

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790048

研究課題名(和文) 無容器法を用いた高Tc・高PsのBa-Ti-O系強誘電体合成技術の開発

研究課題名(英文) Fabrication of barium titanate based ferroelectrics with the high-Tc and the high-Ps

研究代表者

馬込 栄輔 (Magome, Eisuke)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40408696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高い相転移温度と高い自発分極値を有する強誘電体の合成技術を開発するため、無容器法の一つであるガスジェット浮遊法を用いた結晶合成システムを構築し、結晶合成を行った。この構築した試料合成システムを用いて、主にBa-Ti-O系強誘電体の構成イオンを元素置換した結晶の合成を行い、放射光回折実験による結晶構造解析を行った。また、結晶合成過程の観察や高温での結晶構造解析を行うため、この合成システムと九州シンクロトロン光研究センターでの放射光回折装置を組み合わせた装置を開発し、2300 Kもの超高温下での放射光回折実験に成功した。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of barium titanate based ferroelectrics with the high-Tc and the high-Ps by the containerless processing was performed. We developed the aerodynamic levitation furnace which enables us to levitate and melt a sample about 1-3 mm in diameter in containerless condition. A new technique to observe the temperature dependence of crystal structures in the high temperature region was developed. Aerodynamic levitation furnace for structural study of high temperature crystals has been installed in the X-ray diffractometer at the SAGA Light Source. The lattice parameters and the expansion coefficients of Al₂O₃ in the high temperature region was revealed.

研究分野：構想物性

キーワード：無容器法 強誘電体材料 高温実験 放射光回折実験

1. 研究開始当初の背景

移動体通信機器や小型バッテリーなど最先端の電子機器に欠かせない誘電体素子の主材料は、チタン酸バリウム $BaTiO_3$ やチタン酸鉛 $PbTiO_3$ に代表されるペロブスカイト型強誘電体 ABO_3 及びその関連物質である。自発電気分極 P_s の発現機構やその発現温度(強誘電相転移温度 T_c)については非常に多くの研究がなされているが理解は不十分で、未だその制御には至っていない。1990年代、第一原理計算により、高 T_c ・高 P_s の実現には A サイト原子と近接する O 原子との軌道混成が重要と指摘された。その後、放射光回折実験による結晶中の電子密度分布の可視化技術が発達し、2000年代以降、強誘電体中の化学結合の様子が実験的に調べられるようになってきた。例えば $PbTiO_3$ 中の $Pb\ 6s-O\ 2p$ 軌道混成が実験的に観測されている。このような A-O 混成の観点から Pb をベースとするペロブスカイトは有用で、実際、実用材料の多くが $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) であるが、Pb は有害であることから、無鉛かつ高機能の材料の開発が世界共通の課題である。

最近、 Pb^{2+} と類似した孤立電子対をもつ二価のスズ Sn^{2+} を $(Ba,Ca)TiO_3$ の Ba サイトに置換することにより、 T_c が上昇することが報告された。さらに、 Sn^{2+} を $SrTiO_3$ の Sr サイトに置換することにより、本来 P_s を持たない $SrTiO_3$ に P_s が誘起されることが報告された。これらの結果は、 Sn^{2+} が Pb^{2+} の代替イオンとして有用で、 ABO_3 の A サイトへの Sn^{2+} の固溶量を最適化することにより P_s や T_c を任意に制御できる可能性を示唆している。しかし、 Sn^{2+} は Pb^{2+} よりイオンサイズが小さく、かつ容易に Sn^{4+} になりやすいため Sn^{2+} のままの固溶体合成が容易ではないことが課題である。申請者は、新たな材料合成法の検討が必要であると考え、準安定相の結晶合成が可能である無容器法を用い、準安定状態から出発して Sn^{2+} を含む Ba-Ti-O 系強誘電体を合成する技術の開発を目指した。無容器法とは物質を浮遊させて無容器状態の試料を非接触で加熱を行う方法である。無容器法の利点は、るつぼ等の容器を用いないことから高温での壁面との化学反応を抑制できることや、壁面からの結晶の不均一核形成を抑制できるために深い過冷却が可能なことである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Ba-Ti-O 系固溶体の A サイトイオン(Ba イオン)を O との共有結合性の高いイオンに置換することにより強誘電相を安定化し、高 T_c ・高 P_s の Ba-Ti-O 系強誘電体を合成する技術の開発を行うことである。そのため、無容器法の一つであるガスジェット浮遊法を用いた炉を構築し、新規な結晶の合成を行った。最終的に、A-O 間の化学結合を制御して巨大構造歪みを誘起させるといふ考えに立脚した強誘電体材料設計手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

