

令和 5 年 5 月 18 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05073

研究課題名(和文) 相境界の形成とドメインエンジニアリングによる高性能非鉛圧電単結晶の開発

研究課題名(英文) Development of high-performance lead-free piezoelectric single crystals by formation of phase boundary and domain engineering

研究代表者

藤井 一郎 (FUJII, Ichiro)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20597645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：圧電材料は、結晶系が変わるような化学組成や特定の結晶方位を選ぶことで、その圧電特性を高めることができる。本研究では、代表的な非鉛圧電材料である(K0.5Na0.5)NbO3 (KNN)に着目し、その一部を元素置換した材料(LKNN-BZ-BNTなど)の単結晶を作製することで、圧電特性の向上を目指した。KNN系材料の単結晶は固相結晶成長法を用いて作製した。作製条件を検討した結果、LKNN-BZ-BNT単結晶の圧電特性d33は405 pC/Nとなり、同組成の多結晶体の文献値よりも1.7倍大きく、また同方法を用いて作製したKNN単結晶のd33値(153 pC/N)よりも大きな値を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Pb(Zr,Ti)O3 (PZT)は圧電素子として電子デバイスに用いられている。しかしながら有毒な鉛を含むため将来RoHS指令等で使用が制限される可能性がある。(K0.5Na0.5)NbO3 (KNN)とその固溶体は代替候補材料の1つである。PZTに比べて圧電特性が小さいので向上させる必要がある。本研究では、KNNより圧電特性が大きく、その温度安定性に優れたKNN固溶体の単結晶を作製し、その圧電特性d33が405 pC/Nと多結晶体の値よりも1.7倍大きいことを明らかにした。KNN系単結晶においても結晶異方性を活かすことで、圧電特性を向上できることを示した。

研究成果の概要(英文)：The piezoelectric response of piezoelectric materials can be increased by choosing a composition with a phase transition and aligning a specific crystal axis to an applied electric field /stress direction. In this study, single crystals of modified (K0.5Na0.5)NbO3 (KNN) such as a composition abbreviated as LKNN-BZ-BNT were fabricated by a solid-state crystal growth method. By optimizing fabrication conditions, an LKNN-BZ-BNT single crystal shows a piezoelectric coefficient d33 of 405 pC/N, which is about 1.7 times larger than that of reported polycrystalline ceramics with the same composition and also larger than that of a KNN single fabricated by the same method (d33=153 pC/N).

研究分野：無機材料・物性

キーワード：圧電体 強誘電体 非鉛圧電材料 単結晶 固相結晶成長法 ニオブ酸ナトリウムカリウム

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、研究者個人に帰属します。

## 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  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)である。しかし、PZT は有毒な鉛を含むため将来 RoHS 指令等で使用が制限される可能性がある。そのため、非鉛圧電材料の研究開発が行われている。しかしながら、非鉛圧電材料の圧電特性は PZT に比べて低い。

ドメインエンジニアリングは、単結晶や配向セラミックスにおいて結晶異方性の利用とドメインの微細化(圧電特性の高いドメイン境界の増加)により、圧電特性を飛躍的に向上させる技術である。鉛系圧電材料の  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT)単結晶や非鉛圧電材料のチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  配向セラミックスにおいて圧電特性の飛躍的な向上が報告されている。しかしながらこのドメインエンジニアリングを用いても他の非鉛圧電材料、例えば、 $\text{KNbO}_3$  や  $\text{BiFeO}_3$  の単結晶、 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.15\text{BaTiO}_3$  配向セラミックスでは期待されたほど大きな圧電特性が得られていない。ここでそれぞれの物質の相図に眺めると  $\text{BaTiO}_3$  は室温付近に斜方晶と正方晶の相変態点を持ち、PMN-PT は菱面体晶と正方晶の組成相境界を持つことが分かる。一方、他の3つの非鉛圧電材料はこれらを持たない。そこで室温付近の相変態点や組成相境界を持つことがドメインエンジニアリングの効果を向上させるカギであり、これらを持たせることで非鉛圧電材料でも PZT を凌駕する圧電特性が得られるのではないかと考えた。この仮説を検証するため、本研究では非鉛圧電材料の  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (KNN)に着目した。

