

KF添加Ba-Ti-O系強誘電体の比較 - BaTiO₃単結晶とBaTi₂O₅セラミックス -

秋重 幸邦*・平木 勇太**・徐 軍***

Yukikuni AKISHIGE, Yuuta HIRAKI and Jun XU
A comparison of KF-doped Ba-Ti-O System Ferroelectrics
-BaTiO₃ Single Crystals and BaTi₂O₅ Ceramics-

ABSTRACT

Temperature dependence of the dielectric constant on Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x single crystals (0<x<0.13) was measured in a temperature range between 100 K and 450 K, and the relation of the phase transition temperatures vs. KF content was examined. The ferroelectric Curie-temperature T_C decreases monotonously from 390 K to 280 K with increasing x from 0 to 0.12, while the maximum value of the dielectric constant ε_{max} at T_C exhibits a peak around x=0.1. Furthermore, temperature dependence of the dielectric constant on Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x ceramics (0≤x≤0.05) was measured in a temperature range between 100 K and 850 K. The ferroelectric Curie-temperature T_C steeply decreases by about 250 K by 1% KF-doping. The KF-doping effect on the ferroelectric properties was compared between BaTiO₃ and BaTi₂O₅.

【キーワード：チタン酸バリウム、二チタン酸バリウム、KF添加、単結晶、セラミックス、誘電率】

【Keywords : BaTiO₃, BaTi₂O₅, KF-doped, Single Crystal, Ceramics, Dielectric constant】

1. はじめに

圧電材料は古くから魚群探知機、医療用超音波エコー、AE計測などの素子として、またライター等の着火材などとして広く使われてきた。近年では、ナノテク用アクチュエーター、液晶のバックライト用圧電トランス、超小型の圧電モーター、インクジェットプリンター用ノズルヘッドなどとして、さらなる広がりを見せている。しかしながら、圧電材料の多くは鉛を含むPZT系物質(PbTiO₃とPbZrO₃の混晶)である。鉛の環境への悪影響を考えれば、代替物質の開発は産業界の必須事項であり、鉛フリー圧電材料の開発に向けた熾烈な研究が世界的に行われている。現在、次世代の鉛フリー強誘電体・圧電体として、チタン酸バリウム系、ニオブ酸塩系、ピスマス層状構造強誘電体系などが検討されている[1]。

我々は、2006年、チタン酸バリウムBaTiO₃系物質において、室温での圧電定数、誘電率がPZTより優れた性能をもつ新規材料を見出した[2]。新規材料の内容および優位性は下記のとおりである。①BaTiO₃のBa²⁺の一部がK⁺に、O²⁻の一部がF⁻に置き換わった材料Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x (x=0.1)であり、電荷の過不足はない。したがって、酸素欠損のような移動性の点欠陥は存在せず、温度に対し安定である。②製造時の原材料 (BaO、TiO₂、KF) の混合比によってKFの置換割合xの制御が可能であり、置換割合が増すとキュリー温度T_Cが低下し、x=0.1の時T_Cは約35℃である。③x=0.1の新規材料と従来材料との性能比較は表1のとおりであり、環境に優しい非鉛材料で

ありながら、常温域では、圧電材料の主流となっているPZT (チタン酸ジルコン酸鉛) を凌ぐ性能を持つ。

KFは860℃で溶解し高温では揮発するので、1300℃での高温焼成が必要であるチタン酸バリウム系セラミックスや単結晶へのKF添加効果は、これまで、ほとんど調べられてこなかった。2007年、我々は、12%までの高濃度にKFを添加した単結晶の育成法を開発した[3,4]。本研究では、KF添加による物性の変化や転移温度の変化をxの広い範囲で調べ、誘電率の振舞いの詳細を明らかにする事を目的とする。また、2003年に見出された新規強誘電物質であるBaTi₂O₅ [5,6,7]へのKF添加効果も調べ、Ba-Ti-O系強誘電物質へのKF添加効果を比較検討する。

表1 室温での圧電定数d₃₃、誘電率ε、転移点T_Cの比較

性能、定数	KF10%添加 BaTiO ₃	P Z T	通常の BaTiO ₃
d ₃₃ (pC/N)	300	200	50
ε	10000	(400)	2000
T _C (K)	310	620	400
鉛	無	有	無

