

「非鉛圧電体の高性能化と理想的ドメイン構造解明に関する研究」

兵庫県立大学 大学院工学研究科

小舟 正文

1 研究の背景と目的

近年、電子部品製造分野においては「高性能化」に加えて「非鉛化」や「グリーンプロセッシング(低エネルギー消費による生産)」を取り入れた技術革新が強く求められてきている。そうした社会的ニーズを背景に、高性能圧電アクチュエータや超音波モータ開発のための環境配慮型高性能な非鉛圧電素子の開発が急務かつ必要不可欠となっている。そこで本研究では、リンゴ酸錯体水溶液法 (MACSM)により原子レベルで金属イオン分散性にすぐれた多元系非鉛圧電粉末を合成する。これを用いて高性能な非鉛圧電体を開発し、SPring-8の放射光利用によりその理想的ドメイン構造を解明することが本申請課題の目的である。

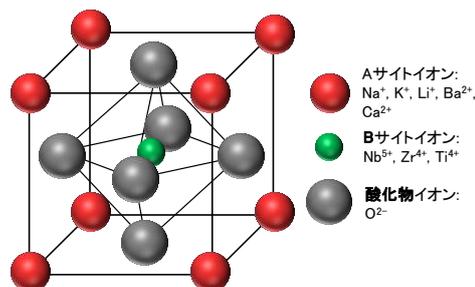


図1 NKLN-BCZT系ペロブスカイト構造図

そこで本研究では、先行研究の中井らの $(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.45}\text{Li}_{0.05})\text{NbO}_3$ (NKLN)を母材とし、低い T_c (≈ 90°C)ながらも実用 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)を凌駕する高い圧電性を示す $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$ (BCZT)をエンドメンバに用いて系統的に同形置換した $(1-x)(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.45}\text{Li}_{0.05})\text{NbO}_3-x(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})$ [(1-x) NKLN-xBCZT, $x = 0-0.08$]固溶体 (図 1)の作製を試みた。作製した焼結体の圧電特性を精密に測定し、放射光の高エネルギーX線回折 (HEXRD)実験による局所構造解析と併せて、非鉛圧電体の平均及び局所構造変化と圧電特性の因果関係を詳細に調べた。

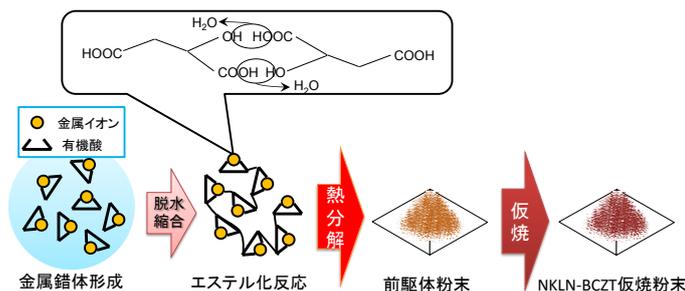


図2 高均一分散性NKLN-BCZT粉末生成機構

2 研究方法・研究内容

(1) 予め上述の8種類の金属イオンのリンゴ酸錯体水溶液を別々に調製した。これらを用いて、9種類の $(1-x)(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.45}\text{Li}_{0.05})\text{NbO}_3-x(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$ [(1-x)NKLN-xBCZT, $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ 及び 0.08]組成となるように精秤・混合して目的組成の混合溶液を調製した。混合溶液を攪拌しながら 70°C, 18h 加熱・脱水縮合させてエステル化を完了させた。このようにして得られる NKLN-BCZT 前駆体ゲルを管状電気炉内で大気中、400°C, 1h 加熱して前駆体粉末を得た。これを雰囲気焼結炉に装填し、酸素中、850°C, 3h 加熱して有機物を酸化分解させて高活性な NKLN-BCZT 仮焼粉末を合成した。図 2 は高均一分散性 NKLN-BCZT 粉末の生成機構図を示す。図 3 は本申請研究課題で実現を目指す原料調製法による NKLN-BCZT 構成金属イオンの分散状態イメージ図を示す。

