

戦略的創造研究推進事業  
発展研究 (SORST)

研究終了報告書

研究課題

「欠陥誘起ナノドメインによる  
新規リラクサ強誘電体の開発」

研究期間：平成18年 4月 1日～  
平成21年 3月31日

野口 祐二  
(東大先端研, 准教授)

## 1. 研究課題名

欠陥誘起ナノドメインによる新規リラクサ強誘電体の開発

## 2. 研究実施の概要

情報技術が急速に進展し、地球環境が加速度的に悪化する中で、より高機能かつ環境負荷が小さい新材料の出現が期待されている。しかし、既存の科学技術に立脚した材料合成の延長では限界があることから、新材料を開発するための材料設計指針を確立することが強く望まれている。

本研究では、三次元構造をもつペロブスカイト型強誘電体に、一次元欠陥複合体を導入するという従来にない材料設計指針を提案し、新規な次元融合リラクサ強誘電体を開発した。双極子を持つ欠陥複合体は、強誘電体に電荷不均質性と構造不均質性を同時にもたらす。欠陥複合体は、その近傍で局所的に自由エネルギーが増加して、ナノドメインを誘起する活性中心として機能する。技術シーズ「欠陥誘起ナノドメインによる材料設計」により、①世界最高の分極特性を示す非鉛強誘電体単結晶の開発、②現行のPb系材料(PZT)を凌駕する非鉛圧電セラミックスの開発を目的とした。

### 本研究のねらい

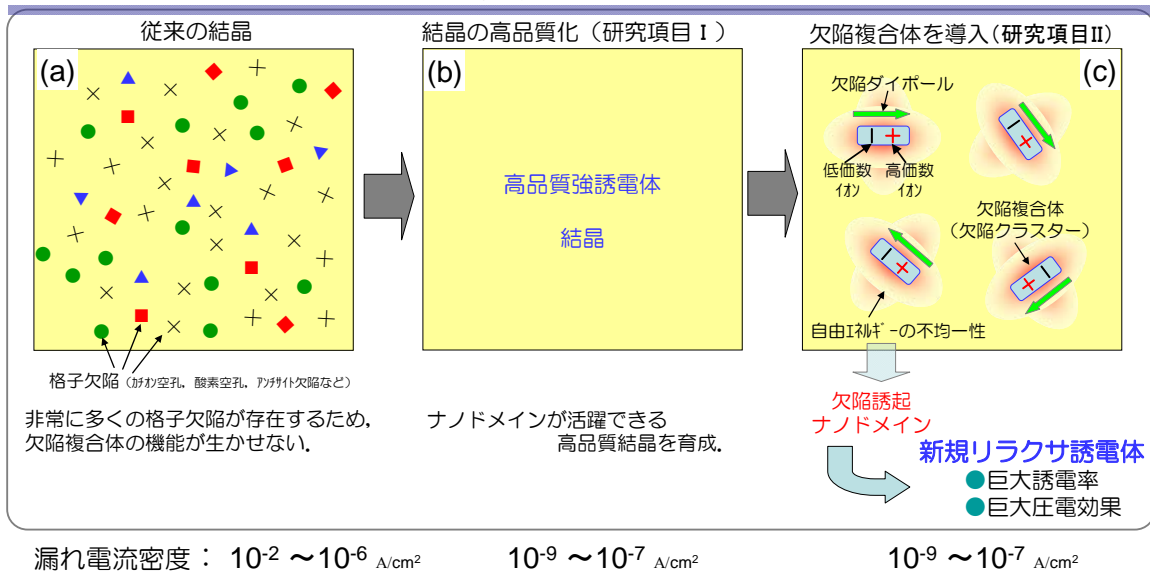


図1 本研究のねらいと欠陥複合体導入効果

### 研究項目 I: 母結晶の高品質化

本研究で対象とする  $\text{BiFeO}_3$  系強誘電体には、高温で蒸気圧が高い Bi が含まれている。通常の熱処理条件で作製したセラミックスや結晶には、多くの Bi 空孔が含まれている。Bi 空孔の生成は、電荷中性条件を満足するために、酸素空孔の形成ももたらす。従って、通常の作製法により得られた  $\text{BiFeO}_3$  には、多量の Bi 空孔および酸素空孔などの格子欠陥が存在する (図 1(a))。このように多量の格子欠陥を含む結晶では、欠陥複合体を導入しても、その機能は他の欠陥の影響の中に埋もれてしまう。本研究項目では、Bi 空孔や酸素空孔の少ない高品質な結晶を育成 (結晶の高品質化) し、欠陥複合体により誘起されるナノドメインが活躍できる舞台を構築することを目的とした (図 1(b))。

### 研究項目 II: 欠陥複合体の設計・新規強誘電体の創製

欠陥複合体を次のように定義する：ペロブスカイト構造のカチオンサイトに位置する低価数イオンと高価数イオンから構成される欠陥クラスター。対象材料である  $\text{BiFeO}_3$  系において、B サイトに位置する鉄は  $\text{Fe}^{3+}$  の状態にある。この系において、 $\text{M}^{2+} \cdot \text{M}^{4+}$  の欠陥クラスターは有効な欠陥複合体の候補となる。欠陥複合体は、その電荷不均質性と構造不均質性のため、系に局所的な自由エネルギーの増加をもたらす。欠陥複合体を導入した強誘電体は、電界等の外場に対して分極が敏感に応答して、巨大な誘電率や圧電効果を示すこと

が期待される。

本研究では、第一原理計算により欠陥複合体を設計してスクリーニングを行った後に、BiFeO<sub>3</sub>単結晶とセラミックスに欠陥複合体を導入することで、巨大分極の発現（単結晶）および圧電特性の飛躍的な向上（セラミックス）を狙った。

### 研究成果 I 欠陥誘起ナノドメインによる巨大分極の発現. BiFeO<sub>3</sub>系単結晶で世界最高の残留分極の発現に成功

電子相関を取り入れた電子状態計算（LSDA+U法）により、欠陥複合体を設計した。Cr<sup>4+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>はバンドギャップ内に不純物準位を形成し、BiFeO<sub>3</sub>の絶縁性を低下させることが予想された。低価数イオンとしてZn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>とNi<sup>2+</sup>を、高価数イオンとしてMn<sup>4+</sup>とTi<sup>4+</sup>を選択し、これらから構成される欠陥複合体を単結晶へ導入し、物性を評価した。

結晶の高品質化を目的として、結晶育成時の酸素分圧（P<sub>O2</sub>）が強誘電特性に及ぼす影響を調査した。①低P<sub>O2</sub>側では、Bi空孔・酸素空孔の生成が顕著になりドメイン反転が阻害され、残留分極（P<sub>r</sub>）が低下すること、②高P<sub>O2</sub>側では、結晶内にインクルージョンとして不純物が生成し、P<sub>r</sub>が低下すること、を明らかにした。要因①および②の拮抗の結果、P<sub>O2</sub> = 5 × 10<sup>-6</sup> atm 下での育成で、最も高品質な結晶が得られた。

結晶育成時のP<sub>O2</sub>を5 × 10<sup>-6</sup> atmと固定して、様々な欠陥複合体を導入した結晶を育成して、特性を評価した。Zn<sup>2+</sup>・Mn<sup>4+</sup>複合体を導入した結晶において、バルク結晶で世界最高のP<sub>r</sub>（84 μC/cm<sup>2</sup>）が得られた。Zn<sup>2+</sup>・Mn<sup>4+</sup>複合体が新しいナノドメインの核として機能することで、P<sub>r</sub>の飛躍的な向上と抗電界の劇的低減（>100 kV/cm → 19 kV/cm）が達成された。欠陥複合体によるナノドメインの導入が分極反転を誘起する「欠陥誘起分極反転」という新規な材料設計指針が確立された。

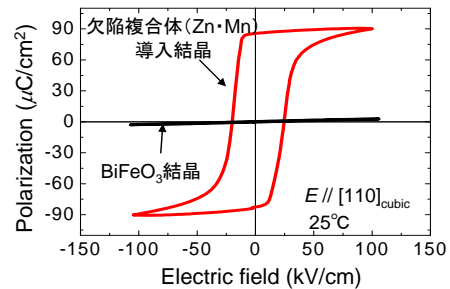


図 2 BiFeO<sub>3</sub> 結晶の分極特性における欠陥複合体導入効果。

### 研究成果 II 現行のPZTを凌駕する非鉛圧電セラミックスの開発. 高温作動圧電デバイスの新展開.

BiFeO<sub>3</sub>セラミックスにK<sup>+</sup>・2Ti<sup>4+</sup>複合体を導入して、圧電特性の向上を狙った。様々なパラメータの最適化を行った結果、欠陥複合体を20%導入したBiFeO<sub>3</sub>セラミックスにおいて、最も良好な分極特性（P<sub>r</sub>=52 μC/cm<sup>2</sup>）が得られた。このP<sub>r</sub>値は、鉛系も含めて、強誘電体セラミックスで最高値である。また、ナノドメインの動的挙動に由来する誘電率の周波数分散が観測され、新規なリラクサ強誘電体の開発に成功した。共振反共振法により圧電特性を評価した結果、室温における電気機械結合係数

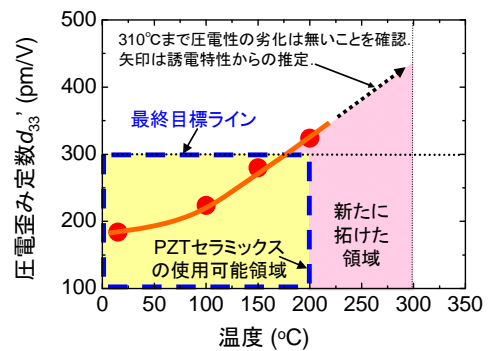


図 3 BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスにおける圧電特性の温度依存性。

( $k_{33}$ =41%) が、310°Cの高温まで劣化することなく維持されることが明らかになった。図3に電界誘起歪み測定により評価した圧電歪み定数（ $d_{33}'$ ）の温度依存性を示す。 $d_{33}'$ は温度ともに増加した。200°Cにおいて、最終目標値（300 pm/V）を超える324 pm/Vが得られた。現行の高温用PZTセラミックスは、図2の低温領域（ $T < 200^\circ\text{C}$ ,  $d_{33} < 300 \text{ pm/V}$ ）でのみ使用できる。一方、BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスは、PZTでは適用できない高温領域（ $T < 300^\circ\text{C}$ ）でも大きな圧電特性（ $d_{33} > 300 \text{ pm/V}$ ）を示すことが明らかになった。

本研究で開発したBiFeO<sub>3</sub>系セラミックスは、現行のPZTの代替材料としてだけでなく、PZTでは適用できない高温で使用可能な新規圧電材料としても位置づけられる。原子力発電所等における高温部材の超音波診断や自動車の燃料噴射インジェクタなどへの応用が可能であり、我が国の安心・安全および環境問題改善に貢献することが期待される。

### 3. 研究構想

本研究では、第一原理電子状態計算により設計した欠陥複合体を導入することにより新規リラクサ強誘電体を創製し、欠陥誘起ナノドメインに由来する巨大な強誘電性・圧電性の発現をねらった。表1に研究項目、ねらい、目標および得られた成果を示す。

表1 研究項目, ねらい, 目標, 得られた成果

研究項目	ねらい	目標	成果		
I. 母結晶の高品質化	■ ナノドメインが活躍する舞台を構築	①高い絶縁性 (リーク電流: $10^{-7}$ A/cm <sup>2</sup> 以下) ②低電界での完全分極反転 (抗電界 $E_c < 100$ kV/cm) ともに室温	BiFeO <sub>3</sub> 単結晶, セラミックスで達成.		
			試料	リーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )	$E_c$ (kV/cm)
			単結晶	$\sim 10^{-8}$	19
			セラミックス	$\sim 10^{-8}$	58
II. 欠陥複合体の設計・新規強誘電体の創製	■ 電子状態計算により欠陥複合体を設計. ■ 欠陥でナノドメインを誘起	③Pb系を凌駕する非鉛強誘電体結晶の開発 (残留分極 $P_r: 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ④Pb系を凌駕する圧電セラミックスの開発 (圧電歪み定数 $d_{33}=300\text{pm}/\text{V}$ 以上)	③	BiFeO <sub>3</sub> 単結晶で $P_r=84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を達成 ( $\text{A}^\circ\text{Pb}^\circ\text{Skait}$ 結晶で最高値)	
			④	BiFeO <sub>3</sub> 系セラミックスで $d_{33}=324 \text{pm}/\text{V}$ (200–300°C) を達成 (PZT を凌駕)	

