

# 接触共振圧電応答顕微鏡による強誘電体リラクサ単結晶のナノドメイン観察

## Nano Domain Structures of Relaxor Ferroelectric Single Crystals Investigated by Contact Resonance Piezoresponse Force Microscopy

研究代表者： 防衛大学校通信工学科 講師 沖野 裕丈  
Department of Communications Engineering, National Defense Academy  
Lecturer, Hirotake OKINO

スマートストラクチャとは、自動車、建造物といった構造体自身がインテリジェンスを持つ、すなわち外界の環境や、構造体自身はその状態の変化を検出し自立的に変化に対して適切に応答する、という概念である。本研究は、このスマートストラクチャに不可欠な構成部品である各種センサ用の材料の中でもとりわけ重要な強誘電体を対象とする。なぜなら、強誘電体は様々な物理量（力、電気、温度、光）を相互変換する能力をもち、多種多様なセンサに用いられているからである。本研究では、リラクサ型強誘電体と呼ばれるたいへん優れた特性を持つ材料について、その優れた特性の発現メカニズムの解明を目的とした実験を行う。特に、リラクサ型強誘電体の高い電気・機械エネルギー変換効率に着目し、申請者が提案しているナノメートル領域での材料観察法（接触共振圧電応答顕微鏡）による観察実験結果から考察をおこなう。また、その観察法のさらなる改良も行う。

The concept of a smart structure is about providing engineered "things" (automobiles, buildings and so on) with intelligence. Intelligence implies an adaptive response that is conditioned to acknowledge a number of input stimuli; that is to say self-diagnosis and even self-restoration. For this smart structure, various sensing devices are essential. I have investigated ferroelectric materials, because they can transduce mechanical, electrical and thermal energy from one to the other and are key materials for sensing devices. Among many kinds of ferroelectric materials, "relaxor" type ferroelectrics have excellent properties. In this study, I focus on clarifying the mechanism of giant electromechanical coupling factor of the "relaxor" ferroelectric materials, which is important for ultrasonic sensing applications. For this purpose, I will study on nanoscale properties of the "relaxor" ferroelectrics using contact-resonance piezoelectric force microscope that I have proposed. This technique can image nanoscale ferroelectricity with high sensitivity. I will also improve this technique to be widely used for material science.

### 1. 研究目的

強誘電体リラクサは、大きな誘電率を有し、高い電気機械結合係数と巨大な圧電効果を示す工学的に優れた材料である。強誘電体リラクサとは、リラクサ挙動、すなわち相転移挙動の散漫化（誘電率温度依存性におけるピークのブロード化）と異常な誘電分散（誘電率の周波数依存性が顕著）を特徴とする特殊な強誘電体である。1958年に発見されて以来、このリラクサ挙動を解明しようと多くの研究者が実験的、理論的検討を進めてきた。今日では、このリラクサ挙動の起源は、ナノサイズの分極領域（Polar Nanosized Region: PNR）にあると考えられているが、その具体的な挙動や圧電的性質との関係について、まだ解明すべき点が残されている。特に、電気的特性とPNRも含めた分極構造（ドメイン構造）の相関に関する研究は、微小なドメイン構造を観察する手段が乏しいこともあり十分ではない。

そこで本研究では、代表的な強誘電体リラクサ

材料である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  単結晶 (PMN-xPT) の誘電率とドメイン構造の相関関係を明らかにすることを目的とした。強誘電体リラクサの誘電率について考察することは、その電気機械結合係数の高さを理解する上でも重要である。なぜなら、強誘電体の電気機械結合係数は、基本的には材料が機械的、電氣的に“柔らかい”ほど、つまり弾性コンプライアンスと誘電率が大きいほど高くなるからである。

具体的には、PMN-xPTのPT組成比 $x$ を変化させながら、それらを熱処理したときの降温速度と誘電率、ドメイン構造の関係について調査した。最近、PMN-33%PTにおいて、熱処理後の降温速度が強誘電相における誘電率に大きく影響することが報告され (F. Yan *et al.*: Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 4580.)、その現象にドメイン構造のサイズが影響していることが予見されていたが、直接的に確認されていなかった。

