

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東北大学 金属材料研究所	助教	白石 貴久

### 研究テーマ

高特性圧電配向体のコールドシンタリング

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

IoT (Internet of Things) の基本指針は、身の回りに存在する様々な電子機器をインターネット経由で接続し、機器間での大量情報の円滑な流通を実現することで、経済活動の基盤を構築することである。IoT環境における情報サイクルは、各種センサを駆使することで対象機器の多様な情報を取得することを起点とするが、その相互接続ネットワークを社会レベルで形成するためには、現在社会に普及する自動車や携帯通信端末の台数を遙かに凌駕する莫大な数量のセンサが要求される。

圧電体は、電気的エネルギーと力学的エネルギーを相互変換可能な材料であることから、環境応力を利用したセンシングのみならず、ハーベスティングも可能である。そのため、圧電体を応用したバッテリーレスセンサは、IoT環境を支えるキーデバイスであり、圧電材料開発への関心と重要性は高まる一方である。また、莫大な数量のセンサが身の回りに設置されることを考慮すると、有害物質を含まない“鉛フリー圧電体”であることが望まれている。(K, Na)NbO<sub>3</sub>は、環境親和性に優れた鉛フリー圧電体の一つとして、バッテリーレスセンサへの応用が期待されている。しかし、実用するには二つの課題(高いプロセス温度と低い圧電特性)を克服する必要がある。そこで、製造プロセスの観点から、圧電材料の開発を行う必要がある。

近年、セラミックス合成の分野で注目されているのがコールドシンタリングである。これは、100～200℃以下の低温で材料の合成を行う手法であり、高温プロセスに弱い材料の合成を可能にするだけでなく、省エネルギーなグリーンプロセスとしても高い注目を集めている。そこで、この合成方法を利用すれば、プロセス温度の低温化が可能となる。しかし、微粉末を集めて固めるのが基本原理であることから、原料として組成制御された微粉末を作製する必要がある。また、現状では配向制御は不可能であるため、これまで提案されているコールドシンタリングをそのまま(K, Na)NbO<sub>3</sub>に適用しても、圧電特性の向上には直結しない。

水熱合成法は、密閉容器内で材料合成を行う溶液法の一つであり、単結晶や微粉末の作製など幅広く応用されている。そして、その最大の特徴は“300℃以下の低温で材料を合成可能”という点である。これまでに、水熱合成法の特徴を活かして単結晶基板上にエピタキシャル成長した(K, Na)NbO<sub>3</sub>膜を100～240℃の範囲で作製することに初めて成功しており、その詳細な物性解明に取り組んできた。その中で、原料溶液の比率を変えるのみで、KとNaの組成制御が可能であり、元素の揮発を課題とすることなく非常に緻密な膜が作製可能であることを見出した。さらに、単結晶基板の方位を変えることで、容易に膜の方位制御が可能であることも見出している。そこで、水熱合成法による製膜技術を拡張することで、“エピタキシャル成長した(K, Na)NbO<sub>3</sub>膜をベースとした更なる組成拡張”と“実用上要求されるサブミリメートル厚さの膜厚”を達成できれば、低温プロセス・組成制御・配向制御の全てを内包した“新奇コールドシンタリングの提案”が可能であると考えた。

そこで、本研究の目的は、水熱合成法によりサブミリメートル厚さの高特性圧電配向体を創出することである。

#### 2. 研究成果および考察

##### 2.1. エピタキシャル(K, Na, Li)NbO<sub>3</sub>膜の作製

(K, Na)NbO<sub>3</sub>膜の組成拡張に向けてLiの置換を試みた。原料溶液の混合比率 $A = ([LiOH] / ([LiOH] + [KOH] + [NaOH]))$ を変えることでLiの置換量を制御し、水熱合成法により(001)La: SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上に240℃で得られた膜の結晶構造・微細組織・電気特性を評価した。

図1はX線回折測定による $2\theta - \omega$ の結果を示しており、原料溶液内のLiOH濃度が増加するにつれて膜に

由来した回折ピークの位置が変化していることから、Li置換(K, Na)NbO<sub>3</sub>膜の作製に成功した。また、 $0 \leq A \leq 0.04$ の範囲においては異相や異配向が観察されなかったことからエピタキシャル成長したペロブスカイト単相膜であることが分かった。一方、 $0.05 \leq A \leq 0.1$ では異相が観察されたことから、全て組成範囲で単相膜を作製するには原料溶液にさらなる工夫が必要である。単相膜の微細組織を電子顕微鏡により観察したところ、柱状組織で形成されていることが分かった。また、Li置換量の増加に伴って得られる膜厚が低下することも分かった。これは、原料溶液中のLiOH濃度が増加するにつれて、副生成物であるLi置換(K, Na)NbO<sub>3</sub>粉末の生成が促進されていることを意味する。しかし、これは製膜プロセスによって十分に改善可能である。膜内のLiの分布を調査するために、2次イオン質量分析とエネルギー損失スペクトル測定を行った。これより、単相膜ではLiが均一に置換されていることが分かった。一方、異相が観察された膜では、膜厚方向にLiの不均一性が観察された。単相膜に対して種々の電気特性を測定したところ、 $A=0.01$ で強誘電性が最大となったことから、最適なLi置換量は $A=0.01$ であると考えられる。しかし、圧電定数 $d_{33}$ は50pm/V程度であり、Liの微小置換による圧電特性の向上は観察されなかった。

