

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360271

研究課題名(和文) 正方晶ビスマスペロブスカイトを用いた鉛およびアルカリ金属フリーな新規圧電体の創製

研究課題名(英文) Development of Novel Lead and Alkaline elements-free Piezoelectric Materials Using Tetragonal Bismuth Perovskite Oxide

研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90219080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、鉛を含有せずに鉛系圧電体に匹敵する特性を有する非鉛圧電体の作製を目指した。

端成分であるBi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>薄膜は、圧電性および強誘電性を有することを確認した。また、BiFeO<sub>3</sub>を含有しないBi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>薄膜でも組成相境界が存在することを確認した。さらに、Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - BiFeO<sub>3</sub>では従来研究してきたエピタキシャル膜のみでなく、一軸配向膜でも比較的大きな圧電性が得られることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Films of Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - BiFeO<sub>3</sub> system were investigated for lead-free piezoelectric applications. Crystal distortion of tetragonal phase cannot modify by La substitutions. Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> films were found to show ferroelectricity as well as piezoelectricity. Crystal symmetry change between tetragonal and rhombohedral symmetry was discovered in Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> system. Finally, (111) one-axis-oriented films showed the piezoelectricity of PFM-d33 = 200 pm/V.

研究分野：工学

キーワード：エピタキシャル 誘電物性 非鉛圧電体 組成相境界 キュリー温度

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

圧電体は、従来の焼結体や単結晶の用途に加えて、振動発電ハーベスターや、電源を必要としない自立型センサといった、膜形状での新たな応用が期待されている。この応用では、毒性元素の鉛排除に加えて、Si プロセスへの適合性や屋外での使用時の安定性を担保する高い耐候性が要求される。

このためには、(K, Na)NbO<sub>3</sub> や (K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 等に含まれる Na や K 等のアルカリ金属フリーでも優れた特性を示す“鉛およびアルカリ金属フリーな新規圧電体”の開発が望まれている。しかし多くの材料探索が行われているにもかかわらず、従来の鉛系圧電体が有する 400 以上の高いキュリー温度と、大きな圧電性を両立させることが壁となり、有望材料の発見には至っていなかった。

(2) 応募者のこれまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> の組成相境界における圧電特性の機構解明

現在広く使用されている正方晶 PbTiO<sub>3</sub> と菱面体晶相 PbZrO<sub>3</sub> の固溶体である Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> について、エピタキシャル膜を用いて Zr/(Zr+Ti) 比によって結晶構造が変化する“組成相境界”の研究を行った。その結果、電界印加下において正方晶相のドメイン境界での結晶構造変化が大きな圧電性の起源であることを解明した。

鉛およびアルカリ金属フリーで Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> と結晶学的に同じ組成相境界の初めての報告

正方晶相の BiCoO<sub>3</sub> と菱面体晶相の BiFeO<sub>3</sub> の固溶体の BiCoO<sub>3</sub> - BiFeO<sub>3</sub> において、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> の組成相境界で指摘されているものと同じ単斜晶相を、鉛およびアルカリ金属フリーの材料において見出した。

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> の特性を凌駕する圧電性の発現を確認

正方晶相の Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> を含む Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>-Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> のエピタキシャル膜において、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 膜より大きな圧電性を見出し、かつキュリー温度は 800 以上と過去報告されている組成相境界の中で最高の値であることを見出した。

上記の 400 以上の高いキュリー温度と大きな圧電性を両立する物質を見出した結果から、本研究を更に進めれば、鉛系圧電体の圧電性能を大きく超える鉛およびアルカリ金属フリーな新規圧電体材料が実現可能ではないかとの着想を得た。

2. 研究の目的

本研究は上記記載の経緯を踏まえ、鉛およびアルカリ金属フリーの新規圧電体の創製

を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、主に高圧合成粉末および薄膜試料を用いて研究を行った。高圧合成粉末は薄膜で問題となる、基板からの拘束による効果を排除した研究が可能である。一方、薄膜試料は、実用で用いえるため、実用に直結した研究となる。

4. 研究成果

(1) 高圧合成粉末を用いた Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - BiFeO<sub>3</sub> への La 添加効果

La を添加することによって、正方晶相の結晶歪量およびキュリー温度の低下を試みた。基板からの束縛を排除した研究をまず行うために高圧合成での研究を試みた。

その結果、20%以上の大きな歪を有した正方晶を示した Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - BiFeO<sub>3</sub> 系では、La を 10% 添加すると正方晶性を維持することができず、正方晶と斜方晶の共存相に変化した。(図 1 参照)

この結果、La 置換では歪の小さな正方晶を得ることはできず、歪の小さな正方晶は得られないことが明らかになった。

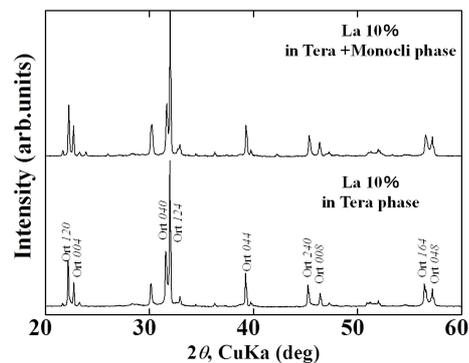


図 1 正方晶と単斜晶の共存相および正方晶単相に La を 10% 置換させた XRD 回折図形

(2) Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 膜

Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> は、本研究の非鉛圧電体にとって非常に重要な端成分であるにも関わらず、その特性は明らかになっていない。本研究では Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜を作製し、その特性を明らかにした。

