

機関番号：53701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560633

研究課題名(和文) リラクサー型強誘電体固溶体単結晶の育成およびマルチドメイン観察とその制御法の開発

研究課題名(英文) Crystal Growth of the Relaxor typed Ferroelectrics single crystal and Observation of the multi-ferroelectric domains

研究代表者

藤田 一彦 (FUJITA KAZUHIKO)

岐阜工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号：40249793

研究成果の概要(和文)：MPB (Morphotropic Phase boundary) 濃度相境界近傍で育成したリラクサー型強誘電体固溶体単結晶は、優れた圧電特性を示し、工業的な価値が高い。中でも非鉛系の強誘電体固溶体材料として、特に優れた特性を示すリラクサー系のピスマス化合物 ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ) や ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ ) 系固溶体に着目し、その固溶体単結晶をBridgman法により育成することができた。更に、育成された単結晶を用いて、その圧電特性、誘電特性を偏光顕微鏡によるドメイン構造の観察、および圧電応答プローブ顕微鏡によるナノ領域における電界誘起歪み特性の評価を行って、優れた圧電特性を生ずる基となるナノドメインの構造について調べた。

研究成果の概要(英文)：

Lead-based relaxor ferroelectric single crystal solid solutions, such as a  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  binary system, with compositions near the morphotropic phase boundary(MPB) have attracted considerable attention for several applications in higher-performance actuators, and ultrasonic devices, making use of their superior piezoelectric properties. From the view of the environmental protection, We have selected the lead-free ferroelectric sodium bismuth titanate ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ ) (NBT-BT) which has very excellent electromechanical properties, and tried to grow the solid solution single crystals of NBT-BT by the Bridgman methods. The domain observation of NBT-BT by using the polarizing microscope, nano-domain observation and piezoresponse in nanoscale regions by using piezoresponse force microscopy (PFM), measurement of dielectric permittivity, P-E hysteresis measurement with improved Sawyer-Tower circuit, were extensively investigated for NBT-BT relaxor ferroelectrics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
2010年度	200,000	60,000	260,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：強誘電体、圧電体、結晶材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：リラクサー、強誘電体、圧電体、ドメイン構造

## 1. 研究開始当初の背景

優れた圧電特性として、例えば電気機械結合係数  $k > 90\%$  で、圧電定数  $d > 2000\text{pC/N}$  な

どの特性を備えたリラクサー型強誘電体固溶体単結晶は、その大きな圧電特性の由来が何に起因しているかという理論面から興味

を持たれ、また、応用面では、その圧電特性を超音波センサー、アクチュエータなどに適用するという産業上の面から大いに興味を持たれ多数の研究がされてきた。理論面では、第一原理計算から分極の大きさが計算され、PZT セラミックスの圧電特性のメカニズムが分極の回転経路にあることなどが、自由エネルギーの計算から明らかにされてきた。結晶構造の対称性が異なる2種類以上のペロブスカイト構造を持つ酸化物をそれぞれ混ぜ合わせ固溶体単結晶を作ったリラクサー型強誘電体の結晶相においては、Rhombohedral 相と Tetragonal 相の中間領域に濃度相境界 (Morphotropic 相境界という) が存在し、その非常に狭い相境界に割り込むように mono clinic 相や orthorhombic 相が存在することが実験的に見出され、この付近の組成域では分極軸が容易に回転し、誘電特性や圧電特性が最も良くなることが分かっている。

こうした中で濃度相境界付近での強誘電体ドメイン構造が、優れた圧電特性にどのような役割を果たしているかに興味を持って、圧力誘起下での圧電応答実験を行なって、 $k_{31}$  を横効果から、 $k_{33}$  を縦効果などから圧力誘起による圧電特性の抑制効果として調べてきた。こうした実験から優れた圧電特性の起源が、圧電定数の中で shear mode に対応する  $d_{15}$  に基づいて生じていることなどが分かった。圧電特性は、単結晶中のドメインの挙動 (ドメインサイズとその密度やドメイン壁の移動) などにより大きく変化することが多くの研究から分かっており、優れた圧電特性の発現にはある種のドメイン構造およびそのドメイン配列の条件があることが予想でき、微細で安定なマルチドメイン構造がより重要であることが種々の研究から明らかにされてきた。

## 2. 研究の目的

科学研究費補助金等の研究費を得て、我々は長年取り組んできた複合ペロブスカイト構造を持つリラクサー型強誘電体単結晶の育成と、ドメインの挙動観測法の確立およびドメインを制御した強誘電体単結晶材料の開発が主な目的である。

