

令和元年6月21日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14816

研究課題名（和文）固相成長法による高性能非鉛圧電単結晶の作製

研究課題名（英文）Fabrication of high-performance lead-free piezoelectric single crystals by solid-state crystal growth method

研究代表者

藤井 一郎 (FUJII, Ichiro)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：20597645

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、通常のセラミックスの焼成プロセスを用いて溶かさずに(K0.5Na0.5)NbO3 (KNN)単結晶を作製するための作製条件を明らかにした。今回、新たにCo3O4をKNNに加えることで単結晶を作製できることが分かった。特に、KNNにCo3O4を直接加えるとKNN単結晶に多数の穴が空いてしまうが、KNNの周りにCo3O4を混ぜたKNN粉末を置くことで穴の少ない高品質なKNN単結晶を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉛系圧電単結晶は非常に大きな圧電特性を持つため、高解像度のソナーや医療用超音波トランスデューサへの応用に向けて研究されている。しかしこの単結晶は圧電特性の温度安定性が悪いという問題点を持つ。非鉛圧電材料のKNNは化学組成を変えることで温度安定性と圧電特性を向上できることが知られている。しかしKNNは溶かして単結晶を作った場合、組成制御が困難なことが問題であった。本研究では溶かさずに高品質なKNN単結晶を作製するプロセスを開発した。今後、本研究成果を活かし、化学組成を変えた高品質なKNN単結晶を作製することで、ソナーやトランスデューサへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Fabrication conditions of (K0.5Na0.5)NbO3 (KNN) single crystals by a solid-state crystal growth method were studied. It was found that the addition of Co3O4 to KNN powders promoted the growth of KNN single crystals with KTaO3 seed crystals. The sintering of the compacts of simply mixed Co3O4 and KNN powders resulted in the formation of many pores in the single crystals. It was found that the formation was suppressed by the sintering of KNN compacts with the atmospheric powders of Co3O4-added KNN.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：圧電体 強誘電体 単結晶

1. 研究開始当初の背景

圧電材料はセンサやアクチュエータ、トランスデューサとして種々の電子デバイスに用いられている。現在、圧電材料として主に用いられているのはチタン酸ジルコン酸鉛[Pb(Zr,Ti)O₃, PZT]である。しかし、PZTは有毒な鉛を含むため将来 RoHS 指令等で使用禁止となる可能性がある。そのため、非鉛圧電材料の研究開発が行われているが、圧電材料の重要な指標である圧電特性とキュリー温度のどちらもが PZT を凌ぎ、これを代替できる材料は見つかっていない。

非鉛圧電材料の圧電特性が低い理由として、圧電特性の異方性や強誘電体分域（ドメイン）構造を上手く利用していないことが指摘されている。これらを上手く利用するには圧電材料は単結晶であることが好ましく、例えば、マグネシウム酸ニオブ酸鉛-チタン酸鉛[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, PMN-PT]や亜鉛酸ニオブ酸鉛-チタン酸鉛[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, PZN-PT]の単結晶やチタン酸バリウム(BaTiO₃)の単結晶では特定の結晶方位でドメイン構造を微細化することで圧電特性が向上することが報告されている。しかしながら、PMN-PT と PZN-PT は鉛を含み、非鉛圧電材料の BaTiO₃ は低いキュリー温度が問題である。

ニオブ酸ナトリウムカリウム[(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃, KNN]はキュリー温度が 420°C と高い非鉛圧電材料である。また、種々の元素置換を行うことで圧電特性を向上することが知られている。そこで KNN 単結晶を作製し、結晶方位とドメインの寄与を十分活かすことで PZT を凌ぐ非鉛圧電特性が得られると考えられる。しかし、KNN は一致溶解しないので、熔融法で単結晶の育成は困難である。また溶液法でも均一な組成が得られにくく、圧電特性が不均一となった問題を抱えている。

