

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760574

研究課題名(和文) 著しい結晶異方性に誘導される自己組織化型・配向性ナノポーラス酸化物の創製

研究課題名(英文) Fabrication of highly-oriented nanoporous oxides: fundamentals of self-organization of nanopores induced by strong anisotropic crystal structures

研究代表者

仲村 龍介 (Ryusuke, Nakamura)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70396513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は、Ta₂O₅やNb₂O₅のアモルファス薄膜を結晶化させると自発的にナノ孔が配列した構造が形成することを発見した。電子デバイスおよび触媒材料などに利用可能な新しい遷移金属酸化物ナノポーラス材料を作製するための基礎研究として、ナノ孔の形成機構を主に透過型電子顕微鏡を使って解析した。Ta₂O₅およびNb₂O₅はa、c軸に対してb軸が著しく長い異方性の強い結晶構造を有する。ナノ孔の成長方向は、長軸のb軸とは垂直の関係を保ちながら同一方向に揃って成長することが明らかになった。さらに、b軸方向の結晶周期性が多様で「格子が柔軟」であることがナノ孔の直進的成長の必要条件であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The self-oriented formation of nanopores through the crystallization of amorphous Ta₂O₅ and Nb₂O₅ was found by the author. The phenomenon can be applicable to the preparation of new types of electronic devices and catalytic materials of transition-metal oxides. In the present project, the formation mechanisms of oriented nanopores were investigated mainly by transmission electron microscopy. Orthorhombic Ta₂O₅ and Nb₂O₅ have strong isotropic unit cells; the b axis is much longer than the a and c axes. It was found that the nanopores grow perpendicularly to the longitudinal b axis of both oxides. Furthermore, the elongation of nanopores was observed to be realized when the crystalline grains possess a variety of the periodicity in the b-axis direction. The author suggests the structural flexibility in the crystal growth of strong anisotropic structures plays an important role on the unidirectional growth of nanopores.

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：ナノポーラス アモルファス構造 酸化物 構造解析 拡散

1. 研究開始当初の背景

ナノ細孔を有するポーラス(多孔質)材料は環境・エネルギー問題の解決を下支えするキーマテリアルとして注目を浴びている。現在、金属、酸化物、半導体など、多種多様なナノポーラス無機材料の作製手法が提案されているが、新規作製手法の探索は開拓の余地が大きい研究領域であり、新技術開発への期待は依然として高い。特に Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 などの遷移金属酸化物ナノポーラス材料は、電池・センサーデバイスとしての応用が期待される。しかしながら、同酸化物の細孔構造の導入法や制御法に関する研究は数少ないのが現状である。

一般的には、テンプレートおよび化学エッチングを用いてポーラス構造が作製されるのに対して、研究代表者は物質がもつ潜在的な空隙に着目した研究を展開している。アモルファス Al_2O_3 および WO_3 薄膜を大気中でアニールすると、アモルファスが結晶化する過程で高密度のナノボイドが生成・成長する現象、すなわち、『ナノポーラス化現象』を発見した。過剰な空隙を含むアモルファス酸化物を結晶化させると、空隙の局所的な集合化によりナノボイドが分散形成されるというモデルを提案し、形成メカニズムの解明を目指して研究を進めている。

2. 研究の目的

種々の酸化物において上記の研究を系統的に進める中、 Ta_2O_5 においても同様の現象が起こることを突き止めた。しかしながら、 Al_2O_3 や WO_3 とは異なり、アモルファス Ta_2O_5 を結晶化させると、ボイドが特定方向へ配向して伸長する特異な自己組織化挙動が発見された。本研究では、結晶構造の特異性に由来すると予測される Ta_2O_5 (および類似の結晶構造をもつ 5A 族酸化物 Nb_2O_5 、 V_2O_5) に見られるボイドの自己組織化現象の全容解明を研究目標に設定し、配向性ナノ気孔の自己組織化メカニズムの解明と構造制御法の確立のための基礎研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) 高周波スパッタリング装置を用いて、膜厚 30nm 程度のアモルファス薄膜を NaCl 基板上に作製した。薄膜を堆積させた NaCl を蒸留水中に沈め、分離した薄膜を透過型電子顕微鏡用の Pt メッシュですくい、試料とした。拡散実験用の薄膜試料は、Si 基板上に成膜した。膜厚は 100nm 程度とした。

(2) 透過型電子顕微鏡を使ってアモルファス薄膜の解析を行った。加熱後のナノ孔形成挙動を観察し、さらに、単結晶領域の方位解析からボイド成長方向を同定し、異方的結晶構造との相関関係を解析した。さらに、アモルファス Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の構造変化を解析するために、透過型電子顕微鏡を用いた電

子線動径分布解析を行った。

(3) 安定同位体の ^{18}O をトレーサーとして、二次イオン質量分析器 (SIMS) による拡散浸透プロファイルの計測からアモルファス酸化物中の酸素の拡散係数を測定した。

