

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5509103号
(P5509103)

(45) 発行日 平成26年6月4日 (2014. 6. 4)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 G 23/00 (2006. 01)

C O 1 G 23/00 C

H O 1 L 41/187 (2006. 01)

H O 1 L 41/18 1 O 1 C

H O 1 L 41/09 (2006. 01)

H O 1 L 41/08 C

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2010-550689 (P2010-550689)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月11日 (2009. 3. 11)
 (65) 公表番号 特表2011-513191 (P2011-513191A)
 (43) 公表日 平成23年4月28日 (2011. 4. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/001548
 (87) 国際公開番号 W02009/126199
 (87) 国際公開日 平成21年10月15日 (2009. 10. 15)
 審査請求日 平成24年2月23日 (2012. 2. 23)
 (31) 優先権主張番号 61/064, 550
 (32) 優先日 平成20年3月11日 (2008. 3. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500026234
 カーネギー イン스티テューション オブ
 ワシントン
 アメリカ合衆国20005, ワシントン,
 ディ. シー. エヌ. ダブリュ., ピー ス
 トリート 1530
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新しい種類の純粋圧電物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$Pb_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ 、及び $Sn_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ からなる群より選
 択される化合物。

【請求項 2】

無秩序置換されているか、またはドーピングされている、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

請求項 1 の化合物の薄膜であって、基体上で成長させられる、薄膜。

【請求項 4】

前記基体が $SrTiO_3$ である、請求項 3 に記載の薄膜。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の薄膜を含む、人工昆虫の羽。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の化合物を含む、マイクロポンプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2008年3月11日に米国仮出願第61/064, 550号明
 細書の利益を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 2 】

本発明は、新しい種類の圧電性及び強誘電性物質に関する。

【 0 0 0 3 】

連邦支援の研究に関する言明

本発明は、海軍研究事務所(Office of Naval Research)による認可 N 0 0 0 1 - 4 - 0 1 - 1 - 0 3 6 5 に基づく米国政府支援により行われた。米国政府は本発明における一定の権利を有する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 4 】

鉛 - ジルコネート - チタネート (P Z T) 系セラミックスは、過去数十年にわたって圧電素子において、特に、圧電素子、例えば医療用超音波プローブ、ハイドロホン、及び水中の画像化及び通信のためのソナー、燃料噴射用の多層アクチュエーター、圧電プリンタなどにおいて使用される主要物質となっている。P Z T セラミックスの圧電特性を向上させるために、相転移付近の組成が選択される。

【 0 0 0 5 】

この点に関して、鉛 - 亜鉛 - ニオベートと鉛 - チタネートとの固溶体 (P Z N - P T) の単結晶及び鉛マグネシウム - ニオベートと鉛 - チタネートとの固溶体 (P M N - P T) の単結晶が有望な新規物質である。従来の最先端の P Z T セラミックスと比較して、P Z N - P T 及び P M N - P T の単結晶は、圧電係数をはるかに大きい (P Z T の約 4 ~ 5 倍) ため、はるかに大きな電気機械結合 (電気エネルギーから機械エネルギーへ、及びその逆の変換) を有し、以前の水準に対して好都合となる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

より新しい圧電物質、例えば P Z N - P T 及び P M N - P T によって得られる利点にもかかわらず、特有の好都合な特性を有するさらに新規な圧電物質、例えば現在入手可能な物質を使用して得られる値よりもはるかに大きい圧電係数を有する物質を得ることが依然として求められている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、 $PbTiO_3$ において最近発見された高圧での非常に高い結合転位をより低い圧力にシフトさせるための化学圧力の使用に基づく新しい種類の圧電体及び強誘電体を企図している。このグループ内の特に好ましい化合物の 1 つは $Pb_{1/2}Sn_{1/2}TiO_3$ (本明細書の他の箇所では便宜上 P S n T と記載する) である。この新規化合物は、現在公知のあらゆる物質よりもはるかに大きい圧電係数を有すると考えられる。

