

C01 ニオブ系無鉛圧電セラミックスの電氣的耐圧特性

(名工大) ○永松野愛・西山 拓・柿本健一

E-mail: kakimoto.kenichi@nitech.ac.jp

【緒言】

圧電セラミックスは、高電界を印加して自発分極を配向する分極処理を必要とするため、その性能を余すことなく利用するには、高い絶縁性が必須である。一般に、セラミックスでは粒界にポテンシャル障壁が形成されるため、電気伝導キャリアが粒界近傍でピン留めされる。そのため、粒内よりも粒界の電気抵抗が大きいことが知られている。一方、アルカリ金属を含むニオブ系無鉛圧電セラミックスは、焼結時のアルカリ揮発による不定比組成や、それに伴う微構造の不均一性も影響するため、粒内・粒界における絶縁特性が明らかでない。そこで本研究では、 $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})_{0.94}\text{NbO}_3$ (LNKN)をモデル材料として、その電氣的耐圧特性を調べた。

【実験方法】

固相焼結法により平均粒子径および化学量論比が異なる焼結体を作製した。試料全体の電流密度 J を二端子法により、印加電界は 0–2.5 kV/cm、室温で測定を行った。一方、交流インピーダンス法により得られたインピーダンススペクトルに対し、等価回路フィッティングを行い、粒内・粒界抵抗を見積もった。

【結果と考察】

Fig.1 に LNKN セラミックスの電気抵抗率 ρ と平均粒子径の関係を示す。平均粒子径が小さくなるにつれて ρ が減少したが、これは試料に占める粒界体積が大きいほど電気抵抗率が低下していると考えられ、他の誘電体材料である BaTiO_3 や SrTiO_3 の場合と異なる。Fig.2 に電流密度 J の印加電界依存性を示す。平均粒子径が $6.5 \rightarrow 4.3 \mu\text{m}$ へと小さくなるに従い、オーム則から外れる点 (●) が低電界側 ($1610 \rightarrow 495 \text{ V/cm}$) にシフトした。これは、支配的な電気伝導機構に粒内・粒界抵抗が関与していると考えられるため、そのインピーダンス分離を試みた。

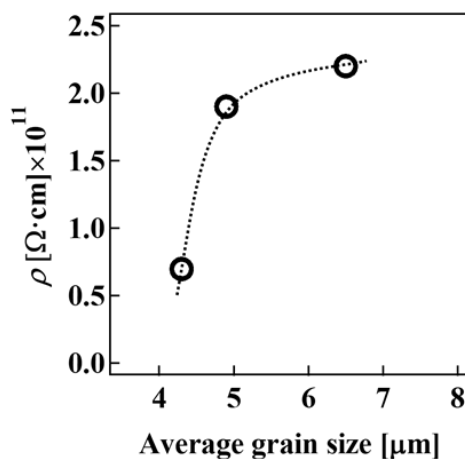


Fig. 1 Average grain-size dependence on the resistivity for LNKN ceramics

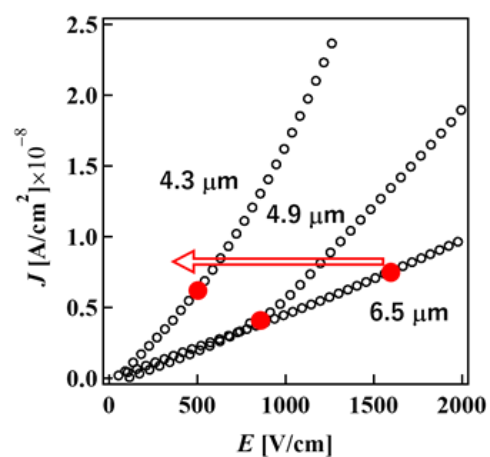


Fig. 2 Average grain-size dependence of current density on the electrical field for LNKN ceramics

C02 ハイパワー駆動を想定したニオブ系無鉛圧電材料のインピーダンス特性

(名古屋工業大学¹・太陽誘電株式会社²) ○西山拓¹, 柿本健一¹・波多野桂一², 小西幸宏²

E-mail: cky11121@stn.nitech.ac.jp

【緒言】

ニオブ系無鉛圧電材料は高いキュリー点、比較的優れた圧電特性を発揮することから、高温・高電界といったハイパワー用途への応用が期待されている[1]。特に抗電界に匹敵する高い電界でのハイパワー駆動では、非 180°ドメイン壁の移動が生じるとされているが、これを分光的に直接評価した例はこれまでない。交流インピーダンス分光法は試料内部の各緩和過程を周波数分離できるため、材料内部の微構造に対応した電気特性を調べることが可能である。本研究の目的は、高電界を印加することで分域回転を促し、ドメイン壁の電気特性を明瞭に分離評価することである[2]。

