

課題番号	GR026
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	強誘電体を用いた革新的太陽電池の創製
研究機関・ 部局・職名	東京大学・先端科学技術研究センター・准教授
氏名	野口 祐二

1. 当該年度の研究目的

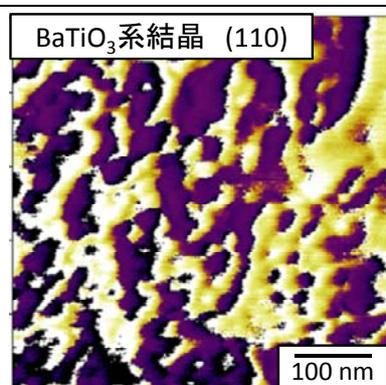
本研究の最終目標は、強誘電体を用いて革新的な新太陽電池を開発することである。欠陥制御によりドメイン構造を設計することで、優れた機能を持つ新太陽電池を開発する。昨年度は、強誘電体のドメイン構造を高分解能・高感度で観察する技術を確認し、従来に比べて 100-200 倍の圧電信号の増幅に成功した。

当該年度の研究目的は、出力電圧制御のためのドメイン構造設計指針を確認することである。強誘電体における格子欠陥の制御により、酸素空孔とドメイン壁との相互作用を利用して、微細なドメインの導入を可能とするドメイン構造設計指針を構築する。

2. 研究の実施状況

強誘電体におけるドメイン構造設計指針の確認を目的として、モデル材料にチタン酸バリウム($BaTiO_3$)強誘電体を選択して、その単結晶を対象とした研究開発を行った。欠陥制御の戦略としては、 Ti^{4+} サイトに平均価数が小さい Mn イオンをドーピングすることにより、酸素空孔を導入した。この系では、Mn ドープ量と酸化条件により、酸素空孔量の制御が可能となる。溶液引き上げ法により得た $BaTiO_3$ 系結晶を切断、研磨、アニールの後に、ドメイン構造観察および各種物性評価を行った。

酸素空孔濃度が約 100ppm の $BaTiO_3$ 結晶において、電界を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した誘電率は数百程度であったのに対し、電界を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加すると、誘電率は 3670 に増加した。 $\langle 110 \rangle$ 方向の誘電率は、酸素空孔濃度が 0.1-1.0%で 12000-23000 にまで顕著に増大した。特に酸素空孔濃度が 0.1%において 23000 もの巨大な誘電率が得られた。圧電応答顕微鏡により微細構造観察を行った結果、ドメインサイズが小さいほど、誘電率(出力電圧の指標)が大きいという結果を得た。特に、酸素空孔濃度が 0.1%の結晶において 20-30 nm の極微細なドメイン構造が構築された(図 1)。第一原理計算により評価した 90° ドメイン壁のエネルギーは、酸素空孔の導入により約 1/3 に低減した。酸素空孔の制御により、従来にない微細なドメイン構造の構築に成功し、欠陥制御によるドメイン構造設計指針を確認した。



3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 11 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 10 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Akifumi Morishita, Yuuki Kitanaka, Makoto Izumi, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Enhanced piezoelectric properties in $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$–$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ferroelectric single crystals” <i>Journal of Applied Dielectrics</i>, 1[1] 63-69 (2011). 2. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “High-Performance Ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals Grown by Top-Seeded Solution Growth Method under High-Pressure Oxygen Atmosphere” <i>Ferroelectrics</i>, 414, 24-29 (2011). 3. Ayaka Muta, Masaki Takesada, Shinya Kataoka, Akira Onodera, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Photoinduced Effect in Quasi-Longrange Ferroelectric Fluctuation on Bismuth Layered Perovskites $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$” <i>Ferroelectrics</i>, 411, 44-51 (2011). 4. Chikako Moriyoshi, Shozo Hiramoto, Hisanori Ohkubo, Yoshihiro Kuroiwa, Hitoshi Osawa, Kunihisa Sugimoto, Shigeru Kimura, Masaki Takata, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO_3 under Electric Field” <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 50[9] 09NE05/1-4 (2011). 5. Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Crystal Growth and Characterization of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$–$\text{BaTiO}_3$ Single Crystals Obtained by a Top-Seeded Solution Growth Method under High-Pressure Oxygen Atmosphere” <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 50[9] 09NE07/1-5 (2011). 6. Claudia Carmignano, Minoru Osada, Yuji Noguchi, Yuuki Kitanaka, and Masaru Miyayama, “Nanoscale Characterization of Domain Structures in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals Using Near-Field Raman Spectroscopy” <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 50[9] 09NE10/1-4 (2011). 7. Muneyasu Suzuki, Yuuki Kitanaka, <u>Yuji Noguchi</u>, Jun Akedo and Masaru Miyayama, “Ferroelectric Polarization Properties in High-Performance Bismuth Sodium Titanate Single Crystals”, <i>Key Engineering Materials</i>, 485, 7-10 (2011). 8. Yuuki Kitanaka, <u>Yuji Noguchi</u>, Jun Akedo and Masaru Miyayama, “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals Grown by Top-Seeded Solution Growth Method at High Oxygen Pressure”, <i>Key Engineering Materials</i>, 485, 73-76 (2011). 9. Hiroki Matsuo, Yuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Tomoatsu Ozaki, Shigeo Mori, Shuki Torii, and Takashi Kamiyama, “Ferroelectric Properties and Domain Structures of $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$-$\text{BiFeO}_3$ ceramics” <i>Transactions of the Materials Research Society of Japan</i>, 36[2], 285-288 (2011).
------------------------	--

