

ビスマス層状化合物の配向制御と その圧電特性に関する研究

木村 雅彦

2008年9月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

目次

第1章 序論

1.1 圧電セラミックスの応用分野	1
1.2 無鉛圧電セラミックスの現状	3
1.3 ビスマス層状化合物とその配向セラミックスの特徴	5
1.4 本研究の目的	11
参考文献	13

第2章 ビスマス層状化合物の無配向セラミックス

2.1 まえがき	29
2.2 圧電共振子におけるエネルギー閉じ込め	29
2.3 厚み縦2次高調波のエネルギー閉じ込め	31
2.4 ビスマス層状化合物の厚み縦2次高調波特性	32
2.4.1 実験方法	33
2.4.2 圧電特性の評価	36
2.4.3 分散曲線の計算	41
2.5 最近のセラミック共振子の共振周波数温度特性	49
2.6 まとめ	50
参考文献	51

第3章 ビスマス層状化合物の配向セラミックス

3.1 まえがき	53
3.2 セラミックスの配向手法	54
3.3 配向度の評価法	56
3.4 ホット・フォージ法によるc軸配向セラミックスの作製	56
3.4.1 実験方法	57
3.4.2 圧電特性の評価	63
3.4.3 厚みすべり振動の共振周波数温度特性	74
3.5 強磁場成形法によるa(b)軸配向セラミックスの作製	78
3.5.1 強磁場による配向の原理	78
3.5.2 実験方法	80
3.5.3 a(b)軸配向セラミックスの作製	83
3.5.4 配向積層素子の作製	86
3.6 まとめ	88
参考文献	90

第4章	ビスマス層状化合物の配向制御と共振周波数温度特性の改善	
4.1	まえがき	97
4.2	実験方法	97
4.3	SBN系配向セラミックスの共振周波数温度特性	102
4.4	カット角調整による共振周波数温度特性の制御	109
4.5	配向度調整による共振周波数温度特性の制御	111
4.6	SBN系配向セラミックスの高温特性	116
4.7	まとめ	120
	参考文献	122
第5章	まとめ	123
	参考文献	126
論文リスト		127
	本論文の主たる部分を公表した論文	127
	その他の論文	127
	その他の著作	128
	関連特許(国内)	128
	関連特許(米国)	129
謝辞		131

本論文で用いた略号

- CBT : $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
- CIP : Cold Isostatic Pressing (冷間等方圧加圧法)
- EBS D : Electron Backscatter Diffraction (後方散乱電子回折)
- FLAPW : Full-potential Linearized Augmented Plane Wave
- ICDD : International Centre for Diffraction Data
- MPB : Morphotropic Phase Boundary
- NBT : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
- PZT : $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
- RTGG : Reactive Templated Grain Growth
- SBN : $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
- SBT : $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
- SEM : Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
- TGG : Templated Grain Growth
- XRD : X-Ray Diffraction (X線回折)

第 1 章 序論

1.1 圧電セラミックスの応用分野

圧電セラミックスの実用化は 1950 年頃から始まり現在に至る¹⁾。機械的エネルギーと電気的エネルギーの相互変換という圧電体の持つ極めてユニークな機能と、物理的、化学的に安定で、加工性がよいというセラミックスの特徴を生かし、様々なデバイスが提案、実現されている²⁾。圧電セラミックスを用いたデバイスを機能の観点から分類すると、電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換することで高速、高精度の位置決めや移動を行うアクチュエータ類、機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換することで圧力や加速度を電気信号として検出するセンサ類や振動を電力として取り出す発電デバイス、電気的エネルギーを一旦、機械的エネルギーに変換し、共振現象などを利用して様々な操作を行った後、再び電気的エネルギーとして取り出す共振子やトランスデューサ、センサなどに分類できる³⁾。表 1.1 に圧電セラミックスの主な実用例を示す³⁻⁸⁾。ここでは上記の説明にそって機能別に分類を行った。これら 3 つの機能は各々性格が大きく異なるものであり、その応用も民生、及び、産業市場の多岐の応用分野に広がる。この応用範囲の広さが圧電セラミックスのひとつの大きな特徴であるともいえる。

このような様々な応用に対して求められる圧電セラミックス材料の特性も様々である。例えば、ハードディスクのショックセンサなどの非共振型センサ用途に用いる圧電セラミックスに対しては、圧電体に一定の力を加えたときに発生する電荷量に相当する圧電 d 定数が大きいことが求められる。一方で、共振時の機械的な損失の少なさを示す機械的品質係数は小さいほうがデバイスとしての使い勝手がよいとされる。逆に共振子などの共振子用途の材料に対しては大きな機械的品質係数が求められるが、圧電 d 定数は必ずしも小さくなくて良い。このように、デバイスごとに相反する要求に対して様々なバリエーションを準備することも圧電セラミックスの開発における大きな課題のひとつとなる。

こういった中で、これまで多種多様の圧電セラミックス材料が検討されてきた⁹⁾。1940 年台の研究初期にはチタン酸バリウム BaTiO_3 が検討の中心であったが¹⁰⁻¹²⁾、1954 年に B. Jaffe らによってチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) の巨大な圧電性が見出されてからは¹³⁾、PZT が応用研究や実使用において中心的な材料となった。PZT 系の圧電セラミックスは圧電性が大きいことに加え、キュリー点が $150\sim 350^\circ\text{C}$ とチタン酸バリウムに比べて高く、電子部品が一般的に用いられる温度範囲において、安定した特性が得られる。このため、PZT 系の圧電セラミックスが一般的な圧電材料として広く普及するに至った。このような経緯を経て、現在、実際に用いられている圧電セラミックスのほとんどは PZT やその端成分であるチタン酸鉛 PbTiO_3 を基本組成とする、いわゆる鉛系ペロブスカイト化合物となっている。

表 1.1 圧電セラミックスの主な実用例³⁻⁸⁾

分類		用途	
電気的エネルギー → 機械的エネルギー	アクチュエータ	インクジェットプリンタヘッド ハードディスクトラッキング ブザー スピーカ 燃料噴射インジェクタ 超音波洗浄機	
	モータ	カメラ用レンズオートフォーカス パワーウインドウ ロールカーテン駆動	
機械的エネルギー → 電気的エネルギー	センサ	非共振タイプ	ノッキングセンサ ハードディスクショックセンサ マイク
		共振タイプ	ノッキングセンサ
	着火装置	ガスコンロ ライター	
	振動制御	制振板 ダンパー	
	発電	防犯警報機 タイヤプレッシャーモニタリング	
	共振子	フィルタ トラップ 発振子	
電気的エネルギー → 機械的エネルギー → 電気的エネルギー	トランスデューサ	バックライト用インバーター スイッチング電源用トランス イオン発生器	
	センサ	非共振タイプ	魚群探知機 バックソナー
		共振タイプ	ジャイロセンサ

ペロブスカイト化合物は一般的に、図 1.1 に示すような ABO_3 の結晶構造をもつ。A で示されるサイトには K、Ca、Sr、Ba、Pb などの金属元素が、また、B で示されるサイトには Ti、Zr、Nb、Ta などの金属元素が入る。鉛系のペロブスカイト化合物では、A サイトに Pb が、B サイトに Ti や Zr が主成分として入るが、これらサイトの部分置換や添加物、Ti と Zr の比の調整などにより、電気的エネルギーと機械的エネルギーの変換効率である電気機械結合係数や圧電 d 定数、機械的品質係数などの主要圧電特性を大きく変化させることが可能である¹⁴⁾。例えば、PZT の A サイトの Pb の一部を Sr や Ba で置換することで、電気機械結合係数や圧電

d 定数の向上が可能となる。一方、B サイトの一部を Mn や Sb で置換することで機械的品質係数が大幅に向上する。圧電性が大きく、キュリー点が高いということだけではなく、このように、組成変化によって特性の様々なバリエーションを作り出せるということが鉛系ペロブスカイト化合物の大きな利点であり、圧電セラミックスの広範囲での使用に大きく寄与してきた。

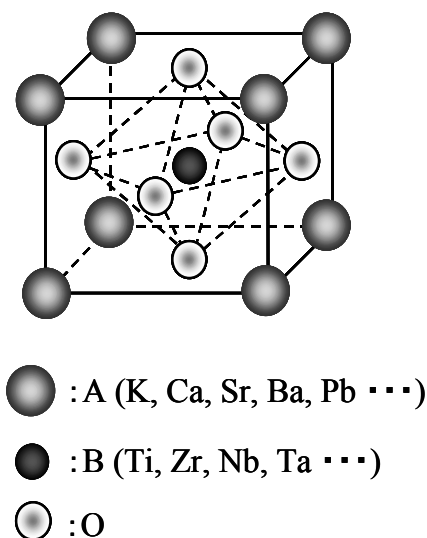


図 1.1 ペロブスカイト化合物の結晶構造

1.2 無鉛圧電セラミックスの現状¹⁵⁻²²⁾

前節で述べたように、現在、実際に用いられている圧電セラミックスのほとんどは、その重量の過半を占める主要構成元素として鉛を含む、鉛系ペロブスカイト化合物である。一方、近年、世界的な環境意識の高まりから、環境負荷化学物質の使用を規制する動きが盛んになりつつある。表 1.2 に環境負荷化学物質の使用に関する主な法規制を示す(検討中を含む)^{23,24)}。欧州で始まったこのような規制は、現在世界中に広まりつつある。

鉛は元素記号 Pb で表される原子番号 82、分子量 207.19、比重 11.34 の金属元素であり、主に、硫化物である方鉛鉱として産出する。金属鉛は低融点で柔らかく、加工しやすいこと、高比重であることなどから紀元前から文明の発展とともに広く利用されてきた。現在の主な用途は、鉛蓄電池の電極、金属の快削性向上のための合金成分、鉛ガラス、美術工芸品、防音・制振シート、及び、電子材料などである。ほとんどの鉛化合物は水に溶けにくいので、鉛が原因となって急性中毒を起こすことはほとんどないが、少量ずつの摂取でも長期間の摂取により人体に蓄積された場合には、慢性中毒を起こすことが知られている。したがって、鉛についても上記のような環境負荷化学物質規制の対象物質のひとつとして取り上げられて

いる。ただし、電子セラミックス中の鉛化合物については、電子部品の構成材料として広範に用いられており、代替が技術的に困難であるとの理由からいずれの法規制でも除外規定が設けられ、規制適用外とされている。圧電セラミックス中に含まれる鉛の人体、及び、環境への影響については質的、量的な側面から様々な見解があり、ここでは詳しく議論しない。しかしながら、今後、上記のような環境負荷化学物質規制の除外規定が変更され、鉛を含む電子セラミックスの使用が困難となる可能性が十分あること、また社会的に電子セラミックス中の鉛を削減、排除することに対する要請があることを考えると、圧電セラミックス無鉛化の検討は重要な課題であることは異論のないところである。

表 1.2 環境負荷化学物質の使用に関する主な法規制(検討中を含む)^{23,24)}

地域	名称	対象	電子セラミックス中の鉛に対する規制
EU 加盟国	RoHS/WEEE 指令 ELV REACH	電気電子機器 自動車 各製品	禁止適用除外 禁止適用除外 登録義務
日本	資源有効利用促進法	家電、PC など	含有情報開示義務
中国	電子情報製品の汚染の 予防及び対策管理法	情報機器	含有量規制
カリフォルニア州	プロポジション 65	すべての物品	表示義務

これまで知られている無鉛圧電セラミックスとしては、チタン酸バリウム BaTiO_3 ²⁵⁻³²⁾の他に、ニオブ酸アルカリ $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ 系³³⁻⁸⁸⁾、ビスマスナトリウムチタン $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ 系⁸⁹⁻¹²²⁾、タングステンブロンズ $(\text{Ca,Sr,Ba})_2(\text{Na,K})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 系¹²³⁻¹³⁴⁾、そして、本論文の主題となるビスマス層状化合物系などが挙げられる。環境負荷化学物質規制の問題に関連し、“鉛を含まない”ということがクローズアップされ、これらの材料に注目が集まるようになったのは最近であるが、それ以前にも、例えば“比誘電率が小さい”、“キュリー点が高い”といった鉛系ペロブスカイト化合物にない特徴から、“ユニークな圧電セラミックス材料”といった切り口でこれらの材料が検討されている。一例として、表 1.3 に、代表的な無鉛圧電セラミックスの圧電諸特性を示す。いずれも、種々独特の特徴をもつ材料であるが、鉛系ペロブスカイト化合物の代表である PZT に比べると特性的に見劣りする部分が多く、またそれ以上に特性のバリエーションに乏しいことがわかる。

このようなことから、圧電デバイスの広範な応用範囲に一種類の無鉛材料で対応することは極めて困難であり、無鉛圧電セラミックスの開発においてはデバイスごとに各種の無鉛材

料から適切な材料系を選択し、各々の材料の特徴が十分生かせるような工夫を行っていくことが必要になると考えられる。

表 1.3 主な無鉛圧電セラミックスの圧電諸特性¹⁶⁾

材料系		比誘電率	結合係数 k_t /%	圧電 d_{33} 定数/pC/N	機械的 品質係数 Q_m	キュリー 点 /°C
PZT(参考)		500~5000	20~70	100~600	50~3000	150~350
チタン酸バリウム BaTiO ₃		2500	40	200	50	120
ニオブ酸 アルカリ系	(Li,Na)NbO ₃	90	30	30	2000	400
	(Na,K)NbO ₃	1200	55	250	60	280
ビスマスナトリウムチタン系 (Na,Bi)TiO ₃ 系		800	43	130	40	180*
タンガステン ブロンズ系	(Sr,Ba) ₂ NaNb ₅ O ₁₅	500	18	40	400	260
	Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅	1500	35	120	350	180
ビスマス層状 化合物系	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	130	17	10	2200	430
	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	150	15	14	2000	790

* キュリー点ではなく、圧電性が消失する温度

1.3 ビスマス層状化合物とその配向セラミックスの特徴

本研究の対象となるビスマス層状化合物は、代表的な無鉛圧電セラミックスのひとつである。ビスマスと酸素からなる Bi₂O₂ 層と擬似的なペロブスカイト層が 2 次元的に、層状に連なる一連の化合物の総称であり、1949 年に Aurivillius らによってはじめて合成されて以来¹³⁵⁾、60 種類以上の化合物が報告されている。一般的に式(1.a)の組成式で示される結晶異方性の極めて大きな化合物群である。図 1.2 にビスマス層状化合物の結晶構造の模式図を示す。



基本的にはビスマスと酸素から構成される Bi₂O₂ 層と、6 個の酸素とその中心に位置する B サイト金属元素から構成される“酸素八面体”の層が 2 次元的に、周期的に積み重なった結晶構造となる。式(1.a)中、m は一対の Bi₂O₂ 層に挟まれる擬ペロブスカイト酸素八面体の c 軸方向の個数を示しており、m が大きいほど c 軸方向の格子定数が大きくなり、結晶の異方性が大きくなる。c 軸方向の格子定数は、a, b 軸の格子定数の 3~10 倍となる。また、A で示される

サイトには Ca、Sr、Ba、Pb、Bi などの金属元素が、B のサイトには Ti、Nb、Ta などの金属元素が入る。主なビスマス層状化合物強誘電体とその諸物性を表 1.4 に示す。これらのビスマス層状化合物強誘電体の多くは高温側から正方晶、斜方晶と相転移し、斜方晶で強誘電性を示す。

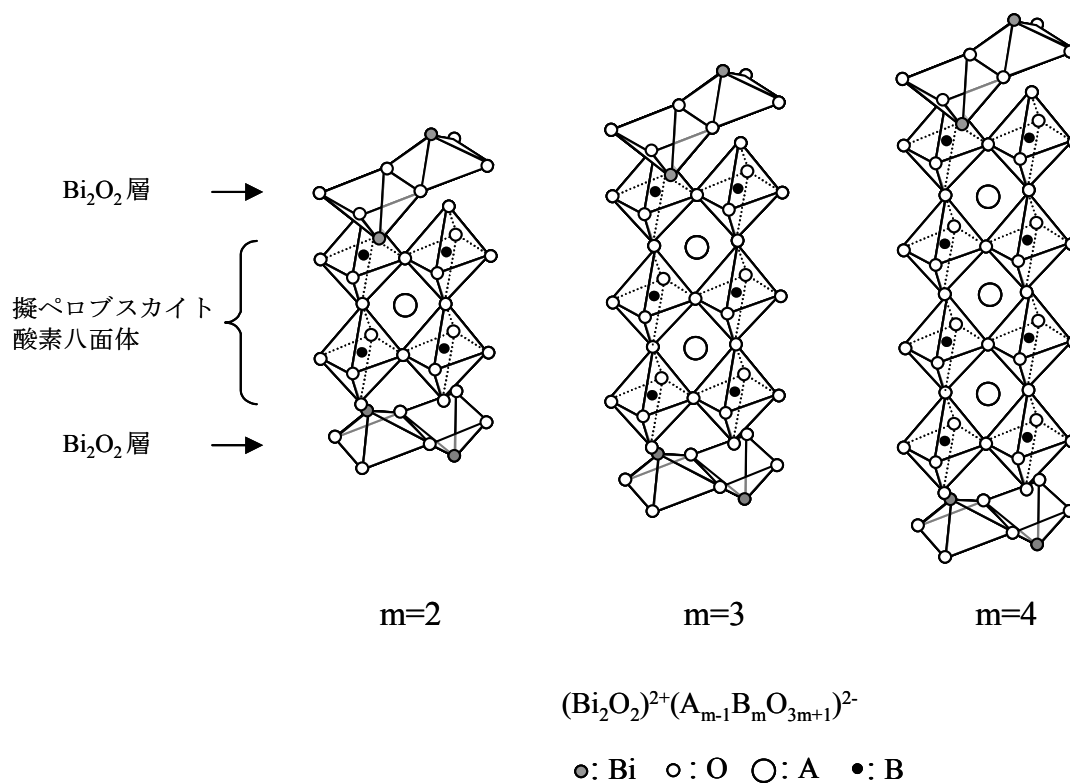


図 1.2 ビスマス層状化合物の結晶構造¹³⁶⁾

表 1.4 主なビスマス層状化合物の諸物性^{137~142)}

m	組成	格子定数/Å			キュリー 点/°C	比誘電率	文献
		a	b	c			
1	Bi ₂ MoO ₆	5.49	5.50	16.24	950	~15	143
	Bi ₂ WO ₆	5.436	5.457	16.427	920~960	~50	144, 145
2	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	5.47	5.47	26.94	785	~110	146-148
	Na _{0.5} Bi _{2.5} Ta ₂ O ₉	—	—	—	780	—	149
	K _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	5.506	5.506	25.26	530	~80	137
	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉	5.435	5.485	24.87	575-650	80	135, 137
	CaBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.435	5.4685	24.970	550-600	140	137
	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	5.497	5.505	25.080	430	190	150-165
	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.515	5.520	25.015	310-335	180	166-181
	BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	5.564	5.552	25.645	100-200	280	137
	BaBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.5606	5.5676	25.480	70-100	400	137
	PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	5.492	5.503	25.53	526-560	170	182
	PbBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.496	5.496	25.40	430	180	137
	Bi ₃ TiNbO ₉	5.4094	5.453	25.160	950	100	183-188
	Bi ₃ TiTaO ₉	5.402	5.436	25.15	870	140	189, 190
3	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	5.4083	5.4442	32.840	675	200	191-203
4	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	5.427	5.460	40.65	655	200	137
	K _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	5.440	5.462	41.15	550	140	137
	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5.405	5.420	40.900	790	120	204-209
	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5.420	5.428	41.070	530-540	190	210-216
	BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5.447	5.456	41.78	375-400	150	217, 218
	PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5.440	5.550	41.360	570	220	182
5	Sr ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	5.461	5.461	48.80	285	280	219
	Ba ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	5.388	5.388	50.3	329	360	220
	Pb ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	5.461	5.461	49.70	310	400	137
6	Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁	5.458	5.491	29.09	870	—	221
	Bi ₇ Ti ₄ TaO ₂₁	5.433	5.466	29.03	800	—	222
8	BaBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	5.463	5.474	37.47	530	—	222
	PbBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	5.418	5.418	37.07	540	—	222

ビスマス層状化合物では大きな自発分極は a 軸、 b 軸と平行な面、すなわち、 c 面内に存在する。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の場合を例にとって結晶構造と自発分極の関係を示す。図 1.3 に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶構造を模式的に示す。強誘電相では Ta と酸素からなる酸素八面体には、図 1.3 中、①の矢印で示すような c 面内での回転と、②の矢印で示す c 軸からの傾きが生じ、これらの変位によって生じる電荷の偏りに関連して双極子モーメントが形成される。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のように一対の Bi_2O_2 層の間に c 軸と平行に偶数個の酸素八面体が挟まれているようなビスマス層状化合物、すなわち、式(1.a)において、 m が偶数となるビスマス層状化合物では、 c 軸からの傾きによって生じる電荷の偏りは、偶数個の酸素八面体の中間に存在する鏡映面の上下で相殺されるためゼロとなる。従って自発分極への寄与は①で示す c 面内での回転によるもののみとなり、自発分極は c 面内にのみ生じることになる。一方、一対の Bi_2O_2 層の間に奇数個の酸素八面体が存在するビスマス層状化合物では、偶数個の場合のような鏡映面は生じない。このため②の変位による自発分極成分が c 軸方向に生じるが、 c 面内の自発分極に比べその大きさは十分の 1 程度となる。一般的にビスマス層状化合物の強誘電相では、概ねここで示したような $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の場合と同様な結晶の歪が生じており、大きな自発分極は c 面内に生じると理解されている^{223, 224)}。

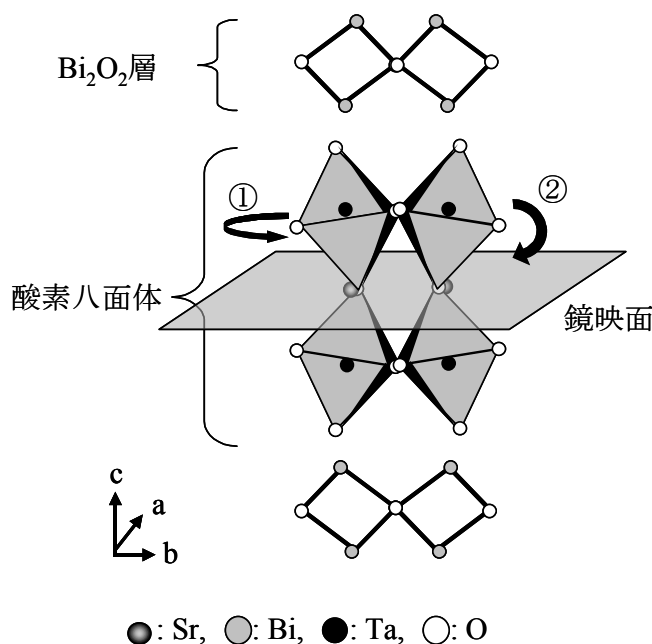


図 1.3 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶構造²²⁴⁾

ビスマス層状化合物の圧電セラミックスとしての研究は 1970 年頃に S. Ikegami らによって行われており、以下の特徴を示すことが報告されている¹⁸²⁾。

- ① 比誘電率が小さい。
- ② 誘電損失が小さい。
- ③ キュリー点が高い。
- ④ 電気機械結合係数の異方性が大きい。
- ⑤ 共振周波数の温度係数が小さい。
- ⑥ 諸特性の経時変化が小さい。

また、他の無鉛圧電セラミックスと比べて、圧電 d 定数や電気機械結合係数は小さいが、機械的品質係数 Q_m については、鉛系ペロブスカイト化合物を大きく上回る組成も存在することが知られている。

一方、多種の圧電デバイスのカテゴリーのひとつに、発振回路を固有の振動周波数で発振させる発振子や、特定の周波数を持つ信号のみを選択するために用いるフィルタなどの”共振子”がある。これらのデバイスは、機械的振動の共振が生じる周波数である”共振周波数”が、圧電セラミックスにおいて安定であることを利用して、電気回路を一定の周波数で駆動させたり、電気信号を周波数で選別したりするものである。このような共振子の用途では、共振周波数の温度係数が小さいことや諸特性の経時変化が小さいこと、共振の先鋭度を示す機械的品質係数 Q_m が大きいことなどが重要となる。アクチュエータや他の圧電センサ類など変位や電荷の発生を直接利用する圧電デバイスとは異なり、圧電 d 定数や電気機械結合係数などは必ずしも大きい必要はない。したがって、共振子用途に限っていえば、ビスマス層状化合物は、鉛系ペロブスカイト化合物を上回る有用なセラミックス材料となる可能性がある。なお、共振子用の圧電材料としては、圧電セラミックスと並んで水晶が広く知られている。水晶は圧電セラミックスを上回る共振周波数の精度を有しており、特に良好な周波数精度を必要とする用途では水晶が用いられる場合が多いが、一方で外部の振動やチリ、埃などの異物に弱く、安定した共振という面では圧電セラミックスに劣る。場合によっては駆動停止や誤動作を招くこともあり、使用環境や製造工程の管理に細心の考慮が必要となる。このようなことから、製造コストも圧電セラミックスに比べて高く、一般的には圧電セラミックスで達成可能な周波数精度のデバイスでは、圧電セラミックスが好まれる傾向にある。

また、ビスマス層状化合物は大きな結晶異方性をもつため、セラミックスにおいて特徴的な板状の結晶粒子が観察される。図 1.4 に一例として、代表的なビスマス層状化合物のひとつ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のセラミックスの焼結体表面の微細構造と板状結晶粒の模式図を示す。このような板状結晶粒子では、板面に垂直な方向に c 軸が揃っており、 c 面内に存在する大きな自発分極は板状粒子の面内方向に分布する。ただし、通常の方法で作製したセラミックスでは個々の結晶粒子はランダムな方向を向いており、結晶の異方性は全体として打ち消され、結晶配向

のない無配向セラミックスとなる。なお、図 1.4 では一部の板状粒子は正方形状であり、c 軸のみならず a、b 軸の粒子内での配向も示唆されるが、ビスマス層状化合物の a/b 軸比は極めて小さいため a、b 軸が結晶配向しているかどうかは不明である。

一方、焼成中に試料に一軸方向の加圧を行い、試料を圧延しながら焼成する焼成手法であるホット・フォージ法などを用いてビスマス層状化合物の板状結晶粒子を一方向に並べることで、結晶が一方向に配向した配向セラミックスの作製が可能である。ビスマス層状化合物の中でも結晶の異方性が大きい $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ や $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などでは古くから配向セラミックスの作製が試みられており、配向化による電気機械結合係数、圧電 d 定数の向上が報告されている。例えば、Takenaka らは、ホット・フォージ法を用いて結晶粒子配向を行い、配向度 98% の c 軸配向 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ セラミックスを作製し、その圧電 d 定数、電気機械結合係数が無配向セラミックスの約 2 倍に向上することを報告している²²⁵⁾。また、Horn らは Templated Grain Growth (TGG) 法を用い、配向度 96% の c 軸配向 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ セラミックスを得ている²²⁶⁾。しかしながら、ビスマス層状化合物を発振子やフィルタなどの共振子用の材料として捉え、共振子への応用に着目した配向セラミックスの研究は見あたらない。

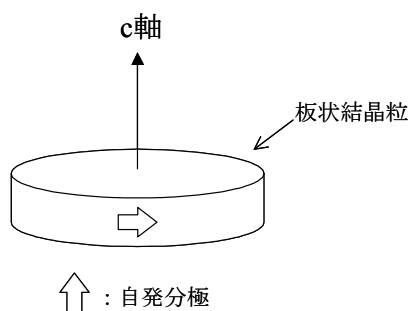
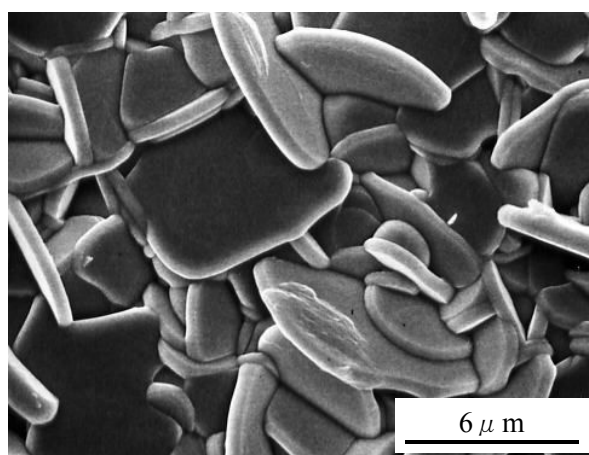


図 1.4 ビスマス層状化合物セラミックスの典型的な微細構造と板状結晶粒の模式図

1.4 本研究の目的

電子部品に含まれる環境負荷化学物質の代替、削減は今日の材料科学/工学の重要な課題となっている。しかし、高性能、多機能化した電子部品の主要材料を、そのパフォーマンスを損なうことなく他の材料で置き換えることは容易なことではない。圧電デバイスにおいても、その主要材料である鉛系ペロブスカイト化合物に含まれる鉛の問題が広く取り上げられており、無鉛の代替材料の探索が行われている。しかしながら、圧電デバイスの広範な応用範囲を一種の無鉛材料でカバーすることは極めて困難であり、デバイスごとに適切な無鉛材料を選択し、その特徴が十分生かせるような材料の研究・開発を行っていくことが必要になると考えられる。

ビスマス層状化合物は共振周波数の温度係数が小さい、諸特性の経時変化が小さい、機械的品質係数 Q_m が大きいなどの特徴を有し、圧電デバイスの主要なカテゴリーのひとつである共振子応用に適した無鉛材料であると考えられる。一方、結晶の異方性が極めて大きいことから結晶配向セラミックスの作製が可能であり、配向化による圧電 d 定数や電気機械結合係数の向上が報告されている。しかしながら、ビスマス層状化合物が特に有用であると思われる共振子への応用に着目した配向セラミックスの研究はこれまでほとんど行われていない。そこで、ビスマス層状化合物を共振子用の無鉛圧電材料と位置づけ、共振子としての特性に及ぼす配向化の効果を検討することが本研究の目的となる。

第 2 章「ビスマス層状化合物の無配向セラミックス」では、まず無配向のビスマス層状化合物を用い、共振子用材料としての基礎的な圧電特性を評価する。ここでは、ビスマス層状化合物のように結晶の異方性が大きな材料においても良好な共振特性が比較的容易に得られる厚み縦 2 次高調波を利用して評価を行う。その結果から、ビスマス層状化合物 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ などでは既存の鉛系ペロブスカイト化合物に匹敵する共振子特性が得られることを示す。しかしながら、最近では、既存の鉛系ペロブスカイト化合物を用いた共振子においても材料の改善に加え、工法や素子設計など種々の工夫を重ねることで良好な周波数精度が実現しており、また、市場での豊富な実績を考えると $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ であっても鉛系ペロブスカイト化合物の置き換えに十分な特性を有しているとはいえないことがわかる。

そこで、第 3 章「ビスマス層状化合物の配向セラミックス」では 2 種の配向手法を用い、配向軸が異なる配向セラミックスの作製を試みる。ひとつめの配向手法であるホット・フォーージ法では、 c 軸が一軸配向した配向セラミックスが作製可能である。ここでは、ホット・フォーージ法によって作製した c 軸配向セラミックスの圧電特性やその温度特性の評価を行う。その結果から、配向化によって厚みすべり振動モードの共振周波数温度特性の大幅な改善が可能であることを示す。次に、強磁場成形法を用いてビスマス層状化合物 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の $a(b)$ 軸配向セラミックスを作製し、その圧電諸特性を評価する。最近研究が盛んになりつつある配向セラミックス作製手法に強磁場成形法がある。従来より、ホット・フォーージ法などの配向手法を用いることでビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスが得られることは知られて

いたが、これらの手法では a(b)軸を積極的に配向化することは困難であった。一方、強磁場成形法を用いることで、a(b)軸の配向化が可能となる。ここでは本手法の利点を生かし、配向セラミックス積層構造素子の作製を行う。以上のように、第3章では2種の配向手法を用い、配向セラミックスの配向軸を“制御”する手法に関する議論を行う。

第4章「ビスマス層状化合物の配向制御と共振周波数温度特性の改善」では、ビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスが得られるもうひとつの配向手法である Templated Grain Growth 法にて配向セラミックスを作製する。Templated Grain Growth 法は、ホット・フォージ法に比べて配向度の制御が容易な配向手法である。ここでは、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系の配向セラミックスを用い、c 軸配向セラミックスからの素子の切り出し角、または配向度を“制御”することで、共振周波数の温度特性がゼロに近い材料が得られることを示す。また、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ の配向セラミックスの温度特性を広範な範囲で評価し、この材料が特に広い温度領域で用いる共振子用材料として有用であることを示す。

最後に第5章「まとめ」として、本論文で得られたビスマス層状化合物の配向制御に関する知見の総括と今後の課題の提示を行う。図 1.5 に本論文の全体構成を模式的に示す。

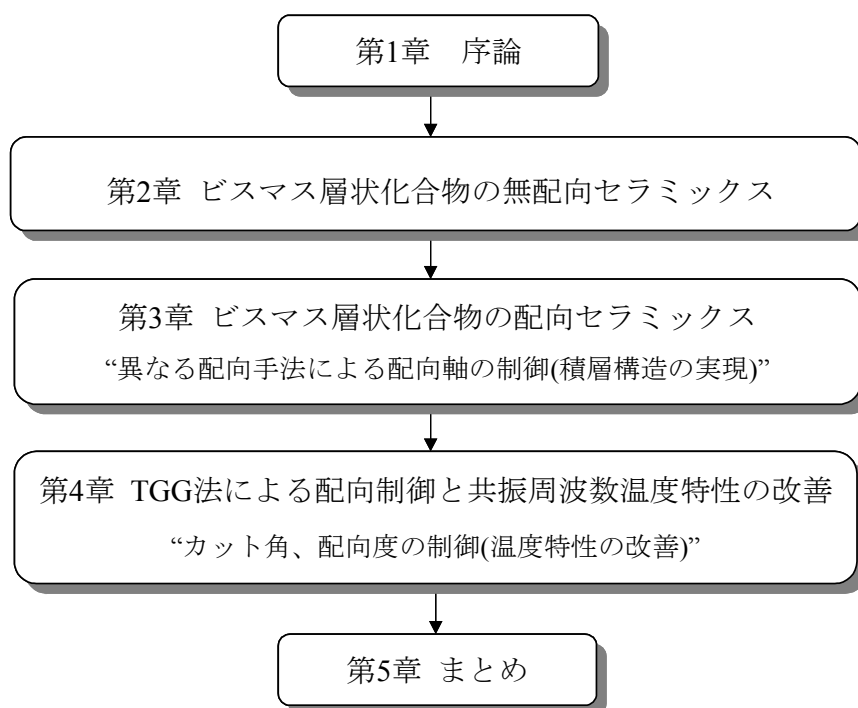


図 1.5 本論文の全体構成

参考文献 (第 1 章)

1. 高木豊, 田中哲郎 監修, “驚異のチタバリ 世紀の新材料・新技術”, 丸善 (1990).
2. 一ノ瀬昇 監修, “圧電セラミックス新技術”, オーム社 (1991).
3. T. Shiosaki, “Recent Developments in Piezoelectric Materials”, *Ferroelectrics*, Vol.91, pp.39-51 (1989).
4. 電気学会エレクトロ・メカニカル機能部品常置専門委員会編, “エレクトロ・メカニカル機能部品”, 電気学会 (1972).
5. 藤島啓, “ピエゾセラミックス”, 裳華房 (1993).
6. 塩寄忠 監修, “強誘電体材料の開発と応用”, シーエムシー出版 (2001).
7. 塩寄忠 監修, “圧電材料とその応用”, シーエムシー出版 (2002).
8. N.Setter Ed., “Piezoelectric Materials in Devices”, Swiss Federal Institute of Technology (2002).
9. G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82, pp.797-818 (1999).
10. S. Roberts, “Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate”, *Phys. Rev.*, Vol.71, pp.890-895 (1947).
11. 阿部清, 田中哲郎, 村田昭, “チタン酸バリウム磁器を利用せる音叉並びに音片発振子”, チタバリ研究会, I-7-29, pp.148-153 (1954).
12. 田中哲郎, “チタン酸バリウムとその応用”, オーム社 (1955).
13. B .Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, “Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics”, *J. Appl. Phys.*, Vol.25, pp.809-810 (1954).
14. 田中哲郎, 岡崎清, 一ノ瀬昇 編, “圧電セラミックス材料”, 学献社 (1973).
15. 竹中正, “非鉛系圧電材料の研究動向”, 超音波 TECHNO, Vol.13, pp.2-12 (2001).
16. 安藤陽, 坂部行雄, “無鉛圧電セラミックス材料実用化への課題”, 超音波 TECHNO, Vol.13, pp.34-37 (2001).
17. 竹中正, “環境に優しい非鉛系圧電セラミックス”, *マテリアルインテグレーション*, Vol.15, No.3, pp.89-100 (2002).
18. T. Takenaka and H. Nagata, “Current Status and Prospects of Lead-free Piezoelectric Ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2693-2700 (2005).
19. 竹中正, “非鉛系圧電材料の研究開発動向環境”, *セラミックス*, Vol.40, pp.586-595 (2005).
20. 塩寄忠, “欧州における電子部品の鉛規制状況と無鉛圧電材料の研究開発動向”, *セラミックス*, Vol.40, pp.631-634 (2005).
21. T. R. Shrout and S. J. Zhang, “Lead-free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT?”, *J. Electroceramics*, Vol.19, pp.111-124 (2007).
22. S. Zhang, R. Xia and T. R. Shrout, “Lead-free Piezoelectric Ceramics vs. PZT?”, *J. Electroceramics*, Vol.19, pp.251-257 (2007).

23. 島田実, “欧州における WEEE/RoHS の概要”, セラミックス, Vol.37, pp.866-870 (2002).
24. 日本電子応用研究センター編著, “図解よくわかる WEEE&RoHS 指令”, 日刊工業新聞社 (2004).
25. H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.41, pp.494-498 (1958).
26. B. Jaffe, W. R. Cook, J. R. and H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press (1971).
27. F. Jona and G. Shirane, “Ferroelectric Crystals”, Dover Publications, New York (1993).
28. K. Ogiso, K. Hayashi, A. Ando and Y. Sakabe, “Electrostriction of Barium Titanate Ceramics”, Key Engineering Materials, Vol.228 pp.199-202 (2002).
29. H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu and S. Tsurekawa, “Lead-free Barium Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Constant Fabricated by Microwave Sintering”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, pp.L30-L32 (2006).
30. H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani and S. Tsurekawa, “Domain Properties of High-performance Barium Titanate Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46, pp.7044-7047 (2007).
31. T. Karaki, K. Yan and M. Adachi, “Barium Titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46, pp.7035-7038 (2007).
32. S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and T. Kimura, “Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46, pp.7039-7043 (2007).
33. L. Egerton and D. M. Dillon, “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-sodium Niobate”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.42, pp.438-442 (1959).
34. R. E. Jaeger and L. Egerton, “Hot Pressing of Potassium-sodium Niobates”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.45, pp.209-213 (1962).
35. R. H. Dungan and R. D. Golding, “Polarization of $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ Ceramic Solid Solutions”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.48, p.601 (1965).
36. G. H. Haertling, “Properties of Hot-pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.50, pp.329-330 (1967).
37. T. Nitta, “Properties of Sodium-lithium Niobate Solid Solution Ceramics with Small Lithium Concentrations”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.51, pp.626-629 (1968).
38. T. Nitta and T. Miyazawa, “X-Ray and Thermal-expansion Study of an $(\text{Na}_{0.88}\text{Li}_{0.12})\text{NbO}_3+6\text{ mol}\%\text{Li}_2\text{O}$ Ceramic”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.54, pp.636-637 (1971).
39. 米沢正智, 大野留治, “ $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$ 三成分系磁器の圧電性”, 電子通信学会 超音波 電子部品・材料 研究会資料, US73-14, CPM73-68, pp.1-8 (1973).
40. R. M. Henson, R. R. Zeyfang and K. V. Kiehl, “Dielectric and Electromechanical Properties of $(\text{Li, Na})\text{NbO}_3$ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.60, pp.15-17 (1977).

41. L. Pardo, P. Duran-Martin, C. E. Millar, W. W. Wolny and B. Jimenez, "High Temperature Electromechanical Behaviour of Sodium Substituted Lithium Niobate Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.186, pp281-285 (1996).
42. L. Pardo, P. Durán-Martin, J. P. Mercurio, L. Nibou and B. Jiménez, "Temperature Behaviour of Structural, Dielectric and Piezoelectric Properties of Sol-gel Processed Ceramics of the System $\text{LiNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ ", *J. Phys. Chem. Solid* Vol.58, pp.1335-1339 (1997).
43. C. B. DiAntonio and S. M. Pilgrim, "Processing, Characterization, and Dielectric Studies on $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ for Use at Cryogenic Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.84, pp.2547-2552 (2001).
44. L. A. Reznichenko, A. V. Turik, E. M. Kuznetsova and V. P. Sakhnenko, "Piezoelectricity in NaNbO_3 Ceramics", *J. Phys. Condens. Matter* Vol.13, pp.3875-3881 (2001).
45. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.85, pp.4121-4123 (2004).
46. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, "Structure and Electrical Properties of Lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, pp.6662-6666 (2004).
47. K. Kakimoto, I. Masuda and H. Ohsato, "Solid-solution Structure and Piezoelectric Property of KNbO_3 Ceramics Doped with Small Amounts of Elements", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, pp.6706-6710 (2004).
48. B. Sundarakannan, K. Kakimoto, H. Ohsato, "Ti and V Substitutions on the KNbO_3 Ceramics: Dielectric Study", *Ferroelectrics*, Vol.302, pp.175-179 (2004).
49. I. Masuda, K. Kakimoto and H. Ohsato, "Ferroelectric Property and Crystal Structure of KNbO_3 Based Ceramics", *J. Electroceramics*, Vol.13, pp.555-559 (2004).
50. E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.87, 182905 (2005).
51. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics", *Mater. Lett.*, Vol.59, pp.241-244 (2005).
52. H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, "Preparation and Characterization of KNbO_3 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.88, pp. 1754-1759 (2005).
53. K. Kakimoto, I. Masuda and H. Ohsato, "Lead-free KNbO_3 Piezoceramics Synthesized by Pressure-less Sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2719-2722 (2005).
54. E. Ringgaard and T. Wurlitzer, "Lead-free piezoceramics based on alkali niobates", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2701-2706 (2005).
55. B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko and M. Kosec, "Alkaline-earth Doping in $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ Based Piezoceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2707-2711 (2005).
56. V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen and H. Beige, "Electrostrictive Effect in Lead-free Relaxor $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ Ceramic System", *J. Appl. Phys.* Vol.98, 024113 (2005).

57. M. Matsubara, K. Kikuta and S. Hirano, "Piezoelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ - $K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ Ceramics", *J. Appl. Phys.* Vol.97, 114105 (2005).
58. G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, C. M. Wang, P. Qi, B. Q. Ming, J. Du L. M. Zheng, S. Zhang and T. R. Shrout, "Perovskite $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O_3$ Lead-free Piezoceramics", *Appl. Phys. Lett.* Vol.88, 212908 (2006).
59. S. B. Lang, W. Zhu and L. E. Cross, "Piezoelectric and Pyroelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}(Nb_{1-y}Tay)O_3$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.336, pp.15-21 (2006).
60. Y. Saito and H. Takao, "High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the $(K,Na)NbO_3$ - $LiTaO_3$ Solid Solution System", *Ferroelectrics*, Vol.338, pp.17-32 (2006).
61. R. Wang, N. Tachibana, N. Miura, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando and M. Itoh, "Effects of Vacancies on the Dielectric and Piezoelectric Properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $SrTiO_3$ Solid Solution", *Ferroelectrics*, Vol.331, pp.135-139 (2006).
62. J. F. Li, K. Wang, B. P. Zhang and L. M. Zhang, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp.706-709 (2006).
63. Y. Zhen and J. F. Li, "Normal Sintering of $(K,Na)NbO_3$ -Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 3669-3675 (2006).
64. R. Zuo, J. Rödel, R. Chen and L. Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 2010-2015 (2006).
65. H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, "Preparation and Characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.26, pp.861-866 (2006).
66. K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of Pure and Mn-doped Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp.4479-4483 (2006).
67. N. M. Hagh, B. Jadidian and A. Safari, "Property-processing Relationship in Lead-free $(K, Na, Li)NbO_3$ - solid Solution System", *J. Electroceramics*, Vol.18, pp.339-346 (2007).
68. K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of $KNbO_3$ Ceramics Prepared by Ordinary Sintering", *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.169-174 (2007).
69. E. Li, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi, "Effect of Small Amount CuO Doping on Microstructure and Properties of the Alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.153-160 (2007).
70. B. P. Zhang, L. M. Zhang, J. F. Li, X. N. Ding and H. L. Zhang, "Effect of Sintering Temperature on Electrical Properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Normal Sintering", *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.188-195 (2007).

