

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410078

研究課題名(和文) 複合アニオン化合物、 $K(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-xFx}$ の相転移と誘電性の評価研究課題名(英文) Phase transition and dielectric properties for perovskite-type oxyfluorides,  $(1-x)\text{KNbO}_3\text{-xKMgF}_3$ 

研究代表者

勝又 哲裕 (Katsumata, Tetsuhiro)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：90333020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：当研究グループでは、 $\text{BaTiO}_3$ にフッ化物イオンのドーピングをドーピングするとリラクサー型強誘電体となることを見出した。そこで、 $\text{BaTiO}_3$ と類似構造を持つ $\text{KNbO}_3$ にフッ化物イオンをドーピングした固溶体、 $K(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-xFx}$ 固溶体を合成し、非鉛系リラクサー型誘電体の開発に取り組んだ。その結果、リラクサー強誘電体とすることはできなかったが、5%程度フッ化物イオンを固溶させた $K(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2.95\text{F}_{0.05}$ では、400K付近で比誘電率が2200に達し、固溶前にくらべ2倍程度増加させることに成功した。

研究成果の概要(英文)： $(1-x)\text{KNbO}_3\text{-xKMgF}_3$  was synthesized using a sealed silica tube with an oxygen generator (KNMOF-02) and high-pressure and high-temperature apparatus (KNMOF-hp) and the variations of the crystal structure with phase transition and the dielectric properties were investigated. By high- and low-temperature X-ray diffraction, it was found that the phase transition temperatures varies with increasing  $x$  and structural change with the phase transitions were ambiguous and dispersive in wide temperature range. However, the phase transition temperatures were almost constant for  $x=0.05$  and did not merged. In the temperature dependence of the dielectric permittivity, the broad maximum was observed in the vicinity of 400 K for  $x=0.05$  (KNMOF-hp) and its value reached an approximately 2200, which is higher than that of the orthorhombic phase of  $\text{KNbO}_3$  dense ceramics.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸フッ化物 ペロフスカイト 強誘電体 構造相転移 リラクサー

### 1. 研究開始当初の背景

近年の資源ナショナリズムの台頭や持続可能な科学技術への社会的要望から、資源枯渇や毒性の心配が少ない、“ありふれた元素”を利用した高性能材料の開発が求められている。限られた元素の組み合わせから優れた機能を有する化合物を探索するためには構成する元素種類を増やすことが効果的であり、複数の陰イオンを含む複合アニオン化合物はその有力な候補物質といえる。その中でも金属酸フッ化物はこれまで蓄積された金属酸化物での基礎研究を基に材料探索、機能開拓が進められることから、大きな可能性を秘めた物質群と考えることができる。この様なコンセプトに基づき、申請者らのグループでは高温・超高压発生装置を用いてペロフスカイト型酸フッ化物、酸フッ化物固溶体の合成、その機能開拓に取り組んできた。その中でペロフスカイト型酸フッ化物固溶体の一つである  $\text{KNbO}_3\text{-KMgF}_3$  固溶体が優れた誘電材料、圧電材料としての可能性を秘めていることが明らかとなった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究ではこれまでの研究を進展させることで、 $\text{KNbO}_3\text{-KMgF}_3$  固溶体をベースとした“ありふれた元素”で構成された新規誘電、圧電材料の開発を目的とし、i)  $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  固溶体の詳細な相図の決定 ii) 高絶縁性試料を用いた誘電率の測定 ii) 固溶体における局所構造の解析 iv) 固溶に伴う急激な相転移温度変化、巨大誘電率発現のメカニズムの解明の4点について研究を行なった。

また、 $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  固溶体では固溶限界が  $x=0.05$  と小さかったため、 $\text{KNbO}_3$  に替わるペロフスカイト型酸フッ化物母体として、B-site オーダー型ペロフスカイト酸フッ化物、 $\text{K}_3\text{TiOF}_5$  に着目し、その合成、キャラクタリゼーションに取り組んだ。

### 3. 研究の方法

$\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  固溶体は、石英管に酸素発生剤とともに封入する方法、高温・高压装置を利用し 3 GPa、1100°C で合成する方法の2種類で合成した。合成した試料について高温、低温 X 線回折、放射光を用いた結晶構造解析などから、固溶量に伴う構造相転移温度を決定し、また、 $x=0.05$  の試料については高絶縁体試料を作成し、誘電性について調べた。また  $x=0.02$  については X 線全散乱測定を行い、局所構造の解析に取り組んだ。

$\text{K}_3\text{TiOF}_5$  合成は、出発原料として、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{KF}$  を用い、これらを化学量論組成となるよう秤量し、粉碎、混合後、ペレット状に成型し、石英管に真空封入し、400°C~900°C、5時間加熱した。試料の同定は粉末 X 線回折で行い、高温粉末 X 線回折を用いて構造相転移の有無について調べた。また誘電率の温度依存性、室温での第二高調波発生測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$ 固溶体の合成と相転移挙動の解明

