

課題番号 H15/A10

採択回数 1 2 3

K₃Li₂Nb₅O₁₅ 単結晶とリラクサーチタン酸鉛系 PMN-PIN-PT、 及びランガサイト系 Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄ 単結晶の 超音波マイクロスペクトロスコピー

[1] 組織

代表者：櫛引 淳一

(東北大学大学院工学研究科)

対応者：長 康雄

(東北大学電気通信研究所)

分担者：

安達 正利 (富山県立大学工学部)

研究費：校費 32 万円，旅費 39 万円

[2] 研究経過

本代表研究者らは、物質・材料表面の音響特性を非接触的・非破壊的に定量計測できる直線集束ビーム (Line-Focus-Beam: LFB) 超音波材料解析システムを基本とした「超音波マイクロスペクトロスコピー (Ultrasonic Micro-Spectroscopy: UMS) 技術」に関する基礎研究および応用開発研究を進めている。本プロジェクトでは、オプトエレクトロニクスや弾性表面波 (SAW) エレクトロニクス材料としての KNbO₃、K₃Li₂Nb₅O₁₅ およびランガサイト系単結晶や医用超音波診断装置の超音波プローブ用リラクサー系単結晶の開発研究に応用するもので、東北大学と富山県立大学の共同研究である。

本プロジェクトは、本年度が 3 年度であった。

以下、研究活動状況を記す。

本年度は以下の日程で、研究打合せ、実験及び討論を行い、研究会に発表した。

打合せ、実験及び討論：

(1) 平成 18 年 2 月 14 日～17 日：安達正利教授，唐木智明助教授 (富山県立大学)

(2) 平成 18 年 2 月 26 日～3 月 1 日：安達正利教授 (富山県立大学)

(3) 平成 18 年 3 月 28 日～31 日：安達正利教授，唐木智明助教授 (富山県立大学)

研究発表：

- (1) 平成 17 年 2 月 23-24 日：「ニオブ酸カリウム (KNbO₃) 単結晶の育成」，圧電材料・デバイスシンポジウム 2005, pp. 15-16, 東北大学, 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).
- (2) 平成 17 年 6 月 27-30 日：“Evaluation of Material Constants in NdCa₄O(BO₃)₃ Piezoelectric Single Crystal”, 4th Asian Meeting on Electroceramics AMEC-4, Zhijiang Hotel, Hangzhou, China, 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).
- (3) 平成 17 年 9 月 5-9 日：“Growth of Potassium Niobate (KNbO₃) Single Crystals for Piezoelectric Applications”, 11th International Meeting on Ferroelectricity, IMF-05-013, Iguassu Falls, Argentine/Brazil. 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).
- (4) 平成 17 年 9 月 5-9 日：“Growth of Pb[(In,Nb)Ti]O₃ Single Crystals”, 11th International Meeting on Ferroelectricity, IMF-017-009, Iguassu Falls, Argentine/Brazil. 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).
- (5) 平成 17 年 9 月 27-29 日：招待講演「酸化物圧電単結晶育成の現状とその動向」，日本音響学会 2005 年秋季研究発表会、2-3-2、東北大学, 安達 正利教授.
- (6) 平成 17 年 11 月 6-9 日：Invited, “Growth of Potassium Niobate (KNbO₃) Single Crystals for Piezoelectric Applications”, The Twelfth US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, PV.2, 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).
- (7) 平成 18 年 2 月 15-16 日：「希土類カルシウム

オキシボレート結晶の圧電評価について」, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2006, A-3, 東北大学, 安達 正利教授, 唐木 智明助教授 (富山県立大学).

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は, 以下に示す研究成果を得た。

まず第1に, ニオブ酸カリウム (KN:KNbO₃) は非鉛系圧電材料として超音波トランスデューサ, 圧電振動子, SAW デバイスなどのデバイスの素材として注目を集めている。しかし, KN は育成後除冷中に 435°C, 225°C 近傍において立方晶系 (常誘電相) → 正方晶系 (強誘電相) → 斜方晶系 (強誘電相) へと相転移し, クラック, 双晶が発生することなどの技術的な困難があり, 良質で大型の単結晶を得ることは困難とされている。本研究では, 近年の環境問題で世界的な関心を集めている非鉛系圧電材料であるニオブ酸カリウム (KNbO₃) 単結晶を Top-Seeded Solution Growth (TSSG) 法を用い, 良質な単結晶の育成を行い, 育成した KNbO₃ 単結晶の評価を行った。

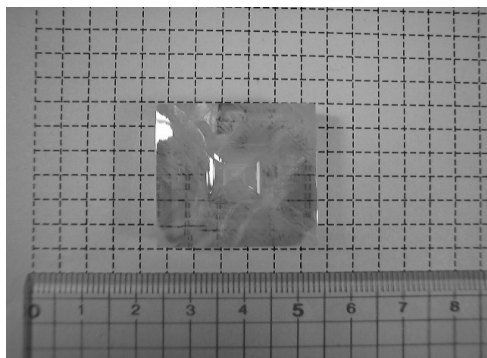


図1 KN 単結晶の写真

育成した結晶を図1に示す。育成条件は, 引き上げ方向が[100], 引き上げ速度は0-0.5mm/h, 種子回転速度は8-10rpm, 空気雰囲気中で, 育成後の冷却に65時間かけた。図に示すように, 結晶の大きさは, 約27mm × 27mm, 厚さは約10mm, 重量29.8gである。結晶にはクラックがほとんど存在せず, 良質の結晶が育成できた。また, 結晶中にはドメインの筋を確認することができる。結晶成長をゆっくりとした速度行うこと, 冷却においては相転移温度付近でより慎重に徐冷を行うことが, 良質なKN単結晶の育成において重要な要素であることが分かった。

KNbO₃は, 高温では立方晶の常誘電体であるが, 435°Cで正方晶に, 225°Cで斜方晶に, さらに-10°Cで菱面体晶に逐次相転移する。室温では斜方晶系強誘電体である。一方, NaNbO₃も同様な逐次相転移を示すが, 室温では斜方晶の反強誘電体であり, 圧電性を持たない。両者のほぼ中間, (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃

固溶体セラミクスは, L. Egerton^[5,6]によると大きな径方向結合をもつ。しかし, 正方晶及び斜方晶への二つの相転移のため, 徐冷時のクラック・双晶の発生や, 室温で複雑な180°, 120°, 90°, 60° 分域が存在し, 単分域化処理は困難であり, 不均一温度変化などにより分域状態も変わりやすい。そのため単分域化処理が容易でなく, 複数回の分極処理を必要とする。この(K,Na)NbO₃のAサイトをLiで置換すると, 其の量に応じて, ペロフスカイト→タングステンブロンズ→イルメナイト構造に変化する。タングステンブロンズ及びイルメナイト構造では逐次相転移を示さなく, 室温で正方晶または菱面体晶系となる。また, 分域構造も単純な反平行の180°のみとなり分極処理が容易である。さらに, Taを加えることにより高いキュリー温度を少し下げて結晶構造を安定化できる。この(K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃系圧電単結晶のK, Li, Naの適当な組成により, 高結合でかつ, 分域制御が容易な圧電単結晶が創製できる可能性がある。

第2に, インジウムニオブ酸鉛(PIN)-マグネシウムニオブ酸(PMN)-チタン酸鉛(PT)3成分系単結晶PIMNTは, 比較的高いキュリー温度を有する圧電材料として注目されている。フラックスにPbOおよびB₂O₃を用い, TSSG法で以下に示す組成を持ったPIMNT単結晶を作製した。

表1 育成結晶の組成と転移温度

Samples	Composition	Phase	T _c (°C)	T _m (°C)
#1	24/42/34	tetragonal	220	
#2	24/43/33	rhombohedral	213	70
#3	24/44/32	rhombohedral	208	120
#4	24/45/31	rhombohedral	201	165

溶液組成をPIMNT25/37/38にしても育成を行い, T_c=203°C, T_m=103°Cの結晶を育成することができた。また, フラックスの割合をPIMNT:PbO:B₂O₃=60:37:3にしても単一のペロフスカイト構造が得られることが確認できた。さらに, フラックスの融点を下げる効果により, 白金棒では1080°C, PMNT種子結晶では1050-1070°Cでの育成が可能となった。

TSSG法で良質なPIMNT結晶の育成方法を確立した。ただし, 良質なPIMNT単結晶を育成するには, PMNT種子結晶を用いて種子付け後にネッキングを行い, 徐々に結晶径を大きくしていくことが重要である。この方法に原料の連続充填を行うことで, 均一性の高い大型PIMNT単結晶の育成も可能であることが示された。

第3は, 希土類カルシウムオキシボレート結晶(RCaO(BO₃)₃)の圧電評価である。RCOB系結晶は単斜晶系で点群*m*に属し, 関連する独立の圧電材料定数がもっとも多いので, その評価方法は

$$\frac{\varepsilon^T}{\varepsilon_0} = \begin{bmatrix} 9.9 & 0 & -1.9 \\ & 16 & 0 \\ & & 10 \end{bmatrix}$$

$$d = \begin{bmatrix} d_{11} & 3.9 & -4.8 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4.4 & 0 & 14 \\ -1.3 & -2.5 & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{bmatrix}$$

