

博士論文

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トロピック相境界の変化
(Variation of Morphotropic Phase Boundary with the Bi Deficiency on Ba-Substituted Sodium Bismuth Titanate-Based Lead-Free Ferroelectric Materials)

平成28年3月

山藤 知徳

山口大学大学院理工学研究科

目次

第1章 序論.....	1
1-1. はじめに.....	1
1-2. 結晶構造.....	2
1-3. Ba 置換 NBT.....	4
1-4. 研究目的.....	5
1-5. リートベルト解析.....	6
1-6. 合成方法.....	7
1-7. 本研究の構成と概要.....	8
参考文献.....	10
第2章 錯体重合法による NBT の合成と錯体重合法の有用性の検討.....	12
2-1. 諸言.....	12
2-2. 実験方法.....	12
2-2-1. 錯体重合法による合成.....	12
2-2-2. 固相反応法による合成.....	13
2-3. 分析方法.....	13
2-4. 結果と考察.....	15
2-5. まとめ.....	19
参考文献.....	21
第3章 Na または Bi の欠損した Ba 置換 NBT の結晶構造および MPB 組成の検討.....	22
3-1. 諸言.....	22
3-2. 実験方法.....	22
3-3. 分析方法.....	23
3-4. 結果と考察.....	25
3-4-1. Na または Bi の欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT.....	25
3-4-2. Bi 欠損($z = 0.03$)を含む Ba 置換 NBT.....	26
3-4-3. Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT.....	28
3-4-4. 構造解析.....	29
3-5. まとめ.....	30
参考文献.....	31
第4章 Bi 欠損 Ba, Ce 共置換 NBT の結晶構造および MPB 組成の検討.....	32
4-1. 諸言.....	32
4-2. 実験方法.....	32
4-3. 分析方法.....	33
4-4. 結果と考察.....	34

4-4-1. Bi 欠損なし($z = 0$)	34
4-4-2. Bi 欠損あり($z = 0.03$)	36
4-5. Bi 欠損に伴い正方相が増加する原因	38
4-6. まとめ	38
参考文献	40
第 5 章 総括	41
謝辞	43
付録	45
1. 諸言	45
2. 実験	45
2-1. 要因①Tolerance factor の変化	45
2-2. 要因②粒子径の変化	46
2-3. 要因③Bi-O 結合の消滅	47
2-4. 要因④点欠陥	49
2-5. 要因⑤Bi-O 結合の消滅と点欠陥	49
3. まとめ	50
4. 参考文献	51

第1章 序論

1-1. はじめに

誘電体は、電子やイオンが自由に動き回ることでできない状況にあるが、一定の電界を印加したときに電気双極子モーメントが発生し、分極を生じる物質のことである。誘電体の中で、ある種の結晶は応力を加えると電気分極が発生するため、圧電体と呼ばれている¹⁾。無機材料の場合、圧電性は結晶構造に起因する現象である。結晶は構造の対称性から 32 種類(晶族)に分類することができる。その中で電気伝導性を示さず、中心対称性をもたない 20 晶族が圧電性を示す。圧電結晶は、応力印加により電気分極が誘起され電荷が発生する正圧電効果を示すとともに、電界印加により電気分極が誘起され歪みが発生する逆圧電効果を示す。これら 20 晶族のうち、とくに中心対称性が低い 10 晶族では、正・負電荷の中心がわずかにずれた状態が安定となるため、電界や歪みを印加しない状態でも分極(永久双極子モーメント)を有している。このような結晶を極性結晶、極性結晶が有する分極を自発分極と呼んでいる。自発分極の大きさは、応力の関数であると共に温度の関数でもあるため、極性結晶の温度を変化させると、自発分極の温度依存に由来した電荷が結晶表面に発生する。これを焦電性と呼んでいる。さらに、結晶を破壊しない程度の電界印加により、自発分極が電界方向に反転する現象を強誘電性、強誘電性を示すものを強誘電体と呼んでいる。圧電体は電子ライターやインクジェットプリンタなどに使用され、焦電体の主な用途は赤外センサで、自動ドアや自動照明に使用されている。強誘電体は不揮発性メモリなどに使用されている。

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²⁾。PZT が優れた誘電性、圧電性を示す理由はその結晶構造に関係がある。PZT, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 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(Morphotropic Phase Boundary; MPB)を $x = 0.53$ に持つと報告されている³⁾。MPB とは一種類の組成において二種類の結晶構造が 1:1 で存在する相境界のことで、MPB 組成では他の組成範囲より誘電性や圧電性などの電気特性が著しく向上することが知られている³⁾。純粋な PT, PbTiO₃ に比べて PZT の MPB 組成での誘電率は数倍の特性を示している。しかし、PZT は有毒な Pb を含んでいるため、環境保護や RoHS 指令⁴⁾の観点から非鉛強誘電体の代替物質が必要とされている。それ故、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。

Bi 系物質は Pb 系の物質と同等以上のイオンの変位を示すことが知られているが、これは Bi³⁺ が Pb²⁺ と同様に立体的、化学的活性である非共有電子対 6s² に因るものである^{5,6)}。この非共有電子対により大きな強誘電性を示す。一般的なペロブスカイト型強誘電体 ABO₃ では、B サイトカチオンの d 軌道とそれを囲む酸素の 2p 軌道の間にある化学結合(第二ヤーン・テラー効果)によって、イオンの変位は主に B サイトカチオンに寄与している⁷⁾。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 ABO₃ ペロブスカイト

型強誘電体の一つである⁸⁾。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。

1-2. 結晶構造

灰チタン石(ペロブスカイト石) CaTiO_3 と同じ結晶構造のものをペロブスカイト構造と呼ぶ。化学式は ABO_3 で表わされ、A サイト、B サイトがそれぞれ金属イオン(もしくは原子)から成る金属酸化物である。理想的な立方晶の単位格子を図 1-1 に示す。各頂点に金属 A イオン、体心位置に金属 B イオン、面心位置に酸化物イオン O^{2-} が存在する。A サイトにはイオン半径が相対的に大きな陽イオン(A カチオン)を、B サイトにはイオン半径が相対的に小さな陽イオン(B カチオン)を有する。ペロブスカイト結晶構造は自発分極を三次元的にとりうるので、分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためにかなり有利である⁹⁾。また、ペロブスカイト構造の強誘電体は A カチオンおよび B カチオンの変位により、双極子モーメントを生じることに起因する。

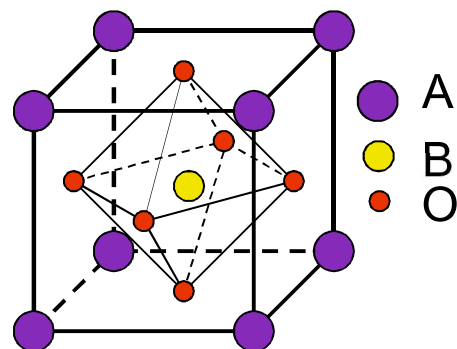


図 1-1. 理想的な立方晶ペロブスカイト構造の単位格子。

ペロブスカイト構造の化合物において、ペロブスカイト型立方晶中でイオンとイオンが相互に接する理想的な構造では、次式を定義する。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

r_A 、 r_B 、 r_O 、 t はそれぞれペロブスカイトの A サイト、B サイト、酸素イオンの平均イオン半径、寛容係数 (tolerance factor) を示している。ペロブスカイト構造の化合物は $0.707 \leq t \leq 1.225$ の範囲にあると言われている¹⁰⁾。図 1-2 に横軸 r_B/r_O 、縦軸 r_A/r_O の ABO_3 型ペロブスカイト構造の Tolerance factor の図を示す。 $t = 1$ の時は理想的な立方晶ペロブスカイト構造を取り、 $t > 1$ の時(図 1-2 の I の領域)は正方晶ペロブスカイト構造、 $t < 1$ の時(図 1-2 の II の領域)は斜方晶ペロブスカイト構造を取ることが知られている¹⁰⁾。I の領域は陽イオンの変位が起こり、自発分極を生じるため強誘電性を示す。II の領域は酸素八面体の回転により歪みが生じているが、陽イオンの変位が見られないため強誘電性は示さない。NBT の各イオン半

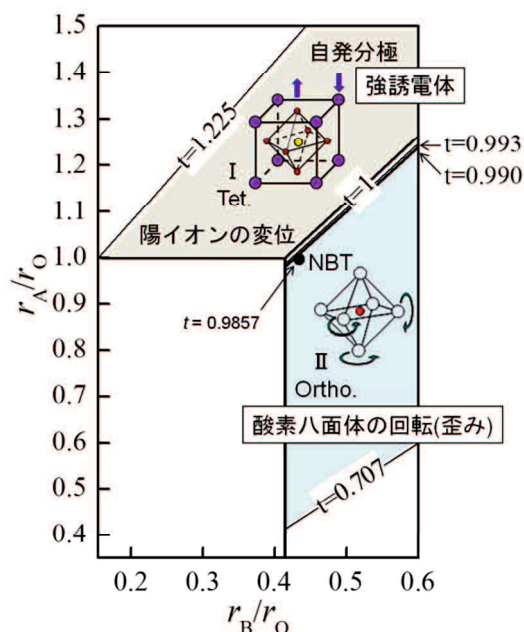


図 1-2. 横軸 r_B/r_O 、縦軸 r_A/r_O の ABO_3 型ペロブスカイト構造の Tolerance factor。

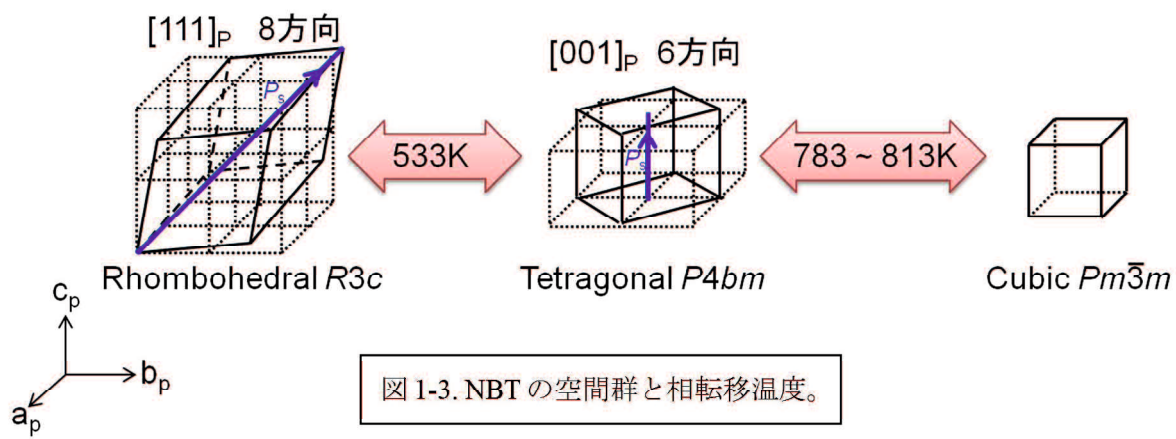


図 1-3. NBT の空間群と相転移温度。

径はシャノンのイオン半径¹¹⁾より、 Na^+ は 12 配位の 1.39 \AA 、 Bi^{3+} は 12 配位の 1.40 \AA で、 Na/Bi は A サイトに占有している。 Ti^{4+} は 6 配位の 0.605 \AA で B サイトに占有している。 O^{2-} は 1.40 \AA である。これらのイオン半径を用いて Tolerance factor を計算すると、NBT は $t = 0.9857$ であり、II の領域に位置する。図 1-3 に NBT の各温度範囲の結晶構造を示す。NBT の室温での結晶構造である菱面体晶 $R3c$ には酸素八面体の回転が見られる¹²⁾。しかし、NBT には Bi の 6s と O の 2p 軌道の間には共有結合性の結合が存在するため、II の領域であっても陽イオンが変位して強誘電性を示している。また、813 K 以上では立方晶 $Pm\bar{3}m$ の結晶構造をとり、783~813 K で正方晶 $P4bm$ へ、533 K 付近で菱面体晶 $R3c$ へ相転移することが知られている¹²⁾。菱面体晶の自発分極の方向は $[111]_P$ (下付きの "P" は Pseudo-cubic cell (擬立方晶ペロブスカイト)を表している)の 8 方向、正方晶の自発分極の方向は $[001]_P$ の 6 方向を取り得る。

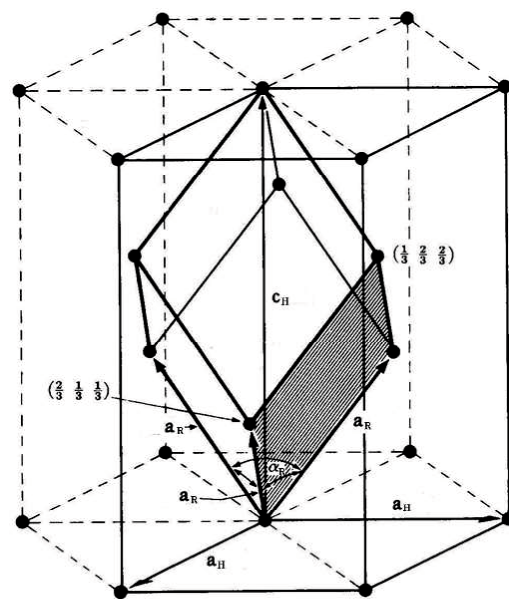


図 1-4. 六方格子中の菱面体晶および六方晶の単位格子¹³⁾。

Jones ら¹²⁾による NBT の中性子回折のリートベルト解析結果より、菱面体晶の六方晶格子における格子定数は $a_H = 5.4887(2) \text{ \AA}$ 、 $c_H = 13.5048(8) \text{ \AA}$ と報告された。ここで、菱面体晶の単位格子について触れておく。図 1-4 に示されている格子は斜方面体格子である¹³⁾。すなわち斜方面体晶系の特徴を示す対称要素を持っており、菱面体晶はこの斜方面体晶の要素を持っている。基本菱面体晶の格子は軸 a_R を持つ。しかし同じ点からなる格子は、 a_H 、 c_H を持つ六方晶格子と見ることができる。表 1-1 に NBT の菱面体晶の六方晶格子における各サイトの分率座標¹²⁾を示し、門馬綱一氏作成の VESTA¹⁴⁾を用いて図 1-5 に菱面体晶格子の結晶構造を示す。

表 1-1. NBT の菱面体晶の六方晶格子における各サイトの分率座標¹²⁾。

Atom	site	x	y	z
Na/Bi	6a	0	0	0.2627(6)
Ti	6a	0	0	0.0063(6)
O	18b	0.126(1)	0.336(1)	1/12

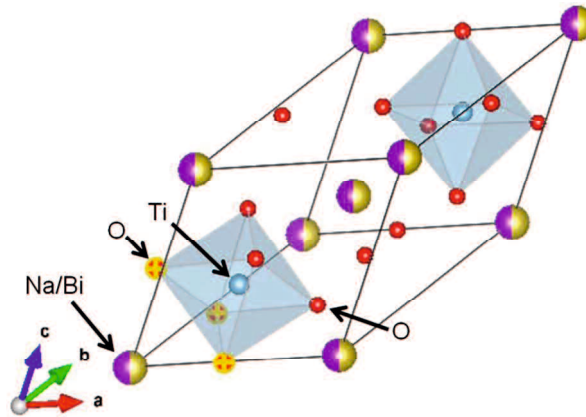


図 1-5. NBT の菱面体晶 $R3c$ の結晶構造¹²⁾。

1-3. Ba 置換 NBT

NBT セラミックスは抗電界が高いため分極処理が困難であると言われている。それ故、比較的分極し易い NBT 固溶体¹⁵⁻¹⁹⁾の研究が盛んに行われている。それらの NBT 固溶体の中でも、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²⁰⁾や Picht ら²¹⁾は室温で菱面体相と正方相の MPB を $x = 0.06 \sim 0.07$ の間に持つと報告しており、純粋な NBT よりも MPB 組成での誘電率が 4 倍以上向上している。しかし、最近の研究では多くの相違が確認されており、図 1-6 に Ma ら²²⁾、Jo ら²³⁾、Garg ら²⁴⁾の結果を示す。Ma ら²²⁾は MPB 組成 $x = 0.06$ では正方相 $P4bm$ の母材に内包する菱面体相 $R3c$ 強誘電ドメインの二相混合を示しており、一方、 $x = 0.11$ では $P4bm$ ナノドメインと正方相 $P4mm$ の大きな薄板状の強誘電ドメインの二つが含まれていたと報告している。Jo ら²³⁾は $0.05 \leq x \leq 0.06$ で $R3c$ から菱面体相 $R3m$ への最初の境界を示し、二つ目の境界 x

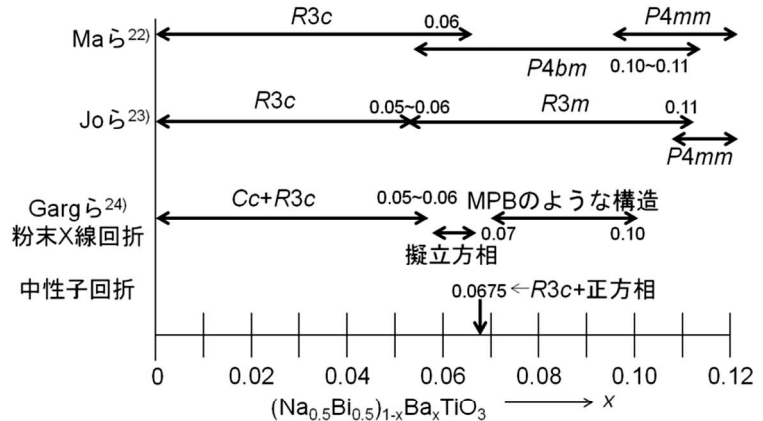


図 1-6. Ba 置換 NBT の Ba 置換に伴う出現相の変化。

≈ 0.11 で菱面体相 $R3m$ から正方相 $P4mm$ の間の MPB を観測した。さらに、Garg ら^{24),25)}による X 線回折研究では、 $0 \leq x \leq 0.05$ で単斜相 $Cc+R3c$ 、 $0.06 \leq x \leq 0.0675$ で擬立方相、 $0.07 \leq x \leq 0.10$ で MPB のような構造という 3 つのはっきりした組成領域を示し、それらの中性子回折研究では $x = 0.0675$ で $R3c$ と正方相の共存を示していた。

1-4. 研究目的

Ba 置換 NBT を始め他の NBT 系物質、 $[(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}]TiO_3$ 、 $(1-5x)(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)-4xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ 、 $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBa(Ti_{0.942}Zr_{0.058})O_3$ でも MPB 組成の報告はされており²⁶⁾⁻²⁸⁾、純粋な NBT に比べて MPB 組成での誘電率は 2.5~3 倍の特性を示している。このように優れた電気特性を持つ物質を得るためには、MPB 組成を正確に把握することが重要である。しかし、1-3 で述べたように Ba 置換 NBT において出現する結晶相には多くの相違があり(図 1-6)、これらの相違の謎を紐解く重要な鍵の一つとして正確な組成を持つ組成的に均一な試料を作成することが挙げられる。これは、既往の研究による Ba 置換 NBT の合成のほとんどが固相反応法により 1120°C 以上の高温で合成されており^{19),20),29)-32)}、Na や Bi が揮発している可能性がある試料で種々の測定を行っている可能性があるからである。このように、Na や Bi の揮発を抑えて合成する必要があるため、本研究では、始めに純粋な NBT の錯体重合法による合成条件を確立することを目的とした。また、2 つ目の研究として、Ba 置換 NBT において Na や Bi が欠損した場合、その結晶構造にどのような変化をもたらすのかを検討するため、錯体重合法により意図的に Na や Bi を仕込み組成から欠損させた Ba 置換 NBT の合成を行うことを目的とした。また、Ba 置換 NBT だけでなく Ce^{4+} を Ti^{4+} に置換した Ba, Ce 共置換 NBT $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTi_{0.99}Ce_{0.01}O_3$ にも着目した。 Ce^{4+} を Ti^{4+} に置換する理由は、希土類元素は圧電材料の主要構成元素として用いられる例は少ないが、圧電特性を制御するための添加元素として、材料設計には欠かせない元素の一つであると言われているからである³³⁾。近年、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} のようなランタノイド元素を NBT ペロブスカイトの A サイト(Na/Bi サイトや Bi サイト)に置換することで、リーク電流の減少、残留分極値の増加、抗電界の減少、圧電定数の増加など強誘電、圧電性が向上したという研究が報告されている^{16),34)-37)}。さらに、PZT の Pb サイトに La^{3+} を置換することで、透明な圧電セラミックス PLZT の作製が可能となり、光学部品への応用が期待されている³⁸⁾。これらは全て NBT ペロブスカイトの A サイト(Na/Bi サイトや Bi サイト)への置換であり、B サイト(Ti サイト)へランタノイド元素を置換したという研究はほとんどされていない。 Ce はランタノイド元素の中で唯一 3 価と 4 価を取り得るランタノイド元素であるため、3 価として A サイト(Na/Bi サイト)、4 価として Ti サイトの両方に固溶させることが可能である。これまで Ba 置換 NBT の Ti サイトに Ce を置換させた研究は報告されていない。そこで 3 つ目の研究として、 Ce^{4+} を Ti^{4+} に置換した Ba, Ce 共置換 NBT の結晶構造の変化と、意図的に Bi を仕込み組成から欠損させた Ba, Ce 共置換 NBT の結晶構造の変化を調査することを目的とした。

