

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400329

研究課題名(和文)KF添加チタン酸バリウムの大型単結晶育成と臨界点近傍物性の解明

研究課題名(英文)Single Crystal Growth of KF-Substituted Barium Titanate and the Physical Properties near the Critical Point

研究代表者

秋重 幸邦 (Akishige, Yukikuni)

島根大学・学内共同利用施設等・理事

研究者番号：30150981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：KF添加チタン酸バリウムにおいて、KFの組成 x を0から0.12付近まで系統だてて変化させ、単結晶を育成した。特に、誘電率が最も大きくなる $x=0.1$ 付近の大型単結晶の育成法を開発した。質単結晶を用いて、誘電率、自発分極の温度依存や直流電場印加下における誘電率の温度依存を精密に測定した。

我々が予想していた通り、 $x=0.1$ 組成が3重臨界点近傍であること、電場で誘起される1次転移から2次転移への移行を示す臨界終点は、 $x=0$ では臨界電場 $E_c=10\text{kV/cm}$ で生じるが、 E_c は組成 x の増加とともに低下していき、 $x=0.1$ 付近で $E_c=0$ となる。本系での組成-電場-温度の三次元相図を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Single crystals of BaTiO_3 with different KF composition x were systematically grown. Especially, focusing on $x=0.1$ where the dielectric constant becomes the largest, we developed a method for growing the large single crystal. The temperature dependence of the dielectric constant, the spontaneous polarization and the temperature dependence of the dielectric constant under the application of the dc electric field were precisely investigated using the high quality single crystal.

Experimental results show that $x=0.1$ composition is near the tri-critical point, as we expected. The critical end point indicating the transition from the first order transition to the second order transition induced by applying the direct electric field is generated at the critical electric field $E_c=10\text{ kV/cm}$ at $x=0$, but E_c decreases with increasing the KF composition; E_c becomes 0 at $x=0.1$. A three-dimensional phase diagram of composition - electric field - temperature in this system was clarified.

研究分野：誘電体物性実験

キーワード：チタン酸バリウム KF添加 単結晶 誘電率 自発分極 三重臨界点 臨界終点 相図

1. 研究開始当初の背景

圧電材料の多くは ABO_3 型強誘電体であり、その代表は PZT 系 ($PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ の混晶) 物質である。鉛の環境への悪影響を考えれば、代替物質の開発は産業界の必須事項である。一方、基礎的研究から ABO_3 型強誘電体における共有結合性の重要さは第一原理計算を基に予想され、実験により明らかにされている。つまり、共有結合を制御することで、 ABO_3 型強誘電体の性質が変わる

我々は、KF を 10% 添加したチタン酸バリウムにおいて (図 1 (a) の $x=0.1$)、室温での圧電定数や誘電率が PZT より優れた性能をもつことを見出した。この物質の特徴は、1) $BaTiO_3$ の Ba^{2+} の一部が K^+ に、 O^{2-} の一部が F に置き換わった物質 $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ (KF-BT/x) であり、電荷の過不足はない。したがって、酸素欠損のような移動性の点欠陥は存在せず、温度に対し安定である。2) 製造時の原材料 (BaO , TiO_2 , KF) の混合比によって、KF の置換割合 x の制御が可能であり、置換割合 x が増すとキュリー温度 T_c が低下し、 $x=0.1$ の時 T_c は約 308 K である。3) $x=0.1$ の KF 添加チタン酸バリウムは、非鉛材料でありながら常温域では、圧電率が PZT に匹敵する大きさをもつ。4) 誘電率の振る舞いから、 $x=0.1$ 付近は、強誘電相転移が一次転移から二次転移に移行する三重臨界点近傍であると予想した。これまで圧電定数の増大をもたらす原理として、PZT などで良く知られている濃度相境界が知られているが、ここでは巨大圧電率を導く新たな原理として、臨界点近傍物質を提案したい。

2. 研究の目的

KF は 1133 K で溶解し高温では揮発するので、1573 K での高温焼成が必要であるチタン酸バリウム系セラミックスや単結晶へ

の KF 添加効果は、これまで、ほとんど調べられてこなかった。上記の初期的成果は、フラスクス法にて育成した 2 mm 角の単結晶で行ったもので、本格的な物性実験に供するためには、数 cm 角の良質単結晶育成技術の開発が必要である。

