

## 論文の内容の要旨

論文題目 チタン酸ビスマス系強誘電体の導電特性と欠陥構造

氏名 高橋 尚武

第1章では、研究背景と研究目的を述べた。

チタン酸バリウムなどに代表される強誘電体は、電界を印加しない状態でも歪んだ結晶構造に由来する自発分極を持つ。この自発分極は、ある程度の電界を印加することで向きを反転させることができ、電界 - 分極値曲線が特徴的なヒステリシスを描く。また強誘電体は圧電体でもあるため、分極方向をそろえた結晶に電界を印加することで圧電現象も生じる。これらの性質を利用し不揮発性メモリーや圧電素子材料として酸化物強誘電体が用いられてきた。強誘電体材料でもっとも盛んに研究され、実用化されたのはペロブスカイト型構造を持つチタン酸鉛系強誘電体である。この物質は、大きな自発分極値を持ち優れた強誘電・圧電物性を示すからである。しかしながら、近年鉛が環境中に排出されたときの環境負荷が懸念され、さまざまな材料において鉛を含まない物質への転換が迫られている。こうした中で、ビスマス層状構造強誘電体(Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics : BLSFs)が注目を浴びた。BLSFs は酸化ビスマス層と擬ペロブスカイト層が交互に積み重なった構造をしており、強誘電性を示す。BLSFs 中で、最も自発分極値が大きく鉛を含まない物質としてチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )があり、その優れた強誘電特性が注目され、強誘電デバイスへの応用へ向け研究されてきた。何も添加しない BiT は、単結晶体は大きな分極値を示すものの、多結晶体においては、高温での試料作成時に揮発するビスマスの影響で分極特性が悪いことが知られていた。こうした中、近年 BiT にランタンを置換した BiT (BLT)や、バナジウムやタングステンを添加した BiT (V-BiT、W-BiT)が優れた特性を示すことが報告された。他元素を添加することで、BiT 中の欠陥量が低減し特性の向上につながったことが予想されるが、実際に何が変化したのかについて研究された例がほとんどなく、明らかになっていなかった。

そこで本研究では、BiT 中に存在する欠陥構造を導電特性の観点から詳細に調査し、明らかにすることを目的とした。また、密度汎関数法に基づく電子状態計算を用いて理論的な側面から BiT 中の欠陥構造について検討し、実験結果との比較を行った。対象とする系は、BiT、V-BiT、BLT とした。

第2章では、チタン酸ビスマス多結晶体の導電特性について述べた。

BiT 多結晶体バルクは、通常の固相法を用いて合成した。高温の導電率は交流二端子法を用いたインピーダンス解析により評価した。また導電率の酸素分圧依存性を調べ伝導キャ

リアについて調べた。測定の結果、BiT 多結晶バルクは少なくとも 500 以上の高温において酸化物イオン・ホール混合伝導性を示すことが明らかになった。また、モデル式によるイオン導電率・ホール導電率の分離を行い、特に 700 程度の温度では酸化物イオン伝導が支配的であることが分かった。温度が下がるにつれて活性化エネルギーの違いからホール伝導の寄与が大きくなることが分かった。BiT の持つこのような混合伝導性をはじめて明らかにした。導電率の評価から、BiT 中には多量の酸素空孔が存在することが強く示唆された。そこで熱重量分析によって高温でのビスマスの揮発にともなう重量減少を調べた。その結果、高温ではビスマスの揮発とそれに伴う酸素空孔の生成が起き、温度の低下に伴い気相中の酸素が格子に取り込まれることでホールが生成することが推察された。この実験によって、BiT で観察された酸化物イオン伝導・ホール伝導の起源がビスマスの揮発によるものであることがわかった。また、格子からのビスマスの揮発に伴って格子定数が減少することも確かめられた。さらに、等価回路モデルを用いたインピーダンスフィッティングにより、インピーダンスプロファイルを詳細に解析した。解析結果よりイオン伝導・ホール伝導それぞれの緩和時間が求まった。

第 3 章では、BiT 単結晶の導電特性について詳細に調査した。

BiT 単結晶は、酸化ビスマスをフラックスとするセルフフラックス法により育成した。育成した単結晶の導電特性をインピーダンス法により解析した。導電率の酸素分圧依存性を、BiT 結晶の a 軸方向・c 軸方向で別々に評価し、電気的異方性を検討した。導電率 - 酸素分圧曲線から、BiT 単結晶は a 軸方向に大きな酸化物イオン伝導性を持つことが分かった。一方で c 軸方向にはホール伝導が支配的であった。その後、多結晶と同様にイオン導電率・ホール導電率を評価した。a 軸方向では酸化物イオン導電率が大きく、空气中 700 でのイオン輸率は 80%以上あった。c 軸方向では、ホール導電率がイオン導電率よりも大きく、輸率は 40%程度であった。以上の解析によって BiT での導電率だけでなく、伝導キャリアの異方性を始めて明らかにした。また、測定された a 軸方向の大きなイオン導電率は、ペロブスカイトブロック内に存在する多量の酸素空孔・ビスマス空孔に由来することが示唆され、また c 軸方向の小さな導電率から、酸化ビスマス層が高抵抗層(絶縁層)として機能していることが併せて推測された。さらに、BiT 単結晶においてさえもビスマス空孔・酸素空孔が存在することが分かり、高温状態でのビスマスの不安定性が改めて確認できた。

