

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560826

研究課題名(和文)ペロブスカイト型強誘電体中のカチオン空孔形成挙動の解明と誘電特性への影響の明確化

研究課題名(英文) Study of cation vacancies in ferroelectric perovskite oxides and their effects on the ferroelectric properties

研究代表者

荒木 秀樹 (ARAKI, HIDEKI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20202749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型強誘電体酸化物ABO<sub>3</sub>は、優れた誘電特性を示し、赤外線センサーや圧電アクチュエータ、不揮発性メモリなど様々な電子デバイスへの応用に関心が集まっている。ABO<sub>3</sub>が有する様々な物性は、カチオン空孔が導入されると、分域の移動が変化するなどして、大きく変化するとの報告はあるが、未だ不明な点が多い。本研究では、陽電子消滅法を用いて、ABO<sub>3</sub>の陽電子寿命を測定し、カチオン空孔の形成挙動と誘電特性への影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric perovskite oxides have excellent properties and are used as infrared ray sensor, piezoelectric actuator, non-volatile memory and so on. In some recent studies it was inferred on slight evidences that the cation vacancies often influence ferroelectric properties in the perovskite oxides, but there has been no unambiguous identification of cation vacancies. In this work we have studied, with positron annihilation spectroscopy, the cation vacancies in perovskite oxides, and conclusively demonstrated that not only A-site vacancy but also B-site vacancy are formed in the oxides.

研究分野：工学

キーワード：格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

強誘電体ペロブスカイト型チタン酸化物  $ABO_3$  では、原子空孔が材料特性に大きな影響を与えることがある[B. Jaffe, W. R. Cooke and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1971)].  $ABO_3$  はおよそ 3.5eV ほどの広いバンドギャップを持つ半導体であり、 $ABO_3$  中の点欠陥は電荷キャリアを捕獲したり放出したりするだけでなく、分極に直接影響し、分極壁をトラップすることができる。エージング(経時変化)と分極反転疲労のメカニズムは重要であり、空孔型欠陥はしばしばこれらに直接関与する。アクセプタドープ酸素空孔最近接ペアや A サイト酸素空孔複合体のような、双極子モーメントを有する点欠陥複合体は、エージングとリラクサ強誘電体の両方に、特に関係があると考えられてきた[X. Ren, *Nat. Mater.* 3, 91 (2004)] [E. Cockayne and B. P. Burton, *Phys. Rev. B* 69, 144116(2004)] [S. Poykko and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1231(1999)].  $PbTiO_3$  の鉛空孔酸素空孔ペア  $V_{Pb}-V_O$  の理論的研究は行われているが、最近接配置の安定性に関して不確かさが残っている[E. Cockayne and B. P. Burton, *Phys. Rev. B* 69, 144116(2004)] [S. Poykko and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1231(1999)]. さらに最近になって、Zhang ら[Z. Zhang, P. Wu, L. Lu and C. Shu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 142902(2006)]によって  $PbTiO_3$  中の鉛空孔の形成エネルギーが算出され、酸素に富んだコンディションではアクセプタとして振る舞うが、低酸素雰囲気ではドナーとして振る舞うことが示された。算出された  $ABO_3$  中の B サイト空孔の形成エネルギーの値から考えると、その濃度が低いことを暗示しているの、その重要性ははっきりしていない。しかし、La ドープ  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) のリラクサ挙動は、B サイト空孔の存在が原因であり、分極反転疲労の最近の研究[C. Verdier, F. D. Morrison, D. C. Lupascu and J. F. Scott, *J. Appl. Phys.* 97, 024107 (2005)]では、分極反転疲労が引き起こすレスポンスと関係がある活性化エネルギーから  $V_B$  欠陥の存在が推測される。

$PbTiO_3$  の主要な単空孔欠陥は、+2、-4、-2 価のチャージを、それぞれ、有する  $V_O$ 、 $V_{Ti}$ 、 $V_{Pb}$  である。図 1 に示すように、Ti B サイト

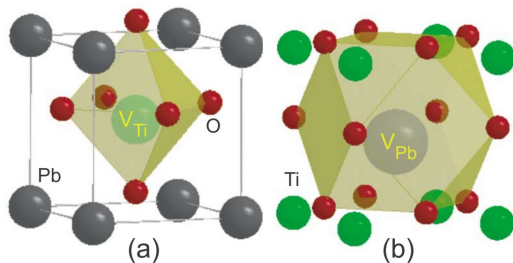


図 1(a)Ti B サイト空孔 (b)Pb A サイト空孔

ト空孔は正 8 面体配位で最近接に 6 つの酸素原子を有する。一方、Pb A サイト空孔は最近接に 12 の酸素原子を有する。もしカチオン空孔が原子パーセントオダカそれより高い濃度であると、それらカチオン空孔の存在を中性子回折研究で捉えられるはずである[Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa and T. Kamiyama, *J. appl. Phys.* 95, 4261 (2004)]. それより低い濃度であるならば、原子スケールの材料評価法を用いて研究する必要がある。電子常磁性共鳴(EPR)法は、感度が高く、詳細な局所構造の情報を得ることができるが、ペロブスカイト型酸化物中のカチオン空孔の曖昧でなく明白な同定を行うことはできない。

