

BaTiO₃系非鉛圧電セラミックス開発における 放射光利用

第10回SPring-8次世代先端デバイス研究会 / 第84回SPring-8先端利用技術ワークショップ
「シリコン半導体製造技術・セラミックスデバイス開発の最前線と放射光利用」

九州大学 システム情報科学研究所 (2022.8～)

(元・キヤノン株式会社 R&D本部 材料技術132開発室 ～2022.7)

藪田 久人

2022年12月20日 @ 品川AP



KYUSHU UNIVERSITY

概要

本講演は以下の論文の内容をベースに行います

scientific reports View all journals Search Log in

Explore content About the journal Publish with us Sign up for alerts RSS feed

[nature](#) > [scientific reports](#) > [articles](#) > [article](#)

[Open Access](#) | [Published: 03 April 2017](#)

Enhancement of tetragonal anisotropy and stabilisation of the tetragonal phase by Bi/Mn-double-doping in BaTiO₃ ferroelectric ceramics

[Hisato Yabuta](#) , [Hidenori Tanaka](#), [Tatsuo Furuta](#), [Takayuki Watanabe](#), [Makoto Kubota](#), [Takanori Matsuda](#), [Toshihiro Ifuku](#) & [Yasuhiro Yoneda](#)

[Scientific Reports](#) **7**, Article number: 45842 (2017) | [Cite this article](#)

3524 Accesses | 17 Citations | 1 Altmetric | [Metrics](#)

Abstract

To stabilise ferroelectric-tetragonal phase of BaTiO₃, the double-doping of Bi and Mn up to 0.5 mol% was studied. Upon increasing the Bi content in BaTiO₃:Mn:Bi, the tetragonal crystal-lattice-constants *a* and *c* shrank and elongated, respectively, resulting in an enhancement of tetragonal anisotropy, and the temperature-range of the ferroelectric tetragonal phase expanded. X-ray absorption fine structure measurements confirmed that Bi and Mn were

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Enhancement of tetragonal anisotropy and stabilisation of the tetragonal phase by Bi/Mn-double-doping in BaTiO₃ ferroelectric ceramics

Received: 04 November 2016
Accepted: 03 March 2017
Published: 03 April 2017

Hisato Yabuta¹, Hidenori Tanaka¹, Tatsuo Furuta¹, Takayuki Watanabe¹, Makoto Kubota¹, Takanori Matsuda¹, Toshihiro Ifuku¹ & Yasuhiro Yoneda²

To stabilise ferroelectric-tetragonal phase of BaTiO₃, the double-doping of Bi and Mn up to 0.5 mol% was studied. Upon increasing the Bi content in BaTiO₃:Mn:Bi, the tetragonal crystal-lattice-constants *a* and *c* shrank and elongated, respectively, resulting in an enhancement of tetragonal anisotropy, and the temperature-range of the ferroelectric tetragonal phase expanded. X-ray absorption fine structure measurements confirmed that Bi and Mn were located at the A(Ba)-site and B(Ti)-site, respectively, and Bi was markedly displaced from the centrosymmetric position in the BiO₂ cluster. This A-site substitution of Bi also caused fluctuations of B-site atoms. Magnetic susceptibility measurements revealed a change in the Mn valence from +4 to +3 upon addition of the same molar amount of Bi as Mn, probably resulting from a compensating behaviour of the Mn at Ti³⁺ sites for donor doping of Bi³⁺ into the Ba²⁺ site. Because addition of La³⁺ instead of Bi³⁺ showed neither the enhancement of the tetragonal anisotropy nor the stabilisation of the tetragonal phase, these phenomena in BaTiO₃:Mn:Bi were not caused by the Jahn-Teller effect of Mn³⁺ in the MnO₆ octahedron, but caused by the Bi-displacement, probably resulting from the effect of the 6s lone-pair electrons in Bi³⁺.

Barium titanate (BaTiO₃) is one of the most well-known ferroelectric materials and has been used in electrical components such as multilayered ceramic capacitors¹ and positive temperature coefficient thermistors². BaTiO₃ has outstanding ferroelectric and piezoelectric properties at room temperature, but shows a relatively low Curie temperature of about 130 °C and another phase transition (from tetragonal to orthorhombic) near room temperature. These phase transitions near room temperature and the narrow stable temperature range of the ferroelectric tetragonal phase are disadvantages for ferroelectric and piezoelectric applications.

To adjust the electrical characteristics of BaTiO₃-based ceramic materials, especially to improve their insulating properties, some transition metal elements such as Mn, sometimes accompanied with non-transition metal doping elements, are often added to BaTiO₃^{1,3–6}. However, adding a small amount of Mn to BaTiO₃ lowers its ferroelectric transition temperature (Curie temperature; *T_c*)⁷. This decrease in *T_c*, while favourable for capacitor applications, is still a problem for ferroelectric and piezoelectric applications. For ferroelectric and piezoelectric device development, BaTiO₃ is often alloyed with high-*T_c* ferroelectric materials such as bismuth ferrite (BiFeO₃). The resulting BaTiO₃-BiFeO₃ solid solution shows remarkable properties, including large field-induced strain, and unusual electro-structural behaviour such as ferroelectricity in a pseudo-cubic crystal lattice^{8,9}. We expected that doping of Bi and transition metal elements into BaTiO₃ would result in electrical properties superior to those of undoped one. Hence, we have investigated the effect of adding Bi to Mn-doped BaTiO₃, which is one of the most common doped BaTiO₃ ceramics. However, adding only 4% BiFeO₃ to BaTiO₃ made the ferroelectric phase transition diffuse, as in relaxor-ferroelectrics such as Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃¹⁰. Therefore, to retain normal

¹R&D Headquarters, Canon Inc., Ohta, Tokyo 146-8501, Japan. ²Reaction Dynamics Research Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Sayo-cho, Hyogo 679-5148, Japan. Correspondence and requests for materials should be addressed to H.Y. (email: yabuta.hisato@canon.co.jp)

非鉛圧電セラミックス

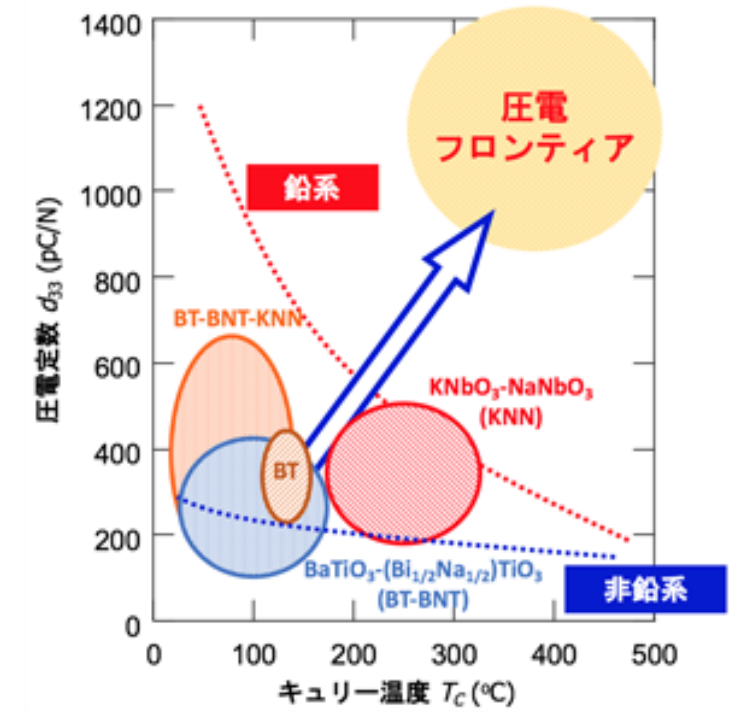
・圧電材料＝電圧印加により伸縮する材料

通常のアクチュエータ系圧電材料は鉛(Pb)が主成分(PZTなど)
(鉛除外の例:鉛フリーはんだ、鉛フリーガラス,etc.)

現在のEU (ROHS) 規制では、**2023年7月に鉛含有圧電セラミックスは使用不可となる！**

附属書	項目	対象カテゴリー	有効期限
IIIのNo.		カテゴリー8および9 (体外診断用医療機器およびカテゴリー11)	2021年7月21日
7 (c) -I	電気および電子部品のコンデンサの誘電体セラミック以外のガラスまたはセラミックスに含まれる鉛 (例えば 圧電 デバイス、またはガラスまたはセラミックス・マトリックス化合物)	1-7および10のカテゴリー (34を適用するアプリケーションを除く)。	2021年7月21日
		カテゴリー8および9 (体外診断用医療機器および産業監視および制御機器を除く)	2021年7月21日
		カテゴリー8の体外診断用医療機器	2023年7月21日
		カテゴリー9の工業用監視および制御機器およびカテゴリー11	2024年7月21日
18 (b)			

鉛不使用(非鉛)圧電材料の特性は鉛系材料に比べて低い



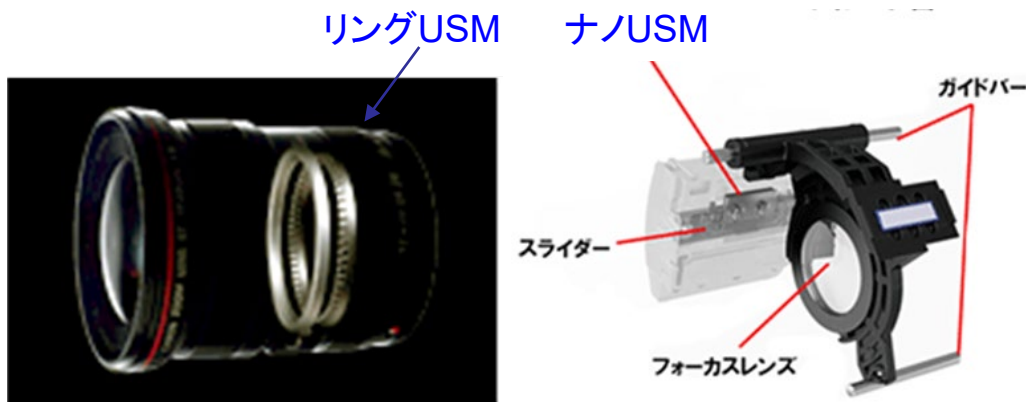
非鉛圧電セラミックス

・鉛不使用(非鉛)の圧電材料を開発

鉛を使用せずに鉛系と同等以上の特性を有する圧電材料 → 製品搭載に向けて

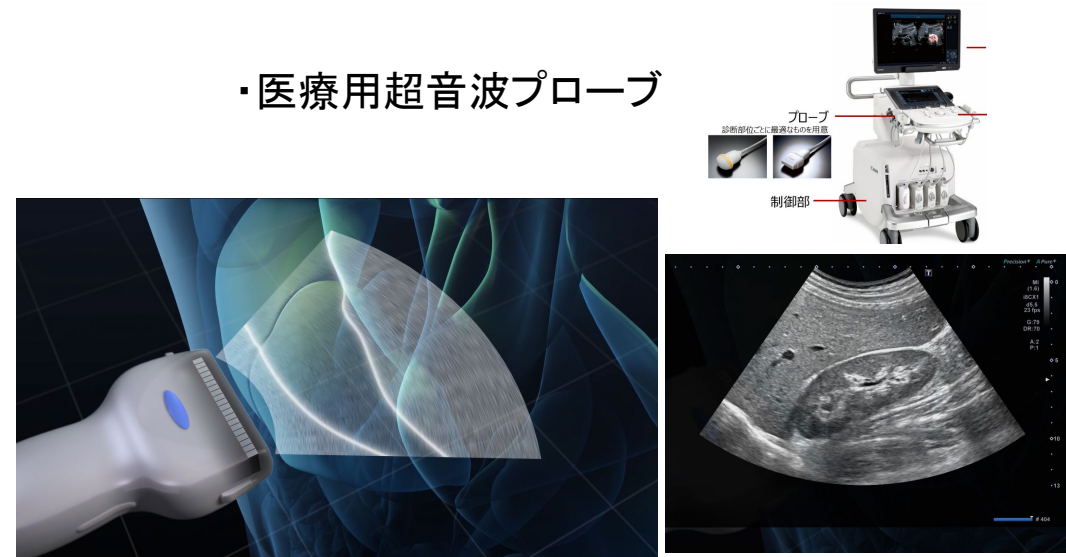
製品に使用されている圧電材料の例

- ・超音波モータ(USM):オートフォーカスレンズ駆動用



キヤノンホームページより
<https://cweb.canon.jp/eos/lineup/technology/lens/>
<https://cweb.canon.jp/ef/l-lens-j/technology/usm.html>
https://cweb.canon.jp/ef/l-lens-j/technology/nano_usm.html

- ・医療用超音波プローブ

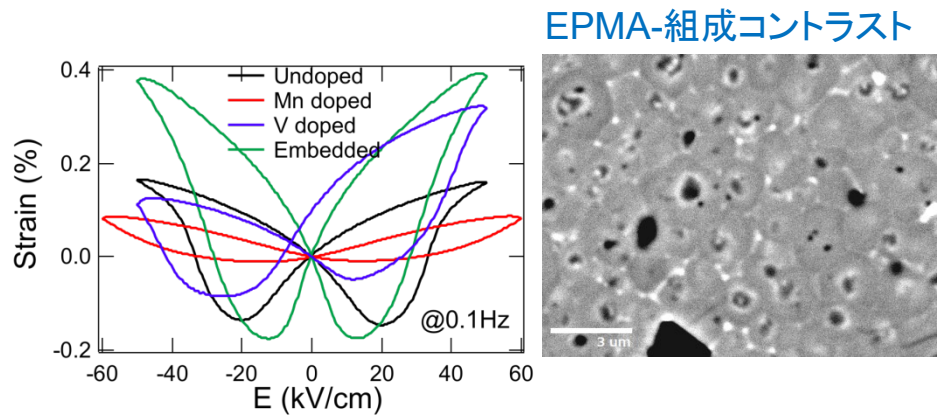
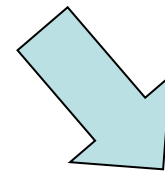
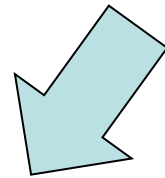


