

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：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889025

研究課題名(和文) 強誘電体-反強誘電体相境界におけるドメイン構造が巨大圧電性に及ぼす影響の調査

研究課題名(英文) Investigation of effect of domain structure to large piezoelectricity in ferroelectric-antiferroelectric phase boundary

研究代表者

安井 伸太郎 (Yasui, Shintaro)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：40616687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：相境界付近におけるドメイン等の挙動を詳細に調査することによって、巨大圧電性発現機構を理解できると考え、本研究では強誘電体-強誘電体相境界付近のドメイン構造を詳しく調査した。通常の強誘電体-強誘電体相境界と比較した結果、反強誘電体を用いた方がより大きな圧電性を示すが、そのドメインを動かすドライビングフォースはより大きなものが必要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We focused on what is the most effective thing of piezoelectric materials with superior piezoelectricity. Domain structure around ferroelectric -antiferroelectric phase boundary in (Bi,Sm)FeO₃ library films was investigated for deeply understanding of origin of large piezoelectricity. Comparing with the case of common ferroelectric-ferroelectric phase boundary, one domain in ferroelectric-antiferroelectric materials around morphotropic phase boundary showed huge piezoelectricity, however driving force of domain switching, e.g. coercive field, was larger than that in ferroelectric-ferroelectric materials.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：相転移 強誘電体 圧電体 ドメイン コンビナトリアル 薄膜

1. 研究開始当初の背景

戦後から現在に至るまでに圧電体材料は非常に多くのアプリケーションで使用されてきた。その中でも強誘電体チタン酸バリウムが発見されてから、崇高なる圧電特性を有する材用群は強誘電体ベースであることが示唆されてきた。その理由は強誘電体ドメインの存在が非常に重要な役割を果たしていると考えられている。通常の圧電性というのは結晶構造に起因して、電界印加でエラスティックに伸縮することで示される内因的なものである。一方でドメインの存在や他形結晶構造の混相は、電界を印加した際に線形のみならず非線形的な圧電性を容易に誘起し、それらは外因的な圧電性と分類され、ドメインスイッチングや電界誘起相転移などと称されてきた。これらは逆圧電性の部類であるが、その逆の正圧電性でも考えられていることである。これらの特異的な特性はそれぞれの自由エネルギーがもっとも近い状態にあるモルフォトロピック相境界付近で発現することもまた知られている。したがって相境界付近におけるドメイン等の挙動を詳細に調査することによって、その発現機構などを認識できると考える。近年、環境への配慮から、圧電体材料の非鉛化が急務とされており、これらの材料設計には、この詳細な解析が非常に重要であると考えられる。また、従来のモルフォトロピック相境界における異常巨大圧電は強誘電体-強誘電体の相境界で知られており、それ以外の相境界、例えば強誘電体-反強誘電体など、を調査することで、さらなる材料設計指針が得られると考えて本研究を行うこととした。

2. 研究の目的

本研究はモルフォトロピック相境界(MPB)付近における巨大圧電性の起源を調査することを目的とする。本研究の目的は、材料設計における元素、結晶構造、ドメイン構造など、多岐にわたる制御パラメータの選択肢の中で、どのパラメータを選択しチューニングすれば巨大圧電性が発現するかを実験的に検証することにある。

3. 研究の方法

本研究では、強誘電体-強誘電体および強誘電体-反強誘電体のモルフォトロピック相境界を有する材料に関して、結晶構造および強誘電物性、圧電物性を実験的に調査して、それらが示す圧電性について考察するものとした。新規材料として期待出来る $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$, $(\text{Bi,Sm})\text{FeO}_3$ を用いた。電界を印加した際に変化すると考えられる結晶構造およびドメイン構造について、時間分解放射光 X 線回折や圧電応答頭

微鏡(PFM)などを用いて測定する。サンプルには MOCVD 法、PLD 法で作製した強誘電体薄膜および反強誘電体薄膜を用いる。また高効率に実験を遂行するために、一枚の基板内に組成傾斜を有するコンビナトリアルライブラリー薄膜の作製を適応した。

