科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号: 17102 研究種目: 若手研究(A) 研究期間: 2012~2013 課題番号: 24685031 研究課題名(和文)超二次元ナノ結晶を用いた発光素子の開発 研究課題名(英文)Development of two-dimensional nanosheet for light emitting device

研究代表者

伊田 進太郎 (Ida, Shintaro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号:70404324

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 19,300,000円、(間接経費) 5,790,000円

研究成果の概要(和文):ナノシートとは二次元平面の単結晶子であり、その厚さは約1ナノメートルである。ナノシ ートの厚さは単分子レベルであるため、量子閉じ込め効果に代表されるバルクには見られない様々な物性を示す。ナノ シート研究はまだ新しく、そのため、新しい物性が期待される新しい材料である。本研究では光機能性ナノシートの発 光素子などへの新規応用を目指して、ナノシートpn接合、窒素ドープナノシートの作製、p型ナノシートの作製、濃度 消光を示さない蛍光ナノシートの作製及び、ナノシートの基礎電子物性の測定を目的とした。

研究成果の概要(英文): Nanosheet is a two-dimensional material with a thickness of 1 nm. Since the thickn ess corresponds to the size of a molecule, it shows various physical properties such as a quantum size eff ect that a bulk material does not show. The study of nanosheet has just begun, and therefore, a new physic al property and function are expected. In this study, we focused on the optical and/or light conversion pr operties of nanosheet. Preparation of nanosheet pn-junction, nitrogen-doped oxide nanosheet, p-type nanosh eet, and luminescent nanosheet without quenching were performed.

研究分野:機能材料・デバイス

科研費の分科・細目:光学材料・素子

キーワード: ナノシート 希土類 蛍光 層状化合物 テルビウム ユーロピウム 濃度消光 発光素子

1.研究開始当初の背景

ナノシートとは、ホスト層とゲスト種から なる層状化合物を水溶液中で剥離すること によって得られる二次元平面の単結晶子で あり、その厚さはホスト層 1 層の厚さ(約 1nm)とほぼ一致する。例えば、層状ペロブ スカイトである Bi₂SrTa₂O₉は、酸処理、ア ミン系界面活性剤処理を経て、ナノシートに 剥離される。ナノシートの厚さは単分子レベ ルであるため、量子閉じ込め効果に代表され るバルクには見られない様々な物性を示す。 また、ナノシートは電荷を帯びているため、 交互積層法などの薄膜作製法により、ナノシ ートを緻密に基板上に積層させることがで き、複数のナノシートやイオン・錯体を任意 の組み合わせで周期的に積層させることも 可能になっている。

現在、ナノシートの発光という観点に特化 して、研究を行なっている。これまでの具体 的な研究成果としては、赤、緑、青の光の3 原色に発光するペロブスカイト型酸化物の 発光ナノシートを開発している。これらはい ずれもホスト遷移金属酸化物のバンドギャ ップ光励起から発光中心への特異的エネル ギー移動に基づく。また、ナノシートと層間 希土類イオンを変化させて積層することに より、種々の色が組み合った発光に成功して いる。さらに、光電気化学を組み合わせるこ とにより、発光の電圧制御にも成功した。そ の他、プロトンの吸着によってナノシート発 光強度が大きく変化することを発見してい る。これは、表面から構成されていると言っ てもよいナノシートの発光が、表面に吸着し た化学種に強く影響を受けやすいことを意 味している。我々は、このような蛍光ナノシ ートを用いて、厚さ nm サイズの発光素子の 開発や、光エネルギー変換材料、蛍光塗料な どへの展開が期待できると考えている。

2.研究の目的

2 - 1:新規蛍光ナノシートの作製と、蛍 光ナノシートの基礎電子物性の評価:

