

Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PbTiO₃ 系誘電体セラミックスの 傾斜化による誘電率 - 温度特性の制御

八木慎太郎・松井和也・中谷学史・水谷 守・太田敏孝

名古屋工業大学, セラミックス基盤工学研究センター
〒 570-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Permittivity-Temperature Characteristic of Graded PMT-PT Ferroelectric Ceramics

Shintaro YAGI, Kazuya MATSUI, Norifumi NAKATANI, Mamoru MIZUTANI, Toshitaka OTA

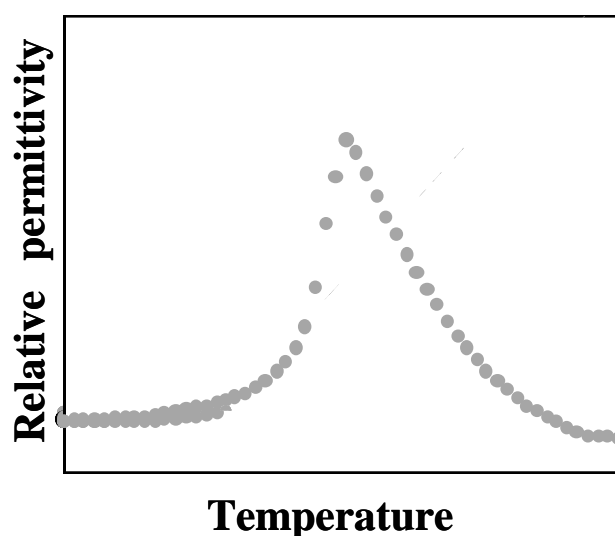
Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan

Functionally graded Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics, which had a continuously varying graded composition from one surface toward the other of the specimen in a material, were examined with respect to their dielectric property. Specimens were prepared by sintering superposed layers of green compact of (1-x)PMT-xPT solid solutions with different values of x. The non graded (1-x)PMT-xPT ceramics showed the maximum relative permittivity at the Curie temperature. The Curie temperature shifted to higher temperature with increasing x. On the other hand, the profile of relative permittivity () vs temperature (T) broadened in the case of the graded (1-x)PMT-xPT ceramics. The profile became flatter by varying volume ratio of layers. The relative permittivity was 5500±10% at the temperature range from -55 to 125 . In addition, when Cr₂O₃ was added as a sintering agent, the densification and grain growth were promoted.

1. 緒言

BaTiO₃ に代表されるペロブスカイト型強誘電体はコンデンサー材料として広く用いられている。しかし、その比誘電率はキュリー点で鋭いピークを示すため、実用上好ましくない。そこで、比誘電率の温度特性を平坦化するために、Sr などのシフトや Ca などのディプレッサの添加によりキュリー点を室温付近まで低下させるとともに、そのピークをブロードにして温度依存性を低減させることが行われている。また、キュリー点の異なるものを複合することによっても温度特性の平坦化が行われている。その応用例として、最近ではコアシェル構造を形成させることにより、例えば X7R 規格 (-55 ~ 125 において最大静電容量変化率が 15% 以内) が達成されている¹⁾。さらに、異なった温度にキュリー点を有する多成分の複合体からなる試料では比誘電率 - 温度特性がより全体に広がり、温度依存性が全くない特性が期待できると考えられる。

