

水熱合成により成膜した BNT の特性におよぼす 合成条件の影響

楠川 量啓* 徐 方超**

*高知工科大学 工学部 知能機械システム工学科

**高知工科大学 大学院工学研究科

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮の口185

Email: *kusukawa.kazuhiro@kochi-tech.ac.jp

要約: 水熱合成法により、純チタン基板上に BNT (ビスマス酸チタン酸ナトリウム) 無鉛圧電セラミックスを成膜した。出発材料中のビスマスイオンおよびチタンイオン濃度を変更して成膜させた BNT の特性を SEM、EDX および XRD を用いて調査した。また BNT の誘電率および圧電特性におよぼす影響についても検討を行なった。出発材料の Bi^{3+} を増加させると、膜表面に Bi_2O_3 の結晶が多く析出することが分かった。XRD 回折パターンの異なる3つの材料から片持ちはり型のアクチュエータを作製し、負荷電界とたわみの関係を測定した結果、圧電特性は BNT の結晶化に依存することが分かった。

1. 緒言

圧電効果と圧電逆効果を有する圧電材料は、センサとアクチュエータの両機能を有するため、外部からの情報に対して材料自ら応答するようなスマート構造体を構成する基本材料としての利用に大きな期待が持たれている。このような用途での使用を考えた場合、圧電体と金属材料を複合化させることは非常に有効である。

金属基板上に圧電体を成膜する方法にはいくつかあるが、その一つに水熱合成法がある⁽¹⁾。液相法に分類される本方法は、成膜後の分極処理が不要、曲面や複雑な形状の基板表面にも成膜が可能などの優れた特徴があり⁽²⁾、これら複合材を用いてシステムの知能化を図る場合、その小型化、集積化に優位となる。

圧電体の中でもチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は電気-機械の相互エネルギー変換の効率が高く、応答性にも優れているため現在比較的多く用いられている材料である。神田らは水熱合成法により純チタン基板上に PZT セラミックスを成膜させて縦振動型プローブセンサーへ応用する研究を行い、その有効性を報告している⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし PZT は圧電特性に優れているものの、人体に有害な鉛を含んでいるため、これに代わる非鉛系圧電材料の開発が望まれている⁽⁵⁾。

本研究では非鉛系圧電材料としてチタン酸ビスマスナトリウム BNT $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3]$ に注目し、水熱合成法によりこれを純チタン基板上に成膜させた。水熱合成法による BNT の合成および成膜に関してはいくつかの報告⁽⁶⁾があるが、出発材料条件と BNT の特性の関係は明らかでない。そこで今回は出発原料の原子割合を種々変化させ、これら材料条件が成膜した BNT の特性におよぼす影響について検討を行った。

2. 材料および実験方法

BNT 合成に用いた出発材料は酸化チタン: TiO_2 、硝酸ビスマス: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および水酸化ナトリウム: NaOH である。実験に用いた材料条件は表1に示す16種類とした。これらの水溶液を容量40mlのテフロン製反応容器に、基板となる純チタン板 ($40 \times 20 \times 0.05 \text{ mm}$) と共に挿入し、回転機構を有する熱風乾燥炉内で合成させた。反応条件は最初に 150°C で24時間の成膜後、同じ材料条件で 120°C 、24時間の合成を2回、合計3回の成膜工程を繰返した。

成膜した BNT の表面性状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。またエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) により元素分析を行った。BNT 結晶化につ

Table 1. Conditions of starting materials and symbols of samples

16ml solution of NaOH (10mol/l)		4ml solution of Bi(NO ₃) ₃ (mol/l)			
		1.0	1.2	1.4	1.6
8ml solution of TiO ₂ (mol/l)	0.3	A	E	I	M
	0.4	B	F	J	N
	0.5	C	G	K	O
	0.6	D	H	L	P

いは X 線回折装置 (XRD) により 2θ を 10° から 90° の範囲で回折パターンを求め確認した。

BNT の誘電率を LCR メータにより測定した。また d_{33} メータにより成膜した BNT の圧電定数を測定した。TiO₂ (以下 Ti) が 0.5mol/l の条件で Bi(NO₃)₃·5H₂O (以下 Bi) 濃度を変えた 3 種の試料 G、K および O については図 1 に示したような片持ちはりタイプのユニモルフアクチュエータを作製し、BNT 膜に直流の電界を与えたとき生じるはり先端部のたわみをレーザー変位計で測定することにより圧電逆効果の特性を評価した。

