V₂O₅ 添加 Sr_{0.2}Ba_{0.8}Nb₂O₆ 強誘電体の合成とその相転移

西脇志朗・高橋順一・小平紘平

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, 060 札幌市北区北13条西8丁目

Synthesis and Phase Transition of Ferroelectric Sr_{0.2}Ba_{0.8}Nb₂O₆ with V₂O₅ Addition

Shiro NISHIWAKI, Junichi TAKAHASHI and Kohei KODAIRA

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo-shi 060

Sr_{0.2}Ba_{0.8}Nb₂O₆ ceramics with 1 mol% V₂O₅ addition were fabricated by liquid phase sintering. A compact sintered at 1300°C for 100h had the spontaneous polarization of 6.1×10^{-2} C/m² at 50°C. The sharp permittivity peak was observed at 293°C, corresponding to the Curie temperature. The crystal structure had the orthorhombic symmetry with $a_0=1.7654$, $b_0=1.7662$ and $c_0=0.7961$ nm at room temperature. The orthorhombic-tetragonal phase transition was found at about 120°C.

[Received November 10, 1995; Accepted January 18, 1996]

Key-words : Strontium barium niobate, Vanadium addition, Hysteresis loop, Temperature dependence of permittivity, Phase transition

1. 緒 言

SrNb₂O₆ と BaNb₂O₆ の固溶体 (SBN), Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ は, $0.2 \leq x \leq 0.8$ の範囲でタングステンブロンズ型 (以後, TB と略記する) 構造を持つ強誘電体である^{1),2)}. この固溶体は, $0.25 \leq x \leq 0.75$ の組成では, 非鉛系強誘電体の中で比較的大きな自発分極 (P_s) を持ち³⁾, 強誘電性相転移温度 (T_c) は, x が 0.25 から 0.75 に増加するにつれて約 200°C から約 40°C に直線的に減少することなどが報告されている⁴⁾. また, $0.5 \leq x \leq 0.75$ の範囲では, 特に大きな電気光学定数を持つので³⁾, 多くの研究がなされている^{5)~9)}. 一方, $x < 0.5$ の組成は, T_c が 100°C 以上でこの固溶体の中では比較的高いので, 焦電型赤外線センサーなどへの応用が期待できる. しかし, Glass¹⁰⁾ により $x=0.25$ の単結晶の誘電特性と焦電特性が報告されている以外, 詳細な研究はなされていない.

これまで著者らは, 焦電型赤外線センサー用材料としての応用を目的として, $x=0.3$ の組成の高密度焼結体を作製し, その誘電特性を調べてきた^{11)~13)}. そのなかで, V₂O₅ を微量 (1 又は 0.5 mol%) 添加すると, 液相焼結により粒子が粗大化し, これに伴い T_c での誘電率ピークが鋭くなり, 自発分極や焦電係数が増加することを見いだした^{12),13)}. このような効果は, SBN 系固溶体のほかの組成にも期待できる.

同じ TB 構造を持つ組成の中で, Sr_{0.2}Ba_{0.8}Nb₂O₆ (以後, SBN20 と略記する) は, 本質的に強誘電体と考えられるが, これまで $D-E$ ヒステリシス曲線などの明確な強誘電性は示されておらず, その焼結体において小さな誘電率ピークが観察されているだけである¹⁴⁾.

本研究では, 強誘電性を明らかにすることを目的として V₂O₅ を添加した SBN20 焼結体を作製し, その誘電特性とともに相転移挙動の詳細を明らかにした.

2. 実験方法

出発原料は, SrCO₃ (99.9%, 高純度化学研究所), BaCO₃ (>99%, 高純度化学研究所), Nb₂O₅ (99.9%, 高純度化学研究所) を用いた. これらを所定量秤量してエタノールを溶媒としてポリエチレン容器中でジルコニアボールを用いて湿式混合し, 1200°C で 6h 仮焼して SBN20 単相の粉末を得た. この仮焼粉に V₂O₅ を 1 mol% 添加して再び湿式混合した. V₂O₅ 源には, VOCl₃ (99%, 和光純薬工業) のエタノール溶液を用いた. 混合粉末は, 乾燥後ペレット状 (直径約 12 mm, 厚さ約 2 mm) に CIP (100 MPa) 成形し焼結に用いた. 焼結は大気圧下で 1000~1400°C, 1~100h の条件で行った.

焼結体の密度, 組成, 微細構造, $D-E$ ヒステリシス曲線及び比誘電率 (ϵ_r) の温度依存性は前報¹³⁾ と同様の方法で測定した. また, ϵ_r と同時に誘電損失 ($\tan \delta$) の温度依存性を, LCR メーター (YHP 製, 4274A) を用いて周波数 1 kHz で測定した.