そこで本研究では固相成長法（固相結晶成長法 solid-state crystal growth method）に着目した。固相成長法は種結晶を成形体の中に埋め込み焼結することにより、種結晶を核とした異常粒成長を成形体に誘起し、単結晶を作製する方法である。固相で単結晶を育成するため、組成の偏析がなく均質な特性が得られる。ペロブスカイト構造をもつ材料では、2000 年に米国や韓国で数 cm の大きさの鉛系圧電材料の単結晶や BaTiO₃ の単結晶の製造が報告されたが、KNN 単結晶の大きさは 1.5 mm 程度と小さく、数 cm サイズの大きさの KNN 単結晶は作製されていない。大きな単結晶が得られない原因として(1)成形体の中の空孔（ポア）が単結晶の成長を阻害している、(2)成形体中で異常粒成長が起こり、これが種結晶と成形体の界面から成長した単結晶の成長を阻害したためと考えられている。また、KNN 単結晶の作製プロセス（焼結温度・時間・雰囲気、焼結助剤の種類や添加量、種結晶の種類や結晶方位）についての詳細な報告はない。

2. 研究の目的

そこで本研究では固相成長法を用いて KNN 単結晶を作製するためのプロセスを明らかにすること、これまで得るのが困難であった数センチサイズの KNN 圧電単結晶を作製すること、そして得られた単結晶の電気特性を明らかにすることを目的とする。このために具体的には次の項目を検討する。

- (1) 固相結晶成長法で単結晶を作製するには異常粒成長を起こす必要がある。異常粒成長を起こす要因としては、フェライトでは出発原料の選択、KNN では焼結助剤の添加が報告されている。先行研究では、KNN に焼結助剤の K₄CuNb₈O₂₃ (KCN) が用いられている。本研究では新たに焼結助剤として Co₃O₄ を選択し、異常粒成長が起こるかどうか、単結晶成長が起こるかどうかを検討する。比較実験として KCN を添加した試料も作製した。
- (2) 本研究ではポアのない KNN 単結晶の作製を試みるが、筆者は鉛系圧電材料においてポアのない緻密な微構造の透明セラミックスをホットプレス等の加圧焼結を用いない通常焼結で作製している。このプロセスの重要な条件の 1 つとして焼結雰囲気に酸素を用いることがある。本研究では焼結雰囲気を酸素または空気として比較を行う。
- (3) 固相結晶成長法による KNN 単結晶の先行研究では、種結晶に KNN に格子定数が近い KTaO₃ が用いている。しかし、KTaO₃ 単結晶は高価である。筆者は、より安価な SrTiO₃ 単結晶基板上に KNN 薄膜をパルスレーザー蒸着法によりエピタキシャル成長させている。そこで SrTiO₃ でも KTaO₃ と同様に KNN 単結晶を作製できるかどうかを検討する。

3. 研究の方法

KNN 粉末に Co₃O₄ 粉末を 0, 1, 2, 5wt%、あるいは K₄CuNb₈O₂₃ (KCN) を 0.5mol% 添加し、ボールミル混合を行った。KCN は固相合成法により作製した。これにバインダーのポリビニルブチラールを 5wt% 添加した。異常粒成長が起こるかどうかについての研究は、直径 10 mm、厚み約 2 mm の成形体を一軸プレス機（圧力：250 MPa）で作製した。一方、単結晶成長の実験では、3 x 3 x 0.5 mm³ のサイズの種結晶 (100)KTaO₃, (110)KTaO₃, (100)SrTiO₃, (110)SrTiO₃, (111)SrTiO₃ を成形体の中心に埋め込み、同様に直径 10 mm、厚み約 2.5 mm の成形体を作製した。

成形体は雰囲気調整粉として KNN 粉末を敷いたアルミナ製のろつぼに入れ、管状炉を用いて酸素雰囲気中で 700°C, 2h で脱バインダー後、種結晶なしのもので 1000-1120°C, 4h の条件で、種結晶ありのもので 1020-1200°C, 24 または 100 h の条件で焼結した。試料の微構造は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、元素分析はエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 法により行った。結晶構造は X 線回折法で評価した。金電極をスパッタリング法で形成後、誘電特性はインピーダンスアナライザーを用いて測定し、分極曲線と歪曲線は強誘電体

評価装置を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) KNN セラミックスで異常粒成長が起こる条件の調査

固相結晶成長法で単結晶を作製するには異常粒成長が起こる必要がある。そこで、KNN に Co_3O_4 または KCN を添加したセラミックスを作製し、微構造を観察した。KNN + x wt% Co_3O_4 セラミックスを 1060°C 、4 h で焼結した場合、 $x=0$ では異常粒成長は起こらないが、 $x=1, 2, 5$ では起こることが分かった。これより、KNN は Co_3O_4 を添加することで固相結晶成長法により単結晶を作製できることが示唆された。焼結温度を変化させてセラミックスを作製したところ、異常粒成長は 1040°C から起こることが分かった。KCN を添加した KNN + 0.5mol%KCN セラミックスにおいても異常粒成長が起こることを確認した。

