

強誘電性向上に向けたナノ多孔性 チタン酸バリウム薄膜の精密設計

東京電機大学 工学部自然科学系列 鈴木孝宗

Precise Design of Nano-Porous Barium Titanate Thin Films for Improved Ferroelectric Properties

Norihiro Suzuki

Department of Natural Sciences, School of Engineering, Tokyo Denki University

ナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜の強誘電性を最大限に引き出せるよう、規則的なナノ細孔構造と結晶面制御の両立を検討した。ナノ多孔性 TiO₂ 薄膜に熱水処理を施したところ、BaTiO₃ 骨格は部分的に得られたが、膜剥離やナノ細孔構造の崩壊も生じた。他方、界面活性剤ミセルをナノ細孔の鑄型に用いた sol-gel 法と液相エピタキシャル成長を組み合わせたと、結晶面が制御されたナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜の合成に成功した。

To maximize the ferroelectricity of a nano-porous BaTiO₃ thin film, achievement of both ordered nano-porous structure and controlled crystal plane was investigated. Although hydrothermal treatment of a nano-porous TiO₂ thin film partially brought BaTiO₃ framework, peeling of the film and collapse of nano-porous structure were also occurred. In contrast, a nano-porous BaTiO₃ thin film with controlled crystal plane was successfully obtained by combining a sol-gel method, in which surfactant micelles are used as templates of nanopores, and a liquid phase epitaxial growth.

1. はじめに

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は 1940 年代に発見された古い強誘電体であるが、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もあるため、現在でも有用な強誘電体である。

BaTiO₃ の誘電性はその結晶構造と関連している。室温では c 軸が a 軸に比べ約 1% 長い正方晶であり、異方的な結晶格子歪みが生じている。この時、カチオン (Ba²⁺, Ti²⁺) とアニオン (O²⁻) が互いに反対方向に変位し、自発分極が生じる。温度を上昇させ Curie 温度 (T_c) に達すると立方晶に相転移し、結晶格子歪みが解消される。その際、上述した変位も解消されるため、常誘電体となる (Fig. 1)。T_c が約 130℃ と低

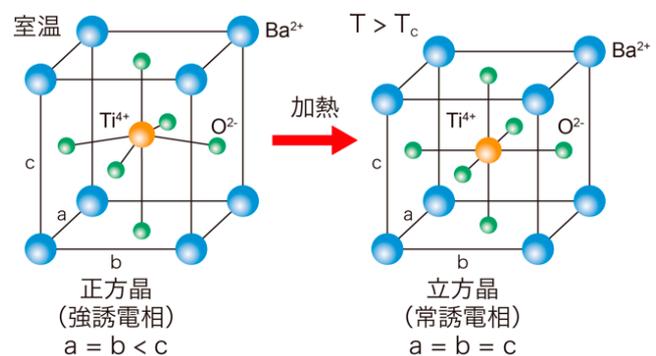


Fig. 1 Relationship between crystal structure of BaTiO₃ and its ferroelectricity.

いことから、BaTiO₃は高温での使用には不適である。しかし、高温における強誘電体の用途が拡大していることから、より高温までBaTiO₃の結晶格子を歪ませ続けることが望まれている。

先行研究では、基板とBaTiO₃とのヘテロ界面において、結晶格子定数の違いに起因する歪みをもたらすことでBaTiO₃のT_c上昇を達成している¹⁾。しかし、単純な二層構造ではBaTiO₃の膜厚増加に伴い歪み緩和が生じるため、その効果は数nmと限定的である。3次元垂直ヘテロナノ構造により基板垂直方向に歪みをもたらす、膜厚約1μmの試料でT_cを800℃以上まで上昇させた事例²⁾もあるが、PLD (pulsed laser deposition)といった高価で複雑な物理的手法を用いるため、より安価・簡便な手法によるT_c上昇の実現が望まれる。

自身の先行研究により界面活性剤ミセルを鋳型とした化学的手法により安価・簡便に作製できるナノ細孔を用いて機械的に変形することで、ヘテロ界面を用いずとも結晶格子歪みを導入できることを見いだしている。作製したナノ多孔性BaTiO₃薄膜のT_cは470℃に達し³⁾、断面TEM像の画像解析から正方晶(強誘電相)を安定化させる異方的な歪みが導入されていることを確認している⁴⁾。

その一方、細孔構造が無秩序であったため、歪みの効果を最大限に生かしてはいなかった。また、正方晶(強誘電相)において自発分極(電気双極子モーメント)はc軸方向に異方的に向いているが、細孔骨格内の微結晶はランダムに配向していたため、自発分極の打ち消し合いが生じたと考えられる。そこで本研究では、強誘電性を最大限に引き出せるよう、規則的なナノ細孔構造を有し、微結晶の結晶面が揃い疑似単結晶とみなせるBaTiO₃薄膜(Fig.2)の作製を目指した。

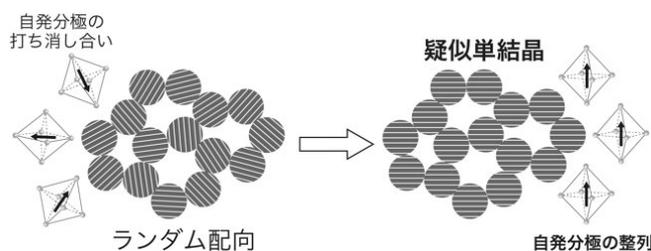
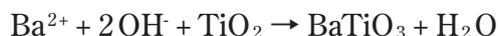


Fig.2 Schematic image of this study.

