

令和元年6月19日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04949

研究課題名(和文)新強誘電体K5Nb9025結晶の育成と特性評価

研究課題名(英文)Growth of new ferroelectric K5Nb9025 crystal and its properties

研究代表者

小松 隆一 (Komatsu, Ryuichi)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：20314817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：K20-Nb205系の相は非鉛系圧電材料の有望な材料系として注目されている。この系の新しい強誘電体相K5Nb9025について、この相が固溶体幅を持つか、そして融液成長で育成する場合は、一致溶融化合物であることが求められているが、一致溶融化合物かどうかは明らかではない。さらに結晶育成が可能かも明らかではない。これらについて検討を行った。検討の結果は、固溶体幅は6-7mol%であり、化学量論組成からニオブ側に膨らんで着ることが判った。また一致溶融化合物であることも判った。また融液成長時のカリウム等の蒸発の可能性があり、結晶育成はフラックス法を除いて難しいことが判った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非鉛系圧電材料として注目されているK20-Nb205系の新しい強誘電体相K5Nb9025の基礎的材料特性及び結晶育成可能性を調べた。その結果この相は従来報告されていない固溶体幅を持つ等の新しいことを見出した。さらに結晶育成の可能性について検討し、一致溶融化合物であることを初めて突き止めた。しかし融液からの結晶育成は融液からの特定元素の蒸発でうまくいかなかった。非鉛系圧電材料は長期間検討されているが、この系ではニオブ酸カリウム以外は難しく、効率的な成果を上げるためには別な系での研究をすべきである。また特定元素蒸発を抑制するための研究は新しい市場を開拓できる可能性があり、有望と推定された。

研究成果の概要(英文)：Fundamental properties of novel ferroelectric K5Nb9025 phase has been investigated for growth of K5Nb9025 single crystal. It is revealed that this material has solid solution range up to 7mol%, and that the solid solution swells out in the niobium side from the stoichiometric composition. In addition, in-situ observation indicates that this material melts congruently.

K5Nb9025 crystals were grown by flux growth method and melt growth method, respectively, and compared by XRD and microscope so on. Both of grown crystals show acicular, and the surface showed deterioration in a one-month exposure test. This indicated strongly that the potential applications of this material are small. Also, it may be considered that the growth of this crystal from the melt is difficult because of selective evaporation of potassium from the melt.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 強誘電体 非鉛系圧電材料 固溶体幅 一致溶融化合物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

K5Nb9025 相は P. Becker [1]らにより報告された K20-Nb205 系の新しい相であり、さらに申請者 [2]により強誘電体相であることが見いだされた。この系の強誘電体相は、KNbO<sub>3</sub> で代表されるように非鉛系圧電材料として注目され、多くの研究が行われている。[3] 従って以上の様な状況から、K5Nb9025 相の相関係及び結晶育成の可能性を明らかにすることは大きな意義がある。そこでその相関係及び結晶育成を検討し、この相が K5Nb9025 組成融液からの直接結晶育成が可能であることを見出した。しかしこの系は不一致融解組成化合物と考えられているので、融液からの直接的な成長が可能であるとは考えにくい。そこでこの相の相関係及び固溶体の存在のチェックが必要であり、また高温その場観察装置での融液からの成長の観察も必要であると思われる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、この相の相関係及び融液からの安定な育成が可能かを調べて、マイクロ PD 法を用いてデバイス幅(-5mm)の板状結晶を組成融液から育成するための育成技術開発である。まず育成の為に基礎的な材料特性を明らかにすることが必要であり、そのために、この相の相関係、固溶体の存在、育成結晶の劣化を調べることが必要である。同時にマイクロ PD 法の育成技術の検討も必要である。そこで本研究では、(1)上記記載の基礎的な材料特性の把握及び(2)マイクロ PD 育成法の技術開発を行った。この育成技術開発では希少金属であるニオブ(Nb)の省資源化も達成でき、また非鉛系圧電材料として有望な K20-Nb205 系の有望な材料探索にも繋がる研究である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 基礎的材料特性の把握

##### ・ K5Nb9025 相の相関係

4 N KNbO<sub>3</sub> と Nb205 原料を用い、これらの試薬原料を混合粉碎後に単板加工を行い、電気炉で目的音での焼成を行った。昇温速度は 200 /h で、目的温度での保持時間は 6 h 及び降温速度は 150 /h で行った。焼成後の単板は粉末 X 線回折で相の同定を行った。また固溶体の存在を明らかにする為に、試薬原料組成を 1mol% ずつ変化させて合成実験を行い、相の同定及び格子定数の変化を調べた。また融液からの相の成長を調べるために、高温その場観察装置 [4]を用い、融液からの結晶成長の観察も行った。