(2) KNN 単結晶の作製

① Co_3O_4 添加量の検討(焼結温度 1040°C)

固相結晶成長法で単結晶を作製するには、異常粒成長が起こる温度より少し低い温度で焼結するのが良いとされる。これはマトリックスとなるセラミックス粒子の粒成長を抑制するためである。そこで、まず種結晶(100)KTaO₃を含む KNN + x wt% Co_3O_4 ($x=0, 1$)成形体を 1040°C 、24 h で焼結した。そのセラミックスの種結晶付近の SEM 像を図 1 に示す。 $x=0$ では単結晶を観察できなかったが、 $x=1$ では長さ $16\ \mu\text{m}$ の単結晶を観察できた。 $x=2, 5$ においても単結晶の成長を観察できた。種結晶が(110)KTaO₃の場合でも、 $x=1, 2, 5$ で単結晶を観察できた。図 2 に 1040°C 、24h で焼結した場合の単結晶成長の結果をまとめた。 $x=1, 2$ で単結晶が大きく成長することが分かる。(100)KTaO₃ と(110)KTaO₃ の種結晶では、(110)KTaO₃ の方が単結晶は大きく成長した。しかし、単結晶成長距離は $30\ \mu\text{m}$ 程度と小さい。そこで次により高い温度で焼結することで単結晶成長の促進を試みた。

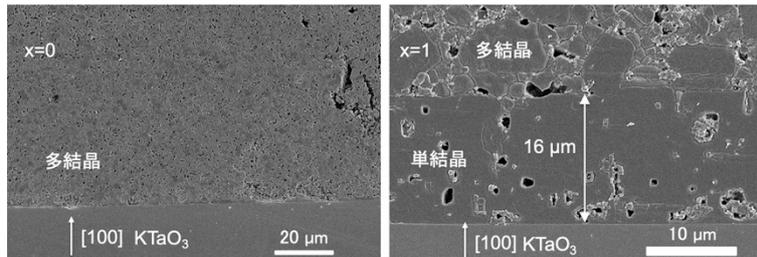


図 1 種結晶(100)KTaO₃を含む KNN + x wt% Co_3O_4 ($x=0, 1$)セラミックスの微構造。焼結温度： 1040°C 、焼結時間：24 h、雰囲気調整粉：KNN。

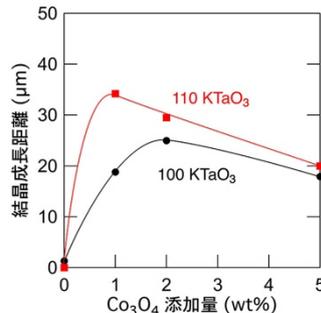


図 2 種結晶(100)KTaO₃または(110)KTaO₃を含む KNN + x wt% Co_3O_4 セラミックスで成長した KNN 単結晶の成長距離。焼結温度： 1040°C 、焼結時間：24 h、雰囲気調整粉：KNN。

② 焼結温度の検討

種結晶(100)KTaO₃または(110)KTaO₃を含む KNN + 2 wt% Co_3O_4 成形体を $1020\text{--}1200^\circ\text{C}$ 、24h の条件で焼結した。セラミックス中の種結晶から成長した KNN 単結晶の成長距離と焼結温度についての関係を図 3 に示す。焼結温度の上昇とともに単結晶成長距離は大きくなることが分かった。特に、種結晶が(110)KTaO₃の場合では、焼結温度が 1130°C 以上で単結晶は大きく成長しており、成長した単結晶は図 4(左)に示すようにセラミックス表面にまで達した。これは KNN の固相線が 1140°C であり、単結晶成長が促進されたためと考えられる。また、セラミックス中の多結晶の粒径は 1020°C では $1\ \mu\text{m}$ であるが、 $1100\text{--}1140^\circ\text{C}$ では $20\ \mu\text{m}$ 程度に増加した。一般に、粒径の増加は単結晶成長を妨げるが、今回の単結晶成長距離に比べて十分小さく、その効果は小さかったものと考えられる。