#### 研究項目 I: 母結晶の高品質化

従来の強誘電体においては、陽イオン空孔および酸素空孔が多量に存在するため、これらの悪影響の中に格子欠陥の機能が埋もれてしまう。本研究項目では、原料の高純度化に加えて、結晶育成時の酸素分圧を制御することで、陽イオン空孔と酸素空孔の低減を図り、欠陥に誘起されるナノドメインが活躍できる舞台を構築する。具体的な目標値として①高い絶縁性 (リーク電流密度:  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 以下), ②低電界での完全分極反転(抗電界  $E_c$  が 100 kV/cm 以下)を併せ持つ高品質単結晶を育成する。

#### 研究項目 II: 欠陥複合体の設計・新規強誘電体の創製

設計した欠陥複合体を高品質単結晶に導入することで、ナノドメインを誘起して、巨大な強誘電特性および圧電特性の発現を狙う。対象材料である BiFeO<sub>3</sub> に置換可能な陽イオンの電子状態計算を行い、不純物準位およびキャリア生成の観点から、高い絶縁性が確保できる陽イオンを選択して、欠陥複合体を設計する。欠陥複合体を導入した BiFeO<sub>3</sub> 単結晶の育成・物性評価により、欠陥複合体の機能を検証する。欠陥複合体により誘起されるナノドメインの機能を利用することで、最終目標①Pb系を凌駕する非鉛強誘電体結晶の開発(残留分極  $P_r: 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), ②Pb系を凌駕する圧電セラミックスの開発(圧電歪み定数  $d_{33} = 300 \text{pm}/\text{V}$  以上)を目指した。

#### 4. 研究実施内容

##### (1) 実施の内容

##### I. BiFeO<sub>3</sub> 単結晶における巨大分極の発現.

【概要】Pb 系材料を凌駕する非鉛強誘電体結晶の開発を目的として、BiFeO<sub>3</sub> を選択して、単結晶の育成および物性評価を行った。結晶の高品質化および欠陥複合体の導入により、世界最高の残留分極 ( $P_r$ ) を示す BiFeO<sub>3</sub> 単結晶 ( $84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) の開発に成功した。表 1 に掲げた目標①、②および③を達成した。

##### I-1. 分極反転における新しいドメインの核発生

欠陥のない単分極の強誘電体を仮定した thermodynamic theory において、分極が反転する電界である抗電界 ( $E_c$ ) は結晶全体に強誘電的不安定性を誘起する臨界電界として定義される。<sup>1)</sup>このような理論から予想される  $E_c$  は、バルク結晶や薄膜で観測される  $E_c$  に比べると、一桁から数桁大きい。<sup>2-6)</sup>現実の強誘電体では、表面や結晶内部の欠陥などの周辺で自由エネルギーが高くなっていて、ドメインの核発生に必要なエネルギーが大幅に低減していることが予想される。<sup>2,7-9)</sup>強誘電体におけるこれ

らの結晶不完全性の周辺で、新しいドメインの核が発生することで  $E_c$  が小さくなり、低電界での分極反転が可能になる。

局所的自由エネルギー ( $G_{\text{local}}$ ) を数 nm 角の体積における自由エネルギー (エンタルピー項とエントロピー項を含む全エネルギー) と定義する。結晶の表面、結晶粒界、転移、ドメイン壁、点欠陥、複合欠陥 (欠陥双極子) などの結晶不完全性 (広義の意味での欠陥) は、 $G_{\text{local}}$  を増加させる要因になる。欠陥の存在による  $G_{\text{local}}$  の増加分を  $\Delta G_{\text{local}}$  とする。 $\Delta G_{\text{local}}$  が増加すると、新しいドメイン核の発生に必要なエネルギー (核発生エネルギー) は低下する。 $\Delta G_{\text{local}}$  が大きいほど、核発生エネルギーが低下するため、 $E_c$  も低減する。

欠陥密度や転位密度が比較的小さい強誘電体の単結晶において、 $\Delta G_{\text{local}}$  の主要因は結晶表面であると考えられる。<sup>4)</sup>この場合、ドメインの核発生は表面において優先的に進行する (図 4(a)および(b))。ノンドーピング BiFeO<sub>3</sub> 結晶では、結晶の表面におけるドメインの核発生が支配的であると考えられる。 $P_s$  と逆方向に  $E$  を印加する。ある数居値電界 ( $\approx E_c$ ) を印加すると、結晶表面から新しいドメインの核 ( $E$  と同方向の  $P_s$  をもつ) が発生する。この核が電界方向に成長して電極間を貫通して、180° ドメイン壁が形成する。この 180° ドメイン壁が移動することで、ドメインが成長し、やがてシングルドメイン状態になって分極反転が完了する。後述のように、ノンドーピング BiFeO<sub>3</sub> 結晶では、リーク電流密度が  $\sim 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$  と非常に小さいにもかかわらず、分極の反転が全く観測されない。この結果は、結晶表面におけるドメイン核発生に非常に大きな  $E$  が必要であることを示している。

##### I-2. 欠陥複合体および欠陥誘起分極反転

ノンドーピング BiFeO<sub>3</sub> 結晶では、電極と結晶の界面におけるドメイン核発生が支配的であること、および分極反転には大きな電界が必要で、そのような高電界の印加は困難である。ここでは、欠陥複合体により誘起されるナノドメインを利用して  $E_c$  を低減する欠陥制御を

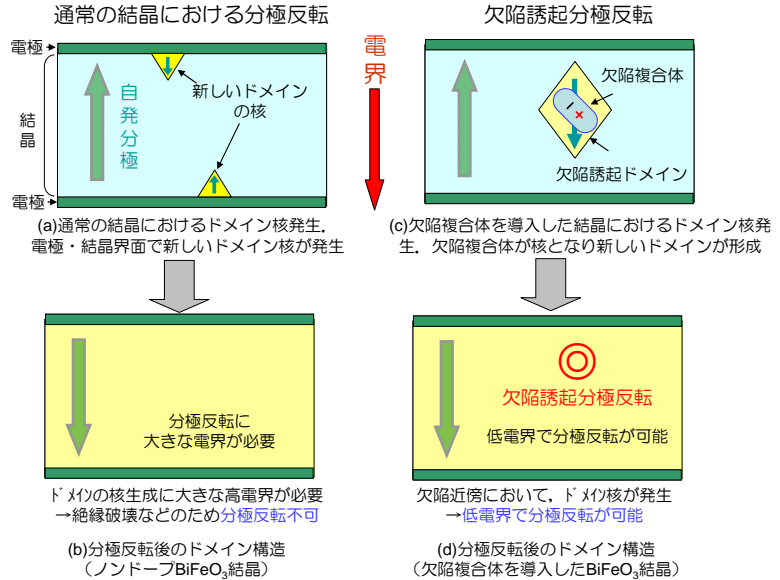


図 4 通常結晶における分極反転と欠陥誘起分極反転.



**欠陥誘起分極反転** (図 4(c)と(d)) と定義する. 導入した欠陥近傍で $\Delta G_{\text{local}}$ が大きくなり, ドメイン核発生のバリアが大幅に低下する. 結晶表面に比べて, 欠陥近傍における $\Delta G_{\text{local}}$ が大きいため, ドメインの核は欠陥近傍で形成される. 結晶内の欠陥近傍で, 低電界でドメインの核が発生するために, 分極反転電場である  $E_c$  が低減して, 分極反転が観測される. ドメインの核発生が, 結晶内の欠陥に誘発される分極反転が, 欠陥誘起分極反転である.

$\text{BiFeO}_3$  結晶の  $B$  サイト ( $\text{Fe}^{3+}$  サイト) における低価数イオン ( $\text{M}^{2+}$ ) と高価数イオン ( $\text{M}^{4+}$ ) のイオン対 ( $\text{M}^{2+} \cdot \text{M}^{4+}$ ) が有効な欠陥複合体となることが予想される (図 5 参照).  $\text{Fe}^{3+}$  サイトに置換可能なイオンとして,  $\text{M}^{2+}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  および  $\text{M}^{4+}=\text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Mn}^{4+}$  が挙げられる.  $\text{M}^{2+}$  および  $\text{M}^{4+}$  は,  $\text{Fe}^{3+}$  とイオン半径が異なるため, 置換イオン周辺で構造的な歪み「構造不均質性」が導入される. また,  $\text{M}^{2+}$  および  $\text{M}^{4+}$  は  $\text{Fe}^{3+}$  と価数が異なるため, 欠陥周辺に「電荷不均質性」も導入されることになる. この 2 種類の不均質性を併せ持つ欠陥複合体は,  $\Delta G_{\text{local}}$  が非常に大きい欠陥種であると考えられ, ドメイン核発生のエネルギー障壁を大きく下げ, 低  $E_c$  化に有効であると期待される.

図 5(b) に予想される欠陥複合体の配列を示す. 再近接の  $B$  サイトに  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{4+}$  が位置している欠陥複合体 1 において, その欠陥ダイポールは  $[100]_{\text{cubic}}$  方向 (立方晶標記) に向いている. 従って, 6 種類の欠陥複合体 1 が存在する. 一方, 第 2 近接  $B$  サイトに  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{4+}$  が位置している欠陥複合体 2 において, その欠陥ダイポールは  $[110]_{\text{cubic}}$  方向に向いているため, 同じく 6 種類の欠陥複合体 2 が存在する. 試料作製温度である  $1,000^\circ\text{C}$  付近のエントロピー項を考慮しても, クーロン引力により  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{4+}$  が近くに位置することで安定化するエンタルピー項の方が支配的であるため, 再近接に  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{4+}$  が位置する欠陥複合体 1 が大多数であると考えられる.

ドメインの核発生エネルギーには, 自発分極 ( $P_s$ ) と欠陥ダイポールの相対配列も重要な役割を果たす. この相対配列の影響を, 正方晶強誘電体 (空間群  $P4mm$ ) を例に考える ( $\text{BiFeO}_3$  結晶は菱面体晶に属し, その  $P_s$  は  $[111]_{\text{cubic}}$  方向にあるが, 欠陥複合体の影響は同様とみなすことができる).  $[-100]_{\text{cubic}}$  方向に  $P_s$  をもつドメインに,  $P_s$  と逆向きの電場  $E$  ( $\parallel [100]_{\text{cubic}}$ ) を印加して起こる分極反転に及ぼす欠陥双極子の影響を考察する.  $P_s$  と欠陥双極子の配列は, 図 6 に示すように, 3 種類に分類される.

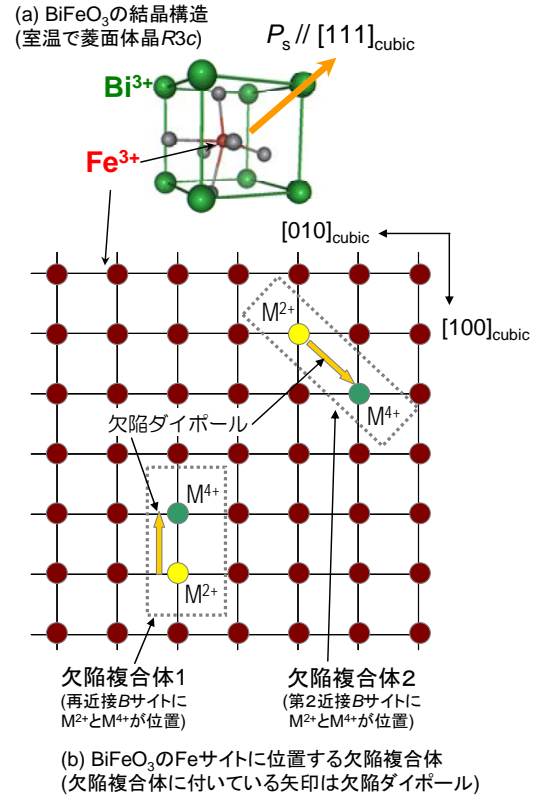


図 5  $\text{BiFeO}_3$  の結晶構造と欠陥複合体.

