

液相プロセスを用いた圧電材料(Bi, K)TiO₃ 粉末および膜合成

日大生産工 ○伊東 良晴 日大生産工 石井 武
日大生産工 中釜 達朗

1. 緒言

近年、世の中の様々な「モノ」をセンシングで把握し、それらをインターネットでつなげるIoT(Internet-of-Things)技術は、資源の有効的で持続的な活用を示し、エネルギー問題、食糧問題および医療問題を解決する手段として期待されている。このような社会は、小型センサであるMEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術の発展に伴いデバイスの小型化が進み、例えば自動車の自動運転システム開発、スマートフォンの普及や住宅のホームエネルギーマネジメントシステムの導入に挙げられるように身近なものになってきている。そのためIoTデバイスは、世界的に需要が高まってきている。このようなIoTデバイスの中に圧電体を使用したセンサやハーベスタがあり、圧電体は電気的エネルギーと機械的エネルギーの相互変換する材料として接触センサ、生体センサ、ガスセンサや振動発電を利用したIoTデバイスの自立電源として研究¹⁾が盛んである。

しかしながら、現在実用化されている多くの圧電デバイスには毒性元素の含まれる鉛系圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃: PZT) が用いられており、様々な環境において使用されるIoTデバイスには環境適応性が高い非鉛圧電体への転換が求められており、代替候補となる非鉛圧電体材料にはPZTと同様にペロブスカイト構造を有するBaTiO₃, ニオブ系材料 (KNbO₃) , ビスマス系材料((Bi,Na)/TiO₃)およびこれらの複合材料が挙げられているが、まだ代替に至っていない。この理由として、複合材料による高い特性の反面、煩雑な組成調製の必要性が生じる、また揮発性元素を含むため一般的な薄膜作製法を適合するのが困難など様々な要因がある²⁾。

そのため本研究では、非鉛圧電体において単純組成系で高品質な材料合成のためにペロブスカイト構造を有するビスマス系圧電材料であるチタン酸ビスマスカリウムBKT, (Bi,K)TiO₃粉末の低温下での単相合成の探索および薄膜合成を試みた。

2. 液相プロセスによる薄膜合成

本研究では、液相プロセスの1つである水熱合成を用いて製膜を行う。水熱合成法は、一般的に100℃、1気圧以上の水が関わる反応であり、機能性無機酸化物材料の液相合成法として広く知られている。図1は、水熱合成法を用いた製膜法のフローチャートである。前駆体となる粉末と溶液をテフロン容器に入れ、予め合成温度に調整したヒーターに静置して合成を行う非常にシンプルな方法である。

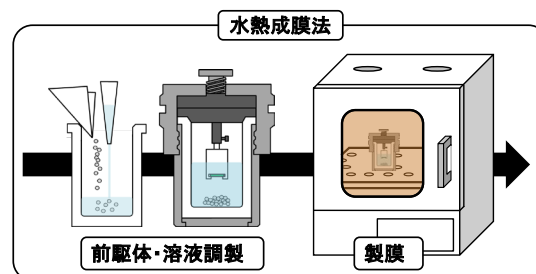


図1 水熱製膜法のフローチャート。

また、本手法は一般的な薄膜成長法であるスパッタ法や化学気相成長法(Chemical vapor deposition: CVD)等の真空高温薄膜合成法に比べて、300℃以下の温度かつ加圧状態で材料合成が可能のため、揮発性元素を含む材料合成に有効である。また、基材上で不均一核生成させることに加え、基板と薄膜の格子整合性を高めることでエピタキシャル成長させることで、結晶化促進および配向制御が可能である。

3. 実験方法および測定方法

(Bi,K)TiO₃粉末は、水熱合成法を用いてBi(NO₃)₃・5H₂OおよびTiO₂を前駆体とし、10 mol/L KOH水溶液を20 mL加えて製膜温度70-240℃で合成を行った。また、薄膜合成で用いた基材は、(100)SrTiO₃単結晶基板に導電性バッファ層であるSrRuO₃をスパッタ法で製膜した(100)SrRuO₃/(100)SrTiO₃基材を用いた。また、この基材の面内格子定数は製膜する(Bi,K)TiO₃の面内格子定数と近くエピタキシャル成長することは報告している³⁾。得られた

Synthesis of piezoelectric material (Bi,K)TiO₃ powder and film
with liquid phase process

