

研究課題名

新規ナノ物質開発の基盤としての金属クラスターの物性・反応性解明

研究代表者名

豊田工業大学・クラスター研究室・寺寄 亨

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・川添良幸、水関博志
豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登、市橋正彦

1. はじめに

2-100 個程度の原子・分子集合体であるクラスターは構成原子数(クラスターサイズ)や元素組成によって物性および反応性が劇的に変化する。銅などの貴金属のクラスターではこれらの性質が電子殻模型によって説明されてきた。ここでは銅クラスター正イオン Cu_n^+ ($n=3-25$) と酸素分子 O_2 との反応を研究し、この反応ではクラスターの幾何構造によって酸素の吸着構造が異なることを見出した。

2. 研究経過

豊田工大・クラスター研のクラスター反応解析装置を用いて実験を行ない、ここで得られた結果を解釈するために、東北大・金研のスーパーコンピュータを利用して量子力学計算を行なった。

高真空下で生成した Cu_n^+ を O_2 と反応させ、質量分析法を用いて生成物を同定した。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて Cu_n^+ 、 Cu_nO_2^+ などの構造を求めた。基底関数としては 6-311G+(d,p) を用い、交換-相関汎関数には BPW91 を用いた。

3. 研究成果

Cu_n^+ と O_2 との反応では、主に次のような酸化反応が観測された。



図 1 に示すように、16 量体以下のサイズでは酸化反応に際して Cu の脱離を伴っており、反応断面積にはサイズによる偶奇性が観測された。一方、17 量体以上では Cu_nO_2^+ のみが観測され、Cu の脱離による $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成は観測されなかった。またこの場合 Cu_nO_2^+ の生成断面積のサイズ依存性において、偶奇性は観測されなかった。

密度汎関数法を用いて Cu_n^+ の構造最適化を行なったところ、2 種類の異性体が得られた。1 つは 2 層構造 (SL 構造) であり、もう 1 つは正 20 面体を基本骨格とする構造 (Ih 構造) である。エネルギー的には $n \leq 15$ では SL 構造が最安定であり、 $n \geq 16$ では Ih 構造が最安定となる。この構造転移サイズは、実験で観測された (1) と (2) の反応が切り替わるサイズに非常に近い。

さらに、 Cu_nO_2^+ の構造を最適化したところ、SL と Ih のどちらの構造においても O_2 は分子状吸着よりも解離吸着のほうが安定であることがわかった。また、この計算結果は、(2) の反応は O_2 が解離吸着する場合にのみ発熱的に進行し、分子状吸着の場合には、Cu の脱離が起こらないことを示している。実験では 17 量体以上では (2) の反応は進行せず、(1) の反応のみが観測されることから、 O_2 は分子状吸着していることが示唆される。このことは、これらのサイズでは分子状吸着と解離吸着との間に比較的高いエネルギー障壁があるため、 O_2 の吸着が分子状吸着に留まっていることを示している。この高いエネルギー障壁の出現は、銅クラスターが Ih 構造をとることに由来すると推測される。

4. まとめ

実験と計算を組み合わせることによって、銅クラスターイオン上での酸素分子の吸着構造とクラスターの幾何構造とが緊密に関係しているという示唆が得られた。今後はクラスター上での酸素分子の吸着構造を赤外分光法で解明したいと考えている。また、吸着酸素分子は解離・非解離によって反応性が異なることから、吸着酸素の反応性を調べることによって吸着構造を類推することも可能である。また、計算によって分子状吸着から解離吸着への活性化エネルギー障壁を求めることによって、先の推測を検証することも考えている。

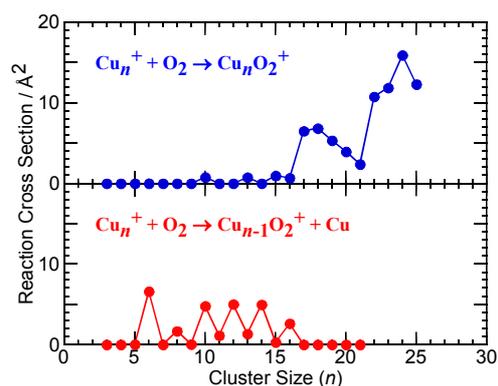


図 1. Cu_n^+ の O_2 に対する反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

全電子混合基底法第一原理計算による基板上のナノ物質構造の研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・村上純一

