

審査の結果の要旨

氏名 高橋 尚武

チタン酸ビスマスはビスマス層状構造酸化物の一種であり、酸化ビスマス層と擬ペロブスカイト層が積層した層状構造を有している。この層状構造に起因する電氣的異方性および酸化ビスマス層に平行な a 軸方向で大きな自発分極値を示すことが知られており、不揮発性強誘電体メモリーや、圧電デバイス材料への応用へ向け盛んに研究が行われている。しかし、デバイス化に用いられる多結晶薄膜やバルク状態では、試料作製中のビスマスの揮発が原因となる格子欠陥が分極特性を著しく低下させてしまい、実用を妨げていた。この欠点を克服するためにランタンやバナジウムなどの元素置換による欠陥制御が検討され、成果を上げている。これら置換効果は、ビスマス空孔・酸素空孔などの格子欠陥濃度に大きく関わっていると予想されるが、欠陥構造の解析はこれまでほとんど行われていない。本論文は、チタン酸ビスマス系強誘電体の導電特性と欠陥構造と題し、チタン酸ビスマス系の高温での欠陥挙動を、導電特性の観点から詳細に調査するとともに理論的な側面から欠陥構造の解明を目指すことを目的として研究を行ったもので、全8章からなる。

第1章は序論であり、研究背景と研究目的、本研究の意義について述べている。

第2章では、チタン酸ビスマス多結晶体の高温導電特性について調べている。導電率の酸素分圧依存性の測定から、チタン酸ビスマス結晶中に大量の酸素空孔が存在し、酸化物イオン・ホールの混合伝導性が発現することを初めて明らかにしている。

第3章では、チタン酸ビスマス単結晶を用いて高温導電特性と結晶軸方向異方性を調べている。混合伝導性は単結晶においても確認され、600 以上の高温では酸化ビスマス層に平行な a 軸方向では酸化物イオン伝導性が大きく、一方酸化ビスマス層に垂直な c 軸方向ではホール伝導が支配的であることを明らかにしている。チタン酸ビスマス中に多量の酸素空孔が存在すること、また全導電率の異方性だけでなく、流れるキャリアに関しても異方性が存在するという重要な知見を得ている。

第4章では、バナジウム添加チタン酸ビスマス単結晶においてバナジウム添加の電気特性に及ぼす効果を調べている。酸化ビスマス層に平行な a 軸方向では導電率が大きく減少したが、 c 軸方向にはほとんど変化が見られないことを確認している。5 価のバナジウムイオンが4 価のチタンサイトに固溶することで、電荷中性条件を保つためにペロブスカイト層の酸素空孔・ホールの濃度を有効に減少させることを明らかにしている。

第5章では、ビスマス欠損チタン酸ビスマス単結晶の導電特性を調べている。積極的にビスマスを欠損させたチタン酸ビスマス単結晶を用いた導電特性から、ビスマスの揮発が特に a 軸方向で著しい導電率の上昇をもたらすことを明らかにし、ペロブスカイト層のビスマスが揮発しやすいことを示す結果が得られている。

第6章では、ランタン置換を行ったチタン酸ビスマス単結晶の導電率を調べ、無置換試料と比較している。ビスマスを置換するランタン量の増加に伴い a 軸方向、 c 軸方向ともに導電率が大きく減少すること、さらにビスマス欠損量が大きく減少することを明らかにしている。これはペロブスカイト層 A サイトに固溶したランタンが、ペロブスカイト層を安定化させたからであると推察している。さらに、インピーダンス解析によって酸化ビスマス層が高抵抗層として機能し、ランタン置換量増加によりさらにペロブスカイト層が安定化されることを明らかにした。以上の単結晶を用いた導電特性評価・熱重量分析から、ビスマス空孔・酸素空孔はペロブスカイト層に優先的に存在し、酸化ビスマス層は安定で、高抵抗層として機能することが示唆された。

第7章では、密度汎関数法に基づく第一原理計算によりチタン酸ビスマス中の欠陥構造を調べ、理論計算による欠陥構造解明・材料開発の可能性を探っている。計算の結果、ペロブスカイト層のビスマス・酸素の欠陥生成エネルギーが小さく欠損しやすいこと、つまり、ビスマスと酸素の空孔がペロブスカイト層中に優先的に存在することが明らかとなった。また、ランタンの置換によって、ペロブスカイト層の酸素が大幅に安定化されることも明らかとなった。理論計算結果と実験結果から得られた知見が一致したことで、第一原理計算による欠陥構造解明、さらには材料開発応用への可能性が示された。

第8章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し結論を述べている。

以上、本論文は、チタン酸ビスマス系の高温での導電特性の実験的評価と欠陥生成に関する理論計算を行い、チタン酸ビスマス系の欠陥構造と導電特性との相関を実験・理論の両面から明らかにしたものである。この成果は、層状構造酸化物の欠陥と物性の制御に関する設計と評価の指針を与えるものであり、無機化学、材料化学の分野での今後の進展に大きく貢献するものと認められる。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。