

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04832

研究課題名(和文) 強誘電性ナノ複合メソクリスタルの創製と巨大圧電・誘電効果発生メカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of ferroelectric mesocrystalline nanocomposites and clarification of their gigantic piezoelectric and dielectric effects mechanism

研究代表者

馮 旗 (Feng, Qi)

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：80274356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、独自で開発したソフト化学法を用いて結晶方位を揃えた二種類のナノ結晶から構成された強誘電性ナノ複合メソクリスタルを作製し、結晶格子歪みの制御による高性能圧電・誘電体材料の開発を行った。作製した各種強誘電性ナノ複合メソクリスタルの誘電特性評価した結果、巨大誘電効果を実現できることを明らかにした。強誘電性ナノ複合メソクリスタルの圧電定数(d_{33})の増大効果は、構成したナノ結晶エピタキシャル界面における結晶格子ミスマッチに依存し、格子ミスマッチ3.4%付近に最大値となり、それを利用すれば鉛フリー圧電材料でもPZTを超える圧電定数(d_{33})を実現できる可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、申請者らの研究成果を踏まえて、各種ナノ結晶から構成される強誘電性ナノ複合メソクリスタルを作製し、強誘電、圧電、誘電特性評価およびキュリー温度の上昇効果を系統的に検証し、結晶格子ミスマッチによる格子歪み、異なる自発分極方位や結晶構造の組合せ等の影響を調べ、巨大圧電・誘電効果の発生メカニズムを解明した。最適なナノ結晶の組合せを見出し、Lattice Strain Engineeringによる高性能メソクリスタル強誘電体材料を開発した。それにより強誘電性ナノ複合メソクリスタルのLattice Strain Engineeringという新しい学問分野の基礎の構築に貢献した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the ferroelectric mesocrystalline nanocomposites were developed using soft chemical process. The ferroelectric mesocrystalline nanocomposites are constructed from two kinds of nanocrystals with the same orientation and different lattice constants, forming a heteroepitaxial interface. The ferroelectric behavior can be controlled by lattice mismatching of the heteroepitaxial interface which results in a lattice strain. The lead-free ferroelectric mesocrystalline nanocomposites exhibit a giant piezoelectric response at 3.4% lattice mismatching, which can be larger than that of PZT.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ナノ複合メソクリスタル 強誘電性 巨大圧電効果 巨大誘電効果 結晶格子歪み ソフト化学法

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、誘電体、圧電体、焦電体材料として積層コンデンサ、圧電アクチュエータ、焦電センサー等に広く利用される重要な電子デバイス材料である。圧電体材料では、現在、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)系強誘電体材料が一般的に使われるが、鉛含有材料の使用規制が実施されており、鉛フリー圧電体材料の開発が急務となっている。しかし、鉛フリー圧電体材料の圧電定数 (d_{33} : 約 200 pC/N) は、PZT 系材料 (d_{33} : 約 450 pC/N) と比べ、かなり低く、実用化にはかなりの性能向上が要求され、大きくブレークスルーできる材料の開発が切望されている。一方、誘電体材料では、 BaTiO_3 系強誘電体が積層コンデンサ等に広く使用されるが、その比誘電率(最大数千程度)では更なるコンデンサ容量向上が限界となっている。

近年、強誘電体の結晶界面における結晶格子歪みを利用して巨大誘電効果と圧電増大効果が得られることが報告され、非常に注目されている。例えば、格子定数のわずかに異なる BaTiO_3 (BT, 正方晶 $a=0.3994$ nm、強誘電体) と SrTiO_3 (ST, 立方晶 $a=0.3905$ nm、常誘電体) を約 10 nm の厚さで交互に積層エピタキシャル成長させた二次元人工超格子では、比誘電率が BT の数千程度から 3 万ぐらいまで飛躍的に向上できることが報告された。また、BT (強誘電体) と KNbO_3 (強誘電体) のエピタキシャル界面における格子歪みに起因する圧電定数の増大効果も報告された。その理由は、図 1 のように BT/ST 接合界面における結晶格子のミスマッチによる格子歪みが発生し、強誘電体 BT の自発分極()方向が不安定となり、外部印加電界や応力をかけると、容易に反転できるようになり、大きな誘電効果と圧電効果が出現すると説明される。本研究の学術的問いは、「三次元超格子の作製および格子歪みの導入による巨大誘電効果と圧電効果を実現できるのか？」である。

