



# (1-x)K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-xBa(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)O<sub>3</sub> 圧電体セラミックスの 2 相共存領域における結晶構造解析

菅 章紀, 大西 良  
名城大学大学院理工学研究科

キーワード : 圧電体材料, モルフォトロピック相境界, 結晶構造解析

## 1. 背景と研究目的

現在、非鉛 KNN 系圧電体セラミックスにおいて、圧電特性の向上を目指し、様々な組成系において材料探索が行われ、結晶構造が異なる相が共存するモルフォトロピック領域の存在が圧電特性の向上に重要な役割を果たすことが知られている。本研究では室温にて斜方晶系ペロブスカイト構造を持つ K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>(KNN)に立方晶系の Ba(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)O<sub>3</sub>(BLN)を添加した(1-x)KNN-xBLN において、正方晶/斜方晶の 2 相が共存し、その領域では圧電定数  $d_{33}$  が向上することを明らかにしている。さらにその組成での誘電率の温度依存性は、KNN とは異なる挙動を示し、温度変化に伴う正方晶/斜方晶の割合の変化が寄与しているものと思われる。しかし、その 2 相の生成割合や共存領域は明らかでなく、その事を明らかにすることは、圧電特性を評価する上で極めて重要である。そこで本研究では、温度変化に伴う粉末 X 回折測定を行い、リートベルト解析により 2 相共存状態を評価した。

## 2. 実験内容

高純度試薬を用いて固相反応法を用いて合成した 0.99KNN-0.01BLN( $x = 0.01$ )に対して、温度変化に伴う 2 相共存状態を明らかにするために、室温~450°Cの温度域において粉末 X 線回折測定(BL5S2)を行い、リートベルト法[1,2]を用いて結晶構造の精密化を行った。これまでの予備的検討の結果より、室温~200°Cまでは斜方晶( $Amm2$ )と正方晶( $P4mm$ )の 2 相モデルを用いて構造解析を行い、精密化されたパラメータより斜方晶( $Amm2$ )と正方晶( $P4mm$ )の生成割合を求めた。また 225°C以上の温度域においては、正方晶の結晶構造モデルを用いて精密化を行った。

## 3. 結果および考察

Fig.1 に室温~200°Cの温度域において 2 相共存モデルにて精密化した 0.99KNN-0.01BLN の斜方晶と正方晶の生成割合を示す。室温における斜方晶と正方晶の生成割合は 62.9%と 37.1%であり、温度の上昇に伴い斜方晶の生成割合は減少するのに対し、正方晶の割合は増加傾向を示すが、175°Cまでの温度域ではその変化量は緩やかであり、斜方晶が比較的多い状態で存在することが明らかとなった。しかしながら、Fig.1 から明らかのように、175°C~200°Cにおいてこれらの相の生成割合は急激な変化を示し、斜方晶の生成割合の急激な変化は、0.99KNN-0.01BLN 中の斜方晶の正方晶への相転移によるものと思われ、この傾向は DSC における比熱の変化や高温ラマン測定による  $A_{1g}$  モードの変化とも一致する。相の生成割合の変化から、BLN を添加した KNN では、175°Cまで比較的安定した 2 相共存状態にあることが明らかとなり、圧電特性の温度安定性が期待できる。

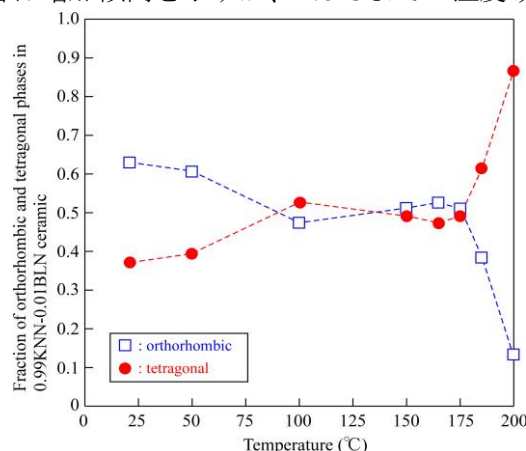


Fig.1. 0.99KNN-0.01BLN における斜方晶と正方晶の生成割合の温度依存

## 4. 参考文献

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [2] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).