Bismuth Layer Structured Ferroelectric Ceramics with High Mechanical Quality Factor

Hajime Nagata Member (Tokyo University of Science, nagata@takenaka.ee.noda.tus.ac.jp)

Yuji Hiruma Non-member (Tokyo University of Science, hirumay@takenaka.ee.noda.tus.ac.jp)

Muneyasu Suzuki Non-member (Tokyo University of Science, suzuki@takenaka.ee.noda.tus.ac.jp)

Tadashi Takenaka Member (Tokyo University of Science, tadashi@takenaka.ee.noda.tus.ac.jp)

Keywords : bismuth layer-structured ferroelectrics, mechanical quality factor; Curie temperature, ceramic resonator, domain wall motion

Piezoelectric ceramics have been widely used for several applications, such as those in filters for mobile communications, resonators for microprocessors, actuators for inkjet printers, etc. The materials used for these applications are currently based on lead titanate (PbTiO_3) and lead zirconate titanate (PZT), which are utilized with several compositional modifications.

The family of bismuth layer-structured ferroelectrics (BLSF) is one of attractive lead-free materials from the viewpoint of their application to electronic functional devices such as resonators and high temperature sensors *etc.* In the case of resonator applications, piezoelectric elements are used as inductors, so it is necessary that they have a large electrical quality factor, Q_{max} , in the inductance frequency region and mechanical quality factor, Q_m , rather than a large electromechanical coupling factors, k . BLSFs are characterized by their high quality factors, Q_m , and Q_{max} , and low temperature coefficient of resonance frequency, TCF. In addition, because of their small coupling factor, they could have higher resonance stability. Therefore, we have studied BLSF materials as an excellent candidate of lead-free materials for a ceramic resonator application. Especially, piezoelectric properties have been focused, aiming to obtain high Q_m values in BLSF ceramics. Many BLSF compositions with various Curie temperature, T_c , were selected in this study, and these compositions are summarized in Table 1.

Ceramic samples were prepared by a conventional ceramic fabrication technique. Reagent-grade oxide, hydro-oxide or carbonate powders with 99.9+% purity were weighed to obtain the stoichiometric compositions. These materials were mixed by ball milling and calcined at 800-850°C for 2 h. After calcining, the ground and ball-milled powders were pressed into disks of 20 mm diameter and about 10 mm thickness. These disks were sintered at

900~1280 °C for 2 h in air. The crystal structures were confirmed by X-ray diffraction analysis using $\text{CuK}\alpha$ radiation through a Ni filter at a scanning speed of 1 deg/min. Electrodes of fired-on Ag paste were formed for electrical measurements, such as dielectric and piezoelectric properties. Specimens for piezoelectric measurements were poled in stirred silicone oil. Applied field, E_p , temperature, T_p , and time, t_p , in the poling process were about 7-12 kV/mm, 100-300°C and 5-15 min, respectively. Piezoelectric properties were measured by means of a resonance-antiresonance method on the basis of IEEE standards, using an impedance analyzer (YHP 4192A and 4194A). A longitudinal vibration of the (33) mode was measured using a rectangular specimen of $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$.

The Q_m values of (33) mode were plotted as a function of their Curie temperature, T_c , shown in Fig. 1. The Q_m increased with increasing the T_c in the low T_c compositions below 500°C. It is considered to relate with the domain wall pinning because the coercive field, E_c also increased with increasing the T_c . However, in the high T_c compositions above 750°C, the Q_m decreased with increasing the T_c contrary, because of the difficulties in poling treatment due to the high E_c . On the other hand, high Q_m values more than 10,000 were obtained in the intermediate T_c compositions between at 500 to 750°C. These values are quite high as the piezoelectric ceramics. The key point of the high Q_m in these compositions is the poling process at high temperature of 300°C. These Q_m values are excellent for the ceramic resonator application with higher resonance stability as lead-free piezoelectric materials.

