

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810126

研究課題名(和文) Curie温度向上に向けたチタン酸バリウムへのメソ細孔由来歪み導入

研究課題名(英文) Introduction of mesopore-derived strains for an enhancement of the Curie temperature of barium titanate

研究代表者

鈴木 孝宗 (Norihiro, Suzuki)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・助教

研究者番号：10595888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤を鋳型に用いたソフトテンプレート法により多孔性チタン酸バリウム薄膜を作製した。ラマンスペクトルの温度依存性から、細孔導入によりチタン酸バリウムの強誘電相(正方晶)が熱的に安定化され、その結果キュリー温度(強誘電性が維持できる限界温度)が向上することを実証した。また、高分解能透過電子顕微鏡像の解析により、細孔を導入することで、強誘電性(圧電特性)を向上させる方向への異方的な圧縮歪みがもたらされることも確認できた。

研究成果の概要(英文)：Porous barium titanate thin film was synthesized by the soft-template method. From the temperature dependence of Raman spectrum, I clarified that ferroelectric tetragonal phase was thermally stabilized by introduced porosity. Owing to this, the Curie temperature (the temperature until which ferroelectricity remains) of porous thin film became much higher than that of a bulk single crystal. In addition, by analyzing the high-magnified transition electron microscope (TEM) image, I confirmed that the porosity introduced an anisotropic compressive strain, which deformed the crystal in order to enhance ferro(piezo)electricity.

研究分野：無機工業材料

キーワード：多孔体 チタン酸バリウム キュリー温度 歪み ゾル-ゲル法

1. 研究開始当初の背景

(1) チタン酸バリウム(BaTiO_3)は古くから知られている強誘電体であるが、強誘電性(自発分極率)・圧電特性・比誘電率のバランスがよく、鉛フリーの環境に優しい材料であるため再注目されている。チタン酸バリウムの結晶構造は、室温ではc軸がa軸に比べ約1%伸びており、異方的な格子歪みが生じている正方晶である。正方晶では、カチオン(Ba^{2+} , Ti^{4+})とアニオン(O^{2-})が互いに反対方向に変位するため強誘電性の要因となる自発分極が生じている。温度を上昇させ、キュリー (Curie) 温度(T_c)に達すると立方晶に相転移するが、立方晶では格子歪みが解消されるため強誘電性は失われる(図1)。近年、高温における強誘電体の用途が拡大しているが、チタン酸バリウムのキュリー温度が約130℃と低いため、高温での使用には適していないことが問題であった。

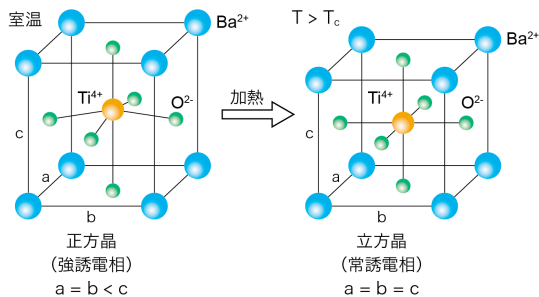


図1 チタン酸バリウム結晶の相転移

(2) 先行研究では、ヘテロ界面が誘起する歪みを利用することでキュリー温度の向上を達成している。 GdScO_3 や DyScO_3 基板にエピタキシャル成長させたチタン酸バリウム薄膜においては、格子定数の違いに起因する基板界面での面内方向の圧縮歪みにより、キュリー温度の向上を達成している(K. J. Choi *et al.*, *Science*, **306**, 1005 (2004))。しかし、単純な二層構造では、チタン酸バリウムの膜厚が増加に伴う歪み緩和が生じる。そのため、膜厚が数十nm以下の薄膜でしかキュリー温度は向上できず、デバイス応用を考えた場合、実用的ではなかった。この問題の可決法として、垂直ヘテロナノ構造の導入が行われたが(S. A. Harrington *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 491 (2011))、高価で複雑な物理的手法が必要なため、コスト面で難がある。そのため、安価で容易、かつ汎用性の高い化学的手法を用いてチタン酸バリウムのキュリー温度を向上させる手法が求められていた。

2. 研究の目的

(1) 両親媒性界面活性剤由来の有機鋳型と無機種のゾルを組み合わせたソフトテンプレート法を用いて、多孔性チタン酸バリウムは薄膜を化学的に合成する。その高い表面对バルク比を利用して歪みを高濃度で導入することで強誘電性を向上させ、キュリー温度向