特に、Morphotropic 相境界近傍で優れた圧電特性を示す鉛系リラクサー強誘電体固溶体のドメイン構造およびドメインサイズ、そのドメイン配列などを詳細に観測し、ドメイン構造やドメイン配列と結晶全体として見た場合の誘電特性、圧電特性との相関を詳細に調べることを目的とする。中でも、濃度相境界近傍での結晶中のドメイン構造、特に、ナノドメインを構成すると考えられる Polar nano -regions (PNR) の観測法の確立と、その材料の圧電特性、誘電特性に PNR がどのように関係しているかを調べることを目的と

する。

また、最近では地球環境保全の立場から、電子デバイス材料に有害な鉛などを使用しないことが喫緊の課題となっており、非鉛系の強誘電体固溶体材料の開発が最重要視されている。最近、非鉛系リラクサー強誘電体固溶体として、ビスマス系化合物  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  や  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  系固溶体などが着目されている。本研究ではこれらの単結晶を育成し、その誘電特性、圧電特性を測定し、ドメイン構造を観測する手法を確率することを目指し、これによりドメイン構造とその誘電特性、圧電特性との関連性を明らかにすることを目指すものである。

## 3. 研究の方法

(1)リラクサー型強誘電体固溶体単結晶におけるドメイン構造制御による高い圧電効果を持つ結晶材料の研究には、欠陥の少ない均一な組成の良質な単結晶の育成が必要となる。従来までのフラックス法による単結晶育成は、不純物が入りやすく必ずしも目的とする組成の良質の単結晶が育成できるとは限らない。そこで、化学量論的に組成調整を行なった試薬を用いて Bridgman 法により単結晶の育成を試みる。育成する単結晶は、Morphotropic 相境界近傍の組成とした非鉛系リラクサー強誘電体固溶体  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (以下 NBT-BT (95/5) と表記する) である。単結晶育成の前に、予め TG/DAT 法で、融点、合致溶融化合物、分解溶融化合物などの熱力学的単結晶育成条件を調べた上で、各温度制御パラメータを決めた上で、Bridgman 法により単結晶の育成を試みる。

(2)育成された結晶ロッドから結晶を切り出し、X線回折実験により、ペロブスカイト構造となっていることの確認と測定試料となる結晶の面方位を決定する。

(3)結晶面(001)を鏡面加工し、偏光顕微鏡を用いて、ドメイン構造を観測する。次に室温から温度を上昇させていき、直交ニコルの配置でドメインパターンの変化を観測する。

(4)測定試料 NBT-BT (95/5) の結晶面(001)に ITO 電極をスパッターし、インピーダンス/ゲイン・フェーズアナライザー (HP-4194A) を用いて、誘電率の温度依存性および誘電損率 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性を測定する。

(5)改良型ソーヤータワー回路を用いて、NBT-BT (95/5) の  $P$ - $E$  ヒステリシスループの測定実験を行って、自発分極  $P_s$  の大きさ、抗電界  $E_c$  の大きさを測定する。次に、測定試料の温度を変えて、同様に  $P$ - $E$  ヒステリシスループを観測する。

(6)バイポーラーな DC 電圧を測定試料 NBT-BT (95/5) に印加し、そこで発生する電場誘起歪み  $S$  を電子ミリトロンおよびバ

ーリンコートメータを用いて測定し、電場誘起歪み $S$ と印加電場 $E$ との関係( $S$ - $E$ ヒステリシスループ)を測定する。

(7)100 $\mu$ mまで光学研磨したRhombohedral(001)板を作製し、圧電応答プローブ顕微鏡(PFM: SPA300/SPI3800N、Seiko Inc製)を使って、カンチレバーをプローブとして用いることでナノメータスケールでのドメイン応答を詳細に計測する。

