

卒業研究報告書

題目

酸化亜鉛ナノロッドの合成及び光分解効果の評価

報告者

学籍番号：1240146

氏名：松崎 峻平

指導教員

李 朝陽 教授

令和6年2月16日

高知工科大学 システム工学群 電子・光工学専攻

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.1.1 光触媒	1
1.1.2 酸化亜鉛の特性	2
1.1.3 酸化亜鉛の光触媒反応	3
1.2 研究目的	4

第2章 実験方法及び評価装置

2.1 酸化亜鉛薄膜とナノ構造の合成方法	5
2.1.1 DCマグネトロンスパッタリング法	5
2.1.2 Mist CVD法	5
2.1.3 化学浴析出法 (CBD法)	7
2.2 評価装置	8
2.2.1 X線回析装置 (XRD)	8
2.2.2 走査電子顕微鏡 (SEM)	9
2.2.3 分光光度計	10

第3章 AZO薄膜の成膜と光触媒効果の評価

3.1 DCマグネトロンスパッタ法によるAZO薄膜の成膜と特性評価	11
3.1.1 実験内容	11
3.1.2 実験結果	12
3.1.2.1 構造特性評価(XRD)	12
3.1.2.1 構造特性評価(SEM)	13
3.1.2.2 光学特性評価(透過率)	13
3.2 Mist CVD法によるAZO薄膜の成膜と特性評価	14
3.2.1 実験内容	14
3.2.2 実験結果	15
3.2.2.1 構造特性評価(XRD)	15
3.2.2.2 構造特性評価(SEM)	16
3.2.2.3 光学特性評価(透過率)	16
3.3 AZO薄膜の光触媒評価	17
3.3.1 メチルレッドについて	17

3.3.2	メチルレッドの光分解効果による変化	17
3.4	まとめ	20

第4章 CBD法によるAZO薄膜上の酸化亜鉛ナノロッド成長と光触媒評価

4.1	実験内容	21
4.2	実験結果	21
4.2.1	AZO薄膜の特性評価	21
4.2.1.1	構造特性評価(XRD)	21
4.2.1.2	構造特性評価(SEM)	22
4.2.1.3	光学特性評価(透過率)	22
4.2.2	AZO薄膜上の酸化亜鉛ナノロッドの特性評価	23
4.2.2.1	構造特性評価(XRD)	23
4.2.2.2	構造特性評価(SEM)	24
4.2.2.3	光学特性評価(透過率)	25
4.3	光触評価	26
4.3.1	メチルレッドの光分解効果による変化	26
4.3.2	メチレンブルーについて	27
4.3.3	メチレンブルーの光分解効果による変化	28
4.3	まとめ	29

第5章 結論

謝辞	32
参考文献	33

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 光触媒

触媒とは、そのもの自身は変化することなく化学反応において反応速度を変化させる物質を称し、反応の前後で変化せず、一般的に化学反応を速める物質をさす。化学反応は反応物から異なる物質を生成する反応で、反応を進めるには活性化状態になる必要がある。この状態になるための必要なエネルギーを活性化エネルギーと呼び、このエネルギーの壁を乗り越える必要がある。触媒反応では、この活性化エネルギーを低減させる作用があるために、反応生成のエネルギー効率を改善することができる。また、触媒により反応が進行するためには、反応物が触媒に接する必要があるため、触媒の表面積を大きくすることで触媒の性能を向上することが出来る。[1]

光触媒とは、光を吸収して化学反応を促進させる物質の総称である。光触媒の実用化は1960年代の日本の研究がきっかけであった。1967年に東京大学の本多健一氏と藤島昭氏の実験により、水溶液中の酸化チタン(TiO_2)電極に強い光を当てたところ、酸化チタンの電極からは酸素、対極の白金側からは水素が発生することを見出した。このように、酸化チタンに光を照射することで、水が酸素と水素に分解される現象を、酸化チタン表面での「光触媒反応」として、後に「ホンダ・フジシマ効果」と呼ばれることとなった。

1980年代の後半には強力な酸化力を活かし、水中や空気中の汚染物質の分解等に適用されることが主な目標になった。そこで、東陶機器基礎研究所と東京大学との共同研究で酸化チタンをコーティングしたタイルを製造し、病院の手術室で効果を調べたところ、タイル上だけでなく空気中の細菌も減少していることが確認された。さらに、1995年に、東陶機器基礎研究所で光触媒の「超親水性」が発見された。[2]

実用触媒の多くは、気相、液相反応で用いる不均一触媒や液相に溶かして使う均一触媒である。触媒は多種の物質や元素を含んでいるが、その中で主として活性に寄与している部分を活性成分と呼ぶ。活性成分の物質には金属触媒、金属酸化物触媒の遷移金属酸化物や典型元素酸化物、錯体触媒などがある。遷移金属酸化物の中には、光触媒として用いられる酸化チタン(TiO_2)がある。[3]

代表的な光触媒としては酸化チタンがよく知られている。光触媒の原理は酸化チタン表面に光(紫外線)が照射され、酸化チタンに吸収されることで電子と正孔の二つのキャリアが生成される。この、電子と正孔は空気中の酸素と水分と反応し酸化還元反応が起こる。そして、最終的にほとんどの有機物は二酸化炭素と水になるまで酸化分解反応が進む。酸化チタン光触媒にはこの強い酸化分解力ともう一つ超親水効果の性質を持っている。光触媒効果である強い酸化

分解力と超親水の性質を用いることで、①抗菌・抗ウイルス、②防汚、③防曇、④脱臭、⑤大気浄化、⑥水浄化などの身の回りの色々なところでの応用が期待されている。[4]

しかし、酸化チタンはナノ構造の合成が難しいため光触媒において重要な反応部の表面積の大面积化が難しい。また、暗所では抗菌性を示さないといった課題がある。

そこで、本研究では酸化亜鉛に代わる物質として期待されている酸化亜鉛に注目した。酸化亜鉛はナノ構造の合成が容易なことから光触媒の反応部である表面積の大面积化がしやすく、また暗所での抗菌作用を持つことが知られている。[5]他にも酸化亜鉛は酸化チタンと比較し生産がより容易で安価な利点が挙げられる。[6]なので、本研究では光触媒材料として酸化亜鉛薄膜を用いて実験を行う。

1.1.2 酸化亜鉛の特性

図 1-1 に酸化亜鉛の結晶構造の図を示す。酸化亜鉛 (ZnO) とは、亜鉛原子 Zn が電子を 2 個失った陽イオンである亜鉛イオン (Zn^{2+}) と酸素原子 O が電子を 2 個受け取った陰イオンである酸化物イオン (O^{2-}) がイオン結合してできたイオン結晶である。結晶構造は六方晶系に属するウルツ鉱型構造の結晶である。六方晶系とは 4 本の結晶軸を持ち、そのうちの 3 本の結晶軸は長さが等しく、 60° で交わる。残りの 1 本の結晶軸は他の 3 本と直交している。

ウルツ鉱型構造とは、陽イオンと陰イオンが 1 : 1 でイオン結合してできる結晶構造である。陽イオンである亜鉛イオンの周りに陰イオンである酸化物イオンが 4 個ずつ配位しており、酸化物イオンの周りにも亜鉛イオンが 4 個ずつ配位している結晶構造である。

酸化亜鉛は直接遷移型であり、バンドギャップが 3.37eV とワイドバンドギャップな半導体である。また、励起子結合エネルギーが 60meV と非常に大きいため室温、高密度状態でも励起子状態を安定して保つことが出来る。このバンドギャップの大きさから紫外線領域(波長 380nm 以下)において電子励起機構に基づく優れた吸収特性を持つため、紫外線を遮蔽する。また、可視光領域(波長 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ 程度)においては高透過性を持ち、透明となる。

酸化亜鉛は光触媒の性質を持っており、亜鉛イオンは優れた抗菌性を持っており、暗所でも抗菌作用を示す。しかし、酸化亜鉛は光励起により生じた正孔の酸化力により酸化亜鉛自体が水相中に溶解してしまうため、水中での使用には課題がある。

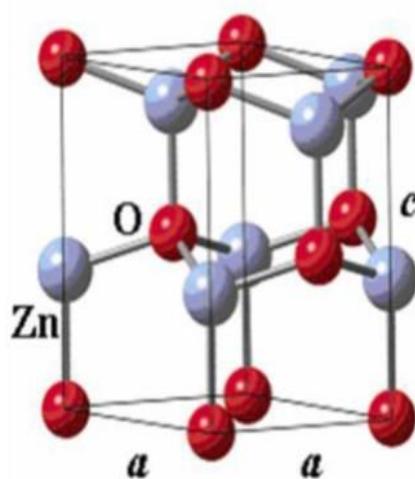


図 1-1 酸化亜鉛の結晶構造[7]

1.1.3 酸化亜鉛の光触媒反応

酸化亜鉛表面に光を照射した際に起こる反応について説明する。

図 1-2 に酸化亜鉛の光触媒の原理図を示す。まず、光触媒反応は酸化亜鉛表面に光が入射することで始まる。光が酸化亜鉛に吸収されると価電子帯の電子が励起され伝導帯に電子(e^-)が遷移する。一方で、伝導帯に電子が励起されること、伝導帯には電子が抜けた正孔(h^+)が出来る。この、電子と正孔の2つのキャリア同士の再結合割合は光触媒の効率に大きな影響を与える。電子と正孔は光触媒の表面に拡散され、他の物質に移動することで化学反応を促進させる。電子が他の物質に移動するとその物質は還元されたことになる。また、正孔が他の物質に移動するとその物質は酸化されたことになる。すなわち、光触媒は光を照射することで酸化還元反応を起こす物質である。

大気中で光触媒を利用する場合、伝導帯では電子が酸素と反応（還元反応）し、スーパーオキシドアニオン ($\cdot O_2^-$) が生成される。価電子帯では正孔と水が反応（酸化反応）し、ヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) が生成される。この酸化還元反応によって生成されたスーパーオキシドアニオンとヒドロキシラジカルは活性酸素種(ROS: 3 Reactive Oxygen Species と)呼ばれ、塩素やオゾンよりも強い酸化力を持っているため、有機物を最終的に水と二酸化炭素まで酸化分解することができる。活性酸素種(ROS)の化学反応機構を式(1-5)に示す。

