

急冷処理によるビスマス系非鉛圧電体の脱分極温度上昇メカニズムの解明

東京理科大学 創域理工学部電気電子情報工学科

ナム ヒョンウク

1. はじめに

圧電セラミックスは、電気的エネルギーと機械的エネルギーを相互に変換できる機能性材料であり、超音波振動子、センサおよびアクチュエータなどに広く利用されている。現在実用化されている圧電セラミックスの多くには鉛が含まれているため、環境負荷の小さい非鉛系圧電材料の開発が求められている。

非鉛系圧電材料の候補として、ビスマスイオンを含むペロブスカイト型強誘電体が注目されている。これらの材料は比較的高い圧電特性を示す一方、温度上昇によって分極が失われる脱分極温度 (Depolarization temperature, T_d) が低く、圧電デバイスとして使用できる温度範囲が制限されるという課題がある [1]。

我々はこれまでに、焼成後の試料を急速に冷却することで、通常の焼成方法で作製した試料よりも T_d が大幅に上昇することを見出している [2]。急冷処理は、材料組成を変更することなく熱処理のみで耐熱性を向上できるため、ビスマス系非鉛圧電材料の実用化に有効な方法である。しかし、急冷によって T_d が上昇する構造的な理由は明らかになっていなかった。

本研究では、高温状態で変位しているビスマスイオンの配置が急冷によって歪んだ状態のまま凍結され、その結果として菱面晶歪みが強められると考えた。そこで、普通焼成試料と急冷試料について高エネルギー放射光 X 線回折測定を行い、結晶構造の温度依存性を詳細に比較した。特に、菱面晶格子歪みの大きさとその消失温度に注目し、急冷による T_d 上昇の構造的起源を明らかにした。

2. 試料作製および実験方法

本研究では、ビスマス系非鉛圧電材料として $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) セラミックスを用いた。 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 および TiO_2 を出発原料とし、一般的な固相反応法によって試料を作製した。原料粉末を混合した後、 850°C で 2 時間仮焼し、再粉碎および成形を行った。成形体は 1140°C で 2 時間焼成した。

焼成後の冷却方法を変化させ、普通焼成試料と急冷試料の 2 種類を作製した。普通焼成試料は焼成後に電気炉内で通常どおり冷却した。急冷試料は焼成後の高温状態から試料を電気炉外へ取り出し、送風によって室温まで急速に冷却した。

結晶構造の評価には、大型放射光施設 SPring-8 の高分解能粉末 X 線回折装置を用いた。35 keV、波長 0.354049 \AA の高エネルギー X 線を使用し、室温から高温まで連続的に回折パターンを測定した。高エネルギー X 線を用いることで、ビスマスを含む高密度セラミックスの内部まで透過したバルク構造情報を取得した。

得られた回折データは、Le Bail 法によって解析した。各温度における格子定数を算出するとともに、菱面晶構造の菱面晶角 α を求めた。さらに、 $90^\circ - \alpha$ を菱面晶格子歪みとして算出

し、その温度変化を普通焼成試料と急冷試料で比較した。下記からは、普通焼成試料を OF、急冷試料を Q と表記する。

3. 本研究での研究成果

はじめに、OF 試料および Q 試料の温度依存 X 線回折パターンを比較した。その結果、室温から高温まで、両試料においてペロブスカイト型構造に由来する回折ピークが観察された（図 1 と図 2）。急冷処理を行っても新たな異相は生成せず、主な菱面晶の結晶相が維持されることが確認された。この結果から、急冷による T_d の上昇は、異なる結晶相の形成によるものではなく、同一のペロブスカイト型構造内に生じる微細な格子変化に起因することがわかった。