2. KF添加BaTiO₃単結晶

2.1. 単結晶育成

単結晶育成はKF (融点860℃) を溶剤としたフラックス法で行った。ここでは、KF溶剤であると共に添加剤でもある。溶剤であるKFを添加剤として積極的に

* 島根大学教育学部自然環境教育講座

** 島根大学大学院教育学研究科教科教育専攻

*** 島根大学プロジェクト研究推進機構、(現在)武漢工程大学

BaTiO₃結晶内に取り込ませるために、原料となるBaOとTiO₂を1対1ではなく、1対1+ α とTiO₂リッチな状態で混ぜ合わせる。この溶液内からBaTiO₃結晶が析出する時に、Ba²⁺の不足を溶剤中のK⁺が補い、更に電荷補償のためO²⁻の代わりにFが入ることで、KF添加単結晶Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_xが成長する。また、仕込み量 α の値を変化させる事で、結晶に取り込まれるKF濃度 x を制御する事ができる。実際の育成手順は下記の通りである。①BaCO₃とTiO₂をモル比で1対1+ α の割合で混ぜ合わせ800℃で8時間仮焼する。②仮焼済みBaO+(1+ α)TiO₂とKFをモル比1対10で混ぜ合わせ、乳鉢で攪拌する。③混ぜ合わせた試薬をPtるつぼに移し、電気炉に入れ図1の温度プログラムに従って単結晶を育成した。今回育成した結晶は、 α が0.5、0.7、1.0、1.2までの4種類である。 α が0.2から0.3の結晶に関しては、EPMA分析結果や誘電特性をすでに報告している[5]。結晶の形は、 $\alpha < 0.4$ の時は良く知られた三角バタフライ型で、 $\alpha > 0.4$ では四角となる。仕込み量 $\alpha = 1.0$ の場合に、育成された結晶のほとんどは2-3mm程度の四角い形をした正方晶BaTiO₃であるが、中には、六角形をした六方晶BaTiO₃も混じっていた。

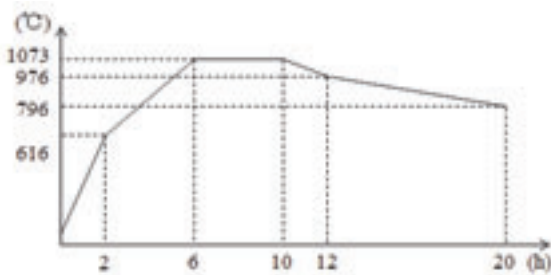


図1 単結晶育成プログラム

2.2. EPMA分析

EPMA装置(JEOL, JXA-8800M)を用いて結晶の組成分析をBa、K、Ti、Fの4元素について調べた[3]。分析の結果、K⁺とF⁻の存在量はほぼ同程度であり、K⁺がBa²⁺と置き換わるため、Tiに比べてBaの存在量が小さくなるのが分かった。電荷補償を考慮すると、Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_xの化学式が成り立っているものと思われる。仕込み量 α が増加するにつれ、結晶中のKFの量 x は増えていき、おむね $x = 0.007 + 0.092\alpha$ の関係が成り立つ。

2.3. XRD分析

小さな微結晶を取り出し粉碎し、自動X線回折計(Rigaku RINT2000)と結晶モノクロメータで取り出したCu-K α 線を用いて、室温でXRDパターンを測定した。 $\alpha = 1.0$ の結晶のXRDパターンを図2に示す。主な反射は正方晶BaTiO₃によるものであるが、僅かに六方晶による反射も見られた。チタン酸バリウムの結晶学的データを基にリートベルト解析を行い、結晶構造を確認すると共に、格子定数を求めた： $a = 4.000 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.009 \text{ \AA}$ 。正方晶歪は $c/a = 1.002$ と僅かである。室温でBaTiO₃ ($x = 0$)の格子定数は $a = 3.997 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.029 \text{ \AA}$ であるので、KF添加で a -

軸は、若干増加傾向にある。一方、正方晶歪に対応した c -軸がかなり小さくでている。これは、自発分極が $x = 0.1$ で $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と小さく、 $x = 0$ の $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の3分の1程度の値であることと対応している。

