

〈一般研究課題〉 高温域対応耐還元無鉛圧電酸化物セラミックスの  
創製とその特性制御

助成研究者 中部大学 坂本 渉



## 高温域対応耐還元無鉛圧電酸化物セラミックスの 創製とその特性制御

坂本 渉  
(中部大学)

### Development of Reduction-Resistant Lead-Free Piezoelectric Oxide Ceramics for High Temperature Range and Their Property Control

Wataru Sakamoto  
(Chubu University)

#### Abstract :

Piezoelectric materials enable a mutual conversion between electrical energy and mechanical energy, and are widely applied in sensors, actuators, etc. Currently,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)-based compounds, which have excellent piezoelectric properties, are mainstream piezoelectric ceramic materials that have been put to practical use. However, because they contain toxic lead oxide, there are concerns about their environmental impact. Therefore, there is an urgent worldwide need to develop new lead-free piezoelectric materials. Furthermore, to replace lead oxide-based materials, it is also important to develop ceramic materials that can be sintered in a reducing atmosphere, which enables co-sintering with base metal electrodes. The progress of miniaturization and lowering of the operation voltage of piezoelectric components, which leads to energy savings, has led to the formation of multilayered structures since electrode cost becomes an issue. In this study, lead-free  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics were fabricated under a low oxygen partial pressure, which enables co-sintering with base metal Ni electrodes. The reducing atmosphere was accurately controlled by adopting a suitable mixture of Ar,  $\text{H}_2$ , and  $\text{CO}_2$  gases. By adding  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , resultant  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered in a reducing atmosphere have high resistivities, maintain high sintering densities, and exhibit piezoelectric constants equivalent or superior to samples prepared in air. The Curie temperatures of the prepared reduction-resistant

NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> samples depend on the amount of BaTiO<sub>3</sub>; they can be maintained at approximately 200°C or higher by setting the BaTiO<sub>3</sub> content to 10 mol%. Particularly, 5 mol% MnCO<sub>3</sub>, 2 mol% ZrO<sub>2</sub>, and 1 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-added (Na<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>)(Nb<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics sintered under a low oxygen partial pressure ( $PO_2 = 10^{-8}$  atm at 1250 °C) showed a piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of 135 pC/N and an electromechanical coupling coefficient ( $k_p$ ) of approximately 25%.

## 1. はじめに

圧電材料は電気エネルギーと機械エネルギーの相互変換が可能であり、センサーやアクチュエーターなどに広く応用されている。現在、実用化されている圧電セラミックス材料は、優れた圧電特性を有するPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)系化合物が主流である[1]が、有害な酸化鉛を主成分として含むため、環境への影響が懸念されている。そのため、鉛を含まない新しい圧電材料の開発が世界的に急務となっている[2-4]。

PZTの代替材料として、キュリー温度が比較的高いニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)系化合物の研究が注目されている。NaNbO<sub>3</sub>は室温では反強誘電相となるが、少量のLiNbO<sub>3</sub>あるいはBaTiO<sub>3</sub>と固溶体を形成することで強誘電体となる[5,6]。(K,Na)NbO<sub>3</sub>系化合物に比べると、本研究で研究対象としているNaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>系固溶体の研究は比較的少数である[6-11]。ニオブ酸アルカリ系材料の特性向上のために、結晶粒の配向制御[12-14]、化学組成を変化させることによる結晶格子歪みの調整[6-11]、機能性元素のドーピング[15-19]による結晶中の欠陥制御など様々なアプローチが試みられている。さらに、NaNbO<sub>3</sub>系化合物は、揮発性のK<sub>2</sub>O成分および還元雰囲気下で不安定なBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を含まないため、比較的容易に試料を作製することができる。

さらに、酸化鉛系材料を置き換えるためには、還元雰囲気中で卑金属電極との共焼結が可能なセラミック材料の開発も重要である[20-26]。省エネルギーにつながる圧電部品の小型化・低電圧駆動化の進展に伴い、積層構造を形成[21-28]する必要が生じるため、電極コストが問題となる[20]。研究者らは、優れた電気的特性を有する耐還元BaTiO<sub>3</sub>系圧電材料を報告[29-34]しているが、BaTiO<sub>3</sub>系は比較的低いキュリー温度(130°C以下)が問題となる。さらに、PbOやBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする材料は、その熱力学的な特性から高温の還元雰囲気中では不安定になる[35]。そのため、大気雰囲気中での焼結が不可欠であり、内部電極には大気中高温域で金属状態が安定なPtやPdなどの高価な貴金属を用いる必要がある。NaNbO<sub>3</sub>系を用いた耐還元性材料の研究は未だ少数であるが、本研究で提案したNaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>系材料には大きなチャンスがある[21-25]。

