

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01733

研究課題名(和文) 酸化物のマルチモルフィズムと特異な構造物性の材料科学

研究課題名(英文) Materials science of multi-morphism in oxides and singular structural properties

研究代表者

原田 俊太 (Harada, Shunta)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：30612460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：複数の価数をとる遷移金属酸化物の中には、酸素量の変化を構造的に緩和し、組成によって連続的に結晶構造が変化する、マルチモルフを呈する物質群が存在する。本研究では結晶学的せん断構造と呼ばれる、面欠陥の周期配列を含む酸化物に着目し、酸素量の変化によって、ナノスケールの面欠陥の周期配列をピコスケールの精度で制御する手法を確立した。また、バルク結晶中に含まれるナノスケールの周期構造によって発現する特異な構造物性を明らかにした。具体的には、面欠陥の密度に対して熱伝導率が単調に変化せず、最小値を有するというものであり、これは、熱伝導の波動的な側面をとらえた結果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体集積回路や、低次元材料の出現など、材料の構造制御は日進月歩で微細化し続けている。このような中で、本研究ではバルク結晶中のナノスケール周期構造をピコスケールで制御できることを示唆しており、さらにそのような結晶においては、通常材料では見られない、特異な特性を発現することが明らかとなった。今後の研究で、このような特異な特性発現を活用し、これまでの材料とは全く異なる材料、デバイスが設計されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Among transition metal oxides having a plurality of valences, there is a group of substances exhibiting a multimorph, which structurally alleviates changes in the amount of oxygen and continuously changes the crystal structure depending on the composition. In this study, we focused on oxides containing periodic arrangements of surface defects called crystallographic shear structure, and established a method to control the periodic arrangement of nanoscale surface defects with picoscale accuracy by changing the amount of oxygen. .. In addition, the peculiar structural properties expressed by the nanoscale periodic structure contained in the bulk crystal were clarified. Specifically, the thermal conductivity does not change monotonically with respect to the density of surface defects and has a minimum value, which is a result of capturing the wave-like aspect of heat conduction.

研究分野：ピコテクノロジー

キーワード：ピコスケール 原子構造制御 マルチモルフィズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

人工超格子や、ナノ材料、カーボン材料など、低次元の構造によって、量子的な効果が顕在化し、バルク材料とは異なる特性が発現することが明らかとなってきたが、たとえば、エネルギーや熱、電流は示量変数であるため、これを制御するための材料はバルク体であることが必要である。すなわち、低次元の構造をバルク体中において実現することが、低次元の量子効果を顕在化させ、より積極的に利用されることにつながると考えられる。

### 2. 研究の目的

複数の価数をとる遷移金属酸化物の中には、酸素量の変化を構造的に緩和し、マルチモルフを呈する物質群が存在する。本研究では、結晶学的せん断構造と呼ばれる、面欠陥の周期配列を含む酸化物のマルチモルフィズムに着目し<sup>1</sup>、酸素量を変化させることによってナノスケールの面欠陥の周期配列を制御する手法を確立することを目指す。また、ナノスケールの周期構造を有する結晶では、フィックの法則に従わない波動的な熱伝導特性が顕在化すると考えられる<sup>2</sup>。酸化物のマルチモルフィズムにより発現する特異な熱伝導特性を解明することを目的としている

### 3. 研究の方法

ベルヌーイ法により作製されたルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶を真空中で還元熱処理を行い、酸素を欠損させた酸化チタン ( $\text{TiO}_{2-\delta}$ ) を作製した。得られた結晶の構造を走査型透過電子顕微鏡法により評価し、TDTR 法により熱伝導率を測定結果と比較し、マルチモルフィズムにより発現する熱伝導メカニズムを考察した。

### 4. 研究成果

作製した試料から得られた制限視野回折図形には、ルチル構造に起因する基本反射に加えて  $132_{\text{rutile}}$  を 26 等分する位置に超格子反射が観察され、 $(132)_{\text{rutile}}$  面欠陥が 26 倍周期 (2.7 nm 周期) で導入されていることが分かる。走査透過電子顕微鏡による観察 (Fig. 1(a)) においても、周期の乱れはほとんど観察されず、原子レベルで高い周期性を有することが明らかとなった。また、Fig. 1(b) に示すように、 $(132)_{\text{rutile}}$  面欠陥は、 $(011)_{\text{rutile}}$  面欠陥と  $(121)_{\text{rutile}}$  面欠陥が交互に配置した構造であった。より広い範囲で観察を行ったところ、周期界面の粗さは、 $(132)_{\text{rutile}}$  の面間隔 (0.1 nm) よりも小さいことが明らかとなった。Table 1 に示すように、酸化チタン自然超格子は高い周期性と完全性の高い周期界面を有することが確認された<sup>3</sup>。

