

令和元年5月27日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13820

研究課題名(和文) 強誘電体臨界点を利用した誘電チューナブル材料による誘電率制御

研究課題名(英文) Permittivity control due to dielectric tunable materials using ferroelectric critical endpoint

研究代表者

岩田 真 (Iwata, Makoto)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40262886

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)： 誘電チューナブル材料とは、電場によって誘電率が大きく変化する材料である。スマートフォンのフィルター回路で使用するには、チューナビリティー 90% 以上を実現する必要があった。過去に申請者らは、強誘電体の臨界点を用いると、大きな誘電チューナビリティーを示すことを実験・理論の両面から明らかにした。しかし、当時、室温で 90% を越えるチューナビリティーを示す物質は見つかっていなかった。本申請研究では材料を探索し、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) 単結晶を育成し、室温付近でチューナビリティーが室温で 90% を越えることを実験的に明らかにできた。このように本研究の目標は達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのチューナブル材料の探索では、ヒステリシスループの角型性が小さいソフト強誘電体材料やリラクサーや複合材料(含人工超格子)のような非線形性の大きな不均一系材料が調べられてきたが、探索に指導原理が無く、経験則による研究が進められていた。申請者の知る限り、申請段階で $t = 90\%$ を越える材料は、まだ見つかっていなかった。

本研究の学術的価値は、大きなチューナブル材料を探索するときには室温付近に強誘電的臨界点のある物質を探索せよという探索指針を明らかにしたことであり、社会的価値は、PST を用いると、室温付近でチューナビリティーが90%を超えることを実験的に見出したことである。

研究成果の概要(英文)： The dielectric tunable material is defined as a material changing the permittivity largely due to the DC electric field. To use such materials in the filter circuit of smartphones, the tunability higher than 90% is required. The applicants had already clarified both in experiment and theory that the large dielectric tunability appears if the material located near the ferroelectric critical endpoint is adopted. At that point, however, no material showing tunability higher than 90% at room temperature was found. In this research, materials were searched, and among them, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) single crystals were grown. It was found experimentally that the tunability in PST exceeds 90% at room temperature. Thus, the goal of this study was achieved.

研究分野：強誘電体構造相転移

キーワード：強誘電体 誘電率 誘電チューナビリティー 電場誘起相転移 臨界点 ペロブスカイト 酸化物 構造相転移

1. 研究開始当初の背景

スマートフォンのような通信機器では、受信した電波の中から特定の振動数の信号だけを取り出すためにフィルター回路が使用されている。現在、フィルター回路素子の主流は、表面弾性波 (SAW) フィルター素子であるが、このフィルターは 1 つの素子が 1 つの振動数に対応しているので、複数の振動数を切り替えて受信するためには複数のフィルター回路素子を機器に搭載する必要がある。実際に、スマートフォンの中には十数個の SAW フィルター素子が使用されており、通信機器小型化のネックになっている。

この問題を解決するひとつの方法は、DC 電圧によって電気容量 C が大きく変化するコンデンサーを LC 共振器フィルターに使用することである。電気容量が電圧で変化するれば、LC 共振器の共鳴振動数 $\omega = 1/\sqrt{LC}$ を電圧で制御できることになり、複数の振動数を 1 つのフィルター回路でカバーすることが可能になる。ここで、 ω は角振動数、 L はコイルのインダクタンスである。

この目的を達成するための材料が**誘電チューナブル材料**である。ここで、誘電チューナブル材料とは、DC 電場によって、誘電率が大きく変化する材料のことである。この材料の性能を定量的に表すチューナビリティ t は、 $t = [\epsilon(0) - \epsilon(E)]/\epsilon(0)$ で定義される (ϵ は誘電率、括弧の中は試料に印加する DC 電場の値である)。実際のスマートフォンでは、現在、700 MHz から 2.1 GHz の周波数帯の電波が通信に使用されているので、この周波数帯をカバーできるバンドパスフィルター回路には、中心周波数を約 3 倍変化させることが要求される。もしフィルター回路に LC 共振器を用いるならば、電気容量を約 10 倍変化させる必要があるので、実用化の必要条件は、チューナビリティが 90% 以上となる。