一般に圧電性酸化物は、低酸素分圧下で熱処理すると還元反応を起こし、絶縁性の劣化が生じるため、卑金属電極に適用可能にするには耐還元性を付与する必要がある。本稿では、MnCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した無鉛NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>セラミックスの作製と特性評価について述べる。耐還元NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>セラミックスを実現するためには、有効なアクセプターイオンの種類と量を適切に選択することが重要である。NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>系では、NbイオンやTiイオンよりも低い価数のアクセプターイオンとなり得るMn, Zr, Li成分の添加[15,16,36,37]が、この材料に耐還元性を付与するための有望な方法と考えた。これは、アクセプターイオンによる酸素空孔の生成が、還元雰囲気下でNaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>の構成イオンの還元が起こりにくい方向に化学平衡を移動させることが期待できるからである。さらに、再現性のある還元雰囲気を実現するために、Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の適切

な割合の混合ガスを用いて焼結時の酸素分圧を精密に制御した。大気中で作製した試料と同等の電気的特性を有する耐還元 $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックス作製に必要なプロセス条件を確立するため、大気中または還元性雰囲気中で焼結したセラミックスの微構造と圧電特性を調べた。

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 大気中または還元雰囲気中での $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスの作製

セラミックス試料は固相反応法により調製した。 $\text{NaNbO}_3$ (高純度化学)、 $\text{BaTiO}_3$ (堺化学BT-01)、 $\text{MnCO}_3$ (高純度化学)、 $\text{ZrO}_2$ (レアメタリックス)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (キシダ化学)を出発原料とし、5 mol%の $\text{MnCO}_3$ 、2 mol%の $\text{ZrO}_2$ 、1 mol%の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含む $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xBaTiO}_3$ 試料を作製した。 $\text{BaTiO}_3$ の含有量( $x$ )は、 $x = 0.05, 0.075, 0.10$ と変化させた。それぞれの組成をNNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>と略記する。出発材料を秤量し、エタノール中で遊星ボールミルを用いて混合した。この混合物を140MPaでCIP(Cold Isotactic Press)成形することで、円板状のグリーン成形体を得た。グリーン成形体を成形する前に、粉体を少量のポリビニルアルコール(キシダ化学)3 mass%水溶液で処理した。有機物成分を除去するために、グリーン成形体を空气中で500℃まで2℃/分の昇温速度で昇温し、500℃で4時間保持した。その後、大気雰囲気(酸素分圧0.2 atm)または $\text{H}_2$ を0.267%、 $\text{CO}_2$ を4.00%含むArガス気流中で、5℃/分で昇温し、1250℃で2時間保持した。還元雰囲気は酸素分圧( $P_{\text{O}_2}$ )を1250℃で $10^{-8}$  atmに正確に維持するように制御し、ジルコニア酸素センサーで確認した。この $P_{\text{O}_2}$ の値は、焼結温度(1250℃)でのNiとNiO間の平衡酸素分圧よりも約1桁低い値である[35]。さらに、ジルコニア酸素センサーにより600℃以上の温度では、酸素分圧が $10^{-24}$ ~ $10^{-8}$  atmに制御されていることも確認した。ここでの酸素分圧は、加熱処理過程でNi金属の酸化が生じない値であった。

### 2.2 $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスの特性評価

焼結体の結晶相は、Cu  $K\alpha$ 線を用いたX線回折(XRD, Rigaku Smart Lab-DPK)法によって同定した。セラミック焼結体の密度は、アルキメデス法を用いて測定した。また、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-6510LA)を用いて試料の微細構造を観察した。焼結体の電気的特性を評価するために、円板状焼結体の両面にAgペーストを塗布してAg電極を作製し、大気中600℃で10分間のアニールを行った。インピーダンスアナライザー(日置電機IM3570)を用い、様々な温度で誘電率と誘電損失を測定した。電気抵抗率は直流抵抗計(日置電機DSM-8104)を用い、室温で100Vの電圧を印加して評価した。試料の分極処理はシリコンオイル中で直流電源(松定プレジジョン HARb-10P6)を用いて、25kV/cm, 120℃の条件で20分間行った。共振-反共振周波数はインピーダンスアナライザー(日置電機IM3570)を用いて測定した。電気機械結合係数( $k_p$ )および機械的品質係数( $Q_m$ )はJEITA EM-4501規格に準拠して平面モードで算出した。圧電定数- $d_{31}$ の値は共振-反共振周波数データから算出し、 $d_{33}$ の値は $d_{33}$ メーター(SINOCERA YE2730A)を用い、110Hz(周波数)、0.25N(振幅)で評価した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 制御された低酸素分圧下での(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>セラミックスの作製

本研究では、(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>の組成で、MnCO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の添加量がそれぞれ5 mol%、2 mol%、1 mol%となるようにセラミックスを作製した。BaTiO<sub>3</sub>の固溶量は過去の報告[6,7,9]を参考にして、キュリー温度を200℃以上にするため10 mol%以下とした。また、MnCO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の添加量は、耐還元性の(K,Na)NbO<sub>3</sub>系およびBaTiO<sub>3</sub>系材料に関する過去の報告[21,24,33,34]を参考にして決定した。

NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>(NNBT)セラミックスは、1200℃以上の比較的高い焼結温度が必要である[6-9]。そのため、卑金属電極の候補が限られてしまう。試料の焼結温度を1250℃とすると、融点が1455℃のNiが候補となる。エリンガム状態図[35]から、NNBTセラミックスの焼結温度におけるNiの酸化反応に関する平衡酸素分圧は10<sup>-7</sup> atm(0.01Pa)である。そこで、この焼結温度で還元雰囲気を維持するために、Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスシステムを用いて10<sup>-8</sup> atm(0.001Pa)の酸素分圧(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)を精密に制御した。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合系の還元雰囲気のP<sub>O<sub>2</sub></sub>は過去の文献のデータに基づいている[33,38]。Ar-H<sub>2</sub>(0.267%)-CO<sub>2</sub>(4.00%)混合ガスのH<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>比を約1:15に設定することで、1250℃で所望のP<sub>O<sub>2</sub></sub>を得ることができた。また、NNBTセラミックスと同じ還元雰囲気条件で加熱処理しても、Ni金属粉末成形体の酸化は観察されなかった。

図1にMnCO<sub>3</sub>を5 mol%、ZrO<sub>2</sub>を2 mol%、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を1 mol%添加し、還元雰囲気下で焼結した(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>試料のXRD図形を示す。いずれの組成の試料もペロブスカイトNNBT単相であることが確認され、XRDパターンには不純物相に帰属される回折ピークは検出されなかった。また、BaTiO<sub>3</sub>の添加量が増えると、回折線が低角側にシフトすることも確認された。これはNa<sup>+</sup>(139 pm)とNb<sup>5+</sup>(64 pm)、Ba<sup>2+</sup>(161 pm)とTi<sup>4+</sup>(74.5 pm)のイオン半径の違い[39]によるものである。図1の結果より、BaTiO<sub>3</sub>とNaNbO<sub>3</sub>の間で均一な固溶体が形成されていることが確認された。ここでは、XRD測定を室温で行ったため、各回折線は正方晶のNNBT相[6]として同定した。

また、大気中で焼結した試料についても同様の測定結果が得られた。

図2に大気中および還元雰囲気中で焼結したNNBT5-, NNBT7.5-, NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスの相対密度および電気抵抗率の測定結果を示す。BaTiO<sub>3</sub>の固溶量や焼結雰囲気に関わらず、相対密度約95%、電気抵抗率約10<sup>10</sup> Ω・cm以上を達成しており、還元雰囲気中で焼結した場合も大気中で焼結した場合とほぼ同等のデータを得ることができた。この結果から、NNBTセラミックスに耐還元性を付与できることがわかった。

還元雰囲気中で焼結したNNBT5-, NNBT7.5-, NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスの誘電率および誘電損失(tanδ)の温度依存性を図3(a)に示す。また、大気中と還元雰囲気中で焼結した各組成の試料のキュリー温度の変化を図3(b)に比較した。ここでは分極処理前の試料について誘電率

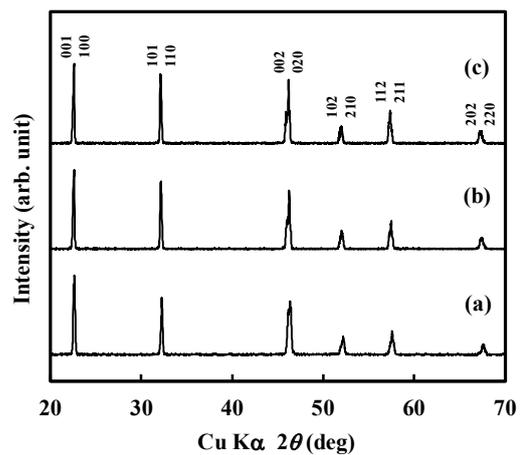


図1. 5 mol% MnCO<sub>3</sub>, 2 mol% ZrO<sub>2</sub>, 1 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> (NNBT100x)セラミックス [(a) x = 0.05, (b) x = 0.075, (c) x = 0.10]のXRD図形  
<還元雰囲気下1250℃, 2時間焼成>