デバイスの作製にはナノシートのライブ ラリの充実が不可欠であり、新しい蛍光ナノ シートとして新しく酸窒化物ナノシートの 作製方法を開発することを目的とした。また、 これまで作製した蛍光ナノシートの物性は 主にフォトルミネッセンス特性程度しか明 らかになっておらず、蛍光ナノシートを用い て光電子デバイスを作製するためには、ナノ シートのキャリアタイプ、キャリア濃度など の電子物性がそのデバイス設計の重要な指 針になる。そのため、本研究ではこれまでに 作製した半導体ナノシートの上記の電子物 性を明らかにすることを目的とする。特に、 ナノシートは量子サイズ効果によりバルク 体と比較してバンドギャップが大きくなる ことが報告されており、本研究で求めるナノ シートの基礎電子物性は、ナノシートの本質 を理解する上で重要な結果をもたらすと考

えている。

2 - 2 : p 型ナノシートの作成

階層的な層状構造は、発光素子の設計・作製 には不可欠であり、単結晶である異種ナノシ - トを積層して得られる層状構造は、その実 現に大きく寄与する可能性を持っている。 しかしながら、ナノシートの積層に関して以 下のような課題がある。1)ナノシートは形 状がさまざまであり、集積化時に密にパッキ ングすることが困難である。2)ナノシート を用いた、光エネルギー変換素子や発光素子 などを実現するためには、p型、n型酸化物 半導体ナノシートが必要となるが、p 型半導 体特性を示す単層膜または積層膜は殆ど報 告されていない3)ナノシート積層膜を熱処 理してナノシート間に化学結合を形成させ ると、多結晶膜になってしまう。本研究では、 水酸化ニッケルナノシートを用いて、p 型特 性を示す(111)配向した酸化ニッケルナノ シート膜の作成を目指した。

2 - 3ナノシート pn 接合の作成

厚みが 1nm 程度の n 型半導体と p 型半導 体を張り合わせた超薄膜ヘテロ pn 接合の作 製し、単結晶ナノシートを張り合わせること で一般的な pn 接合のようなキャリアの拡散 が接合界面で起こるかを確認することを目 的とした。サイエンスとしての本研究の意義 としては、膜厚が非常に薄い(1nm)p型、 n 型の異種半導体接合の作製とその界面の利 用である。pn 領域が空乏層形成に必要な厚み よりも非常に薄い場合、電子密度は離散的に なり量子井戸型構造をとる。このような構造 では、電子のエネルギー緩和がバルク中と比 べて遅くなることが知られており、新しい原 理の発光素子が提案できる可能性がある また、禁制帯幅の異なる半導体のヘテロ接合 型の超薄膜発光デバイスを実験的に作製す る場合、一般的な成膜方法では、格子の不整 合、界面不純物層の形成や、物質の拡散など の影響により理想的なヘテロ pn 単結晶接合 構造を形成することは難しい。一方、ナノシ ートは単結晶かつ、厚みが 1nm 程度である ことから、p 型、n 型ナノシートを張り合わ せた接合は、その光・電子物性を評価する上 で、非常によい実験モデル構造となると考え ている。

3.研究の方法

窒素ドープ酸化物蛍光体ナノシートの作製: 出発の層状酸化物として、RE-doped CsA₂Ta₃O₁₀, RE: Eu and Tb, A: Ca and Sr を以下のように作成した。Cs, A(Ca or Sr), RE(Eu or Tb), Ta のモル比が 1.2:1.9:0.1:3.0 となるように、Cs₂CO₃, Ca₂CO₃, SrCO₃, Eu(CH₃COO)₃, Tb(CH₃COO)₃, Ta₂O₅粉末を 秤量し、イオン交換水中に分散させ、その後、 加熱して水分を蒸発させ、450 で蒸発乾固

させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で混合し た後、1100 で10時間焼成することで出発 の層状酸化物を得た。作製した層状酸化物を アンモニア気流中 800 で6時間熱処理する ことで、目的の層状酸窒化物を得た。得られ た層状酸化物及び、層状酸窒化物を 5 M HNO3 100 mL 中で7日間攪拌することで層 間の Cs+を H+と交換した。この溶液をイオン 交換水で洗浄・遠心分離後、室温で乾燥させ、 プロトン体を得た。次に、得られたプロトン 体を 0.025 M エチルアミンもしくは、テトラ ブチルアンモニウムヒドロキシル溶液 50 mL 中で7日間攪拌し、アミンを層間にイン ターカレーションさせることで層状構造を 剥離した。その後、遠心分離(3000rpm)で未 剥離の層状酸化物を沈殿させ、その上澄みを 回収してナノシートの分散溶液とした。

