

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21605012

研究課題名（和文）アルカリ金属固溶型 K 系ファイバー単結晶による無鉛強誘電体の実現

研究課題名（英文）Lead-free ferroelectric materials using alkali metal doped K-series fiber single crystals

研究代表者

木村 秀夫 (KIMURA HIDEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：50343843

研究成果の概要（和文）：

Rb や Cs を Na と共添加した (KNa)NbO₃ 単結晶を、独自の引き下げ法で育成した。イオン半径の異なるイオンの共添加により、育成時に発生する組成変動を抑制することができた。この効果は、Rs と Na との共添加の時の大ききようであった。現在まで、共添加単結晶においてファイバー状単結晶の育成条件は最適化できていないため、長尺単結晶は育成できていないが、これまでの経験から、加熱方法を変更することで改善は可能である。共添加によっても室温で正方晶である結晶構造には変化なかった。電気特性として誘電率とインピーダンスを測定したが、これらの値は KNbO₃ の値と同程度であった。単結晶組成の最適化により、電気特性の改善も期待できる。

研究成果の概要（英文）：

Alkali metal (Na, Rb or Cs) doped KNbO₃ single crystals are grown using an original pulling down method in order to improve their composition change during a crystal growth. The composition change is improved by means of co-doping of small ionic size Na and large ionic size Rb or Cs into KNbO₃. Size of single crystals was 1-2 mm in diameter and 10-20 mm in length.

Starting materials of RbCO₃ and CsCO₃ were easy to absorb moisture. When high purity carbonates were used, (KB)₄Nb₆O₁₇ (B: Na, Rb or Cs) crystal part was formed on the crystal surface caused by absorbed moistures. For the crystal growth, better results were obtained when low purity carbonates were used. Impurity of low purity RbCO₃ and CsCO₃ was K and Na by EDX. Thus, a mish metal concept in rare earth elements is possible to apply in these systems.

Their electric properties, such as the dielectric constant and the impedance, are changed depending on the doping ions, but almost the same values were obtained as well as KNbO₃.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：強誘電体、無鉛強誘電体、ファイバー単結晶、複数元素添加

1. 研究開始当初の背景

無鉛強誘電体に関する研究は、主に Bi 系、K 系を中心に世界中で行われている。従来の無鉛強誘電体開発の手法は、無鉛強誘電体セラミックスに対して多くの元素を添加し、高特性を得ようというものであった。たとえば産総研は $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 系セラミックスを、トヨタ中研は $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ 系セラミックスを開発し、それぞれ高性能を報告している。しかし、高特性が得られても、セラミックスでは結晶粒界による損失が大きく、材料性能を最大限に発揮させるための結晶異方性の利用も困難で、電力消費量も大きい。また、性能が高くても難焼結体、化学的に不安定な物質が多く、合成が困難である。一方で単結晶では結晶粒界が無いために結晶粒界による損失が無く化学的にも安定であり、高性能で低消費電力である強誘電体デバイスを実現できると期待される。しかも、最適な性能を持つ結晶方位を利用することが可能である。多元素無鉛強誘電体の単結晶育成は、多元素故に困難で、新しい視点が必要である。単結晶としては、 KNbO_3 や $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のような単純な系の利用が望ましく、単結晶の特徴である異方性を利用することで高性能化を図るべきである。これまでは育成困難なバルク単結晶での利用が検討されてきたが、ネックは育成コストであった。しかし、ファイバー単結晶とすることで育成コスト削減（時間の軽減、成型工程の省略）ができ、一步実用に近づくことができる。

さらに、K 系強誘電体は難焼結体であり、通常の固相反応法ではセラミックスブロックの生成が困難で、すぐに粉末化してしまう。通常のアルカリ金属の原料として使われる炭酸化合物には吸水性があり、すぐに溶解してしまうことも困難に拍車をかけている。これらは結晶粒界等の存在の影響を強く受ける。しかし、単結晶とすることで粒界を無くすことによりこれらの問題を解決することができる。