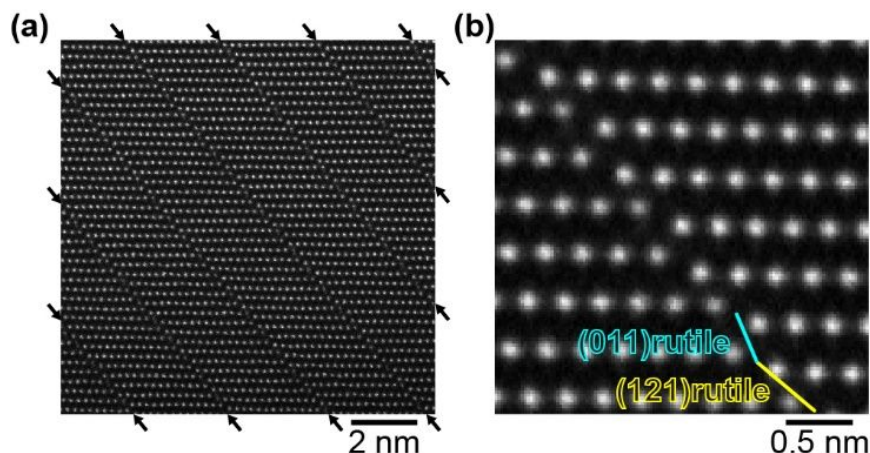


Fig. 1:  $[1-11]_{\text{rutile}}$  入射の走査透過電子顕微鏡像。輝点が Ti 原子コラムの位置を示してい

	TiO <sub>2-δ</sub> (this study)	phononic crystal <sup>[1]</sup>
period	<b>2.7 nm</b>	300 nm
periodicity	<b>0.1 nm</b>	6 nm
disorder	<b>(3.7%)</b>	(2.0%)
boundary	<b>&gt; 0.1 nm</b>	2.5 nm
roughness	<b>(&gt; 3.7%)</b>	(0.8%)

Table 1:酸化チタン自然超格子とフォノン結晶の周期構造の比較。

熱伝導率の測定を行った結果 (Fig. 2) 室温において、熱伝導率は周期に対して極小値を持つことが明らかとなった。人工超格子薄膜などでは界面に対して単調に減少するのが一般的であり、このような特性はほとんど報告されていないが、これは、酸化チタン結晶の周期構造の完全性が高いことに起因すると考えられる。熱伝導において粒子的な描像を記述する Debye-Callaway モデルに、周期構造の導入に伴う群速度の変化を取り入れ<sup>4</sup>、計算を行った結果も Fig. 2 に示されている。熱伝導率の周期依存性の計算を行った結果、周期に対して熱伝導率が最小値を有することがわかる。また、 $Z_m$  は音響インピーダンスの比であり、音響インピーダンスの差が大きいほど、界面密度に対して、熱伝導率が増加する傾向が顕著となることが明らかとなった。計算との比較から、マルチモルフィズムに起因する特異な熱伝導率の変化を説明すること可能であることが明らかとなった。

#### 参考文献

- [1] S. Harada et al., J. Appl. Phys., 108 (2010) 083703.
- [2] J. Maire et al., Sci. Adv., 3 (2017) e1700027.
- [3] S. Harada et al., J. Phys. Chem. C, accepted (2021).
- [4] J. Ravichandran et al., Nature Mater. 13 (2014) 168-172.