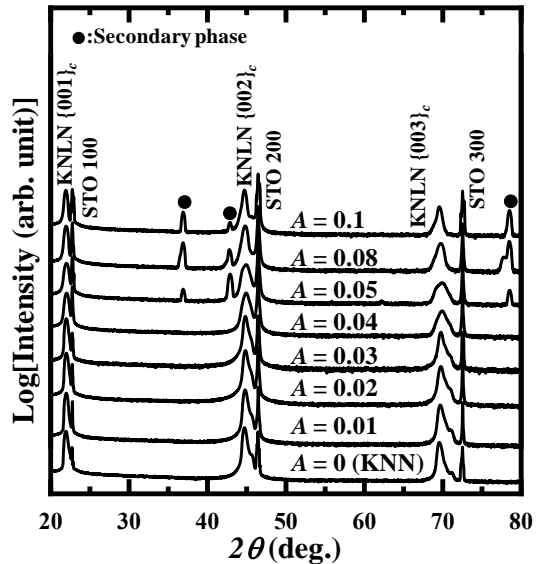


図 1 水熱合成 (K, Na, Li)NbO<sub>3</sub> 膜の  $2\theta$ - $\omega$ パターン。

## 2.2. エピタキシャル(K, Na)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>膜の作製

Ta置換によって相転移温度が低下するため、相境界を利用した圧電性の向上が期待できる。そこで、原料粉末の混合比率 $C = [Ta_2O_5] / ([Ta_2O_5] + [Nb_2O_5])$ を変えることでTaの置換量を制御し、水熱合成法により(001)La:SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上に240°Cで得られた膜の結晶構造・微細組織・電気特性を評価した。

図 2 は X 線回折測定による  $2\theta$ - $\omega$ の結果を示しており、原料粉末内の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度が増加するにつれて膜に由来した回折ピークの位置が変化していることから、Ta置換(K, Na)NbO<sub>3</sub>膜の作製に成功した。また、全ての組成範囲で異相や異配向が観察されなかったことからエピタキシャル成長したペロブスカイト単相膜であることが分かった。また、電子顕微鏡により微細組織を観察したところ、Ta置換によって膜の表面平滑性が大幅に向上していることが分かり、Ta置換が微細組織に与える効果を見出した。蛍光X線測定により膜組成を調査したところ、原料粉末内の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度が増加するにつれて、K/Na比は一定のまま Ta/Nb比が増加した。これより、原料粉末比を制御することで、精密な膜組成制御が可能であることを見出した。Ta置換と相転移温度の関係を明らかにするために、X線回折測定による加熱その場観察を行った。これより、室温での結晶相は直方晶相であり、直方晶相-正方晶相および正方晶相-立方晶相の相転移温度は、Ta置換量の増加に伴い低下することが分かった。種々の電気特性を測定したところ、 $C=0.3$ で圧電定数 $d_{33}$ が70pm/V程度あったことから、Ta置換による圧電特性の向上に成功した。これは、相転移点の低下が要因の一つであると考えられる。

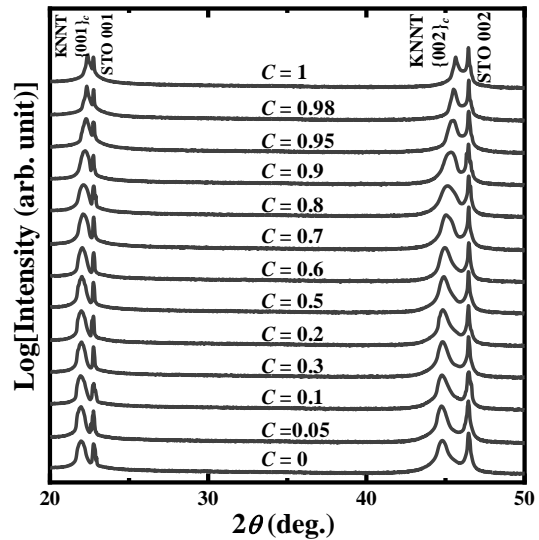


図 2 水熱合成 (K, Na)(Nb, Ta)O<sub>3</sub> 膜の  $2\theta$ - $\omega$ パターン。

## 2.3. (K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>配向体の作製

これまでの成果から、 $A=0.01$ 、 $C=0.3$ に固定した原料を用いてLiおよびTa置換(K, Na)NbO<sub>3</sub>配向体を作製し、その種々の物性を評価した。