これまでのチューナブル材料の探索では、ヒステリシスループの角型性が小さいソフト強誘電体材料やリクサーや複合材料 (含人工超格子) のような非線形性の大きな不均一系材料が調べられてきたが、探索に指導原理が無く、経験則による研究が進められていた。申請者の知る限り、申請段階で $t = 90\%$ を越える材料は、まだ見つかっていなかった。

一方、申請者らは、以前から強誘電体の電場誘起相転移と臨界現象に関する基礎的研究を行っており、その中で以下の実験事実を見いだしている (図 1 参照)。

- (1) Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O-xPbTiO₃ (PZN-xPT) 混晶の1次の強誘電性相転移温度近傍でDC電場を印加すると臨界点 (CEP) が現れる。
- (2) PZN-xPT の臨界電場は、およそ 1 kV/cm と非常に小さい。
- (3) CEP では 2 次転移を示すので、温度や電場が臨界点に近づくにつれて誘電率は著しく大きくなる。

この結果は、臨界現象が誘電チューナブル材料として応用可能であることを示しているように見える。

このような事実を踏まえ、申請者らは、強誘電体の臨界点近傍において、大きなチューナビリティを示すことと新誘電チューナブル材料の探索指針となりえることを提案し、特許も出願した (特許取得は H 28 年)。これらは申請者のオリジナルなアイデアである。

PZN-9%PT は、複合ペロブスカイト型構造を示す強誘電体で、高温相の立方晶相 (常誘電性) から約 178 °C で強誘電性の正方晶相に 1 次相転移を示す強誘電体である。文献 [1] では、この物質の [001] 方向 (立方晶相の座標) に DC 電場を印加したときの温度電場相図を調べて、184 °C、1.75 kV/cm で強誘電的臨界点を明らかにし、190 °C、14 kV/cm で誘電チューナビリティ 92% を示すことを明らかにした。

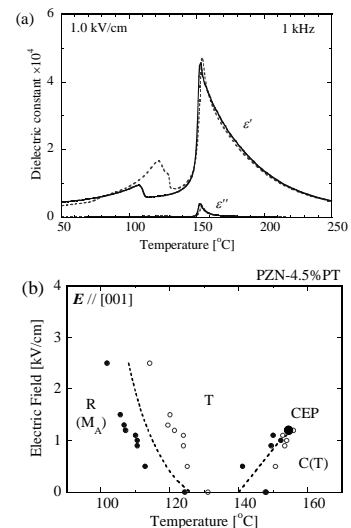


図 1 (a) PZN-4.5%PT (001)方向の誘電率の温度依存性。点線は昇温、実線は降温。臨界点近傍でピークを示す。(b) 温度電場相図。臨界点が存在する。

しかしながら、この値は 190 の高温で実現されたものであり、実用化には室温付近での 90% 以上の実現が必要である。これの実現には、新たな物質探索が必要であり、本研究では、臨界点が室温で存在することが期待できる物質を指針にして物質探索を行った。一方、このような研究では、試料に DC 電圧を印加した状態での誘電率測定が必要になる。これには、研究室で独自に開発した誘電率測定装置を使用した。

2. 研究の目的

本研究では強誘電体臨界現象を利用する誘電チューナブル材料の誘電特性の基礎の確立、およびその原理を利用して物質探索を行って、室温付近でチューナビリティー 90% を実現することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 単結晶の育成

本研究では、PZN-xPT、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の単結晶をフラックス法で育成した。フラックスには融点の低い PbO を用いて、原料とフラックスを白金るつぼに封入し、1150 からゆっくり温度を下げることによって目的の単結晶を育成した。冷却した状態の白金るつぼの中には、フラックスを含む固形物の中に結晶が埋もれている。この固形物を白金るつぼごと温めた希硝酸の中に入れ、フラックスを含む固形物を溶かして、るつぼの中から結晶を取り出した。1-3 mm 角の PZN-xPT と $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の単結晶が得られた。得られた結晶は、粉末 x 線回折を用いて、目的の結晶であることが確認された。