4. 研究成果

(1) 単結晶方位解析によるボイド成長と異方的結晶構造の相関関係の解明

アモルファス Ta_2O_5 および Nb_2O_5 を大気中で加熱して結晶化させると、斜方晶型の結晶へ相転移し、結晶化に伴って特定の方向に配向したナノ孔が形成する(図 1)。斜方晶 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の単位セルは、a および c 軸に対して b 軸が 7~10 倍の長さを持ち、著しい結晶異方性を示す。単結晶領域の方位解析から、ナノ孔の配向方向は a 軸に平行な [100] 方向で、長軸の b 軸とは垂直な関係にあることが、両酸化物において共通する特徴であることが明らかになった。

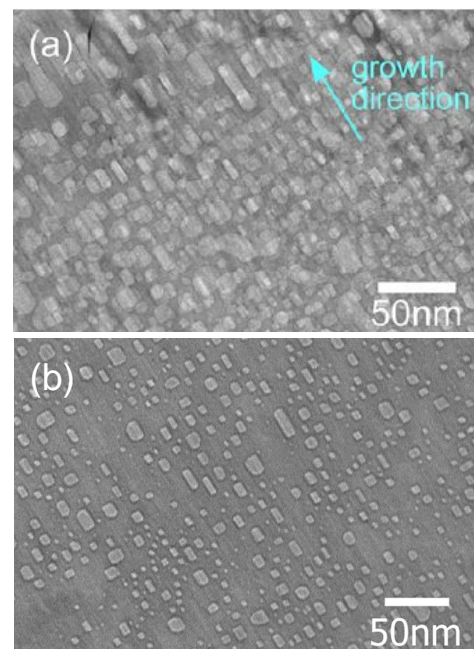


図 1. アモルファス Ta_2O_5 (a) および Nb_2O_5 (b) をそれぞれ 1023 K および 923 K で加熱して結晶化した後の透過電子顕微鏡像。

W を含むアモルファス Ta_2O_5 -W および Nb_2O_5 -W を大気中で加熱して結晶化させると、W を含有しない Ta_2O_5 および Nb_2O_5 と同様に、斜方晶型の結晶へ相転移し、結晶化に伴って特定の方向に配向したナノ孔が形成する(図 2, 3)。W を含有しない試料に比べ、ナノ孔のアスペクト比は大きい傾向があり、W の添加はナノ孔の伸張性を高めるのに有効であることが明らかとなった。

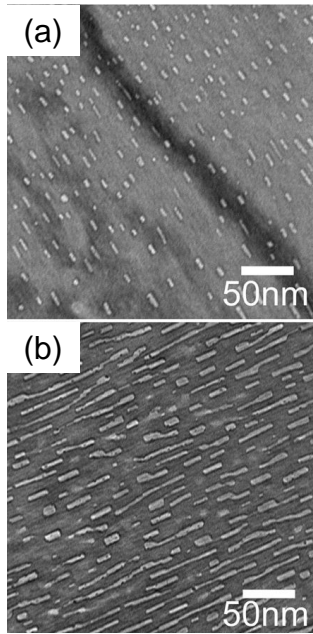


図 2. W を含有するアモルファス Nb₂O₅(a) および Ta₂O₅(b) の結晶化後の透過電子顕微鏡像 .

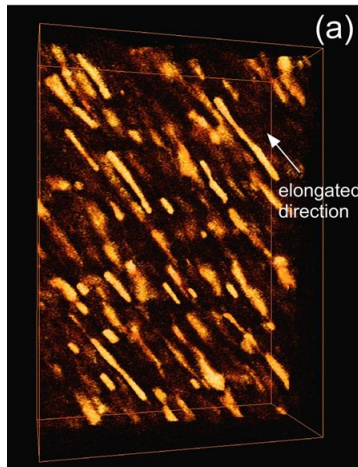


図 3. 図 3 の Ta₂O₅-W に対応する 3 次元構築像 .

結晶化した Ta₂O₅、Nb₂O₅ および W を含有する Ta₂O₅-W、Nb₂O₅-W の 4 つの試料の単結晶領域から、電子回折像を取得し、超格子回折スポットの出現挙動を比較した(図 4)。いずれの試料でも、配向性ナノ孔を含む領域の回折像(a)には、ストリーク状の超格子反射が得られた。一方、ランダムな球状ナノ孔を含む領域からは、スポット上の超格子反射が得られた(b)。ストリーク状の超格子反射は、b 軸方向の長周期性に任意性が高く、格子の柔軟性が高いことを示すものである。格子の柔軟性の高さが、結晶成長に付随して起こるナノ孔の成長を、直進的に誘導すると考えら

れる。W の添加は、濃度に応じて b 軸方向の長周期性を調節する働きを持つことが知られている。W 添加により周期性の柔軟性が高まった結果として、ナノ孔が高アスペクト化したと解釈できる。

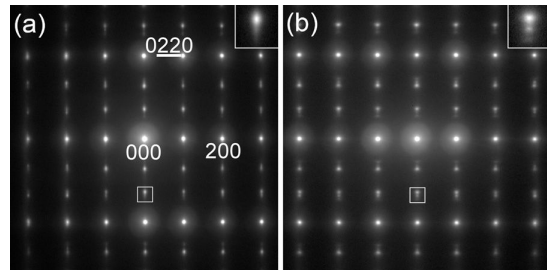


図 4. Ta₂O₅-W の配向性ナノ孔(a)および球状ナノ孔(b)を含む単結晶領域から取得した電子回折像 .

