PbTiO₃ 単結晶の育成と電気的性質に及ぼす SrO 添加効果

藤井 知・杉江他曾宏・高橋祐輔・小舟正文*

姫路工業大学工学部応用化学科, 671-22 姫路市書写 2167

*姫路工業大学大学院生産工学専攻, 671-22 姫路市書写 2167

Effect of SrO Addition on Growth and Electrical Properties of PbTiO₃ Single Crystals

Satoshi FUJII, Yosohiro SUGIE, Yuusuke TAKAHASHI and Masafumi KOBUNE*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi 671-22

*Engineering for Production Course, Graduate School, Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi 671-22

[Received September 13, 1990; Accepted January 24, 1991]

PbTiO₃ single crystals with SrO additive (<0.5 wt%) were grown by a flux cooling technique. The electrical measurements were carried out by using as-grown crystals of PbTiO₃ with 0.4 wt% SrO. In summary, (1) The addition of SrO remarkably effected on the crystal size and the yield of PbTiO₃. Especially, it was available for improving the crystal perfection of PbTiO₃. (2) The resulting crystals was platelet (1.6×1.6×0.2 mm) in shape and yellow-brown with highly transparent. (3) According to the X-ray diffraction, little change of axial ratio c/a was observed with increasing SrO content. (4) The arrhenius plot of σ_{dc} indicated that the conductivities were represented as the following equations; $\sigma=3.1 \times 10^3 \exp(-0.2/kT)$ [25°-150°C], $\sigma=3.1 \times 10^3 \exp(-1.5/kT)$ [150°-500°C]. (5) Above 300°C, the non-ohmic behaviour was observed in the I - V characteristic curves. And the threshold value V_H decreased with increasing temperature.

Key-words: PbTiO₃ single crystal, Flux cooling technique, SrO, Conductivity, I - V characteristics

1. 緒 言

チタン酸鉛 (PbTiO₃) は、ペロプスカイト型構造を有する強誘電体で、キュリー温度が約495°Cと高く、焦電特性に優れることから焦電形赤外センサー素子用材料^{1,2)}として注目されている。

PbTiO₃ 単結晶は、主として PbO をフラックスとしたフラックス徐冷法によって育成されているが、育成過程において結晶の成分である PbO が蒸発して結晶中に多くの鉛欠損を生じるため、完全性の高い単結晶を育成することは非常に困難とされている。PbTiO₃ 単結晶の育成に関する著者らのこれまでの研究^{3,4)}から、MgO を添加して結晶を育成すると、Mg が Pb と置換固溶して完全性の高い単結晶の得られることが明らかになった。MgO の添加効果は、結晶成長の促進ならびに結晶完全性の向上に顕著に認められたが、MgO の添加量の増加に伴って PbTiO₃ 結晶の軸比 (c/a) の減少することが分かった。これは、Mg のイオン半径が Pb の約半分と小さいためと説明される。したがって、Pb イオンとほぼ等しいイオン半径を有

する Sr イオンを固溶させることにより結晶の軸比の低下を少なくすることができるものと考えられた。

上記の考察をふまえ、本研究では添加物として SrO を用いて、Sr イオンを固溶した PbTiO₃ 単結晶の育成を試みた。また、得られた単結晶の電気的性質については、MgO を添加して得た単結晶⁵⁾のものとを比較検討した。

2. 実験方法

2.1 出発原料及びフラックス

出発原料は PbTiO₃ 微粉末 (山中セミコンダクター製, 99.9%) 及び SrCO₃ 粉末 (ナカライテスク製, 特級試薬) を SrO/(PbTiO₃+SrO)=0.1~0.5 wt% となるように所定量、混合粉碎し、これらをそれぞれ50 ml のふた付き白金るつぽに入れ、1450°C で1時間焼成して調製した。更に得られた粉末は200メッシュ以下に粉碎して用いた。この原料粉末は X 線回折法により同定した結果、PbTiO₃ 相であることを確認した。