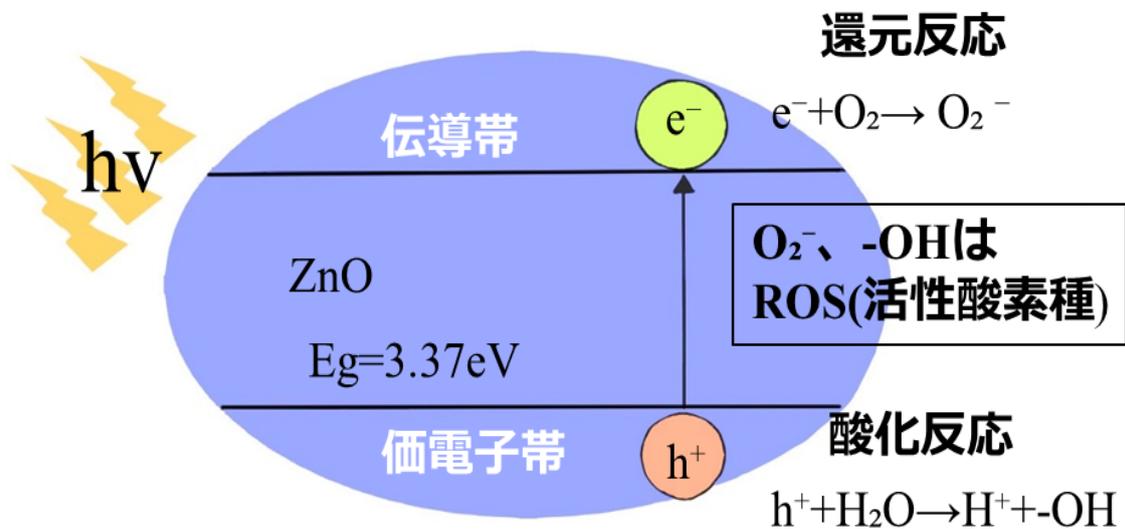
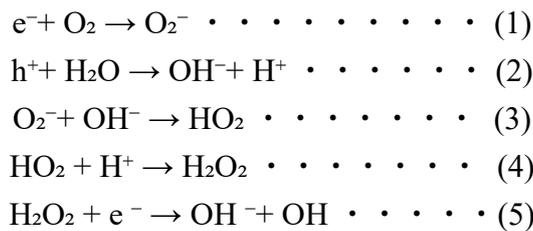


図 1-2 酸化亜鉛の光触媒の原理図



1.2 研究目的

本研究では酸化亜鉛を光触媒材料として応用するために、酸化亜鉛に Al をドーピングした AZO 薄膜を成膜し、AZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッドを合成し、光触媒効果を調べることを目的とした。

第2章 実験方法及び評価装置

2.1 酸化亜鉛薄膜とナノ構造の合成方法

2.1.1 DCマグネトロンスパッタリング法

スパッタリングとは、真空中で不活性ガスを導入、ターゲットにマイナスの電圧を印加してグロー放電を発生させ、不活性ガス原子をイオン化し、高速でターゲットの表面にガスイオンを衝突させて激しく叩き、ターゲットを構成する成膜材料の粒子を激しく弾き出し、勢いよく基材・基板の表面に付着・堆積させ薄膜を形成する技術である。[8]本研究で使用したスパッタ装置を図2-1に示す。本研究ではDCマグネトロンスパッタリング法を用いたその原理図を図2-2に示す。図に示すように真空中のArなどの不活性ガスに電圧をかけるとグロー放電が起こり、ArがArイオンと電子に電離される反応が連鎖的に起きプラズマが発生することでスパッタが開始される。ターゲットの裏側の磁石により、磁界が発生し、Arイオンの衝突によりターゲット表面から放出された二次電子はローレンツ力で捕らえられサイクロトロン運動によりArのイオン化を促進する。その結果、二次電子と不活性ガスの衝突頻度は高くなり、ターゲット近傍のプラズマ密度が高くなるためスパッタ効率のいい成膜方法である。本研究ではAZO(Al:5at%)薄膜を成膜するのに使用した。



図2-1 DCマグネトロンスパッタリング装置

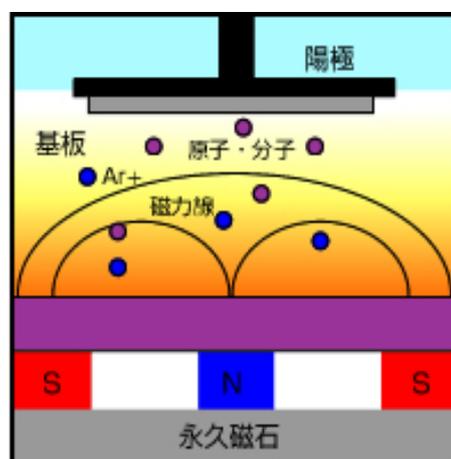


図2-2 DCマグネトロンスパッタリング法の原理図[9]

2.1.2 Mist CVD 法

Mist CVD 法とは、①原料溶液を霧状とし、②キャリアガスによって反応部分に送り、③熱分解により反応させ、基板上に成膜するというプロセスからなる手法である。Mist CVD 法で用いる装置は真空を必要とせず、特殊な部品を用いないため簡単な構成が可能であるといった利点がある。また、マグネトロ

ンスパッタリング法のようなプラズマ等の高エネルギー付与が不要であり、毒性や危険性の少なく一般的に用いられている原料をしようできるため、安全で低コストで環境に対して優しい省エネルギーな成膜法である。

MistCVD 法では原料溶液を霧状にする方法として超音波を用いる。超音波による液体の噴霧の原理は、超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリ波やキャビテーションが発生し、液面に無数の毛細表面波ができる。このとき液の表面張力よりもその振幅が大きくなると、溶液の分裂が起こり、液体が噴霧する。また、毛細表面波によって水の表面張力が減少し、霧状になりやすい[9]といった原理である。

MistCVD 法には複数の方法があり本研究では細い空間に原料ミストガスを供給するファインチャンネル方式を用いた。ファインチャンネル方式の特徴は、成膜効率を上げるため、原料ミストガスの成膜基板への押しつけ効果を狙い基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。その構造を図 2-3 に示す。この構造は峽差二平板構造と呼ばれる。本研究では、成膜空間を 1 mm 程度空けた峽差二平板構造を成膜装置として用いた。噴霧された原料ミストガスが整流され細い反応路に導入される。反応基板に来るとき原料ミストガスは、整流部で整流された後急激に狭くなった反応空間に導入されるため、流体の圧力降下によってその運動エネルギーが減少し、速度を失ったミストは重力方向へ沈降する。このため原料の基板への押しつけ効果が期待できる。また、反応炉で加熱を試みる際、反応空間が広いと反応ガスは加熱されにくい、峽差二平板構造に導入された気体は効率よく加熱されすぐに反応温度に達する。このような点からファインチャンネル構造は高い反応効率も達成できる優れた構造である。本研究では、400°Cに加熱したガラス基板上に AZO 薄膜を成膜した。

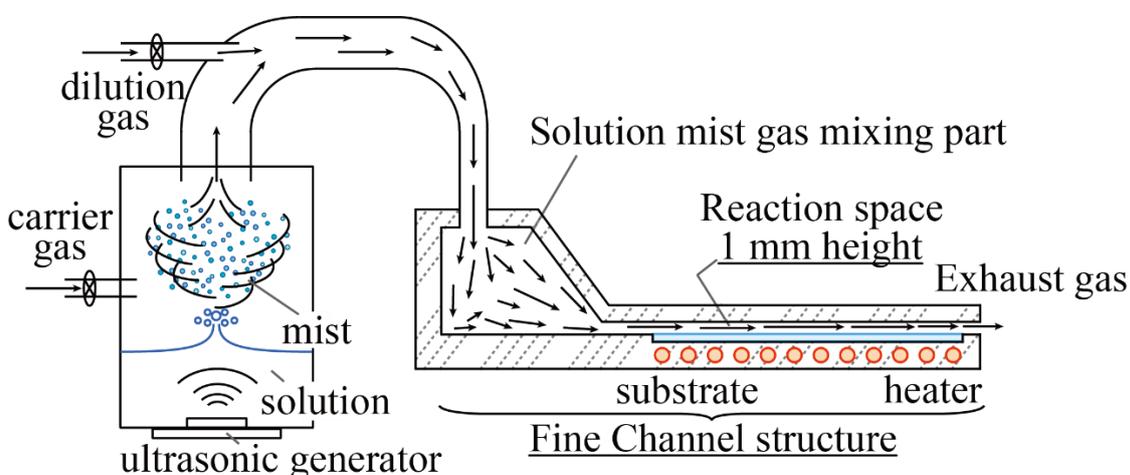
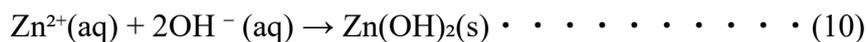
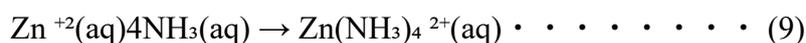
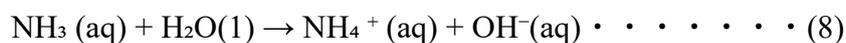


図 2-3 ファインチャンネル方式の構造[9]

2.1.3 化学浴析出法 (CBD 法)

図 2-4 に CBD 法の実験の様子、図 2-5 に CBD 法の模式図を示す。化学溶液析出法(CBD : Chemical Bath Deposition)法とは、結晶の原料を溶解させた溶液に基板材料を浸し、原料が基板の表面に析出する現象を利用して、結晶を形成する方法である。CBD 法の主な利点は低温でナノ構造を合成できる点である。

本研究では、硝酸亜鉛六水和($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とヘキサメチレンテトラミン($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$:HMTA)を混合した水溶液中に、スパッタリング後の AZO 薄膜基板を浸すことで、基板表面に ZnO ナノロッドを成長させている。ZnO ナノロッド合成の化学反応過程を式(6-11)に示す。



水溶液は硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンをモル比 2 : 1 で超純水を 200ml 入れ攪拌したものをを用いた。硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンのモル比は、ZnO ナノロッドの成長に影響を及ぼす。本研究では結晶性の高い ZnO ナノロッドが成長できるモル比 2 : 1 で溶液を作成した。[10]

図のように、フラスコ中に混合溶液をいれ、重しに基板を取り付ける。ヒーターで 90 度に保ったシリコンオイル中にフラスコを置き、実験条件の時間放置することで基板表面に ZnO ナノロッドが成長する。

本研究では、スパッタリングした AZO 基板を混合溶液に浸すことで AZO 基板上に ZnO ナノロッドを成長させた。



図 2-4 CBD 法の実験の様子

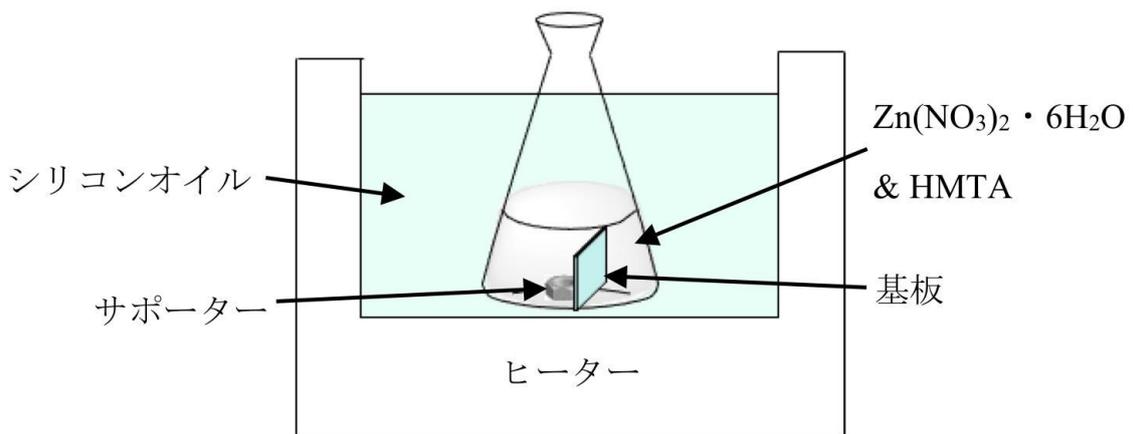


図 2-5 CBD 法の模式図[11]

