

原著論文

β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長に関する研究 —成長機構, 成長方位と成長面, 形状制御性—

宍戸統悦^{1,2,*}, 菅原孝昌¹, 野村明子¹, 湯蓋邦夫¹, 黒澤俊介², 吉川 彰^{1,2}

¹東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

²東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10

Study on the Growth of β -Ga₂O₃ Nanomaterials —Growth Mechanism, Growth Direction and Surface, and Shape Controllability—

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Takamasa SUGAWARA¹, Akiko NOMURA¹, Kunio YUBUTA¹,
Shunsuke KUROSAWA², Akira YOSHIKAWA^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

Received September 8, 2018; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Nanosheets and nanoribbons of β -Ga₂O₃ have been grown by using the optical heating floating zone (FZ) apparatus. Poly and single crystalline β -Ga₂O₃ were used as starting material. All growth experiments were carried out in an inert atmosphere of Ar, N₂ or He. Nanosheets were mainly obtained from polycrystalline source, while nanoribbons were mainly formed from single crystalline one. Remarkable uniform-sized thin nanoribbons were obtained combination of dense single crystalline source and high thermal conductive He atmosphere. Growth mechanism of these β -Ga₂O₃ nanomaterials was systematically investigated from the view point of “disproportionation reaction of Ga₂O₃” using the X-ray diffraction (XRD) and the thermogravimetric–differential thermal analysis (TG-DTA) methods. The characterization of novel structural form of β -Ga₂O₃ nanomaterials has been performed by the transmission electron microscopy (TEM); growth direction and plane are [001] and (100), respectively. Shape controllability of β -Ga₂O₃ nanomaterials was also discussed.

Key Words: β -Ga₂O₃, Nanomaterial, Growth Mechanism, TG-DTA, TEM Observation

1. 諸言

β -Ga₂O₃ (単斜晶系, 空間群: C2/m) [1] はバンドギャップが約 4.9 eV の酸化物系半導体である。酸素欠損の導入や陽イオン置換で導電性, 光電気・光磁気特性を引き出せ, 遠赤外線検出器[2], 導電性窓[3], 高温域酸素センサー[4]などへの応用面で注目される。更に, バリガー性能指数が圧倒的に高いことからパワー半導体材料として脚光を浴びている。

β -Ga₂O₃ に対して, フラックス法[5], 帯域溶融法[6], チョクラルスキー法[7], 垂直ブリッジマン法[8], などによる単結晶作製が試みられてきた。著者らはこれまでに光加熱・帯域溶融(光 FZ)装置を用いて, β -Ga₂O₃ のバルク単結晶を作製し, アンモニア窒化法で GaN に転換し, 基板への応用を図る研究[9,10], Sn ドープの β -Ga₂O₃ バルク単結晶を作製して導電性を調べる研究[11]を行ってきた。これらと並行して, 例えば γ 型 Ga₂O₃ の水熱合成法による単結晶作製などを通じて, セスキオキサイド Ga₂O₃ の多形[12]に関する研究を行ってきた。

ところで, 光 FZ 法により, β -Ga₂O₃ の単結晶を成長させる際に, 光散乱の原因となる気泡の残留を抑える目的で, 雰囲気ガスの影響を調べる実験を行った。その過程で, 雰囲気ガスの酸素濃度を変化させることを試みた。N₂-O₂ 系で酸素の分圧を変化させる実験において, 最終的に酸素分圧をゼロにしてみた。その結果, バルク単結晶の成長は起こらずに, 新規な β -Ga₂O₃ ナノマテリアル(単結晶)が析出する現象を見

出した[13]。著者らは, この発見を β -Ga₂O₃ 単結晶作製のサイズをセンチメートル台からナノメートル台まで拡張できる好機と捉え, β -Ga₂O₃ ナノマテリアルに関する研究を積極的に進めた。初期の段階で得られた研究成果の一部を短報の形にまとめ, 本誌に報告した[14]。

継続して当該 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルに関する研究を進めたところ, いくつか新しい知見を得ることができた[15,16]。今回, 以下の三項目の観点から得られた知見を整理し, 考察を試みたので報告する。

- (I) β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長機構の解明
- (II) β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長方位と成長面の判定
- (III) β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの形状制御性の検討

2. 実験方法

β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの試料の調製は光 FZ 装置(アスカール FZ-SS35WV)を用いて行った。純度 4N の β -Ga₂O₃ 粉末をラバープレス法にて約 7 mm 径, 約 70 mm 長さの棒状に成型した後, 空气中で 1773 K × 10 h 焼結した。焼結を終えた多結晶棒をそのまま, またはそれを更に光 FZ 法で単結晶化することで得た単結晶棒をナノマテリアル作製の原料として用いた。多結晶, 単結晶いずれかの原料棒を光 FZ 炉内の上軸シャフトに固定し, ガスフロー用の石英筒の内部に Ar, N₂ または He を 500 mL·min⁻¹ 流した状態で, 原料棒の底部を光

