

2022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	継続
研究代表者 氏名	フリガナ 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、ペロブスカイト型ビスマス系強誘電材料 BiFeO_3 およびペロブスカイト型遷移金属酸化物 RMO_3 (R : 希土類元素・ M : 遷移金属元素)の混晶系セラミックス材料において、環境負荷が高い鉛を使用しない高性能圧電材料の開発を行うことを目的とする。従来の研究から、 BiFeO_3 およびサマリウム系鉄酸化物 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巨大な圧電応答が報告されており、強誘電菱面体晶相－常誘電斜方晶相境界組成近傍に出現する反強誘電斜方晶相の重要性が議論されている。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、(1) ビスマス系強誘電材料 BiFeO_3 と遷移金属酸化物 RFeO_3 (R : 希土類元素)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 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。本研究の結果、高効率な電気－機械応答による省エネルギー化が可能な、環境負荷が高い鉛を使用しない圧電材料の実現が予想される。

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逆空間位置の詳細について調べた。

本研究には、固相反応法により作製したセラミックス試料のうち、超格子反射が最も明瞭に現れる $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 組成のものを用いた。粉末 X 線回折法を用いた試料評価を行うとともに、平均構造の詳細を調べるため放射光 X 線回折測定を行った。TEM 用試料は、粉碎法およびイオンミリング法を用いて作製した。TEM 観察には、JEM-3000F (加速電圧：300kV) および JEM-2000FX (加速電圧：200kV) を用いた。

$\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ の室温において得られた[100]入射の電子回折図形中には、強い強度の基本格子反射に加えて、 $1/4\ 1/4\ 0$ タイプの超格子反射が見出された。これらの超格子反射のうち、 110^* 軸上の回折斑点は、試料を $[1\bar{1}0]$ 入射まで 90° 回転させることにより消滅することが見出された。この結果から、 110^* 軸上の $1/4\ 1/4\ 0$ タイプの超格子反射は多重回折であることが明らかとなった。一方、[001]入射の電子回折図形では、[001]方向に沿った $0\ 0\ 1/4$ タイプの超格子反射が観察された。この超格子反射についても、試料を $[1\bar{1}0]$ 入射まで回転させた際に、 001^* 軸上の回折斑点の消滅が見出された。この結果から、 001^* 軸上の $0\ 0\ 1/4$ タイプ超格子反射は多重回折によるものであることが明らかとなった。さらに、 $1\bar{1}0]$ 入射の電子回折図形中には、 $1/4\ 1/4\ 1/4$ タイプ、 $1/2\ 1/2\ 0$ タイプ、 $0\ 0\ 1/2$ タイプ等の様々な超格子反射が観察された。

三次元逆格子の構築を目的とし、様々な電子入射方向から回折図形を撮影した。その結果を基に作製した、 $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ から得られた室温における三次元逆格子を図 2 に示す。逆格子を見ると、 $[110]$ 軸上および $[001]$ 軸上の 4 倍周期の超格子反射が多重回折によるものであることが明らかとなった。この実験事実、 $[110]$ 方向および $[001]$ 方向に沿った 4 倍周期の変調ベクトルが横波変位であるものであることを示唆している。群論的考察によりこれらの超格子反射の起源について検討を行った結果、 $1/4\ 1/4\ 0$ タイプ超格子反射および $0\ 0\ 1/4$ タイプ超格子反射は、それぞれ $\Sigma 3$ および $\Delta 5$ の既約表現であらわされる横波イオン変位モード凍結によるものであることが示唆された。

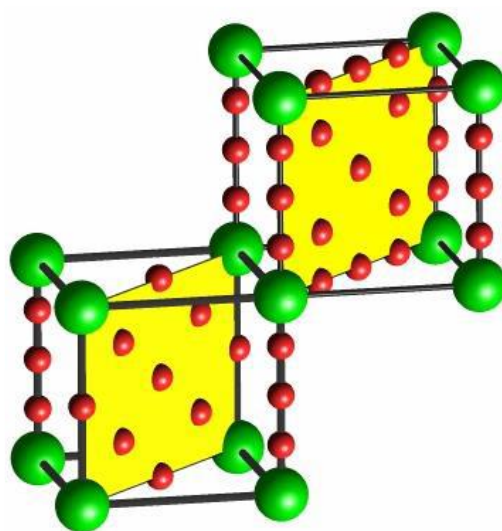


図 1 室温における $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ の三次元逆格子

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