

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月26日現在

機関番号：10101
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23655188
 研究課題名（和文）窒化物系ナノワイヤの育成と評価

研究課題名（英文）Growth and characterization of nanowire in nitride system

研究代表者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)
 北海道大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号 10127219

研究成果の概要（和文）：微量のニッケルやコバルトを共存させて酸窒化ガリウムを合成すると、これらの遷移金属窒化物の熱的な準安定性が関与して、酸窒化ガリウムナノワイヤが生成する。これを電子顕微鏡観察してウルツ鉱型のc面にそってナノワイヤは伸びており、その積層様式は閃亜鉛鉱型との乱層構造となっていることが明らかになった。また窒化ガリウムよりも高エネルギーな4.3eVに弱いバンド端吸収と、2.7eVには酸素が関与する青色発光を観察した。

研究成果の概要（英文）：Gallium oxynitride nanowire can be grown in the compound prepared under the copresence of either nickel or cobalt. Its growth direction is in the c-plane of its wurtzite lattice having mixed stacking with zinc blende lattice. Its cathode luminescence showed a weak band emission at 4.3 eV with a blue emission related to oxygen at 2.7 eV.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノワイヤ、結晶成長、酸窒化ガリウム、カソードルミネッセンス
 光伝導、ガリウム亜鉛酸窒化物、酸窒化ニオブ

1. 研究開始当初の背景

(1) 気相からナノワイヤを形成する手法としては、金などのナノ粒子を触媒とする Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法が良く知られている。青色発光する化合物半導体として有名な窒化ガリウムについても、UV レーザ、FET半導体、論理素子などへの用途が期待され、この手法でのナノワイヤ形成に関する論文が散見された。

(2) 我々の研究グループでは、硝酸ガリウム水溶液にクエン酸をゲル化剤として加えたアモルファス前駆体をアンモニア気流中で窒化して酸窒化ガリウムを得るプロセスにおいて、微量のニッケルやコバルトを共存させると、そのナノワイヤが生成することを見出していた。

(3) ウルツ鉱型の酸窒化ガリウムがc面内に結晶成長する際に、添加した遷移金属と窒素の間の化学結合が熱的に準安定であるために、遷移金属原子に配位する窒素は放出されやすい。このため遷移金属原子が存在する格子点が起点となり、逆方向に結晶成長しやすくなることから、VLSとは異なる成長機構でナノワイヤが生成したと考えた。

(4) 酸窒化ガリウムナノワイヤの結晶構造の詳細や、電気的および光学的な物性、さらに酸窒化ガリウム以外の化合物でも類似した機構でナノワイヤが生成するのか不明であった。

2. 研究の目的

(1) 微量のニッケルを共存させて得られる幅30~150nm、長さ25 μ mの酸窒化ガリウムナノワイヤについて、その構造を明らかにする。さらに電気的および光学的な物性を測定し評価する。

(2) 酸窒化ガリウムナノワイヤの長尺化などの結晶成長、および格子欠陥濃度の軽減などの高品質化を試みる。

(3) 酸窒化ガリウム以外の金属窒化物および酸窒化物について、類似した機構でナノワイヤが生成するか検討する。

3. 研究の方法

(1) 酸窒化ガリウムナノワイヤを透過電子顕微鏡観察ならびに電子線回折を測定して、ナノワイヤの成長方位を決めるとともに、HAADF-STEM観察して積層様式も明らかにする。さらに電気伝導性やFET特性を測定して、伝導度および電界効果移動度を求める。またカソードルミネッセンスを測定し、発光特性を評価する。

(2) 酸窒化ガリウムを合成する際に、既に得られているナノワイヤを種結晶として共存させて幅および長さ方向に成長するか検討する。また酸窒化ガリウムの生成に伴って生じる陽イオン空孔が、GaN-ZnO固溶体の形成によって軽減できるか調べる。

(3) 酸窒化アルミニウムおよびそのガリウムとの固溶体、さらには我々が別途発見した酸窒化ニオブ系超伝導体についても、遷移金属の微量ドーピングによりナノワイヤが生成するか調べる。

