

論文題目

**(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の  
結晶構造と相転移に関する研究**

**Crystal structure and phase transition behavior  
in (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>-based composite lead-free piezoelectric ceramics**

**2019 年**

**山田 嗣人**



# 目次

第一章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 圧電材料.....	2
1.3 ニオブ酸カリウムナトリウム((K,Na)NbO <sub>3</sub> )系材料.....	6
1.3.1 無鉛圧電材料.....	6
1.3.2 (K,Na)NbO <sub>3</sub> 系材料の特徴と圧電特性.....	7
1.3.3 添加物を含まない(K,Na)NbO <sub>3</sub> の相転移.....	8
1.3.4 添加物を含む(K,Na)NbO <sub>3</sub> の相転移.....	10
1.3.5 (K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> )NbO <sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料の特徴.....	12
1.4 本研究の目的.....	15
第二章 実験方法.....	21
2.1 材料の調製.....	21
2.2 粉末 X 線回折.....	22
2.2.1 軌道放射光による測定.....	24
2.2.2 測定試料の作製と測定条件.....	24
2.2.3 XRD パターンを用いた結晶構造の精密化.....	25
2.3 透過電子顕微鏡.....	27
2.3.1 測定試料の作製と測定条件.....	28
2.3.2 電子回折.....	29
2.3.3 エネルギー分散型 X 線分光.....	29
2.3.4 高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)像の計算.....	30
2.3.5 フーリエ変換処理による HR-TEM 像の構築.....	30

2.4 圧電特性の評価 .....	31
2.4.1 評価法.....	31
<b>第三章 複合化した(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系無鉛圧電材料の結晶構造.....</b>	<b>35</b>
3.1 緒言 .....	35
3.2 一般的な(K,Na)NbO <sub>3</sub> 系材料 .....	36
3.3 (K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> )NbO <sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料 .....	37
3.3.1 複合無鉛圧電材料の合成.....	37
3.3.2 複合無鉛圧電材料の圧電特性.....	38
3.3.3 複合無鉛圧電材料の形態.....	38
3.3.4 主相 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> N の結晶構造 .....	39
3.3.5 副相の同定及びその形態.....	45
3.4 第三章まとめ .....	53
<b>第四章 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の局所構造.....</b>	<b>57</b>
4.1 緒言 .....	57
4.2 結晶相の同定 .....	58
4.3 主相 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> N の結晶構造の Na 量 $x$ 依存性 .....	59
4.4 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> N 中のナノドメイン .....	66
4.5 主相 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> N の結晶構造の温度依存性.....	71
4.6 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> CLN-NTK-CFZ の相図 .....	78
4.7 主相 K <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> N の結晶構造と圧電特性.....	79
4.8 第四章まとめ .....	84
<b>第五章 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の結晶構造と圧電特性.....</b>	<b>87</b>
5.1 緒言 .....	87

5.2 結晶相の同定 .....	89
5.3 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の Na 量 $x$ 依存性 .....	90
5.3.1 $x = 0.40 \sim 0.60$ の結晶構造 .....	94
5.3.2 $x = 0.60 \sim 0.80$ の結晶構造 .....	101
5.3.3 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造と相転移 .....	107
5.4 主相 $K_{1-x}N_xN$ の $90^\circ$ ドメイン構造 .....	108
5.5 ドメイン構造の影響を考慮した束縛正方晶モデル .....	111
5.6 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の温度依存性 .....	114
5.6.1 $x = 0.52$ の結晶構造の変化 .....	115
5.6.2 $x = 0.70$ の結晶構造の変化 .....	119
5.7 結晶構造と圧電特性の関連性 .....	122
5.7.1 $K_{1-x}N_xCLN$ -NTK-FM の圧電特性 .....	122
5.7.2 結晶構造と圧電特性の対応関係 .....	124
5.8 第五章まとめ .....	132
第六章 総括 .....	137
研究発表目録 .....	143
謝辞 .....	147



# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

圧電材料は、電気的エネルギー/機械的エネルギーの相互変換を担う機能材料であり、外部から圧力を加えると電圧が発生する圧電効果、電圧を加えると印加電圧に応じて歪みが発生する電歪効果を有する。これら効果を持つ圧電材料は、情報通信分野、家電分野、医療分野、自動車関連分野等の製品に幅広く応用され、人々の生活に欠かせない存在となっている<sup>1)</sup>。

優れた圧電性と温度安定性を有するとともに、比較的安価に製造が可能であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)系圧電材料<sup>2)</sup>は、超音波洗浄機、プリンタのインクジェットヘッド、加速度センサ、ノッキングセンサ等に利用されている。しかし、PZTの主成分である鉛は有害物質であることが知られており、かつて鉛を使用していた白粉、ガソリン等は、鉛中毒と呼ばれる健康被害が認められたことから無鉛化が進められてきた。近年、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令にも見られるように、鉛の電子、電気機器への使用は制限される方向にある。RoHS指令とは、欧州において2006年に施行され、特定有害物質(鉛、水銀、六価クロム等)が指定値を超えて含まれる機器の上市を禁止するものであるが、PZTは規制の対象外として扱われている。PZTは依然として電子、電気機器に利用されている状況にあり、このまま使用を継続し続けることは、長期的には環境、健康へのリスクの要因を蓄積することを意味する。PZTの代替を実現する無鉛圧電材料の研究開発は、重要な課題である。

2012年に日本特殊陶業(株)において、ニオブ酸カリウムナトリウムを主成分とする主相と微量の副相を複合化した無鉛圧電材料が開発された。この無鉛圧電材料は実用化可能な圧電性及び信頼性を示すが、これまでの開発経緯より相転移

をはじめとする挙動はPZTと異なり、PZTにおいて確立されてきた材料設計の理論は通用しないと思われる。ニオブ酸カリウムナトリウム系材料に特有な結晶構造、相転移等の挙動と圧電特性の関係を詳細に解析し、PZTとの差異を明らかにすることは、ニオブ酸カリウムナトリウム系材料のさらなる特性向上のために不可欠である。

## 1.2 圧電材料

PZTに代表される多くの圧電材料の結晶構造は、ペロブスカイト型構造である。Fig. 1-1に、ペロブスカイト型構造の構造モデルを示す。ペロブスカイト型構造は、一般に $ABO_3$ にて表される組成を有しており、単純化したペロブスカイト型構造の単位格子において、各頂点位置には金属元素(Aサイト)、体心位置には金属元素(Bサイト)、面心位置にはOが配置する。Bサイトの金属元素は、6個のOに囲まれた6配位をとる( $BO_6$ 酸素八面体構造)。

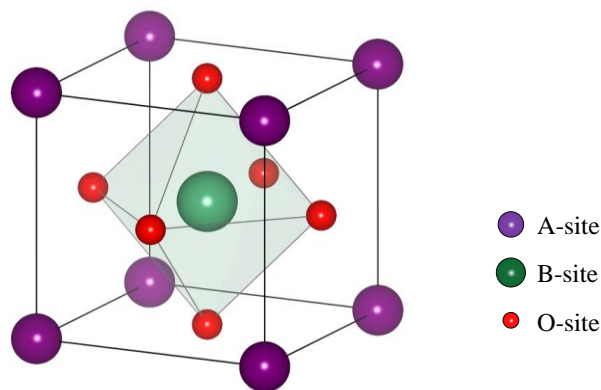


Fig. 1-1. ペロブスカイト型構造の構造モデル

圧電材料の多くは強誘電体であり、金属元素(陽イオン)とO(陰イオン)の電荷中心がずれることで外部電界を加えなくとも自発分極を持つ。さらに、電界に



よって自発分極の向きが反転する。この分極の存在を許す 10 個の点群は、三斜晶系  $C_1$  (1)、単斜晶系  $C_2$  (2)、 $C_s$  (m)、直方晶系  $C_{2v}$  ( $mm2$ )、三方晶系  $C_3$  (3)、 $C_{3v}$  ( $3m$ )、正方晶系  $C_4$  (4)、 $C_{4v}$  ( $4mm$ )、六方晶系  $C_6$  (6)、 $C_{6v}$  ( $6mm$ )のいずれかである。

ペロブスカイト型構造の晶系は、A サイト及び B サイトを占有する金属元素の有効イオン半径の関係によりおおよそ決まる。この指標として、(1-1)式に示した寛容性因子  $t$  が利用される<sup>3)</sup>。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1-1)$$

ここで、 $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_O$ は、それぞれ A サイト、B サイト、O サイトを占有する元素の有効イオン半径を表わす。ペロブスカイト型構造は、 $0.75 < t < 1.1$  において成立することが経験的に知られ、材料設計においては  $t = 1$ 、あるいはそれに近い値をとるよう元素種が選択される。一般に、 $t = 0.9 \sim 1.1$  では立方晶系、 $t = 0.75 \sim 0.9$  では直方晶系、単斜晶、又は正方晶系、 $t < 0.75$  では過歪みによりイルメナイト型構造をとる。A サイト及び B サイトの元素種を適切に選択することで、分極の存在を許す 10 個の点群が属する構造へと変化させ、圧電効果/電歪効果を付与させる。

圧電材料は自発分極を持つものの、各結晶粒子が無作為に配置することにより十分な圧電性を示さない。そのため、材料に電極を設置し電圧を印加することで圧電活性を与える分極処理を施す。Fig. 1-2 に、分極処理前、分極処理後における各結晶粒子の自発分極の変化を示す。ここで矢印は、自発分極の向きを表わす。圧電材料は分極処理を経ることで、自発分極を特定の方向に揃え機能を発現させる。

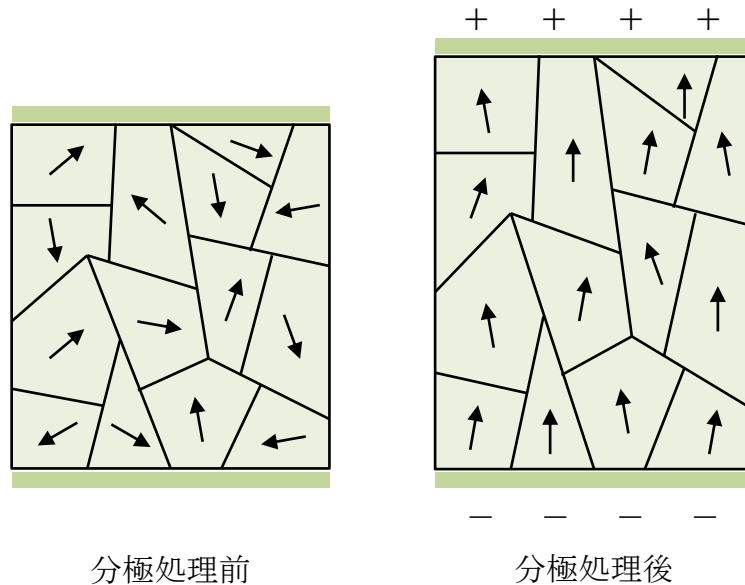


Fig. 1-2. 分極処理前、分極処理後における各結晶粒子の自発分極の変化

1950年代に発見されたチタン酸ジルコン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )は、優れた圧電性と温度安定性を有し、比較的安価に製造が可能であることから、有鉛圧電材料における主流の物質である<sup>2,4-6</sup>。  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  はジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )とチタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )の二成分系を基本とし、Zr/Ti比に伴う相境界近傍において結晶構造の変化に起因して高い圧電特性を発現する。また、Aサイトを占有するPbは、Pbの特異な電子構造(6sの対電子)とPb-Oの共有結合性のため、自発分極を有する相を安定化し、キュリー温度を上昇させる効果があると報告されている<sup>7-10</sup>。

Fig. 1-3 に、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の Zr 量  $x$  に対する圧電特性の変化を示す<sup>11</sup>。また Fig. 1-4 に、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の Zr 量  $x$  に対する相図を示す<sup>12</sup>。  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  は、 $x = 0.52$  近傍に菱面晶( $\text{PbZrO}_3$ )と正方晶( $\text{PbTiO}_3$ )のモルフォトロピック相境界(MPB)を持つため、この近傍において結晶構造が不安定となり圧電特性が急激に上昇する。この MPB 近傍の結晶構造については、菱面晶と正方晶の二相共存を

とる<sup>13)</sup>ことや、菱面晶と正方晶には属さない中間相の単斜晶が存在する<sup>4,5)</sup>ことが報告されている。

Table 1-1 に、Morgan 社 PZT-4、PZT-8、PZT-5A、及び PZT-5H の特性値を示す。ここで、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は比誘電率、 $k_p$  は電気機械結合係数、 $k_{33}$  は円柱状振動子のたて振動の電気機械結合係数、 $k_{15}$  は矩形板状振動子の厚みすべり振動の電気機械結合係数、 $d_{33}$  は圧電歪定数、 $Q_m$  は機械的品質係数、 $T_c$  はキュリー温度を表わす。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  は、用途に適した圧電特性を発現させるため、アクセプタやドナーの添加により酸素空孔や陽イオン空孔を形成、制御し、ハード化、ソフト化が進められている。

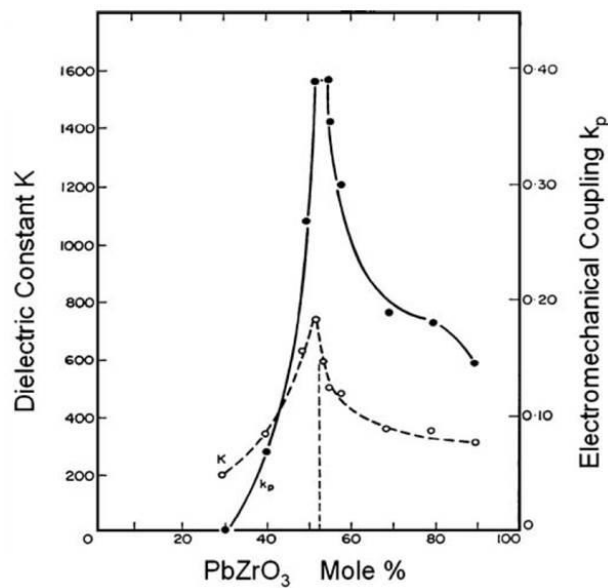


Fig. 1-3. Mattiat (1971 年)による  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の圧電特性

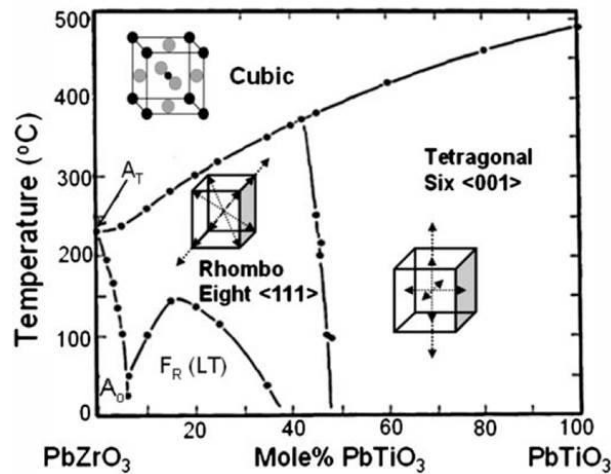


Fig. 1-4. Jaffe ら(1971 年)による  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の相図

Table 1-1. PZT-4、PZT-8、PZT-5A、及び PZT-5H (Morgan 社)の圧電特性

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$k_p$	$k_{33}$	$k_{15}$	$d_{33}$ (pC/N)	$Q_m$	$T_C$ (°C)
PZT-4	1300	0.58	0.70	0.71	280	500	320
PZT-8	1000	0.51	0.64	0.55	225	1000	300
PZT-5A	1700	0.60	0.70	0.68	370	75	300
PZT-5H	3400	0.65	0.75	0.68	590	65	190

### 1.3 ニオブ酸カリウムナトリウム( $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ )系材料

#### 1.3.1 無鉛圧電材料

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は優れた特徴を持つ一方で、主成分である鉛の毒性のために環境や健康への影響が懸念される。そのため、世界的に PZT を代替する鉛を含まない圧電材料の開発が行われている。無鉛圧電材料は、チタン酸バリウム系<sup>14-17)</sup>、チタン酸ビスマスナトリウム系<sup>18-22)</sup>、ニオブ酸カリウムナトリウム( $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ )系<sup>23-31)</sup>、ビスマス層状系<sup>32-36)</sup>、タングステンブロンズ系<sup>37-39)</sup>材料等が知られている。Table 1-2 に、代表的な無鉛圧電材料の特性値を示す。

**Table 1-2.** 代表的な無鉛圧電材料の特性値

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$k_p$	$T_c$ (°C)
チタン酸バリウム系			
BaTiO <sub>3</sub> <sup>14)</sup>	> 1000		130
チタン酸ビスマスナトリウム系			
(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> <sup>21)</sup>	283	0.45	223
ニオブ酸塩系			
KNbO <sub>3</sub> -NaNbO <sub>3</sub> <sup>24)</sup>	400	0.45	400
KNbO <sub>3</sub> -NaNbO <sub>3</sub> -LiNbO <sub>3</sub> <sup>26)</sup>		0.44 ~ 0.48	452 ~ 510
(Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O <sub>3</sub> <sup>27)</sup>	1570	0.61	253
ビスマス層状系			
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> <sup>32)</sup>		0.39	678
Ba <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub> <sup>34)</sup>	100 ~ 200		300 ~ 900
タングステンブロンズ系			
Ba <sub>2</sub> (Na,Bi)Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> <sup>38)</sup>		0.2	240 ~ 560

### 1. 3. 2 (K,Na)NbO<sub>3</sub> 系材料の特徴と圧電特性

(K,Na)NbO<sub>3</sub> は、A サイトに 1 価の元素と B サイトに 5 価の元素を配置させた 1-5 系列のペロブスカイト型化合物であり、1959 年に Egerton らによって圧電性を示すことが報告された<sup>40)</sup>。(K,Na)NbO<sub>3</sub> 系材料における特有の問題として、吸湿性、潮解性、難焼結性等が挙げられる。さらに、通常の固相反応法による焼結では粒子間に空隙を生じやすく、材料としての化学的及び機械的安定性を阻害する。常圧焼成では高密度化が難しいことより、ホットプレスを用いた加圧焼成において高密度な材料(相対密度:約 98 %)を得ている<sup>24,41)</sup>。しかし、特性値は比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 400$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.45$  であり、実用化の基準に達しているとはいえない。

2004 年に、Li、Ta、及び Sb を添加し配向組織の制御をした(Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> 材料が開発された<sup>27)</sup>。この材料の圧電特性は、圧電歪定数  $d_{33} = 416$  pC/N、キュリー温度  $T_c = 250$  °C を示す。この発表が契機となり、比較的高い圧電特性と高

いキュリー温度を持つことが示された(Na,K)NbO<sub>3</sub>系材料は、PZTの代替材料として注目され、さらに活発に研究が進められている<sup>42-46</sup>。

### 1.3.3 添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相転移

ニオブ酸カリウム(KNbO<sub>3</sub>)とニオブ酸ナトリウム(NaNbO<sub>3</sub>)の固溶体である(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相図は、Ahteeら(1976年)やBakerら(2009年)によって提案されている。

Fig. 1-5に、Ahteeらによって報告された相図を示す<sup>47,48</sup>。ペロブスカイト型構造を有する(K,Na)NbO<sub>3</sub>は、 $x < 0.90$  ( $x = \text{Na}/(\text{K}+\text{Na})$ )では400℃付近において正方晶-立方晶相転移、200℃付近において直方晶-正方晶相転移又は単斜晶-正方晶相転移が起こる<sup>49,50</sup>。400℃付近における正方晶-立方晶相転移温度は、 $x$ に対してほぼ一定値を示す。400℃以上における立方晶( $Pm\bar{3}m$ )構造は、中心対称空間群に属し分極を持たない。NbO<sub>6</sub>酸素八面体のチルト様式を表わすGlazer記号<sup>51,52</sup>は、 $a^0a^0a^0$ である。200℃~400℃の温度域における構造は、 $x < 0.75$ では $[001]_{\text{pc}}$ 方向に分極を持つ正方晶構造、一方 $x > 0.75$ では $[001]_{\text{pc}}$ 方向に分極を持つ直方晶構造である(pc : pseudo-cubic unit)。この直方晶構造は $Imm2$ の対称性を取り、Glazer記号は $a^+b^+c^0$ である。ここで、Glazer記号における上付き文字の+は同位相のNbO<sub>6</sub>酸素八面体のチルト、-は反位相のNbO<sub>6</sub>酸素八面体のチルトを表わす。

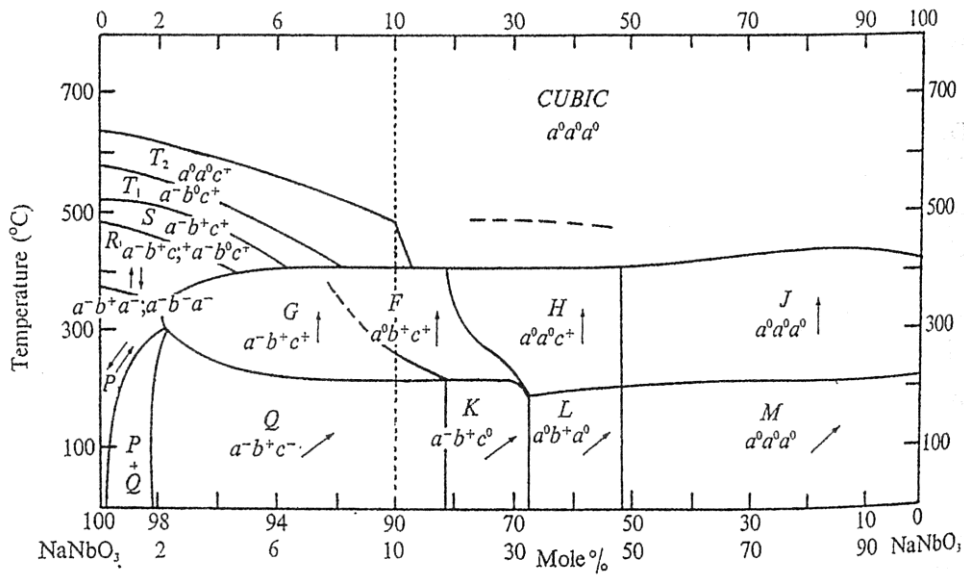


Fig. 1-5. Ahtee ら(1976 年)による(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相図(矢印:分極方向)

Fig. 1-6 に、Baker らによって報告された相図を示す<sup>53,54</sup>。この相図では、Ahtee らが提案した相図(Fig. 1-5)に対し一部更新がなされている。200 °C 付近における直方晶-正方晶相転移又は単斜晶-正方晶相転移温度は、 $x < 0.90$  において  $x$  に対してほぼ一定値を示す。200 °C ~ 400 °C の温度域における構造は、 $x < 0.75$  では一律に正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )構造である。200 °C 以下における構造は、 $x = 0.5$  近傍を境界にして、K の比率が高い組成では直方晶( $Amm2 / a^0b^0c^0$ )、Na の比率が高い組成では単斜晶( $Pm$ )であり、いずれの構造も  $[011]_{pc}$  方向に分極を持つ。この単斜晶領域における Glazer 記号は、 $x$  の増加に伴い  $a^0b^0c^0$ 、 $a^0b^+c^0$ 、及び  $a^-b^+c^-$  へと変化する。

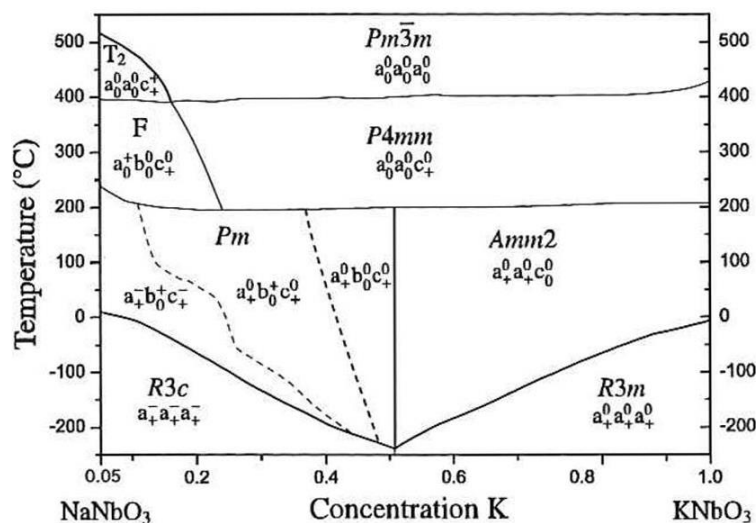


Fig. 1-6. Baker ら(2009 年)による(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相図

### 1.3.4 添加物を含む(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相転移

添加物を含まない純粋な(K,Na)NbO<sub>3</sub>は、 $x = 0.5$  近傍において、高温側から立方晶、正方晶、直方晶(あるいは単斜晶)、さらに菱面晶の晶系をとり、温度変化に伴い逐次相転移が起こる。(K,Na)NbO<sub>3</sub>における正方晶-立方晶相転移及び直方晶-正方晶相転移温度は、1.3.3節において述べたように、それぞれ約400°Cと200°Cである。直方晶構造をとる室温における比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 500$ )は、正方晶構造をとる200°C~400°Cの温度域における比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 1000$ )に比べて小さく実用性に欠ける<sup>26)</sup>。

Guo らは、添加物としてLiNbO<sub>3</sub>を用いることで、(K,Na)NbO<sub>3</sub>の相転移温度が変化すると報告した<sup>26)</sup>。この(Li(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>))NbO<sub>3</sub>材料では、LiNbO<sub>3</sub>添加量の増加に伴い、正方晶-立方晶相転移温度は400°Cから次第に上昇し、一方で直方晶-正方晶相転移温度は200°Cから低下する。室温における特性値は、添加量0.06において、比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 600$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.48$ 、及び圧電歪定数  $d_{33} = 235$  pC/Nを示す。(K,Na)NbO<sub>3</sub>中へのLiNbO<sub>3</sub>添加は、正方晶構造をとる温



度域を広げ、添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub> と比べて室温における圧電特性を向上させるとともに、室温近傍からキュリー温度( $T_C \approx 450$  °C)近傍までの圧電特性を平坦にさせる効果を持つ。

相転移温度を変化させるための添加物は、各種検討されている<sup>55)</sup>。Fig. 1-7に、LiNbO<sub>3</sub> (Li)<sup>56)</sup>、KTaO<sub>3</sub> (Ta)<sup>57)</sup>、KSbO<sub>3</sub> (Sb)<sup>58)</sup>、LiTaO<sub>3</sub> (LT)<sup>59)</sup>、LiSbO<sub>3</sub> (LS)<sup>60)</sup>、CaTiO<sub>3</sub> (CT)<sup>61)</sup>、CaZrO<sub>3</sub> (CZ)<sup>62)</sup>、BaTiO<sub>3</sub> (BT)<sup>63)</sup>、Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> (BZT)<sup>64)</sup>、(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> (BNT)<sup>65)</sup>、BiScO<sub>3</sub><sup>66)</sup>、AgNbO<sub>3</sub><sup>67)</sup>、及び AgSbO<sub>3</sub><sup>68)</sup> の添加量に対する正方晶-立方晶相転移及び直方晶-正方晶相転移温度の変化を示す。正方晶-立方晶相転移温度は、LiNbO<sub>3</sub> 添加では添加量の増加に伴い上昇し、それ以外の添加物では、変化の勾配に差はあるものの添加量の増加に伴い低下する。一方で直方晶-正方晶相転移温度は、いずれの添加物においても添加量の増加に伴い単調に低下する。LiNbO<sub>3</sub> とそれ以外の添加物とは正方晶-立方晶相転移及び直方晶-正方晶相転移温度の挙動に違いがあるものの、多くの添加物種において相転移温度の低下が確認されている。

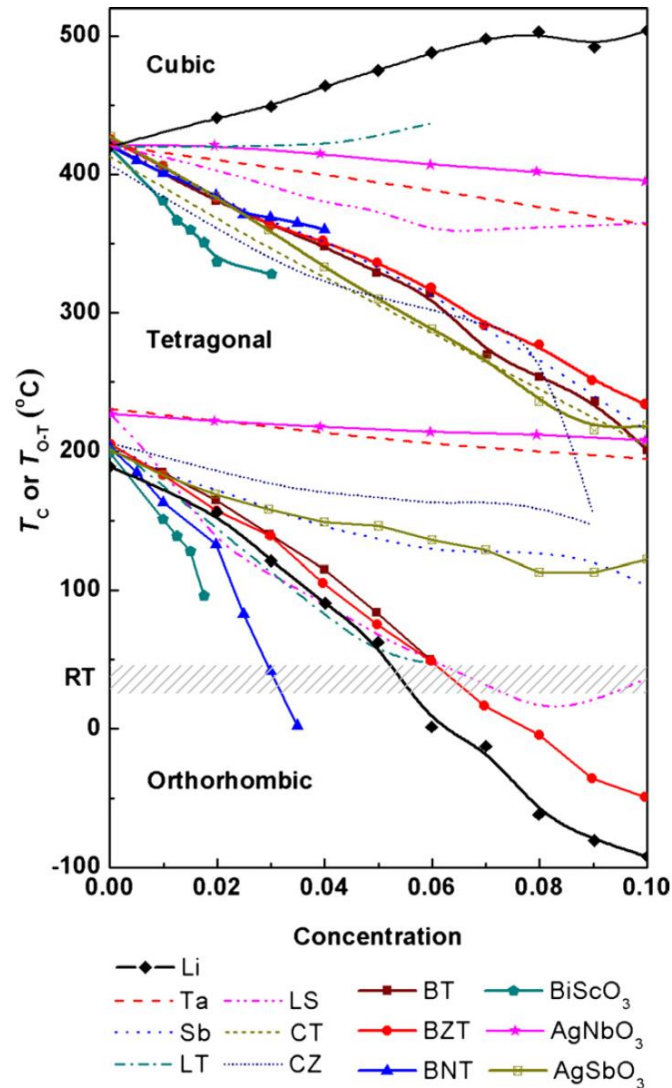


Fig. 1-7. 各種添加物の添加量に対する正方晶-立方晶相転移  
及び直方晶-正方晶相転移温度の変化

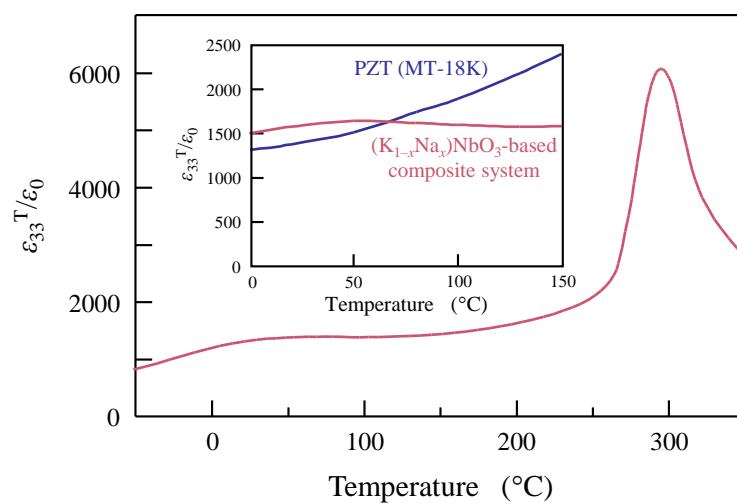
### 1. 3. 5 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の特徴

Matsuokaら<sup>69)</sup>は、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料((K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>CaLi)NbO<sub>3</sub>-K<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.85</sub>Nb<sub>1.15</sub>O<sub>5</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-MO (K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN-NTK-MO))を開発した(M: transition metal)。 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>CaLi)NbO<sub>3</sub>に、K<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.85</sub>Nb<sub>1.15</sub>O<sub>5</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、及びMOを添加し常圧にて焼成したK<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN-NTK-MOは、ペロブスカイト型構造をとる主相と三種の微量の副相から構成される。

Table 1-3 に、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$ とPZT (MT-18K :日本特殊陶業(株))の特性値を比較して示す。またFig. 1-8 に、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$ とPZT (MT-18K :日本特殊陶業(株))の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性を示す。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$ は複合構造(主相及び副相)を有し、高い材料密度( $4.54 \text{ g/cm}^3$ )を示す。比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1600$ )は、PZTの比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1450$ )と比較するとほぼ同値であり、電気回路上の代替性は満たしている。電気機械結合係数 $k_p$ はPZTに比べて低い値を示すものの、実用性に対して最低限の値を有するといえる。また、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$ における比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の温度変化は、実用温度域( $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ )においてPZTに比べて小さい。

**Table 1-3.**  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$  と PZT (MT-18K :日本特殊陶業(株))の材料特性

	$K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-MO}$	PZT (MT-18K)
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1600	1450
$k_p$	0.52	0.60
$k_{33}$	0.57	0.72
$k_{15}$	0.48	0.54
$d_{33}$ (pC/N)	240	340
$Q_m$	88	1800
$T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )	290	300
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	4.54	7.60



**Fig. 1-8.**  $K_{1-x}Na_x$ CLN-NTK-MO と PZT (MT-18K :日本特殊陶業(株))の  
比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性

#### 1.4 本研究の目的

本研究では、構造科学的な観点から、 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  系材料における圧電特性の向上に関する指針を得ることを目的にした。 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  系材料では、1.1 ~ 1.3 節において示したように結晶構造や圧電特性に関する報告がなされているが、微細組織や相転移に着目した研究例は少ない。実用化可能な圧電性及び信頼性を示す $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  系複合無鉛圧電材料にて、詳細な結晶構造の解析により微細組織の構造や相転移の挙動を明らかにし、これら解析結果を基盤にPZTとの差異を示すことを試みる。特に、下記の項目に焦点をおく。

- ・  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  系複合無鉛圧電材料を構成する主相及び副相の結晶構造、構成元素、形態を明らかにする。
- ・ 主相中に形成される微細組織(ナノドメイン)の構造を解析し、この微細組織と圧電特性の関係を明確にする。
- ・ 広い  $x$  域と温度域における主相の結晶構造及び相転移の変化を明らかにするとともに、結晶構造と圧電特性との関連性を見出し、圧電特性の向上を図る。

これら目的を達成するため、X線回折測定においては、SPring-8/BL19B2 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)又はあいちシンクロトロン光センター/BL5S2 (公益財団法人科学技術交流財団)における軌道放射光を利用し、温度特性測定等を行った。また原子分解能透過電子顕微鏡分析においては、電子回折、高分解能電子顕微鏡像等を観察するとともに、フーリエ変換処理法を用いた像構築を実施した。

- <sup>1)</sup> K. Uchino, "Ferroelectric Device," Marcel Dekker, (2000).
- <sup>2)</sup> B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- <sup>3)</sup> I. M. Reaney, E. L. Colla, and N. Setter, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3984 (1994).
- <sup>4)</sup> B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- <sup>5)</sup> B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross R. Guo, S-E. Park, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
- <sup>6)</sup> H. Fu and R. E. Cohen, *Nature* **403**, 281 (2000).
- <sup>7)</sup> H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata, *Phys. Rev. B* **74**, 172105 (2006).
- <sup>8)</sup> R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992).
- <sup>9)</sup> G. Saghi-Szabo, R. E. Cohen, and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4321 (1998).
- <sup>10)</sup> P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Chem. Mater.* **17**, 1376 (2005).
- <sup>11)</sup> O. E. Mattiat, "Ultrasonic Transducer Materials," Springer, (1971).
- <sup>12)</sup> B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, (1971).
- <sup>13)</sup> V. A. Isupov, *Phys. Solid State* **43**, 2262 (2001).
- <sup>14)</sup> A. V. Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097 (1946).
- <sup>15)</sup> S. Miyake and R. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1**, 32 (1946).
- <sup>16)</sup> B. M. Wul and I. M. Goldman, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **46**, 154 (1945).
- <sup>17)</sup> C. F. Buhrer, *J. Chem. Phys.* **36**, 798 (1962).
- <sup>18)</sup> G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2651 (1961).
- <sup>19)</sup> K. Sakata and Y. Masuda, *Ferroelectrics* **7**, 347 (1974).
- <sup>20)</sup> T. Takenaka and K. Sakata, *Ferroelectrics* **95**, 153 (1989).
- <sup>21)</sup> H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Ceram. Trans.* **167**, 213 (2005).
- <sup>22)</sup> Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5040 (2005).
- <sup>23)</sup> G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **96**, 581 (1954).

- <sup>24)</sup> R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 209 (1962).
- <sup>25)</sup> Y. Kizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142910 (2006).
- <sup>26)</sup> Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121 (2004).
- <sup>27)</sup> Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- <sup>28)</sup> R. Komatsu, K. Adachi, and K. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5657 (2001).
- <sup>29)</sup> Y. Kizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142910 (2006).
- <sup>30)</sup> K. Higashide, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4107 (2007).
- <sup>31)</sup> T. Kokubo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Ferroelectrics* **356**, 215 (2007).
- <sup>32)</sup> H. Nagata, T. Tokutsu, D. Nakai, Y. Hiruma, and T. Takenaka, *Ferroelectrics* **368**, 202 (2010).
- <sup>33)</sup> G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 651 (1961).
- <sup>34)</sup> B. Aurivillius and P. H. Fang, *Phys. Rev.* **126**, 893 (1962).
- <sup>35)</sup> H. Ogawa, M. Kimura, A. Ando, and Y. Sakabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5715 (2001).
- <sup>36)</sup> T. Kobayashi, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012907 (2005).
- <sup>37)</sup> E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane, and A. Segmuller, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 276 (1969).
- <sup>38)</sup> Y. Nakai, T. Eguchi, H. Nakakubo, and S. Fukuoka, 102nd Annual Meet. Am. Ceram. Soc. A2-026-00 (2000).
- <sup>39)</sup> T. Kubota, N. Tanaka, K. Kageyama, H. Takagi, Y. Sakabe, T. Suzuki, and Y. Sakka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 031405 (2009).
- <sup>40)</sup> L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438 (1959).
- <sup>41)</sup> G. H. Haertling, *J. Am. Soc.* **50**, 329 (1967).
- <sup>42)</sup> X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2905 (2014).
- <sup>43)</sup> H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, *J. Appl. Phys.* **104**, 034104 (2008).
- <sup>44)</sup> J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, W. Wu, B. Zhang, and J. Zhu, *J. Appl. Phys.* **104**, 024102 (2008).

- <sup>45)</sup> Y. Qin, J. Zhang, W. Yao, C. Lu, and S. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 7257 (2016).
- <sup>46)</sup> B. Wu, H. Wu, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, and S. J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15459 (2016).
- <sup>47)</sup> M. Ahtee and A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **32**, 434 (1976).
- <sup>48)</sup> M. Ahtee and A. W. Hewat, *Acta Cryst. A* **34**, 309 (1978).
- <sup>49)</sup> B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949).
- <sup>50)</sup> B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **82**, 727 (1951).
- <sup>51)</sup> A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- <sup>52)</sup> A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **31**, 756 (1975).
- <sup>53)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **65**, 22 (2009).
- <sup>54)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 091903 (2009).
- <sup>55)</sup> J. Li, K. Wang, F. Zhu, L. Cheng, and F. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 3677 (2013).
- <sup>56)</sup> N. Klein, E. Hollenstein, D. Damjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter, and M. Kuball, *J. Appl. Phys.* **102**, 014112 (2007).
- <sup>57)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A* **91**, 167 (2008).
- <sup>58)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, H. Tian, and H. W. L. W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1458 (2007).
- <sup>59)</sup> Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.* **59**, 241 (2005).
- <sup>60)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **101**, 074111 (2007).
- <sup>61)</sup> H. Park, K. Cho, D. Paik, S. Nahm, H. Lee, and D. Kim, *J. Appl. Phys.* **102**, 124101 (2007).
- <sup>62)</sup> W. Liang, W. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4317 (2011).
- <sup>63)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **102**, 074113 (2007).
- <sup>64)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. W. L. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 143513 (2007).
- <sup>65)</sup> H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 085416 (2008).
- <sup>66)</sup> H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, *J. Appl. Phys.* **104**, 034104 (2008).



- <sup>67)</sup> C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19**, 1054 (2008).
- <sup>68)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **106**, 034102 (2009).
- <sup>69)</sup> T. Matsuoka, H. Kozuka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Kurahashi, M. Yamazaki, and K. Ohbayashi, *J. Appl. Phys.* **116**, 154104 (2014).



