

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13903

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2019～2022

課題番号：19KK0124

研究課題名（和文）マルチスケール構造解析によるドメイン構造評価と物性解明

研究課題名（英文）Multi-scale structure analysis and characterization of the domain structure in ferroic materials

研究代表者

漆原 大典 (Urushihara, Daisuke)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：60824886

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：本国際共同研究では強誘電体試料に対して温度、応力、電界を組み合わせた物性評価を行った。更に、評価スケールの異なる手法を横断的に駆使したマルチスケール構造解析を実施することで、マクロな物性とミクロな結晶構造をつなぎ合わせ、フェロイック物質のもつドメイン構造と物性の相関を明らかにした。非鉛強誘電体の局所構造評価において、格子欠陥がドメインサイズや形状に影響を与えていることが明らかとなり、格子欠陥の導入によりドメイン構造の制御が可能となった。ドメイン構造中の局所構造の変化が誘電特性に影響を与えていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電体材料は様々な電子部品に使用され、その機能の向上および改善には結晶構造とともにドメイン構造の制御が重要な課題である。ドメイン壁の局所領域においては特異な結晶構造や格子ひずみが生じることがあり、物質本来からは予想されない機能を示すことがある。本研究では非鉛強誘電体に対して温度、応力、電界を組み合わせた環境下での物性測定とそれに生じるドメイン構造について評価を行った。外場を起因とするドメイン構造の制御だけでなく、試料合成条件からもドメイン構造の制御が可能であることを見出し、ドメイン構造が新たな機能発現の場となり得ることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The correlations between domain structure and dielectric properties in lead-free ferroelectrics were investigated to understand the physical properties of the local region in the ferroelectric domains. By applying several fields such as temperature, electric field, and stress, the domain structures showed various sizes and shapes. We performed some microscopic techniques to observe the domain structure on a multi-scale. We found that domain structures are related to not only the crystal symmetries and extra fields but also the lattice deficiencies. Therefore, the emergence of lattice deficiencies in the synthesis process strongly affects the domain structures and dielectric properties.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：マルチスケール構造解析 フェロイック物質 ドメイン構造 強誘電体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体や圧電体のドメイン構造の制御により性能が飛躍的に向上するという報告や強弾性体のドメイン壁では対称性の低下により巨大な自発分極をもつなど組織に起因した特性の変化が報告されている。また、ドメイン壁や粒界に着目した研究では粒内よりも電気伝導性が向上するなど本来の物質から想定されていない特性も明らかになっている。特殊な状況下で生成する分極方向が向き合う head-to-head 型や反対方向を向く tail-to-tail 型のドメイン壁では格子定数や対称性が徐々に変化し、ドメイン壁中央では分極をもたない常誘電体に近い構造をもつことが予想されている。そのため、ドメイン内部の平均構造のみではなく、組織や形状に起因した局所構造を評価する必要がある。

ドメイン壁においてドメイン内部とは異なる物性が数多く報告されているが、定量的な構造評価が実施されていないため、物性発現の起因を未だ十分に理解することができていない。これは X 線回折法などの平均構造を明らかにする手法では局所領域の構造モデルを得ることができないためである。また、ドメイン壁において特定元素の濃化や欠損が生じ、特異なドメインを形成することも考えられているが、その起因は明らかになっていない。更に、外場印加下で、そのようなドメイン壁がどのように振る舞うのかについても明らかになっていない。

これらを解明するためには、測定領域をナノメートルオーダーで制御することができる電子線プローブを用いた結晶構造解析が最も有効である。更に、光学顕微鏡や圧電応答顕微鏡などを複合的に用いることでマルチスケールでの構造評価が可能となり、局所から平均構造までの物性を明らかにすることができる。

### 2. 研究の目的

強誘電体をはじめとするフェロイック物質は、応力や電界といった外的起因によりドメイン構造を変化させる。ドメインサイズやドメインの形状を制御することにより、誘電特性や圧電特性が改善するという報告など、局所構造のもつ機能を明らかにすることが材料開発において重要な課題である。外場を加えた経路に起因して結晶構造、ドメイン壁、ドメイン構造といった階層構造が変化するため、単一スケールのみでの構造評価では十分に物性を議論することができない。更に、複数の外場を印加することでドメイン構造は複雑に変化する。

