

 <p style="text-align: center;">MLF Experimental Report</p>	提出日(Date of Report) 2020/03/26
課題番号(Project No.) 2018PM0006 実験課題名(Title of experiment) (K, Na)NbO ₃ 系圧電・強誘電体における結晶構造の組成依存 実験責任者名(Name of principal investigator) 井手本 康 所属(Affiliation) 東京理科大学	装置責任者 (Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2019/02/15-16 2019/03/07-08 2019/03/23

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>圧電性・強誘電性を示す材料は多くの工業製品で利用されており、特に Pb(Zr, Ti)O₃ が幅広く実用化されているが、環境負荷の観点から代替材料の開発が進められている。その 1 つとしてペロブスカイト型構造を有する (K, Na)NbO₃ が精力的に研究されており、合成法（特に焼結プロセス）の最適化が検討されている。また、(K, Na)NbO₃ は Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ などを固溶することにより特性が変化することも報告されている。しかし、合成法や固溶による結晶構造の変化については不明な点が多く残されている。</p> <p>そこで本研究では様々な条件で合成した (K, Na)NbO₃ およびその固溶体に着目し、中性子回折データを用いた Rietveld 解析により、結晶構造を詳細に検討することを目的とした。</p>
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

組成が異なる (K, Na)NbO₃ および (K, Na)NbO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})MO₃ (M=Ti, Zr) 系固溶体

2.2 実験方法(Experimental procedure)

各試料を固相法により合成した。なお、(K, Na)NbO₃ を母体とする材料は難焼結性であるため、焼結助剤として CuO (0~6 wt%) 添加し、放電プラズマ焼結 (SPS) により焼結体を得た。得られた試料について X 線回折測定による相の同定と ICP 発光分光法による組成分析を行った。また、*P-E* ヒステリシスループ測定により強誘電特性を評価し、*d*₃₃ メーターを用いて圧電特性を評価した。

結晶構造を検討するため、中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC) を室温で行った。得られたデータ (BS バンク) を用いて結晶構造を精密化 (Z-Rietveld) し、(Nb, M)O₆ 八面体の歪みと自発分極を算出した。これにより結晶構造と圧電・強誘電特性の関係を検討した。

3. 実験結果及び考察 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

焼結助剤として CuO を添加したため、まず CuO 添加が結晶構造に及ぼす影響を検討した。一例として、Fig. 1 に $K_{0.45}Na_{0.55}NbO_3$ の Rietveld 解析パターンを示す。解析には直方晶(空間群 $Amm2$)のペロブスカイト型構造を用い、占有率の初期値として ICP 発光分光分析で求めた組成比を用いた。各サイトの座標、酸素の占有率、原子変位パラメータはできるだけ可変にし、K と Na の座標と原子変位パラメータは等しくなるように制約をかけて精密化を行った。その結果、Fig. 1 に示すように比較的良好なフィッティングが得られた。そこで、CuO 添加後の試料についても同様にして Rietveld 解析を行った。

得られた結晶構造パラメータから、 NbO_6 八面体について結合長の歪み δ と結合角の歪み ϕ を算出し、自発分極(P_s)を求めた。その結果、いずれの試料においても Nb サイトの自発分極への寄与が大きく、各歪みパラメータと P_s において CuO 添加による大きな変化は見られなかった。このことは焼結助剤の添加が母体の結晶構造に大きな影響を及ぼさないことを示しており、CuO が適切な焼結助剤であることが実証された。

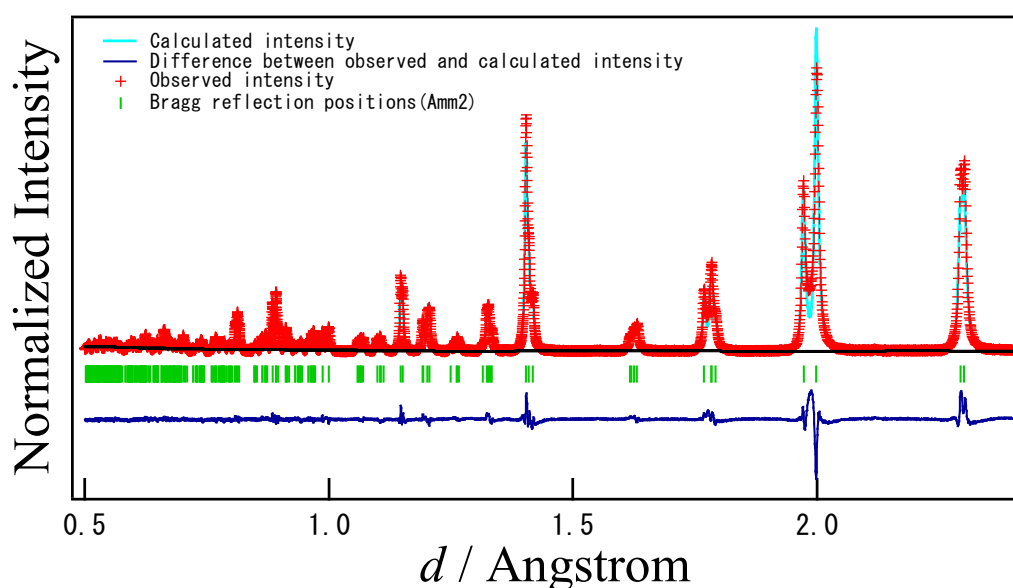


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $K_{0.45}Na_{0.55}NbO_3$. The plus marks show observed neutron diffraction intensities and the solid line represents calculated intensities. The vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

4. 結論(Conclusions)

非鉛系圧電・強誘電体材料として期待されている $(K, Na)NbO_3$ に着目し、中性子回折データを用いた Rietveld 解析を行った。その結果、いずれの試料も直方晶ペロブスカイト型構造で良好なフィッティングが得られた。また、得られた結晶構造パラメータから、Nb サイトの自発分極への寄与が大きく、無機系の焼結助剤である CuO を添加しても歪みパラメータや自発分極に大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。これらのことから、CuO が $(K, Na)NbO_3$ の焼結体の緻密化に有効な助剤であることがわかった。