

研究成果報告書

所属機関
愛媛大学 大学院理工学研究科

職名
准教授

氏名
寺迫 智昭

研究テーマ

化学溶液析出法による酸化物半導体ナノ構造のボトムアップ形成と光触媒応用

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、太陽光エネルギーの活用法として「人工光合成(Artificial Photosynthesis)」が注目されている。人工光合成は、太陽光エネルギーを用いて水(H₂O)と二酸化炭素(CO₂)から直接水素(H₂)や有機化合物を生成することを目的としているが、その際の水分解の方法として期待されているのが「Zスキーム型光触媒」である。Zスキーム型光触媒は水を水素に分解する光触媒(水素発生光触媒)と酸素に分解する光触媒(酸素光触媒)から構成される。酸化物半導体の中でも酸化亜鉛(ZnO)は、室温で約3.37eV(近紫外域)のバンドギャップを有し、通常n型伝導性を示し、酸素発生光触媒の候補材料であり、酸化銅(II)(Cu₂O)および酸化銅(I)(Cu₂O)は、それぞれ約2.1eV(可視域)および約1.35eV(近赤外域)を有し、ZnOとは対比的にp型伝導性を示すことから水素発生光触媒の候補材料である。

本研究では、従来の化学溶液析出(Chemical Bath Deposition; CBD)法に温度、pH、酸化還元電位の「その場観察」を導入し、これらの観察結果をもとに成長中に積極的に制御する「アクティブ」なCBD法を開発し、この技術を酸素発生にZnOと水素発生にCuO及びCu₂Oを用いた人工光合成用Zスキーム型光触媒用複合ナノ構造体のデザインに応用することを目的としている。本研究の成果は、光触媒に限らず、低温での薄膜成長及びナノ構造成長が要求されるフレキシブルエレクトロニクス分野でのCBD法適用の可能性を切り拓くものと考えている。

2. 研究成果および考察

2.1. ZnO ナノ構造の成長方法 ZnO ナノ構造の成長には、硝酸亜鉛六水和物[Zn(NO₃)₂·6H₂O, ZnNit]及びヘキサメチレンテトラミン[C₆H₁₂N₄, HMT]の混合水溶液を用いた。混合水溶液中のZnNit濃度とHMT濃度はともに0.05M一定とした。基板材料(シード層材料)には、①スパッタリング法で200nmのAu薄膜を堆積したSiO₂/Si(100)ウェハ、②市販Au(100nm)/Ti(5nm)/Si(100)ウェハ(Platypus Technologies)及び③4.0wt.%のGa₂O₃を含有するZnO焼結体ターゲットを用いてイオンプレーティング法によって200nmのGZO薄膜を堆積した無アルカリガラスを用いた。バス温度は88℃とし、成長時間は5~300minとした。

2.2. ZnO ナノロッド成長におけるシード層の効果 上述の三種類の基板材料(シード層)すべてで基板面に対して垂直配向したZnOナノロッド(NRs)の成長が確認されたが、GZO/ガラス基板上においてNRsの配向性が最も良好であった。図1では、平均幅と平均長の成長時間依存性を三種類のシード層で比較している。シード層材料に依らず、平均幅と平均長ともに成長時間30minまで急激に増加し、その後、飽和している。飽和後の平均幅は、GZO/ガラス基板上、Au/SiO₂/Si(100)基板上及びAu/Ti/Si(100)基板上でそれぞれ~200、~400及び~1000nmであり、シード層の違いがNRsの幅に影響を及ぼすことが明らかになった。

図2には、三種類のシード層上に成長したZnO NRsに働く応力と成長時間との関係を示している。GZO/ガラス基板上に成長したZnO NRsでは、成長初期段階では圧縮応力が働いており、成長時間と