研究分担者名

物質・材料研究機構・ナノ有機センター・三木一司

物質・材料研究機構・ナノ計測センター・Anirban Bandyopadhyay

兵庫県立大学・生命理学研究科・重田育照

独立行政法人理化学研究所・計算宇宙物理研究室・飯高敏晃

横浜国立大学・大野かおる

横浜国立大学・石井聡

横浜国立大学・Hannes Raebiger

1. はじめに

丸山豊氏（現産総研中部センター）の博士論文の研究テーマとして開発された全電子混合基底法プログラムは、現在は Marcel Sluiter 氏（現デルフト工科大学）が書き換えたバージョン TOMBO、横浜国立大学の野口グループのバージョン、そして東京大学物性研の野口良史氏のバージョンの3種類に発展している。全電子混合基底法のベースはいずれも同じであり、密度汎関数理論の局所密度近似（LDA）を全電子の枠組みで扱う際に、1電子 Kohn-Sham 軌道を数値的原子軌道関数と平面波の重ね合わせとして解くというものである。芯電子のような空間的に極めて局在している状態から、伝導電子のように空間的に広がっている状態まで、あらゆる電子状態を比較的少数の基底で表現できるという特徴をもつ。それぞれのバージョンに特徴があるが、このうち TOMBO は川添研究室の佐原亮二氏がデルフト大学で Marcel Sluiter 氏と共同して GGA 導入の不具合を修正することに取り組んでいる。TOMBO には、金属材料研究所の日立スーパーコンピュータシステムの安達齊氏により結晶化 k 点計算が導入されたが、特殊な対称点での計算結果に奇妙な振舞いがあることが分かっている。今年度後期は大野が金属材料研究所の客員教授となったことから、横浜国大グループがこの作業に加わり、TOMBO の GGA や k 点計算の不具合を取り除くことと同時に、TDDFT を新規に TOMBO に導入すること、を目的として共同研究を行った。

これまでの金属ナノクラスターに関する研究から、ナノクラスターにはバルクの物質には見られない新奇な物性を有するものがあることが分かってきた。従って、これを基板に担持することにより従来の材料にはない特性を有する機能性材料を創製できる可能性がある。申請者の研究グループでは、その性質の中でも特にナノクラスターの触媒機能に注目して研究を行ってきており、これまでに、基板に担持したタングステンナノクラスターには、従来のバルク金属には見られない窒素分子活性機能があること、さらにこのクラスター上で窒素分子が140Kという低温で水分子と反応し、 N_2O 分子が生成するという新奇な反応を見出した。本申請研究では、担持ナノクラスター上における窒素分子の活性化、反応を明らかにするために、タングステンや鉄等の遷移金属ナノクラスターへの窒素分子の吸着サイト、吸着によるクラスターと分子の相互作用について計算を行い、ナノクラスターが有する窒素分子活性化の起源について明らかにすることを目的とする。申請者のグループでは実験を行う。サイズ選別されたタングステンや鉄等のナノクラスターをグラファイト基板上に固定し、窒素分子を吸着させる。それをX線光電子分光法、オージェ分光法等で分析し、窒素の吸着状態を調べる。さらに、その窒素分子の反応について昇温脱離法で調べる。クラスターのサイズ、組成を変えることにより、窒素分子吸着能、反応のナノクラスターサイズ・組成依存性を調べる。川添研究室では、実験を行った系について計算機シミュレーションを行う。まず、これら担持ナノクラスターの幾何構造、電子状態を調べる。さらにこれらの担持ナノクラスターへの窒素分子吸着について、窒素分子とクラスターとの相互作用、吸着サイト、吸着エネルギー等について調べ、吸着の形態とクラスター構造の関係について明らかにする。本研究が対象とする系は基板+ナノクラスター+吸着分子と大規模かつ複雑系であり、実験からも理論計算からもその吸着過程の描像、触媒能の起源などの解釈は難しい。本共同研究では、現在までに行ってきた共同研究を進展させ、クラスター単体と担持クラスターとの違いを理論・実験の両面から明らかにし、最適なクラスターサイズ、担持基板の組み合わせを探索する。触媒機能発現のための担持技術の確立に寄与する。