フラックスとしては PbO 粉末 (ナカライテスク製, 特級試薬) を用いた。

2.2 単結晶の育成方法

出発原料とフラックスを、出発原料/フラックス (重量比) =0.339 となるように混合粉碎し、ふた付き白金るつぽ (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1100°Cまで加熱し、10時間保持後、10°C/h で室温まで徐冷した。フラックスと育成結晶の分離は希硝酸によりフラックスを溶解させ、汙過、洗浄後50°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 育成結晶の同定及び観察

得られた結晶は粉末 X 線回折装置を用いて同定した。また、結晶外形や状態観察には走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

育成結晶の室温における格子定数は、粉末 X 線回折法により高純度ケイ素粉末 (99.9%) を内部標準として、PbTiO₃ の (002), (200) 回折線より求めた。また、軸比は (c/a) として算出した。

育成結晶の組成は、試料を ICP 分析法によって定量し、

決定した。

2.4 電気的性質の測定

2.4.1 測定装置

電気的性質は、育成結晶の *c* 軸方向に垂直な両面に白金電極を蒸着し、小舟らの報告⁵⁾と同様な装置を用いて大気中で測定した。電気炉の温度制御は横河電機製プログラム調節計 (UP30) を用い、常温から500°Cの範囲で行った。温度測定にはクロメル-アルメル熱電対を用いた。一方、炉内のリード線及び電極は白金製とした。測定器にはアドバンテスト社の微小電流計 (R8340A) を用い、パーソナルコンピュータ (PC-9801F) により印加電圧を制御して電流値を測定した。

2.4.2 電流-電圧特性、 σ_{dc} 、 U_a 及び E_H の測定

強誘電体に直流電圧を印加すると、時間とともに減少する電流 I が測定される⁶⁾。すなわち、 I は (1) 式で表される。

$$I = I_{sp} + I_a + I_d \quad (1)$$

ここで、 I は観測電流、 I_{sp} は瞬間充電電流、 I_a は吸収電流、 I_d は平衡漏れ電流である。急激な温度変化による試料の破壊を防止するために、5°C/min の昇温速度で炉内の温度を所定温度にまで昇温させた後、電流値が上述の平衡漏れ電流に達するまで温度を一定に保持して電流測定を行った。このときの印加電圧 V と平衡漏れ電流 I_d の値から、(2) 式より電気伝導度 σ_{dc} (ohm⁻¹cm⁻¹) を求めた。

$$R = I_d / V$$

$$\sigma_{dc} = D / R \cdot S \quad (2)$$

ここで、 D は試料の厚さ (cm)、 S は試料の *c* 軸方向に垂直な断面積 (cm²) である。続いて、温度を一定にし、印加電圧を階段状に上昇させて、各印加電圧のもとでの平衡漏れ電流を測定し、電流-電圧曲線を得た。一般に、 σ_{dc} と T の間には (3) 式に示すアレニウス関係が成り立っている⁶⁾。

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-U_a / kT) \quad (3)$$

ここで、 σ_0 は無限大の温度における σ_{dc} 値、 k はボルツマン定数 (eV)、 T は絶対温度 (K) である。そこで、先に述べた σ_{dc} を (3) 式に代入して見掛けの活性化エネルギー

U_a (eV) を算出した。

本試料では後述のように、低電界領域において電流はオーム則に従うが、高電界領域になると電流がオーム則からはずれて非直線的増大を示す。この電流増大の始点の印加電圧を V_H とし、これを試料の厚みで除したものを E_H とした。

3. 結果と考察

3.1 SrO を添加した PbTiO₃ 単結晶の育成

3.1.1 SrO の添加効果

予備実験において SrO の添加量を 0.6 wt% 以上とした場合、結晶方位の不確かな微粒子状の結晶が得られたため、本実験では SrO の添加量の上限を 0.5 wt% とした。

2.2 節の実験方法に従い、SrO の添加量を 0.1~0.5 wt% の範囲で変化させて結晶を育成した結果を表 1 に示す。表から明らかなように、SrO の添加量が増加するに従って結晶寸法は小さくなる傾向にあった。収率においては、無添加の No. 1 が最高であったが、結晶完全性の観点から No. 5 及び No. 6 の結晶が特に良好であった。以上の結果から、SrO の添加効果は、結晶寸法及び収率に対しては抑制の効果として、結晶完全性において顕著に認められ

Table 1. Experimental data on the PbTiO₃ single crystals as a function of SrO content.

