

京都大学化学研究所 D3 岡 研吾

課題番号：2009B1698

利用ビームライン：BL02B2

課題名：非鉛圧電体 $\text{BiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ の精密構造解析

目的及び研究背景

代表的な圧電材料である $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT) は、Ti リッチな領域での正方晶相と Zr リッチな領域の菱面体晶相が相図上で接するモルフォトロピック相境界 (MPB) を持つために、大きな圧電特性を示す。これは、MPB 組成では結晶構造が単斜晶であり、分極方向がちょうど正方晶の $\langle 001 \rangle$ 方向と菱面体晶の $\langle 111 \rangle$ の間をフレキシブルに動けるためであると解釈されている。PZT では、固溶相図中における $x = 0.53$ 近傍にて正方晶相と菱面体晶相が接し、その領域が MPB である。しかし、PZT は非常に有用な圧電材料ではあるが、生体毒性を持つ鉛を組成に含んでいる問題がある。現在、環境保護の観点から RoHS 指令のように鉛を含む材料の使用を規制されるようになっており、PZT に置き換わる新しい非鉛の圧電材料の開発が強く求められている。

そこで PZT との類推から、同様の結晶構造を持つ正方晶の BiCoO_3 と菱面体晶の BiFeO_3 の固溶系が新しい非鉛の圧電体となる可能性に注目した。我々は、2007A のビームタイムにおいてビームライン BL02B2 で回折実験を行い、グループ内で発見した正方晶の BiCoO_3 と菱面体晶の BiFeO_3 が、PZT と同様の固溶体を形成することを見いだした[1]。しかもその相境界である $\text{BiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 近傍には、PZT と同様、ペロブスカイトの $\sqrt{2a} \times \sqrt{2a} \times a$ の単斜晶相が存在することを発見した。 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ として、室温で $x = 0.6$ までは正方晶、 $x = 0.8$ 以上は菱面体晶、そして $x = 0.7$ の試料は PZT の MPB 組成の低温相と同じ $\sqrt{2a} \times \sqrt{2a} \times a$ の単斜相構造[2]を持つことが明らかになった。放射光 X 線回折で決定した固溶体の組成-温度相図に示す(Fig.1)。

予備的なリートベルド解析で、PZT の MPB 相と同様、001 と 111 の間の方向に $132 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ もの強大な分極を持つことが示唆された。この分極の大きさは PZT の 2 倍以上に相当する。しかし、 $\text{BiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 組成の試料は変調構造が存在するため、構造解析は完了していなかった。そこで、 $\text{BiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ を中心に組成を細かく制御した試料について回折実験を本研究課題にて行った。

実験

$\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ は高圧合成法を用いて、原料 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 を金属組成比が化学量論的になるように混合し、酸化剤として KClO_4 を加え、4 GPa、1000°C の条件で 30 分加熱することにより合成した。完全な単斜晶相となる組成を見い

だすため、 $x = 0.63 \sim 0.73$ まで細かく組成を変化させた試料を合成した。

得られた粉末試料を内径 0.1 mm のガラスキャピラリーに詰め、SPring-8 BL02B2 ビームラインにて室温及び窒素吹きつけ冷却装置を用いた低温の回折パターンを測定した。測定波長は 0.42 \AA に設定し、得られた回折パターンは RIETAN-2000 プログラムを用いて解析した。

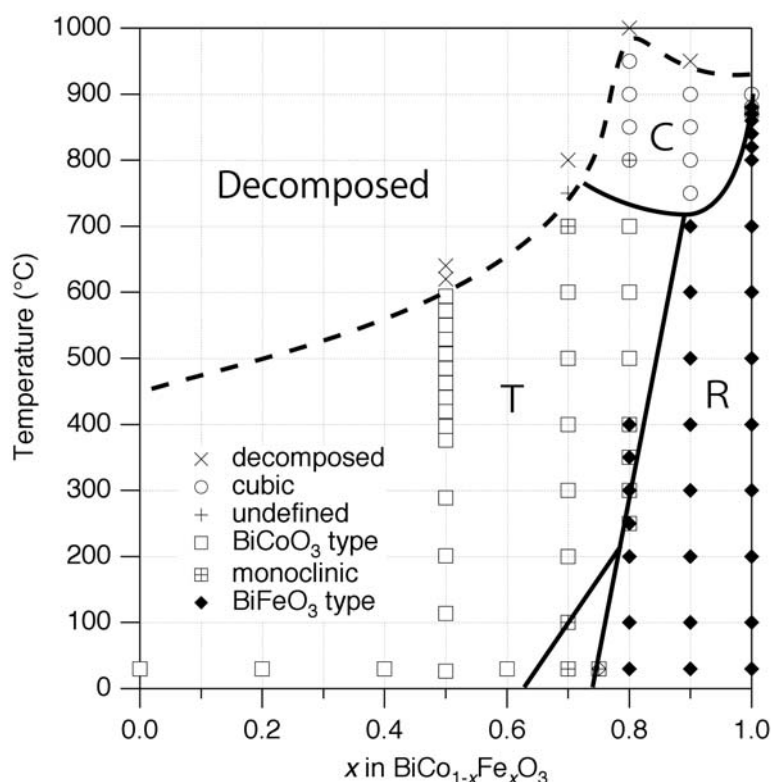


Fig. 1 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の温度-組成相図。T は正方晶、R は菱面体晶、C は立方晶を意味している[1]。

