

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：尹 鍾源

2. 養成カリキュラム名：ナノ材料の作製・キャラクタリゼーション・特性評価技術

3. 養成カリキュラムの達成状況

本養成カリキュラムを通じ、ナノ材料に関する研究に重要な役割を果たす、透過電子顕微鏡(TEM)を使ったナノ構造のキャラクタリゼーション法およびレーザーを使った調製技術の修得を主として行ってきた。その過程の中で、光電極として応用可能な  $\text{TiO}_2$  マトリックスに貴金属を分散した  $\text{M/TiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Au}, \text{Pt}$ ) ナノコンポジット作製・電気化学的評価やいろいろな機能材料として知られている複合酸化物( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ) のナノ構造薄膜を室温で生成させる手法を見いだした。また、青色発光ダイオードとして知られている  $\text{GaN}$  や非酸化物超伝導体中で優れた特性を示した  $\text{MgB}_2$  を中心にナノ粒子堆積膜の調製を試み、その低温調製技術の確立することとともにそれらの物性評価を行いナノ粒子の量子効果を用いるダイオードや高効率超電導応用素子開発を進めてきた。このような  $\text{GaN}$  や  $\text{MgB}_2$  についてはナノスケールの超微粒子を得られることは非常に困難であったため、現在まで国内外で研究例がほとんどないため得られる成果は基礎科学ならびにデバイス応用にも大きく期待される。

4. 成果 (A4版3枚程度)

4-1) スパッタ法及びレーザーアブレーション法によるナノコンポジットの調製やその光電極特性

【はじめに】マトリックスに機能性を備えた物質を用いるとナノ微粒子とマトリックスの相互作用を利用した新しい機能性ナノコンポジットを創造することが可能になるものと考えられる。その中で酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は光触媒や光電極といった光機能性を備えていることから新しいナノコンポジットのマトリックスとして期待される。今回は  $\text{TiO}_2$  をマトリックスとし触媒機能をもつ  $\text{Au}$  および  $\text{Pt}$  のナノ微粒子を分散したナノコンポジット作製を試み、そのナノ構造と光電気化学的性質との関係について検討した。

【実験】 $\text{M/TiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Au}, \text{Pt}$ ) ナノコンポジット薄膜作製は室温において同時スパッタ法およびレーザーアブレーション法により行った。スパッタ条件は 100 W, Ar 0.53 Pa 中、2 時間であった。金属線の長さを変化することにより  $\text{M/Ti}$  比を制御した。また、レーザーアブレーションには波長が 355 nm の Nd:YAG レーザーを用い、繰り返し周波数は 10 Hz、パルス幅は 7 ns、パルスエネルギーを  $1.7 \sim 5.7 \text{ J/cm}^2$  に変化させた。雰囲気ガスは酸素を用い、圧力は 1.3 Pa であった。Pt/ $\text{TiO}_2$  ターゲットは Pt 仕込み量が 5% ~ 20% に異なる粉体原料を一軸成型し 900 °C で焼結したものをを用いた。スパッタ蒸着やレーザーデポジション後 300 ~ 600 °C で熱処理を行った。ナノ微粒子の状態は TEM、結晶構造は X 線回折 (XRD)、化学結合状態は X 線光電子分光(XPS)により分析した。光電極特性は試料を ITO ガラス上に製膜して作用極として用い、対極には Pt、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。作用極の電位を 1V に固定して単色光の波長を変化させながら得られる光電流を測定した。