陽電子消滅法は、単原子空孔から小さな空孔クラスターまでの様々な空孔型格子欠陥に非常に高い検出感度を有している。陽電子は空孔型欠陥にトラップされ、これにより陽電子の対消滅は変化する。陽電子消滅法は金属や半導体材料中の空孔型格子欠陥の研究には、数多く適用され、多くの成果を挙げているが、酸化物材料中の空孔型格子欠陥の研究への適用は、まだ十分には行われていない状況である。

2. 研究の目的

ペロブスカイト型構造を有する  $PbTiO_3$  は、優れた誘電、焦電、圧電特性を示し、赤外線センサーや圧電アクチュエータ、不揮発性メモリなど様々な電子デバイスへの応用に関心が集まっている。 $PbTiO_3$  が有する様々な物性は、点欠陥を導入すると、分極の移動が変化するなどして、大きく変化すると報告されている。従って、 $PbTiO_3$  では、構造欠陥がその物性を決定する重要な因子の一つとなっていると容易に推測されるが、構造欠陥については、未だ不明な点が多い。そこで、本研究では、 $Pb/Ti$  比が化学量論組成である 1 からずれた  $Pb_{1-x}Ti_{1-x}O_{3-\delta}$  の陽電子寿命を測定し、構造欠陥について明らかにしたので報告する。

また、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  に  $La^{3+}$  を添加すると、電気伝導性、誘電特性などが大きく変化することが報告されており、その原因は Pb A サイトに空孔が形成されたためではないかと推定されているが、Ti B サイトにも空孔が形成されているとの報告もあり、空孔形成挙動について不明な点が多い。そこで、本研究では、La を添加した  $PbTiO_3$  の陽電子寿命測定を行い、カチオン空孔の形成サイトについて明らかにする。

さらに、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  に  $Nb^{5+}$  を添加すると、圧電定数は増加し、機械的品質係数は小さくなることが報告されている。この原因は、 $Nb^{5+}$  が Ti B サイトを占め、電気的中性条件を満たすために、Pb A サイトに空孔が形成されるためではないかと推定されているが、Ti B サイトにも空孔が形成されているとの報告もあり、空孔形成挙動について不明な点が多

い。そこで、本研究では、Nb を添加した PbTiO<sub>3</sub> の陽電子寿命測定を行い、カチオン空孔の形成サイトについて明らかにした。

### 3. 研究の方法

PbO 粉、TiO<sub>2</sub> 粉、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉を秤量し、部分安定化ジルコニア製の乳鉢内でエタノールを加えて混合し、直径 17.2mm のディスクに圧粉した。ディスクは 1323K で 5 時間、大気中で焼鈍を施し、焼結された。陽電子寿命測定は、<sup>22</sup>Na 線源を用いて、fast-fast timing coincidence system により、室温で行われた。

### 4. 研究成果

(4-1) PbTiO<sub>3</sub> の化学量論組成からのズレによるカチオン空孔形成挙動

配合組成 Pb<sub>0.995</sub>Ti<sub>1.005</sub>O<sub>3-δ</sub>、Pb<sub>1.004</sub>Ti<sub>0.996</sub>O<sub>3-δ</sub> の各試料について X 線回折測定を行ったところ、いずれの試料においても、ペロプスカイト構造を持つ相がただ一つだけ観測された。これら試料の陽電子平均寿命は 200 ピコ秒を超える長い値となった。Mackie らによる理論計算[R. A. Mackie, A. Pelaiz-Barranco and D. J. Keeble, Phys. Rev. B 82, 024113(2010)]の結果を表 1 に示す。本研究で得られた陽電子平均寿命は、PbTiO<sub>3</sub> バルクの陽電子寿命値 161 ピコ秒や酸素空孔中の陽電子寿命値 156 ピコ秒より、40 ピコ秒以上大きな値であり、どちらの試料にもカチオン空孔が形成されていることは明らかである。陽電子寿命スペクトルの多成分解析の結果、どちらの試料にも、Pb A サイト空孔と Ti B サイト空孔で消滅する陽電子の成分が認められ、Pb<sub>0.995</sub>Ti<sub>1.005</sub>O<sub>3-δ</sub> 試料の方が Pb<sub>1.004</sub>Ti<sub>0.996</sub>O<sub>3-δ</sub> 試料より Pb A サイト空孔で消滅する成分の強度が高いことが明らかになった。