Table 1. The list of bismuth layer-structured ferroelectrics and their abbreviations and Curie temperatures, T_c . The chemical formula of BLSF is generally represented by $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, where m is an integer corresponding to the number of BO6 octahedra in pseudo perovskite blocks

Composition	# m	abbreviation	T_c (°C)
$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	CBT	933
$0.9\text{Bi}_2\text{TiNbO}_5 \cdot 0.1\text{Na}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	NBTN-10	895
$\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiTaO}_9$ (0 x 1)	2	BNTT- x	400-900
$\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (1 x 2)	2	SBTT2(x)	280-850
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{TiTaO}_9$ (0 x 1)	2	BLTT- x	200-900
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_9$	2	SBNV	439
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (0 x 0.5)	5	SCBT- x	290-470

Fig. 1. Mechanical quality factor, Q_m versus Curie temperature, T_c of various bismuth layer-structured ferroelectrics

高い機械的品質係数を持つビスマス層状構造強誘電体セラミックス

正 員 永田 肇* 非会員 晝間 裕二*
非会員 鈴木 宗泰* 正 員 竹中 正*

Bismuth Layer Structured Ferroelectric Ceramics with High Mechanical Quality Factor

Hajime Nagata*, Member, Yuji Hiruma*, Non-member, Muneyasu Suzuki*, Non-member, Tadashi Takenaka*, Member

The piezoelectric properties in some bismuth layer-structured ferroelectric (BLSF) ceramics were investigated focusing on a mechanical quality factor, Q_m . Many BLSF compositions with various Curie temperature, T_c , were selected in this study, and the Q_m values of (33) mode were plotted as a function of their Curie temperature, T_c . The Q_m increased with increasing the T_c in the low T_c compositions below 500°C. It is considered to relate with the domain wall pinning because the coercive field, E_c also increased with increasing the T_c . However, in the high T_c compositions above 750°C, the Q_m decreased with increasing the T_c contrary, because of the difficulties in poling treatment due to the E_c . On the other hand, high Q_m values more than 10,000 were obtained in the intermediate T_c compositions between at 500 to 750°C. These values are quite high as the piezoelectric ceramics. The key point of the high Q_m in these compositions is the poling process at high temperature of 300°C.

キーワード：ビスマス層状構造強誘電体，機械品質係数，キュリー温度，セラミックレゾネータ，ドメインウォールモーション

Keywords: bismuth layer-structured ferroelectrics, mechanical quality factor; Curie temperature, ceramic resonator, domain wall motion

1. はじめに

現在実用化されている大部分の圧電セラミックスは、鉛系の材料で、主成分として有害性が指摘されている酸化鉛(PbO)を多量に含んでいる。近年、酸化鉛を含む圧電製品の廃棄処理問題に関して、無鉛圧電材料の開発が関心を集めており、環境にやさしい非鉛系圧電材料の研究開発は必要不可欠であると考えられる。非鉛系圧電材料の候補として、ビスマス層状構造強誘電体(BLSF)^{(1)~(4)}に注目した。BLSFは誘電率 ϵ_r が低い⁽⁵⁾⁽⁶⁾、キュリー点 T_c が高い^{(5)~(7)}、機械的品質係数 Q_m が大きい^{(8)~(14)}、共振周波数の温度変化率 $TC\text{-}fr$ が小さい^{(15)~(18)}などの特徴がある。このような特徴からBLSFはフィルタ、レゾネータなどに応用できると考えられる。レゾネータとして応用する場合、水晶の Q_m は 10^6 以上と高いのに対し、圧電セラミックスの Q_m は 10^3 程度と低い。従来使われていたLC型発振器の共振回路の Q が 10^2 と低いのに比べると1桁程度大きく、発振安定性が向上する。またセラミックスの一部をコンデンサとすることによりCを含めたモノリシックなレゾネータを作製することができる。市場では高精度の水晶発振器だけでなく、テレビのリモコンなどに使用されている簡単な発振器を要求して

いる。しかし現在使用されている圧電セラミックスは鉛を含む材料がほとんどである。このような理由から非鉛系圧電材料の開発が必要である。BLSFを非鉛系圧電フィルタやレゾネータへ応用するためには、更なる高機能化、すなわち、高機械的品質係数化 Q_m 、高電気的品質係数化 Q_{emax} 、共振周波数温度係数 $TC\text{-}fr$ の改善が必要である。本研究では、このうち、レゾネータの発振安定性に大きく寄与する Q_m に着目し、BLSFセラミックスで大きな Q_m を得るための材料設計の指針について検討した。

