

課題番号 : F-17-WS-0001  
利用形態 : 技術代行  
利用課題名(日本語) : 環境調和型強誘電体セラミックスの微細加工および微構造解析  
Program Title (English) : Micro-machining and microstructure characterization of Environmentally friendly ferroelectric ceramics  
利用者名(日本語) : 坂本 渉  
Username (English) : Wataru Sakamoto  
所属名(日本語) : 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University  
キーワード/Keyword : 強誘電体セラミックス、無鉛圧電物質、元素分布マッピング、成膜・膜堆積、分析

## 1. 概要(Summary)

現在、エネルギー変換材料としての主要な圧電材料は (Pb,Zr)TiO<sub>3</sub> 系化合物であるが、主成分の鉛による環境汚染が懸念されるため、無鉛圧電材料の開発に多くの関心が寄せられている。また近年、多くのデバイスにおいて小型・低消費電力であることが要求されており、圧電素子においては金属電極と圧電セラミックスとの積層構造にすることで小型・低電圧駆動化を実現してきた。しかし、この積層化による電極によるコスト上昇を招くため、貴金属電極から卑金属電極への使用の転換を可能とする耐還元圧電セラミックスの開発が望まれている。ここで研究対象とした BaTiO<sub>3</sub> は代表的な無鉛圧電物質であり、その Ba, Ti サイトをそれぞれ Ca, Sn で共置換しさらに Li 成分を添加することで、優れた圧電特性を発現することが報告<sup>1,2)</sup>されている。本研究では、この Li 添加 (Ba,Ca)(Ti,Sn)O<sub>3</sub> (BCTS<sub>n</sub>) セラミックスの優れた電気的特性を維持したまま低酸素分圧下での焼成を可能にする耐還元セラミックスの開発を目的とした。ここでは、この Li 添加 (Ba,Ca)(Ti,Sn)O<sub>3</sub> (BCTS<sub>n</sub>) セラミックスに対して Ar ビームクロスセクションポリッシャー加工および FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) 微構造観察、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 組成分析を行った。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

- ① インラインモニター用 超高分解 能電界放出型 走査電子顕微鏡(Hitachi 製 SU8240)
- ② EDS, SU8240 Hitachi オプション
- ③ Ar ビームクロスセクションポリッシャー, IM4000 Hitachi

### 【実験方法】

出発原料に BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いた固相反応法により試料を作製した。ここでは、目的とする BCTS<sub>n</sub> 系材料に耐還元性を付与し、かつ圧電特性を高めるドーパントとして Li を選択し、所望の組成比を有する原料粉末成形体を調製して大気中あるいは還元雰囲気中 1350°C, 5 h の条件で焼結を行った。作製した Li 添加 BCTS<sub>n</sub> 焼結体試料については、結晶構造解析、密度測定、微構造観察(元素分布解析)を行い、共振反共振法による圧電特性など電気的特性の評価を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

低酸素分圧 ( $P_{O_2}=10^{-8}$  atm) 下で焼成した試料の結晶相・焼結密度、電気的特性を調べた結果、(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> (BCT100<sub>x</sub>-Sn100<sub>y</sub>) 組成の中で特に BCT5-Sn5 ( $x=y=5$ ) 組成の試料においてペロブスカイト単相かつ大気焼成時と同程度の焼結密度と電気抵抗率を示すことがわかった。また、ドーパントとして Li を用いた試料では焼結初期段階から液相を生じることで焼結が促進され、低酸素分圧下での焼成によっても十分に粒成長した試料が得られた。試料の密度および圧電定数 ( $d_{33}$ ) の評価により Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量を最適化したところ、特に 3 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 BCT5-Sn5 セラミックスにおいて相対密度 95% 以上かつ鉛系材料を凌ぐ圧電定数  $d_{33}=520$  pC/N を達成した (Fig. 1)。さらに、この (Ba,Ca)(Ti,Sn)O<sub>3</sub> (BCTS<sub>n</sub>) セラミックスについて Ar ビーム断面加工および断面の FE-SEM 微構造観察を行ったところ、試料の断面像からは空隙等がやや見られるものの、均一な組織を有するバルクセラミックスとなっているこ