単結晶利用には多くの長所があり、強誘電体の電気特性向上が期待されるが、単結晶育成にはノウハウが必要なことから、単結晶を研究テーマにできる研究機関は限られ、これまでは研究開発の対象とはなっていなかった。単結晶育成技術を持ち、強誘電体単結晶を研究対象としている研究機関としては、富山県立大、奈良先端大等があるが、どちらも無鉛強誘電体ではなく、従来型の鉛系強誘電

体に関する研究が中心である。すなわち、鉛系強誘電体においても多くの研究項目が残っている。

2. 研究の目的

強誘電体は、圧電体として電気エネルギーと機械エネルギーとの変換に使用され、主にセラミックス形態で、鉛を含む PZT $[\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3]$ 系が一般的である。電子部品では鉛の有害性から無鉛化が進められているが、強誘電体では規制の厳しい欧州においても代替品が無いとの理由から規制の対象外とされてきた。しかし有害性には変わりなく、速やかな代替品の開発が望まれている。

これまで PZT の代わりに Bi 系、K 系強誘電体セラミックス等が無鉛強誘電体として開発されてきたが、無鉛強誘電体における技術的課題は性能の低さである。研究代表者は、単結晶の異方性を利用することで強誘電体の性能を向上させ、人間に無害の強誘電体デバイスの作製を行ってきた。無鉛強誘電体ファイバー単結晶デバイスの構築がゴールである。無鉛であることから環境にも優しく、単結晶では異方性を有効に利用することができ、性能が最大限に発揮される方位を見出すことは強誘電体の使用量を最小限に抑えることにもなり、資源の有効利用にも繋がる。これらは国の元素戦略政策ともマッチする。

具体的には、K 系無鉛強誘電体ファイバー単結晶を育成し、その電気特性評価を行うことで、無鉛強誘電体の性能を向上させ、基礎物性データを取得するとともにデバイス化に近づける。特に、K 系薄膜では、Na の添加が広く行われているが、単結晶への Na 添加は困難なため、他のアルカリ金属との共添加を行った固溶体単結晶とし、結晶育成技術の確立と性能向上を目指す。ファイバー単結晶育成には局所加熱で十分であり、原料量も少ないため原料融解後の保持時間を大幅に短縮することができ、蒸発しやすい K 成分を持つ強誘電体の単結晶育成が容易となる。また、ファイバー形態により単結晶育成速度を増大でき、熱歪みの低減により低欠陥化が図れるとともに、強誘電体性能を最大限に発揮させることのできる方位での単結晶育成も可能となる。また、ニアネットシェイプの観点からデバイスサイズの単結晶育成が可能で、成形加工工程も大幅に省略化できる。さらには、セルフ分極効果により分極処理の省略が期待できる [Luh et al.: J. Cryst. Growth 78 (1986) 135]。

3. 研究の方法

ファイバー単結晶育成には、研究代表者が開

発した Pt チューブとリング状ハロゲンランプを持つことを特徴とするファイバー単結晶育成技術を用いた [Kimura et al.: J. Cryst. Growth 212(2000)364: 特許 3106182 号 バルク単結晶の製造方法]。縦長 Pt チューブを用いることで原料融解後の自然対流による融液攪拌が進み、常に融液組成を均一に保持することができ、今回のような全率固溶状態図を持つ強誘電体単結晶の育成に適する。種結晶を用いることで単結晶の育成方位制御も可能であり、本研究でも、これまでで上げ法で育成した KNbO_3 バルク単結晶から適当な単結晶を選び、種結晶として用いる。結晶構造から、c 軸方位で単結晶を育成すれば、固相転移の影響をほとんど受けないと推定される。単結晶育成技術はほぼ完成しており、本研究では育成条件・組成制御が重要となる。

