

2021 年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	ビスマスベース非鉛圧電セラミックスのクエンチ効果と構造相転移 ークエンチ効果とオーダー・ディスオーダー構造における相関の解明ー
キーワード	①非鉛圧電セラミックス、②クエンチ効果、③構造相転移

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	タカギ ユカ 高木 優香
配付時の所属先・職位等 (令和3年4月1日現在)	東京理科大学 理工学部電気電子情報工学科 助教
現在の所属先・職位等 (令和4年7月1日現在)	同上
プロフィール	2018～現在 非鉛圧電セラミックスの開発に関する研究 2014 年～ 2次元材料を用いた表面物性および電気伝導特性評価 2010 年～ 企業勤務、情報システム部 インフラ事業部 2008 年～ 超短パルスレーザによる表面第2次高調波と表面構造評価 申請者は本研究に2018年から現在まで、主に、Bi ベース非鉛圧電セラミックスに対する急冷効果のメカニズム解明に従事しており、セラミックスの作製、結晶構造解析、圧電および電氣的諸特性に関する実験に取り組んでいる。

1. 研究の概要

現在の我々の生活は電子機器により支えられ、これらの存在は日常生活から切り離すことのできない必要不可欠なものとなっている。この電子機器の発展には、その中で用いられる機能性電子セラミックスのような電子材料が担うところが大きい。機能性電子セラミックスの中でも幅広い分野で利用されているものに圧電セラミックスがある。超音波振動子や超音波モータ、圧電トランスなどのいわゆるハイパワー圧電応用分野では、大きな圧電定数 d と大きな機械的品質係数 Q_m を併せ持つ、いわゆる鉛を含んだ $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT] の開発により実現がなされてきた。近年、非鉛化に対する社会的な要請が強まり、ハイパワー圧電デバイス応用に向けた鉛を含まない圧電セラミックスの開発が急務となっている。非鉛圧電材料の中でもビスマスベース $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ [BNT] 系セラミックスは、比較的良好な d や Q_m を持ち、セラミックスの作製が容易なことから非鉛圧電セラミックスの有力な候補と考えられている^[1-3]。しかしながら、有力な候補として挙げられる一方で、BNT 系セラミックスの圧電性が消失する温度(脱分極温度 T_d)は 180°C 程度と低いことが知られている。つまり T_d が低いということは、使用可能温度範囲を狭めており、BNT の実用化を妨げる主な要因となっている。

この問題を解決する為に、 T_d 高温化のためのこれまでのアプローチとして、BNT 系固溶体の作製や添加物(リチウムやカリウム)などの組成的な面からのアプローチで T_d が約 30°C 高温化することが明らかにされた^[4-5]。さらに近年では、作製行程の面からのアプローチも提案され、ビスマスベース BNT セラミックスを作製する際、焼成の降温プロセスにおいて、 1100°C から急速に冷却(クエンチ)すると格子歪みが増大し、その結果、 T_d が従来の焼成法よりも約

50°C 程度高温化することが分かってきた¹⁶⁻⁹⁾。これまでに、 T_d と圧電性および電気的特性を評価する研究を行い、大きな圧電性と高い T_d の両立をクエンチ効果により実現してきた¹⁰⁾。

本研究の目的は非鉛圧電セラミックスの有力候補であるビスマスベース($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 系セラミックスにおけるクエンチ効果のメカニズムを解明し、さらなる T_d の高温化を実現することである。

[1] G. A. Smolenskii, et al, *Sov. Phys. Solid State*, 2, 2651 (1961). [2] H. Nagata, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 271 (2008). [3] T. Tou, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009). [4] Y. Hiruma, et al, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008). [5] Y. Yoneda, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 09ME09 (2010). [6] H. Muramatsu, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 10TB07 (2016). [7] T. Miura, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 10PD05 (2017). [8] Lalitha K. V, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 113 252902 (2018). [9] J. Zhang, et al, *J. European Ceram. Soc.*, 39, 4705 (2019). [10] Y. Takagi, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, SLLD02 (2019).

