

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820291

研究課題名(和文)電界誘起の構造相転移を用いた巨大な圧電応答の実現

研究課題名(英文)Realization of giant piezoelectric response induced by electric-field-induced phase transition

研究代表者

北條 元(Hojo, Hajime)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：90611369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、優れた特性を示す非鉛圧電材料体を実現することを目的に、電荷印可による結晶構造相転移を利用した材料開発を行った。具体的な対象として、結晶構造的に不連続な二つの結晶相をとり、さらに両者の生成エネルギーが拮抗した状態を実現することが可能と期待できるBiFeO<sub>3</sub>-BiCoO<sub>3</sub>固溶体薄膜を選択した。薄膜の組成、厚さおよび基板を最適化することで、菱面体晶構造と巨大な正方晶歪みを有する構造を作り分けることに成功した。巨大な正方晶歪みを有する薄膜について詳細な結晶構造解析と圧電特性の評価を行い、圧電特性を向上させる上で、電界誘起の分極回転が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to realize lead-free piezoelectric materials with excellent property, I have utilized an electric-field-induced phase transition. In this study, the target material is solid solution of BiFeO<sub>3</sub> and BiCoO<sub>3</sub>, which has structurally discontinuous morphotropic boundary between rhombohedral and tetragonal phases.

By optimizing the composition, thickness, and the kinds of the substrates, both thin films with rhombohedral and tetragonal structures were successfully stabilized. It was revealed that polarization rotation plays an important role in enhancing the piezoelectric response of the latter films.

研究分野：材料科学

キーワード：圧電体 分極回転 エピタキシャル薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

機械的なエネルギーと電氣的エネルギーを相互変換に変換する圧電体は、センサやアクチュエータなどの様々なものに応用されて我々の生活を支えている。現在、圧電体の中で最も広く利用されているものはPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)である。しかしながら、有害元素である鉛を多く含んでいるため環境や人体に悪影響であるという大きな欠点がある。そのため、PZTに変わる新たな非鉛の圧電材料の開発が必要となっている。

### 2. 研究の目的

本研究ではその候補物質として BiFeO<sub>3</sub> (BFO)と BiCoO<sub>3</sub> (BCO)の固溶体 BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFCO)を選択した。BFCOには、MPB組成近傍にてBCOと同様の巨大な *c/a* 比(~1.26)を有する単斜晶相が存在することが報告されている。この単斜晶相において、分極方向が組成や温度変化により[001]<sub>pc</sub>と[111]<sub>pc</sub>方向(下付きのpcは擬立方表記を意味する)の間で回転することも確認された。電場印可による分極方向の回転は、MPB組成のPZTの優れた圧電特性の起源と考えられていることから、BFCOにも優れた圧電特性が期待できる。

一方、近年(001)<sub>pc</sub>配向のLaAlO<sub>3</sub> (LAO)基板上に作製されたBFO薄膜が、巨大な *c/a* 比(~1.23)を有する単斜晶構造となることが報告された。この単斜晶相はバルクの単斜晶BFCOとは異なり、分極方向は[001]<sub>pc</sub>から[101]<sub>pc</sub>方向に傾斜している。しかしながら、両者の結晶構造は類似しており、LAO基板上にBFCO薄膜を作製することで、バルクのBFCOと同じ単斜晶構造を安定化させることも可能であると考えた。そこで、本研究では、様々なCo置換量のBFCO薄膜を作製し、結晶構造と圧電特性の関係を詳細に調べた。

### 3. 研究の方法

パルスレーザー堆積(PLD)法(KrFエキシマレーザー; λ = 248 nm)により、(001)<sub>pc</sub>配向LAO基板上にBFCO薄膜(x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.50)を作製した。作製時の酸素分圧は17 Pa、基板温度は610 ~ 680、レーザー強度 1.5 J/cm<sup>2</sup>、レーザー周波数 6 Hzである。圧電特性の評価のために、下部電極としてLa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LSCO)を30 nm堆積させた。結晶構造の評価はX線回折(XRD)(リガク; SmartLab)を用いて行った。圧電特性は、原子間力顕微鏡(Agilent; 5420)と強誘電体評価システム(東陽テクニカ; FCE-1E)を組み合わせて評価した。

