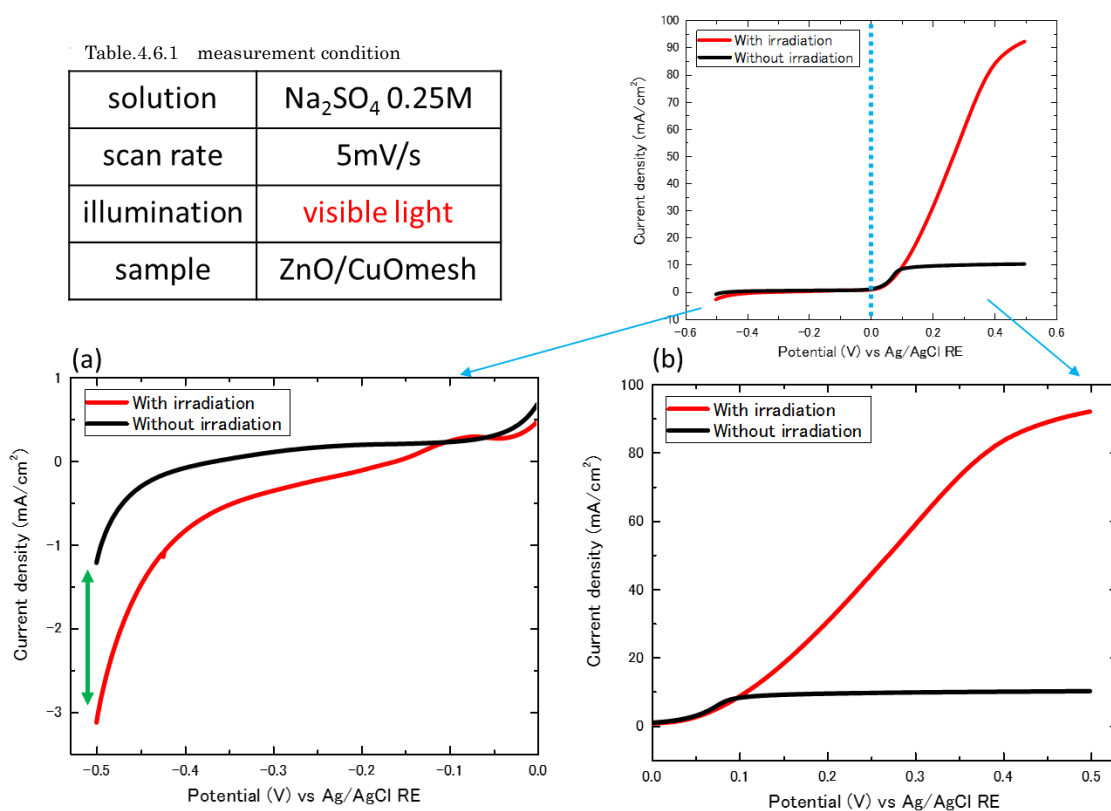


Fig.4.6.1 Results of LSV CuO/ZnO (red line with visible light irradiation black line without irradiation)