2.2 評価装置

2.2.1 X線回折装置 (XRD)

図 2-6 に本研究で使用したリガク社製の全自動多目的 X 線回折装置(Smart Lab)を示す。X 線回折装置は、試料に X 線を照射することで物質の結晶性や結晶軸の方向などの状態や物性を解析している。

図 2-7 に X 線回折の原理図を示す。ここで d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 2θ は回折角 (入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角) である。

式 (12) はブラッグの式という。

$$2d \sin \theta = n\lambda \cdot \cdot \cdot (12)$$

第一格子面で散乱される X 線と、第二格子面で散乱される X 線の行路差は一般に $2d\sin\theta$ になる。この行路差が入射 X 線の波長(λ)の整数(n)倍のとき山と山が重なり合い強め合う。つまり、式(12)を満たす方向でのみ回折 X 線が観測される。既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、X 線回折パターンを得ることができる。[12]。本研究では 2θ パターン法により、AZO 薄膜と ZnO ナノロッドの結晶構造分析に用いた。

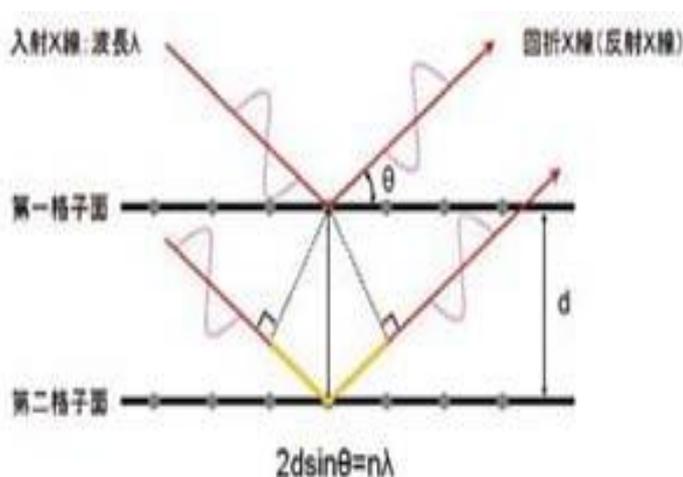


図 2-6 XRD (Rigaku Smart Lab) 図 2-7 X 線回折の原理とブラッグの式[12]

2.2.2 走査電子顕微鏡 (SEM)

図 2-8 に本研究で使用した日立ハイテク社製の走査型電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope : FE-SEM(SU-8020))を示す。走査型電子顕微鏡は、電子線を試料に当てて表面を観察する装置であり、電界放出形電子銃を用いた高分解能な電子顕微鏡である。[13]図 2-9 に SEM の構造を示す。SEM の測定原理について、まず電子源から電子線を発生させ、印加電圧により電子線を加速させる。加速させた電子線を集束レンズと対物レンズにより集束させ試料上に照射する。このとき、電子線がガス分子と衝突せずに試料に到達するために装置内部は真空状態にする必要がある。照射した電子線を試料上で走査することにより、試料から信号電子が放出される。信号電子を検出することで SEM 像を得ることが出来る。信号電子の種類には二次電子と反射電子がある。二次電子は表面形状、反射電子は組成の観察に用いられる。[14]本研究では、AZO 薄膜と酸化亜鉛ナノロッドの表面図と断面図の観察に用いた。



図 2-8 本研究で使用した FE-SEM

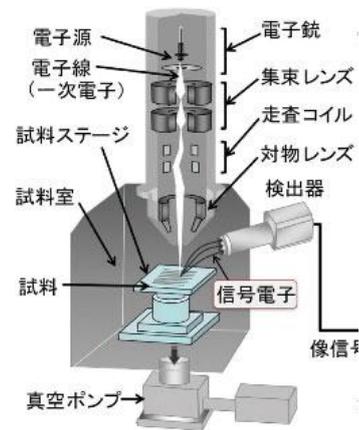


図 2-9 SEM の構造[14]

2.2.3 分光光度計

本研究に使用した分光光度計(Hitachi U-4100)を図 2-10 に示す。分光光度計は光を利用した分析装置である。分光光度計を用いることで溶液試料における定量分析や光の波長ごとの吸光度をプロットした吸収スペクトルの取得が可能であり、固体試料においては、透過スペクトルや反射スペクトルを測定することができる。[15]

分光光度計の測定原理を図 2-11 に示す。測定原理は、光源から測定に用いる波長の光を回折格子によって単色光に分光し、試料に入射させる。試料に入射する光の強度を(I_0)とする。試料を透過した光の強度(I)を検出器で検出する。一般には固体試料の測定時に透過率を、溶液試料の測定時に吸光度を使用する。透過率(%) は I_0 , I を用いて式(13)によって算出し、吸光度 A と試料濃度 c の関係は式(14)で求めることができる。 ϵ はモル吸光係数、 c は溶液濃度、 l は光路長である。

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \dots (13)$$

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon c l \dots (14)$$

本研究では AZO 薄膜と ZnO ナノロッドの透過率を測定するのに使用した。また、光分解効果の測定においては、実験前後の水溶液の透過率を測定し、透過率の測定結果と式(14)を用いて吸光度を求め光分解効果の分析に用いた。



図 2-10 分光光度計
(HITACHI U-4100)

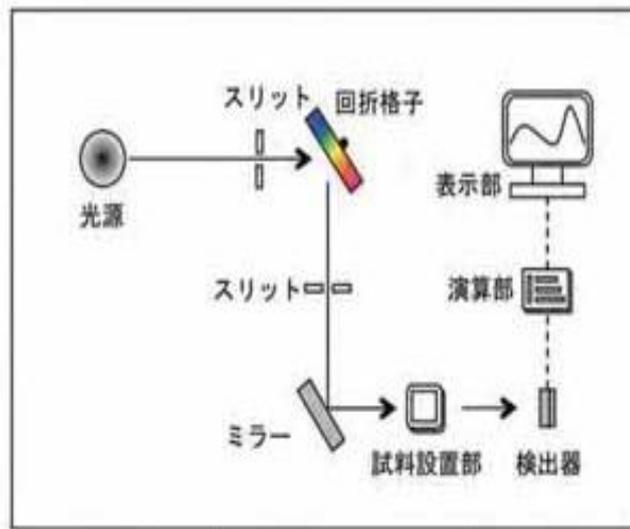


図 2-11 分光光度計の測定原理[15]

第 3 章 AZO 薄膜の成膜と光触媒効果の評価

3.1 DC マグネトロンスパッタ法による AZO 薄膜の成膜と特性評価

3.1.1 実験内容

表 3-1 に 2 つの AZO 薄膜の成膜条件を示す。

本研究では DC マグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板に出力の条件を変え 300nm の AZO 薄膜を 2 つ成膜した。AZO 薄膜の成膜に使用したターゲットは AZO (Al:5at%) である。そして、これらの光分解効果についての研究を行った。構造特性評価には XRD、SEM による評価を行い、光学特性評価には分光光度計による評価を行った。光分解効果には、メチルレッド(MR)水溶液を用いて行った。試料を浸した MR 水溶液を暗所下で 254nm の紫外線を 5 時間照射した後の吸光度と実験を行う前のオリジナルの MR 水溶液の吸光度を比較し光分解効果を調べた。

表 3-1 DC スパッタリング法による AZO 薄膜の成膜条件

条件 基板	ターゲット	Arガス [sccm]	温度 [°C]	圧力 [Pa]	出力 [W]	WD [mm]
Glass	AZO(Al:5at%)	30	150	1	50	88
Glass	AZO(Al:5at%)	30	150	1	100	88

3.1.2 実験結果

3.1.2.1 構造特性評価(XRD)

図 3-1 に AZO 薄膜の出力条件が 50w の XRD の 2 θ パターンを示す。表 3-2 に AZO 薄膜の出力条件が 50w の XRD の解析結果を示す。図 3-1 より、ピーク位置が 33.58 degree の所で強い回折ピーク(002)が確認できた。表 3-2 より、半値全幅は 0.26 degree であった。残留応力は-11.5GPa であり、圧縮応力が働いていた。結晶子サイズは 31.26nm であり、c 軸の格子定数は 5.3Å であった。

XRD の測定結果から残留応力、結晶子サイズ、c 軸の格子定数を求めることが出来る。

残留応力 δ [GPa]は、格子面間隔 d [Å]より求めることが出来る。酸化亜鉛の無歪みの格子面間隔 $d_0=2.603\text{\AA}$ 、ヤング率 $E=453.6\text{GPa}$ としたとき、式(15)から求められる。

$$\delta[\text{GPa}] = E \times \frac{d - d_0}{d_0} \dots \dots \dots (15)$$

結晶子サイズ D [nm]は、Sherrer の式より求めることが出来る。本装置の X 線 (CuK α) : $\lambda=1.54\text{\AA}$ 、シェラー定数 $K=0.89$ 、回折線の広がり β [rad]、半値全幅 B [degree]、ピーク位置 2θ [degree]とした。式(16-18)にそれぞれの計算式を示す。

$$\theta[\text{rad}] = \left(\frac{2\theta}{2}\right) \times \left(\frac{\pi}{180}\right) \dots \dots \dots (16)$$

$$\beta[\text{rad}] = B \times \left(\frac{\pi}{180}\right) \dots \dots \dots (17)$$

$$D[\text{nm}] = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \times \frac{1}{10} \dots \dots \dots (18)$$

c 軸の格子定数 R は、X 線(CuK α): $\lambda=1.54\text{\AA}$ 、ピーク位置 2θ [degree]とした。式 (19-20)にそれぞれの計算式を示す。

$$\theta[\text{rad}] = \left(\frac{2\theta}{2}\right) \times \left(\frac{\pi}{180}\right) \dots \dots \dots (19)$$

$$R[\text{\AA}] = \frac{\lambda}{\sin\theta} \dots \dots \dots (20)$$

図 3-1 に AZO 薄膜の出力条件が 100W の XRD の 2 θ パターンのグラフを示

す。表 3-2 に AZO 薄膜の出力条件が 100W の XRD の解析結果を示す。図 3-1 より、ピーク位置が 33.46 degree の所で強い回折ピーク (002) が確認できた。表 3-2 より、半値全幅は 0.31degree であった。残留応力は-13.1GPa であり、圧縮応力が働いていた。結晶子サイズは 26.75nm であり、c 軸の格子定数は 5.4Å であった。