本国際共同研究では、温度、応力、電界を組み合わせた特殊環境下での誘電特性評価を行い、各特性の起因を結晶学的な知見から明らかにすることを目的とした。透過型電子顕微鏡法、圧電応答顕微鏡法や光学顕微鏡法を横断的に駆使したマルチスケール構造解析を実施することで、マクロな物性とミクロな結晶構造をつなぎ合わせ、フェロイック物質のもつ物性と構造の相関を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 精緻なサンプル合成

本研究の対象物質として非鉛強誘電体である  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  を用いた。すべてペロブスカイト構造を基本とした化合物であり、容易に格子欠陥を含む物質である。そのため、本研究において精緻な試料合成が不可欠である。

$\text{BaTiO}_3$  多結晶膜の作製にはエアロゾルデポジション法を用いた。成膜条件および熱処理条件を検討することで緻密な強誘電体膜を得ることができた。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  では多結晶試料だけではなく、フラックス法を用いることで単結晶試料を作製した。焼成温度やアニール温度を検討することで、Bi の欠損量を制御した試料を合成した。 $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  では焼成時の酸素分圧を  $1.0 \times 10^{-15}$  から 0.2 atm までの範囲で変化させることで、アルカリおよび酸素欠陥を制御した試料合成を行った。すべての試料について最適な合成条件およびアニール条件を検討することで、良質な試料を合成した。

#### (2) 特殊環境下での物性測定

独エアランゲン・ニュルンベルク大学 Webber 教授と連携しつつ、特殊環境下での物性測定を行った。温度に加え、定電界、定応力を複合的に印加した際の誘電特性の変化を明らかにした。ドメイン構造は履歴の影響を受けるため、外場印加の経路の影響を加味しつつ、構造、組織、物性に与える影響を明らかにする必要がある。定電界、定応力下における分極量やひずみ量の評価の他に、外場印加の経路も加味して評価、解析を行った。分極量やひずみ量はマクロなドメイン構造の状態を評価する指標となり、負荷中に起こるドメイン成長過程における外場の影響が明らかとなる。

更に、エアロゾルデポジション法により予め内部応力を付与した厚膜試料およびアニール処理によって内部応力を連続的に変化させた試料を測定に用いることで、内部応力をパラメータとした、物性変化やドメイン構造の変化を調査した。他の試料に対しても物性評価を行うとともに複数の外場を印加することで様々なドメイン構造を作り出した。

### (3)階層構造を跨ぐマルチスケール構造解析

ドメイン構造の評価には各種顕微鏡法を用いた。局所領域の対称性については収束電子線回折法を用い、局所領域の分極方向を明らかにした。微細組織観察には走査透過型電子顕微鏡法や透過型電子顕微鏡法を用い、格子ひずみや、内部応力についても算出した。更に、冷却加熱ホルダーを用いることで、ドメイン構造の温度変化や内部応力の緩和現象についても直接観察した。圧電応答顕微鏡では面内及び面外の分極情報を得ることで、広い領域におけるドメイン内部の分極を明らかにした。外場に起因したドメイン構造の変化やドメインの成長機構についても評価した。更に広いスケールについては光学顕微鏡を用い、粒界や粒子径を評価し、ドメイン構造に与える影響も検討した。強誘電性ドメインの成長過程および局所構造とフェロイック物性との関係性について多面的なマルチスケール構造解析により明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1)強誘電体膜の内部応力の影響

エアロゾルデポジション法で作製した厚膜は加速された粒子の機械的なエネルギーにより固化するため、高密度な膜となる。その一方で、成膜時には内部応力が残留する。強誘電体は内部応力に起因して結晶系や圧電特性が変化するため、適切な条件での成膜およびアニール処理が必須である。

エアロゾルデポジション法により BaTiO<sub>3</sub> 強誘電体膜を作製し、雰囲気や温度などのアニール条件を最適化した。アニール処理をしていない試料では高い電子伝導性を示し、格子欠陥等を多く含むことが示唆された。一方、500°C以上でアニール処理をした膜では誘電特性だけではなく機械特性も向上することが明らかとなった。

透過型電子顕微鏡を用いてアニール前後の厚膜の微細組織観察を行った。走査透過型電子顕微鏡法と電子回折法を組み合わせた回折イメージングにより、微小なアモルファス領域が存在することが明らかとなった。成膜時の機械的なエネルギーにより、粒子がアモルファス化したことが示唆された。また、700°C以上のアニール処理により、急激な結晶化が促進されるとともに、結晶粒子の再配列が生じることが明らかとなった。結晶粒子の再配列は比較的低温域でも生じており、内部応力の緩和が低温領域から生じていることに対応する。エアロゾルデポジション法により作製した強誘電体膜の内部応力と微細組織の関係を明らかにし、誘電特性や機械特性との相関が明らかとなった。

