

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	チタン酸ビスマズナトリウム系強誘電体の結晶構造と誘電特性および顕微ラマン分光によるドメイン構造の観察
氏名(Name)	吉田 圭志朗

現在、鉛含有強誘電材料に代わる非鉛系強誘電材料の研究・開発が進められている。その中でも、チタン酸ビスマズナトリウム ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$:NBT) は高い強誘電特性を持つため注目されている。NBT は ABO_3 から成るペロブスカイト化合物の一種で、A サイトに Na/Bi、B サイトに Ti が占有している。NBT では、Na、Bi および Ti サイトに一定量の異なるカチオンを置換することにより、モルフォトロピック相境界(MPB)が出現する。MPB とは異なる結晶相が 1:1 のモル比で混在する組成を指し、その組成では置換する前の単相物質と比較し誘電・圧電特性が 2-3 倍以上にも向上すると報告されている。本研究では、室温で高い強誘電特性を持つ Ba 置換 NBT と、高い脱分極温度を有す K 置換 NBT に注目して研究を進めた。既往の研究では、多くの研究者がこれらの固溶体の MPB 組成の検討を行っているが、研究者間で MPB 組成が異なることが問題になっている。近年の研究では、Bi の少量の欠損により MPB が変化し、既往の研究間での MPB の相違は合成時の高温焼成による Bi の欠損によるものであることが明らかにされた。その研究では、錯体重合法により低温で Bi の揮発を抑制しながら化学量論組成で Bi 量を調整した Ba 置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) と Bi が欠損した ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-d}$ を焼成し、粉末 X 線回折(XRD)データのリートベルト解析により Bi 欠損に伴う MPB の変化を調査している。しかしながら MPB は構造解析の結果のみから議論されており、電気的特性の観点からは評価されていない。また MPB で誘電・圧電特性が上昇する要因や、電場印加に伴う微細構造の変化の調査はあまり行われてきていない。既往の研究では、MPB で圧電特性が上昇する要因が分極回転の観点から説明されているが、誘電特性が上昇する理由に関しては説明がなされていない。圧電・強誘電特性に寄与する強誘電ドメインに関する研究では、ドメインサイズが小さいため、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた直接観察が主として行われている。そのため、電場印加時のドメインのその場観測はあまり進められておらず、より容易なドメインの観測手法が必要であると考えられる。そこで本研究では、錯体重合法により合成された NBT 固溶体の MPB と誘電特性の評価を行い、MPB が誘電特性に及ぼす要因を調査した。更にスポット径 1 μm のレーザーを備えた顕微ラマン分光装置を用いてドメイン構造を観測する新たな手法の提案を行った。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとにまとめて次に記す。

第一章では、本研究を遂行するにあたる背景と目的の説明を行う。

第二章では、錯体重合法により Bi 欠損を抑制して K 置換 NBT ($\text{Na}_{1-y}\text{K}_y$) $_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ の合成を行い、粉末 XRD データのリートベルト解析と比誘電率の測定結果から MPB と誘電特性の相関を明らかにした。まず、合成された K 置換 NBT の誘導結合プラズマ発光分光分析により Na、Bi および K の欠損がないことを明らかにした。この無欠損の試料を用いて粉末 XRD データのリートベルト解析を行い、MPB 組成が K 組成 $y = 0.29$ に存在することを明らかにした。更に、K 置換 NBT の各 K 組成(y)に対する比誘電率の評価を行い、MPB 付近で比誘電率も最大値を示すことを明らかにした。この比誘電率はイオン・電子分極に起因することを、各 K 組成(y)の K 置換 NBT の比誘電率と誘電損失の周波数依存性を調査することにより明らかにした。NBT の Na サイトへの K 置換は菱面体歪みに寄与する Bi-O 結合を欠如しないため、広い K 組成域で二相共存領域が出現する。そのため、広い K 組成域で高い比誘電率がと解釈した。

第三章では、Bi 量を意図的に調整した Ba 置換 NBT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z}$) $_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-d}$ における、Bi 欠損を含まない試料($z=0$)と、

Bi欠損を含む試料($z = 0.03$)を錯体重合法により合成し、その誘電特性の評価を行った。その結果、Bi欠損を含まない試料とBi欠損を含む試料のそれぞれにおいて、各MPBで比誘電率と誘電損失が最大値を示した。MPBで比誘電率が向上する結果は既に報告されているが、その要因を本研究ではギブス自由エネルギーの観点から解釈をした。また、誘電損失がMPBで最大値を示す結果は本研究で初めて得られたものである。この原因は、高い比誘電率に寄与するイオンの変位の増加によるエネルギー損失だけでなく、2相が共存するMPBでは多くのドメイン壁が存在するためであると結論付けた。

第四章では、電場印加後のNBTの顕微ラマン分光測定によって、微細なドメイン構造の変化を調査した。この結果から、電場印加に伴いドメイン構造が局所的に菱面体晶から正方晶に転移していることを明らかにした。また、従来のドメイン観察方法であるTEM観察を相補的に行い、電場印加後のNBT中に正方晶が共存することを確認した。この結果はラマン分光測定により観測した電場印加に伴う相転移の結果を裏付けるものである。以上の結果から、ドメイン構造を観測する新たな手法として顕微ラマン分光測定を提案することに成功した。