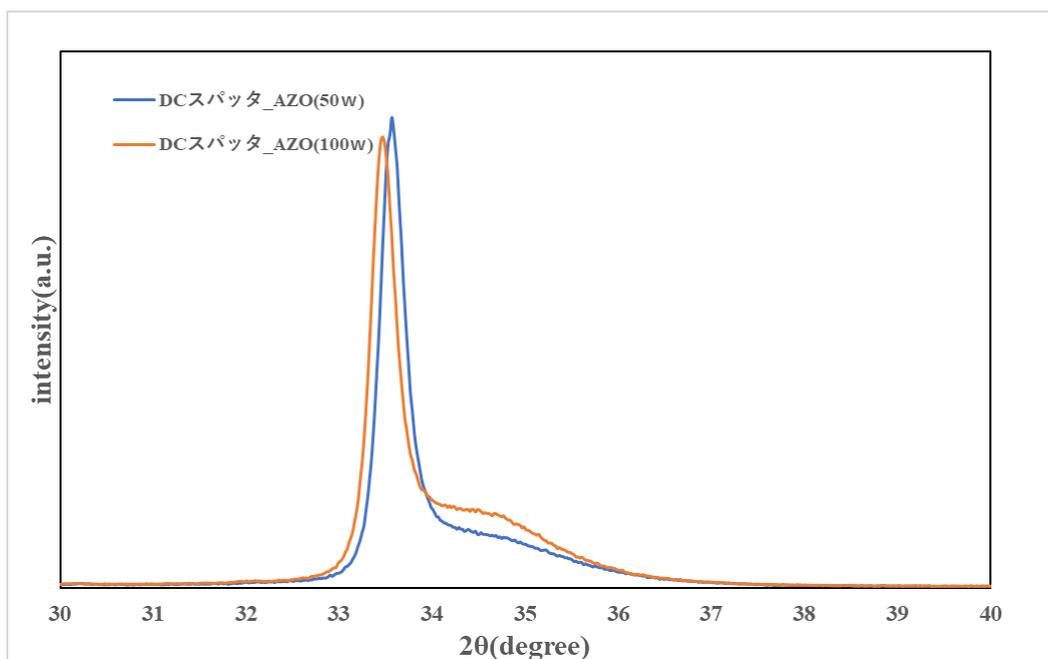


図 3-1 DC スパッタリング法による AZO 薄膜の XRD の 2θ パターン

表 3-2 DC スパッタによる AZO 薄膜の XRD の解析結果

基板	出力 [w]	d [Å]	半値全幅 [degree]	ピーク強度 [cps]	結晶子サイズ [nm]	残留応力 [Gpa]	格子定数(c軸) [Å]
AZO/Glass	50	2.669	0.26	25432	31.26	-11.5	5.3
	100	2.678	0.31	23326	26.75	-13.1	5.4

3.1.2.1 構造特性評価(SEM)

図 3-2①②に DC スパッタリング法で 50w と 100w で成膜した AZO 薄膜の表面図の SEM 像を示す。図 3-2①②の表面図より 50w と 100w で成膜した AZO 薄膜では粒子の均一性は確認されなかった。また、50w で成膜した AZO 薄膜の方が粒子サイズが大きいことが確認できた。

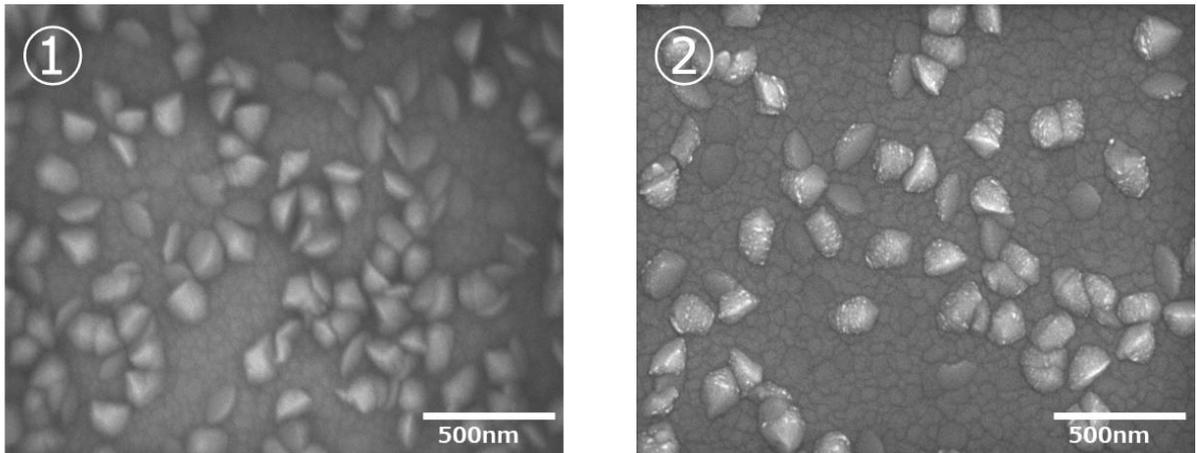


図 3-2 AZO 薄膜の SEM 像測定結果 表面図
 (①DC スパッタ_AZO(50W) ②DC スパッタ_AZO(100W))

3.1.2.2 光学特性評価(透過率)

図 3-3 に DC スパッタリング法で 50W と 100W で成膜した AZO 薄膜の透過率測定結果を示す。透過率はどちらも 85% 以上と高透過率な薄膜であることが確認された。

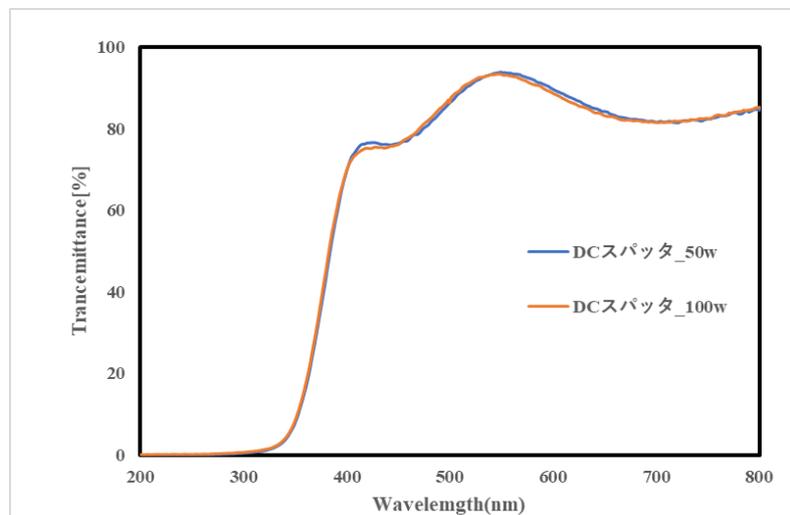


図 3-3 DC スパッタリング法による AZO 薄膜の透過率測定結果

3.2 Mist CVD 法による AZO 薄膜の成膜と特性評価

3.2.1 実験内容

表 3-3 に MistCVD 法による AZO 薄膜の成膜条件を示す。

本研究では MistCVD 法を用いてガラス基板上に 300nm の AZO 薄膜を成膜した。Al のドーピング比は AZO (Al:2wt%) である。そして、光分解効果について

の研究を行った。構造特性評価には XRD、SEM による評価を行い、光学特性評価には分光光度計による評価を行った。光分解効果には、メチルレッド(MR)水溶液を用いて行った。試料を浸した MR 水溶液を暗所下で 254nm の紫外線を 5 時間照射した後の吸光度と実験を行う前のオリジナルの MR 水溶液の吸光度を比較し光分解効果を調べた。

表 3-3 MistCVD 法による AZO 薄膜の成膜条件

基板	Glass
溶質[g]	アセチルアセトン亜鉛(1水和物),1.12468
	アルミニウムアセチルアセトナート,0.64862
溶媒[mL]	メタノール,90
	超純水,10
モル濃度[mol/L]	0.04
Alドーピング比(wt%)	2
成膜温度[°C]	400
Carrier gas 流量[L/min]	N ₂ ,2.5
Dilution gas 流量[L/min]	N ₂ ,4.5

3.2.2 実験結果

3.2.2.1 構造特性評価(XRD)

図 3-4 に MistCVD 法による AZO 薄膜の XRD の 2θ パターンのグラフを示す。図 3-4 より二つのピークが確認でき、このピークは酸化亜鉛の格子面(100)と(101)のピークに一致した。

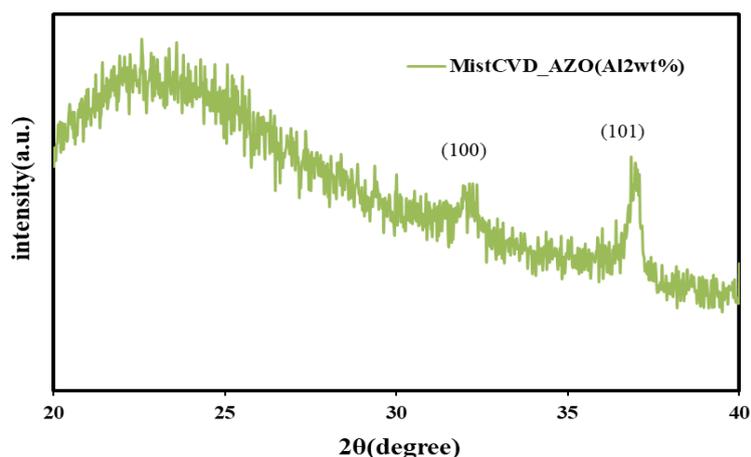


図 3-4 MistCVD 法による AZO 薄膜の XRD 測定結果

3.2.2.2 構造特性評価(SEM)

図 3-5 に MistCVD 法による AZO 薄膜の SEM 像を示す。図 3-5 の表面図より、粒子の均一性が確認された。粒子の直径は 100nm であることが確認できた。

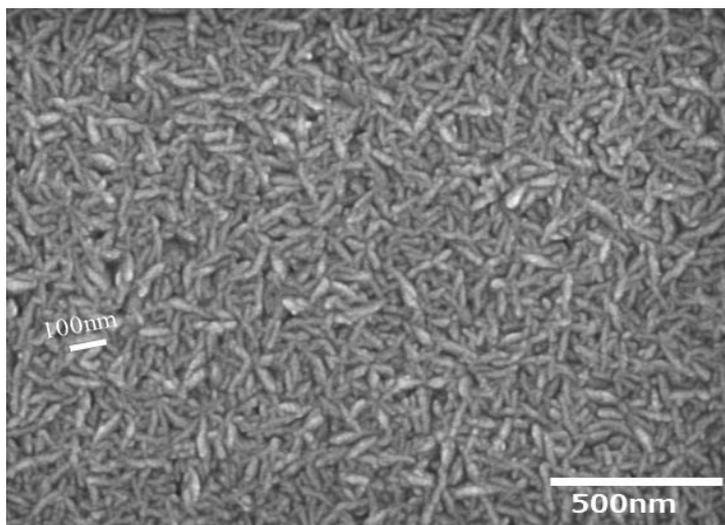


図 3-5 MistCVD 法による AZO 薄膜の SEM 測定結果 表面図

3.2.2.3 光学特性評価(透過率)

