

ビスマス層状構造強誘電体バルクセラミックス・
単結晶の作製と強誘電・圧電特性に関する研究

青柳 倫太郎

2003年3月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

目次

第 1 章	緒言	1
1.1	背景	1
1.2	ビスマス層状構造強誘電体	5
1.3	本研究の目的・構成	11
	参考文献	12
第 2 章	試料作製と評価方法	13
2.1	バルクセラミックスの作製	13
2.2	単結晶試料の作製	16
2.3	試料加工方法	16
2.4	構造評価	18
2.5	熱重量分析	19
2.6	表面モフォロジー	19
2.7	誘電特性	20
2.8	強誘電性の評価	20
2.9	電気抵抗率	20
2.10	分極処理	23
2.11	圧電特性の評価	25
	参考文献	32
第 3 章	試料作製と評価方法	33
3.1	緒言	33
3.2	試料の作製	34
3.3	仕込み組成と結晶相の関係	36
3.4	リートベルト解析	39
3.5	表面モフォロジー	46
3.6	誘電特性	49
3.7	$\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ の強誘電特性	52
3.8	圧電特性	57
3.9	まとめ	62
	参考文献	63

第 4 章	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ バルクセラミックスの圧電・強誘電的性質	64
4.1	緒言	64
4.2	粉末の合成	68
4.3	焼結体作製条件の検討	73
4.4	試料の配向と表面モフォロジー	75
4.5	誘電特性	78
4.6	強誘電特性	82
4.7	圧電特性	85
4.8	添加剤を導入した NBT セラミックスの作製	87
4.9	Mn 添加 NBT セラミックスの圧電特性	89
4.10	まとめ	93
	参考文献	94
第 5 章	NBT-SBT 固溶体セラミックスの作製と強誘電・圧電性評価	95
5.1	緒言	95
5.2	試料作製	96
5.3	リートベルト解析による結晶構造の決定	97
5.4	焼結密度	102
5.5	誘電特性	104
5.6	強誘電特性	107
5.7	電気抵抗率	111
5.8	圧電特性	113
5.9	まとめ	117
	参考文献	118
第 6 章	Bi 層状構造強誘電体単結晶の作製と電気的特性評価	119
6.1	緒言	119
6.2	La 置換チタン酸ビスマスの単結化と評価	119
6.2.1	背景	119
6.2.2	実験方法	122
6.2.3	BLT 結晶の作製	123
6.2.4	構造・組成評価	125

6.2.4	電気的特性評価	130
6.3	ニオブ酸ナトリウムビスマス単結晶の作製と評価	135
6.3.1	背景	135
6.3.2	NBN 結晶の作製	135
6.3.3	バルクセラミックスの作製	135
6.3.4	構造評価	136
6.3.5	電気的特性評価	140
6.4	まとめ	145
	参考文献	146
第 7 章	結論	147
	謝辞	150
	研究業績	151

第1章 緒言

1.1 背景

エレクトロニクスの進歩は我々の生活に大きな変革をもたらし、その発展はとどまるところを知らない。エレクトロニクスを支える数々の技術は 20 世紀の 100 年の間に急速に進歩したものであり、特に半導体の実用化が貢献した分野は数知れない。また、それと同時に数多くの機能性素子が開発され実用化されており、その一つに圧電・焦電・強誘電体材料がある。

現在、広く用いられている強誘電・圧電・焦電材料のうち最も新しく実用されはじめたのは焦電材料であるが、焦電性の観察は 2300 年以上も前になされており木片や金属をひきつける物質の存在が記録されており、この物質はマイナスイオン発生などで身近に知られるようになった電気石(tourmaline)であると考えられている。電気石は中世の人々に興味をもたれ 18 世紀に電気石の性質は電氣的現象であることがわかり、1824 年 Brewster によって Pyroelectricity (焦電性)という言葉が生み出された。この焦電性に関する実験は 1880 年 Jacques and Pierre Curie による水晶の Piezoelectricity(圧電性)、1921 年 Valasek によるロッシェル塩の Ferroelectricity(強誘電性)の発見をもたらした。さらに 1942 年以降、日、米、ソで独立に酸化物であるチタン酸バリウム(BaTiO_3)が強誘電体であることが発見され、以来新しい酸化物強誘電体の発見が続いた。これら圧電性、焦電性、強誘電性といった現象の応用は圧電効果がもっとも早く 1920 年までの間に現在の圧電素子の基礎となっている超音波発振、フィルタ、共振子といった応用が可能であることが示された。この圧電効果は当初、単結晶固有の効果であると考えられていたので水晶ならびにロッシェル塩の単結晶のみを対象として研究されていたが 1947 年米国の Roberts が多結晶体のチタン酸バリウムにおいて圧電性を見出した。この圧電性を持った多結晶体は後に圧電セラミックスと呼ばれ、製造が容易で性能が高いことから幅広く認知されるようになった。その後、圧電セラミックスは圧電素子として通信用フィルタ、クロックジェネレータ用発振子、超音波センサ、インクジェットプリンターヘッド用アクチュエータ、液晶ディスプレイのバックライト用トランス、超音波センサ等に応用されるなど幅広い分野で欠かせない存在となっている。

チタン酸バリウムはキュリー温度が約 120°C と低く、室温付近に強誘電-強誘電相転移を示す第 2 変態点が存在するため、温度による特性の変化が大きく実用化は困難であった。そのため Ba の一部を Ca や Pb など他の元素で置換しキュリー温度や第 2 変態点を制御することにより実用化が試みられていた。1953 年頃見出されたチタン酸鉛(PbTiO_3)とジルコン酸鉛(PbZrO_3)の 2 成分系固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)はキュリー温度が約 300°C と高温でかつ、それ以下には第 2 変態点がないことからチタン酸バリウムに代わる新しい材料となった。PZT 系セラミックスは、他のセラミックスと比較して高い電気機械結合係数 k (電気エネルギーと機械エネルギーの変換効率; 純粋な PZT で $k=50\%$ 以上)を有しかつチタン酸バリウムで問題

となった温度特性の問題も発生しないことから圧電材料として理想的な材料となった。また、PZT は優れた圧電的性質を有するだけではなく、大きな残留分極値($P_r \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)を有することから不揮発性メモリ用の強誘電体材料や焦電素子としても応用されており現在、電子セラミックスの主役の座を築いている。これらのチタン酸バリウムやPZTは図1.1のようなペロブスカイト構造(ABO_3)を持ち一般にペロブスカイト型強誘電体と呼ばれている。ペロブスカイト型構造以外の酸化物強誘電体材料についても研究されており、結晶構造異方性の強いビスマス層状構造^[1-3]やタングステンブロンズ構造^[4,5]と呼ばれる化合物が1950年頃以降に見出されているが、いくつかの化合物について基本的な性質が調べられた。

圧電セラミックスの実用化が進むにつれ、更に高性能な材料を開発するといった観点からPZT系以外の材料、特に鉛を含まない非鉛系の圧電材料について検討されたが約20年前の電子材料工業会、圧電セラミックス部会の「新圧電材料調査委員会」では「酸化鉛を含まない無鉛(あるいは低鉛)圧電セラミックスにPZT系に変わり得るものはない」との結論が出されている。しかしながら近年、環境保全に対する意識の高まりを受けて、電子部品においてもカドニウム、6価クロムや鉛といった有害元素を排除する動きが活発となっている。その一つが欧州委員会環境総局によるWEEE(Directive on Waste Electrical Electronic Equipment, 廃電気電子機器指令)であり、製造や廃棄処理等の問題から鉛など有害な物質を電化製品に使用することを2006年から禁止する法案が可決された。ただし現在のところ電子セラミックス分野においては鉛系材料に取って代わることができる非鉛系材料が開発されていないため「電子セラミック部品の中の鉛は除外」となっている。また、自動車業界においてもELV指令(Directive on End of Life Vehicles, 廃自動車指令)により自動車一台当たりの鉛使用量を1g以下に制限する規制が検討されている。自動車には燃料噴出制御用アクチュエータ、各種センサ、カーナビ用圧電ジャイロなど多くの部品で圧電材料が用いられていることからこの問題は切実であり高性能な非鉛系材料への代替が求められている。これらの背景の下、環境に優しい非鉛系圧電材料の研究開発は急務かつ、必要不可欠であると考えられている。

非鉛圧電体セラミックス材料の候補として、ペロブスカイト(ABO_3)型強誘電体材料ではAイオンのPbに代わるイオンにBi、($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$)、($\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}$)などBiイオンを用いた系が有力であるとされている^[6]。特にチタン酸ビスマスナトリウム($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) TiO_3 (BNT)は他のペロブスカイト型化合物との固溶体を形成することにより、非鉛系圧電セラミックスの中では大きな電気機械結合係数が得られることなどから精力的に研究されている^[7,8]。しかしながらこのBNT系は一般に低抵抗なため分極処理が困難であり、また高い機械品質係数が得られないといった欠点がある。ペロブスカイト型以外の強誘電体材料ではビスマス層状構造強誘電体が温度係数や機械品質係数の点でPZT系と比べ優れており注目されている。ビスマス層状構造強誘電体はペロブスカイト型強誘電体と異なりその殆どの化合物が室温において強誘電相である。そのためペロブスカイト型強誘電体と比べて多くの元素の組み合わせが可能で、こ

の構成元素により特性を制御できることが注目されている。また、最近では薄膜化により不揮発性強誘電体メモリの分野においても非 PZT 系材料としての研究が盛んである^[9-12]。これらのことから本研究では非鉛系強誘電・圧電材料に関する研究の一つとしてビスマス層状構造強誘電体に注目した研究を行った。

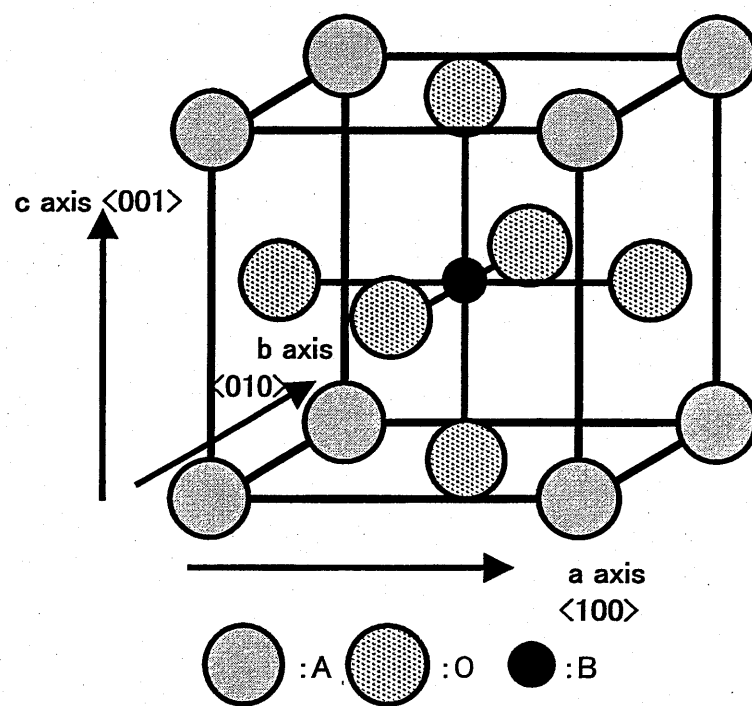
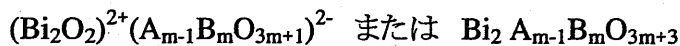


図1.1 ペロブスカイト(ABO_3)型構造
Fig. 1.1 Crystal structure of perovskite (ABO_3).

1.2 ビスマス層状構造強誘電体

ビスマス層状構造強誘電体(Bismuth Layer-structured Ferroelectrics、以後 BLSFと略す)は1949年に Aurivillius^[1-3]によってその結晶構造が明らかにされて以来これまでに数10種以上の化合物が報告されている。これら化合物の殆どは強誘電性を有する為、BaTiO₃やPb(Zr,Ti)O₃などのペロブスカイト型強誘電体と同様に圧電・焦電・強誘電性が注目されてきた。ただし BLSF は一部の組成のものを除き単結晶育成が困難なため研究の対象としてはセラミックスを用いたものについて、その結晶構造、誘電的、強誘電的、圧電的および焦電的性質が調べられてきた。BLSF の強誘電性は1959年に Smolemskii^[13]らによってPbBi₂Nb₂O₉(m=2)で初めて見出され、さらに1960年代に入り、E.C.Subbarao^[14-17]がm数の異なるいくつかの化合物について誘電特性を詳細に報告した。

BLSF は m 個のペロブスカイトが重なった擬似ペロブスカイト層((A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻)を酸化ビスマス層((Bi₂O₂)²⁺)で挟んだ構造をしており一般式は次のように表されている。



ここで A には主に Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺などの1価から3価、B には Fe³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺などの3価から6価のイオンもしくはこれらイオンの組み合わせにより構成されている。これまでに m が1から8となる化合物について層状構造をもつことが報告されているが、実際に多く研究されているものは m=5 以下のものに限られる。それは m 数が大きな化合物は単一層の確認が困難なことや、その m 数の化合物に反応する前に m が小さく安定な化合物に反応してしまうからである。また、これらに加えて m 数の異なる擬似ペロブスカイトが交代に配列した交代層状構造化合物についても一部研究されている^[18]。BLSF の特性は A イオンと B イオンからなる擬似ペロブスカイト層によって特徴付けられる。この A イオンと B イオンの組み合わせには価数、イオン半径などを考慮した上で非常に多くの組み合わせが可能でありこれまでに報告のない化合物も多数存在すると考えられる。

図1.2に本研究で対象とした m=2 と m=3 の代表的な化合物である SrBi₂Ta₂O₉ と Bi₄Ti₃O₁₂ の結晶構造図(単位胞の半分)を示す。この図より BLSF は (Bi₂O₂)²⁺ 層の間に (m-1) 個のペロブスカイト格子(ABO₃)からなる擬似ペロブスカイト層(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻ が交互に積み重なった構造を持つことがよくわかる。また、c 軸方向に長く発達した異方性の大きな結晶である。

擬似ペロブスカイト層を構成する元素の組み合わせには通常のペロブスカイト型化合物と同様に A, B イオンのイオン半径 R_A と R_B によって制約があることが知られている。この制約は一般に、寛容係数 T (tolerance factor) と呼ばれるものであり R_O を酸素のイオン半径とすると次の式で与えられる。

$$T = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1.1)$$

一般的なペロブスカイト型化合物(ペロブスカイトブロックが無限大に連続していると考え m=

∞ と表記)と各 m 数の BLSF において報告されている寛容係数 T の値を表 1.1 に示す。一般的なペロブスカイト構造化合物では $0.80 < T < 1.02$ ($T=1.0$ の時、最密充填となる)の範囲においてこの条件を満たすことができるが、Bi 層状構造の場合には $m=2$ では $0.81 < T < 0.93$ とその範囲は小さく、また $m=4$ では $0.85 < T < 0.89$ と m 数が増加するにつれてさらに範囲が小さくなる。これは擬似ペロブスカイト層を挟む Bi_2O_2 層の影響による。

BLSF の中で m が偶数の化合物は、強誘電性を示す室温においてその大半が斜方晶 ($mm2$)、空間群 $A2_1am(Cmc2_1)$ に属する。また、 m が奇数の化合物についてはいくつかの報告がなされており、 $m=3$ の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を X 線回折等によって構造解析した結果では空間群 $B2cb$ の斜方晶 ($mm2$) とされている。ただし偏光顕微鏡観察^[19]や Rae らの単結晶構造解析^[20]の結果より厳密には $\beta \approx 90^\circ$ の単斜晶 (m) であることがわかっており、その時の空間群は $A1a1$ とされている。BLSF の自発分極方位は結晶構造からの説明がなされており、 m が偶数の場合には 2 回らせん軸の方位すなわち a 軸方向で、奇数の場合には a 軸からわずかに c 軸に傾いた方向である^[21]。これは図 1.3 に示すように酸素八面体を 1 つの双極子と考えると m が偶数の場合では、 c 軸と平行方向に鏡面を持つため互いに打ち消し去ってしまい c 軸方向へ強誘電性は存在しないため a, b 面内にのみ強誘電性が存在し、逆に、 m が奇数になるものは c 軸と平行方向に鏡面を持たず、2 回対称軸を持つため互いに打ち消さないために c 軸方向にも強誘電性が存在するということである。ただし、この c 軸方向の強誘電性は c 軸と垂直方向の成分と比較すると小さい ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では $P_{sa}=50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $P_{sc}=5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)。

圧電的材料としての BLSF はバルクセラミックスによる研究がなされており池上らおよび高橋によって初めて報告された。その後坂田、竹中らのグループを中心に多くの化合物について検討されている^[22]。BLSF セラミックスの圧電材料としての一般的性質には、

- ①比誘電率 ϵ_s が小さい ($100 \sim 200$: PZT=1000 前後)
- ②誘電損失 $\tan \delta$ が小さい (1% 以下 : PZT=1%)
- ③キュリー温度 T_c が高い ($300 \sim 1000^\circ\text{C}$: PZT=400 $^\circ\text{C}$ 前後)
- ④機械品質係数 Q_m が大きい (Q_m : 1000 $\sim$: PZT= $\sim$ 1000)
- ⑤共振周波数の温度係数が小さい ($0 \sim 20\text{ppm}$)
- ⑥エージング特性が良好
- ⑦電気機械結合係数の異方性 (k_{33}/k_{31}) が大きい ($k_{33}/k_{31}=5 \sim 10$: PZT $\approx$ 1.0)

などといった特徴があり、これらの特徴を生かせば BLSF は共振器やフィルタ等への応用が考えられる。また、高いキュリー温度は室温付近における安定性に優れるだけではなく高温環境下での応用が可能とされている。電気機械結合係数の異方性を用いた振動子についても検討されているが BLSF セラミックスは電気機械結合係数や圧電定数が PZT 系と比べて小さいといった欠点がある。この原因は BLSF セラミックスの分極処理の困難さや材料固有の自発分極を圧電特性として利用できない点にある。前者は分極反転に要する電界すなわち抗電界が大きいいため分極処理を施すのに十分な高い電界や温度が必要となることで

あり、後者は BLSF の自発分極に結晶構造の異方性が存在することである。そのために BLSF セラミックスは単結晶が持つ自発分極と比べて小さい残留分極値しか得られず電気機械結合係数や圧電定数が小さくなってしまふ。これを解決するためには配向性セラミックスのような分極の方位を制限できる試料の導入が提案されている^[22]。

現在、BLSF は圧電体としての応用以上に強誘電性を利用した強誘電体不揮発メモリ応用に関する研究が盛んである。BLSF が注目されたのは 1994 年に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (以後 SBT と略す) 薄膜が、PZT 薄膜で問題となっていた分極反転疲労といった欠点を克服しかつ低電圧駆動が可能であると報告されたことに始まる^[9]。以来、強誘電体不揮発メモリ用の材料として SBT 薄膜が PZT 薄膜と肩を並べて精力的に研究されてきた。1999 年には La を置換したチタン酸ビスマス($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$:BLT)薄膜が SBT より大きな残留分極を示しかつ低温度での合成が可能であると報告されたことにより、BLT 系についても注目され始めた。これまでの研究により SBT 薄膜では Sr と Bi の比を変化させた不定比組成の導入により強誘電特性が変化することが調べられており、Sr 欠損 Bi 過剰とした時に残留分極値が向上することが実験結果より示されている。最近ではこのメカニズムを調べるためにバルクセラミックスを用いた研究が行われている^[23,24]。

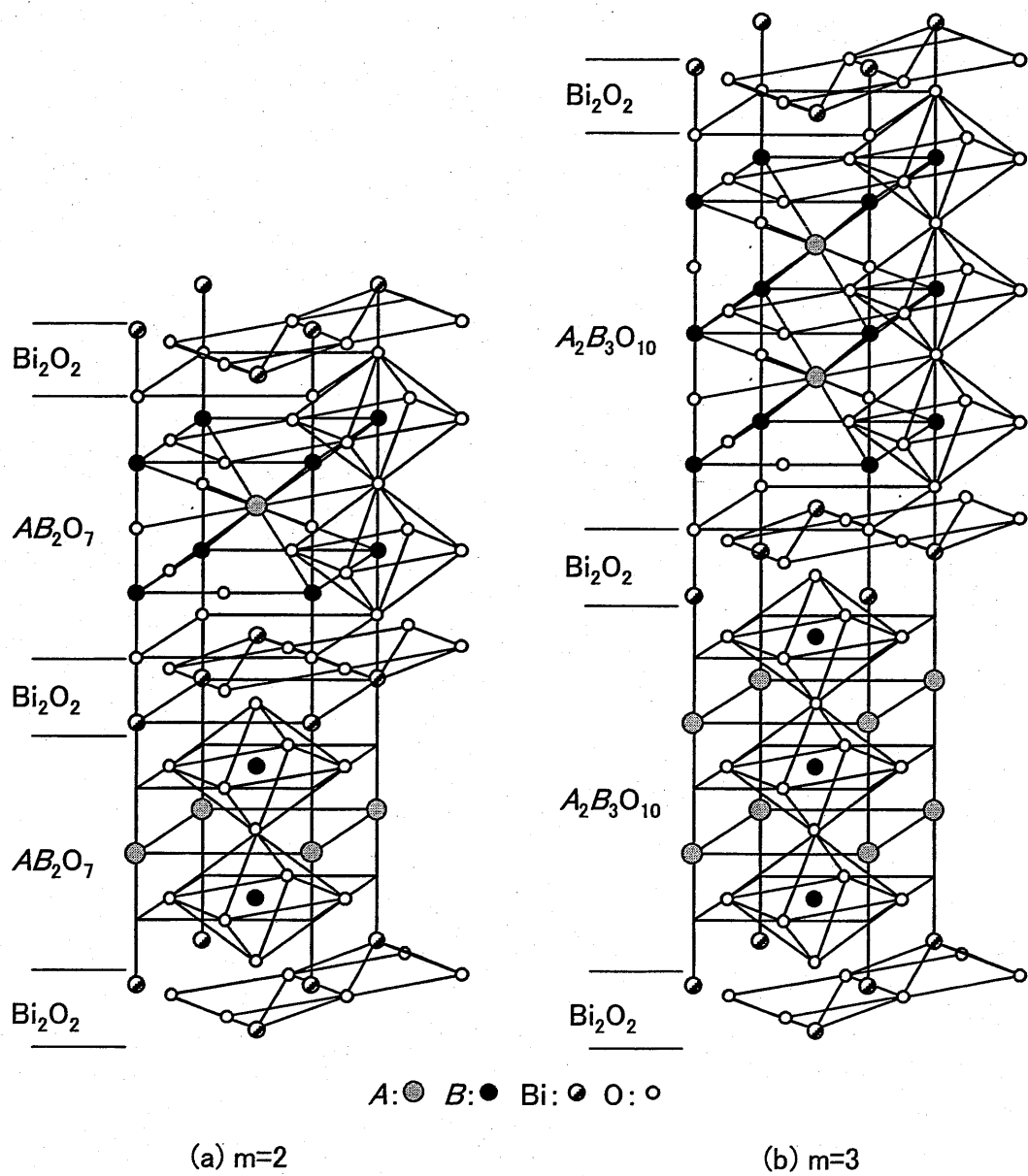


図1.2 ビスマス層状構造強誘電体の結晶構造

Fig. 1.2 Crystal structure of Bismuth Layer-structured ferroelectrics (BLSF; $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$) (a) $m=2$ and (b) $m=3$

表1.1 BLSFにおけるトレランスファクター
Table1.1 Tolerance factors in BLSF

m	Tolerance factors
2	0.81-0.93
3	***
4	0.85-0.89
5	0.86-0.87
:	:
∞	0.75-1.10

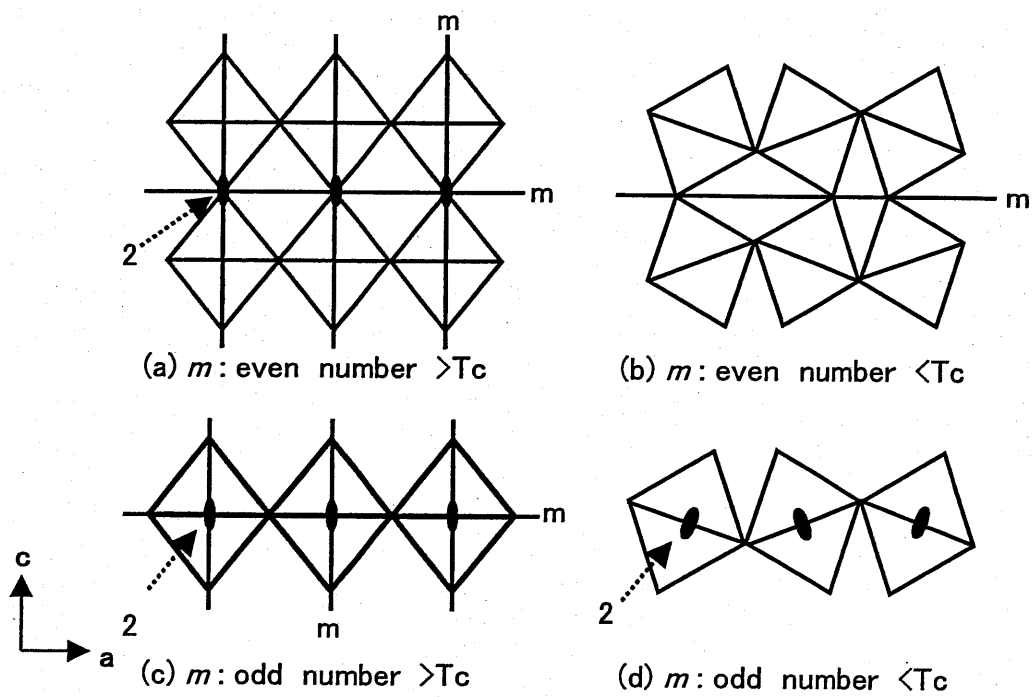


図 1.3 擬似ペロブスカイト層内の酸素八面体 BO_6 (m : 鏡映面, 2: 2回対称心).
 Fig. 1.3 BO_6 octahedra in the pseudo-perovskite block (m : mirror symmetry, 2: two-fold symmetry).

1.3 本研究の目的・構成

圧電・強誘電体材料は今後さらに多岐の分野において応用されることが期待されているが、従来の鉛系材料は地球環境を保全するといった観点から好ましいとはいえない。非鉛系材料の利用は地球環境を保全するといった観点からこの問題を解決する唯一の手段ではある。しかしながら現在のところ PZT 系材料を超える性能をもった材料は開発されておらずその開発は急務である。そこで本研究では、非鉛系強誘電体材料の一つとしてこれまでに背景を述べたビスマス層状構造強誘電体(BLSF)に着目した。本研究では特に高い性能を持ちうる新組成 BLSF の探索と結晶構造の解析、バルクセラミックスにおける強誘電・圧電特性等の電気的特性の評価ならびに BLSF の単結晶化と BLSF 材料について幅広く実験を行うことを目的とする。

本論文は全 7 章からなっており、その構成を以下に述べる。

第 1 章(本章)ではこの研究の背景を説明すると共にこの研究の目的を示した。

第 2 章では本研究において行った実験方法について説明する。

第 3 章から第 5 章はバルクセラミックスに関する研究をまとめたものである。バルクセラミックスにおける研究として BLSF 結晶構造内の擬似ペロブスカイト A サイトに注目し(1)2 価の A サイトイオンに対して 3 価の Bi と空孔の導入、(2)高いキュリー温度を持ちうるイオン半径の小さな A サイトイオンの導入、(3)特性制御が期待できる複数のイオンによる固溶体形成、といった材料設計を行いその結晶構造の決定や強誘電・圧電特性を調べることにより非鉛系強誘電体としての BLSF の可能性について述べる。

第 6 章は単結晶に関する研究として、BLSF における基礎物性探索や BLSF の高性能化を狙う観点から強誘電体薄膜材料の単結晶化や BLSF 圧電単結晶の作製について述べる。

第 7 章は本論文のまとめで本研究において得られた知見についてまとめる。

参考文献

- [1] B. Aurivillius, Ark Kemi.: 1 (1949) 463.
- [2] B. Aurivillius, Ark Kemi.: 1 (1949) 499.
- [3] B. Aurivillius, Ark Kemi.: 2 (1949) 519.
- [4] M. DiDomenico, Jr. and S. H. Wemple: J. Appl. Phys. **40** (1969) 720.
- [5] S. H. Wemple and M. DiDomenico Jr.: J. Appl. Phys. **40** (1969) 735.
- [6] “強誘電体材料の開発と応用” (シーエムシー出版, 2001 年) 第 2 章
- [7] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2236.
- [8] Y. -M. Chiang, G. W. Farrey and A. N. Soukhojak: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3683.
- [9] C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. O. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott: Nature **374** (1995) 627.
- [10] M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono and D. A. Payne: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4158.
- [11] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo: Nature **401** (1999) 682.
- [12] T. Watanabe, T. Kojima, T. Sakai, H. Funakubo, M. Osada, Y. Noguchi and M. Miyayama: J. Appl. Phys. **92** (2002) 1518.
- [13] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaya: Sov. Phys.-Solid State. **1** (1959) 149.
- [14] E. C. Subbarao: J. Chem. Phys. **34** (1961) 695.
- [15] E. C. Subbarao: Phys. Rev. **122** (1961) 804.
- [16] E. C. Subbarao: J. Am. Ceram. Soc. **45** (1962) 166.
- [17] E. C. Subbarao: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 665.
- [18] Y. Noguchi, R. Satoh, M. Miyayama and T. Kudo: J. Ceram. Soc. Jap. **109** (2001) 29.
- [19] S. E. Cummins and L. E. Cross: J. Appl. Phys. **39** (1968) 2268.
- [20] R. D. Rae, J. G. Thompson, R. Y. Withers and A. C. Willis: Acta Cryst. B **46** (1990) 474.
- [21] R. E. Newnham, R.E. Wolfe and J. F. Dorrian: Mater. Res. Bull., **6** (1971) 1029.
- [22] 竹中正: 京都大学博士学位論文 (1984)
- [23] Y. Shimakawa, Y. Kudo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi: Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 1904.
- [24] Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa T. Kamiyama, M. Osada and M. Kakihana: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 7062.

第2章 試料作製と評価方法

2.1 バルクセラミックスの作製

本研究では一軸加圧成型により焼成粉末を成型後焼結する、一般的なセラミックス作製法によりバルクセラミックス試料を作製した。試料作製方法の基本的な流れを図 2.1 に示す。

出発原料には表 2.1 に示す高純度試薬を用いた。原料粉末は大気中水分の付着(吸着水)や大気中の水分との反応による化学変化を起こしている可能性があるので試薬秤量の際にはそれらを考慮する必要がある。そこで原料の内 La_2O_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 といった高融点粉末については電気炉内 1000°C で 30 分間、その他の炭酸塩、低融点酸化物である Bi_2O_3 については 200°C の恒温槽を用いて 12~24 時間十分に乾燥、水分を蒸発させることにより灼熱減量を測定した。各試料の秤量はこの灼熱減量を考慮した上で行った。

秤量した各粉末はめのう乳鉢でアセトン中 30 分以上湿式混合を行った後、恒温槽においてよく乾燥させた。各粉末試料は Pt 箔で底を覆ったアルミナ坩堝あるいは Pt 坩堝に混合粉末を充填し、電気炉(yamato:FP22)により 800°C まで $200^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温した後、 800°C で 2 時間仮焼した。仮焼後の粉末をよく粉砕した後、再び坩堝に充填し $200^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1100°C まで昇温した後、2 時間の焼成を行いセラミックスの原料となる焼成粉末を作製した。

本焼成により得られた粉末は、乳鉢内でアセトンを用いた湿式粉砕された。粉砕した粉末を #200 のふるい(#200= $75\mu\text{m}$)に通すことにより均一できめの細かい粒子が揃えられた。作製した粉末は可塑性を持っていないために加圧成型を行うことが困難なのでバインダの添加を行った。バインダには強誘電体セラミックス作製の際に多く用いられるポリビニルアルコール(PVA)を選択した。作製粉末に対して 1~2wt% の PVA を純水に溶かした後、この PVA 溶液を焼成粉末に加えて乳鉢内で念入りに混合、乾燥を行った。乾燥させた粉末は再び粉砕を行い、#200 のふるいに通すことによって造粒した。造粒した粉末は金型を用いて直径 10~13mm、高さ 1~5mm の円柱あるいは円板状に成型された。成型圧力は予備実験により十分に大きな焼結密度が得られることを確認した 64~480MPa の間で段階的に加圧する方法を選択した。

Pt 箔を敷いたアルミナさやに成型した圧粉体を置いて電気炉(MOTAYAMA:SB)により焼結を行った。成型を行う際に導入したバインダが急激に加熱すると試料内部にすずや空孔を生じさせる恐れがある。そこでバインダが完全に蒸発する 500°C までを $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とゆっくりと昇温を行い、 500°C で 2 時間保持することによりバインダの除去を行った。その後 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ で目的の焼結温度まで昇温して、2 時間保持することにより焼結を行った。

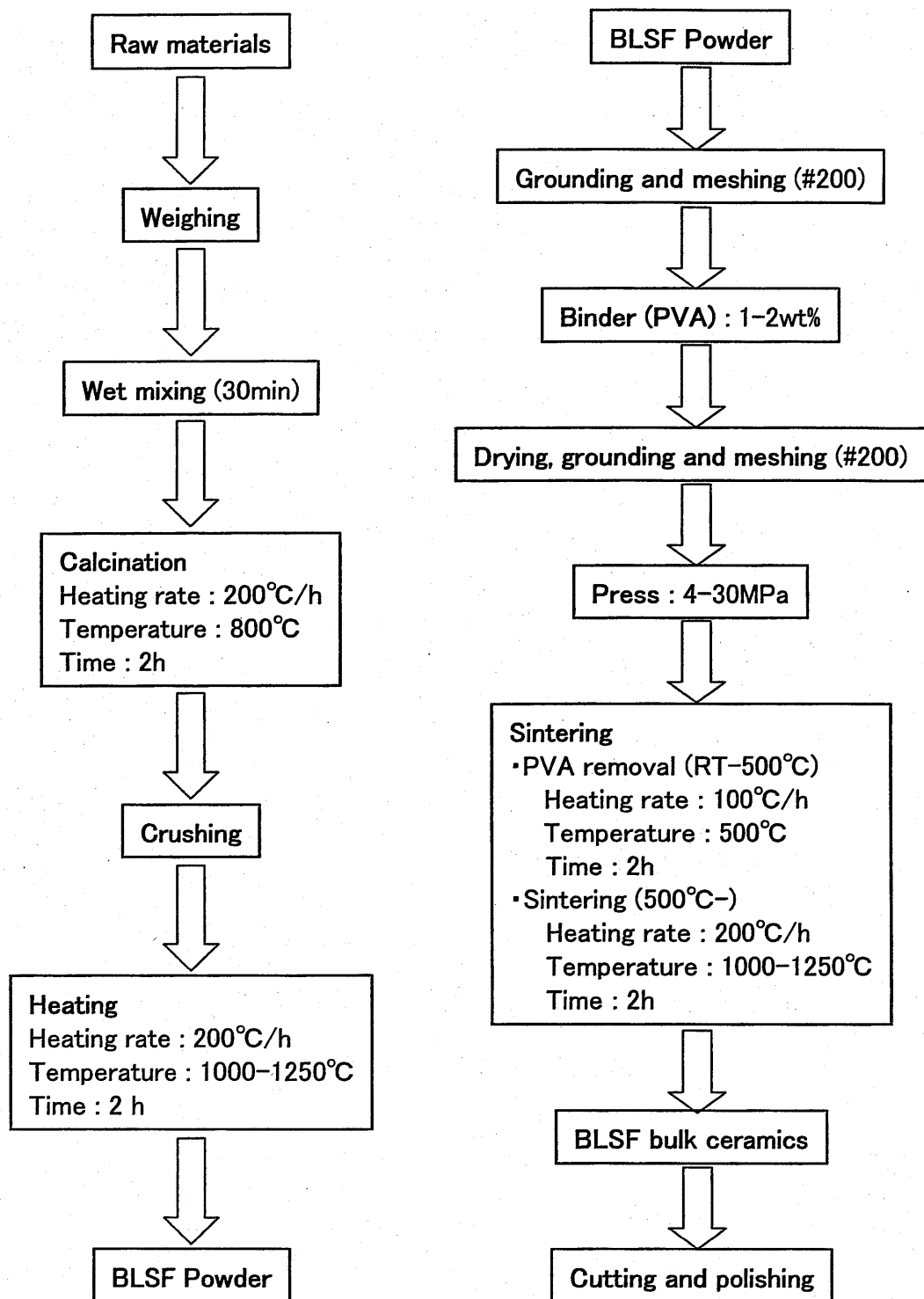


図2.1 BLSF粉末、セラミックス合成の流れ

Fig. 2-1 Flow chart of BLSF powders and ceramics preparation procedures.

表2.1 本研究で用いた試薬

Table 2-1 Oxides and carbonates used as starting raw materials.

raw material	maker	purity (%)
Bi_2O_3	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.99
Ta_2O_5	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.9
	Rare Metallic. Ltd.	99.99
Nb_2O_5	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.99
TiO_2	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.99
La_2O_3	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.9
Na_2CO_3	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.9
SrCO_3	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99.99

2.2 単結晶試料の作製

本研究ではセラミックスに加えて単結晶についても作製を行った。単結晶試料は原料を坩堝に充填して加熱、熔融させた後に徐冷を行う方法を用いた。単結晶試料作製の概略図を図 2.2 に示す。出発原料はバルクセラミックスと同様、灼熱減量を考慮した上で取り扱った。試料の作製条件は各結晶材料によって異なるので各結晶材料別に改めて詳述する。

2.3 試料加工方法

作製した試料は回転ダイヤモンドカッター(アイソメット(BUEHLER 製))を使用して必要とする形状に切断した。焼結体や単結晶は硬く割れやすい性質を持っているので切断はできるだけ試料に負荷をかけないよう軽負荷・低速で慎重に行った。

切断した試料の表面は平坦性が失われてしまうので研磨により表面を平坦にする必要がある。また、非切断面の試料表面層は大気に暴露された状態により反応した層であると共に、焼結の際に反りなどの応力が加わっている。本研究で確かめた範囲では、表面層を残した状態の未研磨試料と研磨を行った試料とでは X 線回折ピークの強弱が異なる、すなわち異なった配向性を示していることがわかった。このことから試料表面は試料内部とは異なった性質を有すると考えられるので全ての試料において表面(特に電極形成面)の研磨処理を念入りに行った。研磨は#400、#1000、#2000 のカーボランダム粉 (マルトー製)を硬質ガラス板上に水で溶くことにより広げその上で手擦り研磨を行った。手擦りの研磨は試料の厚みを均一にするために慎重に行い、また試料の研磨粉により試料にキズが入らないようこまめに研磨粉を交換しながら行った。試料の研磨は厚さを薄くする場合には粒度の荒い#400 ならびに#1000 の研磨粉により厚み調節研磨を行い、その後#2000 の研磨粉により仕上げ研磨を行った。特に厚さを調節する必要のない試料の場合には#2000 の研磨粉のみにより研磨を行い表面層ならびに試料の反りを除去した。

電気的特性を評価するためには電極を形成する必要がある。電極は直流スパッタによる金のコーティングもしくは塗布した銀ペーストを焼き付ける方法により形成した。これら電極の種類は試料形状ならびに評価方法により最も適したものを選択した。本研究では高温下での電気的特性評価やスパッタ処理が困難な非常に小さな試料には焼付け銀、その他の測定には金スパッタにより電極を形成した。銀電極の焼付けは筆を用いて銀ペーストを試料に均一に塗布し、その後 500℃で 30 分の焼き付けを行った。また、均一でかつ十分な電極厚みを得るために必要に応じてこの工程を数回繰り返した。金スパッタは穴の空いた金属薄板によりマスキングすることで電極サイズの調整を行った。

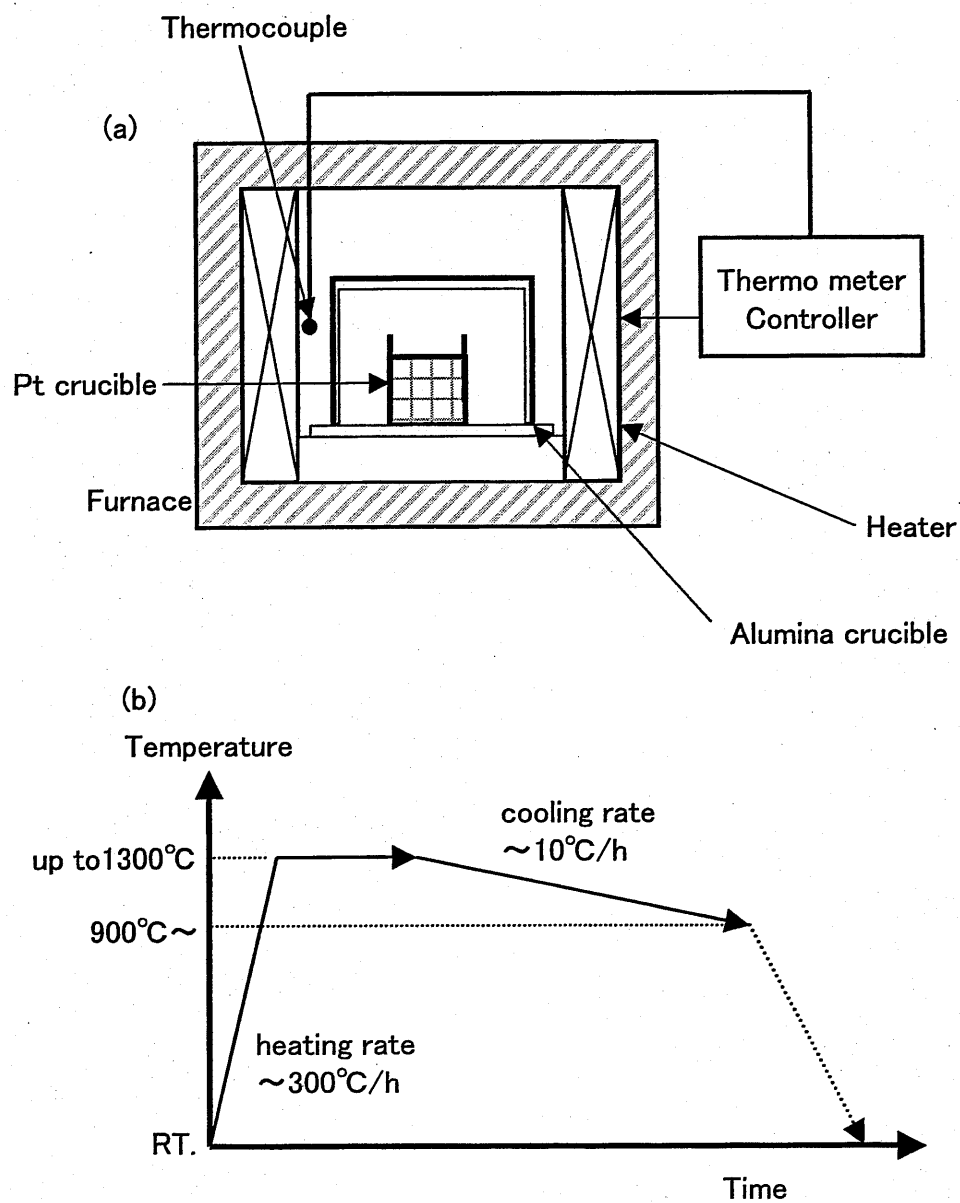


図2.2 結晶作製装置略図と温度プログラム

Fig. 2.2 Schematic of (a) crystal growth system and (b) temperature diagram of crystal growth.