キヤノンホームページより
<https://global.canon/ja/technology/us2021s.html>

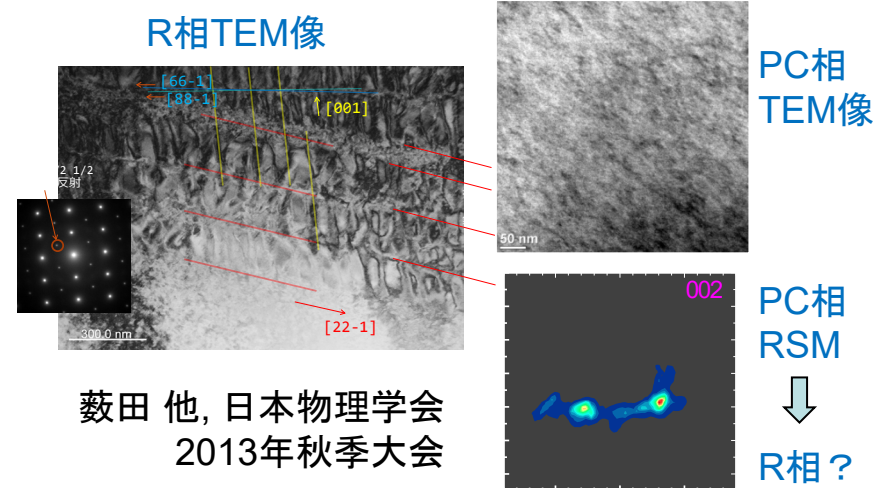
研究背景(1)

BiFeO₃-BaTiO₃:

平成19-23年度文部科学省元素戦略プロジェクト「圧電フロンティア開拓のためのバリウム系新規巨大圧電材料の創生」にて非鉛圧電材料候補として研究



藤井 他, FMA29 (2012) 藪田 他, FMA29 (2012)



藪田 他, 日本物理学会
2013年秋季大会

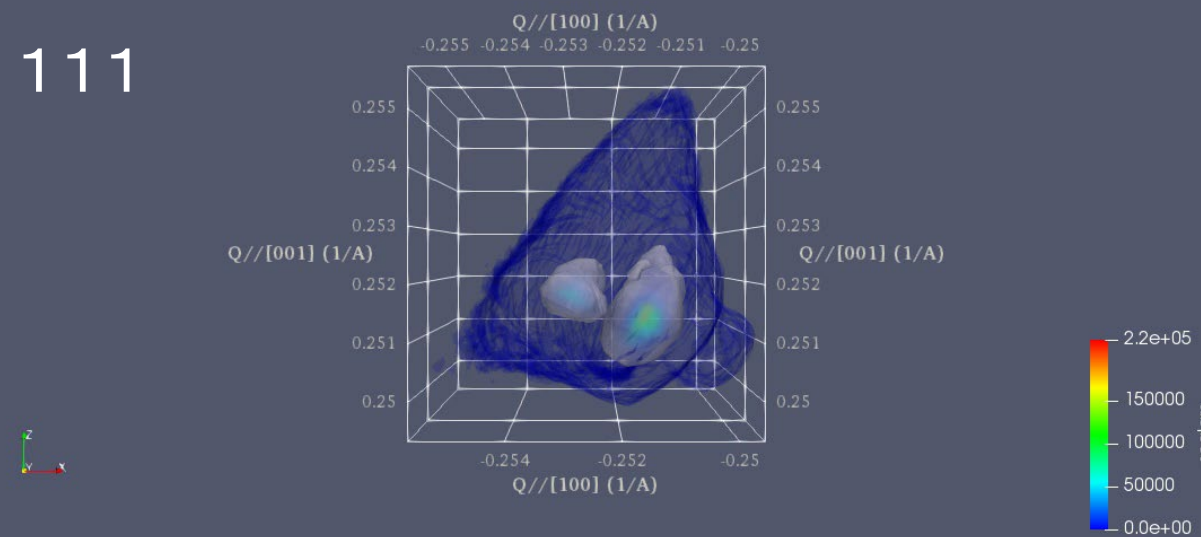
BiFeO₃-BaTiO₃の結晶構造のなぞ

強誘電性を示すのに
(空間反転対称性が破れているはずなのに)
粉末X線回折では立方晶に見える。。。

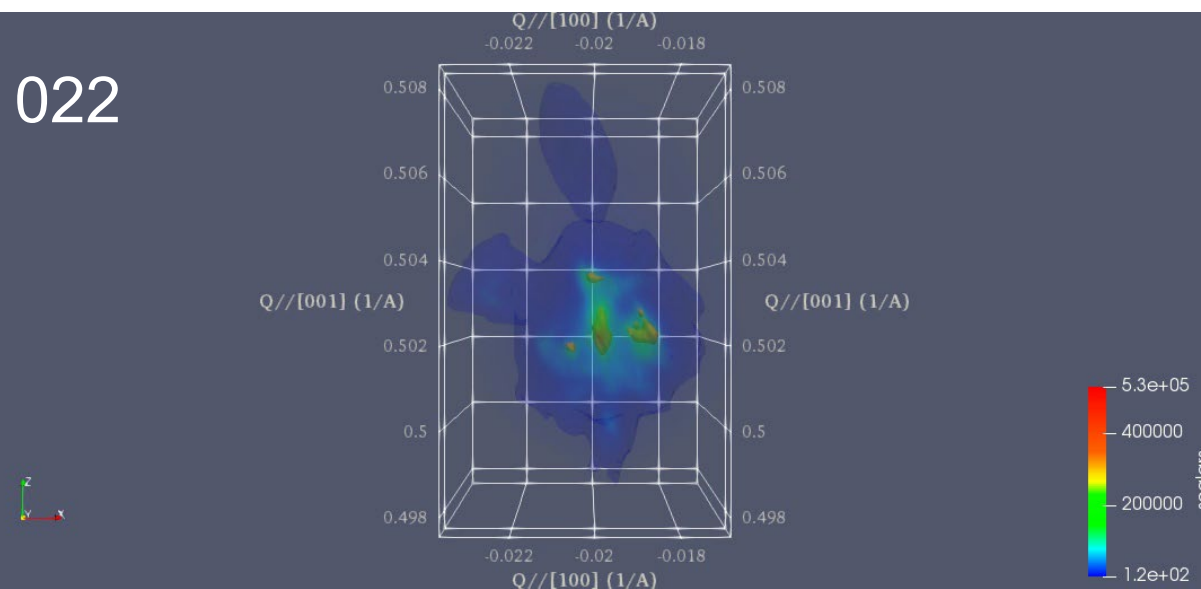
単結晶を作製して、
X線回折でドメイン構造を調べ、
結晶構造の推定を試み中
(小金澤さんのご協力の賜物)
Appl. Phys. Lett. 116, 252902 (2020)
+ BL46XU@2021A実験の解析中

この話はまた次回

111

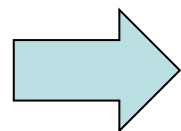


022



研究背景(2)

- 圧電材料・強誘電材料として実績のあるBaTiO₃をベースにBiFeO₃を少量添加
- BaTiO₃の添加物として広く用いられているMnを採用したい
(MnのほうがFeよりもBaTiO₃との相性はよさそう)
- さらにBiを添加して、BaTiO₃:Mn,Bi ≒ BaTiO₃-BiMnO₃
- 添加量は1 mol%以下の少量。今回は0.5 mol%とする。



対象物の組成は $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3 - x\text{Bi}$

実験方法・条件(試料)

- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3 - x\text{Bi}$, ($0.001 \leq x \leq 0.005$)
- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9967}\text{Mn}_{0.0033})\text{O}_3$, [$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3$ for $\varepsilon\text{-T}$]
- $\text{BaTiO}_3 - 0.004\text{Bi}$,
- BaTiO_3
- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3 - 0.005(\text{La}_y\text{Bi}_{1-y})$, ($y = 0.5, 1$)
- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Fe}_{0.005})\text{O}_3 - 0.005\text{Bi}$,

原料: BaTiO_3 ナノ粒子 (堺化学工業製 BT-01),

MnO_2 , Bi_2O_3 , BaCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 (以上、高純度化学研究所製)

焼成条件: 1350 °C, 4時間, 大気中

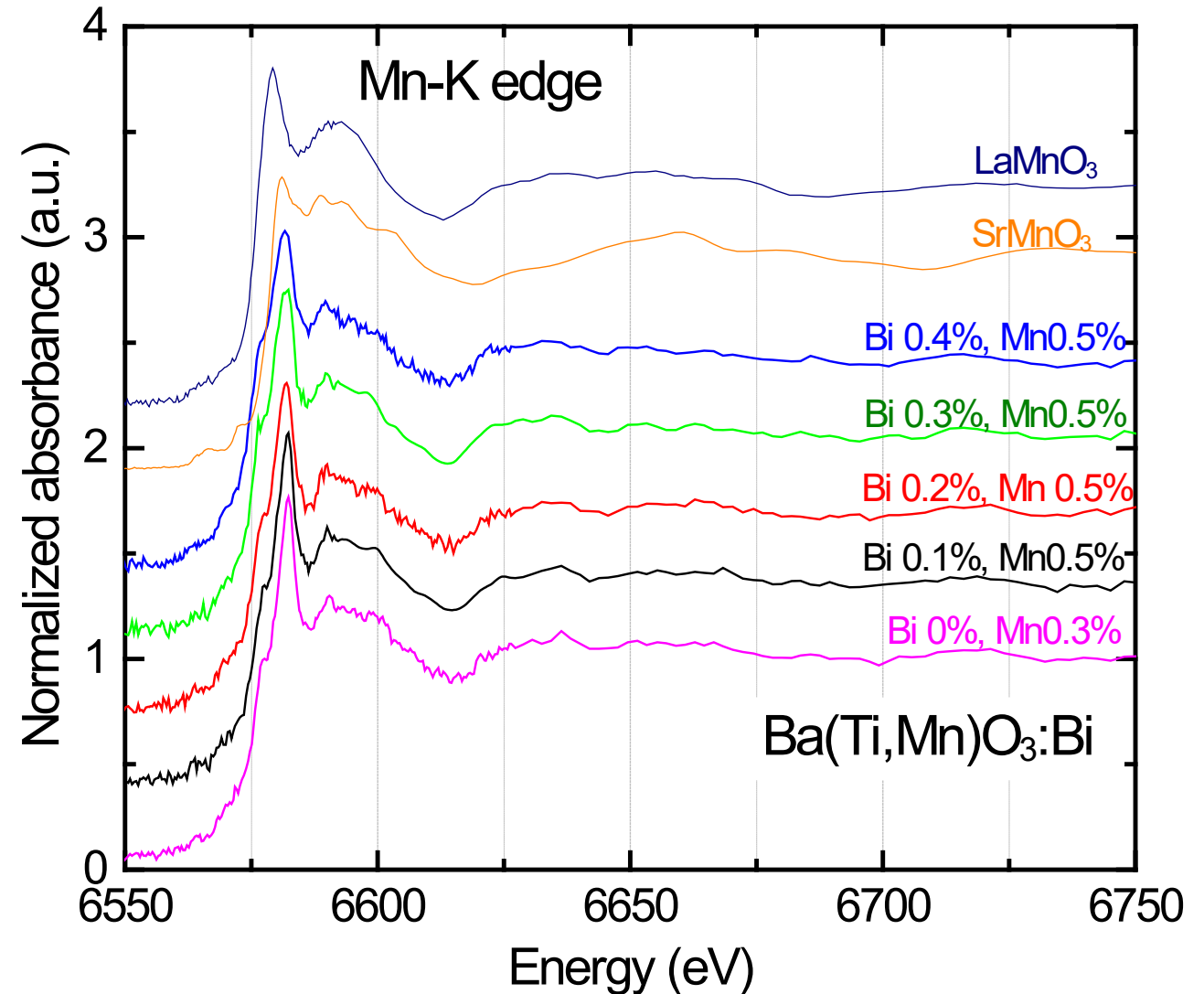
実験方法・条件(測定)

- 粉末X線回折: 大型デバイセラーカメラ@SPring-8 BL19B2 ($\lambda = 0.40 \text{ \AA}$)
RIETAN-FP+SeqRunマクロを用いてRietveld解析
- XAFS: 蛍光法によるBi-LIII, Mn-K 吸収スペクトル取得@SPring-8 BL14B2
Athena/Artemis を用いてEXAFS解析
- 二体相関分布関数(PDF)解析: SPring-8 BL14B1 ($E = 60 \text{ keV}$)にて回折データ取得
二体分布関数 $G(r)$ に変換後、PDFfit2を用いて局所構造解析
- 誘電率: Agilent Technology製 4294A impedance analyzer ($-60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$)
- 分極(P - E)特性: 東陽テクニカ製 FCE-1 (室温測定)
- 磁化測定: Quantum Design製 MPMS SQUID磁束計 (2 - 300 K, 100 Oe)

