

2021年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	非鉛系圧電材料ビスマス系ペロブスカイト酸化物の合成および評価
重点課題	III-C
新規・継続	新規
研究代表者 氏名	ホリベ ヨウイチ 堀部 陽一
所属機関・ 部局・職名	九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究目的

本研究では、ビスマス系ペロブスカイト酸化物強誘電材料 BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 RMO_3 (R : 希土類または遷移金属元素・ M : 遷移金属元素)の混晶系セラミックス材料を作製することにより、環境負荷が高く毒性の強い鉛を使用しない圧電材料の開発を目指すことを目的とする。ビスマス系強誘電体 BiFeO_3 およびサマリウム鉄ペロブスカイト酸化物 SmFeO_3 との混晶系薄膜材料において、鉛系圧電材料に匹敵する大きな圧電応答の存在が報告されている。一方、X 線回折法および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた研究から、巨大圧電応答を示す組成域において強誘電菱面体—常誘電斜方晶モルフォトロピック相境界の存在と、強誘電菱面体相、常誘電斜方晶相、および反強誘電斜方晶相との複雑な 3 相共存状態が見出されている。すなわち薄膜試料における大きな圧電応答は、混晶系材料に由来する結晶構造の空間的揺らぎが起源であると考えられる。そこで本研究では、ビスマス系ペロブスカイト酸化物強誘電材料 BiFeO_3 を基として様々なペロブスカイト型遷移金属酸化物との混晶系材料の作製を行い、その局所的結晶構造およびナノ構造を明らかにすることにより、非鉛系高性能圧電セラミックス材料の開発を試みる。本研究の目的実現のため、大まかに分けて、(1) BiFeO_3 と同類の鉄系ペロブスカイト型酸化物 RFeO_3 (R : 希土類元素または遷移金属元素)との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、(2) BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 BiMO_3 (M : 遷移金属元素)との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、の 2 段階の達成目標を掲げて研究を進める。

実験内容と研究成果

本研究目的達成のため、本年度はまず BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 BiMO_3 (M : 遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴について明らかにすることを目指して研究を行った。具体的には、Bi サイトの一部に希土類元素 Nd を置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ セラミックス試料を作製し、得られたセラミックス試料において TEM を用いた電子回折法による局所結晶構造観察を行うことにより、本試料に現れる様々なタイプの超格子反射の温度依存性について調べた。

本研究では、固相反応法を用いて作製されたセラミックス試料を用いた。作製した試料の平均構造の評価は、Rigaku MiniFlex 600 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を用いた粉末 X 線回折法により行った。また TEM 観察は、イオンミリング法を用いて薄片化された試料について、JEM-F200 TEM (加速電圧 : 200 kV) ・ JEM-3010 TEM (加速電圧 : 300 kV) および加熱 2 軸傾斜試料ホルダを用いて行った。回折斑点の指数付けは、立方晶単純ペロブスカイト構造を基に行った。

粉末 X 線回折測定の結果から、本試料の室温における超構造の存在が示唆された。実際に、室温において得られた $[130]^*$ 入射の電子回折図形 (図 1(a)) 中には、高対称構造である $Pbnm$ 構造による基本格子反射に加えて、 $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプ超格子反射 (矢印 A)、 $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射 (矢印 B)、および $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ タイプ超格子反射 (矢印 C) の、3 種類の異なる種類の超格子反射が観察される。従来の研究から、これらの超格子反射はジルコン酸鉛と類似した超構造を特徴付けるものであることが報告されている[2]。この状態から試料を加熱すると、電子回折図形中では、まず $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ タイプ超格子反射強度が急激に弱くなると共に、 $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射の散漫散乱化が観察された。更に試料を加熱すると、約 896 K における電子回折図形 (図 1(b)) では全てのタイプの 4 倍超格子反射の消滅が明らかとなった。これらの結果から、4 倍超構造に関連した複数の反強誘電的イオン変位モードは同じ温度で同時に凍結するのではなく、逐次的に凍結することが示唆された。

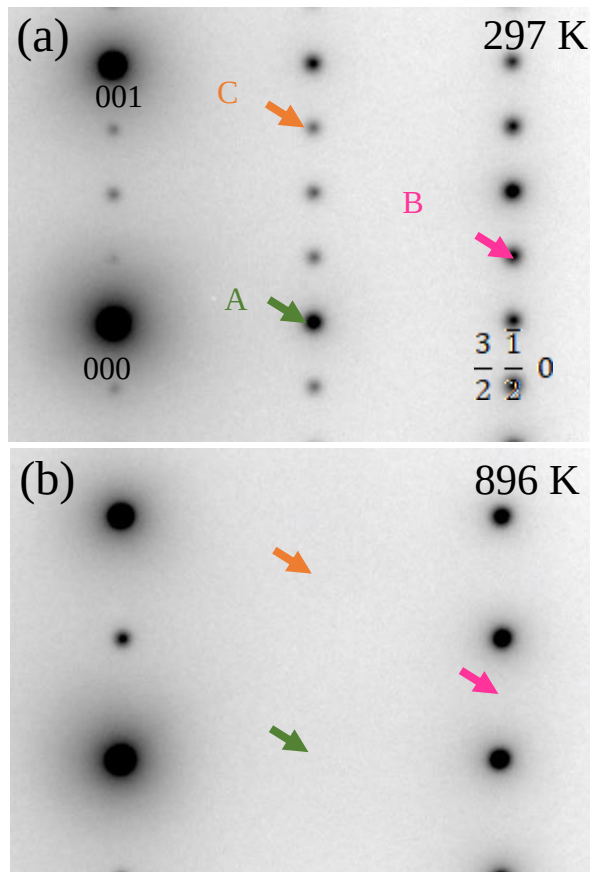


図 1 $[130]^*$ 入射より得られた電子回折図形
(a) 297K、および(b) 896K

[参考文献]

- [1] S. Fujino *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 202904 (2008).
- [2] Y. Horibe, *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 024105 (2006).

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

無し