71. R. Zuo, X. Fang, C. Ye and L. Li, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 2424-2428 (2007).
72. Y. Chang, Z. Yang and L. Wei, "Microstructure, Density, and Dielectric Properties of Lead-Free $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 1656-1658 (2007).
73. D. Lin, K. W. Kwok, H. Tian and H. W. L. Chan, "Phase Transitions and Electrical Properties of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics With a MnO_2 Sintering Aid", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 1458-1462 (2007).
74. H. C. Song, K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park and H. G. Lee, "Microstructure and Piezoelectric Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $x\text{LiNbO}_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 1812-1816 (2007).
75. H. Li, W. Y. Shih and W. H. Shih, "Effect of Antimony Concentration on the Crystalline Structure, Dielectric, and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.945}\text{Li}_{0.055}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ Solid Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 3070-3072 (2007).
76. K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park, H. G. Lee and H. J. Lee, "Microstructure and Piezoelectric Properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.05SrTiO_3 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 1946-1949 (2007).
77. M. S. Kim, S. J. Jeong and J. S. Song, "Microstructures and Piezoelectric Properties in the Li_2O -Excess $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.05LiTaO_3 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 3338-3340 (2007).
78. H. Y. Park, C. W. Ahn, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, H. W. Kang, D. H. Kim and K. S. Park, "Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of CuO -Added $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.05BaTiO_3 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 4066-4069 (2007).
79. H. Du, D. Liu, F. Tang, D. Zhu, W. Zhou and S. Qu, "Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi_2O_3 -Added $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp. 2824-2829 (2007).
80. E. Hollenstein, D. Damjanovic and N. Setter, "Temperature Stability of the Piezoelectric Properties of Li-modified KNN Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.27, pp.4093-4097 (2007).
81. K. Higashide, K. Kakimoto and H. Ohsato, "Temperature Dependence on the Piezoelectric Property of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $x\text{LiNbO}_3$ Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.27, pp.4107-4110 (2007).
82. H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma and T. Takenaka, "Fabrication and Electrical Properties of Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.46, pp.7084-7088 (2007).

83. J. Wu, T. Peng, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, Y. Jin, J. Zhu, P. Yu, L. Wu and Y. Jiang, "Phase Structure and Electrical Properties of $(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.95}Ta_{0.05})O_3$ -LiSbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.91, pp. 319-321 (2008).
84. P. Bomlai, P. Sinsap, S. Muensit and S. J. Milne, "Effect of MnO on the Phase Development, Microstructures, and Dielectric Properties of $0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.05LiTaO_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.91, pp. 624-627 (2008).
85. M. Kimura, A. Ando, K. Shiratsuyu and Y. Sakabe, "Piezoelectric Properties of Alkaline Niobate Perovskite Ceramics", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol.29, pp.1049-1054 (2004).
86. M. Kimura, T. Ogawa, A. Ando and Y. Sakabe, "Piezoelectric Properties of Metastable (Li, Na)NbO₃ Ceramics", *Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp.339-342 (2002).
87. M. Kimura, S. Kawada, K. Shiratsuyu, A. Ando, H. Tamura and Y. Sakabe, "Piezoelectric Properties and Applications of High Q_m (Li, Na)NbO₃ Ceramics after Heat Treatment", *Key Engineering Materials*, Vol. 269 pp.3-6 (2004).
88. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, "Lead-free Piezoelectrics", *Nature*, Vol. 432, pp.84-87 (2004).
89. K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ -SrTiO₃ Solid Solution Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.7, pp.347-349 (1974).
90. T. Takenaka and K. Sakata, "Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of $(BiNa)_{1/2}TiO_3$ -Based Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.95, pp.153-156 (1989).
91. T. Takenaka, K. Sakata and K. Toda, "Piezoelectric Properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -based Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.106, pp.375-380 (1990).
92. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, " $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.30, pp.2236-2239 (1991).
93. T. Takenaka, T. Okuda, N. Kondo and K. Sakata, "Low-lead-content Piezoelectric Ceramics Based on $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -NaNbO₃-PbTiO₃", *Proc. 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Vol.1, pp.259-262 (1996).
94. A. Herabut, A. Safari, "Processing and Electromechanical Properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-1.5x)}La_xTiO_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.80, pp.2954-2958 (1997).
95. T. Takenaka, T. Okuda and K. Takegawara, "Lead-free Piezoelectric Ceramics Based on $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -NaNbO₃", *Ferroelectrics*, Vol.196, pp.175-178 (1997).
96. H. Nagata and T. Takenaka, "Lead-Free Piezoelectric Ceramics of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -KNbO₃- $1/2(Bi_2O_3 \cdot Sc_2O_3)$ System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37, pp.5311-5314 (1998).
97. H. Nagata, N. Koizumi and T. Takenaka, "Lead-free Piezoelectric Ceramics of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -BaTiO₃-BiFeO₃ System", *Ferroelectrics*, Vol.229, pp.273-278 (1999).

98. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, pp5564-5567 (1999).
99. H. Nagata, N. Koizumi and T. Takenaka, "Lead-Free Piezoelectric Ceramics of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 System", *Key Engineering Materials*, Vol.169-170, pp.37-40 (1999).
100. T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of Some Lead-free Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.230, pp.87-98 (1999).
101. T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka and Y. Matsuo, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - ANbO_3 (A=Na, K) Systems", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp5703-5705 (2001).
102. H. Nagata and T. Takenaka, "Additive Effects on Electrical Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ferroelectric Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1299-1302 (2001).
103. H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, "Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of Bisumuth Sodium Titanate-Potassium Niobate Solid-Solution Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.40 pp.5660-5663 (2001).
104. J. K. Lee, K. S. Hong, C. K. Kim and S. E. Park, "Phase Transitions and Dielectric Properties in A-site Ion Substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics (A=Pb and Sr)", *J. Appl. Phys.*, Vol.91, pp.4538-4542 (2002).
105. H. Nagata, M. Yoshida and T. Takenaka, "Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate - Bismuth Potassium Titanate - Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, pp.7401-7403 (2003).
106. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ferroelectric Ceramics ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, pp. 7556-7559 (2004).
107. T. Takenaka and H. Nagata, "Current Status and Prospects of Lead-free Piezoelectric Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2693-2700 (2005).
108. J. Venkatesh, V. Sherman and N. Setter, "Synthesis and Dielectric Characterization of Potassium Niobate Tantalate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society, J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.88, pp. 3397-3404 (2005).
109. Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp. 4350-4353 (2005).
110. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp. 5040-5044 (2005).
111. Y. Yusan, S. Zhang, X. Zhou and J. Liu, "Phase Transition and Temperature Dependences of Electrical Properties of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp.831-834 (2006).

112. Y. Hiruma, K. Yoshii, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, “Piezoelectric Properties and Depolarization Temperatures of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *Key Engineering Materials*, Vol.320, pp.23-26 (2006).
113. 岡田長也, 林敦浩, 山森春男, “超音波アプリケーションの広がりと適応可能な新しい圧電材料の検討”, *日本セラミックス協会 第19回秋季シンポジウム講演予稿集* p.19 (2006).
114. S. H. Choy, X. X. Wang, H. L. W. Chan and C. L. Choy, “ $0.75(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $0.20(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.05BaTiO_3 Lead-Free Ceramics with Addition of CeO_2 ”, *Ferroelectrics*, Vol.336, pp.69-79 (2006).
115. K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, “Electrical Properties and Depolarization Temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp.4493-4496 (2006).
116. Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, “Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp. 7409-7412 (2006).
117. K. Yoshii, Y. Hiruma, M. Suzuki, H. Nagata and T. Takenaka, “The Piezoelectric Properties of La_2O_3 Doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.134-138 (2007).
118. Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, “Electrical Properties and Phase Transition Temperatures of Lanthanoid Substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.1389-143 (2007).
119. Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata and T. Takenaka, “Investigation of Phase Transition Temperatures on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-free Piezoelectric Ceramics by Electrical Measurements”, *Ferroelectrics*, Vol.346, pp.114-119 (2007).
120. N. Sawangwan, J. Tontrakoon and T. Tunkasiri, “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ti Rich $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ System”, *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.98-102 (2007).
121. Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, “Grain-Size Effect on Electrical Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.46, pp.1081-1084 (2007).
122. C. R. Zhou and X. Y. Liu, “Piezoelectric Properties and Dielectric Behavior of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x]\text{O}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics”, *J. Electroceramics*, Vol.19, pp.237-240 (2007).
123. D. Berlincourt, “*Ultrasonic Transducer Materials*”, Plenum Press, New York (1971).
124. E. Lines and A. M. Glass, “*Principles and Applications of Ferroelectric and related Materials*”, Oxford University Press (1977).
125. N. Mikami and T. Ikeda, “Electromechanical Characteristics of Tungsten-Bronze Type Solid Solution Crystals in BaO - SrO - Na_2O - Nb_2O_5 System”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.20, Suppl. 20-4, pp.167-170 (1981).

126. J. R. Oliver, R. R. Neurgaonkar and L. E. Cross, "Ferroelectric Properties of Tungsten Bronze Morphotropic Phase Boundary Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.72, pp.202-211 (1989).
127. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland (1991).
128. 福岡修一, 中井泰広, 岩下修三, 中久保仁, "タングステンブロンズ型圧電セラミックス", *超音波TECHNO*, Vol.13, No.8, pp.19-23 (2001).
129. K. Kakimoto, T. Yoshifuji and H. Ohsato, "Anisotropic Polarization and Piezoelectricity of $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics Derived from Pressureless Sintering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp.7435-7439 (2006).
130. K. Kakimoto, T. Yoshifuji and H. Ohsato, "Densification of Tungsten-bronze $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Lead-free Piezoceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.27, pp.4111-4114 (2007).
131. M. Kimura, T. Minamikawa, A. Ando and Y. Sakabe, "Temperature Characteristics of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.36, pp.6051-6054 (1997).
132. 松尾一雄, 解栄軍, 秋宗淑雄, 杉山龍男, "タングステンブロンズ構造 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}(x=0.1)$ の無鉛圧電セラミックス材料", *日本セラミックス協会学術論文誌*, Vol.110, pp.491-494 (2002).
133. R. J. Xie and Y. Akimune, "Lead-free Piezoelectric Ceramics in the $(1-x)\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Ca}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$) System", *Mater. Chem.*, Vol.12, pp.3156-3161 (2002).
134. Y. Doshida, S. Kishimoto, K. Ishii, H. Kishi, H. Tamura, Y. Tomikawa and S. Hirose, "Miniature Cantilever-Type Ultrasonic Motor Using Pb-Free Multilayer Piezoelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.46, pp.4921-4925 (2007).
135. B. Aurivillius, "Mixed bismuth oxides with layer lattices I. The structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ ", *Ark. Kemi.*, Vol.1, pp.463-480 (1949).
136. E. C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.45, pp.166-169 (1962).
137. G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasyukov and A. I. Sokolov, "Ferroelectrics and Related Materials", *Ferroelectricity and Related Phenomena*, Vol.3, Gordon & Breach Science Publishers (1984).
138. 竹中正, "ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用", 学位論文, 京都大学, (1984).
139. O. Madelung Ed., "Landolt-Bornstein", Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol.28 (1990).
140. K. H. Hellwege Ed., "Landolt-Bornstein", Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol.16 (1981).
141. E. C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.23, pp.665-676 (1962).

142. E. C. Subbarao, "Ferroelectricity in Mixed Bismuth Oxides with Layer-type Structure", *J. Chem. Phys.*, Vol.34, pp.695-696 (1961).
143. I. H. Ismailzade, I. M. Aliyev, R. M. Ismailov, A. I. Alekberov and D. A. Rzayev, "Ferroelectricity in Bi_2MoO_6 ", *Ferroelectrics*, Vol.22, pp.853-854 (1979).
144. R. W. Wolfe, R. E. Newnham and M. I. Kay, "Crystal Structure of Bi_2WO_6 ", *Solid State Commun.* Vol.7, pp.1797-1801 (1969).
145. H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, "Growth, Crystallography and Dielectric Properties of Bi_2WO_6 ", *Ferroelectrics*, Vol.4, pp.51-55 (1972).
146. T. Takenaka and K. Sakata, "Compositions and Electrical Properties of Complex Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 24, Suppl. 24-3, pp. 117-119 (1985).
147. T. Takenaka, T. Otoh, S. Mutoh and T. Sasaki, "Possibility of New Bismuth Layer-structured Ferroelectrics $\text{Na}_{m-1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$ ($2 < m < 5$)", *Ferroelectrics*, Vol.185, pp.55-58 (1996).
148. T. Takenaka and T. Sasaki, "New Bismuth Layer-structured Ferroelectrics with Niobium Ions as B-site", *Ferroelectrics*, Vol.201, pp.117-126 (1997).
149. 駒形和也, 武田博明, 塩寄忠, " $\text{M}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (M=Na, K) セラミックスの合成及び強誘電特性", *日本セラミックス協会学術論文誌*, Vol.110, pp.255-258(2002).
150. B. Jiménez, P. Durán-Martín, A. Castro and P. Millán, "Obtention and Characterization of Modified $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ Aurivillius-type ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.186, pp.93-96 (1996).
151. P. Durán-Martín, A. Castro, P. Millán and B. Jiménez, "Influence of Bi-site Substitution on the Ferroelectricity of the Aurivillius Compound $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ", *J. Mat. Res.*, Vol.13, pp.2565-2571 (1998).
152. A. Ando, M. Kimura and Y. Sakabe, "Energy Trapping Phenomenon of Piezoelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics", *Proc. 11th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp.303-306 (1999).
153. A. Ando, M. Kimura and Y. Sakabe, "Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of Bi Layer Structured Compound $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ", *Extended Abstract of the 9th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, pp.115-118 (1999).
154. B. Jiménez, P. Durán-Martín, R. Jiménez-Rioboo and R. Jiménez, "Thermal Behavior of the Elastic (young's) Modulus in SBN-derived Compounds ($\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$)", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.19, pp.1315-1319 (1999).
155. B. Jiménez, P. Durán-Martín, R. Jiménez-Rioboo and R. Jiménez, "On the Existence of a Second Phase Transition in Ferroelectrics with Aurivillius-type Structure through the Study of the Young's Modulus", *J. Phys. Condensed Matter*, Vol.12, pp.3883-3895 (2000).

156. B. Jiménez, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, R. Jiménez, M. Elaamani and M. Oualla, "Influence of the Preparation on the Microstructure and Ferroelectricity of the $(\text{SBN})_{1-x}(\text{BTN})_x$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.241, pp.279-286 (2000).
157. Y. Wu, C. Nguyen, S. Seraji, M. J. Forbess, S. J. Limmer, T. Chou and G. Cao, "Processing and Properties of Strontium Bismuth Vanadate Niobate Ferroelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.84, pp.2882-2888 (2001).
158. Y. Shimakawa, H. Imai, H. Kimura, S. Kimura, Y. Kubo, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato and Z. Hiroi, "Orbital hybridization and covalency in paraelectric and ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ", *Phys. Rev. B*66, 144110(2002).
159. A. Ando, M. Kimura, T. Sawada, K. Hayashi and Y. Sakabe, "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of the Modified $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.268, pp.65-70 (2002).
160. A. Ando, M. Kimura and Y. Sakabe, "Piezoelectric Resonance Characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, pp.150-156 (2003).
161. 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, pp.520-525 (2003).
162. 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 pp.6094-6098 (2003).
163. R. Aoyagi, S. Inai, Y. Hiruma and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of Vanadium-Substituted Strontium Bismuth Niobate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp.7055-7058 (2005).
164. R. Aoyagi, S. Inai, Y. Hiruma and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{M}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_9$ (M = Nb and Ta) Ceramics", *J. Electroceramics*, Vol.17, pp.1087-1090 (2006).
165. S. Inai, J. Sato, R. Aoyagi, Y. Hiruma, M. Suzuki, H. Nagata and T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of V and Ba Substituted $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.358, pp.148-152 (2007).
166. T. Hayashi, S. Sawayanagi, T. Hara, H. Takahashi and S. Ueno, "Influence of Bi Excess and Sr Deficient Compositions on the Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol.32, pp.S1195-1197 (1998).
167. K. Komura, H. Nagata and T. Takenaka, "Ferroelectric Properties of Bismuth Layer-structured Oxides", *Ferroelectrics*, Vol.218, pp.233-240 (1998).
168. F. Yan, Y. Wang, J. Liu, Z. Zhang and X. Chen, "Mechanical Relaxation in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.74, pp.2794-2796 (1999).
169. H. Nagata, T. Takahashi, N. Chikushi and T. Takenaka, "A Series of Bismuth Layer-structured Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, Vol.241, pp.309-316 (2000).
170. 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, pp.5719-5721 (2001).

171. 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).
172. A. L. Kholkin, M. Avdeev, M. E. V. Costa and J. L. Baptista, "Ba-based Layered Ferroelectric Relaxors", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.37, pp.305-313 (2001).
173. A. L. Kholkin, M. Avdeev, M. E. V. Costa and J. L. Baptista, "Dielectric Relaxation in Ba-based Layered Perovskites", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.79, pp.662-664 (2001).
174. C. Miranda, M. E. V. Costa, M. Avdeev, A. L. Kholkin and J. L. Baptista, "Relaxor Properties of Ba-based Layered Perovskites", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1303-1306 (2001).
175. Y. Noguchi, M. Miyayama and T. Kudo, "Direct Evidence of A-site-deficient Strontium Bismuth Tantalate and its Enhanced Ferroelectric Properties", *Phys. Rev. B*, Vol.63, 214102 (2001).
176. Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Osada and M. Kakihana, "Defect Engineering for Control of Polarization Properties in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.7062-7075 (2002).
177. Y. Noguchi, H. Shimizu and M. Miyayama, "Lattice Distortion and Ferroelectric Properties in Pb-substituted $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.110, pp.999-1024 (2002).
178. 菅谷豊, 岸善勝, 古池洋一, 荘司和男, 坂田好一郎, "機械的品質係数の高いネオジム置換された $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 系圧電セラミックス", *日本セラミックス協会学術論文誌*, Vol.110 pp.1032-1034 (2002).
179. 野口祐二, 清水寛之, 宮山勝, "Pb置換 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の格子ひずみと強誘電特性", *日本セラミックス協会学術論文誌*, Vol.110 pp.999-1004 (2002).
180. H. Nagata, M. Itagaki and T. Takenaka, "Piezoelectric 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).
181. M. Miyayama and Y. Noguchi, "Polarization Properties and Oxygen-vacancy Distribution of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramics Modified by Ce and Pr", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.25, pp.2477-2482 (2005).
182. S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.13, pp.1572-1577 (1974).
183. R. W. Wolfe, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, "Crystal Structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ", *Ferroelectrics*, Vol.3, pp.1-7 (1971).
184. L. Pardo, A. Castro, P. Millán, C. Alemany, R. Jiménez and B. Jiménez, " $(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}$ Aurivillius Type Structure Piezoelectric Ceramics Obtained from Mechanochemically Activated Oxides", *Acta mater.*, Vol.48, pp.2421-2428 (2000).
185. A. Moure, L. Pardo, C. Alemany, P. Millán and A. Castro, "Piezoelectric Ceramics Based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ from Mechanochemically Activated Precursors", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1399-1402 (2001).

186. J. Ricote, L. Pardo, A. Moure, A. Castro, P. Millán and D. Chateigner, “Microcharacterisation of Grain-oriented Ceramics Based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ Obtained from Mechanochemically Activated Precursors”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1403-1407 (2001).
187. M. Nanao, M. Hirose and T. Tsukada, “Piezoelectric Properties of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp.5727-5730 (2001).
188. A. Moure and L. Pardo, “Microstructure and Texture Dependence of the Dielectric Anomalies and D.C. Conductivity of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ Ferroelectric Ceramics”, *J. Appl. Phys.*, Vol.97, 084103 (2005).
189. M. Suzuki, H. Nagata, J. Ohara, H. Funakubo and T. Takenaka, “ $\text{Bi}_{3-x}\text{M}_x\text{TiTaO}_9$ (M = La or Nd) Ceramics with High Mechanical Quality Factor Q_m ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.42 pp.6090-6093 (2003).
190. M. Suzuki, S. Inai, T. Tokutsu, H. Nagata and T. Takenaka, “Ferroelectric Property of $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ Based Ceramics with Nd Substitution”, *Ferroelectrics*, Vol.356, pp.62 – 66 (2007).
191. B. Aurivillius, “Mixed bismuth oxides with layer lattices II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *Ark. Kemi.*, Vol.1, pp.499-512 (1949).
192. L. G. V. Uitert and L. Egerton, “Bismuth Titanate. A Ferroelectric”, *J. Appl. Phys.*, Vol.32, p.959 (1961).
193. E. C. Subbarao, “Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Its Solid Solutions”, *Phys. Rev.*, Vol.122, pp.804-807 (1961).
194. S. E. Cummins and L. E. Cross, “Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals”, *J. Appl. Phys.*, Vol.39, pp.2268-2274 (1968).
195. L. E. Cross and R. C. Pohanka, “A Thermodynamic Analysis of Ferroelectricity in Bismuth Titanate”, *J. Appl. Phys.*, Vol.39, pp.3992-3995 (1968).
196. A. Fouskova and L. E. Cross, “Dielectric Properties of Bismuth Titanate”, *J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.2834-2838 (1970).
197. H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic and N. Setter, “Microstructure, Electrical Conductivity, and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.79, pp.3124-3128 (1996).
198. D. Thomazini, M. V. Gelfuso and J. A. Eiras, “Synthesis, Dielectric and Ferroelectric Characterization of Bismuth Titanate Ceramics”, *J. Korean Phys. Soc.*, Vol.32, pp.S1178-1179 (1998).
199. M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Durán and J. F. Fernández, “Factors Affecting the Electrical Conductivity of Donor-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Piezoelectric Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82, pp.2411-2416 (1999).

200. H. S. Shulman, D. Damjanovic and N. Setter, "Niobium Doping and Dielectric Anomalies in Bismuth Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.83, pp.528-532 (2000).
201. L. Sagalowicz, F. Chu, P. Durán-Martin and D. Damjanovic, "Microstructure, Structural Defects, and Piezoelectric Response of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Modified by $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ", *J. Appl. Phys.*, Vol.88, p.7258-7263 (2000).
202. Y. Noguchi and M. Miyayama, "Large Remanent Polarization of Vanadium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.78, pp.1903-1905 (2001).
203. A. Sanson and R. W. Whatmore, "Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ Piezoelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.7127-7130 (2002).
204. M. Kimura, T. Sawada, A. Ando and Y. Sakabe, "Energy Trapping Characteristics of Bismuth Layer Structured Compound $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, pp.5557-5560 (1999).
205. H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He and Y. Song, "A-Site (M_{Ce}) Substitution Effects on the Structures and Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.39, pp.6339-6342 (2000).
206. H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He, Y. Song and Y. Yu, "Effects of A-Site (Na_{Ce}) Substitution with Na-Deficiency on Structures and Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -Based High-Curie-Temperature Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp.6501-6505 (2001).
207. M. Yokosuka, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Mn-Modified $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ Based Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.7123-7126 (2002).
208. S. Zhang, N. Kim, T. R. Shrout, M. Kimura and A. Ando, "High Temperature Properties of Manganese Modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ferroelectric Ceramics", *Solid State Communications*, Vol.140, pp.154-158 (2006).
209. L. Zheng, G. Li, Q. Yin and K.W. Kwok, "Phase Transition and Failure at High Temperature of Bismuth-Layered Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 1317-1320 (2006).
210. C. Voisard, D. Damjanovic and N. Setter, "Electrical Conductivity of Strontium Bismuth Titanate Under Controlled Oxygen Partial Pressure", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.19, pp.1251-1254 (1999).
211. 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, pp.5561-5563 (1999).
212. 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, pp.5613-5615 (2000).
213. N. V. Ramulu, G. Prasad, S. V. Suryanarayana and T. B. Sankaram, "Studies on Electrical Properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_{4-3x}\text{Fe}_{4x}\text{O}_{15}$ ", *Bull. Matter. Sci.*, Vol.23, pp.431-437 (2000).
214. H. Nagata, T. Takahashi, Y. Yano and T. Takenaka, "Electrical Properties of Bismuth Layer-structured Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, Vol.261, pp.219- 224 (2001).

215. M. Zhao, C. Wang, W. Zhong, J. Wang and H. Chen, “Ferroelectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of $\text{Sr}_{1+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ Ceramics ($x=0-1$)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.1455-1458 (2002).
216. H. Nagata and T. Takenaka, “Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics with Sr-Bi-Ti-Ta System”, *Ferroelectrics*, Vol.273, pp.359- 364 (2002).
217. B. Aurivillius, “Mixed oxides with layer lattices III. Structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ”, *Ark. Kemi.*, Vol.2, pp.519-527 (1950).
218. D. Makovec, I. Pribošic, Z. Samardžija and M. Drogenik, “Incorporation of Aliovalent Dopants into the Bismuth-Layered Perovskite-Like Structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.84, pp.2702-2704 (2001).
219. S. Horiuchi, H. Nagata and T. Takenaka, “Piezoelectric Properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ - $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Solid Solution Ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol.324, pp.3 -9 (2005).
220. B. Aurivillius and P. H. Fang, “Ferroelectricity in the Compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ”, *Phys. Rev.*, Vol.126, pp.893-896 (1962).
221. F. Chu, D. Damjanovic, O. Steiner and N. Setter, “Piezoelectricity and Phase Transitions of the Mixed-Layer Bismuth Titanate Niobate $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.78, pp.3142-3144 (1995).
222. T. Kikuchi, A. Watanabe and K. Uchida, “A Family of Mixed-layer Type Bismuth Compounds”, *Mat. Res. Bull.*, Vol.12, pp.299-304 (1977).
223. R. E. Newnham, R. W. Wolfe and J. F. Dorrian, “Structural Basis of Ferroelectricity in the Bismuth Titanate Family”, *Mater. Res. Bull.*, Vol.6, pp.1029-1039 (1971).
224. 島川祐一, 久保佳実, 田内裕基, 神山崇, 浅野肇, “メモリ用強誘電体材料の構造と誘電特性”, *電子情報通信学会技報* 2000-235, pp.47-54 (2001).
225. T. Takenaka and K. Sakata, “Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-structured Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramic”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.24, Suppl. 24-2, pp.730-732 (1985).
226. J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. Trolier- McKinstry and M. Yokoyama, “Fabrication of Textured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by Templated Grain Growth”, *Proc. 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp.943-946 (1996).

第 2 章 ビスマス層状化合物の無配向セラミックス

2.1 まえがき

ビスマス層状化合物は、共振子用の無鉛材料として有望であると考えられる。一方、その大きな結晶異方性のため、比較的容易に結晶配向セラミックスの作製が可能であることが知られている。しかしながら、ビスマス層状化合物の配向セラミックスを、発振子やフィルタなどの共振子用の材料として捉え、その応用に着目した配向セラミックスの研究はこれまでほとんど行われていない。そこでビスマス層状化合物において、共振子特性に及ぼす配向化の影響を明らかにすることが、本研究全体の目的である。本章では、配向化の研究に先立ち、まず、ビスマス層状化合物の無配向セラミックスの共振子としての特性について評価を行う。

種々の圧電デバイスのうち、セラミック発振子やフィルタなどの一般的な共振子においては、近年の電子機器の高周波化の流れを受け、厚みすべり振動、厚み縦振動など圧電性薄板の厚み方向に伝搬する弾性振動を利用する素子が主流となっている。圧電材料の厚み振動の共振特性を詳細に検討するためには、エネルギー閉じ込めの技術が有用となる。ここでは、ビスマス層状化合物のように結晶の異方性が大きい材料においても周波数低下型のエネルギー閉じ込めが容易な、厚み縦 2 次高調波を用いて評価を行う。こうして得られた結果を従来の鉛系ペロブスカイト化合物系材料と比較し、ビスマス層状化合物を用いたセラミック発振子の実用性についての評価を示す。

2.2 圧電共振子におけるエネルギー閉じ込め

圧電共振子は圧電素子の機械的共振を利用するものであり、その外形寸法や分極方向、電極構造等で決まる様々な振動モードを用いて共振を励振する。表 2.1 に圧電共振子に用いられる主な振動モードと基準長、利用周波数、用途などを示す。共振子の共振周波数は基準となる外形寸法に反比例する。例えば、円板型の素子を利用する場合、径方向振動モードでは直径が基準長であり、直径が小さくなるほど共振周波数は高くなる。したがって、高周波の共振を利用するためには、基本的には外形寸法の小さい素子を用いることになる。ただし、同じ形状の素子であっても振動モードが異なれば基準長も異なるので、他の振動モードを利用することで共振周波数を高周波化させることも可能である。例えば、円板状素子の場合に径方向振動ではなく、より寸法の小さな厚み方向を基準長とする振動モードを利用することで高周波の共振を得ることができる。セラミック共振子においてはその機械的強度や加工性の

問題から、MHz 以上の周波数領域では、厚みすべり振動、厚み縦振動など圧電性薄板の厚み方向寸法を基準長とするモードが主に使用される。

表 2.1 圧電共振子の主な振動モードと利用周波数、用途

振動モード	主な素子形状	基準長	利用周波数	用途
屈曲振動	矩形板、円板など	長辺、直径など	数十 Hz～50kHz	ブザー
長さ振動	矩形板	長辺、短辺	50kHz～1MHz	フィルタ、発振子
径方向振動	円板	直径	100kHz～数 MHz	フィルタ、発振子
厚みすべり振動	矩形板	厚み	1MHz～十数 MHz	フィルタ、発振子
厚み縦振動	矩形板、円板など	厚み	1MHz～20MHz	フィルタ
厚み縦 3 次高調波	矩形板、円板など	厚み	20～50MHz	発振子

しかし、薄板状素子の厚みすべり振動、厚み縦振動など素子の外形寸法のうち、最大でないものを基準長とする振動モードを利用する場合、より寸法の大きい外形寸法を基準とする振動の高調波(ある周波数成分をもつ弾性波に対して、その整数倍の高次の周波数成分をもつ弾性波)が、スプリアス(不要な振動)として励振され、本来利用したい振動モードの妨げとなる場合がある。例えば、円板の厚み縦振動を利用する場合には、径方向振動の高調波がスプリアスとして存在し、厚み縦振動の共振に対しての妨げとなる。このため、厚み振動モードを共振子として利用する場合、こういったスプリアスを抑制する設計手法の導入が必須となる。一般的には、周波数低下型のエネルギー閉じ込めが利用される^{1,2)}。周波数低下型のエネルギー閉じ込めは、図 2.1 に示すように、圧電板上に部分的に電極を設けることでその電極直下にのみ振動のエネルギーを閉じ込め、圧電板の輪郭を基準長とするスプリアスを抑制し、良好な厚み振動の共振を実現する技術である。ただし、エネルギー閉じ込めを実現するためには、圧電定数や弾性率といった圧電材料の材料定数が、振動モードごとに決まるある条件を満たしていなければならない。例えば、耐熱性に優れ、共振子応用に適したチタン酸鉛系材料や、Mn や Sb を添加したいわゆるハード系 PZT 材料では、厚み縦振動の基本波モードでは材料定数が周波数低下型のエネルギー閉じ込めの条件を満たしておらず、原理的に周波数低下型のエネルギー閉じ込めが困難である。こういったことから、現在、主流となっている MHz 域の共振子では、厚み縦振動の基本波モードはほとんど用いられず、チタン酸鉛系材料やハード系 PZT 材料の材料定数が周波数低下型エネルギー閉じ込めの条件を満たす厚みすべり振動モード、及び、厚み縦 3 次高調波モードが一般的に使用される。

ビスマス層状化合物の場合も、材料定数の関係から厚み縦振動の基本波モードでは、周波数低下型のエネルギー閉じ込めが困難である。一方、厚みすべり振動モード、厚み縦 3 次高調波モードではエネルギー閉じ込めが可能であるが、ビスマス層状化合物は概して電気機械結合係数が小さいため、部分電極による周波数低下の効果が小さく、閉じ込めの効果が小さい。このため、素子の振動漏れが生じやすく、良好な単一共振を得るには詳細な素子設計が必要となる。このようなことから、ビスマス層状化合物の厚み振動モードの圧電性評価は PZT など鉛系ペロブスカイト化合物に比べて難易度が高く、材料そのものの特性を素子設計上の要因と分離して簡便に評価することが難しい。

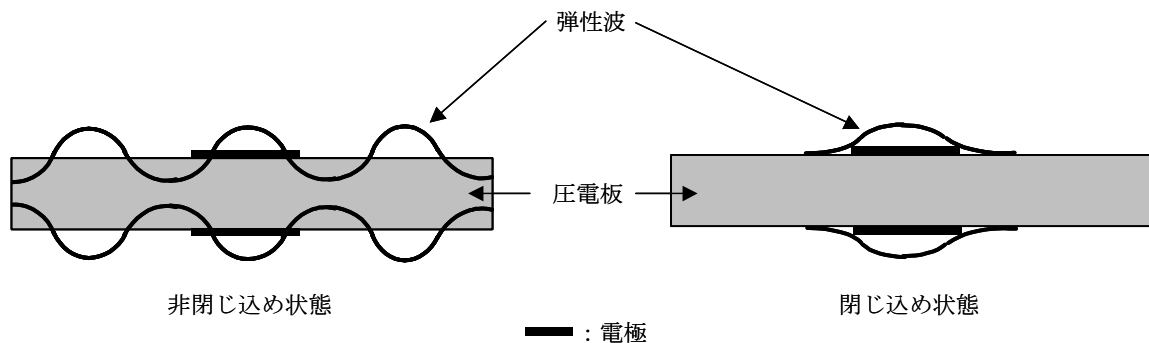


図 2.1 周波数低下型エネルギー閉じ込めの概念図

2.3. 厚み縦 2 次高調波のエネルギー閉じ込め

一方、図 2.2 に示すような、圧電性薄板の厚み方向 1/2 の位置に内部電極を 1 層挿入した積層構造素子を用いて励振する厚み縦 2 次高調波モードが、数十 MHz 帯で用いる共振子向けの振動モードとして提案されている^{3,4)}。通常の単板状圧電体では、偶数次の高調波を電氣的に励振することは不可能であるが、内部電極を 1 層挿入し、そこに両主面の外部電極と逆位相の電位を与えることで 2 次の高調波が励振可能となる。厚み縦 2 次高調波モードは厚みすべり振動モード、厚み縦 3 次高調波モードと同様、チタン酸鉛系材料やハード系 PZT においても周波数低下型のエネルギー閉じ込めが原理的に可能であることが示されている^{3,4)}。また、いくつかのビスマス層状化合物でもエネルギー閉じ込めが可能であることがわかっている。さらに厚みすべり振動モード、厚み縦 3 次高調波モードに比べて素子構造の影響を受けにくく、ビスマス層状化合物においても良好な圧電応答が容易に得られる⁵⁾。

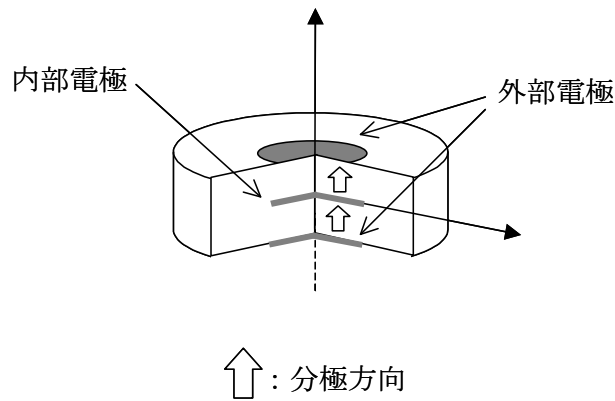


図 2.2 厚み縦 2 次高調波モード素子の模式図

2.4 ビスマス層状化合物の厚み縦 2 次高調波特性

ビスマス層状化合物は第 1 章の 3 節で示したように、極めて大きな結晶異方性など従来の鉛系ペロブスカイト化合物とは大きく異なる特徴を有している。現在、実際に用いられている圧電セラミックデバイスには圧電材料として、主に鉛系ペロブスカイト化合物が用いられており、当然、これら鉛系ペロブスカイト化合物にあわせたデバイス設計、材料評価方法が一般的に用いられている。しかし、ビスマス層状化合物など鉛系ペロブスカイト化合物と物性の大きく異なる材料に対しては従来のデバイス設計、評価法は必ずしも適しておらず、その特徴を十分に考慮した手法が必要となる。圧電セラミックスの諸特性は振動モードによって異なるので、本来、振動モードごとの評価が必要である。しかし、同じ厚み振動であれば振動モードが異なっても、電気機械結合係数や機械的品質係数 Q_m 、共振周波数の温度依存性など主要圧電特性の傾向は一般的に概ね同様であると考えられるので、ここでは素子構造の影響を避け、かつ、簡便にビスマス層状化合物の共振子としての基本的特性を評価することを優先し、内部電極を 1 層含む積層構造素子を作製し、厚み縦 2 次高調波モードを用いてビスマス層状化合物の評価を行うこととした。厚み縦 2 次高調波モードを用い、ビスマス層状化合物 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN)、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBT)、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT)、及び、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBT) について、電気機械結合係数、機械的品質係数 Q_m 、共振周波数の温度依存性などの共振子特性を評価した。

2.4.1 実験方法

試料作製プロセスのフローチャートを図 2.3 に、また、その模式図を図 2.4 に示す。まず、出発原料として高純度の SrCO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、及び、 MnCO_3 を準備し、以下の組成式にしたがって調合を行った。焼結助剤として各組成に微量の MnCO_3 を添加した。

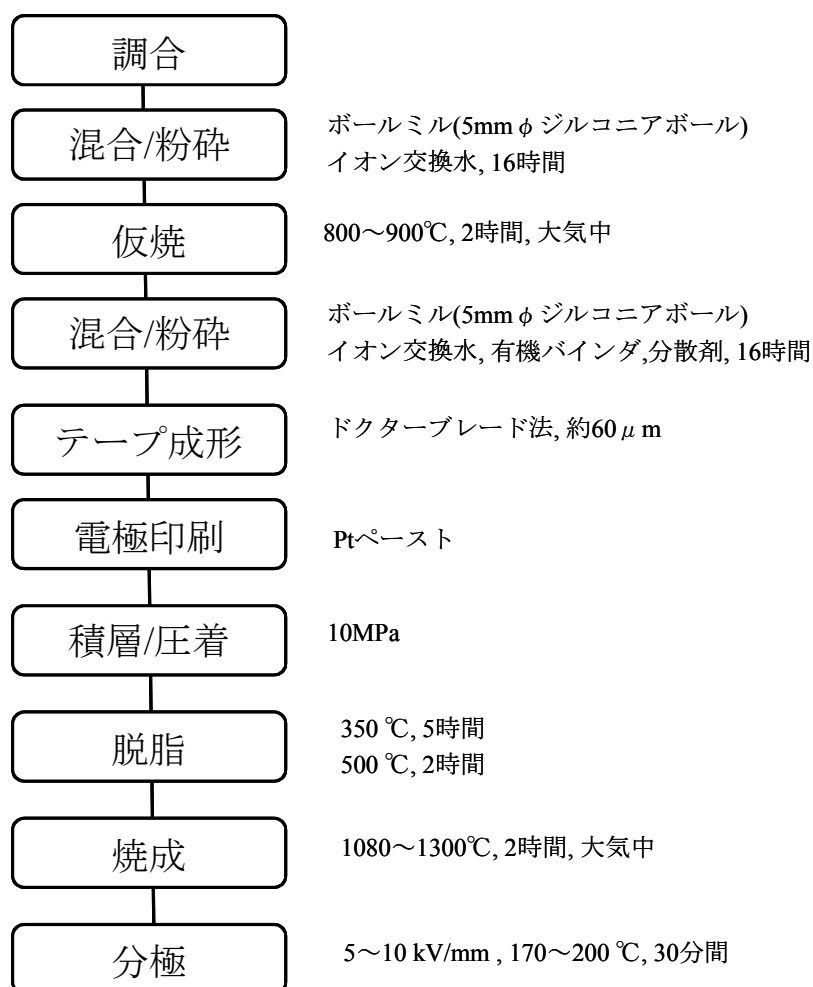
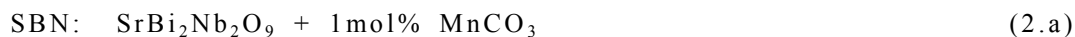


図 2.3 厚み縦 2 次高調波モード素子の試料作製プロセス

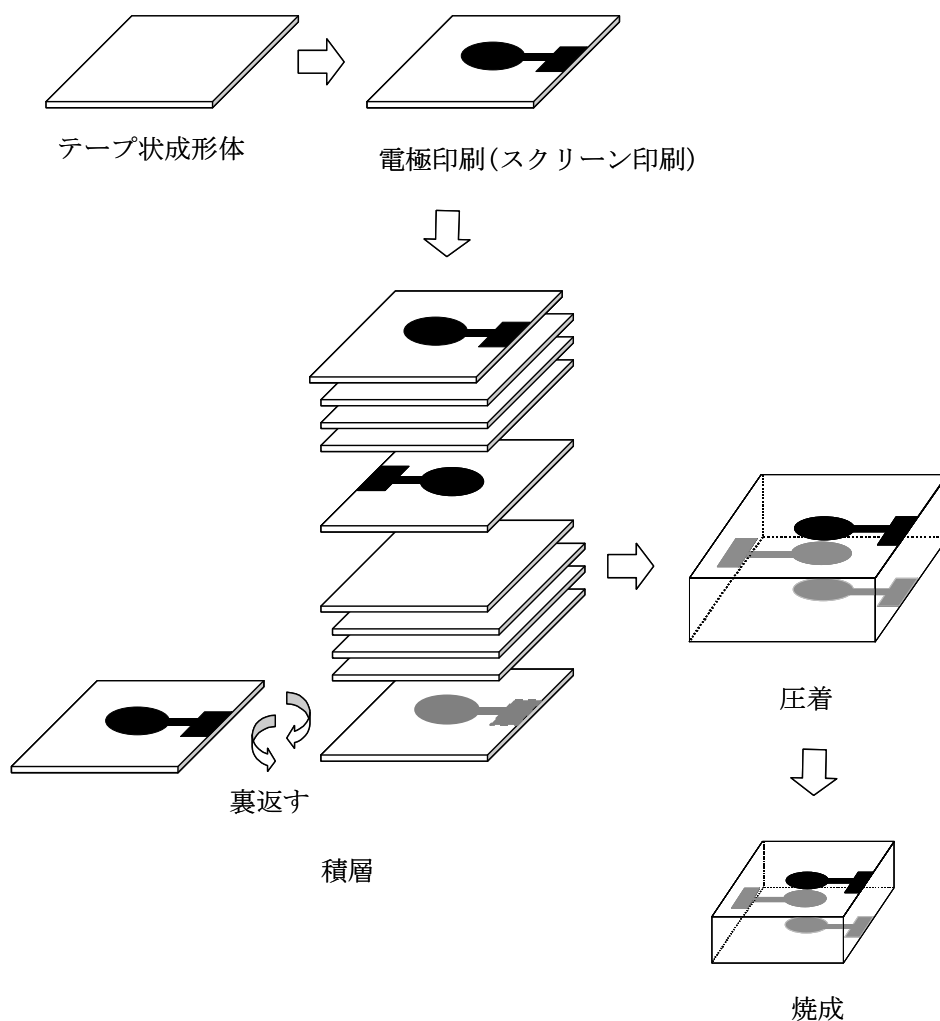


図 2.4 厚み縦 2 次高調波モード素子の試料作製プロセス模式図

この混合粉を 5mm φ のジルコニアボールを用い、イオン交換水中にて 16 時間、ボールミルにより湿式混合、粉碎を行った。この混合粉を乾燥後、800~900℃ で 2 時間、大気中で仮焼し、所望の材料を合成した。この仮焼粉にイオン交換水、有機バインダ、分散剤などを混合し、5mm φ のジルコニアボールを用いてイオン交換水中で 16 時間、再びボールミルで湿式混合、粉碎して、テープ成形用のスラリー(液体にセラミック粉体を分散させた懸濁体)を得た。このスラリーを用い、ドクターブレード法(スラリーを狭い隙間から漏出させることで、テープ状のセラミックス成形体を作製する方法。ドクターブレードと呼ばれる刃をフィルム状の樹脂シートの上に乗せ、樹脂シートとの間に隙間を形成する。ブレードの片側にスラリーを入れ、反対方向に樹脂シートを一定速度で引っ張ることで、隙間からスラリーが漏出し、樹脂シート上に一定厚みのテープ状成形体が成形される⁶⁾。)にてテープ成形を行った。テープの厚みは約 60μm とした。こうして得たテープ状成形体に Pt ペーストをスクリーン印刷によって塗布し、内部電極、及び、外部電極を形成した後、積層、10MPa の加圧により圧着して成形