4. 研究成果

(1) 酸窒化ガリウムナノワイヤ種結晶を用いた結晶成長を試みた。750~800 $^{\circ}$ Cの成長温度では図1に示すように、幅は種結晶の30~150nmから大きな変化は見られなかったものの、~150 μ mまで長尺化した。その電子顕微鏡観察によって、ナノワイヤの長軸方向は酸窒化ガリウムのc面内にあり、図2のように窒化ガリウム本来のウルツ鉱型のABABABと、窒化ニッケルに起因すると思われるABCABCタイプの積層が混在する混合構造をとることが判明した。

(2) 酸窒化ガリウムナノワイヤでは、図3に示すように酸素を含むところから窒化ガリウム(3.4 eV)よりも高エネルギーの4.3 eVに弱いバンド端吸収と、2.7 eVには酸素が関与すると思われる青色発光がカソードルミネッセンススペクトルに見られた。397nmの紫外光で励起すると光伝導が観測され、励起光を止めてもその電流が減衰しにくい永続的な光伝導が見られた。

(3) この吸収強度を改善するためにナノワイヤの結晶性を高めることを目指して、同型構造を持つZnOでGaNを部分置換した(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)ナノワイヤを得た。

その亜鉛含有量は仕込み組成に比べて大幅に少なく、ナノワイヤの中でも場所によって異なるところから、さらに成長条件を検討する必要がある。また(Ga_{1-x}Al_x)(N, O)固溶体については、 $x \leq 0.2$ の組成域でナノワイヤが得られた。

(4) 1000 $^{\circ}$ Cで酸窒化ニオブを合成したところ、Ni無添加では超伝導相 δ -Nb(N, O)が主相であったが、添加すると非超伝導相 δ' -Nb(N, O)が主相になった。また1300 $^{\circ}$ CでNi添加した場合には、10 μ m程度の六方晶的な自形に成長した ϵ -Nb(N, O)が得られた。微量のNiが共存することによって、結晶相や形態が変化することが明らかになった。

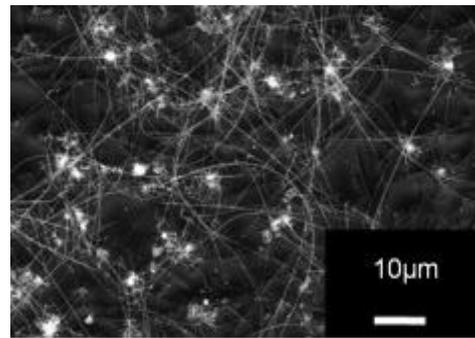


図1. 800 $^{\circ}$ Cで結晶成長した酸窒化ガリウムナノワイヤ

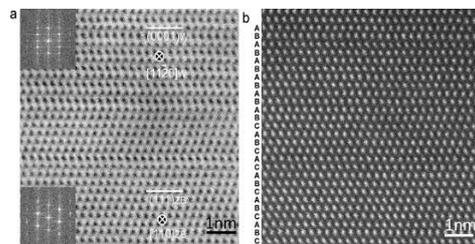


図2. 酸窒化ガリウムナノワイヤの(a) BF-STEM像および(b) HAADF-STEM像

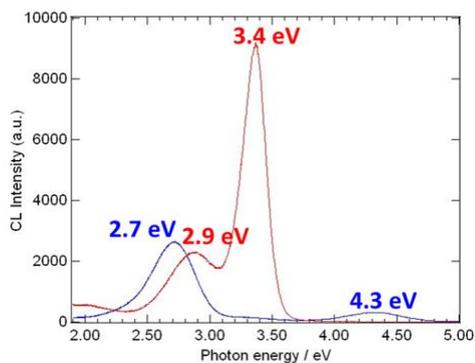


図3. 800°Cで生成した酸窒化ガリウム (青) および1000°Cで生成した窒化ガリウム (赤) ナノワイヤのカソードルミネッセンススペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計4件)