良質単結晶を用いて、誘電率や自発分極の温度依存、更には誘電率の電場・温度依存を詳細に調べることで、組成・電場・温度の三次元相図を明らかにし、我々の仮説である $x=0.1$ 付近に、三重臨界点があり、この系における巨大誘電率や巨大圧電率の起源であることを明らかにする。

3. 研究の方法

単結晶育成は、KF (融点 1173 K) を溶剤とする。ここでは、KF は溶剤であると共に添加剤でもある。溶剤である KF を添加剤として積極的に $BaTiO_3$ 結晶内に取り込ませるために、原料となる BaO と TiO_2 を 1 対 1 ではなく、1 対 $1+\alpha$ と TiO_2 リッチな状態で混ぜ合わせる。この溶液内から $BaTiO_3$ 結晶が析出する時に、 Ba^{2+} の不足を溶剤中の K^+ が補い、更に電荷補償のため O^{2-} の代わりに F が入ることで、KF 添加単結晶 $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ が成長する。また、仕込み量 α の値を変化させる事で、結晶に取り込まれる KF 濃度 x を制御する事ができる。

得られた結晶を EPMA 分析で組成を求め、粉末 X 線回折実験や電子顕微鏡観察で良質結晶を選び出す。誘電率は LCR メータで 0.1 Hz から 10 MHz の周波数域で測定する。圧電定数は d_{33} メータで、自発分極はソーヤタワー回路を用いて 0.01 Hz から 100 Hz で測定する。

4. 研究成果

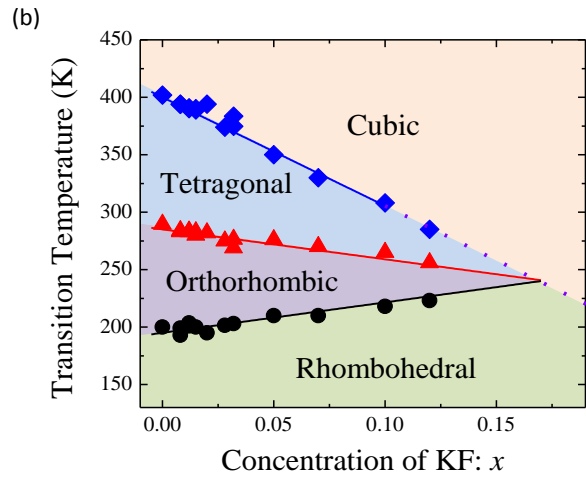
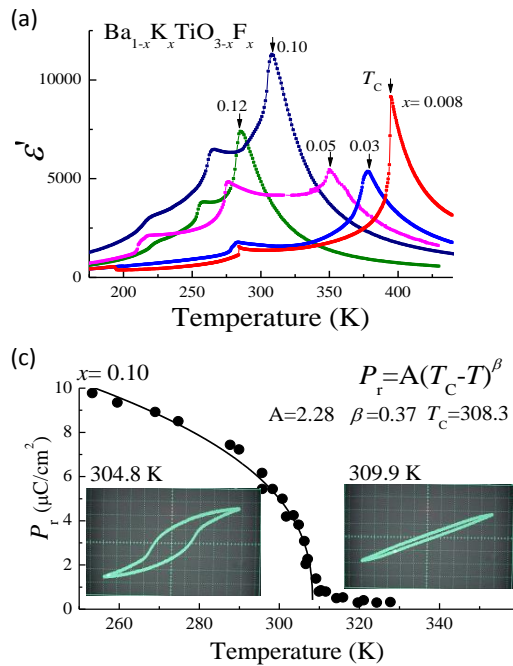


図 1. (a) KF-BT/ x 結晶における 300Hz・[100]方向の誘電率 ϵ'' の温度依存性. (b) 誘電測定から決定した KF-BT/ x の $x-T$ 相図. (c) KF-BT/0.10 ($T_c \sim 308$ K)における [100]方向の $D-E$ 履歴曲線と残留分極 P_r の温度依存性.