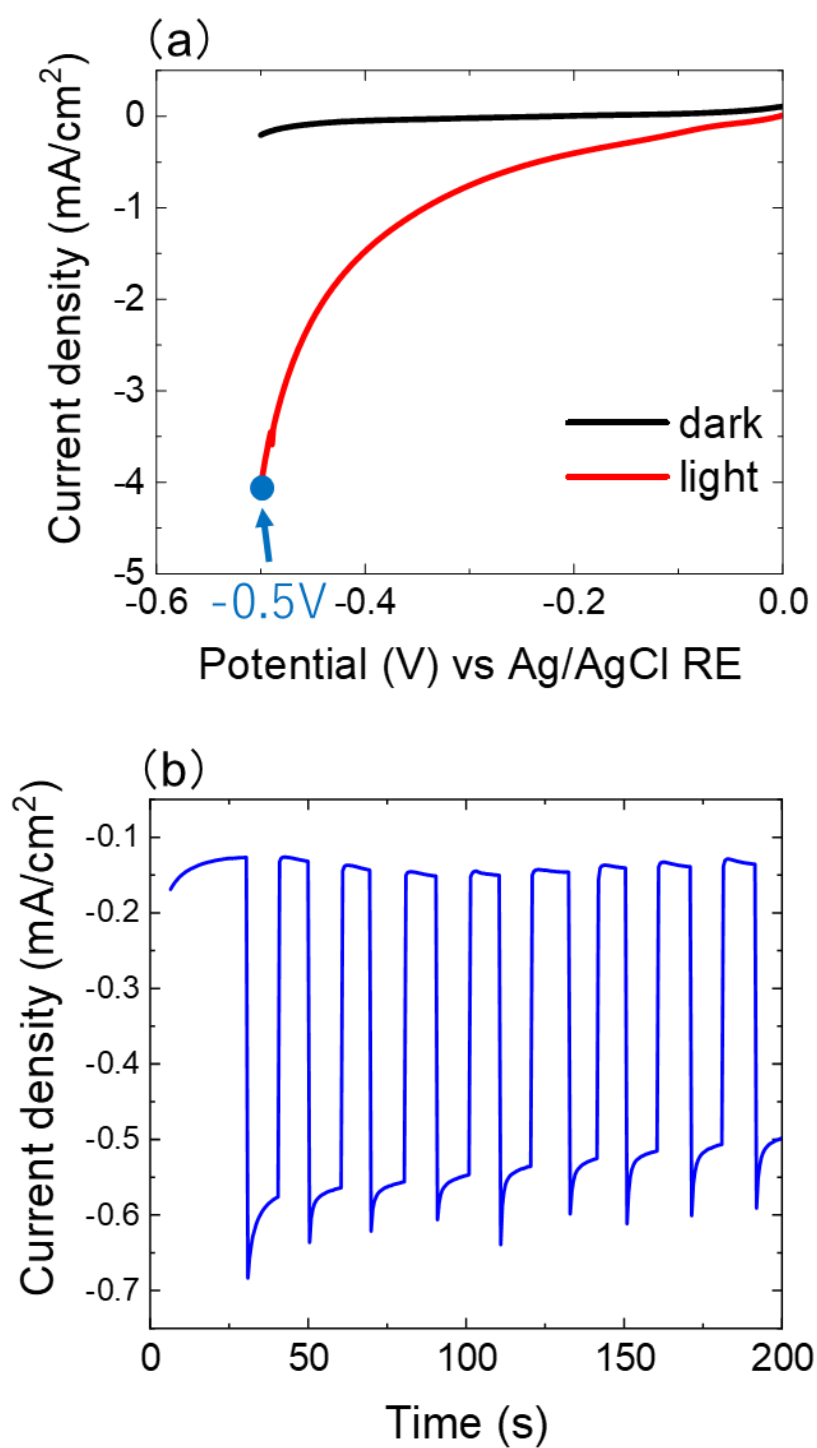


Fig.4.6.2 Photochemical measurement for ZnO/CuO nanoforest. (a) LSV(0~-0.5V), (b) Change in photocurrent during intermittent irradiation under constant voltage (-0.5V).^[2]

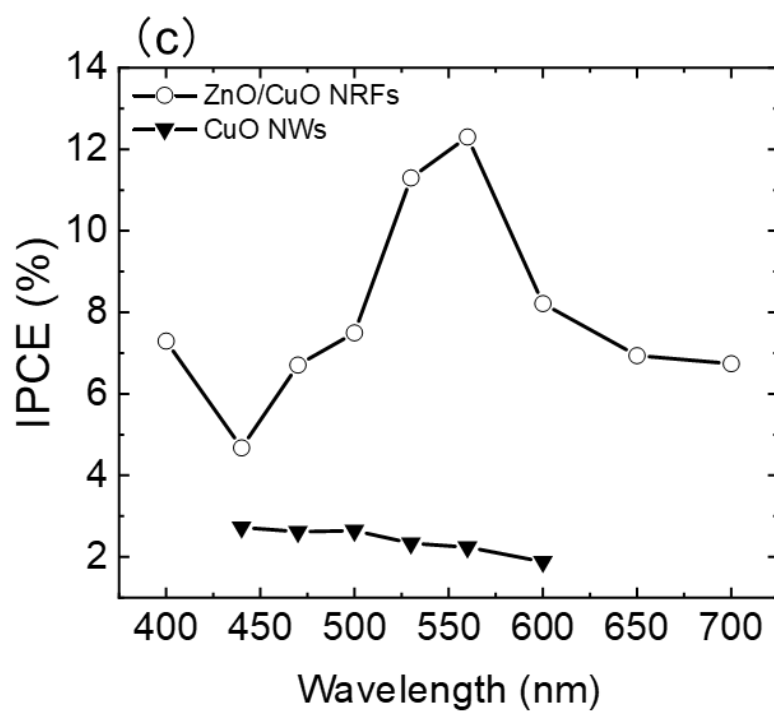


Fig.4.6.3 Photochemical measurement for ZnO/CuO nanoforest. (c) IPCE calculation results for each light irradiation (-0.5 V) ^[2]