図 3-6 に MistCVD 法による AZO 薄膜の透過率の測定結果を示す。図 3-6 より透過率は 85%以上の高透過率の薄膜であることが確認できた。

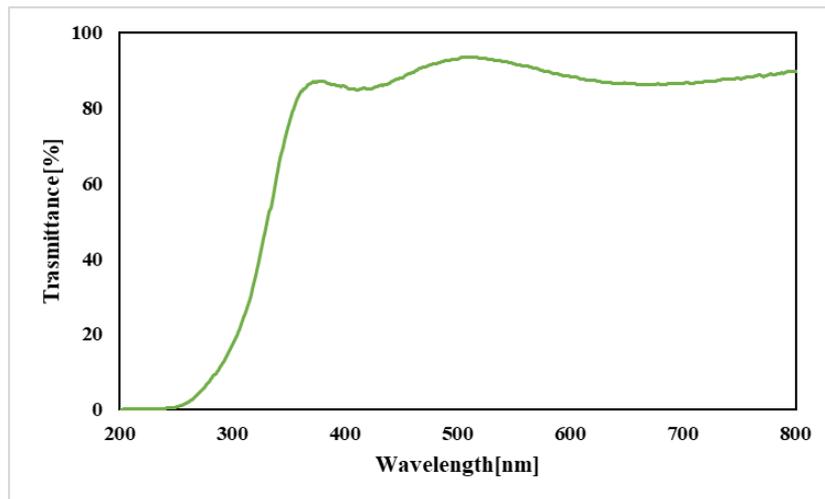


図 3-6 MistCVD 法による AZO 薄膜の透過率測定結果

3.3 AZO 薄膜の光分解効果

3.3.1 メチルレッドについて

光分解効果にはメチルレッド(MR)水溶液を用いて評価した。メチルレッド ($C_{15}H_{15}N_3O_2$)は、アゾ染料の 1 つであり、酸性溶液中で赤に変色する酸塩基指示薬である。浄水、二酸化炭素の還元、遷移などに広く使用されている。

しかし、メチルレッドは眼、鼻、喉などの粘膜に接触すると害を生じさせるため、有害で有毒な染料に分類されている。このような環境問題から、MR を効率的に分解するのに有用な半導体金属酸化物を見出すことが大きな関心事である。

3.3.2 メチルレッドの光分解効果による変化

表 3-5 に MR 水溶液による光分解効果の測定条件を示す。本研究で行った実験方法について以下に示す。

- ① モル濃度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の MR 水溶液を 70ml 作成し、100ml のビーカーに注いだ。
- ② ①で作成した溶液に試料の成膜面を上にして浸し、暗所で 254nm の紫外線を 5 時間照射した。
- ③分光光度計を用いて、実験前の MR 水溶液の吸光度と②の紫外線を照射した後の MR 水溶液の吸光度を比較し光分解効果を調べた。

表 3-5 MR 水溶液による光分解効果の測定条件

UV波長 [nm]	時間 [h]	室温 [°C]	MR [g]	超純水 [ml]
254	5	室温	0.0018	70

図 3-6(a)(b)(c)(d)に紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の各薄膜の MR 水溶液(DC スパッタ_AZO(50w)、DC スパッタ_AZO(100w)、MistCVD_AZO(Al 2wt%))を 4 つ示す。紫外線照射前の図 3-6(a)と紫外線照射後の図 3-6(b)(c)(d)の MR 水溶液の色を比較すると赤色からオレンジ色に変色していることが確認できた。

図 3-7 に DC スパッタ法と Mist CVD 法による AZO 薄膜の MR 水溶液の光分解効果の測定結果を示す。

図 3-7(a)での「Original solution」は光分解前の MR 水溶液の吸光度を表しており、520nm で最も高い吸光度を示し、MR 水溶液の赤色と一致する。

「Original-Solution」のより吸光度が低い範囲で光分効果があるとされており、全ての試料で可視光領域である 507nm~600nm の範囲で「Original-Solution」よりも吸光度が低い事が確認できた。このことから全ての試料で光分解効果があることが確認された。

図 3-7(b)での $\ln(C/C_0)$ は Langmuir-Hinshelwood(L-H)の速度論モデルから求めることができる。式(21)から、反応速度 R を求めることができる。[16]

$$R = - \frac{dC}{dt} = krKC \cdots \cdots (21)$$

反応時間を t、反応物の吸着係数を K、反応速度定数を kr、光分解効果反応前の濃度を C_0 、反応後の濃度を C とする。式(22) から反応時間と濃度の関係を求めることができる。

$$\ln C - \ln C_0 = \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \cdots \cdots (22)$$

ここで k は 1 次反応速度定数、t は反応時間を表している。式(22)を整理した式が式(23)となる。

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} \dots \dots \dots (23)$$

図 3-7(b)より全ての薄膜で $\ln(C/C_0)$ の値が 0 より大きいことから光分解効果を有していることが確認できた。

表 3-6 より MistCVD で成膜した AZO 薄膜の反応速度定数が 0.00140min^{-1} と最も高い光分効果を示すことが確認できた。DC スパッタ(50w)で成膜した AZO 薄膜の反応速度定数が 0.00080min^{-1} と最も光分解効果を示すことが確認できた。

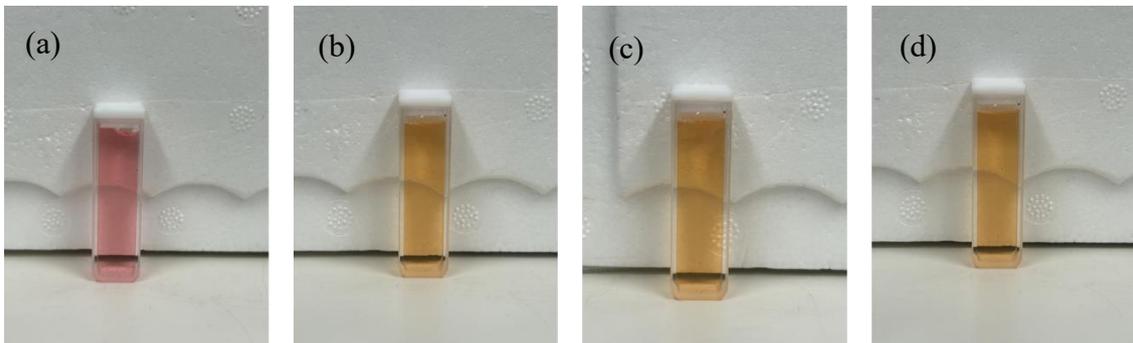


図 3-6 紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の各薄膜 MR 水溶液
 ((a)照射前 (b)DC スパッタ_AZO(50w)
 (c)DC スパッタ AZO(100w) (d)MistCVD_AZO(Al 2wt%))

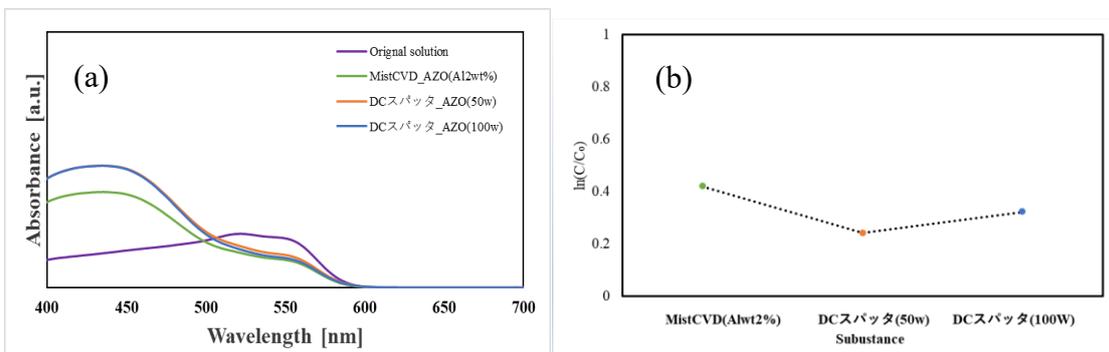


図 3-7 DC スパッタ法、Mist CVD 法による AZO 薄膜の MR 水溶液の光分解効果
 ((a)MR 水溶液の吸光度スペクトル(b)各薄膜に対する $\ln(C/C_0)$ のプロット)

表 3-6 MR 水溶液による各薄膜の光分解効果の解析結果

基板	反応速度定数[min^{-1}]
MistCVD_AZO(Alwt2%)	0.00140
DCスパッタ_AZO(50w)	0.00080
DCスパッタ_AZO(100w)	0.00107

3.4 まとめ

DCスパッタリング法と Mist CVD 法により 300nm の AZO 薄膜を 3 枚成膜することができた。全ての薄膜で 80%以上の高透過率であることが確認できた。

光分解効果後 MR 水溶液の吸光度から、全ての薄膜において可視光領域の 507nm～600nm の範囲で光分解効果を有していることが確認できた。3つの試料のうち MistCVD 法で成膜した AZO 薄膜の反応速度定数が 0.00140min^{-1} と最も高い光分解効果を示すことが確認できた。ここで、MistCVD 法で成膜した AZO 薄膜が最も高い光分解効果を有していた理由について考察する。光触媒は触媒材料の表面積が大きいほど効果が高いとされており、MistCVD 法は DC スパッタリング法より表面積が大きく成膜できるため、高い光分解効果を有していたと考える。

第4章 CBD法によるAZO薄膜上の酸化亜鉛ナノロッド成長と光触媒効果

4.1 実験内容

表4-1にRFマグネトロンスパッタリング法によるAZO薄膜の成膜条件を示す。表4-2にCBD法におけるAZO薄膜上へのナノロッド合成条件を示す。

本研究ではRFマグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上に300nmのAZO薄膜を成膜した。Alのドーピング比はAZO(Al:5at%)である。そして、CBD法でAZO薄膜上に酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。合成条件は90°Cの硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミン(HMTA)と超純水を混ぜた水溶液を用い、合成時間を1時間、2.5時間、5時間と変化させた。酸化亜鉛ナノロッドの合成後、構造特性評価にはXRD、SEMによる評価を行い、光学特性評価には分光光度計による評価を行った。光分解効果には、メチルレッド(MR)水溶液とメチレンブルー(MB)水溶液を用いて行った。試料を浸したMR、MB水溶液を暗所下で254nmの紫外線を5時間照射した後の吸光度と実験を行う前のオリジナルのMR、MB水溶液の吸光度を比較し光分解効果を調べた。

