

チタン酸バリウム系セラミックスの作製

静岡県立清水東高等学校

3年 菅野之矩 熊澤亮雅 竹内直明 寺尾萌里乃 永田慎一

1 はじめに

私たちは、圧力を加えることや温度を変化させることで電気を生じる性質をもつトルマリンに興味を持った。しかし、トルマリンは自然界に存在するため、周りの環境によって構成する元素が変わってしまうので非常に複雑な構造になる。そのため、人工物で同じような性質をもつチタン酸バリウムを研究することにした。身近な例としては、サッカースタジアムの応援席や駅の構内などに設置されている「発電床」や、図1のようなコンデンサとして電子機器に使われている。

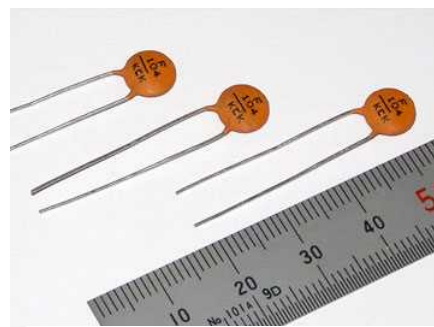


図1 セラミックスコンデンサ

2 チタン酸バリウムとは

組成式 $BaTiO_3$ で表される物質で図2-1のような結晶構造を持つ。この物質は温度変化によって図2-2に示されるように構造が変化する。この構造変化する温度を転移温度という。この温度付近では、非常に高い誘電率（コンデンサの能力を決める値）を示す。また、高温での立方晶では常誘電体であるが、室温付近及び低温での正方晶、斜方晶、菱面体晶では強誘電体であるという特徴を持つ。

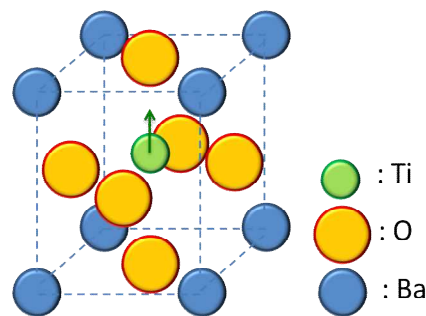


図2-1 $BaTiO_3$ の結晶構造（正方晶）

強誘電体とは結晶内に自然に自発分極が存在し、その分極方向を電界によって人為的に変化させることが可能であり、電界をゼロにした時に人工的に変化させ分極が残る物質のことである。常誘電体とは、立方晶などで、自発分極や残留分極を持たない状態の誘電体である。

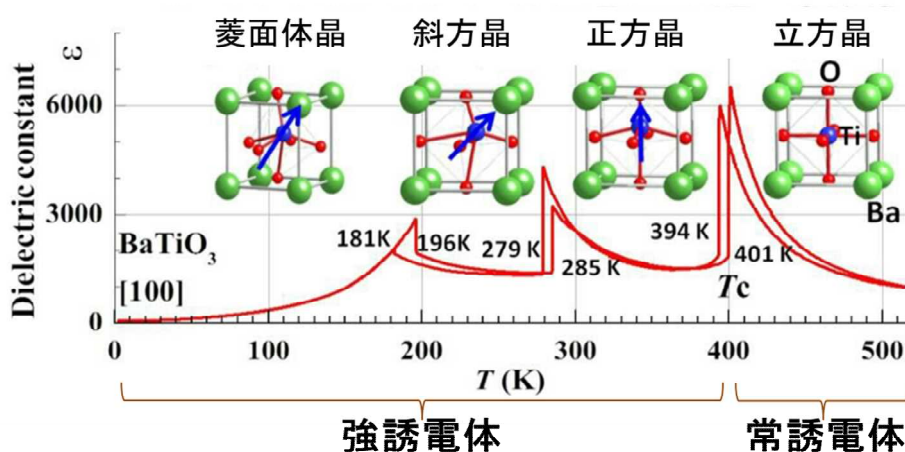


図2-2 結晶構造と誘電率の温度依存性 出典: Fu's lab :Links

3 目的

- ① 学校設備を用いた $BaTiO_3$ の作製方法を確立する。
- ② Ca, Zr の割合をそれぞれ x ($0 \leq x \leq 0.15$), y ($0 \leq y \leq 0.15$) として置換した試料 $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ の作製を試み、その電気的特性を調べる。