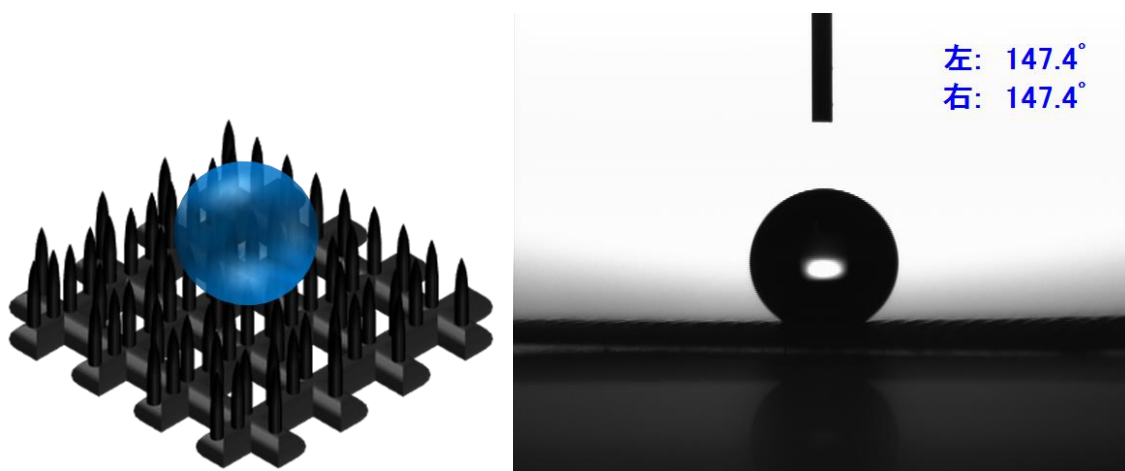


Fig.4.6.4 Result of ultra-hydrophobicity research. (a) Schematic of ultra-hydrophobicity (b) Result of contact angle measurements on CuO mesh.

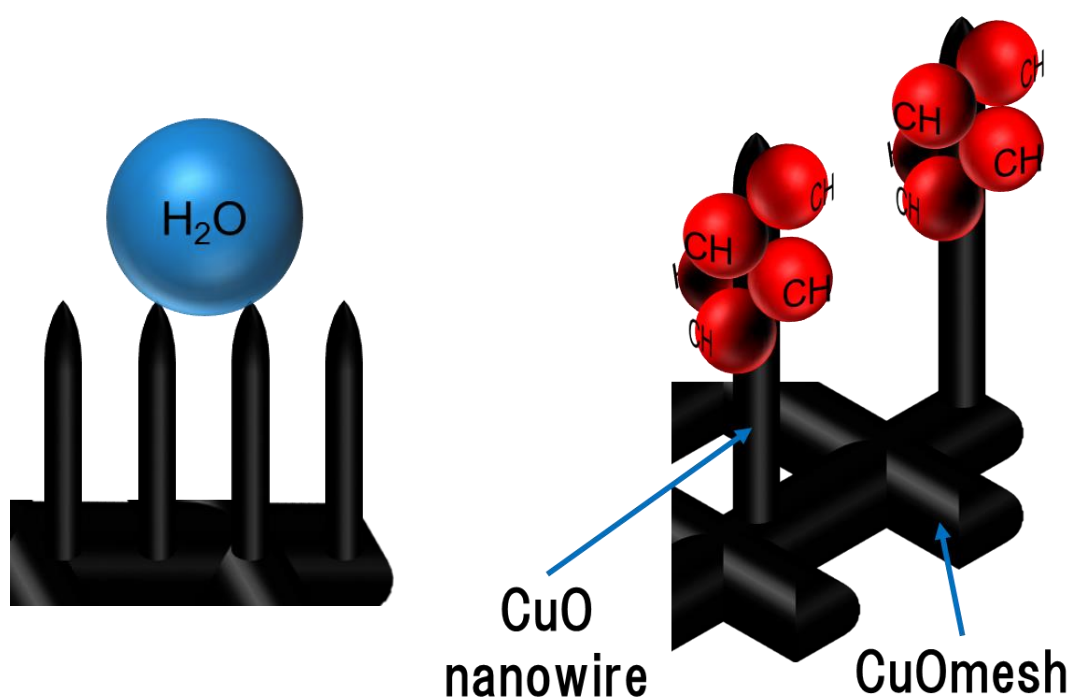


Fig.4.6.5 Schematics of hydrophobic mechanism of CuO mesh.