## 第二章 実験方法

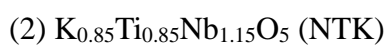
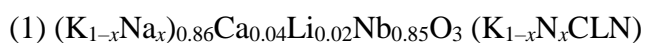
### 2.1 材料の調製

本研究で用いた原料粉末を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. 原料粉末の一覧

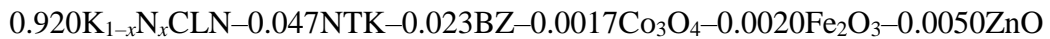
組成	製造元	商品名	純度
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	大東化学	炭酸カリウム	99.5 %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	日本曹達	炭酸ナトリウム	99.0 %
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	日本化学工業	高純度炭酸リチウム	99.0 %
CaCO <sub>3</sub>	宇部マテリアル	超高純度炭酸カルシウム	99.0 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	三井金属鉱業	酸化ニオブ	99.5 %
TiO <sub>2</sub>	昭和電工	高純度炭酸バリウム	99.8 %
BaCO <sub>3</sub>	堺化学工業	高純度炭酸バリウム	99.6 %
ZrO <sub>2</sub>	第一希元素化学工業	酸化ジルコニウム	99.9 %
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	高純度化学研究所	四酸化三コバルト	99.9 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	林純薬工業	酸化鉄(III)	96.0 %
ZnO	堺化学工業	酸化亜鉛 2 種	99.5 %
MgO	協和化学工業	酸化マグネシウム	99.9 %

本研究における試料は、通常の固相反応法により作製した。はじめに K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub>、及び ZrO<sub>2</sub> 原料粉末を合成し、焼成温度 930 °C、焼成時間 4 h にて、下記(1) ~ (3)の各組成からなる一次仮焼粉末を作製した。

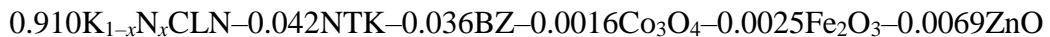


次に、(1)～(3)の組成からなる一次仮焼粉末と金属酸化物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、及び  $\text{MgO}$ )粉末を、以下のモル組成比に従い混合した。

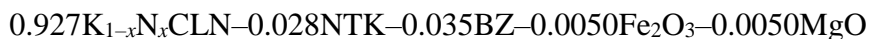
～ 第三章の評価材料 ～



～ 第四章の評価材料 ～



～ 第五章の評価材料 ～



混合した粉末を粉砕し、焼成温度  $930\text{ }^\circ\text{C}$ 、焼成時間  $4\text{ h}$  にて二次仮焼粉末を製作した。この二次仮焼粉末をボールミルにて粉砕した後、バインダ及び分散剤を加え乾燥し、 $250\text{ }\mu\text{m}$  メッシュの篩にて分級した。その後、一軸プレス機を用い  $147\text{ MPa}$  にてディスク状(直径  $15\text{ mm}$  × 厚さ  $1\text{ mm}$ )に成型し、焼成温度  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 、焼成時間  $4\text{ h}$  にて本焼成した。作製した焼結体は表面を研磨した後、両面に銀電極を形成し、シリコンオイル中において電界  $6\text{ kV/mm}$ 、温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、時間  $0.5\text{ h}$  にて分極した。

## 2.2 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折(XRD)法は、X 線と物質の相互作用を利用し、回折角  $2\theta$  に対する回折強度を計測する測定法である。この XRD 法で得られる情報は、巨視的な領域にわたる平均構造によって支配される。結晶粒子の格子配列は、原子同士

が  $1 \text{ \AA} \sim 3 \text{ \AA}$  程度の距離をおいて隣り合い規則正しく配置する。原子間距離と同程度の波長を持つ単色 X 線は結晶粒子内において散乱し、この二次的に発生した X 線の波は行路差により相互に干渉する。

Fig. 2-1 に、結晶格子面からの散乱波の干渉を示す。X 線 A と B は、互いに並行で  $d_{hkl}$  の間隔を持つ格子面  $P_A$  及び  $P_B$  でそれぞれ散乱されたとき、幾何学関係より  $2d_{hkl}\sin\theta$  の行路差が発生する。この行路差が X 線の波長  $\lambda$  の整数倍のとき、X 線 A と B における波の位相が一致し互いに強め合う。(2-1)式に、Bragg の条件を示す。

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

ここで、 $n$  は整数を表わす。面間隔  $d_{hkl}$  で周期的に配列した格子面に対して入射した波長  $\lambda$  の X 線が格子面によって回折される条件は、(2-1)式を満たす必要がある。

この回折現象を利用し計測した XRD パターン(回折角  $2\theta$  に対する回折強度)は、結晶相の同定、結晶粒子の格子定数、結晶の構造パラメータ等の解析に用いることができる。

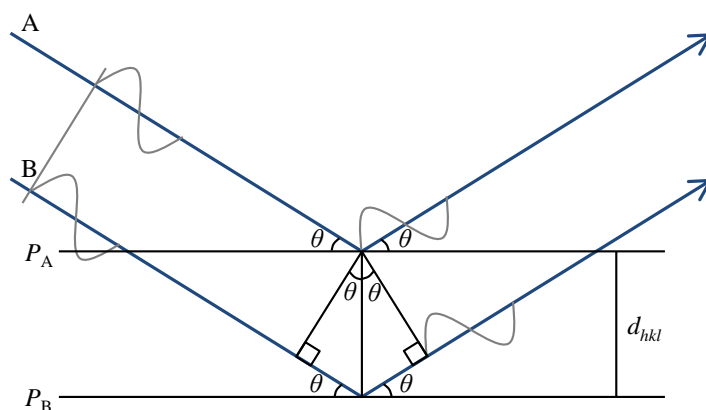


Fig. 2-1. 結晶格子面からの散乱波の干渉

### 2.2.1 軌道放射光による測定

XRD 測定には、軌道放射光施設のビームライン(SPring-8/BL19B2 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)又はあいちシンクロトロン光センター/BL5S2 (公益財団法人科学技術交流財団))を利用した。

放射光は、荷電粒子である電子が外部磁場により軌道を曲げられたとき、その進行方向に放射される電磁波であり、高輝度、指向性、波長連続性、偏光性、パルス性をはじめとする優れた特性を持つ。

放射光を用いた XRD データは、 $2\theta$  方向(垂直方向)に対する幅が非常に狭いことから子午線上で高い  $2\theta$  分解能を有する。そのため、実験室の XRD データに比べて、格子定数、構造パラメータの解析や極微量の結晶相の同定に優位である。また短時間の測定が可能であることから、温度特性測定においても有効性が高い。

### 2.2.2 測定試料の作製と測定条件

XRD 測定用の試料は、窒化珪素乳鉢を用いて  $10\ \mu\text{m}$  程度に粉砕し、リンデマンガラス又は石英ガラス材のキャピラリー(内径:  $0.3\ \text{mm}$ )に封入した。XRD 測定

には、SPring-8/BL19B2 (第三章、第四章)、あいちシンクロトロン光センター/BL5S2 (第四章、第五章)の Debye-Scherrer 型回折測定システムを用いた。X 線の波長は、X 線の吸収を考慮し  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  に設定した。温度特性測定における試料温度は、加熱又は冷却した窒素ガスをガラスキャピラリーへ直接吹き付けて制御した。

### 2.2.3 XRD パターンを用いた結晶構造の精密化

XRD パターンを用いた結晶構造の精密化(リートベルト解析)には、RIETAN-2000 コードを使用した<sup>1)</sup>。入射 X 線の波長は、CeO<sub>2</sub> (NIST (National Institute of Standards and Technology) : SRM 674a)にて補正した。プロファイル関数( $\Phi(\Delta 2\theta_{ik})$ )は、split-type Pearson VII 関数<sup>2)</sup>を使用した。また X 線分散補正は、Table 2-2 に示した Waasmaier らによって報告された値を適用した<sup>3)</sup>。リートベルト解析における計算は、下記(1)~(5)の順序にて行った。

- (1) 尺度因子(SCALE)、バックグラウンド(BKGD)
  - (2) 尺度因子(SCALE)、格子定数(CELLQ)
  - (3) プロファイル関数(FWHM3、ASYM3、M3、ANISOBR3)
  - (4) 分率座標
  - (5) 占有率、等方性原子変位パラメータ
- ※ (4)及び(5)は、重元素から順に計算

キャピラリーを用いた透過測定の回折角  $2\theta_i$  における理論回折強度  $f_i(x)$ は、(2-2)式の通り、Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数  $y_b(2\theta_i)$ の和に等しい<sup>4)</sup>。

$$f_i(x) = sA(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (2-2)$$

ここで、 $s$  は尺度因子、 $A(\theta_i)$  は吸収因子、 $K$  は Bragg 反射強度に寄与する反射の番号、 $m_K$  は Bragg 反射の多重度、 $F_K$  は結晶構造因子、 $P_K$  は選択配向関数、 $L(\theta_i)$  はローレンツ偏光因子、 $\theta_K$  は Bragg 角、 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$  はプロファイル関数を表わす。

リートベルト解析では、XRD データに含まれる情報を最大限に抽出するため、実測パターンに対して、可能な限りよく一致するように近似構造モデルに基づいた計算回折パターン((2-2)式より計算)を非線形最小二乗法により精密化する。この精密化により、格子定数や構造パラメータ等の結晶構造に関する情報を抽出する。観測強度( $y_i$ )と計算強度( $f_i(x)$ )の一致の程度を見積もる指標<sup>1)</sup>は、(2-3)~(2-5)式に示す。

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(x)|}{\sum_i y_i} \quad (2-3)$$

$$R_I = \frac{\sum_K |I_K("o") - I_K|}{\sum_K I_K("o")} \quad (2-4)$$

$$R_F = \frac{\sum_K \left| |F_K("o")| - |F_K| \right|}{\sum_K |F_K("o")|} \quad (2-5)$$

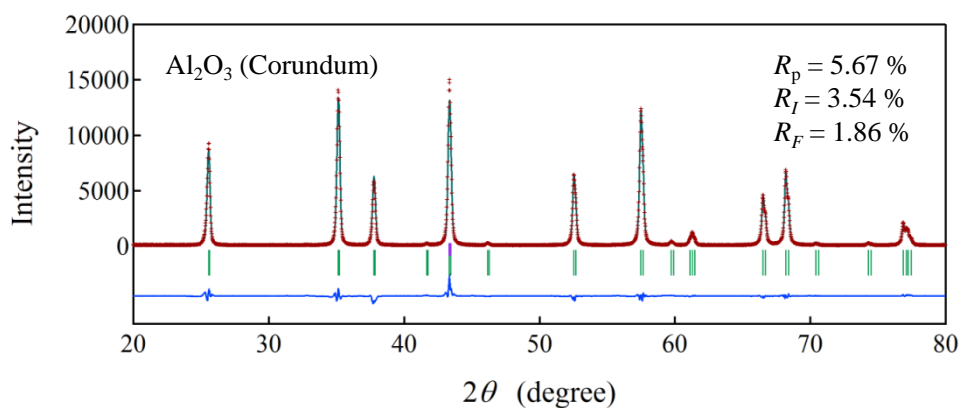
ここで、 $I_K("o")$  及び  $I_K$  は積分強度の推定観測値と計算値、 $F_K("o")$  及び  $F_K$  は結晶構造因子の推定観測値と計算値を表わす。

Fig. 2-2 に、例として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Corundum) のリートベルト解析の結果を示す。図において赤で示したプロットは実測パターン  $y_i$ 、水色で示した実線は計算回折パターン  $f_i(x)$ 、青で示した下部の曲線は実測パターンと計算回折パターンの差プロット  $y_i - f_i(x)$ 、緑で示した各反射の下に置かれている縦線は  $2\theta_K$  を表わす。



**Table 2-2. X 線分散補正係数( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ )**

組成	$f'$	$f''$
$O^{2-}$	0.010	0.006
$Na^+$	0.036	0.024
$K^+$	0.197	0.244
$Nb^{5+}$	-2.211	0.608
$Ba^{2+}$	-0.303	2.236

**Fig. 2-2.**  $Al_2O_3$  (Corundum)のリートベルト解析の結果( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

### 2.3 透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡(TEM)法は、電子と物質の相互作用を利用し、実像や回折図形を観察する測定法である。荷電粒子である電子と物質とのクーロン力による相互作用は X 線と比べて著しく大きく、電子は非常に短い波長の波(加速電圧 200 kV :  $\lambda = 0.025 \text{ \AA}$ )を持つことから微細組織の解析に適している。

Fig. 2-3 に、TEM における電子光路図を示す。試料に入射した電子は、2.2 節において示した(2-1)式の Bragg の条件に従い回折角  $2\theta$  で散乱され、対物レンズ(OL)の後焦平面上で一点に集束し回折点を形成する。実像観察モード(Fig. 2-3 (a))では、中間レンズ(IL)の焦点距離を変え、後焦平面の散乱波をそのまま通過させることで蛍光板上に TEM 像として映し出す。このときに、対物絞りをを用い

透過波にて結像した像は明視野 TEM 像、回折波にて結像した像は暗視野 TEM 像である。一方、電子回折観察モード(Fig. 2-3 (b))では、投影レンズ(PL)を用い、後焦平面上に形成された回折点を蛍光板上に電子回折パターンとして映し出す。TEM では、TEM 像(実格子空間)と電子回折(逆格子空間)を相互に観察することができる。

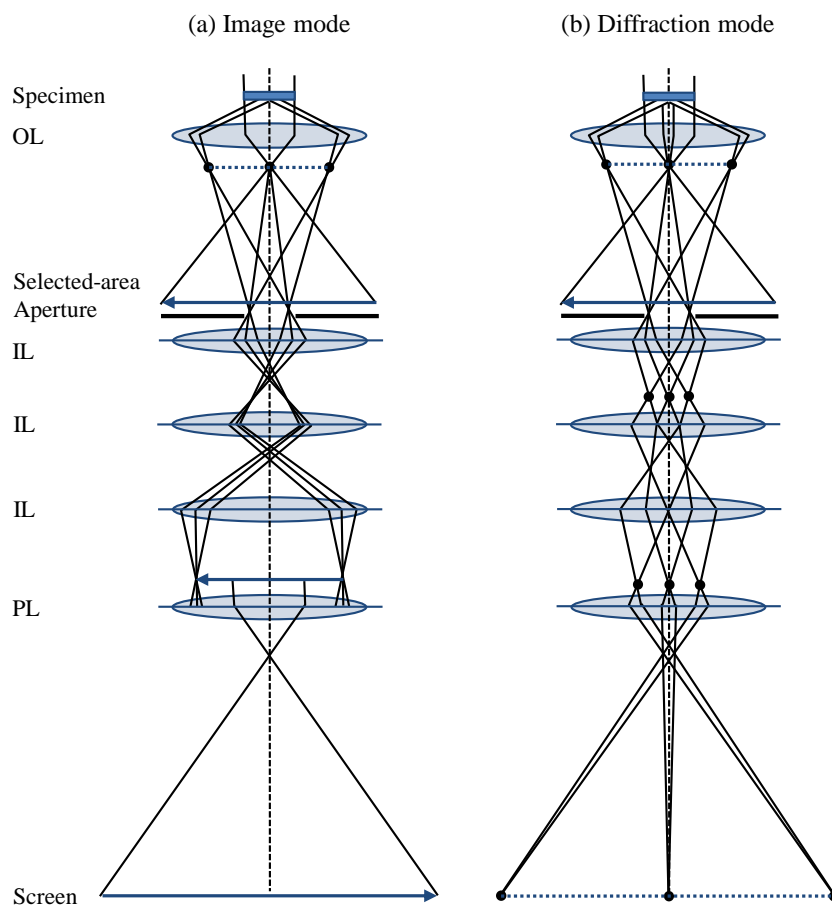


Fig. 2-3. TEM における電子光路図、(a)実像観察モード、(b)電子回折観察モード

### 2.3.1 測定試料の作製と測定条件

TEM 分析用の試料は、焼結体を直径 3.0 mm のディスク状に打ち抜き、膜厚 50  $\mu\text{m}$  程度に機械研磨した後、ディンプルグラインダにより試料中央部を膜厚

10  $\mu\text{m}$  程度に鏡面研磨した。研磨した試料は、アルゴンミリング装置により加速電圧 4 kV、入射角度 4°でミリングした。TEM 分析には、高分解能電子顕微鏡装置(EM-002B : (株)トプコン)を利用した。加速電圧は、200 kV に設定した。温度特性測定における試料温度は、加熱、冷却機構が付属した TEM ホルダーにより制御した。

### 2.3.2 電子回折

制限視野電子回折(SAD)パターンの観察には、直径 200 nm の制限視野絞りをを用いた。また収束電子回折パターンの観察には、入射電子を試料上で 1 nm 程度に収束させて観察した。

試料との相互作用により散乱された電子は、格子面に対して(2-1)式の Bragg の条件を満たしたとき、後焦平面上に回折波として強度を持つ。この電子による回折現象は、X 線に比べて波長が短く、局所領域の周期的な配列に対して敏感である。SAD 法は、物理的な制限視野絞りをを用いて電子の照射領域を選択し、スポット状の電子回折パターンを観察する手法である。一般に制限可能な領域は、直径 100 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度である。収束電子回折法は、収束させた電子を局所領域に照射し、ディスク状の電子回折パターンを観察する手法である。

### 2.3.3 エネルギー分散型 X 線分光

元素分析には、高分解能電子顕微鏡装置に付属された2機のエネルギー分散型 X線分光(EDS)検出器を用いた。

試料に電子を照射すると、試料を構成する原子の内殻電子が放出され空孔が生成される。空位となった軌道にエネルギー準位の高い外殻電子が遷移し空孔が埋めるとき、外殻と内殻のエネルギー準位差に相当するエネルギーの特性X線

が放出される。この特性X線は元素固有であり、特性X線のエネルギーの値から元素種、スペクトルの強度分布から元素比率が判断される。

#### 2.3.4 高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)像の計算

高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)像の計算(マルチスライス法)には、Kirklandらが作成したコードを使用した<sup>5)</sup>。

マルチスライス法<sup>6,7)</sup>は、結晶に電子が入射したとき、結晶下面における透過波及び回折波の強度を計算する手法である。結晶を表面に平行で十分に薄いスライスが積み重なったものとみなす。この結晶に入射した電子は、最初のスライスで散乱され、位相の変化を受け次のスライスまで伝播する。次々のスライスで散乱と伝播を繰り返して電子が結晶下面に到達するものとして、結晶下面における回折振幅(強度)を計算する。

#### 2.3.5 フーリエ変換処理による HR-TEM 像の構築

微細組織の可視化のためのHR-TEM像の処理には、フーリエ変換(FT)処理法を用いた。この処理は、ソフトウェアDigital Micrograph (Gatan社)にて行った。

HR-TEM法は、結晶から出射する透過波と結晶のある格子面から回折された回折波の干渉による結晶格子に対応した位相コントラストを観察する手法である。このHR-TEM(実格子空間)は、電子回折(逆格子空間)とフーリエ変換(FT)で結び合いに双対である。Fig. 2-4に、(A) HR-TEM像、(B) (A)の領域に対するFT像を示す<sup>8)</sup>。このFT像(逆格子空間)は、実質的に電子回折に対応する。逆FT処理法は、FT像に対して透過波、回折波の領域外を遮断してさらに逆FT処理を行い、その抽出した波に由来する情報のみが反映されたHR-TEM像へと構築する手法である。

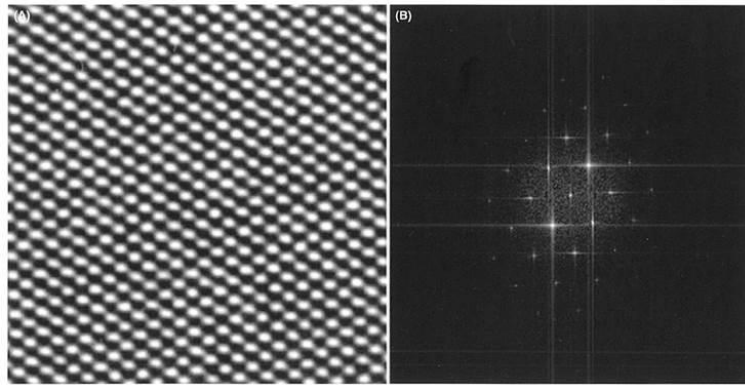


Fig. 2-4. (A) HR-TEM 像、(B) (A)の領域に対する FT 像

## 2.4 圧電特性の評価

作製した材料は、以下の手法により圧電特性を評価した。

### 2.4.1 評価法

圧電特性は、円板状振動子(直径15 mm × 厚さ1 mm)の径方向振動に対して、インピーダンスアナライザ(HP4194A)を用いて評価した。

比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は、測定周波数1 kHzで自由容量 $C_f$ を測定し、(2-6)式より算出した。

$$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{C_f \cdot t}{\pi \cdot r^2} \quad (2-6)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $t$ は素子の厚さ、 $r$ は素子の半径を表わす。

電気機械結合係数 $k_p$ は、インピーダンス特性を測定し共振-反共振より(2-7)式を用いて算出した。この計算式は、日本電子材料工業会標準規格(EMAS-6100)に準じる。

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \times (f_r / (f_a - f_r)) + 0.574 \quad (2-7)$$

ここで、 $f_r$ は共振周波数、 $f_a$ は反共振周波数を表わす。

- <sup>1)</sup> D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Cryst. A* **51**, 416 (1995).
- <sup>2)</sup> 中井泉 泉富士夫, "粉末 X 線解析の実際," 朝倉書店, (2002).
- <sup>3)</sup> F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **321–324**, 198 (2000).
- <sup>4)</sup> H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **23**, 485 (1990).
- <sup>5)</sup> E. J. Kirkland, "Advanced Computing in Electron Microscopy," Springer, (2010).
- <sup>6)</sup> J. M. Cowley and J. C. H. Spence, *Ultramicrosc.* **3**, 433 (1978).
- <sup>7)</sup> 日本電子(株), "用語集," (<https://www.jeol.co.jp/words>, 2019.01.31).
- <sup>8)</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy," Springer, (1996).





## 第三章 複合化した $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 系無鉛圧電材料の結晶構造

### 3.1 緒言

$(K,Na)NbO_3$ 系材料<sup>1)</sup>は、一般に酸化物や炭酸塩等を原料粉末に用いて固相反応法により作製される。しかし、この $(K,Na)NbO_3$ はアルカリ金属を主成分とするため、吸湿性、潮解性、及び難焼結性が難点として挙げられ、これらに起因して生産における安定性の確保が難しい。さらに $(K,Na)NbO_3$ は、一般にサイコロ状の結晶粒子となるため、通常の固相反応法による焼結では粒子間に空隙を生じやすく、材料としての化学的、機械的安定性が阻害される。この空隙の生成は、分極処理、圧電特性を不安定にするばかりでなく、薄膜化や微細加工等の応用展開を困難にする。焼成工程においては、ホットプレスや水熱合成による加圧焼成を行うことで結晶粒子を小さくし、材料密度が改善されることが報告されている<sup>2,3)</sup>。この加圧焼成により、焼結体の密度は  $4.25 \text{ g/cm}^2$  から  $4.46 \text{ g/cm}^3$  に上昇した。しかし、実用化を視野に入れた生産性を念頭に置くと、さらに簡便かつ生産性に優れた製法が望まれる。

Matsuoka ら<sup>4)</sup>は、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 系複合無鉛圧電材料を開発した。この複合材料は、予備仮焼された $(K_{1-x}Na_xCaLi)NbO_3$  ( $K_{1-x}N_xCLN$ )、 $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$  (NTK)、 $BaZrO_3$  (BZ)、及び金属酸化物粉末を用いて二次仮焼粉末を作製、焼成することで、常圧焼成においても高い材料密度、かつ高い圧電特性を示している。こうして作製された焼結体は、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ に微量の Li、Ca、Ti、Ba、Zr、Co、Fe、及び Zn が固溶したペロブスカイト型構造の主相  $K_{1-x}N_xN$  (3. 3. 4 節)と三種類の副相からなる複合材料である。主相  $K_{1-x}N_xN$  及び副相の結晶構造、また主相と副相の関連性等を明らかにすることで、さらなる材料特性の向上が見込めるものと考えられる。

本章では、この $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 系複合無鉛圧電材料における合成手順を述べるとともに、X線回折(XRD)と透過電子顕微鏡(TEM)を用い、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 系複合無鉛圧電材料の結晶構造に関する詳細を述べる。主相 $K_{1-x}N_xN$ の詳細な結晶構造及び構成元素、また三種類の副相の結晶構造及び形態を明らかにすることで、複合化の効果を検証する。

### 3.2 一般的な $(K,Na)NbO_3$ 系材料

通常の固相反応法によって作製した $(K,Na)NbO_3$ 系材料は、粒子間に空隙を生じやすい。空隙の有無による材料特性を比較するため、 $Li_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、及び $Nb_2O_5$ 原料粉末を用いて $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ 材料を作製し、空隙の状態及び材料特性を評価した。この $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ は、2.1節において示した複合材料と同じ焼成条件(仮焼成: 930 °C、4 h、本焼成: 1150 °C、4 h)にて作製した。

Fig. 3-1 に、 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ の焼結体破断面における鏡面研磨処理後の二次電子像を示す。 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ では、1  $\mu m$  ~ 10  $\mu m$  程度の空隙が多数確認される。 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ 結晶粒子の粒子径は、空隙の分布を辿ることで数  $\mu m$  程度と推定される。このように $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$ は、結晶粒子の間に空隙が生じやすく密度が低い材料である。分極処理における印加可能な最大電界は 3 kV/mm である。圧電特性は、比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 520$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.42$  を示す。

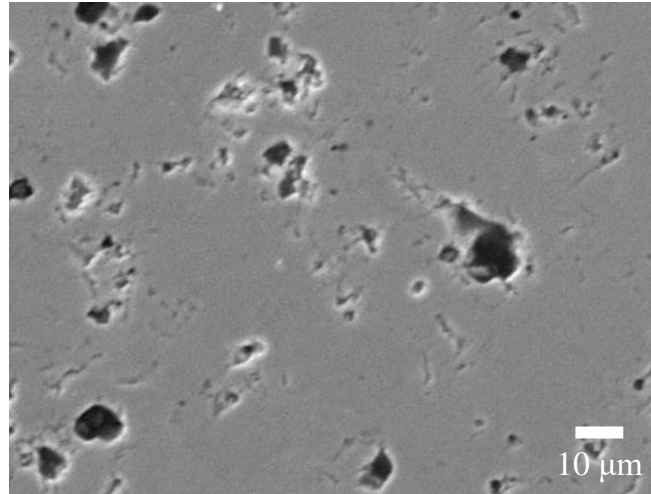


Fig. 3-1.  $\text{Li}_{0.06}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{NbO}_3$  の二次電子像

### 3.3 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ 系複合無鉛圧電材料

#### 3.3.1 複合無鉛圧電材料の合成

$(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  系複合無鉛圧電材料の作製法は、Matsuoka ら<sup>4)</sup> によって報告されている。Fig. 3-2 に、 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  系複合無鉛圧電材料における合成手順をフローチャートとして示す。2.1 節において示したように、はじめに  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、及び  $\text{ZrO}_2$  原料粉末を用い、焼成温度  $930^\circ\text{C}$ 、焼成時間 4 h にて、下記(1) ~ (3)の各組成からなる一次仮焼粉末を作製する。

(1)  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_{0.86}\text{Ca}_{0.04}\text{Li}_{0.02}\text{Nb}_{0.85}\text{O}_3$  ( $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN}$ )

(2)  $\text{K}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$  (NTK)

(3)  $\text{BaZrO}_3$  (BZ)

これら(1) ~ (3)の組成からなる一次仮焼粉末と金属酸化物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{ZnO}$ )粉末を組成式  $0.920\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN}-0.047\text{NTK}-0.023\text{BZ}-0.0017\text{Co}_3\text{O}_4-0.0020\text{Fe}_2\text{O}_3-0.0050\text{ZnO}$  ( $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN}-\text{NTK}-\text{CFZ}$ )の割合で混合、粉碎し、焼成温度

930 °C、焼成時間 4 h にて二次仮焼粉末を作製する。その後、粉砕、造粒、成型工程を経て、焼成温度 1150 °C、焼成時間 4 h にて本焼成し焼結体を得る。三章では、Na 量  $x$  を 0.51 に固定した。

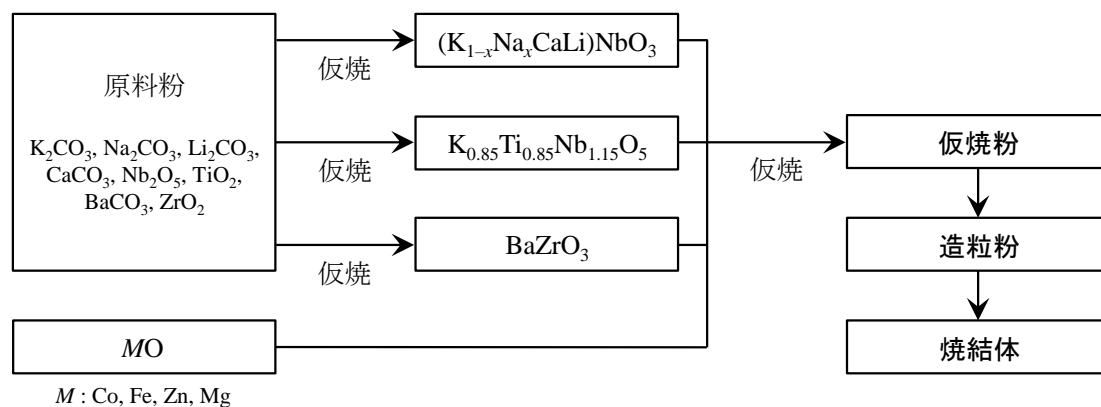


Fig. 3-2.  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料の合成手順に関するフローチャート

### 3.3.2 複合無鉛圧電材料の圧電特性

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  複合無鉛圧電材料の電気特性及び圧電特性を評価した。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の抵抗率は、室温において  $3.6 \times 10^{10} \Omega \times \text{cm}$  を示す。3.2 節において示した  $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  ( $6.0 \times 10^7 \Omega \times \text{cm}$ ) に比べて、絶縁抵抗が向上している。材料密度は、 $4.54 \text{ g/cm}^3$  である。また  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の圧電特性は、室温において比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1600$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.52$  を示す。 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 520$ 、 $k_p = 0.42$ ) に比べて高い特性値を示し、電気機械結合係数  $k_p$  は  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT)系圧電材料<sup>5-7)</sup> と比較して 85 % 程度の値を示す。

### 3.3.3 複合無鉛圧電材料の形態

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における空隙の生成状態を評価した。Fig. 3-3 に、

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の焼結体破断面における鏡面研磨処理後の二次電子像を示す。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  は、 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  (Fig. 3-1)に比べて空隙の領域が著しく低減し、極めて緻密な組織を形成している。

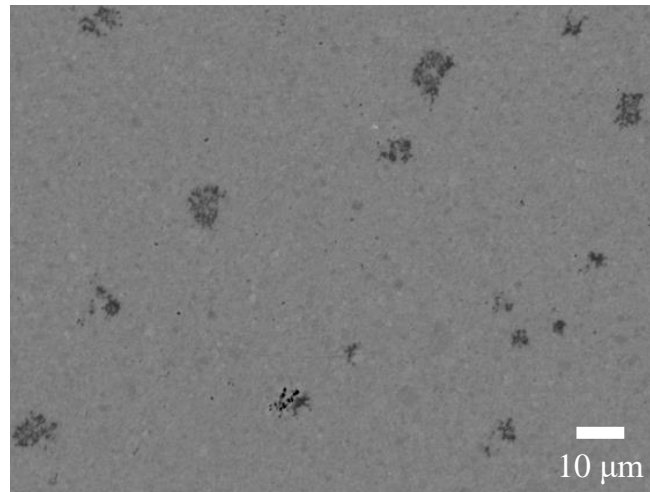


Fig. 3-3.  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の二次電子像

### 3.3.4 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  において、圧電特性を支配しているものと考えられる主相  $K_{1-x}N_xN$  における晶系及び結晶構造を評価した。

Fig. 3-4 に、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の XRD パターンを示す。主回折ピークは、ペロブスカイト型構造を有する主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $100_{pc}$ 、 $110_{pc}$ 、 $200_{pc}$ 、 $210_{pc}$ 、及び  $211_{pc}$  反射に帰属される ( $pc$  : pseudo-cubic unit)。ところで、添加物を含まない純粋な  $(K,Na)NbO_3$  は、 $x = 0.5$  近傍において高温側から立方晶 ( $Pm-3m$ ) 構造 ( $400\text{ }^\circ\text{C}$  以上)、正方晶 ( $P4mm$ ) 構造 ( $200\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ )、直方晶 ( $Amm2$ ) 構造 (室温  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) をとると報告されている<sup>8-11)</sup>。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  のリートベルト解析による精密化には、これら  $Pm-3m$ 、 $P4mm$ 、及び  $Amm2$  の空間群を仮定した。R 指標は、立方晶 ( $Pm-3m$ ) では  $R_p = 21.38\%$ 、正方

晶( $P4mm$ )では  $R_p = 7.52\%$ 、及び直方晶( $Amm2$ )では  $R_p = 14.53\%$ であった。正方晶( $P4mm$ )を仮定した精密化の R 指標は、立方晶( $Pm\bar{3}m$ )及び直方晶( $Amm2$ )と比べて著しく向上している。Fig. 3-5 に、正方晶( $P4mm$ )を仮定したリートベルト解析の結果を示す。実測パターンと計算回折パターンの差プロット(青線)に顕著な矛盾は認められない。抽出された主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータを、Table 3-1 に示す。リートベルト解析の結果では、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN\text{-}NTK\text{-}CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は正方晶( $P4mm$ )であることを示している。

結晶粒子の内部に発生する格子歪みが増大することは、ドメイン壁の移動を抑制する作用があると報告されている<sup>12)</sup>。結晶粒子の格子歪みは、XRD パターンにおいて回折ピークの半価幅に反映される。この半価幅は、結晶粒子の格子歪みや粒子径により変化する。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN\text{-}NTK\text{-}CFZ$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  及び  $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  における  $110_{pc}$ 、 $111_{pc}$ 、及び  $200_{pc}$  回折ピークの半価幅は、それぞれ  $0.077$ 、 $0.087$ 、及び  $0.096^\circ$  と  $0.079$ 、 $0.089$ 、及び  $0.099^\circ$  と見積もられた。また半価幅に影響する粒子径は、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN\text{-}NTK\text{-}CFZ$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  と  $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  の間においてほぼ同じであると確認された(3.2 及び 3.3.5 節)。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN\text{-}NTK\text{-}CFZ$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  及び  $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  の間において半価幅がほぼ同値であることは、結晶粒子の格子歪みに顕著な差異はないことを示している。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN\text{-}NTK\text{-}CFZ$  は緻密な組織をなしているが、格子歪みによるドメイン壁の移動への影響は、 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  と比較して同程度であるものと推察される。 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料におけるドメイン壁の移動度の指標である抗電界  $E_c$  は、第五章において示す。

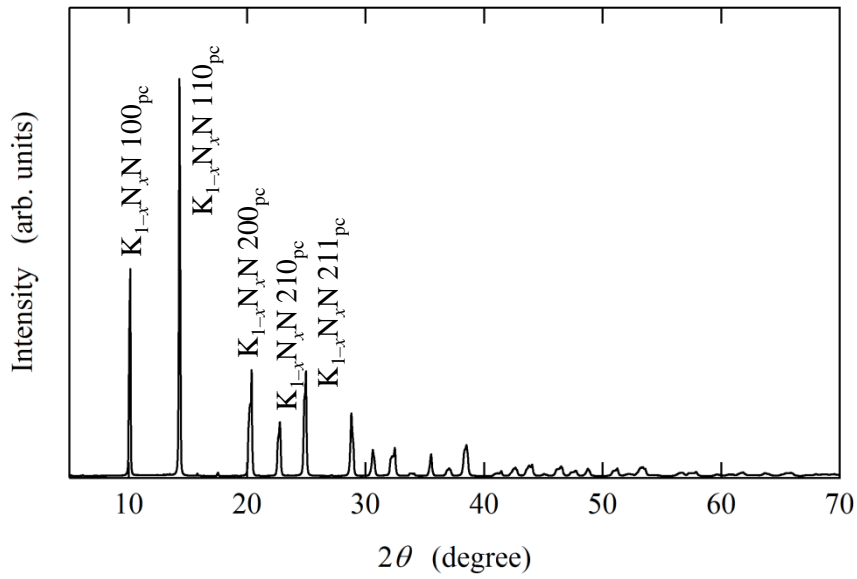


Fig. 3-4.  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の XRD パターン ( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ )

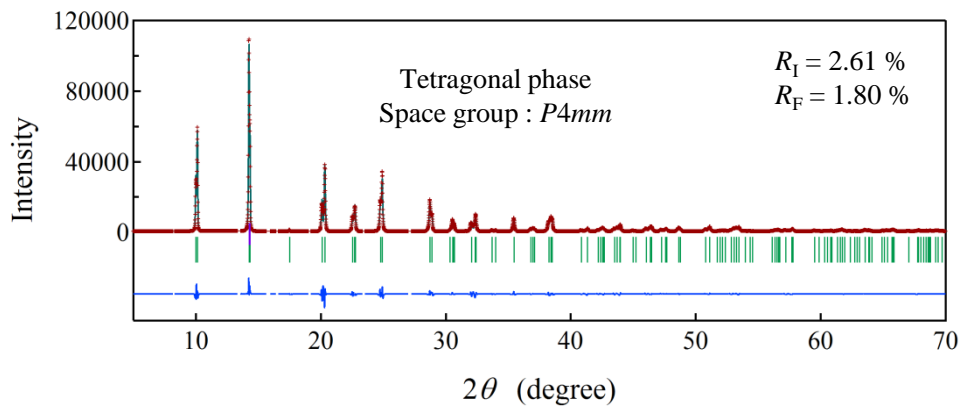


Fig. 3-5. 主相  $K_{1-x}N_xN$  の正方晶( $P4mm$ )を仮定したリートベルト解析の結果

**Table 3-1.** 主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Crystal system	Tetragonal
Space group	$P4mm$
$Z$	1
$a$ (Å)	3.96889
$b$ (Å)	3.96889
$c$ (Å)	4.01421
$V$ (Å <sup>3</sup> )	63.2322
$R_p$	7.52
$R_l$	2.61
$R_F$	1.80

次に、主相  $K_{1-x}N_xN$  を構成する元素について TEM を用い評価した。Fig. 3-6 に、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子におけるエネルギー分散型 X 線分光(EDS)の結果を示す。EDS の結果では、主元素の K、Na、Nb、及び O とともに、微量元素の Ca、Ti、Ba、Zr、Co、Fe、及び Zn に由来するピークが確認された。Fig. 3-7 に、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)の結果を示す。TOF-SIMS の結果では、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子において、EDS で検出された元素種とともに、EDS では評価が不可能な Li に由来する強度が確認された。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  には、微量元素として Li、Ca、Ti、Ba、Zr、Co、Fe、及び Zn が固溶している。