また、本研究ではドメイン観察法である接触共

振圧電応答顕微鏡 (Contact-Resonance Piezoresponse Force Microscope: CR-PFM) の改良を目的とした実験も行った。CR-PFM は原子間力顕微鏡をベースとした手法で、従来型の圧電応答顕微鏡より高感度なドメイン観察が可能である。しかし、得られる像にドメイン構造以外の情報が混入してしまう恐れがあり、その可能性を検討した。

## 2. 研究経過

### 2.1. PMN-xPT 試料の作製

試料として、ブリッジマン法により作製された PT 固容量の異なる三種類の PMN-xPT 単結晶を用意した。それぞれ、1 kHz で測定した誘電率が最大となる温度  $T_m$  が、128°C, 146°C, 153°C であり、これらを以下では PMN-27%PT, PMN-32%PT, PMN-34%PT と表記する。PMN-PT 固溶系の組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary: MPB) は 32%付近と言われており、MPB 近傍で各種材料定数が大きくなることが知られている。各単結晶試料を(100)面で切り出し、厚み 0.4 mm の板状試料とした。なお、これらの単結晶試料は JFE ミネラル(株)ならびに(株)東芝よりご提供いただいた。

試料表面には誘電率測定用に直径 1 mm の円形電極と観察領域の目印として 50  $\mu\text{m}$  の格子状パターンを形成した。これらは、スパッタ法にて成膜した Pt/Ta 薄膜をフォトリソグラフィによりパターンニングすることにより得た。また、試料裏面には CR-PFM 観察時の対向電極として同じく Pt/Ta 薄膜を全面に形成した。

### 2.2. 誘電率の降温速度依存性

各試料に対して、以下の手順を繰り返すことにより誘電率とドメイン構造の降温速度依存性を調べた：(1) 室温から熱処理温度  $T_a$  (通常 240°C) まで 60°C/h にて昇温、(2) 温度  $T_a$  にて 1 時間保持、(3)  $T_a$  から室温まで異なる降温速度 (6°C/h, 30°C/h, 60°C/h, 急冷(約 1000°C/h)) にて冷却、(4) 室温、空気中にて CR-PFM によりドメイン構造観察、(5) 室温から 240°C まで 60°C/h にて昇温しながら誘電率測定。

Fig. 1 に各試料の誘電率(測定周波数 10 kHz, 印加電圧 1 V) の降温速度依存性を示す。明らかに、PT 固容量  $x$  により、誘電率の降温速度依存性は異なる挙動を示した。MPB より PT 固容量が少ない PMN-27%PT (Fig. 1(a)) では、誘電率は降温速度にはほとんど依存しなかった。一方、PMN-34%PT (Fig. 1(c)) では、Yan らによる報告の通り、強誘電相での誘電率が降温速度の上昇とともに減少した。PMN-32%PT (Fig. 1(b)) も降温速度依存性を示したが、PMN-34%PT

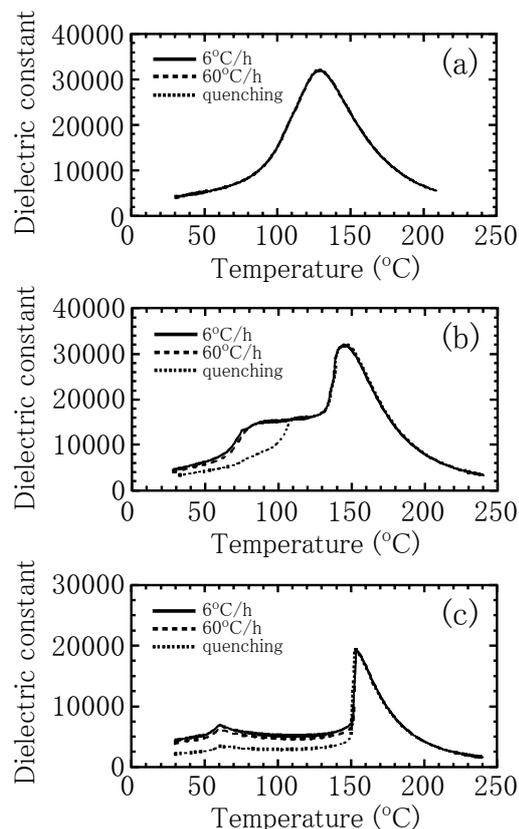


Fig. 1. Dielectric constant of (001) plate PMN-xPT single crystals ((a)  $x=0.27$ , (b)  $x=0.32$  and (c)  $x=0.34$ ) measured after 240°C thermal treatment at different cooling rates. The dielectric constants were measured during heating cycles at the same heating rate of 60°C/h.