一般に複合体の比誘電率は、(1) 式の数則で表される。また、下限と上限を表す平板の直列及び並列モデルとして、(2) 及び (3) 式がある²⁾。



$$\log \epsilon' = v_i \cdot \log \epsilon'_i \quad (1)$$

$$1/\epsilon'' = v_i/\epsilon''_i \quad (2)$$

$$\epsilon' = v_i \cdot \epsilon'_i \quad (3)$$

ここで、 ϵ'_i 及び v_i は、各相の比誘電率及び体積分率を表す。著者らはこの上限を表す並列モデルに着目し、Fig.1 に示すようなアイデアに基づいて、組成の少しずつ異なる Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 固溶体を順次積層して、即ち、一つの試料中で組成を端から端に傾斜させることにより、多成分系の複合体を作製した。その結果、(3)式からの計算値と一致して高い比誘電率で、しかも、端成分のキュリー点間の温度範囲において、平坦な温度特性を見いだした^{3,4}。また、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 系においては、室温から 125 の温度範囲において 10000 ± 2% の平坦で高い比誘電率を得た⁵。本実験では、キュリー点が -98 の Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ と 490 の PbTiO₃ を用いて、さらに広い温度範囲において平坦な温度特性を持つ誘電体の作製を試みた。

2. 実験方法

出発原料としては、市販試薬 PbO (WAKO 製), MgO (WAKO 製), Ta₂O₅ (WAKO 製), 及び TiO₂ (WAKO 製) を用いた。なお、MgO と Ta₂O₅ はコランバイト法により、あらかじめ MgTa₂O₆ 組成として使用した^{6,7}。これらの原料を目的の組成比になるように秤量し、湿式混合、乾燥後、800 で 5 時間、仮焼を行い、(1-x)PMT-xPT 粉末とした。各粉末の組成は、x が 0.07, 0.13, 0.19, 0.25, 0.31, 0.37, 0.43 の計 7 種類である。また一部試料については 0.1wt% の Cr₂O₃ を焼結促進剤として添加した⁸。得られた粉末は、バインダーとして 0.1N ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液 4 ~ 5wt% 添加した後、30 メッシュのふるいにかけて約 500 μm の粒子に造粒した。

成形は直径 16mm の円筒状金型を用い、一軸加圧により行った。積層する場合は、はじめの組成粉末に対し 100MPa の圧力で 5 分間保持し、次の組成粉末を加え、同様に加圧、この作業を目的回数繰り返し、最後に 200MPa で 10 分間、加圧保持した。この成形体を 450 で 2 時間保持し、バインダー (PVA) を除去した後、100MPa で 20 分間、CIP 成形した。次に、PbTiO₃ 粉末を充填したるつぼ中にて 1250 で 2 時間、焼結を行った。また、Cr₂O₃ を 0.1wt% 添加した試料も同様の手順で作製した。その際、x=0.03, 0.11, 0.19, 0.27, 0.35, 0.43 の計 6 種類とした。

得られた試料を角柱状にカット、研磨後、Ag ペースト (高純度化学研究所) を塗布し、X 線回折 (RIGAKU RINT1100) による組成の同定、SEM - EDS (JEOL-JSM6100) による微構造観察及び元素分析を行った。LCR メーター (Yokokawa HEWLETT PACKARD /HP-4248A) を用いて交流 2 端子法、周波数 1kHz, -80 ~ 150 の温度範囲で比誘電率を測定した。

3. 結果及び考察

PMT 及び PT のキュリー点は -98 及び 490 で、その温度での比誘電率はそれぞれ 7000 及び 9000 である⁹。Fig.2 に x=0.07 ~ 0.43 まで 0.06 ごとに組成を変化させた 7 種類の単一組成試料の比誘電率温度特性を示す。PT の組成が多くなるとキュリー点が高温側へシフトし、ピークが鋭く、比誘電率が大きくなることが確認された。また、Fig.3 に示す X 線回折の結果から、PT リッチになるにつれてピークは高角側にシフトした。

