

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750196

研究課題名(和文) 酸窒化物ナノワイヤの高品質化と多機能化

研究課題名(英文) Preparation of multi functional oxynitride nanowires in high crystallinity

研究代表者

鱒淵 友治 (Masubuchi, Yuji)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80466440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紫外域に特異な発光を示す酸窒化ガリウムナノワイヤの高品質化とそれを用いた物性評価を目的とした。Znを固溶させた酸窒化ガリウムナノワイヤをゲル化窒化法で合成し、陽イオン欠損量の減少による結晶性の向上を確認した。又、ZnOと酸窒化ガリウムナノワイヤを真空封管中加熱する手法で3%程度Znが均一に固溶したGa-Zn酸窒化物ナノワイヤを合成し、カソードルミネッセンス測定において3.4eVと2.7eVに同時に発光を確認した。Znの固溶により結晶性は向上し、複数のカソードルミネッセンス発光は酸窒化ガリウム中のZnとOによる準位と関連していると思われる。

研究成果の概要(英文)：In this study, gallium oxynitride nanowire exhibiting a characteristic UV emission was grown in high crystallinity. 1. Zn doped gallium oxynitride nanowire was obtained through ammonia nitridation of oxide precursors, resulting in improvement in its crystallinity due to a lowering of cation vacancy. 2. Gallium oxynitride nanowire homogeneously doped with 3at% of Zn was prepared by annealing of pre formed gallium oxynitride nanowire with ZnO powder in evacuated silica tube. 3. The Ga-Zn oxynitride nanowire showed cathodoluminescence peaking at 3.4 eV and 2.7 eV. Crystallinity of the oxynitride nanowire was improved by Zn doping to decrease its cation vacancy. Two kinds of CL emission can result from a combination of energy level of Zn-O in gallium oxynitride and stacking disorder in hexagonal wurtzite and zinc blende lattice.

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：酸窒化物 ナノワイヤ 光学特性

1. 研究開始当初の背景

白色 LED にサイアロンが利用されたり、大きな誘電性を示すペロブスカイト型酸窒化物が発見されるなど、金属酸窒化物に関する研究が盛んになってきている。我々は、非晶質酸窒化物をアンモニア気流中で窒化させるゲル化窒化法を用いて様々な新規酸窒化物を合成してきた。ゲル化窒化法によって酸窒化ガリウムを合成する際に、少量の Ni や Co を共存させるとウルツ鉱型類似構造を有する酸窒化ガリウム($\text{Ga}_{0.89-0.11}\text{(O}_{0.33}\text{N}_{0.67})$) ナノワイヤが形成することを見出した。(陽イオン欠損)この酸窒化物ナノワイヤには約 10%のガリウム欠損を含み、TEM を用いた原子スケールの観察において六方ウルツ鉱型と立方閃亜鉛鉱型格子が積層不整を介して1本のナノワイヤに共存する特異な構造を明らかにした。さらに酸窒化ガリウムのカソードルミネッセンスを測定すると 2.7eV に幅広い発光と 4.3eV に弱い発光を観察した。これらは、GaN や Ga_2O_3 などの単純化合物のバンドギャップとは大きくエネルギーが異なり、陽イオン欠損と酸化物イオンを多量に含む酸窒化ガリウム特有の発光と考えられた。

ゲル化窒化法を用いると酸窒化ガリウムに様々な陽イオンを置換固溶できる。 Mn^{2+} や Fe^{3+} など酸窒化ガリウム格子への固溶が確認され、特に Zn^{2+} では ($\text{Ga}^{3+}_{1-x}\text{Zn}^{2+x}$) ($\text{N}^{3-}_{1-x}\text{O}^{2-x}$) 固溶体を形成し結晶性の著しい向上が見られた。これは、酸窒化ガリウムと同型構造の ZnO が共置換し陽イオン欠損が減少したためと考えられた。

酸窒化ガリウムは、その高濃度に導入された酸化物イオンのために、窒化ガリウムへの酸素ドーピングというよりも、酸化ガリウムと窒化ガリウムの中間的な新しい化合物と考えられる。酸窒化ガリウムナノワイヤにおいては、異種元素との固溶体の形成でその結晶性が向上することが見込まれ、発光特性や電気特性の向上が期待できる。

2. 研究の目的

これまでに得られた酸窒化ガリウムナノワイヤはその発光スペクトルがブロードなことから、さらなる高品質化により発光強度の向上や、電気輸送特性の本質的な理解が期待できる。