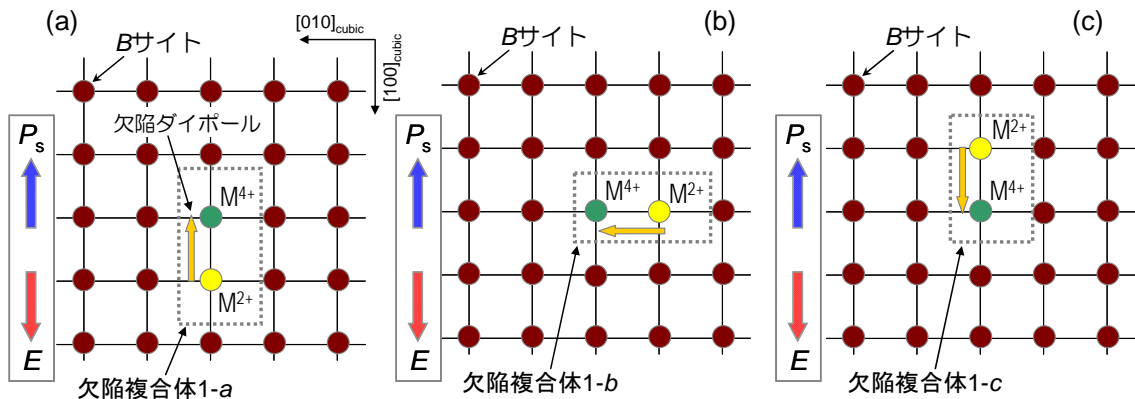


図 6 自発分極 ( $P_s$ ) と欠陥複合体の配列 (正方晶強誘電体の場合)

$P_s$  と欠陥双極子が同方向に向いている (図 6(a)), および  $P_s$  と欠陥双極子が直角を成している (図 6(b), 計 4 通り存在する) 場合, 欠陥双極子は  $\Delta G_{\text{local}}$  に一定の寄与はあるものの, 新しいドメインの核発生を大きくアシストする欠陥配列ではない.  $P_s$  と欠陥双極子が逆方向に向いている図 6(c)において, 欠陥双極子は新しいドメインの核と同方向の分極をもっている. 従って, この配列における欠陥双極子は, 一種のドメイン核としての役割を果たし, 核発生エネルギーを大幅に低減することが予想される.

一般に, 強誘電体の合成は,  $T_c$  以上の高温で行われることから, 立方晶 ( $P_s$  は存在しない) 状況下で, 欠陥双極子が形成される. 従って, 図 6 に示す欠陥配列は等価となり, 等しい確率で結晶内に形成される. 徐々に冷却されて  $T_c$  で強誘電相転移により  $P_s$  が出現する温度領域において,  $M^{2+}$  や  $M^{4+}$  はその拡散定数が非常に小さいことから, 事実上凍結されている. すなわち, 図 6 に示す計 6 通り欠陥配列 (種類は 3 つ) は, 合成時の高温から室温付近においても等しい確率で存在すると考えられる.

欠陥双極子の濃度が 0.1% 程度の試料を考える. 1,000 ユニットセルに 1 個, すなわち  $10 \times 10 \times 10$  ユニットセルに 1 個の欠陥双極子が存在する. この中の 1/6 が, 分極反転に寄与すると考えると, 6,000 ユニットセルに 1 個, すなわち約  $18 \times 18 \times 18$  ユニットセルに 1 個に有効な欠陥双極子が存在することになる. 従って, ドメイン核としての役割を果たす欠陥双極子の間隔は約 7 nm になる. リラクサにおけるナノドメインのサイズが 2nm 程度であることから, 0.1% の欠陥密度であっても, 欠陥双極子の濃度としては十分大きい. 欠陥双極子がドメイン核として有効に機能して, 欠陥誘起分極反転が起こると期待される.

### I-3. 第一原理計算による欠陥双極子の設計

候補となる陽イオンから形成される欠陥双極子 ( $M^{2+} \cdot M^{4+}$ ) の全組み合わせは, 18 種類にも及ぶことから, 全種類の欠陥双極子の濃度を制御しながら結晶に導入する研究方法は, 多くの時間と労力を必要とする. 従って, 本研究では第一原理計算によりドーパントの電子状態を評価して, 欠陥双極子设计了.

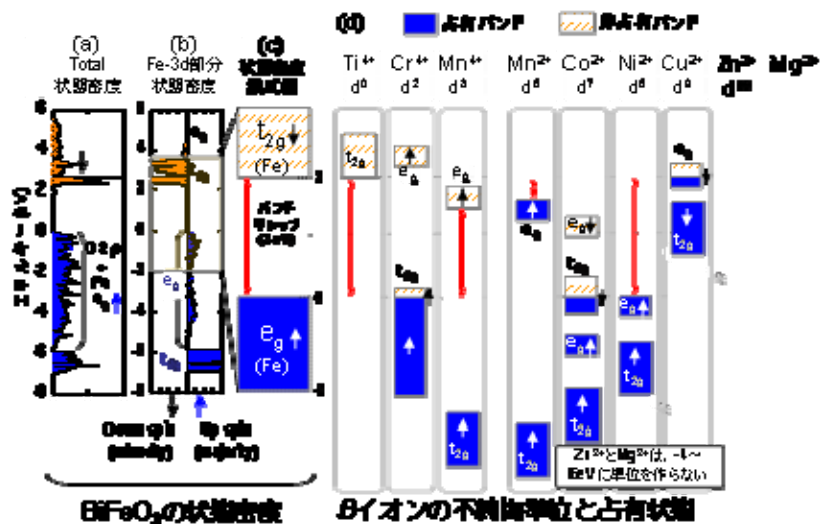


図 7 BiFeO<sub>3</sub> 結晶における欠陥複合体の設計

密度汎関数理論 (DFT) に基づく擬ポテンシャル法 (コード名 VASP) を用いて, 第一原理計算を行った. BiFeO<sub>3</sub> のスピン配列<sup>10,11</sup>) は, 反強磁性 G 型<sup>12</sup>) で近似されることから, 欠陥双極子を含む全ての計算は, 反強磁性 G 型のスピン配列を仮定した. 局所スピン密度近似 (LSDA) 法を援用した局所スピン密度近似を用いて, 遷移金属の 3d 軌道におけるオンサイトクーロンエネルギー  $U$  を 4 eV, 磁気モーメントの初期値を  $4\mu_B$  ( $\mu_B$  はボーア磁子) および  $-4\mu_B$  として, 計算を行った. まず, ヘキサゴナルユニットをもつ菱面体晶 BiFeO<sub>3</sub> (空間群  $R3c$ ) の構造からスタートして, G 型のスピン配列になるよう磁気モーメントを導入して, 空間群  $R3$  の下で構造最適化を行った. 得られた格子定数 ( $a=0.55652$  nm,  $c=13.67673$  nm) は室温における実験値<sup>13</sup>) と良い一致を示した. 最適化されたユニットセルの空間群を  $P1$  にして, 再近接  $B$  サイトに欠陥双極子を 2 ペア導入した. 遷移金属の磁気モーメントとして  $4\mu_B$  および  $-4\mu_B$  と設定して, 反強磁性 G 型のスピン配列を形成し, 空間群  $P3$  で構造最適化を行った. 全ての計算において, カットオフエネルギーは 400 eV とした.

図 7(a), (b) および (c) に BiFeO<sub>3</sub> の状態密度を示す. 図 7(a) は Total の状態密度, 図 7(b) は Fe-3d の部分状態密度, 図 7(c) はバンドギャップ近傍のバンド構造の模式図である.  $-8 \sim -6$  eV の狭いバンドは, Fe-3d の  $t_{2g}$  軌道由来のアップスピン ( $\uparrow$ ) バンドである. Fe-3d の  $e_g$  軌道

と O2p 軌道の強い混成の結果、-6~0 eV に幅の広い Fe-3d・e<sub>g</sub>-O2p 混成バンドが形成される (Fe-3d・e<sub>g</sub> 軌道におけるスピンは↑). 価電子帯下端は Fe-3d の t<sub>2g</sub> 軌道由来のダウンスピン (↓) バンドである. この計算結果は, BiFeO<sub>3</sub> の Fe-3d の e<sub>g</sub>↑バンド (価電子帯上端) と t<sub>2g</sub>↓バンド (伝導帯下端) の間でバンドギャップが形成されることを示している. BiFeO<sub>3</sub> のバンドギャップの実測値は約 2.7 eV<sup>14)</sup>であることから, この計算結果 (バンドギャップは約 2 eV) と比較的良い一致を示している. また, 本研究では, Neaton ら<sup>12)</sup>の報告と同様の状態密度の計算結果が得られている.

図 7(d)に B サイトに M<sup>2+</sup>または M<sup>4+</sup>が Fe<sup>3+</sup>サイトを占有した場合に, それらのイオンが形成する不純物準位と電子占有状態を示す. Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>4+</sup>は, バンドギャップ中に不純物準位を形成し, その準位が部分的に電子占有されている. これらのイオンは, BiFeO<sub>3</sub> のリーク電流を大きく増加させることが予想される. Mn<sup>2+</sup>は伝導帯下端から 0.5eV 程度低エネルギーの領域に, 電子占有された不純物準位を形成し, 見かけのバンドギャップを大きく低減させる. このため, Mn<sup>2+</sup>イオンの置換も, リーク電流を増加させると考えられる. Ni<sup>2+</sup>と Ti<sup>4+</sup>は, BiFeO<sub>3</sub> のバンドギャップを狭めることはない不純物である. さらに, Zn<sup>2+</sup>と Mg<sup>2+</sup>は, このエネルギー領域に準位を形成しない. これらの計算結果は, 欠陥複合体を構成するイオン種として, M<sup>2+</sup>=Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>および M<sup>4+</sup>=Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>4+</sup>が有望であることを示している.

#### I-4. BiFeO<sub>3</sub> 結晶の高品質化

##### (1) 強誘電特性の育成時酸素分圧依存性

欠陥双極子として Zn・Mn を導入した BiFeO<sub>3</sub> 結晶を対象として, 結晶育成時の酸素分圧 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) を制御することで, 結晶の高品質化を狙った. 図 8 に, 育成時の P<sub>O<sub>2</sub></sub> を変化させた Zn・Mn 共置換 BFO 単結晶の分極特性を示す. 分極特性は育成時 P<sub>O<sub>2</sub></sub> に大きく依存し, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 × 10<sup>-6</sup> atm 下で育成した結晶が最も優れた分極特性を示した. リーク電流特性も育成時 P<sub>O<sub>2</sub></sub> に大きく依存して変化した. 育成時 P<sub>O<sub>2</sub></sub> の低下に伴い, リーク電流密度は減少する傾向を示した.

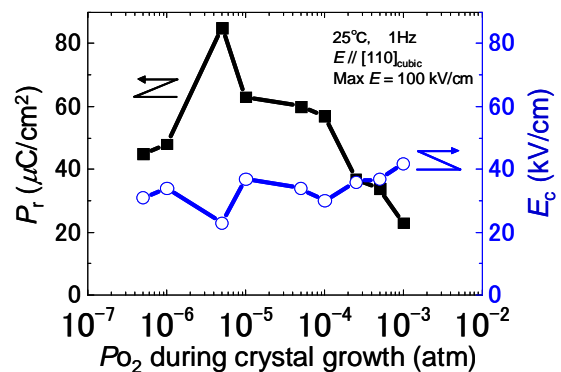


図 8 欠陥複合体導入 BiFeO<sub>3</sub> 結晶における分極特性に及ぼす結晶育成時の酸素分圧の影響.

##### (2) 分極特性の育成時酸素分圧依存性メカニズム

図 9 に P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.2 atm および 10<sup>-4</sup> atm で行った Zn・Mn 共置換 BFO 粉末の熱重量分析測定結果を示す. 測定時 P<sub>O<sub>2</sub></sub> の低下に伴い, 重量減少量が増加した. この重量減少が Bi 空孔 (V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup>) の生成に起因すると仮定すると, Bi 系酸化物の場合, (1) 式に従って酸素空孔 (V<sub>O</sub><sup>••</sup>) が同時に生成する<sup>15,16</sup>. V<sub>O</sub><sup>••</sup> はドメイン壁をピンングして分極反転を阻害する. 低 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 下で育成した結晶の分極特性が低下したと考えられる.

