

名古屋大学工学研究科 エネルギー理工学専攻  
エネルギー材料工学講座

## エネルギー機能材料工学グループ

長崎正雅(教授)、山田智明(准教授)、吉野正人(助教)  
博士後期課程2名、博士前期課程7名、学部4名 (2018年度の実績)

---

### 研究分野と研究方針

#### 【概要】

エネルギー機能材料とは、狭い意味ではそれ自身がエネルギーの種類(形態)を変換する機能を持つ材料のことであり、より広い意味ではエネルギーシステムの中で使われる特異な機能を持つ材料のことである。当研究グループでは、エネルギー(無機)機能材料の多結晶体、単結晶、薄膜、ナノ構造などを様々な手法で作製し、機能の発現・劣化のメカニズムをマイクロとマクロ、実験と計算の両面から探るとともに、得られた知見を生かした新奇機能材料の創製をめざしている。

#### 【キーワード】

熱電変換、イオン伝導、欠陥化合物、圧電効果(機械-電気エネルギー変換)、エナジーハーベスタ(環境発電)、電気熱量効果(熱-電気エネルギー変換)、電気光学効果、燃料電池、強誘電体メモリ、薄膜・ナノ構造、核融合炉材料、発光材料、シンチレータ、第一原理計算

#### 【主な研究と内容】

##### (A)結晶中の欠陥がイオン伝導体や熱電変換材料等の物性に及ぼす影響

結晶とは、一言で言えば、原子が周期的に規則正しく並んでいる固体のことである。ただし、実在の結晶中では、この周期性が満たされていないところ——「欠陥」あるいは「不規則性」と呼ばれる——が存在し、結晶の性質に大きな影響を与えている。当研究グループでは、特にイオン伝導体や熱電変換材料等のエネルギー機能材料を対象に、材料中の欠陥の挙動を理解し制御することをめざしている。

##### (B)スパッタ収率の結晶方位依存性の研究

高エネルギーイオンによるスパッタリングは、薄膜作製や表面エッチングに広く利用されている現象である。また、核融合炉におけるプラズマ壁相互作用の素過程としても重要な現象である。本研究では、金属多結晶試料をイオンビームでスパッタし、スパッタクレータ深さマッピングと結晶方位マッピングを行うという新しい手法を用いて、スパッタ収率の結晶方位依存性を調べるとともに、その依存性を決める要因を明らかにすることをめざしている。

##### (C) ナノ成長プロセスによるエネルギー機能材料の創製と応用

強誘電体、圧電体、誘電体を始めとするエネルギー機能材料を対象として、新しいエネルギー変換メカニズムの創発や特性向上に取り組んでいる。これらの目的に対し、従来は材料の化学組成制御が広く行われてきたが、我々は材料のナノスケール構造におけるサイズと次元性が機能に及ぼす影響に着目し、これまでにない新しいアプローチで機能の創発と制御を目指している。

具体的には、1) 強誘電体ナノロッド(1次元構造)の分極操作による巨大圧電応答の発現とナノジェネレータへの応用、2) 強誘電体人工超格子膜を用いた新規機械-電気エネルギー変換メカニズムの創発、3) 強誘電体薄膜が示す電気熱量効果の解明、4) 強誘電体薄膜の電気光学特性の制御とデバイス応用、5) 新規メカニズムに基づく誘電体薄膜のチューナブル特性の制御、などを理論・実験の両側面から取り組んでいる。

#### (D) 酸化物プロトン伝導体における水素の存在状態の解析

水素イオンがキャリアとなる酸化物プロトン伝導体の特性向上や新物質の創製のための基礎となる物質中の水素の存在状態の理解のために、第一原理計算を用いて酸化物中での水素の安定位置やその間の移動経路、それらに対する添加元素の影響を調べている。また、水素の存在位置や存在状態を明らかにするため、中性子散乱や赤外吸収分光法などの実験も行っている。

#### (E) 希土類イオン添加酸化物蛍光体の発光特性の解析

ホストとなる酸化物と希土類イオンの組み合わせによって大きく発光特性が異なる蛍光体材料において発光波長や発光強度を決めるメカニズム解明や特性向上のために、結晶構造、添加元素、温度の影響について実験を行い、電子状態の計算とあわせて解析している。積極的な水素添加の影響およびシンチレータ応用についても検討を行っている。

## 2018年度の研究・教育の概要

### 【欠陥蛍石型酸化物の格子定数の組成依存性】

$\text{CeO}_2$ と $\text{M}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ 等)は、広い組成範囲で蛍石構造の固溶体を形成する。この固溶体は多量の酸素空孔を含み、酸化物イオン伝導性を示す。最近、固溶体中の酸素空孔の分布と格子定数とを定量的に関係づけるモデルが提案された。このモデルを検証するため、 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固溶体を作製してその格子定数を精密に測定するとともに、欠陥濃度・分布による格子定数の変化について古典的シミュレーションを行った。シミュレーションの結果は酸素空孔の配置が規則化すると格子定数に大きな影響を与えることを示していたが、測定でその当否を検証するには至らなかった。

### 【不定比性が熱電材料の物性に及ぼす影響】

Mg不定比性を示す熱電材料 $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ におけるMg含有量を、試料まわりのMg分圧を制御することで制御する手法を確立し、Mg含有量が熱電特性に及ぼす影響を系統的・定量的に調べた。また、 $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ を熱電材料として利用するためには、Mg含有量を制御して作製することが決定的に重要であることを明らかにした。

### 【スパッタ収率の結晶方位依存性の解明】

昨年度までの研究で、4 keV Ar<sup>+</sup>イオンを面心立方構造の Ni, Cu, Ag および体心立方構造の Fe に照射した場合、そのスパッタ収率の結晶方位依存性がチャネリング確率の結晶方位依存性に支配されていることを明らかになっている。今年度はさらに、2 keV および 1 keV の Ar<sup>+</sup>イオンを Fe に照射して、そのスパッタ収率の結晶方位依存性を調べた。1 keV の場合、4 keV や 2 keV とはやや異なる挙動が見られたが、これは 1 keV では面チャネリングがほとんど起こらなくなるためと考えられる。

#### 【強誘電体ナノロッドの分極操作による巨大圧電応答の発現】

強誘電体はそのサイズがナノスケールになると、材料表面における分極と外界との静電的相互作用が無視できなくなる。そこで我々は、強誘電体の1次元構造であるナノロッドに着目し、ナノロッドのサイズが分極に及ぼす影響を明らかにしてきた。その結果、ナノロッドから分極軸が傾斜した構造では圧電応答が増大する可能性を見出し、実際に分極傾斜したチタン酸ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) ナノロッドを作製して圧電特性の評価を行った。作製したナノロッドは半径の減少とともに圧電応答が増大し、最大でバルクの5倍以上の応答を示すことを見出した。本成果は、圧電特性の向上が、材料の組成だけでなく、ナノスケールの構造制御で実現可能であることを示すものである。ナノロッドの作製に関する論文は *Journal of the Ceramic Society of Japan* の 2018 年学生優秀論文賞を受賞した。ナノロッドにおける巨大圧電応答メカニズムの詳細は今後論文で報告する予定である。

#### 【強誘電体ナノロッドを用いたナノジェネレータの開発】

強誘電体が示す優れた圧電特性(機械エネルギーと電気エネルギーの相互変換特性)は、アクチュエータやセンサなどに広く使われている。近年、圧電特性を利用して自然環境の微弱振動を電気エネルギーとして取り出すエナジーハーベスタ(環境発電)の研究が盛んに行われており、特に薄膜を用いたカンチレバー型デバイスが多く開発されている。我々は、さらなる小型化の可能性を求め、ナノロッドを用いたナノジェネレータの開発を進めている。昨年度は、非共振  $d_{33}$  モードのナノジェネレータの理論解析を行い、ナノロッドの密度の減少が出力の増大をもたらすことを明らかにした。

#### 【非鉛圧電体 KNN の電場印加によるドメイン構造変化の解明】

圧電体を用いたデバイスの多くは鉛を含む材料が用いられており、環境保護の観点から鉛を含まない材料の開発が求められている。その中でもニオブ酸カリウムナトリウム  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  (KNN) が注目されているが、圧電特性を大きく左右するドメイン構造の電場依存性の詳細は明らかになっていない。そこで、KNN の薄膜とナノロッドを作製し、電場印加でドメイン構造がどのように変化するかを放射光 X 線回折で明らかにした。

#### 【強誘電体/常誘電体人工超格子膜における新規機械-電気エネルギー変換メカニズム】

強誘電体薄膜界面における分極の不連続性を利用して、これまでにない新しい機械-電気エネルギー変換メカニズムの創出を試みている。これまで、分極軸の異なる2つの強誘電体を用いた人工超格子膜を作製しその圧電特性を明らかにしてきた。一方、近年、強誘電体と常誘電体を積層した人工超格子膜では、強誘電層の分極が Vortex (渦) 状になる極めて珍しい構造が出現することが報告されており、バルクには存在しないエネルギー変換メカニズムを示す可能性がある。そこで昨年度は、強誘電体  $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  と常誘電体  $\text{SrTiO}_3$  を積層した人工超格子膜を作製し、その構造と電気機械特性を明らかにした。

#### 【強誘電体薄膜における電気光学効果の解明】

強誘電体は電場によって屈折率が変化する電気光学効果を示すことが知られている。強誘電体の薄膜を用いることで、従来の光変調素子を大幅に小型化できる可能性があるが、強誘電体薄膜と光の相互作用の詳細は明らかになっていない。我々はこれまでスイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) およびチューリヒ校 (ETHZ) 等と協力して、強誘電体薄膜の電気光学効果の理論の構築と実験的実証に取り組んできた。昨年度は、熱力学的現象論に基づく理論モデルの構築を行い、薄膜の歪みが電気光学効果に与える影響を明らかにした。

#### 【パイロクロア型酸化物プロトン伝導体中の水素の安定位置と移動経路の解析】

パイロクロア型酸化物  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  は  $\text{Y}^{3+}$  を  $\text{Zr}^{4+}$  サイトに置換することでプロトン伝導体になることが知られている。 $\text{Y}^{3+}$  は  $\text{La}^{3+}$  サイトも置換することができ、 $\text{La}^{3+}$  サイトに置換した組成の伝導度測定も行われているが、その影響に注目して詳しく調べた研究は行われていない。そこで、 $\text{Y}^{3+}$  がその近傍で水素の安定位置や移動に与える影響について第一原理計算を用いて解析した。 $\text{La}^{3+}$  サイトに置換した  $\text{Y}^{3+}$  は 8 つの配位酸素の中心から変位しており、置換前の  $\text{La}^{3+}$  位置を囲む円弧に沿って比較的平坦なポテンシャル局面上で存在している可能性を示した。この  $\text{Y}^{3+}$  を添加した構造で水素の移動経路を計算したところ、 $\text{Y}^{3+}$  置換前後での安定性の変化から予想されるポテンシャル障壁と異なる経路があることがわかった。

#### 【Pr 添加酸化物蛍光体への水素添加の影響の解析】

無機シンチレータに水素が添加でき、添加後にも発光特性が維持されれば、高速中性子の新しい検出機構になる可能性があると考え、低価数イオン添加により水素の添加が可能な  $\text{BaZrO}_3$  に注目し、Pr:  $\text{BaZrO}_3$  の作製と発光吸収特性の評価、低価数イオン ( $\text{Y}^{3+}$ ) の添加や水素添加による発光吸収特性の変化を調べた。Pr:  $\text{BaZrO}_3$  とそれに Y を添加した試料において、 $\text{Pr}^{3+}$  の 4f-4f 遷移による発光がみられ、この発光強度は Y を添加すると増大するが添加量を増加すると減少した。これらは  $\text{Pr}^{3+}$  まわりの対称性の崩れと、 $\text{Y}^{3+}$  添加で生成する酸素空孔に伴う欠陥準位へのエネルギー移動が影響していると考えた。水素添加後にも  $\text{Pr}^{3+}$  の発光は維持するが、ホストに近い波長域の吸収による発光が減少していることがわかり、水素添加により伝導帯下部付近に形成する準位がホストの吸収またはホストからの緩和の過程に影響している可能性を示した。

#### 【本年度の研究成果発表の概要】

|    | 国内会議発表 | 国際会議発表 | 国際会議予稿 | 学術論文 |
|----|--------|--------|--------|------|
| 教員 | 1      | 3      | 3      | 2    |
| 学生 | 10     | 7      | 7      | 4    |

### 本年度の卒業論文・修士論文・博士論文のタイトル

#### 【卒業論文】

- ・強誘電体 (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub>/常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> 人工超格子薄膜の作製と電気機械特性の評価
- ・欠陥蛍石型酸化物 Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> 中の欠陥の会合が格子定数に及ぼす影響
- ・Pr:BaZrO<sub>3</sub> におけるイットリウム・水素添加による発光・吸収特性の変化

#### 【修士論文】

- ・強誘電体  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ナノロッドにおける分極回転の容易化がもたらす圧電応答の増大
- ・強誘電体  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  膜及びナノロッドの電界印加によるドメイン構造変化の解明と圧電特性に及ぼす影響
- ・第一原理計算による  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中の  $\text{H}^+$  の移動に Y 添加が及ぼす影響の解析
- ・赤外吸収分光法を用いたプロトン伝導性酸化物  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$  のプロトンの存在状態に関する研究

#### 【博士論文】

- ・不定比化合物  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量制御と熱電特性

#### その他・特記事項

- ・Poster Award, The 10th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA10), D2 近藤真矢, 受賞対象「Temperature and Strain Dependences of Electro-optic Effect in *c*-domain (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition」2018年9月22日
- ・奨励賞, 日本セラミックス協会第38回エレクトロセラミックス研究討論会, D2 近藤真矢, 受賞対象「基板拘束が *c*ドメイン(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 薄膜の電気光学効果に及ぼす影響」2018年11月16日
- ・2018年学生優秀論文賞編集委員長賞, Journal of the Ceramic Society of Japan, M2 岡本一輝, 受賞対象「Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure」2019年3月26日
- ・The Editor-in-Chief Award of Distinguished Reviewer in 2018, Journal of the Ceramic Society of Japan, 山田智明, 2019年3月26日