

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14119

研究課題名(和文)分極回転機構による巨大圧電材料の実現

研究課題名(英文)Relization of giant piezoelectric response induced by polarization rotation

研究代表者

東 正樹 (Masaki, Azuma)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：40273510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：菱面体晶ペロブスカイトの鉄酸ビスマスと正方晶ペロブスカイトのコバルト酸ビスマスの固溶体 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜を合成し、Co量増加に伴いその結晶構造がMC型の単斜晶相、MA型の単斜晶相、そして正方晶相へと変化することを見いだした。さらに詳細な圧電特性評価の結果、MA型の単斜晶相において圧電特性が向上することが明らかとなった。また、結晶歪みの大きな構造、すなわち分極が回転する余地のある構造ほど圧電特性は向上した。このことは、電気分極の方向が回転することにより圧電特性が向上することを意味している。

研究成果の概要(英文)： In this study, we fabricated high-quality cobalt-substituted  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial thin films with a giant  $c/a$  ratio by pulsed laser deposition, and systematically studied the relationship between the crystal structure and the piezoelectric responses. From crystal structure analysis, we found that all the BFCO thin films had a giant  $c/a$  ratio (1.2-1.3) same as the bulk phase and the crystal structure underwent successive transitions from MC-type monoclinic phase ( $x=0-0.15$ ) to MA-type monoclinic phase ( $x=0.15-0.30$ ), and finally to tetragonal phase ( $x=0.50$ ) with increasing Co content  $x$ . The MA phase is essentially the same as that found in the bulk BFCO where polarization rotation has been confirmed. From piezoelectric measurements, we found that the responses were enhanced in the MA phase. This indicates that polarization rotation does play a crucial role to realize improved piezoelectric responses in this material.

研究分野：固体化学

キーワード：Polarization rotation Piezoelectric material giant  $c/a$   $\text{BiFeO}_3$

1. 研究開始当初の背景

圧電材料はセンサーやアクチュエータとして様々な利用され、我々の暮らしを豊かにしている。代表的な材料はPZTと呼ばれるペロブスカイト  $\text{PbZrO}_3$  と  $\text{PbTiO}_3$  の固溶体、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  である。PZTは  $\text{PbZrO}_3$  由来の菱面体晶相と  $\text{PbTiO}_3$  由来の正方晶相の、モルフォトロピック相境界 (MPB) と呼ばれる相境界組成で巨大な圧電応答を示す。これは、自発分極の方向が正方晶相ではペロブスカイトの[001]方向、菱面体晶相では[111]方向であるのに対し、MPB組成では結晶構造が単斜晶になっており、電場印加に応じて分極方向が[001]方向と[111]方向の間で変化(回転)できるためである、と説明されている。

代表者は  $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{BiCoO}_3$  がそれぞれ菱面体晶、正方晶の結晶構造を持つ事に着目、高压合成法で固溶体の研究を行ってきた。その結果、放射光X線回折による精密構造解析で、MPB組成である  $\text{BiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$  が PZT と同じく  $Cm$  空間群の単斜晶構造を持ち、温度と組成に応じて分極回転が起こることを見いだした。また、同構造をもつ薄膜試料の作製にも成功していた。

$\text{BiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$  は  $Cm$  空間群の単斜晶構造を持つが、歪みの指標である  $c/a$  比が 1.26 と大きいため、分極の反転ができず、圧電定数  $d_{33}$  は 55pm/V と  $\text{BiFeO}_3$  と同程度にとどまる。一方、 $\text{BiCoO}_3$  と同様の巨大正方晶歪みを持つペロブスカイト化合物に  $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$  がある。ここでは  $d^0$  の  $\text{Ti}^{4+}$  がもつ二次のヤンテラー効果のために  $\text{PbTiO}_3$  型の構造歪みが起こっていると考えられる。この物質の  $c/a$  比を減少させるには、 $d$  電子を持ち、かつ絶縁性を期待できる  $d^0$  または  $d^1$  のイオンで  $\text{Ti}^{4+}$  を置換することが効果的と考え、高压合成法で  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  を合成したところ、 $x=0.4$  で  $c/a \sim 1.06$  の単斜晶相を得る事に成功した。

2. 研究の目的

レーザーアブレーション法で薄膜育成を行い、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  と  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  分極回転機構による巨大圧電応答を検証するのが本研究の目的である。また、後者については放射光X線粉末回折により、分極回転の有無についても検証を行う。

3. 研究の方法

放射光X線回折による粉末試料の精密構造解析で  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  の分極回転を実証する。また、レーザーアブレーション法で育成した薄膜試料を用い、原子間力顕微鏡 (AFM) で圧電測定を行う。

4. 研究成果

$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  については  $x$  の増大に伴い、自発分極が[101]方向に傾いた  $M_C$  型と呼ばれる単斜晶相、PZTと同じく[111]方向に傾いた  $M_A$  型の単斜晶相、そして正方晶相へと変化

することが明らかになった。圧電定数は  $M_C$  相で最大値を持ち、分極回転メカニズムによって圧電応答が増大することが確認された。

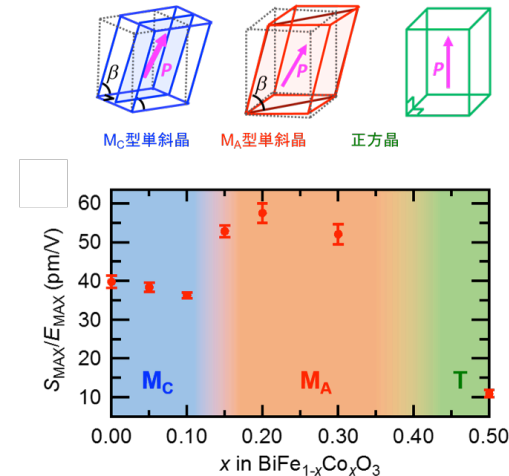


図1:  $M_C$  型単斜晶、 $M_A$  型単斜晶、正方晶構造の模式図と、圧電特性の Co 置換量依存性

一方で  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  に関しては、放射光X線回折を用いたバルク試料の構造解析で、 $c/a$  比の現象は酸素八面体のチルトによる物で、八面体内の遷移金属の変位は巨大なままである事がわかった。このため  $d_{33}$  は 55pm/V に留まるものの、薄膜試料を用いて強誘電性を確認することに成功した。

