

課題番号 : 2017A-E07
利用課題名 (日本語) : 2 体相関分布関数(PDF)法を利用した圧電材料 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系固溶体の局所構造解析
Program Title (English) : Local Structure Analysis on Piezoelectric Materials $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based Solid Solutions by Using PDF method
利用者名(日本語) : 永田肇¹⁾, 三浦樹生¹⁾, 米田安広²⁾
Username (English) : H. Nagata¹⁾, T. Miura¹⁾, Y. Yoneda²⁾
所属名(日本語) : 1) 東京理科大学理工学部, 2) (国)日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) : 1) Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2) Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
キーワード : 非鉛圧電セラミックス、チタン酸ビスマズナトリウム、脱分極温度、クエンチ処理

1. 概要 (Summary)

非鉛系圧電セラミックスの候補材料の一つである $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)セラミックスは、焼成中の急冷(クエンチ)処理によって、その脱分極温度 T_d が高温化することが実験的に明らかになった。そのメカニズムの解明の一助を得ることを目的に、放射光 XRD 測定を行い、結晶構造の観点から考察を行った。その結果、クエンチ処理した BNT 系固溶体セラミックスにおいて、その菱面体晶歪みがクエンチ未処理の試料に比べて大きくなっていることが確認された。また、クエンチ処理により A サイトの Bi イオンが 111 方向に変位している様子が観察されたことから、Bi のオフセンターが菱面体晶歪みの増加や、 T_d の高温化に寄与しているものと考察された。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

現在、実用化されている圧電セラミックスの大部分は PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT)を含む多成分系で、多量の酸化鉛(PbO)を含んでいる。環境負荷低減の観点から非鉛圧電材料の研究・開発は必要であると考えられ、様々な非鉛圧電セラミックスの材料開発が行われている。表題の $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)セラミックスはその候補材料として注目されている。BNTを主体としたBNT系固溶体セラミックスは、モルフォトロピック相境界(MPB)付近において比較的大きな圧電性を有することが報告され^[1]、さらに、機械的品質係数 Q_m が大振幅圧電駆動の際に安定であることから、超音波デバイスなどの圧電ハイパワー応用への展開が期待されている^[2]。しかしながら、圧電性が消失する温度(脱分極温度 T_d)が $100\sim 170^\circ\text{C}$ 程度と低く^[3]、応用上の大きな足かせとなっている。報告者らはこれまでに、

BNTセラミックスを 1000°C 程度から急冷(クエンチ)して作製することにより、優れた圧電性を損なうことなく脱分極温度 T_d を従来の T_d より 50°C 程度上昇させられることを実験的に見出した^[4]。この結果は応用上たいへん有用な結果であると考えられる。

これまでの研究から、クエンチ処理したBNTセラミックスでは、通常の焼成試料(OF)に比べて菱面体晶相の菱面体晶歪みが大きくなることが明らかになっており、これが T_d 高温化に寄与しているものと考えられた。しかしながら、菱面体晶歪み増大のメカニズム解明への取り組みが不十分な状況であった。そこで、本研究では、BNT系セラミックスを用いて室温および極低温にて放射光 XRD 測定を行い(SPring-8, BL14B1)、リートベルト解析やPDF解析などを用いて構造モデルの最適化を行うことにより、メカニズム解明の一助を得ることを目的に研究を行った。なお、測定試料には BNT の A-site の Na の一部を Li で置換した BNLT (Na サイトに Li を数 mol%置換した BNT) を対象とした^[5]。また、固容量の異なる数種の BNLT セラミックスにおいてもクエンチ処理により $50\sim 80^\circ\text{C}$ 程度の T_d 高温化を確認している。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

リートベルト解析の結果、BNLT セラミックスでは菱面体晶相で良いフィットが得られ、クエンチ処理により菱面体晶歪 90°-a が顕著に増大することがわかった。また、リートベルト解析によるデータセットから各元素の平均構造位置を見積もった結果を図1に示した。これより、クエンチの有無によって Bi イオンの平均構造位置に大きな変化が見られ、クエンチにより Bi イオンが 111 方向に大きくずれていることがわかった。また、PDF 解析では、局所構造においては急冷の効果が

