# 科研費

# 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号: 3 4 3 1 6 研究種目: 若手研究 研究期間: 2019~2021

課題番号: 19K15032

研究課題名(和文)「その場観察」手法を駆使したNaNb03系反強誘電薄膜の動的挙動観察

研究課題名(英文)Observation of dynamic behavior of antiferroelectric NaNbO3-based film using in-situ technique

#### 研究代表者

別府 孝介(Beppu, Kosuke)

龍谷大学・先端理工学部・助教

研究者番号:20824882

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究ではNaNbO3系反強誘電薄膜の作製とエネルギー貯蔵能に関する検討を行った.その結果,NaNbO3に少量のペロブスカイト型酸化物を固溶させた反強誘電薄膜を複数種(NaNbO3-CaZrO3,NaNbO3-SrZrO3,NaNbO3-CaSnO3)作製することに成功した.また,薄膜中で反強誘電相の結晶成長方向を制御することでより強く反強誘電相を安定化させることができることを見出した.さらに作製した反強誘電薄膜は高温条件においても反強誘電相が安定化されており,優れたエネルギー貯蔵密度を有していた.

研究成果の学術的意義や社会的意義 反強誘電体は強誘電体や常誘電体と比べ高い密度でエネルギーを蓄えることができるためエネルギー貯蔵用コン デンサなどへの応用が期待されている材料である.しかし,既報の材料は有害な鉛を用いたものが多く,非鉛化 が求められている.本研究では非鉛反強誘電材料であるNaNbO3系酸化物薄膜の作製に成功し,そのエネルギー貯 蔵特性は既報の誘電セラミックスに匹敵することを示した.また,NaNbO3系反強誘電薄膜の設計指針を見出して おり,今後の材料設計に寄与する成果を得ている.

研究成果の概要(英文): In this work, the fabrication of NaNb03-based antiferroelectric thin films and their energy storage capacity were investigated. Several antiferroelectric thin films (NaNb03-CaZr03, NaNb03-SrZr03 and NaNb03-CaSn03) were successfully fabricated. The control of growth direction for the antiferroelectric phase of NaNb03 contributes the stabilization of the antiferroelectric phase in the film. Furthermore, the antiferroelectric thin films exhibited high thermal stability and an excellent energy storage density.

研究分野: 無機材料化学

キーワード: 反強誘電体 NaNbO3 薄膜 エネルギー貯蔵

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1.研究開始当初の背景

反強誘電体は,ダブルP-E ヒステリシスループを示し,常誘電体や強誘電体と比べ,高い密度でエネルギーを蓄えられることから,エネルギー貯蔵用やパワーエレクトロニクス用コンデンサといった電子デバイスへの応用が期待されている材料である.代表的な反強誘電材料として $PbZrO_3$  が知られているが,Pb を含むため地球環境の観点から問題が指摘されており,環境への配慮から非鉛型の反強誘電体材料の開発が期待されている.また,電子デバイスへ応用を考慮した際に,近年の小型化及び高性能化への需要から薄膜材料への関心も集まっている.薄膜は基板からの応力を受けることでバルクセラミックスとは異なる挙動を示すことから学術的な関心も高い.しかし,高品質の薄膜の作製が困難であるためバルクセラミックスに比べ研究が遅れているのが現状である.近年, $NaNbO_3(NN)$ 系セラミックスにおける反強誘電特性を示す設計指針が示された[1].実際にその設計指針に基づいて材料設計を行い,NN に異種金属をドープした金属酸化物薄膜においても反強誘電性を示すことが初めて報告された[2,3].この報告では NN 系薄膜が反強誘電性を示すことを見出しているものの,その際の構造変化に関する知見は得られていかった.

## 2. 研究の目的

本研究では PLD 法により結晶配向性の異なる NN 系非鉛反強誘電薄膜を作製し、そのドメイン構造と結晶方位・電気特性との関係を検討する.得られた知見より NN 系酸化物における高性能反強誘電薄膜開発のための設計指針の獲得を目指す.