4. 研究成果

【準安定相 $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ の作製】

新規材料におけるモルフォトロピック相境界の探索には、新規の正方晶材料が必要であることはいうまでもないが、候補としてあげられるものは大きく分類して3種程度しかなく、そのうちの一つの準安定相 $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ がもっとも有力であると考えているが、常圧下での合成が非常に難しく、モルフォトロピック相境界の研究はほとんど行われていない。本研究ではエピタキシャル薄膜化および安定相の BiFeO_3 を固溶させることでこの結晶を安定化することに成功した。図1に透過電子顕微鏡で撮影した *c/a* ドメイン相境界とそのドメイン構造を示す。チタン酸鉛と同様に90度ドメイン構造を有することを発見した。これらがこの後のモルフォトロピック相境界の母材料として活躍することが期待出来る。

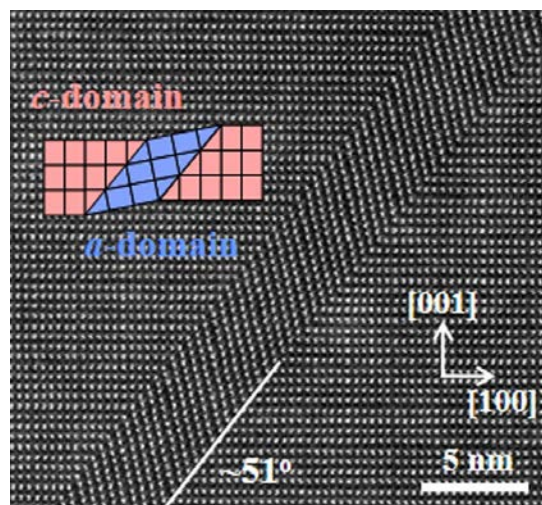


図1 90度ドメインの HAADF-STEM 像

【強誘電体-反強誘電体の相境界付近におけるドメイン/結晶相の変化の測定】

実験に用いたサンプルの組成は $(\text{Bi,Sm})\text{FeO}_3$ であり、コンビナトリアル PLD 法により Bi/Sm 組成比率を変化させた膜を作製した。Sm 含有量が 14% 付近において圧電値は最大を示すことが圧電応答頭微鏡 PFM の結果より示された。時間分解放射光 XRD の結果より、Sm 含有量が 5% 程度までは菱面体晶を保持しながら格子の歪みのみを示した。5% から 14% までは電界 OFF 時における菱面体晶では見られなかった新しい相

に相転移する現象が見られた。この電界誘起相転移で得られた新しい相の緩和時間は1マイクロ秒よりも遅いことが同時に分かった。Sm含有量15%において、反強誘電相(Pbnm)/常誘電相(Pnma)と考えられる相が電界印加によって強誘電体相(5%-14%で見られた)に変化した。また、電界をOFFにした際にはすぐに緩和現象が見られた。従ってこの相のスイッチバックは約10ピコ秒である事が分かった。

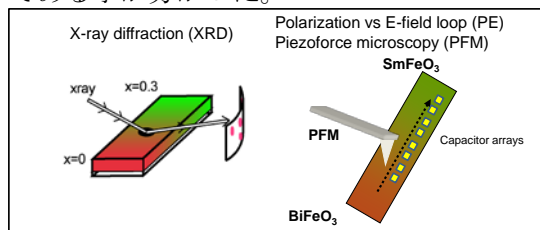
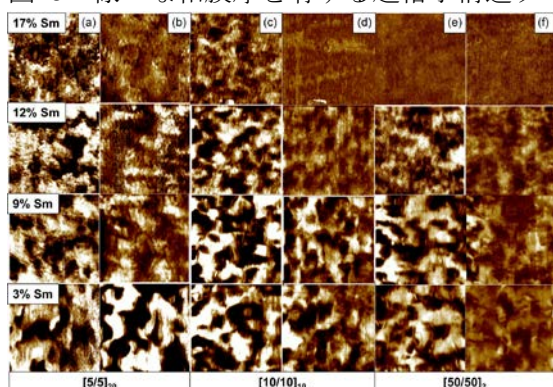


