

高濃度のKFを添加したチタン酸バリウム単結晶の育成と誘電特性

平木勇太*・秋重幸邦**

Yuuta HIRAKI and Yukikuni AKISHIGE

Crystal Growth of High-density KF-doped Barium Titanate and the Dielectric Properties

ABSTRACT

We succeeded in growing the KF-doped BaTiO₃ single-crystals by changing the molar ratios of the liquid-solution consisting of KF: BaO: TiO₂ = 10: 1+ α where α is a variable in a range up to 1.2. The content x in the chemical formula, Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x, was evaluated by using an electron-probe micro-analyzer: x changes continuously to approximately 0.10 as α increases to 1.0. Temperature dependence of the dielectric constant was measured using these crystals with different x . The ferroelectric Curie-temperature T_C decreases monotonously from 390 K to 280 K with increasing α from 0 to 1.2, while the maximum value of the dielectric constant ϵ_{max} at T_C exhibits a peak around $\alpha = 1.0$.

【キーワード：チタン酸バリウム, KF添加, 結晶育成, フラックス法, 誘電率】

【Keywords : BaTiO₃, KF-doped, Crystal growth, Flux-method, Dielectric constant】

1. はじめに

近年、産業界では環境問題への関心の高まりから鉛などの有害物質を含まない材料への代替が世界的に重要な課題になっている。圧電体材料の分野においても、環境に無害で、室温でより高い圧電特性をもつ非鉛系圧電材料の開発が盛んに行われている。しかし、これまで多く使われてきたPZT (PbZrO₃とPbTiO₃の混晶) のような鉛系材料を超える材料はまだ見つかっておらず、その代替は今も困難な状況にある[1]。

本研究室では、鉛系圧電体に替わる材料としてBaTiO₃に注目し研究を行ってきた[2]。BaTiO₃は、ペロブスカイト構造をもち、極めて高い比誘電率をもつことが知られている。1940年代に発見されて以来、コンデンサやサーミスタ等の誘電体材料として広く用いられている代表的な電子材料である。現在ではBaTiO₃をベースとして化学組成の部分置換による新規材料の開発が多くの研究者によって行われている。実際に、アルカリ希土類金属や希土類金属などを少量添加し結晶の構造制御を行い、強誘電キュリー温度 T_C を変化させることで、誘電率 ϵ を調節できることが知られており、実用化もされている。

本研究室の道家・大西らは、KFフラックス法によるBaTiO₃単結晶育成を行い、結晶中へのKFの混入と物性の関係を詳しく調べた[3, 4]。10%近くKFが混入したBaTiO₃においては、 T_C が308Kと低く、誘電率が約11000と大きく、常温における圧電定数 d_{33} も300 C/Nと優れたものであることを見出した。しかし、道家は0~3%までのKF添加、大西は10%だけのKF添加であった。

本研究では、KFフラックス法によるBa_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x単結晶の広い濃度範囲での育成法を確立し、KF添加量と T_C

及び ϵ の温度依存を明らかにすることを旨とする。

2. 実験方法

2.1. 結晶育成

結晶育成は、KFを溶媒に用いたフラックス法で行った。フラックス法による単結晶育成の流れを図1に示す。

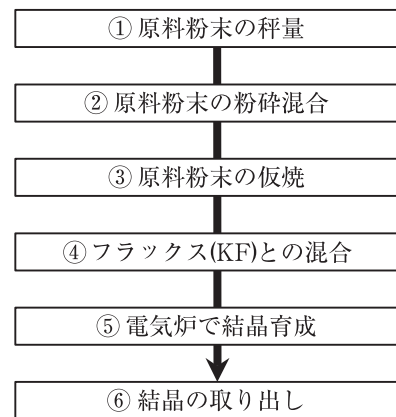


図1 フラックス法による単結晶育成の手順

原料粉末にはBaCO₃ (関東化学99.9%)とTiO₂ (ARDRICH 99.8%)を使用した。これらの試薬をモル比1: (1+ α)で混ぜ合わせ溶質とした。TiO₂を α だけ過剰に仕込む理由は、KF溶液中のTiの割合を増やすことでBaが不足し、結晶成長の際にBaサイトにKを取り込ませることができると考えたためである。実際に結晶育成に用いた試薬の量を表1にまとめる。