#### 4. 研究成果

本研究では、地球環境に配慮した材料として非鉛系のリラクサー型強誘電体固溶体の一種、 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  (NBT-BT)を、Morphotropic 相境界の組成(0.95NBT-0.05BT)で良質の単結晶 0.95NBT-0.05BT (NBT-BT(95/5))を Bridgman 法により育成することができた。単結晶の組成に合わせて、高純度化学社製の $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、および $\text{BaCO}_3$ の特級試薬を原料として化学量論的に正確に調合して準備した。始めに800 $^\circ\text{C}$ で1h煨焼し次に2h、1100 $^\circ\text{C}$ と1150 $^\circ\text{C}$ 間で焼結された原料を準備した。次に、この原料を直径15mm、長さ100mmの白金坩堝内に入れ、BiとNaの蒸気が漏れる事を防ぐために、坩堝は白金の蓋で蝟付けして使用する。直系3.5mmの冷却ロッドが白金坩堝の底部についており、これが円筒状の電気炉内に吊るされて設置される。円筒状の電気炉は上部と下部の2段に別れており、上部の加熱ゾーンは1460 $^\circ\text{C}$ に下部の加熱ゾーンは350 $^\circ\text{C}$ に温度制御され、白金坩堝の上下方向にかなりの温度勾配を与えることができる。結晶育成では、1時間に0.4mm/hの割合で約10h白金坩堝を降下させ、坩堝内で良質の単結晶育成がなされるように制御することにより目的とする単結晶が得られた。

次に、IPC分析および蛍光X線分析を行って得られたNBT-BT単結晶の濃度を調べ、X線回折により面方位(100)方向を向いた面を切り出した。得られた結晶は少し黄色味を帯びた透明な結晶であった。(図1参照)

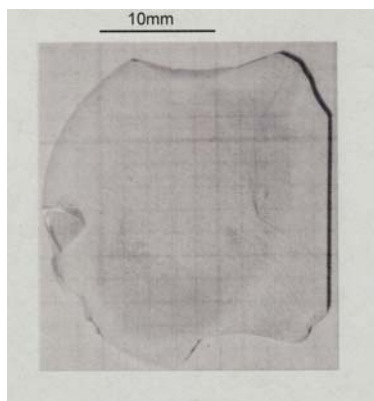


図1 切り出されたNBT-BT(95/5)単結晶

NBT-BT単結晶の両面を鏡面加工し、ドメイン構造を偏光顕微鏡で観察し、温度を変化させながら、ドメインの観察と透過光強度を測定した。図2にドメインパターンの偏光顕微鏡観察の結果を示す。次に、ITO透明電極を簡易型スパッターでスパッタリングして電極を形成し、誘電率と誘電損率( $\tan \delta$ )をインピーダンスメータで1分間に1K/minの割合で昇温させながら非常に弱い10V/cmの電場を印加した状態で、1kHz、10kHz、100kHzの3周波数で測定した。誘電率と誘電損率( $\tan \delta$ )の温度依存性測定の結果を図3に示す。

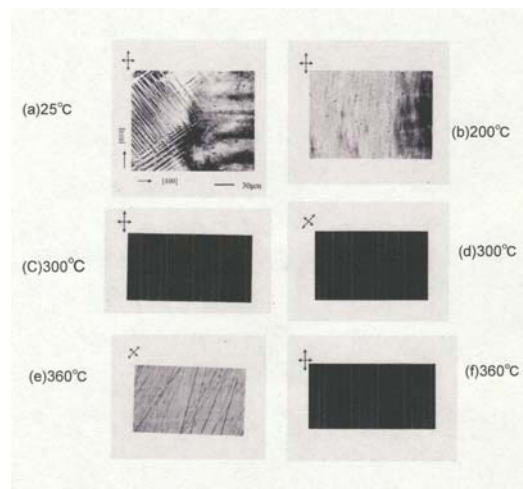


図2 ドメインの透過偏光顕微鏡観察像(結晶の厚さは80 $\mu$ m、温度は上から20 $^\circ\text{C}$ 、200 $^\circ\text{C}$ 、300 $^\circ\text{C}$ 、360 $^\circ\text{C}$ )

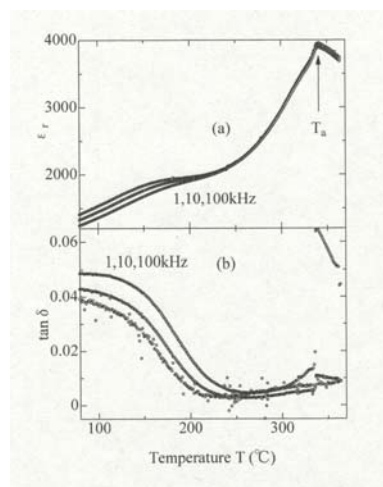


図3 誘電率と誘電損率( $\tan \delta$ )の温度依存性(1kHz、10kHz、100kHz)

