

# 2006 年度 科学技術共同研究センター 研究プロジェクト実績報告書

課 題	機能性酸化物の単結晶育成とそれを用いた格子振動の精密評価
研究組織	和田 隆博（理工学部・教授）研究代表者 内山 裕士（高輝度光科学研究センター・研究員）

## 1 . 研究発表

- ( 1 ) 「反強誘電体  $\text{NaNbO}_3$  単結晶の育成と評価」  
矢野義忠、内山裕士、和田隆博, 第 45 回 セラミックス基礎科学討論会,  
2007 年 1 月 22 日(月)~23 日(火), 仙台国際会議場.
- ( 2 ) 「X 線を使って原子のダイナミクスを探る:限界突破への挑戦」  
Alfred Baron , 内山裕士, 固体物理 **41**, 891(2006).

## 2 . 2006 年度の研究計画

現在、実用化されている圧電セラミックスの代表は  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  [PZT]である。しかし PZT は鉛を含むため、環境問題の観点から、非鉛系圧電セラミックスの開発が期待されている。 $\text{KNbO}_3$  は優れた圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性を持っている非鉛強誘電体結晶として知られている。 $\text{NaNbO}_3$  (NN) は  $\text{KNbO}_3$  と同系列に属し、 $365^\circ\text{C}$  にキュリ - 点を持つ反強誘電体である。和田研究室では  $\text{NaNbO}_3$  について、強誘電性を示すセラミックス[1]や薄膜作製[2]を行ってきた。本研究では、まず  $\text{NaNbO}_3$  単結晶を熔融法で育成し、得られた結晶に対して X 線回折を用いて格子定数を決定した。次に、電極を焼き付けて、誘電率の温度依存性や P-E ヒステリシスを測定した。

### 【参考文献】

- [1] T. Wada, K. Tsuji, T. Saito and Y. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6110 (2003).  
[2] T. Saito, H. Adachi, T. Wada and H. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 6969 (2005).

## 3 . 研究実績の概要（研究経過と成果）

### 3 . 1 【実験】

出発原料として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を用い、いくつかの組成比 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1.0 \sim 1.1:1.0$ ) で秤量し、メノウ鉢を用いて乾式混合した。混合粉末を白金るつぼ中で  $1400^\circ\text{C}$  まで加熱し、15 h 保持した後、600 まで  $10^\circ/\text{h}$ 、600 から室温までは  $200^\circ/\text{h}$  で冷却した。 $\text{NaF}$  をフラックスとして用いた実験も試みたが電気物性の測定に用いることが出来るような大きさの結晶は得られなかった。 $\text{NaNbO}_3$  結晶を白金るつぼから取出した後、粉末 X 線回折(XRD)で相の同定を行った。続いて、4 軸 X 線回折装置を用いて格子定数を決定し、結晶性を評価した。結晶性の良い単結晶について、金電極を焼き付けし、室温から 600 までの誘電特性の温度依存性を測定した。さらに、室温で P-E ヒステリシスを測定し、残留分極( $P_r$ )と抗電場( $E_c$ )を求めた。

### 3 . 2 【結果と考察】

#### 3 . 2 . 1 単結晶の育成

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の 1:1 混合物を熔融・徐冷することで育成した白金るつぼの内部と  $\text{NaNbO}_3$  結晶の写真を図 1 (a)と(b)に示した。 $\text{NaNbO}_3$  結晶は無色透明で、結晶の大きさは最大で約 4mm の塊状のものから  $0.1 \times 0.1 \times 0.1\text{mm}$  の大きさのものまで様々であった。これらの結晶を偏光顕微鏡で観察すると、ほとんどの結晶はどの偏光方向に対しても

結晶面全面で光が透過せず、結晶の一部に双晶を含んでいることがわかった。電気物性の評価をおこなうために、偏光に対して結晶面全体に光が透過する結晶のみを選別した。選別した  $\text{NaNbO}_3$  結晶の平均的な大きさは  $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$  で、大きなものでは  $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}$  の結晶もあった。