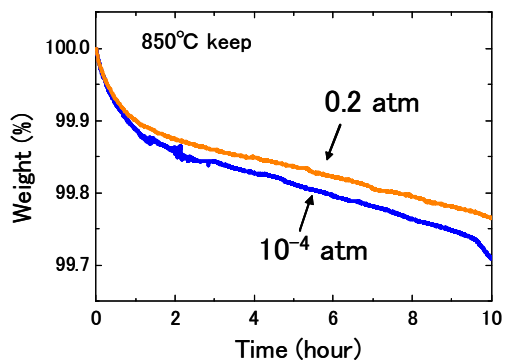
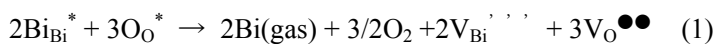


図 9 BiFeO<sub>3</sub> 粉末の熱重量分析結果.



ここで, Bi<sub>Bi</sub><sup>\*</sup> は Bi サイトの Bi<sup>3+</sup>, O<sub>0</sub><sup>\*</sup> は O サイトの O<sup>2-</sup> を示す. リートベルト解析による格子定数の精密化の結果, 焼成時 P<sub>O<sub>2</sub></sub> の低下に伴い, 格子定数は減少した. これは, Bi の揮発により格子が収縮したことを示唆している. 先ほど述べたように, 育成時において V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup> だけでなく V<sub>O</sub><sup>••</sup> も生成する. この結果も, 低 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 下で育成した結晶では酸素空孔が分極特性劣化の要因であることを示唆している.

種々の P<sub>O<sub>2</sub></sub> 下 (10<sup>-7</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-3</sup> atm) で焼成した粉末の XRD データを測定した結果, 高 P<sub>O<sub>2</sub></sub>



( $10^{-3}$  atm) 下で焼成した粉末にのみ、不純物 ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) のピークが観測された。高  $P_{\text{O}_2}$  下で育成した結晶には、インクルージョンとして不純物が混入し、特性が劣化することが示唆された。

以上を総合的に考察すると次のようになる：

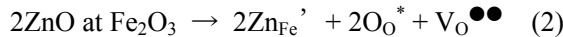
- ①低  $P_{\text{O}_2}$  側では、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  の生成が顕著になりドメイン反転が阻害され、 $P_r$  が低下する。
- ②高  $P_{\text{O}_2}$  側では、結晶内にインクルージョンとして不純物相が生成し、 $P_r$  が低下する。

要因①および②の拮抗の結果、 $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-6}$  atm 下で育成した結晶で、最も良い分極特性が得られたと考えられる。結晶育成時の酸素分圧の制御により、 $\text{BiFeO}_3$  結晶の高品質化が図れることが明らかになった。

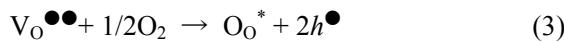
### I-5. 単独ドーピングの影響 (Zn, Mn の単独置換)

$\text{BiFeO}_3$  結晶と Zn および Mn の単独ドーピング結晶のリーク電流特性を図 10 に示す。ノンドーピング  $\text{BiFeO}_3$  結晶では、リーク電流密度が  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> オーダーと非常に小さかった。この良好な絶縁性は、結晶育成温度が 850°C と比較的低いため、欠陥の生成がほとんど無く、Bi 空孔や酸素空孔の濃度が非常に低いことに起因している。結晶育成時の  $P_{\text{O}_2}$  の制御により、Bi 空孔および酸素空孔の少ない高品質結晶が得られた。Zn ドープにより、リーク電流密度は約 2 から 3 桁増加した。同様に、Mn ドープ結晶も、大きなリーク電流を示した。

Zn ドープは、次式のように酸素空孔の生成をもたらす。



$\text{Zn}_{\text{Fe}}'$  は  $\text{Fe}^{3+}$  サイトの  $\text{Zn}^{2+}$  を示す。式(2)により生成した  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  に酸素が入る次式の酸化反応により、リーク電流のキャリアであるホール ( $h^\bullet$ ) が生成する。



Zn ドープによるリーク電流の増大は、Zn 置換により生成した  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  の酸化により、 $h^\bullet$  が生成することにより、説明される。

$\text{Fe}^{3+}$  サイトにおいて、Mn は +2 価、+3 価、+4 価の混合原子価状態にあることが予想されるが、 $\text{Mn}^{3+}$  が多いと予想される。 $\text{Fe}^{3+}$  サイトに  $\text{Mn}^{3+}$  が置換しても、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  などの点欠陥は生成しない。電子状態計算の結果、 $\text{Mn}^{3+}$  の 3d の  $e_g \uparrow$  バンドが、 $\text{BiFeO}_3$  の伝導帯下端に形成されること、および  $e_g \uparrow$  バンドの半分が電子により占有されていることが示されている。従って、 $\text{Mn}^{3+}$  は電子ドナーとして、伝導帯に電子を供給する。このため、Mn ドープにより、リーク電流密度

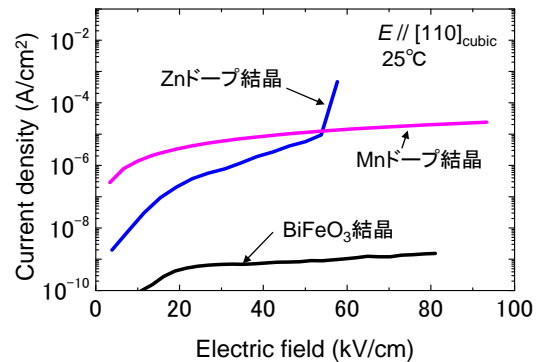


図 10  $\text{BiFeO}_3$  結晶のリーク電流特性に及ぼす Zn ドープおよび Mn ドープの影響 (置換量は約 1%)

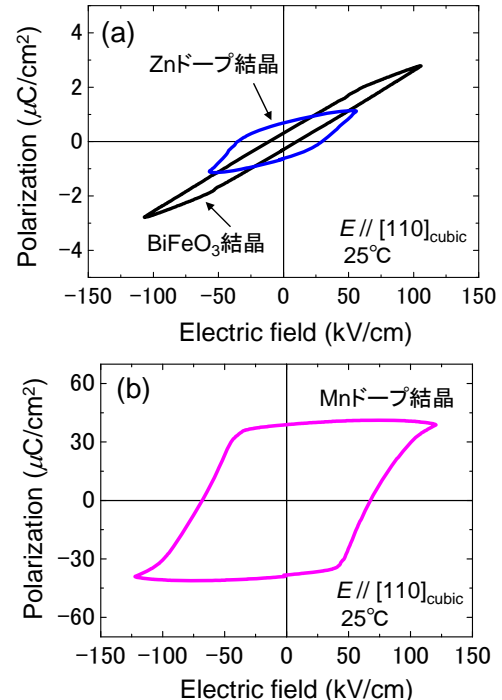


図 11  $\text{BiFeO}_3$  結晶の分極特性に及ぼす Zn ドープおよび Mn ドープの影響 (置換量は約 1%)

が顕著に上昇したと考えられる。

図 11 に  $\text{BiFeO}_3$  結晶の分極特性に及ぼす Zn ドープおよび Mn ドープの影響（置換量は約 1%）を示す。ノンドープ  $\text{BiFeO}_3$  結晶は、リーク電流値が  $\sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  程度と非常に小さいにもかかわらず、 $0.3 \mu\text{C/cm}^2$  程度の小さい  $P_r$  しか示さなかった。この結果は、 $100 \text{ kV/cm}$  もの高い電界を印加したにもかかわらず、新しいドメインの核発生、ドメインの成長、ドメインの反転が起こっていないことを示している。ノンドープ  $\text{BiFeO}_3$  結晶では、新しいドメインの核発生サイトとして、電極と結晶の界面が考えられる。この界面におけるドメイン核の発生電界が非常に大きいため、 $100 \text{ kV/cm}$  の印加電界では分極の反転が起こらなかった。リーク電流密度が非常に小さいにもかかわらず、分極の反転が起こらないという実験事実は、図 3(a)および (b)に示すように、 $\text{BiFeO}_3$  結晶における新しいドメイン核の発生に必要な電場が非常に大きく、印加電界が核発生電界より小さかったことに起因する。Zn ドープにより、 $P_r$  は若干増加した ( $0.7 \mu\text{C/cm}^2$  程度)。しかし、 $50 \text{ kV/cm}$  以上の電界を印加すると、絶縁破壊が起こって、その後の測定が行えなかった。

Mn ドープにより  $P_r$  は大きく向上した ( $38 \mu\text{C/cm}^2$ )。しかし、Mn ドープによりリーク電流は約 3 桁増加した。Mn 単独ドープでは、比較的良好な分極特性は得られたが、リーク電流が大幅に増加して、絶縁性が劣化した。

### I-6. 欠陥複合体の導入効果

図 12 に欠陥複合体として Zn・Mn を導入した結晶のリーク電流特性を示す。 $\text{BiFeO}_3$  結晶よりも約一桁程度リーク電流値は増加したものの、欠陥複合体導入結晶は、 $\sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  オーダーの低いリーク電流を保っており、良好な絶縁性を維持していた。Zn・Mn 欠陥複合体を導入した  $\text{BiFeO}_3$  結晶の分極特性 ( $E // [110]_{\text{cubic}}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) を図 13 に示す。ノンドープ結晶では全く分極反転が起こらなかったのに対して、欠陥複合体導入結晶は、強誘電体ドメインの反転に起因する明瞭な分極ヒステリシス ( $P_r = 84 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 19 \text{ kV/cm}$ ) を示した。この実験結果は、欠陥複合体の導入によりドメインの核発生障壁が大幅に低減し、核発生電場 ( $E_c$ ) が  $> 100 \text{ kV/cm}$  から  $\sim 19 \text{ kV/cm}$  にまで劇的に低減したことを示している。Zn 単独ドープした場合、 $P_r$  が若干増加するものの、明瞭な分極ヒステリシスは観測されなかった。また、Mn ドープにより  $P_r$  は向上するものの、リーク電流が約 3 桁上昇して絶縁性が大きく劣化した。これらの結果は、 $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が欠陥複合体を形成して、有効なドメイン核として機能していることを示している (図 3(c)および(d)参照)。 $\text{BiFeO}_3$  の  $P_s$  は  $[111]_{\text{cubic}}$  にあることから、 $[110]_{\text{cubic}}$  で得られた  $P_r$  ( $84 \mu\text{C/cm}^2$ ) を  $[111]_{\text{cubic}}$  に換算すると、 $104 \mu\text{C/cm}^2$  となる。この結果は、欠陥複合体の導入により、 $\text{BiFeO}_3$  結晶のすべてのドメインが電界により反転していることを示している。本研究で提唱した、欠陥複合体により誘起されるナノドメインに基づいた分極特性の設計「欠陥誘起分極反転」が  $\text{BiFeO}_3$  結晶の材料設計に有効であることが実証された。