#### (2) マイクロ PD 法育成技術の開発

融液からの成長実験及び B203 をフラックスとして加えてのフラックス育成法で結晶を育成した。育成結晶は劣化を知られるために大気中での曝露実験を行った。また育成可能性を調べるために、化学量論組成からのマイクロ PD 法の育成も行い、マイクロ PD 法での育成可能性を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 基礎的材料特性の把握

##### ・ 固溶体について

$x\text{KNbO}_3$  (1-x)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系のセラミックスの組成を 65.0 x [mol%] 75.0 の間で変化させた試料の焼成温度 1000 にしたときの XRD 測定結果を図 1 に示す。図から KNbO<sub>3</sub> の割合を変化させたとき、x が 67.0mol% において  $2\theta = 14.7^\circ$  のところに K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> とは別のピークが確認された。68.0mol% 以上ではそのピークは確認できなかった。また、 $2\theta = 20.95^\circ$ 、 $27.7^\circ$  のピークについても K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> とは別のピークであり 68.0mol% 以上では確認されなかった。67.0mol% 以下で確認されたピークについては、K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> と隣接する相である K<sub>3</sub>Nb<sub>7</sub>O<sub>19</sub> 相に由来するピークであると考えられる。次に、73.0mol% 以上では  $2\theta = 11.7^\circ$ 、 $16.7^\circ$  に K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> とは別のピークが確認された。また、 $2\theta = 27.5^\circ$  にあるピークについて 75.0mol% ではピークが二つに分かれていることが確認できた。これは隣接する K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 相に由来するピークであると考えられる。65.0mol% から 75.0mol% の間のセラミックスの焼成における焼成温度について、900 から 1050 の温度で焼成したセラミックスの XRD 測定の結果は図 1 と同じ結果であった。この図から、67.0mol% から 73.0mol% の間で、XRD 測定結果のピークに違いが見られなかった。このことから K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> は 68.0mol% から 72.0mol% の間で固溶体幅を持つのではないかと考えられる。

またこの粉末 X 線回折結果の 321 面の格子定数と組成との関係を図 2 に示す。この図から、67mol% から 73mol% の間は格子定数は変化しているが、その両側では、格子定数の変化は見られない。これは 1000 での焼結、即ち 1000 の相関係では、K5Nb9025 相は 67-73mol% で固溶体が存在していることを示している。この相での固溶体の存在は本研究で初めて明らかにされた。さらに融液から結晶している K5Nb9025 相の挙動を高温その場観察装置で調べた結果を図 3 に示す。この結晶は融液と平行に共存していることが判った。これはこの相が不一致溶融化合物ではなく、一致溶融化合物であることを示している。しかし不一致溶融化合物でも融液から直接育成可能ということが推定されたのは、6-7mol% にも及ぶ広い固溶体を持ち、その結果様々な組成融液からでも格子定数が異なる、即ち組成が若干異なる K5Nb9025 相が育成出来ることがその原因であると推察できる。

