

ソルボサーマル固化法による非鉛圧電体ナノ粒子への BaTiO₃ エピタキシャル層作製条件の最適化

Optimization of Formation Condition of BaTiO₃ Epitaxial Layers on
Lead-free Piezoelectric Nanoparticles by Solvothermal Solidification Method

山梨大学¹, TDK(株)² ○(M1) 荻沼 龍生¹, 上野 慎太郎¹, 藤井 一郎¹, 大槻 史朗²,

古川 正仁², 和田 智志¹

Univ. of Yamanashi¹, TDK Corp.², °(M1) Ryusei Kayanuma¹, Shintaro Ueno¹, Ichiro Fujii¹,
Shirou Ootsuki², Masahito Furukawa², Satoshi Wada¹

E-mail: swada@yamanashi.ac.jp

【緒言】強誘電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は、組成相境界(MPB)近傍において優れた誘電・圧電特性を示す。この MPB 近傍では二つの異なる相が粒内に共存しており、この相の界面における応力緩和のため、格子定数が徐々に変化する構造傾斜領域(SGR)が形成されている。SGR では、電場印加下で分極回転により優れた圧電・誘電応答が生じると考えられている。SGR を一般的な材料に導入するためには、異なる格子定数を持つ二種の非鉛ペロブスカイト化合物をエピタキシャル接合すればよいと考えられる。SGR を有効に利用するため、我々は Core 粒子に Shell 層を三次元的にエピタキシャルに被覆させたナノ複合セラミックスの作製を提案した。以前の研究では、ソルボサーマル固化法を用いて、非鉛圧電体 BiFeO₃(BF)の圧粉体表面を、歪の影響をより受けやすい BaTiO₃ (BT)により被覆した BT/BF ナノ複合セラミックスの作製を試みた。TEM 観察の結果、BF 表面は BT 粒子により覆われ、それとは別に BT ナノ粒子が独立して生成している様子も見られた[1]。これは BT の核生成が優先的に生じた結果であり、エピタキシャル層の生成も一部でしか生じなかった。そこで本研究では、Core に BT ナノ粒子を用い、BT の Shell 層がエピタキシャルに被覆することのできる条件、すなわち結晶成長が優先的に起こる条件を探索する基礎的な実験を行った。作製した BT/BT セラミックスについては、SEM, TEM による微細構造観察や X 線回折測定を用いて評価を行った。

【実験方法】BT と TiO₂ をモル比 1:1 で混合した後、バインダーを添加し一軸加圧により圧粉体を作製した。バインダーを熱処理により除去し、この BT と TiO₂ の混合圧粉体を Ba(OH)₂ と KOH 混合溶液(エタノール:2-メトキシエタノール=1:1)に浸漬し、200°C、60 時間のソルボサーマル処理を行った。ここで TiO₂ に対する KOH の割合を変化させ、BT の結晶成長が優先的に起こる合成条件を探索した。得られた試料に対し、アルキメデス法による密度測定、X 線回折測定(XRD)、SEM、TEM 観察などのキャラクタリゼーションを行った。

【実験結果】TiO₂ に対する KOH のモル比を KOH/TiO₂=0-25 で変化させたとき、ソルボサーマル処理後に得られるセラミックスの相対密度変化から、BT の反応生成率は KOH/TiO₂=7 のとき最も高い値を示した(Fig. 1)。このとき得られた BT セラミックスの TEM 観察結果を Fig. 2 に示す。数十 nm の BT 粒子の生成が多くみられる一方で、Fig. 3 に示すように HR-TEM 観察から BT Shell 層がエピタキシャル成長した領域も部分的に見られた。しかし核生成が優先的に起こる条件だと考えられるため、エタノールや 2-メトキシエタノール等の溶媒についても同様の検討を行った。これらの合成条件が BT/BT セラミックスの微構造に与える影響について議論を行う。

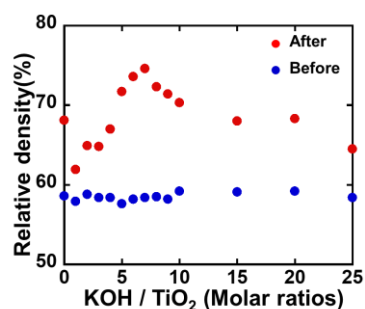


Fig. 1 The variation of the relative density of the BT/BT ceramics with the molar ratios of KOH/TiO₂.

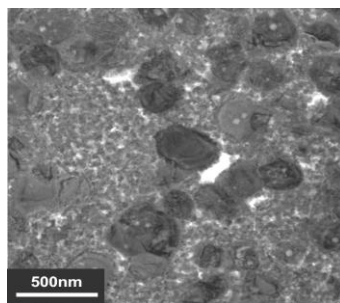


Fig. 2 The TEM image of the BT/BT ceramics synthesized at 200°C for 60 h (KOH/TiO₂=7).

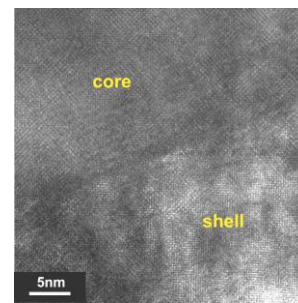


Fig. 3 The HR-TEM image of the BT/BT ceramics synthesized at 200°C for 60 h (KOH/TiO₂=7).

[1] 松本健他、日本セラミックス協会 2018 年年会 予稿集 (2018)