

## 強誘電・圧電デバイスにおけるナノ粒子の役割と今後の展望 Role of Nanosized Particles on Ferroelectric/Piezoelectric Devices and Future Prospect

野口 祐二, 北中 佑樹, 宮山 勝

Yuji NOGUCHI, Yuki KITANAKA, Masaru MIYAYAMA

東京大学先端科学技術研究センター

Research center for advanced science and technology, The University of Tokyo

### Abstract

Ferroelectric and piezoelectric materials have attracted a great deal of attention from scientific and technological points of view. In this paper, it is described that intergranular elastic strain accommodation in addition to lattice defects and domain walls plays an important role in the piezoelectric properties of PZT [  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ] ceramics. In addition, recent progresses and problems for Bi-based piezoelectric ceramics are briefly mentioned.

### 1. 緒言

$\text{BaTiO}_3$ に代表される強誘電体は、自発分極 ( $P_s$ ) を持ち、電界により反転できる機能を持つ。強誘電体分野において、「格子欠陥」は特性に悪影響を及ぼすイメージが少なくない。実際には、格子欠陥は諸刃の剣となって、特性を向上させることもあれば、特性に悪影響を及ぼす場合もある。

格子欠陥が全くない強誘電体があったとしよう。このような完全結晶の  $P_s$  を反転するには、現実的に印加できる電界 (バルクでは  $300\text{kV/cm}$  程度) の10倍から100倍が必要になる。<sup>1,2)</sup> 従って、完全結晶の  $P_s$  は反転できない。現実の結晶には、点欠陥や転移、ドメイン壁や表面などがある。これらの不完全性の近傍で、新しいドメインの核を生成するために必要なエネルギーが、著しく低下する。<sup>3)</sup> 強誘電体では、結晶内の不均質性がドメインの核発生エネルギーの障壁を下げる活性中心として機能する。<sup>4)</sup> 現実の結晶に欠陥があるおかげで、電界により  $P_s$  が反転できるようになり、「強誘電性」が発現する。<sup>1,4)</sup>

低濃度の欠陥は、 $P_s$  の反転に必要な不可欠であるが、欠陥が高濃度になると、様々な問題を引き起こす。<sup>5-8)</sup> 例えば酸素空孔の濃度が1%程度にまで大きくなると、絶縁性が著しく劣化するだけでなく、電界によ

るドメイン壁の移動が困難になり、得られる残留分極 ( $P_r$ ) が低下する。また、圧電性を付与するためにポーリング処理を行っても、電界に追従しないドメインが残存し、圧電特性が劣化する。このような  $P_r$  の低下や圧電特性の劣化は、ドメイン壁と酸素空孔の相互作用によるドメインクラッキングに起因する。<sup>9)</sup>

様々な圧電デバイスで使用されているチタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ : PZT) セラミックスにおいて、格子欠陥の制御による圧電特性の設計指針が確立されている。各種金属イオンのドーピングで酸素空孔濃度を制御することにより、圧電特性の設計が可能となっている。例えば、 $(\text{Zr,Ti})^{4+}$  よりも低価数の  $\text{Fe}^{3+}$  をドーピングすると、酸素空孔が導入される。この酸素空孔によりドメイン壁の移動度が低下して、機械的品質係数が大きいハードPZTが得られる。<sup>10)</sup> 一方、 $\text{Pb}^{2+}$  よりも高価数の  $\text{La}^{3+}$  をドーピングすると、酸素空孔が低減する。酸素空孔濃度が小さくなるとドメイン壁の移動度が増大して、圧電歪み定数が大きいソフトPZTが得られる。<sup>10)</sup>

本稿ではまず、PZTセラミックスの圧電特性において、格子欠陥やドメイン壁に加えて、粒間弾性歪み整合 (intergranular elastic strain accommodation)<sup>10)</sup> が重要な役割を演じていることを概説する。講演では、強誘電体におけるドメイン構造と格子欠陥の相互

作用には2種類有り、それぞれが圧電特性に大きく影響すること述べる。さらに、ピスマス系圧電セラミックスにおける最近の進展と問題点を述べた後に、その問題の打開策と今後の展望について筆者らの所見を示す。

