

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360272

研究課題名(和文) アルカリニオベート系強誘電体の相転移と物性に関する構造的な研究

研究課題名(英文) Structural study on the phase transition and physical properties of alkaline niobate-type ferroelectric compounds

研究代表者

石澤 伸夫 (Ishizawa, Nobuo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90151365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリニオベート系強誘電体単結晶の相転移とこれに伴う物性変化を構造的立場から解明した。精密高温単結晶X線回折実験から、Nb原子の配位数や自発分極の温度依存性を明らかにした。常誘電相である立方晶に対してグラムシャリエ級数展開法を用いた非調和熱振動解析を行い、連結確率密度分布関数を決定し、一体ポテンシャルを求めた。これらの解析は、 $-O-Nb-O-Nb-$ 原子鎖に沿った酸素原子の1次元の強い相関の存在を明らかにした。これは強誘電相転移点直上において、常誘電性の立方晶母相中に強誘電性の微小正方晶ドメインが核生成・成長していることを示唆していた。関連する化合物の単結晶合成や構造解析等を行った。

研究成果の概要(英文)：Phase transitions and associated changes in physical properties of the alkaline niobate ferroelectric single-crystals, have been investigated from a structural point of view. A high-precision single-crystal X-ray diffraction study at elevated temperatures revealed a systematic change in the coordination number of niobium atoms and the spontaneous polarization. The anharmonic atomic displacement parameters of the paraelectric cubic phase were determined from the Gram-Charlier expansion series, in order to obtain the joint-probability density function and the one-particle potential. These analyses revealed a presence of strong one-dimensional correlation of O atoms along the $-O-Nb-O-Nb-$ chain, suggesting possible nucleation and growth of small tetragonal ferroelectric domains in the paraelectric matrix of the cubic phase just above the phase transition point. Structural studies were also carried out on the related compounds.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：構造科学

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト系圧電セラミックスの歴史は1947年のBaTiO₃に始まる。1954年のPb(Zr,Ti)O₃(PZT)の開発以降は、Pb(Mg,Nb)O₃(PMN)、Pb(Ni,Nb)O₃(PNN)、Pb(Zn,Nb)O₃(PZN)、およびこれらの固溶体など、いわゆる鉛系圧電体が圧倒的な発展を見せた。しかし、これらの鉛系圧電体は文字通り鉛を含有しているため製造や廃棄に問題が生じる可能性がある。昨今の自然環境保護意識の発達や欧州連合による規制案などもあり、これらの圧電体材料における低鉛化、そして無鉛化が21世紀の喫緊の課題となつて久しい。代替材料として浮上したものには、ピスマス系、ニオブ系、タンタル系、およびチタン系酸化物のアルカリ化合物、バリウム化合物などがある。2004年の豊田中研の研究者グループによるd₃₃ = 400 pm/VのLi添加(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃の発表以来、アルカリニオブ系代替材料はこの一翼を担うものとして注目されている。

NaNbO₃は反強誘電体であり、KNbO₃とLiNbO₃は強誘電体である。これらの固溶体はその組成によって実に多様な相を呈し、その状態図にも不明な点が多い。KNbO₃はBaTiO₃と類似した相転移の系譜をもち、最高温相である立方晶常誘電相から温度の低下とともに、正方晶、斜方晶、さらに三方晶へ相転移を起こす。その転移機構は秩序無秩序型と変位型の二つの性格を併せもつ複雑な一次の相転移であると考えられている。KNbO₃はBaTiO₃と同様に古くから知られた結晶でありながら、それらの相転移機構は実験的にも理論計算からもいまだに議論が続いている。端成分でさえこのような状態であるので、ましてKNbO₃-NaNbO₃-LiNbO₃固溶体にあつてはその情報は全く不十分であり、新圧電体開発は手探りの状態で行われているといつてよい。

2. 研究の目的

本研究課題は、無鉛系圧電体のひとつとして注目されているKNbO₃(KN)、Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃(NKN)、およびLiを添加した各種のKNおよびNKNなど、いわゆるアルカリニオブ系単結晶、および関連する種々の複合酸化物結晶の相転移とこれに伴う物性変化を構造的立場から検討し、その分域構造や自発分極の発現機構と温度依存性を統一的に解明し、これらの工学的・工業的応用へむけた科学的基盤を堅固なものとする。