### (2)ピスマス層状構造強誘電体の欠陥構造と物性評価

層状構造を有する Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> に対して、応力、電場、温度の外場を印加した誘電特性評価を行った。強誘電相は直方晶系からわずかに歪んだ単斜晶系であるため、強誘電ドメインおよび強弾性ドメインが生じる。合成条件を検討することで Bi イオンの格子欠陥をもつ試料を作製した。単結晶試料に対して、真空下、大気圧、酸素雰囲気下でのアニール処理を行うことで、結晶構造中に酸素欠陥を誘起し、格子欠陥と物性の相関について調査した。

真空下でアニールしたサンプルでは誘電率の低下及び、絶縁性の低下を観測し、酸素空孔の生成とともに 3 個の Ti が生成したことが予想される。インピーダンス測定による抵抗率測定からも同様な結果が示唆された。多結晶試料の応力 ひずみ曲線から顕著な強弾性が観測され、応力に起因したドメイン反転が生じた。酸素空孔が結晶構造およびドメイン反転に影響を与えており、ドメインの移動度に変化を与えていることが明らかとなった。

### (3)ニオブ系圧電セラミックスの荷電ドメイン壁の構造評価

(Na,K)NbO<sub>3</sub> のドメイン構造を共焦点レーザー顕微鏡、圧電応答顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて評価を行った。直方晶系となるような化学組成を目的化合物とした。直方晶系の対称性をもつため、自発分極の方向から 180、90、60、120°のドメイン構造の生成が期待される。本焼成時の酸素分圧を  $1.0 \times 10^{-15}$  から 0.2 atm までの範囲で変化させることで、アルカリ成分の揮発を促した試料を合成した。電子線マイクロアナライザーによる化学分析からは 0.2 atm で焼成した試料において有意にアルカリ成分の減少が確認された。

共焦点レーザー顕微鏡観察により粒子径およびドメイン構造の観察を行った。アルカリ成分の減少した試料において異常成長粒子の頻度が増大し、アルカリ成分の揮発に伴うイオン拡散が異常成長を促進したことが示唆された。更に、異常成長した粒子内部においてはストライプと不定形のドメインが混在した非自明なドメイン構造を観察した。圧電応答顕微鏡からも同様な組織が観察され、面外および面内の圧電応答から分極方向の解析を行い、局所的に荷電ドメイン壁が存在していることが示唆された。透過型電子顕微鏡による収束電子回折および暗視野像観察から各ドメインの分極方向を評価し、ストライプ状のドメイン壁は格子の整合していない 90°ドメイン壁であり、不定形のドメイン壁は 180°ドメイン壁であることが明らかとなった。不定形のドメイン壁は分極方向に対してわずかに傾いており、局所的に head-to-head 型や tail-to-tail 型のドメイン壁を形成していることが明らかになった。

誘電率測定の結果から、焼成時の酸素分圧の高い試料において誘電損の増大と電子伝導の寄与が明らかとなった。誘電特性からも荷電ドメイン壁の存在を強く示唆する結果が得られ、(Na,K)NbO<sub>3</sub> における荷電ドメイン壁の生成モデルを得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Eckstein Udo, Khansur Neamul H., Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Kakimoto Ken-ichi, Fey Tobias, Webber Kyle G.	4. 巻 48
2. 論文標題 Defect modulated dielectric properties in powder aerosol deposited ceramic thick films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 33082 ~ 33091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.07.241	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 該当する
1. 著者名 Eckstein Udo, Khansur Neamul H., Bergler Michael, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Kakimoto Ken-ichi, Sadl Matej, Dragomir Mirela, Ursic Hana, de Ligny Dominique, Webber Kyle G.	4. 巻 57
2. 論文標題 Room temperature deposition of freestanding BaTiO3 films: temperature-induced irreversible structural and chemical relaxation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 13264 ~ 13286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07467-3	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 該当する
1. 著者名 Yamamoto Y., Kawamura K., Sugimoto H., Gadelmawla A., Kimura K., Happo N., Tajiri H., Webber K. G., Kakimoto K., Hayashi K.	4. 巻 120
2. 論文標題 Significant displacement of calcium and barium ions in ferroelectric (Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> )TiO <sub>3</sub> revealed by x-ray fluorescence holography	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052905 ~ 052905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0076325	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 該当する
1. 著者名 Zhuo Fangping, Eckstein Udo R., Khansur Neamul H., Dietz Christian, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Kakimoto Ken ichi, Webber Kyle G., Fang Xufei, Rodel Jurgen	4. 巻 105
2. 論文標題 Temperature induced changes of the electrical and mechanical properties of aerosol deposited BaTiO <sub>3</sub> thick films for energy storage applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 4108 ~ 4121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18377	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 該当する

