論文

酸化物系フラックスを用いた $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 単結晶の育成

杉江他曾宏・奥野仁樹・藤井 知

(姫路工業大学応用化学科, 671-22 姫路市書写 2167)

 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Single Crystal Growth by Using Oxide Fluxes

Yosohiro SUGIE, Jinjyu OKUNO and Satoshi FUJII

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

$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) single crystal with various oxide fluxes was grown by flux cooling method. The results were as follows.

(1) SBN single crystal was only grown in binary of SrB_4O_7 - BaB_4O_7 flux. The maximum size of the obtained SBN single crystal was over 1 mm.

(2) The SBN single crystal obtained in binary flux had following properties. Curie point was 95°C . Electric resistivity was $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature. Activation energy was 0.97 eV in ferroelectric phase and 0.16 eV in paraelectric phase.

(3) From additive of MgO in binary flux, SBN single crystal was changed to colorless and transparent. For the lattice constant, a axis was increased but c axis was decreased in dependence on amount of added MgO. Electric resistivity of the MgO doped SBN crystal was higher value than that of the MgO undoped SBN crystal.

(4) SBN single crystal was not grown in respective simple oxide fluxes. $\text{Pb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ crystal was formed in PbO flux. $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ crystals were formed in CuO flux. $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ crystal was formed in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux.

[Received May 29, 1989; Accepted November 22, 1989]

Key-words : Strontium barium niobate, Single crystal, Oxide flux, Electric conductivity, Ferroelectric

1. 緒 言

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ で示される固溶体は、焦電効果、電気光学効果において非常に優れている。例えば、電気光学効果の大きさを示す Pockels 係数は、実用電気光学材料である LiNbO_3 が $30.8 \times 10^{-12} \text{ m/V}^{(1)}$ であるのに対し、 $1400 \times 10^{-12} \text{ m/V}^{(2)}$ と約 50 倍の値である。そのため、これからの光変調素子として期待されている。そこで、本研究は $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN と略称) 組成の SBN 単結晶を酸化物系フラックスを用いて徐冷法により育成し、その育成条件及び、得られた結晶の形態並びにその電気特性について検討を行った。

著者らはこれまでアルカリ及びアルカリ土類ハロゲン化物をフラックスとする SBN 単結晶育成について既に報告^{3),4)}したが、形状の良い大きな結晶は得られなかった。これまで酸化物系フラックスに関しては、Whipps による SrB_4O_7 と BaB_4O_7 を用いた方法について報告⁵⁾されているだけで、他の酸化物系フラックスについての報告はない。また、この報告のなかでも、得られた結晶の電気特性についての評価は行われていない。そこで、本報告ではこのフラックスを用い電気特性の測定が可能

な単結晶が得られる育成法を見だし、その測定を行った。また SrB_4O_7 と BaB_4O_7 以外の酸化物系フラックスについても、SBN 単結晶の育成を試みた。更に、大きく良好な形状の単結晶を育成する目的で、MgO を添加物とする実験も行った。MgO は LiNbO_3 の単結晶育成には既に用いられ、結晶の割れを防止するのに効果のあることが報告されている⁶⁾。しかし、SBN に対してはまだ使用されていない。

2. 実験方法

2.1 出発原料及びフラックス

出発原料は半井化学薬品製特級試薬の SrCO_3 、 BaCO_3 及び Nb_2O_5 を 1 : 1 : 2 (モル比) で混合粉砕し、50 ml の蓋付白金るつばに入れ、 1500°C で 2 時間焼成して得た。得られたものを 200 メッシュ以下に粉砕して出発原料とした。この原料が SBN であることを粉末 X 線回折法により確認した。

フラックスは SBN より低い融点 (1500°C 以下) を持つものを選んだ。用いた試薬はいずれも特級試薬である。これらをそれぞれ単独及び混合フラックスとして用

Table 1. Experimental conditions and results.