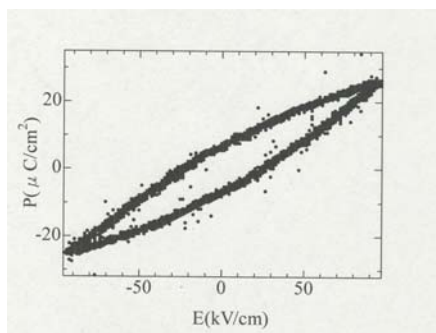


図4 P-E ヒステリシスループ

NBT-BT (95/5) の P-E ヒステリシスループは、改良型のソーヤータワー回路を用いて 30Hz で測定した。図 4 参照のこと。

また、電場誘起歪みは、バイポーラ DC 電圧を 2 分間印加し、接触型の変位センサー（ミリトロン 1240 型）を用いて測定した。

図 5 に電場誘起歪みと電場の関係を示す。

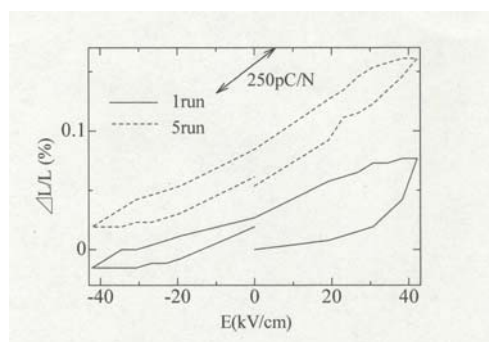


図5 電界誘起歪みと電場の関係

本研究において、Bridgman 法により  $0.95(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$  (0.95 NBT-0.05BT) の単結晶育成に成功した。また、0.95 NBT-0.05BT 単結晶を用いた実験で、 $250^\circ\text{C}$  において偏光顕微鏡観察によるドメイン構造の変化が捉えられたことおよび温度を変化させて測定した X 線散乱実験の結果からも、 $250^\circ\text{C}$  において結晶内のドメイン構造が Rhombohedral 相から Tetragonal 相へ相転移していることが明瞭に観測された。また、 $250^\circ\text{C}$  付近の温度で、誘電率の周波数分散が消失し、更に温度を上げていくと誘電率は急激に大きくなって、 $340^\circ\text{C}$  でピークを示すことが分かった。この温度での偏光顕微鏡観察では、突然に透過光強度が増加し光が透過するようにドメイン構造が変化する様子が観察された。また、電場誘起歪みと印加電場の関係から、S-E カーブは、ほぼリニアで分極反転を伴っていないことを示している。この電場誘起歪みの実験から、圧電定数  $d_{33}$  は、室温で凡そ  $250\text{pm/V}$  であることが分かった。

以上のことより、マクロには分極反転は見られないが、更に細かいスケールで圧電応答プローブ顕微鏡を使った、圧電歪み応答の測定実験によってナノメートルスケールでの分極反転が観測され、 $100\text{nm}$  程度のマイクロドメインが多数存在すると考えられる。T 相-R 相相転移温度付近の温度領域で見られる Vogel-Fulcher 型の誘電分散の関係がよく当てはまり、このことから結晶中に点在する polar nanoregions (PNR) の再配列が atomic scale で起きていると考えられる。これについても、更に詳細な実験・解析が行われる予定で、大きな圧電応答の起源が PNR の振る舞いに起因して明らかにされると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① N.YASUDA, S.OTSUKA, H.OHWA, K.FUJITA, M.IWATA, H.TERAUCHI, AND Y.ISHIBASHI, Piezoelectric Response of Relaxor Solid Solution  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Single Crystal Grown by Bridgman Method, *Ferroelectrics*, Vol.415, (2011) (in press), 査読有。

② Naohiko Yasuda, Natsumi Takahashi, Nur Hidayah, Hidehiro Ohwa, Osamu Sakurada, Yoshihiro Tachi, Kazuhiko Fujita, Yohachi Yamashita, Makoto Iwata, Hikaru Terauchi, and Yoshihiro Ishibashi, Domain switching in a nanometer scale in Bismuth-based relaxor solid solution, *Journal of Physics:Conference Series*, (2011) (in press), 査読有。

③ Naohiko Yasuda, Naoki Miyazono, Hidehiro Ohwa, Yoshihiro Tachi, Yohachi Yamashita, Kazuhiko Fujita, Makoto Iwata, and Yoshihiro Ishibashi, The effect of Pressure on the Poling Condition in the Lead-based Relaxor Ferroelectrics Solid Solutions, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.58, (2011) (in press), 査読有。