2.4 構造評価

作製した粉末、バルクセラミックスならびに単結晶に対して薄膜 X 線回折装置(マックスイエンス:MXP18VA)を使用して X 線回折を測定した。X 線源には $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を使用した。得られた X 線回折パターンは JCPDS カードデータにより指数付けを行い BLSF 相の確認を行った。

BLSF は結晶構造の複雑さから多くの回折ピークを有するため JCPDS カードだけで単相を確認することは困難である。また、格子定数は X 線回折パターンのピークに各結晶系における指数を付け、最小二乗法などによるフィッティングを行うことで決定するが、BLSF の場合は a 軸長さと b 軸長さがほぼ同じためこれらに起因するピークの分離(例: 200 と 020、208 と 028 など)が困難である。そこで最終的な単一層の判断や格子定数の決定はリートベルト解析により行った。

リートベルト法とは粉末 X 線・中性子回折パターンを対象として構造パラメータと格子定数を直接、精密化する回折法である。リートベルト法の原理としては角度分散型(波長一定、 2θ 可変)の X 線あるいは中性子回折装置により、一定の 2θ 間隔で一連の回折強度 y_i ($i=1,2,3,\dots$) を測定した場合、全粉末回折パターンに含まれている情報をできるだけ多く抽出するために、仮定した構造モデルに基づいて計算した回折パターンによる実測回折パターンの当てはめを行う。すなわち i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $w_i (=1/y_i)$ とし、重みつき残差二乗和 $S(x)$ を最小とする一組の変パラメータ (x) を非線形最小二乗法により精密化するものである。ここで $S(x)$ は

$$S(x) = \sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2 \quad (2-1)$$

と定義されている。

測定した回折データは RIETAN-2000 program^[1]より解析を行い、解析結果のひとつである R_{wp} 値、 S 値の収束により解析の可否を判断した。 R_{wp} 値および S 値とは観測強度(y_i)と計算強度($f_i(x)$)との一致を見積もるための尺度であり、以下に示す通りである。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (2-2)$$

$$R_e = \left(\frac{N-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2} \quad (2-3)$$

$$S = R_{wp}/R_e = \left\{ \frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N-p} \right\}^{1/2} \quad (2-4)$$

このとき N は測定データ数、 p は精密化するパラメータの数を示す。 R_{wp} とは分子が残差二乗和 $S(x)$ であり最も重要な R 因子である。ただし R_{wp} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値に大きく左右する。そこで、統計的に予測される最小の R_{wp} に等しい $R_e(R\text{-expected})$ と R_{wp} とを比較するための指数 $S(\text{goodness-of-fit})$ がフィットの良さを示す実質的な尺度となる。 $S=1.0$ はフィッティングが完璧であることを意味するため S 値が 1.0 に近いほどより精密化が成功したことを意味する信頼性の尺度である。構造パラメータ、格子定数は R_{wp} 値、 S 値が収束した解析結果が示すものとしている。

実際の測定は前節の X 線回折とほぼ同じ工程で行っている。試料の配向は解析結果の精度が低下するので、非常に細かく粉碎した粉末を用いてできるだけ試料ホルダーに押し付けないようにして試料の充填を行った。回折データは一定の 2θ おきに、一定の時間だけ測定するステップ・スキャン方式によるものを用い、ステップ幅を $0.02(\text{deg})$ とし、最大回折強度が 5000～10000 となるよう計数時間を 3～6(sec) と調整した。

2.5 熱重量分析

本研究で取り扱った原料の一つ Bi_2O_3 は 1000°C 以上になると蒸発が生じることが知られている^[2]。BLSF を合成するための熱処理温度が高温になると Bi_2O_3 の揮発が考えられるために熱処理による重量減少について調べる必要がある。また、粉末を成形する際にはバインダとして PVA を添加していることから完全にバインダを除去することも必要とされる。これらの温度や状況を調べるために差動型高温示差熱天秤(マックサイエンス製熱分析システム: TG-DTA2020S)を用いて熱重量分析を行った。また、単結晶試料作製の際に必要な融点、分解点(包晶点)は示差熱分析により決定し、結晶作製条件はこの結果を用いて決定した。

2.6 表面モフォロジー

試料の表面モフォロジーは走査型電子顕微鏡(TOPCON 製: SM300)を使用して観察した。本研究で観察を行った試料は基本的に絶縁物なので charge up を防ぐために Au をコートした後、導電性テープで試料台に固定した。観察は $\times 3000 \sim 5000$ 程度の倍率で行った。SEM による観察は試料表面と切り出した断面の両方について行った。

2. 7 誘電特性

誘電率及び誘電損失の温度特性の測定はインピーダンスアナライザ(Hewlett-Packard: 4194A)と電気炉を用いた。この電気炉は温度調節器(SHIMADEN: FP-21)により温度制御されており、インピーダンスアナライザと共に PC で制御されており、温度プログラム及び測定条件をコンピュータに入力することで自動的に測定できる。測定システムの概略と試料をセットするサンプルホルダーの形状を図 2.3 に示す。このサンプルホルダーはアルミナブロックからできており、底部に Pt 板を貼り付け、絶縁管に入れた Pt リード線により信号を外部に取り出している。測定は 1 分間に 2℃ ずつ、30 秒間隔で行った。測定信号レベルはノイズの影響を少なくするために 1.0 V とし、測定周波数は 100 Hz～10 MHz とした。

2. 8 強誘電性の評価

本研究では強誘電体テスタ(Radiant Technologies: RT6000HVA 以下 RT6000)を用いて強誘電性の評価を行った。RT6000 はオペアンプを用いた微積分回路によるバーチャルグラウンド方式と呼ばれる方法で強誘電ヒステリシスループを観測する強誘電テスタである。RT6000 は強誘電体試料に蓄えられた電荷を積分回路と微分回路によって検出するものであり図 2.4 の回路で表されている。この回路はオペアンプの特性上 A 点の電圧が 0 となるため印加電圧がすべて試料に加わり、かつ $V=0$ の時において反電界として働かないので、従来のソーヤタワール回路^[3]より正確に強誘電ヒステリシスループを測定することができる。本研究ではバルク試料の測定を行うので RT6000 の出力を高電圧アンプ(Trek: 609E-6)により増幅し、最大 4kV の印加電圧が得られるようにした。

実際の測定はスプリングプローブを用いた測定治具に試料を固定し、絶縁油中で行った。また、この測定治具はマントルヒータに入れて 200℃程度まで熱した絶縁油中で *P-E* ヒステリシスループの測定が可能である。

2. 10 電気抵抗率

電気抵抗率の測定は超高抵抗計(ADVANTEST: R8340)を用いて測定した。絶縁体材料のような絶縁体に電界を印加すると電極間(試料内部)を流れる電流以外に試料表面を流れる電流が存在するために通常の 2 端子測定では正確な抵抗率が測定できない。そこで図 2.5 のようにガードリングを試料に取り付けて試料内部に流れる電流のみを測定し、印加電圧との関係から試料抵抗を決定した。測定は電界強度を 200 V/mm とし絶縁油中で室温～200℃の間で行った。

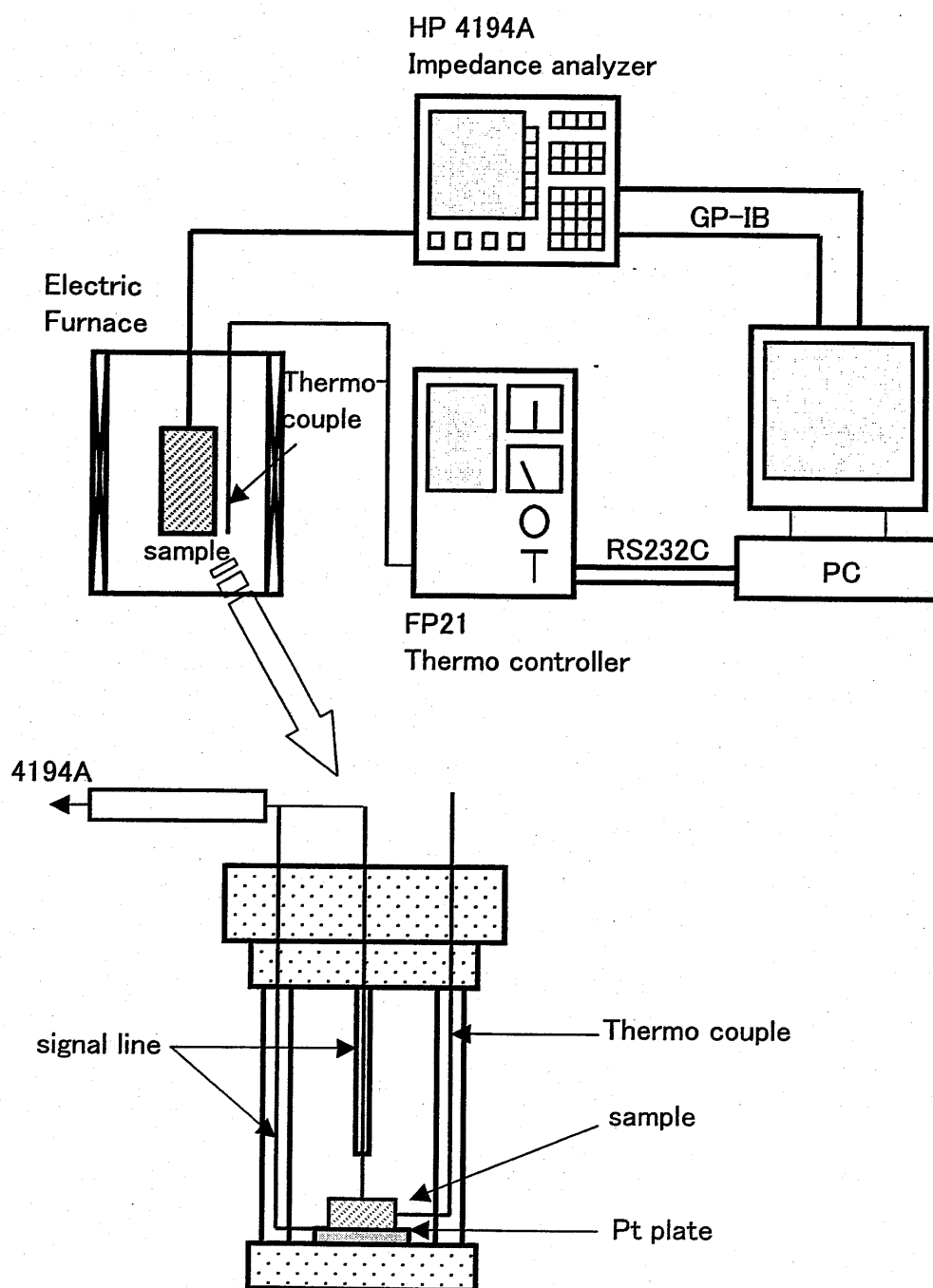


図2.3 比誘電率測定システムとサンプルホルダー

Fig. 2.3 Block diagram of dielectric measurement system and schematic of sample holder.

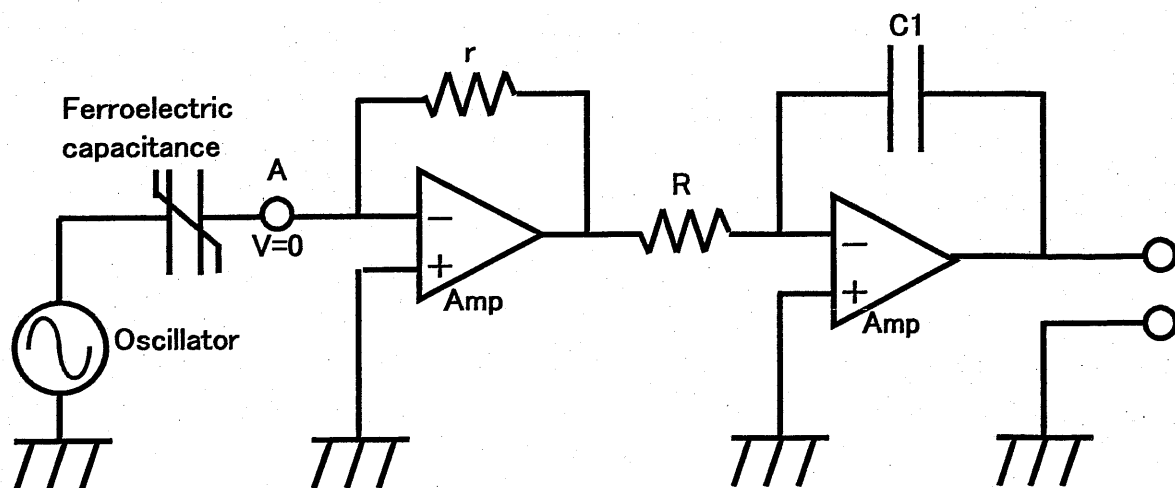


図2.4 バーチャルグランド回路

Fig. 2.4 Schematic circuit of virtual ground system.

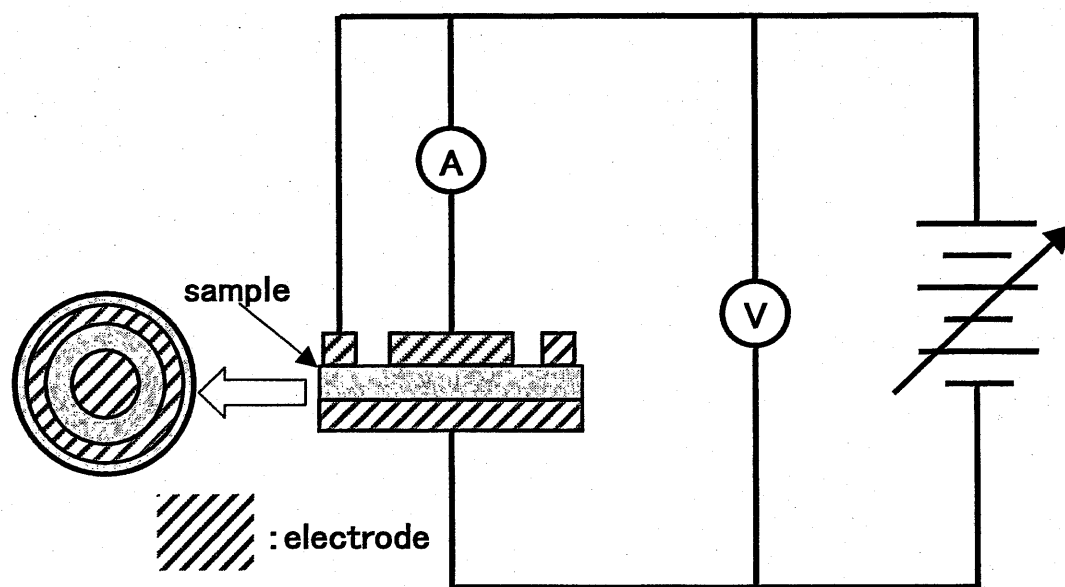


図2.5 高体積抵抗測定回路

Fig. 2.5 Schematic circuit of high resistance measurement.

2.11 分極処理

焼成した強誘電体セラミックスは通常に作製しただけでは圧電性は得られない。これはセラミックスが多数の微結晶から構成されているため内部の電気双極子が任意の方向をむいており全体の双極子モーメントが 0 となるからである。そのため作製試料に圧電性を持たせるには分極処理(poling)により双極子の向きを揃え圧電活性を持たせる必要がある。分極処理とは高電界を一定時間印加することによってこれまでランダムに配向していた結晶粒内部の双極子の方向をある一定方向へ揃えることであり、この処理により圧電性を引き出すことができる。圧電材料の分極方法には電界徐冷分極法と高温分極法がある。前者の方法は試料をキュリー温度以上に加熱した状態で電界を印加してキュリー温度以下まで冷却する方法である。一方、後者はキュリー温度以下の高温で分極処理を行う方法である。BLSF のようなキュリー温度が高い材料の場合前者の方法を用いることができないので、本研究では後者の高温分極法により分極処理を行った。この方法は温度を上げることで分極反転に必要な電界(抗電界)が低下することを利用している。本研究では加熱したシリコンオイル中で試料に高電圧を印加することにより分極処理を行った。図 2.6 に加熱したオイル中で高電圧を印加するための治具ならびに実験系を示す。オイルバスはホットプレートにより加熱されており、デジタル温度制御器で制御されている。分極処理は室温から 250°C の温度範囲で直流高電圧(電界強度 5~20 kV/mm)を 5-30 分間印加した。

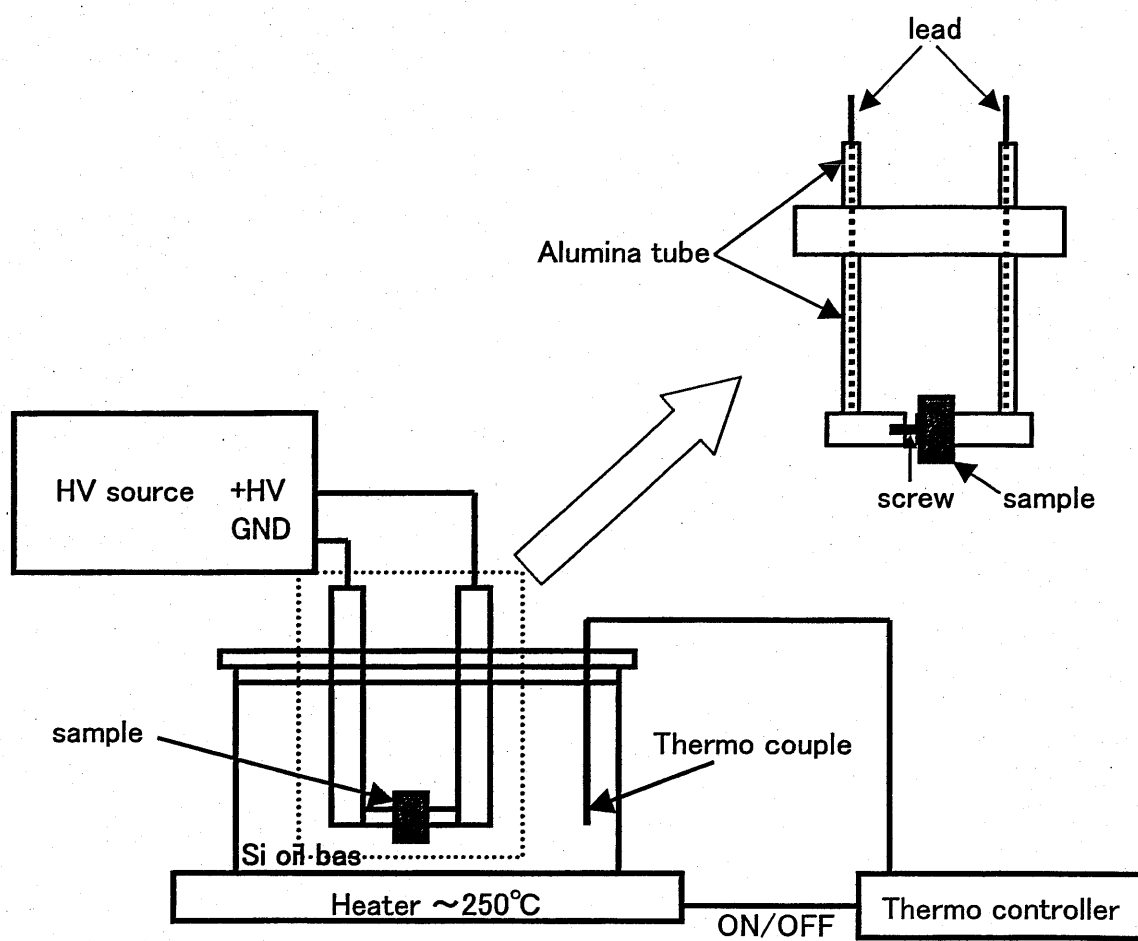


図2.6 分極システム

Fig. 2.6 Schematic of poling treatment system

2.12 圧電特性の評価

圧電体には応力により分極が生じる(あるいは電界により歪み)性質と共に固有の共振周波数を持つといった特徴がある。本研究では共振周波数を測定することによりその材料定数を決定する共振-反共振法によって圧電特性の決定を行った。

圧電セラミックスに交流信号を印加して周波数を変化していくと、ある周波数において非常に強く共振する周波数が現れる。この周波数は圧電セラミックスの形状によって決まる弾性固有振動によって決定され、この周波数を共振周波数という。圧電セラミックスは、その形状と分極の方向及び電界の方向により様々な振動モードを持ち、それぞれの振動モードは固有の共振周波数及び圧電特性を持つ。図 2.7 にセラミックスにおける代表的な振動モードと形状を示す。

共振現象は圧電体方程式を解くことにより求められ図 2.8 のような電気的な等価回路で表すことができる。この等価回路は Mason の等価回路とよばれこの回路における共振周波数を測定することにより各圧電定数の決定ができる。この回路の共振周波数付近におけるアドミッタンス Y ならびにインピーダンス Z は

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{j\omega C_0} + \frac{1}{R + j(\omega L - 1/\omega C)} \quad (2-5)$$

であらわされ、 ω は角周波数であり $\omega = 2\pi f$ と定義されている。式の第 2 項は導アドミッタンスと呼ばれる。周波数 f を変化させたときの Y あるいは Z の軌跡を複素平面上 ($Y = G + jB$, $Z = R + jX$) に描くと図 2.9 のようになる。また、周波数 f とインピーダンスの絶対値 $|Z|$ の関係は図 2.10 のようになる。この時の θ は Z の実数部 R と虚数部 X の正接である。共振に関する特性周波数は次のように定義される

f_m, f_n ; アドミッタンス $|Y|$ が最大 (f_m)、最小 (f_n) になる周波数

f_s, f_p ; コンダクタンス G が最大 (f_s)、抵抗 R が最大 (f_p) になる周波数

f_r, f_a ; 位相が 0 となる周波数のうち高い方 (f_a) と低いほう (f_r) の周波数

f_1, f_2 ; サセプタンスの周波数による微分が 0 となる周波数

このうち f_s と f_p は図 2.8 の等価回路の直列ならびに並列共振周波数であり

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2-6)$$

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{\frac{LC C_0}{C + C_0}}} \quad (2-7)$$

とあらわされる。 f_r, f_a は共振ならびに反共振周波数と呼ばれ、 $f_r < f < f_a$ を満たす周波数 f で電気的等価回路は誘導的であるので $f_a - f_r$ は振動子の帯域幅を示すことになる。

本研究では周波数とインピーダンスをインピーダンスアナライザにより測定して各周波数を

決定した。各種特性を評価するための f_s と f_p は直接測定できないことから古い論文や解説書では f_m 、 f_n もしくは f_r 、 f_a を用いて各定数を決定しているが、この両者はインピーダンスの最大位相が 90° すなわちアドミタンスサークルの中心が $B=0$ にならない限りは正確な f_s 、 f_p とは異なる周波数を示す。近年ではコンピュータによる自動計測ならびに高速データ処理が可能となったことから、高い分解能で測定を行いそのデータから f_s 、 f_p を計算により簡単に求めることができる。また、 f_1 、 f_2 も同様に測定データを計算することにより $B_{\max}$ 、 $B_{\min}$ における周波数を取り出してやることで求められる。

弾性的に蓄えられているエネルギーと1サイクル中に失われる弾性的損失の比を機械品質係数といい Q_m で表し

$$Q = \frac{1}{2\pi f_s RC} \approx \frac{f_s}{f_2 - f_1} \quad (2-8)$$

で与えられる。この Q_m は圧電振動子の共振点での振る舞いを支配する重要な要素であり圧電セラミックスの性能を表す一つの指数である。

圧電現象とは電氣的エネルギーと機械的エネルギーの相互変換により起こる現象である。電氣的エネルギーと機械的エネルギーの変換の効率を電気機械結合係数 k (electromechanical coupling coefficient もしくは coupling factor)といいこの k は

$$k = \sqrt{\frac{d^2}{\epsilon^T s^E}} \quad (2-9)$$

と圧電定数 d [C/N]、誘電率 ϵ [F/m]、弾性コンプライアンス s で表される。この k 、 d 、 ϵ 、 s はテンソルで表され、添字が k_{ij} のように付けられている。圧電セラミックスでは添字 i を分極方位、 j を振動方位としている。

圧電セラミックスを伝搬する波動の音速は、その試料形状や振動のモードによりある一定の値を持つ。この値は振動長さを l とすると横効果(k_{31} 、 k_p)の場合は直列共振周波数と長さの積、縦効果(k_{33} 、 k_{15} 、 k_t)の場合は並列共振周波数と長さの積で一般に周波数定数 N [Hz·m](frequency constant)と呼ばれている。この N の値は共振あるいは反共振周波数と弾性コンプライアンス s 、試料密度、振動長さに関係している。また振動モードによって値が異なるので、試料において複数の共振が観測された場合に、その共振がどの振動モードによるものかを判断するのに用いることができる。

電気機械結合係数は共振周波数の関数になっており各振動モードによりその式が定義されている。本研究では圧電セラミックスの電気機械結合係数を求めるのによく用いられる尾上の近似式^[4,5]を用いて計算を行った。この近似式は次の

$$\frac{1}{k} = a \frac{f_s}{f_p - f_s} + b \quad (2-10)$$

で表される。ただし a, b は表 2.2 示した値で振動モードによって異なる。

測定ならびに電気機械結合係数の計算は日本電子材料工業会規格である EMAS6100 シリーズに沿って行った。ただし、この EMAS6100 は PZT 系のように比誘電率、結合係数などが大きな材料にあわせて標準化されているので BLSF のように誘電率が小さな材料において適応する場合には、測定時の浮遊容量等の影響を考慮する必要がある^[6]。実際の測定は分極を施した試料をインピーダンスアナライザ HP4194A に接続し、1 kHz における静電容量と各モードに対応する共振-反共振周波数を測定し誘電率温度特性と同様に PC で記録した。静電容量の測定条件は信号電圧 1 V とし、1 KHz で 400 回測定した。この容量の平均値から試料の誘電率を計算した。共振-反共振周波数付近のインピーダンスは 1 Hz 間隔で測定した。この結果より f_s ならびに f_p を求め、各モードに対する定数を計算した。

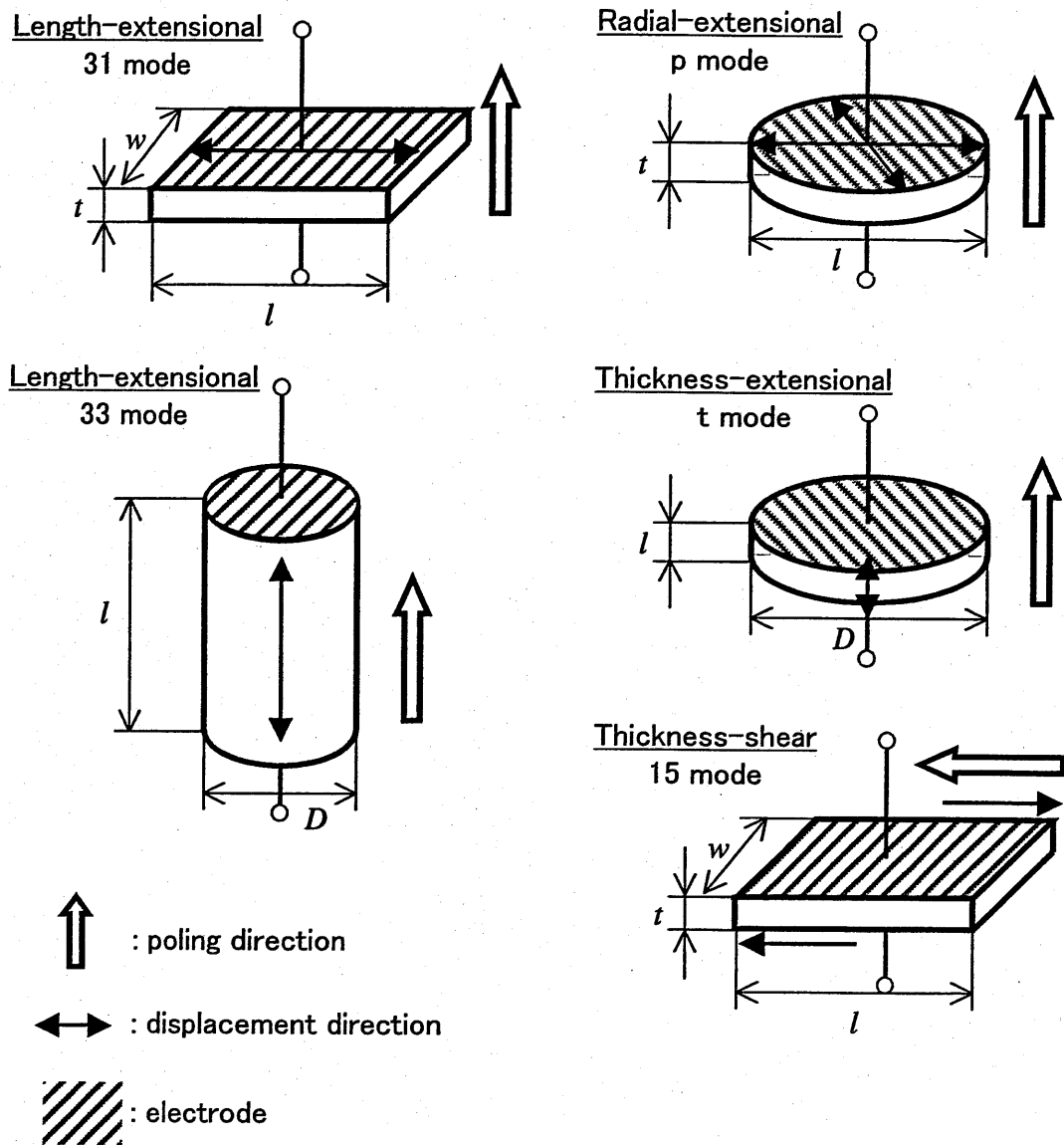


図2.7 圧電特性(電気機械結合係数)測定用試料形状

Fig. 2.7 Sample shapes for measurement of electromechanical coupling factors.

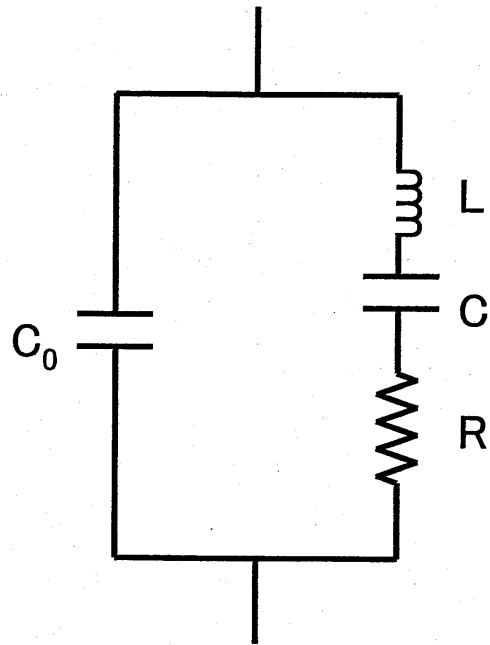


図2.8 Masonの等価回路
Fig. 2.8 Mason's equivalent circuit of resonator

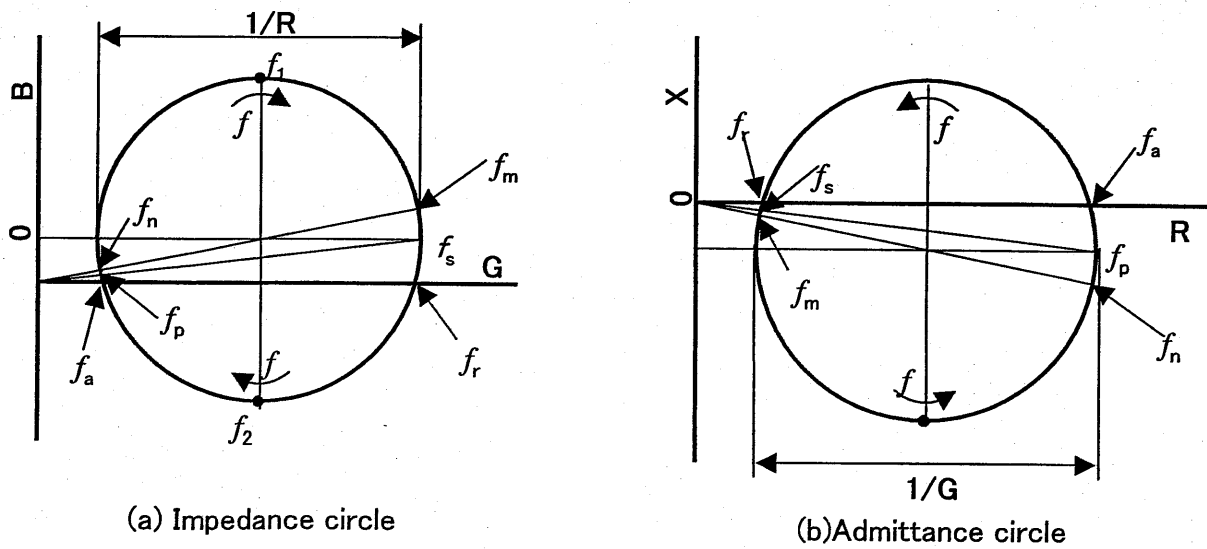


図2.9 インピーダンス円とアドミッタンス円
Fig. 2.9 (a) Impedance and (b) admittance circle of resonator.

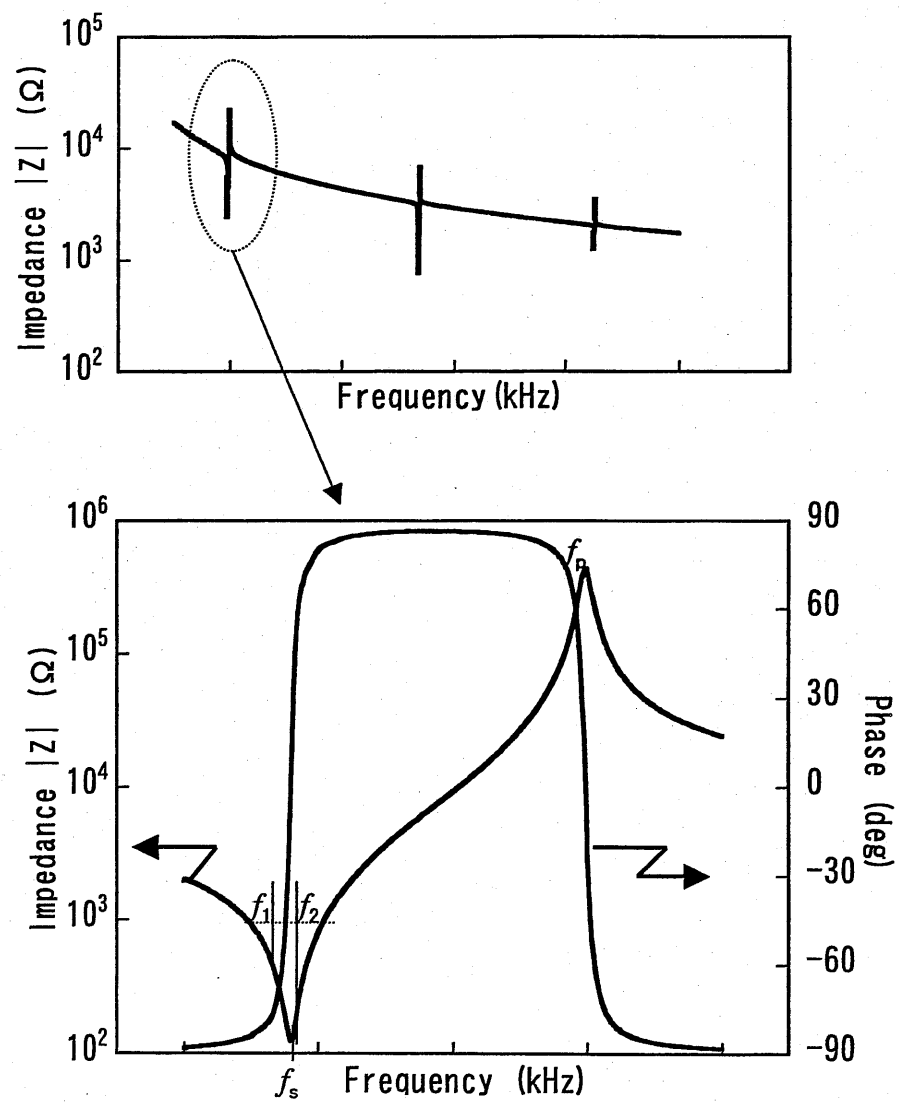


図2.10 圧電セラミックスの周波数特性

Fig. 2.10 Frequency characteristics of impedance of a resonator.

表2.2 尾上の近似式における定数

Table 2.2 The constants a and b in each vibration mode of Onoe's equation.

vibration mode	a	b
Length-extensional mode k_{31}	0.405	0.595
Radial-extensional mode k_p	0.395	0.574
Length-extensional mode k_{33}		
Thickness-shear mode k_{15}	0.405	0.810
Thickness-extensional mode k_t		

参考文献

- [1] F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum **198** (2000) 321.
- [2] “結晶工学ハンドブック”: (共立出版株式会社, 1971)第 VII 編第 4 章
- [3] C. B. Sawyer and C. H. Tower: Phys. Rev. **35** (1930) 269.
- [4] M. Onoe and H. Jumonji: J. Acoust. Soc. Am., **41** (1967) 974.
- [5] 尾上、十文字: 電気通信学会雑誌 **50**(5) (1967) 908.
- [6] 永田、竹中: 第 63 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 26p-V-10

第3章 $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ における Sr/Bi 比が 強誘電性・圧電性に及ぼす影響

3.1 緒言

本章ではタンタル酸ストロンチウムビスマス $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の Sr/Bi 比ならびに焼結温度が強誘電・圧電特性などに及ぼす影響について述べる。

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) は強誘電体不揮発性メモリ (FeRAM) 用材料として見出されて以来、BLSF を代表する強誘電体材料となり盛んに研究されている。その中で Sr 欠損、Bi 過剰とした仕込み組成 ($\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$)^[1-3] の SBT 薄膜は化学量論組成のものより大きな残留分極値を示すことが明らかとなっている。Atsuki ら^[1] は SBT 薄膜を作製する際の最適仕込み組成を決定するためゾルゲル法により薄膜を作製し、仕込み組成 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ において最大の残留分極値 $2P_r = 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られることを報告した。しかし、これら薄膜を用いた研究では、仕込み組成と得られた薄膜の組成との組成変化が大きいことため最終的な生成物の組成と電気的特性の相関について議論を行うのは困難であり、最も強誘電性の優れた組成を決定することは不可能であると考えられている。Shimakawa ら^[4] や Noguchi ら^[5,6] は仕込み組成と最終組成の組成変化が薄膜と比べ少ないバルクセラミックスを用いて SBT の結晶構造と強誘電性との関係について報告を行っている。Shimakawa ら^[4] は化学量論組成である $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ に比べ、Sr 欠損 Bi 過剰組成である $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の残留分極値が大きくなる原因を擬似ペロブスカイト層 A サイトの Sr の一部が Bi と vacancy によって置換されることによる構造的歪みの増加であると報告した。この構造的歪みは強誘電性発現に最も重要な原子変位と関係しており、一般に歪みが大きいほど、大きな強誘電性が導かれる。また Noguchi らは A サイトに Bi だけでなく La 等の希土類を置換することにより、この構造的歪みを変化させ強誘電特性の制御ができることを実験的に示している^[5-7]。Noguchi らの結果によれば、SBT においては $\text{Sr}_{0.73}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$ とする組成で構造的歪みが最も大きくなり、キュリー温度および残留分極が最大になると報告されている。一方で、SBT には揮発しやすい Bi が含まれており、その焼結温度の違いによってキュリー温度までもが変化してしまうことが報告されている^[8]。そこで、本研究では Bi ができるだけ蒸発しない条件下で焼結し、組成すなわち Sr/Bi の不定比性が強誘電特性に及ぼす影響を調べることを目的として実験を行った。

SBT バルクセラミックスの圧電特性に関しては、化学量論組成 SBT が電気機械結合係数 $k_p = 9.5\%$ とこれまでに見出されている BLSF の中では大きな値を示すことが報告されている^[9,10]。本研究では強誘電特性において効果的であることが示されている Sr/Bi の不定比性の導入が圧電特性においも効果的ではないかと考え不定比 SBT の圧電特性について調べた。

3. 2 試料の作製

SBT などの BLSF の焼結に際して最も注意すべきことの 하나가 融点の低い Bi_2O_3 成分の蒸発である。 Bi_2O_3 は融点が 830°C と低く他の粉末と混合した状態で焼成しても 1000°C 以上になると蒸発が生じやすいとされている^[11]。そこで実際に焼結体を作製する温度における SBT 粉末の質量変化を測定した。試料には 800°C と 1100°C で 2h ずつ仮焼を行った $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末を使用した。TG-DTA 装置を用いて室温から $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ まで $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温した後、10h 保持したときの重量変化を調べた結果を図 3.1 に示す。各温度において保持時間の増加ならびに焼結温度の上昇に伴い、試料の重量が減少していることが確認された。焼結時の保持時間を 2h とした時の重量変化は、 1100°C では 1wt%、 1150°C では 1.5wt%、 1200°C では 4wt% という結果になった。重量減少がすべて Bi 成分の蒸発と考えれば、仕込み組成比である Bi 量 $y=2.2$ は 1100°C で 2.17、 1150°C で 2.16、 1200°C では 2.11 と減少することが示唆される。このことは、SBT においては焼結温度が高くなるにつれてキュリー温度が低下する^[8] こと関係があると考えられ、SBT セラミックスの特性を議論するには、仕込み組成だけでなく焼結温度も併記して行う必要がある。

焼結体試料ならびに粉末試料は第 2 章において述べた方法により作製した。SBT 粉末の仕込み組成は $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.7\sim 1.0$, $y=2.00\sim 2.30$: 酸素欠損 or 過剰は表記していない) とした混合粉末を 800°C で仮焼、 1100°C で焼成することによって作製した。これら粉末は PVA を 2wt% 添加した後、一軸加圧成型をおこない 1150°C ならびに 1200°C で焼結した。また、作製した焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。

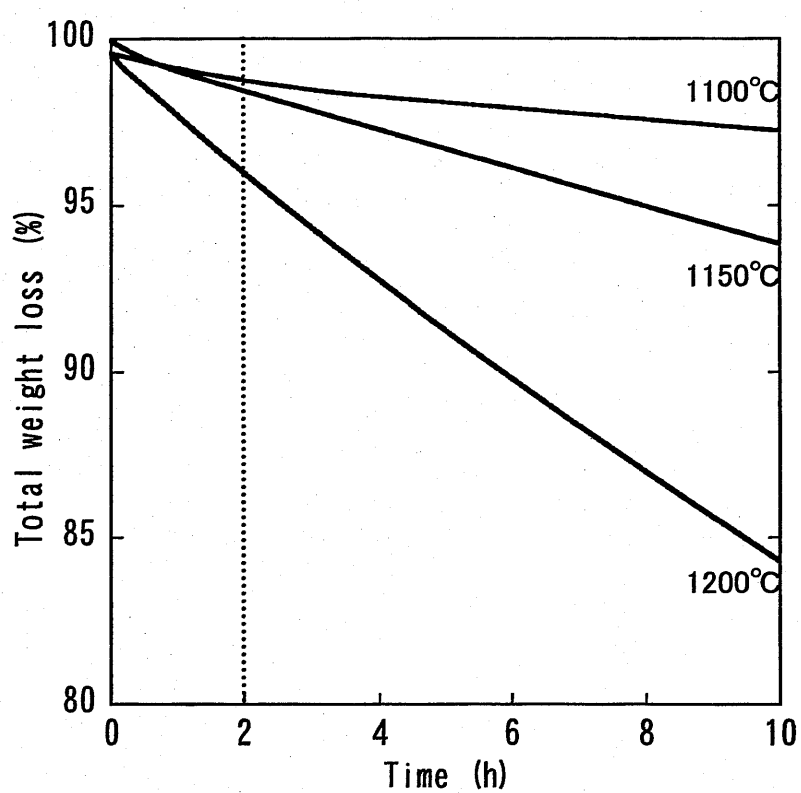


図 3.1 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末の熱重量損失

Fig. 3.1 Total weight loss of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders fired at 1100°C, 1150°C, and 1200°C.

3.3 仕込み組成と結晶相の関係

作製した試料にどのような生成物が存在するかを調べるため、焼結体試料に対して X 線回折を行い、結晶相の同定を行った。作製直後の試料表面は著しく配向していたため、表面層を削ることを目的として研磨を行った試料に対して測定を行った。図 3.2 に Sr 量 $x=0.9$ とした時 Bi 量(y)を変化させた試料の X 線回折図を示す。図 3.2(a)では各組成において BLSF 単相が得られているように見えるが、 $25\sim 30^\circ$ 付近を拡大した同(b)では Bi の仕込み量によって BLSF 相によるピークに加えて不純物相と判断できる相が含まれている。この不純物相と考えられるピークは Bi 過剰組成の時には(図 3.2(b)の $y=2.30$) SBT のメインピークより低角度側に、Bi 欠損組成の時には高角度側に確認でき、Sr 量 $x=1.0, 0.9, 0.7$ の試料においても同様に確認された。SBT 薄膜における研究では Bi 欠損組成で現れるパイロクロア相^[12]や成膜初期生成相として現れるフローライト相^[13]などが不純物相として報告されている。本研究で作製した試料においては回折ピークの位置から Bi 欠損組成ではパイロクロア相、Bi 過剰組成では試料が黄色く着色していることから Bi_2O_3 の高温相である $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ であると決定した。

仕込み時の Sr 量(x)、Bi 量(y)と 1150°C で焼結を行ったバルクセラミックスにおける生成相の関係を表 3.1 に示す。いずれの Sr 量(x)においても電気的中性条件となる前後の Bi 量(y)において BLSF 単一相だけが確認された。また、仕込み Sr 量(x)を 0.8 とした時には Bi 量 $y=2.0\text{-}2.3$ の間の広い範囲で BLSF 単一相の形成が可能であることが明らかになった。

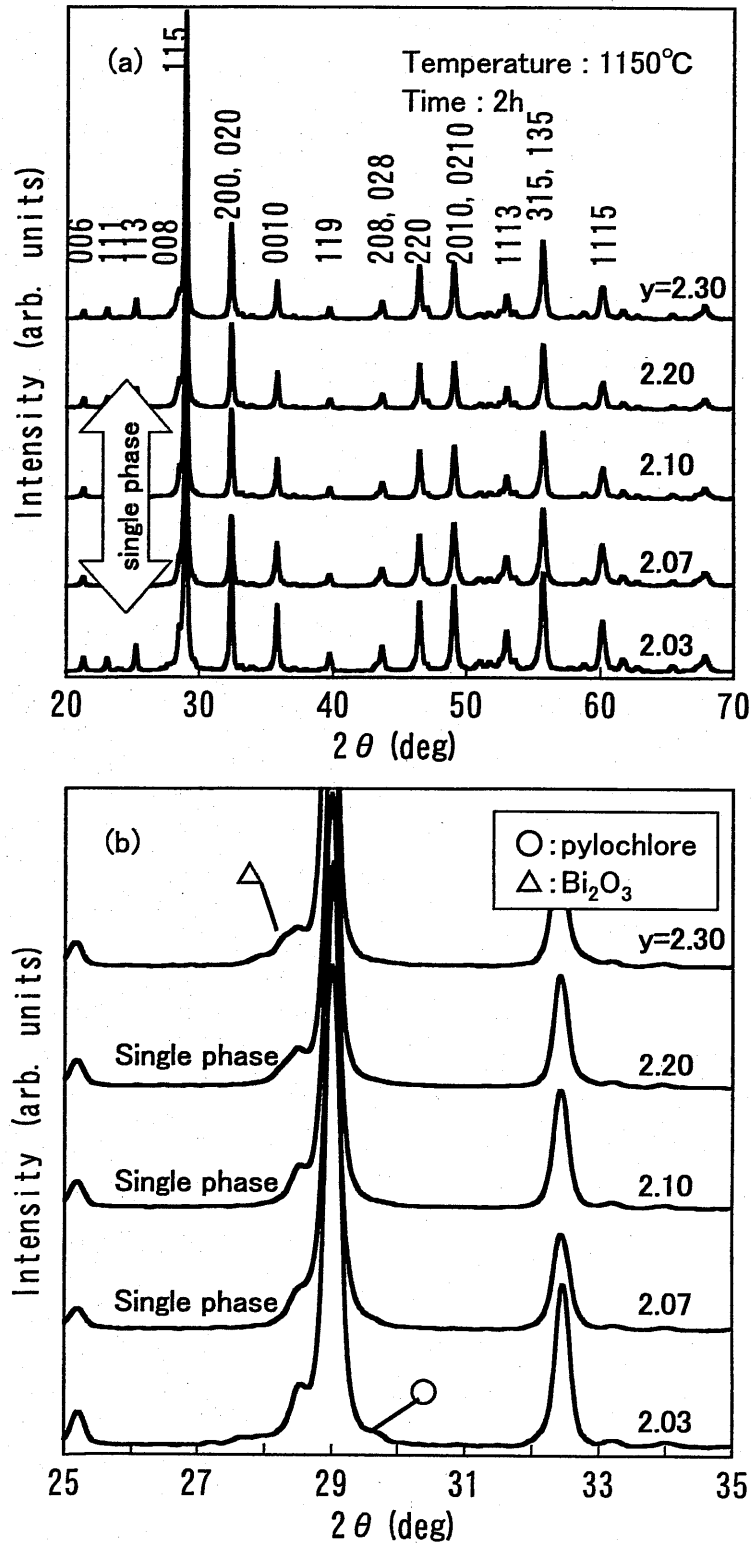


図3.2 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスのX線回折パターン
 Fig. 3.2 X-ray diffraction profiles of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.03\text{--}2.30$) ceramics fired at 1150°C for 2h.

表3.1 各Sr量における生成相とBi量の関係
Table 3.1 Results in synthesis of SBT powder.