1. 著者名 Sakai Yusuke, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Yang Zijian, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu	4. 巻 259
2. 論文標題 Octahedral Tilting and Modulation Structure in Perovskite Related Compound La1/3NbO3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100561 ~ 2100561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100561	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 -

1. 著者名 Khansur Neamul H., Eckstein Udo R., Bergler Michael, Martin Alexander, Wang Ke, Li Jing Feng, Cicconi Maria Rita, Hatano Keiichi, Kakimoto Ken ichi, de Ligny Dominique, Webber Kyle G.	4. 巻 105
2. 論文標題 In situ combined stress and temperature dependent Raman spectroscopy of Li doped (Na,K)NbO3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2735 ~ 2743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18269	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 該当する

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Nakajima Kenta, Nakamura Arika, Fukuda Koichiro, Sugai Hodaka, Konishi Shinya, Tanaka Katsuhisa, Asaka Toru	4. 巻 77
2. 論文標題 Unique octahedral rotation pattern in the oxygen-deficient Ruddlesden-Popper compound Gd3Ba2Fe4O12	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry	6. 最初と最後の頁 286 ~ 290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229621005258	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 -

1. 著者名 Hayashida Takeshi, Kimura Kenta, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Kimura Tsuyoshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Observation of Ferrochiral Transition Induced by an Antiferroaxial Ordering of Antipolar Structural Units in Ba(TiO)Cu4(P04)4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3638 ~ 3646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00391	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 漆原大典、小林凌太、Alexander Martin、浅香透、柿本健一
2. 発表標題 ニオブ系圧電セラミックスにおける荷電ドメイン壁構造評価
3. 学会等名 第40回強誘電体会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林凌太、漆原大典、Alexander Martin、柿本健一
2. 発表標題 ニオブ系圧電セラミックスにおける焼成雰囲気と荷電ドメイン壁構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富田大貴、中村有槻、漆原大典、浅香透、中村真一、福田功一郎
2. 発表標題 トボタクティック化学反応を用いた高原子価鉄酸化物の合成と構造・物性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林凌太、漆原大典、Alexander Martin、柿本健一
2. 発表標題 酸素分圧制御下で焼結合成したニオブ系圧電セラミックスの微構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井 勇祐、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎、Zijian Yang、谷端 直人、武田 はやみ、中山 将伸
2. 発表標題 Aサイト欠損系ペロブスカイトLa1/3NbO3の局所構造観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 凌太、漆原 大典、A. Martin、柿本 健一
2. 発表標題 ニオブ系無鉛圧電セラミックスの焼成過程とドメイン構造評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 有槻、中島 健太、菅井 穂高、小西 伸弥、田中 勝久、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型鉄酸化物Gd3Ba2Fe4O12の結晶構造と電気・磁気物性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井 勇祐、外山 望、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎、小西 伸弥、田中 勝久
2. 発表標題 層状ペロブスカイト強誘電体Sr2Nb2O7の変調構造制御と局所構造観察
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 漆原 大典、中島 健太、中村 有槻、浅香 透、福田 功一郎、菅井 穂高、小西 伸弥、田中 勝久
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型鉄酸化物Gd <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> の結晶構造解析
3. 学会等名 令和3年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro
2. 発表標題 Crystal structure and various physical properties in novel layered compounds
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井 勇祐, 漆原 大典, 外山 望, 浅香 透, 福田 功一郎, 小西 伸弥, 田中 勝久
2. 発表標題 電子顕微鏡法を用いたSr <sub>2</sub> (1-x)A <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (A = Ba, Ca)の変調構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 漆原 大典, 村山萌珠, 外山望, 浅香 透, 福田 功一郎
2. 発表標題 層状ペロブスカイト強誘電体Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の変調構造
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020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
研究分担者	柿本 健一  (Kakimoto Ken-ichi)  (40335089)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授   (13903)	
研究分担者	浅香 透  (Asaka Toru)  (80525973)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授   (13903)	

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		
ドイツ	Univ. Erlangen-Nuremberg		