Condition:

Starting material/Flux=0.339 (weight ratio),

Heating rate=200°C/h.

Soaking temperature=1100°C, Soaking time =10h,

Cooling rate=10°C/h.

No.	SrO (wt%)	Yield (%)	Max.crystal size (mm)	Sieving analysis(%)				
				~3.0 (mm)	3.0~2.8 (mm)	2.8~2.0 (mm)	2.0~1.0 (mm)	1.0~ (mm)
1	0	64.3	5.5×5.5×1.3	88.7	6.0	8.1	6.6	—
2	0.1	55.8	—	20.1	16.4	20.7	38.4	4.2
3	0.2	60.0	5.0×5.0×0.8	2.9	8.5	4.7	31.9	29.6
4	0.3	54.1	2.5×2.5×0.4	—	—	—	15.9	84.1
5	0.4	50.5	1.6×1.6×0.2	—	—	—	9.5	90.5
6	0.5	50.1	1.0×1.0×0.2	—	—	—	0.3	99.7

Fig. 1. SEM photographs of PbTiO₃ single crystals. Added SrO: (A) 0 wt%, (B) 0.2 wt%, (C) 0.4 wt%

た。

3.1.2 育成結晶の同定及び観察

No. 1, 3 及び 5 の育成結晶の SEM 写真を図 1 に示す。図から SrO の添加量の増加に従って結晶外形の完全性の高くなっていることがわかる。また、本実験で得られた結晶は No. 1 では濃緑色、No. 2~4 では茶色でかつ不透明であったが、No. 5 及び 6 では透明度の高い黄褐色となった。また、いずれも粉末 X 線回折によりこれらの結晶は PbTiO_3 であることを確認した。図 2 は No. 5 ($\text{SrO}=0.4 \text{ wt}\%$) の結晶の反射ラウエスポットの写真である。入射 X 線は (001) 面に垂直であり、明確な対称点が示されている。更に写真の回折斑点の広がりから、本試料は歪の極めて少ない単結晶であることが確認された。また、結晶の成分を ICP 分析した結果、SrO を添加して得られた結晶すべてから Sr が検出され、SrO を $0.4 \text{ wt}\%$ 添加して得た結晶の組成は $\text{SrO}: 0.393 \text{ wt}\% \pm 0.001$, $\text{PbO}: 74.471 \text{ wt}\%$, $\text{TiO}_2: 25.512 \text{ wt}\%$ であった。すなわち、添加した SrO をすべて固溶していることが分かった。

3.1.3 格子定数及び軸比

得られた結晶の格子定数を測定し、SrO 添加量による

Fig. 2. Laue diffraction pattern of PbTiO_3 single crystal ($\text{SrO}=0.4 \text{ wt}\%$).

Fig. 3. Axial ratio of lattice constant vs. amount of added SrO on PbTiO_3 single crystals.

軸比の変化について調べた結果を図 3 に示す。SrO 無添加で得られた PbTiO_3 結晶の格子定数は $a=3.903 \text{ \AA} \pm 0.005$, $c=4.153 \text{ \AA} \pm 0.008$ で、その軸比 (c/a) は 1.064 である。図から、MgO を添加して得られた結晶の軸比⁴⁾は添加量の増加に伴って減少しているが、SrO を添加して得られた結晶では軸比の変化は見られない。これは、Sr イオンが A サイトの Pb イオンと置換型固溶するが、固溶する Sr イオンのイオン半径が Pb イオンとほぼ等しいために格子定数、軸比が変化しなかったものと考えられる。