図1 熔融法で育成した  $\text{NaNbO}_3$  結晶の白金つぼ内部(a)と  $\text{NaNbO}_3$  単結晶(b)の写真  
但し、結晶の大きさは 縦 = 1mm ~ 2mm, 横 = 1mm ~ 2mm, 厚さ(高さ) = 1 mm

育成した  $\text{NaNbO}_3$  結晶を粉砕して測定した試料の X 線回折図形を図 2 に示した。この粉末 X 線回折図形は報告されている結晶構造を元にしてシミュレーションした X 線回折図形と一致し、育成した結晶は斜方晶系の  $\text{NaNbO}_3$  であることを確認した。従って、育成した単結晶は焼結体試料と同様に反強誘電体と考えられる。

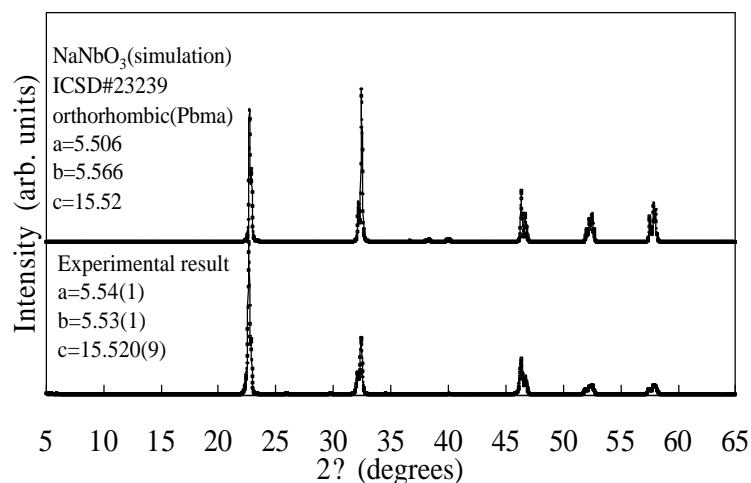


図2  $\text{NaNbO}_3$  結晶を粉砕して測定した試料の X 線回折図形 (下) と報告されている結晶構造を元にしてシミュレーションした X 線回折図形 (上)

### 3.2.2 結晶構造評価

4 軸 X 線回折から求めた格子定数は、 $a=5.501(8)$  ,  $b=5.54(1)$  ,  $c=15.487(1)$  であった。この結果は斜方晶系の文献値、 $a=5.506$  ,  $b=5.566$  ,  $c=15.52(2)$  と比較的良く一致していた。ここで、 $a$  軸長と  $b$  軸長はペロブスカイト構造の  $\sqrt{2}$  倍に相当し、 $c$  軸長は 4 倍に相当する。図 3 (a) に測定した結晶の  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸の方位を示す。 $a$  軸と  $b$  軸の方向はこのように結晶面に対して  $45^\circ$  の角度で向いており、 $c$  軸の方向は面に垂直である。図 3 (b) に示す室温での  $\text{NaNbO}_3$  の結晶構造と比較すると、ペロブスカイトの基本構造に全ての面が沿っていることがわかる。つまり、得られた単結晶で

