

令和 3 年 2 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18418

研究課題名(和文)次世代圧電デバイスに向けた単結晶ナノキューブコンポジット三次元配列集積体の開発

研究課題名(英文)Development of composite-type nanocube assemblies for next generation piezoelectric devices

研究代表者

三村 憲一(Mimura, Ken-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20709555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：IoTなどに使用される次世代の圧電デバイスへの適用を目指し、異種接合界面を系内に導入することにより圧電ナノ材料の特性の飛躍的な向上を目的として、新規圧電体ナノキューブの合成とそれらの集積化および圧電応答特性の評価を行った。水熱反応の最適化を行うことにより、コア部にBaTiO<sub>3</sub>、シェル部にCaTiO<sub>3</sub>を有し、それらの界面にヘテロエピタキシャル界面を有するBaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>コンポジット型ナノキューブを合成した。それらの特徴的なナノキューブから圧電応答が確認され、界面の制御等により特性の向上を可能とする技術を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、ヘテロ界面が誘電特性や圧電特性を向上させる報告はあったが、合成方法が複雑であり、多段階の反応を必要とし、同時にナノ結晶の形状制御を達成した報告はない。本研究では、特殊な原料を用いることなく、1段階で粒子内部にヘテロ界面を導入すると同時に粒子形態の制御を初めて可能とし、ヘテロ界面による特性向上の傾向も得られた。これらの成果は高機能ナノ材料の量産化への一歩として大きな意義を有する。

研究成果の概要(英文)：Novel cube-shaped nanocrystals of BaTiO<sub>3</sub> (BT) surrounded by CaTiO<sub>3</sub> (CT) were synthesized using a one-step hydrothermal reaction with surfactant and additives. The size distribution of the nanocubes (NCs) was narrow, with a peak of approximately 80 nm. The nanocubes had a core-shell configuration, such that the P6mm structured CT shell was epitaxially grown on a BT core by sharing corresponding [001] directions. Piezoelectric hysteresis loops of BT/CT NCs were obtained by piezoresponse force microscopy. These core-shell nanocubes which are synthesized by one-pot hydrothermal method have a great potential to be one of the candidates for piezo-driven energy harvesting devices.

研究分野：無機材料化学

キーワード：圧電材料 ナノ結晶 ナノキューブ チタン酸バリウム ヘテロ界面 水熱合成

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年の IoT などに向けた環境振動発電素子などの開発が盛んに行われており、高性能かつ小型の圧電デバイスの開発も重要な課題の一つである。しかしながら、環境問題への配慮から鉛などを含む材料の規制により、今後は鉛含有圧電材料の代替材料の探索が急務である。(1-z)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-z(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> (BCZT) 固溶体セラミックスは、z=0.5 でモルフォトロピック相境界(MPB)が報告されており、圧電定数  $d_{33}=620$  pC/N<sup>1)</sup> という値が報告されている。さらには、z>0.5 の正方晶領域において、機械的品質係数が増大するため、ハイパワー圧電応用への可能性が指摘されており、非鉛圧電材料として期待されている。しかしながら、依然として圧電特性が鉛系に到達していないことなどがあり代替には至っていないのが現状である。また、ナノサイズ化に伴う特性劣化も課題であり、特性の高い圧電体ナノ材料の開発が急務である。

### 2. 研究の目的

研究実施者のこれまでの研究成果<sup>2,4)</sup>から、BaTiO<sub>3</sub> ナノキューブ (BT NC) 集積体界面の局所的な歪みにより誘電特性が飛躍的に向上することが明らかになっている。さらには、BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノキューブ集積体において、履歴の無い電界-歪み曲線が得られ、異種界面導入による新規特性発現の可能性を提示した<sup>5)</sup>。圧電効果は結晶歪みに直結した特性であるため、これら局所歪みの効果を圧電体へ適用することにより圧電特性の向上が可能であると考察した。また実際に、異種界面による誘電特性および圧電特性の向上が報告されている<sup>6,7)</sup>。そこで本研究の目的として、異種界面をナノキューブ材料に導入することにより、圧電特性を飛躍的に向上させる技術開発を目的とし、BT と CaTiO<sub>3</sub> (CT) のヘテロ界面を有するナノキューブの合成および圧電応答特性の評価を行った。

