

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15288

研究課題名(和文)可逆強弾性ドメインスイッチングによるMPBフリー圧電体の創成

研究課題名(英文)Development of MPB free piezoelectric materials by reversible ferroelastic domain switching

研究代表者

清水 荘雄 (SHIMIZU, Takao)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・独立研究者

研究者番号：60707587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、モルフォトロピック相境界探索という従来手法を用いずに膜形態材料の圧電特性を向上する手法として、ドメインスイッチングを利用したコンセプトを提案した。高電圧印加によってドメイン構造を微細化することによって、鉛系の圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛の圧電特性が、電圧印加前よりも約4倍程度まで向上することを見出した。このメカニズムはより安定なドメイン構造を電圧印加によって実現することにより発現することをシミュレーションによって解明した。さらにこのメカニズムを非鉛圧電体材料であるチタン酸ビスマナトリウム-チタン酸バリウム固溶体に適用し、非鉛圧電体膜として高い圧電性を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧電材料は、センサやアクチュエータに応用されている電子材料であるが、従来使用されてきたチタン酸ジルコン酸鉛は鉛を含むため、圧電材料の非鉛化が求められてきた。本研究では、特に電子材料として今後重要となる膜形態の圧電材料において、従来主として研究されてきた相境界の探索という枠組みを離れて圧電性を向上させる手法の提案を行った。本研究で提案したドメインスイッチングを利用する手法は、強誘電体の特性の一つである異方性を用いることによって圧電性を向上させる手法であり、組成に関係なく適用可能であるため、今後種々の材料への展開させることにより、新たな圧電材料の登場が期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study proposes a new concept using domain switching to improve piezoelectric responses in the film-based piezoelectric materials without searching the morphotropic phase boundary. In lead zirconate titanate, the fine domain structure appeared by performing strong electric field poling, and piezoelectric property increased four times. The calculation study elucidated that this domain structure appears due to the release of the accumulated strain imposed during the cooling process. We obtained superior piezoelectric performance by applying this mechanism to lead-free piezoelectric film, bismuth sodium titanate-barium titanate solid solution film to other reported piezoelectric films. This result validates our new concept for improving piezoelectric properties without a morphotropic phase boundary strategy.

研究分野：無機固体化学・誘電体物性

キーワード：圧電体 ペロブスカイト型構造 非鉛材料 強誘電体 ドメイン構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

圧電体材料は電気エネルギーと機械エネルギーを相互に変換可能な材料群であり、センサやアクチュエータとして広く利用されている材料である。特に近年の微小電気機械システム(MEMS)の急速な進展により、圧電体薄膜への期待は高い。現在広く使用されている物質として、チタン酸ジルコニウム酸鉛(PZT)が挙げられるが、Ti-rich 相である正方晶相と Zr-rich 相である菱面体晶相との相境界であるモルフォトロピック相境界(MPB)で特に大きな電気機械応答を示すことが知られている。一方で、PZT は毒性元素である鉛を含むため持続可能社会の実現のため、環境親和性の高い材料の開発が求められてきた。これまで、新規非鉛圧電体材料の開発として、異なる対称性を持つペロブスカイト型酸化物材料を組み合わせるといったコンセプトをもとに様々な材料開発がおこなわれてきた。これらの手法により、バルクセラミックスにおいては PZT 並みの圧電特性を持つような材料が発見されており、一定の成功を収めている。しかしながら MEMS として使用されるような膜形態の圧電体においては、相境界の歪による変化など、膜形態固有の問題があるため、新たな圧電特性向上のコンセプトが求められていた。

### 2. 研究の目的

PZT の MPB においては、強弾性ドメインスイッチングが圧電特性に対して重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。特に近年のその場結晶構造解析技術の発展によって、実際に電場印加によるドメインスイッチングが観測されている。

薄膜材料においても、このようなドメインスイッチングは観測されており、PZT 薄膜でもやはり主要な役割を果たしている。特に、圧電体薄膜では基板からの拘束つまりクランピング効果によって、一度電場によってスイッチングしたドメインが電場の除去によって元の状態に戻るといった“可逆強弾性ドメインスイッチング”を設計しやすい。また、薄膜においては基板からの歪を考慮することによって、ドメイン量を制御することができるためドメインスイッチングを用いた圧電体創成に適している。そこで、本研究では、この薄膜における可逆強弾性スイッチングというコンセプトを膜形態の圧電体材料に適用し、新規な圧電体薄膜を創成することを目的とする。

