

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04651

研究課題名（和文）ラマン散乱によるBi,Naの揮発を抑制したチタン酸ビスマスナトリウムの構造と機能

研究課題名（英文）Structure and Functional Property of Sodium Bismuth Titanate with Suppressing Evaporation of Bi and Na

研究代表者

藤森 宏高 (FUJIMORI, Hiroataka)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：00301309

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：環境に優しい非鉛系強誘電体である $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ (NBT)において、従来から行われてきた固相反応法では 1120°C 以上の高温での長時間焼成を必要とするために、NaとBiが揮発し、仕込み組成から実際の組成がずれてしまう可能性がある。この場合、NBT中のNaとBiが欠損することにより正しい評価が行われなかったことになる。そこで本研究では錯体重合法を用いた低温合成により、無欠損のNBTの合成を行い、X線回折のリートベルト解析によりモルフォトロピック相境界(MPB)の再評価を行った。さらに顕微ラマンを用いた偏光測定による2相共存下における両相のドメインの観察にも挑戦した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既往の研究で行われているような、仕込み組成濃度からずれた欠陥量を制御できていない試料を用いる場合、その研究成果は各研究室や工場におけるプロセスのノウハウとして蓄積されるだけである。これでは別の研究室や工場での再現性は得られず、サイエンスとは言えないばかりか、品質管理がなされた安定した生産からは、ほど遠くなる。我々が合成した無欠損のNBTの試料においては、既往の研究では出現していなかった相が出現することを、我々は検出している。本研究のように組成濃度を厳密に制御し、素性のわかった試料を用いて構造を明らかにすることは極めて大きな意義があると思われる。

研究成果の概要（英文）：We have studied the defect and domain structures of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ (NBT), an environmentally friendly lead-free ferroelectric, using mainly Raman scattering and Rietveld analysis of X-ray diffraction. In conventional synthesis by the solid-state reaction method, Na and Bi are evaporated because of the long-term firing at high temperatures of over 1120°C . There is a possibility that the Na and Bi in NBT are missing, and the actual composition deviates from the charged one, which causing incorrect evaluation. In this study, we synthesized defect-free NBT by low-temperature synthesis using a polymerizable complex method, and reevaluated the morphotropic phase boundary (MPB). We also attempted to observe each size of two kinds of domains under the coexistence of two phases by polarized measurement using a Raman microscope.

研究分野：セラミックス

キーワード：チタン酸ビスマスナトリウム ラマン 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

従来、主流であった強誘電体材料には Pb を含んだ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) が用いられている。しかし、Pb は環境にとって有害であり、RoHS 指令の観点から使用に制限が設けられている。このような状況に鑑み、環境に優しい非鉛系強誘電体材料の研究開発は急務かつ、必要不可欠であると考えられ、PZT に代替できる非鉛系強誘電体の研究が進められている。チタン酸ビスマスナトリウム、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) は非鉛系強誘電体の中で注目され、研究されている物質の内の一つであるが、PZT に匹敵する程の性能を発揮する材料は未だ開発されていない。新強誘電体開発において、密度、空隙率、粒径、イオンの極性、結晶構造が重要な因子となりうる。結晶構造を支配する因子には、イオンサイズ (Tolerance Factor)、異なる 2 相が混相するモルフォトピック相境界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) などが重要である。NBT は室温で菱面体晶の構造をとっている。NBT の強誘電性、圧電性を向上させるために、NBT の NB ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) サイトを Ba に一部置換し、また N の一部を K に置換することにより、PZT と同様、菱面体相と正方相の混相による MPB を利用する方法がある。MPB が出現する組成では、単相試料と比べて 2 ~ 3 倍以上の電気特性が高いことが知られている。しかしながら図 1 に示すように MPB が現れる Ba の組成濃度は、各研究者間で大きく値が異なっている。これは 1120°C 以上での高温で長時間焼成を必要とする固相反応法を用いて試料が合成されてきたために、Na と Bi が揮発し、仕込み組成から実際の組成がずれてしまい、NBT 中の Na と Bi が欠損することにより正しい評価が行われていない可能性があるからである。そこで我々の研究グループでは錯体重合法という手法を用い、金属イオンが原子レベルで均一に分散したアモルファス前駆体を作成し、それを低温で熱分解することで、Na または Bi の揮発を抑制できる NBT の合成手法を開発した。従来の合成法である固相反応法では多成分の金属イオンを含む試料を、均一で高純度に合成することは極めて難しく、高温での長時間に及ぶ焼成が必要となる。その一方、錯体重合法では多成分の金属イオンを含む試料を、低温で短時間で均一に高純度に合成できることが特筆すべき利点である。我々はこの手法を用いて、組成濃度を精密に制御し、その組成を ICP 分析により確認することにより、意図的に欠損量を制御した試料を合成した。その試料のリートベルト解析により MPB となる Ba 組成濃度を決定し、Na/Bi の微量の欠損が、MPB を示す Ba の組成濃度を大きく変化させうることを実験的に立証してきた経緯がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、この成果をさらに発展させ、Ba 置換よりも脱分極温度が高く、利用温度範囲が広い K 置換 NBT の研究を進める。この系に関しても Bi 欠損によって MPB が出現する組成濃度が変化するかどうかを、既往の研究と比較しながら詳細に検討する。これらの試料に対して、粉末 X 線回折 (XRD) のリートベルト解析により MPB の組成濃度や結晶構造を求め、電気的特性の測定も行い、その相関を明かにする。これらのことを、NBT の NB サイトを Ca に置換した試料、T サイトを Zr, Ce に置換した試料の合成を行い、同様の評価を行う。さらに顕微ラマンを用いた偏光測定により、ドメイン構造を明かにする。電場印加に伴うドメイン構造の変化を調査することが、電気的特性を向上させるうえで重要であるが、ドメイン構造に関する既往の研究では、ドメインサイズが数百 nm 程度と小さいため、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた直接観測が主流であった。しかし、電子顕微鏡による観測では電場印加に伴う結晶構造の変化や構造歪みを、その場観察することが困難である。それに対しラマン分光測定は局所的な構造の変化を、その場で観察するのに有用な測定法である。本研究では、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、分極処理に伴うドメイン構造の変化を調べる新たな手法を提案したい。