【 0 0 0 8 】

本発明を構成する強誘電物質及び圧電物質の種類は、純粋 $PbTiO_3$ [1 , 2] の結晶相境界 (morphotropic phase boundary) をより低い圧力に調整 (シフト) するための「化学圧力」の適用の概念に基づいている。「化学圧力」の適用は、同様のイオン電荷を有するより小さな原子、例えば S n 、 G e などによって $PbTiO_3$ ペロブスカイトの「A」部位を置換することによって行われた。これによって得ることができる化合物の例は、 $Pb_{1/2}Sn_{1/2}TiO_3$ 、 $Pb_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ 、及び $Sn_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ である。これらの化合物は、従来入手可能な圧電物質と比較して優れた電気機械的性質を有する物質の種類となっている (図 1 及び図 2) 。

例えば、本明細書によって以下の発明が提供される：

[1] Pb の少なくとも一部が、類似のイオン電荷を有するより小さな原子で置換される、 $PbTiO_3$ ペロブスカイトの改質物質。

[2] 前記より小さな原子が S n 及び / 又は G e である、[1] に記載の改質物質。

[3] $Pb_{1/2}Sn_{1/2}TiO_3$ 、 $Pb_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ 、及び $Sn_{1/2}Ge_{1/2}TiO_3$ からなる群より選択される化合物。

[4] [3] の化合物の薄膜であって、基体上で成長させられる、薄膜。

[5] 前記基体が SrTiO_3 である、[4] に記載の薄膜。

[6] [1] に記載の改質物質の薄膜であって、基体上で成長させられる、薄膜。

[7] 前記基体が SrTiO_3 である、[6] に記載の薄膜。

[8] 電気機械的応答を向上させるための、[1]、[2]、又は [3] のいずれか一項に記載の物質の無秩序置換、ドーピング、又は合金化。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】 $\text{Pb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{TiO}_3$ (本明細書では PbSnT と記載する) の構造を示している。

10

【図 2】 本発明による他の 2 つの化合物のパターンを示している。

【図 3】 PbSnT の複数の相の間の電気エンタルピー差 (meV) 対 E_z ($\text{mV}/$) を示している。0 軸との交点は、相の間の分極が回転するのに必要な界を示している。 Cm から P4mm への転移によって、分極が回転して大きなひずみが生じ、約 $2100 \text{ pC}/\text{N}$ の大きな電気機械結合 d_{33} が生じる。これらの結果は、この転移は非線形性が高いことを示している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

ABINIT [3] パッケージを使用し LDA 交換相関汎関数を使用してアブイニオシミュレーションを行った。擬ポテンシャル法を使用して、核及び価電子の処理を行った。 Pb をより小さな Sn 原子に完全に置換して SnTiO_3 を得ることによって、約 $12.6 \text{ meV}/\text{at}$ のより高いエネルギーにおいて菱面体晶相を有する正方晶の基底状態が得られる。「A」部位を 50% だけの Sn で置換して $\text{Pb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{TiO}_3$ の層状化合物を形成することで、最近の *Nature* の論文 [2] にすでに報告されている、より有望な物質が得られる。 ABINIT を使用した局所密度近似計算によって、対称 Pmm2 の斜方晶基底状態 ($[x00]$) に沿って分極、 $c/a = 0.91$) を有し、 Pmm2 と次の状態 Cm ($[xxz]$) に沿って分極、 $c/a = 0.98$) との間で $12 \text{ meV}/\text{at}$ のエネルギー差を有し、続いて $3 \text{ meV}/\text{at}$ の ΔE を有する正方晶 P4mm ($[00z]$) に沿って分極、 $c/a = 1.12$) を有することが示される。ひずみ差 $\varepsilon_{33} - \varepsilon_{11}$ は、これら 3 つの相でそれぞれ -0.10 、 -0.02 、及び 0.11 に等しいと予想される。ベリー (Berry) の位相法によって計算される分極 (P) は、 P4mm 相において ($0, 0, 1.2$) C/m^2 であり、その基底状態の Pmm2 相においては ($1.1, 0, 0$) C/m^2 である。比較のため、 P4mm 相の PZT は、 $P = (0, 0, 0.81)$ C/m^2 を有する。この予測される大きな分極は、高いキュリー温度 T_c を暗示している。