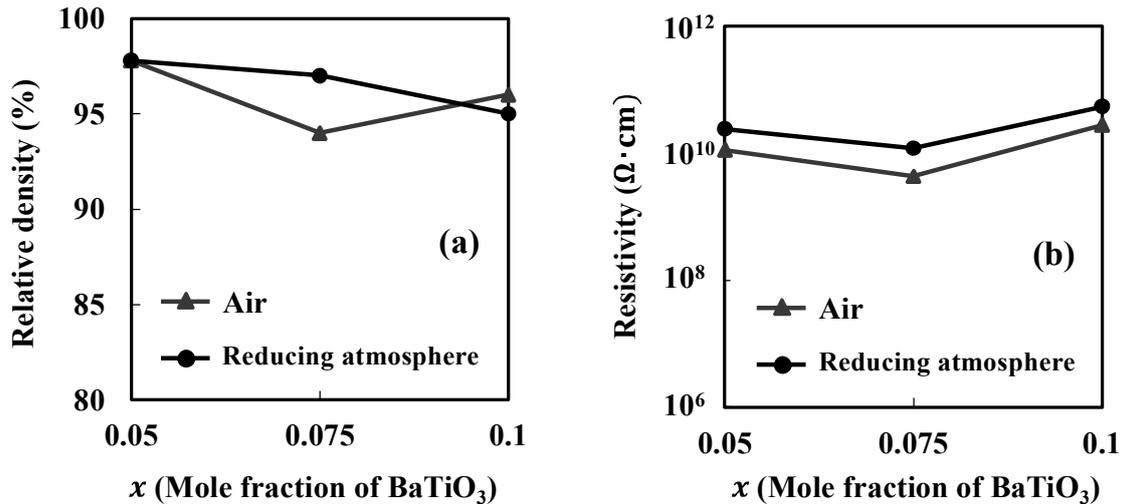


図2. (a) NNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスのBaTiO<sub>3</sub>のモル分率(x)に対する相対密度および (b) 電気抵抗率 <空気中および還元性雰囲気中1250℃, 2時間焼成>

の温度変化を測定周波数10 kHzで測定した。キュリー温度はBaTiO<sub>3</sub>の固溶量が増えるにつれて、250℃から180℃に低下した。このBaTiO<sub>3</sub>組成範囲では既報のNNBTセラミックス[6]よりも相転移がブロードになっていた。図3(b)より、BaTiO<sub>3</sub>量の変化による各試料のキュリー温度の変化については焼結雰囲気によらず、ほぼ同じ結果が得られた。いずれの焼結雰囲気においても、キュリー温度は約200℃以上に保たれていた。しかし、各キュリー温度は大気中で焼結したNNBTの過去の報告[6,7]に比べて低い値となっていた。図3のようなキュリー温度を含む相転移挙動となる原因は、本研究の試料組成が多く添加物によって複雑になっているためと考えられる。さらに、誘電率が最大値を示す温度よりも低い温度では、斜方晶-正方晶の相転移に相当する誘電率の変化が見られないことから、図1のXRD測定結果と合わせると、作製した試料はキュリー温度以下の温度では正方晶NNBTと考えられる。また、300℃以上で誘電率が上昇するのは、誘電損失の温度依存性(tan δ)より、高温域で誘電損失が増加したためである。

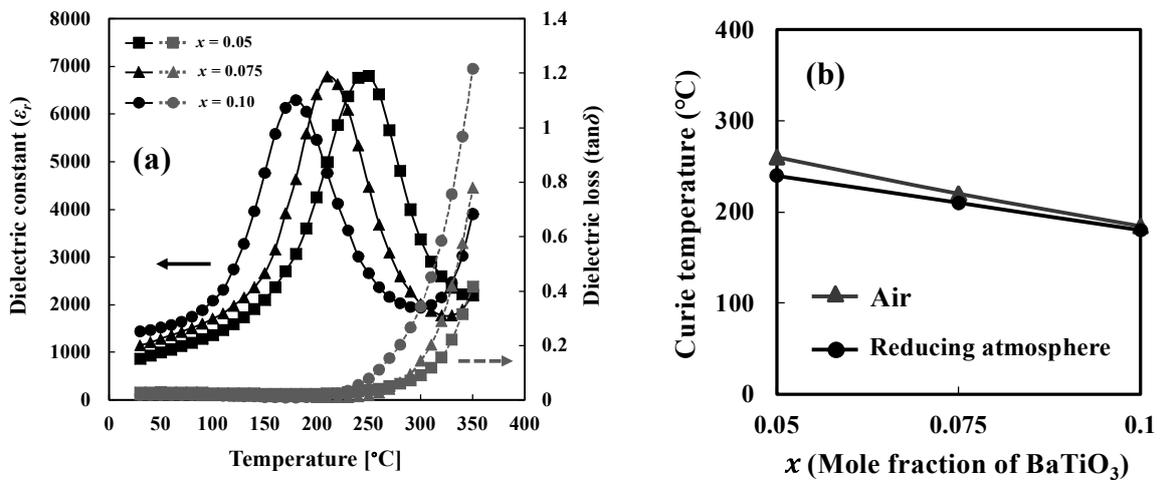


図3. (a) BaTiO<sub>3</sub>量を変化させて作製したNNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックス(還元雰囲気中1250℃, 2時間焼結)の誘電率と誘電損失(tan δ)の温度依存性および (b) NNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックス(大気中および還元雰囲気中1250℃, 2時間焼結)のキュリー温度変化 <誘電率測定: ボーリング処理前, 10 kHz(測定周波数)>