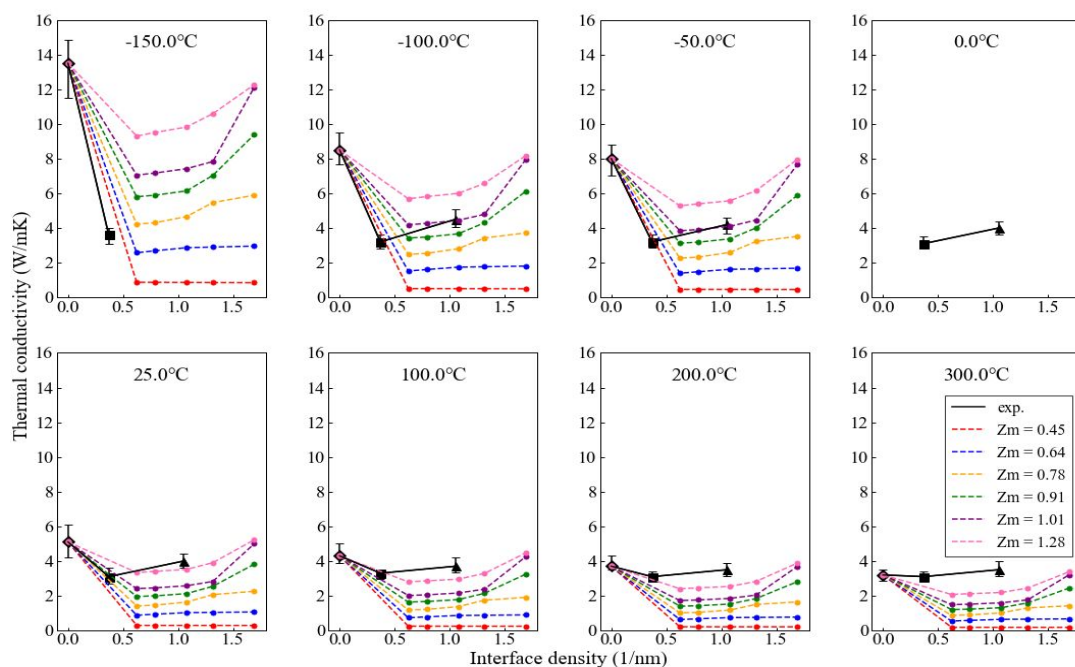


Fig. 2 :熱伝導率の界面密度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Harada Shunta, Kosaka Naoki, Tagawa Miho, Ujihara Toru	4. 巻 -
2. 論文標題 Ordered Arrangement of Planar Faults with Picoscale Perfection in Titanium Oxide Natural Superlattices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c01831	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 原田 俊太, 小坂 直輝, 杉本 峻也, 八木 貴志, 田川 美穂, 宇治原 徹
2. 発表標題 面欠陥周期配列を含む自然超格子酸化チタンの構造制御と熱輸送特性
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本 峻也, 金 柯怜, 竹内 恒博, 田川 美穂, 宇治原 徹, 原田 俊太
2. 発表標題 面欠陥周期配列を含むCr添加酸化チタン多結晶の熱伝導率の温度依存性
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本峻也, 田川美穂, 宇治原徹, 原田俊太
2. 発表標題 Cr添加酸化チタン結晶における面欠陥周期構造の制御
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議（JCCG-49）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Harada
2. 発表標題 Change in thermal conductivity of amorphous WO <sub>3</sub> films by lithium intercalation
3. 学会等名 International conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS 2019), Nagoya University, Nagoya (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Kosaka, T. Yagi, K. Tanaka, H. Inui, M. Tagawa, T. Ujihara, S. Harada
2. 発表標題 Change in thermal conductivity of rutile-type TiO <sub>2</sub> by introducing periodic planar faults
3. 学会等名 Nanoscale and Microscale Heat Transfer 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Harada
2. 発表標題 Thermal conduction in Magneli phase titanium oxides with an ordered arrangement of planar defects
3. 学会等名 第30回 相変化研究会シンポジウム(PCOS2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田俊太, 小坂直輝, 八木貴志, 田中克志, 乾晴行, 田川美穂, 宇治原徹
2. 発表標題 還元熱処理により作製した Magneli 相酸化チタンの周期構造と熱伝導特性
3. 学会等名 日本金属学会 2018 年秋期講演 (第 163 回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小坂直輝, 八木貴志, 田中克志, 乾晴行, 田川美穂, 宇治原徹, 原田俊太
2. 発表標題 ルチル型TiO <sub>2</sub> 単結晶への周期的な面欠陥導入に伴う熱伝導率の変化
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関