原料の合成技術としては、結晶粒微細化と原料の均一化を目的に開発した過酸化水素水を用いる新しいゾルゲル法と従来からの固相合成法を併用し [特許 4061378 号 ニオブ酸カリウム結晶とそのニオブ酸カリウム結晶の製造方法]、両者を比較した。ゾルゲル法では過酸化水素水の酸化力が強いので、ゲルを結晶化するための熱処理温度を低くできる長所があるが、不定比性制御が困難である。一方固相法では、炭酸化合物の吸水性と固相合成反応時の成分の蒸発が問題となる。しかし、これは克服可能である。

本研究は、ファイバー単結晶育成技術を利用して Rb や Cs 等のアルカリ金属を固溶した KNbO_3 ファイバー単結晶の育成技術を改善し、 KNbO_3 単結晶の電気特性より優れると期待されるこれら固溶体単結晶の電気特性を評価しようというもので、単結晶育成技術を持つ研究代表者でなければ実施は困難で、その独創的な技術の応用が期待される。

電気特性では、誘電率・誘電損失の温度依存性、インピーダンスの周波数依存性、強誘電ヒステレシスを中心に評価を実施する。TG-DTA のデータとも比較して、結晶のキュリー温度等の相転移温度を精度良く決定する。特に、任意の方位でのファイバー単結晶育成により電気特性の異方性についても明らかにする。主な使用機器は、インピーダンスアナライザ (4294A)、LCR メータ (4284A)、強誘電体テスタ (EasyCheck) である。単結晶では結晶粒界が無いことからリーク電流の改善も期待でき、結晶欠陥と関連させて議論する。

4. 研究成果

KNbO_3 、 $(\text{KNa})\text{NbO}_3$ 、 $(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ ファイバー単結晶の育成に成功した。直径 1mm、長さ 5-15mm 程度である。当初は $(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ に関しては短い単結晶しか育成できていなかったが、直径 4mm の Pt チューブを使うことで、長い単結晶の育成が可能となった。色は黄色がかったブラウン系で透明である。結晶はほぼ c 軸方位に成長している。透過光学顕微鏡の直交ニコルで観察するとドメインは観察されたが、その他の結晶欠陥はほとんど観察されなかった。ファイバー単結晶ということで、 LiNbO_3 等で観察されているセルフポーリング効果の発現が期待されていたが、現在までのところ明瞭には観察されていない。

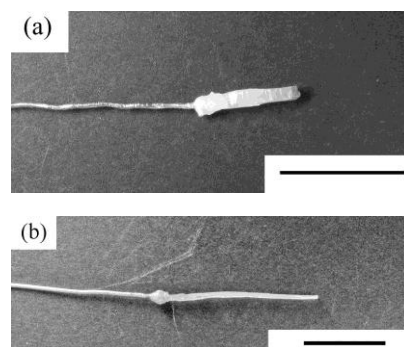


図 1 $(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ ファイバー単結晶。Pt チューブ直径：(a) 3mm、(b) 4mm。

原料の影響については、純度の悪い炭酸化合物原料を使用したほうが吸湿性が小さく、単結晶育成も容易であった。

KNRN ファイバー単結晶の初晶と終晶における EDX により調べた各アルカリ金属の比を調べたところ、Rb が入らない KNN の場合は大きな組成変動が観察されたが、共添加により組成変動は改善されている。

$(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ ファイバー単結晶の室温での粉末 X 線回折パターンでは、 KNbO_3 の場合と同様に明瞭に斜方晶系の回折パターンが観察され、いずれの場合も今回の添加量は結晶構造には、大きな影響は与えないことがわかった。

c 軸方位で行った KNbO_3 、 $(\text{KNa})\text{NbO}_3$ 、 $(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ 単結晶についての 10kHz における典型的な誘電率の温度依存性を測定した。成長方位は c 軸で、成長方位が c 軸であることは、直方体となる晶癖から明らかであった。誤差は $\pm 10^\circ$ と推定される。 $(\text{KNa})\text{NbO}_3$ の誘電率は KNbO_3 、 $(\text{KNaRb})\text{NbO}_3$ より大きかったが、 $(\text{KNa})\text{NbO}_3$ においては組成変動が生じているため単純な比較は困難で、同程度の値であると考えたほうが良い。いずれの場合も 235°C と 435°C において明瞭な相転移が観察された。昇降温におけるヒ

