

## SPring-8萌芽的研究課題報告書

### 1. 氏名・所属機関および学年

安井 伸太郎 (Shintaro YASUI)

東京工業大学 総合理工学研究科 / 日本学術振興会 特別研究員(PD)

Tel: 045-924-5598

E-mail: yasui.s.aa@m.titech.ac.jp

### 2. 課題番号、利用ビームラインおよび課題名

課題番号：2010B1672

利用ビームライン：BL13XU

課題名：新規非鉛圧電薄膜の電圧応答特性の直接観察

### 3. 研究概要等

#### 【研究の背景と目的】

圧電体を用いたアクチュエータは MEMS の駆動を生み出す“心臓”部品であり、ナノメータオーダーの精密な変位を制御する最重要素子である。現在圧電体には鉛系の圧電体を使用されているが、環境の配慮から非鉛圧電体の開発が求められている。正方晶および他の結晶構造(例えば菱面体晶)の強誘電体固溶体を作製した際に、巨大な圧電性が結晶相境界において発現する事が知られている。その圧電性の大きさはベースとなる端材料の強誘電性に比例することもまた知られている。従って非鉛圧電体の開発のためには、大きな強誘電性を有する新規正方晶物質の探索が最重要課題である。2009年に我々の研究グループは、非鉛圧電体で最大の強誘電性キュリー温度を有する新規正方晶強誘電体物質  $\text{BiFeO}_3\text{-yBi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(1-y)Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  を世界に先駆けて作製した。また、y の組成を制御することで、正方晶性とキュリー温度の制御が可能なることを初めて見出し、結晶歪と自発分極値の関係を明らかにした。しかしその圧電性の測定は行われておらず、今後の非鉛圧電体開発にとって、この物質の圧電測定は非常に重要である。最も正確な圧電測定は、電界下での結晶格子の変位を直接測定する方法である。本研究の目的を果たすためには、以下の条件が必要になる。

- ① ミクロンオーダーに絞られたマイクロビームの高輝度の X 線源を有した高精度回折装置であること
- ② 電界印加システムを設置できる巨大サンプルステージを有すること
- ③ 高速パルスの印加と X 線回折を同期して時間分解測定が可能であること

この条件を満たすのは SPring-8 の装置のみである。

### 【SPring-8利用実験の内容と結果】

測定装置の開発は高輝度光科学研究所 坂田修身博士(現 NIMS)、東京工業大学 舟窪浩准教授および山田智明助教(現 名古屋大学 准教授)とともに行ってきた。

本研究では MOCVD 法で(100)<sub>c</sub>SrRuO<sub>3</sub>//(100)SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製された新規非鉛圧電体 BiFeO<sub>3-y</sub>Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3-(1-y)</sub>Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の圧電定数  $d_{33}$  の測定を行った。測定はマイクロビームの作製が可能であり、また電気特性測定装置および時間分解測定装置が可能な BL13XU で行った。2D レンズを用いて約 3  $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  のマイクロビームを作製し、100  $\mu\text{m}$   $\phi$  の電極ドット上に X 線をフォーカスして電界印加場所のみの変化を観察した。200 ns のパルス電界は高速パルスジェネレータによって印加され、サンプルの格子定数の変化を 800 ns 毎に APD 検出器によって観察した。格子定数の変化から歪を計算し、印加電界との関係より圧電定数を求めた。以下に実験結果を示す。X 線逆格子空間マッピングの結果より  $y = 0$  および 0.57 のサンプルはそれぞれ異なる正方晶性( $c/a = 1.221$  および 1.074)を有していることが分かっている。図 1 に  $y = 0.57$  のサンプルにおける 0 V、20 V および 50 V の電圧を印加した際の 004 付近の XRD  $\theta$ -2 $\theta$  測定結果を示す。電圧を印加することによってピークは低角側にシフトすることが確認された。この結果は電圧印加によって格子定数が増加したことを表す。測定したピークから計算した格子歪と電界の関係を図 2 に示す。図 2 における傾きは圧電定数  $d_{33}$  になり、それぞれ約 32 pm/V および 83 pm/V であった。従って、薄膜の正方晶性を変化させることによって、圧電定数は変化することが分かった。