第 4 章では、バナジウムを添加した BiT 単結晶(V-BiT)の導電特性について検討した。

BiT にバナジウムを添加するとリーク電流が大幅に減少し、分極特性も大きく改善することが知られている。単結晶を用いた導電特性を詳細に検討し、バナジウムの添加による変化を検討した。BiT 単結晶と同様に、混合伝導性を評価しイオン導電率・ホール導電率を評価した。BiT との比較の結果、以下のことが明らかとなった。a 軸方向においては、イオン導電率・ホール導電率ともに 70%程度の大きな減少が観察された。一方で c 軸方向では、

ほとんど導電率に変化が見られず、バナジウムの添加効果に異方性が見られた。この原因を以下のように考察した。バナジウムはペロブスカイトブロック B サイトのチタンサイトに置換固溶する。バナジウムイオンが 5 価で 4 価のチタンサイトに入るとすると、電荷中性を保つために、ホール濃度かもしくは酸素空孔濃度が減少することが推察される。また、バナジウムイオンのクーロン相互作用が短距離に強く働くことを考えると、ペロブスカイトブロック内のホール・酸素空孔が減少したと考えるのが妥当である。つまりバナジウムの固溶によってペロブスカイト層内の欠陥量が減少し、酸化ビスマス層内の欠陥量はほとんど変化しなかったと考えることで、単結晶の導電特性を矛盾無く説明できた。

第 5 章では、ビスマスを欠損させた BiT (Bi-def BiT) の導電特性を評価した。

高温でアニールすることによってビスマスを BiT 格子から揮発させ、ビスマス空孔・酸素空孔濃度を高くした試料を用いて、導電特性を評価した。BiT、V-BiT と同様にイオン導電率・ホール導電率を評価した。その結果、a 軸方向のイオン導電率・ホール導電率共に大きく上昇した。c 軸方向では、ホール導電率は上昇したが、イオン導電率に関してはほとんど変化が見られなかった。この結果から、高温でのビスマスの揮発が確かに、BiT の導電率を上昇させることが確かめられた。さらに、a 軸方向に大きく導電率が上昇したことで、ペロブスカイトブロックのビスマスが揮発しやすいことをより強く支持する結果となった。実際の材料開発においても、ビスマス欠損量を減らすことが分極特性の向上に不可欠である。

第 6 章では、ビスマスをランタンで置換した BiT (BLT) の導電率を評価した。

ランタン置換量の異なる BLT を作製し、空気中の導電率のランタン量依存性を調査した。その結果、a 軸方向においてランタン量の増加にともない導電率は大きく減少した。一方 c 軸方向では、ペロブスカイトブロックの Bi の 25% をランタンで置換した BLT の導電率は BiT の c 軸方向の導電率と変わらない値だった。しかし 80% のペロブスカイトブロック Bi を置換した BLT では、二桁以上導電率が減少した。この結果から、ランタンの置換によってペロブスカイトブロックの欠陥量が減少していき、あるランタン置換量から酸化ビスマス層よりもペロブスカイト層の抵抗の方が高くなることが示唆された。c 軸方向には、酸化ビスマス層とペロブスカイト層が交互に直列に接続されており、導電率を評価した場合抵抗の大きな方を主に評価していることになるからである。また、ランタン置換量を変えた BLT 多結晶体の高温でのアニール中の重量減少測定から、酸化ビスマス層のビスマスは、今までの考察どおりにペロブスカイトブロックのビスマスよりも揮発しにくいことが確かめられた。この実験結果により、酸化ビスマス層が安定であるという考察が強く支持された。

第 7 章では、密度汎関数法に基づく BiT の電子状態計算を行い以下の知見を得た。

BiT 結晶内の Bi の空孔生成エネルギーを計算し、ペロブスカイトブロックの Bi の空孔生成エネルギーが酸化ビスマス層のそれよりも小さい、つまり欠損しやすいことが分かった。またビスマスの揮発に伴う酸素空孔生成についても検討し、ペロブスカイトブロックの酸素も酸化ビスマス層酸素より空孔を作りやすいことも明らかとなった。この計算結果は、BiT 単結晶の導電特性から得られた知見と矛盾しない。さらに、BiT と BLT の酸素空孔生成エネルギーを計算した。その結果、BLT においてペロブスカイトブロックのビスマスがランタンに置き換わったことにより格子の酸素が大きく安定化していることが分かり、BLT 単結晶を用いた導電率測定結果と一致した。これら一連の電子状態計算から、BiT の欠陥構造について理論的な側面からも、ペロブスカイトブロックではビスマス・酸素が欠損しやすいことが明らかとなった。

第八章では、本論文を総括した。