体を得た。この成形体を 350 °C で 5 時間、さらに 500 °C で 2 時間熱処理することで有機バインダの除去を行った。その後、1080~1300°C で 2 時間、大気中で焼成し、厚み縦 2 次高調波素子を作製した。各試料の仮焼温度、焼成温度は焼成体の密度を基準として、また、分極条件は圧電特性を基準として材料ごとに最適値を求めた。各材料の最適値を表 2.2 に示す。

表 2.2 各材料の作製条件

組成	仮焼温度 / °C	焼成温度 / °C	分極電界 / kV/mm	分極温度 / °C
(Pb, La)(Ti, Mn)O ₃	900	1200	5	150
SBN	900	1300	5	200
NBT	800	1080	8	170
CBT	900	1150	10	200
SBT	900	1220	8	170

また比較のため、同様の方法を用いて内部電極を含まない単板状の素子を作製した。これらの素子の両主面に Ag スパッタによって分極用の全面電極を形成し、これを用いて 150~200 °C のシリコンオイル中で、5~10kV/mm の電界を 30 分間印加することで分極処理を行った。分極後に希硝酸によるエッチングで分極用の電極を除去した。こうして得られた素子の模式図を図 2.5 に示す。得られたセラミックスの諸物性の評価は単板状素子を用いて行った。X 線回折(XRD ; Rigaku RINT-2000)による結晶構造の評価、走査型電子顕微鏡(SEM ; 日立製作所 S-400)による微細構造の観察を行った。また、SEM 像から画像解析により平均粒径の算出を行った。焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。

圧電特性の評価はインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカー HP4194A)を用い、IEEE スタンド 7)に則して行った。また、1 MHz での比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ の温度依存性を -150 °C から 900 °C の温度範囲で、共振周波数と反共振周波数の温度依存性を -60 °C から 400 °C の温度範囲で測定した。室温以下の測定は液体窒素、あるいは、炭酸ガスを用いて試料を冷却して行った。また、高温での測定は電気炉を用いて行った。共振周波数の温度変化率 f_r -TC については、以下の式を用いて算出した。

$$f_r\text{-TC} = \Delta f_r / (f_{r20^\circ\text{C}} \times \Delta t) \quad (2.1)$$

式中、 Δf_r は対象となる温度範囲での共振周波数の変化量、 $f_{r20^\circ\text{C}}$ は 20°C での共振周波数である。また、 Δt は対象となる温度範囲の幅である。なお、対象となる温度範囲で温度に対する共振周波数の変化が正の場合には $f_r\text{-TC}$ を正の数値で表し、温度に対する共振周波数の変化が負の場合には、 $f_r\text{-TC}$ を負の数値で表すこととする。

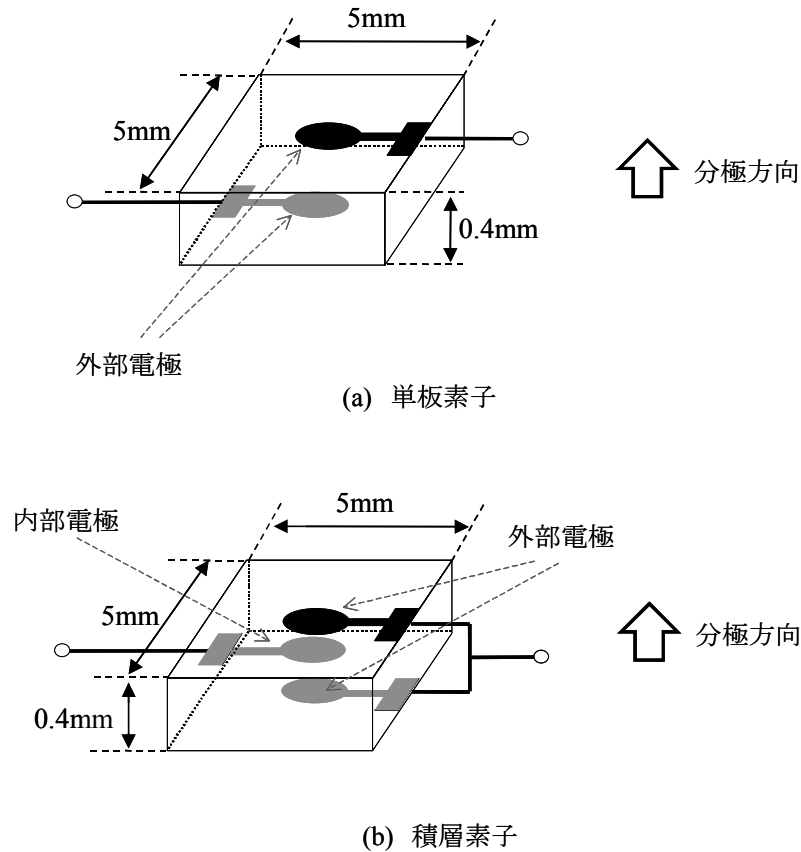


図 2.5 評価に用いた素子の模式図

2.4.2 圧電特性の評価⁸⁻¹¹⁾

厚み縦 2 次高調波素子を用いてビスマス層状化合物の共振子特性を評価するにあたり、まず初めに CBT の評価を行った。CBT は 1962 年に Subbarao によって初めて報告されたビスマス層状構造化合物で¹²⁾、1 対の Bi_2O_2 層に 4 つの擬ペロブスカイト酸素八面体が挟まれた $m=4$ の構造をもち、 800°C 近い高いキュリー点を特徴とする。高温での使用が可能なセンサなどへの応用も期待される材料である¹³⁻¹⁷⁾。

得られたセラミックス試料の密度は $6.90 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、相対密度は約 95% であり、良好な焼結

体が得られているものと考えられる。図 2.6 に焼結体、及び、これを粉砕して得た粉末試料の XRD プロファイルを示す。粉末試料のプロファイルより、ほぼ単相のビスマス層状構造化合物が得られているものと考えられる。また、焼結体試料のプロファイルは粉末試料のプロファイルと概ね一致しており粒子配向はみられない。図 2.7 に SEM により観察した焼結体表面の典型的な微細構造を示す。ビスマス層状化合物特有の板状の結晶粒が観察されるが、その配置はランダムであり、XRD による評価と同様、粒子配向は確認されない。板状結晶粒の平均粒径は板の面方向で約 7.2 μm 、厚み方向で約 1.3 μm であった。

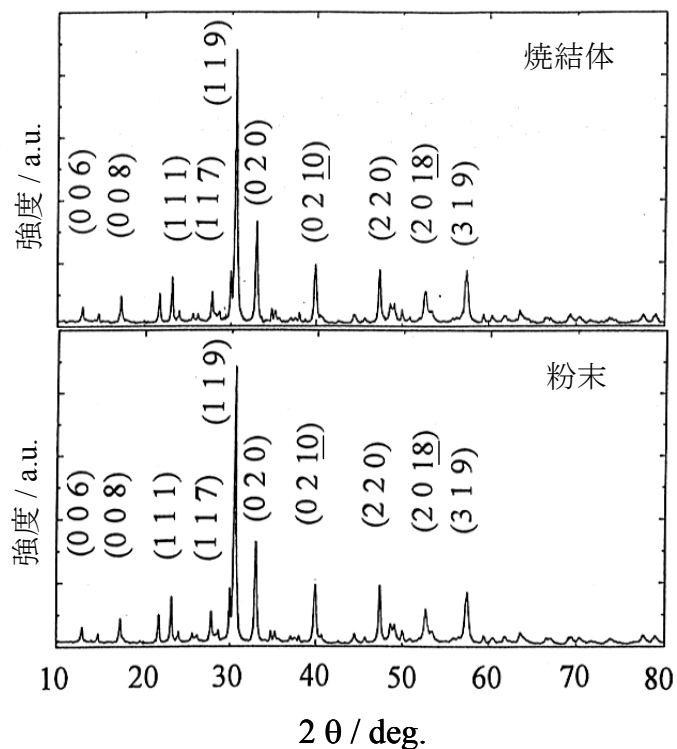


図 2.6 CBT の XRD プロファイル

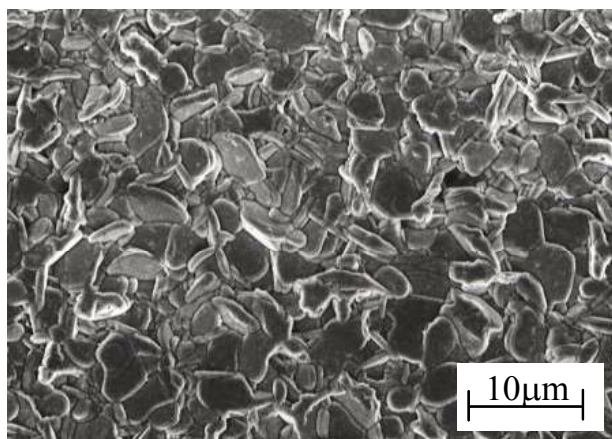


図 2.7 CBT の微細構造

図 2.8 に $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の温度依存性を示す。約 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ に比誘電率の顕著なピークが観察される。斜方晶から正方晶への相転移点、すなわちキュリー点を示すものと思われる。CBT のキュリー点については過去に $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ との報告¹⁸⁾があり、今回の値は、この報告よりやや高い結果となった。この原因に関しては、今回の組成が Mn を微量添加したものであることや、作製プロセスの相違などが原因であると考えられるが、詳細については不明である。

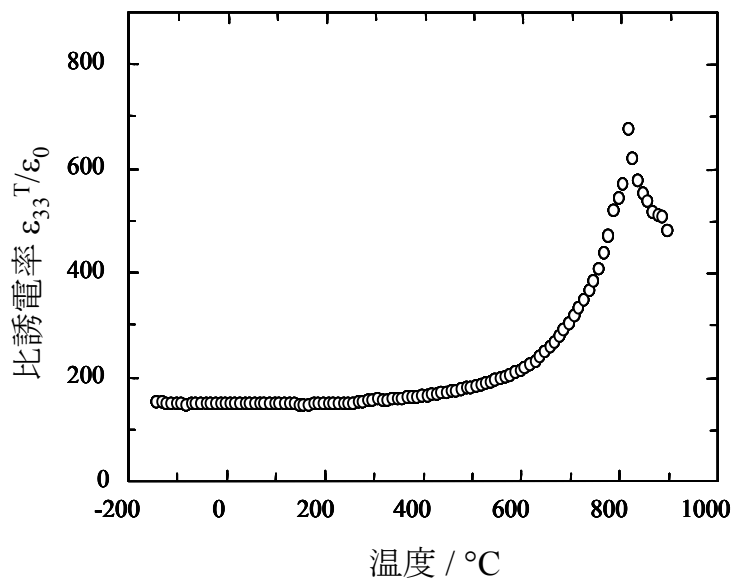
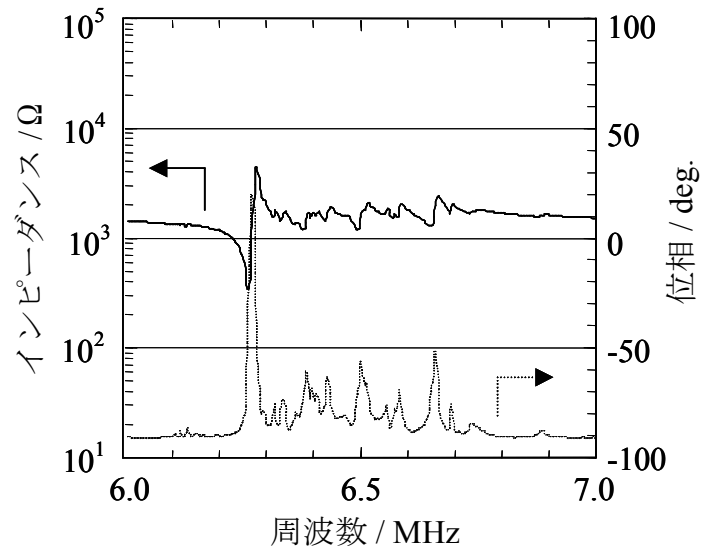
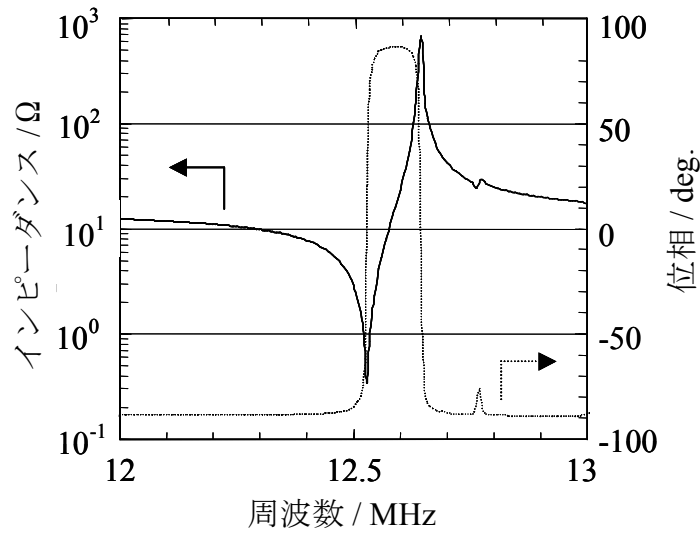


図 2.8 CBT の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の温度依存性

図 2.9 に単板状素子の厚み縦基本波モードと積層構造素子の厚み縦 2 次高調波モードの共振特性を示す。単板状素子では厚み縦基本波モードの共振によるインピーダンスのレスポンスは小さく、さらにその周囲に径方向振動など、輪郭モードの高次振動であると思われる多くのスプリアスが発生しており、エネルギー閉じ込めは実現していない。一方、積層構造素子の厚み縦 2 次高調波モードでは、レスポンスの大きな良好な共振特性が得られており、単板状素子で見られるようなスプリアスもほとんどみられない。このことから、積層構造を用いることによって、周波数低下型のエネルギー閉じ込めが良好に実現していることが確認される。積層構造素子の厚み縦 2 次高調波の電気機械結合係数は 13.9%、機械的品質係数 Q_m は 2560 であった。図 2.10 に共振周波数、及び、反共振周波数の温度依存性を示す。CBT の周波数温度変化は今回測定を行った $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でほぼニアであり、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ での共振周波数の温度変化率 $f_r\text{-TC}$ は $-31.0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。表 2.3 に CBT の厚み縦 2 次高調波モードの圧電諸特性をまとめる。



(a) 単板状素子の厚み縦基本波モード



(b) 積層構造素子の厚み縦 2 次高調波モード

図 2.9 CBT 素子の共振特性

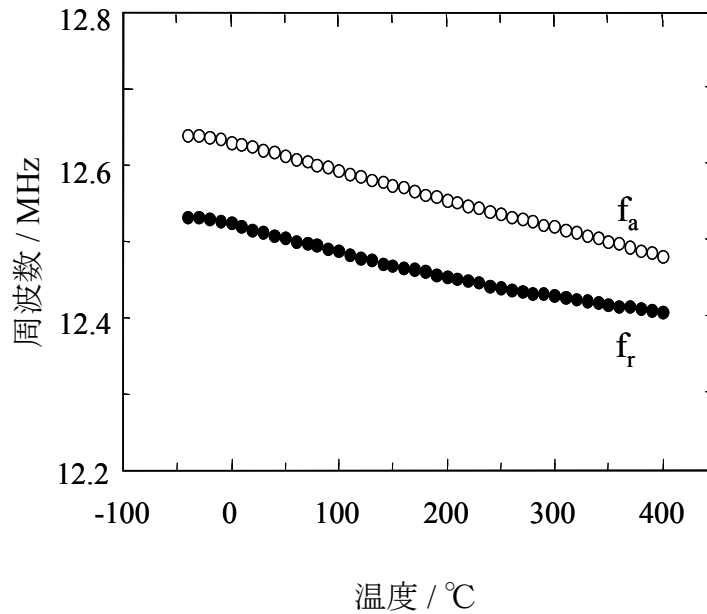


図 2.10 CBT の共振周波数と反共振周波数の温度依存性

f_r : 共振周波数、 f_a : 反共振周波数

表 2.3 CBT の厚み縦 2 次高調波モードの圧電諸特性

密度 / kg/m^3	6.90×10^3
キュリー点 / $^{\circ}\text{C}$	820
比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	154
電気機械結合係数 / %	13.9
機械的品質係数 Q_m	2560
f_r -TC / $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	-31.0

続いて、CBT 同様に、SBN、NBT、及び、SBT の電気機械結合係数、機械的品質係数 Q_m 、及び、共振周波数の温度変化率などの評価を行った。また、比較のため、代表的な共振子用の鉛系ペロブスカイト化合物材料であるチタン酸鉛系材料($\text{Pb, La})(\text{Ti, Mn})\text{O}_3$ の厚み縦 2 次高調波の評価を同時に行った。結果を表 2.4 に示す。ビスマス層状化合物は、チタン酸鉛系材料と比較するといずれも機械的品質係数 Q_m は同等以上である。また、いずれの材料もチタン酸

鉛系材料よりもキュリー点が高く、高温環境での周波数変動は小さいことが期待される。さらに、SBN、CBT の共振周波数温度変化率はそれぞれ、 $-30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、 $-20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ とチタン酸鉛系材料よりも良好であった。以上の結果より、共振子の周波数精度の面に関しては、SBN、CBT は従来のチタン酸鉛系材料と同等以上の優れた材料であると考えられる。

表 2.4 各材料の圧電諸特性

組成	電気機械 結合係数/%	機械的品質係数 Q_m	共振周波数温度 変化率/ $\text{ppm}/^\circ\text{C}$	キュリー点 $/^\circ\text{C}$
$(\text{Pb, La})(\text{Ti, Mn})\text{O}_3$	41	1200	-50	310
SBN	17	2000	-20	420
NBT	20	4000	-150	650
CBT	14	3000	-30	820
SBT	20	2000	-50	500

共振周波数温度変化率は $-20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で測定

2.4.3 分散曲線の計算

前節では、ビスマス層状化合物の無配向セラミックスの積層構造素子を作製し、厚み縦 2 次高調波のエネルギー閉じ込めが良好に実現されることを実験的に示した。本節では、CBT を例に、厚み縦 2 次高調波モードにおける分散曲線を数値計算によって求め、周波数低下型のエネルギー閉じ込めが実現することの、理論的な確認を行う。

分散曲線とは、圧電素子に音響弾性波を伝搬させた場合に、どのようなモードの振動が素子上を伝搬するかを解析するための図である。ここでは、内部電極を 1 層挿入した積層構造素子のモデルを考え、境界条件の存在下で、Lamb 波(縦波と横波が結合して基板の上下面で反射を繰り返しながら伝搬するバルク波)の伝搬特性を明らかにする。計算に用いた CBT の材料定数を表 2.5 に示す。これらの値は表 2.6 に示す形状の素子を作製し、その圧電特性から、IEEE スタンダードに基づき算出した値である。

表 2.5 CBT の材料定数

密度 ρ / kg/m ³	6.90×10^3
弾性スティフネス / N/m ²	
c_{11}^E	15.1×10^{10}
c_{13}^E	2.89×10^{10}
c_{33}^E	15.0×10^{10}
c_{55}^E	5.78×10^{10}
比誘電率	
$\epsilon_{11}^S / \epsilon_0$	151
$\epsilon_{33}^S / \epsilon_0$	147
圧電定数 / C/m	
e_{31}	-0.135
e_{33}	2.17
e_{15}	0.82
ポアソン比 σ'	0.23

表 2.6 材料定数の算出に用いた素子の形状

振動モード	寸法 / mm
31 モード	12×3×1(厚み) (矩形板状)
33 モード	1×1×3(厚み) (角柱状)
15 モード	3×1×0.5(厚み) (矩形板状)

まず、図 2.11 に示すように、 $x_3=0$ で接地された、内部電極のある圧電板の波動を考える。 x_2 方向には波動が伝搬しないと考え、

$$\partial/\partial x_2 = 0 \quad (2.2)$$

とする。式(2.2)の条件では、運動方程式と電界に関するガウスの法則は以下のようなになる。

$$c_{11}^E(\partial^2 U_1/\partial x_1^2) + c_{55}^E(\partial^2 U_3/\partial x_3^2) + (c_{13}^E + c_{55}^E)(\partial^2 U_3/\partial x_1 \partial x_3) + (e_{31} + e_{15})(\partial^2 \phi / \partial x_1 \partial x_3) = -\rho \omega^2 U_1 \quad (2.3)$$

$$(c_{13}^E + c_{55}^E)(\partial^2 U_1/\partial x_1 \partial x_3) + c_{33}^E(\partial^2 U_3/\partial x_3^2) + c_{55}^E(\partial^2 U_3/\partial x_1^2) + e_{15}(\partial^2 \phi / \partial x_1^2) + e_{33}(\partial^2 \phi / \partial x_3^2) = -\rho \omega^2 U_3 \quad (2.4)$$

$$(e_{13} + e_{31})(\partial^2 U_1/\partial x_1 \partial x_3) + e_{15}(\partial^2 U_3/\partial x_1^2) + e_{33}(\partial^2 U_3/\partial x_3^2) - \epsilon_{11}^S(\partial^2 \phi / \partial x_1^2) + \epsilon_{33}^S(\partial^2 \phi / \partial x_3^2) = 0 \quad (2.5)$$

ここで、 U_1 、 U_3 はそれぞれ、 x_1 、 x_3 方向の変位、 ϕ は電位を表す。

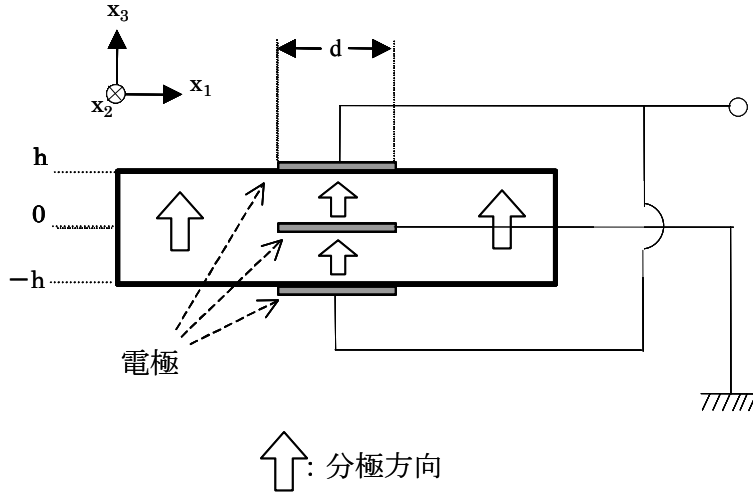


図 2.11 内部電極のある圧電板の模式図

U_1 、 U_3 、 ϕ が以下の対称性を持つとして式(2.6)~(2.8)を仮定する。

$$U_1(-x_3) = -U_1(x_3)、U_3(-x_3) = U_3(x_3)、\phi(-x_3) = \phi(x_3)$$

$$U_1 = j U_{10} \sin(\alpha x_3 \pm \beta) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.6)$$

$$U_3 = U_{30} \cos(\alpha x_3 \pm \beta) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.7)$$

$$\phi = \phi_0 \cos(\alpha x_3 \pm \beta) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.8)$$

複号は上が $x_3 \geq 0$ 、下が $x_3 < 0$

U_{10} 、 U_{30} 、 ϕ_0 はそれぞれ、 U_1 、 U_3 、 ϕ の振幅を表し、 γ 、 α 、 β はそれぞれ、 x_1 、 x_3 方向の伝搬定数、位相因子である。式(2.6)~(2.8)を式(2.3)~(2.5)に代入すると式(2.9)が得られる。

$$\begin{pmatrix} c_{11}^E r^2 + c_{55}^E \alpha^2 - \rho \omega^2 & (c_{13}^E + c_{55}^E) \gamma \alpha & (e_{31} + e_{15}) \gamma \alpha \\ (c_{13}^E + c_{55}^E) \gamma \alpha & c_{11}^E \gamma^2 + c_{55}^E \alpha^2 - \rho \omega^2 & e_{15} \gamma^2 + e_{33} \alpha^2 \\ (e_{31} + e_{15}) \gamma \alpha & e_{15} \gamma^2 + e_{33} \alpha^2 & -\epsilon_{11}^S \gamma^2 - \epsilon_{33}^S \alpha^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{10} \\ U_{30} \\ \phi_0 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (2.9)$$

式(2.9)において、 $(U_{10}$ 、 U_{30} 、 $\phi_0)$ が 0 以外の解を持つためには以下の条件が必要である。

$$\begin{vmatrix} c_{11}^E r^2 + c_{55}^E \alpha^2 - \rho \omega^2 & (c_{13}^E + c_{55}^E) \gamma \alpha & (e_{31} + e_{15}) \gamma \alpha \\ (c_{13}^E + c_{55}^E) \gamma \alpha & c_{11}^E \gamma^2 + c_{55}^E \alpha^2 - \rho \omega^2 & e_{15} \gamma^2 + e_{33} \alpha^2 \\ (e_{31} + e_{15}) \gamma \alpha & e_{15} \gamma^2 + e_{33} \alpha^2 & -\epsilon_{11}^S \gamma^2 - \epsilon_{33}^S \alpha^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.10)$$

式(2.10)は α^2 に関して3次式であり、この解を $\pm \alpha_i$ ($i = 1 \sim 3$)とする。ここで、 U_{10} 、 U_{30} 、 ϕ_0 の比を3つの α_i について、それぞれ $(U_{10} : U_{30} : \phi_0)_i = (F_{i1} : F_{i2} : F_{i3})$ とすると、 U_1 、 U_3 、 ϕ はそれぞれ以下の式で表される。

$$U_1 = j \sum_{i=1}^3 K_i F_{i1} \sin(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.11)$$

$$U_3 = \sum_{i=1}^3 K_i F_{i2} \cos(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.12)$$

$$\phi = \sum_{i=1}^3 K_i F_{i3} \cos(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.13)$$

ここで、応力 $T_{x_3x_2}$ 、 $T_{x_3x_3}$ 、及び、電気変位 D_{x_3} はそれぞれ、以下のように定義される。

$$T_{x_3x_2} = c_{55}^E \{ (\partial U_1 / \partial x_3) + (\partial U_3 / \partial x_1) \} + e_{15} (\partial \phi / \partial x_1) \quad (2.14)$$

$$T_{x_3x_3} = c_{13}^E (\partial U_1 / \partial x_1) + c_{33}^E (\partial U_3 / \partial x_3) + e_{33} (\partial \phi / \partial x_3) \quad (2.15)$$

$$D_{x_3} = e_{31} (\partial \phi / \partial x_1) + e_{33} (\partial \phi / \partial x_3) - \epsilon_{33}^S (\partial \phi / \partial x_3) \quad (2.16)$$

式(2.14)～(2.16)に式(2.11)～(2.13)を代入して、

$$T_{x_3x_2} = j \sum_{i=1}^3 K_i G_{i1} \cos(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.17)$$

$$T_{x_3x_3} = - \sum_{i=1}^3 K_i G_{i2} \sin(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.18)$$

$$D_{x_3} = - \sum_{i=1}^3 K_i G_{i3} \sin(\alpha_i x_3 \pm \beta_i) \exp\{j(\gamma x_1 - \omega t)\} \quad (2.19)$$

が得られる。ただし、

$$\begin{pmatrix} G_{i1} \\ G_{i2} \\ G_{i3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{55}^E \alpha_i & c_{55}^E \gamma & e_{15} \gamma \\ c_{13}^E \gamma & c_{33}^E \alpha_i & e_{33} \alpha_i \\ e_{31} \alpha_i & e_{33} \gamma & -\epsilon_{33}^S \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{i1} \\ F_{i2} \\ F_{i3} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

とする。

ここで、 $x_3 = 0$ での境界条件として $U_1 = 0$ 、 $\phi = 0$ 、及び、 $\partial T_{x_3x_3} / \partial x_3 = 0$ ($T_{x_3x_3}$ が x_3 について連続)を設定すると、式(2.11)、(2.13)、(2.15)より、それぞれ、

$$\sum_{i=1}^3 K_i F_{i1} \sin \beta_i = 0 \quad (2.21)$$

$$\sum_{i=1}^3 K_i G_{i2} \sin \beta_i = 0 \quad (2.22)$$

$$\sum_{i=1}^3 K_i F_{i3} \cos \beta_i = 0 \quad (2.23)$$

が導かれる。次に、 $x_3 = \pm h$ では、電極の質量負荷を無視すれば、 $T_{x_3x_2} = 0$ 、 $T_{x_3x_3} = 0$ である。また、表面に電極がない場合(open)は $D_{x_3} = 0$ 、電極が形成されている場合(short)は $\phi = 0$ であるから、式(2.17)、(2.18)、(2.19)、及び、(2.13)より、

$$\sum_{i=1}^3 K_i G_{i1} \cos(\alpha_i h \pm \beta_i) = 0 \quad (2.24)$$

$$\sum_{i=1}^3 K_i G_{i2} \sin(\alpha_i h \pm \beta_i) = 0 \quad (2.25)$$

open の場合 $\sum_{i=1}^3 K_i G_{i3} \sin(\alpha_i h \pm \beta_i) = 0 \quad (2.26)$

short の場合 $\sum_{i=1}^3 K_i F_{i3} \cos(\alpha_i h \pm \beta_i) = 0 \quad (2.27)$

が導かれる。ここで、 $C_i \equiv \cos(\alpha_i h)$ 、 $S_i \equiv \sin(\alpha_i h)$ 、 $K_i' \equiv K_i \sin\beta_i$ 、 $K_i'' \equiv K_i \cos\beta_i$ と置くと、式(2.21)~(2.27)はまとめて、

open の場合

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{21} & F_{31} & 0 & 0 & 0 \\ G_{12} & G_{12} & G_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{13} & F_{23} & F_{33} \\ -G_{11}S_1 & -G_{21}S_2 & -G_{31}S_3 & G_{11}C_1 & G_{21}C_2 & G_{31}C_3 \\ G_{12}C_1 & G_{22}C_2 & G_{32}C_3 & G_{12}S_1 & G_{22}S_2 & G_{32}S_3 \\ G_{13}C_1 & G_{23}C_2 & G_{33}C_3 & G_{13}S_1 & G_{23}S_2 & G_{33}S_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1' \\ K_2' \\ K_3' \\ K_1'' \\ K_2'' \\ K_3'' \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (2.28)$$

short の場合

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{21} & F_{31} & 0 & 0 & 0 \\ G_{12} & G_{12} & G_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{13} & F_{23} & F_{33} \\ -G_{11}S_1 & -G_{21}S_2 & -G_{31}S_3 & G_{11}C_1 & G_{21}C_2 & G_{31}C_3 \\ G_{12}C_1 & G_{22}C_2 & G_{32}C_3 & G_{12}S_1 & G_{22}S_2 & G_{32}S_3 \\ G_{13}C_1 & G_{23}C_2 & G_{33}C_3 & G_{13}S_1 & G_{23}S_2 & G_{33}S_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1' \\ K_2' \\ K_3' \\ K_1'' \\ K_2'' \\ K_3'' \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (2.29)$$

と表される。 $(K_1' K_2' K_3' K_1'' K_2'' K_3'')$ が 0 以外の解を持つためには次の条件が必要である。

open の場合

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} & F_{21} & F_{31} & 0 & 0 & 0 \\
 G_{12} & G_{12} & G_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & F_{13} & F_{23} & F_{33} \\
 -G_{11}S_1 & -G_{21}S_2 & -G_{31}S_3 & G_{11}C_1 & G_{21}C_2 & G_{31}C_3 \\
 G_{12}C_1 & G_{22}C_2 & G_{32}C_3 & G_{12}S_1 & G_{22}S_2 & G_{32}S_3 \\
 G_{13}C_1 & G_{23}C_2 & G_{33}C_3 & G_{13}S_1 & G_{23}S_2 & G_{33}S_3
 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.30)$$

short の場合

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} & F_{21} & F_{31} & 0 & 0 & 0 \\
 G_{12} & G_{12} & G_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & F_{13} & F_{23} & F_{33} \\
 -G_{11}S_1 & -G_{21}S_2 & -G_{31}S_3 & G_{11}C_1 & G_{21}C_2 & G_{31}C_3 \\
 G_{12}C_1 & G_{22}C_2 & G_{32}C_3 & G_{12}S_1 & G_{22}S_2 & G_{32}S_3 \\
 G_{13}C_1 & G_{23}C_2 & G_{33}C_3 & G_{13}S_1 & G_{23}S_2 & G_{33}S_3
 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.31)$$

分散曲線は式(2.30)、(2.31)を満たすような ω と γ の組み合わせを求めればよい。ここでは伝搬定数 γ を厚み h で規格化した Γ と、基準周波数 Ω を、以下の式に従って定義し、分散曲線を作成した。

$$\Gamma = \gamma h \quad (2.32)$$

$$\Omega = (\omega h)/(c_{55}^E/\rho)^{1/2} \quad (2.33)$$

実際の計算は Γ と Ω の組み合わせについて式(2.10)から α_i を求め、式(2.9)、(2.20)等によって、 F 、 G 、 C 、 S を算出してこれを式(2.30)、(2.31)の左辺に代入、収束判定により、式(2.30)、(2.31)を満たす Γ と Ω の組み合わせを、厚み縦 2 次高調波の分枝の近傍で求めた。計算は技術計算ソフトウェア MathCAD (Parametric Technology Corporation) ¹⁹⁾を用いて行った。

図 2.12 に一般的な分散曲線の模式図を、分散曲線が右上がりになる場合と右下がりになる場合にかけて示す。分散曲線は横軸に規格化した伝搬定数 Γ を、縦軸に基準周波数 Ω をとる。 Γ は x_1 方向の伝搬定数であり、正負同値であるので図の横軸は原点右側に実数を、左側に虚数を示す。電極のない場合 (open) の分散曲線を実線で、電極のある場合 (short) の分散曲線を破線で示す。電極がある場合には、圧電反作用により電極がない場合に比べて全体的に周波数が低下する。実際の共振子は電極のない部分とある部分が一体となって共振するため、実線と破線の中間の周波数 ω の弾性波が励振される。分散曲線が右上がりとなる場合、周波

数 ω で共振すると電極のない部分では伝搬定数は虚数となり、電極のある部分では実数となる。

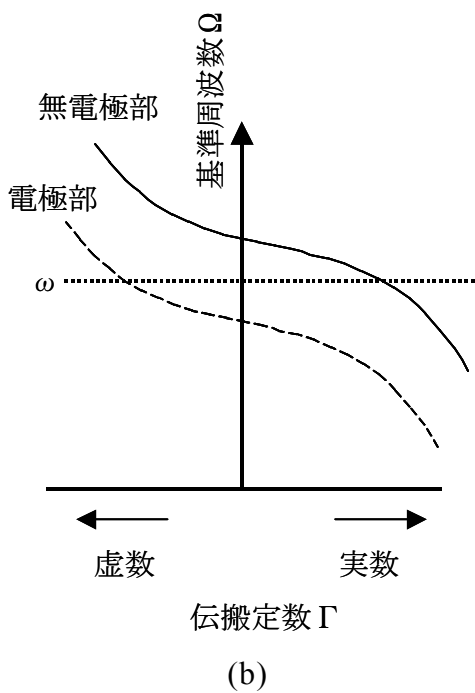
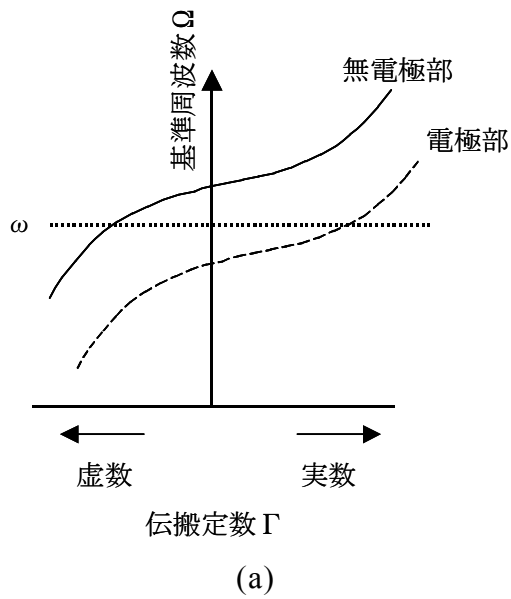


図 2.12 分散曲線の傾きとエネルギー閉じ込めの関係

(a) 分散曲線が右上がりの場合

共振周波数 ω において、無電極部の伝搬定数は虚数に、電極部の伝搬定数は実数になるため、エネルギー閉じ込めが実現する。

(b) 分散曲線が右下がりの場合

共振周波数 ω において、無電極部の伝搬定数は実数に、電極部の伝搬定数は虚数になるため、エネルギー閉じ込めは実現しない。

すなわち、電極のある部分では x_1 方向に弾性波が伝搬するが、電極のない部分では x_1 方向に伝搬しないことになり、エネルギー閉じ込めが実現可能となる。一方、分散曲線が右下がりの場合には、上記とは逆に電極のない部分で伝搬定数が実数、電極のある部分で虚数となるため、エネルギー閉じ込めは実現しないことになる。

図 2.13 に、実際の計算により求めた CBT の厚み縦 2 次高調波の分散曲線を示す。CBT の分散曲線は右上がりの曲線となっているため、実線と破線の間で共振した場合、電極のない部分の分枝は虚数となり、電極のある部分の分枝は実数となることがわかる。すなわち、電極のある部分では x_1 方向に弾性波が伝搬するが、電極のない部分では x_1 方向に伝搬しないことになり、エネルギー閉じ込めが実現可能であることがわかる。

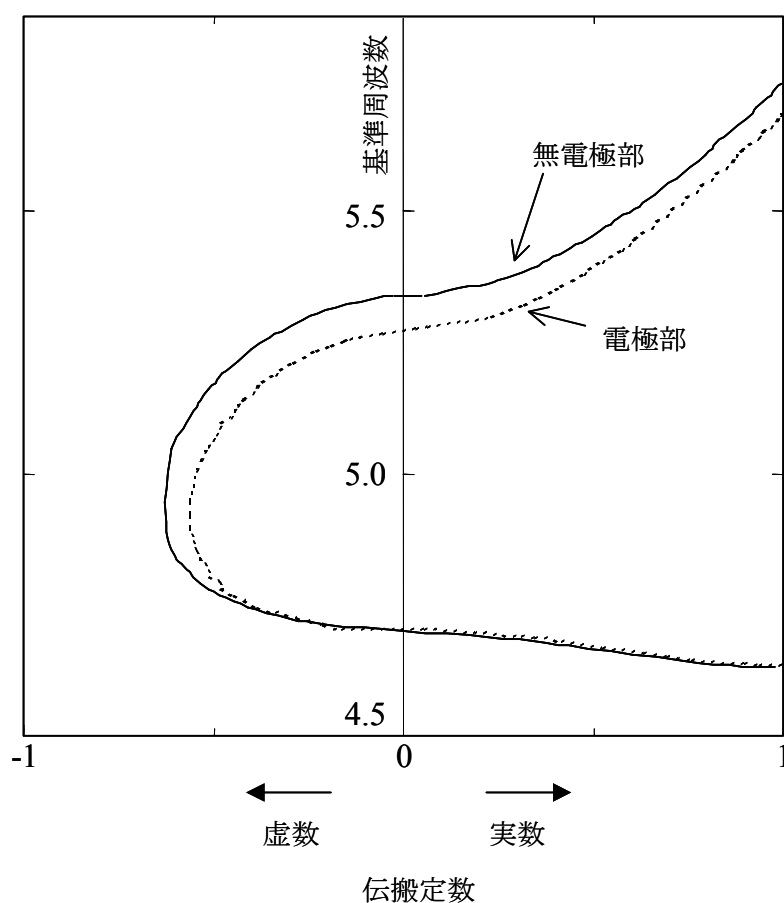


図 2.13 CBT の厚み縦 2 次高調波分枝の分散曲線

2.5 最近のセラミック共振子の共振周波数温度特性

前節では、厚み縦2次高調波を利用して4種のビスマス層状化合物、及び、チタン酸鉛系材料の共振子特性を比較した。これらのビスマス層状化合物は、代表的な共振子用の鉛系ペロブスカイト化合物材料であるチタン酸鉛系材料と比較して機械的品質係数 Q_m が大きく、また SBN、CBT では共振周波数の温度変化率も小さいことがわかった。したがって、SBN、CBT は、周波数精度の面でチタン酸鉛系材料と同等以上の優れた材料であると考えられる。

しかしながら、既存の鉛系ペロブスカイト化合物を用いた共振子においても周波数精度の改善は日々行われており、特にセラミック発振子において、最近、極めて周波数精度の高い製品が開発されている。一例として、主に Full Speed USB (12Mbps) 用に使用されているセラミック発振子の周波数精度を図 2.14 に示す²⁰⁾。従来品に比べて初期公差が5分の1、また温度依存性、周波数エージングが2分の1に改善されており、トータル公差は0.25%となっている。温度特性については0°Cから+70°Cの温度範囲で±0.1%の精度を達成しており、これを1°Cあたりに直すと約14ppm/°Cとなる。この値は発振子の製品全体としての温度特性であり、工法や素子設計、パッケージ技術など種々の工夫を積み重ねた結果としてこのような高精度を実現している。従って、これを単純にここで評価した厚み縦2次高調波素子単体の温度特性と比較することはできない。しかし、今回評価したビスマス層状化合物のうちで最も良好な温度特性を示す SBN でも材料の温度変化率は-20ppm/°Cであるので、チタン酸鉛系材料と同等レベルの周波数精度は得られたとしても、これを上回るような高精度を得ることは困難であると判断される。鉛系ペロブスカイト化合物は圧電セラミックス材料として広く普及しており、これを他の材料で置き換えるためには多大な労力、コストを必要とする。また、市場での豊富な実績も大きなアドバンテージである。こういった材料を広く置き換えていくためには同等レベルの特性では十分とはいえず、普及のためには鉛系ペロブスカイト化合物を上回る特性を実現することが必要であると考えられる。

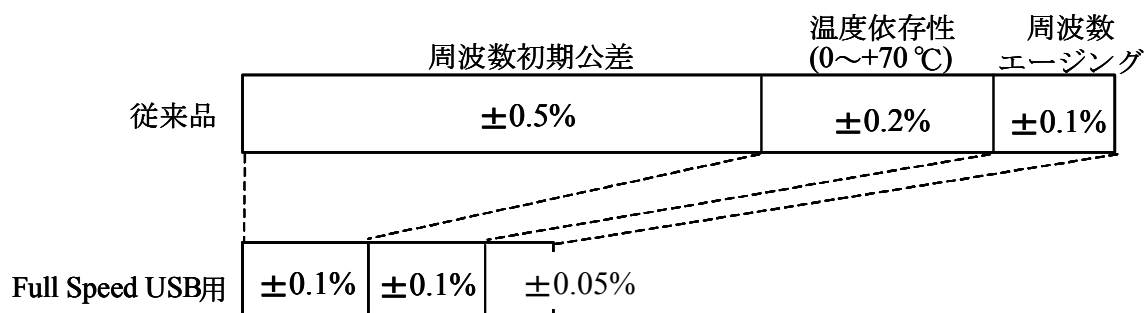


図 2.14 最近の高精度セラミック発振子の周波数公差

2.6 まとめ

本章では、配向化の研究に先立ち、まず、ビスマス層状化合物の無配向セラミックスの共振子としての特性についての評価を行った。4種の代表的なビスマス層状化合物 SBN、NBT、CBT、及び、SBT について、厚み振動の主要圧電特性を評価した。ここでは、ビスマス層状化合物のように結晶の異方性が大きい材料においても周波数低下型のエネルギー閉じ込めが可能な厚み縦2次高調波を用いて評価を行った。その結果、SBN、CBT はチタン酸鉛系材料と比較すると機械的品質係数 Q_m が大きく、キュリー点も高く、さらに共振周波数温度変化率が小さいことから、特に周波数精度の面に関して優れた共振子用材料であるということがわかった。

しかしながら、最近では、既存の鉛系ペロブスカイト化合物を用いた共振子においても材料の改善に加え、工法や素子設計など種々の工夫を重ねることで良好な周波数精度が実現しており、SBN、CBT であっても高精度の共振子用途で必ずしも十分な特性を有するとはいえない状況となっている。

参考文献 (第 2 章)

1. W. Shockley, D. R. Curran and D. J. Koneval, "Energy Trapping and Related Studies of Multiple Electrode Filter Crystals", Proc.17th Freq.Control Symp., pp.88-126 (1963).
2. 尾上守夫, 十文字弘道, 富川義朗, 望月雄蔵, "電気電子のための固体振動論の基礎", オーム社 (1982).
3. 橘高敏彦, 安藤陽, 岡田勉, 坂部行雄, "圧電磁器板における TE モード 2 倍波のエネルギー閉じ込めについて", 電子情報通信学会技術研究報告, US87-35, pp.1-8 (1987).
4. A. Ando, T. Kittaka, T. Okada, Y. Sakabe and K. Wakino, "Energy Trapping Characteristics of the Second Harmonic Thickness Extensional Vibration in a Two-Layered Monolithic Piezoelectric Plate", Ferroelectrics, Vol.112 pp.141-153 (1990).
5. A. Ando, M. Kimura and Y. Sakabe, "Energy Trapping Phenomenon of Piezoelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics", Proc. 11th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.303-306 (1999).
6. 齋藤勝義, "ファインセラミックスの成形と有機材料", シーエムシー出版 (1985).
7. H. Jaffe, D. Berlincourt, T. Kinsley, T. M. Lambert and D. Schwartz, "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961," Proc. IRE, Vol.49, pp.1161-1169 (1961).
8. A. Ando, "Study on Single Mode Resonators using Piezoelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Based Ceramics", Doctoral thesis, Tokyo Institute of Technology (2003).
9. M. Kimura, T. Sawada, A. Ando and Y. Sakabe, "Energy Trapping Characteristics of Bismuth Layer Structured Compound $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, pp.5557-5560 (1999).
10. 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, pp.7057-7061 (2002).
11. A. Ando, M. Kimura, T. Minamikawa and Y. Sakabe, "Layered Piezoelectric Ceramics for Fine-Tolerance Resonator Applications", Int. J Appl. Ceram. Technol., Vol.2, pp.33-44 (2005).
12. E. C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure", J. Am. Ceram. Soc., Vol.45, pp.166-169 (1962).
13. H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He and Y. Song, "A-Site (MCe) Substitution Effects on the Structures and Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, pp.6339-6342 (2000).

