

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 (教授)、吉野正人 (助教)  
Xueyou Yuan (特任助教)、博士前期課程 8 名、学部 4 名 (2022 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ミクロとマクロ、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】

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、熱電変換、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)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。

##### (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分子動力学シミュレーションを行っている。

##### (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、化学組成制御に加え、材料のナノスケール構造におけるサイズ・次元性や、その電氣的・機械的境界条件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) 強誘電体薄膜の剥離・転写技術の開発と応用、4) 強誘電体薄膜が示す電気熱効果の解明、5) 強誘電体薄膜の電気光学特性の制御と応用、6) 新規メカニズムに基づく誘電体薄膜の特性向上、などを理論・実験の両側面から取り組んでいる。

#### (D) 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。

## 2022年度の研究・教育の概要

### 【プロトン伝導性酸化物における静的構造乱れの第一原理シミュレーション】

ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物では、添加陽イオン、酸化物イオン空孔、プロトンなどの欠陥により結晶中の原子配置が乱れており、イオン伝導度等の物性に影響を及ぼしていると考えられている。そこで  $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2-y}\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Sc, In, Y}$ ),  $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2-y}\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ga, Sc, In, Y, La}$ ) を対象とし、「ランダム」な欠陥配置を模擬する多数のスーパーセルを用意して構造最適化計算を行った。結果を集計して求めた原子密度分布や2体分布関数は、中性子回折(散乱)実験から求めたものと半定量的に一致し、本計算手法の妥当性が確認された。また、水素は酸素と共有結合および水素結合を形成し、水素結合長が短いほど共有結合長が長いことを明らかにした。さらに、共有結合長と OH 伸縮振動数との間には、母相や添加物の種類・濃度によらない極めてよい相関があることを見出し、実測赤外吸収スペクトルから構造の乱れを定量的に議論できる見通しを得た。

### 【吸着水素の影響等を排除したプロトン伝導性酸化物の赤外吸収測定】

プロトン伝導性酸化物中では、水素は酸素と共有結合および水素結合を形成し、顕著な赤外吸収を示す。また、赤外吸収スペクトルの形状は、水素の局所環境を反映していると考えられている。しかし、通常行われている粉末試料と拡散反射法を用いた赤外吸収測定では、吸着水の影響やベースライン補正の任意性のために、スペクトル形状の不確かさが大きい。我々は、パルスレーザ堆積法を用いてプロトン伝導性酸化物薄膜を作製し、(水蒸気溶解処理を行った後)透過法を用いて赤外吸収を測定することで、定量的な議論に耐えるスペクトルを得ることに成功した。

### 【スパッタリング収率の結晶方位依存性の分子動力学シミュレーション】

スパッタリングの収率は、ターゲットの結晶方位によって異なることが知られている。我々は、金属多結晶試料を用いて事実上すべての結晶方位に対するスパッタリング収率を測定する方法を開発し、その結晶方位依存性を実験的に明らかにしてきた。さらに、結晶方位依存性が現れる原因をより詳しく理解するため、分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。適切なポテンシャル関数を選択すれば、測定結果と±10%以内で一致する結果が得られることがわかった。

#### 【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。これまでに、分極軸の方位が異なる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ほか、分極の有無が異なる強誘電体と常誘電体を用いた人工超格子膜を作製し、その強誘電層に現れる特異な分極の Vortex (渦) 構造の形成条件や電気機械特性について明らかにしてきた。2022年度は、人工超格子膜の Vortex 分極構造の可逆的な電場応答を初めて明らかにした (Appl. Phys. Lett. に掲載) ほか、2021年度から引き続き PST 薄膜のドメイン構造の解明に取り組み、30 nm 以下の引っ張り応力下の極薄膜がバルクに存在しないドメイン構造で安定化することを見出した。本研究成果は現在論文投稿準備中である。

#### 【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。2022年度は、バルクで大きな電気光学定数を示す  $K(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$  の薄膜について、Ni を添加することで絶縁性が向上し、より大きな屈折率変化を実現できることを見出したほか (Jpn. J. Appl. Phys. に掲載)、新規強誘電体として知られる Mg 添加 ZnO 薄膜において、Mg 添加量の増加とともに電気光学定数が大きく増加することを見出した (Appl. Phys. Lett. に掲載)。

#### 【パイロクロア型酸化物に添加したイオンの存在位置の広がり誘電特性に与える影響】

常誘電体であるパイロクロア型酸化物ではイオンがもつ複数の安定位置間での移動により温度に対して安定で比較的大きなチューナビリティを示す物質系が知られている。本研究室の第一原理計算による研究で、パイロクロア型酸化物  $A_2B_2O_7$  の一部において A サイトに置換した小さなイオン M が存在位置に広がりをもつことが予想される結果が得られている。2022年度では、第一原理計算からパイロクロア型酸化物  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  においても Nd サイトに置換した Er などが存在位置に広がりもつ結果が得られ、このバルク試料や薄膜試料の作製を試み、またイジングモデルを用いて置換量に伴う誘電率の変化を見積もった。また、関係して  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の La サイトを置換した Er が示す発光・吸収特性の特徴についても調べた。

#### 【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	12	4	0	9
学生	3	0	0	2

## 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】

- ウルツ鉱型 AlN 基薄膜の電気光学特性の解明に向けたヘテロエピタキシャル成長の検討
- 誘電率の向上を目指した  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  への希土類イオンの添加とその存在位置の広がり
- (K, Na)NbO<sub>3</sub> 薄膜の圧電特性向上を目指した (Ba, Sr)RuO<sub>3</sub> 電極層の作製と評価
- くし形電極を用いたインピーダンス分光法による薄膜のイオン伝導度測定・解析手法の確立

### 【修士論文】

- パイロクロア型酸化物  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  に添加した  $\text{Er}^{3+}$  まわりの配位環境と光吸収・発光特性
- パルスレーザー堆積法を用いたマスクレスコンビナトリアル成膜による (K, Na)NbO<sub>3</sub> 薄膜の合成条件最適化手法の開発
- プロトン伝導性酸化物の赤外吸収測定における吸着水素の低減及び吸収スペクトルに基づく溶解水素の存在状態の研究
- 第一原理計算から見たプロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物  $\text{Ba}(\text{Zr}, M)\text{O}_3$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}$ ) の静的な構造の乱れ

## その他・特記事項

- (セッション) 最優秀プレゼンテーション賞, 日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム, M2 松坂昇治, 受賞対象「第一原理計算から見たプロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物  $\text{Ba}(\text{Zr}, M)\text{O}_3$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}$ ) の静的な構造の乱れ」2022 年 9 月