以上の結果から、SrO の添加条件は結晶の大きさ及び結晶完全性の観点からは No. 5 が最適であると考えられる。したがって、以下の電気的性質の測定実験は No. 5 の SrO を $0.4 \text{ wt}\%$ 添加して得られた単結晶を用い、また、MgO ($\text{MgO}=0.6 \text{ wt}\%$) を添加して得られた単結晶⁵⁾と比較検討した。

3.2 電気的性質

3.2.1 電気伝導度 σ_{dc} の温度依存性

No.5 の試料及び MgO を固溶した結晶について σ_{dc} を測定し、アレニウスプロットをとった結果を図 4 に示す。図から、MgO を固溶した結晶はほぼ直線的な関係を示しているが、本試料においては非直線的であり、 σ_{dc} は広い温度範囲で MgO を固溶した結晶よりも低くなっていることが分かる。本試料の σ_{dc} の温度特性は 150° と 500°C を境に三つの領域に分けられ、各領域で良好な直線関係を示し、異なった傾きを有した。一般に常温から 150°C 付近までは低温部領域と呼ばれ、この領域では σ_{dc} は、結晶中の不純物の影響を強く受けるといわれている⁷⁾。本結晶では、この領域の σ_{dc} が 10^{-11} 以下の非常に低い値であることから、結晶中に固溶した微量の Sr イオンが、結晶を高抵抗化しているものと考えられる。一方、 500°C 付近における傾きの変化は、 PbTiO_3 のキュリー点が 495°C 付近にあることから、相転移による結晶構造の変化が σ_{dc} に影響しているものと考えられる。

3.2.2 見掛けの活性化エネルギー U_a

図 4 の各領域におけるグラフの傾きから、本試料の U_a を算出したところ、 $25^\circ \sim 150^\circ\text{C}$ では 0.2 eV , $150^\circ \sim 500^\circ\text{C}$

Fig. 4. σ_{dc} of PbTiO_3 single crystals as a function of temperature.

では1.5 eV, 500℃以上では0.6 eVであった. MgO 及び SrO を添加して得られた PbTiO₃ 単結晶の電気的諸定数を表 2 にまとめた. U_a の値はキャリアの種類や移動度に関係している. すなわち, U_a 値が小さい領域ではキャリアの種類や移動度がほとんど変化しないために温度変化に対して結晶の抵抗値が変化しにくいことを示している. したがって, 表中の U_a の値から, 本試料は低温領域において MgO を固溶した結晶よりも安定であるといえる. また, 室温における本試料の直流抵抗率 σ は MgO を固溶した結晶の約半分の値であったが, 600℃においては約60倍の高い値を有していた.

3.2.3 電流-電圧特性

No.5 の試料について電流-電圧特性を測定した結果を図 5 に示す. 図から明らかなように, 100°と200℃では電流は測定電圧範囲でオーム則に従うが, 300℃以上での測定は二つの領域に分けられる挙動となる⁸⁾. すなわち, 領域 1 は電圧と電流がオーム則に従う低電界領域であり, 領域 2 は観測電流がオーム則からはずれて非直線的に増大する高電界領域である. 図から, 本試料の各温度における V_H は300℃で50 V, 400℃で20 V, 500℃で2.5 Vであっ

Table 2. Additive content, ρ , $\sigma = \sigma_0 \exp(-U_a/kT)$, U_a and applied temperature range for various PbTiO₃ single crystals.

Quantity of Additive (wt%)	ρ		Direct current conductivity			
	R.T. ($\Omega \cdot \text{cm}$)	600℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\sigma = \sigma_0 \exp(-U_a/kT)$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	U_a (eV)	Temp. range (°C)	
MgO=0.5	5.3×10^{11}	53	$\sigma = 3.1 \times 10^9 \exp(-0.9/kT)$	0.9	25~600	
MgO=0.6	8.9×10^{11}	49	$\sigma = 3.4 \times 10^9 \exp(-0.9/kT)$	0.9	25~600	
SrO=0.4	3.5×10^{11}	2880	$\sigma = 3.1 \times 10^9 \exp(-0.2/kT)$	0.2	25~150	
			$\sigma = 3.1 \times 10^9 \exp(-1.5/kT)$	1.5	150~500	
			$\sigma = 3.1 \times 10^9 \exp(-0.6/kT)$	0.6	500~600

Fig. 5. I - V characteristics of PbTiO₃ single crystal (SrO=0.4 wt%).