(a) Structure (b) CH_x synthesis

4.7 ZnO/CuO mesh の各種考察^[1-8]

4.7.1 ZnO/CuO の形成メカニズム

G-SPSC による ZnO/CuO の形成メカニズムを考察する。従来の G-SPSC については 3.6 に記述した通り、ガルバニック接触による Zn 溶けだしの促進と、光照射による ZnO の結晶成長が大きな要因となっていた^[1]。それらを踏まえて、ZnO/CuO の成長メカニズムを Fig.4.7.1 に示す。まず、スポット溶接により、Zn 箔と CuO mesh が接触することで式(1)Zn 箔の溶けだしによる Zn^{2+} の形成と式(2)OH⁻ の形成という 2 つの反応が起こる。また、CuO 上に形成された ZnO または Zn 表面に存在する ZnO の酸化膜に光が照射された際にも式(3)に示す光腐食反応が起こり、 Zn^{2+} と OH⁻ が形成される。

Fig.4.7.2 にガルバニック効果の確認を目的とした実験結果を示す。Zn 箔と CuO mesh をスポット溶接させ、3.4 と同様の BTB 溶液を混合した寒天液に浸漬し pH 変化を観察した。光照射には UV 照射による BTB の分解を防ぐため UV 光ではなく可視光を用いた。図の写真より、接触により pH が変化し CuO mesh 側で OH⁻ が形成され、溶液がアルカリに偏っていることがわかる。これらの結果から ZnO/CuO 基板の作製と同様、CuO mesh 基板でもガルバニック効果によるアルカリ雰囲気形成の確認された。

[ガルバニック腐食]

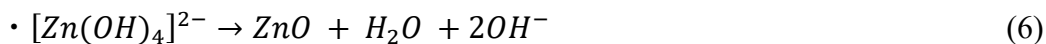


[光腐食]



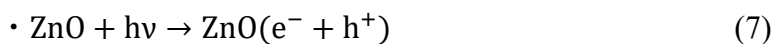
これらのイオンは式(4-6)により ZnO の CuO 上への形成と CuO 上形成された後の ZnO 成長に使われる。この時、CuO 上に予めスパッタリング等で ZnO の膜が作られている場合は、ZnO ナノロッドの成長にイオンが使われるため、安定して均一な ZnO/CuO ナノワイヤの作製が可能となる。

[ZnO の形成・成長]^[2-5]



CuO ナノワイヤ上に ZnO(または ZnO ナノロッド)が形成された後、そこに UV 光が照射されることで式(7-9)に示す光化学反応が起こり、ZnO 近傍で部分的なアルカリ雰囲気形成される。

[光化学反応]



この光化学反応により、OH⁻がさらに形成されるため、ZnO の成長に関係する(4-6)反応が促進されるため、CuO 上の ZnO 成長が加速すると考察される^[8]。

4.7.2 ヘテロ接合に伴うバンド構造の変化^[6-8]

本研究では G-SPSC により作製した ZnO/CuO を PL や CL、電気化学測定など様々な手法を用いて、試料の光機能特性を調査した。その結果、どの解析でも ZnO または CuO 単体では見られない特性が見られ、それらの要因は ZnO と CuO のヘテロ接合に伴うエネルギーバンドの湾曲であると推測した。では実際のバンド構造はどのように変化しているのか、ここまでの実験結果と第一原理計算による ZnO/CuO 接合のシミュレーション結果をもとに考察する。

Fig.4.7.3 に ZnO/CuO の接合界面のバンド図を示す。PL や CL の結果から、ZnO 内部の欠陥準位は I_{Zn} 、 V_{O} 、 Z_{no} であり、特に Z_{no} はヘテロ接合形成に伴う格子のゆがみと I_{Zn} 、 V_{O} の相互作用により形成された接合特有の発光であるといえる^[6]。また、吸光度測定や計算、STEM-EELS 結果より、ZnO と CuO のバンドギャップはそれぞれ 3.33eV と 1.28eV であった。また、4.5 より ZnO と CuO が接合した際に電子が移動

(CuO→ZnO)するため、エネルギーバンドは Fig.4.7.3 のように大きく湾曲すると考えられる。その結果、電荷不均衡による界面ダイポールが発生し、界面には非整合電荷密度(ICCD: an incommensurate charge density)が形成される。この ICCD が ZnO/CuO 界面での光機能向上の起源であると考えられる。では、接合によりエネルギーバンドが変化したのか、価電子帯と伝導帯のオフセットを考察する。IPCE 測定の結果からと準欠陥 ZnO の効果を考慮すると、伝導帯のオフセット(CBO)は以下の式により 0.20eV であると推測された。

$$\Delta E_{CBO} = E_{g_{ZnO}} - E_{g_{CuO}} - \Delta E_{VBO}^{[7]}$$

これらのデータは可視光領域におけるヘテロナノ構造体の光機能向上に対する基礎的な推論をたてる上で非常に役に立つものであり、今後の物理的特性の探求やさらなる性能向上・改善に向けて重要な数値となる。

