Mg イオンを固溶した PbTiO₃ 単結晶の育成及び評価

小 舟 正 文・坂 本 千 秋・藤 井 知・杉江他曾宏

(姫路工業大学応用化学科, 671-22 姫路市書写 2167)

Growth and Characterization of Mg²⁺-Doped PbTiO₃ Single Crystals

Masafumi KOBUNE, Chiaki SAKAMOTO, Satoshi FUJII and Yosohiro SUGIE

(Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi 671-22)

PbTiO₃ single crystals with various quantities of added Mg²⁺ ions were grown by the flux cooling method using a platinum crucible. As-grown and poled PbTiO₃ single crystals were used for measurement of pyroelectric properties.

- (1) *The added Mg²⁺ ions showed no significant effects on the crystal size and yield, but affected the crystal completeness.*
- (2) *The PbTiO₃ single crystals were reddish brown and highly transparent when the quantity of added MgO was in the range of 4000 to 6000 ppm. Using a microscope to observe the domain structure, it was confirmed that the crystals are composed of multidomains consisting of 180° and 90° domains.*
- (3) *The axial ratio and the theoretical density of the crystal decreased with increasing MgO content. Based on the data of undoped crystals, the maximum decreases in the axial ratio and the theoretical density of Mg²⁺-doped crystals were approximately 1.88% and 3.31%, respectively.*
- (4) *From the measurement of pyroelectric constants, the pyroelectric coefficient P and the figure of merit $F.M.$ exhibited the highest values when the quantity of added MgO was 6000 ppm, reaching $2.7 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ and $0.6 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{cm/J}$, respectively.*

[Received March 14, 1988; Accepted May 26, 1988]

Key-words : PbTiO₃ single crystal, Mg²⁺ ion, Crystal completeness, Multidomain, Axial ratio, Pyroelectric coefficient, Figure of merit

1. 緒 言

PbTiO₃ は近年、非接触センサ、パイロビジコン及び人体検知器など広く焦電形赤外線検出器に用いられている。その代表例として、La_{2/3}TiO₃ 及び MnO₂ を添加する方法¹⁾と Ca 濃度を 24~28 mol% の範囲とし、Pb²⁺ を Ca²⁺ で、Ti⁴⁺ を (Co_{1/2}W_{1/2}) で一部置換する方法²⁾を用いて作製した PbTiO₃ 系セラミックスがあげられる。

ところが、上記の材料は以下の焦電材料に要求される条件を十分に満足させるには至っていない。

- (i) キュリー温度 T_c が高い。
- (ii) 比誘電率 ϵ_r が小さい。 ($\epsilon_r=100\sim150$)。
- (iii) 材料評価指数 $F.M.$ 及び $F.M.D^*$ が大きい。
- (iv) 極薄加工が容易である。
- (v) 組成の変動及び性能の経時劣化が少ない。

そこで、著者らは上記の諸条件に鑑み、材料特性を向上させるため、PbTiO₃ 単結晶の育成研究を行ってきた。先の報告³⁾では、MgO 単結晶製るつばを用いた育成方法及び焦電的諸定数について述べた。また、Mg イオンの固溶、結晶完全性及び焦電特性に関する一連の研究から、その実用性についても考察した。一方、直流抵抗率の結果から、Pb 欠陥による負の電荷を補償するための Mg イオンの固溶量については、広範囲での検討を要す

るものと判断された。

したがって、本研究では、更に結晶の高抵抗化をはかるとともに Mg イオンの添加量と焦電特性の関係を明らかにするため、種々 Mg イオンの添加量を変えて PbTiO₃ 単結晶の育成を試みた。なお、実験は前報³⁾と同様のフラックス徐冷法で、白金製のつばを用いて行った。また、Mg イオンの最適添加量は結晶の焦電的諸定数、特に材料評価指数に基づいて決定した。