KNN は、斜方晶と正方晶の相変態点を持つが、その温度は 200 と室温から遠い。また、単体では斜方晶であり、組成相境界を持たない。しかし KNN は元素置換することで相変態点が室温付近に移動し  $[(\text{Li}_{0.06}\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47})\text{NbO}_3$  (LKNN); Y. Guo *et al.*, Appl. Phys. Lett., 2004]、菱面体晶と正方晶の組成相境界が形成される  $[0.92(\text{Li}_{0.06}\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47})\text{NbO}_3\text{-}0.07\text{BaZrO}_3\text{-}0.01(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (LKNN-BZ-BNT); T. Karaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 2013]。よってこれらの化学組成の単結晶を作製すればよい。しかしながら、KNN は分解溶解するので、一般的な溶融法や溶液法で均一な化学組成を持つ単結晶を作製することは困難である。そこで本研究では固相結晶成長法に着目した。

固相結晶成長法は、通常のセラミックプロセスで単結晶を作製する方法である。成形体の中に種結晶を埋め込み、焼結することで種結晶を核とした異常粒成長を起こし、多結晶を単結晶に変える。この方法は、溶かさないうちで単結晶を作製するので組成のムラがなく複雑な組成の KNN 系単結晶を作製できる。研究代表者はこれまでに固相結晶成長法により、より単純な組成である KNN 単結晶を作製している (I. Fujii *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 2019, I. Fujii *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc., 2020 )。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、LKNN と LKNN-BZ-BNT の単結晶を固相結晶成長法で作製し、前者では室温付近の斜方晶と正方晶の相変態点の存在が、後者では菱面体晶と正方晶の組成相境界の存在がドメインエンジニアリングによる圧電特性の増加を向上させるかどうかを検証することを目的とした。

## 3. 研究の方法

LKNN と LKNN-BZ-BNT 単結晶は固相結晶成長法により作製した。出発原料の  $\text{LiNbO}_3$ , KNN,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  と焼結助剤の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を秤量し、ボールミル混合後、ポリビニルブチラールバインダーを添加し、(110)  $\text{KTaO}_3$  種結晶とともに一軸成形により成形体を作製した。成形体は、ボックス炉を用いて大気中、または管状炉を用いて酸素ガスを流しながら脱バインダーと焼結を行った。焼結温度、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加量を変化させた。また、予備実験として種結晶を入れない試料も作製した。

試料は切断して単結晶と種結晶を露出させ、切断面を鏡面研磨し、熱エッチングを行った後、光学顕微鏡と走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行った。結晶構造は X 線回折法 (XRD) を用いて調査した。試料から単結晶を切り出し、銀電極を銀ペーストの焼付により形成した。誘電特性は温度を変えて LCR メータを用いて測定した。分極曲線と歪曲線は強誘電体特性測定装置を用いて測定した。パルス電圧を用いて分極し、 $d_{33}$  メータにより圧電特性  $d_{33}$  を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) LKNN について

固相結晶成長法で単結晶を作製するためには、多結晶体中で異常粒成長が起きる必要がある。そこで  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加量を 0, 1 wt%とし、焼結温度を変化させたときの LKNN セラミックスの結晶粒径を調査した。その結果を図 1 に示す。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加によらず異常粒成長が起こることがわかった。また、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加により異常粒の粒径が減少することがわかった。

次に種結晶を成形体に入れて焼結したところ、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加しない場合は単結晶が成長しないが、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を 1 wt%添加した場合は 1000, 1050 °C で焼結することで単結晶が成長することがわか