(2) 850°C の仮焼温度で作製した9種類の NKLN-BCZT 仮焼粉末を用いて、冷間等方圧加圧 (CIP)装置により 200 MPa で直径 12 mm, 厚さ 1-2 mm のディスクを成形した。成形体を大気中、1000-1050°C, 2h 焼成して NKLN-BCZT 焼結体を作製した。

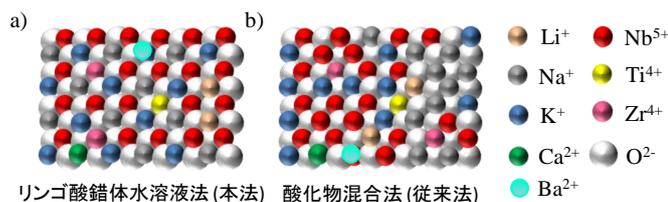


図3 原料調製法による原子レベルでのNKLN-BCZT 構成金属イオンの分散状態イメージ図

(3) 得られた焼結体の結晶相は, Cu-K α 線を用いる実験室系の粉末 X 線回折 (XRD)法により同定した. 焼結体の断面微細構造はFE-SEM (JSM-7001F)により観察した. また, 局所構造解析は大型放射光施設 SPring-8 の偏光電磁石ビームラインのBL14B1において行った. 試料を粉碎し, カプトンキャピラリーに封入した後, 測定は入射 X 線エネルギーが 60 keV の HEXRD 実験により 300 K の条件で行った. 平均粒子径は断面 SEM 像を用いるリニアインターセプト法により算出した. 焼結体は銀電極の作製後, シリコンオイル中で 30–50 kV/cm, 130°C, 30 min の条件で分極処理した. 圧電定数 d_{33} は静的 d_{33} メータ (AJ-48, Institute of Acoustic Chinese Academy of Science)を用いて測定した. 斜方晶–正方晶の相転移温度 (T_{O-T})及びキュリー温度 (T_c)は, LCR メータ (Agilent 4284A, Agilent Tech)を用いて測定した比誘電率 (ϵ_r)の温度依存性 (RT–500°C)から導出した. d_{33} 以外の圧電パラメータは, インピーダンスアナライザ (4194A, Hewlett-Packard)を用いる共振–反共振法により評価した. 強誘電性は強誘電体テストシステム (RT66A, Radiant Tech.)を用いて分極–印加電界 (P - E)特性を測定し, 残留分極 (P_r)及び抗電界 (E_c)を求めた.

(4) 得られた知見の総合的考察を行い, 図4に示す解析手法により理想的ドメイン構造状態を明らかにし, 高性能非鉛系圧電駆動装置への展開をはかる. 成果の取りまとめを行う.



図4 理想的ドメイン構造の解析手法

3 研究成果

図5はMACSMにより作製した試料を1000–1050°Cで焼成したNKLN-BCZT固溶体 ($x=0-0.08$, 以下, NKLN, NKLN-BCZT1, NKLN-BCZT2, NKLN-BCZT3, NKLN-BCZT4, NKLN-BCZT6, NKLN-BCZT8と略す)の室温におけるXRDプロファイルを示す. すべてにおいてペロブスカイト型構造をもつNKN単相構造を示した. また, BCZT置換量が増えるにつれて結晶構造が斜方晶 ($x=0$)から斜方晶–正方晶の共存相 ($x=0.01-0.02$), 正方晶 ($x=0.03-0.08$)と相転移を確認した.

図6は放射光のHEXDS実験により室温で得られた(a) NKLN, (b) NKLN-BCZT1及び(c) NKLN-BCZT6のX線回折図を示す. 平均構造解析は, 擬似Vogtピーク関数を使い, 個々の等方性(U_{iso})温度因子を代入したリートベルト解析によって分析された. 図中に示された R_F は, 信頼性因子の中の結晶構造因子を表し, 数字が0に近づくほど計算された構造に収束することを示す. 観測されたNKLNのブラッグ回折反射は, Pm の空間群をもつ単斜晶であると仮定され, NKLN-BCZT6のそれは $P4mm$ の空間群をもつ正方晶であると仮定された.