4-1. KF 置換 BaTiO₃ の性質

得られた結晶の自然面を研磨して(001)面が出た平行平板にし、電極として銀ペーストを焼き付けた。図 1(a)に得られた結晶の誘電率 ϵ'' の温度依存性を示す。各 KF 置換量 x において、高温側にある最も大きなピークは立方晶—正方晶の T_c に対応する。さらに低温に見られるピークや肩が正方晶—直方晶—菱面体晶の構造相転移に対応している。 x の増大とともに直線的に T_c が下がり、3つのピークが近づいていく様子が図から見て取れる。誘電率の温度依存から各相転移温度を求めて相図にまとめると図 1(b)のようになる。立方晶—正方晶—直方晶—菱面体晶と逐次転移をするが、その相転移温度はほぼ KF 濃度に比例して連続的に変化する。その中でも特に T_c の変化が顕著である。通常、BaTiO₃ の Ba²⁺ (= 2.18 Å)を Sr²⁺ (= 2.15 Å)の様な小さなイオンで置換する場合、単位格子の体積減少に伴って Ti の変位が小さくなり T_c が下がる。しかし、K⁺ (= 2.26 Å)は Ba²⁺ より大きく、 T_c は単位格子の体積膨張で上昇するはずである。つまり、化学圧力効果ではこの急な T_c の変化を説明できない。我々は F の大きな電気陰性度が T_c の減少の原因であると

考えている。BaTiO₃ の強誘電性は Ti イオンと分極方向に位置する O イオンとの間の共有結合性に依存しており、O サイトを電気陰性度の大きな F で置換することにより共有結合が小さくなる。つまり強誘電性が小さくなる。 $x=0.09, 0.10$ で圧電定数 d_{33} を測定したところ、室温で 300 pC/N 以上の値を示した。これは、BaTiO₃ ($x=0.0$)の 5 倍以上の大きさであり、共有結合の強さを制御することで外場への応答が誘起されたことを示している。

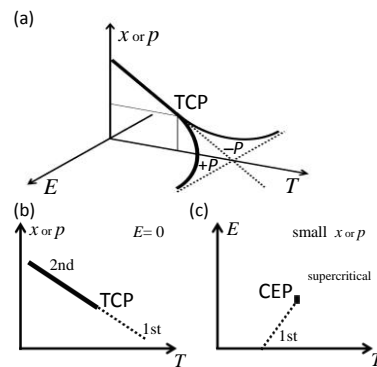


図 2. (a) $x-E-T$ 相図の概略図。太線が臨界終点 CEP の集合を示す。常誘電相・強誘電相(自発分極上向き)・強誘電相(自発分極下向き)が交わる点に三重臨界点 TCP が位置する。(b) $E=0$ における $x-T$ 相図。(c) 小さい x における $E-T$ 相図。一次転移が電場を大きくすると二次転移に近づき、相転移が消失する(超臨界状態: supercritical state)。

