

平成 22 年 4 月 19 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360299

研究課題名（和文）新規チタン酸バリウムの物性解明と実用化に向けたプロセス技術開発

研究課題名（英文）Elucidation of Physical Properties of Novel Barium Titanate and Development of Process Technology for Application

研究代表者

秋重 幸邦（AKISHIGE YUKIKUNI）

島根大学・教育学部・教授

研究者番号：30150981

研究成果の概要（和文）：高温で分解するため合成が困難とされていた新規チタン酸バリウム  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  について、実用化に向けたプロセス技術の開発を行った。ゾル・ゲル法で作製した粒子を出発原料にして、スパークプラズマ焼成という特殊技術をもちいることで、セラミックスの緻密化や配向制御ができた。また、 $\text{MnO}_2$  を焼結助材に用いることで、通常の焼成法でもセラミックスを緻密化できることが分かった。KF を添加すると、キュリー温度  $T_c$  は急激に低下し、リラクサー状態が現れる。単結晶育成では、長さ 3～5 mm 程度の結晶を得た。

研究成果の概要（英文）：On novel barium titanate ( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ), which is difficult to synthesize because it decomposes at high temperatures, we tried to develop process technology for application. By using sol-gel powders as a starting material and a Spark Plasma Sintering technique, dense and orientated ceramics were synthesized. Furthermore, by using  $\text{MnO}_2$  as sintering-additives, dense ceramics were successfully synthesized without using any special sintering techniques. In KF-doped  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ , the Curie-temperature  $T_c$  steeply decreases with increasing content of KF, and a relaxor state appears. Single crystals with 3-5 mm in length were obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	10,600,000	3,180,000	13,780,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 無機材料・物性

キーワード：誘電体物性、セラミックス、単結晶育成、ナノ材料、配向制御、鉛フリー

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体及び圧電体を不揮発性メモリーやメムス（MEMS：Micro Electro

Mechanical Systems)として実用化するための薄膜作製技術の進展に伴い、強誘電体薄膜の物性に関係した新規な現象が次々に見出され、Nature 誌や Science 誌に頻繁に登場

している。一方、環境への配慮から、圧電体の代表である PZT (チタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶) を非鉛化する試みが、欧州、日本などで精力的に進められている。本研究で扱う BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、鉛フリー強誘電体探索の過程で、2003 年に申請者によって強誘電性が発見された物質である。

BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、強誘電体の代表物質で広く利用されているチタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> に比べて、転移温度  $T_C$  が 350°C も高く、誘電率も 2.5 倍ほど大きく、高温での誘電損失が小さいなど、BaTiO<sub>3</sub> に優る応用的可能性を秘めている。しかし、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、1150°C 以上で BaTiO<sub>3</sub> と Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> に分解し、1350°C で融解するため、急冷法で小さな針状結晶が得られているにすぎず、また、通常の BaO と TiO<sub>2</sub> を用いた固相反応にて、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の粉体を作ることも難しい。従って、圧電定数や電気光学効果など基礎的物性がまだ測定されていない状況にある。さらに、実用化のためには、たとえ緻密セラミックスが得られたとしても、セラミックスの粒子配向や分極をそろえるなどのプロセス技術開発が必要となる。

## 2. 研究の目的

潜在的に大きな能力を秘めている BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の機能性セラミックスの作製技術や単結晶育成技術を確認し、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の物性を明らかにすることが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

本研究では、1) 申請者が開発したゾル・ゲル法で BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉体を合成し、放電焼結法 (SPS: Spark Plasma Sintering) にて緻密セラミックスを作製する。2) 粒成長方向の制御や分極処理などの機能性セラミックス作製のためのプロセス技術を確認する。3) このセラミックスに、異元素を置換し、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をベースにしたリラクサー (周波数分散型の散漫相転移を示す) 強誘電体の開発を行う。4) 新規強誘電体 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大型結晶の育成法を確認する。そのために、新たに坩堝降下型の垂直ブリジマン炉を購入する。5) この単結晶を用いて、酸素欠損に注意しながら、誘電性、圧電性、電気光学効果などの基礎物性を広い温度域で明らかにする。

## 4. 研究成果

本研究において、下記に記述する研究成果が得られ、論文 12 編、研究発表 27 件、特許出願 4 件、特許取得 1 件等で、公表した。

(1) チタニウムテトライソプロキシドとバリウムジエトキシドを原料としたゾル・ゲル

法を用い、650°C の低温で焼成することで、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子を合成した。さらに、放電プラズマ焼結法 (SPS 法) を用い、20MPa・1000°C・5 分の焼成で、相対密度 96% 以上の緻密セラミックスを焼成に成功した。