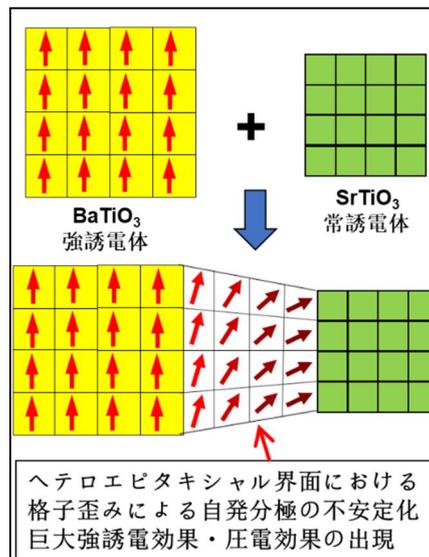


図 1 . Lattice Strain Engineering : ナノ複合メソクリスタルのナノ結晶界面の格子ミスマッチによる格子歪みと巨大誘電効果・圧電効果の原理

2. 研究の目的

これまで報告された研究では、主にヘテロエピタキシャル膜成長で作製した二次元超格子界面について検討されたが、三次元超格子ヘテロエピタキシャル界面に関する成功例が極めて少ない。図 2 のような 3 次元超格子構造を作製できれば、接合界面が 3 倍となり誘電効果・圧電効果も 3 倍になると期待される。これを実現するため、約 20 nm の BT と ST ナノ立方体ナノ結晶を積み上げた BT/ST ナノ立方体複合体が報告された。しかし、まったく同じサイズの 2 種類のナノ立方体の精密合成やそれを用いたヘテロエピタキシャル接合の構築が難しく、完全なヘテロエピタキシャル接合界面が得られず、弱い強誘電応答が観測されたが、期待された圧電性能向上が得られていない。この問題を解決するため、申請者らは独自で開発したソフト化学法を用いて、図 2 のような 2 種類のナノ結晶から構成される BT/ST および $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BT/BNT) ナノ複合メソクリスタルの作製に成功した。

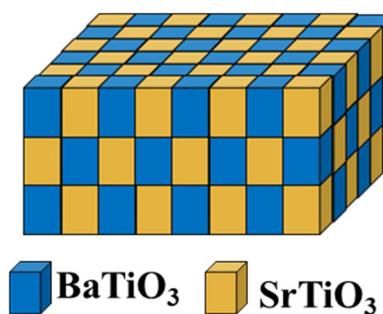


図 2 . 結晶方位の揃った 2 種類のナノ結晶からなる強誘電性ナノ複合メソクリスタルの概念図。

メソクリスタルとは、ナノ結晶の集積で構築される多結晶体であるが、集積体を構成するすべてのナノ結晶が結晶方位を揃えており、単結晶的な高い均一性と多結晶のような粒界の性質を併せもち、Lattice Strain Engineering に最適なナノ構造である。例えば、図 3 に示すように一枚の板状多結晶粒子は BT と BNT ナノ粒子から構成されるが、格子定数が僅かに異なる BT と BNT の電子線回折スポットが僅かにずれて観測される。すなわち、BT と BNT ナノ粒子の結晶方位を揃えており、完全な BT/BNT ヘテロエピタキシャル界面形成が確認された。完全なヘテロエピタキシャル接合界面を実現したため、ナノ結晶の圧電定数を 10 倍向上することができた。さらに強誘電体のキュリー温度の上昇効果も初めて観測され、圧電材料としての利用できる温度範囲が拡大され、新規高性能圧電材料として注目されて

いる。

本研究では、申請者らの研究成果を踏まえて、各種ナノ結晶から構成される強誘電性ナノ複合メソクリスタルを作製し、強誘電、圧電、誘電特性評価およびキュリー温度の上昇効果を系統的に検証し、結晶格子ミスマッチによる格子歪み、異なる自発分極方位や結晶構造の組合せ等の影響要素を調べ、巨大圧電・誘電効果の発生メカニズムを解明する。それによって、最適なナノ結晶の組合せを見出し、Lattice Strain Engineeringによる高性能メソクリスタル圧電・誘電材料を開発する。さらに強誘電性ナノ複合メソクリスタルの Lattice Strain Engineering という新しい学問分野の基礎を構築する。