3. 研究の方法

(1) 錯体重合法による組成が極めて均一な試料の低温合成

組成濃度を精密に制御し均一な試料を合成し、その真の特性を正確に評価することが、物質探索のための必要条件であり鍵となる。そこで試料の合成は、錯体重合法を用いて行った。この方法を用いると極めて均質な試料が低温で合成できるため、多成分系の高純度超伝導体の合成などに用いられてきた。金属イオンに関して所望の組成が実現できている

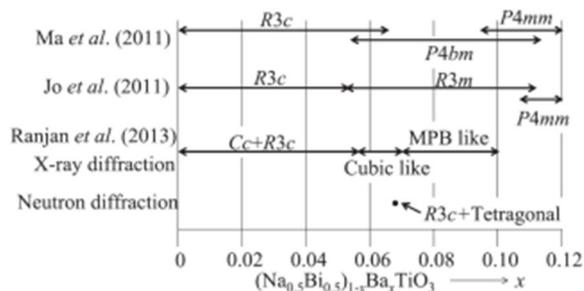


図 1 各研究者間で大きく値が異なっている MPB 組成

のかは、ICP 分析により厳密に評価を行った。具体的な合成試料は、NBT の N サイトに K を、NB サイトに Ca を置換した試料、T サイトに Zr, Ce を置換した試料の合成を行った。これらの技術を基に様々な組成の試料を合成し、以下の電気的性質の測定と結晶構造解析により MPB が現れる組成濃度の再評価を行った。申請書の段階では計画に入っていなかったが NaNbO_3 (NN) 置換 NBT の合成も試みた。これは困難を極めたが、水溶性 Ti, Nb 錯体を用いたキレートゲル法により成功するができた。

(2) 電気的性質の測定

合成した物質において、誘電率、電場と分極の間のヒステリシス、抗電界、残留分極などの測定を行った。その際、残留分極の測定は従来の手法ではなく、2008 年に報告されている二重波法を用いて行った。二重波法は通常の正負交互の交流波形ではなく、正または負だけの同じ半波形を 2 回ずつ試料に印加して、その半波形ごとに分極を測定する。正の半波形、負の半波形同士をそれぞれ差し引くことで、リーク電流や常誘電成分を除去した強誘電成分のみのヒステリシスループを得ることができる。

(3) 構造解析

物質の性質は、その結晶構造と密接な関係があるために、結晶構造に関する信頼性の高い情報を得ることは、物質のケミカルデザインの道しるべとして必要であり、それを材料設計ヘフィードバックすることが重要である。粉末 X 線回折 (XRD) のリートベルト解析により混相における結晶相の定量分析を精密に行い、MPB 組成を正確に評価した。粉末 X 線回折では、結晶構造の対称中心の有無を検出することができないため、第二高調波 (SHG) 測定も併用した。

また世の中でほとんど行われていない顕微ラマンを用いた偏光測定による 2 相共存下における両相のドメイン関係の観察にも挑戦した。NBT のラマンスペクトルは、ピークの半値幅が広いために異なるピーク同士を分離できないことがある。それを解決するために、液体窒素温度までの低温ラマン測定を行った。これと併せて透過型電子顕微鏡測定も使い、電場印加によりラマン散乱で局所的に観察された新たな相の存在を補填的に裏付けを行った。