4 作製方法確立に至るまで

文献(4)に記載されていた $BaTiO_3$ の作製工程は次頁図3の通りである。

- ① 仮焼：混合物を反応させる。 $BaTiO_3$ 生成の化学反応式を示す。 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$
- ② バインダー添加：バインダーとは、成形をやすくするために加える有機物である。今回は PVA(ポリビニルアルコール)を用いた。

- ③ 成形：型に粉末を入れ、圧力を加えることで一定の形を作る。
- ④ 脱バインダー：PVA を高温気化させる。
- ⑤ 本焼：加熱することで、それぞれの粒子を膨張させ、粒子間の隙間を小さくさせると同時に全体を収縮させる。最初は学校設備のみで作製を試みたが、試料の成形が不十分であった。文献における本焼は1,500°Cで行われていたが、校内の電気炉は1,160°Cが限界であったため仮焼、混合、本焼において、改良を行った。
- ⑥ 仮焼：物質を十分に反応させるため 1,100°Cでの仮焼時間を3時間から5時間に変更した。
- ⑦ 混合：物質が反応しやすいように、混合の回数を2回から3回に変更した。
- ⑧ 本焼：試料の結晶性を高めるために、図4の通りに、回数を1回から2回に増やし、昇温時間と温度維持の時間を長くした。

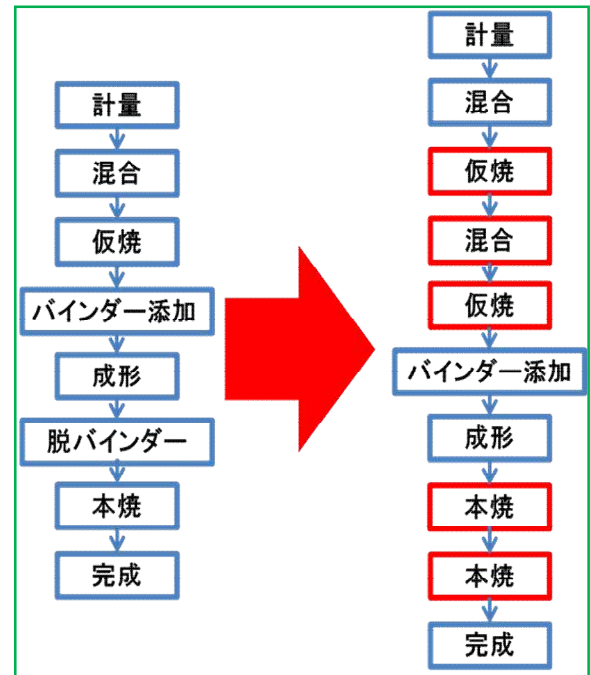


図3 作成工程の推移(左 文献 右 変更後)

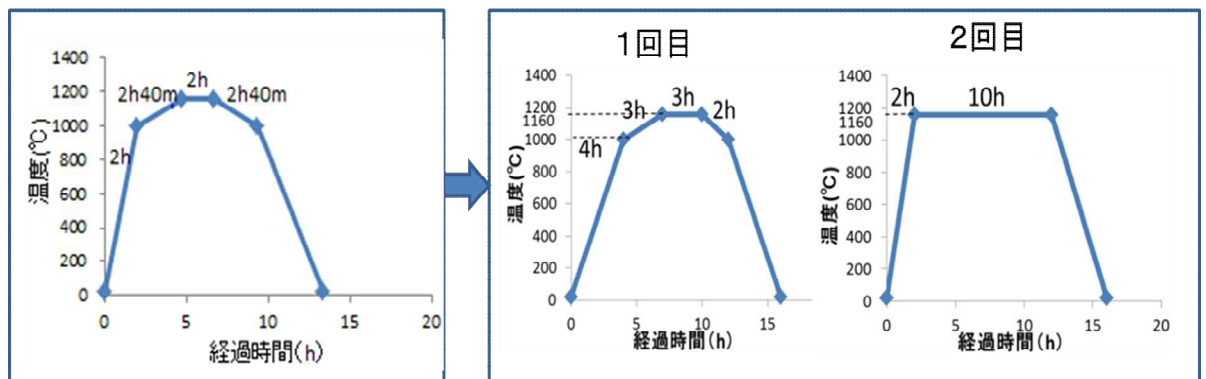


図4 本焼の過程の変化

以上の手順で作製した試料のXRD密度と実測密度を求め、相対密度を求めた。その結果、相対密度90%以上の試料の作製に成功したので、電気物性の測定が可能であると判断し、上述の確立した作製方法を用いて、BaをCaに、TiをZrに置換し、 $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ の作製を試みた。

