

称号及び氏名 博士（工学） 尾崎 友厚

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「BiFeO<sub>3</sub>系酸化物誘電体の作製と機能特性」

論文審査委員 主査 教授 森 茂生  
副査 教授 沼倉 宏  
副査 教授 高橋 雅英

## 論文要旨

強誘電体材料は、強誘電性・圧電性・焦電性・電気光学効果などの機能性を併せ持つことから、強誘電体メモリー、圧電素子、光スイッチ等の様々な電子素子材料として用いられている。また、マルチフェロイック物質といった電気分極と磁気秩序に交差相関を持つ強誘電体も近年盛んに研究されており、交差相関を利用した新しいデバイスの開発も期待されている。このように、強誘電体は基礎的な物理現象のみならず電気・電子工学などの応用分野においても非常に興味深い材料である。

近年地球環境問題への観点から、RoHs 指令（有害物質使用禁止令）により、電子部品の特定有害物質、特に無機材料では Pb、Cd、Hg、Cr<sup>6+</sup>などを排除する傾向にある。エレクトロニクス・メカトロニクス分野で重要な役割を果たす圧電デバイスの構成材料の一つである圧電材料は Pb 系ペロブスカイト型強誘電体材料が主に使用されており、主成分として多量の酸化鉛（PbO）が含まれている。現在のところ、優れた圧電特性を示す物質としてチタン酸ジルコニア酸鉛 **Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)**をはじめとする鉛系強誘電体材料が工業用材料として広く使用されているが、RoHs 指令により、鉛系強誘電体材料は 2020 年までに厳しい規制を受けることになる。一方で、圧電素子の更なる高性能化、小型化や、1 つの材料に複数の効果を持たせる多機能化、いわゆるスマート材料の開発を求める声も多くあることから、現在、鉛を含まない新たな圧電材料の探索が広く行われている。非鉛系代替材料として Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)などの Bi 系層状ペロブスカイト化合物や反強磁性強誘電体 BiFeO<sub>3</sub> (BFO)などの Bi 系強誘電体が、現在注目を集めている。特に、BiFeO<sub>3</sub>は室温で強誘電性

と反強磁性という相異なる秩序相が共存しているマルチフェロイック物質としても注目されている。

現在、多くの非鉛系圧電材料は **PZT** ほどの優れた圧電特性を示すには至っておらず、圧電特性向上のための材料設計の指針の確立が急がれている。**PZT** などの鉛系強誘電体材料が示す巨大な圧電応答は、菱面体構造相と正方晶構造相との温度軸に対して平行な相境界である *morphotropic phase boundary* (**MPB**) の存在と強誘電秩序領域がナノサイズ化することで幅広い温度帯で大きな誘電応答を示す強誘電リラクサー状態の存在に起因していることが知られている。**PZT** が **MPB** 近傍組成で示す大きな誘電、圧電応答については、これまでに数多くの研究がなされてきている。**MPB** によって圧電特性が向上する理由としては菱面体構造相と正方晶構造相との間に[001]と[111]の間の分極ベクトルを持つ単斜晶構造が存在し、この単斜晶構造を介して、正方晶構造と菱面体構造の間で分極方向が互いに行き来可能となり電場に対する分極の応答性が上がり、圧電特性が向上するという分極回転機構が提案されている。リラクサー強誘電体については、ナノスケールでの強誘電ドメインである *Polar Nano Region* (**PNR**) の存在が重要であると報告されており、これも強誘電ドメインがナノサイズ化することにより、巨視的なドメインを形成する場合より電場に対して応答しやすくなり、その結果、誘電・圧電応答が向上すると理解されている。

このように、**MPB** やリラクサー現象は古くから多くの鉛系強誘電体で研究が進められており、その機構も徐々に明らかにされてきたが、現在、非鉛系圧電材料が鉛系圧電材料が示す特性に達していないことから分かるように、**MPB** やリラクサー現象を非鉛系圧電材料開発に十分には活用できておらず、これらの機構を十分に活かした材料設計が必要である。

最近、菱面体構造を持つ  $\text{BiFeO}_3$  に  $\text{BaTiO}_3$  を添加した  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  において  $x=0.33$  組成近傍で、リラクサー誘電体で見出されている菱面体構造と立方晶構造の相境界が存在し、誘電率の向上が見られることが報告されている。そこで、 $\text{BiFeO}_3$  への類似化合物の添加効果により **MPB** やリラクサー現象を制御することで、圧電特性に優れた非鉛系圧電材料が創製できることが期待される。

