

環境調和型リチウム添加ニオブ酸銀における結晶構造由来の 圧電性発現機構の解明

Mechanism of Crystal Structure Induced High Piezoelectric Properties for Lithium-doped Silver Niobate

和田智志^a、黒岩芳弘^b、保科拓也^a、斉藤亜紀子^a、矢澤亜希^a、森吉千佳子^b

Satoshi Wada^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Takuya Hoshina^a, Akiko Saito^a, Aki Yazawa^a, Chikako Moriyoshi^b

^a東京工業大学、^b広島大学

^aTokyo Institute of Technology, ^bHiroshima University

酸素雰囲気炉を用いて降温速度 $-2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ を用いることで、 30mm 角以上の大型 ALN10 単結晶の育成に成功した。この結晶の室温での強誘電相について解析した結果、斜方晶 $\text{Pc}2_1\text{b}$ に帰属することができた。また、結晶構造、比誘電率の温度依存性に基づいて相図を作製した。この結果 ALN10 のキュリー温度は 470°C と高温にあることがわかった。この結晶構造に基づき、 $[010]_o$ と $[110]_o$ 方位において残留分極を測定した結果、自発分極方位の Pr は $[110]_o$ 方位の 1.414 倍となり帰属された構造の妥当性を確認した。それぞれの方位について 31 振動子を作製し分極処理を行い、圧電特性を測定した。

Silver lithium niobate ($\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, $0 < x < 0.1$, ALN) single crystals were grown by a slow cooling method without flux under oxygen flow. By optimizing growth conditions, $\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ (ALN10) crystals with sizes of ca. 30 mm cube were successfully grown in this study. The crystal symmetries in the ALN system were investigated by high energy X-ray diffraction (XRD) measurement, and finally, the space group of the ALN10 crystals at 24°C was assigned to a ferroelectric $\text{Pc}2_1\text{b}$ orthorhombic symmetry. The Pr of $[010]_o$ oriented ALN10 crystals was $21\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, while that of $[110]_o$ oriented ALN10 crystals was $15\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Moreover, these piezoelectric properties were measured using the 31 resonators of the ALN10 crystals as a function of crystallographic orientation, i. e., $[010]_o$ or $[110]_o$.

背景と研究目的

近年、鉛など有害金属による環境問題が重視され、欧州を中心としてその規制が強く求められている。そこで、非鉛系圧電体として比較的高いキュリー温度 (360°C) を持つ強誘電体であるニオブ酸銀 (AgNbO_3 、以後 AN と略) に着目した¹⁾。AN は単体では弱い強誘電

性しか示さないが、Li を添加した AN (以後 ALN と略) において強誘電性が著しく増大することが報告されている²⁾。また、寸法が 1mm 以下の非常に小さい $10\text{mol}\%\text{Li}$ 添加ニオブ酸銀 ($\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$ 、以後 ALN10 と略) 単結晶において、高い電気機械結合係数 ($k_{31}\sim 70.5\%$) が報告されてはいるものの³⁾、ALN10 の結晶

構造や圧電特性の方位依存性などほとんど物性がわかっていないのが現状である。そこで、本研究では ALN10 の大型単結晶を育成し、未知の結晶構造を明らかにするとともに、圧電特性の結晶方位依存性を明らかにすることを目的として研究を行った。

実験

ALN10 単結晶の原料として、 Ag_2O (和光純薬、特級)、 Nb_2O_5 (レアメタリック、99.9%)、 Li_2CO_3 (和光純薬、特級) を用いた。Li を除いた原料をボールミル混合し 900°C で 3 時間仮焼することで $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ 単相を得た。この仮焼粉に残りの Li 原料を加えボールミル混合した後、 980°C で 3 時間仮焼することにより目的組成である ALN10 粉末を作製した。単結晶の育成はフラックスを用いない徐冷法により行った⁴⁾。この粉末をアルミナ坩堝中に充填し、大気雰囲気炉または酸素雰囲気炉を用いて 1220°C で 1 時間保持後、 $-1 \sim -100^\circ\text{C}/\text{h}$ の降温速度で 950°C まで温度を下げた後自然放冷させた。結晶育成のための最適条件決定後、AN や $\text{Ag}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ (以後 ALN5 と略) についても結晶育成を行った。得られた単結晶の化学組成は ICP-OES により決定し、結晶構造は通常の粉末 X 線回折 (XRD) に加え、放射光 (SPring-8、BL02B2) を用いた XRD により得られたデータをリートベルト解析 (Bruker AXS, TOPAS 2.1) より決定した。構造決定後、背面反射ラウエにより方位を決定し、斜方晶の分極軸である $[010]_0$ 方位およびエンジニアード・ドメイン方向である $[110]_0$ 方位に結晶を切り出し、31 振動子を作製した。その後種々の条件で分極処理を行い、共振反共振法により圧電特性を測定した。これ以外にも