第五章は本研究の総括であり、本研究で得られた結論を要約している。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	吉田 圭志朗
審 査 委 員	主 査： 藤森 宏高
	副 査： 小松 隆一
	副 査： 小柳 剛
	副 査： 仙田 康浩
	副 査： 中塚 晃彦
論 文 題 目	チタン酸ビスマスナトリウム系強誘電体の結晶構造と誘電特性および顕微ラマン分光によるドメイン構造の観察 (Crystal Structure and Dielectric Properties of Sodium Bismuth Titanate-based Ferroelectrics and Observation of Domain Structure by Micro-Raman Spectroscopy)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>現在、有害である Pb 含有強誘電材料に代わる非鉛系強誘電材料の研究開発が進められている。本研究は、非鉛系強誘電材料として有望視さ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)]系材料の構造と電気的特性に焦点を置いて遂行された。</p> <p>NBT 固溶体では異なる二相が共存するモルフォトロピック相境界(MPB)が存在し、この組成時には高い電気的特性を示す。従来 of 合成法である固相反応法による NBT 固溶体の合成では高温焼成により Bi が揮発し欠損し、この少量の Bi 欠損により MPB が変化することが近年の研究で報告されている。その研究では、錯体重合法を用いて低温で結晶化させることにより Bi の揮発を抑制した NBT 固溶体を合成し、リートベルト解析の結果から MPB が調査されたが、電気的特性の観点からの報告はなされていなかった。また、NBT などの強誘電材料では強誘電特性の発現に寄与するドメインに関する既往の報告は少ない。これは、ドメインが数百 nm と小さく、観察手法が主に電子顕微鏡に限られていたためである。しかし、電子顕微鏡による観察では電場印加時のその場での観察が困難である。</p> <p>本研究では、錯体重合法により Bi 欠損を意図的に調整した NBT 固溶体の構造と誘電特性、Bi 欠損や MPB 組成での構造が誘電特性へ及ぼす影響を明らかにした。また、顕微ラマン分光による電場印加時のドメイン構造を観測する新たな手法を初めて報告した。</p> <p>本研究では初めに、錯体重合法により Bi 欠損を抑制した K 置換 NBT : (Na_{1-y}K_y)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ を合成し、粉末 X 線回折 (XRD) データのリートベルト解析により K 組成 $y=0.29$ で MPB が出現し、更に MPB で比誘電率が最大値を示すことを報告した。比誘電率はイオン・電子分極に由来するものであり、MPB での比誘電率の上昇は分極種の違いによるものでないことを明らかにした。</p>	

次に、Ba 置換 NBT: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-z})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_{3-d}$ において Bi 欠損を含む試料 ($z=0.03$) と Bi 欠損を含まない試料 ($z=0$) を合成し、比誘電率と誘電損失は共に MPB で上昇することを確認した。MPB で比誘電率が上昇する要因は、二相間のギブスエネルギーが等しくイオンが容易に変位するためであり、また誘電損失が上昇する要因は、二相共存に伴う多くのドメイン壁の存在することにより伝導率が上昇するためと結論付けた。

さらに、NBT への電場印加に伴うドメイン構造の変化を XRD、顕微ラマン分光、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。空間分解能の高い顕微ラマン分光の結果から、数十 μm の範囲に及ぶ正方晶領域の出現を初めて報告した。ここで観測された正方晶の出現は XRD では観測されなかったものであるが、ラマンで観察された正方晶領域の出現の妥当性は電場印加後の試料の TEM 観察により裏付けられた。

以上の結果から、錯体重合法で Bi の揮発を抑制して合成した NBT 固溶体の MPB 組成で高い比誘電率を示し、僅かな Bi 欠損が、比誘電率を大きく減少させると共に高い比誘電率を示す組成範囲を狭めてしまうことを明らかにした。また、MPB での多くのドメイン壁の存在が誘電損失を上昇させる可能性があることも明らかにした。更に、ドメイン構造を調査する新たな手法として、顕微ラマン分光法を提案した。この手法を用いて電場下でのドメイン構造を調査することにより、製品中の不良箇所を特定し、安定した信頼できる材料の生産に繋がると期待される。これらの研究成果は、高容量・低損失を持つ材料の設計を行う際の一助となり、この分野に大いに貢献し得ると考えられる。

本審査会において、予備審査会において指摘された点は、すべてが改善されており学位申請者からの確かな説明がなされた。多種の質疑があったが、学位申請者は適確に回答していた。主な指摘事項は、構造と電気的特性の関係、ドメイン壁と電気伝導性の関係性を記したデータを説明すること、ギブスエネルギー図の再検討などが要請されたが、公聴会においては、それらの指摘がすべて反映されていた。学位論文のタイトルに関しての指摘もなされた。旧タイトル「チタン酸ビスマズナトリウム系強誘電体の結晶構造と誘電特性の相関およびラマン分光測定によるドメイン観察」中の「相関」、「ラマン分光測定」、「ドメイン観察」の用語が不適切であると意見が挙げられたため改善した。

公聴会はオンライン中継を併用して行われ、学内 16 名、学外 7 名、計 23 名の出席があり、活発な議論がなされた。主要な質問内容は、結晶構造の制御、Bi 欠損に伴う比誘電率の低下の原因、TEM 観察の実験条件、MPB におけるドメインの大きさ、本分析法における商業的な意義に関してであった。これらの質問に対して申請者によりの確かな回答がなされた。

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。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、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通りである。

1. Keishiro Yoshida and Hirotaka Fujimori, "Morphotropic Phase Boundary on K-substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Synthesized with Suppressing Evaporation of Bismuth and Sodium", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **45** [6], 207-210 (2020).
2. Keishiro Yoshida, Hirotaka Fujimori and Tomonori Yamatoh, "Variations of Morphotropic Phase Boundary and Dielectric Properties with Bi Deficiency on Ba-substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **46** [1] 49-52 (2021).