

**Rietveld・MEM解析による(K,Na)NbO₃系強誘電体の
結晶・電子構造の検討**
**Investigation on Crystal and Electronic Structures of
(K, Na)NbO₃-based Ferroelectrics by Rietveld and MEM Analyses**

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 濱田 泰彰^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuaki Hamada^b

^a東京理科大学, ^b(株)ユーテック
^aTokyo University of Science, ^bYoutec Co., Ltd.

ペロブスカイト型構造を有する(K, Na, Li)(Nb, M)O₃ (M=W, Ta, Mo, V)の結晶・電子構造を詳細に検討するため、放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析および最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布の解析を行った。その結果、Li 組成の増加が(Nb, M)O₆ 八面体の歪みと (Nb, M)-O 間の電子密度に顕著な影響を及ぼすことが明らかになった。

キーワード： (K, Na)NbO₃、強誘電・圧電体、回折測定、結晶構造、電子密度分布

背景と研究目的：

ペロブスカイト型構造を有する(K, Na)NbO₃系材料は、高いキュリー温度をもち、優れた圧電特性を示すことから、Pb(Zr, Ti)O₃を代替する材料の1つとして着目されている[1]。しかし、問題点として、作製段階でアルカリ金属が揮発しやすく、それに伴う酸素空孔の生成により絶縁性が低下することがあげられる。このような背景から、当研究室ではNbを高価数のカチオンで置換し、酸素空孔の生成を抑制することを試みている。その結果、このような置換により圧電・強誘電特性が改善されることを明らかにしている。また、アルカリ金属の一部をLiにした(K, Na, Li)NbO₃においても特性の改善が報告されている[2]。これらの置換は結晶構造にも大きな影響を及ぼしており、その組成や温度により強誘電相として単斜晶、斜方晶、正方晶が存在することが示唆されている。したがって、(K, Na)NbO₃系材料における優れた強誘電・圧電特性の要因を明らかにし、新規材料を開発するためには、精密な結晶構造解析が必要不可欠である。また、結晶構造の歪みをもたらす原子の変位は、原子間の結合性の影響を強く受けるため、電子密度分布による結合性の評価も極めて重要となる。

このような背景から、本研究では(K, Na)NbO₃とアルカリ金属の一部をLiとした(K, Na, Li)NbO₃に着目し、これらの材料のNb⁵⁺を5価あるいは6価のカチオン(W⁶⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺)で部分置換した試料を合成した。これらの試料について、置換種と置換量が強誘電・圧電特性に与える影響を検討するとともに、放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 法および最大エントロピー法(MEM)により結晶・電子構造を解析した。得られた結果をもとに、結晶・電子構造と強誘電・圧電特性の相関関係を考察した。

実験：

各試料は固相法により合成した。また、強誘電・圧電特性を評価するため、焼結は放電プラズマ焼結(SPS)法により行った。得られた試料は事前に実験室系の X 線回折測定により相の同定を行い、ICP 発光分光分析および原子吸光法により金属成分の組成を決定した。また、*P-E* ヒステリシスループおよび誘電率の温度依存性を測定し、強誘電特性を評価した。圧電特性については、*d*₃₃メータを用いた評価を行った。

各試料の結晶構造を精密化し、電子密度分布を可視化するため、試料をリンデマンガラスキャピラリー(直径 0.3 mm)に充填し、放射光 X 線回折パターン(BL19B2)を室温で測定した。精密化した結晶構造から、(Nb, M)O₆ 八面体(M=W, Ta, Mo, V)の歪みと自発分極を算出し、置換種・置換量が結晶構造に与える影響を詳細に議論した。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定より、合成した試料は置換種に依らずペロブスカイト型構造の単一相に帰属できたが、組成により 45°付近(Cu K α 線)の回折ピークの形状に顕著な変化が見られ、結晶構造が変化していることが示唆された。また、組成分析の結果、アルカリ金属の揮発が若干見られるものの、ペロブスカイト型構造の B サイトを占有する元素については組成を制御できていることがわかった。これらの試料について強誘電特性を評価した結果、Li 置換により残留分極が増加し、Nb の一部を W で置換すると、さらに残留分極が増加することが明らかになった。キュリー温度については、Li 置換により上昇したが、Li 置換体に W を置換すると低下する傾向が見られた。