2. 研究の動機、目的

クエンチ (急冷) により T_d が高温化するメカニズムについて、我々はこれまでに高温状態における Bi イオンのオフセンターが急冷により凍結されるモデルを提案している¹¹⁾。急冷した BNT セラミックスにおける平均構造解析の結果より、Bi イオンの原子変位パラメータが普通焼成サンプルよりも減少し、さらに局所構造解析の結果より (Bi/Na)-Ti 結合による PDF (pair distribution function)において、急冷したサンプルの方が大きく、そのピークの幅がシャープであった。つまり、急冷により局所的にオーダーな構造が形成される。過去の報告において、急冷による Bi オフセンターにより生じた格子歪みが増大すると、誘電率が減少したことから¹²⁾、強誘電的なオーダーが安定すると考えている。つまり、格子歪みの増大による局所的にオーダーな構造は、強誘電相の安定化と相関している。また、Bi オフセンターは、PNR (polar nano region)の形成を促進する。このように、Bi オフセンターの増大と PNR の体積分率の増加には相関があることが示唆されおり^{13,14)}、急冷によって強誘電相ドメインが増大することが示されている。さらに、近年では、急冷したサンプルにおいてラメラ構造が観察されている¹⁵⁾。この報告では、急冷により生じた格子歪みが強誘電的オーダー性を誘起し、PNR の増大とともにそれらの合体を促すことが指摘されている。

また、Pb ベース B サイト複合型ペロブスカイト構造 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (PST)において、熱的な処理 (加熱および冷却プロセス) をコントロールしたときの誘電測定の結果が報告されており¹⁶⁾、その誘電率の温度依存性における $\tan \delta$ のピークに対するブロードネスは、構造のオーダー性と相関があることが報告されている。PST の場合、1000°C, 100 時間のアニーリングにより、そのピークはよりシャープになる。このとき、1次相転移を生じ、B サイトカチオンの配列がより一層オーダーになる。つまり、複合サイトにおける Sc^{3+} および Ta^{5+} イオンの配列が交互に配列しオーダー性が高くなることが分かっている。また、このような配列は、さらに PNR を形成する。一方、急冷した PST においては、 Sc^{3+} および Ta^{5+} イオンの配列がディスオーダーであることが示されている。つまり、PST は熱的な処理プロセスにおいて、典型的な強誘電体リラクサであることが示唆されている。他方、単結晶において、その組成がオーダーになるほど、相転移がシャープになることが分かっている^{17,18)}。したがって、誘電特性による相転移によって、構造のオーダー性を評価できることが想定される。構造のオーダー性と誘電特性による相転移挙動における相関について、Pb ベース B サイト複合型ペロブスカイト構造においては多数の報告があるが、Bi ベース A サイト複合型ペロブスカイト構造における詳細な報告はされていないのが現状である。本研究では、Bi ベースの A サイト複合型ペロブスカイト構造である BNT セラミックス(図 1)に着目し、それらの熱的な処理プロセス (急冷スピード) をコントロールした場合の構造のオーダー性と誘電測定から得られる相転移挙動の関係について検証した。

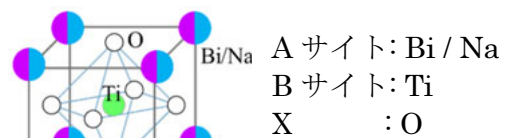


図 1 ペロブスカイト構造を有する A サイト複合型 BNT の構造 (A サイトに複数の元素が共存する)

[11] H. Nagata, et al, *Appl. Phys. Express* 13, 061002 (2020). [12] L. M. Riemer et al., *Acta Mater.* 136,

271 (2017). [13] H. W. Zhang, et al, Scr. Mater. 86, 5 (2014). [14] A. Wohninsland, et al, Appl. Phys. Lett. 118, 072903 (2021). [15] A.-K. Fetzer, et al, Open Ceram. 5, 100077 (2021). [16] N. Setter, et al, J. Appl. Phys. 51, 4356 (1980). [17] A. M. Glass, J. Appl. Phys. 40, 4699 (1969). [18] L. Benguigi, et al, J. Appl. Phys. 47, 2787 (1976).