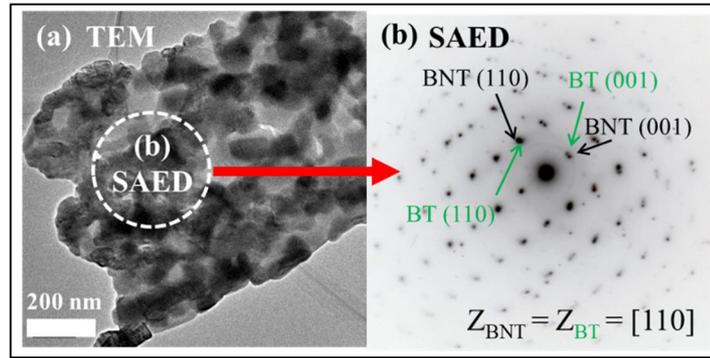


図3 BaTiO₃/(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ナノ複合メソクリスタルの(a)TEM写真と(b)制限視野電子線回折パターン (SAED)

3. 研究の方法

本研究では、一連の異なる性質のナノ結晶から構成される強誘電性ナノ複合メソクリスタルを作製し、ナノ構造解析、強誘電特性、圧電特性、誘電特性等を系統的に調査する。異なる特性とは、異なる格子定数、誘電特性（強誘電体や常誘電体）、結晶系（ペロブスカイト正方晶、斜方晶、三方晶、立方晶系。それぞれの自発分極方位は [001]、[110]、[111]、なし）、結晶構造（ペロブスカイトおよびその他の構造）等である。具体的には、BaTiO₃ (BT, 強誘電体、正方晶)、SrTiO₃ (ST, 常誘電体、立方晶)、CaTiO₃ (CT, 強誘電体、斜方晶)、(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ (BNT, 強誘電体、斜方晶)、(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ (BKT, 強誘電体、正方晶)、Bi₄Ti₃O₁₂ (BiT, 強誘電体、層状斜方晶) 等のナノ結晶の組合せから構成されるナノ複合メソクリスタルを研究対象とする。

(1) ナノ複合メソクリスタルの作製とナノ構造解析

これまで申請者らは、図4に示す独自で開発したソフト化学法でBT/STナノ複合メソクリスタル板状粒子を作製した。この方法は、まず、H_{1.07}Ti_{1.73}O₄層状チタン酸 (HTO) 板状粒子の半分をBa(OH)₂と反応させ、BT/HTOナノ複合メソクリスタルを合成し、さらにBT/HTOナノ複合中間体をSr(OH)₂と反応させ、BT/STナノ複合メソクリスタルへ変換する。これまでBT/HTOからBT/ST、BT/BNT、BT/BiTナノ複合メソクリスタルの作製に成功した。

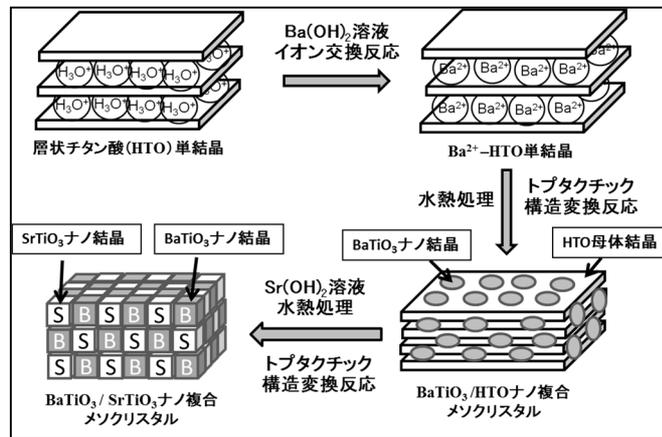


図4 ソフト化学法によるBaTiO₃/SrTiO₃ナノ複合メソクリスタルの作製プロセスの概要

本研究では、さらにBT/HTOからBT/BKT、BT/CTナノ複合メソクリスタルを作製する。また、HTO板状粒子の半分をSr(OH)₂と反応させ、ST/HTOナノ複合メソクリスタルを合成し、ST/HTO中間体からST/CT、ST/BNT等ナノ複合メソクリスタルの作製を検討する。作製したナノ複合メソクリスタルについてFE-TEM、SAED、FE-SEM、EDX等でナノ構造・組成解析し、メソクリスタルを構成するナノ結晶の構造・組成、結晶方位等を解析し、ナノ結晶接合界面の格子歪みと格子ミスマッチ、結晶構造、配向方位との関係を解析する。

