

プロジェクト名	S - ナノテックプロジェクト		
プロジェクトリーダー	廣光 一郎	所 属	総合理工学部
		電子メール	hiromitu@riko.shimane-u.ac.jp
プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください)			
本プロジェクトは、本学独自のナノテクノロジーおよびその応用技術分野の進展を図り、地域の新産業創成に貢献することを目標とする。機動性を持たせるため、2つのサブグループに分けて研究を行う。 A. 「低コストエネルギー変換ナノ構造材料とその応用技術」研究グループ このグループでは、本学が世界に先駆けて開発した、安価でしかもp型発光特性を示す酸化亜鉛超微粒子と著しく優秀な強誘電性を有する新型チタン酸バリウムBaTi2O5(共に特許出願済み)を核として、低コストで作製が容易な新しい光電変換材料、熱電変換材料、強誘電体エネルギー変換材料を開発する。そしてそれらの新材料を地域の新産業創成に繋げることを目指す。このグループでは異種材料の複合による新材料開発に重点を置く。 B. 「微弱磁界・電磁波検出用ナノ構造薄膜材料とその応用技術」研究グループ 低温成長分子線蒸着法と液相エピタキシー法による世界最先端の薄膜作製技術を用い、微弱磁界・電磁波検出用の高温超伝導体と半導体の薄膜材料の開発を行う。そしてそれらの実用可能性を検討する。 また、テキサス州立大学サンマルコス校を中心とした大学・研究機関との交流を積極的に進展させる。			
プロジェクトのメンバー及び役割			
氏名	所属(職)	本年度の役割分担	
A. 「低コストエネルギー変換ナノ構造材料とその応用技術」研究グループ			
廣光 一郎	総合理工学部(教授)	プロジェクト統括、酸化亜鉛透明電極を用いた有機太陽電池の高性能化	
吉野 勝美	プロジェクト研究推進機構 寄付研究部門(総括研究員)	ナノ構造導電性高分子と酸化亜鉛による電子・光機能デバイスの高性能化	
藤田 恭久	総合理工学部(助教授)	酸化亜鉛超微粒子と薄膜の作製条件の最適化、発光デバイスとしての評価	
O. Senthil Kumar	プロジェクト研究推進機構研究員		
佐藤 守之	総合理工学部(教授)	酸化亜鉛透明電極を用いた有機発光材料の高性能化、ポリマー上への酸化亜鉛の薄膜形成	
山口 勲	総合理工学部(助教授)		
岡本 康昭	総合理工学部(教授)	ゼオライトと酸化亜鉛の複合材料の物性の評価	
長谷崎 和洋	総合理工学部(助教授)	熱電変換材料の高性能化	
北川 裕之	総合理工学部(助手)		
秋重 幸邦	教育学部(教授)	強誘電体エネルギー変換材料の開発	
B. 「微弱磁界・電磁波検出用ナノ構造薄膜材料とその応用技術」研究グループ			
山田 容士	総合理工学部(助教授)	液相エピタキシー法によるイットリウム系酸化物超伝導薄膜の作製	
久保 衆伍	総合理工学部(教授)	低温分子線蒸着法による二ホウ素マグネシウム超伝導薄膜の作製	
梶川 靖友	総合理工学部(助教授)	低温分子線蒸着法による赤外用半導体薄膜の作製	
縄手 雅彦	総合理工学部(助教授)	半導体薄膜等に導入した磁性ナノ微粒子の理論的研究	
小野 興太郎	総合理工学部(教授)	超伝導薄膜へのイオン照射によるナノ構造の導入と電子顕微鏡観察	
宮本 光貴	総合理工学部(助手)		
大庭 卓也	総合理工学部(教授)	ナノ構造の放射光X線による結晶学的評価	
森戸 茂一	総合理工学部(助教授)	ナノ構造の電子顕微鏡による結晶学的および形態学的評価	

本年度の研究計画と目標 (本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください)

A. 低コストエネルギー変換ナノ構造材料とその応用技術

A-1 光電変換材料

- 酸化亜鉛超微粒子のガス中蒸発法による生成条件の最適化と、デバイス化に必要な薄膜化方法の検討を行う。
- 酸化亜鉛透明導電膜を作製した上で、有機太陽電池・発光素子用材料と接合させ、その評価を行う。
- 薄膜材料の基本特性であるイオン化ポテンシャルを測定する為のシステムを構築する。
- ゼオライトと酸化亜鉛ナノ粒子の複合化を行い、その光学特性を調べる。