1-5. リートベルト解析

NBT への Ba 置換に伴い出現する正方相の粉末 X 線回折(XRD)ピークは菱面体相のピークと重なってしまうことから、それらは二相間の定量結晶相分析で分離しなければならない。リートベルト法は粉末 X 線・中性子回折パターン全体を対称として結晶構造パラメーターと格子定数を直接、精密化する巧妙な解析法である³⁹⁾ことから、複雑な回折ピークのピーク分離に対して非常に効果的である。

リートベルト解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを実測回折パターンに当てはめる。一定の 2θ 間隔で一連の回折強度 $y_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ を測定したとき、 i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、重み付き残差二乗和

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (1.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメーター \mathbf{x} を最小二乗法により精密化する。実質的に y_i に寄与するブラッグ反射の強度を合計し、バックグラウンド関数 $y_b(2\theta)$ を加えると i 番目の測定点での $f_i(\mathbf{x})$ が得られる。

$$f_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F(\mathbf{h}_K)|^2 P_K L(\theta_K) G(\Delta(2\theta_{iK})) + y_b(2\theta_i) \quad (1.3)$$

ここで、 s は回折装置、測定条件、試料に依存する種々の定数をすべて吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は表面粗さ補因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は一定照射幅補正因子、 K は反射の番号、 m_K はブラッグ反射の多重度、 $F(\mathbf{h}_K)$ は結晶構造因子、 P_K は選択配向関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子、 θ_K はブラッグ角、 $G(\Delta(2\theta_{iK}))$ はプロファイル関数を示す。

リートベルト解析の進行や観測強度との一致の程度を見積もるための指標を信頼度因子 R で表わす。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (1.4)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{N - P} \right\}^{1/2} \quad (1.5)$$

$$R_F = \frac{\sum_K |F_O(\mathbf{h}_K)| - |F(\mathbf{h}_K)|}{\sum_K |F_O(\mathbf{h}_K)|} \quad (1.6)$$

$$R_B = \frac{\sum_K I_O(\mathbf{h}_K) - I(\mathbf{h}_K)}{\sum_K I_O(\mathbf{h}_K)} \quad (1.7)$$

最も重要な R 因子は、分子が残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ に等しい R_{wp} である。 R_{wp} は粉末回折パターンのプロファイルに基づく信頼度因子である。ただし R_{wp} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{wp} である R_e と R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットのよさを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを意味する。 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果とみなせる。構造因子あるいはブラッグ反射の積分強度に関する R 因子である R_F や R_B は結晶構造の

モデルの妥当性を評価するための尺度として役立つ。結晶構造や測定した 2θ 範囲、角度分解能、反射の重なり具合によって変わるので絶対的な指標というわけではないが、 R_F や R_B が 5% 程度より低くなればよい。菱面体相(R)と正方相(T)の間の重複したピークの分離によるそれぞれの結晶相の定量に対して、菱面体相の重量分率 w_R は以下の式⁴⁰⁾によって算出した。

$$w_R = \frac{S_R V_R Z_R}{S_R V_R Z_R + S_T V_T Z_T} \quad (1.8)$$

S_R 、 V_R 、 Z_R はそれぞれ菱面体相の尺度因子、格子体積、単位胞中に含まれる化学式の数を示している。

1-6. 合成方法

報告されている NBT の合成法は固相反応法⁴¹⁾、水熱合成法⁴²⁾、RTGG 法⁴³⁾、ゾル-ゲル法^{29),44),45)}、クエン酸塩法^{46),47)} などがある。従来のセラミックスの合成法である固相反応法では、成分元素を含む原料粉末の粉砕、混合、成型、熱処理の工程を何回か繰り返して目的とするセラミックスを合成する。各原料の粒子と粒子は接触面で反応し、さらに反応が進行するためには固体の中を各成分が拡散して互いに接触しなければならない。溶液の中でのイオンの拡散速度に比べて、固体の中での陽イオンの拡散速度はケタ違いに小さいので、ある時間を経過すると反応はそれ以上はほとんど進行しなくなる。そのため、拡散速度を大きくするために、かなり高温で反応させなければならない。しかし、NBT の構成元素である Na と Bi は高温焼成により揮発し易い物質であり、揮発による環境汚染や組成のずれ、特性の低下へ繋がる。そのため、この揮発はそれらの問題を生じさせないために高温焼成の過程で抑えなければならない。さらに固相反応法では多成分の金属イオンを含む試料を均一かつ高純度に合成することは大層難しいとされている。固相反応法よりも一歩進化した方法に溶液法として共沈法がある⁴⁸⁾。イオンが均一に分散した溶液から得られる沈殿は一般に粒径の小さい微粒子から構成されている。しかし、沈殿する pH 領域が各イオンによって異なるため、得られた沈殿物は各金属の不均一な混合物である。つまり、共沈法は不均一な粒子を高温で均一にするという点では固相反応法と同じである。共沈法よりも更に進歩した方法として”キレートゲルルート”や”アモルファスキレート”と呼ばれるキレートを含む水溶液に基づくケミカルゲルルートは、微粒子粉末を得るための潜在的利点を持っている⁴⁹⁾。しかし、この方法は原子レベルで構成カチオンの組成を均一にできる保証はない。一方、有機ポリマー網を用いた溶液によるゲルルートは均一混合に優れており、さらに比較的低温で目的物質を結晶化させることができる。この有機ポリマー網を用いた合成法に錯体重合法がある⁴⁸⁾。錯体重合法は原子レベルで組成が均一で低温合成可能な手法である。図 1-7 に錯体重合法の概念図を示す。金属は溶媒であるグリコール中でカルボン酸と錯体を形成して分散する。金属錯体がグリコールとある程度ポリマー化すると、均一な状態で金属錯体の中に含んだポリマーすなわち錯体重合体を得ることができる。このとき、コロイドやゾルの形成など不均化の要因となる沈殿生成過程を含まないので、出発溶液において原子レベルで均一であった金属イオンの分布がポリマーの中におい

てもほぼ維持されている。このように金属イオンが均一に分散したポリマー錯体を加熱分解することにより結晶化させれば、熱拡散を伴わずに組成が均一なセラミックスを低温で合成できる。故に、目的とする組成を持った多成分の金属イオンを含む試料でも目的物質以外の物質を含まない高純度な物質を合成することができる。錯体重合法による NBT の合成の報告は未だされていない。

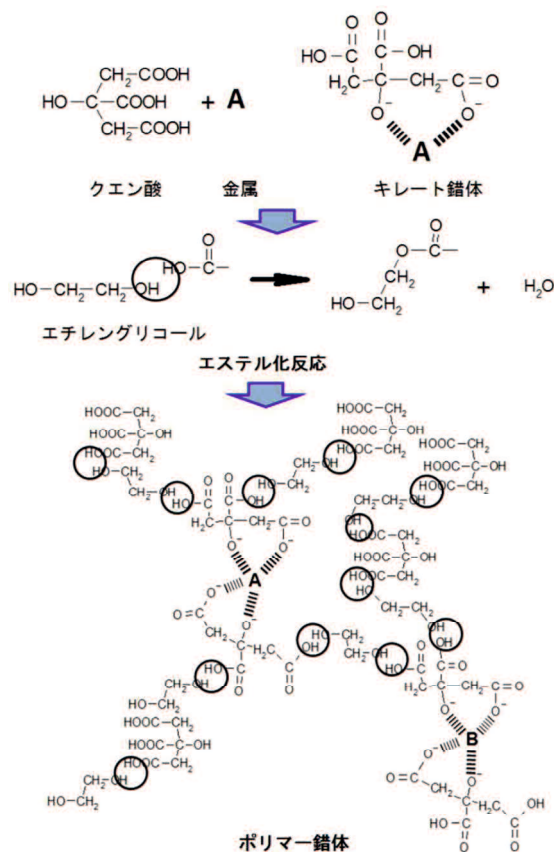


図 1-7. 錯体重合法の概念図。

1-7. 本研究の構成と概要

本研究では、錯体重合法による NBT の合成法の確立と Ba 置換 NBT 系の Na や Bi の欠損が与える影響を結晶構造の観点から研究したものである。本論文の構成は 5 章からなり、図 1-8 に本論文の各章の構成と概念を示し、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は諸言であり、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。

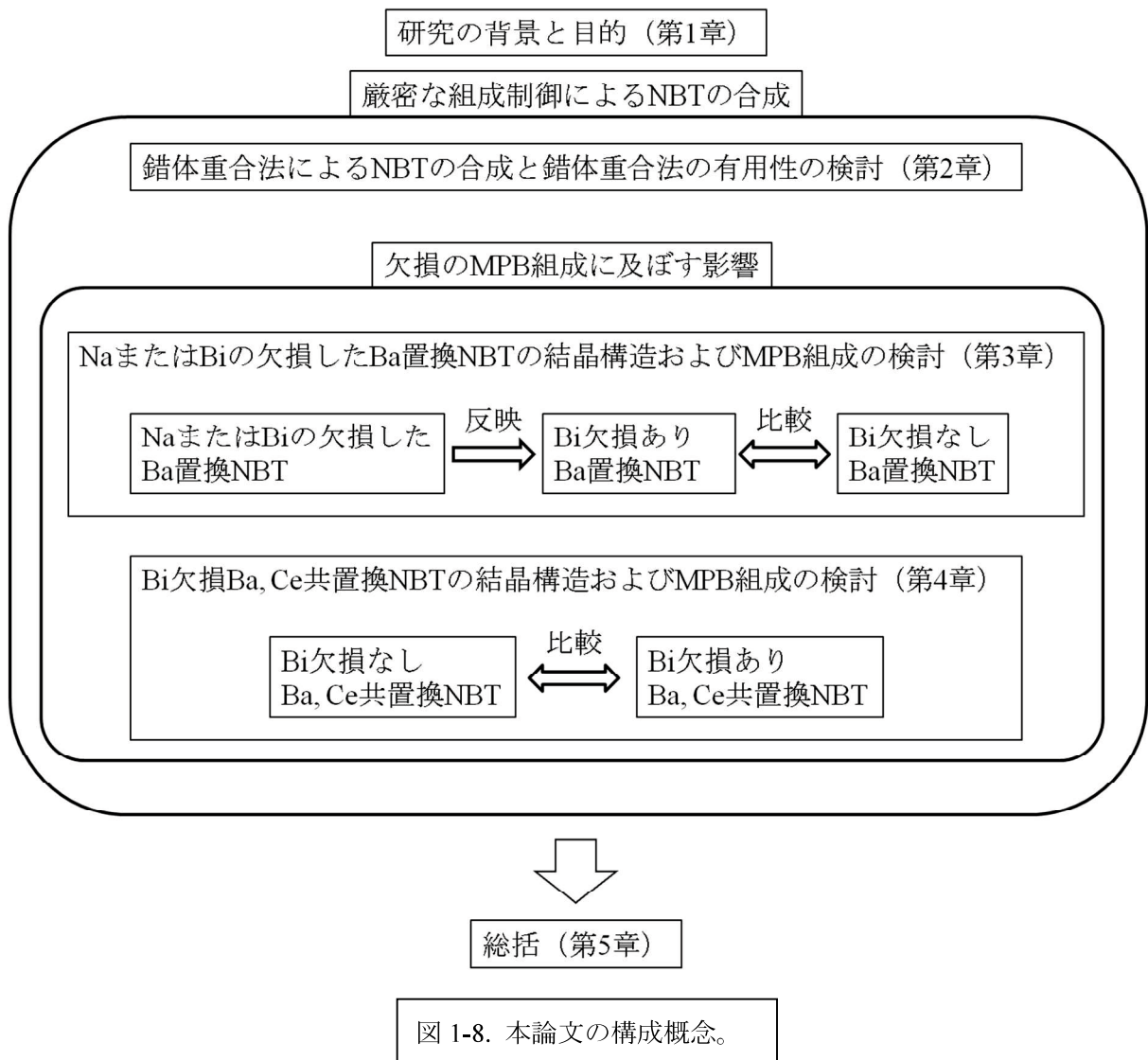
第 2 章は、錯体重合法による NBT の合成を行い、その合成条件を検討した。また、固相反応法と錯体重合法で合成した試料の電気特性の比較を行い、錯体重合法の有用性を検討した。

第 3 章は、錯体重合法により意図的に Na や Bi を仕込み組成から欠損させた Ba 置換 NBT の合

成を行い、Na と Bi が取り得る最大欠損量、欠損に伴う結晶相と MPB 組成の変化を検討した。

第 4 章は、錯体重合法により意図的に Bi を仕込み組成から欠損させた Ba, Ce 共置換 NBT の合成を行い、Bi 欠陥の有無に対し、その結晶相と MPB 組成の変化を検討した。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた結論を要約した。



参考文献

- 1) 足立吟也監修, 「希土類の材料技術ハンドブック : 基礎技術・合成・デバイス製作・評価から資源まで」, エヌ・ディー・エス, 2008
- 2) B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics Vol. 3", Academic, New York (1971).
- 3) M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W. Brand and H. van Hal, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1566-1576 (1992).
- 4) M. Shimada, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **37**, 11, 866-870 (2002).
- 5) N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B*, **59**, 8759-8769 (1999).
- 6) P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, **44**, 5049-5062 (2009).
- 7) P. S. Halasyamani and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **10**, 2753-2769 (1998).
- 8) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2651-2654 (1961).
- 9) 塩寄忠監修, 「強誘電体材料の開発と応用」, シーエムシー出版, 2001
- 10) F. A. Kassan-Ogly and V. E. Naish, *Acta Cryst.*, **B42**, 307-313 (1986).
- 11) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
- 12) G. O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Cryst.*, **B58**, 168-178 (2002)
- 13) カリテイ著, 松村源太郎訳, 「X線回折要論」, アグネ承風社, (1980)
- 14) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 15) K. S. Rao, B. Tilak, K.Ch. V. Rajulu, A. Swathi and H. Workineh, *J. Alloys Compd.*, **509**, 7121-7129 (2011).
- 16) A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2954-2958 (1997).
- 17) S. S. Sundari, B. Kumar and R. Dhanasekaran, *Ceram. Int.*, **39**, 555-561 (2013).
- 18) K. A. Razak, C. J. Yip and S. Sreekantan, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2936-2941 (2011).
- 19) Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Ceram. Int.*, **34**, 761-764 (2008).
- 20) T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [9B], 2236-2239 (1991).
- 21) G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 3445-3453 (2010).
- 22) C. Ma and X. Tan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [11], 4040-4044 (2011).
- 23) W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, **109**, 014110 (2011).
- 24) R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, and R. Ranjan, *Phys. Rev. B*, **88**, 014103 (2013).
- 25) R. Ranjan and A. Dviwedi, *Solid State Comm.*, **135**, 394-399 (2005).
- 26) A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** [9B], 5564-5567 (1999).
- 27) Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou and X. Gu, *Mater. Lett.*, **59**, 1361-1364 (2005).
- 28) C. Peng, J.-F. Li and W. Gong, *Mater. Lett.*, **59**, 1576-1580 (2005).
- 29) A. Chaouchi, S. Kennour, S. d'Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, S. Marinel and M. Aliouat, *J. Alloys Compd.*, **509**, 9138-9143 (2011).

- 30) X. Wang, H. L.-W. Chan and C.-L. Choy, *Solid State Commun.*, **125**, 395-399 (2003).
- 31) L. Liu, H. Fan, S. Ke and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **458**, 504-508 (2008).
- 32) W. C. Lee, C. Y. Huang, L. K. Tsao and Y. C. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1443-1448 (2009).
- 33) Simon Cotton著, 足立吟也監修, 「希土類とアクチノイドの化学」, 丸善, 2008
- 34) C. H. Yang, G. D. Hu, W. B. Wu, H. T. Wu, F. Yang, Z. Y. Lu and L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 022909 (2012).
- 35) H. Sun, D. Peng, X. Wang, M. Tang, Q. Zhang and X. Yao, *J. Appl. Phys.*, **110**, 016102 (2011).
- 36) M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.*, **134**, 829-833 (2012).
- 37) M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *J. Alloy. Compd.*, **555**, 56-61 (2013).
- 38) G. H. Heartling et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1-11 (1971).
- 39) 中井泉, 泉富士夫編, 「粉末 X 線解析の実際 第 2 版」, 朝倉書店, 2009
- 40) R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467-474 (1987).
- 41) E. Aksel and J. L. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3012-3016 (2010).
- 42) T. Lu, J. Dai, J. Tian, W. Song, X. Liu and L. Lai, *J. Alloys Compd.*, **490**, 232-235 (2010).
- 43) D. L. West and D. L. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 769-774 (2003).
- 44) C. Y. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto and K. Niihara, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **33**, 307-314 (2005).
- 45) F. Rémondière, B. Malič, M. Kosec and J. P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4363- 4366 (2007).
- 46) Q. Xu, S. Chen, D. Huang, J. Zhou, H. Sun and Y. Li, *J. Mater. Sci.*, **41**, 6146-6149 (2006).
- 47) S. Wu, Q. Xu, X. Zhao, T. Liu and Y. Li, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1345-1352 (2006).
- 48) 垣花真人, 「化学と教育」, 日本化学会, 43 卷 3 号 146-152 (1995).
- 49) M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**, 7-56 (1996).

第2章 錯体重合法による NBT の合成と錯体重合法の有用性の検討

2-1. 諸言

第1章で述べたように、Ba 置換 NBT の既往の研究において出現する結晶相には多くの相違がある。これは、既往の研究のほとんどが固相反応法により 1120°C 以上の高温で試料を焼結しており¹⁾⁻⁶⁾、出発原料である Na_2CO_3 や Bi_2O_3 の Na や Bi が揮発し、仕込み組成から欠損している可能性がある試料で種々の測定を行っているからである。Na や Bi の高温における揮発という問題を解決する方法に低温での合成が考えられるが、この合成法に錯体重合法が挙げられる。錯体重合法は原子レベルで組成が均一で低温合成可能な手法である。また、錯体重合法による NBT の合成の報告は未だされていない。本章では NBT の結晶化温度、NBT 単相が得られる温度を調査し、錯体重合法による NBT の合成条件の検討を行った。さらに、強誘電ヒステリシスや誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)測定により、錯体重合法と固相反応法で合成した試料の電気特性や組成分析から、錯体重合法の有用性の検討を行った。

2-2. 実験方法

2-2-1. 錯体重合法による合成

錯体重合法による $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) の合成の流れを図 2-1 に示す。まず、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$; 99.2 % of content, Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo) をエチレングリコール (Sigma-Aldrich Japan K.K., Tokyo) に加えた。次に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8 % of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、 Na_2CO_3 (100 % of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)、クエン酸 (Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo) を金属モル比 Na : Bi : Ti = 0.5 : 0.5 : 1 の割合で加えた。混合溶液を透明になるまで 80°C で攪拌した。無色透明溶液が得られた後、100°C で 6 時間以上加熱・攪拌し、重合を促進させた。その後 200°C で数時間加熱すると無色から褐色の高い粘性を持った溶液に代わり、褐色の樹脂のようなゲルが得られた。この時、重合過程ではいかなる沈殿物も得られなかった。ゲルを 300°C で 1 時間マントルヒーターで加熱し、得られた黒色の粉体をアルミナ乳鉢とメノウ乳鉢で粉砕した。得られた粉末をさらに 400°C で 1 時間マントルヒ-

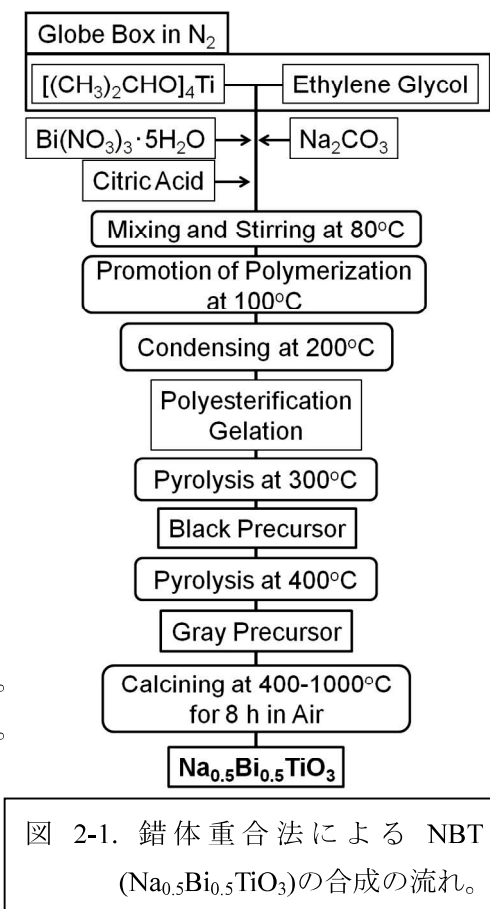


図 2-1. 錯体重合法による NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) の合成の流れ。

ターで加熱した。このようにして得られた 300°Cと 400°Cの粉末を、これ以降それぞれ”黒色前駆体”と”灰色前駆体”を呼ぶ。灰色前駆体を 400~1000°Cで 8 時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。400~550°Cで焼成した試料は淡黄色で、600~1000°Cで焼成した試料は白色となった。