2. 実験方法

2.1 TiO₂を出発物質とした熱水処理による合成

TiO₂ ナノチューブアレイに熱水処理を施し、下記の化学反応



を起こすことで、はじめの構造を維持したBaTiO₃ ナノチューブアレイの合成に成功した事例がある⁵⁾。自身の先行研究にて、規則的なナノ細孔構造を有するTiO₂薄膜の合成は達成しており⁶⁾、LaAlO₃単結晶基板上への液相エピタキシャル成長⁷⁾と組み合わせることで、細孔骨格内の結晶面も揃ったナノ多孔性TiO₂薄膜の合成も実現している⁸⁾。そのため、理想的な構造を持つナノ多孔性TiO₂を出発物質とした熱水処理を施せば、目的とするナノ多孔性BaTiO₃薄膜が合成できると期待した。

そこで、規則的なナノ細孔構造を有するTiO₂薄膜⁶⁾を用いた実証試験を行った。PTFE製試料容器(容量25mL)にナノ多孔性TiO₂薄膜、0.1M酢酸バリウム(12mL)、1M水酸化カリウム(1mL)を加え、PTFE製の蓋をした。試料容器をステンレス製外筒容器で封入した後、電気炉に入れ熱水処理を行った。室温まで冷却した後、純水洗浄した薄膜試料のナノ細孔構造および細孔骨格の結晶構造をSEM観測および薄膜XRD測定から評価した。

2.2 前駆溶液からの直接合成

細孔の規則的配列には至っていないが、ポリスチレン(PS)とポリエチレンオキシド(PEO)のジブロック共重合体である PS(18000)-*b*-PEO(7500)を界面活性剤に用い、BaTiO₃のゾルと組み合わせた前駆溶液からナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜の作製は達成している³⁾。鑄型の形状は界面活性剤の種類により調節可能なため、先行研究⁹⁾を参考に、界面活性剤をポリエチレングリコール(PEG)とポリプロピレングリコール(PPG)のトリブロック共重合体(PEG-PPG-PEG)である Pluronic-P123 に変更した前駆溶液を作製した。

作製した前駆溶液を液相エピタキシャル成長が期待できる SrTiO₃(100)単結晶基板上に滴下し、スピコート法により成膜した。90℃で1分間加熱処理した後、電気炉を用いて大気中750℃にて10分間焼成することで、ナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜を作製した。細孔骨格の結晶構造は Out-of-plane XRD 測定から評価した。また、Si 基板上に成膜した薄膜の SEM 観測より、ナノ細孔構造を評価した。

3. 結果と考察

3.1 TiO₂を出発物質とした熱水処理による合成

200℃で2時間熱水処理を施した薄膜の XRD スペクトルを Fig.3 に示す。元の TiO₂ の回折ピークの外に BaTiO₃ に起因するピークも現れたことから、狙った化学反応がなされていることが確認できた。しかしながら、熱水処理の過程で薄膜の一部が剥離した上、SEM 観察からナノ多孔性構造の崩壊も生じたことが判明した。先行研究の出発物質である TiO₂ ナノチューブアレイは、金属チタン箔の陽極酸化により作製されており⁵⁾、熱水処理に耐えられるだけの機械的強度が十分にあったと想定される。一方、本研究では sol-gel 法により作製したナノ多孔性 TiO₂ 薄膜を出発物質にしたことから、基板への密着性や機械的強度が乏しく、熱水処理に耐えられなかったと考えられる。

剥離を防ぐために、より穏健な条件下(150℃)での熱水処理を実施したが、BaTiO₃ の合成には至らなかった上、膜の剥離を抑えることもできなかった。これらの結果から、熱水処理を用いて理想とするナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜の合成は困難であると判断した。

3.2 前駆溶液からの直接合成

合成した薄膜の Out-of-plane XRD スペクトルを Fig.4 に、SEM 像を Fig.5 に示す。BaTiO₃ の回折ピークは(*h*00)面に帰属されるもののみ現れたことから、基板である SrTiO₃(100)面に対し(100)面が平行になるように BaTiO₃ が成膜されていることが判明した。また、規則性は乏しく、細孔どうしの結合により μm オーダーの細孔も見られたが、直径 100nm 前後のナノ細孔が薄膜全体に形成されていることが確認できた。そのため、ナノ細孔の鑄型制御および鑄型除去がうまくできれば、液相エピタキシャル成長と組み合わせることで、目的とする構造制御されたナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜が合成可能と思われる。

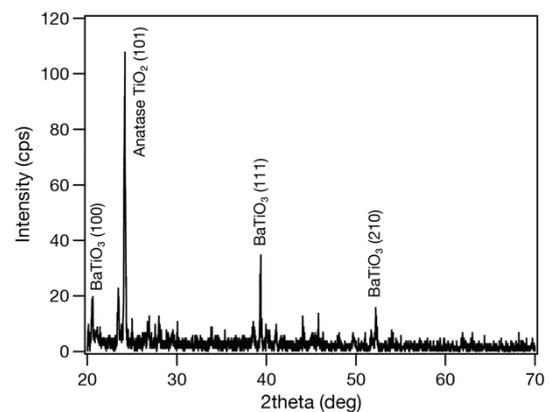


Fig.3 XRD pattern of an obtained film after a hydrothermal treatment of nanoporous TiO₂ thin film.