(2) DC 電場下の誘電率測定装置

DC 電場を印加した状態で誘電率を測定する装置は本研究研究室で作製した装置を用いた。本研究では、測定装置の改良を行った (図 2 参照)。

本装置では、試料に DC 電場を印加するために高圧アンプ (Trek 609E-6) を使用し、誘電率の測定には、ゲインフェーズアナライザー (NF ZGA5900) を使用した。この装置で印加できる DC 電圧は 800 V であり、測定用のプローブ電圧は 0.1-0.5 V 程度である。本研究では、DC バイアスボックスをつくり直して、回路を対象化し、測定化可能周波数領域を 100 Hz から 10 MHz まで拡張した。この改造によって周波数範囲を 2 桁拡張できた。

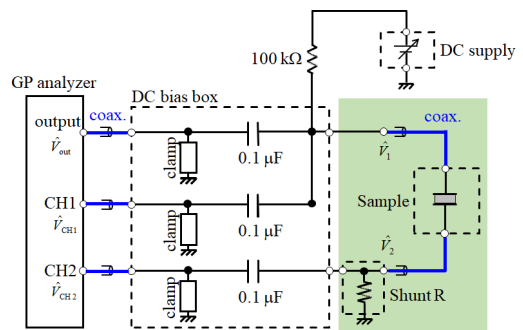


図 2 DC 印加下の誘電率測定装置のブロック図。

(3) 誘電チューナビリティーの測定

誘電チューナビリティーの測定には上述の測定装置を用いた。測定中の試料温度は、研究室で開発された試料室を用いて温度コントローラー (CHINO PK1000) で制御した。

通常、誘電チューナビリティーは、

$$t = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E_{\max})}{\varepsilon(0)}$$

で与えられる。ここで、 $\varepsilon(0)$ は DC 電場を印加しないときの誘電率、 $\varepsilon(E_{\max})$ は最大の DC 電場を印加したときの誘電率である。しかし、この定義には DC 電場印加により誘電率が減少することが仮定されている。臨界温度近傍では、誘電率の電場依存性は、電場の上昇とともに誘電率が一旦大きくなり、ピークをつくり、その後、電場の増加と共に誘電率は減少する。このような場合には、誘電率のピークからの減少を変化量として評価する方が合理的であると考えられる。したがって、本研究では、臨界温度近傍の誘電チューナビリティーに、以下のような定義を使用した。

$$t = \frac{\epsilon_{\max} - \epsilon(E_{\max})}{\epsilon_{\max}}$$

ここで、 ϵ_{\max} 誘電率が最大になる電場下での誘電率である。

4. 研究成果

(1) PZN-xPT のチューナビリティーの温度依存性

本研究では、科研費申請前に臨界点近傍の物質が誘電チューナビリティーに適していることに気づき、PZN-9%PT の臨界温度 190 付近でチューナビリティーが、90% を越えることを報告した。この段階で、臨界点近傍のチューナビリティーがどのような温度依存性を示すかは不明であったので、本研究では、PZN-7%PT の誘電チューナビリティーの温度依存性を調べて報告した (図 3 参照)。最大電場は 14 kV/cm である。測定周波数は、0.1, 1, 10, 100 kHz である。臨界点を利用している割には広い温度領域で安定して大きなチューナビリティーを示し、測定周波数範囲では分散をほとんど示さないことも明らかになった。誘電損失も充分小さい。臨界点が室温より高いので実用には適さないものの臨界点近傍の物質を用いると特性自体はかなり有望であることが、本研究により明らかになった。

