

## 解説

## タングステン酸ビスマス単一分域結晶のフラックス育成と圧電特性

武田博明\*, 西田正弥, 阪口善紀, 西田貴司, 塩寄 忠

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 630-0192 奈良県生駒市高山町 8916-5

## Flux Growth and Piezoelectric Properties of Bismuth Tungstate Mono-domain Crystals

Hiroaki TAKEDA\*, Masaya NISHIDA, Yoshinori SAKAGUCHI, Takashi NISHIDA, Tadashi SHIOSAKI

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama, Ikoma, Nara 630-0192

Received April 19, 2007; E-mail: hiro-t@ms.naist.jp

Ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) single crystals have been grown by a slow cooling method below the phase transition (ferro- to paraelectric) temperature using  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  as a flux. We have obtained plate-like crystals with sizes up to  $\sim 1.0$  mm thick from the solidified solution. The crystals were mono-domain, yellow in color, and had well-developed smooth  $\{001\}$  faces. For changing the thickness of the BWO crystal, a trial growth was performed by the vertical-Bridgman (VB) method. For this method, Pt crucibles with different shapes were used. The crucible with a wedged tip bottom produced the BWO crystal with a thickness of over 4 mm along the crystallographic  $c$ -axis (perpendicular to the spontaneous polarization axis). The dielectric constants,  $\epsilon_{ij}$ , and electromechanical coupling factor,  $k_{33}$ , of the crystals were 60-100 and 36 % at room temperature, respectively. The resonance response revealed that the BWO crystals keep the piezoelectricity up to 400 °C.

Key Words: Bismuth Tungstate, Flux Growth, Mono-domain, Lithium Tetraborate, Piezoelectricity

## 1. はじめに

現在、広くエレクトロニクス分野で活躍している圧電材料の大部分は、ペロブスカイト型構造を有する  $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  三成分系のいわゆる PZT セラミックスである。この PZT セラミックスは 1953 年に合成され 1954 年に圧電性が発見されて以来、圧電材料の雄として半世紀以上も使われている。しかし、主成分として含まれている酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) は、圧電特性の高機能化に重要な役割を果たしているものの、廃棄処理問題に関して人体や環境への影響が懸念されている。また通常、強誘電体を用いた圧電デバイスはそのキュリー点  $T_c$  の半分程度までその特性を保つと云われており、PZT セラミックスでは  $T_c$  が 300~400 °C で使用限界温度は 200 °C 程度であるため高温環境下での使用には不向きである。そこで、我々は高温で利用できる圧電材料を目指し、ビスマス層状構造強誘電体 (Bismuth Layered-Structure Ferroelectrics: BLSF) の一つであり、高いキュリー温度 ( $T_c=940$  °C[1]) かつ大きい自発分極値 ( $40 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [1]) を有するタングステン酸ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : BWO) に着目している。これまで BWO に関して、その圧電特性を含め電気的特性評価はほとんど行われていない。これは BWO の高い  $T_c$  が同セラミックスに圧電特性を付与させるためのポーリング処理が困難であるためである。そこで、我々は BWO を単結晶化させ、その圧電特性を評価することにした。BWO 単結晶の育成に関し、代表的な融液成長法であるチョクラルスキー法を用いた場合、冷却過程での相転移に起因するクラック発生またマルチドメイン化等により良質な単結晶は得られない[2]。BWO は  $T_c$  と融点 (1080 °C) が近いいため、フラックス法により  $T_c$  以下で BWO 単一分域単結晶の育成が可能である。実際、これまで Table 1 に示すような作製報告例がある。しかし、これまで報告されたフラックスは、作製結晶が小さい、有毒性である、または不純物混入し高い

蒸気圧であるなどの欠点がある。そこで、我々は高品質結晶・安定成長が行えるバルク単結晶作製に適したフラックスの探索を行った。その際、毒性が低く、また構成元素が結晶中に固溶しないことを条件とした。見出したフラックス材を用いて BWO 単一分域結晶の育成、さらにブリッジマン法による大型化を試みている。本稿では、これまでの結晶作製の成果を含め、BWO 単一分域結晶の電気的特性について解説する[6-10]。

Table 1 Reports about flux growth of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  single crystals.

