

Calculation of Crystal Structure in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics

Kaori SHIRAKIHARA Hirohisa KIMACHI and Keisuke TANAKA

1 緒 言

戦後の電子技術の発展に伴ない、さまざまなエレクトロニクス製品が新規発現している。特に各種センサを内蔵したマイクロコンピュータを知能としたエレクトロニクスと、機械的動作を融合させたメカトロニクスの更なる進歩が期待されている。その発展を支える構造体として、電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換できる圧電体の存在が大変重要となる。機能性材料としての利点のみならず、高強度・耐食性・耐熱性等の高い機械特性を有していることから、特に圧電セラミックスが機械構造物の至る所に使用されている。

圧電セラミックスにおけるこれまでの研究は、機能性向上を目指した材料開発に主眼が置かれたものがほとんどであった。圧電セラミックスは、脆性材料として取り扱うことはできる他のセラミックス素材とは異なり、分域反転機構により金属の延性機構に似た非線形挙動を示す。近年、結晶方位を同定する手法としてEBSP (後方散乱電子線回折) 法の普及は著しく、金属材料評価への適応例は多く報告されている。しかしながら、絶縁材料である上に固溶体である PZT の研究報告は皆無である。

本研究では、分極処理を行ったチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) を供試材として、圧電セラミックスにおけるEBSP法の試料調整法の確立を目指し、分極反転の直接的観察・考察の手法としてのEBSP法の方角性を示す。

2 実験方法

2.1 材料 使用した供試材は常圧焼結した PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) であり、結晶系は正方晶である。焼結ブロックより断面積 $3.0\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ 、長さ 10mm の試験片を切り出し、加工ひずみ除去のための焼鈍処理を行う。その後、 $4.0\text{mm} \times 10.0\text{mm}$ 両面に銀電極を焼付け、 373K のシリコンオイル中で 10 分間の分極処理を行った。処理電圧は 1.9kV/mm であり、処理後に電極材を除去する。観察面 ($4.0\text{mm} \times 10.0\text{mm}$) はアルミナ砥粒を用いて鏡面状態に仕上げた。

2.2 結晶方位解析 サーマル電界放出形走査電子顕微鏡 (JEOL: JSM-7000FS) に取り付けた結晶方位解析装置 (TexSEM Laboratory: OIM 4.0) によって、EBSP (Electron Backscattering Diffraction Pattern) 法を用いた結晶方位同定を行う。PZT の空間群は $P4/mmm$ であり、方

位解析には JCPDS カード <No. 50-0346> より強度の強い回折面を選択して作成したデータベースを使用した。

3 実験結果および考察

3.1 材料調整 (観察面条件) 観察表面に研磨等による残留ひずみが存在すると菊池パターンを取得することが出来ない。研磨砥粒径の $1/3$ 程度の加工ひずみ層が導入されると報告されているため、金属等の観察においては機械研磨と化学研磨を併用できるコロイダルシリカによって最終研磨を行う。本観察においても、コロイダルシリカ (ストラル社: OP-S) にて耐磨を行ったがパターンを得ることが出来なかった。これは、コロイダルシリカは弱アルカリ性に調整してあるため、セラミックスにおいては化学反応が生じず、十分な耐磨処理を行うことが出来なかったことに起因すると考え、コロイドを弱酸性に調整して研磨を試みた。その結果、Fig. 1 に示すような鮮明なパターンを得ることに成功し、指数付けも良好であった。絶縁材料である PZT に導電性を持たせるために観察面のコーティングが必要である。高倍率で評価するためにはカーボンコーティングが最適であり、情報深さが 50nm と極めて薄いため膜厚に関しても細心の注意を必要とする。

3.2 PZT における結晶方位測定 前項の条件で観察表面を調整した PZT における結晶方位解析結果を Fig. 2 に示す。逆極点図のマッピング像であり、粒子を明確に判別することが出来る。観察ステップが $0.4\mu\text{m}$ で、ブロー

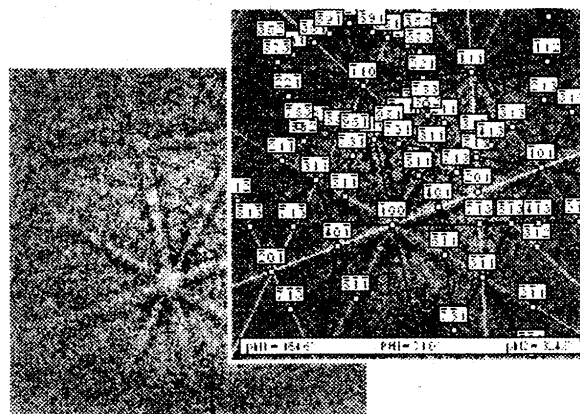


Fig. 1. Indexing and orientation calculation of Kikuchi pattern by EBSP.

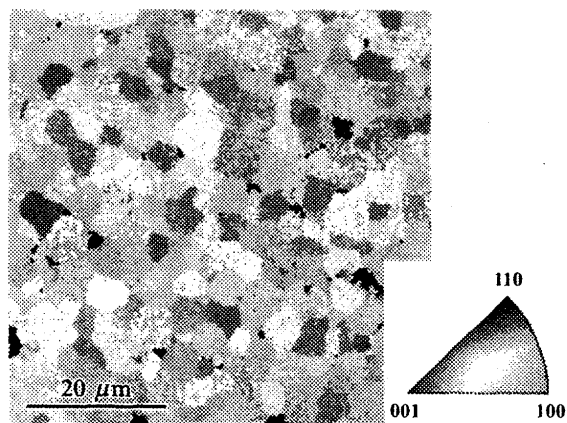


Fig. 2. EBSD inverse pole figure mapping for poled ferroelectric ceramics.

