

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22760537

研究課題名（和文）

環境TEMを用いたタングステン酸化物ナノ構造体の成長メカニズムの解明と成長制御

研究課題名（英文）

Growth Mechanism Clarification and Control of Tungsten Oxide Nano Structures using Environmental TEM

研究代表者

徳永 智春 (Tomoharu Tokunaga)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90467332

研究成果の概要（和文）：

タングステン酸化物ナノ構造体の中でもタングステン三酸化物 (WO_3) ナノロッドの成長メカニズムを調査するために、タングステン酸化物ナノロッドの、成長過程をリアルタイムで観察した。 WO_3 ナノロッドが成長するためには、タングステン表面に存在する自然酸化膜が存在する必要があることが判明した。また、ナノロッド内部には多数の積層欠陥の存在が確認された。更に、成長させたタングステン酸化物ナノロッドの電気的特性を測定し、バルクのタングステン酸化物の特性と比較した。その結果ナノロッドはバルクの有する半導体的性質ではなく導体的性質を有することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Growth mechanism of tungsten trioxide nanorod in tungsten oxide nano structures was studied by real time observation of tungsten oxide nanorod using environmental transmission electron microscopy (ETEM). It was cleared that existence of natural oxide layer was needed for growth of tungsten oxide nanorod. Farther, a lot of stacking fault was confirmed in nanorod. Electric property of nanorod was acquired from a nanorod grown in ETEM, and electric properties of bulk and nanorod were compared. Measurement results revealed that nanorod have not semiconductor property bulk have but conductor property.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：透過電子顕微鏡、その場観察、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化ガスの増加に伴う地球温暖化や化石燃料の枯渇が危惧されていることから、地球温暖化ガスを排出することが無く、資源を消費することが無い、地球環境を利用したクリーンエネルギーを作り出す研究が

盛んに行われている。その中でも特に太陽光発電は無尽蔵な太陽エネルギーを利用することができるため、太陽電池に用いられている材料として、シリコンや化合物半導体が存在している。これらを用いた太陽電池では変換効率が20%を超えていて、既に広く市販さ

れている。しかし、太陽電池の普及と共に材料が不足し始めている為、価格が高騰しており、今後更なる製品の普及に従い、材料の深刻な供給不足と更なる価格の高騰が予想される。これらを回避する為には、太陽電池として用いることができる新たな材料を模索検討する必要がある。

太陽電池への応用が可能な材料として、可視光を吸収する半導体材料が必要不可欠であり、その候補となる半導体材料の一つとして、タングステン三酸化物 (WO_3) が存在する。 WO_3 は、タングステンを酸素雰囲気中で加熱する簡便な手法でも得られるため世界中で研究されている。Cheong らは空气中でタングステン箔を加熱することで、タングステンマイクロロッドの成長を報告している (J. Phys. Chem. C, 111, 17193-17199 (2007))。また、Su らは銅の薄板に WO_3 を蒸着し、アルゴン雰囲気中で加熱することでナノスケールの WO_3 ロッドを成長し、その燐光測定を行った (J. Phys. Chem. 113, 4042-4046 (2009))。その結果、バルクと異なる波長の燐光が確認された事を報告している。このように、簡便な手法を用いて様々な形状でバルクとは異なる性質を持つ WO_3 ナノロッドが得られる事が判明しているが、その成長メカニズムは解明されていないため、応用利用に至っていないのが現状である。 WO_3 の結晶構造は単斜晶であり、格子乗数として $a=0.53, c=0.37, \alpha=89.97^\circ$ の値を有する。タングステンとは結晶構造が異なるため、バルクのタングステンを加熱するだけの手法では、タングステンと WO_3 の界面に歪が生じ、 WO_3 中に欠陥が導入されてしまう。導入された欠陥は、材料の結晶構造や電気的特性に影響を及ぼし、材料固有の物性値を実験によって明らかにすることができない。そのため、欠陥が導入された試料の諸特性に関する研究報告が行われてきたのみであり、積極的に電子デバイスへの応用が検討されていないのが現状である。しかし近年、 WO_3 ナノロッドに関する報告があった。Gu らは圧力をコントロールした酸素雰囲気中でタングステンを加熱し、結晶性の良い WO_3 ナノロッドを得たと報告した (Nano Lett. 2, 8, 849-851 (2002), 図1)。