った。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を添加することで単結晶が成長したのは、多結晶部分の粒成長が抑制され、単結晶が成長しやすくなったためと考えられる。

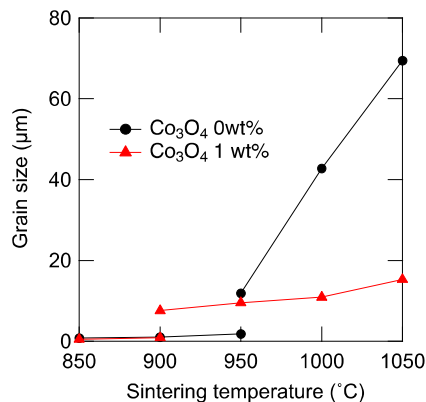


図1 焼結温度を変化させたときのLKNNセラミックスの結晶粒径  
Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を0, 1 wt%。焼結時間：4時間、大気中焼成。

1000°Cで焼結した試料から単結晶を切り出し、銀電極を形成し、電気特性評価を行った。比誘電率の温度依存性を評価したところ、キュリー温度は457°Cであった。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加なしのLKNNセラミックスのキュリー温度は470°Cと報告されているが、この低下はCoのLKNNへの固溶によるものだと考えている。図2にCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を1 wt%とし、大気中で作製したLKNN単結晶の分極曲線と歪曲線を示す。分極反転が容易に起こると考えられる大きな電界を印加したにも関わらずマイナーループのような分極曲線が得られた(40 kV/cm以上の電界を印加すると絶縁破壊した)。これは試料中に欠陥双極子が存在し、LKNNの自発分極が反転しにくかったためと考えられる。歪曲曲線でも大きな歪は得られなかった。そこでこれを改善するため、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量の低減と酸素中での焼結を試みた。

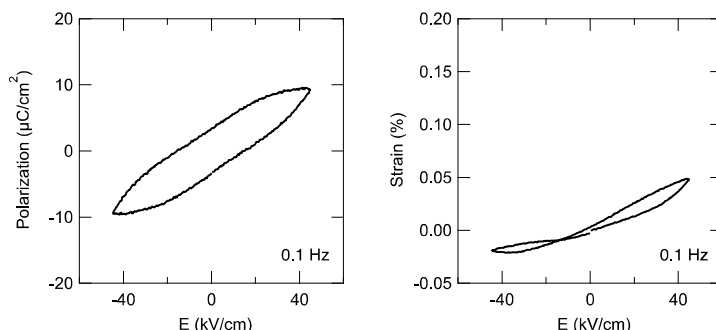


図2 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を1 wt%とし大気中で焼結して得たLKNN単結晶の分極曲線と歪曲線  
焼結時間：24時間

図3にCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量を変化させてボックス炉を用いて大気圧下で作製したLKNN単結晶の成長距離と多結晶部分の粒径を示す。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量が0.5 wt%以上では単結晶が試料表面まで成長することがわかった。一方、0.1 wt%では表面まで成長しなかった。成長しなかった理由は前述のように粒径が大きく単結晶成長が抑制されたためと考えている。

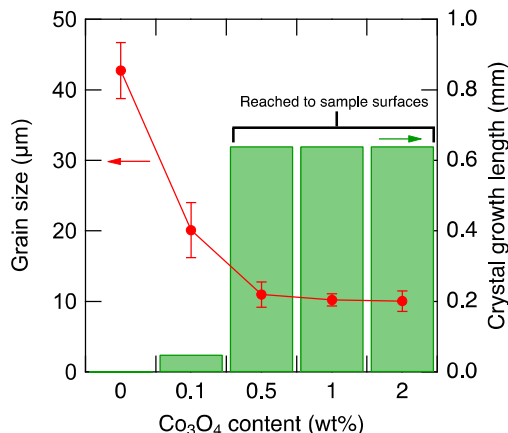


図3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を変化させて作製したLKNN単結晶の成長距離と多結晶部分の粒径

