

圧電セラミックスによる振動を用いた成形機器の研究

小山職業訓練短期大学校 電子技術科

教官 岡野一雄

(昭和62年度研究開発助成 AF-87018)

1. 研究の背景

BaTiO₃セラミックスは圧電素子としてよく知られた材料であり^{1)~3)}、この圧電素子を利用して成形機器に振動を与えながら成形することにより、均一な成形品を製造することが期待される。ところが、このBaTiO₃セラミックスの電気物性は製造条件に大きく依存するため^{4)~6)}、圧電素子のような電子デバイスへの応用を検討する際には、その製造条件と特性の関係を明確にしていく必要がある。

2. 研究の目的

そこで、本報ではこれらの一連の研究のうち、最も基礎的な部分として、BaTiO₃セラミックスの製造条件と電気物性の関係を明らかにする事を目的として検討を行った。なお、製造条件としてはBaTiO₃の特性に顕著に影響を及ぼすと考えられる焼結助剤(SiO₂)の添加量を選び¹⁰⁾、電気物性としては測定が容易でありかつ、高い精度で測定可能な電気伝導度及びその温度依存性を選んだ。

3. 実験方法

出発原料として関東化学社製のTiO₂(98.5%)とをBaCO₃(99%)を用いて、TiとBaが等モル比になるように配合を行い、その配合粉にドナとしてLa₂O₃を0.02wt%、焼結助剤としてSiO₂を0.5~3.5wt%の範囲で添加した。これらの混合粉をベンゼンを媒体としてボールミルで24時間湿式混合した。その後、凍結乾燥を行い、乾燥したパウダを100MPaで一軸加圧成形しφ20mmのペレット状にした。焼成は酸素雰囲気中で焼成温度1300℃、1時間行った。焼成後、セラミックスの

表面を#600のダイヤモンドホイールで研削し、アルミニウム電極を真空蒸着法により蒸着して電気物性測定用の試料とした。また、試料の表面を鏡面研磨し、エッチング処理して走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。電気伝導度の測定は四端子法により行った。なお、電気伝導度の温度依存性は30°~400℃の温度範囲で測定した。また、電気伝導度の周波数依存性は100Hz~500kHzの範囲で測定した。

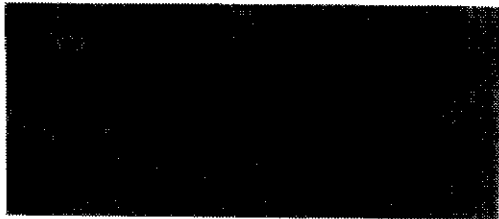
4. 結 果

図1はSiO₂の添加量が0.5~3.5wt%のBaTiO₃セラミックスのSEM写真である。SiO₂の添加量3.0wt%以下の試料の平均粒径はすべて30μm程度であり、粒子の形状、気孔の状態も類似した微構造を示している。一方、SiO₂の添加量3.5wt%の試料の平均粒径は3μm程度と他の試料に比べ著しく小さくなっている。

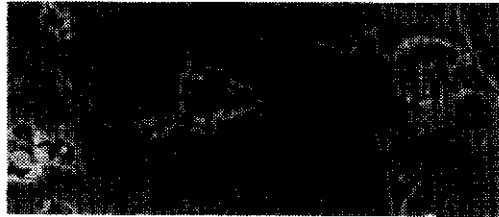
これらの試料について、電気伝導度の温度依存性を測定した結果を図2に示す。この図において、SiO₂の添加量3.0wt%以下の試料は類似した特性を示している。すなわち、300Kにおける電気伝導度は約10⁻¹~10⁻²S/mであり、測定温度30°~120℃の範囲で電気伝導度は温度の上昇に伴い若干上昇し、その活性化エネルギーは約0.15~0.25eVを示している。120°~230℃の範囲での電気伝導度は約3~4桁減少し、PTC効果が現れている。230℃以上の温度では電気伝導度は再び上昇し、活性化エネルギーは約0.9~1.39eVを示している。一方、SiO₂を3.5wt%添加した試料の300Kにおける電気伝導度は、約10⁻¹²S/mであり、測定温度30°~230℃の範囲での電気伝導度は温度



$\text{SiO}_2=0.5\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=1.0\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=3.0\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=3.5\text{wt}\%$

50 μm

⊠1 Scanning electron micrographs of etched surfaces of sintered BaTiO_3 with 0.5~3.5wt% SiO_2 .

