

令和 6 年 5 月 2 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01616

研究課題名（和文）圧電性と誘電性を独立制御するための強誘電ドメイン構造設計法の確立

研究課題名（英文）Design of ferroelectric domain structure for independent control of piezoelectricity and electricity

研究代表者

白石 貴久（Shiraishi, Takahisa）

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授

研究者番号：50758399

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高性能な振動発電用材料を開発すべく、高圧電定数と低誘電率を両立するための材料設計指針の確立を目的とした。その結果、分極方向が膜面直方向に揃った自己分極状態を実現することが重要であることを突き止めた。これには、相転移を伴わない低温成膜技術の活用が重要であり、本研究で活用している水熱法が有効な手段であることを提案した。また、幾つかの代表的な強誘電体材料に適用することで、得られた知見と成膜技術の汎用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電体を用いた振動発電用薄膜材料の開発において、圧電定数と誘電率のトレードオフ関係を打開することが困難とされてきた。本研究では、未解決課題に対する有効な材料設計指針を提案した点で学術的意義がある。また、振動発電はバッテリーフリーなデバイスの実現に有効であるとされており、高性能な発電デバイスの実現に資する点で社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Purpose of this study is to establish the material design guidelines to achieve both high piezoelectric and low dielectric constants in order to develop the high-performance vibration energy harvesters. As a result, it was found that achieving a self-polarized state is essential. In addition, we proposed that the hydrothermal method, which is a low-temperature film formation technology that does not cause phase transition during the cooling process, is one of the effective methods to achieve a unique polarization state. Furthermore, by adapting the method to several typical ferroelectric materials, we demonstrated the validity of our findings.

研究分野：強誘電体材料

キーワード：強誘電体薄膜 低温合成 ドメイン構造 振動発電

1. 研究開始当初の背景

安全・安心な社会の実現に向けて、強誘電体が有する圧電特性を利用した高性能センサの開発が望まれている。この社会的要求を達成するには、圧電定数 e_{31} と誘電率 ϵ_r で表される性能指数 FOM ($\propto e_{31}/\epsilon_r$) の高い強誘電体が求められている。しかし、 e_{31} と ϵ_r には強いトレードオフの関係があるため、飛躍的な FOM の向上は不可能とされてきた。そこで、 e_{31} と ϵ_r のトレードオフを打ち破るための材料設計指針が切望されている。

圧電定数 e_{31} の向上には、電界印加時のドメイン効果を利用することが不可欠である。そこで、ドメインの高密度化や微細化により、電界に対するドメインの応答性を高める研究が積極的に行われてきた。しかし、ドメイン効果は、誘電率 ϵ_r の増加にも寄与するため、両者のトレードオフ関係を破り、高 e_{31} と低 ϵ_r を両立することは出来ていない。そのため、圧電センサに向けた強誘電体の開発において、 e_{31} と ϵ_r の関係は“逃れられない法則”として長年の未解決課題となっていた。申請者は、高品質な強誘電体(K,Na)NbO₃ 膜を作製するためのプロセス開拓において、水熱法により得られた(K,Na)NbO₃ 膜がトレードオフに従わない e_{31} と ϵ_r を示し、 FOM が 10 倍も増加することを世界に先駆けて発見した。これは、従来不可能とされてきた“ e_{31} と ϵ_r のトレードオフの破れ”を実現した世界最初の成果であり、現象の起源を解明することは FOM を飛躍的に向上させる材料設計指針の創出に繋がる。そこで、本研究の学術的「問い」は、『なぜ e_{31} と ϵ_r の関係は破れたのか』である。

2. 研究の目的

上記の学術的背景より、本研究の目的は『従来不可能とされてきた e_{31} と ϵ_r の独立制御法を確立し、 FOM が飛躍的に向上した強誘電体を創出すること』である。具体的には、膜内に形成されたドメイン構造をマルチスケール(マクロ構造からマイクロ組織まで)解析により把握し、 e_{31} と ϵ_r に対するドメインの寄与を“電界と温度を用いたその場測定”により理解することで、学術的「問い」への学理を究明する。さらに、得られた学理が他の強誘電体に応用可能であるかを検討する。これらの研究により、デザインすべきドメイン構造を提案し、普遍的かつ新しい材料設計指針の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、圧電定数 e_{31} と誘電率 ϵ_r の独立制御法を確立するために、“なぜ e_{31} と ϵ_r の関係は破れたのか”を解明する。そこで、ドメイン構造を基軸とした以下の実験を遂行する。