強誘電測定を行うための NBT ペレットは別の条件により作成した。ゲルを 450°Cで 1 時間マントルヒーターで加熱し、残留有機物を完全に燃焼させるために 800°Cで 2 時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。得られた白色粉末を直径 13 mm のペレットに一軸成型した。さらにペレットを 130 MPa の冷間等方圧加圧(CIP)法により圧力を加え、950°Cと 1100°Cで 2 時間大気中で焼結した。これ以降これらのペレットをそれぞれ”PC950”と”PC1100”と呼ぶ。ペレットは約 0.2 mm の厚さに#240, #800, #1000, #1500, #2000 の順番で紙やすりで研磨し、両面に電極として金をスパッタで成膜した。強誘電測定後、それぞれのペレットをシクロヘキサン中に入れて、シリコンオイルをシクロヘキサンで洗浄した。更にこれらのペレットをエタノール中に入れて、シクロヘキサンをエタノールで洗浄した。ペレットの電極を磨いて取り除き、粉末になるまで粉砕した。ICP-OES 測定を行うために、得られた粉末を 6N の塩酸に入れて、オートクレーブにより 120°Cまで 2 時間で昇温し、120°Cで 24 時間加熱して溶解させた。

2-2-2. 固相反応法による合成

強誘電測定を行うために固相反応法により NBT ペレットを合成した。出発物質には TiO₂ (98.02 % of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、Bi₂O₃ (99.6 % of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、Na₂CO₃ (100 % of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)を使用した。出発物質を金属モル比 Na : Bi : Ti = 0.5 : 0.5 : 1 の割合となるように秤量し、エタノール中で湿式・乾式により 2 時間混合させた。錯体重合法と比較するため、混ぜ合わせた前駆体を 600°Cで 8 時間と 800°Cで 2 時間それぞれ大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した試料を準備した。800°Cで焼成した粉末を直径 13 mm のペレットに一軸成型した。さらにこのペレットを 130 MPa の CIP 法により圧力を加え、950°Cと 1100°Cで 2 時間大気中で焼結した。これ以降これらのペレットをそれぞれ”SSR950”と”SSR1100”と呼ぶ。ペレットは約 0.2 mm の厚さに#240, #800, #1000, #1500, #2000 の順番で紙やすりで研磨し、両面に電極として金をスパッタにより成膜した。強誘電測定後、それぞれのペレットをシクロヘキサン中に入れて、シリコンオイルをシクロヘキサンで洗浄した。更にこれらのペレットをエタノール中に入れて、シクロヘキサンをエタノールで洗浄した。ペレットの電極を磨いて取り除き、粉末になるまで粉砕した。ICP-OES 測定を行うために、得られた粉末を 6N の塩酸に入れて、オートクレーブにより 120°Cまで 2 時間で昇温し、120°Cで 24 時間加熱して溶解させた。

2-3. 分析方法

得られた試料は粉末 X 線回折(XRD)測定 (Rigaku Geiger flex, Tokyo, CuK α , 40 kV - 25 mA)により同定した。測定は連続法で走査速度は 2 θ に対して 2° min⁻¹で 2 θ = 20°~80°の走査範囲で測定を行っ

た。

黒色前駆体の有機物の分解と結晶化は示差熱重量同時測定(TG-DTA) (TG/DTA32, Seiko Instruments Inc., Chiba)により、昇温速度 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で測定した。

残留有機物の量は固体核磁気共鳴法(NMR)を用いて求めた。固体 NMR 測定は分光計(JNM-ECA 500, Jeol, Tokyo)により測定した。 ^{13}C に対する共鳴周波数は 125.8 MHz であった。標準的な交差分極(CP)により 15 kHz のマジック角回転(MAS)周波数で ^{13}C CP/MAS NMR 測定を行った。測定条件は CP の接触時間は 2 ms 、繰り返し時間は 10 s で積算を 2000 回行った。 3.2 mm の ZrO_2 ローターを使用した。本測定の前に KBr の ^{79}Br のスピニングサイドバンドの応答によってマジック角の調整を行った(Maciel 法)⁷⁾。 90° パルスは標準物質で調整し、 ^1H に対してはシリコンゴム(ポリメチルシロキサン)、 ^{13}C に対してはアダマンタンを使用した。 ^{13}C の化学シフトはアダマンタンの 29.472 ppm のシグナルを外部標準として

補正した。FID データは台形関数 (trapezoid3)、ブロードニングファクター(sexp)を 60.0 Hz 、ゼロフィルを 1 倍で高速フーリエ変換(FFT)により処理した。

強誘電性 P - E ヒステリシス測定は、2008 年に福永氏らによって開発された二重波法(DWM)⁸⁾により測定した。図 2-2 に従来の強誘電測定法と DWM の概念図をまとめる。図 2-2(a) は従来のソーヤ・タワー測定法における交流電圧波形を示しており、正の電圧波(P 波)と負の電圧波(N 波)を連続して試料に印加する。この時得られるヒステリシスループは図 2-2(b)に示すような丸みを帯びたループとなる。このループは強誘電成分 Q_F (図 2-2(c))、誘電成分 Q_D (図 2-2(d))、導電成分 Q_C (図 2-2(e))からなる全電荷 Q を測定しているが、強誘電性を評価する上で Q_D と Q_C は不要な成分である。図 2-2(f)は DWM における交流電圧波形を示しており、P 波の後にもう一度同じ条件の正の電圧波(P'波)を印加し、その後

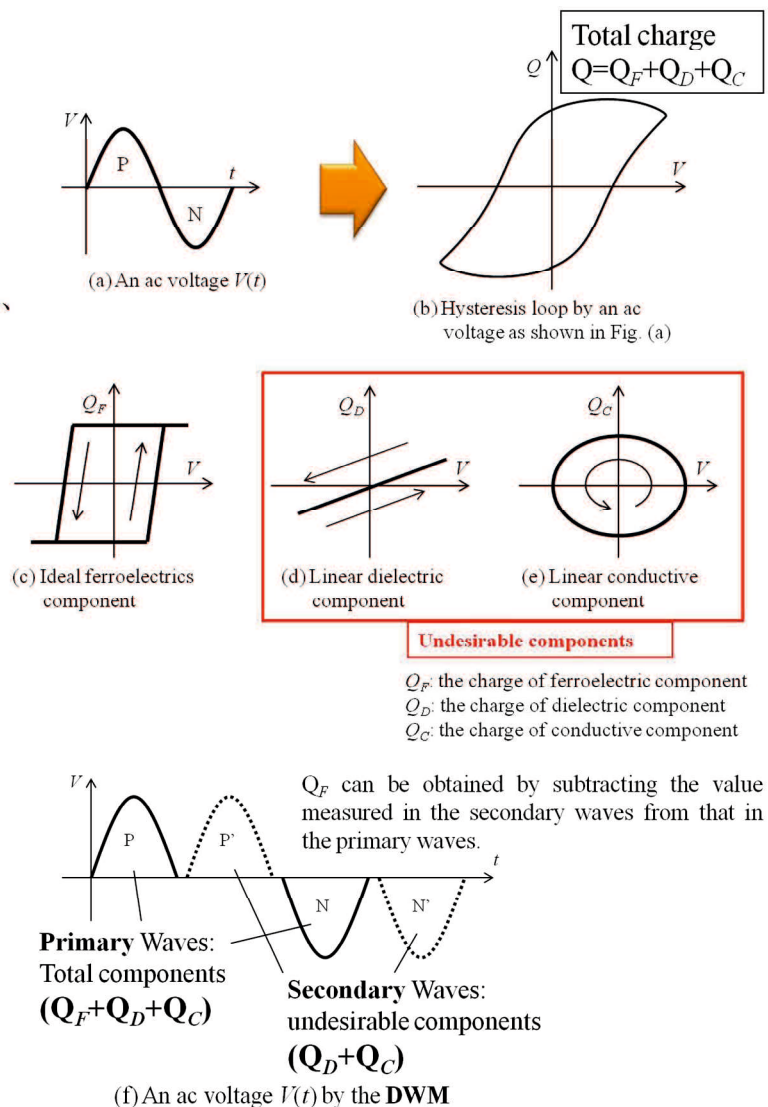


図 2-2. 従来のソーヤ・タワー法による強誘電ヒステリシス測定法と二重波法(DWM)の概念図。

負の電圧波(N波)を印加し、もう一度同じ条件の負の電圧波(N'波)を印加する。この時、それぞれの電圧波間は数秒程度の時間を空けなければならない。DWMではP波およびN波は”第一波”、P'波およびN'波は”第二波”と呼ばれる。第一波には従来の測定法で述べたように $Q_F+Q_D+Q_C$ の全電荷を含んでいるが、第二波には不要な成分である Q_D+Q_C の成分しか含まれていない。つまり、第一波の値から第二波の値を差し引くことで不要な成分である Q_D+Q_C の項は消え、強誘電成分である Q_F の値のみを得ることができる。強誘電評価装置(FCE-1, Toyo Corporation, Tokyo)と高電圧アンプ(HEOPS-10B2, Matsusada Precision Inc., Shiga)を組み合わせ、室温でシリコンオイル中、50 Hzの周波数でDWMによって測定した。印加電界は 50 kV cm^{-1} から 10 kV cm^{-1} 間隔で測定していき、抗電界が一定になるまで印加電界を増大させた。

組成分析のための標準溶液の調整法を図2-3にまとめる。標準溶液はナトリウム標準液(1002 ppm, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、ビスマス標準液標準液(1005 ppm, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、チタン標準液標準液(1000 ppm, Wako Pure

Chemical Industries, Ltd., Osaka)によりそれぞれブランク(0 ppm; 純水)含めて5種類の濃度を調製した。NBT中のNa、Bi、Tiの濃度が標準溶液の濃度内に収まるように溶液を調製し、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルター(Millipore Millex-HN, Nylon)でろ過した後ICP-OES (Optima 8300, Perkin Elmer)により、それぞれ589.592 nm、223.061 nm、334.940 nmの波長を用いて測定した。

2-4. 結果と考察

黒色前駆体(300°C)と400°C、500°C、550°C、600°C、800°C、1000°Cでそれぞれ大気中で8時間焼成した試料のXRDパターンを図2-4に示す。300°Cで熱処理した粉末(黒色前駆体)ではNBTのペロブスカイト相は確認されなかった。400°Cで焼成した試料では、チタン酸ビスマス $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^{9),10)}に起因する少量の不純物と共にNBTのペロブスカイト相¹¹⁾が観測された。これはNBTが黒色前

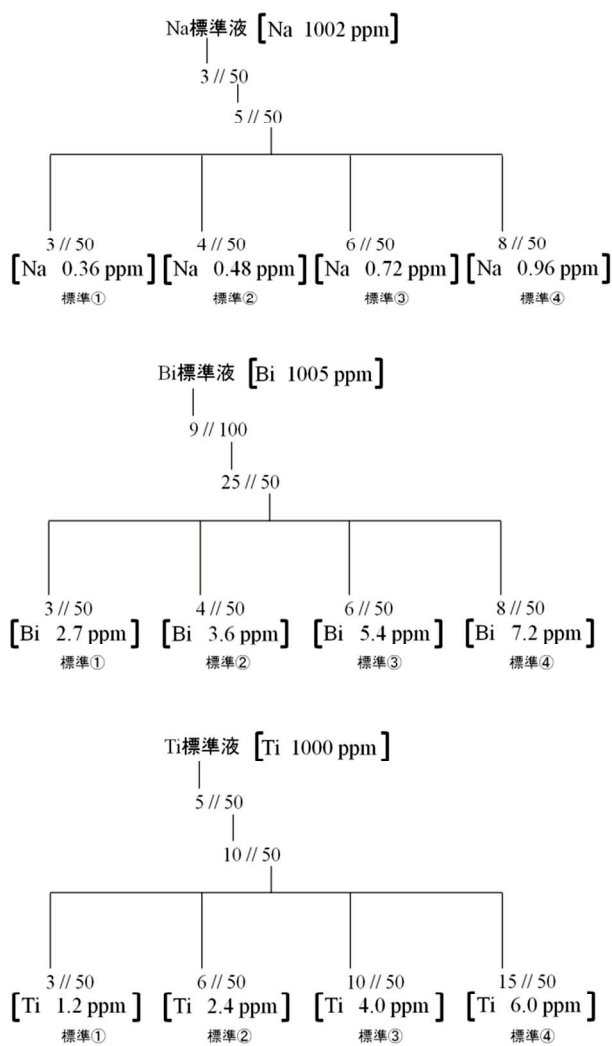


図 2-3. ICP 発光分光分析(ICP-OES)測定のための標準溶液の調製法。

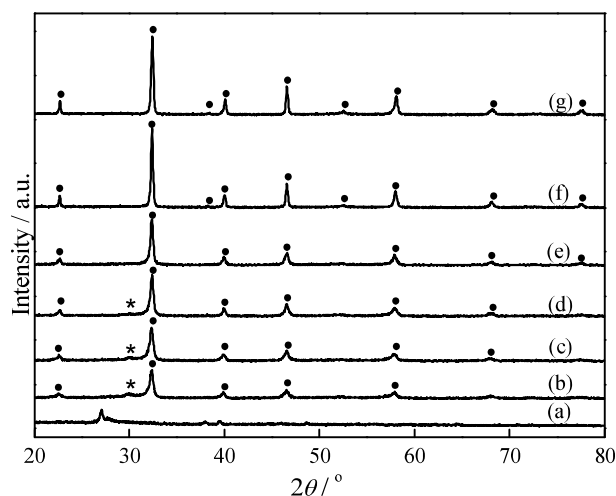


図 2-4. 錯体重合法で合成した NBT 粉末の X 線回折パターン。(a) 黒色前駆体 (300°C で熱処理)、(b) 400°C、(c) 500°C、(d) 550°C、(e) 600°C、(f) 800°C、(g) 1000°C で焼成した試料。●は NBT に起因するピーク、*は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に起因する不純物ピーク。

駆体において 300°C から 400°C の間で結晶化することを示している。さらに焼成温度を上昇させるとペロブスカイト構造の成長が確認され、600°C 以上の焼成温度で NBT 単相の粉末が得られた。錯体重合法と固相反応法によってそれぞれ大気中で 600°C で 8 時間焼成した試料の XRD パターンを図 2-5 に示す。固相反応法による NBT の合成に関して、Aksel ら¹²⁾は高温その場 XRD 測定により NBT 出現温度と NBT 単相が得られた温度を報告している。Aksel らによると、固相反応法では 500°C から NBT ペロブスカイト相が形成され、500°C から 650°C の間では Bi_2O_3 と TiO_2 の間の生成物が観測され、NBT ペロブスカイト相単相は 700°C 以上で得られている。本実験においては、600°C で焼成した錯体重合法で合成した試料では NBT 単相が得られたのに対し、固相反応法で合成した試料では少量の不純物を含む NBT 相が得られた。固相反応法においては既往の研究と同じような結果が得られた。また、 $2\theta = 40^\circ$ 付近のピークは立方晶ペロブスカイト構造の 111 回折ピークを示している。既往の研究^{13),14)}より、111 回折ピークの 2 本の分裂は立方晶ペロブスカイト格子からの菱面体晶歪みを表し、 $R3c$ の菱面体晶セッティングの 222 回折ピークと 200 回折ピークに相当する。図 2-4、2-5 より、両試料のこの反射ピークは僅かに分裂していることから、得られた試料は菱面体晶の NBT ペロブスカイト相であることがわかった。

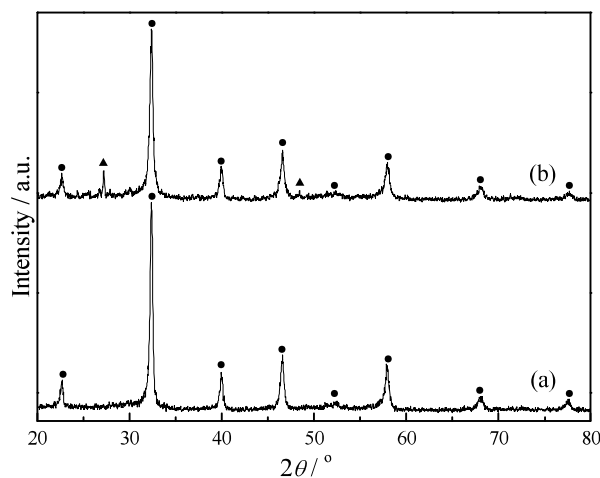


図 2-5. 600°C で焼成した NBT 粉末の X 線回折パターン。(a) 錯体重合法、(b) 固相反応法。●は NBT に起因するピーク、▲は Bi_2O_3 に起因するピーク。

図 2-6 に TG と DTA 曲線の結果を示す。DTA 曲線より、340°C と 490°C に複数の発熱ピークが見

られ、これらは有機物の燃焼に因るものだと考えられる^{9),15),16)}。600°C以上では発熱・吸熱ピークは見られなかった。一つ目の発熱ピークはXRDで見積もった結晶化温度(300°Cから400°Cの間で結晶化)と一致していた。TG 曲線からは多段階の重量減少が観測されたが、それらは有機物の分解に関係していると思われる^{3),9),16),17)}。以上の結果から、NBTは残留有機物の燃焼熱によって結晶化していることが明らかとなった。

600°C以上で重量減少が見られなかったため、残留有機物の量を固体NMRによって見積もった。NBT粉末の¹³C NMRスペクトルの結果を図2-7に示す。図2-7中に○で示されているように共鳴シグナルは一本のみ観測され、そのシグナル強度はZrO₂ローターに詰めたそれぞれの試料の重量で規格化している。錯体重合法で合成した試料に対する固体NMR測定は、本研究で初めて行っているため、得られたシグナルは既往の研究でも同定されておらず、本研究においてもいかなる官能基にも同定することはできなかった。また、このピークはクエン酸とエチレングリコールとの間のエステル結合の初期段階に見られる溶液NMRには見られていない¹⁵⁾。この残留有機物に起因するシグナルの強度は焼成温度の上昇に伴い減少しており、600°Cで焼成した試料ではピークは存在し、700°Cで焼成した試料では消失していた。つまり、残留有機物のピークは600°C~700°Cの間で完全に消失していることを示している。XRD、TG-DTA、NMRの結果より、錯体重合法で合成したNBTの完全な単相は600°Cより高温で得られることが明らかになった。

図2-8(a)および(b)にそれぞれ950°Cと1100°Cで焼結した試料のP-Eヒステリシス曲線を示す。表2-1に残留分極P_r、抗電界E_c、相対密度をまとめた。既往の研究^{2),18)}では、室温におけるNBTの残留分極は38 μC cm⁻²、抗電界は73 kV cm⁻¹と報告されている。PC950の残留分極および抗電界の値(表2-1)は既往の研究^{2),18)}とほとんど同じ値を示した。図2-8(a)より、錯体重合法およ

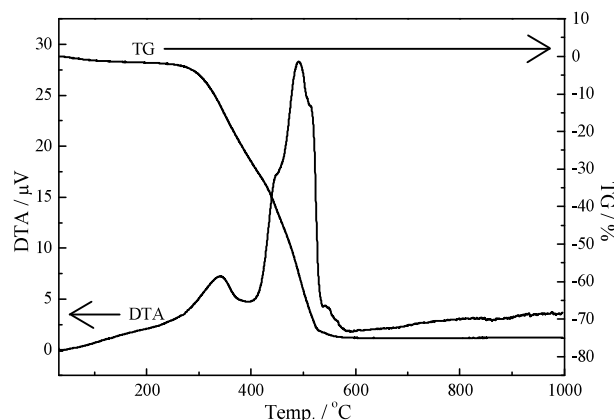


図 2-6. 黒色前駆体に対する TG-DTA 曲線。
静置大気中、昇温速度 10°C min⁻¹。

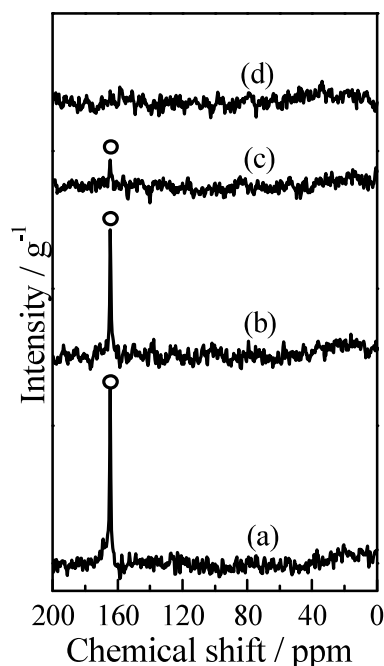


図 2-7. (a) 400°C、(b) 500°C、(c) 600°C、(d) 700°Cで焼成した NBT 粉末の¹³C NMR スペクトル。それぞれのスペクトルの強度はZrO₂ローターに詰めた試料の重量で規格化している。

び固相反応法により 950°Cで焼結した試料(PC950 と SSR950)のヒステリシス曲線は最大印加電圧(100 kV cm⁻¹)から電圧印加なし(0 kV cm⁻¹)に向けて若干上側へ膨らみが見られ、リーク電流に寄与する不要な成分を完全には取り除くことはできなかった。しかし、図 2-8 (b)より、1100°Cで焼結した試料(PC1100 と SSR1100)ではより高温で焼結を行ったため密度が増加して、最大印加電圧(90 kV cm⁻¹)から電圧印加なし(0 kV cm⁻¹)に向けての膨らみが消失しており、リーク電流の消失が確認できた。両合成法において 950°Cで焼結した試料(PC950 または SSR950)の残留分極の見掛けの値は 1100°Cで焼結した試料(PC1100 または SSR1100)の残留分極の見掛けの値より大きくなったが、見かけの分極値からリーク電流の効果を差し引いた PC950 または SSR950 の真の値はそれぞれPC1100と SSR1100 とほぼ同じ値であった。結果、いずれの焼結温度においても錯体重合法で合成した試料の残留分極値の方が固相反応法で合成した試料より高い残留分極値を示したことが明らかになった。表 2-1 より、PC950、SSR950、PC1100、SSR1100