とがわかった。さらに、EDS による元素分布マッピングを行ったところ、試料断面の任意の部位からいずれの構成元素のシグナルも均一な分布を示し、特定の元素の偏析などは見られなかった (Fig. 2)。

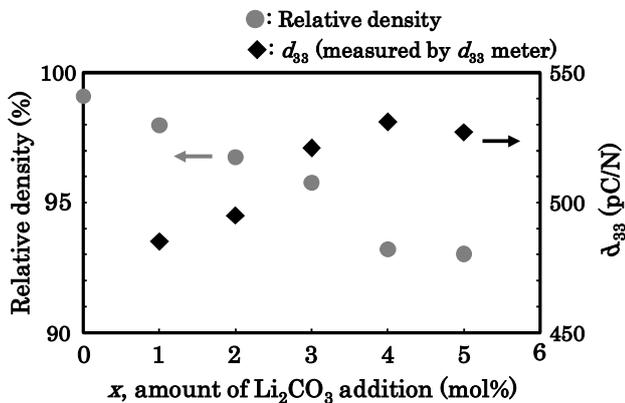


Fig. 1 Relative density and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of  $x$  mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -doped  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_3$  ceramics sintered in reducing atmosphere.

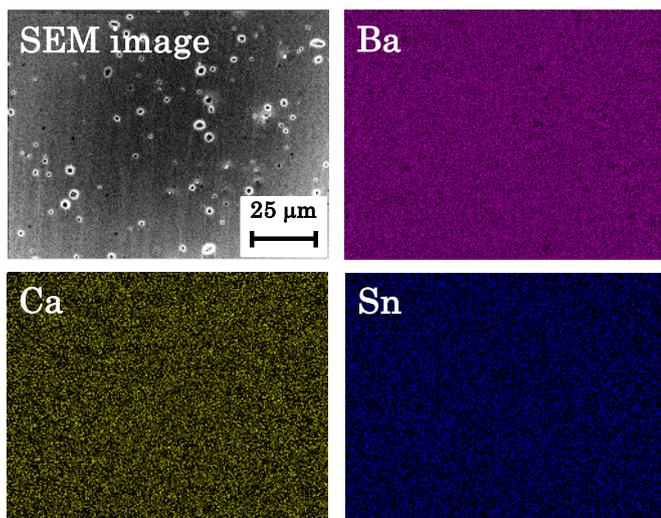


Fig. 2 SEM image (machined cross-section) and EDS mapping (for Ba, Ca, Sn) of 3 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -added  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_3$  ceramic sintered in reducing atmosphere.

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### ・参考文献

- 1) L. Zhao, B.-P. Zhang, P.-F. Zhou, X.-K. Zhao, and L.-F. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97 (2014) pp.2164-2169.
- 2) L. Zhao, B.-P. Zhang, P.-F. Zhou, L.-F. Zhu, and J.-F. Li, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 35 (2015) pp.533-540.

- 3) L. Zhao, B.-P. Zhang, P.-F. Zhou, L.-F. Zhu, and N. Wang, *Ceram. Int.*, Vol. 42 (2016) pp.1086-1093.

##### ・謝辞

本研究の一部は「文部科学省 学際国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」(2016年度～2020年度)のもとで行われました。

電子顕微鏡観察用試料作製および微構造観察にご協力いただきました由比藤勇准教授および竹内輝明教授 (早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構)に感謝します。

#### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) K. Noritake, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 57 (2018) pp.021501.
- (2) W. Sakamoto, 12<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology 2017 (PacRim-2017), May 23 (2017), Hawaii (USA).
- (3) 坂本 渉, 則武 幸汰, 林 幸壱朗, 余語 利信, 第34回強誘電体応用会議, 平成 29 年 6 月 3 日, 京都市.

#### 6. 関連特許 (Patent)

なし。