

圧電性 Li 固溶(Na, K)NbO₃における Nb 周囲の局所構造解析 Local Structure Analysis of Piezoelectric Li substituted (Na, K)NbO₃

西 智広, 加藤 直樹, 金子 亮介, 下野 義人, 籠宮 功, 柿本 健一
名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

T. Nishi, N. Kato, R. Kaneko, Y. Shimono I. Kagomiya and K. Kakimoto
Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

Li を固溶させたニオブ酸ナトリウムカリウム ($x\text{LiNbO}_3\text{-(1-x)Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, LNKN)は、広い温度範囲(室温~約 350°C)で、高い圧電特性の維持が可能である[1]。したがって、自動車のエンジンルームなどに要求される高温環境下で利用可能な鉛フリー圧電体への応用が期待できる。この Li 固溶による NKN の圧電特性の向上には、強誘電性自発分極の起源となる NbO₆ 八面体ユニットの非対称性(正八面体からのずれ)が特に重要な因子であると考えている。すなわち、LNKN における圧電特性の向上には、あきらかに NbO₆ 周囲の局所歪みが関与している。しかし、その直接関与する局所歪みについて、その詳細はこれまで具体的に調べられていない。本研究は、LNKN の NbO₆ 八面体ユニットに着目し、Li イオン導入による具体的な局所歪みを調べるとともに、圧電特性との相関を明らかにすることを目的とする。そのために、局所構造を調べる上で最も有効な手段である XAFS 測定を行った。

2 実験

LNKN セラミックス ($\text{Li}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{NbO}_3$, $x=0\text{-}0.08$) は通常の固相反応法で作製した。本焼成条件は、1080-1100°C、3 時間である。作製した LNKN の Nb-K 吸収端付近の EXAFS スペクトルを、KEK-PF の BL9C, BL12 C を用い、透過法で室温にて測定した。得られたスペクトルについて、解析ソフト Athena を用いて規格化した。一方、粉末 X 線回折の Rietveld 法により精密化した原子座標データを用いて、ソフトウェア FEFF による EXAFS スペクトルの理論計算を行った。さらに解析ソフト Artemis を用い、この理論スペクトルと実測値のフィッティングを行った。

3 結果および考察

LNKN($x = 0.4$)の EXAFS スペクトルより得られた動径分布関数を図 1 に示す。粉末 X 線回折により示唆されている LNKN の 2 つの結晶相の空間群を仮定しシミュレーションしたスペクトルも図 1 に併せて示す。図 2 には、各空間群のシミュレーションと実

測値との残差から信頼度因子を見積もった結果を示す。

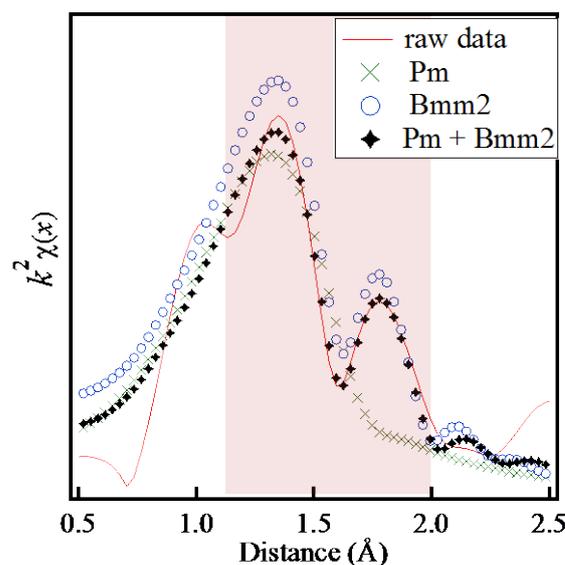


図 1: LNKN($x = 0.4$)の Nb-K 吸収端付近の EXAFS スペクトルより得られた動径分布関数

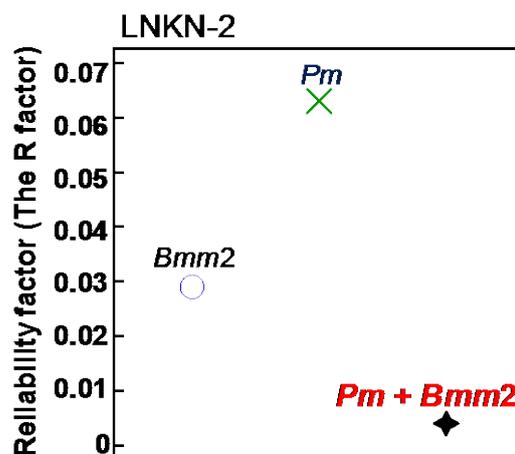


図 2: 各空間群でフィッティングした時の信頼度因子

この結果より、LNKN が $Bmm2$ および Pm 単相と仮定するよりも、 $Bmm2+Pm$ 混晶系と仮定した場合に、より良好なフィッティングが可能であることが分かる。NKN では $Bmm2$ 単相であることから、Li イオンの固溶により、Li イオン周囲に Pm 相が誘起され、近くの NbO_6 八面体にも歪みが導入されたと考えている。この Pm 相は、tetragonality, すなわち c/a 比の増大に寄与する。この c/a 比の増大が、強誘電自発分極の存在をより安定化させると考えている。

4 まとめ

Li を固溶させたニオブ酸ナトリウムカリウム LNKN の XAFS 測定より、Nb 周囲の局所構造解析を行った。この結果より、もともとの $Bmm2$ 相に加え、Li 固溶により Pm 相が誘起されていることが分かった。(2 相共存) この Pm 相が、強誘電自発分極の存在をより安定化するのに寄与していると考えている。

謝辞

本研究は、PF スタッフの方々の多大なご協力のもと得られた成果です。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

[1] Y. Guo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121 (2004).

成果

- 1 西 智広, 柿本健一, 籠宮 功, (Li, Na,K)NbO₃ セラミックスの精密構造解析, 日本セラミックス協会 第 25 回 秋季シンポジウム、名古屋大,(2012/9/19-21).
- 2 T. Nishi, K. Kakimoto, I Kagomiya, Crystal Structure of (Li,Na,K)NbO₃ Piezoelectric Ceramics, Electric Materials and Applications 2013, Florida,USA,(2013.1.23-25).