Mn-K XANESスペクトル

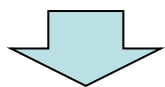
Mn価数を評価したいが
Mn-K XANESからの価数評価

→ 難しそう



Mn-K XANESスペクトル

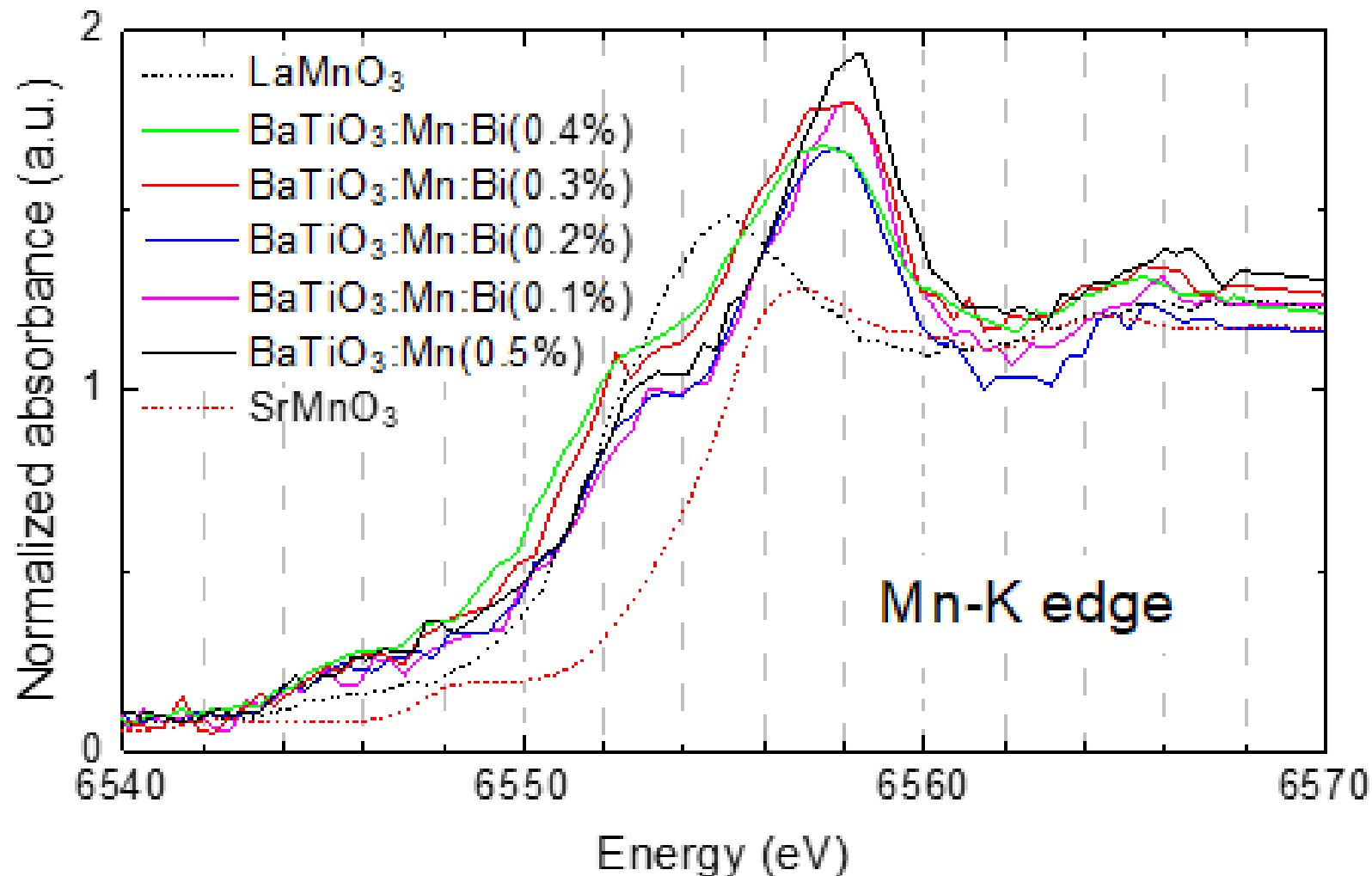
- Bi 添加量の増加により
ピークおよびエッジ位置が
低エネルギー側にシフト



BサイトMn⁴⁺ ⇒ Mn³⁺に変化

磁化率測定の結果と一致する

A (Ba²⁺) サイトにBi³⁺置換され
電荷中性条件を保つために
B (Ti⁴⁺) サイト置換Mnが
Mn⁴⁺ ⇒ Mn³⁺に変化したか？

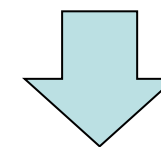


磁化測定によるMn価数評価 ～Curie-Weiss則～

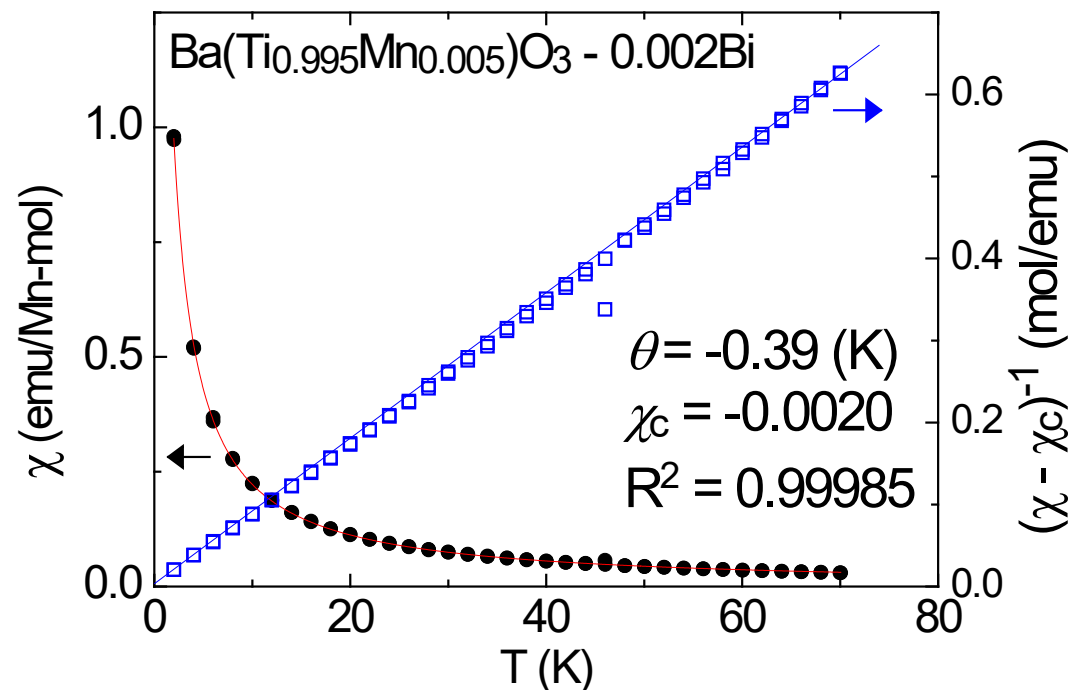
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_c$$

を仮定

- χ : 磁化率
- C : キュリー一定数
- θ_p : 常磁性キュリー温度
- χ_c : 磁化率の定数項
(反磁性を想定)

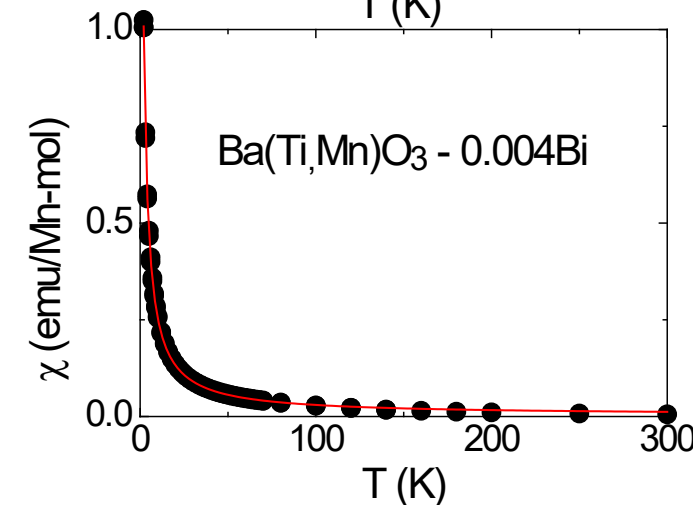
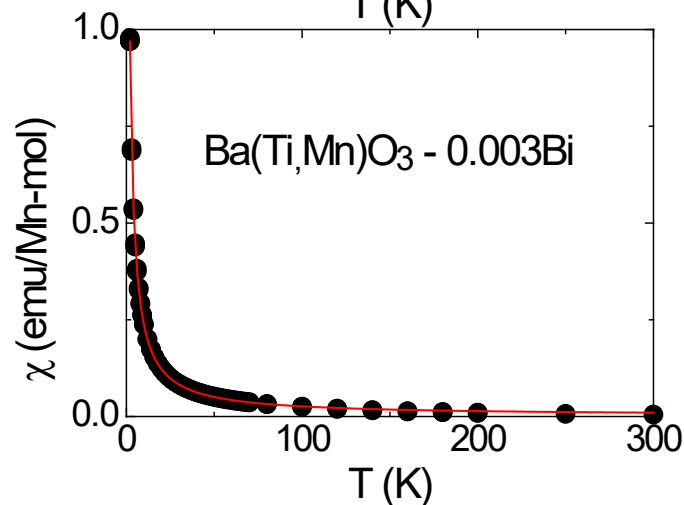
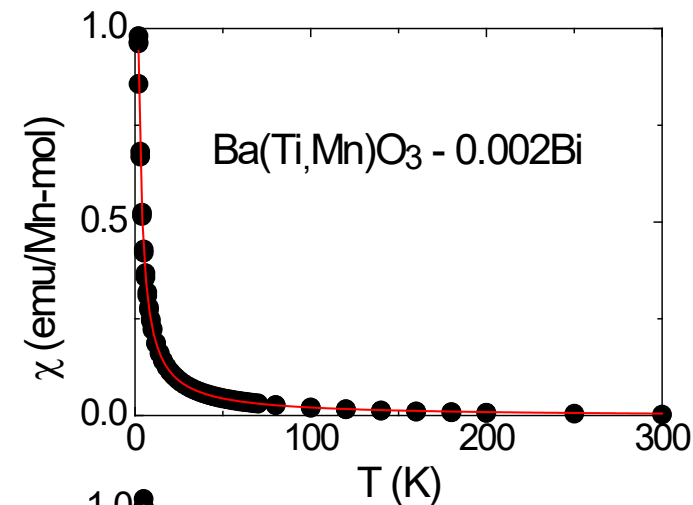
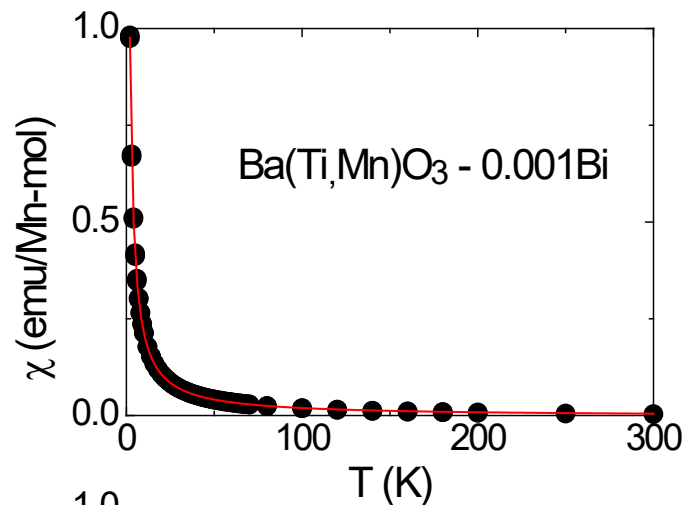


キュリー一定数よりMnの磁気モーメントを導出
⇒ Mn高スピン状態を想定し、Mn価数を評価



磁化率の温度依存性 ～Curie-Weiss則～

2~300 Kの温度範囲で
よくフィットしており、
Curie-Weiss則による評価は
妥当と考えられる



Mn価数のBi添加量 (Bi/Mn比) 依存性

- ・磁化率の温度依存性からCurie-Weiss則によりMn価数を評価
- ・BaTiO₃へのMnのみ添加では
Mn価数 \doteq +4価
⇒ BサイトTi⁴⁺を置換
- ・Bi添加量の増加に伴い
Mn価数は+4価から+3価にシフト