$\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  固溶体については、石英管に封入する方法では  $x=0.03$  まで、高温・高压装置を利用した方法では、 $x=0.07$  まで合成することに成功した (図 1)。

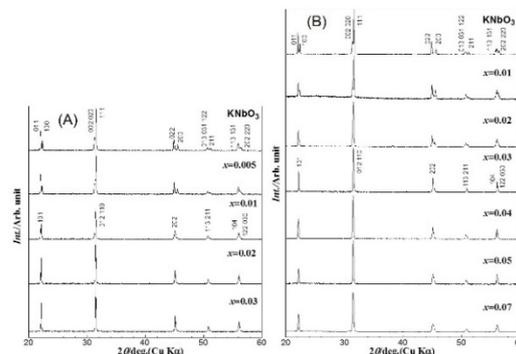


図 1 固溶体については、石英管に封入する方法(A)、高温・高压装置を利用した方法(B)で合成し他は  $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  の粉末 X 線回折図。

これら固溶体の構造相転移温度を調べたところ、石英管に封入する方法では  $x \geq 0.03$ 、高温・高压装置を利用した方法では  $x \geq 0.05$  で構造相転移温度が一定になった。このことより、それぞれの合成方法での固溶限界は、 $x=0.02$ 、 $x=0.05$  と判断した。当初の予想より固溶限界が小さく、相転移点が 1 点に集中する現象は見られなかったが、構造相転移温度は端成分である  $\text{KNbO}_3$  の  $T_{R-O}=263\text{K}$ 、 $T_{O-T}=498\text{K}$ 、 $T_{T-C}=708\text{K}$  から  $\text{K}(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  ( $x=0.05$ ) で  $T_{R-O}=330\text{K}$ 、 $T_{O-T}=380\text{K}$ 、 $T_{T-C}=500\text{K}$  と大きく変化し、また一連の研究から  $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  固溶体の相図を作成することに成功した (図 2)。

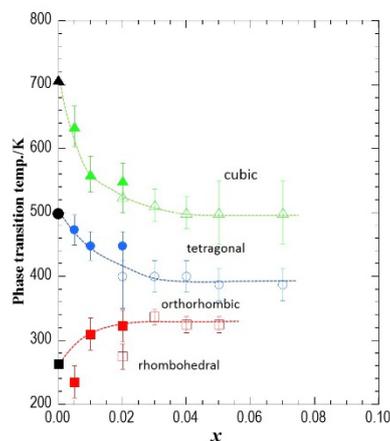


図 2  $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3\text{-F}_x$  の構造相転移温度。

$x=0.05$  の高絶縁体試料について、誘電率の温度依存性、自発分極を測定した (図 3)。誘電率の温度依存性では、直方晶-正方晶相転移温度である 400K 付近でブロードなピークが

見られ、またその値は 2200 に達し、高密度 KNbO<sub>3</sub> セラミックスでの比誘電率の 2 倍程度まで増加した。直方晶-正方晶相転移温度近傍での構造変化が冗長になっていることとあわせると、 $x=0.05$  ではリラクサーに近い状態が実現できていると考えられる。一方、残留分極、抗電場はそれぞれ 8.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、16.8 kV/cm となり、KNbO<sub>3</sub> の 7.8 kV/cm より小さくすることはできなかった。

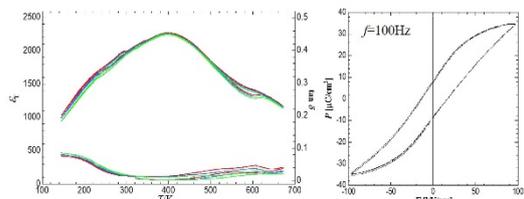


図 3 K(Nb<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>)O<sub>2.95</sub>F<sub>0.05</sub> における誘電率の温度依存性と D-E ヒステリシス。

現在、 $x=0.02$  の試料について放射光を用いた X 線全散乱測定を行い、局所構造解析に取り組んでいる。今後解析を進めることで、固溶に伴う急激な相転移温度変化、フッ化物イオンの添加が結晶構造に与える影響について重要な知見が得られると考えている。

## (2) K<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> の合成とキャラクタリゼーション

粉末 X 線回折の結果、室温での構造は、A<sub>2</sub>(AM)X<sub>6</sub> 組成をもつフッ化物、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> と類似した構造であることがわかったが、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> の構造では指数づけできない超格子線が多数観察された。高温 X 線回折を行ったところ、これら超格子線は、構造相転移に伴い消失し、この超格子構造は低温相に特有の構造であることが明らかとなった。また、誘電率の温度依存性を測定したところ、435 K 近傍と 500 K 近傍にヒステリシスが観察された (図 4)。