A-2 熱電変換材料

通電加圧加工法によるビスマス - テルル系熱電材料の組織や結晶方位等の微細構造を明らかにする。

A-3 強誘電体エネルギー変換材料

ゾル・ゲル法によるチタン酸バリウム (BaTi_2O_5) 粉末を合成し、スピコート法による薄膜化とその特性の評価を行う。

B. 微弱磁界・電磁波検出用ナノ構造薄膜材料とその応用技術

B-1 超伝導材料

- 膜中に磁束ピン止め中心を導入した超伝導薄膜について、薄膜表面の平坦性、超伝導特性を調べ、臨界電流特性が飛躍的に優れた薄膜の形成技術を明らかにする。
- 作製した超伝導薄膜の微細構造を電子顕微鏡観察により調べる。

B-2 赤外検出用半導体材料

新しい赤外用半導体の一つである TI InAs の赤外スペクトルを調べ、従来使われていた InAs と比較する。

B-3 ナノ構造についての検討

- 磁性ナノ微粒子の電子状態について理論計算を行い、大粒径粒子の電子状態との比較を行う。
- ナノ構造の結晶学的・形態学的評価を放射光X線、電子顕微鏡を用いて行う。

計画の達成状況と自己評価 (前項で記載された計画の達成状況を項目毎に記載してください。また、年度目標に対する達成状況を項目毎に以下の基準に従って自己評価してください。A: 目標以上に成果をあげた, B: ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている, C: 計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である, D: 年度末までに目標達成は不可能である。Dの場合はその原因と対応策についても記載してください。2~3月に行う計画のため未実行の場合には評価は空欄にしてください)

A-1, A-3, B-1では材料の複合化に向けたプロジェクト内での共同研究態勢を整えた。以下は各項目の達成状況である。

A-1a (自己評価 B) 酸化亜鉛超微粒子をさまざまな生成条件下で作製し、最適な生成条件を把握した。さらに、酸化亜鉛超微粒子を溶媒に分散し、紫外線・青色領域の発光を得ることに成功した。微粒子の薄膜化にも成功した。

A-1b (自己評価 B) これまで一般的に用いられてきた透明導電膜ITOと同程度の抵抗値と透明度を持つ酸化亜鉛透明導電膜を作製した。さらに、その酸化亜鉛薄膜に有機薄膜を積層させ、太陽電池を作製した。この太陽電池がITOを用いた太陽電池に近い性能を示し、新しい透明導電膜が電子デバイスに適用可能なことを示した。

また、新しい青色発光性高分子を合成した。将来、これを酸化亜鉛と組み合わせで発光デバイスを作る予定である。

A-1c (自己評価 B) イオン化ポテンシャル測定装置を完成させた。

A-1d (自己評価 B) ゼオライトと酸化亜鉛の複合物をいろいろな調整条件下で合成した。生成物の光吸収測定により、ゼオライト細孔内でイオン交換状態にある Zn^{2+} 種、高分散 ZnO 、 ZnO 粒子の存在が推定された。

A-2 (自己評価 B) 通電加圧加工法によって作製した Bi_2Te_3 系熱電材料の結晶方位の観察の結果、試料表面では結晶方位が一様に配向していること、さらに、表面に変形集合組織が形成されていることを確認した。こうして、通電加圧加工法によって作製した材料が表面方向に高い熱電特性を示す原因が明らかとなった。

A-3 (自己評価 B) BaTiO₅粉末の30g単位での大量合成に成功した。BaTiO₅は1100℃以上の高温で変質してしまうので、粉末のセラミックス化が難しかったが、バインダーと焼成温度を検討することで、セラミックス化に成功した。スピコート法によりBaTiO₅薄膜を作製し、その光吸収特性、電気伝導性、誘電特性を明らかにした。さらに、実用化に向けた産官学の連携活動を活発に進めた。

B-1a (自己評価 B) MgB₂超伝導薄膜の高臨界電流密度化を実現するために、超伝導薄膜中にナノサイズ非超伝導相を分散させる手法を考案し、7 T以下の低磁場下でこれまでの数倍の臨界電流密度を得ることに成功した。プラスチックフィルム上へのフレキシブルMgB₂超伝導薄膜の形成にも成功した。

YBCO超伝導体については、焼結体を作製する時の仮焼き温度を調節することで、臨界電流密度の大幅な向上を実現した。

B-1b (自己評価 B) MgB₂超伝導薄膜にヘリウムイオンを照射し、試料の表面組織を走査型電子顕微鏡で観測した。また、試料断面を透過型電子顕微鏡で観察し、ヘリウムイオン照射によって形成されたヘリウムバブルを観測することに成功した。