これまでに、BLSFセラミックスを用いた高 Q_m 化の研究は企業を中心に行われてきた。例えば、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 系⁽⁸⁾⁽⁹⁾や $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 系⁽¹⁰⁾、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾のBLSFセラミックスにおいて比較的大きな値(~ 9000)が報告されている。しかし、これらの研究は様々な異なった振動モードについて検討されていたり、測定方法が異なっていたりしたため、そのBLSF組成のもつ材料定数 Q_m として一概に比較することができなかった。今回我々は、様々なBLSFセラミックスにおいて、(33)モードの基本波に限定して Q_m 値を評価することにより、そのBLSF組成が持つ Q_m を系統的に比較した。今回検討した様々なBLSFセラミックスを表1にまとめた。特に、幅広いキュリー点 T_c をもつ組成群を選択し、 T_c と Q_m との相関に着目して比較検討を行った。

* 東京理科大学
〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641
Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba-ken 278-8510

Table 1. The list of bismuth layer-structured ferroelectrics and their abbreviations and Curie temperatures, T_c . The chemical formula of BLSF is generally represented by $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, where m is an integer corresponding to the number of BO_6 octahedra in pseudo perovskite blocks.

Composition	# m	abbreviation	T_c (°C)
$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	CBT	933
$0.9\text{Bi}_2\text{TiNbO}_5\text{-}0.1\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	NBTN-10	895
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiTaO}_9$ (0 x 1)	2	BNTT- x	400-900
$\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ (1 x 2)	2	SBTT2(x)	280-850
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{TiTaO}_9$ (0 x 1)	2	BLTT- x	200-900
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_9$	2	SBNV	439
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (0 x 0.5)	5	SCBT- x	290-470

2. 実験方法

試料は通常の固相反応法により作製した。出発原料は各イオンの酸化物、水酸化物、炭酸化物の純度 99.9%以上の原料を使用した。これらの原料をボールミルにより混合し、600-850°C 1-2 時間で仮焼成をした。その後、粉碎し冷間等方加圧法 (CIP) を用いて 150 MPa の圧力を 5 分間加えた後、950-1280°C で 2 時間の本焼成を行った。

得られた試料は、X 線回折によりビスマス層状構造単一相であることを確認し格子定数を決定した。電気測定には相対密度が 95 %以上の試料を使用し、抵抗率、誘電温度特性、圧電特性などの電氣的諸特性の評価を通常の測定方法で行った。強誘電体セラミックスに圧電性を付与するための分極処理は、シリコンオイル中で、印加電界 $E_p = 7\text{-}20$ kV/mm、温度 $T_p = 100\text{-}300^\circ\text{C}$ および時間 $t_p = 2\text{-}15$ min の条件で行った。圧電特性は EMAS 標準規格に基づき、インピーダンスアナライザ (HP4294A) を用いて、共振—反共振法で測定した。機械的品質係数 Q_m は、動アドミタンス円から直列共振周波数 f_s を求め、半値幅 Δf との比から算出した。電氣的品質係数 Q_{max} は、共振周波数 f_r と反共振周波数 f_a の間、すなわちインダクタンス領域における最大位相角 θ_{max} の正接 (tangent) をとることにより求めた。

3. 実験結果および考察

図 1 は、各種 BLSF 組成における機械的品質係数 Q_m (33 モード) とそのキュリー点 T_c の関係を示している。 T_c が 600°C 付近の BNTT-0.5 において、 Q_m は 11000 を示し、強誘電体セラミックスとしては極めて大きな値を持つことが分かった。また、 T_c が 500°C 程度までは、 T_c の増加とともに、 Q_m は増加し、 T_c が 750°C 程度以上では、逆に T_c の増加とともに、 Q_m は減少する傾向があることが分かった。これより、BLSF セラミックスにおける Q_m 値は、それらの T_c と何らかの相関があることが示唆された。 T_c と Q_m の相関を元に、 $T_c < 500^\circ\text{C}$ の組成を Low T_c 組成、 $500^\circ\text{C} < T_c < 750^\circ\text{C}$ の組成を Intermediate T_c 組成、 $T_c > 750^\circ\text{C}$ の組成を High T_c 組成と分類し、各領域における代表的な共振反共振波形を図 2 に示し

Fig. 1. Mechanical quality factor, Q_m versus Curie temperature, T_c of various bismuth layer-structured ferroelectrics.