Bi/Na と Ti のカチオン間の相関に顕著に現れていることがわかった。すなわち、自発分極に最も effective な BNT の A-site 周辺 (Bi イオン) の局所構造とクエンチとの関連性が明らかになり、Bi イオンの変位と菱面体晶歪みの増大との因果関係が示唆された。森吉らは BNT が Cubic 相をもつ高温(1000K)での構造解析を行っており、Cubic 相であるにもかかわらず Bi は格子フレームからオフセンターの位置にいることを報告している^[6]。この報告と図 1 の結果から推察すると、急冷により高温域での Bi のオフセンター位置が凍結した格好に見える。すなわち、クエンチ処理により Bi イオンが 111 方向にずれて凍結 (オーダー)し、菱面体晶歪を増大させた結果、 T_d の高温化につながったものと考えられる。

本研究で対象としている BNT 系材料は、A-site が Bi/Na で複合化されたペロブスカイト化合物である。このような複合ペロブスカイト化合物では、A-site の配列に関連するロングレンジオーダー/ディスオーダーがその物性に大きく影響を及ぼすことが知られている。通常焼成した BNT 系セラミックスのリートベルト解析結果から、A-site の温度因子は B-site や O-site の温度因子と比べて比較的大きいことが報告されており^[5]、A-site 原子(Bi, Na)が平均構造の格子点から比較的大きくディスオーダーしているものと考えられる。一方、クエンチ処理した BNT 系材料の A-site の温度因子は、通常焼成 BNT に比べて押さえられていたことから、ディスオーダー性が抑制 (オーダー性が促進)されたものと推察される。これらの結果は、PDF による局所構造解析でも Bi/Na と Ti のカチオン間の相関がシャープになったことから同様の傾向が確認されている。加えて、電気的諸特性の温度依存性評価からも散漫性の違いから同様の傾向が確認できる。すなわち、クエンチ処理による BNT 系材料の T_d 高温化にはロングレンジのオーダー性促進が関連しているものと推察される。一方で、鉛系の B-site リラクサー化合物 (単結晶) のこれまでの研究などから、一般に徐冷をゆっくりにした方が、オーダー性が増すと考えられることから、本研究のようなクエンチによってオーダー性が促進される傾向は、ある意味新規な振る舞いと言え、たいへん興味深い。この背景として、高温での Bi のオフセンター^[6](とクエンチによる凍結?)、クエンチによる Bi イオンの 111 方向への変位拡大 (図 1) とオーダー性の増加、菱面体晶歪みの増加 → T_d 増加といったメカニズムが密接かつ複雑に関連していると考えられることか

ら、Bi イオンの挙動が 1 つのキーポイントになっている。すなわち、BNT 系材料は、孤立電子対を持つ重い Bi イオンが A-site で複合化 (Bi/Na) された材料であり、これが、クエンチによる新規な材料物性制御の根底にあるものと推察される。

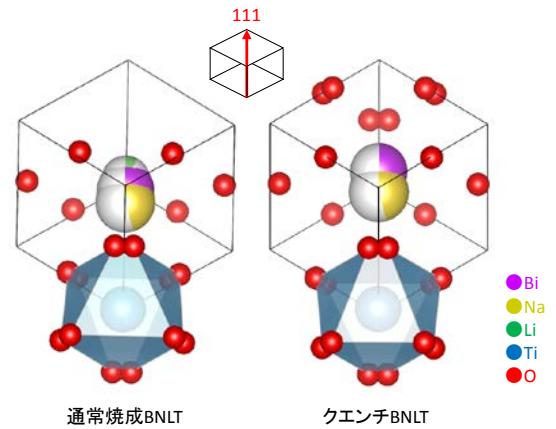


図1 BNTセラミックスにおける各構成イオンの平均構造配置

4. その他・特記事項 (Others)

(参考文献)

- [1] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi and T. Takenaka, *Japanese Journal of Applied Physics.*, Vol. **42**, No. 12 (2003) pp. 7401-7403.
- [2] T. Tou, Y. Hamaguti, Y. Maida, H. Yamamori, K. Takahashi and Y. Terashima, *Japanese Journal of Applied Physics.*, Vol. **48**, No. 7S (2009) 07GM03.
- [3] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Journal of Applied Physics*, Vol. **104** (2008) 124106.
- [4] H. Muramatsu, H. Nagata and T. Takenaka, *Japanese Journal of Applied Physics.*, Vol. **55**, (2016) 10TB07.
- [5] Y. Yoneda, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Japanese Journal of Applied Physics.*, Vol. **49** (2010) 09ME09
- [6] C. Moriyashi, S. Takeda, Y. Kuroiwa and M. Goto, *Japanese Journal of Applied Physics.*, Vol. **53** (2014) 09PD02