5 評価

- ① 粉末X線回折を用いて相生成を確認し、格子定数を決定した。使用した装置はD8 Advance (Bluker AXS)、X線源はCu-K α 線であった。室温で走査速度2 deg/min、試料回転速度15deg/minで回折パターンを測定した。正方晶の002と200反射ピークからa軸とc軸の長さを求めた。
- ② 走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-5510LV)を用い、高真空モード、加速電圧=10kV、倍率=5000倍の条件下で微細構造を調べた。
- ③ 誘電率や電気分極等を測定するために、セラミックス試料の両面に銀ペーストを塗布し、電極を焼き付けた。測定周波数10kHz、測定温度範囲4K~450K(2K/min)でLCRメーター(Agilent4263B、4980A)を用いて試料の電気容量Cと誘電損失tan δ を測定した。また、ここから誘電率 ϵ を求めた。なお温度制御装置は仁木工芸低温システム(LTS-205-TL-4W型)を使用した。
- ④ 電気分極履歴曲線(D-E loop)はFCE-S3H強誘電体特性評価システムを用いて室温、シリコンオイル中条件下、最大印加電場E=40kV/cmで測定した。
- ⑤ Unipolar電場での歪み曲線は静電容量方式変位計(岩通計測ST-3541)とFCE-S3H強誘電体特性評価システムを組み合わせ測定した。Unipolar電場で歪みを測定した後にピエゾd33メータ

(ZJ-3B型、：中国科学院声学研究所製) を用いて圧電定数を測定した。
 上記測定は静岡大学工学部符徳勝教授の研究室で行われた。

6 結果と考察

(1) 結晶性について

図 5-1 は BaTiO₃ の X線回折パターンである。BaTiO₃ の X線回折をした結果、図 5-1 の青丸で示すようにピークの割れ目が十分でないことから、今回作製した試料は結晶性が悪いと言える。これは、焼結温度の低さが原因だと考えられる。

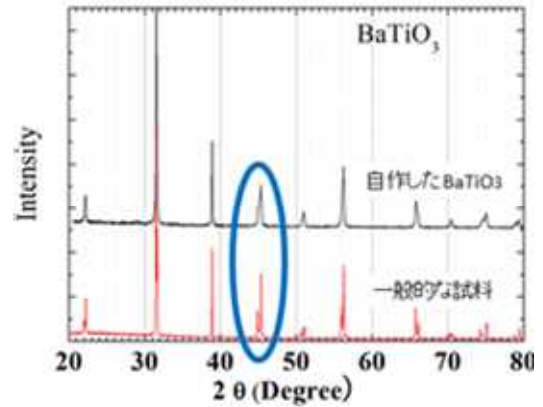


図 5-1 BaTiO₃ の X線回折パターン

(2) X線回折による判定

図 5-2 は Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ の X線回折パターンである。0 ≤ x ≤ 0.12 の範囲では Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 単相が確認された。従って、1, 160℃の比較的低い焼結温度でセラミックスを作製できたことが分かった。しかし、x=0.15 では単相に副生成物が存在していたので、この焼結温度で Ca 置換量の限界が 0.12 であることも判明した。

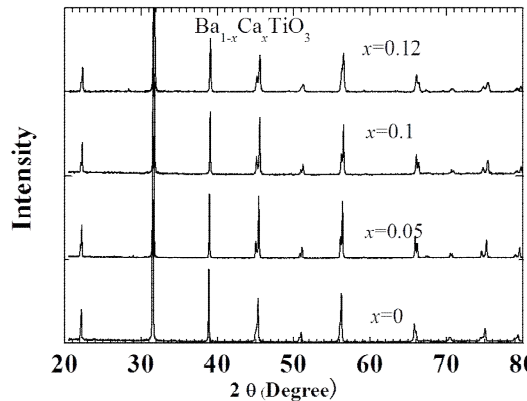


図 5-2 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ の X線回折パターン

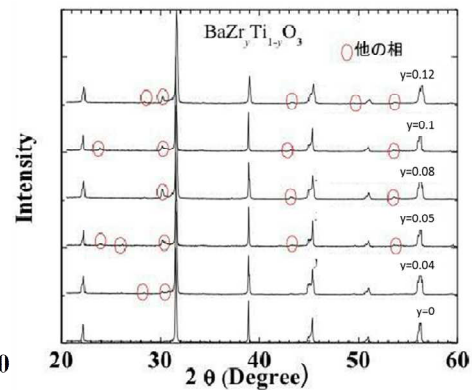


図 5-3 BaZr_yTi_{1-y}O₃ の X線回折パターン

作製した試料の相対密度は 90% を超えたため、電気測定ができると判断した。

図 5-3 は BaZr_yTi_{1-y}O₃ の X線回折パターンである。Zr を含む試料には、図 5-3 のように、いずれも副生成物が存在していたため、電気物性の測定を行うに至らなかった。