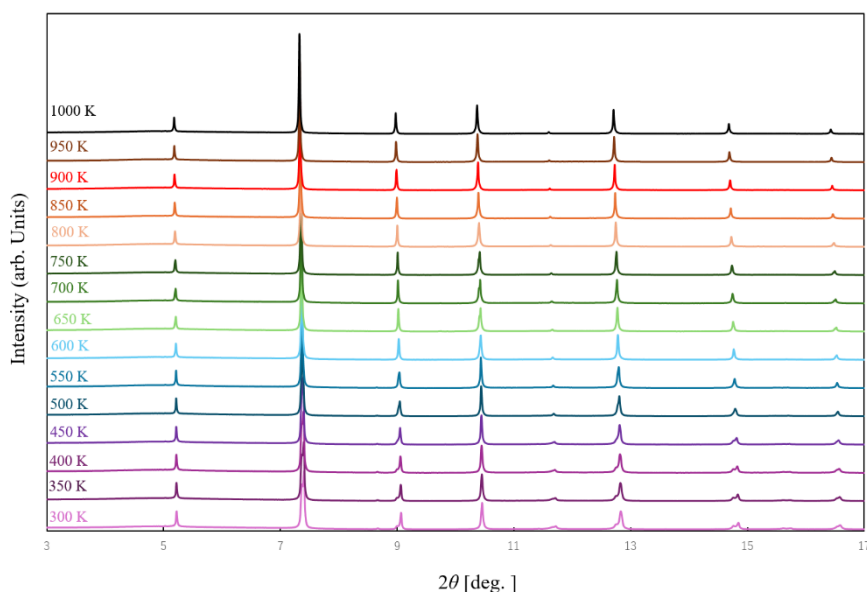


図 1. 普通焼成試料（OF 粉末）の温度依存 X 線回折結果

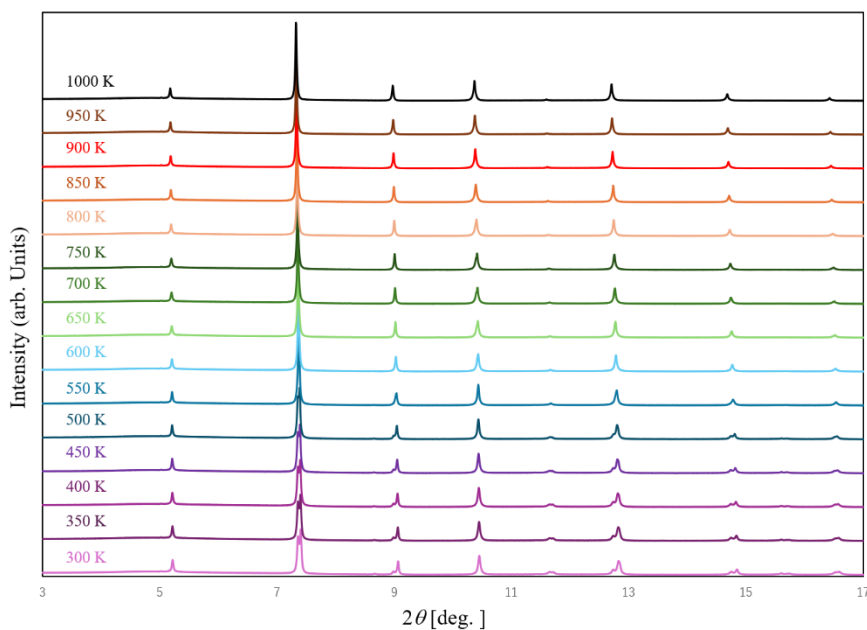


図 2. 急冷試料（Q 粉末）の温度依存 X 線回折結果

次に、ピークの形状を評価するために、OF 試料および Q 試料の拡大した 110、111、200 ピークを温度（300-1000K）に対してプロットした（図 3 と図 4）。BNT は室温で菱面晶のため、111 ピークを注目した。OF と Q 試料両方とも、2 つに分かれた菱面晶構造が特定の温度で一つに見えることが分かった。この結果は、菱面晶の歪みが失われることを意味し、この温度が脱分極温度（ T_d ）だと理解した。特に、Q 試料の T_d が OF 試料より約 60 °C 上昇することを見出している。