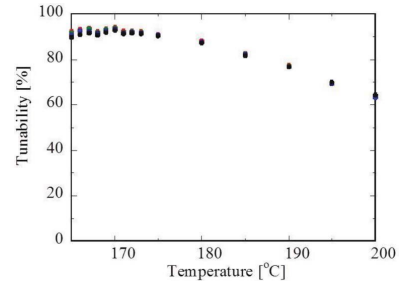


図 3 PZN-7%PT の誘電チューナビリティーの温度依存性。

(2) 強誘電体と反強誘電体における誘電チューナビリティーの現象論

以前から、反強誘電体が誘電チューナブル材料の候補になるという研究が報告されていた。本研究では、熱力学的現象論を基に、強誘電体及び反強誘電体における誘電チューナビリティーを検討して、理論的にそれらの特徴を明らかにした。その結果、強誘電体臨界点近傍では、履歴や損失の影響がほとんどないことが分かった。

一方、反強誘電体の議論では、以下のようなキッテル型自由エネルギー f の反強誘電体を調べた。この反強誘電体の現象論を基に検討した結果、反強誘電体を用いると大きな電場履歴が存在するので実用化に問題があることが明らかになった。

(3) $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の誘電チューナビリティー

本研究では、室温で 90% を越える誘電チューナビリティーを示す物質を見出すために、室温付近で 2 次相転移に近い 1 次相転移を示す強誘電体を探索し、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) に臨界点が存在する可能性が高いことを見つけた。実際に、PST の結晶を育成し、誘電率の測定を行った (図 4 参照)。約 15 で誘電率がピークをつくり、1 次相転移が起こっていることが分かる。相転移温度近傍を除いて、誘電損失が非常に小さいことも確認できた。

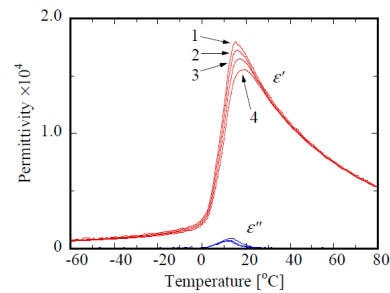


図 4 PST の誘電率の温度依存性。1, 2, 3, 4 のデータは、周波数 0.1, 1, 10, 100 kHz で測定された。

図 5 に誘電率の電場依存性を示す。(a) と (b) の測定温度は、それぞれ、20°C と 25°C である。1, 2, 3, 4 の測定データは、それぞれ、周波数 0.1, 1, 10, 100 kHz のものである。インセットに示すように、いずれも $\tan\delta$ は 0.02 以下で損失が少ないことが分かる。図 6 に PST の誘電チューナビリティーの温度依存性を示す。1, 2, 3, 4 の測定データは、それぞれ、周波数 0.1, 1, 10, 100 kHz のものである。室温付近で 90% を越えており、非常に緩やかな温度依存性を示すことが分かった。このデータにより、本研究では、当初の目的であった室温で 20 kV/cm の電場印加により 90% を越える誘電チューナビリティーの実現に成功した。もし PST の薄膜をつくって試料の厚さを薄くできれば、これの数倍以上の電場の印加が可能になり、誘電チューナビリティー 90% を越え

