

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：32403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04411

研究課題名(和文)水熱法による発電デバイスの医療・環境モニタリングセンサーへの応用

研究課題名(英文) Application of transducer power device developed by ultrasonic assisted hydrothermal method for Health and environmental monitoring sensor

研究代表者

ティティ レイ (Thithi, Lay)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：60807915

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)：圧電薄膜材料における環境保全観点とエネルギー貯蔵やSAWデバイスセンサー等への要望が高まっていることから当初予定された超音波アシスト水熱合成法による鉛系PZT圧電厚膜の生成から非鉛圧電薄膜の生成を着目点として研究を進めた。具体的には、非鉛材料であるLiNbO<sub>3</sub>とLiTaO<sub>3</sub>単結晶を基板としてKNbO<sub>3</sub>薄膜の生成を実験、シミュレーション両方で実施した。成膜の実験から反応時間と温度を制御することによって膜の最適化が可能となり一回の生成でLiNbO<sub>3</sub>基板上に約2.7 μmのKNbO<sub>3</sub>薄膜の成長に成功した。薄膜の圧電性質・光学性質をレーザードップラ振動計(LDV)と分光測定方法により求めることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ニオブ酸カリウム(KNbO<sub>3</sub>)は435℃付近にキュリー温度を持ち、電気機械結合係数が大きいことなどからPZTに代替の非鉛圧電材料として期待されている。しかしながら性質の良い(KNbO<sub>3</sub>)成膜の作製には基板材との密着性や生成における化学反応の安定性など難点が残っている。これらの問題を解決するために今回(KNbO<sub>3</sub>)と同じ結晶構造を持ちキュリー温度がKNbO<sub>3</sub>より高く、光学的性质にも優れているLiNbO<sub>3</sub>とLiTaO<sub>3</sub>単結晶を基板としてKNbO<sub>3</sub>薄膜の生成を実施した。研究成果として一回の膜生成でLiNbO<sub>3</sub>基板上で約2.7 μmのKNbO<sub>3</sub>薄膜がはじめて得られたことは学術的及び社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Due to the growing awareness of environmental hazard and demand on new type of small-scale energy harvester, SAW device sensors, research goal was focused on synthesis of lead-free piezoelectric material from synthesis of thick PZT film for high power application by ultrasonic assisted hydrothermal method. In this research, KNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> materials which has higher Curie temperature than PZT as well as high piezoelectric properties and optical properties. Well-ordered KNbO<sub>3</sub> film was synthesized on LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> single crystal substrates by hydrothermal method. Simulation was also carried out to understand size effect and resonance frequency of synthesis films. 27 μm thick KNbO<sub>3</sub> film was synthesized on LiNbO<sub>3</sub> single crystal substrate by single reaction for the first time. Piezoelectric properties and optical properties of synthesized film was evaluated by Laser Doppler Vibration (LDV) and Optical absorbance measurements. Measurement results showed prominent results.

研究分野：非鉛圧電材料、バイオセンサー、エネルギーハーベスト

キーワード：KNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, Lead-free Piezoelectric, Hydrothermal method, Piezoelectric properties, SEM, XRD, Optical properties

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。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水熱合成法は溶液中での化学反応を利用することで比較的簡便で高品質の材料合成が得られることから圧電材料の薄膜生成方法の一つとして広く利用されている。特に研究分担者らが開発された超音波アシスト水熱合成法は高出力圧電センサーやアクチュエータに必要な厚膜エピタキシャルチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の生成が期待されているために、超音波の出力や周波数を最適化することで厚み  $50\mu\text{m}$  以上の膜厚 PZT の生成を目標としていた。しかしながら PZT の環境保全観点やキュリー温度の制約から非鉛圧電薄膜の必要性が高まっているために結晶性の良い高品質非鉛薄膜生成を着目点として研究を進めた。

### 2. 研究の目的

水熱合成法を用いて非鉛材料の結晶性の良い高品質の薄膜の生成を目的とした。非鉛材料で PZT の代替として注目されている  $\text{KNbO}_3$  薄膜生成を同じペロブスカイト結晶構造を持ち、高いキュリー温度を有する  $\text{LiNbO}_3$  および  $\text{LiTiO}_3$  を基板材として合成し、圧電性質および光学性質を確認し次世代センサーやアクチュエータとしての応用を図った。