Mn価数 = +4 - (Bi/Mn) に従う

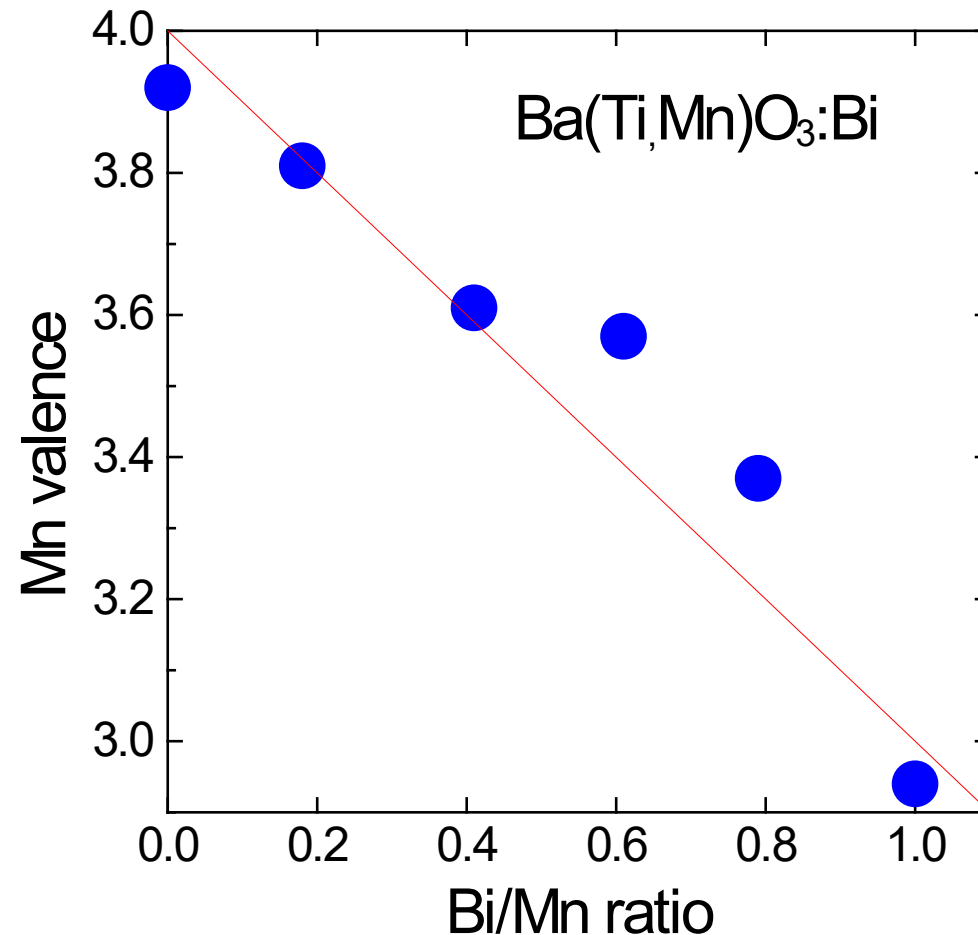
すなわち

Bi³⁺のA(Ba²⁺)サイト置換

(ドナードーピング)に伴い

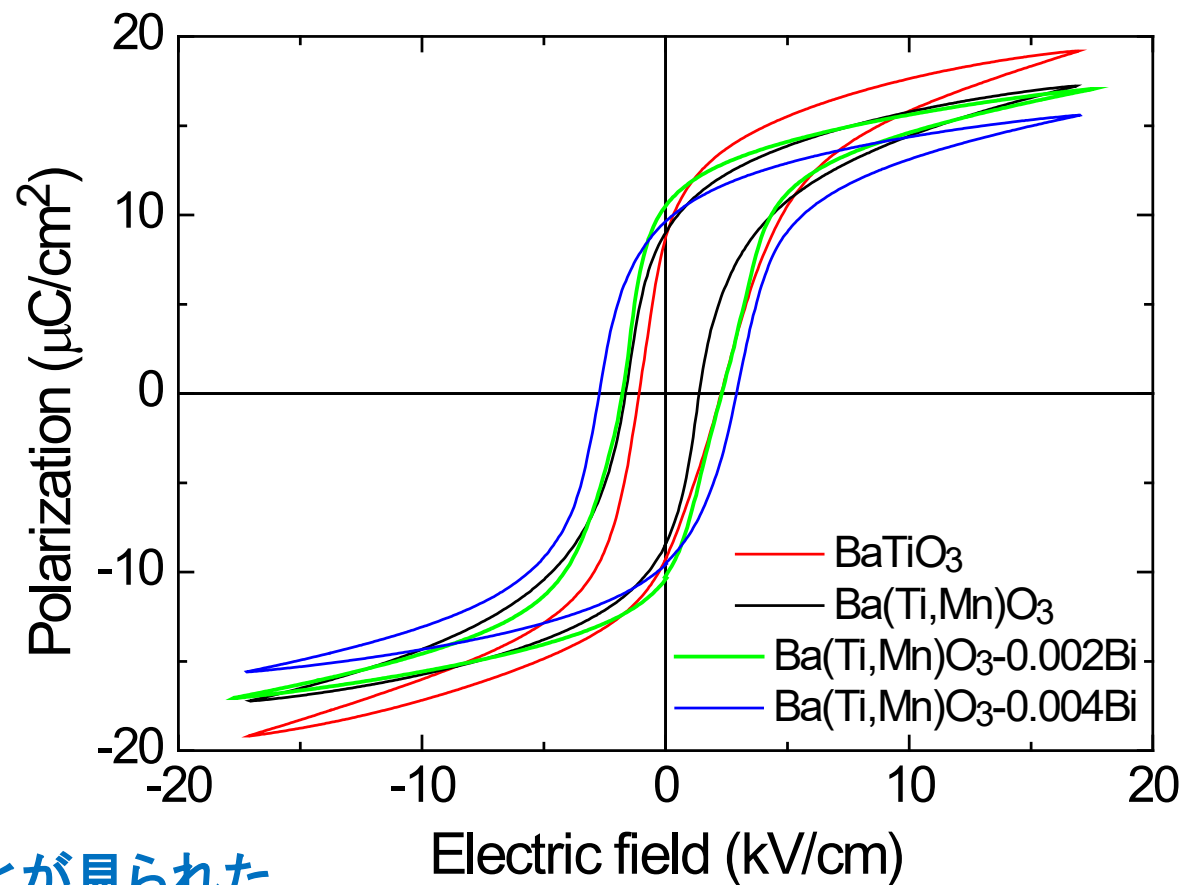
アクセプター化(Mn⁴⁺ ⇒ Mn³⁺)し、

Bi³⁺ドナードーピングを補償



分極－電界 (P-E) 特性

- ・BaTiO₃へのMn添加により
自発分極Prは低下
抗電界Ecは減少
- ・BaTiO₃:MnへのBi添加に伴い
自発分極Prは更に低下
抗電界Ecは増加
- ・BaTiO₃:Biはリーク電流大きく
容易に絶縁破壊したため
測定できず

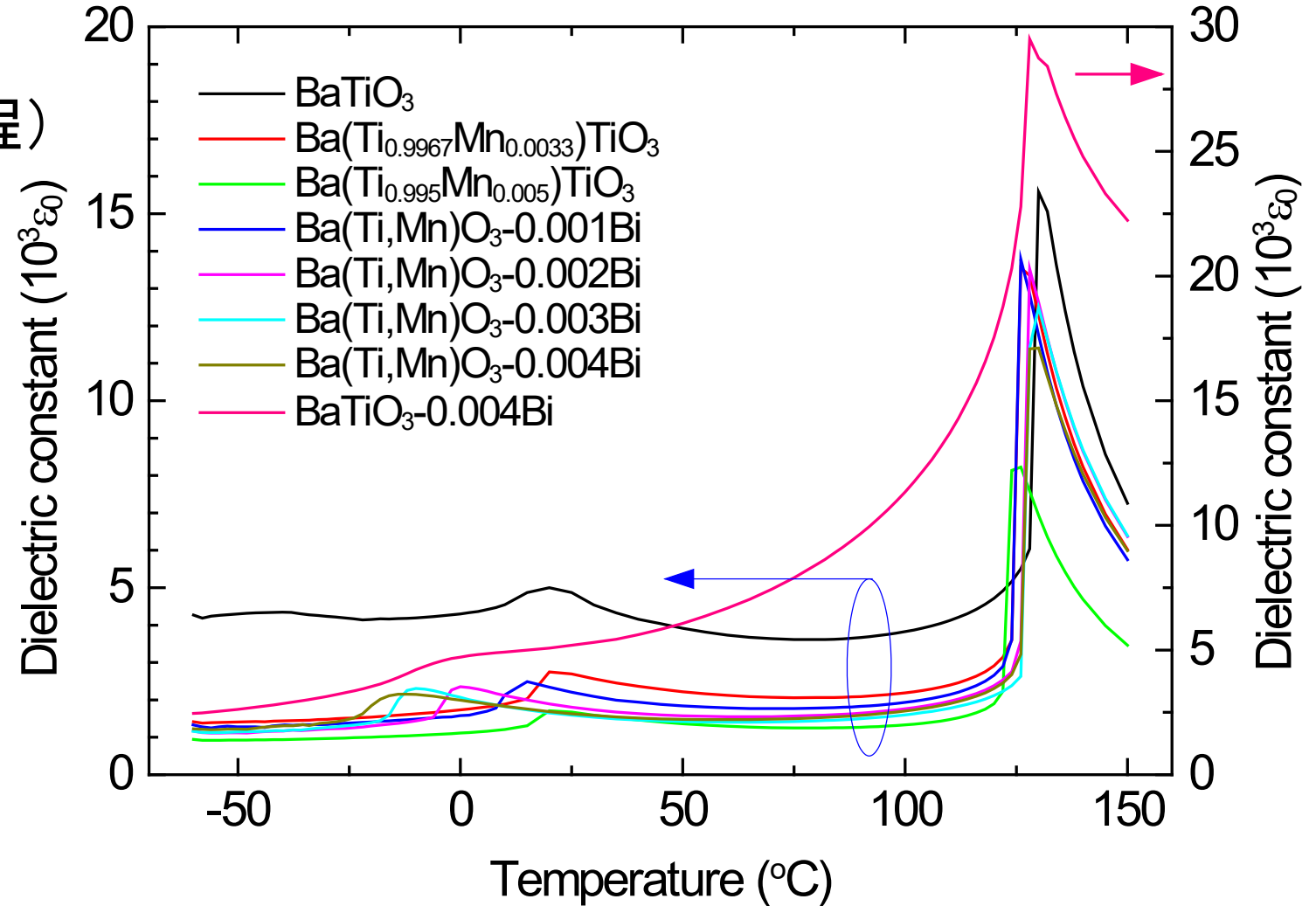
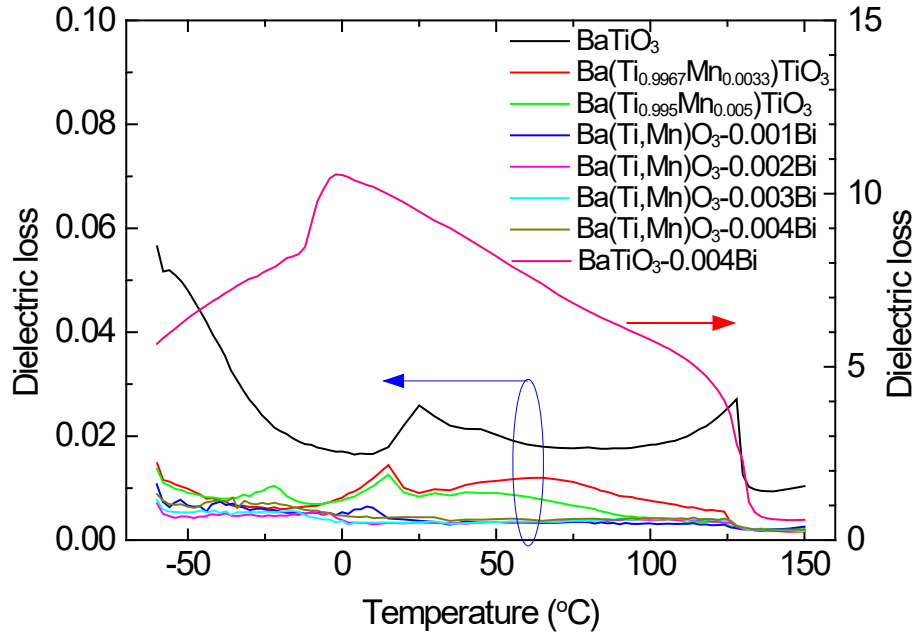


少量のMn,Bi添加により、P-E特性の変化が見られた

誘電率・誘電損失

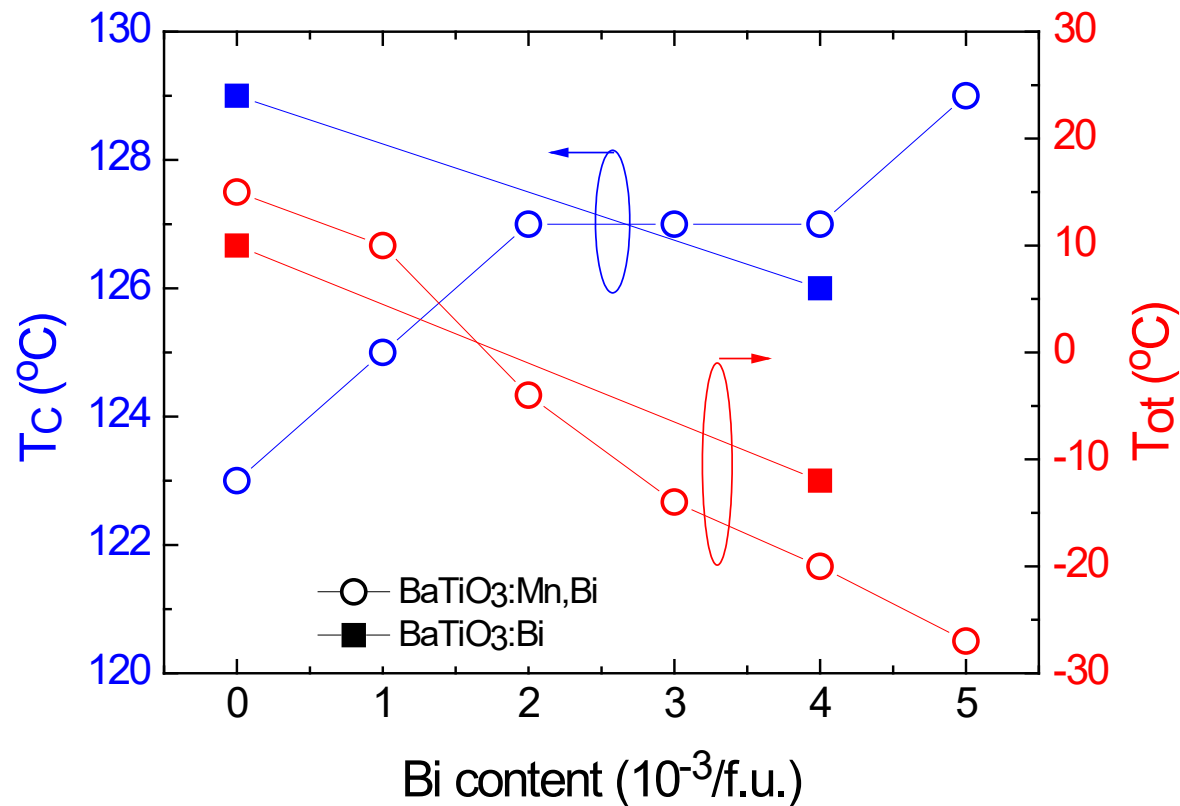
誘電率の温度依存性(昇温過程)

誘電損失の温度依存性(昇温過程)



実験結果 (3)