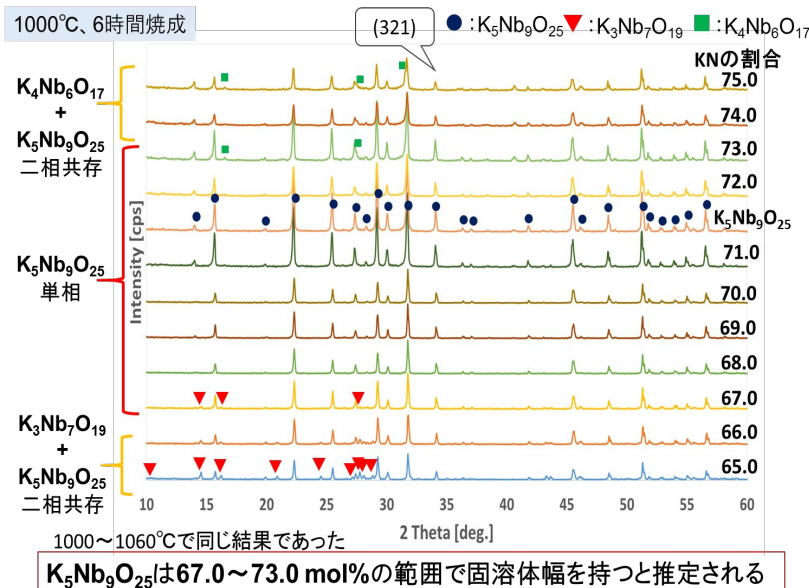


図1 粉末X線回折結果

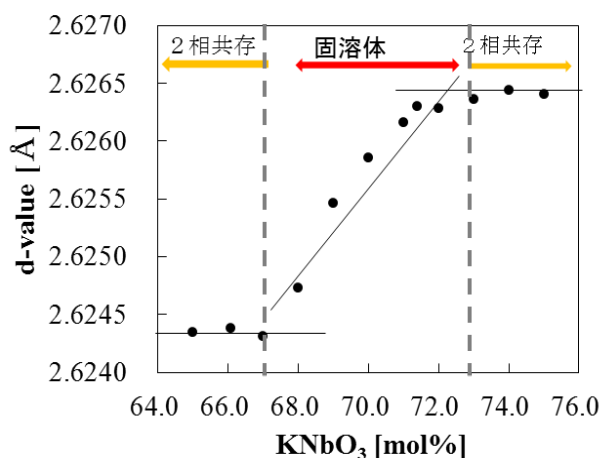


図2  $K_5Nb_9O_{25}$  相の固溶体幅 (67-73mol%)

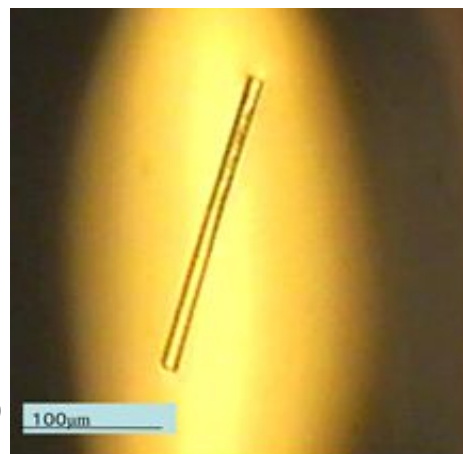


図3 成長している  $K_5Nb_9O_{25}$  相

(2) マイクロPD法育成技術の開発

・結晶育成実験(凝固法とフラックス法)

図4に上記2つの方法で育成した結晶の写真を示す。この図からは、どちらも針状結晶が育成出来たことが判る。凝固法では針状結晶では無い様に見えるが、これは多くの結晶が集合しているからであり、融液から成長している時の結晶の状態は図3に示した通りであるので、針状結晶である。

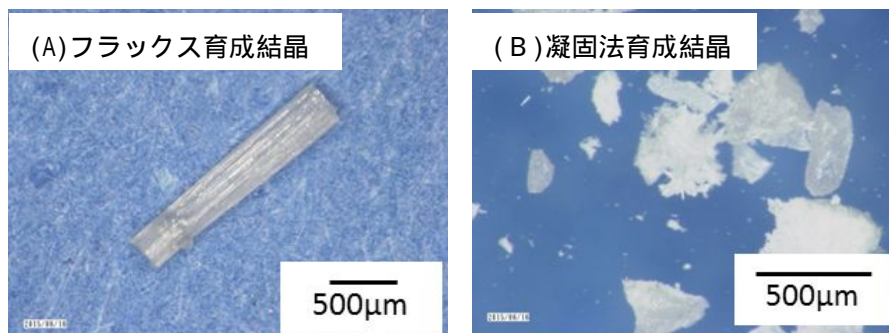
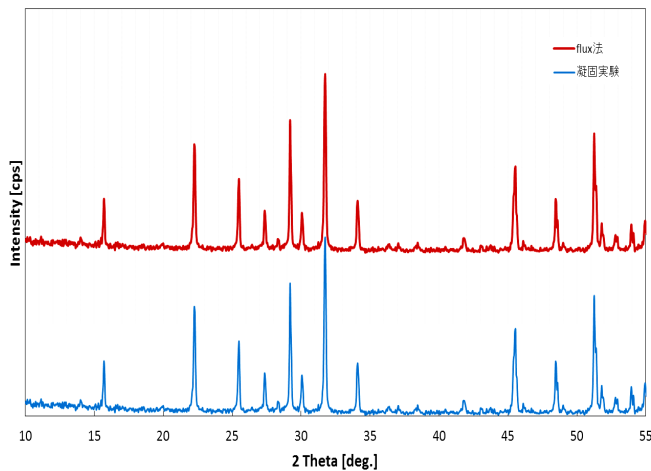


