

2023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（省エネルギーと物性）
新規・継続	継続
研究代表者	ホリベ ヨウイチ
氏名	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 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 を用いた暗視野法によるナノ組織観察を行った。

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 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 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) を用いた。

$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 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、2 倍および 4 倍超構造の存在を反映する超格子反射が見出された。実際に、撮影された一連の回折図形から作製した 3 次元逆格子には、 $[001]^*$ 、 $[110]^*$ 、および $[111]^*$ 方向に沿った 2 倍および 4 倍周期の超格子反射が明瞭に見出された。この結果と強誘電菱面体晶構造および常誘電斜方晶構造の逆格子を比較することにより、本系における超構造は、変調ベクトル $\vec{q} = (1/2, 1/2, 0)$ 、 $(1/4, 1/4, 0)$ 、 $(0, 0, 1/4)$ 、および $(1/4, 1/4, 1/4)$ と関係する超周期の存在により特徴付けられることが明らかとなった。

$1/2 \ 1/2 \ 0$ タイプおよび $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像中には、反位相境界の存在を示す線状コントラストが観察された。図 1 に、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ における 4 倍超格子反射を用いて結像された暗視野像を示す。電子入射方向は、 $[001]^*$ 方向にほぼ平行である。暗視野像中には、超構造の位相ズレに関係した反位相境界が線状コントラストとして観察される。同様のコントラストは、2 倍超格子反射暗視野像においても見出され、4 倍超構造が 2 倍超構造と土台として出現していることを示唆している。

これらの結果を元に群論的考察を行った結果、本系における 4 倍超構造は、横波変位モードである Δ_5 モードおよび Σ_3 モードの凍結によるものであることが示唆された。これらの反位相境界の存在は、本系における反強誘電的変位の存在を示唆している。

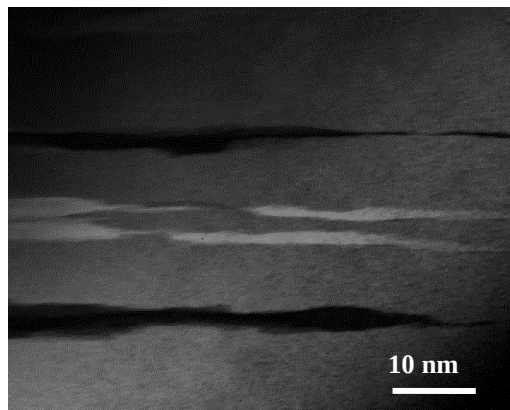


図 1 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ における超格子反射暗視野像形

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