

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)
博士研究員1名、博士後期課程1名、博士前期課程6名、学部4名(2021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量効果の解明、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。

2021 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 $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2} - y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Sc, In, Y}$) 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。

【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。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、これまでの二体衝突近似によるシミュレーションに加えて、分子動力学法を用いたシミュレーションに着手した。

予備的な計算では、結晶方位によるスパッタ収率の違いが見られたものの、スパッタ収率の絶対値は実験値より大きめとなった。現在、ポテンシャル関数やその他計算条件の検討を進めている。

【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。2021年度は、分極軸が成長軸から傾斜したナノロッドが示す大きな圧電応答の起源を明らかにするために、その時間依存性に着目して研究に取り組んだ。その結果、ナノロッドにおいて増大した圧電応答には時間依存性があり、応答速度は外界の環境によっても異なることが明らかとなった。これらの結果は、ナノスケール強誘電体の表面における不完全な電荷遮蔽で理解することができる。本研究成果は現在論文投稿準備中である。

【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。2021年度は、これまでに得られた知見を活用して、極薄い PST 薄膜がバルクを超える圧電特性を示す可能性に着目し、理論・実験の両側面ですべてを検証した。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。2021年度は、代表的な強誘電体 PZT の薄膜におけるドメイン構造を制御することで、初めて PZT の内因的な電気光学効果を明らかにすることに成功し、本成果は *Appl. Phys. Lett.* に掲載された。また、東京工業大学との共同研究で、シリコンフォトニクスへの統合に適した HfO_2 基強誘電体薄膜の電気光学効果を初めて明らかにし、その結晶配向依存性も明らかにした。これらの成果は *Jpn. J. Appl. Phys.* に掲載 (2報) された。

【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。2021年度では、第一原理計算からパイロクロア型酸化物と広がりが大きくなるような添加イオンの組み合わせの探索を行い、それらの薄膜試料の作製を試みて添加量に伴う誘電率の変化について調べた。薄膜が得られた試料について誘電率は添加量に対して極大値を持つ結果

となり、その理由についても検討した。また、パイロクロア型酸化物の構成イオン間の共有結合性の違いが添加イオンの存在位置の広がりを与える影響について第一原理計算より調べた。

【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	10	5	0	8
学生	4	0	0	0

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 $A_2B_2O_7$ の共有結合性の違いが A を置換したイオンの存在位置の広がりを与える影響
- 水溶性犠牲層を用いた強誘電体 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 薄膜の剥離・転写技術の開発
- 分子動力学法を用いた Ni のスパッタリング収率の結晶方位依存性の評価
- 強誘電性 2 次元層状 SnS の広域成長に適した基板種の検討

【修士論文】

- パルスレーザー堆積法の成膜条件がタンタル酸ニオブ酸カリウム薄膜のカリウム含有量及び電気光学特性に及ぼす影響
- 常誘電体パイロクロア型酸化物 $Y_2Ti_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ に添加したイオンの存在位置の広がり誘電特性

【博士論文】

- チタン酸ジルコン酸鉛ナノロッドの自己組織化成長とその圧電特性に関する研究

その他・特記事項

- 優秀発表賞, 令和 3 年度エネルギー理工学専攻修士課程中間発表会, M2 横手俊哉, 受賞対象「常誘電体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の関係」2021 年 8 月
- 奨励賞, 第 41 回電子材料研究討論会, M2 櫻井裕次, 受賞対象「パルスレーザー堆積法の成膜条件が $K(Ta, Nb)O_3$ 薄膜の構造及び電気光学特性に与える影響」2021 年 11 月