(2) KF を僅か数% 添加した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> セラミックスにおいて、室温付近にピークを持つリラクサーを作り出すことができた (Appl. Phys. Lett. 2008、論文⑤)。図 1 に、KF 添加 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> セラミックスの誘電率の温度依存を示す。無添加 (KF0%) では 380°C 付近にあったブロードなピークは、KF1% で 100°C 付近まで低下し、周波数依存の誘電分散が表れている。

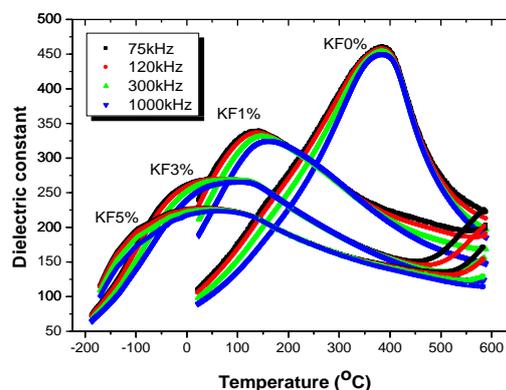


図 1. KF 添加 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> セラミックスの誘電率の温度依存。

(3) グレイン制御技術を確認するため、ホットホージ法と組み合わせた SPS 法を試み、軸性応力により BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 直方向に *b* 軸がそろったグレインが成長することが、SEM や誘電測定から明らかとなった (Jpn. J. Appl. Phys. 2009、論文③)。図 2 に、セラミックスを割った断面での SEM 像を示す。*b*-軸に長い粒成長がみられる。

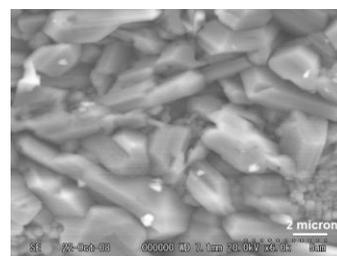


図 2. セラミックス断面の SEM 像：粒子の配向が幾分揃っている。

(4) 融点が低くグレインの液相成長を促す酸化マンガン焼結助材に選び、添加濃度や焼成温度を詳細に調べた。ゾル・ゲル法で作製した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末に、MnO<sub>2</sub> を 0.2~0.8wt%

添加し焼成したところ、 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  が分解することなく  $1250^\circ\text{C}$  まで存在できることを見出した。更に、 $1250^\circ\text{C}$  での 2 回焼成により、相対密度 95% 以上の緻密セラミックスを作製できることを明らかにした (学会発表①、特許申請②)。通常焼成でセラミックスを焼成できることから、この成果は積層セラミックコンデンサーなどの応用のための基技術となりうる。

(5)  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の大型単結晶を育成するために、移動溶融帯フローティングゾーン法 (TSFZ 法) や坩堝降下炉を用いた垂直ブリジマン法での育成実験を進め、降下速度や温度制御などの条件出しを行った。図 3 に示すように、長さ 3~5 mm のこれまでより大きな単結晶を育成することができたが、実用的な大きさの単結晶を得るまでには至らなかった (論文⑦)。



図 3.  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  単結晶。

(6)  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の相転移機構を解明する目的で  $\text{BaTiO}_3$  に KF を添加した単結晶を育成する技術を見出した。KF 添加  $\text{BaTiO}_3$  の単結晶及びナノ粒子の製造法で 2 つの特許を申請した (特許申請③、④)。KF 添加による物性の違いを  $\text{BaTiO}_3$  と  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の両物質で比較した。図 4 に、Ba-Ti 系酸化物の誘電率の温度特性を比較して示す。

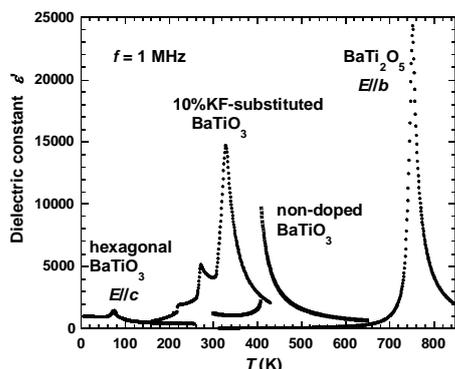


図 4. Ba-Ti 酸化物強誘電体の誘電率の比較。

(7) その他の成果として、 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  前駆体ゲルが室温での紫外線や照射で可視域にプロ

ードな発光特性を示すことを見出し、特許申請を行った (特許①)。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

① Y. Akishige, & Y. Hiraki, Piezoelectric Properties near the Tricritical Point in KF-doped  $\text{BaTiO}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 09KD01(1-4), (2009) 査読有.