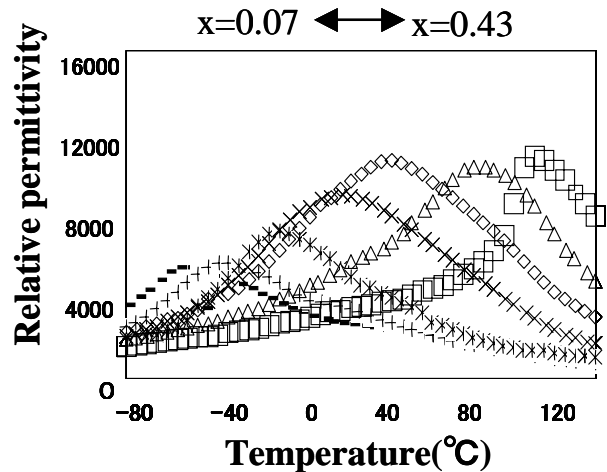


Fig.2 ϵ' vs T profiles for single-phase (1-x)PMT-xPT ceramics (○=0.07, * =0.13, ×=0.19, + =0.25, □ =0.31, △ =0.37, ◇ =0.43)

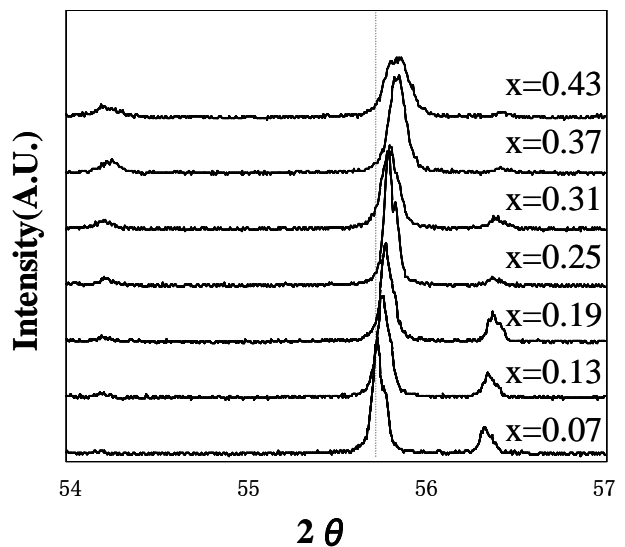


Fig.3 XRD pattern of single-phase (1-x)PMT-xPT

Fig.4 に 7 種類の組成粉末を積層して作製した傾斜試料の比誘電率を示す。体積分率一定で単一層の厚みが一定の試料は、室温付近にキュリー点をもつ単一層の高い比誘電率を反映して上に凸型を示した。一方、体積 control した積層試料 ($x=0.07 \sim 0.43$ で 8:4:2:2:2:3:4 とした) では、より平坦な特性を与え、 $-55 \sim 125$ の温度範囲で比誘電率 $5500 \pm 10\%$ 以内という結果を得た。

この積層試料の上下及び中央部分の XRD パターンを Fig.5 に示す。いずれも単一相のピークを示し、また $2\theta = 55 \sim 57^\circ$ に注目すると x の値が大きいかほどピークが高角側へシフトしており、組成が傾斜していることが確認できた。さらに、積層試料の EDS による分析 (Fig.6) から傾斜化が確認された。即ち、PMT 側ほど Ta が多く、PT 側ほど Ti が多く存在した。なお、SEM 観察の結果、PMT 側では緻密化があまり進行しておらず、気孔が多く存在していることがわかった。