る温度領域を広げることが容易であると推測できる。

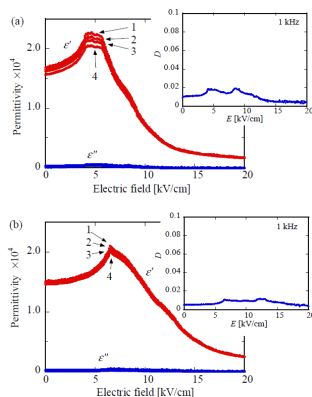


図 5 PST の誘電率の電場依存性。

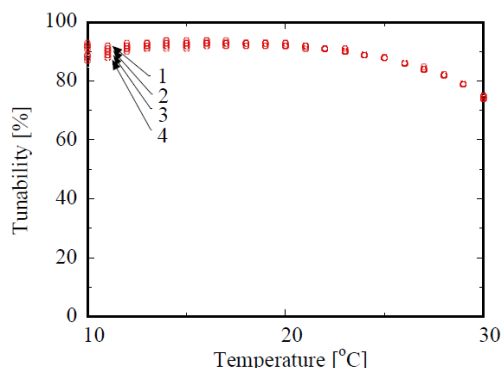


図 6 PST のチューナビリティの温度依存性。

< 引用文献 >

Makoto Iwata, Sadaharu Kato, and Yoshihiro Ishibashi: “The Critical Endpoint in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}8\%\text{PbTiO}_3$ ”, *Ferroelectrics* **415** (2011) pp. 20-23.

Makoto Iwata, Ryo Nagahashi, and Masaki Maeda, and Yoshihiro Ishibashi: “Stable ferroelectric phases as average structures in a relaxor solid solution system $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ”, *Phase Transitions* **88** (2015) pp. 306-319.

Makoto Iwata, K. Tanaka, Maeda Masaki, and Yoshihiro Ishibashi: “Dielectric Tunability near the Critical End Point in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}9\%\text{PbTiO}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) pp. 038004/1-3.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

Makoto Iwata, Yasutaka Kaiden, and Yoshihiro Ishibashi: “Double hysteresis loops in $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ near the ferroelectric critical endpoint”, *Ferroelectrics* **533**(2018) 139-144 [査読あり].

Makoto Iwata, Norikazu Tamaoki, and Yoshihiro Ishibashi: “Temperature dependence of the dielectric tunability near the critical endpoint in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ ”, *Ferroelectrics* **532** (2018) 190-198 [査読あり].

Makoto Iwata, Kenta Ninoseki, Shunsuke Odani, and Yoshinori Takikawa: “Phenomenological Approach to the Critical Slowing Down in Pyridinium Tetrafluoroborate Single Crystals”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**(2018) 124708/1-6 [査読あり].

Yoshinori Takikawa, Syunsuke Odani, In-hwan Lee, Kosuke Kaneko, and **Makoto Iwata**: “Dielectric dispersion in a dual-frequency nematic liquid crystal 2-chloro-4-(4-pentylbenzoyloxy) benzoate”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UB02/1-4 [査読あり].

Yasutaka Kaiden, **Makoto Iwata**, Yoshikazu Umeda, Yoshinori Takikawa, and Yoshihito Tachi: “Nonlinear dielectric constant in relaxor ferroelectrics $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UC01/1-4 [査読あり].

Jobin Varghese, Timo Vahera, Hitoshi Ohsato, **Makoto Iwata**, and Heli Jantunen: “Novel low-temperature sintering ceramic substrate based on indialite/cordierite glass ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 10PE01/1-4 [査読あり].

Makoto Iwata, Norikazu Tamaoki, Yohei Arimoto, and Yoshihiro Ishibashi: “Dielectric tunability in $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 10PB01/1-4 [査読あり].

Shunsuke Suzuki, Toru Mogami, Shota Nakamura, Yuhji Tsujimi, and **Makoto Iwata**: “Soft-mode behavior in lanthanide-modified bismuth titanates”, *Ferroelectrics* **512** (2017) 52-57 [査読あり].

Makoto Iwata and Yoshihiro Ishibashi: “Phenomenological Theory in Dielectric Tunable Materials with the Tristable States”, *Ferroelectrics* **503** (2016) 7-14 [査読あり].

Yoshihiro Ishibashi, **Makoto Iwata**, and Shigeo Mori: “Notes on the domain structures in YMnO_3 ”, *Ferroelectrics* **500** (2016) 20-25 [査読あり].

Daisuke Urushihara, Mai Komabuchi, Nobuo Ishizawa, **Makoto Iwata**, Koichiro Fukuda, and Toru Asaka: “Direct observation of the ferroelectric polarization in the layered perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 142117 [査読あり].