4. 研究成果

NBT の N サイトに K を、NB サイトに Ca を置換した試料、T サイトに Zr, Ce を置換した試料、NN 置換 NBT のいずれの試料においても、Na と Bi の欠損を抑制することにより、MPB 組成は高濃度側へシフトし、その 2 相共存範囲は広がった。またこれらの欠損を抑制することにより、新たな相の存在を確認することができた。これらの結果は、XRD のリートベルト解析、電気的特性の測定の両方において一致し、同様の結果を示していた。さらに顕微ラマンを用いた偏光測定により、ドメイン構造も明かにした。スポット径 $1\ \mu\text{m}$ のレーザーを備えた顕微ラマン分光装置を用いて、分極処理に伴うドメイン構造の変化を調査する新たな手法を提案することに成功した。

本研究は均一試料合成、電気的性質の測定、精密結晶構造解析、物質設計などの様々な分野に渡るものであった。既往の研究で行われているような、仕込み組成濃度からずれた欠陥量を制御できていない試料を用いる場合、その研究成果は各研究室や工場におけるプロセスのノウハウとして蓄積されるだけである。これでは別の研究室や工場での再現性は得られず、サイエンスとは言えないばかりか、品質管理がなされた安定した生産からは、ほど遠くなる。本研究のように組成濃度を厳密に制御し、素性のわかった試料を用いて構造を明らかにすることは極めて重要だと思われる。

この 3 年間に渡る研究は、コロナ禍の時間の制約、移動の制限により、途中段階では計画通りには進まず、また物価高により当初計画していた物品を科研費だけで入手することはできず、苦労を重ねた。更に試料の合成では塩化物イオンの存在が、合成を阻害する因子となった物質系もあり、その原因を知ることや解決策を見出すことは、予想外の苦労を強いられた。最終的には全ての計画をやり遂げることができた。これらの価値あるデータは、今後、学術論文として詳細を明らかにしていきたいと思っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤森宏高、市田峻大、島袋起徳、佐藤泰史
2. 発表標題 水溶性Ti, Nb錯体を用い合成したBi欠損を抑制した $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ ~モルフォトロピック相境界と誘電特性~
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤森宏高、道方幸輝、吉田圭志朗
2. 発表標題 Bi欠損を抑制したCa置換チタン酸ビスマスナトリウム強誘電体のモルフォトロピック相境界
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市田峻大、藤森宏高、島袋起徳、佐藤泰史
2. 発表標題 水溶性Ti, Nb錯体を用いた $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ 強誘電体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部・2023年度秋季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hirotaka Fujimori, Koki Michikata, Keishiro Yoshida
2. 発表標題 Synthesis of Ca-Doped Bismuth Sodium Titanate Ferroelectrics with Suppressed Bi Deficiency and the Morphotropic Phase Boundary
3. 学会等名 KJ-Ceramics 37 (The 37th International Korea- Japan Seminar on Ceramics) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroataka Fujimori、Koki Michikata、Keishiro Yoshida
2. 発表標題 Morphotropic Phase Boundary of Ca-Doped Bismuth Sodium Titanate Ferroelectrics with Suppressed Bi Deficiency
3. 学会等名 Grand Meeting MRM2023/IUMRS-ICA2023 (The 3rd Materials Research Meeting / The 24th International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市田峻大、藤森宏高
2. 発表標題 水溶性Ti, Nb錯体を用いたNa0.5Bi0.5TiO3-NaNbO3強誘電体の合成
3. 学会等名 第23回MRS-J山口大学支部 研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 道方幸輝、藤森宏高、吉田圭志朗
2. 発表標題 Ca置換チタン酸ピスマスナトリウム強誘電体のモルフォトピック相境界
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤森宏高、清水良佑
2. 発表標題 低周波領域 アンチストークス・ストークス同時ラマン測定システムの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤森宏高
2. 発表標題 低周波領域 アンチストークス・ストークス同時ラマン測定システムの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部・2021年度秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 道方幸輝、藤森宏高、吉田圭志朗
2. 発表標題 Bi欠損を抑制したCa置換チタン酸ビスマスナトリウム強誘電体のモルフォトロピック相境界
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部・2021年度秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 道方幸輝、藤森宏高、吉田圭志朗
2. 発表標題 Bi欠損を抑制したCa置換チタン酸ビスマスナトリウム強誘電体のモルフォトロピック相境界
3. 学会等名 第22回MRS-J山口大学支部 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirotaka Fujimori
2. 発表標題 Raman Spectroscopic System for Simultaneous Measurement of anti-Stokes and Stokes in the Region of Low Frequency
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2021 Annual Meeting (APSMR 2021 Annual Meeting) The Asia Pacific Society for Materials Research (APSMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------