		Bi- contents(y)								
		2.0	2.03	2.07	2.10	2.15	2.18	2.20	2.23	2.30
Sr(x)	1.0	B	B	B	B			B+ δ		B+ δ
	0.9	B+P	B+P	B	B			B		B+ δ
	0.8	B		B	B	B		B		B
	0.7	B+P			B+P	B+P	B	B	B	B

B: BLSF

B+P: BLSF+pyloclore

B+ δ : BLSF+ δ -Bi₂O₃

3.4 リートベルト解析

バルクセラミックスによるX線回折の結果 SBT は幅広い Sr 量(x)や Bi 量(y)に対して BLSF 相単相となることがわかった。そこで BLSF 単一相が得られた組成の粉末に対してリートベルト解析を行い結晶構造と格子定数の決定を行った。解析試料は PVA を用いず 1150°C で焼成した粉末を用い、Sr 量(x)を 0.8 と固定して Bi 量(y)を変化させた $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.00\sim 2.30$) と次節でのべる各 Sr 量(x)に対して残留分極値が最も大きくなった Bi 組成、 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の各粉末を用いた。解析のための初期値には既に報告されている SBT の構造解析の結果を用いた^[14]。解析を行った結果の中から化学量論組成である $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ と $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の回折パターンを図 3.3 に、精密化を行った原子位置等の結晶構造パラメーターを表 3.2 に示す。また、表 3.3 には各組成におけるフィッティングの結果(R_{wp} , S)ならびに A サイトの占有率 g (Sr/Bi 比)と格子定数の精密化を行った結果について示す。表 3.3 に示すように構造解析の結果より得られた各組成における R_{wp} , S の値より、測定された回折パターンは仮定した構造モデル $A2_1am$ による回折パターンとのフィッティングに成功しており、BLSF 単一相であることが確かめられた。原子位置の精密化により自発分極量等の計算が可能であるが、X 線回折の場合、重元素である Bi や Ta と同時に軽い O サイトの位置を決定することに対する信頼性が低いため本研究では結晶構造から得られる自発分極等については計算を行わなかった。各組成における、A サイトの占有率は表 3.3 に示したように $x=0.7$ では $\text{Sr/Bi}=0.63/0.29(2)$ (但し、 $\text{Sr}+\text{Bi}=0.93$, $\text{vacancy}=0.07$ と固定)、 $x=0.8$ では $\text{Sr/Bi}=0.71/0.23(1)$ (但し、 $\text{Sr}+\text{Bi}=0.95$, $\text{vacancy}=0.05$ と固定)、 $x=0.9$ では $\text{Sr/Bi}=0.86/0.13(1)$ (但し、 $\text{Sr}+\text{Bi}=1.0$) とほぼ仮定した比率に収束している。

精密化により得られた格子定数は図 3.4(a)に示すように Sr 量(x)の増加に伴い、 a 、 b 、 c 軸の長さも増加していくことが確認された。また a 軸と b 軸の差は x の増加により小さくなり異方性や格子歪みを示す a/b 比も図 3.4(b)のように減少している。このことは、 $x=0.7$ のときに結晶構造は斜方晶系として最も歪んでいることを意味している。また、図 3.5 には Sr 量を $x=0.8$ と固定して Bi 量(y)を変化させたときの格子定数と a/b 軸比の関係を示す。Sr 量(x)を一定として Bi 量(y)を変化させた時には $x=0.8$, $y=2.2$ において c 軸長さならびに a/b が最も小さくなる結果となった。

本研究では Sr の欠損に対して欠損量以上の Bi 置換はないものとして構造解析を行ったが、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ において $y=2+2x/3$ 以上の Bi 過剰組成は電気的中性条件を考えると存在し得ない。これらについては議論がなされているものの、現在のところ統一的な見解がなされていない^[15-17]。これらの一部は次のように説明されている。

(1) Bi 層状のサイトは安定であり過剰 Bi は A(Sr)、B(Ta)、O サイトを欠損させる。

(2) 過剰 Bi の一部が 5 価となり B サイトに存在する。

(1)のようにペロブスカイト層の A、B 両サイトが欠損する例はチタン酸鉛 PbTiO_3 の Pb を La に置換した系において報告されている^[18]。また、(2)のように Bi^{5+} がペロブスカイトの B サイト

を占める例は知られており、その時のイオン半径は $0.76\text{\AA}$ で Ta^{5+} の $0.64\text{\AA}$ と近い^[19]ことから置換される可能性は高い。これらを $\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ を仕込み組成とした時、すなわち $\text{SrO}:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5$ を $1:1.05:1$ の割合として試料を作製した場合に当てはめると (1) の場合 $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_2\text{Ta}_{1.81}\text{O}_{9.8}$ 、(2) の場合では $(\text{Sr}_{0.98}\text{Bi}_{0.01})\text{Bi}_2(\text{Ta}_{1.96}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_9$ となる。また、これら以外にも Bi 層状サイトへ Sr が置換される例^[15]など多くの考え方が報告されている。この Bi 過剰組成時の真の結晶構造については非常に興味深い分野ではあるが、本論文ではこれ以上の深い議論を行わない。

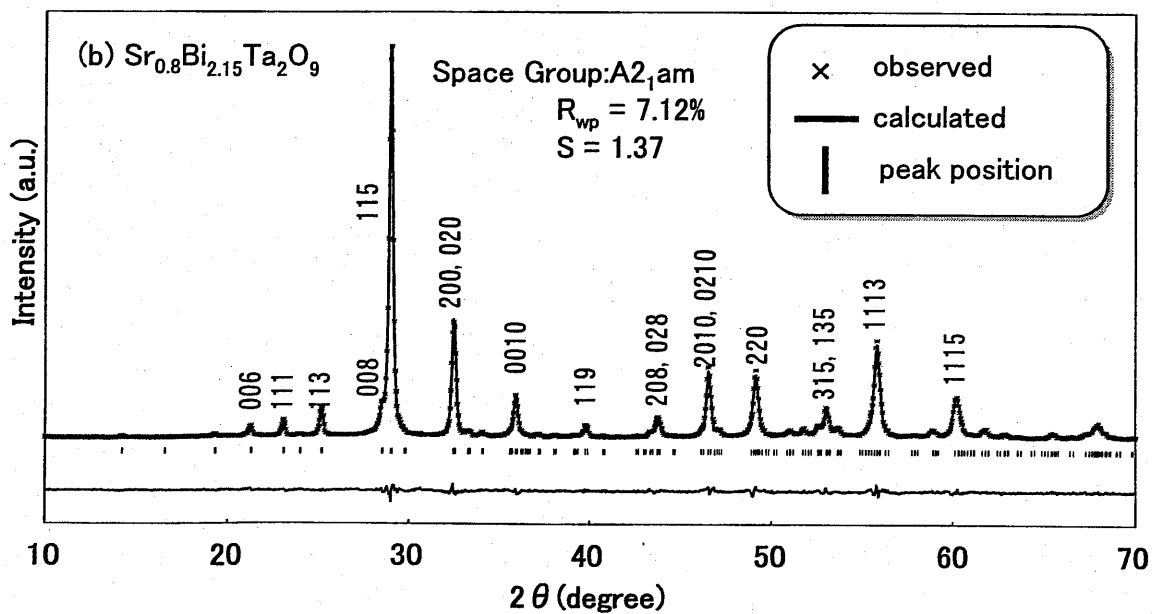
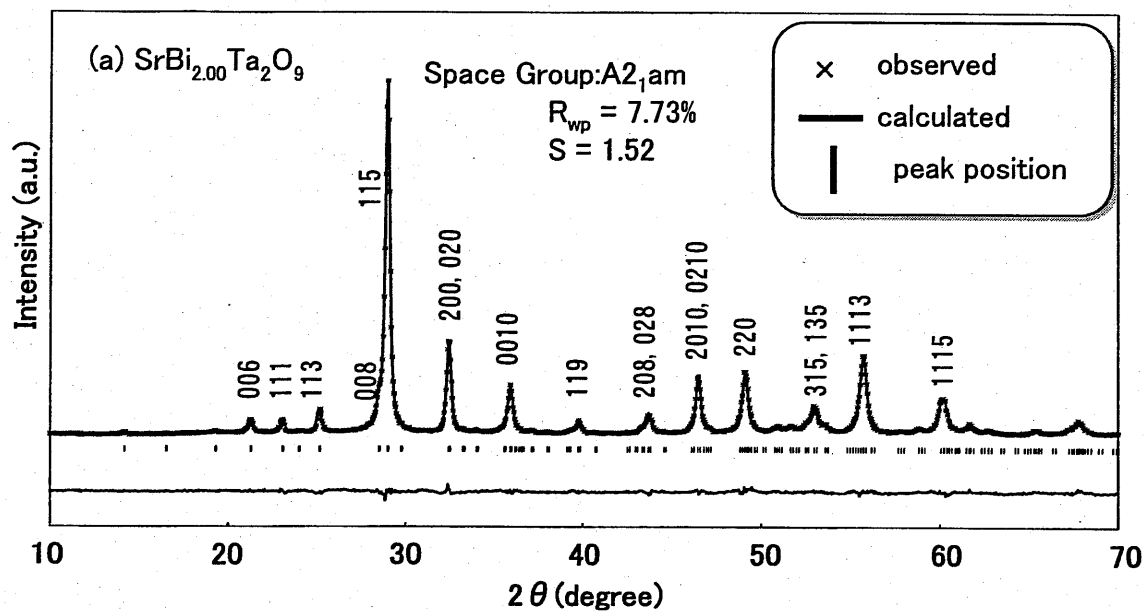


図3.3 (a) $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (b) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末のリートベルト解析プロファイル
 Fig. 3.3 Rietveld refinement profiles of (a) $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ and (b) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders.

表3.2 リートベルト解析によって精密化されたSBTの構造パラメータ

Table 3.2 Refined structural parameters of (a) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and (b) $\text{SrBi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders.

(a) $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Sr/Bi	0	0.256(5)	0	0.690
Bi	0.503(3)	0.770(1)	0.2010(1)	1.078
Ta	0.543(3)	0.751(2)	0.4137(1)	0.180
O1	0.44(2)	0.49(2)	0	1.000
O2	0.44(2)	0.70(1)	0.341(1)	1.000
O3	0.77(2)	0	0.247(3)	1.000
O4	0.78(2)	0.99(2)	0.063(2)	1.000
O5	0.92(1)	0.93(1)	0.586(2)	1.000

『Occupancy (g)』

Sr/Bi = 1.0/0.0

『Lattice constant』

a = 5.522(2) $\text{\AA}$

b = 5.521(2) $\text{\AA}$

c = 25.038(1) $\text{\AA}$

(b) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Sr/Bi	0	0.264(4)	0	0.805
Bi	0.482(1)	0.7712(9)	0.2000(1)	0.507
Ta	0.533(2)	0.750(2)	0.4144(1)	0.180
O1	0.55(2)	0.41(1)	0	1.000
O2	0.546(9)	0.71(1)	0.346(1)	1.000
O3	0.74(1)	0	0.252(2)	1.000
O4	0.77(2)	0.98(1)	0.067(2)	1.000
O5	0.79(2)	0	0.588(2)	1.000

『Occupancy (g)』

Sr/Bi = 0.71/0.23(1)

『Lattice constant』

a = 5.5149(7) $\text{\AA}$

b = 5.5094(2) $\text{\AA}$

c = 25.015(1) $\text{\AA}$

表3.3 リートベルト解析の結果とAサイトの占有率、格子定数

Table 3.3 Residual factor, good-of-fit, refined site occupancy and lattice constants after the refinement using the Rietveld method.

Samples	$R_{wp}(\%)$	S	Occupancy g Sr/Bi	Lattice constants ($\text{\AA}$)		
				a	b	c
$\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$	7.73	1.52	1.00/0.0	5.522(2)	5.521(2)	25.038(1)
$\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$	6.81	1.33	0.86/0.13(1)	5.5159(6)	5.5121(6)	25.0163(8)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$	7.12	1.37	0.71/0.23(1)	5.5149(7)	5.5094(7)	25.015(1)
$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$	7.72	1.29	0.63/0.29(2)	5.5104(7)	5.5035(7)	25.002(1)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$	8.56	1.68	0.8/0.0	5.5141(9)	5.5070(9)	25.016(1)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.20}\text{Ta}_2\text{O}_9$	7.87	1.47	0.82/0.17(2)	5.5148(8)	5.5103(8)	25.014(1)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.30}\text{Ta}_2\text{O}_9$	8.61	1.66	0.8/0.19(1)	5.5141(9)	5.5087(9)	25.016(1)

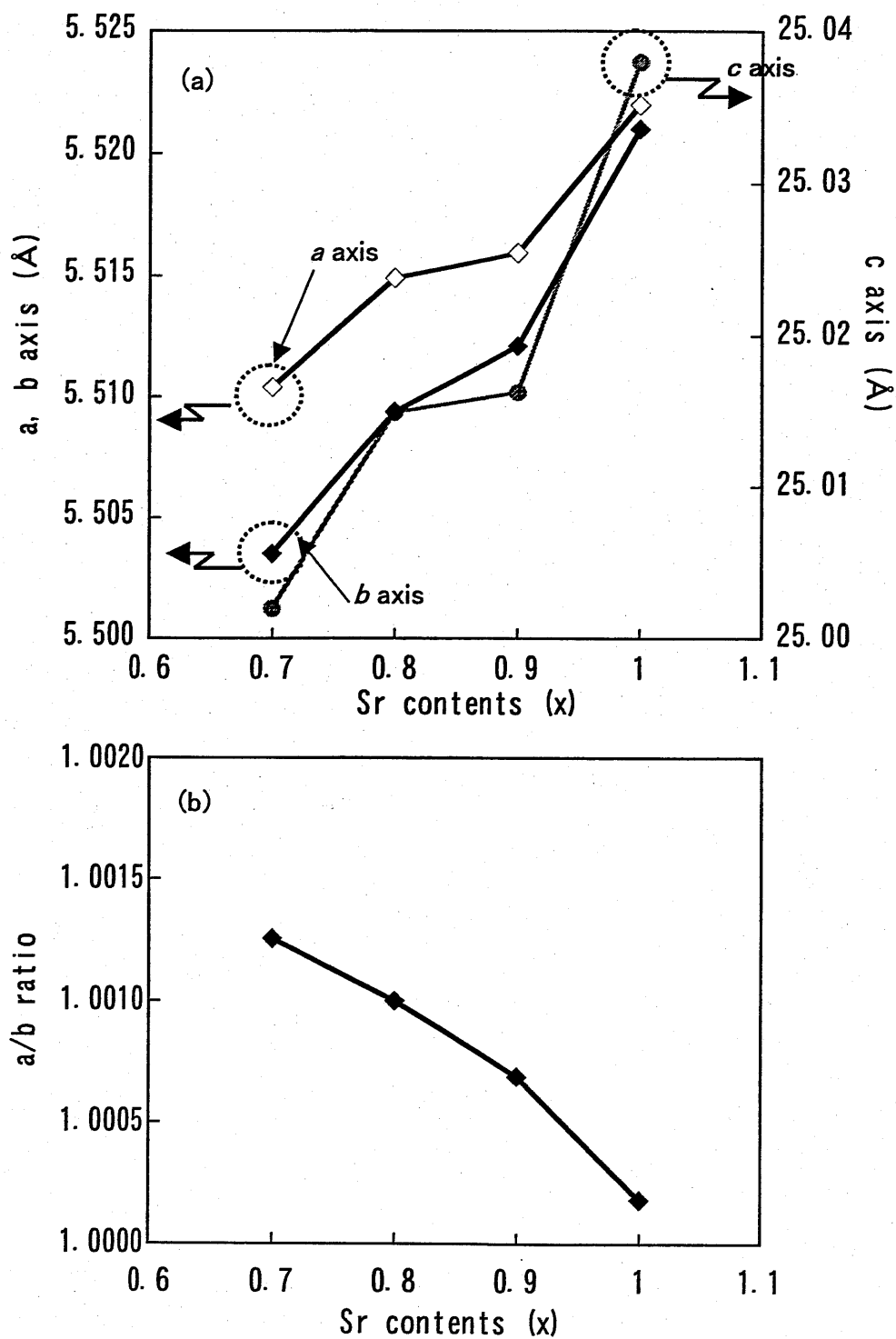


図3.4 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末の格子定数
 Fig. 3.4 Lattice constants of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$, and $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders (a) a , b and c axis and (b) a/b ratio.

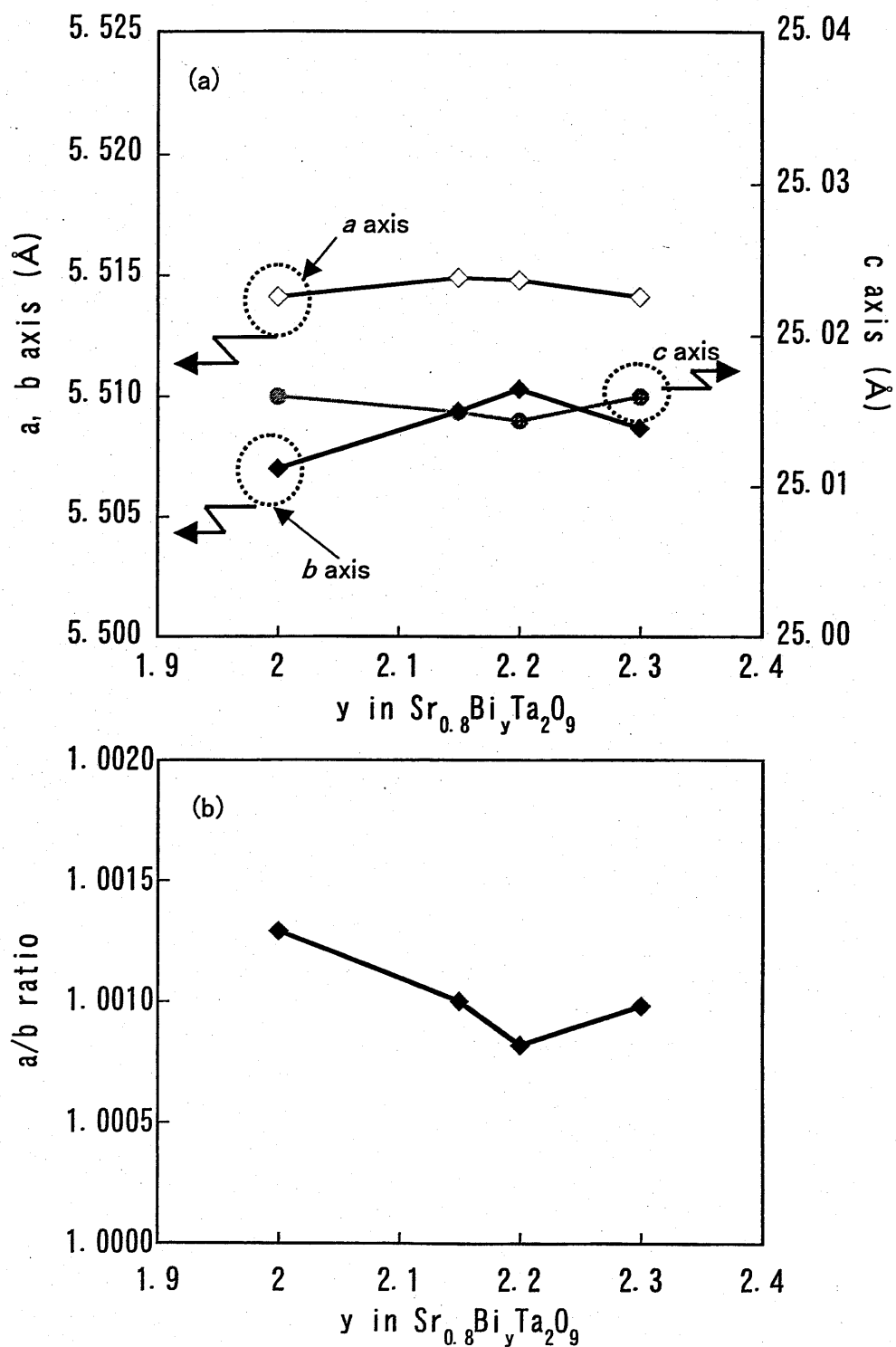


図3.5 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ (y=2.00-2.30) 粉末の格子定数
 Fig. 3.5 Lattice constants of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ (y=2.00-2.30) powders
 (a) a , b , and c axis, (b) a/b ratio.

3.5 表面モフォロジー

図 3.6～3.9 に作製した焼結体の表面モフォロジーを示す。仕込み組成において電気的中性条件を満たす付近の組成、すなわち図 3.6 では $y=2.20$ 、図 3.7 では $y=2.13$ 、図 3.8 では $y=2.07$ 、図 3.9 においては $y=2.0$ の粒子形状は俵状の粒子に見え、この組成から Bi 量(y)が増加することにより粒子形状の増大や板状粒子の存在が確認できる。また、 δ - Bi_2O_3 相が出現するまでの過剰 Bi は粒子形状を四角い板状にまで変化させている。一方、Sr 欠損量に対して補うだけの Bi 量(y)が満たされない組成(図 3.6 の $y=2.10$ 、図 3.7 の $y=2.00$ 、2.10 図 3.8 の $y=2.03$ など)では粒成長が乏しく、空隙が確認でき、粒子形状の異方性も小さい。また、パイロクロア相を含んだ試料($\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.03}\text{Ta}_2\text{O}_9$)の結晶粒は SBT 単一相が得られた組成の結晶粒と明らかに異なり異方性の小さい形状をしている。これら結果より過剰 Bi は異相が出ない範囲において Sr 量(x)に関係なく粒子形状を増大、すなわち焼結を促進させる重要な役割を果たしていることは明らかである。ただし、焼結後試料内に存在する過剰な不純物成分は常誘電相として働き、強誘電特性や圧電特性を低下させる原因となると考えられる。

$[\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.10-2.30)]$

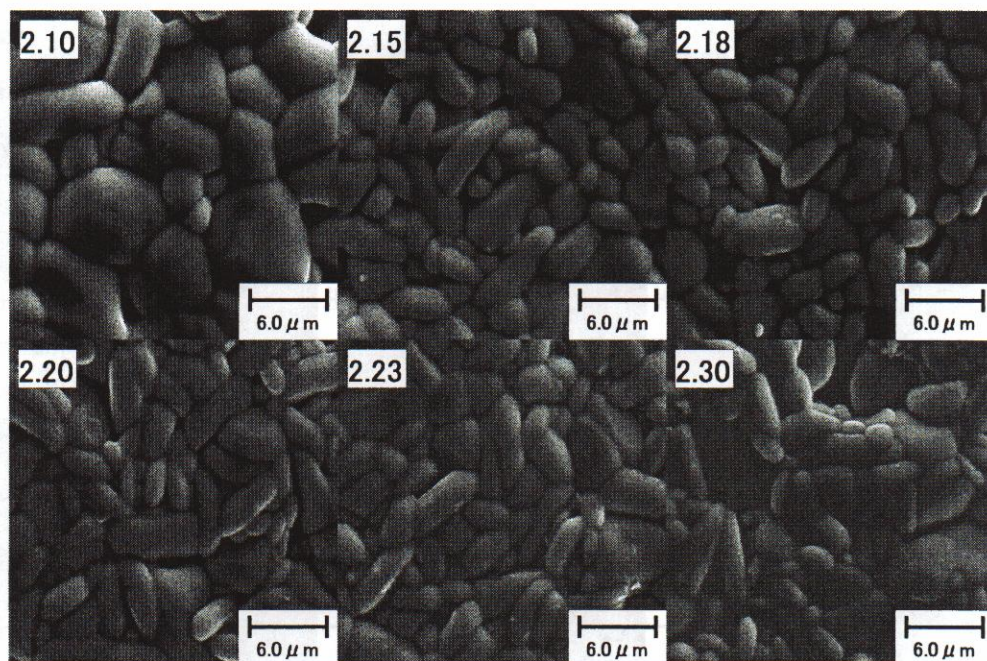


図3.6 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.10-2.30)$ セラミックスの表面モフォロジー

Fig. 3.6 SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.10-2.30)$ ceramics fired at 1150°C for 2h.

$[\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)]$

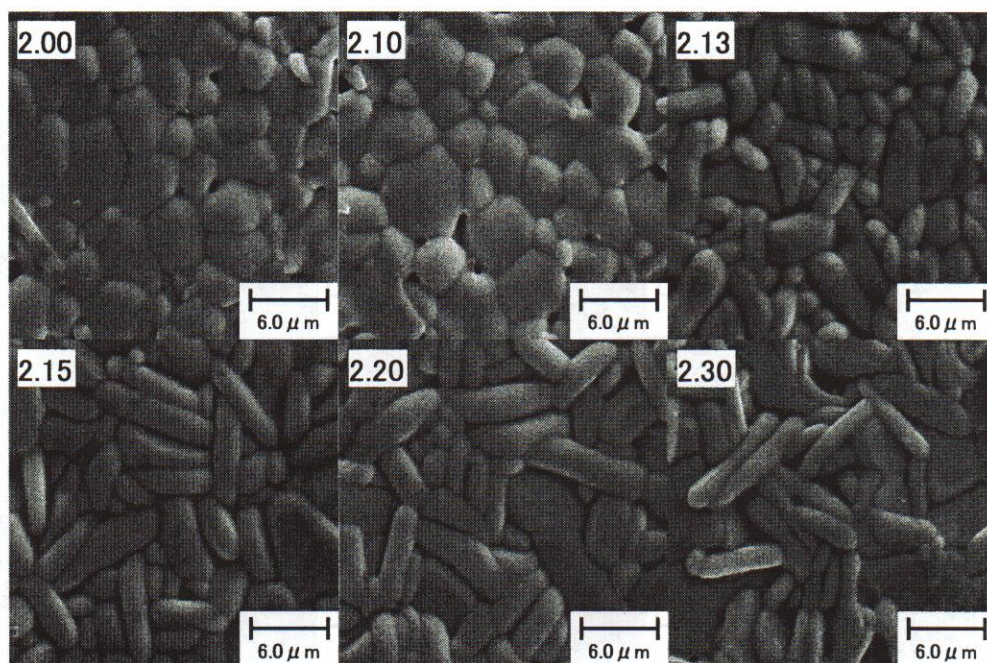


図3.7 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)$ セラミックスの表面モフォロジー

Fig. 3.7 SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)$ ceramics fired at 1150°C for 2h.

$[\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.03-2.30)]$

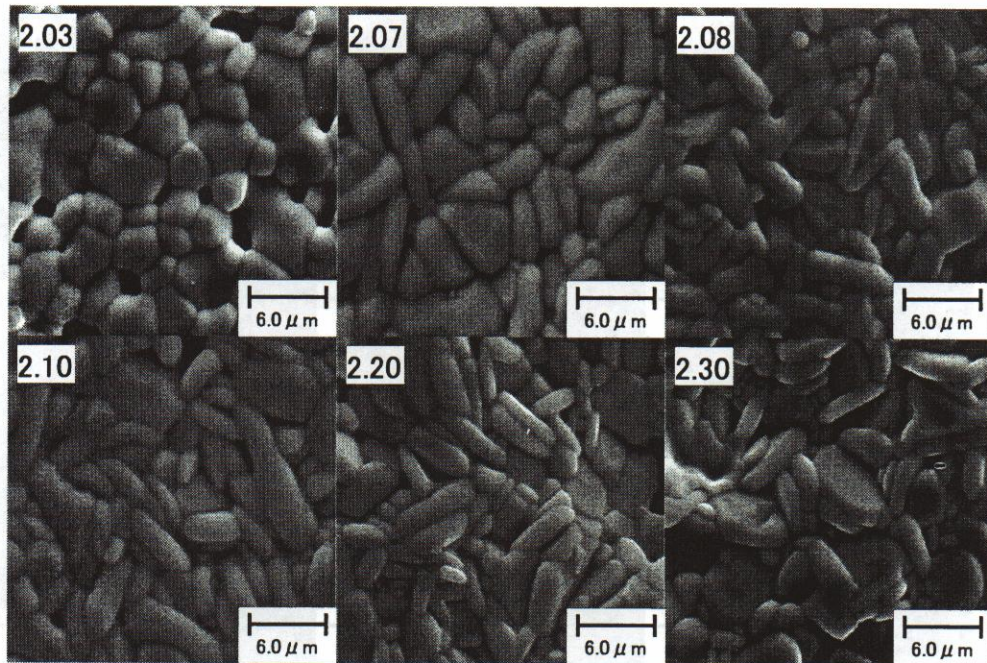


図3.8 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)$ セラミックスの表面モフォロジー

Fig. 3.8 SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.03-2.30)$ ceramics fired at 1150°C for 2h.

$[\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)]$

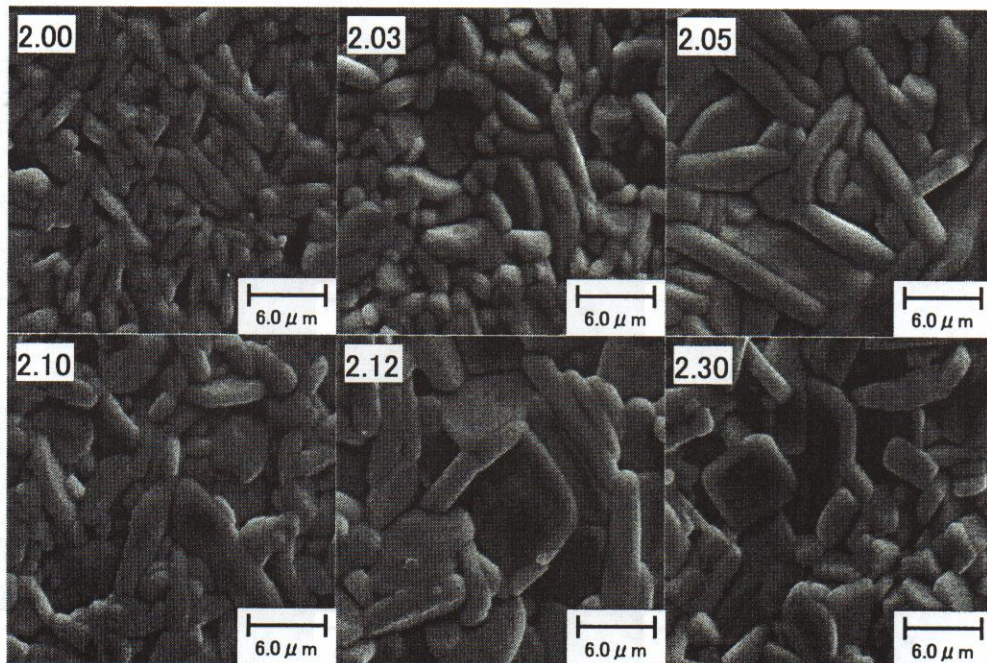


図3.9 $\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)$ セラミックスの表面モフォロジー

Fig. 3.9 SEM micrographs of $\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9 \ (y=2.00-2.30)$ ceramics fired at 1150°C for 2h.

3.6 誘電特性

$\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.7\sim 1.0$, $y=2.00\sim 2.30$) の誘電特性との関係について調べた。なお、焼結温度による組成変動の影響をできるだけ小さくするために試料は 1150°C で焼結を行った。

図 3.10(a) に $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ における 1MHz での誘電率の温度特性を調べた結果を示す。この組成は各 Sr において最も残留分極値が大きくなった Bi 仕込み量であり電気的中性条件に近い組成である。現れたピークの頂点をキュリー温度 T_c と決定すると図 3.10(b) のように Sr 量(x) の増加に伴い、キュリー温度が減少することは明らかである。誘電率のピークは $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ で最大となり鋭いピークが確認された。これは試料密度や粒径といった試料に依存するものとも考えられるが、本研究だけではなく従来の報告にも同じ現象が見られることから別の物理的な要因であると考えられる。

Bi 量(y) と誘電特性との関係を調べるため、Sr 量(x) を固定して Bi 量(y) を変化させた時の特性を調べた。測定は XRD の結果から広い Bi 量(y) の範囲で単一相が得られた $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.00\sim 2.30$) に対して行った。誘電率のキュリー温度付近における温度特性を図 3.11(a) に、Bi 量(y) とキュリー温度の関係を図 3.11(b) に示す。これらの図より $y=2.00$ の時の 426°C から $y=2.30$ の 449°C へと Bi 量(y) の増加によりキュリー温度の上昇が確認できる。Ta 量を 2 として考えた仕込み時の Sr 欠損部に Bi が $2/3$ だけしか置換されないのであれば、電気的中性条件(この場合 Bi 量 $y=2.13$) 以上での比誘電率の変化は起こらないはずであるが、これらの結果では Bi 量(y) の増加に応じてキュリー温度の上昇が確認できる。この結果は不定比 SBT の性質は単に Sr 欠損部への Bi 置換だけで決まるものではなく Ta までも含めた 3 成分の比率によって決まることを裏付けている。

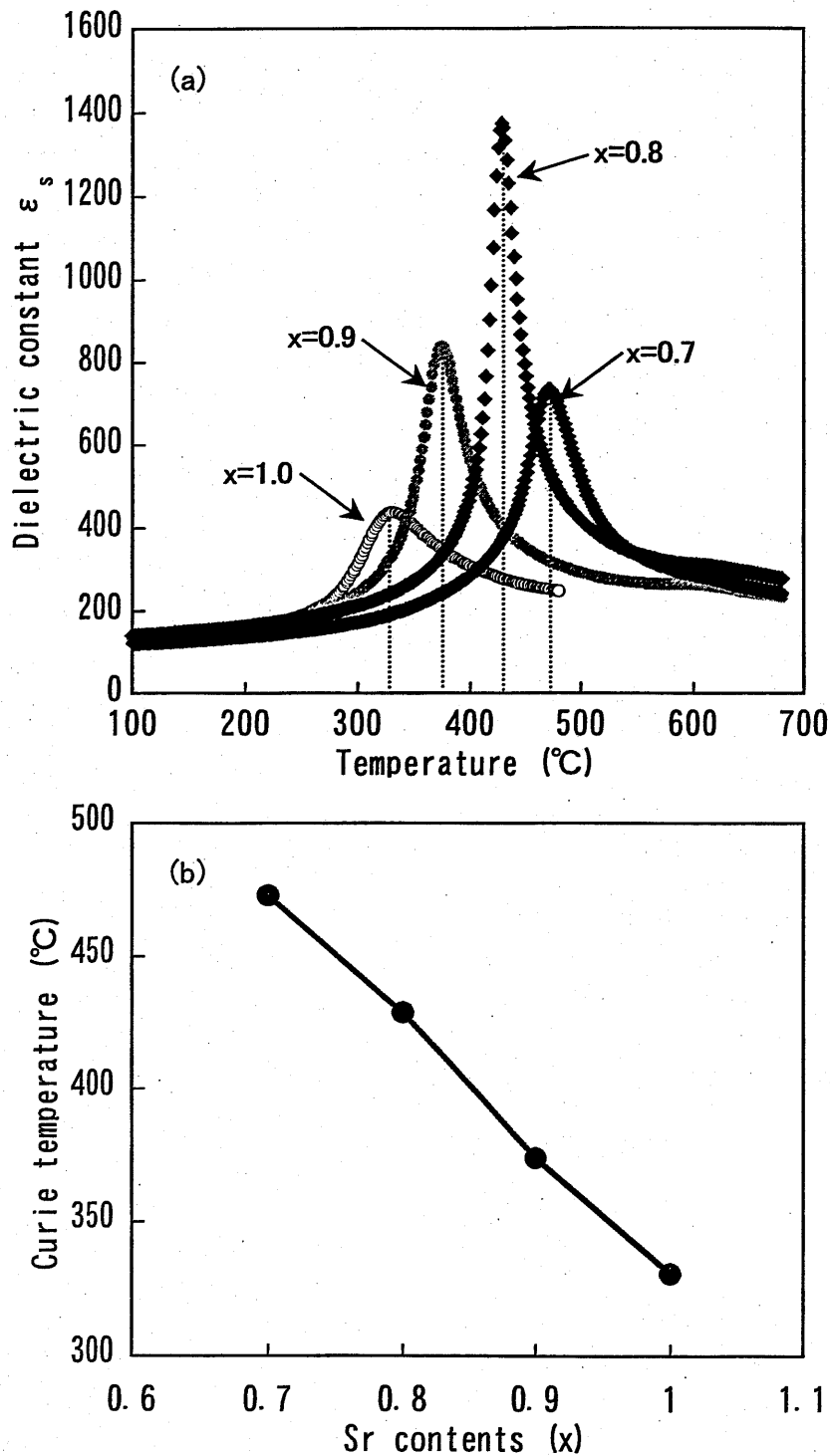


図3.10 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスの
(a)比誘電率温度特性と(b)キュリー温度の関係

Fig.3.10 Temperature dependence of dielectric constants ϵ_s of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$, and $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics at 1MHz (a) and Relationship between T_c and Sr contents (x) (b).

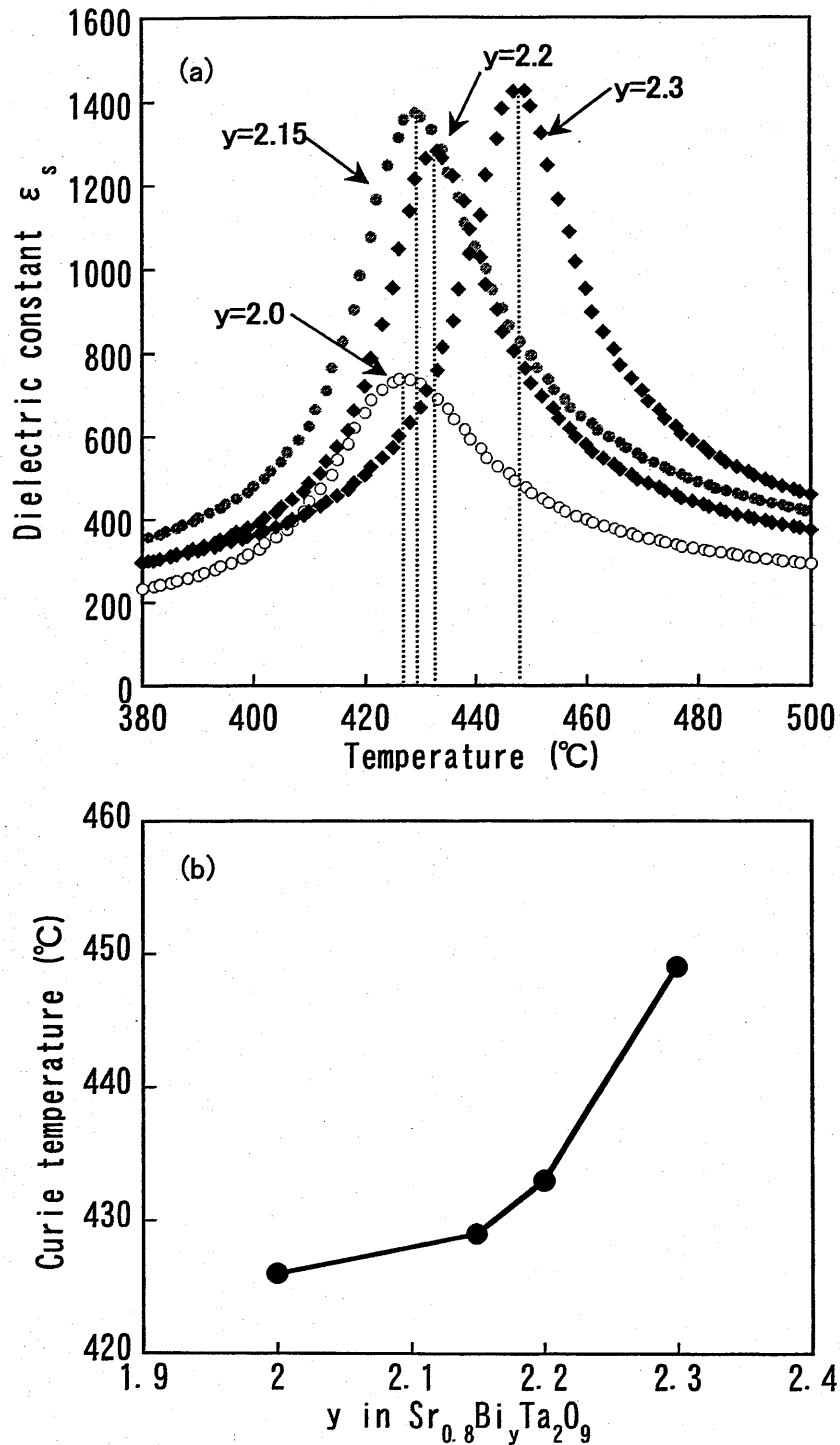


図3.11 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.00-2.30$) セラミックスの(a)比誘電率温度特性と(b)キュリー温度の関係

Fig. 3.11 Temperature dependence of dielectric constant ϵ_s of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.00-2.30$) ceramics at 1MHz (a) and Relationship between T_c and Bi contents (y) (b).

3.7 $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ の強誘電特性

本研究では各 Sr 量(x)や Bi 量(y)すなわち組成に対する強誘電特性について議論を行うため、焼結温度は成分蒸発の影響が小さい 1150°C と決定した。また、実験を行う前に成型圧力ならびに成型圧力の方向に強誘電特性が依存しないことを確かめた。

各 Sr 量(x)に対して残留分極が最も大きくなる Bi 量(y)を決定するため $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.7 \sim 1.0$ $y=2.00 \sim 2.30$)セラミックスに対して強誘電ヒステリシス測定を行った。その結果 Sr 量 $x=1.0$ 、Bi 量 $y>2.0$ 以外の組成においてリーク成分がなくほぼ飽和した角型比の良いヒステリシスループが得られた。Bi 量 $y=1.0$ のみしかヒステリシスループが得られなかった Sr 量 $x=1.0$ を除き、Sr 量(x)に対してある Bi 量(y)において残留分極 $2P_r$ のピークが確認された。測定を行った結果の中から Sr 量を $x=0.8$ 、Bi 量(y)におけるヒステリシスループから決定した Bi 量(y)と残留分極値 $2P_r$ 、抗電界 $2E_c$ の関係を図 3.12 示す。この図より $x=0.8$ の時には $y=2.15$ において $2P_r$ が大きくなっていることがわかる。また、各 Sr 量(x)に対する残留分極値 $2P_r$ が最大となった仕込み組成はそれぞれ $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ である。図 3.13 にこれら仕込み組成の試料におけるヒステリシスループを示す。これらの結果より $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の試料では $2P_r=26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という最も大きな値が得られ、逆に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ は $2P_r=8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という最も小さな値となった。また抗電界 $2E_c$ は $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のときに $48\text{kV}/\text{cm}$ と最小で、 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ のときに $81\text{kV}/\text{cm}$ と最大になった。これらの結果は本研究において行ったリートベルト解析の結果から得られた異方性(a/b)とは一致していない。

先に行った熱分析の結果より、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の試料を 1150°C で 2 時間加熱を行うことで約 1.5wt%の重量減少を生じることが分かっている。そこで重量変化を全て Bi の蒸発、組成による減少量の差はないと仮定し仕込み組成 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の焼結後の組成を考えると各仕込み組成はとそれぞれ $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.17}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.12}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.06}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_{1.97}\text{Ta}_2\text{O}_9$ と変化する。これらの組成は酸素量を 9、Ta 量を 2 とした場合、ちょうど電気的中性(charge neutrality)条件を保った組成($\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.20}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.13}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.067}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)に近くなる。

強誘電特性から得られた $2P_r$ の平均値を $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ の 3 成分系相図上にプロットしたものを図 3.14 に示す。この図より仕込み量を $x=0.8$ 、 $y=2.15$ とした $\text{SrO}:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5=27.8:37.4:34.8$ の組成において $2P_r$ が最大値となっていることがわかる。また $2P_r$ は酸素量 9.0 である $m=2$ の BLSF における電気的中性条件を保った組成付近へ向かって増加しており Bi の蒸発による補正を考えるとさらに電気的中性条件を保った点へシフトする。以上の結果、SBT では Sr、Bi、Ta 量それぞれに固溶範囲があることがわかった。また、Sr 比と Bi 比の変化に比べ Ta 比の変化により残留分極値が大きく変化していることから Ta 量の固溶範囲は狭いものと考えられる。各 Sr 量(x)において Ta 量を 2、酸素量を 9 とした場合、酸素欠損および Ta 欠損を伴わない電気的中性条件を満たす組成付近に残留分極値の最大が存在して

いる。

Noguchi らは 1250°C で 24 時間焼結した $\text{Bi}_{2x/3}\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ における中性子線回折の結果をリートベルト法により構造解析することで自発分極値 P_s は Sr 欠損量 $x=0.2$ ではなく $x=0.27$ 、 $\text{Sr}_{0.73}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$ において残留分極が最大となることを実験的に示している。この結果は、本研究において得られたものとは異なっているが Noguchi らが作製した SBT セラミックスは 1200°C 以上と高温で焼結しており、そのキュリー温度は 320°C^[5]と本研究で測定したと同一組成の試料と比較して低温側にシフトしている。本研究で示した熱分析の結果(図 3.1)から SBT セラミックスは高温で焼結することにより仕込み組成が変化する可能性が高く、また Shoji らが報告したキュリー温度の焼結温度依存性^[9]や図 3.11 の温度特性から Bi 量(y)の低下(蒸発)によりキュリー温度は低温側にシフトしていることから、Noguchi らの報告における仕込み組成は Bi 欠損組成側にずれている可能性がある。また、バルクセラミックスにおける強誘電特性は焼結温度により変化する結晶の粒形によっても影響を受けると考えられるため SBT セラミックスにおける特性を議論するには得られた結果だけではなく焼結温度や粒子形状なども合わせて比較を行う必要がある。

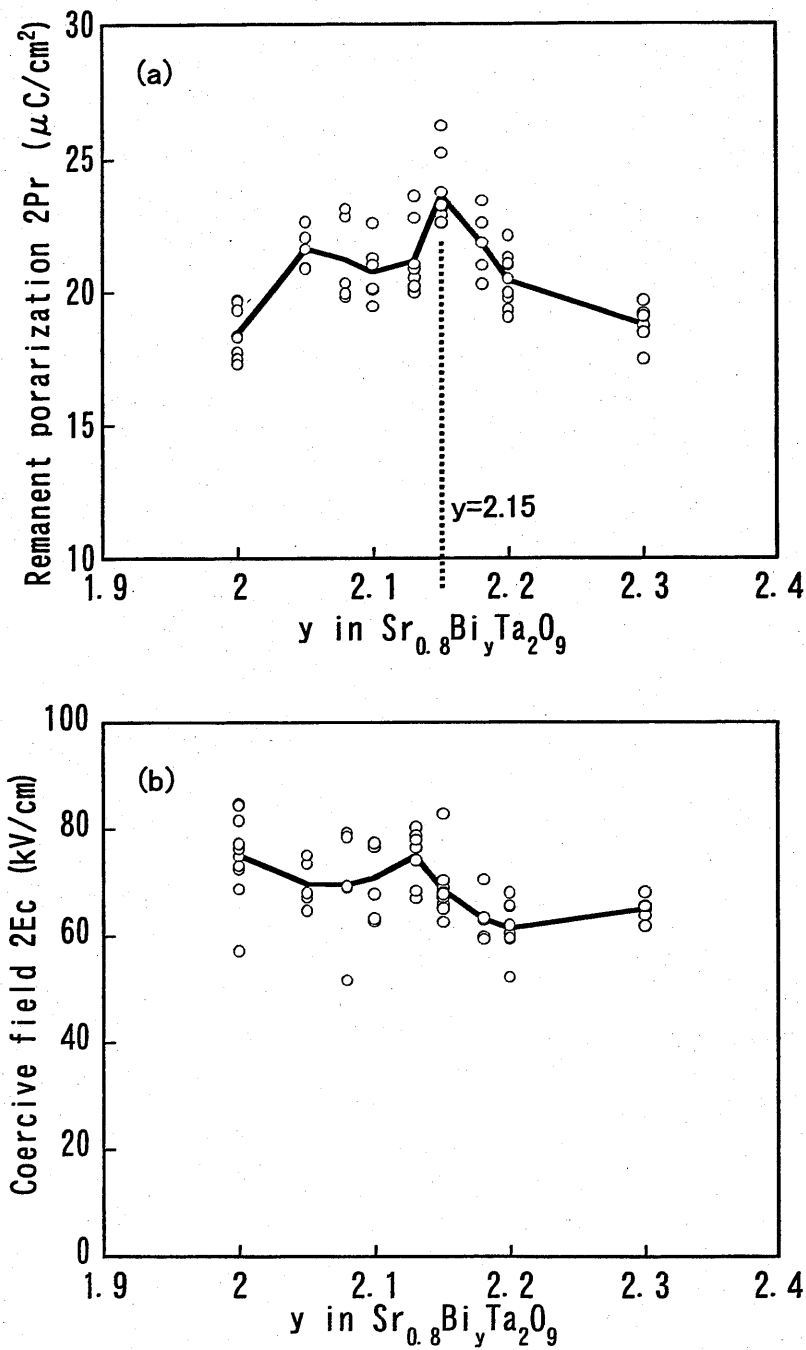


図3.12 Sr 量 $x=0.8$ とした時の Bi 量(y)と(a)自発分極値 $2Pr$ 、(b)抗電界 $2Ec$ の関係
 Fig.3.12 Influence of Bi contents (y) for (a) remanent polarization $2Pr$ and (b) coercive field $2Ec$ of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.00\text{--}2.30$) ceramics.