	<p>10. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, "Clamping of Non-180° Domain Walls in Bi-Based Ferroelectric Single Crystals" <i>Transactions of the Materials Research Society of Japan</i>, 37[1], 69-72 (2012). (掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <p>1. 野口祐二, 北中佑樹, 宮山 勝, 「欠陥制御による非鉛強誘電体の高機能化」, <i>マテリアルインテグレーション</i>, 24(12), 2-10 (2011). (未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 31 件</p>	<p>専門家向け 計 29 件</p> <p>1. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Single Crystals, Yuji Noguchi, Akifumi Morishita, Ken Yanai, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Shuki Torii, and Takashi Kamiyama, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 2011.11, Kagoshima</p> <p>2. Ferroelectric Properties and Domain Clamping in High-quality $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals Grown under High-Pressure Oxygen Atmosphere, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, The 20th IEEE International Symposium on Applications Ferroelectrics International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials, AR363, 2011.7, Vancouver</p> <p>3. Growth and Characterization of High-quality $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{-TiO}_3$ Ferroelectric Single Crystals, Ken Yanai, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, The 20th IEEE International Symposium on Applications Ferroelectrics International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials, AR614, 2011.7, Vancouver</p> <p>4. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Single Crystals, Yuji Noguchi, Akifumi Morishita, Ken Yanai, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, The 20th IEEE International Symposium on Applications Ferroelectrics International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials, AR160, 2011.7, Vancouver</p> <p>5. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 強誘電体単結晶における Pt 不純物の低減と高品質化、野口祐二、矢内剣、小野塚博明、北中佑樹、宮山勝、第28回強誘電体応用会議(FMA28)、26-B-08、2011.5、京都</p> <p>6. ビスマス系強誘電・圧電性結晶における格子欠陥制御と高機能化、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、粉体粉末冶金協会平成 23 年度春季大会、3-6、2011.5、東京</p> <p>7. 高品質$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 単結晶の強誘電・圧電特性とドメイン構造、矢内剣、森下瑛文、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、1R22、2011.9、北海道</p> <p>8. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 単結晶のドメイン構造と強誘電・圧電特性、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、鳥居周輝、神山 崇、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、1R23、2011.9、北海道</p> <p>9. Bi 層状強誘電体単結晶の圧電特性に及ぼすドメイン構造の影響、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、1R27、2011.9、北海道</p> <p>10. Mn ドープ BaTiO_3 強誘電体単結晶における欠陥制御と高機能化、石川翔太郎、近藤堯</p>

	<p>之、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、1PR10、2011.9、北海道</p> <p>11. ニオブ系強誘電体単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、服部拓也、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、1PR20、2011.9、北海道</p> <p>12. $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ における誘電特性と微細構造、藤井亮太、尾崎友厚、森茂生、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2PG05、2011.9、北海道</p> <p>13. 高品質$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、鳥居周輝、神山 崇、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、1A05、2011.10、東京</p> <p>14. $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ 単結晶における電気光学効果の解析、武田浩太郎、保科拓也、武田博明、野口祐二、宮山 勝、鶴見敬章、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、1A06、2011.10、東京</p> <p>15. 高品質 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の圧電特性およびドメイン構造の影響、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、1A07、2011.10、東京</p> <p>16. $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 強誘電体単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、服部拓也、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、2P04、2011.10、東京</p> <p>17. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ の結晶構造と強誘電・圧電特性、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、鳥居周輝、神山 崇、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-P05-M、2011.12、横浜</p> <p>18. 高品質$(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 単結晶の結晶構造と強誘電・圧電特性、矢内 剣、森下暁文、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-P06-M、2011.12、横浜</p> <p>19. $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、服部拓也、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-P07-M、2011.12、横浜</p> <p>20. BKT-BFO 系強誘電体単結晶の育成と特性評価、松永亜裕子、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-P10-B、2011.12、横浜</p> <p>21. TSSG (溶液引き上げ) 法による Mn ドープチタン酸バリウム単結晶の特性評価、石川翔太郎、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-P11-M、2011.12、横浜</p> <p>22. チタン酸ビスマス単結晶の圧電特性に及ぼす 90 度ドメイン壁の影響、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-08-G、2011.12、横浜</p> <p>23. $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ATiO}_3$ (A=Ba, Sr) における強誘電性と微細構造、藤井亮太、尾崎友厚、森茂生、野口祐二、宮山 勝、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、E-10-M、2011.12、横浜</p> <p>24. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ の結晶構造と強誘電・圧電特性、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、鳥居周輝、神山崇、森吉千佳子、黒岩芳弘、セラミックス基礎科学討論会</p>
--	--