④ Naohiko Yasuda, Shinji Hashimoto, Hidehiro Ohwa, Osamu Sakurada, Kazuhiko Fujita, Yohachi Yamashita, Makoto Iwata and Yoshihiro Ishibashi, Electrical Properties of Lead-Free Relaxor Ferroelectric Solid Solution Single Crystal  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Grown by Bridgman Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.48, (2009), (09KC06) 1-5, 査読有。

⑤ Naohiko Yasuda, Koichi Ozawa, Md.M. Rahman, Hidehiro Ohwa, Yohachi Yamashita, Makoto Iwata, and Yoshihiro Ishibashi, Effects of Pressure on Piezoelectric and

Dielectric Responses of Relaxor Ferroelectric Solid Solution  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Binary System Ceramics near a Morphotropic Phase Boundary Composition, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, (2008), pp.7650-7654, 査読有.

〔学会発表〕 (計 10 件)

①安田直彦、不破知裕、大和英弘、舘義仁、山下洋八、藤田一彦、岩田真、寺内暉、石橋善弘、リラクサ強誘電体固溶体 24PIN-46 PMN-30PT の分域階層構造、第 28 回 強誘電体応用会議、2011 年 5 月 25 日、コープイン京都 (京都市)

②安田直彦、高橋菜津美、ヒダヤ、大和英弘、藤田一彦、岩田真、寺内暉、石橋善弘、強誘電体固溶体 NBT-BT におけるドメイン構造と誘電特性、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (大阪府堺市)

③Naohiko Yasuda, Naoki Miyazono, Hidehiro Ohwa, Yoshihito Tachi, Yohachi Yamashita, Kazuhiko Fujita, Makoto Iwata, and Yoshihiro Ishibashi, The effect of Pressure on the Poling Condition in the Lead-based Relaxor Ferroelectrics Solid Solutions, The 8<sup>th</sup> Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, August 5, 2010, Egret Himeji, Himeji (Japan)

④安田直彦、大塚昌太、大和英弘、藤田一彦、山下洋八、岩田真、寺内暉、石橋善弘、ブリッジマン法で製作された Bi-O 格子欠陥による Random Field に基づくリラクサ固溶体  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  単結晶の圧電特性、第 27 回 強誘電体応用会議、2010 年 5 月 28 日、コープイン京都 (京都市)

⑤安田直彦、大塚昌太、大和英弘、藤田一彦、岩田真、寺内暉、石橋善弘、ブリッジマン法で作製された Bi-O 格子欠陥による random field に基づくリラクサ固溶体  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  単結晶の圧電特性、日本物理学会 第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学津島キャンパス (岡山県)

⑥安田直彦、橋本慎司、大和英弘、藤田一彦、岩田真、寺内暉、石橋善弘、リラクサ強誘電体固溶体 NBT-BT における格子欠陥に基づく誘電・圧電特性、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学黒髪キャンパス (熊本市)

⑦安田直彦、橋本慎司、大和英弘、櫻田修、藤田一彦、山下洋八、岩田真、石橋善弘、ブリッジマン法で育成された非鉛系リラクサ  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (NBT)- $\text{BaTiO}_3$  (BT) 単結晶の電気的特性、第 26 回 強誘電体応用会議、2009 年 5 月 27 日、コープイン京都 (京都市)

⑧安田直彦、Md.M.Rahman、大和英弘、岩田真、寺内暉、石橋善弘、リラクサ強誘電体固溶体の圧電応答に於けるナノツインドメインの電界誘起分極反転、日本物理学会 第 64 回年次大会、2009 年

3 月 31 日、立教大学池袋キャンパス (東京都)

⑨安田直彦、MPB 近傍のリラクサ強誘電体固溶体に於けるナノ・ツインドメインと圧力効果、平成 20 年度冬季 関西・中部誘電体セミナー、2008 年 12 月 20 日、関西学院大学神戸三田キャンパス (三田市)

⑩安田直彦、小澤晃一、Md. M. Rahman、大和英弘、山下洋八、岩田真、石橋善弘、MPB 近傍の PMN-PT セラミックスの圧電・誘電応答への圧力効果、第 25 回 強誘電体応用会議、2008 年 5 月 31 日、コープイン京都 (京都市)

〔図書〕 (計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤田 一彦 (FUJITA KAZUHIKO)

岐阜工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号：40249793

### (2) 研究分担者

安田 直彦 (YASUDA NAOHIKO)

岐阜大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90021625

### (3) 連携研究者

なし