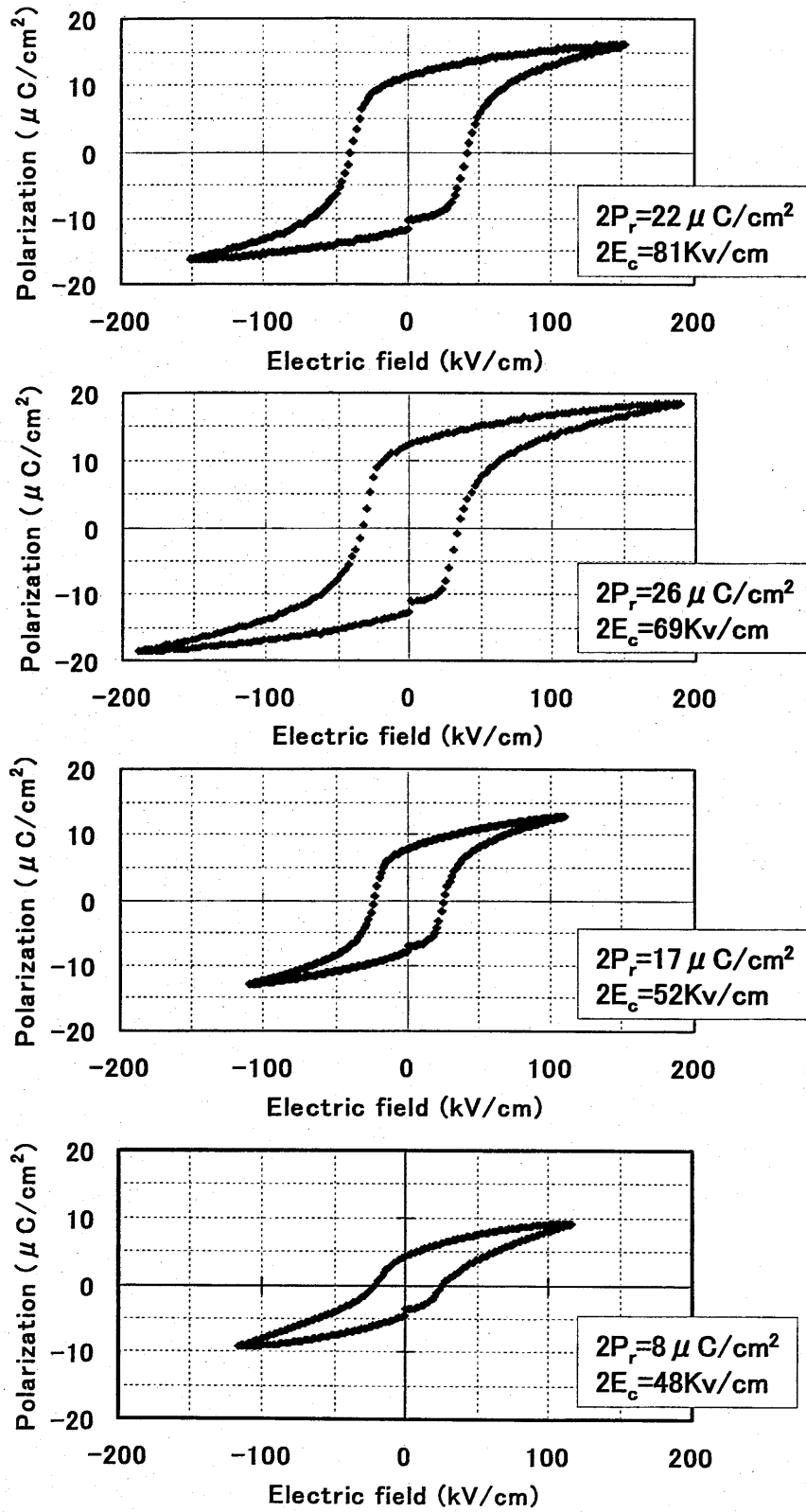


図3.13 SBTセラミックスの強誘電ヒステリシスループ

Fig. 3.13 P-E hysteresis loops of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.10}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_{2.00}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

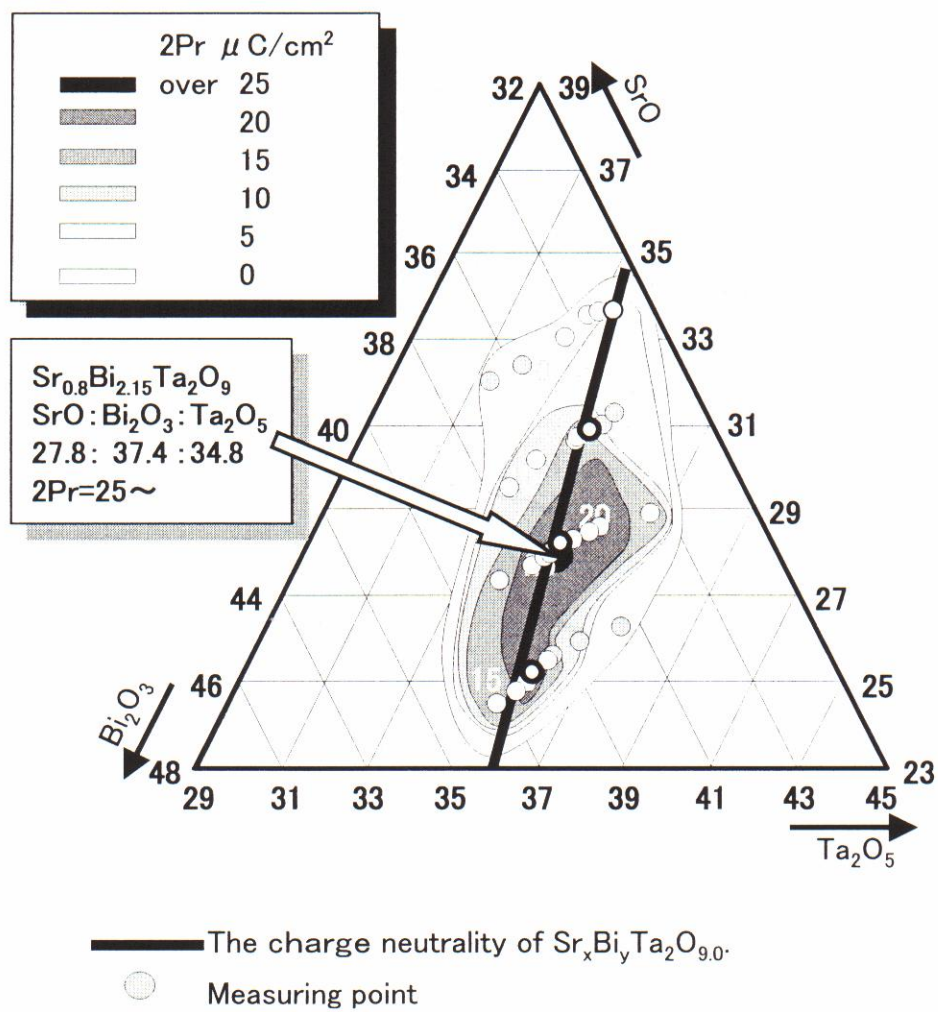


図3.14 残留分極値2PrとSrO-Bi₂O₃-Ta₂O₅濃度の関係

Fig. 3.14 Contour map system of remanent polarization in SrO-Bi₂O₃-Ta₂O₅ system around SrBi₂Ta₂O₉

3.8 圧電特性

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の圧電特性は Shoji ら^[9,10]によって、電気機械結合係数 $k_p=9.5\%$ 、 $k_t=13.5\%$ 、 $k_{33}=10.7\%$ 、 $k_{31}=5.7\%$ といった値が報告されている。また、機械品質係数 Q_m は k_p モードにおいて $Q_m=4500$ といった値が得られている。強誘電特性に見られた不定比性による特性向上が圧電特性においても得られないかと考え本研究では(1) $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x+y=3.0$)、(2) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ における圧電特性の測定を行いその比較を行った。なお、仕込み組成に対する圧電特性の比較は電気機械結合係数 k_p と機械品質係数 Q_m を用いて行った。

圧電活性を与えるため分極処理の条件は処理温度 200°C 、印加電界 8kV/mm 、処理時間 5min と決定し分極後、共振-反共振法によって測定した共振特性の位相が著しく小さい場合にのみ再度 9kV/mm の電界を印加することで再度分極を行った。試料は、焼結温度が圧電特性に及ぼす影響を調べるため 1150°C と 1200°C の 2 通りの焼結温度で焼結したものを準備した。

(1) $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9(x+y=3.0)$

1150°C ならびに 1200°C で焼結した試料(Sr 量 $x=0.7-1.0$)の分極処理を行ったが化学量論組成である $x=1.0$ に関しては $2\sim 3\text{kV/mm}$ の電界で試料が絶縁破壊してしまったために共振-反共振の波形が殆ど見られず電気機械結合係数を定義することができなかった。その他の試料では共振-反共振時の位相が全て 80° 前後と電気機械結合係数を評価するのに十分な分極試料が得られた。図 3.15 に最も大きな電気機械結合係数が得られた 1150°C 焼結の $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9(x=0.8)$ における共振-反共振波形を示す。この試料から得られた電気機械結合係数 k_p は 10.5% 、機械品質係数 Q_m は 5200 であった。各組成、焼結温度におけるサンプルにおける k_p 、 Q_m の平均値を組成に対してプロットしたものを図 3.16 に示す。図 3.16(a)より Sr 量が $x=0.8$ 、 0.7 と減ることにより k_p は飽和しており、その値は $x=0.8$ において 1150°C 焼結試料で 10.2% 、 1200°C 焼結の場合は 9.9% である。また、図 3.16(b)から共振時の鋭さを示す Q_m は $x=0.8$ において極大を示していおり、 1150°C 焼結試料で 4600 、 1200°C 焼結の場合は 5100 となった。これらのことから $x+y=3.0$ とした際には $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9(x=0.8)$ において優れた圧電性を示すことがわかった。

(2) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$

残留分極値が最大となった $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ を含みかつ(1)において最も大きな k_p と Q_m が得られた $x=0.8$ に対して Bi 量(y)を変化させた試料を作製し、仕込み組成と電気機械結合係数 k_p と機械品質係数 Q_m の関係について調べた。 1150°C で焼結を行った $y=2.10$ 以外の試料は分極がほぼ飽和している状態の値である。各組成、焼結温度における k_p と Q_m の平均値を図 3.17 に示す。図 3.17(a)から k_p は焼結温度に関わらず $y=2.2$ においてピークを持つことがわかる。その時の k_p は 1150°C 焼結で 10.2% 、 1200°C 焼結で 9.9% である。また、共振時

の鋭さを示す Q_m は図 3.17(b)に示すように k_p とは異なり 1150°C では $y=2.15-2.20$ に、1200°C では $y=2.15$ にピークがある。その時の Q_m は 1150°C 焼結で 4300-4600、1200°C 焼結では 5900 であった。

(1)ならびに(2)の結果より $Sr_xBi_yTa_2O_{9+\delta}$ において電気機械結合係数 k_p が大きくなる点は Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.2$ である。また、機械品質係数 Q_m が大きくなる点は Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15$ であることがわかった。以上のことより SBT においては $Sr/Bi/Ta=0.8/2.15\sim 2.2/2.0$ で圧電特性、強誘電特性が大きくなることが明らかとなった。

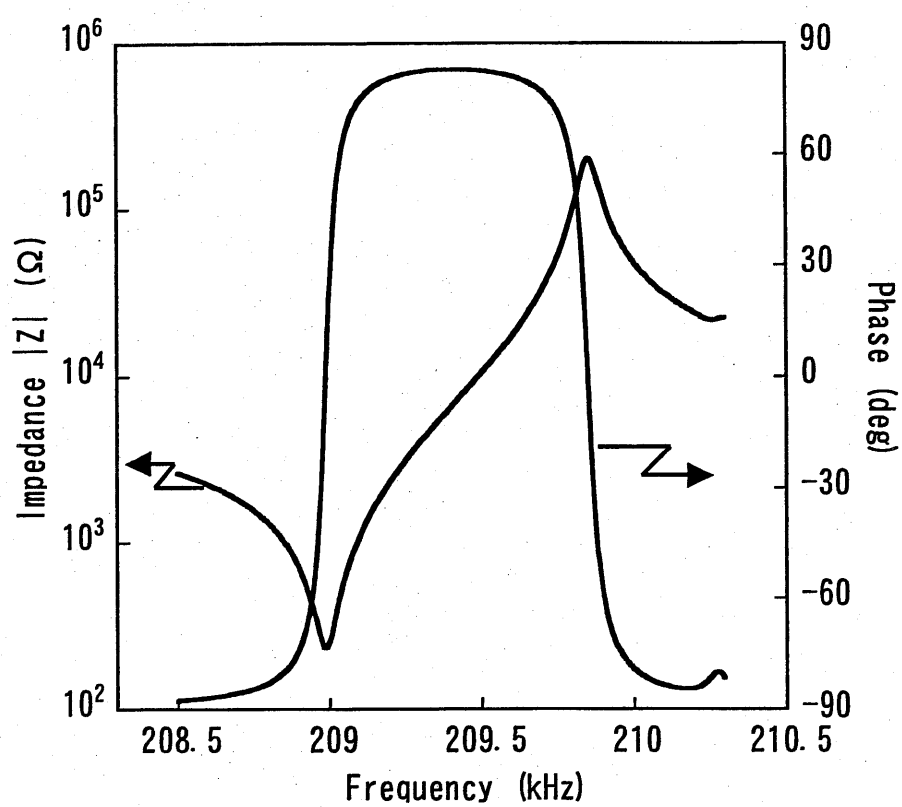


図3.15 1150°Cで焼結した $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスのインピーダンスの周波数依存性

Fig. 3.15 Frequency dependence of impedance in the kp mode of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics fired at 1150°C

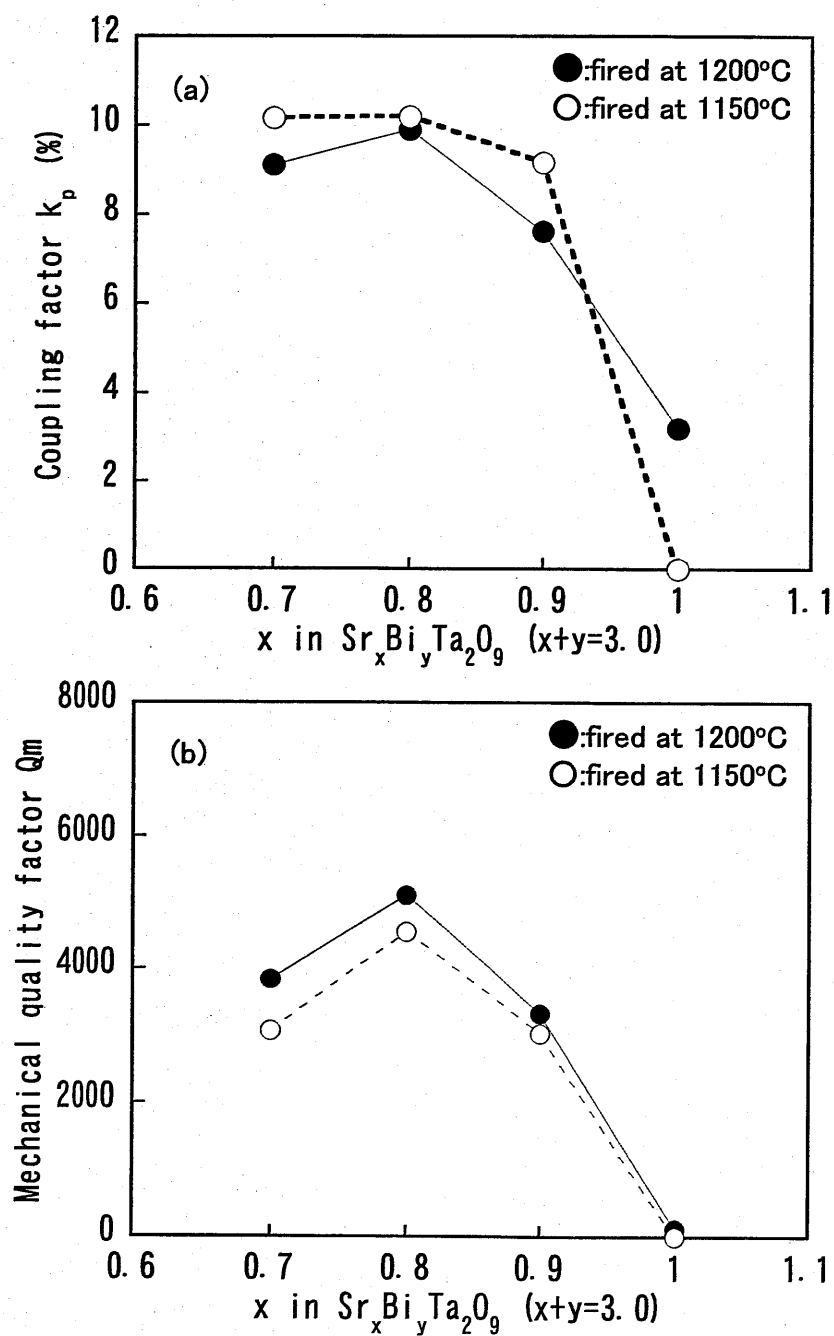


図3.16 $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x+y=3.0$) セラミックスの(a)電気機械結合係数と
(b)機械品質係数

Fig. 3.16 Electromechanical coupling factor k_p (a) and Mechanical quality factor Q_m (b) of $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x+y=3.0$) ceramics.

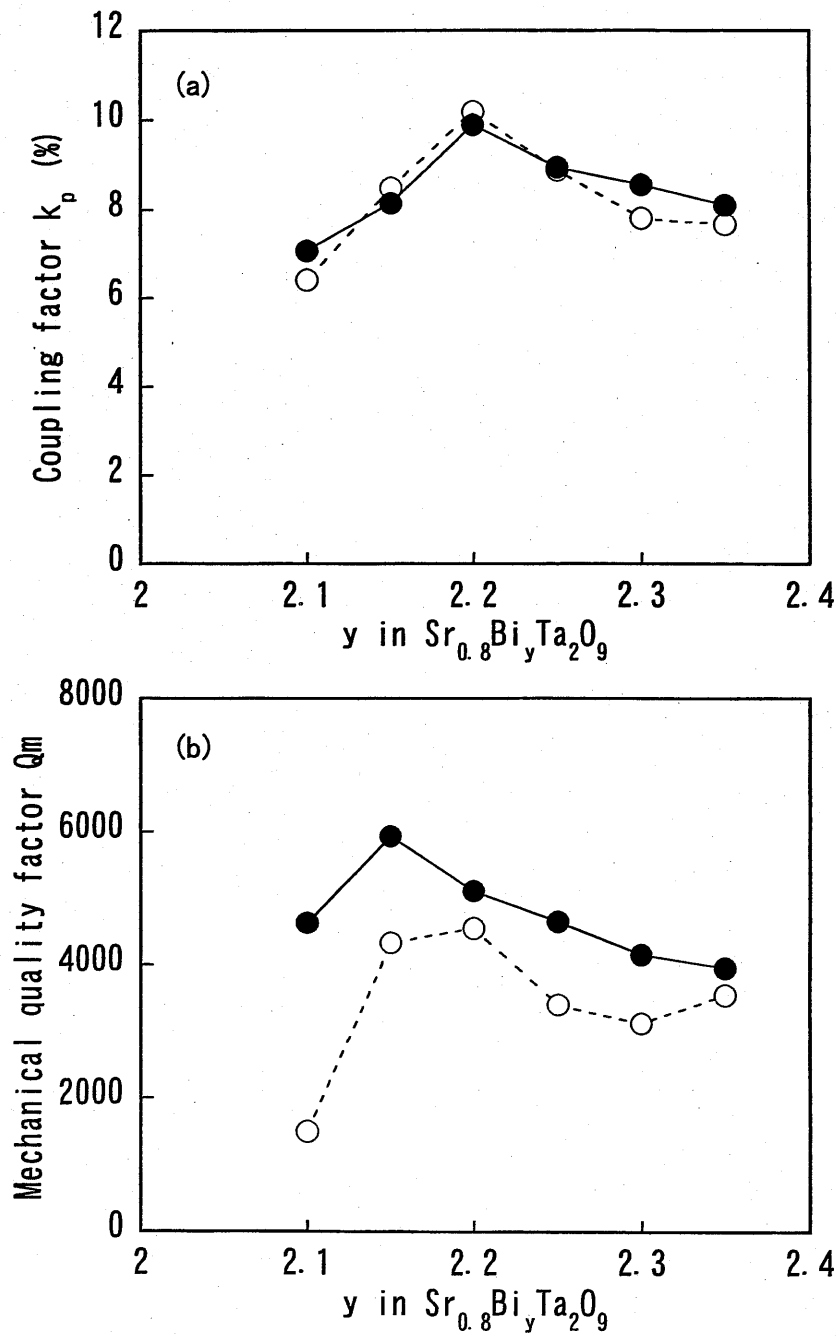


図3.17 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.1\text{--}3.0$) セラミックスの(a)電気機械結合係数と(b)機械品質係数

Fig. 3.17 Electromechanical coupling factor k_p (a) and Mechanical quality factor Q_m (b) of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($y=2.0\text{--}2.3$) ceramics.

3.9 まとめ

不揮発性強誘電体材料として注目されている $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)における Sr/Bi 比の不定比性が結晶相、キュリー温度、強誘電特性や圧電特性に及ぼす影響について調べた。その結果、強誘電特性と圧電特性における不定比性の効果について見出すとともに従来と異なる新たな知見を得た。

- (1) SBT の焼結時には多量の Bi が蒸発する。特に 1200°C 以上の焼結では著しい。このことから、組成と特性の議論を行うには焼結温度についても考慮しなくてはならない。
- (2) リートベルト解析によって精密化した格子定数は Sr 量(x)が 1.0 から 0.7 へと欠損するほど a/b 比が大きくなる。また、X線回折の結果で最も広い範囲で単一相となった $x=0.8$ の場合には Bi 量 $y=2.2$ の時に最も a/b 比が小さくなる。
- (3) キュリー温度については Sr 欠損ならびに Bi 過剰とすることで上昇することを確認した。その温度範囲は化学量論比 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の 330°C から $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.23}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の 470°C であり仕込み組成によって大きく変化することがわかった。
- (4) 焼結時の蒸発を考慮した 1150°C で焼結した試料では Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15$ の時に残留分極値 $2P_r$ が $26\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と最大となる。本研究で見出された SBT の残留分極値は結晶構造異方性に依存するものではなく Ta を 2.0 とした時に酸素量が 9.0 となる電気的中性条件を満たす Sr/Bi 比においてピークを示している。また、幅広い領域において強誘電特性が確認され、3 元系相図から Ta 比の変化に敏感であることがわかった。
- (5) 圧電特性として k_p モードについて測定したところ電気機械結合係数 k_p が大きくなる点は Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.2$ であり k_p は 1150°C 焼結試料における 10.2%が最大であった。また、機械品質係数 Q_m が大きくなったのは 1200°C 焼結試料における Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15$ で 5900 である。以上から SBT における優れた圧電特性を示す仕込み組成は Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15\text{--}2.20$ であり、残留分極値が大きくなる組成と近いことがわかった。

参考文献

- [1] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 5096.
- [2] M. Noda, Y. Matsumuro, H. Sugiyama and M. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 2275.
- [3] T. Noguchi, T. Hase and Y. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 4900.
- [4] Y. Shimakawa, Y. Kudo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1904.
- [5] Y. Noguchi, M. Miyayama and T. Kudo, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 2146.
- [6] Y. Noguchi, M. Miyayama and T. Kudo, *Phys. Rev. B.*, **63** (2001) 214102.
- [7] Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa T. Kamiyama, M. Osada and M. Kakihana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 7062.
- [8] K. Shoji, K. Shibata, T. Nakayama and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5569.
- [9] K. Shoji, M. Aikawa, Y. Uehara and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 5273.
- [10] K. Shibata, K. Shoji and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 5719.
- [11] “結晶工学ハンドブック”: (共立出版株式会社, 1971)第 VII 編第 4 章
- [12] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. B. Hernandez, C. D. Buchheit and M. O. Eatough, *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 2282.
- [13] M. Tanaka, K. Watanabe, K. Katori, H. Yamoto and H. Yagi: *J. Korean. Phys. Soc.* **32** (1998) 1504.
- [14] A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers: *Acta. Cryst.* **B48** (1992) 418.
- [15] J. -K. Lee, B. Park and K. -S. Hong: *J. Applied. Phys.* **88** (2000) 2825.
- [16] M. P. Moret, R. Zallem, R. E. Newnham, P. C. Joshi and S. B. Desu: *Phys. Rev. B.*, **57** (1998) 5715.
- [17] K. Miura and M. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 2554.
- [18] D. Hennings and G. Rosenstein: *Mat. Res. Bull.* **7** (1972) 1505.
- [19] R. D. Shannon: *Acta. Cryst.* **A32** (1976) 751.

第4章 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ バルクセラミックスの 圧電・強誘電的性質

4.1 緒言

本章では新規ピスマス層状構造強誘電体であるタンタル酸ナトリウムピスマス $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の合成ならびに諸特性の評価について述べる。

強誘電体にはキュリー温度以下において分極反転可能な自発分極を有するといった性質がある。この自発分極が大きな強誘電体材料は一般に優れた強誘電特性(残留分極)や圧電特性を示すことが知られている。BLSF の性質はこれまでも述べてきたように構成する A サイトと B サイトイオンの種類によって制御が可能とされている。そこで本章では大きな自発分極(残留分極)を持ちうる BLSF の構成元素について調査を行った。

BLSF 単結晶において結晶構造から見積もることのできる自発分極量や実際に測定できる残留分極の値は、キュリー温度と測定温度の差に比例することが示されている^[1]。このことは高いキュリー温度をもった材料は強誘電・圧電材料としてのポテンシャルを秘めた材料であることを示している。高いキュリー温度や自発分極は結晶構造の歪みと関係しており、この歪みは構成される元素のイオン半径などによって決められることは容易に予想できる。そこで $m=2$ の材料についてキュリー温度と A サイトイオンの半径の関係について調べた。その結果を図 4.1 に示す。この図より $m=2$ の BLSF においては擬似ペロブスカイト層を構成する A イオンのイオン半径が小さい化合物ほどキュリー温度 T_c が高い傾向にあることがわかる。ただし、BLSF の A サイトイオンは 12 個の酸素イオンに囲まれた 12 配位を取るが、表 4.1 に示したように Bi イオンに関しては 12 配位のイオン半径が報告されていない^[2]。そのため図 4.1 では 6 配位のイオン半径を用いた比較を行っている。この図において高いキュリー温度を示す材料の A サイトイオンは $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の Ca イオン、 $\text{BiBi}_2\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{BiBi}_2\text{TiTaO}_9$ の Bi イオンならびに $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ の $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$ 複合イオンなどである。第 1 章で述べたようにペロブスカイト型強誘電体では Pb イオンの代替イオンに Bi 系イオンが有力であることや第 3 章で行った不定比 SBT においても A サイトに Bi イオンが存在することにより特性が向上したことから、Bi イオンはペロブスカイト構造を有する強誘電体や圧電体にとって効果的なイオンであると考えられる。

A サイトに $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ を用いた BLSF は、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}(m=4)$ ならびに $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9(m=2)$ が報告されている。このうち $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は圧電性に関する研究が行われており、BLSF の中ではかなり大きな圧電的性質を示すことが報告されている^[3,4]。また、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ はこれまでに単結晶育成が試みられており、約 890°C という非常に高いキュリー温度が観測されているがバルクセラミックスにおける圧電特性については $k_p=2.0\%$ と小さな値しか得られていない^[5]。 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ の Nb を Ta に置換した系、すなわち

$\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ においては $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ なる化合物そのものが報告されていない。そこで、本研究ではこの $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の合成ならびにバルクセラミックスの作製と評価を試みた。また、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ において結晶構造の歪みを大きくする方向に働いた A サイトの一部を Bi で置換した $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3} \square_{1/3}$ といった構造をこの $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ についても行い、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ なる組成について検討をおこなった。以下、この $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ については NBT、欠陥を導入した組成 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ は NBT(x) と表記する。

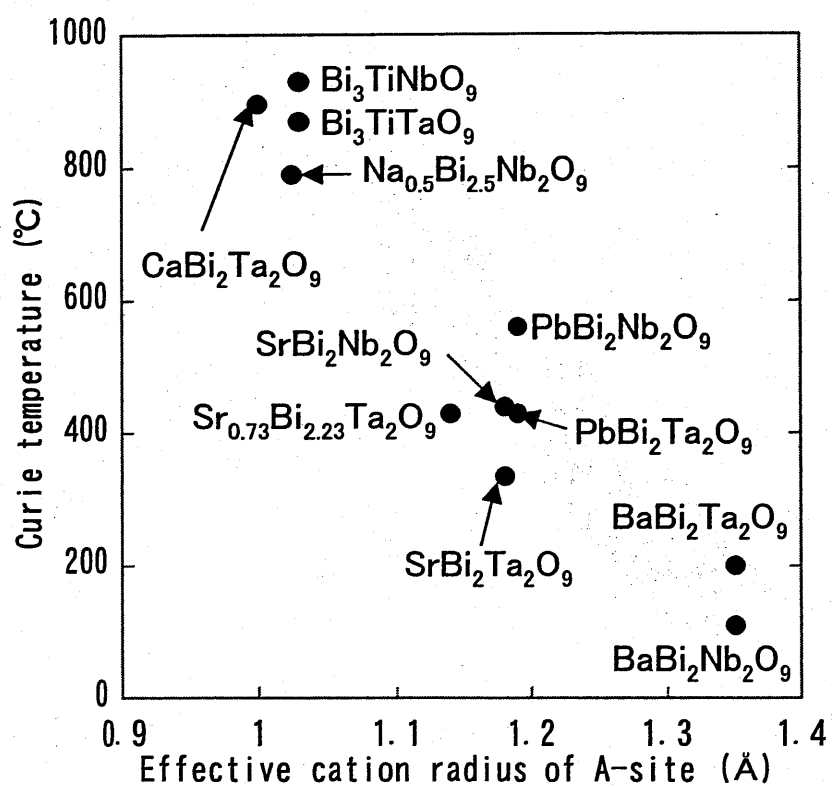


図4.1 イオン半径(6配位)とキュリー温度 T_c の関係

Fig. 4.1 Relationship between the ionic radius of A-site and Curie temperature.

表4.1 BLSFを形成する主なイオンの有効イオン半径 [2]

Table 4.1 List of effective ionic radii of which element in BLSF.

Site (coordination number)	ion	Ion radius (Å)	
		VI	XII
A-site cation (XII)	Na ⁺	1.02	1.39
	K ⁺	1.37	1.64
	Ca ²⁺	1.00	1.34
	Sr ²⁺	1.18	1.44
	Ba ²⁺	1.35	1.61
	Pb ²⁺	1.19	1.49
	Bi ³⁺	1.03	unreported
	La ³⁺	1.032	1.36
B-site cation (VI)	Ti ⁴⁺	0.605	—
	Nb ⁵⁺	0.64	—
	Ta ⁵⁺	0.64	—
Oxygen (VI)	O ²⁻	1.40	—

4.2 粉末の合成

NBT 粉末の合成は第 2 章に示した標準的な固相反応法を用いた。試料 NBT(x)は $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ において $x=-0.2\sim+0.8$ となるような組成のものを作製した。

図 4.2 に 1100°C で 2 時間焼成を行った NBT(x)粉末の X 線回折パターンを示す。BLSF(m=2)の JCPDS カードデータを参考に結晶相を確認したところ $0\leq x\leq 0.2$ において不純物相が見られない粉末が得られ、 $x>0.2$ や $x<0$ の範囲では BLSF 相に加えて不純物相によるピークが確認された。 $x>0.2$ において見られる不純物相はピーク位置の関係からパイロクロア相や $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ではなく、SBT 薄膜作製の際に報告された Bi-Sr-oxide^[6]と同様な結晶構造をもった Na と Bi から形成される酸化物(以後 Na-Bi oxide と略す)と考えられる。また、 $x<0$ 、すなわち NBT に対して Na を過剰にした組成においてで現れた不純物相はそのピーク位置から SBT におけるパイロクロア相と同じものであると思われる。

作製した NBT(x)の格子定数を外部標準法により決定することを試みたが、回折図から h と k を明確に分離して指数付けすることが不可能であり正確な格子定数の決定は困難であった。そこで NBT についても SBT と同様に RIETAN-2000 program^[7]を使用したリートベルト解析による格子定数と構造パラメータを決定した。

図 4.3 に NBT($x=0, 0.2$)の解析パターンを、表 4.2 に精密化した結晶構造パラメータを示す。解析の際の格子定数は JCPDS カードファインダーに登録されている $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (JCPDS No. 42-0397)の値を、構造パラメータについては SBT において報告されている値を初期値として解析した。ただし Bi のような重元素と O のような軽元素が共存する場合、回折線が含む情報は重元素による情報が軽元素のものに比べて大きくなることから軽元素の構造パラメータを正確に決定することは困難である。そこで NBT においても SBT と同様に酸素イオンの熱振動パラメータ B を 1.0 と固定して解析を行った。

解析を行った結果 NBT($x=0$)においては $R_{\text{wp}}=5.86\%$ 、 $S=1.68$ 、NBT($x=0.2$)では $R_{\text{wp}}=7.39$ 、 $S=1.36$ という結果が得られた。この結果における R_{wp} と S の値は測定試料が仮定した構造モデルに一致している、つまり BLSF 単相であることを示している。表 4.2 には得られた構造パラメータとして原子位置と A サイトの占有率 g 、格子定数を示す。この表より、NBT においても Shimakawa ら^[8]や Noguchi ら^[9]が報告した $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ や $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ とほぼ同じ位置を各イオンが占めていることがわかった。これらの報告では構造的歪みとそれに起因する強誘電性に O(5)原子が大きく関与していると報告されている。そのため NBT に関しても結晶構造と強誘電性との関係を調べるためには酸素の原子座標の精密化が重要であるが、酸素の原子座標の完全な精密化が行えないので本論文ではそれらについては議論を行わない。この問題は中性子線回折などを用いることで解決できるので、今後の課題とされる。擬似ペロブスカイト内 A サイトの Na/Bi の占有率を仕込み組成における Na と Bi の和を $x=0$ では 1.00、 $x=0.2$ では 0.93 となるように仮定して計算した結果 $x=0$ では Na/Bi=0.501/0.498(6)、 $x=0.2$ においても Na/Bi=0.381/0.548(8)と仕込み組成と近い値に収束した。

格子定数を精密化した結果は、 $x=0$ では、 $a = 5.4760(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4477(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 24.9868(5) \text{ \AA}$ となり、 $x=0.2$ では $a = 5.4751(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4502(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 24.9801(6) \text{ \AA}$ となった。この結果を見ると c 軸に関しては $x=0.2$ の方が短くなっており、また a 軸と b 軸との長さの差($a-b$ 差)および a 軸と b 軸との比(a/b 比)は、 $x=0$ では $0.0283 \text{ \AA}$ 、 1.0052 、 $x=0.1$ では $0.0249 \text{ \AA}$ 、 1.0046 となり、 $x=0$ よりも $x=0.2$ の方が小さくなっていることが分かった。 $a-b$ 差および a/b 比が共に $x=0.2$ の方が小さくなっていることはより斜方晶から正方晶へ近くなったことを意味しており、異方性が損なわれていることを示している。SBTにおいてはBiの置換量が大きくなるにつれて異方性が大きくなるがNBTにおいてはその反対に異方性を小さくなり、この異方性が構造的歪みに直接関係しているのならばNBTに関してはNaサイトへのvacancyをもったBiイオンの置換は構造的歪みを緩和するものと考えられる。

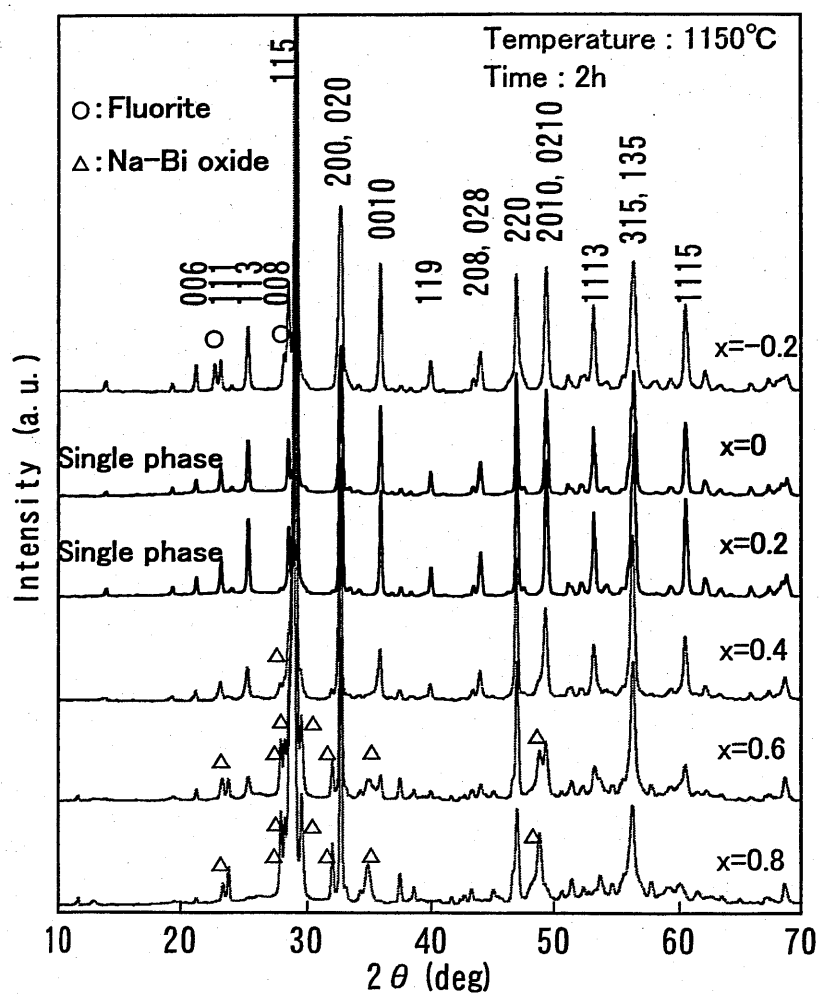


図4.2 合成した $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末のX線回折パターン
Fig. 4.2 X-ray diffraction profiles of $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=-0.2-0.8$) fired at 1100°C for 2h in air.

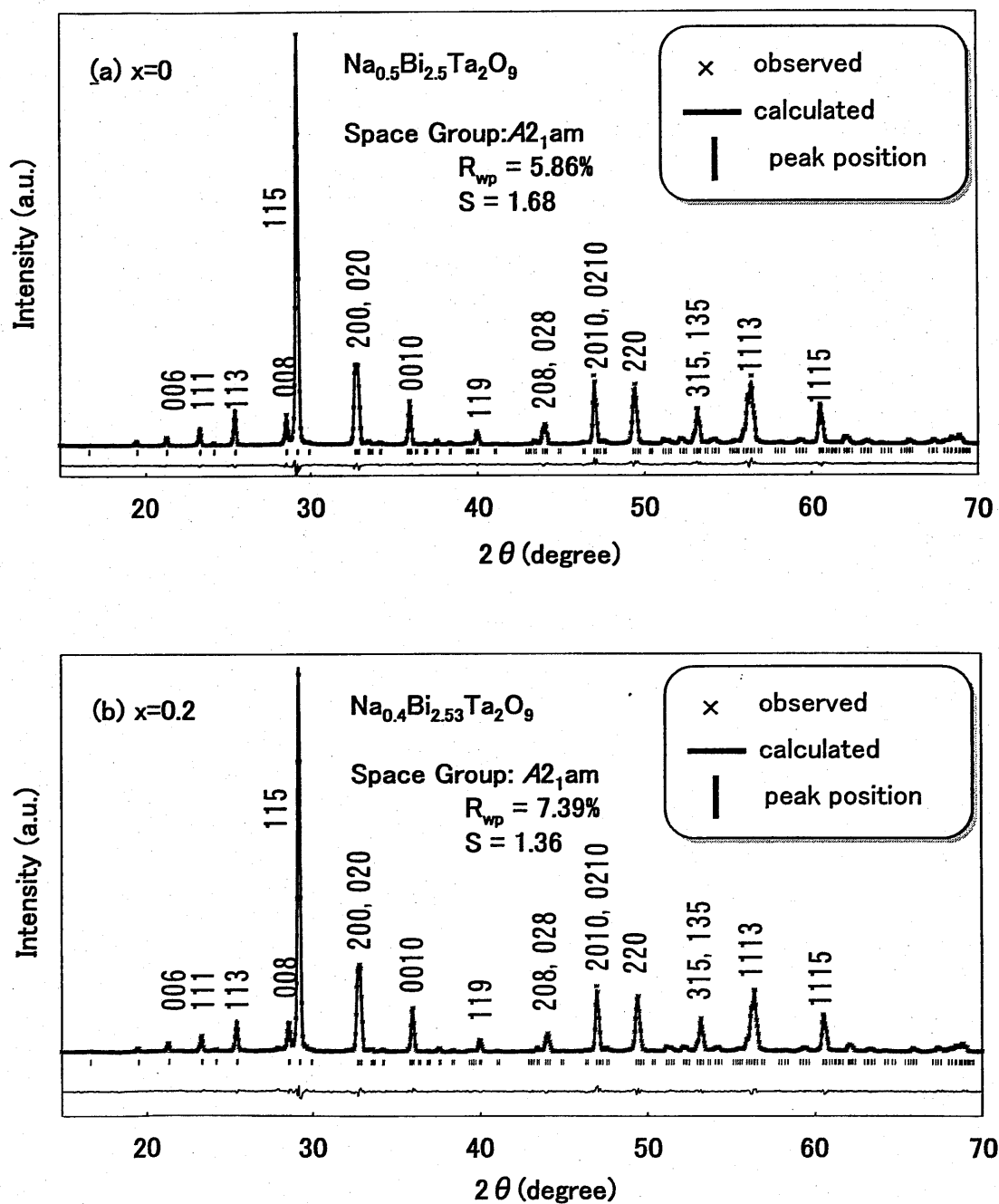


図4.3 NBT($x=0$ 、 $x=0.2$)のリートベルト解析プロファイル

Fig. 4.3 Rietveld refinement profiles of (a) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) and (b) $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$) powders fired at 1100°C for 2h in air.

表4.2 リートベルト解析により精密化されたNBN粉末の構造パラメータ
Table 4.2 Refined structural parameters of (a) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) and
(b) $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$) powders.

(a) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$)

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Na/Bi	0	0.265(2)	0	0.805
Bi	0.495(2)	0.7727(6)	0.19920(9)	0.620
Ta	0.537(2)	0.750(1)	0.41572(9)	0.180
O1	0.560(9)	0.328(10)	0	1.000
O2	0.519(9)	0.697(6)	0.3390(9)	1.000
O3	0.764(8)	0	0.247(2)	1.000
O4	0.76(1)	0.973(8)	0.064(1)	1.000
O5	0.856(7)	0.936(8)	0.589(1)	1.000

『Occupancy (g)』
Na/Bi = 0.501/0.498(6)

『Lattice constant』
a = 5.4760(1) $\text{\AA}$
b = 5.4477(1) $\text{\AA}$
c = 24.9868(5) $\text{\AA}$
a/b = 1.0052

(b) $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$)

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Na/Bi	0	0.264(3)	0	0.805
Bi	0.491(2)	0.7732(7)	0.1991(1)	0.607
Ta	0.536(2)	0.751(2)	0.4158(1)	0.180
O1	0.55(1)	0.28(1)	0	1.000
O2	0.527(10)	0.711(9)	0.340(1)	1.000
O3	0.756(10)	0	0.252(2)	1.000
O4	0.77(1)	0.960(10)	0.070(1)	1.000
O5	0.842(10)	0.93(1)	0.588(2)	1.000

『Occupancy (g)』
Na/Bi = 0.381/0.548(8)

『Lattice constant』
a = 5.4751(1) $\text{\AA}$
b = 5.4502(1) $\text{\AA}$
c = 24.9801(6) $\text{\AA}$
a/b = 1.0046

4.3 焼結体作製条件の検討

本焼成をおこなった NBT ($x=0$) 粉末を成形し、焼結を試みたところ成形圧力に関係なく圧粉体自体にクラックが入ってしまい、成形することが困難であった。そこでセラミックス合成の際に一般的に用いられるポリビニルアルコール(PVA)をバインダとして粉末に添加した。PVA は添加量が多すぎると完全に除去できずに炭素として残留してしまう恐れがある。そのためできるだけ少なくすることが必要である。そこで添加量 1~2wt%とし最適な添加量を調べたところ、1wt%では無添加のもの同様圧粉体にクラックが入ってしまい成形できなかったが、2wt%とすることできれいな圧粉体が作製でき、この問題を解決した。

焼結体を作製するに当たってバインダ蒸発温度ならびに NBT の重量減少を確認するためにバインダを添加した NBT 粉末の TG-DTA を測定した。図 4.4 に加熱温度と重量変化との関係を示す。200℃から PVA の気化と思われる重量減少が生じ、400℃以上で完全にバインダが除去されたことが確認できた。さらに加熱温度を上げると 1200℃以上から Naあるいは Bi 成分の蒸発と考えられる重量減少が生じることが確認された。本章では Na と Bi 比を変化させた試料を作製しているため、組成変動を促す Bi あるいは Na の蒸発は極力させなければならない。よって TG-DTA の結果を考慮すると蒸発が始まる限界の 1150℃付近で焼結を行わなければならないことがわかった。

焼結後の試料密度はバインダ添加後の粉砕状態によって変化してしまう。そのためバインダ添加後に再びふるい(#200)で造粒した粉末を用いて焼結を行った。NBT($x=0$)粉末に対して焼結温度と作製した焼結体の相対密度との関係を調べたところ 1150℃において 1150℃において相対密度 90%以上の高密度焼結体を作製することに成功した。試料の理論密度はリートベルト解析によって得られた格子定数と分子量を用いて計算した。

本章では以上の結果より NBT に対する最適焼結条件を焼結温度 1150℃、保持時間 2 時間ということに決め、以後この条件下でセラミックスの作製を行うこととした。

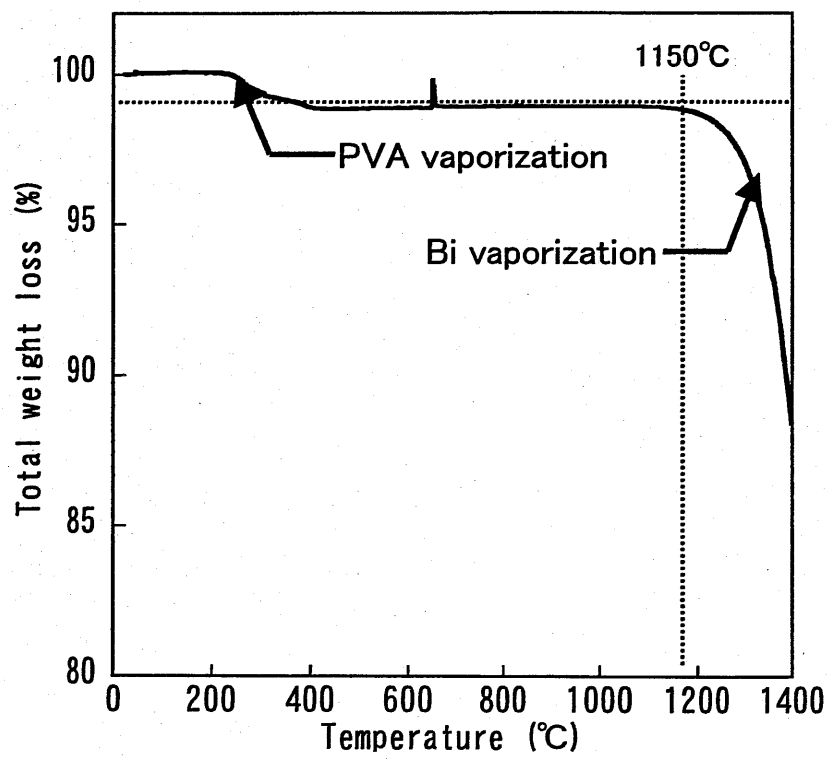


図4.4 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粉末のTG曲線

Fig. 4.4 Thermal Gravity curve of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) powders.

4.4 試料の配向と表面モフォロジー

BLSF の場合、結晶構造異方性が強くまた、特性がその結晶方位に依存するため試料の配向について考慮する必要がある。図 4.5 に研磨前の試料と研磨後の試料における XRD パターンを示す。図 4.5(a)の研磨前の試料では図 4.2 の粉末 X 線回折結果や図 4.3 のリートベルト解析の結果とは明らかに異なる波形を示しており、111、200 or 020 などが異常に大きくなっており、試料の配向が懸念された。そこで実際に強誘電・圧電特性に使用する研磨を施したセラミックスについて XRD を測定した結果、図 4.5(b)に示したように 115 が最も強く出たほぼ無配向の波形を示した。このことからバルクセラミックス試料の表面は焼結の際に内部とは異なる粒成長のメカニズムを有しているため配向しているだけであることがわかった。

次に作製した NBT($x=0, 0.1$)セラミックスの表面モフォロジーの観察を行った。成形圧力の影響を調べるため、成形圧力の方向と//方向(円板表面)、さらに⊥方向(円板横方向)から試料表面を観察した。ただし研磨を行うことにより結晶粒が潰れてしまうので観察を行った試料は未研磨のものである。図 4.6 に各試料の SEM 写真を示す。 $x=0, 0.1$ 共に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜において良く見られる特徴的な俵状の結晶粒に似た結晶粒が観察された^[10,11]。また $x=0, 0.1$ 共に//方向に観察した試料では長細い俵状粒が多くなっているが、表面層の配向により生じていると考えられる。また結晶粒径について調べたところ結晶粒子の平均長軸の長さは $x=0$ では約 $6\mu\text{m}$ 、 $x=0.1$ では約 $12\mu\text{m}$ と $x=0$ に結晶粒に比べ約 2 倍もの大きさの粒子が観察された。これは $x=0.1$ の方が組成に含まれる Bi_2O_3 の割合が $x=0$ よりも若干多いことが $x=0$ よりも粒成長がさらに促進されたものと考えられる。

以上の結果より作製した試料は表面に配向粒の層はあるものの測定時に研磨を行うことでその影響は無視できること、SEM 観察の結果より $x=0$ と 0.1 では粒形状が異なることがわかった。

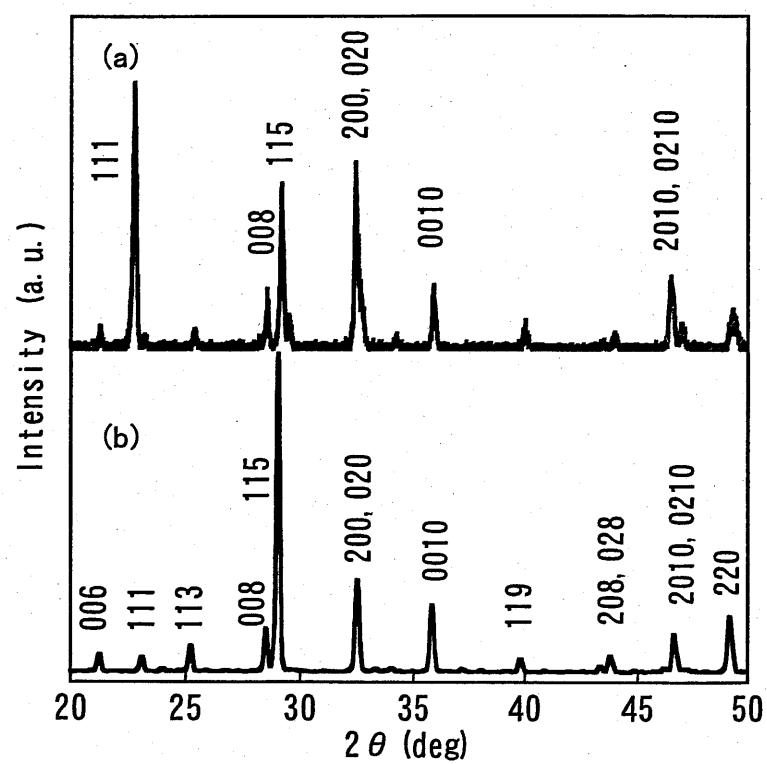


図4.5 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスのX線回折パターン
 Fig. 4.5 X-ray diffraction profiles of $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics
 (a) before and (b) after polished.

