

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14479

研究課題名（和文）強誘電体超格子薄膜を用いた次世代蓄電デバイスの創製

研究課題名（英文）Development of ferroelectric superlattice thin films for next-generation energy storage devices

研究代表者

松尾 拓紀 (Matsuo, Hiroki)

熊本大学・国際先端科学技術研究機構・IROAST准教授

研究者番号：10792517

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高エネルギー貯蔵密度の強誘電体超格子薄膜の開発に向けた、技術的基礎を構築した。高品質なペロブスカイト型強誘電体酸化物薄膜の成長に必要なバッファ層材料の探索、YAGレーザーを用いたパルスレーザー堆積法による製膜条件の最適化、および超格子の構成層となる誘電体材料の開発を行った。高品質なPt/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>薄膜キャパシタを作製することに成功し、強誘電性由来する明瞭な分極ヒステリシスループを観測することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、組成のコントロールにより自在に格子定数が制御可能な(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>バッファ層を開発し、その上に高品質なBaTiO<sub>3</sub>強誘電体エピタキシャル薄膜を成長することに成功した。誘電体キャパシタは長寿命かつ高速充放電が可能な素子であり、多くの電子機器に使用されている。材料設計と誘電体層の薄膜化により、さらにエネルギー貯蔵密度を増大させることができれば、次世代のエネルギー貯蔵素子としての応用が見込まれており、本研究成果は高エネルギー貯蔵密度の誘電体キャパシタの開発の設計指針となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we established the technical foundation for the development of ferroelectric superlattice thin films with high energy storage density. We explored buffer layer materials for the growth of high-quality perovskite-type ferroelectric oxide thin films and optimized the film formation conditions using pulsed laser deposition with an Nd-YAG laser. Moreover, dielectric materials that constitute the layers of the superlattice were investigated. We successfully fabricated high-quality Pt/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> thin film capacitors and observed a polarization-electric field hysteresis loop derived from ferroelectricity of BaTiO<sub>3</sub>.

研究分野：材料化学

キーワード：強誘電体 エピタキシャル薄膜 パルスレーザー堆積法 エネルギー貯蔵 バッファ層 反強誘電体

## 1. 研究開始当初の背景

誘電体キャパシタは長寿命かつ高出力密度の素子であり、電気回路における電流・電圧の安定化やノイズ除去のために多くの電子機器に使用されている。リチウムイオン 2 次電池や電気化学キャパシタに比べエネルギー貯蔵密度は劣るものの、今後エネルギー貯蔵密度を増大させることができれば、次世代の蓄電素子としての応用が可能になると期待されている。そのためには、電場印加により巨大な分極を発現する誘電体材料の創製と、その高品質な薄膜キャパシタの開発が不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、優れた分極特性を示すエピタキシャル薄膜キャパシタの開発に向け、ペロブスカイト型強誘電体酸化物である BaTiO<sub>3</sub> (BT) をベースとした超格子薄膜に着目し、その基盤技術と材料設計指針の構築を目的とした。高品質な薄膜の成長に不可欠なバッファ層の開発と、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による薄膜キャパシタの製膜条件探索、および BT の対となる超格子の構成材料の開発に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

### (1) バッファ層材料の検討

高品質なエピタキシャル薄膜の製膜には、基板材料との格子不整合により誘電体層に加わる応力の制御が必要になる。組成によって自在に格子定数を制御可能なことが期待される Sr(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (SZT), Sr(Zr, Ce)O<sub>3</sub> (SZC), Sr(Ce, Ti)O<sub>3</sub> (SCT), (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) をバッファ層材料の候補とした。固相法により種々の組成の粉末およびセラミックスを作製し、粉末 X 線回折 (XRD) 法により格子定数を評価し、。

### (2) 薄膜キャパシタの作製と特性評価

製膜は SrTiO<sub>3</sub> (STO) (100) 単結晶基板に行った。SZT をバッファ層として用いた Pt/BT/(Ba, Sr)RuO<sub>3</sub> (BSRO)/SZT/STO 薄膜キャパシタおよび、BST をバッファ層として用いた Pt/BT/SrRuO<sub>3</sub> (SRO)/BST/STO 薄膜キャパシタを対象に、PLD 法による製膜条件の最適化に取り組んだ。得られた試料に対し、原子間力顕微鏡による表面形状観察、XRD 法による結晶構造解析、および電気特性評価を行った。

なお研究開始当初はターゲット材料のアブレーションに KrF エキシマレーザーを用いていたが、エキシマレーザーに使用する Ne ガスが国際情勢の悪化により調達困難となった。このため、初年度に YAG レーザーを導入し、本レーザーを用いた新たな成膜システムの設計と立ち上げを行った。このため Pt/BT/BSRO/SZT/STO はエキシマレーザー、Pt/BT/SRO/BST/STO は YAG レーザーを用いて製膜を行った。

