

パルス通電法を用いた無鉛圧電セラミックスの作製と評価

環境材料科学研究室 岩見 慎也

【緒言】

エレクトロニクス分野で実用化されている圧電材料の大部分は鉛系強誘電体であるが、有害性が指摘されている酸化鉛を多量に含んでいる。そのため現在、鉛系強誘電体の性能に匹敵し、かつ環境に優しい無鉛圧電材料の開発が急務となっている¹⁾。強誘電材料 BaTiO_3 は無鉛圧電材料の中では優れた圧電定数を有するが、鉛系強誘電体と比較すると $1/4$ と低い値であることと、圧電性を失う温度であるキュリー点が 130°C と低いことが問題となっている。

一般に圧電材料はイオン半径の異なる陽イオンを置換し、結晶格子を歪ませることでより優れた圧電性能が得られてきた。しかしながら、本研究では BaTiO_3 の Ba^{2+} の一部に K^+ を置換させることで酸素欠陥を発生させ、結晶格子をさらに歪ませることで圧電性能の向上を試みた。焼結中の K の揮発を抑制するため、焼結法には急速昇温、短時間・低温焼結が可能なパルス通電法 (SPS) を用いた。

【実験方法】

原料粉末として BaTiO_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 を用い、組成が $(100-x)\text{BaTiO}_3-x\text{KTiO}_{2.5}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 \text{ mol}\%$) となるように秤量・湿式混合した後、 1200°C で 2h 仮焼後、十分粉碎した。得られた粉末をパルス通電法により 1200°C で 3min 焼結させ、 1000°C で 2h 熱処理して再酸化させた。得られた焼結体に対して蛍光 X 線分析 (XRF) による K の定量、X 線回折分析 (XRD)

による格子定数精密化、比誘電率測定、分極量 - 電界特性、電界誘起歪量測定を行なった。

【結果と考察】

(1) 焼結体の外観

パルス通電法による焼結後の試料はいずれも青みがかった灰色であった。一般に BaTiO_3 は半導体化すると Ti^{3+} の影響によって灰青色または黒青色を示すようになることが知られている²⁾。その濃淡の度合いは半導体化の程度を示し、濃いものほど抵抗率の低い試料である場合が多い。今回の焼結は真空チャンバー内で行なったため、焼結後の試料は半導体化していると考えられる。また、その後、熱処理を 1000°C で 2 時間行なったところ、焼結体は白色および薄い茶褐色に変化した。これは、酸素が入り込み再酸化されて本来の BaTiO_3 の色である白色および茶褐色に変化したと考えられる。また、 $2.5 \text{ mol}\% \text{K}$ を添加した焼結体に関しては表面に空隙が確認できた。

(2) K の含有量

蛍光 X 線分析を行い焼結体中の K 含有量を調べた。 K 添加量と含有量の関係を Fig.1 に示す。 K 含有量と添加量に大きな差は見られず、パルス通電法による焼結によって K の揮発を抑制し、目的の組成にほぼ近い量を BaTiO_3 に含有させることができた。

パルス通電法ではパンチ接触部の温度は焼結体中心部の温度より約 50 K 高いとい

われている。さらにパンチ接触部にはわずかな空隙があり、中心部より低圧であるため、パンチ接触部は焼結体中心部より K の揮発が起こりやすいと考えられる。今回は焼結体中心部の K 含有量のみを測定したが、パンチ接触部付近の K 含有量は今回の結果よりさらに低いと考えられる。

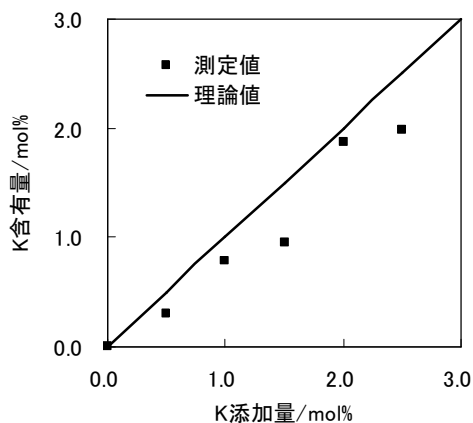


Fig.1 K添加量と含有量の関係

(3) 格子定数

X線回折により格子定数精密化を行なった。K添加量と格子定数の関係を Fig.2 に示す。また、Fig.3 に正方晶ひずみ c/a と K添加量の関係を示す。文献値は常圧焼結法によって作製した BaTiO_3 ($a:3.994, c:4.038$) である³⁾。 BaTiO_3 に K を添加した試料の a 軸長さに変化はないが c 軸長さは短くなり、結晶格子が BaTiO_3 本来の正方晶系から立方晶系へと近づき、格子ひずみ c/a を大きくするという本研究の目的と逆の結果になった。これは K が格子中に強引に入り込んだため結晶が密になり、 Ti^{4+} の移動範囲を狭くしたために結晶格子が正方晶系から立方晶系へ変化したためと考えられる。

