

課題番号 : 2017B-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。これまでの共同研究の結果から、BNTの菱面体晶歪みの増加が、 T_d の高温化に寄与しているものと考察された。また、近年、BNTを主体と正方晶系固溶体組成やMPB組成についても焼成中の急冷(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。そこで本共同研究では、BNTを主体とした正方晶系固溶体組成やMPB組成について組成を拡張し、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系正方晶固溶体セラミックスの正方晶歪み c/a は、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。これより、菱面体晶組成に限定されることなく、格子歪みの増大といった形でクエンチ処理による T_d の高温化が説明できることが示唆された。

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、モルフोट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。

我々はこれまでに、BNTセラミックスのクエンチ過程による T_d の高温化メカニズムを解明するために、SPring-8 BL14B1においてX線回折実験を行ってきた。その結果、菱面晶構造をもつBNT系セラミックスの菱面晶歪がクエンチ処理により増大していることや、BNTのAサイトに位置するBiイオンが111方向によりシフトした位置に存在していることが明らかとなった。すなわち、クエンチ処理によりBiイオンが111方向にずれた位置で凍結(オーダー)し、菱面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。

一方で、圧電ハイパワー応用では圧電定数の大きいMPBを持つBNT系固溶体組成や正方晶組成を有するBNT系固溶体組成が用いられようとしている。我々はこれまでにBNTを主体として正方晶組成とのMPBを有する固溶体セラミックスを作製し、そのクエンチ効果について電気的特性評価を行ってきた。その結果、菱面晶領域のみならず、MPBや正方晶組成においてもクエンチにより T_d が高温化することが明らかとなってきた。これまで菱面晶系組成で明らかにしてきたクエンチによるBiイオンの振る舞いが、正方晶系組成においてどのように振る舞うかについて、リートベルト解析とPDF解析による構造解析が待たれるところである。そこで本研究では、実用上重要なBNT系固溶体系セラミックスにおける T_d 高温化メカニズムの解明や高 T_d を有するBNT系セラミ

ックス作製のための材料設計指針の一助を得ることを目的とする。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

本研究では、BNLT4 (BNT の Na サイトを Li で 4% 置換した組成^[5]) に対して BaTiO₃ (BT) を固溶した次の組成 $(0.96-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.04(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ 系固溶体系セラミックス [BNLBT4-100x] を対象とした。この組成系では、 $x=0.06$ 付近にモルフォトロピック相境界 (MPB between Rhombo. and Tetr.) を持ち、BNT 系セラミックスとしては比較的大きな圧電定数 ($d_{33} \sim 190$ pC/N) を示すことから、応用上たいへん重要な組成と考えている。しかしながら、本組成の T_d は 100°C 程度と低い値を示した。我々はこれまでに、MPB 組成や正方晶系組成 (例えば BNLBT4-15) においても、クエンチ処理を施した試料を作成し、その T_d を評価したところ、約 50°C 程度の上昇を確認している。

1000°C からクエンチ処理を施した BNLBT4-100x セラミックスと未処理セラミックスについて、SPRING-8 BL14B1 において室温 (300K) 及び極低温 (15K) で X 線回折実験を行った。BNLBT4-15 セラミックスのリートベルト解析の結果、いずれの試料・温度でも正方晶単相で良いフィットが得られた。クエンチ処理の有無に対する正方晶歪 c/a を見積もったところ、極低温 (15K) でクエンチ未処理試料では $c/a = 1.022$ であったのに対し、クエンチ処理試料では $c/a = 1.025$ と増加した。この傾向は室温でも同様で、クエンチ処理により正方晶歪 c/a が顕著に増大することが明らかとなった。すなわち、BNT 系セラミックスの菱面体晶組成に限定されることなく、正方晶組成においても格子歪みの増大といった形でクエンチ処理による T_d の高温化が説明できることが示唆された。

我々はこれまでに、菱面体構造をもつ BNT 系セラミックスに対するクエンチ処理では、BNT の A サイトに位置する Bi イオンの 111 方向への変位が増大することを確認しており、これが菱面体晶歪みを増大させたものと考えてきた。また、森吉らは BNT が Cubic 相をもつ高温 (1000K) で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]。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、菱面体晶歪みを増大させた結果、 T_d の高温化につながったものと考えてきた。森吉らの報告によると、高温 (1000K) での Bi イオンのオフセンター位置は、111, 100, 110 方向のいずれの方向にも変位しうることを示しており、この点と正方晶組成においても格子歪みが増大したことを考えると、クエンチ処理により Bi イオンが 001 方向にずれて凍結 (オーダー) し、正方晶歪みを増大させたものと推察される。実際に、リートベルト解析による原子変位パラメータから、Na 原子位置 (ペロブスカイトフレームワークの A サイト位置) に対する Bi 原子位置のずれは、クエンチ処理によって増加する傾向が確認され、本考察の妥当性を裏付ける結果が得られた。

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