Flux materials	Crystals size (mm <sup>3</sup> )	Disadvantage	Ref.
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$3 \times 3 \times 0.2$	Thin Crystals	[3]
$\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{NaF}$	$10 \times 5 \times 1.0$	Harmful	[4]
$\text{NaVO}_3$	$20 \times 10 \times 1.0$	Incorporation of V into Crystals	[5]

## 2. 単一分域結晶の作製

## 2.1 予備成長実験と相図[6]

出発原料として、純度 4 N の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  粉末を使用し、BWO 組成となるよう所定量を秤量した。これらの粉末をアセトン中にて湿式混合し、十分に乾燥させた後、800 °C で 5 時間焼成することで BWO 相を得た。フラックス材として従来の報告に無い塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、メタホウ酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ )、四ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、四ホウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) とその水和物 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を選択した。ま

予備実験として BWO とフラックスのモル比 1:1 の粉末を用い、900 °C から 750 °C まで 4 °C・h<sup>-1</sup> で冷却し結晶作製を行った。その結果、NaCl-BWO 系、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-BWO 系、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-BWO 系でそれぞれ端成分の混合相が得られ、LiBO<sub>2</sub>-BWO 系では非晶質相からなることが分かった。また、フラックス除去が容易な NaCl をフラックスとして、BWO 粉末 0.01~1.0 mol% の濃度となるよう秤量して結晶作製を行ったが、BWO はほとんど NaCl 融液に溶けず、1 μm 以下の極微小結晶のみしか得られなかった。これらの結果から、フラックス材として Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(以下、LBO)および Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(以下、NBO)に絞り、二成分系相図の作成を行った。

詳細な結晶作製の準備段階として、フラックス材-BWO の二成分系の相図を示差熱分析(TG-DTA)および急冷法を用いて作成した。Fig.1 に DTA および急冷実験の結果から得られた BWO-LBO 二成分系相図を示す。BWO と LBO は共晶系を形成し、共晶温度 825 °C で BWO は約 60 mol% まで液と共存する。一方、BWO-NBO 二成分系でも同様な相図が得られ、このときの共晶点温度は 675 °C で BWO は約 70 mol% まで液と共存する。以上、BWO-LBO 系、BWO-NBO 系共に固溶体を形成しない共晶系であり、フラックス材として適しており、また  $T_c$  と液相線の交点の組成から共晶点の組成まで結晶作製できることが示された。

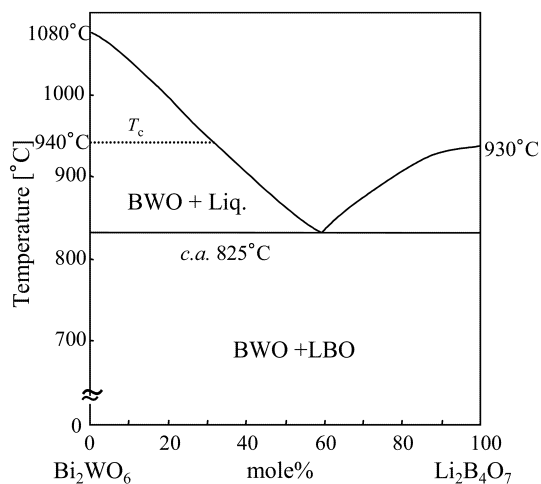


Fig.1 Phase diagram of the Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> binary system in air.

## 2.2 徐冷法による育成[6,7]

作成した相図を参考に、 $T_c$  である 940 °C の直下から 750 °C まで 2 °C・h<sup>-1</sup> で冷却し結晶作製を行った。Fig.2 に BWO-LBO, BWO-NBO 両系の各出発組成における BWO 作製単結晶の平均厚さ示す。BLSF はその結晶構造から{001}が発達した薄板状に結晶化しやすく、厚さを大きくすることが困難である。これまで報告されている厚さは最大 1 mm で、Table 1 に示したように NaVO<sub>3</sub>ならびに Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-NaF をフラックスとした結晶作製で得られている[4,5]。そこで我々も最大の厚さが得られる組成の探索を行った。両系とも BWO の濃度が高くなるにつれて結晶の厚さが増加するが(Fig.2), BWO 濃度が 80 mol% 以上になると成長結晶はマルチドメインとなった。BWO-LBO 系では、BWO 濃度が 70 mol% で 0.5 mm と一番厚い単一分域結晶が得られた。ここで LBO と NBO で比較すると、NBO の方が作製結晶の厚さが小さいことがわかる。相図によれば、BWO-NBO 系では  $T_c$  と共晶点温度の温度差  $\Delta T$  が 275 °C と、BWO-LBO 系の場合 ( $\Delta T$  =