参考

- [1] Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 313-320
- [2] M. Jeem, M.R.M. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, Sci. Rep., 5 (2015) 11429.
- [3] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”, Sci. Rep., 8 (2018) 177.
- [4] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”, Sci. Rep., 7 (2017) 1063.
- [5] M. Jeem, L. Zhang, J. Ishioka, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, “Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination”, Nano Lett., 17 (2017) 2088-2093.
- [6] K. Hiraiwa, Y. Takahashi, M. Jeem, S. Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, Appl. Surf. Sci. 489 (2019) 269-277
- [7] A. Kaphle, E. Echeverria, D.N. McLlroy, P. Hari, “Enhancement in the

performance of nanostructured CuO–ZnO solar cells by band alignment”, RSC Advances, 10 (2020) 7839-7854

- [8] Y. Takahashi, M. Jeem, L. Zhang, S. Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, *Appl Mater Today*, 26, (2022) 101359 (in press)



Fig.4.7.1. Photochemical growth for ZnO/CuO growth via G-SPSC. [8]

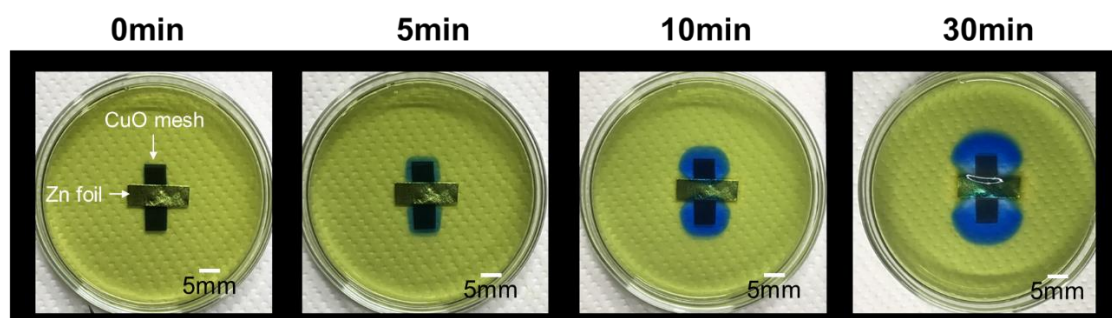


Fig.4.7.2. Result of pH change by galvanic effect in Zn-CuO.

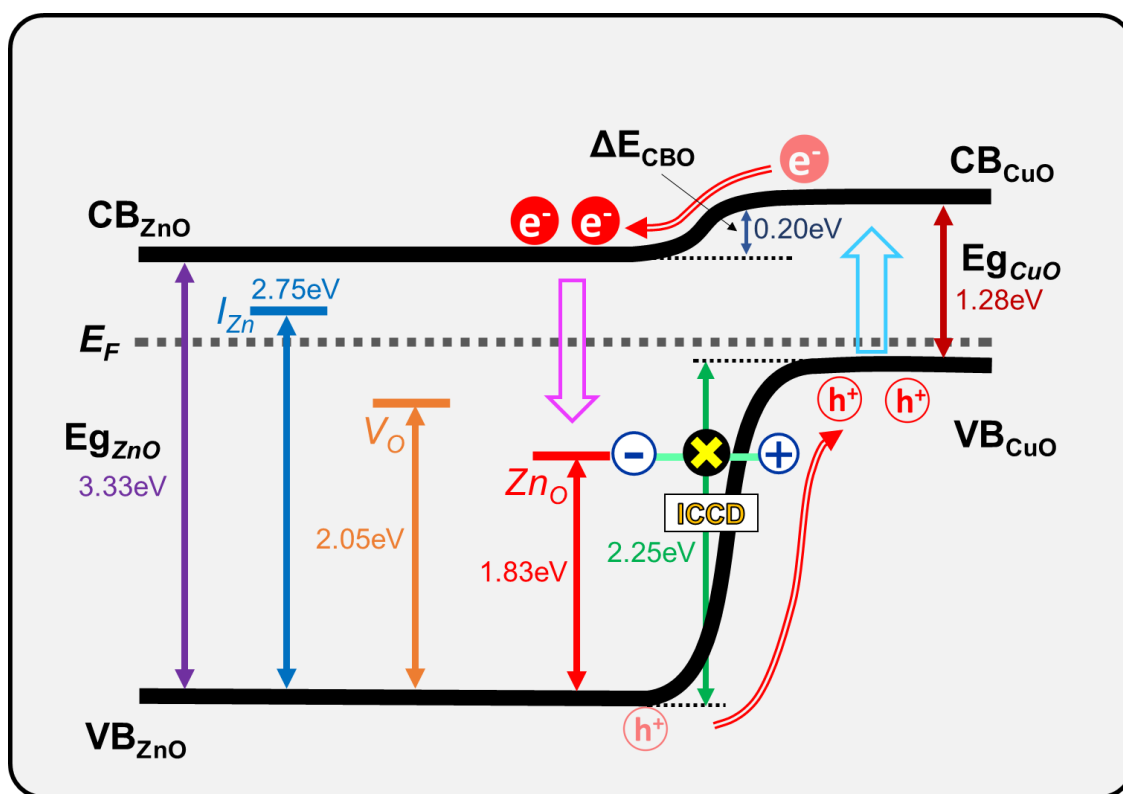


Fig.4.7.3. Schematic of energy band for ZnO/CuO heterojunction. [8]