(111) 配向 p 型 NiO₂ナノシート膜および、 ナノシート pn 接合の作製:

NiO2 ナノシート膜は水酸化ニッケルナノシ ートを経由して以下のように作成した。水酸 化ニッケルナノシートは、均一沈殿法により 合成した層間にドデシル硫酸イオンがイン ターカレートした層状水酸化ニッケルを剥 離させ調整した。剥離においては、層状水酸 化ニッケル 50mg をホルムアミド 50ml に分 散させ超音波で 20 分間処理して剥離した。 調整したナノシート溶液は超高速遠心分離 して、沈殿物にエタノール(50ml)を注ぎ超音 波で 60 分間処理し、Ni(OH)2-x ナノシートの エタノール分散液を得た。Ni(OH)2-x ナノシ ートは厚さ 1nm 幅 700nm 程度であった。 Ni(OH)2-x ナノシートの膜は LB 法を用いて 作製した。基板はSi、石英、Siに Ti20nm,Pt200nm をスパッタさせた基板を 用いた。Ni(OH) 2-x ナノシートのエタノール 分散液 4cm3を mill-Q水 296cm3と混合し、 LB装置のトラフに展開した。30分静置後、 バリアを 0.6mm/sec で 13mN/mm まで圧縮 し、基板を水面に平行にして上部から表面に 浮いている水酸化ニッケルナノシートを基 板に転写した。基板は室温で乾かし、これら の操作を繰り返して、1~7層 Ni(OH) 2-xナノ シート膜を得た。作製した Ni(OH) 2-x ナノシ ート膜は空気中で 400 1 時間焼成するこ とで、NiO ナノシート膜を得た。ナノシート pn 接合は、n 型として Ca2Nb3O10 ナノシー トを用いて LB 法により作成した。

4.研究成果

窒素ドープ酸化物ナノシートの作製:

Fig.1 にはナノシートの出発層状体として作 製した Non-doped CsCa₂Ta₃O₁₀の XRD パタ ーンを示す。この層状酸化物をアンモニア気 流中で焼成することで、窒素ドープ CsCa₂Ta₃O_{10-x}Ny を得た。窒化処理前後で XRD パターンにほぼ変化は無く、結晶相 (P4/mmm)を保ったままであった(a =



 $\begin{array}{l} \label{eq:Fig.1 XRD $ /\style \mathcal{P} - (a) CsCa_2Ta_3O_{10} \ , $$$ (b) CsCa_2Ta_3O_{10-x}N_y$ (c) HCa_2Ta_3O_{10-x}N_y$ (d) EA-intercalated Ca_2Ta_3O_{10-x}N_y$ (e) TBA-intercalated Ca_2Ta_3O_{10-x}N_y$ (reproduced from ref 1.) $$ \end{tabular}$



Fig.2 (a)、 (b) 窒化処理前後の CsCa₂Ta₃O_{10-x}N_y (c)、 (d)光学顕微鏡で見た 窒化処理前後の CsCa₂Ta₃O_{10-x}N_y、 (e)、 (f)FE-SEM で見た窒化処理前後の CsCa₂Ta₃O_{10-x}N_y (reproduced from ref 1.)