2. 実験方法

2.1 出発原料、フラックス、添加剤及び使用したるつば

出発原料として PbTiO₃ 微粉末 (山中セミコンダクター製) を用いた。これは純度 99.9% で不純物質として、Fe₂O₃=0.008%, Na₂O=0.011% を含み、一次粒子径は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、約 0.5~1.0 μm の範囲にあった。更に X 線回折により PbTiO₃ 相であることを確認した。

フラックスとして PbO (マシコット) 粉末 (林純薬製特級) を用いた。

添加剤として MgCO₃ 粉末 (関東化学製、特級) を用いた。なお、本添加剤は約 600°C で MgO と CO₂ に分

Starting material/Flux=0.339, Heating rate=200°C/h, Soaking temperature=1100°C, Soaking time=10 h, Cooling rate=20°C/h.

Fig. 1. SEM photographs of Mg^{2+} -doped PbTiO_3 single crystal.

解することから、この使用に関し、以下 MgO の添加と記す。

白金製るつぼは容積 60 ml を使用した。また、実験は鉛蒸気が外部へ流出するのを防ぐため、白金製るつぼを更に無吸水の Al_2O_3 製るつぼ (99.5% 以上、寸法：外径 78 mm×高さ 125 mm) に入れて、前報³⁾の図 1 と同様の二重構造で行った。

2.2 PbTiO_3 単結晶の育成方法

出発原料/フラックス (重量比)=0.339, MgO/(出発原料+MgO)=0.01~0.6 wt% となるように化学天秤で秤量し、白金製るつぼに入れて十分にかくはん混合する。次に原料を充填したるつぼを Al_2O_3 製るつぼに入れた後、ニケイ化モリブデンを発熱体とする横型電気炉 (丸祥電器製, Supermax) に装填し、次の温度スケジュールに従って実験を行った。すなわち、昇温速度 200°C/h,

保持温度 1100°C で 10 h 保持後、徐冷速度を 20°C/h とした。

育成結晶を取得するため、2N HNO_3 中にくるつぼを浸漬し、かくはんすることで完全にフラックスを除去した。得られた結晶は吸引ろ過、洗浄後、恒温乾燥器で一昼夜乾燥させた後、同定、顕微鏡観察及び諸定数の測定に供した。

2.3 育成結晶の成分分析及び観察

育成結晶の成分分析及び観察には、それぞれ ICP 発光分光分析装置 (島津製作所製, ICPV-1000 W 型) 及び走査型電子顕微鏡 (JEOL 製, JSM-T 300), 微分干涉型顕微鏡 (ニコン製, XPF-NR-B) を用いた。

2.4 軸比及び理論密度の測定

得られた結晶の室温における格子定数の測定に X 線回折装置 (理学電機製, Geigerflex CN 2013) を用いて

粉末法により行った。なお、格子定数は高純度ケイ素粉末（半井化学製，99.99%）を内部標準にして， PbTiO_3 の 002，200 回折から，軸比は先の格子定数の比（ c/a ）から求めた。また，理論密度は MgO の固溶量及び格子定数を用いて計算した。

2.5 焦電的諸定数の測定

育成結晶の c 軸方向に垂直な両面を鏡面研磨し，その両面にスパッタリング装置を用いて Pt 電極を蒸着した。分極はシリコン油中で， 200°C ， 50 kV/cm の直流電界を 10 分間印加して行い，これを測定試料とした。その後，比誘電率 ϵ_r ，誘電損失 $\tan \delta$ ，直流抵抗率 ρ 及び焦電係数 P の測定を行った。 ϵ_r 及び $\tan \delta$ の測定には LCR メーター（YHP 製，4274 A 及び 4275 A）を用い， 1 kHz 及び 1 MHz において印加電圧 15 V/cm で室温及び室温から 600°C の温度範囲で行った。 ρ 及び P の測定には微小電流計（YHP 製，4140 B）を用いて行った。なお， P は室温から 120°C における温度の上昇と下降時の焦電電流の測定から算出した。そのほかの諸定数，すなわち，材料評価指数 $F.M.$ は次式から求めた。

$$F.M. = P/C_v \cdot \epsilon_r \quad (1)$$

ここで， C_v は体積比熱を表し， $C_v = 3.2\text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ を用いた。