観察されるのはペロブスカイト基本構造の(100)面が出ていることになる。

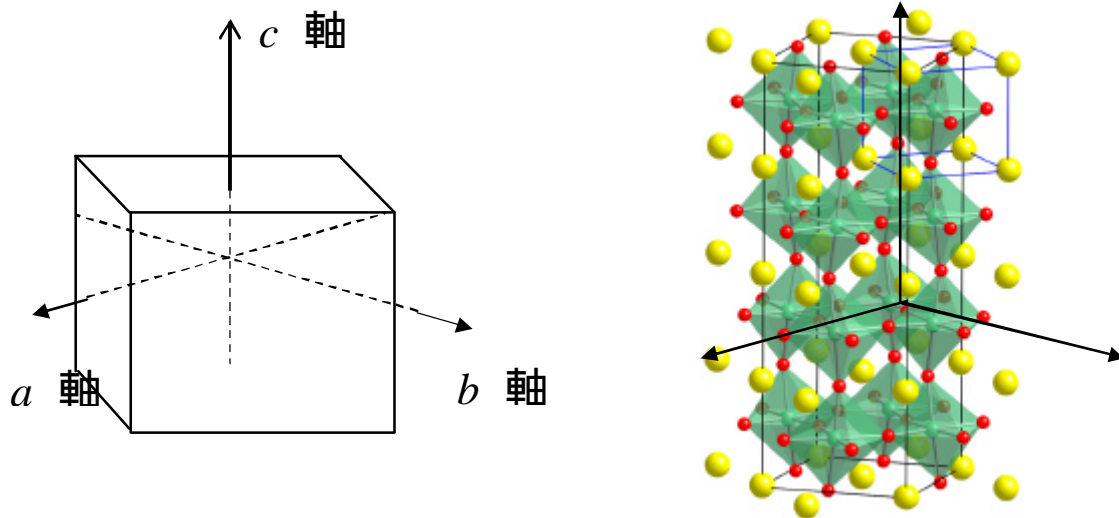


図3 4軸 X線回折によって決定した NaNbO<sub>3</sub> 単結晶の方位と結晶構造

### 3.2.3 室温における誘電特性

結晶の三つの面に対して電圧を印加して誘電特性を測定した。 の方向と の方向は結晶の  $c$  軸(4倍周期軸)に対して垂直方向( $E \perp c$ )、 の方向は  $c$  軸に対して平行方向( $E \parallel c$ )である。表1に室温で測定した NaNbO<sub>3</sub> 単結晶の比誘電率と誘電損失を示す。誘電損失の値が小さいため信頼性の高い実験結果が得られたと考えられる。 $c$  軸(4倍周期軸)に平行方向の比誘電率( $E \parallel c$ )は垂直方向の比誘電率( $E \perp c$ )に対して4倍以上も大きく、この傾向は従来の文献の傾向と一致した。NaNbO<sub>3</sub> セラミックスでは  $\epsilon_r = 172$ 、それに対して PLD 法で形成した薄膜では 252 と、少し大きな値であった。これは、結晶構造の異方性による誘電率の大きな違いと焼結体と薄膜では結晶の配向性が異なることが原因であることが分かった。つまり、薄膜では基板に垂直に  $c$  軸に配向していることから、比較的大きな誘電率を示す。

測定方向	1 kHz		10 kHz		100 kHz		文献値*
	$\epsilon_r$	tand	$\epsilon_r$	tand	$\epsilon_r$	tand	$\epsilon_r$
$E \perp c$ ( 方向)	101	0.03	92	0.02	82	0.01	76
$E \parallel c$ ( 方向)	91	0.02	83	0.02	77	0.01	
$E \parallel c$ ( 方向)	424	0.06	404	0.04	375	0.04	670

\*R. J. Cross, Phil. Mag. 46 453 (1955).

### 3.2.4 誘電特性の温度依存性

図4(a)と(b)に室温から 600°C の範囲で測定した誘電率と誘電損失の温度依存性を示した。(a)が  $c$  軸に対して垂直な方向に測定した結果であり、(b)が平行に測定した結果である。これらの図で加熱時に 360°C 付近で観察されるのが、NaNbO<sub>3</sub> 結晶の反強誘電性から常誘電性への転移点、キュリー点である。 $c$  軸に垂直な方向で測定した場合に、加熱時に 364°C、冷却時には 305°C であった。 $c$  軸に平行の場合にも加熱時 366、冷却時 308°C であった。加熱時の相転移点は文献値 365°C と良く一致していた。また、153°C 付近に文献には報告されていない誘電率のピークが観察された。この変化について