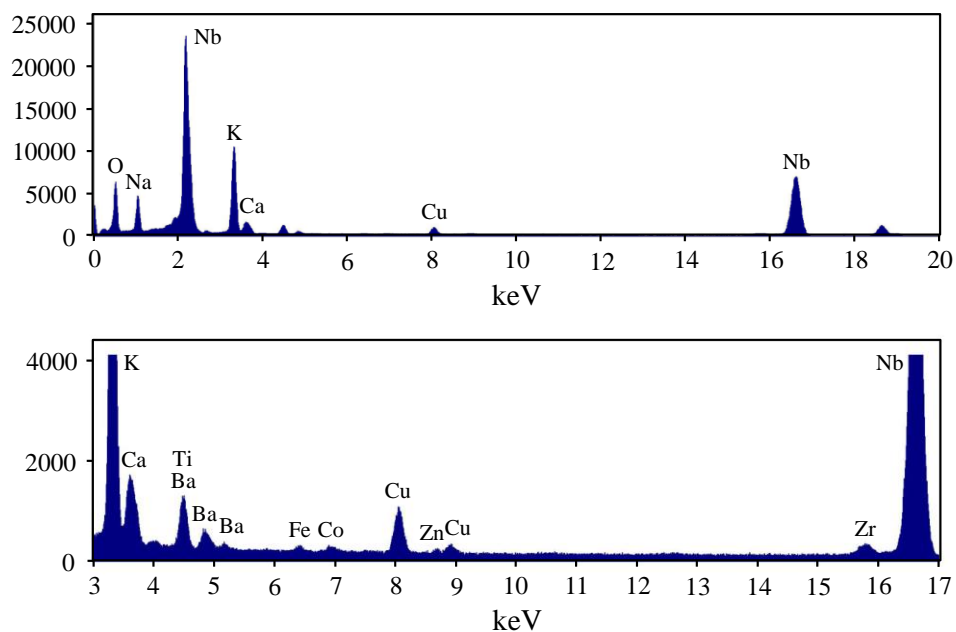


Fig. 3-6.  $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における EDS の結果

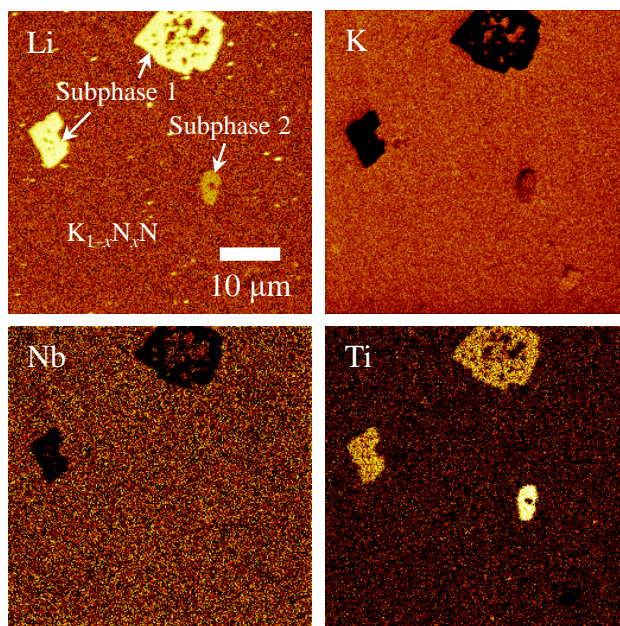
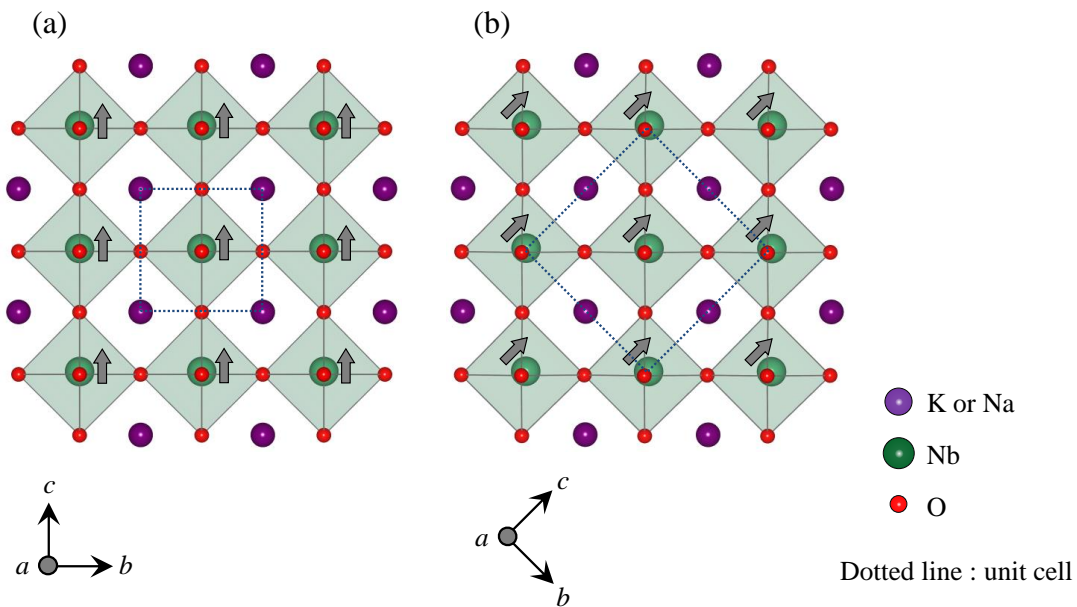


Fig. 3-7. TOF-SIMS の結果

前述したように、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  は、 $x = 0.5$  近傍において立方晶 ( $Pm-3m$ ) (400 °C 以上)、正方晶 ( $P4mm$ ) (200 °C ~ 400 °C)、直方晶 ( $Amm2$ ) (室温 ~

200 °C)をとり、温度変化に対し逐次相転移が起こることが知られている。Fig. 3-8 (a)及び(b)に、添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub>の375 °Cにおける正方晶(*P4mm*)構造と22 °Cにおける直方晶(*Amm2*)構造の構造モデルを示す<sup>13)</sup>。正方晶(*P4mm*)及び直方晶(*Amm2*)構造とも、空間群の制約により NbO<sub>6</sub>酸素八面体はチルトしない。分極方向は、図の矢印で示したように、正方晶(*P4mm*)構造では単純化したペロブスカイト型構造における[001]<sub>pc</sub>方向、直方晶(*Amm2*)構造では[011]<sub>pc</sub>方向をとる。



**Fig. 3-8.** 添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub>における  
(a)正方晶(*P4mm*)構造、(b)直方晶(*Amm2*)構造の構造モデル

直方晶(*Amm2*)–正方晶(*P4mm*)相転移温度は、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb,Ta)NbO<sub>3</sub><sup>14)</sup>、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb,Sb)NbO<sub>3</sub><sup>15)</sup>、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiTaO<sub>3</sub><sup>16)</sup>、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiSbO<sub>3</sub><sup>17)</sup>、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub><sup>18)</sup>、(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–CaZrO<sub>3</sub><sup>19)</sup>、及び(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub><sup>20)</sup>材料において、(K,Na)NbO<sub>3</sub>中に添加物が固溶すること

で 200 °C 近傍から室温方向へと低下すると報告されている。(K,Na,Li)NbO<sub>3</sub> 材料では、LiNbO<sub>3</sub> 添加量の増加に伴い正方晶(*P4mm*)–立方晶(*Pm-3m*)相転移温度は上昇し、一方で直方晶(*Amm2*)–正方晶(*P4mm*)相転移温度は 200 °C 近傍から低下すると報告されている<sup>21)</sup>。K<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub>CLN–NTK–CFZ における主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N は、添加物が固溶することで直方晶(*Amm2*)–正方晶(*P4mm*)相転移温度が低下していると予測される。主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N の安定構造は室温において正方晶(*P4mm*)構造であるとともに、K<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub>CLN–NTK–CFZ は室温において高誘電率化が図れている。

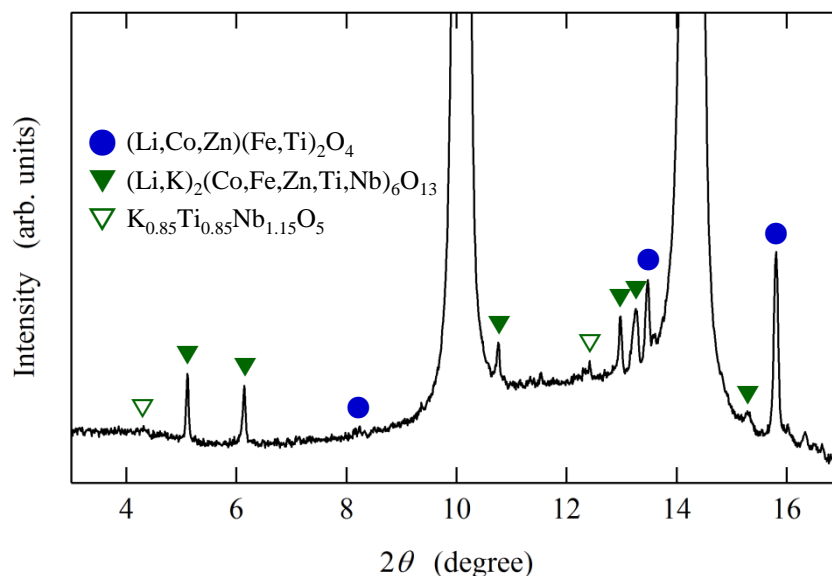
### 3.3.5 副相の同定及びその形態

K<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub>CLN–NTK–CFZ における副相の結晶構造を評価した。Fig. 3-4 において示した XRD パターンの強度軸を拡大すると、主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N では帰属ができない微小ピークが観察される。Fig. 3-9 に、 $2\theta = 3^\circ \sim 17^\circ$ における微小回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。

図において▽で示した回折ピークは、層状酸化物 K<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.85</sub>Nb<sub>1.15</sub>O<sub>5</sub> (NTK)相に帰属される<sup>22,23)</sup>。NTK の一部は、焼結過程を経ても結晶構造を維持したまま残存していることが確認された。

図において●で示した回折ピークは、スピネル型構造酸化物 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相に帰属される<sup>24,25)</sup>。このスピネル型構造酸化物相は、Fig. 3-3 において低輝度にて観察されている 1 μm ~ 10 μm 程度の粒子に対応し、走査電子顕微鏡による EDS の結果では、Ti、Co、Fe、及び Zn に由来するピークが確認された。また TOF-SIMS の結果では、Li に由来する強度が確認されている(Fig. 3-7 Subphase 2)。これらより、スピネル型構造酸化物の組成は、(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と表わされると推定される。(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のほぼ単相からなる焼結体の比誘電率は、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 32$  を示す。

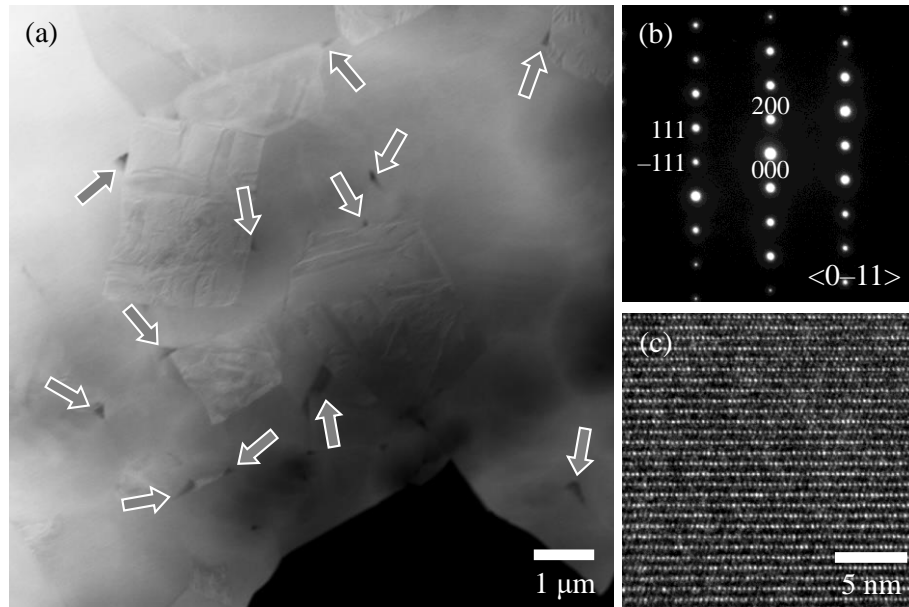
一方、図において▼で示した回折ピークは、単斜晶構造(空間群  $C2/m$ )を有する層状ニオブ酸化物  $A_2B_6O_{13}$  相に帰属される<sup>26)</sup>。この相は、 $2\theta = 5.1$  及び  $6.2^\circ$  付近に、220 と -201 反射の強い回折ピークが出現する。



**Fig. 3-9.**  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における  $2\theta = 3^\circ \sim 17^\circ$  の微小回折ピークを拡大した XRD パターン

層状ニオブ酸化物  $A_2B_6O_{13}$  の詳細な観察には、TEM を利用した。Fig. 3-10 に、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の TEM 分析の結果を示す。Fig. 3-10 (a)において示した高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)像は、原子番号( $Z$ )の二乗に比例したコントラストを示す。高輝度にて観察される領域は主相  $K_{1-x}N_xN$  に対応し、その粒子径は  $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$  程度と見積もられる。一方、図において矢印で示した  $K_{1-x}N_xN$  相の粒界三重点では、数百 nm 程度の低輝度な領域が観察される。HAADF-STEM 像において観察された高輝度及び低輝度領域では、構成される元素が異なっている。Fig. 3-10 (b)に、低輝度な粒子に対する制限視野電子回折(SAD)パターン、及び Fig. 3-10 (c)に、同粒子に対する高分解能電子顕微鏡

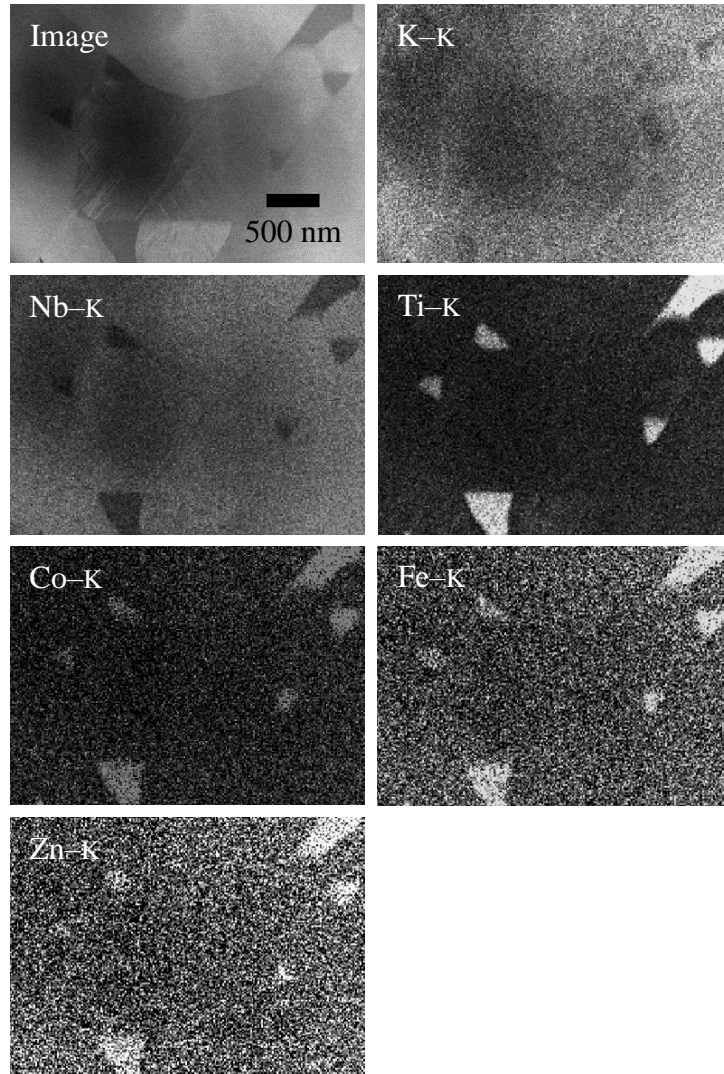
(HR-TEM)像を示す。これら SAD パターン及び HR-TEM 像は、XRD において観察された層状ニオブ酸化物  $A_2B_6O_{13}$  の  $\langle 0-11 \rangle$  方向に帰属された。



**Fig. 3-10.** (a)  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の HAADF-STEM 像、  
(b)層状ニオブ酸化物の SAD パターン、(c)層状ニオブ酸化物の HR-TEM 像

Fig. 3-11 に、 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の EDS によるマッピング像を示す。マッピング像の構築には、K、Nb、Ti、Co、Fe、及び Zn とも K 線を用いた。像における高輝度領域は、元素濃度が高い領域に対応する。K 及び Nb 像における高輝度領域は、K、Na、及び Nb を主成分とする  $K_{1-x}N_xN$  相の領域に対応することが予測される。一方、Ti、Co、Fe、及び Zn 像における高輝度領域は、層状ニオブ酸化物相の領域に対応する。この層状ニオブ酸化物相の領域における EDS の結果では、K、Nb、Ti、Co、Fe、及び Zn に由来するピークが検出された。また TOF-SIMS の結果では、Li に由来する強度が確認されている(Fig. 3-7 Subphase 2)。これらより、層状ニオブ酸化物の組成は、 $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  と表わされると推定される。 $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  のほぼ単相からなる焼結体の比誘電

率は、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 158$  を示す。



**Fig. 3-11.**  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における  
K、Nb、Ti、Co、Fe、及び Zn のマッピング像

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  における副相は、XRD 及び TEM を用いた評価から、層状酸化物  $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$  (NTK)、スピネル型構造酸化物  $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$ 、及び層状ニオブ酸化物  $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  であることが確認された。NTK 相は、焼成過程において  $(K_{1-x}Na_x)_{0.86}Ca_{0.04}Li_{0.02}Nb_{0.85}O_3$  ( $K_{1-x}N_xCLN$ ) 中の Li 及び金

属酸化物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{ZnO}$ )の一部と反応し、 $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  及び  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  を生成する。すなわち、 $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  及び  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  相の総生成量は NTK 添加量に依存する。このことに基づき、主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  結晶粒子間の空隙を充填するための最適な NTK 添加量は規定される。

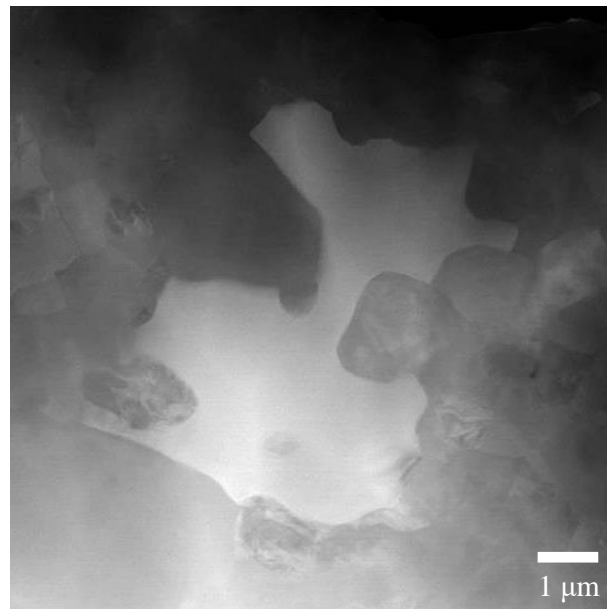
次に、 $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  及び  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  結晶粒子に着目し、これら形態をさらに TEM 観察から評価した。

Fig. 3-12 に、スピネル型構造酸化物  $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  を含む領域における HAADF-STEM 像を示す。また Fig. 3-13 に、Fig. 3-12 において示した領域の一部を拡大した EDS による K、Nb、Ti、Co、Fe、及び Zn のマッピング像を示す。HAADF-STEM 像における高輝度領域は  $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  相の領域に対応し、低輝度領域は  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  相の領域に対応する。高輝度にて観察される  $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  結晶粒子は  $5\ \mu\text{m}$  程度の粒子径を持ち、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  結晶粒子の隙間を埋めるような形状をなしている。この  $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  における粒子形状から、 $(\text{Li,Co,Zn})(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_4$  相は  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  相と比べて低い温度で結晶化することが推察される。

Fig. 3-14 に、主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  と層状ニオブ酸化物  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  の粒子界面における HR-TEM 像、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  及び  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  結晶粒子の各領域における逆格子空間のフーリエ変換(FT)像を示す。Fig. 3-14 (a)において示した HR-TEM 像では、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  と  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  の界面において、反応層と元素の偏りは観察されていない。Fig. 3-14 (b)及び(c)に、それぞれ  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  と  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  の領域に対する FT 像を示す。 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  と  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  結晶粒子は、FT 像のパターンから、それぞれ  $(100)_{\text{pc}}$  と  $(001)$  にて界面をなすことが確認された。 $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  相は、

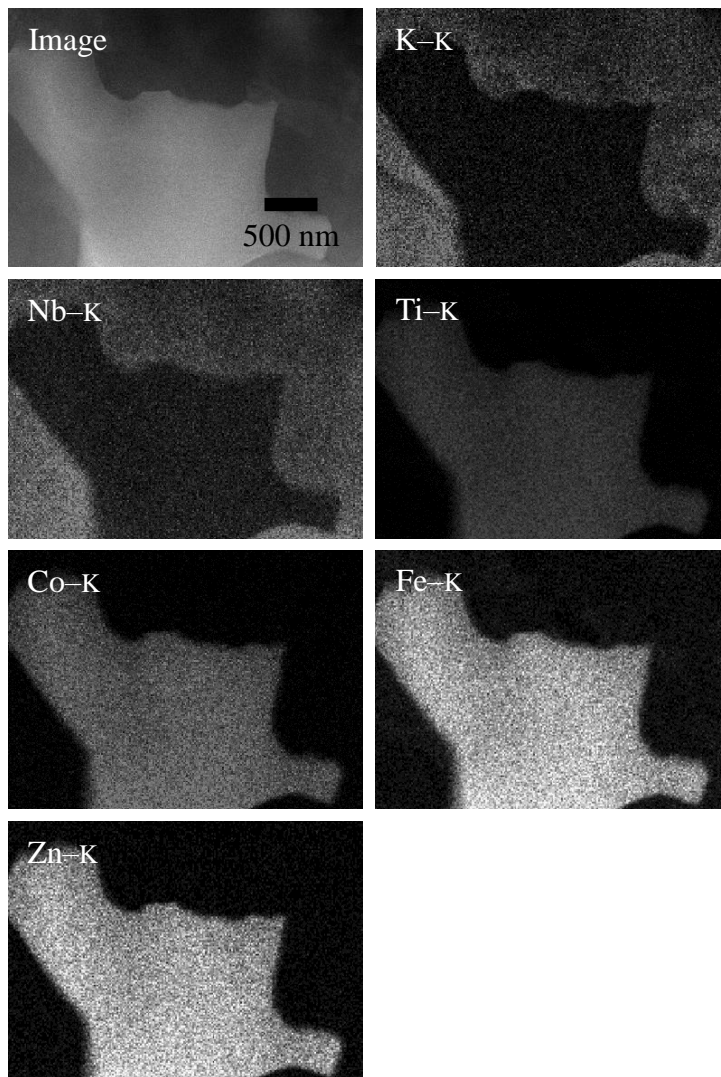
$K_{1-x}N_xN$  相が結晶化した後、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子の表面に一定の方向関係を取り結晶成長しているものと推察される。

$K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  を構成する副相の  $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$  及び  $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  は、前述した結晶化温度の違いから  $K_{1-x}N_xN$  相が結晶化した後の冷却過程において空隙を充填し結晶化している。分極処理における印加可能な最大電界は、 $Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}NbO_3$  では 3 kV/mm であるのに対し、緻密な形態を有する  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  では 6 kV/mm である。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  では、空隙が副相で充填されることにより絶縁性が向上し、十分な電界が印加できることから圧電特性の向上が図られているものと考えられる。また  $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$  及び  $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  の比誘電率はいずれも低い値を示すことから、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  の圧電特性は主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造に支配されるものと考えられる。

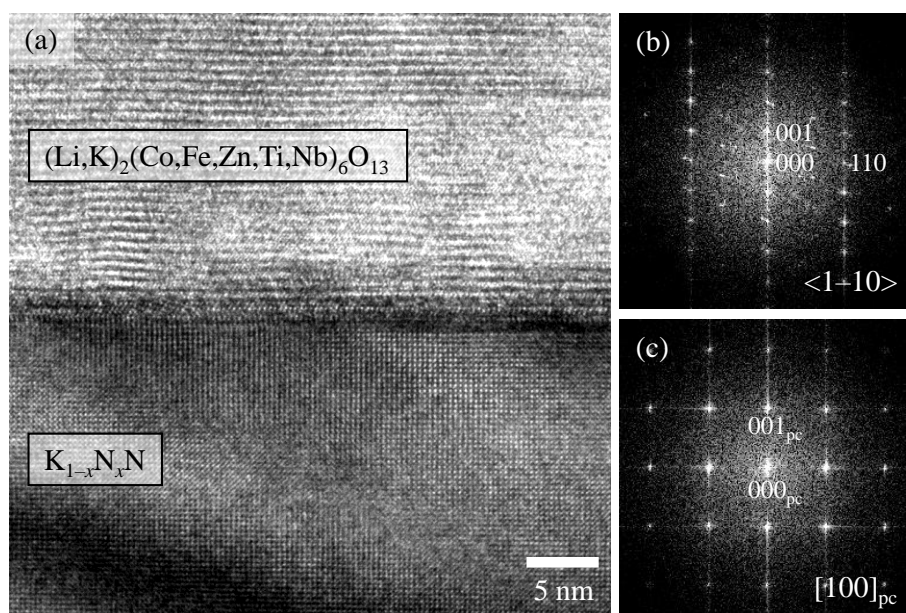


**Fig. 3-12.** スピネル型構造酸化物 $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$ の HAADF-STEM 像





**Fig. 3-13.** Fig. 3-12 に示した領域の一部を拡大した  
K、Nb、Ti、Co、Fe、及び Zn のマッピング像



**Fig. 3-14.** (a)  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  と  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  結晶粒子の界面における HR-TEM 像、  
 (b)  $(\text{Li,K})_2(\text{Co,Fe,Zn,Ti,Nb})_6\text{O}_{13}$  領域に対する FT 像、(c)  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  領域に対する FT 像

### 3.4. 第三章まとめ

第三章では、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料に焦点を当てた。 $(K_{1-x}Na_x)_{0.86}Ca_{0.04}Li_{0.02}Nb_{0.85}O_3$  ( $K_{1-x}N_x$ CLN)、 $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$  (NTK)、 $BaZrO_3$  (BZ)、及び金属酸化物 ( $Co_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 、及び  $ZnO$ ) を用いて合成した  $K_{0.49}N_{0.51}CLN$ – $NTK$ – $CFZ$  複合無鉛圧電材料を作製し、主相  $K_{1-x}N_xN$  と三種類の副相の詳細な結晶構造、構成元素、形態を明らかにするとともに、材料特性を評価することにより複合化の効果を示した。

- $K_{0.49}N_{0.51}CLN$ – $NTK$ – $CFZ$  の圧電特性は、比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1600$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.52$  を示す。この電気機械結合係数  $k_p$  は  $PZT$  と比較して 85 % 程度の値であり、実用化のための基準は達成しているものと判断される。
- $K_{0.49}N_{0.51}CLN$ – $NTK$ – $CFZ$  は、ペロブスカイト型構造を有する  $K_{1-x}N_xN$  相と、層状酸化物  $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$  (NTK)相、スピネル型酸化物 $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$  相、及び層状ニオブ酸化物 $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  相からなる複合材料である。
- $K_{0.49}N_{0.51}CLN$ – $NTK$ – $CFZ$  は、副相が主相  $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子間の空隙を充填することで緻密な組織を形成する。空隙が低減することで絶縁性が向上し、高電界下での分極が可能である。
- $K_{0.49}N_{0.51}CLN$ – $NTK$ – $CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  には、 $Li$ 、 $Ca$ 、 $Ti$ 、 $Ba$ 、 $Zr$ 、 $Co$ 、 $Fe$ 、及び  $Zn$  が固溶する。主相  $K_{1-x}N_xN$  は、添加物を含まない $(K,Na)NbO_3$  と比較して正方晶構造をとる温度域の下限が室温以下にまで低下する。

- <sup>1)</sup> L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438 (1959).
- <sup>2)</sup> R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 209 (1962).
- <sup>3)</sup> G. H. Haertling, *J. Am. Soc.* **50**, 329 (1967).
- <sup>4)</sup> T. Matsuoka, H. Kozuka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Kurahashi, M. Yamazaki, and K. Ohbayashi, *J. Appl. Phys.* **116**, 154104 (2014).
- <sup>5)</sup> B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- <sup>6)</sup> O. E. Mattiat, "Ultrasonic Transducer Materials," Springer, (1971).
- <sup>7)</sup> B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, (1971).
- <sup>8)</sup> M. Ahtee and A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **32**, 434 (1976).
- <sup>9)</sup> M. Ahtee and A. W. Hewat, *Acta Cryst. A* **34**, 309 (1978).
- <sup>10)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **65**, 22 (2009).
- <sup>11)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 091903 (2009).
- <sup>12)</sup> T. Yamamoto, R. Tanaka, K. Okazaki, and T. Ueyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 63 (1989).
- <sup>13)</sup> N. Ishizawa, J. Wang, T. Sakakura, Y. Inagaki, and K. Kakimoto, *J. Solid State Chem.* **183**, 2731 (2010).
- <sup>14)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A* **91**, 167 (2008).
- <sup>15)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, H. Tian, and H. W. L. W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1458 (2007).
- <sup>16)</sup> Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.* **59**, 241 (2005).
- <sup>17)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **101**, 074111 (2007).
- <sup>18)</sup> H. Park, K. Cho, D. Paik, S. Nahm, H. Lee, and D. Kim, *J. Appl. Phys.* **102**, 124101 (2007).
- <sup>19)</sup> W. Liang, W. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4317 (2011).
- <sup>20)</sup> D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **102**, 074113 (2007).
- <sup>21)</sup> N. Klein, E. Hollenstein, D. Damjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter, and M. Kuball, *J. Appl. Phys.* **102**, 014112 (2007).

- <sup>22)</sup> M. Im, S. H. Kweon, J. S. Kim, S. Nahm, J. W. Choi, and S. J. Hwang, *Ceram. Int.* **40**, 5861 (2014).
- <sup>23)</sup> W. Sugimoto, N. Hirota, K. Mimuro, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Mater. Lett.* **39**, 184 (1999).
- <sup>24)</sup> A. Navrotsky and A. Muan *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3471 (1970).
- <sup>25)</sup> R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 794 (1983).
- <sup>26)</sup> N. Kumada and N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.* **32**, 559 (1997).



## 第四章 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の局所構造

### 4.1 緒言

本章では、第三章において示した緻密化及び圧電特性の向上が確認された (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料について、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>に微量の Li、Ca、Ti、Ba、Zr、Co、Fe、及び Zn が固溶した主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N に観察される局所構造の Na 量  $x$  及び温度依存性に関する詳細を述べる。

添加物を含まない純粋な (K,Na)NbO<sub>3</sub> の相図は、Ahtee ら<sup>1,2)</sup> と Baker ら<sup>3,4)</sup> によって報告されている。400 °C 以上における (K,Na)NbO<sub>3</sub> の結晶構造は、 $x < 0.90$  では  $x$  に依存せず立方晶 ( $Pm\bar{3}m / a^0a^0a^0$ )、200 °C ~ 400 °C の温度域における結晶構造は、 $x < 0.75$  では  $x$  に依存せず正方晶 ( $P4mm / a^0a^0c^0$ ) をとる。一方、0 °C ~ 200 °C の温度域における結晶構造は、K の比率が高い組成では直方晶 ( $Amm2$ )、Na の比率が高い組成では単斜晶 ( $Pm$ ) をとり、これら相境界の  $x = 0.5$  近傍において直方晶-単斜晶相転移が起こるとされる。

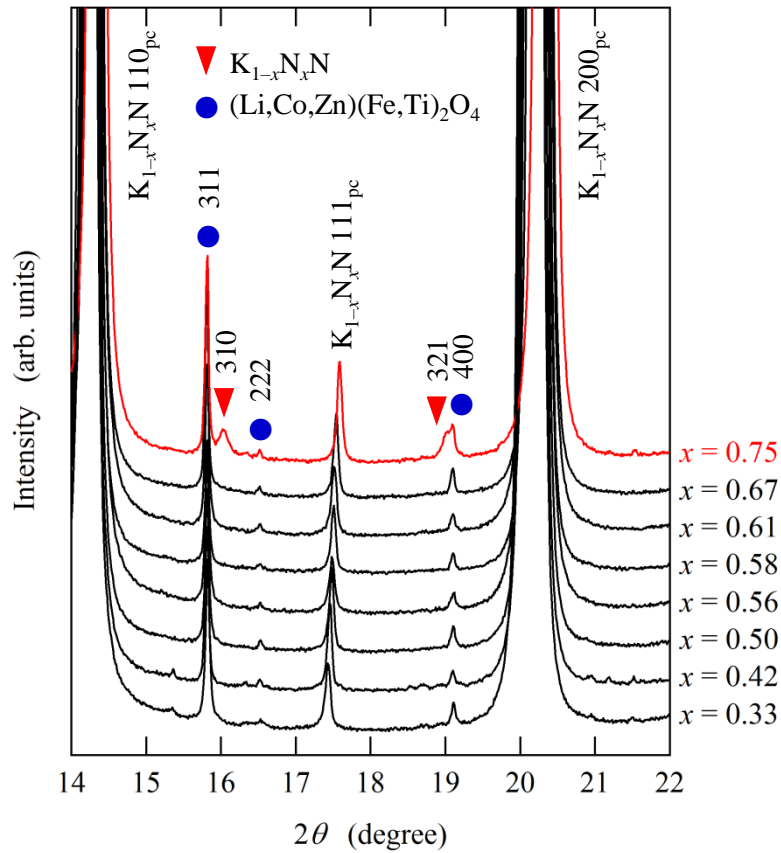
(K,Na)NbO<sub>3</sub> 系材料は、添加物により相転移温度が低温化することが報告されている<sup>5-9)</sup>。200 °C 近傍の直方晶-正方晶相転移温度を低下させ、室温近傍における構造を直方晶から正方晶に変化させることで、高誘電率化が図られ実用性が向上する。また (K,Na)NbO<sub>3</sub> 系材料では、ドメイン壁等に着目した結晶構造に関する研究がなされている。このドメイン壁等の局所構造は、分極の生じやすさに寄与し、圧電特性を変化させると報告されている<sup>10)</sup>。相転移温度が低温化した (K,Na)NbO<sub>3</sub> においては、添加物の固溶により局所領域において結晶格子の変形が生じていることが予測されるものの、局所領域における結晶構造を評価した報告例は少ない。添加物を含む (K,Na)NbO<sub>3</sub> において局所領域に着目し結晶構造を詳細に調べることは、圧電特性の向上を図る上で意義深いと考えられる。

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料の主相  $K_{1-x}N_xN$  においては、正方晶構造をとる温度域の下限が室温以下にまで低下することが確認された。0.910 $K_{1-x}N_x$ CLN-0.042NTK-0.036BZ-0.0016Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0.0025Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.0069ZnO ( $K_{1-x}N_x$ CLN-NTK-CFZ)における  $x = 0.33, 0.42, 0.50, 0.56, 0.58, 0.61, 0.67, 0.71$ 、及び  $0.75$  の試料を作製し、主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造の  $x$  依存性、また温度依存性を詳細に解析する。さらに、X線回折(XRD)と透過電子顕微鏡(TEM)による評価を組み合わせることで局所構造を明らかにする。

## 4.2 結晶相の同定

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料は、第三章において述べたように主相  $K_{1-x}N_xN$  と副相から構成される。ここでは、XRD 測定により  $K_{1-x}N_x$ CLN-NTK-CFZ 複合無鉛圧電材料における副相の構造を同定した。Fig. 4-1 に、 $x = 0.33, 0.42, 0.50, 0.56, 0.58, 0.61, 0.67$ 、及び  $0.75$  の試料に対し、微小回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。 $2\theta = 14.2, 17.4$ 、及び  $20.2^\circ$  付近に観察される主回折ピークは、 $K_{1-x}N_xN$  相の  $110_{pc}$ 、 $111_{pc}$ 、及び  $200_{pc}$  反射にそれぞれ対応する( $pc$  : pseudo-cubic unit)。一方、図において●で示した  $2\theta = 15.8, 16.5$ 、及び  $19.1^\circ$  付近の微小回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  には帰属されず、スピネル型構造(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相の  $311$ 、 $222$ 、及び  $400$  反射に帰属される。この(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相のピーク強度は、 $0.33 \leq x \leq 0.75$  においてほぼ一定値である。 $K_{1-x}N_x$ CLN-NTK-CFZ は主相  $K_{1-x}N_xN$  と副相(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> から構成され、主相  $K_{1-x}N_xN$  と副相(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の分率は、 $x$  に関わらずほぼ一定であることが示唆された。





**Fig. 4-1.**  $K_{1-x}N_x$ CLN-NTK-CFZ ( $0.33 \leq x \leq 0.75$ )における微小回折ピークを拡大した XRD パターン( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ )

### 4.3 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の Na 量 $x$ 依存性

第三章において述べたように、 $K_{0.49}N_{0.51}$ CLN-NTK-CFZ における主相  $K_{0.49}N_{0.51}N$  は、室温において正方晶構造をとることが確認された。広い  $x$  域における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造を XRD にて評価した。

Fig. 4-2 に、 $x = 0.33, 0.42, 0.50, 0.56, 0.58, 0.61, 0.67$ 、及び  $0.75$  の試料における XRD パターンを示す。拡大した回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  に対応する。 $0.33 \leq x \leq 0.67$  における  $200_{pc}$  回折ピークは、いずれも二本のピークが観察され、低角度側と高角度側のピークにおける積分強度比は約 1 対 2 を示す。このことは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造が、正方晶ペロブスカイト型構造( $a = b < c$ )であることを示

している。

この正方晶構造の空間群は、 $P4mm$  であると報告されている<sup>1-4,11,12)</sup>。  $0.33 \leq x \leq 0.67$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータを抽出するため、リートベルト解析による精密化を行った。仮定する空間群の妥当性を検証するため、正方晶 ( $P4mm$ )、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  の室温において報告されている直方晶 ( $Amm2$ )、理想的な立方晶ペロブスカイト型構造 ( $Pm-3m$ ) を比較した。正方晶 ( $P4mm$ ) を仮定したリートベルト解析では、直方晶 ( $Amm2$ ) 及び立方晶 ( $Pm-3m$ ) に比べて著しく  $R$  指標が向上した。これら  $R$  指標は、正方晶 ( $P4mm$ ) では  $R_I = 3.67\% \sim 4.82\%$  及び  $R_F = 1.86\% \sim 2.21\%$ 、直方晶 ( $Amm2$ ) では  $R_I = 4.87\% \sim 9.52\%$  及び  $R_F = 3.13\% \sim 6.54\%$ 、立方晶 ( $Pm-3m$ ) では  $R_I = 6.11\% \sim 12.82\%$  及び  $R_F = 3.68\% \sim 7.06\%$  であった。リートベルト解析の結果では、主相  $K_{1-x}N_xN$  の平均構造は  $0.33 \leq x \leq 0.67$  において正方晶に属する  $P4mm$  の対称性をとることを示している。 $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における構造パラメータを Table 4-1 に示す。この正方晶 ( $P4mm$ ) 構造は、分極方向は空間群の制約により  $\langle 001 \rangle$  の一方向に固定され、 $NbO_6$  酸素八面体はチルトしない。 $NbO_6$  酸素八面体のチルト様式を表わす Glazer 記号<sup>13,14)</sup> は、 $a^0a^0c^0$  である。ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  は単純化した疑似立方晶ペロブスカイト型構造における  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$  方向に沿ったチルトを意味し、上付き文字の+は同位相のチルト、-は反位相のチルトを表わす。

**Table 4-1.**  $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における  
主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Na/(K+Na) ( $x$ )	0.33	0.50	0.56
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>
Z	1	1	1
$a$ (Å)	3.98147	3.97002	3.96860
$c$ (Å)	4.02295	4.01674	4.01100
$V$ (Å <sup>3</sup> )	63.7722	63.3080	63.1724
$z$ (K or Na)	0.50839	0.50989	0.51115
$U_{\text{iso}}$ (K or Na)	0.00571	0.00543	0.00456
$U_{\text{iso}}$ (Nb)	0.00624	0.00600	0.00634
$z$ (O1)	0.46262	0.46320	0.46477
$U_{\text{iso}}$ (O1)	0.01446	0.01407	0.01777
$z$ (O2)	-0.03893	-0.04193	-0.04020
$U_{\text{iso}}$ (O2)	0.01031	0.01211	0.01270
$R_p$	7.05	8.17	7.16
$R_I$	3.67	4.03	4.45
$R_F$	1.93	2.15	1.99