図3に、格子定数のKF組成依存を示す。KFの濃度が増加するにしたがい、 c 軸は減少し、 a 軸は若干増加傾向にある。

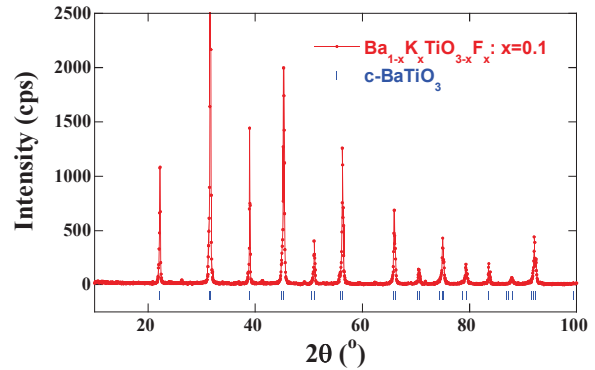


図2 10%KF添加BaTiO₃のXRDパターン

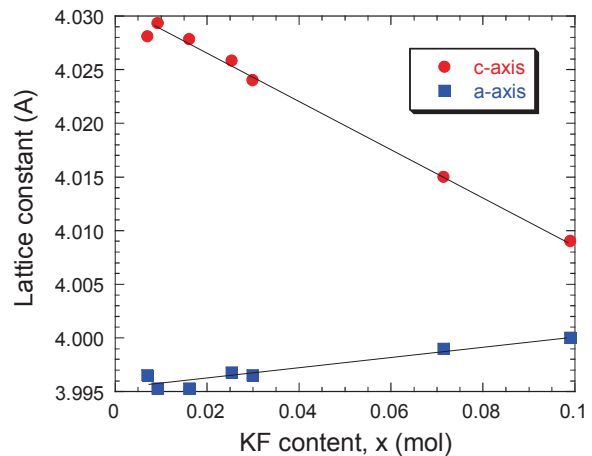


図3 格子定数のKF濃度依存

2.4. 誘電率測定

得られた結晶の自然面(100)を研磨して平行平板にし、電極として銀ペーストを焼き付けた。図4に、KF添加BaTiO₃単結晶の300 Hzでの誘電率の温度依存を示す。仕込み量 α が0.2から0.3までの希薄領域は以前報告したデータであるが[7]、KFの混入と共に、 T_C や誘電率の最大値 ϵ'_{max} は低下する。ここで、 $\alpha = -0.2$ とは、BaCO₃がTiO₂より0.2 mol多く仕込んだものであり、この場合でも $x = 0.008$ のKFが結晶内に取り込まれている。 $\alpha = 0$ の1対1組成でも、KFは $x = 0.01$ ほど入っている。更に α が大きくなると、 T_C は α に比例して減少していくが、誘電率 ϵ'_{max} は $\alpha = 1.0$ 付近で一度極大となり、減少に転じる。この $\alpha = 1.0$ 、即ち $x = 0.1$ の試料は、表1でも紹介したように、室温で大きな誘電率や圧電定数を持つ。