0.38672 nm、 c = 1.55323 nm)。しかし、 Fig.1 (a)、(b)に示すように面内方向のピーク に関しては窒化処理することによって少し 膨張した(a = 0.38683 nm)。CsCa₂Ta₃O_{10-x}Ny の TG/DTA 分析の結果より、空気中でサンプ ルを 20 から 800 の範囲で加熱すると重 量が 0.389 %増加することが分かった。これ は、置換された窒素が加熱によって酸素に置 換されたためであると考えられる。このため、 2 個の窒素の抜け出しに対し、3 個の酸素が 供給されるので、約2%の窒素が置換されて いる計算になる。また、電荷の中性条件を考 えると、CsCa2Ta3O10-xNyの組成は CsCa₂Ta₃O_{9.7}N_{0.2}と定まった。Fig.1(c)はプロ トン交換後、Fig.1d はエチルアミン(EA) インターカレーション反応後、Fig.1e はテト ラブチルアンモニウムヒドロキシルイオン (TBA⁺)をインターカレーションした後(ナ ノシート粉末)のサンプルの XRD パターン を示す。EAとTBAイオンをインターカレー ションした試料は(001)面由来のピークが低 角度側にシフトした。これは層間に有機アミ ンがインターカレーションしたためである。 単層のナノシートは TBA 処理後には観察さ れたが、EA 処理後では観察されなかった。 また、プロトン体に TBA+イオンを挿入する ことはできなかった。これは EA の方がイオ ンサイズが小さく、またアミノ基が炭素鎖に 囲まれていないことから、層間に含まれるブ ロトンとルイス酸・塩基反応を起こしたため であると考えられる。EA が挿入されたこと によって、層間が拡がり TBA+イオンも挿入 することができるようになったと考えられ る。窒化処理前後で XRD パターンに変化は なかったが、光学顕微鏡や FE-SEM を用い ても確認を行った。測定についてはアルミナ 基板上に粉末を乗せ、そのまま窒化処理を行 った。Fig.2 には窒化処理前後の出発物質の 写真(a)、(b)と光学顕微鏡像(c)、(d)、そして FE-SEM 像(e)、 (f)を示す。窒化処理を行う ことによって、粉末は白から橙に変化したが、 FE-SEM 像に変化は無く、結晶構造を維持し たまま窒化反応が起きたことを確認した。ま た、結晶粒径のサイズは約 0.1 - 0.5μm であ った。光学顕微鏡像と写真で若干色が異なる のは、CCD カメラのフィルターの影響であ る。Fig. 3 には Tb-doped $Ca_2Ta_3O_{10-\delta}N_{\delta}$ ナノ シートの AFM 像を示す。Tb をドープしても ナノシートの合成が確認できた。Fig.4 に作 成したナノシート粉末の PL スペクトルを示 す。Tb³⁺に特有の4本のシャープな発光スペ クトルが観察された。窒化処理された N-doped 酸化物ナノシートと酸化物ナノシ ートで目視では蛍光色に大きな違いが観察 されたが、スペクトル上では殆ど変化がなか った。Tb-doped Ca₂Ta₃O_{10-δ}N_δナノシート分 散液溶液はオレンジ色であり、紫外線を照射 すると黄色を示した。通常、Tb³⁺を含む蛍光 体 は 緑 色 発 光 を 示 す が 、 Tb-doped $Ca_2Ta_3O_{10-\delta}N_{\delta}$ ナノシートでは母結晶がオレ ンジ色を呈しているため、緑色発光とそれ自 体のオレンジ色が合わさって目視では観察 されるため、黄色に見えると考えられる。こ のような特性は偽造防止用のインクとして 使用できる可能性があり、今後さらに研究を 進めて行く予定である。



Fig. 3 AFM image of Tb-doped $Ca_2Ta_3O_{10\mathchar`\delta}N_\delta$ nanosheet.



Fig.4 Tb-doped $Ca_2Ta_3O_{10-\delta}N_{\delta}$ ナノシート (酸窒化物)及び、Tb-doped $Ca_2Ta_3O_{10}$ ナノ シート(酸化物)のPLスペクトル.

(111) 配向 p型 NiO2 ナノシート膜の作製: Figure.5a に Ni(OH)_{2-x} ナノシート分散溶液を 遠心分離(12000rpm,1h)して得られたナノシ 1 時間空気中で焼成し ート沈殿物を 400 た後の粉末XRDパターンを示す。すべての ピークが NiO に帰属され、焼成により Ni(OH) 2-x ナノシートから NiO が生成することを確 認した。Figure.5b-5e に Ni(OH) 2-x ナノシート 積層膜(n=1,3,5,7)の400 時間大気中で 焼成後のXRDパターンを示す。先に述べた ように、33°,61°,69°の回折ピークは Si 基板に 由来する。ナノシート沈殿物を熱処理した場 合と異なり、回折ピークは37.343°のみに現わ れた。これは、NiOの(111)面ピークに 対応する。つまり、生成した NiOnanosheet 膜が(111)方向に配向していることが示され た。(111)回折の面間隔は0.24nmであり、 AFM によって観察された膜厚(0.3-0.4nm)と 大体一致した (Fig.5f)。(001) 方向に配向した 膜の焼成により(111)面に配向した膜が得ら れるという結果は、層状水酸化コバルトや希 土類層状水酸化物の単層膜において既に報 告がされている。脱水プロセスにおいて、Co や希土類は酸素による6配位8面体構造は変 わらず、酸化物膜の(111)方向から見た金属の 配位や配置は層状水酸化物膜の(100)方向か