[1]ドメインの静的状態の解明

本項では、ドメイン構造の解明と最適組成の探索を実施する。(K,Na)NbO₃ 膜は、水熱法により 240°C 以下の温度で作製する。その際、SrRuO₃//SrTiO₃ 単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで、ドメイン構造を系統的に調査できるようにする。得られたサンプルの結晶構造は X 線回折測定により調査する。誘電特性と圧電特性は Pt/(K,Na)NbO₃/SrRuO₃ キャパシタ構造を作製して測定する。また、ドメインの核生成場となる膜-基板界面やドメイン境界といった微細組織は、透過電子顕微鏡観察により調査する。次に、最適組成を探索するために、水熱法により 240°C 以下の温度で(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ 膜を作製する。膜組成は KOH, NaOH, LiOH 溶液の混合比と、Nb₂O₅, Ta₂O₅, Sb₂O₅ 粉末の混合比によって調整する。得られたサンプルの組成は、波長分散型蛍光 X 線測定により特定し、濃度分布は透過電子顕微鏡観察により調査する。特に、Li の分布を調査するには、透過電子顕微鏡によるエネルギー損失スペクトル測定が不可欠である。また、X 線回折およびラマン分光測定により、結晶構造と膜組成の関係を調査する。さらに、キャパシタ構造を作製して誘電特性と圧電特性を測定する。

[2]“その場測定”によるドメインの動的状態の解明

本項では、(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ 膜に対して“温度と電界を用いたその場測定”実施することで、 e_{31} と ϵ_r へのドメインの寄与を明らかにする。まず、電界に対するドメインの動きを調査するために、X 線回折およびラマン分光による電界印加その場測定を実施する。X 線回折測定においては、高強度・高分解能な放射光施設の利用のみならず、申請者の所属で所有する装置でも取り組むことで、電界に応答するドメインの体積分率を明らかにする。ラマン分光測定においては、偏光特性からドメインの向きを明らかにする。また、微細組織の変化も調査するために、透過電子顕微鏡による電界印加その場測定に取り組む。次に、誘電特性の冷却その場測定を kHz~MHz 帯で実施することにより、レイリー則に従って誘電率 ϵ_r が変化するのかについて調査する。これは、 ϵ_r に影響している成分の解明に極めて有効な手段である。また、冷却時の強誘電特性も測定することで、 e_{31} に影響している成分についても調査する。

[3]他の材料系への展開

本項では、項目[1],[2]で明らかにしてきた知見が、他の材料系に適応可能であるかを検討する。

そこで、強誘電体の中で最も実用されており、300°C 近傍にキュリー温度を持つ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜を対象とする。水熱法により、 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 単結晶基板にエピタキシャル成長した $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜を 240°C 以下の成膜温度で作製する。得られたサンプルの結晶構造と微細組織は X 線回折測定および透過電子顕微鏡観察により調査し、誘電特性と圧電特性を測定することで e_{31} と ϵ_r の相関関係を調査する。さらに、種々のその場測定を実施することで、ドメインの寄与を調査する。最終的には、 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 膜で得られた知見と比較することにより、相関関係を制御するための材料設計指針を得る。

4. 研究成果

図 1 は、各成膜時間における $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 膜の X 線回折パターンを示している。回折ピークより、3 種類のドメインが形成していることが分かった。また、成膜初期では $00l_c$ ピークが顕著に観測され、成膜時間の増加と共にピーク強度が増加していた。結晶相が直方晶相であることを考慮すること、 $00l_c$ が分極軸に沿った結晶方位であることから、分極の向きが膜面直方向に向いていると考えられる。また、ペロブスカイト構造に起因した回折ピークしか観測されなかったことから、水熱法による低温成膜にて、5 元素系非鉛強誘電体 $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ の作製に成功した（構成元素も SIMS にて確認済み）。

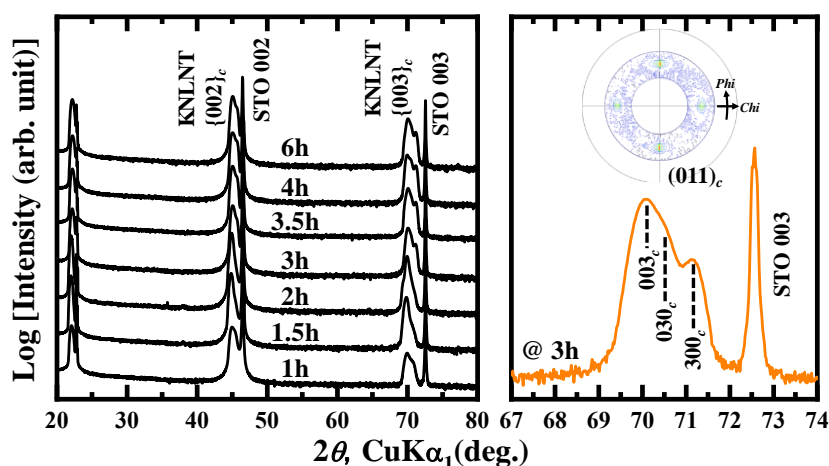


図 1 水熱法で作製した $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 膜の各成膜時間における X 線回折パターン