表4-1 RFマグネトロンスパッタリング法によるAZO薄膜の成膜条件

条件 基板	ターゲット	Arガス [sccm]	温度 [°C]	圧力 [Pa]	出力 [W]	WD [mm]
Glass	AZO(Al:5at%)	30	200	1	80	80

表4-2 CBD法におけるAZO薄膜上へのナノロッド合成条件

条件 基板	ナノロッド	時間 (h)	温度 [°C]	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O [mol/L]	HMTA [mol/L]	mol比	超純水 [ml]
AZO/Glass	ZnO	1	90	0.015	0.0075	2:1	200
		2.5					
		5					

4.2 実験結果

4.2.1 AZO薄膜の特性評価

4.2.1.1 構造特性評価(XRD)

図4-1にRFマグネトロンスパッタリング法によるAZO薄膜のXRD測定結果を示す。表4-3にRFマグネトロンスパッタリング法によるAZO薄膜のXRDの解析結果を示す。

図4-1の2θパターンより、ピーク位置が34.38degreeの所で強い回折ピーク

ク(002)が確認できた。これは、格子面(002)面に配向した結晶であることを示し、c軸配向性の良い結晶であることが確認できた。

XRD測定結果から解析より残留応力は-0.96GPaであり、圧縮応力が働いていた。結晶子サイズは35.92nmであり、c軸の格子定数は5.2Åと格子面(002)面に成長した時の標準の格子定数に一致した。

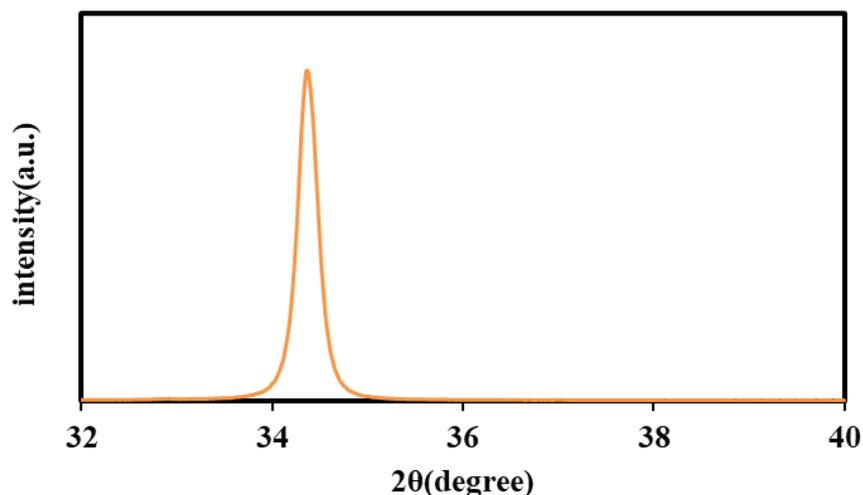


図 4-1 RF マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の XRD 測定結果

4.2.1.2 構造特性評価(SEM)

図 4-2(a)(b)に RF マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の SEM 像を示す。図 4-2(a)の表面図より粒子の均一性が確認できた。

図 4-2(b)の断面図より AZO 薄膜がガラス基板上に垂直に成膜されていることが確認できた。

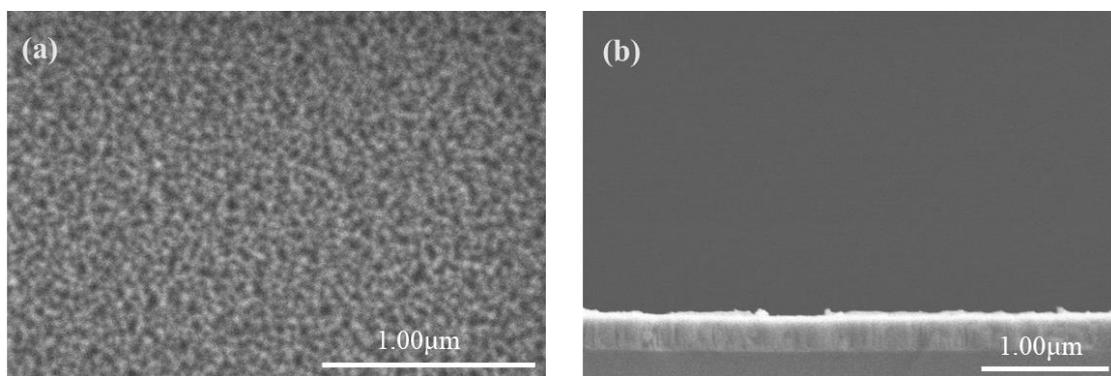


図 4-2RF マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の SEM 像
(a)表面図(b)断面図)

4.2.1.3 光学特性評価(透過率)

図 4-3 に RF マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の透過率の測定結果を示す。図 4-3 より透過率は 80%以上の高透過率の薄膜であることが確認できた。

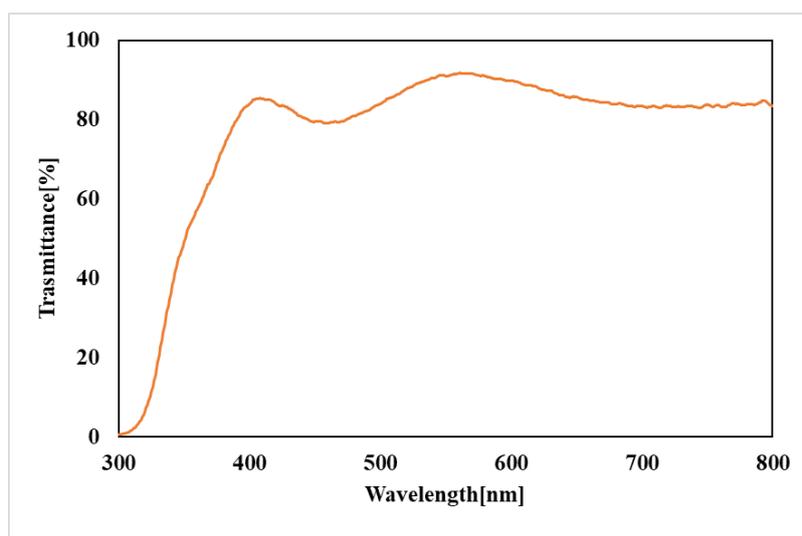


図 4-3 RF マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の透過率の測定結果

4.2.2 AZO 薄膜上の酸化亜鉛ナノロッドの特性評価

4.2.2.1 構造特性評価(XRD)

図 4-4 に合成時間変化における ZnO ナノロッドの 2θ パターンを示す。表 4-4 に合成時間変化における ZnO ナノロッドの XRD の解析結果を示す。

図 4-4 より、ZnO ナノロッドの回折ピークの位置は、全ての試料で格子面 (002)面で強い回折ピークが確認できた。これは、c 軸配向性の良い ZnO ナノロッドが成長したことを示している。(002) ピーク強度最もは合成時間時間が 5 時間のときが最も高い結果となり、合成時間が長くなるにつれ、結晶性が増していく傾向にある。

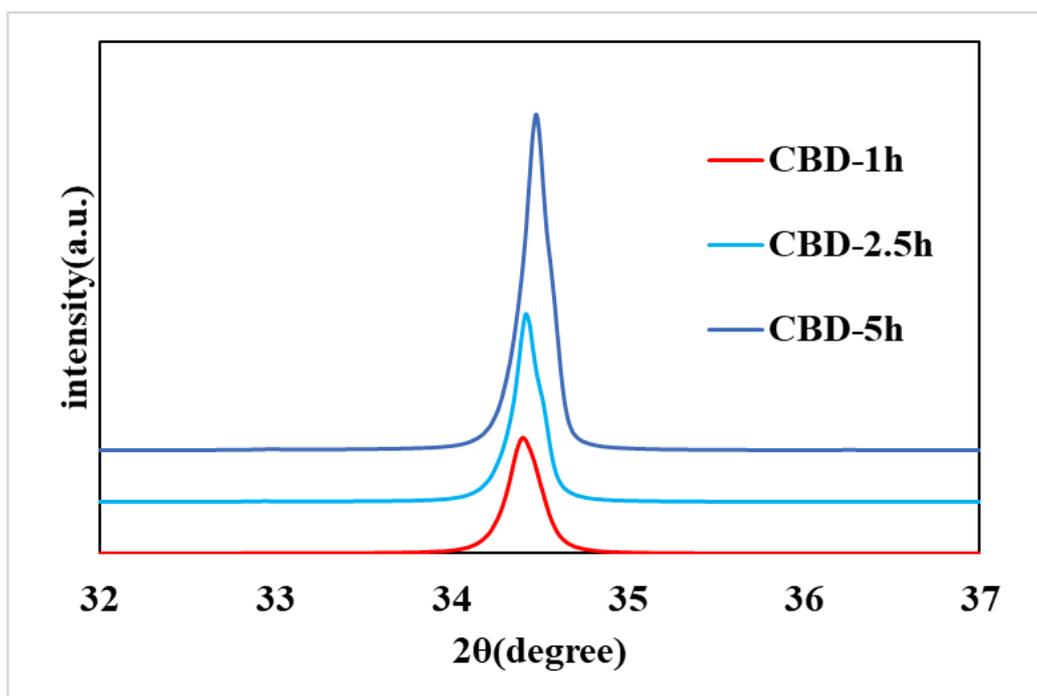


図 4-4 合成時間変化における ZnO ナノロッドの XRD の 2θ パターン
(合成時間 1 時間、2.5 時間、5 時間)

4.2.2.2 構造特性評価(SEM)

図 4-5 に合成時間変化における ZnO ナノロッドの(1)表面図と(2)断面図の SEM 像を示す。図 4-4(1)の表面図より全ての合成時間において酸化亜鉛の六方晶ウルツ構造が確認できた。

図 4-5(2)の断面図より、全ての合成時間において、ZnO ナノロッドが AZO 薄膜上に垂直に成長していることが確認できた。ZnO ナノロッドの長さは合成時間が 1 時間のとき 120nm、2.5 時間のときが 300nm、5 時間のときが 350nm となった。このことから合成時間の増加に伴いナノロッドの長さが増加傾向にあることが確認された。