Table 2. Poling conditions of (a) $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_9$, (b) $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_9$ and (c) $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

Composition	Abbreviation	T_c (°C)	Poling Field, E_p (kV/mm)	Poling Temp., T_p (°C)	Poling Time, t_p (min)
(a) $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_9$	SBN	439	8	150	5
(b) $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_9$	SBTT2(1.25)	705	8	300	7
(c) $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	CBT	933	12	200	10

た。図 2(a)は、 $T_c = 439^\circ\text{C}$ の SBN-V0.01, (b)は、 $T_c = 705^\circ\text{C}$ の SBTT2(1.25), (c)は、 $T_c = 933^\circ\text{C}$ の CBT セラミックスの共振反共振波形である。(a)SBN および(c)CBT の Q_m 値は、5500 と同程度であるが、その共振反共振波形は大きく異なっている。(a)SBN の共振反共振波形では、インダクタンス領域の位相の最大値 θ_{max} が 88° 以上、また Q_e 値で表すと $20 (= \tan \theta_{\text{max}})$ 以上であり、十分に位相が反転した良好な共振反共振波形を示していることがわかる。一方で、(c)CBT の共振反共振波形では、インダクタンス領域の位相の最大値 θ_{max} は 80° 程度と低く、位相の反転は十分とはいえない。このように、同程度の Q_m を持つ組成でも、Low T_c 組成では十分に位相が反転し、High T_c 組成では、位相の反転は十分ではなかった。また、Intermediate T_c 組成の(b)SBTT では、比較的良く位相が反転しており、かつ大きな Q_m 値を持っていることが分かる。強誘電体セラミックスでは、圧電性を付与するための分極処理が必要であり、一般に、分極反転が進むにつれて、インダクタンス領域の位相の最大値は、より 90° に近づく。すなわち、分極処理による分極反転の度合いが、共振反共振波形に強く影響を及ぼしており、Low T_c 組成では十分に分極反転が進み、High T_c 組成では分極反転が不十分であったと考えられる。表 2 に(a) SBN-V0.01, (b) SBTT2 (1.25), (c) CBT セラミックスの分極処理条件 (電界 E_p , 温度 T_p , 時間 t_p) を示す。CBT セラミックスでは、SBN-V0.01 に較べて、より高電界、高温、長時間の分極処理を施した。しかしながら、上述のとおり、分極反転は不十分であるこ

Fig. 2. Frequency dependence of impedance, Z , of (33) mode for (a) $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_9$, (b) $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_9$ and (c) $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

Fig. 3. D-E hysteresis loops of $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_9$, SBTT2 (1.25), ceramic measured at 55, 150 and 230°C.

とから、High T_c 組成では分極反転が非常に困難であると考えられる。一方、Low T_c 組成 (SBN) では、弱い分極条件にも係わらず、十分に飽和した共振反共振波形がえられている。これより、図 1 の Low T_c 組成では、十分に分極反転が飽和した際の Q_m (本来その材料が持っていると考えられる Q_m) を示しており、High T_c 組成では、分極反転の度合いに強く依存した Q_m を示していると考えられる。すなわち、BLSF セラミックスでは本来、 T_c の上昇に伴って Q_m は上昇する傾向にあるが、High T_c 組成では、分極処理が困難であるために、本来の高い Q_m が引き出せていないと考えられる。

上述の考察より、Intermediate T_c 組成の領域は、 T_c の上昇に伴う高 Q_m 化と、分極反転が困難さに伴う低 Q_m 化の両者のバランスが取れた領域であると考えられる。従って、この組成領域での Q_m 値は、分極処理条件に非常に敏感であると推察される。図 3 は、SBTT2 セラミックスの (a) 55°C、(b) 150°C、(c) 230°C における D-E ヒステリシスループである。これより、測定温度を上げるに従って、より飽和したヒステリシスループが得られている。すなわち、測定温度の上昇に伴って、分極反転が容易になっていることが分かる。そこで、分極処理温度 T_p を変化させた際の、 Q_m の分極電界印加特性を調べた。図 4 は、SBTT2 セラミックスの (p) モード (Radial Mode) における Q_m の分極印加電界特性である ($T_p=240^\circ\text{C}$, 300°C)。 T_p が 240°C のとき、 Q_m は 6000-8000 程度であったが、 T_p が 300°C のとき、10000 を超える大きな Q_m を示すことがわかった。すなわち、SBTT2 セラミックス

Fig. 4. Mechanical quality factor, Q_m , as a function of the poling field, E_p at the poling temperature of 240 and 300°C for $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_9$, SBTT2(1.25), ceramic.

