

希土類, Nb 置換 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系強誘電体における 強誘電特性と平均・局所, 電子構造の関係

Relationship between ferroelectric properties, average, local and
electronic structures for rare earth and Nb substituted $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ system

東理大理工 ○田村 拓也, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Science, T. Tamura, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto

E-mail: j7213646@ed.noda.tus.ac.jp

1. 緒言 当研究室ではペロブスカイト型強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ に着目し、これまで Pb サイトに RE を、Zr, Ti サイトに Nb をそれぞれ置換させ、その置換量による強誘電特性の違いなどを報告してきた^{1,2)}。本研究では、Zr/Ti 比が Ti リッチの組成において $\text{RE}(=\text{La}, \text{Nd})$ と Nb を置換した $(\text{Pb}_{0.97}\text{RE}_{0.03})(\text{Zr}_{0.32}\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.03})_{(1-0.03/4)}\text{O}_3$ を合成し、置換種の違いによる強誘電特性の変化を検討した。また、結晶構造解析から強誘電特性と平均・局所構造、電子構造の関係について明らかにすることを目的とした。

2. 方法 PbSiO_3 を 2mol% 添加した RE, Nb 置換 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})_{(1-0.03/4)}\text{O}_3$ (RE=La, Nd) は固相法により合成した。各試料について粉末 X 線回折測定により相の同定および格子定数を算出した。また、アルキメデス法より相対密度を求め、SEM(S-2600N)による断面形態の観察から試料の焼結性を評価した。強誘電特性については強誘電体テスター(TF2000)を用いてヒステリシス測定を、LCR メーター(HP4284A)を用いて誘電率測定を行った。SPRING-8(BL02B2)で測定した放射光 X 線回折結果を Rietveld 法(RIETAN-FP)および MEM(Dynsomnia)により、それぞれ結晶構造と電子密度分布について解析し、強誘電特性との関係を検討した。さらに、粉末中性子回折(HIPPO, LANSCE)を行い、Rietveld 法(GSAS)および PDF 解析(PDFgetN, PDFFIT)により平均・局所構造解析を行った。

3. 結果 粉末 X 線回折より、各試料は正方晶 PZT の空間群 $P4mm$ で帰属された。格子定数と各元素のイオン半径の関係から、置換していると考えられた。相対密度測定と SEM 観察から、RE や Nb を置換することによる試料の緻密化を確認した。RE や Nb の置換により残留分極が向上し、特に Nb 置換により強誘電特性の顕著な改善が見られた。誘電率測定においては、RE, Nb を置換することでキュリー温度 T_c が減少した。

これらの試料について放射光 X 線回折を用いて Rietveld 解析を行った結果、 $(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{-O}_6$ 八面体歪みが RE, Nb 置換により緩和した。このことから、結晶格子歪みの緩和が T_c の低下に影響していることが示唆される。MEM による電子密度分布の解析結果から、 $(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{-O}$ 間の電子密度が高くなるにつれて結合距離が短くなる傾向が見られた。粉末中性子全散乱測定により得られた PDF データを Fig.1 に示す。これより、Nd を置換することで Pb-O, Pb-Pb 結合において変化が見られたため、置換により局所的な構造の変化が示唆される。この変化について検討するために、各種構造モデルを仮定し局所構造に関するより詳細な検討も行った。

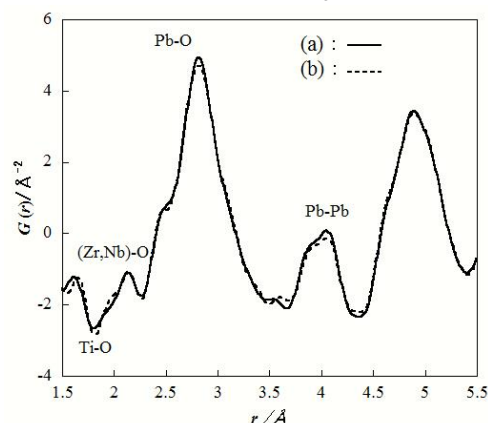


Fig.1 $G(r)$ of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_{0.32}\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.03})_{(1-x/4)}\text{O}_3$.

(a) $x=0$, (b) $x=0.03$

1) 井手本 康, 溝口 拓馬, 北村 尚斗, 粉体および粉末冶金, **58**, 703(2012).

2) N. Kitamura, T. Mizoguchi, T. Itoh, Y. Idemoto, *J. Solid State Chem.*, **210**, 275(2014).