まず、ガスジェット浮遊法を用いた炉を構築した。炭酸ガスレーザー(試料加熱用)、Mass flow controller (ガス流量調整用)、Pyrometer (試料温度測定用)、CCD カメラ(溶融・凝固過程観察用)を設置し、ガスジェット浮遊炉を構築した。構築したガスジェット浮遊炉を用い、無容器法による Ba-Ti-O 系固溶体の Ba イオンを Sn^{2+} 等のイオンに置換した固溶体の合成を行った。合成試料について実験室 X 線回折装置と大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折実験専用ビームライン BL02B2 において回折実験を行い、結晶構造解析を行った。

また、最近、無容器法と放射光や中性子の散乱実験を組み合わせた高温下での構造計測が世界中で盛んになりつつある。無容器法を用いて 1500 K を超える高温下での放射光回折実験が可能になれば、結晶合成を行いながら in-situ での構造計測が可能になる。このため新しい構造計測システムの開発も新たに目的に加えた。九州シンクロトン光研究センター(SAGA Light Source)の高エネルギー放射光ビームライン BL07 および BL15 においてガスジェット浮遊炉を用いた構造計測システムを構築し、高温下での放射光回折実験を行った。

4. 研究成果

4-1. 高 T_c ・高 P_s の Ba-Ti-O 系強誘電体を合成する技術の開発

無容器法により主に $Ba_{1-x}A_xTi_2O_5$ ($A = Sn, Pb, Ca, 0 \leq x \leq 1$) の合成を行った。化学量論比で原料を混合した圧粉体の欠片を構築したガスジェット浮遊炉を用いて加熱融解、その後、クエンチすることによりガラス化させた。このガラス試料を約 1050 で熱処理することにより結晶化させた。この合成試料について、SPring-8 BL02B2 において回折実験を行い、合成試料の評価を行った。その結果、 $A = Ca$ の場合についてのみ元素置換されていることがわかった。 $A = Sn, Pb$ の場合はガスジェット浮遊炉を用いて原料を融解させる際に気化していると考えられる。 $A = Sn, Pb$ の試料について原料の混合比、合成雰囲気や合成温度等を変更したが改善がみられなかった。今後、この問題点に対する改善策をみいだし、高 T_c ・高 P_s の Ba-Ti-O 系強誘電体の合成を行っていく。

4-2. ガスジェット浮遊炉を用いた超高温下物質の構造計測

図 1 に構築したガスジェット浮遊法を用いた構造計測システムの概念図を示す。本システムは、回折計の中心にガスジェット浮遊法を用いた炉が設置されており、室温から 3000 K の温度領域で X 線回折、XAFS、小角散乱等の測定を行うことができる。球形の試料(直径: 0.5 - 3.0 mmφ)をガスジェットによって浮遊させ、炭酸ガスレーザーから得られる赤

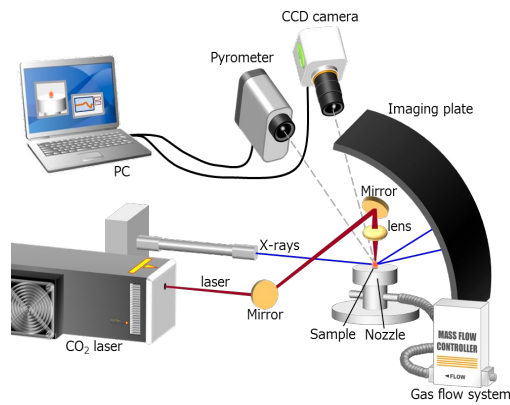


図 1 ガスジェット浮遊法を用いた構造計測システムの概念図。

外線をレンズで集光して照射し、非接触で加熱する。試料温度は放射温度計で測定され、試料の浮遊状態は CCD カメラで記録される。構造計測は浮遊状態の試料に放射光を照射し、散乱強度をイメージングプレート等で検出して行う。