相転移温度(昇温過程)の組成依存性

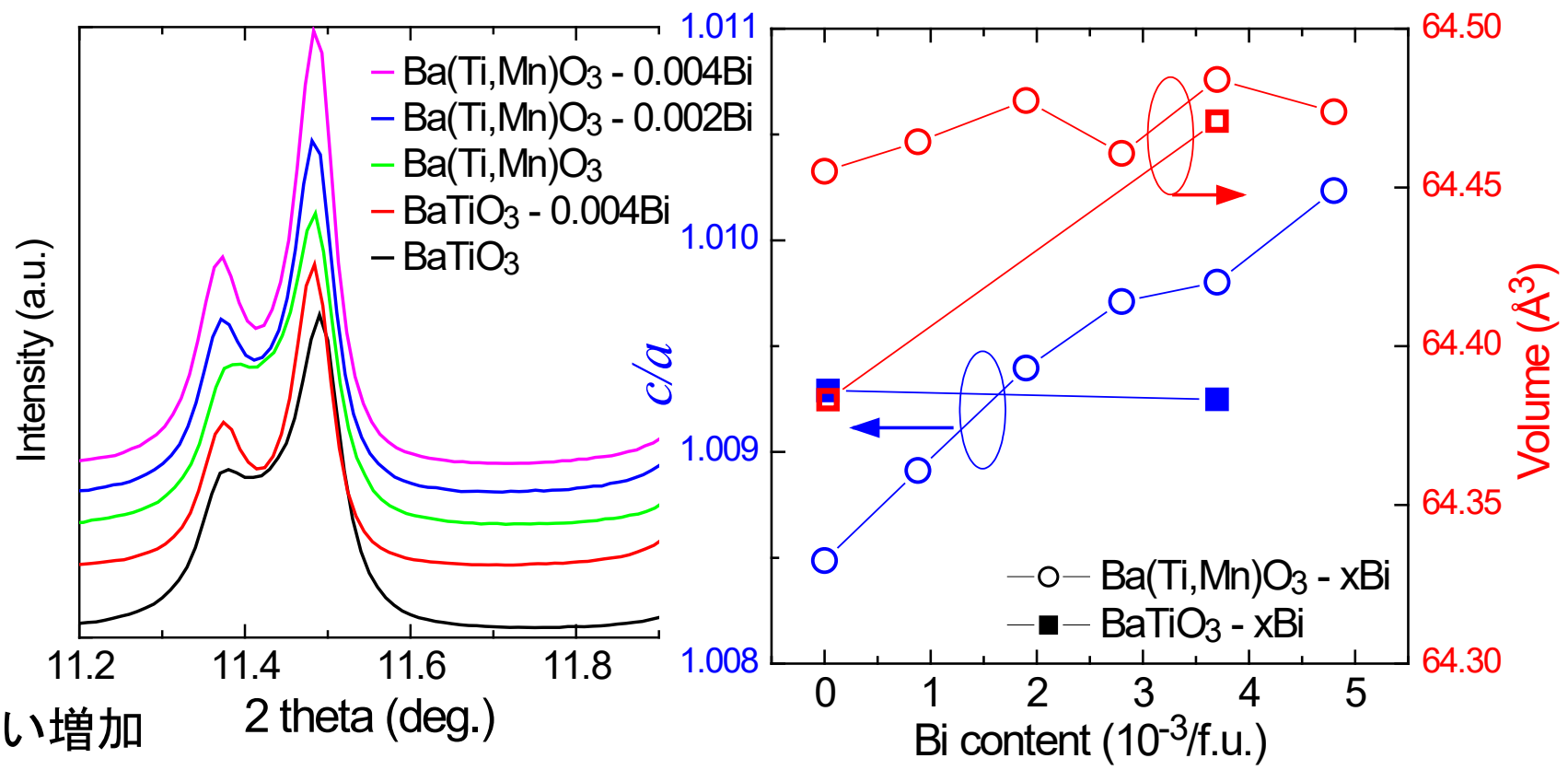


- BaTiO₃へのBi添加に伴い T_c は低下する
(約 $-1 \text{ K}/10^{-3}\text{Bi}$)
- 同様に、BaTiO₃へのMn添加に伴い T_c は低下する
(約 $-1 \text{ K}/10^{-3}\text{Bi}$)
- BaTiO₃:MnへのBi添加量の増加に従い T_c は上昇
(約 $2 \text{ K}/10^{-3}\text{Bi}$)
⇒ c/a 比の変化に対応
- Ortho. → Tetra. 転移温度 T_{ot} :
BaTiO₃, BaTiO₃:Mn共にBi添加量の増加に伴い低下

BaTiO ₃ :Bi	で約 $-5 \text{ K}/10^{-3}\text{Bi}$
BaTiO ₃ :Mn:Bi	で約 $-8 \text{ K}/10^{-3}\text{Bi}$

室温粉末X線回折

- ・BaTiO₃へのBi添加により
正方晶性(c/a比)は僅かに低下
(ほぼ変化なし)
- ・BaTiO₃へのMn添加により
正方晶性(c/a比)は低下
- ・BaTiO₃:MnへのBi添加に伴い
正方晶性(c/a比)は上昇
- ・格子体積はどちらもBi添加に伴い増加



Jahn-Teller効果による歪の可能性

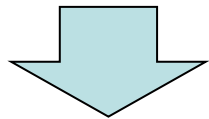
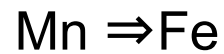
BaTiO₃へのBi, Mn同時添加により、Bi添加分だけMn⁴⁺→Mn³⁺
 ⇒ 酸素八面体中Mn³⁺(d⁴)のJahn-Teller効果による歪か？

<検証実験>

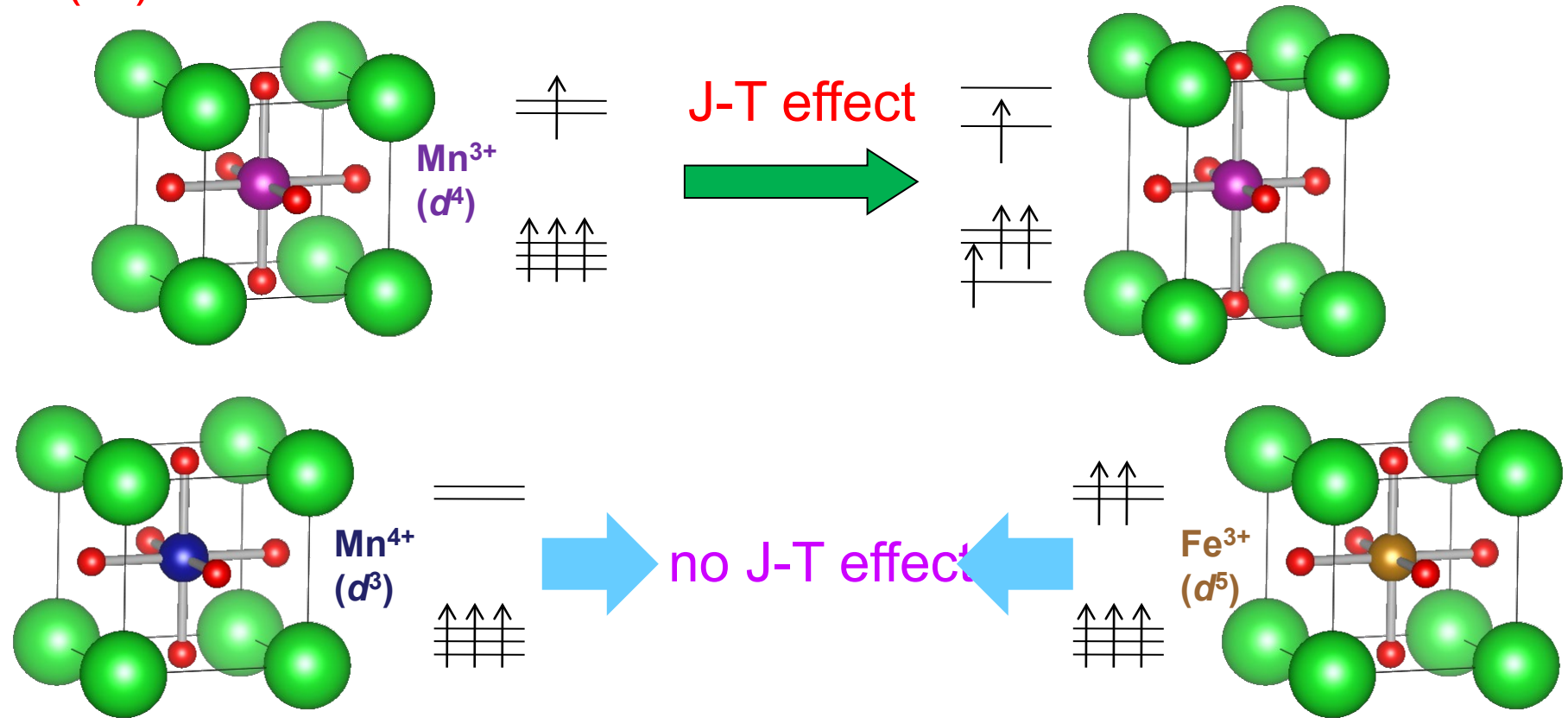
①Bi効果の検証:



②Mn³⁺ J-T効果の検証:

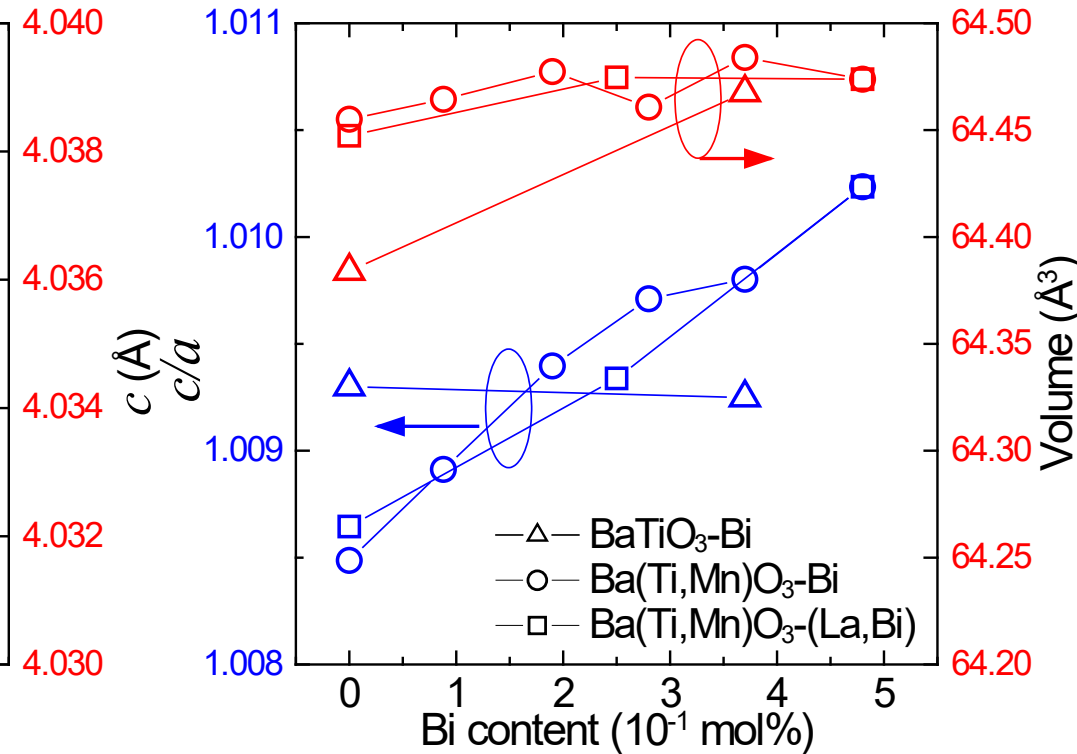
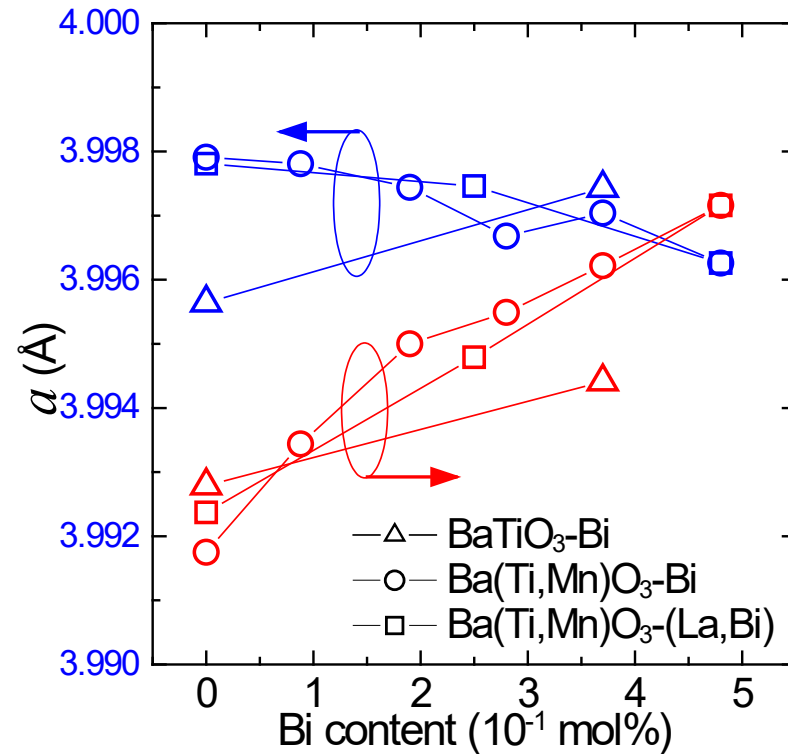


正方晶性・相転移温度の
 変化の確認実験を実施



格子定数 a , c , c/a 比, 格子体積のBi量依存性

- BaTiO_3 はBi添加により
 a 軸も c 軸も伸長し
 体積が膨張する
- $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Mn})\text{O}_3$ への
 Bi添加量の増加により
 a : 微減、 c : 増加
 $\Rightarrow c/a$ 比が上昇
- 正方晶性の増強**
 $\Rightarrow T_c$ の上昇、抗電界の
 増加に対応