2008年から2009年にかけて、ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第3の炭素結晶“K4”が提唱された。ダイヤモンドは sp^3 結合のみからなる3次元ネットワークであり、グラファイトは sp^2 結合のみからなる2次元ネットワークであるが、“K4”は、もし存在するとすれば、 sp^2 結合のみからなる3次元ネットワークを持つ画期的な結晶である。この新しい炭素結晶に対する安定化の検討を第一原理計算によって行う。また、生命科学で最も重要な役割を果たす分子の一つであるDNAは核酸塩基間の水素結合やスタッキングにより自己集合する分子として化学においても物質科学においても非常に興味深い物質である。一方、金属錯体は電子状態の多様な金属原子と設計自在な配位子から構成され様々な機能を発現させている。その金属錯体とDNAの相互作用する系には様々な形が報告されている。特に、水銀イオンが2重らせん中の

チミン2分子と結合して**T-Hg^{II}-T**ブリッジを作ることは水銀が毒性を持つと言う事実の元となっているなど、以前から多くの研究がなされている。本共同研究では、これらの問題に関しても新しいシミュレーション技術を駆使して解明を行う。

2. 研究経過

TOMBOのGGAはSluiter氏および佐原氏の努力により既にほぼ完全に近い形で導入されていたが、力の計算において密度の高階微分が現われる項の評価において計算誤差が大きくなることを佐原氏とともに見出した。また、TOMBOにTDDFTを移植する作業も終了し、簡単な計算で動作確認を行った。k点計算については、プログラムの全面的なチェックを行ったがバグは見つからなかったことから、平面波のカットオフの取り方が問題ではないかと考えている。

産総研つくばセンターのクラスター作製・担持・分析装置“MADACSS”を用いて実験を行った。Xe⁺ビーム(23 kV, 12mA)でWターゲットをスパッタして得られたW_n⁺(n=2-6)を、サイズ選別・冷却して、あらかじめAr⁺ビーム衝撃で欠陥を作っておいたグラファイト(HOPG)基板に室温で0.1ML程度ソフトランディングさせた。ナノクラスターを担持した基板に室温でN₂、H₂、また比較のためのNH₃、N₂H₄・H₂O等のガスを吹きつけ、クラスターへの吸着、反応をX線光電子分光法(XPS)や昇温脱離法(TDS)によって超高真空下でその場観察した。別の系のクラスターとして、金クラスターをDNA上に配置させた構造の作製にも成功した。この系は今後プラズモン伝搬路などの応用へと発展させて行くと共に、理論計算からもその吸着過程の描像などを行っていく。また、クラスター機能として小さな分子を利用したクラスター間相互作用を実現し、ニューラルネットワークの可能性を実証した。こちらも、理論計算よりその機能発現機構を解明した。密度汎関数線形応答理論に基づき、この新結晶のフォノンの分散関係を計算して、“K4”の結晶構造安定性を議論した。

近年、Onoらによってチミンのミスマッチ(**T-T** ミスマッチ)塩基対をスタックさせることで、水銀イオンをスタック可能であるということが報告されている。UV-VIS スペクトルが水銀イオンの濃度に応じてレッドシフトしていることがその証拠とされている。この系を分子サイズで理解することは生命科学のみならず物質科学のさらなる発展のために必要不可欠であるため、本研究では水銀イオンを含むチミンミスマッチ塩基対の励起スペクトルの同定を目的として密度汎関数法による計算を行った。

3. 研究成果

TOMBOのGGAについてはその不具合の箇所を特定することができ、その暫定的な対処を行うことにより、全エネルギーが極小値を持つところで力が0になるようになった。これにより、物理的に正しい結果が得られるようになった。TOMBOへのTDDFTをインプリメントもほぼ完了し、Li₂+H₂の基底状態での計算(2分子は振動しながら互いに離れる)と励起状態での計算(2LiHへの組み換えが起こる)について、以前のJian Wu氏(現精華大学)の計算結果を再現できるようになった。現在、このプログラムを用いて、豊田工業大学の寺寄亨氏らとの共同でAg₂⁺の光励起状態のダイナミクス計算に取り組もうとしているところである。