本研究では **900K** という高いキュリー温度を持つ **Bi** 系強誘電体材料  $\text{BiFeO}_3$  に着目し、**PZT** での **MPB** が菱面体構造と正方晶構造の混晶系化合物によって発現するものであったため、正方晶構造を持つ様々な類似化合物を選択し、新たな非鉛混晶系化合物を創製することを目的とする。また、透過型電子顕微鏡法を用いて結晶構造解析と微細構造観察を行い、圧電応答向上の微視的な機構を検討し、非鉛系圧電材料の新たな材料設計の指針を提案する。

本論文の構成は次の通りである。

第1章「緒言」では、本研究の背景および本研究に関する従来の研究をまとめ、本論文の目的と構成について述べた。

第2章では、 $\text{BaTiO}_3$ と $\text{BiFeO}_3$ との固溶体である $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ を、固相反応法により作製し、 $\text{BaTiO}_3$ 固溶量( $x$ )に伴う結晶構造の変化と誘電・圧電特性との相関について調べるとともに、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて強誘電分域構造等の微細構造について調べた結果について述べた。まず、結晶構造の変化を粉末X線回折実験および電子回折実験により調べた結果、 $x < 0.33$ 試料では、酸素八面体の $\langle 111 \rangle$ 方向への回転モードに由来する長周期構造を併せ持つ菱面体構造(空間群; $R3c$ )であり、母物質である $\text{BiFeO}_3$ の室温相と同じ結晶構造であることが分かった。一方、 $x > 0.33$ 試料では、酸素八面体に由来する超格子反射や、菱面体構造に起因する反射の分裂は確認されず、平均構造としては擬立方晶構造をとることが見出された。また、試料の圧電特性を評価するため、電界誘起歪み曲線の測定を行い、見掛けの圧電定数 $d_{33}$ を算出した。その結果、空間群 $R3c$ である菱面体構造を持つ $x=0.25$ 試料では $d_{33}=32\text{pm/V}$ であったが、擬立方晶構造を持つ $x=0.40$ 、 $0.60$ 試料においては、 $d_{33}=151\text{pm/V}$ 、 $70\text{pm/V}$ であり、相境界で $151\text{pm/V}$ という比較的大きな圧電定数を持つ非鉛圧電体材料の合成に成功した。菱面体構造と擬立方晶構造との相境界において圧電特性が向上する。そこで、圧電特性向上の起因を明らかにするために、TEMによる微細構造観察を行った。その結果、 $\text{BiFeO}_3$ の強誘電相では菱面体構造に由来するマイクロサイズの巨視的な強誘電分域が形成されている一方、 $\text{BaTiO}_3$ 固溶量が増加するにつれて、分域構造は微細化され、擬立方晶領域では、常誘電相である立方晶相中に強誘電相である菱面体構造のナノドメインが存在する微細組織であることがわかった。このような、常誘電体中に強誘電ナノ分域が分散したような組織は典型的なリラクサー強誘電体を持つ構造である。誘電率の温度依存性の測定でも、擬立方晶相ではリラクサー強誘電体で頻りに観測されるような1万を超える大きな誘電率と散漫な誘電率ピークが現れた。以上の結果から、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は相境界近傍において強誘電ドメインのナノドメイン化が起こり、電場に対する応答性が上昇し圧電特性が向上するリラクサー強誘電体であることが分かった。

また、母物質である $\text{BiFeO}_3$ では反強磁性構造を持ち、強誘電ドメインサイズがその磁気秩序のコヒーレンス長を支配することが知られている。 $\text{BaTiO}_3$ の固溶でナノスケールでの強誘電秩序が出現するため、 $\text{BiFeO}_3$ の持つ長距離での反強磁性磁気秩序が破壊され、そこでナノスケールの磁気秩序が誘起されることが予想される。そこで、超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁気測定および、磁気ドメイン構造の観察が可能であるローレンツ電子顕微鏡観察を行った結果、 $x > 0.33$ 組成で約 $30\text{nm}$ 程度の磁気ドメインが存在することが明らかになった。つまり、 $x > 0.33$ 組成では、約 $20\sim 30\text{nm}$ 程度の大きさで強誘電ドメインと強磁性ドメインが共存する磁気誘電リラクサー物質であることが明らかになった。