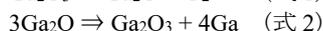
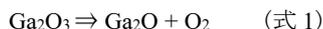
加熱法で熔融し、目的とするナノマテリアルを原料棒の上方に析出させた。実験中、原料棒は定点固定し、その底部を1時間、連続して加熱熔融した。加熱温度は約 2100 K と見積もられる。

得られたナノマテリアルの形状観察を SEM/EPMA 装置 (JEOL, JXA-8621MX) で行った。相の同定は粉末 XRD 装置 (Rigaku, Ultima IV) を用いて、線源 $\text{CuK}\alpha$ で実施した。ナノマテリアルの成長方位および成長面の判定を TEM 装置 (TOPCON, EM-002B) を用いて、加速電圧 200 kV の下で行った。ナノマテリアルの生成機構の詳細を XRD および示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) により行った。装置として SEIKO, TG-DTA6300 を用い、大気中で室温から 1473 K の温度範囲で測定した。

3. 結果と考察

3.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルの成長機構の解明

著者らは当該 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルに関する初期の研究成果を短報として、本誌で報告した[14]。そこで、成長機構については Vapor-Solid (V-S) モデルを提唱するに留めた。その後、本ナノマテリアルが非酸化性雰囲気の下で成長していることを踏まえ、成長に伴う数々の現象を解析した。その結果、成長機構は基本的に V-S モデルに帰属するが、以下の反応式 1 および 2 が対を成して起こる“ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の不均化反応 (disproportionation reaction of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)”に基づく特異な様式であると判断するに至った。



$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga-Ga}_2\text{O}$ の相関係については Frosch と Thurmond[17]により研究がなされており、今回の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルの生成機構を考察する上で参考にした。以下、順を追って述べる。

まず、被加熱体に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドを選び、非酸化性の Ar の気流中でその下端 (Fig.1 の☆印) を光加熱法により熔融して1時間保持した例について述べる。Fig.1 に示すように $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドの表面に白色真綿状の物質が析出した。被加熱体の加熱熔融部位 (☆印) に近い方から順に部位 (a)、(b)、(c) とし、そこにおける析出物を拡大してみたのが Fig.2 である。析出物はその外観から二大別できた。すなわち、幅が狭くほぼ一次元性の“ナノリボン”と幅が広い二次元性の“ナノシート”である。Fig.1 中の部位 (a) には主にナノリボンが析出した。後述するように、加熱を受ける単結晶ロッドはそれ自身がナノマテリアル成長の基板の役割を果たしているとみられる。部位 (a) は基板としての温度の最も高温域と捉えられる。部位 (a) 周囲の空間温度は高温に過ぎ、成長を司る蒸発物質が滞留しづらく、その濃度は比較的希薄と考えられる。このような条件下では一方向優先成長が顕著となり、ナノリボンが成長したと考えられる。部位 (b) は基板としての温度面で好適と考えられる。部位 (b) の周囲の空間には蒸発物質も程よく滞留していると考えられる。結果的に、部位 (b) ではナノリボン、ナノシートが順調に成長した。部位 (c) は基板の温度面で相当低くなる。部位 (c) 周囲の空間には蒸発物質も届きづらくなる。従って、部位 (c) には、部位 (b) において観測されたよりも小さなナノリボン、ナノシートが析出した。

一方、成長実験を終えた時点で、Ar 流通用の透明石英筒の内壁は黒褐色を呈する物質 (Fig.3) で被われた。黒褐色物質には成長機構を調べる上での情報が内包されていると考えら

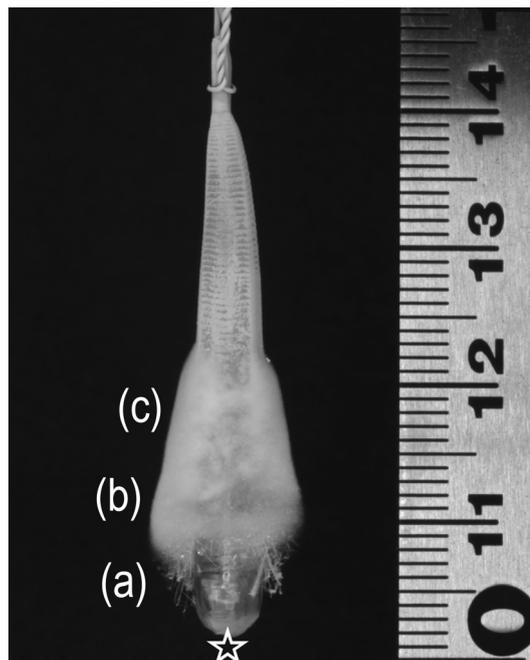


Fig.1 Photograph of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials extracted positions of (a), (b) and (c) along the surface of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal boule. ☆; bottom position of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal boule.