1.0 mol%以上 K 添加量をさらに増やしても a 軸長さ、c 軸長さはそれ以上変化がな

かった。

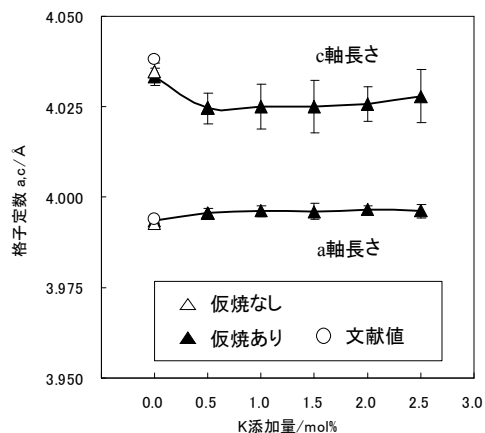


Fig.2 K添加量と格子定数の関係

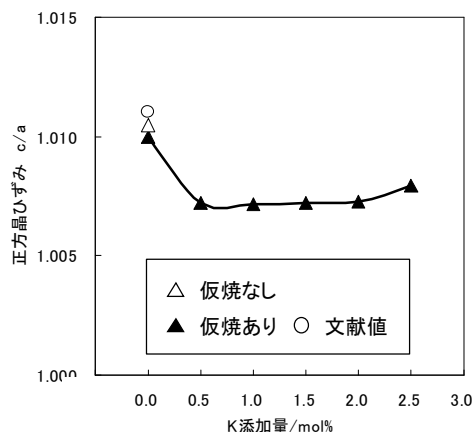


Fig.3 K添加量と正方晶ひずみ c/a の関係

(4) 密度の比較

Fig.4 にパルス通電法で得られた焼結体の組成と密度の関係を示す。純粋な BaTiO_3 のみの焼結体においては仮焼なしの焼結体より仮焼ありの焼結体の方が密度は小さくなった。これは仮焼により結晶粒成長が起こり、原料粉末の粒径が大きくなり焼結性が悪くなったため、密度が低くなったと考えられる。K を 0.5 mol% 添加すると密度はより大きくなり、K 添加量が増えるほど密度は小さくなった。K の原子量は Ba より小さいため、 K^+ が置換されると密度は小さ

くなるはずである。

これは添加した K が格子中の Ba と置換されず、K が格子中に強引に入り込んだため結晶が密にし、Ti⁴⁺の移動範囲を小さくしたためと考えた。そのため正方晶系から立方晶系に近づけたと考えられる。さらに添加量を増加させるほど密度が低くなった理由としては、K 添加量を増やすと焼結体内部に空隙が発生したためだと考えられる。

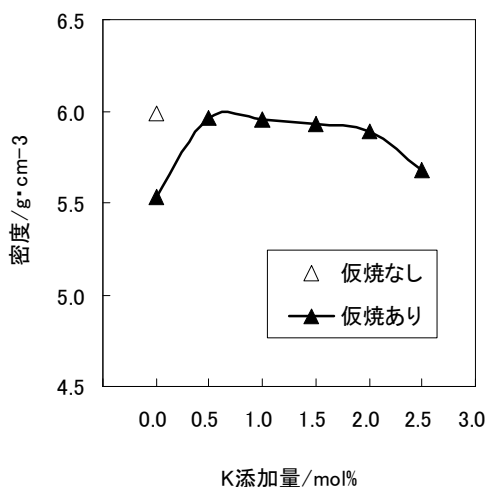


Fig.4 組成と密度の関係

(5) 分極-電界 (PE) 特性

各焼結体の分極-電界(PE)特性を Fig 5 に示す。K 無添加の焼結体に関しては電界を取り除いても分極が元の状態に戻らず残留分極が残った。また、残留分極を打ち消すために必要な抗電界も大きかったことより、圧電性を有する BaTiO₃ の典型的なヒステリシス曲線を示したといえる。原料粉末を仮焼させた焼結体の分極量、残留分極および抗電界は仮焼させていない焼結体より減少した。K を 0.5~1.0 mol% 添加した焼結体に関しては残留分極、抗電界がほぼ 0 になり、分極と電界に比例関係が確認されたため、圧電性を有さない電歪体になったと考えられる。これは K の添加により、

結晶格子が正方晶から立方晶へと変化したため自発分極が減少し、圧電性が失われたと考えられる。K の添加量をさらに増加させた焼結体に関しては残留分極および抗電界が大きな楕円形のヒステリシス曲線となり、圧電的な特性を示した。