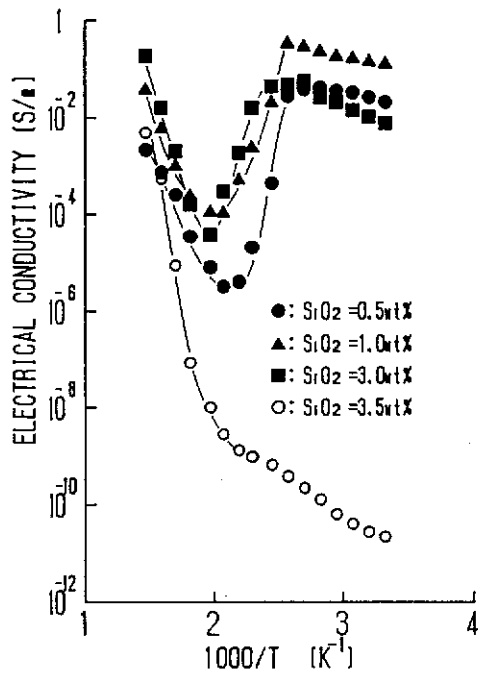


図2 Electrical conductivity of sintered BaTiO₃ as a function of temperature.

の上昇に伴って高くなり、その活性化エネルギーは約0.39eVを示している。230℃以上での電気伝導度の温度依存性は顕著になり、その活性化エネルギーは約2.35eVを示している。

図3は電気伝導度の周波数依存性を測定した結果である。この測定において試料は2種類とした。すなわち、PTC効果を示した試料として、SiO₂の添加量が3.0wt%以下の試料の中からSiO₂の添加量0.5wt%の試料を選び、PTC効果を示さなかった試料としてSiO₂の添加量3.5wt%の試料の2種類を用いた。また、測定温度は転移前の温度として30℃、転移後の温度として250℃を選んだ。

この図において、SiO₂を0.5wt%添加した試料の場合、測定温度が30℃の時は100kHz以上の周波数領域で電気伝導度の周波数依存性が認められる。また、250℃では100Hz以上で電気伝導度の周波数依存性が認められる。一方、SiO₂を3.5wt%添加した試料は、30℃および250℃共に電気伝導度は100Hz以上で周波数依存性を示している。そこで、30℃と250℃で測定した結果を比較する

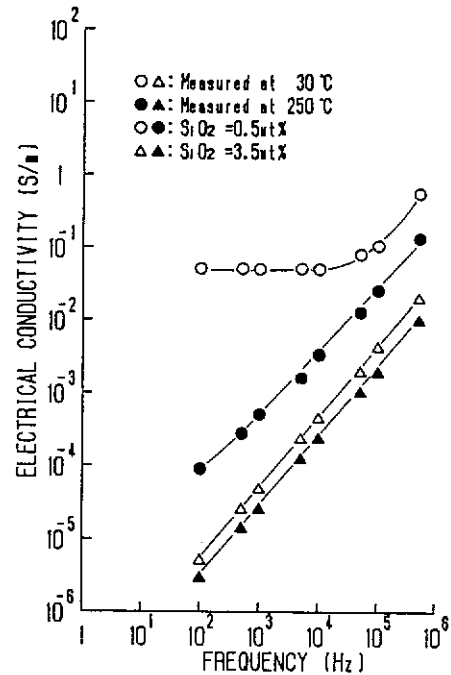


図3 Electrical conductivity of sintered BaTiO₃ as a function of frequency.

