

## ナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料の創生

Creation of hybrid energy materials with highly ordered nano-structure

吉田 隆 (YOSHIDA Yutaka)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授



### 研究の概要

エネルギー材料として期待される熱電変換材料や超伝導材料などの機能性材料の高性能化のため、薄膜結晶成長技術や新規ナノ制御技術を駆使した新規な薄膜成長プロセス、微細な組織を創生する組成や組織の制御、薄膜特有の結晶成長、膜積層技術などをナノ技術、界面制御技術などの観点から融合することにより新たな機能を生成するための知見を得る。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー効率利用・電気電子材料・結晶成長・薄膜物性・エピタキシャル成長

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物系超伝導材料は、発見されてから約20年が経ち、単結晶材料などを用いた物性的研究などの基礎的研究とともに、薄膜、単結晶などのプロセス技術開発、超伝導線材やデバイスなどの応用技術を念頭にいた研究など多くの研究成果が報告された。例えば、薄膜は高温超伝導体発見当初、デバイス応用を目的としてプロセス技術構築が図られた。さらに、高温超伝導材料の結晶構造に由来する電気的特性の異方性から、薄膜の結晶軸方向の制御や積層化に重要な超平坦膜の作製技術の研究が行われてきた。さらに、高温超伝導薄膜の成長メカニズム解明として、微細構造観察などとともに、基板上にヘテロエピタキシャル成長する超伝導膜の表面成長観察に関する研究がなされ、Vapor-Liquid-Solid 成長など薄膜結晶成長過程に関する知見が蓄積されている。

一方、熱電変換材料に関する研究は数10年前から行われており、BiTe や SbTe などの金属系熱電材料の実用化にまで至った。これらの材料の熱電性能の目安として  $ZT$  (性能指数  $Z$ , 使用温度  $T$  (K)) で表され、一般的には  $ZT=1$  が実用化の目安といわれている。現在新たに確認された p 型酸化物系単結晶材料は 700K 以上の高温領域で  $ZT$  が 1 を超えており、熱電性能の向上などが検討されている。

### 2. 研究の目的

エネルギー材料として期待される超伝導や熱電変換材料の高性能化のため、薄膜結晶成長技術や新規ナノ制御技術を駆使した新規な薄膜成長プロセス、微細な組織を創生する組成や組織の制御、薄膜特有の結晶成長、膜積層技術などをナノ技術、界面制御技術などの観点から融合することによる、新たな機能を生成することが期待させる。

### 3. 研究の方法

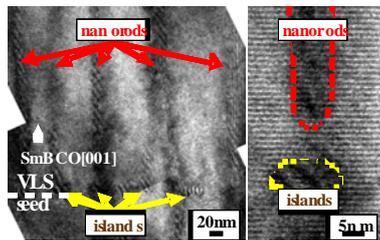
酸化物系機能性材料、例えば超伝導性、高性能熱電変換特性を有する材料は、単結晶基板上に  $c$  軸配向した薄膜を作製することで  $ab$  面方向の電気伝導性が飛躍的に向上すると考え、薄膜を成長させる基板選択、作製条件の最適化などを考慮に入れて結晶性が良好な  $c$  軸配向薄膜の作製を行った。また、薄膜作製技術は単結晶作製技術よりもデバイス化、モジュール化の生産性において圧倒的に有利であることも考慮した。薄膜作製方法として、物理気相蒸着法の一つであるパルスレーザー蒸着法を中心に作製する。ナノ組織技術の構築は、本来の目的の減少を最小限に抑えるために、ナノ (究極に小さく、しかも均一に分散) 技術の確立が、必要である。例えば、超伝導分野に必要な磁場とは、ナノサイズに分散した磁束線の制御であり、熱電分野では熱、すなわちフォノンの制御であることから、ナノ組織や組成の制御が重要である。さらに

低温成膜法(LTG法)やVapor-Liquid-Solid法(VLS法)などの界面制御技術の構築は、新たな性能を生み出すだけでなく、一般的な気相膜に比べ、結晶粒界が少ない単結晶材料に近い膜を基板上に簡単に作製することができる。それらを比較することにより、物性面からナノ組織を制御する指針が得られると考えられる。