焼結体を粉碎し, $2\theta=50\sim90^\circ$ の粉末 X 線回折 (XRD; JEOL, JDX3500) パターンから, 格子定数を Rietveld 法による解析プログラム (RIETAN: Izumi, 1989) を用いて精密化した. 焼結体を HF 水溶液 (森田化学工業製, 46%) を用いてエッチングして柱状粒子を取り出し, その伸長方位を透過型偏光顕微鏡を用いて直交ニコル下で観察して調べた. また, 柱状粒子の伸長方向と試料ホルダー面が平行になるように並べた配向試料を用い, 相転移温度を室温から 200°C までの高温 XRD により求めた.

3. 結果と考察

3.1 微細構造

各試料を 1000~1400°C で 1~100h 焼結し, 相対密度を求めるとともに微細構造を観察した. 図 1 (a) には無添加

Fig. 1. SEM micrographs of SBN20 ceramics : (a) without additive (1400°C, 24h), (b) V₂O₅-added (1300°C, 1h) and (c) V₂O₅-added (1300°C, 100h).

試料の微細構造を、(b), (c)には時間を変えて焼結した V₂O₅ 添加試料の微細構造をそれぞれ示す。無添加は、1400°C, 24h 焼結すると、平均約1.5 μm の均一な粒子からなる相対密度95%の焼結体となった (図1 (a))。一方、V₂O₅ 添加は、液相焼結により比較的低温、短時間の1300°C, 1h で緻密化が進行した。その焼結体は96%の相対密度を有しており、図1 (b)に示すように、形状の異方化した粒子からなっていた。更に長時間焼結すると、相対密度の変化なしに粒成長だけが進行し、100h の焼結で図1 (c)に示すような粗大化した柱状粒子が大部分を占める焼結体を得られた。この柱状粒子と無添加粒子との組成の違いは、WDX では観察されなかった。添加した V₂O₅ は、前報¹³⁾と同様に TB 構造の格子内への固溶はほとんどなく、焼結後微量の粒界相を形成すると考えられる。

前報¹³⁾の $x=0.3$ の組成では、粒子が c 軸方向に伸長することにより、 P_s の増大や、 T_c での誘電率ピークの先鋭化が観察されるなど、強誘電性が明確になった。そこで、本研究で観察された柱状粒子の伸長方向を偏光顕微鏡により調べた。柱状粒子の偏光顕微鏡写真を図2 (a), (b), (c) に、偏光子と検光子の振動方向を(d)にそれぞれ示す。図中の (i), (ii), (iii) の粒子に注目すると、(a)の位置では

すべての粒子が明るく見えた。ステージを約20°右に回して(ii)と(iii)の伸長方向が(d)に示した振動方向と一致すると、この二つの粒子は消光した (図2 (b))。一方、その伸長方向が(d)の振動方向と一致していない(i)は明るく見えた。更に右に約45°回して(i)の伸長方向が(d)に示した振動方向と一致すると(i)だけが消光し、(ii)と(iii)は明るく見えた (図2 (c))。このように、いずれの粒子も伸長方向が偏光子又は検光子の振動方向と一致すると消光した。また、前報¹³⁾の $x=0.3$ の組成で得られた柱状粒子を同様に観察すると、図2 と全く同じ結果が得られた。

一般に、立方晶以外の結晶に入射した光は、互いに垂直な二つの振動方向に分かれて結晶内を進む。また、その振動方向は、それぞれ光学的弾性軸の X 又は Z を含む面に平行である。TB 構造のように結晶構造が立方晶でない物質を直交ニコル下で観察すると、二つの光の成分が偏光子と検光子の振動方向と一致したときだけ光が完全に遮られて消光する。したがって、図2の粒子及び前報の $x=0.3$ の組成の粒子の伸長方向は、 X 又は Z の方向のどちらかと平行である。TB 構造には正方晶と斜方晶のものがあるが、どちらも光学的な方向は結晶学的な軸の方向のどれかと一対一で対応する。 $x=0.3$ の組成では伸長方向は結晶学的な c 軸と一致することから、本研究で得られた柱状粒子の伸長方向も同様に c 軸と思われる。

3.2 強誘電性

添加した V₂O₅ は、SBN20の焼結と粒成長に対して前報¹³⁾と同様に作用していることから、誘電特性に対してもその効果が期待できる。図3に柱状粒子が大部分を占める焼結体 (1300°C, 100h) の50°Cにおける $D-E$ ヒステリシス曲線を示す。明確なループが観察され、SBN20が強誘電体であることが示された。これまでに、SBN20においてこのようにヒステリシス曲線を観察した報告は見あたらない。この曲線から求めた P_s の値は、 6.1×10^{-2} C/m² であり、前報¹³⁾の $x=0.3$ の組成の室温での値と同程度の大きさである。