原料粉末の調整には、粉碎装置 (アズワン社製 MMPD-M1) を用い、粉末が均等になるように2時間粉

* 島根大学大学院教育学研究科教科教育専攻

** 島根大学教育学部自然環境教育講座

表1 測定に用いた試薬

番号	仕込み量 α	BaCO ₃	TiO ₂ (1+ α)
①	0.5	0.05 mol 9.867 g	0.075 mol 4.3575 g
②	0.7	0.05 mol 9.867 g	0.085 mol 4.9385 g
③	0.9	0.05 mol 9.867 g	0.095 mol 5.5199 g
④	1.0	0.05 mol 9.867 g	0.1 mol 5.81 g
⑤	1.2	0.05 mol 9.867 g	0.11 mol 6.391 g

砕混合した。

この粉末をアルミナ坩堝に移し縦型電気炉で800℃・8時間仮焼し、二酸化炭素を取り除く。原料粉末のBaに対してKF（関東化学99%）をモル比1:10の割合で加え、粉碎装置で2時間粉碎混合する。なお、ここで用いるKFは潮解しやすく正確に計量することが難しいため、あらかじめ48時間200℃で乾燥させてから計量している。

結晶育成の指標となるBaTiO₃のKF中での溶解度曲線を図2に示す。結晶育成には図3に示した縦型電気炉を使用した。アルミナ坩堝に白金坩堝を入れ、その隙間にアルミナセメントを敷き詰めた。白金坩堝にKFと原料の混合粉末を入れる。粉末はムラのないように表面が平らになるように均す。これを縦型電気炉の中央部に火バサミを使って設置する。このとき、白金坩堝の底の付近に熱電対が来るように設置場所を調整する。また、炉内は筒状になっているため均等に熱が伝わるように筒の中央に坩堝が来るように注意する。

結晶育成は、条件の異なる2つの温度プログラム（図4）を用いて行った。条件①では、8時間かけて1073℃まで加熱し、4時間定置後、616℃まで10時間で降温させるように設定した。条件②では、1073℃まで12時間かけて加熱し、4時間定置後、786℃まで30時間かけて降温させる設定である。プログラム終了後は、条件①②ともに炉冷した。

坩堝が常温まで下がったら電気炉から取り出し、固まったKFと結晶化しなかったBaO・TiO₂を水で流して結晶を回収する。固まったKFの中から結晶を取り出そうとすると、結晶が壊れてしまう場合があるので、熔融固化物を水につけて柔らかくなるのを待ってから回収する。結晶は小さく、強い力で掴むと壊れてしまい回収しにくい。先の細いピンセットや竹串を用いて慎重に取り出す。

2.2. 誘電率測定

誘電率測定の流れを図5に示す。回収した結晶の中から、比較的広い（100）面の出ている結晶を誘電率測定用試料として選んだ。この時、ひびの入った結晶や内部が空洞になっている結晶では誘電率に影響があるので避ける。試料の固定のために図6に示した研磨用治具を製作した。図6最下部の円盤の下面にクリスタルボンドで試料を固定した。試料の研磨は電動研磨機（ユニオン光学株式

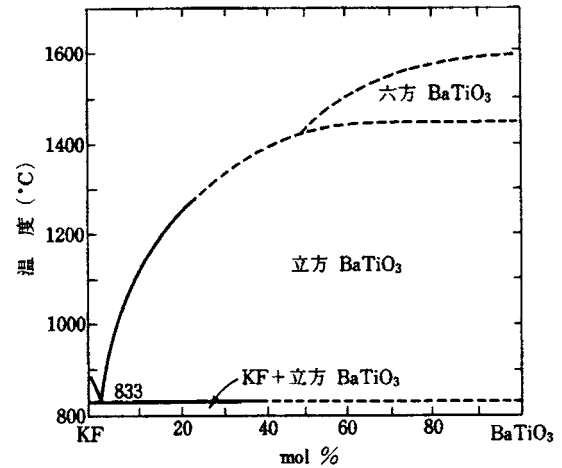


図2 BaTiO₃のKF中での溶解度曲線[5]