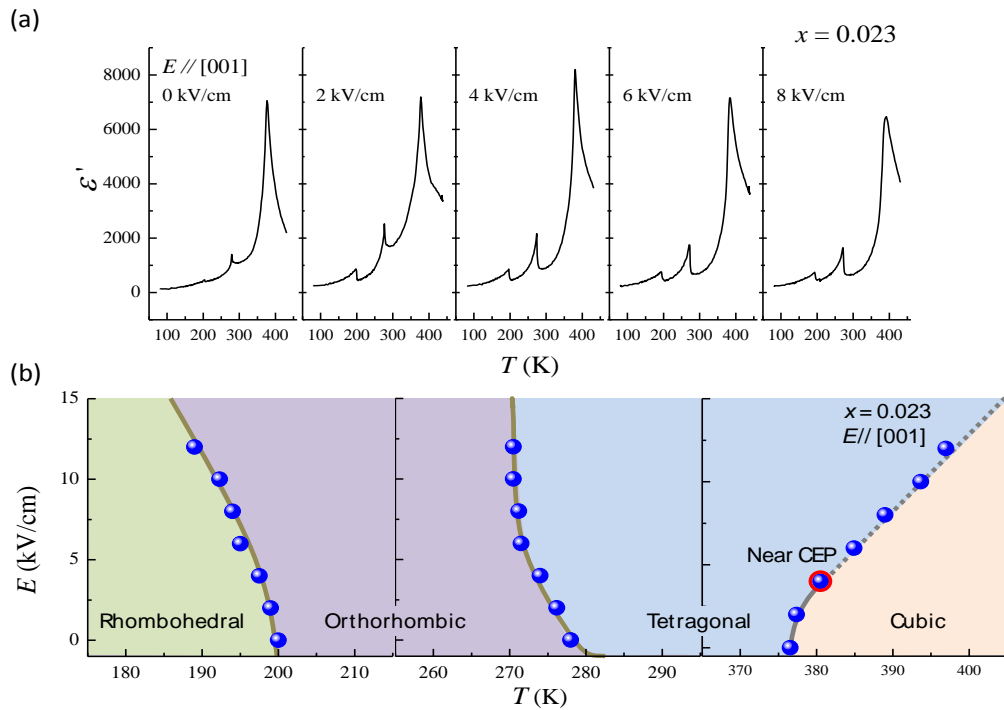


図 3. (a) KF-BT/0.023 における[100]方向の誘電率(20 Hz)の温度依存性. 4 kV/cm で誘電異常が誘起されていることが分かる. (b) 誘電測定から決定した E - T 相図.

図 1(a)より, x が小さいところでは, 誘電率のピークが KF を置換するごとに小さくなっていく. しかし, 再び大きくなり, $x=0.10$ 付近で T_C における誘電率が最大になる. $x=0.10$ で, キュリー・ワイス則より決定した T_0 とピークから決定した T_C がほぼ一致し, さらに自発分極 P_S とほぼ同様のふるまいを示す残留分極 P_R が T_C 近傍で連続的に変化している (図 1(c)). また, 分光測定から観た弾性異常も $x=0.10$ で顕著になり, 臨界緩和現象が広い温度領域で観測された. これらは KF を置換することで BaTiO₃ の一次の強誘電性相転移が二次に近づいていくことを示唆している. よって, 図 2(b) に示すような「一次転移が二次転移に変化する三重臨界点 (Tri-Critical Point: TCP)」が $x=0.10$ 付近に存在しているのではないかと考えている. 図 2(a) に一般的な強誘電体の (x or p)- E - T の三次元相図を示す. 常誘電相と強誘電相(自発分極上向き, $+P$), 強誘電相(自発分極下向き, $-P$)が交わる TCP を境に, $E=0$ 相では相転移の次数が二次から一次に変わり, 太線で示

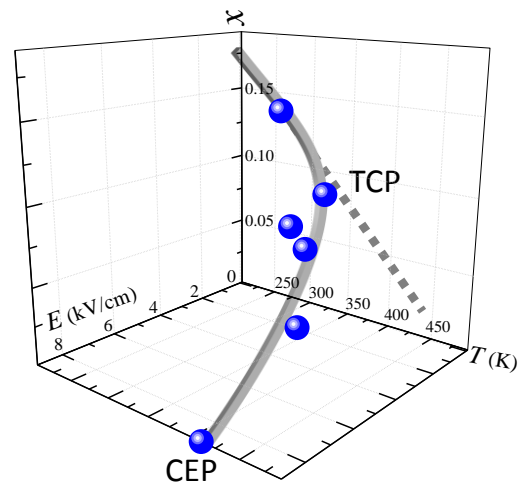


図 4. KF-BT/ x の x - E - T 相図. 青丸は実験で決めた臨界終点(CEP)を示している. x の増加に伴い CEP が三重臨界点 TCP に近づく, 図 2(a) に対応.

した電場中の臨界終点(Critical End Point, CEP)の集合につながる. x が小さいところでの E - T 相図は図 2(c) のようになっており, 一次転移が E を大きくすると二次転移に近づく, CEP で相転移が消失して超臨界状態 (supercritical state) に達して, 電場により歪んだ常誘電相と電場により歪んだ強誘電相の見分けがつかなくなる. 自由エネルギーを

分極で級数展開するデボンシェアの理論では、三重臨界点は4次の係数が0になる点として表現され、 T_c 近傍で $P_s \propto (T_c - T)^{0.25}$ や $\epsilon' \propto (T_c - T)^{-1}$ が予想される。実験結果は図1(a)の誘電率は $\epsilon' \propto (T_c - T)^{-1}$ に従い、図1(c)の残留分極の温度依存性を $P_r = A(T_c - T)^\beta$ でフィットすると、臨界指数 $\beta = 0.37$ となり $\beta = 0.25$ に比較的近い値をとる。

