



Title	Studies on Preparation, Surface Characterization and Application of II-VI Semiconductor Nanocrystallites
Author(s)	細川, 浩司
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40176
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	ほそ かわ ひろ じ 細 川 浩 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 1 7 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Preparation, Surface Characterization and Application of II-VI Semiconductor Nanocrystallites (II-VI族化合物半導体超微結晶の調製と表面解析ならびに応用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 柳 田 祥三 教 授 新 原 皓一 教 授 平 尾 俊一 教 授 城 田 靖彦 教 授 横 山 正明 教 授 田 中 稔 教 授 井 上 佳久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、粒径および結晶系を制御したナノサイズII-VI族化合物半導体超微結晶の調製法を開発するとともに、溶液中の超微結晶の表面構造を原子レベルで解明する手法を確立し、表面構造と機能性との相関を明らかにすることにより、II-VI族化合物半導体超微結晶の機能性材料への応用を目指した研究をまとめたものであり、8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景、意義、目的およびその内容についての概略を述べている。

第2章では、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中、カドミウムイオンと硫化物イオンとの反応により生成する六方晶系 CdS 超微結晶の粒径を、硫黄源の種類や調製温度を制御することにより1.8nm から4.2nm の領域で微細制御し、初めて六方晶系 CdS 超微結晶の粒径に依存した光特性を明らかにしている。

第3章では、DMF 溶液中のナノサイズ CdS 超微結晶の Cd-K 吸収端広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析により、初めて溶液中の超微結晶の表面構造を原子レベルで解明し、DMF 分子の CdS 超微結晶表面への溶媒和が CdS 超微結晶の機能発現に重要であること、さらにその溶媒和表面構造が、硫化物イオンやチオール分子を用いた表面修飾により変化することを明らかにし、表面構造と光特性との相関を得ている。

第4章では、種々の含フッ素チオール分子で表面修飾した CdS 超微結晶を調製し、修飾分子のフッ素原子数に依存した粒径、光特性、溶解性および光触媒特性を明らかにしている。

第5章では、修飾率を制御したチオフェノール修飾 CdS 超微結晶を調製し、その修飾率と有機溶媒に対する溶解性との相関を明らかにしている。

第6章では、DMF 中で調製したナノサイズ ZnS 超微結晶の共存カウンターアニオンに依存した溶媒和表面構造を Zn-K 吸収端 EXAFS 解析により原子レベルで明らかにし、表面構造と光特性との相関を得ている。

第7章では、ナノサイズ ZnS 超微結晶表面を有機分子で表面修飾することにより、常温常圧下、粒径を保持した状態で結晶系が六方晶系から立方晶系へ相転移することを見だし、その機構について検討している。

第8章では、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

ナノメートルサイズの粒径を持つⅡ－Ⅵ族化合物半導体超微結晶は、従来のマイクロメートルサイズのバルク半導体には見られない特異な物性を示すことから、新規機能性材料への応用が期待される。この半導体超微結晶の高機能化には、粒径、結晶系、および表面構造を原子レベルで制御することが重要である。本論文は、粒径および結晶系を制御したナノサイズⅡ－Ⅵ族化合物半導体超微結晶を溶液中で簡便に調製する方法を開発するとともに、溶液中の超微結晶の表面構造を原子レベルで解明する手法を確立し、表面構造と機能性との相関を明らかにすることにより、Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体超微結晶の機能性材料への応用を目指した研究をまとめたものである。得られた成果を要約すると以下の通りである。

- (1) N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中、カドミウムイオンと硫化物イオンとの反応により生成する六方晶系 CdS 超微結晶の粒径を、硫黄源の種類や調製温度を制御することにより1.8nm から4.2nm の領域で微細制御し、初めて六方晶系 CdS 超微結晶の粒径に依存した光特性を明らかにしている。
- (2) DMF 溶液中のナノサイズ CdS および ZnS 超微結晶の広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析により、初めて溶液中の超微結晶の表面構造を原子レベルで解明し、DMF 分子の超微結晶表面金属原子への溶媒和が、超微結晶の機能発現に重要であること、さらにその溶媒和表面構造が、共存アオニンの種類に依存することを明らかにし、表面構造と光機能との相関を得ている。
- (3) 種々の含フッ素チオール分子で表面修飾した CdS 超微結晶を調製し、修飾分子のフッ素原子数に依存した粒径、光特性、溶解性および光触媒特性を明らかにしている。
- (4) 修飾率を制御したチオフェノール修飾 CdS 超微結晶を調製し、その修飾率と有機溶媒に対する溶解性との相関を明らかにしている。
- (5) DMF 溶液中のナノサイズ ZnS 超微結晶の表面亜鉛原子に有機分子を化学結合させることにより、常温常圧下、粒径を保持した状態で結晶系を六方晶系から立方晶系へ相転移させることに成功している。

以上のように、本論文は、溶液中におけるナノメートルサイズのⅡ－Ⅵ族化合物半導体超微結晶の粒径および結晶系を微細制御する手法を開発するとともに、溶液中の超微結晶の微視的表面構造を解明し、超微結晶の機能を決定する構造因子を明らかにしており、材料化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。