【結果】スパッタ後の Pt/ $\text{TiO}_2$  薄膜は、TEM の写真から直径 1 ~ 2 nm のナノ分散相をもつが XRD では Pt の結

晶化したピーク観測されなかった。600 °Cでの熱処理によりナノ微粒子のサイズは直径約 15 nm にまで大きくなり Pt 金属とルチル型による回折ピークが観測された。一方、Au/TiO<sub>2</sub> 薄膜ではスパッタ後結晶化した Au 及び TiO<sub>2</sub> のピークが観測された。600 °Cでの熱処理により Au 結晶子のサイズを Scherrer の式を用いて見積もった結果では 9.1 nm であった。また、レーザーアブレーション法で作製した Pt/TiO<sub>2</sub> 薄膜では、Pt の結晶化は仕込み Pt 量やレーザーエネルギーに強く依存した。即ち、Pt 仕込み量が 20%のターゲットやフルエンスが 5.7 J/cm<sup>2</sup> を用いデポジションを行った試料のみで、600 °Cでの熱処理後結晶化した Pt ピークが観測された。紫外光波長に対する光電流は、貴金属の量が多いほど大きくなる傾向が観測された。さらに、可視域波長で光電流は純 TiO<sub>2</sub> においては見られなかったがナノコンポジットでは観測された。このような結果はレーザーアブレーション法により作製した Pt/TiO<sub>2</sub> 系においても同様な傾向が認められた。これらの結果から TiO<sub>2</sub> マトリックスにナノサイズの貴金属を分散させたナノコンポジット薄膜を作製することにより可視域波長まで光電流の発現が可能であり、色素増感型太陽電池の電極に応用が可能であると考えられる。

#### 4-2) レーザーアブレーションによる複合酸化物ナノ微結晶薄膜の調製

【はじめに】チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)は、コンデンサ、セラミックスフィルター等数多くの分野で応用され、きわめて有用な電子機能材料である。また、鉄酸ランタン(LaFeO<sub>3</sub>)は、高感度ガスセンサー材料として環境計測センサ等に応用可能な機能材料である。これらの特性向上や電子デバイス化のためには低温で結晶性を持つ薄膜調製が必要となってきた。そこで本研究ではレーザーアブレーション法を用い雰囲気ガスの選択や圧力を制御することにより室温で結晶化した BaTiO<sub>3</sub> や LaFeO<sub>3</sub> 薄膜の調製を試みた。

【実験】レーザーアブレーションには ArF エキシマレーザーを用い、繰り返し周波数は 10 Hz、パルス幅は 17 ns、パルス数は 2,0000 で実験を行った。レンズを使って集光したスポットサイズは約 4 mm<sup>2</sup>、パルスエネルギーは 200 mJ/pulse であった。雰囲気ガスは Ar を用い、圧力は 1 ~ 200 Pa の間で変化させた。基板の配置は析出する粒子の均一性を改善するため、ターゲット表面に対して垂直に立てた off-axis の配置を本実験では用いた。BaTiO<sub>3</sub> ターゲットは粉体を原料として通常の固相反応法で作製したペレット(フルウチ化学製)を用いた。LaFeO<sub>3</sub> ターゲットは粉体原料を一軸成型し 1000 °Cで焼結したものをを用いた。ナノ微粒子の形態は透過電子顕微鏡(TEM)、薄膜の結晶構造は薄膜 X 線回折(XRD)により同定し、結晶子のサイズは Scherrer の式を用いて見積もった。化学状態は X 線光電子分光(XPS)により分析した。