図4に大気中および還元雰囲気中で焼結後の NNBT5-, NNBT7.5-, NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub> 試料のSEM表面像を示す。得られたセラミックスの微細構造は、焼結雰囲気によらず、BaTiO<sub>3</sub>量に依存していた。これらのセラミックスの微細構造より、特にNaNbO<sub>3</sub>割合が多い組成の試料は角張った正方形形状の粒子で構成されていることがわかった。この傾向は大気中で焼結した試料で特に顕著であった。一方、BaTiO<sub>3</sub>の固溶量が増えるとともに粒径が小さくなり、粒径の差が小さい均一な結晶粒の組織に変化した。また、BaTiO<sub>3</sub>量が比較的少ないNNBT5試料では、結晶粒成長が著しく促進され、異常粒成長(粒径30 μm以上)も観察された。図4(a)および図4(d)に示されるように、結晶粒の微細構造がバイモーダルな不均一な構造となった。さらに、これらの結晶粒は角張った形状になる傾向があった。NNBT7.5という中間的な組成においては、焼結雰囲気の影響が大きくなった。この組成では、還元雰囲気で作製した試料において結晶粒の成長が抑制され、均一な結晶粒からなる微細構造が観察された。BaTiO<sub>3</sub>量を10 mol%に増加させると、特に還元雰囲気中で焼結した試料において、角張った結晶粒の成長が抑制され、均一な結晶粒からなる微細構造に変化した。NNBT10の組成では、いずれの焼結条件においても異常粒成長が抑制され、比較的小さな粒(粒径: 2~15 μm)からなる均一な組織となった。ここで取り上げた試料とは組成領域が異なるが、NNBT系ではBaTiO<sub>3</sub>の固溶量が増加すると粒径の大きい角張った粒子からなるポイドを含む微細構造から粒径の揃った粒子からなる緻密な微細構造に変化することが報告されている[6]。また、典型的なキューブ状の結晶粒形態では焼結体に空隙が発生しやすく、ポーリング時に電界が均一に試料に印加されない可能性がある。今後、各組成のサンプルに含まれる添加物の量を最適化して微細構造をより均一にすることが課題となる。

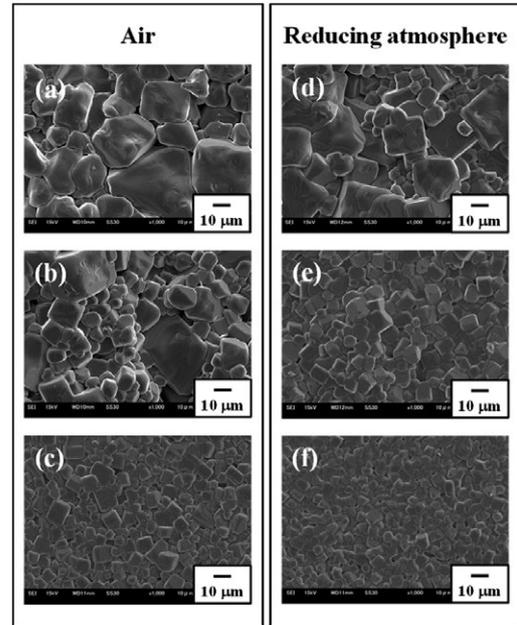


図4. NNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスのSEM表面像 [(a),(d) x = 0.05, (b),(e) x = 0.075, (c),(f) x = 0.10] <(a),(b),(c): 空気中, (d),(e),(f): 還元雰囲気中, 1250°C-2時間焼結>

### 3.2 空気中または還元雰囲気中で焼成した(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>セラミックスの圧電特性

還元雰囲気中で焼結したNNBT5-およびNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスの位相とインピーダンスの周波数依存性を図5に示す。分極処理は25kV/cm, 120°Cの条件で20分間行った。圧電セラミックスでは、分極処理後の最大位相値( $\theta_{max}$ )が90°に近いほど、共振-反共振信号が明瞭になり、算出される圧電特性が向上する。今回作製した耐還元試料では、BaTiO<sub>3</sub>の固溶量を増やすことで分極処理後の $\theta_{max}$ 値が向上した。図5(a)に示されるようにNNBT5-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料の $\theta_{max}$ 値は59°であった。一方、NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>ではより明瞭な共振-反共振シグナルが得られた。分極処理後のNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>の $\theta_{max}$ 値は78°に達した。しかし、NNBT5-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>, NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料ともに $\theta_{max}$ 値は80°以下であった。今後、分極処理条件の最適化が必要となる。以前の報告[6]を参考にすると、NNBTセラミックスの抗電界はBaTiO<sub>3</sub>量が小さくなる