図 2 は、 $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 膜の断面 STEM 像を示している。これより、白いコントラストと黒いコントラストの領域が交互に存在していることが観察された。組成分析の結果より、濃度変調に起因した微細組織であることが明らかとなった。組成を変えた膜を作製した結果、Ta 添加が濃度分布の発生要因であり、水熱成膜特有の組織であることを見出した。

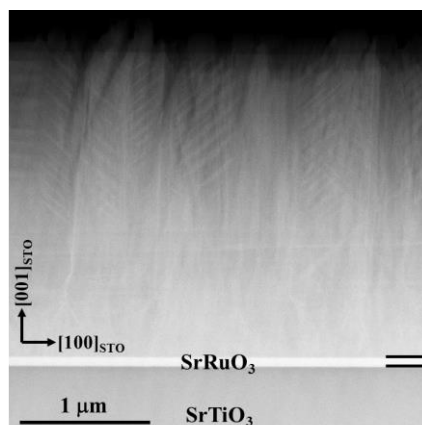


図 2 水熱法で作製した $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 膜の断面 HAADF-STEM 像

図 3 は、 $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 膜の P - E ループと S - E カーブを示している。これより、圧電定数は組成拡張前の約 2 倍まで向上していることが分かった。一方、誘電率は大きく変化しなかった。これより、低温成膜と組成拡張の組み合わせにより、低誘電率と高圧電定数の両立に成功し、発電性能指数 FOM の向上に成功した。また、 S - E カーブの中心が右にシフトしていることから、自己分極状態であることも確認できた。そのため、物性向上の要因としては、低温成膜に起因した自己分極状態の実現であると結論付けた。

実際にアニール処理を施すことで、相転移による自己分極状態の解消が発生し、誘電率は向上した。そのため、広い温度範囲で自己分極状態を活用するには、キュリー温度の高い強誘電体材

料が有効であり、水熱法で成膜した(K,Na)NbO₃系材料は 400℃以上であることを実測しているため、非常に有望な振動発電用材料であると言える。

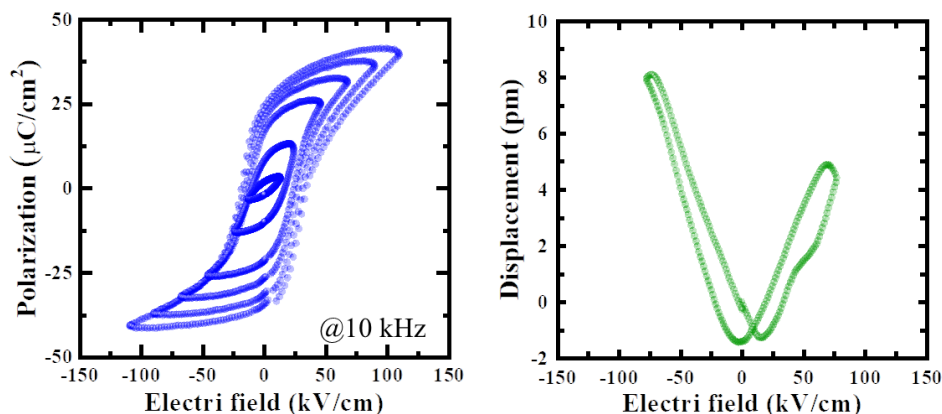


図3 水熱法で作製した(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃膜の *P-E* ループ(左)と *S-E* カーブ(右)

図4は、水熱法で成膜した鉛系強誘電体PbTiO₃の逆格子空間マッピングの結果を示している。結晶相は正方晶相であることから、*a*ドメインと*c*ドメインが観測されるはずだが、水熱製PbTiO₃膜では*c*ドメインのみ、つまり分極軸が膜面直方向に沿ったドメインしか観測されなかった。これより、鉛系強誘電体においても、相転移を経由しない低温成膜により、自己分極状態の実現が可能であることを実証した。

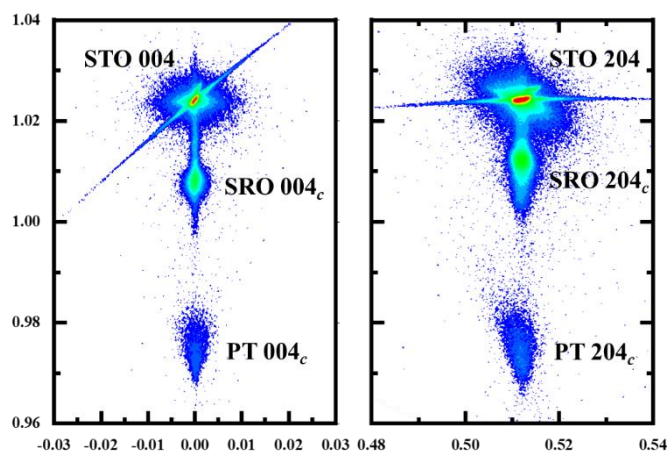


図4 水熱法で作製したPbTiO₃膜の逆格子空間マッピング

図5は、PbTiO₃膜の *P-E* ループと *S-E* カーブを示している。これより、ループおよびカーブの中心が右にシフトしていることから、自己分極状態であることが観測された。また、圧電定数は 60 pm/V 程度であり、誘電率は 150 程度であったことから、マルチドメインを有する PbTiO₃ 膜よりも高い FOM 値となった。