【結果】レーザーアブレーションにより調製した薄膜の形態は雰囲気圧力に強く依存した。さまざまな圧力で調製した BaTiO<sub>3</sub> 薄膜試料の XRD 分析から、圧力が 1 Pa では BaTiO<sub>3</sub> ピークは確認されなかった。一方、圧力が 10 Pa では結晶子サイズが 7.2 nm で結晶化した単相のナノ微粒子膜が観測された。さらに、50 ~ 200 Pa 圧力範囲では圧力増加につれて結晶子のサイズは大きくなる傾向が認められたが、BaTiO<sub>3</sub> や副生成物である BaCO<sub>3</sub> がともに観測された。BaCO<sub>3</sub> は成膜後チャンバーから試料を出した後空気との反応によって形成されたものと考えられる。また、10 Pa でデポジションを行なった試料の TEM による観察結果では粒子サイズが 5 ~ 10 nm であった。LaFeO<sub>3</sub> の XRD 分析結果からは、1 ~ 10 Pa 圧力範囲では結晶性ピークはほとんど認められなかった。50 ~ 200 Pa 範囲では結晶化した単相のナノ微粒子膜が観測された。100 Pa 以上の圧力で結晶子サイズが再び小さくなる傾向が認められた。その理由として高圧力では凝縮体が形成されているためと考えられる。即ち、凝縮体が生成される圧力領域ではナノ微粒子成長が十分に進行する前にナノ微粒子が凝縮してしまうためであると考えられる。XPS による表面化学状態分析から、BaTiO<sub>3</sub> の Ti に対する Ba の原子比と圧力との関係を調べた。圧力 1 Pa で調製した試料においては Ba/Ti の比が約 2.4 で大きい圧力増加とともに約 1 になる傾向が認められた。同様に、LaFeO<sub>3</sub> の La/Fe の原子比を調べた結果では、1 Pa で調製した試料においては La/Fe の比が約 1.6 で大きい圧力増加とともに約 1 になる傾向が認められた。これらの結果から BaTiO<sub>3</sub> の場合は 10 Pa

圧力で LaFeO<sub>3</sub> の場合は 50 ~ 200 Pa 範囲でデポジッションを行うとナノサイズの結晶化した単相薄膜が室温で合成可能であることが確認された。

#### 4-3) レーザープロセスによるナノ構造非酸化物薄膜の開発とその電気的機能

【はじめに】シリコンをナノサイズ化することによって発光波長がサイズに依存する蛍光発光現象が注目され多くの研究が行われてきた。しかし、GaN はスパッタリング法や化学的手法を使ってナノサイズ化 GaN 作成の試みが行われてきたが成功には至らず、サイズ効果による電気的特性や光物性に関する研究も十分には進んでいない。さらに、理論計算によって 11 nm 以下のナノ粒子で量子閉じ込め効果が生じると報告されているが、まだそのサイズと量子閉じ込め効果との関係は実験的には明らかになっていない。一方、レーザーアブレーション法は良質、高結晶性の薄膜を作る優れた成膜法の一つであり、基板の置き方や雰囲気ガス圧力を選択することで酸化物ナノサイズ粒子の堆積膜の調製が可能である。本研究ではレーザーアブレーション法を用い雰囲気ガスの圧力を制御することにより室温でナノサイズの GaN 堆積薄膜を調製し量子閉じ込め効果とナノ粒子サイズとの関係を明らかにしていく。

【実験】レーザーアブレーションには ArF エキシマレーザーを用い、繰り返し周波数は 10 Hz、パルス幅は 17 ns、パルス数は 20,000 で実験を行った。レンズを使って集光したスポットサイズは約 4 mm<sup>2</sup>、パルスエネルギーは 200 mJ/pulse であった。雰囲気ガスは Ar を用い、圧力は 1 ~ 100 Pa の間で変化させた。基板の配置は析出する粒子の均一性を改善するため、ターゲット表面に対して垂直に立てた off-axis の配置を本実験では用いた。GaN ターゲットは粉体原料を一軸成型し 950 °C で窒素雰囲気中で 3 時間焼結したものをを用いた。薄膜の結晶構造は XRD により同定し、結晶子のサイズは Scherrer の式を用いて見積もった。TEM による微細構造観察及び XPS による化学状態分析を行った。また、吸光度測定を行い吸収端と GaN の粒子サイズとの依存性を検討した。