上を目指す。

(2) メソ多孔体化によりチタン酸バリウムのキュリー温度向上がもたらされるメカニズムの解明にも取り組む。メソ細孔導入によりもたらされた歪みの可視化、および相転移温度の上昇を確認し、メソ細孔がもたらす歪みにより、強誘電性を発現する正方晶が安定化され、その結果キュリー温度が向上することを立証する。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者が既に手法を確立しているソフトテンプレート法を用いて、多孔性チタン酸バリウム薄膜を作製する。両親媒性界面活性剤とチタン酸バリウムの原料からなる前駆溶液を作製し、基板の上にスピコート法により成膜する。エージング処理を施すことで有機鋳型となる界面活性剤の自己組織化と無機種の重縮合反応を進行させた後、焼成により有機鋳型を除去する事でメソ多孔体 BT 薄膜を作製する(図2)。

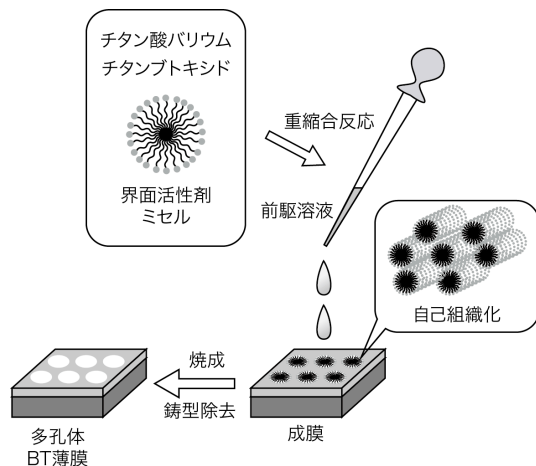


図2 ソフトテンプレート法を用いた多孔性酸化チタン薄膜の作成方法

(2) 合成した多孔性チタン酸バリウム薄膜のキュリー温度を測定し、無孔性薄膜に比べ、キュリー温度が上昇することを実証する。

(3) 合成した多孔性チタン酸バリウム薄膜の高分解能透過電子顕微鏡像を高速フーリエ変換(FFT)し、得られたFFTパターンを解析することで、細孔が作り出す微少な格子歪みを解析・可視化する。

(4) 測定温度を変えながらラマン分光測定を行い、正方晶由来のピークが消失する温度から、立方晶への相転移温度を求める。前述(3)の結果と照らし合わせ、細孔由来の歪みが結晶相転移温度を上昇させ、その結果キュリー温度向上がもたらされることを立証する。

4. 研究成果

(1) 電子顕微鏡測定により、合成した多孔性チタン酸バリウムの構造を調査した。走査電子顕微鏡像からひび割れなどの欠陥のない多孔性チタン酸バリウム薄膜が、数 μm にわたり一様に形成されていることが確認できた。また、断面透過電子顕微鏡像から、数十nmの微結晶が積み重なった構造をしており、微結晶の隙間が多孔性をもたらすことが確認できた(図3)。

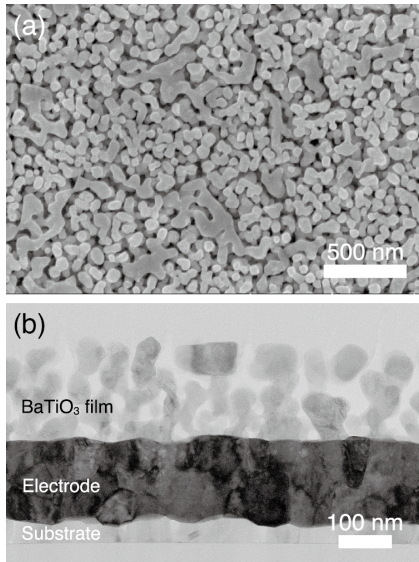


図3 作成した多孔性チタン酸バリウム薄膜の(a)走査電子顕微鏡像および(b)断面透過電子顕微鏡像

(2) 広角X線回折により細孔骨格が結晶化したことは確認できたものの、正方晶(強誘電相)と立方晶(常誘電相)の回折パターンが類似しているため、多結晶のため回折ピーク幅が広がった今回の試料においては、広角X線回折による結晶相の同定は困難であった。そこで、ラマンスペクトルによる結晶相の同定を行うことにした。室温における測定では、正方晶に特有なピーク(710 cm^{-1} 付近)が観測されたことから、合成した多孔性チタン酸バリウム薄膜は室温で強誘電性を有することが確認できた。