一方, NKLN-BCZT1は単斜晶, 正方晶ともに R_F 値は1%台で収束したが, 完全にフィットしない回折反射が観測されたことに基づき, 単斜晶–正方晶の共存相であると判断された. 以

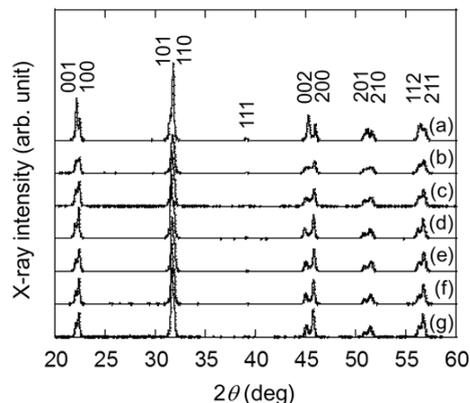


図5. (1-x)NKLN-xBCZT固溶体のXRDプロファイル. (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, (f) $x=0.06$ 及び(g) $x=0.08$.

上の結果に基づき, NKLN-BCZT 系の結晶構造は, 単斜晶 ($x = 0$)から単斜晶-正方晶共存相 ($x = 0.01-0.02$)を經由して正方晶 ($x = 0.03-0.08$)へ変化するものと考えられる.

図 7 は入射 X 線エネルギーが 60 keV の HEXRD 実験によって得られた(a) NKLN, (b) NKLN-BCZT1 及び(c) NKLN-BCZT6 の 2 体相関分布関数 (Atomic Pair-Distribution Function, PDF) の結果を示す. ABO_3 型のペロブスカイト構造である NKLN の場合, 最近接原子間距離は, 酸素八面体ユニットを構成する NbO_6 の Nb と O の結合で約 2 Å 付近に現れる. 図 7(a), 7(b)及び 7(c) に示される NKLN NKLN-BCZT1, NKLN-BCZT6 はすべて単斜晶系の局所構造を示す. 図より, NKLN, NKLN-BCZT1 の Nb-O 結合は 2.0 Å 付近において明瞭なスプリットを観測した. 一方, 図 7(c)の NKLN-BCZT6 はブロードなシングルピークを示した. 上記の結果は, BCZT 置換量の増加が NbO_6 八面体の格子歪の減少をもたらすことを示唆する. 先述した平均構造の結果と併せて, NKLN-BCZT6 の構造は局所的には単斜晶であるけれども, 単斜格子ユニットが無秩序に配列することで正方晶のように見えていると結論づけられる.

図 8 は NKLN-BCZT 固溶体の断面 SEM 像を示す. リニアインターセプト法により, 平均粒子径はそれぞれ 2.8, 1.6, 0.72, 及び 0.68 μm と見積もられた. 粒子径は BCZT 置換量が増えるにつれて減少した. これはエンドメンバとして用いた BCZT 中に含まれる Zr が増加に伴い, 粒成長を抑制したと推察される.

図 9 は MACSM により作製した NKLN-BCZT 固溶体の圧電定数 d_{33} (longitudinal length mode)と, 電気機械結合係数 k_p (radial mode)の組成依存性を示す. d_{33} 及び k_p はそれぞれ, 単斜晶-正方晶の共存相である $x = 0.01$ のとき最大 ($d_{33} = 177$ pC/N, $k_p = 33\%$)を示し, その後, BCZT 置換量の増加に伴い, d_{33} 及び k_p は著しく低下した. 先述した放射光の HEXRD 実験による NbO_6 八面体格子歪測定から, BCZT 置換量の増加に伴い NbO_6 八面体の格子歪が減少し, 残留分極 (P_r) も小さくなることがわかっている. それゆえ, P_r と比例関係にある d 及び k 定数は低下したと考えられる.