(2) メソクリスタルの圧電・誘電特性評価と解析

作製した各種ナノ複合メソクリスタル試料の強誘電特性、圧電特性、誘電特性を評価する。強誘電体特性評価装置を用いて作製したナノ複合メソクリスタルの分極-印加電場 (P-E) ヒステリシス曲線を測定し強誘電特性を評価する。誘電特性評価装置を用いて誘電率およびその温度依存性を測定し、誘電率の増大効果およびキュリー温度の向上効果を調べる。圧電効果について、ピエゾ応答顕微鏡 (PFM) を用いてナノ複合メソクリスタル板状粒子の圧電特性を評価する。ナノ構造解析・組成解析等の結果と強誘電特性、圧電特性、誘電特性の測定結果と比較し、ナノ複合メソクリスタルの格子定数ミスマッチによる格子歪み、異なる結晶系や結晶構造の組合せ、強誘電性や常誘電性の組合せ等による影響を系統的に解析し、巨大圧電効果・巨大誘電効果の発生メカニズムと最適な組合せを系統的に解明する。

4. 研究成果

(1) ナノ複合メソクリスタルの合成とナノ構造解析

図4に示すような手法を用いてまず、H_{1.07}Ti_{1.73}O₄層状チタン酸 (HTO) 板状粒子の半分をBa(OH)₂

とソルボサーマル反応させ、BaTiO₃/HTO (BT/HTO) ナノ複合メソクリスタルを合成した。さらに BT/HTO ナノ複合中間体から BaTiO₃/(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ (BT/BKT) ナノ複合メソクリスタルを合成した。BT/HTO を Bi₂O₃-KOH 水熱反応系やソルボサーマル反応系で純粋な BT/BKT ナノ複合メソクリスタルが得られなかった。そのため、BT/HTO を K₂CO₃-Bi₂O₃ と混合して焼成することで BT/BKT ナノ複合メソクリスタルが得られた。図5には、合成した BT/BKT ナノ複合メソクリスタルの TEM 写真と制限視野電子線回折 (SAED) および BT/BKT ナノ結晶界面の高分解 TEM 写真を示す。TEM 写真から出発原料の HTO 板状粒子形状が保持され、トポタクチック反応で BT/BKT ナノ複合メソクリスタルが生成した。SAED から BT/BKT ナノ複合メソクリスタルを構成したすべての BT ナノ結晶は[110] 結晶軸に配向し、すべての BKT ナノ結晶は[001] 結晶軸に配向している。さらに BT/BKT ナノ結晶界面の高分解 TEM 写真から BT の(110) 結晶面と BKT の(010) 結晶面はヘテロエピタキシャル界面が形成されている。これらのナノ構造解析の結果から BT/BKT ナノ複合メソクリスタルでは、BT と BKT ナノ結晶は2次元エピタキシャル界面を形成したことが確認された。

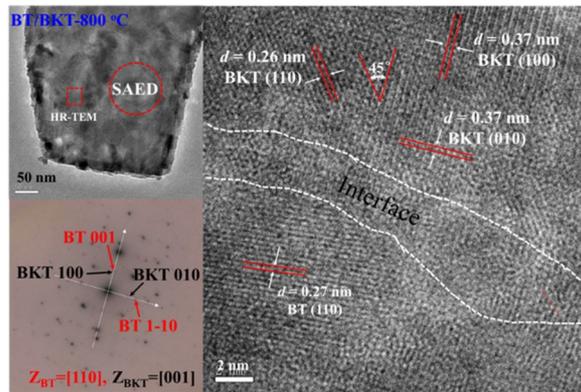


図5 .合成した BT/BKT ナノ複合メソクリスタルの TEM 写真、電子線回折 (SAED)、BT/BKT ナノ結晶界面の高分解 TEM 写真

さらに BT/HTO を Ca(OH)₂ 溶液中でソルボサーマル反応させ、BaTiO₃/CaTiO₃ (BT/CT) ナノ複合メソクリスタルの合成を行った。ナノ構造解析の結果から合成した BT/CT ナノ複合メソクリスタルは[110]結晶軸に配向した BT ナノ粒子と[001]結晶軸に配向した CT ナノ粒子から構成され、BT と CT ナノ結晶は3次元エピタキシャル界面を形成したことが確認された。