Flux	Starting material/Flux (wt. ratio)	Soaking temp. (°C)	Crystal
PbO	1.0	1100	$\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$
Bi_2O_3	1.0	1100	----
CuO	1.0	1300	$\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28} + \text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1.0	1100	$\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$
SrB_4O_7 - BaB_4O_7 (mole ratio=1:1)	1.0	1300	SBN
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mole ratio=1:1:2)	1.0	1300	SBN

いた。表1にその種類と組成を示す。

単独フラックスはそのまま原料と混合、粉碎して使用した。

SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスに関しては次の2種類の方法で行った。一つはあらかじめ合成した SrB_4O_7 及び BaB_4O_7 を用いる方法である。すなわち、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用い、それぞれ1:1のモル比で混合し、白金るつば中1000°Cで熔融した。得られた熔融固化物を粉末X線回折により同定した結果、 NaNO_3 は蒸発してしまい、 SrB_4O_7 及び BaB_4O_7 以外のものは認められなかった。これを粉碎してフラックスとした(方法Iとする)。二つ目の方法としては、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を1:1:2(モル比)で混合、粉碎したものをを用いた。ただし、この場合単結晶育成過程における昇温過程で1000°Cに2時間保持し、フラックスを BaB_4O_7 及び SrB_4O_7 に変化させた後に所定の温度まで昇温し、育成を行った(方法IIとする)。

2.2 単結晶の育成方法

表1に示した割合で出発原料とフラックスを混合粉碎し、蓋付き白金るつば(容量50 ml)に充填した。これを縦型電気炉に入れ、200°C/hの昇温速度で所定温度まで加熱し、2時間保持後、キュリー点以下である室温まで、10°C/hの速度で徐冷した。

次に、結晶を割れにくくする目的でMgOを添加しSBN単結晶育成を行い、結晶成長に対するMgO添加の影響を検討した。結晶育成に用いた条件は以下のとおりである。

出発原料(SBN)とフラックス($0.5\text{SrB}_4\text{O}_7$ - $0.5\text{BaB}_4\text{O}_7$)の混合割合はモル比で1にした。昇温速度は200°C/hで1300°Cまで昇温し、2時間保持後、10°C/hで室温まで徐冷した。MgOはSBNに対して0~7.0 wt%の割合で添加した。

フラックスと生成物の分離は希硝酸によりフラックスを溶解させ、吸引濾過によりおこなった。洗浄後、

60°Cの恒温乾燥器で一昼夜乾燥させることによって結晶を取得した。

2.3 同定及び評価

得られた結晶はX線回折装置を用いて粉末法により同定した。また、顕微鏡による観察にも供した。

得られた結晶の室温における格子定数の測定は粉末X線回折法によりケイ素粉末(99.99%)を内部標準にして、SBNの(550)、(231)回折線より求めた。また、軸比は先に求めた格子定数の比(c/a)から算出した。

形状は偏光顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。キュリー点は示差走査型熱分析器を用いて測定した。

電気特性としての直流抵抗率の測定は、両端を研磨した後白金蒸着したSBN単結晶を試料として、以下の条件で行った。直流定電圧電源により印加電圧10Vとし、100°C/hの一定の速度で昇温させたときの電流値を測定し抵抗値を算出した。測定温度範囲は30~500°Cである。また、見掛けの活性化エネルギーも算出した⁷⁾。

3. 結果及び考察

3.1 フラックスの選択

良好なSBN単結晶を得るために種々のフラックスを用いて検討を行った。その結果を表1に示す。

まず、単独フラックスについて検討した。

PbOをフラックスとして用いた場合、図1の(a)に示すように、約2 mm角の大きさに黄色の $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 単結晶が得られた。

Bi_2O_3 をフラックスとして用いた場合、生成物とフラックスの分離ができず生成相の同定はできなかった。

CuOを用いた場合は、黄褐色と白色の2種類の結晶が得られた。X線回折による同定の結果、黄褐色の結晶は $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ であり、白色のものは $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と確認された。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の場合は、図1の(b)に示したような $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 結晶が得られた。この結晶は、約1 mm

Fig. 1. SEM photographs of crystals obtained from PbO and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fluxes.
 (a) $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ single crystal grown in PbO flux,
 (b) $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ single crystal grown in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux

Fig. 2. SEM photographs of crystals obtained from SrB_4O_7 - BaB_4O_7 flux.
 (a) SBN single crystal undoped with MgO,
 (b) SBN single crystal doped with MgO (5.0 wt%)