図2 コンビナトリアルサンプルとその場所依存測定方法

【組成を変化させた強誘電体、反強誘電体の超格子構造における圧電特性】

BiFeO₃ および(Bi, Sm)FeO₃ の2相を調香師構造に、そしてそれらの相の膜厚を変化させることによって薄膜内部に残留する応力を変化させることに成功した。これらの薄膜はライブラリ化されており、コンビナトリアルPLD法で作製された。図3にBiFeO₃/(Bi, Sm)FeO₃超格子薄膜のPFM像を示した。これらの一相あたりの膜厚は5nm/5nm, 10nm/10nm, 50nm/50nmとなっており、トータルの膜厚が200nmになるように設定された。

図3 様々な相膜厚を有する超格子構造ラ



イブラリ薄膜の PFM 像

この結果からわかるように、構成されるドメイン構造が変化する組成域は相膜厚によって異なることがわかる。これは薄膜の残留歪み量に伴って、ドメイン構造変化域が変化することで理解出来る。

これらの結果を併せて考察する事により、次の事を結論づける事が出来る。強誘電体—強誘電体および強誘電体—反強誘電体の相境界で、それぞれのドメイン変化が生み

出す圧電性は反強誘電体から強誘電体に相転移する方が大きいことが分かった。その理由としては、反強誘電体はそのものが強誘電相である状態よりも格子が大小変化している。電界印加によりそれが強誘電体状態へ変化した場合、その格子の変化量がダイレクトに圧電性に比例する。従って強誘電体—強誘電体では格子変化は小さいために反強誘電体を用いた方がより大きな圧電性を生じる。しかしながら、欠点としては、それらすべてのドメインを相転移させるには、それなりのドライビングフォースが必要であり、電界でたとえると、通常に分極反転電圧に比べて3倍以上は必要となる可能性が高い。ドメイン構造、結晶相、相境界、ドメイン反転および分極反転に必要なエネルギーこれらのバランスが必要であることが理解出来る。

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8件)

(1) Ronald Maran, Shintaro Yasui, Eugene A. Eliseev, Maya D. Glinchuk, Anna N. Morozovska, Hiroshi Funakubo, Ichiro Takeuchi, and Valanoor Nagarajan “Interface Control of a Morphotropic Phase Boundary in Epitaxial Samarium Modified Bismuth Ferrite Superlattices” *Phy. Rev. B* 90 (2014) 245131-1-11. 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.90.245131

(2) Takashi Fujisawa, Yoshitaka Ehara, Shintaro Yasui, Takafumi Kamo, Tomoaki Yamada, Osami Sakata, and Hiroshi Funakubo, “Direct observation of intrinsic piezoelectricity of Pb(Zr,Ti)O₃ by time-resolved x-ray diffraction measurement using single-crystalline films” *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 012905-1-5. 査読有, DOI:10.1063/1.4889803

(3) Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Hisato Yabuta, Takeshi Kobayashi, Kaoru Miura, and Hiroshi Funakubo “Characterizations of epitaxial Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ solid solution films grown by pulsed laser deposition” *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 05FE06. 査読有, DOI:10.7567/JJAP.53.05FE06

(4) Yasuhiro Yamada, Toru Nakamura, Shintaro Yasui, Hiroshi Funakubo, and Yoshihiko Kanemitsu “Measurement of transient photoabsorption and

photocurrent of BiFeO₃ thin films: Evidence for long-lived trapped photocarriers” Phys. Rev. B (2014) 035133. 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035133

(5) Shintaro Yasui, Keisuke Yazawa, Masaaki Matsushima, Tomoaki Yamada, Hitoshi Morioka, Hiroshi Uchida, Takashi Iijima, Lu You, Junling Wang, Takahisa Yamamoto, Yuichi Ikuhara, “Unusual 90° domain structure in (2/3)Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(1/3)BiFeO₃ epitaxial films with giant 22% tetragonal distortion” Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 042904-1-5. 査読有, DOI: 10.1063/1.4816420

(6) Mari Hayashi, Shintaro Yasui, Hiroshi Funakubo, Hiroshi Uchida “Fabrication of BiFeO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Solid Solution Thin Films Using Perovskite-Type Oxide Interface Layer” Key. Eng. Mater.; Electroceramics in Japan XV 566 (2013) 163-166. 査読有, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.566.163

