

強誘電体超微粒子のサイズ効果とPZT圧電アクチュエータの低ヒステリシス化

著者	岡田 長也
雑誌名	静岡大学大学院電子科学研究科研究報告
巻	15
ページ	177-179
発行年	1994-03-28
出版者	静岡大学大学院電子科学研究科
URL	http://hdl.handle.net/10297/1724

氏名・(本籍)	岡 田 長 也 (愛知県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 76 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学専攻
学位論文題目	強誘電体超微粒子のサイズ効果と PZT 圧電アクチュエータの 低ヒステリシス化

論文審査委員	(委員長)		
	教授 萩 野 實		
	教授 熊 川 征 司	教授 金 子 正 治	
	教授 山 口 豪	助教授 石 川 賢 司	

論 文 内 容 の 要 旨

通常、電子材料として取り扱っている物質は、バルク結晶であり原子の数はほぼ無限個と考えてよい、しかし、バルク結晶と比べて原子の数が少ない粒径 1~100nm の微粒子では、バルク結晶とはまったく異なったふるまいをする場合がある。物性が結晶の大きさに依存して変わる効果をサイズ効果と呼ぶ。サイズ効果の研究を行ない物質の新しい状態を見つけることは、物理的にも工業的にも興味ある問題である。本研究は、強誘電体のサイズ効果について、特に、強誘電体の重要な性質である構造相転移と分域構造について行なったものである。構造相転移のサイズ効果の研究は、強誘電体微粒子を用いて行なった。強誘電体は外部電界が存在しなくても自発分極により双極子を生じる。微粒子になると遠くの双極子とのクーロン相互作用が減少し、相転移現象に変化を与えらる。また、分域構造のサイズ効果の研究は、分域構造を反映したデバイスである圧電アクチュエータへの応用を目的として行なった。従来から行なわれている機械的粉碎法で出発原料を作成した場合に比べて、小さなグレインサイズの微粒子アクチュエータを作成し、微粒子アクチュエータの特性を調べた。圧電アクチュエータは、ナノメートルスケールの精密位置決め制御が、可能なデバイスとして注目されているが、変位量-印加電界特性にはヒステリシス現象と非線形性が見られる。このヒステリシスと非線形性が、精密位置決め制御の妨げとなる。セラミックスのグレインを小さくすれば、グレインの境界が分域壁のピンニングポイントとして作用し、ヒステリシスを抑えることができると考えられる。

強誘電体微粒子のサイズ効果を研究するためには、微粒子を作成する技術とその粒径を決定する技

術の確立が必要である。最初に、強誘電体微粒子の作成法について検討した。代表的な強誘電体のチタン酸鉛 (PbTiO_3) 微粒子を、アルコキシド加水分解法を用いて合成した。鉛、チタニウムのアルコキシドを有機溶媒に溶かし、加水分解して微粒子を得る。得られた微粒子はアモルファス状態と考えられるので、結晶性のチタン酸鉛微粒子を得るため、大気中で 550°C 以上の温度で焼成した。また、焼成温度を高くすると微粒子の粒径が大きくなることが分ったため、焼成温度を変えて微粒子の粒径を制御した。粒径はX線回折線ピークの半値幅からシェラーの関係式を用いて決定した。X線は $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の2つの線源からなっていることと、得られたスペクトルはスリットなど測定装置に固有な装置関数の影響を受けていることを考慮し、得られたスペクトルを波形分離することで正確な半値幅を得て、微粒子の粒径を決定した。

続いて、構造相転移のサイズ効果を明らかにするため、強誘電体微粒子の構造相転移をラマン散乱を用いて測定した。自発分極の方向に対応したソフトモードを調べ、温度および圧力による相転移現象を観察した。粒径 50nm 程度の微粒子は、バルクの相転移温度と変わらないが、粒径 30nm 以下の粒子では、相転移温度が急激に減少していることを見つけた。しかし、これらの粒径では、圧力による相転移現象に顕著なサイズ効果は見られないことが分かった。