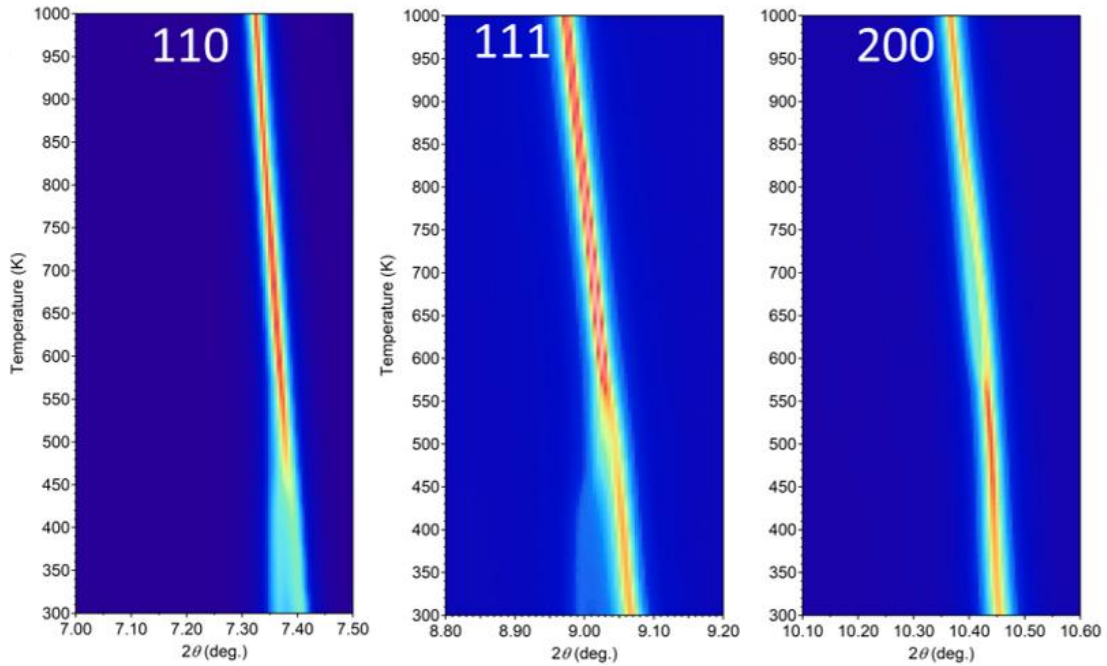


図 3. 普通焼成試料（OF 粉末）の 110、111、200 ピーク結果

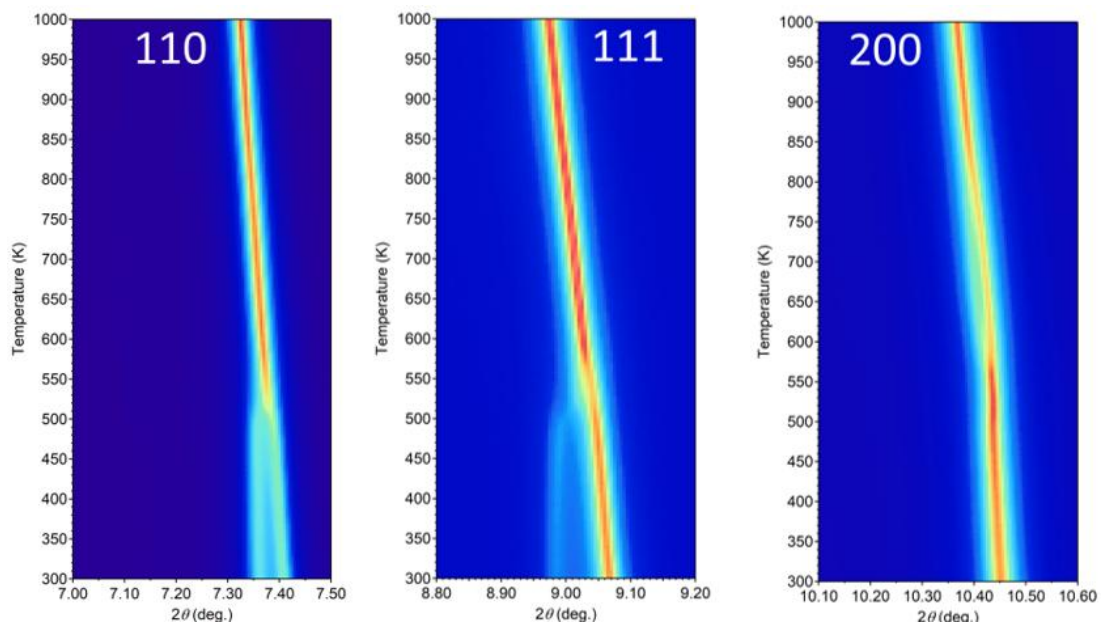


図 4. 急冷試料（Q 粉末）の 110、111、200 ピーク結果

続いて、菱面晶の構造解析から、菱面晶格子歪み $90^\circ-\alpha$ の温度依存性を求めた。室温付近では OF 試料および Q 試料のいずれにも菱面晶格子歪みが存在したが、Q 試料では OF 試料よりも大きな格子歪みが確認された (図 5)。

