

リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ におけるBサイトイオン配列秩序と強誘電ナノ領域形成

守屋 映祐^a, 横林 裕介^a, 橋 信^a, 川路 均^a, 阿竹 徹^a,
青柳 忍^b, 黒岩 芳弘^c, 澤田 昭勝^c

^a東京工業大学・応用セラミックス研究所, ^b高輝度光科学研究センター, ^c岡山大学・理学部

目的及び背景

鉛含有複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')$ O_3 の中には、巨大圧電効果、巨大誘電率およびガラスに類似の誘電分散を示すものが存在し、リラクサーと呼ばれている。近年、これらの物性発現には常誘電マトリックス中における強誘電ナノ領域の形成が密接に関連していることが明らかとなってきた。このうち B' 、 B'' が1:2でサイトを占有する $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 型の誘電体には、低温でもBサイトの配列に長距離秩序を持たず、強誘電相転移も示さない典型的なリラクサーである $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ が知られている。一方、 B' 、 B'' が1:1でサイトを占有する $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ 型の誘電体には、Bサイト配列の長距離的な配列秩序度を熱処理により制御することが可能なものが存在し、高秩序度の試料が通常の強誘電的性質を示すのに対して低秩序度のものはリラクサー的性質を示すことが知られている。我々はこのうち $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST)に着目し、比熱および誘電率測定を中心に研究を行ってきた。高秩序度のPSTでは、室温付近で強誘電相転移に起因する明確な比熱異常が観測されるが、秩序度が減少するにつれて比熱異常のピークは低温側へシフトするとともに異常そのものも小さくなり、最終的には消失したかのように見える(図1)。これらの系では常誘電相は立方晶系、強誘電相は菱面体晶系に属することがわかっているが、菱面体晶相の軸角は 90° に極めて近く、実験室レベルの装置では回折線のsplitを観測できない。またB

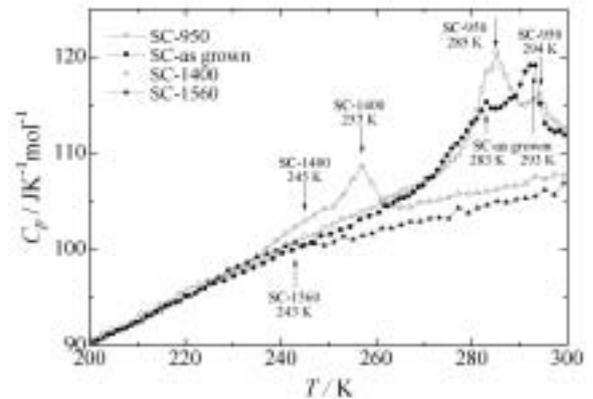


図1. 異なるBサイトイオン配列秩序度を有するPST単結晶の相転移付近における比熱。SC-950は950°Cで110時間アニール、SC-as grownは未処理、SC-1400は1400°Cで1時間アニール後、液体窒素温度までクエンチ、SC-1560は1560°Cで20分アニール後液体窒素温度までクエンチした試料。

サイトイオン配列秩序度や秩序ドメインのサイズに関する知見は超格子反射の強度および半値幅から得られるが、こちらにも精密な解析のためには放射光を用いた質のよい粉末X線回折データが不可欠である。また、これまで高秩序度PSTの強誘電相転移は立方晶から菱面体晶への単純な構造相転移であると考えられてきたが、我々は比熱測定の結果から高秩序度PSTでは相転移が2段階で進行し、比熱異常は強誘電相転移点を中心とする広い温度範囲にわたって存在すること、また2段階転移に応じた特異な過冷却現象を示すことなどを見出しており、何らかの中間相が存在する可能性を構造的な手法により探ることは重要である。

