

合成プロセスと分極処理による BaTiO_3 の圧電・強誘電特性と結晶構造に与える影響

Effect of polarization and synthesis process on crystal structure and piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3

東理大理工, °伊福 龍平, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Science °Ryuhei Ifuku, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto

j7212612@ed.tus. ac.jp

1. 緒言 圧電セラミックスとして、優れた圧電・強誘電特性を持つチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が幅広く利用されている。しかし PZT の主成分である酸化鉛は、圧電材料の高機能化に重要な役割を果たしているが、廃棄処理に関して環境問題の観点から規制されつつあり、圧電材料の完全鉛フリー化が強く求められている。そこで本研究の目的として、代替無鉛材料の中で比較的良好な圧電特性を示す BaTiO_3 (BT)に着目し、BT に関して圧電・強誘電特性の向上のために、固相法・錯体重合法・水熱合成法の 3 つの合成プロセスを検討した。また各合成法の分極処理前後の強誘電特性について検討した。さらに分極処理による圧電・強誘電特性の変化を検討するために分極処理前後のそれぞれの試料で、粉末中性子回折、放射光 X 線回折を用いた結晶構造解析を行い、結晶構造と強誘電特性との関係を検討することを目的とした。

2. 方法 BT 粉末を錯体重合法、水熱合成法、および従来法である固相法により作製した。緻密な焼結体を得るために 2 段階焼結を試みた。各試料について粉末 X 線回折測定により相の同定及び格子定数を算出した。また、アルキメデス法による密度測定と SEM による焼結体の表面と断面の形態観察より焼結性について検討した。強誘電特性については、強誘電体テスター(TF2000)を用い P-E ヒステリシスループを、また LCR メーターを用いて誘電率、誘電損失の温度依存、 T_c を測定した。圧電特性は d_{33} メーターを用いて測定した。さらに分極処理前後の各試料について、TOF 型の粉末中性子回折測定(iMATERIA,J-PARC)、放射光 X 線測定(BL02B2,SPring-8)によって得られたデータから、Rietveld 解析(Z-CODE,Rietan-FP)を行った。また、さらなる分極処理による影響を詳細に調べるために、放射光 X 線解析による構造中の電子密度分布(MEM,Dynsomnia)の解析を行った。

3. 結果 実験室系の粉末 X 線回折測定により、各試料で単一相が得られた。また格子定数を算出した結果、いずれの合成法においても c/a の値が 1 よりも大きく、正方晶(空間群: $P4mm$)に帰属されることがわかった。SEM による焼結体の表面・断面形態を観察したところ、どの合成法にでも緻密で粒径が均一に制御されており(1.0~2.0 μm)、水熱合成法、錯体重合法、固相法の順に粒径が大きくなった。強誘電特性に関しては、P-E ヒステリシス測定より分極処理前の試料では、固相法の試料が残留分極 P_r 、抗電界 E_c の値が最も大きくなった。分極処理を行うことで、各合成法の試料で残留分極が大きくなった。これは分極処理を行うことで、ドメインの向きが揃うため P_r が大きくなったと考えられる。また比誘電率測定より、固相法、錯体重合法の試料で約 9000 の大きな比誘電率が得られた。圧電測定は、固相法の試料で d_{33} が 206pC/N を示した。粉末中性子回折では、正方晶モデル($P4mm$)と立方晶モデル($Pm-3m$)の 2 相モデルで解析を行ったところ良好なフィッティングが得られた。また、各合成法で分極処理前よりも分極処理後の二次伸長 λ 、結合角分散 σ^2 の値が増加したことから、分極処理を行うことにより TiO_6 八面体の歪みが大きくなったことが明らかとなった。この八面体の歪みの増加が、分極処理による P_r の増加に影響を及ぼしている可能性があると考えられる。また放射光 X 線解析による電子密度分布(MEM)の解析を行ったところ、分極処理を行うことで Ti-O 間の電子密度が大きくなった(Fig.1)。

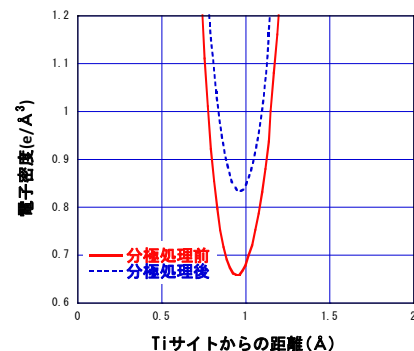


Fig.1 固相法による分極処理前後の Ti-O1 間の電子密度分布