(3) 試料の物性について

ア 微細構造

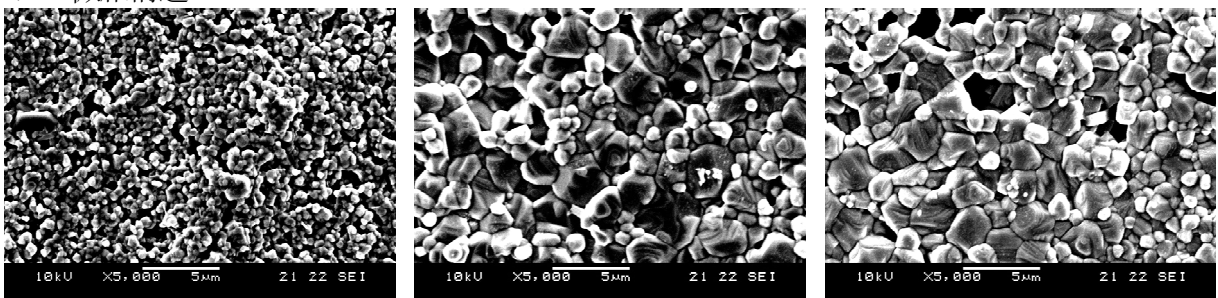


図 6 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ セラミックスの微細構造 (左: x=0、中間: x=0.05、右: x=0.1)

図 6 は、Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ セラミックスの微細構造を、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5510LV) で観察した様子である。BaTiO₃ の粒子径が Ca 置換量の増加に伴って大きくなっていることが確認できた。これは Ca 自体に粒成長を促進させる効果が有ると考えられる。また、今回作製した試料の粒子径は約 1 μm である。一般に報告されている粒形は約 100 μm 程度であり、それに比べて非常に小さかったことが分かった。これは焼結温度の低さが原因だと考えられる。

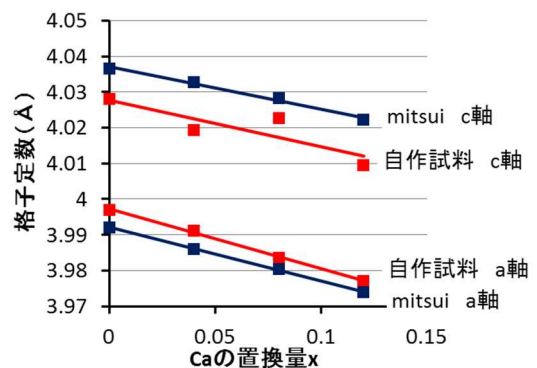


図 7 Ca の置換量による格子定数の変化

イ 格子定数

前頁図7に $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の正方晶の格子定数の変化を示す。格子定数とは、結晶内部における原子の格子状構造の大きさや形を決める定数のことである。横軸は、Caの置換量の変化、縦軸は格子定数の変化を示す。Caの置換量が増加するにつれて、格子定数がa軸、c軸共に小さくなることが分かった。これは、Caの原子半径が、Baの原子半径に比べて小さいことが原因だと考えている。これは、Mitsuiらによって報告された(文献(2))結果と一致している。しかし、報告されている結果と比べて、正方晶のa軸が伸び、c軸が縮むことも判明した。これは、結晶性の悪さが原因だと考えられる。

ウ 誘電特性の変化

図8-1に温度による $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の誘電率の変化を示す(横軸が温度、縦軸が誘電率)。図8-2に誘電損失 $\tan \delta$ の変化を示す(横軸が温度、縦軸が誘電損失)。

誘電率とはコンデンサの能力を決める値である。誘電損失とはコンデンサに貯めた電気をどれだけ損失するかの値である。誘電率が高く、誘電損失が低い方が、良いコンデンサとなる。

