Mn と Li を共添加した耐還元$(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$圧電セラミックスの作製と評価

Fabrication and Characterization of reduction-resistant $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ piezoelectric ceramics co-doped with Mn and Li

中部大工　原田 広貴，植松 晧，野々村 太志，稲垣 有一，○坂本 渉

Chubu Univ., Koki Harada, Ko Uematsu, Taishi Nonomura, Yuichi Inagaki, ○Wataru Sakamoto

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

１．諸言

近年、環境問題への関心が高まるにつれて、現行の鉛系材料を代替する無鉛圧電材料に関する研究が注目を集めている。また、圧電デバイスの低電圧駆動かつ高変位を達成するための積層型素子としての応用に際し、卑金属内部電極の適用を可能にするような耐還元性を有する圧電セラミックス材料の開発も求められている。本研究では、$BaTiO_3$系材料を選択し、優れた圧電特性の発現が報告されている $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$セラミックス[1)]に対して、耐還元性の付与とその特性向上を目指した$MnCO_3$およびLi_2CO_3の共添加を行い、諸特性へ及ぼす影響について調査した。

２．実験方法

出発原料には$BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaCO_3$, $MnCO_3$, Li_2CO_3を用いた。所望の組成比に対し、Ba が 1 mol%過剰組成となるように、各原料を秤量し、エタノールを分散媒としてジルコニア製遊星ボールミルにて 4 h 混合した。混合後の試料を乾燥後、成形助剤としてポリビニルアルコールを加えて円板状に成形した。これとは別に、混合粉を酢酸ブチル、ポリビニルブチラール、ジブチルフタレートの混合溶液に分散させてスラリーを調製し、ドクターブレード法により作製したグリーンシートを積層させた成形体も作製した。各成形体は大気中 500˚C での脱バインダー後、10^{-8} atm に制御した酸素分圧下（Ar-H_2-CO_2混合ガス系）または大気中、1350˚C で 5 h 保持する条件にて焼成した。得られた試料については、XRD による結晶相解析、SEM による微構造観察、密度測定および抵抗率測定、強誘電特性、電界誘起歪特性を評価した。さらに、試料を分極処理（20 kV/cm, 室温, 20 min）した後、共振-反共振法による圧電特性の評価も行った。

３．実験結果

$BaTiO_3$系材料においては、Ca による Ba サイトの置換およびアクセプタードーパントとしての Mn のドープにより耐還元性が向上することが報告[2)]されている。また、通常良好な圧電特性を示す$(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$セラミックスの作製には 1500˚C 前後の高温での焼成を必要とする[1)]が、Li_2CO_3の添加による粒成長促進効果により焼結温度を低下させることができ、さらに組成比が$(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$の試料へ$Li_2CO_3$を 3 mol%添加した試料において、還元雰囲気下で作製した試料においても大気中焼成試料と同等の高い焼結密度（相対密度 95%以上）および抵抗率（10^{12} Ωcm 以上）を有し、分極処理後の良好な分極反転状態（θ_{MAX} が 90˚ 付近）を示し、優れた圧電特性（d_{33}が約 400 pC/N, k_pが約 50%）を達成できることがわかった[3)]。ここでのLi_2CO_3添加効果については、添加した Li 成分が加熱処理後のセラミックスの組成分析結果よりほとんど残存していなかったことから、構造中への導入量を超えた Li 成分が加熱処理過程の中で液相を生じて粒界に偏析し、比較的低温域の焼結初期段階から粒成長を促進した後、焼結温度域において揮発により大部分が試料中から試料外へ放出されたと考えられる。このような耐還元セラミックスのさらなる圧電特性の向上を目指してLi_2CO_3と$MnCO_3$の共添加について検討を行ったところ、3 mol%のLi_2CO_3および 0.5 mol%の$MnCO_3$を共添加した試料においてd_{33}値が約 500 pC/N にまで高められること、強誘電特性と電界誘起歪特性も改善されることがわかった。

【参考文献】

1) W. Liu *et al*., *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257602 (2009).
2) Y. Sakabe *et al*., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6461-6465 (2002).
3) S. Kobayashi *et al*., *Jpn. J. Appl. Phys.,* **58**, SLLC04 (2019).

© 2020年 応用物理学会