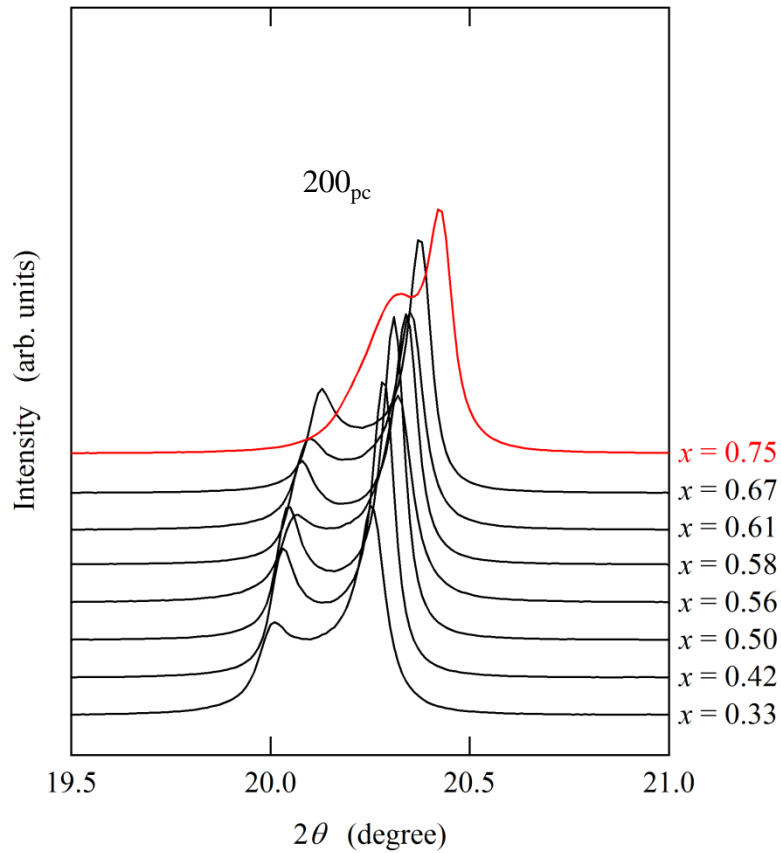


Fig. 4-2. 主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.33 \leq x \leq 0.75$ )における  $200_{pc}$  回折ピーク

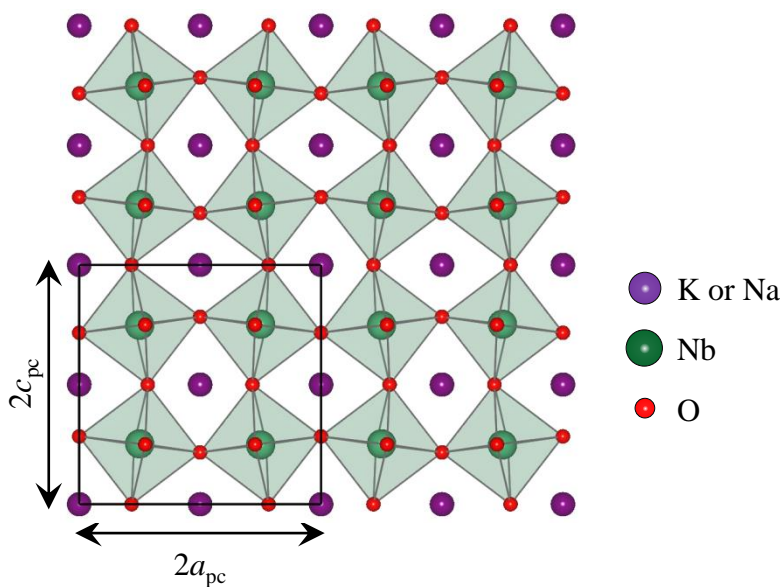
Fig. 4-2 において示したように、 $x = 0.75$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークの積分強度比は約 1 対 2 を示し、 $x \leq 0.67$  と比較して著しい変化は見られない。しかし、 $x = 0.75$  の試料における XRD パターンでは、Fig. 4-1 において▼で示したように主相  $K_{1-x}N_xN$  に由来する微小回折ピークが明瞭に観察されることより、単純に正方晶( $P4mm$ )構造では帰属ができない。ところで Ahtee ら<sup>1,2)</sup> は、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  において、 $200^\circ C \sim 400^\circ C$  の温度域における  $0.75 < x < 0.90$  では  $Imm2$  の対称性をとると報告している。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の  $x = 0.75$  の試料において観察された微小回折ピーク(▼)は、直方晶( $Imm2$ )構造の 310 及び 321 反射に帰属される。この直方晶( $Imm2$ )構造は、pseudo-cubic unit に対して  $2 \times 2 \times 2$  の超格子構造をと

る。一方 Baker ら<sup>3)</sup> は、添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub> において、200 °C ~ 400 °C の温度域における  $0.75 < x < 0.90$  では *Amm2* の対称性をとると報告している。

$x = 0.75$  の試料における XRD パターンのリートベルト解析では、200<sub>pc</sub> 回折ピークの積分強度比が約 1 対 2 を示すこと、かつ微小回折ピーク(▼)が観察されることより、正方晶(*P4mm*)と直方晶(*Imm2*)の二相モデルを仮定した。二相モデルにおける R 指標は  $R_p = 5.87\%$  であり、比較とした正方晶(*P4mm*)の単相モデルにおける R 指標は  $R_p = 6.96\%$  であった。二相モデルの精密化により算出した直方晶(*Imm2*)の構造パラメータを Table 4-2 に示す。また Fig. 4-3 に、 $\langle 010 \rangle$  方向に投影した直方晶(*Imm2*)の構造モデルを示す。この直方晶(*Imm2*)構造は、非中心対称空間群に属し、NbO<sub>6</sub> 酸素八面体が  $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 010 \rangle$  方向に沿って同位相にチルトする。NbO<sub>6</sub> 酸素八面体のチルト様式を表わす Glazer 記号は、 $a^+b^+c^0$  である。リートベルト解析の結果では、 $x = 0.75$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  は正方晶(*P4mm* /  $a^0a^0c^0$ )と NbO<sub>6</sub> 酸素八面体がチルトした直方晶(*Imm2* /  $a^+b^+c^0$ )の二相共存状態をとっていることを示している。算出された正方晶(*P4mm*)及び直方晶(*Imm2*)の各相の分率は、それぞれ 55.8 wt%と 44.2 wt%である。

**Table 4-2.**  $x = 0.75$  の試料における直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の相の構造パラメータ

Crystal system		Orthorhombic			
Space group		$Imm2$			
$a = 7.88875 \text{ \AA}, b = 7.93082 \text{ \AA}, c = 7.96895 \text{ \AA}, V = 498.5714 \text{ \AA}^3, Z = 8$					
$R_I = 4.61 \%, R_F = 2.01 \%$					
		$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
K1 or Na2	$2a$	0.0	0.0	-0.00073	0.00881
K1 or Na2	$2a$	0.5	0.5	0.00073	0.00881
K1 or Na2	$2b$	0.0	0.5	0.00073	0.00881
K1 or Na2	$2b$	0.5	0.0	-0.00073	0.00881
Nb	$8e$	0.25225	0.24775	0.24998	0.00633
O1	$4c$	0.25	0.0	0.27285	0.01345
O2	$4c$	0.75	0.0	0.72716	0.01345
O3	$4d$	0.0	0.25	0.78349	0.01345
O4	$4d$	0.0	0.25	0.21651	0.01345
O5	$8e$	0.28349	0.22715	0.0	0.01345



**Fig. 4-3.**  $2 \times 2 \times 2$  の超格子構造をとる直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の構造モデル

Fig. 4-4 に、主相  $K_{1-x}N_xN$  における Na 量  $x$  に対するセル体積 ( $V$ )、正方晶性 ( $c/a$ )、及び分極  $P$  を示す。ここで、分極  $P$  は精密化された構造パラメータから点電荷

モデル<sup>15)</sup>を用い計算した。なお  $x = 0.75$  のプロットには、正方晶( $P4mm$ )構造における値を用いた。

主相  $K_{1-x}N_xN$  のセル体積は、 $x$  の増加に伴い単調に減少し、 $x > 0.56$  では減少率が增大する。A サイトを占有する主元素の K 及び Na の有効イオン半径は、それぞれ  $1.64 \text{ \AA}$  と  $1.39 \text{ \AA}$  である<sup>16)</sup>。  $x$  の増加に伴うセル体積の減少は、有効イオン半径が小さい Na の比率の増加に伴い、A サイトの平均有効イオン半径が小さくなることに起因する。しかし  $x = 0.56$  近傍においては、セル体積の変化率に不連続が観察される。 $x = 0.75$  の試料における正方晶( $P4mm$ )構造のセル体積及び直方晶( $Imm2$ )構造の単純化した疑似立方晶ペロブスカイト型構造に変換したセル体積は、それぞれ  $62.01 \text{ \AA}^3$  と  $62.32 \text{ \AA}^3$  と見積もられた。正方晶性は、 $0.33 \leq x \leq 0.67$  において  $1.010 \sim 1.012$  の値をとり、 $x = 0.50$  近傍にて  $1.0118$  に達する。 $x = 0.75$  の試料における正方晶( $P4mm$ )構造の正方晶性及び直方晶( $Imm2$ )の疑似正方晶性 ( $2c/(a+b)$ )は、それぞれ  $1.006$  と  $1.007$  でほぼ同値を示す。一方分極  $P$  は、 $0.33 \leq x \leq 0.50$  において  $x$  の増加に伴い緩やかに増加、 $0.50 < x \leq 0.67$  ではほぼ一定値を示し、 $x > 0.67$  では低下する。

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT)では、正方晶構造における正方晶性と分極  $P$  は連動して変化すると報告されている<sup>17,18)</sup>。正方晶性及び分極  $P$  は、中心対称位置からの原子変位量が大きくなることで増加し、中心対称位置からの原子変位量が小さくなることで減少する。しかし  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の正方晶性と分極  $P$  は、 $x$  の変化に対して連動しておらず、また最大値を示す  $x$  も一致していない。このことより、正方晶( $P4mm$ )構造における各サイトの原子変位は、 $x$  に対して単調に変化していないことが示唆される。主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $x$  に対する原子変位の変化は、第五章において述べる。

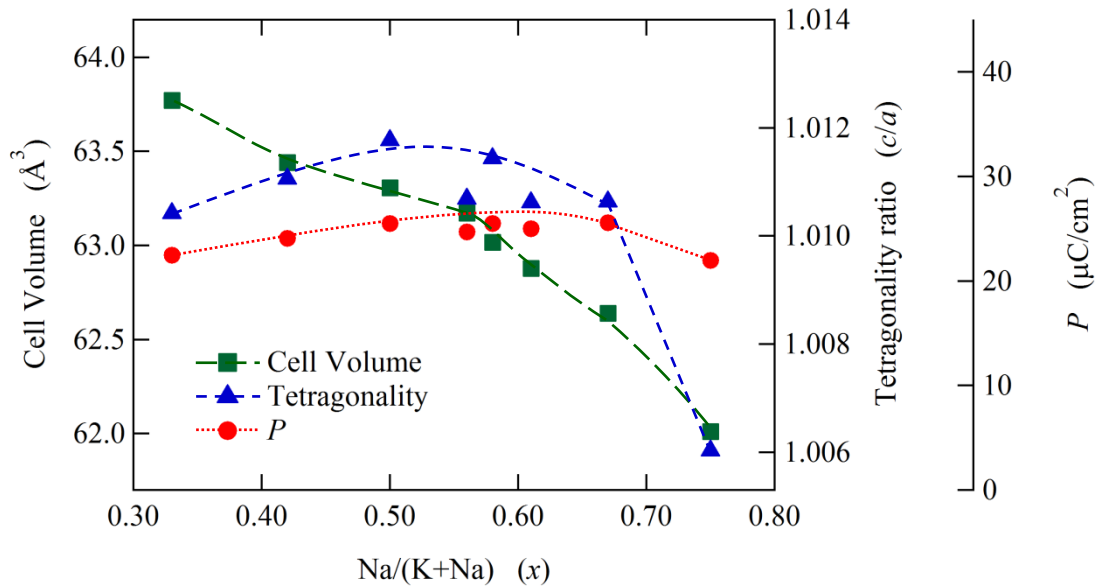


Fig. 4-4. セル体積(V)、正方晶性(c/a)、及び分極 P の Na 量 x 依存性

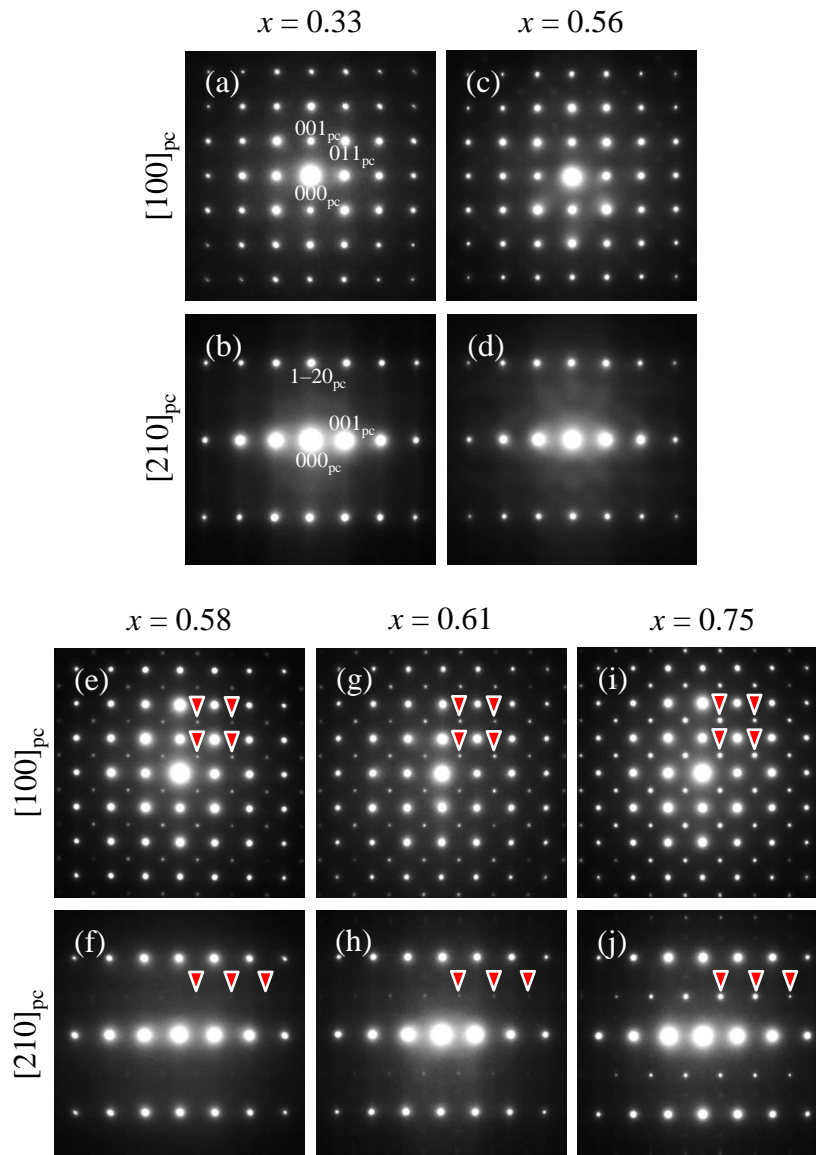
#### 4.4 $K_{1-x}N_xN$ 中のナドメイン

主相  $K_{1-x}N_xN$  のセル体積の変化率は、4.3 節において述べたように  $x = 0.56$  近傍において不連続が観察された。しかし XRD による結果では、主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、 $0.33 < x \leq 0.67$  において  $x$  に関わらず正方晶( $P4mm$ )構造をとることを示している。セル体積における変化率の不連続に起因する構造変化を特定するため、TEM を用い局所構造に着目して主相  $K_{1-x}N_xN$  を評価した。

Fig. 4-5 に、 $x = 0.33$ 、 $0.56$ 、 $0.58$ 、 $0.67$ 、及び  $0.75$  の試料に対し、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子から取得した制限視野電子回折(SAD)を示す。上段の(a)、(c)、(e)、(g)、及び(i)は $[100]_{pc}$  方向、下段の(b)、(d)、(f)、(h)、及び(j)は $[210]_{pc}$  方向から観察した SAD パターンである。 $001_{pc}$ 、 $011_{pc}$ 、及び  $1-20_{pc}$  反射の回折スポットは、すべての SAD パターンにおいて観察された。これら回折スポットは、XRD において帰属した正方晶( $P4mm$ )構造と一致する。一方、 $x = 0.58$ 、 $0.67$ 、及び  $0.75$  の試料では、 $001_{pc}$ 、 $011_{pc}$ 、及び  $1-20_{pc}$  反射の回折スポットだけでなく、図において



▼で示した超格子反射の回折スポットも観察された。これらは $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造に帰属される。

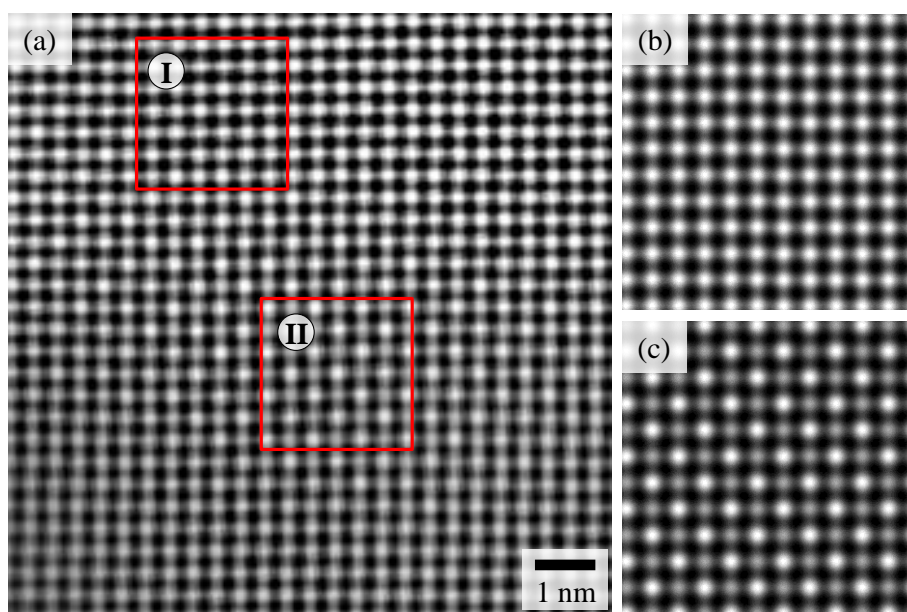


**Fig. 4-5.** 主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.33 \leq x \leq 0.75$ )の SAD パターン(▼:  $2 \times 2 \times 2$  超格子反射)、  
(a)、(c)、(e)、(g)、及び(i)  $[100]_{pc}$  方向、(b)、(d)、(f)、(h)、及び(j)  $[210]_{pc}$  方向

$x = 0.58$  及び  $0.67$  の試料における XRD パターンでは、4.3 節において述べたように、直方晶( $Imm2$ )構造に帰属される回折ピークは検出されていない。しかし

SAD パターンでは、この  $x$  域において  $x = 0.75$  の試料にて観察されている  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした  $2 \times 2 \times 2$  の直方晶( $Imm2$ )構造と同等と考えられる超格子反射が観察される。また  $x = 0.56$  の試料の SAD パターンにおいても、輪郭が不明瞭で低輝度ながらも超格子反射が観察される。これら超格子反射の現れ方は、構造変調の可干渉距離が非常に短いことに由来するものと考えられる。

主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  における相共存状態、及び超格子反射に由来する結晶構造を特定するため、 $x = 0.56$  の試料における高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)像を取得した。Fig. 4-6 (a)に、 $[100]_{\text{pc}}$  方向から観察した HR-TEM 像を示す。A サイト(K 及び Na)の原子位置に対応する明るい結晶格子の輝度は、図の領域 I においてほぼ同じであるのに対して、領域 II における結晶格子の輝度は交互に明暗を繰り返している。この領域 II では、 $2 \times 2 \times 2$  の超格子構造が観察されている。領域 I 及び II において観察された結晶格子がそれぞれ正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Imm2$ )構造に対応するか確認するため、マルチスライス法<sup>19)</sup>を用いて HR-TEM 像のシミュレーションを行った。シミュレーションの条件は、デフォーカス量 50 nm、試料膜厚 40 nm である。Fig. 4-6 (b)に、 $\langle 100 \rangle$  方向における正方晶( $P4mm$ )構造のシミュレーション像、Fig. 4-6 (c)に、 $\langle 010 \rangle$  方向における直方晶( $Imm2$ )構造のシミュレーション像を示す。正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Imm2$ )構造のシミュレーション像は、HR-TEM 像における領域 I 及び II と比較すると、それぞれ良い一致を示している。このことより、領域 I の構造は XRD で観察された正方晶( $P4mm$ )構造、領域 II の構造は  $x = 0.75$  の試料において観察された直方晶( $Imm2$ )と同じ、もしくはそれに近い構造を有しているものと推察される。 $x = 0.56$  近傍における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  は、正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Imm2$ )の二相共存状態をとっている。この二相共存状態は  $x \geq 0.56$  において観察され、直方晶( $Imm2$ )構造に対応する回折スポットの輝度は、 $x$  の増加に伴い増加する。



**Fig. 4-6.** (a)  $x = 0.56$  の試料の主相  $K_{1-x}N_xN$  における HR-TEM 像、  
 (b)  $\langle 100 \rangle$  方向における正方晶( $P4mm$ )構造のシミュレーション像、  
 (c)  $\langle 010 \rangle$  方向における直方晶( $Imm2$ )構造のシミュレーション像

$NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )構造における SAD パターンは、正方晶( $P4mm$ )構造では禁制反射に該当する  $1/2\{hh0\}_{pc}$  ( $h: odd$ ) 反射の回折スポットが出現する。2.3.5 節において示した像処理を行うことで、直方晶( $Imm2$ )構造が形成されている領域を可視化した。はじめに観察した HR-TEM 像をフーリエ変換(FT)し、逆格子空間の FT 像を構築した。次に FT 像に対し直方晶( $Imm2$ )構造のみに由来する  $1/2\{110\}_{pc}$  反射の回折スポットを抽出し、さらに逆 FT 処理を行うことで疑似的暗視野 HR-TEM (FT 処理-HR-TEM)像を構築した<sup>20)</sup>。

Fig. 4-7 に、 $x = 0.58$ 、 $0.67$ 、及び  $0.75$  の試料における FT 処理-HR-TEM 像を示す。高輝度領域は、 $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )の相に対応する。一方、低輝度領域は、正方晶( $P4mm$ )の相に対応する。直方晶( $Imm2$ )の相は、FT 処理-HR-TEM 像から、 $0.56 \leq x \leq 0.67$  において正方晶( $P4mm$ )の相中に分散していることが確認された。ここで、この微細な直方晶( $Imm2$ )の相はナノドメイン相と定

義する。ナノドメイン相の領域は、 $0.58 \leq x \leq 0.67$  において  $x$  の増加に伴い緩やかに増大する。一方、 $x = 0.75$  の試料では、ナノドメインが急激に増加し凝集していることが観察された。

$0.56 \leq x \leq 0.67$  におけるナノドメイン相は、Fig. 4-6 において示したように直方晶 ( $Imm2$ ) と同じ、もしくはそれに近い構造であると想定される。しかし、この  $x$  域における XRD パターンでは直方晶 ( $Imm2$ ) 構造に帰属される回折ピークは検出されず、ナノドメイン相の分極  $P$  を算出することはできない。 $x = 0.75$  の試料における直方晶 ( $Imm2$ ) 構造の分極  $P$  は、 $1.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と算出された。 $0.56 \leq x \leq 0.67$  におけるナノドメイン相の分極  $P$  は、正方晶 ( $P4mm$ ) 構造の分極  $P$  ( $P = 24.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 25.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $0.56 \leq x \leq 0.67$ )) と比べると小さい値をとると推定される。

$\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  の結晶構造は、室温では  $x < 0.56$  において正方晶 ( $P4mm$ ) の単相をとるが、 $x \geq 0.56$  においては正方晶 ( $P4mm$ ) の相中に正方晶 ( $P4mm$ ) 構造よりも小さい分極  $P$  を示すナノドメイン相が分散し二相共存状態をとる。このナノドメインは、広い  $x$  域 ( $0.56 \leq x \leq 0.67$ ) において存在する。Fig. 4-4 において観察されたセル体積の変化率が不連続になる Na 量  $x$  は、ナノドメインが形成し始める  $x$  と一致する。

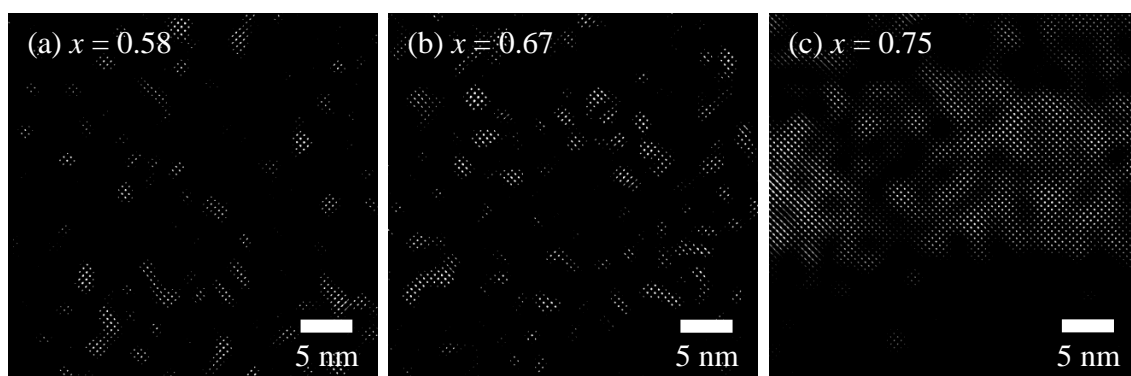
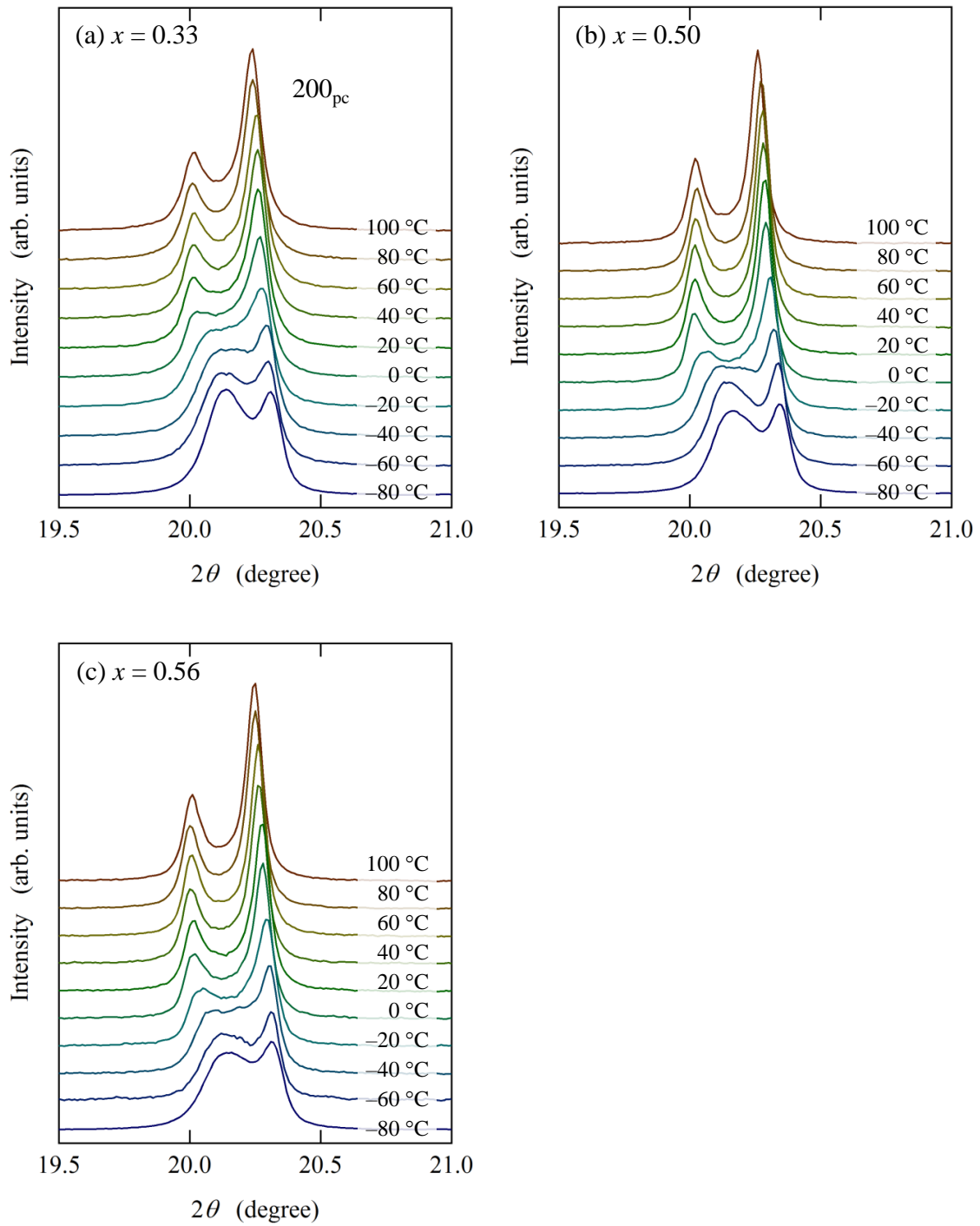


Fig. 4-7.  $x = 0.58$ 、 $0.67$ 、及び  $0.75$  の試料における FT 処理-HR-TEM 像

#### 4.5 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の温度依存性

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、 $0.56 \leq x \leq 0.67$  において正方晶( $P4mm$ )の相中に  $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )をとるナノドメイン相が分散している。相転移温度が低温化した  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  では、室温近傍において直方晶-正方晶又は単斜晶-正方晶相転移が起こるものと推定される。温度に対する XRD 測定及び TEM 分析を行うことで、相転移の温度と挙動、またナノドメイン相の温度依存性を評価した。

Fig. 4-8 に、 $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークの温度特性を示す。XRD 測定は、一旦試料を  $120\text{ }^\circ\text{C}$  に保持した後、徐々に温度を降下させながら、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  から  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  まで  $20\text{ }^\circ\text{C}$  刻みで計測した。高温側における二本の  $200_{pc}$  回折ピークは、正方晶ペロブスカイト型構造に帰属される。一方、低温側における二本の  $200_{pc}$  回折ピークは、高温側の回折ピークと比較すると、相対的に低角度側が高く、高角度側が低く、直方晶ペロブスカイト型構造又は単斜晶ペロブスカイト型構造に帰属される。ところで、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  は、 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  の温度域において、 $K$  の比率が高い組成では直方晶( $Amm2$ )構造、 $Na$  の比率が高い組成では単斜晶( $Pm$ )構造であると報告されている<sup>1-4)</sup>。  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の低温側の回折ピークは、わずかに格子軸のなす角度に違いはあるものの、非常に近い格子配列を持つ直方晶( $Amm2$ )構造と単斜晶( $Pm$ )構造を明確に区別することは難しい。低温側における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造の解析では、前述した理由より直方晶( $Amm2$ )の空間群を仮定し精密化を進めた。



**Fig. 4-8.**  $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークの温度依存性

Fig. 4-9 に、 $x = 0.50$  の試料の(a)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  及び(b)  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  に対するリートベルト解析の結果を示す。各解析においては、正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の二種類の空間群を仮定し精密化を進めた。(a)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $R$  指標は、正方晶( $P4mm$ )では  $R_p = 3.91\%$ 、直方晶( $Amm2$ )では  $R_p = 7.77\%$  であった。一方、(b)  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $R$  指標は、正方晶( $P4mm$ )では  $R_p = 9.08\%$ 、直方晶( $Amm2$ )では  $R_p = 7.62\%$  であった。このことは、主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  の結晶構造が高温側では正方晶( $P4mm$ )構造、低温側では直方晶( $Amm2$ )構造であることを示している。 $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における構造パラメータを Table 4-3 に示す。

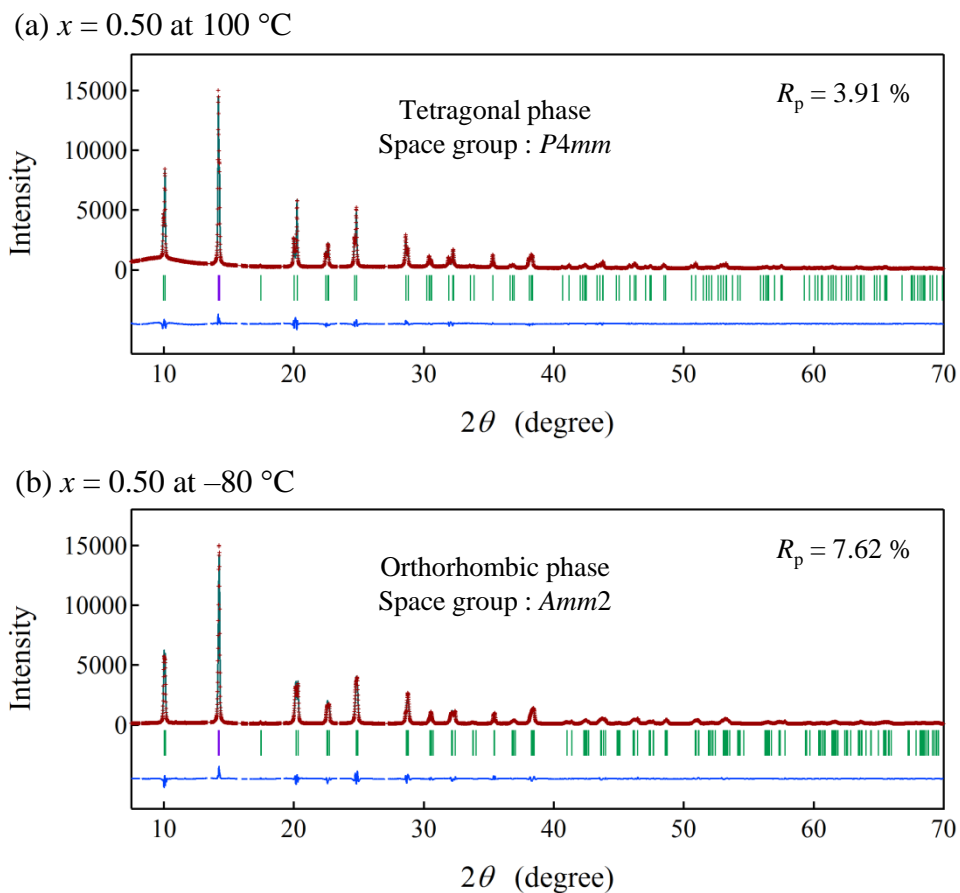


Fig. 4-9.  $x = 0.50$  の試料におけるリートベルト解析の結果、(a)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b)  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Table 4-3.**  $x = 0.33$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Na/(K+Na) ( $x$ )	0.33		0.50		0.56	
Temperature (°C)	-80	100	-80	100	-80	100
Crystal system	Orthorhombic	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>
Z	2	1	2	1	2	1
$a$ (Å)	3.97211	3.98185	3.96145	3.97238	3.95906	3.97060
$b$ (Å)	5.65592		5.64451		5.64140	
$c$ (Å)	5.67175	4.02316	5.65385	4.01736	5.64754	4.01541
$V$ (Å <sup>3</sup> )	127.4212	63.7877	126.4225	63.3931	126.1357	63.3056
$R_p$	6.86	3.61	7.62	3.91	6.69	4.34

Fig. 4-8 において示したように、 $x = 0.33$  の試料の  $-40$  °C ~  $20$  °C の温度域、 $x = 0.50$  及び  $0.56$  の試料の  $-40$  °C ~  $0$  °C の温度域における  $200_{pc}$  回折ピークの形状は、直方晶ペロブスカイト型構造と正方晶ペロブスカイト型構造のピークを重ね合わせた形状を示している。ところで、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  における直方晶-正方晶相転移の温度幅は、約  $20$  °C であると報告されている<sup>4,21)</sup>。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の直方晶-正方晶相転移の温度幅 ( $40$  °C ~  $60$  °C) は添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  の相転移の温度幅に比べると広がっている。直方晶-正方晶相転移温度近傍における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、低温相の直方晶(*Amm2*)と高温相の正方晶(*P4mm*)の混相状態をとるとともに、直方晶-正方晶相転移温度は室温以下にまで低下していると結論付けられる。

次に、 $-80$  °C における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造の Na 量  $x$  依存性を評価した。Fig. 4-10 (a) に、 $x = 0.42$ 、 $0.50$ 、 $0.56$ 、及び  $0.61$  の試料の  $-80$  °C における XRD パターンを示す。拡大した回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  に対応する。 $x = 0.42$ 、 $0.50$ 、及び  $0.56$  の試料における回折ピークの形状はほぼ同じであるが、 $x = 0.61$  の試料では  $x \leq 0.56$  に比べて低角度側の回折ピークの形状が鋭くなっている。

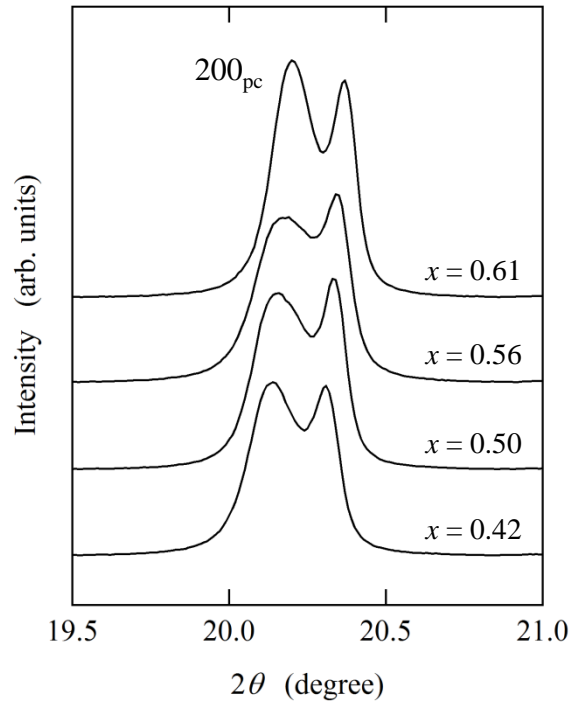
$x = 0.42$ 、 $0.50$ 、 $0.56$ 、及び  $0.61$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ



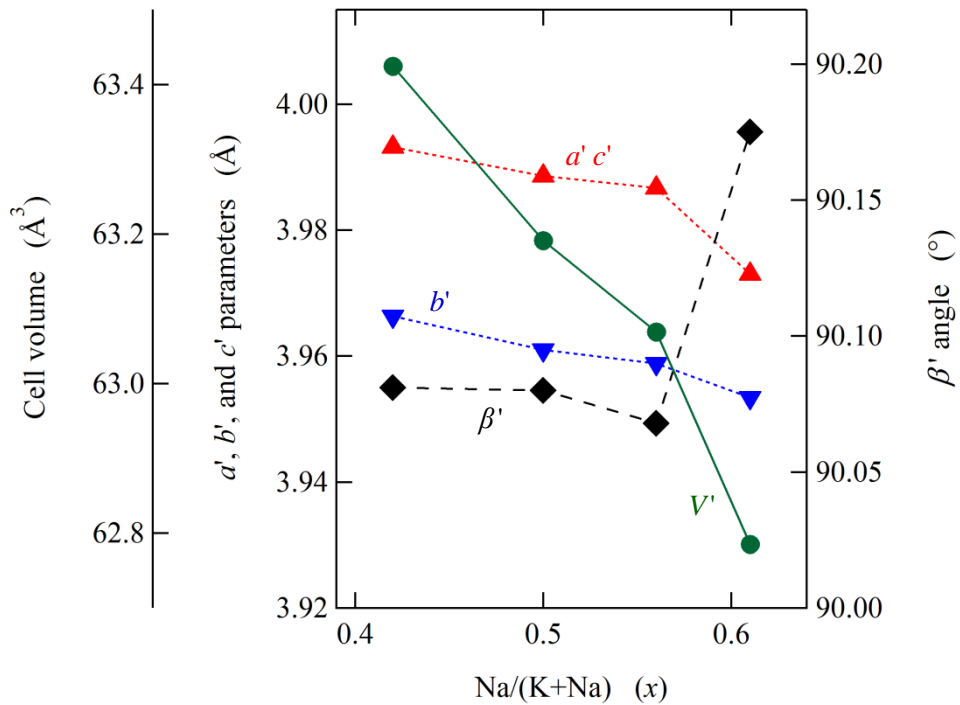
を抽出するため、直方晶( $Amm2$ )の空間群を仮定しリートベルト解析による精密化を進めた。Fig. 4-10 (b)に、主相  $K_{1-x}N_xN$  の格子定数( $a'$ 、 $b'$ 、及び  $c'$ )、セル体積( $V$ )、及び  $a'$ 軸と  $c'$ 軸がなす角度  $\beta'$  の Na 量  $x$  依存性を示す。ここでダッシュ表記は、単純化した疑似立方晶ペロブスカイト型構造における格子を表わす。 $a'$  及び  $b'$  は  $0.42 \leq x \leq 0.56$  において  $x$  の増加に伴い緩やかに減少し、 $a'$  は  $x > 0.56$  において減少率が增大する。セル体積も格子定数に連動して連続的に減少し、 $x > 0.56$  において減少率が增大する。一方、角度  $\beta'$  は、 $x \leq 0.56$  においてほぼ一定の約  $90^\circ$  を示し、 $x > 0.56$  において急激に増加する。このように  $-80^\circ\text{C}$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータの変化率は、 $x = 0.56$  と  $0.61$  の間において不連続な挙動を示す。 $-80^\circ\text{C}$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造を、以下のように分類する。

- $x \leq 0.56$  角度  $\beta' = 90.06^\circ \sim 90.07^\circ$  で特徴付けられる直方晶 I ( $O_I$ )
- $x > 0.56$  角度  $\beta' = 90.17^\circ$  で特徴付けられる直方晶 II ( $O_{II}$ )

(a)

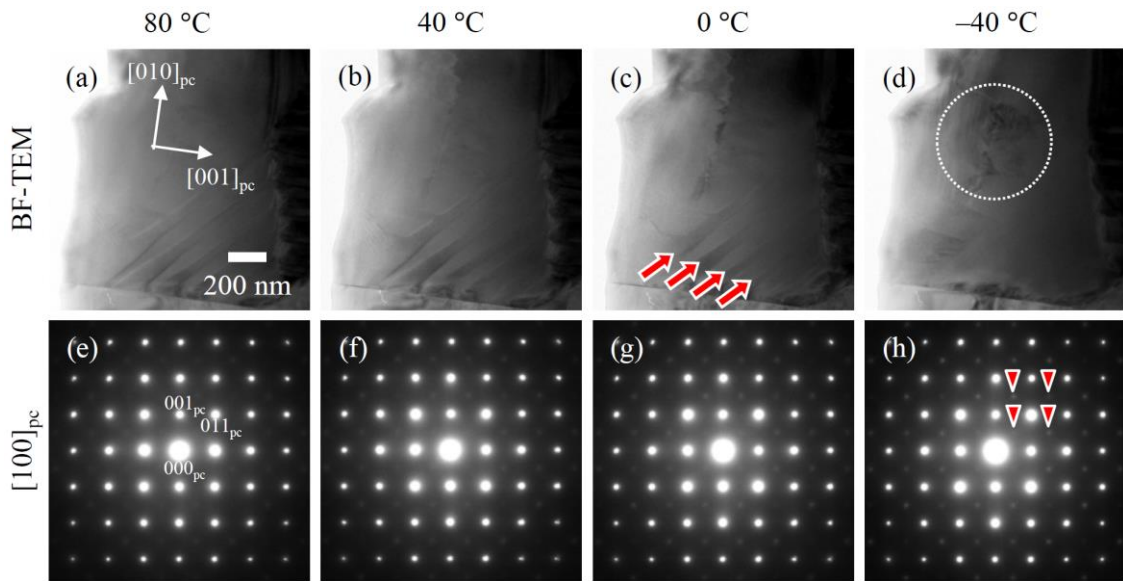


(b)



**Fig. 4-10.** (a)  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.42 \leq x \leq 0.61$ ) の  $200_{pc}$  回折ピーク、  
 (b) 格子定数( $a'$ 、 $b'$ 、及び  $c'$ )、セル体積( $V'$ )、及び角度  $\beta'$  の Na 量  $x$  依存性

4. 4 節において述べたように、室温においてナノドメイン相が形成し始める Na 量  $x$  は、 $x = 0.56$  である。この  $x$  におけるナノドメイン相の温度依存性を評価するため、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  から順次温度を低下させながら TEM 分析を行った。Fig. 4-11 (a) ~ (d) に、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  結晶粒子を  $[100]_{\text{pc}}$  方向から観察した  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、及び  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  における明視野透過電子顕微鏡 (BF-TEM) 像を示す。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上における BF-TEM 像では、図において矢印で示したドメイン壁に対応する縞状のコントラストが観察される (Fig. 4-11 (c))。  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  における BF-TEM 像では、縞状のコントラストが消失し、図において円で示した領域内に構造欠陥のコントラストが観察される (Fig. 4-11 (d))。この構造欠陥は、正方晶 ( $P4mm$ ) から直方晶 ( $Amm2$ ) への相転移において生じた格子不整合により導入されたと推察される。 Fig. 4-11 (e) ~ (h) に、 $[100]_{\text{pc}}$  方向から観察した SAD パターンを示す。図において ▼ で示したナノドメイン相に由来する超格子反射の回折スポットは、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  の全温度域にわたり観察され、高温側では輪郭が不明瞭であるが、低温側では比較的明瞭に現れる。この回折スポットの変化は、温度低下に伴いナノドメイン相がわずかではあるが増大することを示している。 $x = 0.56$  の試料の低温側における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  は、直方晶 ( $Amm2$ ) と直方晶 ( $Imm2$ ) の二相共存状態をとる。ナノドメインは  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  中において正方晶 ( $P4mm$ ) と直方晶 ( $Amm2$ ) の晶系に関わらず形成され、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  においてナノドメイン相の存在比率の温度依存性は小さい。



**Fig. 4-11.**  $x = 0.56$  の試料における TEM 分析の結果(▼:  $2 \times 2 \times 2$  超格子反射)、  
(a) ~ (d) BF-TEM 像、(e) ~ (h) SAD パターン

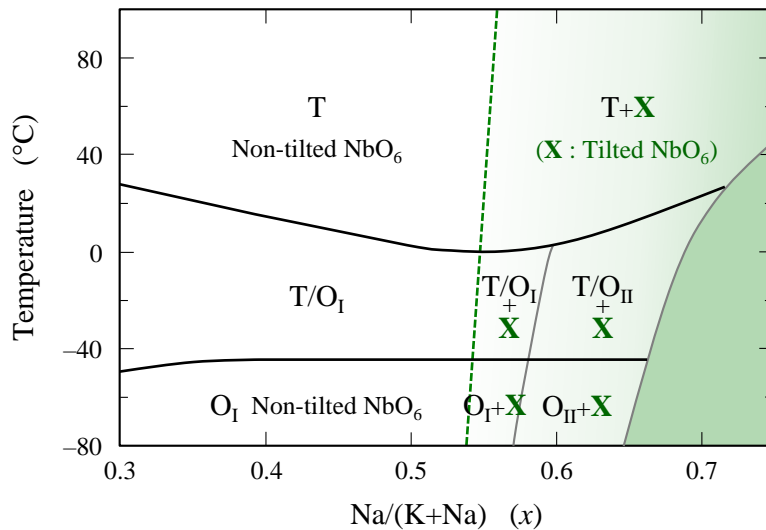
#### 4.6 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$ の相図

Fig. 4-12 に、4.3 ~ 4.5 節において示した結晶構造解析の結果から推定した  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  の相図を示す。ここで、T 相は正方晶( $P4mm$ )、 $O_I$  相と  $O_{II}$  相は直方晶( $Amm2$ )、X 相は  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )を表す。また図における実線は XRD から決定した境界、点線は SAD から決定した境界を表わす。 $-80^\circ\text{C}$  における主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  は、4.5 節において分類したように、 $x \leq 0.56$  では  $O_I$  相、 $x > 0.56$  では  $O_{II}$  相である。

添加物を含まない  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ <sup>1,2)</sup> において X 相に対応する直方晶( $Imm2$ )の相は、 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の温度域において観察されると報告されている。また  $200^\circ\text{C}$  近傍に存在する直方晶-正方晶又は単斜晶-正方晶相転移温度は、 $x$  に関わらずほぼ一定であると報告されている。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  の X 相の温度域は、T 相の温度域とともに  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  に比べて低下している。T 相又は T+X 相と低温相との境界は、 $x$  と温度に対して V 型の曲線をなし、 $x = 0.56$

近傍において最も低く約 0 °C に達する。この Na 量  $x$  は、 $x$  の増加に伴い X 相が形成し始める  $x$  と一致する。

X 相は  $x \geq 0.56$  の全温度域にわたり観察され、T+X 相では正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Imm2$ )、 $O_I+X$  相と  $O_{II}+X$  相では直方晶( $Amm2$ )及び直方晶( $Imm2$ )の二相共存状態をとる。T/ $O_I+X$  相と T/ $O_{II}+X$  相における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )から構成される三相共存状態である。 $K_{1-x}N_xCLN$ -NTK-CFZ における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  とは異なり、広い  $x$  域及び温度域で相共存をとるような相転移を示す。



**Fig. 4-12.**  $K_{1-x}N_xCLN$ -NTK-CFZ における主相  $K_{1-x}N_xN$  の相図  
(T 相は正方晶( $P4mm$ )、 $O_I$ 相及び  $O_{II}$ 相は直方晶( $Amm2$ )、  
X 相は  $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ ))

#### 4.7 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造と圧電特性

室温における  $K_{1-x}N_xCLN$ -NTK-CFZ の圧電特性を評価した。Fig. 4-13 に、比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び電気機械結合係数  $k_p$  の Na 量  $x$  依存性を示す。

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $0.33 \leq x \leq 0.50$  において  $x$  の増加に伴い緩やかに上昇する。 $0.50 < x \leq$

0.67 においてはほぼ一定値を示し、 $0.67 < x \leq 0.75$  では急激に低下する。 $k_p$  は、 $0.33 \leq x \leq 0.56$  において  $x$  の増加に伴い上昇する。 $0.56 < x \leq 0.67$  において緩やかに減少し、 $0.67 < x \leq 0.75$  では  $k_p$  も急激に低下する。 $k_p$  は、 $x = 0.56$  近傍において最大値の  $k_p = 0.56$  に達する。

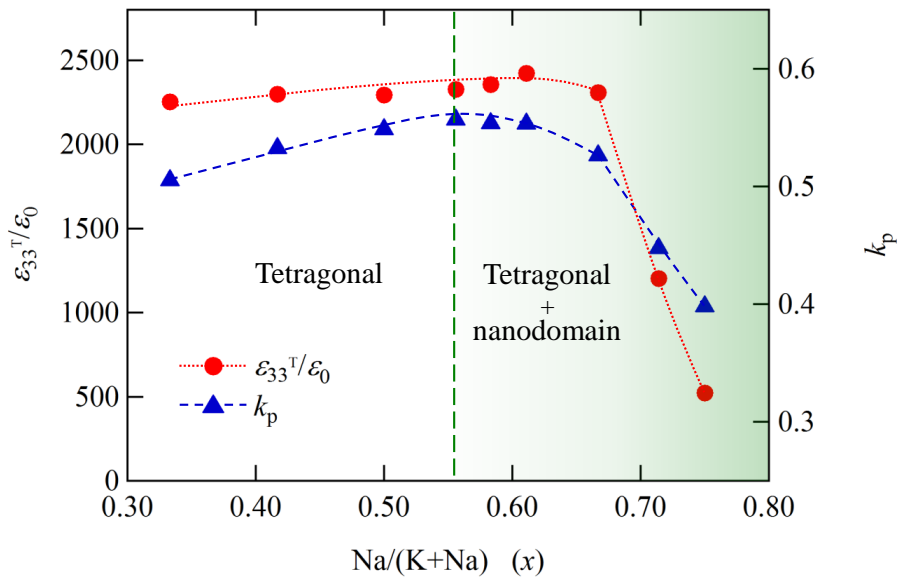


Fig. 4-13.  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の圧電特性

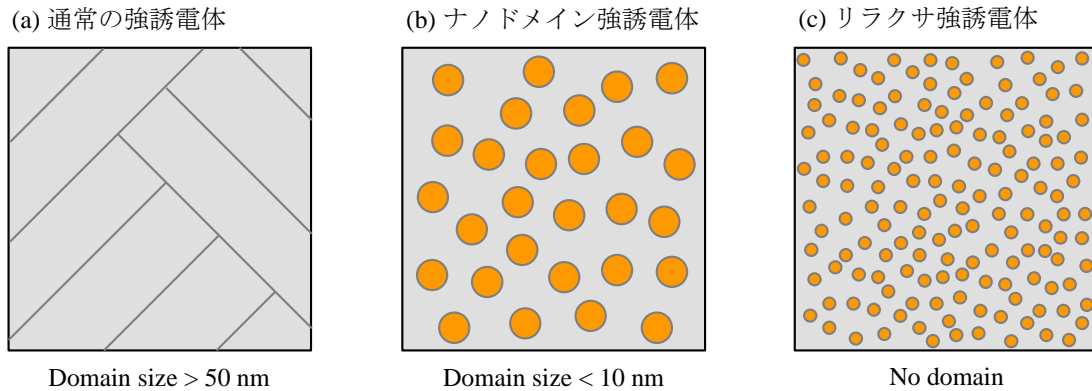
Fig. 4-4 において示した主相  $K_{1-x}N_xN$  における正方晶性及び分極  $P$  の変化と比較すると、 $x$  に対する結晶構造と圧電特性の間には以下の関係がある。

- 正方晶性と  $k_p$  は相関を持つ
- 分極  $P$  と  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は相関を持つ

主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造は、 $x < 0.56$  では正方晶( $P4mm$ )の単相をとる。この  $x$  域における  $x$  の増加に伴う  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  の変化は、それぞれ正方晶性と分極  $P$

の増加に連動して増加している。一方  $0.56 \leq x \leq 0.67$  では、正方晶( $P4mm$ )とナノドメイン(直方晶( $Imm2$ ))の二相共存状態をとる。 $0.56 \leq x \leq 0.67$  における  $x$  の増加に伴う  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、正方晶( $P4mm$ )の相に比べて正方晶性及び分極  $P$  が小さい値をとるナノドメイン相の存在比率が極めて緩やかに増加していくことに連動して、ほぼ一定値( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )と緩やかな減少( $k_p$ )を示しているように見える。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の圧電特性は、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における正方晶( $P4mm$ )の相の結晶構造及びナノドメイン相との存在比率に支配されるものと推察される。

Fig. 4-14 に、強誘電体において確認されている微細組織の構造に関する模式図を示す<sup>22)</sup>。大きな自発分極及び長距離秩序を持つ通常の強誘電体(Fig. 4-14 (a))では、単一結晶粒子内に直線状のドメイン壁が形成され、晶系に応じた安定なドメイン構造を有する。一方、自発分極を持つ強誘電体であるものの短距離秩序しか持たないリラクサ強誘電体(Fig. 4-14 (c))では、ドメイン構造を持たず不均質に近い構造であると報告されている<sup>23-26)</sup>。Fig. 4-14 (b)において示したナノドメイン強誘電体は、通常の強誘電体とリラクサ強誘電体の中間的な距離秩序を持ち、ナノオーダーの分極域を有することを特徴とする。



**Fig. 4-14.** 強誘電体における微細組織の構造に関する模式図、  
 (a)通常の強誘電体、(b)ナノドメイン強誘電体、(c)リラクサ強誘電体

常誘電マトリックス相と強誘電ナノドメイン相の相共存をとる  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$  ナノドメイン強誘電体は、ドメイン壁密度が増大することで圧電特性が向上すると報告されている<sup>27)</sup>。また  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  系材料においては、ドメイン壁密度の増大に伴い、圧電特性が向上すると報告されている<sup>10)</sup>。ドメイン壁近傍では、自発分極方向や単位格子の歪み方向が徐々に変化し常誘電体に近い構造を持つことから、電界を印加したときに容易に分極が生じやすく、外場応答特性が非常に大きくなるとされる。 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  では、強誘電相(正方晶( $P4mm$ )構造:  $P = 24.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 25.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $0.56 \leq x \leq 0.67$ ))のマトリックス中に分極  $P$  が相対的に小さいナノドメイン相(直方晶( $Imm2$ )構造:  $P = 1.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x = 0.75$ ))が点在する。ナノドメイン相を有する主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  は、正方晶マトリックス構造中のドメイン壁とともに、正方晶( $P4mm$ )構造と直方晶( $Imm2$ )構造の境界のドメイン壁が存在することから、正方晶( $P4mm$ )の単相構造と比べてドメイン壁密度が相対的に高いといえる。しかし、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  の圧電特性は、 $0.56 \leq x \leq 0.67$  において特性の上昇は示さない。ドメイン壁密度の増大による圧電特性の向上の効果は、正方晶性及び分極  $P$  が極めて小さいナノドメイン相の混在によって相殺されることが示唆



される。

## 4.8 第四章まとめ

第四章では、正方晶構造をとる温度域の下限が室温以下にまで低下することが確認された  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の局所構造に着目し、Na 量  $x$ 、また温度変化に伴う結晶構造を詳細に評価した結果について述べた。

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造は、 $x < 0.56$  において正方晶( $P4mm$ )の単相をとるが、 $x \geq 0.56$  においては正方晶( $P4mm$ )と XRD では観察されない  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )の二相共存状態をとる。この直方晶( $Imm2$ )の相は、FT 処理-HR-TEM 像により、正方晶( $P4mm$ )の相中に点在しナノドメインとして存在することを明らかにした。このナノドメイン相の存在比率は、 $0.56 \leq x \leq 0.67$  において極めて緩やかに増加する。一方、 $x > 0.67$  では、ナノドメインが急激に増加し凝集する。 $x = 0.75$  の試料におけるナノドメイン相の分率は、44.2 wt%である。

主相  $K_{1-x}N_xN$  の直方晶( $Amm2$ )–正方晶( $P4mm$ )相転移温度は、 $0.33 \leq x \leq 0.70$  において室温近傍を示し、添加物を含まない  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  に比べて低下する。ナノドメイン相は、 $x \geq 0.56$  の  $-80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の温度域において観察され、高温相の正方晶( $P4mm$ )だけではなく低温相の直方晶( $Amm2$ )中にも存在する。

ナノドメイン相は正方晶( $P4mm$ )の相に比べて正方晶性及び点電荷モデルを用いて算出された分極  $P$  の値が小さく、この相の分率の増大により圧電特性が阻害される傾向が認められた。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  の圧電特性は、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における正方晶( $P4mm$ )の相の結晶構造及びナノドメイン相との存在比率に支配されるものと推察された。この正方晶( $P4mm$ )構造における正方晶性及び分極  $P$  は、電気機械結合係数  $k_p$  と比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  との間にそれぞれ相関を持つ。

- <sup>1)</sup> M. Ahtee and A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **32**, 434 (1976).
- <sup>2)</sup> M. Ahtee and A. W. Hewat, *Acta Cryst. A* **34**, 309 (1978).
- <sup>3)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 091903 (2009).
- <sup>4)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **65**, 22 (2009).
- <sup>5)</sup> Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- <sup>6)</sup> R. Zuo, X. Fang, C. Ye, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2424 (2007).
- <sup>7)</sup> H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, *J. Appl. Phys.* **104**, 034104 (2008).
- <sup>8)</sup> J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, W. Wu, B. Zhang, and J. Zhu, *J. Appl. Phys.* **104**, 024102 (2008).
- <sup>9)</sup> D. Lin, M. S. Guo, K. H. Lam, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Smart Mater. Struct.* **17**, 35002 (2008).
- <sup>10)</sup> S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and H. Kumagai, *J. Korean Phy. Soc.* **46**, 73 (2005).
- <sup>11)</sup> F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, P. Marchet, and J. F. Fernandez, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **56**, 1835 (2009).
- <sup>12)</sup> F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, J. F. Fernandez, and P. Marchet, *Appl. Phys. Express* **4**, 101501 (2011).
- <sup>13)</sup> A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- <sup>14)</sup> A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **31**, 756 (1975).
- <sup>15)</sup> T. Nakamura, "Ferroelectrics and Structural Phase Transition," Shokabou, (1998).
- <sup>16)</sup> R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- <sup>17)</sup> R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992).
- <sup>18)</sup> C. Jia, V. Nagarajan, J. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, and R. Waser, *Nature Mater.* **6**, 64 (2007).
- <sup>19)</sup> E. J. Kirkland, "Advanced Computing in Electron Microscopy," Springer, (2010).
- <sup>20)</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy," Springer, (1996).

- <sup>21)</sup> J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, and M. Kosec, *Solid State Sci.* **11**, 320 (2009).
- <sup>22)</sup> 和田智志, *日本結晶学会誌* **54**, 81 (2012).
- <sup>23)</sup> G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 147 (1958).
- <sup>24)</sup> L. E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- <sup>25)</sup> K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Science* **280**, 1064 (1998).
- <sup>26)</sup> S. Wada, K. Yamato, P. Pulpan, N. Kumada, B. Lee, T. Iijima, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *J. Appl. Phys.* **108**, 094114 (2010).
- <sup>27)</sup> I. Fujii, R. Mitsui, K. Nakashima, N. Kumada, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui, and S. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09ND07 (2011).

## 第五章 (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の結晶構造と圧電特性

### 5.1 緒言

本章では、第三章及び第四章の結果を踏まえ組成改良した(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料(0.927K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN-0.028NTK-0.035BZ-0.0050Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.0050MgO (K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN-NTK-FM))について、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>に微量のLi、Ca、Ti、Ba、Zr、Fe、及びMgが固溶した主相K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>Nの幅広いx域と温度域における結晶構造及び相転移機構に関する詳細を述べる。この新たに作製した複合材料は、x = 0.52においてPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)系圧電材料に匹敵する電気機械結合係数k<sub>p</sub> = 0.59 (5.7節)を示す。

一般に圧電材料では、相転移近傍における結晶構造の挙動に着目した研究が多くなされている。PZT<sup>1-7)</sup>においては、菱面晶のPbZrO<sub>3</sub>と正方晶のPbTiO<sub>3</sub>のモルフォトロピック相境界(MPB)近傍に観察される特徴的な構造は、圧電特性の上昇に影響を与えるものと理解されている。このMPBにおける結晶構造は、菱面晶と正方晶の二相共存である、あるいは菱面晶と正方晶には属さない単斜晶構造であると報告されている。

(K,Na)NbO<sub>3</sub>系材料は、添加物により直方晶(*Amm*2)-正方晶(*P4mm*)相転移温度が低下することが報告されている<sup>8-12)</sup>。この相転移温度が室温付近に低下した室温における(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の主相K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>Nの構造は、広いx域において正方晶(*P4mm*)の相中にNbO<sub>6</sub>酸素八面体がチルトした微細な直方晶(*Imm*2)の相(ナノドメイン相)が分散する二相共存状態をとり、xに対して急峻な構造変化を示すPZTのMPBとは異なる兆候が見られた。正方晶(*P4mm*)と直方晶(*Imm*2)の二相共存は、添加物を含まない純粋な(K,Na)NbO<sub>3</sub><sup>13-17)</sup>の200 °C ~ 400 °Cにおけるx = 0.75近傍の正方晶(*P4mm*)-直方晶(*Imm*2)相転移領域の構造に

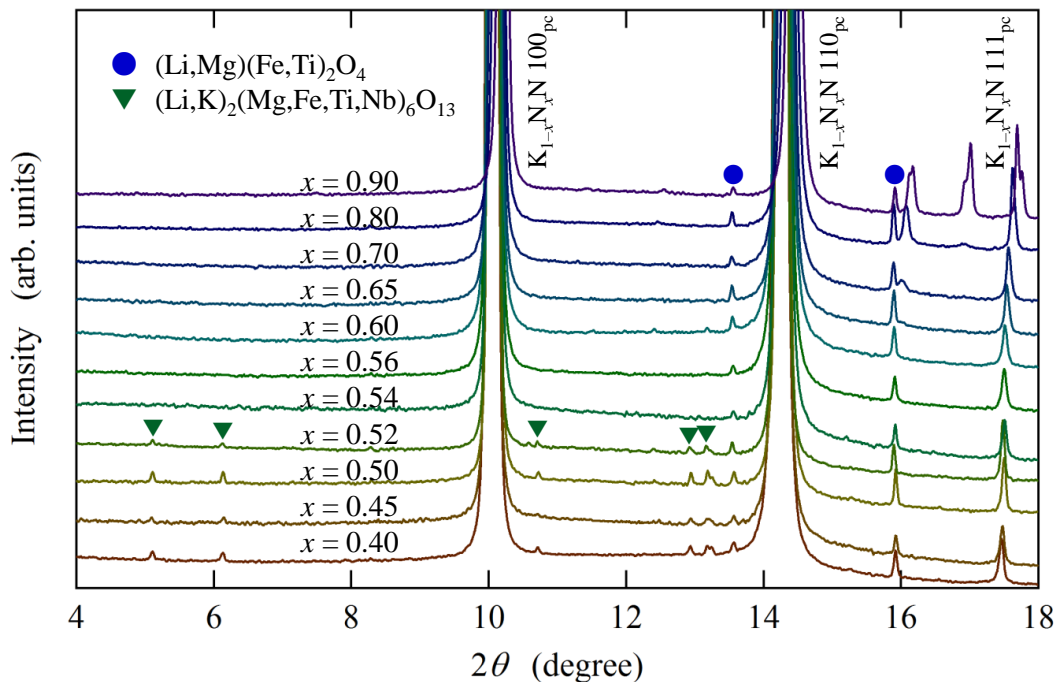
相当するものと予測されるが、この相転移近傍における結晶構造の変化を詳細に解析した報告例はない。さらなる圧電特性の向上を図る上では、室温近傍に低温化された直方晶(*Amm2*)–正方晶(*P4mm*)相転移における低温相の直方晶(*Amm2*)を考慮し、正方晶(*P4mm*)–直方晶(*Imm2*)相転移の挙動を明らかにすることは意義深いと考えられる。

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の正方晶(*P4mm*)構造では、 $K_{1-x}N_xN$  中にドメイン構造が観察された。X線回折(XRD)測定においては、 $K_{1-x}N_xN$  中に存在するドメイン壁により変調した構造の可干渉性に由来する回折強度が生じることが予測される。主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造の解析においては、ドメイン壁の影響を考慮した精密化モデルを構築し、精密に評価することが有効であると考えられる。

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の主相  $K_{1-x}N_xN$  に形成されるナノドメイン相を考慮し、幅広い  $x$  域( $0.30 \leq x \leq 0.90$ )における結晶構造及び圧電特性を評価するため、 $x = 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56, 0.60, 0.65, 0.70, 0.80,$  及び  $0.90$  の試料を作製した。無収差回折測定システムより計測した XRD と透過電子顕微鏡(TEM)のデータを用い、 $0.30 \leq x \leq 0.90$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造及び相転移機構を詳細に把握し、圧電特性との関連性を考察する。また XRD データの解析において、 $K_{1-x}N_xN$  中に形成されるドメイン壁の影響を考慮した精密化モデル(束縛正方晶モデル)を提案し、その有効性を述べる。この束縛正方晶モデルは、 $x = 0.52$  及び  $0.70$  の試料に対して温度制御のもと計測した XRD データに適用し、主相  $K_{1-x}N_xN$  における構造パラメータ及び相共存状態の温度依存性を評価するとともに、圧電特性の変化と比較する。

## 5.2 結晶相の同定

$K_{1-x}N_x$ CLN–NTK–FM 複合無鉛圧電材料を構成する副相の同定、及びその Na 量  $x$  依存性について XRD を用い評価した。Fig. 5–1 に、 $x = 0.40, 0.45, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56, 0.60, 0.65, 0.70, 0.80$ 、及び  $0.90$  の試料に対し、微小回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。図において●及び▼で示した微小回折ピークは、それぞれスピネル型構造酸化物  $AB_2O_4$  と層状ニオブ酸化物  $A_2B_6O_{13}$  相に帰属される。これら酸化物は、 $K_{0.49}N_{0.51}$ CLN–NTK–CFZ (第三章)において解析した  $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$  と  $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$  と同じ空間群の結晶構造を有する酸化物である。また  $K_{1-x}N_x$ CLN–NTK–FM では、 $K_{0.49}N_{0.51}$ CLN–NTK–CFZ (第三章)において存在した層状酸化物  $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$  (NTK)は観察されない。



**Fig. 5–1.**  $K_{1-x}N_x$ CLN–NTK–FM ( $0.40 \leq x \leq 0.90$ )における微小回折ピークを拡大した XRD パターン( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ )

スピネル型構造酸化物  $AB_2O_4$  は、走査電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光(EDS)の結果、及び第三章において述べたように Li が含有されることを考慮すると、 $(Li,Mg)(Fe,Ti)_2O_4$  と表わされると推察される。 $x \leq 0.52$  において観察された層状ニオブ酸化物  $A_2B_6O_{13}$  は、TEM による EDS の結果、及び Li が含有されることを考慮すると、 $(Li,K)_2(Mg,Fe,Ti,Nb)_6O_{13}$  と表わされると推察される。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$  は、 $K_{1-x}N_xN$  相、 $(Li,Mg)(Fe,Ti)_2O_4$  相、及び  $(Li,K)_2(Mg,Fe,Ti,Nb)_6O_{13}$  相から構成され、 $(Li,Mg)(Fe,Ti)_2O_4$  と  $(Li,K)_2(Mg,Fe,Ti,Nb)_6O_{13}$  相の存在比率は  $x$  に依存する。

### 5.3 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の Na 量 $x$ 依存性

$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、第四章において述べたように  $K_{1-x}N_xN$  中に  $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶(*Imm2*)構造を持つナノドメイン相が分散する。 $K_{1-x}N_xN$  中にナノドメイン相が存在することを特定したものの、 $x$  に対する直方晶(*Imm2*)の相の分散状態及び存在比率の変化は未解明である。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$  は、 $x = 0.52$  において PZT に匹敵する電気機械結合係数  $k_p = 0.59$  を示す。この  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$  において、さらに広い  $x$  域における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造を解析することで  $x$  の変化に伴う相転移の挙動を評価した。

Fig. 5-2 に、室温における  $x = 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$ 、及び  $0.90$  の試料の XRD パターンを示す。Fig. 5-2 (a)において示した回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  に対応する( $pc$  : pseudo-cubic unit)。

$x = 0.30$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークは、図において点線で示したように三本のピークが存在するように見える。この回折ピークは、正方晶ペロブスカイト型構造、あるいは直方晶ペロブスカイト型構造の単相に帰属できない。Fig.



5-3 に、 $x = 0.30$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  回折ピークの温度依存性を示す。高温側における二本の  $200_{pc}$  回折ピークの低角度側と高角度側の積分強度比は、約 1 対 2 を示すことより正方晶ペロブスカイト型構造に帰属される。一方、低温側における二本のピークの積分強度比は、高温側とは反対に約 2 対 1 を示すことより直方晶ペロブスカイト型構造に帰属される。4.5 節において述べたように、これら直方晶ペロブスカイト型構造及び正方晶ペロブスカイト型構造は、それぞれ  $Amm2$  と  $P4mm$  の対称性をとると推察される。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度域における  $200_{pc}$  回折ピークの形状は、直方晶ペロブスカイト型構造と正方晶ペロブスカイト型構造のピークを重ね合わせた形状を示している。このことから、室温における  $x = 0.30$  の試料の主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の混相状態であるといえる。

$x = 0.40$ 、 $0.50$ 、及び  $0.60$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークは、低角度側から約 1 対 2 の積分強度比を示す。このことから、 $0.40 \leq x \leq 0.60$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、正方晶ペロブスカイト型構造に帰属される。

$x = 0.60$ 、 $0.70$ 、及び  $0.80$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークは、 $x$  の増加に伴い低角度側と高角度側の積分強度比が約 1 対 2 から約 2 対 1 へと変化する。 $0.60 < x \leq 0.80$  おける主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、正方晶ペロブスカイト型構造から直方晶ペロブスカイト型構造へと徐々に変化している。

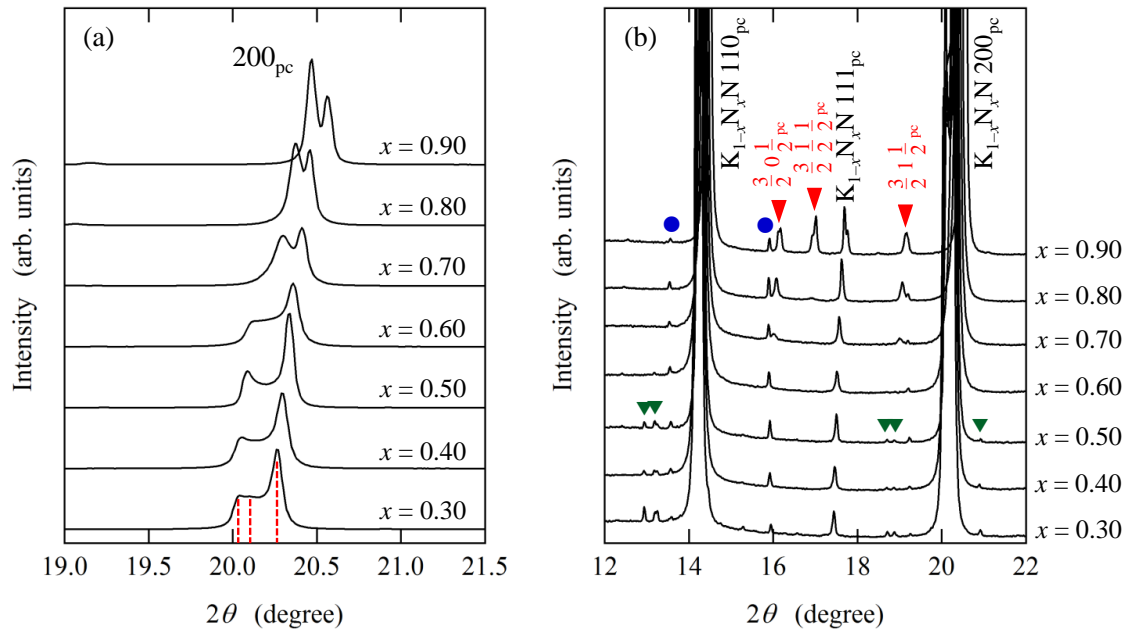
$x = 0.90$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークは、低角度側から約 2 対 1 の積分強度比を示すことより、典型的な直方晶ペロブスカイト型構造に帰属される。

Fig. 5-2 (b)に、微小回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。 $2\theta = 14.2$ 、 $17.4$ 、及び  $20.2^{\circ}$  付近において観察される主回折ピークは、 $K_{1-x}N_xN$  相の  $110_{pc}$ 、 $111_{pc}$ 、及び  $200_{pc}$  反射にそれぞれ対応する。 $x > 0.60$  における XRD パターンでは、図において▼で示した  $K_{1-x}N_xN$  相に由来する微小回折ピークが観察される。これ

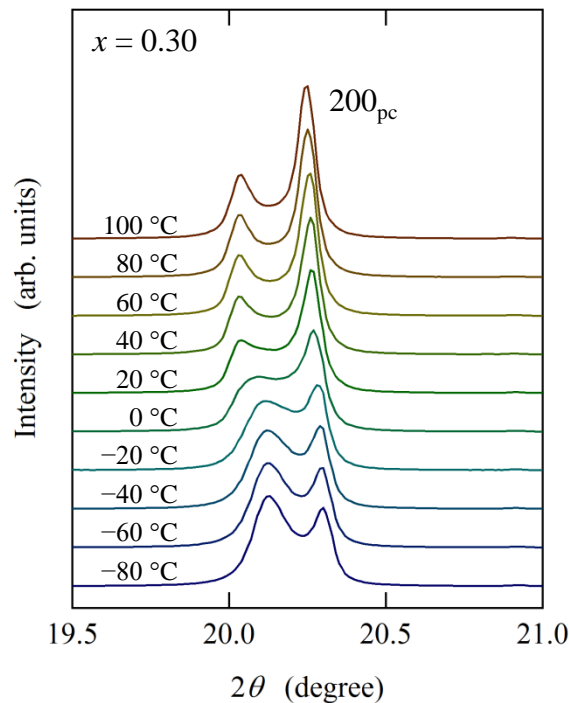
ら微小回折ピークは  $\text{NbO}_6$  酸素八面体のチルトに由来した超格子構造を表わし、それぞれ  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  相の  $3/2\ 0\ 1/2_{\text{pc}}$ 、 $3/2\ 1/2\ 1/2_{\text{pc}}$ 、及び  $3/2\ 1\ 1/2_{\text{pc}}$  反射に帰属される。

$x = 0.70$  及び  $0.80$  の試料における XRD パターンでは、 $3/2\ 0\ 1/2_{\text{pc}}$  及び  $3/2\ 1\ 1/2_{\text{pc}}$  反射の回折ピークが観察される。これらピーク強度は、 $0.60 < x \leq 0.80$  において  $x$  の増加に伴い徐々に増加する。 $\text{NbO}_6$  酸素八面体のチルト様式を表わす Glazer 記号<sup>18,19)</sup> は、 $a^+b^+c^0$  である。一方  $x = 0.90$  の試料における XRD パターンでは、 $3/2\ 0\ 1/2_{\text{pc}}$ 、 $3/2\ 1/2\ 1/2_{\text{pc}}$ 、及び  $3/2\ 1\ 1/2_{\text{pc}}$  反射の回折ピークが観察される。 $0.90$  の試料における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  の構造は、二本の  $200_{\text{pc}}$  回折ピークの積分強度比、かつ微小回折ピークの出現の関係性から直方晶( $Pmc2_1$ )構造に帰属される。この直方晶( $Pmc2_1$ )の構造モデルを Fig. 5-4 に示す。この Glazer 記号は、 $a^-b^+c^-$  である。 $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 001 \rangle$  方向に反位相のチルト、 $\langle 010 \rangle$  方向に同位相のチルトを有する。

室温における  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{CLN-NTK-FM}$  の主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  は、 $x < 0.40$  において正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の混相状態、 $x > 0.80$  においては直方晶( $Pmc2_1$ )の単相である。 $0.40 \leq x \leq 0.60$  及び  $0.60 < x \leq 0.80$  における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  の詳細な結晶構造の解析結果は、5.3.1 と 5.3.2 節において述べる。



**Fig. 5-2.**  $K_{1-x}N_x$ CLN-NTK-FM ( $0.30 \leq x \leq 0.90$ )における XRD パターン、  
 (a)主相  $K_{1-x}N_x$ N の  $200_{pc}$  回折ピーク、(b)微小回折ピークを拡大したパターン



**Fig. 5-3.**  $x = 0.30$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークの温度依存性

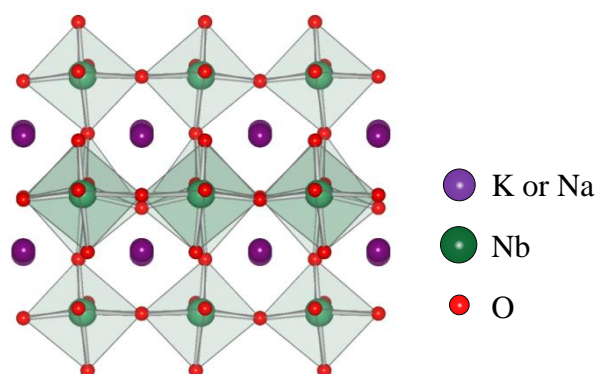
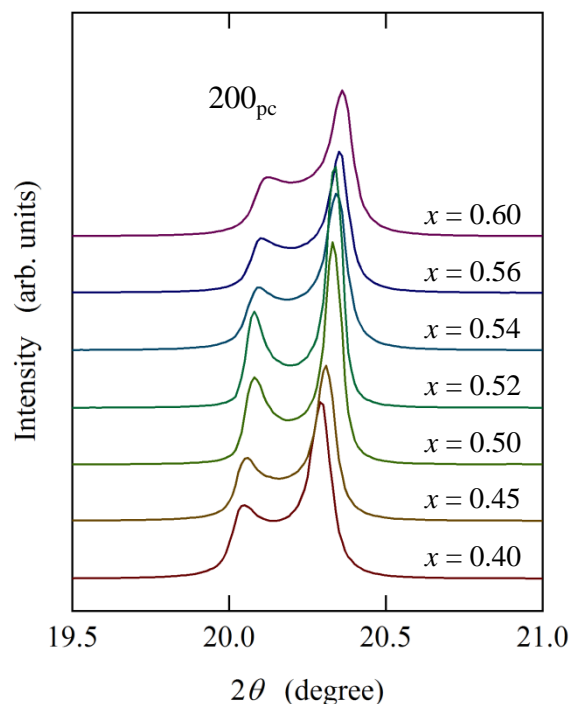