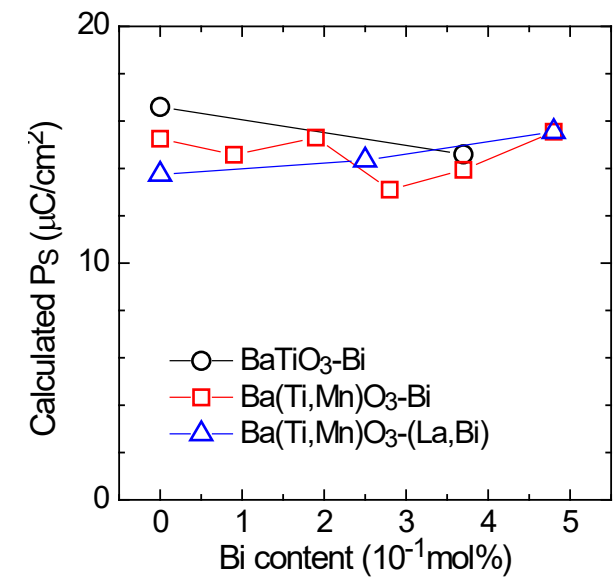
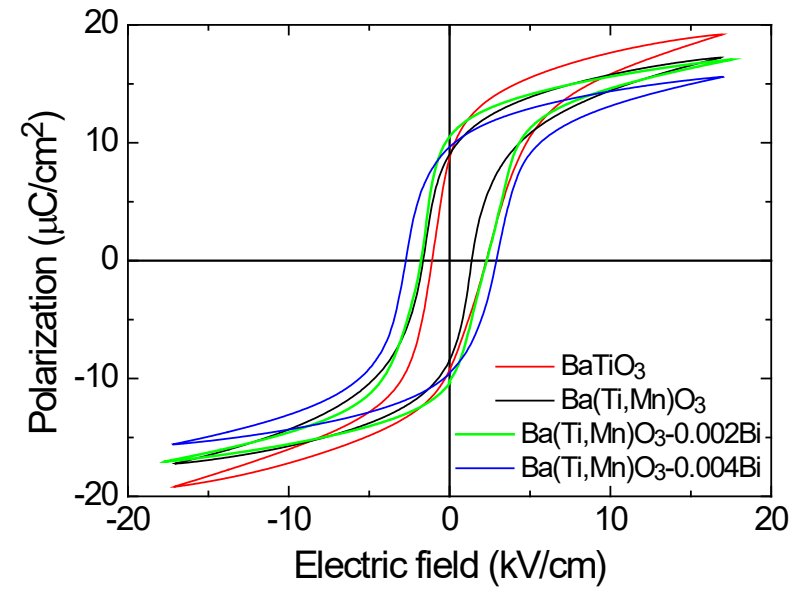
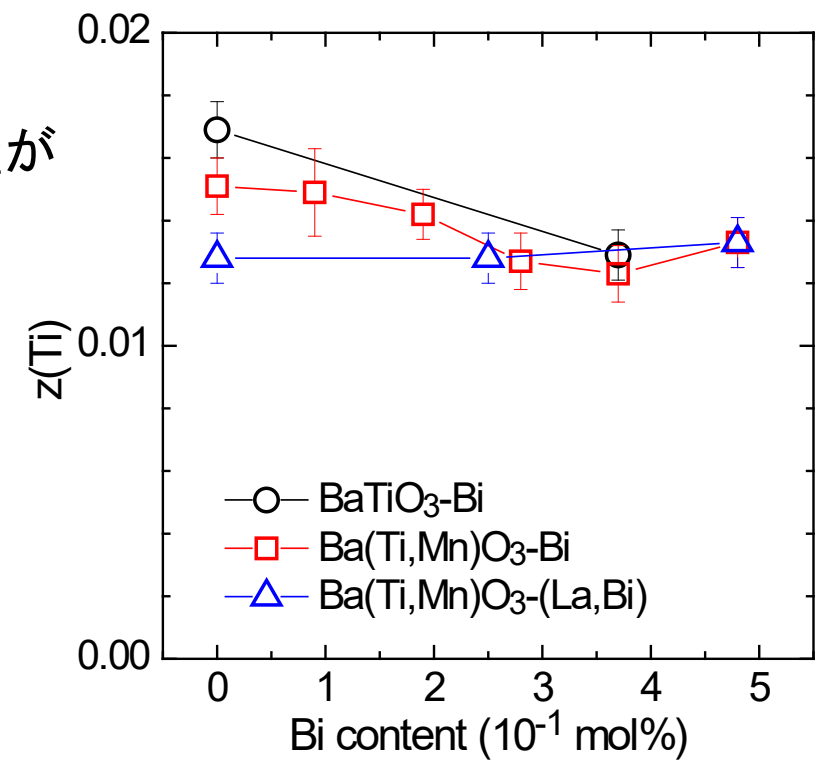


- $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}^{+3}_{0.005})\text{-}0.005(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)$; Mn価数を+3価に固定した系でも
 Bi量 x の増加で c/a 比が上昇 $\Rightarrow \text{Mn}^{3+}$ によるJahn-Teller効果ではない
- \Rightarrow 正方晶性の増強は**Biの効果**: BiFeO_3 , PbTiO_3 と同様に孤立電子対の効果か

Rietveld解析結果 (原子座標)

・Bi添加量の増加により
Ti座標の中心からの変位量が
小さくなる傾向

⇒ 正方晶性増大に反して
Psが低下する要因か？

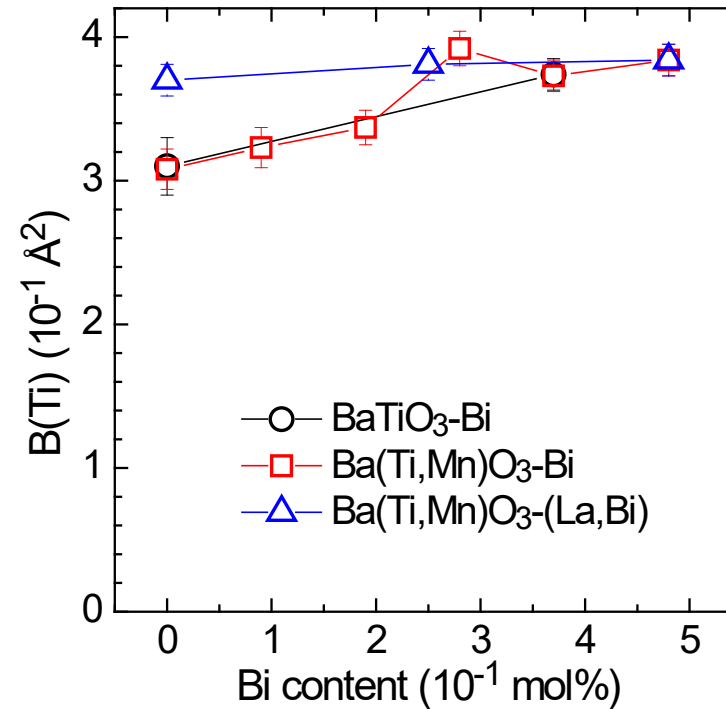
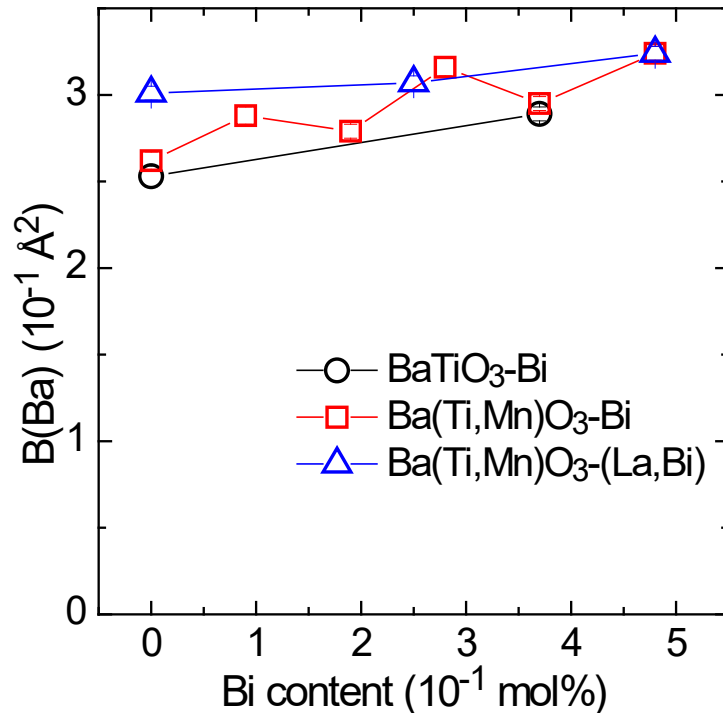


ただし酸素座標の解析結果のばらつきが大きい
ため
点電荷モデルで計算した分極値では低下が明瞭ではない

Rietveld解析結果(原子変位パラメータ, B)

・Bi量の増加によりB値が上昇

⇒ Bi添加量の増加によりB値が上昇する → 乱れの誘起



Bi-L_{III} XANESスペクトル

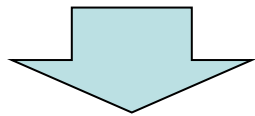
ビスマスペロブスカイト

BaBiO₃: BiはBサイト

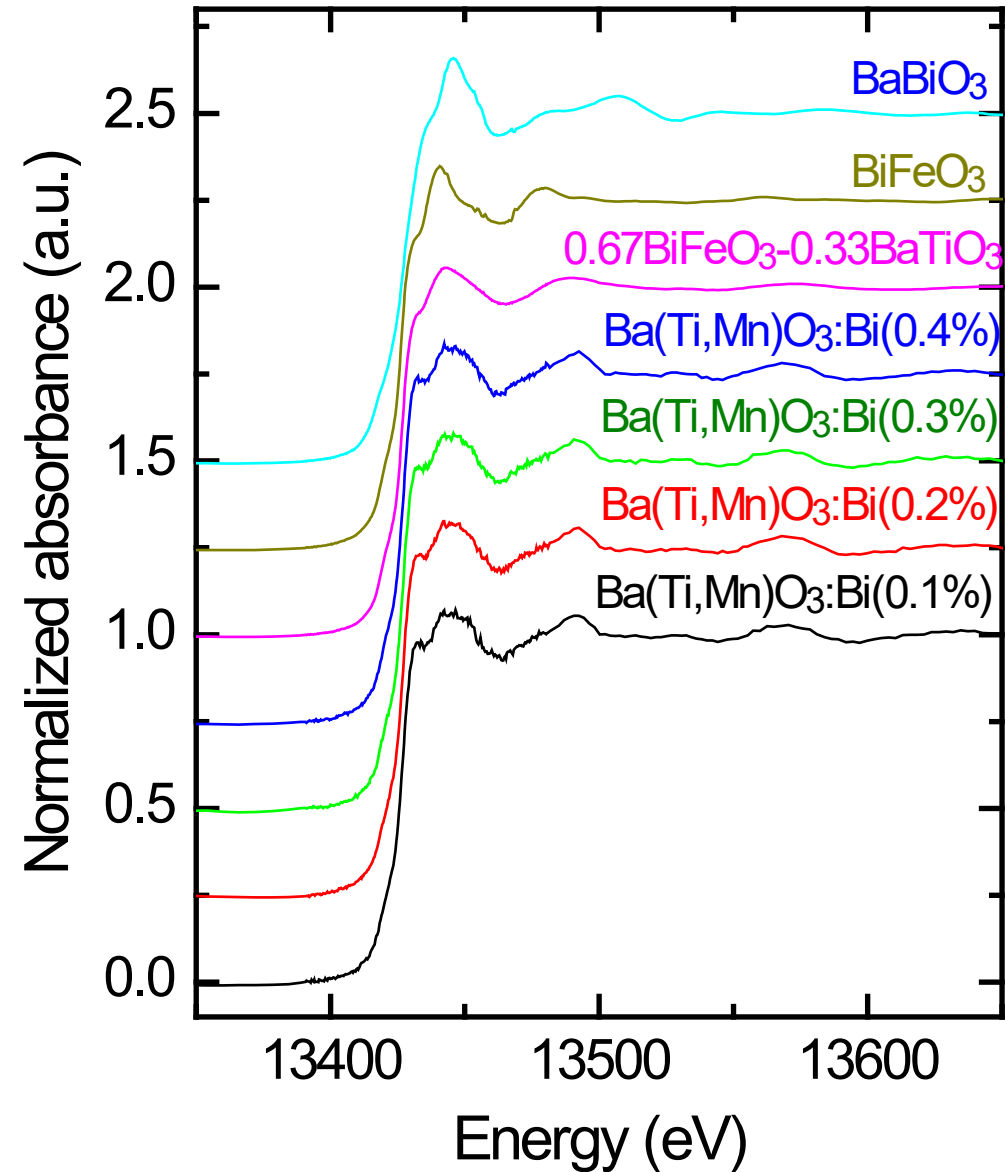
BiFeO₃: BiはAサイト

BiFeO₃-BaTiO₃: //

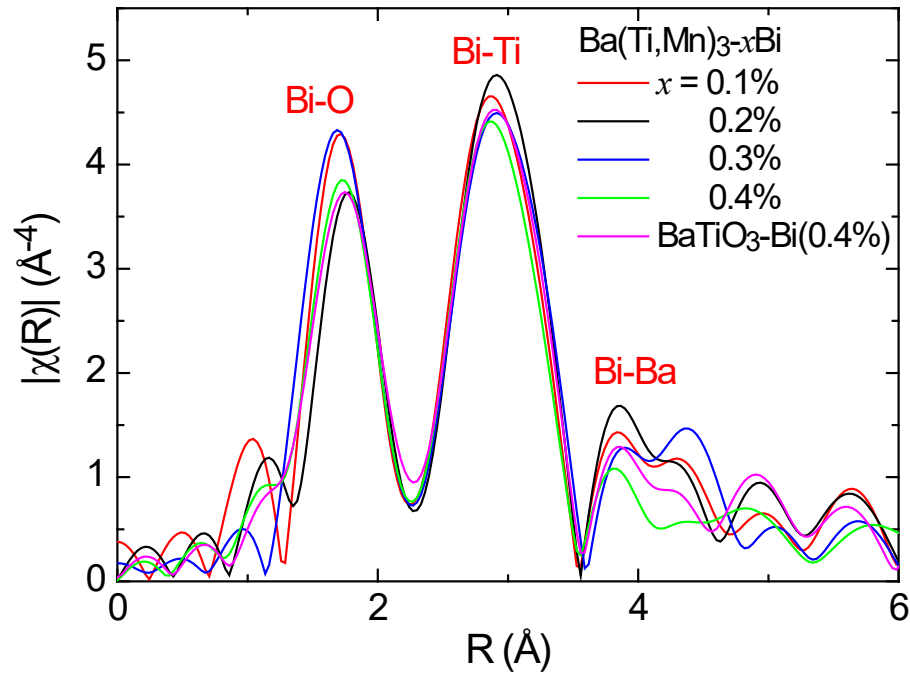
Ba(Ti,Mn)O₃:Bi のスペクトルは
これらによく似ている。
特に擬立方晶のBiFeO₃-BaTiO₃に酷似