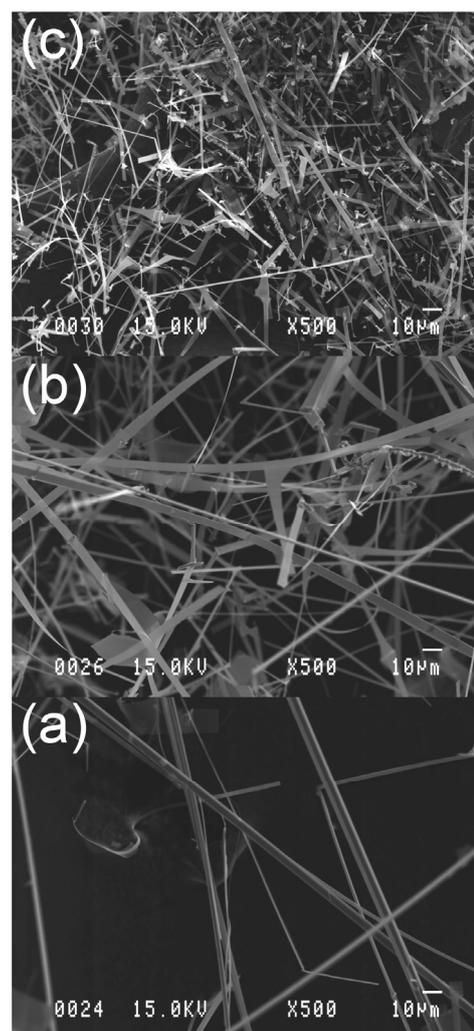


Fig.2 SEM photographs of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials extracted positions of (a), (b) and (c) in Fig.1.

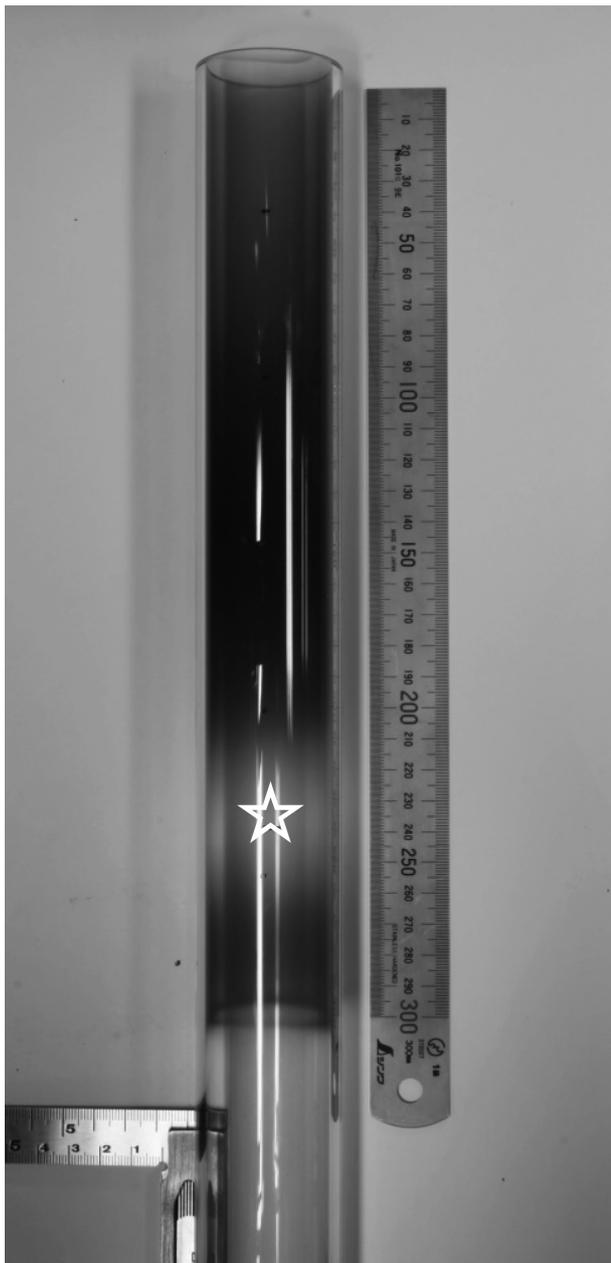


Fig.3 Appearance of the quartz tube after growing of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials. ☆; bottom position of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal boule.

れ、詳しく調べることにした。想定した前述の式 1, 式 2 の反応が起こっているとすると、そこにおける蒸発種の色調は Ga_2O_3 が白色, Ga_2O が黒褐色, Ga 金属が銀灰色(微粒子の場合には灰黒色)である。従って、黒褐色物質は式 1, 式 2 で発生した Ga_2O_3 , Ga_2O , Ga の混合体で、それが石英筒の内壁に向って蒸発し、そこに付着したと考えると矛盾がない。黒褐色物質の SEM 像を Fig.4 に示す。SEM 像は全体的に黒みがかっているが白い部分も存在する。次に、黒褐色物質を回収して XRD 法により調べた結果を Fig.5 に示す。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Ga}$ の ICSD による結晶学データに基づくピーク位置を参考のため図中に示す。 Ga_2O は ICSD には報告されていない。 Ga_2O は黒色でアモルファスライク[18]とされるので、必然的にピークは現れない。黒褐色物質にはその色調から推量して