Al_2O_3 の球形試料(直径: 1.5 mm ϕ)を用いて放射光回折実験を行った。 Al_2O_3 は 2345 K に融点をもっている。測定温度範囲はこの融点を含む 300 K から 2500 K である。得られた回折像は、無容器であることからバックグラウンドには容器壁面の散乱が含まれていないため、凹凸のない滑らかな強度分布であった。また、回折プロファイルの半値幅は十分に小さく、空間分解能の高いデータが得られることがわかった。リートベルト解析によって得られた格子定数の温度依存と 2500 K で浮遊する Al_2O_3 の画像を図 2 に示す。 Al_2O_3 は 2500 K では融解した状態で浮遊している。 Al_2O_3 の格子定数の温度依存の測定から見積もった 2000 K での線膨張係数は既報の値とよく一致しており、信頼性の高い結果が得られることが確認された。さらに、 BaTiO_3 を用いた回折実験も行い、1700 K において構成イオンの熱振動レベルまでの精度の高い結晶構造解析にも成功した。以上のように高温で結晶合成を行いながら、in-situ での構造計測が可能になった。この研究により超高温下での結晶構造(原子位置、熱振動、電子密度分布)にまで踏み込んだ議論ができる可能性が示され、高温下での構造計測を進展させることができた。本研究の成果は Jpn. J. Appl. Phys. に論文として公表する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

増野敦信, 馬込栄輔, 森吉千佳子, “大過冷却融液から結晶化した準安定相六方晶鉄酸化

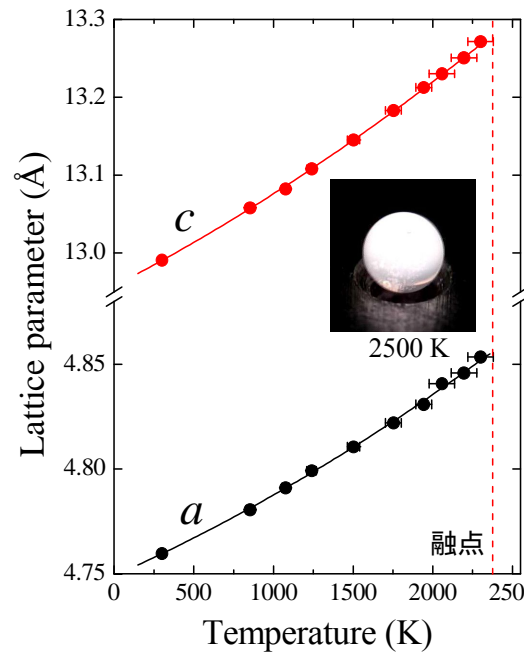


図 2 高温領域での Al_2O_3 の格子定数の温度依存。挿入図は、2500 K で融解した状態で浮遊する Al_2O_3 である。

物”, 日本結晶学会誌 Vol.58, No.3 (6 月) 号掲載決定, 印刷中, 査読有。

[学会発表](計 5 件)

(1) 馬込栄輔, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, “無容器法による高温下での構造計測と準安定物質の合成”, 第 33 回強誘電体応用会議, 2016 年 5 月 25 日 - 2016 年 5 月 28 日, コープイン京都, 京都府京都市。

(2) 馬込栄輔, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, “ガスジェット浮遊炉を用いた超高温下物質の構造計測”, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2016 年 1 月 9 日 - 2016 年 1 月 11 日, 柏の葉カンファレンスセンター, 千葉県柏市。

(3) 馬込栄輔, “放射光回折実験による超高温下物質の構造解析”, 放射光と中性子の産業応用に関するセミナー, 2015 年 2 月 20 日, TKP カンファレンスシティ博多, 福岡県福岡市。

(4) E. Magome, K. Sumintani, K. Ishiji, T. Okajima, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, “Fabrication of Barium Titanate Based Ferroelectrics by Containerless Processing”, 23rd Congress and General Assembly of the Union of Crystallography, 2014 年 8 月 5 日 - 2014 年 8 月 12 日, Montreal Convention Centre, Montreal, Canada.

(5) E. Magome, K. Sumitani, K. Ishiji, T. Okajima, and Y. Kuroiwa, “Development of In-situ Structural Measurement System using Aerodynamic Levitation Furnace at

SAGA-LS”, The 18th Hiroshima
International Symposium on Synchrotron
Radiation, 2014年3月6日-2014年3月6
日, 広島大学学士会館, 広島県東広島市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬込 栄輔 (MAGOME EISUKE)
広島大学大学院・理学研究科・助教
研究者番号: 40408696