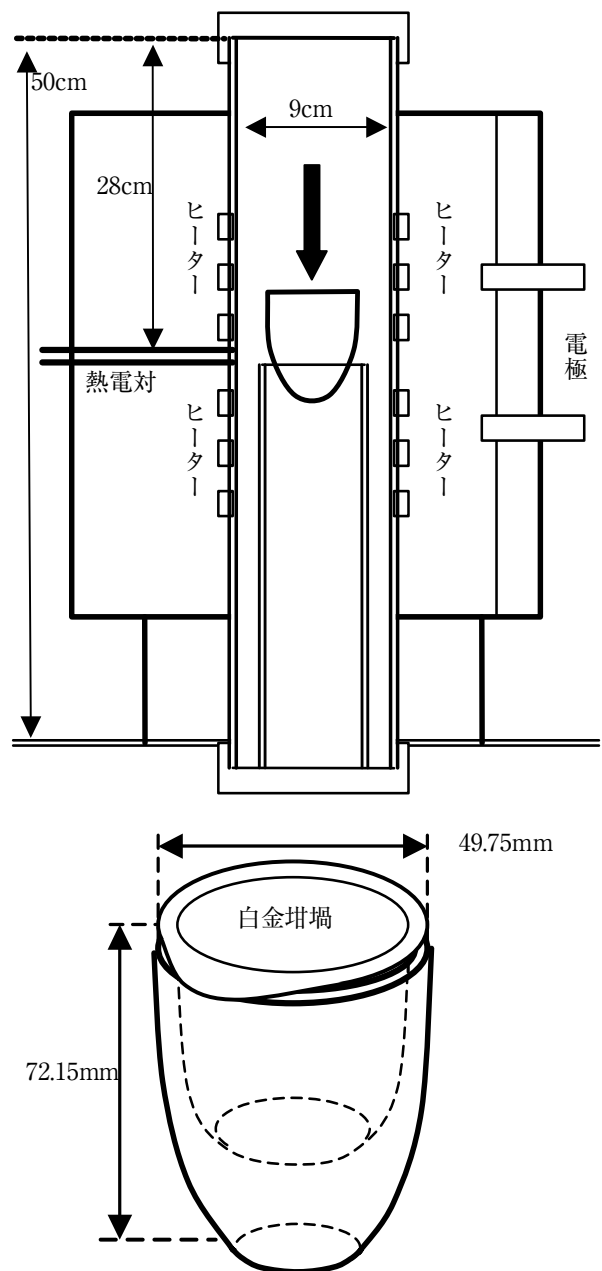


図3 縦型電気炉と坩堝の構造

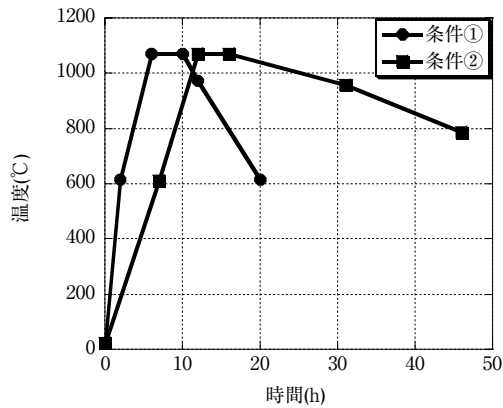


図4 電気炉の温度プログラム

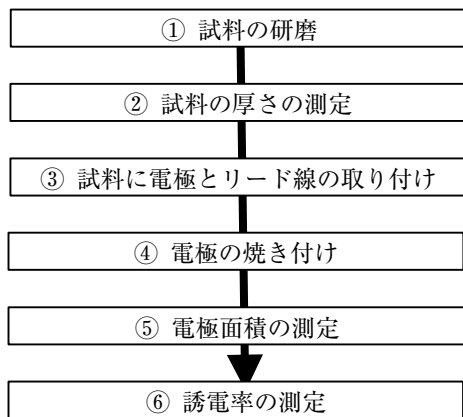


図5 単結晶の誘電率測定の流れ

社GP-1) を用いて行った。研磨には丸本ストルアスの耐水研磨紙 (#800→#1000→#1200→#1500) を用いた。結晶の水平な面が出たら、反対の面も同様に磨き、結晶が平行平板になるまで研磨した。

