

氏名	山藤 知徳
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第691号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 物質工学系専攻
学位論文題目	ビスマス欠損に伴うバリウム置換チタン酸ビスマスナトリウム系非鉛強誘電体のモルフォトロピック相境界の変化
論文審査委員	主査 山口大学 准教授 藤森 宏高 山口大学 教授 小松 隆一 山口大学 教授 笠谷 和男 山口大学 教授 山本 節夫 山口大学 准教授 中塚 晃彦

【学位論文内容の要旨】

現在主に使用されている強誘電体は、その優れた誘電性、圧電性を示すことから、チタン酸ジルコン酸鉛[Pb(Zr, Ti)O₃, PZT]が使用されており、用途としてはコンデンサ、アクチュエータ、センサー、トランスデューサーなどが挙げられる。しかし、PZTは有害な鉛が主成分であるため、環境保護やRoHS指令の影響という観点からPZT系に替わる環境に優しい非鉛圧電セラミックスの開発が求められている。チタン酸ビスマスナトリウム Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT)はSmolenskiiらによって1960年代によって報告された。NBTはその優れた強誘電性から非鉛圧電体の有力な代替材料とされている。しかし、NBTセラミックスは抗電界が高いために分極処理が困難である。そのため、比較的分解し易いNBT固溶体の研究が盛んに行われており、中でもBa置換NBT (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃に、より焦点が置かれている。竹中らやPichtらは室温で菱面体相と正方相のモルフォトロピック相境界(MPB)を $x=0.06-0.07$ の間に持つことに注目している。NBTはMPB組成において全ての非鉛セラミックスの圧電性・誘電性より優れている。しかし最近の研究では、観測されるMPB組成に関して、研究者によって多くの相違が報告されている。この問題を解決する重要な鍵の一つとして、正確な化学量論組成を持つ組成が均一な試料の合成が挙げられる。ナトリウムとビスマスは高温焼成により揮発し易い物質であるので、それらの揮発を抑制することに注意を向けることは非常に重要である。本研究ではNBTを錯体重合法により合成することによって、ナトリウムとビスマスの揮発を抑制しながら合成することに初めて成功した。強誘電ヒステリシス曲線から、錯体重合法で合成した試料の残留分極の値は固相反応法で合成したものより大きいことが明らかになった。これは錯体重合法で合成したNBT試料は、化学量論組成を保っているためである。このような錯体重合法の利点を生かして、組成の制御を厳密に行うことにより、Bi欠損を全く含まないBa置換NBTと、僅かにBi欠損を含むBa置換NBTを合成した。その結果、僅かなBi欠損量によって、MPB組成が大幅に変化することを明らかにした。更にもう1つのBa置換NBT系であるBa, Ce共置換NBT (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTi_{0.99}Ce_{0.01}O₃においては、Ba置換NBTに比べ、僅かなBi欠損によりMPB組成が劇的に変化することを明らかにした。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第 1 章では本研究の目的、概要と構成を述べ、さらに本研究に関係する既往の研究の概略を述べた。

第 2 章では、錯体重合法による NBT の合成を行い、その合成条件を検討した。固相反応法と錯体重合法で合成した試料の電気特性の比較を行い、錯体重合法の有用性を検討した。その結果、錯体重合法では高温下における焼結においても Na と Bi の揮発を抑えながら NBT の合成が可能であることを明らかにした。粉末 X 線回折 (XRD) 測定と示差熱重量同時測定 (TG-DTA) の結果は、NBT の結晶化開始が 300°C から 400°C の間であることを示しており、有機物の多段階に渡る分解を経由して結晶化が進行し、600°C までに完全に結晶化することを示していた。固体核磁気共鳴法 (NMR) から、残留有機物に起因する ^{13}C NMR シグナルは 600°C では観測されたが 700°C では消失し、NBT の完全な単相は 600°C と 700°C の間で得られることが明らかになった。強誘電ヒステリシス測定から、錯体重合法で合成した試料の残留分極の値は固相反応法のものより大きかった。これは錯体重合法で合成した試料は、たとえ NBT の融点以下の高温で焼結したとしても Bi サイトが欠損せず化学量論組成を維持し続けるためである。このことは誘導結合プラズマ発光分光分析の結果から明らかになった。これらのことから錯体重合法は Na と Bi の欠損を抑制する上で極めて効果的な方法であることがわかった。