(2) アモルファス酸化物中の酸素の拡散

アモルファス酸化物中の酸素の拡散係数の温度依存性を図 5 に示す。比較のために測定したアモルファス Al₂O₃ のデータも示す。拡散係数は Al₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅ の順に高くなる。それぞれの結晶化温度で規格化した温度では、Ta₂O₅ と Nb₂O₅ の拡散係数は良い一致を示した。これは、両者の構造の類似性によるものである。Ta₂O₅ および Nb₂O₅ 中の酸素拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 1.2 および 1.0 eV と近く、前指数項もおよそ $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と同等である。図 6 に示す動径分布関数から Ta₂O₅ および Nb₂O₅ における Ta(Nb)-O ボンドに対応する 0.2 nm 付近のピークはブロードに分布しており、配位構造の多様性が観測された。短距離構造と拡散の前指数項に相関があることが示唆される結果が得られた。

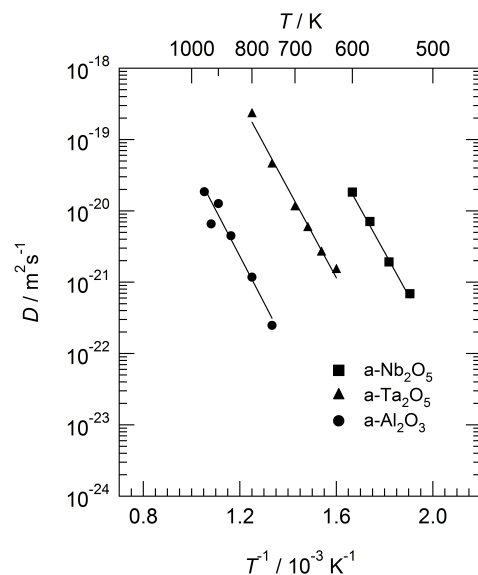


図 5. アモルファス酸化物中の酸素の拡散係数の温度依存性 .

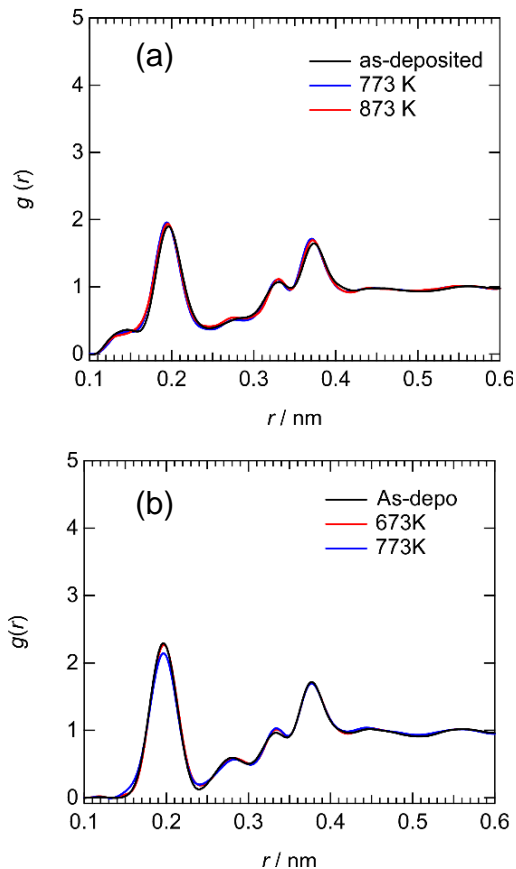


図 6. アモルファス Ta_2O_5 (a)および Nb_2O_5 (b)の動径分布関数 .

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 2 件)

R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Sato, K. Tanaka, H. Nakajima, T.J. Konno, Formation of highly oriented nanopores via crystallization of amorphous Nb_2O_5 and Ta_2O_5 , JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 114 (2013) 124308 (6pages) 査読有.
DOI: 10.1063/1.4822300

R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, H. Nakajima, Atomic rearrangements in amorphous Al_2O_3 under electron-beam irradiation, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 113 (2013) 064312(7pages) 査読有.
DOI: 10.1063/1.4790705

[学会発表](計 3 件)

R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Sato, A. Hirata, M. Tane, H. Kimizuka, H. Nakajima, Self-organization of nanoporous structures via annealing of amorphous oxides, Materials Science &

Technology 2013, 2013 年 10 月 29 日, Montreal, Canada.

仲村龍介, アモルファス酸化物の潜在的欠陥構造に由来するナノポラス構造の形成, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 5 日, 信州大学, 長野.

仲村龍介, 石丸学, 保田英洋, 電子照射によるアモルファス Al_2O_3 の結晶化と構造変化の追跡, 2013 年 3 月 27 日, 東京理科大学, 東京.

[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

6 . 研究組織

(1)研究代表者

仲村 龍介 (NAKAMURA, Ryusuke)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70396513