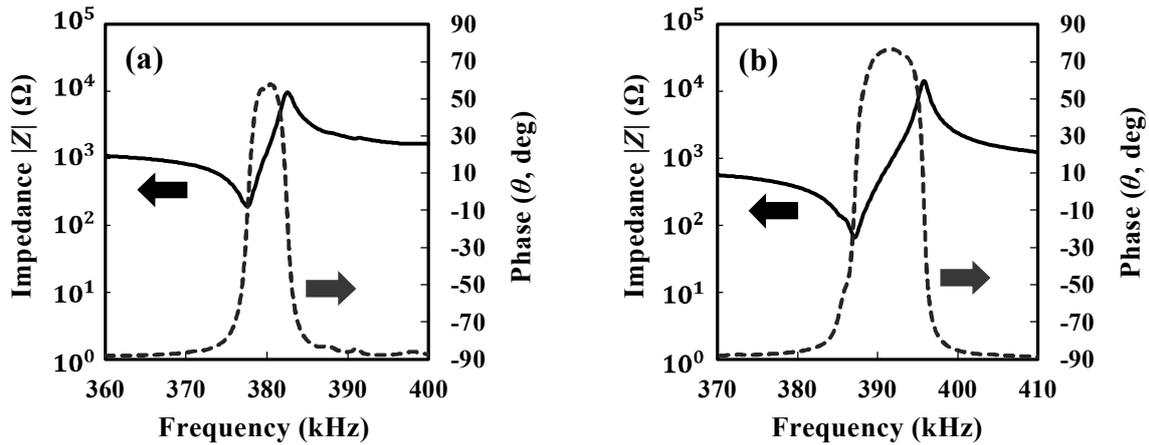


図5. NNBT100 $x$ -5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックス[(a)  $x = 0.05$ , (b)  $x = 0.10$ ]の還元雰囲気下1250℃, 2時間焼結後のインピーダンスと位相の周波数依存性 <ホーリング処理後:室温での測定>

につれて大きくなる傾向がある。そのため、NNBT5-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>サンプルでは分極処理が難しくなる可能性がある。さらに、試料の微構造も分極処理時の電界の均一な印加に影響を与える。図4の結果より、NNBT5-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>とNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>では試料の微構造が大きく異なり、NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>の結晶粒径は比較的均一であり、均質な微構造を有していた。一方でNNBT5-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>は異常粒成長を伴う角張った結晶粒からなる不均質な組織であった。

NNBT5-, NNBT7.5-およびNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料について大気中および還元雰囲気中で焼結後の電気的特性評価結果を表1にまとめた。これらの特性は室温で測定した。各試料の電気抵抗率は約 $10^{10}$  Ω·cm以上であり、分極処理を行うのに十分な値であった。NNBT100 $x$ の分極処理後の誘電率は、1 kHzで600~1200の範囲にあり、BaTiO<sub>3</sub>の固溶量に依存していた。圧電定数( $-d_{31}$ ,  $d_{33}$ )と電気機械結合係数( $k_p$ )は、BaTiO<sub>3</sub>の固溶量が多い組成ほど高くなった。この傾向は、既報のBaTiO<sub>3</sub>の組成範囲が5~10 mol%のNNBTセラミックスのものと同様である[6]。一方、これらの試

表1. 5 mol%のMnCO<sub>3</sub>, 2 mol%のZrO<sub>2</sub>, 1 mol%のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した(1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>セラミックスの諸特性 <室温にて測定>

Mole fraction of BaTiO <sub>3</sub>	Sintering atmosphere	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ [1 kHz]	$\theta_{\max}$ (°)	$k_p$ (%)	$d_{31}$ (pC/N)	$d_{33}$ (pC/N)	$Q_m$
5 mol%	Air	710	57	14	-19	47	260
5 mol%	Ar-H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	660	59	18	-24	91	240
7.5 mol%	Air	870	50	12	-25	68	290
7.5 mol%	Ar-H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	940	71	21	-40	106	260
10 mol%	Air	1050	76	17	-30	104	530
10 mol%	Ar-H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	1190	78	25	-43	135	260

料の $Q_m$ 値は明確な傾向を示さなかった。また、還元雰囲気中で作製した試料は大気中で焼結した試料よりも良好な特性を示していることがわかる。これは還元雰囲気中で焼結するための添加元素が最適であったことに加え、微構造(図4)が影響していると考えられる。大気中で焼結した試料の圧電特性の劣化はその微構造に関係している。特に、低酸素分圧かつ1250°Cで焼結して得られたNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料において、圧電定数 $d_{33}$ =135 pC/Nを達成することができた。

