

K_{0.1}Ba_{0.9}TiO_{2.9}F_{0.1}セラミックスの酸素アニール効果

別木 政彦*・池田 絢也**・塚田 真也**・秋重 幸邦**

Masahiko BEKKI, Junya IKEDA, Shinya TSUKADA and Yukikuni AKISHIGE
Oxygen Annealing Effect on K_{0.1}Ba_{0.9}TiO_{2.9}F_{0.1} Ceramics

ABSTRACT

KF添加チタン酸バリウム (K_xBa_{1-x}TiO_{3-x}F_x: KF-BT/x) は鉛を含まない強誘電物質として利用できる可能性をもつ。KF-BT/xセラミックスを作製するときには、添加物であるKFの蒸発を防ぐために低温状態での粉末・セラミックス作製を行うように配慮しなければならない。しかし、セラミックス作製の最終プロセスであるアニール処理が添加元素の蒸発を招き、セラミックスの誘電性に複雑な影響を及ぼしている。その影響は①誘電率の最大値 (ϵ'_{\max}) の減少、②相転移温度 (T_C) の上昇、③誘電率の周波数分散の出現である。なかでも誘電率の周波数分散は単結晶には見られず、セラミックスで新しく現れた現象である。我々はこれらの影響について構成元素の蒸発に着目して考察を加えた。

【キーワード：チタン酸バリウム，KF 添加，セラミックス，酸素アニール，誘電率】

【Keywords: Barium Titanate, KF-Doping, Ceramics, Oxygen Annealing, Dielectric Constant】

1. 序論

近年の環境問題への関心の高まりから、鉛を用いない誘電体・圧電体材料の開発が求められている。我々が研究対象としているチタン酸バリウムは非鉛系誘電体材料として、積層セラミックスコンデンサや圧電素子として広く使われている。これまでに我々はチタン酸バリウムのBaサイトをカリウム (K)、Oサイトをフッ素 (F) で置換したKF添加チタン酸バリウム (K_xBa_{1-x}TiO_{3-x}F_x: KF-BT/x) の単結晶を作製し、この単結晶が添加率 $x=0.10$ (K_{0.1}Ba_{0.9}TiO_{2.9}F_{0.1}: KF-BT/0.10) のときに優れた圧電性や誘電性 ($d_{33}\sim 300$ pC/N, $\epsilon'\sim 10000$ (室温)) を有することを報告した[1,2]。さらにこのKF-BT/0.10単結晶はアニール温度を変えることによって、キュリー温度 (T_C) を 262 Kから 384 Kの間で制御することができることが明らかにされた[3]。

KF-BT/xの応用を考えた場合、セラミックスの方が単結晶よりもその利用価値は高い。したがって我々はKF-BT/0.10セラミックスの作製に取り組んだ。従来の固相反応によるチタン酸バリウムセラミックスの作製法においては、粉末作製時に 1173 K程度の熱処理や、セラミックスの焼結に 1625 Kの高温を必要とする。こうした高温焼結ではKFが蒸発してしまうため、KFのセラミックスへの添加は困難である[3,4]。そこで我々は粉末作製にゾルゲル法、セラミックス作製にSpark Plasma Sintering (SPS) 法を導入した[4-7]。SPS法は、短時間 (~10分) かつ通常焼結法に比べて低温 (~1273 K) で焼結ができるため、KFの蒸発を抑えることができると考えられる。しかし、SPS法ではカーボン製のダイを使用

するため真空下での焼結となり、焼結後のセラミックスは酸素欠状態となる。セラミックスの酸素欠損を補うために酸素アニール処理が必要であるが、この処理によって、導入したKFが蒸発する可能性がある。そこで本研究では、KFの蒸発を防ぎ、セラミックスの誘電性の向上を図るために、最適なアニール温度を調べるとともに、アニール処理がセラミックスの誘電性に及ぼす影響について明らかにする。

