

Bi₂O₃-SiO₂ ガラスの結晶化による 強誘電性シリケート Bi₂SiO₅ の合成と誘電特性

(名大院理) ○帯刀信吾・田辺賢士・寺崎一郎・谷口博基

従来の酸化物強誘電体は、ペロブスカイト型酸化物に代表されるように主に酸素八面体を基本構造とする化合物において開発されてきた。それに対して最近、酸素四面体を基本構造とする酸化物である Bi₂SiO₅ において強誘電性が報告され、注目を集めている[1]。Bi₂SiO₅ は、互いに平行に配列したパイロキシン型の SiO₄ 四面体一次元鎖が成す層が、蛍石型の Bi₂O₂ 層と交互に積層した層状構造を有する(Fig. 1)。また、Bi₂SiO₅ は 663 K 付近において高温相の斜方晶(空間群 *Cmcm*)から低温相の単斜晶(空間群 *Cc*)へと構造相転移を起こす。この時低温相では、SiO₄ 四面体鎖の変形によって約 23 μC/cm² にも及ぶ大きな自発分極が生じる。この高い相転移温度と大きな自発分極は、新しい酸素四面体系強誘電体開発における母物質としての Bi₂SiO₅ の可能性を示している。

準安定相である Bi₂SiO₅ は通常の固相反応法による合成が困難であるため、Bi₂O₃ と SiO₂ の混合融液の準急冷[1]、あるいは混合融液の急冷によって得たアモルファスからの結晶化[2]のいずれかの方法によって合成される。我々のグループでは、これまで前者の手法によって得た単結晶において誘電特性の評価を実施してきた。それに対して本研究では、合成手法が Bi₂SiO₅ の誘電特性に及ぼす影響を調べるために、後者のアモルファスからの結晶化によって Bi₂SiO₅ を合成した。ここで Bi₂O₃-SiO₂ アモルファスはそれぞれ、550°C、600°C、650°C、そして 700°C で焼成し、それによって得た多結晶体を粉末 X 線回折によって評価した後、誘電率の温度依存性を測定した。

Fig. 2 は作製した多結晶試料に対してそれぞれ粉末 X 線回折を行った結果である。図に見られるように、550°C および 600°C で焼成した試料では不純物ピークが確認されず、一方 650°C および 700°C で焼成した試料では不純物ピークが確認された。Fig. 3 は、600°C で焼成した多結晶体に対して誘電測定を行った結果である。ここで、上段が誘電率の実部、下段が tan δ を示している。図上段に見られるように、650 K 近傍に強誘電性相転移に起因した誘電率のピークが観測された。観測された Bi₂SiO₅ 焼結体の誘電率は、Bi₂O₃ と SiO₂ の混合融液の準急冷によって作製された単結晶の結果[1]と比較して温度変化が大幅に小さくなっており、アモルファスの結晶化を用いることで、Bi₂SiO₅ における誘電応答の温度特性が大きく向上することが分かった。一方、tan δ の値は約 600 K に至るまで 0.01 程度に抑えられており、高温に至るまで比較的良好なリーク特性を示した。

References

- [1] H. Taniguchi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 8088-8092.
- [2] S. Georges, F. Goutenoire, and P. Lacorre, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 4020-4028.

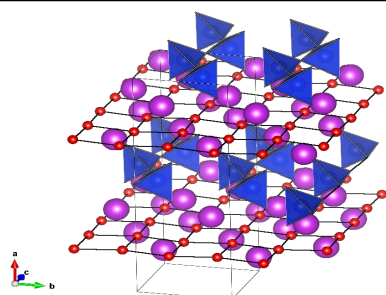


Fig. 1: The crystal structure of Bi₂SiO₅.

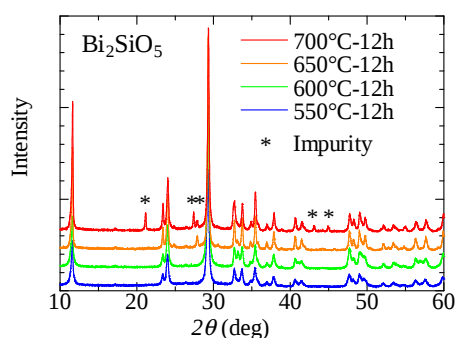


Fig. 2: X-ray diffraction patterns of Bi₂SiO₅ ceramics synthesized by the different firing conditions.

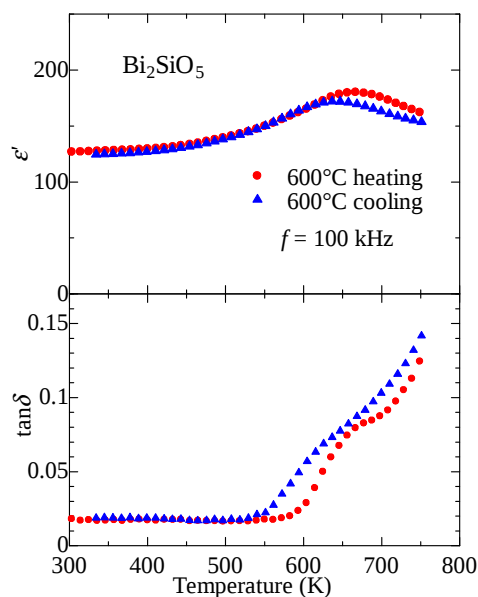


Fig. 3: Temperature dependences of dielectric permittivity (upper panel) and tan δ (lower panel) for the crystallized Bi₂SiO₅ samples.