B-2 (自己評価 D) TlInAsの赤外スペクトルの温度依存性を調べる計画であったが、赤外フーリエ分光装置の不調により、年度末までに目標を達成することは不可能となった。早急に装置の不調の原因を調べ、修理・調整を行う。赤外スペクトル測定とは別に、低温成長したTlInAs中のTl濃度の深さ方向プロファイルを解明した。また、低温成長したInAs及びTlInAsの結晶性が、試料の熱処理により向上することを確認した。

B-3a (自己評価 B) 微粒子の磁気的性質を調べる一つの方法として、積層構造モデルによる理論計算を行い、物質界面の磁気的性質調べた。その結果、GaAsなどの化合物半導体に接しているFeの磁化はバルク状態と同様であることが明らかになった。

B-3b (自己評価 B) A-1で作製したZnO微粒子、B-1のMgB₂超伝導薄膜のナノ構造をX線回折、電子顕微鏡観察によって調べた。

公表論文、学会発表など (別途添付していただく個人調書の中から年度末までに発行される学術雑誌等(紀要も含む)に掲載が確定しているものも含め、代表的なものを10件程度選んでください。発明等に関しては差し支えない範囲で記載してください)

主な論文(査読つき論文64編から抜粋)

A-1 ・ M. Nonomura, I. Hiromitsu, and S. Tanaka: "Enhanced hole transport from Au to Zn-phthalocyanine by an insertion of a thin n-type layer." Applied Physics Letters, 88, 042111 (2006).

・ M. Sato et al.: "Synthesis and optical properties of thermotropic, liquid-crystalline, semirigid copolyesters based on 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole units", J. Polym. Sci., Pt-A, Polym. Chem., 43, pp.1511-1525 (2005).

・ Y. Yoshida, M. Nakamura, S. Tanaka, I. Hiromitsu, Y. Fujita and K. Yoshino; 2006 "Photovoltaic properties and inner electric field of ZnO/Zn-phthalocyanine hybrid solar cells", Thin Solid Films, (投稿中)

A-2 ・ Y. Morisaki, H. Araki, H. Kitagawa, M. Orihashi, K. Hasezaki and K. Kimura: "Preparation of Bi₂Te₃-Related Thermoelectric Materials by Plastic Deformation", Materials Transactions, 46, pp.2518-2524.

A-3 ・ A. Hushur, H. Shigematsu, Y. Akishige and S. Kojima: "Order-disorder Nature of Ferroelectric BaTiO₅", Appl. Phys. Lett. 86, 112903 (2005).

・ Y. Akishige: "Synthesis and Physical Properties of Single Crystals and Ceramics of New Ferroelectric BaTiO₅", Jpn. J. Appl. Phys. 44, pp.7144-7147 (2005).

B-1 ・ T. Kato, Y. Yamada, S. Kubo, et al.: "Superconducting properties and crystallinity of as-grown MgB₂ thin films synthesized using an in-plane-lattice near-matched epitaxial buffer layer", IEEE Trans. Appl. Supercond. 15, pp.3257-3260 (2005).

・ Y. Yamada, T. Dohisi, T. Kuwahara, S. Kubo: "Flux pinning at grain boundaries in liquid phase sintering YBCO", IEEE transactions on Appl. Supercond. 15, pp.3122-3124 (2005).

B-2 ・ Y. Kajikawa, N. Kobayashi, H. Terasaki: "Limits in growing TlGaAs/GaAs quantum-well structures by low-temperature molecular-beam epitaxy", Materials Science & Technology B, 126, pp.86-92 (2006).

B-3 ・ M. Nawate, H. Tanaka, N. Nishimura and S. Honda: "Ab initio Calculation for Magnetism of Pd Nanoparticles", IEEE Trans. Magn. 41, pp.3424-3427 (2005).