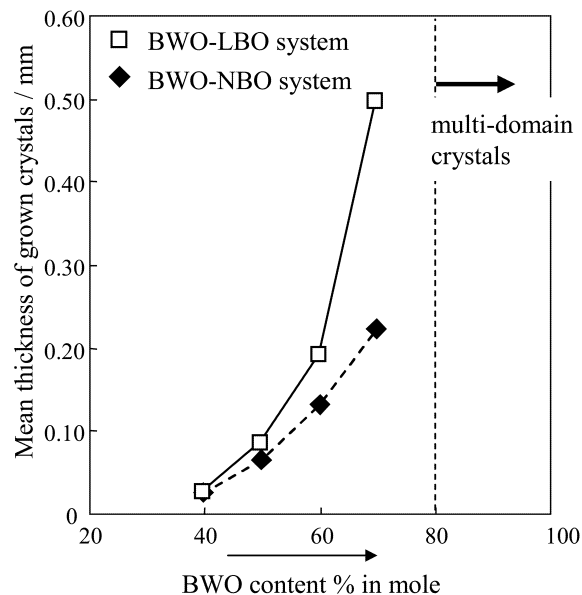


Fig.2 Thickness of the grown crystals as a function of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> content in Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> fluxes.

115 °C) に比べ大きいいため、より組成・温度制御がしやすく結晶作製に好条件であると考えられた。しかし、実験過程で NBO の融液粘性が LBO のそれより高いことがわかった。融液粘性が高い場合、冷却過程(結晶化過程)において物質循環(溶質移動)を低下させ、BWO 結晶化を阻害すると考えられるため、NBO より LBO の方がフラックス材として適している。

最大厚さが得られた BWO:LBO=70:30 mol% 比の混合粉末を用い、他の作製条件(降温速度、ルツボサイズ、溶液量)を検討し改めて作製を行った[7]。作製した BWO 単結晶を Fig.3 に示す。最大辺 10 mm、厚さ~1.0 mm で、{001}が発達した黄色を呈する透明な板状結晶が得られた。偏光顕微鏡下で結晶内部を観察した結果、成長縞は認められるもののドメイン構造は観察されない。また、{001}のエッチピット観察により将棋駒状のエッチピットが面内にその先端が同方向を向いていることが確認された(Fig.4)。以上のことから、作製した BWO 結晶は単一分域からなることを確認し、結晶成長

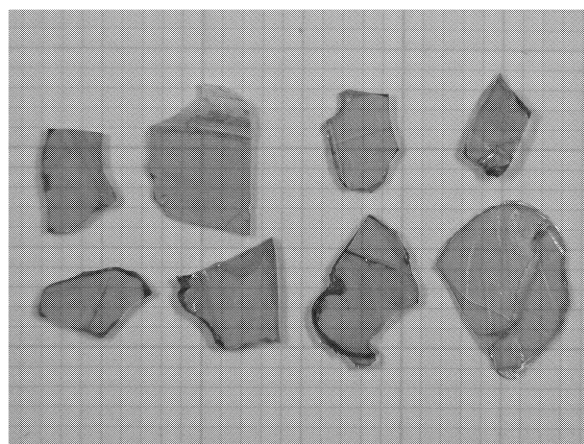


Fig.3 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> single crystals picked up from the solidified solutions (1 division = 1 mm).



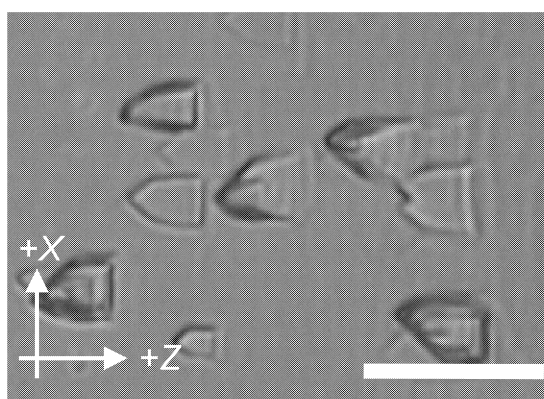


Fig.4 Surface morphology on +Y-cut surface of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  mono-domain crystal after immersion in 5 N  $\text{HNO}_3$  solution at 80 °C for 0.5 h. The photograph was obtained using a polarized microscope in the reflection mode. The marker represents 5 mm.