## 3.研究の方法

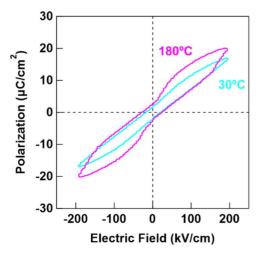
NN 系酸化物(NaNbO3-CaZrO3, NaNbO3-SrZrO3, NaNbO3-(Ca,Sr)ZrO3, NaNbO3-CaSnO3)のセラミックスターゲットは尿素を用いた改良固相法で合成した.出発原料として,Na2(COO)2, Nb2O5, CaC2O4, SrC2O4・H2O, ZrO2, SnO2, CO(NH2)2 を用い,所定の比になるように評量した.CO(NH2)2 粉末は NN 系酸化物と等モル加えた.十分に混合後,混合粉を 550°Cの条件で仮焼した.その後,仮焼粉を微粉砕,プレス成型を経て 1350°C,空気中 6 h の条件で焼結させることで,セラミックスターゲットを得た.NN 系酸化物薄膜はセラミックスターゲットを用いた PLD 法を用いて製膜した.まず,SrTiO3(STO)基板上に下部電極として約 50 nm の SrRuO3(SRO)膜を形成した.その上に NN 系酸化物薄膜を作製した.得られた薄膜の結晶構造は X 線逆格子マップ測定で評価した.電気物性は LCR メーター,強誘電体テスターを用いて評価した.また,電気特性を評価する際に上部電極として Pt 電極を NN 系酸化物薄膜上にスパッタ法で取り付けてから測定を行った.

#### 4. 研究成果

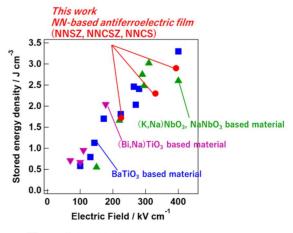
当初の予定では反強誘電性 NN 系酸化物薄膜を作製し,共焦点レーザー顕微鏡による電場印加時のドメインモーションの観察や,in-situ XAFS による局所構造の動的挙動観察を予定していたが,本組成では検討を行うことが難しいことがわかった.そのため,予定を変更し,薄膜構造と反強誘電特性の関係より設計指針を検討することとした.

## (1) NN 系酸化物薄膜の反強誘電特性

(001)STO 基板上に作製した NN 系酸化物薄膜について種々のキャラクタリゼーションを行った.その結果,いずれの条件で作製を行ったときにおいても NN 系酸化物薄膜は用いた基板の面配向に従って成長していることが認められた.また,SEM 像による観察では,(001)STO 基板上



**図 1 NNCS 薄膜の P-E ヒステリシス**.



**図 2** 非鉛系誘電セラミックスの エネルギー貯蔵特性

に作製した NN 系酸化物薄膜は平滑な表面を有していることが認められた.これは基板として用いた STO 基板の面配向を保持しつつ成長していることを示している.また,薄膜の膜厚は 1  $\mu m$  から 4  $\mu m$  であることを確認している.誘電損失を計測すると全て 0.1 以下と十分な絶縁特性が得られていたので P-E ヒステリシス測定を行った.ほとんどの組成の薄膜でヒステリシスを示さないもしくは強誘電体的なヒステリシスしか示さなかったが,複数の組成の薄膜  $(0.94 NaNbO_3-0.06 CaZrO_3 \ (NNCZ), 0.92 NaNbO_3-0.08 SrZrO_3 \ (NNSZ), 0.94 NaNbO_3-0.06 (Ca,Sr)ZrO_3 \ (NNCSZ), 0.98 NaNbO_3-0.02 CaSnO_3 \ (NNCS))において反強誘電体的なダブルヒステリシスを確認することができた(図 1).また,このダブルヒステリシスは測定温度の上昇とともに明瞭になることが認められた.150-180 Cという高温条件でもリーク電流が発生することなくヒステリシスの形状を保っており,高温においても安定な反強誘電薄膜の作製に成功したと結論した.さらに作製した NN 系酸化物薄膜のエネルギー貯蔵特性について検討を行ってみると,既報の誘電セラミックスに匹敵する性能を有していることが明らかとなった(図 2).$ 