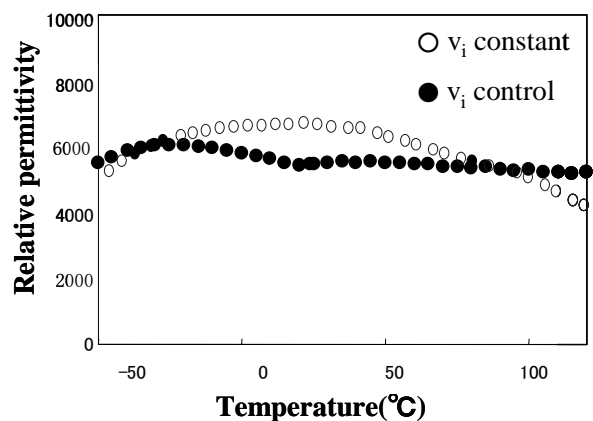


Fig.4 vs T profiles for graded PMT-PT
 v_i constant v_i control

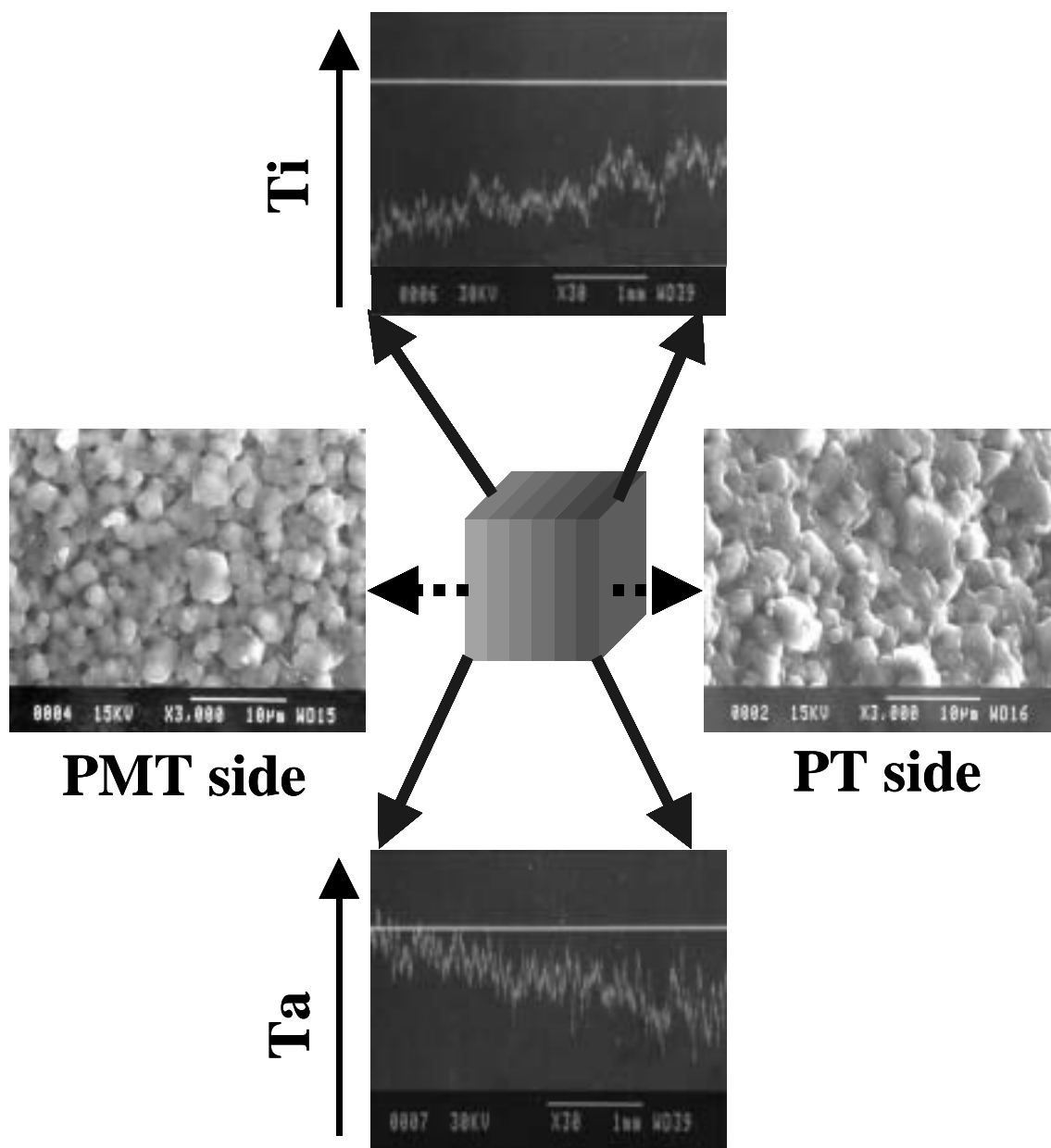


Fig.6 SEM images and line analysis of graded PMT-PT

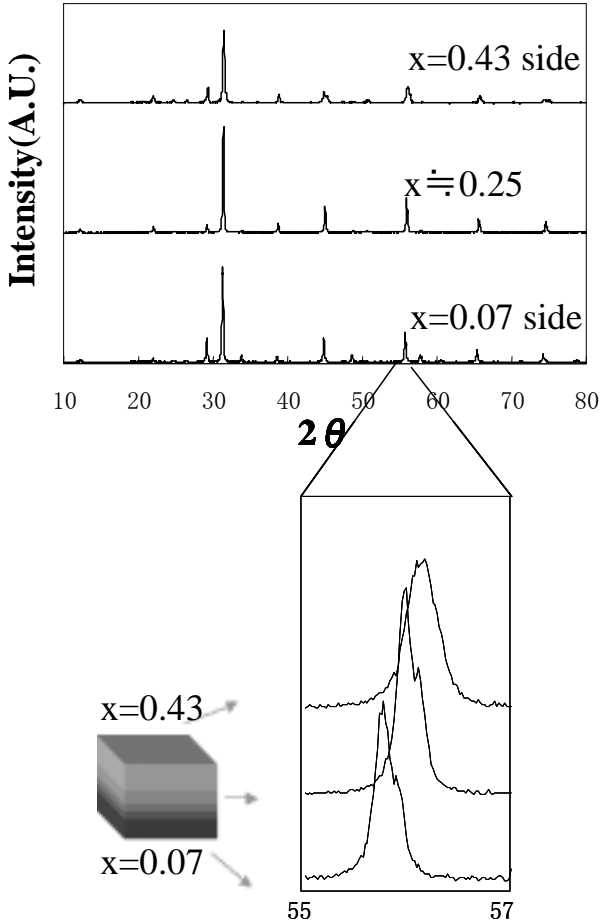


Fig.5 XRD pattern of graded PMT-PT

そこで、次に PMT-PT の焼結に効果があると報告されている Cr₂O₃ を添加することを検討した⁸⁾。Fig.7 に PMT-PT に Cr₂O₃ を 0.1wt% 加えた単一層の比誘電率の温度特性を示した。Cr₂O₃ を添加しなかった場合 (Fig.2) と比べその比誘電率は増加したが、全体的にピークが低温側へシフトした。