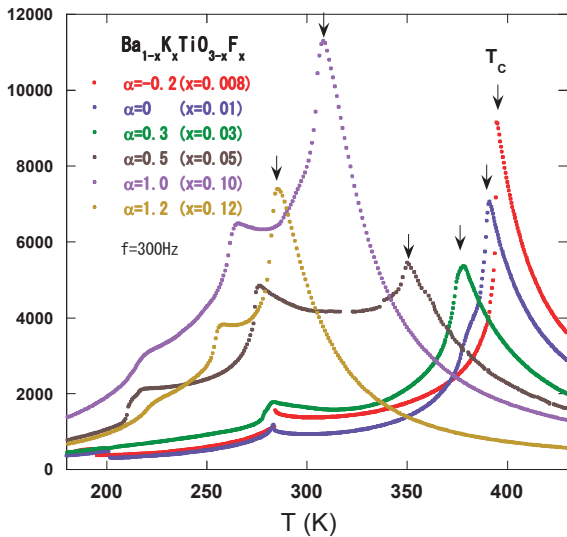


図4 誘電率の温度依存、仕込み量 α による違い

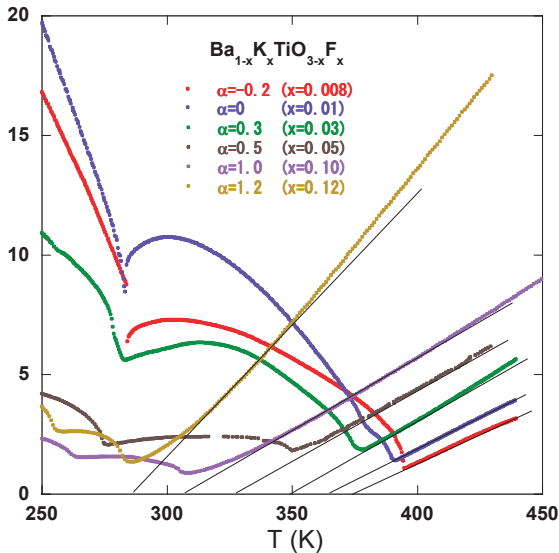


図5 誘電率の逆数の温度依存、仕込み量 α による違い

誘電率の逆数プロットを図5に示す。常誘電相では Curie-Weiss則が成り立つ[8]： $\epsilon' = C / (T-T_0)$ 、ここで CはCurie-Weiss定数、 T_0 は常誘電Curie温度である。一般に、一次転移の場合には $T_0 < T_C$ で、二次転移では $T_0 = T_C$ となる。図5の結果が明確に示すように、 α が0.2、0、0.3、0.5の場合、 T_0 は T_C より20-30℃低く、一次転移の特徴を表している。一方、 $\alpha = 1.0$ では、 $T_0 = T_C$ となり、二次転移の性質を示すようになる。更に高濃度の $\alpha = 1.2$ では、転移のブロード化が起きており、散漫相転移の場合に用いられる式[9]： $\epsilon' = C / (T-T_0)^2$ に近い。この場合も $T_C = T_0$ となり、二次転移の性質を示している。従って、 $\alpha = 1.0$ 付近での急激な誘電率の上昇は、転移の次数が一次から二次に変化する臨界点近傍での誘電率の振る舞いを反映したものであるとして理解できる。このように、 T_C の低下に伴って転移の次数が一次から二次へと変化し、臨界点で誘電率が增大するといった振る舞いは、静水圧下でのチタン酸バリウムの誘電率の挙動ときわめて類似している[8]。しかしながら、KF添加チタン酸バ

リウムの場合、KF添加で格子定数はほとんど縮まらないので、単純なケミカルプレッシャーで転移点の低下を説明する事はできない。酸素をフッ素で置き換えた事が、チタン酸バリウムの電子状態に強く影響を及ぼしているものと推察する。

実際に、得られた結晶を1000℃酸素中でアニールすると結晶の色が黒くなり、 $\alpha = 1.0$ では、 T_C が50℃近く上昇し、400 K以上で誘電分散が現れるなど、大きな物性の変化が起こる。これは酸素欠損によるイオン伝導の影響であると考えられる。酸素中のアニール処理で、結晶中のフッ素が揮発し、その半分には酸素が置き換わり、残り半分が電荷補償のため欠損として残ることによる変化と思われる。化学式で書けば、酸素中アニールで下記の様な変化が起こっているものと考えられる。



チタン酸バリウムにおいて、酸素を10%ものフッ素で置き換える研究はこれまで例がなく、相転移への陰イオン(酸素及びフッ素)の寄与を研究する上で、非常に興味をもたれる。

2.5. 相図

誘電率の温度依存から各相転移温度を求め、相図にまとめると図6のようになる。立方晶、正方晶、斜方晶、菱面体晶と逐次転移をするが、その相転移温度はほぼKF濃度に比例して連続的に変化する。転移温度のKF濃度に対する傾きは、高温側からそれぞれ、 -9.9×10^2 、 -3.0×10^2 、 2.8×10^2 K/molである。高温から二つの転移温度は減少傾向で、最後の転移温度は増加傾向であり、このまま進むと、 $x=0.16 - 0.17$ 付近でピンチングが起こり、更なる添加でリラクサーの出現も期待できるだろう。