において、高温での分極処理が高 Q_m 化にとって有効な手段であることを見出した。ただし、 300°C はシリコンオイルの使用限界温度であり、 300°C より高温での分極処理を行うことはできなかった。これらの結果は、高温での分極処理によって分極反転を進ませたことにより SBTT2 セラミックスが本来持つ大きな Q_m を引き出すことができたものと考えられる。

図 5 は、CBT セラミックスの Q_m と位相の最大値 $\theta_{\max}$ との関係である。 $\theta_{\max}$ は、分極条件を変化させることによりコン

Fig. 5. Mechanical quality factor, Q_m , as a function of the maximum phase, q , in the inductance region between resonance and anti-resonance frequency on $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramic.

トロールした。表2に示した分極条件のとき、 $\theta_{\max}$ は最も大きく、 80.6° であった。 200°C 以上の高温での分極処理は、リーク電流の増大のため行うことができなかった。図5より、 $\theta_{\max}$ が上昇するに従って、 Q_m 値は増加していることがわかる。すなわち、分極反転の度合いが進むに従って、 Q_m 値は指数関数的に上昇した。フィッティングカーブから、 $\theta_{\max}$ が 90° に近づいたときの Q_m 値を算出したところ、 ~ 25000 程度となり、CBTセラミックスを十分に分極反転させることができた場合、非常に大きな Q_m 値が期待されることがわかる。

これまでの結果より、高い T_c をもつBLSFセラミックスは、大きな Q_m を有することが明らかになってきた。ここでは、高い T_c 組成で大きな Q_m が得られた背景について検討する。BLSFの T_c は、一般にD-Eヒステリシスループの抗電界 E_c と相関があることが知られており、 T_c の増加に伴って、 E_c は増加する⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。 T_c は、室温付近での格子ひずみや自発分極 P_s を0にする温度（熱エネルギー）を意味しており、 E_c は電界の印加により P_s を0にする電界（電気的エネルギー）を意味している。従って、 P_s を0にするという観点で、両者はIntrinsicに一致する。また、セラミックスにおいて E_c は、グレイン内のドメインウォールを動かすのに必要な電界である。一方で、ドメインウォールモーションは、弾性的な損失を伴うと考えられるので、弾性損失の逆数と定義される Q_m に強く影響を及ぼす。例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)系セラミックスでは、大きな E_c を持つハード系PZTにおいて、大きな Q_m が得られている⁽²¹⁾⁽²²⁾。ハード系PZTでは、導入された酸素欠陥がドメインウォール付近に数多く存在し、ドメインウォールモーションをピンニングしているため、大きな Q_m が得られたと考えられている⁽²³⁾。すなわち、ドメインウォールモーションを極力抑えることは、高 Q_m 化に有効である。本実験における一連のBLSFセラミックスでは、 T_c の増加すなわち E_c の増加に伴って、ドメインウォールモーションが抑制されることにより、 Q_m が増加したと考えられる。また、Intermediate T_c 組成では、分極処理で高い温度

Fig. 6. Compositional dependence of Curie temperature, T_c , for SBTT2 (x) ceramics.

Fig. 7. Compositional dependence of mechanical quality factor, Q_m , and coercive field, E_c , for SBTT2 (x) ceramics.

および電界を印加してドメインウォールを強制的に動かした後、その状態で、高 E_c によってドメインウォールがピンニングされるため、高 Q_m が得られたと考えられる。

図6および図7は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ 系セラミックスの T_c 、 E_c 、 Q_m の組成依存性である。図6より、 x が減少するに従って、 T_c は増加した。 T_c の増加傾向と同様に、 x の減少とともに E_c も増加するが、 $x=1.5$ 付近で最大値をとった後、減少した。 E_c が減少した領域では、飽和したD-Eヒステリシスループが得られなかったことから、分極反転が困難であるために本来その組成が持っている E_c を引き出せなかったものと考えられる。また、 Q_m は E_c の挙動と同様に振舞っており、 Q_m と E_c は密接に関係してことがわかる。このような傾向は、他のBLSFの組成系においても、過去に報告されている⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。これらの結果より、BLSFセラミックスでは、高 T_c 組成ほど高 E_c を持つことから、高 Q_m 化が期待されるが、分極反転が困難なほど E_c が大きくなると、本来の Q_m を引き出すことは困難になる。高 T_c 組成で本来の Q_m を引き出すためには、厳しい分極条件での分極処理が必要であり、本

