

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04146

研究課題名（和文）パルス光照射を用いた分極傾斜ナノ構造膜の作製手法創出

研究課題名（英文）Fabrication of polarization-gradient nanostructured films using pulsed-light irradiation

研究代表者

北中 佑樹 (Kitanaka, Yuuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：20727804

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）：多様な分極傾斜構造を持つ薄膜の作製手法として、ナノ構造を核としたパルス光照射結晶成長手法の創出に取り組んだ。アルカリニオブ系ペロブスカイトを目的組成とした有機金属錯体溶液に異種ペロブスカイトナノ粒子を導入し、パルス紫外光照射を用いた化学溶液法により薄膜を作製した。得られた薄膜の電気物性評価および微細構造解析を通して、ナノ構造が光結晶成長における成長核として機能することを明らかにし、絶縁破壊耐性の向上に寄与することを実証した。また、ナノ構造界面が反強誘電分極応答の起点としても機能する可能性が示された。今後は電子状態計算をより高度に活用し、ナノ構造の高密度化による特性向上を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト型誘電材料において重要な元素であるアルカリ金属は、イオンの移動度が比較的大きく熱拡散しやすいため、焼成による膜の結晶化では組成傾斜などの微細構造制御が困難と考えられる。有機金属錯体からなる前駆体に組成傾斜となるナノ構造を導入し、パルス紫外光照射により熱拡散を防ぎつつ構造界面からの結晶成長を可能とする本手法は、溶液成膜法においてより多彩な構造制御を可能とし、従来法では形成困難な微細構造の形成を可能とするプロセスであり、学術面と社会実装の両面において大きな意義を持つと考える。今後、特により高密度に傾斜構造を形成することを目指し、製膜プロセスと構造計算の両面をより高度化していきたい。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the film growth method using pulsed light irradiation upon nanostructure-induced precursor films to obtain diverse composition- and polarization-gradient structures. We fabricated thin films via a chemical solution method with pulsed UV laser irradiation by introducing heterologous perovskite nanoparticles into a metal-organic solution with the target composition of alkali niobium-based perovskites. The evaluation of the electrical properties and microstructural analysis of the obtained thin films clarified the function of the nanostructures as growth nuclei in the light-induced crystal growth process, contributing to the improvement of dielectric breakdown resistance. It was indicated that the nanostructure possibly also serves as an initiation surface for antiferroelectric response. In future work, we aim to further enhance the electric characteristics by increasing the density of the nanostructures with the help of electronic-state calculations more intensively.

研究分野：無機機能材料・誘電体材料

キーワード：強誘電体 反強誘電体 結晶成長 光化学反応 薄膜 ナノ構造 電子状態計算

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

近年の電子デバイスの小型化・高機能化に伴い、ナノメートルサイズの構造を複合化させたナノコンポジット構造材料が持つ、巨大物性や新機能への注目が集まっている。誘電体分野においても、過去の材料研究開発の中で発見された複合構造を基に、人工的な分極傾斜構造を設計し新規な複合構造材料を開発する機運が高まっている。一方、誘電体の複合材料が性能を発揮する上で、材料間が電氣的に接合する良質な界面を形成する必要があり、通常は十分な原子移動を起こす熱処理を必要とする。しかし、複合構造を構成するナノ粒子などは比表面積が大きいために活性が高く、物質拡散によって微細構造が消失しやすい課題があり、従来の複合化プロセスに耐える材料は限定的であった。そのため、複合構造の効果については各論に留まっており、どのような傾斜構造が誘電体の特性向上に効果的か、統一的な材料設計指針の確立には至っていない。

2. 研究の目的

多様な組成傾斜構造を構築可能な方法として「ナノ構造を核としたパルス光照射結晶成長手法」を創出し、傾斜構造誘電体の高機能化に有効な複合構造設計の指針確立へつなげることが本研究の目的である。化学溶液法を用いてナノ構造が分散した前駆体膜を基板上に形成し、パルス光を照射して瞬間的に光・熱化学反応を進行させることによって、ナノ構造を核としたアモルファス相の結晶成長を発生させる。第一原理電子状態計算によるペロブスカイト分極構造の計算を併用した結晶構造や分極構造の局所解析も援用することによって、ナノ粒子表面に形成される分極傾斜構造が膜の電気物性に及ぼす影響を評価し、誘電体の特性向上に向けたナノ構造設計の指針確立に繋げる。