2. 実験方法

KF-BT/0.10の粉末はゾルゲル法により、そのセラミックスはSPS法により作製した。原料として、チタニウムテトライソプロポキシド (Ti [OCH(CH₃)₂]₄, キシダ化学, 99%), バリウムジエトキシド (Ba (OC₂H₅)₂, 高純度科学研究所, 99.0%), フッ化カリウム (KF, キシダ化学, 99%) を使用した。これらの試薬をTi:Ba:KF=1.0:0.9:0.1の化学的当量比を満たすように秤量し、ジメトキシエタノールと脱水メタノールの混合液に溶かした。これらの秤量や混合の過程は窒素ガスを流したグローボックスの中で行った。この溶液を 273 Kまで冷やし、蒸留水を噴霧し加水分解した。その後 327 Kで 24時間乾燥し、固体ゲルを得た。このゲルを粉碎し、923 Kで 12時間仮焼きすることでKF-BT/0.10白色粉末を合成した。この粉末の平均粒径は約 20 nm と非常に微細である[4]。

SPS法によるKF-BT/0.10セラミックスの作製においては、炭素製ダイ ($\phi=10$ mm) に粉末 1.0 gを充填し、約 20 MPaの圧力をかけながら、最大 300 Aの電流をダイに流し加熱した。1273 Kで10分間焼結した後、電流を

* 高根大学大学院教育学研究科教育内容開発専攻

** 高根大学教育学部自然環境教育講座

切り、炉冷した。炭素製ダイから取り出したセラミックスは黒色であり、酸素欠損状態のチタン酸バリウムの特徴を示していた。このセラミックスを適当な大きさにダイヤモンドカッターを用いて切断し、1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 Kの各温度で酸素ガスを流しながら12時間酸素アニール処理を行った。このときの昇温速度及び降温速度は473 K/時である。アニール後のセラミックスは黄白色に呈していたため、セラミックス内には酸素が導入されたと判断した。

ゾルゲル法後の粉末状態、SPS後、アニール後のそれぞれにおいて作製されたサンプルの結晶化の程度や結晶相を確認するために、Cu K α 線によるX線回折測定(XRD)(RIGAKU RINT 2000)を回折角 10° から 80° の範囲で行った。また、粒形を確認するために走査型顕微鏡(SEM)(HITACHI S-3000)による観察を行った。誘電率測定はサンプルの両面に電極として銀ペースト(DuPont #7095)を塗布し、導線として金線を付けた。誘電率の測定はLCRメーター(HP 4284A, HP 4285A)を使用し、100 Kから430 Kの範囲において昇温速度2 K/分で測定を行った。

3. 実験結果

3-1 X線回折測定

図1(a)にKF-BT/0.10の粉末状態、SPS後、アニール後(1273 K)のX線回折測定の結果を示す。粉末状態の

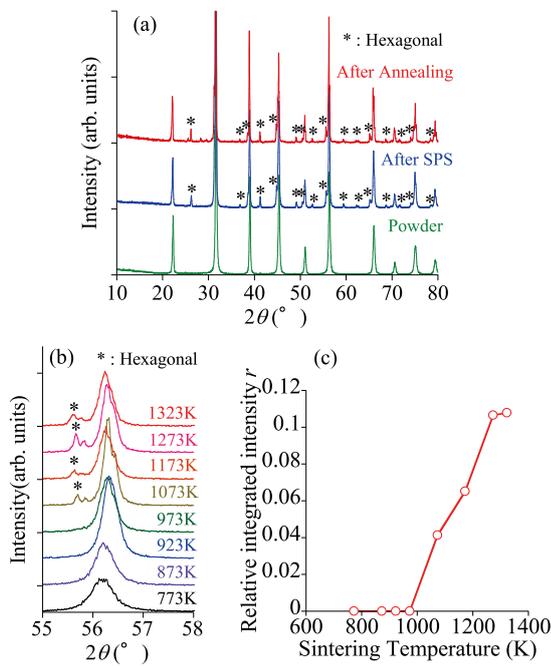


図1 (a) KF 10%添加チタン酸バリウム(KF-BT/0.10)の粉末状態、SPS後、アニール後におけるXRDパターン。粉末は立方晶型ペロブスカイト構造を示す。SPS後、アニール後(1273 K)では六方晶がわずかに確認できる。(b) KF-BT/0.10ゲルの焼成温度毎のXRDパターン。1073 K以上で六方晶の存在が確認できる。*: 六方晶型。(c) (b)から得た六方晶型の積分強度比。