(1) S. Kikkawa, Nanocrystal of nitrides and oxides, J. Nano Research, 2013, in press. 有

(2) Y. Masubuchi, Synthesis, structure and properties of new functional oxynitride ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, 有, 121, 2013, 142-149.
DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.038

(3) Y. Masubuchi, R. Yamaoka, T. Tohei, T. Mizoguchi, Y. Ikuhara, and S. Kikkawa, Nanowire of hexagonal gallium oxynitride: Direct observation of its stacking disorder and its long nanowire growth, Journal of the European Ceramic Society, 有, 32, 2012, 1989-1993.
DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.038

(4) Y. Masubuchi, R. Yamaoka, T. Motohashi, K. Kirihara, W. Lee, K. Watanabe, T. Sekiguchi, and S. Kikkawa, Crystal growth and characterization of gallium oxynitride nanowires grown on seed crystals. Journal of Crystal Growth, 有, 337, 2011, 87-92.
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.10.008

〔学会発表〕 (計10件)

① 鱒淵友治, 香村惇夫, 山岡諒平, 本橋輝樹, 吉川信一, 酸窒化ガリウム系ナノワイヤ (Ga, M) (O, N) (M=Al, Zn) の形成における遷移金属添加効果, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013. 3. 17~19, 東京工業大学 (東京)

② Shinichi KIKKAWA
Nanocrystals of Nitrides and Oxides Nanocon-012, 2nd International Conference on Nanotechnology - Innovative Materials, Processes, Products and Applications, 2012. 10. 18-19, Bharati Vidyapeeth University, Pune, India.

③ 鱒淵友治, 新規機能性酸窒化物における機能と結晶構造, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋大学 (東山キャンパス), 2012. 9. 19~21, 名古屋大学 (東山キャンパス)

④ Yuji MASUBUCHI, Ryohei YAMAOKA, Teruki MOTOHASHI and Shinichi KIKKAWA, Hexagonal gallium oxynitride nanowire: its structure and optical properties 7th International Symposium on Nitrides (ISNT 2012), 2012. 6. 3~6, Le Grand Large, Saint Malo, France.

⑤ 鱒淵友治, (平成23年度進歩賞受賞講演) 機能性酸窒化物の創製と機能発現機構の解明, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012. 3. 19~21, 京都大学

⑥ 山岡諒平, 鱒淵友治, 本橋輝樹, 吉川信一, ゲル化窒化法による $Ga_{1-x}Al_x(O, N)_y$ の合成における遷移金属添加効果, 第50回セラミックス基礎科学討論会, 2012. 1. 12~13, 国際ファッションセンタービル (両国)

⑦ 吉川信一, 機能性酸窒化物における構造形成, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011. 9. 7~9, 北海道大学札幌キャンパス

⑧ 鱒淵友治, 山岡諒平, 本橋輝樹, 吉川信二, 李雄, 渡辺健太郎, 関口隆史, 桐原和夫, 酸窒化ガリウムナノファイバーの結晶成長と光・電気特性, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011. 9. 7~9, 北海道大学札幌キャンパス

⑨ 山岡諒平, 鱒淵友治, 本橋輝樹, 吉川信二, 種結晶を用いた酸窒化ガリウム長尺ナノファイバーの結晶成長, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011. 9. 7~9, 北海道大学札幌キャンパス

⑩ R. Yamaoka, Y. Masubuchi, T. Motohashi, K. Kirihara, W. Lee, T. Sekiguchi, S. Kikkawa, Gallium Oxynitride Nanowire, Engineering Ceramics 2011, 2011. 5. 8~12, Smolenice Castle, Smolenice, Slovakia.

〔図書〕（計1件）

（1）吉川信一、鱒渕友治、朱新文、シーエムシー出版、オキシナイトライドの顔料、蛍光体としての特性の基礎、「バンドギャップエンジニアリングー次世代高効率デバイスへの挑戦ー」、2011、50-55

〔その他〕 ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10127219

(2) 研究分担者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：00323840

鱒渕 友治 (MASUBUCTI YUJI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80466440