3. 研究の結果

誘電率および $\tan \delta$ の温度依存性の結果を図 2 に示した。 $\tan \delta$ のピークをとる温度が T_d であり、その T_d は急冷温度と急冷スピード(QR)の上昇に伴い QR=0.05 から 15.0 において、180°C から 230°C まで約 50°C 上昇した。また、 $\tan \delta$ の半値幅(FWHM)は、QR の増加に伴い減少した。したがって、 T_d の上昇は $\tan \delta$ ピークの FWHM の減少と強い相関があった。つまり、 T_d の上昇は構造のオーダー性の増大と相関していることが示唆された。したがって、急冷効果により引き起こされる格子歪みの増大を発端として、 Bi^{3+} イオン及び Na^+ イオンが規則正しいオーダーな配列をすることが、室温における BNT の結晶構造である菱面晶構造を高温領域まで安定化させ、すなわち T_d を上昇させることが分かった。得られたモデルを図 3 に示した。

本研究で得られた結果は、第 38 回強誘電体応用会議 (2021 年 6 月) で発表し、論文 “Y. Takagi, et al, Jpn. J. Appl. Phys.60, SFFD02 (2021)” として出版された。

4. 研究者としてのこれからの展望

これまでに経験した原子分解に至る表面観察技術や電気・電子計測技術を活用し、多くの研究者の方や、とりわけ海外からの研究者の方とも有機的に連携を図りながら、国際的な共同研究を積極的に開拓し、目標とする研究の推進や、新たな分野境界領域への展開に励みます。これまでに博士論文審査を英語で実施し、国際学会発表を行ってきましたが、現在はまだ国際共同研究の機会を得られていません。今後は、自身の国際的な研究力向上やキャリアアップのためにも、国際共同研究の推進を前向きに進め、国際共著論文の執筆を目指します。

研究者自身の研究力や競争力が、学生への教育にフィードバックされるのではないかとこの自身の思いから、自身のこれまでの研究経験をさらに発展・融合させ、質の高い論文を多く執筆し、研究力や国際競争力の高い研究者を目指して取り組む所存です。

5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

この度は研究を遂行するための奨励金を支援頂きまして、大変ありがとうございました。奨励金を頂いたことにより、これまでよりも自由かつ多数の実験やチャレンジに取り組むことが出来、より一層前向きに研究に取り組むことが出来ました。その結果、学会発表や論文の出版につながる成果を得ることができ、女性研究者として社会に向けてアクティブに働きかけることができたことを大変うれしく感じております。今後とも、女性研究者として活躍する努力を継続し、私よりも若い世代、特に女性研究者を増やすことができるよう精進したく存じます。その中で、電気・電子材料という自身の専門分野において、より良い社会に繋がる研究を進められるよう励んで参ります。

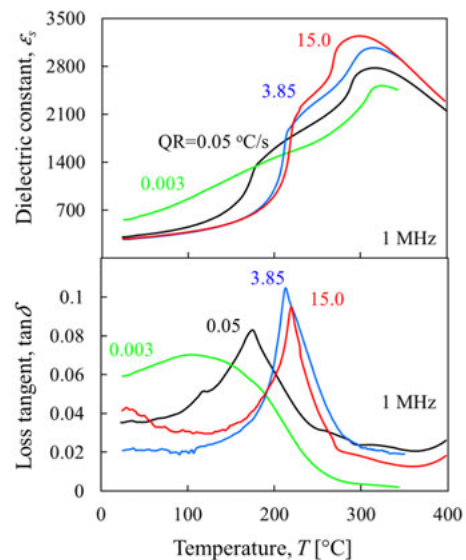


図 2 BNT における急冷レートごとの誘電率 ϵ_r および $\tan \delta$ の温度依存性

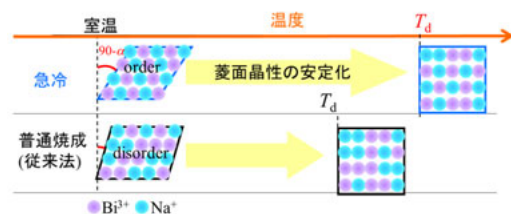


図 3 BNT セラミックスに対する普通焼成 (従来法) と急冷効果のモデル