第5章 総括

結論

本研究では、ガルバニック効果と光反応を応用した G-SPSC 法について、そのメカニズムの解明並びに作製した試料の解析・特性評価を目的として各種実験を行った。まず、第一段階としてボルタ電池で有名かつ酸化物が半導体的性質を有する Zn と Cu の金属板を用意し、G-SPSC を行うことで ZnO/Cu 基板を作製した。その際に G-SPSC における ZnO ナノロッドの形成メカニズムの考察と作製した基板の発光特性について調査した。その結果以下に示す結論が得られた。

1、G-SPSC を用いることで、簡潔に ZnO/Cu 基板、ZnO/CuO ヘテロ接合体を作製することに成功した。

2、Zn と Cu 接触・接続方法、表面処理等条件を変えて G-SPSC を行ったところ、試料同士を直接接触させたとき反応がより進行した。また G-SPSC において表面前処理の有無により生じる ZnO 形成への影響はあまり無いものであると考えられる。

3、光の照射は ZnO ナノ結晶の成長を促進させ、ナノ結晶の形状に影響を及ぼした。ZnO ナノロッドの成長促進は ZnO に光が照射された際に生ずる水の分解反応によって OH⁻イオンが形成され G-SPSC の反応が進行したためである。また、形状の変化は先端部における ZnO の光腐食によって[0001]方向への成長が優先的に行われたためである。

4、Cu と Zn の接触により異種金属接触腐食生じたため、Zn では溶け出しが促進され、Cu 付近ではアルカリ雰囲気形成された。この反応が G-SPSC における ZnO の前駆体形成に影響していることも判明した。

5、ZnO の形状とその発光特性には関連性があり、照射時間が長く酸素欠損の減少した先端部の平滑な ZnO が多く存在している試料ほど、緑色の発光を強く示すことがわか

った。また、Cu との接合により、通常バルク材では見られない 710nm 付近の発光を示すことがわかった。これは通常の ZnO 材料では生成されにくい ZnO 由来の発光である。

さらに、本研究では従来の手法とは異なる革新的な手法である G-SPSC を用いた ZnO/CuO ヘテロナノフォレスト構造体の作製も行った。また、CL、PL、吸光度の実験結果とシミュレーション結果を照らし合わせることで ZnO/CuO の光機能特性並びに接合による効果を調査した。さらに ZnO/CuO の光機能材料応用に向けて、光電気化学測定(LSV、IPCE)により性能評価を行った。

まず、G-SPSC を用いて目的の ZnO/CuO ヘテロナノ構造体を簡便に作製することに成功した。まず、SEM 観察結果から、ZnO/CuO は G-SPSC 時の UV 照射時間の長さに応じた形状の変化が確認された。TEM を用いた試料観察では、ZnO の成長方向や ZnO と CuO の接合界面など結晶構造の詳細な解析を行った。それらの解析結果より、ZnO と CuO は 001 面で接合しており、c 軸方向での格子ひずみは存在しているが、接合界面の誤差は約 0.5%と無視できる範囲であった。また、CuO 側では ZnO 形成時の Zn 原子の拡散により、一部 ZnCuO_2 と思われる化合物が形成されていた。しかし界面には混在しておらず、ZnO/CuO 接合界面の妨げになるものではなかった。

PL 測定結果より、ZnO/CuO は両者の接合により ZnO の NBE の発光(380nm)よりも可視光領域の発光(500-800nm)が増大した。さらに ZnO 単体では見られない 700nm 近傍の発光が確認された。また ZnO/CuO は接合界面でのバンド構造の変化により、紫外光に加え 500~600nm の励起光でも発光特性を示すことが明らかになった。低温 PL 測定では ZnO では紫外光発光が増強され、ZnO/CuO では可視光発光が増強された。また、可視光発光のピークも長波長側にシフトしており、ZnO が 500nm にピークがあるのに対し、ZnO/CuO では 600-700nm にピークが観測された。

温度変化を伴う SEM-CL 測定の結果より、温度低下に伴い ZnO の直接バンド近傍の発光はブルーシフトし、接合により生じる亜鉛アンチサイト由来の発光が強まることが確認された。