### 3. 研究の方法

研究は主として、正方晶のペロブスカイト型材料を対象として行った。正方晶ペロブスカイト型強誘電体では、立方晶の常誘電体相からの相転移時に分極(c 軸)が面直方向を向いた c ドメインと面内方向を向いた a ドメインが存在する。正方晶ペロブスカイト型強誘電体では、c 軸が a 軸よりも長い場合、圧縮歪においては c ドメインが、引張歪においては a ドメインが生じやすい。電場によって a ドメインが c ドメインに変化するドメインスイッチングを圧電応答に利用することを考えると、あらかじめ a ドメインを多く含む膜を用意する必要がある。そのため、引張歪が冷却過程において蓄積される基板の上に膜を作製することで a ドメインを多く含む膜を作製することとした。歪を導入する手法としては、基板と薄膜の熱膨張率の差によって生じる熱歪を利用した。これは比較的厚い膜においても膜に歪を導入することが可能であるためである。基板としてはペロブスカイト型材料よりも小さい熱膨張率を持つ Si 基板を採用して実験を行った。強誘電体であるペロブスカイト型材料としては、正方晶の PZT( $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ) と、(Bi,Na)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> を選択し、実験を行った。成膜方法は、それぞれ化学気相堆積法、パルスレーザー堆積法を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) PZT におけるドメインスイッチング誘起巨大圧電性

PZT 膜においてドメインスイッチングを利用した高い圧電性を得るために、Si 上に PZT 薄膜をエピタキシャル成長させた。この薄膜においては、成膜温度から PZT の常誘電体-強誘電体相転移温度までの冷却過程によって蓄積される引張歪によって a ドメインが優勢になっていた。図 1 に示すように、この膜の as-deposit の状態における圧電定数  $d_{33,\text{eff}}$  は 85 pm/V であったのに対して、高電圧ポーリングを施したのちに測定した結果、圧電定数  $d_{33,\text{eff}}$  は 310 pm/V に増加していた。この圧電定数増強について調べるために、圧電応答顕微鏡を用いたドメイン構造の調査を行った。その結果、高電圧ポーリングを施した領域は、as-deposit の膜の状態と比較して、微細なドメイン構造が現れていることが明らかになった。また図 2 に示すように、この高電圧ポーリングを施した領域と as-deposited について顕微ラマン測定を行った領域を比較した結果、この領域では c-ドメインが顕著に増加していることが分かった。

この  $c$  ドメインの増加について、理論的な考察を行うためにフェーズフィールド法を用いたシミュレーションを行った。この結果から、as-deposited の  $a$  ドメイン優勢の状態に比して、むしろ高電圧印加後の  $c$  ドメイン優勢のドメイン構造がエネルギー的に安定であることが分かった。これは、成膜温度からキュリー温度まで冷却される間には引張歪が蓄積されるのに対して、キュリー温度から室温まで冷却される間においては圧縮歪が蓄積されるためである。これは強誘電相における  $c$  軸長の熱膨張係数が負であることによる。しかしながらドメイン構造の変化には、大きなエネルギー障壁が存在するため、キュリー温度での相転移によって導入されたドメイン構造を保ったまま室温に冷却されたものと考えられる。この準安定なドメイン構造の状態から、高電圧を印加することによってより安定な  $c$  ドメインを持つドメイン構造に変化することによって引き起こされ、その際に導入された微細なドメイン構造が高い圧電性を生み出していることが分かった。このようなメカニズムは、相境界というよりも単一相における異方性という強誘電体の特徴を利用したものであるから、圧電性向上のために普遍的に利用できる可能性がある。