### I-7. まとめ

$\text{BiFeO}_3$  系強誘電体をバルク結晶やセラミックスとして圧電デバイス等に利用するには、

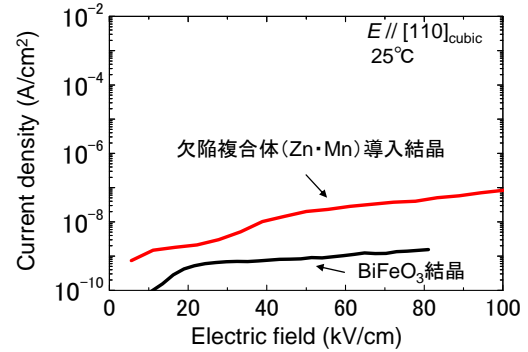


図 12  $\text{BiFeO}_3$  結晶のリーク電流特性に及ぼす欠陥複合体 (Zn・Mn) 導入の効果 (置換量は約 1%)。

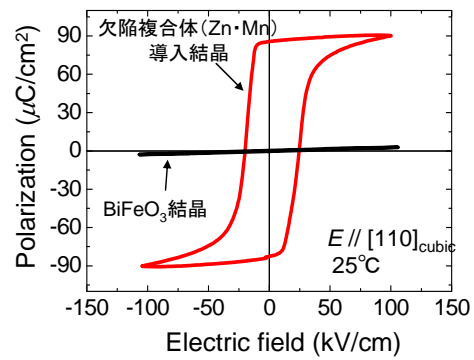


図 13  $\text{BiFeO}_3$  結晶の分極特性に及ぼす欠陥複合体 (Zn・Mn) 導入の効果 (置換量は約 1%)。

電界印加による完全分極反転は不可欠である。BiFeO<sub>3</sub>において、新しい強誘電ドメインの核の生成に大きなエネルギーが要することが、分極反転を妨げる主要因であった。欠陥複合体の導入により、ドメインの核生成エネルギーが低減可能であること、および構造・電荷不均質性を持つ欠陥複合体を導入することで、ドメインの核生成バリアを小さくして、抗電界を劇的に低減する欠陥誘起分極反転を提案した。BiFeO<sub>3</sub>単結晶にZn・Mnからなる欠陥複合体を導入した結果、抗電界が>100 kV/cmから~19 kV/cmにまで劇的に低減し、明瞭な分極ヒステリシスが観測された。欠陥誘起分極反転による材料設計は、BiFeO<sub>3</sub>単結晶だけでなくPbTiO<sub>3</sub>単結晶でも有効であることを、我々のグループは実証している。本研究で提案する欠陥誘起分極反転は、抗電界を低減して分極反転を可能にする新規な材料設計であり、強誘電体の分極特性および圧電特性を飛躍的に向上させる可能性を秘めている。

## II. 超高性能 BiFeO<sub>3</sub>系圧電セラミックスの開発.

【概要】現行の圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 [Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, PZT] を凌駕する非鉛圧電セラミックスの開発を目的として、単結晶で得られた成果を BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスに展開した。セラミックスの高品質化と欠陥複合体の導入により、高温用 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> を凌駕する超高性能非鉛圧電セラミックスの開発に成功（圧電歪み定数  $d_{33}=324$  pm/V at 200°C）した。表 1 に掲げた目標④を達成した。

### II-1. 欠陥複合体の設計.

BiFeO<sub>3</sub>セラミックスに大量の欠陥複合体を導入することを目的として、*A* および *B* の両サイト（陽イオンサイト）を利用した欠陥複合体の設計を行った。第一原理計算により、陽イオンサイトに位置する候補イオンを、欠陥準位の観点からスクリーニングして、欠陥複合体を設計した。*B* サイトにおける高価数イオンの候補から Ti<sup>4+</sup> を選択した。一方、*A* サイトにおける低価数イオンとして、BiFeO<sub>3</sub> のバンドギャップ周辺に欠陥準位を形成しない Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> が有効であることが示された。本研究では、より効果的に電荷不均質性と構造不均質性を導入することを目的として、+1 価でイオン半径の大きい K<sup>+</sup> を低価数イオンとして選択した。K<sup>+</sup>・2Ti<sup>4+</sup> を欠陥複合体として選定して、BiFeO<sub>3</sub>セラミックスへの導入を行い、物性を評価した。

### II-2. 高活性ナノ粉末作製およびプロセスの最適化

ホソカワ粉体技術研究所と共同で、K<sup>+</sup>・2Ti<sup>4+</sup>を導入した BiFeO<sub>3</sub>の高活性ナノ粉末を作製した。ナノ粉末の作製には、瞬間気相冷却法を採用し、溶液調整、キャリアガス流量、プラズマ温度など様々な条件の最適化を行った。さらに、得られたナノ粉末を用いて高性能圧電セラミックスを作製するために、ナノ粉末の前処理、バインダーの選定、圧粉体作製条件、焼成条件等のプロセスパラメータを最適化した。様々な作製条件の最適化により、セラミックスの相対密度は 90% から約 97% まで向上した。作製プロセスの最適化前の試料においては、一部に直径 5 $\mu$ m ほどの空隙があった。一方、最適化後の試料において、空隙はほとんど見られなかった。作製プロセスの最適化により高密度セラミックスが得られた。

### II-3. プロセス最適化の効果

図 14 に作製プロセスの最適化前後の試料におけるリーク電流特性を示す。作製プロセスの最適化により、リーク電流が約 2 桁程度低減した（80 kV/cm 印加時：最適化前  $5.7 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> → 最適化後  $1.2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>）。密度の向上に伴い、リーク電流が劇的に軽減した。圧電デバイスの動作電界（<60 kV/cm）において、 $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> オーダーとリーク電流密度が低い高品質セラミックスが得られた。

図 15 に作製プロセスの最適化前後の試料における分極ヒステリシスを示す。最適化の結果、高密度かつリーク電流が小さくなり、分極ヒステリシスの矩形性は顕著に向上した。 $E_c$  は最適化前： $E_c=58$  kV/cm から最適化後： $E_c=52$  kV/cm へ低減され、低電界での分極反転が達成された。また、両試料ともに  $P_r=52$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 程度であったが、最適化前の試料において、リーク電流は約二桁大きく、この影響により  $P_r$  が過大評価されている。このことを考慮すると、 $P_r$  および  $E_c$  の両方の観点において、最適化により分極特性が改善されたと結論づけられる。

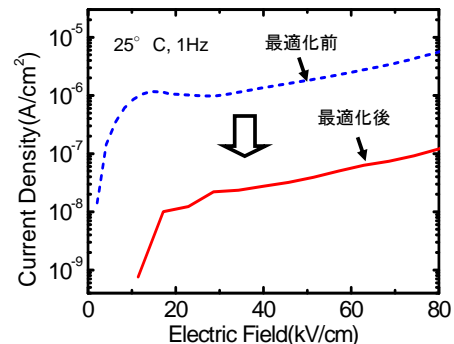


図 14 BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスのリーク電流特性.

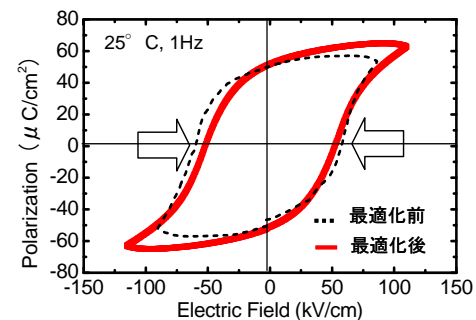


図 15 BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスの分極特性.



## II-4. 誘電率の温度依存性

図 16 に最適化後のセラミックスにおける誘電率および誘電損失 ( $\tan\delta$ ) の温度依存性を示す。20°Cにおける誘電率は約 700 であった。温度上昇に伴い誘電率は増加傾向を示した。T=432°Cにおいて比誘電率が最大値をとり、それ以上の高温において減少した。このことから、強誘電相から常誘電相への構造相転移が起こる  $T_C$  は 432°C であることが判明した。このキュリー温度は高温用 PZT ( $T_C=390^\circ\text{C}$  [33]) を超える値であった。また、 $T_C$  よりも低温の 390°C 付近で、 $\tan\delta$  は最大値を示した。この結果は、390°C 付近では、ドメイン壁の移動度が高くなり、低温におけるドメイン構造が維持できなくなることを示唆している。

図 17 に電気機械結合定数 ( $k_{33}$ ) とインピーダンス最大位相角 ( $\theta_{\max}$ ) の温度依存性を示す。プロセスの最適化により、多くのドメインが電界印加で反転したため、大きい  $\theta_{\max}$  を示した。この結果、機械・電気エネルギー変換効率の指標となる  $k_{33}$  が向上した。室温において、良好な圧電特性 ( $k_{33}=41\%$ ,  $\theta_{\max}=74^\circ$ ) が得られた。この BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスにおいて、室温における  $k_{33}$  が T=310°C という非常に高い温度まで劣化することなく保持されることが明らかになった。高温においてはドメインの移動度が高くなることで、分極が消失する脱分極が起こる。この脱分極が開始する温度は約 310°C であった。本系のセラミックスは、350°C 付近で圧電特性が大きく劣化したが、400°C においても有限の圧電特性 ( $k_{33}$  で 10% 程度) を示した。

## C-6. 圧電特性の温度依存性

図 18 に電界誘起歪み曲線を示す。最大歪み ( $S_{\max}$ ) / 最大電界 ( $E_{\max}$ ) から見積もった実効的な圧電歪み定数 ( $d_{33}'$ ) は、15°C では 185 pm/V であった。温度上昇に伴い、 $d_{33}'$  は増加した。作製プロセスを最適化することで、200°C で最終目標 ( $d_{33}'=300$  pm/V) を超える 324 pm/V が得られた。

図 19 に  $d_{33}'$  の温度依存性を示す。温度上昇に伴い、 $d_{33}'$  は増加傾向を示した。歪み曲線のヒステリシスにおいて、高温でも顕著な変化は見られなかった。高温における圧電歪みの消費エネルギーは小さく、実用化において問題にはならないことを示している。ここで、次式の圧電理論式に基づいて  $d_{33}$  の温度依存性を考察する。

$$d_{33}=k_{33}(\epsilon_{33}^X \times s_{33}^E)^{1/2}, \quad (3)$$

ここで、 $s_{33}^E$  は無電界下における弾性コンプラ

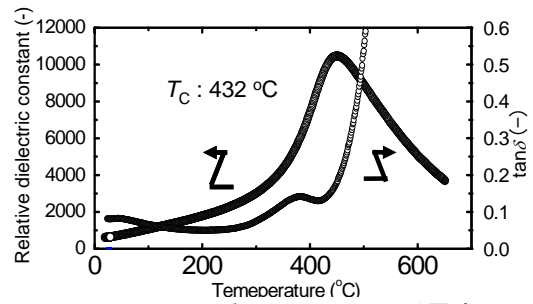


図 16 BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスの誘電率温度依存性。

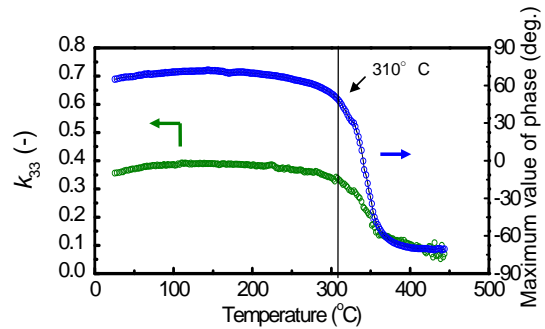


図 17 BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスにおける電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) の温度依存性。

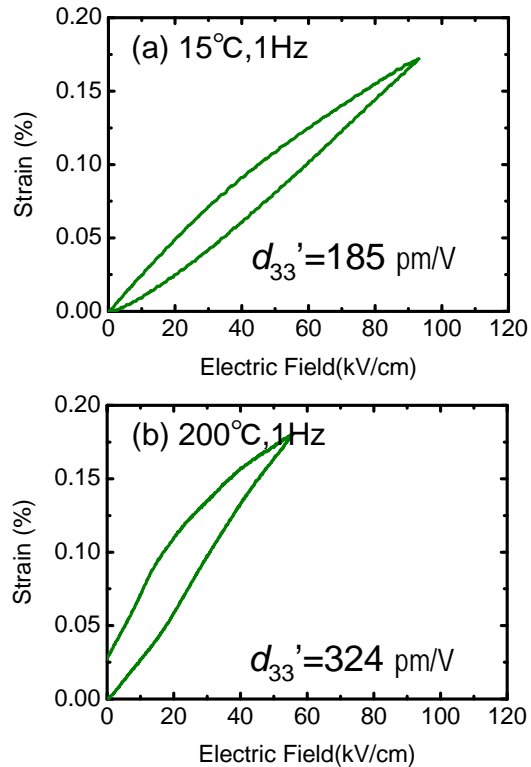


図 18 BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスにおける電界誘起歪み特性。

イアンズ,  $\epsilon_{33}^X$  はストレスゼロでの誘電率を示す。  $s_{33}^E$  は温度にほとんど依存しないこと,  $\epsilon_{33}^X$  は図 16 に示した誘電率とほぼ等しいこと, および  $k_{33}$  は 300°C まではほぼ一定で劣化しないことを考慮すると,  $d_{33}$  は  $(\epsilon_{33}^X)^{1/2}$  に比例する。事実, 図 19 に示した  $d_{33}'$  は温度とともに単調に増加している。従って, 310°C 以下の温度領域において,  $d_{33}$  は  $(\epsilon_{33})^{1/2}$  に比例して増加すると見なせる。200°C において, すでに  $d_{33}'=324$  pm/V が得られたことから, 200°C から 310°C までの温度領域において, 324 pm/V 以上の  $d_{33}'$  が得られる。