3. 研究の方法

移動度の大きなアルカリ金属を含有するペロブスカイト酸化物である、 $(\text{Bi}, \text{A})\text{TiO}_3$ 系および ANbO_3 系 (A はアルカリ金属) をモデル材料として選択した。Pt 電極層を持つ Si 単結晶基板に、目的組成の金属成分を持つ有機金属錯体溶液を塗布・乾燥して前駆体膜を形成し、熱処理 ($>600^\circ\text{C}$) または KrF エキシマレーザーを用いたパルス光照射 ($> 40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) を照射することによって膜の無機質化・結晶化させて、種々のペロブスカイト酸化物薄膜を作製した。ナノ粒子含有溶液は、ペロブスカイト酸化物粉末を上記溶液と遊星ボールミルにより粉碎混合し、混合液の上澄みを採用することによってナノ粒子が分散したコロイド溶液を作製した。溶液の目的組成と含有する粉末の組成を組み合わせることによって、種々の分極傾斜構造の実現を試みた。

4. 研究成果

(1) 光照射による $(\text{Bi}, \text{A})\text{TiO}_3$ 系傾斜構造薄膜の作製

$(\text{Bi}, \text{A})\text{TiO}_3$ 系ペロブスカイト薄膜を熱および光照射によって Si 単結晶基板上に作製した結果を図 1 に示す。XRD 測定 (図 1a) の結果、熱処理では異相 (パイロクロア相) が得られたのに対して、パルス光照射によってペロブスカイト相単相が得られた。膜の断面 SIM 観察 (図 1b) により、基板-膜界面に析出物の形成が確認されたことから、Si 基板へのアルカリ拡散が異相形成の原因であることが示唆された。化学溶液法を用いたアルカリ系ペロブスカイト薄膜の形成において、光照射プロセスがアルカリ拡散の抑制に有効であることを実証した。

図 1. Na 系ペロブスカイトの液相成膜。(a)熱処理および光照射により作製した薄膜の XRD 測定。(b)熱処理膜を FIB 加工した断面 SIM 像。

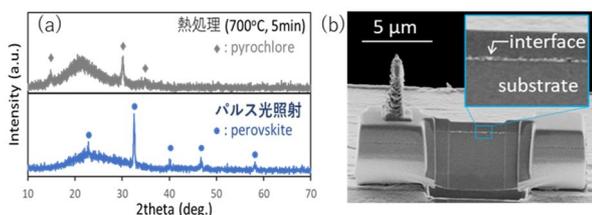


図 2 に、(a)ナノ粒子非導入および(b)ナノ粒子導入それぞれの場合、前駆体膜の光照射による結晶化挙動の光学顕微鏡観察像を示す。同一の光照射条件において、ナノ粒子含有前駆体膜においてより結晶化が進行していた。導入したナノ粒子が結晶化の核として機能しており、本研究で狙いとした「ナノ構造を核としたパルス光照射結晶成長手法」の有効性を示す結果である。

一方、 $(\text{Bi}, \text{A})\text{TiO}_3$ 系薄膜の光照射成膜において、絶縁性の高い緻密質膜を得るためにパルス光強度を高めた際に、膜表面の部分溶融およびアブレーションが起こりやすい課題が

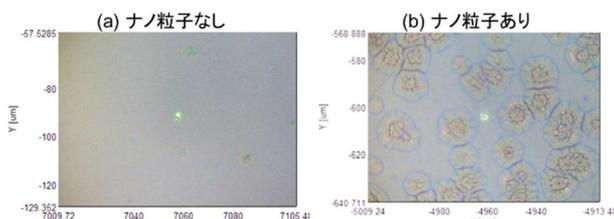


図 2. Na 系ペロブスカイト前駆体膜における、光照射による結晶化挙動の光顕観察像：(a)ナノ粒子非含有 (b)ナノ粒子含有。

判明した。図3に、膜表面が部分溶融したSEM観察結果を示す。溶融に伴う膜表面形状の変化とともに下部電極基板の露出が確認された。光照射条件などの成膜条件探索による改善を試みたが、結晶化および膜緻密化によって誘電特性を評価する上で十分な膜絶縁性を達成することが困難であった。

(2) 光照射による ANbO₃ 系傾斜構造薄膜の作製

(Bi,A)TiO₃ 系薄膜で得られた知見を基に ANbO₃ 系に展開したところ、光照射による結晶化のプロセス窓が比較的広く、緻密な薄膜が得られやすいことが明らかとなった。図4に、(a)ナノ粒子非導入および(b)ナノ粒子導入それぞれの場合、薄膜表面のSEM-EBSD像を示す。ナノ粒子を導入していない薄膜においては、(100)面の優先配向(図中赤色)の傾向を示した。下部の単結晶基板の影響を受けていることから、結晶化が膜下部の基板界面から進行したことを示唆している。一方ナノ粒子として BaTiO₃ を導入した薄膜(図b)においては、結晶粒子径の増大に伴い、結晶方位もランダム配向へと変化した。この結果は、ランダム配向で導入されていると考えられるナノ粒子が結晶成長の核として有効に機能していることを強く示唆する結果であり、ANbO₃ 系において本提案手法による結晶化の促進による緻密な多結晶膜形成に寄与することが明らかとなった。