14. H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He, Y. Song and Y. Yu, "Effects of A-Site (NaCe) Substitution with Na-Deficiency on Structures and Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -Based High-Curie-Temperature Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp.6501-6505 (2001).
15. M. Yokosuka, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Mn-Modified $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ Based Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.7123-7126 (2002).
16. S. Zhang, N. Kim, T. R. Shrout, M. Kimura and A. Ando, "High Temperature Properties of Manganese Modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ferroelectric Ceramics", *Solid State Communications*, Vol.140, pp.154-158 (2006).
17. L. Zheng, G. Li, Q. Yin and K.W. Kwok, "Phase Transition and Failure at High Temperature of Bismuth-Layered Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 1317-1320 (2006).
18. G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov and A. I. Sokolov, "Ferroelectrics and Related Materials", *Ferroelectricity and Related Phenomena*, Vol.3, Gordon & Breach Science Publishers (1984).
19. 白田昭司, "MathCAD 入門", 森北出版 (1997).
20. <http://www.murata.co.jp/>

第 3 章 ビスマス層状化合物の配向セラミックス

3.1 まえがき

前章では、厚み縦 2 次高調波を用いてビスマス層状化合物の無配向セラミックスの圧電諸特性を評価し、共振子への応用についての考察を行った。その結果、SBN、CBT などのビスマス層状化合物は周波数精度の観点では従来の鉛系のペロブスカイト化合物に匹敵する、優れた特性を有することが確認された。しかしながら、鉛系ペロブスカイト化合物においても最近では材料、素子構造一体の開発が進んでおり、SBN、CBT であっても高精度の共振子用材料として必ずしも十分な周波数精度を有するとはいえない。

一方、ビスマス層状化合物はその大きな結晶異方性のため、比較的容易に結晶配向セラミックスの作製が可能であることが知られている。種々の配向手法を用いて配向セラミックスの作製が試みられており、配向化によって圧電 d 定数や電気機械結合係数が向上することが報告されている。しかし、ビスマス層状化合物の配向セラミックスの共振子への応用に着目した研究はこれまでほとんどない。そこで本章では、共振子応用を念頭に 2 種の配向手法を用い、配向軸が異なるビスマス層状化合物の配向セラミックスの作製を試みる。

第 1 の配向手法はホット・フォージ法である。ホット・フォージ法を用いることにより、 c 軸が一軸配向した配向セラミックスが作製可能である。ここでは、ホット・フォージ法により SBN、NBT、及び、SBT の配向セラミックスを作製し、基本的な圧電諸特性の評価を通じて配向化による圧電性向上の確認を行う。また、同様にホット・フォージ法で CBT の配向セラミックスを作製し、共振周波数の温度特性の評価を行う。

次に第 2 の配向手法として強磁場成形法を用い、ビスマス層状化合物の $a(b)$ 軸配向セラミックス*)の作製を試みる。アクチュエータなどの圧電デバイスにおいては圧電セラミックスと内部電極を交互に積み重ねた積層構造素子が有用であり、実際に広く用いられている^{1,2)}。圧電セラミックスの積層化は、広帯域フィルタなど一部の共振子においても有用であるが³⁾、ホット・フォージ法などで作製したビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスでは、配向軸と自発分極の関係から電極との一体成形による積層構造の作製が困難であった。そのため、配向セラミックスの積層化はこれまでほとんど行われていなかった。

一方、強磁場成形法を用いて $a(b)$ 軸配向化を行うことで、ビスマス層状化合物において大きな自発分極が存在する $a(b)$ 軸が内部電極と垂直に配向した積層配向セラミックスの作製が

*) ビスマス層状化合物は一般的に強誘電相では斜方晶系の結晶系をとるが、 a 軸と b 軸の格子定数の差は極めて小さく、バルク試料の X 線回折では区別が容易ではない。そこで本研究では a 軸と b 軸の区別をせず、 $a(b)$ 軸として取り扱う。

可能となる。そこでここでは強磁場成形法をビスマス層状化合物 CBT に適用し、a(b)軸が内部電極と垂直に配向した積層配向セラミックスの作製を試みる。

3.2 セラミックスの配向手法

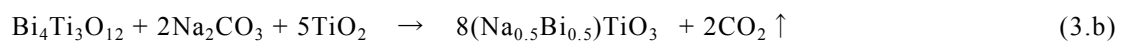
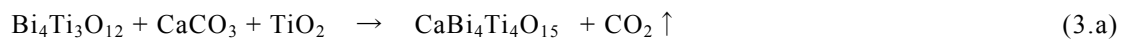
セラミックスは一般的に多結晶体であり、これを構成する結晶粒子の方位はランダムである。従って、微視的には結晶方位ごとに異なる諸特性がセラミックス全体で平均化され、巨視的な特性が決定される。一方、圧電性や磁性といった性質は結晶方位に対する依存性を有しており、所望の特性に優れた結晶方位を選び、その方向に沿って結晶粒子が配向した配向セラミックスを作製することで、セラミックスの機能、性能を改善することが可能となる。このような効果は特に結晶の異方性が大きな物質で顕著となる。そこで圧電セラミックスにおいて結晶粒子の方向を揃えることによって、多結晶体でありながら単結晶に近い、またはこれを凌ぐ、優れた特性を実現しようという試みが行われている。配向の方法としては、ホット・フォージ法⁴⁻¹⁵⁾、Templated Grain Growth (TGG)法¹⁶⁻³¹⁾、Reactive Templated Grain Growth (RTGG)法³²⁻⁵¹⁾、そして強磁場成形法⁵²⁻⁷¹⁾などが知られている。

ホット・フォージ法は試料に一軸の圧力を加え、加圧方向に変形させながら焼成する方法で、結晶粒成長の異方性が大きな材料で、配向性の高い配向セラミックスが比較的、簡便に得られる。しかしながら、焼成中に試料の大きな変形を伴うため、大型化が難しく、試料内部に配向度の不均一が生じやすいなどの問題がある。また、結晶の異方性が大きな物質でないと配向化は難しく、限られた物質にのみ適用可能である。ビスマス層状化合物に対しては竹中らの詳細な研究が知られており⁸⁾、ほぼ 100%近い c 軸配向セラミックスの報告がなされている。

TGG 法はテンプレートとなる形状異方性粒子をあらかじめフラックス法(目的物と反応せず、かつ目的物と分離が容易な融剤を用いて熔融液を生成し、その中で物質の合成や単結晶の生成などを行う手法)などで作製し、このテンプレートと通常のセラミックス粉を含むスラリーを用いてテープ成形を行い、これを圧着して焼成する方法である。形状異方性のあるテンプレートのみをテープ成形によって並べ、配向セラミックスを得る手法は Holmes ら⁷²⁾によって始められ、その後も様々な研究が行われたが⁷³⁻⁸⁰⁾、あらかじめ粒成長させたテンプレートで成形体を作製するため、焼結体中に大きな空隙が残りやすいという問題があった。そこで、Brahmatoutu らは、Holmes らの手法を発展させ、通常の小さなセラミック粉を成形時のスラリーに混合することで、より緻密なセラミックスを得ることに成功した¹⁶⁾。TGG 法では適切なテンプレート粒子が得られれば、配向度が高く、均質性の高い配向セラミックスを得ることが可能である¹⁹⁾。しかしながら、テンプレートとして異形状を有する粒子を準備する必要があり、やはり一部の物質にしか適用できない。また、製法上、得られる試料の形状、配向方向に大きな制約が生じる。ビスマス層状化合物については Horn らが最初の報告を行っ

ている¹⁷⁾が、その後いくつかの研究例が報告されており、100%近く配向したc軸配向ビスマス層状化合物セラミックスが得られている^{21,24)}。

RTGG法はTGG法の変形であり、同様にテンプレートとなる形状異方性粒子を用いるが、テンプレートに適当な原料を加え、焼結時に反応させることでテンプレートとは異なる組成の配向セラミックスが得られる手法である。例えば、式(3.a)に従ってビスマス層状化合物 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のテンプレートに CaCO_3 と TiO_2 を加えてテープ成形を行うことで、焼結後に $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のc軸配向セラミックスが得られる³³⁾。また、式(3.b)に従ってビスマス層状化合物 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のテンプレートに Na_2CO_3 と TiO_2 を加えてテープ成形を行うことで、テンプレートとは結晶構造の異なるペロブスカイト化合物 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ の配向セラミックスを得ることが可能である³⁴⁾。



ペロブスカイト化合物など結晶の異方性が小さい物質でも配向セラミックスが得られる手法であり、TGG法に比べて対象となり得る材料の種類は多くなるが、配向度が高いセラミックスを得るためにはやはりテンプレートの選択が重要となる。

一方、対象となる材料の粉末を分散させたスラリーに強力な磁場を印加し、結晶の磁化率の異方性を利用して配向成形を行う方法が強磁場成形法である。強磁性体に磁場を印加しながら成形することにより、配向したセラミックスを得る方法は従来から知られているが⁸¹⁾、常磁性体や反磁性体などの弱磁性体は磁化率が極めて小さく、磁場の作用を容易に受けないため、強磁性セラミックス以外のセラミックス材料ではこういった方法での配向化の試みはこれまで行われてこなかった。近年、超伝導磁石の改良により、10T(テスラ: 磁束密度の単位。1テスラは 10^4 ガウスに等しい。)程度の磁場が比較的容易に得られるようになった⁵²⁾。磁気エネルギーは磁束密度の2乗に比例するため、0.1T程度の通常の永久磁石と比較すると、10Tの超伝導磁石は 10^4 倍の磁化エネルギーを発生させることが出来る。弱磁性体の磁化率は強磁性体よりも数桁程度小さいが、数Tの磁場を印加することでエネルギー的には強磁性体に対して永久磁石が及ぼす作用と同等の効果が得られることになる。強磁場成形法は原理的には磁化率の異方性をもつすべての物質で配向化が可能と考えられ、実際、アルミナやチタニアなど多くの材料で配向化が報告されている。ビスマス層状化合物についてもいくつかの報告がなされており、ホット・フォージ法やTGG法などの従来法では作製が困難であったa、b軸配向のセラミックスが得られることが示されている^{60,61,67,69)}。

3.3 配向度の評価法

セラミックスにおける結晶の配向分布は 3 次元的な、複雑な問題であり、配向性を精緻に評価するためには 3 軸回転が可能な X 線回折(XRD)装置を用いるなどして、極点図解析を行う必要がある。例えば、Itahara らは熱電材料 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ において、 $\{001\}$ 面の X 線回折極点図を作成し、 $\{001\}$ 面の配向に関する詳細な評価を行っている⁸²⁾。また、Suzuki らは強磁場成形法で作製した Al_2O_3 の配向セラミックスの極点図を、後方散乱電子回折(EBSD : Electron Backscatter Diffraction)によって作成し、その配向性に関する評価を行っている⁸³⁾。

一方、通常の X 線回折法による各結晶面の回折強度の比からセラミックスの配向度を簡便に評価する方法として、Lotgering 法⁸⁴⁾が古くから用いられている。Lotgering 法は、粉末を用いるなどして配向性を極力排除した XRD のリファレンスプロファイルを用い、下記の式に基づき実際のセラミックス試料の配向度 F を評価する方法である。

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (3.1)$$

$$\text{ここで、 } P = \frac{\sum I_{(hkl)^*}}{\sum I_{(hkl)}}, \quad P_0 = \frac{\sum I_{0(hkl)^*}}{\sum I_{0(hkl)}}$$

であり、 $I_{(hkl)}$ は測定試料の hkl 反射の回折強度、 $I_{0(hkl)}$ はリファレンスの hkl 反射の回折強度を表す。また、 $I_{(hkl)^*}$ は測定試料の配向性を評価したい結晶面の回折強度、 $I_{0(hkl)^*}$ はリファレンスにおける配向性を評価したい結晶面の回折強度を表す。Lotgering 法で求めた配向度は、式(3.1)の計算に用いる結晶面の種類や測定試料の表面処理の方法などによって算出される配向度の値が大きく変化することが報告されており⁸⁵⁾、絶対値の比較は必ずしも正確であるとはいえない。しかしながら、同種の結晶構造を持つ材料に対して同じ試料加工方法を用いて評価を行った場合には繰り返し測定精度は高く、数パーセントの誤差での測定が可能であることを確認している。よって、本研究では、定量的な評価の簡便さを重視し、配向セラミックスの配向性の評価を Lotgering 法にて行った。

3.4 ホット・フォーシ法による c 軸配向セラミックスの作製

ビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスは、ホット・フォーシ法、TGG 法、及び、RTGG 法での作製例が多数報告されている。これらのうち、ホット・フォーシ法は、ホットプレス装置など熱間圧延が可能な設備が準備できれば比較的、簡便に配向度の高いセラミックスを得ることができる。そこでここではホット・フォーシ法を選択し、代表的なビスマス層状化合物の配向化を試みた。配向化する対象の材料としては、SBN、NBT、CBT⁸⁶⁾、及び、SBT を選択した。

3.4.1 実験方法

ここで用いた試料作製プロセスのフローチャートを図 3.1 に、また、ホット・フォーゼ法の模式図を図 3.2 に示す。まず、出発原料として、高純度の SrCO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_9 、 TiO_2 、及び、 MnCO_3 を準備し、以下の組成式に従って調合を行った。焼結助剤として各組成に微量の MnCO_3 を添加した。

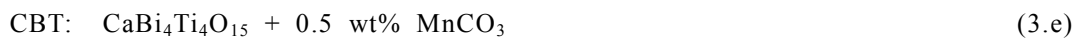
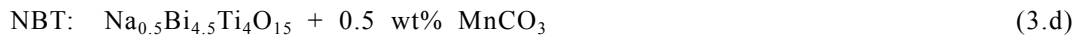


図 3.1 ホット・フォーゼ法による配向セラミックスの試料作製プロセス

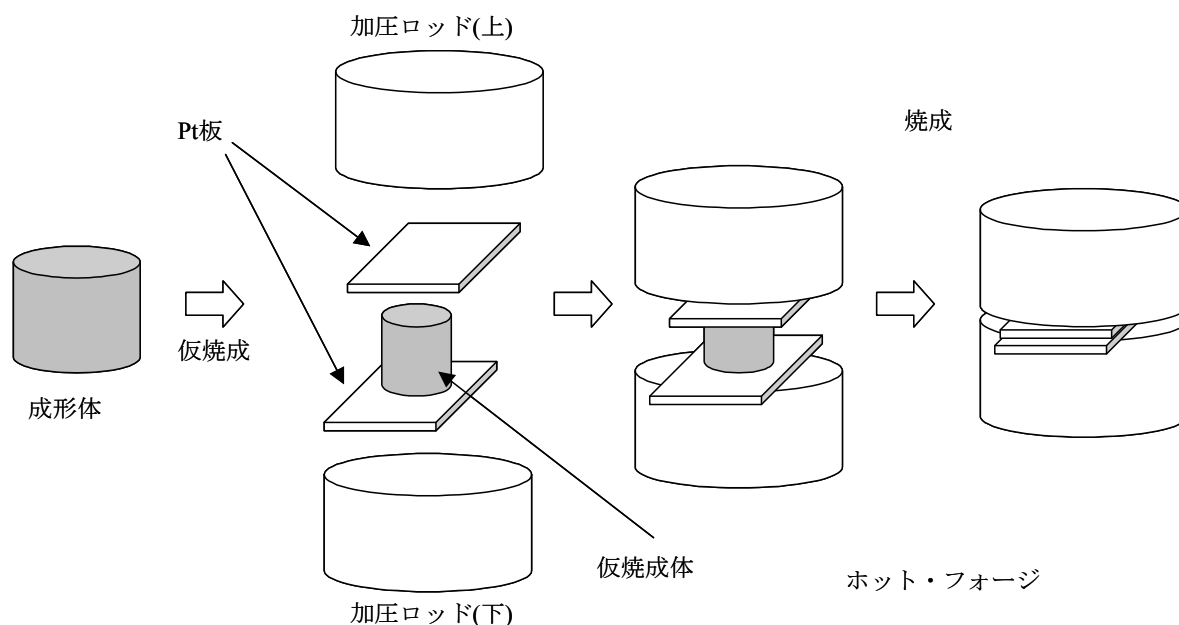


図 3.2 ホット・フォージの試料作製プロセス模式図

これらの混合粉を、5mmφのジルコニアボールを用い、イオン交換水中にて16時間、ボールミルによって湿式混合、粉碎した。混合粉を乾燥後、表3.1に示す温度で2時間、大気中で仮焼し、所望の材料を合成した。これらの仮焼粉にイオン交換水、有機バイндаを混合し、5mmφのジルコニアボールを用いてイオン交換水中で16時間、再びボールミルで湿式混合、粉碎した。これらの粉末を乾燥後、約100MPaの圧力でプレス成形し、直径12mm、高さ約100mmの円柱状成形体を得た。こうして得た成形体を500°Cで2時間脱脂処理した。その後、ホット・フォージ時に試料に均一な圧力が印加できるように、試料を1000°Cで仮焼成し、直径約10mm、高さ約80mmの円柱状の焼成体を得た。次にこの試料をマルチ雰囲気ホットプレス(NECCO 231-CFA-200×300×200)を用いて、1050~1200°Cでホット・フォージした。図3.3にホットプレス装置の全形を、図3.4に炉内の構造を示す。ホット・フォージはホットプレス装置の上下加圧ロッドの間にPt板を介して円柱状の仮焼成試料を挟み、大気中で焼成温度(最高温度)まで昇温した後、目標の最大印加圧力に達するまで一軸の圧力を徐々に上昇させ、一定時間保持する方法で行った。加圧を終了した後、さらに約1時間、最高温度で保持した後、降温した。加熱、及び、圧力印加のプロファイルを図3.5に示す。各試料の焼成温度と最大印加圧力は、次式によって示される圧延率が各試料で90%前後となるように決定した。

$$\text{圧延率} = (\text{ホット・フォージ後の試料厚み}) / (\text{ホット・フォージ前の試料厚み}) \quad (3.2)$$

表 3.1 各材料の作製条件

組成	仮焼温度 / °C	ホット・フォージ		分極電界 / kV/mm	分極温度 / °C
		焼成温度 / °C	印加圧力 / MPa		
SBN	900	1175	50	5	170
NBT	800	1050	50	8	170
CBT	900	1200	50	8	200
SBT	900	1175	50	8	170



図 3.3 ホットプレス装置の全形



図 3.4 ホットプレス装置の炉内構造

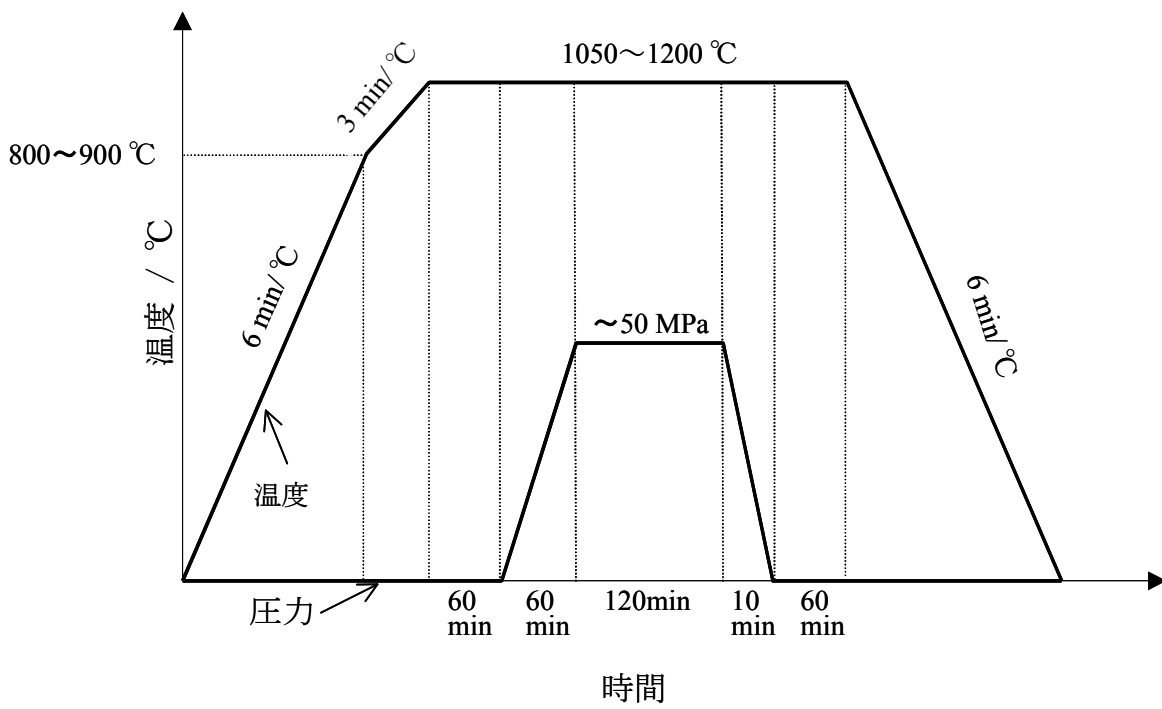


図 3.5 圧力、及び、温度のプロファイル

実際の評価に用いた試料の焼成温度、最大印加圧力は表3.1に示すとおりである。また、比較のため、同様の方法で圧力印加を行わず、同じ温度プロファイルで通常焼成を行った試料を作製した。

得られたセラミックスの結晶構造、配向度の評価は X 線回折(XRD ; Rigaku RINT-2000)によって行った。ホット・フォージによって作製した試料では、表面と内部で配向度が大きく異なる場合があることが知られている⁶⁾。そこで、配向セラミックスについては、印加圧力に垂直な面を圧力印加方向に 1/2 の厚さまで研磨し、その面の XRD を測定した。配向度は前節で示した Lotgering 法にて評価した。 Lotgering 法での配向度算出に用いたピークの面指数を表 3.2 に示す。なお、リファレンスプロファイルとしては通常焼成試料を粉碎した粉末試料の XRD プロファイルを用いた。

表 3.2 Lotgering 法による配向度の計算に用いたピークの面指数

組成	面指数
SBN	(113), (008), (115), (200), (0010), (0012), (220), (2010), (0014), (315)
NBT	(0010), (111), (0012), (117), (119), (020), (0016), (0210), (0018), (0020), (220), (0022), (2018), (319)
CBT	(0010), (111), (0012), (117), (119), (020), (0016), (0210), (0018), (0020), (220), (0022), (2018), (319)
SBT	(00 10), (111), (00 12), (117), (119), (020), (0016), (0210), (0018), (0020), (220), (2018), (319)

また、走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所 S-400)により、各試料の微細構造の観察を行った。平均結晶粒径については破断面の SEM 像を用い、画像解析により評価した。焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。

圧電特性の評価はインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード HP4194A)を用い、IEEE スタンダード⁸⁷⁾に基づいて行った。ただし、配向性を有する圧電セラミックスの圧電特性については、一般的な無配向の圧電セラミックスとは異なる取り扱いが必要となる。分極を施した無配向の圧電セラミックスは六方晶の結晶と等価として取り扱われるのが一般的である。この場合、対称性の要請から、圧電定数などの材料定数の一部はゼロとなり、また一部は他の定数と等価となる。例えば、3 階テンソルである圧電 d 定数は d_{31} 、 d_{33} 、 d_{15} の 3 種のみとなる。ところが、配向セラミックスでは配向軸が新たな回転軸として加わるため、結晶

としての対称性は 2mm に低下し、ゼロでない独立な材料定数が増加する。c 軸配向したビスマス層状化合物セラミックスでは、比誘電率 $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ が $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と区別され、また圧電定数 d_{32} が d_{31} と、 d_{24} が d_{15} と区別され、独立な材料定数として加わることになる。ここでは参考文献 7 等の表記法を踏襲し、ホット・フォージにおける加圧方向を 2 軸、分極方向を 3 軸と定め、図 3.6 に示すような矩形板状、または角柱状の素子を用いて圧電特性の評価を行った。ホット・フォージ、及び、通常焼成により作製した焼成体からダイシングにより、図 3.6 に示すような形状の素子を切り出し、Ag スパッタによって電極を形成した後、図に示す方向に分極処理を行った。評価用の各試料の寸法を表 3.3 に示す。分極処理は、各材料について、表 3.1 に示す温度、電界により、シリコンオイル中で 30 分間分極を行った。15 モード、及び、24 モードの素子については分極後、一旦電極をエッチングにより除去し、Ag スパッタによって励振用の電極を改めて形成した。

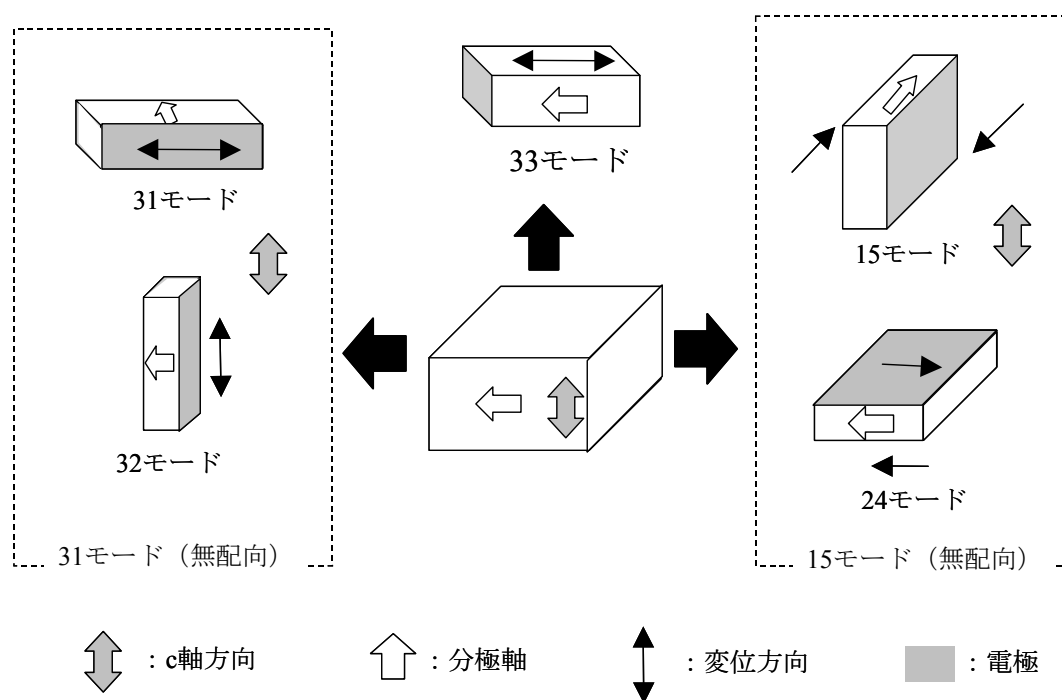


図 3.6 評価素子の形状と分極方向

表 3.3 評価素子の寸法

振動モード	寸法 /mm
31モード	10×2.5×0.25
32モード	2.5×1×0.25
33モード	1.0×1.0×3.0
15モード	10×2.5×0.25
24モード	2.5×1×0.5

また、CBT の 15 モード、24 モード、及び、33 モードについては、-20 °C から 80 °C の温度範囲での共振周波数の温度変化率 f_r -TC を、以下の式を用いて算出した。

$$f_r\text{-TC} = \Delta f_r / (f_{r20^\circ\text{C}} \times \Delta t) \quad (3.3)$$

式中、 Δf_r は対象となる温度範囲での共振周波数の変化量、 $f_{r20^\circ\text{C}}$ は 20 °C での共振周波数である。また、 Δt は対象となる温度範囲の幅である。なお、対象となる温度範囲で、温度に対する共振周波数の変化が正の場合には f_r -TC を正の数値で表し、温度に対する共振周波数の変化が負の場合には、 f_r -TC を負の数値で表すこととする。15 モード、24 モードの測定については、スプリアスの影響を極力排除するため、素子の主面に形成した電極の一部をエッチングにより除去し、部分電極とした上で測定を行った。室温以下の測定は炭酸ガスを用いて試料を冷却して、また、高温での測定は電気炉を用いて加熱して行った。

3.4.2 圧電特性の評価

はじめに、SBN、NBT、及び、SBT の各試料についてホット・フォージを実施した。表 3.4 に各試料の圧延率を示す。圧延率はそれぞれ、86%、85%、91%と概ね同等の値となっている。図 3.7~3.9 に通常焼成、及び、ホット・フォージで作製した各試料の焼成体の XRD プロファイルを示す。通常焼成試料のプロファイルから、いずれの試料もほぼ単相のビスマス層状構造が得られているものと考えられる。また、ホット・フォージにて作製した試料については、(00 l)面の回折強度が著しく強くなっており、いずれの試料も c 軸配向が認められる。表 3.5 に各試料の相対密度、及び、Lotgering 法によって求めた配向度を示す。相対密度は 96~97% であり、良好な焼結体が得られているものと考えられる。配向度については、NBT では、95% と高い配向度が得られたが、SBN、SBT では、それぞれ、72%、80%とやや低い値にとどまった。

表 3.4 ホット・フォージ試料の圧延率

組成	圧延率 / %
SBN	86
NBT	85
SBT	91

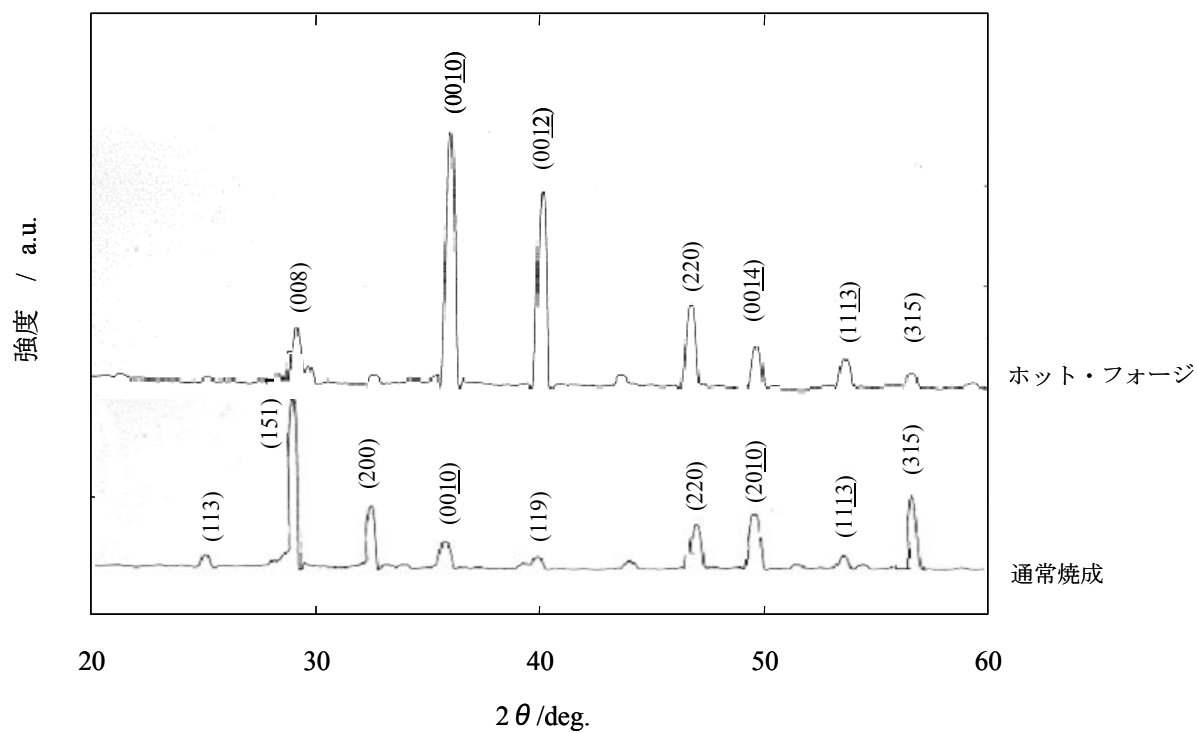


図 3.7 SBN の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の XRD プロファイル

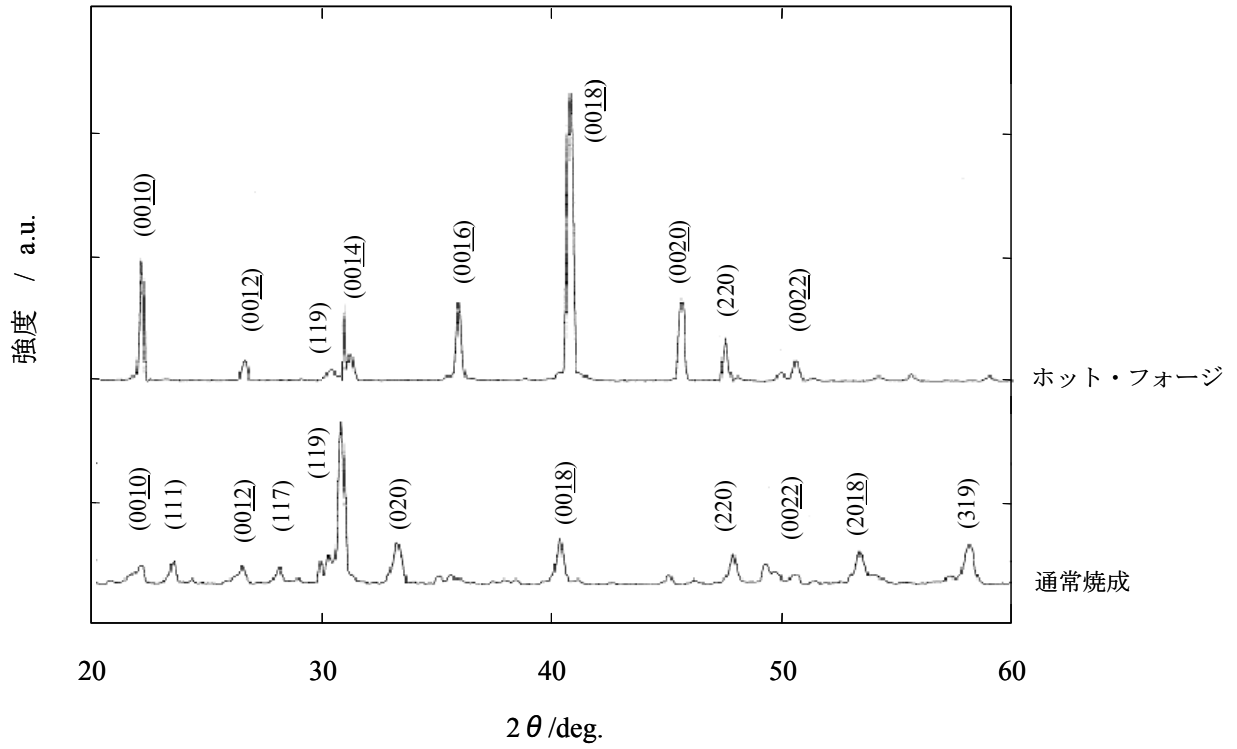


図 3.8 NBT の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の XRD プロファイル

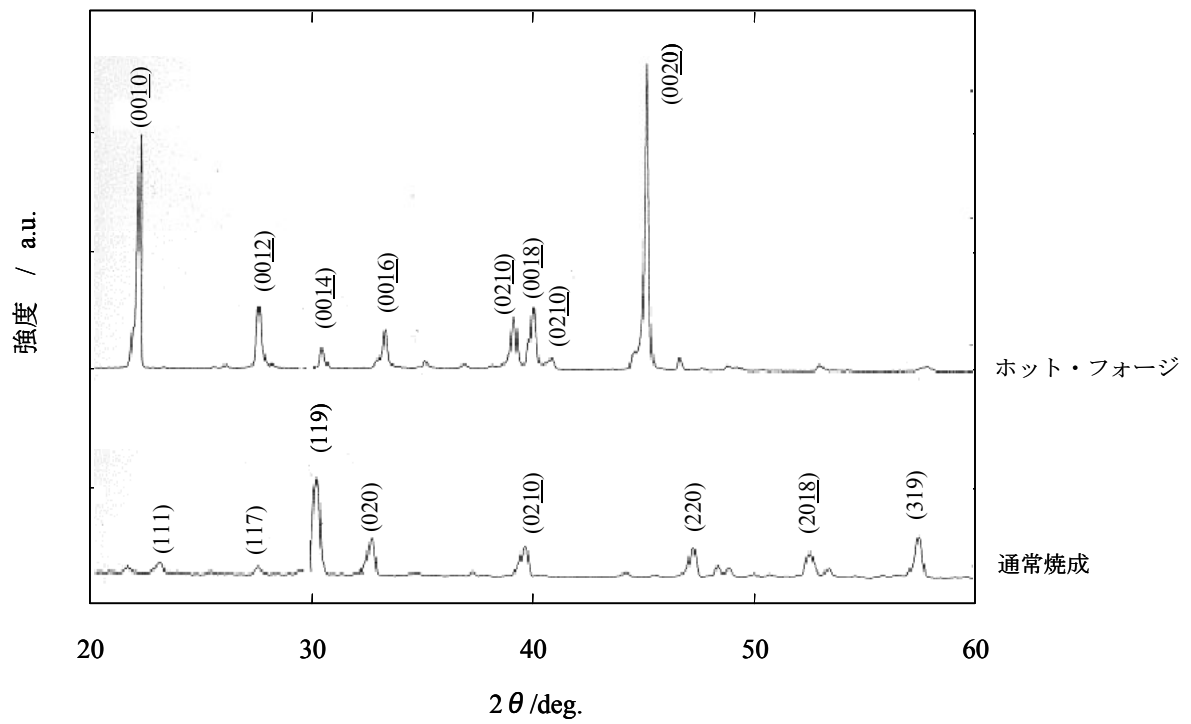
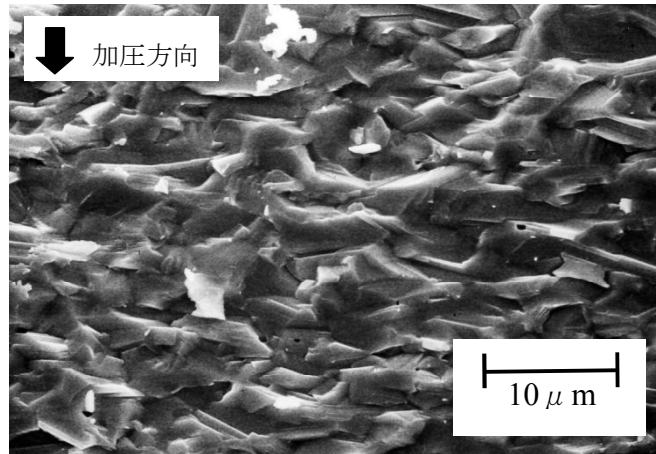