### (3) 超格子構成材料の開発

超格子を構成する候補材料の一つである NaNbO<sub>3</sub> (NN) 系反強誘電体を対象に、セラミックスの作製と物性評価を行った。Na サイトを Ca で置換した Ca ドープ NN (Ca-NN) セラミックスを固相法により作製し、Ca ドープ量が分極ヒステリシス特性と結晶構造に及ぼす影響について調査した。さらに密度汎関数理論計算により、ドーピングに伴う化学圧力の導入が、反強誘電相の安定性に及ぼす効果を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) バッファ層材料の検討

セラミックスの XRD 測定の結果、SZT, SZC, BST では単一のペロブスカイト相が得られるが、SCT では STO と SCO の混相となることが明らかになった。SZT, SZC, BST については結晶構造解析により格子定数の組成依存性を明らかにし、基板との格子不整合の緩和、および超格子薄膜内部での応力プロファイルの制御に取り組む上で有用なデータを得た。SZC では、Ce 固容量の増加に伴って格子定数が  $a = 0.395 \text{ nm} - 0.407 \text{ nm}$  の範囲で連続的に増加し、組成制御により自在に格子定数が変調可能な材料であることが示された。

### (2) 薄膜キャパシタの作製と特性評価

#### ・ Pt/BT/BSRO/SZT/STO 薄膜キャパシタ

SZT バッファ層の製膜過程において反射高速電子線回折 (RHEED) 測定を行い、薄膜成長に伴う明瞭な反射強度振動を観測した。このことから Layer-by-Layer 成長した高品質なバッファ層が得られていると考えられる。薄膜キャパシタの XRD 測定の結果、(001) 配向のエピタキシャル薄膜が得られていることが示された。BT 薄膜の面外方向の格子定数は  $0.406 \text{ nm}$  とバルク体の  $c$  軸長と近い値となり、効果的に応力が緩和されていることが示唆された。分極ヒステリシス測定の結果、リーク電流の影響を強く受けたヒステリシスが得られ、強誘電性に由来する明確な

分極反転は確認できなかった。製膜条件の更なる最適化により、リークパスの無いBT 薄膜の作製が今後の課題である。

#### ・Pt/BT/SRO/ BST/STO 薄膜キャパシタ

BST バッファ層の製膜過程においても RHEED 測定を行い、BST が Layer-by-Layer 成長していることが確認された Fig. 1 に BT/SRO/BST/STO と BST バッファ層を用いない BT/SRO/STO の XRD パターンを示す。

BT/SRO/STO では BT の 00 $l$  反射に加え、110 反射が観測され、部分的に(110)配向している領域が存在することが明らかになった。一方で、BT/SRO/BST/STO では 110 反射は現れず、完全に(001)配向した BT 薄膜が得られていることが明らかになった。X 線逆格子空間マップにおける BT の 103 反射から格子定数を算出したところ、BT/SRO/STO では急激な格子緩和に伴い、BT がバルク体に近い格子定数を持つことが明らかになった。一方で、BT/BST/SRO/STO における格子緩和は緩やかであり、BT 薄膜に面内圧縮応力が加わった状態が維持されることで、バルク体に比べて大きな  $c/a$  比を示した。この結果から BST バッファ層が効果的に機能し、BT 薄膜内のミスフィット転位の形成を抑制していると考えられる。分極特性測定の結果、Pt/BT/SRO/STO キャパシタはリーク電流の影響により、分極反転は観測できなかったが、Pt/BT/BST/SRO/STO キャパシタは、強誘電性に由来する明瞭な分極ヒステリシスループを示した (Fig. 2)。これらの結果は BST バッファ層の導入が BT 薄膜の高品質化に有効な手法であることを示している。

