

## Nb 多量置換(Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub> 系圧電・光歪セラミックスの 結晶・電子構造解析

### Crystal and electronic structure analyses on highly Nb-substituted (Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub>-based piezoelectric and photostrictive ceramics

井手本 康<sup>a</sup>, 北村 尚斗<sup>a</sup>, 遠藤 裕章<sup>a</sup>, 熊谷 雄輔<sup>a</sup>, 伊藤 孝憲<sup>b</sup>

Yasushi Idemoto<sup>a</sup>, Naoto Kitamura<sup>a</sup>, Hiroaki Endo<sup>a</sup>, Yusuke Kumagai<sup>a</sup>, Takanori Itoh<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学 理工学部, <sup>b</sup>AGC セイミケミカル (株) FC 事業推進部

<sup>a</sup>Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

<sup>b</sup>FC Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

本研究では、圧電・光歪セラミックスとして着目されている (Pb,La) (Zr,Ti,Nb) O<sub>3</sub> [Zr:Ti=52:48 および 65:35] について、La と Nb の同時置換が結晶・電子構造に与える影響を明らかにすることを目的とし、放射光 X 線回折パターンを測定した。その結果、La 置換量が増えるにつれて Nb の固溶限が減少する傾向が見られた。また、La と Nb の置換量によらず、Zr:Ti が 52:48 の試料は正方晶 (空間群: *P4mm*)、65:35 の試料は菱面体晶 (空間群: *R3m*) の構造モデルで Rietveld 解析することにより良いフィッティングが得られた。精密化した構造パラメータから各試料における構造歪みを検討した結果、La・Nb 置換により歪みが緩和され、自発分極が減少することが明らかとなった。

キーワード: 圧電・光歪デバイス、XRD、Rietveld、MEM

#### 背景と研究目的:

Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> は優れた強誘電・圧電特性を示すため、不揮発性メモリーや圧電デバイス等に幅広く応用されているが、更なる特性改善を目的とした (Zr,Ti) サイトへの部分置換に関する研究は多く、当研究室でも Nb を置換することにより強誘電特性が向上することを明らかにしている[1]。一方、Pb サイトに関しても種々の置換が検討されているが、その中でも La を部分置換した (Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub> は、光起電力効果と圧電効果の相乗効果である光歪効果を示すため、光を機械的な変位に変換する新しいデバイスへの応用が期待されている。しかし、光照射による変位量が小さいため、実用化するためには (Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub> の (Zr,Ti) サイトへの部分置換による特性改善が必要不可欠である。また、他の強誘電体において、結晶・電子構造と強誘電・圧電特性には相関関係があることが知られているため[2]、(Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub> 系材料についても放射光 X 線回折による構造解析が期待されている。

そこで本研究では、Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> に La と Nb を同時置換した (Pb,La) (Zr,Ti,Nb) O<sub>3</sub> について放射光 X 線回折パターンを測定し、Rietveld・MEM 法に基づく構造解析を行った。これにより、圧電・光歪効果を結晶・電子構造の観点から検討することを目的とした。

## 実験：

各酸化物を出発物質とする固相法により La と Nb を同時置換した (Pb,La) (Zr,Ti,Nb) O<sub>3</sub> を合成した。なお、焼成時の Pb の揮発を抑制するため、Pb 雰囲気下で焼成した。また、多量 Nb 置換を行うため、既報に従って PbSiO<sub>3</sub> を微量添加した[1]。圧電・光歪特性の評価の一環として、同物質の強誘電特性を *P-E* ヒステリシスループ測定により検討し、LCR メーターを用いて誘電率とキュリー温度を測定した。これらの試料について結晶・電子構造を詳細に検討するため、放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 解析 (RIETAN-FP[3]) および MEM による電子密度分布解析 (PRIMA[4]) を行った。測定にはキャピラリーに充填した粉末を用い、大型デバイシェラーカメラを有する BL19B2 (SPRING-8) により測定波長 0.5 Å で実験を行った。さらに、得られた結晶構造パラメータをもとに、各試料について自発分極を算出した。

## 結果および考察：

Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> [Zr:Ti=52:48 および 65:35] について、La・Nb 同時置換における固溶限を検討した。その結果、Zr:Ti が 52:48 の試料では、La 置換量が 5mol% のときは 5mol% の Nb 置換が可能であったが、La 置換量を 7mol% に増やすと Nb の固溶限は 3mol% に減少した。Zr:Ti が 65 : 35 の試料においても同様に、La 置換量を増やすと Nb の固溶限が減少する傾向が見られた。また、強誘電特性を検討した結果、La・Nb 置換により残留分極は増加、抗電界は減少する傾向にあり、強誘電特性が改善することが明らかとなった。

このような電気特性の組成依存性と結晶・電子構造の関係を明らかにするため、放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析および MEM 解析を行った。その結果、La および Nb 置換量によらず、Zr:Ti が 52:48 のときは正方晶 (空間群：*P4mm*)、Zr:Ti が 65:35 のときは菱面体晶 (空間群：*R3m*) のモデルを適用することで、各 *R* 値とも低くなり、良いフィッティングが得られた (Fig. 1)。格子定数の変化から、Zr:Ti が 52:48 の試料では La 置換量が多くなるにつれて正方晶から立方晶に近づくことが明らかとなった。さらに、同試料の結晶構造パラメータから算出した *c* 軸方向の自発分極を Table 1 に示す。また、Fig. 2 に各元素の原子位置を、Fig. 3 にこれらの元素の自発分極への寄与を横軸に示したグラフを示す。これらの結果より、La・Nb 置換は酸素の原子位置に大きく影響し、置換量の増加により自発分極が減少する傾向にあることが分かった。このことと強誘電特性の変化を考慮すると、これらの置換は結晶中の歪みを緩和してしまうものの、電圧の印加により分極しやすくする効果があると考えられる。さらに、MEM により電子密度分布を検討した結果、(Zr,Ti,Nb)-O 間の結合に顕著な違いが見られた。