学会発表(国際会議発表27件, 国内学会66件)

特許 ・ 長谷崎和洋、野田泰稔、北川裕之: 熱電半導体材料の製造方法, 特許出願2005-083293

外部資金の獲得状況、その他、特筆すべき成果（シンポジウムの開催、産学連携・地域連携に関する各種見本市、展示会への出展なども含む）

(科研費)

- ・岡本康昭 [基盤B] 「Coの磁化率による水素化脱硫触媒のキャラクタリゼーションと高活性化に関する研究」17年度2,000千円
- ・岡本康昭 [特定領域] 「Co-Mo硫化物触媒活性サイト構造の決定と水素化脱硫反応機構の動的解明」17年度2,100千円
- ・梶川靖友 [基盤C] 「環境関連ガス検出用としての赤外線半導体レーザ材料の開発」17年度1,800千円

(研究助成等)

- ・藤田恭久、北原邦紀、森谷明弘：「酸化亜鉛系薄膜成長用MOCVD装置の開発」，科学技術振興機構(JST)，研究成果活用プラザにおける実用化のための育成研究（採択），H18～20年度約3000万円x3年 古河機械金属，日本バイオニクス，JST
- ・秋重幸邦「光触媒材料としてのバリウム・チタン系強誘電体薄膜の開発」，科学技術振興機構JST(実用化可能性試験)17年度1,800千円
- ・秋重幸邦「新規強誘電体BaTi2O5の強誘電・圧電特性の評価」，中国電力技術研究財団 17年度1,400千円
- ・梶川靖友「環境関連ガスのレーザ分光光源としての赤外線半導体レーザ材料の開発」，池谷科学技術振興財団 17年度1,200千円
- ・長谷崎和洋「ビスマス-テルル系熱電素子の開発」受託研究，ヒカリ電子工業(株)17年度200千円
- ・長谷崎和洋「ビスマス-テルル系熱電素子の高性能化に関する研究」，受託研究，(株)東芝電力システム社 17年度 500千円

(その他)

- ・島根県新事業支援産学官ネットワーク形成事業によるナノテク導入研究会の実施 総経費1,457千円
第1回「ワイドギャップ半導体(酸化亜鉛，窒化ガリウム)の気相成長技術」
H17年12月15日，於島根大学
第2回「ナノ組織化による高機能化とその評価」，H18年1月17日，於島根大学
第3回「ゼオライト：ナノテク最前線」，H18年2月8日，於島根大学
第4回「島根におけるナノテク研究の更なる発展に向けて」，(兼 S - ナノ年度末報告会)
H18年3月10日，於島根大学
- ・シンポジウム「ワイドギャップ半導体のエネルギー変換デバイスへの応用」を企画
H17年7月30日，於島根大学
- ・秋重幸邦，中国技術振興センター産官学連携シーズ育成事業に採択
「ゾル・ゲル法による新規チタン酸バリウム薄膜の作製とエネルギー変換材料としての応用」
新規チタン酸バリウム薄膜研究会を4回開催
- ・日立金属との「研究交流会」を開催，H17年7月13日，於島根大学
- ・島根産業振興協会総会において本プロジェクトを紹介する講演，H17年8月30日，西出雲
- ・総合科学研究支援センター講演会「おもしろい科学のはなし」で本プロジェクトに関する講演
H17年10月22日，於島根大学
- ・秋重幸邦他：エネルギー教育地域拠点大学
「山陰の地域に根差したエネルギー環境教育プログラムの開発」 420万

(テキサスプロジェクト関係)

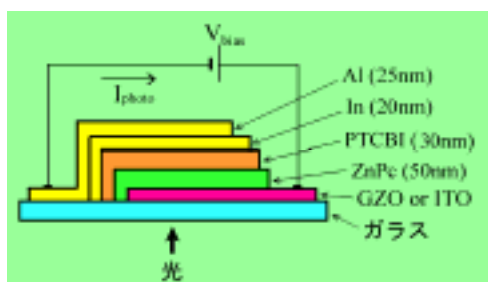
- ・Shimane-Texas Joint Symposium on Nanotechnology の開催，H17年11月28日，於島根大学
- ・島根大学テキサスプロジェクトの一環として，S - ナノメンバー5名がテキサスを訪問，H18年1月末
訪問先：Applied Nanotechnology Inc., Texas State University, University of North Texas
- ・島根県のテキサス訪問団にS - ナノメンバー2名が参加，H18年2月中旬
- ・共同研究の開始：Texas State University との間で1テーマ，University of North Texas との間で3テーマ．現在共同研究協定書の作成作業中
- ・Applied Nanotechnology Inc. と共同研究を目指した研究交流を開始．

酸化亜鉛超微粒子

酸化亜鉛は,安価な青色発光材料,透明導電膜材料として有望です.本プロジェクトでは昨年度までに,極めて良好な発光特性を示し,しかも安価な酸化亜鉛超微粒子を作製する方法(ガス中蒸発法)を開発しました.本年度はさらに研究を進め,超微粒子の最適な生成条件を把握しました.その上で酸化亜鉛超微粒子を溶媒に分散させ,紫外線・青色領域の発光を得ることに成功しました.また微粒子の薄膜化も行いました.

