

NaNbO₃系無鉛圧電セラミックスの特性に対する Mn ドープの影響

Effect of Mn doping on properties of lead-free NaNbO₃-based piezoelectric ceramics

○村田 達郎¹, 林 幸彦朗¹, 坂本 渉¹, 余語 利信¹ (1. 名大エコトピア研)

Tatsuro Murata¹, Koichiro Hayashi¹, Wataru Sakamoto¹, Toshinobu Yogo¹

(1. EcoTpoia Sci. Inst., Nagoya Univ.)

E-mail: sakamoto@esi.nagoya-u.ac.jp

【緒言】 現在、圧電デバイスを構成する圧電材料の主流は Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 系セラミックスである。しかし、PZT は有害な酸化鉛を主成分としているため、近年の環境問題への意識の高まりから無鉛圧電材料の開発が強く望まれている。このような状況から、高性能無鉛圧電セラミックスの研究開発は急務かつ必要不可欠と考えられる。本研究では、比較的高いキュリー温度を有し、幅広い温度域での応用が期待される NaNbO₃ 系化合物に注目した。NaNbO₃ は斜方晶ペロブスカイト構造を有し、室温域において反強誘電性を示すが、KNbO₃, BaTiO₃, LiNbO₃ などの化合物と固溶体を形成することで強誘電体となることが報告されている^{1,2)}。しかし、これまで KNbO₃ との固溶体以外の NaNbO₃ 系セラミックスに関する研究例はあまり多くない。そこで、本研究では NaNbO₃-BaTiO₃ (NNBT)系セラミックスを作製し、その各種特性を評価した。ここでは、NaNbO₃ への BaTiO₃ の固溶効果を調べ、さらに NNBT 系セラミックスへの Mn ドープによる絶縁特性の改善を目指し、その効果について明らかにすることを目的とした。

【実験と結果】 出発原料として NaNbO₃, BaTiO₃, MnCO₃ を選択し、これらの混合粉末を酢酸ブチル (溶媒)、ポリビニルブチラール (バインダー)、ジブチルフタレート (可塑剤) を混合したビヒクル中に分散させてスラリーを調製した。調製したスラリーをドクターブレード法によりテープキャストしてグリーンシートを作製した。このグリーンシートを積層、圧着して成形体を作製し、大気圧雰囲気中 500 °C で脱バインダーを行った後、大気圧雰囲気中 1200-1250 °C, 2 h の条件で焼結処理を行った。作製した試料について XRD による結晶相解析、誘電特性、*P-E* ヒステリシスおよび電界誘起歪み特性、共振反共振法による圧電特性の評価を行った。

NaNbO₃ と BaTiO₃ との固溶体である (Na_{1-x}Ba_x)(Nb_{1-x}Ti_x)O₃ (NNBT-*x*; 0 ≤ *x* ≤ 0.25) セラミックスは、XRD 測定により作製した全ての組成の試料においてペロブスカイト単相であることを確認した。また、比誘電率の温度依存性から BaTiO₃ の固溶量が増加するにつれて Curie 温度が低温度側にシフトし、相転移挙動がブロード化することがわかった。電界誘起歪み特性、共振反共振法による圧電特性の評価を行ったところ、NNBT-0.10 (*x* = 0.10)組成において最も良好な圧電定数 (*d* 値) が得られた。この組成におけるキュリー温度は約 240 °C であり、この NNBT-0.10 は比較的高キュリー温度の圧電材料としての応用が期待できる。さらに、NNBT-0.10 において Mn のドープ量を変化させた NNBT-0.10-*y*Mn (NNBT-0.10 量に対して、0 ≤ *y* ≤ 0.25 mol%) 試料を作製し、Mn ドープ効果について検討した。得られた焼結体の密度および抵抗率を測定したところ、Mn ドープにより相対密度および抵抗率が改善されることがわかった。また、*P-E* ヒステリシスループ測定結果より、Mn ドープしていない NNBT-0.10 試料では、ループ形状が丸みを帯びた絶縁性の低い試料に特徴的な形状を示したが、Mn ドープ試料では強誘電体特有の良好なループ形状となった (Fig. 1)。共振反共振法により算出した圧電定数からは、Mn ドープ量の増加に伴い、アクセプタイオンのドープによる機械的品質係数 *Q_m* 値の増加が見られ、圧電定数 *d*₃₁ 値がやや減少する傾向を示すことがわかった。

1) T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 623 (1968)

2) J. T. Zeng *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2828-2832 (2006).

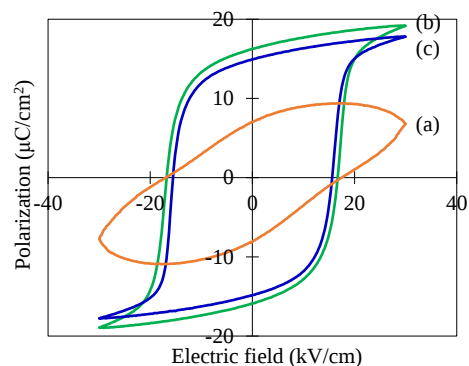


Fig. 1. *P-E* hysteresis loops of (Na_{0.9}Ba_{0.1})(Nb_{0.9}Ti_{0.1})O₃ ceramics (sintered in air at 1250 °C, 2 h) with (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol% and (c) 1.0 mol% Mn doping.