更にキュリー定数 C 及びキュリー・ワイス温度 T_0 は次式を使ってプロットした直線部分の勾配及び外挿法により求めた。

$$C = \epsilon(T - T_0) \quad (2)$$

3. 実験結果及び考察

3.1 Mg イオンを固溶した PbTiO_3 単結晶の育成及び観察

3.1.1 Mg イオンの添加効果

予備実験において MgO の添加量を 7000 ppm 以上とした場合，いずれも結晶方位の不確な塊状晶がるつば壁に生成した。これらの結晶はるつば壁に強固に密着していたため，前記の実験方法による熱硝酸処理を施したにもかかわらず，結晶を取得することはできなかった。したがって，以上の理由から本研究では MgO の添加範囲からこれを除いて実験を行った。

前記の実験方法に従い， MgO の添加量を $0 \sim 6000\text{ ppm}$ の範囲で変化させた実験結果を表 1 に示す。表から明らかなように，結晶寸法は MgO の添加量が増加するに従って減少する傾向にあった。また，同様に無添加の No. 1-1 で最高収率を得た。しかしながら，結晶完全性の観点から No. 1-7～1-9 の結晶が特に良好であった。以上の結果から， Mg イオンの添加効果は結晶寸法及び収率に対し認められなかったが，結晶完全性において顕著に認められた。

3.1.2 育成結晶の成分分析及び観察

前記の ICP 発光分光分析装置を用いて，得られた結晶の MgO 固溶量を測定したところ， MgO 固溶量は添加量に一致した。これより本実験で添加した MgO はすべて固溶していることがわかった。

次に No. 1-2，1-3，1-4 及び 1-7 の育成結晶の SEM 写真を図 1 に示す。図から， MgO 添加量が増加するに従って結晶の緻密化が進み，完全性が高められているのが観察される。また，本実験において得られた結晶の色調は No. 1-3～1-5 で黒色，No. 1-6 で濃褐色，No. 1-7～1-9 で赤褐色であった。特に，No. 1-7～1-9 は透明度の高い結晶であった。図 2 に微分干渉型顕微鏡を用いて観察した No. 1-9 の（001）面の分域模様を示す。この

Table 1. Experimental data on single crystal growth of Mg^{2+} -doped PbTiO_3 .

RUN No.	Quantity of added MgO (ppm)	Yield (%)	Maximum crystal size (mm)	Sieve analysis (%)				
				3.36mm over	3.36-2.83	2.83-2.00	2.00-1.00	1.00mm pass
1-1	0	58.8	$5.5 \times 5.5 \times 1.3$	15.5	18.6	9.7	35.9	22.3
1-2	100	56.2	$4.0 \times 4.0 \times 1.5$	6.9	0	12.9	25.6	54.6
1-3	500	58.7	$2.2 \times 2.2 \times 1.1$	0	0	10.4	46.7	42.9
1-4	1000	55.8	$1.8 \times 1.8 \times 1.1$	0	0	0	44.3	55.7
1-5	2000	52.4	$1.8 \times 1.8 \times 1.1$	0	0	0	24.0	76.0
1-6	3000	53.6	$1.7 \times 1.7 \times 1.2$	0	0	0	33.7	66.3
1-7	4000	53.1	$2.0 \times 2.0 \times 1.0$	0	0	0	18.0	82.0
1-8	5000	55.3	$1.9 \times 1.9 \times 1.0$	0	0	0	16.5	83.5
1-9	6000	49.1	$1.6 \times 1.6 \times 0.8$	0	0	0	3.0	97.0

Starting material/Flux=0.339 (weight ratio), Heating rate= 200°C/h , Soaking temperature= 1100°C , Soaking time=10 h, Cooling rate= 20°C/h

Fig. 2. Photomicrograph of multidomain of Mg²⁺-doped PbTiO₃ single crystal.