高温用 PZT セラミックスは, 温度 < 200°C の領域で  $d_{33} < 300$  pm/V の特性をもつ。本研究で開発した BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスは, 200°C で PZT セラミックスを凌駕するだけでなく, PZT が適用できない高温領域 (200°C ~ 300°C) で 300 pm/V を超える良好な圧電特性を示すことが明らかになった。この高性能非鉛圧電セラミックスの開発により, 高温領域における圧電デバイスの応用が拓かれた。

#### D. まとめ

BiFeO<sub>3</sub> 系ナノ粉末およびセラミックスの作製プロセスを最適化, および欠陥複合体の導入により, 圧電特性の飛躍的な向上を図った。比誘電率の温度依存性から, 本研究で開発した BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスは高温用 PZT ( $T_C=390^\circ\text{C}$ ) を超える高いキュリー温度  $T_C=432^\circ\text{C}$  を持つことが明らかになった。共振反共振法による圧電特性の温度依存性から, 室温付近の圧電性は 310°C まで劣化することなく保持されることが明らかになった。電界誘起歪特性の温度依存性から, 200°C で 324 pm/V の圧電歪み定数が得られた。また, 圧電特性が 310°C 以下では劣化しないこと, 理論的に圧電歪み定数は誘電率の 1/2 乗に比例することから, 200°C から 310°C までは 324 pm/V 以上の圧電歪み定数が得られたことが示された。以上の結果より, 最終目標 (300 pm/V) を超える高性能非鉛圧電セラミックスの開発に成功した。

#### E. 参考文献

- 1) H. F. Kay, J. W. Dunn, *Philosophical Magazine*, **7**, 2027-2029 (1962).
- 2) A. M. Bratkovsky, A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4614-4617 (2000).
- 3) S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura, Y. Furukawa, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2949-2963 (2001).
- 4) G. Gerra, A. K. Tagantsev, N. Setter, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, art. no-107602 (2005).
- 5) A. Roelofs, N. A. Pertsev, R. Waser, F. Schlaphof, L. M. Eng, C. Ganpule, V. Nagarajan, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1424-1426 (2002).
- 6) C. S. Ganpule, A. L. Roytburd, V. Nagarajan, B. K. Hill, S. B. Ogale, E. D. Williams, R. Ramesh, J. F. Scott, *Phys. Rev. B*, **65**, art. no.-014101 (2002).
- 7) M. E. Drougard, R. Landauer, D. R. Young, *Phys. Rev.*, **98**, 1563-1563 (1955).
- 8) S. Ducharme, V. M. Fridkin, A. V. Bune, S. P. Palto, L. M. Blinov, N. N. Petukhova, S. G. Yudin, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 175-178 (2000).
- 9) M. I. Molotskii, M. M. Shvebelman, *Philosophical Magazine*, **85**, 1637-1655 (2005).
- 10) I. Sosnowska, T. Peterlinneumaier, E. Steichele, *J. Phys. C*, **15**, 4835-4846 (1982).
- 11) A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, G. P. Vorobev, A. K. Zvezdin, *Physica B*, **211**, 327-330 (1995).
- 12) J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B*, **71**, art. no.-014113 (2005).
- 13) J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1315-1320 (1971).
- 14) J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K. Liu, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, art. no.-142908 (2008).
- 15) Y. Noguchi, T. Matsumoto and M. Miyayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L570 (2005).
- 16) Y. Noguchi, M. Soga, M. Takahashi and M. Miyayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6698 (2005).

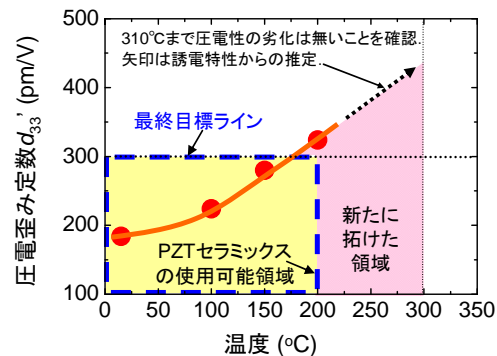


図 19 BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスにおける圧電歪み定数 ( $d_{33}$ ) の温度依存性。

## 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

### I. BiFeO<sub>3</sub>単結晶における巨大分極の発現.

Pb系材料を凌駕する非鉛強誘電体結晶の開発を目的として、BiFeO<sub>3</sub>を選択して、単結晶の育成および物性評価を行った。結晶の高品質化および欠陥複合体の導入により、世界最高の残留分極 ( $P_r$ ) を示す BiFeO<sub>3</sub>単結晶 ( $84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) の開発に成功した。ペロブスカイト型強誘電体単結晶における  $P_r$  の報告例と本研究成果の位置づけを表2に示す。

表2 各種ペロブスカイト型強誘電体単結晶で報告されている残留分極 ( $P_r$ )

単結晶材料	結晶系 (室温)	残留分極 $P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	測定方位	自発分極 $P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	出典
BaTiO <sub>3</sub>	正方晶	28	[001]	28	17)
PbTiO <sub>3</sub>	正方晶	75	[001]	75	18)
		57	[001]	57	19)
KNbO <sub>3</sub>	正方晶 (230-400°C)	37	[001]	37	20, 21)
K <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>	斜方晶	40	[001]	56 ([011])	22)
SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	斜方晶	18	[100]	18	23)
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	単斜晶	50	[100]	50	24)
BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	斜方晶	15	[100]	15	25)
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	単斜晶	50	[100]	15	26)
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	<b>菱面体晶</b>	<b>84</b>	<b>[110]<sub>cubic</sub></b>	<b>104 ([111]<sub>cubic</sub>)</b>	<b>本プロジェクト</b>

17) J. P. Remeika, J. Am. Chem. Soc. **76**, 940 (1954).

18) V. G. Gavril'yachenko *et al.*, Sov. Phys. Solid State **12**, 1203 (1970).

19) J. P. Remeika *et al.*, Mater. Res. Bull. **5**, 37 (1970).

20) W. Kleemann *et al.*, Phys. Rev. B, **30**, 1148 (1984).

21) M. D. Fontana *vJ.* Phys. C, **17**, 483 (1984).

22) Y. Kizaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., **89**, 142910 (2006).

23) Y. Noguchi *et al.*, unpublished.

24) S. E. Cummins *et al.*, Appl. Phys. Lett., **10**, 14 (1967).

25) H. Irie *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 239 (2001).

26) T. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Lett., **86**, 012907 (2005).

現在まで、鉛系材料である PbTiO<sub>3</sub> が最も大きな  $P_s$  を持つことから、PbTiO<sub>3</sub> で大きな  $P_r$  が得られると考えられてきた。本研究で対象とした BiFeO<sub>3</sub> において、通常結晶育成条件で得られる結晶でも非常に低いリーク電流密度に抑えられるにもかかわらず、分極反転は観測されなかった。代表者が提案した独創的な材料設計「欠陥誘起分極反転」により、BiFeO<sub>3</sub> 結晶で  $84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の  $P_r$  が観測された。この値は、PbTiO<sub>3</sub> よりも大きい値である。本研究において、ペロブスカイト結晶で世界最高の  $P_r$  が得られた。

### 【今後の展開】

現在、高分解能の超音波診断装置に搭載されているトランスデューサーには、優れた圧電性を持つ Pb系材料である Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 固溶体単結晶が使用されている。この Pb系単結晶が優れた特性を示す理由の一つに、エンドメンバーである PbTiO<sub>3</sub> の  $P_s$  が大きいことが期待される。本研究により、PbTiO<sub>3</sub> よりも大きな  $P_r$  を示す BiFeO<sub>3</sub> 結晶が開発された。この結果は、BiFeO<sub>3</sub> と Bi(Mg,Nb)O<sub>3</sub> 等の固溶体単結晶が、現行の Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 結晶を凌駕する圧電特性を示すことが期待される。今後は、欠陥誘起分極反転による材料設計を BiFeO<sub>3</sub> 系固溶体結晶に展開して、超高性能圧電単結晶の開発を目指す。本研究の発展により圧電特性（超音波発信・受信性能）に優れた高性能単結晶が開発されれば、医療用超音波診断装置の性能が向上する。圧電単結晶の超高性能化は、臓器やガン細胞分布の

三次元観察を可能にし、超音波診断による医療体制にブレークスルーをもたらすことが期待される。

## II. 超高性能 BiFeO<sub>3</sub> 系圧電セラミックスの開発.

現在、圧電材料として独占的に使用されているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を凌駕する非鉛圧電セラミックスの開発を目的として、欠陥誘起分極反転を BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスに展開した。セラミックスの高品質化と欠陥複合体の導入により、高温用 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> を凌駕する超高性能非鉛圧電セラミックスの開発に成功 (圧電歪み定数  $d_{33}=324$  pm/V at 200°C) した。非鉛圧電セラミックスの研究開発の現状と本研究成果の位置づけを表 3 に示す。

表 3 非鉛圧電セラミックスの研究開発の現状と本研究成果の位置づけ

	材料・組成	圧電歪み定数 $d_{33}$ (pm/V)	出典
鉛系	PbTiO <sub>3</sub>	51	27)
	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	223	28)
	(Na, Pb)(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	157	29)
	(La, Na, Li, K, Pb)(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	200	30)
非鉛系	(K, Na)NbO <sub>3</sub>	97	31)
	(K <sub>0.48</sub> Na <sub>0.535</sub> )NbO <sub>3</sub> -LiNbO <sub>3</sub>	314	32, 33)
	(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> -LiSbO <sub>3</sub>	286	34, 35)
	(K <sub>0.44</sub> Na <sub>0.52</sub> Li <sub>0.04</sub> )(Nb <sub>0.86</sub> Ta <sub>0.10</sub> Sb <sub>0.04</sub> )O <sub>3</sub>	308	36)
	0.99(K <sub>0.48</sub> Na <sub>0.48</sub> Li <sub>0.04</sub> )(Nb <sub>0.98</sub> Sb <sub>0.02</sub> )O <sub>3</sub> -0.01BaTiO <sub>3</sub>	294	37)
	BaTiO <sub>3</sub>	190	28)
	(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub>	66	38)
	(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> -(Bi <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub>	151	39)
<b>K・Ti-BiFeO<sub>3</sub></b>	<b>324*</b>	<b>本研究</b>	

27) S. Ikegami *et al.*, J. Acoustical Soc. Am., **50**, 1060 (1971).

28) G. L. Messing *et al.*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **29**, 45 (2004).

29) D. K. Mahato *et al.*, J. Mater. Sci. Lett., **22**, 1613 (2003)

30) K. L. Yadav *et al.*, Ferroelectrics, **325**, 87 (2005).

31) K. H. Cho *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 1946 (2007).

32) Y. Guo *et al.*, Appl. Phys. Lett., **85**, 4121 (2004).

33) P. Zhao *et al.*, Appl. Phys. Lett., **90**, 242909 (2007).

34) T. R. Shrout *et al.*, J. Electroceram., **19**, 111 (2007).

35) S. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys., **100**, 104108 (2006).

36) Y. Saito *et al.*, Nature, **432**, 84 (2004).

37) B. Q. Ming *et al.*, J. Appl. Phys., **101**, 054103 (2007).

38) X. Wang *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 1809 (2003).

39) H. Nagata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 7401 (2003).