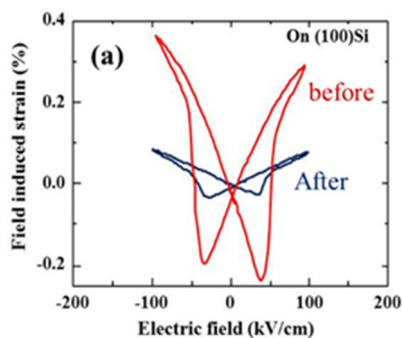


図 1 高電圧ポーリング前後における圧電特性の比較

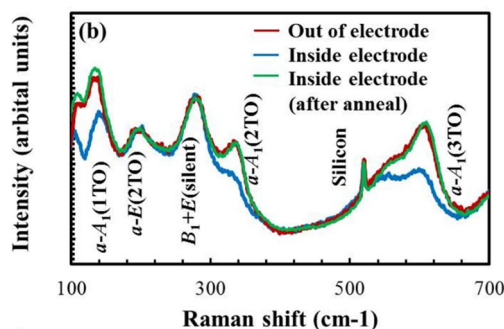


図 2 高電圧ポーリング後におけるラマンスペクトル。電圧を印加した電極内部では  $c$  ドメインが増加していることを示している。

## (2) 非鉛ペロブスカイト型圧電体誘起巨圧電性

(1)に示したように、PZT 膜において常誘電体相と強誘電体相の冷却過程における熱歪の符号が反転することを用いて、高電場ポーリングによる電場誘起ドメイン構造変化を引き起こすことが可能であることを確認した。この手法を非鉛圧電体材料に適用するために、正方晶ペロブスカイト型酸化物材料である、 $(1-x)(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  を対象として研究を行った。この材料は菱面体晶構造を持つ  $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$  と正方晶構造を持つ  $\text{BaTiO}_3$  の固溶体であり、 $x=0.06$  付近においてモルフォトロピック相境界を持つ。一方で  $x>0.06$  以上の広い組成域において正方晶構造をとること、また  $a$  軸長と  $c$  軸長の比が PZT と近い値を持つことから非鉛圧電体材料の研究例として最適であると考えた。実験は  $x=0.30$  とモルフォトロピック相境界から十分に離れた組成を選んだ。0.7(Bi,Na)TiO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 膜はパルスレーザー堆積法によって Si 上に成膜した。この時、Pt、LaNiO<sub>3</sub>、(La,Sr)CoO<sub>3</sub> をバッファ層とすることで、(100)配向の膜を製膜することができた。この膜に高電圧を印加していくことによって、 $c$  ドメインの生成を示唆する分極の二段階飽和を確認することができた。さらに、二段階飽和を確認した状態において、圧電特性を評価したところ、 $d_{33,\text{eff}}$  が 270 pm/V と PZT に匹敵する大きな値を持っていることが明らかになった(図 3)。電圧印加時の、結晶構造を評価するためにその場 X 線回折測定を行った結果、実際に電場印加時に  $c$  ドメインが顕著に増加していることが明らかになった。さらに、カンチレバー状に試料を加工し、圧電応力定数を評価したところ、 $19 \text{ C/m}^2$  と非鉛圧電体材料では最高の値を示した(図 4)。このように、相境界から離れた組成においてもドメインスイッチングを利用することで圧電性向上が可能であることを示すことができた。

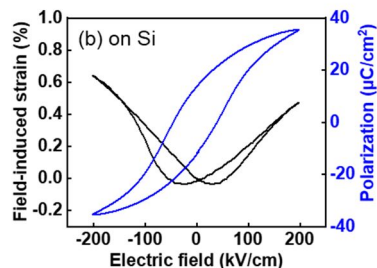


図 3 二段階飽和確認後における 0.7(Bi,Na)TiO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 膜の圧電特性

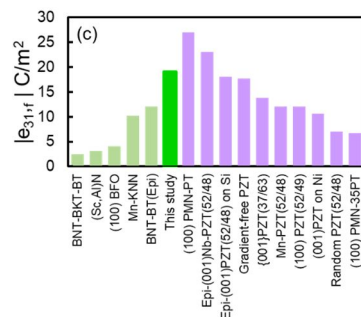


図 4 既往の報告と本研究の比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ichinose Daichi, Shimizu Takao, Sakata Osami, Yamada Tomoaki, Ehara Yoshitaka, Funakubo Hiroshi	4. 巻 129
2. 論文標題 Domain structure transition in compressively strained (100)/(001) epitaxial tetragonal PZT film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 024101 ~ 024101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakajima Mitsumasa, Shimizu Takao, Nakaki Hiroshi, Yamada Tomoaki, Wada Ayumi, Nakashima Takaaki, Ehara Yoshitaka, Funakubo Hiroshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Large Electromechanical Responses Driven by Electrically Induced Dense Ferroelastic Domains: Beyond Morphotropic Phase Boundaries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1908 ~ 1916
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ehara Yoshitaka, Nakashima Takaaki, Ichinose Daichi, Shimizu Takao, Yamada Tomoaki, Nishida Ken, Funakubo Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Temperature dependence on the domain structure of epitaxial PbTiO <sub>3</sub> films grown on single crystal substrates with different lattice parameters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPB01 ~ SPPB01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aba2bf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Inoue Hidehisa, Shimizu Takao, Funakubo Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Electric field-induced change in the crystal structure of MOCVD-Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> films near the phase boundary	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLB07 ~ SLLB07
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab37ef	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ehara Yoshitaka, Shimizu Takao, Yasui Shintaro, Oikawa Takahiro, Shiraishi Takahisa, Tanaka Hiroki, Kanenko Noriyuki, Maran Ronald, Yamada Tomoaki, Imai Yasuhiko, Sakata Osami, Valanoor Nagarajan, Funakubo Hiroshi	4. 巻 100
2. 論文標題 Ferroelastic domain motion by pulsed electric field in (111)/(111 ) rhombohedral epitaxial Pb(Zr <sub>0.65</sub> Ti <sub>0.35</sub> )O <sub>3</sub> thin films: Fast switching and relaxation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.104116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------