

## タングステンブロンズ型強誘電体 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ セラミックスの誘電特性

大 坪 修 司\*\* ・ 金 井 兼\*  
澤 崎 正 廣\* ・ 白 藤 純 嗣\*

### Dielectric properties of ferroelectric $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ceramics with tungsten bronze structure.

Shuji Ohtsubo, Ken Kanai, Masahiro Sawazaki and Junji Shirafuji

Polycrystalline and ceramic samples of ferroelectric barium titanium niobate  $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$  [BTN] were specially prepared and their permittivity-temperature ( $\epsilon \cdot T$ ) characteristics were comparatively measured. The polycrystalline samples were prepared by solidifying freely stoichiometric melt of BTN in a Pt crucible. The ceramic samples, on the other hand, were made by solid state sintering from BTN powder, which was provided by milling the solidified polycrystalline material from the stoichiometric melt. The polycrystalline sample showed para-to-ferroelectric phase transition quite similar to that observed in single crystal BTN. In contrast to this, the sintered ceramic samples exhibited a very broad  $\epsilon \cdot T$  characteristic with the peak at a temperature lower than the phase transition temperature  $T_c$ , depending on the sintering temperature. This anomalous behavior is tentatively discussed in terms of internal stress in ceramics, which can be introduced during solid-state growth and temperature lowering process.

#### 1. 序 論

タングステンブロンズ型構造を有する強誘電体は、優れた圧電・焦電特性および電気光学効果を有することで知られており、焦電赤外センサ、光スイッチ、ホログラム素子などへの応用が期待されている[1]。タングステンブロンズ構造は、ペロブスカイト構造の類似構造でニオブ酸塩の場合、頂点共有して結合した  $\text{NbO}_6$  酸素八面体により形成される三種類の異なったサイト（五員環・四員環・三員環サイト）にアルカリ、アルカリ土類、希土類元素などを導入することにより、様々な

特性を有する材料の設計が可能である。

$\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ [BTN]は、正方晶系タングステンブロンズ構造を有する強誘電体として知られており、その強誘電性は Fang ら[2]によって発見され、結晶構造は Stephenson[3]により Verneuil flame fusion 法により成長した単結晶を用いて決定された。また引き上げ法で作製された BTN 単結晶は高い自発分極と優れた非線型光学特性を持つこと[4]。さらに共沈法で得られた BTN セラミックスの Ba を La で微量置換すると、セラミックス試料の透光性が増すことが報告されている[5]。

\* 電気工学科 \*\* 電気工学専攻大学院生

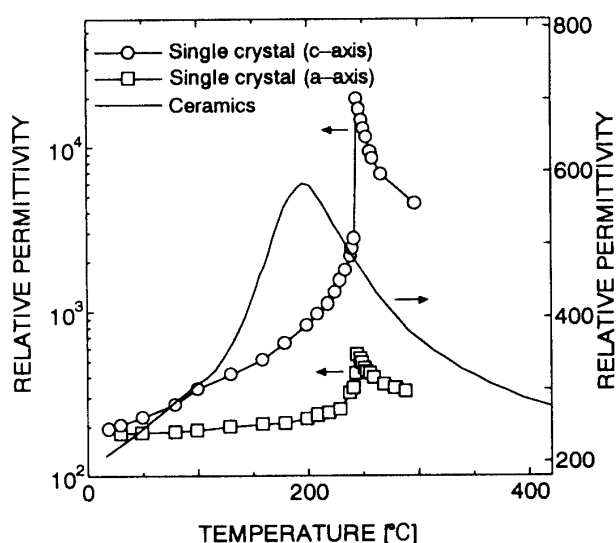


図1 BTN 単結晶及びセラミックスの  
比誘電率の温度特性 [4, 6]

Ito ら[4]によって Czochralski 法で成長した BTN 単結晶試料は、 $22\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の自発分極を持ち、 $245^\circ\text{C}$  で典型的な強誘電-常誘電 1 次相転移を示すことが見出された。これに反して、BTN セラミックス試料は比誘電率-温度特性において、約  $180^\circ\text{C}$  でブロードなピークを示す[6]。単結晶とセラミックスの間の比誘電率-温度特性のこのような大きな不一致(図1)はペロブスカイト系強誘電体材料では余り見られない、このようなタングステンブロンズ型結晶構造を持つ強誘電性化合物における単結晶とセラミックスの Curie 温度の違いの原因として内部応力が挙げられている[7]。内部応力は常誘電相から強誘電相に転移するときの結晶粒子の形態変化により生じると考えられており、セラミックス中の個々の結晶粒子の自由な変形が周りの粒子によって抑制されるので内部応力が発生するとされている。更に、正方晶系タングステンブロンズ型結晶構造を持つ化合物の特徴として

