

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790046

研究課題名(和文) 溶液成長ZnOナノロッド圧電素子の圧電性・弾性評価と成長制御による圧電応答改善

研究課題名(英文) Improvement of elastic and piezoelectric response of ZnO nanorods grown in aqueous solution

研究代表者

渡辺 健太郎 (Watanabe, Kentaro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40582078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：溶液成長法と電子線描画技術を併用して基板に垂直配向した酸化亜鉛単結晶ナノロッドの配列構造を作製し、圧電素子への応用可能性を検討した。

圧電応答改善のため、単一ナノロッド自立構造の評価技術を独自開発し、酸化亜鉛ナノロッドに適用した結果、次の知見を得た。ナノロッド内部の成長分域・キャリア濃度分布の観察評価から、ナノロッド側面近傍に高キャリア濃度領域が存在し、圧電電荷の取出効率が低い原因となる。単一ナノロッドの曲げ強度評価から、成長直後のナノロッドでも4%の引張歪に耐え、ナノ弾性が圧電素子の出力向上に応用出来る。更に、側面成長の抑制、金薄膜下部電極上への直接成長、による効率改善を図った。

研究成果の概要(英文)：Arrayed ZnO free-standing nanorods are synthesized on a patterned substrate in the precursor aqueous solution for potential piezoelectric applications. Mechanical and piezoelectric properties of single hexagonal ZnO nanorod are investigated by unique nanoprobe-CL(cathodoluminescence) techniques, which is based on a low-temperature SEM-CL nanospectroscopy with an in-situ nanomanipulator of a metal probe-electrode or a force sensor.

We have revealed that lateral growth sectors of a hexagonal ZnO nanorod has a higher residual carrier concentration than the axial growth sector which can be a short circuit of the piezoelectric charges degrading the output power and that the as-grown ZnO nanorod exhibits a high mechanical strength with uniaxial fracture strain as high as 0.04 which is promising for nanoscale piezoelectronics. We have succeeded to suppress the nanorod lateral growth and realized the direct growths of ZnO nanorods on Au film, to improve the piezoelectric properties.

研究分野：半導体物性評価

キーワード：圧電性半導体 ZnO自立ナノロッド 選択的溶液成長 応力下その場観察 単一構造評価

## 1. 研究開始当初の背景

前駆体水溶液中での化学合成を原理とする溶液成長法は、圧電性半導体 ZnO の自立ナノロッドを異種基板上に低温・低コストでエピタキシャル成長可能な手法である。

溶液成長法による ZnO 自立ナノロッドを圧電素子に応用し、高い圧電変換効率を実現するには、①弾性限界歪が大きく、②圧電電荷の取り出し効率が低い、必要がある。その為には、①結晶欠陥が少ない、②直径が一様で残留キャリア濃度が低い、ことが重要である。

我々はこれまで、ZnO 自立ナノロッドを任意の直径・配列で選択的にエピタキシャル成長する「**選択的エピタキシャル溶液成長法**」を開発した。本手法では、ZnO(0001)基板上にフォトリソ膜を塗布し、電子線描画により形成した円孔を成長窓として前駆体溶液中で選択的にエピタキシャル成長する。

更に、極低温 SEM カソードルミネッセンス (CL) 顕微分光装置に金属プローブ電極とナノマニピュレータを搭載した **Nanoprobe-CL 顕微分光装置** (図 1) を開発した。これにより、ナノ構造へのその場応力印加・ナノ構造採取・単一構造電気計測と、SEM-CL 顕微分光評価との融合、が可能となった。また、Nanoprobe-CL 顕微分光装置を用いて多岐に渡る単一ナノ構造評価を行う、Nanoprobe-CL 法を提案した。