図 3.9 SBT の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の XRD プロファイル

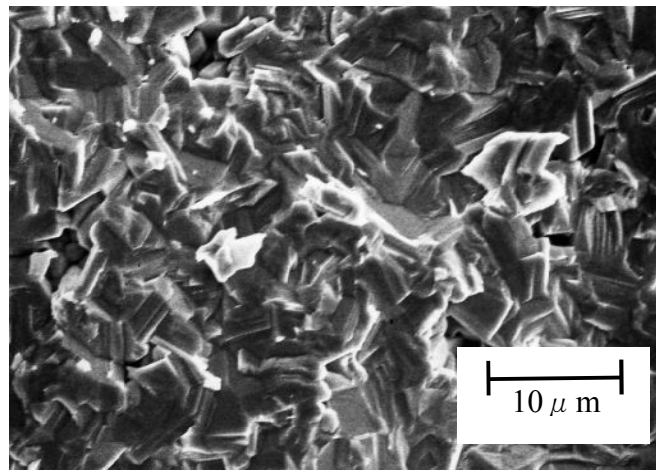
表 3.5 各試料の相対密度と配向度

組成	配向試料		無配向試料
	相対密度 / %	配向度 / %	相対密度 / %
SBN	96	72	96
NBT	97	95	96
SBT	97	80	96

図 3.10～図 3.12 に SEM により観察した各組成の通常焼成試料、及び、ホット・フォージ試料の焼結体破断面の典型的な微細構造を示す。いずれの試料でもビスマス層状化合物特有の板状の結晶粒が観察されるが、通常焼成試料ではその配置はランダムであり、粒子配向は確認されない。一方、ホット・フォージによって作製した試料では、板状の粒子が加圧方向と垂直に並んでいる様子が観察される。図 3.13 に XRD、および、SEM の観察結果から推定されるビスマス層状化合物の配向セラミックスにおける結晶方位と結晶粒子の関係を、SBN を例にとって模式的に示す。ビスマス層状化合物では、板状の結晶粒子は主面と垂直な方向に結晶の c 軸が並ぶように構成されており、この結晶粒子がホット・フォージによる加圧方向と垂直になるよう並ぶため、結果として c 軸が加圧方向と平行になるよう配向が進むと考えられる。各試料の結晶粒の径方向、及び、厚み方向の平均粒径とそれらから算出したアスペクト比を表 3.6 に示す。通常焼成試料、ホット・フォージ試料の結晶粒のアスペクト比は、配向度と正の相関を示しており、アスペクト比の大きな結晶粒が得られる組成でより高い配向度が得られる傾向にあることがわかる。

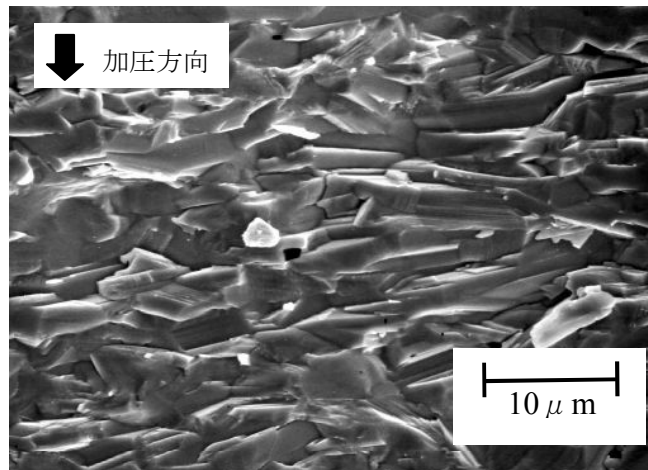


ホット・フォージ

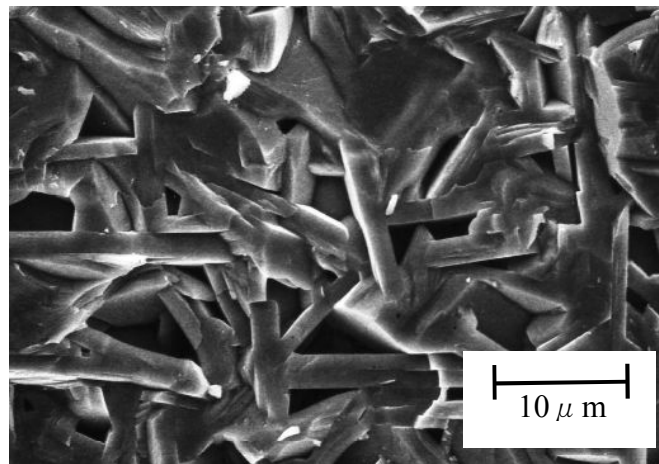


通常焼成

図 3.10 SBN の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の破断面の SEM 像

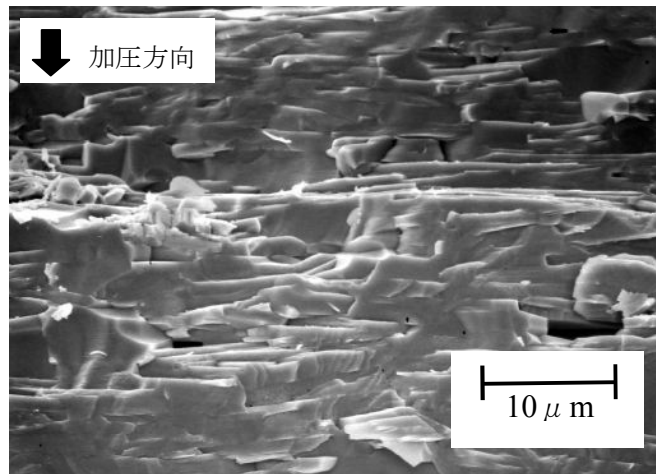


ホット・フォージ

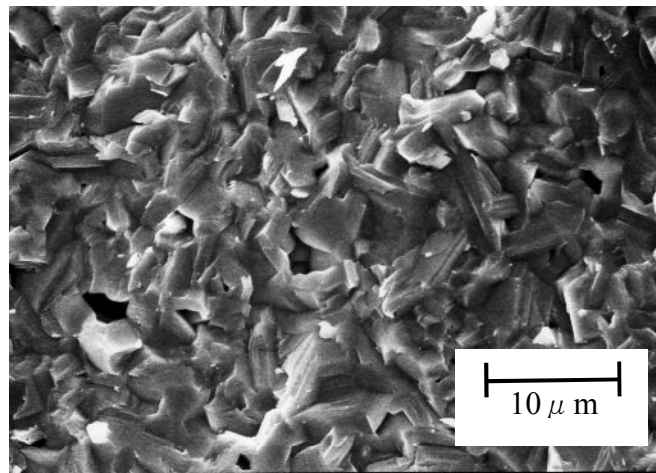


通常焼成

図 3.11 NBT の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の破断面の SEM 像



ホット・フォージ



通常焼成

図 3.12 SBT の通常焼成試料、ホット・フォージ試料の破断面の SEM 像

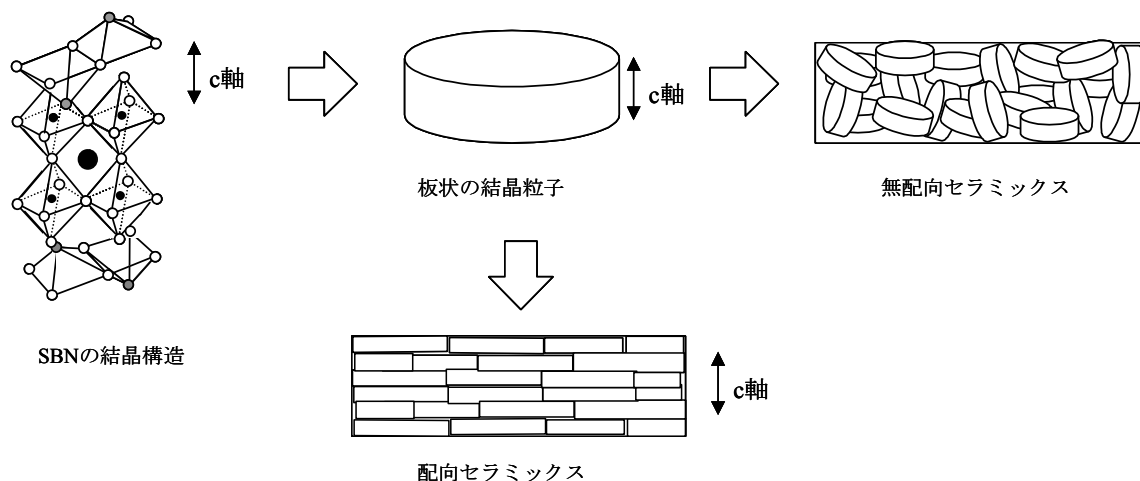


図 3.13 ビスマス層状化合物の配向セラミックスの結晶構造と結晶粒子の関係

表 3.6 各試料の平均結晶粒径とアスペクト比

組成	通常焼成試料			ホット・フォージ試料			
	径方向 / μm	厚み方向 / μm	アスペクト比	径方向 / μm	厚み方向 / μm	アスペクト比	配向度 /%
SBN	5.4	2.8	1.9	7.5	3.4	2.2	72
NBT	11.4	2.4	4.8	9.5	2.1	4.5	95
SBT	5.8	1.7	3.4	9.8	2.4	4.1	80

表 3.7 に各試料の比誘電率、電気機械結合係数、及び、圧電 d 定数を示す。比誘電率については、ホット・フォージによって、いずれの組成においても $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ に差異が生じ、 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ が $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ に比べて 10~20%ほど大きい値を示している。 $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ は圧力印加方向、すなわち、 c 軸が揃った方向の比誘電率であり、 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ はこれと垂直な方向の比誘電率である。多くのビスマス層状化合物では比誘電率は a 、 b 軸方向に比べて c 軸方向で小さいことが単結晶を用いた研究により示されている。 a 、 b 軸方向の比誘電率は、例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では、 c 軸方向の 2 倍程度であり⁸⁸⁾、また $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ では 5 倍以上であると報告されている⁸⁹⁾。配向セラミックスでもこういった違いを反映して、 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ のほうが $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ より大きくなっているものと思われる。ただし、その差は単結晶に比べて小さい。竹中らは $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ の配向セラミックスについて比誘電率の異方性を評価しているが、 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ の差はせいぜい 2 倍程度であり⁶⁾、この点については今回、同様の結果が得られている。なお、無配向セラミックスの $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ は、微視的な 11 方向の比誘電率と 22 方向の比誘電率がランダムに重ねあ

わされたものであると考えられるので、無配向セラミックスの $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ は、ホット・フォージ試料の $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ の中間の値をとると予想される。しかし、実際には無配向試料の $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ は、いずれの組成においてもホット・フォージ試料の $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ の平均値よりも 10%程度大きな値を示している。この理由については不明であるが、通常焼成試料とホット・フォージ試料では、密度や結晶粒径などセラミックとしての特性が必ずしも同等ではなく、このようなことから、上記のような計算が成り立たないことが考えられる。実際、同じ通常焼成試料でも、焼成温度が 10℃程度変化すると比誘電率が 10%程度変化する場合があり、そういったことを考えれば、上記程度の差は十分生じ得ると考えられる。

表 3.7 各試料の圧電諸特性

	SBN		NBT		SBT	
	通常焼成	ホット・フォージ	通常焼成	ホット・フォージ	通常焼成	ホット・フォージ
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	165	165	151	147	162	160
$\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$	—	125	—	133	—	134
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	163	160	150	145	155	160
$k_{31}/\%$	4.2	4.4	6.1	6.3	4.7	5.4
$k_{32}/\%$	—	6.7	—	10.2	—	9.3
$k_{33}/\%$	22.0	27.9	26.0	45.2	18.1	24.2
$k_{15}/\%$	14.7	30.1	13.8	25.3	16.0	22.2
$k_{24}/\%$	—	2.5	—	4.2	—	5.6
$d_{33}/\text{pC/N}$	17	22	28	43	24	35

一方、圧電特性については、 k_{31} と k_{32} 、また、 k_{15} と k_{24} の間に大きな差が生じている。 k_{32} は k_{31} の 1.5~1.7 倍であり、 k_{15} では k_{24} の 4~12 倍の値となっている。ここで、図 3.14 にビスマス層状化合物の配向セラミックスの結晶方位と、31 モード、32 モードにおける変位の方向の関係を模式的に示す。31 モードの変位は c 軸の配向方向と垂直な方向に生じる。すなわち、結晶中、擬ペロブスカイト層、 Bi_2O_2 層がそれぞれ一次元的に連結した方向に生じることになる。一方、32 モードでは、 c 軸が配向した方向、すなわち、擬ペロブスカイト層と Bi_2O_2 層が交互に積み重なった方向に一次元的に変位が生じることになる。本実験のみから 31 モードと 32 モードの差異の原因を明らかにすることは困難であるが、ビスマス層状化合物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を用いた第一原理計算 (FLAPW 法: Full-potential Linearized Augmented Plane Wave Method) により、擬ペロブスカイト層と Bi_2O_3 層の間に 2 次元的に電子軌道の混成が弱い部分が形成されとの報告があり⁹⁰⁾、このような結合性の弱い層を含む方向に結晶が伸び易く、変位量が大きくなるとの推測が可能である。

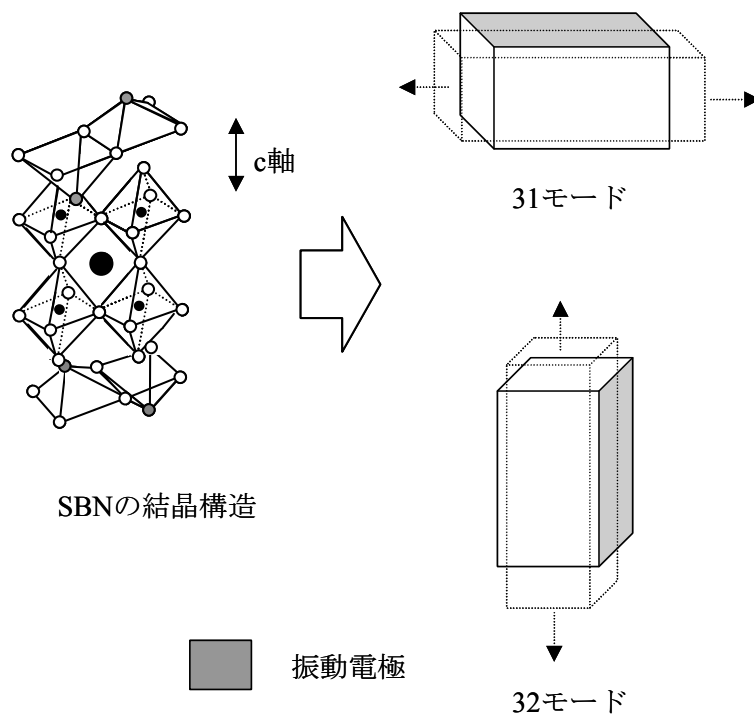


図 3.14 ビスマス層状化合物の配向セラミックスの
結晶方位と変位方向の関係(31、32 モード)

一方、15 モードと 24 モードの関係では、別の説明が考えられる。図 3.15 に結晶方位と、15 モード、24 モードにおける変位の方向の関係を模式的に示す。15 モードは c 軸の配向方向と平行なすべり変位、24 モードは c 軸の配向方向と垂直なすべり変位となる。15 モード、24 モードなどの厚みすべり振動は、分極によって一方向に揃えられた自発分極に垂直に印加された電界に対して分極成分が回転することで生じる振動であると考えられる。ビスマス層状化合物では、c 軸と a、b 軸の異方性が極めて大きいため、自発分極の c 面内での回転に比べて c 軸と平行な面内での回転は著しく困難であると考えられる。このため、c 軸の配向方向と平行なすべり変位である 15 モードの変位量が c 軸の配向方向と垂直なすべり変位である 24 モードの変位量に比べて大きくなるものと考えられる。

厚みすべり振動は自発分極の回転により、励振される。

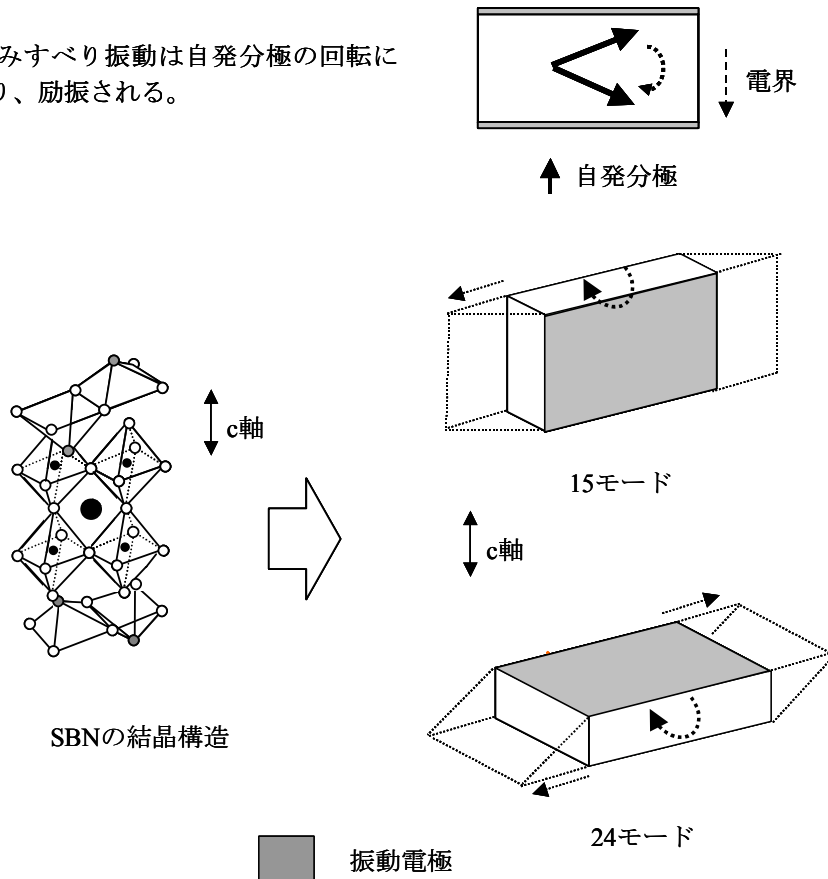


図 3.15 ビスマス層状化合物の配向セラミックスの結晶方位と変位方向の関係(15、24 モード)

また、 k_{33} 、 k_{15} については配向前後で 1.7~1.8 倍に、圧電 d_{33} 定数については 1.3~1.5 倍に増加した。ビスマス層状化合物では、 a 、 b 軸方向の自発分極に比べて c 軸方向の自発分極が極めて小さい。従って、 c 軸を一方向に配向させ、配向した c 軸に垂直な方向に分極を行うことで、33 モード、15 モードの圧電特性が向上する。なお、配向化による電気機械結合係数、圧電 d 定数の向上は配向度に正の相関があり、より高い配向度が得られた NBT において、SBN、SBT に比べて大きな向上が得られている。

以上の結果より、ビスマス層状化合物では配向化により、圧電諸特性の向上が可能であることが確認された。

3.4.3 厚みすべり振動の共振周波数温度特性^{86,91)}

本項では、前項と同様、ホット・フォージ法によって CBT の配向セラミックスを作製し、基本的な圧電諸特性の評価に加え、共振周波数の温度特性についての評価を行った。作製した試料の圧延率は 72%であった。

図 3.16 にホット・フォージ法、及び、比較のために通常焼成で作製した CBT の XRD プロファイルを示す。通常焼成試料のプロファイルから、ほぼ単相のビスマス層状構造が得られていることがわかる。また、ホット・フォージにて作製した試料については、ピーク位置は通常焼成試料と一致するが、(00 l)面の回折強度が著しく強くなっており、 c 軸配向していることがわかる。配向セラミックスの配向度は 96%、相対密度は約 96%であった。

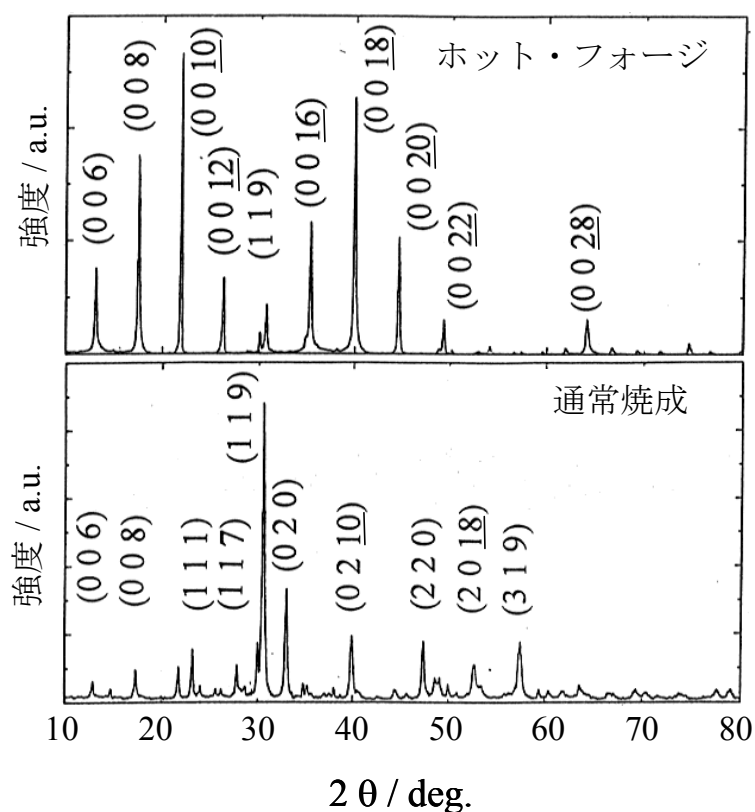
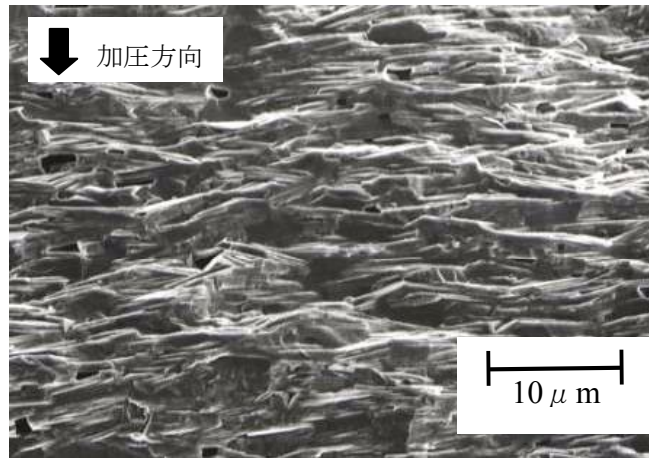
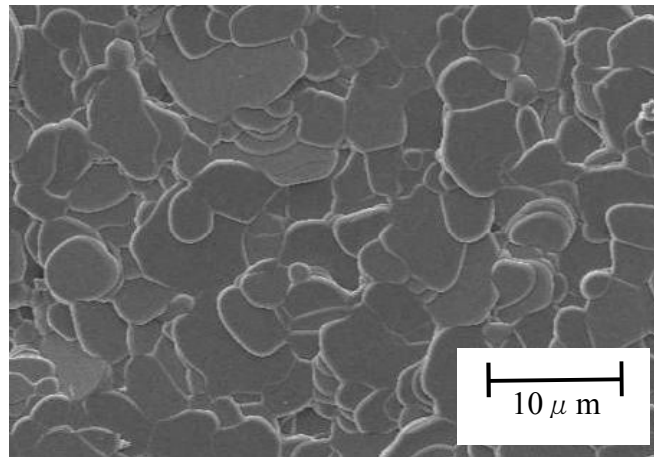


図 3.16 CBT の XRD プロファイル

図 3.17 に、ホット・フォージ試料の圧力印加方向と平行な面(破断面)、及び、垂直な面(焼結体表面)の典型的な微細構造を示す。板状の結晶粒が、加圧方向と垂直に並んでいる様子が確認される。結晶粒子の平均粒径は面方向で 7.2 μm 、厚み方向で 1.3 μm 、また、アスペクト比は 5.5 であった。これらの結果から、前節の 3 組成同様、主面と垂直な方向に c 軸が揃った板状の結晶粒子が加圧方向に垂直に粒子配向した c 軸配向セラミックスが得られていることが確認される。



(a) 加圧方向に平行な面



(b) 加圧方向に垂直な面

図 3.17 CBT の配向試料の SEM 像

表 3.8 に CBT の配向試料、及び、無配向試料の圧電諸特性を示す。前節の 3 組成同様 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ が $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ に比べて 20%ほど大きい値を示している。また、 k_{32} は k_{31} の約 3 倍、 k_{15} は k_{24} の約 7 倍となった。 k_{33} 、 k_{15} は配向前後でそれぞれ約 2 倍、約 3 倍に向上した。

表 3.8 CBTの配向試料の圧電諸特性

	通常焼成	ホット・フォージ
$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	151	154
$\epsilon_{22}^T / \epsilon_0$	—	117
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	147	142
$k_{31} / \%$	3.6	3.1
$k_{32} / \%$	—	9.4
$k_{33} / \%$	14.6	28.7
$k_{15} / \%$	12.0	37.4
$k_{24} / \%$	4.4	5.2
$d_{33} / \text{pC/N}$	17	42

続いて、得られた CBT の配向セラミックスの、厚み縦振動、厚みすべり振動の、共振周波数の温度特性を評価した。図 3.18、図 3.19 に配向、及び、無配向セラミックスの 15 モード、24 モード、33 モードの共振周波数の温度依存性を示す。また、表 3.9 にそれぞれの -20°C から 80°C までの共振周波数温度変化率 $f_r\text{-TC}$ を示す。厚みすべり振動では、15 モードと 24 モードで共振周波数の温度依存性について顕著な差がみられた。配向試料の 15 モードは、無配向試料よりも温度変化率が小さく、24 モードでは大きくなった。一方、33 モードでは、配向試料と無配向試料で顕著な差はみられなかった。配向セラミックスの 15 モードと 24 モードでみられる共振周波数温度依存性の大きな差異は、結晶構造、特に Bi_2O_2 層の配置と振動モードとの関係が関与しているものと推測される。15 モードは配向した c 軸と平行、すなわち、 Bi_2O_2 層とは垂直なすべり振動である。一方、24 モードは Bi_2O_2 層と平行な方向のすべり振動である。3.4.2 項でも述べたように擬ペロブスカイト層と Bi_2O_3 層の間には 2 次元的に結合性の弱い部分があると思われ、この部分では温度に対する結晶の変化も他の部分に比べて大きいものと考えられる。そのような温度に対してより不安定な部分がすべり振動に対して平行に存在するため、24 モードの温度変化率が大きくなるのではないかと推測される。15 モードと 24 モードの温度特性の相違についてさらに詳しく検討するためには、単結晶を作製し、結晶方位と弾性率の関係等を明らかにする必要があると思われるが、ビスマス層状化合物の大きな単結晶を得るのは難しい。 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ⁸⁹⁾、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ⁸⁸⁾、 Bi_2WO_6 ⁹²⁾ など⁹³⁾で単結晶の作製、圧電諸特性の報告が行われているが、結晶構造と温度特性の関係についての詳細な研究は行われていない。CBT については、これまで大型の単結晶が得られた報告は行われておらず、単結晶の作製とその温度特性の詳細な評価が今後の課題となる。

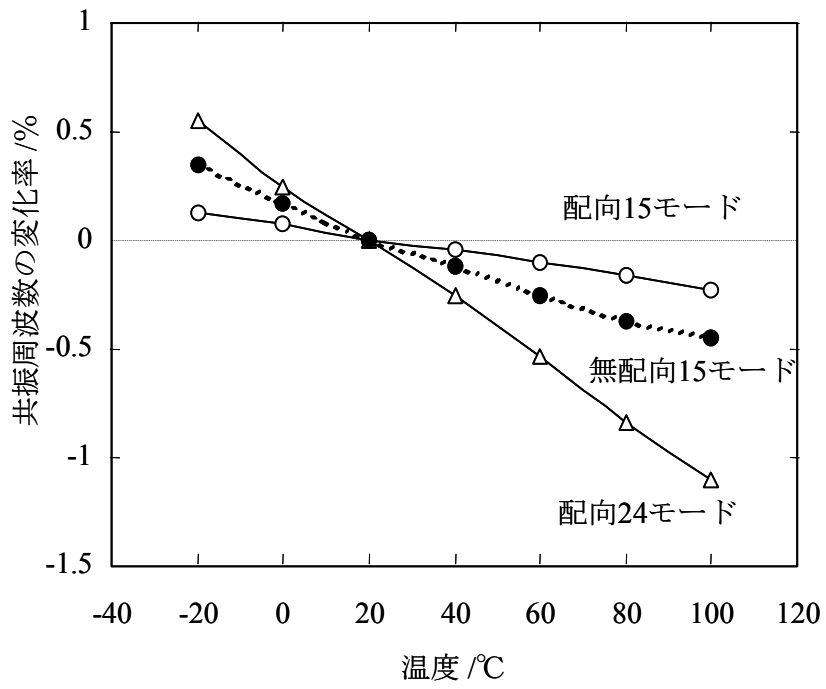


図 3.18 CBT の厚みすべり振動(15、24モード)の共振周波数温度依存性

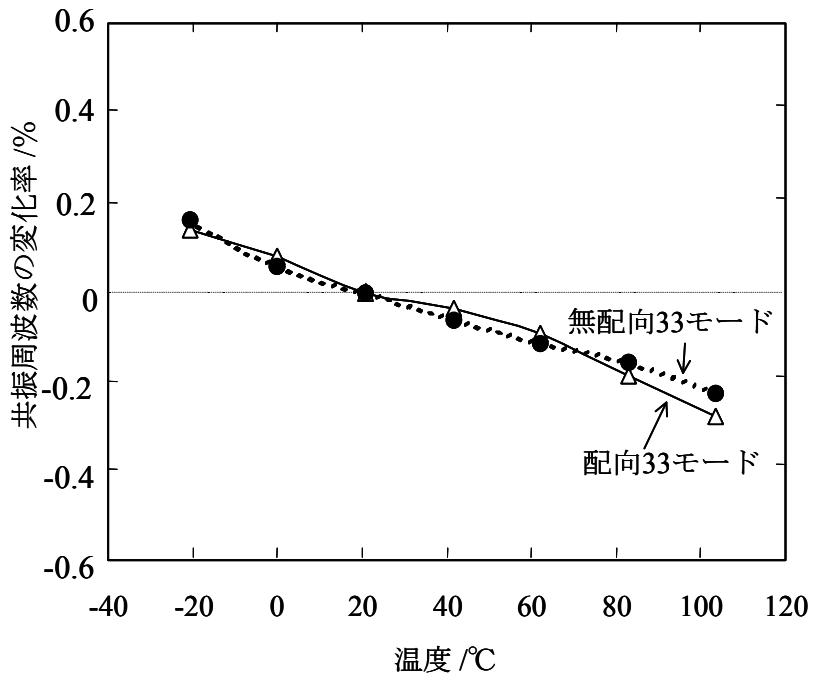


図 3.19 CBT の 33 モードの共振周波数温度依存性

表 3.9 CBT の共振周波数温度変化率 f_r -TC

振動モード		f_r -TC / ppm/°C
無配向	33	-43
	15	-69
96%配向	33	-46
	15	-30
	24	-139

-20°C～80°C で測定

以上の結果より、33 モードなどの厚み縦振動では、配向化が温度特性に及ぼす影響は大きくないが、15 モードと 24 モードが分離する厚みすべり振動では、配向化によって大幅な温度特性の変化が生じることがわかった。配向セラミックスの 15 モードでは無配向セラミックスの 15 モードに比べて、温度変化率が約 1/2 に改善される。

3.5 強磁場成形法による a(b)軸配向セラミックスの作製

強磁場成形法は、セラミック粉体に強力な磁場を印加し、結晶の磁化率の異方性を利用して配向成形を行う配向手法である。近年の超電導磁石の改良により、10T 程度の磁場が比較的、容易に得られるようになったため、注目を集めている。ビスマス層状化合物では、磁場印加方向に a(b)軸が配向した配向することが報告されている^{60,61,67,69)}。ここでは強磁場成形法を用いて、CBT の a(b)軸配向セラミックスを作製した。CBT はビスマス層状化合物のなかでも結晶の異方性が大きい材料であり、強磁場配向法においても高い配向度が実現できると予想されること、焼結性が良好であること、またホット・フォージや TGG 法でも高配向の配向セラミックスが得られており、配向手法間での比較が可能なことなどから対象材料として選んだ。なお、CBT は、強誘電相では a 軸の格子定数が 5.405 Å、b 軸の格子定数が 5.420 Å の斜方晶系の結晶系をとるが⁹⁴⁾、ここでは a 軸と b 軸の区別をせず、a(b)軸として評価を進める。

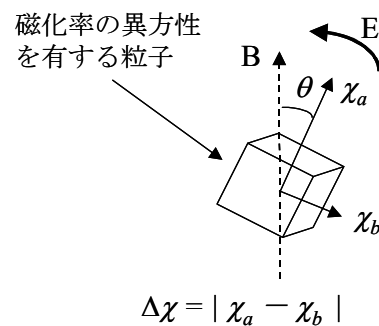
3.5.1 強磁場による配向の原理^{52,53)}

一般に結晶異方性を有する物質は同時に磁化率の異方性を有する。こういった物質の粒子を磁場中に置いた場合、式(3.4)で表される磁場のエネルギー E が回転モーメントとして粒子に加わる。

$$E = \frac{\Delta \chi V B^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (3.4)$$

ここで、 $\Delta\chi$ は磁化率の異方性、 V は粒子の体積、 B は磁束密度、 θ は磁化容易軸と磁場印加方向とのなす角、 μ_0 は真空の透磁率である。磁場のエネルギー E がボルツマン定数 k と温度 T との積 kT よりも大きい場合、粒子は熱運動に打ち勝って一方向に回転する。このような原理から、対象物質の粉体を流動性の良い液体中に分散させ、磁場を印加することで、物質の磁化容易軸と磁場印加方向とが平行に近づくように配向化が生じる。磁場のエネルギーによって生じる回転モーメントの模式図を図3.20に示す。

ビスマス層状化合物は一般的には反磁性体であり、磁界によって結晶中の電子軌道の螺旋運動が生じ、磁界と逆向きの磁化が生じると考えられる。こうして生じた磁化の異方性により、配向化が可能となる。



- $\Delta\chi$: 磁化率の異方性
- χ_a : 磁化容易軸方向の磁化率
- χ_b : χ_a と垂直な方向の磁化率
- E : 磁場のエネルギー
- B : 磁束密度
- θ : 磁化容易軸と磁場印加方向のなす角

図 3.20 磁場のエネルギーによって生じる回転モーメント

3.5.2 実験方法

試料作製プロセスのフローチャートを図 3.21 に示す。まず、出発原料として高純度の CaCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、及び MnCO_3 を用い、組成式(3.g)に従って調合を行った。 MnCO_3 は焼結助剤として添加した。

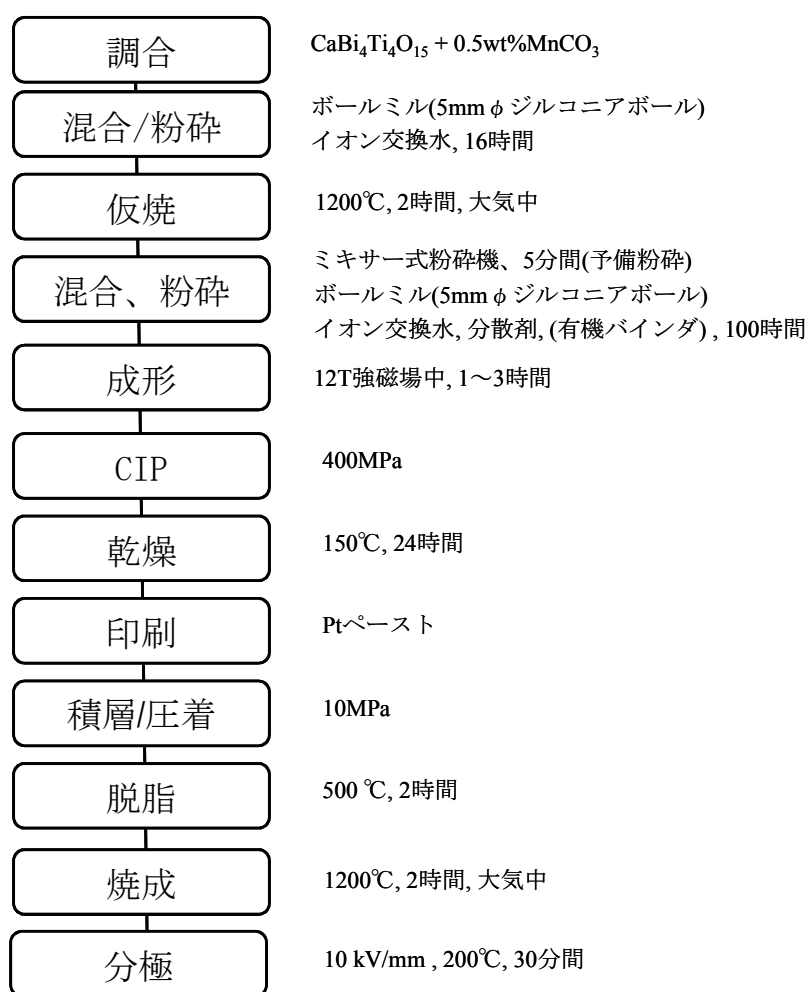


図 3.21 強磁場成形法のプロセスのフローチャート

ボールミルにて 16 時間湿式混合の後、1200°C で仮焼を行った。仮焼温度は原料粉末の結晶性を高めるために高く設定している。仮焼粉をミキサー式粉砕機で予備粉砕した後、再びボールミルにて 100 時間湿式粉砕し、平均粒径約 0.7 μm の球状の CBT 原料粉末を得た。この原料粉末に水と分散剤を混合し、スラリーを作製した。

こうして得たスラリーを用い、CBT の成形体を作製した。強磁場は超電導磁石(ジャパン スーパーコンダクタテクノロジー JMTD-12T100NC5)により印加した。図 3.22 に超電導磁石の外観を示す。



図 3.22 超電導磁石の外観図

まず、超電導磁石で励起した 12T の強磁場中で、スリップキャスト(泥しょう 鑄込み成形: 液体にセラミック粉体を分散させた懸濁体を、石こうなどの鑄込型に流し込み、固化させる成形法)を行った。スラリーを素焼きの吸収板上に配置したガラス製モールド中に流し込み、磁場を印加したまま 1~3 時間放置して水分を抜き、成形体を得た。この成形体をモールドから取り出し、CIP(Cold Isostatic Pressing) 処理後、オーブン中で 24 時間乾燥させ、500°C で 2 時間、脱脂処理を行った後に、1200°C、大気中で焼成した(試料 A)。同様の方法で磁場印加のない状態でスリップキャストした成形体を焼成し、比較試料を作製した(試料 B)。試料 A、B から、寸法およそ 1.5mm×1.5mm×2.5mm の直方体を切り出した。磁場は 2.5mm の辺に平行に印加している。

また、積層素子を作製するために、CBT 粉末に水、分散剤、さらに有機バインダーを加え、積層用のスラリーを作製した。このスラリーを上記と同様の方法で強磁場中スリップキャストし、これに Pt ペーストを塗布した後、2 枚の成形体を圧着することで積層構造の成形体を得た。これを焼成し、2 層のセラミック層と 1 枚の全面電極からなる積層構造素子を作製した(試料 C)。さらに比較のため、同様の方法で、試料 C と外形寸法が同じで内部電極を含まない単板状の試料(試料 D)を作製した。試料 C、D は、寸法およそ 30mm×20mm×2mm の平板であり、試料 C では 30mm×20mm の面と平行に内部電極が挿入されている。磁場は 2mm の辺に平行に印加している。

試料 A~D の磁場印加方向と垂直な 2 面にスパッタにより Ag 電極を形成した。その後、200°C のシリコンオイル中で 10kV/mm の直流電場を 30 分印加することで分極処理を行った。図 3.23 に上記の試料作製方法、試料形状、及び、駆動方法を模式的に示す。

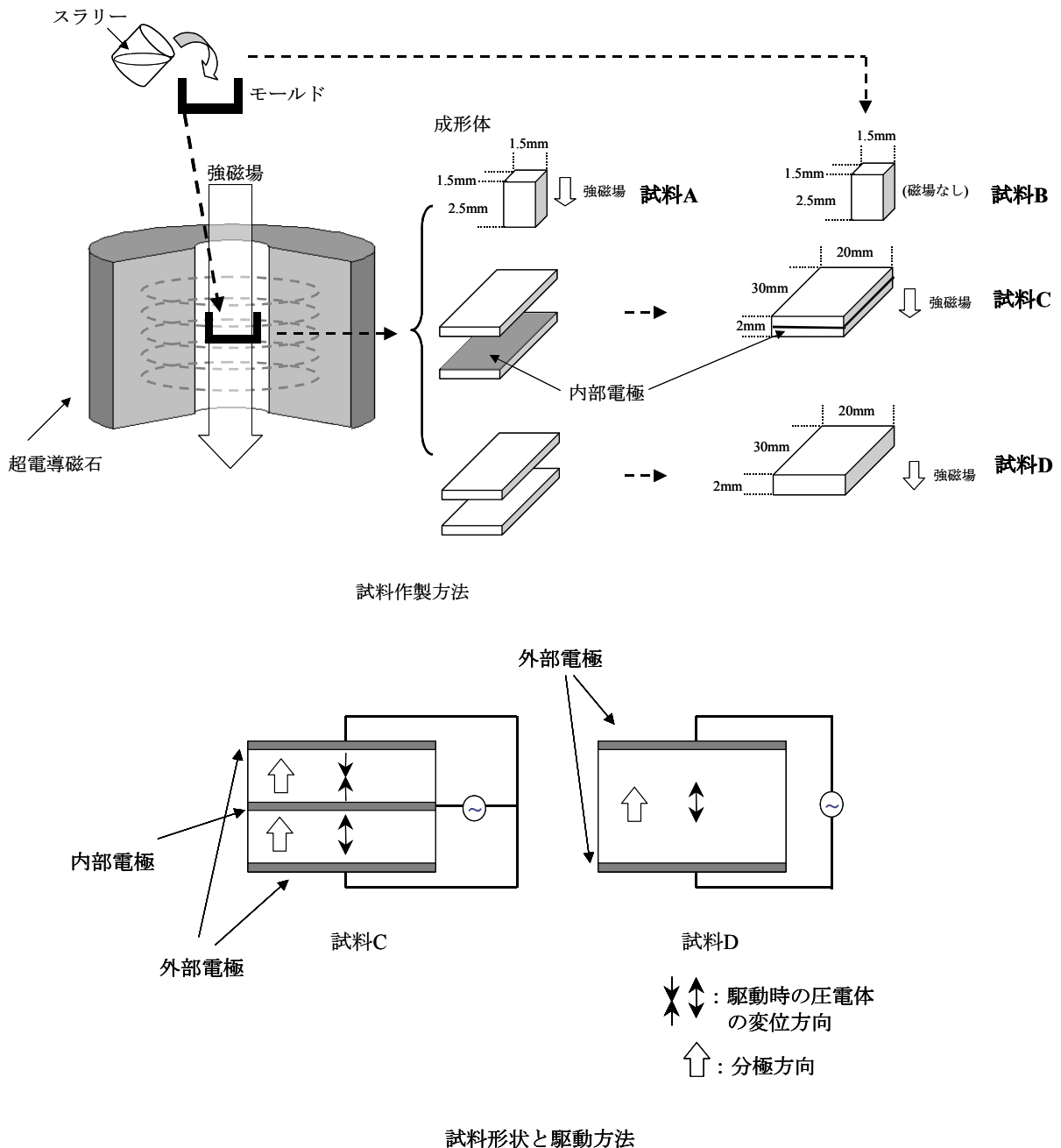


図 3.23 試料作製方法、試料形状、及び、駆動方法の模式図

X線回折装置(リガク MiniFlex)を用い、試料 A~D の磁場印加方向と垂直な面の X 線回折プロファイルを得た。また、Lotgering 法に基づき、各試料の a(b)軸配向度 F を算出した。Lotgering 法での配向度算出に用いたピークの面指数は、(006)、(008)、(0010)、(111)、(117)、(200)、(020)、(2010)、(0210)、(220)、

(2018)、(3010)、(113)、(319)、(3213)、及び、(240)である。また、走査型電子顕微鏡(SEM 日立 S-4000)を用いて焼結体表面、破断面の微細構造観察を行った。さらに、IEEE スタンドに基づき、インピーダンスアナライザ(Agilent Technologies 4294A)を用いて厚み縦振動の圧電特性の評価を行った。