ナノ構造体のサイズをコントロールすることで、サイズ効果による物性値のコントロールが期待されるため、 WO_3 ナノロッドに関する研究がその後、飛躍的に増加した。しかし、物性値や電気的特性に関する報告はなされているが、ナノロッドの成長が制御されておらず、各研究機関が径や結晶性の異なるナノロッドを評価しているため、画一的な知見が得られていない。

2. 研究の目的

WO_3 ナノ構造体に関する研究は数多く存

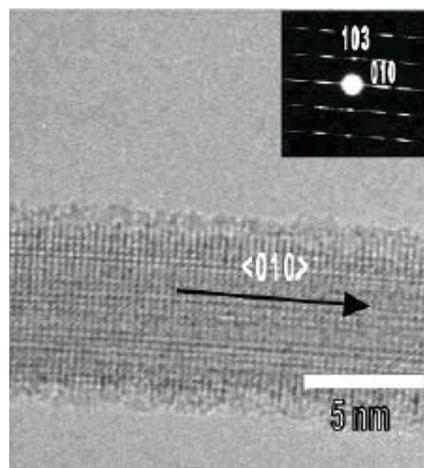


図1. <010>に配向成長した WO_3 ナノロッド

在するが、その成長制御に関する報告はなされていない。ナノロッドの成長過程を観察する為には環境型透過電子顕微鏡 (ETEM) 内部で実際にナノ構造体を成長させその様子を観察 (その場観察) する必要がある。そこで本研究では、ETEM その場観察による結晶成長過程を可視化した。

更に WO_3 ナノロッドの電気的特性調査を行った。一般的に、バルク状の WO_3 は半導体の性質を有しており、そのバンドギャップは 2.8eV と言われている。しかし、本研究において得られている WO_3 ナノロッドは、多数の積層欠陥を内部に有し、更にナノスケールのロッド構造であるため、バルクとは異なる特性を有していることが考えられた。そこで、成長に成功した WO_3 ナノロッドの電気的特性を測定し、一般的に言及されているバルクの WO_3 との特性の比較を行った。

3. 研究の方法

①成長過程観察

WO_3 ナノロッドの成長制御手法を検討するために、まずはナノロッドの成長過程を詳細に観察し、その成長メカニズムを調査する必要がある。そこで、ETEM 内部で雰囲気調整することが可能なガス導入ワイヤー加熱型ホルダーを用いて実験を行った。酸素雰囲気に調整した ETEM 内でタングステンを加熱し、 WO_3 ナノ構造体の成長を行う。観察結果から、成長条件とナノ構造体の形状の関係、及び結晶成長方位や成長速度を明らかにする。また、ナノロッドがタングステンのどの結晶面、あるいは形状から成長しているかを調査し、ナノ構造体の成長する箇所や結晶面を明らかにした。

②ナノロッドの電気的特性

ETEM 内部における電気的特性に用いた試料は次の方法で作成された。まず、タングス

テン基板の上に WO_3 ナノロッドを成長させた。この基板を、導通を確保するために金を蒸着させたタングステン針にこすりつけ、基板の上に成長している WO_3 ナノロッドを金の蒸着膜中に差し込んだ。タングステン針を ETEM 用電極ホルダーの一端に設置し、ホルダーを ETEM 内部に挿入したあと、金電極をナノロッド一本に直接接触させて二端子による電流電圧特性 (I-V 測定) を測定した。測定中の明確な温度は不明であるが、ETEM が設置されている実験室の室温と同様と考えている。また、測定中は観察用電子線の試料照射を停止しているため、電子線照射による影響は排除されている。

4. 研究成果

①成長過程観察

ETEM 内部の酸素雰囲気中においてタングステン基板を加熱し、タングステン酸化物ナノロッドが成長する様子をナノレベルでリアルタイムに観察することにより、タングステン酸化物ナノロッドの成長メカニズムの解明を試みた。タングステン基板表面に存在する酸化膜の影響を考慮するために、加熱前の処理をしないものと、加熱前に基板表面に存在する自然酸化膜をフッ酸により除去した二つの基板を用意し実験を行った。その結果、表面の自然酸化膜を除去した基板からはナノロッドが成長しないことが明らかになった。