比誘電率、P-E ヒステリシス測定を行った。

結果および考察

最初に徐冷法で ALN10 単結晶を育成した。大気雰囲気炉で ALN10 単結晶を育成した場合には、坩堝の下方に金属銀が析出してしまい大型化できないが、酸素雰囲気炉で育成することで銀析出の抑制に成功した結果、ALN10 大型単結晶を育成することができた。特に、降温速度 $-2^\circ\text{C}/\text{h}$ を用いた場合には、図 1 に示すように 30mm 角以上の大きさを持つ ALN10 単結晶を得ることができた。得られた単結晶について XRD、ICP 測定を行ったところ、ALN10 単相であること、また Li が 7.5mol% 固溶していることが明らかとなった。

AN に Li を固溶した際の結晶構造変化とその温度依存性を放射光 XRD 測定結果を用いてリートベルト解析により決定した。その際に、ALN の結晶構造は AN と、AN に近い結晶構造を持つ NaNbO_3 (以後 NN と略) の結晶構造を参考とした。この解析結果に加え、AN および ALN の比誘電率の温度依存性及び P-E ヒステリシスを用いて、図 2 に示すような Li 固溶量と温度に関する相図を作製した。図より室温では ALN10 の構造は斜方晶 $\text{Pc}2_1b$ であり、この構造が ALN10 における大きな自発分極の発現に関わっていることが明らかとなった。この構造の詳細を図 3 に示す。図よりニオブ-酸素面において自発分極が発現し

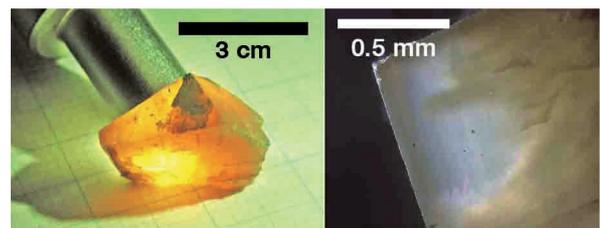


Fig. 1 Photograph of ALN10 single crystals

ていることがわかる。

同定した結晶構造に基づき、背面反射ラウエを用い自発分極方向である $[010]_o$ 方位とこの結晶のエンジニアード・ドメイン方向である $[110]_o$ 方位に結晶を切り出した。各方位についてP-Eヒステリシスを測定した結果、図4

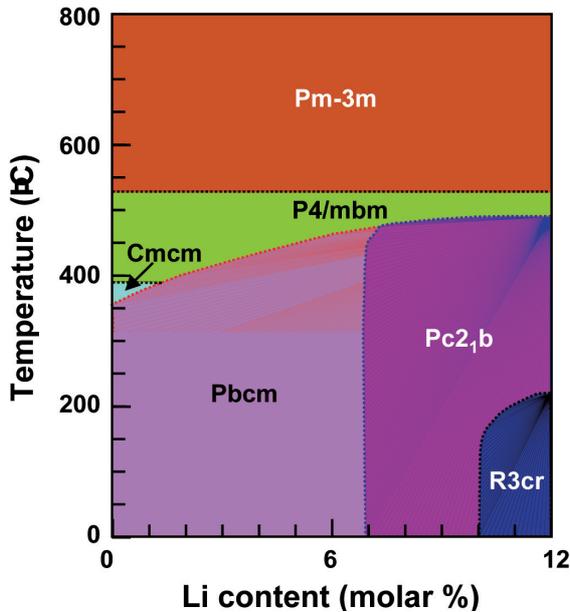


Fig. 2 Phase diagram of ALN crystals with Li content from 0 to 10 mol%.

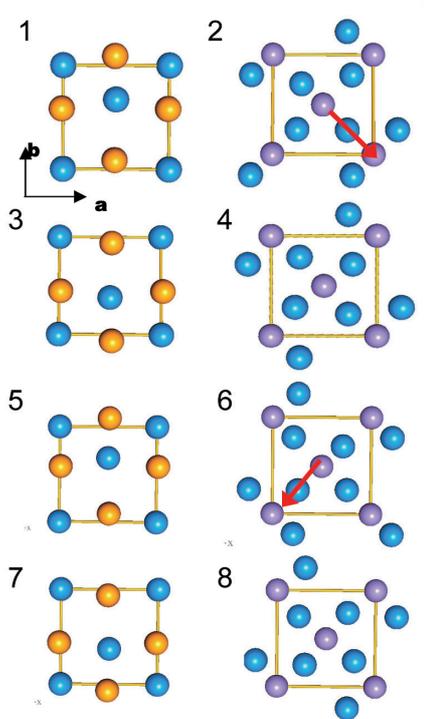


Fig. 3 Schematic crystal structure of orthorhombic $Pc2_1b$ phase for ALN10 at room temperature.