## 2. PZTセラミックスにおける電界誘起歪みの発現メカニズム

圧電体に電界 ( $E$ ) を印加すると、 $E$  方向に伸びて、 $E$  と垂直方向に縮む。圧電体が単結晶でシングルドメインの場合 (図 1 (a)),  $E$  を印加して誘起される歪み (電界誘起歪み) は、逆圧電効果に由来する (図 1 (b))。単結晶がマルチドメインの場合 (図 1 (c)) には、逆圧電効果に加えて、ドメインの動的挙動が歪みに寄与する。ここでは例として、正方晶 ( $c/a > 1$ ,  $a$  と  $c$  は格子定数) の単結晶を考える (図 1 (c))。90°ドメイン構造をもつ単結晶の  $\langle 100 \rangle_c$  ( $c$  は立方晶表記であることを示す) に  $E$  を印加すると、 $E$  方向に  $P_s$  をもつドメインは成長し、 $E$  と垂直方向に  $P_s$  をもつドメインは小さくなる。ドメイン壁が移動してドメインが成長した領域では、 $P_s$  が90°回転したことになる。90°ドメインが回転すると、 $(c - a) / a$  の一

部が歪みに上乘せされる。逆圧電効果による歪みに比べて、 $(c - a) / a$  は一桁程度大きい。従って、 $E$  の印加によりドメイン構造が変化する場合、 $(c - a) / a$  の一部が逆圧電効果に重畳した大きな歪みが得られる (図 1 (d))。正方晶の圧電体では90°ドメインが、菱面体晶では71°および109°のドメインが  $E$  により回転する。これらの強弾性ドメインは、non-180°ドメインと呼ばれる。

長年、PZTセラミックスにおける電界誘起歪みは、逆圧電効果と non-180°ドメインの回転により説明されてきた。<sup>11-14)</sup> 最近の研究により、これらの効果に加えて粒間弾性歪み整合が、歪みに大きく寄与することが明らかになっている。詳細は、Pramanickらの論文<sup>10)</sup> を参照された。

### 2.1 電界誘起歪みに影響を及ぼす因子

Pramanickら<sup>10)</sup> は、各種PZTセラミックスの圧電特性を評価するとともに、電場印加その場結晶構造解析を行った。ここでは、圧電特性の非線形性は割愛し、低電場における圧電特性を対象とする。測定される圧電歪み定数 ( $d_{33}$ ) は、次式で示される。

$$d_{33} = d_{33, \text{non-180}^\circ} + d_{\text{lattice}} + d_{\text{others}} \quad (1)$$

	電界 $E = 0$	$E = E' (E' < E_c)$	歪み ( $\Delta l$ ) の起源
単結晶 (シングルドメイン)	(a)	(b)	逆圧電効果 $\Delta l$ : 小
単結晶 (マルチドメイン)	(c)	(d)	逆圧電効果 + non-180°ドメインの回転 $\Delta l$ : 中
セラミックス (ランダム配向)	(e)	(f)	逆圧電効果 + non-180°ドメインの回転 + 粒間弾性歪み整合 $\Delta l$ : 大

図 1 強誘電体における電界誘起歪みの起源

$d_{33, \text{non-180}^\circ}$  は non-180° ドメインの回転による歪み定数を示し、構造解析により厳密に計算できる。 $d_{\text{lattice}}$  は次式で示される。

$$d_{\text{lattice}} = d_{\text{intrinsic}} + d_{\text{intergrain}} \quad (2)$$

$d_{\text{intrinsic}}$  は逆圧電効果による歪み定数、 $d_{\text{intergrain}}$  は粒間弾性歪み整合による歪み定数 (図 1 (f) 参照) を示す。構造解析では  $d_{\text{intrinsic}}$  と  $d_{\text{intergrain}}$  は分離できないが、これらの和である  $d_{\text{lattice}}$  は厳密に求まる。 $d_{\text{others}}$  は、電界誘起相転移や 180° ドメイン壁の移動などに起因する歪み定数を示す。ここでは、厳密性に欠け簡略化し過ぎる嫌いはあるものの、筆者らが解釈した本論文の要点を示す。

ソフト PZT (2 mol% La-doped  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ) セラミックスにおいて、圧電特性評価と結晶構造解析により、 $E \approx 0 \text{ kV/cm}$  における以下の数値が示されている。<sup>10)</sup>

$$\begin{aligned} d_{33} &\approx 500 \text{ pm/V (測定結果)} \\ d_{33, \text{non-180}^\circ} &\approx 200 \text{ pm/V (解析結果)} \\ d_{\text{lattice}} &\approx 250 \text{ pm/V (解析結果)} \end{aligned}$$