研磨した試料は、ダイヤルゲージを使って厚さを計り、傾いていないか確認したうえで、試料の面の厚さを数ヶ所測って試料の厚さの平均を出した。

誘電率測定のための電極には銀ペースト (Dupond No. 7095) を用いる。まず、一方の面に銀ペーストを薄く延ばして塗布する。次に、この面の中央部に、直径0.025mm金線を取り付けリード線とする。銀ペーストが十分に乾くまで120°Cのホットプレートで乾燥させた後、反対側の面も同様に銀ペーストを塗布し金線を取り付ける。この作業は、細かい作業のため実体顕微鏡下で行った。また、銀ペーストを付ける際、側面に銀ペーストが垂れると導通が起こってしまうため、垂れないように注意する必要がある。

金線を付けた試料が導通してないか確認できたら、急速ランプ加熱炉 (ULVAC MILA-3000) に入れて、500°Cで電極の焼き付けを行った。

試料の電極面積は実体顕微鏡下での写真撮影によって行った。写真をプリントアウトし、OHPシートを試料の電極部分の輪郭をかたどって切り抜き、その重さを量る。同様に2mm×2mm (試料の大きさによって変える) の大き

さの正方形もかたどって切り抜く。これらのOHPシートの重量比から面積を求めた。

誘電率測定装置の概略図を図7に示す。誘電率測定装置は、温度制御系、測定系、記録系の装置から構成されている。温度制御は、温度コントローラ (CHINO SU10N) で行った。測定系はLCRメータ (Agilent Technologies HP4285A・HP4284A) で、1Vの電圧をかけながらサンプルの電気容量と誘電損失を周波数ごとに測定し、デジタルマルチメータ (KEITHLEY 2000 MULTIMETER) でサンプルの温度を測定した。記録系はパーソナルコンピュータ (NEC PC-9801RX) を用いた。Q-BASICのプログラムによりLCRメータの値とデジタルマルチメータの値をフロッピーディスクに記録した。

3. 実験結果

3.1. 育成した結晶

条件①で育成した結晶の写真を図8に示す。育成したのは $\alpha = 0.5, 0.7, 1.0, 1.2$ の結晶である。このKFフラックス法で成長させた結晶は、薄い羽のような形や板状の形をしており、坩堝の底から多数得られた。結晶の色は仕込み量 α によって多少の濃淡があるものの全体的に黄色がかっており、光が透過するような結晶も得ることができた。仕込み量の値の小さい $\alpha = 0.5, 0.7$ の結晶には羽のように薄く三角形をした結晶が多く見られた。しかし、このような結晶は α の値が大きくなるにつれて数が少なくなっていく。逆にサイコロ状の結晶が多く見られるように