#### (2) NN 系酸化物薄膜の薄膜構造と反強誘電特性の相関

反強誘電性が確認できた各種 NN 系酸化物薄膜について,結晶構造を確認するために X 線逆 格子マップ測定を行った.(図3)逆格子マップの晶帯軸はいずれも[010]である.100,010方向 は基板表面に対し平行な方向であり,001方向は基板表面に垂直方向となっている.試料を擬立 方晶系であるとして指数付けを行っている.いずれの試料においても擬立方晶系由来の強い反 射スポットに加えて , 弱い超格子反射スポットが認められた . これは NN 系酸化物薄膜が直方晶 系の反強誘電相であることを示しており、反強誘電相の c 軸が超格子反射スポットの方向に成 長していることを示している、各組成において薄膜中の反強誘電相の成長方向が異なっている ことも認められた. NNCZ 薄膜は基板表面に対して垂直, NNSZ 薄膜は基板表面に対して平行に 反強誘電相の c 軸が成長していることが明らかとなった .NNCSZ 薄膜は NNCZ および NNSZ 薄 膜の両方の特徴を有していることが認められた. NNCS 薄膜は NNCSZ 薄膜と同様の結晶構造の 特徴を有していた (001)STO 基板を用いたとき , 電場の印加方向は基板表面に対して垂直方向 となるので、これらの薄膜では反強誘電相の c 軸に対して平行もしくは垂直方向に電場を印加 したこととなる .単結晶  $NaNbO_3$  では反強誘電相の c 軸に対する電場の印加方向で特性が変化す ることが知られている[4].反強誘電相の c 軸に対し電場を平行に印加すると反強誘電的なヒス テリシスを示さないものの電場耐性が大きくなり、c軸に垂直に電場を印加すると反強誘電相が 安定化しやすいことが報告されている.我々の結果においても基板表面に対し平行(c軸に垂直

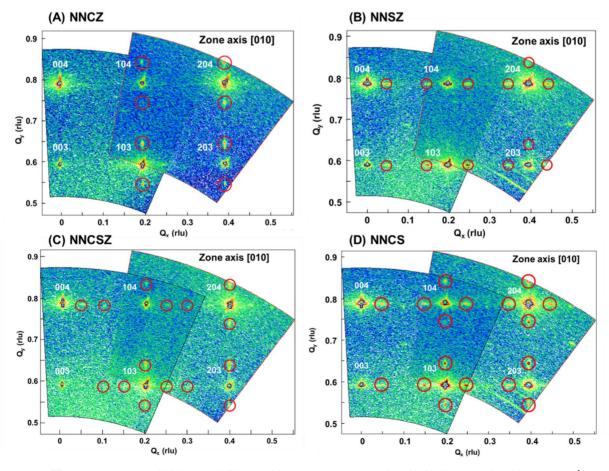


図 3 (001) $SrTiO_3$  基板上に作製した種々の  $NaNbO_3$  系酸化物薄膜の X 線逆格子マップ . 赤い円は  $NaNbO_3$  系酸化物の反強誘電相の 4 倍超格子反射を示す .

に電場を印加)に反強誘電相の c 軸が成長した時に明瞭な反強誘電的なダブルヒステリシスが得られていた.加えて反強誘電相の c 軸に対し電場を平行に印加させることで電場耐性が増加することも認められた.すなわち,両ドメインの相乗効果により NN 系酸化物の優れた反強誘電特性が発現したものと結論した.

また,NNCS 薄膜では高温条件における逆格子マップの測定も行った.その結果,NNCS 薄膜の反強誘電相が 160°C の高温条件においても室温時の構造とほとんど変わらないまま安定化されていることが明らかとなった.様々な温度条件の中でも 160°C の条件下で NNCS 薄膜は最も優れたエネルギー貯蔵特性を示した.この結果は薄膜構造の保持が高温での反強誘電特性,特にエネルギー貯蔵特性の維持にも寄与していることを示唆している.以上の結果により,NN系反強誘電薄膜において高温時の優れた反強誘電特性の発現のためには結晶構造の保持がキーポイントの一つとなるという知見も得ることができた.

## 引用文献

[1] H. Shimizu, et. al. *Dalton Trans.*, 112 (2012) 052007. [2] I. Fujii, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 (2018) 11UF12., [3] I. Fujii, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 (2018) 11UF13. [4] L. E. Cross, et. al., *Philos. Mag.*, 46, (1955) 453.