### 3. 研究の方法

先行研究として試薬の濃度、反応時間と温度条件を変えて実験を行った結果  $\text{LiTaO}_3$  基板の上に  $\text{KNbO}_3$  薄膜がエピタキシャル成長することが分かった。図 1 に示した SEM 画像から反応時間 3 時間以上で  $\text{LiTaO}_3$  基板の上に  $\text{KNbO}_3$  薄膜の生成が確認できた。XRD 結果からは (100)、(111) 構造を持つ  $\text{KNbO}_3$  結晶が生成されていることが分かった。

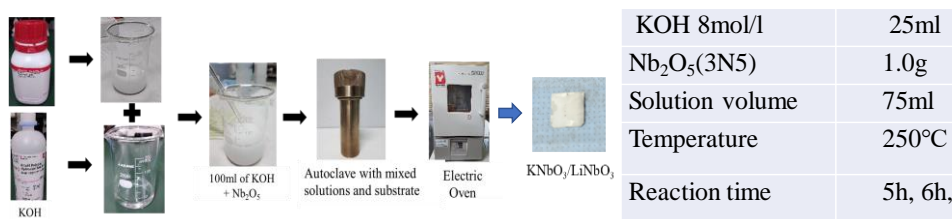


表 1 水熱合成法による  $\text{KNbO}_3$  薄膜形成のプロセスと合成条件

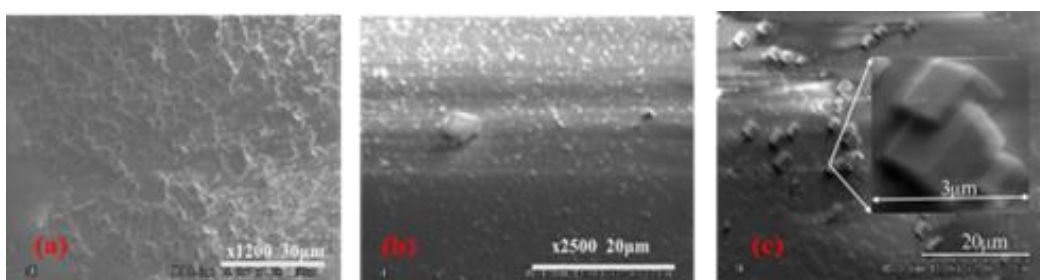


図 1  $\text{LiTaO}_3$  単結晶基板の上に形成された  $\text{KNbO}_3$  薄膜の SEM 画像。(a) 反応時間 3 h、(b) 反応時間 4h、(c) 反応時間 5 h。

### 4. 研究成果

先行実験結果を元に表 1 に示した条件でキュリー温度が  $1210^\circ$  と高く SAW 及び BAW デバイスの材料として幅広く利用されている  $\text{LiNbO}_3$  基板の上に  $\text{KNbO}_3$  の薄膜生成を行った。図 2 と図 3 に反応時間を 5 時間と 6 時間、基反応温度を  $250^\circ$  にしたときの  $\text{KNbO}_3$  薄膜の結晶構造を示す。図 2 の反応時間 5 時間では斜方晶の結晶構造が確認され結晶表面に

反応残留物があることが分かった。図 3 の反応時間 6 時間では表面全体に正方晶と立方晶構造の結晶が形成され、クラスター状となっていることが分かった。6 時間の試料表面の元素分析結果を図 4 に示す。