結晶成長速度に異方性があり、c 軸方向の成長速度が a 軸方向のそれより大きい、柱状粒子が生成しやすい[8]傾向がある。そのため焼結過程において内部応力が生じ易いと考えられる。BTN 単結晶は Czochralski 法で引き上げられているのでコングルエント溶融組成であり、出発原料に溶融凝固物から得た柱状粒子を用いることによって Curie 温度に及ぼす微細構造の影響について新たな知見が得られるものと考えられる。

本論文では、BTN の溶融凝固体を出発原料に用い種々の焼成条件で作製したセラミックス試料について比誘電率の温度依存性への焼成条件の影響、単結晶の誘電特性との相違を内部応力と関連づけて検討を試みている。また、焼結過程を真空中で行うことにより酸素欠損を導入しその誘電特性への影響についても実験を行なったので、その詳細についても言及している。

## 2. 実験方法

添川理化学製  $\text{BaCO}_3$  (純度 99.99%),  $\text{TiO}_2$  (純度 99.9%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (純度 99.99%) 粉末を化学等量に混合し、空气中  $1200^\circ\text{C}$  で 6 時間仮焼を行って BTN 原料を得た。この原料を白金坩堝中  $1410^\circ\text{C}$  で溶融後  $1250^\circ\text{C}$  まで  $5^\circ\text{C}/\text{hour}$  で徐冷、室温まで自然冷却して多結晶を得た。この多結晶体は比較的自由に固化しており内部応力は小さいと考えられる。この多結晶体に電極をつけて単結晶と類似の誘電特性を示すかどうかを調べるための試料とした。次にこの溶融凝固物を再び粉碎した粉末を用いてセラミックス試料を作成した、以下では溶融反応セラミックスと呼ぶことにする。3wt%のポリビニルアルコール(PVA)を加え造

粒後、直径 6mm、厚さ約 1~2mm のディスク状に成形し空气中及び真空中で温度・時間を変えて焼結してセラミックス試料を作成した。ディスク状の試料の両面を研磨した後金を真空蒸着して電極とした（試料形状：直径 5.5mm、厚さ約 0.3mm）。誘電率測定はインピーダンスアナライザ(HP4194A)を用いて室温から約 400°Cの温度域で行なった。結晶構造は、X 線回折(Rigaku,RAD-2C)で同定した。試料の表面モフォロジーは SEM(JEOL,JSM-6300R)で観察した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 X 線回折による結晶相の同定及び SEM による観察

仮焼成原料及び溶融固化多結晶の粉末 X 線回折(XRD)パターンを図 1 (a), (b)にそれ

ぞれ示す。仮焼成原料の XRD パターンには BTN の ICDD データ[9]と一致する回折線の他に未反応物質によると思われる回折線が見られた。これに対して溶融固化多結晶の粉末 XRD パターンは ICDD データと完全に一致し、BTN 単一相であることを示している。このことは BTN 融液がコングルエントで相分離を生じず、融液中で原料の反応が十分に進んだことを示している。また、溶融後の (002)回折線は標準とされている ICDD データに示されている回折強度に比べはるかに強く、メインピーク(311)の 97%もの強度を示した。このことは溶融凝固体を粉碎して作った粉末中に c 軸方向に伸びた柱状粒子が存在することを示唆していると考えられる。それを確認するために、走査電子顕微鏡(SEM)による仮焼成原料及び溶融固化多結晶のそれぞ