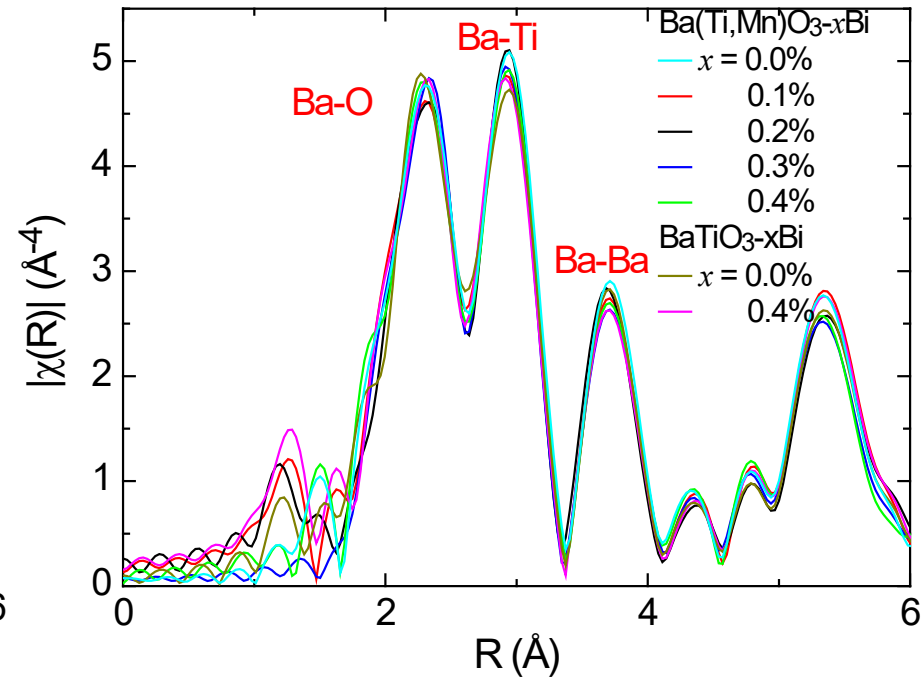
Bi³⁺はAサイトBa²⁺を置換



Bi-L_{III}, Ba-K EXAFS解析



添加量依存性おおよそなし

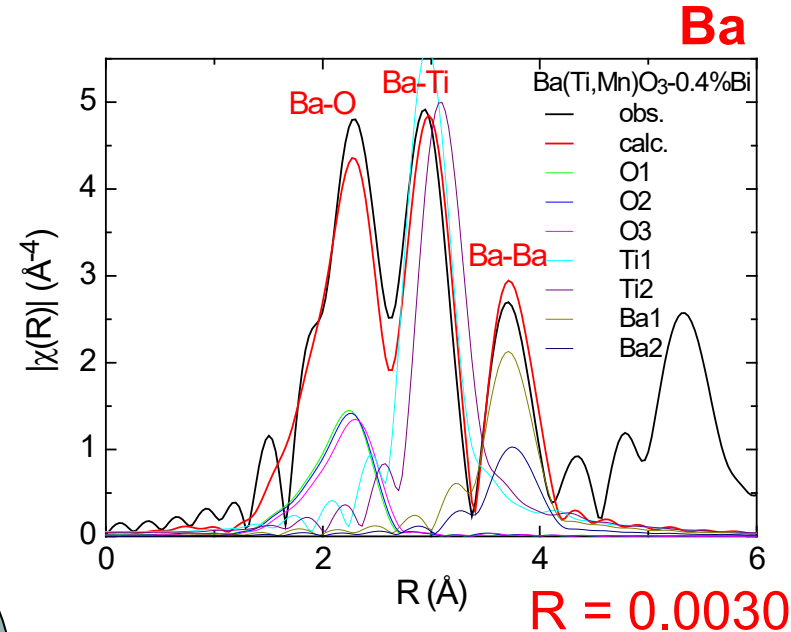
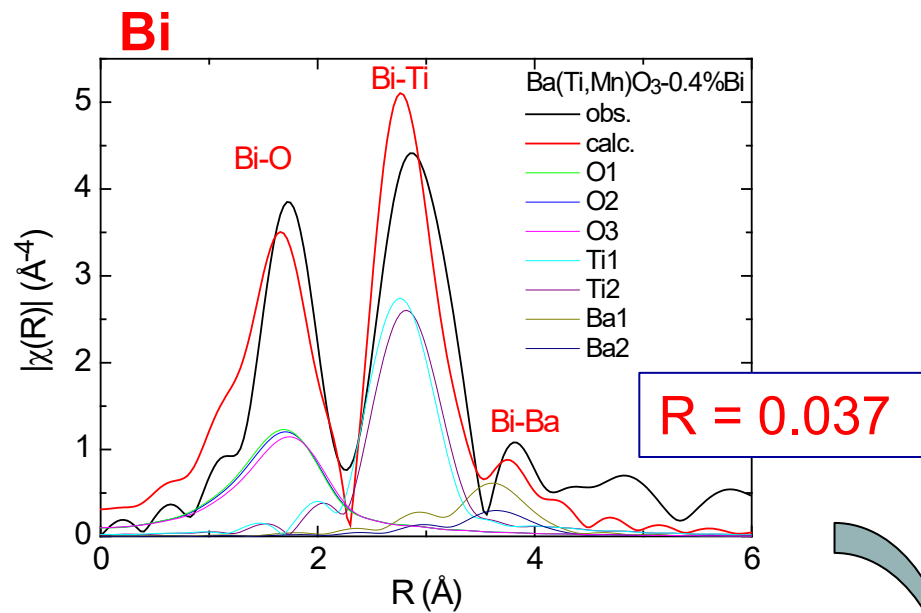


添加量依存性ほぼなし

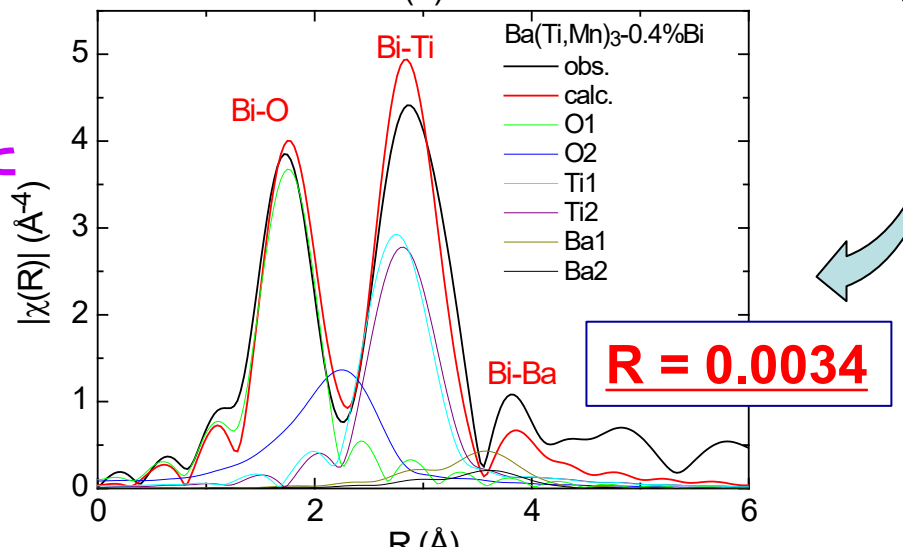
代表として $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Mn})\text{O}_3\text{-}0.4\%\text{Bi}$ の結果で議論する

Ba(Ti,Mn)O₃-0.4%Bi のBi-L_{III}, Ba-K EXAFS解析

平均構造を基に
フィッティングした結果

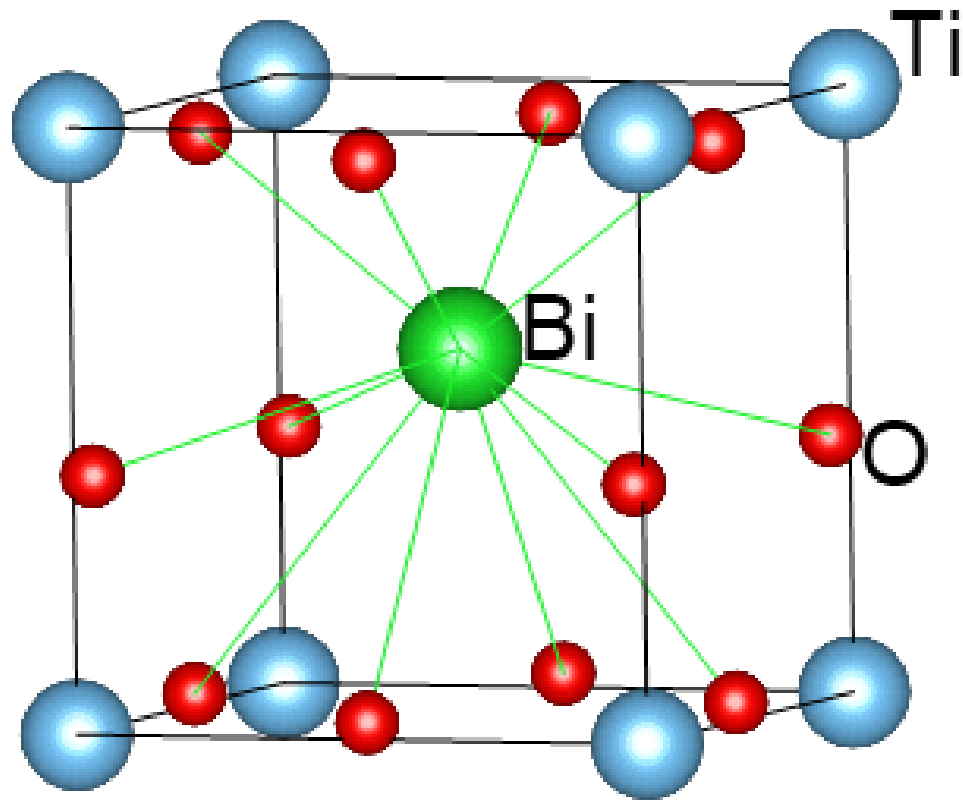


酸素を大胆に歪ませた
フィッティング



**Bi周りではBiO₁₂が
局所的に大きく歪んでいる可能性**

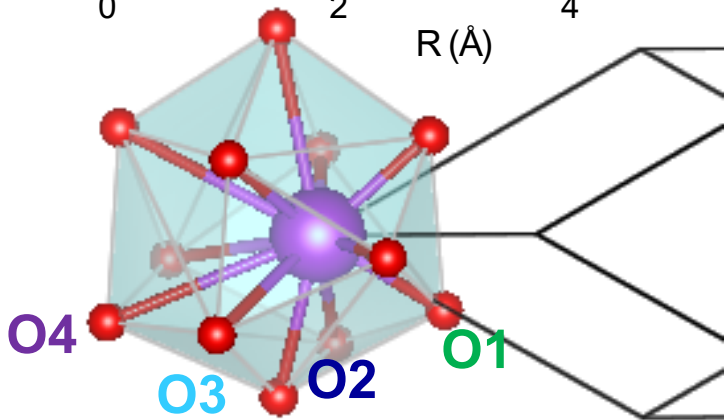
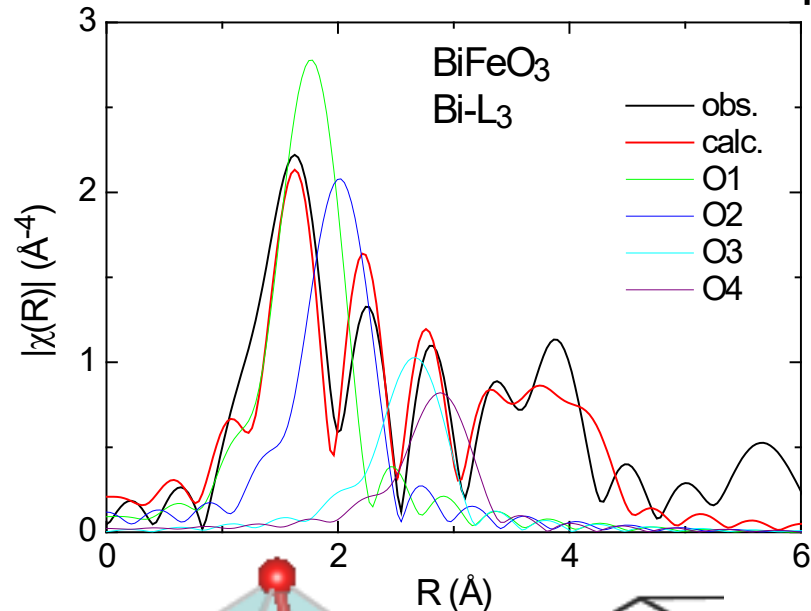
Ba(Ti,Mn)O₃-0.4%Bi のBi-L_{III} EXAFS解析結果