製膜時間を制御することで、マイクロメーター厚の(K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>膜を(001)La:SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上にエピタキシャル成長させることに成功した。また、製膜プロセスを繰り返すことでサブミリメートルの厚みまで実現できたことから、水熱合成法を用いることで240°Cの低温で(K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>配向体の作製が可能であることを明らかにした。また、X線回折測定を用いた構造解析より、マルチド

メイン構造を有していることも分かった。電子顕微鏡観を用いた微細組織の観察から、ナノメートル幅でTaとNbの比率が交互に変化した組成変調が生じていることを見出した。また、それに伴いKとNaの比率も変調しており、KとNbおよびNaとTaが追従していることも明らかにした。原料の組み合わせを検討することによって、溶液と粉末の相性によって組成変調が生じていることを突き止めた。つまり、原料の組み合わせによって微細組織をデザイン可能である。意図的に組成変調を創ることは物性向上に向けて用いられる製膜技術の一つである。本研究で見出した組成変調はナノスケール幅で膜全体に発生していることから、大幅な圧電特性の向上が期待できる。そこで、図3に示す様に圧電定数 $d_{33}$ を測定したところ、125pm/V程度であったことから、(K, Na)NbO<sub>3</sub>の圧電定数(55pm/V)と比較して、2倍以上の向上に成功した。この値は、広く実用されている鉛含有圧電体膜と同程度以上であることから、組成制御によって鉛フリー圧電体膜の有用性を示すことが出来た。

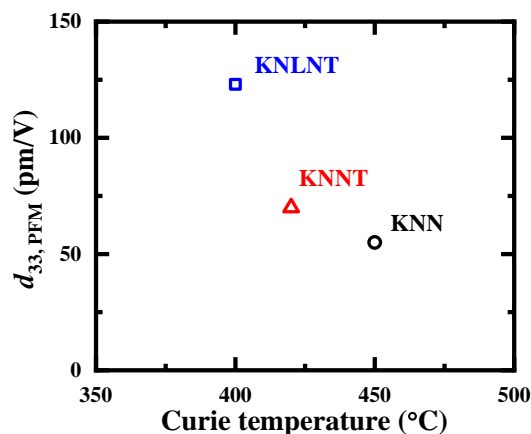


図3 水熱合成(K, Na)NbO<sub>3</sub>基圧電体膜の相転移温度と圧電定数の関係

KNN: (K, Na)NbO<sub>3</sub>, KNNT: (K, Na) (Nb, Ta) O<sub>3</sub>,  
KNLNT: (K, Na, Li) (Nb, Ta) O<sub>3</sub>

### 3. 将来展望

本研究では、鉛フリー圧電体の一つである(K, Na)NbO<sub>3</sub>基膜を水熱合成法により作製することで、組成拡張された配向体の低温合成に挑戦した。これより、組成拡張に成功し、圧電特性の大幅な向上と配向体の作製を達成した。今後は、他の圧電体材料に適用することで、水熱合成法が材料種に依らない普遍的な低温製膜手法として確立することが可能となる。また、配向体から基板を取り除くことで単結晶として応用することも可能となる。サブミリのサイズの単結晶をえることは非常に難しいことから、種結晶として基板を利用した“新たな圧電単結晶育成方法”へと拡張出来ると考えている。

以上より、セラミックス材料を低温で得るためのコールドインタリング分野の進歩・発展に繋がるのではないかと期待している。

### 4. 研究発表

#### 論文

1. Y. Muto, T. Shiraishi, Y. Ito, A. Tateyama, H. Uchida, T. Kiguchi, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Effect of Ta-substitution on the deposition of (K, Na) (Nb, Ta)O<sub>3</sub> films by hydrothermal method”, Jpn. J. Appl. Phys., **58**, SLLB12 (2019).

#### 学会発表

1. T. Shiraishi, Y. Ito, A. Tateyama, T. Kiguchi, H. Uchida, H. Funakubo, and T. J. Konno, “Hydrothermal deposition of epitaxial (K, Na, Li) (Nb, Ta)O<sub>3</sub> films”, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Okinawa Convention Center, Japan, 28 October, 2019, (Oral).
2. 白石貴久, 館山明紀, 伊東良晴, 木口賢紀, 内田寛, 舟窪浩, 今野豊彦, “(K, Na) (Nb, Ta)O<sub>3</sub>厚膜の結晶構造および電気特性の調査”, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019/9/21, (口頭).