

**Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>系強誘電体の局所・電子構造に与える  
部分置換・分極の影響**  
**Effects of Partial Substitution and Polarization on Local and Electronic  
Structures of Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based Ferroelectrics**

井手本 康<sup>a</sup>, 北村 尚斗<sup>a</sup>, 石田 直哉<sup>a</sup>, 濱田 泰彰<sup>b</sup>  
Yasushi Idemoto<sup>a</sup>, Naoto Kitamura<sup>a</sup>, Naoya Ishida<sup>a</sup>, Yasuaki Hamada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>(株)ユーテック  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Youtec Co., Ltd.

ペロブスカイト型構造を有する Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> および Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料について機能と局所構造の関係を検討するため、X線吸収微細構造の解析を行った。その結果、Aサイトの組成比の変化はBiの電子構造に影響を及ぼさないものの、Bi周辺の歪みに変化をもたらすことが明らかになった。また、Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> への Bi(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (BZT)の固溶がBi周辺の歪みを増大させることがわかった。

キーワード： Bi(Na, K, Li)TiO<sub>3</sub>、X線吸収微細構造、局所・電子構造

**背景と研究目的：**

現在、電子機器に実装されている主要な強誘電体・圧電体材料として、チタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (以下、PZT)があげられるが、その構成元素である鉛が毒性を有するため、非鉛系の代替材料の研究・開発が精力的に行われている。このような材料の候補として、近年、Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> を母体とする一連の材料が着目されている[1]。例えば Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> は菱面体晶の Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> と正方晶の Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> の固溶体に Li を置換した物質と見なすことができ、PZTと同様にモルフォトロピック相境界(MPB)を形成するため、優れた強誘電・圧電特性を示すことが知られている。また、Biやアルカリ金属は焼成時に欠損しやすく、強誘電・圧電特性に悪影響を及ぼすことが知られているが、一方でカチオンを欠損させた Bi<sub>0.5-x</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3-δ</sub> や Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5-y</sub>TiO<sub>3-δ</sub> は固体酸化物形燃料電池の電解質材料への応用も期待されており、Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料の用途は幅広い。このような背景から、我々の研究グループでは Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料および Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料に着目してきた。特に Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.7</sub>K<sub>0.25</sub>Li<sub>0.05</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (BNKLT)に K(Nb, M)O<sub>3</sub> (M=W, Mo) を固溶させた(1-x)Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.7</sub>K<sub>0.25</sub>Li<sub>0.05</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3-x</sub>K(Nb, M)O<sub>3</sub> 系ペロブスカイト型酸化物において、その組成を最適化することによって BNKLT の強誘電特性を改善することに成功した。このような物性の変化の要因を明らかにするため、我々の研究グループでは Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料に着目し、放射光 X線回折測定により結晶構造(平均構造)と機能の関係を検討してきた。その結果、Bサイトと酸素が形成する BO<sub>6</sub> 八面体の歪みにおいて顕著な組成依存性が見られることが明らかになった。しかし、強誘電特性あるいは他の物性との相関関係については、依然不明な点が残されている。

これらのことを考慮すると、Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料と Bi<sub>0.5</sub>(Na, K, Li)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系材料における優れた強誘電・圧電特性の要因を明らかにし、新規材料を開発するためには、より詳細な原子配列の検討が必要不可欠であると考えられる。しかし、Bragg 反射を用いた Rietveld 解析では、ペロブスカイト型構造の A サイトあるいは B サイトを占有する各原子についての情報が平均化されることになる。そこで本研究では、X線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、構成カチオン周辺の局所・電子構造を検討した。

**実験：**

通常の固相法により各試料を合成した。得られた試料について放射光 X線回折図形を用いた Rietveld 解析を行い、平均構造を精密化した。また、試料の組成は ICP 発光分光分析と原子吸光法により決定し、強誘電特性については P-E ヒステリシスループの測定と誘電率の温度依存性の測定により評価した。

合成した試料を十分に粉碎し、得られた粉末とチツ化ホウ素を混合して 10 mmφ のペレットを作製し、透過法による XAFS 測定(室温・大気中)を BL14B2 にて実施した。XAFS および EXAFS 振動の解析は Athena, Artemis を用いて行った。

### 結果および考察：

組成分析の結果、全ての試料の組成は概ね仕込組成どおりに制御できていることがわかった。また、得られた試料について放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析を行った。空間群  $Cc$  のペロブスカイト型構造として結晶構造の精密化を行った結果、全ての試料について良好なフィッティングが得られた。しかし、各サイトを占有する個々の原子の影響については不明であったため、XAFS 測定を行った。

