

反応制御焼結によるビスマス層状構造強誘電体の作製

学位論文内容の要旨

ビスマス層状構造強誘電体 (BLSF) はビスマス層と擬ペロブスカイト層からなり、結晶構造を構成する元素と積層構造の多様さ、および高いキュリー温度を有することから、現在主流の鉛系高温圧電体の代替材料として注目され広範な研究が行われている。しかし、BLSF の多くが 3 成分あるいはそれ以上の成分からなる多成分化合物であることから、現在広く用いられている固相反応法による単相粉末の合成およびその焼結では、高温における長時間の熱処理が必要となっている。したがって、従来用いられている固相法で作製した場合には、ビスマス成分の揮発による格子欠陥の生成や組成の変動、それに伴う電気的性質の劣化など実用化に向けて改善すべき課題が残されており、新たなバルク材料作製法の開発が望まれている。

高温で長時間の熱処理プロセスを回避する材料作製法として反応焼結が知られているが、反応と緻密化の両方を完結させることは難しく、反応焼結を適用できる材料は限られている。しかし 3 成分以上の多成分化合物に対しては、特定の反応を優先的に行う反応制御プロセスと高密度化を目的とする緻密化プロセスを最適化して組み合わせることにより、より低温で目的とする化合物相からなる緻密な焼結体を得ることが期待できる。本論文では、それぞれ異なる誘電特性や用途を持つ 3 種類の BLSF に着目し、それらの緻密なバルク体をできるだけ低温で作製することを目的として、まずそれぞれの BLSF において、できるだけ低温で目的の化合物単相を得る反応プロセスを明らかにし、さらに反応プロセスを制御しながら低温での緻密化を促進する反応制御焼結法を適用して焼結体を作製し、反応制御焼結における反応率と緻密化挙動との相関やそれらに対するプロセス因子の影響などについて検討した。

第 1 章は序論であり、一連の BLSF の結晶構造、電気的特性、応用、および高温、長時間での加熱による作製の問題点について概説した上で、反応焼結を適用する利点、反応と緻密化挙動に影響を与えるプロセス因子を解明、制御する重要性を述べた。また、本論文の目的と構成を述べた。

第 2 章では、比較的キュリー温度が低くまたリラクサー挙動を示す $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) に着目した。まず従来の固相反応法では、生成する中間相 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ が高温まで安定に存在するため、BBN 単相の合成・焼結には高温が必要であることを明示した。この中間相を生成せずに低温で BBN 単相を合成する目的で行った反応プロセスの検討結果に基づき、第 1 焼成プロセスで調製した BaNb_2O_6 前駆体と Bi_2O_3 からなる成形体を加熱する反応制御焼結を行った。この反応制御焼結においては、 600°C で仮焼した BaNb_2O_6 前駆体を用いることで、従来の固相反応法に比べて 150°C 低温である 950°C の加熱により緻密な BBN セラミックスを作製できることを示した。また、加熱に伴う BBN の生成率と微細構造変化および緻密化挙動を解析することにより、この化合物の場合には、反応焼結初期における粒子の凝集状態が緻密化に大きな影響を与えること、さらに焼結初期に反応がほぼ完結した後に緻密化が進むことを明らかにした。

第3章では、共振器用材料として適用可能な $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) に対して、従来の固相反応法、反応制御プロセスおよび反応制御焼結の適用について検討した。その結果、SBN においても、あらかじめ SrNb_2O_6 の前駆体粉末を調製後に Bi_2O_3 を混合した粉末成形体から、反応制御焼結を用いることにより、従来の固相反応法より 200°C 低温の 950°C において緻密な SBN セラミックスを作製できることを明らかにした。SBN の場合には、BBN と異なり、緻密化が先行した後に反応が完結すること、さらに緻密化は第3成分として加えた Bi_2O_3 が液相を生成し、その液相により低温で促進されることを示した。以上のように、SBN に対しても反応制御焼結により低温焼結は可能となったが、さらに焼結体における粒子の異方形状化を抑制して優れた絶縁性を付与できるプロセスの改良が今後の課題であることも明示した。