次にナノロッド成長初期においてタングステン基板の加熱を止め成長を停止させた後、成長初期段階におけるナノロッドの元素分析や構造解析を行ったところ、成長初期のナノロッドには酸素が存在しないことが判明し、高分解能観察からタングステンの格子面間隔と同様の面間隔が存在していることが判明した (図 2)。

これらの結果から、タングステン酸化物ナノロッドは成長初期にタングステンからなるナノロッドが成長し、その後、酸化され酸化物のナノロッドを形成することが示唆された。更に、成長初期のタングステンナノロッドの先端には自然酸化膜が存在していなかったことから、ナノロッドは基板加熱時の体積膨張による隆起によって形成されたものではないことが判明した。以上の実験結果からタングステン酸化物ナノロッドの成長メカニズムは次の通りと考えている。まず、タングステン基板が加熱されることにより基板の体積が膨張する。基板表面に存在している自然酸化膜は酸化物であり非常に硬いが脆いため、基板が加熱された際の膨張により自然酸化膜に亀裂が生じる。その後、タングステン基板内部の酸化されていないタングステンが減圧の酸素雰囲気中に露出され、自然酸化膜の亀裂から拡散することでタン

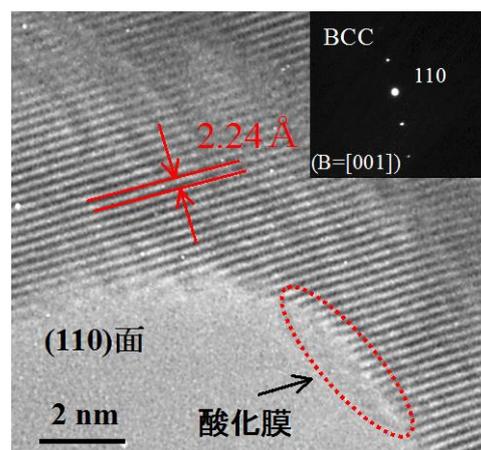
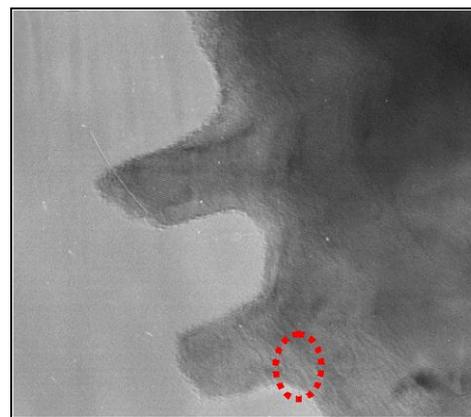


図 2 : (上) タングステンから成長した成長初期のナノロッドの様子,
(下) 根元の様子

グステンのナノロッドが形成される。タングステンの特定の結晶面は酸化されやすく、それらの面から優先的に酸化されタングステン酸化物ナノロッドが形成される。酸化物のナノロッドは、タングステン基板からのタングステンの拡散とナノロッド表面の酸素吸着により成長する。

本研究から得られた結果から、タングステン酸化物ナノロッドの成長を制御するためには、タングステン表面に存在している酸化膜の存在領域をコントロールすることで成長領域を制御することが可能であり、成長条件によってその形状をコントロールすることで、意図した領域に意図したサイズのナノロッドが得られることを見出した。

②ナノロッドの電気的特性

成長に成功したナノロッドの電流電圧 (I-V) 特性を測定した結果、金属などの導体に見られる、電圧の上昇と共に電流が比例的に増加するオーミック特性が観測された (図 3)。一般的に WO_3 は半導体的性質を有するといわれていることから、オーミック特性ではなく、ショットキー特性を示すと考えられる。しかし、オーミック特性が得られたことから、