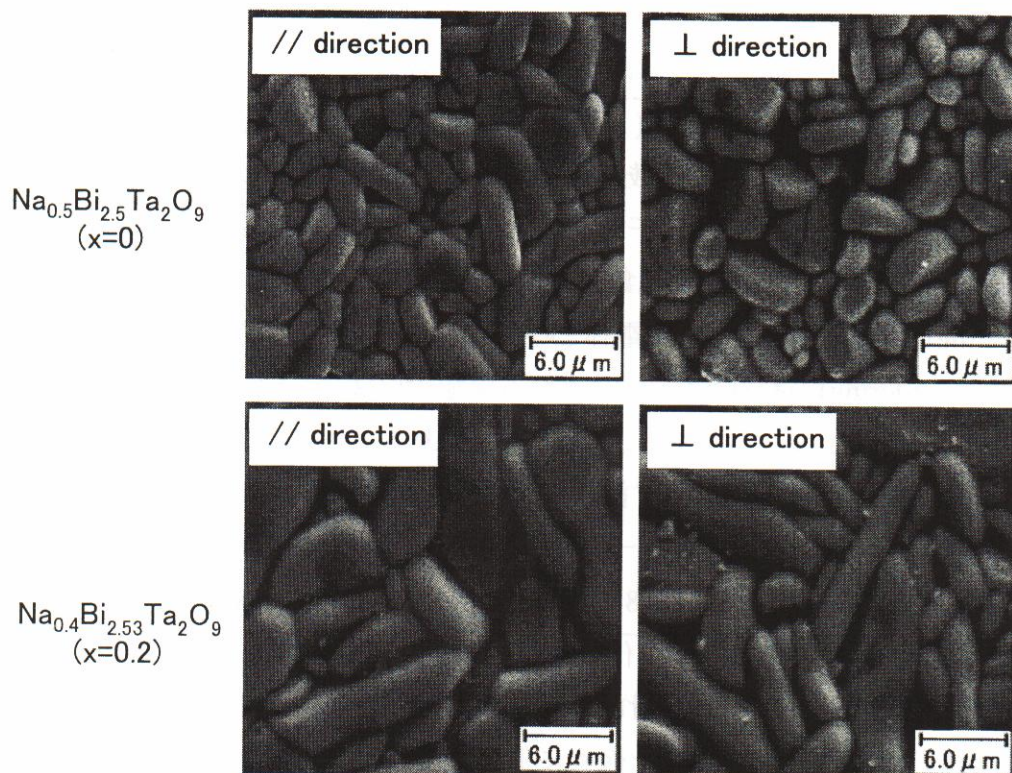


図4.6 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$)、 $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスのSEM写真
Fig. 4.6 SEM micrographs of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) and $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$) ceramics fired at 1150°C for 2h.

4.5 誘電特性

A サイトに位置する Na/Bi イオンはその平均半径が小さいために、 $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ である $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等と比べると高い相転移温度が予想される。これを確かめるために $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=-0.2\sim 0.8$) セラミックスに対して、誘電率の温度特性について調べた。

単一相が得られた $x=0, 0.2$ に対して、図 4.7 に 1MHz での誘電率の温度特性を、図 4.8 に誘電率の周波数特性を示す。その結果、750~800°C の間にキュリー温度と考えられるピークが現れた。 $x=0$ におけるキュリー温度(T_c)は 780°C と他の BLSF の中でも高い値を示した。この 780°C という値は Ta をイオン半径の等しい Nb で置換した $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN) のキュリー温度とほぼ同じ値を示している^[5]。また、A サイトの Bi 量を増やした $x=0.1$ では $x=0$ のときに比べ誘電異常時のピークがブロードになりキュリー温度も 780°C から 754°C へと低下した。室温時における 1MHz での比誘電率(ϵ_s)及び誘電損失($\tan \delta$)はそれぞれ $x=0$ では 158、0.011 となり、 $x=0.1$ では 146、0.012 である。ただし、この値は測定系の浮遊容量の影響で圧電特性測定の際に測定した値とは若干異なる。図 4.8 は周波数におけるキュリー温度の分散がないことを示している。この分散現象は $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系材料のようなある B サイトに複数のイオンが混在するリラクサー強誘電体と呼ばれるタイプの強誘電体で局所的な組成変動(ordering, in-ordering)が存在するときに生じる現象^[12]である。NBT においてはこの現象がないことから Na/Bi イオンは結晶内にほぼ均一に取り込まれていると考えられる。

NBT 相と不純物相とが混合相として得られる $x=-0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ に関しても誘電率の温度特性を調べた。図 4.9 に誘電率のピークであるキュリー温度 T_c と置換量 x の関係を示す。Na-Bi oxide が存在する $x=0.4, 0.6, 0.8$ では NBT に対する Na-Bi oxide の存在割合の増加に伴い誘電異常時のピークはブロード化し、 $x=0.8$ に至ってはほとんどキュリー温度におけるピークの存在も確認できなかった。これら試料におけるキュリー温度は $x=0.4$ で 746°C、 $x=0.6$ では 741°C、 $x=0.8$ では 733°C と徐々に低下している。このことは単一相が得られていないものの A サイトへの Bi イオンの置換は行われていることを意味する。またパイロクロア相が存在する $x=-0.2$ では 794°C と最も高いキュリー温度を示した。

以上の結果より NBT は結晶構造の異方性や A サイトイオンの半径から予想される高いキュリー温度を示すことがわかった。また、A サイトへの Bi イオンの置換は SBT の場合とは異なり格子歪みを緩和させ、異方性を損なうと共にキュリー温度を低下させる結果となった。

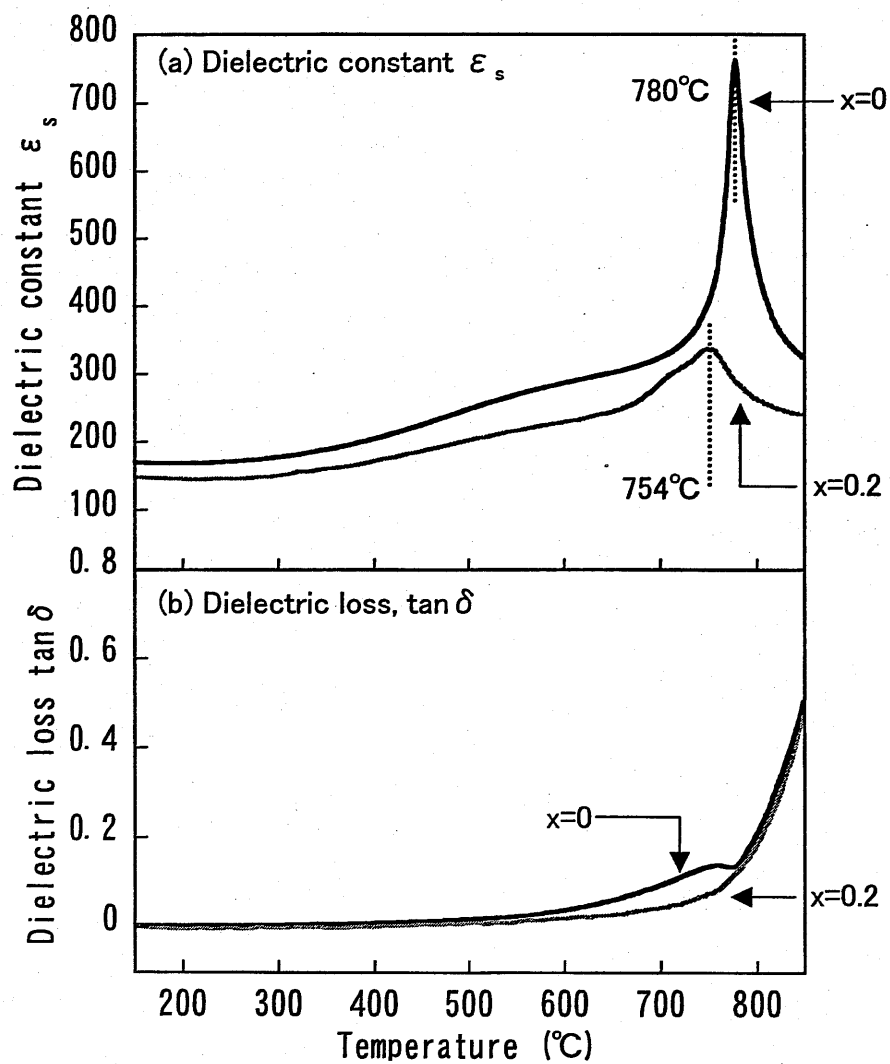


図4.7 NBTセラミックスの比誘電率、 $\tan \delta$ の温度依存性

Fig. 4.7 The temperature dependence of (a) dielectric constant ϵ_s and (b) dielectric loss ($\tan \delta$) of $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.2$) ceramics.

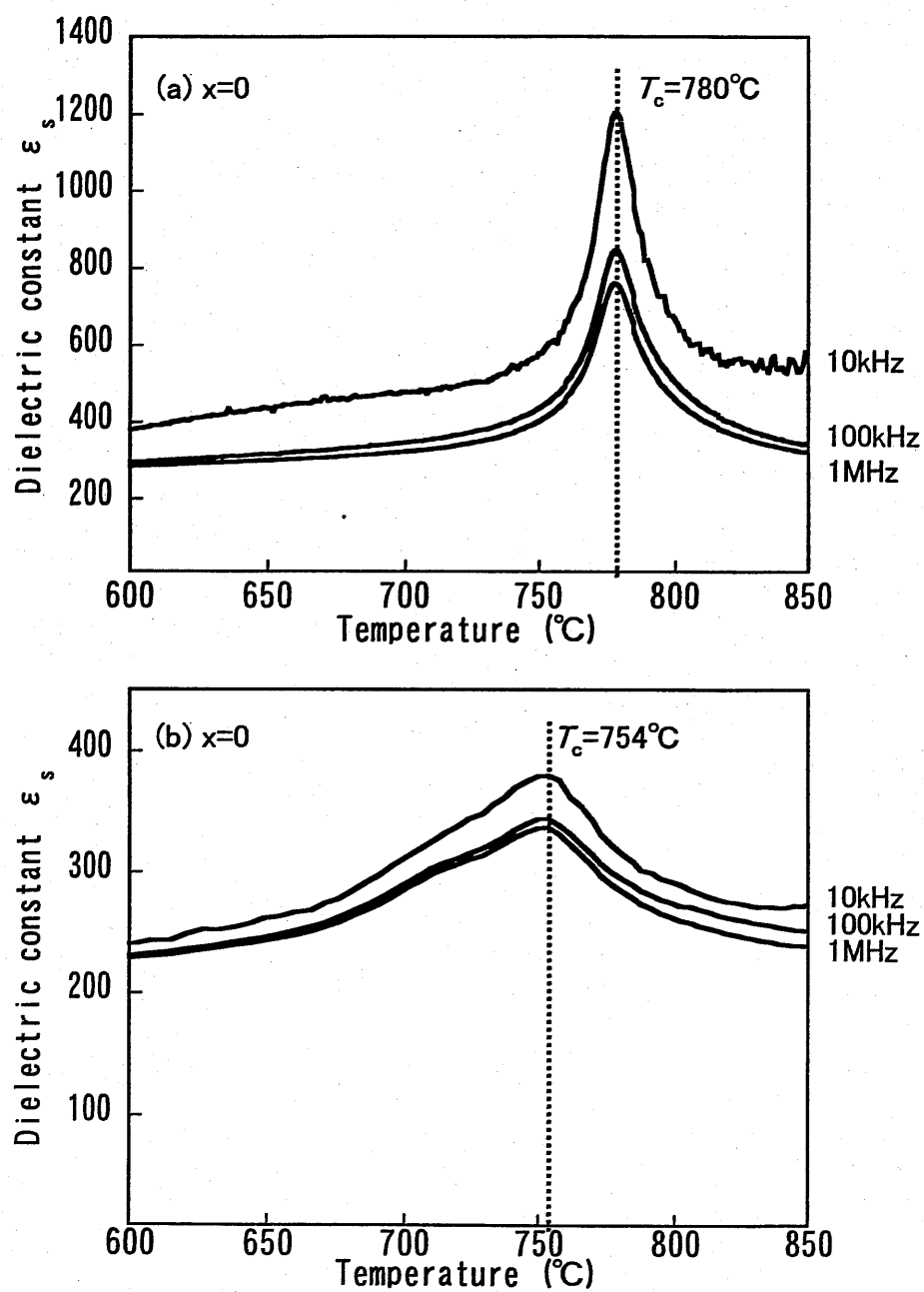


図4.8 キュリー点付近における比誘電率の周波数依存性
 Fig. 4.8 The frequency dependence of dielectric constant ϵ_s of
 (a) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) and (b) $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$) ceramics.

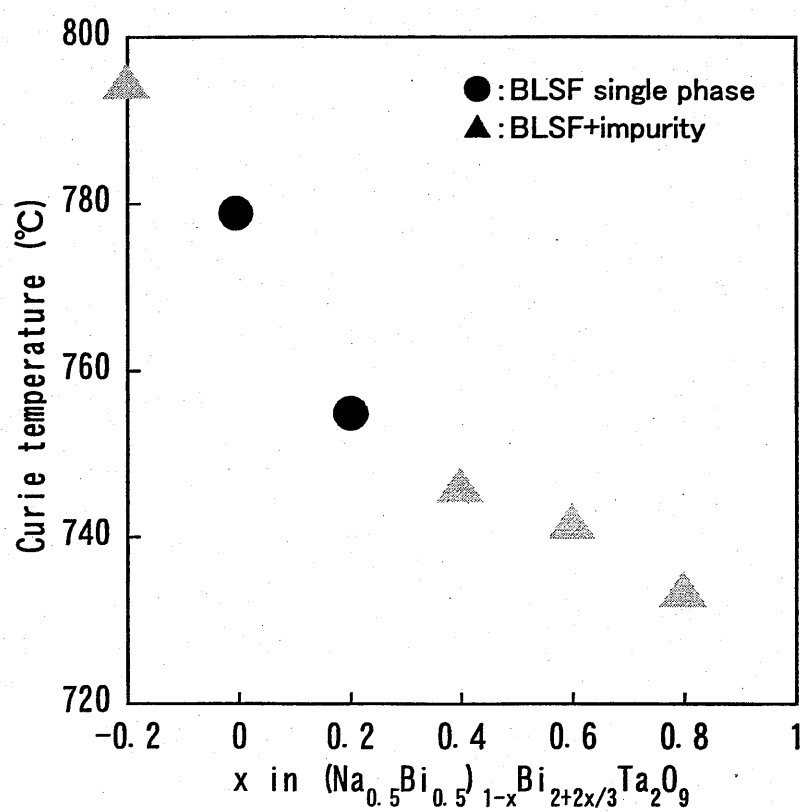


図4.9 NBTセラミックスにおけるBi置換量とキュリー温度の関係
 Fig. 4.9 Relationship between Curie temperature T_c and x of $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=-0.2-0.8$) ceramics.

4.6 強誘電特性

$\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=-0.2\sim 0.8$) セラミックスに対して、強誘電特性(自発分極: P_r 、抗電界: E_c)について調べた。使用した試料はスパッタリング装置で Au 電極を試料表面に付けた後、強誘電体テスタ(RT6000)を使用して P - E ヒステリシスループの測定を行った。測定は成形した円板の面上に取り付けた電極を用いて評価を行っている。

単一相が得られた NBT($x=0, 0.1$)に対して、 P - E ヒステリシスループを測定した結果を図 4.10 に示す。このヒステリシスループは印加電圧の増加に伴い P_r は増加していき、完全には飽和する前に絶縁破壊を起こした。分極の飽和は電界を印加しても殆ど残留分極値ならびに抗電界が変化しないことにより確認できるが本試料では完全飽和に至る前に絶縁破壊してしまった。絶縁破壊前の最大となる残留分極値 $2P_r$ は $x=0$ で $2P_r \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $x=0.2$ では $2P_r \sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり $x=0.2$ の残留分極値は $x=0$ の時より減少する結果となった。NBT における A サイトへの Bi イオンの置換は残留分極値、キュリー温度を低下させる結果となった。また、成型圧力と垂直方向に測定を行ったが大きな差は見られなかったことから先に述べた配向による影響は受けていないものと考えられる。NBT 相と不純物相とが混合相として得られる $x=0.4, 0.6, 0.8$ に関して強誘電特性の測定を行ったところ、 x の増加すなわち NBT に対する不純物成分の増加に伴い、 P_r 、 E_c 共に減少していき $x=0.8$ では常誘電体を示すほぼ直線の P - E 特性となった。また、 $x=-0.2$ の試料では抗電界が著しく大きくなった。

本来ならば強誘電体の残留分極、抗電界といった値は理想的な強誘電ヒステリシスループから求めなければならない。理想的な強誘電ヒステリシスループは、それ以上の電界印加による抗電界、残留分極の変化がないことや高電界領域における分極の履歴がない場合であると一般的に言われている。図 4.11 は図 4.10(a)の強誘電ヒステリシスにおける印加電界と (a)残留分極値 $2P_r$ 、(b)抗電界 $2E_c$ の関係を示したものである。試料測定の際に流れるリーク電流成分の影響を加味してもこの図から NBT は飽和しているとはいえず、完全に飽和した時の残留分極値、抗電界はさらに大きいと考えられる。本研究で作製した試料は $200\sim 250\text{kV}/\text{cm}$ 以上の電界印加により絶縁破壊してしまうことから、飽和したヒステリシスループによる残留分極値、抗電界の定義はできなかった。これを調べるため高温で飽和したヒステリシスループを得て定義した $2P_r$ や $2E_c$ の温度依存性を測定して室温における値を推測する方法が考えられる。

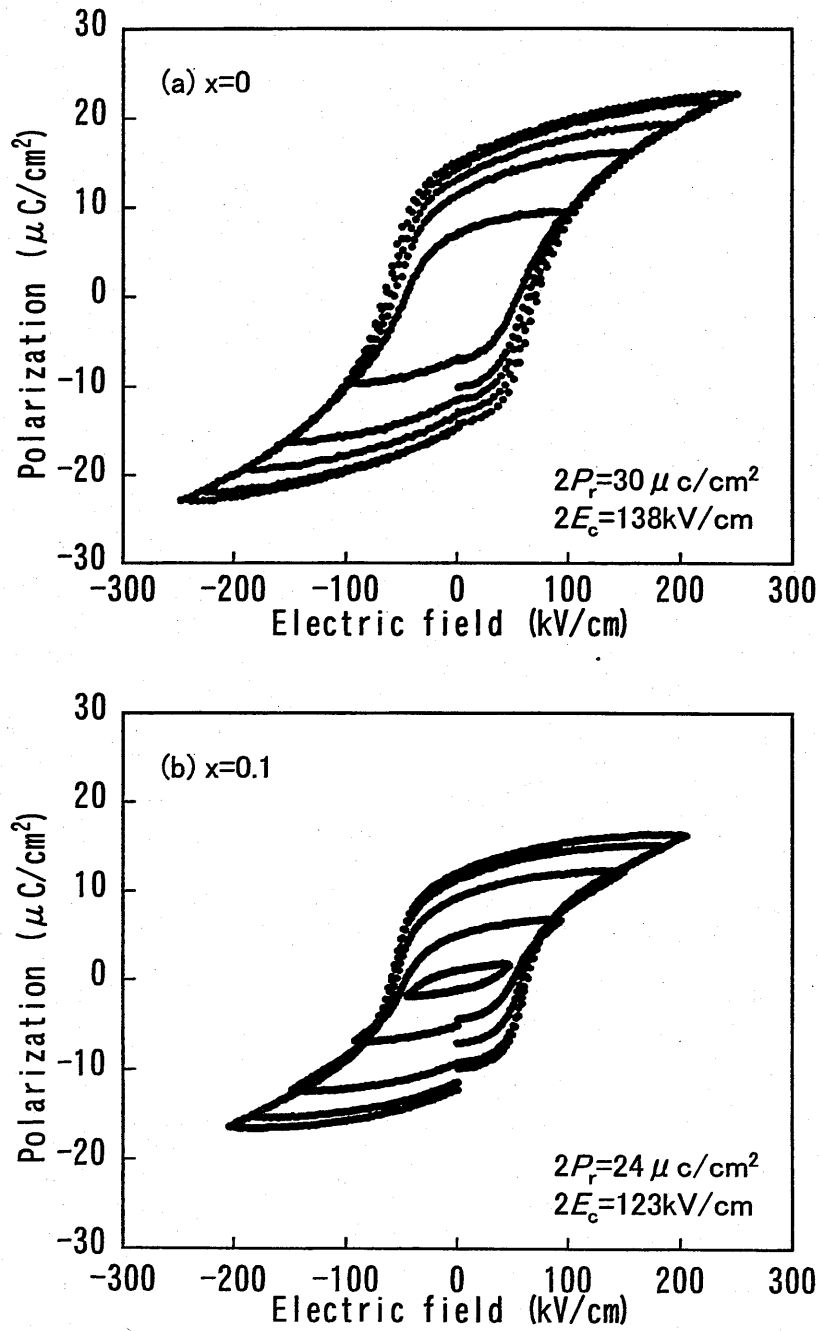


図4.10 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$)、 $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$)セラミックスのヒステリシスループ

Fig. 4.10 P-E hysteresis loops of (a) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) and (b) $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$) ceramics.

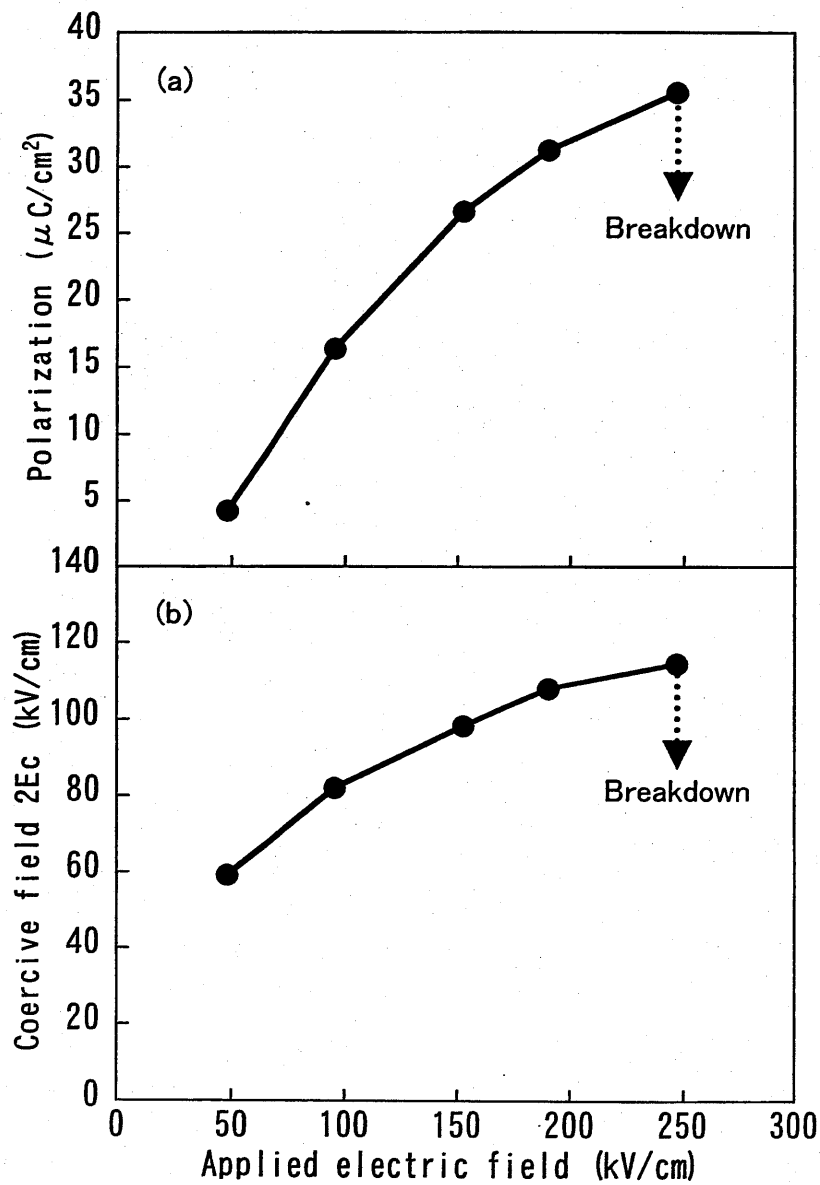


図4.11 NBTセラミックスにおける残留分極値 $2P_r$ と抗電界 $2E_c$ の印加電界による依存性

Fig. 4.11 Applied electric field dependence of (a) remanent polarization $2P_r$ and (b) coercive field $2E_c$ for $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0$) ceramics.

4. 7 圧電特性

圧電特性の評価は通常バルクセラミックス圧電評価法の一つである共振反共振法により行った。分極処理は 200℃に加熱した Si オイル中において 8kV/mm 程度の印加電圧を基本条件とした。しかしながら NBT セラミックスの分極処理は非常に困難であり印加電圧 5kV を超えた付近で放電してしまうことがあった。分極処理を行った円板状試料の共振反共振特性を測定した結果を図 4.12 に示す。その結果分極度を示す共振-反共振時の位相は +45° (理想は +90°) 程度と完全な分極されていないことがわかる。また、このときの共振反共振周波数 f_s 、 f_p を用いて計算した電気機械結合係数 k_p は 6.8% であり機械品質係数 Q_m は 1300 程度であった。この k_p ならびに Q_m は共振反共振時の位相が大きくなることにより上昇すると考えられる。

十分な分極処理が行えなかった原因は、試料の抵抗率が分極処理を行うのに必要な電界に対して小さいために十分に電界を印加する前に電流が流れてしまい絶縁破壊を起こしたと考えられる。これを解決するには分極処理を行う際に流れる電流をできるだけ小さくする必要がある。分極処理時に流れる電流は、分極されることによるイオンの動きによる電流と試料内部の導電性キャリアによる電流が考えられる。導電性キャリアには構造的な欠損や粒界析出物などが考えられる。ここで構造的な欠損というのは Bi や O などの BLSF を構成する元素が熱処理等により欠損しておりその欠損部がドナーやアクセプタとして働いてしまうというものであり、粒界析出物はセラミックス特有の粒界部分に XRD では検出されない程度の導電性不純物を指す。

強誘電体セラミックスにおいて結晶内や粒界に空間電荷が蓄積することは古くから知られており、これは分極反転の妨げや分極成分を打ち消すことによる強誘電性低下の要因である^[13]。結晶内欠損については $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ セラミックスやペロブスカイト型強誘電体 PZT 薄膜において確かめられており、ドナーやアクセプタとなる不純物を添加あるいは置換することにより解決が図られている^[14-17]。また、 Na^+ イオンにはイオン導電性という性質があるために高温・高電圧下において粒界内等に存在する Na^+ イオンが電気を流すパスとして働く可能性が考えられる。A サイトに (Na,Bi) 複合イオンや Bi イオンを用いた系では本研究で作製した NBT に限らずペロブスカイト (Na,Bi) TiO_3 系^[18]や BLSF (m=4) の $\text{NaBi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[3] 等でも抗電界が大きいことや抵抗率が低いために分極処理が困難といった問題が生じている。

NBT の圧電性を調べるためには添加剤の導入により試料内部のリークパスとして働くキャリアを除去することにより抵抗率を上昇させることが必要である。次節以降ではこの添加剤について検討する。

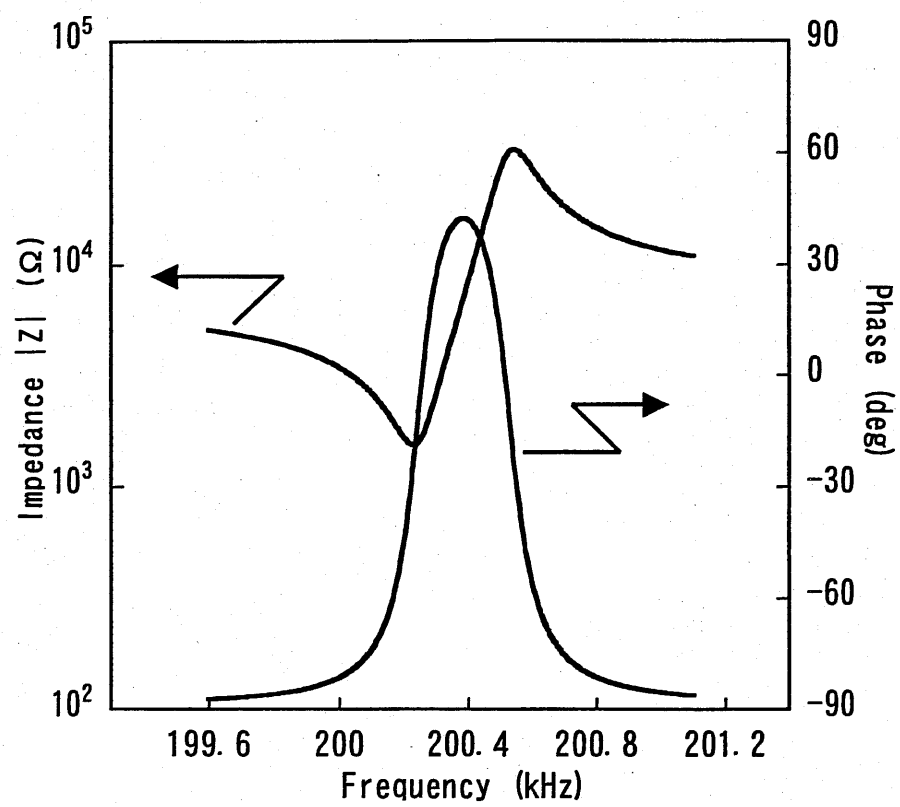


図4.12 NBTセラミックスのインピーダンスの周波数依存性
 Fig. 4.12 Frequency dependence of impedance in the kp mode of NBT ceramics.

4.8 添加剤を導入した NBT セラミックスの作製

前節において純粋な NBT 焼結体ではその圧電特性を十分に引き出す結果が得られなかった。その原因の一つとして抗電界が大きいことや抵抗率の低いために分極処理を行うのに十分な電界が試料に印加できなかったことが考えられる。そこで添加剤の導入による抵抗率の改善を検討した。従来の圧電セラミックスにおいて用いられている添加剤には Mn, Fe, Co, Cr, V, Ce 等などがある。これらが鉛系圧電セラミックスの特性に及ぼす影響については古くから研究されており、焼結密度、抵抗率ならびに圧電特性等の向上が期待できる^[16,17,19-21]。本研究では過去の報告を参考にして Mn を添加することにより NBT セラミックスの抵抗率を高めることや圧電特性を改善させることを試みた。PZT 系において適量の Mn の添加は空孔を形成するドナーを打ち消すアクセプタとして働き $\tan \delta$ を低減させることや、過剰の添加がアクセプタ濃度を高めてしまい特性を低下させることが知られている^[20-21]。また、添加することによる結晶粒子径の減少で外部電界に対する分域回転の束縛状態が強くなり分域が電界方向に回転しにくくなり抗電界が大きくなる^[20]、誘電正接が低下することにより機械品質係数 Q_m が増大することなどが報告されている。BLSF における Mn 添加の例では抵抗率と Q_m が増大することが報告されており^[22,23]、この時においても PZT 系の場合と同じ現象が起こっていると考えられる。

Mn を添加した試料は原料粉末に対して数 wt% の MnCO_3 を加えたものを用いて粉末の合成と焼結体の作製を行った。粉末ならびに試料の作製条件は前節までの NBT と同じで成型試料の焼結温度は 1150°C とした。Mn を 0.1~0.5wt% 添加して作製した NBT 焼結体試料は全て 90% 以上であり、純粋な NBT と比べ黒い色をしていた。図 4.13 に各 Mn 添加量における抵抗率を示す。NBT に対して Mn を添加すると 0.1wt% で抵抗率が無添加試料と比べ 15 倍程度になり、それ以上の添加では無添加試料と大きく変わらない程度の抵抗率となる。このことから抵抗率を最大にする最適 Mn 添加量は 0.1wt% と決定して圧電特性の測定を試みた。

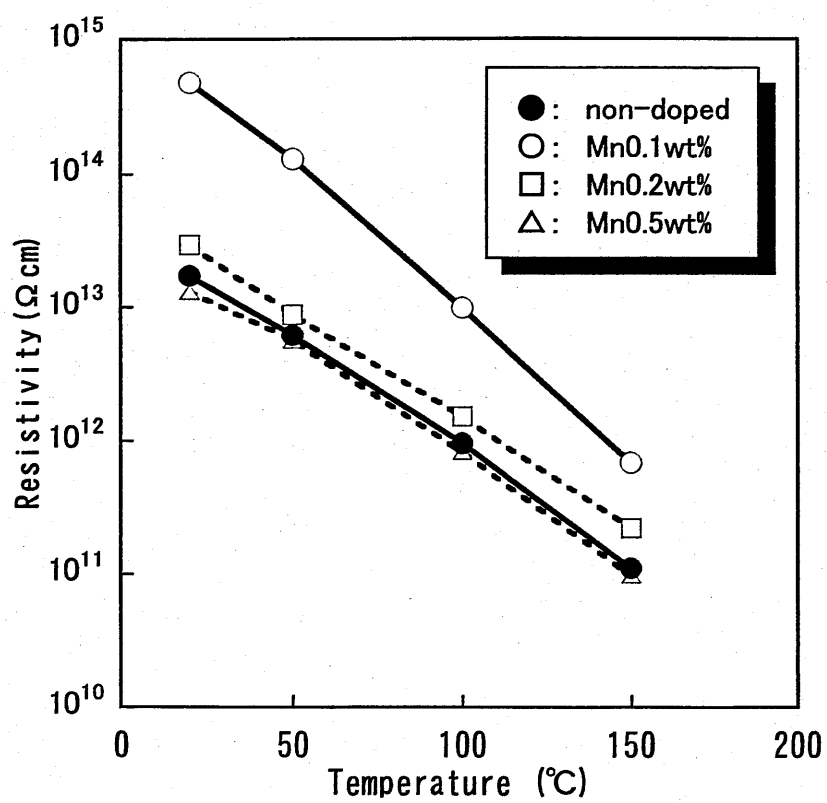


図4.13 Mnを添加したNBTセラミックスにおける抵抗率の温度依存性
 Fig. 4.13 The temperature dependence of resistivity for NBT(x=0)-Mn ceramics

4.9 Mn 添加 NBT セラミックスの圧電特性

Mn 添加 NBT セラミックスの圧電特性について述べる。圧電特性の評価については第 2 章において述べた方法を用いている。初めに試料の最適分極条件を決定するために処理温度、分極時間、印加電界について検討を行った。分極条件は約 1mm の厚さの板状試料を用いる k_p モードと 10mm 程度の長さを持つ柱状試料を用いた k_{33} モードに対して処理温度、分極時間、印加電界の各パラメータについて検討を行った。その結果、板状試料の最適分極条件は k_p が最大となる処理温度 200℃、分極時間 5min、印加電界 10kV/cm と決定した。また、柱状の試料を分極する場合は 200℃では電界を印加する前に試料側面を通じて放電が起こるために温度を少し高くして電界を下げることで解決を図った。その結果、 k_{33} モードについては分極条件を処理温度 230℃、分極時間 10min、印加電界 7kV/cm と最適化した。図 4.14 に Mn を添加した NBT($x=0$)セラミックスの k_p ならびに k_{33} モードにおける代表的な共振-反共振波形を示す。図 4.14 の両周波数特性の図は図 4.12 とは異なり分極度合を示す位相が +80° 以上となっている。これは分極状態が改善されたことを示しており Mn 添加による抵抗率上昇が効果的であることを示している。各振動モードについても同様の測定を行い直列共振周波数 f_s 、並列共振周波数 f_p から電気機械結合係数ならびに他の定数の計算を行った。

Mn を添加した NBT($x=0, 0.2$)セラミックスの各モードにおける圧電諸定数を表 4.3 に、代表的な無配向 BLSF セラミックスとの電気機械結合係数の比較を表 4.4 にそれぞれまとめる。表 4.3 より A サイトの一部を Bi に置換した NBT($x=0.2$)では強誘電特性と同様、置換を行いものより特性が低下していることがわかる。また、表 4.4 より通常焼結、無配向試料の NBT セラミックスは $k_p=10.0\%$ 、 $k_{33}=12.4\%$ と $m=2$ の BLSF と比べて大きな電気機械結合係数を有することがわかった。

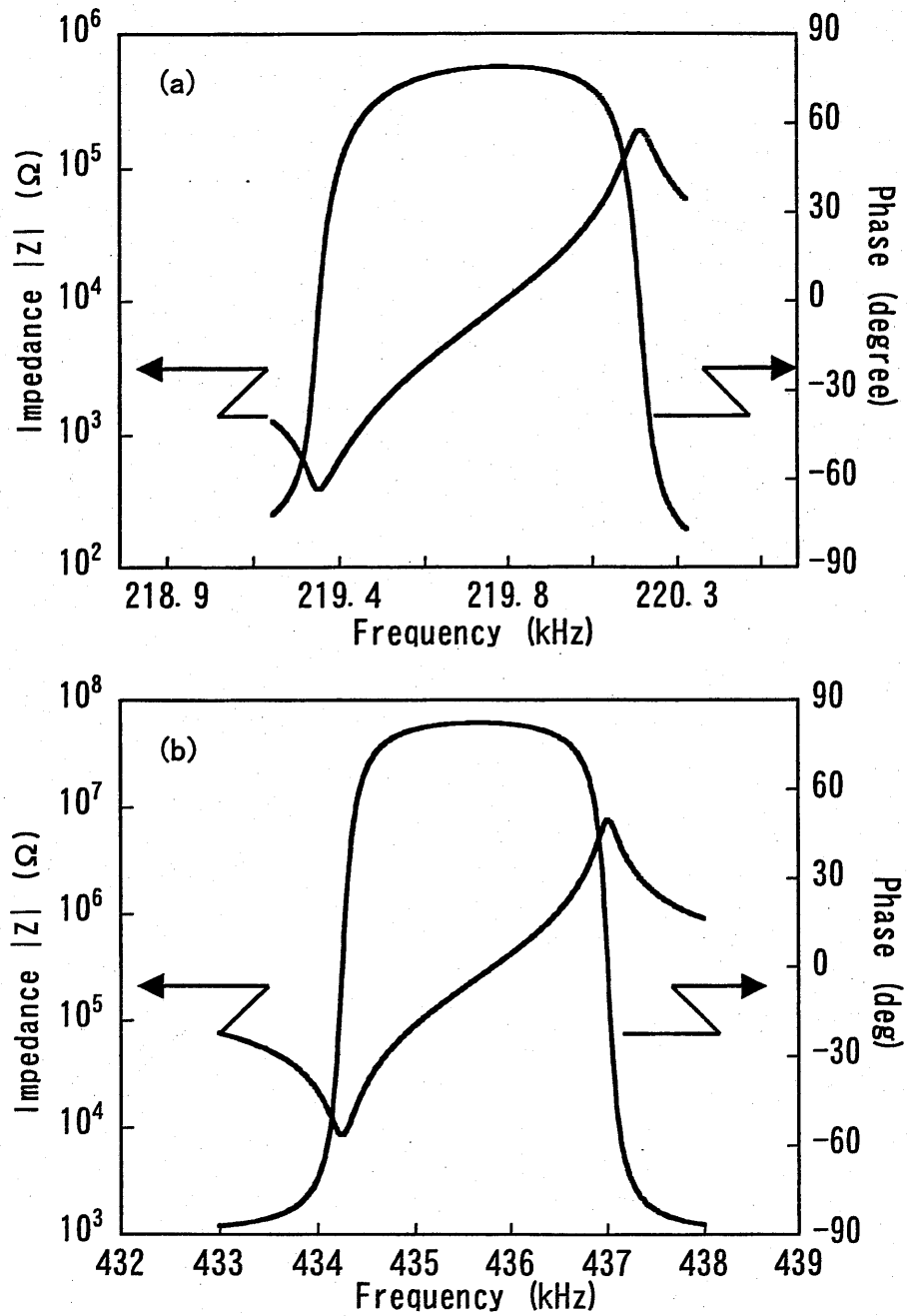


図4.14 Mn 添加NBTセラミックスのインピーダンスの周波数依存性(a) k_p 、(b) k_{33} モード

Fig. 4.14 Frequency dependence of impedance of in (a) k_p and (b) k_{33} mode of Mn-doped NBT ceramics.

表4.3 Mn添加NBTセラミックスの圧電諸定数

Table4.3 Material constants of Mn-doped NBTceramics.

	NBT(x=0) +Mn0.1wt%	NBT(x=0.1) +Mn0.1wt%
Measured density ρ_0 (g/cm ³)	8.88	8.82
Curie temperature T_c (°C)	780	754
Dielectric constant $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ $\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	102 103	106 103
Coupling factor k_t (%) k_p k_{33} k_{31} k_{31}	19.7 10.0 12.4 6.1 5.6	19.2 8.6 12.1 5.3 5.2
Frequency constant N_t (Hz·m) N_p N_{33} N_{31} N_{15}	1940 2520 1910 1980 1490	1930 2400 1910 1900 1380
Piezoelectric constant d_{33} (10 ⁻¹² C/N) d_{31} d_{15} g_{33} (10 ⁻³ V·m/N) g_{31} g_{15}	10.8 5.2 6.0 10.8 5.2 6.6	10.2 4.5 6.0 10.9 4.8 6.6
Elastic constant s_{33}^E (10 ⁻¹² m ² /N) s_{11}^E s_{44}^E s_{66}^E s_{33}^D s_{11}^D s_{44}^D s_{66}^D	7.5 7.2 12.7 14.3 7.6 7.1 12.7 14.3	7.6 7.8 14.9 15.7 7.7 7.8 14.8 15.7

表4.4 Mn添加NBTセラミックスと他のBLSFセラミックスの電気機械結合係数の比較

Table 4.3 Comparison of 0.1wt% Mn- doped NBT and other BLSF ceramics for k_{31} , k_p , k_t , k_{33} .

m	Compound	k_p (%)	k_t (%)	k_{31} (%)	k_{33} (%)
2	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ +Mn0.1wt%	10.0	19.7	6.1	12.4
	$\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{2.53}\text{Ta}_2\text{O}_9$ +Mn0.1wt%	8.3	19.2	5.3	12.1
	$\text{CaBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ [24]	6.2	—	—	—
	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [24,25]	~9.5	13.5	5.0	10.7
	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [5,26]	2.0	10	—	—
3	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [23]+Mn0.2wt%	4.4	19.4	3.5	14.8
4	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [3,4] +Mn0.1wt%	4.0	28.7	3.3	14.7
	$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [27]	4.7	16.2	2.9	—
	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [2]	3.8	22	2.3	—

4. 10 まとめ

高いキュリー温度を有すると考えられる新規材料 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)についてその合成を行うとともに結晶相、キュリー温度、強誘電特性や圧電特性について調べた。その結果、NBT に対して以下のような知見を見出した。

- (1) NBT についても SBT と同様の固相反応法による合成が可能でありまた、A サイト ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)の一部を Bi で置換することが可能である。
- (2) リートベルト解析によって精密化した結晶構造から分極軸方向の異方性 a/b は 1.005 と SBT(~ 1.001)と比べて非常に大きいことがわかった。SBT では A サイトの Sr を欠損させ Bi を置換することで異方性が増し特性が向上したが、NBT の場合 A サイト ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)を欠損させて Bi を置換することで異方性は低下し、強誘電特性や圧電特性も同様に低下した。また、キュリー温度はイオン半径から予想されたように 890°C と高いことがわかった。
- (3) 強誘電特性を測定したところ未飽和なヒステリシスループしか得られなかったが、そのループから求めた残留分極値は $2P_r = \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とこれまでに報告されている $m=2$ の BLSF の中では最大の値が測定された。
- (4) NBT は抵抗率が低いために分極処理を行うことができなかった。そこで Mn を 0.1wt% 添加することにより抵抗率を高めた試料を用いて圧電特性を測定した。Mn 添加 NBT の圧電特性の測定を行った結果、電気機械結合係数 $k_p=10.0\%$ 、 $k_{33}=12.4\%$ という値が得られた。これらの値はこれまでに報告されている $m=2$ の BLSF でも大きな値である。

参考文献

- [1] H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo: J. Appl. Phys. **90** (2001) 4089.
- [2] R. D. Shannon: Acta. Cryst. A**32** (1976) 751.
- [3] T. Takenaka and K. Sakata: Ferroelectrics **94** (1989) 175.
- [4] S. Ikegami and I Ueda: Jpn. J. Appl. Phys, **13** (1974) 1572.
- [5] K. Honma and M. Wada: Proc. meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications 1st, Kyoto (1977) 165.
- [6] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. B. Hernandez, C. D. Buchheit and M. O Eatough: J. Mater. Res. **11** (1996) 2282.
- [7] F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum **198** (2000) 321.
- [8] Y. Shimakawa, Y. Kudo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1904.
- [9] Y. Noguchi, M. Miyama, and T. Kudo: Phys. Rev. B. **63** (2001) 214102.
- [10] K. Shoji, M. Aikawa, Y. Uehara and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 5273.
- [11] A. Li, D. Wu, H. Ling, T. Yu, M. Wang, X. Yin, Z. Liu and N. Ming, Thin Solid Films **375** (2000) 215.
- [12] “セラミストのための電気物性入門” 内野研二 編著 訳 内田老鶴圃
- [13] “セラミック誘電体工学” 岡崎清 著 学献社
- [14] Y. Noguchi and M. Miyayama: Appl. Phys. Lett. **78**(2001)1903.
- [16] S. Takahashi and M. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. **11** (1972) 31.
- [17] M. Kiyohara, K. Kato and K. Nagata: J. Ceram. Soc. Jpn. **104** (1996) 208.
- [18] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2236.
- [19] K. Wakino, H. Takagi, H. Sano, K. Nishida, K. Tomono and Y. Sakabe: Ceramics Transaction **32** (1993) 129.
- [20] 寺田二郎、林國郎: 電子情報通信学会論文誌 J82-C-II (1999) 376.
- [21] T. Yamakawa, T. Ezakim, M. Ishii and S. Takahashi: J. Jpn. Soc. Pow. Metallurgy **42** (1995) 582.
- [22] M. Yokosuka: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 7123.
- [23] 竹中正: 京都大学博士学位論文 (1984)
- [24] K. Shibata, K. Shoji and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5719.
- [25] K. Shoji, M. Aikawa, Y. Uehara and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 5273.
- [26] R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura and T. Shiosaki: Mat. Res. Bull. **38** (2003) 25.
- [27] T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 5577.