3. 研究の方法

アルカリニオブ系単結晶(KNbO₃(KN)、Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃(NKN)、およびLiを添加した各種のKNおよびNKNの単結晶の合成、関連する各種複合酸化物結晶の育成を用い、高温及び低温における汎温度域精密単結晶X線回折実験と種々の計算をとおしてそれらの相転移

機構と構造物性を明らかにする。合成法としては主としてフラックス合成法を用い、単結晶X線回折は、実験室系光源では電荷結合素子二次元検出器を備えたブルカー社のApex2回折計、放射光光源では高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光実験施設(PF)のビームライン14Aに設置された水平型四軸型単結晶X線回折計を主として用いた。

4. 研究成果

まず良質なKNおよびNKN単結晶の合成をフラックス法で行い、イメージングプレートあるいは電荷結合素子二次元検出器を取り付けた単結晶X線回折計を用いて結晶評価を行った。比較的単純な分域構造をもつNKN単結晶をもちいて高温構造解析実験を行った。室温から1000 Kの間の種々の温度で得られた回折データから双晶構造を決定し、各分域の原子配列の温度依存性を明らかにした。斜方晶および正方晶の強誘電相においては、原子座標と公式電荷を用いて自発分極に与える各陽イオンの寄与の大きさを推定した。相転移点近傍では細かい温度ステップで回折データを収集し、相転移点の決定を行い、相転移時に起きる単位胞体積の不連続的变化を明らかにした(論文, 発表)。

NKNの斜方-正方晶間の昇温時の相転移点は465 K、降温時は446 Kであり、正方-立方晶間の温時の相転移点は671 K、降温時は666 Kであった。相転移の次数は1次と推定された。Nb原子の配位数が相転移とともに変わっていく様子を明らかにした(論文)。

常誘電相である立方晶においてグラムシャリエ級数展開法を用いた非調和熱振動解析を行い、構成原子の確率密度分布関数(pdf)を求めた。得られたpdfから、ボルツマン分布を仮定して一粒子ポテンシャルを求めた。これらの解析から-O-Nb-O-Nb-原子鎖に沿った酸素原子の1次元の強い相関を明らかにした(論文, 発表, 図書)。

従来8サイトモデルにとつてかわる構造モデルとして<100>方向に酸素が相関をもって運動しているモデルを提案した。このモデルは、図1に示すように、相転移点直上において立方晶内に微小正方晶ドメインが生成していることを示唆している。

また、Liを添加したLi_xNa_yK_{1-x-y}NbO₃系強誘電体結晶(LNKN)の単結晶構造解析を室温にて行い、Li無添加のNKN結晶との比較を行った。連携研究者らにより、LNKNはNKNと比較してより複雑な構造をとることが明らかになった(論文)。

このような複合酸化物強誘電体の合成に用いる時の出発原料として通常用いられる各種炭酸塩の高温における熱分解の振舞が合成結晶の物性に影響を及ぼす可能性があることを見出し、代表的炭酸塩結晶の熱分解挙動を高温X線単結晶法によりしらべた(発表, 図書)。この過程で、地球上に遍在する炭酸カルシウム(方解石)の高

温相の構造を決定し、方解石の高温相に関する百年の謎を解くことができた(論文, 発表)。

その他、関連化合物である各種層状ペロフスカイト化合物強誘電体結晶等の単結晶合成およびその構造解析を行った(論文, 発表, 図書)。また、測定機器の精度向上を図った(論文, 図書)。

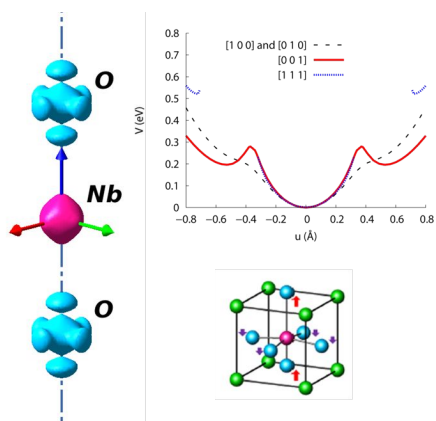


図 1 KNbO₃ の強誘電相転移点直上において立方晶結晶の内部に正方晶ドメイン(右下)が成長している可能性を示唆する、O-Nb-O 連結確率密度分布関数の等値曲面(左)とそのポテンシャルプロファイル(右上)(出典: 坂倉輝俊・博士(工学)学位論文, 名古屋工業大学, 2011年3月)

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)

[雑誌論文](計 13 件)

N. Ishizawa, H. Setoguchi, and K. Yanagisawa, "Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled", *Scientific Reports* (査読有) 3, 2832 (2013)

N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, N. Abe and T. Arima, "Incommensurate structure of GdBaCo₂O₅₊ ($\delta \sim 0.38$)", *J. Solid State Chem.* (査読有) 198, 532-541 (2013).