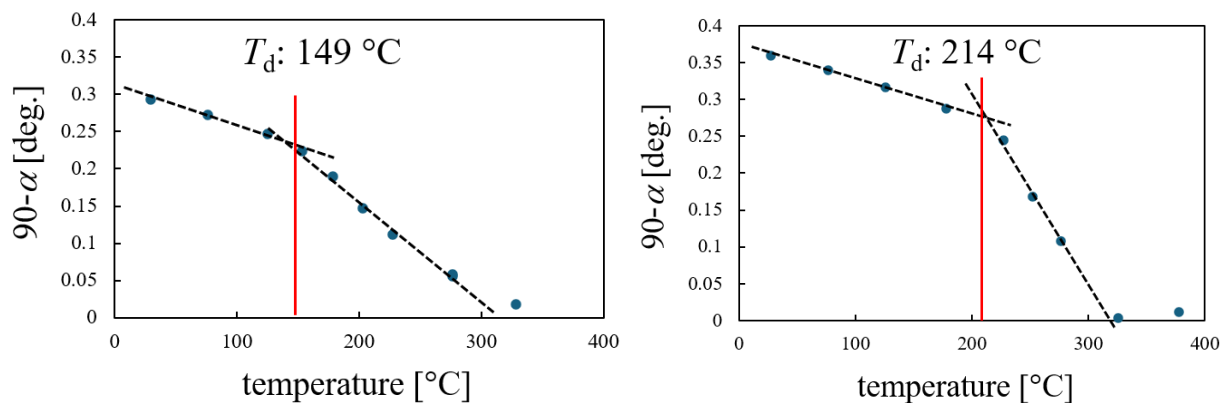


図 5. 普通焼成試料 (OF、左) と急冷試料 (Q、右) の菱面晶格子歪み $90^\circ-\alpha$ の温度依存性

したがって、急冷処理によって室温における菱面晶構造の歪みが強められることがわかった。温度上昇に伴い、両試料の菱面晶格子歪みは徐々に減少した。OF 試料では約 149°C で格子歪みの減少挙動が大きく変化したのに対し、Q 試料では格子歪みがより高温まで維持され、その変化温度は約 214°C であった。急冷処理によって格子歪みの変化温度が約 65°C 高温側へ移動することが明らかとなった。この結果から、菱面晶歪みが強化され、 T_d の高温安定化に起因することが明らかになった。したがって、急冷処理による T_d の上昇は、主結晶相の変化によって生じるのではなく、高温状態で変位しているビスマスイオンの配置が急冷によって凍結され、Bi-O 結合を含む局所構造の凍結状態が室温まで保持された結果、菱面晶格子歪みの熱的安定性が向上したと考えられる。また、放射光 X 線回折から求めた菱面晶格子歪みの変化温度領域が、誘電温度特性から求めた T_d 結果と一致することを確認した。一方、従来の T_d 評価では、試料に分極処理を施した後、圧電特性または誘電特性の温度依存性を測定する必要があった。分極処理によって結晶格子歪みを変化させ、 T_d を制御する研究も報告されている [1]。本研究では、電場を印加する分極処理とは異なり、簡便な急冷熱処理によっても菱面晶格子歪みを変化させられることを見出した。以上の結果から、急冷処理した試料にさらに分極処理を施すことで、 T_d を一層上昇させられる可能性があると考えている。

4. まとめ

本研究では、普通焼成および急冷処理したビスマス系非鉛圧電セラミックスについて、高エネルギー放射光 X 線回折を用いて結晶構造の温度依存性を評価し、急冷による脱分極温度 T_d 上昇の構造的起源を明らかにした。

普通焼成試料と急冷試料のいずれにおいてもペロブスカイト型構造が確認され、急冷処理によって新たな結晶相は生成しないことがわかった。一方、詳細な構造解析を行った結果、急冷試料では普通焼成試料よりも菱面晶格子歪が大きく、その格子歪が高温まで維持されることが

明らかとなった。格子歪の変化温度は、普通焼成試料では約 149 °C、急冷試料では約 214 °C であり、急冷処理によって約 65 °C 高温側へ移動した。以上より、急冷処理によるビスマス系非鉛圧電材料の T_d 上昇を、菱面晶格子歪の増大とその熱的安定化に基づいて説明できることを示した。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Eva-Maria Anton, Wook Jo, Dragan Damjanovic, and Jürgen Rödel, “Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, pp. 094108, 2011.
- 2) Hiroki Muramatsu, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka, “Quenching effects for piezoelectric properties on lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 10S, pp. 10TB07, 2016.