表2 誘電・弾性・圧電特性

未だに確立されていない。本研究では、結晶のあらゆる回転のカット面を理論的に解析し、適切な測定法を提案する。さらに $\text{NdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (NdCOB) 結晶を用いて測定を行い、提案した測定法の実用性を討論する。表2は、短冊型圧電振動子の共振・反共振法で求めたNdCOBの諸定数である。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトにより、学外研究者との交流が飛躍的に活性化した。また、本プロジェクトで明らかになった各種圧電単結晶材料の弾性・圧電特性の評価法として、直線集束ビーム (Line-Focus-Beam: LFB) 超音波材料解析システムを基本とした「超音波マイクロスペクトロスコーピー (Ultrasonic Micro-Spectroscopy: UMS) 技術」と共振・反共振法で得られる材料定数に関する共同研究という新しい研究領域の開拓(萌芽的研究の発見)に結びつき、材料定数測定法の融合など、今後の発展が期待される。

[4] 成果資料

発表論文

- (1) M. Adachi, Fujita, Y. Norimatsu and T. Karaki,
“Growth of Potassium Niobate (KNbO_3) Single Crystals for Piezoelectric Applications”, to be published in *Ferroelectrics*, April, 2006.
- (2) T. Karaki, Y. Sumiyoshi and M. Adachi,
“Growth of $\text{Pb}[(\text{In},\text{Nb})\text{Ti}]\text{O}_3$ Single Crystals”, to be published in *Ferroelectrics*, April, 2006
- (3) Masatoshi Adachi, Nao Fujita, Yoshiki Norimatsu and Tomoaki Karaki, “Growth of Potassium Niobate (KNbO_3) Single Crystals for Piezoelectric Applications”, Program Summary and Extended Abstracts of The Twelfth US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, pp. 421-423, PV.2, Nov. 6-9, 2005.
- (4) M. Furuhashi, A. Yajima, K. Goto, H. Sato, T. Funasaka, S. Kawano, S. Fujii, T. Higuchi,

$$s^E = \begin{bmatrix} 8.2 & -1.5 & -3.2 & 0 & -0.35 & 0 \\ & 7.4 & -1.6 & 0 & 0.37 & 0 \\ & & 9.3 & 0 & 0.33 & 0 \\ & & & 34 & 0 & 0.23 \\ & & & & 21 & 0 \\ & & & & & 19 \end{bmatrix}$$

M. Ueno, T. Karaki and M. Adachi,

“Development of Monolithic CMOS-SAW Oscillator”, *Proceedings of 2005 IEEE International Ultrasonics Symposium*, IEEE Cat. No. : 05CH37716C, pp. 2194-2197, September 18-21, 2005, Rotterdam, The Netherlands.

- (5) T. Futakuchi, Y. Sakai, T. Iijima and M. Adachi,
“Preparation of Piezoelectric Thick Film Actuator by Screen Printing and Wet Etching”, *Key Engineering Materials* Vol. 301 (January 2006) pp. 45-48.

口頭発表

- (1) 安達 正利, 藤田 直, 唐木 智明,
「ニオブ酸カリウム (KNbO_3) 単結晶の育成」,
圧電材料・デバイスシンポジウム 2005,
平成 17 年 2 月 23-24 日, pp.15-16, 東北大学.
- (2) Karaki, M. Adachi and Y. Kuniyoshi,
“Evaluation of Material Constants in $\text{NdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ Piezoelectric Single Crystal”,
4th Asian Meeting on Electroceramics AMEC-4, June 27-30, 2005, Zhijiang Hotel, Hangzhou, China.
- (3) M. Adachi, Fujita, Y. Norimatsu and T. Karaki, “Growth of Potassium Niobate (KNbO_3) Single Crystals for Piezoelectric Applications”, 11th International Meeting on Ferroelectricity, IMF-05-013, Sept. 5-9, 2005, Iguassu Falls, Argentine/Brazil.
- (4) T. Karaki, Y. Sumiyoshi and M. Adachi,
“Growth of $\text{Pb}[(\text{In},\text{Nb})\text{Ti}]\text{O}_3$ Single Crystals”,
11th International Meeting on Ferroelectricity, IMF-017-009, Sept. 5-9, 2005, Iguassu Falls, Argentine/Brazil.
- (5) 安達 正利,
招待講演「酸化物圧電単結晶育成の現状とその動向」、日本音響学会 2005 年秋季研究発

- 表会、2-3-2、9月27-29日、東北大学.
- (6) 唐木 智明, 安達 正利, 国吉 幸浩,
「希土類カルシウムオキソボレート結晶の圧電評価について」, 圧電材料・デバイスシンポジウム2006, A-3, 2006年2月15-16日,
東北大学