室温でW₅にN₂のみを吸着させると、N_{1s}束縛エネルギー~399.2 eVにピークを持つスペクトルが観測された。このピークはW-N-N-Wブリッジ構造をとってクラスターに吸着したN₂に由来するものであり、N₂は活性化された状態にある。次に大過剰のN₂とH₂Oを同時に室温で吹き付けると~400.8 eVにピークを持つスペクトルが観測された。このピーク強度は吸着したH₂Oの量とともに増大することから、得られた結果は活性化されたN₂がH₂Oと反応していることを示唆するが、N₂は解離していないので、H₂O由来の水素と反応しているのであればヒドラジン(N₂H₄)様の分子(N₂H_x)が生成することが予想される。そこで、上記XPSスペクトルとW₅にヒドラジンを吸着させて測定したXPSスペクトルの比較を行った。その結果、二つのスペクトルは非常に良く似た特徴(形状)を持つことが分かった。このことは、これら二つの系では類似の化学種が存在することを示している。これまでの研究からN₂H₄は金属表面上で室温にて容易に解離し、その結果アンモニア等が生成することが知られている。そのことを手がかりにスペクトルのfactor analysisをした結果、二つの系のクラスター上にはN₂H_xさらにはアンモニア(NH₃)が存在することが示された。さらに、これを確かめるためにTDSによりクラスター上の化学種を分析した。その結果、m/e=17(NH₃⁺)の脱離ピークが観測され、アンモニアがN₂とH₂Oから生成することが確認された。

炭素の“K4”構造は、単独では構造不安定であることが明らかになった。1塩基対では**T-T**ミスマッチも**T-Hg^{II}-T**ブリッジもHOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMOの遷移(π-π*励起)が主であったが、いずれも吸収波長ピークが250-260 nm程度で大きな差異が見られなかった。次に1塩基対を構造最適化した後にもう1つ塩基対を塩基対間距離が3.65 Å、二面角が36°となるようにスタックさせて2塩基対の構造を考える。時間依存密度汎関数法(TDDFT)による計算を行ったところ、水銀イオンの個数によってレッドシフトしている。水銀イオンが2個含まれると大きくレッドシフトするのは、LUMOにおいて水銀イオン同士が大きく相互作用しているためであることが分子軌道を解析した結果より明らかになった。

4. まとめ

全電子混合基底法 TOMBO は開発からかなりの時間を経過しているが、GGA や k 点計算の不具合のために問題があった。今回の共同研究でこの不具合の原因を追究することができた。完全になったかどうかについてはさらに調査が必要であるが、かなりの前進があったものと思っている。また、TOMBO に新しく、TDDFT 電子励起ダイナミクス計算ができるようにインプリメントを行ったことから、今後 TOMBO の応用範囲が広がるものと期待している。

N_2 は室温で担持タングステンナノクラスターに吸着して活性化され、共吸着した水の H と室温で反応してヒドラジン様の化学種さらにはアンモニアに変換されることが明らかとなった。金属含有人工・ミスマッチ DNA 塩基の安定構造とその安定構造に基づく励起スペクトル計算から、スペクトルの赤方移動の原因を電子レベルで明らかにする事に成功した。また、構造決定がなされていないミスマッチ DNA の構造を示し、温度による異性体の混成の可能性を論じた。

研究課題名 歪み誘起による新規強誘電性材料の開発とその発現機構の解明

研究代表者名

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・山田智明

研究分担者名

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・舟窪浩・江原祥隆、東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

近年、環境調和型の新規強誘電体材料の研究が盛んに行われているが、強誘電体の基本となる歪んだ格子構造を実現するためには、鉛やビスマスといった孤立電子対を持つイオンの代替を探す必要がある。しかし薄膜では、格子歪みの安定化手法として、基板と膜の格子定数や熱膨張のミスマッチを利用する事ができ、例えばチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) のような本来強誘電性を示さないペロブスカイト型酸化物においても強誘電性が室温で発現することが報告されている。一方で、酸素 8 面体の回転に伴う構造相転移もより高い温度で発現する可能性が予測されているが、その誘電特性への影響は明らかでない。今後の新規強誘電材料の開発に向けて、歪み強誘電体における強誘電相転移と構造相転移という 2 つの不安定性の相互作用を明らかにすることが不可欠と言える。

