

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510107

研究課題名(和文) 酸化亜鉛ナノワイヤーの発光色制御とコア/シェル型ヘテロ構造の形成

研究課題名(英文) Control of luminescent color from Zinc oxide nanowires and formation of core/shell heterostructures

研究代表者

寺迫 智昭 (TOMOAKI TERASAKO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70294783

研究成果の概要(和文)：触媒金属を用いた大気圧 CVD 法による ZnO、CdO、MgO 及び SnO₂ のナノ構造体の成長に成功した。高基板温度で成長した ZnO 及び CdO ナノロッドは気相-液相-固相成長と気相-固相成長の競合により円錐化していた。この ZnO ナノロッドの円錐化の抑制に Zn と H₂O の原料交互供給法が有効であることが明らかになった。さらに大気圧 CVD 法で作製したコア/シェル構造におけるシェル層材料候補 Cu-Ga-O 薄膜では強い黄色発光が観察された。

研究成果の概要(英文)：Various shapes of ZnO, CdO, MgO and SnO₂ nanostructures were successfully grown by the atmospheric-pressure CVD (AP-CVD) utilizing catalyst materials. Especially the ZnO and CdO nanorods grown at high substrate temperatures exhibited tapered shapes, resulting from the competition between the vapor-liquid-solid (VLS) and the vapor-solid mechanisms. The alternate supply of Zn and H₂O was found to be effective for suppressing the tapering of ZnO nanorods. Moreover, Cu-Ga-O films grown by the AP-CVD method, one of the possible candidates for the shell layer in core/shell structures, showed strong yellow luminescence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：半導体工学

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

キーワード：酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化マグネシウム、大気圧化学気相堆積法、ナノ構造、気相-液相-固相成長、フォトルミネッセンス、新黄色発光材料

1. 研究開始当初の背景

II-VI 族半導体 ZnO は環境に優しい材料でありながら、圧電性、透明導電性、蛍光特性、熱電性など優れた性質を有し、様々な分野に応用されている。さらに近年では、3.37eV と紫外域に相当するバンドギャップ

エネルギー、60meV と室温での熱エネルギーよりも大きい励起子結合エネルギーを有することから、励起子遷移過程を利用した紫外域発光デバイス用材料として注目されている。2005年には、東北大学の川崎らのグループによって ZnO ホモ接合からの電流注

入による青色発光の観察が報告されている。

一方、ナノスケール材料の合成とデバイス応用が注目されている。ZnO のナノワイヤー合成についても様々な研究機関から報告されている。中でもカリフォルニア大学バークレー校の P. Yang らは、炭素粉末と ZnO 粉末の混合粉末を原料に、金(Au)薄膜を触媒原料に用いた化学気相成長法によって ZnO ナノワイヤーを成長し、Au 薄膜の蒸着位置によって形成位置、蒸着膜厚を変えることでナノワイヤーの直径制御が可能であることを明らかにしている。さらに ZnO ナノワイヤーの室温での光励起によるレーザ発振の観察や紫外受光素子あるいは光学スイッチへの応用の可能性も明らかにしている。題目のコア/シェル構造については、ハーバード大学の C.Lieber らのグループが GaN 系で作製に成功しており、発光ダイオードと導波路の機能を持っていることを実験的に示している。

研究代表者は、ナノロッドの特性を左右するストイキオメトリ制御を実現するために Zn 原料と O 原料を完全に分離した塩化亜鉛(ZnCl₂)-水(H₂O)系及び亜鉛(Zn)粉末-水(H₂O)系という二種類の原料系を用い、触媒原料に NiO 用 EMOD(enhanced metal-organic decomposition)溶液及び Au ナノコロイド溶液を用いてサファイア基板及び SiO₂/Si 基板上への大気圧化学気相堆積(AP-CVD)法による ZnO ナノロッドの成長に成功している。また、ライン&スペースパターン及びピラー構造を有する Si 加工基板上への直径 100nm のナノワイヤーの架橋成長、ゼオライト細孔への触媒金属担持によるナノワイヤー直径分布の広がり抑制などにも成功している。