これは、Cr が固溶したためと考えられる。Fig.8 にこれらを積層した試料の比誘電率の温度特性を示す。なだらかな上に凸型となった。従って低温側、高温側の比誘電率を高めるための検討が必要である。

Fig.9 に Cr₂O₃ 添加積層試料の上下及び中央部分の XRD パターンを示す。これにより、Cr₂O₃ 添加試料も傾斜化されていることが確認できる。Fig.10 の SEM 写真から Cr₂O₃ 添加試料は緻密化されており、焼結促進に有効であることが確認された。

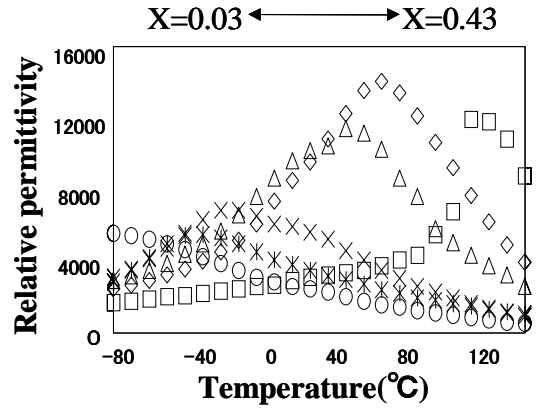


Fig.7 vs T profiles for single-phase (1-x)PMT-xPT Ceramics with Cr₂O₃ (○ = 0.03, * = 0.11, × = 0.19, △ = 0.27, □ = 0.35, ◇ = 0.43)