また、分域構造のサイズ効果を検討するために、前述のアルコキシド加水分解法を使って微粒子アクチュエータを作成し、変位特性を調べた。アルコキシド加水分解法で作成した PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti})\text{O}_3$) 微粒子を出発原料とし、熱間等方圧プレス (HIP) やホットプレス処理をすることで、微粒子アクチュエータを作ることができた。また、この方法でアクチュエータを作ると、 800°C で緻密な焼結体を得ることができた。この焼成温度は、従来法の酸化物粉砕法に比べて約 400°C 低い、低温焼成できれば、鉛の蒸発が原因で起こる焼成時の組成変化を抑えることができ、従来経験から得ていた出発原料の組成比を決めることができる。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察から 800°C で焼成した微粒子アクチュエータのグレインサイズは平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ で、従来法で作った同組成のアクチュエータに比べ約一桁小さいグレインが形成されていることが分かった。アクチュエータの変位特性を調べると、従来法のアクチュエータのヒステリシスは約 10% であったが、微粒子アクチュエータでは約 3% とヒステリシスを小さくすることができた。透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察から、微粒子アクチュエータのグレイン内部には出発原料微粒子の痕跡 (サイズ $20\sim 50\text{nm}$) があることが分かった。この微粒子の痕跡が分域壁をピンニングして変位特性の改善に寄与している可能性を指摘した。

以上本研究では、強誘電体微粒子の相転移現象におけるサイズ効果を実証し、さらに、セラミックのグレイン内部の分域構造のサイズ効果に関する研究を行なって、微粒子から圧電アクチュエータを作製すれば、変位特性を改善できることを明らかにした。

論文題目の欧文名は、Size effects on the ferroelectric properties in ultrafine particles and improvement of the hysteresis of piezoelectric PZT actuators. である。

論文審査結果の要旨

近年、電子デバイスの高密度化が進み、素材である薄膜等のサイズはナノメートルのオーダーに近づいてきている。このようなサイズになると結晶がバルクと異なる性質を示す、いわゆるサイズ効果がいくつか報告されている。

本論文は、強誘電体チタン酸鉛 PbTiO_3 微粒子についてサイズ効果の研究を行い、さらに、得られた知見を圧電アクチュエータの変位ヒステリシス低減に応用した成果をまとめたもので、全5章からなる。

第1章では、各種固体にみられるサイズ効果について述べ、電子デバイス用材料、特に誘電体に関するサイズ効果研究の必要性について述べている。さらにサイズ効果をアクチュエータの低ヒステリシス化に応用する可能性について述べ、本研究の目的を明らかにしている。なお、本論文では、サイズ効果を示す数十 nm 以下の微粒子を特に超微粒子と呼んでいる。

第2章では、サイズ効果の研究に必要なチタン酸鉛超微粒子を、アルコキッド加水分解法により作製する方法について述べ、得られた試料の結晶化温度を調べるため、X線回折、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、粒径 50nm 以下の微粒子の結晶化温度がバルク結晶の結晶化温度と比べて 500 °C 以上低くなることを見出している。さらに Scherrer の式により、X線回折ピークの半値幅から粒径を求め、合成条件及び焼成条件を変えることにより、22~52nm の微粒子が得られることを明らかにしている。

第3章では、前章で得られたチタン酸鉛超微粒子について、粒径の減少が、構造相転移に及ぼす効果をラマン散乱測定により明らかにしている。その結果、ソフトモード周波数が 0 になる強誘電的な相転移温度 T_c は、粒径の減少とともに低温側にシフトしていくことを見出し、 T_c と試料温度の間に成り立つ実験式を導いている。さらに、ダイヤモンドアンビルを用いた高圧ラマン散乱実験から、ソフトモードの圧力依存性を研究し、ソフトモード周波数が相転移圧力に近付くときの臨界指数が $1/3$ であることを見出している。さらに、これらの相転移に見られるサイズ効果の起源について議論している。

第4章では、出発原料に直径数 nm の PZT 微粒子を用いることにより、低ヒステリシス特性を有する圧電アクチュエータを試作している。得られた素子のヒステリシスは約 1% と、従来の製法により作製されたものと比べて一桁近く低いものとなっている。

第5章では全体のまとめと結論が与えられている。

以上の研究成果は、電子デバイス材料の微細化に伴って問題となると考えられるサイズ効果に関する重要な知見を与えるものであり、本論文は、博士 (工学) 学位を授与するに十分な内容があるものと認定する。