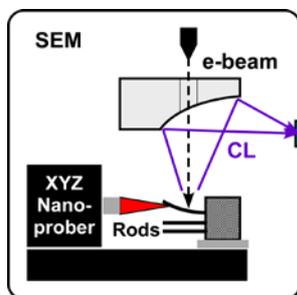


図 1 Nanoprobe-CL 顕微分光装置

## 2. 研究の目的

本研究では、これら独自技術を駆使して、溶液成長 ZnO ナノロッドの圧電応答検出を目

標とした。

## 3. 研究の方法

選択的エピタキシャル溶液成長法による ZnO 自立ナノロッド配列構造について、圧電応答を改善するため、構造・成長条件 (前駆体溶液濃度・成長温度/時間・選択成長窓サイズ/配列・添加物) の最適化を試みた。また、本研究では、単一ナノロッドの応力-歪特性・圧電特性評価技術を独自開発し、これを ZnO ナノロッド評価に用いて改善指針を得た。

## 4. 研究成果

### 2014 年度

#### ①ZnO 基板・ナノロッドの圧電電荷検出試験

ZnO 基板を用いた圧電電荷検出試験を行い、ZnO 基板からの圧電応答信号を得た。一方で、ZnO ナノロッドからは信号が得られなかった。その原因として以下の成果②・③を見出した。

#### ②Nanoprobe-CL 装置を用いた、ナノ構造内部のキャリア濃度分布の定量評価法の開発

Nanoprobe-CL 装置を用いて任意のナノ構造を採取し、集束イオンビーム法により面方位を制御したナノ構造断面を得て、ナノ構造内部のキャリア濃度分布を断面 SEM-CL 像として可視化し、かつ、局所キャリア濃度を定量する手法を開発した。

本手法を六角柱状の単結晶 ZnO ナノロッドに適用した結果、ナノロッド内部の頂面成長域 (CL=弱) / 側面成長域 (CL=強) の 2 つの成長分域を可視化し、各々のキャリア濃度 ( $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} / 8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) を定量評価することに成功した。

以上の結果から、ナノロッドの側面成長の直径の不均一や残留キャリア濃度の高い領域が、無歪部分 (=直列抵抗) による圧電応答遅延や残留キャリアによる圧電電荷相殺の原因となり得ることが判った。本成果は、**Nature Communications 誌 (IF=11.47) に掲**

載された。(雑誌論文[1])

### ③Nanoprobe-CL 装置を用いた、単一 ZnO ナノロッドの応力 - 歪特性評価技術・歪 - バンドギャップ顕微評価法の開発

Nanoprobe-CL 顕微分光装置に応力センサシステムを導入し、単一 ZnO ナノロッドの応力 - 歪計測を新たに可能にした。ナノロッド内部に、酸素過少やコアレスセンス由来の結晶欠陥が存在し、それらを起点として、4%以上の1軸曲げ歪で破断・塑性変形することが判った。また、ZnO バンドギャップの一軸歪応答の評価や、歪勾配による変形ポテンシャル下の ZnO 励起子ドリフトの室温観測にも成功した。

以上の結果は、ナノスケール特有の超弾性を利用して、圧電応答の高出力化が可能であることを示唆する。本成果は、一流誌 *ACS Nano* (IF=12.881) に掲載された。(雑誌論文[2])

成果②・成果③に関しては、2016年3月の応用物理学会分科企画シンポジウムにて、招待講演 (学会発表[2]) を行った他、2016年8月の EMN Meeting (Berlin, Germany) での招待講演 (学会発表[1]) を予定している。

## 2015 年度

### ④ZnO 自立ナノロッドの側面成長の抑制

ZnO 自立ナノロッドの圧電電荷の外部出力効率を改善するには、電氣的絶縁性を高める必要があるが、そのためにはキャリア濃度が高い側面成長域を除く必要がある。本研究では、ナノロッドの成長間隔を狭めることで、側面成長の抑制に成功した。

### ⑤Au 薄膜/Si(111)基板上への自立 ZnO ナノロッドの高配向エピタキシャル成長技術

ZnO ナノロッドの圧電応答速度・電圧出力の向上のため、Au 薄膜/Si(111)基板上への自立 ZnO ナノロッドの高配向エピタキシャル成長技術を開発した。更に、エピタキシャルナノロッド自立構造の大面积化を図るため、Au 膜の作製条件を検討した。