Fig. 5-4.  $x = 0.90$  の試料における主相  $K_{1-x}Nb_xN$  の構造モデル

### 5.3.1 $x = 0.40 \sim 0.60$ の結晶構造

$x = 0.40 \sim 0.60$  における主相  $K_{1-x}Nb_xN$  の結晶構造を評価した。Fig. 5-5 に、 $x = 0.40, 0.45, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56$ 、及び  $0.60$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。5.3 節において述べたように、 $0.40 \leq x \leq 0.60$  における主相  $K_{1-x}Nb_xN$  は正方晶 ( $a = b < c$ ) 構造に帰属された。二本の  $200_{pc}$  回折ピークは、低角度側のピークは  $002_t$ 、高角度側のピークは  $200_t/020_t$  に割り当てられる (t : tetragonal assignment)。これら  $200_{pc}$  回折ピークの位置は、 $x$  の増加に伴い高角度側へとシフトしていく。また  $200_{pc}$  回折ピークの半価幅は、 $x = 0.52$  の試料において最も狭くなっている。



**Fig. 5-5.** 主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.40 \leq x \leq 0.60$ )における  $200_{pc}$  回折ピーク

次に主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータを抽出するため、リートベルト解析による精密化を行った( $P4mm$  を仮定)。R 指標は、 $R_p = 6.24\% \sim 8.47\%$  であった。Fig. 5-6 に、 $x = 0.52$  の試料におけるリートベルト解析の結果を示す。 $x = 0.45, 0.52, 0.56$ 、及び  $0.60$  の試料における構造パラメータを Table 5-1 に示す。また Fig. 5-7 に、主相  $K_{1-x}N_xN$  における  $x$  に対する格子定数( $a$ 、 $b$ 、及び  $c$ )及びセル体積( $V$ )の変化を示す。 $a$  及び  $b$  は、 $x$  の増加に伴い線型的に減少する。 $c$  は、 $x$  の増加に伴い緩やかに減少し、 $x \geq 0.52$  では減少率が增大する。一方、 $V$  は  $x$  が増加するに伴い減少し、 $x \geq 0.52$  では減少率が增大する。

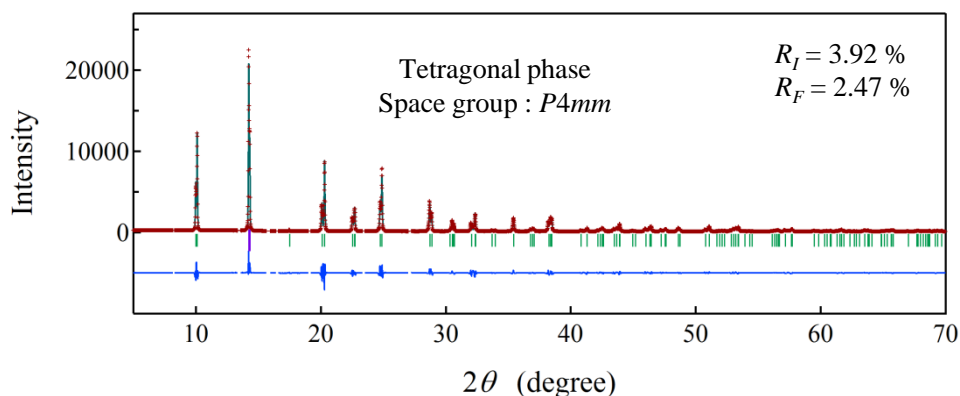
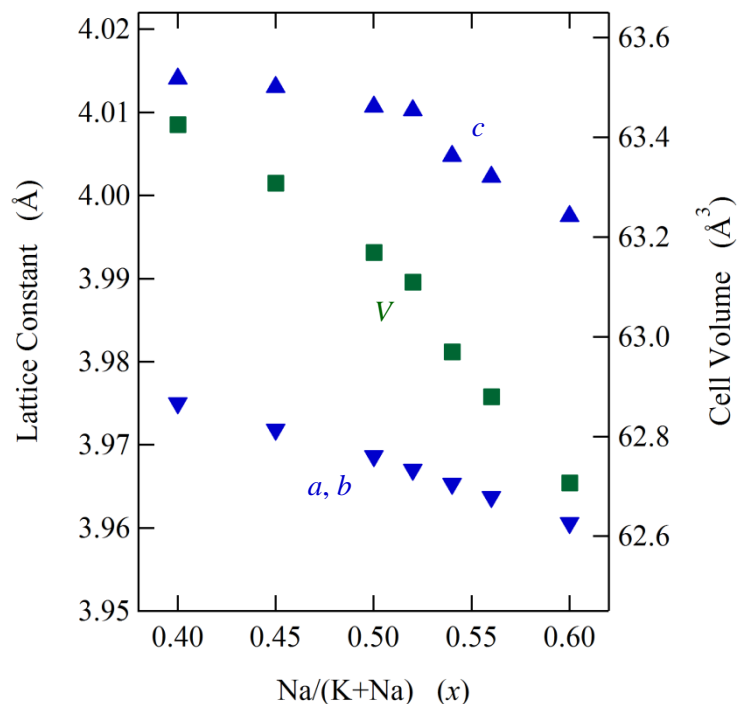


Fig. 5-6.  $x = 0.52$  の試料におけるリートベルト解析の結果

Table 5-1.  $x = 0.45$ 、 $0.52$ 、 $0.56$ 、及び  $0.60$  の試料における  
主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Na/(K+Na) ( $x$ )	0.45	0.52	0.56	0.60
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	$P4mm$	$P4mm$	$P4mm$	$P4mm$
Z	1	1	1	1
$a$ (Å)	3.97185	3.96700	3.96374	3.96062
$c$ (Å)	4.01304	4.01024	4.00222	3.99749
$V$ (Å <sup>3</sup> )	63.3080	63.1095	62.8797	62.7067
$z$ (K or Na)	0.51716	0.51043	0.51097	0.51233
$U_{iso}$ (K or Na)	0.00716	0.00812	0.00816	0.00756
$U_{iso}$ (Nb)	0.00672	0.00653	0.00647	0.00638
$z$ (O1)	0.45048	0.46231	0.46322	0.46713
$U_{iso}$ (O1)	0.02657	0.01580	0.01692	0.01980
$z$ (O2)	-0.02459	-0.04101	-0.03649	-0.03783
$U_{iso}$ (O2)	0.00749	0.01135	0.01397	0.01431
$R_p$	7.52	8.47	6.24	6.52
$R_I$	4.62	4.02	4.36	4.07
$R_F$	3.18	2.14	2.87	2.27

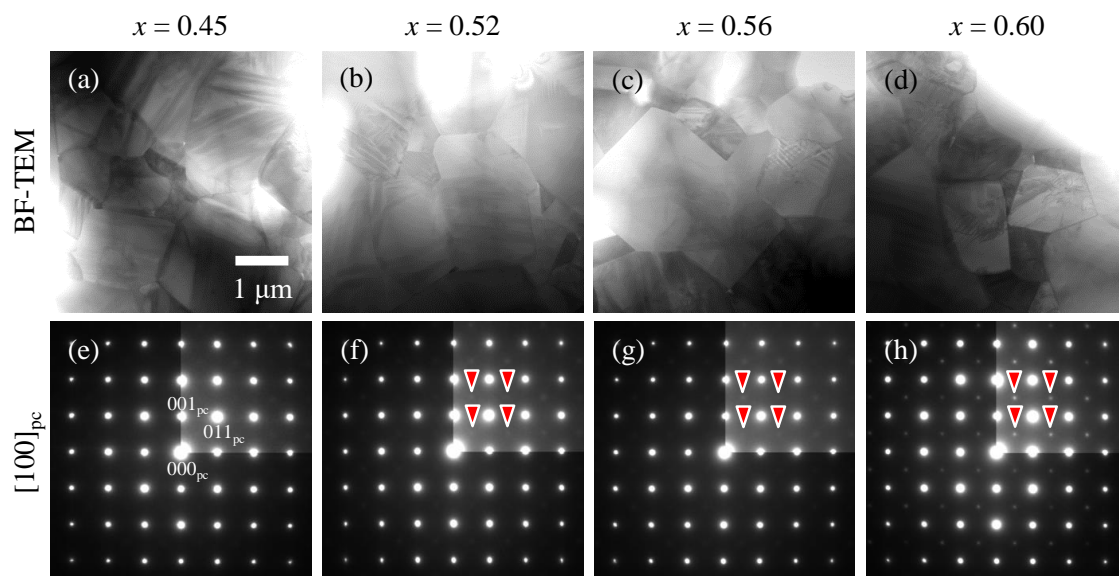


**Fig. 5-7.** 主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.40 \leq x \leq 0.60$ )における格子定数( $a$ 、 $b$ 、及び  $c$ )及びセル体積( $V$ )

第四章において解析した  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  では、 $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )構造のナノドメイン相が形成し始める  $x$  において、セル体積の変化率に不連続が認められた。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  において、ナノドメイン相の存在を確認するため TEM 分析を行った。

Fig. 5-8 (a) ~ (d)に、 $x = 0.45$ 、 $0.52$ 、 $0.56$ 、及び  $0.60$  の試料における明視野透過電子顕微鏡(BF-TEM)像を示す。試料間において主相  $K_{1-x}N_xN$  の粒子径と粒子形状に著しい差異は認められない。Fig. 5-8 (e) ~ (h)に、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子の $[100]_{pc}$ 方向から観察した制限視野電子回折(SAD)を示す。 $001_{pc}$ 、 $011_{pc}$ 、及び  $1-20_{pc}$  反射の回折スポットは、すべての試料において観察された。これら回折スポットは、正方晶( $P4mm$ )構造に帰属される。一方、 $x = 0.52$ 、 $0.56$ 、及び  $0.60$  の試料では、図において▼で示した超格子反射が併せて観察された。これら回折スポット

トは、 $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )構造に帰属され、 $x > 0.50$  において  $x$  の増加に伴い輝度が増加している。



**Fig. 5-8.**  $x = 0.45$ 、 $0.52$ 、 $0.56$ 、及び  $0.60$  の試料における TEM 分析の結果、  
(a) ~ (d) BF-TEM 像、(e) ~ (h) SAD パターン(▼:超格子反射)

主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  においてナノドメイン相が形成されている領域を可視化するため、疑似的暗視野 HR-TEM (FT 処理-HR-TEM) 像を構築した<sup>20)</sup>。Fig. 5-9 に、 $x = 0.60$  の試料における FT 処理-HR-TEM 像を示す。この像における高輝度領域は  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )のナノドメイン相の領域、低輝度領域は正方晶( $P4mm$ )の相の領域に対応する。 $x = 0.60$  の試料における主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  では、ナノドメイン相が正方晶( $P4mm$ )の相中に分散し点在している。 $x = 0.52$  及び  $0.56$  の試料における FT 処理-HR-TEM 像では、ナノドメイン相の形態を確認することができなかった。しかし SAD パターンにおいては、超格子反射の回折スポットが観察されている。このことから、ナノドメイン相は  $x = 0.52$  及び  $0.56$  の試料においても  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  中に存在し、 $x = 0.60$  の試料と比べてさらに細かく分



散しているものと考えられる。 $0.50 < x \leq 0.60$ における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶 ( $P4mm$ )とナノドメインの二相共存状態をとり、 $x$ の増加に伴いナノドメイン相の存在比率が極めて緩やかに増加する。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$ における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$ と同様に、広い  $x$  域において相共存をとる相転移を示す。

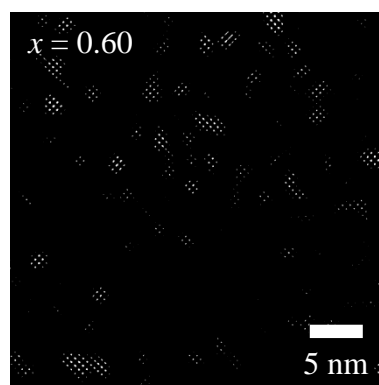


Fig. 5-9.  $x = 0.60$  の試料における FT 処理-HR-TEM 像

強誘電体における相転移は、 $\Gamma$  点の 3 つのモードを合成したフォノンのソフト化と結び付けることができるかと報告されている<sup>21)</sup>。この 3 つのモードを Fig. 5-10 (a)に示す。ここで矢印は、ペロブスカイト型構造( $ABO_3$ )における A サイトの原子位置を基準にし、B サイトと O サイトにおける中心対称位置からの原子変位の方向を表わす。また、2 つの独立した O サイトは、Wyckoff 記号において 1b で表されるサイトを O1、2c で表されるサイトを O2 と定義する。A サイトに対して B サイトと O1、O2 サイトが逆方向に変位し、O1 サイトと O2 サイトの変位量が同等であるモードは Slater モード<sup>22)</sup>、A サイトに対して B、O1、及び O2 サイトが同方向に変位し、O1 サイトと O2 サイトの変位量が同等であるモードは Last モード<sup>23)</sup>、O1 サイトと O2 サイトの変位量が異なり  $BO_6$  酸素八面体

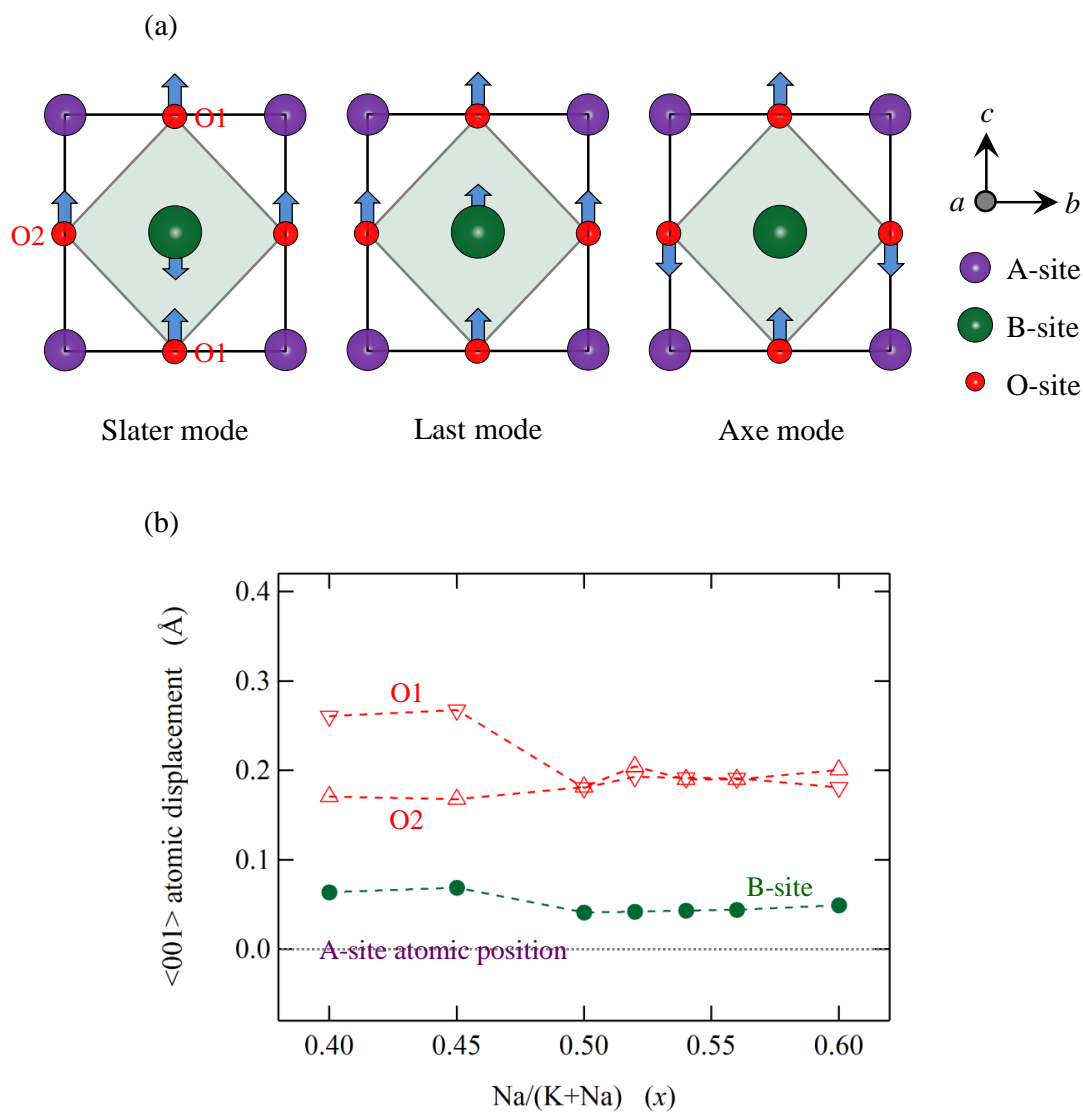
が変形するモードは Axe モード<sup>24)</sup>である。

一般に正方晶構造における正方晶性と分極  $P$  は、連動して変化すると報告されている<sup>25,26)</sup>。4.3 節において述べたように、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  における主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  では、 $x$  の変化に対して正方晶性と分極  $P$  が連動していない兆候が観察された。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  の  $x = 0.40, 0.45, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56$ 、及び  $0.60$  の試料において、主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  の A サイト、B サイト、及び O サイトの原子変位の挙動を確認した。

Fig. 5-10 (b)に、A サイト(K or Na)の原子位置を基準にし、 $\langle 001 \rangle$ 方向における B サイト(Nb)及び O サイト(O1 及び O2)の対称中心位置からの原子変位量を示す。ここで、各サイトの原子変位量はリートベルト解析による精密化から抽出した格子定数及び分率座標を用い計算した。B サイトの原子変位量は、 $0.40 \leq x \leq 0.60$  において  $0.04 \text{ \AA} \sim 0.07 \text{ \AA}$  とほぼ一定値を示す。O1 サイトの原子変位量は、 $0.40 \leq x < 0.50$  において  $0.26 \text{ \AA} \sim 0.27 \text{ \AA}$ 、 $0.50 \leq x \leq 0.60$  においては  $0.18 \text{ \AA} \sim 0.19 \text{ \AA}$  である。一方で O2 サイトの原子変位量は、 $0.40 \leq x \leq 0.60$  において  $0.17 \text{ \AA} \sim 0.20 \text{ \AA}$  である。O1 及び O2 サイトの原子変位量は、 $0.50 \leq x \leq 0.60$  においてほぼ同値を示す。

$0.40 \leq x < 0.50$  における原子変位は、A サイトに対して B、O1、及び O2 サイトが同方向に変位、かつ O1 及び O2 の変位量が異なる。このことより、Last モードのフォノンがソフト化しているとともに、Axe モードのフォノンがソフト化している。一方、 $0.50 \leq x \leq 0.60$  における原子変位は、A サイトに対して B、O1、及び O2 サイトが同方向に変位し、O1 サイトと O2 サイトの変位量が同等である。このことより、Last モードのフォノンがソフト化している。 $0.40 \leq x \leq 0.60$  における静的な分極は、Last モードのフォノンがソフト化することにより生じる。フォノンのソフト化をさらに高精度に評価するためには、ラマン分光法<sup>27)</sup>等を

用いた測定法が考えられる。



**Fig. 5-10.** (a)ペロブスカイト型構造の $\Gamma$ 点の3つのモード(矢印:原子変位の方向)、  
(b) $\langle 001 \rangle$ 方向におけるBサイト(Nb)及びOサイト(O1及びO2)の  
中心対称位置からの原子変位量

### 5.3.2 $x = 0.60 \sim 0.80$ の結晶構造

$x = 0.60 \sim 0.80$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造を評価した。Fig. 5-11 に、 $x = 0.60$ 、 $0.65$ 、 $0.70$ 、及び  $0.80$  の試料における微小回折ピークを拡大した XRD パ

ターンを示す。5.3節において述べたように、図において▼で示した主相  $K_{1-x}N_xN$  に由来する  $3/2\ 0\ 1/2_{pc}$  及び  $3/2\ 1\ 1/2_{pc}$  反射の回折ピークが観察されている。これら微小回折ピークは直方晶( $Imm2/a^+b^+c^0$ )構造に帰属され、ピーク強度は  $x > 0.60$  において  $x$  の増加に伴い徐々に増加する。

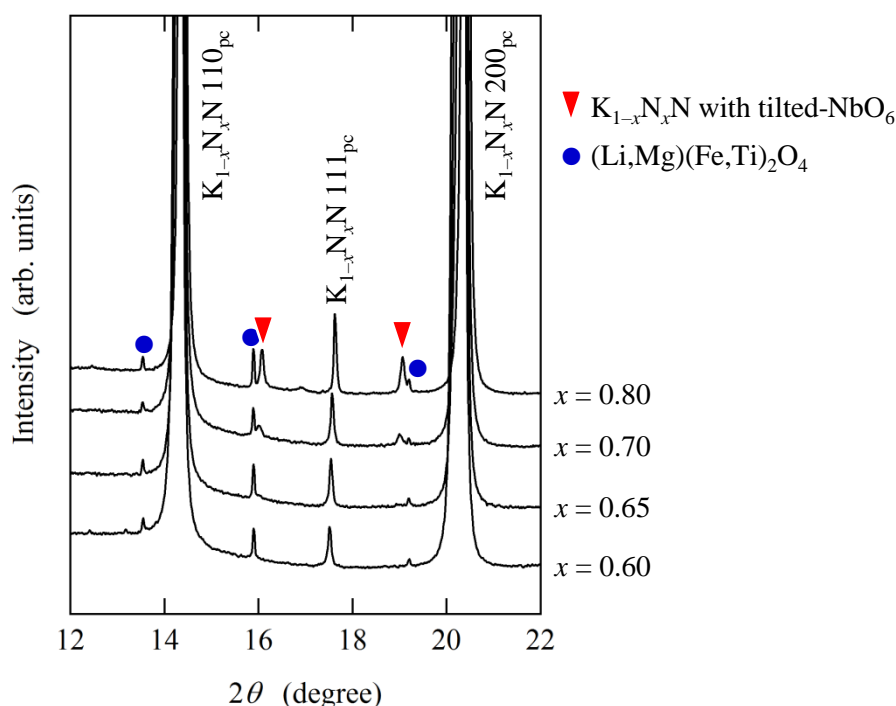


Fig. 5-11.  $K_{1-x}N_xN_xCLN-NTK-FM$  ( $0.60 \leq x \leq 0.80$ )における微小回折ピークを拡大した XRD パターン

次に、主相  $K_{1-x}N_xN$  における局所構造を TEM にて評価した。Fig. 5-12 (a)及び (b)に、 $[100]_{pc}$  方向から観察した SAD パターンを示す。 $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における SAD パターンでは、 $0.52 \leq x \leq 0.60$  の試料(Fig. 5-8)と同様に、図において▼で示した超格子反射に由来する回折スポットが観察される。これら回折スポットは、 $0.52 \leq x \leq 0.60$  における SAD パターンと比較して高い輝度を示す。Fig. 5-12 (c)及び(d)に、FT 処理-HR-TEM 像を示す。この像における高輝度領域は、

NbO<sub>6</sub> 酸素八面体がチルトした直方晶(*Imm2*)の相に対応する。 $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における直方晶(*Imm2*)の相は、 $x = 0.60$  の試料において分散していた直方晶(*Imm2*)の相が凝集しているように観察される。この凝集体の領域は、 $x = 0.70$  の試料において  $50 \text{ nm}$  程度の大きさを持ち、 $0.60 < x \leq 0.80$  において  $x$  の増加に伴い徐々に拡大、凝集する。

Fig. 5-13 (a)及び(b)に、Fig. 5-12 (d)における領域 I と II にて測定した収束電子回折パターン(照射径:  $1 \text{ nm}$ )を示す。領域 II における収束電子回折パターンでは、領域 I では観察されない図において▼で示した超格子反射の回折ディスクが観察される。このことは、 $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  中に NbO<sub>6</sub> 酸素八面体がチルトしていない相(非チルト相)とチルトしている相(チルト相)が共存していることを裏付けている。

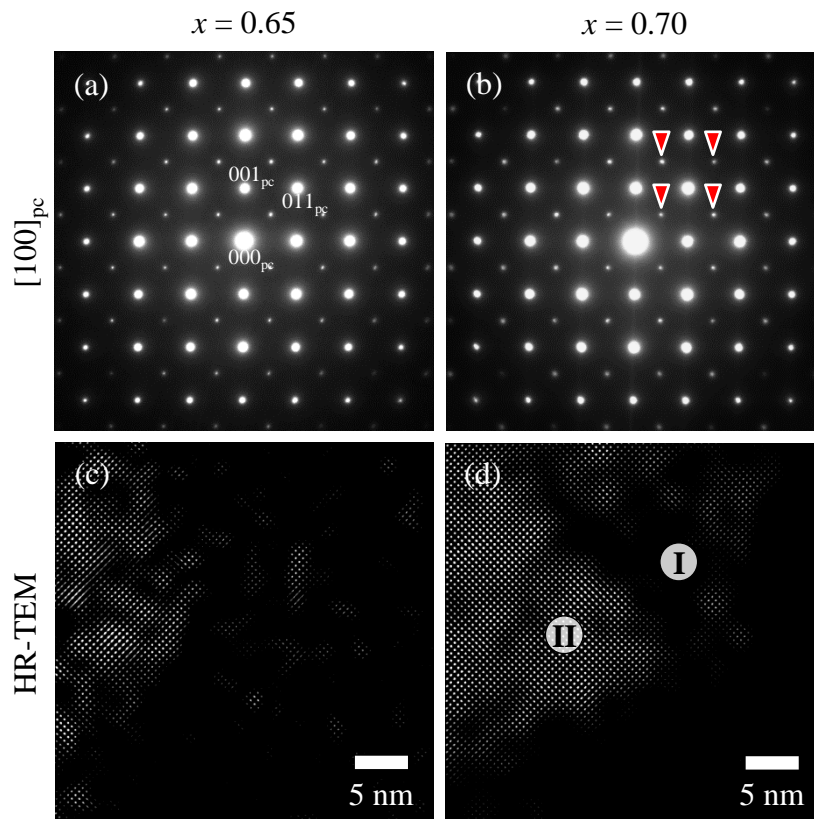


Fig. 5-12.  $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における(a)及び(b) SAD パターン、  
(c)及び(d) FT 処理-HR-TEM 像

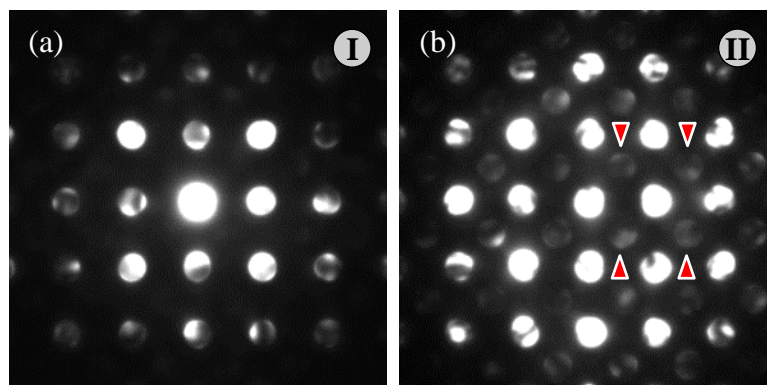


Fig. 5-13. Fig. 5-12 (d)に示した(a)領域 I と (b)領域 II にて測定した  
収束電子回折パターン

$0.60 < x \leq 0.80$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、非チルト相とチルト相により構成される。非チルト相の構造は、正方晶( $P4mm$ )構造又は直方晶( $Amm2$ )構造の二種類

が考えられる。 $K_{1-x}N_xN$  相を構成する各相の分率を調べるため、リートベルト解析による精密化を行った。 $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における解析では、非チルト相の正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Amm2$ )、チルト相の直方晶( $Imm2$ )の三相モデルを仮定した。 $x = 0.80$  の試料における解析では、直方晶( $Imm2$ )の単相モデルを仮定した。 $R$  指標は、 $R_p = 6.04\% \sim 8.35\%$  であった。Fig. 5-14 に、 $x = 0.80$  の試料におけるリートベルト解析の結果を示す。また、 $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における構造パラメータを Table 5-2 と 5-3 に示す。

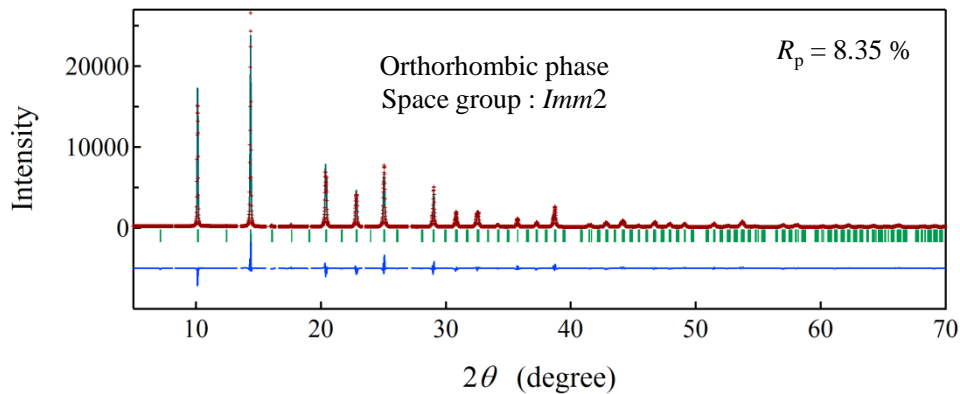


Fig. 5-14.  $x = 0.80$  の試料におけるリートベルト解析の結果

Fig. 5-15 に、主相  $K_{1-x}N_xN$  における各セル体積(正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )構造)とチルト相(直方晶( $Imm2$ ))の分率を示す。各相のセル体積は、 $0.60 \leq x \leq 0.80$  において  $x$  の増加に伴い単調に減少し、正方晶( $P4mm$ ) > 直方晶( $Amm2$ ) > 直方晶( $Imm2$ )の関係を持つ。一方、チルト相の分率は、 $0.60 \leq x \leq 0.80$  において  $x$  の増加に伴いほぼ線形的に増加する。 $x = 0.65$  及び  $0.70$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )の三相共存状態をとる。

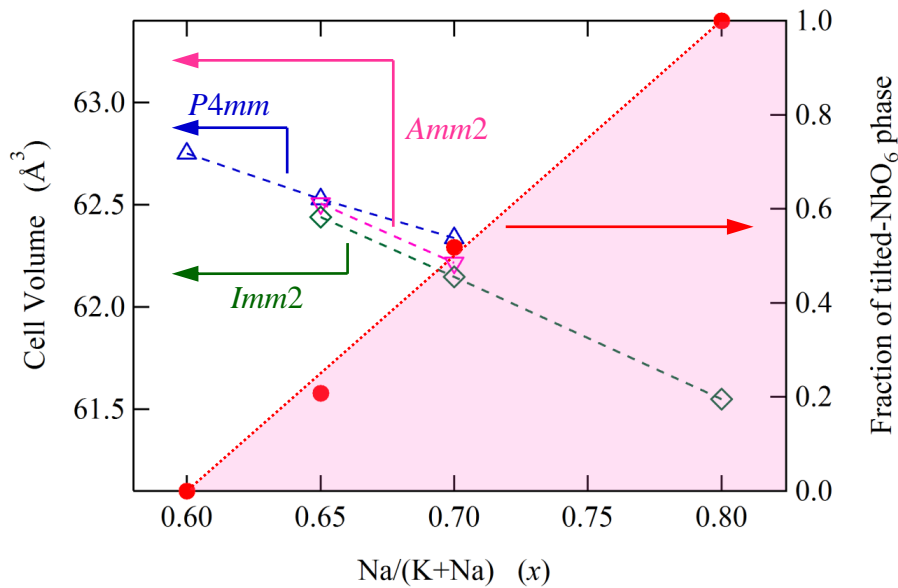
**Table 5-2.**  $x = 0.65$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Na/(K+Na) ( $x$ )	0.65		
Crystal system	Tetragonal	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$P4mm$	$Amm2$	$Imm2$
$Z$	1	2	8
$a$ (Å)	3.95533	3.95113	7.90230
$b$ (Å)		5.61163	7.93277
$c$ (Å)	3.99679	5.63829	7.96835
$V$ (Å <sup>3</sup> )	62.5283	125.0137	499.5129
Fraction	0.46	0.33	0.21
$R_p$	8.13		

**Table 5-3.**  $x = 0.70$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造パラメータ

Na/(K+Na) ( $x$ )	0.70		
Crystal system	Tetragonal	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$P4mm$	$Amm2$	$Imm2$
$Z$	1	2	8
$a$ (Å)	3.95038	3.94756	7.89206
$b$ (Å)		5.60100	7.92003
$c$ (Å)	3.99457	5.62773	7.95418
$V$ (Å <sup>3</sup> )	62.3373	124.4307	497.1788
Fraction	0.11	0.37	0.52
$R_p$	6.04		





**Fig. 5-15.** 主相  $K_{1-x}N_xN$  ( $0.60 \leq x \leq 0.80$ )における各相(正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )構造)のセル体積とチルト相(直方晶( $Imm2$ ))の分率の変化

### 5.3.3 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造と相転移

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造は、 $0.30 \leq x \leq 0.90$  において5つの領域(I<sub>a</sub>、I<sub>b</sub>、I<sub>c</sub>、II、III)に区分される。Fig. 5-16に、 $x$ に対する主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造変化の概略図を示す。

領域 I<sub>a</sub>、I<sub>b</sub>、I<sub>c</sub>、II、及び III における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、以下の通りである。

~ 領域 I<sub>a</sub> ( $0.30 \leq x < 0.40$ ) ~

直方晶( $Amm2 / a^0b^0c^0$ )と正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )の混相状態

~ 領域 I<sub>b</sub> ( $0.40 \leq x \leq 0.50$ ) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )の単相

~ 領域 I<sub>c</sub> (0.50 < x ≤ 0.60) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )と直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の二相共存状態

※ 直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )は、ナノドメインとして点在

~ 領域 II (0.60 < x ≤ 0.80) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )、直方晶( $Amm2 / a^0b^0c^0$ )、及び直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の三相共存状態

※ x = 0.80 は、直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の単相

※ 直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の存在比率は、x の増加に伴い線型的に増加

~ 領域 III (0.80 < x ≤ 0.90) ~

直方晶( $Pmc2_1 / a^-b^+c^-$ )の単相

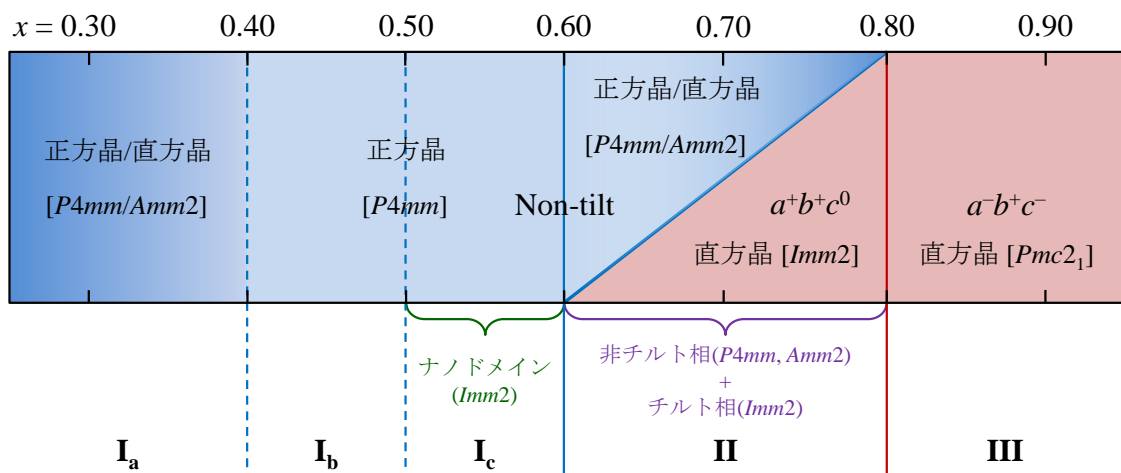


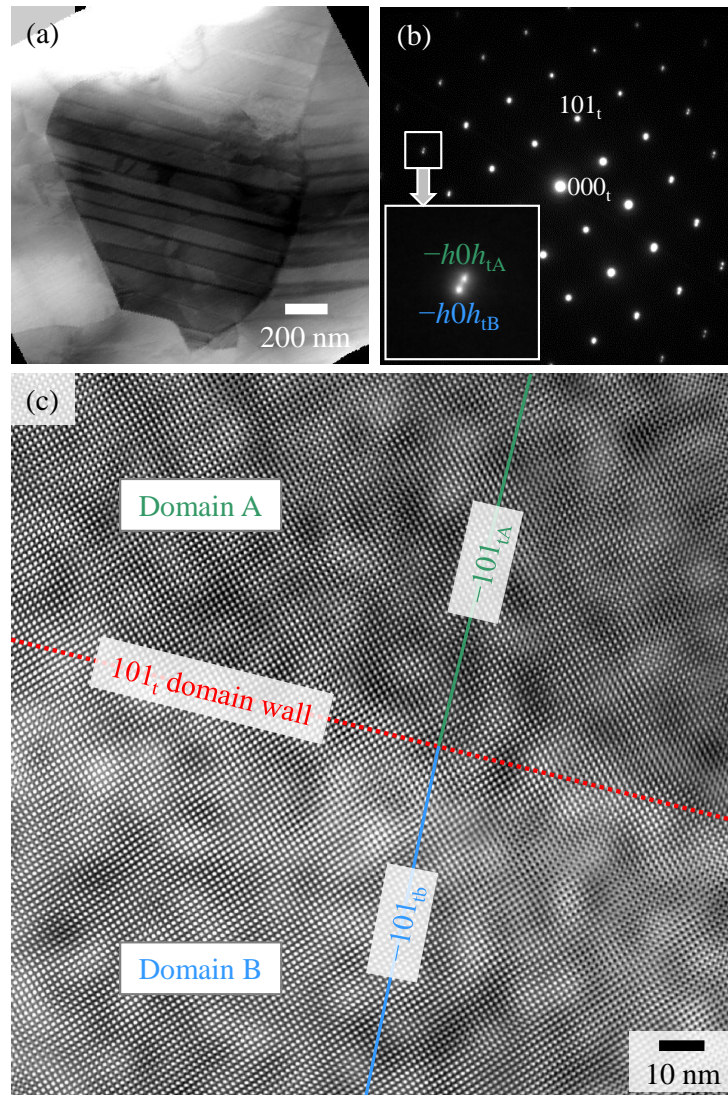
Fig. 5-16. 室温における x に対する主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造変化の概略図 <sup>28)</sup>

#### 5.4 主相 $K_{1-x}N_xN$ の 90°ドメイン構造

(K,Na)NbO<sub>3</sub>系材料においては、ドメイン構造と呼ばれる1つの(K,Na)NbO<sub>3</sub>結晶粒子内に結晶方位が異なる分極域が存在する<sup>29-31)</sup>。200 °C ~ 400 °C の温度域において観察される正方晶構造の(K,Na)NbO<sub>3</sub> では、ドメイン壁を隔てて隣り合