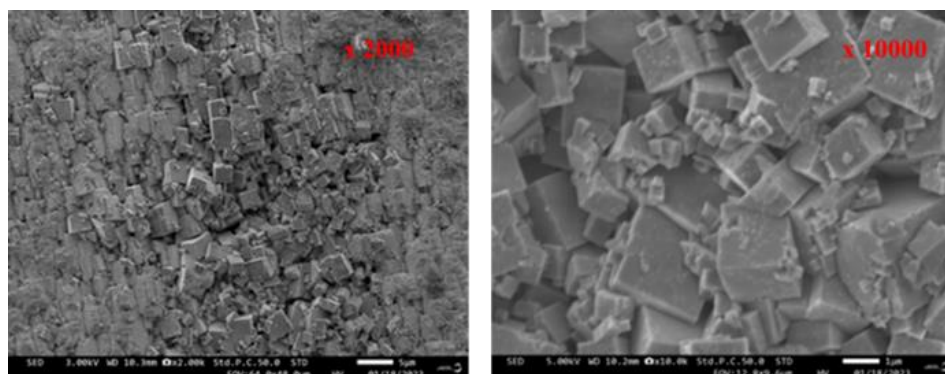


図 2 反応時間 5 時間の時の電子顕微鏡 (SEM) 画像。左 : x2000 倍と右 x10000 倍

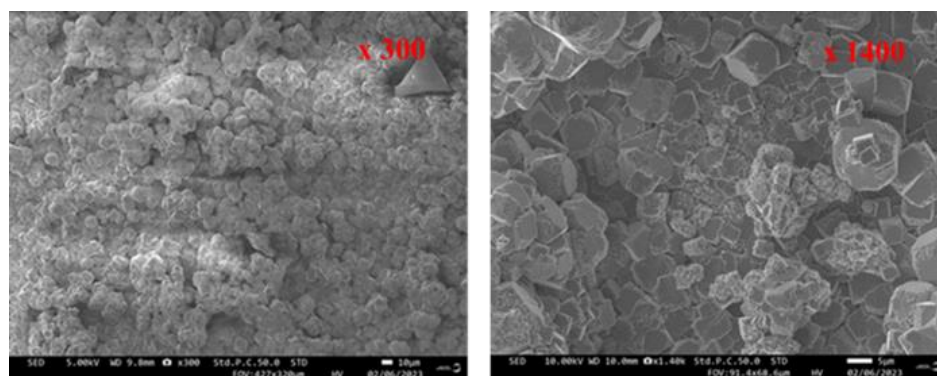
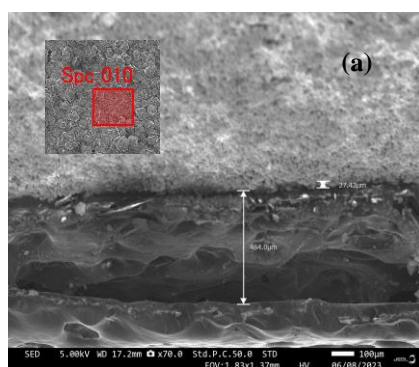


図 3 反応時間 6 時間の時の電子顕微鏡 (SEM) 画像。左 : x300 倍と右 x1400 倍



表示名	標準データ	定量補正法	換算
Spc_010	スタンダードレス	ZAF	金属 (b)
元素	ライン	Mass%	Atom%
C	K	3.67±0.02	10.12±0.06
O	K	21.63±0.09	44.76±0.19
F	K	6.58±0.05	11.46±0.09
K	K	19.12±0.11	16.19±0.10
Nb	L	49.01±0.18	17.47±0.06
合計		100.00	100.00
Spc_010			フィッティング係数 0.0673

図 4 反応時間 6 時間の試料表面の (a)断面 SEM 画像 (b) 元素分析結果

元素分析から試料表面において K/Nb の元素比率が 0.9 と高く  $\text{KNbO}_3$  薄膜が形成され、SEM の断面観察から膜厚は約  $27 \mu\text{m}$  あることが確認できた。図 5 は反応時間 5 時間と 6 時間の X-線構造解析 (XRD) の分析結果を示す。図 5(a)の 5 時間では  $\text{LiNbO}_3$  基板上に  $\text{KNbO}_3(111)$  構造が形成されているのに対して図 5(b)の 6 時間では基板の  $\text{LiNbO}_3(100)$  の強度が減少し新たに  $\text{KNbO}_3(100)$  構造の結晶が形成されていることが分かった。

図 6 に UV-VIS 分光光度測定による励起波長に対する光吸収度の偏向依存性を示す。両方の試料において励起光に対して偏向依存性が現れ励起光の偏向度が 51 度るとき際も高く吸収されており 6 時間の試料では波長帯も長波長側へとシフトしていることから 51 度ではエネルギーバンドギャップが狭くなりより多く吸収されて薄膜の光学性質が確認された。