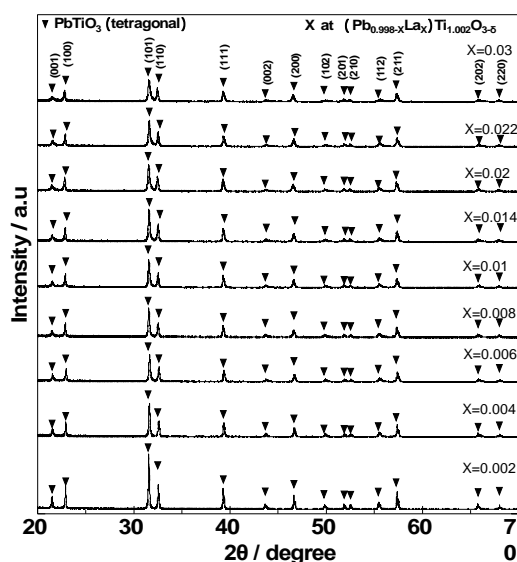


図 2 (Pb<sub>0.998-x</sub>La<sub>x</sub>)Ti<sub>1.002</sub>O<sub>3-δ</sub> X 線回折測定結果

表 1 PbTiO<sub>3</sub> 中の陽電子寿命の理論計算値 (ピコ秒) [R. A. Mackie, A. Pelaiz-Barranco and D. J. Keeble, Phys. Rev. B 82, 024113(2010)]

T (K)	Bulk	V <sub>OI</sub>	V <sub>OII</sub>	V <sub>Ti</sub>	V <sub>Pb</sub>
295	161	167 (181)	164 (171)	203 (185)	292 (290)

(4-2) PbTiO<sub>3</sub> 中への La ドープによるカチオン空孔形成挙動

図 2 に示すように、作製した La 添加 PbTiO<sub>3</sub> 各試料について X 線回折測定を行ったところ、いずれの試料においても、ペロプスカイト構造を持つ相がただ一つだけ観測された。一方、作製した La 添加 PbTiO<sub>3</sub> 試料から得られた陽電子寿命スペクトルには、Pb A サイト空孔で消滅したと考えられるおよそ 300 ピコ秒近い長い陽電子寿命の成分だけでなく、それより短いおよそ 200 ピコ秒程度の陽電子寿命成分も観測された。これは、Ti B サイト空孔で消滅した陽電子の寿命成分出あると考えられ、Pb A サイトだけでなく、Ti B サイトにも空孔が形成されていることが明らかになった。

(4-3) PbTiO<sub>3</sub> 中への Nb ドープによるカチオン空孔形成挙動

作製した Nb 添加 PbTiO<sub>3</sub> 試料から得られた陽電子寿命スペクトルには、Pb A サイト空孔で消滅したと考えられるおよそ 300 ピコ秒近い長い陽電子寿命の成分だけでなく、それより短いおよそ 200 ピコ秒程度の陽電子寿命成分も観測された。これは、Ti B サイト空孔で消滅した陽電子の寿命成分出あると考えられ、Pb A サイトだけでなく、Ti B サイトにも空孔が形成されていることが明らかになった。

### 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 2 件)

- (1) A. Yabuuchi, T. Kihara, D. Kubo, M. Mizuno, H. Araki, T. Onishi and Y. Shirai, "Effect of Hydrogen on Vacancy Formation in Sputtered Cu Films Studied by Positron Annihilation Spectroscopy", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52 巻, 2013 年, 46501. 10.7567/JJAP.52.046501
- (2) K. Matsumoto, Y. Aruga, H. Iwai, M. Mizuno and H. Araki, "Effects of Zn addition and aging condition on serrated flow in Al-Mg alloys", Materials Science Forum, 査読有, 794-796 巻, 2014 年, 483-488.

[学会発表](計 3 件)

- (1) 荒木秀樹、北岡大輔、水野正隆、白井泰治、La 添加  $\text{PbTiO}_3$  の構造空孔、第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会、2012 年 7 月 9～11 日、東京大学農学部弥生講堂(東京都)
- (2) 荒木秀樹、占部翔大、水野正隆、白井泰治、 $\text{PbTiO}_3$  中への Bi ドープによる構造欠陥の変化、第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会、2013 年 7 月 3～5 日、東京大学農学部弥生講堂(東京都)
- (3) 荒木秀樹、北岡大輔、水野正隆、白井泰治、 $\text{PbTiO}_3$  への La ドープによる空孔形成、京都大学原子炉実験所専門研究会、2014 年 11 月 28～29 日、京都大学原子炉実験所(大阪府)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

荒木 秀樹 (ARAKI HIDEKI )  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20202749