**新たな電子デバイス用透明導電膜を酸化亜鉛により開発
有機太陽電池への適用性を確認**

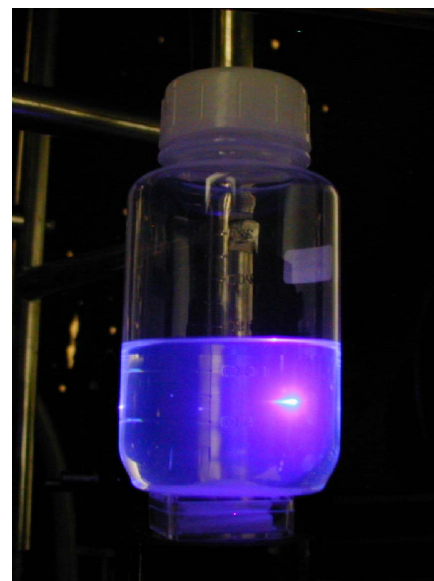
発光ダイオード,太陽電池,液晶などの電子デバイスの多くは透明導電膜を使用しています.これまでITO (Indium Tin Oxide)が透明導電膜用材料として用いられてきましたが,Indiumの枯渇により,ITOに取って代わる材料の開発が急務となっています.代替材料として有望視されているのが酸化亜鉛です.本プロジェクトでは,ITOと同等の電気伝導性と透明度を持った酸化亜鉛薄膜の作製に成功しました.更に,その薄膜が有機薄膜太陽電池の透明電極として利用可能なことを明らかにしました.



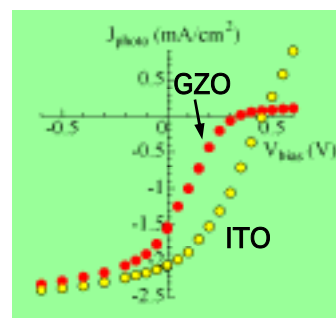
ガリウムを含有させた酸化亜鉛透明導電膜(GZO)を用いた有機薄膜太陽電池. ZnPcとPTCBIはそれぞれp型とn型の有機半導体です. GZOの代わりにITOを用いた試料も作製し,両者を比較しました.

酸化亜鉛 - ゼオライト複合材料の合成

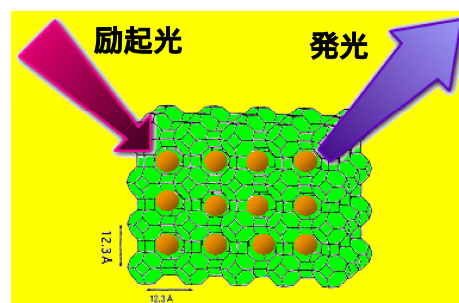
ゼオライトはナノメートルサイズの細孔が規則的に並んだ結晶構造をしているので,細孔内にナノ粒子を導入すれば,ナノ粒子の規則的な配列を得ることができます.本プロジェクトでは酸化亜鉛のナノ粒子をゼオライト細孔内に導入し,ナノ粒子特有の発光特性を持った材料を創ることを目指しています.本年度は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を出発物質として酸化亜鉛 - ゼオライト複合材料の合成を試みましたが,酸化亜鉛の生成が光吸収測定によって確認されました.



青色発光する酸化亜鉛ナノ粒子分散液



左図の2種類の有機薄膜太陽電池の光起電力特性,つまり光電流密度のバイアス電圧依存性. GZOを用いた場合もITOの場合に迫る高い光起電力特性を示します.

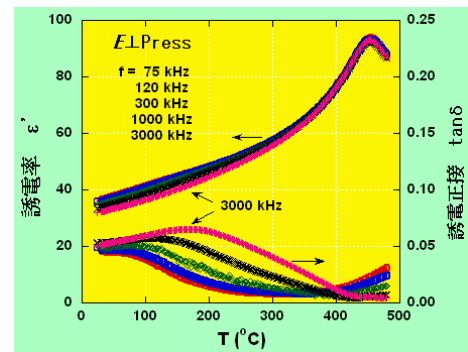


本プロジェクトで目指している酸化亜鉛微粒子内包ゼオライト.