### 3. 研究の方法

申請者らのこれまでの誘電体ナノキューブの水熱合成の知見<sup>8,9)</sup>から、水溶性錯体を用いることがペロブスカイト酸化物における反応制御を行う上で重要であることが明らかとなっている。また、形状・サイズ制御には界面活性剤の添加が有用である。また、これまでの BT 系ナノキューブ合成の出発原料に強塩基性を示す Ba(OH)<sub>2</sub> を用いており、さらに反応系を強塩基に制御するために NaOH を加えて水熱反応を行っている。しかしながら、Ca 原料は一般的にアルカリ溶液には難溶性を示すため、不均一な反応が生じ、組成制御や固溶体合成が困難であることが考えられる。そこで、酢酸塩を選択した水熱合成により、ヘテロ界面を有するナノキューブの合成を行った。さらに反応温度や添加剤の形状などに与える影響を調査した。また得られたキューブ粒子の X 線回折 (XRD) による結晶相の同定、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた微構造観察ならびに組成分析、圧電応答顕微鏡 (PFM) を用いた圧電応答特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

図 1 に様々な合成条件により得られたサンプルの走査電子顕微鏡 (SEM) による微構造観察結果を示す。220 °C で合成可能な BT NC とは大きく異なり、220 °C では非常に微細な粒子しか得られず、230 °C でキューブ形状の粒子が形成し始め、240 °C 以上の温度で約 80 nm の均一サイズのナノキューブを得られることが確認された。また、有機添加剤の *tert*-butyl amine (*t*-BA) および界面活性剤のオレイン酸 (OLA) の両者を用いた場合のみ、キューブ形状の粒子が形成されることが明らかとなった。

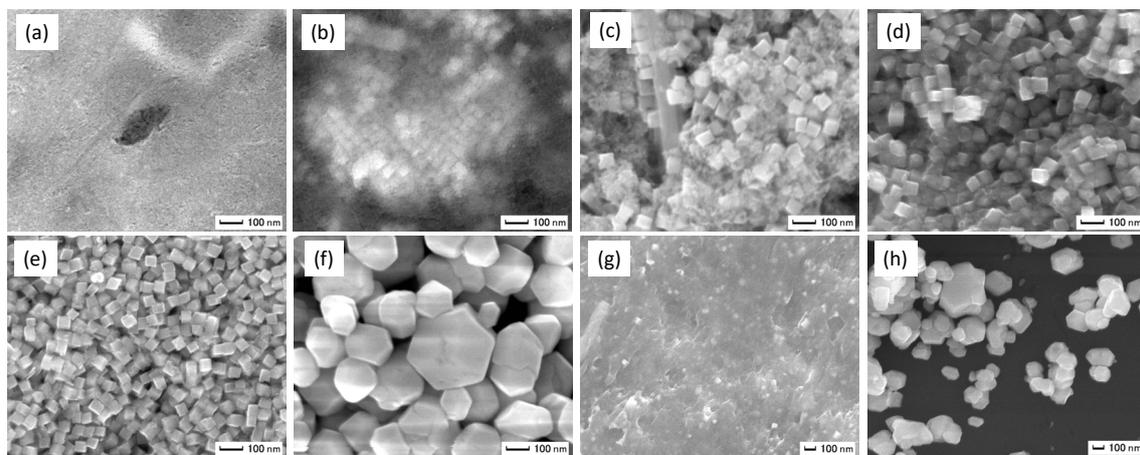


図 1 様々な条件で合成した BT/CT ナノキューブ粉末の SEM による微構造観察結果  
(a) 220 °C, 72 h, (b) 230 °C, 72 h, (c) 240 °C, 12 h, (d) 240 °C, 24 h, (e) 250 °C, 24 h, (f) 240 °C, 24 h (*t*-BA と OLA なし), (g) 240 °C, 24 h (*t*-BA なし), (h) 240 °C, 24 h (OLA なし)