3.5.3 a(b)軸配向セラミックスの作製⁶⁹⁾

図 3.24 に試料 A、B の磁場印加方向と垂直な面の XRD プロファイルを示す。図より、試料 B のプロファイルは ICDD (International Centre for Diffraction Data) の CBT のスタンダードデータ(52-1640)と一致しており、CBT の単相が生成していることが確認される。一方、試料 A ではピーク位置は ICDD カードと一致するが、ピーク強度が大きく異なる。具体的には (200)/(020) のピーク強度が著しく強くなっている。このことから、このセラミックスが高度に a(b)軸配向していることがわかる。Lotgering 法により、a(b)軸配向度を算出したところ 80% であった。

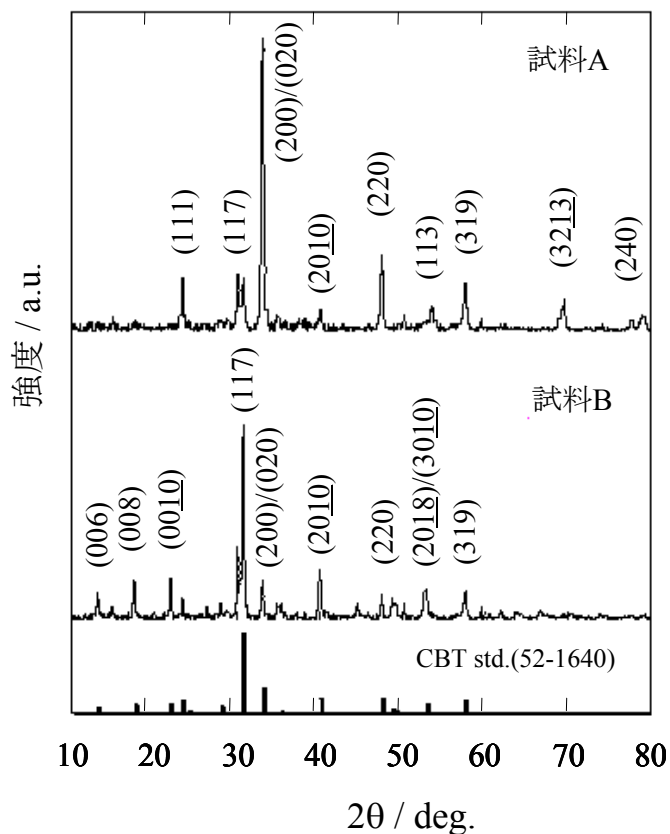
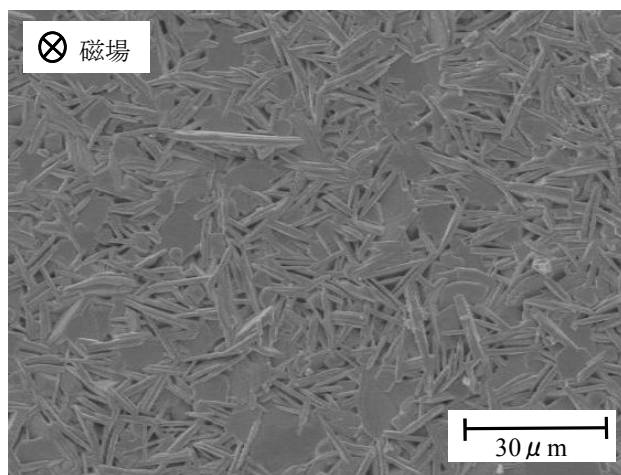
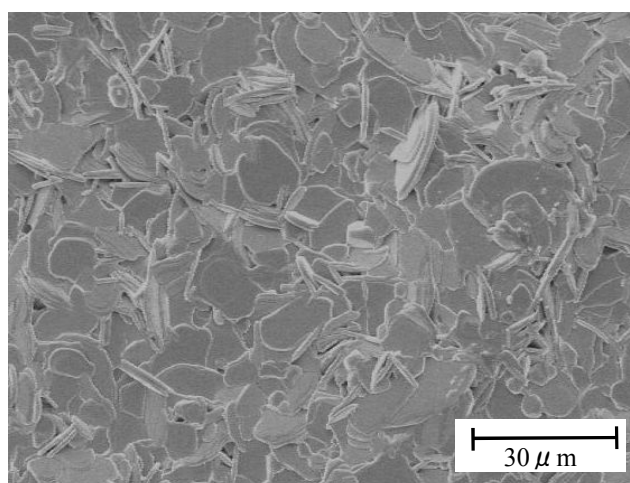


図 3.24 磁場印加方向と垂直な面の XRD プロファイル

また、図 3.25 に試料 A、B の 1.5mm×1.5mm の面の SEM 像を示す。試料 B では板状の結晶粒子がランダムな状態で存在しており、ビスマス層状化合物の無配向セラミックスの典型的な微細構造が確認できる。一方、試料 A では結晶粒子の板面は磁場と垂直な方向にはランダムであるが、磁場と平行な方向には大半の粒子が立ち上がったように揃っていることがわかる。CBT の板状の結晶粒子は板面に垂直な方向に c 軸が揃っているため、この微細構造からも、試料 A は磁場印加方向に a(b)軸が揃うように配向していることがわかる。なお、図では板状結晶粒子の間に隙間が多く存在するように見えるが、焼結体の相対密度は 97%であり、通常焼成試料と同等であった。ホット・フォーシ法や TGG 法でビスマス層状化合物の配向セラミックスを作製した場合、c 軸が一方向に揃った c 軸配向セラミックスが得られるが、強磁場成形法ではこれらの手法とは異なり a(b)軸が一方向に揃ったセラミックスが得られることが確認される。



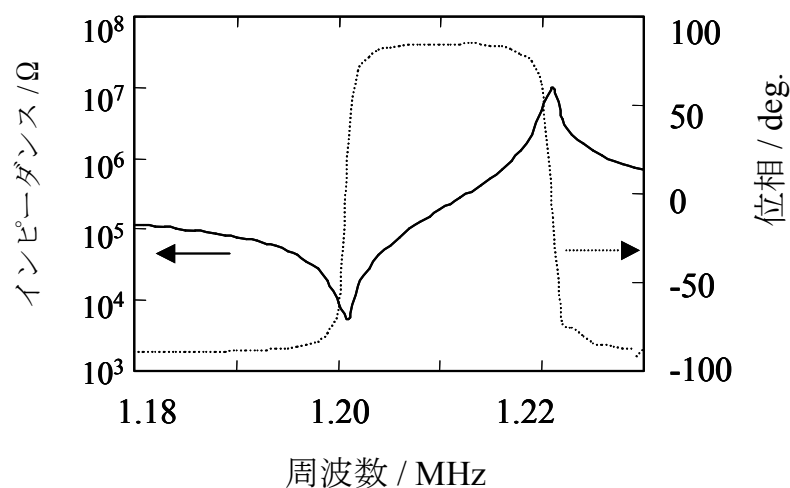
(a) 試料 A



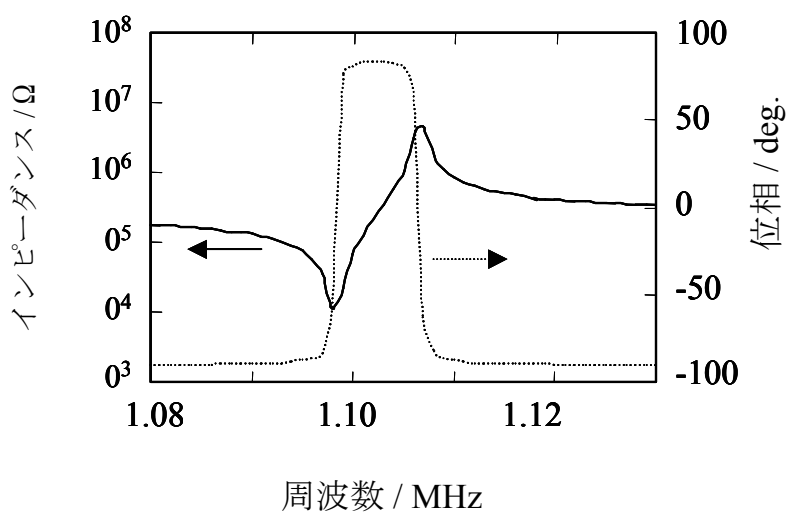
(b) 試料 B

図 3.25 CBT の配向試料(試料 A)と無配向試料(試料 B)の SEM 像

図 3.26 に試料 A、B の厚み縦振動モードの共振特性を示す。両試料とも良好な単一共振波形が得られているが、試料 A では試料 B に比べて比帯域が広がっており、a(b)軸配向によって電気機械結合係数が向上していることが確認される。電気機械結合係数は試料 A、B で、それぞれ 20.2%、13.6%であり、配向化によって約 1.5 倍に向上した。ビスマス層状化合物では a(b)軸方向と c 軸方向との結晶異方性が極めて大きいため、c 面と垂直な面内での分極反転は分極処理時にもほとんど生じない。従って、配向化によって大きな自発分極を有する a(b)軸を試料の厚み方向に揃えた試料 A は無配向試料に比べて自発分極がより高度に揃っていることになり、これによって厚み縦振動の圧電特性が向上したものと考えられる。表 3.10 に試料 A、B の圧電諸特性をまとめる。



(a) 試料 A



(b) 試料 B

図 3.26 CBT の配向試料(試料 A)、無配向試料(試料 B)の厚み縦振動モードの共振特性

表 3.10 CBT の配向試料、無配向試料の圧電特性

	配向(試料 A)	無配向(試料 B)
相対密度 / %	97	97
配向度 / %	82	—
比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	137	140
電気機械結合係数 / %	20	14
圧電 d_{33} 定数 / pC/N	28	15

3.5.4 配向積層素子の作製

アクチュエータなどの大変位を必要とするタイプの圧電デバイスにおいて、圧電セラミックスと内部電極を交互に積み重ねた積層構造素子が広く用いられている。このような積層構造素子では、圧電セラミックスは交互に積み重ねた電極と垂直な方向に分極を行うことになる。通常の無配向セラミックスでは無配向であるがゆえに材料単体における分極方向は任意であり、電極面と垂直な方向に材料を良好に分極することは容易である。一方、配向セラミックスにおいては結晶の配向方向と分極方向の関係が重要となる。ビスマス層状化合物では一般的に c 面内に大きな自発分極を有するため、配向セラミックスを積層化する場合、内部電極と垂直な方向に a(b)軸が配向するような構造を実現しなければ、配向化による圧電特性向上の効果は期待できない。しかしながら、ホット・フォージ法や TGG 法などで作製する c 軸配向セラミックスでは、内部電極と垂直な方向に a(b)軸が配向するような積層構造を実現することは困難である。ホット・フォージ法は焼成時に大きな塑性変形を伴うため、精度よく内部電極を挿入することが困難である。TGG 法では、テープ成形体の厚み方向に c 軸が配向するため、a(b)軸が内部電極と垂直な配向セラミックスを電極との一体焼成で得ることは難しい。これらのことから、ビスマス層状化合物の配向セラミックスの積層化はこれまでほとんど行われてこなかった。

一方、強磁場成形法では、a(b)軸が磁場印加方向と平行に配向するため、自発分極が内部電極と垂直に配向した配向セラミックスを、電極との一体焼成によって得ることができると考えられる。そこで強磁場配向法をビスマス層状化合物 CBT に適用し、a(b)軸が内部電極と垂直に配向した配向セラミックスの作製を試みる。ここでは、積層化の可能性を検討するため、内部電極を厚み方向 1/2 の位置に 1 層挿入した配向積層素子の試作を行った。

試作した配向積層試料 C の XRD 測定を行い、Lotgering 法により、a(b)軸配向度を算出したところ 82%であった。SEM によるセラミックスの表面微細構造観察においても、試料 A と同様の構造が観察され、良好な配向セラミックスが得られていることが確認された。また、

試料 C の破断面を熱エッチングし、SEM により微細構造観察を行った。電極界面付近の微細構造を図 3.27 に示す。板状の結晶粒子が内部電極と垂直に配向した構造が確認される。

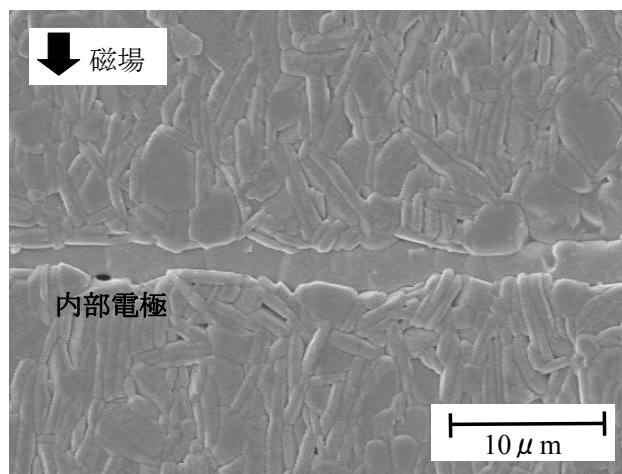


図 3.27 積層試料(試料 C)の内部電極付近の微細構造

図 3.28 に試料 C、D の共振特性を示す。なお、試料 C では上下の外部電極を接続し、これと内部電極の間に電界を印加して測定を行った。試料 D は上下の外部電極に電界を印加して測定を行った。試料 D では 1.7MHz 付近に共振応答が生じている。これは厚み縦基本波の共振によるものである。一方、試料 C では試料 D の約 2 倍の 3.5MHz 付近の周波数で共振応答が確認される。試料 C では上下の圧電層に逆位相の電界が印加されることになるため、上下層が逆位相で駆動する。その結果、共振周波数が基本波の約 2 倍の 2 次高調波が励振された。この結果より、試料 C において積層構造が良好に機能していることがわかる。電気機械結合係数は試料 C、D で、それぞれ 19.8%、20.5%であり、いずれも配向化による特性向上が認められる。

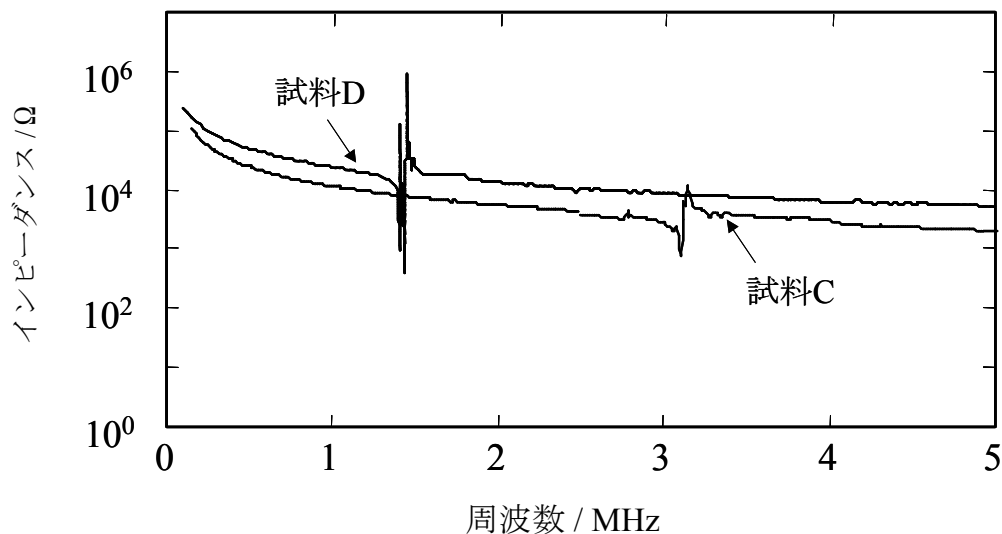


図 3.28 積層(試料 C)と単板(試料 D)の厚み縦振動モードの共振特性

3.6 まとめ

ビスマス層状化合物はその大きな結晶異方性のため、配向セラミックスの作製が比較的容易であり、配向化による圧電諸特性の向上が報告されている。しかし、ビスマス層状化合物の配向セラミックスの共振子への応用に着目した研究はこれまでほとんどない。そこで本章では、共振子応用を念頭に、2種の配向手法を用い、配向軸が異なるビスマス層状化合物の配向セラミックスの作製を試みた。

最初に、SBN、NBT、及び SBT の配向セラミックスをホット・フォージ法によって作製し、基本的な圧電諸特性の評価を行った。作製した SBN、NBT、SBT の c 軸配向セラミックスの配向度はそれぞれ 72、95、80%であった。配向セラミックスでは一般の無配向セラミックスに比べて対称性が低下するため、比誘電率、電気機械結合係数、圧電定数などの材料定数の独立な項目が増える。c 軸配向のビスマス層状化合物では、比誘電率 $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ が $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ と、電気機械結合係数 k_{32} 、 k_{24} がそれぞれ k_{31} 、 k_{15} に分離する。今回作製した配向セラミックスでは、比誘電率については $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ が $\epsilon_{22}^T/\epsilon_0$ に比べて 10~20%大きい値を示した。電気機械結合係数については k_{32} が k_{31} の 1.5~1.7 倍、 k_{15} が k_{24} の 4~12 倍となった。また、配向前後では k_{33} 、 k_{15} がそれぞれ 1.7~1.8 倍に増加することが確認された。

続いて、同様にホット・フォージ法で CBT の配向セラミックスを作製し、圧電諸特性の評価に加え、共振周波数の温度特性の評価を行った。得られた CBT 配向セラミックスの配向度は 96%であった。作製した CBT 配向セラミックスでは、15 モードと 24 モードで共振周波数

の温度依存性に顕著な差がみられた。配向試料の 15 モードは無配向試料よりも温度変化率が小さく、逆に 24 モードでは大きくなった。一方、33 モードでは配向試料と無配向試料で顕著な差は確認できなかった。以上より、33 モードなどの厚み縦振動では配向化が温度特性に及ぼす影響は小さいが、15 モードと 24 モードが分離する厚みすべり振動では配向化によって大幅な温度特性の変化が生じることがわかった。配向セラミックスの 15 モードでは無配向セラミックスの 15 モードに比べて温度変化率が約 1/2 に改善された。以上の結果より、ビスマス層状化合物の高精度発振子応用に向けて、配向化が有力な手段となり得ることがわかった。

また、超電導磁石で励起した強磁場中でスリップキャスト成形を行い、ビスマス層状化合物 CBT の配向化を試みた。12T の強磁場中で CBT の成形を行い、これを焼成することでビスマス層状化合物の板状結晶粒子が磁場印加方向と平行に粒子配向した a(b)軸配向セラミックスが得られた。この配向セラミックスの a(b)軸配向度は 80%であった。強磁場成形法を用いることでホット・フォージ法や TGG 法とは異なり、a(b)軸配向したビスマス層状化合物の配向セラミックスが得られることが確認された。また、a(b)軸配向化により、厚み縦振動の電気機械結合係数は約 1.5 倍に向上した。また、このような方法で得た成形体を利用し、内部電極 1 層を有する積層試料の作製を試みた。その結果、a(b)軸が内部電極と垂直に配向した配向積層素子が得られた。作製した素子は厚み縦振動の 2 次高調波が良好に励振されており、所望の積層構造が得られていることが確認された。ここでは、強磁場成形による配向積層素子作製の検討の一環として、内部電極を一層のみ含む 2 次高調波素子を作製したが、同様の方法を用いることで、多数の圧電層、電極を含む積層素子の実現が可能になると考えられる。

なお、ここでは、CBT を正方晶とみなし、a 軸と b 軸を区別せず、a(b)軸配向として評価を行ったが、実際には CBT をはじめ多くのビスマス層状化合物は強誘電相では斜方晶となる。したがって、a 軸と b 軸の間にも磁化率の異方性が存在するはずであり、原理的にはこれらを区別した配向化が可能となると思われる。しかしながら、a 軸と b 軸の結晶構造的な相違は c 軸との相違に比べて極めて小さく、これらを区別して配向化するためにはさらに強力な磁場を印加するなどの施策が必要になると考えられる。一方で、最近、互いに垂直な磁場を順次 2 方向から印加する 2 方向磁場印加などの方法で、強磁場成形法を用いてビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスを作製する手法が報告されており⁹⁵⁾、こういった手法を用いてホット・フォージ法と同様の c 軸配向セラミックスを作製することも可能となっている。

参考文献 (第 3 章)

1. 山本孝 監修, “積層セラミックデバイスの最新開発技術”, シーエムシー出版 (2006).
2. K. Uchino, “Designing piezoelectric actuators”, Piezoelectric Materials in Device. Edited by N. Setter, EPFL, Lausanne, pp.83-102 (2002).
3. J. Inoue and T. Unami, “Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, p.3237-3238 (1999).
4. K. Sakata, T. Takenaka and K. Shoji, “Hot-forged Ferroelectric Ceramics of Some Bismuth Compounds with Layer Structure”, Ferroelectrics, Vol.22, pp.825-826 (1978).
5. T. Takenaka and K. Sakata, “Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.19, pp.31-39 (1980).
6. T. Takenaka and K. Sakata, “Liquid Phase Sintering of Grain-oriented Ferroelectric Ceramics in the Bismuth Layer Structure Oxides”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.20 suppl.20-4, pp.189-192 (1981).
7. T. Takenaka and K. Sakata, “Electrical Properties of Grain-oriented Ferroelectric Ceramics in Some Lanthanum Modified Layer-structure Oxides”, Ferroelectrics, Vol.38, pp.769-772 (1981).
8. 竹中正, “ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用”, 学位論文, 京都大学 (1984).
9. T. Takenaka and K. Sakata, “Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-structured Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramic”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.24, Suppl. 24-2, pp.730-732 (1985).
10. T. Takenaka and K. Sakata, “Grain-Oriented and Mn-doped $(\text{NaBi})_{(1-x)/2}\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics for Piezo- and Pyrosensor Materials”, Sensors and Materials, Vol.1, pp.35-46 (1988).
11. Y. Ma, K. L. Kruger and K. J. Bowman, “Texture in Hot Pressed or Forged Alumina”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, pp.2941-2944 (1991).
12. K. Shoji, K. Suzuki, Y. Uehara and K. Sakata, “Grain Orientation and Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramics with Excess Bi_2O_3 ”, Ferroelectrics, Vol.241, pp.43-50 (2000).
13. 竹中正, “ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの電気的特性に及ぼす粒子配向の効果”, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.110, pp.215-224 (2002).
14. J. S. Kim, C. W. Ahn, D. S. Lee, W. Kim, J. S. Lee, B. M. Jin and S. H. Bae, “An Advanced Ferroelectric Properties of the Mn Doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics Fabricated by Hot-forging Method”, Ferroelectrics, Vol.332, pp.45-49 (2006).
15. T. Takenaka and H. Nagata, “Grain Orientation and Electrical Properties of Some Bismuth Layer-structured Ferroelectrics for Lead-free Piezoelectric Applications”, Ferroelectrics, Vol.336, pp.119-136 (2006).
16. B. Brahmattout, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry and U. Selvara, “Templated Grain Growth of Textured $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ”, Proc. 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.883-886 (1996).

17. J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. Trolier- McKinstry and M. Yokoyama, "Fabrication of Textured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by Templated Grain Growth", Proc. 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.943-946 (1996).
18. M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht and G. L. Messing, "Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-phase-sintered α -alumina", J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, pp.1181-1188 (1997).
19. J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing and S. Trolier-McKinstry, "Templated Grain Growth of Textured Bismuth Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, pp.921-926 (1999).
20. S. H. Hong, S. Trolier-McKinstry and G. L. Messing, "Dielectric and Electromechanical Properties of Textured Niobium-Doped Bismuth Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.83, pp.113-118 (2000).
21. 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, pp.5715-5718 (2001).
22. Y. Sakuma and T. Kimura, "Mechanisms of Texture Development in Bismuth Layer-structured Ferroelectrics Prepared by Templated Grain Growth" J. Electroceramics, Vol.13, pp.537-541 (2004).
23. T. Kimura, Y. Sakuma, H. Muramatsu and Y. Miura "Mechanisms of Texture Development in Ceramics Prepared by Templated Grain Growth Method", Key Engineering Materials, Vol.269, pp.177-180 (2004).
24. H. Ogawa, T. Sawada, M. Kimura, K. Shiratsuyu, N. Wada, A. Ando, H. Tamura and Y. Sakabe, "Piezoelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Textured Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, pp.7050-7054 (2005).
25. T. Kimura, E. Fukuchi and T. Tani, "Fabrication of Textured Bismuth Sodium Titanate Using Excess Bismuth Oxide", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, pp.8055-8061 (2005).
26. T. Kimura, Y. Sakuma and M. Murata, "Texture Development in Piezoelectric Ceramics by Templated Grain Growth using Heterotemplates", J. Euro. Ceram. Soc., Vol.25, pp.2227-2230 (2005).
27. Y. Sakuma and T. Kimura, "Effect of Processing Methods on Texture Development and Densification in $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", J. Mat. Sci., Vol.40, pp.4811-4817 (2005).
28. T. Sawada, H. Ogawa, M. Kimura, K. Shiratsuyu and A. Ando, "Piezoelectric Properties in Textured Ceramics of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ", Key Eng. Mater., Vol.320, pp.15-18 (2006).
29. T. Kimura and Y. Yoshida, "Origin of Texture Development in Barium Bismuth Titanate Prepared by the Templated Grain Growth Method", J. Am. Ceram. Soc., Vol.89, pp.869-874 (2006).
30. T. Kimura, "Application of Texture Engineering to Piezoelectric Ceramics; A Review", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol.114, pp.15-25 (2006).
31. T. Kimura and C. Miyazaki, "Effect of Matrix Particle Size on Texture Development in $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Made by Templated Grain Growth", J. Electroceramics, Vol.19, pp.281-285 (2007).

32. T. Tani, "Crystalline-oriented Piezoelectric Bulk Ceramics with a Perovskite-type Structure", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol.32, S1217-1220 (1998).
33. T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito, "Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-structured Ferroelectric Ceramics with a Preferred Orientation Processed by the Reactive Templated Grain Growth Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, pp.5553-5556 (1999).
34. Y. Seno and T. Tani, "TEM observation of a reactive template for textured $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.87}\text{K}_{0.13})_{0.5}\text{TiO}_3$ polycrystals", *Ferroelectrics*, Vol.224, pp.365-372 (1999).
35. T. Tani, T. Takeuchi and Y. Seno, "Texture Development and Piezoelectric Properties of Grain-oriented $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics Prepared by RTGG Method", *Ceram. Trans.*, Vol.104, pp.267-274 (2000).
36. T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito, "Unidirectionally Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics by the Reactive Templated Grain Growth with an Extrusion", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.39, pp.5577-5580 (2000).
37. T. Tani, E. Fukuchi and T. Kimura, "Relationship between Pre-sintering Conditions and Sintering Behavior of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics Textured by Reactive Templated Grain Growth Method", *J. Jpn. Soc. Powder and powder metallurgy*, Vol.49, pp.198-202 (2002).
38. Y. Abe and T. Kimura, "Factors Determining Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate-lead Zirconate Titanate Solid Solutions Made by the Reactive Templated Grain Growth Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.85, pp.1114-1120 (2002).
39. Y. Abe and T. Kimura "Preparation of Grain Oriented BNKT-based Perovskite Solid Solutions", *Key Engineering Materials*, Vols.228-229, pp.21-26 (2002).
40. E. Fukuchi, T. Kimura, T. Tani, T. Takeuchi and Y. Saito, "Effect of Potassium Concentration on the Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.85, pp.1461-1466 (2002).
41. 谷俊彦, 木村敏夫, "RTGG 法によるペロブスカイト型圧電セラミックスの配向制御に関する研究", *粉体粉末冶金*, Vol.50, pp.284-291 (2003).
42. H. Yilmaz, G. L. Messing and S. Trolier-McKinstry, "(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) Ceramics - I Processing", *J. Electroceramics*, Vol.11, pp.207-215 (2003).
43. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, "Lead-free Piezoelectrics", *Nature*, Vol. 432, pp.84-87 (2004).
44. T. Kimura, T. Takahashi, T. Tani and Y. Saito, "Preparation of Crystallographically Textured $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics by Reactive-templated Grain Growth Method", *Ceram. Int.*, Vol.30, pp.1161-1167 (2004).
45. T. Kimura, T. Takahashi, T. Tani and Y. Saito, "Crystallographic Texture Development in Bismuth Sodium Titanate by Reactive Templated Grain Growth Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.87, pp. 1424-1429 (2004).

46. T. Kimura, Y. Miura and K. Fuse, "Texture Development in Barium Titanate and PMN-PT Using Hexabarium 17-Titanate Heterotemplates", *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, Vol.2, pp.15-23 (2005).
47. T. Kimura, E. Fukuchi and T. Tani, "Fabrication of Textured Bismuth Sodium Titanate Using Excess Bismuth Oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp.8055-8061 (2005).
48. H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki and K. Horibuchi, "Microstructural Evolution of Crystalline-oriented $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Piezoelectric Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 1951-1956 (2006).
49. K. Fuse and T. Kimura, "Effect of Particle Sizes of Starting Materials on Microstructure Development in Textured $Bi_{0.5}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.5}TiO_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.89, pp. 1957-1964 (2006).
50. T. Sato, Y. Yoshida and T. Kimura, "Preparation of <110>-textured $BaTiO_3$ Ceramics by the Reactive-Templated Grain Growth Method Using Needlelike TiO_2 Particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp.3005-3008 (2007).
51. Y. Saito and H. Takao, "Synthesis of Polycrystalline Platelike $KNbO_3$ Particles by the Topochemical Micro-crystal Conversion Method and Fabrication of Grain-oriented $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol.27, pp.4085-4092 (2007).
52. 鈴木達, 大塚秀幸, 目義雄, 平賀啓二郎, 北澤宏一, "強磁場中スリップキャストと熱処理による配向性アルミナの作製", *粉体および粉末冶金*, Vol.47, pp.1010-1014 (2000).
53. T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa, "Orientation Amplification of Alumina by Colloidal Filtration in a Strong Magnetic Field and Sintering", *Adv. Eng. Mater.*, Vol.3, pp.490-492 (2001).
54. Y. Sakka, T. S. Suzuki, N. Tanabe, S. Asai and K. Kitazawa, "Alignment of Titania Whisker by Colloidal Filtration in a High Magnetic Field", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.L1416-L1418 (2002).
55. T. S. Suzuki and Y. Sakka, "Fabrication of Textured Titania by Slip Casting in a High Magnetic Field Followed by Heating", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.L1272-L1274 (2002).
56. T. S. Suzuki and Y. Sakka, "Control of Texture in ZnO by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Heating", *Chem. Lett.*, Vol.31, pp.1204-1205 (2002).
57. T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa, "Fabrication of Textured Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field and Heating", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol.27, pp.27-30 (2002).
58. T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama and Y. Sakka, "Electrophoretic Deposition of α -Alumina Particles in a Strong Magnetic Field", *J. Mat. Res.*, Vol.18, pp.254-256 (2003).
59. K. Inoue, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido and S. Asai, "Control of Crystal Orientation of Hydroxyapatite by Imposition of a High Magnetic Field", *Mater. Trans.*, Vol.44, pp.1133-1137 (2003).
60. 牧谷敦, 草野大, 田中諭, 内田希, 植松敬三, 木村恒久, 北澤宏一, 土信田豊, "高磁場による粒子配向チタン酸ビスマセラミックスの作製", *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol.111, pp.702-704 (2003).

61. Y. Doshida, K. Tsuzuku, H. Kishi, A. Makiya, S. Tanaka, K. Uematsu and T. Kimura, "Crystal-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics Fabricated by High-Magnetic-Field Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, pp.6645-6648 (2004).
62. T. S. Suzuki and Y. Sakka, "Preparation of oriented bulk 5 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ceramics by slip casting in a high magnetic field and sintering", *Scripta Materialia*, Vol.52, pp.583-586 (2005).
63. T. Kumagai, S. Horii, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, T. Okamoto, J. Shimoyama and K. Kishio, "Development of Thermoelectric Bi-based Cobaltites with an Easy Axis of Magnetization parallel to the C-axis for Magnetic Alignment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp.L1263-L1266 (2005).
64. Y. Sakka and T. S. Suzuki, "Textured Development of Feeble Magnetic Ceramics by Colloidal Processing under High Magnetic Field", *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.26-36 (2005).
65. T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Texture in Alumina by Colloidal Processing in a Strong Magnetic field", *Science Technology Adv. Mater.*, Vol.7, pp.356-364 (2006).
66. Z. Xinwen, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Nishimura, Y. Sakka, "Texture Development in Si_3N_4 Ceramics by Magnetic Field Alignment during Slip Casting", *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol.114, pp.979-987 (2006).
67. W. Chen, Y. Hotta, T. Tamura, K. Miwa and K. Watari, "Effect of Suction Force and Starting Powders on Microstructure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Magnetic Alignment via Slip Casting", *Scripta Materialia*, Vol.54, pp.2063-2068 (2006).
68. Y. Doshida, H. Kishi, A. Makiya, S. Tanaka, K. Uematsu and T. Kimura, "Crystal-oriented La-substituted $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics Fabricated Using High-magnetic-field Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, pp.7460-7464 (2006).
69. M. Kimura, K. Shiratsuyu, A. Ando, T. S. Suzuki and Y. Sakka, "Layer Structure of Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics Fabricated by Slip Casting in High Magnetic Field", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, pp.1463-1466 (2007).
70. T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Fabrication of Textured $\alpha\text{-SiC}$ Using Colloidal Processing and a Strong Magnetic Field", *Mat. Trans.*, Vol.48, pp.2883-2887 (2007).
71. 田原和人, 牧谷敦, 田中諭, 植松敬三, 土信田豊, "強磁場と反応焼結を組み合わせた粒子配向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ セラミックスの作製", *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol.115, pp.237-240 (2007).
72. M. Holmes, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Grain-oriented Ferroelectric Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol.58, p.872 (1979).
73. S. Swartz, W. A. Schulze and J. V. Biggers, "Fabrication and Electrical Properties of Grain Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.38, pp.765-768(1981).
74. T. Kimura, M. H. Holmes and R. E. Newnham, "Fabrication of Grain-oriented Bi_2WO_6 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.65, pp.223-226 (1982).
75. T. Kimura, T. Kanazawa and T. Yamaguchi, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders in the Presence of Molten Salt Containing LiCl", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.66, pp.597-600 (1983).

76. H. Chazono, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering I. Tape casting and Sintering", 窯業協会誌, Vol.93, pp.485-490 (1985).
77. H. Chazono, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering (part 2) - Sintering Mechanisms -", 窯業協会誌, Vol.94, pp.324-329 (1986).
78. H. Watanabe, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Particle Orientation During Tape Casting in the Fabrication of Grain-oriented Bismuth Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.72, pp.289-293 (1989).
79. V. K. Seth and W. A. Schulze, "Grain-oriented Fabrication of Bismuth Titanate Ceramics and Its Electrical Properties", IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectric Freq. Control, Vol.36, pp.41-49 (1989).
80. H. Watanabe, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Platelike Bismuth Titanate Powder Compacts with Preferred Orientation", J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, pp.139-147 (1991).
81. 小島浩, "フェライト磁石の製法", 磁気工学講座 3;硬質磁性材料, 丸善 (1976).
82. H. Itahara, J. Sugiyama and T. Tani, "Enhancement of Electrical Conductivity in Thermoelectric $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ Ceramics by Texture Improvement", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, pp.5134-5139 (2006).
83. T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Texture in Alumina by Colloidal Processing in a Strong Magnetic Field", Sci. and Tech. Advanced Mater., Vol.7, pp.356-364 (2006).
84. F. K. Lotgering, "Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures - I", J. Inorg. Nucl. Chem. Vol.9, pp.113-123 (1959).
85. J. L. Jones, E. B. Slamovich and K. J. Bowman, "Critical Evaluation of the Lotgering Degree of Orientation Texture Indicator", J. Mater. Res., Vol.19, pp.3414-3422 (2004).
86. M. Kimura, T. Sawada, A. Ando and Y. Sakabe, "Energy Trapping Characteristics of Bismuth Layer Structured Compound $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, pp.5557-5560 (1999).
87. H. Jaffe, D. Berlincourt, T. Kinsley, T. M. Lambert and D. Schwartz, "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961," Proc. IRE, Vol.49, pp.1161-1169 (1961).
88. S. K. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida, "Electrical Anisotropy and a Plausible Explanation for Dielectric Anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystal", Mat. Res. Bull., Vol.31, pp.121-131 (1996).
89. M. Miyayama and I. S. Yi, "Electrical Anisotropy in Single Crystals of Bi-layer Structured Ferroelectrics", Ceram. International, Vol26, pp.529-533 (2000).
90. M. G. Stachiotti, C. O. Rodriguez, C. Ambrosch-Draxl and N. E. Christensen, "Electronic Structure and Ferroelectricity in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", Phys. Rev. B, Vol.61, 14434 (2000).
91. 木村雅彦, 安藤陽, 澤田拓也, 小川弘純, "圧電素子", 特許第 3651348 号 (2005).
92. H. Takeda, T. Nishida, S. Okamura and T. Shiosaki, "Crystal growth of Bismuth Tungstate Bi_2WO_6 by Slow Cooling Method using Borate Fluxes", J. Euro. Ceram. Soc., Vol.25, pp.2731-2734 (2005).

93. 本間健祐, 和田正信, “Bi 層状構造強誘電体の育成と性質”, エレクトロニク・セラミックス, '73.8号, pp.9-14 (1973).
94. E. C. Subbarao, “Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.45, pp.166-169 (1962).
95. T. S. Suzuki, M. Kimura, K. Shiratsuyu, A. Ando, Y. Sakka and Y. Sakabe, “Highly Controlled Orientation of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Using a Strong Magnetic Field”, Appl. Phys. Lett., Vol.89, 132902.1-3 (2006).