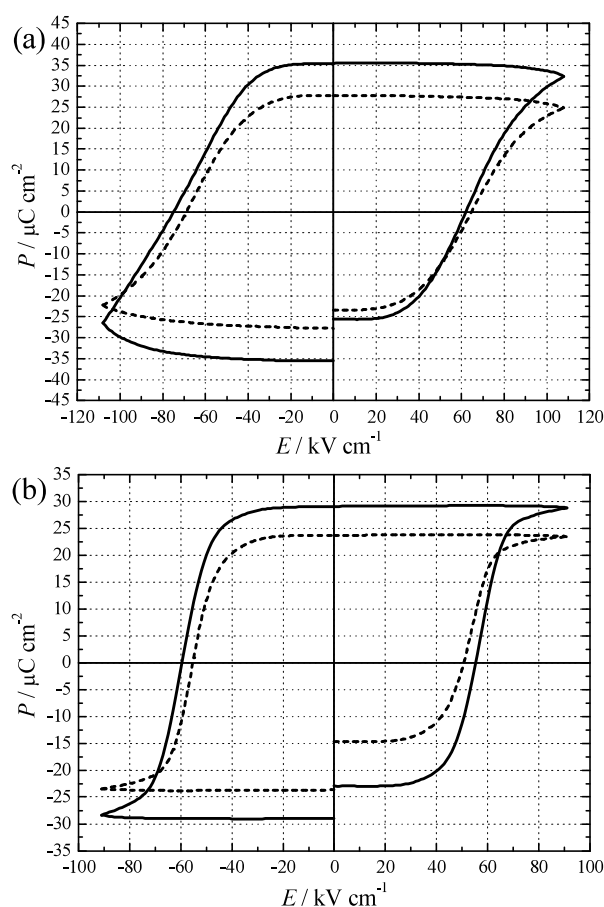


図 2-8. (a) 950°C、(b) 1100°Cで焼結した NBT ペレットの P - E ヒステリシス曲線。実線は錯体重合法で合成した試料、破線は固相反応法で合成した試料。

表 2-1. PC950、SSR950、PC1100、SSR1100 の試料の残留分極(P_r)、抗電界(E_c)、相対密度。

	PC950	SSR950	PC1100	SSR1100
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	35.4	27.8	29.0	23.7
E_c (kV/cm)	74.9	69.0	59.6	55.4
Relative density (%)	67.8	70.3	90.7	94.7

の順に相対密度は増加しており、密度が増加するに伴い抗電界は減少していた。一般的に、高い密度のペレットを得るためには焼結材としてポリビニルアルコール(PVA)を混ぜて焼結させるが、焼結後にいくらか有機物が残留してしまう可能性がある。これは粉末の状態よりペレットの状態の方が顕著である。それ故、本研究では純粋な NBT のデータを得るために PVA は混ぜずに焼結を行っているため、その結果密度が低くなっている。

表 2-2 に ICP-OES 測定を行った NBT ペレット中の Na、Bi、Ti のモル比を示す。Ti は 950°Cおよび 1100°Cでは揮発しないことから、Na と Bi の量を Ti の量で規格化したモル比で示している。

表 2-2. ICP-OES によるモル比の評価。

	Na	Bi	Ti	(Na+Bi)/Ti
PC950	0.528(6)	0.540(12)	1	1.068(18)
SSR950	0.416(13)	0.482(17)	1	0.90(3)
PC1100	0.499(8)	0.466(11)	1	0.965(19)
SSR1100	0.394(8)	0.464(7)	1	0.858(14)

3回の測定を行い、平均値を用いている。括弧内の数字は数値の末尾の標準偏差を示し、これには Ti の標準偏差も含まれている。

NBT の化学式は $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ であるため Na と Bi のモル量の総和は 1 である。表 2-2 より、錯体重合法で合成した試料は Na、Bi 共に 0.5 からあまり外れていないが、固相反応法で合成した試料は 0.5 より低い値を示していた。また、(Na+Bi)/Ti は錯体重合法で合成した試料ではほぼ 1 を示しているのに対し、固相反応法で合成した試料では 1 を大きく下回っていた。これは錯体重合法で合成した試料は Na と Bi の欠損をほとんど生じず、固相反応法で合成した試料は Na と Bi の揮発による欠損が生じていることを示している。その原因として固相反応法においては、 1290°C に融点を持つ NBT¹⁹⁾ は 851°C の低い融点を持つ Na_2CO_3 と 824°C の低い融点を持つ Bi_2O_3 から合成されるので、飽和蒸気圧に達する温度が低いため、NBT 合成過程の仮焼成の段階で Na と Bi が揮発し易いからと思われる。Na と Bi が欠損した SSR1100 の XRD パターンには NBT 以外のピークは見られなかったことから、化学式は $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})\text{TiO}_{3-\delta}$ で表される。一方、錯体重合法において NBT は、低融点を持つ Na_2CO_3 と Bi_2O_3 を含まず、原子レベルで組成が均一なアモルファス前駆体から低温で NBT が直接結晶化する。それ故、たとえ NBT をその融点以下の高温で焼結したとしても、錯体重合法で合成した NBT 試料には A サイト(Na/Bi サイト)の欠損を生じず、化学量論組成を保っているため、錯体重合法で合成した試料の残留分極値は固相反応法よりも高い値をとったと考えられる。

2-5. まとめ

Na や Bi は高温で長時間の焼成が必要な固相反応法で合成することにより揮発してしまう問題があった。そのため、正確な組成を持つ組成的に均一な試料を作成することが課題として挙げられる。第 2 章では、原子レベルで組成が均一で低温合成可能な錯体重合法により Na と Bi の揮発を抑えた NBT, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ の合成を試みた結果、以下のような結論を得た。

- (1) XRD の結果、NBT の結晶化は 300°C から 400°C の間で起こり、焼成温度の上昇に伴いペロブスカイト構造の成長が見られた。 550°C までは不純物ピークが観測されたが、 600°C 以上では NBT のペロブスカイト相の単相が得られた。
- (2) TG-DTA の結果、 600°C までに複数の発熱ピークと多段階の重量減少が見られ、これらは有機物の分解、燃焼に因るものだと考えられる。 600°C 以上では発熱・吸熱ピークおよび重量減少

は見られなかった。一つ目の発熱ピークは XRD で見積もった結晶化温度と一致していたことから、NBT は残留有機物の燃焼熱によって結晶化していることが明らかとなった。XRD、TG-DTA の結果は、有機物の多段階に渡る分解を経由して結晶化した NBT を形成し、600°C までに完全に結晶化することを示している。

- (3) 残留有機物に起因する ^{13}C NMR シグナルは焼成温度 600°C までは観測されたが 700°C では消失していたことから、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となった。
- (4) ICP-OES の結果から、錯体重合法で合成した試料の Na と Bi の量はほぼ化学量論量を維持しているのに対し、固相反応法で合成した試料では Na と Bi が揮発により化学量論量より減少していた。これは固相反応法では出発原料に低融点を持つ Na_2CO_3 と Bi_2O_3 から合成されるために、Na と Bi が揮発し易いからだと考えられる。一方、錯体重合法において NBT は前駆体から低温で直接結晶化するため、NBT の融点以下の高温で焼結したとしても、A サイト(Na/Bi サイト)欠損を生じず、化学量論組成を保っていると考えられる。
- (5) 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より高い値を示した。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 A サイト(Na/Bi サイト)欠損していない化学量論組成を保っていたからである。

参考文献

- 1) Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Ceram. Int.*, **34**, 761-764 (2008).
- 2) T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [9B], 2236-2239 (1991).
- 3) A. Chaouchi, S. Kennour, S. d'Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, S. Marinel and M. Aliouat, *J. Alloys Compd.*, **509**, 9138-9143 (2011).
- 4) X. Wang, H. L.-W. Chan and C.-L. Choy, *Solid State Commun.*, **125**, 395-399 (2003).
- 5) L. Liu, H. Fan, S. Ke and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **458**, 504-508 (2008).
- 6) W. C. Lee, C. Y. Huang, L. K. Tsao and Y. C. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1443-1448 (2009).
- 7) J. S. Frye and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, **48**, 125-131 (1982).
- 8) M. Fukunaga and Y. Noda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 064706 (2008).
- 9) S. Wu, Q. Xu, X. Zhao, T. Liu and Y. Li, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1345-1352 (2006).
- 10) J. F. Dorrian, R. E. Newnham and D. K. Smith, *Ferroelectrics*, **3**, 17-27 (1971).
- 11) G. O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Cryst.*, **B58**, 168-178 (2002).
- 12) E. Aksel and J. L. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3012-3016 (2010).
- 13) R. Ranjan and A. Dviwedi, *Solid State Commun.*, **135**, 394-399 (2005).
- 14) Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **105**, 084112 (2009).
- 15) M. M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima and M. Yoshimura, *J. Alloys Compd.*, **242**, 6-10 (1996).
- 16) M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **11**, 1410-1420 (1996).
- 17) C. Y. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto and K. Niihara, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **33**, 307-314 (2005).
- 18) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2651-2654 (1961).
- 19) S.-E. Park, S.-J. Chung, I.-T. Kim and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2641-2647 (1994).

第3章 Na または Bi の欠損した Ba 置換 NBT の結晶構造および MPB

組成の検討

3-1. 諸言

強誘電体を商業的に使用する場合、PZT のように MPB 組成前後の物質が好まれている。これは、MPB 組成ではその前後の組成に比べて非常に高い誘電率や圧電定数を示すことが知られているからである。MPB の報告がされている NBT 系で最も知られている物質は、NBT の Na/Bi サイトに Ba を置換させた Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ である。しかし、第 1 章に述べたように Ba 置換 NBT の既往の研究において出現する結晶相や MPB 組成には多くの相違が確認されており、Ma ら¹⁾は MPB 組成 $x = 0.06$ では正方相 $P4bm$ の母材に内包する菱面体相 $R3c$ 強誘電ドメインの二相混合を示しており、一方、 $x = 0.11$ では $P4bm$ ナノドメインと正方相 $P4mm$ の大きな薄板状の強誘電ドメインの二つが含まれていたと報告している。Jo ら²⁾は $0.05 \leq x \leq 0.06$ で $R3c$ から菱面体相 $R3m$ への最初の境界を示し、二つ目の境界 $x \approx 0.11$ で菱面体相 $R3m$ から正方相 $P4mm$ の間の MPB を観測した。さらに、Garg ら³⁾による X 線回折研究では、 $0 \leq x \leq 0.05$ で単斜相 $Cc + R3c$ 、 $0.06 \leq x \leq 0.0675$ で擬立方相、 $0.07 \leq x \leq 0.10$ で MPB のような構造という 3 つのはっきりした組成領域を示し、それらの中性子回折研究では $x = 0.0675$ で $R3c$ と正方相の共存を示していた。これは、既往の研究による Ba 置換 NBT の合成のほとんどが固相反応法により 1120°C 以上の高温で合成されており⁴⁾⁻⁸⁾、Na や Bi が揮発している可能性がある試料で種々の測定を行っているからだと考えられる。この問題を解決するためには、合成過程において Na や Bi の揮発を抑え、仕込み組成通りの試料を合成する必要がある。第 2 章において、錯体重合法で合成した NBT は固相反応法に比べて Na と Bi の欠損を抑制でき、化学量論量の試料が合成できることを示した。第 3 章では錯体重合法を用いて Ba 置換 NBT を合成し、結晶相の変化と MPB 組成をリートベルト解析を用いて決定した。また、Ba 置換 NBT において Na や Bi が揮発により欠損した場合、その結晶構造にどのような変化をもたらすのかを検討しなければならない。ここでは欠損なしの Ba 置換 NBT だけでなく、錯体重合法により意図的に Na や Bi 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、その MPB 組成を検討した。

3-2. 実験方法

Na または Bi 欠損を含まないおよび欠損を含む Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ は錯体重合法により合成し、流れを図 3-1 に示す。まず、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド $([(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}; 99.2\% \text{ of content, Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo})$ をエチレングリコール (Sigma-Aldrich Japan K.K., Tokyo) に加えた。次に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8 % of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、 Na_2CO_3 (100 % of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)、 BaCO_3

(78.48 % of content as BaO, AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、クエン酸(Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)を金属モル比 $\text{Na} : \text{Bi} : \text{Ba} : \text{Ti} = (0.5-y)(1-x) : (0.5-z)(1-x) : x : 1$ の割合となるように加えた。混合溶液を透明になるまで 80°C で攪拌した。無色透明溶液が得られた後、 100°C で6時間以上加熱・攪拌し、重合を促進させた。その後 200°C で数時間加熱すると無色から褐色の高い粘性を持った溶液に代わり、褐色の樹脂のようなゲルが得られた。この時、重合過程ではいかなる沈殿物も生成しなかった。このゲルを 450°C で1時間マントルヒーターで加熱した。得られた白色の粉体をメノウ乳鉢で粉砕した。得られた粉末をこれ以降“前駆体”と呼ぶ。前駆体を 800°C で2時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。試料を再度粉砕し、 1000°C で2時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。

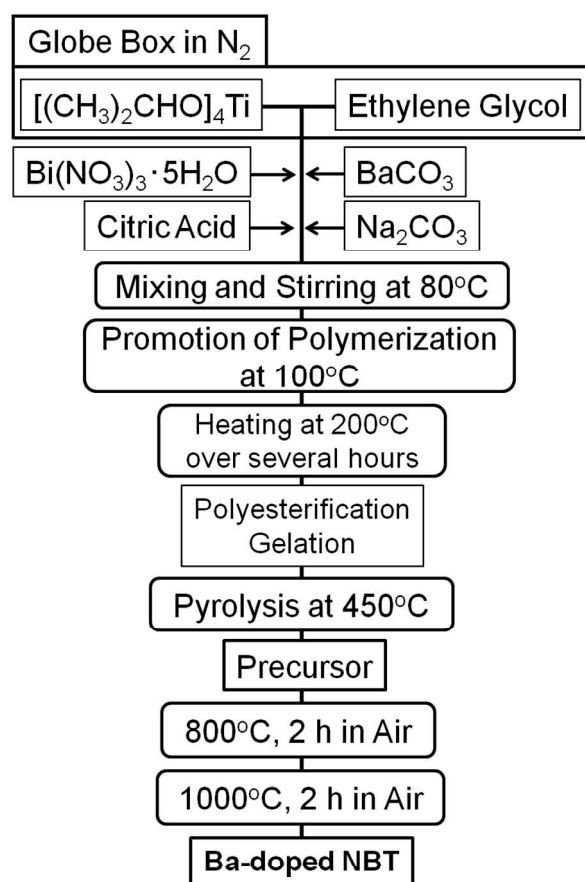


図 3-1. 錯体重合法による Ba 置換 NBT $[(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3]$ の合成の流れ。

3-3. 分析方法

得られた試料は XRD 測定 (Rigaku Geiger flex,

Tokyo, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV - 25 mA)により同定した。測定は連続法で走査速度は 2θ に対して 2°min^{-1} で $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の走査範囲で測定を行った。相の同定後、試料に内部標準シリコン(NIST 640d, $a = 5.43123 \text{ \AA}$)をよく混合させた。混合させた試料の XRD 測定は実験室系の XRD 装置(RINT2200YS, Rigaku, Tokyo)で室温で測定を行った。条件は $\text{Cu K}\alpha$ 線、発散スリット: 1° 、散乱スリット: 1° 、受光スリット: 0.15 mm 、FT 法、ステップ幅は 2θ に対して 0.02° 、保持時間 7 s、 $2\theta = 20^\circ \sim 120^\circ$ の 2θ 範囲で測定し、得られたデータを元にリートベルト解析を行った。精密化はリートベルト解析プログラム RIETAN-FP⁹⁾を使用し、それぞれのプロファイルのバックグラウンドは7次の多項式($2\theta^n$, $n = 0-7$)で近似した。ピーク形は非対称性の擬フォークト関数を仮定し、原子変位パラメーターを等方性、選択配向は使用せずに実行した。菱面体相(R)と正方相(T)の間の重複したピークの分離によるそれぞれの結晶相の定量に対して、菱面体相の重量分率 w_R は以下の式¹⁰⁾によって算出した。

$$w_R = \frac{S_R V_R Z_R}{S_R V_R Z_R + S_T V_T Z_T} \quad (2.1)$$

S_R 、 V_R 、 Z_R はそれぞれ菱面体相の尺度因子、格子体積、単位胞中に含まれる化学式の数を示している。

リートベルト解析を行うにあたってNBTの菱面体晶の空間群は $R3c$ 、Siの空間群は $Fd\bar{3}m$ とした。RIETAN-FPでは菱面体晶は六方格子のセッティングとしてのみ精密化を行えるようにプログラムされている。NaとBiとBaはペロブスカイト構造の同サイトに存在すると仮定し、それぞれ分率座標と原子変位パラメーターが同値となるように制約条件を課した。菱面体晶の各原子の分率座標は表3-1に示すように、Na/Bi/Ba、Tiは x, y 座標を0に、Oは z 座標を $1/12$ に固定した¹¹⁾。NBTの菱面体晶 $R3c$ は TiO_6 八面体の回転を有しているが、Ba置換に伴いこの TiO_6 八面体の回転が消失する場合があります、このとき空間群は $R3c$ から $R3m$ に変化する²⁾。 $R3c$ の TiO_6 八面体の回転は $2\theta = 38.38^\circ$ 付近に超格子反射として観測されるため、 TiO_6 八面体の回転が消失した場合はこの反射が消失する。また、 TiO_6 八面体の回転が消失しても同じ菱面体晶(点群の $3m$)であるため、強誘電性は消失しない。 $R3m$ の座標の取り方は $R3c$ と異なる。International Tables Vol. Aより、 $R3c$ の六方晶軸を a, b, c 軸としたとき $R3m$ の六方晶軸 a', b', c' は $a' = -a, b' = -b, c' = c/2$ で表される。つまり、 $R3c$ の六方晶軸での分率座標を x, y, z としたとき $R3m$ の六方晶軸での分率座標 x', y', z' を $x' = -x, y' = -y, z' = 2z$ と変換して解析を行った。 $R3m$ の六方晶軸での分率座標を表3-2に示す。Oの x 座標は y 座標の $1/2$ となるように制約条件を課した。Ba置換に伴い出現する正方晶は $PbTiO_3$ の $P4mm$ ¹²⁾を仮定し、その座標を表3-3に示す。正方晶の空間群を $P4mm$ として選択した理由は3-4で述べる。菱面体晶と同様にNaとBiとBaはペロブスカイト構造の同サイトに存在すると仮

表 3-1. NBT の菱面体晶 $R3c$ の六方格子における各サイトの分率座標¹¹⁾。

Atom	site	x	y	z
Na/Bi	6a	0	0	$1/4+s$
Ti	6a	0	0	t
O	18b	$1/6-2d-2e$	$1/3-4d$	$1/12$

表 3-2. NBT の菱面体晶 $R3m$ の六方格子における各サイトの分率座標¹¹⁾。

Atom	site	x	y	z
Na/Bi	3a	0	0	$1/2+2s$
Ti	3a	0	0	$2t$
O	9b	$-1/6+2d$	$-1/3+4d$	$1/6$

表 3-3. $PbTiO_3$ の正方晶 $P4mm$ における各サイトの分率座標¹²⁾。

Atom	site	x	y	z
Pb	1a	0	0	0
Ti	1b	0.5	0.5	0.5250(4)
O(1)	1b	0.5	0.5	0.0799(4)
O(2)	2c	0	0.5	0.5845(4)

定し、それぞれ分率座標と原子変位パラメーターが同値となるように制約条件を課した。正方晶の各原子の分率座標は Na/Bi/Ba (PbTiO₃ の Pb サイト)の x, y, z 座標を 0、Ti の x, y 座標を 0.5 に、O(1)サイトの x, y 座標を 0.5 に、O(2)サイトの x 座標を 0、 y 座標を 0.5 に固定した。

3-4. 結果と考察

3-4-1. Na または Bi の欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT

まず、可能な Bi または Na の最大欠損量を調べるために、様々な Bi または Na 欠損量の Ba 置換 $x = 0.06$ NBT, (Na_{0.5-y}Bi_{0.5-z})_{1-0.06}Ba_{0.06}TiO_{3-δ} の合成を行い、その XRD パターンを図 3-2 に示す。図 3-2 より、Bi 欠損 $z = 0.10 \sim 0.15$ (図 3-2(A))および Na 欠損 $y = 0.04 \sim 0.10$ (図 3-2(B))試料は不純物であるチタン酸ナトリウム Na₂Ti₃O₇、Na₂Ti₆O₁₃¹³⁾⁻¹⁵⁾とチタン酸ビスマス Bi₂Ti₂O₇¹⁶⁾をそれぞれ少量含んでいた。菱面体相 220_{R3c} ピークを拡大した XRD パターンを図 3-3 に示す。Bi 欠損の XRD パターン(図 3-3(A))より、正方相 002_{P4mm} 回折ピークは菱面体相 220_{R3c} の低角度側に現れ、その回折強度は Bi の欠損量が $z = 0.03$ まで増加するに伴い増加していた。菱面体相 220_{R3c} 回折ピーク位置は Bi の欠損量が $z = 0$ から 0.03 まで増加するに伴い高角度側へシフトしていた。Bi 欠損に伴い不純物が確認されなかったこととピークシフトが起こっていたことから、 $z = 0 \sim 0.03$ までの Bi 欠損の範囲では Bi の欠損量を制御できていたことが分かる。一方、 $z = 0.04$ の Bi 欠損では正方相は増加しなかったが、これは XRD では検出できないほど僅かな不純物の生成によるものだと考えられる。 $z = 0.04$ 以上では、菱面体相 220_{R3c} のピーク位置が本来の Bi 欠損なしの化学量論組成 $z = 0$ の反射と同じ角度に戻っていたが、これは不純物の生成によるものだと考えられる。これらの結果から、 $z = 0.04$ 以上の Bi 欠損では Bi の欠損量を制御できていなかったことが分かる。Bi 欠損と