の開始が  $T_c$  より低かったことを確認した。LBO はこれまで報告されているフラックス ( $\text{NaF}$ [4],  $\text{NaVO}_3$ [5]) に比べ、毒性が低くフラックスの構成元素が結晶中に固溶しないという特長をもつ。

### 2.3 ブリッジマン法による育成[8,9]

BWO 単一分域結晶の大型化を狙い、ブリッジマン法による育成も試みている。Fig.5(a)に用いた垂直ブリッジマン炉のセッティングの概略図およびその装置を示す。原料組成は前述の厚さが最大となった組成 (BWO : LBO=7 : 3) である。Fig.5(b)は我々が本手法で試した様々なルツボ形状である。垂直ブリッジマン法ではルツボ下部から結晶化が生じるため、ルツボ底の形状は単結晶化を行うため非常に重要な因子である。これまで Fig.5(b)にあるような 3 種類のルツボを試みた結果、Pt 芯付の平底 (Type-A) および Pt 管を取り付けた円錐底のもの (Type-B) では薄板状 BWO 結晶の集合体のみしか得られなかった。一方、くさび形底のルツボ (Type-C) で透明な BWO 結晶を含んでいることが分かった。Fig.6 にこのくさび形底のルツボで得られた BWO 結晶 (Fig.6(a)) およびその断面図 (Fig.6(b), (c)) を示す。作製初期部のゾーン I (Fig.6(b)) では透明部分 (図中では黒色に見える) と不透明部分が観察された。作製終了に近いゾーン II (Fig.6(c)) では LBO をマトリックスとしたラメラ状の BWO 結晶が得られた。この結果は、BWO-LBO 二成分相図で得られる共晶点のみ存在し固溶体を形成しないという結果と一致する。透明な部分に対してラウエ X 線回折を行った結果、この透明部分は単結晶で、また  $\langle 001 \rangle$  方向が育成方向に対して垂直であることが分かった。さらに、その面に対する X 線回折プロファイル (Fig.7) から、BWO の 200 or 020 のピークのみが観察された。以上の X 線回折より、この BWO 結晶は  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 010 \rangle$  に成長しており、圧電定数  $d_{33}$  方位に対する厚さが 4 mm 以上を有することが分かった。これまで国内外であらゆる BLSF 結晶の作製が試みられているが、自発分極軸方向である圧電  $d_{33}$  方位に対する厚さは最大でも 1 mm 程度である[5]。我々は、これまで報告されている中で最大の厚みをもつ BLSF 単一分域結晶を得ることに成功した。この単一分域単結晶を取り出し、100 or 010 方向に対して電極を施し、周波数インピーダンス応答を調べると、作製結晶が小さく、試料の形がほぼ立方体のため圧電振動モードが特定できていないが、ポーリング処理を行わずに圧電性を有することを表す共振・反共振ピークが現れることがわかった。

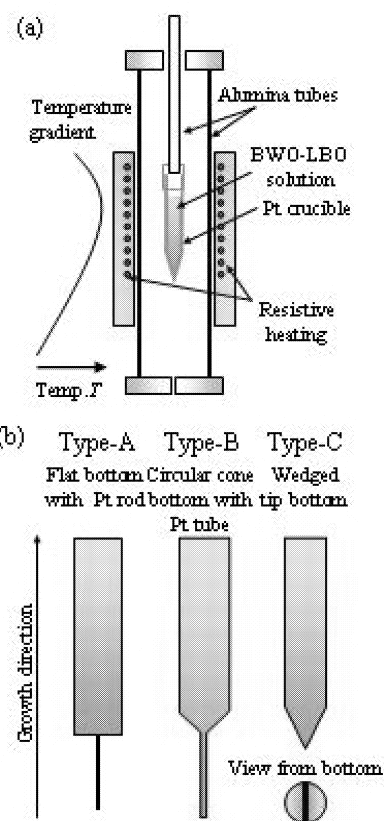


Fig.5 Schematic illustration of (a) furnace and (b) various crucibles used for vertical-Bridgman growth.