第4章 ビスマス層状化合物の配向制御と共振周波数温度特性の改善

4.1 まえがき

前章では、2通りの配向手法を用いて配向軸の異なる2種の配向セラミックスを作製、評価した。そのなかで、ホット・フォージ法によって作製したc軸配向セラミックスの厚みすべり振動において、共振周波数温度特性の大幅な改善が可能であることがわかった。

本章では、ビスマス層状化合物の共振周波数温度特性に及ぼす配向化の影響をさらに詳しく評価するため、ホット・フォージ法と同様にc軸が配向した配向セラミックスが作製可能であり、ホット・フォージ法に比べて配向度の調整が容易であるTGG法を用い、配向セラミックスの作製を試みる。材料としては、無配向セラミックスにおいて最も良好な温度特性が得られたSBN¹⁾に若干の組成変成を加えた組成を用いる。

まずは、フラックス法により、TGG法のテンプレートとなる板状結晶粒子を作製する。ここではフラックスとしてKClを使用する。こうして得たテンプレート粒子を用い、ドクターブレード法にてテープ成形を行う。テープ成形によって得たセラミックス成形体を積層、圧着、その後、焼成して配向セラミックスを得る。前章で述べたとおり、ビスマス層状化合物のc軸配向セラミックスでは、厚みすべり振動は15モードと24モードに分離する。ここではTGG法で作製した高配向のSBN系配向セラミックスについて、これら2つの振動モードの圧電諸特性、温度特性の比較を行う。

さらに、配向セラミックスから厚みすべり振動素子を切り出す際に、切り出しの角度を様々に変え、切り出し角と共振周波数の温度依存性の関係性を評価する。また、フラックス法でテンプレート粒子を作製する際に熱処理の温度を変化させることで、大きさの異なるテンプレート粒子を作製し、これを用いて配向度の異なる配向セラミックスを作製、配向度と共振周波数の温度依存性の関係性について評価を行う。これらの知見から、ビスマス層状化合物のc軸配向セラミックスの周波数温度特性の調整手法についての提案を行う。

4.2. 実験方法

TGG法はテンプレートとなる形状異方性粒子をあらかじめ作製し、このテンプレート粒子と通常の仮焼粉を含むスラリーを用いてテープ成形を行い、これを圧着して焼成する方法である。テープ成形時にテンプレートがキャリアフィルム(テープ成形時にテープの基材として用いるシート状の樹脂)に沿って整列し、焼成時には通常の仮焼粉もテンプレート粒子に沿って粒成長するため、全体が配向し、かつ緻密なセラミックスが得られる²⁾。この手法は、適切

なテンプレート粒子が得られれば、配向度が高く、ホット・フォージ法等と比較して均質性の高い配向セラミックスが得られる³⁾。ビスマス層状化合物は結晶粒成長の異方性が大きいため、NaClやKCl、Na₂SO₄などのフラックスを用いたフラックス法により、TGG法のテンプレートとして使用可能な板状の粒子が得られる^{4,5)}。そこでまず、KClをフラックスとしてフラックス法により板状テンプレート粒子を作製し、これを用いてドクターブレード法によってテープ成形を行う。組成としては無配向セラミックスにおいて良好な温度特性を示したSBNに、若干の変成を施した組成を選択した。

ここで用いた試料作製プロセスのフローチャートを図4.1に示す。また、その模式図を図4.2に示す。まず、出発原料として、高純度のSrCO₃、Nd₂O₃、Bi₂O₃、Nb₂O₅、及び、MnCO₃を準備し、以下の化学式に従って調合を行った。

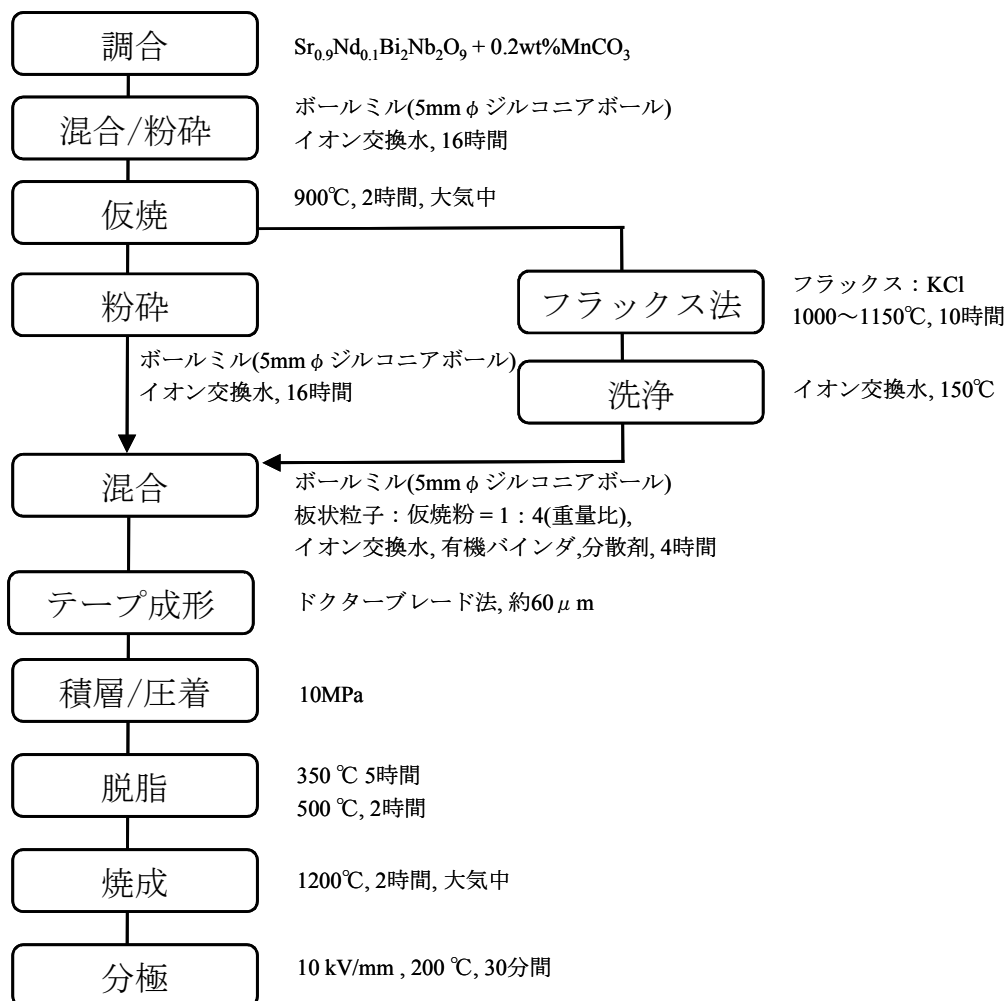
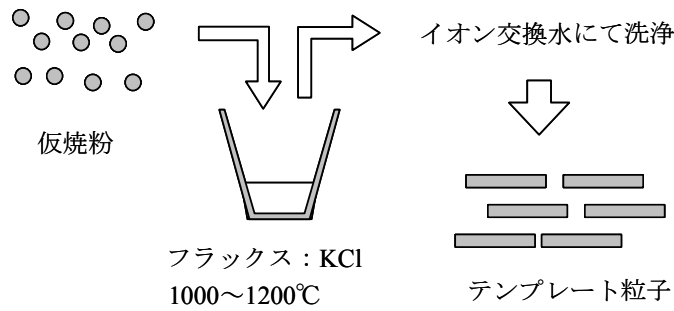
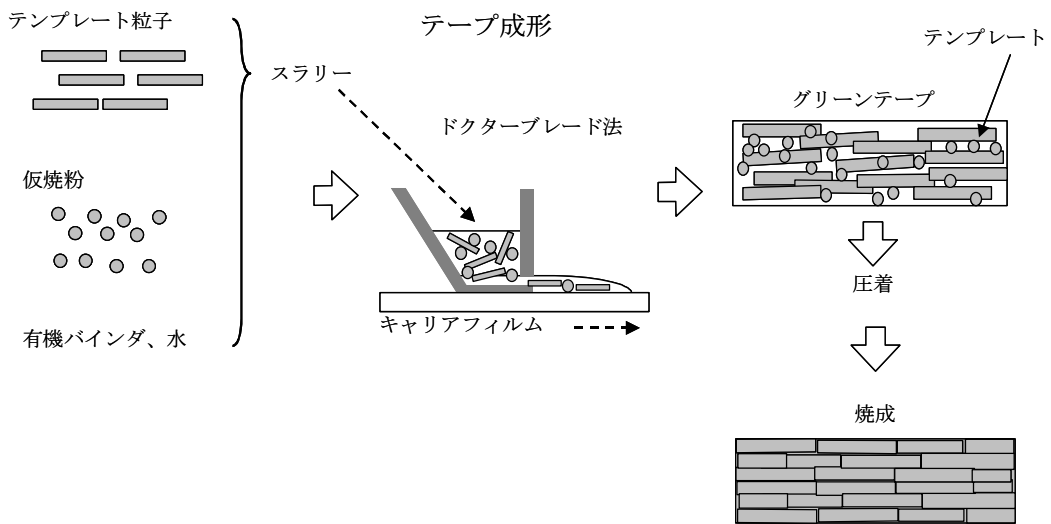


図 4.1 TGG 法の試料作製プロセスのフローチャート



フラックス法



TGG 法

図 4.2 TGG 法の試料作製プロセスの模式図

TGG法で高配向のセラミックスを得るためには形状異方性の大きなテンプレート粒子が必要となる。そこで、形状異方性の大きなテンプレート粒子を、より低温で得るためにSBNのSrサイトの一部をNdで置換した。また、焼結助剤として微量の $MnCO_3$ を添加した。この混合粉を5mmφのジルコニアボールを用い、イオン交換水中にて16時間、ボールミルにより湿式混合、粉碎した。混合粉を乾燥後、900°Cで2時間、大気中で仮焼した。

こうして得た仮焼粉から、フラックス法にてTGG法に用いるテンプレート粒子を作製した。ここではフラックス法の熱処理温度を変化させることで、平均粒径の異なるテンプレート粒

子を得た。まず、式(4.a)に示した組成の仮焼粉と、同重量の純度99.5%KClをフラックス成分として乾式混合し、高純度アルミナるつぼに充填した。このアルミナるつぼを1000°C~1150°Cで10時間熱処理することで、仮焼粉を粒成長させた。その後、アルミナるつぼにイオン交換水を注入し、150°Cで加熱することで、るつぼの内容物を取り出した。この内容物をさらにイオン交換水中で水洗し、フラックス成分を除去して板状のテンプレート粒子を得た。一方、別に準備した仮焼粉をボールミルにより、イオン交換水中にて16時間、湿式粉碎した。

このようにして作製したテンプレート粒子、粉碎後の仮焼粉、イオン交換水、有機バインダ、及び、分散剤を混合し、5mmφのジルコニアボールを用いてイオン交換水中で4時間、ボールミルにて湿式混合し、テープ成形用のスラリーを得た。テンプレート粒子と仮焼粉の混合比は重量比で1:4とした。このスラリーを用い、ドクターブレード法にてテープ成形を行った。なお、テープの厚みは約60μmとした。こうして得たテープ状成形体を積層し、10MPaの加圧により圧着して30mm×20mm×5mm(厚み)の成形体を得た。この成形体を350°Cで5時間、及び、500°Cで2時間熱処理することで脱脂処理し、その後、1200°Cで5時間、大気中で焼成し、焼結体を作製した。また、比較のため、テンプレート粒子を用いずに上記と同様のテープ成形を行い、無配向の試料を作製した。これらの焼結体をテープの積層方向と平行に切断して直方体試料を作製し、切断面にAgスパッタによって分極用の電極を形成した。この試料を200°Cのシリコンオイル中で10 kV/mmの電界を30分間印加することで分極処理を行った。

続いてこの分極済みの試料をダイシングによりカットし、厚みすべり振動15モード、及び、24モードの素子を作製した。15モードの振動はテープ積層時にテープを積層した方向、すなわち、c軸が配向する方向と素子の主面が平行となる素子で励振される。一方、24モードの振動は、テープの積層方向と素子の主面が垂直となる素子で励振される。ここでは、さらにテープ積層の方向と素子主面の角度がそれぞれ、15°、30°、45°となる素子も作製した。作製した素子のサイズはいずれも、3mm×0.5mm×0.3mm(厚み)である。これらの素子の切り出し方法を図4.3に模式的に示す。

得られたセラミックスの結晶構造の評価、配向度の評価はX線回折(XRD; Rigaku MiniFlex)によって行った。配向度の算出はLotgering法⁶⁾にて行った。Lotgering法での配向度算出に用いたピークの面指数は、(0010)、(111)、(0012)、(117)、(119)、(020)、(0016)、(0210)、(0018)、(0020)、(220)、(0022)、(2018)、及び、(319)である。なお、参照として用いる無配向のプロファイルとしては通常焼成試料を粉碎した粉末試料のXRDプロファイルを用いた。また、走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所 S-400)により、微細構造の観察を行った。焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。

圧電特性の評価はインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード HP4194A)を用い、IEEE スタンドアード⁷⁾に則して実施した。また、共振周波数、反共振周波数、及び、電気機械結合係数の温度依存性を-40℃からキュリー点付近まで測定した。なお、共振周波数の温度変化率 f_r -TC については、以下の式を用いて算出した。

$$f_r\text{-TC} = \Delta f_r / (f_{r20^\circ\text{C}} \times \Delta t) \quad (4.1)$$

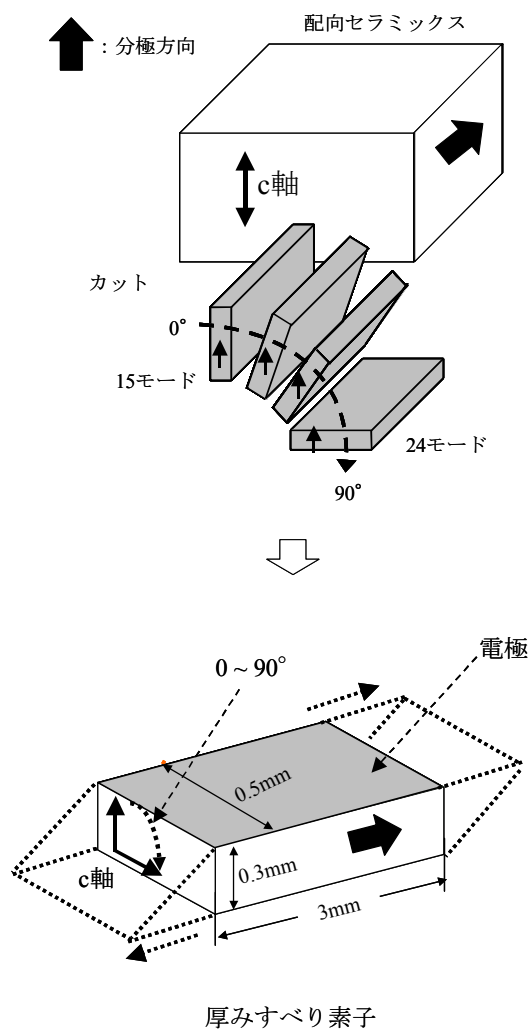
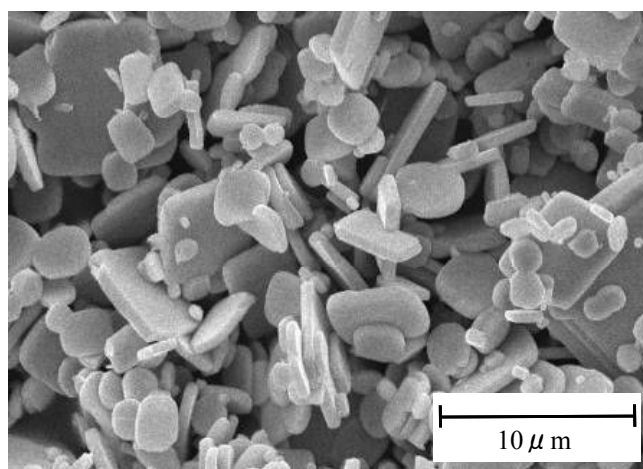


図 4.3 評価に用いた素子の切り出し方法の模式図

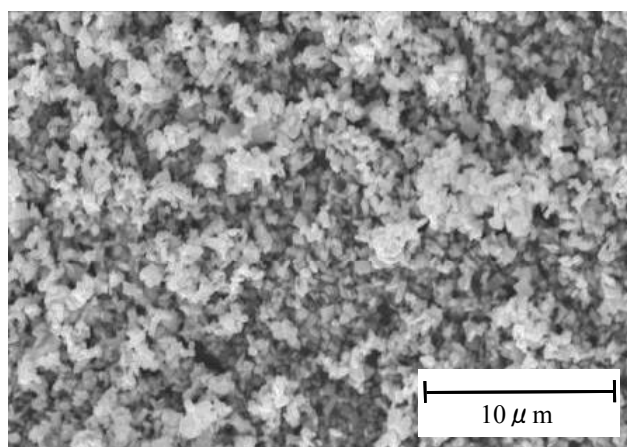
式中、 Δf_r は対象とする温度範囲での共振周波数の変化量、 $f_{r20^\circ\text{C}}$ は 20°C での共振周波数である。また、 Δt は対象となる温度範囲の幅である。なお、対象とする温度範囲で、温度に対する共振周波数の変化が正の場合には f_r -TC を正の数値で表し、温度に対する共振周波数の変化が負の場合には、 f_r -TC を負の数値で表すこととする。室温以下の測定は炭酸ガスを用いて試料を冷却して行った。また、高温での測定は電気炉を用いて行った。

4.3 SBN系配向セラミックスの共振周波数温度特性^{8,9)}

まず、熱処理温度 1150°C で、フラックス法により板状粒子を作製した。この板状粒子の平均粒径は $7.5\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比は 7.0 であった。また、これに混合した通常仮焼粉の平均粒径は、ボールミルによる粉砕後で $0.8\ \mu\text{m}$ であった。図 4.4 に用いた板状粒子の SEM 像を示す。また、比較のために Nd による組成変成を行わず、Mn 添加のみ行った SBN に同条件でフラックス法を施した場合の板状粒子の SEM 像を示す。Nd 添加によって、板状粒子の結晶粒径、アスペクト比が大きくなっていることがわかる。



(a) Nd 置換組成



(b) Nd を置換しない組成

図 4.4 フラックス法で作製したテンプレート粒子の SEM 像

前記の 1150°C 熱処理で作製したテンプレート粒子を用いて得た SBN 配向セラミックスの積層方向と垂直な面の XRD プロファイル、また、比較のために作製した無配向セラミックスの XRD プロファイルを図 4.5 に示す。配向セラミックスの XRD プロファイルでは、(00 l)面の回折強度が著しく強くなっており、このセラミックスが高度に c 軸配向していることが確認される。Lotgering 法で評価した配向度は 96%、また、相対密度は 98%であった。図 4.6 に配向セラミックス、及び、無配向セラミックスの SEM 像を示す。ここでは、配向セラミックスの積層方向と平行な面の像は、試料の断面を鏡面研磨後、1100°C で 10 分間、熱処理した後に撮像した。無配向試料では、板状結晶粒子はランダムな方向を向いているが、配向試料では板状の粒子が積層方向と垂直に並んでいることが確認される。

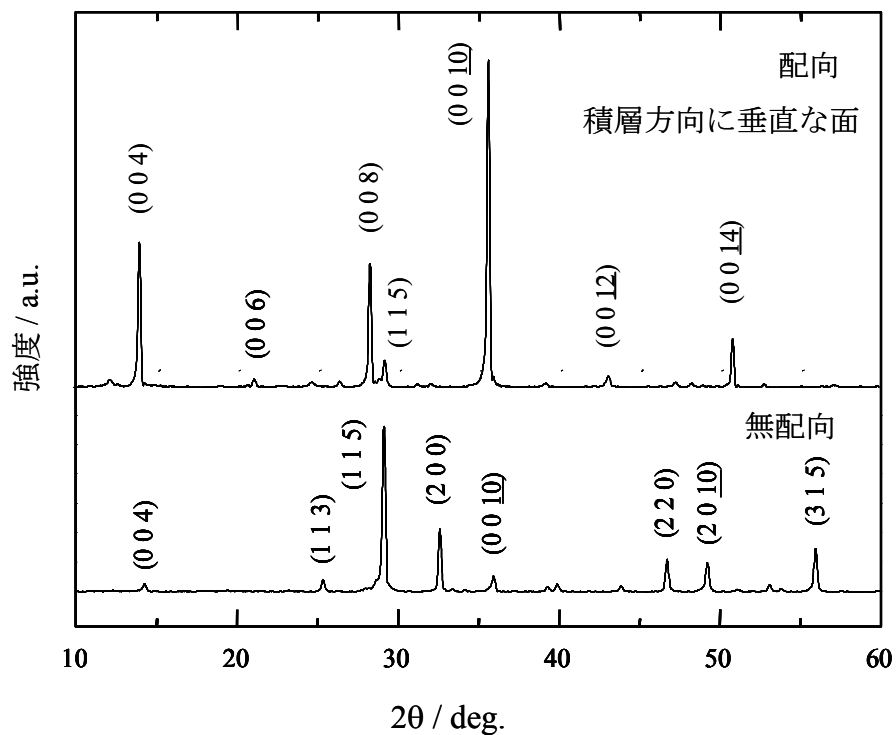
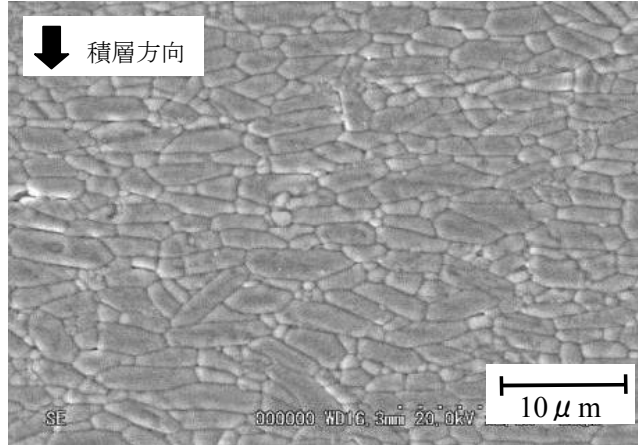
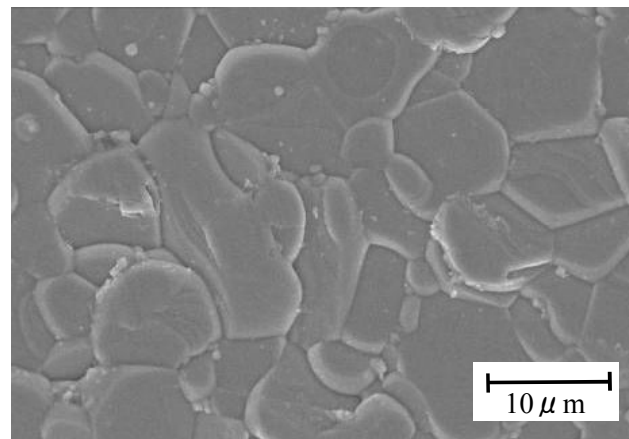


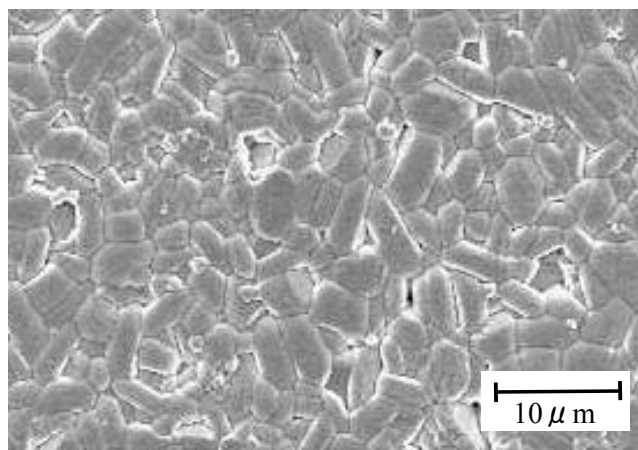
図 4.5 SBN 配向セラミックスと無配向セラミックスの XRD プロファイル



(a) 配向試料の積層方向と平行な面



(b) 配向試料の積層方向と垂直な面



(c) 無配向試料

図 4.6 SBN 配向セラミックス、無配向セラミックスの SEM 像

前記の 96%配向セラミックスの厚みすべり振動の圧電諸特性を表 4.1 に示す。比誘電率 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は、配向前後で大きな差はみられない。一方、電気機械結合係数 k_{15} 、圧電 d_{33} 定数は配向化によって、それぞれ約 3 倍、2.4 倍に向上した。また、機械的品質係数 Q_m は約 20%大きくなった。

表 4.1 SBN 配向セラミックスの圧電諸特性

	配向	無配向
配向度 /%	96	—
相対密度 /%	97	97
キュリー点 / °C	390	390
比誘電率 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	160	165
比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	162	168
電気機械結合係数 k_{15} / %	24.8	8.2
電気機械結合係数 k_{24} / %	4.1	—
圧電 d_{15} 定数 / pC/N	32	14
機械的品質係数 Q_m	2950	2400

図4.7に96%配向セラミックスと無配向セラミックスの共振周波数の温度依存性を示す。前章で示したCBTの場合と同様、配向セラミックスの温度特性は15モードと24モードで大きく異なった。24モードは無配向試料と同様、温度に対する共振周波数の変化は負であり、その変化率が大きくなった。一方、15モードは24モードとは逆の傾向を示し、温度に対する共振周波数の変化は正に転じた。CBTでは配向化によってもたらされる温度変化の傾向は今回と同じであったが、無配向、配向セラミックスのいずれのモードでも温度に対する共振周波数の変化は負の傾きを示した。一方、SBNの15モードではその傾きが正となった。-20 °Cから80 °Cの温度変化率 f_r -TCは配向セラミックスの15モード、24モード、及び、無配向セラミックスの15モードでそれぞれ+20.9ppm/°C、-70.0 ppm/°C、及び、-30.6 ppm/°Cであった。SBNにおいて15モードの温度特性が24モードの温度特性に比べて良好であった理由のひとつは3.4.3節

で述べたように結晶の異方性に起因するものであると考えられるが、それだけでは温度特性が正の傾きとなったことの理由づけはできない。

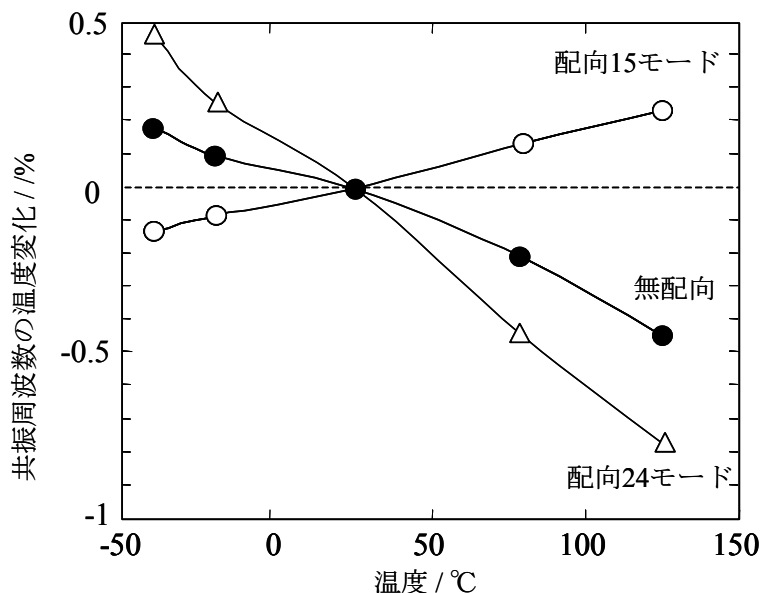


図 4.7 SBN 配向試料の厚みすべり振動の共振周波数温度依存性

そこで、SBN 配向セラミックスの 15 モードで共振周波数の温度特性が正の値を示す理由を考察するため、無配向セラミックス、配向セラミックスの共振周波数、反共振周波数の温度依存性をキュリー点付近まで評価した。これらの結果を、それぞれ図 4.8～4.10 に示す。図 4.8 に示すように、無配向セラミックスでは共振周波数、反共振周波数ともに温度に対する変化は負の傾きを示す。一般に圧電セラミックスの厚みすべり振動の反共振周波数 f_a は、振動板の厚み t 、材料の弾性変形において一定のひずみを生じさせるのに必要な応力である弾性スティフネス c 、密度 ρ を用いて式(4.2)で示される⁷⁾。厚み t 、密度 ρ は、スティフネス c に比べて温度に対する変化が小さいので、 f_a の温度変化はスティフネス c の温度変化に強く依存するものと考えられる。弾性スティフネス c は、強誘電体では一般的に相転移点で極小となる。すなわち、相転移点に向かって減少していくので、 f_a も相転移点に向かって減少していく。無配向の SBN の場合も、低温から 390°C 付近のキュリー点に向かって f_a は減少する。一方、共振周波数 f_r は f_a 、電気機械結合係数 k_{15} 、及び、定数 p を用いて式(4.3)で示される⁷⁾。 f_r の温度変化は f_a の温度変化に加え、電気機械結合係数 k_{15} の温度変化の影響を受けることになるが、無配向の SBN では実際に測定した共振周波数の温度依存性は、反共振周波数のそれとほぼ同じ傾向を示しており、電気機械結合係数 k_{15} の温度変化の影響は小さいことがわかる。

$$f_a = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (4.2)$$

$$f_r = \frac{f_a}{\sqrt{\frac{pk_{15}^2}{1-k_{15}^2} + 1}} \quad (4.3)$$

一方、図 4.9 に示すように、配向セラミックスの 15 モードでは、 f_r と f_a の温度変化に大きな相違がみられる。 f_a の温度変化は無配向セラミックスと大きな相違はなく、やや傾斜が緩やかになった程度であるが、 f_r は傾きが大きく変化し正の傾向を示している。このことから、配向セラミックスの 15 モードでは無配向セラミックスとは異なり、共振周波数の温度変化に関して電気機械結合係数の温度変化の寄与が大きいことがわかる。一方、図 4.10 に示すように配向セラミックスであっても 24 モードでは、上述のような f_r と f_a の大きな差はみられず、いずれも負の傾斜を示した。図 4.11 に配向セラミックス、及び、無配向セラミックスの電気機械結合係数の温度依存性を示す。いずれの試料でも、電気機械結合係数の変化は直線的であり、無配向セラミックスや配向セラミックスの 24 モードに比べて室温の電気機械結合係数が大きい配向セラミックスの 15 モードで、電気機械結合係数の温度変化が最も大きくなっていることがわかる。

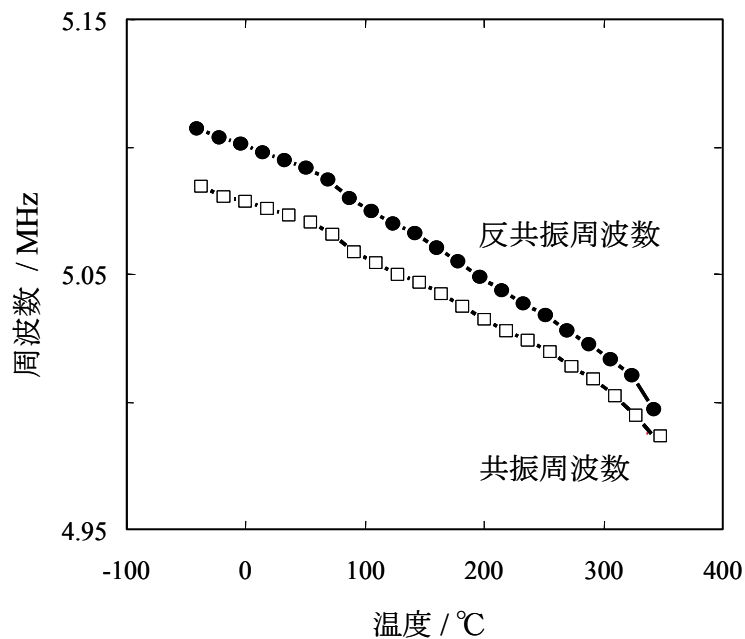


図 4.8 SBN の無配向セラミックスの 15 モードの共振周波数、反共振周波数温度依存性

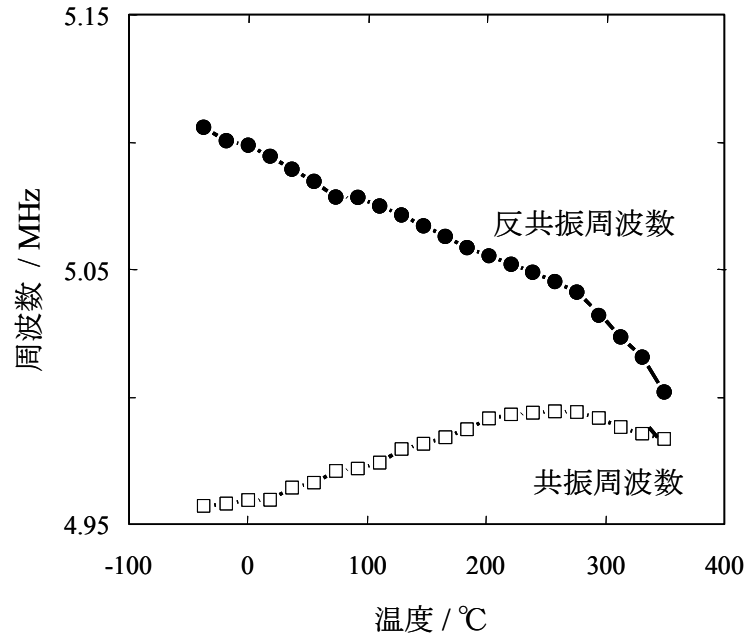


図 4.9 SBN 配向セラミックスの 15 モードの共振周波数、反共振周波数温度依存性

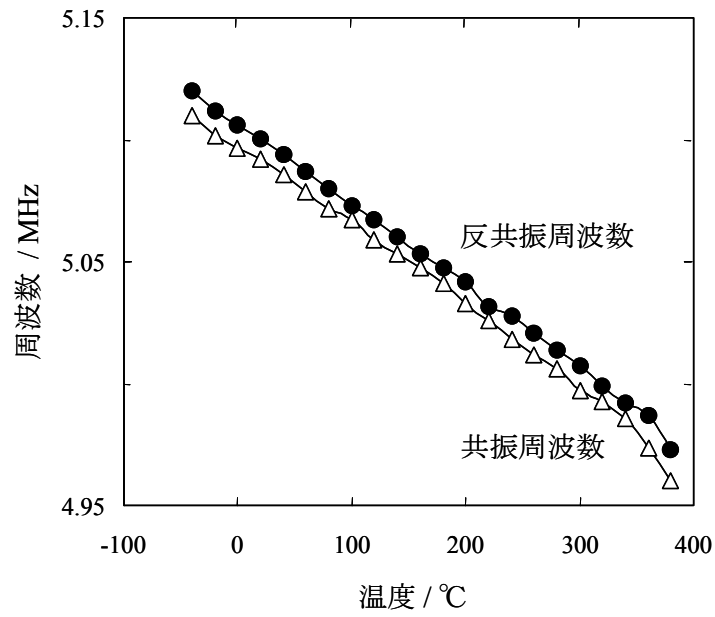


図 4.10 SBN 配向セラミックスの 24 モードの共振周波数、反共振周波数温度依存性

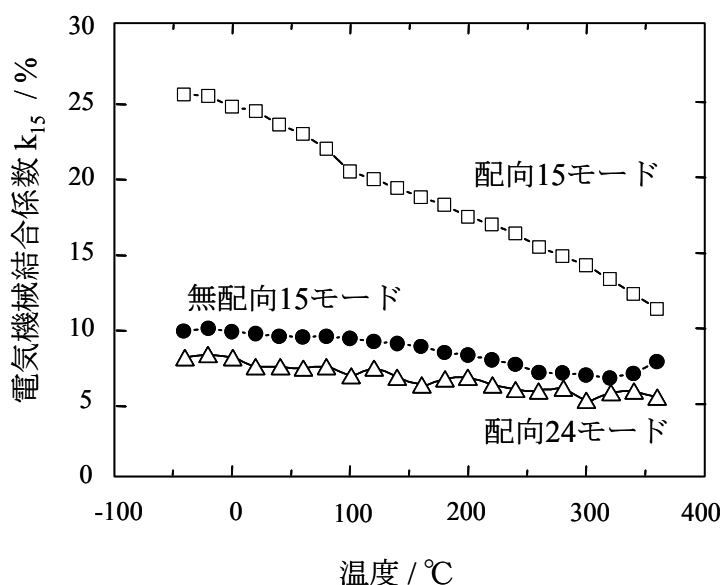


図 4.11 SBN の配向、無配向セラミックスの電気機械結合係数の温度依存性

4.4 カット角調整による共振周波数温度特性の制御

前節で、配向度 96% の SBN 配向セラミックスでは 15 モードの共振周波数温度特性が、24 モードや無配向セラミックスのそれとは異なり、温度に対して正の温度特性を示すことがわかった。15 モードと 24 モードの相違は、厚みすべり振動素子の主面と c 軸の配向方向との関係によるものである。実際には、4.2 節で示したように振動子を作製する際の素子の切り出し角度(カット角)を積層方向に対して 0° 、及び、 90° にすることで作りわけを行っている。そこで、15 モードと 24 モードの間の特性変化が連続的に生じているものであれば、素子の切り出し角を 0° から 90° の間で調整することで、共振周波数の温度変化をゼロに近づけることが可能であると思われる。そこで本節では、厚みすべり振動子を、その主面が積層方向に対して、 0° 、 15° 、 30° 、 45° 、及び、 90° となるように切り出し、これらの共振周波数温度特性を測定した。

図 4.12 に、これらカット角を $0^\circ \sim 90^\circ$ に変えた素子の共振周波数温度依存性を示す。カット角 0° の素子が 15 モードの、 90° の素子が 24 モードの素子に相当する。図に示すように、カット角が大きくなるにしたがって、共振周波数の温度に対する変化は正傾向から、負傾向へと段階的に変化することがわかる。この結果、今回作製した素子では、 30° のカット角の素子が最も平坦な温度特性を示した。このときの $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の $f_r\text{-TC}$ は $-2.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。図 4.13 にこれらの素子のカット角と、 $f_r\text{-TC}$ 、電気機械結合係数の関係を示す。 $f_r\text{-TC}$ 、電気機械結合係数はいずれも、素子のカット角 0° から 90° の間で連続的に変化することがわかっ

た。なお、図 4.13 の f_r -TC の各プロットを、最小二乗法により直線近似したところ、カット角が 23.9° の場合に f_r -TC = 0 が得られるとの結果となった。

以上、SBN 配向素子のカット角を調整することで、共振周波数の温度変化がゼロに近い素子が得られることがわかった。ここで用いた共振周波数温度特性の改善手法は、前節で示したように、SBN 配向セラミックスの電気機械結合係数の温度依存性が大きいことを利用したものである。したがって、共振周波数の温度係数は小さく調整できるが、電気機械結合係数、及び、機械的品質係数 Q_m などの温度変化は、無配向セラミックスに比べてむしろ大きくなる。しかし、セラミック発振子などの共振子用途では、電気機械結合係数や機械的品質係数 Q_m などは、安定した駆動に必要な下限値が満たされていれば支障のない場合が多く、電気機械結合係数や機械的品質係数 Q_m などの温度変化が大きくなったとしても、共振周波数の温度安定性を確保することができればそのメリットは大きい。

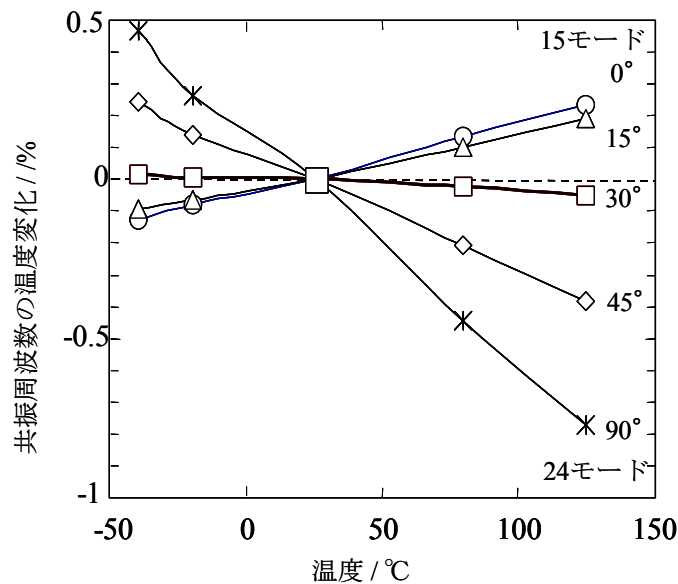


図 4.12 SBN 配向セラミックス素子のカット角と共振周波数温度依存性の関係

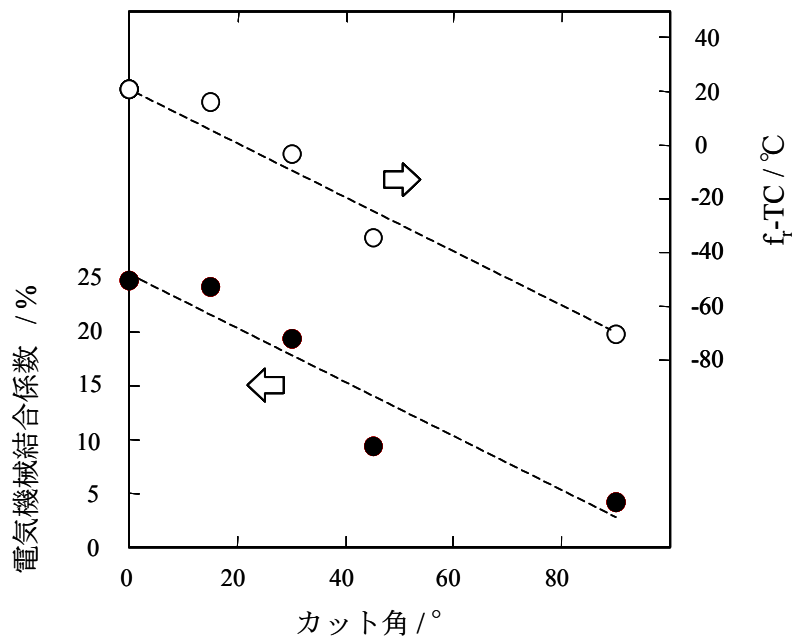


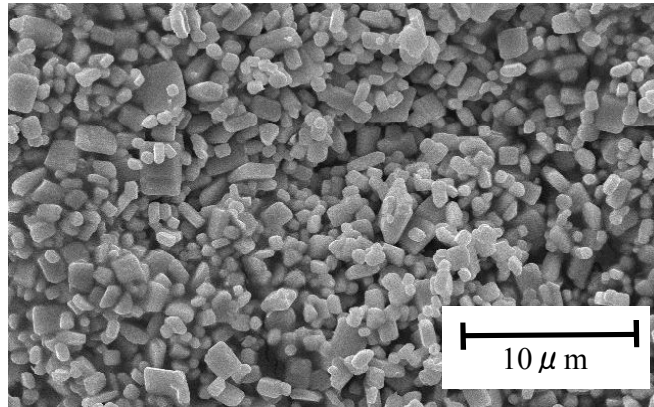
図 4.13 SBN 配向セラミックス素子のカット角と f_r -TC、電気機械結合係数の関係

4.5 配向度調整による共振周波数温度特性の制御

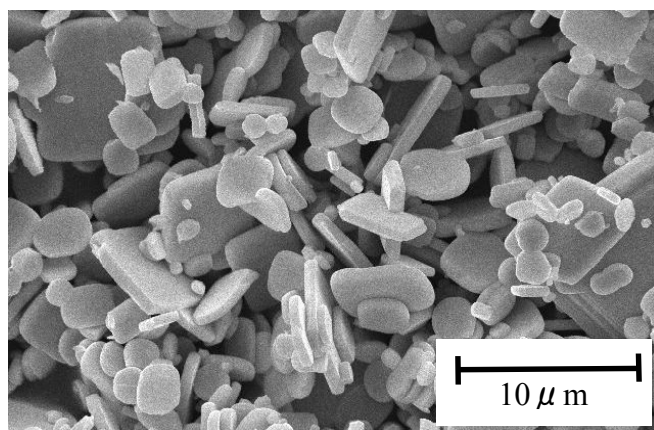
前節では、配向度 96%の SBN 配向セラミックスを用い、厚みすべり振動素子の主面と、配向した c 軸の関係を変えることで、共振周波数の温度特性を調整した。配向セラミックスの 24 モードの温度特性が負、15 モードの温度特性が正であり、その間で温度特性が連続的に変化することを利用したものである。一方、無配向セラミックスの温度特性が負の変化を示すことを考えると、配向セラミックスの配向度を変化させることでも温度特性の調整が可能であることが示唆される。そこで本節では、配向度の異なる数種の配向セラミックスを作製し、96%配向試料で 15 モードと定義した素子、すなわち、 c 軸配向方向と平行な主面をもつ素子を作製し、それらの圧電特性、温度特性がどのように変化するかを評価した。

ここではフラックス法を行う際に、熱処理の温度を変えることでテンプレート粒子のサイズを変え、配向セラミックスの配向度を調整した。具体的には、熱処理温度を 1000、1050、1100、及び、1150°C とすることで、それぞれ主面の平均粒径が 3.1、5.0、6.5、及び、7.5 μm の板状粒子を得た。図 4.14 にこれらのうち、1000°C、及び、1150°C で熱処理して得た板状粒子の SEM 像を示す。続いて、これら 3.1~7.5 μm の板状粒子を用いて配向セラミックスを作製した。こうして得た配向セラミックスの積層方向と垂直な面の XRD プロファイルを図 4.15 に、平均粒径と Lotgering 法による配向度の関係を図 4.16 に示す。用いる板状粒子の平均粒径が大きくなるにしたがって、(00 l)面の回折強度が他の面の回折強度に比べて徐々に強くなっていくこと、すなわち配向度が徐々に上昇していくことが確認される。今回得られた配向セ

ラミックスの配向度は、平均粒径が 3.1、5.0、6.5、及び、7.5 μm の板状粒子を用いて作製した試料で、それぞれ 54、76、82、及び、96%であった。なお、これらの試料はすべて 1200 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行ったが、相対密度はいずれも 97~98%であり、焼結性に関して圧電特性に影響を及ぼすような変化は認められない。



(a) 1000 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理



(b) 1150 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理

図 4.14 板状テンプレート粒子の SEM 像

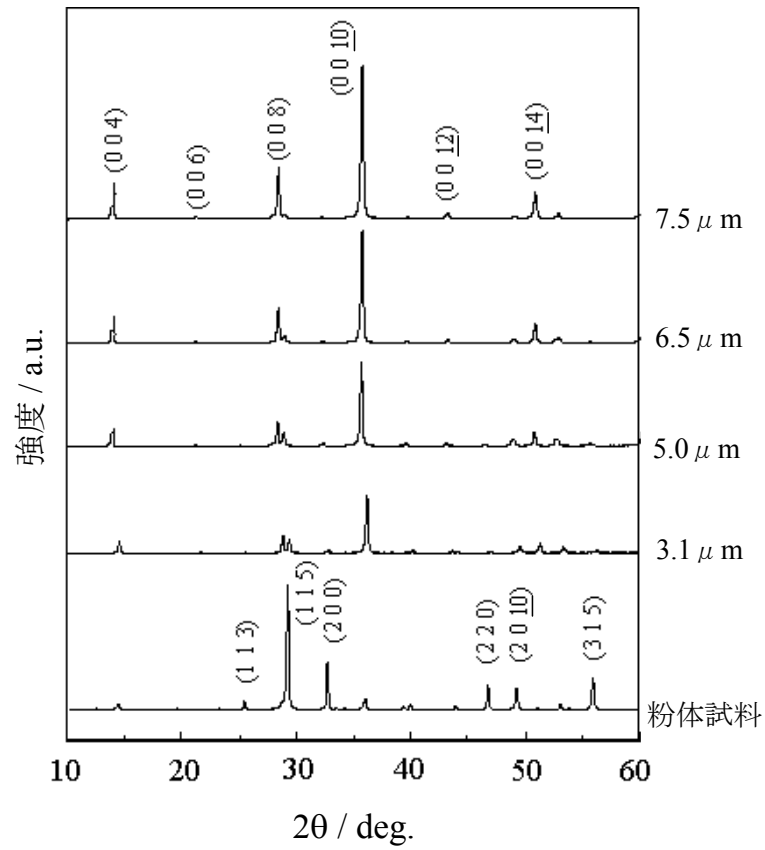


図 4.15 異なる板状粒子を用いて作製した配向セラミックスの XRD プロファイル

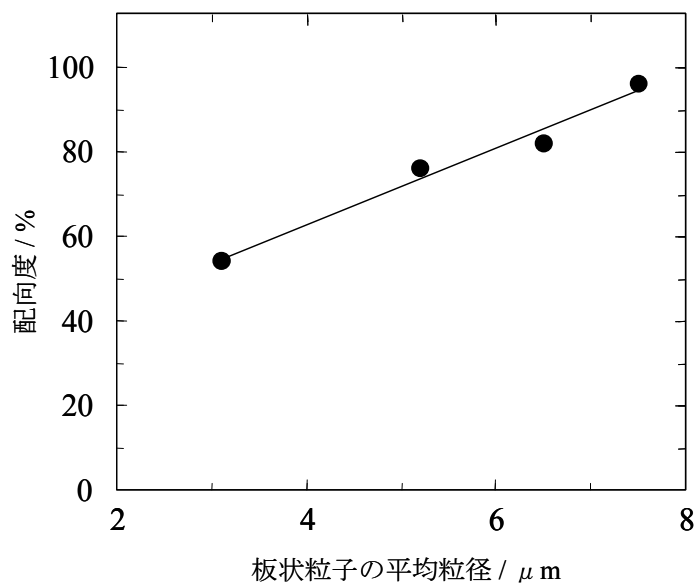


図 4.16 板状粒子の平均粒径と配向セラミックスの配向度の関係

図 4.17 に配向度 54~96%の配向試料、及び、無配向試料の共振周波数の温度依存性を示す。図に示すように配向度が大きくなるにしたがって、共振周波数の温度に対する変化は負傾向から、正傾向へと段階的に変化することがわかる。また、今回作製した試料では配向度 76%の試料が最も平坦な温度特性を示した。このときの-20~80 °C の f_r -TC は-0.4 ppm/°Cであった。図 4.18 に配向度 76%の試料の積層方向と垂直な面の SEM 像を示す。また、図 4.19 に配向度 54~96%の試料の配向度と、 f_r -TC、電気機械結合係数の関係を示す。 f_r -TC、電気機械結合係数はいずれも、配向度 54%から 96%の間で連続的に変化することがわかった。また、図 4.19 の f_r -TC の各プロットを最小二乗法により直線近似したところ、配向度 67.2%の場合に f_r -TC = 0 が得られるとの結果となった。