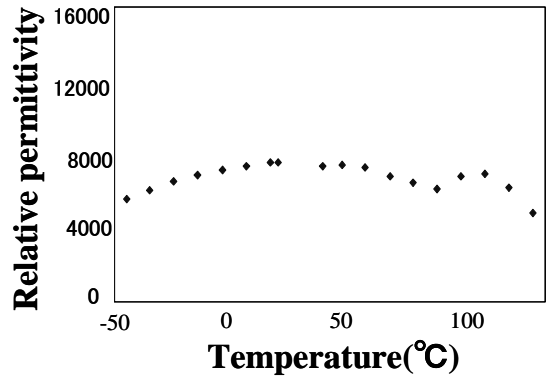


Fig.8 vs T profiles for graded PMT-PT with 0.1wt% Cr₂O₃

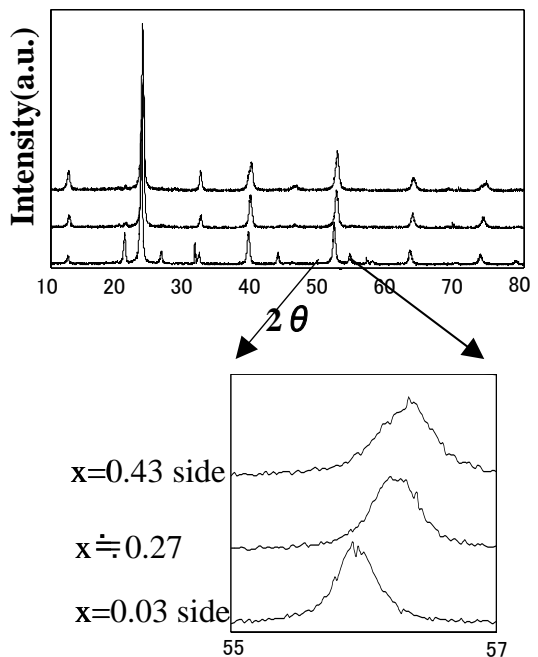
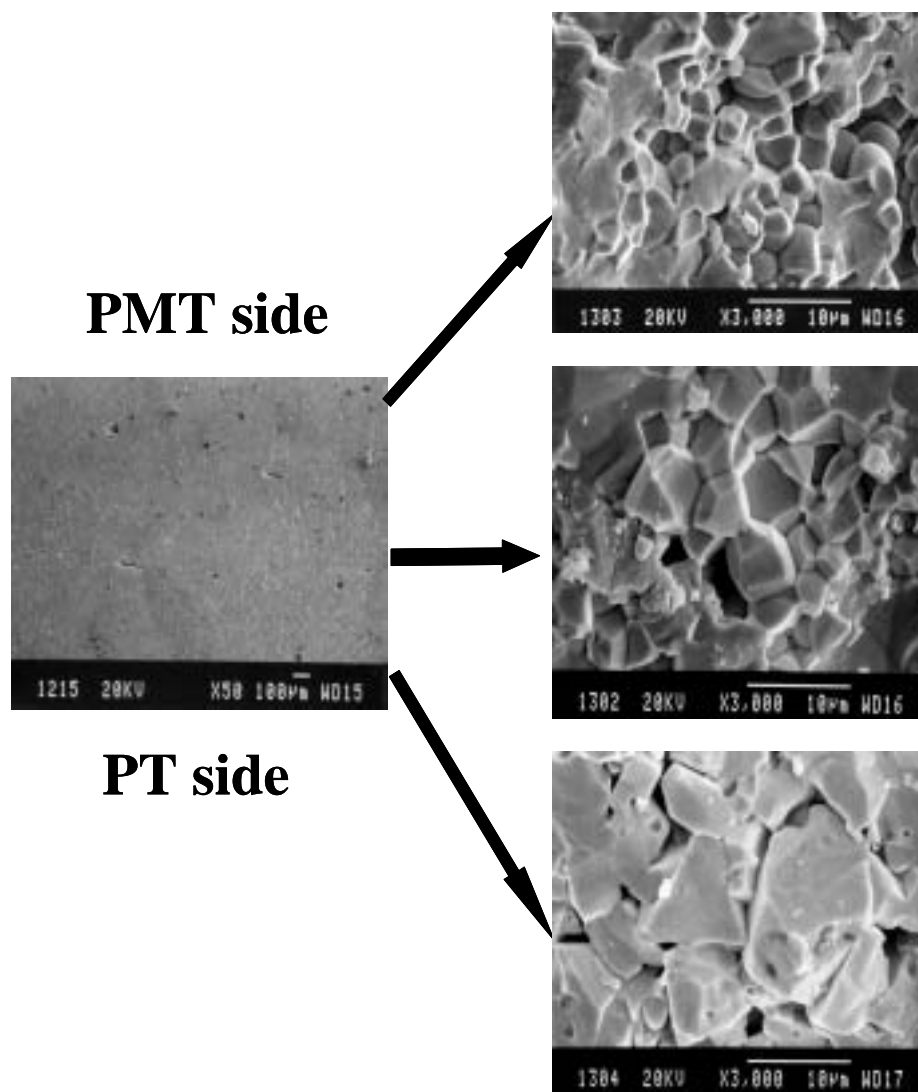