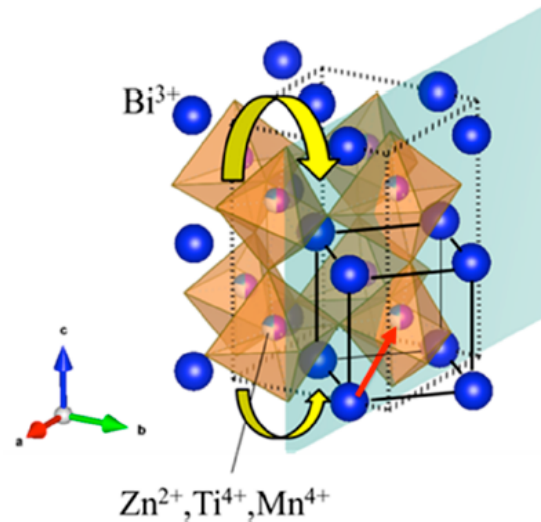


図2  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_6$  の結晶構造

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) Keisuke Shimizu, Hajime Hojo, Yuichi Ikuhara, and Masaki Azuma, "Enhanced Piezoelectric Response due to Polarization Rotation in Cobalt-Substituted  $\text{BiFeO}_3$

Epitaxial Thin Films”, *Adv. Mater.*, **28**, 8639, (2016). 査読有  
DOI: 10.1002/adma.201602450

(2) Runze Yu, Narumi Matsuda, Ken Tominaga, Keisuke Shimizu, Hajime Hojo, Yuki Sakai, Hajime Yamamoto, Kengo Oka, and Masaki Azuma, “High-Temperature Monoclinic *Cc* Phase with Reduced *c/a* Ratio in Bi-based Perovskite Compound  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ ”, *Inorg. Chem.*, **55**, 6124, (2016). 査読有  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00618

(3) H. Hojo, R. Kawabe, K. Shimizu, H. Yamamoto, K. Mibu, K. Samanta, T. Saha - Dasgupta, M. Azuma, “Ferromagnetism at Room Temperature Induced by Spin Structure Change in  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  Thin Films”, *Adv. Mater.*, **29**, 160313, (2016). 査読有  
DOI: 10.1002/adma.201603131

[学会発表] (計 10 件)

(1) 松田奈瑠美、于潤澤、北條元、東正樹、酒井雄樹、岡研吾、“*c/a* を抑制したペロブスカイト圧電体  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_6$ ”  
日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月、富山

(2) Narumi Matsuda, Runze Yu, Ken Tominaga, Hajime Hojo, Kengo Oka, Yuki Sakai, Masaki Azuma, “Newly found piezoelectric perovskite compound  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  with suppressed *c/a* ratio”  
STAC-9, 2015 年 10 月、つくば

(3) Ken Tominaga, Narumi Matsuda, Hajime Hojo, Keisuke Shimizu and Masaki Azuma, “Fabrication of novel lead-free ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{ZnO}_6$  thin film”  
第 17 回 日米誘電体・圧電体セラミックスセミナー、2015 年 11 月、長野

(4) 松田奈瑠美、于潤澤、富永健、清水啓佑、北條元、東正樹、酒井雄樹、岡研吾、“*c/a* が抑制されたペロブスカイト  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ ”  
日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月、東京

(5) 富永健、北條元、東正樹、“ $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$  薄膜の結晶構造とその誘電特性”  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月、東工大、

(6) 東正樹、清水啓佑、北條元、松田奈瑠美、于潤澤、富永健、岡研吾、“Bi 系ペロブスカイト圧電体における分極回転”  
日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月、広島大学

(7) 清水 啓佑、北條元、東正樹  
“ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  の圧電特性の配向依存特性”  
誘電体・磁性体若手夏の学校、2016 年 8 月、ルーセントタカミヤ

(8) Hajime Yamamoto, Masaki Azuma  
“Spin structure change and magnetoelectric effect in  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”  
Gordon Research Conference 2016 Multiferric & Magnetoelectric Materials, 2016 年 8 月、アメリカ・ベイツ大学

(9) Keisuke Shimizu, Hajime Hojo, Masaki Azuma  
“Enhanced piezoelectric response due to polarization rotation in cobalt-substituted  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial thin films”  
2016 MRS Fall meeting、2016 年 11 月、アメリカ・ボストン

(10) M. Azuma, H. Hojo, R. Kawabe, K. Shimizu, H. Yamamoto, K. Mibu, K. Samanta and T. Saha-Dasgupta  
“Room temperature ferromagnetism in Co substituted  $\text{BiFeO}_3$  induced by spin structure change”  
Indo-US Bilateral Workshop on Physics and Chemistry of Oxides: Theory meets Experiment、2017 年 1 月、インド Vedic Village Spa and Resorts

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

東 正樹 (AZUMA, Masaki )

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：40273510

(2)研究分担者

北條 元 (HOJO Hajime )

九州大学大学院・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90611369

(3)連携研究者

( )

研究者番号：

(4)研究協力者

( )