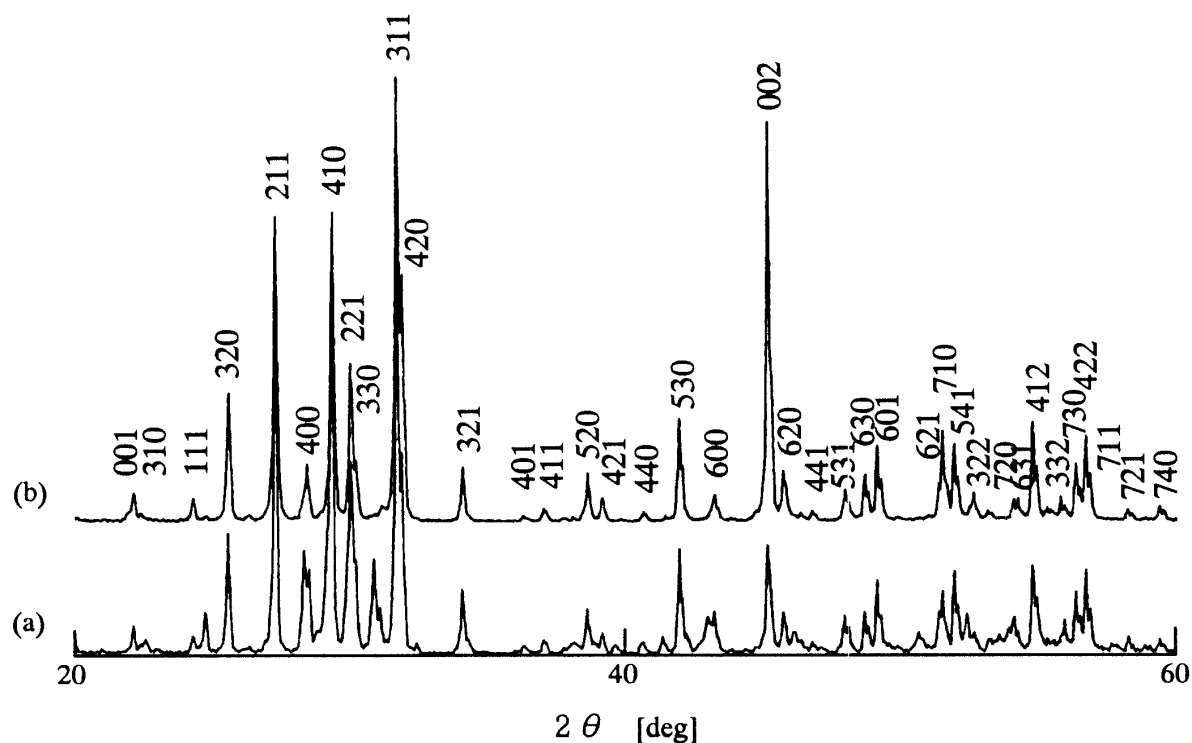
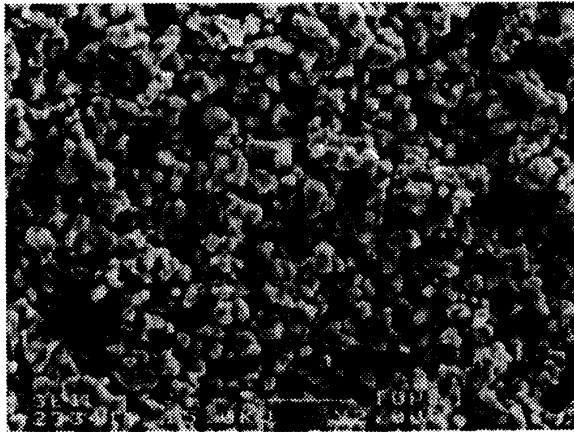
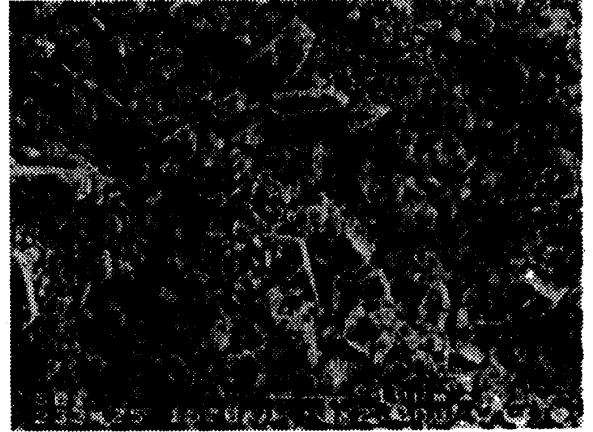


図2 (a)仮焼成原料及び(b)溶融固化多結晶の粉末 X 線回折パターン



(a)