回折パターンは立方晶ペロブスカイト型を示しているが、SPS後とアニール後の回折パターンにはわずかに異相が確認できる。この異相を図1中に記号(*)で示した。この異相を同定したところ、六方晶型チタン酸バリウムの回折パターンと一致した。六方晶型はSPS後に現れ、アニール後も存在し続ける。また図1(b)はゾルゲル法によって作製したKF-BT/0.10乾燥ゲルの焼成温度を変化させたときの回折パターンである。焼成温度が1073 K以上の温度域で六方晶型が確認できる。図1(b)のように立方晶型と六方晶型のピークが隣り合っている $2\theta = 38^\circ$ 付近(211)_c反射と(202)_h反射、 $2\theta = 45^\circ$ 付近(200)_c反射と(204)_h反射、 $2\theta = 56^\circ$ 付近(211)_c反射と(214)_h反射、 $2\theta = 65^\circ$ 付近(220)_c反射、(220)_h反射の積分強度を用いて六方晶型の積分強度比を求めた(c:立方晶型, h:六方晶型)。立方晶型の積分強度を I_c 、六方晶型の積分強度を I_h とすると、積分強度比 r は $r = I_h / (I_c + I_h)$ で求められる。そして隣り合うピーク毎に積分強度比を算出し、4か所の平均値と焼成温度の関係を示したものが図1(c)である。焼成温度の上昇とともに六方晶型の立方晶型に対する量が増大していることがわかる。チタン酸バリウムの六方晶型は1733 K以上の高温相において安定な晶系である。したがって1773 K未満の温度域における六方晶型の出現にはKFの存在が関与していると考えられる。

六方晶型出現の量的な面から言えば、図1(c)に示すように、 $x = 0.10$ においては、空气中焼成、真空中SPS、酸素ガス中アニールに関係なく、約1000 Kの温度以上で出現し始め、約1300 K付近で積分強度比 r が10%程度となり、これ以上の温度では六方晶型の存在比は飽和傾向にある。

3-2 セラミックスの密度及びSEM観察

KF-BT/0.10結晶の理論密度は $a = 4.000 \text{ \AA}$ の立方晶系として 5.804 g/cm^3 と算出できる。SPS後のセラミックスの密度は 4.995 g/cm^3 であり、この値を理論密度で割って得られた焼結度は86.1%であった。図2にアニール温度毎のセラミックスの密度を示す。アニール温度が1173 K, 1273 K, 1373 Kでは焼結度は96%程度となる。しか

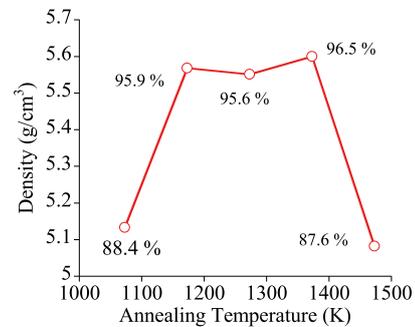


図2 KF-BT/0.10セラミックスのアニール後の密度。図中の数値はセラミックスの密度をKF-BT/0.10の理論密度 5.8 g/cm^3 で割って求めた焼結度。なおSPS後のセラミックスの密度は 5.0 g/cm^3 であり焼結度は86.1%であった。