ように本実験において得られた育成結晶はいずれも 180° 分域及び 90° 分域からなる複雑な分域構造を有していた。

3.2 格子定数, 軸比及び理論密度

本結晶の格子定数を測定し, Mg イオンの固溶による軸比及び理論密度の変化について調べた。表 2 及び図 3 は本実験で得られた結晶の格子定数, 軸比及び理論密度を示している。図から明かなように, MgO の添加量の増加に従って, 軸比及び理論密度は徐々に減少した。すなわち, 表 2 における No. 1-1 を基準にし, No. 1-9 と比較した結果, 軸比で約 1.88%, 理論密度で約 3.31% の減少が見られた。このように, MgO 固溶量の増加に従って結晶歪が減少することから, 自発分極も同様の減少傾向にあるものと推測される。

次に Mg イオンの固溶体形成について表 2 の格子定数を用いて考察した。一般的に添加される原子が小さい

と, それは結晶の格子間に入って固溶体を形成する。したがって, 本結晶に添加される Mg 原子と A サイトの Pb 原子のイオン半径比が $Mg^{2+}/Pb^{2+} \approx 0.53$ であることから, Mg イオンは格子間に容易に侵入型固溶をすることが予想される。一方, 育成過程において生じる Pb 欠陥に Mg イオンが部分的に置換型固溶をすることも考えられる。表の MgO=0~3000 ppm の範囲では *a* 軸の増加及び *c* 軸の減少が見られ, これらは Mg イオンの格子間への侵入型固溶と同時に一部の Pb サイトへの置換型固溶によるものと思われる。ところが, MgO=4000~6000 ppm の範囲では *a* 軸の変化はほとんど見られず, *c* 軸のみが減少する傾向にあった。これより, 上記の範囲における Mg イオンの固溶体形成については, Pb サイトへの置換型固溶が大きく寄与していると考えられる。

3.3 諸定数の測定

前報³⁾では, 分極処理に電場冷却法を適用したが, 本実験はシリコン油中で 200°C, 50 kV/cm の強電界を 10 分間印加する方法で行った。なお, 3.1.1 項における No. 1-1~1-6 の結晶は分極処理中に破断し, 未分極時の直流抵抗率を除く諸定数は測定不能であった。そこで, これまでに報告されている純粋な PbTiO₃ 単結晶^{5)~8)}及び前報³⁾において得られた PbTiO₃ 単結晶を用いて No. 1-7~1-9 の本結晶と比較した。

3.3.1 キュリー温度, 比誘電率及び誘電損失

図 4 は前記試料の ϵ_r 及び $\tan \delta$ の温度依存性を示したものである。図から本結晶は *T_c* 以上に加熱され, その後 *T_c* 以下に冷却されるとき, 明確な温度履歴曲線を示す。昇温時の *T_c* は MgO が 1000 ppm 増加するごとに 8°~9°C の減少を示した。また ϵ_r は *T_c* において極大

Fig. 3. Axial ratio of lattice constant, theoretical density vs. quantity of added MgO on PbTiO₃ single crystals grown in this experiment.

Table 2. Quantity of added MgO, lattice constant, axial ratio and theoretical density on PbTiO₃ single crystals grown in this experiment.

RUN No.	Quantity of added MgO (ppm)	Lattice constant		Axial ratio c / a	Theoretical density (g / cm ³)
		a (Å)	c (Å)		
1-1	0	3.903	4.153	1.064	7.955
1-2	100	3.903	4.152	1.063	7.952
1-3	500	3.910	4.149	1.061	7.909
1-4	1000	3.912	4.146	1.059	7.880
1-5	2000	3.917	4.130	1.054	7.839
1-6	3000	3.918	4.119	1.051	7.780
1-7	4000	3.919	4.112	1.049	7.760
1-8	5000	3.919	4.100	1.046	7.732
1-9	6000	3.919	4.094	1.044	7.692

Table 3. Comparison of pyroelectric properties on PbTiO_3 single crystals.