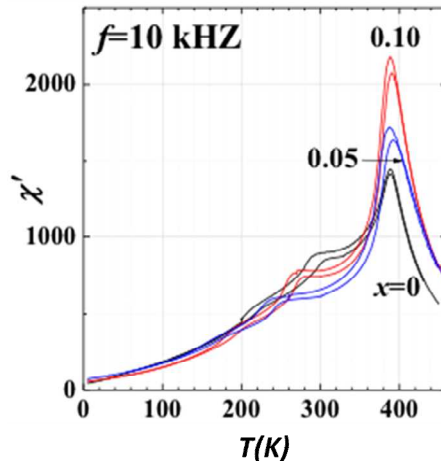


図8-1 誘電率の温度依存性

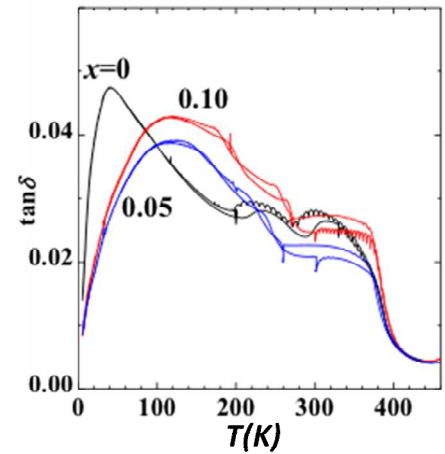


図8-2 誘電損失の温度依存性

図8-1のピークの温度はいずれも $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の転移温度付近であり、結晶構造の変化に伴う段階的な誘電率の変化が見られた。また、Ca置換量の増加に伴う粒子径の増大と誘電率の増加から、この二つはなんらかの関係性があると思われる。一般に報告されている試料の誘電率は約6,000程度であるが、今回作製した試料の誘電率のピークは約2,000程度であり、誘電率が非常に小さくなった。これは、結晶粒子の結晶性の不完全さに関係すると考えられる。一方、誘電損失は5%程度であり、一般に報告されている値とほぼ一致した。

エ 構造変化

図9に $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の温度による結晶構造の変化を示す。なお、この図の斜線部分は昇温時と降温時の転移温度の差を示している。比較のためにMitsuiらによって報告した結果(文献(2))も載せている。Ca置換量の増加に伴って菱面体晶-斜方晶、斜方晶-正方晶の転移温度が低下した。報告された結果と類似した構造変化が見られた。しかし、報告された結果に比べて、正方晶-立方晶の転移温度の低下や斜方晶-菱面体晶の相転移温度の上昇といった異なる現象も観測された。これは結晶性の悪さに関係すると考えられる。

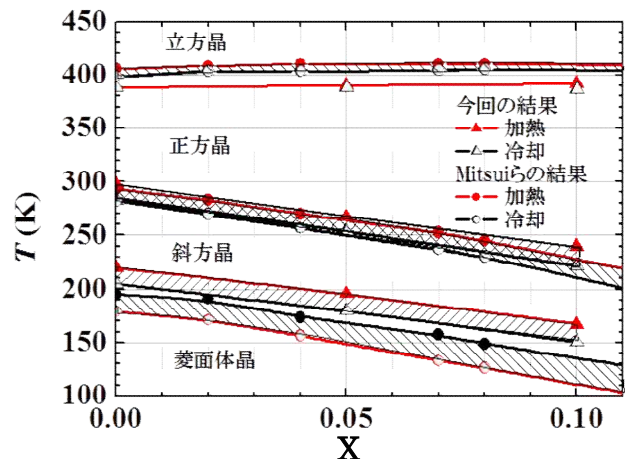


図9 Ca置換量における転移温度の変化

オ 電気分極履歴曲線、歪み及び圧電特性

次頁図10-1に $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ は試料の電気分極履歴曲線を示す。残留分極が0でないことから室温で $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ のセラミックスが強誘電体であることが確認できた。しかし残留分極Prが通常の $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の値に比べて小さかった。これは結晶性の悪さが原因だと考えられる。

次頁図10-2にUnipolar電場での歪み特性の結果を示す。作製した試料は30kV/cmの印加電場で3%前後の歪みが生じることが判明した。今回作製した $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ のセラミックスの残留分極や圧電

定数を表1にまとめた。圧電定数は20~30 pC/N程度であり、通常のBa_{1-x}Ca_xTiO₃の値に比べ小さくなった。それは結晶性の悪さに関係すると考えられる。