また、吸光度測定では、基板の CuO による吸収と ZnO と CuO の接合界面での光吸収が組み合わさった、広い波長域での高効率な光吸収機能を示した。特に、ZnO と CuO の接合による吸収(400-600nm)は単体では見られなかった ZnO/CuO 特有の吸光特性であると考えられる。そこで、ZnO と CuO が実際に(001)面で接合した際のシミュレーション結果と吸光度測定結果並びに STEM-VEELS 分析を照らし合わせることで、データの有効性や吸光の要因を調査した。特にシミュレーション結果から得られた ZnO/CuO 接合により生じる吸光ピークが実際に測定した STEM-VEELS の吸光ピークと一致し、それらの値は 2.0eV(600nm)であった。この値は吸光度測定で得られた、吸光が増強され始める波長と一致しており、ZnO と CuO の接合が吸光増強に影響を及ぼしているということが再確認された。これらの結果は、ZnO、CuO 単体では成しえなかった可視光利用を念頭に置いた、光機能デバイス応用への可能性を示唆している。

また、疑似太陽光を用いた光電気化学測定結果では、G-SPSC により作製した ZnO/CuO ナノ構造体は、先行研究と比べ高い光電流を示すことが確認された。これは SPSC により、ZnO ナノロッドが大きく多量に形成されることによって、光の吸収量が増大したためであると考察され、特に 560nm の波長で一番高い効率を示した。VEELS や第一原理計算で得られた吸収係数 $\alpha=2.0\text{eV}$ より 0.25eV 高い 2.25eV の時に最高効率を示したのは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露出している ZnO{110}表面で電解質中に存在する水の分解に光が吸収でラジカルや OH $\cdot$ が形成されるなど電極材料の光吸収が妨げられることが要因であると考察される。

以上の結論から、SPSC により作成した ZnO/CuO は高い可視光応答を示す材料であり、発光材料や光電極、光触媒など、高効率かつ多機能光機能材料への応用が期待される。また本研究の結果で得られた接合界面に関する知見は、可視光領域におけるヘテロナノ構造体の光機能向上に対する基礎的な推論をたてる上で非常に役に立つものであり、今後の物理的特性の探求やさらなる性能向上・改善に向けて重要な数値となる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、数々のご協力をいただいた光・熱エネルギー変換材料研究室の皆様、心から感謝いたします。渡辺精一教授は指導教員として、研究に関するディスカッションや論文投稿に必要な実験の方向性など、本研究のあらゆる面で貴重な助言をいただきました。沖中憲之准教授には渡辺教授とは違った観点から、様々なアドバイスをいただきました。助教の張先生は実際に実験を行う上で必要な装置の扱い方や分析手法など研究に必要な知識をご教授いただきました。北大電子研助教のメルバートさんには学士4年の頃から特にお世話になっており、研究の進め方から複雑な分析手法、論文の書き方など、研究に必要な知識はもちろん、研究に対する姿勢や研究に詰まったときの対処など先輩として様々なことを教えていただきました。昭和電工の足立さんには企業の観点から研究に関する貴重なご意見をいただきました。また大阪大学の岡本助教には、G-SPSCの応用に関して、当研究室では行えなかった電子線リソグラフィーなどの装置を用いた共同研究にて大変お世話になりました。秘書の岸本さんと三友さんには、実験器具の発注や提出書類の通知など、研究室生活の中で様々なサポートをしていただきました。また、同期の村上君とはともに議論を交わし、お互いの研究を高めあうことで本論文を完成させることができました。研究以外でも友人として話すことも多く、同期が同じ研究室にいたおかげで楽しい研究室生活となったと思います。ここに感謝の意を表したいと思います。他にも超高压電子顕微鏡室の皆様、他研究室の皆様、当研究室の後輩の皆様、大変お世話になりました。

以上簡潔ではございますが、私の謝辞とさせていただきます。

業績リスト

論文リスト

- [1] Yuki Takahashi, Kento Hiraiwa, Melbert Jeem, Lihua Zhang, Seiichi Watanabe, “Galvanic-Submerged Photo Synthesis of Crystallites: Fabrication of ZnO nanorods @ Cu-surface”, *Appl. Surf. Sci.* **489** 313-320 (2019)
- [2] Kento Hiraiwa, Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Seiichi Watanabe, “Luminescent properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, *Appl. Surf. Sci.* **489** 269-277 (2019)
- [3] Junichi Mizuno, Melbert Jeem, Yuki Takahashi, Masaya Kawamoto, Kiyotaka Asakura, Seiichi Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces” *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 1783-1791 (2020)
- [4] Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Lihua Zhang, Seiichi Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis” *Appl. Mater. Today* **26**, 101359 (2022)
- [5] Jumpei Tsukamura, Yuki Takahashi, Zhang Lihua, Melbert Jeem, Kazumasa Okamoto, Seiichi Watanabe, “Fabrication of color-toned micro/nanopattern surface by submerged photosynthesis method” *Microelectron Eng.* **256**, 111727 (2022)