ステレシスも観察され、235°Cにおけるヒステレシスが大きかった。

KNbO₃、(KNa)NbO₃、(KNaRb)NbO₃ 単結晶における二ヶ所の相転移温度では、(KNa)NbO₃ の場合が KNbO₃ より低く、(KNaRb)NbO₃ では KNbO₃ の値にまで戻っている。したがって、Na と Rb の共添加により組成変動が抑制され、このような結果が得られたと考える。

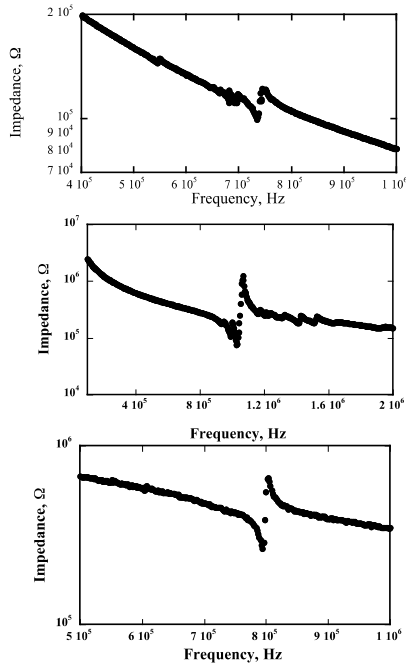


図2 KNbO₃、(KNa)NbO₃ と (KNaRb)NbO₃ におけるインピーダンスの周波数依存性。

図2に示すKNbO₃、(KNa)NbO₃ と (KNaRb)NbO₃ におけるインピーダンスの周波数依存性では、圧電特性の一つである共振-反共振ピークが 1MHz 近傍の周波数で観察される。他の周波数では意味のあるピークは観察されなかった。試料サイズは 1x1x2mm で、測定は長手方向に行い、長手方向の振動モードを測定している。試料サイズがほぼ一定のことから、添加とともに若干ピーク位置が高周波側にシフトしていると推定される。共振-反共振ピークの周波数差はほとんど同じで、電気機械結合係数を算出しても明瞭な相違は得られなかった。

(KNaRb)NbO₃ における強誘電特性 (P-E 曲線) を、バルク単結晶の場合とファイバー単結晶の場合について図3に示す。ファイバー単結晶のほうが残留分極が大きく、抗電界も大きな結果が得られ、ファイバー単結晶の特徴がよく現われる結果となった。