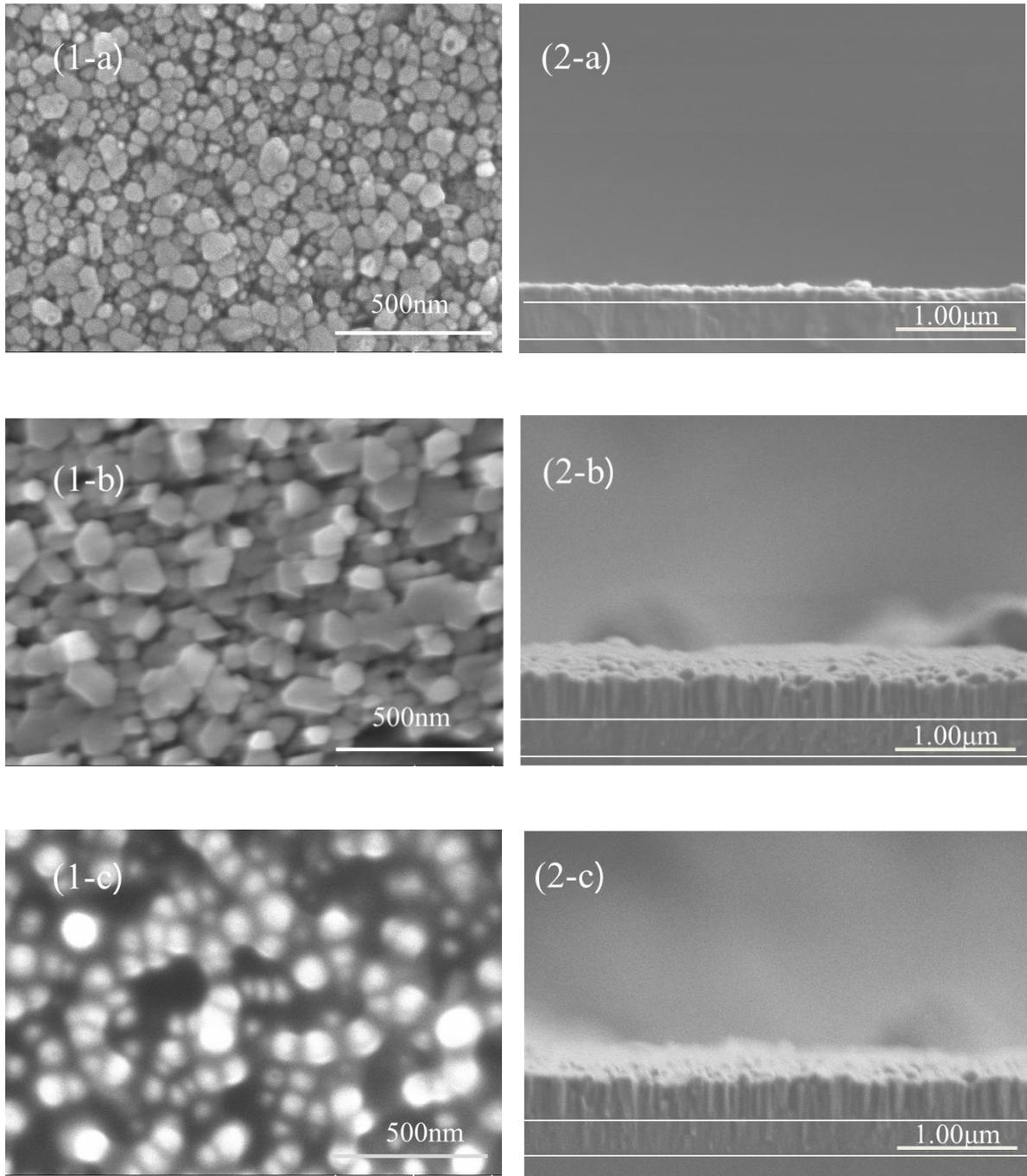


図 4-5 合成時間変化における ZnO ナノロッドの SEM 像
 ((a)1 時間 (b)2.5 時間 (c)5 時間 (1)表面図 (2)断面図)

4.2.2.3 光学特性評価(透過率)

図 4-6 に合成時間変化における ZnO ナノロッドの透過率の測定結果を示す。

図 4-6 より可視光領域での透過率は合成時間の増加に伴い減少していることが確認された。

合成時間が 1h の時が 82.05% と最も高く、合成時間が 5h の時が 63.53% と最も低いことが確認された。

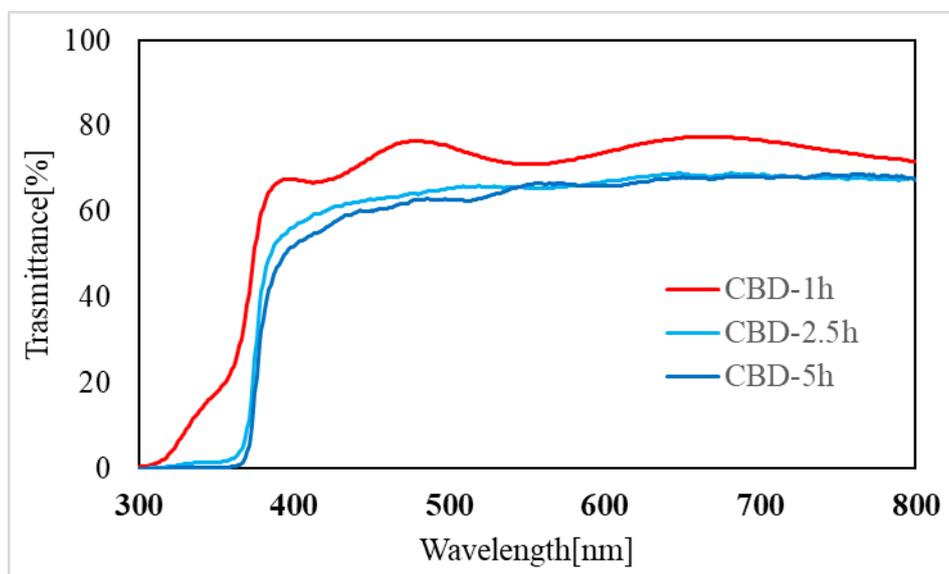


図 4-6 合成時間変化における ZnO ナノロッドの透過率の測定結果
(合成時間 1 時間、2.5 時間、5 時間)

4.3 光分解効果

4.3.1 メチルレッドの光分解効果による変化

図 4-7(a)(b)(c)(d)に紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の MR 水溶液 ((b)CBD-1h、(c)CBD-2.5h、(d)CBD-5h)を 4 つ示す。紫外線照射前の図 4-7(a)と紫外線照射後の図 4-7(b)(c)(d)の MR 水溶液の色を比較すると赤色からオレンジ色に変色していることが確認できた。

図 4-8 に ZnO ナノロッドの MR 水溶液の光分解効果の測定結果を示す。

図 4-8(a)での「Original solution」は光分解前の MR 水溶液の吸光度を表しており、520nm で最も高い吸光度を示し、MR 水溶液の赤色と一致する。

「Original-Solution」のより吸光度が低い範囲で光分解効果があるとされており、全ての試料で可視光領域である 510nm~605nm の範囲で「Original-Solution」よりも吸光度が低い事が確認できた。このことから全ての試料で光分解効果があることが確認された。

図 4-8(b)より全ての薄膜で $\ln(C/C_0)$ の値が 0 より大きいことから光分解効果を有していることが確認できた。合成時間の増加に伴い、光分解効果も増加傾向にあることが確認できた。

表 4-5 に ZnO ナノロッドの MR 水溶液の光分解効果の解析結果を示す。

表 4-5 より合成時間が 5 時間の反応速度定数が 0.004321min^{-1} と最も高い光分解効果を示すことが確認できた。合成時間が 1 時間の反応速度定数が 0.000482min^{-1} と最も低い光分解効果を示すことが確認できた。

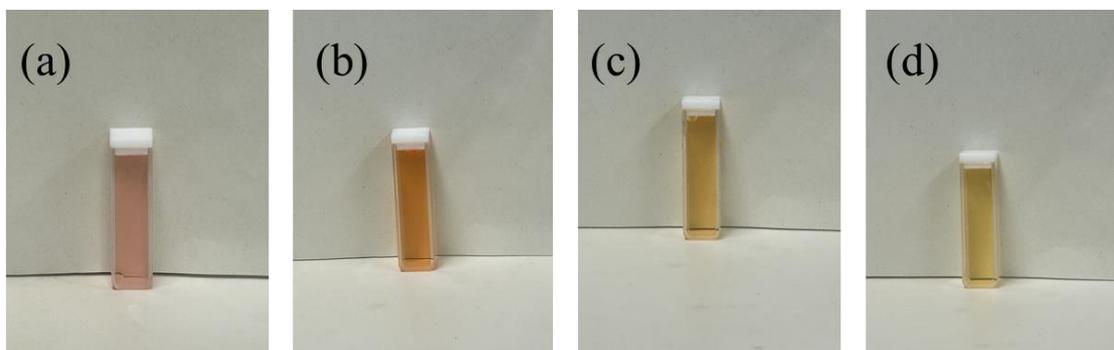


図 4-7 紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の各薄膜 MR 水溶液
((a)照射前 (b)CBD-1h (c)CBD-2.5h (d)CBD-5h)

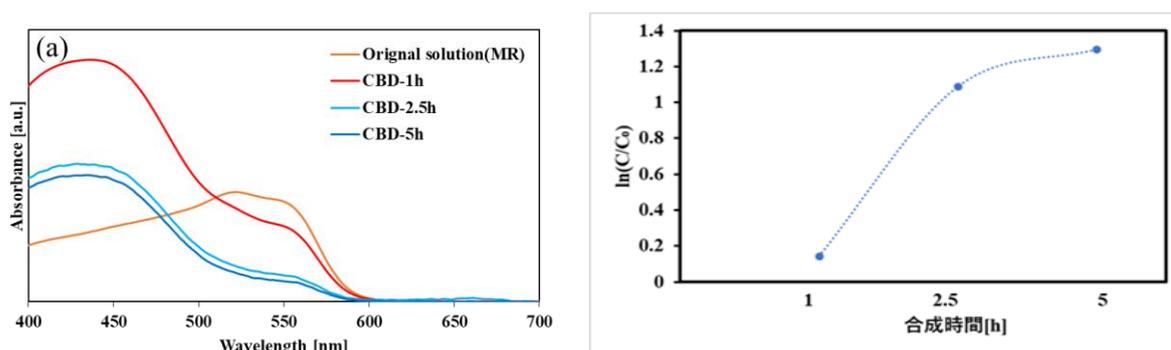


図 4-8 ZnO ナノロッドの MR 水溶液の光分解効果
(a)MR 水溶液の吸光度スペクトル(b)合成時間に対する $\ln(C/C_0)$ のプロット)

表 4-5 ZnO ナノロッドの MR 水溶液の光分解効果の解析結果

基板	反応速度定数 $[\text{min}^{-1}]$
CBD-1h	0.000482
CBD-2.5h	0.003632
CBD-5h	0.004321

4.3.2 メチレンブルーについて

光分解効果にメチレンブルー(MB)水溶液を用いて評価した。メチレンブルー

(C₁₅H₁₈N₃SCI · 3H₂O)は、塩基性染料の1つであり、酸化還元指示薬などに使われる。しかし、メチレンブルーは飲み込むと人体に有害であり、長期継続的影響では水生生物に有害である。このような環境問題から、MBを効率的に分解するのに有用な半導体金属酸化物を見出すことが大きな関心事である。