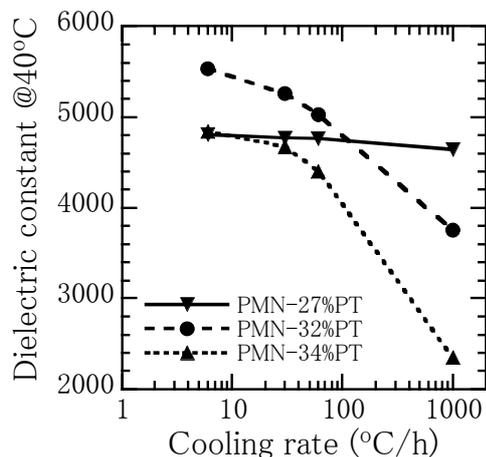


Fig. 2 Cooling-rate dependence of dielectric constant of PMN-xPT single crystals measured at 40°C during heating process.

と比較するとその依存性は小さかった。また、誘電率が最大となる温度  $T_m$  については、降温速度依存性は確認できなかった。Fig. 2 に、各試料の 40°C における誘電率の降温速度依存性をまとめた。降温速度 6°C/h で熱処理した試料の

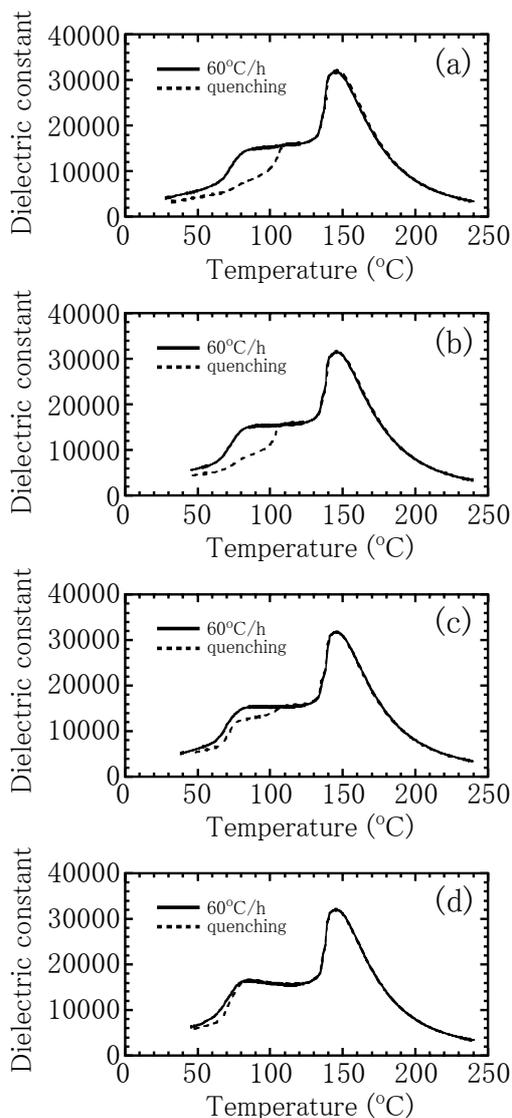


Fig. 3 Dielectric constant of PMN-32%PT single crystal measured after thermal treatments with various annealing temperature  $T_a$ : (a) 220°C, (b) 140°C, (c) 135°C and (d) 130°C.