焼結温度:1000°C, 焼結時間:24時間、大気中焼成

次に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  添加量を 0.5, 1 wt%とした成形体を管状炉中で酸素ガスを流しながら焼結した。この場合でも単結晶が試料表面まで成長することを確認した(図4左、焼結温度:1010°C, 焼結時間:24 h)。これら単結晶を切り出し、XRD測定を行うと110配向していることを確認した(図4右)。誘電率の温度依存性を測定したところ、キュリー温度は0.5, 1 wt%でそれぞれ458, 452°Cであり、前述の大気中で作製した試料と大きく変わらないことがわかった。

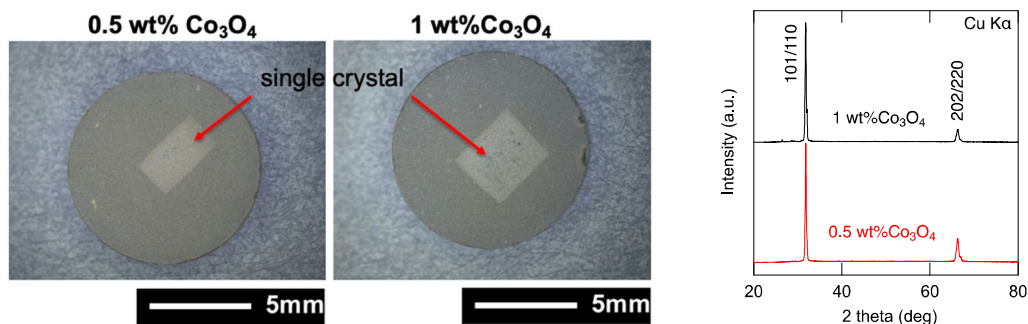


図4  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加量を0.5, 1 wt%とした成形体を酸素中で焼結したLKNN試料の外観写真(左)とLKNN単結晶のXRDパターン(右) 焼結温度:1010°C, 時間:24時間

図5にこれら試料の分極曲線と歪曲線を示す。大気中で作製した試料に比べて大きな電界を印加することが可能で、試料は大きな分極を示すことがわかった。しかしながら分極曲線はくびれており、これは欠陥双極子の存在を示唆している。歪曲線は一般的なバタフライカーブとなっておらず、伸びはするが、あまり縮まない形となっている。しかしながら、この伸びは大気中で焼結した試料よりも大きな伸びとなっている。今後、さらに作製条件を変えて作製し、欠陥双極子の影響の見られない分極曲線、歪曲線が得られる試料を作製したい。

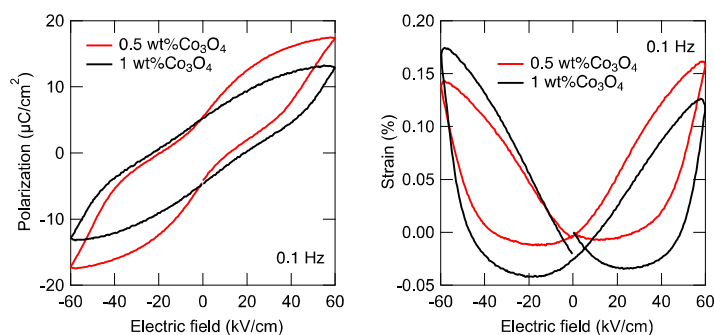


図5  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加量を0.5, 1 wt%として酸素中で作製したLKNN単結晶の分極曲線と歪曲線

## (2) LKNN-BZ-BNTについて

まずLKNN-BZ-BNTセラミックスで異常粒成長が起こるかどうかを確認することとした。LKNN-BZ-BNTセラミックスについては、先行研究より1180°C, 2 hの条件で焼結すると緻密なセラミックスが得られることがわかっている。そこで種結晶なしで $\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加量を0, 1 wt%としてLKNN-BZ-BNTセラミックスを1180°C, 2 h、酸素雰囲気の中で焼結したところ、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加量に関わらず異常粒成長が起こることがわかった。