第5章 NBT-SBT 固溶体セラミックスの作製と 強誘電・圧電特性の評価

5.1 緒言

本論文では第3章で $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、第4章では新規材料である $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ について述べてきた。本章ではこの両者 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ - $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ の固溶体を形成することによりその強誘電・圧電特性の向上を試みる。

キュリー温度の高い Bi 層状構造強誘電体(BLSF)は優れた特性を持つ可能性がありながらも、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ のように抗電界や抵抗率などが原因でその圧電特性を十分に引き出すことができないことがある。そこで特性を引き出すための手段として、材料設計や試料作製の面でこれまでに報告されている次のような方法が有効ではないかと考えた。

- ① 添加剤の導入^[1-3]
- ② 固溶体の形成^[4-6]
- ③ 一部のサイトの元素を置換する^[7-9]
- ④ 配向性の制御^[10,11]
- ⑤ 単結晶化^[12,13]

①の場合の多くはその試料が持つキャリアの制御による抵抗率の改善で BLSF のみならずペロブスカイト型強誘電体においても一般的に用いられる方法であり、本研究では NBT に対して Mn を添加することにより抵抗率を高め、圧電特性の評価に成功した。

②は2つ以上の化合物との固溶体を導入する材料設計であり BLSF では主に擬似ペロブスカイト層の A,B サイトをお互いに固溶させた化合物を形成させる方法である。一般のペロブスカイト型化合物の場合には結晶構造の異なる2つ以上の化合物の構造相境界点(Morthotropic phase boundary)付近において強誘電、圧電特性が非常に大きくなることが知られており、その代表的物質は Zr/Ti 比が約 52/48 のチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ である。一方、BLSF 化合物の場合は m 数が同じであれば基本的に結晶構造も同一であるといってもよく構造相境界は存在しない。第4章において述べたように BLSF の場合、キュリー温度が高い化合物は自発分極が大きく、良好な圧電特性を持つ可能性が高いと考えられる。しかしながら、キュリー温度が高い化合物はそれに比例して抗電界が大きくなってしまいうために圧電活性を得るための分極処理が困難となってしまう。そこで固溶体の形成によりキュリー温度の制御を行うことで、その系における最大の特性を引き出す試みがなされている。この固溶体に関する研究として $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を固溶させることで高い電気機械結合係数が得られたという報告^[4]や $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ に $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を固溶させることにより大きな機械品質係数が得られるといった報告がなされている^[5]。

③は BLSF のサイトの一部を他の元素(A サイトの場合希土類や Bi)することで格子歪みを

制御して強誘電性、圧電性を向上させる方法である。この方法を用いて第 3 章で述べた SBT の Sr の一部を 3 価(Bi や La)と空孔で置換することによる特性制御が行われている^[8]。また、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において Bi の一部を La で置換することにより特性が大きく変化することも報告されている^[7]。

④の配向性の制御は BLSF をセラミックスとして利用する際に特性を向上させる最後の鍵となりうる方法である。BLSF は c 軸方向に自発分極を持たないため無配向セラミックスの場合、全く分極に寄与しない粒子が試料内に存在することになる。そこで BLSF の結晶構造異方性による配向のしやすさを利用して非分極軸を揃えることにより分極効率を高めて特性の向上が試みられている。これまでに報告された例としてはホットフォーミング法により $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の k_{33} が 14.7%から 32.5%になった例^[10]や RTGG(Reactive Templated Grain Growth)法により $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の k_{33} が 16.2%から 53.5%に大幅に向上した例^[11]が報告されている。また、⑤の単結晶化による特性の改善も同様の意味で考えられるが現在のところ問題点が多く解決すべき点が多い。単結晶については第 6 章で改めて述べる。

本研究では第 3 章で述べた不定比タンタル酸ストロンチウムビスマス SBT のキュリー温度を欠損の導入ではなく固溶体により上昇させ、また第 4 章で述べたタンタル酸ナトリウムビスマス NBT の分極の困難さを固溶体により低減させることを目的としてこの両者の固溶体を形成しその特性について評価を行った。不定比 SBT には第 3 章において最も大きな残留分極値が得られた $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (以下この組成を単に SBT と表記する。)を選択した。この SBT と NBT の固溶体を化学式で表記すると $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.15})_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ となる。本論文では固溶体の SBT 固溶量を x として NSBT(x)と表記する。

5.2 試料の作製

焼結体試料ならびに粉末試料は第 2 章において述べた方法により作製した。NSBT 粉末は $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.15})_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) となるように各原料粉末を混合し、 800°C で仮焼、 1100°C で焼成することにより作製した。各 NSBT(x)粉末はバインダとして PVA を 2wt% 添加した後一軸加圧成型をおこない 1150°C ならびに 1200°C で焼結した。また、試料の焼結密度はアルキメデス法により測定した。また、バインダを添加していない粉末を 1150°C で焼結し粉碎したものを XRD による結晶相の同定ならびにリートベルト解析用の試料として用いた。

5.3 リートベルト解析による結晶構造の決定

第3章ならびに第4章と同様に焼成粉末についてリートベルト解析を行った。合成した NSBT(x)粉末が単一相とならずに NBT と SBT が別々に結晶化、または混合したことによる異相の生成していれば、単一相として構造モデルを仮定したリートベルト解析では収束しないはずである。また、両者が固溶体を形成していれば固溶量(x)に応じた格子定数の変化が観察されと考えられる。そこで本章では $5^{\circ} \sim 100^{\circ}$ までの広い範囲にわたり X 線回折を行い、その結果を用いてリートベルト解析を行うことにより結晶構造の決定を行った。解析を行う際に必要な格子定数や原子位置の初期値は第3章、第4章において行った NBT(x=0)ならびに SBT(x=1.0)の結果を用いた。ただし、固溶体試料における A サイトの占有率 Na/Sr/Bi は仕込み組成を初期値として解析を行ったが、Na イオンの占有率が負の値になるなど真値に収束しないため仕込み組成を固定として解析とした。また、熱振動因子 $B(\text{\AA}^2)$ も同様に収束値が負となるなど真値ではなかったために全ての組成において金属イオンを 0.8、酸素を 1.0 と固定して解析を行った。

図 5.1 に NSBT(x=0.25, 0.5, 0.75)粉末のリートベルト解析を行ったプロファイルを示す。各図の残差曲線や R_{wp} ならびに S 値から仮定したモデルと測定データがよく一致しており、作製した試料が BLSF 単一相であることが示された。解析により構造を決定した固溶体試料の構造パラメータを表 5.1 に、x=0(NBT)、x=1.0 を含めた固溶体試料の解析結果の R_{wp} 、 S 値と格子定数を表 5.2 に示す。また、図 5.2(a)に格子定数、図 5.2(b)に a/b 軸比と結晶体積の関係について図示する。これらの図よりイオン半径の小さな NBT の(Na,Bi)イオンを SBT の(Sr,Bi)イオンで置換することにより a 、 b 軸長が増加していく傾向がわかる。また、その比 a/b は x=0 の 1.005 から x=1.0 の 1.000 へと単調に低下している。このことは、SBT 固溶量(x)が大きくなるに従い結晶内の格子歪みと関係する a/b 軸比の異方性が小さくなることを示している。また、 c 軸長さは x=0.75 において最大となっており、格子体積は SBT 固溶量(x)が増加するに従い増加して x=0.75 で飽和する結果となった。

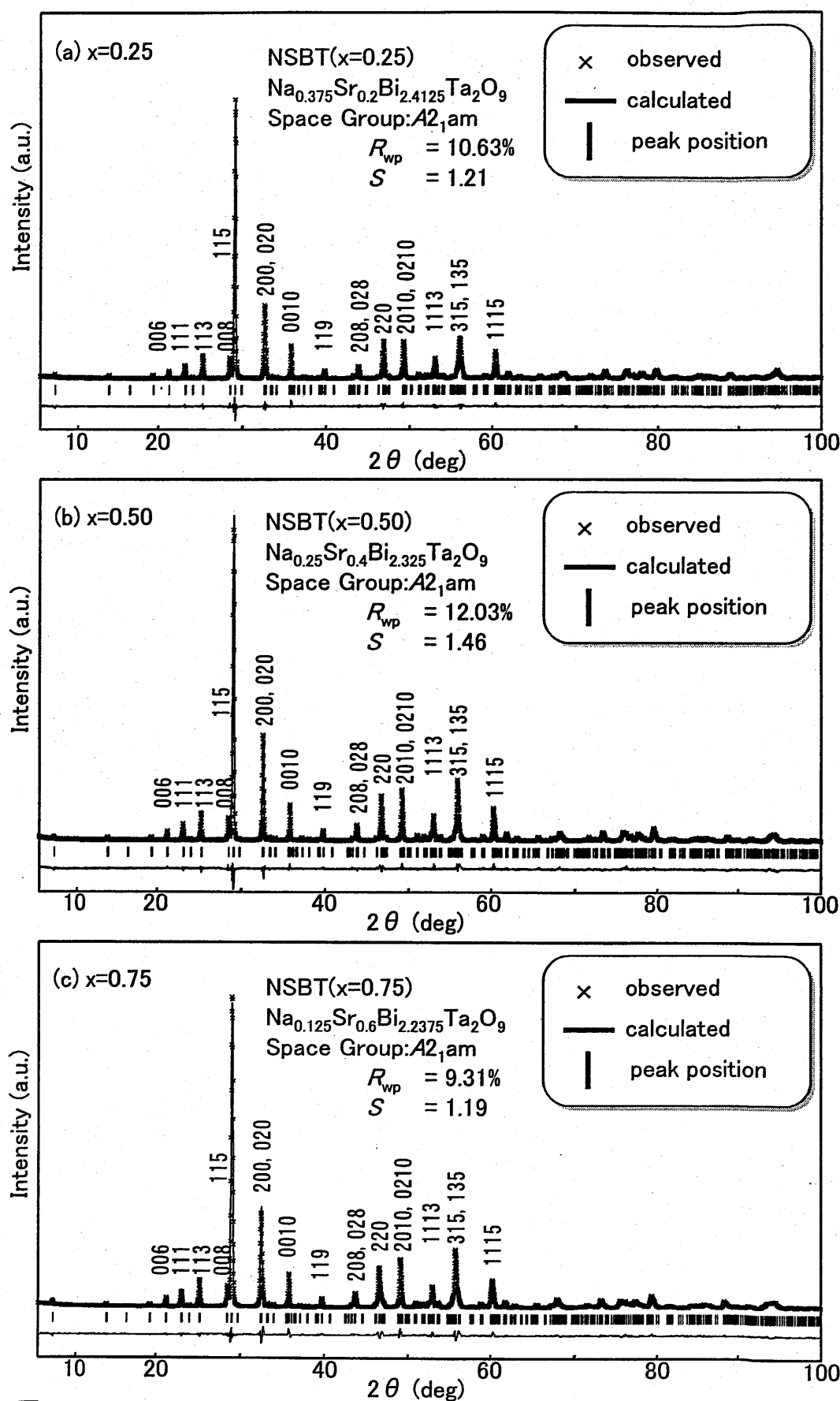


図5.1 NSBT($x=0.25$ 、 0.5 、 0.75)粉末のリートベルト解析プロファイル

Fig. 5.1 Rietveld refinement profiles of NSBT powders (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ and (c) $x=0.75$.

表5.1 リートベルト解析により精密化されたNSBT(x)粉末の構造パラメータ
Table 5.1 Refined structural parameters of NSBT(x) powders.

(a) x=0.25

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Na/Sr/Bi	0	0.2686(15)	0	0.8
Bi	0.4845(11)	0.7726(4)	0.19952(6)	0.8
Ta	0.5371(11)	0.7523(7)	0.41573(6)	0.8
O1	0.558(7)	0.262(8)	0	1.0
O2	0.525(6)	0.682(4)	0.3459(7)	1.0
O3	0.780(6)	0.955(9)	0.2408(10)	1.0
O4	0.798(8)	0.007(8)	0.0700(9)	1.0
O5	0.859(7)	0.943(8)	0.5831(10)	1.0

(b) x=0.50

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Na/Sr/Bi	0	0.2691(16)	0	0.8
Bi	0.4859(13)	0.7720(5)	0.19950(7)	0.8
Ta	0.5418(13)	0.7518(9)	0.41588(7)	0.8
O1	0.594(8)	0.272(10)	0	1.0
O2	0.514(7)	0.691(5)	0.3486(8)	1.0
O3	0.793(6)	0.937(8)	0.2440(13)	1.0
O4	0.811(7)	0.002(8)	0.0639(10)	1.0
O5	0.879(7)	0.922(8)	0.5846(10)	1.0

(c) x=0.75

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Na/Sr/Bi	0	0.2665(14)	0	0.8
Bi	0.4746(10)	0.7716(4)	0.20018(6)	0.8
Ta	0.5316(11)	0.7524(8)	0.41517(6)	0.8
O1	0.586(6)	0.219(9)	0	1.000
O2	0.516(6)	0.651(4)	0.3478(7)	1.000
O3	0.741(6)	0.052(6)	0.2522(13)	1.000
O4	0.795(7)	0.020(8)	0.0667(9)	1.000
O5	0.836(7)	0.969(8)	0.5811(9)	1.000

表5.2 リートベルト解析の結果とAサイトの占有率、格子定数

Table 5.2 Residual factor, good-of-fit and lattice constants after the refinement using the Rietveld method.

x	$R_{wp}(\%)$	S	Lattice constants ($\text{\AA}$)				Cell volume ($\text{\AA}^3$)
			a	b	c	a/b	
0	10.34	1.25	5.4800(2)	5.4525(2)	25.0049(9)	1.005	747.14
0.25	10.63	1.21	5.4915(2)	5.4692(2)	25.0256(9)	1.004	751.64
0.50	12.03	1.46	5.5028(2)	5.4899(3)	25.0448(9)	1.002	756.60
0.75	9.31	1.19	5.5201(3)	5.5101(3)	25.0638(9)	1.002	762.36
1.0	13.15	1.36	5.5181(2)	5.5218(2)	25.0392(7)	1.000	762.93

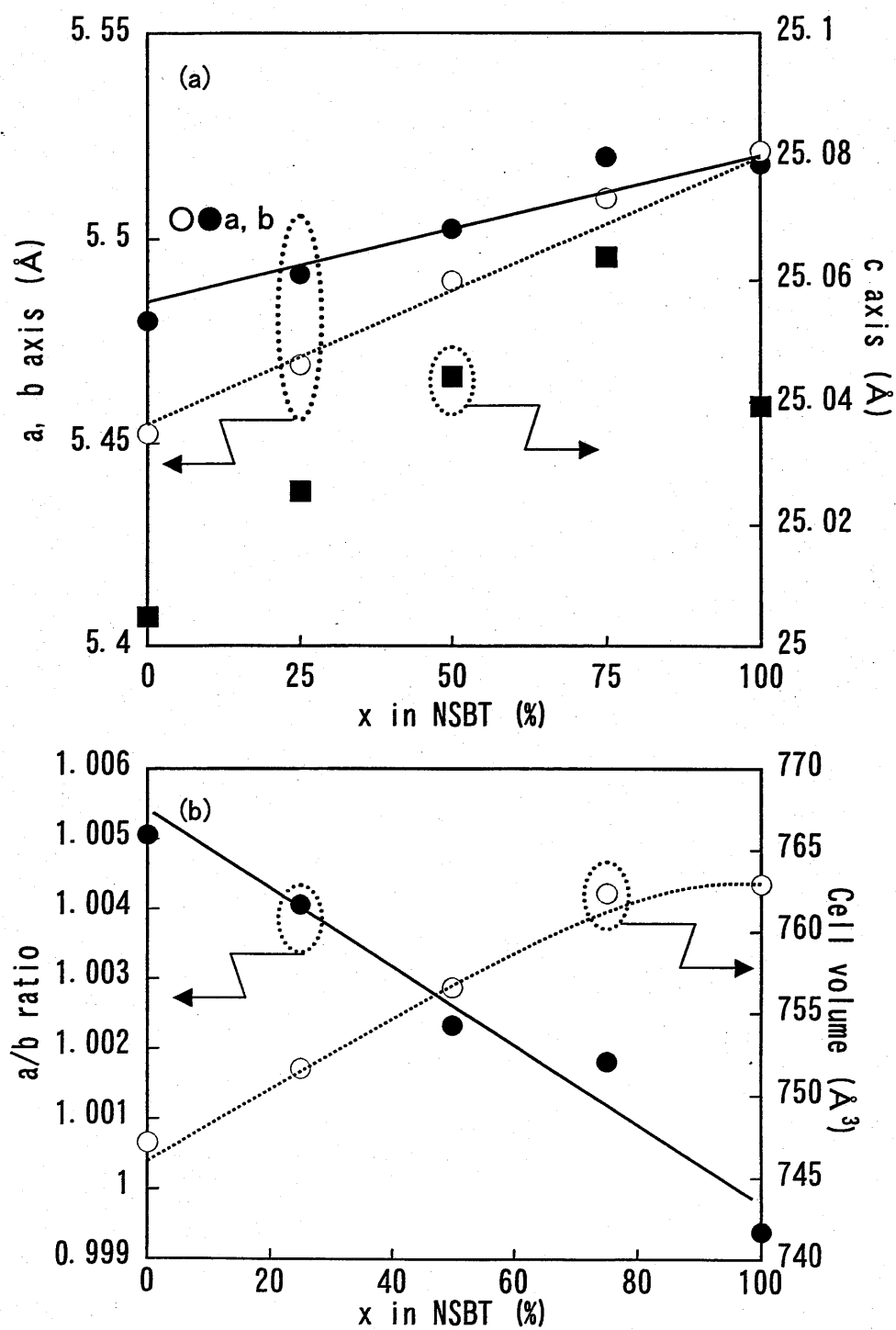


図5.2 SBT固溶量と格子定数の関係(a) a, b, c軸長、(b)a/b比、格子体積
 Fig.5.2 Lattice parameters and unit-cell volume of NSBT(x) powders,
 (a) a, b, c-axis and (b) a/b ratio and cell volume

5. 4 焼結密度

焼結体試料の焼結密度はアルキメデス法により測定した。図 5.3 に 1150°Cならびに 1200°Cにおいて焼結した NSBT(x)焼結体の密度を示す。各試料は 1150°Cあるいは 1200°Cにて一括して焼結しているので電気炉ヒータの劣化等による温度変動はなく完全に同一の焼結温度で焼結されたものである。図中の実線はリートベルト解析により得られた格子体積と仕込み組成から計算を行った各組成における理論密度 ρ_t を、点線はその理論密度の 90%を示している。各組成において全ての原子が格子内に取り込まれているとして計算した理論密度は $x=0$ の NBT において 9.24 g/cm^3 、 $x=1.0$ の SBT では 8.93 g/cm^3 である。図 5.3 より固溶体となる中間の組成ではこの理論密度がほぼ直線的に変化していることがわかる。図 5.3 において 1150°Cで焼結を行った $x=0.25$ 前後の組成の試料は相対密度が 90%以下と明らかに焼結度が低いことがわかる。この現象はこの測定試料のみならず再現性があった。また、 $x=0.25$ の試料を 1200°Cで焼結することにより密度が若干上昇し、さらに高温の 1250°Cで焼結すると試料表面や側面に目で見える大きなクラックや表面層の変質が確認された。1200°Cで焼結した試料の密度は $x=1.0$ の SBT 組成を除き 1150°Cで焼結した試料と比べると密度がより高くなっている。第 3 章、第 4 章において測定をおこなった TG-DTA の結果では 1200°Cで焼結した試料では 1150°Cで焼結した試料と比べ成分蒸発による重量損失が大きいことが明らかであることから、これら密度の変化は熱処理による重量損失以上に焼結時に試料が収縮して起こるものと考えられる。

本章では強誘電性、圧電性といった電気的特性の評価を 1150°Cと 1200°Cの両方の温度で焼結を行った試料について測定し、その違いについて考察を行う。

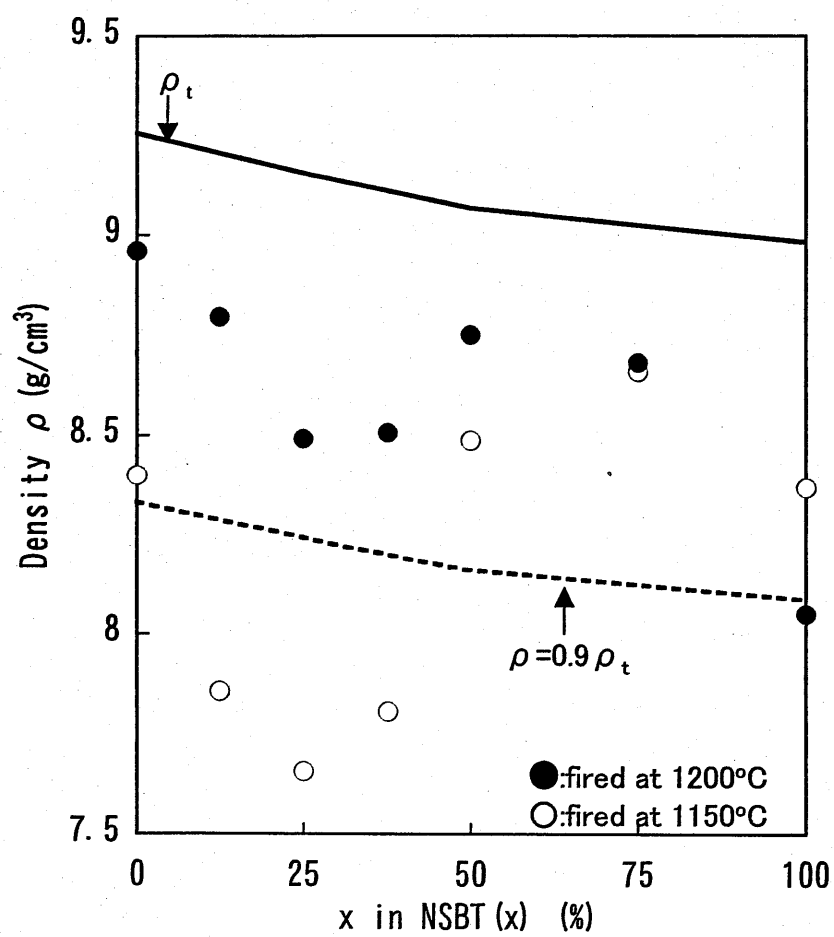


図5.3 NSBTセラミックスの焼結密度

Fig.5.3 Relationship between density and x in NSBT(x) ceramics.

5.5 誘電特性

第4章ならびに第5章では SBT ならびに NBT のキュリー温度 T_c を調べ、SBT(仕込み Sr,Bi 量=Sr0.8Bi2.15)では $T_c=430^\circ\text{C}$ 、NBT では $T_c=780^\circ\text{C}$ となることを示した。リートベルト法による構造解析より A サイトの Na/Bi と Sr/Bi がお互いに固溶していることから、これら固溶体のキュリー温度による誘電率のピークは NBT、SBT のキュリー温度の間に含まれると予想できる。これらを確認するために第2章において示した実験系を用いて比誘電率の温度依存性を測定し、キュリー温度 T_c の決定を行った。

図 5.4(a)に 1150°C で焼結した試料 NSBT(x)セラミックスにおける比誘電率の温度依存性を測定した結果を示す。一部試料の 1MHz における測定結果にノイズが重畳したためここでは 100kHz において測定した結果について示す。ただし、 1150°C で焼結した時に高密度の試料が得られなかった $x=0.25$ に関しては 1150°C で明確なピークが出現しなかったので 1200°C で焼結した試料について示している。測定を行った全ての試料においてキュリー温度による誘電率のピークが確認された。比誘電率のピークの大きさは $x=0$, $x=1.0$ の単一成組成ではピークが鋭く大きい。固溶体組成においてピークがブロードで小さくなる傾向がある。

図 5.4(b)に $x=0.75$ におけるキュリー温度近傍の比誘電率の周波数依存性を示す。1kHz のデータはキュリー温度以上でノイズの影響を著しく受けているがピーク位置のみを見ると周波数によるキュリー温度の分散はないことがわかる。最も比誘電率が大きくなる点をキュリー温度と決定し、図 5.5 のように横軸を SBT 固溶量(x)(%)、縦軸をキュリー温度としてプロットすると、徐々にそのキュリー温度が低下していくことがわかる。固溶体試料 $x=0.25, 0.5, 0.75$ においてそれぞれ単一のピークが現れていることから、試料内に SBT あるいは NBT 成分が偏折していることはなく、SBT と NBT は完全な固溶体を形成していると考えられる。

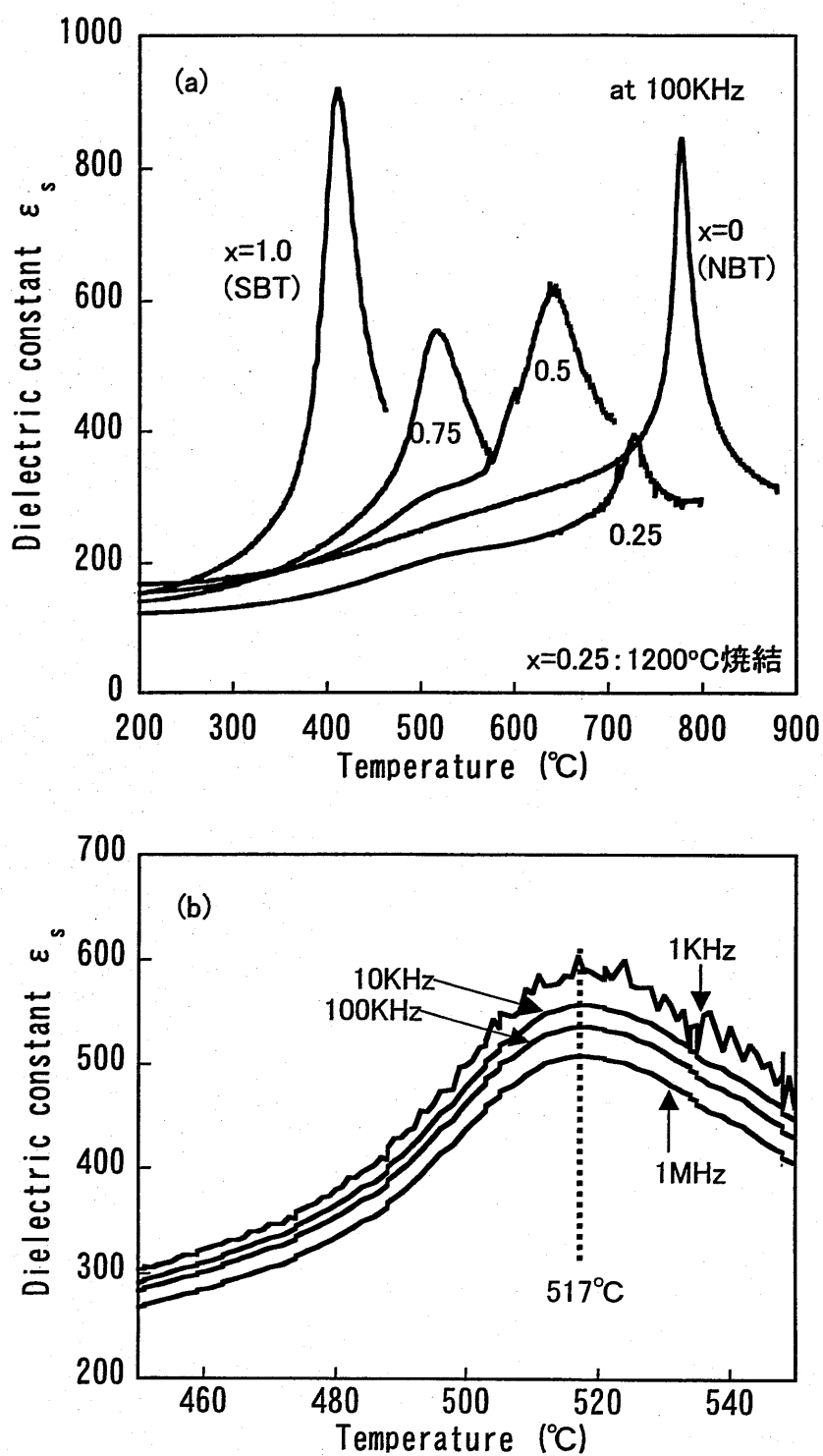


図5.4 NSBTセラミックスにおける(a)比誘電率の温度依存性と(b) $x=0.75$ における周波数の依存性

Fig.5.4 Temperature dependence of dielectric constants (ϵ_s) of NSBT(x) ceramics (a) and Frequency dependence of dielectric constant for $x=0.75$ (b).

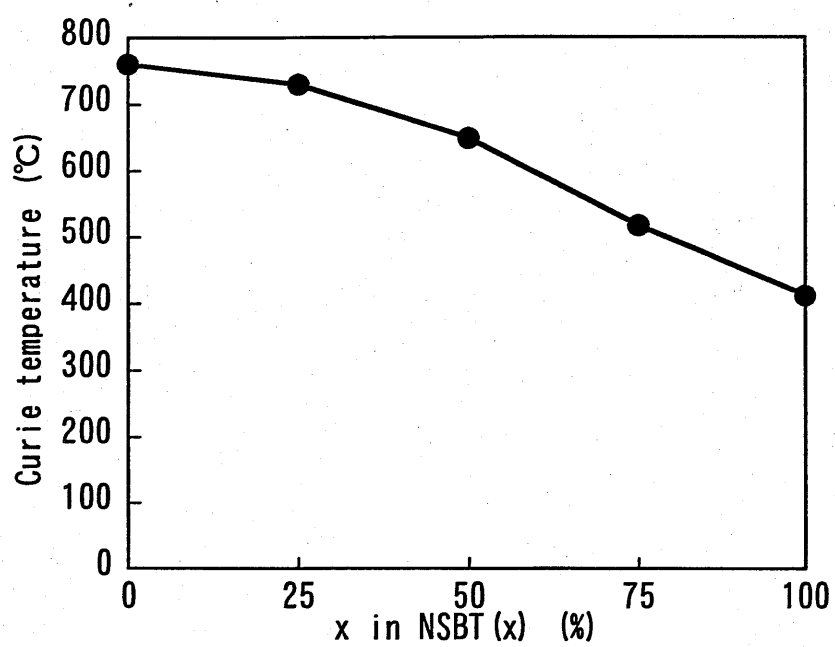


図5.5 NSBTセラミックスにおけるSBT固溶量 x とキュリー温度の関係
Fig. 5.5 Relationship between Curie temperature T_c and x in NSBT ceramics.

5.6 強誘電特性

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15})_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスに対して、強誘電特性(残留分極: P_r 、抗電界: E_c)について調べた。測定試料 NSBT(x)は 1150°Cならびに 1200°Cで焼結を行った試料を用いた。測定は成形圧力方向に対し平行な円板の面上に取り付けた電極を用いて行った。

図 5.6 に 1150°C、図 5.7 に 1200°Cで焼結した NSBT セラミックス(x=0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0)の強誘電ヒステリシスループを示す。抗電界の大きな NBT(x=0)に抗電界の小さな SBT(x=1.0)を固溶させることにより抗電界の直線的な変化が予想されたが、x=0.25 においては焼結温度に関わらず SBT、NBT より大きな抗電界を示した。また、x=0.75 の試料においては非常に角形性がよくほぼ飽和したヒステリシスループであることがわかる。

図 5.8 に各試料において得られた強誘電ヒステリシスから定義した抗電界、残留分極値の組成による変化を示す。この値は 200kV/cm あるいはそれ以下で絶縁破壊した時の電界におけるヒステリシスループから残留分極値と抗電界の平均値を示したものである。1150°Cで焼結した x=0.125, 0.375 については測定試料の殆どが明らかにリーク成分を含んだヒステリシスループを示したために抗電界、残留分極の定義は困難でありプロットには入れていない。x=0.25 を除けば 1200°Cで焼結した試料と比べて 1150°Cで焼結した試料の方が大きな残留分極値を示している。x=0.25 以外において残留分極値が低下したのは高温で焼結を行うことにより成分の蒸発が生じたため各結晶粒の持つ分極の総和が低下したものと考えられる。x=0.25 における 1150°C焼結試料は密度が著しく低いため成分蒸発の影響を受けている 1200°C焼結試料よりも残留分極が小さくなっている可能性が高い。

組成と残留分極値の関係について着目すると図 5.8(a)より残留分極値は 1200°Cで焼結した時の傾向より x=0.375 において最大に、抗電界に関しては焼結温度に関わりなく x=0.25 付近に極値が存在することが図 5.8(b)より明確である。抗電界や残留分極値がキュリー温度あるいは結晶歪みに比例すると仮定すると x=0(NBT)の特性が最大となるはずである。これらのことから SBT 固溶量(x)が小さい領域(x<0.5)では完全に特性が飽和していないために本来の特性が得られていないと考えることができる。

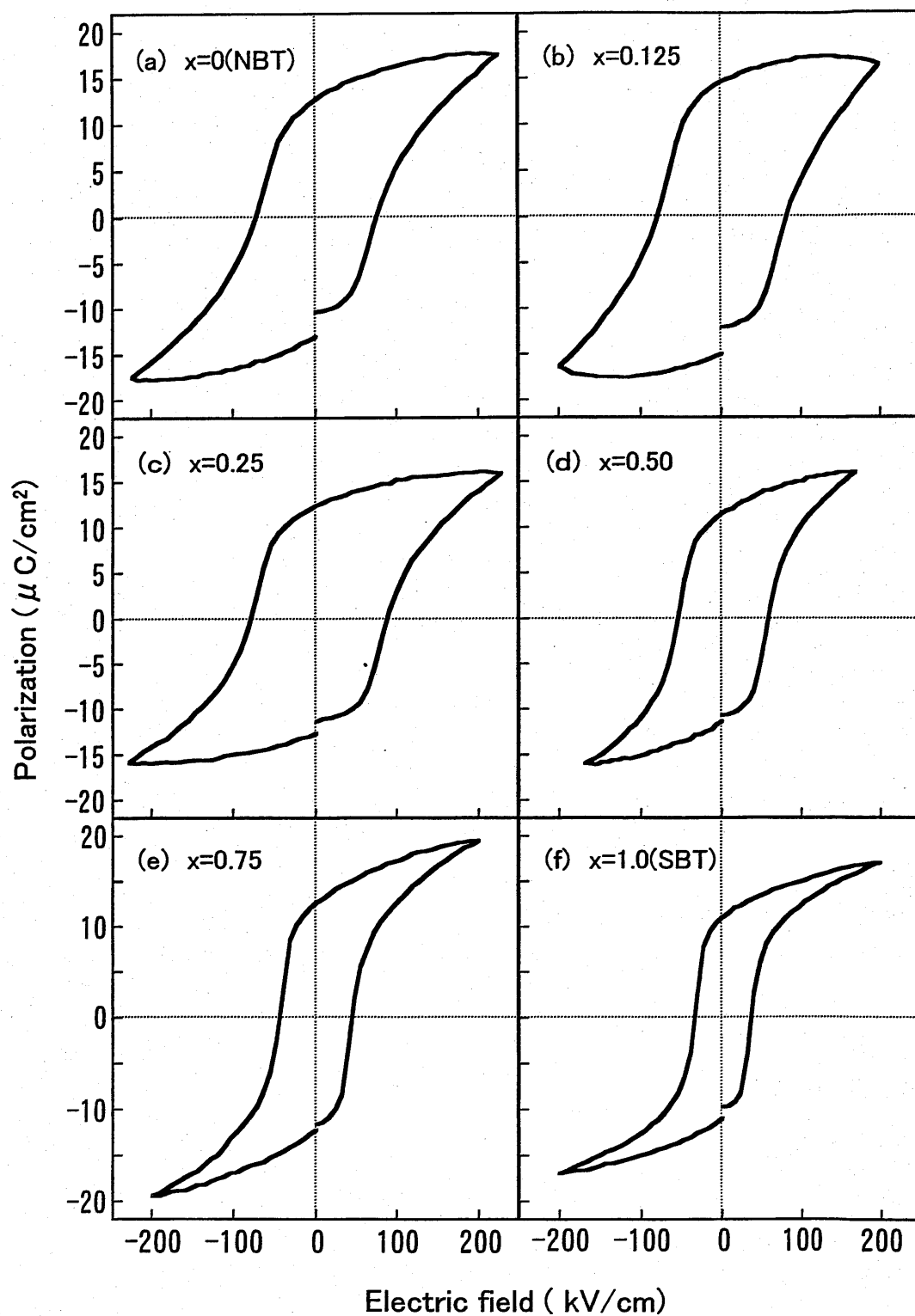


図5.6 1150°Cで焼結したNSBTセラミックスのヒステリシスループ
 Fig.5.6 P-E hysteresis loops of NSBT(x) ceramics fired at 1200°C

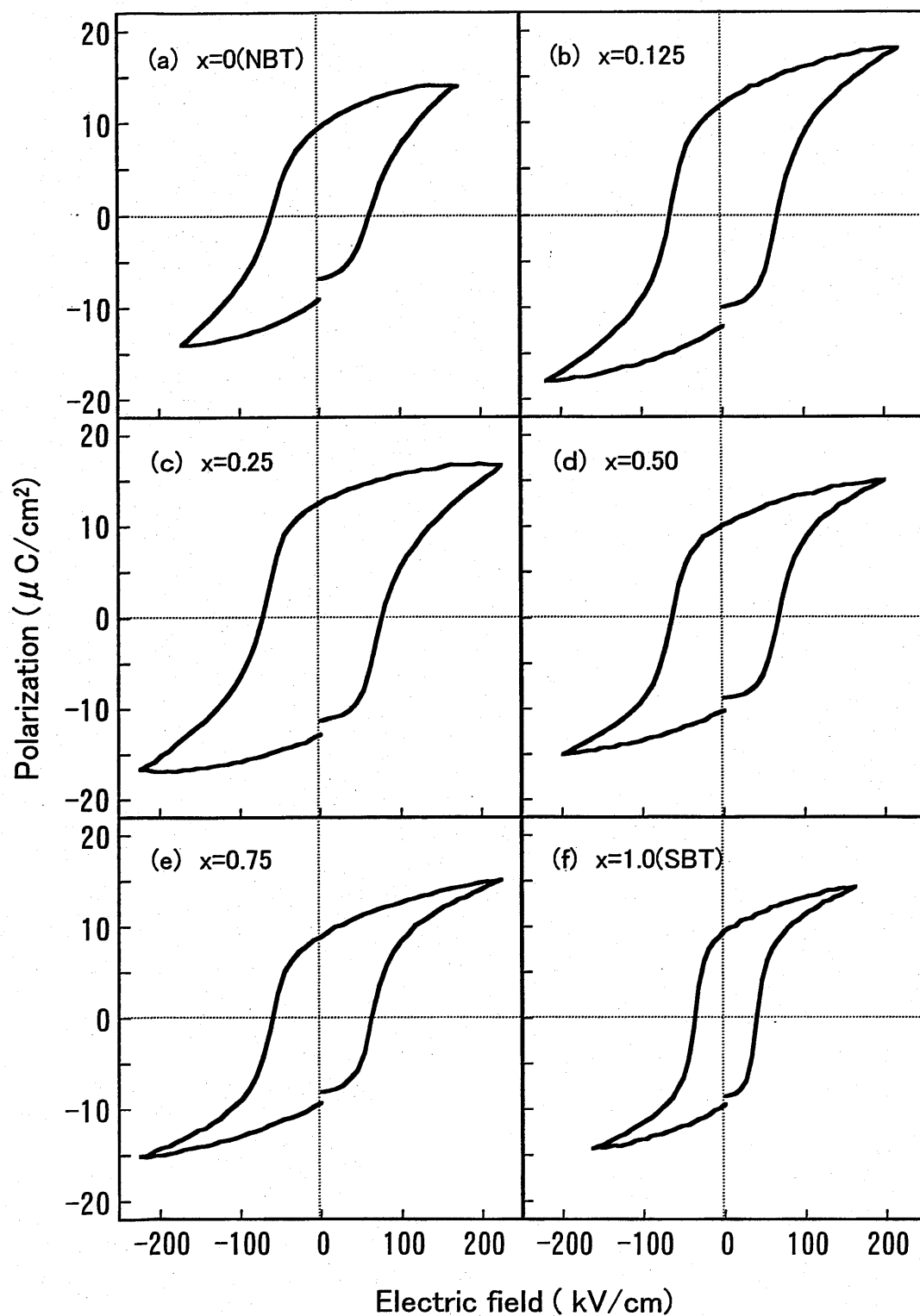


図5.7 1200°Cで焼結したNSBTセラミックスのヒステリシスループ
 Fig.5.7 P-E hysteresis loops of NSBT(x) ceramics fired at 1200°C

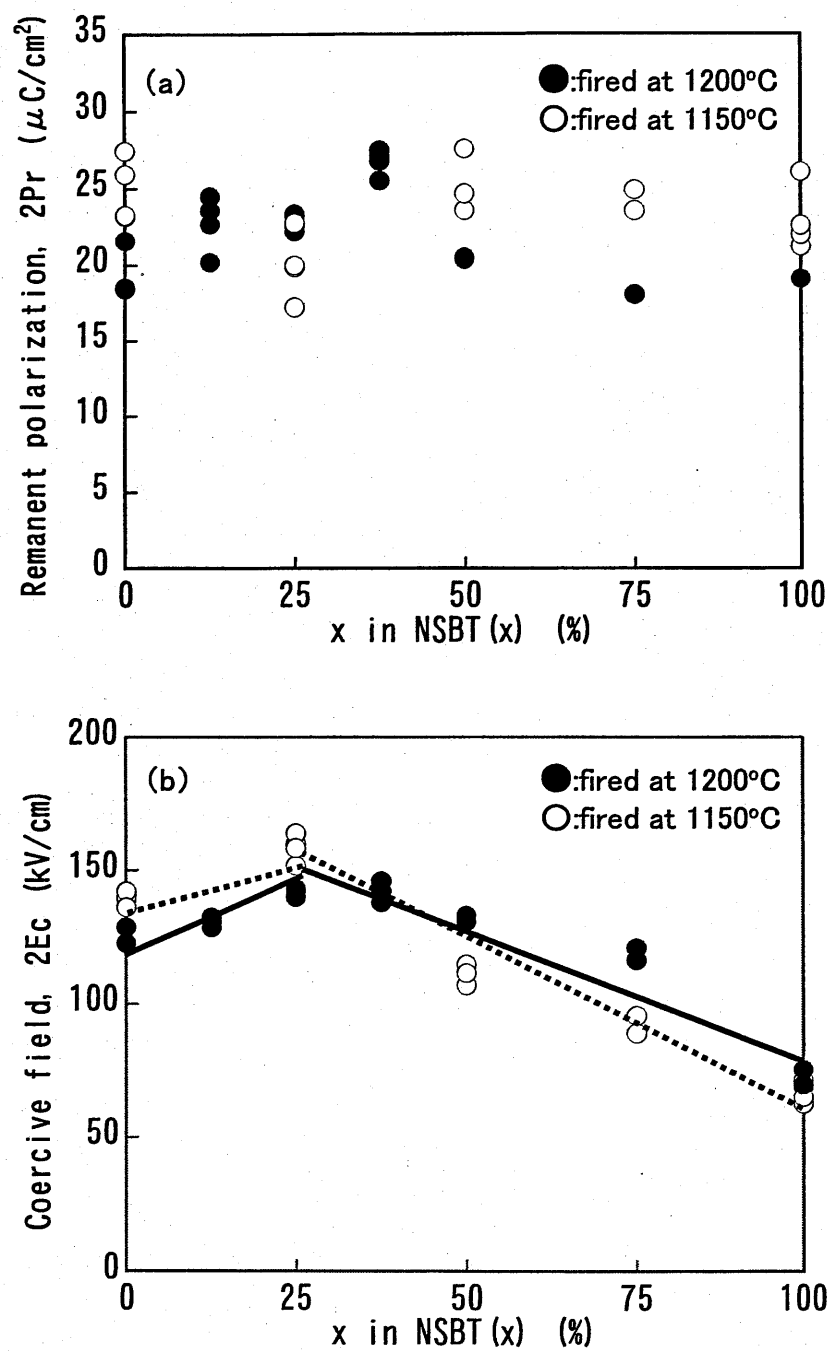


図5.8 強誘電特性とSBT固溶量の関係(印加電界200kV/cm)
 Fig.5.8 Relationship between ferroelectric properties and x in NSBT(x).
 (a) Remanent polarization $2Pr$ and (b) coercive field $2Ec$.

5.7 電気抵抗率

焼結密度や焼結温度が電気抵抗率に及ぼす影響についても調べた。電気抵抗率は圧電活性を得るための分極処理の容易さにも関係する。このことを考慮するために 1150℃と 1200℃の両焼結温度で焼結した試料にガード電極を取り付けて抵抗率の測定を行った。抵抗率は測定時に分極の反転等の影響を受けないように 200kV/cm で分極処理(ヒステリシス特性測定)を行った試料を用いて測定した。

図 5.9 に 1150℃ならびに 1200℃焼結試料の 20℃と 150℃における抵抗率の温度依存性を示す。1150℃焼結試料の抵抗率は焼結性の良くなかった $x=0.25$ 前後において著しく小さくなっており図 5.3 の密度と同じ傾向を示していることがわかる。また、これらの組成の試料を 1200℃で焼結することにより大幅な改善が見られる。1200℃で焼結した試料の傾向では圧電特性評価が容易であった SBT の方が若干ではあるが大きくなっている。

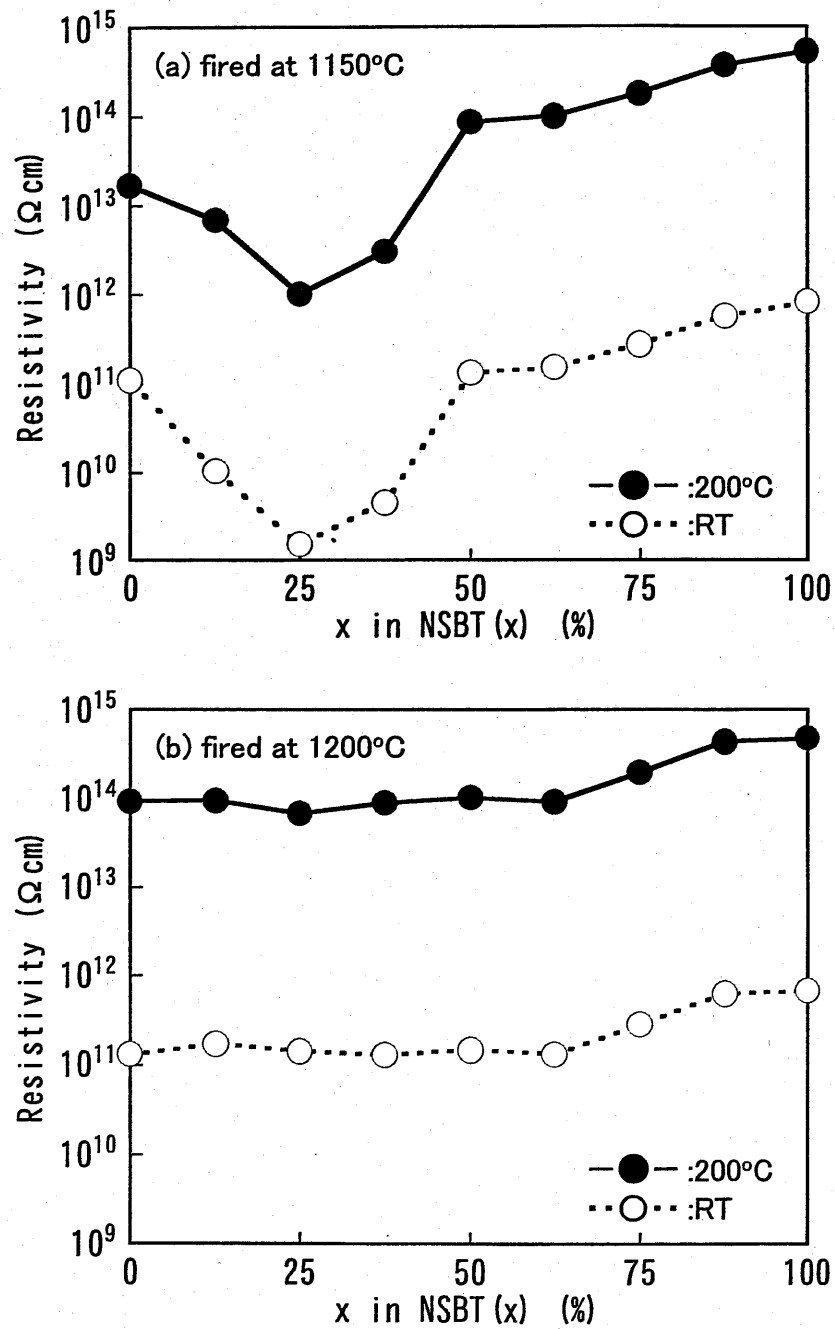


図5.9 (a)1150°Cならびに(b)1200°Cで焼結したNSBTセラミックスの抵抗率
 Fig.5.9 Relationship between resistivity and x in NSBT(x) ceramics fired at (a)1150°C and (b)1200°C.