第2章では、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ が相境界に近傍において強誘電ナノドメインを持ち、それに由来

する圧電特性の向上と磁気ナノドメインが存在することを明らかにした。 $\text{BaTiO}_3$ の添加による強誘電ナノドメインの導入によって圧電特性の向上に成功したが、強誘電ドメインの微細化のため分極方向の確認はできず、PZTのMPBで見られるような単斜晶構造を観察することはできなかった。これは $\text{BiFeO}_3$ では酸素八面体の $\langle 111 \rangle$ 方向を軸にした逆位相での回転で特徴付けられるR25モードを持つが、添加された $\text{BaTiO}_3$ は空間群 $P4mm$ で記述される強誘電性の変位のみを持ち、酸素八面体の回転モード持たないことから、相境界においてR25モードの有無のために均一相の形成ができず二相共存状態となり、分極回転が阻害されたことが考えられる。

第3章では、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{BiFeO}_3$ との固溶体について、誘電・圧電特性、TEMを用いた結晶構造及び微視的構造の特徴について調べた結果について述べた。 $\text{SrTiO}_3$ は、約110Kにおいて、酸素八面体( $\text{TiO}_6$ 八面体)の回転モードに特徴づけられる構造相転移を起こし、 $\langle 111 \rangle$ 方向に2倍周期を持つ長周期構造を形成する。また、 $\text{SrTiO}_3$ は $\text{BaTiO}_3$ とは異なり、低温まで強誘電相転移は起こさず常誘電相のままである点が特徴である。そこで、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{BiFeO}_3$ は同じ酸素八面体の回転モードを持つ誘電体であることに着目し、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 混晶系の誘電・圧電特性と強誘電分域構造の変化について調べた。粉末X線回折実験による構造解析においては $\text{SrTiO}_3$ の固溶量増加に伴って菱面体構造から立方晶構造へと緩慢に構造変化することが見出された。さらに、TEMによる詳細な構造解析を行った結果、室温での電子回折パターン観察では $x=0\sim 0.8$ までR点( $1/2\ 1/2\ 1/2$ )での超格子反射が観察され、酸素八面体による長周期構造が保持され続けることが分かった。一方、暗視野像による強誘電分域構造の観察を行った結果、 $x=0.1$ 試料では巨視的な菱面体構造に由来する強誘電分域が観察され、 $\text{SrTiO}_3$ 固溶量が増加するにつれて、階層的なドメインが観察された。注目すべき点は菱面体構造から擬立方晶構造への相境界での強誘電分域構造変化が、ナノドメイン化ではなく、階層的なドメイン構造の微細化と分極方向の単斜晶相を経由しての変化により特徴付けられる点である。相境界でのこのような分極方向の変化は劇的な圧電定数の向上を引き起こす分極回転機構で説明されるものである。そこで、圧電特性評価として電界誘起歪み曲線の測定を行い、見掛けの圧電定数 $d_{33}$ を算出した結果、 $x=0.25$ では $d_{33}=40\text{pm/V}$ 、 $x=0.40$ で $d_{33}=51\text{pm/V}$ 、 $x=0.50$ で $d_{33}=74\text{pm/V}$ であり、単斜晶構造が観察された組成領域において圧電定数の向上が確認された。ここでは、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ では、相境界近傍において、菱面体構造と単斜晶構造の2相共存による階層的なドメイン構造が形成され、分極自由度が増大する分極回転機構により、圧電定数が増大することが明らかとなった。

第4章では、新しい非鉛系圧電材料として注目されている $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ と $\text{BiFeO}_3$ との固溶体を用い