そこで、本研究課題の目的は次の3点とした。

(1) 酸窒化ガリウムへ共置換固溶することで結晶性の向上が期待できる Zn を様々な手法で添加した、酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤを合成し、その結晶性を向上させる。

(2) Zn を添加した高結晶性な酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤのカソードルミネッセンスを測定し、化学組成や結晶構造と発光特性の関係を明らかにする。

(3) ガリウムと同族のアルミニウムとの混晶系酸窒化物ナノワイヤの合成を検討する。

3. 研究の方法

Zn を添加した酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤの合成には、以下の(1)(2)の手法を適用した。

(1) Zn を添加した酸窒化ガリウムナノワイヤはこれまでに我々が見出したゲル化窒化法で合成した。硝酸ガリウムと微量の硝酸ニッケルの混合水溶液にガリウムとの混合比を様々な制御した硝酸亜鉛を溶解し、ゲル化剤としてクエン酸を加え、加熱攪拌することでゲルを得た。これを仮焼することで酸化物前駆体を得た。酸化物前駆体をアンモニア気流中 750 で窒化することで微量のニッケルの効果により酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤをバルク状の酸窒化物と共存した状態で合成した。得られたナノワイヤの結晶相を粉末 X 線回折で解析し、その回折線幅から結晶性を評価した。ナノワイヤの組成と構造は TEM-EDX を用いて調査した。

(2) Zn の添加方法には別の手法も検討した。ゲル化窒化法で作製した酸窒化ガリウムナノワイヤを ZnO と一緒に石英管内に真空封管し電気炉で加熱した。真空封管内で気化した Zn を酸窒化ガリウムナノワイヤと反応させ、酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤを得た。粉末 X 線回折および TEM-EDX を用いて結晶性および化学組成を調査した。光学特性は物質材料研究機構との共同研究として使用可能なカソードルミネッセンス測定装置を用いた。

(3) ガリウム - アルミニウム混晶系酸窒化物ナノワイヤの合成にはゲル化窒化法を用いた。硝酸ガリウム水溶液に硝酸アルミニウムを混合し、クエン酸とともに加熱することでゲルを得る。このゲルを仮焼して得た非晶質酸化物前駆体をアンモニア窒化して、窒化生成物を得る。前駆体に少量の硝酸鉄を加えて窒化することで、ナノワイヤを得た。化学組成を TEM-EDX で評価し、ガリウム - アルミニウム混晶系の酸窒化物ナノワイヤが得られたか確認した。

4. 研究成果

(1) ゲル化窒化法を用いた酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤの合成に先立ち、酸窒化ガリウム粉末における亜鉛の固溶限界を調べた。ニッケルを加えず、硝酸ガリウムと硝酸亜鉛から得られた酸窒化物は、ウルツ鉱型に類似の X 線回折パターンを示した。その回折線幅から算出した結晶子径は Zn を添加しない場合の 25nm から最大で 31nm まで Zn の添加によって増加した。さらにこれら酸窒化物粉末の拡散反射スペクトルでは、Zn の添加によって吸収端の形状がシャープになり、陽イオン欠損などの減少による結晶性の向上が確認できた。酸窒化物中の亜鉛濃度と格子定数の関係から、酸窒化ガリウム亜鉛固溶体は Zn 含有量が約 8at% まで固溶体を形成し、結晶性が向上することを確認した。

さらに原料に硝酸ニッケルを加え、アンモニア窒化したところ、図1のように幅約100nm以下で、長さ数10 μ mのナノワイヤが得られた。

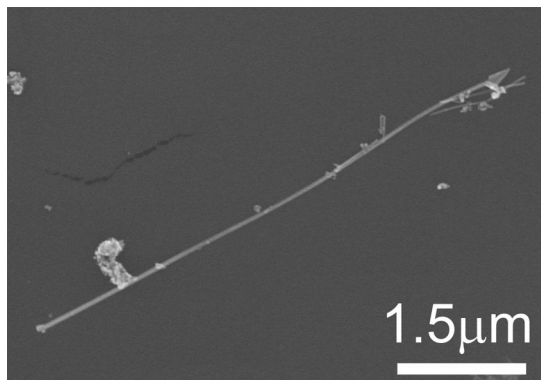


図1 酸窒化ガリウム亜鉛固溶体ナノワイヤのSEM像

このナノワイヤの化学組成をTEM-EDXで分析したところ、Gaに対して約1at%のZnが検出された。窒化反応に用いた非晶質酸化物前駆体をアンモニア窒化することでZnを含む酸窒化ガリウムナノワイヤを得られた。一方でZn濃度はかなり低く、蒸気圧の高いZnが窒化反応時に気化しナノワイヤ中にはほとんど残らなかったことが要因と思われた。