と、電気伝導度が周波数に依存している領域において、SiO₂の添加量に関係なく30℃で測定した場合の方が高い電気伝導度を示している。また、SiO₂の添加量が0.5wt%の試料とSiO₂の添加量が3.5wt%の試料の電気伝導度を比較すると、測定温度に関係なくSiO₂の添加量が0.5wt%の試料の方が高い電気伝導度を示している。

4. 考 察

以上の実験結果から、SiO₂の添加量によりBaTiO₃セラミックスの粒径は著しく変化し、電気伝導度は2種類に大別できることが明らかになった。しかし、SiO₂は結晶粒子内にほとんど拡散しないことが報告されている¹⁰。従って、この電気物性の変化はSiO₂が直接的に電気物性を制御しているのではなく、SiO₂の添加により粒径が制御され、この粒径の変化が間接的に電気物性を制御していると考えられる。そこで、このような見地から今回の実験結果を考察する。

考察を行うに当たり、まずBaTiO₃セラミックス

の微構造モデル、電荷分布モデル、エネルギーバンドモデル、等価回路を提案する。BaTiO₃セラミックスは、N型のBaTiO₃結晶粒子と粒界からなる複合体であり、結晶粒子内はN型の単結晶半導体である。一方、粒界は結晶方向の異なる粒子が接触する界面であり、さらに、粒界にはBaTiO₃粒子内の不純物の析出、焼結助剤として添加したSiO₂の析出があるため、粒界には高濃度のダングリングボンドが存在している。そこで、BaTiO₃の結晶粒子を図4 (a) のように球でモデル化する。また、粒内の電子は粒界のダングリングボンドにトラップされるため、図4 (b) に示すように、粒界に負、粒界近傍に正の空間電荷が分布すると考えられる。このような電荷分布に基づいて粒界近傍には電界が発生し、この電界により粒界の両側には図4 (c) に示すようなシンメトリショットキバリアが形成される。このようなエネルギーバンド構造を持つBaTiO₃セラミックスの等価回路は、図4 (d) に示すような抵抗成分とキャパシタンス成分からなる並列回路で示すことができる。この図においてキャパシタンスC_{GB}はショットキバリアの空乏層に基づくキャパシタンス成分であり、抵抗R_{GB}はショットキバリアを横切って流れる直流電流に対する抵抗成分である。また、抵抗R_Gは粒内の抵抗成分である。

このようなモデルにおいて、結晶粒子の粒径をD、粒界のトラップ濃度をN_t、結晶粒子内のドナ濃度をN_d、空乏層幅をWとする。ここで、空乏層内でイオン化したドナに基づく電荷量と表面にトラップされた電荷量は等しいから、

$$N_d e \frac{4}{3} \pi \left[\left(\frac{D}{2} \right)^3 - \left(\frac{D}{2} - W \right)^3 \right] = 4\pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \frac{N_t}{2} e \quad (1)$$

従って、結晶粒子内の空乏層幅Wは、

$$W = \frac{D}{2} - \left[\left(\frac{D}{2} \right)^3 - \left(\frac{3N_t}{2N_d} \cdot \left(\frac{D}{2} \right)^3 \right) \right]^{1/3} \quad (2)$$

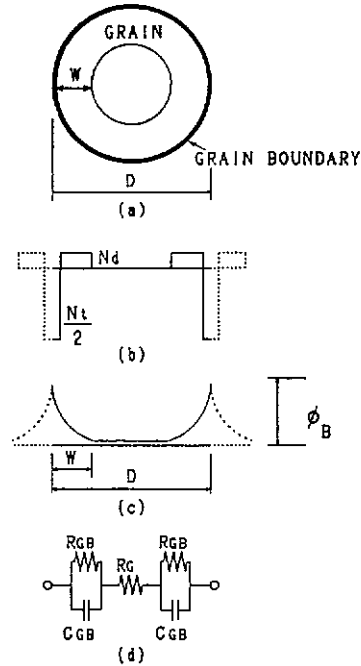


図4 Sketch of models of N-type BaTiO₃.

- (a) Model for microstructure.
- (b) Charge distribution around a grain boundary.
N_t: Trap level density,
N_d: Doner concentration.
- (c) Energy band structure.
W: Deplation layer width,
φ_B: Schottky barrier height.
- (d) Equivalent circuit.
R_{GB}: Resistance based on the Schottky barrier,
C_{GB}: Capacitance based on the Schottky barrier,
R_G: Resistance within a grain.