Makoto Iwata, Tomoya Ido, Ryo Nagahashi, and Yoshihiro Ishibashi: “Nonlinear dielectric susceptibility in relaxor ferroelectrics $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ”, *Ferroelectrics* **498** (2016) 52-61 [査読あり].

〔学会発表〕(計 14 件)

岩田 真, 二関健太, 小谷俊介, 瀧川佳紀: 「 $C_5H_6NBF_4$ の臨界緩和の分裂と誘電率異方性」, 日本物理学会, 2019年3月14-17日(九州大学).

坂倉輝俊, 青木一朗, 木村宏之, 玉置範一, **岩田 真**, 岸本俊二: 「チューナブル誘電体 $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ の単結晶 X 線構造解析 II」, 日本物理学会, 2018 年 9 月 9-12 日(同志社大学).

鈴木洋太, 有本瑠平, Cao-Cuong Ngyen, **岩田 真**, 瀧川佳紀: 「 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ の P-E ダブルループと温度電場相図 II」, 日本物理学会, 2018 年 9 月 9-12 日(同志社大学).

有本瑠平, 海田恭孝, **岩田 真**, 瀧川佳紀: 「 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ の非線形誘電率」, 日本物理学会, 2018 年 9 月 9-12 日(同志社大学).

海田恭孝, **岩田 真**, 梅田喜和, 瀧川佳紀, 舘 義仁: 「 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ のスロウダイナミクス」, 日本物理学会, 2018 年 9 月 9-12 日(同志社大学).

Yasutaka Kaiden, **Makoto Iwata**, Yoshikazu Umeda, Yoshinori Takikawa, and Yoshihito Tachi:

“Nonlinear dielectric constant in relaxor ferroelectrics $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ”, The 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference, 2018年5月28日-6月1日(Hiroshima)

有本瑠平, 玉置範一, 小谷俊介, 瀧川佳紀, **岩田 真**: 「 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ の P-E ダブルループと温度電場相図」, 日本物理学会, 2017 年 9 月 21-24 日(岩手大学).

玉置範一, 有本瑠平, 瀧川佳紀, **岩田 真**: 「臨界点近傍における $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ の誘電チューナビリティー」, 日本物理学会, 2017 年 9 月 21-24 日(岩手大学).

Makoto Iwata, Yasutaka Kaiden, and Yoshihiro Ishibashi: “Double hysteresis loops in

$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ”, The International Meeting on Ferroelectricity (IMF-2017), 2017 年 9 月 4-8 日(San Antonio, USA).

岩田 真, 玉置範一, 有本瑠平, 石橋善弘: 「 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 単結晶の誘電チューナビリティー」, 強誘電体応用会議 (FMA), 2017年5月31-6月3日(京都).

玉置範一, 有本瑠平, **岩田 真**: 「 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ のヒステリシスループと誘電率の電場依存性」, 日本物理学会, 2017年3月17-20日(大阪大学).

玉置範一, **岩田 真**, 石橋善弘: 「臨界点近傍における $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ の誘電チューナビリティーの温度依存性」, 日本物理学会, 2016年9月13 -16日(金沢大学).

Makoto Iwata, Norikazu Tamaoki, and Yoshihiro Ishibashi: “Dielectric tunability in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ”, The Japan-Korea Conference on Ferroelectrics 2016年8月17-20日(Seoul, Korea).

Makoto Iwata, Ryo Nagahashi, and Yoshihiro Ishibashi: “Linear and Nonlinear Permittivities in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ ”, The joint event “13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and International Workshop on Structure-Property Relations in Relaxor Ferroelectrics - RCBJSF-2016”, 2016年6月19-23日(Shimane, Japan). 【招待講演】

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: チューナブルキャパシター

発明者: **岩田 真**, 前田雅輝, 田中数機

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特許 6032701 号

取得年: 平成 28 年

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 籠宮功

ローマ字氏名: Isao Kagomiya

所属研究機関名: 名古屋工業大学

部局名: 工学 (系) 研究科 (研究院)

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 40318811

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。