



粉末 X 線回折による非鉛系 KNN 系圧電体材料の結晶構造解析

菅 章紀, 大西 良
名城大学大学院理工学研究科

キーワード：非鉛圧電体材料，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

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)をベースとした非鉛系圧電体セラミックスにおいて、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。本研究では斜方晶系のペロブスカイト構造を持つ KNN に立方晶系の $Ba(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ (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。また誘電率の温度依存性は、KNN とは異なる挙動を示し、前回の室温から 200°C までの領域における粉末 X 線回折とリートベルト解析により、正方晶/斜方晶の生成割合を明らかにし、誘電率の温度依存と密接に関係していることを明らかにした。本研究では、この組成において 200°C 以上の温度域における粉末 X 線回折測定と結晶構造解析を行い、 $(1-x)KNN-xBLN$ における室温~450°C における結晶構造の変化について検討した。

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、200~450°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、200°C 以上の温度域では正方晶($P4mm$)の構造モデルを用いて構造解析を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に前回の実験で得られた 2 相共存領域における正方晶と斜方晶の格子定数と、本実験で精密化された 200°C 以上における正方晶の格子定数の温度依存を示す。2 相共存モデルにて精密化した 0.99KNN-0.01BLN の斜方晶の格子定数について、格子定数 a, c は温度に対し増加傾向を示し、格子定数 b は減少傾向を示した。一方、正方晶の格子定数は温度の上昇に伴い、200°C までは僅かな増加を示したが、200°C~225°C において格子定数 a は急激な増加を示した。この温度域での斜方晶と正方晶の格子定数の急激な変化は、0.99KNN-0.01BLN セラミックス中の斜方晶の正方晶への相転移と密接に関係しているものと思われる。DSC における比熱の変化や高温ラマン測定による A_{1g} モードの変化からも示唆される。さらに 250°C 以上では正方晶における格子定数 a は減少するのに対し、格子定数 c は増加傾向を示し、立方晶に構造が近づくことが明らかとなった。

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).

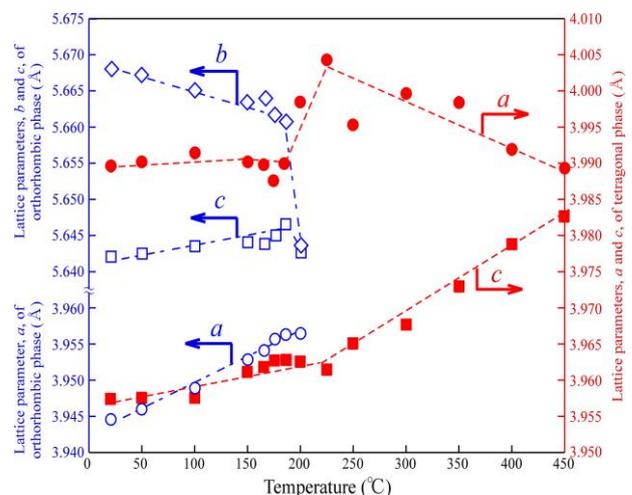


Fig.1. 0.99KNN-0.01BLN における斜方晶と正方晶の格子定数の温度依存