実験結果

$\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 固溶系における $x = 0.63 \sim 0.72$ まで細かく組成を変化させた室温での回折パターンを示す(Fig.2)。図中に示す指数に添えられた M, T, R は、それぞれ単斜晶相、正方晶相、菱面体晶相の由来の反射であることを意味している。また図中における BCFO70 などという表記は、 $x = 0.70$ の組成を示すというように、記述を省略したものである。 $x = 0.63$ では単斜晶 111,-111 反射と正方晶 101 反射が重なっているようなパターンが見られ、この組成では単斜晶相と正方晶相が混在していると考えられる。そこから置換量 x を大きくするにつれて、ピークは単斜晶 111,-111 反射の二つのみに変化していき、 $x = 0.70$ 程度でほぼ変化がなくなる。そして、さらに置換量を増やしていくと、 $x = 0.72$ 以上で菱面体晶相の反射が見られるようになった。以上の結果より、 $x = 0.70$ の組成が正方晶相

と菱面体晶相の接する MPB であり、単斜晶単相にもっとも近いと考えられる。

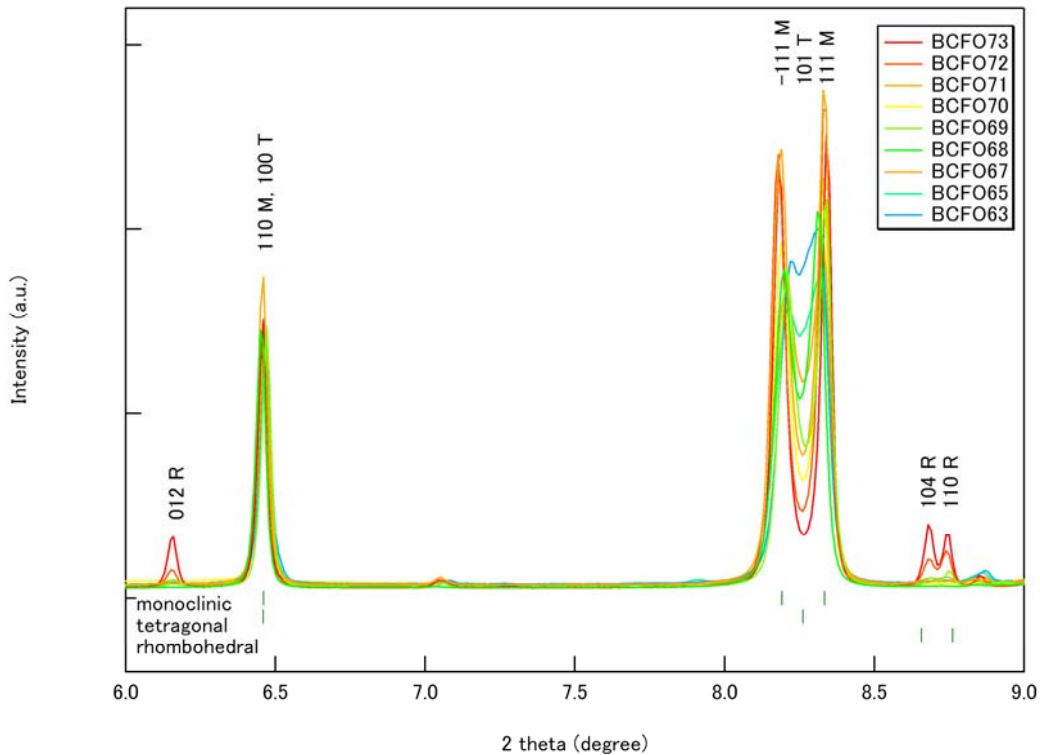


Fig. 2 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の室温放射光 X 線回折パターン組成依存性。反射指数に添えられた添え字 M,T,R はそれぞれ単斜晶、正方晶、菱面体晶相由来の反射を意味している。

先の実験結果より、 $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ がもっとも単斜晶単相に近いということがわかった。よって、以下の室温および低温温度変化の実験はこの組成の試料を使用して行った。

まず、室温における放射光 X 線回折パターンの Rietveld 解析の結果を、Fig.3 および Table 1 に示す。構造解析は $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ と同じく、 C_m の対称性を仮定して行った。精密化した結晶構造を Fig. (inset) に示す。BCFO70 における菱面体晶相の重量分率はおよそ 3% と見積もられた。得られた構造パラメーターから、点電荷モデルで電気分極の大きさを計算したところ、 $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle -100 \rangle$ 方向に 5.1° 傾いた方向に $123 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値を持つことが分かった。この値は $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ について同様に計算し求めた値 $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の 2 倍以上もの大きな値となる[2]。これは BiCoO_3 に由来する c 軸方向の巨大な分極によると考えられる。