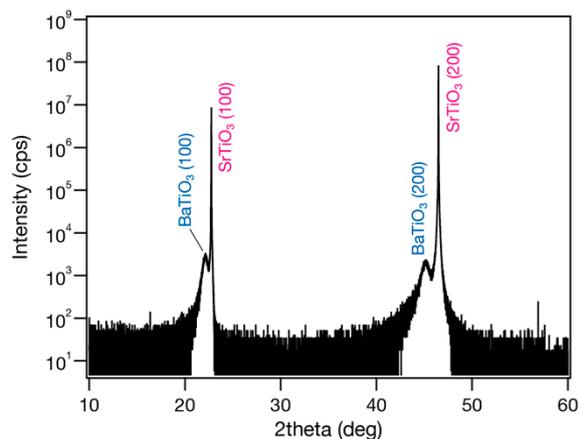


Fig. 4 Out-of-plane XRD pattern for nano-porous BaTiO₃ thin film fabricated on SrTiO₃ (100) substrate.

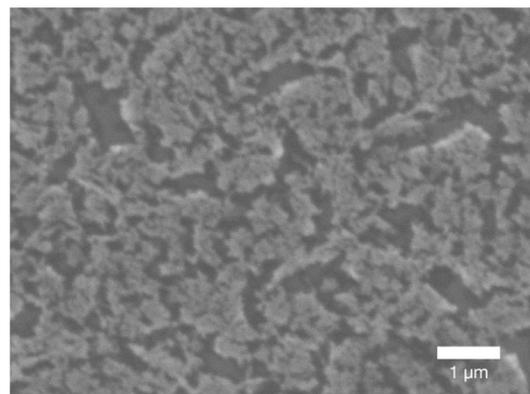


Fig. 5 Top-view SEM image of nano-porous BaTiO₃ thin film fabricated on Si substrate.

4. 結論

液相エピタキシャル成長を用いることで、ナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜の結晶面を制御することに成功した。一方、規則的なナノ細孔構造の構築には課題が残った。

先行研究では、鋳型であるラテックス製ナノ粒子を充填させ、隙間を BaTiO₃ ゴルで満たした後に焼成することで、規則的なナノ細孔構造を実現した事例がある¹⁰⁾。そのため、この合成手法を SrTiO₃ (100) 単結晶基板上で実施することで、目標としたナノ細孔構造と結晶面の双方が制御されたナノ多孔性 BaTiO₃ 薄膜が合成できると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. -Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, *Science*, 306, 1005 (2004).
- 2) S. A. Harrington, J. Zhai, S. Denev, V. Gopalan, H. Wang, Z. Bi, S. A. T. Redfern, S. -H. Baek, C. W. Bark, C. -B. Eom, Q. Jia, M. E. Vickers, and J. L. MacManus-Driscoll, *Nat. Nanotechnol.*, 6, 491 (2011).
- 3) N. Suzuki, X. Jiang, R. R. Salunkhe, M. Osada, and Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, 20, 11283 (2014).
- 4) N. Suzuki, M. Osada, M. Billah, Z. A. Allothman, Y. Bando, Y. Yamauchi, and Md. S. A. Hossain, *APL Mater.*, 5, 076111 (2017).
- 5) A. Lambert, N. Garino, K. Bejtka, S. Bianco, S. Stassi, A. Chiodoni, G. Canavese, C. F. Pirri, and M. Quaglio, *New J. Chem.*, 38, 2024 (2014).
- 6) X. Jiang, N. Suzuki, B. P. Bastakoti, W. -J. Chen, Y. -T. Huang, and Y. Yamauchi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3286 (2013).

- 7) H. S. Jung, J. -K. Lee, J. Lee, B. S. Kang, Q. Jia, M. Nastasi, J. H. Noh, C. -M. Cho, and S. H. Yoon, *Langmuir*, 24, 2695 (2008).
- 8) N. Suzuki, C. Terashima, K. Nakata, K. Katsumata, and A. Fujishima, *RSC Adv.*, 10, 40658 (2020).
- 9) A. Augurio, A. Alvarez-Fernandez, V. Panchal, B. Pittenger, P. D. Wolf, S. Guldin, and J. Briscoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 13147 (2022).
- 10) I. Soten, H. Miguez, S. M. Yang, S. Petrov, N. Coombs, N. Tetreault, N. Matsuura, H. E. Ruda, and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 12, 71 (2002).