(7) 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_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Films on (100) Si Substrates” Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 2. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.04CH09

(8) Ayumi Wada, Yoshitaka Ehara, Shintaro Yasui, Takahiro Oikawa, Mitsumasa Nakajima, Megu Wada, P. S. Sankara Rama Krishnan, Soichiro Okamura, Ken Nishida, Takashi Yamamoto, Takeshi Kobayashi, Hitoshi Morioka, and Hiroshi Funakubo “Crystal Structure Change with Applied Electric Field for (100)/(001)-oriented Polycrystalline Lead Zirconate Titanate Films” MRS Proceedings, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2013) 1507. 査読有, DOI: 10.1557/opl.2013.161

[学会発表] (計 18 件)

(1) 安井 伸太郎, 伊藤 満, 舟窪 浩 “Perovskite 型構造圧電体薄膜の開発～未来材料へ向けて～” 日本セラミックス協会 2015 年 年会, 岡山市・岡山大, 2015 年 3 月 20 日.

(2) 安井 伸太郎 “Perovskite 型構造圧電体薄膜の開発～脱ペロブスカイトへ向けて～” セラミックス協会若手講演会, 岡山

市・岡山大, 2015 年 3 月 18 日.

(3) Shintaro Yasui, Yusuke Ishimoto, Takao Shimizu, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh “Thermoelectric Properties of Hexagonal Barium Titanate Single Crystal” 2014 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 3 Nov. 2014.

(4) Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Mitsuru Itoh, Yasuhiko Imai, Hiroo Tajiri, Osami Sakata, and Ichiro Takeuchi “Combinatorial Study on Piezoelectricity in (Bi,Sm)FeO₃ Thin Film System” AMF-AMEC-2014, Shanghai, China, 28 Oct. 2014.

(5) Shintaro Yasui “Design of Lead-free Ferroelectric/Piezoelectric Thin Films” Future Ferroelectrics 2014, Hiroshima, Japan, 21 Aug. 2014.

(6) Shintaro Yasui “Giant Piezoelectricity of (Bi,Sm)FeO₃ Epitaxial Thin Films” 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), Hiroshima, Japan, 20 Aug. 2014.

(7) Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Mitsuru Itoh, Yasuhiko Imai, Hiroo Tajiri, Osami Sakata, and Ichiro Takeuchi, “Piezoresponse behavior at a Morphotropic Phase Boundary in (Bi,Sm)FeO₃ Films” Electro Materials and Applications 2014 (EMA2014), Orlando, USA, 22 January 2014.

(8) Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Mitsuru Itoh, Yasuhiko Imai, Hiroo Tajiri, Osami Sakata, and Ichiro Takeuchi, “Enhanced Piezoresponse in (Bi,Sm)FeO₃ Films at a Morphotropic Phase Boundary” 4th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-4), Nagoya, Japan, 14 December 2013.

(9) Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Mitsuru Itoh, Yasuhiko Imai, Hiroo Tajiri, Osami Sakata, and Ichiro Takeuchi, “Enhanced Piezoresponse in (Bi,Sm)FeO₃ Films at a Morphotropic Phase Boundary for

Piezo-MEMS Devices” Material Research Society 2013 fall meeting(MRS-2013), Boston, USA, 3 December 2013.

(10) Shintaro Yasui, “Enhanced Piezoresponse in (Bi,Sm)FeO₃ Films at a Morphotropic Phase Boundary” The 16th US-Japan seminar on dielectric and piezoelectric ceramics, North Carolina, USA, 5 November 2013.

〔図書〕(計3件)

(1) 安井 伸太郎, 黒澤 実, 舟窪 浩, 内田 寛, “高温使用可能な新規非鉛圧電材料”, 日本工業出版, 超音波 TECHNO, 25(4) (2013) 111(64-69).

(2) 安井 伸太郎, 舟窪 浩, “巨大正方晶強誘電体薄膜”, 工業製品技術協会, Ceramic Data Book, 41(95), (2013) 176(153-157).

(3) 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, 日本結晶学会誌, 55(5) (2013) 379(296-301).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.msl.titech.ac.jp/~itohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 伸太郎 (Shintaro YASUI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号 : 40616687