5.8 圧電特性

NSBT セラミックスの圧電特性は第3章の SBT と同様に円板状試料の径方向振動すなわち k_p モードに対して評価を行った。分極条件は測定により位相が飽和する電界強度である 200°C $8\sim 10\text{kV5min}$ とした。図 5.10 に $x=0.75$ における共振-反共振特性を測定した結果を示す。1150 $^\circ\text{C}$ で焼結した $x<0.5$ の試料では位相は大きくなることがなかったが 1200 $^\circ\text{C}$ で焼結した試料については殆ど全ての試料において約 80 $^\circ$ まで分極されていた。図 5.11(a) に電気機械結合係数と SBT 固溶量(x)の関係を、図 5.11(b)には機械品質係数と SBT 固溶量(x)の関係を示す。これらの結果より SBT 固溶量(x)が 0.5 $\sim$ 1.0 の範囲において k_p 、 Q_m 共に大きくなる傾向がある。また、組成に関わりなく機械品質係数 Q_m は 1200 $^\circ\text{C}$ 焼結の方が 1150 $^\circ\text{C}$ 焼結より大きい傾向にあることがわかった。1200 $^\circ\text{C}$ で焼結を行った $x=0$ における電気機械結合係数は共振-反共振時の位相が 80 $^\circ$ 程度と大きいものの 6.3%程度であり、Mn 添加試料と比べて小さな値となっている。ただし、Mn 添加により得られた強誘電特性やキュリー温度は無添加試料と比べても大きく差はないことから得られた値は別の原因により引き出されておらず本質的なものでない可能性は考えられる。

機械品質係数 Q_m は試料の密度と分極度合いに依存するとされている。このことを考えると高い焼結密度を得ることができ、かつ十分な分極処理を行えた $x=0.5\sim 0.75$ 付近において大きくなったものと考えられる。表 5.3 に本研究において作製した各バルクセラミックスのキュリー温度と電気機械結合係数 k_p 、機械品質係数 Q_m (平均値)の比較をまとめる。NBT と SBT の固溶体 $x=0.75$ における k_p 、 Q_m の値は 9.0%、7000 となり SBT、NBT 単成分系の値より大きく、圧電特性の向上が見られる。Mn を添加物しない純粋な NBT セラミックスは大きな圧電特性を持つ可能性が高いにも関わらず、分極処理が困難であることからその特性が十分に引き出せていない可能性がある。本研究で行った固溶体の形成はその欠点を補い、さらにベースマテリアルより大きな特性が得ることのできる有効な手段である。また、本研究において得られた固溶体組成において Mn 等の添加物を入れることにより、更に大きな電気機械結合係数や機械品質係数が得られる可能性がある。

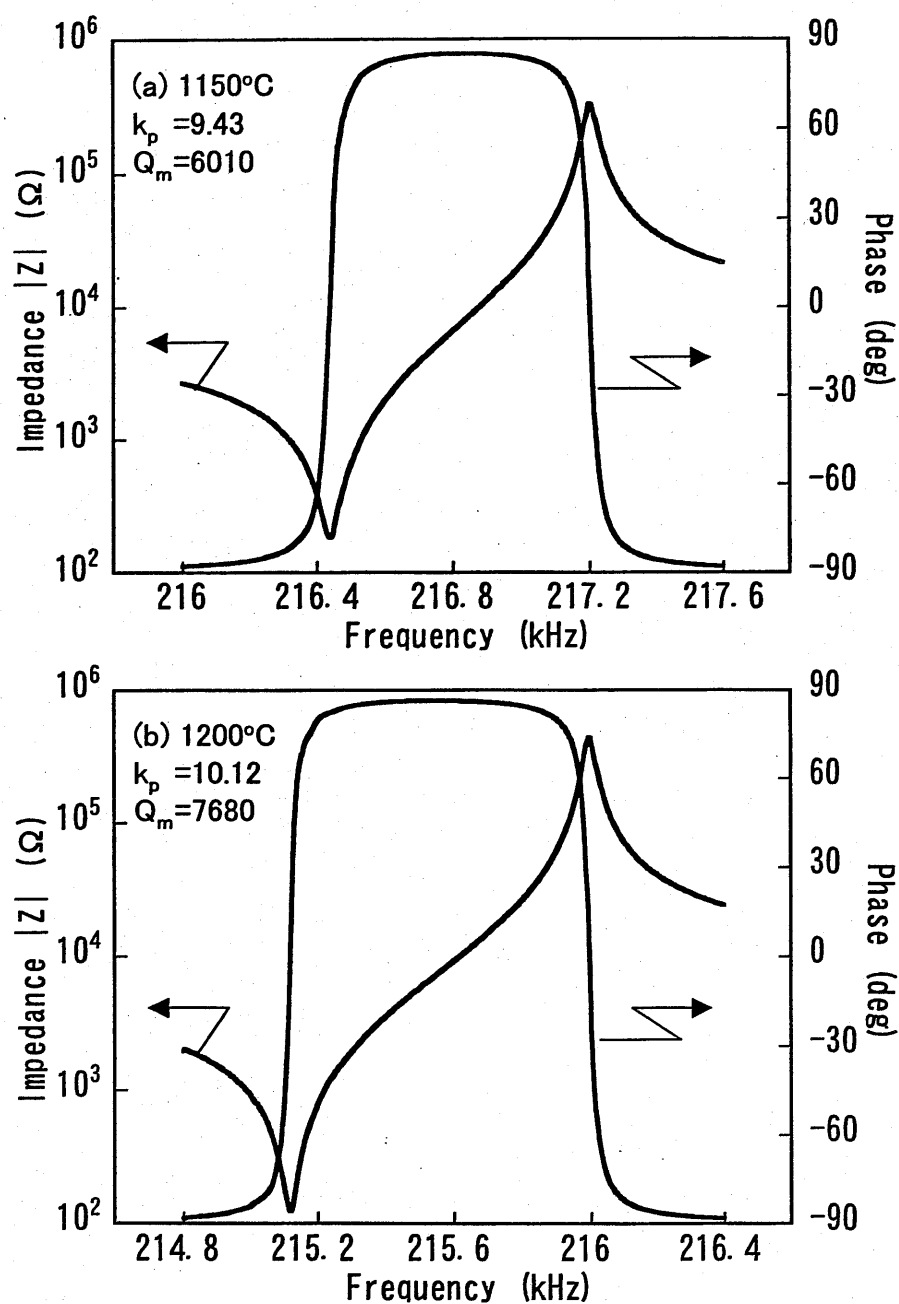


図5.10 NSBT($x=0.75$)セラミックスにおけるインピーダンスの周波数依存性
 Fig.5.10 Frequency dependence of impedance in kp mode of NSBT($x=0.75$)
 fired at (a) 1200°C and (b) 1150°C .

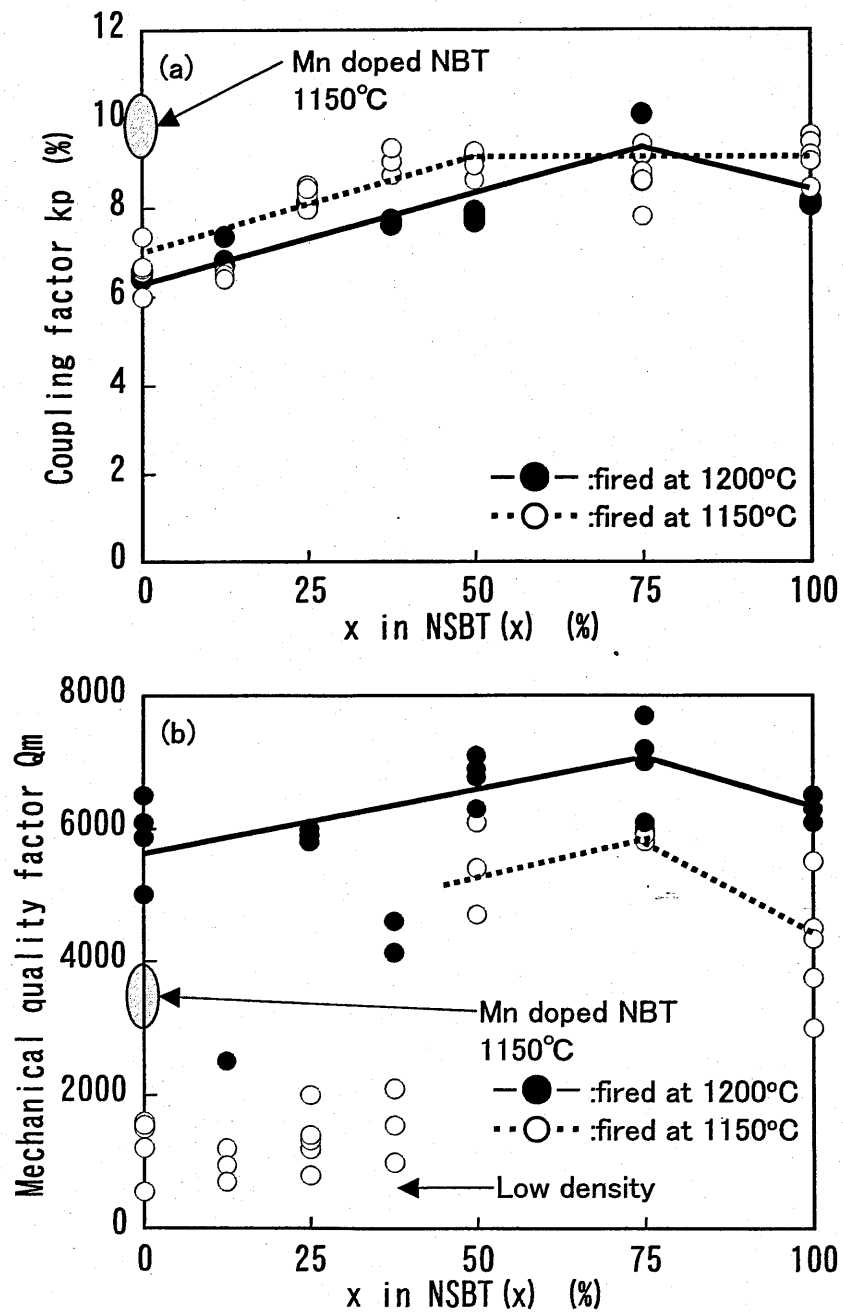


図5.11 NSBTセラミックスの電気機械結合係数と機械品質係数
 Fig. 5.11 Electromechanical coupling factor k_p (a) and Mechanical quality factor Q_m of NSBT(x) ceramics (b).

表5.3 本研究で作製したバルクセラミックスのキュリー温度、圧電特性の比較
Table 5.3 Curie temperature, coupling factor k_p and mechanical quality factor of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT), $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ and their solid solution ceramics.

	NBT(x=0) +Mn0.1wt%	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$	NBT	NSBT (x=0.75)	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$
Sintering temperature (°C)	1150	1150	1200	1200	1200
Curie Temperature (°C)	786	412	780*	517*	412*
Coupling factor k_p (%)	10.0	8.5	6.6	9.0	8.2
Mechanical quality factor Q_m	3000	4300	5800	7000	5900

*Sintered at 1150°C

5.9 まとめ

本章では $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)と $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の固溶体を形成することによる特性の向上を試みた。固溶体 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15})_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NSBT(x))の合成を行い、結晶構造、キュリー温度、強誘電特性や圧電特性について調べた結果、以下の結果が得られた。

- (1) NBTとSBTの固溶体は調べた限りで全域にわたりBLSF単一相が得られる。リートベルト解析により格子定数を決定したところ a/b は SBT 固溶量(x)に比例して減少する。
- (2) 焼結体の密度は $x=0.25$ 前後において極端に小さくなる。
- (3) キュリー温度は固溶量(x)に対応して NBT の 890°C から SBT の 400°C へとほぼ直線的に低下している。また、固溶体において誘電分散は見られなかった。また、比誘電率のピークの大きさは非固溶体組成($x=0, 1.0$)において大きく固溶体状態では小さくなった。
- (4) 強誘電特性を測定したところ $x=0.25$ 付近において抗電界が最大となり 1150°C 焼結試料では $2E_c=150\text{kV/cm}$ 以上となる。この抗電界が大きくなる傾向は焼結温度によって変化することはなかった。また、低密度試料しか得られなかった $x=0.25$ を除き 1200°C で焼結した試料の方が残留分極値は小さくなる。
- (5) NSBT セラミックスに対して k_p モードの圧電特性の測定を行った。その結果、 1150°C で焼結を行った試料では $x>0.5$ で電気機械結合係数の平均値はほぼ一定であり、機械品質係数は $x=0.75$ 付近において大きくなる。また、 1200°C で焼結を行った試料は $x=0.75$ において特性が最大となり、その時の k_p 、 Q_m はそれぞれ9.0%、7000 であった。これらのことから固溶体の形成は圧電特性を向上させるのに効果的であったと考えられる。

参考文献

- [1] T. Takenaka and K. Sakata: *Ferroelectrics* **94** (1989) 175.
- [2] H. Ogawa, M. Kimura, A. Ando and Y. Sakabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 5715.
- [3] R. Aoyagi, M. Matsushita, K. Komagata, H. Takeda, S. Okamura and T. Shiosaki: *Proc. Inter. Symp. Appl. Ferro. (ISAF) XIII* (2002) 311.
- [4] T. Takenaka and K. Sakata: *Sensor and Mat.* **1** (1988) 035.
- [5] K. Shibata, K. Shoji and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 5719.
- [6] M. Nanao, M. Hirose and T. Tsukada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 5727.
- [7] T. Takenaka and K. Sakata: *Ferroelectrics* **38** (1981) 769.
- [8] Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa T. Kamiyama, M. Osada and M. Kakihana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 7062.
- [9] Y. Noguchi and M. Miyayama: *Appl. Phys. Lett.* **78**(2001)1903.
- [10] T. Takenaka and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 31.
- [11] T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 5553.
- [12] S. E. Cummins and L. E. Cross: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 2268.
- [13] 田草川大久、本間健祐、和田正信：東北大学電通談話会記録 **43** (1977) 71.

第6章 Bi 層状構造強誘電体単結晶の作製と電気的特性評価

6.1 緒言

本論文ではこれまで Bi 層状構造強誘電体(BLSF)バルクセラミックスを対象とした研究について述べてきた。酸化物強誘電体のバルクセラミックスは酸化物原料を大気中で焼結することにより作製できるので非常にプロセスが簡便であり、分極処理により簡単に圧電活性を持たせることができるので応用に向いているといえる。しかしながらその性質はランダムに並んだ結晶粒の特性であるため本質的な物性が得られるとは限らない。また、分極処理により自発分極成分を一方向に揃えたとしても、単結晶と比べると総分極量が劣るため最大限の特性は得られない。そこで本研究では単結晶化による物性の評価や圧電性の向上を狙って強誘電体薄膜用材料や圧電材料の単結晶化を試みた。本研究では分極反転疲労を起こさない新しい強誘電体材料として注目を浴びている La 置換チタン酸ビスマスならびに第4章で述べた $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ とほぼ同じ構造を持つ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ について単結晶の作製ならびに評価を行った。

Bi 層状構造強誘電体(BLSF)はこれまでの研究によりそのほとんどが非調和融解化合物であるか、また一致溶融化合物であっても融点以下で成分の蒸発が起こることがわかっている。また、多くの BLSF では結晶を構成する元素が3成分以上でありこれらから結晶育成に関する研究は $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ の2成分系で表される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を除けばほとんど行われていないのが現状である。本章ではこれら結晶の作製方法ならびに作製した結晶の評価について述べる。

6.2 La 置換チタン酸ビスマスの単結晶化と評価

6.2.1 背景

チタン酸ビスマス $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)は代表的な BLSF の1つで1949年に Aurivillius が合成^[1]して以来、強誘電性^[2,4]、圧電^[5,6]、電気光学効果^[3,7]といった性質や単結晶育成^[4,7,8]、結晶構造解析^[9]など数多くの研究者によって研究されている。近年では BIT 薄膜^[10-12]が不揮発性強誘電体メモリ材料の一つとして注目を浴びたが、BIT 薄膜は PZT 系と比較してプロセス上比較的高温での結晶化処理が必要であることや、分極反転疲労、 P_s と P_r の差が小さくキャパシタ構造を応用した強誘電体不揮発メモリへの応用は不利であるといった問題が生じた。また、BIT には PZT 系において問題となっている分極反転の繰り返しによる残留分極量の低下といった欠点を克服することができなかった^[10]。最近になって Park らは BIT 薄膜の欠点を解決するため、Ti-O の酸素八面体層の Bi^{3+} の一部を希土類元素である La^{3+} に置換することにより BIT の特性を改善できることを報告した^[13]。Park らは PLD(Pulse Laser

Deposition)法により作製した La 置換 BIT= $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (以下 BLT)薄膜 $x=0.75$ は 3×10^{10} 回までの分極反転の繰り返しでは分極反転疲労を起こすことがなく、BIT 薄膜よりも大きな P_r と P_s-P_r を実現できると報告している。この報告以降、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ に次ぐ新材料としての可能性を求めるため数多くの研究者が BLT ならびに他の置換化合物に興味を示した。

BLT のように BIT のサイトの一部を希土類に置換する研究は粉末合成やバルクセラミックスに関する研究として古くから行なわれており、様々な希土類の置換と置換量の限界やキュリー温度 T_c の挙動について報告されている^[14]。竹中らは $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の La を置換量と電気的特性の関係について報告しており、La 置換量 $x < 0.75$ と $x > 0.75$ ではキュリー温度の変化の傾きが異なることからこの付近に相転移があることを示唆している^[16]。また、La を置換することにより T_c が低下することから抗電界 E_c も低下すると考えられるが竹中らの報告では E_c は BIT のものより大きくなる傾向にある。また、圧電特性は、抵抗率が低いために十分な分極処理を行うことができなかった純粋 BIT に La を加えることにより抵抗率が大きくなり十分な圧電特性が引き出されている。これを板の厚み振動モード k_t で比較すると純粋な BIT では 7.0%であった k_t が $x=0.75$ では 25%となり極大値を示している^[15,16]。

BLT に関する研究は薄膜やバルクセラミックスについてのみであり、単結晶については報告されていない。そこで本研究ではこの BLT 単結晶について注目した。BLT の基となる BIT については数多くの結晶育成例があることから、一部を La に置換した BLT についても同様の方法により結晶育成が可能であると考えた。

BLT 結晶を作製する方法としては既に報告されている BIT 結晶の育成方法である自己フラックス法を用いた。BIT を構成する Bi_2O_3 - TiO_2 の 2 成分系相図については既に調べられており図 6.1 に示した相図が得られている^[4]。この図より BIT は包晶化合物であり BIT の化学量論組成である $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=2:3$ の粉末を熔融させた際に析出する結晶相は $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ であることがわかる。BIT すなわち $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相を析出させるには、Bi 過剰組成である A-B 間の組成の原料を用いて作製する必要がある。この A-B の組成の熔融液は Bi_2O_3 を 0 溶媒とした BIT 溶液とみなすことができ、この熔融液から目的とする結晶を作製する方法を自己フラックス法と呼ぶ。BLT を作製するには BIT との熔融温度の違い等を調べる必要があるので詳細については次節以降で述べる。

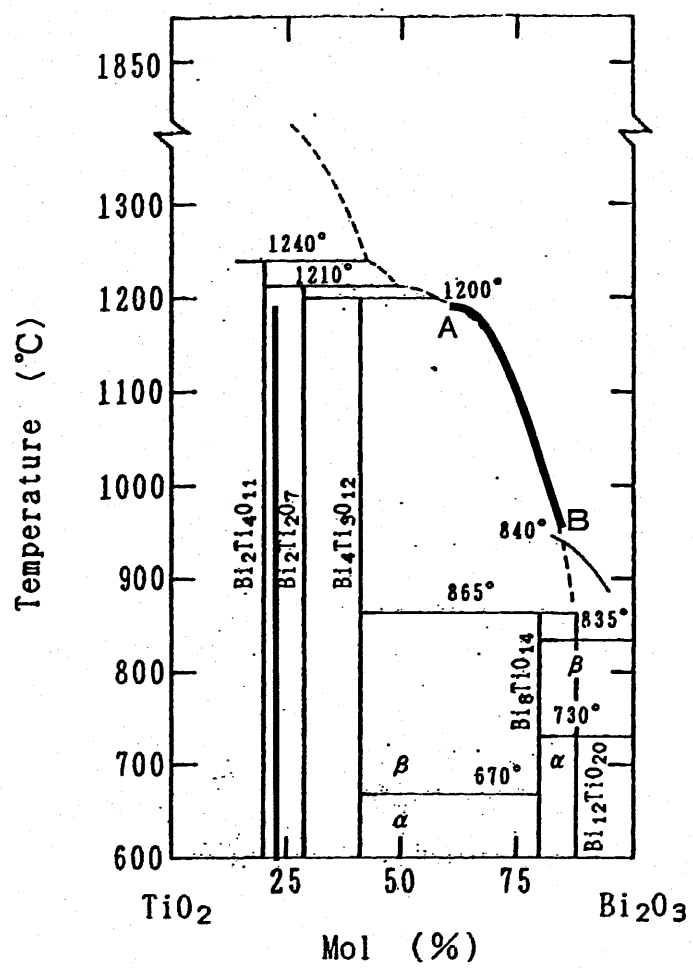


图6.1 TiO₂-Bi₂O₃ 2元系状态图^[4]
 Fig. 6.1 Phase diagram of TiO₂-Bi₂O₃ system.

6. 2. 2 実験方法

BLT 結晶を作製するための出発原料として Bi_2O_3 (4N)、 La_2O_3 (3N)ならびに TiO_2 (4N)を用いた。これら粉末のうち La_2O_3 は吸着水や水分による化学反応の影響を受けやすいので 1000°C でこれらを除去した直後に秤量を行った。結晶作製を行う前にいくつかの La 濃度 $x=0\sim 0.75$ に対する BLT 多結晶体粉末を作製した。これら粉末は、すべて単相の Bi 層状化合物であることを確認している。結晶作製時の温度や原料組成といった条件は図 6.1 に示した Bi_2O_3 - TiO_2 系の相図ならびに既に報告されている BIT 単結晶作製条件と TG-DTA による熱分析で決定した BLT 粉末の包晶温度から決定した。

原料組成は BLT(or BIT): $\text{Bi}_2\text{O}_3=1:9\text{mol}$ とした。秤量した原料をよく混合した後 10cc または 35cc の Pt 坩堝(蒸発皿)に充填し、その坩堝をアルミナさやで覆ったものを電気炉(抵抗加熱炉)により熔融後徐冷することで作製した。このアルミナさやは Bi_2O_3 の激しい蒸発により炉内が汚染を防ぐために用いている。電気炉は 300°C/h の割合で 1270°C に加熱して原料とフラックスが十分に熔融するよう 10 時間保持した後に 900°C まで 5°C/h で冷却、室温までは放冷とした。結晶は坩堝内で凝固したフラックスと一塊の状態 で成長していたが、熱硝酸によりフラックスのみを溶解することで BLT(BIT)結晶は得られた。

作製した試料に対して X 線回折による構造解析ならびに蛍光 X 線による化学組成の定量分析や偏光顕微鏡による結晶の偏光観察を行った。結晶の電気的特性は銀ペーストを結晶の表面に塗布、乾燥させた電極を用いて測定した。電気的特性として試料の誘電率の周波数特性、温度依存性ならびに強誘電特性、リーク電流の測定を行った。また、試料の電極面積は試料の写真を画像処理することにより求めた。

6. 2. 3 BLT 結晶の作製

BLT 結晶作製の際に考えることとして BIT の Bi^{3+} と同じ価数である La^{3+} の置換がどのように行われるか、すなわち La^{3+} の BIT に対する偏析を考える必要がある。そこで BLT 粉末の TG-DTA を測定してその結果から BLT 結晶作製における La 濃度 x_0 の $(\text{Bi}_{4-x_0}\text{La}_{x_0}\text{Ti}_3\text{O}_{12}+9\text{Bi}_2\text{O}_3)$ 検討を行った。BLT ($x=0-0.75$) 粉末の TG-DTA を測定した結果より BIT の包晶温度付近を拡大したものを図 6.2(a) に示す。この図より全ての試料において 1200°C 付近に吸熱のピークが見られた。この温度は $x=0$ の BIT の相図では包晶点に相当する。BLT において見られる吸熱のピークが BIT と同じ包晶点であると考えれば、包晶点は図 6.2(b) に示すように La 濃度が増加するにつれて高温側にシフトしている。熔融液を冷却することにより結晶成長が行われる場合、初めに凝固する相は最も融点(分解温度)の高い組成となる。BLT においては La 濃度が大きいほど分解温度が高い傾向にあることから La 濃度の高い結晶が一番先に結晶化すると考えられ、BIT に対する La^{3+} の偏析係数は 1 以上であることがわかった。このことから初期に成長する結晶は仕込み組成と比べて La 量が著しく大きくなる可能性があるため本研究では $x_0=0.25$ を出発組成として BLT 結晶の作製を試みた。結晶作製条件は先に述べた通りであり、同時に BIT 結晶についても作製を行った。

図 6.3(a) に BLT 結晶を成長させた坩堝の様子を示す。結晶成長を行った坩堝は BIT、BLT 共に薄く茶黄色に着色した板状の結晶が存在していた。BIT 育成坩堝内は大きな薄板状結晶が表面を一様に覆っていたが、BLT を作製した坩堝は表面が BIT とは異なる複数の薄い結晶で覆われていた。また、坩堝内部の塊から熱硝酸によって分離された BLT 結晶は BIT と同じ薄板状であった。これらの薄板状結晶の写真を図 6.3(b)、(c) に示す。坩堝内から得られた結晶の厚さは (b) BIT 結晶が $\sim 1.0\text{mm}$ で (c) 出発組成 $x_0=0.25$ の BLT 結晶が $\sim 0.5\text{mm}$ 程度である。結晶は薄く茶色がかった透明で表面には成長縞が観察された。また、結晶の大きさは坩堝の径に依存しており、厚さは仕込み La 濃度 x_0 を増加させることにより減少、冷却速度により増加する傾向があった。

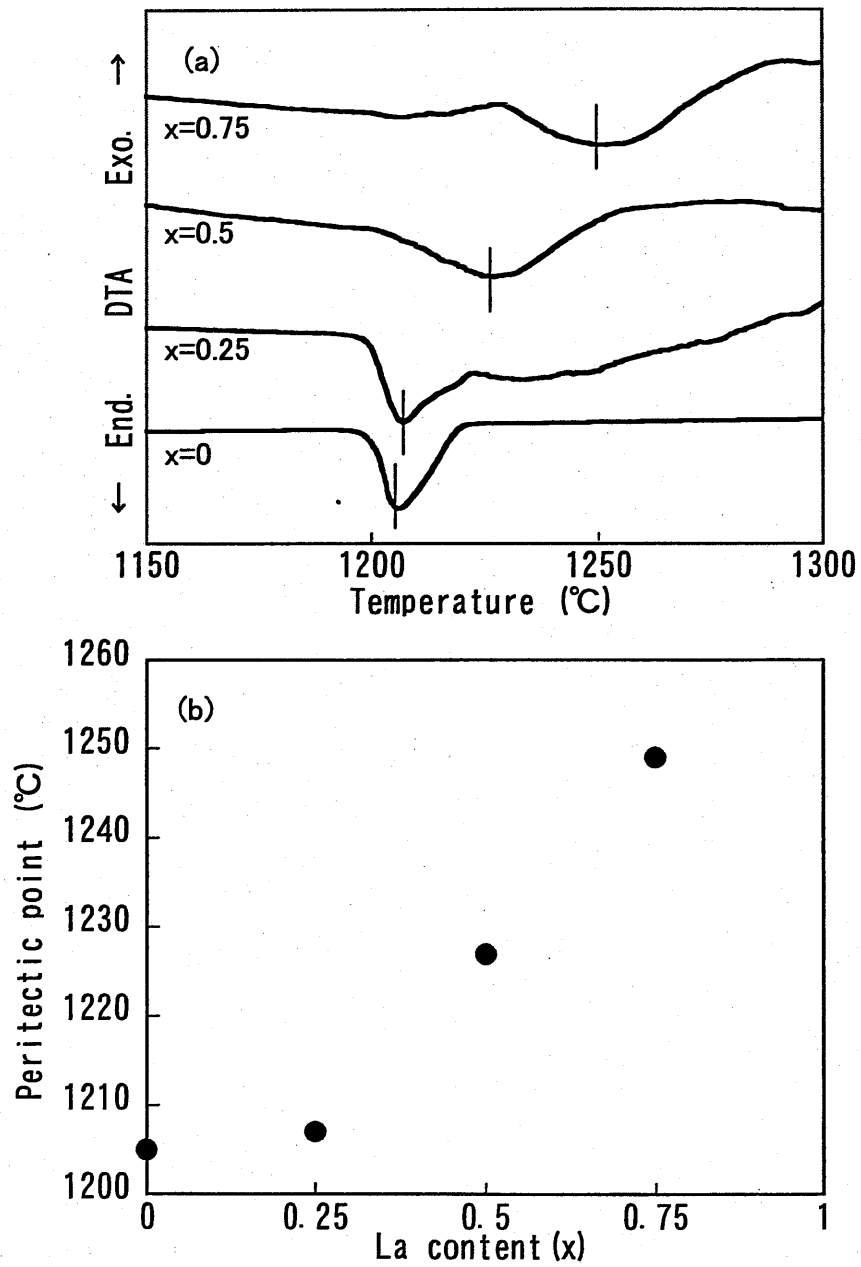


図6.2 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末の(a)DTA曲線と(b)包晶温度
 Fig. 6.2 Differential Thermal Analysis curve (a) and peritectic temperature (b) of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders.

6. 2. 4 構造・組成評価

BLT 結晶の表面に X 線を入射した時の X 線回折図は図 6.4 のように 00 l による反射のみが現われている。このことより得られた板状結晶の表面は c 面であると考えられる。格子定数 c の計算を行った結果、BLT $x_0=0.25$ の格子定数 c は、同じ坩堝から取り出した結晶で c : 32.8~33.0 Å のばらつきを持っていた。この格子定数のばらつきから結晶の組成を同定できないかと試みたが、報告されている BIT の格子定数 c が 32.8 Å、BLT($x=0.25$)では $c=32.9$ Å とあまり差がないことや、本研究において作製した BIT 結晶の c が 32.6~32.7 Å とばらついていることから格子定数で組成を同定することはできなかった。このばらつきは La の影響によるものではなく結晶作製時に結晶に与えられた熱応力によるものであると考えられる。

作製結晶について坩堝内部の La の偏折を確認するために蛍光 X 線(XRF)による組成分析を行った。BLT 結晶は坩堝表面から得られた結晶と内部から得られた結晶とに分けて組成の評価を行った。表 6.1 に得られた結晶のサイズ、部位と組成についてまとめる。坩堝表面から得られた BLT 結晶の La 量は試料によって $1.0 < x < 1.5$ の間でばらついているが平均すると $x=1.3$ 程度であり、仕込み組成の $x_0=0.25$ と比べると増加している。この La の偏折から BLT 結晶は坩堝表面から成長が始まると考えられる。また、坩堝内部の結晶の蛍光 X 線を測定したところ La による小さなピークは確認できたが定量分析結果では La 濃度が 0 となった。本論文では La が偏折している坩堝表面から得られた結晶を BLT($x=1.3$)、坩堝内部の結晶については BLT($x < 0.1$)と示す。

得られた結晶を偏光顕微鏡で観察したところ BIT 結晶、BLT 結晶共に多数の 90° ドメイン構造が見られた。その様子を図 6.5(a)(b)に示す。BLT 結晶は坩堝内部から得られた BLT($x < 0.1$)である。両結晶共に 90° ドメイン構造と呼ばれるキュリー温度以下で生じる強誘電体特有の双晶構造が見られる。この 90° ドメインは結晶成長時に坩堝内で非常に大きなストレスが結晶にかかる状態で相転移温度を越えて冷却するために生じると考えられており、結晶にストレスを与えない状態で徐冷させることで 90° ドメインは取り除くことができると報告されている^[3,17]。そこで BIT の相転移温度である 700°C 付近から結晶を徐冷することによりドメイン構造がどのように変化するかを調べた。この処理を行った後の BIT 結晶の様子を図 6.5 (c)に示す。この写真より BIT の 90° ドメインは殆ど消滅していることがわかる。一方 BLT ($x < 0.1$) 結晶では同じ操作をしたにもかかわらず図 6.5 (d)のようにくっきりとした 90° ドメインが残留していた。これは結晶中に含まれる微量の La の影響によるものであると考えられ、この結晶のドメイン構造は BIT と比べて動きにくいことを示していると考えられる。

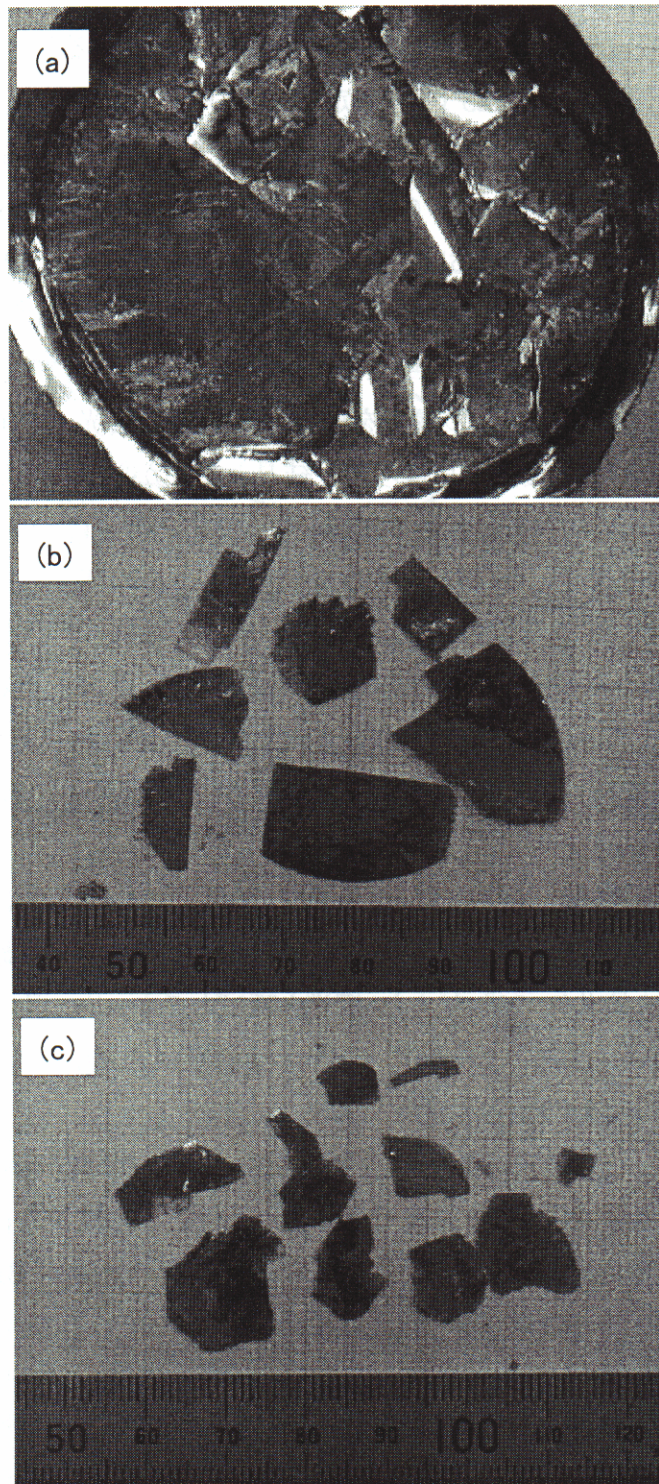


図6.3 (a) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶育成後の坩堝、(b)BIT結晶、
(c) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の外観

Fig. 6.3 Photographs of (a) the crucible after grown $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystals and $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystals obtained using starting materials with La content (b) $x=0$ (BIT) and (c) $x=0.25$.

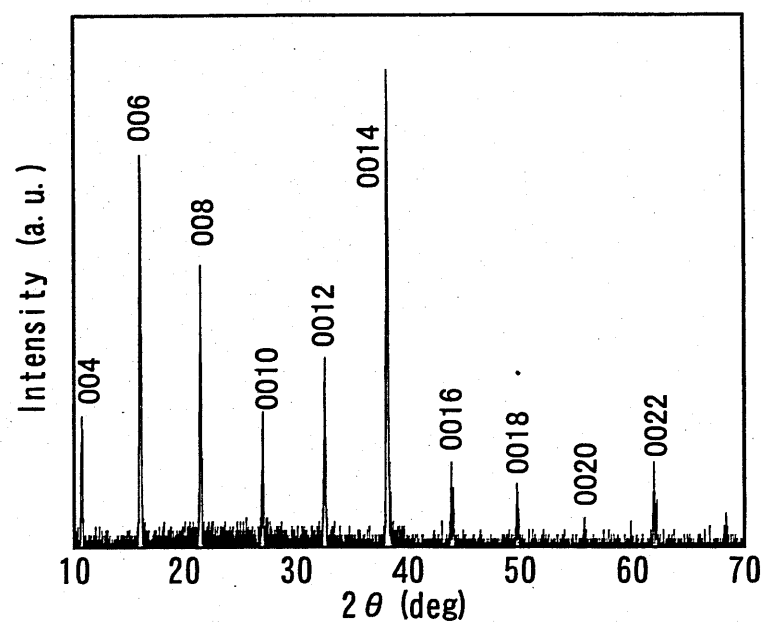


図6.4 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶のX線回折図

Fig. 6.4 X-ray diffraction profile of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystal.

表6.1 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の組成、大きさ

Table 6.1 La content and crystal size of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystal.

Starting composition	Growth position	La content x	Maximum size	Maximum thickness
x= 0	—	0	~20mm	~1.0mm
x=0.25	surface	<0.1	~25mm	~0.5mm
x=0.25	bottom	1.3	~10mm	~0.2mm

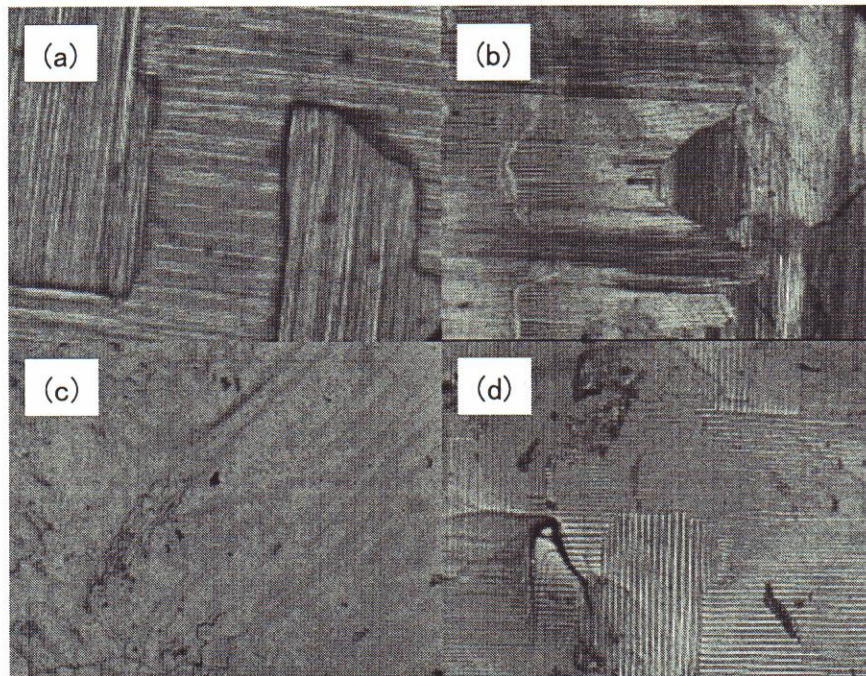


図6.5 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の偏光顕微鏡写真(a)BIT結晶、(b)BLT結晶、
(c)加熱処理後のBIT結晶、(d)加熱処理後のBLT結晶

Fig. 6.5 Effect of annealing process on domain wall structure in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) and $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) crystals with La content $x < 0.1$ viewed with a polarizing microscope: (a) BIT and (b) BLT as-grown crystals, and (c) BIT and (d) BLT ones after the annealing process.

6. 2. 5 電気的特性評価

図 6.6 は(a)BIT ならびに(b)BLT($x < 0.1$)結晶の比誘電率と誘電損失の温度依存性を示しており測定周波数は 100kHz である。BIT 結晶の室温での c 軸方向の誘電率と損失はそれぞれ 140、0.001 である。BIT 結晶の誘電率は温度と共に増加していき 675°C 付近でピークを示している。

BLT の La 置換量とキュリー温度は竹中らがバルクセラミックスにおいて示されている^[16]。その結果より $x < 0.1$ のキュリー温度は 600°C ~ 670°C、 $1.0 < x < 1.5$ では 200°C ~ -100°C となっている。BLT($x < 0.1$)結晶では 500°C 付近にブロードなピークが見られるがこのピークは過去の BIT 結晶の報告において出現しているピークと同じものであり^[18]、この位置は周波数によって変化するという特徴がある。バルクセラミックスの報告より La が結晶に取り込まれていれば BIT より若干低い温度にピークが生じるはずであるが測定を行った試料においては La 置換量が非常に小さいことから誘電特性からでは BLT の特徴が全く見出せなかった。また、キュリー温度が室温以下にあると考えられる La が偏折している坩堝表面から得られた BLT($x = 1.3$)の誘電特性についても測定を試みたが $\tan \delta$ が大きく室温の比誘電率すら正確に測定することができなかった。

結晶の強誘電性を確認するために c 軸方向、すなわち板状の面内に電極を設けた試料により強誘電ヒステリシスループの測定を行った。すべての作製試料において as grown 結晶ではヒステリシスループを確認することができなかった。そこで試料を加熱した状態で電界を印加、もしくは試料のリーク電流の測定といった直流電圧を一度印加した後にヒステリシスループを測定することで強誘電ヒステリシスループの観測に成功した。これは結晶中の空間電荷がドメインの動きを固定しているためであると考えられる。図 6.7(a)は as grown の BIT 結晶のヒステリシスループで分極値は非常に小さく飽和していない。この結晶に 50kV/cm の電界を印加した後のヒステリシスループは図 6.7(b)の様に BIT に特有な角型比のよいヒステリシスループであることがわかる。このときの残留分極値 P_r ならびに抗電界 E_c はそれぞれ $4.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、5kV でありこれまでに報告されている BIT の値^[3,4]とほぼ同じである。

BLT 結晶では試料によりヒステリシスループの形状に差があった。図 6.8 には同一坩堝から得られた $x_0 = 0.25$ 結晶のヒステリシスループを示している。この図 6.8(a)は坩堝表面から得られた BLT($x = 1.3$)、図 6.8(b)は坩堝内部から得られた BLT($x < 0.1$)である。両図ともに明確な強誘電ヒステリシスループは得られておらず、この形状は常誘電体にリーク電流成分が入った形状に近い。BLT($x = 1.3$)においてはキュリー温度が室温以下になる La 濃度になっている可能性が考えられ、また BLT($x < 0.1$)ではごく微量の La の影響で強誘電性が観測できなくなっているものと考えられる。また、La が結晶内に取り込まれていないのであれば図 6.8(b)のヒステリシスループは BIT とほぼ同じ形状を示すはずであるので BIT における微量の La 置換は特性に大きく影響することがわかった。BLT では BIT 結晶と比べて大きな電界を印加したにもかかわらず BIT のような角型性の良いヒステリシスループが観測されていないことや偏

光顕微鏡によるドメインの観察結果から BIT の Bi^{3+} が一部 La^{3+} に置換されたことによりドメインの変化が強く抑制されているのではないかと考えられる。

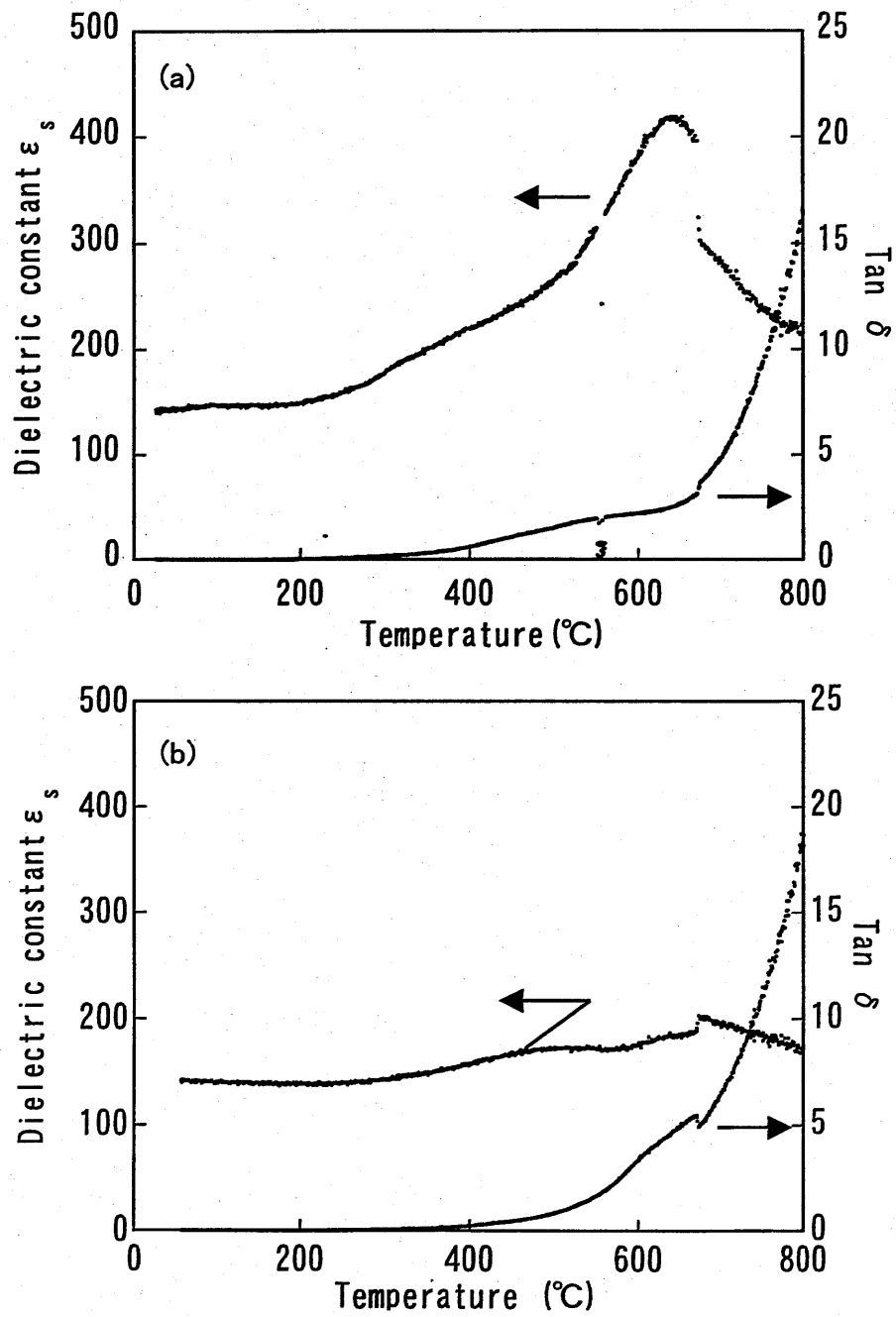


図6.6 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の比誘電率温度依存性 (a) BIT、(b)BLT($x < 0.1$)
 Fig. 6.6 Temperature dependence of dielectric constant and loss factor of (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and (b) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystals with La content $x < 0.1$.

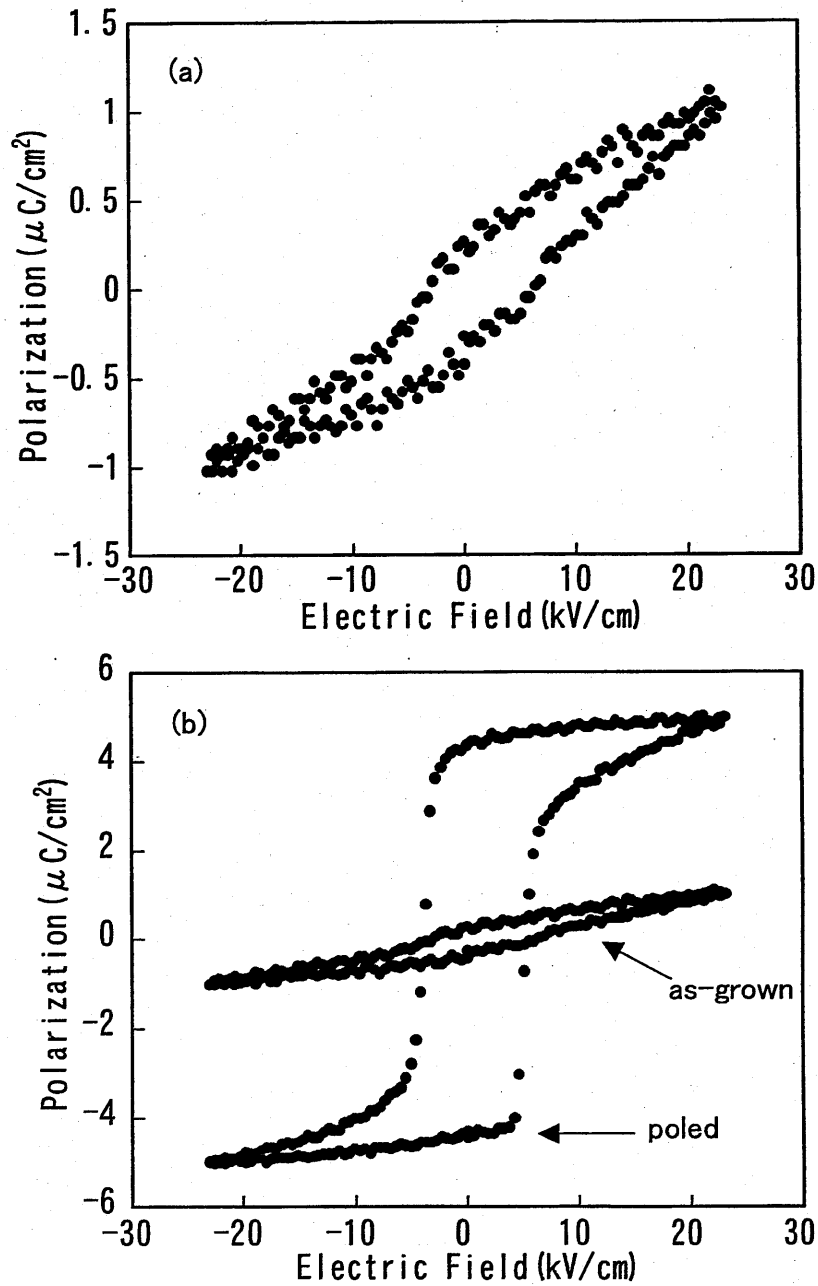


図6.7 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶のヒステリシスループ(a) as-grown、(b)分極処理後
 Fig. 6.7 P-E hysteresis loops of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystal: (a) as-grown sample and (b) poled sample.

