Osaka University Knowledge Archive

Title	Advanced One-Step Solution Approach for Molybdenum Oxide Nanostructure Synthesis and Electrical Device Fabrication
Author(s)	Cong, Shuren
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61770
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　CONG SHUREN　）	
論文題名	Advanced One-Step Solution Approach for Molybdenum Oxide Nanostructure Synthesis and Electrical Device Fabrication (先進的ワンステップ溶液アプローチによる酸化モリブデンナノ構造の創成と電気デバイスの作製)

論文内容の要旨

As one of the most promising candidates for next generation electronic sensor material, molybdenum oxide, are attracting more and more attentions because of its special crystal and electronic structure. The thermodynamically orthorhombic phase α-MoO_3 employs an unique layer structure in the [010] direction, which will result in anisotropic growth at certain growth condition to form the low-dimension nanostructures with large specific surface area. Nanomorphologies can provide plentifully interfacial action states for the chemical reaction between the gas/liquid and molybdenum oxide, which are very promising for fabricating the gas sensors. Furthermore, the work function and conductivity of the molybdenum oxide (MoO_x) can be artificially modified through tuning the composition of oxygen in the oxide because the Mo cation can exhibit polyvalence in the oxide. The band engineering of the MoO_x makes it show great potential as the hole transport layer (HTL) in the organic solar cells, which requires the well-aligned energy level of HTL with the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the organic active layer.

My achievements are listed as follows:

(1) I firstly successfully fabricated the α-MoO_3 single crystal nanorod arrays in random direction on the substrate through a simple and short time solution annealing process. The nanorod arrays were characterized as ultrafine (about 10 nm) and single α-phase. The length, number, coverage area the nanorods can be effectively controlled by optimizing the synthesis parameters, such as molar ratio of the starting material, solvents in the precursors, annealing temperature and time. A possible mechanism was presented to explain the growth process.

(2) The prepared α-MoO_3 nanorod arrays were firstly found very sensitive to the VOCs even with trace concentrations. Gas sensors based on the α-MoO_3 nanorod arrays showed the prompt response and obvious discrimination to ethanol, methanol, isopropanol, and acetone vapors at 300 ℃ via the modulation of the resistance of the gas sensors. The sensitivity, response time, and recovery time of the sensors strongly depend on the specific morphologies of the α-MoO_3 nanorods, such as length, number, and coverage of the nanorods. The reaction mechanism indicates that the nanorods are more readily to adsorb and react with the target molecules than the bulk MoO_3.

(3) The simple and short-time solution annealing process was modified to form HTLs for organic solar cells by adding hydrogen peroxide and adjusting the molar ratio of the starting materials in the precursors and annealing temperature. The MoO_x thin layer showed the high conductivity and high work function. The organic solar cell based on the solution processed MoO_3 HTLs achieved the comparative high performance with the reference device made from the evaporated molybdenum oxide or the PEDOT:PSS HTLs.

In conclusion, this research provides a simple and new solution annealing process for the synthesis of the nano-scale functional materials with controllable morphology by optimizing the chemical parameters and annealing conditions. The method can be extended to fabricate other similar nano-materials with fast, large-scale and low-cost process. Moreover, the fabricated molybdenum oxide can be applied as gas sensor, solar cell, which widely enlarged the application of indirect wide band-gap semiconductor material in various electronic devices.

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　CONG SHUREN　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	菅沼　克昭
	副 査	教 授	関野　徹
	副 査	教 授	南埜　宜俊
	副 査	教 授	浅田　稔
	副 査	教 授	中谷　彰宏
	副 査	教 授	平田　勝弘
	副 査	准教授	長尾　至成
	副 査	准教授	能木　雅也

論文審査の結果の要旨

今日、拡大する IoT の情報の入り口として各種センサ技術には大きな技術展開が要求され、実際に様々な市場形成が期待されている。酸化物セラミックスは、安価でありながら結晶欠陥の制御による電気特性の調整が可能になり、中でもモリブデン酸化物は有望なセンサ候補の一つである。本論文では、従来の気相形成技術に頼らず、汎用性が高くフレキシブル用途にも適した液相塗布技術としてゾルゲル法を用い、モリブデン酸化物の塗布形成によるガスセンサ技術としての可能性を調べている。更に、その電気特性のメリットを生かし、再生可能エネルギーで期待される透明性に優れた塗布型ホール注入層としての特性を評価し、以下の結果を得ている。

(1) ゾル-ゲル前駆体をスピンコートし大気中で焼結することで、直径 10-20nm、長さ 300-600nm の酸化モリブデンのナノロッドを合成し、基板上に生成できる。酸化モリブデンナノロッドアレイはα相であり、単結晶に近い構造を持つ。

(2) 前駆体の溶媒組成、あるいは、焼結温度、時間など合成条件を制御することで、酸化モリブデン・ナノロッドの長さを伸ばすことを達成している。

(3) 調製された酸化モリブデンのナノロッドアレイは、微量の揮発性有機化合物に対して非常に敏感に反応し、エタノール、メタノール、イソプロパノール、およびアセトン蒸気に対して迅速な応答と分別ができる。

(4) センサの感度、応答時間、および回復時間は、ナノロッドの長さ、数、および被覆率などのナノロッドの特定の形態に強く依存する。反応応答メカニズムとして、アレイ状ナノロッドがバルクより吸着や反応しやすいことが挙げられる。

(5) 低コストの有機太陽電池を実現する手段として酸化モリブデン正孔輸送層を溶液方法で作製できる。前駆体溶液中に過酸化水素水を添加し、低温焼結で、薄膜中の酸素濃度を制御することができる。過酸化水素水やモリブデンの添加量、焼結温度と正孔輸送特性の関係を調整することで、この薄膜を用いて変換効率の高い太陽電池が実現できる。

以上のように、本論文はガスセンサ技術として酸化モリブデンを材料として取り上げ、プロセスとして新たな材料設計に基づくゾルゲルプロセスを提案し、ナノロッドアレイの合成からセンサデバイスとしての可能性を示し、透明導電膜としての優れた性能も実証した。塗布型プロセスによる酸化物セラミックスの電気デバイスへの用途を新たに提案するものと言える。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。