(2)ゲル化窒化法を用いることでZnが酸窒化ガリウムナノワイヤに添加されたものの、その濃度が非常に低かった。そこで、すでに合成した酸窒化ガリウムナノワイヤを蒸気圧の高いZnOと一緒に石英ガラス管内に真空封管し加熱する手法を検討した。真空封管した石英管を750で48時間加熱するとナノワイヤの外形に変化なく、加熱前のナノワイヤが形態や方位を変えずにZn添加後も試料中に観察された。このナノワイヤはゲル化窒化法の場合よりも多くのZnを含み、約3at%のZnを添加した酸窒化ガリウムナノワイヤを合成できた。

Znを添加した酸窒化ガリウムナノワイヤのカソードルミネッセンススペクトルを測定すると、Znを添加しない酸窒化ガリウムナノワイヤの3.4eV付近の発光に加えて2.7eV付近に発光が見られた。Zn添加によるナノワイヤの結晶性向上のためカソードルミネッセンス発光強度は約2倍に増加した。また2.7eVの発光はナノワイヤ中に新たに形成されたGa位置のZnとN位置のOが形成する準位間の遷移によるものと推察できるが、詳細な検討がさらに必要である。

幾つかの手法を用いることで最大で3at%のZnを添加した酸窒化ガリウムナノワイヤを合成することに成功した。さらにその結晶性の向上を反映して、カソードルミネッセンス発光強度は増加した。さらに添加したZn

とOが形成する準位によると思われる2.7eVの発光も観察された。

Znの添加量3at%でも発光特性の向上などが見られたが、更に高濃度化することで結晶性などへの効果が期待できる。ZnOはアンモニアなどの還元雰囲気中で蒸気圧が高く、酸化物前駆体を用いた更なる高濃度化は困難と思われる。今後はZnを含む複金属酸化物($ZnGa_2O_4$)を用いたアンモニア窒化法を試みるなどの改善を予定している。

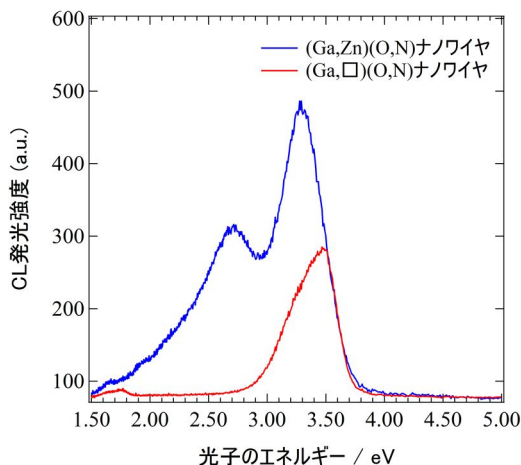


図2 Znを添加した酸窒化ガリウムナノワイヤのカソードルミネッセンススペクトル

(3)ガリウム-アルミニウム混晶系酸窒化物ナノワイヤの合成において、Alの固溶量を検討した。Ga-Al酸化物前駆体を1000、10時間、 NH_3 流量100ml/minの条件で窒化したところ、Al仕込み量($Al/(Al+Ga)$)が0.2以下でウルツ鉱の単一相が得られ、その格子定数はAl量に直線的に減少したことから、(Ga,Al)(O,N)固溶体の生成が示唆された。さらにFeの共存下で同じ条件で窒化したところ、バルク状粒子とともに、ナノワイヤ状の結晶も得られ、TEM-EDX分析によりAlが約1at%含まれる酸窒化ガリウムナノワイヤであることを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Yuji Masubuchi, Synthesis, structure and properties of new functional oxynitride ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 121, (2013), pp. 142-149, DOI:10.2109/jcersj2.121.142

〔学会発表〕(計 3件)

香村惇夫、鱒淵友治、本橋輝樹、吉川信二、「亜鉛を添加した酸窒化ガリウムナノワイヤの合成」、平成25年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2013年10月24~25日、長岡グランドホテル(長岡市)

鱒淵友治、香村惇夫、山岡諒平、本橋輝樹、吉川信二、「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 年 3 月 17~19 日、東京工業大学(東京都)
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、2012 年 9 月 19~21 日、名古屋大学(名古屋市)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鱒淵 友治 (MASUBUCHI Yuji)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80466440

(2) 連携研究者

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

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