materials	Quantity of added MgO (ppm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r	$\tan \delta$	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	P ($\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$)	F.M. ($\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)
Mg^{2+} -doped PbTiO_3 single crystals prepared in this experiment	4000	497	138	0.08	6.0×10^9	1.0×10^{-8}	0.2×10^{-10}
	5000	489	136	0.01	3.3×10^{10}	1.8×10^{-8}	0.4×10^{-10}
	6000	480	132	0.008	6.8×10^{10}	2.7×10^{-8}	0.6×10^{-10}
PbTiO_3 single crystal prepared using a MgO single crystal crucible ^{3,1)}		489	150	0.005	3.2×10^9	1.4×10^{-8}	0.3×10^{-10}
Pure PbTiO_3 single crystals ^{5,7,8)}		495 ⁸⁾	100 ⁷⁾	0.01 ~ 0.1 ⁷⁾	1.0×10^8 ⁵⁾ 1.0×10^7 ⁸⁾ $(2 \sim 5) \times 10^{10}$ ⁷⁾	—	—

Fig. 4. Temperature dependences of ϵ_r and $\tan \delta$ of Mg^{2+} -doped PbTiO_3 single crystals.

となるが、これについても MgO の添加量の増加に従ってわずかに減少する傾向を示した。更に、表 3 の室温における ϵ_r も同様の傾向にあった。

一方、図中の $\tan \delta$ は ϵ_r と対照的な温度履歴曲線を描いた。特に 3.1.1 項における No. 1-7 の結晶はほかと比較して、 300°C 付近から急激な増大を示している。このことは表 3 の室温における $\tan \delta$ から容易に推測されるように、No. 1-7 の結晶が内部に多くの結晶欠陥を有することを示唆している。以上の結果から、本結晶の $\tan \delta$ は Mg イオンの固溶量の増加にともなう結晶完全性の向上により低減できたと考える。

3.3.2 直流抵抗率及び電気伝導度

図 5 は未分極及び分極後の本結晶の ρ を示したものである。図から、未分極の結晶に関し、 MgO の添加量の増加に従って ρ が増大していることがわかる。この

Fig. 5. Relation between quantity of added MgO and dc-resistivity.

Fig. 6. Conductivity of Mg²⁺-doped PbTiO₃ single crystal as a function of temperature.

ことから、Pb 欠陥の負の電荷を Mg イオンが補償し高抵抗化がなされたものと推察される。また、分極により No.1-8 及び 1-9 の試料では、平均値で約 2 倍の効果が認められた。一方、No.1-7 の試料では、平均値で約 1/2 に低下した。以上の結果から、分極は ρ 及び結晶完全性に大きく依存しているものと考えられる。次に先の分極試料を T_c 以上に加熱し、その後室温まで冷却する間の電気伝導度 σ_{ac} の温度特性を調べた。これを図 6 に示す。これまで σ_{ac} の挙動については Remeika と Glass の報告⁵⁾がある。この挙動に関し、比較した結果、本試料のアレニウスプロットが直線的であったのに対し、Remeika と Glass の結晶は曲線的であった。また、本試料の No.1-9 における 600°C での σ_{ac} は Remeika と Glass

の結晶の約 1/3 に相当した。したがって、前記試料は表 3 の室温の ρ から明らかなようにこれまで報告されている PbTiO₃ 単結晶⁵⁾⁻⁸⁾と比較して最も優れていた。

3.3.3 焦電係数及び材料評価指数

図 7 は本実験において作製した試料の焦電係数の温度依存性を示したものである。実用上、特に室温付近における焦電係数の温度変化は小さいことが望ましいことから本試料は焦電形赤外線素子の最適な材料と言えよう。表 3 の P 及び $F.M.$ から、前報³⁾で得られた結晶は本実験の No.1-8 にはほぼ一致した。また、本実験において最も高い P 及び $F.M.$ は No.1-9 の試料で得られ、それぞれ、 $2.7 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ と $0.6 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{cm/J}$ であった。以上の結果から、本研究における MgO の最適添加量は 6000 ppm であるとの結論に達した。今後、更に焦電係数の理論値⁹⁾に近づけるため、Mg イオンと A サイトに置換型固溶し得る陽イオンの組み合わせによる検討を行いたい。

3.3.4 キュリー一定数及びキュリー・ワイス温度

本実験で作製した試料のキュリー一定数及びキュリー・

Fig. 7. Temperature dependence of pyroelectric coefficient for Mg²⁺-doped PbTiO₃ single crystals.

