

論文の内容の要旨

論文題目 Low Temperature Synthesis of BaTiO₃
Ceramics by Sol-Gel Process and Their
Electric and Optic Properties
(高濃度ゾルゲル法による BaTiO₃ セラミ
ックスの低温合成と電気光学特性)

氏 名 趙 仲熙

【緒言】

ペロブスカイト構造を持つ強誘電体材料は強誘電性、圧電性、焦電性、非線型電気光学特性など多くの有用な電気光学物性を持っている。その中でチタン酸バリウム (BaTiO₃) 結晶は、非常に高い非線形特性を有しており、強いホトリフレクティブ効果 (Photorefractive effect) を持っているのが知られている。強誘電性物質のもつ電気光学的性質は、古くから種々の単結晶体について知られており、多結晶体についてもその性質が期待されている。しかし、多結晶体は従来光学的に不透明なものと考えられ、多結晶体のもつ安定性、強誘電性などの優れた性質と、光学的性質とが結びついた研究はあまり多くない。

ゾルゲル法は、金属アルコキシドなどを出発原料としたセラミックスの化学合成法の一つとして、粉体固相反応法に比べ、低温合成と構造を化学的に制御できる可能性を有している。本研究室では高濃度ゾルゲル法を用いることにより、チタン酸バリウム (BaTiO₃) 系において、可視光に対して透明な結晶性モノリシックゲルを室温で得るこ

とが出来た。また、透明な結晶性モノリシックゲルを 1100°C の酸素雰囲気中で焼成することにより透光性チタン酸バリウム (BaTiO_3) セラミックスの作製にも成功している。しかし、その透明化機構については、まだほとんど解明されていない。従って、透明 BaTiO_3 セラミックスの合成プロセスが確立できれば、これまで主にコンデンサーや圧電材料としてしか用いられなかった BaTiO_3 セラミックスに、光学デバイスとしての新たな用途が期待できるだけでなく、組織を高度に制御した高機能性セラミックス全般の合成法として、高濃度ゾルゲル法を応用できる可能性があると言える。

そこで本研究では、高濃度ゾルゲル法による透明 BaTiO_3 モノリシックゲルの合成法と、透明 BaTiO_3 セラミックスの最適合成プロセスを確立することを目的とし、その低温合成法の確立を目指す。まず、透明 BaTiO_3 モノリシックゲルの結晶化過程において、透光性を保持するための必要条件と結晶化過程での微細構造の変化を対応させ、透明化プロセスの基礎を明らかにした。また、組織制御により得られた透光性セラミックスの強誘電特性及び非線型光学特性などの新規物性の測定を行った。

【実験方法】

$6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{Ti}(\text{O}^i\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ をメタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒 3ml (体積比 3:2) に溶解し、1.1M の高濃度前駆体溶液を得た。この前駆体溶液に水蒸気と窒素の混合ガスを導入して、0°C で加水量 (r_w) を 2.5 から 7.0 までそれぞれ加水分解した。加水分解して得たゾル溶液をガラス瓶に取り分け、0°C (1 日間)、30°C (1 日間)、その後 10°C/日の速度で 50°C まで温度を上げて、50°C (4 日間) エージングを行うことにより透明な湿潤ゲルを作製した。得られた湿潤ゲルを酸素雰囲気中、90°C で 1 日間乾燥して透明なモノリシック乾燥ゲルを得た。上記の各試料に対して、窒素吸着脱離等温線測定 (比表面積、細孔容積、細孔径分布)、熱重量分析、粉末 X 線回折分析、SEM 及び TEM 観察を行った。得られた乾燥ゲルの熱処理による透光性の変化を高温加熱顕微鏡で 1100°C まで加熱しながら観察した (酸素雰囲気、昇温速度 10°C/分)。また、得られた乾燥ゲルを 500°C から 1400°C まで様々な温度で 1 時間熱処理した試料の各々に対して、細孔径分布、密度、微細構造の変化を調べた。その結果から透光性 BaTiO_3 セラミックスを得るための必要な条件を調べた。得られた透光性 BaTiO_3 セラミックスの強誘電特性 (誘電率、損失、ヒステリシス) 及び電気光学特性 (サンプルに電場印加による光透過率の変化) を測定した。