構造解析から求めた  $d_{002}$  (002 回折から計算した歪み定数) は、ほぼ 0 pm/V であったことから、 $d_{\text{lattice}} \approx d_{\text{intergrain}}$  が予想される。従って、ソフト PZT において、各種歪みの寄与は以下のように推察される。

$$d_{33} : d_{33, \text{non-180}^\circ} \text{ が } 40\%, d_{\text{intergrain}} \text{ が } 50\%, d_{\text{others}} \text{ が } 10\%。$$

$d_{33, \text{non-180}^\circ}$  が  $d_{33}$  の 40% を占めていることは、従来の解釈<sup>11-13)</sup> と矛盾しない。 $d_{\text{intergrain}}$  の寄与が 50% と大きいことは特筆に値する。

## 2.2 粒間弾性歪み整合

粒間弾性歪み整合が  $d_{33}$  を増強するメカニズムは、以下のように説明される。ここでは図 1 (e) に示すように、正方晶の強誘電体セラミックスにおいて、 $E$  に対して  $\langle 111 \rangle_c$  が平行な粒子 A と、 $\langle 100 \rangle_c$  が平行な粒子 B が結晶粒界を介して接しているケースを想定する。焼成後、キュリー温度 ( $T_c$ ) 以上にある試料 (立方晶) を冷却する。 $T_c$  で構造相転移を起こし、 $P_s$  が発現する。粒子 A、粒子 B ともに、周りに存在する粒子により拘束を受けている状態で相転移する。系の静電エネルギーと弾性エネルギーを小さくするために、180° ドメインと 90° ドメインが形成さえる。圧電性を付与するために行われるポーリング処理により、180° ドメインはほぼすべて除去される。一方、結晶粒

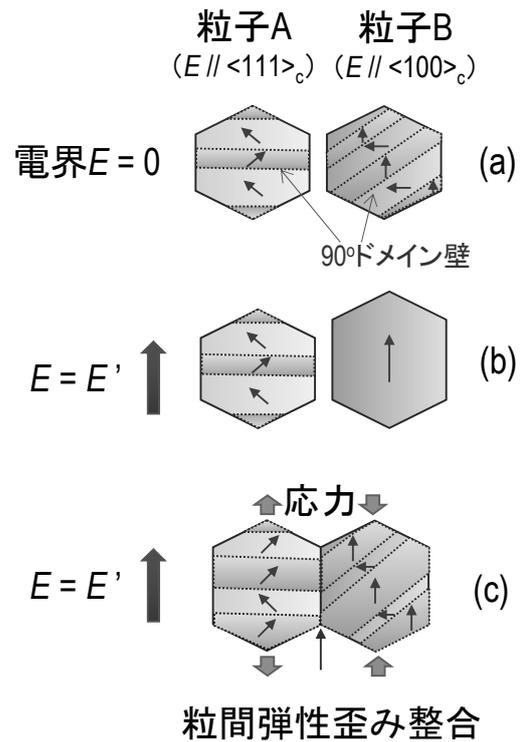


図 2 粒間弾性歪み整合による電界誘起歪み増強のメカニズム

子は自由には変形できないため、90° ドメインの一部は残る (図 1 (e))。

まず、粒子 A と粒子 B を取り出して、それぞれが孤立した状態を想定する (図 2 (a))。この状態で、電場  $E'$  を印加すると、粒子は自由にその形を変えうる。粒子 A において、それぞれのドメインにおける電場の影響は等価であるため、ドメイン構造は変化しない。粒子 B では、 $E'$  と同方向のドメインが成長してシングルドメインになる (図 2 (b))。

つぎに、粒子 A と粒子 B が埋め込まれたセラミックスに、同様な  $E'$  を印加する。周囲の粒子により形状変化の制約を受けるため、粒子 A、粒子 B ともに自由には変形できない。粒子 B は  $E'$  方向に伸びるため、周囲の粒子から圧縮応力を受ける (図 2 (c))。一方、粒子 A 自身は逆圧電効果により歪むが、歪み量は粒子 B に比べて遙かに小さい。しかし粒子 A は、結晶粒界を介して接している粒子 B の大きな伸び (格子伸張) の影響を受ける。結晶粒界における格子整合 (粒間弾性歪み整合) を保つために、粒子 B が伸張すると粒子 A も同等程度伸びる。従って、粒子 A は引っ張り応力を受ける。ソフト PZT の結晶構造解析の