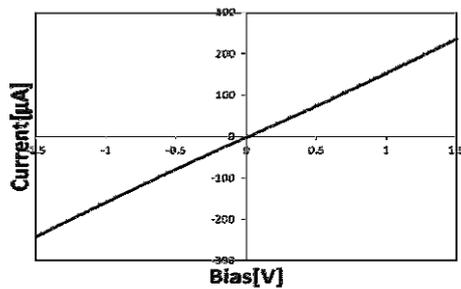
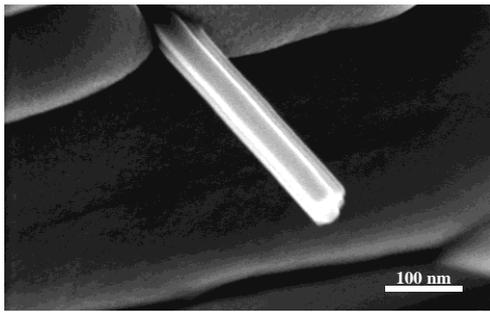


図 3: (上) 測定を行ったナノロッド, (下) ナノロッドから得られた電流特性

本研究で得られた WO_3 ナノロッドはサイズ効果、あるいは内部に多数存在する積層欠陥により導体的特性が得られたと考えられた。

以上の結果から、 WO_3 ナノロッドの成長にはタングステン表面に自然酸化膜の存在が必要不可欠であることが判明し、自然酸化膜の存在領域をコントロールすることで、その成長領域をコントロールすることが可能であることが明らかになった。更に、成長した WO_3 ナノロッド一本の電気的特性を測定した結果から、バルクの WO_3 とは全く異なる導体的な特性を有することが明らかになった。ナノロッド中に存在する積層欠陥部を優先的に電流が流れたため、導体的性質を示すに至ったと予想されるが、実際にナノロッドのどこを電流が流れたため、導体的性質を発現するに至ったかを明らかにするため、TEM 内部において、ナノロッドの電流測定中におけるホログラフィー観察、あるいは走査トンネル顕微鏡を用いた電流像トンネル分光法を実施する予定である。

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 3 件)

1: Growth and structure analysis of tungsten oxide nanorods using environmental TEM
Tomoharu Tokunaga, Tadashi Kawamoto, Kenta Tanaka, Naohiro Nakamura, Yasuhiko Hayashi, Katsuhiro Sasaki, Kotaro Kuroda, Takahisa Yamamoto, Nanoscale Research Letters, 7, 1,

85(1)-85(7), (2012)、査読有

2: Growth and structure analysis of tungsten oxide nanorods using environmental TEM

T. Tokunaga, T. Kawamoto, K. Tanaka, N. Nakamura, Y. Hayashi, K. Sasaki, K. Kuroda
 Proceedings of IEEE INEC 2011, 62 (2011)

3: TEM observation of structure and growth of the tungsten oxide nanorods, T. Tokunaga, T. Kawamoto, K. Tanaka, Y. Hayashi, K. Sasaki, K. Kuroda, AMTC Letters, vol2, 80-81 (2010) 、査読有

[学会発表] (計 5 件)

1: Growth and Structure Analysis of Tungsten Oxide Nanorods using Environmental Transmission Electron Microscopy, Tomoharu Tokunaga, Tadashi Kawamoto, Kenta Tanaka, Naohiro Nakamura, Katsuhiro Sasaki, Kotaro Kuroda, Yasuhiko Hayashi, IEEE INEC, 21-24, 06, 2011, Chang Gung University, Taiwan

2: The Investigation for Growth Mechanism of Tungsten Oxide Nanorods Using Environmental TEM, Tadashi Kawamoto, Kenta Tanaka, Naohiro Nakamura, Tomoharu Tokunaga, Katsuhiro Sasaki, Kotaro Kuroda, The 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan, 10-12, Dec (2010)

3: W 酸化物ナノロッドの基板上成長制御, 田中健太, 河本規, 徳永智春, 佐々木勝寛, 黒田光太郎, 日本金属学会 2010 年 秋季(第 147 回)大会 2010 年 9 月 25-27 日, 北海道大学, 札幌市

他 2 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

徳永 智春 (Tomoharu Tokunaga)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90467332

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

該当者なし