

Pb (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ 強誘電体セラミックスにおける散漫相転移

Diffuse phase transition in Pb (Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ferroelectric ceramics

小田 克郎*

Katsuro ODA

1. はじめに

強誘電体は現在、アクチュエーター、トランスデューサー、超音波モーターからコンピューター用メモリーまで様々な分野で実用材料として用いられている。このように実用化されている強誘電体ではペロブスカイト型の結晶構造を持つチタン酸バリウムやチタン酸鉛系が主流である。通常の強誘電体は強誘電-常誘電相転移の際に強誘電相、常誘電相での誘電率の逆数がそれぞれ温度に対して線型の依存性を持つキュリー・ワイス則に従う。それに対して、同じペロブスカイト型結晶構造を持つ強誘電体で相転移の際に誘電率がキュリー・ワイス則に従わず、逆数が温度のほぼ2乗に比例する依存性を持つリラクサー型強誘電体と呼ばれる一群の強誘電体ある¹⁾。代表的なものとしては Pb (Mn_{2/3}Nb_{1/3}) O₃, Pb (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃, Pb (Fe_{1/2}Ta_{1/2}) O₃ 等がある。また、このような強誘電-常誘電相転移のことを散漫相転移と呼ぶ。多くのリラクサー型強誘電体は相転移温度がそれほど高くなく、また誘電率や圧電率などの温度に対する依存性が鋭くないため、室温において誘電率や圧電率がチタン酸鉛やチタン酸バリウムに比べて大きいという特性を持つ。その他にも電歪定数が大きくかつ電場に対する歪みの線型性が良い、焦電定数が大きい等の特性を持つ。また、相転移温度が大きな周波数依存性を持つことも通常の強誘電体とは異なる特性である。これらの特性を用いてリラクサー型強誘電体は積層型キャパシター、線型性の高いアクチュエーター、赤外線センサーなどへの応用が考えられる。

これまで、散漫相転移の機構を説明するモデルについてはいくつかの説が提唱されている。Smolensky and Agranovskaya は極微細な領域での濃度揺らぎに起因しているという説を最初に提唱した²⁾。また、Viehland 等は分極を磁性体のスピンの例えてスピングラスの機構で説明し

ている³⁾。その他にもペロブスカイト構造の B サイトを占めるイオンの配列の規則-不規則性が原因であるとした説もある⁴⁾。実験的にも回折実験や誘電率の温度周波数依存性などからいろいろなアプローチがなされているが、これまでのところどの説が正しいか実証される段階には至っていない。筆者はこれまで、強誘電特性と物質中の原子の短範囲規則性を調べるのに強力な手段であるメスバウアー分光法を用いて散漫相転移の機構を調べている。本稿ではこれまでに得られている結果の一部を紹介したい。