う 2 つの分極域の結晶方位が  $90^\circ$ 異なる  $90^\circ$ ドメイン構造、 $180^\circ$ 異なる  $180^\circ$ ドメイン構造が形成される。5.3.1 節において述べたように、室温における  $x = 0.52$  の試料の主相  $K_{1-x}N_xN$  では、正方晶( $P4mm$ )構造をとることより  $90^\circ$ ドメイン構造及び  $180^\circ$ ドメイン構造が形成されると推定される。

Fig. 5-17 に、 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$  における  $x = 0.52$  の試料の TEM 分析の結果を示す。Fig. 5-17 (a)における BF-TEM 像では、ドメイン構造に対応する縞状のコントラストが観察される。このドメイン壁の幅は、50 nm ~ 100 nm 程度である。Fig. 5-17 (b)に、 $[100]_{pc}$  方向から観察した SAD パターンを示す。この SAD パターンにおける回折スポットは、正方晶( $P4mm$ )構造に帰属された。図において拡大して示した  $-h0h$  反射の回折スポットは、 $101_t$  方向に分裂が見られる。ここで、分裂している  $-h0h$  反射は、それぞれ  $-h0h_{tA}$  と  $-h0h_{tB}$  反射と定義する。Fig. 5-17 (c)に、ドメイン壁を隔てて隣り合う 2 つのドメイン(Domain A 及び Domain B)を挟んだ領域における HR-TEM 像を示す。また Fig. 5-18 に、 $90^\circ$ ドメイン構造の構造モデルを示す。図において赤線で示した境界はドメイン壁に対応し、このドメイン壁の結晶面は  $101_t$  である。Fig. 5-17 (c)における HR-TEM 像から、Domain A の  $-101_{tA}$  と Domain B の  $-101_{tB}$  の格子配列は平行をなしていないことが確認される。この格子配列の非平行は、Domain A 及び Domain B の領域において、正方晶構造の結晶方位が  $90^\circ$ 回転していることにより説明される。それぞれの格子配列は、SAD パターンにおける  $-h0h_{tA}$  と  $-h0h_{tB}$  反射の分裂に対応する。この結果は、 $K_{1-x}N_xN$  中に  $101_t$  を境界にした  $90^\circ$ ドメイン構造が存在することを意味している。



**Fig. 5-17.**  $x = 0.52$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  の TEM 分析の結果、  
 (a) BF-TEM 像、(b) SAD パターン、(c) ドメイン壁を隔てて隣り合う  
 2つのドメイン(Domain A 及び Domain B)を挟んだ領域における HR-TEM 像

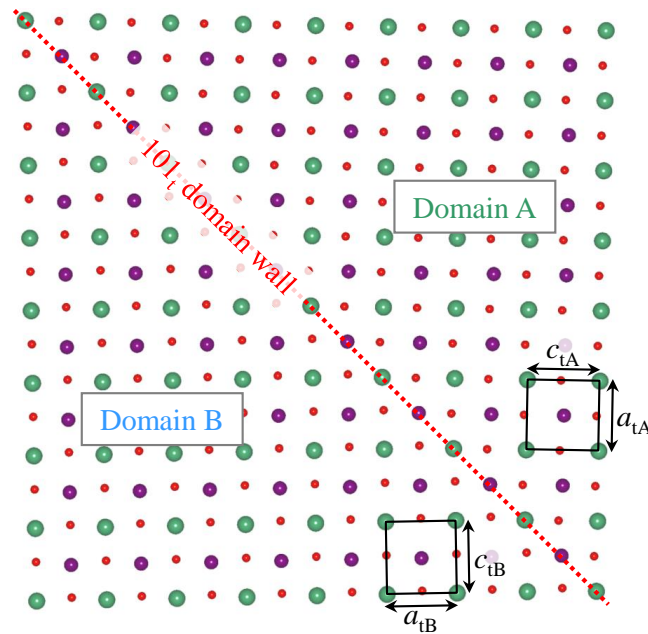


Fig. 5-18. 90°ドメイン構造の構造モデル

### 5.5 ドメイン構造の影響を考慮した束縛正方晶モデル

無収差回折測定システム(あいちシンクロトロン光センター/BL5S2)において測定した XRD パターンは、極めて対称的な回折ピークの形状を示す<sup>32)</sup>。この特徴を考慮すると、Fig. 5-5 における XRD パターンでは、二本の  $200_{pc}$  ( $002_t$  及び  $200_t/020_t$ ) 回折ピークの間  $2\theta$  範囲においてピーク形状の変形が観測されているように見える。4.5 節において述べたように、主相  $K_{1-x}N_xN$  は、直方晶-正方晶相転移温度において直方晶( $Amm2$ )と正方晶( $P4mm$ )の混相状態であると定性された。正方晶( $P4mm$ )の相における  $002_t$  と  $200_t/020_t$  ピークの間  $2\theta$  範囲には、直方晶( $Amm2$ )の相に対応する回折ピークが出現する。しかし、この  $2\theta$  範囲ではピーク形状の変形が生じることより、定量的に直方晶( $Amm2$ )と正方晶( $P4mm$ )の二相を明確に分離することは困難である。温度変化に対する主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造の精密化を行う上では、正方晶( $P4mm$ )構造で観測されたピーク形状の変形を考慮した解析モデルを考えなければならない。

Ishizawa ら<sup>33)</sup> と Sakakura ら<sup>34)</sup> は、添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub> の正方晶構造における単結晶 XRD パターンでは、90°ドメイン構造の影響により短軸(*a* 及び *b*)と長軸(*c*)に対応する回折ピークのための2θ範囲に回折強度が出現すると報告している。K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN-NTK-FM における主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N には、5.4節において述べたように90°ドメイン構造が観察されている。そのため、正方晶構造を示す XRD パターンにおいては、90°ドメイン壁により変調した構造の可干渉性に由来する回折強度が観測される可能性がある。この変調した構造の可干渉性が統計的に分布していることは当然考えられるが、ここでは002<sub>t</sub>と200/020<sub>t</sub>ピークのために強度を追加するだけの単純化した解析モデルを提案した。

Fig. 5-19 (a)及び(b)に、正方晶構造における単位格子(*a<sub>t</sub>* = *b<sub>t</sub>* < *c<sub>t</sub>*)と<010>方向から投影した2つの異なる向き(90°の回転関係)の正方晶構造(Domain A 及び Domain B)の単位格子を示す。90°ドメイン壁の近傍における単位格子は、Fig. 5-19 (b)において赤線で示した2つの正方晶構造(Domain A 及び Domain B)を合成した一辺の長さが *a<sub>1</sub>* の菱形をなす仮想直方晶単位格子(Structure C)で表すことができる。*a<sub>1</sub>* と正方晶構造の格子定数 *a<sub>t</sub>* 及び *c<sub>t</sub>* の間には、幾何学関係より(5-1) ~ (5-3)式が成り立つ。

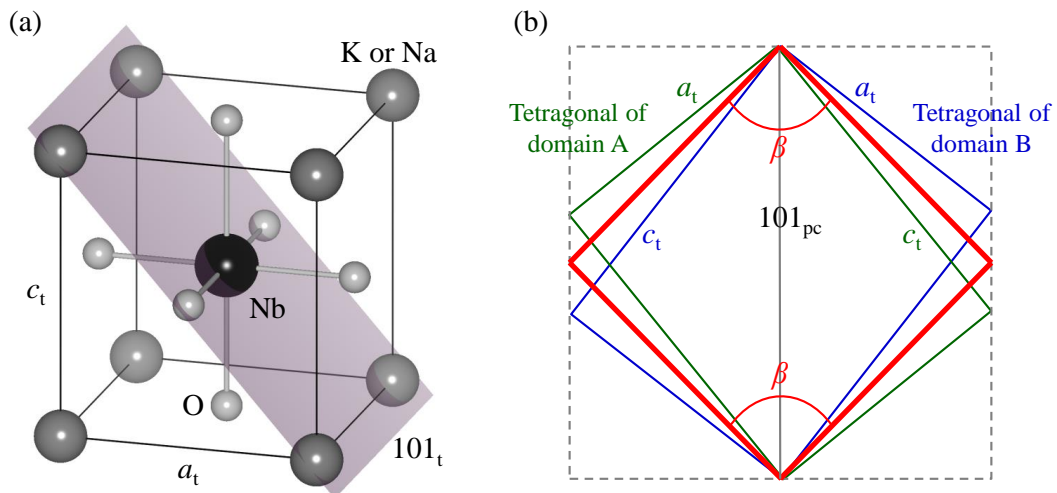
$$a_1 = \frac{\sqrt{d_1^2 + d_2^2}}{2} \quad (5-1)$$

$$d_1 = \sqrt{a_t^2 + c_t^2} \quad (5-2)$$

$$d_2 = \frac{2a_t c_t}{\sqrt{a_t^2 + c_t^2}} \quad (5-3)$$

ここで、 $d_1$  及び  $d_2$  は Structure C の長い対角長と短い対角長を表す。鋭角の角度  $\beta$  は、(5-4)式で関連付けられる。

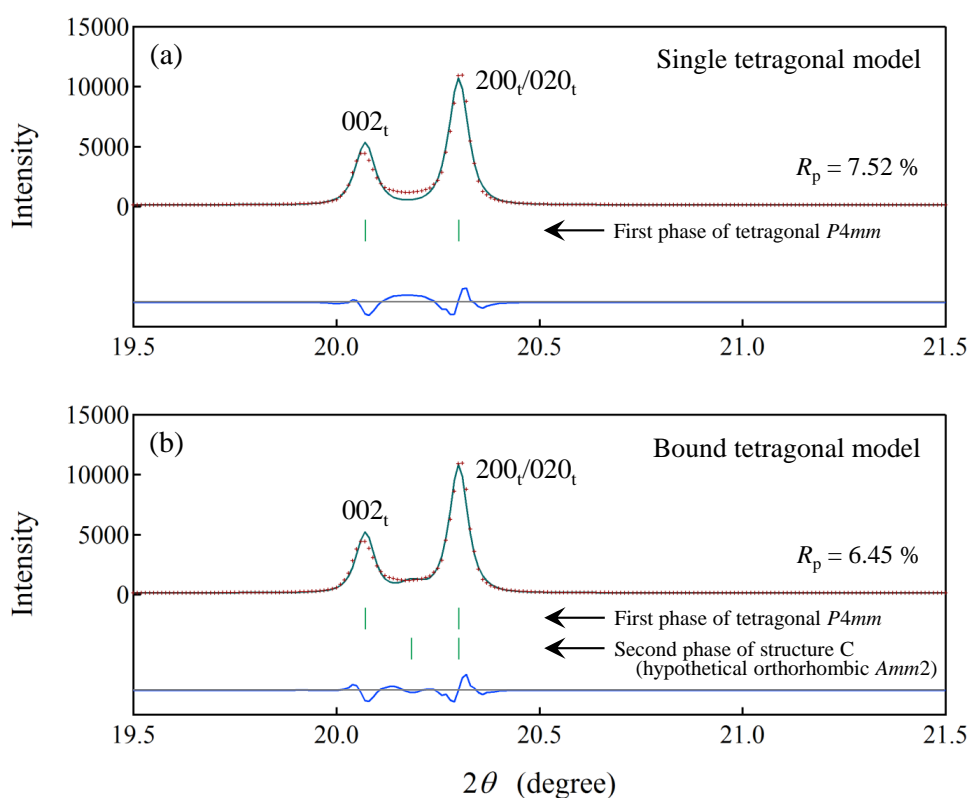
$$a_t c_t = a_1^2 \sin \beta \quad (5-4)$$



**Fig. 5-19.** (a) 正方晶構造における単位格子( $a_t = b_t < c_t$ )、  
 (b)  $\langle 010 \rangle$ 方向から投影した2つの異なる向き(90°の回転関係)の  
 正方晶構造(Domain A 及び Domain B)の単位格子  
 (赤線: 仮想直方晶単位格子(Structure C))

Fig. 5-20 に、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  における  $x = 0.52$  の試料のリートベルト解析の結果を示す。主相  $K_{1-x}N_x\text{N}$  が正方晶( $P4mm$ )の単相をとっている  $100^\circ\text{C}$  において測定した XRD パターンを用いた。Fig. 5-20 (a)に正方晶( $P4mm$ )の単相モデル、Fig. 5-20 (b)に正方晶( $P4mm$ )と Structure C を組み合わせた束縛正方晶モデルによる結果を示す。Structure C の空間群は  $Amm2$  を仮定し、 $a_1$  は(5-1) ~ (5-3)式に従い制約を課した。正方晶( $P4mm$ )の単相モデルを仮定して計算したピーク形状では、 $002_t$  と  $200_t/020_t$  ピークの間の差プロットに顕著な差異が認められる。一方、束縛正方晶モデルでは、 $200_t/020_t$  ピークの間の差プロットが改善されている。

単相モデル及び束縛正方晶モデルにおける R 指標は、それぞれ  $R_p = 7.52$  と  $6.45\%$  であった。束縛正方晶モデルにおける Structure C の分率は、正方晶( $P4mm$ )の相に対して  $0.097$  である。この結果は、観察されたピーク形状の変形が  $90^\circ$  ドメイン壁の存在に関係付けられることを意味する。また Structure C の分率は、 $90^\circ$  ドメイン壁の形成頻度により変化し、 $90^\circ$  ドメイン壁により変調した可干渉性が生じる領域の分率を示している。



**Fig. 5-20.**  $x = 0.52$  の試料( $100^\circ\text{C}$ )におけるリートベルト解析の結果、  
(a)正方晶( $P4mm$ )の単相モデル、(b)束縛正方晶モデル

## 5.6 主相 $K_{1-x}N_xN$ の結晶構造の温度依存性

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、5.3節において述べたように、 $x = 0.52$  において  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )構造のナノドメインが点在し二相



共存状態をとる。また  $x = 0.70$  においては、正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )の三相共存状態をとる。室温にて特徴的な構造を有する  $x = 0.52$  及び  $0.70$  の試料において、主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造の温度依存性を評価した。なお、リートベルト解析による精密化には、5.5 節において提案した束縛正方晶モデルを用いた。

### 5.6.1 $x = 0.52$ の結晶構造の変化

$x = 0.52$  の試料において、温度に対する主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造を評価した。

Fig. 5-21 に、 $[100]_{pc}$  方向から観察した  $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子の BF-TEM 像を示す。測定温度は、(a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、(b)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、及び(c)  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  とし、高温側から低下させながらそれぞれの温度で十分に温度を保持して測定を行った。 $80\text{ }^\circ\text{C}$  における BF-TEM 像では、図において矢印で示した  $90^\circ$  ドメイン構造に対応する縞状のコントラストが観察された。この  $90^\circ$  ドメイン構造は  $40\text{ }^\circ\text{C}$  における BF-TEM 像でも同様に観察されていることより、 $90^\circ$  ドメイン壁の形成頻度は、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  から  $40\text{ }^\circ\text{C}$  において変化していない。ドメイン壁の幅は、 $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  程度である。一方、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$  における BF-TEM 像では  $80\text{ }^\circ\text{C}$  及び  $40\text{ }^\circ\text{C}$  において観察された縞状のコントラストが消失し、構造欠陥によるコントラストが観察されている。

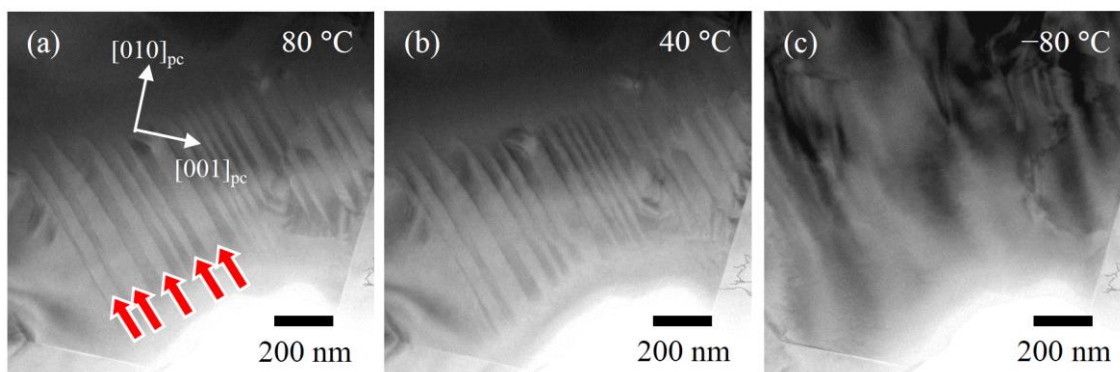
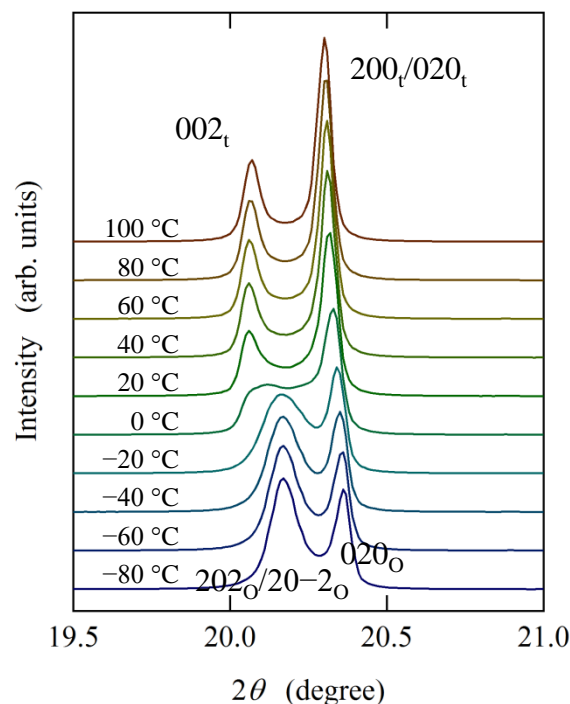


Fig. 5-21.  $x = 0.52$  の試料における BF-TEM 像、(a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、(b)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、及び(c)  $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 5-22 に、 $x = 0.52$  の試料における XRD パターンの温度特性を示す。拡大した回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  に対応する。XRD 測定は、高温側から徐々に温度を降下させながら行った。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高い温度域における二本の  $200_{pc}$  ( $002_t$  及び  $200_t/020_t$ ) 回折ピークは、低角度側から約 1 対 2 の積分強度比を示し正方晶( $P4mm$ )構造に帰属される。 $002_t$  と  $200_t/020_t$  ピークの間に観測された回折強度は、5.5 節において述べたように  $K_{1-x}N_xN$  中に形成される  $90^{\circ}$  ドメイン構造の影響によるものである。一方、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  より低い温度域における  $200_{pc}$  回折ピークは、低角度側から約 2 対 1 の積分強度比を示し、 $\sqrt{2} \times 1 \times \sqrt{2}$  の直方晶( $Amm2$ )構造における  $020_o/20-2_o$  と  $020_o$  反射に帰属される(o : orthorhombic assignment)。 $020_o/20-2_o$  ピークは、 $020_o$  ピークに比べて半価幅が広がっている。この半価幅の広がり、 $101_o/10-1_o$  方向に沿った可干渉長が  $100\text{ nm}$  程度に制限されること、あるいは X 線が照射された試料内に様々な周期性を有する領域が統計的に分布していることを示す。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $200_{pc}$  回折ピークの形状は、高温側における正方晶構造と低温側における直方晶構造のピークを重ね合わせた形状を示す。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  及び  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $200_{pc}$  回折ピークの形状は、それぞれ正方晶構造と直方晶構造に近い特徴を示しているが、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  及び  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  において観察されたピーク形状からわずかに変形している。



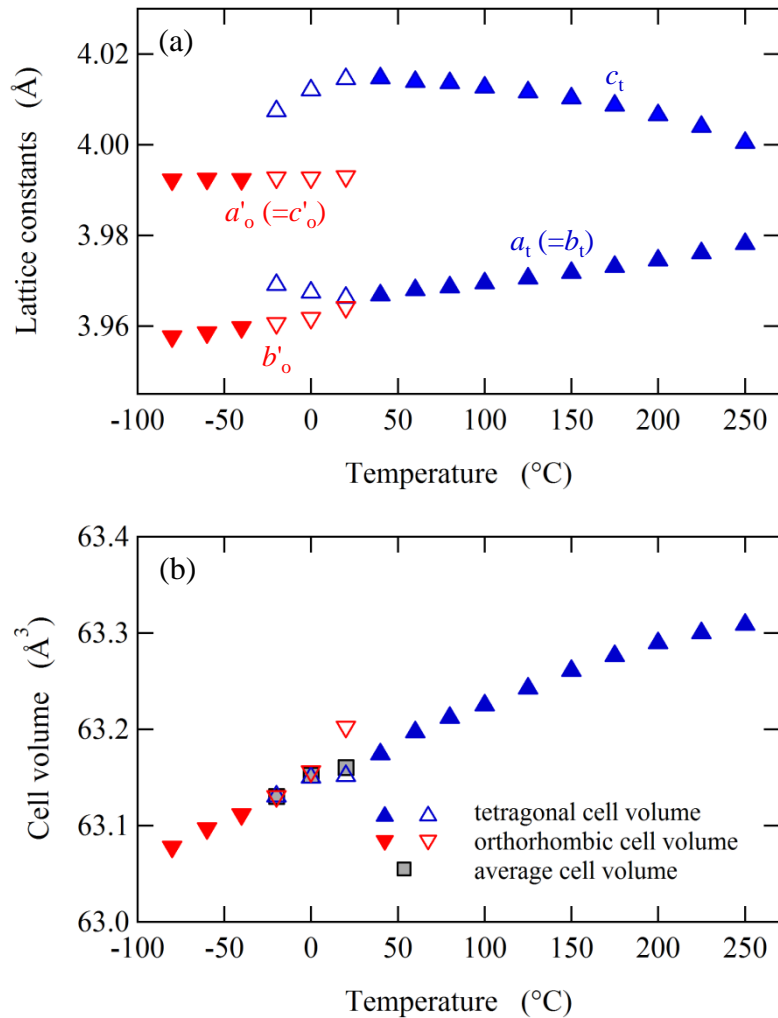
**Fig. 5-22.**  $x = 0.52$  の試料における  $200_{pc}$  回折ピークの温度依存性

次に、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度域における XRD パターンに対しリートベルト解析による精密化を行うことで、温度に対する結晶構造の変化を詳細に評価した。20  $^{\circ}\text{C}$  より高い温度域における精密化では、主相  $\text{K}_{1-x}\text{N}_x\text{N}$  が正方晶( $P4mm$ )構造に帰属されるとともに、90°ドメイン構造が観察された(Fig. 5-21 (a)及び(b))ことより、5.5 節において示した束縛正方晶モデルを適用した。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、及び  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  における精密化では、束縛正方晶モデルと直方晶( $Amm2$ )の二相モデルを適用した。また $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  より低い温度域における精密化では、直方晶( $Amm2$ )の単相モデルを適用した。ここで、Structure C の分率は正方晶( $P4mm$ )の相に対して 0.097 とした。

Fig. 5-23 (a)に、正方晶( $P4mm$ )構造における格子定数  $a_t (= b_t)$  及び  $c_t$ 、直方晶( $Amm2$ )構造における格子定数  $a'_o (= c'_o)$  及び  $b'_o$  の変化を示す。ここでダッシュ表

記は、単純化した疑似立方晶ペロブスカイト型構造における格子を表わす。40 °C ~ 250 °C の温度域における正方晶( $P4mm$ )構造の格子定数  $a_t (= b_t)$  は温度低下に伴い減少し、 $c_t$  は増加する。正方晶性( $c_t/a_t$ )は、40 °C ~ 250 °C の温度域において温度低下に伴い増大する。-20 °C ~ 20 °C の温度域においては、 $a_t (= b_t)$  は温度低下に伴い増加、 $c_t$  は減少する。一方、-80 °C ~ 20 °C の温度域における直方晶( $Amm2$ )構造の格子定数  $a'_o (= c'_o)$  及び  $b'_o$  は、温度低下に伴いほぼ線形的に減少する。格子定数  $a_t$  と  $b'_o$  の差は、20 °C において約 0.002 Å と算出され、添加物を含まない (K,Na)NbO<sub>3</sub> における差の 0.008 Å<sup>33)</sup> に比べて小さい。

Fig. 5-23 (b)に、正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Amm2$ )構造におけるセル体積の変化を示す。セル体積は、全温度域において温度低下に伴い減少する。図において□で示した正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の平均セル体積の変化には、0 °C と 20 °C の間においてわずかに変化率に不連続が観察される。このセル体積における変化率の不連続は、添加物を含まない(K,Na)NbO<sub>3</sub> では 0.047 %<sup>33)</sup> であるのに対して 0.02 %程度である。 $x = 0.52$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、直方晶-正方晶相転移温度近傍において、(K,Na)NbO<sub>3</sub> に比べて結晶格子の変形が緩和されているものと推察される。

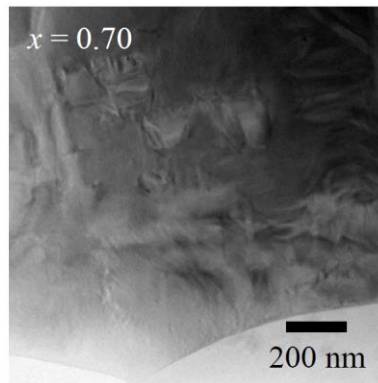


**Fig. 5-23.**  $x = 0.52$  の試料における構造パラメータの温度依存性、  
(a)格子定数、(b)セル体積

### 5.6.2 $x = 0.70$ の結晶構造の変化

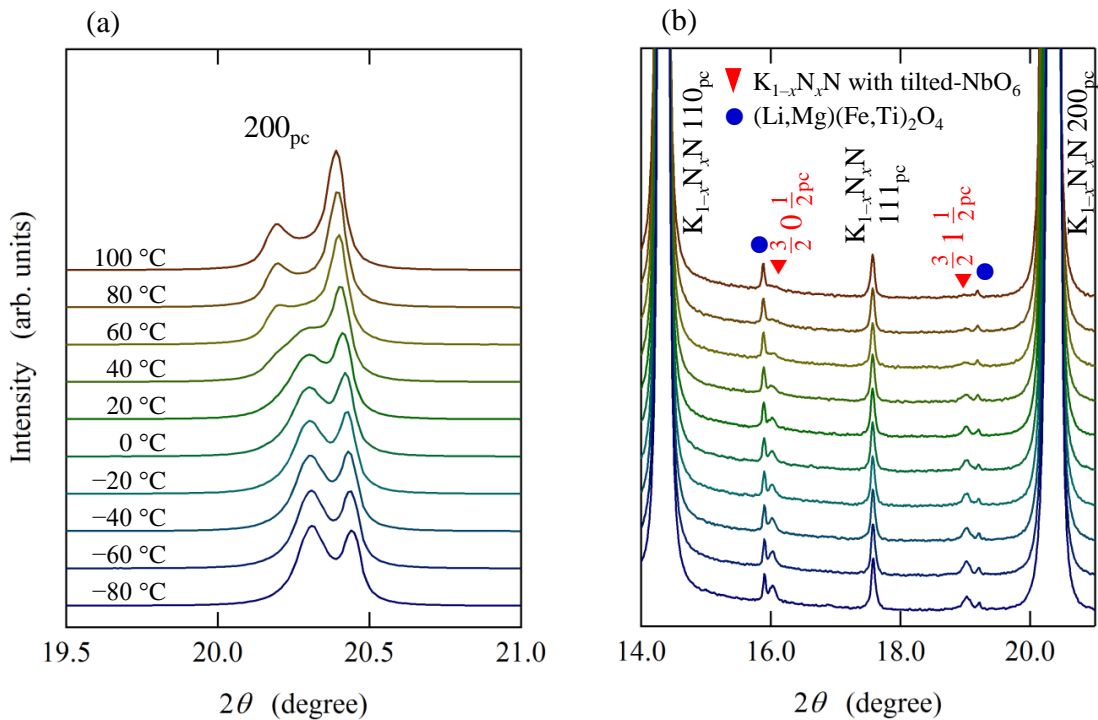
$x = 0.70$  の試料において、温度に対する主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造を評価した。

Fig. 5-24 に、室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  の BF-TEM 像を示す。 $x = 0.70$  の試料における BF-TEM 像では、 $x = 0.52$  の試料において確認された  $90^\circ$  ドメイン構造に由来するコントラストは観察されない。正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )の三相が共存する  $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子においては、 $90^\circ$  ドメイン構造は形成されないものと推察される。



**Fig. 5-24.**  $x = 0.70$  の試料の BF-TEM 像

Fig. 5-25 に、 $x = 0.70$  の試料における XRD パターンの温度特性を示す。Fig. 5-25 (a)に、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $200_{pc}$  回折ピークを示す。主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、 $200_{pc}$  回折ピークの積分強度比より、高温側では正方晶構造、低温側では直方晶構造に帰属される。0 °C ~ 60 °C の温度域における  $200_{pc}$  回折ピークの形状は、正方晶構造と直方晶構造を重ね合わせたピーク形状を示している。Fig. 5-25 (b)に、微小回折ピークを拡大した XRD パターンを示す。図において▼で示した微小回折ピークは、主相  $K_{1-x}N_xN$  の  $3/2\ 0\ 1/2_{pc}$  と  $3/2\ 1\ 1/2_{pc}$  反射に対応し直方晶(*Imm2*)に帰属される。これら微小回折ピークは 100 °C においてもわずかに観察され、温度低下に伴い強度が増加する。



**Fig. 5-25.**  $x = 0.70$  の試料における XRD パターンの温度依存性、  
 (a)  $200_{pc}$  回折ピーク、(b)微小回折ピークを拡大した XRD パターン

次に、リートベルト解析による精密化を行うことで、主相  $K_{1-x}N_xN$  を構成する各相の分率の温度依存性を評価した。Fig. 5-26 に、正方晶( $P4mm$ )、直方晶( $Amm2$ )、及び直方晶( $Imm2$ )の各相における温度に対する分率の変化を示す。R 値は、 $R_p = 5.51\% \sim 6.35\%$ であった。正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Imm2$ )の各相の分率は、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ において  $92.0\text{ wt}\%$ と  $8.0\text{ wt}\%$ である。直方晶( $Amm2$ )及び直方晶( $Imm2$ )の各相の分率は、 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ の温度域において温度低下に伴い徐々に増加する。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ より低い温度域においては、直方晶( $Amm2$ )及び直方晶( $Imm2$ )の各相の分率は約  $50\text{ wt}\%$ ずつである。 $x = 0.70$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ の温度域において非チルト相(正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Amm2$ ))、チルト相(直方晶( $Imm2$ ))からなる三相共存状態であると結論付けられる。

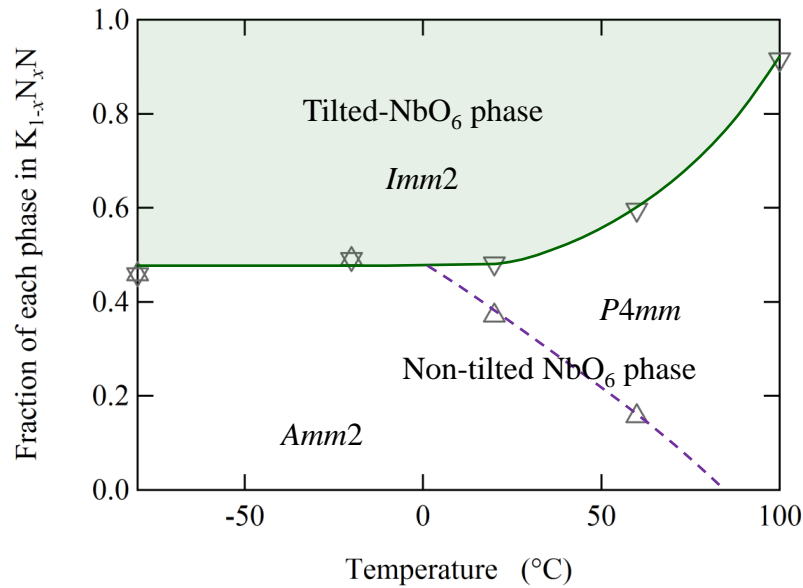


Fig. 5-26.  $x = 0.70$  の試料における各相の分率の温度依存性

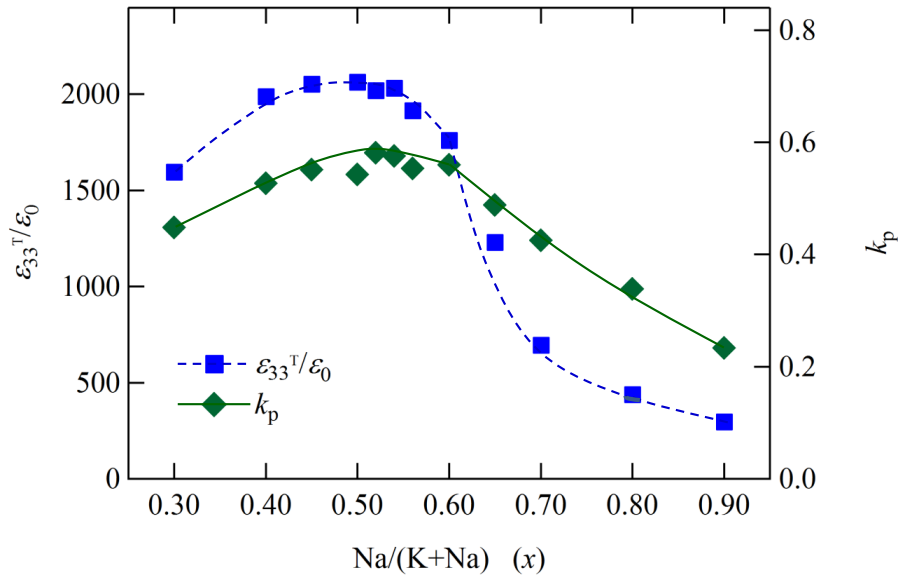
## 5.7 結晶構造と圧電特性の関連性

### 5.7.1 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$ の圧電特性

室温、及び $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度域における $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$ の圧電特性を評価した。

Fig. 5-27 に、室温における  $x = 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56, 0.60, 0.65, 0.70, 0.80$ 、及び  $0.90$  の試料の比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  と電気機械結合係数  $k_p$  の Na 量  $x$  依存性を示す。 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $0.30 \leq x \leq 0.40$  において  $x$  の増加に伴い上昇し、 $0.40 < x \leq 0.56$  では変動は小さく約 2000 をとる。 $x > 0.56$  において緩やかに低下し、 $0.60 < x \leq 0.80$  では急激に低下する。 $k_p$  は、 $0.30 \leq x \leq 0.50$  において  $x$  の増加に伴い上昇する。 $0.50 < x \leq 0.60$  では  $0.54 \sim 0.59$  をとり、 $x > 0.60$  では線型的に低下する。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  においては、PZT の MPB に相当する急激な特性変化は観察されない。





**Fig. 5-27.**  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  における比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  と電気機械結合係数  $k_p$  の Na 量  $x$  依存性

Fig. 5-28 に、 $-50\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  の温度域における  $x = 0.40, 0.50, 0.52, 0.60, 0.70$ 、及び  $0.80$  の試料の比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性を示す。 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $x$  に関わらず温度に対して室温近傍において大きく変化する。この大きく変化する温度域を挟んで高温側では高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、一方で低温側では低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  を示し、高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の領域における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  はどちらもほぼ一定であり温度変化は小さい。 $-50\text{ }^\circ\text{C}$  における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $x < 0.60$  では  $x$  に関わらずほぼ同一値をとり、 $x \geq 0.60$  では  $x$  の増加に伴い順次低くなる。また室温近傍における温度に対する  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の変化率は  $x = 0.40$  において最も小さく、 $x \geq 0.50$  ではそれより大きい。 $x = 0.52$  における高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  から低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の領域へと  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  が低下し始める温度は、 $x = 0.70$  と比較して低く約  $20\text{ }^\circ\text{C}$  を示す。

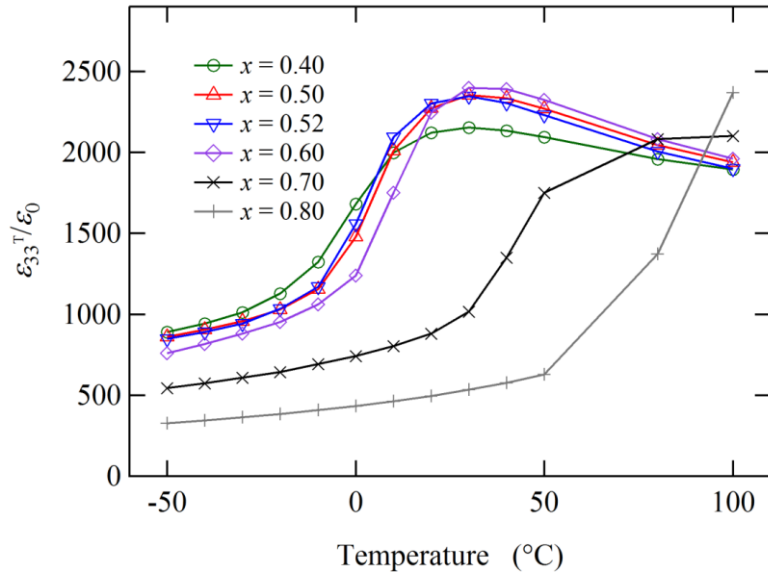


Fig. 5-28.  $x = 0.40$ ,  $0.50$ ,  $0.52$ ,  $0.60$ ,  $0.70$ , 及び  $0.80$  の試料における比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性

### 5.7.2 結晶構造と圧電特性の対応関係

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、5.3.3 節において示したように、 $0.30 \leq x \leq 0.90$  において 5 つの領域(I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub>, I<sub>c</sub>, II, III)に区分される(Fig. 5-16)。

領域I<sub>a</sub> ( $0.30 \leq x < 0.40$ )における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、領域I<sub>b</sub> ( $0.40 \leq x \leq 0.50$ )に比べて低い値を示す。Fig. 5-27 ( $x = 0.40$  及び  $0.50$ )において示したように、直方晶( $Amm2$ )構造をとる低温側における比誘電率は  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 1000$  であり、正方晶( $P4mm$ )構造をとる高温側における比誘電率は  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 2000$  である。すなわち、直方晶( $Amm2$ )構造における比誘電率は、正方晶( $P4mm$ )構造に比べて半分程度の値しか示さない。領域I<sub>a</sub>における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、主相  $K_{1-x}N_xN$  中において正方晶( $P4mm$ )構造に対して圧電性が低い直方晶( $Amm2$ )が混在することにより単調に低下している。

領域I<sub>b</sub> ( $0.40 \leq x \leq 0.50$ )における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、 $x$  の増加に伴い緩やかに増加する。この  $x$  域における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶( $P4mm$ )の単相を示す。  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$

及び  $k_p$  は、4.7 節において述べたように、正方晶( $P4mm$ )の結晶構造に依存し、それぞれ分極  $P$  と正方晶性と相関を持ち変化している。

領域 I<sub>c</sub> ( $0.50 < x \leq 0.60$ )における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $x$  の増加に伴い緩やかに減少する。一方、 $k_p$  は極めて緩やかに減少し、 $k_p$  の最大値はナノドメイン相が形成し始める  $x = 0.52$  において  $k_p = 0.59$  を示す。Fig. 5-29 に、 $x = 0.52$  の試料におけるインピーダンス特性及び位相特性を示す。この  $x$  域における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶( $P4mm$ )の相中に  $NbO_6$  酸素八面体がチルトしたナノドメイン相が分散し二相共存状態をとる。 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、4.7 節において述べたように、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における正方晶( $P4mm$ )の相の結晶構造(正方晶性及び分極  $P$ )とナノドメイン相との存在比率に支配されるものと推察される。