微構造評価データより、大気中で焼結した試料では添加元素が最適でない可能性がある。表2に1 mol%のMnCO<sub>3</sub>のみを添加した大気中焼結NNBT10試料(NNBT10-1Mn)の電気抵抗率と圧電特性を示す。この試料は均一な粒径の結晶粒からなる均質な微構造(ここでは微構造観察データは示されていない)を有し、比較的良好な絶縁性と圧電性を示した。これらのデータは以前に報告[6,7]されたNNBT10組成の大気中焼結試料と同等のものである。図6に大気中で焼結したNNBT10-1Mn、大気中および還元雰囲気中で焼結したNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>セラミックスの誘電率および誘電損失(tanδ)の温度依存性を示す。この結果より、焼結雰囲気に関わらずNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料のキュリー温度は、大気中で作製したNNBT10-1Mnのキュリー温度(約210°C)よりも約30°C低くなることがわかった。さらに、高温域での誘電損失の増加は酸素分圧の低い条件下で焼結した試料の方が顕著であった。これは還元雰囲気下での焼結により、絶縁劣化の原因となる酸素空孔が試料中に発生しやすくなったためと考えられる。大気中で作製したNNBT10-1Mnのデータ(表2参照)と還元雰囲気中で作製したNNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>試料の特性(表1参照)を比較すると、キュリー温度や絶縁抵抗は相対的に低くなるものの、圧電特性においてはほぼ同等であり、NNBTセラミックスに耐還元性が付与できていることがわかった。

また、5 mol%のMnCO<sub>3</sub>を添加したNNBT10に対して2 mol%のZrO<sub>2</sub>のみを添加した試料、あるいは1 mol%のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のみを添加した試料では、還元雰囲気中で焼結した試料の絶縁性は向上したが、圧電特性を評価するために必要な分極処理が十分に達成できないことも明らかになった。今後の課題として、試料の組成(Mn, Zr, Li成分)や焼結条件などをさらに最適化することにより、電気的特性や微構造の改善を図ることがある。NNBT圧電セラミックスにおける耐還元性のメカニズムを理解するためには、添加された各カチオンの占有サイトや各添加物の役割を解明することが重要である。今後、大気中と還元雰囲気中で焼結した試料の強

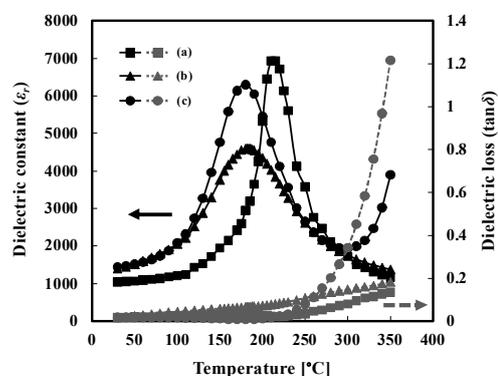


図6. (a) NNBT10-1Mn(大気中焼結), (b) NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>(大気中焼結), (c) NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li<sub>2</sub>(還元雰囲気中焼結)の誘電率および誘電損失(tanδ)の温度依存性 [焼結条件: 1250°C, 2h] <分極処理前, 測定周波数: 10 kHz>

表2. MnCO<sub>3</sub>を1 mol%添加した0.9NaNbO<sub>3</sub>-0.1BaTiO<sub>3</sub>セラミックスの特性 <室温にて測定>

Sintering atmosphere	Resistivity (Ω·cm)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ [1 kHz]	$\theta_{max}$ (°)	$k_p$ (%)	$d_{31}$ (pC/N)	$d_{33}$ (pC/N)	$Q_m$
Air	$3.2 \times 10^{11}$	1045	76	30	-45	140	172

誘電特性を解析する必要もある。さらに、結晶成長方位の制御(粒子配向セラミックスの作製)[12-14,29,31]も圧電特性向上のための重要な課題である。

#### 4. まとめ

還元雰囲気中で作製したペロブスカイト $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスは、 $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を適量添加することで、大気中で焼結されたものと同等の相対密度、抵抗値、圧電定数を有する試料となることがわかった。また、焼成時の酸素分圧は、 $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス系を用いて正確に制御した。さらに、 $\text{BaTiO}_3$ の固溶量を調整することで、キュリー温度を約 $200^\circ\text{C}$ 以上に維持しながら、相転移挙動を制御できることがわかった。 $\text{NNBT100x-5Mn, 2Zr, 1Li}_2$ セラミックスの微構造は $\text{BaTiO}_3$ 量に依存した。 $\text{BaTiO}_3$ 固溶量が少ない $\text{NNBT5}$ 組成の試料では、結晶粒の成長が促進されて異常粒成長も見られ、微構造がバイモーダルな不均一な構造になり、結晶粒の形状が角張ったものになる傾向が見られた。一方、 $\text{BaTiO}_3$ の固溶量が増えると、特に還元雰囲気中で焼結した試料では結晶粒成長が抑制され、均一な粒径の結晶粒からなる微構造となり、分極処理後の試料の分極状態を表す最大位相値が改善され、より明確な共振-反共振シグナルが得られた。また、低酸素分圧下で焼成した試料においても、大気中で焼成した場合と同等以上の圧電特性が得られた。特に低酸素分圧下、 $1250^\circ\text{C}$ で焼結して得られた $\text{NNBT10-5Mn, 2Zr, 1Li}_2$ 試料では、無鉛圧電セラミックスとしては比較的良好な圧電定数 $d_{33}=135$  pC/Nを達成した。本研究の耐還元 $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系セラミックスは圧電特性のさらなる改善が必要であるものの、積層型の圧電部品に応用できる有望な無鉛材料の候補といえる。