【実験方法】

組成式(Na_{0.55}K_{0.45})NbO₃+0.25mol%MnO(NKN-Mn)セラミックスを固相反応法により合成し、厚さ 0.3 mm の板状試験片に加工した。未分極・分極・繰り返し電界疲労させた試料に対して、高電界下(～300 V/mm)で交流インピーダンス測定を行った。試料片作製時の分極処理は、温度 150 °C にて直流電界 3 kV/mm を 30 分間印加する条件とした。また疲労処理は温度 100 °C にてユニポーラ電界 3 kV/mm を周波数 50 Hz で 10⁶ 回印加する条件とした。この疲労前後における圧電特性の変化は共振・反共振法および P-E ヒステリシス測定にて評価した。

【結果と考察】

Fig. 1(a),(b)に未分極 NKN-Mn セラミックスに対して印加電界を 60-300 V/mm に変化させたときのインピーダンススペクトルを示す。Fig.1(b)のインピーダンス虚部成分のピークトップは、高電界印加に伴い 1600 Hz から 1000 Hz にシフトした。Fig. 2 に $E \leq 210$ V/mm, および $E \geq 240$ V/mm で得られたインピーダンススペクトルに対して、2 および 3 R-CPE 並列回路でそれぞれ等価回路フィッティングを行った結果を示す。高周波数側から順に Factor 1, Factor 2 とし、高電界を印加して初めて現れた緩和過程を Factor 3 とした。Factor 1 の静電容量は、電界 E を関数として $C=5.5 \times 10^{-13}E + 1.5 \times 10^{-10}$ という直線で表すことができ、Factor 2 よりも高周波数側に現れたことから Factor 1, Factor 2 はそれぞれ粒内、粒界と同定した。 $E \geq 240$ V/mm では Factor 3 を Factor 1 から分離でき、Factor 1 よりも 10 倍程度高い静電容量を示したことから、ドメイン壁の移動を表していると考えた。

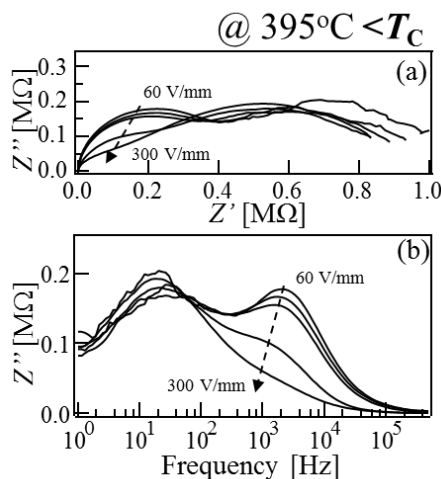


Figure 1 High-power impedance spectra for virgin NKN-Mn measured below T_C . (a) and (b) show Cole-Cole plot and Bode diagram for Z'' , respectively.

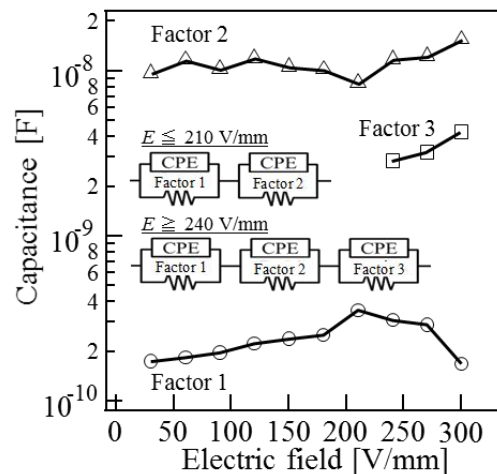


Figure 2 Fitting result for 2 and 3 R-CPE equivalent circuits to high-power impedance measurement for virgin NKN-Mn at 395°C.

【参考文献】

- [1] K.Hatano, A.Yamamoto, S.Kishimoto and Y.Doshida, Jap. J. Appl. Phys., **55** (2016) 10TD03.
- [2] H.Nishiyama, K.Kakimoto, K.Hatano and Y.Konishi, Jap. J. Appl. Phys., **56** (2017) 10PD07.