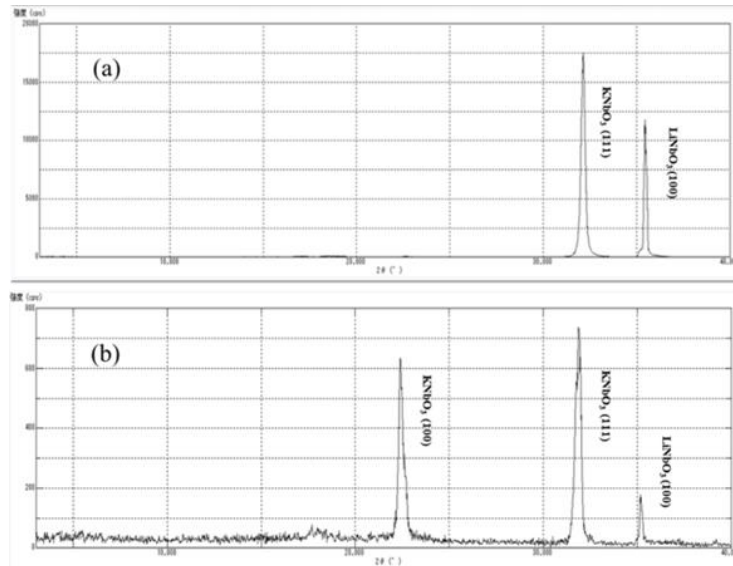


図5 XRD構造解析測定結果。(a) 反応時間 5 時間 (b) 反応時間 6 時間

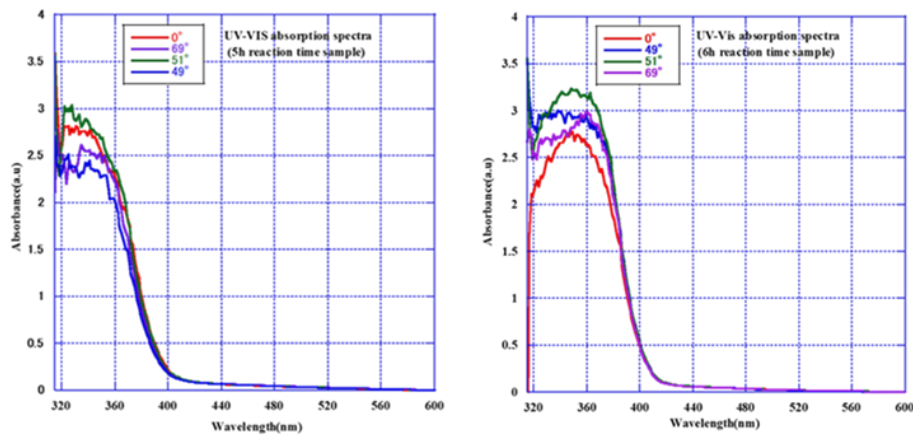


図6 UV-VIS 分光光度測定による励起波長に対する光吸収度の偏向依存性。

今回、水熱合成法を利用して非鉛圧電材料の  $\text{KNbO}_3$  薄膜形成を行った。実験結果から、反応時間と温度を制御することにより一回の合成で  $\text{LiNbO}_3$  基板上に高品質の  $\text{KNbO}_3$  薄膜が形成される結果が得られ、 $\text{LiNbO}_3$  基板上でははじめて、約  $2.7 \mu\text{m}$  の薄膜が形成され光学性質も示していることから基板材と薄膜の構造がマッチしていることが予測できた。