Ga_2O , Ga の二種類が含まれるとみられるが、XRD の結果によれば、いずれもアモルファスの状態で存在していることを示唆する。従って、Fig.5 は Ga_2O , Ga のハローライクなバックグラウンドの上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のピークが乗っている状態と解釈される。この場合の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のピークは比較的にブロードであり、結晶化度はあまり高くないと判断される。Fig.6 に黒褐色物質に対する TGA の結果を示す。300 K を超えると重量減少が顕著となるが、混合物中の Ga_2O の蒸発の影響および Ga 金属が次第に酸化されて Ga_2O に変化して蒸発することによる影響と考えられる。TGA の完了した試料は白色であり、黒褐色塊を構成した Ga_2O , Ga 金属, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のうち $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (白色)のみが化学変化せずに残ったと解釈される。

以上述べてきた結果を総合すると、Fig.4 の黒褐色物質は前述の式 1, 式 2 の反応により発生した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Ga_2O , Ga の三者の混合物の蒸気の一部が、冷所である石英筒の内壁に向って直接飛び、そこに付着したものであると考えられた。Fig.4 の黒褐色物質中における $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ はナノリボンやナノシートには成長しておらず粉末の状態にある。

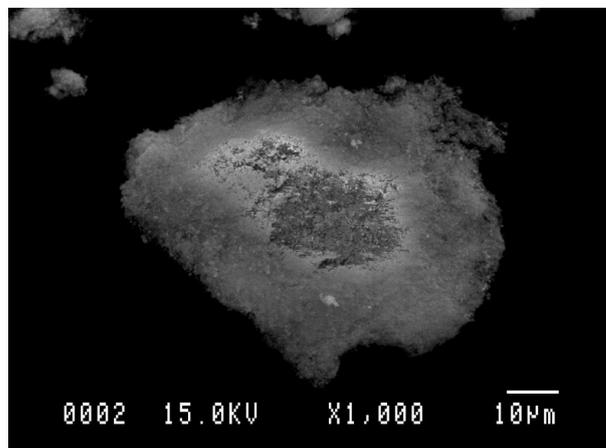


Fig.4 SEM image of dark brown material deposited on the inner wall of quartz tube.

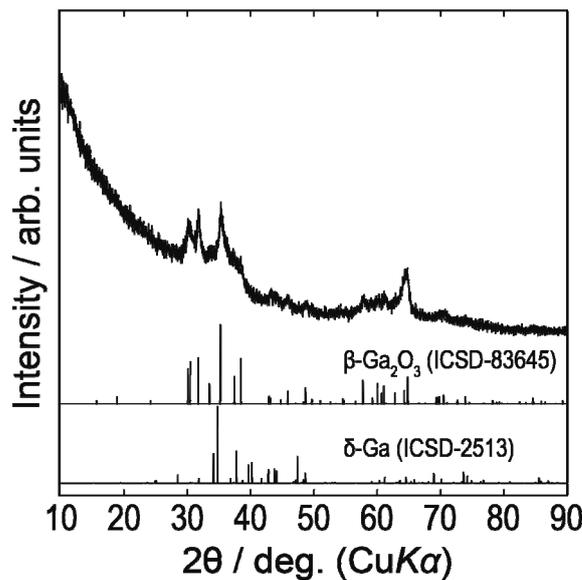


Fig.5 Powder XRD pattern of dark brown material. XRD patterns for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Ga}$ are given as references.

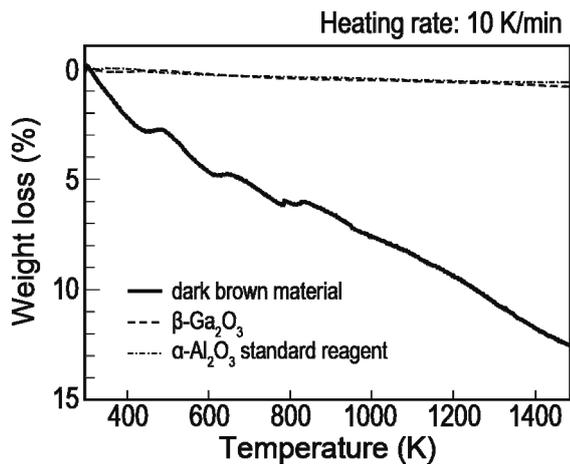


Fig.6 Thermogravimetric (TG) curve for dark brown material. TG curves for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are given as references.