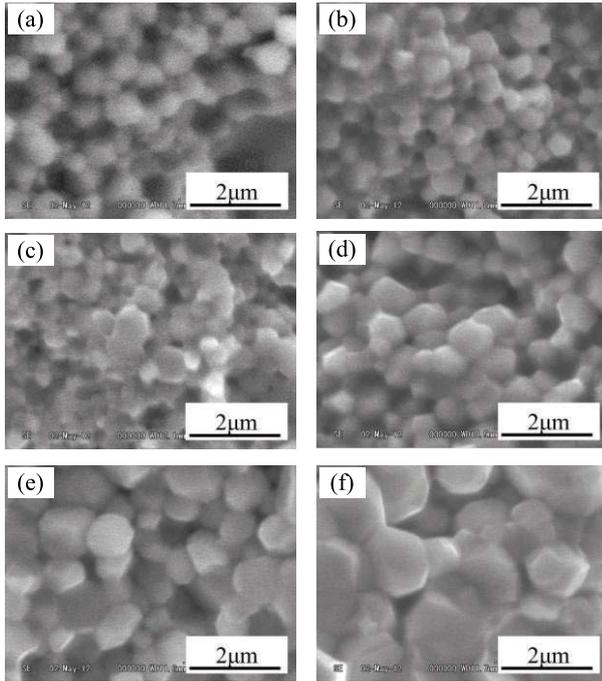


図3 KF-BT/0.10セラミックスのSEM観察像。(a) SPS後、(b) 1073 Kアニール後、(c) 1173 Kアニール後、(d) 1273 Kアニール後、(e) 1373 Kアニール後、(f) 1473 Kアニール後。

し、1473 Kにかけては、焼結度は逆に 88 %まで減少する。1073 K–1373 Kでのアニール処理は、試料の酸化作用だけでなくセラミックスの密度の向上にも寄与しているが、1373 K–1473 Kでのアニール処理は、密度を減少させる何らかの変化を試料に及ぼしている。

SEMで観察したセラミックスの断面の様子を図3に示す。1073 Kアニール (b) や 1173 Kアニール (c) のセラミックスの粒径は約 0.4 μm ~ 0.8 μmであり、アニール処理を施していないセラミックス (a) と比較して、大きくは変化していない。しかし、詳しく見るとアニール温度の上昇に伴い、粒子間に結合が生じてきているようである。一方、1273 Kアニール (d) や 1373 Kアニール (e) のセラミックスでは粒径約 1 μmの粒子が存在し、1473 Kアニール (f) ではさらに大きく約 1.8 μmの粒子も存在するようになる。1373 K–1473 Kの温度域では、アニール温度を上昇させることによって粒子サイズが明らかに大きくなっている。密度 (図2) とSEM画像 (図3) の対応を考えると、1073 K, 1173 K, 1273 K, 1372 Kとアニール温度の上昇とともに、粒子が結合し粒成長を起こしている。その結果として、密度が増加するものと思われる。無添加チタン酸バリウム粒子の粒成長から比べれば、200 Kから 300 K低い温度から粒成長が始まっている。KF添加によって、粒成長が始まる温度が低下したものと思われる。一方、1373 Kから 1473 Kにかけて、粒子は成長しているが密度が低下するという、一見矛盾した結果が得られた。この温度域では試料からKFの揮発が起こるため[3,4]、試料の重量減が密度の減少の原因の一つになっている可能性がある。

3-3 誘電特性

1073 K, 1273 K, 1473 Kでアニールしたサンプルの誘電率(ϵ')と損失($\tan\delta$)の温度依存性の詳細を図4に示す。チタン酸バリウムの特徴である逐次相転移 (低温側から菱面体晶, 斜方晶, 正方晶, 立方晶) による誘電

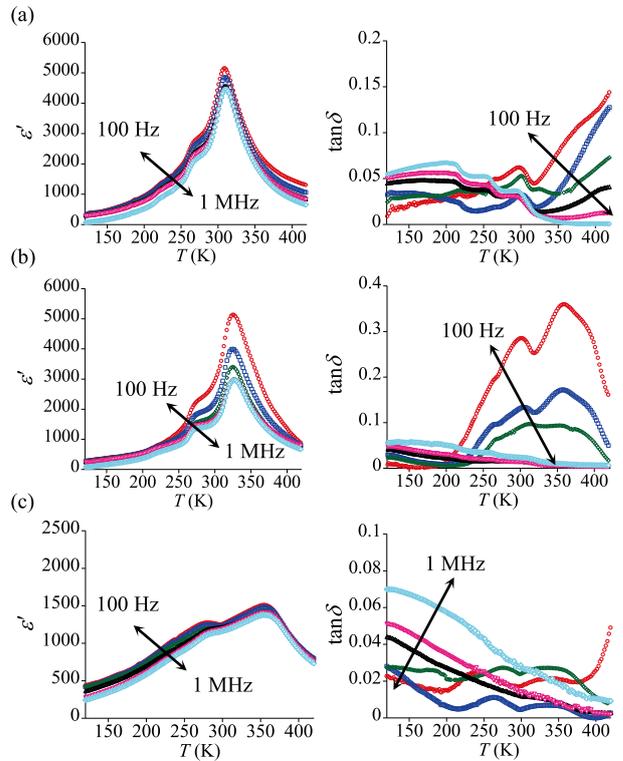


図4 KF-BT/0.10セラミックスの誘電率(ϵ')と $\tan\delta$ の温度依存性。(a) 1073 Kアニール後、(b) 1273 Kアニール後、(c) 1473 Kアニール後。縦軸は図の詳細を明瞭にするため図ごとにスケールが異なる。