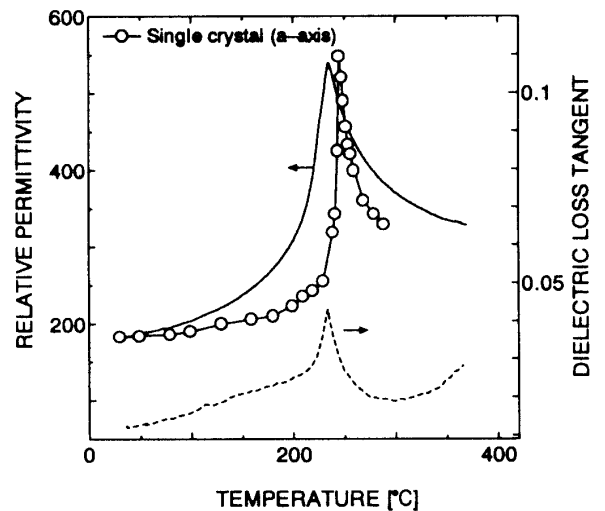
(b)

図3 (a)仮焼成原料, (b)熔融反応セラミックスの粉末 SEM 写真

れの粉体の粒子形状観測を行った。結果を図3に示す。図3(a)より仮焼成原料の粉体のほとんどは粒径  $1\sim 2\mu\text{m}$  程度の球状であるが、熔融固化多結晶の粉体中には長さ  $7\sim 10\mu\text{m}$  程度の柱状粒子が確認された(図3(b))。これは、正方晶系タングステンブロンズ型強誘電体は  $c$  軸方向に異常粒成長しやすい性質を持っており、熔融したことにより  $c$  軸方向に柱状化した結晶部分が粉末になっても球形とならず残留したものと推測される。

### 3.2 誘電特性

図4に熔融凝固物から切り出した多結晶の比誘電率及び  $\tan\delta$  の温度特性と Ito らによる引き上げ単結晶の  $a$  軸方向の比誘電率との比較を示す。単結晶と熔融BTNとは Curie 温度に約  $10^\circ\text{C}$  の差が見られたが、比誘電率と  $\tan\delta$  は約  $235^\circ\text{C}$  で誘電異常を示す典型的な強誘電-常誘電相転移を示した。図4の結果から熔融固化した多結晶試料は  $c$  軸方向に選択的に成長しており、 $a$  軸方向に測定されていることが分る。これに対して、原料金属酸化物の固相反応により得た原料(熔融して

図4 熔融固化多結晶試料の比誘電率,  $\tan\delta$  の温度特性と単結晶(ref,4)との比較

いない) から  $1350^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結した試料(固相反応セラミックスと呼ぶ)の比誘電率-温度特性は、図5に示すように約  $184^\circ\text{C}$  でブロードなピークを示す。この比誘電率-温度特性は Neurgaokar ら[6]の結果と良く一致している。セラミックス試料におけるブロードな比誘電率の温度特性の原因が内部応力によるものかどうかを検証するため焼結条件を