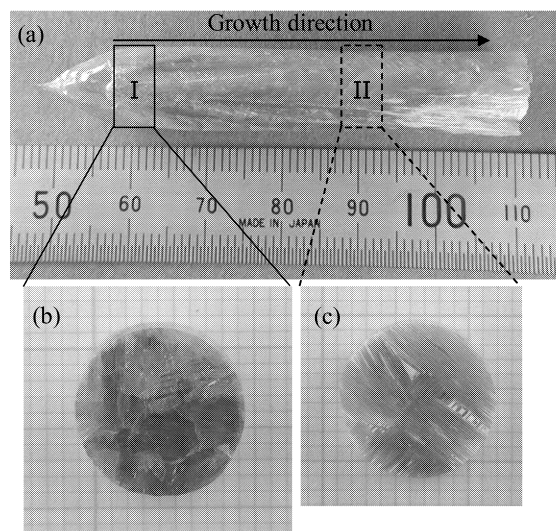


Fig.6 (a) As-grown  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  boule solidified using the type-C crucible, cross sections of (b) I and (c) II zones normal to the growth direction.

## 3. BWO 単結晶の結晶学的評価と圧電特性[7,10]

### 3.1 結晶形状と圧電軸との関係

圧電特性を評価する上で、まず結晶軸  $a, b, c$  と圧電軸 (電氣的直交座標軸)  $X, Y, Z$  の変換を行わなければならない。

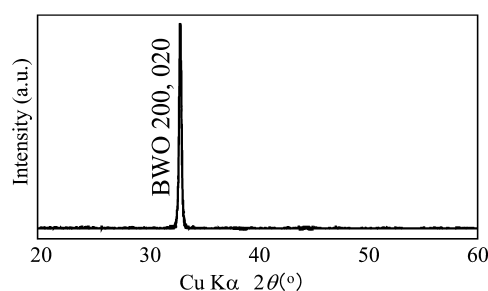


Fig.7 X-ray diffraction pattern observed on the cross section of zone I shown in Fig.6(b).

結晶軸と圧電軸の対応関係は結晶の属する点群に依存する。このことは、*IEEE Standard on Piezoelectricity*[11] に記述されており、BWO が属する点群  $mm2$  では、結晶軸  $a, b, c$  に関わらず分極軸を  $Z$  軸とする。その後  $X$  と  $Y$  軸は、残りの結晶軸で格子定数が小さい方を  $X$  軸と取ると定められている。これを基に、BWO での結晶軸と圧電軸の対応は、自発分極軸である  $a$  軸と  $Z$  軸、 $b, c$  軸で格子定数が小さい  $b$  軸と  $X$  軸、そして残りの  $c$  軸と  $Y$  軸となる。フラックス法で作製した BWO 結晶は  $\{001\}$  ( $c$  面) が発達した板状を呈する、すなわち面内に自発分極軸である  $a$  軸および非分極軸である  $b$  軸が存在する。ここで、BWO 結晶の格子定数が  $a = 5.456 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.424 \text{ \AA}$  とほぼ同じであるために[1], ラウエ X 線回折のみでは結晶軸を決定することができない。そこで、 $c$  面のエッチピット形状および基板のインピーダンス周波数特性の違いから結晶軸、圧電軸を同定し、さらにスクイズテスト[12]により圧電の極性判定を行った。圧電軸を基にすると BWO の点群は  $2mm$  と表され、 $a$  軸が 2 回対称軸を含み、その軸方向にのみ鏡面をもつ。インピーダンス周波数特性評価から  $c$  面に現れる将棋駒状のエッチピットの頂点から底辺に向かう方向が自発分極方位である  $a$  軸方向であり、スクイズテストによりその方向が  $+Z$  軸で圧電定数  $d_{33}$  方位であることが明確になった。これらの結果をまとめたものが Fig.8 に示す  $c$  面に現れる将棋駒状のエッチピット (Fig.4) と結晶軸、圧電軸の関係であり、この関係を明らかにしたことで結晶の方位カット (切断加工) が容易に行えるようになった。