第4章では、非鉛系の圧電体材料として期待されている $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ よりも電流のリーク特性に優れた $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBTO) について、まずゾルゲル法を用いることで 700°C という低温で単相粉末を合成できること、しかし、その単相粉末を用いても 1000°C 以下では緻密化しないことを示した。つぎに、共沈法で調製した前駆体粉末を 500°C で仮焼することにより $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単相粉末が容易に得られることに着目し、 500°C で仮焼後の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末に粒度の異なる BaTiO_3 粉末を加えて加熱する反応制御焼結を適用した。その結果、 950°C の加熱により微細粒子からなる BBTO セラミックスを作製できることを明らかにした。反応率-緻密化挙動に関しては、BBN や SBN とは異なり、反応と緻密化が同時に進行すること、さらに、市販の粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ の BaTiO_3 粉末よりも、ゾルゲル法で調製した BaTiO_3 粉末を用いることで反応と緻密化が共に低温で進行することを示した。

第5章では、近年、配向焼結体の作製方法として注目されている高磁場下での粉体成形への適用を目指し、SBN および BBTO に希土類磁性イオンである Nd^{3+} を置換した粉末調製とその反応制御焼結について検討した。とくに BBTO については、所定量の Nd^{3+} イオンを含む $(\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前駆体粉末を共沈法で調製し、その仮焼粉と BaTiO_3 粉末を用いて反応制御焼結を行うことで、磁気的な性質を有する緻密な焼結体を得られることを明らかにした。 Nd^{3+} で置換した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前駆体粉末に対しては、仮焼後の磁気特性測定において明確な磁化の発現が認められていることから、 BaTiO_3 との混合粉末を用いることで、より低磁場で粒子配向した成形体を得られ、その後の反応制御焼結により優れた圧電性を有する BBTO セラミックスが得られる可能性を示した。

第6章は本論文の総括であり、構成元素や積層数の異なる3種類の BLSF に対し、できるだけ低温合成が可能な反応プロセスを解明し、そのプロセスを経由する反応制御焼結法を適用することにより、従来の固相法と比べて低温かつ簡便な熱処理により緻密な BLSF セラミックスが得られることを明らかにした。さらに、それぞれの BLSF に対して、反応制御焼結プロセスにおける反応率と緻密化速度との量的な関係を求めると共に、各化合物間で認められた両者の異なる相関関係の原因についても考察を加えており、工学的に新規な材料製造プロセスとして反応制御焼結法が適していることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 順 一

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

副 査 教 授 吉 川 信 一

学 位 論 文 題 名

反応制御焼結によるビスマス層状構造強誘電体の作製

ビスマス層状構造強誘電体 (BLSF) はビスマス層と擬ペロブスカイト層からなり、この結晶構造を構成する元素と積層構造の多様さに基づく数多くの化合物が存在している。とくに高いキュリー温度を有する化合物は、現在主流の鉛系高温圧電体の代替材料として注目され広範な研究が行われている。しかし、BLSF の多くが 3 成分あるいはそれ以上の成分から成る多成分化合物であることから、現在広く用いられている固相反応法による単相粉末の合成およびその焼結では、1000°C 以上の高温における長時間の熱処理が必要となっている。したがって、従来用いられている固相法で作製した場合には、ビスマス成分の揮発による格子欠陥の生成や組成の変動、それに伴う電気的性質の劣化など実用化に向けて改善すべき課題が残されており、新たなバルク材料作製法の開発が望まれている。

熱処理プロセスにおける煩雑さの低減を目的とする材料作製法として反応焼結が知られているが、限られた熱処理では反応と緻密化の両方を完結させることは難しく、反応焼結の適用が可能な材料は限られている。しかし 3 成分以上の多成分化合物に対しては、特定の反応を優先的に行う反応制御プロセスと高密度化を目的とする緻密化プロセスを最適化して組み合わせることにより、より低温で目的とする化合物相から成る緻密な焼結体を得ることが期待できる。本論文では、BLSF に対する新たなバルク材料作製法の確立を目的として、それぞれ異なる誘電特性や用途を持つ 3 種類の BLSF について、反応制御焼結法によるそれらの緻密なバルク体の作製を試みた。まず、それぞれの BLSF において、できるだけ低温で目的の化合物単相を得る反応プロセスを明らかにし、さらにその反応プロセスを経由する反応焼結を適用して BLSF 焼結体を作製し、反応制御焼結における反応率と緻密化挙動との相関やそれらに対するプロセス因子の影響について検討した。

第 1 章は序論であり、一連のビスマス層状構造強誘電体の結晶構造、電気的特性、応用を述べたうえで、広く用いられている固相反応による BLSF 単相の合成法や焼結体作製法における問題点を示すとともに、多成分系の材料作製法として反応焼結を適用する利点や反応と緻密化速度に影響を与えるプロセス因子を解明し制御する重要性を明記した。また、本論文の目的と構成を述べた。