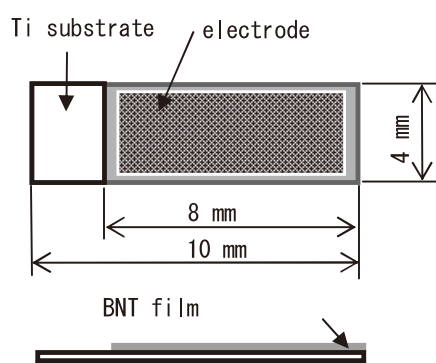


Fig.1 Dimensions of cantilever type specimen

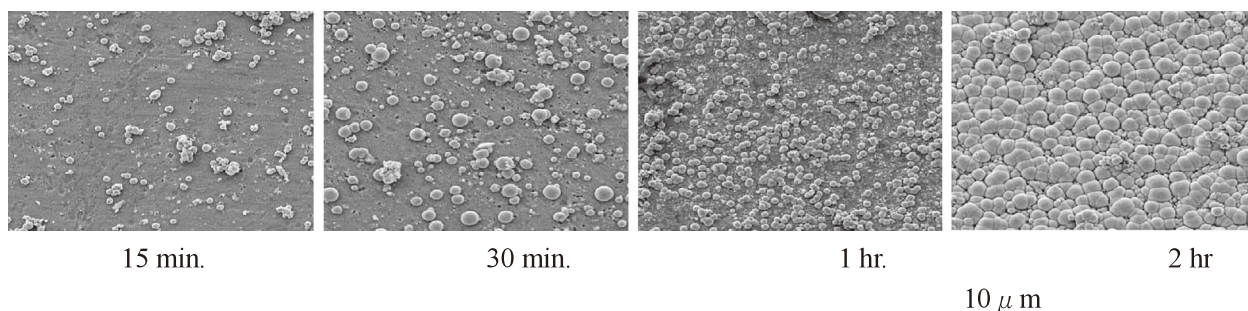


Fig.2 Observations of substrate surface in crystallization processes.

3. 実験結果および考察

3.1 成膜挙動および成膜後の表面観察

BNT の成膜工程初期において、結晶生成がどのような挙動となるかを明らかにするため、Ti:0.4mol/l、Bi:1.3mol/l の条件で所定の時間ごとに成膜を中止させ、基板表面を SEM により観察した。結果を図 2 に示す。

成膜開始後 15 分ではすでに結晶の核生成が見られ、2 時間経過後には基板表面全体にわたり BNT 結晶が生成されている。このときの粒径は約 $3\mu\text{m}$ であった。

各成膜条件下において 3 回の成膜工程後の BNT 膜厚を測定した結果を図 3 に示す。Bi が 1.4mol/l の条件で成膜したものが比較的膜厚が厚くなる傾向がみられた。すべての平均膜厚は $25.4\mu\text{m}$ であった。

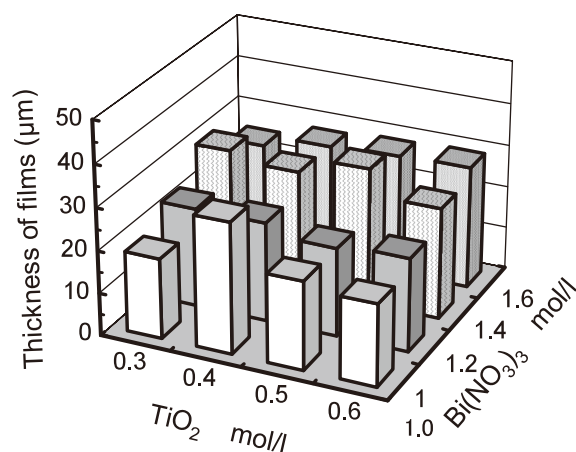
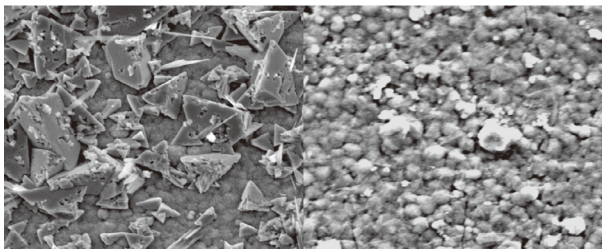


Fig.3 Thicknesses of films deposited in several conditions

条件 G で3回の成膜を行なった後の膜表面観察例を図 4 に示す。図4(a)は成膜したままの表面で粒径 $2\mu\text{m}$ 程度の粒状結晶とその上に四面体状の大きな結晶が析出している。粒状結晶は BNT の結晶であり、四面体状のそれは酸化ビスマス: Bi_2O_3 である。この酸化ビスマスの結晶は Bi の濃度が高い条件ほどその析出が顕著となる傾向が見られた。濃硝酸により酸化ビスマスを除去した後の SEM 写真を図4(b)に示した。図3の膜厚測定は成膜したままの値であり、酸化ビスマス除去後の BNT 自体の厚さは材料条件によらず $7\mu\text{m}$ 程度であった。



(a) after 3 depositions (b) treated in nitric acid
10 μm

Fig.4 SEM images of BNT film (Sample G)

3.2 EDX

各条件下で成膜した BNT の EDX 分析結果を図5に示す。いずれの条件においても Bi の含有量が Ti および Na に比べ多いが、これは先に述べたように Bi_2O_3 が析出しているためと考えられる。これらの結果より、合成された BNT の組成比と出発材料の原子割合の間には必ずしも相関がある結果とはならなかった。例えば Bi:1.0 mol/l に対し、A、B、C、D の順に出発材料の Ti 量は多いが、BNT の Ti の含有量は B が最も多くなっていた。

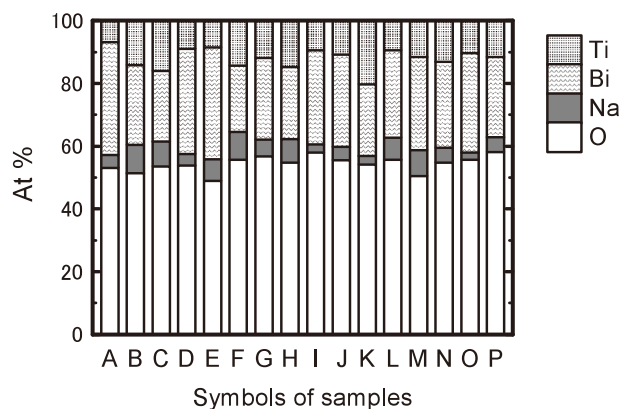


Fig. 5 Quantitative analysis of films by EDX

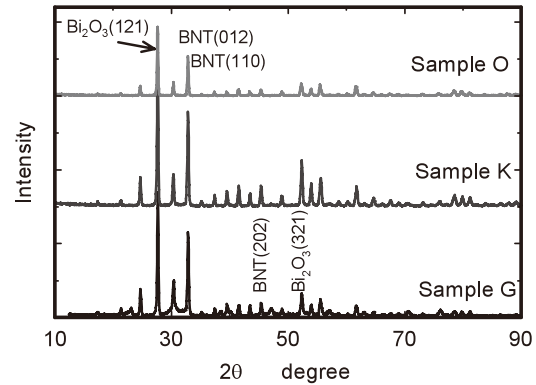


Fig. 6 XRD patterns of sample G, K and O

3.3 XRD

試料 G、K および O の3種類についての XRD 回折パターンを図6に示した。今回作製した試料全てにおいて、XRD 回折パターンには BNT の回折ピークに加えて酸化ビスマスのそれが観察された。特に Bi が 1.4 mol/l の条件で成膜したもので BNT のピークが強くなっていた。図6に示す3種類で比較すると Bi が 1.2 および 1.4 mol/l の試料 G および K については各ピークに大きな違いは見られないが、試料 O についてはいずれのピークも低く、結晶度が前者に比べ劣っていることがわかる。

3.4 誘電率

各試料における比誘電率の比較を図7に示す。Bi が 1.6 mol/l の場合、他の条件に比べて比誘電率の値が顕著に高くなった。また、XRD 回折において比較的 BNT の回折ピークが強く現れた Bi 1.4 mol/l の条件では逆に誘電率が低くなる傾向がみられた。

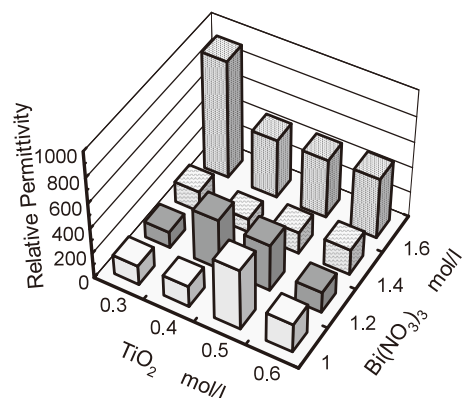


Fig. 7 Relative permittivity of films

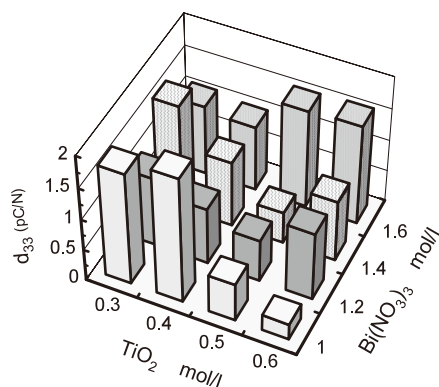


Fig. 8 Piezoelectric constant of films

3.5 圧電特性

各試料について圧電定数 d_{33} を測定した結果を図8に示す。 d_{33} に関してはTi濃度が低い条件で値が大きくなる傾向が見られた。図7と対応させると、誘電率との相関はあまりみられなかった。