図4 育成した  $K_5Nb_9O_{25}$  相

2種類の育成結晶の粉末X線回折結果を図5に示す。この図から明らかな様に、フラックス法と凝固法で育成した結晶は、単相の  $K_5Nb_9O_{25}$  相である。また曝露試験の結果では、凝固法育成結晶では固化体は1月ほどの大気中の曝露で粉末になった。一方フラックス法結晶は殆ど変化が見られなかった。凝固法育成結晶セラミックスの大きな変化については、顕微鏡観察等から結晶単体は変化せず、結晶が個々に分離してしまっていることが判った。しかし両法で育成した結晶で、結晶表面の白化が観察された。これは水和物の形成を疑わせるもので



K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub>; flux, 凝固 比較

図5 両法で育成した結晶の粉末X線回折結果

は、フラックス法とチョクラルスキー法を組み合わせ、TSSG法 (Top-seeded solution growth method) が有望と考えられる。この方法では育成速度は1時間あたり1mm以下であるが、10mm径以上の結晶育成が可能と思われる。マイクロPD法への適応も考えられるが、融液量も少ないので、フラックスでは育成結晶も小さく、育成速度が大きくできな等の問題も考えられる。また育成後の問題も劣化が生じている可能性も明らかに出来たことから、さらに検討も必要である。

最後に、本研究により以下のことが明らかになった。

- ・強誘電体 K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> 相は 6-7mol%の固溶体幅を持つ。
- ・固溶体内部では連続的な格子定数の変化が見られた。
- ・曝露試験の結果から、育成結晶に劣化が認め、デバイス評価までは持ちこたえられないことが判った。
- ・融液からのカリウム元素の蒸発等から結晶育成は難しく、唯一 TSSG 方が可能であると推定される。

#### < 引用文献 >

- [1] P. Becker and P. Held, Z. Kristallogr. NCS. 215 319-320 (2000).
- [2] R. Komatsu et al., Jpn. J. A. P. 42 6106 (2003)
- [3] K. Ymanouchi, H. Odagawa, Electron Lett., 33, 193-194 (1997)
- [4] 小松隆一、泉原功司、池田攻、朝倉悦郎, Cement Science and Concrete Technology, 55, p.2-8. 2001.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. 町田貴明, 稲葉祥, 麻川明俊, 小松隆一, 「マイクロ引き下げ法を用いた透明ファイバー状四ほう酸ストロンチウム結晶の育成」 J. Inorganic Materials, Japan, 査読有、25, 4-9 (2018)
2. Sho Inaba, Takaaki Machida, Harutoshi Asakawa and Ryuichi Komatsu, “Effects of temperature gradient on growth of SrB4O7 crystals by the  $\mu$ -PD method.” Trans. Materials Research Society of Japan, 査読有、42 (5), 123-126 (2017)
3. Takaaki Machida, Harutoshi Asakawa and Ryuichi Komatsu, “Growth of transparent SrB4O7 crystal fiber by the  $\mu$ -PD method.” Trans. Materials Research Society of Japan, 査読有、42 (3), 65-68 (2017)

[学会発表] (計 2 件)

1. 栗本恵里, 麻川明俊, 小松隆一, Novel phases, K<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> and K<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, in the K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, 第28回日本MRS年次大会 2018.12.18-20、北九州国際会議場
2. 栗本恵里, 上田真紀, 麻川明俊, 小松隆一, KNbO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のK<sub>5</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>25</sub>相周辺の相図と結晶育成、第22回応用物理学会中四国支部合同学術講演会、2017.7.29 愛媛大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：麻川 明俊

ローマ字氏名：Asakawa Harutoshi

所属研究機関名：山口大学

部局名：大学院創成科学研究科

あるが、今後の検討が必要である。次にマイクロPD育成可能性も調べた。育成条件を決める際には、温度勾配も測定し、同時に研究していたSrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>結晶をマイクロPD法で育成した条件に育成を行った。育成結果は、1mm程度は育成出来るが、その内にピンク色に結晶が変化し、融液と結晶が離れてしまうものであった。この現象は何回も起こり、組成を変えても生じた。従って育成法としてはマイクロPD法では結晶育成は難しい。その原因としては融液からの特定の元素(特にカリウムの可能性大)による融液組成の変化等が考えられる。このような融液からの蒸発を抑制して、大きな結晶が育成出来る可能性

職名：助教

研究者番号(8桁): 90757337