C03 陽イオン欠陥を導入したスピネル系 $Mg_{0.4}Al_{2.4}O_4$ セラミックスの結晶構造とマイクロ波誘電特性

(名城大学) ○岡崎弘虎・菅章紀・高橋奨・小川宏隆

E-mail: akan@meijo-u.ac.jp

【緒言】近年、ミリ波等の高周波数帯の利用が進み、信号伝送の高速・高効率化を可能とするため、低い比誘電率(ϵ_r)と高い品質係数($Q \cdot f$)が要求されている。これまで、高周波に適した誘電特性を有するスピネル系材料¹⁾が報告されており、陽イオン欠陥の導入による陽イオン分布の変化とマイクロ波誘電特性との関係性について研究されている²⁾。そこで本研究では、陽イオン欠陥を伴うスピネル系 $Mg_{0.4}Al_{2.4}O_4$ に Ga を置換した $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ を合成し、陽イオン分布と誘電特性について評価した。

【実験方法】出発原料として純度 99.9% の MgO と Al_2O_3 、 Ga_2O_3 を用い、 $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ の化学量論組成に基づき秤量し、ボールミルにて混合後、1500 °C で 4 h 仮焼成した。得られた仮焼成粉末は、PVA を用いて造粉し、60 MPa の一軸加圧にてペレット(直径 12 mm×厚さ 7 mm)に成形した。成形後 1600 °C で 5 h 本焼成し、所定の寸法に加工した。生成した相の同定には粉末 X 線回折(XRPD)を用い、マイクロ波誘電特性は Hakki and Coleman 法³⁾とベクトルネットワークアナライザ(Agilent 8720ES)を用い、室温で ϵ_r と $Q \cdot f$ を評価した。

【実験結果】Fig.1 に 1600 °C で本焼成した $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ の XRPD を示す。 $x = 0.4$ から 0.8 までは空間群 $Fd\bar{3}m$ を伴ったディスオーダー相の回折ピークが得られた。一方、 $x = 1.0$ と 1.2 の組成では、八面体サイトの陽イオンが 1:3 でオーダーリングした空間群 $P4_332$ に一致する回折ピークが得られた。 $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ の誘電特性の組成依存性を Fig.2 に示す。 ϵ_r はすべての組成域において、ほぼ一定の値であった。一方 $Q \cdot f$ 値は、組成 x の増加に伴い増加傾向を示し、 $x = 1.2$ において最大値の $Q \cdot f = 191,000$ GHz が得られた。これらの結果より、最大の $Q \cdot f$ 値は、オーダー相の生成する組成において得られることが明らかとなった。

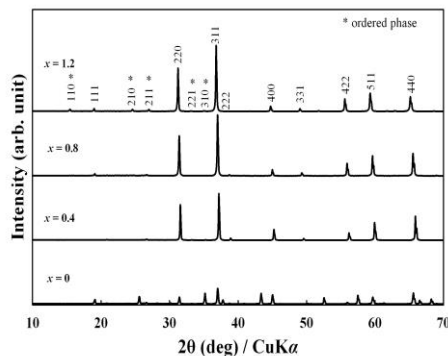


Fig.1. XRPD profiles of $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ sintered at 1600 °C for 5h in air.

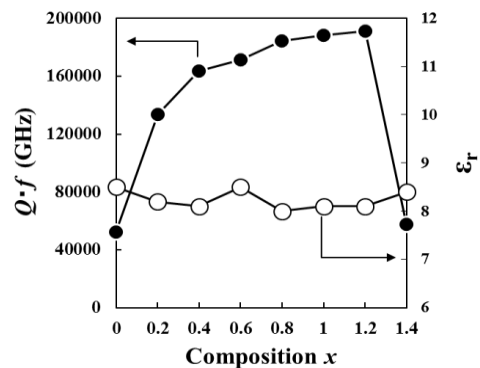


Fig.2. Variations in ϵ_r and $Q \cdot f$ values of $Mg_{0.4}Al_{2.4-x}Ga_xO_4$ as a function of composition x .

[参考文献]

- 1) A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi, and H. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 09KH01 (2013).
- 2) S. Takahashi, A. Kan, and H. Ogawa, J. Am. Ceram. Soc. **100**, 3497-3504 (2017).
- 3) B. W. Hakki and P. D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theor. Tech. **8**, 402 (1960).