Fig. 6. Temperature dependence of E_H for PbTiO₃ single crystals.

た. 本実験では印加電圧を最大で70 V としたため, 200℃以下では領域 2 は観測されなかった. したがって, これらの温度で領域 2 を観測するにはかなり高い電圧を印加する必要があると思われる.

3.2.4 絶縁破壊電界 E_H

電気絶縁性能を正しく評価するためには, V_H を試料の厚みで除した E_H を求める必要がある. 本試料と MgO を固溶した結晶について, 各温度における E_H 値を比較した結果を図 6 に示す. 図から, 本試料は MgO を固溶した結晶よりも高い値を有していた. これは Sr イオンの固溶が耐電気絶縁性能に有効であることを示唆している.

以上のことから, 本試料 (SrO=0.4 wt%) の単結晶を焦電形赤外線検出器用素子に適用するため, 分極処理をする際には T_c より高い温度 (約500℃) から室温までの温度域を, 約100 V/cm の直流電界を印加したまま徐冷する方法が考えられる. この方法によって分極を行うと, 試料の熱崩壊が避けられ, 歩留まりの改善がはかられると考えられる.

4. 総 括

フラックス徐冷法により SrO 添加量の異なった PbTiO₃ 単結晶の育成を行い, 得られた結晶について電気的性質を調べた. その結果はつぎのように総括される.

(1) SrO の添加効果は結晶の大きさ, 収率についても認められたが, 特に結晶形態の完全性の向上に顕著であった.

(2) SrO 添加量が0.4 wt% のとき育成された PbTiO₃ 結晶は黄褐色で高い透明度を有した単結晶であった. また, その結晶の大きさは, 最大で1.6×1.6×0.2 mm の板状晶であった.

(3) SrO 添加量の増加に伴う格子定数及び軸比の変化は見られなかった.

(4) SrO を0.4 wt% 添加した結晶の電気伝導度は, 室温から150℃までにおいて固溶した Sr イオンの影響を受け, 高抵抗化していることが分かった. また, 室温から500℃の範囲で σ_{dc} のアレニウスプロットはそれぞれ良好な直線性を示す二つの領域に分けられ, 得られた U_a 及び

σ は $25^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ において 0.2 及び $\sigma = 3.1 \times 10^3 \exp(-0.2/kT)$ で、 $150^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ においては 1.5 及び $\sigma = 3.1 \times 10^3 \exp(-1.5/kT) \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であった。 300°C 以上の温度での電流-電圧特性では一定のしきい値を有するオーミックな挙動を呈した。加えて SrO の固溶が耐電気絶縁性能に良好であることがわかった。

謝 辞 反射ラウエ写真は姫路工業大学金属材料工学科・岩崎 源助教授の、ICP 分析についてはタテホ化学工業(株) 分析センターの笠松茂男氏のご協力を得ました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 上田一郎, 小林 茂, 池上清治, *National Tech. Report*, **18**, 413-25 (1972).
- 2) N. Ichinose, Y. Hirano, N. 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) 小舟正文, 坂本千秋, 藤井 知, 杉江他曾宏, セラミックス論文誌, **96**, 935-41 (1988).
- 5) 小舟正文, 天川清士, 中山博史, 小野田光宣, セラミックス論文誌, **97**, 954-59 (1989).
- 6) 電気学会, “誘電体現詳論”, オーム社 (1973) p. 205.
- 7) 電気学会, “誘電体現詳論”, オーム社 (1973) p. 208.
- 8) 電気学会, “誘電体現詳論”, オーム社 (1973) p. 294.