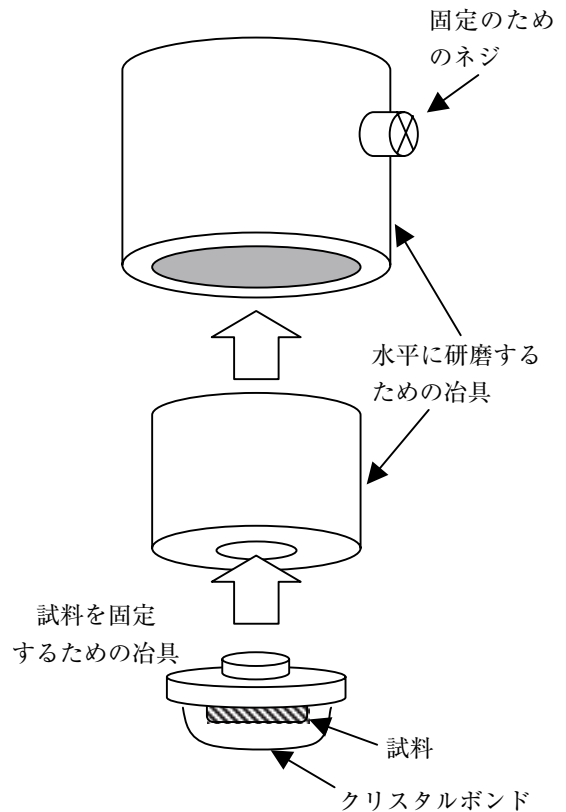


図6 研磨用治具

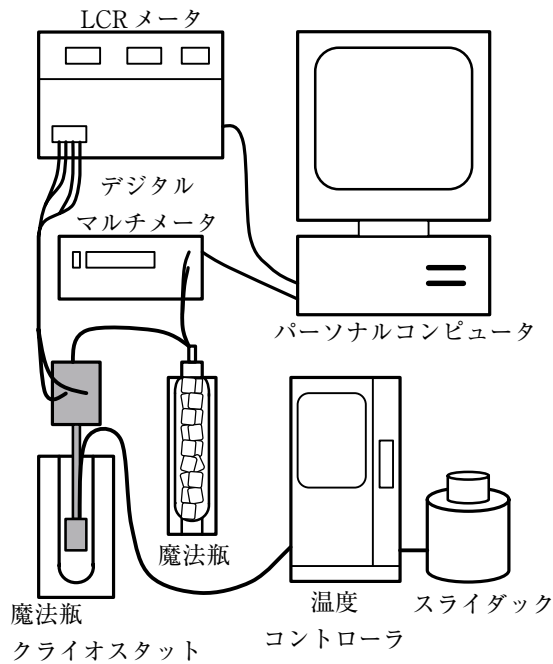


図7 誘電率測定装置の概略図

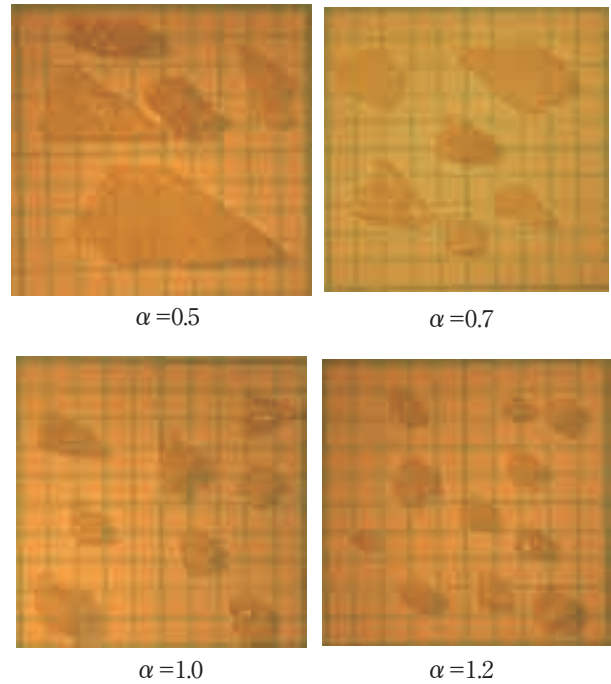


図8 条件①で育成した結晶 (1メモリ1mm)

なった。

次に、条件②で育成した $\alpha=0.9$ の結晶を図9に示す。条件①で焼成した結晶に比べ、条件②では降温速度を遅くした分、明らかに大きくなっていることがわかる。条件①で育成した結晶に見られた薄い羽のような形をした結晶は見られず、サイコロのような立方体の結晶が多くできた。また、小さな結晶同士が集まった多結晶体も多く見られた。結晶の色は条件を変えても大きな違いは見られなかった。

3.2. EPMA分析

仕込み量ごとの結晶の構成成分を調べるため、株式会社ハイメックに依頼し、EPMA分析 (JEOL JXA-8800M) を行った。その結果を表2に示す。表はTiの存在比を1として、Ba, K, Fの存在比を示したものである。