2. 研究経過

本研究では、昨年度の継続課題として、 SrTiO_3 薄膜の歪みによって引き起こされる酸素 8 面体の微小回転に伴う構造相転移 (以下 AFD 相転移) を、東北大学の温度可変アタッチメントを使用した高分解能 TEM、および、温度可変チャンバーを備えたシンクロトロン XRD (SPring8 BL13XU 坂田博士協力) により観測を試みた。

3. 研究成果

評価サンプルには、(100) LaAlO_3 , (100) LSAT 基板上に作製した(100)エピタキシャル SrTiO_3 薄膜を用いた。XRD 逆格子空間マッピングから見積もられた薄膜面内の歪みは、 LaAlO_3 基板上の厚み約 30nm, 100nm の膜で-1.1%, -0.7%、 LSAT 基板上の厚み約 50nm の膜で-0.9%の圧縮歪みであった。 LaAlO_3 基板上の膜について、シンクロトロン XRD で測定された(1/2 3/2 5/2)長格子反射の温度依存性を図 1 に示す。図に示されるように LaAlO_3 基板上の SrTiO_3 薄膜の AFD 相転移温度は 450-530K の間であることが分かった。また LSAT 基板上の膜については、XRD による格子定数の温度依存性、および図 2 に示す TEM 回折像の温度依存性から AFD 相転移温度が約 360K である事が示唆された。

これらの結果は、昨年度の共同研究で得られた室温での AFD 相の観測結果を裏付けており、面内圧縮歪み SrTiO_3 薄膜の相転移温度は Landau 理論から予測されるそれよりも LaAlO_3 基板上においては 250K 以上、 LSAT 基板上においては約 170K 高いことが明らかになった。

4. まとめ

昨年度の結果を踏まえ、本年度は詳細を明らかにするために、東北大学の温度可変アタッチメントを用いた TEM 観察、および温度可変チャンバーを備えたシンクロトロン XRD 測定による系統的な実験を行った。その結果、面内圧縮歪みを有する SrTiO_3 薄膜は、酸素 8 面体の回転に伴う AFD 相への相転移温度がこれまでの予測されていた値よりも大幅に高いことを実験的に示した。

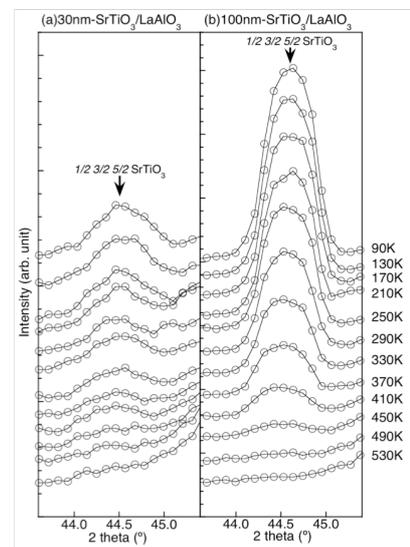


Fig. 1 XRD patterns for 1/2 3/2 5/2 peak of SrTiO_3 films on (100) LaAlO_3 substrates at different temperatures: (a) 30nm-thick film and (b) 100nm-thick film.

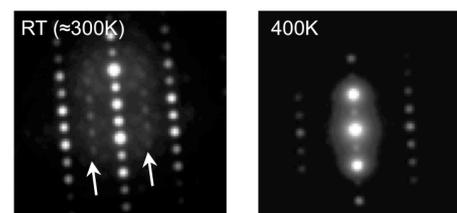


Fig.2 TEM diffraction of SrTiO_3 film on LSAT substrate along $[\bar{1}30]$ at room temperature ($\approx 300\text{K}$) and at 400K.