学会発表(筆頭のみ)

- ・ 2018 年 3 月 日本金属学会 2018 年春期講演大会 (千葉)
「ガルバニック効果を利用した水中結晶光合成法による ZnO ナノロッド/Cu 基板の作製」
○高橋優樹、Melbert Jeem 平岩健聖、張麗華、渡辺精一
- ・ 2018 年 6 月 エネルギー・マテリアル融合領域シンポジウム (北海道)
「ガルバニック効果を利用した水中結晶光合成法による ZnO ナノロッド/Cu 基板の作製」
○高橋優樹、Melbert Jeem、平岩健聖、張麗華、渡辺精一
- ・ 2018 年 9 月 日本金属学会 2018 年秋期講演大会 (宮城)
「ガルバニック水中結晶光合成法による光機能デバイス作製」
○高橋優樹、Melbert Jeem、平岩健聖、張麗華、渡辺精一

- ・2020年2月 2019年度日本金属学会北海道支部冬季講演大会(北海道)
「ガルバニック水中結晶光合成法の基礎と機能表面作製」
○高橋優樹、Melbert Jeem、平岩健聖、張麗華、渡辺精一
- ・2020年9月 日本金属学会 2020年秋季第167回講演大会（オンライン）
「異種金属接触水中光合成法による機能性ヘテロナノ構造体の作製」
○高橋優樹、Melbert Jeem、渡辺精一
※優秀ポスター賞受賞
- ・2020年11月 2020年度日本顕微鏡学会 一般講演（オンライン）
「異種金属接触水中光合成法によるヘテロナノ構造体作製と
SEM-CLによる発光特性調査」
○高橋優樹、Melbert Jeem、渡辺精一
- ・2021年10月 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference
(MNC 2021)（オンデマンド形式によるポスター発表）
「Fabrication of 3D hetero nanostructure via galvanic submerged photo-synthesis
of crystallites」
○Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Lihua Zhang, Seichi Watanabe

特許

・「水素ガスの製造方法、及び半導体デバイスの製造方法」特許出願人「日立化成株式会社、国立大学法人北海道大学」（発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、ジームメルバート、西野史香、高橋優樹）

出願日：平成29年1月18日、出願番号：特願 2017-007063, WO/2018/135144

・「ナノ結晶の製造方法、及び半導体デバイスの製造方法」特許出願人「日立化成株式会社、国立大学法人北海道大学」（発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、ジームメルバート、西野史香、高橋優樹）

出願日：平成29年1月18日、出願番号：特願 2017-007064, WO/2018/135145

・「ナノ結晶膜の製造方法」特許出願人「日立化成株式会社、国立大学法人北海道大学」（発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、ジームメルバート、高橋優樹、水野潤一）

出願日：平成30年2月1日、出願番号：特願 2018-016751、PCT/JP2019/003749

・「光電変換方法、及び光電変換デバイス」

特許出願人「日立化成株式会社、国立大学法人北海道大学」

（発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、ジームメルバート、高橋優樹、平岩健聖）

出願日：平成30年2月1日、出願番号：特願 2018-016753

・「機能水の製造方法及び機能水生成器」

特許出願人「日立化成株式会社、国立大学法人北海道大学」

（発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、張麗華、村上俊太郎、高橋優樹）

出願日：平成30年9月18日、出願番号：特願 2018-174008, PCT/JP2019/008436

その他(受賞等)

・日本金属学会 2019 年度春季講演大会「水中結晶光合成法における光の効果と表面パターンニング応用」 優秀ポスター賞受賞（共同研究者）

・日本金属学会 2020 年度秋季講演大会「異種金属接触水中光合成法による機能性ヘテロナノ構造体の作製」 優秀ポスター賞受賞（筆頭発表者）

・日本金属学会 2021 年度秋季講演大会「水優結晶光合成法を用いた欠陥制御による色調表面パターンニング創製」 優秀ポスター賞受賞（共同研究者）

・2020 年度第 55 回日本水環境学会年会「半導体電極およびホモ酢酸生成菌を用いたバイオ光電気化学反応槽による二酸化炭素還元有機物合成」クリタ賞受賞（共同研究者）

・WETOnline2021 「Nanostructured ZnO/CuO Composite Photocatalyst for Valuable Products Synthesis」 Excellent Presentation Award (WET Swing Award) (共同研究者)