得られた ANbO₃ 系薄膜の P-E 分極特性を図5に示す。ナノ粒子導入なしの薄膜では漏れ電流の影響を受けて丸みを帯びたヒステリシス曲線であり、絶縁破壊電圧も 7V 程度であった。一方、ナノ粒子を導入した薄膜においては、漏れ電流の低減に加えて、絶縁破壊電圧も 12V 程度に向上していた。その結果として、薄膜の反強誘電性に由来すると思われる変曲点を伴う P-E 曲線が得られた。導入したナノ粒子が結晶核として働き膜の緻密化を促進したことによる漏れ電流低減の効果に加えて、ナノ粒子との界面における分極傾斜構造が、反強誘電分極の反転(強誘電分極への転移)においても核としても機能している可能性がある。一方、ナノ粒子を導入した ANbO₃ 系膜において、光照射による粒成長度が比較的大きく、より高密度に分極傾斜構造を導入するには至らなかった。光照射による結晶成長をより高度に制御することによって、ナノ粒子導入による電気物性への効果をより高めることが今後の課題である。

(3) ANbO₃ 系ペロブスカイトの分極構造計算手法の構築

分極傾斜構造における分極反転への影響を評価するにあたり、ANbO₃ 系ペロブスカイトの反強誘電-強誘電相転移挙動を効率的に計算する手法の構築に取り組んだ。モデル材料として NaNbO₃ を選択し、平面波基底 PAW ポテンシャル法(コード名: ABINIT)を用いて第一原理電子状態計算を行った。反強誘電 Pmca 相および強誘電 Pmc2₁ 相の構造それぞれに対して、立方晶構造からの原子変位をモード解析により分割した際の主要な変位モードを図6に示す。Pmca 相は主に1つの polar 変位(規約表現: Γ_5^-)と2つの回転変位(T_2 および R_5^-)から成り、Pmc2₁ 相は主に1つの polar 変位(Γ_4^-)と2つの回転変位(M_2^+ および R_5^-)から成ることが判明した。このモード解析の結果は両相間の転移が、分極軸(c軸)方向の反平行な Γ_5^- 変位から平行な Γ_4^- 変位への変化と、a軸周りの T_2 回転変位(Glazer 表記: $a^+b^0c^0$)から M_2^+ 回転変位($a^+b^0c^0$)への変化で表現されることを示している。相転移においてこれらの変化が直線的に起こると仮定して、分極変位の変化($\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_4^-$)と回転変位の変化($T_2 \rightarrow M_2^+$)の進行度をそれぞれ P_{local} 、 R_{local} と定義

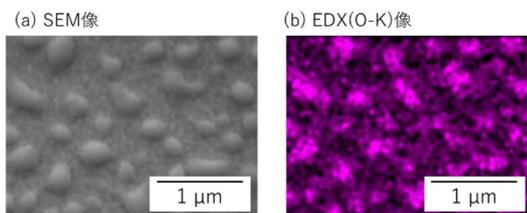


図3. 高強度の光照射により成膜した Na 系ペロブスカイト薄膜の (a)表面 SEM 像および(b)EDX(O-K 線)像。酸化物層が島状に形成されており、部分的に溶融・アブレーションした結果と考察した。

