

擬立方晶ビスマス系セラミックスの強誘電性と圧電性の発現機構

Kim Sangwook (広島大学大学院先進理工系科学研究科 sangwook@hiroshima-u.ac.jp)

黒岩芳弘 (広島大学大学院先進理工系科学研究科 kuroiwa@hiroshima-u.ac.jp)

佐藤幸生 (熊本大学半導体・デジタル研究教育機構 sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp)

強誘電性や圧電性を示すセラミックス材料は、今日の電子機器産業において重要な役割を果たしている。特に圧電セラミックスは電気信号と機械的ひずみを相互変換する機能をもつために、音響機器やマイクロモーター、トランスデューサ、義肢装具など、低消費電力や自己発電が求められるデバイスにも広く利用されている。

1917年、第一次世界大戦中にポール・ランジュバン (Paul Langevin) が開発した超音波潜水艦探知用の石英ソナーは、圧電材料開発における重要な転機となった。その後20年間、圧電材料の研究は、新しい材料の探索とデバイスの品質向上に集中した。この期間中に、化学式が ABO_3 と書けるペロブスカイト型の結晶構造をもつチタン酸バリウム ($BaTiO_3$, BT) およびチタン酸ジルコン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$, PZT) といった強誘電性をもつ圧電体が発見された。

1950年以降の数十年間にわたる研究により、鉛を含む鉛系圧電材料の重要な特性と機能性の発現メカニズムが解明された。現在、商業用に利用される圧電材料は主に鉛系である。特にPZTセラミックスはその優れた圧電特性で広く用いられている。しかし、鉛は環境汚染や健康被害のリスクがあるため、欧州諸国等では規制の強化が進んでいる。一方、現時点では、鉛を含まない非鉛系圧電材料はまだ開発途上にある。そのため鉛系圧電セラミックスは現在、例外として認められているものの、非鉛系材料の開発が進展すれば、完全に鉛を排除した産業技術の実現が期待されている。2000年代初頭から非鉛系圧電材料に関する研究は急速に進展し、強誘電体 $BiFeO_3$ (BF) を基盤とした圧電材料が注目されるようになった。そして非鉛材料にもかかわらず高い相転移温度 (キュリー温度, T_C) と優れた

た圧電特性の実現に成功し、鉛系圧電材料を代替できる有力な候補として期待される。

BF基盤の圧電材料で興味深いのは、X線結晶解析で立方晶を示す濃度組成において優れた強誘電性と圧電性が観測されることである。しかし立方晶に属する5種類の点群は対称性の観点から強誘電性や圧電応答を示さないと予想される。

最近、我々のグループではBF-BTセラミックスに $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ (BMT) を少量固溶させたセラミックス0.3BT-0.1BMT-0.6BFが優れた強誘電性と圧電性を示すことを発見した。放射光を用いた精密な粉末X線構造解析により、300Kで菱面体晶の点群 $3m$ をもつペロブスカイト型構造であるが、菱面体晶角 α は 90° に非常に近いことを確認した。AサイトにはBiイオンとBaイオンが位置し、Biイオンだけが単位格子のコーナー位置から立方晶の6つの $\langle 100 \rangle$ 方向のいずれかに約 0.4 \AA オフセンターしていることを見出した。この構造の乱れにより、菱面体晶ひずみ (菱面体晶角 α が 90° からずれる程度) が抑制され、擬立方晶となる。

オフセンターしたBiイオンは、圧電性および強誘電性に重要な役割を果たす。電場印加下での構造解析の結果、Biイオンが $\langle 100 \rangle$ 方向のオフセンターを保ったまま占有率を変化させながら電場方向に再配列することで強誘電性と圧電性を示すことを明らかにした。このことは $3m$ の点群をもちながらも、 $[111]$ 方向ではなく、 $[100]$ 方向に電場印加したときに単位格子が最もよく伸びることに対応する。また、オフセンターしたBiイオンはナノドメインを形成しており、電場によるナノドメイン内のBiイオンの配向が圧電特性に大きく寄与することを明らかにした。

用語解説

強誘電性：

物質に外部から電場を印加しなくても、物質内で電氣的にプラスとマイナスに分極したミクロな双極子が整列しており、双極子の方向を電場によって変化できる性質のこと。強誘電性を示すものは圧電性も示す。

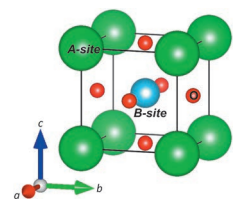
圧電性：

物質に外部から応力を加えると、分極する性質。そのような物質は、逆に、外部から電場を印加すると変形する逆圧電性も示す。これらの現象をまとめて圧電性ということもある。圧電体は、電氣的エネルギーと機械的エネルギーを相互変換できる。圧電性をもつものは、必ずしも強誘電性をもつとは限らない。

相転移温度：

温度変化により物質の状態 (相) が変化する温度 (キュリー温度, T_C)。誘電体では、相転移温度で結晶の対称性が変化し、相転移温度以下で強誘電性や圧電性を示すものがある。

ペロブスカイト型構造：



ペロブスカイト型構造は、図のように ABO_3 の化学式をもつ物質で、酸素イオン (O^{2-}) が面心に配置され、比較的大きな陽イオン (Aサイト) と小さな陽イオン (Bサイト) が規則的に配置される特徴をもつ。このような構造は、多様な物理的および化学的特性を発現するため、幅広い学術分野で研究が進められている。