### 3.2 圧電特性[10]

前述したように BWO は点群  $mm2$  に属するため、それぞれ独立な材料定数が誘電率 3 個、弾性定数 9 個、圧電定数 5 個の計 17 個存在する。その材料定数を求めるカット方位は Nanamatu ら[13]により記されているが、作製した BWO 結晶は板状であるために、同氏らが提唱した基板のうち作製が困難なカットが存在した。そこで新たに必要なカット面を検討することにより、全ての材料定数を決定できた[10]。例として、Fig.9 に棒の縦効果伸び振動モードにおけるインピーダンス周波数特性を示す。位相 ( $\theta$ ) が  $88^\circ$  とほぼ飽和しており、電気機械結合係数  $k_{33} = 36\%$ ,  $d_{33} = 27 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  という結果が得られた。誘電率  $\epsilon_{ij}^T/\epsilon_0$  ( $ij = 11, 22, 33$ ) はそれぞれ 100, 70, 70[-]であり、誘電損失  $\tan\delta$  は全ての方向に対して  $1\%$  以下と低損失であることがわかった。電気機械結合係数  $k_{33}$  の値は  $36\%$  と他の BLSF に比べ大きい (Table 2)。また BLSF の特長である大きな電気機械結合係数の異方性[14]に関して、 $k_{33}/k_{32}$  は  $7.5$  と大きいのにに対し、BWO 結晶では  $k_{33}/k_{31}$  は  $1.5$  と小さいことがわかった。

圧電特性の温度依存性を評価し、BWO は振動モードによらず、その圧電特性が  $400^\circ\text{C}$  程度まで保たれることがわか

った (Fig.10)。これは PZT セラミックスと比較して結合係数は PZT セラミックスの  $67\%$ [17]に及ばないものの、使用限界温度が PZT の  $200^\circ\text{C}$  に対し、BWO 結晶は  $400^\circ\text{C}$  まで使用できることを示している。また室温において材料定数の温度係数を算出したところ、比較的安定した特性 ( $T_f = 100 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ) を示した。BWO は大きな電気機械結合係数  $k_{33}$  と高温用圧電材料の中では大きな圧電定数  $d_{33}$  を有するという特長を生かし、さらに高  $T_c$  であるという特徴から、高温環境下で作動する圧電トランスや圧電センサへの応用の可能性は十分にあると考える。

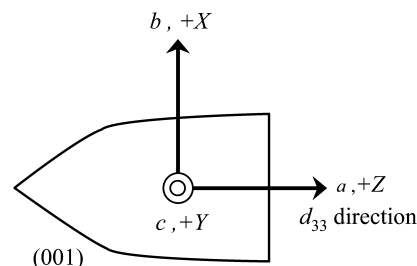


Fig.8 Relationship between the etch pit shape and the crystallographic  $abc$  - rectangular  $XYZ$  axes. The  $+X$ ,  $+Y$  and  $+Z$  axes are defined according to ref.[11].

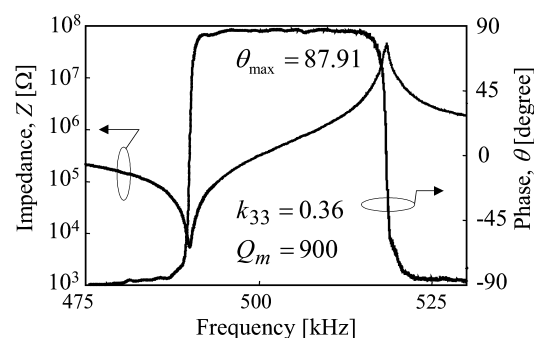


Fig.9 Impedance response of thickness-extensional vibration.

Table 2 Comparison of  $k_{33}$  value in BLSFs with high  $T_c$ .