## 5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

| 〔雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 3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<br>Beppu Kosuke、Shimasaki Takayuki、Fujii Ichiro、Imai Takahito、Adachi Hideaki、Wada Takahiro                    | 4.巻<br>384                   |
| 2.論文標題 Energy storage properties of antiferroelectric 0.92NaNb03-0.08SrZr03 film on (001)SrTi03 substrate           | 5 . 発行年<br>2020年             |
| 3.雑誌名 Physics Letters A   | 6 . 最初と最後の頁<br>126690~126690 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)<br>10.1016/j.physleta.2020.126690   | <br>  査読の有無<br>  有           |
| オープンアクセス<br>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<br>Beppu Kosuke, Iida Yosuke, Adachi Hideaki, Fujii Ichiro, Wada Takahiro                                     | 4.巻 58                       |
| 2.論文標題 Fabrication of an antiferroelectric NaNbO3-CaZrO3 film on a (001)SrTiO3 substrate by pulsed laser deposition | 5 . 発行年<br>2019年             |
| 3.雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics   | 6.最初と最後の頁<br>SLLB05          |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.7567/1347-4065/ab36ff  | <br>  査読の有無<br>  有           |
| オープンアクセス<br>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<br>Beppu Kosuke、Funatomi Fumiya、Adachi Hideaki、Wada Takahiro  | <b>4</b> .眷                  |
| 2.論文標題<br>Fabrication of antiferroelectric NaNbO3-CaSnO3 film by pulsed laser deposition                            | 5 . 発行年<br>2021年             |
| 3.雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics  | 6.最初と最後の頁<br>SFFB01          |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.35848/1347-4065/ac0ed2  | 査読の有無<br>有                   |
| オープンアクセス<br>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<br>Beppu Kosuke、Inoue Ryoma、Adachi Hideaki、Wada Takahiro  | 4.巻                          |
| 2.論文標題 Fabrication of NaNbO3-(Ca0.5Sr0.5)ZrO3 antiferroelectric thin film by pulsed laser deposition                | 5 . 発行年<br>2021年             |
| 3.雑誌名<br>2021 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF)                                 | 6.最初と最後の頁 1-4                |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1109/ISAF51943.2021.9477378   | 査読の有無無無                      |
| <br>  オープンアクセス<br>  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5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)  |
|--|
| 1 . 発表者名<br>Kosuke Beppu, Ryoma Inoue, Takahiro Wada   |
| 2 . 発表標題<br>Fabrication of NaNbO3-(CaO.5SrO.5)ZrO3 antiferroelectric thin film by pulsed laser deposition                |
| 3. 学会等名<br>ISAF ISIF PFM 2021(国際学会)  |
| 4 . 発表年<br>2021年   |
| 1.発表者名<br>別府孝介,舩冨郁也,和田隆博   |
| 2.発表標題<br>パルスレーザー蒸着法による反強誘電性NaNb03-CaSn03薄膜の作製   |
| 3 . 学会等名<br>第38回強誘電体会議   |
| 4 . 発表年<br>2021年   |
| 1.発表者名<br>別府孝介,飯田陽介,足立秀明,藤井一郎,和田隆博   |
| 2 . 発表標題<br>パルスレーザー蒸着法による(001)SrTiO3 基板上への反強誘電性NaNbO3-CaZrO3薄膜の作製  |
| 3 . 学会等名<br>第36回強誘電体応用会議   |
| 4 . 発表年<br>2019年   |
| 1 . 発表者名<br>Kosuke Beppu, Takayuki Shimasaki, Ichiro Fujii, Takahiro Wada  |
| 2.発表標題<br>Improvement of energy storage properties in antiferroelectric NaNbO3-SrZrO3 thin film on (001)SrTiO3 substrate |
| 3.学会等名<br>2019 E-MRS Fall Meeting(国際学会)  |
| 4.発表年<br>2019年   |

| 1.発表者名              |   |       |
|---------------------|---|-------|
| 別府孝介,井上諒真,和田隆博      |   |       |
|                     |   |       |
|                     |   |       |
| 2.発表標題              | (0 0 -0 0 -) = 00 T = 7.0+T = ++ 1+ 0 /-(+) |       |
| バルスレーサー烝看法によるNaNbO3 | - (Ca0.5Sr0.5)Zr03系反強誘電薄膜の作製                |       |
|                     |   |       |
|                     |   |       |
| 3.学会等名              |   |       |
| 第58回セラミックス基礎科学討論会   |   |       |
| 4.発表年               |   |       |
| 2020年               |   |       |
| (回事) = ±10//H       |   |       |
| 〔図書〕 計0件            |   |       |
| 〔産業財産権〕             |   |       |
|                     |   |       |
| 〔その他〕               |   |       |
|                     |   |       |
| -                   |   |       |
| 6.研究組織              |   |       |
| 氏名                  | 所属研究機関・部局・職                                 | /# +* |
| (ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | (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 |
|---------|---------|
|---------|---------|