4-2. KF置換 BaTiO₃の x - E - T 相図

鉛を含むリラクサーと強誘電体の固溶体において、濃度を変化させていくとあるところで結晶構造が変化し、その近傍で圧電・誘電応答が著しく誘起される現象が報告されている。その濃度相境界(Morphotropic Phase Boundary: MPB)で誘起される圧電・誘電応答も臨界終点・三重臨界点が密接に関わっている。臨界終点における臨界電圧がMPB近傍で小さくなる、つまり、MPBは三重臨界点に極めて近いということが、電場-温度-組成の三次元相図より解釈された。三重臨界点や臨界終点といった臨界現象を通して物質の応答を理解することは物性物理学の基礎であり、興味深い。そこで、KF-BT/ x における臨界終点を図2(c)のような電場-温度相図より各組成で求めて、電場-温度-組成の三次元相図を作成した。そして、直接臨界終点や三重臨界点を決定し、KF-BT/0.10で観測されたBaTiO₃ ($x = 0.0$)の5倍以上に誘起された圧電応答の起源を考察した。

電場下における誘電率の温度依存性を図3(a)に示す。 $x = 0.023$ の T_c は[001]方向の電場で上昇し、正方晶-立方晶の相転移温度は下がっている。これは[001]方向の電場が正方晶を安定化させた結果である。ピークの大きさは $E = 4$ kV/cmまで大きくなり、それ以上で小さくなっている。これは、 $x = 0.023$ の臨界終点が4 kV/cm, 380.5 Kの近傍であることの表れである。誘電率のピークから決定し

た電場-温度相図を図3(b)に載せる。臨界終点以上では、電場で歪んだ正方晶相と電場で歪んだ立方晶相の区別がつかなくなる超臨界状態になる。超臨界状態でもWidom Lineと呼ばれている点線に誘電異常は存在するが、一般的にその線は相転移ではないと考えられている。BaTiO₃の臨界終点は、 $E_c = 6$ kV/cm $\cdot T_c = 390$ K, $E_c = 10$ kV/cm $\cdot T_c = 412$ Kと2種類の報告があるが、 $x = 0.023$ における臨界終点はこれらより明らかに小さく、KFを置換することによって、臨界電場・臨界温度が減少することが分かった。相転移温度と外部電圧 E との関係を図4に載せる。 x と共に、臨界終点の位置は大きく変化し、 $x = 0.057$ では $E_c = 2$ kV/cm $\cdot T_c = 340$ Kを示し、 $x = 0.083$ では $E_c \sim 0$ kV/cm $\cdot T_c = 320$ Kとなった。つまり、誘電率や圧電定数が大きくなる $x = 0.10$ 近傍では、臨界点の使用条件(0 kV/cm, ~ 300 K)に非常に近くなることが明らかになった。この結果は、 $x = 0.10$ 近傍で圧電・誘電特性が大きくなる理由が「臨界終点が低い電圧に位置して三重臨界点に近いいため、小さな電圧や歪みに大きく応答することができる」ことを意味しており、前章の解釈を裏付けるものとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) “BaTiO₃におけるKF置換で誘起される臨界現象”, 塚田真也, 秋重幸邦, セラミックス 第51巻 (2016) 698-701. 査読有
- 2) “Influence of KF Substitution on the Ferroelectric Phase Transition of Lead Titanate Single Crystals Studied Brillouin Light Scattering”, Seonhyeon Shin, Jae-Hyeon Ko, Shinya Tsukada, Yukikuni Akishige, Krystian Roleder and Daniel Rytz, *Journal of Advanced Dielectrics* 5 (2015) 1550011_1-6. 査読有
- 3) “Effect of Spark-Plasma-Sintering Temperature on the Phase Ingradient and Dielectric Properties of the Nominal BaTi₂O₅ Ceramics”, Wenfeng Liu, Shinya Tsukada, and Yukikuni Akishige, *Journal of Material Science* 49 (2014) 7908-7914. 査読有
- 4) “Influence of KF-Substitution on Electric Field-Temperature Phase Diagram in BaTiO₃”, Shinya Tsukada, Tatsuya