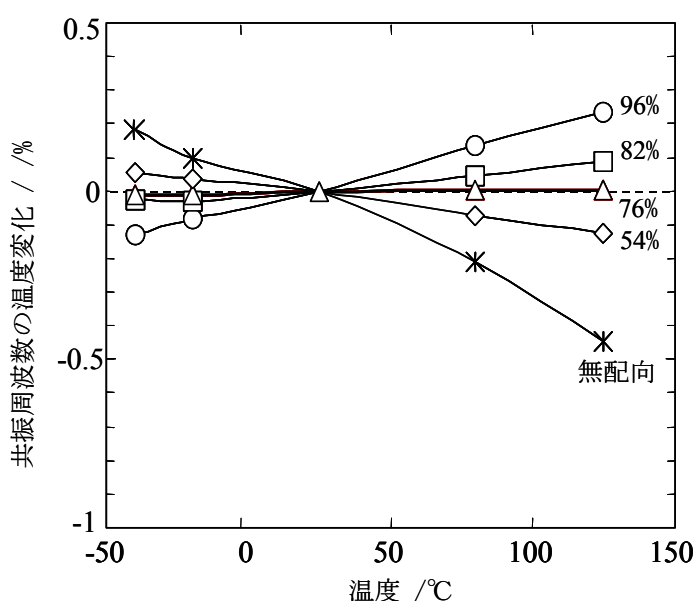


図 4.17 SBN 配向セラミックスの配向度と共振周波数温度依存性の関係

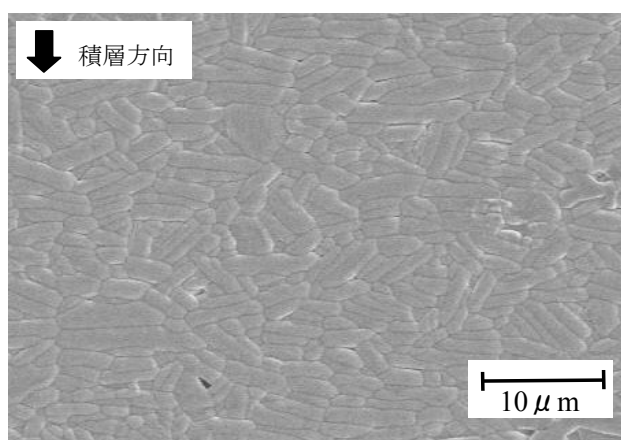


図 4.18 76%配向 SBN セラミックスの典型的な微細構造(積層方向と垂直な面)

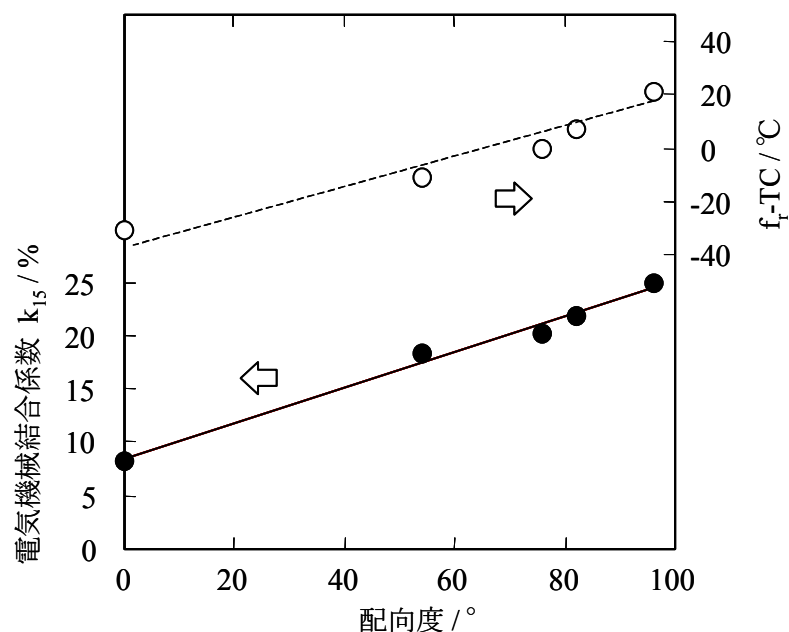


図 4.19 SBN 配向セラミックスの配向度と f_r -TC、電気機械結合係数の関係

以上、SBN 配向セラミックスのカット角、または、配向度を調整することで、良好な温度特性が得られることがわかった。そこで、今回評価した種々の試料の中で、最も良好な温度特性が得られた 76%配向 SBN セラミックスの厚みすべり振動の圧電諸特性を、既存の代表的な鉛系ペロブスカイトセラミックスである $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ 、及び、水晶の圧電特性と比較する。これらの諸特性を表 4.2 に示す。SBN の共振周波数の温度変化率は $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ に比べ小さく、高精度の共振子材料として知られる水晶に近い値が得られていることがわかる。

以上より、SBN の配向セラミックスは無鉛であるということのみならず、周波数精度の点においても既存の鉛系ペロブスカイト化合物を大きくしのぐ、優れた共振子材料であると考えられる。

表 4.2 SBN 配向セラミックス、(Pb, La)(Ti, Mn)O₃、及び、水晶の圧電諸特性

	無配向 SBN	76%配向 SBN	(Pb, La)(Ti, Mn)O ₃	水晶
キュリー点 / °C	390	390	310	*
電気機械結合係数 / %	8	21	41	~10
機械的品質係数 Q _m	2500	3000	1200	≧50000
共振周波数温度変化率 f _r -TC(絶対値) / ppm/°C	31	0.4	50	0.1~1

*水晶は強誘電体ではなく、キュリー点は存在しない。

4.6 SBN 系配向セラミックスの高温特性¹⁰⁾

最近の電子部品市場において、保証温度範囲の拡大がひとつの大きなトレンドとなっている。これは、近年の自動車の電装化率向上に伴う電子部品への車載対応の要求を反映したものである。家電、通信などの一般民生用途向けの電子部品では、通常、特性の保証温度範囲は-20~80°Cであるが、車載電子部品では-40~125°C、さらにエンジンルームに近い部位で使用する電子部品では-40~150°Cの温度保証が求められる場合がある。将来に向け、エンジンルームに直接装着するような電子部品の需要をも想定するとさらに高い温度での保証が必要になると考えられる¹¹⁾。

共振子用途において、共振周波数の温度安定性はデバイスの性能を特徴づける重要特性であるため、材料に対しても厳しい要求がなされる。圧電セラミックスの共振周波数は、一般的に弾性スティフネスに大きく依存する。弾性スティフネスとは、材料の弾性変形において一定のひずみを生じさせるのに必要な応力であり、機械的に“硬い”材料ほど大きな値となる。圧電セラミックスの共振周波数の温度特性は、弾性スティフネスの温度特性に対して正の相関を持つ。一方、弾性スティフネスは、通常、構造相転移点で極小を示す。このため、共振周波数も室温からキュリー点に向かって温度に対して負の傾きを示すのが一般的である。ただし、室温付近にキュリー点以外の相転移点が存在する場合には、その相転移点とキュリー点の間で共振周波数の温度に対する変化が正の傾きをもつ場合がある。また、こういった正の傾きが通常を負の傾きに変曲する箇所、温度に対する共振周波数の傾きが一時的にフラットになる場合がある。そこで、安定な共振周波数温度特性が求められるようなケースでは、一般的にこのような相転移を利用して温度特性の調整が行われる。例えば PZT では、Zr と Ti の組成比を調整することで、正方晶と菱面体晶の相境界である MPB(Morphotropic Phase Boundary)を室温に近づけたり遠ざけたりすることが可能であり、これによって、共振周波数

の温度特性の改善が行われる。図 4.20 に一例として、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ セラミックス($x=0.46, 0.48, 0.50, 0.52, \text{及び}, 0.54$)の円板の径方向振動モードの共振周波数周の温度依存性を示す。 $x=0.46$ 、すなわち、Zr/Ti 比が 54/46 の試料では MPB は 160°C 付近に存在し、そこで共振周波数 f_r が極小となる。 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ では共振周波数 f_r は温度に対して負の傾きを示す。一方、 $x=0.48$ の試料では、MPB は -40°C 以下に存在し、 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ では共振周波数の温度に対する変化は正となる。さらに、Zr の量を増やすと MPB が室温から遠ざかるため、室温付近の共振周波数 f_r の傾きは徐々に緩やかになり、 $x=0.54$ で再び負に転じるが、 $x=0.52$ では室温付近でフラットな温度特性が得られる。しかしながら、このように相転移を利用して温度特性の調整を行った場合、温度変化は詳細に見ると 2 次曲線的になる。したがって、 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ といった比較的狭い温度範囲では良好な温度安定性が得られたとしても、広い範囲での温度依存性を小さく保つのは困難である。

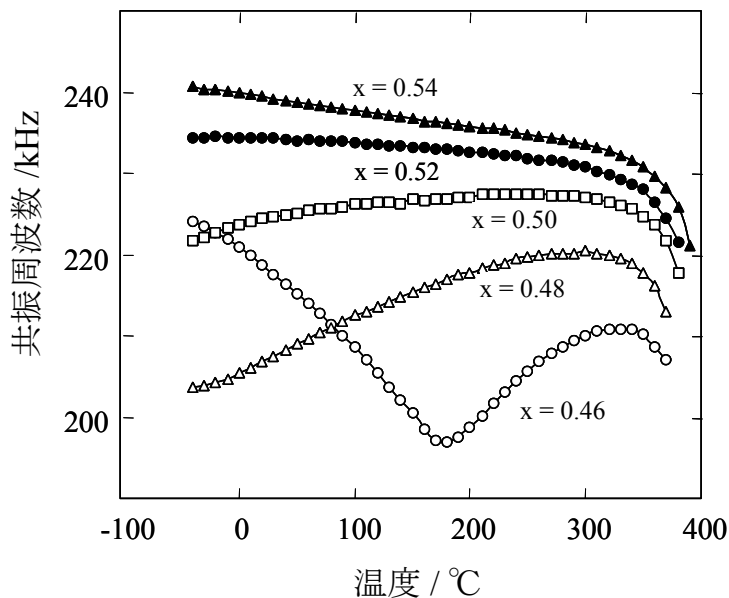


図 4.20 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ セラミックス($x=0.46, 0.48, 0.50, 0.52, 0.54$)の円板の径方向振動モードの共振周波数周の温度依存性

一方、セラミック発振子よりも共振周波数の温度安定性が高い水晶発振子では結晶のカット角によっては、共振周波数 f_r は温度に対して 3 次曲線的な変化を示すことが知られている。図 4.21 に発振子などに一般的に用いられる AT カット水晶振動子の共振周波数の温度特性を示す¹²⁾。共振周波数が温度に対して 3 次元的に変化することがわかる。水晶を用いた共振子では、このような 3 次曲線的な変化によってもたらされる変曲点を利用して、極めて良好な

共振周波数温度安定性を実現している。しかしながら、PZT の場合と同様、広い温度範囲でこのような高い周波数精度を維持することは困難である。

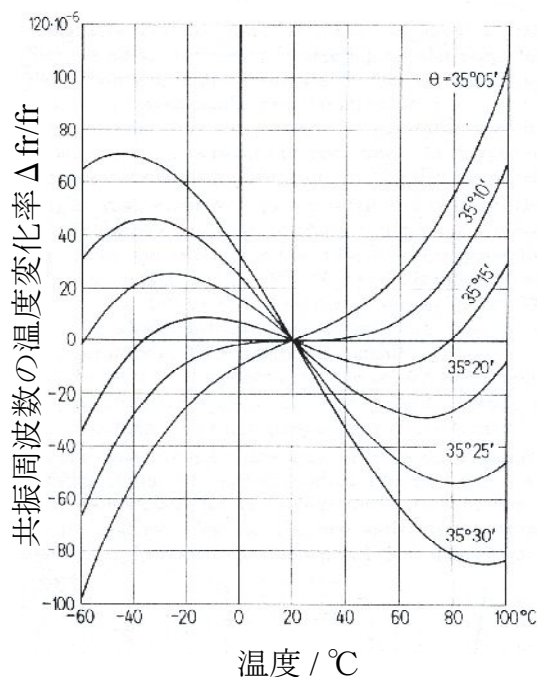


図 4.21 AT カット水晶振動子の共振周波数温度特性(θ は $yx1$ カット角)

文献 12) R. Bechmann, Proc. IRE (1956)より、転記

上述のような最近の温度保障範囲の拡大要求に対して、鉛系ペロブスカイト化合物や水晶を用いた共振子でも、材料、及び、素子構造の工夫等により、 $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で良好な周波数安定性が保証できるようになりつつある。しかしながら、将来的にさらに広い範囲での温度安定性が求められるようになった場合に、これら曲線的な温度変化を利用して共振周波数の温度特性を改善している材料での対応は困難となることが予想される。

一方、ビスマス層状化合物 SBN 配向セラミックスの厚みすべり振動では、振動子の主面と c 軸配向方向のなす角、または配向度を調整することで良好な共振周波数温度特性を得ている。ここで行った温度特性の調整は前節で示した PZT とは異なり相転移を直接利用していないため、共振周波数は温度に対して直線性の高い変化を示す。したがって、広い温度範囲で良好な温度特性が実現できる可能性がある。ここでは TGG 法を用い、前節で最も良好な共振周波数温度特性を示した 76%配向セラミックスを作製し、その厚みすべり振動 15 モードの温度特性を -50°C から 250°C まで測定した。また、一般的な AT カット水晶発振器の発振周波数を同じ温度領域で測定し、SBN 配向セラミックスとの比較を行った。

図 4.22 に、SBN 配向セラミックスの -50°C から 250°C の共振周波数温度依存性、及び、一般的な AT カット水晶発振器 (14.4MHz) の発振周波数温度依存性を示す。水晶発振器は室温付近の温度領域では、極めて安定した発振周波数を示しており、温度変化はほぼゼロである。しかしながら、 150°C を越えるあたりから、温度変化は急激に増加する。このため、室温から遠ざかるにしたがって、共振周波数の温度変化率は急激に増加する。一方、SBN 配向セラミックスは、室温付近での共振周波数温度安定性は水晶発振器に及ばないが、温度に対する共振周波数の変化は低温から、キュリー点の付近までほぼ直線的であり、水晶発振器のようにある温度から急激に増加するようなことはない。このため、 150°C 以上では水晶発振器を凌ぐ温度安定性が実現している。 76% 配向セラミックスの $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ の $f_r\text{-TC}$ は、 $-0.85\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の値 $-0.4\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と大きな相違はみられなかった。なお、図 4.22 において、SBN 配向セラミックスの共振周波数のプロットが水晶に比べてばらついているのは、SBN 配向セラミックスの方が水晶に比べて機械的品質係数が小さい等の理由から、測定装置などに起因する外部要因の影響を受け易いからであると思われる。

図 4.23 に、 76% 配向セラミックスの電気機械結合係数 k_{15} の温度依存性を示す。 k_{15} は 350°C 付近のキュリー点に向け、単調に減少することがわかる。

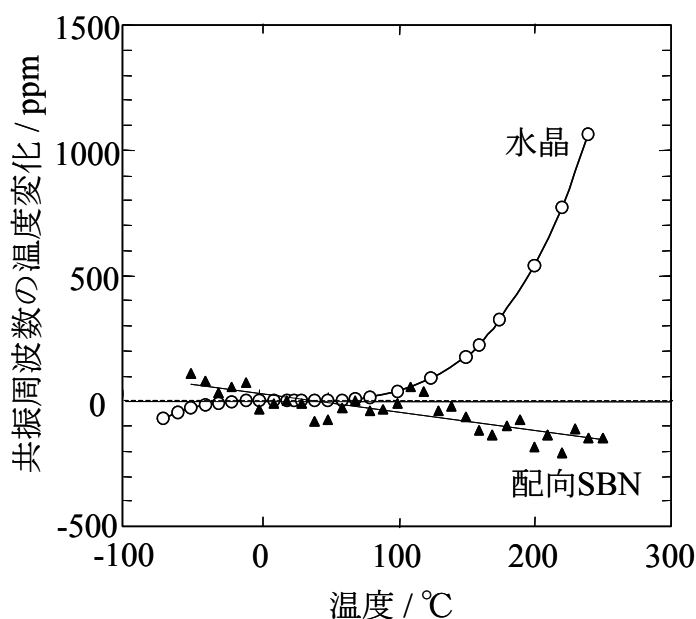


図 4.22 76%配向 SBN セラミックスの 15 モードの共振周波数温度依存性、及び、AT カット水晶発振器の発振周波数温度依存性

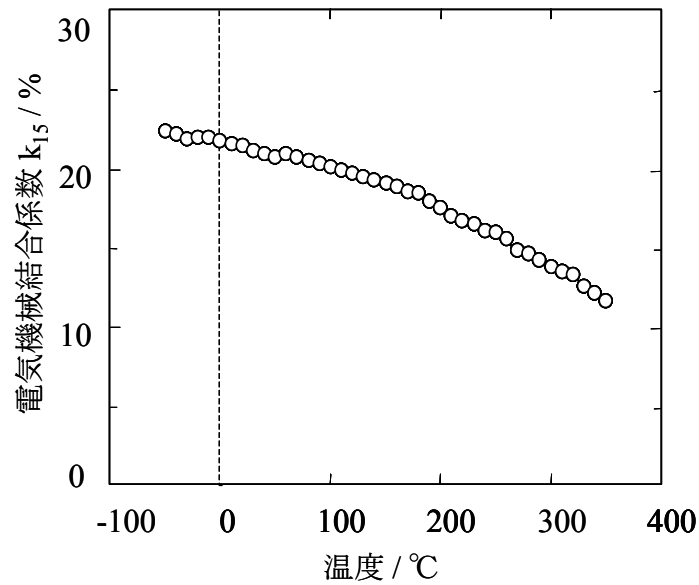


図 4.23 76%配向 SBN セラミックスの電気機械結合係数 k_{15} の温度依存性

4.7 まとめ

本章では、ビスマス層状化合物の共振周波数温度特性に及ぼす配向化の影響を詳しく評価するため、均質性の高い配向セラミックスの作製が可能である TGG 法を用い、無配向セラミックスにおいて良好な温度特性が得られた SBN の配向セラミックスの作製を試みた。まずは KCl をフラックスとしたフラックス法により、TGG 法のテンプレートとなる板状結晶粒子を作製した。TGG 法で高配向のセラミックスを得るためには形状異方性の大きなテンプレート粒子が必要となる。そこで、形状異方性の大きなテンプレート粒子を得るために SBN の Sr サイトの一部を Nd で置換した組成を用いた。この板状粒子を用い、テープ成形法により、配向度 96% の c 軸配向セラミックスを得た。無配向の SBN セラミックスの共振周波数は温度に対して負の変化を示すが、96%配向セラミックスの $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の共振周波数温度変化は $+20.9\text{ppm}/^\circ\text{C}$ と正の値を示した。ここでの正の温度特性は、直接的には電気機械結合係数の温度変化率が大きいことによるものであるが、もともと組成的に温度変化率が小さい SBN の 15 モードに、その効果が重畳したために実現したものであると思われる。

そこで次に、共振周波数の温度変化率が 24 モードでは負、15 モードでは正の値を示すことに着目し、配向セラミックスから厚みすべり素子を切り出す際に素子の主面と配向した c 軸とのなす角(カット角)を 0° から 90° に変化させ、それらの素子の温度特性を評価した。その結果、カット角を調整することで共振周波数温度特性を連続的に変化させることが可能であることがわかった。そして、カット角が 30° の試料で $-2.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ と良好な温度特性を得た。

さらに、TGG法に用いるテンプレート粒子の平均粒径を $3.1\mu\text{m}$ から $7.5\mu\text{m}$ に調整することで、配向度が54%から96%の配向セラミックスを作製し、その温度特性を評価した。その結果、カット角を調整した場合と同様、配向度を変化させることで共振周波数の変化率を連続的に変化させることができることがわかった。また、配向度76%の配向セラミックスで $-0.4\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ と極めて良好な温度変化率が得られた。以上の結果から、SBN配向セラミックスは無鉛材料であるということのみならず、既存の鉛系セラミックスを凌ぐ、高い周波数精度をもつ共振子用セラミック材料として有望であることがわかった。

また、SBNのc軸配向セラミックスでは、温度特性の改善に相転移を直接利用しないため、共振周波数は温度に対して直線性の高い変化を示す。したがって、広い温度範囲で良好な温度特性が実現できる可能性がある。ここでは76%のc軸配向セラミックスを選び、15モードの温度特性を -50°C から 250°C まで測定し、ATカット水晶発振器の発振周波数温度特性と比較した。SBN配向セラミックスは室温付近での共振周波数温度安定性は水晶発振器に及ばないものの、温度に対する共振周波数の変化がほぼ直線的であるため、 $-50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ といった広い温度範囲では水晶発振器をしのぐ温度安定性が得られることがわかった。 $-50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ の $f_r\text{-TC}$ は、 $-0.85\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。以上の結果から、SBN配向セラミックスは、車載用途など、広範な温度範囲で高精度の温度特性を必要とする用途で特に有望であると考えられる。

参考文献 (第 4 章)

1. E. C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.45, pp.166-169 (1962).
2. B. Brahmattout, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry and U. Selvara, "Templated Grain Growth of Textured $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ", *Proc. 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp.883-886 (1996).
3. J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing and S. Trolier-McKinstry, "Templated Grain Growth of Textured Bismuth Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82, pp.921-926 (1999).
4. M. Holmes, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Grain-oriented Ferroelectric Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol.58, p.872 (1979).
5. H. Chazono, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering I. Tape casting and Sintering", *窯業協会誌*, Vol.93, pp.485-490 (1985).
6. F. K. Lotgering, "Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures - I", *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol.9, pp.113-123 (1959).
7. H. Jaffe, D. Berlincourt, T. Kinsley, T. M. Lambert and D. Schwartz, "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961," *Proc. IRE*, Vol.49, pp.1161-1169 (1961).
8. H. Ogawa, T. Sawada, M. Kimura, K. Shiratsuyu, N. Wada, A. Ando, H. Tamura and Y. Sakabe, "Piezoelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Textured Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, pp.7050-7054 (2005).
9. M. Kimura, H. Ogawa, T. Sawada, K. Shiratsuyu, N. Wada and A. Ando, "Piezoelectric Properties in Textured Ceramics of Bismuth Layer-structured Ferroelectrics", *J. Electroceramics*, in press.
10. M. Kimura, H. Ogawa, D. Kuroda, T. Sawada, Y. Higuchi, H. Takagi and Y. Sakabe, "Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Textured SBN Ceramics", *IEEE Transaction on UFFC*, Vol.54, pp.2482-2486 (2007).
11. R. C. Turner, P. A. Fuierer, R. E. Newnham and T. R. Shrout, "Materials for High Temperature Acoustic and Vibration Sensors: A Review", *Appl. Acoust.*, Vol.41, pp.299-324 (1994).
12. R. Bechmann, "Frequency-Temperature-Angle Characteristics of AT-type Resonators Made of Natural and Synthetic Quartz", *Proc. IRE*, pp.1600-1607 (1956).

第5章 まとめ

圧電セラミックスは、機械的エネルギーと電氣的エネルギーの相互変換という圧電体の持つユニークな特性と、物理的、化学的に安定で、かつ、加工性がよいというセラミックスの特徴を生かすことで、幅広い分野でキーとなる電子部品として実用化されている。一方、電子部品に含まれる環境負荷化学物質の代替、削減は今日重要な課題となっている。現在、一般に用いられている圧電セラミックスには、一部の例外を除いてほとんどの場合、鉛元素を含む酸化物が用いられている。鉛を含まない新材料開発の取り組みが精力的に行われているが、トータル性能で PZT などの既存鉛系ペロブスカイト化合物材料を代替できる材料は得られていないのが現状である。

圧電セラミックスの応用範囲はセンサ、アクチュエータ、フィルタ、発振子など多岐にわたり、用途ごとに求められる特性は大きく異なる。実際に広く用いられている PZT などの鉛系ペロブスカイト化合物は、組成変化によって圧電諸特性を大幅に変化させ、バリエーションを生み出すことが可能であり、これによって、幅広い用途に対応する材料特性を実現してきた。一方、現在検討されている無鉛圧電セラミック材料では、一部特性においては魅力的な材料も報告されているものの、鉛系ペロブスカイト化合物のように広範な応用に対応可能な材料系はみあたらない。従って、用途に合わせて結晶構造、構成元素の異なる材料系から適切な系を選択し、その特徴を生かすような材料開発が求められる。

無鉛圧電セラミック材料のひとつであるビスマス層状化合物は、大きな機械的品質係数 Q_m 、良好な温度変化率などから、共振子用途で有望なセラミック材料であると考えられる。また、結晶の異方性が極めて大きいことから配向セラミックスの作製が可能であり、配向化による圧電 d 定数や電気機械結合係数の向上が報告されている。しかしながら、ビスマス層状化合物が特に有用であると思われる共振子への応用に着目した配向セラミックスの研究はこれまでほとんど行われていない。そこで、ビスマス層状化合物を共振子用の無鉛圧電材料と位置づけ、共振子としての特性に及ぼす配向化の影響を研究することが本研究の目的であった。

第2章「ビスマス層状化合物の無配向セラミックス」では、配向セラミックスの検討に先立ち、通常の焼成法により、無配向のビスマス層状化合物を作製した。ここでは、厚み縦2次高調波を利用して、代表的なビスマス層状化合物の共振特性を評価し、CBT、SBNなどで、既存の鉛系ペロブスカイト化合物に匹敵する共振子特性が得られることを示した。しかしながら、現在、電子部品材料として広く普及している鉛系ペロブスカイト化合物は実際の市場での豊富な実績を有しており、これを新しい材料で置き換え、無鉛の共振子用セラミックスを広く普及させるためには、従来 material と同等の特性では十分とはいえない。そこで本研究の主題である、配向セラミックス、配向制御の技術が必要となる。

第3章「ビスマス層状化合物の配向セラミックス」では、まず、ホット・フォージ法を用い、代表的なビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスの作製を行った。これらの共振特性の詳細な評価を行った結果、ビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスでは、厚みすべり振動の共振周波数温度特性が大幅に改善されることを見出した。

また、強磁場成形法を用い、ビスマス層状化合物 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の a(b)軸配向セラミックスを作製した。ビスマス層状化合物では大きな自発分極は c 面内に存在するため、a(b)軸配向を積極的に利用することで、一部の共振子用途で有用となる積層構造を、配向セラミックスで実現することが可能となる。ここでは、内部電極を厚み方向 1/2 の位置に一層挿入した配向積層素子の試作を行い、良好な 2 次高調波が励振されることを確認した。同様の方法を用いることで、多数の圧電層、電極を含む積層素子の実現が可能になると考えられる。

第4章「TGG 法による配向制御と共振周波数温度特性の改善」では、ホット・フォージ法に比べ、配向度の制御が容易な配向手法である Templated Grain Growth 法を用いて、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系組成の c 軸配向セラミックスを作製した。96%配向 SBN セラミックスの 15 モードの -20~80°C の共振周波数温度変化は +20.9ppm/°C と正の値を示した。SBN 配向セラミックスの正の温度変化率は、直接的には電気機械結合係数の温度変化率が大きいことによるものであるが、もともと組成的に温度変化率が小さい SBN の 15 モードに、その効果が重畳したために実現したものであると思われる。さらに、SBN 配向セラミックスにおいて、素子の切り出し角、あるいは配向度を“制御”することで、共振周波数の温度特性がゼロに近い材料が得られること、そのような配向セラミックスは広い温度範囲で高い周波数安定性を示すことが明らかになった。

以上、全体を通じて、ホット・フォージ法、強磁場成形法、TGG 法の 3 つの配向手法を用いてビスマス層状化合物の配向制御の検討を行った。表 5.1 に、これらの手法の特徴をまとめる。

表 5.1 ビスマス層状化合物に対する各配向手法の特徴

	ホット・フォージ法	TGG 法	強磁場成形法
配向軸	c 軸	c 軸	a(b)軸*
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・ 比較的簡便 ・ 大型試料の作製は困難 ・ 試料形状(配向方向)に制約がある ・ 配向度の不均一が生じやすい ・ 配向度の制御性は高くない 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 形状異方性粒子が必要 ・ 高度な配向度制御が可能 ・ 試料形状(配向方向)に制約がある 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料形状の制約が小さい ・ 内部電極同時焼成による積層化が可能 ・ 配向化による温度特性の改善はできない
応用	発振子など周波数精度が求められる共振子		高帯域フィルタ用途などの積層共振デバイス

*) 2 方向磁場印加法等では、c 軸配向も可能

ビスマス層状化合物の c 軸配向セラミックスは、カット角、または、配向度の制御により、高周波数精度の共振子、例えば、発振子などの用途に有用であることがわかった。また、強磁場成形法を用いることにより、ビスマス層状化合物の a(b)軸配向セラミックス、及び、その配向積層素子の作製が可能となることがわかった。ビスマス層状化合物の配向セラミックスは、鉛系ペロブスカイト化合物を代替する無鉛セラミックス材料として、高性能圧電セラミックス材料として、大きな可能性を有する材料であると考えられる。

一方、ビスマス層状化合物の配向セラミックスは、従来の鉛系ペロブスカイト化合物とは物性や性状が大きく異なるため、実用化に際して、これまでの圧電セラミックスに関するノウハウがそのまま適用できない部分が多いと思われる。したがって、実際に役に立つ材料とするためには、長期信頼性の確保や工業化技術の確立など、実用化に関する多くの課題を解決していかなければならないと思われる。そこで本論文の最後に、ビスマス層状化合物の配向セラミックス実用化に向けての主要な課題について記す。

まず、一点目として、実際の工業化に際して重要となる機械的強度や加工性の問題が挙げられる。材料の機械的強度は電子部品の信頼性を保障する上で重要な要素であり、デバイスの小型化の進展が著しい現状ではその重要性はさらに高くなりつつある。また、材料の製造プロセスを考える上でも、加工性やハンドリング性など重要な要因に多大な影響を及ぼす。ビスマス層状化合物の配向セラミックスは、機械的特性に関しても、その結晶異方性が大きな影響を及ぼすと考えられる。ビスマス層状化合物の配向セラミックスの機械的強度については Tashiro らが、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系の c 軸配向セラミックスの 3 点曲げ強度の評価を行っており¹⁾、高配向のセラミックスでは配向した c 軸と垂直な方向に応力を印加した場合に機械的強度が低くなることを報告しているが、硬度や劈開性、または、加工性といった観点での研究は見当たらず、配向性と関連付けた機械的特性の評価が今後の重要な課題のひとつになると考える。

もう一点は、長期信頼性の調査、確保に関する問題である。電子セラミックスの使用される環境は近年、ますます厳しくなっており、長期の信頼性は特に重要な要求特性となっている。ビスマス層状化合物は、鉛系ペロブスカイト化合物に比べて、概してキュリー点が高く、抗電界が高いことからエージング特性は良好であると考えられている²⁾。しかしながら、ビスマス層状化合物、また、その配向セラミックスが電子部品として、実際に広く用いられたことはこれまでなかった。したがって、温度、湿度、振動や衝撃など、過酷な外部環境に長期に晒された場合にどのような現象が生じるかの検討は慎重に行っていく必要がある。また、このような評価を、ビスマス層状化合物の結晶構造や微細構造と関連付け、科学的な見地で検証していくことが重要であると考えられる。

参考文献 (第 5 章)

1. S. Tashiro, H. Igarashi and K. Okazaki, "Mechanical Strength of Several Kinds of Piezoelectric Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.20, Supplement 20-4, pp.197-200 (1981).
2. S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.13, pp.1572-1577 (1974).

論文リスト

本論文の主たる部分を公表した論文

1. M. Kimura, T. Sawada, A. Ando and Y. Sakabe, “Energy Trapping Characteristics of Bismuth Layer Structured Compound $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, pp.5557-5560 (1999). (第2章)
2. M. Kimura, K. Shiratsuyu, A. Ando, T. S. Suzuki and Y. Sakka, “Layer Structure of Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics Fabricated by Slip Casting in High Magnetic Field”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.90, pp.1463-1466 (2007). (第3章)
3. M. Kimura, H. Ogawa, D. Kuroda, T. Sawada, Y. Higuchi, H. Takagi and Y. Sakabe, “Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Textured SBN Ceramics”, IEEE Transactions on UFFC, Vol.54, pp.2482-2486 (2007). (第4章)
4. M. Kimura, H. Ogawa, T. Sawada, K. Shiratsuyu, N. Wada and A. Ando, “Piezoelectric Properties in Textured Ceramics of Bismuth Layer-structured Ferroelectrics”, J. Electroceramics, in press. (第4章)

その他の論文

5. M. Kimura, T. Minamikawa, A. Ando and Y. Sakabe, “Temperature Characteristics of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, pp6051-6054 (1997).
6. M. Kimura, T. Ogawa, A. Ando and Y. Sakabe, “Piezoelectric Properties of Metastable (Li, Na)NbO₃ Ceramics”, Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp339-342 (2002).
7. M. Kimura, S. Kawada, K. Shiratsuyu, A. Ando, H. Tamura and Y. Sakabe, “Piezoelectric Properties and Applications of High Q_m (Li, Na)NbO₃ Ceramics after Heat Treatment”, Key Engineering Materials, Vol. 269, pp3-6 (2004).
8. M. Kimura, A. Ando, K. Shiratsuyu and Y. Sakabe, “Piezoelectric Properties of Alkaline Niobate Perovskite Ceramics”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol.29, pp1049-1054 (2004).

その他の著作

9. 木村雅彦, 白露幸祐, “発振子用非鉛圧電セラミックス材料の開発”, セラミックス, Vol.40, No.8, pp.627-630 (2005).
10. M. Kimura, H. Ogawa, T. Sawada, K. Shiratsuyu, N. Wada and A. Ando, “Piezoelectric Properties of Textured Ceramics in Bismuth Layer-structured Ferroelectrics”, Extended Abstract of U.S.-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, pp.119-122 (2005).

関連特許(国内)

1. 木村雅彦, 南川忠洋, 安藤陽, ”圧電磁器組成物”、特許 3228175 (2001).
2. 木村雅彦, 安藤陽, ”圧電磁器組成物”、特許 3244027 (2001).
3. 木村 雅彦, 小川 智之, 安藤 陽, “圧電磁器組成物”、特許 3259677 (2001).
4. 木村 雅彦, 安藤 陽, “圧電磁器組成物”、特許 3259678 (2001).
5. 木村 雅彦, 安藤 陽, “圧電磁器組成物”、特許 3282576 (2002).
6. 木村雅彦, 安藤陽, ”圧電セラミックスの製造方法”、特許 3391307 (2003).
7. 木村雅彦, 安藤陽, 南川忠洋, ”圧電磁器組成物”、特許 3399364 (2003).
8. 澤田 拓也, 木村 雅彦, 安藤 陽, 林 宏一, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3613140 (2004).
9. 木村 雅彦, 澤田 拓也, 安藤 陽, “圧電セラミック振動子 “、特許 3617411 (2004).
10. 澤田 拓也, 木村 雅彦, 安藤 陽, 林 宏一, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3646619 (2005).
11. 木村 雅彦, 安藤 陽, 澤田 拓也, 小川 弘純, “圧電素子” 特許 3651348 (2005).
12. 木村 雅彦, 小川 智之, 安藤 陽, “圧電磁器組成物” 特許 3654408 (2005).
13. 木村 雅彦, 安藤 陽, 澤田 拓也, 林 宏一, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3671791 (2005).
14. 安藤 陽, 林 宏一, 木村 雅彦, “圧電素子およびその製造方法 “、特許 3733860 (2005).
15. 澤田 拓也, 木村 雅彦, 安藤 陽, “圧電素子、圧電素子の製造方法 “、特許 3736395 (2005).
16. 木村 雅彦, 安藤 陽, 澤田 拓也, 林 宏一, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3788198 (2006).
17. 木村 雅彦, 澤田 拓也, 安藤 陽, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3791299 (2006).
18. 澤田 拓也, 木村 雅彦, 安藤 陽, 林 宏一, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3791300 (2006).

19. 小川 弘純, 木村 雅彦, 安藤 陽, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3815197 (2006).
20. 木村 雅彦, 安藤 陽, 小川 智之, “圧電磁器組成物、圧電セラミック素子および圧電磁器組成物の製造方法 “、特許 3864840 (2006).
21. 木村 雅彦, 小川 弘純, 澤田 拓也, 安藤 陽, “圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子”、特許 3912098 (2007).

関連特許(米国)

1. Kimura Masahiko, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition”, US5945030 (1999).
2. Kimura Masahiko, Minamikawa Tadahiro, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition”, US5954994 (1999).
3. Kimura Masahiko, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition”, US6083415 (2000).
4. Kimura Masahiko, Ogawa Tomoyuki, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition”, US6093339 (2000).
5. Kimura Masahiko, Ando Akira, Minamikawa Tadahiro, “Piezoelectric ceramic composition”, US6117354 (2000).
6. Kimura Masahiko, Ando Akira, Sawada Takuya, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device using the same”, US6248254 (2001).
7. Kimura Masahiko, Ando Akira, Sawada Takuya, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device using the same”, US6258291 (2001).
8. Ando Akira, Kimura Masahiko, Sawada Takuya, “Piezoelectric device”, US6369488 (2002).
9. Sawada Takuya, Kimura Masahiko, Ando Akira, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and ceramic piezoelectric device employing the composition”, US6372152 (2002).
10. Sawada Takuya, Kimura Masahiko, Ando Akira, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device using the same”, US6383411 (2002).
11. Sawada Takuya, Kimura Masahiko, Ando Akira, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device using the same”, US6391223 (2002).
12. Sawada Takuya, Kimura Masahiko, Ando Akira, Hayashi Koichi, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device using the same”, US6423244 (2002).
13. Ando Akira, Hayashi Koichi, Kimura Masahiko, “Piezoelectric element and method of producing the same”, US6424080 (2002).
14. Kimura Masahiko, Ando Akira, Sawada Takuya, Ogawa Hirozumi, “Piezoelectric device”, US6445110 (2002).

15. Kimura Masahiko, Sawada Takuya, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic compact and piezoelectric ceramic device”, US6488864 (2002).
16. Kimura Masahiko, Ando Akira, Sawada Takuya, Ogawa Hirozumi, “Piezoelectric device”, US6534902 (2003).
17. Sawada Takuya, Kimura Masahiko, Ando Akira, “Piezoelectric element”, US6548941 (2003).
18. Kimura Masahiko, Sawada Takuya, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic compact and piezoelectric ceramic device using the same”, US6558567 (2003).
19. Kimura Masahiko, Ando Akira, Ogawa Tomoyuki, “Piezoelectric ceramic composition, piezoelectric ceramic element, and method for manufacturing the piezoelectric ceramic composition”, US6579468 (2003).
20. Kimura Masahiko, Ando Akira, Sawada Takuya, Hayashi Koichi, “Oscillator and production method therefore”, US6690246 (2004).
21. Ando Akira, Kimura Masahiko, Sawada Takuya, “Piezoelectric element”, US6700303 (2004).
22. Kimura Masahiko, Ogawa Hirozumi, Sawada Takuya, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic element using the same”, US6734606 (2004).
23. Ogawa Hirozumi, Kimura Masahiko, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic and piezoelectric ceramic element including the same”, US6753642 (2004).
24. Ogawa Hirozumi, Kimura Masahiko, Ando Akira, “Method of producing ceramic”, US6767503 (2004).
25. Ogawa Hirozumi, Kimura Masahiko, Hayashi Koichi, Ando Akira, “Piezoelectric element and method for manufacturing the same”, US6864621 (2005).
26. Ando Akira, Hayashi Koichi, Kimura Masahiko, “Method of producing a piezoelectric element”, US6988300 (2006).
27. Ogawa Hirozumi, Kimura Masahiko, Yamaguchi Tatsuya, Ando Akira, “Piezoelectric ceramic composition and piezoelectric ceramic device composed of same”, US7049731 (2006).

謝辞

本研究論文は奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 塩寄忠教授のご指導のもと、筆者の研究をまとめたものであります。塩寄忠教授には、本研究に関するご指導のみならず、筆者の研究活動全般に関して誠に貴重なご指導、ご教示を賜りました。心より感謝申し上げます。大門寛教授、太田淳教授には本論文の審査を行って頂き、また審査の過程を通じて多くの有益なご指導、ご教示を頂きました。ここに厚く感謝の意を表します。また、内山潔准教授には、論文審査を行って頂くとともに、研究遂行、論文作成に関して懇切丁寧なご指導を頂きました。心より御礼申し上げます。さらに、武田博明助教、西田貴司助教には、研究遂行にあたり有意義なご教示、ご助力を賜りました。大変感謝しております。奈良先端科学技術大学院大学在学中の経験は筆者の研究活動において、得難い貴重な経験となりました。関係者の皆様方に深く感謝いたします。

株式会社村田製作所 村田泰隆代表取締役会長、村田恒夫代表取締役社長には、本研究を遂行するにあたり深いご理解とご支援を賜りました。心から感謝申し上げます。坂部行雄専務執行役員、鷹木洋執行役員には、研究成果をまとめる貴重な機会を与えていただき、また、長年にわたり、研究・開発に関するご指導、ご支援を頂いております。ここに深く感謝いたします。材料開発統括部材料1部 樋口之雄部長には、筆者が本研究活動と村田製作所での業務の両立を図る上で多大なるご支援を頂きました。また、材料開発統括部材料2部 安藤陽部長、圧電積層開発部 白露幸祐課長には、本研究に関するご指導のみならず、筆者が圧電材料の基礎を学ぶ上で、長年、多大なご指導、ご鞭撻を賜りました。さらにエネルギーデバイス開発室 西田邦雄主任研究員には、強誘電体の物性に関する基礎をご教示いただきました。心より感謝申し上げます。材料1部 黒田大輔氏、榊千春氏、川田慎一郎氏、澤田拓也氏、小川弘純氏、奥山幸治氏、三輪恭也氏、坂井基祥氏、和田智子氏、丸山力氏の諸氏とは村田製作所において、圧電材料の開発活動とともに、多くのご支援、また有益なディスカッションをいただきました。特に、黒田氏、澤田氏、小川氏、和田氏は筆者と共に長年にわたりピスマス層状化合物の配向セラミックスの開発を行っていただき、苦楽を共にしてきました。ここに深く感謝いたします。本研究は村田製作所の皆様方のご指導、ご支援のもとに行い得たものであり、心より感謝するとともに本研究活動を通じて得た知見、経験を今後の村田製作所での開発活動に生かしていけるよう努力して行きたいと思っております。

早稲田大学 一ノ瀬昇名誉教授には、筆者が早稲田大学在学中、研究者としての基礎を築く上でのご指導を賜り、また、その後も、研究活動に関する多くのご指

導をいただきました。本研究はそういった基礎の上に成るものであり、ここに厚く御礼申し上げます。

独立行政法人物質・材料研究機構ナノセラミックスセンター 目義雄センター長、打越哲郎主席研究員、鈴木達主幹研究員にはセラミックスの配向化技術、特に、強磁場による配向化技術に関して多くのご指導、ご助言をいただきました。本研究を遂行するにあたり非常に有益なものとなりました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に本研究活動、及び、筆者の村田製作所での研究・開発活動を長年にわたり支えてくれた両親、妻 雅美、長女 優香、長男 望に心より感謝いたします。