

焼成雰囲気を変化させて作製した Mn ドープ $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスの電気的特性

Electrical properties of Mn-doped $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics prepared under various sintering atmospheres

名大未来研¹, 中部大工², 九大院歯³ 藪内 直人¹, 市原 若奈², 林 幸彦朗³,
余語 利信¹, °坂本 渉²

Nagoya Univ.¹, Chubu Univ.², Kyushu Univ.³, Naoto Yabuuchi¹, Wakana Ichihara²,
Koichiro Hayashi³, Toshinobu Yogo¹, °Wataru Sakamoto²

E-mail: sakamoto@isc.chubu.ac.jp

1. 諸言

現在、実用化されている圧電セラミックス材料は、優れた電気的特性を有する $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系が主流である。しかし、主成分元素として含まれる鉛のため環境汚染が懸念されており、新規無鉛強誘電体材料に世界的な関心が集まっている。当研究グループでは、比較的高い Curie 温度を有する NaNbO_3 系化合物に注目した。 NaNbO_3 は室温において反強誘電性を示すが、少量の BaTiO_3 あるいは LiNbO_3 と固溶体を形成することで強誘電体となることが報告^{1,2)}されている。一方、多価イオンとなりうる Mn は各種誘電体セラミックスの電気的特性を改善する機能元素として知られている。本研究では、通常の大気雰囲気、さらには鉛系酸化物では困難な卑金属電極との同時焼結も可能にする還元雰囲気など焼成雰囲気を変化させて作製した Mn ドープ $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスの各種特性について検討を行った。

2. 実験方法

出発原料として NaNbO_3 , BaTiO_3 , MnCO_3 を選択し、所望の組成比となるように各原料を秤量し、ジルコニア製遊星ボールミルにて混合した。試料を乾燥後、成形助剤としてポリビニルアルコール (PVA) を加え、プレス成形により成形体を作製した。成形体は空气中 500°C での脱バインダー処理後、大気雰囲気中あるいは酸素分圧が焼結温度の 1250°C にて 10^{-8} atm となるように制御した還元雰囲気 ($\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス) 中で 2 h 保持する条件で焼結させた。作製した試料については 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 (分極処理条件: 20 kV/cm, 120°C, 20 min) による圧電特性の評価を行った。

3. 実験結果

はじめに大気雰囲気中での焼成により作製した試料について評価を行った。XRD 測定結果より、Mn を 0.5 mol% ドープした $(\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (NNBT- x ; $0 \leq x \leq 0.15$) セラミックスは、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となることが確認された。また、各 NNBT- x 試料の比誘電率の温度依存性から BaTiO_3 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、その相転移挙動がブロード化することもわかった。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-0.1 ($x = 0.1$) 組成において最も良好な圧電定数の値が得られた。この組成でのキュリー温度は約 240°C であった。さらに、この NNBT-0.1 組成について Mn のドープ量を変化させた NNBT-0.1- y Mn (NNBT-0.1 量に対して $y = 0\text{-}2.0$ mol%) 試料を作製し、得られた焼結体の密度および抵抗率を測定したところ、0.5 mol% 以上の Mn ドープにより、特に電気抵抗率が改善されていることがわかった。一方、この 0.5 mol% Mn ドープ NNBT-0.1 試料は還元雰囲気焼成を行うと抵抗率が大きく低下することがわかった。しかし、その後同じ試料について大気中 900°C, 2 h のアニール処理を行うと大気中焼成試料と同等の圧電特性を示した。還元雰囲気焼成試料の大気中ポストアニール条件と電気的特性との関係の詳細は当日報告予定である。

【参考文献】

- 1) T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 626-629 (1968).
- 2) J. T. Zeng *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2828-2832 (2006).