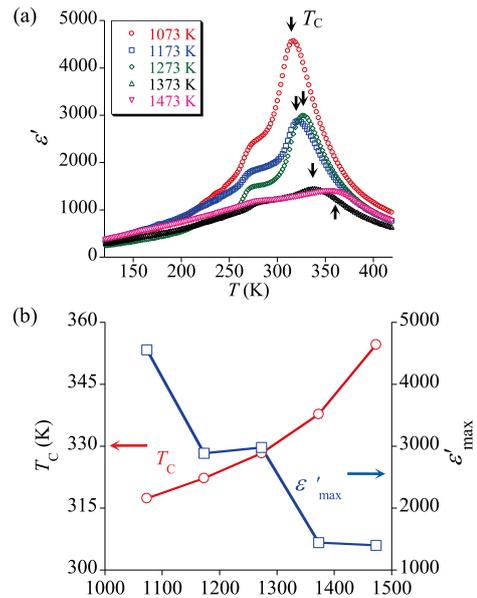


図5 (a) アニール温度毎の誘電率の温度依存性 (測定周波数120 kHz)。(b) 誘電率の最大値 (ϵ'_{max}) と相転移温度 (T_c) のアニール温度依存性。

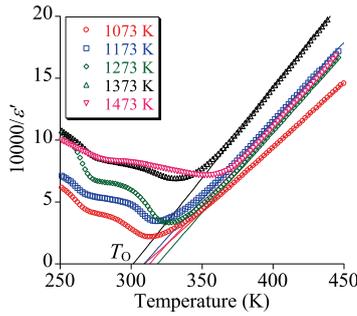


図6 アニール温度毎における誘電率の逆数の温度依存 (120 kHz). 図中の直線はデータの直線部をフィッティングしたものである. また直線を外挿し, 温度軸との交点であるT₀を求めた.

表1 アニール温度毎のT_c-T₀値及びC値

Annealing Temp./K	1073	1173	1273	1373	1473
T _c -T ₀ /K	2.2	10.0	8.3	31.9	42.5
C/10 ⁴ K	9.6	7.9	7.9	7.2	8.2

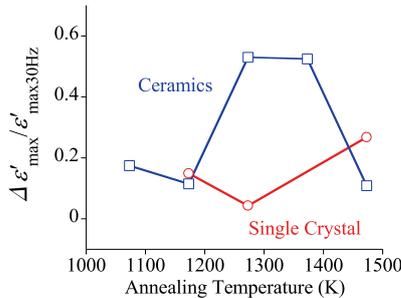


図7 誘電率の周波数分散の大きさの比 (Δε'_{max}: 30 Hzで測定した誘電率と10 MHzで測定した誘電率の差. ε'_{max,30Hz}: 30 Hzで測定した誘電率). 単結晶の数値は文献[3]から得た.

異常がいずれのアニール温度からも確認できるが, 低温側に存在する菱面体晶から斜方晶への相転移ははっきりしない. 図5 (a)に図4から120 kHzの誘電率の値を抽出し, 温度依存性を示す. 誘電率がアニール温度によって大きく変化していることが伺える. セラミックスの正方晶強誘電相と立方晶常誘電相の相転移温度 (T_c) と誘電率の最大値 (ε'_{max}) は1073 Kアニールで317 K, 4558, 1173 Kアニールで322 K, 2886, 1273 Kアニールで328 K, 2980, 1373 Kアニールで338 K, 1445, 1473 Kアニールで355 K, 1398である (図5 (b)). アニール温度の上昇に伴い T_c は上昇傾向, ε'_{max} は減少傾向にあると言える. 純粋なチタン酸バリウムの T_c が約400 Kであることと比較すると1073 Kアニールのセラミックスは93 Kも T_c が小さい. そしてアニール温度を高くしていくと T_c も上昇するという傾向はKF-BT/0.10単結晶と一致する[3].