7 まとめ

今回の研究の成果

① 固相反応法による学校設備を用いたBa_{1-x}Ca_xTiO₃セラミックスの作製方法を確立した。

② 1,160°Cの比較的低い焼結温度で相対密度90%を超えたBa_{1-x}Ca_xTiO₃セラミックスの作製に成功した。

③ 1,160°Cの焼結温度でCa置換量の限界が0.12であると分かった。

今回の実験で、以下のようなCa置換による影響が確認された。

- ① 正方晶のa軸、c軸が共に小さくなること。
- ② 粒子径が大きくなることにより誘電率が上昇すること。
- ③ 低温側の2つの転移温度が低くなること。

また、今回、我々が作製した試料の結晶性が悪かったため、全体的に電気物性が劣っていた。

8 謝辞

本研究に際して、様々なご指導とご協力を頂きました静岡大学工学部符徳勝教授ならびに、静岡県工業技術研究所の田中様をはじめ、本研究にご支援をいただいた方々に深謝いたします。

9 参考文献

- (1) 符徳勝、伊藤満、腰原伸也「巨大電気誘起歪と量子臨界現象を示す新しい強誘電体結晶(Ba、Ca)TiO₃の開発-Aサイトイオンのオフセンタリングでペロブスカイト構造の強誘電性を制御する-」固体物理 43(No. 4)、45-53(581-589) (2008)
- (2) T. Mitsui and W. B. Westphal、Dielectric and x-ray studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃、Phys. Rev. 124、1354(1961)
- (3) W. Liu and X. Ren、Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics、Phys. Rev. Lett. 103、257602 (2009)
- (4) 東京工業大学工学部無機材料工学科「機材料工学科3年次学生実験テキスト」(内田老鶴圃、1998年9月15日)
- (5) 内野研二「セラミストのための電気物性入門」(内田老鶴圃、1990年1月5日)
- (6) 加藤誠軌「セラミックス基礎講座 3X線回折分析」(内田老鶴圃、1990年4月20日)
- (7) 守吉佑介、笹本忠、植松敬三、伊熊泰郎、門間英毅、池上隆康「山俊夫セラミックスの焼結」(内田老鶴圃、1995年12月15日)
- (8) 白崎信一、加藤昭夫「セラミック材料プロセス」(オーム社、1987年7月25日)
- (9) 佐多敏之「ファインセラミックス工学」(朝倉書店、1990年1月20日)
- (10) 社会法人日本セラミックス協会「セラミック工学ハンドブック第二版(応用)」(技報堂出版株式会社、1998年4月10日)
- (11) 上垣修己、神谷信雄「セラミックスの物理」(内田老鶴圃、1998年9月25日)
- (12) 山村博、米屋勝利「セラミックスの事典」(朝倉書店、2009年5月30日)

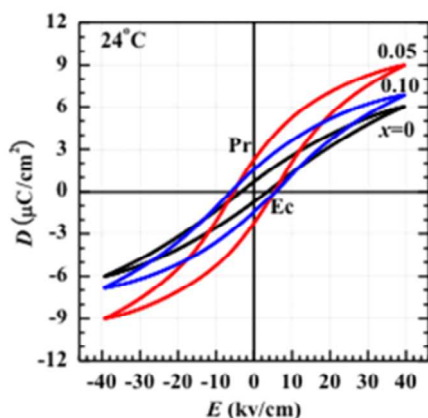


図10-1 電気分極履歴曲線

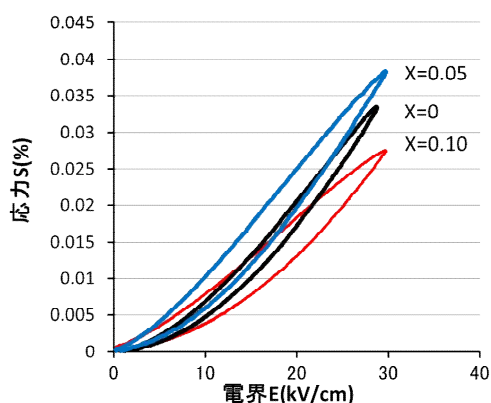


図10-2 Unipolar 電場での電場誘起歪曲線

x	Pr[μC/cm ²]	d ₃₃ [pC/N]	S/E@30kV[pm/V]
0	0.71	20	114
0.05	2.34	26	129
0.1	1.50	18	92

表1 圧電及び歪み特性