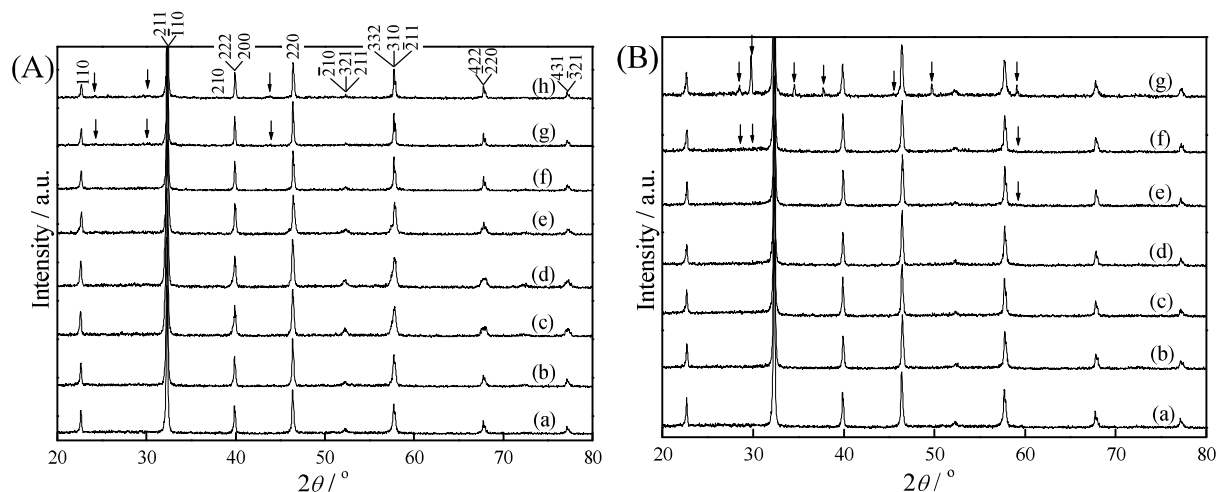


図 3-2. (A) Bi 欠損を含む $x = 0.06$ Ba 置換 NBT (Na_{0.5}Bi_{0.5-z})_{1-0.06}Ba_{0.06}TiO_{3-δ} の X 線回折パターン。(a) $z = 0$ 、(b) $z = 0.01$ 、(c) $z = 0.02$ 、(d) $z = 0.03$ 、(e) $z = 0.04$ 、(f) $z = 0.05$ 、(g) $z = 0.10$ 、(h) $z = 0.15$ 。矢印(↓)は不純物チタン酸ナトリウム Na₂Ti₃O₇ または Na₂Ti₆O₁₃ を示す。
(B) Na 欠損を含む $x = 0.06$ Ba 置換 NBT (Na_{0.5-y}Bi_{0.5})_{1-0.06}Ba_{0.06}TiO_{3-δ} の X 線回折パターン。(a) $z = 0$ 、(b) $z = 0.01$ 、(c) $z = 0.02$ 、(d) $z = 0.03$ 、(e) $z = 0.04$ 、(f) $z = 0.05$ 、(g) $z = 0.10$ 。矢印(↓)は不純物チタン酸ビスマス Bi₂Ti₂O₇ を示す。

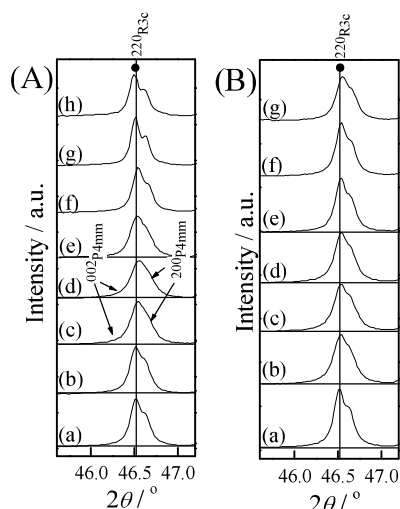


図 3-3. (A) Bi 欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ の菱面体相 220_{R3c} 回折ピーク(●)。(a) $z = 0$ 、(b) $z = 0.01$ 、(c) $z = 0.02$ 、(d) $z = 0.03$ 、(e) $z = 0.04$ 、(f) $z = 0.05$ 、(g) $z = 0.10$ 、(h) $z = 0.15$ 。
 (B) Na 欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ の菱面体相 220_{R3c} 回折ピーク(●)。(a) $z = 0$ 、(b) $z = 0.01$ 、(c) $z = 0.02$ 、(d) $z = 0.03$ 、(e) $z = 0.04$ 、(f) $z = 0.05$ 、(g) $z = 0.10$ 。

比較して、Na 欠損の XRD パターン(図 3-3(B))では正方相 002_{P4mm} 回折ピークは Na の欠損量を増加させても菱面体相 220_{R3c} の低角度側に現れなかった。以上の結果をまとめると、Na 欠損は正方相の増加に影響を与えないが、Bi 欠損は影響を与えることが明らかとなった。また、Bi の可能な最大欠損量は Ba 置換 $x = 0.06$ NBT において $z = 0.03$ であることが分かった。

3-4-2. Bi 欠損($z = 0.03$)を含む Ba 置換 NBT

次に、3-4-1 で求めた Bi の可能な最大欠損量 $z = 0.03$ の Bi 欠損を持つ Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) の合成を行い、その XRD パターンを図 3-4 に示す。全ての試料に不純物は観測されなかった。図 3-5 に菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 220_{R3c} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} の拡大図を示す。菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.08$ 以上で消失したが、これは菱面体相が $x = 0 \sim 0.06$ の間に存在していることを示している。正方相 002_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.06$ で菱面体相 220_{R3c} の低角度側に現れ、Ba 置換量の増加に伴いその強度は増加していた。 $x = 0.06$ で $2\theta = 46.13^\circ$ にある小さな膨らみは正方相 002_{P4mm} 回折ピークの存在なしでは説明できない。図 3-6 に示す図は、 $x = 0.06$ を菱面体相 $R3c$ 単相の場合(図 3-6(a))と菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$ の二相共存の場合(図 3-6(b))でリートベルト解析した時の $2\theta = 46.5^\circ$ 付近のピークである。菱面体相 $R3c$ 単相で解析した場合(図 3-6(a))、 $2\theta = 46.13^\circ$ の計算値が観測値よりも小さく、観測値を十分に説明できない。一方、菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$ の二相共存で解析した場合(図 3-6(b))、 $2\theta = 46.13^\circ$ の計算値は観測値を再現できていた。それ故、 $x = 0.06$ は菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$

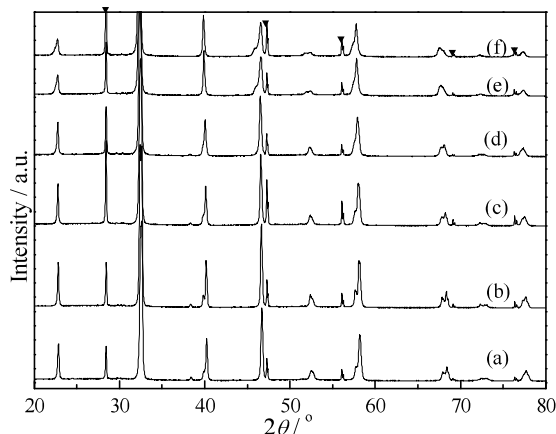


図 3-4. $z = 0.03$ の Bi 欠損 Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の X 線回折パターン。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 。付属の記号(▼)は角度標準 Si 粉末の回折パターンを示す。

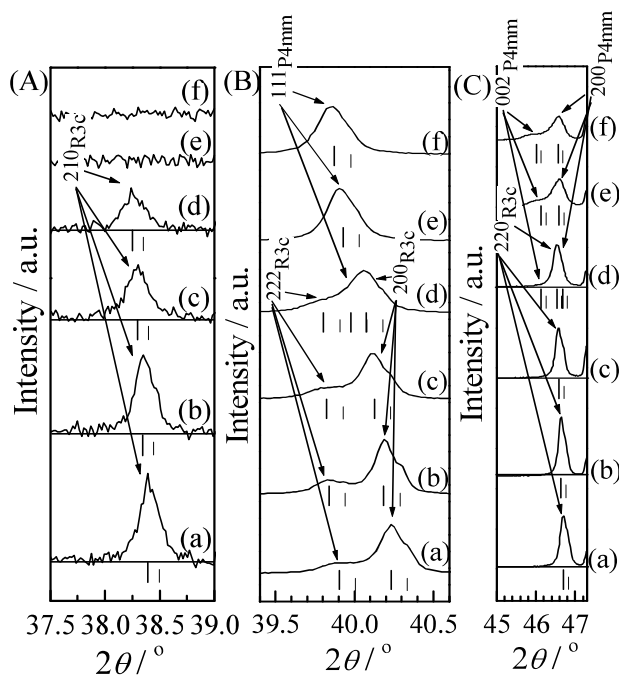


図 3-5. $z = 0.03$ の Bi 欠損 Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 220_{R3c} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} 回折ピーク。長い縦線は $K\alpha_1$ 、短い縦線は $K\alpha_2$ を示している。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 。

の二相共存であることは明らかとなった。ここで、正方晶の空間群は $P4mm$ に帰属したが、これは PbTiO_3 の空間群と同じ空間群¹²⁾であり、 TiO_6 八面体の回転が存在しない空間群である。正方相の空間群を $P4mm$ に選択した理由は、NBT の高温相の正方相 $P4bm$ の TiO_6 八面体の回転に起因する $2\theta = 36.38^\circ$ 付近の超格子反射が、Ba 置換 NBT で観測される正方相には観測されなかったからである。既往の研究より、例え中性子回折を用いても Ba 置換 NBT で観測される正方相の空間群を $P4mm$ か $P4bm$ のどちらかに帰属することは困難であった³⁾。実際問題、正方相の空間群を $P4bm$ で解析しても $P4mm$ で解析しても、本研究におけるモル分率の算出には何ら影響を与えない。また、一般的にペロブスカイト型強誘電体において、 $\{200\}_p$ ピーク(下付きの“p”は pseudo-cubic cell (擬立方晶ペロブスカイト)を表している)のsplitは正方相の同定に用いられる。それ故、菱面体相 $R3c$ 単相は Ba 置換量 $x = 0 \sim 0.04$ 、菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$ の共存は $x = 0.06$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.08$ 以上で得られたことが明らかになった。

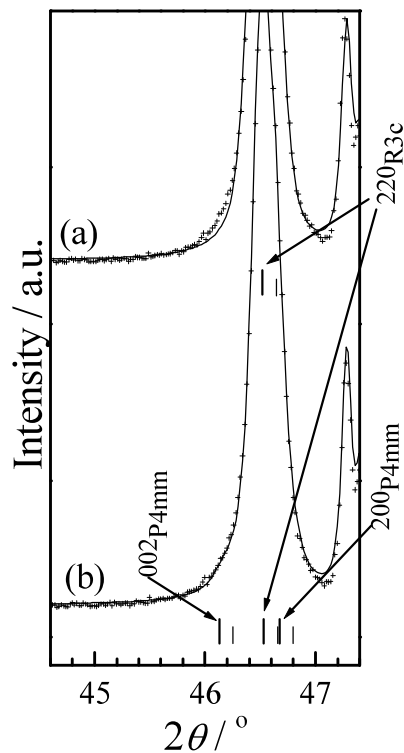


図 3-6. $z = 0.03$ Bi 欠損 Ba 置換 $x = 0.06$ NBT $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ の XRD パターンと (a) 菱面体相 $R3c$ 単相、(b) 菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$ の二相を仮定したリートベルト解析の結果。(+) は観測値、(—) は計算値、長い縦線は $K\alpha_1$ 、短い縦線は $K\alpha_2$ を示している。

3-4-3. Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT

Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT で出現する結晶相の結果は Bi 欠損あり ($z = 0.03$) のときとは異なる結果を示した。Bi 欠損なしの Ba 置換 NBT ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$)) の XRD パターンを図 3-7 に示す。全ての試料に不純物は観測されなかった。図 3-8 に菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} の拡大図を示す。 222_{R3c} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.06$ で 200_{R3c} に合併された。この 222_{R3c} 回折ピークの 200_{R3c} への合併は菱面体晶の格子定数 a が約 60° (つまり α_p が約 90°) であることを示し、菱面体歪みが減少し、菱面体晶から擬立方晶へ変化している可能性がある。しかし、 $x = 0.06$ では酸素八面体の回転に起因する 210_{R3c} 回折ピークが観測されたことから、 $x = 0.06$ は菱面体相 $R3c$ であることがわかる。また、 $x = 0.08$ 以上

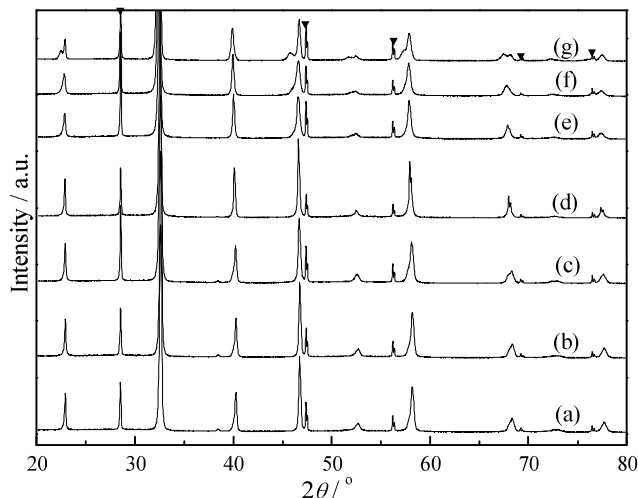


図 3-7. Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) の X 線回折パターン。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 、(g) $x = 0.12$ 。付属の記号(▼)は角度標準 Si 粉末の回折パターンを示す。

では 210_{R3c} 回折ピークが消失したにもかかわらず、 $x = 0.08$ で $2\theta = 46.45^\circ$ に菱面体相のピークが観測され、 $x = 0.10$ までこの菱面体相のピークが観測された。 $x = 0.08$ 以上では酸素八面体の回転に起因する 210_{R3c} 回折ピークが消失していたことから、 $x = 0.08\sim 0.10$ で観測された菱面体相は $R3m$ に帰属され、 $2\theta = 46.45^\circ$ の回折ピークは 200_{R3m} で表される。 111_{R3m} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.08$ と $x = 0.10$ では $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{R3m}$ に合併された。この 111_{R3m} 回折ピークの $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{R3m}$ への合併は菱面体晶の格子

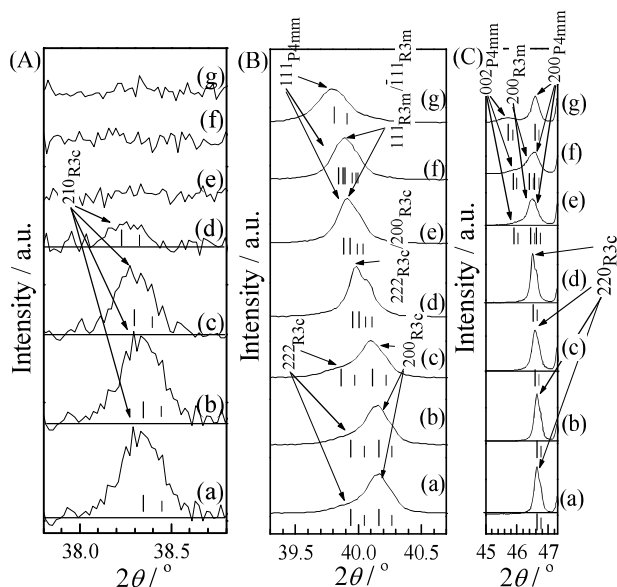


図 3-8. Bi 欠損を含まない Ba 置換 NBT ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) の菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} 回折ピーク。長い縦線は $K\alpha_1$ 、短い縦線は $K\alpha_2$ を示している。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 、(g) $x = 0.12$ 。

定数 α_p が約 90° であることを示し、菱面体歪みがほとんどなく立方晶のように思われるが、理想的な立方晶ペロブスカイトからカチオンが変位しているため、対称中心を持っていない。 α_p が約 90° である $R3c$ と $R3m$ は第4章で述べる(Ba, Ce)共置換NBTにおいて、第二高調波発生(SHG)により確認されている。要するに、菱面体相の空間群はBa置換量 $x = 0\sim 0.06$ は $R3c$ 、 $x = 0.08\sim 0.10$ は $R3m$ と帰属した。一方、正方相 111_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.08$ で菱面体相 $111_{R3m}/\bar{1}11_{R3m}$ 回折ピークの低角度側に現れた。さらに、正方相 002_{P4mm} と 200_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.08$ で菱面体相 200_{R3m} のそれぞれ低角度側と高角度側に現れた。 $x = 0.08$ において、 $2\theta = 39.89^\circ$ 、 45.91° 、 46.63° にある小さな膨らみは正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} 回折ピークの存在なしでは説明できない。これらの回折ピーク強度はBa置換量の増加に伴い増加していた。以上の結果をまとめると、菱面体相 $R3c$ 単相は $x = 0\sim 0.06$ 、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の二相共存は $x = 0.08\sim 0.10$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.12$ 以上で得られたことが明らかになった。

3-4-4. 構造解析

リートベルト解析は菱面体相のモル分率を計算するために3-4-2および3-4-3で同定した結果を用いて行った。図3-9にリートベルト解析により求めたBa置換量に伴うBi欠損 $z = 0.03$ ありと欠損なしのBa置換NBTの菱面体相のモル分率を示す。MPB組成はBi欠損なしではBa置換量 $x = 0.10$ であるのに対し、Bi欠損 $z = 0.03$ の試料では $x = 0.068$ であった。この結果は菱面体相のモル分率はBi欠損に伴い減少していることを示している。つまり、Ba置換に伴うNBTのMPB組成は、Bi欠損によりBa置換量が少ない組成域に変化することが明らかになった。Bi欠損試料のMPB組成値は既往の研究で報告されたMPB組成¹⁷⁾⁻²¹⁾と一致していた。このことから、既往の研究では高温焼結により試料からBiが揮発していた可能性が考えられる。この結果により、既往の研究ではBi欠損したBa置換NBT試料を用いてMPBの値を決めていたと推測される。

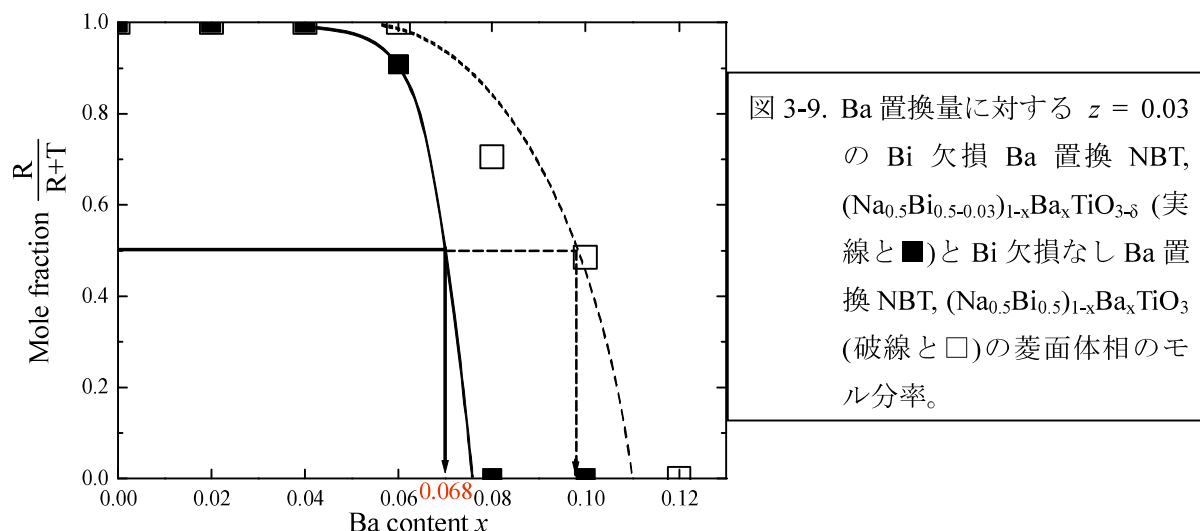


図 3-9. Ba 置換量に対する $z = 0.03$ の Bi 欠損 Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (実線と■)と Bi 欠損なし Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (破線と□)の菱面体相のモル分率。