に示すように $[110]_o$ 方位における残留分極 P_r は $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、これに対し自発分極方向 $[010]_o$ 方位では $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と約 1.414 倍だけ大きくなり、結晶異方性を確認した。

また上記2つの結晶方位において作製した31振動子について分極処理を行い圧電特性を測定した。本研究で育成したALN10単結晶は大型化したものの結晶内部に面欠陥や微小クラックを数多く含んでおり、高電界下での分極処理において電流が流れてしまい完全な分極処理を行うことができなかった。このため共振点-反共振点間のインピーダンスの位相は 90° にならず最大でも 75° に留まっている。このためALN10単結晶のシングルドメインにおける圧電特性を決定することはできていない。現時点での最大位相 75° は自発分極 $[010]_o$ 方位ではなく、 $[110]_o$ 方位において得られており、その時の圧電定数 d_{31} は表1に示すように $-80.8 \text{ pC}/\text{N}$ 、 k_{31} は 30.4% 、弾性コンプライアンス s_{11}^E は $21.7 \text{ pm}^2/\text{N}$ 、比誘電率 ϵ_{33}^T は 367 であった。この値は分極が不十分な状態での値であるが、 k_{31} はPZTセラミックスとほぼ同等であり、結晶品質の向上により更に大きな値が得られる可能性が高い。

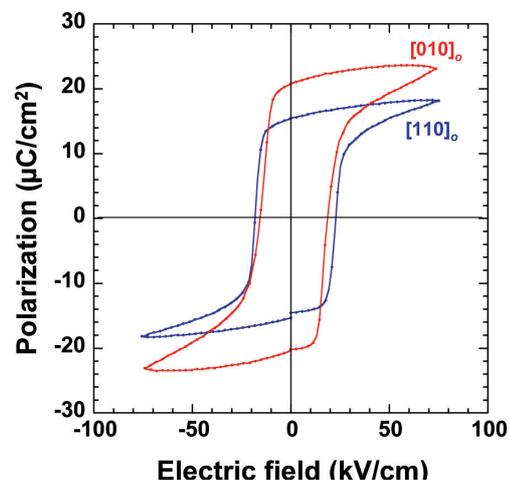


Fig. 4 P-E hysteresis loop for $[010]_o$ and $[110]_o$ oriented ALN10 crystals.

Table 1 Piezoelectric properties of $[110]_o$ poled ALN10 crystal.

	$e_{31}^{T'}/e_0$	d_{31}' (pc/N)	K_{31}' (%)	$s_{11}^{E'}$ (pm ² /N)	Tc (pc)
ALN10 crystals $[110]_o$	367	-80.8	30.4	21.7	470

また、 s_{11}^E はPZTセラミックスやPZN-PT単結晶などこれまでの圧電材料と比較すると非常に大きく、ALNの大きな特徴となっている。今後、結晶育成法の更なる改良により、ALN結晶の正確な圧電特性を明らかにする予定である。

今後の課題

今回、自発分極Prが最も高いALN10単結晶において、その室温での強誘電相の対称性が斜方晶構造Pc2_{1b}に帰属できることを見いだした。この構造を決定する際に、Agのサイトに置換固溶したLiイオンはAgと同じ座標にあるものと仮定し構造を決定した。しかし、最近では上江洲らによりタンタル酸カリウムのKサイトにLiイオンを固溶させた場合、Liイオンの位置はKイオンの位置とは異なりOff-centerの位置に存在することが報告された。従って、ALN10単結晶においても、Liイオンの位置はAgイオンの位置と同じではなく、Off-centerの位置に存在する可能性がある。そこで、今後はLi-NMRなど他の手段を用いて、Liイオンの位置がどこにあるのかをまず明らかにする必要がある。Liイオンの位置を決定した上で、その位置を用いて構造の精密化を行い、ALN10における正しい空間群を決定する必要がある。

また、放射光を用いた構造解析とは異なるが、現在の結晶の品質では欠陥が多いために分極時にリークしやすく、完全な分極状態を達成することができない。そこで、結晶の品

質を向上させる必要がある。このため、結晶育成におけるLiやAgの蒸発を押さえるため、密封系での結晶育成、降温速度の増加による高温での時間の最小化などに取り組む必要がある。一方、品質の劇的な向上が望めない場合には、電場のみを用いた分極処理ではなく一軸応力と電場を併用した新規分極操作により、ALN10結晶の非鉛系圧電材料としての可能性を明らかにする必要がある。

参考文献

- 1) A. Kania, and S. Miga, Mater. Sci. Eng. B **86** (2001) 128.
- 2) Y. Sakabe, T. Takeda, Y. Ogiso, and N. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5675.
- 3) A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and Wada, Mater. Sci. Eng. B **120** (2005) 166.
- 4) S. Wada, S. Uraki, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **112** (2004) S780.

論文発表状況・特許状況

- [1] S. Wada, S. Uraki, H. Kakemoto and T. Tsurumi, J. Ceram. Soc. Jpn., **112**[5] (2004) S780.
- [2] S. Wada, S. Uraki, H. Kakemoto and T. Tsurumi, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **29**[4] (2004) 1203.
- [3] A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi and S. Wada, Mater. Sci. Eng., B **120** (2005) 166.
- [4] S. Wada, A. Saito, T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Ferroelectrics, (2006) in press.
- [5] S. Wada, A. Saito, T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Jpn. J. Appl. Phys., (2006) in press.