【結果及び考察】

1. 透明 BaTiO₃ モノリシックゲルの特性に及ぼす加水量の影響

Figure 1 に加水量と乾燥ゲルの比表面積 (surface area) 及び細孔容積 (pore volume) との関係を示す。図から分かるように乾燥ゲルの比表面積と細孔容積が加水量によって大きく変わることが分かる。その理由は以下のように考えられる。まず、I段階では、非晶質ゲルから微結晶の析出が起こる段階で、比表面積及び細孔容積が増加する。II段階では、ゲルの骨格から微結晶が成長すると共にゲルから離液収縮が起こり、比表面積及び細孔容積が減少する。III段階では、結晶粒子同士結合が起こって、離液分離と共に気泡が成長する。そのため比表面積は減少するが、細孔容積はさらに増加する。

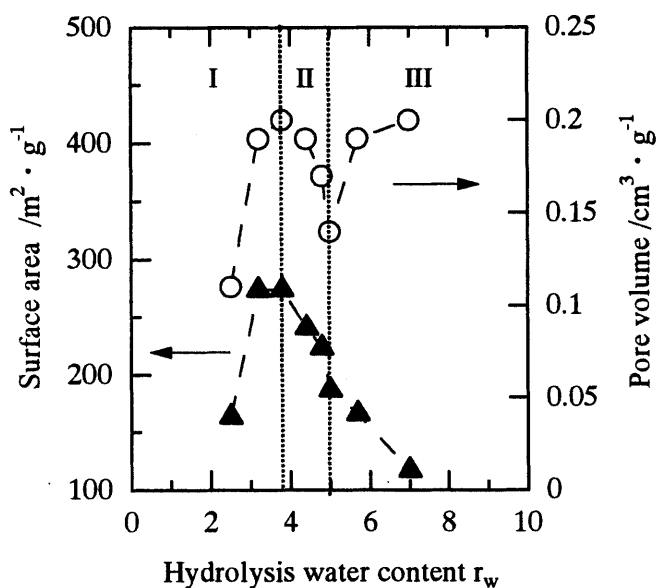


Fig. 1. Changes of surface area and pore volume for the xerogels plotted against hydrolysis water content r_w .

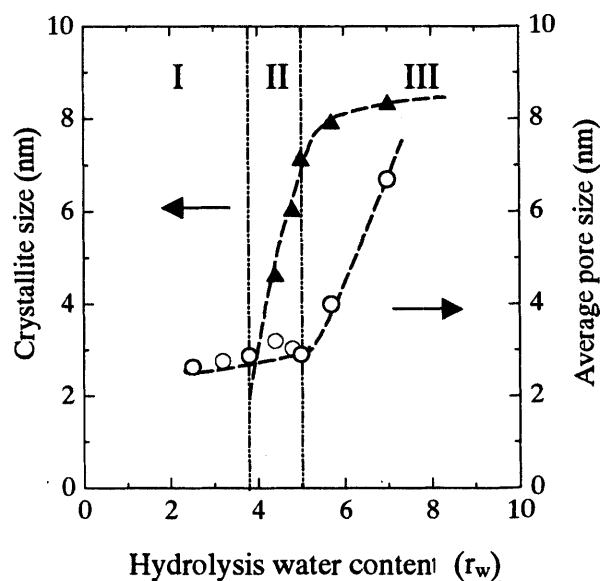


Fig. 2. Changes of crystallite size and average pore size for the xerogels plotted against hydrolysis water content r_w .

Figure 2 は加水量と乾燥ゲルの結晶子サイズ (crystallite size) 及び平均細孔径 (average pore volume) との関係を示す。加水量の増加とともに結晶子サイズはある最大値を向かって大きくなるが、平均細孔径は II 段階まではほとんど成長していない。しかし、III 段階では急激に大きくなるのが分かる。II 段階までは結晶子の成長とともに離液収縮が進むことで平均細孔径は大きくならないが、III 段階では、結晶子同士凝集が起こって離液分離に伴う収縮率が小さくなると思われる。これは、加水分解時間が長いほど、ゲル

の内部に生成する微結晶の大きさが増加しているという X 線測定と TEM 観察の結果とよく一致している。以上の結果から、加水量が多いほど乾燥ゲルでの結晶化度が高くなることと、ゲルの微細構造が加水量によって大きく変わることがわかった。