3-5. まとめ

Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ は Ba 置換量の増加に伴い、室温で菱面体相と正方相の MPB が出現することが多数報告されているが、その MPB 組成や観測される結晶相には多くの相違が確認されていた。これらの相違の謎を紐解くために、意図的に Na や Bi を欠損させた Ba 置換 NBT の合成を試み、その結晶相の変化と MPB 組成の変化を検討した結果、以下のような結論を得た。

- (1) 意図的に Na および Bi を欠損させた Ba 置換 $x = 0.06$ NBT, $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ の XRD 結果から、Bi の欠損量が増加するに伴い正方相の増加が観測された。Bi の可能な最大欠損量は Ba 置換 $x = 0.06$ NBT において 0.03 であった。Na 欠損においては、欠損量が増加しても正方相の増加は観測されなかった。
- (2) Bi 欠損 $z = 0.03$ Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ では菱面体相 $R3c$ 単相は $x = 0 \sim 0.04$ 、菱面体相 $R3c$ と正方相 $P4mm$ の混相は $x = 0.06$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.08$ 以上で得られた。一方、欠損なしの Ba 置換 NBT では菱面体相 $R3c$ 単相は $x = 0 \sim 0.06$ 、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の混相は $x = 0.08 \sim 0.10$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.12$ 以上で得られた。
- (3) リートベルト解析の結果より、Bi 欠損 $z = 0.03$ Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.068$ 、Bi 欠損なし Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.10$ であった。つまり、Ba 置換に伴う NBT の MPB 組成値は、僅かな Bi の欠損により減少することが明らかになった。

参考文献

- 1) C. Ma and X. Tan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [11], 4040-4044 (2011).
- 2) W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, **109**, 014110 (2011).
- 3) R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, and R. Ranjan, *Phys. Rev. B*, **88**, 014103 (2013).
- 4) S. S. Sundari, B. Kumar and R. Dhanasekaran, *Ceram. Int.*, **39**, 555-561 (2013).
- 5) L. Liu, H. Fan, S. Ke and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **458**, 504-508 (2008).
- 6) H. Sun, D. Peng, X. Wang, M. Tang, Q. Zhang and X. Yao, *J. Appl. Phys.*, **110**, 016102 (2011).
- 7) M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.*, **134**, 829-833 (2012).
- 8) M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *J. Alloy. Compd.*, **555**, 56-61 (2013).
- 9) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- 10) R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467-474 (1987).
- 11) H. D. Megaw and C. N. Darlington, *Acta Cryst.* **A31**, 161-173, (1975)
- 12) R. J. Nelmes and W. F. Kuhs, *Solid State Commun.*, **54**, 721-723 (1985).
- 13) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **14**, 1245-1249 (1961).
- 14) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194-201 (1962).
- 15) M. Spreitzer, M. Valanta and D. Suvorov, *J. Mater. Chem.*, **17**, 185-192 (2007).
- 16) A. L. Hector and S. B. Wiggin, *J. Solid State Chem.*, **117**, 139-145 (2004).
- 17) T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [9B], 2236-2239 (1991).
- 18) G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 3445-3453 (2010).
- 19) X. Wang, H. L.-W. Chan and C.-L. Choy, *Solid State Commun.*, **125**, 395-399 (2003).
- 20) L. Liu, H. Fan, S. Ke and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **458**, 504-508 (2008).
- 21) W. C. Lee, C. Y. Huang, L. K. Tsao and Y. C. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1443-1448 (2009).

第4章 Bi欠損 Ba, Ce共置換 NBT の結晶構造および MPB 組成の検討

4-1. 諸言

第3章で述べたように、Ba置換に伴うNBTのMPB組成は、Bi欠損によりBa置換量が少ない組成域に変化することが明らかになった。第4章では、僅かなBiの欠損によりMPB組成値が減少する現象は、Ba置換NBTだけでなく他のNBT系においても起こり得る現象であるのかどうかの検討を行った。希土類元素は圧電材料の主要構成元素として用いられる例は少ないが、圧電特性を制御するための添加元素として、材料設計には欠かせない元素の一つであると言われている¹⁾。近年、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} のようなランタノイド元素をNBTペロブスカイトのAサイト(Na/BiサイトやBiサイト)に置換することで、リーク電流の減少、残留分極値の増加、抗電界の減少、圧電定数の増加など強誘電、圧電性が向上したという研究が報告されている²⁾⁻⁶⁾。しかし、これらは全てNBTペロブスカイトのAサイト(Na/BiサイトやBiサイト)への置換であり、Bサイト(Tiサイト)へランタノイド元素を置換したという研究はほとんどされていない。Ceはランタノイド元素の中で唯一3価と4価を取り得るランタノイド元素であるため、3価としてAサイト(Na/Biサイト)、4価としてTiサイトの両方に固溶させることが可能である。また、一般的に ABO_3 型ペロブスカイト強誘電体において、Bサイトカチオンのd軌道とその周りの酸素の2p軌道間の化学結合(第二ヤーン・テラー効果)によって、Bサイトカチオンが中心位置から変位し、強誘電性を示すことが知られている⁷⁾。これまでBa置換NBTのTiサイトにCeを置換させた研究は報告されていない。第4章では、 Ce^{4+} を Ti^{4+} に置換したBa, Ce共置換NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$)の結晶構造の変化と、意図的にビスマスを仕込み組成から欠損させたBa, Ce共置換NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$)の結晶構造とMPB組成の変化を調査した。

4-2. 実験方法

Bi欠損ありおよびBi欠損なしBa, Ce共置換NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$)は錯体重合法により合成した。その流れを図4-1に示す。まず、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$; 99.2 % of content, Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo)をエチレングリコール(Sigma-Aldrich Japan K.K., Tokyo)に加えた。次に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8 % of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、 Na_2CO_3 (100 % of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)、 BaCO_3 (78.48 % of content as BaO, AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (50.799 % of content as CeO_2 , Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., Ltd., Osaka)、クエン酸(Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)を金属モル比 $\text{Na} : \text{Bi} : \text{Ba} : \text{Ti} : \text{Ce} = 0.5(1-x) : (0.5-z)(1-x) : x : 0.99 : 0.01$ となるように秤量し加えた。混合溶液を透明になるまで80°Cで攪拌した。無色透明溶液が得られた後、100°Cで6時間以上加熱、攪拌し、重合を促進させた。その後200°Cで数時間加熱すると無色から褐色の高い粘性を持った溶液に代わり、褐色の樹脂のようなゲルが得られた。この時、重合過程ではいか

なる沈殿物も生成しなかった。このゲルを 450°C で 1 時間マントルヒーターで加熱した。得られた黄色の粉体をメノウ乳鉢で粉砕した。得られた粉末これ以降“前駆体”と呼ぶ。前駆体を 800°C で 2 時間酸素ガス雰囲気下で焼成し、降温過程において 600°C で 5 時間酸素ガス雰囲気下でアニールを行い、その後室温まで炉内放冷した。酸素ガス雰囲気下およびアニールを行う理由は、Ce は高温や還元雰囲気下で合成すると Ce^{3+} として置換されてしまう恐れがあるからである。つまり、酸化条件下で焼成することで完全に Ce^{4+} として置換させる必要がある。試料を再度粉砕し、1000°C で 2 時間酸素ガス雰囲気下で焼成し、降温過程において 600°C で 5 時間酸素ガス雰囲気下でアニールを行い、その後室温まで炉内放冷した。

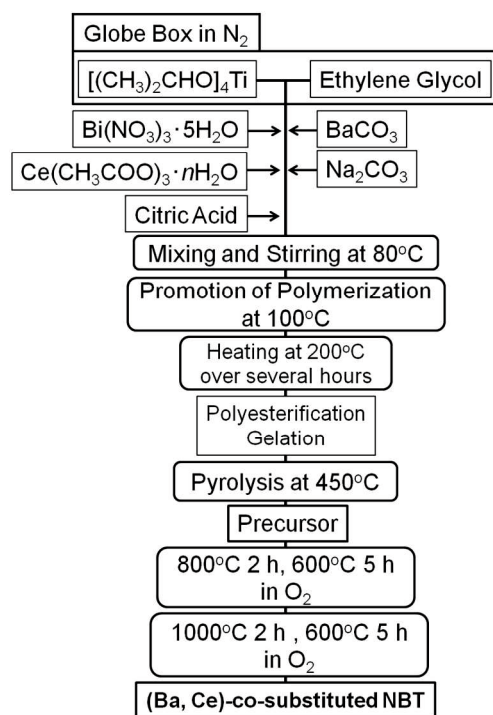


図 4-1. 錯体重合法による Ba, Ce 共置換 NBT, $(Na_{0.5}Bi_{0.5-z})_{1-x}Ba_xTi_{0.99}Ce_{0.01}O_3$ の合成の流れ。

4-3. 分析方法

得られた試料は XRD 測定 (Rigaku Geiger flex, Tokyo, $CuK\alpha$, 40 kV-25 mA) により同定した。測定は連続法で走査速度は 2θ に対して 2° min^{-1} で $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の走査範囲で測定を行った。相の同定後、試料に内部標準シリコン (NIST 640d, $a = 5.43123 \text{ \AA}$) をよく混合させた。混合させた試料の XRD 測定は実験室系の XRD 装置 (RINT2200YS, Rigaku, Tokyo) で室温で測定を行った。条件は $Cu K\alpha$ 線、発散スリット: 1° 、散乱スリット: 1° 、受光スリット: 0.15 mm 、FT 法、ステップ幅は 2θ に対して 0.02° 、保持時間 7 s、 $2\theta = 20^\circ \sim 120^\circ$ の 2θ 範囲で測定し、得られたデータを元にリートベルト解析を行った。精密化はリートベルト解析プログラム RIETAN-FP⁸⁾ を使用し、それぞれのプロファイルのバックグラウンドは 7 次の多項式 ($2\theta^n$, $n = 0-7$) で近似した。ピーク形は非対称性の擬フォークト関数を仮定し、原子変位パラメーターを等方性、選択配向は使用せずに解析した。菱面体相 (R) と正方相 (T) の間の重複したピークの分離によるそれぞれの結晶相の定量やリートベルト解析での空間群や制約条件等の解析条件は第 3 章と同様の条件で解析を行った。

強誘電性を示す物質の結晶構造は全て対称中心を持たないため、XRD では X 線分散効果のためにフリーデル対、すなわち hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ の結晶構造因子 $|F(h_k)|$ に差が生じる⁹⁾。しかし、粉末 XRD においてはこのフリーデル対の観測は困難である。そこで、結晶の対称中心の有無を確認するために、対称中心を持たない結晶に対して敏感な試験手法である第二高調波発生 (SHG) を用いた。試料のシグナルは Kurtz と Perry¹⁰⁾ の粉末法によって測定した。本研究で用いた SHG 測定の光学系を図 4-2 に示す。粉末試料は 2 枚の透明なスライドガラスで密に挟み込んだ。SHG シグナルはフェムト秒パルスレーザービームを粉末試料に当てて発生させた。モードロック Ti : サファイアレーザ

強誘電性を示す物質の結晶構造は全て対称中心を持たないため、XRD では X 線分散効果のためにフリーデル対、すなわち hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ の結晶構造因子 $|F(h_k)|$ に差が生じる⁹⁾。しかし、粉末 XRD においてはこのフリーデル対の観測は困難である。そこで、結晶の対称中心の有無を確認するために、対称中心を持たない結晶に対して敏感な試験手法である第二高調波発生 (SHG) を用いた。試料のシグナルは Kurtz と Perry¹⁰⁾ の粉末法によって測定した。本研究で用いた SHG 測定の光学系を図 4-2 に示す。粉末試料は 2 枚の透明なスライドガラスで密に挟み込んだ。SHG シグナルはフェムト秒パルスレーザービームを粉末試料に当てて発生させた。モードロック Ti : サファイアレーザ

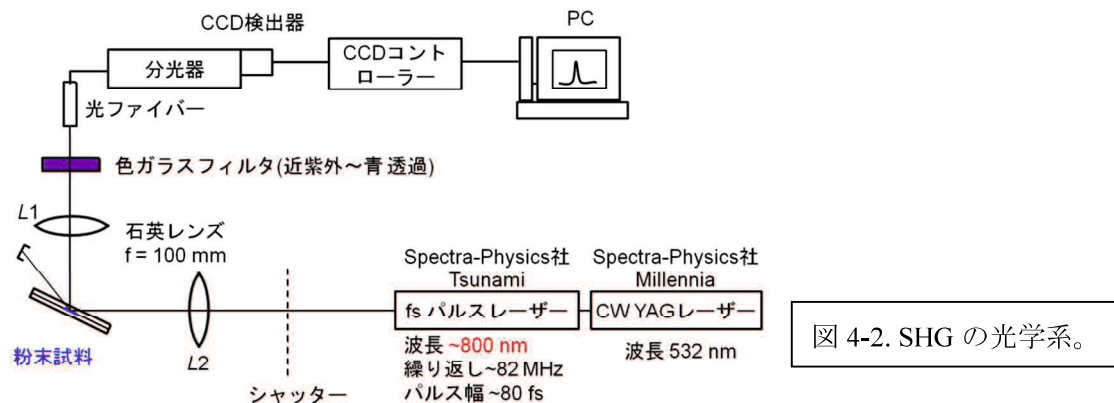


図 4-2. SHG の光学系。

一(Spectra-Physics, Tsunami, wave length ~800 nm, repetition rate ~82 MHz, pulse width ~80 fs)からなる光源は CW YAG レーザー(Spectra- Physics, Millennia, wave length 532 nm)によって励起した。ビームは石英レンズ(L2, f = 100 mm)で試料表面に 0.1mm 径のスポットまで絞った。入射光基本波長(800 nm)の散乱光を含む SHG シグナルは、試料の対角線上の前に置かれた石英レンズ(L1, f = 100 mm)によって集めた。紫フィルター(Toshiba glass, V-44, transmission from near-infrared to blue light)は入射光基本波長(800 nm)を SHG シグナル(400 nm)から除くために用いた。SHG シグナルは optical fiber probe (Hamamatsu Photonics)によって集光し、分光器(Cromex, Imaging Spectrograph 250is)で分散させ、CCD (Hamamatsu Photonics, M6296-01)で検出した。測定時間は 1 回の測定に対して 1 s、2 s、3 s、5 s のいずれかの時間で測定した。また、本測定を 2 回した後、シャッターを閉めてバックグラウンド測定を 1 回行った。

4-4. 結果と考察

4-4-1. Bi 欠損なし(z = 0)

まず Bi 欠損なし Ba, Ce 共置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.70$)の合成を行った。全ての試料において不純物は見られなかった。

(i) $x = 0 \sim 0.12$

図 4-3 に菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}11_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} を示す。 222_{R3c} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.06$ 以上で 200_{R3c} に合併された。この 222_{R3c} 回折ピークの 200_{R3c} への合併は菱面体晶の格子定数 α が約 60° (α_p が約 90°)であることを示し、菱面体歪みが減少し、菱面体晶から立方晶へ変化している可能性がある。図 4-4 は Ba 置換量 $x = 0.06 \sim 0.12$ に対する SHG の結果である。SHG シグナルは $x = 0.06 \sim 0.12$ の組成領域ではっきりと確認できたことから、対称中心を持っていないことがわかった。このことから、 $x = 0.06 \sim 0.12$ の組成領域の擬立方晶相は菱面体相であると帰属できる。また、図 4-3 より菱面体相 $R3c$ の TiO_6 八面体の回転に寄与する 210_{R3c} 回折ピークは $x = 0.08$ まで観測されたことから、 $x = 0.08$ までは菱面体相 $R3c$ に帰属された。 $x = 0 \sim 0.12$ の組成領域では正方相 002_{P4mm} 回折ピークは菱面体相 220_{R3c} および 200_{R3m} の低角度側には現れなかったことから、この組成範囲では菱面体相単相であることがわかった。一方、 $x = 0.10$ 以上では菱面体相 $R3c$ の TiO_6 八面体の回転に寄与する 210_{R3c} 回折ピークが消失していたことから、 $x =$

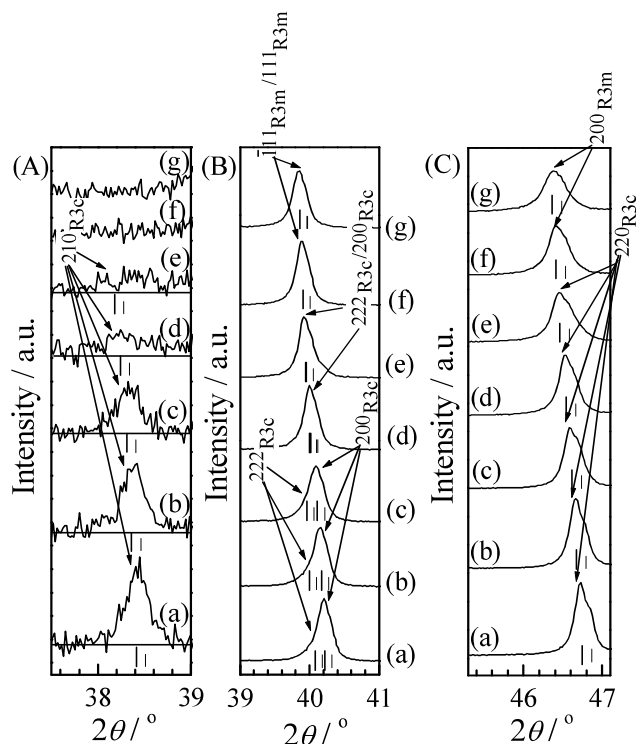


図 4-3. Bi 欠損なし Ba, Ce 共置換 NBT ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$) の菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}11_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} 回折ピーク。長い縦線は $K\alpha_1$ 、短い縦線は $K\alpha_2$ を示している。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 、(g) $x = 0.12$ 。

0.10~0.12 の組成領域の菱面体相は $R3m$ に帰属される。 $R3m$ は理想的な立方晶ペロブスカイトからカチオンが変位している構造と考えられる。

以上の結果から、Ba 置換量 $x = 0\sim 0.08$ は菱面体相 $R3c$ 単相、 $x = 0.10\sim 0.12$ は菱面体相 $R3m$ 単相であることが明らかになった。

(ii) $x = 0.16\sim 0.70$

図 4-5 に菱面体相 200_{R3m} 、正方相 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} の拡大図を示す。菱面体相 200_{R3m} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.60$ まで存在していることから、菱面体相は $x = 0.16\sim 0.60$ に存在していることがわかった。正方相 002_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.16$ で菱面体相 200_{R3m} の低角度側に現れ、Ba 置換量の増加に伴いその強度は増加していた。 $x = 0.16$ で $2\theta = 46.65^\circ$ にある小さな膨らみは正方相 002_{P4mm} 回折ピークの存在なしでは説明できない。ここで、正方晶の空間群は $P4mm$ に帰属したが、これは PbTiO_3 の空間群と同じ空間群¹¹⁾であり、

TiO_6 八面体の回転が存在しない空間群である。正方相の空間群を $P4mm$ に選択した理由は、NBT の高温相の正方相 $P4bm$ の TiO_6 八面体の回転に起因する $2\theta = 36.38^\circ$ 付近の超格子反射が、Ba 置換 NBT で観測される正方相には観測されなかったからである。既往の研究より、例え中性子回折を用いても Ba 置換 NBT で観測される正方相の空間群を $P4mm$ か $P4bm$ のいずれかに帰属すること

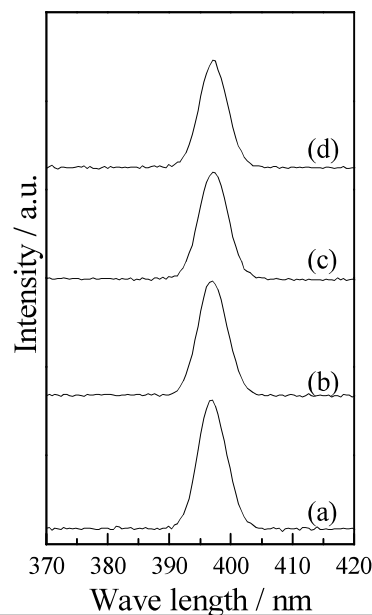


図 4-4. Bi 欠損なし Ba, Ce 共置換 NBT ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$) の SHG 結果。(a) $x = 0.06$ 、(b) $x = 0.08$ 、(c) $x = 0.10$ 、(d) $x = 0.12$ 。

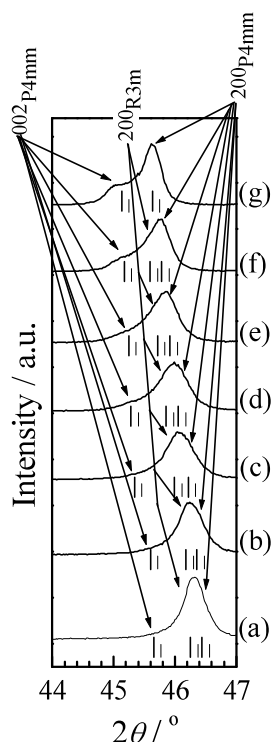


図 4-5. Bi 欠損なし Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$ の菱面体相 200_{R3m} 、正方相 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} 回折ピーク。(a) $x = 0.16$ 、(b) $x = 0.20$ 、(c) $x = 0.30$ 、(d) $x = 0.40$ 、(e) $x = 0.50$ 、(f) $x = 0.60$ 、(g) $x = 0.70$ 。