【結果】さまざまな圧力で調製した GaN 薄膜試料の XRD 分析から、六方晶の結晶化したピークが観測された。1 Pa で調製した試料の結晶子サイズは 5.7 nm であった。圧力増加につれて結晶子のサイズは大きくなる傾向が認められた。また、TEM の観察から見積もった平均粒子サイズは 1 Pa、10 Pa、100 Pa で調製した試料においてそれぞれ 5.5 nm、7.3 nm、13.0 nm であった。吸光度測定の結果は圧力低下につれて吸収端はブルーシフトする傾向が認められた。吸光係数の二乗とフォトンエネルギーとの関係からみ見積もられたバンドギャップは 1 Pa、10 Pa、50 Pa、100 Pa で調製した試料においてそれぞれ 4.0 eV、3.86 eV、3.55 eV、3.38 eV であった。50 Pa 以下で調製した試料は平均粒子サイズが 11 nm 以下であり量子閉じ込め効果によってバンドギャップが大きくなっているものと考えられる。また、量子閉じ込め効果と粒子サイズとの理論式を用い計算した粒子サイズ及び TEM からみ見積もった実測値ともに平均粒子サイズが 11 nm 以上の場合バンドギャップのシフトは生じないと認められた。即ち、バルク GaN と同じ値であるものと考えられる。これらのことから理論計算によって 11 nm 以下のナノ粒子で量子閉じ込め効果が生じられることが実験によって明らかになっているものと考えられる。

## 5 . 成果の対外的発表等

( 1 ) 論文発表 ( 論文掲載済、または査読済を対象。 )

1) “Pressure-controlled preparation of nanocrystalline complex oxides using pulsed-laser ablation at room temperature”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Applied Physics A, 76, pp. 641-643 (2003).

2)“Synthesis and Characterization of GaN nanoparticles by pulsed laser deposition”

Cheong Hyun Roh, Seung Hwan Shim, **Jong-Won YOON**, Naoto Koshizaki, Young Ju Park and Kwang Bo Shim  
Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 13 (2), pp 79-82 (2003).

1) “Photoelectrode Properties of Nanocomposite thin films based on interfacing nanosized noble metal and TiO<sub>2</sub>”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Electrochemical and Solid-State Letters, 5(11), pp. A256-A258 (2002).

2) “Photoelectrochemical behavior of Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by pulsed laser deposition”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Applied Surface Science, 197-198, pp.684-687 (2002).

3) “パルスレーザーアブレーションによる金属酸化物ナノ微粒子の堆積”

佐々木 毅、**尹 鍾源**、越崎 直人、粉体と工業, 34(10), pp.69-75 (2002).

4) “Pressure-controlled preparation of nanocrystalline complex oxides using pulsed-laser ablation at room temperature”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Proceedings on the 6<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, June 16-21, 2002, Orlando, Florida, USA.  
in press.

5) “Photoelectrode properties of nanocomposite thin films based on interfacing nanosized noble metal TiO<sub>2</sub>”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki, Deock-Soo Cheong and Naoto Koshizaki

Proceedings on the 6<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, June 16-21, 2002, Orlando, Florida, USA.  
in press.

6) “Preparation of nanocrystalline complex oxide films by pulsed laser deposition at room temperature”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Proceedings on the 5<sup>th</sup> AIST International symposium on photoreaction control and photofunctional materials, March 18-20, 2002, Tsukuba, Ibaraki, Japan, pp. 220-221.

7) “Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films by PLD/sputtering combined system and their photoelectrochemical behaviors”

Takeshi Sasaki, **Jong-Won YOON** and Naoto Koshizaki

Proceedings on the 5<sup>th</sup> AIST International symposium on photoreaction control and photofunctional materials, March 18-20, 2002, Tsukuba, Ibaraki, Japan, pp. 214-215.

8) “The NO<sub>2</sub> response of solid electrolyte sensors made using nanosized LaFeO<sub>3</sub> electrodes”

**Jong Won YOON**, Maria Luisa Grilli, Elisabetta Di Bartolomeo, Riccardo Polini and Enrico Traversa  
Sensors and Actuator B, 76, pp. 483-488 (2001).

9) “Preparation and characterization of M/TiO<sub>2</sub> (M=Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki, Naoto Koshizaki and Enrico Traversa  
Scripta Materialia, 44, pp. 1865-1868 (2001).

10) “Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical behaviors”,

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 145, 11-16 (2001).

Takeshi Sasaki, Naoto Koshizaki, **Jong-Won YOON** and Kenneth M. Beck

13) “Photoelectrochemical properties of sol-gel processed Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films”

Enrico Traversa, Maria Luisa Di Vona, Patrizia Nunziante Silvia Licocchia,

**Jong Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 22, pp. 115-123 (2001).

( 2 ) 口頭発表(発表済みを対象)

11) “Quantum confinement effect of nanocrystalline GaN films prepared by pulsed-laser ablation under various Ar pressures”

**Jong-Won Yoon**, Takeshi Sasaki, Cheong Hyun Roh, Seung Hwan Shim, Kwang Bo Shim and Naoto Koshizaki

Nanoarchitectonics Workshiop 2003 “Nano-space engineering for nanoarchitectonics (NSENA 2003), (Tsukuba, Japan, March 6-7, 2003)

12) “Quantum confinement effect of nanosized GaN films prepared by laser ablation”

**J. W. Yoon**, T. Sasaki, N. Koshizaki, C. H. Roh, S.H. Shim and K. B. Shim

The 50<sup>th</sup> Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies (Kanagawa, Japan, March 27-30, 2003)

3) “Optical properties of amorphous GaN thin films deposited by laser ablation”

Seung Hwan Shim, **Jong Won Yoon**, Naoto Koshizaki and Kwang Bo Shim

Spring Meeting of The Korean Ceramic Society 2003, (Seoul, Korea, April 18-19, 2003)

4) “Effect of quantum confinement from amorphous GaN nanoparticulate films synthesized by laser ablation”

**Jong-Won Yoon**, Takeshi Sasaki, Seung Hwan Shim, Kwang Bo Shim and Naoto Koshizaki

Spring Meetings of Materials Research Society 2003, (San Francisco, USA, April 21-25).

5) “Pressure-controlled preparation of nanocrystalline complex oxides using pulsed-laser ablation at room temperature”

**Jong-Won YOON**, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

6<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, (Orlando, Florida, USA, June 16-21, 2002).

6) “Photoelectrode properties of nanocomposite thin films based on interfacing nanosized noble metal and TiO<sub>2</sub>”

Jong-Won Yoon, Takeshi Sasaki, Deock-Soo Cheong and Naoto Koshizaki

6<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, (Orlando, Florida, USA, June 16-21, 2002).

7) “Low temperature processing through oxide nanoparticulate thin films prepared by laser ablation under various ambient gases and pressures”

Naoto Koshizaki, Takeshi Sasaki, Jong-Won Yoon and Leszek Zbroniec

2002 International Nano Ceramic/Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (Seoul, Korea, August 12-15, 2002).

8) “Photoelectrode properties of nanocomposite thin films based on coupling TiO<sub>2</sub> matrix and nanosized noble metal”

Jong-Won Yoon, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

2002 International Nano Ceramic/Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (Seoul, Korea, August 12-15, 2002).

9) “Characterization of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> films deposited by laser ablation at room temperature”

Jong-Won Yoon, Takeshi Sasaki and Naoto Koshizaki

2002 International Nano Ceramic/Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (Seoul, Korea, August 12-15, 2002).

10) “Preparation and characterization of nanocomposite thin films prepared by PLD/sputtering combined system”

Takeshi Sasaki, William T. Nichols, Jong-Won Yoon and Naoto Koshizaki

2002 International Nano Ceramic/Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (Seoul, Korea, August 12-15, 2002).

11) “Preparation of nanosized GaN films by pulsed laser deposition”

J. W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, C. H. Roh and K. B. Shim

The 63<sup>st</sup> Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, (Niigata, Japan, September 24-27, 2002).

( 3 ) 特許等 ( 出願番号を記載 )

2 件

---