このように置換量および置換種が強誘電特性に影響していることが明らかになったため、放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行い、結晶構造を詳細に検討した。その結果、(K_{0.45}Na_{0.55-x}Li_x)NbO₃ については x=0~0.02 では斜方晶(空間群:Am m 2)の単一相であるが、x=0.04~0.07 の組成においては斜方晶(空間群:Am m 2)と正方晶(空間群:P4 mm)の二相が共存していることが示唆された。また、Li 置換量の増加に伴い、正方晶の割合が増加していた。さらに、斜方晶の相に着目すると、Li 組成が増加するにつれて常誘電相からの Nb サイトの変位が顕著になり、自発分極が増加することが明らかになった(Fig. 1)。このことが、Li 置換により残留分極が増加した一因と考えられる。さらに、MEM による電子構造解析から、Li の置換により Nb-O1 間の電子密度における鞍部の値が増加することがわかった(Fig. 2)。このことは共有結合性の増加を示唆しており、このような結合性の変化が Li 置換によるキュリー温度の上昇と関係していると考えられる[3, 4]。

(K, Na, Li)(Nb, W)O₃ についても同様に結晶・電子構造解析を行った結果、W 置換により(Nb, W)O₆ 八面体の歪みが増加することが明らかとなった。また、W 置換体においても、Li 置換が(Nb, W)-O 間の電子密度の増加をもたらすことが示唆された。このような結晶・電子構造の変化が、W 置換した(K_{0.45}Na_{0.55-x}Li_x)(Nb_{1-y}W_y)O₃ においてキュリー温度が増加した要因と考えられる。

今後の課題：

現在、他の置換体についても同様の解析を行っている。得られた結果をもとに、置換種が結晶・電子構造に与える影響を検討し、強誘電・圧電特性との相関関係を考察していく。

参考文献：

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al., *Nature*, **42**, 84 (2004).
- [2] K. Higashide, K. Kakimoto, H. Ohsato, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 4107 (2007).
- [3] Y. Idemoto, T. Ito, N. Kitamura, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3906 (2012).
- [4] Y. Idemoto, T. Ito, N. Kitamura, et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 1223 (2012).

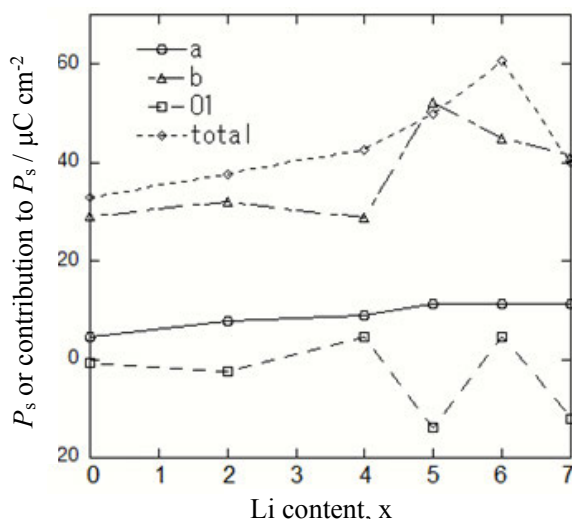


Fig. 1. Contribution from each site to spontaneous polarization (P_s) of (K_{0.45}Na_{0.55-x}Li_x)NbO₃ ($x=0\sim 0.07$): “a” and “b” mean contribution from (K, Na, Li) site and Nb site, respectively.

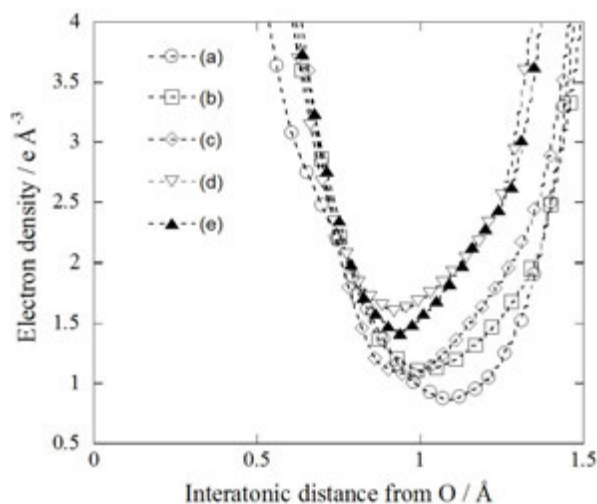


Fig. 2. Line profiles of electron-density distribution of Nb-O bonds in (K_{0.45}Na_{0.55-x}Li_x)NbO₃: (a)x=0, (b)x=0.04, (c)x=0.05, (d)x=0.06, (e)x=0.07.