第 3 章では、錯体重合法により組成を厳密に制御することにより、欠損を持たない Ba 置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ と、意図的に Bi と Na を仕込み組成から欠損させた Ba 置換 NBT ($\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の合成を行い、結晶構造と MPB 組成の比較を行った。まずは $x = 0.06$ の Ba 置換 NBT を用いて、結晶構造中における Bi 欠損の最大許容量が $z = 0.03$ であることを明らかにした。それを基に、欠損量 $z = 0.03$ を持つ Ba 置換 NBT と欠損を持たない Ba 置換 NBT を合成し、その MPB 組成の違いを粉末 XRD のリートベルト解析を用いて検討した。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い減少し、その結果、MPB 組成は Bi 欠損量の増加に伴い、Ba の低濃度側へシフトすることを明らかにした。Bi 無欠損 $z = 0$ の Ba 置換 NBT の MPB 組成は、Ba 置換量 $x = 0.10$ であったのに対し、Bi 欠損 $z = 0.03$ の Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.068$ であった。またその一方、Na 欠損は菱面体相のモル分率に影響を与えないこともわかった。この結果より、Ba 置換 NBT において僅かな Bi 欠損でも菱面体相-正方相間の MPB を、低濃度側の Ba 組成へシフトさせることを明らかにした。これらの結果を、 Bi^{3+} イオンの 6s 軌道の孤立電子対と、 O^{2-} イオンの 2p 軌道からなる共有結合性の結合と歪みの関係により解釈を行った。

第 4 章では、Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50-z}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ において欠損 $z = 0.03$ を持つ試料と持たない試料を合成し、その結晶構造と MPB 組成の変化を粉末 XRD のリートベルト解析を用いて検討した。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い劇的に減少し、その結果、MPB 組成も Bi 欠損量の増加に伴い劇的に減少していることを明らかにした。Bi 欠損を含有しない場合と含有する場合の MPB 組成は、それぞれ Ba 置換量 $x = 0.44$ と $x = 0.12$ であった。この結果により、Ba, Ce 共置換 NBT においては、Ba 置換 NBT に比べ、僅かな Bi 欠損が MPB 組成を劇的に変化させることが明らかとなった。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた結論を要約した。

【論文審査結果の要旨】

現在主に使用されている強誘電体は、その優れた誘電性、圧電性を示すことから、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が使用されている。しかし、PZT は有害な鉛が主成分であるため、環境保護や RoHS 指令の影響という観点から PZT 系に替わる環境に優しい非鉛圧電セラミックスの開発が求められている。本研究は、非鉛圧電セラミックスであるチタン酸ビスマスナトリウム系材料を従来の合成法とは異なる合成法の錯体重合法による合成を初めて報告し、その電気特性や結晶構造の変化を明らかにし、錯体重合法の有用性と Bi と Na の点欠陥が及ぼす結晶構造への影響を実証したものである。

チタン酸ビスマスナトリウム $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) は PZT に替わる非鉛圧電体の有力な代替材料として注目されているが、抗電界が高いために分極処理が困難である。そのため、比較的分極し易い NBT 固溶体の研究が盛んに行われており、その中でも Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ に、より焦点が置かれている。竹中らや Picht らは室温で菱面体相と正方相のモルフォトロピック相境界 (MPB) を $x = 0.06-0.07$ の間に持つことに注目している。NBT は MPB 組成において全ての非鉛セラミックスの圧電性・誘電性より優れている。しかし最近の研究では、観測される MPB 組成に関して、研究者によって多くの相違が報告されている。この問題を解決する重要な鍵の一つとして、正確な化学量論組成を持つ組成が均一な試料の合成が挙げられる。ナトリウムとビスマスは高温焼成により揮発し易い物質であるので、それらの揮発を抑制することに注意を向けることは非常に重要である。本研究では NBT を錯体重合法により合成することによって、ナトリウムとビスマスの揮発を抑制しながら合成することに初めて成功した。また錯体重合法を用いて組成の制御を厳密に行うことにより、Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT と僅かに Bi 欠損を含む Ba 置換 NBT、および Bi 欠損を含まない Ba, Ce 共置換 NBT と僅かに Bi 欠損を含む Ba, Ce 共置換 NBT を合成し、その結晶相の変化と MPB 組成の変化を検討した。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第 1 章では本研究の目的、概要と構成を述べ、さらに本研究に関係する既往の研究の概略を述べた。

第 2 章では、錯体重合法による NBT の合成を行い、その合成条件を検討した。固相反応法と錯体重合法で合成した試料の電気特性の比較を行い、錯体重合法の有用性を明かにした。その結果、錯体重合法では高温下における焼結においても Na と Bi の揮発を抑えながら NBT の合成が可能であることが明らかになった。粉末 X 線回折 (XRD) 測定と示差熱重量同時測定 (TG-DTA) の結果は、NBT の結晶化開始温度が 300°C から 400°C の間であることを示しており、有機物の多段階に渡る分解を経由し結晶化が進行し、 600°C までに完全に結晶化することがわかった。固体核磁気共鳴法 (NMR) から、残留有機物に起因する ^{13}C NMR シグナルは 600°C では観測されたが 700°C では消失し、NBT の完全な単相は 600°C と 700°C の間で得られることが明らかになった。強誘電ヒステリシス測定から、錯体重合法で合成した試料の残留分極の値は固相反応法の試料よりも大きかった。これは錯体重合法で合成した試料は、たとえ NBT の融点以下の高温で焼結をしたとしても、Bi サイトが欠損せず化学量論組成を維持し続けるためである。このことは誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-OES) 分析の結果から明らかになった。これらのことから錯体重合法は Na と Bi の欠損を抑制する上で極めて効果的な方法であることがわかった。