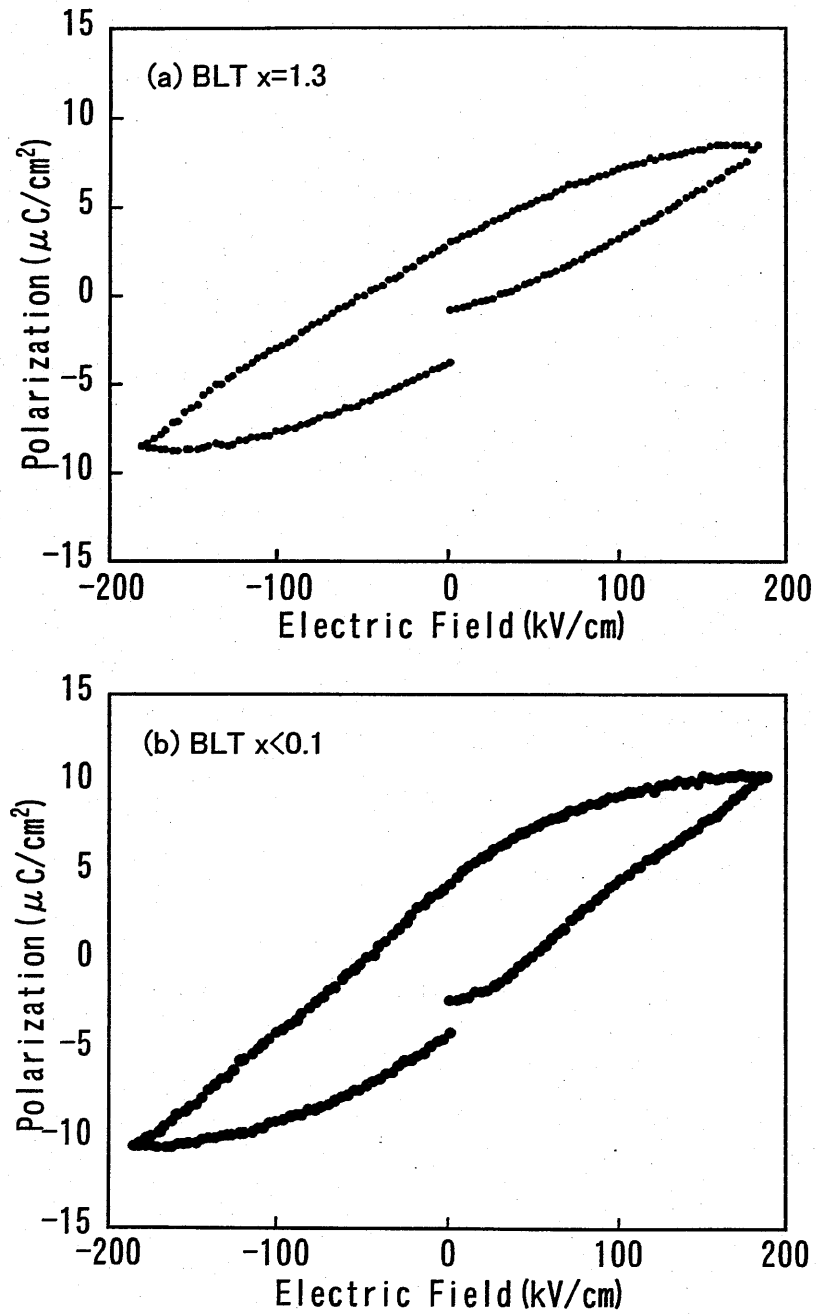


図6.8 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶のヒステリシスループ(a) $x=1.3$ 、(b) $x<0.1$
 Fig. 6.8 P-E hysteresis loops of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystals with La content
 (a) $x=1.0$ – 1.5 and (b) $x<0.1$ after poling treatment.

6.3 ニオブ酸ナトリウムビスマス単結晶の作製と評価

6.3.1 背景

本研究で見出したタンタル酸ナトリウムビスマス $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)は、強誘電体、圧電体材料として非常に高いポテンシャルを持った材料であることは既に述べた通りである。本研究ではこの NBT の単結晶化を行う最初の段階として類似構造を持ったニオブ酸ナトリウムビスマス $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN)に注目した。強誘電体材料において Ta を Nb に置換た化合物はその光学特性や電気的特性が比較的似ていることからこの NBN についてもその物性が注目される。NBN は一致熔融化合物であり相図ならびに結晶育成について既に報告^[19-21]されており、一致熔融化合物でかつ回転引き上げ法による育成が可能なが確かめられている。NBT は NBN の Nb が Ta に置き換わっているために融点が高くなることが考えられる。そこで引き上げ法ではなく融液を固化させる方法により結晶成長を行う必要がある。本節ではこれらを考え NBN 結晶を坩堝内で固化させその NBN 結晶の諸性質について調べた。また、同時にバルクセラミックスを作製することで基本的な特性についても評価を行った。

6.3.2 NBN 結晶の作製

既に報告されている回転引き上げ法による NBN 結晶の引き上げを試みたが結晶育成中に激しい Bi 成分の蒸発が生じた。そこで NBN 結晶は BLT のように坩堝内に充填した粉末を徐冷する徐冷法で作製した。各原料はボールミルを用いて湿式混合を行った後、白金箔を引いたアルミナさやに充填し電気炉を用いて $800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の仮焼を行った。仮焼粉末はさらに粉碎した後再び $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の焼成を行った。焼成を行った NBN 粉末は X 線回折により BLSF 単相となっていることを確かめた。NBN 粉末は白金蒸発皿に充填し電気炉にセットした後 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1230°C まで加熱を行ない 10h 保持することで熔融させた。熔融を行った後に 1080°C まで $5^\circ\text{C}/\text{h}$ で冷却し、室温までは約 24h かけて冷却した。冷却後坩堝内の結晶を取り出すことにより板状の試料を得た。

6.3.3 バルクセラミックスの作製

単結晶の作製と同時にバルクセラミックスの作製も行った。NBN セラミックスは単結晶と同じ 1100°C で焼結した粉末を用いて第 2 章で述べた方法により作製した。焼結温度を $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ と変化させたところ 1100°C では明らかに未焼結であり 1200°C では表面部が半分熔融しかけていたので焼結温度は 1150°C とし他のバルクセラミックスと同様に 2 時間の焼結を行った。作製したセラミックスは表面を研磨した後に密度を測定し、電極を取り付けた。

6.3.4 構造評価

NBN の結晶構造はこれまでに報告されていない。そこで作製した粉末についてリートベルト解析を行った。結晶構造解析を行うための格子定数や原子位置等の初期値は第4章で述べた NBT の結果を用いた。解析を行った結果を図 6.9 に示す。解析を行った結果、 R_{wp} ならびに S 値はそれぞれ 14.10%、1.34 に収束したことから BLSF 単一相であることが示されている。また、格子定数は $a=5.4997(2)\text{\AA}$ 、 $b=5.4603(2)\text{\AA}$ 、 $c=24.951(1)\text{\AA}$ となり A サイトが (Na,Bi) と同じ NBT と比べて a 、 b は若干大きく、 c は小さくなっている。また、 a/b は 1.007 で NBT の $a/b=1.005$ を上回っており、本研究で扱った BLSF の中で最も大きな a/b の異方性を示している。また、作製した結晶の単結晶構造解析についても検討したが、作製結晶は強誘電体特有のドメイン構造を有していることから単結晶 X 線解析による構造解析は意味がないものと考えられる。

坩堝から取り出した結晶は大きな塊状であったが、その塊は図 6.10 に示すような板状の小結晶から構成されていた。この結晶の板状面にたいして測定した XRD パターンを図 6.11 に示す。この回折図形から BLT 結晶と同様に $00l$ に起因するピークのみが得られており、結晶の表面は c 面であることがわかった。また、図 6.12(a) に示した偏光顕微鏡写真より結晶の c 面は典型的な 90° ドメイン構造を有していることが確認された。また、試料を切断して側面の偏光顕微鏡観察を行ったところ図 6.12(b) のように試料面に平行に無数の線が見られた。BLSF の場合 c 面に劈開することから、この縞模様は結晶切断の際に劈開面にそって生じた傷であると考えられる。

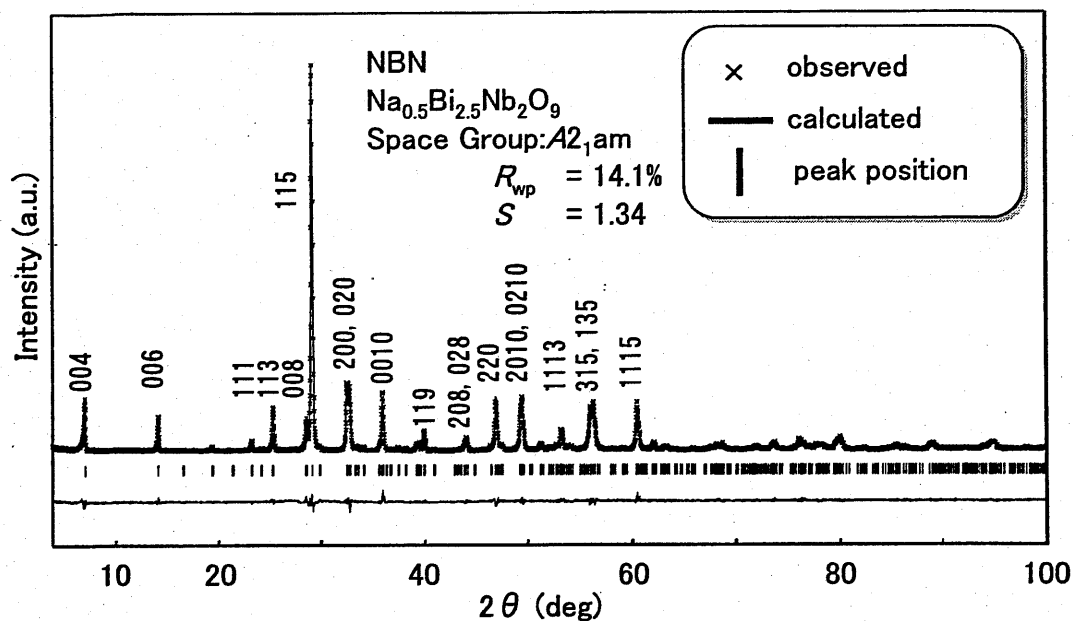


図6.9 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN) 粉末のリートベルト解析プロファイル
Fig. 6.9 Rietveld refinement profiles of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN) powder.

表6.2 リートベルト解析によって精密化されたNBNの構造パラメータ
Table 6.2 Refined structural parameters of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN).

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$				
Atom	x	y	z	B(Å ²)
Na/Bi	0	0.2638(12)	0	1.02(13)
Bi	0.4969(18)	0.7711(18)	0.19954(7)	1.00(6)
Nb	0.5455(16)	0.7527(16)	0.41566(12)	0.66(12)
O1	0.595(6)	0.260(8)	0	1.000
O2	0.571(6)	0.651(4)	0.3427(8)	1.000
O3	0.792(7)	0.952(7)	0.2593(10)	1.000
O4	0.823(6)	0.995(8)	0.0680(9)	1.000
O5	0.878(6)	0.980(7)	0.5851(10)	1.000
『Occupancy (g)』		『Lattice constant』		
Na/Bi = 0.440(5)/0.560		a = 5.4997(2) Å		
		b = 5.4603(2) Å		
		c = 24.9515(11) Å		
		a/b = 1.007		

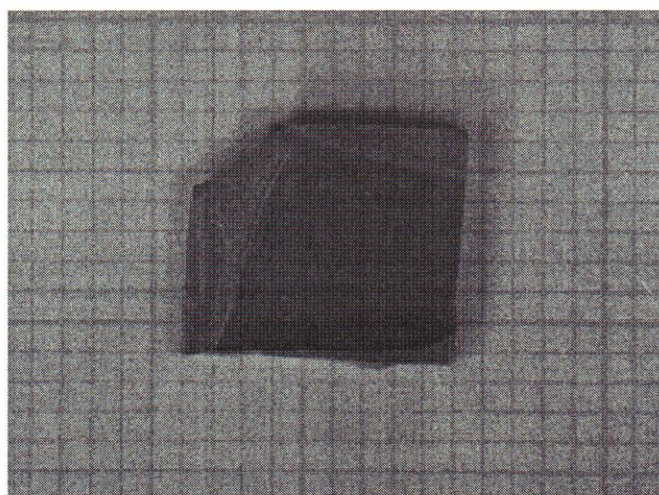


図6.10 NBN板状結晶

Fig. 6.10 Photograph of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ plate like single crystal.

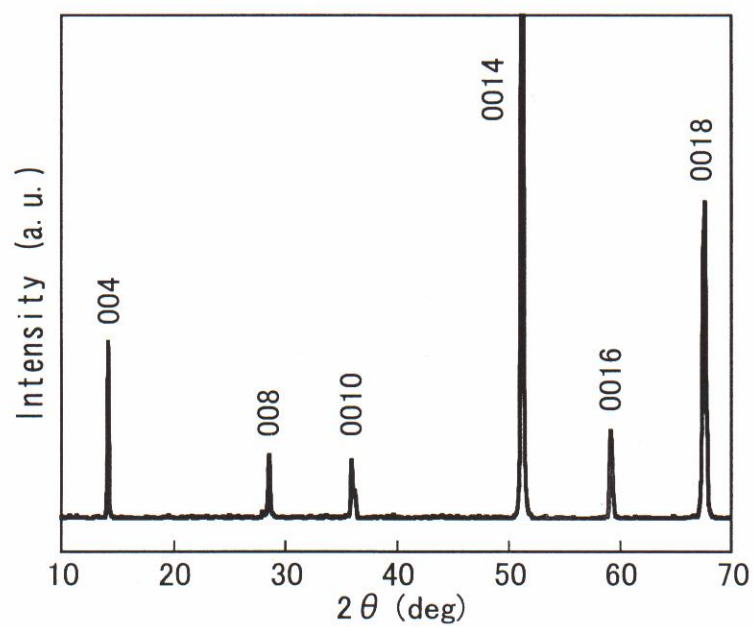


図6.11 NBN結晶のX線回折パターン

Fig. 6.11 X-ray diffraction profile of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ single crystal.

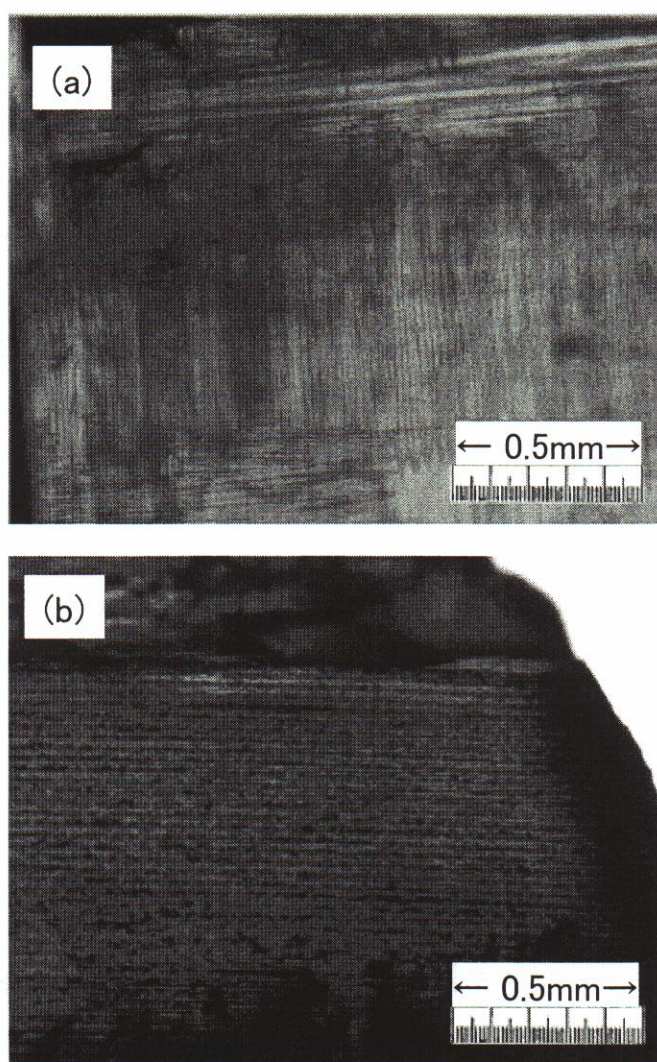


図6.12 NBN結晶偏光顕微鏡写真

Fig. 6.12 View of domain structure (a) along c -axis and normal to c -axis of the crystal using polarized microscope.

6.3.5 電気的特性評価

作製した単結晶ならびにバルクセラミックスの電気的特性について調べた。NBN セラミックスを薄く研磨した後に強誘電ヒステリシスループを測定した結果を図 6.13(a)に示す。この図から飽和はしていないものの明確な強誘電ヒステリシスループが得られていることがわかる。この図より求めた残留分極値と抗電界は $2P_r=28.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $2E_c=186\text{kV}/\text{cm}$ となり、NBT、SBT や NSBT と比べて大きな残留分極値ならびに抗電界を持つことがわかる。

作製した NBN 板状結晶の面は c 面であるため m が奇数の BIT のように、面上に設けた電極で測定を行ったとしても強誘電性は測定できない。そこで結晶を切り出して板状の面に対して垂直方向のヒステリシスループの測定を試みた。測定試料は c 面に垂直な面に切り出して研磨を行ったが板状の面と平行に結晶が剥離して割れるためバルクセラミックス(0.1~0.2mm)と比べて厚く(0.3~0.5mm)小さな試料しか準備することができなかった。室温におけるヒステリシスループを測定したところ、バルクセラミックスの結果からも明らかなように抗電界が非常に大きいため常誘電的なヒステリシスループしか得ることができなかった。そこで Si オイル中に入れた試料を 150°C に加熱してヒステリシスループの測定を行った。その結果を図 6.13(b)に示す。NBN 結晶のヒステリシスループについてもバルクセラミックスと同様に抗電界が非常に大きく飽和度の良いヒステリシスを得ることができなかった。また、 c 軸と平行な方位には強誘電性を持たないことを確かめた。

バルクセラミックスの圧電特性についても同様に測定を行った。分極条件を 200°C $10\text{kV}/\text{mm}5\text{min}$ として分極を行った後に電気機械結合係数 k_p の測定を試みたがこれまでに測定した NBT などにおいて現われた周波数域に共振-反共振波形は見られなかった。一方、数 MHz の厚みによる振動 k_t は図 6.14(a)の波形が観測され、 $k_t=10.6\%$ 、 $Q_m=2100$ という値が得られた。また、試料を矩形状に加工して測定した(図 6.14(b)) k_{31} と $Q_m(k_{31})$ はそれぞれ 3.3%、3800 となり NBT と比べて小さな値しか得られなかった。

作製した結晶の c 面に垂直な面と平行な面に対して測定した比誘電率の温度依存性を図 6.15 に示す。誘電率のキュリー温度におけるピークは c 面に平行な方向では現われず、 c 面に垂直な方向だけに存在することがわかる。この時の温度は 790°C と NBT(780°C)と同様非常に高いものであった。また、作製した結晶の TG-DTA を測定することによりキュリー温度付近の熱分析を行った。図 6.16 に TG-DTA の結果を示す。この結果より相転移温度付近において比熱の異常による吸熱や発熱がないことから NBN の相転移の機構は SBT^[22]と同様潜熱を伴わない 2 次相転移である可能性が高いことがわかった。

以上のように NBN は非常に大きな残留分極値を持つことから、大きな圧電特性を持つことが予想されるが抗電界が大きいため分極処理が困難である。そのため NBN 結晶を圧電体として用いるためには分極処理を容易にする手段を考案する必要がある。

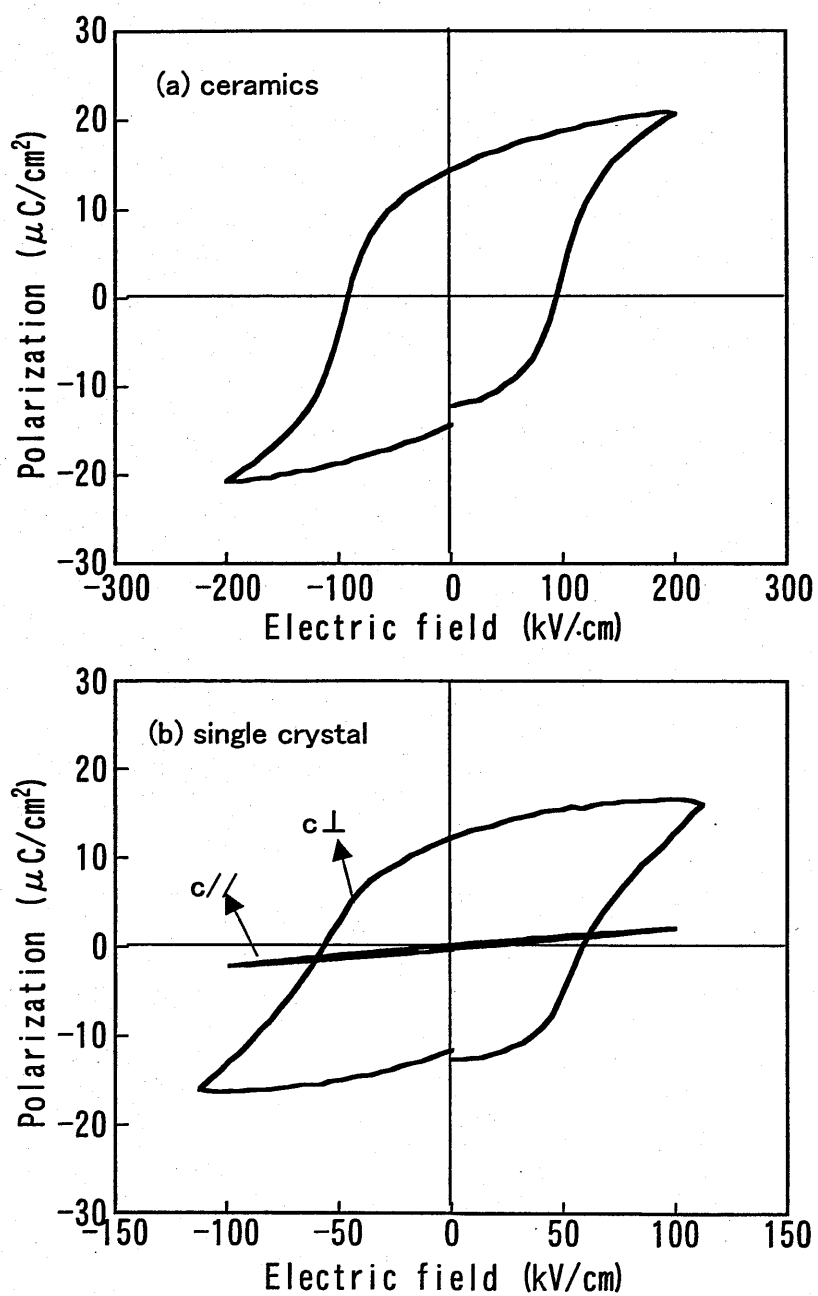


図6.13 (a)NBNバルクセラミックス、(b)単結晶の強誘電ヒステリシスループ
 Fig. 6.13 P-E hysteresis loop of NBN (a) bulk ceramics and (b) single crystal.

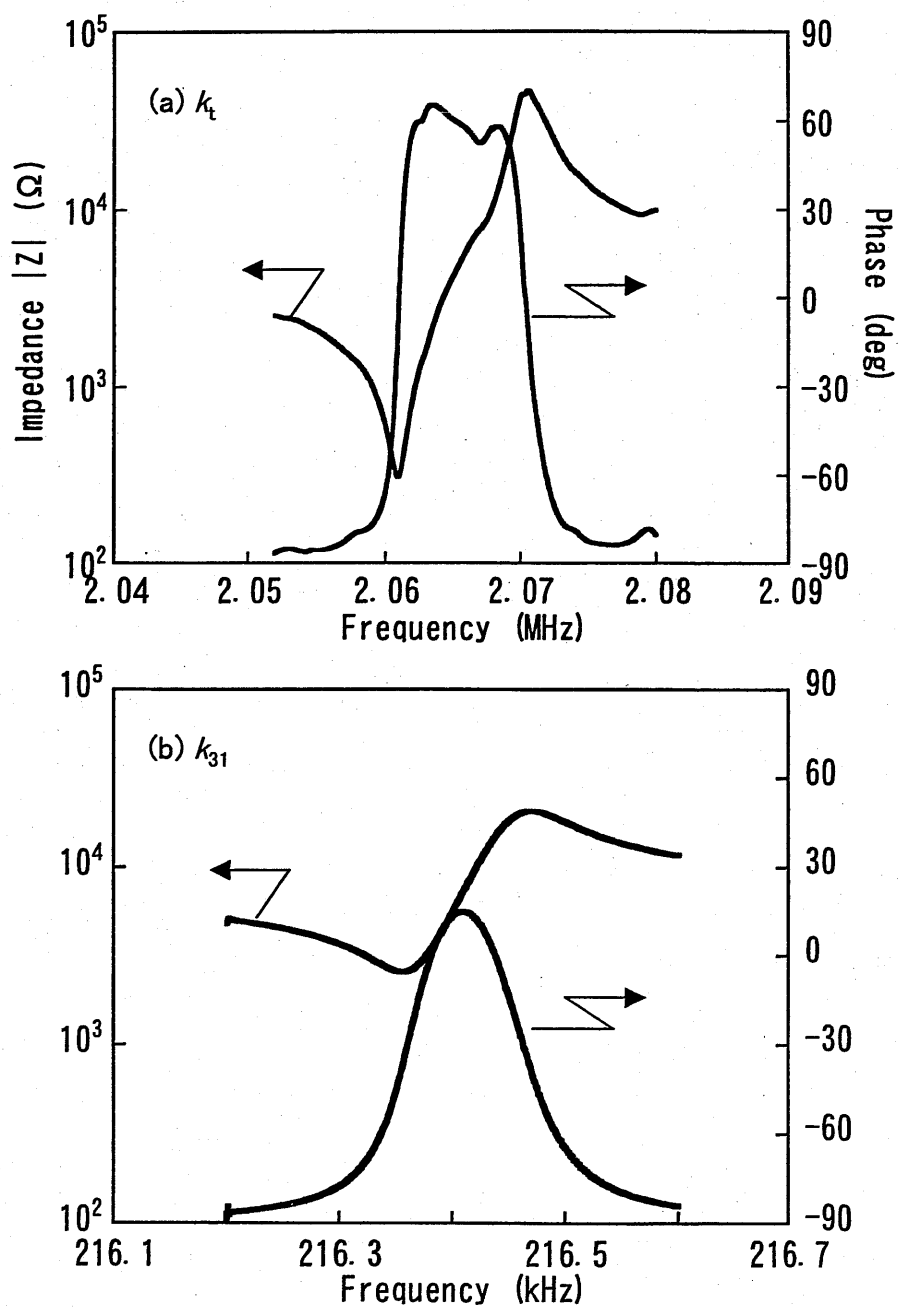


図6.14 NBNバルクセラミックスの圧電特性(a) k_t モード、(b) k_{31} モード
 Fig. 6.14 Frequency dependence of impedance of in (a) k_t and (b) k_{31} mode of NBN bulk ceramics.

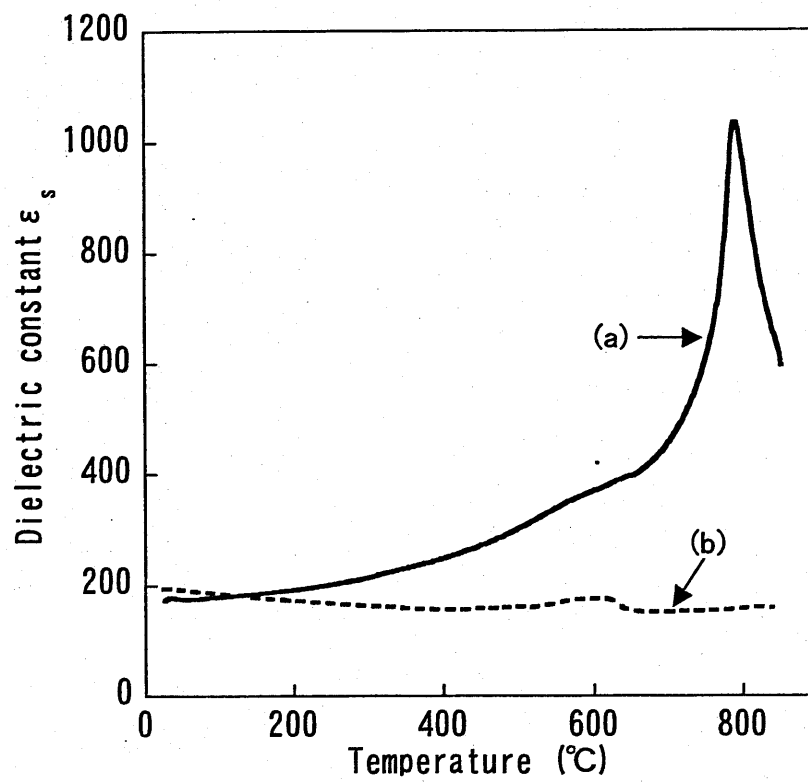


図6.15 NBN結晶の比誘電率温度依存性(a) c軸と垂直方向、(b) c軸方向
 Fig. 6.15 Temperature dependence of dielectric constants ϵ_s of (a) normal to and (b) along c-axis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ single crystals.

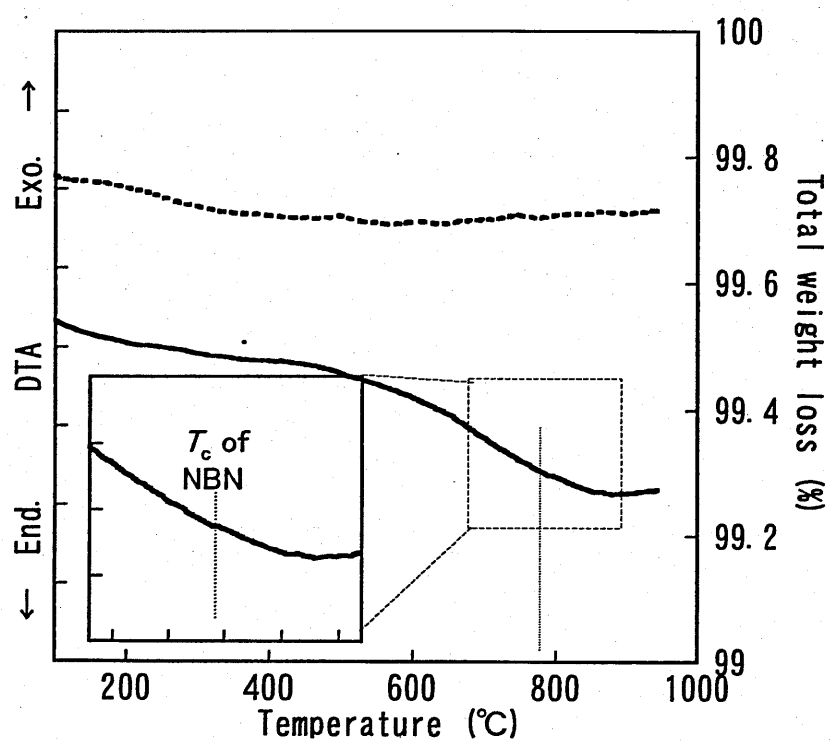


図6.16 NBN結晶のTG-DTA曲線

Fig. 6.16 TG-DTA curves measured using $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder obtained by crushing the single crystal.

6.4 まとめ

本章では強誘電体薄膜用材料として注目されている $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)ならびに $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)と類似のイオンから構成される $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN)単結晶の作製と基本的な性質を調べることを試みた。

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)

本研究では BLT の基本的性質を得るために単結晶の作製を試みた。しかしながら La の偏折といった問題から任意組成の BLT 結晶の作製は困難であった。また、作製した BLT 結晶は非常に薄く面内方向の電気的特性の評価は行えなかった。以下に得られた結果についてまとめる。

TG-DTA の結果よりは x が増加するにつれて包晶温度が高くなっていることから La イオンの偏折が予想された。また、自己フラックス法により作製した結晶のうち坩堝表面で成長した結晶は DTA の結果が示すように仕込み組成である $x=0.25$ より La 濃度が高く $1.0 < x < 1.5$ となった。一方、坩堝内部で成長した結晶は組成分析の結果 $x < 0.1$ となっており殆ど La が取り込まれていない。

BLT 結晶として作製した結晶は La が殆ど含まれていないにも関わらず強誘電特性を測定することができなかった。このことから BLT 結晶の強誘電特性は非常に La に敏感であることが示唆される。

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN)

BLSF を圧電単結晶として応用するためにバルク結晶作製の例がある $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ について単結晶作製を試みた。NBN の電気的特性は結晶構造から予想されるキュリー温度と強誘電特性を示したが、圧電特性については予想した結果が得られなかった。また、単結晶については加工性に問題があると共に分極処理を行うことができず圧電特性の評価を行うには至らなかった。以下に得られた結果についてまとめる。

リートベルト解析により得られた NBN の結晶構造を決定した。精密化した格子定数は $a=5.4997(2)\text{\AA}$ 、 $b=5.4603(2)\text{\AA}$ 、 $c=24.951(1)\text{\AA}$ 、 $a/b=1.007$ となった。この a/b の比は本研究で取り扱った BLSF の中で最大である。

NBN バルクセラミックスによる評価を行ったところ未飽和ではあるが室温において $2P_r=28.8\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 、 $2E_c=186\text{ kV/cm}$ とこれまでに得た BLSF の中では最も大きい残留分極値と抗電界を持つことが示された。また、単結晶では 150°C で $2P_r=23.9\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 、 $2E_c=116.7\text{ kV/cm}$ という値が得られた。分極軸に沿った方向に試料を切り出すことによりこの残留分極値はさらに大きくなるものであると考えられる。しかし、NBN の圧電特性はこの大きな残留分極値から期待できるような値は得られなかった。

参考文献

- [1] B. Aurivillius: Ark. Kem. **1** (1949) 463.
- [2] D. A. Tambovtsev, V. M. Skorikov and I. S. Zheludev: Sov. Phys. Crystallogr. **8** (1964) 713.
- [3] S. E. Cummins and L. E. Cross: J. Appl. Phys. **39** (1968) 2268.
- [4] Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto and T. Hirai: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 3108.
- [5] S. Ikegami and I. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 1572.
- [6] T. Takenaka and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 31.
- [7] G. W. Taylor: Ferroelectrics **1** (1970) 79.
- [8] A. D. Morrison, F. A. Lewis and A. Miller: Ferroelectrics **1** (1970) 75.
- [9] J. F. Dorrian, R. E. Newnham, S. K. Smith and M. I. Kay: Ferroelectrics **3** (1971) 17.
- [10] M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono and D. A. Payne: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4158.
- [11] P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1928.
- [12] Y. Yamaguchi, T. Nagatomo and O. Omoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 5885.
- [13] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo: Nature **401** (1999) 682.
- [14] R. W. Wolfe and R. E. Newnham: J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 832.
- [15] T. Takenaka and K. Sakata: Ferroelectrics **38** (1981) 769.
- [16] 竹中正: 京都大学博士学位論文 (1984)
- [17] M. M. Hopkins and A. Miller: Ferroelectrics **1** (1970) 37.
- [18] A. Fouskova and L. E. Cross: J. Appl. Phys. **41** (1970) 2834.
- [19] 田草川大久、本間健祐、和田正信: 東北大学電通談話会記録 **43** (1977) 71.
- [20] K. Honma and M. Wada: [Proc. meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications] 1st, Kyoto 1977, pp165-168.
- [21] K. Honma: J. Ceram. Soc. Jpn. **97** (1989) 1456.
- [22] N. Nagasawa, A. Machida, T. Ami and M. Suzuki: J. Ceram. Soc. Jpn. **106** (1998) 477.

第7章 結論

本論文はビスマス層状構造強誘電体(BLSF)のいくつかの材料を対象としてバルクセラミックスならびに単結晶の作製から結晶構造、電気的性質について調べ、その結果をまとめ考察を行ったものである。本研究の結果から明らかになった事項はそれぞれ各章のまとめにおいて説明したのでここでは各章における主要な成果と今後の展望について述べる。

第3章では $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ とした時に Sr 量(x)と Bi 量(y)の不定比性が強誘電特性や圧電特性に及ぼす影響について述べた。焼結温度に留意して試料を作製した結果、残留分極値は Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15$ において最大となることがわかった。また、不定比 SBT は幅広い Sr 量(x)と Bi 量(y)の範囲においてキュリー温度の変化が見られた。また自発分極量は各 Sr 量(x)に対して Ta を 2.0、O を 9.0 とした時の電気的中性条件が保たれる Bi 量(y)に近い組成において大きくなることが明らかとなった。圧電特性に関しては Sr 量 $x=0.8$ 、Bi 量 $y=2.15\sim 2.2$ とした時に電気機械結合係数と機械品質係数が大きくなることがわかった。

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ において A イオンを価数の異なる他のイオンで置換することによる効果は Bi イオン以外においても確かめられている。この方法の応用は特性制御の手段の一つとして認識されており、今後 SBT 以外の BLSF に対して導入することにより特性向上が期待できる。

第4章では新規 BLSF である $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)の合成ならびに結晶構造・電気的特性について述べた。SBT と同様に A サイト($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)に欠陥を伴った Bi を置換させることが可能であることがわかった。この時の結晶構造の振る舞いは SBT の時のように不定比性の導入による異方性の向上は見られず、また電気的特性についても向上することはなかった。NBT セラミックスの強誘電特性を測定したところ未飽和ヒステリシスループではあるが残留分極値 $2P_r$ は $\sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。また、圧電特性に関しては Mn を添加した試料において測定し諸定数の定義を行った。その結果 NBT の持つ電気機械結合係数は、 $k_p=10.0\%$ 、 $k_{33}=12.4\%$ とこれまでに見出されている $m=2$ の BLSF では最大となり半径の小さな Bi 系イオンの効果が示せた。

$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のような A イオン半径の小さな材料は強誘電体、圧電体材料としてのポテンシャルが高いことが予想される。しかしながら、圧電体材料として用いる際に分極処理が完全に行えるかどうかは別の問題であり、今後これらプロセス的な問題を解決する必要がある。

第5章では SBT と NBT との固溶体 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.15})_x \text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NSBT(x)) の作製と評価について述べた。NBT と SBT の固溶体は全域にわたり BLSF 単一相となりキュリー温度、 a/b 軸の比は SBT 固溶量(x)に比例して減少する。焼結体の密度は $x=0.25$ 前後において極端に小さくなり、また強誘電ヒステリシスループから求めた抗電界はこの付近で最大となった。NSBT セラミックスの圧電特性として k_p モードについてしたところを行った。その結果、 $x>0.5$ で電気機械結合係数の平均値はほぼ一定であり、機械品質係数は $x=0.75$ 付近において大きくなる。固溶体の形成により電気機械結合係数は SBT と比べほとんど大きくならなかったが機械品質係数については向上が見られた。また、焼結温度による依存が明確に現れており、各組成において電気機械結合係数は 1150°C で、機械品質係数については 1200°C で焼結した試料の方が大きくなっている。また、 1200°C で焼結した NBT セラミックスに関してはインピーダンス曲線上では分極されているが、Mn 添加試料と比べて小さな電気機械結合係数しか得られなかった。

BLSF における固溶体の形成はキュリー温度の低い材料の特性を向上させる、あるいはキュリー温度の高い材料に対して抗電界を下げることにによりその特性を引き出せる可能性がある。本研究で作製した NBT と SBT の固溶体では $x=0.75$ 付近における圧電特性が NBT、SBT と比べて向上している。

第6章では BLSF 単結晶に関する研究として $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) ならびに $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN) 単結晶の作製と評価を行った結果について述べている。単結晶による物性の探索、圧電単結晶としての開発を試みたが狙った成果をあげることはできなかった。

強誘電体薄膜材料 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) の単結晶化を試みたが、La が偏折することにより任意組成の結晶を作製することができなかった。得られた結晶は La 量が極端に多い結晶 ($1.0 < x < 1.5$) と少ない結晶 ($x < 0.1$) のみある。これら BLT 結晶と $x=0$ として作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 結晶に対して電気的特性を測定したところ BIT 結晶との差は現れたが BLT の持つ性質を定義付けるには至らなかった。

バルク結晶作製の例がある $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ についてバルクセラミックスと単結晶の作製を行った。NBN の格子定数から求めた a 軸と b 軸の比は $a/b=1.007$ となり NBN は非常に大きな異方性を持つ BLSF であることがわかった。また、バルクセラミックスにおいて高いキュリー温度とこの異方性から予想される大きな残留分極値、高い抗電界を持った強誘電ヒステリシスループが観察された。一方、NBN のキュリー温度と強誘電特性に関しては結晶構造から予想される値を示したが、圧電特性については予想した結果が得られなかった。

単結晶による物性の探索はその化合物が持つ特性を知るのにもっとも理想的な方法である。しかしながら BLSF のような複合酸化物の場合多くは非調和融解化合物であり組成、欠陥等を制御することは困難である。また、応用を考えた単結晶作製に関しても作製技術、加

工技術といった面で課題は山積みである。

BLSFはペロブスカイト型強誘電体と比べ組成の選択性に富むことが特徴である。また、さらに、これら組成物に対して本研究で行った欠損を伴った元素置換や固溶体の形成等により特性向上が見込めることからその基となる高い性能を有する化合物の発見が望まれる。本研究で注目した $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ や両者の固溶体バルクセラミックスは材料としてのポテンシャルが高く期待される材料であることは間違いないと確信している。今後これら材料について産業プロセスに基づいた試料作製や実用形状における圧電特性について調べる必要がある。BLSF は強誘電特性の結晶構造異方性を持っており、圧電体材料として利用するには自発分極が最大限に生かせる単結晶状態での利用が最も理想的である。しかし、現在のところBLSFに限らず無鉛系圧電単結晶として期待されている強誘電体材料はその試料作製から分極処理まで克服するべき課題が山積みであるのが現状である。

本研究で行った範囲は無鉛圧電体材料の開発といった目標からすれば足を踏み入れた程度であるが、これら成果の一部が今後の学問分野や産業の発展、特に無鉛圧電体材料の開発の分野において何らかの形で貢献できることを期待する。

謝辞

本論文は奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科塩寄忠教授の御指導の下、筆者が後期博士課程在学中に行った研究をまとめたものであります。本学入学以来 5 年間にわたり懇切丁寧な指導していただいた塩寄忠教授には深く感謝いたします。

量子物性科学講座金光義彦教授には本論文の審査のみならず日頃から数多くのご助言を頂きました。深く御礼申し上げます。機能高分子科学講座河島俊一郎教授には本論文の御審査をしていただくと共にバルクセラミックスに関する深い議論をしていただきました。深く御礼申し上げます。

演算・記憶素子科学講座岡村総一郎助教授には、本学入学以来多くの御指導、御助言を頂いただけではなく、実験環境の整備をしていただくなど細部にわたるまで大変お世話になりました。深く感謝いたします。武田博明助手には日頃の研究指導のみならず深い議論から論文執筆に至るまで多数の激励、御助言を頂き感謝の念に耐えません。深く感謝申し上げます。西田貴司助手には、研究を行う上で数多くの有益な助言をいただくと共に、実験装置の使用方法について御指導いただきました。ここに感謝の意を表わします。

実験に関しては多くの方に協力していただきました。東京理科大学理工学部竹中正教授ならびに永田肇助手にはセラミックス合成法ならびに強誘電・圧電特性評価に関して多くの御助言を賜りました。深く感謝申し上げます。富山県立大学工学部電子情報工学科機能材料研究室安達正利教授、唐木智明助教授、松倉誠博士には修士課程在学時から実験装置や評価方法等いろいろと御教示頂きました。深く感謝いたします。

筆者が在籍中にお世話になった、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科ならびに同演算・記憶素子科学講座の皆様方、特に筆者と共にビスマス層状構造強誘電体に関する研究に取り組んだ駒形和也氏、松下充宏氏、藤岡知恵女史に感謝いたします。

また、奈良工業高等専門学校電気工学科京兼純教授には本学への進学を強く勧めていただいたことを深く感謝申し上げます。

最後に長きにわたる学生生活を、経済的、精神的に支援して頂いた両親に心より感謝いたします。

研究業績

発表論文

(1) Crystal Growth and Characterization of Lanthanum Substituted Bismuth Titanate Single Crystals

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

Japanese Journal of Applied Physics **40** (2001) pp. 5671-5674.

(2) Crystal Structure and Electromechanical Coupling Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Dense Ceramics

Hiroaki Takeda, Rintaro Aoyagi, Mitsuhiro Matsushita and Tadashi Shiosaki

Applied Physics A **76** (2003) pp. 295-297.

(3) Crystal Structure and Electrical Properties of Sodium Bismuth Niobate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura, Tadashi Shiosaki

Material Research Bulletin **38** (2003) pp. 25-32.

国際会議プロシーディング

(1) Piezoelectric Properties and Structural Characterization of $(\text{Na,Bi})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramics with Bismuth Layer-Structure

Rintaro Aoyagi, Mitsuhiro Matsushita, Kazuya Komagata, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

Proc. Inter. Symp. Appl. Ferro. (ISAF) **XIII** (2002) pp. 311-314

国際会議・学会発表

(1) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 固溶体セラミックスの作製とその電気特性

青柳倫太郎, 武田博明, 塩寄 忠

第 63 回応用物理学会講演会, 新潟大学, 2002 年 9 月

(2) 不定比タンタル酸ストロンチウムビスマスセラミックスの圧電特性

青柳倫太郎, 武田博明, 児玉芳, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 63 回応用物理学会講演会, 新潟大学, 2002 年 9 月

(3) タンタル酸ナトリウムビスマス $\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{2.5+x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスの圧電特性

松下充宏, 青柳倫太郎, 武田博明, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 63 回応用物理学会講演会, 新潟大学, 2002 年 9 月

(4) Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Sodium Bismuth Tantalate Ceramics

Mitsuhiro Matsushita, Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

The 6th European Conference on Application of Polar Dielectrics, Aveiro Portugal, 2002 年 9 月

(5) CRYSTAL GROWTH AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE PIEZOELECTRIC MATERIAL $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

International Joint Conference on the Application of Ferroelectrics 2002, 奈良県新公会堂, 2002 年 5 月

(6) PIEZOELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $(\text{Na,Bi})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ CERAMICS WITH BISMUTH LAYER-STRUCTURE

Rintaro Aoyagi, Mitsuhiro Matsushita, Kazuya Komagata, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

International Joint Conference on the Application of Ferroelectrics 2002, 奈良県新公会堂, 2002 年 5 月

(7) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ セラミックスの結晶構造と電気的特性

松下充宏, 青柳倫太郎, 武田博明, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 49 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002 年 3 月

(8) Crystal Growth of Ferroelectric $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystal

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura and Tadashi Shiosaki

The Thirteenth International Conference on Crystal Growth (ICCG), 同志社大学, 2001 年 7-8 月

(9) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の作製と評価

青柳倫太郎, 武田博明, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 18 回強誘電体応用会議, コープイン京都, 2001 年 5-6 月

(10) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の作製と評価

青柳倫太郎, 武田博明, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 48 回応用物理学関係連合講演会, 明治大学, 2001 年 3 月

上記以外の国際会議プロシーディング

(1) Epitaxial Growth of Tungsten Bronze (Sr,Ba)Nb₂O₆ Thin Films by Chemical Solution Deposition

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura, Takashi Nishida, Tadashi Shiosaki

Proc. Inter. Symp. Appl. Ferro. (ISAF) XII (2000) pp.905-908.

上記以外の学会等発表

(1) XRD による強誘電体(Sr,Ba)Nb₂O₆ エピタキシャル薄膜の構造解析(2)

青柳倫太郎, 武田博明, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 61 回応用物理学会講演会, 北海道工業大学, 2000 年 9 月

(2) EPITAXIAL GROWTH OF TUNGSTEN BRONZE (Sr,Ba)Nb₂O₆ THIN FILMS BY CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION

Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura, Takashi Nishida, Tadashi Shiosaki

12th International Symposium on Application for Ferroelectrics, Hawaii, USA, Aug.1, 2000

(3) XRD による強誘電体(Sr,Ba)Nb₂O₆ エピタキシャル薄膜の構造解析

青柳倫太郎, 西田貴司, 岡村総一郎, 塩寄忠

第 47 回応用物理関係連合講演会, 青山学院大学, 2000 年 3 月

(4) タングステンブロンズ型強誘電体(Sr,Ba)Nb₂O₆ の固相からのエピタキシャル成長と結晶構造解析

青柳倫太郎, 西田貴司, 岡村総一郎, 塩寄忠

誘電体研究委員会(第 52 回)集積強誘電体薄膜研究委員会(第 12 回)合同定例会, 日本橋公会堂(東京都中央区), 2000 年 3 月

(5) Sol-Gel 法による強誘電体(Sr,Ba)Nb₂O₆ 薄膜のエピタキシャル成長

青柳倫太郎, 岡村総一郎, 塩寄忠

応用物理関係連合講演会, 東京理科大学, 1999 年 3 月

(6) KLN プロトン交換を利用した分極反転

松倉誠, 藤井正, 唐木智明, 安達正利, 青柳倫太郎, 塩寄忠

応用物理関係連合講演会, 東京理科大学, 1999 年 3 月