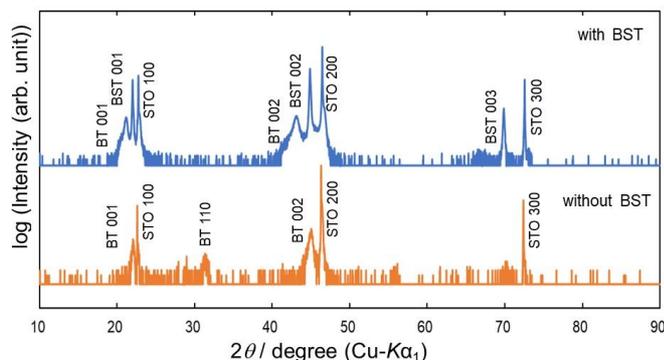


Fig. 1. BT/SRO/BST/STO および BT/SRO/STO の XRD パターン。

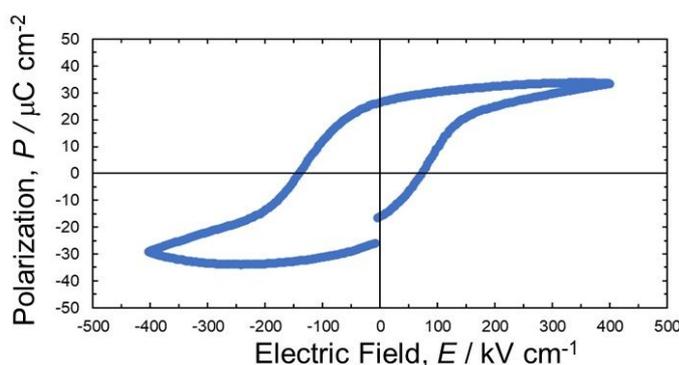


Fig. 2. Pt/BT/SRO/BST/STO 薄膜キャパシタの分極ヒステリシス特性。

#### (3) 超格子構成材料の開発

Ca-NN セラミックスの作製条件探索により、92%以上の相対密度を有する試料を得た。Ca ドープ量が少ない組成においては、反強誘電相から強誘電相への不可逆な電場誘起相転移が起こり、強誘電性のシングルヒステリシスループが得られた。一方、Ca ドープ量が多い組成領域では、反強誘電相と強誘電相の可逆な電場誘起相転移が可能になり、反強誘電体特有のダブルヒステリシスループの観測に成功した。電場印可前後のセラミックス試料に対する XRD 測定の結果、Ca 固容量の少ない組成では、電場印可前に反強誘電相の回折パターンを示した試料も、電場印可後には強誘電相が出現していることが確認された。一方で、Ca 固容量の多い組成では電場印可前後ともに反強誘電相特有の回折パターンが得られ、可逆な電場誘起相転移を支持する分極特性と整合した結果が得られた。密度汎関数理論計算の結果、Ca ドーピングにより誘起される正の化学圧力が反強誘電的分極秩序を安定化していることが示された。ユニポーラ分極ヒステリシス特性からエネルギー貯蔵密度を評価した結果、可逆な電場誘起相転移を示す試料は、不可逆な相転移を示す試料に比べ2倍以上のエネルギー貯蔵密度を示した。反強誘電性 Ca-NN は、電場印可に伴い大きな分極値の変化を示す材料であり、相転移電場の制御と高品質な薄膜の作製により、高エネルギー貯蔵密度の誘電体キャパシタの有力な候補材料となると考えられる。

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 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Aso Seiyu, Matsuo Hiroki, Noguchi Yuji	4. 巻 13
2. 論文標題 Reversible electric-field-induced phase transition in Ca-modified NaNbO <sub>3</sub> perovskites for energy storage applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 6771
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-33975-6	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 -

1. 著者名 Matsuo Hiroki, Noguchi Yuji	4. 巻 62
2. 論文標題 Impact of Mn doping on the ferroelectric photovoltaic effect in multidomain BiFeO <sub>3</sub> thin films under above-bandgap illumination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SM1011 ~ SM1011
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ace5b6	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8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 阿蘇星侑, 松尾拓紀, 野口祐二
2. 発表標題 欠陥制御を施したNaNbO <sub>3</sub> 系反強誘電体セラミックスの作製と特性評価
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 松尾拓紀
2. 発表標題 ペロブスカイト型強誘電体における光電変換機能の向上に向けた材料設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福島迅, 松尾拓紀, 野口祐二
2. 発表標題 エネルギー貯蔵用BaTiO <sub>3</sub> 系強誘電体の欠陥制御
3. 学会等名 第42回電子材料研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Matsuo, Yuji Noguchi
2. 発表標題 Domain-engineered BiFeO <sub>3</sub> -based ferroelectrics with high-photocurrent anisotropy for visible-light polarization detection
3. 学会等名 13th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE13) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 拓紀, 野口, 祐二
2. 発表標題 ナノドメイン構造を有するBiFeO <sub>3</sub> 系固溶体薄膜 における強誘電体光起電力効果
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 阿蘇星侑, 松尾拓紀, 野口祐二
2. 発表標題 反強誘電体NaNbO <sub>3</sub> の電場誘起相転移に及ぼす化学圧力の効果
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

1. 発表者名 阿蘇星侑, 米田安宏, 松尾拓紀, 野口祐二
2. 発表標題 化学圧力が反強誘電NaNbO3の相安定性に与える影響
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿蘇星侑, 松尾拓紀, 野口祐二, 米田安宏, 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 NaNbO3系反強誘電体の高温相の結晶構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024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