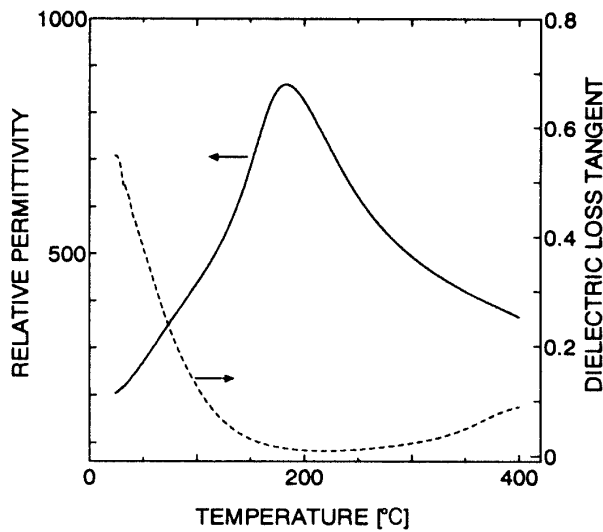


図5 固相反応セラミックス試料の比誘電率,  $\tan \delta$  の温度特性

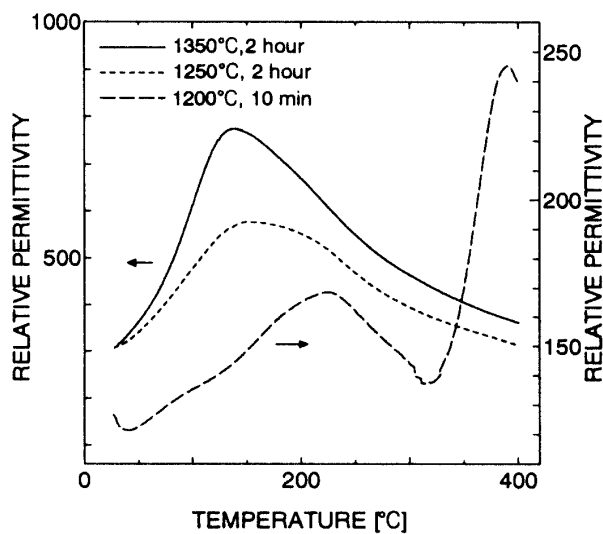


図6 溶融反応セラミックス試料の比誘電率の温度特性

変えて3種類の試料を作製した。図5は種々の温度で焼結した溶融反応セラミックス試料の比誘電率-温度特性を示す。1350°C焼成の場合について比較すると、溶融反応セラミックス試料は固相反応セラミックス試料に比べて比誘電率のピーク温度がさらに低下していることがわかる。また、1200°C、10minの焼

結体ではピーク温度は約 225°Cと高く、単結晶に近づくが、結晶に比べてピークがブロードである。焼結温度が低い程固相反応が進行せず内部応力は小さいと推測される。誘電率が低く誘電率ピークでの温度が高いのは焼結温度が不十分のため密度が低いことによる。焼成条件による誘電率ピークの温度の変化は焼結体中の内部応力に依存していると考えられる。すなわち、仮焼成原料の  $1\sim 2\mu\text{m}$  のBTN原料粒子は焼結過程でも固相粒成長はほとんど進まず等方的である。これに対してc軸方向に成長した柱状粒子を含む溶融反応セラミックスでは、焼結過程で柱状粒子が核となって成長するため固相反応は異方性が強く、内部応力は固相反応セラミックスに比べて大きくなっていると考えられる。白金坩堝中の溶融固化過程では、固化は主に液相中で行われるため内部応力の蓄積は比較的少ない。セラミックスでは、一つの結晶粒の周りに複数のランダムの方角の結晶粒子が存在する。柱状粒子の伸長方向がランダムに分布しているセラミックスでは、結晶粒子がc軸方向に変形するとき周りの結晶粒子が障害となって変形が抑制され、内部応力が発生する。周囲の抑圧に逆らって変形、相転移するためには、相転移の駆動力が大きくならなければならず、常誘電相と強誘電相の自由エネルギー差が大きくなる温度まで相転移が起こらない。したがって、内部応力が大きい場合ほど Curie 温度が低下する。内部応力によって Curie 温度が低下する現象は、変位型強誘電体の Curie 温度が静水圧力印加によって低下する現象と同様の効果と考えられる[10]。

### 3.3 真空中焼結の影響

誘電特性に及ぼす酸素欠損の影響を調べるため、真空中 1300°C で時間だけを変えて熱

表 1 試料の焼結条件

試料	焼結条件
A	大気中, 1300°C, 6 時間
B	真空中, 1300°C, 6 時間
C	真空中, 1300°C, 30 時間
D	真空中, 1300°C, 60 時間

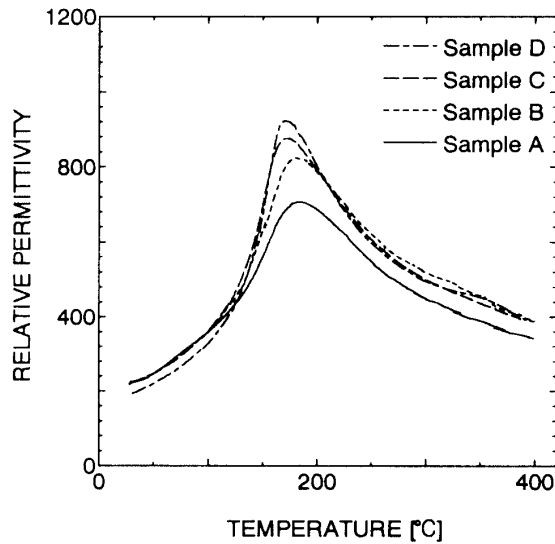
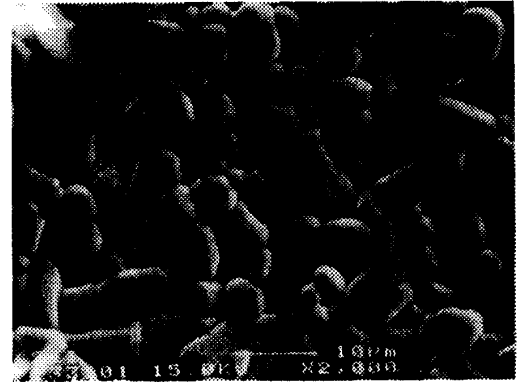