20

30

【 0 0 1 1 】

斜方晶相及び単斜晶相は動的に安定であることが分かっている。電気エンタルピー $H = U - P \cdot E$ と定義することができ、式中、「 U 」は全エネルギーであり、「 P 」及び「 E 」は分極及び電界である。図 3 は、基底状態に対する Cm 相及び Cm 相に対する P4mm 相の「 z 」方向に沿ったエンタルピー対電界を示している。この曲線のゼロ交点は、 Pmm2 相から Cm 相に移行するための臨界電界が非常に高いが、 Cm 相から P4mm 相に分極を回転させるためにはわずか約 $500 \text{ kV}/\text{cm}$ の電界しか必要としないことを示している。 P4mm 相及び Cm 相のひずみを使用することで、約 $2100 \text{ pC}/\text{N}$ の d_{33} が得られる。これは、 $\text{PZT} - 5\text{H}$ (最大成分 d_{15} が約 $741 \text{ pC}/\text{N}$) の 3 倍であり、 $\text{PZN} - \text{PT}$ (最大成分 d_{33} が約 $2000 \sim 3000 \text{ pC}/\text{N}$) と同等である。大きな誘電応答 (表 2) も示しており、 MPB 組成付近の PZT に近い値を有する。分極、誘電率、及び圧電定数の値が大きいことは、大きな非線形光学係数を有することもできることを示している。

40

【 0 0 1 2 】

(001) に沿って配列した PbSnT の基底状態は斜方晶であると考えられ、大きな圧電係数は有さない。むしろ、単斜晶 Cm 相が大きな結合を有すると考えられる。 Cm 相は

50

、 SrTiO_3 上で PSnT をエピタキシャル成長させることによって安定化する。単斜晶相中、 $\text{Pb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{TiO}_3$ は約 $7.44a.u.$ の格子定数 a を有し、これは SrTiO_3 の格子定数 (a が約 $7.40a.u.$) に非常に近いため、従来の MBE 法を使用して SrTiO_3 上にエピタキシャル成長させて、それを基底状態にすることができる。

【0013】

Pb 及び Sn の無秩序置換も、単斜晶又は菱面体晶の基底状態を安定化させることができる。従って、従来の結晶成長でも、非常に優れた電気機械的物質が得られると考えられる。

【0014】

$\text{Pb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{TiO}_3$ に加えて、 $\text{Pb}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{TiO}_3$ 及び $\text{Sn}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{TiO}_3$ も有望な新規物質であることが分かった。 $\text{Pb}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{TiO}_3$ 及び $\text{Sn}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{TiO}_3$ の両方は、岩塩型パターンの菱面体晶の基底状態 (空間群 $R3m$) を有し、それぞれ $10.1\text{meV}/a.t$ 及び $17.7\text{meV}/a.t$ だけエネルギーが高い正方晶相 (空間群 $I4mm$) を有する。 $P4mm$ 相におけるこれらの分極はそれぞれ $(0, 0, 1.3)\text{C}/m^2$ 及び $(0, 0, 1.5)\text{C}/m^2$ である。

【0015】

格子定数、ひずみ、分極、及び圧電係数の厳密な値は、交換相関汎関数、平面波カットオフ、及びブリュアン (Brillouin) ゾーンにわたる積分に使用される k 点格子の選択によって左右される。しかし、これらの変化は、本発明の物質の優れた電気機械的性質に悪影響を与えることはなく、これらの性質は現在使用されるトランスデューサー材料よりも優れている。本発明の新規化合物の単純性のためにコストが低くなり、それによって圧電物質の適用範囲が拡大されるはずであると考えられる。分極、誘電率、及び圧電定数の値が大きいことから、非線形光学素子の製造への使用も提案できると思われる。

【0016】

強い電気機械結合を有する純粋化合物の設計は、組成を厳密に制御する必要があり不均一であるリラクサー強誘電性固溶体よりも非常に好都合となる。例えば、 PSnT の配向した均一被膜の成長は、 $\text{PZN}-\text{PT}$ 又は $\text{PMN}-\text{PT}$ よりもはるかに容易となるはずである。その代わりにさらに強い結合が望ましい場合には、 PZT の場合に行われるように、 PSnT を別の成分と合金化し、複合物を作製することによって実現することができる。

【0017】

本発明の物質は多くの用途が存在することが理解される。例えば、 SrTiO_3 上で成長させた PSnT の薄膜の用途の 1 つは、危険な環境、例えば原子炉又はその他の高放射線区域内、或いは有毒な場所をモニターして監視するために使用することができる人工昆虫の羽である。本発明の物質の別の用途の 1 つは、医学用途でのマイクロポンプである。MEMS における多数の他の用途が存在する。バルクサンプルは、 PZT 又はリラクサー強誘電体が現在使用されている場合はいずれも高性能圧電体として使用することができる。