2. 研究の目的

本研究では、研究課題に掲げたコア/シェル構造を有するナノワイヤー発光デバイスの実現を目指し以下の3点を目標に掲げた。

(1) ナノワイヤーの配向成長：触媒金属微粒子-ナノワイヤー及び基板-ナノワイヤー間の界面がナノワイヤーの成長方向に及ぼす影響を明らかにする。

(2) ナノワイヤー中への希土類元素添加によるモノリシック多色発光の実現：ストイキオメトリ制御下及び交互原料供給下での希土類元素の添加と発光色制御の可能性を探る。

(3) p 型デラフォサイト CuGaO₂ の CVD 成長とコア/シェル型ヘテロ構造への応用：CuGaO₂ の大気圧 CVD 法での薄膜成長技術を確立し、これを予め VLS 成長を介して作製した ZnO ナノロッド表面への堆積に

応用することでコア/シェル構造の作製を試みる。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、金属触媒微粒子を介した気相-液相-固相(VLS)成長によってナノ構造を成長した。基板材料には、主に *a* 面及び *c* 面サファイア基板と SiO₂/Si 基板を用いた。ナノ構造成長の起点となる触媒金属は、金(Au)ナノコロイド溶液(日本ペイント、ファインスフェアゴールドE-001)あるいはNiO用EMOD法溶液(Symmetric, SYM-N105)をスピンコーティング法によって塗布もしくはスパッタリング法によって Au 薄膜を堆積することによって基板上に配置した。ナノ構造の成長実験は大気圧化学気相堆積(AP-CVD)法によって行った。AP-CVD法に用いた電気炉は横型であり、触媒金属を配置した基板を加熱する領域と Zn, Cd, Mg, Sn などの金属原料を加熱及び気化する領域の二つの温度領域を有する。酸素原料には、水(H₂O)を用いた。H₂O は蒸気圧が高いことから、電気炉本体とは別に設けた蒸発器で気化した後、窒素キャリアガスによって石英製反応管内に置かれた基板上に輸送される。基板温度、原料温度、キャリアガス流量、成長時間をパラメータとして成長実験を行った。また、ZnO については、Zn 原料と O 原料を同時に供給する従来型の原料供給方式(同時原料供給法)に加えて両者を時間的に分離して交互に供給する交互原料供給法によっても行った。

(2) 成長したナノ構造の物質の同定は X 線回折(XRD)測定によって行った。またナノ構造の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。ナノロッドの円錐化の程度を示す指標として

$$\sigma = (d_1 - d_2) / 2L$$

で定義されるテーパリングパラメータを用いた。ここで *L* はナノロッドの長さ、*d*₁ と *d*₂ はそれぞれナノロッドの根元と先端の直径である。一部のナノ構造に対しては透過型電子顕微鏡(TEM)及び制限視野電子線回折(SAED)による局所構造解析を行った。また、ZnO 及び SnO₂ ナノ構造については He-Cd レーザ 325nm 線励起下でのフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。CdO ナノ構造については間接遷移型半導体であるため PL 効率が低いことが予測されるため、非輻射遷移を経て放出される熱を検出する方法である光音響分光法を結晶性評価に用いた。

4. 研究成果

(1) Zn 粉末と H₂O を原料とする AP-CVD 法で作製した ZnO 薄膜の不純物分析からは不純

物として Li、C、Na、Ca、K、Al、Si などが取り込まれていること、PL 測定からはドナー性不純物である H の濃度が基板温度及び H₂O と Zn の原料供給比によって制御可能であることを示唆する結果が得られた。

(2) ZnO ナノロッド成長における基板温度依存性について検討したところ、図 1 に示すように基板温度の上昇とともにナノロッドが円柱状から円錐状に変化する、いわゆるテーパリングが見られた。ナノロッド成長時には、VLS 機構による軸方向の成長と同時に気相-固相 (VS) 機構によるナノロッド表面への薄膜の堆積、すなわち直径方向の成長が進行する。基板温度の上昇に伴い、VS 機構の寄与の割合が増大することによってテーパリングが促進される。両成長機構の競合が、ナノ構造の多様性の一要因と言える。