様式19 別紙1

	<p>第 50 回記念大会、2A16、2012.1、東京</p> <p>25. 高品質(K, Na) (Nb, Ta)O₃ 単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、服部拓也、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会、2A18、2012.1、東京</p> <p>26. 鉛系圧電セラミックスにおける歪み発現機構と非鉛系の課題、野口祐二、北中佑樹、宮山 勝、第 59 回応用物理学関係連合講演会、16p-B3-17、2012.3、東京</p> <p>27. 高品質 Bi₄Ti₃O₁₂ 強誘電体単結晶におけるドメインエンジニアリング、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第 59 回応用物理学関係連合講演会、16p-B3-20、2012.3、東京</p> <p>28. (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃ 系強誘電体単結晶の育成と特性評価、松永亜裕子、松尾拓紀、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、鳥居周輝、神山 崇、日本セラミックス協会 2012 年年会、1P021、2012.3、京都</p> <p>29. (Bi, Na)TiO₃-BaTiO₃ 強誘電体単結晶の育成と強誘電・圧電特性評価、平野聖堯、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会 2012 年年会、1P027、2012.3、京都</p> <p>一般向け 計 2 件</p> <p>1. 強誘電体点欠陥エンジニアリング、野口祐二、(独)日本学術振興会 結晶成長の科学と技術第 161 委員会、2011.4、東京</p> <p>2. PZT 系セラミックスにおける圧電歪み発現メカニズムと非鉛系の展望、野口祐二、2012 年日本セラミックス協会年会 サテライトプログラム第 4 回次世代電子セラミックス・プロセス研究、2012.3、京都</p>
<p>図書 計2件</p>	<p>1. Y. Ohshima, <u>Y. Noguchi</u>, T. Oguchi, Y. Kitanaka, M. Miyayama, S. Torii, and T. Kamiyama, “High-Temperature-Operating Dielectrics of Perovskite Oxides” <i>ECS Transactions, Dielectrics for Nanosystems 5: Materials Science, Processing, Reliability, and Manufacturing</i>, 45[3], 195-207 (2012). 総ページ数 594, ISBN : 978-1-56677-955-5.</p> <p>2. <u>Yuji Noguchi</u> and Masaru Miyayama ” Properties and Defect Control in Bismuth Layer Structured Ferroelectric Single crystals”, Lead - Free Piezoelectrics Edited by: Shashank Priya and Sahn Nahm, 405-460 (2012), 総ページ数 528, Springer (ISBN 978-1-4419-9597-1).</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況 計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.crm.rcast.u-tokyo.ac.jp/</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>標題: 電気を蓄え利用する材料: 強誘電体と電池材料、実施日: 2011 年 6 月 3 日~4 日、場所: 東京大学先端科学技術研究センター、対象者: 一般参加者向け、参加人数: 約 100 名、内容: 機械エネルギーと電気エネルギーの高効率変換を可能とする強誘電体と、電気を蓄える電池材料の仕組みや機能について、実</p>

様式19 別紙1

	際のどのように使われているのかを、模型を使って説明・解説した。
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	なし
その他	なし

4. その他特記事項

なし

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	138,000,000	82,000,000	0	56,000,000	0
間接経費	41,400,000	24,600,000	0	16,800,000	0
合計	179,400,000	106,600,000	0	72,800,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	80,538,590	0	0	80,538,590	80,591,168	-52,578	0
間接経費	24,600,000	0	0	24,600,000	24,600,000	0	0
合計	105,138,590	0	0	105,138,590	105,191,168	-52,578	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	73,417,820	分子間カプローブ顕微鏡、LMBEシステム、X線回析装置 他
旅費	1,965,040	学会参加旅費(バンクーバー、北海道 他)
謝金・人件費等	3,410,968	研究員1名 他
その他	1,797,340	装置修理、学会参加費 他
直接経費計	80,591,168	
間接経費計	24,600,000	
合計	105,191,168	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
分子間カプローブ顕 微鏡システム	MFP-3D-SA- TNU型	1	17,976,000	17,976,000	2011/5/13	東京大学
応力印加オプション型	PRE-A	1	630,000	630,000	2011/6/6	東京大学
エキシマレーザー	COMPex Pro 102 KrF	1	8,359,050	8,359,050	2011/9/21	東京大学
電気炉制御盤 一式		1	585,900	585,900	2011/7/15	東京大学
シリコニットヒーターユ ニット 一式		1	516,600	516,600	2011/7/15	東京大学
オゾンガス対応LMBEシ ステム	ST-PLD/6068KA	1	24,570,000	24,570,000	2011/10/28	東京大学
オゾンガス発生装置 追加安全策	ED-HPOG-1	1	972,300	972,300	2011/12/5	東京大学
全自動水平型多目的 X線回析装置	Smart Lab薄膜 (3kW)I-P	1	13,986,000	13,986,000	2012/3/13	東京大学