- Moriyama, Yukikuni Akishige, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 09PD04_1-4. 査読有
- 5) “Dielectric Properties of Spark Plasma Sintered BaTi₂O₅ Ceramics Prepared through Sol-Gel Process”, Wenfeng Liu, Shinya Tsukada, and Yukikuni Akishige, *Functional Materials Letters* **7** (4) (2014) 1450045_1-4. 査読有
- 6) “Effects of Fabrication Routes on the Properties of Mn-Doped BaTi₂O₅ Ceramics”, Wenfeng Liu, Shinya Tsukada, and Yukikuni Akishige, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FE03_1-5. 査読有
- 7) “Preparation and Ferroelectric Properties of MnO₂ Doped BaTi₂O₅ Ceramics by Spark Plasma Sintering from the Solid-State-Calcined Powder”, Wenfeng Liu, Shinya Tsukada, and Yukikuni Akishige, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **25** (2014) 1280-1283. 査読有
- 8) “Ferroelectric Properties in Mn-modified BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics”, Zhonghua Dai and Yukikuni Akishige, *Functional Materials Letters* **7** (2014) 1350074_1-4. 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- 1) 塚田真也, 藤井康裕, 小島誠治, 秋重幸邦, “BaTiO₃の角度分解偏光ラマン分光” 日本物理学会年次大会 (第71回, 東北学院大学) 2016年3月21日.
- 2) **招待講演**: 秋重幸邦, “チタン酸バリウム系強誘電体の開拓を振り返って” 応用物理学会春季学術講演会 (第 62 回, 東海大学湘南キャンパス) 2015 年 3 月 12 日.
- 3) Shinya Tsukada, Tatsuya Moriyama, and Yukikuni Akishige, "Critical points in KF-substituted BaTiO₃" 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Riga 2014 年 9 月 30 日.
- 4) 塚田真也, 藤井康裕, 秋重幸邦, “KF 置換 BaTiO₃ 結晶における電場-温度-組成相図と角度分解偏光ラマン分光” 応用物理学会秋季学術講演会 (第 75 回, 北海道大学) 2014 年 9 月 19 日.
- 5) Yukikuni Akishige, Masahiko Bekki, and Shinya Tsukada, "Low Temperature Synthesis of Hexagonal BaTiO₃ by KF-Substitution" 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, Hiroshima, 2014 年 8 月 19 日.
- 6) 塚田真也, 森山達也, 秋重幸邦 ” KF 置換 BaTiO₃ 結晶における電場-温度相図” 強誘電体応用会議 (第 31 回, コープイン京都) 2014 年 5 月 30 日.
- 7) 別木政彦, 塚田真也, 秋重幸邦, “高濃度 KF 置換六方晶 BaTiO₃ セラミックスの誘電特性” 応用物理学会秋季学術講演会 (第 74 回, 同志社大学) 2013 年 9 月 19 日.

- 8) **招待講演**: 塚田真也, 秋重幸邦, 小島誠治, “フッ素置換によるチタン酸バリウムの強誘電性とアニール効果” 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム (第 24 回, 信州大学長野キャンパス) 2013 年 9 月 5 日.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 2 件)
- 名称: 誘電体磁器組成物およびその製造法
 発明者: 山口健, 清水正義, 島宏太郎, 秋重幸邦, 塚田真也
 権利者: サムソン, 島根大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-257351
 出願年月日: 2015 年 12 月 28 日
 国内外の別: 国内
- 名称: 高温用無鉛強誘電体材料
 発明者: 秋重幸邦, 塚田真也, 渡部紗瑛
 権利者: 島根大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-109871
 出願年月日: 2016 (H28) 年 6 月 1 日
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

- 名称: チタン酸バリウム系結晶の製造方法
 発明者: 秋重幸邦
 権利者: 島根大学
 種類: 特許
 番号: 特許第 5 2 7 3 4 6 8 号
 取得年月日: 2013 年 5 月 24 日
 国内外の別: 国内
- 名称: KF を含有するチタン酸バリウム系圧電体またはその製造方法
 発明者: 秋重幸邦
 権利者: 島根大学
 種類: 特許
 番号: 特許第 5 5 2 6 4 2 2 号
 取得年月日: 2014 年 4 月 25 日
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
<http://physics.edu.shimane-u.ac.jp>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
 秋重 幸邦 (Akishige, Yukikuni)
 島根大学・理事
 研究者番号: 30150981
- (2) 研究分担者
 塚田 真也 (Tsukada, Shinya)
 島根大学・教育学部・講師
 研究者番号: 90570531