また、球の中心からの距離をrとすると、シンメトリショットキバリアの高さφ_Bは、

$$\phi_B = \int_{D/2-W}^{D/2} \frac{N_d \cdot e \left((4/3)\pi r^3 - (4/3)\pi (D/2 - W)^3 \right)}{4\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_s} dr = \frac{N_d \cdot e (3W^2 - (4/D)W^3)}{6\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (3)$$

となる。ここで、ε₀は真空中の誘電率、ε_sはBaTiO₃の比誘電率である。この球粒子の中心と粒子表面の間のキャパシタンスを粒子の固有キャパシタンスCとすると

$$C = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_s(D/2)(D/2-W)}{D/2 - ((D/2)^2 - (3N_s D^2/8N_s))^{1/2}} \quad (4)$$

で表すことができる。

図2において、300Kの電気伝導度および活性化エネルギーは、SiO₂の添加量3.0wt%以下の試料とSiO₂の添加量3.5wt%の試料では異なった値を示している。また、図3において、同一温度での電気伝導度は試料により異なっている。これらの結果は次のように説明できる。図1において、SiO₂の添加量が3.0wt%以下の試料の平均粒径に比べ、SiO₂の添加量が3.5wt%の試料の平均粒径は小さいことが確認されている。(2)式を(3)、(4)式に代入することにより ϕ_b とCをDだけの関数 $\phi_b(D)$ 、C(D)で表すことができる。ここで、 ϕ_b はDに対して単調減少関数であり、C(D)はDに対して単調増加関数であるため、平均粒径が小さくなるとバリヤハイト ϕ_b は高くなりキャパシタンスCは小さくなる。従って等価回路のR_{gb}は大きくなり、キャパシタンスC_{gb}は小さくなったと考えられる。このように、SiO₂の添加量によってBaTiO₃セラミックスの電気物性は変化しているが、これはSiO₂を添加することにより粒径が変化し、このことが間接的に電気物性に影響を及ぼしたと考えられる。

5. まとめ

BaTiO₃セラミックスの電気物性に及ぼすSiO₂の添加量の効果について、検討した結果を以下にまとめる。

(1) SiO₂の添加量が3.0wt%以下の試料と3.5wt%の試料の300Kにおける直流伝導度を比較する

と、3.5wt%添加した試料の方が10桁程度小さかった。また、交流伝導度においても、3.5wt%添加した試料の方が小さかった。すなわち、BaTiO₃の電気物性はSiO₂の添加量が3.0~3.5wt%で急激に変化することが明らかになった。

(2) このようにBaTiO₃セラミックスの電気物性は、SiO₂の添加量と直接関係するのではなく、SiO₂の添加量が粒径を制御し、この粒径が電気物性を制御していると考えられる。

6. 参考文献

- 1) 岡崎 清、セラミックス誘電体工学、株式会社学献社、319 - 368、(1983)。
- 2) Kenji UCHINO、CERAMIC BULLETIN、65、647 - 52 (1986)。
- 3) W.HEYWANG and H. Thomann、Ann. Rer. Mater. Sci., 14、27 - 47 (1984)。
- 4) Makoto.KUWABARA、J.Am. Ceram. Soc., 64、639 - 44 (1981)。
- 5) Osamu.SABURI、J.Am. Ceram. Soc., 44、54 - 63 (1961)。
- 6) J.B.MacCHESNEY and J.F.POTTER、J.Am. Ceram. Soc., 48、81 - 88 (1965)。
- 7) 近藤秀信、田中順三、羽田肇、白崎信一、セラミックス論文誌、97、1245 - 49、(1989)。
- 8) 加藤裕司、武尾政俊、梁瑞林、桑原誠、セラミックス論文誌、97、1239 - 44、(1989)。
- 9) Hsiu - Fung Cheng、J.Appl. Phys., 66、1382~87、(1989)。
- 10) 岡崎 清、電子セラミックスへの招待、森北出版株式会社、84 - 86、(1986)。