また、HTO を Sr(OH)₂ 溶液中でソルボサーマル反応させ、まず、SrTiO₃/HTO (ST/HTO) ナノ複合中間体を合成した。さらに ST/HTO ナノ複合中間体を Ca(OH)₂ 溶液中でソルボサーマル反応させ、SrTiO₃/CaTiO₃ (ST/CT) ナノ複合メソクリスタルを合成した。図6には、原料 HTO と合成した ST/HTO ナノ複合の TEM 写真と SAED を示す。HTO は単結晶の板状粒子であるが、Sr(OH)₂ と水熱反応して得た ST/HTO ナノ複合体板状粒子では、ST と HTO の単結晶に類似した2種類の回折パターンが同時に観測される。このことから ST/HTO ナノ複合体板状粒子中の

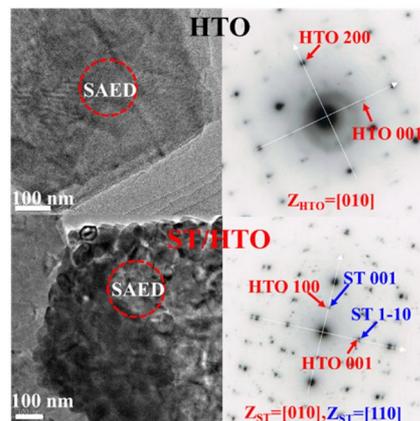


図6 .原料 HTO と合成した ST/HTO ナノ複合の TEM 写真と電子線回折 (SAED)

すべての ST ナノ粒子は、同じ結晶方向に配列していることがわかった。すなわち ST/HTO ナノ複合メソクリスタルとなっている。さらに ST/HTO と Ca(OH)₂ を水熱反応して合成した ST/CT ナノ複合体板状粒子では、ST と CT の単結晶に類似した2種類の回折パターンが同時に観測され、ST ナノ結晶は[110]結晶軸に配向し、CT ナノ結晶は[110]結晶軸に配向し、ST/CT ナノ複合メソクリスタルが形成される。ST と CT ナノ粒子の界面では3次元ヘテロエピタキシャル界面が形成されており、ST の結晶格子はCT より若干大きく、格子定数ミスマッチによる格子歪みが発生する。

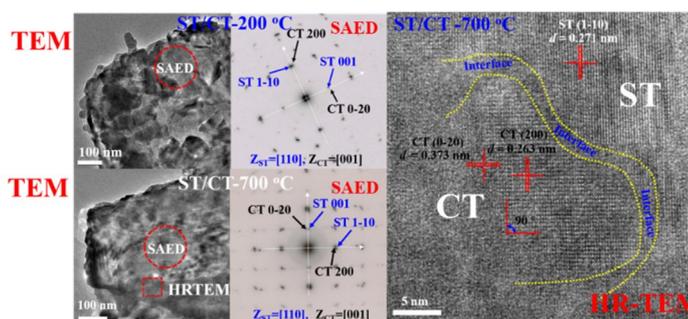


図7 .合成した ST/CT ナノ複合メソクリスタルの TEM 写真、電子線回折 (SAED)、BT/BKT ナノ結晶界面の高分解 TEM 写真

(2) ナノ複合メソクリスタルの強誘電特性評価

さらに得られた BT/BKT ナノ複合メソクリスタルの誘電特性と圧電特性評価を行った。BT/BKT ナノ複合メソクリスタルは、強誘電性を示し、BT および BKT 単相より高い誘電率および圧電定数 (d₃₃) を示した。この結果から BT の格子定数は BKT より大きいため、BT と BKT ナノ結晶の2次元エピタキシャル界面形成によって、結晶格子ミスマッチによる格子歪みが発生し、圧電効果と誘電効果の増大が得られた。

