

(K, Na)NbO₃系強誘電体の強誘電特性、結晶構造の組成依存および Cu, Zn 置換効果Dependencies of ferroelectric properties and crystal structures of (K,Na)NbO₃ based ferroelectrics on composition and crystal structure, and Cu, Zn substitution effect

東理大理工, 井手本 康, °小幡 和登, 石田 直哉, 北村 尚斗

Tokyo Univ. of Science, Y. Idemoto, K. Obata, N. Ishida, N. Kitamura

E-mail: idemoto@rs.tus.ac.jp

1. 目的 現在、電子機器に用いられている強誘電材料としてチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が挙げられるが、酸化鉛が毒性を持つことから非鉛材料の開発が盛んに行われている。本研究では、非鉛材料の中で PZT における MPB と同じような効果が得られ、高いキュリー温度をもち、良好な圧電特性を有するペロブスカイト型構造の K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃(KNN)に注目した¹⁾。しかし KNN の問題点として、比較的低温でアルカリ元素が揮発しやすく電気特性に悪影響を及ぼすこと、焼結性が悪いことが挙げられる。当研究室では、KNN の合成条件を検討することにより焼結体の密度の改善、また Li を置換することにより圧電特性の向上を報告してきた。²⁾本研究では、焼結性の改善を目的として、スパークプラズマ焼結(SPS)を用い、また KNN に Li を 5mol%置換した試料をベースとして Cu,Zn 置換をすることによる圧電特性の向上を目的とした。さらに Cu,Zn が電気特性に与える影響を、Cu,Zn の A サイト置換, B サイト置換を仮定した結晶構造解析により検討した。

2. 実験 Li, Cu 置換体(K_{0.5-x-y}Na_{0.5}Li_xCu_y)NbO₃ (x=0.05, y=0.005), Li, Zn 置換体(K_{0.5-x-y}Na_{0.5}Li_xZn_y)NbO₃ (x=0.05, y=0.005)を固相法により合成した。Na₂CO₃, KHCO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, CuO, ZnO を湿式混合後、850 °C, air, 2 h で仮焼した。その後ボールミルを 3h かけた。真空中で 50 MPa の圧力をかけながら 1050 °C, 5 min で SPS 後、980 °C, O₂, 4 h でリカバリーアニール処理を行った。各試料について粉末 X 線回折測定により相の同定と格子定数の算出を行った。また、真密度測定により相対密度を求め、SEM により試料の焼結状態を観察した。強誘電特性については *P-E* ヒステリシスループ、比誘電率・誘電損失の温度依存、キュリー温度および相転移温度を測定した。また、放射光 X 線回折測定(BL19B2)のデータより Rietveld 法(Rietan-FP)を用いて結晶構造解析を行い、結晶構造と強誘電特性との関係について検討した。

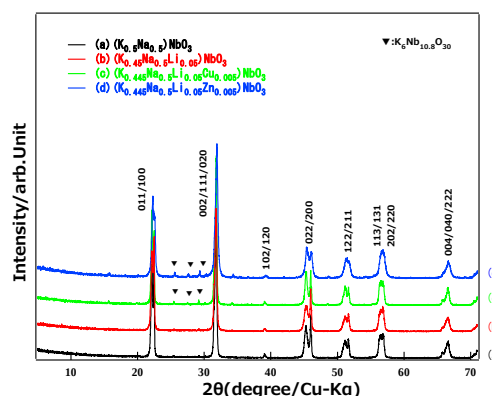


Fig. 1 各試料における粉末 X 線回折パターン

3. 結果と考察 粉末 X 線回折パターン(Fig. 1)より、全ての試料は主相を直方晶 *Amm*2 で帰属することができた。一方、KNN および Li を置換した(K_{0.45}Na_{0.5}Li_{0.05})NbO₃(KNLN)を除いて第二相として K₆Nb_{10.8}O₃₀ が若干見られた。SEM による観察と密度測定から SPS を用いることで、緻密な焼結体が得られたことが分かった。*P-E* ヒステリシスループの測定より、Li 置換体、Li,Cu 置換体、Li,Zn 置換体は残留分極の増加が見られ、K に Li5mol%, Cu0.5mol%置換した試料(K_{0.45}Na_{0.5}Li_{0.05}Cu_{0.005})NbO₃ (KNCLN44505)で最も良好な強誘電特性が得られた。Li5mol%, Zn0.5mol%置換した(K_{0.45}Na_{0.5}Li_{0.05}Zn_{0.005})NbO₃ (KNZLN44505)では抗電界の増加が見られた。誘電率測定では Li 置換体、Cu 置換体、Zn 置換体はキュリー温度には大きな変化が見られなかった。以上の特性の変化を、Rietveld 法による結晶構造解析を行い、結晶構造の観点から検討した。

参考文献

- 1) Y. Saito, *et al.*, *Nature*, 432, 84 (2004).
- 2) 水野 健一郎, 平成 28 年度東京理科大学修士論文, (2017).