\* 200°Cでの測定値。他の文献は室温付近での値。他の文献で高温のデータは報告無し。

### 【今後の展開】

欠陥複合体に基づいた材料設計「欠陥誘起分極反転」により、PZT セラミックスを凌駕する圧電特性を示す BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックスの開発に成功した。本研究では、K・Ti から形成される欠陥複合体を導入することで、圧電特性が顕著に向上した。欠陥誘起分極反転による材料設計は、欠陥複合体の導入により局所的に自由エネルギーを増加させるコンセプトに基づいている。K<sup>+</sup>・Ti<sup>4+</sup>の他に、有効な欠陥複合体を形成する候補として、低価数イオン：Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>および高価数イオン：Ta<sup>5+</sup>、Nb<sup>5+</sup>が挙げられる。特に、イオン半径が突出して小さい Li<sup>+</sup>と価数の大きい Nb<sup>5+</sup>から構成される Li<sup>+</sup>・Nb<sup>5+</sup>は顕著な局所的自由エネルギーの増加をもたらすことが予想される。従って、Li<sup>+</sup>・Nb<sup>5+</sup>の導入により BiFeO<sub>3</sub> 系セラミックス圧電特性が飛躍的に向上することが期待される。今後は、これからの候補イオンから構成される欠陥複合体を導入することで、さらなる圧電特性の向上を狙った研究を遂行する。



## 【波及効果】

### 〔科学技術的〕

欠陥誘起強誘電性による材料開発は、圧電体だけでなく、低い対称性の結晶構造をもつ他の機能材料へも展開できる。熱電材料、構造材料、磁性材料、化合物半導体材料などへ適用することで、特性向上や新機能の発現が期待される。本提案の中核をなす「欠陥誘起強誘電性による材料設計」は、学術分野だけでなくデバイス産業に大きなインパクトを与え、日本の電子材料の中核を担うまでに発展する可能性がある。

### 〔社会的〕

本研究により圧電デバイスの非鉛化が達成されれば、生産から故品回収に至るまでの環境リスクをゼロにでき、鉛による環境破壊の進行を抑えることができる。また、高温・高性能圧電セラミックスを用いた自動車用燃料インジェクタの開発により、化石燃料消費の抑制や有毒排ガスの低減がもたらされ、地球規模での省エネルギーと環境改善に大きく貢献する。さらに、精密インジェクションデバイスが求められている医学やバイオテクノロジーの分野に非鉛圧電セラミックスを導入することで、医療技術やバイオ技術が飛躍的に進展することが期待される。

## 5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

### 〔国内外の研究動向〕

40年に及ぶPZTの材料開発において、元素の添加効果および格子欠陥の影響が詳細に調べられ、特性設計・制御が可能となっている。現在、PZT研究で得られたノウハウが非鉛材料に展開され、世界各国で盛んに研究開発が行われている。しかし、特性の飛躍的な向上には至っていない。既存の材料開発の延長では限界があることから、電子論に立脚した新規な欠陥制御が求められている。本研究で提案する「欠陥誘起強誘電性」は、従来にないオリジナル材料設計であり、国内外を問わず例のない独創的な物質創製である。

### 〔本研究の位置づけ〕

本研究の最大の特色は、電子論に立脚して格子欠陥機能を設計し、圧電体の材料開発に展開する点にある。現在までの研究で、欠陥複合体の導入が、絶縁性の劣化をもたらすことなく、強誘電特性・圧電特性の飛躍的な向上に有効であることを実証している。電子状態計算により設計した欠陥複合体を導入して分極反転を制御する「欠陥誘起分極反転」は、強誘電体・圧電体の60年の歴史を見ても例のない独創的な材料設計である。現在までに得られている関連成果を列挙する：①発見以来60年の間、分極反転が不可能とされてきた $\text{PbTiO}_3$ 結晶の分極反転に成功（世界初，2006年応用物理学会講演奨励賞，他受賞1件，図12参照），② $\text{BiFeO}_3$ 結晶で分極反転に成功（世界初，2007年セラミックス協会年会優秀発表賞，図13参照），③ $\text{BiFeO}_3$ 系セラミックスでPZTを凌駕する圧電特性の達成（世界初，2007年セラミックス協会秋季シンポ講演奨励賞，図18，19参照）。鉛系・非鉛系を問わず，強誘電・圧電体の欠陥制御は，本研究グループが世界をリードしている。

6. 研究実施体制

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
木崎 陽一	東大先端研	大学院生	Nb系単結晶の育成・物性評価	平成18年4月～平成19年3月
北中 佑樹	東大先端研	大学院生	Ti系単結晶の育成・物性評価	平成18年4月～平成21年3月
千島 悠司	東大先端研	大学院生	BiFeO <sub>3</sub> 系単結晶の育成・物性評価	平成18年4月～平成21年3月
齋藤 崇	東大先端研	大学院生	BiFeO <sub>3</sub> 系セラミックスの作製・物性評価	平成18年4月～平成20年3月
大島 有美子	東大先端研	大学院生	Nb系単結晶の育成・物性評価	平成19年4月～平成21年3月
岩田 瞬	東大先端研	大学院生	Ti系単結晶への欠陥導入・物性評価	平成19年4月～平成21年3月
松尾 拓紀	東大先端研	大学院生	BiFeO <sub>3</sub> 系セラミックスの作製・物性評価	平成20年4月～平成21年3月

## 7. 研究期間中の主な活動

### (1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 18 年 9 月 19 日～21 日	セラミックス協会秋季シンポジウム誘電体セッション	山梨大学	約 100 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体応用研究の発表の場を設け、活発な議論を行った。
平成 18 年 12 月 9 日～10 日	MRS-J「ドメイン構造に由来する物性発現と新機能材料」セッション	日本大学	約 60 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体の基礎研究者と応用研究が一同に会する場を設け、活発な議論を行った。
平成 19 年 9 月 12 日～14 日	セラミックス協会秋季シンポジウム誘電体セッション	名古屋工業大学	約 100 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体応用研究の発表の場を設け、活発な議論を行った。
平成 18 年 12 月 8 日～9 日	MRS-J「ドメイン構造に由来する物性発現と新機能材料」セッション	日本大学	約 70 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体の基礎研究者と応用研究が一同に会する場を設け、活発な議論を行った。
平成 20 年 9 月 17 日～19 日	セラミックス協会秋季ナノクリスタルセラミックスセッション	北九州国際会議場	約 100 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体ナノクリスタルの発表の場を設け、活発な議論を行った。
平成 20 年 12 月 10 日～11 日	IUMRS-ICA2008 国際会議「ドメイン構造に由来する物性発現と新機能材料」セッション	名古屋国際会議場	約 60 人	オーガナイザーとして本セッションを開催して、誘電体の基礎研究者と応用研究が一同に会する場を設け、活発な議論を行った。

### (2) 招聘した研究者等

氏名(所属, 役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Susan Trolrier-McKinstry (米国ペンシルバニア州立大学, 教授)	強誘電体薄膜・結晶について講演して頂くため	東大先端研	平成 19 年 6 月 4 日 (1 日)

## 8. 発展研究による主な研究成果

(1) 論文発表 (英文論文 49 件 邦文論文 5 件)

### 【英文】

1. Akira Watanabe, Takehisa Fukui, Kiyoshi Nogi, Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “High-Quality Lead-Free Ferroelectric Ceramics Prepared from the Flush-Creation-Method-Derived Nanopowder”  
*Journal of Ceramic Society of Japan*, **114**(1), 97-101 (2006).
2. ○Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Defect control for low leakage current in  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  single crystals”  
*Applied Physics Letters*, **89** (14), Art. No. 142910 (2006).
3. Yuji Noguchi, Koichiro Murata, and Masaru Miyayama, “Defect control for polarization switching in  $Bi_2WO_6$ -based single crystals”  
*Applied Physics Letters*, **89** (24), Art. No. 242916 (2006).
4. Masaru Tada, Minoru Osada, Masato Kakihana, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Photoconducting Properties in Oxygen-deficient  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 12)*, 301, pp.7-10 (2006).
5. Tomo Kobayashi, Y. Noguchi, and M. Miyayama, “Giant polarization properties of Ba-based bismuth layer-structured ferroelectrics”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 12)*, 301, pp.3-6 (2006).
6. Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of La-substituted  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  Ceramics”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **31**(1), 51-54 (2006).
7. Sho Yoshimura, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Crystal growth and electric-field-induced strain in  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  single crystals”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **31**(1), 47-50 (2006).
8. Minoru Osada, Yuji Noguchi, Shinichi Katayama and Masaru Miyayama, “Nanoscale Characterization of Ferroelectric Domain Structures Using Scanning Near-Field Optical Microscopy”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **31**(1), 55-59 (2006).
9. Shinichi Katayama, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Domain Observations of As-grown and Annealed Bismuth Titanate-Based Crystals”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **31**(1), 61-64 (2006).
10. Shinichi Katayama, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Influence of Annealing on Domain Structures of Bismuth-Titanate-Based Crystals”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 13)*, **320**, 27-30 (2006).
11. Yuji Noguchi, Takahiro Matsumoto and Masaru Miyayama, “Influence of Oxygen Vacancies on the Polarization Properties in  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Ferroelectric Single Crystals”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 13)*, **320**, 19-22 (2006).
12. Sho Yoshimura, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Crystal Growth and Electric-Field-Induced Strain in  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  crystals”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 13)*, **320**, 35-38 (2006).
13. Keigo Inaba, Shinya Suzuki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Minoru Osada, “Synthesis of Complex Perovskite Oxides via Nanosheets Process”,  
*Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 14)*, **320**, 55-58 (2006).
14. ○Shinichi Katayama, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Three-Dimensional Domain Structure in  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Crystals Observed by Piezoresponse Force Microscopy”  
*Advanced Materials*, **19**(18), 2552-2555 (2007).
15. Yuji Noguchi, Katsuya Yamamoto, Yuuki Kitanaka, and Masaru Miyayama, “Effects of Mn doping on the polarization and leakage-current properties in  $Bi_4Ti_3O_{12}$  single crystals”  
*Journal of the European Ceramic Society*, **27**(13-15), 4081–4084 (2007).
16. Mariko Ikezaki, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Ferroelectric Polarization of Superlattice-structured  $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $PbBi_4Ti_4O_{15}$  Single crystals”  
*Journal the American Ceramic Society*, **90** (9) 2814–2818 (2007).
17. H. Fukumura, , H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama, “Raman scattering study of multiferroic  $BiFeO_3$  single crystal”



- Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** (2), e367–e369 (2007).
18. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Ferroelectric domain structure and c-axis polarization switching in monoclinic  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals” *Applied Physics Letters*, **90**(20), Art. No. 202904 (2007).
  19. Su Jae Kim, Chikako Moriyoshi, Sayaka Kimura and Yoshihiro Kuroiwa, Kenichi Kato, Masaki Takata, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Direct observation of oxygen stabilization in layered ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ” *Applied Physics Letters*, **91**(6), Art. No. 062913 (2007).
  20. H Fukumura, S Matsui, H Harima, T Takahashi, T Itoh, K Kisoda, M Tamada, Y Noguchi and M Miyayama, “Observation of phonons in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  single crystals by Raman scattering” *Journal of Physics: Condens. Matter*, **19**(36), Art. No. 365224 (2007).
  21. ○ Katsuya Yamamoto, Yuuki Kitanaka, Muneyasu Suzuki, and Masaru Miyayama, Yuji Noguchi, Chikako Moriyoshi and Yoshihiro Kuroiwa, “High-oxygen-pressure crystal growth of ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals” *Applied Physics Letters*, **91**(16), Art. No. 162909 (2007).
  22. Yuji Noguchi, Koichiro Murata and Masaru Miyayama, “Effects of defect control on the polarization properties in  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -based single crystals” *Ferroelectrics*, **355**, 55-60 (2007).
  23. James F. Carroll III, David A. Payne, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Field-Induced Strain Behavior for Potassium Sodium Bismuth Titanate Ceramics” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **54**(12), 2516-2522 (2007).
  24. Yuuki Kitanaka, Shinichi Katayama, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Electric-Field-Stabilized Ferroelastic Domain Walls in Monoclinic  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(10B), 7028-7030 (2007).
  25. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Domain Dynamics of c-axis polarization in Bismuth Titanate Crystals”, *Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 14)*, **350**, 69-72 (2007).
  26. Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Ferroelectric distortion in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  studied by neutron powder diffraction”, *Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 14)*, **350**, 65-68 (2007).
  27. Minoru Tamada, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Defects and leakage current in  $\text{PbTiO}_3$  single crystals”, *Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 14)*, **350**, 77-80 (2007).
  28. Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Defect control for superior properties in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  single crystals”, *Key Engineering Materials (CSJ Series Vol. 14)*, **350**, 85-88 (2007).
  29. Keigo Inaba, Shinya Suzuki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Minoru Osada, “Synthesis and Dielectric Properties of Complex Perovskite oxides obtained from Perovskite Nanosheets”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **32**[1], 63-66 (2007).
  30. Minoru Tamada, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Contribution of defects to leakage current properties in  $\text{PbTiO}_3$  single crystals”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **32**[1], 67-70 (2007).
  31. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Domain Dynamics in Unpoled and Poled Bismuth Titanate Crystals”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **32**[1], 59-62 (2007).
  32. Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Defect control for superior properties in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  single crystals”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **32**[1], 27-30 (2007).
  33. Yuji Noguchi, Takashi Goto, Masaru Miyayama, Akinori Hoshikawa and Takashi Kamiyama “Ferroelectric distortion and electronic structure in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ” *Journal of Electroceramics*, **21**(1-4), 49-54 (2008).
  34. ○ Shunsuke Teranishi, Muneyasu Suzuki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Katsunori Tawa, and Shigeo Mori, “Giant strain in lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based single crystals”

