

論文内容の要旨

博士論文題目 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

氏 名 青 柳 倫 太 郎

これまでのエレクトロニクス分野で広く実用化されている強誘電・圧電セラミックスは、その大部分が鉛を含むペロブスカイト型酸化物である。近年、環境を保全する立場から、有害な鉛を含まない非鉛系圧電・強誘電体材料の開発が盛んに行われている。非鉛系材料の一つとしてビスマス層状構造強誘電体(BLSF)があり、高温・高周波領域における圧電素子あるいは強誘電不揮発性メモリーへの応用が期待されている。しかしながら、これまでに見出された BLSF の特性は鉛系材料を凌駕するまでには至っていない。こうした状況を鑑み、本研究はデバイス応用に適した高性能 BLSF 材料の提唱を念頭に置き、新規 BLSF 材料の探索や単結晶化による高性能化を目的として行った。

本論文は7章からなっており、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、非鉛系強誘電・圧電体材料ならびに BLSF に関し、文献調査で得られた知見をまとめると共に、そのデバイス応用上での問題点について指摘、それらを元に本研究の位置付けと目的を明確にした。

第2章では本研究で用いた実験方法について概説した。

第3章では $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) セラミックスについて組成が結晶構造ならびに強誘電、圧電的特性に及ぼす影響について述べた。強誘電特性について $y=2+2(1-x)/3$ 付近において大きな残留分極値を示し、原料組成を $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ とした試料で最大値を得た。また、抗電界とキュリー点は Bi 過剰により大きくなる傾向が見られた。圧電特性について、電気機械結合係数は $x=0.8$ 、 $y=2.20$ 、機械的品質係数は $x=0.8$ 、 $y=2.15$ において最大になることがわかった。以上の結果から、SBT における特性の極大点は $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 付近にあると結論づけた。

第4章では $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT) の合成ならびに結晶構造・電気的特性について述べた。NBT は本研究において世界ではじめて合成された BLSF である。NBT の強誘電特性は残留分極値 $2P_r \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とこれまでに報告されている BLSF でも大きい。NBT の圧電特性について、その特性を引き出すため Mn ドープが必要であることを示した。結果、電気機械結合係数 $k_p=10.0\%$ 、 $k_{33}=12.4\%$ と他の BLSF と比べ大きな値を持つことを示した。

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。作製した各固溶体は全て BLSF 単一相であることを確認した。圧電特性について $x=0.75$ 付近において電気機械結合係数 $k_p=8.6\%$ 、機械品質係数 $Q_m=7000$ となり、大きな k_p かつ Q_m 値を引き出すことに成功した。

第6章では $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (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述べた。BLT 結晶は自己フラックス法により作製し、作製結晶は XRF 分析より La が極微量しか取り込まないことを示した。また、NBN 結晶について非常に大きな抗電界を有し、圧電特性評価のための分極処理が容易には行えないことを示した。NBN セラミックスの圧電特性は NBT と比べて小さい電気機械結合係数を示した。

第7章では本研究で得られた成果を総括した。

以上、本研究では、比較的大きな電気機械結合係数を示す高性能な新規 BLSF セラミックス材料の合成、特性評価に成功しており、今後のデバイス応用への発展が期待される。

(論文審査結果の要旨)

近年、鉛を含まない非鉛系圧電・強誘電体材料としてビスマス層状構造強誘電体(BLSF)が注目され研究開発が活発になっている。BLSFの特徴として、結晶構造が $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層と擬似ペロブスカイト層とからなる層状構造を持ち、積層方向とその垂直方向で電気的特性の異方性が大きいことが挙げられる。また、BLSFは一般にキュリー点が高いため高温・高周波領域における圧電素子への応用、あるいは分極反転時の耐疲労性が良いため強誘電不揮発性メモリへの応用が期待されている。しかしながら、現在のエレクトロニクス分野で活躍している鉛を主成分とするペロブスカイト型強誘電・圧電セラミックスに匹敵する特性をもつBLSFは見出されていない。

本論文はデバイス応用、特に圧電素子として実用可能な高性能BLSFの探索を目的としており、4つの研究成果から構成されている。1つめは強誘電不揮発性メモリとして盛んに研究が行われている $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)の圧電セラミックス材料としての評価に関するもの、2つめは新規BLSFである $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBT)セラミックスの合成と評価に関するもの、3つめはSBTとNBTの固溶体セラミックスの作製と評価に関するもの、4つめにBLSFの単結晶化による高性能化に関するものである。具体的には、以下のような成果を得ている。

第3章ではSBTの組成と電気的特性の関係を詳細に調査し、もっとも良好な強誘電および圧電特性が得られるSBT組成の探索に成功している。強誘電特性について、原料組成を $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ とした試料で最大値 $2Pr \sim 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られることを示し、圧電特性について電気機械結合係数 k_p が $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.20}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の組成で最大値10.2%、機械的品質係数 Q_m は $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ の組成で最大値6500を得ることに成功している。

第4章では新規BLSFとなるNBTの合成に成功し、その結晶構造および電気的特性を詳細に調査している。NBTの強誘電特性は残留分極値 $2Pr \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とこれまでに報告されているBLSFでも大きく、且つ圧電特性について電気機械結合係数 $k_p=10.0\%$ 、 $k_{33}=12.4\%$ と他のBLSFと比べ大きな値を持つことを示している。

第5章では第3、4章で得られた成果を生かし、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))セラミックスを作製、評価して高性能な圧電セラミックス材料を提案している。特筆すべきは $x=0.75$ 付近において電気機械結合係数 $k_p=8.6\%$ 、機械品質係数 $Q_m=7000$ となり、大きな k_p かつ Q_m 値を引き出すことに成功した点である。

第6章では $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ならびに $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 単結晶の作製と評価を述べている。BLSFの単結晶化はかなり困難であり、かつ圧電特性を引き出すための分極処理が容易に行えないことを示した。

以上のように、本論文は、これまで報告されたBLSFの圧電特性を超える高性能な新規BLSFセラミックス材料の合成、特性評価に成功しており、今後のデバイス応用へ繋がる材料を提唱していると共に重要な結果を得ていると言える。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。