② S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige, & S. Kojima, Enhanced Polarization Fluctuation in KF-Substituted  $\text{BaTiO}_3$  Single Crystals, Phys. Rev. B, **80** 012102(1-3), (2009) 査読有.

③ Y. Akishige, J. Xu, H. Shigematsu, S. Morito, & T. Ohba, Synthesis of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Nanopowders by Sol-Gel Method and the Dielectric Properties of the Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 051402(1-5), (2009) 査読有.

④ Y. Akishige, Phase Diagram of KF-doped  $\text{BaTiO}_3$  Single Crystal, Ferroelectrics, **369**, 91-97, (2008) 査読有.

⑤ J. Xu, & Y. Akishige, Relaxor in KF-doped  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Ceramics by Spark Plasma Sintering, Appl. Phys. Lett. **92**, 052902(1-3), (2008) 査読有.

⑥ J. Xu, & Y. Akishige, KF-doped  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Ferroelectric Ceramics by Solid State Reaction of KF and Sol-Gel-Derived  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Powders, Appl. Phys. A, **90**, 153-157, (2008) 査読有.

⑦ E. Walker, A. Neogi, & Y. Akishige, Utilization of Traveling Solvent Floating Zone Method in the Growth of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Crystal, Memoirs of the Faculty of Education, Shimane University, **41**, 141-148, (2007) 査読無.

⑧ J. Xu, & Y. Akishige, Synthesis and Dielectric Properties of KF-Doped  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  Ceramics, Ferroelectrics, **356**, 24-30, (2007) 査読有.

⑨ H. Shigematsu, Y. Akishige, S. Gvasaliya, V. Pomjakushin, S. Lushnikov, & S. Kojima, Neutron Power Diffraction Study of the Phase Transition in  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ , Ferroelectrics **346**, 43-48, (2007) 査読有.

〔学会発表〕(計 27 件)

①本多一雄、塚田真也、秋重幸邦、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> セラミックスの作製と誘電特性、中国四国北九州地区誘電体シンポジウム、2009年12月12日、岡山大学.

②[シンポジウム講演] 秋重幸邦、精密組成制御によるBaTiO<sub>3</sub>の巨大応答、日本物理学会2009年秋季大会、2009年9月25日、熊本大学.

③ [Invited talk] Y. Akishige, Thermal Properties of Ferroelectric BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A comparison with Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>, The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Nov.30-Dec.2, 2008, Yokohama Media and Communication Center, Yokohama, Japan.

④[Invited talk] Y. Akishige, Ferroelectric Properties of KF-doped BaTiO<sub>3</sub> and BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, The 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Jun.15-19, 2008, Vilnius University, Lithuania.

⑤ 秋重幸邦、徐軍、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子を用いたセラミックスの合成と物性、第 24 回強誘電体応用会議、2007 年 5 月 23-26 日、京都.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

① 名称: チタン酸バリウム系蛍光物質  
発明者: 秋重幸邦  
権利者: 島根大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-286076  
出願年月日: 2009 年 12 月 17 日  
国内外の別: 国内

② 名称: BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系強誘電性セラミックス製造方法  
発明者: 秋重幸邦  
権利者: 島根大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-148621  
出願年月日: 2009 年 6 月 23 日  
国内外の別: 国内

③ 名称: チタン酸バリウム系結晶の製造方法  
発明者: 秋重幸邦  
権利者: 島根大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-63809 号

出願年月日: 2009 年 3 月 17 日

国内外の別: 国内

④ 名称: KF を含有するチタン酸バリウム系圧電体またはその製造方法

発明者: 秋重幸邦

権利者: 島根大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-122088 号

出願年月日: 2007 年 5 月 7 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

① 名称: チタン酸バリウム結晶、コンデンサ、光スイッチおよびFRAM

発明者: 秋重幸邦、深野勝洋

権利者: 島根大学

種類: 特許

番号: 特許第 4 0 5 1 4 3 7 号

取得年月日: 2007 年 12 月 14 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://physics.edu.shimane-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋重 幸邦 (AKISHIGE YUKIKUNI)

島根大学・教育学部・教授

研究者番号: 30150981

(2) 研究分担者

松本 一郎 (MATSUMOTO ICHIRO)

島根大学・教育学部・准教授

研究者番号: 30335541

重松 宏武 (SHIGEMATSU HIROTAKE)

島根大学・教育学部・准教授 (H19-H20)

→山口大学・教育学部・准教授

研究者番号: 40281068

徐 軍 (XU JUN)

島根大学・プロジェクト研究推進機構・研究員 (H19-H20)

→武漢工程大学・教授

研究者番号: 30448203

(3) 連携研究者

なし