

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 25 日現在

機関番号：14401
研究種目：新学術領域研究
研究期間：2008～2012
課題番号：20111005
研究課題名（和文） 遷移金属酸化物ナノ構造体における階層を越えたプログラム自己創発化学
研究課題名（英文） Programmed emergence phenomena in oxide nanostructures
研究代表者
川合 知二（KAWAI TOMOJI）
大阪大学・産業科学研究所・特任教授（常勤）
研究者番号：20092546

研究代表者の専門分野：多機能が調和した人工生体情報材料の創成、DNA ナノテクノロジー

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

材料化学 ・ 機能材料・デバイス

キーワード：遷移金属酸化物、ナノワイヤ構造、創発化学、高次ナノ構造、気液固反応法

1. 研究計画の概要

本研究では“動的非平衡プロセスである気-液-固相 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) 反応法”に着目し、遷移金属酸化物を創発的に低次元ナノ構造化するメカニズムを解明し、従来困難であった階層を越えた遷移金属酸化物の高次ナノ構造体を実現することを目的とする。

2. 研究の進捗状況

気体・液体・固体 (VLS) 反応法を用いて作製される酸化物ナノワイヤ形成における創発現象を探索した。

(1) まず、金属触媒を介した VLS 反応法を用いて金属酸化物一次元ナノ構造体を作製した。合成プロセスは本質的に多種の因子が絡み合った動的非平衡プロセスであり、影響因子 (温度、雰囲気圧力、金属触媒量、動的操作因子等) を詳細に検討し、気相-液相-固相に跨る物質移動の動的非平衡メカニズムを解明した。その結果、基板表面上のアドアトム拡散が上記 VLS 成長に著しい影響を与えることを明らかにした。アドアトム表面拡散を制御する為に、雰囲気温度、全圧、酸素分圧等を系

統的に変化させることによりそのメカニズムを明らかにした。

(2) 次に、酸化錫ナノワイヤ VLS 形成プロセスにおけるアンチモン不純物ドーピングの効果を検証した。不純物ドーパント量が低濃度の場合、ナノワイヤ中に取り込まれる不純物濃度と関連した電気伝導度が観察された。供給原料中の不純物濃度を過剰に設定した場合に、長周期 (200nm) のアーチ状のメソ構造が発現することを明らかにした。これらの結果は、観察されたメソ構造が固液結晶界面の不安定性に起因する創発現象に由来することを明らかにするものである。

(3) VLS 反応法を用いて階層構造を有する金属酸化物一次元ナノ構造体を作製した。VLS 結晶成長過程において外部刺激として不純物ドーピング、雰囲気圧変調、温度変調等を導入し、その刺激に対する階層構造への影響を検討した。その結果、理論が定性的に予測するように不純物ドーパントの蒸気圧に対応してナノワイヤ中の不純物ドーパント空間分布が系統的に変化することを見出した。

(4) これらの結果は、従来は完全に経験的に探

索されていたVLSナノワイヤへの不純物ドーピングプロセスに普遍的な材料設計指針を与える極めて重要な知見であり、実験的な検証に理論的な考察を加味することにより、現在、VLS結晶成長過程における創発現象を体系的に解明しつつある。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

当初の計画ではVLSナノワイヤ成長過程における創発現象を見出すことのみを予想していたが、当初計画以上に実験・理論との融合が進み、VLSナノワイヤ成長過程における創発現象を実験的に抽出することに留まらず、第一原理計算からのその定性的な現象記述にまで到達することができた。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 理論との融合を更に深め、現象の背後に潜む学理を抽出し、酸化物材料におけるナノワイヤ結晶成長の普遍的な材料設計指針を見出すことを試みる。

(2) 上記設計指針に基づき、従来は作製が不可能であった機能性酸化物材料のナノワイヤ化を実現する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計17件)

①*M. Suzuki, Y. Hidaka, T. Yanagida, M. Kanai, T. Kawai and S. Kai, Numerical study on the difference in mechanism between vapor-solid and vapor-liquid-solid solidification processes, Physical Review E, 82(1), 011605(1-7), 2010、有

②A. Klamchuen, *T. Yanagida, K. Nagashima, S. Seki, K. Oka, M. Taniguchi and *T. Kawai, Crucial Role of Doping Dynamics on

Transport Properties of Sb-doped SnO₂ Nanowires, Applied Physics Letters, 95(5), 053105(1-3), 2009、有

③ K. Oka, T. Yanagida, *K. Nagashima, Hide. Tanaka and *T. Kawai, Nonvolatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowires, Journal of the American Chemical Society, 131(10), 3434-3435, 2009、有

[学会発表] (計37件)

①Tomoji Kawai, Self-assembled metal oxide nanowires: synthesis, properties and non-volatile memory applications, The 9th JapanFrance Workshop on Nanomaterials, 2010. 11. 25, CEMES (Toulouse, France)

②Tomoji Kawai, Self-assembled metal oxide Nanowires: Synthesis, Properties and Non-volatile Memory Applications, 3rd International Conference on Nanostructures, Self-Assembly NanoSEA 2010, 2010. 06. 28, Congress Center, Cassis (Cassis, France)

③Tomoji Kawai, Heterostructured Oxide Nanowires and Their Interface Properties, Materials Research Society 2009 Spring Meeting, 2009. 04. 15, Moscone West, San Francisco Marriott (San Francisco, USA)

[その他] ホームページ

<http://www-souhatsu.sanken.osaka-u.ac.jp/index.html>