Fig. 8. Above the Curie temperature, the Curie constant and the Curie-Weiss temperature of Mg²⁺-doped PbTiO₃ single crystals.

ワイス温度は(2)式を使って、プロットした直線部分の勾配及び外挿法により求めた。その結果を図8に示す。これによると、MgOの添加量の増加に従って、キュリー定数及びキュリー・ワイス温度は徐々に減少する傾向にあった。また、図よりキュリー・ワイス温度がキュリー温度より $20^{\circ}\sim 26^{\circ}\text{C}$ 低いことから、本結晶は相転移の際に潜熱をもつ、いわゆる一次の相転移^{5), 10)}を示す強誘電体単結晶と考えられる。

4. 総 括

白金製るつぽを用い、種々Mgイオンの添加量を变えてフラックス徐冷法により PbTiO_3 単結晶の育成を行った。また、その結晶評価についても検討した。結果は次のとおりである。

(1) 本実験におけるMgイオンの添加効果は結晶寸法及び収率に対し認められなかったが、結晶完全性において顕著に認められた。

(2) 本実験で育成された PbTiO_3 単結晶はMgOの添加量が4000~6000 ppmの範囲において、赤褐色で高い透明度を有していた。また、顕微鏡による分域構造の観察から育成結晶はいずれも 180° 分域及び 90° 分域からなる多分域状態にあることが確認された。

(3) 本実験において得られた結晶の軸比及び理論密度はMgOの添加量の増加に従って徐々に減少する傾向にあった。Mgイオンを固溶した結晶の軸比及び理論密

度は無添加の結晶を基準にし、最大でそれぞれ、約1.88%と約3.31%の減少を示した。

(4) 焦電的諸定数の測定結果から、焦電係数 P 及び材料評価指数 $F \cdot M$ はMgOの添加量が6000 ppmにおいて最高値を示した。その値はそれぞれ、 $2.7 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ と $0.6 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ であった。

謝 辞 本研究の諸定数の測定については、松下電器産業(株)中央研究所・材料グループの上田一朗博士並びに飯島賢二博士、タテホ化学工業(株)第二研究開発の栗栖裕文氏の御協力を得ました。深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 上田一朗, 小林 茂, 池上清治, *National Tech. Rept.*, 18, 413-25 (1972).
- 2) N. Ichinose, Y. Hirao, M. Nakamoto and Y. Yamashita, *J. J. Appl. Phys.*, 24, 463-65 (1985).
- 3) 小舟正文, 坂本千秋, 窯協, 95, 1053-58 (1987).
- 4) H. P. Beerman, *Infrared Physics*, 15, 225-31 (1975).
- 5) J. P. Remeika and A. M. Glass, *Mater. Bull.*, 5, 37-46 (1970).
- 6) B. C. Grabmaier, *Ferroelectrics*, 13, 501-03 (1976).
- 7) V. G. Gavrilachenko, R. I. Spinko, M. A. Martynenko and E. G. Fesenko, *Soviet Physics-Solid State*, 12, 1203-04 (1970).
- 8) V. G. Bhide, K. G. Deshmukh and M. S. Hegde, *Physica*, 28, 871-76 (1962).
- 9) K. Iijima, S. Kawashima and I. Ueda, *Proc. 3rd Sensor Symp.*, 133-36 (1983).
- 10) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, “誘電体現象論”, 電気学会 (1973) pp. 157-58.