角の白色板状結晶であった。

以上の結果より、用いた酸化物単独フラックスではフラックス中の陽イオンと原料中の Sr 及び Ba が置換してしまい目的の SBN 単結晶は得られなかった。

次に、 SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスについて検討した。この結果、方法Ⅰ及びⅡのいずれのフラックスにおいても、SBN 単結晶が得られた。しかし、方法Ⅰに比べて方法Ⅱで得られた結晶は幾分小さくまた、形状も良くなかった。これは、方法Ⅱの場合、充填したフラックスが昇温過程に完全には SrB_4O_7 及び BaB_4O_7 に変化せず、未反応物が残っていたためではないかと推定される。

SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスから得られた結晶の外観を図 2 の (a) に示す。この写真から分かるように、

結晶表面の性状は多くのヒビ割れが存在した。Whipps⁵⁾ が得た結晶も写真から判断すると同様の性状が認められる。最も良い結晶が得られた条件は、出発原料とフラックスの比が 1:1 で、保持温度 1300°C 、徐冷速度 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ のときであった。そのとき得られた結晶の大きさは、1 mm 角以上の大きさであった。また、色調は褐色を呈していた。この結晶は電気抵抗の測定が可能なものであった。

以上の結果から、SBN の良好な単結晶が得られたのは SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスを用いたときであることが明らかになった。このことより、以後の結晶の評価では、この混合フラックスを用いて得られた結晶により実験を行った。

3.2 結晶成長に及ぼす MgO 添加の影響

3.2.1 結晶形状

図2の(a)に示したように, SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスから得られたSBNの結晶は表面性状があまり良くなかった。そこで, MgO を添加することによってこれらの点を改良することを試みた。

図2の(b)に MgO を5 wt% 添加したときの結晶の顕微鏡写真を示す。無添加の図2の(a)と比較して, 厚み方向に薄くなっていることが分かる。また, 結晶の色は褐色から無色透明になった。

MgO の固溶量をEDXにより分析した結果, SBNに対して MgO を3.0 wt% 添加して育成した結晶の場合, 1.21 wt% の MgO を含有していることが明らかとなった。

これらの結果から, MgO を添加することにより割れは抑えられ, 色調も褐色から無色透明に変化した。色調の変化は酸素欠陥が減少したためと考えられる。

外観的には MgO 添加により割れの少ない結晶を得ることができた。しかし, 添加量の増加に伴いフラックスがガラス化し, 結晶がガラスに付着する割合が増加し

た。特に, 7.0 wt% の添加では結晶の取り出しができなかった。

3.2.2 格子定数

図3に(a) MgO 無添加, (b) MgO 添加 (5.0 wt%) で育成した結晶の粉末X線回折パターンを示す。これによると, (130), (140), (600) 及び (460) 面のピーク強度は MgO を添加すると大きくなるとともに低角度側にずれる傾向を示した。逆に, (221), (131), (412) 面ではピーク強度が小さくなるとともに高角度側に移動した。

X線回折の結果から, MgO 添加量の変化に伴って格子定数に変化が生じていると推測し, それを測定した。その結果を表2に示す。表から明らかのように, 無添加の結晶の格子定数の値は $a=12.455 \text{ \AA}$, $c=3.986 \text{ \AA}$ となり JCPDS (22-93) の $a=12.4 \text{ \AA}$, $c=3.93 \text{ \AA}$ と近い値を示した。また, MgO 添加量の増加とともに a 軸は長く, c 軸は短くなっていることが認められた。これを表2の無添加の結晶と比較してみると5.0 wt% 添加したもので a 軸に関して, 0.48% 増加し, c 軸では

Fig.3. X-ray diffraction patterns of SBN single crystal.
(a) undoped with MgO , (b) doped with MgO (5.0 wt%)

Table 2. The effect of amount of added MgO on lattice constant and tetragonality.