試料 G、K および O について図1に示したユニモルフ型の片持ちはりアクチュエータを用いて得られた、負荷電界とはり先端でのたわみの関係を図9に示す。ここで生じたはりのたわみは、圧電体膜の厚さ方向の電界に対してこれに垂直な方向に生じる変形、すなわち横効果により生じたものである。正の電界を与えた場合、試料 G および K においては比較的大きなたわみが得られた。同じ水熱合成法による PZT の場合、同形のアクチュエータのたわみと負荷電界の関係には比較的良好な線形関係が得られたが⁽⁷⁾、今回の BNT では大きなヒステリシスが観察され、また逆方向の電界におけるたわみはほとんど生じなかった。

一方、試料 O に関しては電界を負荷してもたわみはほとんど生じなかった。このことは図6に示した XRD の結果において、試料 O の BNT ピークが試料 K、G に比べ低く、BNT の結晶化が不十分であったためと考えられる。しかしながら図5に示した圧電定数測定結果では逆に試料 O の d_{33} は K および G と比較して大きく、必ずしも圧電効果が大きい材料が良好な圧電逆効果を示すものでないことがわかった。

4. 結 論

出発材料の条件を変化させて、純チタン基板上に BNT セラミックスを水熱合成法により成膜させた。 Bi^{3+} を増加させると、膜表面には Bi_2O_3 の結晶が多く析出した。 Bi を 1.6 mol/l とすると、誘電率は急激に増加した。また BNT の圧電特性は BNT の結晶化に依存し、XRD において BNT ピークが低い場合、圧電逆効果がほとんど確認できなかった。

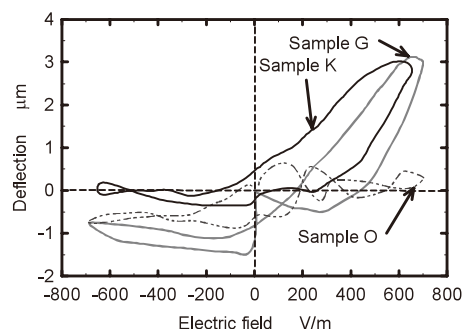


Fig. 9 Deflections of cantilever type actuator

なお本研究は、日本私立学校振興・共済事業団から私立大学等経常費補助金の特別補助(平成19年度地域共同研究支援)によって一部援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- (1) K. Shimomura, T. Tsurumi, Y. Ohba and M. Daimon, "Preparation of Lead Zirconate Titanate Thin Film by Hydrothermal Method." Japan Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 9B, pp. 2174-2177, Sep. 1991.
- (2) S. Euphrasie, S. Daviero- Minaud and P. Pernod, "PZT films deposited by a hydrothermal method and characterizations." Material Science and Engineering, B104, pp. 180-184, 2003.
- (3) T. Kanda, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, "Sensitivity of a miniaturized touch probe sensor using PZT thin film vibration." Ultrasonics, Vol. 40, pp. 61-15, 2002.
- (4) T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, "Vibration Velocity Limitation of Transducer Using Titanium Based Hydrothermal Lead Titanate Thick Film." Japan Journal of Applied Physics, Vol. 42, Part 1, No. 59, pp. 3014-3019, 2003.
- (5) 竹中正, "環境に優しい非鉛系圧電セラミックス", マテリアルインテグレーション, Vol.15, No. 3, pp. 89-99, 2002.
- (6) P. Pookmanee, P. Uriwilost and S. Phanickpat, "Hydrothermal synthesis of fine bismuth titanate powder." Ceramics International, Vol. 30, pp. 1913-1915, 2004.
- (7) N. Fujiwara, K. Kusukawa, K. Abdul Razak and W. Gao, "Piezoelectric Properties of PZT Films Prepared by Hydrothermal Method." International Journal of Modern Physics B, Vol.20, No. 25,26 & 27, pp. 3805-3810, 2006.

Effect of synthesis condition on characteristics of hydrothermally deposited BNT

Kazuhiro Kusakawa* and Fangchao Xu**

*Department of Intelligent Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering,
Kochi University of Technology

**Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology
Tosayamada, Kami-city, Kochi 782-8502 JAPAN

Email: *kusukawa.kazuhiro@kochi-tech.ac.jp

Abstract: Thin films of lead-free piezoelectric ceramics ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) (abbreviated as BNT) were prepared on pure titanium substrates by a hydrothermal method. Several properties of BNT deposited in various Bi^{3+} and Ti^{4+} concentrations of starting materials were investigated using SEM, EDS and XRD. Moreover, the effects of ion concentrations of starting materials on permittivity and piezoelectric effect of BNT films were discussed. The crystalline of Bi_2O_3 were more deposited on the surface of films with the increase of the concentration of Bi^{3+} . The relationship between deflection and applied electric field was measured on cantilever type actuators made from three deposits which had different XRD patterns. The results showed that piezoelectric effect of BNT films was dependent on the crystallization level of BNT.