アニール温度毎における誘電率の逆数の温度依存を図6に示す. T_c 以上の常誘電相においてはキュリー・ワイス則 ε' = C / (T - T₀) が成り立つ. ここでCはキュリー・ワイス定数, T₀は常誘電キュリー温度である. T = T_c のときキュリー・ワイス則の分母が T_c - T₀ ≠ 0ならば1

次転移, T_c - T₀ = 0ならば2次転移となる. 表1は図6から常誘電キュリー温度 T₀を求め, T_c - T₀を計算したものである. 潜熱を伴わない2次転移に最も近い T_c - T₀ 値を示しているのは1073 Kアニールのときであり, 誘電率も最大になっている. 算出した T₀ 値に関してアニール温度による変化の傾向はなく, T_c - T₀ 値の大きさは T_c 値に依存するところが大きいと言える. またキュリーワイス定数についても大きな差は見られなかった. したがって, 特に高温1473 Kアニールの誘電率 ε'_{max} が単結晶に比べて非常に小さくなっている理由は, セラミックスに付随する外的要因によるものと思われる. 図2でも指摘したように, 1473 Kアニールでセラミックスの密度は小さくなる. 密度の減少は誘電率をみかけ上小さくする.

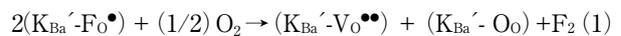
KF-BT/0.10セラミックスには純粋なチタン酸バリウムやKF-BT/x単結晶に見られない特徴がある. それは誘電率の周波数分散が低周波領域で起こっていることである (図4 (b)). 純粋なチタン酸バリウムにおける誘電分散は, GHz領域において観察されている. 一方KF-BT/xセラミックスではkHz~MHzの低周波領域で観察されている[48]. さらにKF-BT/xであっても単結晶には大きな分散は確認されない[3]. 図7にアニール温度による周波数分散の大きさの比 Δε'_{max} / ε'_{max,30Hz} (Δε'_{max}: 30 Hzで測定した誘電率と10 MHzで測定した誘電率の差. ε'_{max,30Hz}: 30 Hzで測定した誘電率) を, KF-BT/0.10単結晶とKF-BT/0.10セラミックスを比較して示す. アニール温度が1273 Kや1373 Kで特に大きな分散が生じていることがわかる.

4. 考 察

4-1 T_c へのアニール処理の影響

KF-BT/0.10セラミックスのアニール処理温度の変化に伴う T_c の変化について考察する. アニール温度の上昇に伴う T_c の上昇はKF-BT/x単結晶でも確認されている[3]. T_c の値にはTiとOサイトの結合の強さが大きく関わっていると考えられている. KF添加はOをFで置換するためにTi-F結合の数を増大させる. そしてこのTi-F結合は, Fが電気陰性度最大の元素であり, Tiの電気陰性度と大きな差があるため (電気陰性度Ti: 1.5, O: 3.5, F: 4.0) イオン結合的と考えられる. 一方Ti-O結合は共有結合的であり, チタン酸バリウムの強誘電性の起源がTi-Oの共有結合電子に由来するとすれば[9], KF添加は T_c を降下させる.

アニール処理はKFを蒸発させる可能性のある過程である. アニール処理では次の反応が考えられる.



Vinkの欠損表記法による式(1)中のK_{Ba'}は負電荷を伴い, KでBaサイトを置換されたという意味であり, F₀•は1+の正電荷を伴い, FでOサイトを置換されたという意味である. そしてV₀••は酸素欠損で2+の電荷を有して

いることを表す [10]. アニールを行うことはFを蒸発させ、Oを導入するということなので、Ti-F結合は減少し、Ti-O結合は増加する. したがってアニール温度の上昇に伴う T_C の上昇は添加元素であるFが蒸発したためと考えられる.