は詳しいことはわかっていない。

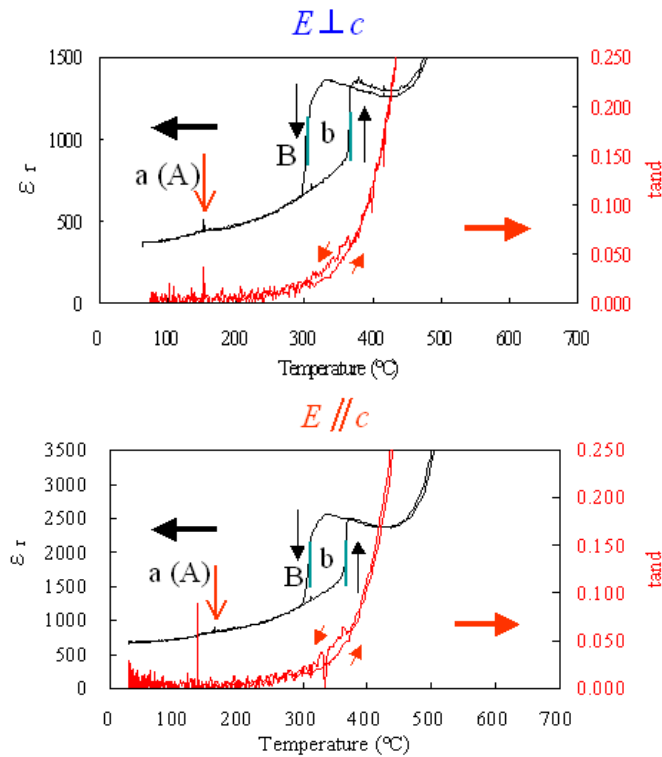


図4 NaNbO<sub>3</sub> 結晶の誘電率と誘電損失の温度依存性。測定周波数は 10 kHz  
(a) : c 軸に対して垂直な方向、(b) c 軸に対して平行な方向

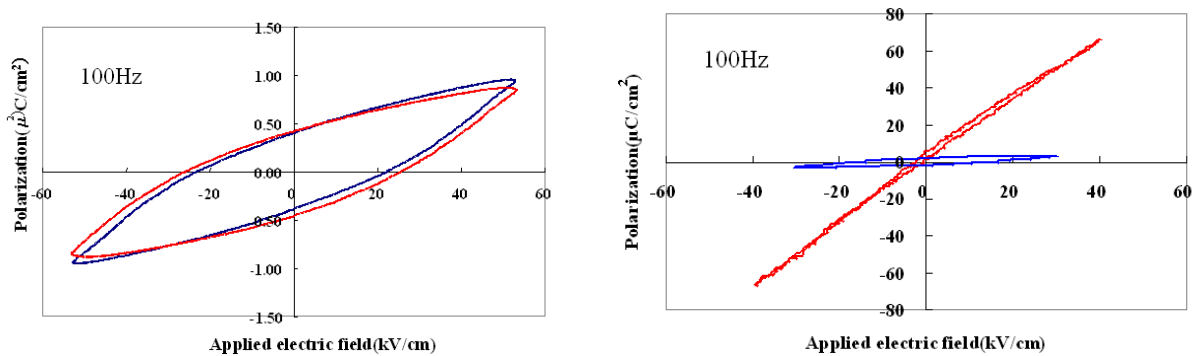


図5 育成した NaNbO<sub>3</sub> 単結晶の P-E ヒステリシス。  
c 軸に平行[E // c](右)と c 軸に垂直[E ⊥ c](左)

### 3.2.5 P-E ヒステリシス

図5の右に c 軸(4 倍周期軸)に対して平行方向のヒステリシスを示す。27kV 以上の電圧を印加すると結晶は絶縁破壊された。電圧を印加する前と後では残留分極(Pr)及び抗電場(Ec)に差は見られなかった。図5の左に c 軸(4 倍周期軸)に対して垂直方向のヒステリシスである。50kV 以上の電圧を印加すると結晶は絶縁破壊された。今回行った測定では、c に電圧を印加すると結晶が絶縁破壊されるまで常誘電性的なヒステリシスであった。

#### 4 . 本研究課題のキーワード

- ( 1 ) 誘電体                      ( 2 ) 反強誘電体                      ( 3 ) 圧電体                      ( 4 ) 単結晶  
( 5 ) 熔融法                      ( 6 ) 結晶構造                      ( 7 ) X線回折                      ( 8 ) ヒステリシス