1140°C で作製した KNN 単結晶について、X 線回折測定を行ったところ、種結晶(100)KTaO₃ と(110)KTaO₃ の表面に並行な KNN 単結晶表面は、擬立方晶(pc)表記でそれぞれ $\{100\}_{\text{pc}}$ と $\{110\}_{\text{pc}}$ 面であり、種結晶の方位を引き継いで結晶成長していることが分かった。また、KTaO₃種結晶と KNN 単結晶と KNN 多結晶の界面付近を EDS 元素マッピングしたところ、KTaO₃種結晶と KNN 単結

晶で固溶は起きておらず、KNN 単結晶と KNN 多結晶では化学組成に変化はなく、組成分布は均一であった。これより組成が均一な KNN 単結晶を作製できていることが確かめられた。また、Co は KNN 単結晶のポアに偏析していることが分かった。

単結晶がどれ程度大きくなっているかを確認するため、大きな成形体を作製し、1140°C, 24 h で焼結した。その結果、単結晶成長距離は図 4(右)に示すように 1,430 μm となることが分かった。焼結時間を長くすることで、より大きな単結晶が得られるものと期待できるが、作製した単結晶には多数のポアが存在し、クオリティが低い。これまで緻密な KNN 単結晶ができるものと考えて成形体は酸素雰囲気中で焼結してきた。その効果を検証するために、次に空气中で単結晶の作製を行い、比較を行った。

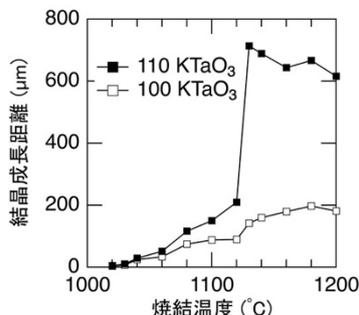


図 3 種結晶(100)KTaO₃または(110)KTaO₃を含む KNN + 2 wt%Co₃O₄成形体を 1020–1200°C, 24 h の条件で焼結したセラミックス中の種結晶から成長した単結晶の長さとの関係。

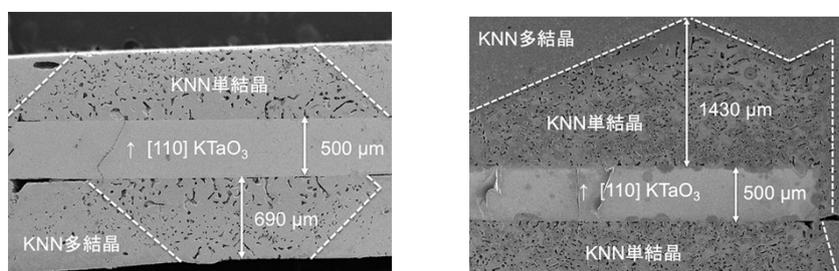


図 4 種結晶(110)KTaO₃を含む KNN + 2 wt%Co₃O₄セラミックスの微構造。左図よりも右図の方がセラミックス試料のサイズが大きい。破線は KNN 単結晶と KNN 多結晶の境界を示す。焼結温度：1140°C、焼結時間：24 h、雰囲気調整粉：KNN。

③ 焼結雰囲気の影響の検討

焼結雰囲気の影響を調査するため、種結晶(110)KTaO₃を含む KNN + 2 wt%Co₃O₄成形体を空气中、1140°C, 24 h の条件で焼結した。セラミックス表面まで成長した単結晶が観察された。単結晶中にはポアが存在し、ポアの量とサイズについて酸素中で焼結した場合と比べて明確な差異は見られなかった。他の条件を最適化した後で、再度、焼結雰囲気の影響を検討したい。

④ 雰囲気調整粉の検討

単結晶中のポアは、単結晶が多結晶だったときの粒界三重点が表面まで拡散できずに取り残されたものと考えられる。先行研究ではホットプレスを用いることでポアの低減に成功している。本研究では、焼結助剤の添加量を減らすことで単結晶成長速度を低下させ、ポアのない緻密な単結晶の作製を目指した。そこで、まず種結晶(110)KTaO₃を含む KNN 成形体(焼結助剤なし)を作製し、酸素中、1140°C, 24 h の条件で焼結した。その結果、得られた単結晶は緻密であるが、KNN 単結晶の成長距離は 40 μm とあまり成長しなかった。そこで雰囲気調整粉の KNN を KNN + 5 wt%Co₃O₄ に変えて成形体の外部から Co₃O₄ を拡散させることの検討を行った。その結果、図 5 のような緻密でセラミックス表面まで成長した単結晶を得ることができた。種結晶が(100)KTaO₃の場合でも雰囲気調整粉 KNN + 5 wt%Co₃O₄ を用いることで緻密な単結晶が得られた。