そこで $\text{KTaO}_3$ 種結晶を埋め込んだLKNN-BZ-BNT成形体を1180°C, 24 h、酸素雰囲気の中で焼結したところ、単結晶が試料表面まで成長することがわかった。しかし不純物も生成することがわかった。つぎに焼結温度を20°C下げて焼結したところ、不純物の生成を抑制できることがわかった。この試料の外観と断面の写真とXRDパターンを図6に示す。

電気特性を評価するために銀電極を形成した。比誘電率の温度依存性を測定したところ、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加量を0, 1 wt%とした場合のキュリー温度はそれぞれ255°C, 246°Cであることがわかった。LKNN-BZ-BNTセラミックスのキュリー温度の文献値は270°Cであり、少し低くなっている。

図7に分極曲線と歪曲線(バイポーラとユニポーラ)を示す。どちらの単結晶試料も強誘電体に特徴的なヒステリシスループが得られた。しかし $\text{Co}_3\text{O}_4$ を添加した方が大きな残留分極を持つことがわかった。また、歪の大きさも $\text{Co}_3\text{O}_4$ を添加した方が大きいことがわかった。ユニポーラの歪曲線は25 kV/cm, 0.1 Hzの三角波を10回印加して分極した後に測定している。この歪曲線から算出した逆圧電効果 $d_{33}$ は0, 1 wt%でそれぞれ180, 400 pm/Vであった。一方、 $d_{33}$ メータを用いて測定した正圧電効果 $d_{33}$ はそれぞれ177, 326 pC/Nであった。1 wt%の値はLKNN-BZ-BNTセラミックス(多結晶体)の $d_{33}$ =234 pC/N(文献値)よりも大きい。

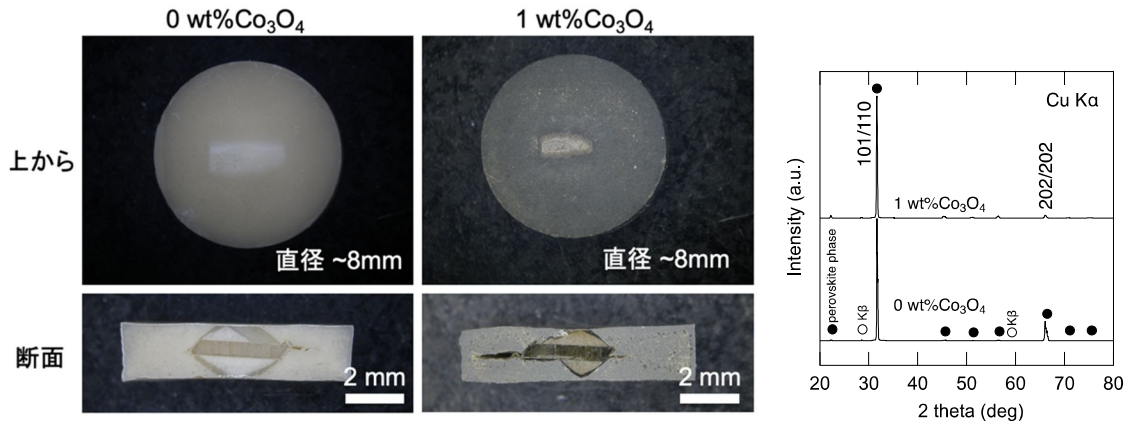


図 6 LKNN-BZ-BNT 試料の外観と断面の写真(左)とこの試料の XRD パターン (右)  
 焼結条件：1160 °C, 24 h, 酸素雰囲気, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量 0, 1 wt%

