

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分  
令和2年3月31日現在

革新的応力場制御による高秩序ナノ空間構造体の創製と展開

Creation and development of high-order nano-space structures through innovative control of stress field

課題番号：17H06146

巨陽（JU YANG）

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要（4行以内）

本研究は、革新的な応力集中および酸化プロセス制御手法を構築することにより、高秩序・高品質・高密度な金属ナノワイヤアレイおよび半導体ナノ構造体配列の創製を実現する。また、ナノ空間構造体の生成メカニズムを系統的に解明する。さらに、高透過率かつ超高導電性フレキシブル透明導電膜、低コストかつ超高変換効率太陽光水素製造デバイスの創製を実現する。

研究分野：機械材料・材料力学、ナノ材料工学

キーワード：ナノ材料・創製プロセス、ナノ粒子・ワイヤー・シート、ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノセンサ、ナノデバイスの開発が盛んに行われている。しかしながら、これらの実用化はそのニーズが非常に高いにもかかわらず未だ実現困難な状況にある。重要な原因の一つとして、ナノセンサ、ナノデバイスを構成するナノ構造体の高秩序・高品質の作製が困難であることが挙げられる。最近では、応力誘導法が提案され、高品質の単結晶ナノワイヤの作製が可能になったが、そのメカニズムは解明されていないため、高秩序かつ高密度のナノ構造体の作製は未だ実現されていない状況にある。

2. 研究の目的

本研究では、革新的な応力集中および酸化プロセス制御手法を構築することにより、高秩序・高品質・高密度なナノ空間構造体の作製手法を確立する。さらに、応力場における原子の拡散及び表面酸化現象を解明することにより、ナノ空間構造体の生成メカニズムを系統的に解明する。最終的に、応力集中および酸化制御手法を確立することにより、ナノ空間構造体の形状、寸法、空間位置の高度制御を実現し、高透過率かつ超高導電性を有するフレキシブル透明導電膜、および低コストかつ超高変換効率を有する太陽光水素製造デバイスの創製を実現する。

3. 研究の方法

本研究は、材料内の応力勾配、金属原子の拡散速度および表面酸化膜の生成速度の制御を実現することにより、高秩序・高品質・高密度のナノ空間構造体の創製及びその機

構解明を実現する。さらに、創製したナノ空間構造体の形状、寸法、空間位置を制御し、新たなフレキシブル透明導電膜および太陽光水素製造デバイスの創製を実現する。

5年継続により、(I) 高秩序・高品質・高密度、金属・半導体ナノ空間構造体の創製、(II) 応力場における原子の拡散及び表面酸化現象の解明、(III) 金属ナノワイヤアレイを利用した透明導電膜の創製、(IV) 半導体ナノ構造体を利用した太陽光水素製造デバイスの構築、からなる4項目の研究を推進し、目標を達成する。

4. これまでの成果

(I) 高秩序・高品質・高密度、金属・半導体ナノ空間構造体の創製

Si基板上に10~100nmのAl薄膜を形成し、大気中で試料を200~400℃で2~4時間加熱し、成長領域での応力集中により誘起される高度な応力勾配を駆使した単結晶Alナノワイヤアレイの高密度生成を実現した。また、ナノワイヤの密度、直径、アスペクト比とAl薄膜の厚さ、昇温速度、加熱温度、加熱時間との関係を実験的に明らかにした。そして、厚さ300μmのCu基板の表面上に、応力酸化誘導法により3次元Cu<sub>2</sub>Oナノフラワースの作製を実現した。加熱温度および環境湿度を調整することにより、Cu原子の拡散速度および表面酸化速度の制御を実現し、Cu<sub>2</sub>Oナノフラワー成長に最適なプロセスを確立した。一方、本研究の新しい成果として、応力場の制御により高密度単結晶Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノガラスの創製に成功した。

(II) 応力場における原子の拡散及び表面酸化現象の解明

AlナノワイヤおよびCu<sub>2</sub>Oナノフラワー形成に左右する応力場の解析を分子動力学シミュレーションにより行い、ナノワイヤおよびナノフラワー形成に及ぼす原子拡散速度の影響を明らかにした。また、ナノ空間構造体の形成過程における昇温速度、加熱温度、加熱時間が表面酸化膜の形成速度、厚さに及ぼす影響をシミュレーションにより解析し、酸化膜の性状が金属原子の拡散に及ぼす影響を明らかにした。そして、根元から押し出すように成長する金属ナノワイヤの生成と、先端から伸びるように成長する半導体ナノ構造体の酸化生成を決定するメカニズムは、駆動応力による金属原子のバルク遷移と表面遷移であることを、原子配列の密度の観点で解析することにより明らかにした。さらに、金属ナノワイヤの低密度成長と金属酸化物ナノ構造体の高密度成長の発生機構の違いは、金属薄膜の表面においてそれぞれ圧縮応力と引張応力が働いていることによって、金属原子の拡散に対して阻害と促進効果があり、遷移できる原子の個数が異なっていることに起因していると突き止めた。

### (Ⅲ) 金属ナノワイヤアレイを利用した透明導電膜の創製

フレキシブル基板上に粘着性薄膜をコーティングし、Al/Si 基板上に作製した高密度単結晶 Al ナノワイヤアレイをフレキシブル基板上に転写し、保護薄膜を蒸着することにより、高強度、高導電性のフレキシブル透明導電膜を実現した。また、ナノワイヤの直径、長さ、密度が透明導電膜の強度、導電性、透光性に及ぼす影響を実験的に明らかにした。さらに、ナノワイヤの直径、長さ、密度を最適化したナノワイヤアレイにより、低い電気抵抗率かつ高い光透過率を有する金属ナノワイヤフレキシブル透明導電膜の創製を実現した。

### (Ⅳ) 半導体ナノ構造体を利用した太陽光水素製造デバイスの構築

項目 (I) で実現した高密度 Cu<sub>2</sub>O ナノ構造体を用いて太陽光水分解水素製造素子の構築に成功した。いままで報告されている代表的な値をはるかに上回る変換効率を実現した。また、項目 (I) で作製した高密度単結晶 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノワイヤ、ナノガラスを用いて高変換効率な水分解水素製造素子の開発にも成功した。

#### 5. 今後の計画

(1) 超高分解能 TEM を用いて Al 薄膜におけるナノワイヤ成長領域内外、成長前後での結晶構造や原子配列の実験的解析を行い、原子スケールでの薄膜の結晶性状とナノワイヤ成長の因果関係を解明する。また、分子動力学シミュレーションにより、応力場における転位や、結晶粒界などが原子の拡散やナノワイヤ成長に及ぼす影響を明らかにする。

(2) Al/Si 基板の裏面に熱膨張係数が Si よ

り低い材料をコーティングし、その厚さを最適化することにより、加熱時に Al 薄膜の全面にナノワイヤの高密度成長に必要な応力場を形成する。最終的に、Al ナノワイヤアレイの大面积成長およびフレキシブル透明導電膜の低コスト製作手法を確立する。

(3) 高密度 Cu<sub>2</sub>O ナノ構造体を CNT シートにより担持し、多層構造を実現することにより、高い受光面積を有する 3 次元ナノ空間構造体配列の創製を実現する。また、3 次元ナノ空間構造体配列のバンドギャップ、Cu<sub>2</sub>O 半導体と電解質水溶液で形成されているショットキーバリアの高さと空乏層幅を実験的に解析する。これらの解析結果により、3 次元ナノ空間構造体配列の最適化を行い、超高変換効率を実現した太陽光水分解水素製造素子を開発する。

(4) 実用化の観点で、Cu<sub>2</sub>O 太陽光水分解水素製造素子の耐久性と変換効率を更に向上させるため、3 次元ナノ空間構造体の TiO<sub>2</sub> および Al ドープ ZnO による表面修飾を行う。表面修飾の成膜厚さ、温度の制御により素子の吸光効果および光起電効果、フラットバンドポテンシャルの最適化を行い、水素製造素子の高機能化を実現する。

(5) 大面积な Cu<sub>2</sub>O 3 次元ナノ空間構造体配列の作製を実現し、大面积な Cu<sub>2</sub>O 太陽光水素製造デバイスを構築する。また、高密度単結晶 α 相 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノワイヤアレイの大面积成長を実現し、大面积な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 太陽光水素製造デバイスを構築する。これらにより、低コストかつ超高変換効率、さらに高い耐久性を有する次世代太陽光水素製造デバイスを実現する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. S. Arumugam, Y. Toku, and Y. Ju, Fabrication of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires from abundant and low-cost Fe plate for highly effective electrocatalytic water splitting, *Scientific Reports*, 10, 5407(1)-(11), (2020).

2. K. Yan, Y. Toku, and Y. Ju, Highly sensitive hydrogen sensor based on a new suspended structure of cross-stacked multiwall carbon nanotube sheet, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 6344-6352, (2019).

3. Y. Xie, Y. Ju, Y. Toku, and Y. Morita, Synthesis of a single-crystal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire array based on stress-induced atomic diffusion used for solar water splitting, *Royal Society Open Science*, 5, 1721260(1)-(10), (2018).

7. ホームページ等

<http://www.mech.nagoya-u.ac.jp/ju/kakenhikibans.html>