C05 NaNbO₃系無鉛圧電セラミックスの作製と電気的特性評価

名古屋大学 未来材料・システム研究所
○藪内 直人・林 幸彦朗・坂本 渉・余語 利信

E-mail: yabuuchi.naoto@e.mbox.nagoya-u.ac.jp

【諸言】

現在、実用化されている圧電材料には優れた電気的特性を有する Pb(Zr,Ti)O₃系化合物が主流となっている。しかし、主成分として鉛が多く含まれるため環境汚染が懸念されており、これらを代替する新規無鉛圧電材料に世界的な注目が集まっている。本研究では、比較的高い Curie 温度を有する NaNbO₃系化合物に注目した。NaNbO₃は室温において反強誘電性を示すが、少量の BaTiO₃あるいは LiNbO₃と固溶体を形成することで強誘電体となることが報告^{1,2)}されている。しかし、これまで KNbO₃との固溶体以外の NaNbO₃系セラミックスに関する研究例はあまり多くはない。一方、多価イオンとなりうる Mn は各種誘電体セラミックスの電気的特性を向上する機能元素として知られている。ここでは、特に Mn のドーピングが NaNbO₃-BaTiO₃系セラミックスの電気的特性に与える影響を中心に検討を行った。

【実験方法】

出発原料として NaNbO₃, BaTiO₃, MnCO₃ を選択し、これらの混合粉末を酢酸ブチル（溶媒）、ポリビニルブチラール（バインダー）、ジブチルフタレート（可塑剤）を混合したビヒクル中に分散させてスラリーを調製した。調製したスラリーをドクターブレード法によりテープキャストしてグリーンシートを作製した。このグリーンシートを積層、圧着することにより成形体を作製し、空气中 500°C での脱バインダー後、大気雰囲気中 1250 °C, 2 h で焼結させた。作製した試料については XRD による結晶相解析、誘電特性、*P-E* ヒステリシスおよび電界誘起歪み特性、共振-反共振法（分極処理条件：20 kV/cm, 120°C, 20 min）による圧電特性の評価を行った。

【結果】

XRD 測定結果より、NaNbO₃と BaTiO₃ との固溶体である (Na_{1-x}Ba_x)(Nb_{1-x}Ti_x)O₃ (NNBT-*x*; 0 ≤ *x* ≤ 0.15) セラミックスは、作製した全ての組成の試料においてペロブスカイト単相であることが確認された。また、Mn を 0.5 mol% ドープした各組成の試料の比誘電率の温度依存性から BaTiO₃の固溶量が増加するにつれて Curie 温度が低温側へシフトし、その相転移挙動がブロード化することもわかった。電界誘起歪み特性、共振-反共振法による圧電特性の評価を行ったところ、NNBT-0.1 (*x* = 0.1) 組成において最も良好な圧電定数の値が得られた (Fig. 1)。この組成でのキュリー温度は約 240°C であり、NNBT-0.1 は比較的高キュリー温度の圧電材料として期待できる。さらに、NNBT-0.1 において Mn のドーピング量を変化させた NNBT-0.1-*y*Mn (NNBT-0.1 量に対して、*y* = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mol%) 試料を作製し、Mn ドープ効果について検討した。得られた焼結体の密度および抵抗率を測定したところ、0.5 mol% 以上の Mn ドープにより、特に電気抵抗率が改善されることがわかった。これは、ドーピング元素の Mn がその価数変化によって導電性キャリアを効果的にトラップすることができるためと考えられる。また、*P-E* ヒステリシスループ測定結果より、Mn ドープ試料では強誘電体特有の良好なループ形状を示すことがわかった。

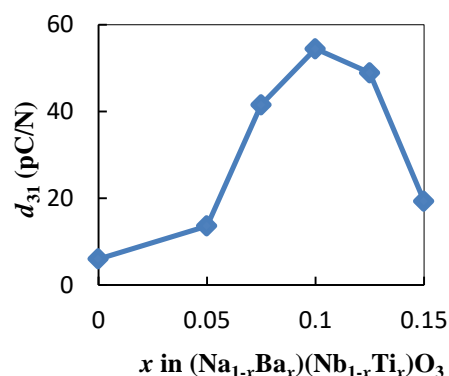


Fig. 1 Piezoelectric coefficient *d*₃₁ of 0.5 mol% Mn-doped (Na_{1-x}Ba_x)(Nb_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics.

【参考文献】

- 1) T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 626-629 (1968).
- 2) J. T. Zeng *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2828-2832 (2006).