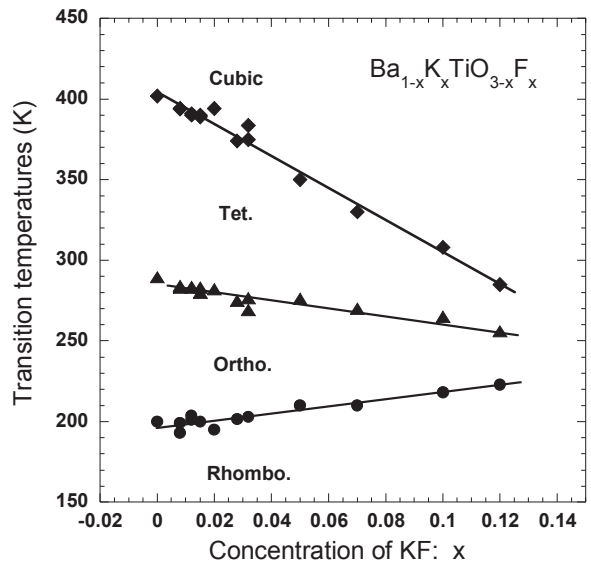


図6 KF添加BaTiO3の相図

3. KF添加BaTiO3セラミックス

3.1. ゼル・ゲル粉末及びSPSセラミックの作製

BaTiO3にKFを添加すると T_C は低下した。このことは、単純なケミカルプレッシャーでは説明できない可能性が

ある。そこで、BaTiO₃と同じBa-Ti-O系強誘電体であるBaTi₂O₅についてもKF添加効果の実験を試みた。セラミックスはゾル・ゲル法で作製した約0.5 μm径の微粒子を用いてSPS法 (Spark Plasma Sintering、エス・エス・アロイ社製放電焼結機) で作製した。内径10mm φのカーボンダイスに粉末をつめ、20 MPaの圧力・1000℃で、5分間250 Aの大電流を流し、真空中で焼結した。焼結度は96%以上で、緻密なセラミックスである。できたてのセラミックスは酸欠状態で黒色をしている。ポストアニールを酸素中1000℃で行うことで、白色のセラミックスとなった[10]。

3.2. XRD分析

図7に、仕込み量としてモル比で5%までKFを添加したセラミックスのXRDパターンを示す。パターンは96%のBaTi₂O₅と4%のBaTiO₃で説明でき、KF添加5%までこれ以外の相が出ることはなかった。また、KF5%添加試料のEPMAの分析結果は、Ba、Ti、K、Fの存在比が0.958、2、0.051、0.050と求まり、ほぼ仕込みどおりにKFがセラミックス内に取り込まれることが分かった。格子定数のKF組成依存性を図8に示す。5%までのKF添加で、b軸は増加傾向、c軸は減少傾向にあり、a軸はほぼ一定であった。結果として、体積VもKFに依存せず、ほぼ一定である。

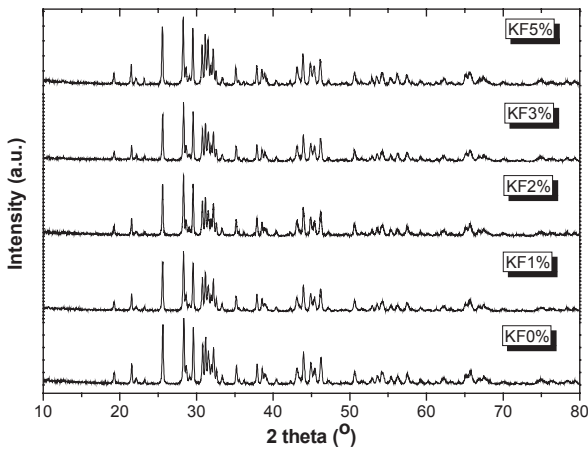


図7 KF添加BaTi₂O₅のXRDパターン

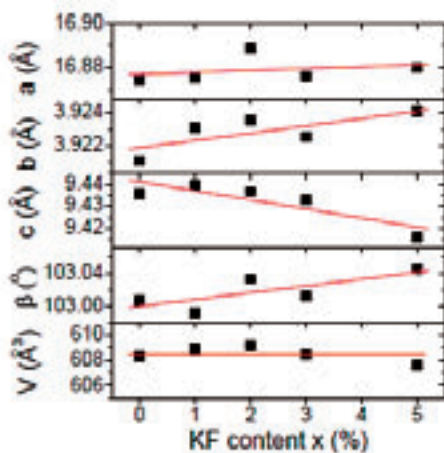


図8 BaTi₂O₅の格子定数のKF濃度依存

3.3. 誘電率測定

図9に、誘電率の温度依存性を示す。この物質は異方性が強く、単斜晶のb軸方向の誘電率はT_c=450℃で3000近くまでなるが、b軸に垂直方向では100程度である。セラミックス中ではグレインがランダムに配向するので、KF0%のセラミックスでT_c=380℃での誘電率の最大値は約450である。T_cが単結晶の値より50-70℃低いのは還元されたためと思われる。KF濃度の増加につれ、転移温度は低下すると共に、転移がブロードとなり誘電分散が現れる。以上の事より、BaTi₂O₅においても、KF添加は、KF5%で400℃もの転移温度の急激な低下をもたらす事が分かった。