研究では、高温での分極処理が有効であることを示した。しかし、このような高温での分極処理ではリーク電流が増大し、良好な分極反転をさせることが困難となる。そのため、高温で高い抵抗率を持っていることが求められる。以上のことから、BLSF セラミックスにおいて大きな Q_m を持つ材料の開発を行うためには、 T_c もしくは E_c が大きく、かつ抵抗率の高い材料が望まれる。

4. まとめ

様々なビスマス層状構造強誘電体セラミックスの機械的品質係数 Q_m を、キュリー点 T_c に着目して系統的に評価・比較を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) T_c が、 $T_c < 500^\circ\text{C}$ 程度の組成では、 T_c の増加とともに Q_m は増加した。

(2) T_c が、 $500 < T_c < 750^\circ\text{C}$ 程度の組成では、10000 を超える Q_m を示すことがわかった。このとき、高温(300°C)での分極処理が有効であることがわかった。

(3) T_c が、 $T_c > 750^\circ\text{C}$ 程度の組成では、分極処理時に分極反転し難いことから、本来持っていると考えられる大きな Q_m を引き出すことが困難であった。

(4) これら T_c と Q_m の相関は、抗電界 E_c を介して、ドメインウォールモーションと密接な関係があることがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・科学研究費補助金・基盤研究(B) (No. 17360327) の援助の元に行われた。また、原料に用いた高純度の酸化チタン粉末は、TOHO TITANIUM CO. LTD より提供頂いた。上記の各位に心より感謝致します。

(平成 18 年 11 月 28 日受付, 平成 19 年 2 月 21 日再受付)

文 献

- (1) B. Aurivillius : "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices", *Ark. Kemi.*, Vol.1, p.499 (1949)
- (2) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya : "Ferroelectrics of the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure", *Sov. Phys.-Solid State*, Vol.3, No.3, p.651 (1961)
- (3) E. C. Subbarao : "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxide with Layer-Type Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.45, No.4, p.166 (1962)
- (4) L. E. Cross and R. C. Pohanka : "Ferroelectricity in Bismuth Oxides Type Layer Structure Compounds", *Mat. Res. Bull.*, Vol.6, p.939 (1971)
- (5) S. Ikegami and I. Ueda : "Piezoelectricity in Ceramic of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.13, No.10, pp.1572-1577 (1974-10)
- (6) T. Takenaka and K. Sakata : "Dielectric and Piezoelectric Properties of Some Bismuth Layer-Structure Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. IEEE (C)*, Vol. J65-C, p.512 (1982) (in Japanese)
- (7) H. Nagata, T. Takahashi, and T. Takenaka : "Piezoelectric Anisotropies of Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.25, No.1, p.273 (2000)
- (8) M. Nanao, M. Hirose, and T. Tsukada : "Piezoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_9$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, 9B, pp.5727-5730 (2001-9)
- (9) Y. Sugaya, K. Shoji, and K. Sakata : "Fabrication and Characterization of $\text{LnBi}_2\text{TiNbO}_9$ -Based Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, pp.6086-6089 (2003)
- (10) K. Shibata, K. Shoji, and K. Sakata : " $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Piezoelectric Ceramics with High Mechanical Quality Factor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, 9B, pp.5719-5721 (2001-9)
- (11) H. Oka, M. Hirose, T. Tsukada, Y. Watanabe, and T. Nomura : "Thickness-shear vibration mode characteristics of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.39, 9B, pp.5613-5615 (2000-9)
- (12) H. Nagata, M. Itagaki, and T. Takenaka : "Properties of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.286, pp.85-92 (2003)
- (13) M. Suzuki, H. Nagata, H. Funakubo, and T. Takenaka : "Piezoelectric properties of lanthanum modified $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ ceramics", *Key Engineering Materials (Electroceramics VI in Japan)*, Vol.248, pp.11-14 (2003)
- (14) M. Hirose, T. Suzuki, H. Oka, K. Itakura, Y. Miyauchi, and T. Tsukada : "Piezoelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, 9B, pp.5561-5563 (1999-9)
- (15) T. Sawada, A. Ando, Y. Sakabe, D. Damjanovic, and N. Setter : "Properties of the elastic anomaly in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, 9B, pp.6094-6098 (2003-9)
- (16) A. Ando, M. Kimura, and Y. Sakabe : "Piezoelectric properties of Ba and Ca doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ based ceramic materials", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, 2A, pp.520-5525 (2000-2)
- (17) H. Ogawa, M. Kimura, A. Ando, and Y. Sakabe : "Temperature dependence of piezoelectric properties of grain-oriented $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, 9B, pp.5715-5718 (2001-9)
- (18) A. Ando, T. Sawada, H. Ogawa, M. Kimura, and Y. Sakabe : "Fine-tolerance resonator applications of bismuth-layer-structured ferroelectric ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, 11B, pp.7057-7061 (2002-11)
- (19) H. Irie, M. Miyayama, and T. Kudo : "Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol.90, No.8, pp.4089 (2001)
- (20) Y. Noguchi, H. Shimizu, M. Miyayama, K. Oikawa, and T. Kamiyama : "Ferroelectric Properties and Structure Distortion in A-Site-Modified $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp.5812-5815 (2001)
- (21) S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hirose, and K. Uchino : "Stability of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics under Vibration-Level Change", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.34, 9B, pp.5328-5331 (1995)
- (22) T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi, and M. Daimon : "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.31, 9B, pp.3058-3060 (1992)
- (23) P. Gerthsen, K. H. Hardtl, and N. A. Schmidt : "Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics", *J. Appl. Phys.* Vol.51, No.2, pp.1131-1134 (1980-2)

