

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18241

研究課題名(和文) Aサイト複合ペロブスカイトのリラクサー相を利用した高温キャパシタ用誘電体の創製

研究課題名(英文) Creation of dielectric materials for high-temperature capacitor applications using relaxor phases of A-site complex perovskites

研究代表者

萩原 学 (Hagiwara, Manabu)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教

研究者番号：30706750

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非鉛系のリラクサーであるチタン酸ビスマスカリウム(BKT)系固溶体の組成探索により、広い温度範囲で高い誘電率を示す誘電体を創生することを目的とした。まず水熱法を利用して作製した高品質BKTセラミックスの誘電応答を解析し、BKTが示すリラクサー-強誘電体相転移のメカニズムを明らかにした。また、直流電界および圧縮応力下での誘電応答も測定し、BKTの電界-温度および応力-温度相図を始めて報告した。つづいてBKTに対してチタン酸ストロンチウムを固溶させることでリラクサー相を安定化させるとともに誘電率最大温度を室温付近まで低下させ、広い温度範囲で1000以上の比誘電率を示す誘電体を作製した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop high-temperature dielectric materials using the relaxor phase of bismuth potassium titanate (BKT). We first studied the mechanism underlying the spontaneous relaxor-ferroelectric phase transition of BKT through analyses of dielectric responses of high-quality ceramic samples fabricated via a hydrothermal process. We found that the transition was triggered by freezing of the thermal fluctuation of polar nanoregions existing in the relaxor phase. We also measured the dielectric responses of BKT under biasing electric field and uniaxial load. Based on these results, electric field-temperature and stress-temperature phase diagrams are firstly determined for BKT. We then fabricated solid solutions between BKT and strontium titanate (ST), (1-x)BKT-xST, to shift the dielectric maximum temperature of BKT toward room temperature. Consequently, 0.5BKT-0.5ST ceramics showed high dielectric permittivity exceeding 1000 in a wide temperature range up to 300 °C.

研究分野：無機材料化学

キーワード：誘電体 セラミックス リラクサー 水熱法 Aサイト複合ペロブスカイト 高温

1. 研究開始当初の背景

モーターや電気自動車用途のパワーエレクトロニクス回路に使用されている Si 系パワー半導体を炭化ケイ素 (SiC) 系の次世代パワー半導体で置き換えることにより、数 10% もの電力損失の削減や 200 を超える高温での動作が可能になる。これに伴い、パワーエレクトロニクス用の平滑回路やスナバ回路で使用される積層セラミックキャパシタ (MLCC) には、高温・高電圧下でのより高い性能と信頼性が求められている。しかし、これまで MLCC 用の誘電体として用いられてきたチタン酸バリウム BaTiO_3 (BT) はキュリー点が 130 程度と低く、それ以上の温度では誘電率が急激に減少してしまう。したがって、BT ベースの強誘電体材料ではこのような高温用途に対応することができない。

通常の強誘電体である BT 系とは異なり、より広い温度範囲で安定した高い誘電率を示す材料として、リラクサー強誘電体と呼ばれる一連の材料がある。しかし、多くのリラクサーは、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に代表されるように鉛ベースの化合物であるため、鉛の環境負荷への懸念から実用化が難しい。実際、リラクサーを用いた MLCC の研究は 1970 年代から 1990 年代後半までは盛んに行われていたが、現在ではほとんど行われていない。そこで、鉛系に変わる新しい非鉛系のリラクサー材料が開発されればこのような現状を打破することが可能になると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、非鉛系リラクサーの一つとして知られるチタン酸ビスマスカリウム ($\text{B}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BKT)) に着目し、その基本物性、特に BKT が示すリラクサー挙動の起源を理解するとともに、BKT を基とした固溶体の組成探索によって室温から 300 程度までの広い温度範囲で高い誘電率を示す新しい高温キャパシタ用誘電体の創製を目的とした。

3. 研究の方法

(1) BKT のリラクサー特性の起源を理解し、キャパシタ用誘電体に利用するためには、高品質な BKT 系セラミックス試料の作製が不可欠である。BKT は揮発性の高い元素であるビスマスおよびカリウムを含み、また融点が比較的低いことから、通常の固相反応に立脚したプロセスではセラミックスの作製が難しい。研究代表者らによるこれまでの研究において、水熱合成法によって合成した BKT 微粉体を焼結することで高品質なセラミックスが得られることがわかってきたが、その理由は明らかになっていなかった。そこでまず、水熱法によって BKT 粉体を合成し、その微細構造や組成・欠陥を詳細に調べることで、水熱 BKT 粉体が示す優れた焼結性の起源を欠陥化学的な観点から説明した。