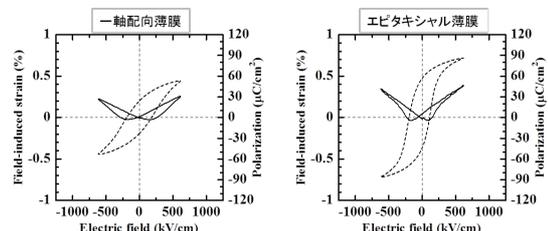


図 2 (111) 配向したエピタキシャルおよび 1 軸配向膜の強誘電性および圧電性

図2の面外方向には(111)配向したエピタキシャルおよび一軸配向した膜の強誘電性および圧電性を示した。どちらの膜も強誘電性および圧電性を示すことが明らかになった。このことから、(111)配向したBi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>薄膜は、強誘電体であることが確認され、組成相境界を形成する場合の菱面体強誘電体相であることが確認できた。

### (3) Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

(1-x)Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-x Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>について、PLD法を用いて(111)<sub>c</sub>SrRuO<sub>3</sub>//(111)SrTiO<sub>3</sub>基板上に(111)配向したエピタキシャル成長した。x=0.18-0.60の広い組成範囲で菱面体相と正方晶相の共存領域が確認された。比誘電率および圧電性はx=0.14で最大値となり、それよりxの値が大きい領域では逆に減少することが確認された(図3参照)。このことから、(1-x)Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-x Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>には組成相境界が存在することが確認できた。

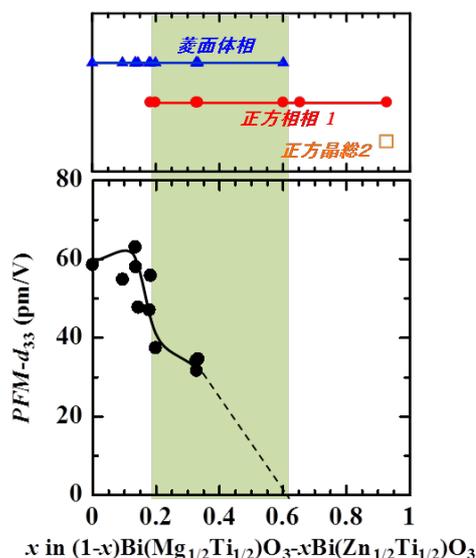


図3 1(1-x)Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-x Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>のxによる構成相および圧電定数の変化

### (4) Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>

(111)<sub>c</sub>SrRuO<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>をバッファ層としたSi基板にBi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>膜をPLD法で作製した。面外方向に(111)単一配向し、面内にはランダムな配向の一軸配向膜の作製に成功した。得られた膜は、PFM-d<sub>33</sub>で約200 pm/Vの圧電性を示した。この値は、単結晶基板上に作製したエピタキシャル膜の値とほぼ同じであった。この結果から、一軸配向膜でもエピタキシャル膜に相当する特性が得られることが確認できた。

## 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7件)

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Hisato Yabuta, Takeshi Kobayashi, Kaoru Miura, and Hiroshi Funakubo, "Characterizations of epitaxial Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> solid solution films grown by pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **53**, 05FE06-1-6(2014).

DOI:10.7567/JJAP.53.05FE06

Ichiro Fujii, Atsushi Shimamura, Kouichi Nakashima, Nobuhiro Kumada, Hiroshi Funakubo, Yoshihiro Kuroiwa, and Satoshi Wada, "Preparation of Bismuth - Based Perovskites with Non-integer A and B Site Valence and Their Properties", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, **38**[1], 49-52 (2013).

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/1/38\\_49/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/1/38_49/_article)

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Koji Ishii, Yoshitaka Ehara, Hisato Yabuta, Takeshi Kobayashi, Tetsuro Fukui, Kaoru Miura, and Hiroshi Funakubo, "Growth of (111) One-Axis-Oriented Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Films on (100)Si Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **52**, 04CH09-1-4(2013).

DOI:10.7567/JJAP.52.04CH09

安井伸太郎、舟窪 浩、坂田修身、"新規ペロブスカイト型ビスマス圧電体薄膜の作製とその特性評価", *日本結晶学会誌*, 査読無, **55**, 296-301(2013).

DOI:10.5940/jcrsj.55.296

安井伸太郎、舟窪 浩、内田 寛、"高温使用可能な新規非鉛圧電材料", *超音波TECHNO*, 査読無, **2013.7-8**, 64-69 (2013).

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Hisato Yabuta, Yoshitaka Ehara, Tetsuro Fukui, and Hiroshi Funakubo, "Film Thickness Dependence of Ferroelectric Properties of (111)-Oriented Epitaxial Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **51**, 09LA04-1-4(2012).

DOI:10.1143/JJAP.51.09LA04

Hidenori Tanaka, Mohamed-Tahar Chentir, Tomoaki Yamada, Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Keisuke Yamato, Yuta Kashiwagi, Chua Ngeah Theng, Junling Wang, Soichiro Okamura, Hiroshi Uchida,

Takashi Iijima, Satoshi Wada, and Hiroshi Funakubo, "Growth of (111)-oriented BaTiO<sub>3</sub>-Bi(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> epitaxial films and their crystal structure and electrical property characterizations", *J. Appl. Phys.*, 査読有, 111, 084108 (2012).  
DOI: 10.1063/1.4704384

〔学会発表〕(計 12 件)

舟窪 浩、安井伸太郎、江原祥隆、山田智明、坂田修身、“時間分解 XRD を用いた電界下の圧電体膜の結晶構造解析とそれを用いた圧電性特性設計”、第 150 回セラミックプロセス研究会、2015 年 2 月 14 日、万国橋会議センター401,402 号室(神奈川県・横浜市)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 90219080