

| | |
|---------|-----------------------|
| 氏名（本籍地） | Steaphan Mark Wallace |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 博甲第 9791 号 |
| 学位授与年月日 | 令和 3年 3月 25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | |

Study on the Synthesis of 3D Graphene and Related Dewetting Behavior of Metal Thin-Films Deposited on Silicon Nanowires
(シリコンナノワイヤ上に堆積した金属薄膜による 3D グラフェンの合成とディウェッティング挙動に関する研究)

| | |
|----|----------------------------|
| 主査 | 筑波大学教授(連係大学院) 博士(工学) 深田 直樹 |
| 副査 | 筑波大学教授(連係大学院) 博士(工学) 武田 良彦 |
| 副査 | 筑波大学教授(連係大学院) 博士(理学) 唐 捷 |
| 副査 | 筑波大学准教授 博士(工学) 都甲 薫 |

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、通常は2次元平面状にしか成長の難しいグラフェン膜を、1次元のシリコンナノワイヤアレイ表面上に3次元的に形成するための成長手法の確立と3次元グラフェン/シリコンナノワイヤヘテロ接合を利用した新規太陽電池セル開発に関するものである。また、グラフェン膜成長のために利用する金属触媒を利用するが、シリコンナノワイヤ構造を利用した金属触媒のディウェッティング効果による金属ナノ粒子のサイズ・配列制御法の開発および金属ナノ粒子アレイによる表面増強ラマン効果の実証を行っている。

本論文では、シリコンナノワイヤ構造上へのグラフェン膜の3次元成長のための金属触媒の種類、金属触媒膜とシリコンナノワイヤ間に形成する酸化膜厚、原料ガスであるメタンガスの流量、雰囲気ガス圧、成長温度に関する最適化を行い、グラフェン膜成長制御の条件を明らかにしている。シリコンナノワイヤ表面を酸化し、酸化膜を形成することで金属触媒との直接反応を防いでいる。金属触媒でシリコンナノワイヤ表面を被覆後にメタンガス中で熱処理することで、グラフェン膜が金属触媒表面に加えて金属触媒と酸化膜界面にも形成される現象を利用している。グラフェン膜を形成後、金属触媒膜をエッチングにより除去することで、シリコンナノワイヤ表面へのグラフェン膜の3次元成長を達成している。メタンガスを利用しない方法として、を利用した方法でもシリコンナノワイヤ表面にグラフェン膜を形成することに成功している。以上の手法にて形成されたグラフェン膜の結晶性をラマン分光測定により観測される D、G、2D ピークを解析することで明らかにしている。

形成されたグラフェン膜とシリコンナノワイヤのヘテロ構造を利用したデバイス応用として、ショットキー型の新規ナノ構造太陽電池セルの実証を行っている。変換効率は 1.7%と低いものの、グラフェン膜とシリコ

ンナノワイヤの 3 次元ヘテロ構造から構成される初の太陽電池セルを作製し、光電変換特性を実証できた点は評価できる。更に、HCl の蒸気を利用したドーピング効果により、光電変換効率を最終的に 2.7%まで向上させることに成功している。

シリコンナノワイヤ構造上へのグラフェン膜の 3 次元成長の実験の中で、金属触媒のディウエットティング現象を発見している。上述のグラフェン膜の形成では、金属触媒のディウエットティング現象が発現しない短時間でのプロセスを行っているが、金属触媒被膜後の熱処理時間を長くすることで、シリコンナノワイヤの先端に金属ナノ粒子を析出させ、ナノワイヤアレイを利用した金属ナノ粒子の配列を実現している。本手法では、通常では形成が困難な 2 種以上の合金から形成されるナノ粒子の形成も可能となっている。本構造を表面増強ラマン分光に応用し、ローダミン 6G のラマンピークの増強を確認している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

審査対象論文の最も重要な成果は、通常は平面構造上にしか形成できないグラフェン膜を 3 次元構造有する Si ナノワイヤ構造表面に大面積で形成できた点にあり、その点が審査の中で最も評価された。審査では、Si ナノワイヤ表面上にグラフェン膜を形成するいくつかの手法が報告され、その成長機構に関して多くの議論が行われた。形成された新規グラフェン/Si ナノワイヤヘテロ構造を利用したショットキー型太陽電池に関しては、変換効率は低いものの、ナノ構造を利用した新たなデバイス応用の可能性を拓げる重要な成果として評価された。ディウエットティング現象に関しては、Si ナノワイヤ表面上にグラフェン膜を形成する過程で問題になった現象であるが、それを逆に利用して、金属ナノ粒子のユニークな形成法、配列制御法としてまとめ上げた点が評価された。

以上の成果は、グラフェン膜を利用した新たなデバイス応用の可能性を拓げる重要な知見になると高く評価された。

〔最終試験結果〕

2021 年 2 月 16 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。