Fig.1 に示したように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドの下端(☆印)を非酸化性の Ar 雰囲気下で加熱溶融した結果、溶融部位から約 7 mm 上部の部位 (a) を起点とし更に上方の部位 (b)、部位 (c) にかけて $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドの表面に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のナノマテリアルが析出した。溶融部位の付近では式 1、式 2 が対を成す不均化反応が盛んに起こっていて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 Ga_2O 、Ga の蒸気が常に供給されている環境にあるとみられる。殊に、式 2 の Ga_2O 蒸気を経由して発生する Ga_2O_3 蒸気は、いわば“発生機の Ga_2O_3 (Generator Ga_2O_3)”と捉えることができ活性が高いことから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアル発生における核形成、それに引き続く結晶成長に強く関わっていると考えられる。

一方、被加熱体の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドはそれ自身がナノマテリアル成長における基板の役割を果たしていると考えられる。すなわちその先端が連続的に加熱溶融されているためにロッド全体が“高温に保持された基板”の役割を担う。その基板から十分な熱エネルギーを得て、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルの核が形成され、かつその後の分子整列が持続すると考えられる。

ここで、育成雰囲気の影響を更に明確にするために、酸化性雰囲気のドライエア中で光 FZ 法により $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を成長させた場合について現象の詳しい解析を行うことにした。Fig.7 は、 $5\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ の成長速度で 8 h かけて $7\text{ mm}\Phi \times 40\text{ mm}L$ の単結晶を作製し終えた状態の透明石英筒の外観である。透明石英筒の内壁は白色に曇ったが、非酸化性ガス下の実験後にみられた黒褐色物質は全く見当たらない。単結晶の成長に 8 h 費やした割に、白色の付着物を介して、内部の種子結晶、成長結晶、フィードロッドが透けて見え、各々を判別できる。白色の曇りの度合いから原料の飛散量は比較的少ないと判断された。作製を終えた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の表面を詳細に観察した結果、Fig.1 において観測された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルに相当する付着物は全く認められなかった。石英筒の内壁に付着した白色物質を回収して SEM 像を撮影した結果を Fig.8 に示す。Fig.9 は同じ物質に対する XRD パターンであるが、Fig.8 の物質が単独の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることを示している。一連の結果は、原料の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッドが酸化性雰囲気下で加熱され、蒸発し、その一部が石英筒の内壁の冷所に向かって直接的に飛び、そこに付着したことを示す。Fig.8 は、石英

筒の内壁に付着した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ がナノリボンやナノシートには成長しておらず粉末状態に留まっていることも示している。このように酸化性雰囲気下と前述の非酸化性雰囲気下での結果は明瞭に異なった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルは非酸化性雰囲気下で得られ、その生成は反応式の 1 および 2 に依拠していると考えられる。

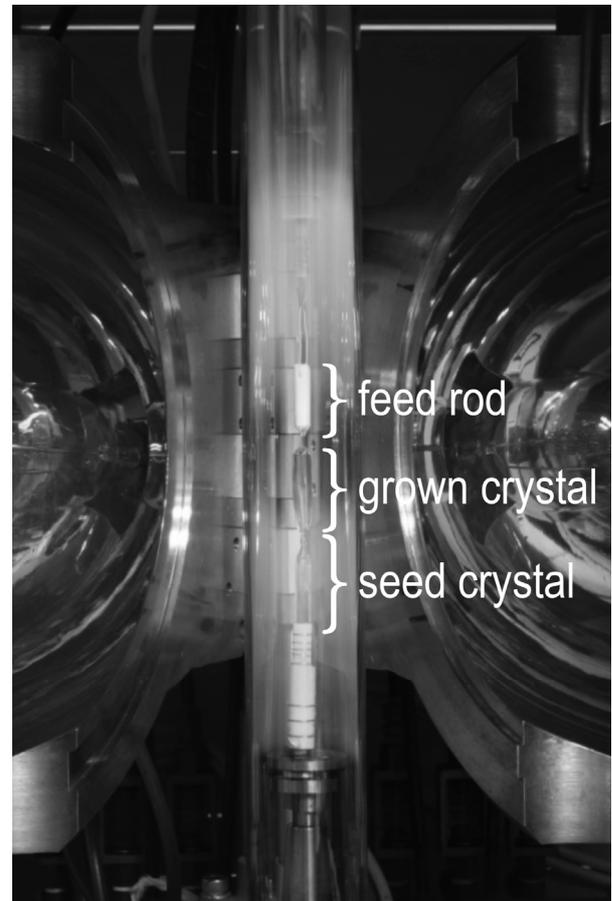


Fig.7 Appearance of the quartz tube after growing of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal.

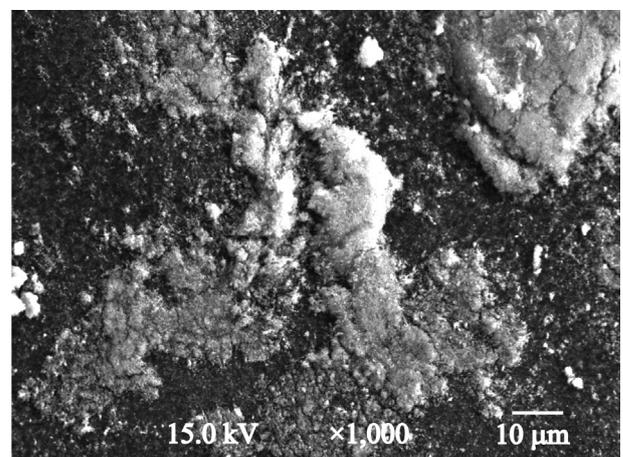


Fig.8 SEM image of white material deposited on the inner wall of quartz tube.