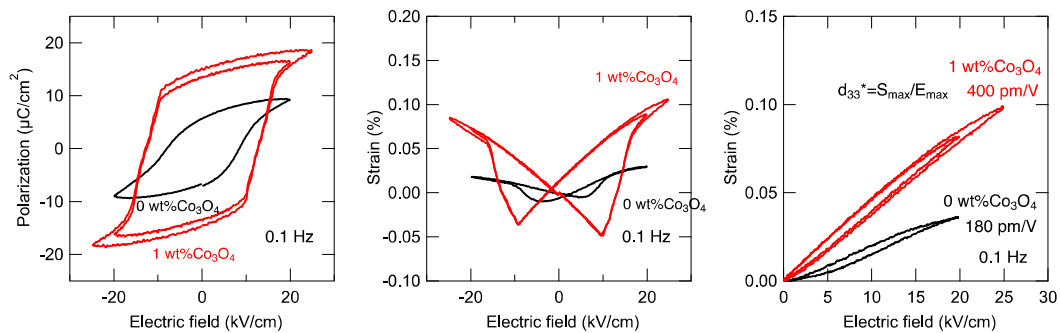


図 7 LKNN-BZ-BNT 単結晶の分極曲線、歪曲線 (バイポーラ、ユニポーラ)。  
 焼結条件：1160 °C, 24 h, 酸素雰囲気, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量 0, 1 wt%。

研究当初の計画では、この単結晶試料についてドメインの微細化を目的とした AC ポーリングの研究を行う予定であったが、その前に LKNN-BZ-BNT 単結晶の圧電特性の向上を目的として、焼結温度の低温化についての研究を行うこととした。1160 から 20 ずつ温度を下げて焼結したところ、1040 までは単結晶が試料表面まで成長したが、1020, 1000 では成長しないことがわかった。次に単結晶が試料表面まで安定して成長する 1060 において、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の添加量を 0, 0.1, 1 wt% と変化させて焼結した。その結果、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の添加量に関わらず単結晶は成長したが、圧電定数  $d_{33}$  は、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の添加量が 0, 0.1, 1 wt% の場合でそれぞれ 149, 269, 405 pC/N と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 量が多いほど高くなることがわかった。1160 で作製した単結晶試料 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量: 1 wt%) の  $d_{33}$  は 326 pC/N だったので、焼結温度の低下により  $d_{33}$  が増加することがわかった。

本研究では LKNN-BZ-BNT においてセラミックスを単結晶にすることで  $d_{33}$  が 1.7 倍と大きく増加することがわかった。0.7PMN-0.3PT では、セラミックスを単結晶にすると  $d_{33}$  が 1.5-2.2 倍増加することが報告されている。本研究により相境界の導入した KNN の単結晶化は、これと同程度の圧電特性の増加をもたらすことがわかった。ドメインエンジニアリングは、結晶異方性とドメインの微細化の 2 つの効果で圧電特性を大きく向上させる技術であるが、後者の効果についてはまだ調査していないので、今後、調査する必要がある。0.7PMN-0.3PT 単結晶では、ドメインを微細にすると考えられている AC ポーリングを行うことで、 $d_{33}$  が同ランダムセラミックスに比べ 4.5 倍に増加している。よって、LKNN-BZ-BNT 単結晶においてもドメインの微細化を目的とした AC ポーリングを行うことで  $d_{33}$  が更に増加するものと考えている。今後、LKNN-BZ-BNT 単結晶において AC ポーリングの研究を行いたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Satoshi Wada
2. 発表標題 Solid-state crystal growth of (K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> and (K,Na)NbO <sub>3</sub> -based single crystals
3. 学会等名 Electronic Materials and Applications 2022 (EMA 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 滝澤大介、藤井一郎、上野慎太郎、和田智志
2. 発表標題 固相結晶成長法によるLi置換(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> 圧電単結晶の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井一郎、上野慎太郎、和田智志
2. 発表標題 固相結晶成長法による(K,Na)NbO <sub>3</sub> 系圧電単結晶の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------