得られた BT/CT ナノ複合メソクリスタルの誘電特性と圧電特性評価を行った。BT/CT ナノ複合メソクリスタルは、強誘電性を示し、BT および CT 単相より高い圧電定数 (d_{33}) を示した。BT の格子定数は CT より大きいため、BT と CT ナノ結晶の 3 次元エピタキシャル界面形成によって、結晶格子ミスマッチによる格子歪みが発生し、圧電効果の増大が得られた。さらに 3 次元エピタキシャル界面を形成した BT/CT ナノ複合メソクリスタルは、2 次元エピタキシャル界面を形成した BT/BKT ナノ複合メソクリスタルより高い圧電定数 (d_{33}) を示した。この結果から 2 次元エピタキシャル界面よりも 3 次元エピタキシャル界面の方が結晶格子歪みによる圧電効果増大効果が高いことを明らかにした。

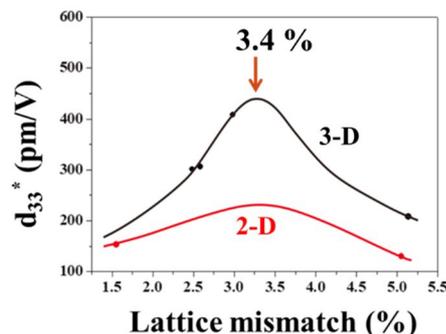


図 8 . 強誘電性ナノ複合メソクリスタルの圧電定数 (d_{33}) と結晶格子ミスマッチとの関係

得られた ST/CT ナノ複合メソクリスタルの誘電特性と圧電特性評価を行った。ST/CT ナノ複合メソクリスタルは、強誘電性を示し、ST および CT 単相より高い圧電定数 (d_{33}) を示した。ST の格子定数は CT より大きいため、ST と CT ナノ結晶の 3 次元エピタキシャル界面形成によって、結晶格子ミスマッチによる格子歪みが発生し、圧電効果の増大が得られた。これまでの強誘電性ナノ複合メソクリスタルの結果から圧電定数 (d_{33}) の増大効果は、図 8 に示すように、構成したナノ結晶エピタキシャル界面における結晶格子ミスマッチに依存し、格子ミスマッチの増大に伴い、まず、増大し、3.4% 付近に最大値となり、それから減少していくことを明らかにした。さらに 3 次元エピタキシャル界面は 2 次元エピタキシャル界面より高い圧電定数 (d_{33}) 増大効果を示すこともわかった。以上の結果から 3 次元エピタキシャル界面、格子ミスマッチ 3.4% 付近で最大の圧電効果増大効果が得られ、鉛フリー圧電材料でも PZT に負える圧電定数 (d_{33}) を実現できる可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wang Xing, Cheng Weijie, Hu Jiaqiao, Su Ying, Kong Xingang, Uemura Shinobi, Kusunose Takafumi, Feng Qi	4. 巻 9
2. 論文標題 Mesocrystalline effect in a NiTiO ₃ /TiO ₂ nanocomposite for enhanced capacity of lithium-ion battery anodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2055 ~ 2067
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1QI01501J	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 Wang Xing, Cheng Weijie, Hu Jiaqiao, Su Ying, Kong Xingang, Uemura Shinobi, Kusunose Takafumi, Feng Qi	4. 巻 4
2. 論文標題 Lithium Ion Battery Anode of Mesocrystalline CoTiO ₃ /TiO ₂ Nanocomposite with Extremely Enhanced Capacity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 13646 ~ 13656
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.1c02337	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

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Xing Wang, Qi Feng
2. 発表標題 Topochemical synthesis of Mn ₂ O ₃ /TiO ₂ and MnTiO ₃ /TiO ₂ nanocomposites as lithium-ion battery anode with fast Li ⁺ migration and giant pseudocapacitance
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 馮旗・姚 方毅・上村忍
2. 発表標題 多孔性層状チタン酸ナノシートを利用した多孔性膜の作製
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 馮旗・張文雄・趙衛星
2. 発表標題 強誘電性メソクリスタルナノ複合体の合成と圧電特性向上
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xing Wang, Xingang Kong, Qi Feng
2. 発表標題 Mesocrystalline Effect in NiTiO ₃ /TiO ₂ Nanocomposite for Enhanced Capacity of Lithium-ion Battery Anode
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xing Wang, Qi Feng
2. 発表標題 Lithium-ion Battery Anode of Mesocrystalline CoTiO ₃ /TiO ₂ Nanocomposite with Extremely Enhanced Capacity
3. 学会等名 EJEA Conference 2021 in Kagawa
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

なし

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