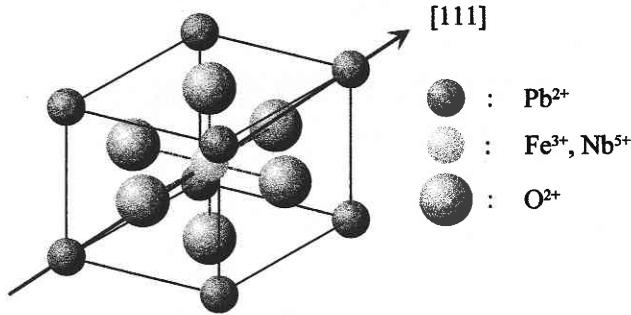
2. 実験方法

2.1 試料

試料はペロブスカイト型結晶構造を持つ Pb (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ (PFN) を選んだ。その主たる理由は、メスバウアー分光法を用いるため、Fe か Sn を含んでいなければならないためである。これまでに知られている強誘電体一般を調べてみると、Fe を含んだ物は少ないことがわかった。ペロブスカイト構造を持つ強誘電体では Fe のような遷移金属は体心中心位置である B サイトを占めるが、これまで見つかっている強誘電体では B サイトの金属イオンは +4 価、+5 価のいずれかである。Fe はペロブスカイト型の酸化物では多くの場合 +3 価になっている。従ってペロブスカイト構造中に Fe 原子が存在するためには、Fe が B サイトを +5 価の金属イオンと共に 50% ずつ占めるか、+6 価以上のイオンと適当な比率で共存するしかない。そのような制約条件の下で、さらに相転移温度が適当な物質は非常に限られていて、その結果上記の化合物を選んだ。PFN は Fig. 1 に示すようにペロブスカイト型構造の A サイトを Pb²⁺ イオンが、B サイトを Fe³⁺ と Nb⁵⁺ イオンが半分ずつ占める構造を持つ。低温相の強誘電相では菱面体晶で分極は [111] 方向である。高温相の常誘電相では立方晶である。相転移温度は 90°C 近辺である。

試料の形態はセラミックスで以下の手順で作製した。純

*東京大学生産技術研究所 第4部

Fig. 1 Crystalline structure of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ferroelectric.

度 99.9% 以上の PbO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 の原料粉末を混合した後、圧力 20 kgf/cm^2 のもとで直径 2 cm 、厚さ約 5 mm のペレットを作って 900°C 、 2 h の仮焼を行った。その後ペレットを粉碎、混合した後、圧力 100 kgf/cm^2 のもとで直径 2 cm 厚さ約 5 mm のペレットを作って 1200°C 、 2 h の焼結を行った。なお、仮焼、焼結ともに鉛あるいは酸素欠損の導入を防ぐために PbO 雰囲気中で行った。試料がペロプスカイト単相であることは粉末 X 線回折法により確認した。電気的特性を調べる試料は作製したペレットから厚さ約 1 mm の板を切り出して両面を研磨して電極として Pt を蒸着した。メスbauerアスペクトル測定の際、 Pb は Fe のメスbauer効果を測定する際に γ 線を吸収するため、試料の厚さを制御する必要がある。本研究ではペレットを粉碎して粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒を選別して厚さが $30 \mu\text{m}$ になるように粒を積み重ねた。

2.2 強誘電特性の測定

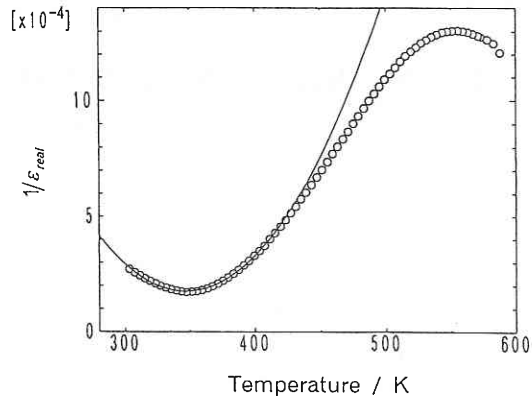
誘電率の温度依存性は Hewlett-Packard 社製の HP4192 A 型インピーダンスアナライザを用いた。電気分極-電場ヒステリシスループは Sawyer-Tower 回路を用いて $\pm 1 \text{ kV}$ の電圧を三角波として印加して測定した。

2.3 メスbauer分光測定

メスbauerアスペクトルの測定には透過法を用いた。スペクトルの速度較正には $\alpha \text{ Fe}$ を用いた。

3. 実験結果および考察

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の誘電率の逆数の温度依存性を Fig. 2 に示す。相転移温度近傍で誘電率の逆数が温度に対して 2 次関数的な依存性を示していて相転移が散漫相転移であることがわかる。通常の強誘電体のキュリー点に対応する誘電率のピーク温度は 1 MHz の周波数では 358 K である。Fig. 3 にピーク温度より低温側及び高温側で測定した電気分極-電場ヒステリシスループを示す。ヒステリシスループは昇温していくに従い小さくなって行くが、ピーク温度以上でもまだ消えずに 473 K までは残っている。これはピ

Fig. 2 Temperature dependence of reciprocal of the dielectric constant measured at 1 kHz .