#### 4. これまでの成果

エネルギー応用に向けたハイブリッド材料薄膜の技術開発を構築した。その具体的な方法は界面制御手法および組織制御(ナノ陽イオン組成制御・ナノ欠陥、転移制御・ナノ陰イオン組成制御など)で構成させる。界面制御技術は、パルスレーザー蒸着法(PLD)、Layer by Layer法(積層法)などの成膜方法以外にこれまで提案してきた新たな成膜方法であるLTG法やVLS法などを用いる。さらにナノ組織制御は様々な方法を用いて検討したが、例えばナノ陽イオン組成制御(Sm元素過剰相(低 $T_c$ 相)、BaZrO<sub>3</sub>ナノロッド、BaZrO<sub>3</sub>ナノアイランドなど)、ナノ欠陥、転移制御、ナノ陰イオン組成制御(低酸素相など)などを行ってきた。

機能性薄膜の高性能化に向けて、界面制御技術とナノ組織制御技術の融合を用いたハイブリッド材料作製技術を構築するとともに



～VLS法BCO表面にナノアイランドを修飾してナノBZOを導入した微細構造観察～

に、微細組織観察などから結晶成長メカニズムの解明などを行ってきた。例えば、VLS法+BaZrO<sub>3</sub>ナノロッド+低 $T_c$ 相の融合で磁場中超伝導特性が向上した膜の微細構造を示す。VLS膜は、PLD膜やLTG膜で確認される積層欠陥などが少なく、微細析出物のナノロッド(ナノサイズの棒状の析出物)と低 $T_c$ 相の組織を導入することができた。さらに、成長初期にナノアイランドを成長させ、人工的にナノロッドの成長場所を制御することも可能とした。一方、熱電変換では、高品質な熱電薄膜を作製した上で更なる熱電特性の向上を目指すために、熱伝導率の低減が求められる。図のような各種技術の融合も検討して、ナノ組織導入Co系熱電変換薄膜の微細組織と性能指向上を図ってきた。

#### 5. 今後の計画

コンビナトリアルテクノロジーなどを使って基板(長手



方向)面に薄膜の組成や組織混入量を変化させる方法や、新たに膜厚方向に変化させるナノ組織傾斜機能と、界面制御技術の融合を図っていくことを予定している。この方法は機能性薄膜材料における新物質の組織的探索に有効であると考えるとともに、積層デバイス構造を有するハイブリッド薄膜の構造や材料組成の最適化などの課程を高速化することが可能と期待される。

さらにイオンビームアシスト法などにおける金属基板や多結晶基板(セラミックス)などの基材上の酸化物層の界面制御技術構築を図っている。上記のコンビナトリアルテクノロジーなどの手法で新たに確認された新規機能性材料の界面配向成長技術の構築などに展開したい。

#### 6. これまでの発表論文等

[雑誌論文](計16件)

- ① Y. Yoshida 他、Improvement of thermoelectric characteristic of [Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]<sub>x</sub>[CoO<sub>2</sub>] thin films by controlling their microstructures, Jpn. J. Appl. Phys. **49** 01210(2010)、査読有り
- ② Y. Yoshida他、Improved flux pinning in nanostructured REBCO films controlling the APC growth mechanism, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY、**19**、pp3262-3265(2009)、査読有り
- ③ 尾崎壽紀、吉田隆他、BaZrO<sub>3</sub> ナノロッドを導入したSmBaCuO薄膜における磁束ピンニング特性と微細構造観察、低温工学論文誌、**44**、pp.549-557(2009)、査読有り  
その他13件(査読有り)

[学会発表](計58件)

うち国際学会招待講演5件、国内学会基調招待講演2件

- ① 紹介講演:Y. Yoshida他、Strong c-axis correlated pinning by natural liner defects in REBCO coated conductors、The 22th International Symposium on Superconductivity (ISS2009)、Tukuba、Japan、(2009)
- ② 招待講演:Y. Yoshida 他、Growth mechanism of nano BaZrO<sub>x</sub> structure in oxide functional film、The 21th International Symposium on Superconductivity (ISS2008)、Tukuba、Japan、2008
- ③ 基調講演:吉田隆、ナノ組織制御を用いた熱電変換デバイス、2009年度日本金属学会九州支部会、九州工業大学(2009)

[図書](計2件)

- ① 吉田隆、ナノ欠陥導入酸化物材料、機能材料(シーエムシー出版編集)2009年2月号 pp25-pp30