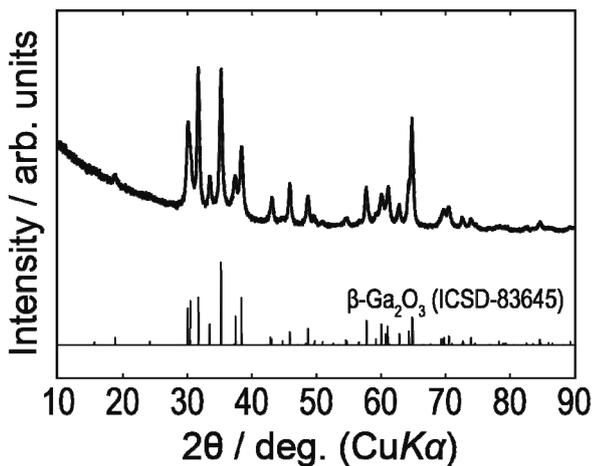


Fig.9 Powder XRD pattern of white material.

3.2 β-Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長方位と成長面の判定

β-Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長方位と成長面を判定するための実験を行った。ナノリボンを採取し、TEM 観察を行った例を Fig.10 に示す。具体的な試料は、後述するナノリボン [Fig.12 (b)] である。β-Ga₂O₃ の (100) 面が薄帯状に [001] 方向に成長して形成された単結晶体であることがわかった。ここに示される平坦面 (100) 面は、β-Ga₂O₃ のバルク単結晶体を光 FZ 法で作製した際に晶癖面として観測された。(100) 面はこの化合物の劈開面に相当する [19]。

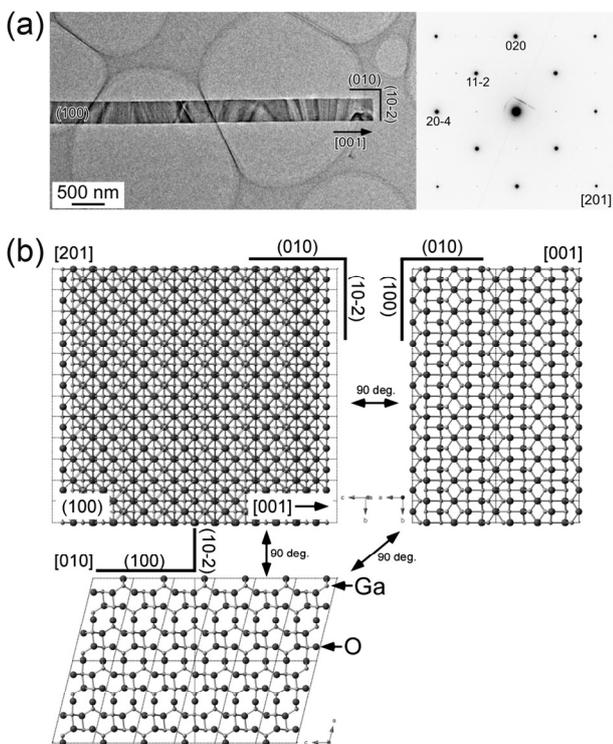
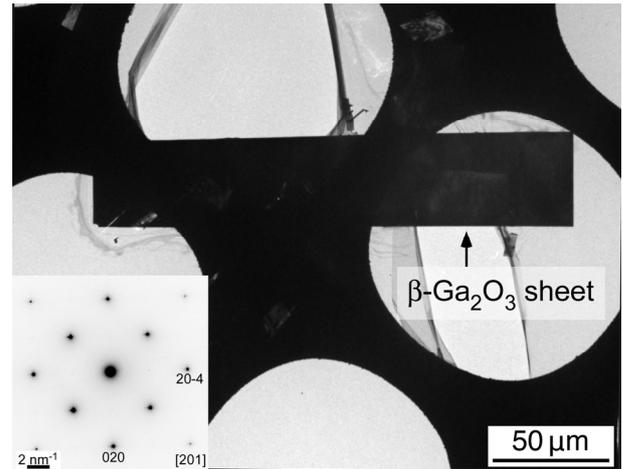
Fig.10 (a) Bright-field TEM image (left) and a corresponding electron diffraction pattern (right) for β-Ga₂O₃ nanoribbon. (b) Schematic illustration of β-Ga₂O₃.

Fig.11 に示すような、長手方向が 200 μm に達しようとする極めて大きなサイズの二次元性シートも見出されたので、それを採取して TEM 観察を実施した。シートは (100) 面が [001] 方向 (図における長手方向) に成長して形成された単結晶体であった。成長面と成長方位の関係に注目すると、ナノリボンの場合と一致した。この大寸法のシートの場合には厚さの影響で電子線が透過しなかった。このように、シートの面積が一定値を超えてしまうと、厚さも連動して増大し、結果として、厚さがナノサイズの領域からマイクロサイズの領域へと移行していることがわかった。

Fig.11 Bright-field TEM image and a corresponding electron diffraction pattern (inset) for β-Ga₂O₃ sheet.

3.3 β-Ga₂O₃ ナノマテリアルの形状制御性の検討

素材の長所をより効果的に引き出すために形状の制御は重要である [20-24]。本実験の結果、原料棒に β-Ga₂O₃ 多結晶を用いるとナノシートが多く、単結晶を用いるとナノリボンが多く得られる傾向を示した。被加熱体として用いた β-Ga₂O₃ の単結晶の密度は 5.88 g·cm⁻³ であり、もう一方の β-Ga₂O₃ 焼結体の密度は 5.78 g·cm⁻³ で、理論密度の 98 % に相当する。原料棒の密度が単結晶に比較して低い多結晶の場合には、粒界や外気孔に代表される結晶欠陥を内包しているために、加熱溶融の際の蒸発量が多くなる。原料棒の結晶化度、指標として密度、を指定することによって蒸発量、すなわち関連蒸発種の供給量を制御することができる。次に雰囲気ガスの影響を調べた。実験は Ar, N₂, He の非酸化性ガスから一種類ずつを選んだ。その結果、Ar, N₂ での結果には差が無く、シートにリボンが混じって得られる。一方、雰囲気ガスに He を用いると、一次元性の強いナノリボンが多く得られる傾向が示された。尚、Fig.12 (a), (b) に示すナノマテリアル試料の採取位置は、Fig.1 における (b) の位置に相当する。本実験で用いた非酸化性ガスの性質を Table 1 にまとめる。Ar, N₂, He の熱伝導度の項に注目すると、順に 0.0164, 0.0241, 0.1442 W·m⁻¹·K⁻¹ である。このように He に対する数値は、他の二種類のそれらに比較して一桁高い。このことから、冷却能力の大きいガスを使用すると、一方向優先成長が加速され、幅が狭くほぼ一次元の形状のナノリボンが成長することがわかった。Fig.12 (b) は原料に β-Ga₂O₃ の単結晶、非酸化性ガスとして He を選択して成長実験を行った結果を示すが、幅が狭くほぼ一次元に近い形状の揃ったナノリボンが特に得ら

れた。結果として、原料棒の密度、非酸化性ガスの種類を指定することでナノリボン、ナノシートの二者間で一方をより多く得ることができることがわかった。

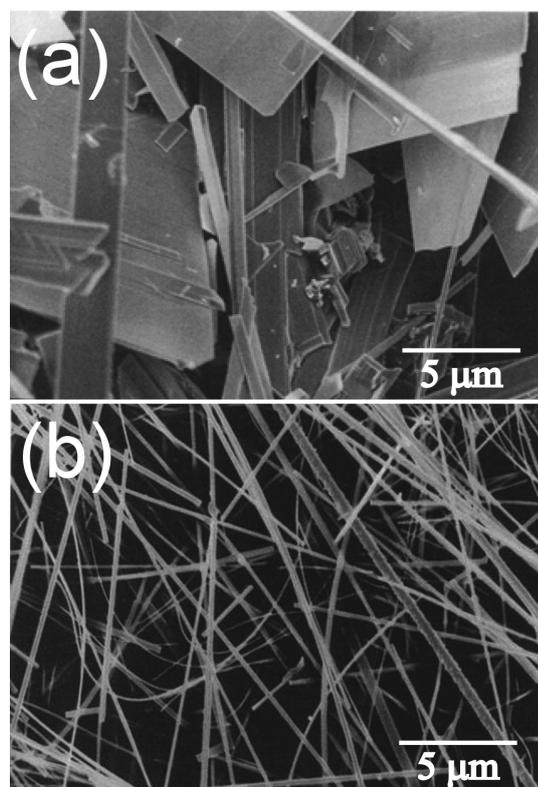


Fig.12 SEM images of β -Ga₂O₃ nanosheets, source; β -Ga₂O₃ polycrystalline, atmosphere; Ar (a) and uniform sized nanoribbons (b), source; β -Ga₂O₃ single crystalline, atmosphere; He.

Table 1 Properties of non-oxidizing gases (273K, 1013.25 hPa).

Gas name	Density kg m ⁻³	Specific heat J kg ⁻¹ K ⁻¹	Thermal conductivity W m ⁻¹ K ⁻¹
Ar	1.796	523	0.0164
N ₂	1.211	1043	0.0241
He	0.179	5192	0.1442

4. 結言

光 FZ 法により、 β -Ga₂O₃ の単結晶を成長させる際に、酸素分圧をゼロの非酸化性雰囲気にした結果、単結晶の成長は起こらず、 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルが析出する現象を見出した。 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長機構の解明に関する詳細な実験を行った。その結果、 β -Ga₂O₃ が非酸化性雰囲気の下で加熱溶解される際に起こる不均化反応がナノマテリアルの形成に強く関わっていることが推量された。すなわち、不均化反応で発生する亜酸化物 Ga₂O が Ga₂O₃ と Ga に分解する際に生じる Ga₂O₃ がいわば“発生機の Ga₂O₃”であり活性が高く、 β -Ga₂O₃ ナノマテリアル発生の核形成、引き続き結晶成長を導いていると考えられる。一方、被加熱体の β -Ga₂O₃ 単結晶ロッドの先端が連続的に加熱溶解されることによって、単結