N. Ishizawa, K. Ninomiya, T. Sakakura and J. Wang, "Redetermination of Nd₂Ti₂O₇: a noncentrosymmetric structure with perovskite-type slabs", *Acta Crystallographica Section E* (査読有) 69, i19 (2013).

S. Koide and K. Kakimoto, "Crystallographic orientation of (Li,Na,K)NbO₃ lead-free piezoelectric crystal", *Key Engineering Materials* Vol. 566, 68-71

(2013).

K. Kakimoto, T. Hotta, I. Kagomiya, "Fine structural analysis and phase transition behavior for Li-modified Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics", *Ceramics International* 38S, S319-S322 (2012)

K. Kakimoto, R. Kaneko, I. Kagomiya, "Grain-Size-Controlled (Li,Na,K)NbO₃ Ceramics Using Powder Source Classified by Centrifugal Separator" *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 09LD06, (2012).

井口浩詠, 坂倉輝俊, 石澤伸夫, 「(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ (AE=Ca, Sr, Ln=Sm, Nd, Pr) 単結晶のフラックス合成と構造」, *Journal of Flux Growth*, (査読有) 6[1] 17-24 (2011)

J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa & H. Eba, "Structural evolution of FeCO₃ through decarbonation at elevated temperatures", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (査読有) 18, 022011 (2011).

T. Sakakura, J. Wang, N. Ishizawa, Y. Inagaki & K. Kakimoto, "Structural phase transitions in KNbO₃ and Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (査読有) 18, 022006 (2011).

王俊, 日比野寿, 石澤伸夫, 「高温単結晶X線回折計の温度検定」, *セラミックス基盤工学研究センター年報 2010* (査読有) 名古屋工業大学, ISSN 1347-1694, Vol. 10, 43-47 (2011)

坂倉輝俊・井田 隆・石澤伸夫, 「グラムシャリエ級数展開を用いた非調和熱振動解析とその応用」, *セラミックス基盤工学研究センター年報 2010* (査読有) 名古屋工業大学, ISSN 1347-1694, Vol. 10, 39-42 (2011)

T. Sakakura, K. Okada, H. Iguchi, J. Wang & N. Ishizawa, "(Ca_xNd_{1-x})Ru₄O₂₄ (x = 4.175)", *Acta Crystallogr. E*, (査読有) 66, i80 (2010)

N. Ishizawa, J. Wang, T. Sakakura, Y. Inagaki & K. Kakimoto, "Structural evolution of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ at high temperatures", *J. Solid State Chem.*, (査読有) 183, 2731-2738 (2010)

[学会発表](計 19 件)

N. Ishizawa, "Calcite V; - A Hundred-Year Old Mystery Has Been Solved -", *The Australian X-ray Analytical Association 2014* (AXAA2014), Pan Pacific Hotel, Perth, Australia, 2014/02/11.