は困難であった¹²⁾。実際問題、正方相の空間群を $P4bm$ で解析しても $P4mm$ で解析しても、本研究におけるモル分率の算出には何ら影響を与えない。また、一般的にペロブスカイト型強誘電体において、 $\{200\}_p$ ピークのスプリットは正方相の同定に用いられる。以上の結果より、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の共存は $x = 0.16\sim 0.60$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.70$ 以上で得られたことが明らかになった。

4-4-1 (i)および(ii)の結果をまとめると、 $x = 0\sim 0.08$ は菱面体相 $R3c$ 単相、 $x = 0.10\sim 0.12$ は菱面体相 $R3m$ 単相、 $x = 0.16\sim 0.60$ は菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の共存、 $x = 0.70$ 以上は正方相 $P4mm$ 単相となった。これらの結果を用いてリートベルト解析を行い、菱面体相のモル分率を算出した。図 4-6 に Ba 置換量に伴う Ba, Ce 共置換 NBT の菱面体相のモル分率を示す。MPB 組成は Ba

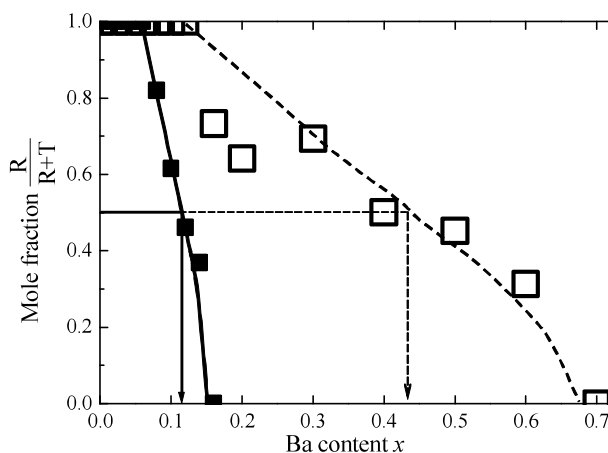


図 4-6. Ba 置換量に対する Bi 欠損なし Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$ (破線と□)と Bi 欠損 $z = 0.03$ を伴う Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (実線と■)の菱面体相のモル分率。

置換量 $x = 0.44$ 付近であった。

4-4-2. Bi 欠損あり ($z = 0.03$)

Bi 欠損 ($z = 0.03$) Ba, Ce 共置換 NBT, ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.16$)の合成を行った。全ての試料に不純物は観測されなかった。図 4-7 に菱面体相

210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}11_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} の拡大図を示す。 222_{R3c} 回折ピークは Ba 置換量 $x = 0.06$ で 200_{R3c} に合併された。この 222_{R3c} 回折ピークの 200_{R3c} への合併は菱面体晶の格子定数 α が約 60° (α_p が約 90°) であることを示し、菱面体歪みが減少し、菱面体晶から擬立方晶へ変化している可能性がある。また、菱面体相 $R3c$ の TiO_6 八面体の回転に寄与する 210_{R3c} 回折ピークは $x = 0.06$ まで観測され、 $x = 0.08$ 以上では消失していた。これらことから、 $x = 0.06$ までは菱面体相 $R3c$ に帰属される。また、 $x = 0.08$ 以上では 210_{R3c} 回折ピークが消失したにもかかわらず、 $x = 0.08$ で $2\theta = 46.47^\circ$ に菱面体相のピークが観測され、 $x = 0.14$ までこの菱面体相のピークが観測された。 $x = 0.08$ 以上では酸素八面体の回転に起因する 210_{R3c} 回折ピークが消失していたことから、 $x = 0.08 \sim 0.14$ で観測された菱面体相は $R3m$ に帰属され、 $2\theta = 46.47^\circ$ の回折ピークは 200_{R3m} で表される。さらに、正方相 002_{P4mm} と 200_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.08$ で菱面体相 200_{R3m} の低角度側と高角度側にそれぞれ現れ、Ba 置換量の増加に伴いその強度は増加していた。以上の結果から、菱面体相 $R3c$ 単相は Ba 置換量 $x = 0 \sim 0.06$ 、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の共存は $x = 0.08 \sim 0.14$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.16$ 以上で得られたことが明らかになった。リートベルト解析は菱面体相のモル分率を計算するために上記で同定した結果を用いて行った。図 4-6 に Ba 置換量に伴う Bi 欠損 Ba, Ce 共置換 NBT の菱面体相のモル分率を示す。Bi 欠損 $z = 0.03$ の NBT の結果と比較すると、この結果は菱面体相のモル分率は Bi 欠損に伴い減少していることがわかった。MPB 組成は Bi 欠損ありでは Ba 置換量 $x = 0.12$ 付近であった。つまり、Ba 置換に伴う Ba, Ce 共置換 NBT の MPB 組成は、Bi 欠損により Ba 置換量が少ない組成域に変化することが明らかになった。さらに、Ba, Ce 共置換 NBT における僅かな Bi の欠損による MPB 組成の変化は、第 3 章で述べた Ba 置換 NBT における僅かな Bi の欠損による MPB 組成の減少よりも、かなり大幅に減少させていることがわかった。

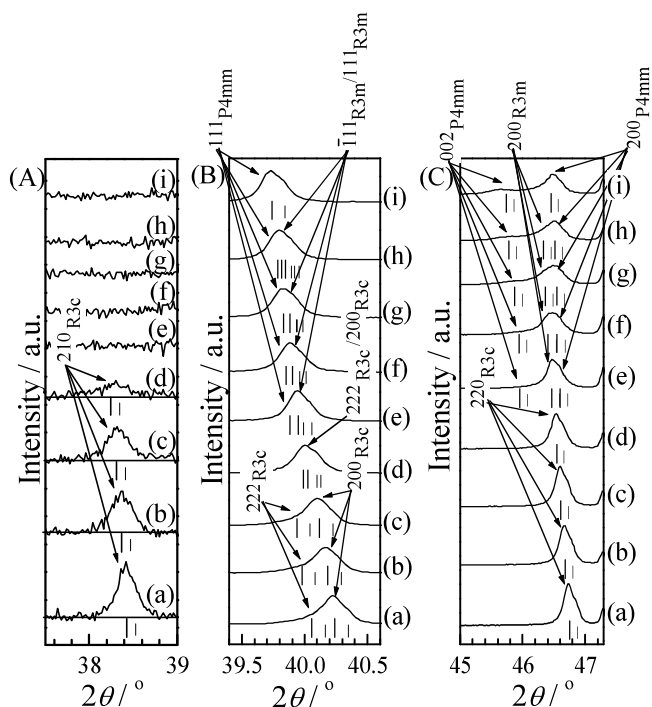


図 4-7. $z = 0.03$ Bi 欠損あり Ba, Ce 共置換 NBT ($Na_{0.5}Bi_{0.5-0.03}1-xBa_xTi_{0.99}Ce_{0.01}O_3$) の菱面体相 210_{R3c} 、 222_{R3c} 、 200_{R3c} 、 111_{R3m} 、 $\bar{1}11_{R3m}$ 、 220_{R3c} 、 200_{R3m} 、正方相 111_{P4mm} 、 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} 回折ピーク。長い縦線は $K\alpha_1$ 、短い縦線は $K\alpha_2$ を示している。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.02$ 、(c) $x = 0.04$ 、(d) $x = 0.06$ 、(e) $x = 0.08$ 、(f) $x = 0.10$ 、(g) $x = 0.12$ 、(h) $x = 0.14$ 、(i) $x = 0.16$ 。

4-5. Bi 欠損に伴い正方相が増加する原因

Jones ら¹³⁾は NBT の八面体歪みが菱面体晶 $R3c$ から正方晶 $P4bm$ への相転移点に近づくにつれ小さくなることを報告している。NBT の菱面体晶 $R3c$ と正方晶の $P4bm$ の酸素八面体歪みを結晶構造可視化プログラム VESTA¹⁴⁾で式(4.1)により計算した。

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}} \quad (4.1)$$

D は八面体歪み、 n は八面体の中心原子と酸素との結合数、 l_i は中心原子と酸素との結合長、 l_{av} は中心原子と酸素との平均結合長を示している。このとき使用した NBT の結晶構造は Jones ら¹³⁾によって報告された構造パラメーターを用いた。NBT の菱面体晶 $R3c$ 構造中の Ti-O 結合は 3 つの長い結合長(1.997 Å)と 3 つの短い結合長(1.920 Å)を有しているのに対し、NBT の正方晶 $P4bm$ 構造中の Ti-O 結合は 1 つの長い結合長(1.993 Å)、1 つの短い結合長(1.915 Å)、4 つの平均的な結合長(1.959 Å)を有している。八面体歪みの値は NBT の菱面体晶 $R3c$ が 0.01972、NBT の正方晶 $P4bm$ が 0.00722 であった。このことから、NBT の正方晶 $P4bm$ の酸素八面体歪みの方が NBT の菱面体晶 $R3c$ よりも小さいことがわかる。ここで、図 4-8 に示す NBT の菱面体晶 $R3c$ 結晶構造中にある十字マークで記しを付けた 3 つ酸素は、NBT の菱面体晶 $R3c$ における 3 つの長い Ti-O 結合長を持つ 3 つの酸素を表している。この 3 つの酸素を含む 3 つの Bi-O 結合は Bi の 6s と O の 2p 軌道の間の共有結合性の結合により、他の Bi-O 結合よりも結合長が短い。Bi の欠損量が増加するに伴い、この共有結合性の結合は局所的に消滅する。つまり、Bi-O 間の共有結合性の結合の消滅は酸素八面体歪みを小さくすると考えられる。NBT の正方晶 $P4bm$ の酸素八面体歪みは NBT の菱面体晶 $R3c$ よりも小さいことから、正方相のモル分率は Bi 欠損の増加に伴い増加したと考えられる。NBT 起因の物質は PZT よりも卓越した電場印加下における拡張歪みを持っていることにより、相次ぐ研究が行われている。Schütz ら¹⁵⁾は酸素の p 軌道と相互に作用する Bi の非共有電子対 6s² の共有結合性の結合の消失について議論しており、共有結合性の結合の消失が逐次相転移やマクロ的強誘電秩序の消失を引き起こすと報告している。

4-6. まとめ

第 3 章で Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ は僅かな Bi 欠損が菱面体相-正方相 MPB を Ba 置換量低濃度側へシフトさせることを明らかにした。この Bi 欠損の効果が他の Ba 置換 NBT 系にも適用できるか試みるため、Ti⁴⁺ サイトに Ce⁴⁺ を置換した Bi 欠損なしと Bi 欠損ありの Ba, Ce 共置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ の合成を試み、

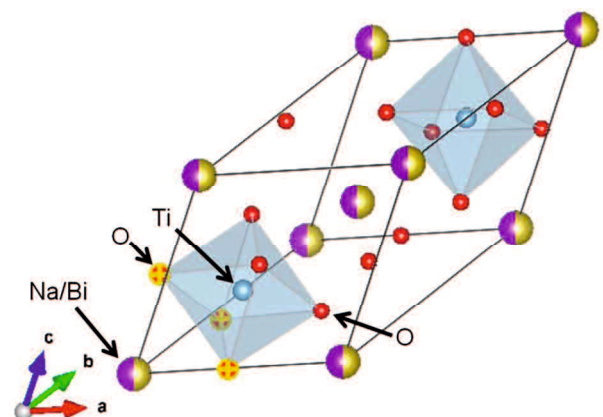


図 4-8. NBT の菱面体晶 $R3c$ の結晶構造¹³⁾。

その結晶相の変化と MPB 組成の変化を検討した結果、以下のような結論を得た。

- (1) Bi 欠損なしの Ba, Ce 共置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$ では菱面体相 $R3c$ 単相は $x = 0\sim 0.08$ 、菱面体相 $R3m$ 単相は $x = 0.10\sim 0.12$ 、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の混相は $x = 0.16\sim 0.60$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.60$ 以上で得られた。一方、Bi 欠損ありの Ba, Ce 共置換 NBT, ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ では菱面体相 $R3c$ 単相は $x = 0\sim 0.06$ 、菱面体相 $R3m$ と正方相 $P4mm$ の混相は $x = 0.08\sim 0.14$ 、正方相 $P4mm$ 単相は $x = 0.16$ 以上で得られた。
- (2) リートベルト解析の結果より Bi 欠損 $z = 0.03$ の Ba, Ce 共置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.12$ 、Bi 欠損なしの Ba, Ce 共置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換量 $x = 0.44$ であった。つまり、Ba 置換に伴う NBT の MPB 組成値は、僅かな Bi の欠損によりかなり大幅に減少することが明らかになった。Ba, Ce 共置換 NBT においては Bi 欠損の結晶相への影響は大きく、僅かな Bi の欠損は第 3 章の Ba 置換 NBT よりも MPB の値をかなり大幅に減少させている結果を示した。
- (3) Bi 欠損に伴い正方相のモル分率が増加する理由として、Bi と O との間の共有結合性の結合の消滅により、酸素八面体歪みが緩和されたことが考えられる。Bi を欠損させることにより NBT 中の Bi-O の共有結合性の結合が局所的に消失し、酸素八面体歪みが小さくなったと考えられる。NBT の正方晶 $P4bm$ の酸素八面体歪みは NBT の菱面体晶 $R3c$ よりも小さいことから、正方相のモル分率は Bi 欠損の増加に伴い増加したと考えられる。

参考文献

- 1) Simon Cotton著, 足立吟也監修, 「希土類とアクチノイドの化学」, 丸善, 2008
- 2) A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2954-2958 (1997).
- 3) C. H. Yang, G. D. Hu, W. B. Wu, H. T. Wu, F. Yang, Z. Y. Lu and L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 022909 (2012).
- 4) H. Sun, D. Peng, X. Wang, M. Tang, Q. Zhang and X. Yao, *J. Appl. Phys.*, **110**, 016102 (2011).
- 5) M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.*, **134**, 829-833 (2012).
- 6) M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, *J. Alloy. Compd.*, **555**, 56-61 (2013).
- 7) P. S. Halasyamani and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **10**, 2753-2769 (1998).
- 8) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- 9) 中井泉, 泉富士夫編, 「粉末 X 線解析の実際 第2版」, 朝倉書店, 2009
- 10) S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798-3813 (1968).
- 11) R. J. Nelmes and W. F. Kuhs, *Solid State Commun.*, **54**, 721-723 (1985).
- 12) R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, and R. Ranjan, *Phys. Rev. B*, **88**, 014103 (2013).
- 13) G. O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Cryst. B*, **58**, 168-178 (2002).
- 14) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 15) D. Schütz, M. Deluca, W. Krauss, A. Feteira, T. Jackson and K. Reichmann, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2285-2294 (2012).

第5章 総括

本研究では、PZTに替わる非鉛系強誘電体 NBT, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ およびその固溶体を、これまで合成の報告がされていなかった錯体重合法により Na や Bi の揮発を抑えて厳密に組成を制御して合成を行った。様々な分析手法を駆使して NBT の錯体重合法による合成条件や電気特性を検討した。更に、Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ および Ba, Ce 共置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$ において Bi 欠損が与える結晶相と MPB 組成への影響を検討した。

本研究で得られた主要な結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第1章「序論」では、本研究の背景と目的を述べると共に、本研究で着目した錯体重合法の基本原理、Ba 置換 NBT に関する既往の研究において Na や Bi が揮発している可能性がある点、また既往の研究の相違点について概説した。

第2章「錯体重合法による NBT の合成と錯体重合法の有用性の検討」では錯体重合法を用いることで固相反応法に比べて高温焼結においても Na と Bi の欠損を抑えることができ、化学量論組成の試料の合成が可能であることを明らかにした。これは錯体重合法は厳密な組成制御が可能であることを示している。XRD と 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した NBT を形成し、 600°C までに完全に結晶化することを示している。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 では消失していた。その結果、NBT の完全な単相は 600°C と 700°C の間で得られることがわかった。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 A サイト (Na/Bi サイト) が欠損していない化学量論組成を保っているからである。このことは ICP-OES の結果によって支持された。このことから錯体重合法は Na と Bi の欠損を抑制する上で効果的な方法であると言える。

第3章「Na または Bi の欠損した Ba 置換 NBT の結晶構造および MPB 組成の検討」では僅かな Bi 欠損が Ba 置換 NBT における菱面体相-正方相間の MPB を Ba 置換量の低濃度側へシフトさせることを明らかにした。仕込み組成比を維持させながら錯体重合法で意図的に Na または Bi 欠損をさせた Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5-y}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ を Na と Bi の揮発を抑制し、合成した。可能な Bi 欠損量 z は Ba 置換 $x = 0.06$ NBT において 0.03 であった。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い減少し、MPB 組成は Bi 欠損量の増加に伴い減少していることが明らかになった。Bi 欠損 $z = 0.03$ と Bi 欠損なしの Ba 置換 NBT の MPB 組成はそれぞれ Ba 置換量 $x = 0.068$ 、 $x = 0.10$ であった。

第4章「Bi欠損 Ba, Ce共置換 NBT の結晶構造および MPB 組成の検討」では僅かな Bi 欠損が Ba, Ce 共置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ における菱面体相-正方相間の MPB を Ba 置換量の低濃度側へかなりシフトさせることを明らかにした。仕込み組成比を維持させながら錯体重合法により Bi 欠損なしと Bi 欠損ありの Ba, Ce 共置換 NBT を Na と Bi の揮発を抑制し、合成を行った。菱面体相のモル分率は Bi 欠損量の増加に伴い大幅に減少し、MPB 組成は Bi 欠損量の増加に伴い大幅に減少していることを明らかにした。Bi 欠損なしと Bi 欠損ありの Ba, Ce 共置換 NBT の MPB 組成はそれぞれ Ba 置換量 $x = 0.44$ と $x = 0.12$ であった。Ba, Ce 共置換 NBT においては Bi 欠損の結晶相への影響は大きく、僅かな Bi の欠損により Ba 置換 NBT よりも MPB の値をかなり大幅に減少させることがわかった。

以上の結果より、錯体重合法による NBT の合成に成功し、Na と Bi の揮発を抑制することで固相反応法よりも安定した組成の試料が合成でき、優れた特性を持つことを立証できた。錯体重合法で合成した試料の残留有機物に対する固体 NMR 測定は世界で初めて行ったため、新たな知見を与えると共に今後の錯体重合法を用いた研究などにおける焼成温度の検討に貢献しうらるだろう。

また、Ba 置換 NBT を商業的に使用するには特性が数倍にも向上する MPB 組成を用いることが望まれるが、現在は商業利用の段階まで到達していない。これは Ba 置換 NBT の MPB 組成が研究者によって異なっており、安定した特性を得られないといった問題が挙げられる。本研究では 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。このことが Ba 置換 NBT の商業利用の足掛かりになることを望む。

謝辞

本研究の遂行及び、博士論文の作成にあたり、有益なご指導ならびに数々の貴重な助言を頂きました。山口大学大学院理工学研究科 藤森宏高准教授に深く感謝致します。

核磁気共鳴(NMR)装置の使用に関して産学公連携センター並びに山口大学大学院理工学研究科 山吹一大助教、強誘電ヒステリシス測定に関して福岡県工業技術センター有村雅司氏、ICP 発光分光分析(ICP-OES)測定に関して山口県産業技術センター細谷夏樹博士、第二高調波発生測定に関して山口大学大学院理工学研究科笠谷和男教授には装置の使用をさせていただき、深く感謝致します。厚く御礼申し上げます。山口大学工学部応用化学科 藤原恵子助手、岡山大学理学部物理学科 福永守特任助教、東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 武田博明准教授、龍谷大学工学部物質化学科 白神達也講師には、論文作成にあたり適切な御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究の一部は公益財団法人日本科学協会笹川科学研究助成により行われました。

さらに研究、そして有意義な時間を共に過ごしてきた研究室のメンバーに感謝致します。

本研究は、これら多くの方々の御指導、御支援の結果達成されたものであり、改めて感謝の意を表する次第です。

付録

付録

1. 諸言

本論文第3章、第4章ではBa置換NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ および Ba, Ce 共置換NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ において、僅かなBi欠損がMPB組成をBa置換量の低濃度側へシフトすることを明らかにし、第4章ではBi欠損に伴い正方相が増加する原因についての考察を行った。現状この考察が最も論理的で有力である。本項(付録)では次に示す5つの要因；①Tolerance factor の変化、②粒子径、③Bi-O結合の消滅、④点欠陥、⑤Bi-O結合の消滅と点欠陥についても検討を行った。

2. 実験

2-1. 要因①Tolerance factor の変化

NBTが ABO_3 型のペロブスカイト構造を取るとは本論文第1章で述べた。この ABO_3 型のペロブスカイト構造には陽イオンと酸素のイオン半径によって生成範囲が存在する。この範囲のことをTolerance factor と言ひ、 t で表される。 ABO_3 型のペロブスカイト構造の生成範囲は $0.707 \leq t \leq 1.225$ であり、 t は次式で計算される¹⁾。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

r_A 、 r_B 、 r_O はそれぞれペロブスカイトのAサイト、Bサイト、酸素イオンの平均イオン半径を示している。図1に横軸 r_B/r_O 、縦軸 r_A/r_O のTolerance factor の図を示す。 $t=1$ の時は理想的な立方晶ペロブスカイト構造を取り、 $t > 1$ の時(図1のIの領域)は正方晶ペロブスカイト構造、 $t < 1$ の時(図1のIIの領域)は斜方晶ペロブスカイト構造を取ることが知られている。図1のIの領域は陽イオンの変位が起こり、自発分極を生じるため強誘電性を示す。図1のIIの領域は酸素八面体の回転により歪みが生じているが、陽イオンの変位が見られないため強誘電性は示さない。ここで、NBTのTolerance factorの計算を行った。計算に用いた各イオン半径はシャノンのイオン半径²⁾を参考にした。 Na^+ は12配位の 1.39 \AA 、 Bi^{3+} は12配位の 1.40 \AA を用い、Na/BiはAサイトに占有している。 Ti^{4+} は6配位の 0.605 \AA を用い、Bサイトに占有している。 O^{2-} は 1.40 \AA を用いた。これらの

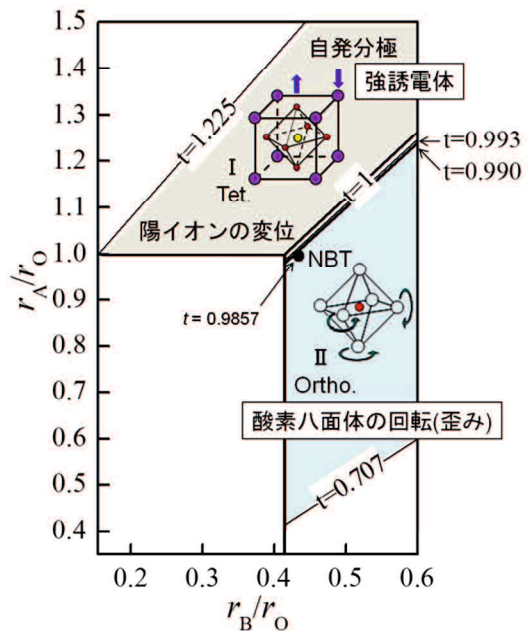


図1. 横軸 r_B/r_O 、縦軸 r_A/r_O の ABO_3 型ペロブスカイト構造の Tolerance factor.