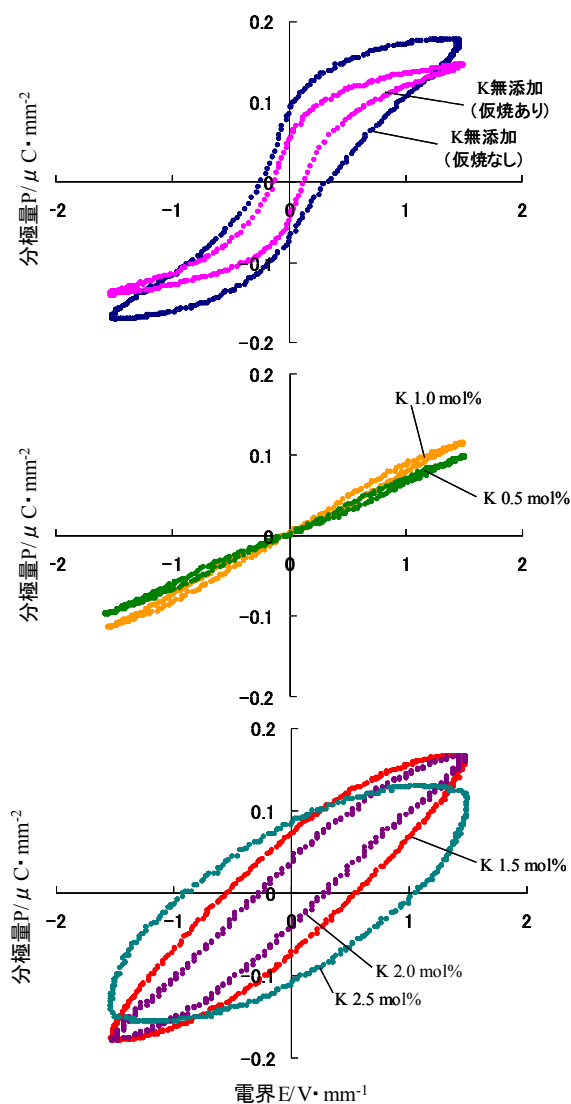


Fig.5 分極-電界特性

(6) 電界誘起歪 - 電界特性

各焼結体の分極処理後の電界誘起歪-電界特性を Fig.6 に示す。一般に、中心対称性を持たない結晶では印加電界に比例した歪を生じ、これを圧電効果といい、中心対

称性を持つ結晶では印加電界の二乗に比例する歪を生じ、これを電歪効果と分類している。分極処理後の圧電効果はすでに一方に電氣的異方性を有しているため曲線が左右非対称になる、歪のヒステリシスが大きいなどの特徴がある⁴⁾。電歪効果は歪が電界の極性を問わない(歪の形が左右対称)、歪のヒステリシスがほとんどないなどの特徴がある。K 無添加の試料は電界誘起歪量が大きく、曲線の形状が左右非対称であり、歪のヒステリシスが確認できたため分極処理後の圧電性が確認された。K を 0.5mol% 添加した試料は K 無添加より歪量が減少し、歪のヒステリシスのない左右対称の曲線が見られたことから、本来 BaTiO₃ が持つ圧電性を失い電歪体になることが分かった。K 添加量をさらに増加すると歪のヒステリシスがわずかにある左右非対称の曲線になり、再び圧電的な特性が見られた。この理由についてはさらに検討する必要がある。

【まとめ】

- ① Ba²⁺の一部に K⁺を置換させた BaTiO₃ を作製し、圧電性能の向上を試みた。
- ② XRD による格子定数精密化により、K の添加によって c 軸長さが短くなり結晶格子が BaTiO₃ 本来の正方晶系から立方晶系へと近づき、格子ひずみ c/a を大きくすることが確認された。
- ③ 添加した K は置換されず、格子中に入り込んで結晶を密にし、Ti⁴⁺の移動範囲を小さくした。そのため正方晶系から立方晶系に近づけたと考えられる。
- ④ K を 0.5 mol% 添加すると、BaTiO₃ の圧電性が失われ歪量の少ない電歪体になった。K をさらに添加すると歪量が若干増加し、再び圧電的な特性が見られた。

【参考文献】

- 1) 竹中正、Bulletin of CerSJ, 40, 8(2005)
- 2) 岡崎 清、セラミック誘電体工学、学献社、(1969)
- 3) JCPDS カード 00-005-0626
- 4) 内野研二、圧電/電歪アクチュエータ、森北出版、(1986)

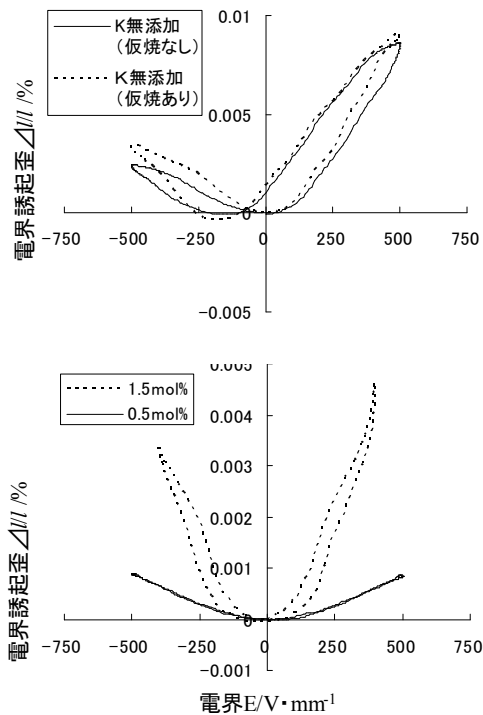


Fig.6 電界誘起歪－電界特性