まず、ペロブスカイト型構造における A サイトの影響を調べるため、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  と Bi:Na 比が異なる  $\text{Bi}_{0.45}\text{Na}_{0.55}\text{TiO}_{3-\delta}$  に着目した。Fig. 1 に Bi  $L_{III}$  吸収端の XANES スペクトルと EXAFS 振動のフーリエ変換(FT) スペクトルを示す。Fig. 1(a)より、Bi:Na 比が変化しても Bi の電子構造には影響を及ぼさないことが明らかになった。しかし、Fig. 1(b)から分かるように Bi 周辺の局所構造については変化が見られており、Bi:Na 比が減少すると第一配位(Bi-O)に対応するピーク強度が増加することがわかった。このことは、 $\text{Bi}_{0.45}\text{Na}_{0.55}\text{TiO}_{3-\delta}$  における Bi 周辺の歪みがより小さいこと示唆している。Rietveld 法による平均構造解析により、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  に比べると  $\text{Bi}_{0.45}\text{Na}_{0.55}\text{TiO}_{3-\delta}$  では結晶構造の歪みが小さいことが明らかになっているが、EXAFS 解析の結果を考慮すると Bi 周辺の歪みの減少が一因と考えられる。

次に、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.25}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKLT) と BNKLT を母体とする固溶体について、同様の実験・解析を実施した。その結果、BNKLT に  $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (BZT) を固溶した試料では、Bi 周辺の歪みが増加することが明らかになった。 $P$ - $E$  ヒステリシス測定を行った結果、残留分極が BZT 固溶により増加していたが、このような Bi 周辺の歪みの増加が残留分極の増加の一因と考えられる。

### 今後の課題：

他の試料および他の吸収端についても同様の EXAFS 解析を行い、置換・固溶が各構成元素周辺の局所構造に及ぼす影響を検討していく。また、Rietveld 解析により得られた結晶構造をもとに EXAFS 振動のフィッティングを行い、構造と物性の関係を定量的に議論していく。

### 参考文献：

[1] X. Wang et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1809 (2003).

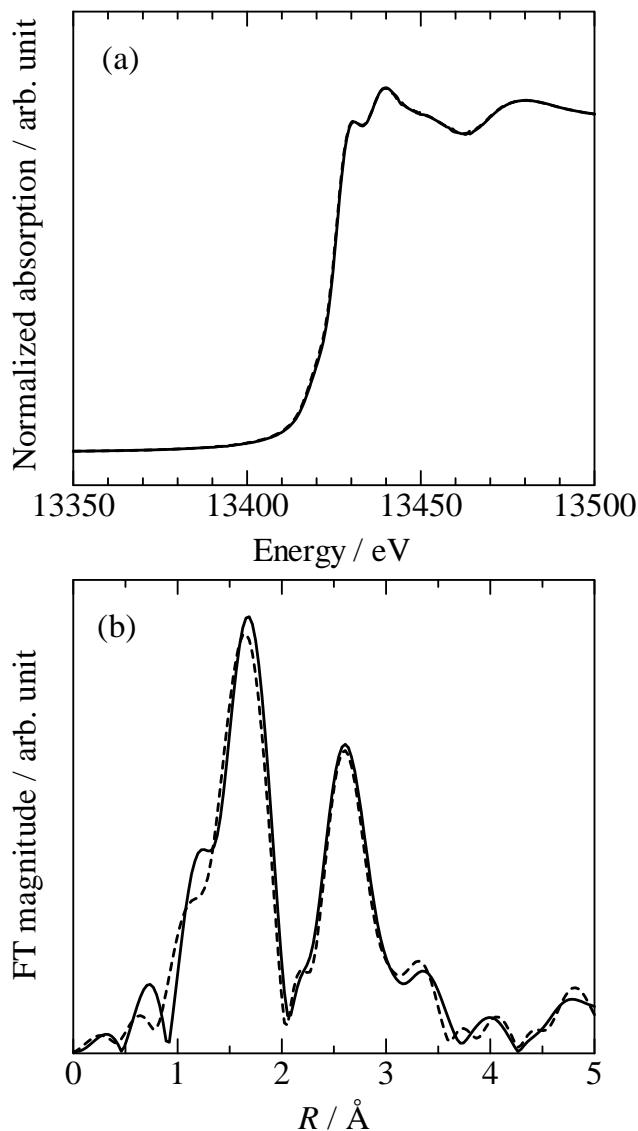


Fig. 1 (a) XANES spectra and (b) Fourier transforms of EXAFS oscillation at Bi  $L_{III}$  edge of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (broken line) and  $\text{Bi}_{0.45}\text{Na}_{0.55}\text{TiO}_{3-\delta}$  (solid line).