(2) BKT は 300 以上の高温ではリラクサー挙動を示すが、温度低下によって BT と同じような通常の強誘電体に自発的に (外場の印加なしに) 相転移する。そのため、室温を含む幅広い温度範囲で BKT の挙動を利用するためにはリラクサー-強誘電体相転移のメカニズムを詳細に知る必要があった。そこで、水熱法を利用して作製した BKT セラミックスの誘電特性を幅広い温度・周波数において測定し、その解析によって BKT における強誘電秩序の発展とリラクサー-強誘電体相転移のメカニズムを調べた。また、直流電場あるいは圧縮応力下での誘電応答も同様に測定し、リラクサー-強誘電体相転移におよぼすこれらの外場の効果を調査した。

(3) 純粋な BKT は温度の上昇に伴って 300 付近で強誘電体からリラクサー相へと転移し、さらに高温の 380 程度の温度で誘電率の最大値を示す。キャパシタ用誘電体としての応用を考えた場合には、リラクサー相を安定化させ、誘電率最大温度を室温付近までシフトさせる必要があった。そこで BKT と他のペロブスカイトとの固溶によって誘電特性の改善を試みた。具体的には固溶体を形成する相手として、極低温まで常誘電体である (強誘電体にならない) チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 (ST) を選択し、水熱法で合成した BKT 粒子と ST 粒子との反応焼結によって様々な割合の $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ セラミックスを作製し、その誘電特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 水熱法で合成した BKT 粒子について詳細なキャラクタリゼーションを行なった結果、BKT 粒子は多量の水酸基を欠陥として格子の酸素位置に含み、またその電荷補償のためにビスマス空孔も含むことがわかった。さらに、図 1 に示すように BKT 粒子の表面にはナノサ

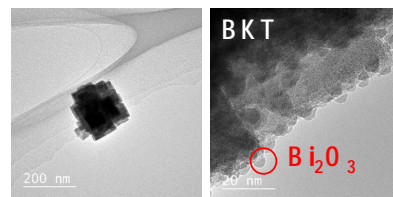


図 1 水熱法により合成した BKT 粒子の透過型電子顕微鏡像：(左) 低倍率、(右) 高倍率

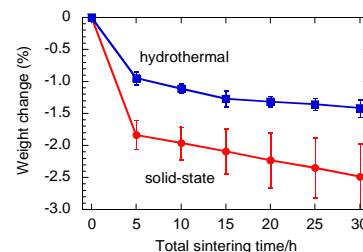


図 2 水熱法および固相法で合成した BKT 粉体を 1050 で焼結した際の焼成時間と重量変化の関係

イズの酸化ビスマスが堆積し、粒子全体として $\text{Bi}:\text{K}:\text{Ti} = 1:1:2$ の化学量論組成が保たれていることもわかった。また、高温焼結中のビスマス、カリウムの揮発による重量減少の割合を通常の固相プロセスで合成した BKT と比較したところ、焼結の初期における重量減少が水熱合成粒子では半分程度に抑えられていることがわかった(図2)。以上の結果から、水熱法で合成した BKT 粒子では、粒子表面に堆積した酸化ビスマスが高温焼結中に液相となって焼結を促進し、その結果として緻密化までに生じるビスマスやカリウムの揮発を抑制することを明らかにした。

(2)水熱合成 BKT 粉体から作製した高品質 BKT セラミックスについて、複素誘電率(図3)および脱分極電流の温度依存性を測定し、それらの解析によって BKT が示すリラクサー-強誘電体相転移の起源を考察した。その結果、以下の2点がわかった。

- BKT のペロブスカイト型構造の A サイトにある Bi^{3+} イオンと K^+ イオンの空間的にランダムな分布が BKT のリラクサー挙動発現の起源である。
- 温度の低下とともに BKT のリラクサー相が有するナノ分極領域の熱運動が穏やかになり、300 付近で凍結することが引き金となって、長距離の強誘電秩序をもつ強誘電体相への自発的な相転移が起こる。