2. 透明 BaTiO₃ モノリシックゲルの焼結過程での微細構造の変化

Figure 3 に加水量 5.0 (A) と 5.7 (B) で得た乾燥ゲルの熱処理による相対密度及び平均細孔径の変化を示す。A の乾燥ゲルは低い温度で高い密度を示しており、気孔も 700°C までは少し大きくなるが、700°C 以上では更に小さくなる。この理由は、乾燥ゲルの状態で析出している結晶粒子が強固な二次粒子を作らないため、熱処理段階での結晶粒子の再配置が起こりやすい構造を持っているためと考えられる。B の乾燥ゲルは 700°C まで密度はあまり上がらないが、気孔は熱処理温度の上昇にともない大きくなる。この理由は、乾燥ゲルの状態で析出している結晶粒子が A の乾燥ゲルより強固な二次粒子を作るため、熱処理にともない凝集している結晶粒子の再配置が起こり難い構造を持っているためと考えられる。Figure 4 は A と B との乾燥ゲルを 1100°C の酸素雰囲気中で焼成したものの電子顕微鏡写真である。A の場合、結晶成長して気孔がない緻密な組織が見られているが、B はポーラスな組織になっていることがわかる。

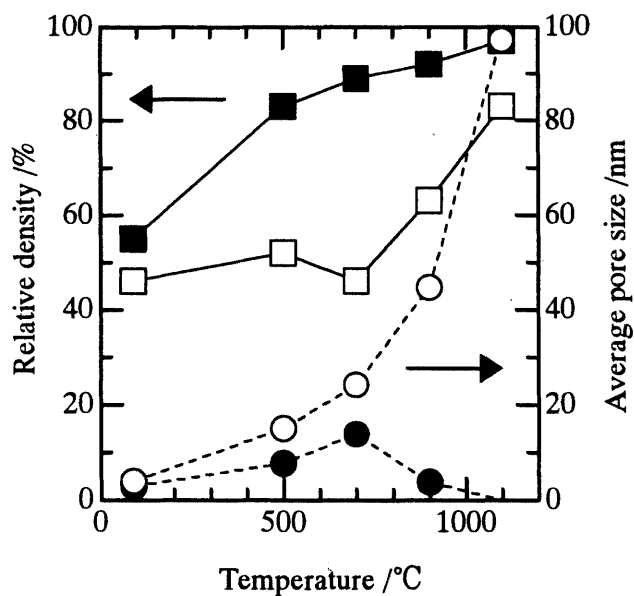


Fig. 3. Changes of average pore size and relative density for xerogel A (●, ■) and B (○, □) as a function of sintering temperature.

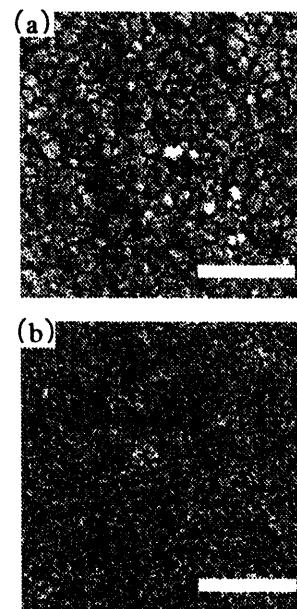


Fig. 4. FE-SEM photographs of BaTiO₃ ceramics heat-treated at 1100 °C for 1h in O₂. Hydrolysis water content r_w = (a) 5.0, (b) 5.7. Bars = 5 μm.

3. 透光性 BaTiO₃セラミックスの作製

加水量 5.0 で得た乾燥ゲルは、ゲルの段階ですでに高い結晶化度を持っているが、強固な二次粒子をつくらないことで、細孔容積と平均細孔径が小さくなることがわかった。この乾燥ゲルを 1100°C の酸素雰囲気中で 1 時間熱処理することによって、97% の高い密度をもつ透光性 BaTiO₃ セラミックス (粒子サイズ: 0.5 μm) を作製することに成功した。Figure 5 に示すように、800 nm の波長で 32% の光透過率 (厚さ: 0.2 mm) を持っている。