永 田 肇

(正員) 1972 年 6 月生。2001 年 3 月, 東京理科大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。

同年 4 月, 同大学理工学部電気工学科(現電気電子情報工学科)嘱託助手。2003 年 9 月~2005 年 8 月, The Pennsylvania State University, Materials Research Institute (USA) ポストドクトラル研究員。2005 年 9 月, 東京理科大学理工学部電気電子情報工学科, 嘱託助手(助教), 現在に至る。主に、環境調和型非鉛圧電セラミックスの開発に関する研究に従事。2007 年第 61 回日本セラミックス協会進歩賞受賞。

晝 間 裕 二

(非会員) 1977 年生。2007 年 3 月, 東京理科大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。同年 4 月, 東京理科大学理工学部電気電子情報工学科, 嘱託助手(助教)。現在に至る。非鉛強誘電体セラミックスの作製と、その強誘電性、圧電性の評価に従事。博士(工学)

鈴木 宗 泰

(非会員) 1977 年 12 月 27 日生。2006 年 4 月東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程を修了。同年 4 月、東京理科大学大学院理工学研究科 ポストドクトラル研究員。2007 年 2 月、東京大学先端科学技術研究センター産学官連携研究員。現在に至る。主に、ビスマス層状構造酸化物を中心とした非鉛系強誘電体酸化物の合成と物性解析に従事。博士 (工学)。

竹 中 正

(正員) 1946 年 7 月 31 日生。1970 年 3 月芝浦工業大学・工・電子工学科卒業。1973 年 3 月電気通信大学大学院・電気通信学研究科・通信材料工学専攻修士課程修了。同年 4 月東京理科大学・理工学部・電気工学科助手, その後, 講師・助教授を経て, 1996 年 4 月同学科教授。現在, 同学部・電気電子情報工学科教授。工学博士 (1985 年京都大学)。1986 年 8 月から 1 年間, 米国・ペンシルベニア州立大学・材料科学研究所客員研究員。1993 年米国・セラミックス協会 (電子部門) Edward C. Henry Award (論文賞) 受賞。2001 年 (社) 日本セラミックス協会・第 55 回学術賞受賞。2005-06 年, IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Japan Chapter (UFFC-20) 委員長。2006 年 1 月から IEEE UFFC Administrative Committee 委員。1974 年から現在まで, 非鉛系圧電セラミックスおよび粒子配向型強誘電体セラミックスに関する研究に従事。