

KNbO₃ ペロブスカイトの高圧構造相転移に伴う格子歪みと誘電特性との関係

Symmetry change effect on dielectricity in KNbO₃-perovskite under high-pressure

岡田 卓[1]; 大井 健司[2]; 山中 高光[3]; 中本 有紀[4]; 永井 隆哉[5]

Taku Okada[1]; Kenji Ohi[2]; Takamitsu Yamanaka[3]; Yuki Nakamoto[4]; Takaya Nagai[5]

[1] 阪大・院理・宇宙地球; [2] 阪大・理・宇宙地球; [3] 阪大・理・宇宙地球; [4] 阪大・極限セ; [5] 北大院・理・地球惑星

[1] Dep. Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ.; [4] Research Center for Materials Science at Extreme Conditions, Osaka Univ.; [5] Earth and Planetary Sciences, Hokkaido Univ.

<http://globe3.ess.sci.osaka-u.ac.jp/index.htm>

KNbO₃ は BaTiO₃ 類似のペロブスカイト型構造を持つ強誘電体である。また地震破砕時のピエゾ効果に関連する圧電性も持つ。同じペロブスカイト型酸化物構造でも陽イオンの違いにより、その誘電特性には大きな違いがある。よって誘電特性とは原子位置や対称性を含めた微細な構造の違いに由来すると考えられる。KNbO₃ は常圧では温度上昇に伴って菱面体晶から 263K で斜方晶、498K で正方晶、708K で立方晶へと相転移することが知られている。室温における圧力上昇によっても、温度上昇と同様に斜方晶から正方晶、立方晶へと相転移すると考えられているが、様々な報告があり未だ確定していない。いずれにせよ比較的狭い温度圧力において相転移し、それに伴って誘電特性も変化するため、結晶構造と誘電特性の関係を調べるのに最適な物質である。本研究では、第一に回折ピーク分解能を高めたセッティングによる高圧下放射光 X 線粉末回折により室温相転移圧力および高圧相の晶系を決定した。第二に高圧下 X 線単結晶回折により空間群や原子位置を含めた精密構造解析を行い、格子歪みと誘電特性の関係について考察した。

単結晶 KNbO₃ ペロブスカイトは、K₂CO₃ 及び Nb₂O₅ 試薬粉末を等モルで混合し、融剤として K₂CO₃ を更に 5mol% 加えたものを、空気中高温炉により 1250 で融解後、徐冷し結晶成長させて合成した。冷却時相転移による双晶の発生を避けるため冷却速度は -2 /h に制御した。回収試料は粉末 X 線回折により斜方晶ペロブスカイト KNbO₃ のみであることを確認した。高圧の発生には、時計型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。ガasketには Re、圧媒体にはメタノール・エタノール・水混合液を用い、試料室内に同梱したルビーの蛍光により発生圧力を決定した。粉末 X 線回折は KEK-PF BL18C において行った。波長を 0.92 (通常は 0.62 =20keV) IP フィルム距離を 500mm (通常は 150mm) の高分解能条件に設定し、13GPa まで 1.5GPa 毎に 30 分間回折線プロファイルを集めた。単結晶 X 線回折は大阪大学設置のリガク製四軸回折計 AFC5S 及び AFC5R と KEK-PF BL10A を使用して常圧、1.6, 4.8, 5.7, 7.9, 9.4GPa の 6 圧力点にて行った。得られたデータは最小二乗プログラム RADY89 によって結晶構造精密化を行い、空間群、格子定数、原子位置を得た。信頼度因子 R は 3-4%であった。

高分解能粉末 X 線回折実験で観測された回折角度領域のプロファイル中には、斜方晶では低回折角領域に 110,001 の 2 本の回折ピークが、また高回折角領域に 020,200,111 の 3 本がそれぞれ重なって存在する。低回折角グループの 2 本は、正方晶及び立方晶では等価な 1 本になり、高回折角グループの 3 本は正方晶で 2 本、立方晶で 1 本となる。各グループのピーク分離解析により、斜方晶 - 正方晶境界は 5.5-7.0GPa、正方晶 - 立方晶境界は 8.6-9.8GPa であることが明らかにされた。

単結晶 X 線回折の解析結果より、5.7GPa までは斜方晶(Cm2m)、7.9GPa では正方晶(P4mm)、9.4GPa では立方晶(Pm-3m)であることが明らかにされ、これは粉末 X 線回折の結果と調和的であった。また得られた格子中の各イオンの原子位置から、格子に対する各イオンの変位の方向と大きさが計算され、非常に大きな異方性が存在することが明らかになった。また、各圧力点において格子が持つ双極子モーメントの大きさが求められた。双極子モーメントは斜方晶では圧力増加と共に減少し、正方晶では一旦増加し、立方晶では対称心を持つためゼロ、即ち常誘電相となった。このような誘電特性とペロブスカイト結晶構造との関連性を表す指標として、許容因子(tolerance factor)と 歪みパラメータについて考察を行った。許容因子とはペロブスカイト型構造においてイオンがどれだけ最密充填されているかを表す値であり、1 から離れるほど陽イオンの可動性が増し大きな誘電特性を生ずると予想される。しかしながら各圧力点の原子間距離から計算された許容因子は全てほぼ 1 となり、誘電特性との相関関係は見出されなかった。次に各圧力点における NbO₆ 八面体の歪みパラメータとして、Nb-O 結合距離の歪み (Quadratic Elongation)と O-Nb-O 結合角の歪み 2(Angle Variance)を求めた。両者とも斜方晶では圧力増加と共に減少し、正方晶では一旦増加し、立方晶では歪みゼロ(=1, 2=0)となった。これは双極子モーメントの圧力変化の傾向と同一であることから、ABO₃ ペロブスカイト型構造においては B O₆ 八面体の歪みが誘電特性の起因であると考えられる。