また、直流電界や圧縮応力下での誘電率の測定結果から、これらの外場と相転移温度の関係性を明らかにし、BKT に関する電界-温度お

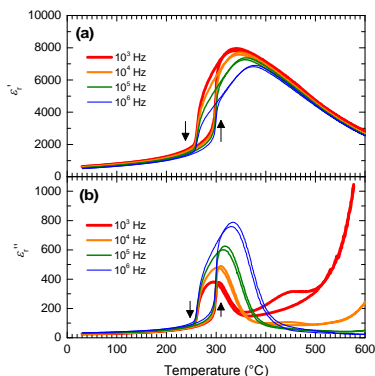


図3. BKT セラミックスの誘電率の(a)実部および(b)虚部の温度および周波数依存性

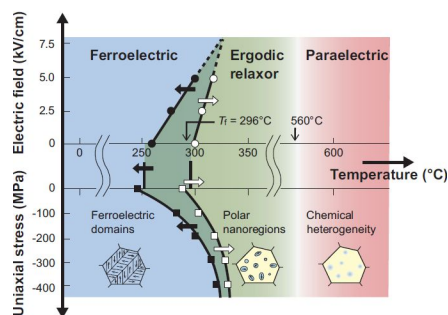


図4. BKT に関する温度-電界および温度-応力相図

よび応力-温度相図を始めて報告した(図4)。さらに、セラミックスを焼結した後の高温からの冷却速度によって Bi^{3+} と K^+ の分布を変え、リラクサー相と強誘電体相の相対的な安定性を変化させることができることも明らかにした。特に、高温から極めてゆっくりと冷却した場合にはリラクサー相が安定化し、室温まで強誘電体相に相転移しないという顕著な効果が現れた。

(3) BKT は高温のリラクサー相で高い誘電率を示すが、誘電率が最大となる温度(T_m)が380 付近と高い。これを室温付近まで低下させるために ST との固溶体を作製し、その誘電特性を評価した。まず粒径 300 nm 程度の市販の ST 粉体と水熱合成した BKT 粉体を混合して反応焼結させることで $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ セラミックスの作製を試みたが、反応が十分に進まず、組成的に均一なセラミックスを作製することができなかった。そこで粒径 50 nm 程度の微細な ST 粒子を水熱法によって合成し、これを反応焼結に用いたところ均一な試料を得ることに成功した。作製した $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ セラミックスの T_m は ST 固溶量 x の増大とともに顕著に低下し、 $x=0.5$ の試料では 50 付近となった(図5)。その結果、この $0.5\text{BKT}-0.5\text{ST}$ セラミックスは室温から 300 程度までの広い温度領域で 1000 以上の高い誘電率を示した。これらの結果から BKT を基にした非鉛リラクサー材料が、高温キャパシタ用誘電体として有望であることが示された。

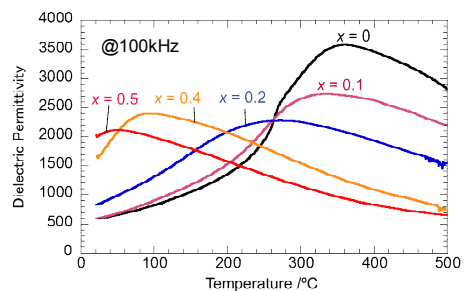


図5. $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ セラミックスの誘電率の温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara, Effect of thermal history on stability of the relaxor state in $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, No. 10S, 2017, 10PC03.

DOI: 10.7567/JJAP.56.10PC03

Manabu Hagiwara, Yoshitaka Ehara, Nikola Novak, Neamul H. Khansur, Azatuhi Ayrikyan, Kyle G. Webber, Shinobu Fujihara, Relaxor-ferroelectric crossover in $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$: Origin of the spontaneous phase transition and effects of external fields, Physcal Review B, 査読有, Vol. 96, No. 1, 2017, 014103.
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.014103

Makoto Ito, Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara, Hydrothermal synthesis of lead-free perovskite $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ powders, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 125, No. 6, 2017, pp. 454-457.
DOI: 10.2109/jcersj2.16263

Manabu Hagiwara, Makoto Ito, Shinobu Fjihara, Defects and microstructure of a hydrothermally derived $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ powder, " Journal of Asian Ceramic Societies, 査読有, Vol. 5, No. 1, 2015, pp. 31-35.
DOI: 10.1016/j.jascr.2016.12.003

〔学会発表〕(計5件)

萩原学、藤原忍、チタン酸ピスマスカリウムにおける強誘電秩序の形成、第34回強誘電体応用会議、2017年6月3日、コープイン京都(京都府京都市)

伊藤洵、萩原学、藤原忍、水熱法を利用した $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 非鉛圧電セラミックスの作製、日本セラミックス協会2017年年会、2017年3月18日、日本大学駿河台キャンパス(東京都千代田区)

Manabu Hagiwara, Yoshitaka Ehara, Shinobu Fujihara, Spontaneous relaxor to normal ferroelectric phase transition in $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, 2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, August 25th, 2016, Darmstadt, Germany

Makoto Ito, Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara, Fabrication of Zr-substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics via a hydrothermal process, 2016 Joint IEEE International Symposium on the

Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, August 23th, 2016, Darmstadt, Germany

Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara, Processing, phase transition, and piezoelectric properties of bismuth potassium titanate $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics, The 11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, August 10th, 2016, Seoul, Korea

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

萩原学 (HAGIWARA, Manabu)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号: 30706750

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし