

Title	Fundamental Study on Synthesis of Functional Metal Oxide Nanowires Towards Organic-Inorganic Nanodevices
Author(s)	Klamchuen, Annop
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/60100
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	クラムチュンエン アノップ Klamchuen Annop
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 25826 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Fundamental Study on Synthesis of Functional Metal Oxide Nanowires Towards Organic-Inorganic Nanodevices (有機・無機ナノデバイスに向けた機能性金属酸化物ナノワイヤの合成に関する基礎的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小川 琢治 (副査) 教授 中谷 和彦 教授 谷口 正輝

論文内容の要旨

This thesis has been devoted to the fundamental study on synthesis and growth mechanism of metal oxide nanowire towards organic-inorganic nanodevices. A metal oxide nanowire exhibits many interesting physical properties, such as ferromagnetism, ferroelectricity and superconductivity, and their surfaces do not possess an insulating, native oxide layer (e.g., SiO₂ on Si nanowires) that may decrease the performance of organic-inorganic nanowire devices. Therefore, it is worthwhile to investigate metal oxide nanowires as alternative nanomaterials to silicon nanowires for organic-inorganic nanodevice applications. In this stage, however, a few limited oxide nanowires can be grown by VLS growth, e.g. ZnO, MgO, SnO₂ etc., this problem would limit the wide range of nanowire application. This study aims to 1) clarify the fundamental of metal oxide nanowire VLS growth mechanism, 2) synthesize the novel metal oxide nanowire, and 3) utilize the metal oxide nanowires for organic-inorganic nanodevices. The major implications in this thesis are summarized below.

First, the fundamental growth mechanism of a vapor-liquid-solid (VLS) metal oxide nanowire has been clarified by investigating 1) the role of surrounding oxygen on oxide nanowire growth and 2) the transport pathway in oxide nanowire. We found that oxygen strongly affects the VLS oxide nanowire growth. The findings as to the roles of surrounding oxygen on the inherent competition between VLS and Vapor-solid (VS) growths are in principle rather universal for VLS grown nanowires of various oxides. We also found the significant contribution of vapor phase transport pathway on VLS grown oxide nanowires, which differs from some previous implications based on the presence of long surface diffusion phenomena.

Second, the theoretical analysis was utilized to understand the growth mechanism of VLS oxide nanowire. The mechanism of the solidification of metal oxide in VLS growth and VS growth were investigated by model molecular dynamics simulation. Our theoretical analysis suggested that the VLS growth rate and the VS growth rate strongly depends on the material flux qualitatively agrees well with the experimental results. The control of the material flux as to the appropriate condition for VLS growth allows us to obtain oxide nanowire growth as called the flux window principle.

Third, the synthesis of novel oxide nanowire via VLS growth mechanism has been confirmed by the flux window principle via precise control of material flux. Such concept enables us to fabricate the various novel oxide

nanowires such as MnO, CaO, CoO, Sm₂O₃, Eu₂O₃ etc. The present approach based on a control material flux provides a foundation to tailor VLS novel oxide nanowire.

Fourth, the dynamic dopant incorporation rule on VLS grown semiconductor oxide nanowire growth has been demonstrated. We found that choosing the dopant species whose vapor pressure is comparable to that of its host material is essential for the effective and homogeneous impurity doping, which must be a rather universal design strategy for impurity doping on various VLS grown semiconductor oxide nanowires. Furthermore, we also found that an addition of excess impurity dopants induces a mesostructure in Sb-doped SnO₂ nanowires.

Finally, the metal oxide nanowire application in organic-inorganic nanodevices was demonstrated. The stable photoassisted atomic switched (PAS) events could be obtained by using VLS grown ITO nanowires as nanoscale transparent electrodes. We found a crucial role of ITO nanowire on PAS through the nanowire length dependent switching behaviors. The advantages of metal oxide nanowire enable us to develop a wide range of applications on inorganic-organic nanodevices

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機・無機ナノデバイスに向けた機能性金属酸化物ナノワイヤの合成に関する基礎的研究に関するものである。本論文では、金属触媒を介して形成される金属酸化物ナノワイヤの合成プロセス（気液固 VLS 反応法）を実験的・理論的に検討し、以下に示す結果を得ている。

第一に、従来研究では重要視されてこなかった雰囲気中の残留酸素成分が金属酸化物ナノワイヤ合成プロセスに顕著な影響を与えていることを初めて明らかにしている。本研究では、残留酸素分圧を 10⁻⁶Pa 以下にまで制御した高真空装置を VLS 反応に適用することで、上記影響を見出すことに成功している。第二に、上記実験結果を原子レベルで理解するために、分子動力学法を用いて VLS 反応法を解析し、VLS 反応法において供給原子が固液界面で空間選択的に凝固する原理について明らかにしている。具体的には、固液界面における臨界核生成サイズが気固界面より小さくなっているという指導原理を見出し、この要因が液体原子との相互作用による自由エネルギーの利得に起因していることを明らかにしている。これにより従来は経験的に合成されていた VLS 法による金属酸化物ナノワイヤ合成の材料設計指針を得ることが可能となっている。第三に、上記合成設計指針に基づき、従来技術では困難であった機能性金属酸化物ナノワイヤの合成に成功している。精密な供給フラックス制御を行うことで、これらの新材料の合成が可能になっている。第四に、この新奇合成された機能性酸化物ナノワイヤ構造体を有機液晶分子とハイブリッドさせ、外場からの光をトリガーとする有機・無機融合型原子スイッチナノデバイスの創成に成功している。このように、本論文は金属酸化物ナノワイヤ合成プロセスの実験とその理論的な解析から、それを基軸とした新しいナノワイヤ材料の合成とそのデバイス応用に至る幅広い結果を得るに至っている。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。