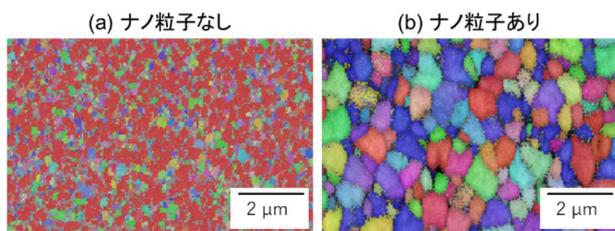


図4. 光照射により成膜した(Na,K)NbO₃ 薄膜の表面 SEM-EBSD 像: (a)ナノ粒子非含有 (b)ナノ粒子含有。

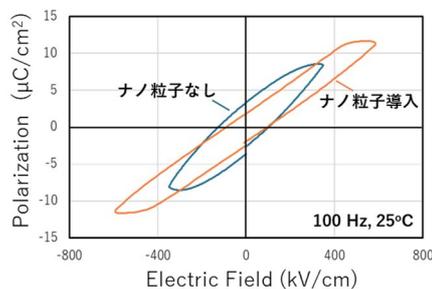


図5. 光照射成膜(Na,K)NbO₃ 薄膜の P-E 特性

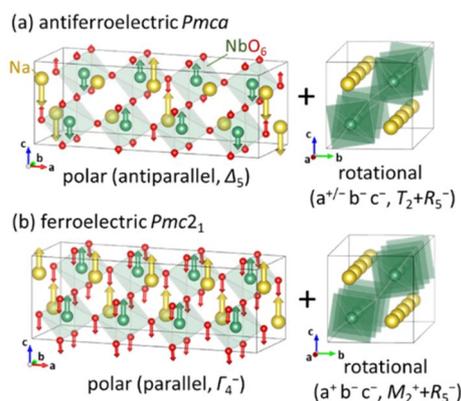


図6. (a)反強誘電 Pmca 相および(b)強誘電 Pmc2₁ 相の主要変位モード。

し、種々の(P_{local} , R_{local})における構造エネルギーをDFT計算により算出した結果を図7に示す。Pmca相 [$(P_{local}, R_{local}) = (-1, -1)$]とPmc2₁相 [$(P_{local}, R_{local}) = (+1, +1)$]の間にエネルギー経路が存在し、その間に準安定相が存在する2段階の相転移挙動が示された。1段階の相転移で分極と回転変位が変化する(Bi,A)TiO₃系の挙動[Y. Kitanaka *et al.*: Sci. Rep. **6** (2016).]と大きく異なっており、多様な安定相が存在するNb系に特徴的な挙動と考察した。複雑な変位を伴うNb系ペロブスカイトの相転移挙動解析において、モード分解をベースとしたエネルギー曲面解析が有効な手法であることを示す結果といえる。さらに高次元の変位モード空間内においても、ベイズ最適化をはじめとする機械学習を援用することによって、効率的にポテンシャル曲面を探索することが可能である(図8)。薄膜内に形成した組成傾斜からなる分極構造においても、化学組成に対するエネルギー曲面の関数形変化をこれらの手法で効率的に計算および比較することによって考察できると期待される。今後はより高次元の変位モード空間におけるポテンシャル曲面関数の決定手順を構築することによって、より多様な材料の組み合わせにおいても適応可能な手法構築に繋げたい。

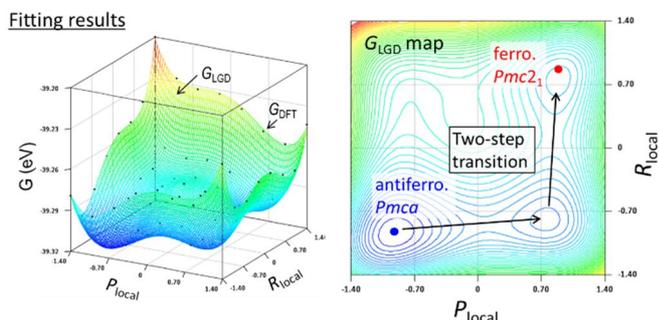


図7. 局所分極と局所八面体回転に伴う構造エネルギー変化。電子状態計算で得られた構造エネルギーを現象論解析することによってポテンシャル曲面を導出している。

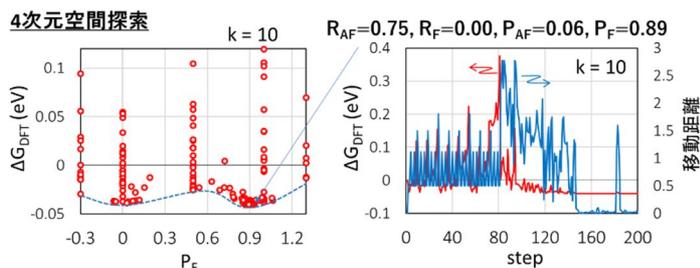


図8. 4種の変位モード空間内におけるベイズ最適化計算の例。200ステップ程度の全エネルギー計算により探索空間内の最安定構造を決定している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北中佑樹
2. 発表標題 変位モード分解を用いたペロブスカイト型反強誘電体の電場応答解析
3. 学会等名 セラミックスコーティング研究体 2022年度研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北中佑樹、土屋哲男
2. 発表標題 Nb系ペロブスカイトの変位モード解析による分極構造計算
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 Yuuki Kitanaka, Tetsuo Tuchiya
2. 発表標題 Octahedral Rotation Coupled with Polarization in Niobium-Based Perovskites Oxides
3. 学会等名 The IEEE ISAF-ISIF-PFM 2021 joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北中佑樹、土屋哲男
2. 発表標題 Nb系ペロブスカイト型酸化物における電場相転移の理論計算解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北中佑樹、土屋哲男
2. 発表標題 Nb系ペロブスカイト酸化物の強誘電-反強誘電相転移における理論計算解析
3. 学会等名 日本電子材料技術協会 第58回秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北中佑樹、福田真幸、中島智彦
2. 発表標題 電子状態計算と機械学習による Nb系ペロブスカイト酸化物の分極構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023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

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