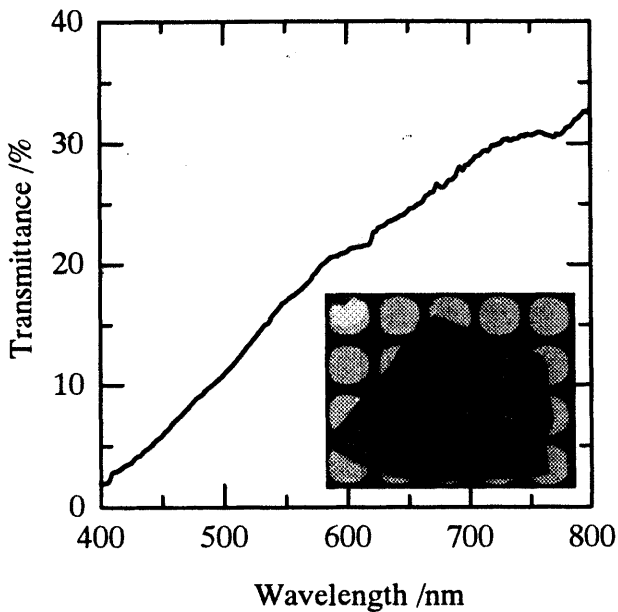


Fig. 5. Optical transmission spectrum of a translucent BaTiO₃ ceramic sintered at 1100°C for 1h in O₂ flow. The inserted photograph shows that a background mesh can be clearly seen through the ceramic.

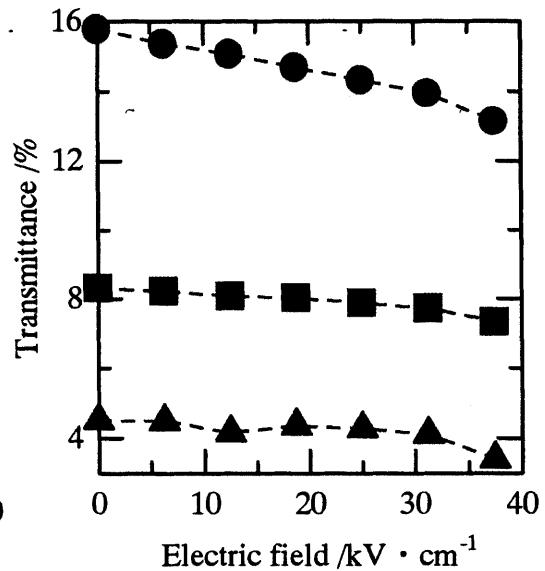


Fig. 6. Change of transmittance for the translucent BaTiO₃ ceramic as a function of the applied electric field at different wavelength. (-▲-: 450 nm, -■-: 532 nm, and -●-: 700 nm)

4. 透光性 BaTiO₃セラミックスの電気光学特性

得られた透光性 BaTiO₃セラミックスの誘電率と損失はそれぞれ、1500 と 0.018 であり、強誘電体のキュリー温度 (T_c) 以上における比誘電率の場合と同様のキュリー・ワイス (Curie-Weiss) の法則を満足していることがわかった。この透光性セラミックスの両面に透明電極をつけて電界を印加するとき、電極の垂直方向から入る光の透過率変化の測定結果を Fig.6 に示す。図からわかるように、印加電界が高くなると光透過率が減少することがわかる。これは、電界を印加すると透光性セラミックスの中に複屈折率現象 (photorefractive effect) が起こって、通る光が散乱されるためと考えられる。

【総括】

焼結体の微細構造はゲルの状態に大きな影響を受けている。本研究では、ゲルの組織が加水量によって大きく変化することから加水量による乾燥ゲルの微細構造変化と熱処理による焼結挙動を詳しく調べ、透光性 BaTiO₃ セラミックスを得るための必要条件を明らかにした。透明 BaTiO₃ セラミックスを作るためには、透明乾燥ゲルの状態で (1) 結晶子同士凝集して二次粒子をつくらないこと、(2) 細孔径が小さく、かつ細孔容積が小さいことが望ましい。これらの条件を満足する加水量 5.0 で得た乾燥ゲルは、低温 (1100°C) で透光性 BaTiO₃ セラミックスになるのが本研究から確認できた。