真空蒸着法による低抵抗 Au 薄膜を下部電極として用いる事で、半導体基板を用いた場合の内部直列抵抗による応答速度低下や出力電圧降下が解決できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕 (計 2 件)

[1] Kentaro Watanabe\*, Takahiro Nagata, Seungjun Oh, Yutaka Wakayama, Takashi Sekiguchi, János Volk, and Yoshiaki Nakamura,  
“Arbitrary cross-section SEM-cathodoluminescence imaging of growth sectors and local carrier concentrations within micro-sampled semiconductor nanorods”  
*Nature Communications* **7**, 10609-1~9 (2016).  
DOI: 10.1038/ncomms10609

[2] Kentaro Watanabe\*, Takahiro Nagata, Yutaka Wakayama, Takashi Sekiguchi, Róbert Erdéryi, and János Volk  
“Band-gap deformation potential and elasticity limit of semiconductor free-standing nanorods characterized *in situ* by scanning electron microscope-cathodoluminescence nanospectroscopy”  
*ACS Nano* **9**, 2989-3001 (2015).  
DOI: 10.1021/nn507159u

### 〔学会発表〕 (計 6 件)

[1] (Invited) Kentaro Watanabe  
“Nanospectroscopic investigation of individual free-standing semiconductor nanocrystals”  
Energy, Materials, & Nanotechnology (EMN) Meeting on Smart & Multifunctional Material, Berlin, Germany, (Aug 23-26, 2016)

[2] (招待講演) 渡辺 健太郎

「Nanoprobe-CL 法による半導体ナノ結晶の顕微物性評価」

『2016 年春季<第 63 回>応用物理学会』、19p-S011-11、東京工業大学、2016 年 3 月分科企画シンポジウム S.6 「発光イメージングが切り拓く半導体結晶・デバイス評価の明るい未来」

[3] 渡辺 健太郎, 中村 芳明

「溶液成長 ZnO 単結晶ナノロッド：成長時の格子間水素ドナーの取り込みと残留キャリア濃度分布」

『応用物理学会関西支部平成 27 年度第 2 回講演会』、P-03、大阪大学中之島センター、2015 年 9 月

[4] 渡辺 健太郎, 長田 貴弘, 若山 裕, 関口 隆史, フォルク ヤノシュ

「半導体ナノワイヤの変形ポテンシャル・弾性限界のその場顕微分光評価」

『2015 年春季<第 62 回>応用物理学会』、12p-A20-1、東海大学、2015 年 3 月

[5] 渡辺 健太郎, 呉 承俊, 長田 貴弘, 若山 裕, 関口 隆史, フォルク ヤノシュ

「溶液成長 ZnO ナノロッドの成長モード制御による残留ドナー濃度均一化」

『2014 年秋季<第 75 回>応用物理学会』、18p-A6-1、北海道大学、2014 年 9 月

[6] Kentaro Watanabe, Seungjun Oh, János Volk, Takahiro Nagata, Yutaka Wakayama, Takashi Sekiguchi

“Multi-directional ZnO nano-rod growth visualized by SEM-CL technique”

Poster52, ‘The 10<sup>th</sup> International Nanotechnology Conference on

Communication and Cooperation’,

Gaithersburg, Maryland, USA, (May 2014)

#### 〔その他〕 一般向け会議・展示会

[1] 渡辺 健太郎

「半導体ナノワイヤ歪変調バンドギャップのその場顕微評価」

nano tech 2015、東京ビックサイト、2015 年 1 月 28-30 日

[2] 渡辺 健太郎

「半導体ナノワイヤのバンド端変形ポテンシャルと曲げ歪・表面弾性」

SAT テクノロジー・ショーケース 2015、P-16、つくば国際会議場、2015 年 1 月 21 日

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 健太郎 (WATANABE Kentaro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40582078