ーク温度より高温側でも試料中で電気分極が存在していることを示している。

この現象は 2 通りに解釈ができる。まず、試料全体にわたって分極が残っているが、温度の上昇とともに各分極が小さくなっていくために全体の分極が減少しているという説である。もう一つは局所的に分極がなくなって分極のあるところとないたところが共存しているため全体の分極が減少しているという説である。これらのいずれがより妥当であるかを調べるためには物質中の原子レベルでの短範囲規則性の変化を調べるのが有効な手段である。本研究では数原子レベルでの局所構造を調べるのに有効な手段であるメスbauer分光法を用いてこの変化を調べた。

温度を変えて測定したメスbauerアスペクトルの代表例を Fig. 4 に示す。スペクトルの脇にそれぞれ測定温度が示してある。 200 K はピーク温度より十分低く、試料は完全な強誘電状態になっている。 358 K はピーク温度である。 473 K はピーク温度より十分高く、試料は完全な常誘電相になっている。強誘電相ではスペクトルは 1 組の Double Peak である。これは、PFN の結晶が菱面体晶であるため、 Fe が存在するペロプスカイト構造の B サイトでの対称性が崩れているためである。また、ピーク温度においても Double Peak の単一成分である。一方、完全な常誘電相である 473 K では、結晶構造が立方晶であるから、対称性は保たれており、Single Peak が主要な成分になると期待されたが、測定した結果、Single Peak も現れてはいるが、主要な成分は Double Peak である。この原因は隣接する B サイトに存在する原子の種類の違いによる。

ある B サイトに存在する Fe 原子に隣接する B サイトに Fe , Nb 原子が配位する方法を Fig. 5 に示す。 Fe , Nb がランダムに分布すると仮定した場合のその局所構造が存在する確率とその Fe 原子に対応するスペクトルの形状も示し