- Applied Physics Letters*, **92**(18), Art. No. 182905 (2008).
35. Muneyasu Suzuki, Masaru Miyayama, Yuji Noguchi, and Tetsuo Uchikoshi, “Enhanced piezoelectric properties of grain-oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics obtained by magnetic-field-assisted electrophoretic deposition methods”  
*Journal of Applied Physics*, **104**(1), Art. No. 014102 (2008).
  36. Muneyasu Suzuki, Yuji Noguchi, Tetsuo Uchikoshi, and Masaru Miyayama, “Polarization and piezoelectric properties of grain-oriented ferroelectric  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ceramics prepared by magnetic-field-assisted electrophoretic deposition method”  
*Journal of Electroceramics*, in press (2008).
  37. Yuji Noguchi, Muneyasu Suzuki, Yuuki Kitanaka, Shunsuke Teranishi, and Masaru Miyayama, “Ferroelectric polarization and piezoelectric properties of layer-structured  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  single crystals”  
*Applied Physics Letters*, **93**(3), Art. No. 032904 (2008).
  38. ○ Yuji Noguchi, Muneyasu Suzuki, Yuuki Kitanaka, Shunsuke Teranishi, and Masaru Miyayama, “High-performance  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  single crystals grown by high-oxygen-pressure flux method”  
*Japanese Journal of Applied Physics*, **47**(9B), 7623–7629 (2008).
  39. Yuji Noguchi, Ichiro Tanabe, Muneyasu Suzuki and Masaru Miyayama, “High-quality single crystal growth of Bi-based perovskite ferroelectrics based on defect chemistry”  
*Journal of the Ceramic Society of Japan*, **116**(9), 994-1001 (2008).
  40. Makoto Izumi, Katsuya Yamamoto, Muneyasu Suzuki, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Large electric-field-induced strain in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  solid solution single crystals”  
*Applied Physics Letters*, **93**(24), Art. No. 242903 (2008).
  41. Yoji Matsuo, Muneyasu Suzuki, Yuji Noguchi, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura, Kenji Yoshii, Naoshi Ikeda, and Shigeo Mori, “Effects of Oxygen Annealing on Dielectric Properties of  $\text{LuFeCuO}_4$ ”  
*Japanese Journal of Applied Physics Letters*, **47**(11), pp. 8464-8467 (2008).
  42. Keigo Inaba, Shinya Suzuki, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Kenji Toda, and Mineo Sato, “Metastable  $\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_3$  Perovskite Oxides Prepared by Nanosheet Processing”  
*European Journal of Inorganic Chemistry*, **35**, 5471-5475 (2008).
  43. S. Kitagawa, Y. Horibe, K. Yoshii, M. Suzuki, Y. Noguchi, S. Nishihara, Y. Hosokoshi and S. Mori, “Microstructures related to the ferroelectric properties in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ ”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**[1], 27-30 (2008).
  44. Yuuki Kitanaka, Y. Noguchi, and Masaru Miyayama, “Switching properties and domain dynamics of the *c*-axis polarization in monoclinic  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**[1], 19-22 (2008).
  45. Katsuya Yamamoto, Yuuki Kitanaka, Muneyasu Suzuki, Y. Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa, “Effect of oxygen pressure during crystal growth on the polarization properties in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals”,  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**[1], 19-22 (2008).
  46. Yuji Noguchi, Shunsuke Teranishi, Muneyasu Suzuki and Masaru Miyayama, “Electric-field-induced giant strain in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based single crystals: Influence of high-oxygen-pressure annealing”  
*Journal of Ceramic Society of Japan*, **117**(1), 32-36 (2009).
  47. Muneyasu Suzuki, Tetsuo Uchikoshi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Grain-orientation control of  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ceramics prepared by magnetic-field-assisted electrophoretic deposition method”,  
*Key Engineering Materials*, **388**, 205-208 (2009).
  48. Mariko Ikezaki, Yuji Noguchi, Keiichi Katayama, Masaru Miyayama, “Crystal growth and ferroelectric properties of superlattice-structured  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  single crystals”,  
*Key Engineering Materials*, **388**, 237-240 (2009).
  49. Shunsuke Teranishi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Crystal growth and ferroelectric properties in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  crystals”,  
*Key Engineering Materials*, **388**, 241-244 (2009).

【邦文】

1. 野口祐二, 宮山 勝, 「欠陥エンジニアリングによる新規強誘電体の開発」, *セラミックスデータブック*, **35**(89), 53-56 (2007).
2. 黒岩芳弘, 野口祐二, 「非鉛ピスマス系強誘電体材料 —化学結合と耐疲労特性について—」, *工業材料*, **56**(1), 50-51 (2007).
3. 野口祐二, 宮山 勝, 「欠陥制御による  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  単結晶の材料設計」, *日本AEM学会誌*, **15**(4), 386-390 (2007).
4. 野口祐二, 宮山 勝, 「層状構造強誘電体の欠陥構造と機能」, *日本結晶学会誌*, **50**(2), 169-176 (2008).
5. 野口祐二, 「無鉛圧電セラミックス・デバイス」(養賢堂), “4. 2 欠陥制御による材料設計”, (2008).

(2) 口頭発表

①学会

国内 106 件, 海外 31 件

②その他

国内 18 件, 海外 0 件

(3) 特許出願 (SORST 研究の成果に関わる特許 (出願人が JST 以外のものを含む))

	件数
国内出願	2
海外出願	0
計	2

## (4) その他特記事項

期間内における受賞を、以下の表に記す（連名者での受賞も含む）。

授与団体	賞名	受賞年月日
池田記念会	2005年池田賞・論文賞	2006/5/25
日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター最優秀賞	2006/9/19
日本セラミックス協会電子材料部会	第26回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2006/10/27
日本セラミックス協会電子材料部会	第26回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2006/10/27
日本セラミックス協会電子材料部会	第26回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2006/10/27
応用物理学会	第21回応用物理学会講演奨励賞	2006/11/18
日本MRS	2006年日本MRS奨励賞	2007/1/12
日本セラミックス協会	2007年年会優秀ポスター発表賞	2007/3/22
日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター最優秀賞	2007/9/12
日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター優秀賞	2007/9/12
日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター奨励賞	2007/9/12
日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター最優秀賞	2007/9/13
日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	シンポジウムポスター最優秀賞	2007/9/13
日本セラミックス協会電子材料部会	第27回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2007/10/19
日本セラミックス協会電子材料部会	第27回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2007/10/19
日本セラミックス協会電子材料部会	第27回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞	2007/10/19
日本セラミックス協会	2008年年会優秀ポスター発表賞	2008/3/21
日本AEM学会	日本AEM学会著作賞	2008/11/21
International Union of Materials Research Societies	The Young Researcher Award, International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008)	2008/12/13
International Union of Materials Research Societies	The Young Researcher Award, International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008)	2008/12/13

## 9. 結び

### 【研究の目標等から見た達成度】

最終目標として、表1の③Pb系を凌駕する非鉛強誘電体結晶の開発(残留分極 $P_r$ :80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )および④Pb系を凌駕する圧電セラミックスの開発(圧電歪み定数 $d_{33}$ =300pm/V以上)を掲げて、プロジェクトを推進した。3年間のプロジェクト期間内に紆余曲折はあったものの、最終的には、すべての目標値を上回る成果(③BiFeO<sub>3</sub>単結晶で $P_r$ =84  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を達成(ペロブスカイト結晶で最高値)、④BiFeO<sub>3</sub>系セラミックスで $d_{33}$ =324 pm/V(200-300°C)を達成(PZTを凌駕))を上げることが出来た。

### 【得られた成果の意義等の自己評価】

全ての最終目標を達成できたことには、大変満足している。

強誘電体材料の中で、最もポテンシャルが高いのは鉛系材料の筆頭格であるPbTiO<sub>3</sub>であると考えられてきた。本研究により、BiFeO<sub>3</sub>結晶がPbTiO<sub>3</sub>を上回る残留分極を示すことが実証された。今後、BiFeO<sub>3</sub>を対象とした基礎・応用研究が爆発的に展開されていることが予想される。また、BiFeO<sub>3</sub>をエンドメンバーとする固溶体の形成により、超高性能圧電単結晶が得られる可能性がある。超音波診断に利用されている圧電体の性能向上により、超音波診断のブレークスルーがもたらされ、ガン細胞や臓器の三次元可視化等が高分解能で可能になり、医療革命を引き起こすことが期待される。

さらに、誘電体の分野において、歴史的に格子欠陥は特性に悪影響を及ぼす悪玉として認識されてきた。本研究では、この「古き常識」を覆した。具体的には、結晶の高品質化を図った上で、機能性をもつ格子欠陥を導入すると、結晶の特性が飛躍的に向上する「欠陥誘起機能」を実証するに至った。すなわち、「きれいな結晶では、欠陥が機能性の活性中心となる」ことをBiFeO<sub>3</sub>結晶の研究で明らかにした。誘電体における欠陥の機能を利用した材料設計は、プロジェクトリーダーである野口が長年取り組んできた研究テーマであり、このSORST研究で開花した新規な材料開発コンセプトである。この欠陥の機能を利用した材料設計は、誘電体だけでなく、蛍光体、熱電材料、超伝導体等の電子材料への展開が可能であり、電子デバイス産業を支える研究開発分野に発展する可能性を秘めている。

### 【今後の研究の展開】

欠陥の機能を利用した材料設計により、高性能な圧電単結晶・セラミックスの開発を展開していくことに加え、新規なプロセスにより高性能圧電単結晶の育成(高酸素圧下での単結晶育成)にも注力する。特に、SORSTの最終年度に購入した、トップシード溶液成長装置および浮遊帯域融解装置を駆使して、高性能かつ実用可能な圧電単結晶の育成を行う。これらの装置は、結晶の高品質化を目的として、10気圧の酸素雰囲気下で結晶育成が可能な仕様になっている。高圧酸素下での育成により、結晶の高品質化を図り、かつ機能性を持つ格子欠陥を導入することで、従来にない超高性能な圧電単結晶の育成を目指し、デバイス応用を展開していく。将来的には、医療や安心安全の分野で貢献する新しい材料を開発していきたい。

### 【研究代表者としてのプロジェクト運営について(研究費の使い方等)、その他戦略的創造研究推進事業に対するご意見、ご要望】

さきがけ研究終了後、外部資金がとぎれることなくSORST研究に従事する機会を得た。本研究で得られた成果は、SORSTの援助無しには成し得なかったと断言できる。特に、発展事務所の田村技術参事、堀事務参事を始め、様々な方に支えて頂くことで、本プロジェクトの成果を創出することができた。この場を借りて、謝意を記す。

現在、SORSTは廃止されているが、実用化の道筋が見えている基礎研究には、SORSTの様な枠組みで研究支援する必要があると痛切に感じている。



【研究室の雰囲気が伝わるようなメンバーの集合写真，実験室や作製した主な研究設備のスナップ写真等】

2006年11月吉日の集合写真



高酸素圧結晶育成装置  
(フラックス法による結晶育成装置)



浮遊帯域融解装置 (高酸素圧対応)



トップシード溶液成長装置  
(高酸素圧対応)

SORST 予算で購入したこれら三台の単結晶育成装置を駆使して、医療と安心安全の分野に貢献する高性能圧電単結晶の開発が、今後10年の研究テーマとなるであろう。