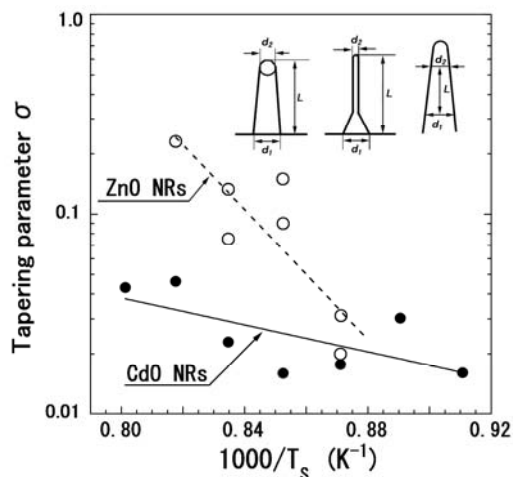


図 1 同時原料供給法で作製した ZnO 及び CdO ナノロッドのテーパリングパラメータの基板温度依存性

(3) Zn と H₂O が同時に成長フロントであるナノロッド表面に供給され、VS 機構による直径方向の成長は進行する。一方の VLS 機構による軸方向成長では、供給された Zn は一度 Au-Zn 合金液滴中に蓄積された後、成長フロントである液滴の底に供給されるので、Au-Zn 合金液滴は一種の Zn リザーバーとして働くことになる。従って、Zn のみを供給した後、パージ窒素ガスによって反応管内を漂う Zn を掃きだし、次に H₂O のみを供給する (以下、交互原料供給法と呼ぶ) と Au-Zn 合金液滴中に蓄積された Zn のみが ZnO 結晶を形成するのに使われる。その結果、VLS 機構が支配的になり、VS 機構は抑制され、(2) で触れたテーパリングは抑制されることが期待される。実際に Au ナノコロイド溶液を塗布した a 面及び c 面サファイア基板に交互原

料供給法で作製したナノロッドに対してテーパリングパラメータの基板温度依存性を調べたところ、図 2 に示すように基板温度上昇に伴い、テーパリングパラメータは減少していた。また図 3 に示すようにこの交互原料供給法で作製した ZnO ナノロッドは単結晶であり、その先端には VLS 機構を介して成長したことを示す Au 微粒子の堆積が確認できる。交互原料供給法で作製した ZnO ナノロッドの

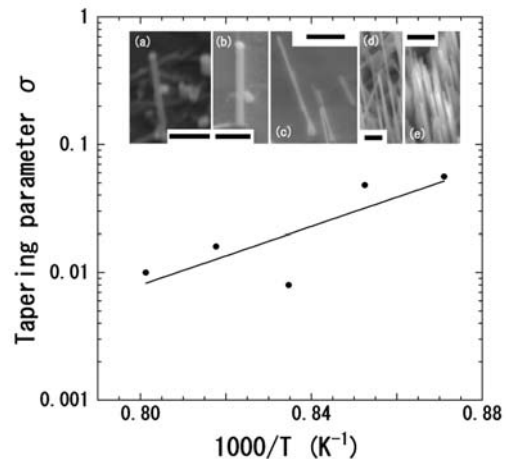


図 2 交互原料供給法で作製した ZnO ナノロッドのテーパリングパラメータの 1000/T 依存性と基板温度 (a)975、(b)950、(c)925、(d)900 及び (e)875°C における SEM 像 (スケールバー: 1.0 μm)