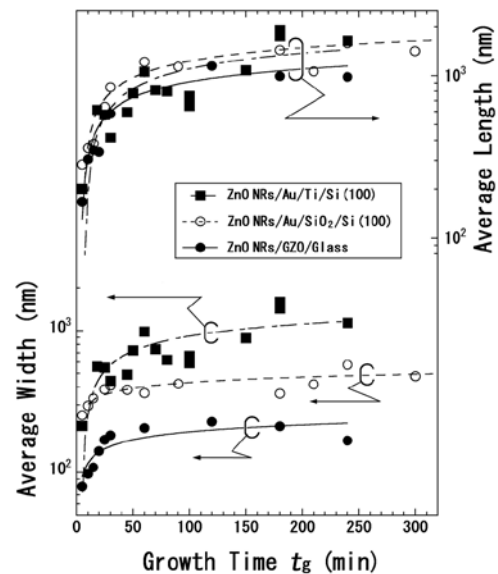


図1 三種類の異なる基板(シード層)成長したZnOナノロッドの平均幅及び平均長の成長時間依存性。

もに急激に引っ張り応力へと変化し、再び圧縮応力へと転じる、compressive-tensile-compressive evolution の挙動が見られる。これは、Volmer-Weber 型の成長モードを介して成長する薄膜においてしばしば観察される挙動である。一方、Au/SiO₂/Si(100)及び Au/Ti/Si(100)基板上の NRs では、成長初期段階での応力が小さく、全成長時間にわたって引っ張り応力が働いている。ZnO と Au の格子不整合率は非常に大きく、Au シード層と ZnO NRs 間に Van der Waals 力が働いていることが、GZO/ガラス基板上 ZnO NRs との挙動の違いに現れたと考えている。

2.3. ZnO NRs 成長時のポリエチレンジイミン添加効果 ZnO NRs の CBD 成長時のポリエチレンジイミン[(C₂H₅N)_n, PEI]添加が NRs の直径増大の抑制に効果があることが報告されている。本研究では、シリンジポンプを用いることで、成長中に添加開始時間や添加流速を変えて PEI を供給する実験を Au/SiO₂/Si(100)基板上への ZnO NRs 成長に対して行った。この一連の実験より成長初期段階での PEI 添加では、ZnO NRs の成長そのものが阻害されてしまうことが明らかになった。PEI 添加開始時間を変えた実験からは、ZnO NRs の平均幅と平均長には PEI 添加開始時間に対する明確な依存性が見られなかったが、開始時間が遅いほど ZnO NRs の配向性が良好になることが明らかになった。また PEI 添加流速を変えた実験からは、PEI 添加流速の低下とともに ZnO NRs の配向性がわずかに低下することが明らかになった。これまでのところ PEI 添加条件との対応はとれていないが、PEI 無添加時に観察される近接 ZnO NRs 間での双晶の形成が PEI 添加の下で成長した ZnO NRs ではほぼ観察されないという結果も得ている。これは添加された PEI が近接する NRs 間の合体と双晶化の抑制に寄与していることを示唆している。

2.4. PEDOT:PSS/ZnO NRs とヘテロ接合の形成 近年、p 型伝導性有機半導体 PEDOT:PSS が注目されており、様々な無機半導体材料との有機-無機ヘテロ接合の形成が試みられている。本研究においても ZnO NRs の光応答特性を明らかにするために、CBD 法で GZO シード層上に成長した NRs の表面に PEDOT:PSS をスピンコーティング法で塗布した後、オーブンで熱処理を施すという方法で PEDOT:PSS/ZnO NRs ヘテロ接合の作製を試みた。図 3 には、PEDOT:PSS を直接 GZO シード層に塗布して作製した PEDOT:PSS/GZO ヘテロ接合と PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO ヘテロ接合の電圧-電流特性を示す。挿入図は、PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO ヘテロ接合の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示している。ZnO NRs 層の挿入によって整流特性が発現していることが分かる。今回作製した PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO ヘテロ接合の中には He-Cd レーザ 325nm 線照射下で光電流が観察されるものもあり、CBD 法 ZnO NRs が光応答特性を有することが確認された。