Fig.5 (a) 遠心分離で沈殿させた Ni(OH)_{2-x}ns を 400 1 時間大気中で焼成した粉末の XRDパターン . Si 基板上に積層させた NiOns 膜(1~7層)の XRD パターン(b)1 層, (c)3 層, (d)5 層, (e)7 層 .

ら見たそれらと酷似しており、見かけ上のト ポタクティック変換と理解されている。今回 の水酸化ニッケルナノシートの場合も同じ 原理による見かけ上のトポタクティック変 換であると言える。ただ、異なっているのは、 先行研究は層状水酸化物を用いた膜であり、 我々はそれを単層まで剥離したナノシート を用いた膜で行った点である。一度剥離して 無秩序となったナノシートを LB 法により基 板に(001)方向に配向させ、積層させて焼成に より再び秩序を与えることで(111)方向に配 向した膜を得ることができた。また、作成し たNiOナノシートはp型半導体に典型的な 光カソード電流を示した。我々の知る限り、 これは p 型酸化物半導体の単層ナノシート または多層ナノシートでは初めての報告で ある。

ナノシート pn 接合の作製:

ナノシート pn 接合がた発光素子を作成す るにあたり、実際に超薄膜 pn 接合が可能か どうかまず最初に検証した。Fig.6はP型特性 を示す NiO ナノシートと n 型特性を示す Ca₂Nb₃O₁₀ (CNO) ナノシートが接合した箇 所の TEM 像、AFM 像、SAED パターンであ る。厚さ 1.4nm の CNO シートと厚さ 0.3nm の NiO シートが単層で接合しており、接合部 の電子線回折パターンは、NiO シートの(111) 配向に由来する六角形状に広がった回折と、 CNO シートの(001)配向に由来する正方形状 に広がった回折が混在した2種類の回折パタ ーンが得られた。これらの結果は単結晶同士 のp型n型シートが接合していることを支持 する結果であり、ナノシートを積層すること で、超薄膜 pn 接合膜が作成できることが確 認した。



Fig. 6 ナノシート p-NiO ナノシートと n-CNO ナノシート pn 接合膜の (a) TEM 像, (b) SAED パターン, (c) AFM 像, and (d) AFM 像の断面プロ ファイル.



Fig.7 p 型-NiO シート/n 型の Ca₂Nb₃O₁₀ シート 積層箇所の AFM 像(a)と表面電位像(b)

次にナノシート pn 接合表面に通常の pn 接 合のような電位勾配が形成されているかど うかをケルビンフォース顕微鏡(KFM)用い て確認した。Si 基板上にp型の NiO シートを 完全に覆うように n 型の Ca2Nb3O10 シートを 積層させ、接合箇所の表面電位を KFM 測定 により実施した。Fig.7 は p 型-NiO シート/n 型の Ca₂Nb₃O₁₀ シート積層箇所の表面電位像 である。測定表面はすべて n 型の Ca2Nb3O10 シートであるにもかかわらず、下地に p 型 -NiO シートがあるところは表面電位が低下 (フェルミ準位が深くなる)している。これ は、

接合箇所で

pn 接合が形成され Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシートのキャリアの一部が NiO 側に移 動することにより表面電位(フェルミ準位)が 変化したことを示している。つまり、非常に 薄いp型とn型のナノシートを接合すること で、両ナノシート内の自由キャリアが界面を 飛び越えて、両者のフェルミレベルのバラン スがとれるまで拡散したことを意味する結 果であり、ナノシートの張り合わせにより極 薄の pn 接合が形成できることを示唆してい る。