この結果、溶液中のTiの割合 α を多くするほど、KとFが結晶中に多く取り込ませることができることがわかった。それぞれの仕込み量で、KとFの存在比はほぼ同じ値を示している。

表2 Tiの割合を1にしたときの結晶の構成成分

仕込み量 α	Ba	K	Ti	F
0.5	0.898	0.028	1.000	0.025
0.7	0.840	0.073	1.000	0.069
1.0	0.890	0.100	1.000	0.130

3.3. 誘電率測定

図10に仕込み量ごとにプロットした誘電率の温度依存性を示す。誘電率は、高温側から、立方晶-正方晶転移の強誘電キュリー温度 T_C で最大を示し、次の正方晶-斜方晶転移で2番目に大きなピークを示し、最後の斜方晶-

 $\alpha = 0.9$

図9 条件②で育成した結晶 (1メモリ1mm)

菱面体晶転移で瘤を示している。仕込み量 α の値が大きくなるにつれて T_C が下がっている。また、 T_C における誘電率の最大値 ϵ_{\max} に注目すると、 $\alpha=1.0$ の時、最も大きくなっている。その値は $\epsilon_{\max}=11000$ ($T_C=308K$) である。

図11は、今回作成した全ての試料について、仕込み量 α と T_C の相関を示したものである。なお、 $\alpha=0, 0.05, 0.3$ は過去のデータである[3]。 $\alpha=0$ に比べて、 $\alpha=1.2$ では100K以上 T_C が下がっていることがわかる。また、仕込み量 α の値を大きくすることで、ほぼ直線的に T_C が下がっていくことがわかった。

図12は、横軸に T_C 、縦軸に誘電率の最大値 (T_C での誘電率) をプロットしたものである。誘電率の最大値は α に比例して減少していくが、 $\alpha=1.0$ 付近で跳ね上がり最大になる。その後、減少に転じている。また、同じ仕込み量であっても、実際に混入しているKFの量の違いを反映して、 T_C や誘電率の最大値にばらつきが見られる。

4. 考察

結晶の形状は、 α の値が大きくなるにつれて、薄い羽や板状の結晶が少なくなり、サイコロ状の結晶が多くなっていく。また、降温速度を遅くすることで、結晶成長が進み、大きな結晶が得られるようになっていく。しかし、この方法では、結晶同士が重なり合った多結晶体が出現しやすい。このため今回採用した徐冷法のように結晶を析出させる方法ではなく、トップシード法などの種結晶を溶液の中で成長させる方法を用いると、単結晶の巨大化を図ることができると思われる。

EPMA分析からは、カリウムとフッ素が同程度入っている事がわかった。電荷のバランスを考えると、KF添加チタン酸バリウムの化学式は $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ の式が成り立っていると思われる。

仕込み量ごとに誘電率の温度依存性を調べた結果、KFを添加させることによって、直線的に大幅に T_C が下がることが分かった。また、仕込み量 α が1.0付近で、誘電率が最大になることが明らかになった。しかし、同じ仕込み量で育成した結晶であっても、誘電率や T_C の値にばらつきが見られた。これは結晶育成の際、先にできた結晶と後にできた結晶とはKFの混入量が異なっているためであると思われる。フラックスを直接取り込ませる方法をとったため、溶液中のKF量は、結晶成長の進行に伴い少なくなるために、このような結果になったと考えられる。

5. まとめ

今回、KFフラックス法で $BaTiO_3$ 単結晶を育成し、仕込み量を変えることで、KFの添加量を制御した高濃度のKを添加した $BaTiO_3$ 単結晶を育成することに成功した。また、仕込み量と誘電率との相関及び仕込み量とキュリー温度の関係が明らかになった。

今後は、トップシード法を用い単結晶の大型化を図り、圧電定数 d_{33} ・ d_{31} や自発分極などを測定し、さらに細かく物性を明らかにしていく予定である。