図 10 は MACSM による NKLN-BCZT ($x = 0$,

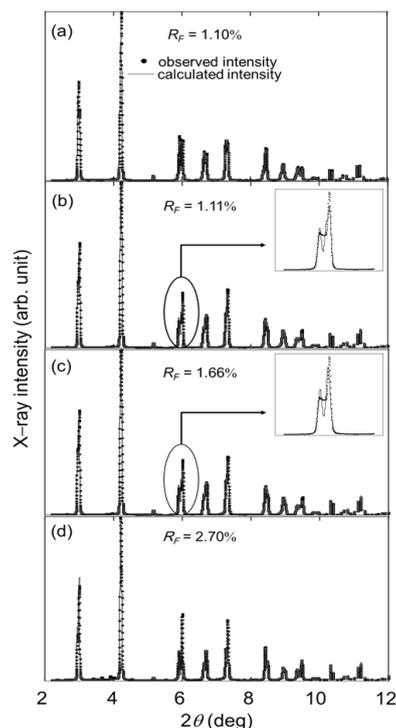


図 6. HEXRD 実験による (a) NKLN, (b) NKLN-BCZT1 (単斜晶計算), (c) NKLN-BCZT1 (正方晶計算),及び(d) NKLN-BCZT6 固溶体の室温で測定及び計算した XRD プロファイル.

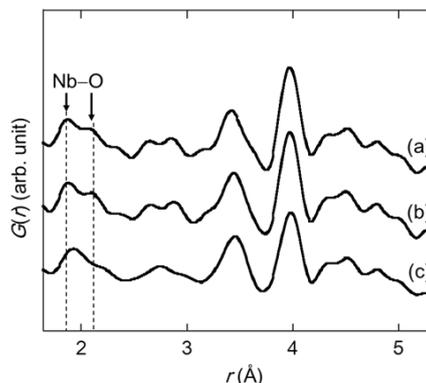


図 7. (a) NKLN, (b) NKLN-BCZT1,及び(c) NKLN-BCZT6 の PDF 解析結果 $G(r)$. 精密化は単斜晶構造を仮定して行った.

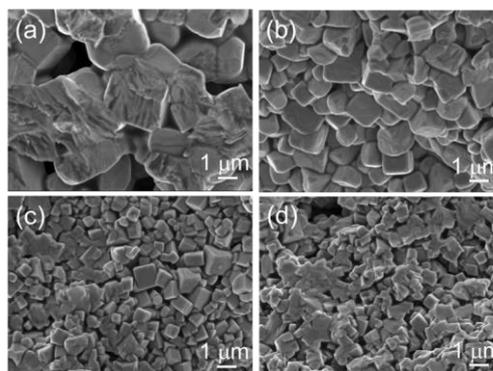


図 8. (a) NKLN, (b) NKLN-BCZT1, (c) NKLN-BCZT6,及び(d) NKLN-BCZT8 固溶体の断面 FE-SEM 像.

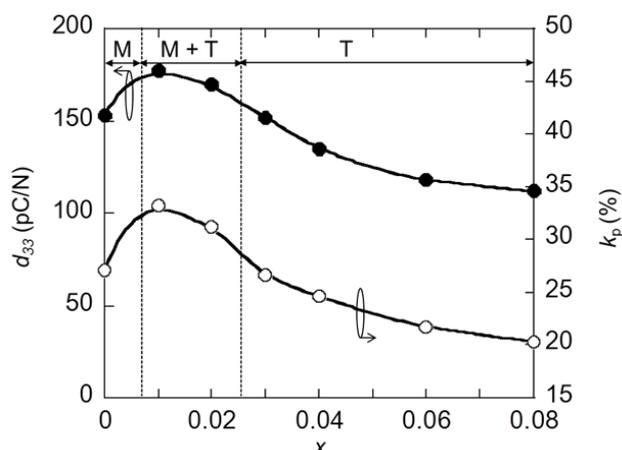


図 9. 室温における(1-x)NKLN-xBCZT (x=0-0.08) 固溶体の d_{33} 及び k_p の組成依存性.