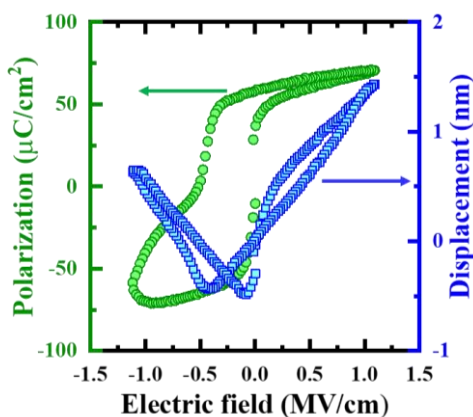


図5 水熱法で作製したPbTiO₃膜の *P-E* ループ(●)と *S-E* カーブ(■)

本研究で得られた研究結果より、誘電率と圧電定数のトレードオフ関係を破るには、自己分極

状態の実現が有効な手段であり、水熱成膜はそれを可能にする低温成膜技術であることが見出された。また、本知見は他の強誘電体膜に適応可能であり、材料設計によってさらなる高性能化が可能であることも見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Tateyama Akinori, Ito Yoshiharu, Shiraishi Takahisa, Kurosawa Minoru, Ishikawa Mutsuo, Funakubo Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of film thickness on piezoelectric vibrator using hydrothermally synthesized epitaxial (K _{0.88} Na _{0.12})NbO ₃ film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SN1016 ~ SN1016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac8046	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 Tateyama Akinori, Orino Yuichiro, Ito Yoshiharu, Shiraishi Takahisa, Shimizu Takao, Kurosawa Minoru, Kuribayashi, Funakubo Hiroshi	4. 巻 354
2. 論文標題 Simultaneous high-frequency measurement of direct and inverse transverse piezoelectric coefficients of thin films using longitudinal vibration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 114265 ~ 114265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2023.114265	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 Kubota Rurika, Tateyama Akinori, Ito Yoshiharu, Yuxian Hu, Shiraishi Takahisa, Kurosawa Minoru, Funakubo Hiroshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Process window for growth of polar-axis-oriented tetragonal (Bi, K)TiO ₃ epitaxial films on (100)cSrRuO ₃ /(100)SrTiO ₃ substrates by the hydrothermal method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 14003 ~ 14014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07484-2	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 Kubota Rurika, Tateyama Akinori, Shiraishi Takahisa, Ito Yoshiharu, Kurosawa Minoru, Funakubo Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Film thickness dependence of ferroelectric properties in polar-axis-oriented epitaxial tetragonal (Bi,K)TiO ₃ films prepared by hydrothermal method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 035241 ~ 035241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0084170	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 Tateyama Akinori, Ito Yoshiharu, Shiraishi Takahisa, Orino Yuichiro, Kurosawa Minoru, Funakubo Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Thermal stability of self-polarization in a (K,Na)NbO ₃ film prepared by the hydrothermal method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB03 ~ SFFB03
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac10f8	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4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 窪田 りか, 舘山明紀, 伊東良晴, 白石貴久, 黒澤実, 舟窪浩
2. 発表標題 水熱法を用いてキュリー温度以下で(001), (110), および(111)SrTiO ₃ 基板上合成したエピタキシャル(Bi,K)TiO ₃ 薄膜のドメイン構造
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahisa. Shiraishi, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Crystal structures, microstructures, and electrical properties of hydrothermally-deposited (K,Na,Li)(Nb,Ta)O ₃ epitaxial films
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舘山 明紀, 伊東 良晴, 白石 貴久, 折野 裕一郎, 黒澤 実, 舟窪 浩
2. 発表標題 水熱合成法で作製した(K,Na)NbO ₃ 膜の圧電特性における方位依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 館山 明紀, 伊東 良晴, 白石 貴久, 折野 裕一郎, 黒澤 実, 舟窪 浩
2. 発表標題 水熱合法で作製した(K,Na)NbO ₃ 厚膜の 振動 特性及び 発電 特性 の膜厚依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021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	木口 賢紀 (Kiguchi Takanori) (70311660)	熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・教授 (17401)	

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
---------	---------