また、240℃と250℃で合成したサンプルの粉末XRD測定結果（図2）から、240℃の合成温度では未反応物のBaCO<sub>3</sub>に帰属される回折パターンが見られたが、250℃において、BTとCTの混相になっていることが確認できた。これらの結果から、250℃以上の高温かつ有機添加剤と界面活性剤の導入により、安定的にキューブ形状の粒子が形成されることが明らかとなった。得られたキューブ粒子において、STEMおよびエネルギー分散型X線分析（EDX）を用いた微構造観察ならびに組成分析を行ったところ、キューブ内部に組成の異なる粒子が存在しており、コア部がBT、シェル部がCTであることが示唆される組成マッピング像が得られた（図3）。しかしながら、Ba LαとTi KαのEDXスペクトルが重なってしまうため、完全な分離はできず、シェル部のBaの存在の有無がEDXでは確認できないため、電子エネルギー損失分光法（EELS）により再度シェル層とコア部の元素分析を行ったところ、シェル層にはBaの存在が認められず、コアシェル構造になっていることが確認された（図4）。

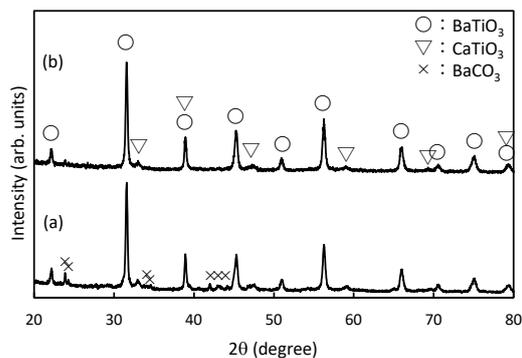


図2 (a) 240℃, 24 h および (b) 250℃, 24 h で合成したナノキューブ粉末のXRD測定結果

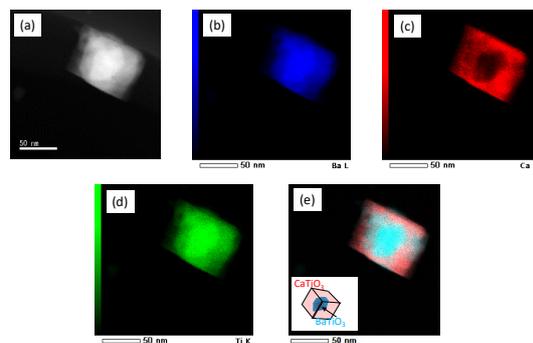


図3 (a) 得られたナノキューブのSTEM像と、(b) Ba, (c) Ca, (d) TiのEDX元素マッピング像、(e) (b)-(d)の重ね合わせ像

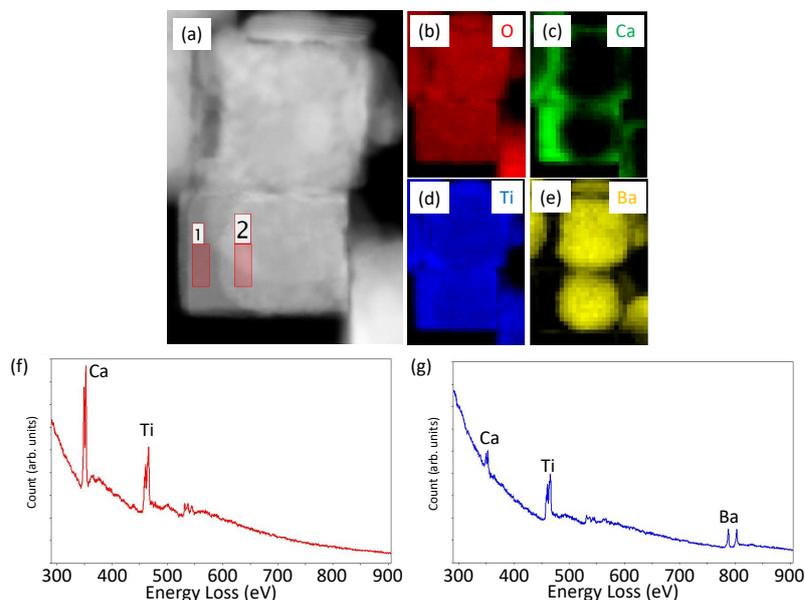


図4 (a) BT/CT ナノキューブのSTEM像と(b) O, (c) Ca, (d) Ti, (e) BaのEELSによる元素マッピング像。(f), (g) (a)の1と2の領域から取得したEELSスペクトル

