

ペロブスカイト型および関連する金属複酸化物の構造と振動スペクトル

(埼玉大理・埼玉大総分析セ・東北大金研)

○福本泰弘，鈴木暁，齋藤英樹，森岡義幸，宍戸統悦

【序】 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN と略す) や $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN と略す) などに代表されるリラクサー強誘電体と呼ばれる一群のペロブスカイト型複酸化物は，通常の強誘電体のような特定の温度での明確な強誘電性相転移を示さずに広い温度範囲で高い誘電率をもつことから応用と理学の両面から広い関心をもたれている物質群である．PMN は，ラマン分光による研究も数多く行なわれていて本来ラマン活性振動を持たない立方ペロブスカイト構造であるにもかかわらず明瞭なラマンバンドが観測されることやX線回折において超格子反射が観測されることから，長周期構造を持つことが示されている．しかし多くの研究報告がなされているがその長周期構造の実体は明確ではない．また高压下ではラマンバンドが変化することから高压下での構造変化についても議論されている．これらの物質は合成の段階にも問題があり，合成条件によっては副生成物であるリラクサー強誘電性を示さないパイロクロア型結晶が生じてしまい，粉末，単結晶いずれの場合も純粋なペロブスカイト型結晶を得ることは難しい．このことから純粋なペロブスカイト型結晶を得るための研究が数多くなされている．

本研究では代表的リラクサー強誘電体である PMN と，相転移温度が PMN に比べ高温側に存在する PFN の単結晶および粉末を合成し，X線回折にて構造を調べ，ラマン分光測定を行なった．測定は常圧に加えて高压条件下でも行った．ラマンスペクトルについて振動解析も行なった．またパイロクロア型結晶も得られたので，わずかな条件の違いによって性質が異なってしまうパイロクロア型結晶についても比較の対象としてラマン分光測定を行なった．

【実験】単結晶試料は融剤法により合成し，粉末試料は固相反応法によって合成した．固相反応法は次の2通りの方法で行った．第一の方法は3種の原料酸化物 PbO ， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， Nb_2O_5 を混ぜ合わせてすり潰し，300 °C で数日間焼成した後に焼結させる Jenhi らの方法¹⁾，第二の方法は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， Nb_2O_5 を混ぜ合わせて 1000 °C 以上で焼成し，そのあと PbO を加えてすり潰して焼結させる Ananta らの方法²⁾である．粉末試料は，イメージング・プレート型X線回折計(MAC SCIENCE DIP-3000, $\text{MoK}\alpha$)を用いて粉末X線回折パターンを測定し構造を確認した．高压の発生にはラマン測定には Mao-Bell 型，X線回折にはクランプ型ダイヤモンドアンビルセルを用いた．ガスケットはステンレス製板を用い，圧力媒体はメタノール：エタノール＝4：1 混合液を使用し，圧力測定はルビー蛍光法で行った．ラマン散乱の測定は 441.6 nm の He-Cd レーザー光と，488.0 nm，514.5 nm の Ar⁺イオンレーザー光を光源とし，LN-CCD 検出器付の分光器を用いて行った．PMN の単結晶試料については Z(XX)Y と Z(XY)Z についての偏光ラマンの測定も行なった．格子力学計算は剛体イオン・中心力モデルにて行った．このモデルではイオン間相互作用ポテンシャルとして次の形を仮定した：

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left[\frac{a_{ij} - r_{ij}}{b_{ij}}\right]$$

ここで $U_{ij}(r_{ij})$ は，距離 r_{ij} にある i および j 種イオン間の位置エネルギーである．右辺第一項のクーロンポテンシャルにおけるイオン電荷の係数 z ，および右辺第二項の Born 型の反発ポテンシャルにおける a_{ij} と b_{ij} をパラメータとして扱い，調和近似の下で波数ベクトル $\mathbf{k}=0$ の格子振動数を計算した．

【結果と考察】合成した各試料についてX線回折にて立方ペロブスカイト型、またはパイロクロア型であることを確認した。PFN 粉末合成は Jenhi らの方法を主に行い、温度や焼結時間を変えて合成を試みた。その結果 800~850 °Cで焼結させるとある程度パイロクロア型が混じるものの、主にペロブスカイト型結晶が得られることが確認でき、それを超える温度で長時間焼結させるとパイロクロア型結晶が優勢になってくることが確認された。また Ananta らによる合成法で PFN 粉末を合成したところ、若干色の異なるものが得られた。試料これに関連する、合成経路の違いによって性質が異なるという報告がある。Gao らは、我々と同様の二通りの合成方法で PFN を合成したところ、最終的な PFN のラマンバンドが異なると報告している³⁾。この興味深い現象についても研究を進めている。