本年度の主要な研究成果(続き)

新規チタン酸バリウムBaTi₂O₅の大量合成, セラミックス化に成功

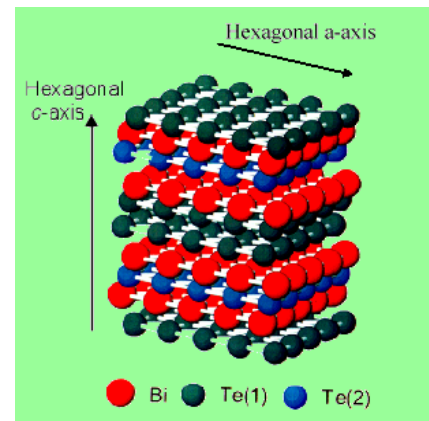
チタン酸バリウムと言えば普通はBaTiO₃という組成のものを指し, これは代表的な強誘電体として広く実用化されています. 本プロジェクトでは昨年度までにBaTi₂O₅という組成の新規チタン酸バリウムの単結晶と粉末の作製に成功し, それが幅広い応用可能性を持つことを明らかにしました. 本年度はBaTi₂O₅粉末の作製法を再検討し, 30g単位での大量合成が可能となりました. また, BaTi₂O₅は1100℃以上の高温で変質してしまうので, 粉末のセラミックス化が難しかったのですが, バインダーと焼成温度を検討することで, セラミックス化に成功しました.



BaTi₂O₅セラミックスの誘電率と誘電正接の温度依存性. 誘電率のピークが450℃あたりにあるのがこの物質の特徴です.

高性能熱電変換材料のナノ領域での組織構造を解明

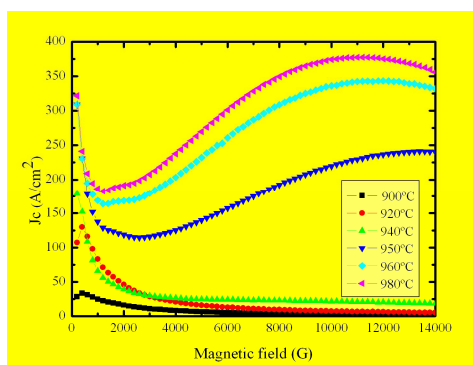
熱電変換材料は温度差があれば発電します. 逆に電気を流せば冷却, 過熱を行うこともでき, 広い用途があります. 例えばワイン用冷蔵庫に使われているペルチェ素子は, まさにこの熱電変換材料によって作られています. 通常の冷蔵庫は冷却用ガスを使うため, 環境破壊と常に背中合わせですが, ペルチェ素子だとそのような心配がありません. 熱電変換効率を向上させれば, ペルチェ素子を使ったエアコンの実現も夢ではありません. 本プロジェクトでは熱電変換材料の高効率化を目指した研究を進めています. 効率向上には材料のナノ領域での組織制御が重要です. 昨年度までの研究で, 通電加圧法によって作製したビスマス - テルル系熱電材料が高い効率を示すことを明らかにしました. 本年度はこの材料のナノ領域での結晶方位分布, 組織構造を明らかにしました.



ビスマス - テルル系熱電材料の結晶構造. 熱電特性はa軸方向の温度勾配あるいは電流に対して優れており, 材料中で結晶をいかに配向させるかが, 研究のポイントになります.

プラスチックフィルム上へのフレキシブルMgB₂超伝導薄膜の形成に成功

MgB₂は安価な高温超伝導体であるため, 実用可能性の検討が世界中で進められています. 本プロジェクトでは, MgB₂の高性能薄膜の作製を目指した研究を進めてきました. 本年度はプラスチックフィルム上への高品質MgB₂薄膜の形成に成功しました. これをさらに高性能化すれば, 手で曲げることのできる超伝導テープが実現され, 超低抵抗な電線, シールド材など, 広範囲な応用への道が開けます.



YBCO焼結体の臨界電流密度Jcの磁場依存性. 仮焼き温度を変化させることでJcが大きく変化します.

高温超伝導体YBCOの高臨界電流密度化に成功

YBCO(YBa₂Cu₃O_{7-δ})は高温超伝導体の代表ですが, その実用可能性を切り開く上で, 材料の高臨界電流密度化が欠かせません. 本プロジェクトでは, YBCOのナノ構造を制御することで臨界電流密度Jcの向上を達成しようとしています. 本年度はYBCO焼結体を作製する時の仮焼き温度を制御することによって, Jcの大幅な向上を実現しました. このJcの変化が, 焼結体の微細構造の変化に起因していることも見出しました.