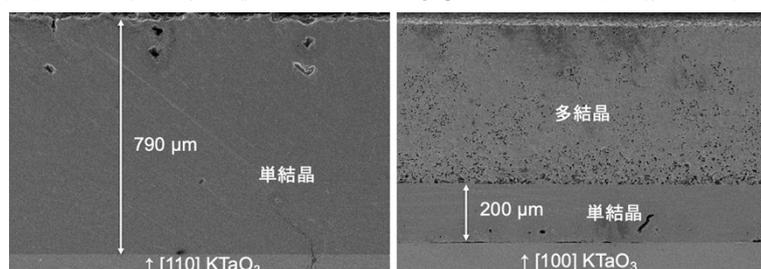


図 5 種結晶(100)KTaO₃または(110)KTaO₃を含む KNN (+ 0 wt%Co₃O₄)セラミックスの微構造。焼結温度：1140°C、焼結時間：24 h、雰囲気調整粉：KNN + 5 wt%Co₃O₄。

種結晶(100)K₂TaO₆または(110)K₂TaO₆を含むKNN + 0.5 mol%KCN成形体を雰囲気調整粉KNN + 5 wt%Co₃O₄、酸素中、1140℃、24 hの条件で焼結した。種結晶が(110)K₂TaO₆の場合ではKNN単結晶にポアが見られたが、(100)K₂TaO₆の場合では密なKNN単結晶を得ることができた。

⑤ 焼結時間の検討

種結晶が(100)K₂TaO₆の場合、KNN単結晶の成長距離は200 μm程度と小さく、単結晶を取り出し、電気測定を行うことが困難である。そこで、焼結時間を24 hから100 hに長くして単結晶を作製した。つまり種結晶(100)K₂TaO₆を含むKNN成形体及びKNN + 0.5 mol%KCN成形体を雰囲気調整粉KNN + 5 wt%Co₃O₄を用いて、酸素中、1140℃、100 hの条件で焼結を行った。その結果、図6に示すようにKNNセラミックスの場合では、焼結時間を伸ばすことで200 μmから290 μmに、KNN + 0.5 mol%KCNセラミックスの場合では、260 μmから320 μmに単結晶成長距離を伸ばせた。

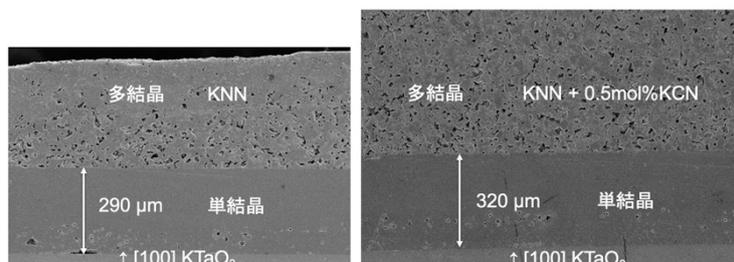


図6 種結晶(100)K₂TaO₆を含むKNN (+ 0 wt%Co₃O₄)セラミックスとKNN + 0.5 mol%KCNセラミックスの微構造。焼結温度：1140℃、焼結時間：100 h、雰囲気調整粉：KNN + 5 wt%Co₃O₄。

⑥ 種結晶の種類の検討

種結晶を(100)SrTiO₃、(110)SrTiO₃、(111)SrTiO₃としてKNN + x wt%Co₃O₄ (x=0, 1, 2, 5)セラミックスを作製した。焼結条件は、雰囲気調整粉KNN、酸素中、1040℃、24 hとした。焼結後の試料は、種結晶の方位やCo₃O₄添加量にかかわらず種結晶とセラミックスの間に隙間が形成され、単結晶は作製できなかった。焼結温度を1140℃としても同様な結果が得られた。種結晶のK₂TaO₆の格子定数と熱膨張係数はKNNと近いがSrTiO₃と離れており、これが単結晶成長しなかった理由と考えられる。