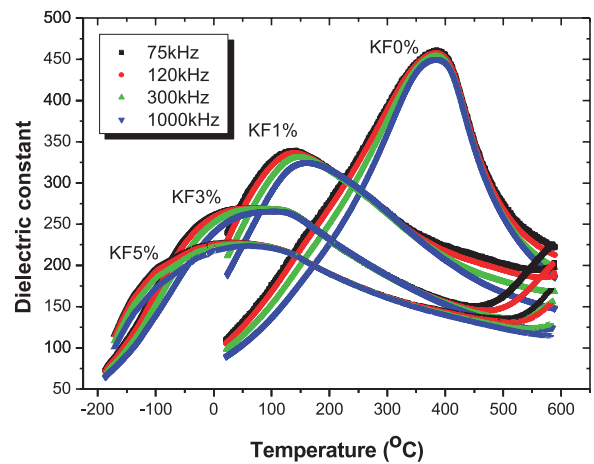


図9 KF添加BaTi₂O₅セラミックスの誘電率の温度依存

4. まとめ

今回紹介したBaTiO₃単結晶育成方法で、KFをどこまで添加できるか興味がある。チタン酸バリウムセラミックスでは、AサイトにSr、Ca、La、BサイトにZr、Hf、Coなどの置き換えが試みられて、Curie点T_cの低下や誘電特性が詳しく調べられている。しかし、チタン酸バリウム単結晶となると、高温多形である六方晶型が出現するのを避けて結晶育成を行わねばならず、結晶に10%以上の添加物を入れることなど不可能に近い。今回のフラックスのKFをドーパントとして積極的に結晶の中に取り込ませるといった逆転の発想から、仕込み量αを変化させる事で、連続的に単結晶のT_cをコントロールできることが分かった。単結晶では、ドメインエンジニアリングや時効効果などの手法により、より大きな圧電特性が期待できる。更に大きな単結晶の育成を目指し、現在、トップシード法による単結晶育成実験を進めている。

また、SPS法を用いて、新規強誘電体であるBaTi₂O₅セラミックスにモル比で5%までKFをドーピングする事ができた。この場合も、KF添加5%で、T_cは400℃も急激に低下する。このような大きな変化は酸素イオンをフッ素で置換するところに原因があると思われる。これまで、酸素のフッ素置換による、チタン酸バリウムの物性制御は行われておらず、新しい研究分野をつくるものと期待される。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構JST（実用化可能性試験）、科学研究費基盤研究（B）、中国電力技術研究財団などから資金的援助を頂きました。また、X線測定では、重松宏武准教授にお世話になりました。お礼申し上げます。

参考文献

- [1] 竹中正, 「非鉛系圧電材料の研究動向」, セラミックス, **40**, 586-597, (2005).
- [2] Y. Akishige, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Single Crystals of $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ with $x=0.1$ ", J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 073704i-iii, (2006).
- [3] 平木勇太, 秋重幸邦, 「高濃度のKFを添加したチタン酸バリウム単結晶の育成と誘電特性」, 島根大学教育学部紀要(自然科学), 第41巻, 149-153, (2007).
- [4] Y. Akishige, "Phase Diagram of KF-doped $BaTiO_3$ Single Crystal", Ferroelectrics, **369**, 91-97, (2008).
- [5] Y. Akishige, K. Fukano and H. Shigematsu, "New Ferroelectric $BaTi_2O_5$ ", Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L946-L948, (2003).
- [6] Y. Akishige, K. Fukano and H. Shigematsu, "Crystal Growth and Dielectric Properties of New Ferroelectric Barium Titanate: $BaTi_2O_5$ ", J. Electroceramics, **13**, 561-565, (2004).
- [7] Y. Akishige, T. Michiie and T. Tsunogae, "Ferroelectric Curie Temperature of $BaTiO_3$ Single Crystals Grown by a Flux Method", Ferroelectrics, **269**, 249-254, (2002).
- [8] M.E. Lines and A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," pp.71-81, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [9] K. Uchino and S. Nomura, Ferroelectrics Lett., **44**, 55-60, (1982).
- [10] J. Xu and Y. Akishige, "Relaxor in KF-doped $BaTi_2O_5$ ceramics by Spark Plasma Sintering" Appl. Phys. Letts., **92**, 052902i-iii, (2008).