### 4. 研究成果

Out-of-plane 2θ-θ測定の結果、作製した試料はすべての組成で巨大な *c/a* 比(~1.2)を有する構造であることが明らかとなった。詳細な結晶構造の決定のため、LAOの103、113近傍の逆格子マップ測定(RSM)を行った。図1に

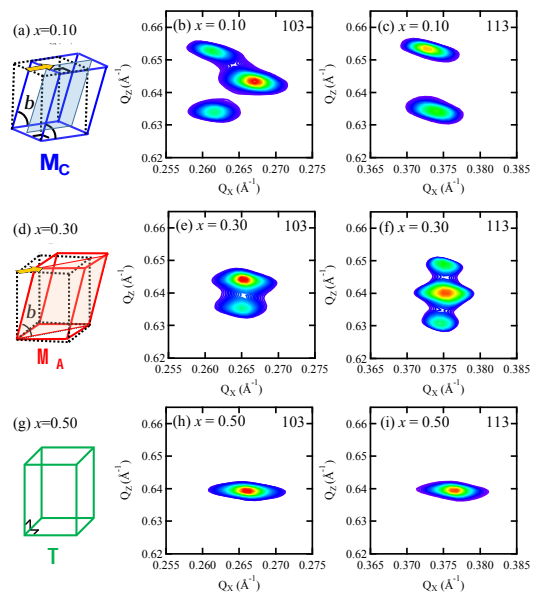


図1 (a) M<sub>C</sub>, (d) M<sub>A</sub>, (g) T構造の模式図。(b),(c) x = 0.10, (e),(f) x = 0.30, (h),(i) x = 0.50組成のBFCO薄膜の103周りおよび113周りの逆格子マップ

測定結果を示す。103近傍の回折点はx = 0 ~ 0.15では3つに、x = 0.20 ~ 0.30ではスポット2つに、そしてx = 0.50では1つとなった。一方で、113近傍の回折点はx = 0 ~ 0.10では3つに、x = 0.15では4つに、x = 0.20 ~ 0.30では2つに、そしてx = 0.50では1つとなった。これはCo置換量増大に伴い、BFO由来の[101]<sub>pc</sub>方向に自発分極が傾斜したM<sub>C</sub>構造の単斜晶相(図1(a))(x = 0 ~ 0.10)から、2相共存(x = 0.15)を経てバルクの単斜晶BFCOと同様の[111]<sub>pc</sub>方向に傾斜したM<sub>A</sub>構造の単斜晶相(図1(d))(x = 0.20 ~ 0.30)へと変化し、そして自発分極が[001]<sub>pc</sub>方向を向いた正方晶相(図1(g))(x = 0.50)へと変化したことを意味する。

図2にRSMの結果から求めた格子定数のCo置換量依存性を示す。面外格子定数*c*は、M<sub>C</sub>構造からM<sub>A</sub>構造に構造相転移する際に、一次相転移的に急激に増大した。これは、BFOに由来するM<sub>C</sub>相からバルクの単斜晶相のBFCOと同様のM<sub>A</sub>相に不連続に構造相転移したことを表していると推測される。一方、M<sub>A</sub>構造と正方晶構造の間には面外格子定数の不連続な飛びは見られなかった。バルクのBFCOの単斜晶相と正方晶の間でも同様の振る舞いが見られるということから、βが90°に近づくことで連続的に正方晶に転移すると推測される。また、M<sub>C</sub>構造領域で面内格子定数*a*, *b*がCo置換に伴い増加していることがわかる。これはM<sub>C</sub>構造領域ではCo置換に伴い、BFCO薄膜が大きな引っ張り歪みを受けていることを意味する。

図3に圧電歪み測定(S-E測定)の結果を示す。巨大な *c/a* 比を有するBFCO薄膜の分極を反転させることは困難であるため、測定は片方のみ電界を印可するユニポーラ測定