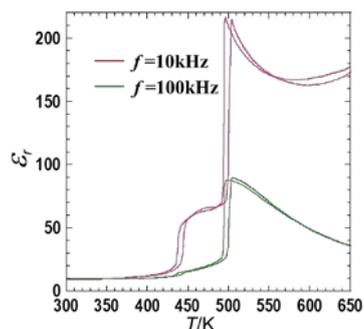


図 4 K<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> の誘電率の温度依存性。

放射光を用いて高温 X 線回折を行ったところ、435 K 近傍と 500 K 近傍にヒステリシスはともに構造相転移に対応していることが明らかとなった。高温相、中温相 ( $\beta$ 相)、低温相 ( $\alpha$ 相) について構造解析を行った結果、高温

相は Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> との高温相と類似の構造で、B-site が秩序配列した空間群 *Fm-3m* に属する立方晶ペロフスカイト型構造であり、また K イオン、陰イオンは理想的な位置から等確立で複数の位置に変位した構造であることがわかった (図 5)。

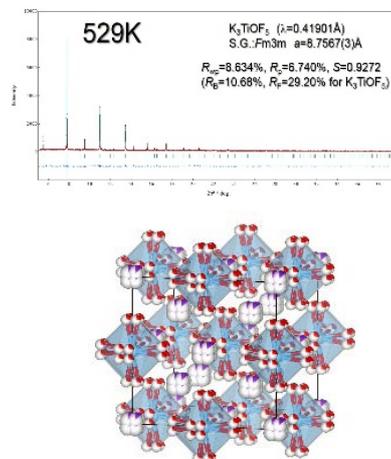


図 5 K<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> (高温相) の粉末 X 線回折図と結晶構造。

一方、 $\beta$ 相は、電子線回折などから、 $\sqrt{10}a_p \times \sqrt{10}a_p \times 2a_p$  ( $a_p$  はペロフスカイト単位格子) の超格子構造を持つことが明らかとなった (図 6)。しかしながら、その結晶構造については明らかになっていない。

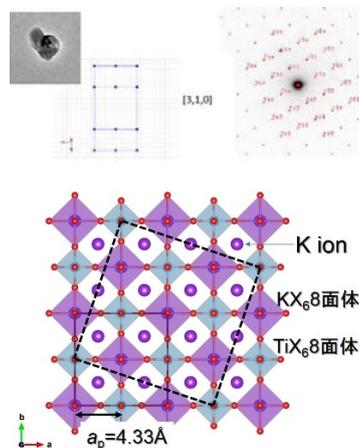


図 6 K<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> ( $\beta$ 相) の電子線回折図と超格子構造モデル。

さらに、室温での第二高調波発生測定を行ったところ、第二高調波の発生が確認され、室温で中心対称性のない構造であることが明らかとなった。

現在、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の構造解析、X 線全散乱測定を用いた結晶構造の局所構造の解析に取り組んでいる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕（計 4 件）

三輪 秀弘 (MIWA, Hidehiro)

- ① 勝又 哲裕、三輪 秀弘、植田 紘一郎、森 大輔、稲熊 宜之、相見 晃久、“ペロフスカイト型酸フッ化物、 $K_3TiOF_5$  の結晶構造と構造相転移” 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 7 日～9 日、広島大学東広島キャンパス（東広島）
- ② Tetsuhiro Katsumata, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma, “Synthesis of mixed-anion compounds ferroelectric”, Joint International Workshop of WFF&WFSM, 4 - 6 March 2016, Sapporo (Japan)
- ③ 勝又 哲裕、“遷移金属酸フッ化物、酸窒化物の合成と誘電性、最近の光・電子機能材料の進展Ⅲ”、2015 年 12 月 4 日～5 日、九州工業大学戸畑キャンパス（小倉）
- ④ 勝又 哲裕、蔵谷 亮祐、澤田 信宏、森 大輔、稲熊 宜之、“ペロフスカイト型酸フッ化固溶体、 $(1-x)KNbO_3-xKMgF_3$  の誘電性”、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17 日～19 日、慶應義塾大学日吉キャンパス（横浜）

〔その他〕

ホームページ

<http://www.sc.u-tokai.ac.jp/katsumatalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

勝又 哲裕 (KATSUMATA, Tetsuhiro)  
東海大学・理学部・教授  
研究者番号：90333020

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

稲熊 宜之 (INAGUMA, Yoshiyuki)  
学習院大学・理学部・教授

森 大輔 (MORI, Daisuke)  
学習院大学・理学部・助教

宮本 泰男 (MIYAMOTO, Yasuo)  
東海大学・技術共同管理室・室長

原木 岳史 (HARAKI, Takeshi)

蔵谷 亮祐 (KURAYA, Ryosyke)

澤田 信宏 (SAWADA, Nobuhiro)