誘電率を1とすると、急冷した試料の誘電率はPMN-27%PTで0.97, PMN-32%PTで0.68, PMN-34%PTで0.48であった。

以上で明らかとなった誘電率の降温速度依存性において、どの温度を通過する際の降温速度が決定的なのかを明らかにするために、PMN-32%PTについて熱処理温度 $T_a$ を変化させながら同様の実験を行った (Fig. 3)。その結果、 $T_a$ が135°C以上の場合においてはみられた降温速度依存性は、 $T_a$ が130°C以下になるとなくなることが確認された。つまり、130°C前後の温度が降温速度依存性を決定している重要な温度であることが明らかとなった。この温度以下では、リラクサ特有の誘電率の周波数分散がなくなることが確認している。したがって、PNRが存在すると言われているリラクサ相からPNRが消失する強誘電相への転移温度(い

わゆる凍結温度 $T_f$ )を横切る際の降温速度が、降温速度依存性を決定していることがわかった。

### 2.3. ドメイン構造の降温速度依存性

各試料について、熱処理前および異なる降温速度で冷却した240°Cの熱処理後にドメイン構造を観察した。PMN-34%PTについての結果を Fig. 4に示す。PMN-34%PTは誘電率に顕著な降温速度依存性が確認された試料であるが、ドメイン構造についても降温速度依存性が確認できた。Fig. 4から明らかなように、降温速度の上昇とともにドメイン構造が細分化してゆき、急冷された試料ではナノサイズのドメインが確認された。このナノサイズのドメインは、リラクサ相に存在するPNRが、リラクサ相から強誘電相への相転移温度近傍を通過する際にミクロンサイズの通常のドメイン構造に変化するための十分な時間を与えられず、凍結されたような状態になったものと考えられる。一方、誘電率に降温速度依存性がみられなかったPMN-27%PTについては、ドメイン構造もほとんど降温速度に依存しなかった (Fig. 5)。以上の結果は、Fig. 1および Fig. 2で示した誘電率の降温速度依存性が、降温速度の違いによるドメイン構造の変化と関連があることを示唆している。しかし、PT固容量により誘電率およびドメイン構造の降温速度依存性が異なることに対する理由ははっきりとしておらず、このような傾向を説明するモデルも存在しない。ただ、PMN-27%PTは立方晶から菱面体晶への相転移であるのに対し、PMN-32%PTおよびPMN-34%PTは立方晶から正方晶を経て単斜晶へ転移する (B. Noheda *et al.*: Phys. Rev. B, 66 (2002) 054104.) という相転移挙動の違いがあることは指摘されるべきであろう。

また、凍結されたナノサイズのドメインが誘電率を低下させていることを示唆している以上の実験結果は、強誘電体リラクサの巨大な誘電率の起源がPNRの熱的ゆらぎにあるとする最近の一般的理解と一見矛盾しているように思われる。しかし、高温ではゆらいでいたPNRも凍結された状態では熱的にゆらいでいるとは考えにくい。また、あくまで予見であるが、ナノサイズに細切れになったドメインが強誘電相になることでランダムな方向に自発歪みを持つと、通常の強誘電体では強弾性ドメインの形成により緩和されるべき歪みが内部応力として蓄積し、誘電率を低下させている可能性があると考えている。(多くのペロブスカイト構造の酸化物強誘電体セラミックスでは、粒径が小さくなり内部応力が高くなると誘電率が小さくなることが報告されている。)

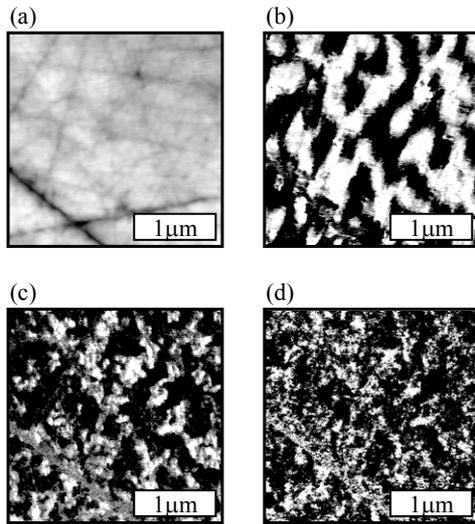


Fig. 4 A topographic (a) and CR-PFM (b)-(d) images of PMN-34%PT single crystal: as-polished (b) and after 240°C thermal treatments at cooling rate of 30°C/h (c) or  $\approx 1000^\circ\text{C/h}$  (quenching) (d).