第 3 章では、錯体重合法により組成を厳密に制御することにより、欠損を持たない Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ と、意図的に Bi と Na を仕込み組成から欠損させた Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の合成を行い、結晶構造と MPB 組成の比較を行った。まずは Ba 置換量 $x = 0.06$ の NBT を用いて、結晶構造中における Bi 欠損の最大許容量が $z = 0.03$ であることを明かにした。それを基に、欠損量 $z = 0.03$ を持つ Ba 置換 NBT と欠損を持たない Ba 置換 NBT を合成し、その MPB 組成の違いを粉末 XRD のリートベルト解析を用いて検討した。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い減少し、その結果、MPB 組成は Bi 欠損量の増加に伴い、Ba の低濃度側へシフトすることを明かにした。Bi 無欠損 $z = 0$ の Ba 置換 NBT の MPB 組成は、Ba 置換量 $x = 0.10$ であったのに対し、Bi 欠損 $z = 0.03$ の Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.068$ であった。またその一方、Na 欠損は菱面体相のモル分率に影響を与えないこともわかった。この結果より、Ba 置換 NBT において僅かな Bi 欠損でも菱面体相-正方相間の MPB を、低濃度側の Ba 組成へシフトさせることを明かにした。

第4章では、Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3.3}$) において Bi 欠損 $z = 0.03$ を持つ試料と持たない試料を合成し、その結晶構造と MPB 組成の変化を粉末 XRD のリートベルト解析を用いて検討した。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い劇的に減少し、その結果、MPB 組成も Bi 欠損量の増加に伴い劇的に減少していることを明らかにした。Bi 欠損を含有しない場合と含有する場合の MPB 組成は、それぞれ Ba 置換量 $x = 0.44$ と $x = 0.12$ であった。この結果により、Ba, Ce 共置換 NBT においては、第3章で述べた Ba 置換 NBT に比べ、僅かな Bi 欠損が MPB 組成を劇的に変化させることが明らかとなった。これらの結果を、 Bi^{3+} イオンの 6s 軌道の孤立電子対と、 O^{2-} イオンの 2p 軌道からなる共有結合性の結合と歪みの関係により解釈を行った。

第5章は総括であり、本研究で得られた結論を要約した。

以上のように本研究では、錯体重合法を用いることにより NBT の厳密な組成制御が可能となり、従来の合成法で合成した NBT よりも高い残留分極値を示すことを初めて明らかにした。更には Ba 置換 NBT 系の MPB 組成は僅かな Bi 欠損により減少することを初めて明らかにし、MPB 組成が変動する原因の1つに Bi の欠損が関係していることを明らかにした。これらの研究成果は、欠損に伴う製品間における電気特性のバラツキを解消し、安定性と信頼性を向上させ、この分野に大きく貢献しうると考えられる。

予備審査会において指摘された点は、本審査会において、すべてが改善されおり学位申請者からの的確な説明がなされた。本審査会における主な質問・指摘事項は、用語の使い方や今後の展望に関するものであった。電気特性測定追加も要請されたが、公聴会においては、それらの指摘がすべて反映された内容の発表となっていた。公聴会では約 20 名の出席が有り、多数の質問があった。主要な質問内容は、空間群の決定法、Bi の 6S 非共有電子対、誘電率の変化と相変化の関連性、誘電損失、錯体重合法の商用利用、熱処理時における有機物の燃焼に関する事項や今後の展望などであった。これらの質問に対して申請者よりの的確な回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。論文内容及び本審査会、公聴会での質問に対する応対などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。

1. Tomonori Yamatoh, Hirotaka Fujimori and Masashi Arimura, "Polymerizable complex synthesis of lead-free ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ suppressing evaporation of sodium and bismuth", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123** [10] 978-982 (2015).
2. Tomonori Yamatoh, Hirotaka Fujimori and Kazuo Kasatani, "Variation of Morphotropic Phase Boundary with the Bi Deficiency on (Ba, Ce)-co-substituted Sodium Bismuth Titanate", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, in press.
3. Tomonori Yamatoh and Hirotaka Fujimori, "Synthesis of Lead-Free Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ with Homogeneous Component on an Atomic Scale for BioMEMS", Proceedings of the 12th Asian BioCeramics Symposium 2012 (ABC 2012), P-69 (2012).