Fig.9 XRD pattern of graded PMT-PT with Cr₂O₃

Fig.10 SEM image of graded PMT-PT with Cr_2O_3

4. まとめ

一つの試料中で、一方の面からもう一方の面に組成が連続的に傾斜した $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ セラミックスの誘電体に関して検討した。試料は、異なった x の値を持つ単一相 $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ 固溶体粉末を積層形成して焼結することにより作製した。単一相 $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ セラミックスの比誘電率はキュリー点でピークを示し、 x の増加とともに高温側へシフトする。一方、これらを積層した傾斜 PMT-PT セラミックスの比誘電率 - 温度特性はブロードとなった。さらに、層の体積を変化させることにより平坦な温度特性が得られた。-55 ~ 125 の温度範囲で、比誘電率は $5500 \pm 10\%$ であった。また、焼結促進及び比誘電率の増加に対し、 Cr_2O_3 の添加が有効であった。

参考文献

- 1) 山下洋八「積層セラミックコンデンサ」学献社 pp.94-99 (1998)
- 2) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., "Dielectric properties"; pp.913-974 in Introduction to Ceramics, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, (1976)
- 3) Ota, T., Tani, M., Hikichi, Y., Unuma, H., Takahashi, M. and Suzuki, H., Ceram. Trans., **100** 51-60 (1999).
- 4) Ota, T., Abe, Y., Hirashita, T., Miyazaki, H., Hikichi, Y. and Suzuki, H., J. Ceram. Soc. Japan., **109** [2] 174-176 (2001).
- 5) Ota, T., J. Fujita, S. Kimura, M. Mizutani, Y. Hikichi, H. Miyazaki and H. Suzuki, J. Ceram. Soc. Japan, **110** 826-829 (2002).
- 6) James, A. R., and Srinivas, K., Mater. Res. Bull., **34** 1301-1310 (1999).
- 7) Kim, N.K., Mater. Lett., **32** 127-130 (1997).
- 8) Jong Man Jung., Seong Won Choi, Jpn. J. Appl. Phys. **37** 5261-5264 (1998),
- 9) 山下洋八, 「ニューセラミックス & エレクトロ・セラミックス」, TIC (株), pp.29-35 (1997)