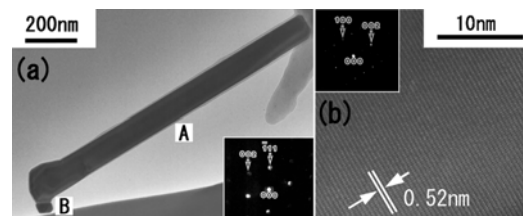


図 3 (a)交互原料供給法で作製した ZnO ナノロッドの低倍率 TEM 像 (挿入図は点 B における SAED パターン) と (b)図 (a) 点 A における高倍率 TEM 像と SAED パターン)

PL スペクトルでは、励起子の関係する紫外域のバンド端発光に比べて緑色領域の発光が支配的であり、酸素不足の状態にあることが明らかになった。

(4) 触媒金属原料として NiO 用 EMOD 溶液を塗布したサファイア基板に交互原料供給法による ZnO ナノ構造作製の実験を試みたところ、Au ナノコロイド溶液を触媒原料に用いた場合とは対照的に原料供給のタイムシーケンスと基板温度に依存してマイクロメ

一トラスケールの柱状構造、傾斜成長ナノロッドや垂直配向ナノロッドなど多様な形状を有する ZnO 結晶の堆積が確認された。

(5) 赤色発光中心として期待されるユウロピウム (Eu) の ZnO ナノロッドへの添加を試みたが、成長したナノロッドの PL 測定では Eu³⁺イオンの内殻遷移による発光線系列は観察されなかった。そこで発光色制御を達成するために

- ①母体物質を変更することで希土類元素の取り込みの可能性を探る。
- ②希土類添加ではなく、バンドギャップエネルギーのチューニングにより発光波長を変える。

という2点から混晶 CdZnO のナノロッドの成長の可能性を探ることとした。

(6) Cd 粉末と H₂O を原料、Au ナノコロイド溶液を触媒原料に用いた AP-CVD 法による CdO ナノロッドの成長に成功した。ZnO ナノロッドと同様に基板温度の上昇にともなうテーパリングが確認された。光音響分光 (PAS) 測定からは基板温度上昇に伴う真性欠陥由来の吸収帯の増強が見られた。

(7) CdO ナノロッドの成長時間依存性の調査からは、成長開始数十秒後で軸方向の成長は飽和し、直径方向の成長のみが緩やかに進行する様子が明らかになった (図 4)。VLS 機構による成長の証拠とも言えるナノロッド先端への触媒金属微粒子の堆積は、成長時間 40sec 以下で作製されたナノロッドでは確認されるものの、それ以上の成長時間で作製されたナノロッドでは確認されなかった。

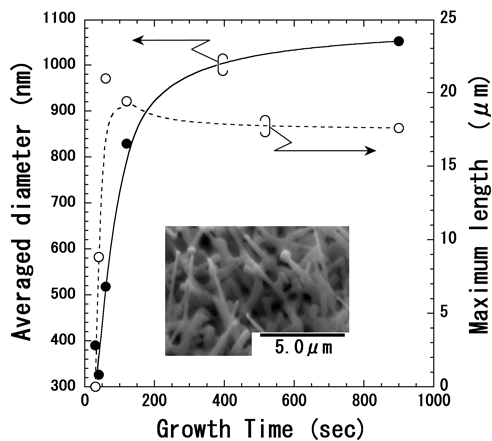


図 4 CdO ナノロッドの平均直径と最大長の成長時間依存性 (挿入図は成長時間 40sec で作製した CdO ナノロッドの SEM 像)

(8) CdO ナノ構造の形態は、基板温度以外

にも、基板の面方位や触媒溶液の濃度によって多様に変化し、らせん状にねじれたナノロッド、幹となるナノロッドの側壁から枝状のナノロッドが成長しているナノツリー、さらにはこのナノツリーをユニットにした 3D ナノツリーネットワークが得られた。これらの構造の多様性には、(2) で述べた VLS 機構と VS 機構の競合以外に触媒金属微粒子の分裂やマイグレーションの関与が考えられる。

(7) の挙動も成長中の触媒金属粒子の揮発あるいは分裂が関係していると推測される。

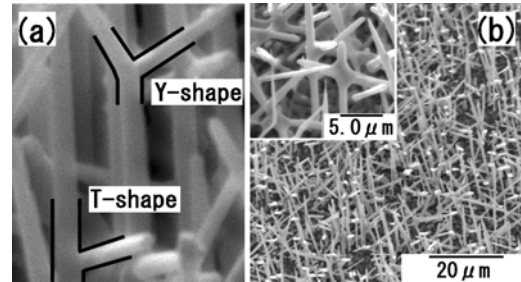


図 5 (a)枝別れした構造を持つ CdO ナノロッド(ナノツリー)と(b)ナノツリーの三次元ネットワーク構造

(9) コア材料として可視域の発光が期待される ZnO と CdO の混晶 CdZnO ナノロッドの成長を試みたが、CdO と ZnO が相分離し、CdO ナノロッドの表面を ZnO 微粒子が修飾する構造のみが得られた。

(10) シェル層材料として ZnO よりも大きなバンドギャップエネルギーを有するデラフォサイト p 型酸化物半導体 CuGaO₂ の CuCl、GaCl₃ 及び H₂O を原料に用いた AP-CVD 法での薄膜成長実験を試みた。その結果、基板温度が 800°C 以下の場合にはアモルファス薄膜、

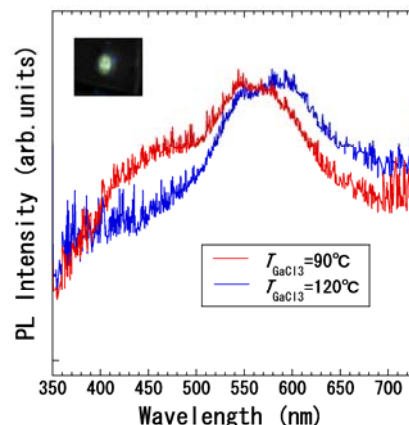


図 6 GaCl₃ 温度を変えて成長した Cu-Ga-O 薄膜の PL スペクトル (挿入図は GaCl₃ 温度 90°C の薄膜の発光の様子)

900°C ではスピネル CuGa₂O₄ が優先的に成長することが明らかになった。目的とする CuGaO₂

が支配的な薄膜は得られていないが、このCu-Ga-O系薄膜が比較的強い黄色発光、さらに強度は弱い成長条件によっては白色発光を呈することが明らかになった(図6)。

(11) MgOとZnOとは混晶MgZnOを形成し、バンドギャップを紫外域に広げることが期待され、シェル層材料としての応用の可能性が考えられる。MgZnOナノ構造作製の予備実験としてMgOのナノ構造の成長を試みた。H₂OをO原料とし、Mg粉末、ヨウ化マグネシウム(MgI₂)及びホウ化マグネシウム(MgB₂)をMg原料の候補として成長実験を重ねた結果、図7に示すようにMgB₂を用いた最も再現性と収率が良くナノワイヤー及びナノロッドが成長可能であることが明らかになった。

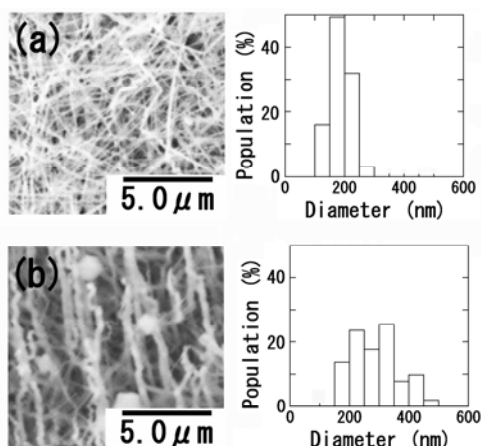


図7 MgOの(a)ナノワイヤー及び(b)ナノロッド

(12)(10)及び(11)と同様にシェル層材料としてZnOよりもバンドギャップエネルギーの大きいSnO₂にも注目し、Sn原料にSn粉末、O原料にH₂Oを用いAP-CVD法によって

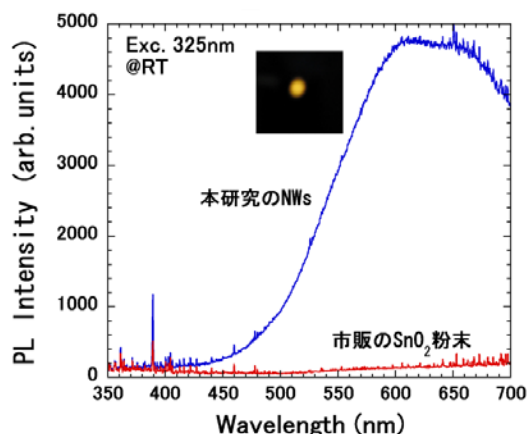


図8 本研究で作製したSnO₂ナノワイヤー(青線)と市販のSnO₂粉末(赤線)のPLスペクトル(挿入図はSnO₂ナノワイヤーのPLの様子)

Au薄膜を堆積もしくはAuナノコロイド溶液を塗布したSiO₂/Si基板及びサファイア基板上にSnO₂ナノワイヤーの成長にも成功した。図8には、SnO₂ナノワイヤーのHe-Cdレーザー325nm線励起下でのPLスペクトルを市販のSnO₂粉末の結果とともに示す。両者ともオレンジ色発光を示すが、ナノワイヤーのPL強度は市販のSnO₂粉末に比べて一桁程度大きいことが分かる。本研究で作製したSnO₂ナノワイヤーは優れた結晶性を有すると言える。

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7件)

- ① T. Terasako, T. Fujiwara, M. Yagi and, S. Shirakata: Various Shapes of ZnO and CdO Nanostructures Grown by Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) pp. 01BJ15-1-pp. 01BJ15-4.
- ② T. Terasako, T. Yamnaka, S. Yura, M. Yagi, S. Shirakata: Photoluminescence, photoacoustic and Raman spectra of zinc oxide films grown by LP-MOCVD using diethylzinc and water as precursors, Thin Solid Films 519 (2010) pp. 1546-1551.
- ③ T. Terasako, Y. Shigematsu, M. Hiji, T. Yamaguchi, S. Shirakata: Growth of ZnO films on R-plane sapphire by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using Zn powder and H₂O as source materials, Journal of Vacuum Science and Technology B 27 (2009) pp. 1646-1651.
- ④ T. Terasako, D. Saito, K. Taira, A. Nishinaka, T. Yamaguchi and S. Shirakata: Possibility of Shape Control of ZnO Nanostructures Grown by Atmospheric-pressure CVD Utilizing Catalytic Materials, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 7 (2009) pp. 78-83.

[学会発表] (計27件)

- ① T. Terasako, Shape Controllability and Optical Properties of ZnO and CdO Nanostructures Grown by Atmospheric-pressure CVD Methods, 2010 MRS Fall Meeting, November 30, 2010, Hynes Convention Center (Boston, USA)

- ② 寺迫智昭、Cd 粉末と H₂O を原料に用いた大気圧 CVD 法による CdO ナノロッドの作製、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山大学（富山県富山市）
- ③ T. Terasako, Shape Controlled Growth of ZnO Nanostructures by Atmospheric-pressure CVD under Simultaneous and Alternate Source Supply Conditions, E-MRS 2009 Spring Meeting, June 6, 2009, Congress Center (Strasbourg, France)
- ④ 寺迫智昭、大気圧 CVD 法による交互原料供給下での ZnO ナノ構造の成長と形状制御、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 4 月 2 日、筑波大学（茨城県つくば市）
- ⑤ 寺迫智昭、NiO 薄膜用 EMOD 溶液を触媒原料とする ZnO ナノワイヤーの大気圧 CVD 成長、第 69 回応用物理学会学術講演会、2008 年 9 月 3 日、中部大学（愛知県春日井市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺迫 智昭 (TOMOAKI TERASAKO)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：70294783