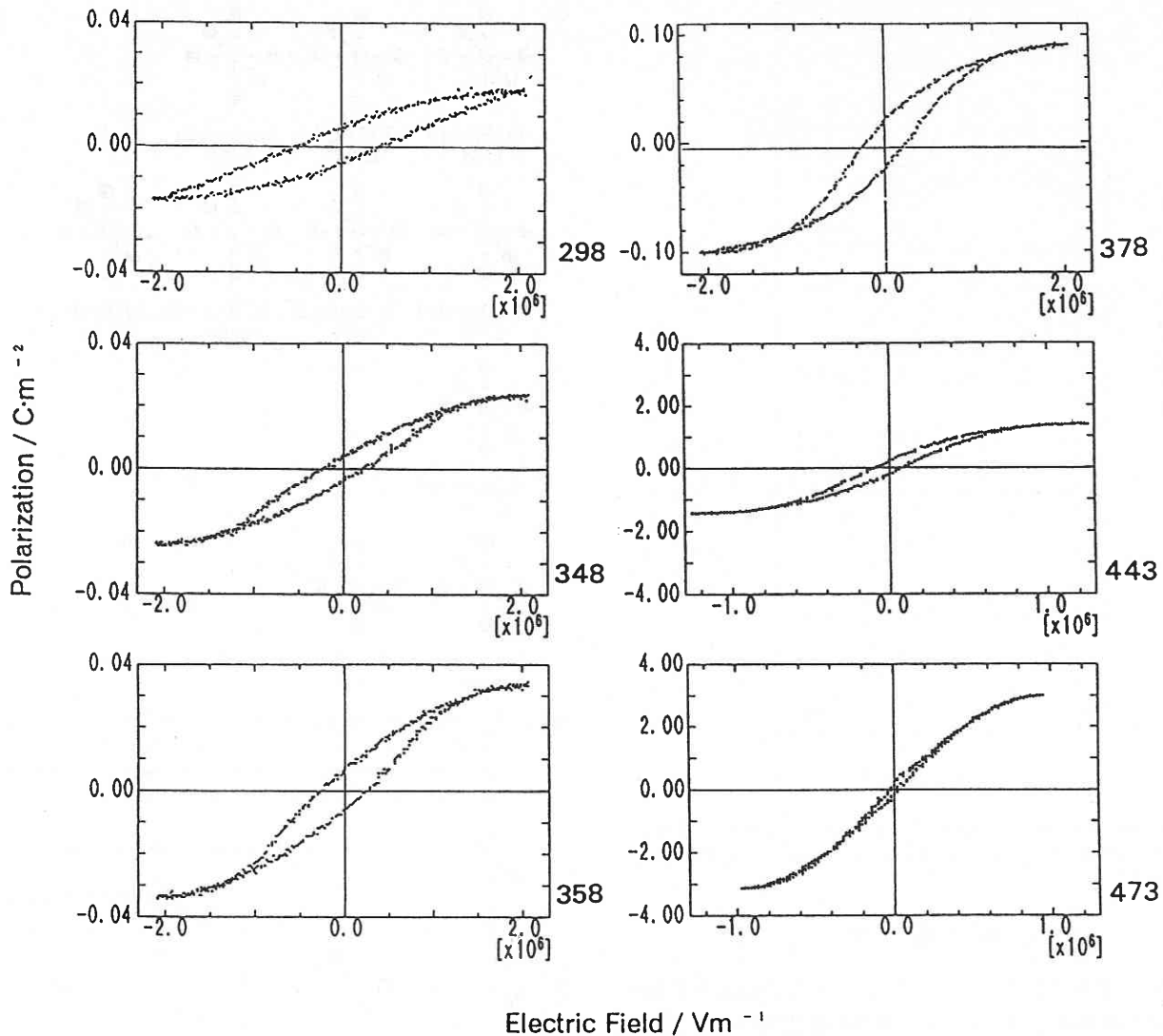


Fig. 3 Polarization-electric field hysteresis loops measured at different temperatures.

である。(a) ~ (c) の Single は Single Peak に、(d) ~ (g) の Double1, (h) の Double2, (i), (j) の Double3 はそれぞれ分裂幅の異なる Double Peak を示しており、この順に幅が大きくなる。Fe, Nb が B サイトにランダムに分布していると仮定すると、Single Peak の成分比は $10/64 = 0.16$ になるはずである。

Fig. 6 に測定温度に対する Single Peak の比率の依存性を示す。完全に常誘電相になっている 500 K においても Single Peak の比率が 0.16 を下回っているのがわかる。これより、PFN の B サイト上では Fe, Nb がランダムに分布していないことがわかる。また、Fe と Nb が同じ個数だけ存在することより、規則相を作るとすると、Fig. 5 の (c) の構造を取るはずで、Single Peak の成分が増加するはずで

ある。従って、Fe と Nb は数単位胞レベルで局所的に濃度揺らぎを持っていてクラスターを形成していると考えられる。ただし、現時点では Fig. 5 の (d) ~ (j) のどの局所構造が優先的に存在しているかは不明である。

以上の結果より、散漫相転移の機構としてペロブスカイト構造の B サイトを占める Fe, Nb の局所的濃度揺らぎが考えられる。通常の強誘電-常誘電相転移に際しては相全体がマクロ的、集団現象的に強誘電相と常誘電相の間で転移するが、リラクサー型強誘電体では局所的に濃度の異なるクラスター毎にそのクラスターの B サイトを占める Fe, Nb の濃度に依存した温度で相転移をすると考えられる。そのため、試料全体で見た場合、広い温度範囲にわたって相転移が連続的に起きているように見える。

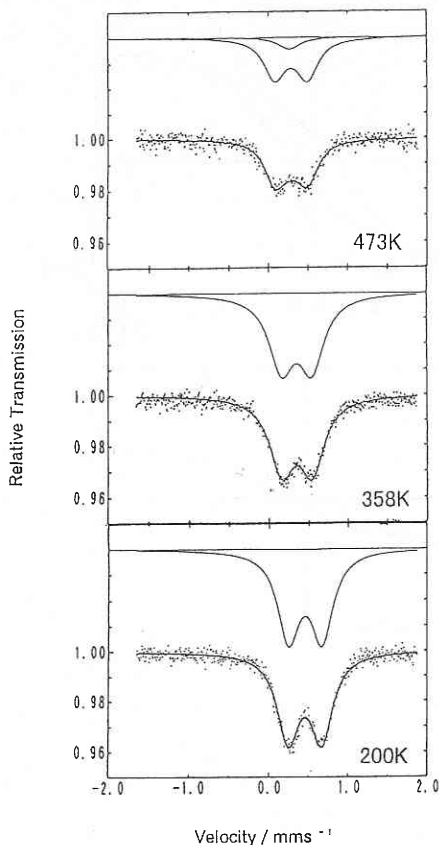


Fig. 4 Mössbauer spectra measured at ferroelectric phase (200 K), transition temperature (358 K) and paraelectric phase (473 K).