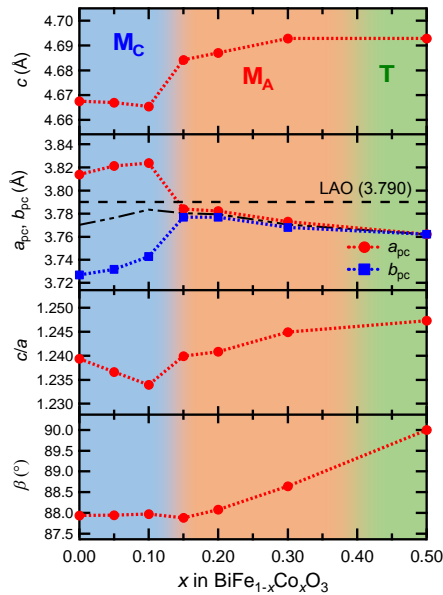


図2 BFCO 薄膜の格子定数の Co 置換量依存性

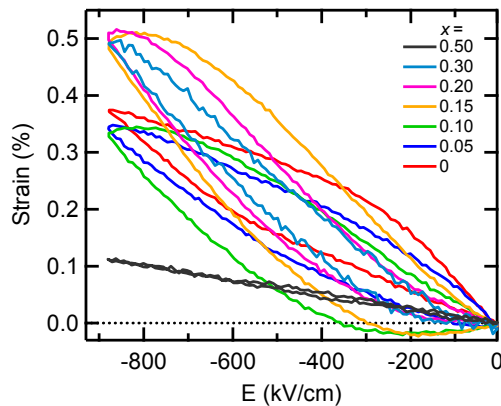


図3 BFCO 薄膜の歪みの電界強度依存性

により行った。これより、正方晶構造では線形の圧電応答を示すが、単斜晶相においては 2 次関数的な圧電応答を示すということがわかる。

図4に  $S-E$  カーブから求めた実効的な圧電定数  $S_{MAX}/E_{MAX}$  と Co 置換量の関係を示す。これより、バルクの BFCO と同様の  $M_A$  構造において、圧電特性が大きく向上していることがわかる。これは、バルクの単斜晶相で確認された分極回転の効果であると推測される。また、 $S_{MAX}/E_{MAX}$  は  $x = 0.20$  で最大値  $57.5 \text{ pm/V}$  を示した。これより、 $\beta$ 角が  $90^\circ$  から大きく外れ、分極の回転余地が残されている組成ほど大きな圧電特性を示すと考えられる。最も  $\beta$ 角が  $90^\circ$  からずれた  $x = 0.15$  よりも  $x = 0.20$  の方が大きな  $S_{max}/E_{max}$  を示した理由は、 $x = 0.15$  では  $M_C$  構造と  $M_A$  構造が共存しているためであると推測される。なお、 $M_C$  構造領域で Co 置換に伴い  $S_{MAX}/E_{MAX}$  が減少した理由は、BFCO 薄膜への引っ張り歪みが増加したためと考えている。

このように本研究を通じて、分極回転が圧電特性向上に寄与していることを実験的に示すことに成功した。

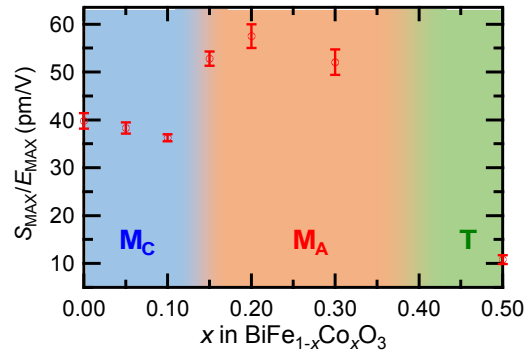


図4 BFCO 薄膜の実効的な圧電定数  $S_{MAX}/E_{MAX}$  の Co 置換量依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

H. Hojo, K. Onuma, Y. Ikuhara, and M. Azuma, Structural evolution and enhanced piezoresponse in cobalt-substituted  $\text{BiFeO}_3$  thin films, *Appl. Phys. Express* **7**, 091501 (2014). 査読有

H. Hojo, K. Fujita, H. Ikeno, T. Matoba, T. Mizoguchi, I. Tanaka, T. Nakamura, Y. Takeda, T. Okane, and K. Tanaka, Magnetic structures of  $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solid solution thin films studied by soft X-ray magnetic circular dichroism and *ab initio* multiplet calculations, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 112408 (2014). 査読有

S. Pyon, K. Kudo, J. Matsumura, H. Ishii, G. Matuo, M. Nohara, H. Hojo, K. Oka, M. Azuma, V.O. Garlea, K. Kodama, and S. Shamoto, Superconductivity in Noncentrosymmetric Iridium Silicide  $\text{Li}_2\text{IrSi}_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093706 (2014). 査読有