## 今後の課題：

今後、MPF (MEM-based pattern fitting) 解析を行うことで、より精度の高い結晶・電子構造解析を行っていく。また、各サイトの置換量だけでなく、置換種の影響を明らかにすることも重要であるため、(Pb,Ln) (Zr,Ti,M) O<sub>3</sub> [Ln: 希土類, M: Mo,W]系に拡張した研究も視野に入れている。

## 参考文献：

- [1] Y. Idemoto, et al., *Material Technology*, **26**, 73 (2008).
- [2] Y. Idemoto, et al., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57**, 191 (2010).
- [3] F. Izumi, et al., *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] F. Izumi, et al. *Mater. Sci. Forum.*, **378-381**, 59 (2001).

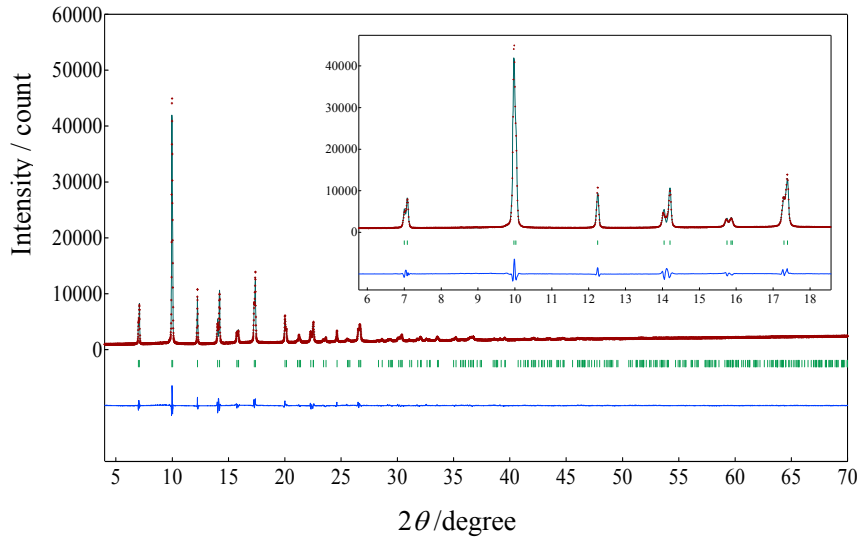


Fig. 1 Rietveld refinement patterns of  $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{Nb}_5\text{O}_3$  (S. G.;  $P4mm$ ).

Dotted marks show observed intensities, and a solid line represents calculated intensities. The vertical lines below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities.

$R$ -factors:  $R_{\text{wp}}=3.66\%$ ,  $R_{\text{p}}=2.10\%$ ,  $R_{\text{I}}=3.70\%$ ,  $R_{\text{F}}=1.60\%$

Lattice constants:  $a=0.404232$  (7) nm,  $c=0.408196$  (8) nm

Table 1. Total spontaneous polarizations along the  $c$ -axis.

Sample	$P_{\text{s}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
$\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	58.2
$\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	43.4
$\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$	38.7
$\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$	39.4

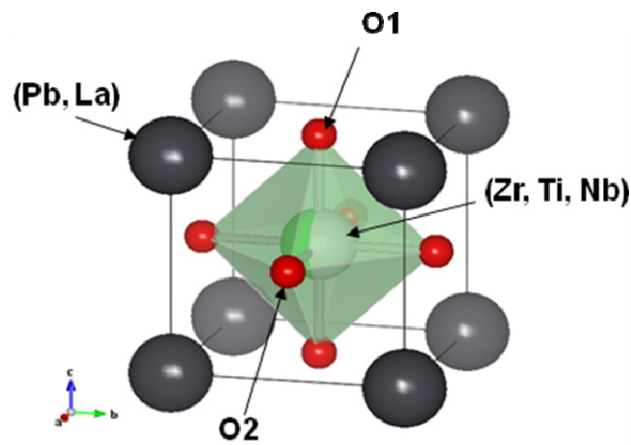


Fig. 2 Crystal structure of  $(\text{Pb,Lu}) (\text{Zr,Ti,Nb}) \text{O}_3$  (S. G.;  $P4mm$ ).

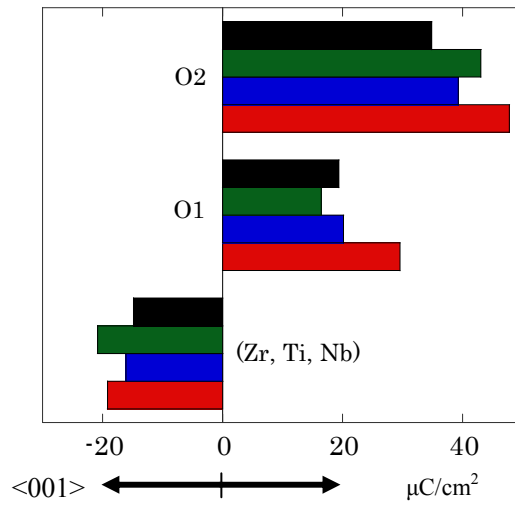


Fig. 3 A contribution of each ion to the total spontaneous ferroelectric polarization.

Red bar:  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ , Blue bar:  $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ,

Green bar:  $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ , Black bar:  $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ .