

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)
博士研究員1名、博士後期課程2名、博士前期課程5名、学部4名(2020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・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ナノジェネレーターへの応用、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。

2020年度の研究・教育の概要

【プロトン伝導性酸化物に溶解／吸着した OH の赤外吸収スペクトル】

プロトン伝導性酸化物に溶解した水素は OH 結合を形成し、赤外吸収を示すことが知られている。しかしながら、溶解処理を行っていない試料にも OH 吸収が存在し、その帰属が問題となっていた。2020年度は、水蒸気分圧等を制御してプロトン伝導性酸化物 $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$ の精密熱重量分析を行い、常温・湿度 50% 程度の条件でも溶解量の数分の 1 に相当する H_2O が吸着することを明らかにした。その結果に基づいて、吸着水素が赤外吸収スペクトルに与える影響や溶解水素の存在状態について議論した。

【欠陥蛍石型酸化物の格子定数の組成依存性】

CeO_2 あるいは ThO_2 と M_2O_3 ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$ 等) とは、広い組成範囲で欠陥蛍石構造の固溶体を形成する。我々は $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ 固溶体の組成および欠陥の会合による格子定数の変化に着目し、密度汎関数法に基づくシミュレーションを行った。多数の結晶構造モデルに対する計算結果から、会合がない場合の格子定数の組成依存性は「一般化ベガード則」にほぼ従うこと、会合が起きるとその程度に応じて格子定数が変化することを明らかにした。この結果は、格子定数を精密測定することで、欠陥の会合度合い——イオン伝導度等の物性に影響を与える——を推定できる可能性を示唆している。

【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、これまでに、ナノロッドの分極軸が成長軸に並行な構造ではバルクに匹敵する圧電応答を、傾斜した構造ではサイズの減少とともに圧電応答が顕著に増大する現象を見出している。2020年度は、ナノロッドの分極軸が成長軸に並行な構造における圧電応答の詳細を明らかにし、その成果が *Appl. Phys. Lett.* に掲載された。また、分極軸が傾斜した構造における圧電応答増大現象の詳細を明らかにするために、第二高調波測定装置構築に取り組んだ。

【強誘電体ナノロッドを用いたナノジェネレーターの開発】

強誘電体を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ーの開発を進めている。これまでに、非共振 d_{33} モードのナノジェネレーターの理論解析を行い、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てきたが、2020年度は理論と実験との詳細な比較を行い、ナノロッドにおける性能指数 FOM の向上支配要因を明らかにした。この成果は、*AIP Advance* 等に掲載された。

【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。2020年度は、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について、熱力学現象論による理論計算を行い、実験結果と比較することで、圧電定数の増加要因を明らかにした。

【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。2020年度は、新たに2つの材料系に取り組み始め、その合成条件の最適化と、電気光学効果の計測を進めた。

【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 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ において La サイトに置換した Y 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。2020年度では、他の3価イオンの $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中での安定位置を計算し、La とのイオン半径の違いに伴う安定位置の広がり大きさの傾向を調べ、他のパイロクロア型酸化物と置換イオンの組み合わせの場合についても調べた。また、Y 添加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系の誘電特性評価のため薄膜試料の作製を試みた。

【低価数イオン・プロトン添加による酸化物中希土類イオンの発光特性の変化】

希土類イオンを発光中心とした酸化物発光材料では、構成イオンを置換するイオンの添加や他の希土類イオンを共添加することで発光特性を制御する研究が行われている。プロトン伝導体の研究分野で低価数イオンの添加は酸素空孔の形成を促し、水蒸気溶解でプロトンが入ると同時にこの酸素空孔を埋めることが知られている。2020年度では、 Pr^{3+} を発光中心とした Ga 含有ガーネット型酸化物について、 Ga^{3+} サイトへの Zn^{2+} の添加やプロトン添加による発光・吸収特性の変化を調べた。Ga サイトへ Zn を置換したガーネット型酸化物の合成が可能であることをはじめて示し、Zn 添加に伴いバンドギャップや Pr^{3+} の吸収位置が変化することがわかった。励起スペクトル変化から水素添加でホスト吸収による発光が変化することがわかった。また、電子状態に与える影響を調べるため、第一原理計算から水素および酸素空孔の欠陥準位を調べた。

【パイロクロア型酸化物中希土類イオンの遷移スペクトル形状と配位環境の関係】

希土類添加酸化物蛍光体は、ホスト酸化物と希土類イオンの組み合わせで特有の光学特性を示す。希土類イオンの遷移スペクトルは発光中心の配位環境に依存するため、複数種類の配位環境が存在すると重ね合わせによるスペクトル形状となる。本研究室における第一原理計算でパイロクロア型酸化物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中の La サイトに置換した Y や Er 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ことから、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中の Er^{3+} の配位環境は複数あり、重ね合わせによる凹凸の少ない吸収スペクトルを示すと考えた。2020年度では、Er 添加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と他の Er 含有酸化物の作製と吸収スペクトル測定を行い、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ では他の複合酸化物の場合と比較して分裂の少ないスペクトル形状が得られ、不規則配列をもつ欠陥蛍石構造の場合と同程度のスペクトル形状となることがわかった。

【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	5	2	2	9
学生	3	0	0	3

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】

- パイロクロア型酸化物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 Er^{3+} の 4f-4f 遷移スペクトル形状と配位環境の関係
- (K, Na) NbO_3 薄膜の基板拘束下における圧電応答の理論予測とパルスレーザー堆積法による作製条件の検討
- ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物の赤外吸収スペクトルに現れる吸着水素の影響
- 欠陥蛍石型酸化物 $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{Ln}=\text{Gd,Pr}$) 中の欠陥の会合が格子定数に及ぼす影響の第一原理計算による評価

【修士論文】

- 強誘電体 $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ /常誘電体 SrTiO_3 人工超格子薄膜における強弾性ドメインの観測とその電場応答の解明
- 亜鉛・水素添加によるガーネット型酸化物中 Pr^{3+} の発光特性の変化

【博士論文】

- 圧電エネルギーハーベスティングに資する $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ のナノ構造化に関する研究

その他・特記事項

- 優秀発表賞, 令和2年度エネルギー理工学専攻修士課程中間発表会, M2 井口雄介, 受賞対象「強誘電体($\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ /常誘電体 SrTiO_3 人工超格子薄膜における特異な分極構造が電気機械特性に与える影響」2020年8月
- Richard M. Fulrath Award (学術部門), American Ceramic Society (米国セラミック協会), 山田智明准教授, 受賞対象「Bottom-up Growth Design and Property Control for Dielectric Thin Films and Nanostructures」2020年11月
- 永井財団賞 奨励賞, 永井科学技術財団, 山田智明准教授, 受賞対象「強誘電体のナノサイズ化による新規ドメイン制御手法の開発」2021年3月