て、その誘電特性と結晶学的微細構造との相関を調べた結果について述べた。 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  は  $x=0.4$  近傍の試料において、 $d_{33}=200\text{pm/V}$  を超える大きな圧電定数を示すことから分かるように、PZTに代わる非鉛系圧電材料の候補としての期待も高い。 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  の空間群は  $\text{P4mm}$  であるため、第2章で述べた  $\text{BaTiO}_3$  混晶系の結果と同様に相境界で二相共存状態によるナノドメインの出現が予想される。粉末 X 線回折実験から、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  の固溶量増加につれて菱面体構造から擬立方晶構造に変化し、また、圧電特性としては、 $x=0.3, 0.4, 0.5$  で、圧電定数  $d_{33}=70, d_{33}=190, d_{33}=230\text{pm/V}$  であり、擬立方晶相での高い圧電特性が報告されている。この系を TEM 観察により調べた結果、電子回折パターンから擬立方晶領域においても酸素八面体の回転モードによる超格子反射が観察され、超格子反射での暗視野像から約  $20\sim 30\text{nm}$  程度の空間群  $\text{R3c}$  の対称性を持つナノドメインが存在することが明らかになった。本系においても、ナノドメイン化が圧電特性の向上の起因の一つであると考えられる。 $\text{BiFeO}_3$  の酸素八面体の回転が相境界においても保持されている点は、 $\text{BiFeO}_3\text{-SrTiO}_3$  系に近いが、相境界近傍でナノドメインが現れ、固溶量の増加に伴って圧電特性に電歪的な挙動が示す点は、 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  系にて観察された結果と近い。また、 $\text{BiFeO}_3$  混晶系の研究は広く行われており、 $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5},\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$  が  $d_{33}=1000\text{pm/V}$  を超える巨大な圧電応答を示すことも最近報告されている。第4章においては  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5},\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$  などの他の  $\text{BiFeO}_3$  混晶系について、TEM を用いた微細構造観察から相境界での秩序構造状態を解析し、圧電特性向上の起因を検討した結果について述べた。

第5章「まとめ」では、本研究の成果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

## 審査結果の要旨

本論文は、非鉛系圧電材料の開発に向けて、高いキュリー温度( $900\text{K}$ )を持つ Bi 系強誘電体材料  $\text{BiFeO}_3$  に着目し、類似化合物の添加効果による秩序構造の制御や微量な不純物の添加による秩序構造の制御により、広温度範囲において巨大な磁場応答、誘電応答および外力応答を示す新たな非鉛系機能性材料の創製と機能特性に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1)  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  は、菱面体構造から立方晶構造との相境界に近傍で強誘電ナノ領域を形成することにより、圧電特性が向上することを見出した。特に、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3(x=0.33)$  は擬立方晶領域において立方晶構造と菱面体構造の二相共存状態であることを明らかにし、 $(1-x)\text{BiFeO}_3$

- $x$ BaTiO<sub>3</sub>における結晶構造と強誘電分域構造のBaTiO<sub>3</sub>固溶量依存性を明らかにした。

(2)SrTiO<sub>3</sub>とBiFeO<sub>3</sub>は同じ酸素八面体の回転モードを持つ誘電体であることに着目し、(1- $x$ )BiFeO<sub>3</sub>- $x$ SrTiO<sub>3</sub>混晶系の誘電・圧電特性と強誘電分域構造を明らかにし、SrTiO<sub>3</sub>の固溶量増加に伴って菱面体構造から立方晶構造へと緩慢に構造変化することを見出した。さらに、TEMによる詳細な構造解析を行った結果、 $x=0.1$ 試料において巨視的な菱面体構造に由来する強誘電分域の存在を見出し、SrTiO<sub>3</sub>固溶量が増加するにつれて、階層的なドメインが形成されることを明らかにした。また、圧電特性評価を行い、 $x=0.25$ では $d_{33}=40\text{pm/V}$ 、 $x=0.40$ で $d_{33}=51\text{pm/V}$ 、 $x=0.50$ で $d_{33}=74\text{pm/V}$ であり、単斜晶構造が観察された組成領域において圧電定数の向上を見出した。本物質で見出された階層的なドメインと分極回転機構により、圧電定数が増大することを見出した。

(3)(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>とBiFeO<sub>3</sub>での誘電特性と結晶構造や微細構造について調べ、相境界である $x=0.4$ 近傍において、 $d_{33}=200\text{pm/V}$ を超える大きな圧電定数を示すことを見出した。相境界で現れる擬立方晶領域において、酸素八面体(TiO<sub>6</sub>八面体)の回転モードによる超格子反射の存在を見出すとともに、約20~30nm程度の空間群R3cの対称性を持つ強誘電ナノ領域が存在することを明らかにした。

以上の諸成果は、圧電特性の向上と階層的なナノドメイン構造や分極反転機構の相関を明らかにするとともに、非鉛系圧電材料の物質開発の設計指針に関する重要な知見を与えるとともに、非鉛系圧電材料の分野において学術的・産業的な発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。