Amount of added MgO (wt.%)	Lattice constant a axis($\text{\AA}$)	Lattice constant c axis($\text{\AA}$)	Tetragonality c/a
0	12.455	3.986	0.320
1.0	12.477	3.966	0.318
3.0	12.498	3.950	0.316
5.0	12.515	3.909	0.313

Fig. 4. Conductivity of SBN single crystal as a function of temperature. (a) undoped with MgO, (b) doped with MgO (3.0 wt%)

1.93% 減少している。また、軸比では2.18%の減少が認められた。このように MgO 添加量の増加に伴い結晶歪が減少することから、自発分極も減少傾向にあるものと推測される。

3.2.3 直流抵抗率

図4に(a) MgO 無添加、(b) MgO 添加 (3.0 wt%) で育成した結晶の電気伝導度 σ の温度特性を示す。図4の(a)から明らかなように、100~200°Cの間で傾きの変化が認められた。このことから、この温度領域内にキュリー点が存在することが考えられる。そこで、DSCにより熱分析を行ったところ、95°Cにピークが現われた。これより、この結晶のキュリー点は95°Cであると推定した。しかし、この値はこれまでに報告されている値²⁾の115°Cと比較して20°C低くなっている。一般に、固溶体のキュリー点は、組成によって決まる。そこで、EDX分析によってその組成分析を行った。その結果、SrとBaの原子比は15:16であった。この組成

の場合キュリー点は115°Cより高くなるので組成のずれからキュリー点が下がったとは考えにくい。原因としては、結晶が褐色を呈していたことから酸素欠陥によるものか、あるいはEDX分析からでは検出できなかった微量の不純物による影響のどちらかが考えられるが明確ではない。なお、この結晶の室温での抵抗率は $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。更に、グラフの傾きから計算した見掛けの活性化エネルギーは、キュリー点以上の常誘電相で0.97 eV、キュリー点以下の強誘電相で0.16 eVとなった。

次に、図4の(b)より明らかなように、MgO 添加の場合、無添加の電気伝導度と比べ、全体に低い値を示している。これは固溶したMgOの持つ固有の抵抗が非常に高いためと酸素欠陥の減少によるものと考えられる。そのために、装置の都合上200°C以下の低い温度領域では電気伝導度を測定することができなかった。

4. 総 括

酸化物系フラックスを用いて、良好な SBN 単結晶の育成条件を検討した。また、得られた結晶の格子定数並びに直流抵抗率を測定した。それらの結果は次のように総括される。

(1) SBN 単結晶は SrB_4O_7 - BaB_4O_7 系混合フラックスから生成し、その大きさは最大 1 mm 角であった。

(2) 得られた SBN 単結晶のキュリー点は 95°C であった。室温での抵抗率は $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。また、見掛けの活性化エネルギーは、キュリー点以上の常誘電相で 0.97 eV、キュリー点以下の強誘電相で 0.16 eV であった。

(3) 出発原料に MgO を添加することにより、無色透明な SBN 単結晶が得られた。また、添加量の増加に伴い結晶の厚みは薄くなり、幅と長さは大きくなった。更に、格子定数も添加量の増加に従い a 軸は長く、 c 軸は短くなった。得られた結晶の直流抵抗率は無添加の結晶と比べて大きな値を示した。

(4) 酸化物単独フラックスでは SBN 単結晶は得られなかった。PbO の場合、 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 結晶が得られた。CuO では $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ と $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 結晶が得られた。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いた場合、結晶は $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ であった。

謝 辞 EDX 分析に関しては兵庫県立工業試験場の高谷泰之博士、並びに富田友樹氏の御協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 稲葉文男, 永井 淳, “オプトエレクトロニクス入門”, オーム社 (1986) p. 35.
- 2) P. V. Lenzo, E. G. Spencer and A. A. Ballman, *J. Appl. Phys. Lett.*, **11**, 23 (1967).
- 3) 藤井 知, 杉江他曾宏, 奥野仁樹, *Chem. Express*, **4**, 69 (1989).
- 4) 藤井 知, 杉江他曾宏, 奥野仁樹, 姫路工業大学研究報告, **41A**, 108 (1988).
- 5) P. W. Whipp, *J. Solid State Chem.*, **4**, 281 (1972).
- 6) 山本美喜雄, “結晶工学ハンドブック”, 共立出版 (1981) p. 832.
- 7) 鳳 誠三郎, “誘電体現象論”, 電気学会 (1978) p. 206.