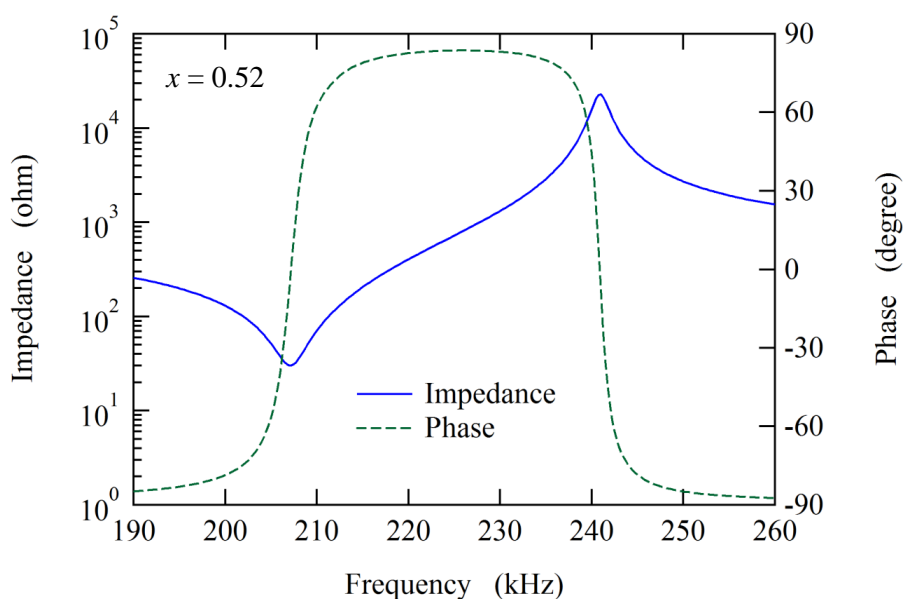


Fig. 5-29.  $x = 0.52$  試料のインピーダンス特性及び位相特性

領域 II ( $0.60 < x \leq 0.80$ )における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、 $x$  の増加に伴い急激に減少する。この  $x$  域における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、 $x$  の増加に伴い  $NbO_6$  酸素八面体の非チルト相(正

方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Amm2$ )とチルト相(直方晶( $Imm2$ ))が共存し、チルト相の分率は  $0.60 \leq x \leq 0.80$  において 0 wt% から 100 wt% へと線型的に増加する。

二相が共存するような系における比誘電率  $\epsilon_r$  の変化は、異なる 2 つの比誘電率を持つ誘電体を直列に繋いだ系に対応すると仮定すると、(5-5)式に示した比誘電率の二相直列モデルにおいて計算することができる。

$$\epsilon_r = \frac{1}{\sum_{i=1}^k (v_i / \epsilon_{ri})} \quad (5-5)$$

ここで、 $v_i$  は相  $i$  の体積分率を表わす。 $x = 0.60$  の試料における比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 1800$ )及び  $x = 0.80$  の試料における比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 440$ )の値を用い、(5-5)式に従い計算した  $\epsilon_r$  値を Fig. 5-30 に示す。 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (実測)と図において○で示した  $\epsilon_r$  (計算)は、 $0.60 \leq x \leq 0.80$  において良い一致を示している。 $0.60 \leq x \leq 0.80$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の非チルト相とチルト相の体積分率の変化は、比誘電率の二相直列モデルによる比較から線型的であることが推定される。また、非チルト相は  $K$  の比率が高い組成、チルト相は  $Na$  の比率が高い組成により構成されていることが示唆された。

領域 II ( $0.60 < x \leq 0.80$ )における  $k_p$  は、 $x$  の増加に伴い減少する。この  $x$  域における  $k_p$  は、 $K_{1-x}N_xN$  中において圧電性が高い非チルト相と圧電性が低いチルト相の体積分率の変化に対応して線型的に低下している。

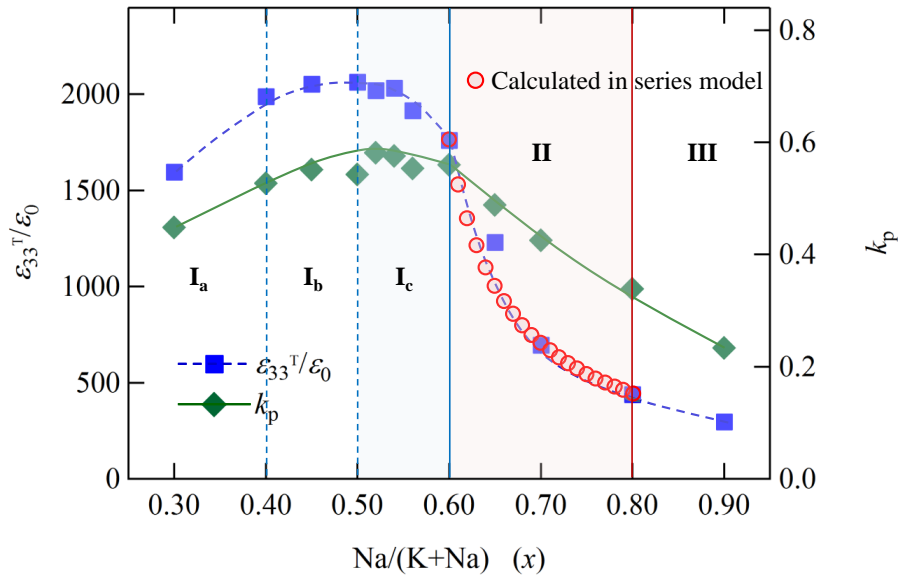


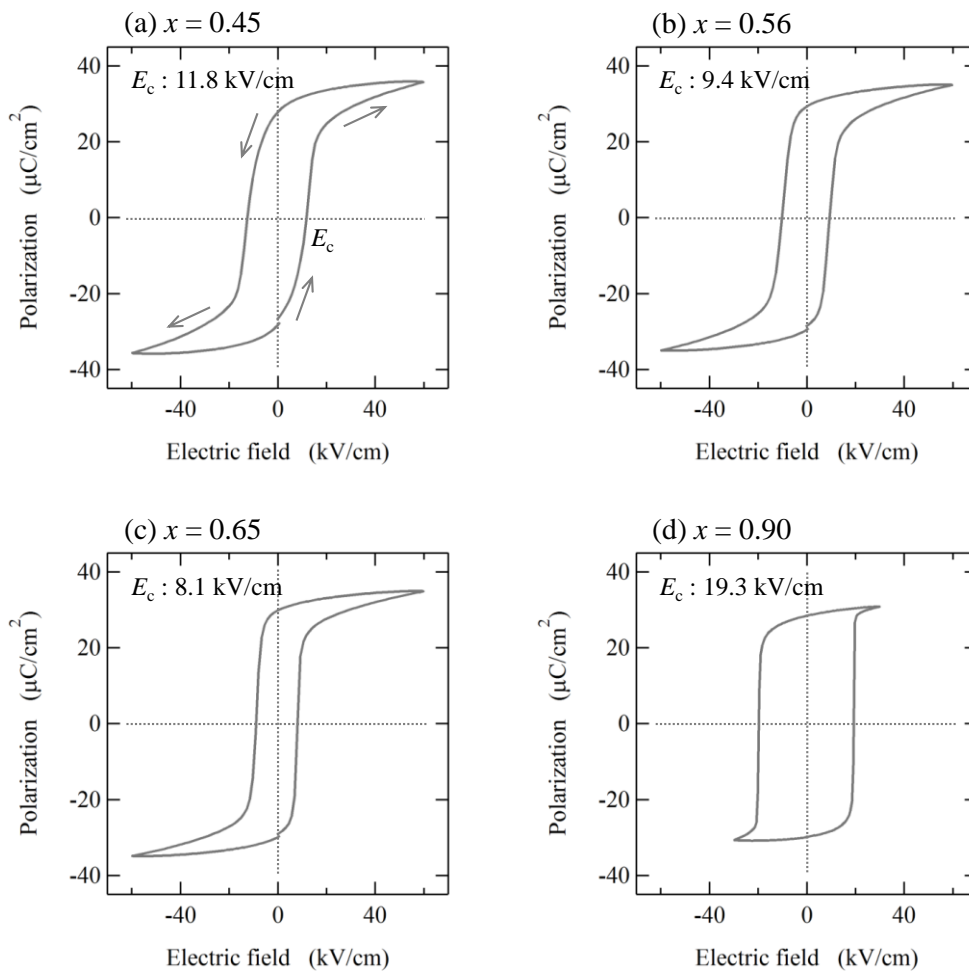
Fig. 5-30. 比誘電率の二相直列モデルによる計算( $0.60 \leq x \leq 0.80$ )

領域 III ( $0.80 < x \leq 0.90$ )における  $x = 0.90$  の試料の  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、それぞれ  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 297$  と  $k_p = 0.23$  を示す。この  $x = 0.90$  の試料における主相  $K_{1-x}N_xN$  は、直方晶( $Pmc2_1$ )の単相を示す。 $NbO_6$  酸素八面体のチルト様式を表わす Glazer 記号は  $a^-b^+c^-$  であり、 $x = 0.80$  の試料( $a^+b^+c^0$ )と比較すると  $\langle 001 \rangle$  方向に沿ったチルトが加わる。領域 III における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び  $k_p$  は、直方晶( $Pmc2_1$ )構造であることに起因し低下するものと考えられる。

$x = 0.52$  及び  $0.70$  の試料における  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  は、温度変化に対して室温近傍において変化し、この変化する温度域を挟んで高温側では高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、低温側では低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  である(Fig. 5-28)。高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  から低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の領域へと  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  が低下し始める温度は、 $x = 0.52$  の試料では約  $20^\circ C$ 、 $x = 0.70$  の試料では約  $60^\circ C$  を示し、直方晶( $Amm2$ )–正方晶( $P4mm$ )相転移温度(Fig. 5-22 及び 5-25)とほぼ一致する。また  $x = 0.52$  及び  $0.70$  の試料とも、高  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  から低  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  へと変化する温度域は、主相

$K_{1-x}N_xN$ において相共存が観察された温度域とほぼ一致する。 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ における直方晶(*Imm2*)の相の点電荷モデルを用いて算出された分極  $P$  は、 $x = 0.70$  の試料では極めて小さく  $P = 1.7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  を示す。 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ における  $x = 0.52$  に対する  $x = 0.70$  の試料の  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の低下は、分極  $P$  が小さい直方晶(*Imm2*)の相との相共存に起因する。

Fig. 5-31に、 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$ における $x = 0.45$  (領域I<sub>b</sub>)、 $0.56$  (領域I<sub>c</sub>)、 $0.65$  (領域II)、及び $0.90$  (領域III)の試料の電界強度 $E$ と分極 $P$ の関係( $P$ - $E$ 曲線)を示す。各試料に外部電界を印加し電界の値を正負に変化させると、分極 $P$ はヒステリシスを示す(Fig. 5-31 (a))。  $x = 0.45$ 、 $0.56$ 、 $0.65$ 、及び $0.90$ の試料における抗電界 $E_c$ は、それぞれ $11.8$ 、 $9.4$ 、 $8.1$ 、及び $19.3\ \text{kV}/\text{cm}$ である。主相 $K_{1-x}N_xN$ において相共存が観察された領域I<sub>c</sub>及びIIでは、比較的低い抗電界 $E_c$ を示す。ところで( $K,Na$ ) $\text{NbO}_3$ 系材料は、( $K,Na$ ) $\text{NbO}_3$ 結晶粒子の内部に酸素空孔が生じることでドメイン壁の移動が阻害され、昇圧時と降圧時における各抗電界 $E_c$ の絶対値に差が生じると報告されている<sup>35)</sup>。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$ における $x = 0.45$ 、 $0.56$ 、 $0.65$ 、及び $0.90$ の試料の各抗電界 $E_c$ の絶対値はいずれもほぼ同値を示しており、酸素空孔に由来する違いは認められない。 $K_{1-x}N_xN$ 中に固溶する金属元素(Ti、Fe)は、化学ポテンシャルを変化させ、酸素空孔の低減に寄与するものと推察される。



**Fig. 5-31.**  $x = 0.45$ 、 $0.56$ 、 $0.65$ 、及び  $0.90$  の試料における  $P$ - $E$  曲線(周波数: 1Hz)

特徴的な微細組織を有する強誘電体として、ナノドメイン強誘電体やリラクサ強誘電体が報告されている<sup>36)</sup>。4.7節において、 $K_{1-x}N_xCLN$ -NTK-CFZとナノオーダーの分極域を有するナノドメイン強誘電体の結晶構造及び圧電特性を比較した。広い温度域において大きな外場応答特性を発現するとともに、比誘電率が外部電界の周波数に依存するリラクサ強誘電体は、キュリー温度( $T_C$ )近傍において散漫な相転移を示す<sup>37-42)</sup>。リラクサ現象の起源は、一般に相共存による不均質構造が生み出すとして理解されている。この不均質性をもたらす局所構造として、Polar nano region (PNR)と呼ばれる無作為な方向を向いた分極域の存

在が指摘されている<sup>43)</sup>。

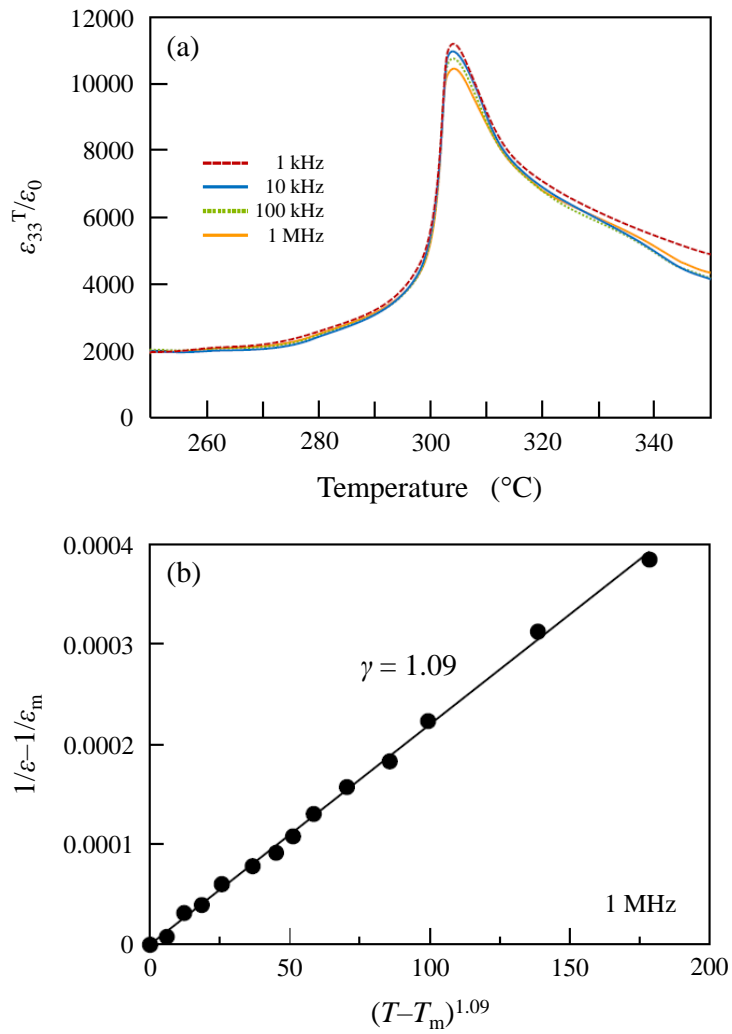
主相 $K_{1-x}N_xN$ において相共存が確認された $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$ に対し、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の周波数依存性を確認した。Fig. 5-32 (a)に、 $T_C$ 近傍(250 °C ~ 400 °C)における $x = 0.52$ の試料の $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の温度特性を示す(1 kHz、10 kHz、100 kHz、及び1 MHz)。 $T_C$ 近傍における $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の曲線は、周波数の変化に対してほぼ一定である。

次に、 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$ の $T_C$ 近傍における比誘電率の散漫性について確認した。(5-6)式に示したCurie-Weiss則に従い、相転移の緩やかさを示す指標の拡散係数 $\gamma$ を評価した。通常の強誘電体では $\gamma = 1$ 、リラクサ強誘電体では $\gamma = 2$ をとる<sup>44)</sup>。

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (5-6)$$

ここで、 $C$ はキュリー一定数、 $T_m$ は $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が最大値を示す温度、 $\epsilon_m$ は $T_m$ における $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を表わす。Fig. 5-32 (b)に、1 MHzにおける $x = 0.52$ の試料の $(T - T_m)^\gamma$ に対する $(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ を示す。拡散係数は線形近似により $\gamma = 1.09$ と見積もられた。 $x = 0.40$ 及び $0.70$ の試料における拡散係数 $\gamma$ は、それぞれ1.00と1.05である。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$ における主相 $K_{1-x}N_xN$ の構造は、広い $x$ 域及び温度域に対して相共存状態をとるものの、いずれの $x$ 域においてもリラクサ的な挙動は示さない。





**Fig. 5-32.** (a)  $x = 0.52$  の試料における比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性  
 (1 kHz、10 kHz、100 kHz、及び 1 MHz)、  
 (b)  $x = 0.52$  の試料における  $(T - T_m)^\gamma$  に対する  $(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$  の関係 (1 MHz)

## 5.8 第五章まとめ

第五章では、さらなる圧電特性の向上のためナノドメイン相の形成を考慮し組成改良した  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  に対して、幅広い  $x$  域 ( $0.30 \leq x \leq 0.90$ ) と温度域における結晶構造及び相転移を詳細に評価した結果と、圧電特性との関連性を述べた。また XRD パターンを用いた結晶構造の解析を実施するにあたり、主相  $K_{1-x}N_xN$  を構成する各相に由来する回折ピークを正確に分離するため、 $K_{1-x}N_xN$  中に形成されるドメイン壁の影響を考慮した束縛正方晶モデルを構築した。

室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造は、 $0.30 \leq x \leq 0.90$  において、以下の 5 つの領域に区分される。

~ 領域  $I_a$  ( $0.30 \leq x < 0.40$ ) ~

直方晶( $Amm2 / a^0b^0c^0$ )と正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )の混相状態

~ 領域  $I_b$  ( $0.40 \leq x \leq 0.50$ ) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )の単相

~ 領域  $I_c$  ( $0.50 < x \leq 0.60$ ) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )と直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )の二相共存状態

~ 領域 II ( $0.60 < x \leq 0.80$ ) ~

正方晶( $P4mm / a^0a^0c^0$ )、直方晶( $Amm2 / a^0b^0c^0$ )、及び直方晶( $Imm2 / a^+b^+c^0$ )  
の三相共存状態

~ 領域 III ( $0.80 < x \leq 0.90$ ) ~

直方晶( $Pmc2_1 / a^-b^+c^-$ )の単相

圧電特性が緩やかに上昇する領域  $I_b$  における主相  $K_{1-x}N_xN$  の構造は、正方晶

( $P4mm$ )の単相であり、高い圧電特性を示す領域  $I_c$  では正方晶( $P4mm$ )の相中にナノドメイン相(直方晶( $Imm2$ ))が点在する二相共存状態である。このナノドメイン相が形成し始める Na 量( $x = 0.52$ )において、電気機械結合係数  $k_p$  は PZT に匹敵する  $k_p = 0.59$  を示した。圧電特性が急激に低下する領域 II では、非チルト相(正方晶( $P4mm$ ))及び直方晶( $Amm2$ ))とチルト相(直方晶( $Imm2$ ))が相共存状態をとり、 $x$  の増加に伴いチルト相の分率は線形的に増加する。領域 II における分率の変化は、比誘電率の二相直列モデルからも実証された。このように、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料の圧電特性は、その結晶構造及び相転移の挙動と密接な相関性がある。

室温において  $k_p$  が最大値を示す  $x = 0.52$  の試料は、主相  $K_{1-x}N_xN$  の直方晶( $Amm2$ )–正方晶( $P4mm$ )相転移温度が約  $20\text{ }^\circ\text{C}$  を示す。この相転移近傍の  $-20\text{ }^\circ\text{C} \sim 20\text{ }^\circ\text{C}$  の温度域において、主相  $K_{1-x}N_xN$  は直方晶( $Amm2$ )と正方晶( $P4mm$ )の混相状態をとり、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  に比べて相転移に伴う結晶格子の変形が緩和されている。 $x = 0.52$  の試料における比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  の温度特性は、混相状態をとる構造変化に連動して比較的緩やかに変化する。

$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料は、PZT の特徴とされる MPB に相当する急激な特性変化は観察されず、PZT に比べて広い  $x$  域( $0.50 < x \leq 0.60$ )において高い圧電特性が維持される。これは、主相  $K_{1-x}N_xN$  が  $x$  の変化に対して相共存をとるような相転移を示すことに起因する。 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  系複合無鉛圧電材料は、広い  $x$  域及び温度域において相共存状態をとるものの、リラクサ的な挙動は観測されない。

- <sup>1)</sup> B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
- <sup>2)</sup> B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross R. Guo, S-E. Park, D. E. Cox, and G. Shirane, Phys. Rev. B **61**, 8687 (2000).
- <sup>3)</sup> V. A. Isupov, Phys. Solid State **43**, 2262 (2001).
- <sup>4)</sup> J. Frantti, S. Ivanov, S. Eriksson, H. Rundlof, V. Lantto, J. Lappalainen, and M. Kakihana, Phys. Rev. B **66**, 064108 (2002).
- <sup>5)</sup> Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, and D. Pandey, J. Appl. Phys. **92**, 3266 (2002).
- <sup>6)</sup> D. E. Cox, B. Noheda, and G. Shirane, Phys. Rev. B **71**, 134110 (2005).
- <sup>7)</sup> N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, and P. A. Thomas, Acta Cryst. B **67**, 386 (2011).
- <sup>8)</sup> Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Nature **432**, 84 (2004).
- <sup>9)</sup> Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Appl. Phys. Lett. **85**, 4121 (2004).
- <sup>10)</sup> Y. Dai, X. Zhang, and G. Zhou, Appl. Phys. Lett. **90**, 262903 (2007).
- <sup>11)</sup> R. Zuo, X. Fang, C. Ye, and L. Li, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 2424 (2007).
- <sup>12)</sup> H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, J. Appl. Phys. **104**, 034104 (2008).
- <sup>13)</sup> M. Ahtee and A. M. Glazer, Acta Cryst. A **32**, 434 (1976).
- <sup>14)</sup> M. Ahtee and A. W. Hewat, Acta Cryst. A **34**, 309 (1978).
- <sup>15)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, Acta Cryst. B **65**, 22 (2009).
- <sup>16)</sup> D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, Appl. Phys. Lett. **95**, 091903 (2009).
- <sup>17)</sup> N. Zhang, A. M. Glazer, D. Baker, and P. A. Thomas, Acta Cryst. B **65**, 291 (2009).
- <sup>18)</sup> A. M. Glazer, Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972).
- <sup>19)</sup> A. M. Glazer, Acta Cryst. A **31**, 756 (1975).
- <sup>20)</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy," Springer, (1996).
- <sup>21)</sup> J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, and T. Ostapchuk, Phase Transitions **79**, 41 (2006).
- <sup>22)</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. **78**, 748 (1950).
- <sup>23)</sup> J. T. Last, Phys. Rev. **105**, 1740 (1957).

- <sup>24)</sup> J. D. Axe, Phys. Rev. **157**, 429 (1967).
- <sup>25)</sup> R. E. Cohen, Nature **358**, 136 (1992).
- <sup>26)</sup> C. Jia, V. Nagarajan, J. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, and R. Waser, Nature Mater. **6**, 64 (2007).
- <sup>27)</sup> K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo, and H. Ohsato, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7064 (2005).
- <sup>28)</sup> K. Ohbayashi, T. Matsuoka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Hishida, and M. Yamazaki, 8th International Conference on Electroceramics, 29-2-12in (2017).
- <sup>29)</sup> K. A. Ingebrigtsen, J. Appl. Phys. **40**, 2681 (1969).
- <sup>30)</sup> J. Fousek, Czech. J. Phys. B **21**, 955 (1971).
- <sup>31)</sup> Y. Chen, C. Wong, H. Deng, H. Yau, D. Wang, Z. Yan, H. Luo, H. L. W. Chan, and J. Dai, AIP Adv. **5**, 037117 (2015).
- <sup>32)</sup> T. Ida, Powder Diffr. **31**, 216 (2016).
- <sup>33)</sup> N. Ishizawa, J. Wang, T. Sakakura, Y. Inagaki, and K. Kakimoto, J. Solid State Chem. **183**, 2731 (2010).
- <sup>34)</sup> T. Sakakura, J. Wang, N. Ishizawa, Y. Inagaki, and K. Kakimoto, Mater. Sci. Eng. **18**, 022006 (2011).
- <sup>35)</sup> H. Han, J. Koruza, E. A. Patterson, J. Schultheiß, E. Erdem, W. Jo, J. Lee, and J. Rödel, J. Eur. Ceram. Soc. **37**, 2083 (2017).
- <sup>36)</sup> 和田智志, 日本結晶学会誌 **54**, 81 (2012).
- <sup>37)</sup> G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov, Sov. Phys. Solid State **1**, 147 (1958).
- <sup>38)</sup> L. E. Cross, Ferroelectrics **151**, 305 (1994).
- <sup>39)</sup> H. Ogihara, C. A. Randall, and S. Trolier-McKinstry, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 110 (2009).
- <sup>40)</sup> C. Huang and D. P. Cann, J. Appl. Phys. **104**, 024117 (2008).
- <sup>41)</sup> S. Wada, K. Yamato, P. Pulpan, N. Kumada, B. Lee, T. Iijima, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, J. Appl. Phys. **108**, 094114 (2010).
- <sup>42)</sup> I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, and S. Wada, J. Ceram. Soc. Jpn. **120**, 30 (2012).
- <sup>43)</sup> G. Burns and F. H. Dacol, Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).
- <sup>44)</sup> M. Kuwabara, S. Takahashi, K. Goda, K. Oshima, and K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3241 (1992).



## 第六章 総括

ニオブ酸カリウムナトリウム((K,Na)NbO<sub>3</sub>)は、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)に近い特性バランスを示し、PZT 代替材料を構成する候補物質として有望と認識されている。研究対象とした(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料は、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>に微量の添加物が固溶したペロブスカイト型構造をとる主相 K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>N と微量の副相から構成され、高い材料密度を示すとともに、実用化のための基準に達する圧電特性を示す。本研究では、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の結晶構造、微細組織の構造、相転移の挙動を明らかにし、これら解析結果を基盤に PZT との違い等を示した。本章では、研究成果を本論文の構成に沿って以下にまとめるとともに、今後の展望を述べる。

第一章では、研究背景、有鉛圧電材料と無鉛圧電材料の研究開発の動向、(K,Na)NbO<sub>3</sub>系材料に関する既往の研究と基本物性について概説した。(K,Na)NbO<sub>3</sub>の結晶構造に重点を置き、添加物の有無による(K,Na)NbO<sub>3</sub>の結晶構造と相転移についてまとめた。また、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>系複合無鉛圧電材料の特徴を示し、本研究の意義と位置付けを述べた。

第二章では、本研究における材料の合成手順と焼成方法についてまとめた。また、結晶構造の解析に用いた測定手法と解析手法、圧電特性の評価法についてまとめた。

第三章では、(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)<sub>0.86</sub>Ca<sub>0.04</sub>Li<sub>0.02</sub>Nb<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub> (K<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>CLN)、K<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.85</sub>Nb<sub>1.15</sub>O<sub>5</sub> (NTK)、BaZrO<sub>3</sub> (BZ)、及び金属酸化物(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び ZnO)を混合、焼成し

て得られた複合無鉛圧電材料  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  に関して、室温における主相  $K_{1-x}N_xN$  と副相の結晶構造、構成元素、形態等を評価した結果について述べた。一般に  $(K,Na)NbO_3$  は空隙を生じやすい材料であるが、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  においては、副相(層状酸化物 NTK、スピネル型酸化物  $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$ 、層状ニオブ酸化物  $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$ ) が主相  $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子間の空隙を充填し緻密な組織を形成する。また主相  $K_{1-x}N_xN$  には添加物(Li、Ca、Ti、Ba、Zr、Co、Fe、及び Zn)が固溶し、添加物を含まない  $(K,Na)NbO_3$  と比較して正方晶構造をとる温度域の下限が室温以下にまで低下する。これらの特徴を持つ  $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$  複合無鉛圧電材料では、絶縁性及び圧電特性(比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1600$ 、電気機械結合係数  $k_p = 0.52$ )の向上が認められた。

第四章では、主相  $K_{1-x}N_xN$  と副相の複合化により緻密化及び圧電特性の向上が確認された  $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  複合無鉛圧電材料において、X線回折(XRD)及び透過電子顕微鏡(TEM)を組み合わせ、主相  $K_{1-x}N_xN$  に観察される局所構造を Na 量  $x$  及び温度依存性から評価した結果について述べた。添加物を含む  $(K,Na)NbO_3$  は、強誘電体に特徴的な温度低下に伴う正方晶( $P4mm$ )–直方晶( $Amm2$ )構造相転移が室温近傍にあり、この相転移温度近傍において正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の混相状態をとることが知られている。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  は、正方晶( $P4mm$ )–直方晶( $Amm2$ )相転移温度が室温以下にまで低下し、室温における構造は  $x < 0.56$  で正方晶( $P4mm$ )の単相であり、 $x \geq 0.56$  では正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )とは対称性が異なる  $NbO_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )との二相共存状態である。この直方晶( $Imm2$ )の相は XRD では検出されず、フーリエ変換処理-高分解能透過電子顕微鏡



像により、正方晶( $P4mm$ )のマトリックス相中に点在し、広い  $x$  域( $0.56 \leq x \leq 0.67$ )及び温度域においてナノドメインとして存在することを明らかにした。ナノドメイン相は、正方晶( $P4mm$ )の相に比べて正方晶性及び点電荷モデルを用いて算出された分極  $P$  の値が小さく、この相の分率の増大により圧電特性が阻害される傾向が認められた。 $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-CFZ}$  の圧電特性は、 $K_{1-x}N_xN$  結晶粒子における正方晶( $P4mm$ )の相の結晶構造及びナノドメイン相との存在比率に支配されるものと推察された。また比誘電率  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  及び電気機械結合係数  $k_p$  は、正方晶( $P4mm$ )構造の分極  $P$  と正方晶性との間にそれぞれ相関を持つ。

第五章では、添加物の変更等により特性が向上した  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  (FM :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{MgO}$ )複合無鉛圧電材料において、広い  $x$  域( $0.30 \leq x \leq 0.90$ )と温度域における結晶構造及び相転移を詳細に評価し、圧電特性との関連性を論じた。XRDパターンを用いた結晶構造の解析を実施するにあたり、主相  $K_{1-x}N_xN$  の正方晶( $P4mm$ )–直方晶( $Amm2$ )構造相転移の温度域における各相に由来する回折ピークを正確に分離するため、 $K_{1-x}N_xN$  中に形成されるドメイン壁の影響を考慮した束縛正方晶モデルを構築した。この束縛正方晶モデルは、温度低下に伴い連続的に進行する正方晶( $P4mm$ )–直方晶( $Amm2$ )構造相転移における結晶構造の解析に適用した。

室温における  $K_{1-x}N_x\text{CLN-NTK-FM}$  の主相  $K_{1-x}N_xN$  の結晶構造は、XRD 及び TEM に基づく解析の結果から、 $0.30 \leq x \leq 0.90$  において5つの領域に区分される。(I<sub>a</sub>)  $0.30 \leq x < 0.40$  では正方晶( $P4mm$ )と直方晶( $Amm2$ )の混相状態、(I<sub>b</sub>)  $0.40 \leq x \leq 0.50$  では正方晶( $P4mm$ )の単相、(I<sub>c</sub>)  $0.50 < x \leq 0.60$  では正方晶( $P4mm$ )と  $\text{NbO}_6$  酸素八面体がチルトした直方晶( $Imm2$ )ナノドメインの二相共存状態、(II)  $0.60 < x \leq 0.80$  では正方晶( $P4mm$ )と二種類の直方晶( $Amm2$  及び  $Imm2$ )の三相共存状態、

(III)  $0.80 < x \leq 0.90$  では直方晶( $Pmc2_1$ )の単相である。領域 I<sub>c</sub> の直方晶( $Imm2$ )ナノドメインが形成し始める Na 量( $x = 0.52$ )において、電気機械結合係数  $k_p$  は PZT に匹敵する  $k_p = 0.59$  を示す。非チルト相(正方晶( $P4mm$ )及び直方晶( $Amm2$ ))とチルト相(直方晶( $Imm2$ ))の共存状態をとる領域 II において、 $x$  の増加に伴いチルト相の分率は線形的に増加し圧電特性は急激に低下する。

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料は、主相  $K_{1-x}N_xN$  における結晶構造及び相転移の挙動と圧電特性の間に密接な相関性を示すが、PZT の特徴とされるモルフोटロピック相境界(MPB)は存在せず、急激な特性変化は示さない。主相  $K_{1-x}N_xN$  は広い  $x$  域において相共存状態をとるものの、リラクサ的な挙動は観測されない。

本研究では、( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料における結晶構造及び微細組織の構造、相転移機構の詳細と圧電特性との関係を明らかにし、PZT に匹敵する圧電特性を示すばかりでなく、実用性も兼ね備えた無鉛圧電材料の実現に寄与した。

( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料では、 $K_{1-x}N_xN$  中に含まれる NbO<sub>6</sub> 酸素八面体したチルト相(直方晶( $Imm2$ ))の存在が圧電特性の劣化の要因になる。このチルト相の発生は、 $K_{1-x}N_xN$  格子のセル体積の大きさに依存する。セル体積を増大させるような添加物種や添加量を検討し、高  $x$  域まで  $K_{1-x}N_xN$  相の NbO<sub>6</sub> 酸素八面体のチルトを抑制することができれば、さらなる圧電特性や実用性の向上に繋がる可能性が考えられる。

PZT の開発においては、MPB 近傍における組成探索、アクセプタやドナーの添加によりハード化、ソフト化が行われてきた。( $K_{1-x}Na_x$ )NbO<sub>3</sub> 系複合無鉛圧電材料では、PZT の MPB に相当する相境界は存在せず、Na 量  $x$  の微細な操作に

よる急激な特性向上は期待できない。また酸素空孔は生じにくく、この複合材料においてはハード化が困難であると推定される。これらは $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ 系複合無鉛圧電材料の工業化を進めていく上で、**PZT**にて蓄積されてきた知見や技術が単純には通用しないことを示している。さらには、室温近傍に存在する構造相転移の制御も重要、不可欠な事項である。

結晶構造や相転移の挙動を詳細に把握することは、**PZT**の代替の可能性が視野に入ってきた無鉛圧電材料の研究開発において、有効な手段であるといえる。本研究にて得られた構造科学的な知見、ならびに高分解能電子顕微鏡像におけるフーリエ変換処理や**XRD**パターンにおける束縛正方晶モデルによる精密化をはじめとする結晶構造の解析手法は、鉛フリー社会の実現に向け、無鉛圧電材料のさらなる実用化の促進に貢献するものと考えられる。

以上



## 研究発表目録

### 学術論文

- 1) H. Yamada, T. Matsuoka, H. Kozuka, M. Yamazaki, K. Ohbayashi, and T. Ida,  
"Improvement of the piezoelectric properties in (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramic with two-phase co-existing state,"  
J. Appl. Phys. **117**, 214102 (2015).  
~ 第四章 ~
  
- 2) H. Kozuka, H. Yamada, T. Matsuoka, K. Kitamura, M. Yamazaki, T. Kasashima, Y. Okimura, and K. Ohbayashi,  
"Improvement of (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramics by asymmetric octahedra,"  
J. Mater. Chem. C **4**, 9756 (2016).  
~ 第四章 ~
  
- 3) H. Yamada, T. Matsuoka, H. Kozuka, M. Yamazaki, K. Ohbayashi, and T. Ida,  
"Crystal structure and phase transition behavior in (K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramic over a wide range of temperatures,"  
J. Appl. Phys. **120**, 214102 (2016).  
~ 第四章 ~
  
- 4) K. Ohbayashi, T. Matsuoka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Hishida, and M. Yamazaki,  
"Lead-free piezoelectric (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based ceramic with planar-mode coupling coefficient comparable to that of conventional lead zirconate titanate,"  
Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 061501 (2017).  
~ 第五章 ~

- 5) H. Yamada, T. Matsuoka, M. Yamazaki, K. Ohbayashi, and T. Ida,  
"Phase transition behavior of (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based high-performance lead-free  
piezoelectric ceramic composite with different phase compositions depending on Na  
fraction,"  
Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 011502 (2018).  
~ 第五章 ~

## 学会発表

- 1) 松岡誉幸, 小塚久司, 北村和昭, 倉橋利明, 山田嗣人, 山崎正人, 大林和重,  
"KNN-副相制御無鉛圧電材料の微細構造とその圧電特性,"  
日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 1J23 (2014).
  
- 2) T. Matsuoka, H. Kozuka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Kurahashi, M. Yamazaki, and  
K. Ohbayashi,  
"Piezoelectric properties and microstructure of a composite (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based  
lead-free piezoelectric ceramic,"  
17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, C-I-04 (2015).
  
- 3) M. Yamazaki, H. Yamada, T. Kurahashi, T. Matsuoka, K. Kitamura, and  
K. Ohbayashi,  
"Piezoelectric properties and microstructure of a KNN-NTK composite lead-free  
piezoelectric ceramic,"  
The 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 1-P15 (2016).
  
- 4) 山田嗣人, 松岡誉幸, 北村和昭, 山崎正人, 大林和重,  
"K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>系無鉛圧電セラミックスの結晶構造解析と圧電特性,"  
日本セラミックス協会 2017年年会 企業研究フロンティア講演, 2A19F (2017).
  
- 5) K. Ohbayashi, T. Matsuoka, K. Kitamura, H. Yamada, T. Hishida, and M. Yamazaki,  
"Piezoelectric Properties and Microstructure of (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Composite  
Lead-Free Piezoelectric Ceramic,"  
8th International Conference on Electroceramics, 29-2-12in (2017).
  
- 6) 山田嗣人,  
"非鉛系圧電材料の結晶構造と圧電特性に関する研究,"  
日本セラミックス協会 2018年年会 2017年技術奨励賞受賞講演, 2E28A (2018).

- 7) 沖村康之, 木村健志, 松岡誉幸, 山田嗣人, 北村和昭, 山崎正人, 大林和重,  
"(K,Na)NbO<sub>3</sub>系無鉛圧電材料の開発,"  
日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム, 3A23 (2018).

## 表彰

- 1) 山田嗣人,  
"非鉛系圧電材料の結晶構造と圧電特性に関する研究,"  
第72回日本セラミックス協会賞 技術奨励賞



## 謝辞

本研究を遂行、また本論文をまとめるにあたり、丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 井田隆 教授に心より厚く感謝申し上げます。長年にわたる多大なご支援により、本論文をまとめるに足る研究が遂行できましたことを重ねて御礼申し上げます。

名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻 柿本健一 教授、ならびに名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻 福田功一郎 教授には、本論文をご精読いただき、内容に関する貴重なご意見、ご助言をいただきました。心より深く感謝申し上げます。

著者は、日本特殊陶業(株) 技術開発本部 MP研究部に勤務し、分析業務に従事しながら本研究に取り組んでまいりました。このような機会を与えていただきました日本特殊陶業(株) 尾堂真一 代表取締役取締役会長兼取締役社長/社長執行役員、大川哲平 代表取締役取締役副社長/副社長執行役員、小島多喜男 取締役常務執行役員/技術開発本部本部長、光岡健 技術開発本部副本部長、沖村康之 部長、水野賢一 元部長、佐々木寿 課長に御礼申し上げます。

元日本特殊陶業(株) 技術開発本部 大林和重 主幹技師には、入社当時から研究の場を与えていただき、また本研究を遂行、まとめるにあたり、終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻をいただきました。心より厚く感謝申し上げます。

度重なる議論ばかりでなく、幾度となく激励をいただきました山崎正人 課長、小塚久司 副主管、菱田智子 副主管、倉橋利明 氏、松岡誉幸 氏をはじめとする日本特殊陶業(株) 技術開発本部 MP研究部の皆様に厚く御礼申し上げます。

軌道放射光による実験は、SPring-8/BL19B2 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)又はあいちシンクロトロン光センター/BL5S2 (公益財団法人科学技術交流財団)にて実施いたしました。また透過電子顕微鏡による実験は、JFCC (一般財団法人ファインセラミックスセンター)にて実施いたしました。関係者の皆様に感謝申し上げます。

本研究は、多くの方々のご指導やご支援のもとに達成されたものであり、お世話になりましたすべての方々に改めて深謝の意を表します。

最後に私事にわたることをご容赦願ひ、父 恵市、母 弘子、妻 朋子、娘たち 詩音、暁月、息子 駿人に、今日までの諸々の謝意を記します。

2019年3月1日