<引用文献>

1. Thithi Lay and Ryosuke Arai, *Study on Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  Piezoelectric Film on  $\text{LiNbO}_3$  single crystal by Hydrothermal Method*, Journal of The Japan Society of Applied Electromagnetic and Mechanics, Special edition, 2023 (submitted)
2. Thithi Lay, Khin Phyu Phyu Sin, May Phyo Paing, *Synthesis of  $\text{KNbO}_3/\text{LiTaO}_3$  Piezoelectric Film by Hydrothermal Method*, Proceedings, 33<sup>rd</sup>.Electromegnetic related symposium, 297-298(2021)
3. Thithi Lay, May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin, Khin Khin Win, Ye Chann , Chan Nyein Aung, *Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  films on  $\text{LiTaO}_3$  single crystal by hydrothermal method for lead free high efficiency piezoelectric sensor*, Proceedings, International Conference on Energy, Materials and Photonics EMP20, 142-144 (2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 Thithi Lay and Ryosuke Arai	4. 巻 Special edition
2. 論文標題 Study on Synthesis of KNbO3 Piezoelectric Film on LiNbO3 single crystal by Hydrothermal Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Japan Society of Applied Electromagnetic and Mechanics	6. 最初と最後の頁 434-439
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Thithi Lay, Khin Phyu Phyu Sin, May Phyo Paing	4. 巻 Proceedings
2. 論文標題 Synthesis of KNbO3/LiTaO3 Piezoelectric Film by Hydrothermal Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings, 33rd. Electromagnetic related symposium	6. 最初と最後の頁 297-298
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Thithi Lay, May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin, Khin Khin Win, Ye Chann, Chan Nyein Aung	4. 巻 Proceedings
2. 論文標題 Synthesis of KNbO3 films on LiTaO3 single crystal by hydrothermal method for lead free high efficiency piezoelectric sensor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings, International Conference on Energy, Materials and Photonics EMP20	6. 最初と最後の頁 142-144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 0件／うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Thithi Lay and Ryosuke Arai
2. 発表標題 Study on Synthesis of KNbO3 Piezoelectric Film on LiNbO3 single crystal by Hydrothermal Method
3. 学会等名 第35回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Thithi Lay, Khin Phyu Phyu Sin, May Phyo Paing
2. 発表標題 Surface Analysis of Piezoelectric Materials for Environment and Energy Devices
3. 学会等名 ALC ' 22, 14th. International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 22, (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Thithi Lay, May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin
2. 発表標題 Measurement of Frequency Shifted Piezoelectric Charge Coefficient of Piezoelectric Materials by Laser Displacement Sensor
3. 学会等名 JSPE International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2022(IWPA2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 ティティレイ、キンピューピューシン、メイピョーパイング
2. 発表標題 水熱法によるKNbO3/LiTaO3圧電膜の生成と特性評価
3. 学会等名 第33回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮野 翔也, メイピョパイング, ティティレイ
2. 発表標題 解析シミュレーションによる非鉛材料の特性評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin, Thithi Lay
2. 発表標題 Measurement of Piezoelectric Charge Coefficient of Piezoelectric Materials by Laser Displacement Sensor
3. 学会等名 The 69th JSAP Spring Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Khin Phyu Phyu Sin, May Phyo Paing, Thithi Lay
2. 発表標題 Detection of the pulse rate from fingertip using open-source Arduino software and piezo disc sensor
3. 学会等名 The 69th JSAP Spring Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thithi Lay, May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin, Khin Khin Win, Ye Chann, Chan Nyein Aung
2. 発表標題 Synthesis of KNbO <sub>3</sub> films on LiTaO <sub>3</sub> single crystal by hydrothermal method for lead free high efficiency piezoelectric sensor
3. 学会等名 The International Conference on Energy, Materials and Photonics 2020 (EMP20) The Virtual Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 May Phyo Paing, Khin Phyu Phyu Sin, Thithi Lay
2. 発表標題 Characterization of KNbO <sub>3</sub> Piezoelectric Thin Films by Hydrothermal Method
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Khin Phyu Phyu Sin, May Phyo Paing, Thithi Lay
2. 発表標題 Evaluation of lead-free KNbO3 piezoelectric thin films for environmental and biosensor applications
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Thithi Lay
2. 発表標題 Thermal Stability of Piezoelectric Materials at High Temperature
3. 学会等名 International Symposium on Environmental-Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Thithi Lay, M. Imamura, N. Matsubayashi, Khin Khin Win
2. 発表標題 Spectral Analysis of Transition Metal Carbides for Sustainable Industrial Development
3. 学会等名 19th. Science Council of Asia Conference, Research and Innovation for Sustainable Development in Asia (SCA 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019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	森田 剛  (Morita Takeshi)  (60344735)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授    (12601)	

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3件



国際研究集会 JSPE International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2022(IWPMA2022)	開催年 2022年～2022年
国際研究集会 ALC ' 22, 14th. International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 22	開催年 2022年～2022年
国際研究集会 International Conference on Energy, Materials and Photonics EMP20	開催年 2020年～2020年

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