研究課題名

無機酸化物ナノ周期構造体の創製および組織制御に関する研究

研究代表者名

上智大学・理工学部物質生命理工学科・内田 寛

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

規則性の高いマトリックス空間（気孔）配列構造を有したナノ周期構造体は触媒担持体やリアクター／センサー、フォトニック格子等への幅広い応用が期待される材料である。近年、様々なプロセッシング技術に基づくナノ周期構造体の創製に関する事例が多数報告されているが、そのなかでも化学的アプローチに基づく材料創製手法は極限系（高エネルギー源・真空など）を必要とせず比較的穏和な条件下で容易に材料合成を実施できることから、大量生産を念頭に置いた大規模工業プロセスとの親和性が高い技術として開発が積極的に推し進められている。[1,2]

化学的アプローチによるナノ周期構造体の創製は主として分子や微粒子の自己組織化によって行なわれ、その微細構造の制御はプロセス条件の調整や添加剤の選定などによって実施されるが、構造体の構成ユニットが微小（数 nm～数十 nm）であるため、微細構造や結晶構造の観察には高分解能の解析手法が必須である。ナノ周期構造体の微細構造ならびに周期構造は材料物性と密接に関連する因子であり、それらの観察結果から得られる情報は材料設計の上で非常に重要なデータとなる。

本研究では、単結晶シリコン(Si)ウェハ－上に界面活性剤分子の自己組織化を利用して高度に整列したマトリックス空間配列構造を有する酸化チタン(TiO₂)基ナノ周期構造体を作製した。その際、界面活性剤分子の分子種や添加量、膨張剤の添加など、自己組織化に係る諸条件を調整することによりそれら構造体の微細構造（マトリックス空間配列、サイズ）を制御することを試みた。

2. 研究経過

TiO₂基ナノ周期構造体は界面活性剤分子の自己組織化を利用した化学的手法により合成した[3]。すなわち非イオン性界面活性剤Pluronic[®]P123[HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H]を分散させたチタニウムアルコキシドTi(O・*i*-C₃H₇)₄のゾル溶液をSiウェハ－上にスピンドーティングし、これを室温で48時間熟成させたのち焼成(400°C)により有機成分を除去することで目的の試料を得た。また、本報告では界面活性剤凝集物（ミセル球）の膨張剤としてTrimethylbenzene (TMB) を添加することで空間領域（空孔サイズ、気孔率）の拡大を検討した。ミセル球の整列および拡大の機構に係る模式図をFig. 1に示す。

Si ウェハ－上に形成された薄膜形態のナノ構造体は X 線回折(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)により評価された。その後、試料断面を固定、機械研磨、イオンミリングの操作により薄片化することで断面TEM観察用試料を用意し、これを透過型電子顕微鏡(Titan80-300, FEI, 加速電圧 300 kV)により観察した。

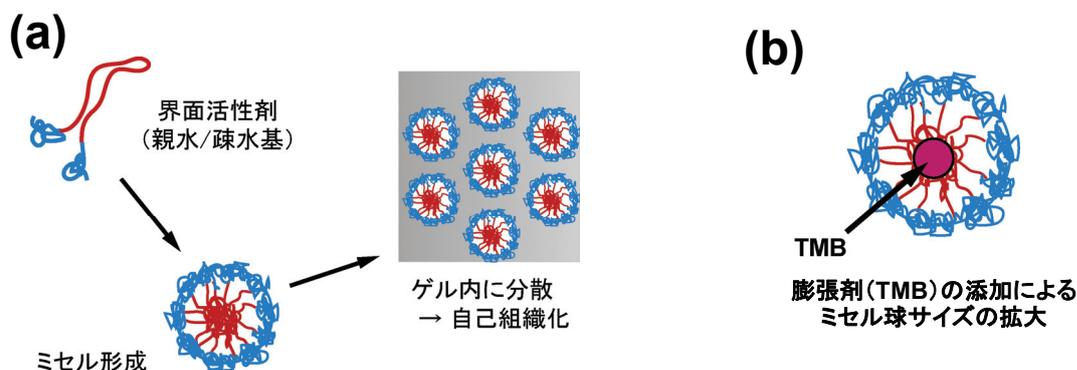


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) micelle assembly in precursor meta-oxide gel and (b) micelle expansion using swelling agent.