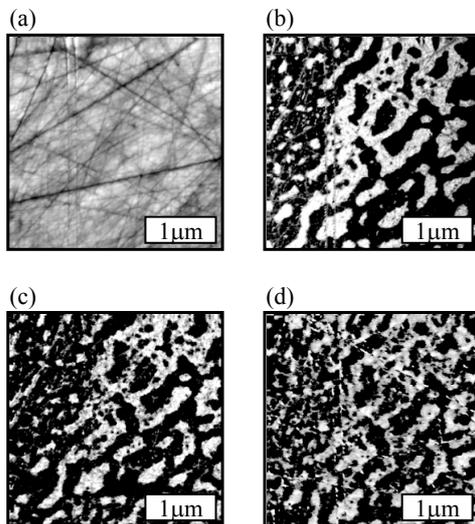


Fig. 5 A topographic (a) and CR-PFM (b)-(d) images of PMN-27%PT single crystal: as-polished (b) and after 240°C thermal treatments at cooling rate of 30°C/h (c) or  $\approx 1000^\circ\text{C/h}$  (quenching) (d).

#### 2.4. CR-PFMにおける共振状態の安定性

CR-PFMによるドメイン観察において、探針押し付け力の変動や試料の弾性定数が観察結果にどの程度影響するかも検討した。例として Fig. 6 に接触共振モードの共振周波数の探針押し付け力依存性を示した。接触共振モードはカンチレバが試料と接した状態でおこる共振モードなので、その共振状態はカンチレバの機械的条件のみならず、探針-試料間に働く力や探針直下の試料の機械的特性にも依存してしまい、結果としてドメイン構造以外の情報が観察結果に影響することが懸念される。このような原因による共振周波数シフトの影響を受けない高感度な圧電応答検出法が望まれる。

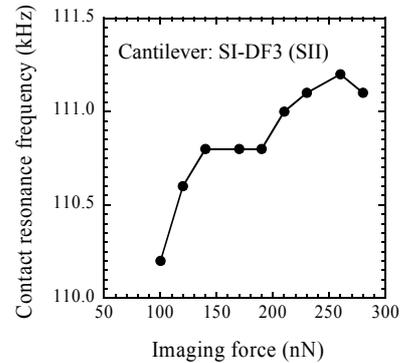


Fig. 6 Dependence of the contact-resonance frequency on imaging force when in contact with the +c domain surface of a  $\text{PbTiO}_3$  single crystal.

### 3. 研究成果

PMN-xPT 単結晶について、誘電率とドメイン構造の降温速度依存性に明確な相関を見出すとともに、PT 固溶量  $x$  によりこれらの降温速度依存性が異なる挙動を示すことを初めて実験的に示すことに成功した。これらの結果は、高誘電率が求められる PMN-PT 単結晶の圧電応用に直結する知見であるだけでなく、強誘電体リラクサの物性を理解する上で重要なデータを提供すると考えている。

### 4. 今後の課題と発展

圧電応用の観点からは、分極処理をした PMN-PT 単結晶のドメイン観察も重要である。分極処理条件による誘電率や圧電特性の変化とドメイン構造の関係をj知ることjで、高い誘電率や圧電特性を引き出すドメイン構造が判明すれば、すでに知られている材料の特性をそのまま向上させることができる可能性があり、材料探索の研究開発に大きなインパクトを与えることは間違いない。

また、本研究で用いたドメイン観察法である CR-PFM については、前述の弱点を克服すべく FM 検出の原理を取り入れた観察法の検討を進めており、うまくいけば高感度ドメイン観察法としての圧電応答顕微鏡の適用範囲をさらに広げることができると考えている。

### 5. 発表論文リスト

“Cooling-Rate-Dependent Domain Structures of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Single Crystals Observed by Contact Resonance Piezoresponse Force Microscopy”, H. Okino, J. Sakamoto and T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6808-6811 (2004).

“Cooling-Rate-Dependence of Dielectric Constant and Domain Structure in  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  Single Crystals”, H. Okino, J. Sakamoto and T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* (投稿中)