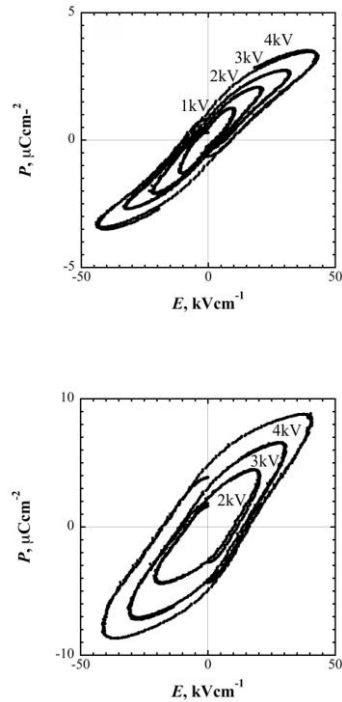


図3 (KNaRb)NbO₃ における強誘電特性 (P-E 曲線)。(a) バルク単結晶の場合、(b) ファイバー単結晶の場合。

ファイバー単結晶ではないが、表1には、バルク単結晶の d₃₃ 圧電定数を示す。KNRN、KNCN は、KN よりも大きな圧電定数を持つことがわかる。

表1 バルク単結晶の d₃₃ 圧電定数。KN: KNbO₃、KNRN: (KNaRb)NbO₃、KNCN: (KNaCs)NbO₃。

Crystals	d ₃₃ , pC/N
KN	16-23
KNRN	55-63
KNCN	59-92

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, Q.W. Yao, Z.X. Cheng, X.L. Wang, “Electric properties of alkali metal doped potassium niobate crystals”, *Ceram. Int.*, 38S, (2012), S109-S112. 査読有
2. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao and K. Maiwa, “Crystal growth and electric-property change by rubidium or cesium doping on potassium-sodium-niobate”, *Crys. Res. Technol.*, 46(1), (2011) 37-40. 査読有
3. H. Kimura, H.Y. Zhao, Q.W. Yao, Z.X. Cheng, X.L. Wang, “Research progress on oxide crystals and thin films”, *J. Synthetic Crystals* 40(3), (2011) 789-795. 査読有
4. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, K. Maiwa, Z.X. Cheng and X.L. Wang, “Crystal growth of alkali metal ion doped potassium niobate fiber single crystals”, *Opt. Mater.*, 32, (2010) 735-738. 査読有
5. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, and K. Maiwa, “Synthesis of KNbO_3 Films from $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ Solution on Oxide Substrates”, *Ferroelectrics* 403(1) (2010) 26-31. 査読有
6. 木村秀夫, Z.X. Cheng, H.Y. Zhao, X.L. Wang, “ビスマス-鉄系マルチフェロイック薄膜の特性改善への材料学的アプローチ”、*まてりあ (Materia Japan)* 49(8) (2010) 364-370. 査読有
7. H. Kimura, R. Tanahashi and K. Maiwa, “ $\text{Li}(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ (M: B or Al) single crystals grown by Floating zone method”, *Key Eng. Mater.* 421-422 (2010) 185-188. 査読有
8. H. Kimura, R. Tanahashi, K. Maiwa, H. Baba, Z.X. Cheng and X.L. Wang, “Potassium-Sodium-Rubidium Niobate Single Crystals and Their Electric Properties”, *Int. J. Mod. Phys. B* 23(17), (2009) 3631-3636. 査読有

[学会発表] (計 4 件)

1. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao and Q.W. Yao, “Oxide materials as bulk single crystals and thin films-”, Seminar of School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, (October 25, 2010).
2. H. Kimura, H.Y. Zhao, Q.W. Yao, Z.X. Cheng and X.L. Wang, “Oxide materials from bulk single crystals to thin films - Searching a frontier applications -“2010 Shanghai Workshop on Applied Materials (SWAM 2010),

Shanghai, (October 21-23, 2010).

3. H. Kimura, “Recent applications of oxide single crystals and thin films”, 1st Australia-Japan Workshop on Electronic and Magnetic Materials, Wollongong (November 24, 2009).
4. H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, K. Maiwa, Z.X. Cheng and X.L. Wang, “CRYSTAL GROWTH OF ALKALI METAL DOPED POTASSIUM NIOBATE FIBER SINGLE CRYSTALS”, International Conference on New Materials Design For the Next Generation of Performed Components, Algiers (May 18-19, 2009).

[図書] (計 2 件)

1. H. Kimura, T. Numazawa and T.J. Sato, “HOLMIUM OXIDE SINGLE CRYSTALS AND THEIR PROPERTIES”, In: *Advances in Chemistry Research Volume 6*, ed. J.C. Taylor, ISBN: 978-1-61728-982-8, Nova Science Publishers, Inc. (2010), pp. 185-199.
2. H. Kimura, C.V. Kannan, “Al or Ga Substitution for B on Barium and Lithium Borate Crystals - Melt Supercooling and Property Improvement”, In: *Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications*, ed. M.P. Chung, ISBN: 978-1-60741-822-1 Nova Science Publishers, Inc. (2009), pp.301-328.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

http://samurai.nims.go.jp/KIMURA_Hideo-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 秀夫 (KIMURA HIDEO)

物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料
部門・グループリーダー

研究者番号：50343843

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し