

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ビスマス系ペロブスカイト圧電体の高圧合成
Title(English)	
著者(和文)	久保田純
Author(English)	Makoto Kubota
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9409号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:東 正樹,吉本 護,舟窪 浩,中村 一隆,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9409号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	久保田 純	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	東 正樹		教授	笹川 崇男	准教授
	審査員	吉本 護		教授		
		舟窪 浩		教授		
中村 一隆			准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ビスマス系ペロブスカイト圧電体の高圧合成」と題して書かれ、全 5 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、圧電体材料の特性と用途を紹介し、本研究で取り扱うペロブスカイト構造の特徴およびペロブスカイト型圧電体の代表例であるジルコン酸チタン酸鉛の特性と課題を述べ、 $\text{BiFeO}_3$  の研究状況と高圧合成についてまとめた上で、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章「実験方法」では、本研究に特徴的な実験方法である高圧合成法、粉末 X 線回折測定、放射光 X 線回折測定、リートベルト解析法、磁性測定、圧電測定の手法や原理、利点について簡潔にまとめている。

第 3 章「Sm 置換  $\text{BiFeO}_3$  の相転移挙動と圧電特性」では、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  固溶体 ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) を 4 GPa の高圧下で合成し、組成および温度に対する結晶構造の変化を調査した結果を述べている。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  は、薄膜系の研究において相境界での圧電応答の極大が見られているが、その正確な結晶構造は知られていなかった。今回のセラミックス系での研究により、Sm 置換率  $x$  が  $0.10 \leq x \leq 0.12$  である試料の室温での結晶構造は、ベースの強誘電性  $\text{BiFeO}_3$  から相転移して反強誘電性  $\text{PbZrO}_3$  類似の  $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$  構造 (空間群  $Pnam$ ) となっていることを明らかにしている。この  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$  の反強誘電性  $\text{PbZrO}_3$  類似構造は、160 °C 以上で強誘電性  $\text{BiFeO}_3$  型構造へ、更に 500 °C 以上で常誘電性  $\text{GdFeO}_3$  型構造へ変化し、反強誘電-強誘電-常誘電逐次相転移を示すことを初めて見出している。この反強誘電性  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$  のバルク試料を相転移温度以下で分極処理すると圧電応答を示すようになり、同時に強誘電性の結晶構造に変化したことから、外部電場による反強誘電-強誘電相転移の存在を明らかにしている。その他の置換率の試料についても組成および温度に対する構造の変化を調査し、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  組成系の状態図を作成している。これにより、Sm 置換による  $\text{BiFeO}_3$  の  $T_C$  の低下効果を確認している。

第 4 章「Sm 置換  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の結晶構造と磁気特性」では、4 GPa の高圧下で一般式  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.60$ ) および  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.60$ ) で表される固溶体を合成し、Sm 置換による結晶構造の変化を調査した結果を述べている。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  には、 $T_C$  が高すぎると言う課題があった。室温において  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  系は、 $x=0$  で菱面体晶相、 $x=1$  で正方晶相が安定相となり、 $x=0.3$  付近に単斜晶相の組成相境界を有する。ここに Sm を 10% 置換すると、 $x \leq 0.35$  の Fe リッチ組成においては強誘電性  $\text{BiFeO}_3$  型構造が不安定化して、室温での主相が反強誘電性の  $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$  超格子を有する  $\text{PbZrO}_3$  類似構造となること、この反強誘電性構造は約 300 °C 以上で常誘電性構造に直接転移し、強誘電相を経由するのは  $x=0$  の場合のみであること、 $x \geq 0.40$  の Co リッチ組成においては Sm 置換の有無に関わらず室温の安定相は強誘電性の  $\text{BiCoO}_3$  型正方晶構造のままであり、 $T_C$  の低下は見られない、つまり、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の Co 量が少ない時の菱面体晶構造は Bi サイトの置換に敏感であるが、Co イオンによる Jahn-Teller 効果に起因する正方晶構造は Bi サイトの置換に対して鈍感である事を明らかにしている。また、合成試料の磁性を調べ、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0.10, 0.20$ ) と  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.10, 0.20, 0.30$ ) において自発磁化を観測している。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  および  $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  の自発磁気モーメントの大きさは 0.025  $m_B/f.u.$  程度であり、これは、ベース材料である  $\text{BiFeO}_3$  のスピン構造がらせん状の反強磁性状態から変化して弱強磁性となったものと結論づけている。

第 5 章「総括」では、以上の研究結果をまとめて総括を述べている。

以上を要するに、本論文では、 $\text{BiFeO}_3$  の Bi への Sm 置換、Fe への Co 置換による結晶構造と圧電性、磁性への効果を明らかにしており、理学上ならびに科学技術上貢献するところが大きい。よって、博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。