Materials	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$k_{33}$ (%)	Ref.
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ mono-domain crystal	940	36	-
$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics <sup>a</sup>	780	12.4	[15]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics <sup>b</sup>	675	25.5	[14]
$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.95}\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics <sup>b</sup>	660	40.0	[16]

<sup>a</sup> Ordinarily sintered samples <sup>b</sup> Hot-forged samples

### 4. おわりに

本稿では、BLSF の一つであるタングステン酸ビスマス (BWO) に関して、新規フラックス材を用いた徐冷法により BWO 単一分域結晶を作製し、その圧電特性を明らかにした。BWO 結晶は  $400^\circ\text{C}$  まで圧電特性を保ち、また比較的大きい結合係数を有するため、高温用圧電材料として十分魅力があ

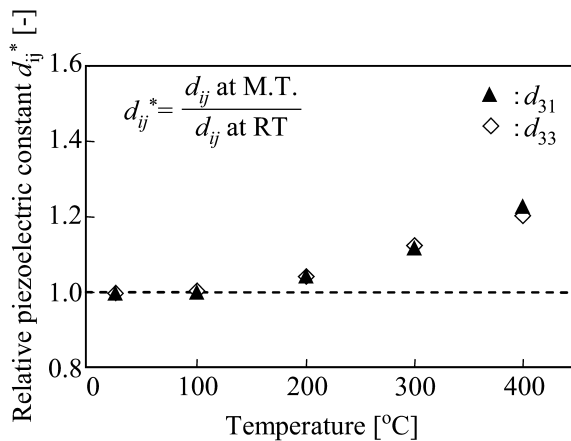


Fig.10 Temperature dependences of a piezoelectric constant  $d_{ij}^*$  of the BWO crystal.

る。最後に今後の課題と展望について述べる。今後、BWO単一分域結晶の実用化やより高精度な材料定数評価を目指すためには、結晶のさらなる大型化が不可欠である。その1つの方策として、電界を印加しながら結晶を育成するという方法がある[18]。この方法によれば、ニオブ酸リチウム結晶をチョクラルスキー法で育成した際に、電場を印可させ、作製結晶が冷却過程において  $T_c$  を通過する際に、その分極軸が電界方向に揃うことで、マルチドメイン化やクラックが生じず単結晶を得ている。現在、我々は本作製手法を発展させ、電場印可装置を附置した垂直ブリッジマン法やトップ・シード法により、デバイス応用を見据えた 1 cm サイズのバルク単結晶化を試みている。

#### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究 438「ブレイクスルーを生み出す次世代アクチュエータ」公募研究(課題番号 17040020 及び 19016018)の援助のもとに

遂行された。記して謝意を表する。

#### References

- 1) R. W. Wolfe, N. E. Newnham, M. I. Kay, *Solid State Comm.*, **1969**, 7, 1797.
- 2) H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz, A. Kockel, *Ferroelectrics*, **1972**, 4, 51.
- 3) A. G. L'eprevier, D. A. Payne, *J. Cryst. Growth*, **1981**, 54, 217.
- 4) K. Muramatsu, A. Watanabe, M. Goto, *J. Cryst. Growth*, **1978**, 44, 50.
- 5) V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1986**, 93, 57.
- 6) H. Takeda, T. Nishida, S. Okamura, T. Shiosaki, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 2731.
- 7) H. Takeda, M. Nishida, T. Nishida, T. Shiosaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* (in press).
- 8) H. Takeda, M. Nishida, T. Nishida, T. Shiosaki, *Proc. 1st Symp. on Next-Generation Actuators Leading Breakthroughs*, **2006**, 177.
- 9) M. Nishida, H. Takeda, T. Nishida, T. Shiosaki, *Key Eng. Mater.* (in press).
- 10) M. Nishida, Y. Sakaguchi, H. Takeda, T. Nishida, K. Uchiyama, T. Shiosaki, *Proc. Inter. Symp. Appl. Ferro. XVI* (in press).
- 11) *IEEE Standard on Piezoelectricity*, ANSI/IEEE Std 176-1987, **1987**, 1.
- 12) Y. Ninomiya, *NHK Gijyutsu-Kenkyu*, **1972**, 24, 215 [in Japanese].
- 13) S. Nanamatsu, K. Doi, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1972**, 11, 816.
- 14) T. Takenaka: PhD. thesis, Faculty of Engineering, Kyoto Univ., **1984** [in Japanese].
- 15) M. Matsushita, R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura, T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 7164.
- 16) T. Takenaka, K. Sakata, *Ferroelectrics*, **1989**, 94, 175.
- 17) B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, **1971**.
- 18) K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, **1966**, 27, 989.