実験方法

単結晶PST試料を自己フラックス法により作製した。as-grown結晶はBサイトの秩序化が進んでおり、強誘電性を示した (F-PST)。また得られた試料を一旦1830 K迄加熱し、クエンチすることでリラクサー的挙動を示す試料を得た (R-PST)。これらの試料をアルミナ乳鉢を用いて微細粉末にし、内径 0.1 mm のガラスキャピラリー中に封入して放射光粉末X線回折実験を行った。粉末X線回折パターンはBL02B2ビームラインに設置されている巨大Debye-Scherrerカメラを用いて100 Kから400 Kの温度範囲で測定した。使用した入射X線の波長は0.4 Å および 1.0 Å である。

結果と考察

図2に1.0 Å で測定したF-PSTとR-PSTの(111)超格子反射および(200)基本反射の強度の比較を示す。R-PSTでは超格子反射はほとんど観測されず、Bサイトイオン配列の秩序化は部分的であると考えられる。一方、F-PSTでは明確な超格子反射が観測され、長距離秩序が形成されているものと考えられる。しかし、その線幅は非常にブロードであり、秩序化領域は小さく互いに逆位相境界で隔てられた微小ドメインを形成していると考えられる。またこれらの反射の強度は顕著な温度依存性を示さなかった。図3にはF-PSTおよびR-PSTの(222)基本反射の温度依存性を示す。F-PSTでは温度の低下とともに通常のX線回折では検知できないほど微妙な回折ピークの分裂が観測され、立方晶から菱面体晶へと構造相転移していることが明らかとなった。また、その変化は非常に広い温度範囲にわたって徐々に進行しており、比熱異常に対応している。一方、R-PSTでも明確な分裂は見られないが、温度の低下とともに低角側にショルダーが成長しており、菱面体晶の対称性を持つ強誘電領域が発達し

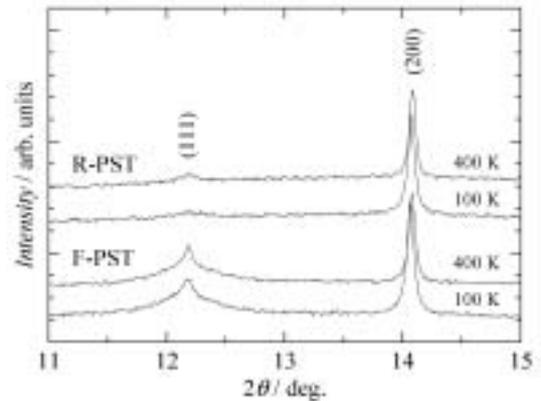


図2. F-PSTおよびR-PSTの(111)超格子および(200)基本反射の比較。

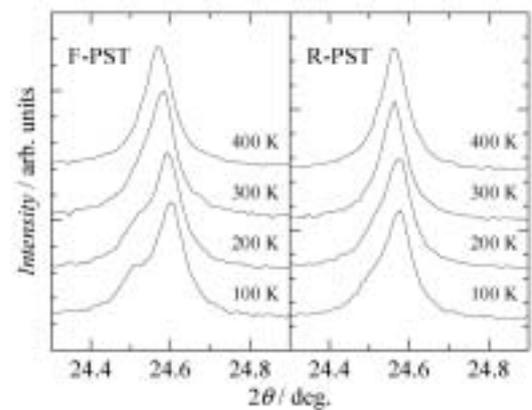


図3. F-PSTおよびR-PSTにおける(222)基本反射の温度依存性。

ていることが伺える。これはPMNやPMTにおける強誘電ナノ領域の成長に対応するものと考えられる。

今後の課題

現在のところ、Bサイトイオン配列の秩序ドメインや強誘電領域のサイズ、体積分率などに関する定量的解析が不十分であり、吸収率の小さな高エネルギーの0.4 Åの波長で測定した回折データのRietveld解析と合わせて解析が進行中である。

発表論文

- [1] 守屋映祐、川路均、東條壮男、阿竹徹、第14回日本MRS学術シンポジウム(口頭発表)