結果により、 $d_{002}$ はほぼゼロであるのに対し、 $d_{111}$ (111回折から計算した歪み)が500 pm/Vと大きいことが示されている。<sup>10)</sup> この結果は、Landau-Ginzburg-Devonshire 理論<sup>15)</sup>では説明できない。PZTセラミックスで観測された〈111〉c方向の大きな歪みは、粒間弾性歪み整合の効果により説明される。粒間弾性歪み整合による圧電特性の増強は、non-180°ドメインの回転に由来する。non-180°ドメインは、後述のように、格子欠陥と強く相互作用する。従って、格子欠陥と粒間歪み整合の相互作用を明らかにすることにより、圧電材料設計の新たな展開が期待される。

### 3. まとめと将来展望

ソフトPZTにおいて大きな圧電歪みが発現するメカニズムを述べ、粒間歪み整合が重要な役割を果たしていることを示した。また、強誘電体における強弾性ドメインと格子欠陥の相互作用について概説した。

非鉛強誘電体の代表的な物質である(Bi,Na)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>(BNT-BT)のセラミックスにおいて、比較的良好な圧電特性が得られる組成においても、ポーリングによるドメインの配列割合が低いという問題が明らかになっている。ドメインの配列割合が低い原因は、強弾性ドメインのクランピングである。ドメインのクランピングは、本質的に結晶が硬い(弾性コンプライアンスが小さい)ことに起因する可能性がある。弾性的性質が問題の本質である場合には、弾性コンプライアンスに焦点を絞った材料開発が望まれる。ドメインの配列割合を低下させるもう一つの要因として、格子欠陥と強弾性ドメインの相互作用(欠陥ダイポールによるドメインの安定化、もしくは酸素空孔(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)によるドメイン壁の安定化)が挙げられる。格子欠陥が問題の本質である場合には、アクセプタとV<sub>O</sub><sup>••</sup>の濃度を低減することにより、ドメインの配列割合が増加することが期待される。BNT系における主なアクセプタは、Bi空孔であることが報告されている。Bi空孔の濃度の低減には、高酸素圧下での焼成が有効である。

現在までに報告されているBNT-BTセラミックスでは、アクセプタ濃度が大きくV<sub>O</sub><sup>••</sup>濃度も大きいため、強弾性ドメインがクランプされて、圧電特性が劣化していることが予想される。他の非鉛系強誘電体セラミックスにおいても、同様な問題により圧電定数が低い値にとどまっている可能性がある。アクセプタ濃

度の低減により粒間弾性歪み整合を効果的に利用できれば、非鉛セラミックスの圧電特性は飛躍的に向上するかもしれない。今後の非鉛圧電セラミックスのブレークスルーには、ナノ粒子を用いた微細構造の設計が不可欠である。

### 参考文献

- 1) R. Landauer, J. Appl. Phys. **28**, 227 (1957).
- 2) H. F. Kay and J. W. Dunn, Philosophical Magazine **7**, 2027 (1962).
- 3) S. Choudhury, L. Q. Chen, and Y. L. Li, Appl. Phys. Lett. **91**, 3 (2007).
- 4) A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, Phys. Rev. Lett. **85**, 4614 (2000).
- 5) J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
- 6) C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, Nature **374**, 627 (1995).
- 7) Y. J. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima, and M. Miyayama, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1259 (2000).
- 8) Y. Noguchi and M. Miyayama, Appl. Phys. Lett. **78**, 1903 (2001).
- 9) Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, Phys. Rev. B **81**, 094114 (2010).
- 10) J. L. Jones, A. Pramanick, D. Damjanovic, J. E. Daniels, and J. C. Nino, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 293 (2011).
- 11) D. Damjanovic, J. Appl. Phys. **82**, 1788 (1997).
- 12) V. D. Kugel and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **84**, 2815 (1998).
- 13) R. E. Eitel, T. R. Shrout, and C. A. Randall, J. Appl. Phys. **99**, 124110 (2006).
- 14) M. Hagiwara, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 09MD04 (2010).
- 15) L. Chen, V. Nagarajan, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, J. Appl. Phys. **94**, 5147 (2003).

### Captions

- Fig. 1 Origin of electric-field-induced strain in ferroelectrics
- Fig. 2 Mechanism of enhanced electric-field-induced strain by intergranular elastic strain accommodation