

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	なかむらよしたか 中村嘉孝
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Bi 系ペロブスカイト型固溶体薄膜の結晶構造と圧電性	
論 文 調 査 委 員	(主査) 島川 祐一 教授 小野 輝男 教授 倉田 博基 准教授

理 学 研 究 科

京都大学	博 士 （ 理 学 ）	氏名	中村 嘉孝
論文題目	Bi 系ペロブスカイト型固溶体薄膜の結晶構造と圧電性		
(論文内容の要旨)			
ABO₃ペロブスカイト構造をもつ遷移金属酸化物は、AサイトおよびBサイトに含まれる元素の多様性と、様々な結晶構造歪みを持ちうることから、強誘電性・圧電性・磁性・光学特性など、発現する物性は多彩である。AサイトにPb、BサイトにZrとTiを含むPb(Zr,Ti)O₃は、Pb²⁺の 6s² 孤立電子対と酸素 2p軌道が共有結合的に混成することで結晶構造歪みが安定化されており、強誘電性・圧電性を発現する。また、Zr/Ti比によって強誘電分極・圧電変位の大きさを制御できる。これらの利点を活かし、Pb(Zr,Ti)O₃は強誘電体不揮発性メモリ、アクチュエータなどに利用されてきた。しかしながらPbは環境・人体に有害な元素であるため、代替元素を用いた材料合成が求められている。Pbの代替となる元素としてBiが挙げられる。Bi³⁺はPb²⁺と同様に 6s² 孤立電子対をもち、酸素 2p軌道と共有結合的に混成することで、強誘電性・圧電性を発現することが期待されるため、Pb代替元素の候補となる。Pb(Zr,Ti)O₃は菱面体晶相から正方晶相へ近づくにつれて圧電定数の増大が見られるため、同様の結晶構造をもつBi系化合物の探索を行い、菱面体晶構造をもつBiFeO₃と正方晶構造をもつBiCoO₃に着目した。 本研究は菱面体晶のBiFeO₃と、高压安定相であり正方晶のBiCoO₃の固溶体、(1-x)BiFeO₃-xBiCoO₃ (BFCO)の薄膜を単結晶基板上に成長させ、結晶構造と圧電性の関係を明らかにすることを目的として進められた。その結果、薄膜成長を行う単結晶基板の格子定数によって、薄膜の成長様態と物性が大きく変化することを見出した。まず、SrTiO₃ (STO)基板上に成長させたBFCO薄膜は、菱面体晶相から正方晶相へ連続的な構造転移を示すことが分かった。しかしながらSTO基板から受ける歪みの効果のため、正方晶比(c/a = 1.04)は粉末試料で報告されている値(c/a = 1.27)よりは小さかった。STO基板上に下部電極となるSrRuO₃を作製して圧電性の測定を行ったところ、圧電定数(d₃₃)は菱面体晶相でCo置換によって一旦増大し、d₃₃ = 80 pm/Vに達する。しかし、基板上に薄膜を形成する際に生じる、基板からの拘束の効果によって圧電変位が抑制され、d₃₃が減少することが示唆された。この結果を受け、菱面体晶相の格子定数と単結晶基板の格子定数との間の格子ミスマッチを大きくして菱面体晶相での基板からの拘束の効果を和らげることで圧電性を改善できると考え、STOよりも格子定数の小さい、LaAlO₃ (LAO)基板上に育成した薄膜の結晶構造と圧電性の関係について調べた。その結果、STO基板上のときとは対照的に、粉末試料と同様の 1 次転移的な菱面体晶相から正方晶相への構造転移が観測された。菱面体晶相での格子定数はSTO基板上に作製した場合よりも大きくなり、基板からの拘束の効果が和らいだことが示唆される結果となった。一方、正方晶構造はc/a = 1.23 というバルクに匹敵する正方晶比を有し、大きく歪んだ構造で安定化することがX線回折から確認された。透過電子顕微鏡観察では、菱面体晶相と正方晶相が共存する組成においては、基板界面付近に正方晶相が成長し、菱面体晶相が厚さ方向の大部分を占めることが分かり、圧電性は主に菱面体晶相が担っていると考えられる。LAO基板上に下部電極として(La_{0.5}, Sr_{0.5})CoO₃を作製して圧電性評価を行ったところ、菱面体晶相に対する歪みの効果が和らいだことで、STO基板上よりもCo添加量の多い組成範囲において圧電定数の増大が見られ、d₃₃ = 100 pm/Vの圧電定数が得られた。この値はBiFeO₃で得られている圧電定数の約 2 倍である。 以上の結果から、菱面体晶相BiFeO₃へのCo置換によって圧電定数の増大が観測され、非鉛圧電材料の候補物質としてBiFeO₃-BiCoO₃固溶体が非常に有用であることを見出した。			

(論文審査の結果の要旨)

環境や人体に有害な鉛を排した強誘電・圧電材料の開発は、材料科学の分野での大きな目標の一つである。本論文では、代表的な鉛系の圧電材料である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ との類似性に着目して、菱面体晶と正方晶のペロブスカイト化合物固溶体である $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ の薄膜作製と結晶構造・圧電特性を評価した結果がまとめられている。この系は、先行するバルク試料の高圧合成研究によって、PZTと類似の菱面体晶から正方晶への構造変化が起こることが分かっていたが、焼結性の悪い粉末試料しか得られていなかったため、圧電性の評価がなされていなかった。

まずは、 BiFeO_3 との格子マッチングが良いと期待される SrTiO_3 基板の上に化学溶液法で成膜を行っている。X線回折実験の結果、バルク試料の場合とは違い、格子定数が連続的に変化して菱面体晶から正方晶へと移り変わる、2 次的な構造変化を観測した。一方、圧電定数 d_{33} は菱面体晶相でCo置換によって一旦増大し、 $x=0$ の $d_{33} = 55 \text{ pm/V}$ に対し、 $x=0.05$ で 80 pm/V に達した。しかしながら、正方晶への転移が $x=0.15$ で起こるのに対し、 $x=0.05$ 以上では d_{33} は減少に転じた。構造変化に不連続性が無いことと合わせ、圧電定数が減少に転じる理由を、 x と共に増大する基板からの拘束によって圧電変位が妨げられている事に求めている。そこで、バルクの正方晶相と格子定数が近く、菱面対称相とはミスマッチが大きいため格子緩和した菱面体晶膜が得られると期待される LaAlO_3 基板上への成膜が行われた。その結果、基板に格子整合して、バルクに近い c/a 比を持つ正方晶相と、格子緩和した菱面体晶相が共存する膜が得られた。電子顕微鏡観察の結果、正方晶相は基板近傍にエピタキシャル成長しており、その上に菱面体晶相が成長していることが明らかになった。また、 $d_{33} = 100 \text{ pm/V}$ と、 BiFeO_3 で得られている圧電定数の約 2 倍の圧電定数が観測された。この原因は、基板からの拘束が弱められたためであると結論づけている。

以上のように、本論文は、非鉛圧電体として期待される $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 薄膜を合成し、構造変化と圧電特性の関連性を明らかにしたものである。非鉛圧電材料としての可能性を示したにとどまらず、固体化学、及び材料科学の分野における基礎実験データとして重要な結果を含んでいる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 1 月 18 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。