K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano, and M. Azuma, Suppression of temperature hysteresis in negative thermal expansion compound  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  and zero-thermal expansion composite, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 061912 (2015). 査読有

R. Yu, H. Hojo, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, K. Shimizu, K. Nakano, and M. Azuma, New  $\text{PbTiO}_3$ -type giant tetragonal compound  $\text{Bi}_2\text{ZnVO}_6$  and its stability under pressure, *Chem. Mater.* **27**, 2012 (2015). 査読有

H. Yokota, T. Nozue, S. Nakamura, H. Hojo, M. Fukunaga, P-E. Janolin, J-M. Kiat, and A. Fuwa, Ferroelectricity and weak ferromagnetism of hexagonal  $\text{ErFeO}_3$  thin films, *Phys. Rev. B* **92**, 054101 (2015). 査読有

R. Yu, H. Hojo, T. Mizoguchi, and M. Azuma, A new LiNbO<sub>3</sub>-type polar oxide with closed-shell cations: ZnPbO<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* **118**, 094103 (2015). 査読有

R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H.J. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Ruschchanskii, M. Lezaic, M. Matsuda, J. Ma, C. Stuart, M. Isobe, Y. Ikuhara, and M. Azuma, Melting of Pb charge glass and simultaneous Pb-Cr charge transfer in PbCrO<sub>3</sub> as the origin of volume collapse, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12719 (2015). 査読有

〔学会発表〕(計 1 2 件)

H. Hojo, K. Onuma, Y. Ikuhara, and M. Azuma, Structural Evolution and Enhanced Piezoresponse in Cobalt-substituted BiFeO<sub>3</sub> Thin Films, 2014 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA), April 2014, Poster.

H. Hojo, K. Onuma, and M. Azuma, Enhanced Piezoelectricity in Tetragonal BiFe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films, The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations 2014 MRS Spring Meeting (Nagoya, Japan), May 2014, Poster

北條 元、大沼 航、幾原 雄一、東 正樹、(1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBiCoO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の結晶構造と電気特性、第 3 1 回強誘電体応用会議、京都、2014 年 5 月、口頭発表

北條 元、大沼 航、幾原 雄一、東 正樹、Co 置換した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の結晶構造と電気特性、新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓 材料科学の新展開」第 2 回若手の会、兵庫、2014 年 7 月、ポスター発表

北條 元、清水 啓佑、東 正樹、LaAlO<sub>3</sub> 基板上に作製した BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の結晶構造と電気特性、2015 年誘電体スピントロニクス研究会、仙台、2015 年 1 月、招待講演

北條 元、川邊 諒、壬生 功、東 正樹、マルチフェロイック BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の合成と評価、新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓-材料科学の新展開」第 3 回若手の会、北海道、2015 年 7 月、ポスター発表

北條 元、Runze Yu、綿貫 徹、水牧 仁一郎、幾原 雄一、東 正樹、PbCrO<sub>3</sub> における電荷ガラス状態の直接観察、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2015 年 9 月、口頭発表

北條 元、Co 置換した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の結晶

構造と電気・磁気特性、高知工科大学統合量子素子研究室セミナー、高知、2015 年 10 月、招待講演

H. Hojo, R. Kawabe, H. Yamamoto, K. Mibu, and M. Azuma, Ferromagnetism at room temperature induced by spin structure change in BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films, 17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (Matsumoto, Japan), November 2015, Poster

H. Hojo, R. Kawabe, H. Yamamoto, K. Mibu, and M. Azuma, Ferromagnetism at room temperature induced by spin structure change in BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science (Tokyo, Japan), November 2015, Oral

北條 元、Structural evolution and enhanced piezoresponse in BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films with a giant *c/a* ratio、第 25 回日本 MRS 年次大会、横浜、2015 年 12 月、招待講演

北條 元、川邊 諒、山本 孟、壬生 功、東 正樹、BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜におけるスピン構造変化による強磁性発現、2016 年強磁秩序とその操作に関する第一回研究会、2016 年 1 月、口頭発表

〔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：

[http://www.msl.titech.ac.jp/~azumalab/Azuma\\_Laboratory/Welcome.html](http://www.msl.titech.ac.jp/~azumalab/Azuma_Laboratory/Welcome.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北條 元 (HOJO, Hajime)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：90611369