晶ロッド本体が“高温に保持された基板”の状態にあると考えられ、その基板から十分な熱エネルギーを得て、ナノマテリアルの核形成が生じ、その後の結晶成長が成立していると考えられる。

β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長方位と成長面を判定するための実験を行った。ナノリボンは β -Ga₂O₃ の(100)面が薄帯状に[001]方向に成長して形成された単結晶体であることがわかった。ここでの平坦面(100)面は、 β -Ga₂O₃ のバルク単結晶体を光 FZ 法で作製した際に晶癖面として観測される。(100)面はこの化合物の劈開面に相当する。 β -Ga₂O₃ のシート体の成長方位と成長面もリボン体と同一であった。長手方向が 200 μ m に近く、広い面積に成長したシート体では厚みも連動して増し、電子線を透過しなかった。厚みがナノ領域からマイクロ領域に移行したと判断される。

β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの形状制御性について検討した。原料棒の結晶化度、非酸化性ガスの種類の指定によりナノリボン、ナノシートの二者間で、ある程度一方を選択的に得ることができることがわかった。特に、理論密度を有する β -Ga₂O₃ の単結晶体ロッドを原料とし、熱伝導値の大きな非酸化性ガス He を雰囲気ガスに用いた場合には、一方向優先成長が顕著で、ほぼ一次元に近い均一なサイズのナノリボン群を得ることができた。

以上、 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長機構の解明、成長方位と成長面の判定、形状制御性の検討の結果に関してまとめた。これまででも、 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの作製に関する報告がなされている[25]。著者らも今回とは別に、 α -Al₂O₃(0001)を基板に、Au を触媒に用いて、N₂(95 vol%) + H₂(5 vol%)の混合ガスをキャリアーガスとする気相輸送法で β -Ga₂O₃ のナノウエファー、ナノワイヤーを成長させることに成功している[26]。

今回、著者らが見出した手法は乾式法であり、反応容器や触媒を要せず、一段工程で単純、目的物を比較的短時間の内に獲得できる能率的ナノテク素材作製法といえる。本手法で得られるナノマテリアルは化学的に高純度でかつ結晶性の面において優れた単結晶体である。リボン状またはシート状といった単純な形状を有していることから、高次機能を実現するための微小集積・複合化要素体、微小デバイス材としての応用貢献できると考えられる。

謝辞

東北大学金属材料研究所の村上義弘、伊藤俊、成田一生、戸澤慎一郎、小原和夫の各氏に技術面で協力いただいた。元 YKK(株)大平重男博士より暖かい協力をたまわった。記して謝意を表する。

References

- 1) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 676.
- 2) T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, 46, 7217.
- 3) Y. Tomm, J. M. Ko, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, 66, 369.
- 4) M. Bartic, I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, M. Isai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, 90, 2879.
- 5) A. B. Chase, J. A. Osmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 325.
- 6) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 202120.
- 7) Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasinewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, M. Bickermann, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 404, 184.

- 8) K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, *J. Flux Growth*, **2017**, 12, 9.
- 9) 大平重男, 吉岡正行, 菅原孝昌, 中嶋一雄, 宍戸統悦, 日本結晶成長学会誌, **2005**, 32, 10.
- 10) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Films*, **2006**, 496, 53.
- 11) N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Phys. Status Solidi C*, **2007**, 4, 2310.
- 12) S. Ohira, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2005**, 402, 204.
- 13) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 79.
- 14) S. Ohira, T. Sugawara, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 12.
- 15) T. Shishido, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2016**, 11, 117.
- 16) T. Shishido, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2017**, 12, 103.
- 17) C. J. Frosch, C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 877.
- 18) 岩波理化学辞典(第5版), 岩波書店, **1998**, 529.
- 19) V. M. Bermudez, *Chem. Phys.*, **2006**, 323, 193.
- 20) T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye, K. Haga, *J. Alloys Compds.*, **2007**, 439, 227.
- 21) T. Shishido, K. Yubuta, S. Seki, A. Nomura, A. Yoshikawa, K. Hayashi, K. Haga, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **2011**, 9, 181.
- 22) T. Shishido, K. Yubuta, S. Seki, T. Sato, A. Nomura, K. Hayashi, T. Matsunaga, K. Inaba, A. Yoshikawa, K. Haga, *J. Flux Growth*, **2014**, 9, 2.
- 23) K. Teshima, K. Yubuta, T. Shimodaira, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 465.
- 24) K. Teshima, S. H. Lee, M. Sakurai, Y. Kamenno, K. Yubuta, T. Suzuki, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2937.
- 25) Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 9.
- 26) K. Yasui, S. Kohiki, H. Shimooka, T. Shishido, *Solid State Sci.*, **2008**, 10, 1860.