イオン半径を用いて Tolerance factor を計算すると、NBT は $t = 0.9857$ であり、II の領域に位置する。実際、NBT の室温での結晶構造である菱面体晶 $R3c$ には酸素八面体の回転が見られる³⁾。しかし、NBT には Bi の 6s と O の 2p 軌道の間には共有結合性の結合が存在するため、I の領域でなくとも陽イオンの変位が現れ強誘電性を示している。

NBT 系において MPB 組成が報告されている数々の論文から、それぞれの Tolerance factor を計算した研究が Lee らによって報告されている⁴⁾。Lee らによると、NBT 系において MPB 組成を示す Tolerance factor は $0.990 \leq t \leq 0.993$ の範囲に存在する。図 2 に $t = 0.990 \sim 0.993$ 付近を拡大した Tolerance factor の図を示す。また、図 2 には Bi 欠損なしと Bi 欠損ありの Ba 置換 NBT の Tolerance factor をプロットしている。Ba²⁺ のイオン半径は 12 配位の 1.61 Å を用い²⁾、A サイトに占有している。Ba を置換することで A サイトの平均イオン半径が大きくなる (Na/Bi のイオン半径 < Ba のイオン半径) ため、Tolerance factor は Ba 置換量の増加に伴い図 2 の上方向にシフトしていく。Bi 欠損なし Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ では $x = 0.06$ で MPB 組成領域 $0.990 \leq t \leq 0.993$ に現れ、この結果は竹中らの結果⁵⁾と一致する。次に、Ba を置換していない NBT

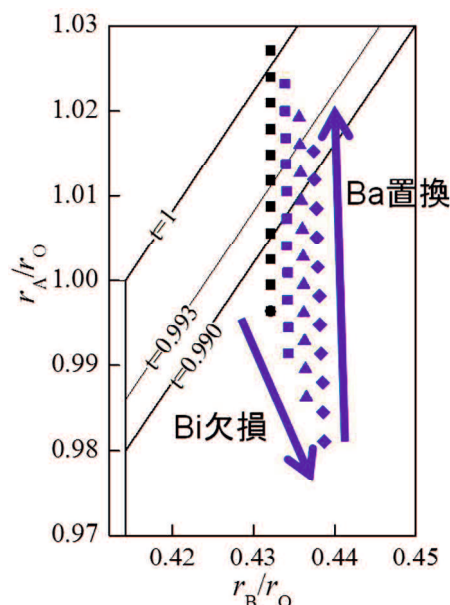


図 2. 横軸 r_B/r_O 、縦軸 r_A/r_O の Bi 欠損を含まないと Bi 欠損を含む Ba 置換 NBT の Tolerance factor。■ は $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 、■ は $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50-0.01})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-0.015(1-x)}$ 、▲ は $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50-0.02})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-0.030(1-x)}$ 、◆ は $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50-0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-0.045(1-x)}$ を示す。

において Bi の欠損量を増加 ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})\text{TiO}_{3-8}$; $0.01 \leq z \leq 0.03$) させた時、Tolerance factor は Bi 欠損量の増加に伴い MPB 組成領域 $0.990 \leq t \leq 0.993$ から遠ざかることがわかる。つまり Bi 欠損させた場合、MPB を出現させるためには Ba 濃度を Bi 欠損を含まない時よりも高くしなければならない。しかしこのことは、本項(付録)の諸言でも述べたが、本論文第 3 章の結論である”Ba 置換 NBT の MPB の値は僅かな Bi の欠損により減少する”という実験結果と矛盾した結果を示している。以上のことより、Tolerance factor からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

2-2. 要因②粒子径の変化

まず始めに、Bi 欠損に伴い正方相が増加する要因の調査に何故粒子径が関係するかについて説明する。Chen ら⁶⁾によると、粒子径と相転移には相互関係があり、粒子径が小さいと室温や相転移点以下でもそれらの高温相の結晶構造が現れる。NBT は室温で菱面体晶 $R3c$ の結晶構造を取り、

533 K 付近で正方晶 $P4bm$ へ相転移する²⁾。このことから、Bi が欠損することで粒子径が小さくなったため、正方相が出現したのではないかと考えた。そこで本節では Bi 欠損なしと Bi 欠損ありの Ba 置換 $x = 0.06$ NBT の粒子径の比較を行った。本論文第 3 章より、Bi 欠損を含まない Ba 置換 $x = 0.06$ NBT は菱面体相単相、Bi 欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT は菱面体相と正方相の混相である。

粒子径の測定は BET による比表面積測定の結果を用いて次式より計算して求めた。

$$d = \frac{6}{sD_{\text{Th}}} \quad (2)$$

d は粒子径、 s は比表面積、 D_{Th} は試料の理論密度を示している。ここで示す試料の理論密度とは、ある物質が 2 相以上の混相から成っている場合それぞれの量と密度を考慮しなければならないことから、それぞれの重量分率と理論密度を考慮した試料全体の理論密度を示している。重量分率と理論密度はリートベルト解析の結果を用い、試料の理論密度を次式により計算した。

$$D_{\text{Th}} = \frac{W_{\text{R}} + W_{\text{T}}}{\frac{W_{\text{R}}}{D_{\text{R}}} + \frac{W_{\text{T}}}{D_{\text{T}}}} \quad (3)$$

W_{R} 、 W_{T} 、 D_{R} 、 D_{T} はそれぞれ菱面体相の重量分率、正方相の重量分率、菱面体相の理論密度、正方相の理論密度を示している。(2)、(3)式を用いて粒子径を計算した結果、Bi 欠損を含まない Ba 置換 $x = 0.06$ NBT の粒子径は $0.3505 \mu\text{m}$ 、Bi 欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT の粒子径 $0.3812 \mu\text{m}$ となり、Bi 欠損が存在しても粒子径はほとんど変化していないことがわかった。以上のことより、粒子径からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

2-3. 要因③Bi-O 結合の消滅

本論文「4-5. Bi 欠損に伴い正方相が増加する原因」に述べたように、NBT には Bi の 6s と O の 2p 軌道間に共有結合性の結合が存在し、Bi が欠損することで Bi-O 結合が局所的に消滅する。Bi の欠損量が増加するに伴い、この共有結合性の結合は局所的に消滅し、Bi-O 間の共有結合性の結合の消滅は酸素八面体歪みを小さくすると考えられる。NBT の正方晶 $P4bm$ の酸素八面体歪みは NBT の菱面体晶 $R3c$ よりも小さいことから、正方相のモル分率は Bi 欠損の増加に伴い増加したと考えられる。Bi 欠損に伴い正方相が増加する要因が Bi-O 結合の消滅に因るものであるならば、O と結合しない他の 3 価の陽イオンを Bi の欠陥サイトにドーピングすることで、点欠陥を生じさせることなく Bi-O 結合を消滅させることができる。これにより、正方晶のモル分率の増加が Bi-O 結合の消滅によるものなのか、点欠陥によるものなのかを明らかにすることができる。本節ではこの 3 価の陽イオンとして La^{3+} を Bi^{3+} の欠陥サイトにドーピングした。 La^{3+} を選択した理由は 2 つある。1 つ目は La^{3+} は非共有電子対を持たないため、Bi 欠損と同様の効果(Bi-O 結合の消滅)を得られ、尚且つ点欠陥を埋めているため Bi-O 結合の効果だけを消すことができる。2 つ目は La^{3+} のイオン半径(12 配位で 1.36 \AA)²⁾ は 3 価のカチオンの中で Bi^{3+} のイオン半径(1.40 \AA)に最も近いからである。

La をドーピングした Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($0.08 \leq x \leq 0.70$) は錯体重合法によ

り合成した。まず、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$; 99.2% of content, Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo)をエチレングリコール(Sigma-Aldrich Japan K.K., Tokyo)に加えた。次に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8% of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、 Na_2CO_3 (100% of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)、 LaCO_3 (55.24% of content as La_2O_3 , AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、 BaCO_3 (78.48% of content as BaO , AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、クエン酸(Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)を金属モル比 $\text{Na} : \text{Bi} : \text{La} : \text{Ba} : \text{Ti} = 0.5(1-x) : 0.47(1-x) : 0.03(1-x) : x : 1$ の割合で加えた。混合溶液を透明になるまで 80°C で攪拌した。無色透明溶液が得られた後、 100°C で6時間以上加熱・攪拌し、重合を促進させた。その後 200°C で数時間加熱すると無色から褐色の高い粘性を持った溶液に変わり、褐色の樹脂のようなゲルが得られた。この時、重合過程ではいかなる沈殿物も得られなかった。ゲルを 450°C で1時間マントルヒーターで加熱した。得られた白色の粉体をメノウ乳鉢で粉砕した。得られた粉末をこれ以降“前駆体”と呼ぶ。前駆体を 800°C で2時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。試料を再度粉砕し、 1000°C で2時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。

得られた試料は XRD 測定 (Rigaku Geiger flex, Tokyo, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV-25 mA)により同定した。測定は連続法で走査速度は 2θ に対して 2° min^{-1} で $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の走査範囲で測定を行った。

図3に菱面体相 $200_{\text{R}3\text{m}}$ 、正方相 $002_{\text{P}4\text{mm}}$ 、 $200_{\text{P}4\text{mm}}$ の XRD パターンを示す。正方相 $002_{\text{P}4\text{mm}}$ と $200_{\text{P}4\text{mm}}$ 回折ピークは $x = 0.10$ で菱面体相 $200_{\text{R}3\text{m}}$ の低角度側と高角度側にそれぞれ現れ、Ba 置換量の増加に伴いその強度は増加していた。これらの試料は FT 法による XRD 測定を行っていないため、正確な相の同定およびモル分率はわからないが、MPB 組成は $x = 0.50$ 付近に出現すると思われる。本論文第3章に示した Ba 置換 NBT の MPB 組成は $x = 0.10$ であったことから、La ドープにより Bi-O 結合を消滅させても MPB 組成は減少しないことが明らかになった。むしろ La をドープした Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換 NBT (本論文第3章)の時よりも Ba 置換量が高濃度側へシフトしているため、Bi-O 結合の消滅だけでは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

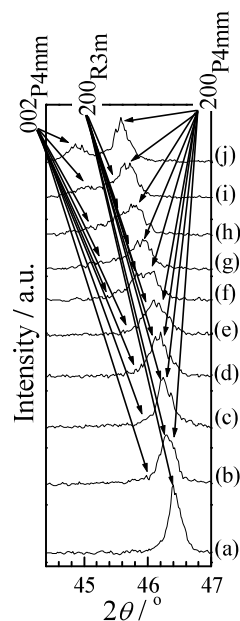


図 3. La をドープした Ba 置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) の X 線回折パターン。(a) $x = 0.08$ 、(b) $x = 0.10$ 、(c) $x = 0.12$ 、(d) $x = 0.16$ 、(e) $x = 0.20$ 、(f) $x = 0.30$ 、(g) $x = 0.40$ 、(h) $x = 0.50$ 、(i) $x = 0.60$ 、(j) $x = 0.70$ 。

2-4. 要因④点欠陥

Bi を欠損させるということは、すなわち格子内に点欠陥を生じさせるということである。Bi 欠損に伴い正方相が増加する要因として、この点欠陥が要因ではないかと考え、本節では Ba 置換 $x = 0.06$ NBT において Na を欠損させた試料の結晶相の変化を検討した。しかし、この試料は本論文第 3 章で既に述べた通り(3-4-1)、Na を欠損させても正方相は増加していなかった。これは Na を欠損させても Na は Bi のように酸素と共有結合性の結合を形成していないため、酸素八面体の歪みは緩和されないからだと考えられる。このことから、Na 欠損による点欠陥の導入からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

2-5. 要因⑤Bi-O 結合の消滅と点欠陥

Bi を欠損させるということは Bi-O 結合の消滅と点欠陥の両方が起こるため、Bi-O 結合の消滅と点欠陥のどちらも満足する物質を考慮する必要がある。そこで本節は付録 2-3、2-4 を組み合わせた Bi 欠陥サイトに La をドーブし、Na サイトを欠損させた Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5-0.03}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の合成を行い、MPB 組成を検討した。Na の欠損量は本論文第 3 章で明らかになった Bi の最大欠損量と同じモル数だけ欠損させた。

La をドーブした Na 欠損 Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5-0.03}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.80$) は錯体重合法により合成した。まず、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$; 99.2% of content, Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo) をエチレングリコール (Sigma-Aldrich Japan K.K., Tokyo) に加えた。次に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8% of content, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka)、 Na_2CO_3 (100% of content, Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo)、 LaCO_3 (55.24% of content as La_2O_3 , AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、 BaCO_3 (78.48% of content as BaO , AGC Seimi Chemical Co., Ltd., Kanagawa)、クエン酸 (Sigma-Aldrich Japan K. K., Tokyo) を金属モル比 $\text{Na} : \text{Bi} : \text{La} : \text{Ba} : \text{Ti} = 0.47(1-x) : 0.47(1-x) : 0.03(1-x) : x : 1$ の割合で加えた。混合溶液を透明になるまで 80°C で攪拌した。無色透明溶液が得られた後、 100°C で 6 時間以上加熱・攪拌し、重合を促進させた。その後 200°C で数時間加熱すると無色から褐色の高い粘性を持った溶液に代わり、褐色の樹脂のようなゲルが得られた。この時、重合過程ではいかなる沈殿物も得られなかった。ゲルを 450°C で 1 時間マントルヒーターで加熱した。得られた白色の粉体をメノウ乳鉢で粉碎した。得ら

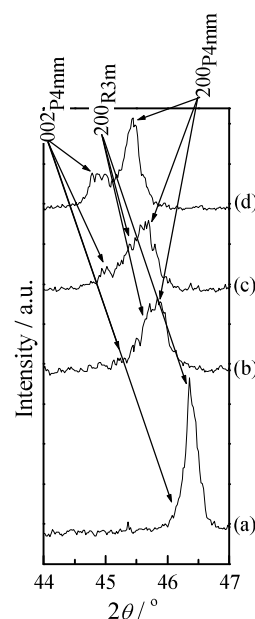


図4. La をドーブした Na 欠損 Ba 置換 NBT $(\text{Na}_{0.5-0.03}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の XRD パターン。(a) $x = 0.08$ 、(b) $x = 0.40$ 、(c) $x = 0.60$ 、(d) $x = 0.80$ 。

れた粉末をこれ以降”前駆体”と呼ぶ。前駆体を 800°C で 2 時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。試料を再度粉砕し、1000°C で 2 時間大気中で焼成し、室温まで炉内放冷した。

得られた試料は XRD 測定 (Rigaku Geiger flex, Tokyo, CuK α , 40 kV-25 mA) により同定した。測定は連続法で走査速度は 2θ に対して 2° min^{-1} で $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の走査範囲で測定を行った。

図4に菱面体相 200_{R3m} 、正方相 002_{P4mm} 、 200_{P4mm} の XRD パターンを示す。正方相 002_{P4mm} と 200_{P4mm} 回折ピークは $x = 0.08$ で菱面体相 200_{R3m} の低角度側と高角度側にそれぞれ現れ、Ba 置換量の増加に伴いその強度は増加していた。これらの試料は FT 法による XRD 測定を行っていないため、正確な相の同定およびモル分率はわからないが、MPB 組成は $x = 0.60$ 付近に出現すると思われる。本論文第3章に示した Ba 置換 NBT の MPB 組成は $x = 0.10$ であったことから、La ドープにより Bi-O 結合を消滅、Na 欠損により点欠陥を導入させても MPB 組成は減少しないことが明らかになった。このことから Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

ここで、Bi および Na 欠損が及ぼす酸素欠損について考えると、Bi と Na を同じモル数だけ欠損させたとしても、Bi は 3 価、Na は 1 価であるため酸素の欠損量が 3 倍違う。つまり、Bi 欠損に伴い正方相が増加する原因は Bi-O 結合の消滅と Bi サイトの点欠陥だけでなく、酸素欠損からも影響を及ぼしている、すなわち、MPB 組成の減少は Bi 欠損による Bi-O 結合の消滅と適量の酸素欠損が要因であると考えられる。

3. まとめ

Bi 欠損に伴い正方相が増加する原因の調査を行ったが、Tolerance factor の変化、粒子径、Bi-O 結合の消滅、点欠陥、Bi-O 結合の消滅と点欠陥からは説明することができなかった。

- (1) Ba を置換していない NBT において Bi の欠損量を増加($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})\text{TiO}_{3-\delta}$)させた時、Tolerance factor は Bi 欠損量の増加に伴い MPB 組成領域 $0.990 \leq t \leq 0.993$ から遠ざかる結果が得られた。これは Bi 欠損させた場合、MPB を出現させるためには Ba 濃度を Bi 欠損を含まない時よりも高くしなければならないことを示している。しかし第3章の結論である”Ba 置換 NBT の MPB の値は僅かな Bi の欠損により減少する”という実験結果と矛盾した結果を示したため、Tolerance factor からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。
- (2) 粒子径を BET による比表面積測定から計算した結果、Bi 欠損を含まない Ba 置換 $x = 0.06$ NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ の粒子径は $0.3505 \mu\text{m}$ 、Bi 欠損を含む Ba 置換 $x = 0.06$ NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-0.03})_{1-0.06}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_{3-\delta}$ の粒子径 $0.3812 \mu\text{m}$ という結果が得られた。Bi 欠損が存在しても粒子径はほとんど変化していないことがわかり、粒子径からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。
- (3) La をドープした Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ の MPB 組成は $x = 0.50$ 付近に出現した。第3章に示した Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ の MPB 組成は $x = 0.10$ であったことから、La ドープにより Bi-O 結合を消滅させても MPB 組成は減少しないことが明らかになった。むしろ La をドープした Ba 置換 NBT の MPB 組成は Ba 置換 NBT の時よりも Ba 置換量が高

濃度側へシフトしているため、Bi-O 結合の消滅だけでは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。

- (4) Ba 置換 $x = 0.06$ NBT において Na を欠損させた試料 $(\text{Na}_{0.5-0.03}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の結晶相の変化を検討した。しかし、Na を欠損させても正方相は増加していなかった。これは Na を欠損させても Na は Bi のように酸素と共有結合性の結合を形成していないため、酸素八面体の歪みは緩和されないからだと考えられ、Na 欠損による点欠陥の導入からは Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。
- (5) Bi の欠陥サイトに La をドーピング、Na サイトを欠損させた Ba 置換 NBT, $(\text{Na}_{0.5-0.03}\text{Bi}_{0.47}\text{La}_{0.03})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ の MPB 組成は $x = 0.60$ に出現した。第3章に示した Ba 置換 NBT の MPB 組成は $x = 0.10$ であったことから、La ドーピングにより Bi-O 結合を消滅、Na 欠損により点欠陥を導入させても MPB 組成は減少しないことが明らかになり、このことから Bi 欠損による MPB の減少を説明することはできなかった。これは、Bi と Na を同じモル数だけ欠損させたとしても酸素の欠損量が 3 倍違うからでもある。つまり、MPB 組成の減少は Bi 欠損による Bi-O 結合の消滅と適量の酸素欠損が要因であると考えられる。

4. 参考文献

- 1) F. A. Kassan-Ogly and V. E. Naish, *Acta Cryst.*, **B42**, 307-313 (1986).
- 2) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
- 3) G. O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Cryst.*, **B58**, 168-178 (2002)
- 4) W. C. Lee, C. Y. Huang, L. K. Tsao and Y. C. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1443-1448 (2009).
- 5) T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [9B], 2236-2239 (1991).
- 6) I-W. Chen, Y-H. Chiao and K. Tsuzaki, *Acta metal.*, **33** [10], 1847-1859 (1985)