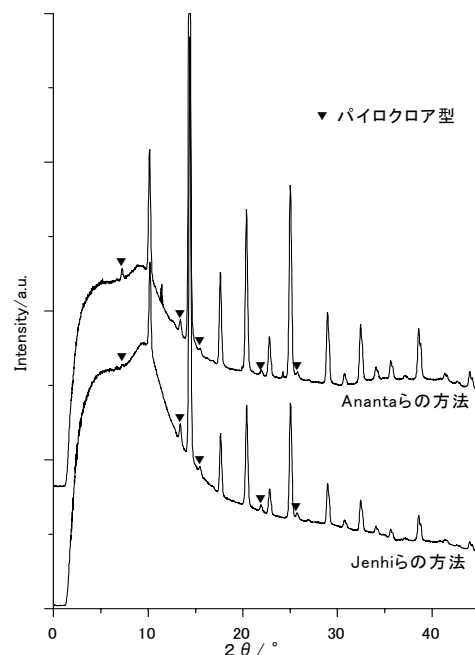


図1 2通りの合成方法によるPFN 粉末X線回折の比較

PMN の長周期構造は Mg^{2+} と Nb^{5+} の規則的配列によるものとされ、これまでに 1:2 モデル(I), 1:1 モデル(II), 2:1 モデル(III)という三種のモデルが提案されてきた。I は Mg^{2+} と Nb^{5+} が完全に秩序化した構造で三方晶系となる。II は Siny らにより提唱されたもので $[\text{Pb}^{2+}(\text{Mg}_{1/2}^{2+}\text{Nb}_{1/2}^{5+})\text{O}_3]^{-1/2}$ なる組成のドメインを仮定する⁴⁾。このドメイン内では $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+}=1$ と化学量論比より Mg^{2+} が過剰である。この不均衡は Mg^{2+} の過少な残りのドメインの存在によって補償される。III の構造は $\text{Pb}[(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3$ という組成で表され、二種のサイトを考える。これは、一方のサイトは Mg^{2+} と Nb^{5+} が 2:1 の割合でランダムに占め、他方は Nb^{5+} が占めるとするものである。

モデル I はX線回折の結果と一致しない。モデル II, III は共に面心立方格子であり空間群は $Fm\bar{3}m$ であるが、II はドメインの単位胞内で電気的中性が保たれていない。そのため II はクーロン斥力によって格子力学的に不安定な構造である。これら三種のモデルに関する格子力学計算の結果を常圧下の偏光ラマンスペクトルと対比したものを図2に示す。600 cm^{-1} 付近と 300 cm^{-1} 付近の幅広いバンドは並進対称性の崩れによって誘起されたものと考えられることから、これらを除外すると III が実測スペクトルを反映している様に見える。また高压ラマン測定の結果、スペクトルは高压下では単純化する。これは構造の秩序化が進むことを示唆しているが、圧力によって II のイオン位置の交換が起こることは考えにくい。

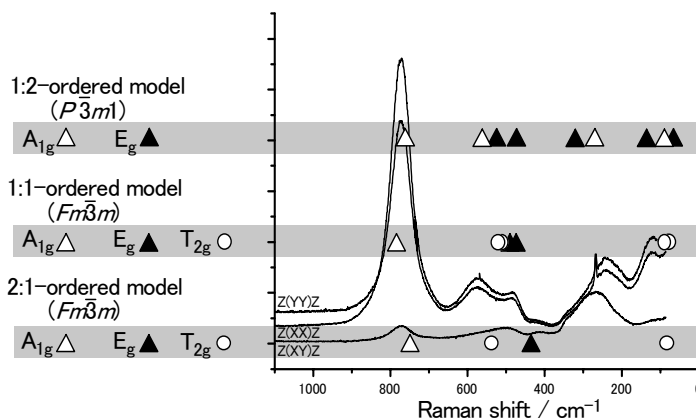


図2 剛体イオンー中心力モデルによる格子力学計

【文献】1) M. Jenhi et al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **t. 35**, 221-230 (1998).

2) S. Ananta et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 155-163 (1999).

3) X. Gao et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [3], 565-572 (2002).

4) I. G. Siny and R. S. Katiyar., *Ferroelectrics.*, **307**, 206-207(1998).