

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, 学位の種別: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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
学生氏名： Student's Name	久保田 純		指導教員 (主)： 東 正樹
			指導教員 (副)： 舟窪 浩

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

「ビスマス系ペロブスカイト圧電体の高圧合成」

新規な非鉛系圧電体材料の候補物質としてビスマス系ペロブスカイト型金属酸化物を合成し、その結晶構造と物性を評価した。高圧下でセラミックスを焼結することにより、二次相が少なく結晶化度の高い構造解析に適した試料の獲得を目指した。

第一に $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 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。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 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、その精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 BiFeO_3 から相転移して反強誘電性 PbZrO_3 類似の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 構造 (空間群 $Pnam$) となっていることが分かった。この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の反強誘電性 PbZrO_3 類似構造は、160 °C 以上で強誘電性 BiFeO_3 型構造へ、更に 500 °C 以上で常誘電性 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が初めて見出された。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が明らかとなった。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た。これにより、Sm 置換による BiFeO_3 の T_C の低下効果を確認した。

第二に、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。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 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 (MPB) 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 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 PbZrO_3 類似構造となることが分かった。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が分かった。一方、 $x \geq 0.40$ 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 BiCoO_3 型正方晶構造のままであり、 T_C の低下は見られなかった。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った。また、合成試料の磁性を調査したところ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.10, 0.20$) と $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$) において自発磁化が観測された。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 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 $0.025 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度であり、これは、ベース材料である 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思われる。これらの化合物は室温で弱強磁性と強誘電性をあわせ持つことになるので、マルチフェロイック化合物としての今後の検討が期待される。

ビスマス系ペロブスカイト圧電体の課題は、高すぎる T_C と比較的小さな圧電定数の改善である。A サイトの Sm 置換は T_C を低下させ、更に温度または電場による反強誘電-強誘電相転移を生じさせるため、圧電定数の向上を期待できることが、第一の研究により明らかとなった。また、B サイトを Co 置換すると、菱面体晶相と正方晶相の相境界に単斜晶 MPB 相が観測される。そこで両者の相乗効果を狙って両サイトの同時置換を第二の研究で試みたが、Co 置換率の小さな組成域では Sm 置換の影響が大きすぎて強誘電相の安定領域が消失してしまい、逆に Co 置換率の大きな組成域では Sm 置換による T_C の低下が見られなかったため、圧電体として好適な組成を見出すことはできなかった。しかしながら、本研究より得た知見によると、Co 置換率が少ない菱面体晶構造においては Sm 置換率を本研究より小さくし、Co 置換率が大きい正方晶構造においては Sm 置換率を本研究より大きくする組成設計を行うことで強誘電性を維持しながら T_C を低下させた新規な非鉛系圧電体組成を獲得することが期待できる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	久保田 純		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	東 正樹
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	舟窪 浩

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

High Pressure Synthesis of Bismuth-based Perovskite Piezoelectric Material

Novel bismuth-based perovskite-type compounds as candidates for the constitution of a Pb-free piezoelectric material were synthesized under high pressure, and the precise crystal structure and the piezoelectric/magnetic properties of them were evaluated in this work.

As the first target, the compositional and thermal evolution of the crystal structure of the $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ solid solution synthesized under a high pressure was investigated. Samples with $0.10 \leq x \leq 0.20$ had an antipolar PbZrO_3 -type structure with a $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ perovskite superstructure at room temperature, while the sample with $x = 0.05$ had a rhombohedral BiFeO_3 -type structure. Among them, the samples with $0.10 \leq x \leq 0.12$ transformed from an antipolar PbZrO_3 -type structure to a polar BiFeO_3 -type structure and finally to a nonpolar GdFeO_3 -type structure on heating, which is similar to Zr-rich $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. On the other hand, the samples with $0.15 \leq x \leq 0.20$ transformed directly to a nonpolar GdFeO_3 -type structure. The ferroelectric Curie temperature of BiFeO_3 was markedly lowered by the Sm substitution.

Next, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ were synthesized under a high pressure of 4 GPa. 10% Sm substitution for Bi in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.20$) drastically destabilized the ferroelectric BiFeO_3 -type structure and transferred it to an antiferroelectric PbZrO_3 -type superstructure. In comparison, a ferroelectric BiCoO_3 -type tetragonal structure ($x \geq 0.40$) was insensitive to the Sm substitution. No lowering of the ferroelectric Curie-temperature (T_C) was observed. Weak ferromagnetism with a spontaneous moment of $0.025 \mu_B/\text{f.u.}$ was observed for $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10$ and 0.20) samples, suggesting the change in the spin structure from a cycloidal one. Because of the coexisting of ferroelectricity and ferromagnetism at room temperature, this compound is a promising multiferroic material.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).