(3) KNN単結晶の電気特性評価

種結晶を(100)K₂TaO₆または(110)K₂TaO₆とし、雰囲気調整粉KNN + 5 wt%Co₃O₄、酸素中、1140℃、100 hの条件で焼結したKNN及びKNN+0.5 mol%KCNセラミックスから取り出したKNN単結晶の比誘電率とtanδの温度依存性を図7(左)に示す。キュリー温度(T_c)は410℃であり、斜方晶と正方晶の相転移温度(T_{o-t})は160-170℃であることが分かった。

同単結晶試料の分極曲線と歪曲線を図7(中と右)に示す。強誘電体的な分極曲線が得られた。〈110〉_{pc}配向のKNN単結晶の方が大きな残留分極値を示した。また、歪曲線では強誘電体に特有なバタフライカーブが観察された。しかしながら、歪曲線は左右非対称であり、この原因として単結晶試料を加工する際の加工歪が残ったものと考えている。今後、アニール処理により歪を除去し、再測定を行いたい。

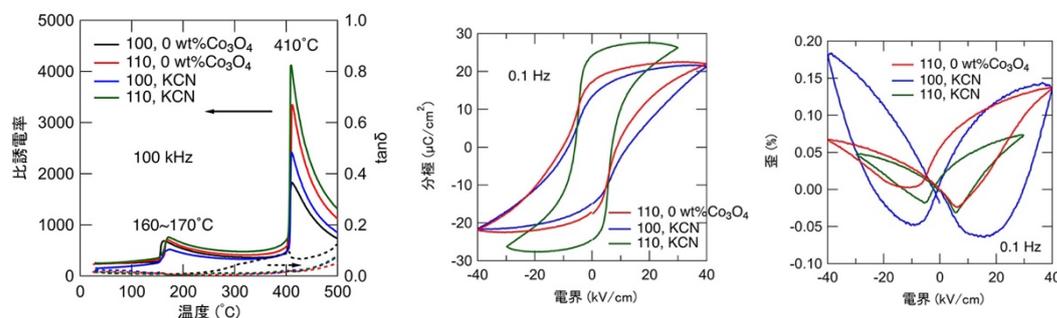


図7 種結晶を(100)K₂TaO₆または(110)K₂TaO₆とし、雰囲気調整粉KNN + 5 wt%Co₃O₄、1140℃、100 hの条件で焼結したKNN及びKNN + 0.5 mol%KCNセラミックスから取り出したKNN単結晶の電気特性。(左)比誘電率とtanδの温度依存性、(中)分極曲線、(右)歪曲線。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Satoshi Wada, “Effect of sintering temperature on the growth of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ single crystals fabricated by solid-state crystal growth method”, Japanese Journal of Applied Physics, 印刷中. 査読有

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Satoshi Wada, “Fabrication of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ single crystals by solid-state crystal growth method”, Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM Meeting 2019, Lausanne, Switzerland, July 14-18, 2019
- ② 藤井一郎, 上野慎太郎, 和田智志 “固相結晶成長法による $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 単結晶の作製と単結晶中のポアの低減” 第 36 回強誘電体応用会議、2019 年 5 月 29 日-6 月 1 日、京都
- ③ 藤井一郎, 上野慎太郎, 和田智志 “固相結晶成長法による $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 単結晶の作製と電気特性評価” 日本セラミックス協会 2019 年年会、2019 年 3 月 24 日-3 月 26 日、東京
- ④ 藤井一郎, 上野慎太郎, 和田智志 “ $KTaO_3$ 単結晶を埋め込んだ $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ セラミックスの微構造観察” 第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会、2018 年 11 月 15 日-11 月 16 日、川崎
- ⑤ 藤井一郎, 上野慎太郎, 和田智志 “ $SrTiO_3$ と $KTaO_3$ 単結晶を埋め込んだ $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ セラミックスの微構造観察” 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018 年 9 月 5 日-9 月 7 日、名古屋
- ⑥ 藤井一郎, 上野慎太郎, 和田智志 “ Co_3O_4 または $K_4CuNb_8O_{23}$ を添加した $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ セラミックスの作製と微構造評価” 日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 15 日-3 月 17 日、仙台

〔図書〕（計 0 件）

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

なし

○取得状況（計 0 件）

なし

〔その他〕

ホームページ等

山梨大学・和田研究室 <http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。