石澤伸夫,「方解石の高温相 - 百年にわたる謎を解く - 」,第52回セラミックス基礎科学討論会(招待講演),愛知県産業労働センター、名古屋,2014/01/09.
二宮佳亮,石澤伸夫,「層状ペロブスカイト型Nd₂Ti₂O₇のフラックス合成と双晶構造解析」,第7回日本フラックス成長研究会発表会,物質材料研究機構,つくば,2012/12/07.
石澤伸夫・瀬戸口隼・二宮佳亮・後藤田智美・柳澤和道,「カルサイト(CaCO₃)の高温単結晶X線回折実験」,第7回日本フラックス成長研究会発表会,物質材料研究機構・つくば,2012/12/07.
二宮佳亮,石澤伸夫,王俊,「La₂Ti₂O₇の変調構造をもつ中間相」,平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会,名大,名古屋,2012/12/01.
石澤伸夫,「層状ペロブスカイト型A₂B₂O₇強誘電体の構造相転移」,平成24年度日本セラミックス協会秋季シンポジウム合同セッション(招待講演),名大,名古屋,2012/09/20
N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, and T. Arima,
“Pseudo-Commensurate GdBaCo₂O₅+ and Its Phase Transition at Elevated Temperatures”, APERIODIC 2012, Cairns, Australia, 2012/09/02-07
二宮佳亮,石澤伸夫,柳澤和道,「炭酸カルシウムの高温構造変化」,日本フラックス成長研究会,山梨大学,甲府,2011/12/09
石澤伸夫,二宮佳亮,「フラックス法で合成したLa₂Ti₂O₇単結晶の構造」,日本フラックス成長研究会,山梨大学工,甲府,2011/12/09
坂倉輝俊・二宮佳亮・王俊・石澤伸夫,「KNbO₃の常誘電相における原子レベルでの構造乱れ」,日本セラミックス協会2011年年会,静岡大学,浜松,2011/03/16-18
井口浩詠・坂倉輝俊・石澤伸夫,「M₁₁Ru₄O₂₄(M=希土類、アルカリ土類金属)単結晶の合成と構造」,日本セラミックス協会2011年年会,静岡大学,浜松,2011/03/16-18
井口浩詠、坂倉輝俊、石澤伸夫,「A₁₁Ru₄O₂₄結晶(A=Ca, Sr, Pr, Nd)のフラックス合成と構造」,第5回フラックス成長研究会発表会,信州大学,長野,2010/12/03
坂倉輝俊、王俊、石澤伸夫、稲垣由美、柿本健一,「Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃およびKNbO₃強誘電体の高温における原子レベルの構造の乱れ」,第5回フラックス成長研究会発表会,信州大学,長野,2010/12/03
王俊、坂倉輝俊、石澤伸夫,「FeCO₃の高温脱炭酸挙動に関するX線その場観察」,第5回フラックス成長研究会発表会,信

州大学,長野,2010/12/03
J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa, and H. Eba, “In-situ observation of the decarbonation of FeCO₃ at high temperatures by the single-crystal X-ray diffraction”, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, 2010/12/10-12.
H. IGUCHI, T. SAKAKURA, J. WANG and N. ISHIZAWA, “Structural chemistry of A₁₁Ru₄O₂₄ (A=Ca, Sr, Nd, Pr)”, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, 2010/12/10-12.
J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa and H. Eba, “Structural Evolution of FeCO₃ through Decarbonation at Elevated Temperatures”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka International Convention Center, Osaka, 2010/11/14-18
T. Sakakura, J. Wang, N. Ishizawa, Y. Inagaki & K. Kakimoto, “Structural Phase Transitions in KNbO₃ and Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka International Convention Center, Osaka, 2010/11/14-18.
J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa and H. Eba, “High-temperature single-crystal X-ray diffraction study on the decarbonation of FeCO₃”, The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010); MS05-P45, Busan, Korea, 2010/10/31-2010/11/03

〔図書〕(計 5件)

N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, N. Abe and T. Arima,
“Pseudo-Commensurate GdBaCo₂O₅+ and Its Phase Transition at Elevated Temperatures” in *Aperiodic Crystals*, S. Schmid & R. L. Withers, R. Lifshitz eds. Springer. ISBN 978-94-007-6430-9, DOI 10.1007/978-94-007-6431-6_21, pp157-162, (2013).
T. SAKAKURA, N. ISHIZAWA,
“Ferroelectric KNbO₃ in Orthorhombic Phase”, Photon Factory Activity Report 2011, pp209 (2012).
T. Sakakura, J. Wang, N. Ishizawa & S. Kishimoto, “Two-dimensional Distribution of Incident Beam Intensities at 14A”, Photon Factory Activity Report 2010, pp212 (2011).
J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa & H. Eba, “Siderite, FeCO₃”, Photon

Factory Activity Report 2009, pp179
(2010).

石澤伸夫,「X線構造解析法の最近の進歩」,セラミックデータブック 2010,工業製品技術協会,(2010).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石澤 伸夫 (Ishizawa Nobuo)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 90151365

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

柿本 健一 (Kakimoto Ken-ichi)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 40335089