4-2 周波数分散の起源

図4, 図5の1273 Kや1373 Kでアニールしたセラミックスの誘電率に注目すると大きな周波数分散が生じていることがわかる. 他のアニール温度では大きな周波数分散は見られない. また単結晶でも大きな分散が生じないことから, この現象はセラミックスの構造と関わっていると考えられる. SPS法によって作製したセラミックスの粒子サイズは約 $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ と非常に小さい. つまり, 単結晶と比較してセラミックスは多くのドメイン障壁をもっている. セラミックスの構造的特徴から低周波領域における周波数分散の出現はドメイン障壁の挙動の影響を受けていると考えられる. 1273 Kアニールや1373 Kアニールでは式(1)のようにFの蒸発を誘起し, 酸素欠損をつくる. この酸素欠損がドメイン障壁の運動に作用すると考えられる. 過剰にアニールされたKF-BT/0.10セラミックスでは $K_{\text{Ba}}' - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 欠損双極子の存在が考えられる. この欠損双極子は低周波領域では印加された電場に追従して動くと考えられる. その理由は, 酸素欠損 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ は単位格子内の6つの等価なポジションを動くことができるためである. しかし, 欠損双極子は高周波領域では動くことはできない. 図4の1273 Kアニールや1373 Kアニールにおいても120 kHzと1 MHzの誘電率の温度依存曲線はほとんど同じ形であることから, 高周波領域で欠損双極子は固まることが言える. 周波数分散は1273 Kアニール, 1373 Kアニールで極大値をとり1473 Kアニールで減少する. この形はセラミックス密度のアニール温度依存を示す図2の形と類似している. 1473 Kアニールでは次のKが蒸発する反応が考えられる.



式(2)中の h^{\bullet} はホールであり, $1+$ の電荷を有している. 密度に関して言えば, KはKF-BT/0.10において質量比で約1.75%を占めており, Kの蒸発は密度の低下に関係があると考えられる. しかし, 仮に全てのKとFが蒸発したと仮定しても質量の減少は約2.6%ほどであるため, 密度の減少は構成元素の蒸発のみでは考察できない. 他方, 1473 Kアニールで分散が消失したことについてであ

るが, 高温アニールでは先ほども述べたようにFだけでなくKも蒸発してしまい, V_{Ba}'' が形成されると考えられる. このBa欠損 V_{Ba}'' の出現が酸素欠損 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ の動きを制約することによって分散が消失すると考えている.

5. 結 論

KF-BT/0.10セラミックスの応用を考え, 適切なアニール温度を調べるとともに, アニール処理による影響を調べた. KFの添加効果が室温における巨大誘電率であることから, 1073 K以下でアニールした場合, 最も優れたセラミックスを作製できると結論づけられる. しかし, 密度の大きさや $\tan\delta$ を加味すると1173 Kでアニールした方が, 高密度で損失の小さい良いセラミックスを得られるという解釈もできる. さらにアニール処理によってセラミックスに ϵ'_{max} の減少, T_C の増加, 誘電率の周波数分散の出現の3つの影響が確認された. 誘電率の周波数分散はセラミックスで初めて確認された現象であり, 構成元素の蒸発によって形成された $K_{\text{Ba}}' - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 欠損双極子が電場応答することによって生じると考えられる.

参考文献

- [1] Y. Akishige : J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 073704.
- [2] Y. Akishige : Ferroelectrics **369** (2008) 91.
- [3] S. Tsukada, and Y. Akishige : Scripta Mater. **64** (2011) 268.
- [4] Y. Akishige, Y. Hiraki, S. Tsukada, J. Xu, S. Morito, T. Ohba, E. L. Walker, and A. Neogi : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 081501.
- [5] Y. Akishige, K. Honda, and S. Tsukada : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 09MC03.
- [6] J. Xu, and Y. Akishige : Appl. Phys. A **90** (2008) 153.
- [7] J. Xu, and Y. Akishige : Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 052902.
- [8] T. Teranishi, T. Hoshina, and T. Tsurumi : Mater. Sci. Eng. B **161** (2009) 55.
- [9] R. E. Cohen : Nature **358** (1992) 136-138.
- [10] F. A. Kröger, and H. J. Vink : in *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, and D. Trunbull (Academic Press, New York, 1956) Vol. 3, p. 307.