図 7 真空中焼結による比誘電率の温度特性

表 2 各試料の  $T_c$ ,  $\epsilon_{max}$  の変化

試料	$T_c$ [°C]	$\epsilon_{max}$
A	183	704
B	180	826
C	173	877
D	169	923

処理を行った。表 1 に作製した 4 つの BTN 焼結体の焼結条件を示す。図 7 は、各試料の比誘電率—温度特性を示す。図より真空中焼結時間の増加とともに比誘電率ピーク値  $\epsilon$



試料 A



試料 B



試料 C



試料 D

図 8 各試料の表面 SEM 写真

$\epsilon_{max}$  が大きくなり、かつ比誘電率ピークでの温度  $T_c$  が低温側に移動している (表 2)。こ

これらの原因として、Ba, O 原子の欠損により格子が柔軟になったため、 $\text{NbO}_6$  八面体中の分極が増すと同時に、強誘電性秩序が崩れる温度が低温側に移動したためと考えられるが、EPMA による組成分析の結果では特に組成の変化は認められなかった。このことは実験結果が必ずしも酸素欠損に依るものではないことを示唆している。図 8 に各試料の結晶粒を顕微鏡した SEM 写真を示す。試料 A では粒界付近に僅かに空孔が存在し、結晶粒のほとんどは球状であるが一部が柱状に成長した粒子が観察される。真空中で焼結した試料 B, C, D については、焼結時間が長くなるにしたがって徐々に粗大化した柱状粒子が大部分を占める焼結体となった。これは、焼結過程を減圧雰囲気で行なったことにより成形体中の空孔が押しつぶされやすくなり結晶粒の異常成長が進行したものと推測される。また、この異常粒成長によって内部応力が増加したことで、Curie 温度が低下したこと、粒子の粗大化によって比誘電率が大きくなったことなどが誘電特性変化の原因とも考えられる。しかし、3. 2 節で示したような大きな誘電特性の変化ではないから、すべてを内部応力にしわ寄せすることもできないようにも思える。

#### 4. 結 論

単結晶 BTN とセラミックス BTN の比誘電率-温度 ( $\epsilon$ -T) 特性が著しく異なることの原因が内部応力によるものであるかも知れないとの前提に立って実験を行った。BTN の  $\epsilon$ -T 特性を、BTN 原料のコングルエント融液から固化して得た多結晶体から切り出した溶融固化多結晶試料、その溶融固化凝固体を

粉碎した粉末を焼結した溶融反応セラミックス、金属酸化物原料粉末を通常の固相反応焼結した固相反応セラミックスの 3 種類の試料について測定した。溶融固化多結晶試料は単結晶試料の誘電特性に類似した常誘電-強誘電相転移を示した。溶融反応セラミックスでは、比誘電率ピークの温度  $T_c$  が焼結温度の上昇すなわち固相成長が進み易くなると共に低温側に移動し、非常にブロードな  $\epsilon$ -T 特性を示した。この異常な誘電挙動は固相間成長中および焼結処理後の降温中に起こるセラミックス中の内部応力の増加によるとの仮説に基づいて説明を試みた。

#### 謝 辞

試料表面の SEM 観察に際して御教示、御協力頂いた本学機械工学科、北山誠二教授に感謝致します。

#### 参考文献

1. R. R. NEURGAOKAR and W. K. CORY, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3[2] (1986) 274
2. P. H. FANG, R. S. ROTH and F. FORRAT, *Compt. Rend.* 253 (1961) 1039
3. N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.* 18 (1965) 496
4. Y. ITO and H. IWASAKI, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 1639
5. A. GUTU-NELLE, H. SCHICHI and J. SPRINGER, *Ferroelectrics* 49 (1983) 151
6. R. R. NEURGAOKAR, J. G. NELSON and J. R. OLIVER, *Mater. Res. Bull.*, 27 (1992) 667
7. W. R. BUESSEM, L. E. CROSS and A. K. GOSWAMI, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 33
8. R. R. NEURGAOKAR, W. W. HO, W. K. CORY, W. F. HALL and L. E. CROSS, *Ferroelectrics*, 51

(1984) 185

9. ICDD No.38-1329

10. G. A. SAMARA, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 28, Suppl.

(1970) 399

(平成11年12月8日受理)