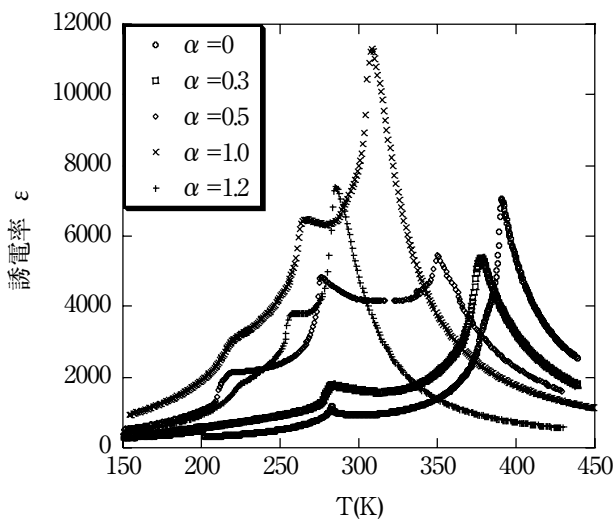


図10 誘電率の温度依存の仕込み量による違い

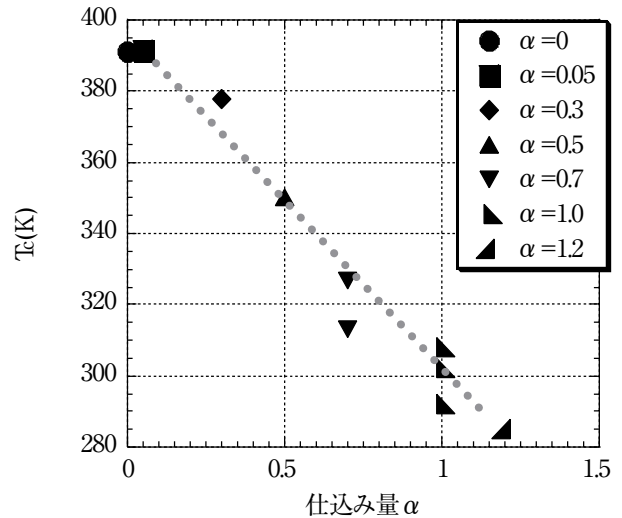


図11 T_C と仕込み量 α の関係

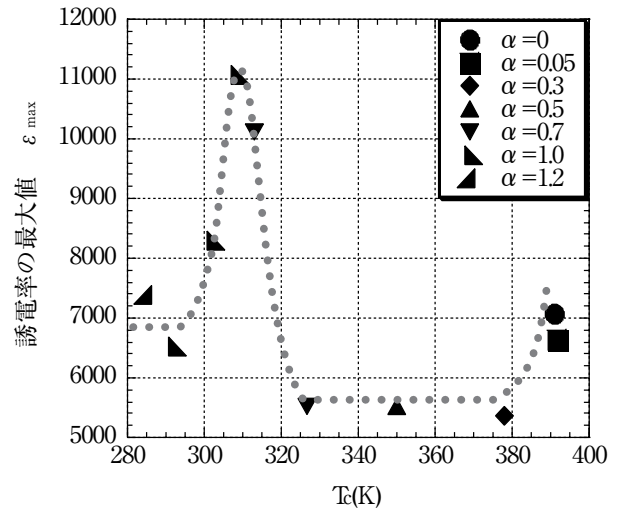


図12 誘電率の最大値と T_C の関係

参考文献

- [1] 和田智志 鶴見敬章: “ドメイン制御による非鉛系圧電体結晶の性能向上” セラミックス, 40, No. 8 (2005) pp. 598-603.
- [2] 秋重幸邦: “六方晶チタン酸バリウムの逐次相転移” 固体物理, 26, No. 8 (1991) pp. 471-482.
- [3] Y. Akishige, T. Michiie and T. Tsunogae: “Ferroelectric Curie Temperature of $BaTiO_3$ Single Crystals Grown by A Flux Method” Ferroelectrics, 269 (2002) pp. 249-254.
- [4] Y. Akishige: “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Single Crystals of $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ with $x=0.1$ ” J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2003) pp. 073704 i-iii.
- [5] C. Karan and B. J. Skinner: “ $BaTiO_3$ -KF Phase Diagram” J. Chem. Phys., 21 (1953) pp. 2225.