2.5. CuO 薄膜及び Cu₂O 薄膜の成長方法 CuO 薄膜及び Cu₂O 薄膜の成長では、ともに Cu 原料に硝酸銅(II)三水合物 [Cu(NO₃)₂·3H₂O, CuNit]を用いた。CuO 薄膜成長では、アンモニア水を添加して pH を調整した CuNit 水溶液を CBD 溶液に用いた。Cu₂O 薄膜成長では、CuNit と HMT の混合水溶液を CBD 溶液として用い、さらに成長中に Fe プレートに浸けた。溶液中の Fe プレートが酸化する過程で放出される電子が、CuNit から供給される Cu²⁺を Cu⁺に還元し、Cu₂O の成長が進行することが Fe プレートの XRD 測定や溶液中の酸化還元電位 (ORP) の測定から明らかになっている (以下、この方法を「Fe 支援 CBD 法」と呼ぶ)。また Cu₂O 薄膜の成長速度は Fe プレートの面積とともに増加する。CuO 薄膜及び Cu₂O 薄膜の成長には、Au/SiO₂/Si(100)及び市販 Au/Ti/Si(100)基板を用いた。成長時のバス温度は 88°C、成長時間は 10~120min とした。

2.6. Cu₂O 成長におけるシード層及び成長時間依存性 図 4 には、CBD 溶液濃度、バス温度、成長時間を共通にして Fe 支援 CBD 法よっての Au/SiO₂/Si(100)及び Au/Ti/Si(100)基板上に成長した Cu₂O 薄

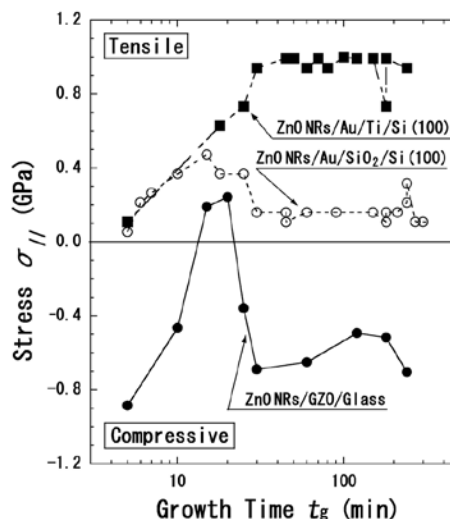


図 2 三種類の異なるシード層上に成長した ZnO NRs に働く応力の成長時間依存性. 応力は ZnO(002) X線回折 (XRD) ピークの角度より求めた。

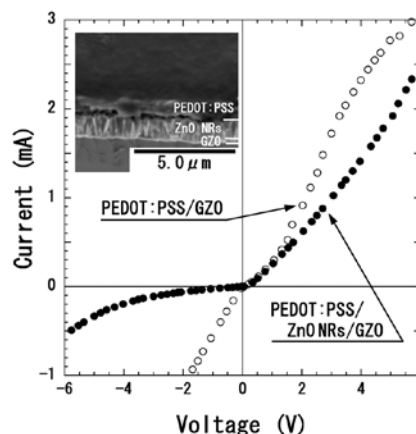


図 3 PEDOT:PSS/GZO 及び PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO ヘテロ接合の電圧-電流特性. 挿入図は後者の断面 SEM 像。

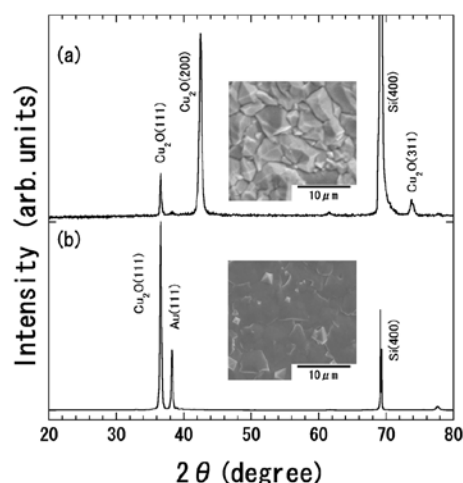


図4 (a) Au/SiO₂/Si(100)基板及び(b)Au/Ti/Si(100)基板上に成長したCu₂O薄膜のXRDパターンと表面SEM像。

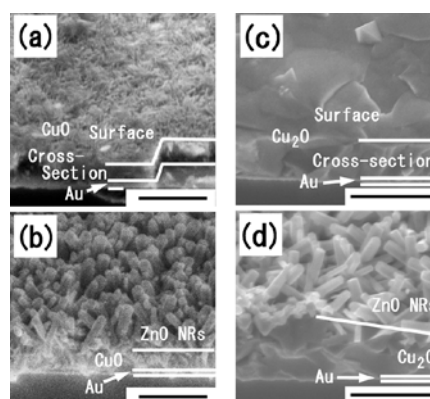


図5 (a) CuO 薄膜, (b) ZnO NRs/CuO ヘテロ接合, (c) Cu₂O 薄膜及び(d) ZnO NRs/Cu₂O ヘテロ接合のSEM像 (a, b:スケールバー 2 μm, c, d:スケールバー 5 μm)。