この試料の ϵ_r と $\tan \delta$ の温度依存性を図4 (a), (b)それぞれに示す。図4 (a)に示すように、V₂O₅ を添加した焼結体は、293°Cにおいて、鋭い誘電率ピークが観察された。また、図4 (b)に示すように、 $\tan \delta$ も約290°Cにおいて鋭いピークが観察された。293°C前後の温度での自発分

Fig. 2. Polarizing micrographs of elongated grains in (a) starting position, (b) 20° rotation from (a) and (c) 45° rotation from (b). (d) : the polarization directions of the polarizer and analyzer.

Fig. 3. D - E hysteresis loop of a V_2O_5 -added SBN20 ceramic sintered at 1300°C for 100h at 50°C (50 Hz). $x: 1.3 \times 10^6 \text{ V/m} \cdot \text{div}$, $y: 3.3 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2 \cdot \text{div}$.

Fig. 4. Temperature dependence of permittivity and $\tan \delta$ of a V_2O_5 -added SBN20 ceramic sintered at 1300°C for 100h (1 kHz).

極の有無を確認してはいないが、おそらくこの温度が SBN20 の T_c と考えられる。この温度は、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ の単結晶の T_c ⁴⁾ から外挿して得られた値よりもやや高く、Nagata ら¹⁴⁾ が SBN20 セラミックスに対して報告した小さな誘電率ピークの温度と一致した。また、図 4 (b) では、 300°C 以上の温度で $\tan \delta$ の増加が観察される。この $\tan \delta$ の増加は、測定周波数を 10 kHz, 100 kHz と増加すると観察されなくなることから、微量の粒界相、又は V イオンのわずかな固溶やこれに伴う Nb イオンの還元などによる電子伝導に起因すると思われる。

3.3 相転移

TB 構造を持つ $0.2 \leq x \leq 0.8$ の範囲の中で、Sr 含有量が多い $x=0.75$ の組成は、単結晶の構造解析により室温での結晶系が正方晶であることが確認されている¹⁵⁾。また、 $x=0.5$ の組成³⁾ 及び前報¹²⁾ の $x=0.3$ の組成の室温での結晶系も正方晶である。しかし、SBN20 の結晶系は、その粉末による解析において斜方晶¹⁾ と正方晶²⁾ の二種類の報告があり、明確なことは分かっていない。これは、SBN20 の斜方晶への歪みはあったとしてもわずかなため、粉末を用いた方法では対称性の違いをはっきりと検出できないためと考えられる。そこで、柱状粒子の伸長方向が試料ホルダー面と平行になるように並べた配向試料を用いて結晶系

を調べた。室温から 120°C まで XRD を行った結果を図 5 に示す。室温では、斜方晶に指数付けできる (0160) と (1600) 回折線が観察された。また、この 2 本の回折線は、その間隔が温度の上昇につれて小さくなり、約 120°C で 1 本になった。図 6 に正方晶と斜方晶の TB 構造の $\langle 001 \rangle$ 投影図¹⁶⁾ を示す。このように、TB 構造では斜方晶の [100] は正方晶の [110] に対応し、正方晶の a 軸と b 軸の間の角度が 90° からわずかに歪むと斜方晶になる。したがって、図 5 は温度の上昇につれてこの歪が減少し、約 120°C で斜方晶から正方晶へ転移することを示している。これまで SBN 系においてこのような転移は報告されていない。図 4 (a) において、 120°C 付近の温度で誘電率曲線にピークは観察されない。また、この温度の前後で P_s に顕著な変化は観察されないことから、この転移は強誘電相内での斜方 $\rightarrow$ 正方転移である。このような転移は、TB 構造を持つ強誘電体では、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($T_c=580^\circ\text{C}$) において 300°C で観察されている¹⁷⁾。この転移では、 P_s の方位は常に $\langle 001 \rangle$ のため³⁾、SBN20 の P_s の方位は $\langle 001 \rangle$ と考えられる。また、正方晶 SBN の分極軸の方位も $\langle 001 \rangle$ のため、SBN 系固溶体の分極軸は、全域で同じ方位と考えられる。

Fig. 5. Orthorhombic-tetragonal phase transition of V_2O_5 -added SBN20.

Fig. 6. Schematic diagram of tungsten bronze structure projected along $\langle 001 \rangle$.¹⁶⁾ Solid and broken lines are for orthorhombic and tetragonal systems, respectively.