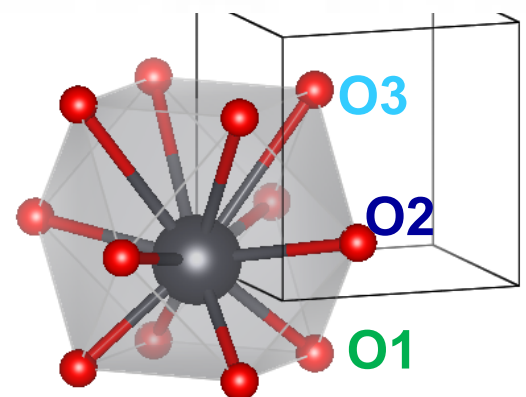
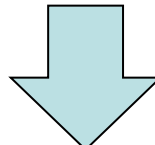
	Bi-O	Bi-Ti	Bi-Ba
BaTiO ₃ :Mn:Bi(0.4%) (R = 0.00009)	4 × 2.254	4 × 3.295	1 × 3.834
	4 × 2.738	4 × 3.698	4 × 3.996
	4 × 3.045		1 × 4.499
BaTiO ₃ : Bi(0.4%) (R = 0.00009)	4 × 2.258	4 × 3.298	1 × 3.978
	4 × 2.757	4 × 3.704	4 × 3.775
	4 × 3.088		1 × 4.424

perovskite構造における AO_{12} の歪の例

BiFeO_3



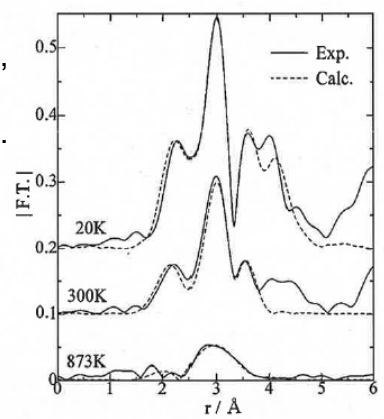
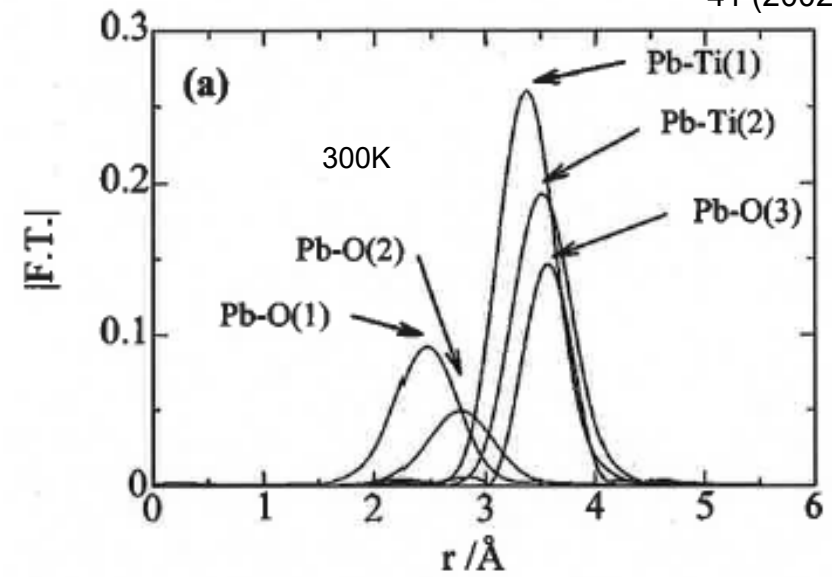
$\text{BiO}_{12}, \text{PbO}_{12}$ とも大きく歪んでいる



$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ 中の BiO_{12} も局所的に歪んでいると考えられる

➡ 正方格子歪を誘起

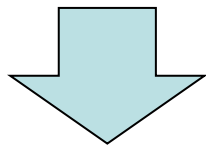
Miyanaga et al.,
Ferroelectrics **274**,
41 (2002).



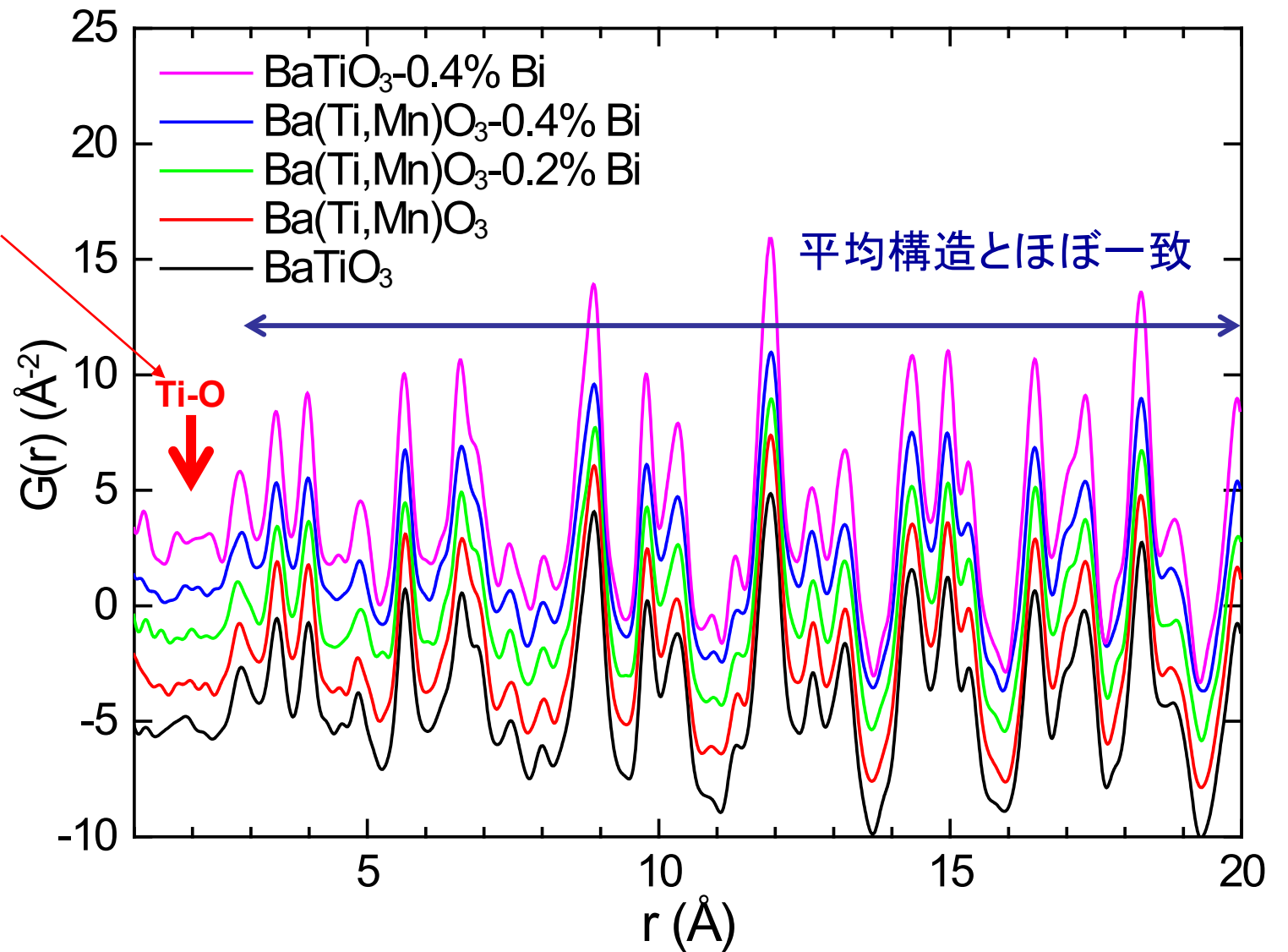
PbTiO_3

PDF解析結果

BaTiO₃以外は平均構造と一致しない
むしろRhombに近い局所構造か？

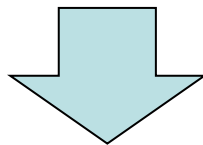


添加物により誘起された局所歪

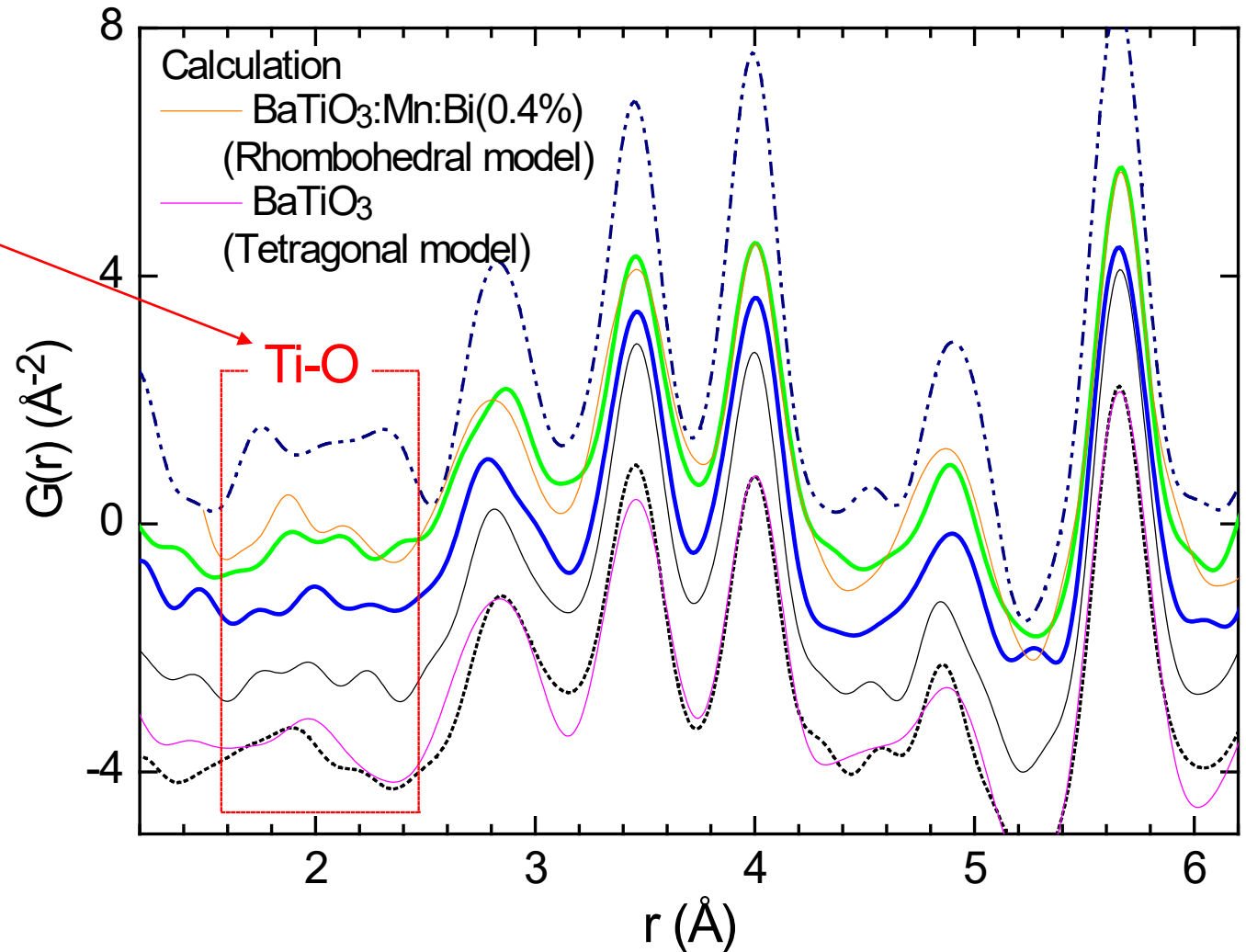


PDF解析結果

BaTiO₃以外は平均構造と一致しない
むしろRhombに近い局所構造か？



添加物により誘起された局所歪



まとめ

- Mn, Bi同時添加によりBaTiO₃の異方性(正方晶性)が増大し、
T_Cが上昇かつT_{ot}は低下 ⇒ 正方晶温度領域が拡大 (Mn, Biどちらか単独添加ではない)
- Mnだけ添加した時はMn⁴⁺としてBサイトに存在する。
Biを添加するとBi³⁺がBa²⁺(Aサイト)置換 ⇒ Bi添加量に応じてMn⁴⁺→Mn³⁺に近づく
- AサイトBiに異方性増大効果あり (MnなしのBi³⁺単独置換では電荷不安定)
BサイトMn³⁺のJahn-Teller効果は異方性に寄与しない
⇒ MnはA(Ba²⁺)サイトBi³⁺置換の補償の役割
- Bi添加により分極値減少 ⇒ Ti変位量の減少か? Bi添加により乱れが増強される
- BiO₁₂局所構造の歪を観測 ⇒ BiFeO₃などと同様の歪(孤立電子対に起因)
平均構造の正方晶性増強に寄与しているのでは
Rhombohedral-likeな局所歪を誘起か?

謝辞： ご協力どうもありがとうございました

キヤノン株式会社

- 渡邊 隆之 様
- 久保田 純 様
- 小山 信也 様
- 田中 秀典 様
- 古田 達也 様
- 松田 堅義 様
- 伊福 俊博 様
- 渡邊 壮俊 様
- 島田 幹夫 様

JASRI/SPring-8

- 廣沢 一郎 様
- 本間 徹生 様
- 大淵 博宣 様
- 大坂 恵一 様
- 小金澤 智之 様

原子力機構

- 米田 安宏 様

以上です

ご清聴ありがとうございました



KYUSHU UNIVERSITY