4. 最 後 に

ここまで述べてきたように、リラクサー型強誘電体の散漫相転移の機構は数原子レベルの局所的な濃度揺らぎによることが示唆された。この結果はこれまで散漫相転移の機構を調べるのに良く用いられてきた回折実験では観測不可能な数単位胞レベルの濃度揺らぎの存在をメスbauer分光法で見つけたことにより得られた。

(1997年12月25日受理)

参 考 文 献

- 1) L. E. Cross: *Ferroelectrics*, 1987 (76) pp. 241-267.
- 2) G. A. Smolensky and A. I. Agranovskaya: *Soviet Physics Solid State*, 1959 (1) pp. 1429-1437.
- 3) D. Viehland, S. J. Jang and L. E. Cross: *J. Appl. Phys.*, 1990 (68) pp. 2916-2921.
- 4) C. G. F. Stenger, F. L. Scholtem and A. J. Burggraaf: *Solid State Commun.*, 1979 (32) pp. 989-992.

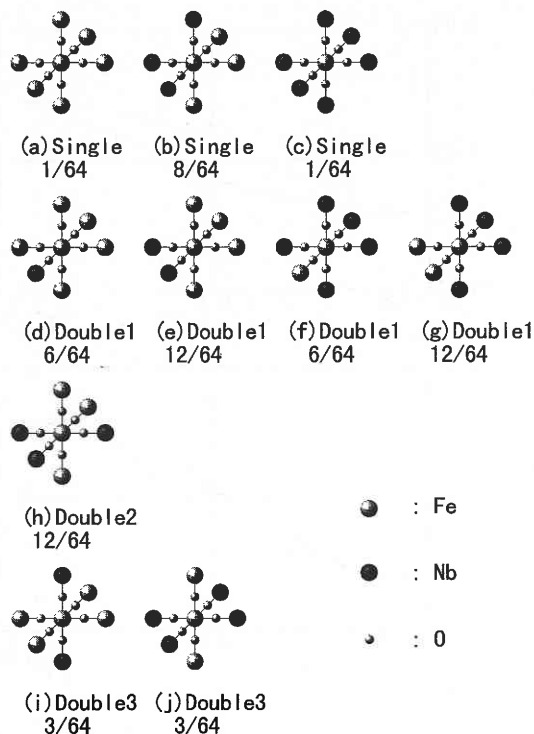


Fig. 5 Possible local configurations of Fe and Nb atoms around a Fe ion on a B site of a perovskite structure. Values of existence ratio assuming a random distribution together with shapes of corresponding Mössbauer spectra are listed.

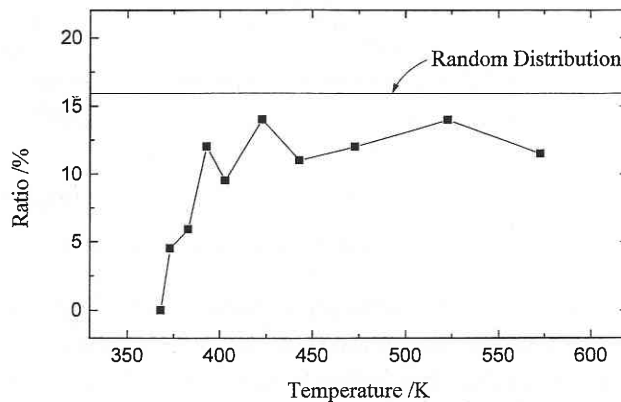


Fig. 6 Temperature dependence of ratio of the single peak component.