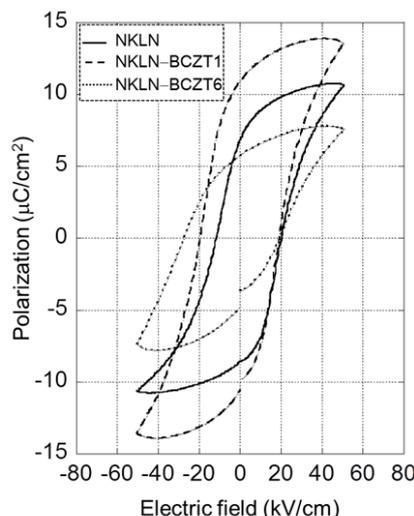


図 10. MACSM により作製した NKLN, NKLN-BCZT1, 及び NKLN-BCZT6 固溶体の室温 $P-E$ ヒステリシスループ.

0.01, 0.06) 固溶体の室温 $P-E$ ヒステリシスループを示す. 前述した放射光の HEXDS 実験による NbO_6 八面体格子歪測定から, Nb-O の明瞭なスプリットを示した NKLN 及び NKLN-BCZT1 試料がすぐれた強誘電性を示すと予想される. 図より, NKLN-BCZT1 試料が最大の $P_r (= 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2)$ を示し, NKLN-BCZT6 試料が最小の $P_r (= 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2)$ を示した. この結果は, 強誘電性と NbO_6 八面体格子歪測定結果がよく一致することを実証した.

表 1 は MACSM により作製した当該開発材料 (NKLN-BCZT1) と酸化物混合法 (従来法) に

表 1. 類似組成をもつ NKLN-BCZT 固溶体の焼成温度, d_{33} , k_p , 及び T_c の比較.

Sample	Firing temperature (°C)	d_{33} (pC/N)	k_p (%)	T_c (°C)
NKLN-BCZT1 (Present material)	1000	177	33	426
NKLN-BCZT4 ²⁰⁾	1110-1150	147	25	384

20); $(1-x)(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3-x(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})$, $x = 0.04$

より作製した既報の類似組成をもつ NKLN-BCZT4 材料の焼成温度と物性の比較を示す. 本開発材料は焼成温度において 110-150°C の低減を可能にした. 本材料の d_{33} 及び k_p は, それぞれ既報の 1.2 倍と 1.3 倍の性能向上を達成した. 実用上, 特に重要な動作環境温度と密接な関係にある T_c は, 本材料の方が 42°C も高く, 400°C 以上を維持した.

以上の結果に基づき, MACSM によるすぐれた低温焼結と組成変動抑制効果が明らかになった. また, ABO_3 ペロブスカイト型構造を有する圧電体の放射光の HEXRD 実験による BO_6 八面体格子歪測定は, 高性能圧電体開発に有効な評価方法であると結論づけられる.

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で開発した非鉛系 NKLN-BCZT1 固溶体は, 圧電部品として高い圧電性能 (d_{33} , k_p) をもつ PZT には及ばなかったが, 広範な産業分野で使用可能な環境にやさしい汎用圧電アクチュエータの素子材料として有望である. 特に, 当該開発材料は PZT の最大の短所である $T_c (= 320-350^\circ\text{C})$ を大幅に上回り, 自動車燃焼室の燃焼状態の高精度制御のための 400°C 以上の耐熱性を有する燃焼圧センサの要求を満たした. よって, 本材料は, 高変位精度, 高速応答性, 高発生力及び低消費電力などすぐれた特徴を生かし, 電気通信・情報, 医療, 自動車及び航空宇宙関連等の広範な産業分野の振興をはかると期待される.