膜のXRDパターンとSEM像を示す。Au/SiO₂/Si(100)基板上ではピラミッド状の結晶粒が敷き詰められているが(図4a), Au/Ti/Si(100)基板上では非常に平坦で高配向度のCu₂O薄膜が成長している(図4b)。Au/SiO₂/Si(100)基板上のCu₂O薄膜の結晶粒形状は、成長初期には三角形プレート状をしており、成長時間とともにピラミッド状へと変化した。これに対してAu/Ti/Si(100)基板上Cu₂O薄膜では、成長初期から三角柱状の結晶粒が成長しており、これらが成長時間とともに横方向へと肥大化していく傾向が観察された。Au/SiO₂/Si(100)基板上のAu薄膜とAu/Ti/Si(100)基板上のAu薄膜とは、面方位と結晶粒サイズに違いがあり、これらがCu₂O薄膜の表面モフォロジーの違いの原因と考えられる。

2.7. ZnO NRs と CuO 薄膜及び Cu₂O 薄膜とのヘテロ接合形成 図5には、ZnO NRs/CuOヘテロ接合とZnO NRs/Cu₂Oヘテロ接合のSEM像を示す。比較的フラットな表面をしたCu₂O薄膜上よりもニードル状ナノ構造からなるテクスチャー状表面を有するCuO薄膜上においてより細いZnO NRsが高密度に成長しており、かつ垂直配向NRsの割合が高いことが分かる。2.2.と2.6.でシード層がナノ構造や薄膜の形態を支配する重要な因子であることを述べたが、この結果はCuO薄膜あるいはCu₂O薄膜上へのZnO NRs堆積においても土台となる薄膜の表面状態の制御が重要であることを示している。

3. 将来展望

本研究では、ZnOとCu₂Oを中心にCBD法によるナノ構造及び薄膜の形状制御の可能性を検討し、成長の起点となる基板表面の選択(さらには制御)がボトムアップ的手法によるナノ構造のデザインにおいて重要であることを明らかにした。目標に掲げていた「『アクティブ』なCBD法の確立」の試みとして行った成長中のPEI添加によるZnO NRsの形状制御実験では芳しい成果が得られなかったが、この原因がシード層材料の選択にあったとも考えられる。今後は、本研究を継続し、①Cu₂O及びCuOナノ構造の作製、②CuO及びCu₂O薄膜及びナノ構造の光応答性の確認、③ZnO NRs, Cu₂O及びCuO薄膜及びナノ構造の光触媒効果の検証、④ZnO-CuO, ZnO-Cu₂O及びZnO-Cu₂O-CuO複合ナノ構造体の構築と研究を展開し、酸化ナノ構造体から構成される「Zスキーム型光触媒」の実現を目指したい。

4. 研究発表

【学術雑誌(掲載済み)】

[1] T.Terasako, K.Ohnishi, H.Okada, S.Obara, M.Yagi, Selective and morphology-controlled growth of CuO and Cu₂O films, Thin Solid Films **644** (2017) 146-155.

【国内及び国際会議での発表】

[1] T.Terasako, H.Okada, S.Obara, Growth of Highly Oriented Cu₂O Films by Fe-assisted Chemical Bath Deposition and Formation of Their Heterojunctions with ZnO Nanorods, TACT2017 International Thin Film Conference, National Dong Hwa University (Hualien, Taiwan), (17 October, 2017).

[2] 寺迫智昭, 大西航暉, 小原翔平, 福岡亮太, 野本淳一, 山本哲也, イオンプレーティング法GZOシード層上へのZnOナノロッドのCBD成長とZnOナノロッド/PEDOT:PSSヘテロ構造の形成, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, サンメッセ鳥栖(鳥栖市)(2017年12月1日)[招待講演]

他, 国内会議8件, 国際会議5件(内招待講演1件)を発表済み. 2本の論文を学術雑誌に投稿中.