径が 20nm 程度であるが、粒界にアモルファス相の存在は確認されず、焼結性が良いことを示している。このように、直接的に結晶粒の方位を同定することが出来れば、結晶方位が特定方向に反転する、圧電体特有のドメインスイッチング挙動のその場観察が可能となることが示唆できる。

3.3 材料特性パラメータの抽出 Fig. 3 に極点図を示す。図中の ND 方向が分極処理方向である。〈001〉方位が ND 方向に配向しており、電界印加により正方晶 PZT の自発分極方向〈001〉が優先配向する、これまでの報告と一致する。また、〈001〉、〈110〉の配向性が確認できないことから、一軸配向であることが分かる。すべての測定点におけるオイラー角を特定できるため、今後、配向度の定量的評価を実施する予定である。

結晶粒径の同定を行った (Fig. 4)。粒径パラメータより平均粒径が 3~5μm であることが確認でき、破面の SEM 観察での結果と一致しており、結晶方位決定精度が

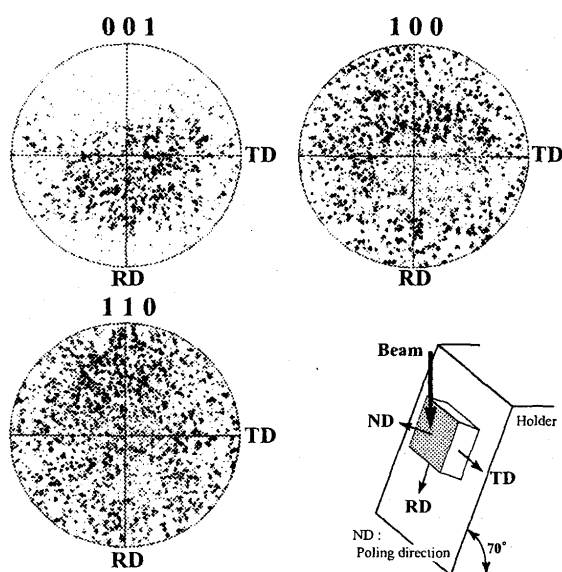


Fig. 3. Pole figure measured by EBSD for poled ferroelectric ceramics.

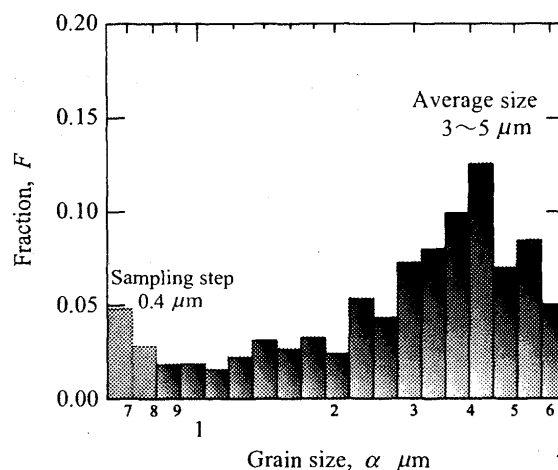


Fig. 4. Grain size distribution.

十分であると言える。1μm 以下において高分布領域があるようにも見受けられるが、測定ステップが 0.4μm であるため粒子として認識する必要は無い。

隣接測定点間の方位差分布を Fig. 5 に示す。方位差 5 度以上を評価対象とした場合、方位差 90 度付近が 6 割を占めている。これは圧電セラミックスに 90° ドメイン、180° ドメインが存在することに起因すると考える。格子定数 $a/c=1.02$ である場合、88.86° が分隔壁となる。電界印加により粒子内の 90° ドメインの分隔壁の移動が生じ、単一方位の粒子が生成されるとの見識が一般的であるため、方位差は PZT のドメインスイッチングを評価する上で大変重要なパラメータであると言える。しかしながら、180° ドメインの検出はオイラー角の解析を行っても不可能であるため、更なる検討が必要である。

本研究の一部は、『平成 16 年度私立学校施設整備費補助金』で整備した装置を用いて実施され、日本学術振興会『圧電セラミックス薄膜を用いた応力および破壊センサーの開発』の一環として行われたものである。記して謝意を表する。

結言、参考文献 (省略)

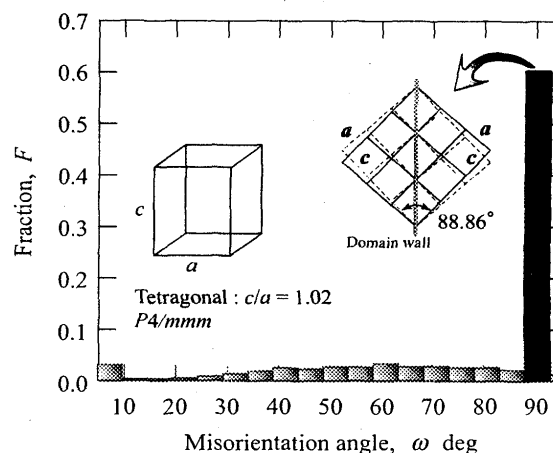


Fig. 5. Distribution of misorientation angle for poled ferroelectric ceramics.