Yoshiharu ITO, Takeshi ISHII and Tatsuro NAKAGAMA

粉末および薄膜の結晶構造はX線回折測定を用いて解析を行った。また薄膜の強誘電体特性および圧電体特性は、強誘電体テスターおよびレーザードップラ振動計を用いて評価した。

4. 実験結果および検討

図2(a)は、100～240℃、15 hで合成し得られた粉末のXRD測定結果を示す。200℃までのXRD結果では、単相BKT粉末が得られており、さらに合成温度の低温に伴い前駆体であるTiO₂(anatase)のピークが現れたが100℃まで得られた粉末はBKTが主相であることが示された。

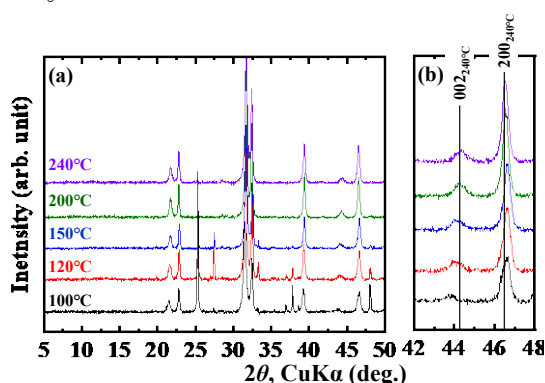


図2 水熱合成法で得られたBKT粉末の(a)XRD測定結果および(b)002拡大図。

図2(b)は、得られたXRD測定結果の(002)付近を拡大した図であり、図中の線は240℃で得られたピーク位置を示している。BKTは空間群P4mmに分類された正方晶であることから長軸 d_{002} に対応するピーク位置は低角度側にシフトしており、短軸 d_{200} に対応するピーク位置はほとんど変化しなかった。これらのことから合成温度の低温化に伴い正方晶性(da)が上昇していることが見出された。

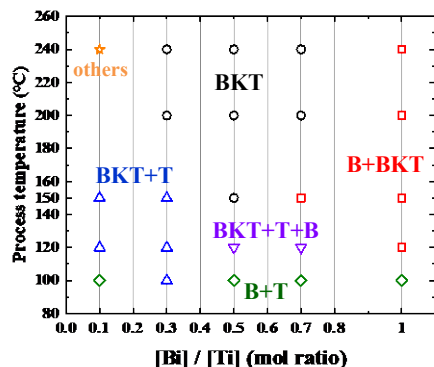


図3 種々の合成条件で得られた生成物マップ
BKT: (Bi,Ti)O₃, B: Bi₂O₃, T: TiO₂

図3は、温度及び前駆体比[Bi]/[Ti]を変化させ得られた生成物マップを示す。各条件で得られた生成物は、BKT, Bi₂O₃, TiO₂であり、温度低下に伴いBKTが生成される範囲が減少することが示された。非常に興味深いことにBKTの量論組成は[Bi]/[Ti] = 0.5であるにもかかわらず、同合成時間で比較したところ、合成温度が低温領域では[Bi]/[Ti] = 0.3でのみで目的物質であるBKTが生成されている。

これらの詳細はまだ不明であるが、絶縁性の劣化につながるBi₂O₃の生成を妨げ、目的物質であるBKTの生成を100℃で得られる条件を粉末合成においても見出した。当日の発表では、同条件で得られた薄膜の結晶構造及び圧電特性についても報告する。

5. まとめ

本研究では、IoT社会に向けた非鉛圧電材料の転換に向けビスマス系ペロブスカイト圧電材料であるBKT粉末および薄膜の低温合成を試みた。水熱合成法を用いた場合、100℃までの低温化でBKT粉末の合成に成功した。単相条件の断定までには至らなかったが、合成温度の低温化に伴い前駆体比[Bi]/[Ti]を目的物質の量論組成より低下させることで、絶縁性劣化につながる不純物生成を抑制し、BKT粉末を得られる条件を見出した。

参考文献

- 1) X. Zhao, H. Gao, G. Zhang, B. Ayhan, F. Yan, C. Kwan and J. L. Rose, Active health monitoring of an aircraft wing with embedded piezoelectric sensor/actuator network: I. Defect detection, localization and growth monitoring, Smart Mater. Struct. 16, (2007) pp.1208-1217.
- 2) M. Hagiwara, (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ lead-free ferroelectric ceramics: processing, properties, and compositional modifications, Journal of the Ceramic Society of Japan, 129 (2021) pp. 496-500.