(3) 多孔性チタン酸バリウム薄膜における正方晶(強誘電相)の熱的安定性をラマンスペクトルの温度依存性から調べた。参照としたチタン酸バリウムバルク単結晶では、正方晶に由来するピーク(305 cm^{-1} , 720 cm^{-1})は140 $^{\circ}\text{C}$ で消滅した。この結果は、チタン酸バリウムのキュリー温度が約130 $^{\circ}\text{C}$ であることと一致した。それに対し、多孔性チタン酸バリウム薄膜においては、正方晶に由来するピーク(710 cm^{-1})はより高温下でも現れ、375 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで検出できた。そのため、細孔の導入により強誘電性が熱的に安定化され

たことが立証できた。実際、誘電率の温度依存性からキュリー温度を見積もったところ、約470 $^{\circ}\text{C}$ と非常に高い値を得ることができた。

(4) 高分解能透過電子顕微鏡像から細孔がもたらす歪みを解析したところ、凸表面近傍で[1-01]方向の圧縮歪みが顕著に表れ、細孔骨格内にもこの歪みは全体的に生じていた。それに対し、直交成分である[11-1]成分の歪みはほとんど観測されなかった。

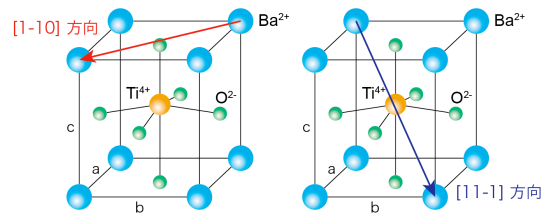


図4 歪み解析に用いた方向

図4に示したように、[1-01]方向の歪みはc軸とa軸の長さの比を変化させる。この方向の圧縮歪みは相対的に結晶をc軸方向に伸ばすことになるため、カチオン(Ba^{2+} , Ti^{4+})とアニオン(O^{2-})の変位を増加させ、その結果、自発分極が大きくなる。そのため、チタン酸バリウムを多孔化することで、強誘電性(圧電性)が強化すると考えられ、実際に圧電ヒステリシス曲線の増加が観測された。

(5) 本研究課題を通じて、細孔導入によりチタン酸バリウムの強誘電性相を熱的に安定化させることでキュリー温度の向上に成功した。また、細孔がもたらす異方的な歪みを利用することで、強誘電性(圧電性)の強化が実現できた。この成果により「細孔により骨格材料の物性を強化する」という新たなコンセプトを提示することができ、多孔体の研究分野の発展に貢献することができた。その新規性が高く評価され、Chemistry –A European Journal– 誌の背表紙を飾る荣誉に輝いた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① Chemical Preparation of Ferroelectric Mesoporous Barium Titanate Thin Films: Drastic Enhancement of Curie Temperature Induced by Mesopore-Derived Strain, Norihiro Suzuki, Xiangfen Jiang, Rahul R. Salunkhe, Minoru Osada, Yusuke Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, **20**, 11283-11286 (2014)
DOI: 10.1002/chem.201403308

〔学会発表〕(計6件)

① チタン系(複合)酸化物多孔性薄膜の作製—細孔を活用した高性能デバイスへの試み—

鈴木孝宗・山内悠輔, 日本化学会第 95 春期年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学 理工学部 船橋キャンパス/薬学部 (千葉県・船橋市)

② 有機鋳型を用いた多孔性チタン酸バリウム薄膜の化学的合成—細孔由来歪みによる強誘電性/圧電特性の向上—, 鈴木孝宗・長田実・山内悠輔, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18 日, 岡山大学 津山キャンパス (岡山県・岡山市)

③ Synthesis of mesoporous titanium (based) oxide thin films for device applications, Norihiro Suzuki, Yusuke Yamauchi, MANA International Symposium 2014, 2015 年 3 月 11 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

④ Efficient use of nanopores to enhance the ferro(piezo)electricity in barium titanate, Norihiro Suzuki, Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2015), 2015 年 2 月 11 日, 台北 (台湾)

⑤ 界面活性剤を鋳型とした多孔性ペロブスカイト薄膜の合成—細孔を活用したチタン酸バリウムの強誘電性/圧電特性向上—, 鈴木孝宗・山内悠輔, 第 30 回ゼオライト研究発表会, 2014 年 11 月 27 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

⑥ Mesoporous non-siliceous thin films toward highly efficient devices, Norihiro Suzuki, International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology for Sustainable Development (ICAMN-2014), 2014 年 11 月 6 日, カトマング (ネパール)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 孝宗 (Norihiro Suzuki)
東京理科大学・研究推進機構総合研究院・
助教 研究者番号: 10595888