3. 研究成果

XRD 分析ならびに高倍率 TEM 観察の結果より、作製された試料はいずれも結晶質 TiO_2 (anatase)より構成されていることが確認された。XRD 回折ピークの半価幅より算出された結晶子サイズは約 9 nm であった。

これまでの実験において膨張剤無添加の状態で作製した場合、試料表面に六方形整列したメソ気孔構造の存在が観察されている。[Fig. 2(a)] これらの周期構造はチタンアルコキシドゾル溶液中における界面活性剤の自己組織化により形成されたものであり、Si ウェハー上にスピコーティングされた前駆体薄膜中で TiO_2 マトリックスと界面活性剤ミセル球がナノ周期構造を形成し、その後の熱処理過程で界面活性剤が焼失することでメソ気孔が形成されたと判断される。[Fig. 1(a) 参照]

そこで、試料作製時に膨張剤 TMB を添加することで界面活性剤ミセル球のサイズ拡大 [Fig. 1(b) 参照] を試み、それらの焼失により形成されるメソ気孔の口径コントロールの可能性について検討した。TMB/P123 体積比(x) を 0 ~ 1.00 の範囲で変動させながら試料を作製したところ、TMB の添加に伴いメソ気孔の口径サイズのわずかに増大した一方でマトリックス空間構造の整列が徐々に失われたことが確認された。[Fig. 2(b)] さらに隣接するマトリックス空間の単位サイズを評価した ($n \sim 50$) ところ、単位サイズのわずかな増大とともにそれらのサイズ分布の拡大が合わせて確認された。(Fig. 3) すなわち、界面活性剤ミセル球の膨張剤として添加された TMB は当初の目論見通りにメソ気孔の口径拡大へと寄与したが、ミセル球サイズの不均一化や密充填状態の損失によりそれらの整列が失われたものと推察される。

試料断面の観察結果 (Fig. 4) より、界面活性剤ミセル球の焼失により形成されたメソ気孔は薄膜状試料の底部から最表面まで一様に連通した状態で分布していることが確認された。超微細かつ高比表面積を有するこれらのナノ構造体は触媒担持体やリアクター/センサーへの応用が十分に期待できる。[3]

4. まとめ

膨張剤 TMB の添加により気孔径の拡大に成功したが、界面活性剤ミセル球の自己組織化が低下し、その結果としてマトリックス空間構造の整列がわずかに失われた。この問題の解決には、膨張剤の均質分散、ならびにミセル球の密充填に適した界面活性剤の最適体積分率の探索、といった手段が有効であると判断する。最終的にナノ周期構造体の整列構造は界面活性剤の形状およびサイズによって支配的に決定されることから、それらの探索には大いに注力する必要がある。

あわせて TiO_2 以外の他種金属酸化物によるナノ構造体の創製を検討すると同時に、材料物性の評価に基づく応用デバイスの提案を積極的に提案したい。

※ 参考文献

- [1] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1380.
- [2] C.-W. Wu, T. Ohsuna, M. Kuwabara, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 4544.
- [3] M. N. Patel, R. D. Williams, R. A. May, H. Uchida, K. J. Stevenson and K. P. Johnston, *Chem. Mater.* **20** (2008), 6029.

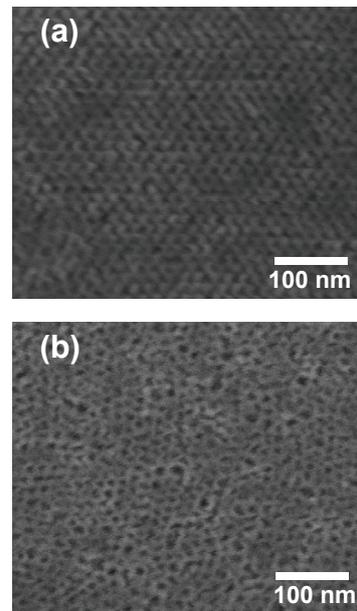


Fig. 2. SEM image of top surfaces for assembled TiO_2 nanoarrays with (a) no addition ($x = 0$) and (b) with TMB ($x = 0.50$).

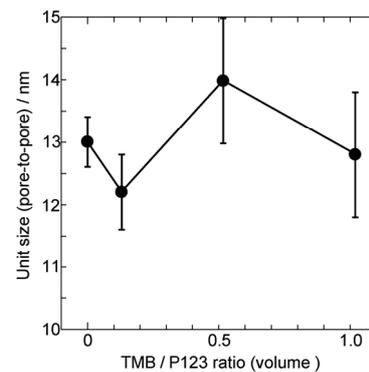


Fig. 3. Relationship between pore-to-pore unit size of assembled TiO_2 nanoarray and amount of TMB swelling agent.