また、STEM観察によるFFTパターンの解析を行ったところ、BTとCTはc軸を共有し、BTの<110>とCTの<100>が平行なヘテロ界面を有することを確認した（図5）。また原子分解能のSTEM-EDX測定から、コア部とシェル部で面間隔に差が見られることや、界面近傍にミスアライメントが見られ、ヘテロ界面による歪の導入の可能性が示唆された（図6）。これらの結果から考察されるコアシェルナノキューブの形成メカニズムは以下のとおりである。まず、前駆体溶液にNaOHを添加することにより系内のpHが上昇し、それに伴ってCa(OH)<sub>2</sub>が沈殿するが、Ba<sup>2+</sup>はイオン化したままであるため、水熱合成初期の反応では、Ti錯体とBa<sup>2+</sup>がペロブスカイトを形成してBTナノ結晶が最初に生成する。その後、高温高压の状態ではCaがイオン化し、BTナノ結晶の結晶面を足場としてCTがエピタキシャル成長を開始し、界面活性剤がCTの特定面に吸着することにより、キューブ形状のコアシェル粒子が得られると考えられた。

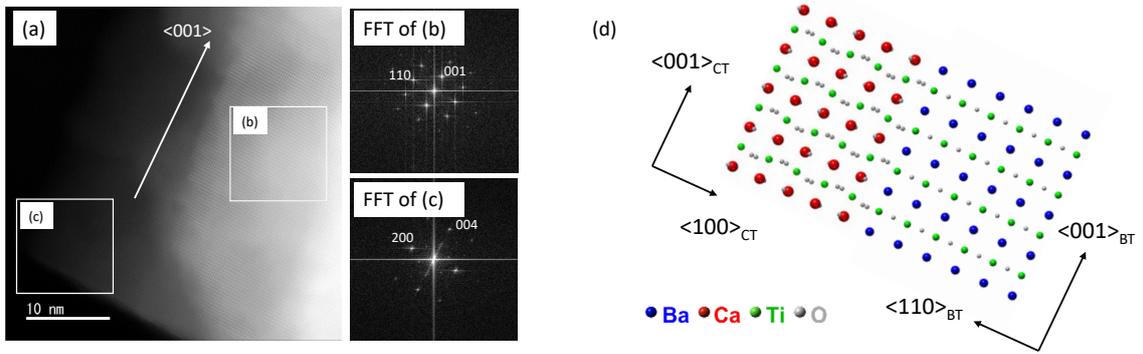


図5 STEM像とコア部(b)とシェル部(c)のFFTパターン。(d)  $\langle 110 \rangle_{BT} // \langle 100 \rangle_{CT}$  のヘテロ界面のイメージ図。

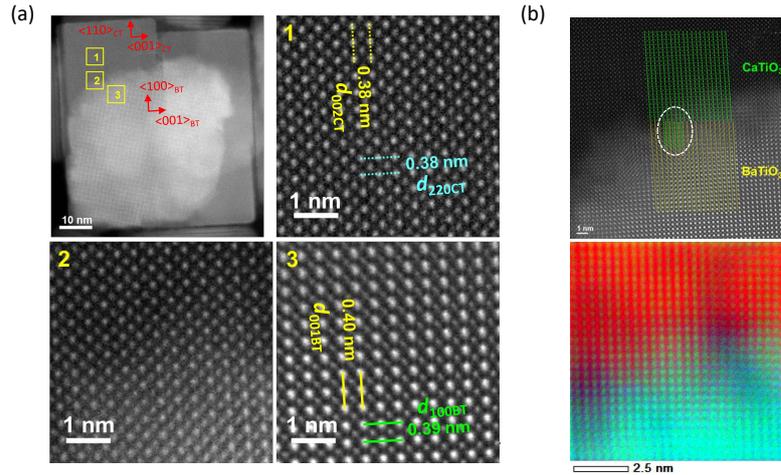


図6 (a) 原子分解能 STEM 像と(b) 界面近傍の STEM-EDX 像 (赤 : Ca, 青 : Ba, 緑 : Ti)