4.3.3 メチレンブルーの光分解効果による変化

表 4-6 に MB 水溶液による光分解効果の測定条件を示す。

図 4-9(a)(b)(c)(d)に紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の MB 水溶液 ((b)CBD-1h、(c)CBD-2.5h、(d)CBD-5h)を 4 つ示す。紫外線照射前の図 4-9(a)と紫外線照射後の図 4-9(b)(c)(d)の MB 水溶液の色を比較すると青色からほとんど変化していないことが確認できた。

図 4-10 に ZnO ナノロッドの MB 水溶液の光分解効果の測定結果を示す。

図 4-10(a)での「Original solution」は光分解前の MB 水溶液の吸光度を表しており、664nm で最も高い吸光度を示し、MB 水溶液の青色と一致する。

「Original-Solution」のより吸光度が低い範囲で光分解効果があるとされており、全ての試料で 300nm~700nm の範囲で「Original-Solution」よりも吸光度が低い事が確認できた。このことから全ての試料で光分解効果があることが確認された。

図 4-10(b)より全ての薄膜で $\ln(C/C_0)$ の値が 0 より大きいことから光分解効果を有していることが確認できた。合成時間の増加に伴い、光分解効果も増加傾向にあることが確認できた。

表 4-7 に ZnO ナノロッドの MB 水溶液の光分解効果の解析結果を示す。

表 4-7 より合成時間が 5 時間の反応速度定数が 0.000282min^{-1} と最も高い光分解効果を示すことが確認できた。

表 4-6 MB 水溶液による光分解効果の測定条件

UV波長 [nm]	時間 [h]	室温 [°C]	MR [g]	超純水 [ml]
254	5	室温	0.000262	70

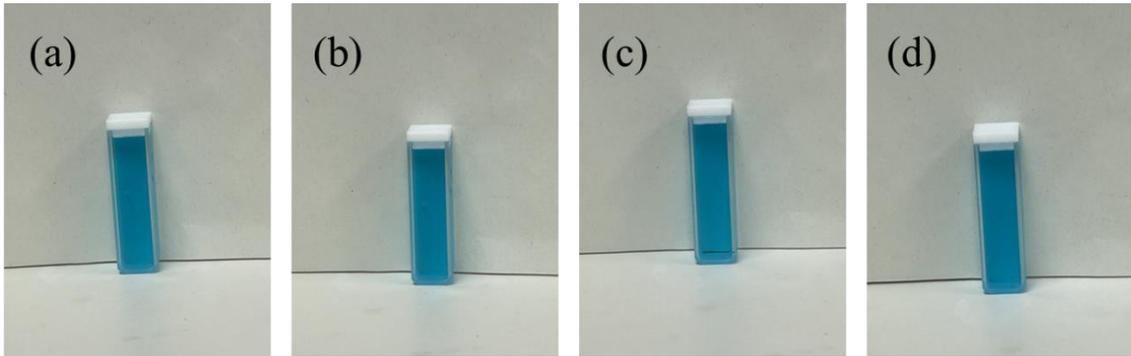


図 4-9 紫外線照射前と紫外線を 5 時間照射した後の各薄膜 MB 水溶液
 ((a)照射前 (b)CBD-1h (c)CBD-2.5h (d)CBD-5h)

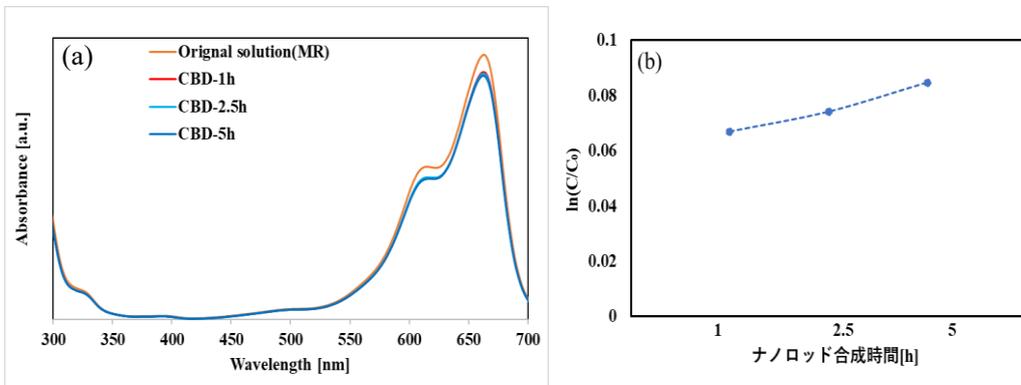


図 4-10 ZnO ナノロッドの MB 水溶液の光分解効果
 ((a)MR 水溶液の吸光度スペクトル(b)合成時間に対する $\ln(C/C_0)$ のプロット)

表 4-5 ZnO ナノロッドの MB 水溶液の光分解効果の解析結果

基板	反応速度定数[min^{-1}]
CBD-1h	0.000223
CBD-2.5h	0.000247
CBD-5h	0.000282

4.4 まとめ

ZnO ナノロッドの結晶性は、合成時間によらず格子面(002)で強い回折ピークを確認できた。

可視光領域での透過率は合成時間の増加に伴い減少していることが確認された。

MR 水溶液を用いたナノロッドの光分解効果から、全ての試料において

510nm～620nm の範囲で光触媒の効果を有していた。また、ZnO ナノロッドの光分解効果は、合成時間の増加に伴い増加する傾向が確認できた。3つの合成時間の条件の中で合成時間 5 時間の試料が最も光分解効果が高く、反応速度定数は 0.004321min^{-1} であった。

MB 水溶液を用いたナノロッドの光分解効果から、全ての試料において 300nm～700nm の範囲で光触媒の効果を有していた。また、ZnO ナノロッドの光分解効果は、合成時間の増加に伴い増加する傾向が確認できた。3つの合成時間の条件の中で合成時間 5 時間の試料が最も光分解効果が高く、反応速度定数は 0.000282min^{-1} であった。

5章 結論

AZO 薄膜の成膜と光触媒効果の評価

DC スパッタリング法と Mist CVD 法により 300nm の AZO 薄膜を 3 枚成膜することができた。全ての薄膜で 80%以上の高透過率であることが確認できた。

光分解効果後 MR 水溶液の吸光度から、全ての薄膜において可視光領域の 507nm～600nm の範囲で光分解効果を有していることが確認できた。3つの試料のうち MistCVD 法で成膜した AZO 薄膜の反応速度定数が 0.00140min^{-1} と最も高い光分効果を示すことが確認できた。ここで、MistCVD 法で成膜した AZO 薄膜が最も高い光分解効果を有していた理由について考察する。光触媒は触媒材料の表面積が大きいほど効果が高いとされており、MistCVD 法は DC スパッタリング法より表面積が大きく成膜できるため、高い光分解効果を有していたと考える。

CBD 法による AZO 薄膜上の酸化亜鉛ナノロッド成長と光触媒効果

ZnO ナノロッドの結晶性は、合成時間によらず格子面(002)で強い回折ピークを確認できた。可視光領域での透過率は合成時間の増加に伴い減少していることが確認された。

MR 水溶液を用いたナノロッドの光分解効果から、全ての試料において 510nm～620nm の範囲で光触媒の効果を有していた。また、ZnO ナノロッドの光分解効果は、合成時間の増加に伴い増加する傾向が確認できた。3つの合成時間の条件の中で合成時間 5 時間の試料が最も光分解効果が高く、反応速度定数は 0.004321min^{-1} であった。

MB 水溶液を用いたナノロッドの光分解効果から、全ての試料において 300nm～700nm の範囲で光触媒の効果を有していた。また、ZnO ナノロッドの光分解効果は、合成時間の増加に伴い増加する傾向が確認できた。3つの合成時間の条件の中で合成時間 5 時間の試料が最も光分解効果が高く、反応速度定数は 0.000282min^{-1} であった。

本研究より、AZO 薄膜と ZnO ナノロッドが光触媒の効果を有していることが確認できた。MistCVD 法による AZO 薄膜は DC マグネトロンスパッタリング法より高い光分解効果を示し、ZnO ナノロッドは表面積の増加に伴い光分解効果が高くなることを確認した。

謝辞

本研究を進めていく上で、適切なご指導をして頂きました李朝陽教授に心より感謝申し上げます。お忙しい中、各種装置の扱い方や実験方法を教えていただいた先輩方にお礼を申し上げます。同期の友人の皆さんはよき相談相手であり、学校生活においてたくさん助けられました。ありがとうございました。

最後に私のこれまでの大学生活を支えて頂いた家族に心より感謝致します。

参考文献

- [1] 島津製作所, ”触媒：分析計測機器(分析装置)”
<https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/beginner/b15/index.html>
- [2]環境展望台：国立環境研究所 環境情報メディア, ”光触媒-環境技術解説”
<https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=39#2>
- [3] 土屋 莊次, 平川 暁子, “物質の科学・反応と物性”
- [4] 藤嶋 昭, “第一人者が明かす光触媒のすべて”, 100-144, 2017.
- [5] 山口 靖英, “光触媒皮膜による抗菌作用とその効果, ”一般社団法人, 表面技術協会, 表面技術, 50 (3), 256-259, 1999.
- [6] アシザワ・ファインテック株式会社, ”酸化亜鉛の主な機能と用途”
<https://www.ashizawa.com/nanoparticles/introduction/zinc-oxide>
- [7] 竹内 孝志, ”酸化亜鉛(ZnO)薄膜の電気化学析出による生成”
高知工科大学卒業論文(平成 18 年)
- [8]尾池工業株式会社, ”スパッタリングとは”
<https://www.oike-kogyo.co.jp/research/column/sputtering/>
- [9] 川原村 敏幸, ”ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究”
- [10] Shengwen Hou, “Development of a Novel High Efficiency Dye-sensitized Solar Cell Using ZnO Based Electrodes, 「高知工科大学博士論文」(平成 29 年).
- [11] 松本 卓, ”ミスト CVD 法による酸化亜鉛の合成とその光触媒効果の評価”
高知工科大学修士論文(令和 4 年)
- [12] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会, “X線回折装置の原理と応用, ”
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [13] JAIMA 一般社団法人日本折機器工業会, ”走査電子顕微鏡(SEM)の原理と応用”
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>
- [14]谷 友樹, ”走査型電子顕微鏡 (SEM) の基本原理と実用例, ” 2022 年 70 巻 3 号 p. 138-141
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/70/3/70_138/_pdf/-char/ja
- [15] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会, “紫外可視分光光度計の原理と応用”
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [16] 山本 哲也, 宋 華平, 野本 淳一, 牧野 久雄, 岸本 誠一, 長田 実“ZnO 透明導電膜：極限機能材料へのスマートプロセス, ”.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jspmee/2/5/2_236/_pdf/-char/ja