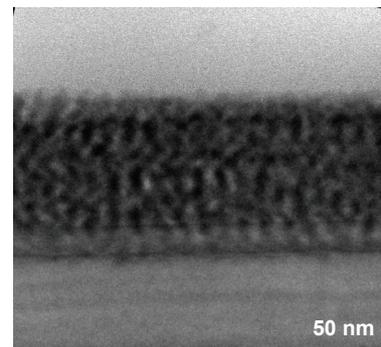


Fig. 4. Cross-sectional TEM image of assembled TiO_2 nanoarray on silicon wafer. (no addition, $x = 0$)

研究課題名

ZnO 基板を利用した高品質 III 族窒化物薄膜の作製

研究代表者名
東京大学・生産技術研究所・藤岡 洋

1. はじめに

III 族窒化物半導体(Al,In,Ga)N は深紫外(~6eV)から赤外域(~0.65eV)をカバーする直接遷移型半導体であるため、赤外から紫外域における発光素子としての応用が期待されている。しかしながら、現状では窒化物発光素子は青色領域以外では内部量子効率が極めて低い。この低い高効率の原因として、格子不整の大きい薄膜/基板界面での高密度の結晶欠陥の発生などが知られている。この問題は III 族窒化物と格子定数が近く、同様の結晶構造を有する ZnO を基板に用いることができれば解決できると考えられている。しかしながら、一般的に GaN の成長に用いられる MOCVD 法では成長温度(700~1000°C)が高いため、ZnO と窒化物の界面に反応層が形成されてしまうという問題点があった。一方最近、我々はこれまでにパルス励起堆積(PXD)法を用いることで、界面反応が起こらない温度まで III 族窒化物の成長温度を低減できることを見出した。また、Zn の脱離を抑制した状態で熱処理することによって、ZnO 基板表面の原子レベルでの平坦化に成功している。このような原子レベルで急峻な界面および平坦な基板表面は、ZnO 基板上への理想的な窒化物薄膜成長を可能にすると期待できる。本研究では、東大の開発した PXD バッファ層技術と東北大の MOCVD 結晶成長技術を融合した結晶成長プロセスを開発し、ZnO 基板上へ高効率 III 族窒化物発光素子の実現を目的とする。

2. 研究経過

- ・ 様々な面方位を有する ZnO 基板の表面平坦化処理を確立
- ・ PXD 法による低温成長エピタキシャルバッファ層成長を実現
- ・ 1次元 X 線回折検出器を用いた低温成長窒化物薄膜の格子歪み緩和プロセスの解明に成功
- ・ 東北大にて MOCVD 法で高品質低温成長 GaN 薄膜上に GaN の高温再成長を検討

3. 研究成果

"Growth of group III nitride films by pulsed electron beam deposition"

J. Ohta, K. Sakurada, F.-Y. Shih, A. Kobayashi, H. Fujioka

J. Solid State Chemistry 182 (2009) 1241.

"Layer-by-layer growth of InAlN films on ZnO(000-1) substrates at room temperature"

T. Kajima, A. Kobayashi, K. Shimomoto, K. Ueno, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima

Appl. Phys. Express 3 (2010) 021001.

"Structural and optical properties of nonpolar AlN (11_20) films grown on ZnO (11_20) substrates with a room-temperature GaN buffer layer"

Kohei Ueno, Atsushi Kobayashi, Jitsuo Ohta, and Hiroshi Fujioka, submitted to Appl. Phys. Lett.

4. まとめ

原子レベルで表面平坦化した ZnO 基板と PXD 法による低温成長技術を用いることにより、高結晶性の III 族窒化物薄膜を作製した。特に、ZnO と格子定数差の小さい高 In 組成領域の InGa_{0.5}N や InAlN 薄膜の高品質化が実現した。高品質低温成長 GaN 薄膜上へ MOCVD 法による再成長を試みたが、単結晶成長は実現しなかった。今後は MOCVD 法による昇温プロセスを改善することで、ZnO 基板上への単結晶 GaN の成長を実現し、超高効率発光素子、太陽電池素子の作製を行う。