このようにして得られた特徴的なヘテロ界面を有する BT/CT ナノキューブを基板上に堆積させ、PFMにより圧電応答を測定したところ、図7に示すようにヒステリシスを有する電圧-歪み曲線 (a) を示し、また、位相も  $180^\circ$  反転する様子が確認され、BT/CT ナノキューブが圧電性を示すことを確認した。ただし、BT/CT ナノキューブは分散状態が悪いことに起因して規則配列集積ができていないため、膜状デバイスへの適用やヘテロ界面の割合の制御など、新たな課題が抽出された。また、今後は熱処理を施すことによるコアシェル構造の変化や特性への影響なども検討する必要があると考えられる。しかしながら、これまで著者が報告した  $850^\circ\text{C}$  で焼成し界面歪を導入させた BTNC 集積膜の PFM による圧電定数  $d_{33\text{-PFM}} = 15 \text{ pm/V}$  に対して 3 倍近い値を示すことが確認でき、焼成していないにもかかわらずこのような高い数値を得られたのは、ヘテロ界面の効果であることが示唆された。このようにヘテロ界面を有するナノキューブのワンポット合成を可能にし、ヘテロ界面を導入することによる圧電特性の向上が示唆された。これらのナノキューブ自身に既にヘテロ界面を有するため、規則配列構造を得ることにより圧電式の超小型振動発電デバイスへの応用に対して高い特性を示す新しいコンセプトのナノ材料として期待される成果を得た。

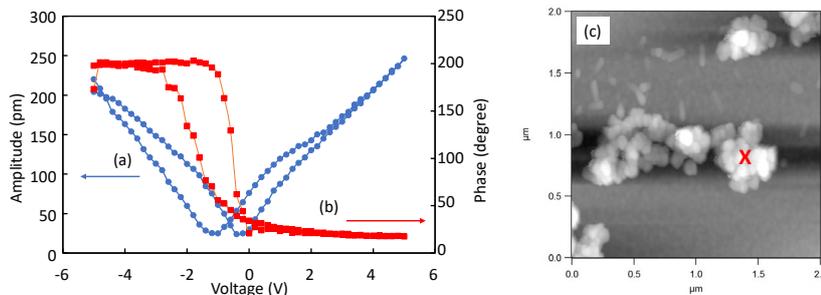


図7 PFMにより測定した (a) 電圧-歪み曲線と (b) 電圧-位相曲線と(c) AFM タッピングモードで測定した BT/CT NC の形状像 (X)は測定箇所

<引用文献>

- 1) W. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257602 (2009).
- 2) K. Mimura, K. Kato, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1993 (2013).
- 3) K. Mimura, K. Kato, *Appl. Phys. Express*, **7** 061501 (2014).
- 4) K. Mimura, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** 09PA03 (2014).
- 5) K. Mimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 012901 (2012).
- 6) S. Ueno et al., *J. Appl. Phys.*, **114**, 074103 (2013).
- 7) D. Hu et al., *RSC Adv.*, **7**, 30807 (2017).
- 8) F. Dang, K. Mimura et al., *Nanoscale*, **4**, 1344 (2012).
- 9) K. Mimura et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 639 (2016).

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 1件）

1. 著者名 Mimura Ken-ichi, Liu Zheng, Itasaka Hiroki, Lin Yung-Chang, Suenaga Kazu, Kato Kazumi	4. 巻 -
2. 論文標題 One-step synthesis of BaTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub> core-shell nanocubes by hydrothermal reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	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） 10.1080/21870764.2020.1868081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ken-ichi Mimura, Zheng Liu, Hiroki Itasaka, Kazumi Kato
2. 発表標題 One pot synthesis of dielectric BaTiO <sub>3</sub> based nanocubes including hetero-epitaxial interfaces by hydrothermal method
3. 学会等名 Electronic Materials and Applications 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三村憲一、板坂浩樹、安井久一、劉崢、加藤一実
2. 発表標題 次世代キャパシタデバイスに向けた誘電体ナノクリスタルの開発
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ナノ結晶及びその製造方法	発明者 三村憲一、劉崢、板坂浩樹、加藤一実	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-179745	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	劉 崢  (Liu Zheng)	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
研究協力者	板坂 浩樹  (Itasaka Hiroki)	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
研究協力者	加藤 一実  (Kato Kazumi)	国立研究開発法人産業技術総合研究所	