Table 1. Crystallographic Data and Ferroelectric Properties of V₂O₅-Added SBN20 Ceramics

crysrtal system (room temp.)	orthorhombic
lattice constants	a ₀ =1.7654 nm b ₀ =1.7662 nm c ₀ =0.7961 nm
phase transition	~120°C (orth. = tet.) 293°C (T _c)
spontaneous polarization	6.1×10 ⁻² Cm ⁻² (50°C)
coercive field	2.2 MVm ⁻¹ (50°C)
ε _r	100 (20°C)
ε _{max}	5100 (T _c)

V₂O₅ 添加1300°C, 100h 焼結試料を用いて, その XRD パターンから室温の格子定数の精密化を行った. 通常の粉末 XRD パターンでは, 斜方晶の指数付けが困難なため, 精密化には Rietveld 法による解析プログラムを用いた. Rietveld 法は原子位置の精密化を行うものであるが, 柱状粒子は粉碎時に劈開しやすく, ホルダーに充填する際に粒子が配向して正確なピーク強度の測定が困難なため, 本研究では格子定数の精密化のみを行った. 空間群は, いくつか提案されている^{18)~20)}斜方晶 TB 構造の空間群の中で, 最も単位胞の小さい Ccm2₁ を用いた¹⁸⁾. 原子位置は, Ba₂NaNb₅O₁₅ のものを参考にした¹⁶⁾. 格子定数を, 本研究で得られた他の結晶学的性質及び誘電的特性とともに表 1 に示す. SBN20 の応用としては, 室温付近で前報¹³⁾の x=0.3 の組成と同程度の P_s を持つことから, x=0.3 の組成と同様に焦電型赤外線センサー用材料が期待できる.

4. 結 論

本研究では, V₂O₅ を 1 mol% 添加した SBN20 セラミックスを作製し, その誘電特性と相転移を調べた. V₂O₅ を添加すると, 液相焼結により粒子が粗大化し, <001> に伸長した柱状粒子が大部分を占める焼結体を得られた. このような焼結体では, 明確な D-E ヒステリシス曲線が観察された. このことは, V₂O₅ を添加した SBN20 が強

誘電体であることを示す. この強誘電体は, 室温で斜方晶であり, 約120°Cにおいて正方晶に転移し, 293°Cで常誘電相に転移することを見いだした.

文 献

1) J. R. Carruthers and M. Grasso, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1426-30 (1970).
2) I. P. Zapasskaya, V. M. Zhukovskii, L. N. Lykova, S. A. Moskvina and P. P. Leshchenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, **53**, 1691-93 (1979).
3) R. R. Neurgaonkar, W. F. Hall, J. R. Oliver and W. K. Cory, "Chemistry of Advanced Materials", Ed. by C. N. R. Rao, Blackwell Scientific Publications (1993) pp. 81-105.
4) A. A. Ballman and H. Brown, *J. Cryst. Growth*, **1**, 311-14 (1967).
5) N. S. VanDamme, A. E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger and S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1785-92 (1991).
6) S. B. Deshpande, H. S. Potdar, P. D. Godbole and S. K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2581-85 (1992).
7) B. Jimenez, R. G. Polledo, C. Alemany, J. Mendiola and E. Maurer, *Ferroelectrics*, **14**, 687-89 (1976).
8) Y. Xu, C. J. Chen, R. Xu and J. D. Mackenzie, *Phys. Rev. B*, **44**, 35-41 (1991).
9) B. Jimenez, C. Alemany, J. Mendiola and E. Maurer, *Ferroelectrics*, **38**, 841-43 (1981).
10) A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4699-713 (1969).
11) J. Takahashi, S. Nishiwaki and K. Kodaira, Proc. 6th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics in Lahaina (1993) pp. 172-75.
12) S. Nishiwaki, J. Takahashi and K. Kodaira, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5477-81 (1994).
13) 西脇志朗, 高橋順一, 小平紘平, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1246-50 (1995).
14) K. Nagata, Y. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, *Ferroelectrics*, **38**, 853-56 (1981).
15) P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5048-57 (1968).
16) P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4352-63 (1969).
17) T. Yamada, H. Iwasaki and N. Niizeki, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4141-47 (1970).
18) J. C. Toledano, *Phys. Rev. B*, **12**, 943-50 (1975).
19) J. Schneek, J. C. Toledano and C. Joffrin, *Phys. Rev. B*, **25**, 1766-85 (1982).
20) P. J. Lin and L. A. Bursill, *Acta Cryst. B*, **43**, 504-12 (1987).