その他、ナノシートを用いて濃度消光を示 さないナノシート蛍光体の開発を行った。母 結晶として CsCa₂Ta₃O₁₀ を用いた。Fig.8 に CsCa2-xTbxTa3O10 x=0.1 の時の励起・蛍光スペ クトルを示す。x=0.001~0.1まで蛍光励起ス ペクトルはほぼ一致していた。励起スペクト ルの立ち上がりは、320nm 付近であり、紫外 可視吸収のバンドギャップ吸収の立ち上が りとほぼ一致した。蛍光スペクトルは可視領 域に4個のピークを持つ Tb³⁺特有なスペクト ルを示した。最大の蛍光強度を1として規格 化すると、蛍光強度は、Tb ドープ量が x=0.005 の時に最大値を示し、Tb 濃度 x =0.005 から 0.1 の範囲では蛍光強度は減少した。一方、 ドープ量 0.1 から 0.3 にかけては、蛍光強度 は増加したが、Tb³⁺のドープ量が x=0.2, 0.3 では、不純物相を含んでいたため、層状体と ナノシートの蛍光特性の比較は、x=0-0.1の範 囲で行なった。ナノシート分散溶液と層状化 合物の蛍光強度を比較すると、ナノシートに することで蛍光強度は 1/10 未満になった。こ れは、ナノシート溶液に含まれる水や TBA イオンの振動により消光が促進されたと考 えられる。これはナノシートが表面原子のみ で構成されているために周囲の影響を受け やすいことを示している。しかしながら、Tb³⁺ の蛍光強度とドープ量の関係を見ると Tb の 濃度が大きくなるほど、直線的に蛍光強度が 大きくなり、出発の層状酸化物で見られた濃 度消光は観察されなかった。層状構造ではホ スト同士が近いために、両者が相互作用して いると考えられる。一方、ナノシートの場合、 両者は溶液中で剥離分散しているため、お互 いの距離が層状体中のホスト層間の距離に 比べて十分長く、相互作用しにくいと考えら れる。そのため、濃度消光が観察されなくな ったと考えられる。また、層状体の蛍光寿命 は約2msであり、ナノシート分散溶液の寿命 は約 4ms であった。両者とも寿命は ms と長 く、ナノシートにすることで寿命はさらに長 くなった。蛍光寿命がナノシートで長くなる 機構は現在、調査中であるが濃度消光が観察 されなくなった機構と関係していると考察 している。



本研究期間内に、窒素ドープ酸化物ナノシー トを母体とする蛍光ナノシートの開発や、濃 度消光を示さないナノシート蛍光体、p型特 性を示すナノシートの合成に成功した。また、 n型とp型のナノシートを張り合わせること で極薄の pn 接合が形成可能であることが示 された。これらの知見は今後のナノシートを 用いた発光デバイスの開発に貢献すると考 えられる。

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)

 Ida, S., Takashiba, A., Koga, S., Hagiwara, H., Ishihara, T. "Potential gradient and photocatalytic activity of an ultrathin p-n junction surface prepared with two-dimensional semiconducting nanocrystals" Journal of the American Chemical Society, 136 (5), pp. 1872-1878 (2014)

他2報

[学会発表](計14件)

- 伊田 進太郎,二次元半導体ナノ結晶の作 製とその光機能,低温合成法による新機 能性材料の創製(第10回),2013.11.13.
- 2) <u>S. Ida</u>, S. Koga, Y. Okamoto, and T. Ishihara, Preparation of Tb³⁺-doped Ca₂Ta₃O_{10⁻x}N_y Nanosheets by Exfoliation of Layered Compounds, International Symposium on Rare Earths 2012 in Okinawa for the 30th Anniversary of The Rare Earth Society of Japan, 2012.11.08.
- 3) 伊田 進太郎,ナノシートの形状を活かした光機能性材料の開発,日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第1回サマーセミナー(兼西日本ナノシート研究会第1 回シンポジウム),2012.07.07.
- 4) <u>伊田進太郎</u>、岡本陽平、萩原英久、石 原達己,希土類ドープ層状酸窒化物の作 製,第 29 回希土類討論会,2012.05.15.

他:10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)

6.研究組織

(1)研究代表者伊田 進太郎(代表者)研究者番号:70404324