10

20

30

【表 1】

表1: $\text{Pb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{TiO}_3$ の単斜晶相中の座標を以下に示す:

$R_1(\text{a.u})$	7.447	0.066	0.014
$R_2(\text{a.u})$	0.066	7.447	0.014
$R_3(\text{a.u})$	0.028	0.028	14.538
以下のものの 換算座標:			
Pb	0.031	0.031	0.014
Sn	0.080	0.080	0.516
Ti1	0.526	0.526	0.255
Ti2	0.523	0.523	0.755
O1	0.477	-0.013	0.248
O2	0.465	-0.015	0.742
O3	0.480	0.480	-0.001
O4	0.465	0.465	0.500
O5	-0.013	0.477	0.248
O6	-0.015	0.465	0.742

10

【表 2】

表2: Cm相中のPSnTの誘電率:

方向	誘電率
X	651
Y	651
Z	238

20

【0018】

以上に示した参考文献を、以下により詳細に示す:

- 1 . Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. Lett., 95, 37601 (2005)
- 2 . Muhetaer Ahart and Maddury Somayazulu and R. E. Cohen and P. Ganesh and Pr
zmeyslaw Dera and Ho-Kwang Mao and Russell J. Hemley and Yang Ren and Peter Lier
mann and Zhigang Wu, Nature 451, 06459 (2008)
- 3 . X. Gonze et.al. Comput: Mater. Sci. 25, 478 (2002)

30

【0019】

上記の各参考文献の内容は、それらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0020】

以上に説明した本発明の種々の変形が可能であることは理解できる。従って、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲に示される。

【図 1】

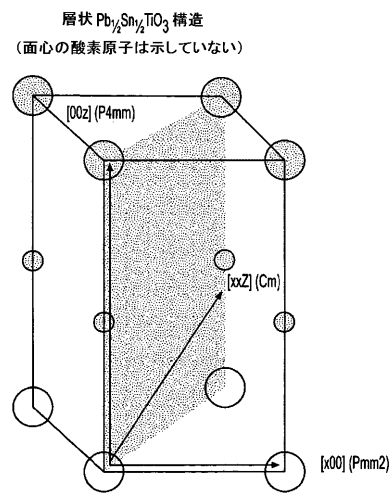


FIG. 1

【図 2】

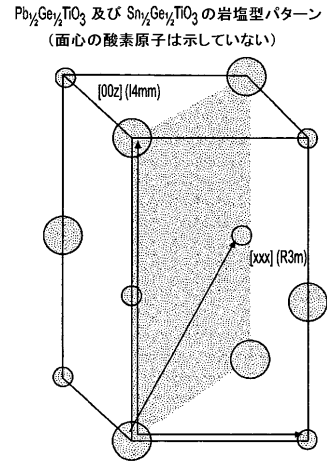


FIG. 2

【図 3】

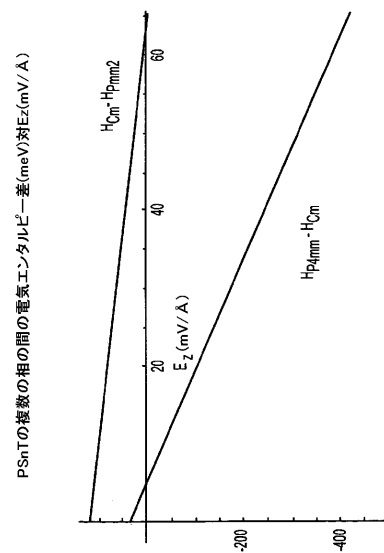


FIG. 3

フロントページの続き

- (72)発明者 コーヘン, ロナルド
アメリカ合衆国 デイシィ 20015, ワシントン, エヌダブリュ, ブロード ブランチ ロード 5251
- (72)発明者 パンチャパケサン, ガネーシャ
アメリカ合衆国 デイシィ 20015, ワシントン, エヌダブリュ, ブロード ブランチ ロード 5251

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 特開平04-331712(JP, A)
特開2001-206769(JP, A)
特開2003-146660(JP, A)
特開2002-029838(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| C01G | 23/00 |
| H01L | 41/09 |
| H01L | 41/187 |
| CAplus | (STN) |
| JSTPlus | (JDreamIII) |
| JST7580 | (JDreamIII) |