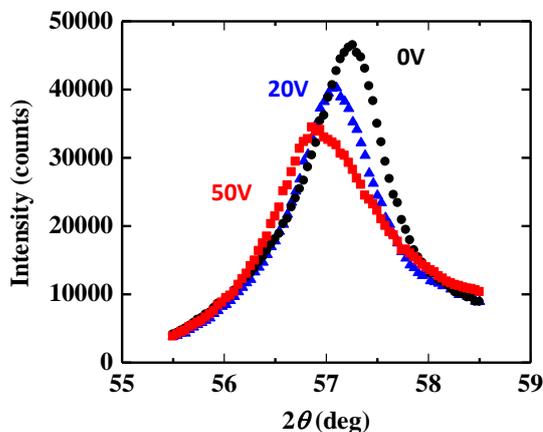


図 1  $y = 0.57$  の組成を有する薄膜の 0V、20V、50V 印加時における 004 付近の X 線  $\theta$ -2 $\theta$  回折

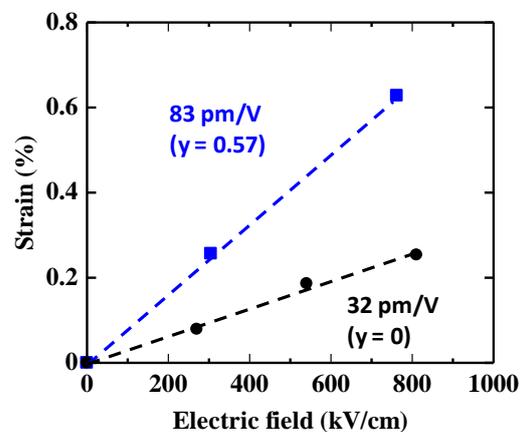


図 2  $y = 0$  および 0.57 の組成を有する薄膜の結晶格子歪と電界の関係

### 【今後の研究展開】

- 材料の発見から現在まで Pb 系圧電体が使用され続けてきた。環境への懸念から Pb の撤廃が急務であるが、その代替材料は探索中である。従来の新規圧電体材料の開発は、下記の 3 ステップで行われてきた。“①材料の合成→②材料の絶縁性の改善→③材料の特性

評価”圧電体は絶縁性が低いとその特性評価が非常に難しい。今回開発された圧電評価方法は、非常に高速なパルス電界を用いるために、絶縁性が乏しい材料においてもしっかりと評価が可能である。従って従来の探索方法の工程を一つスキップすることが可能“①→③”であり、材料探索スピードを速めるだけでなく、早い段階でその材料の将来性を評価することが可能となる。

- b) 巨大圧電体を得るためには構成される強誘電体材料の結晶構造が非常に重要であり、特に正方晶強誘電体がキーポイントとなる。しかしながら正方晶材料は 1940-60 年代に発見された 3 種の強誘電体を除いて 21 世紀まで新規材料は発見されていなかった。新世紀を迎え、材料合成の方法も進化する中で、高压相材料の研究が発展し、新規正方晶強誘電体が発見された。しかし、その特性の測定には至っていなかった。申請者は材料合成時に応力印加が容易に可能な薄膜合成に着目し、従来困難と考えられていた高压相の薄膜合成に成功した。さらに作製された新規材料は、従来から使用されている鉛系圧電体の特性よりも優れていることが明らかにした。開発した装置によって、より早く材料の見極めが出来たことがこれらの結果に繋がったと考えられる。40 年以上に渡って行われていたが不可能と考えられていた非鉛圧電体材料開発の大きなブレイクスルーである。

#### 【測定装置の構築について】

今回使用した測定装置の開発は高輝度光科学研究所 坂田修身博士(現 NIMS)、東京工業大学 舟窪浩准教授および山田智明助教(現 名古屋大学 准教授)とともにやってきた。その中でも中心的役割として、プロトタイプから現在の測定装置まで改善を行ってきた。測定してきた材料等も自身で作製したものであり、この研究すべてにおいて中心的役割を果たしたと言える。

#### 【成果発表 (博士論文を含む)】

- ・ 安井伸太郎 博士論文(東京工業大学 2011)
- ・ **Shintaro Yasui**, Osami Sakata, Mitsumasa Nakajima, Satoru Utsugi, Keisuke Yazawa, Tomoaki Yamada, and Hiroshi Funakubo, “Piezoelectric Properties of {100}-Oriented Epitaxial BiCoO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> Films Measured Using Synchrotron X-ray Diffraction”, Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 09KD06-1-4.
- ・ Osami Sakata, **Shintaro Yasui**, Tomoaki Yamada, M. Yabashi, Sigeru Kimura, and Hiroshi Funakubo, “In-situ Lattice-Strain Analysis of a Ferroelectric Thin Film under an Applied Pulse Electric Field”, AIP Conf. Proc. **1234** (2010) 151-154.