#### 参考文献

- [1] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).
- [2] T. R. Shrout and S. J. Zhang, J. Electroceram. **19**, 111 (2007).
- [3] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1153 (2009).
- [4] J. Koruza, A. J. Bell, T. Frömling, K. G. Webber, K. Wang, and J. Rödel, J. Materiomics **4**, 13 (2018).
- [5] T. Nitta, J. Am. Ceram. Soc. **51**, 626 (1968).
- [6] J. T. Zeng, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2828 (2006).
- [7] R. Zuo, H. Qi, and J. Fu, Appl. Phys. Lett. **109**, 022902 (2016).
- [8] R. Zuo, H. Qi, J. Fu, J. Li, M. Shi., and Y. Xu, Appl. Phys. Lett. **108**, 232904 (2016).
- [9] H. Qi, H. Zhang, and R. Zuo, J. Am. Ceram. Soc. **100**, 3990 (2017).
- [10] H. Qi, R. Zuo, J. Fu, and M. Dou, Appl. Phys. Lett. **110**, 112903 (2017).
- [11] L. Wang, S. Sun, H. Luo, Y. Ren, H. Liu, X. Xing, and J. Chen, J. Mater. Chem. A **9**, 2367 (2021).
- [12] G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, and K. S. Oh, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **29**, 45 (2004).

- [13] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [14] K. Ishii and T. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UD02 (2018).
- [15] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6706 (2004).
- [16] Y. Kizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142910 (2006).
- [17] Y. Hamazaki, W. Sakamoto, M. Moriya, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KA08 (2009).
- [18] N. Kondo, W. Sakamoto, B.-Y. Lee, T. Iijima, J. Kumagai, M. Moriya, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MA04 (2010).
- [19] W. Sakamoto, Y. Hamazaki, H. Maiwa, M. Moriya, and T. Yogo, *Thin Solid Films* **518**, 4256 (2010).
- [20] H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1 (2003).
- [21] S. Kawada, M. Kimura, Y. Higuchi, and H. Takagi, *Appl. Phys. Express* **2**, 111401 (2009).
- [22] H. Hayashi, S. Kawada, M. Kimura, Y. Nakai, T. Tabata, K. Shiratsuyu, K. Nada, and H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LD01 (2012).
- [23] K. Kobayashi, M. Ryu, Y. Doshida, Y. Mizuno, and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 531 (2013).
- [24] K. Kobayashi, Y. Doshida, Y. Mizuno, and C. A. Randall, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 09KD07 (2013).
- [25] H. Shimizu, K. Kobayashi, Y. Mizuno, and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1791 (2014).
- [26] C. Liu, P. Liu, K. Kobayashi, and C. A. Randall, *J. Electroceram.* **32**, 301 (2014).
- [27] L. Gao, H. Guo, S. Zhang, and C. A. Randall, *Actuators* **5**, 8 (2016).
- [28] K. Hatano, G. Watanabe, S. Kishimoto, and N. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SPPD01 (2020).
- [29] H. Ichikawa, W. Sakamoto, Y. Akiyama, H. Maiwa, M. Moriya, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09KD08 (2013).
- [30] S. Zhukov, Y. A. Genenko, J. Koruza, J. Schultheiß, H. Seggern, W. Sakamoto, H. Ichikawa, T. Murata, K. Hayashi, and T. Yogo, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 012907 (2016).
- [31] J. Schultheiß, O. Clemens, S. Zhukov, H. Seggern, W. Sakamoto and J. Koruza, *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 2098 (2017).
- [32] W. Sakamoto, K. Noritake, H. Ichikawa, K. Hayashi, and T. Yogo, *Ceram. Int.* **43**, S166 (2017).
- [33] K. Noritake, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 021501 (2018).
- [34] S. Kobayashi, K. Hayashi, and W. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SLLC04 (2019).
- [35] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2009) 2nd ed., p. 75.
- [36] X. Gao, Z. Cheng, Z. Chen, Y. Liu, X. Meng, X. Zhang, J. Wang, Q. Guo, B. Li, H. Sun, Q. Gu, H. Hao, Q. Shen, J. Wu, X. Liao, S. P. Ringer, H. Liu, L. Zhang, W. Chen, F. Li, and S. Zhang, *Nature Comm.* **12**, 881 (2021).
- [37] T. Kimura, Q. Dong, S. Yin, T. Hashimoto, A. Sasaki, and T. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**,

1009 (2013).

[38] S. Shiraishi, E. Hashimoto, and M. Tanahashi, Japan Unexamined Patent Application Publication No. Hei 9-330131 (1997).

[39] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).