第 2 章では、比較的キュリー温度が低くまたリラクサー挙動を示す $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) に着目した。まず従来の固相反応法では、生成する中間相 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ が高温まで安定に存在するために、BBN 単相の合成と焼結には高温が必要であることを明示した。この中間相を生成せずに低温で BBN 単相を合成する目的で行った反応プロセスの検討結果に基づき、第 1 焼成プロセスで調製

した BaNb_2O_6 前駆体と Bi_2O_3 から成る成形体を加熱する反応制御焼結を行った。この反応制御焼結においては、 600°C で仮焼した BaNb_2O_6 前駆体を用いることで、従来の固相反応法に比べて 150°C 低温である 950°C の加熱により緻密な BBN セラミックスを作製できることを示した。また、加熱に伴う BBN の生成率と微細構造変化および緻密化挙動を解析することにより、この化合物の場合には、反応焼結初期における粒子の凝集状態が緻密化に大きな影響を与えること、さらに焼結初期に反応がほぼ完結した後に緻密化が進むことを明らかにした。

第 3 章では、共振器用材料として適用可能な $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) に対して、従来の固相反応法、反応制御プロセスおよび反応制御焼結の適用について検討した。その結果、SBN においても、あらかじめ SrNb_2O_6 の前駆体粉末を調製後に Bi_2O_3 を混合した粉末成形体から、反応制御焼結を用いることにより、従来の固相反応法より 200°C 低温の 950°C において緻密な SBN セラミックスを作製できることを示した。しかし BBN と異なり、SBN の場合には反応が 80% まで進行した後に第 3 成分として加えた Bi_2O_3 成分由来の液相により急速に緻密化が進んで高密度焼結体は得られるが、反応はそれ以上進行しないため単相化することは困難であることが明らかとなり、SBN の反応制御焼結においては、さらなるプロセスの改善が必要であると結論づけた。

第 4 章では、非鉛系の圧電体材料として期待されている $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ よりも電気絶縁性に優れた $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBTO) について、まずゾルゲル法を用いることで 700°C という低温で単相粉末を合成できること、しかし、その単相粉を用いても 1000°C 以下では緻密化しないことを示した。つぎに、共沈法で調製した前駆体粉末を 500°C で仮焼することにより $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単相粉が容易に得られることに着目し、 500°C で仮焼後の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末に粒度の異なる BaTiO_3 粉末を加えて加熱する反応制御焼結を適用することにより、 950°C の加熱で BBTO セラミックスを作製できることを明らかにした。反応-緻密化挙動に関しては、BBN や SBN とは異なり、反応と緻密化が同時に進行すること、とくに微細な原料を用いることで、反応率が 60% の混合相成形体から緻密化が進行し始めることを明示した。また、近年、配向焼結体の作製方法として注目されている高磁場下での粉体成形への適用を目指し、BBTO に希土類磁性イオンである Nd^{3+} や Sm^{3+} を置換した粉末を調製し、その置換粉末を用いた反応制御焼結について検討した。まず所定量の磁性イオンを含む $(\text{Bi}_{4-x}\text{RE}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前駆体粉末を共沈法で調製し、その仮焼粉と BaTiO_3 粉末を用いて反応制御焼結を行うことで、磁気的な性質を有する緻密な BBTO 強誘電体を得られることを明らかにした。希土類イオンで置換した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 仮焼粉末においても明確な磁化の発現が認められていることから、 BaTiO_3 との混合粉末を用いることで、より低磁場で粒子配向した成形体を得られ、その後の反応制御焼結により優れた圧電性を有する BBTO セラミックスが得られる可能性を示した。

第 5 章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、構成元素や積層数の異なる 3 種類のピスマス層状構造強誘電体に対し、低温合成が可能な反応プロセスを解明し、そのプロセスを経由する反応制御焼結法を適用することにより、従来の固相法と比べて低温かつ回数の少ない熱処理により緻密な BLSF セラミックスが得られることを示し、工学的に新規な材料製造プロセスを提案した。さらに、それぞれの BLSF に対して、反応焼結プロセスにおける反応率と緻密化速度との量的な関係を求めるとともに、BLSF における反応制御焼結法の特徴や制御すべきプロセス因子について考察を加えており、無機材料工学の発展に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。