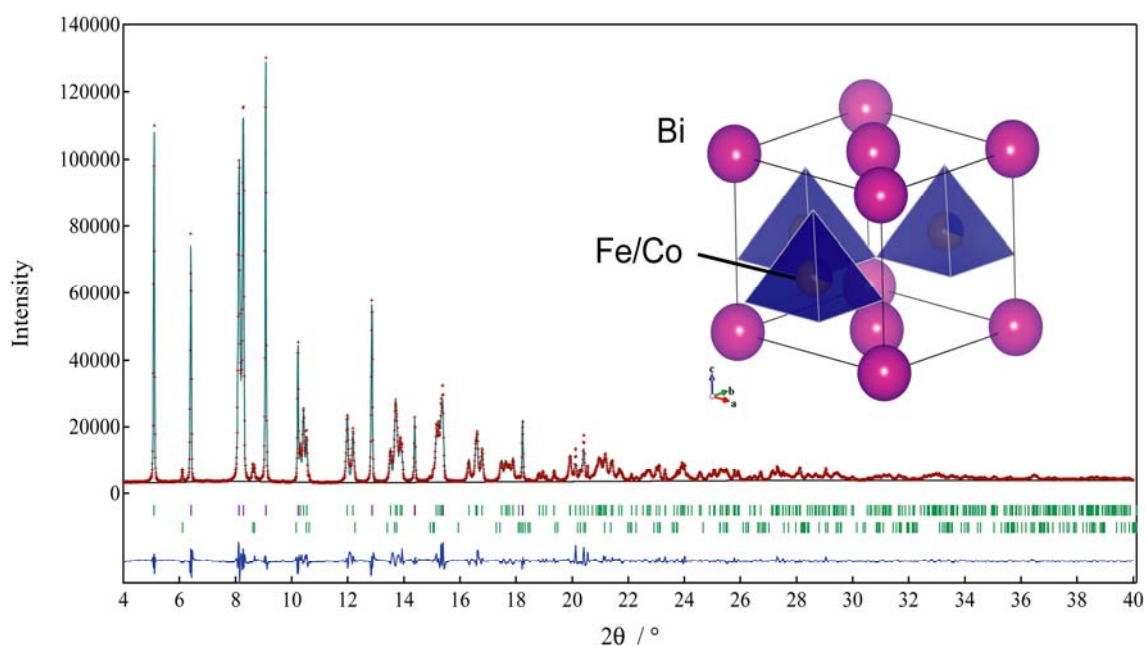


Fig. 3 BiCo_{0.30}Fe_{0.70}O₃の室温放射光 X 線回折パターンと Rietveld 解析の結果(波長 0.42292 Å)。inset は単斜晶の結晶構造。第二相として菱面体晶相を仮定。

Table 1. 最適化した BiCo_{0.30}Fe_{0.70}O₃ ($Z = 2$)の結晶構造パラメーター. Space Group Cm (No. 8), $a = 5.3038(3)$ Å, $b = 5.2998(3)$ Å, $c = 4.7103(3)$ Å, $\beta = 91.479(2)^\circ$, $V = 132.36(1)$ Å³, $R_{WP} = 6.63\%$, $R_1 = 2.10\%$.

Atom	Site	g	x	y	z	B (Å ²)
Bi1	2a	1	0	0	0	0.91(1)
Fe1	2a	0.7	0.532(1)	0	0.430(1)	0.64(9)
Co2	2a	0.3	0.534	0	0.430	0.64
O1	2a	1	0.533(6)	0	0.808(3)	4.8(6)
O2	4b	1	0.282(3)	0.254(4)	0.296(2)	2.4(3)

次に低温における単斜晶相の構造変化を調べた。相図より、高温では正方晶相が安定であるので、低温ではより単斜晶相が安定となることが期待される。得られた回折パターンの温度変化を Fig.4 に示す。回折パターンの低温温度変化を調べた結果、200 K 以下から、さらに構造相転移をすることがわかった。この構造相転移はPZTでは報告されていないBi(Co,Fe)O₃固溶系特有の振る舞いである。

ピークが分裂していることから、単斜晶よりさらに対称性が低い結晶構造になっていることが示唆された。90 K の温度の回折パターンを、三斜晶の空間群 P1 を仮定して、単斜晶相の結晶構造を元にリートベルト解析した結果、三斜晶

の格子定数 $a = 5.3094(5) \text{ \AA}$, $b = 5.3082(5) \text{ \AA}$, $c = 4.7056(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.369(6)^\circ$, $\beta = 91.457(6)^\circ$, $\gamma = 89.129(2)^\circ$ でピーク位置を再現することに成功した。Figure 4 中に、300 K のパターンに単斜晶の反射の指数、100 K のパターンに三斜晶での反射の指数を示してある。しかし、三斜晶を仮定したリートベルト解析ではピーク位置は再現できても、ピーク強度が合わないという問題があった。以上より、この低温相の結晶構造を決定するには、X線回折以外の情報が必要である。現在、この低温相の空間群を正しく決定するために電子線回折実験を行う準備を行っている。

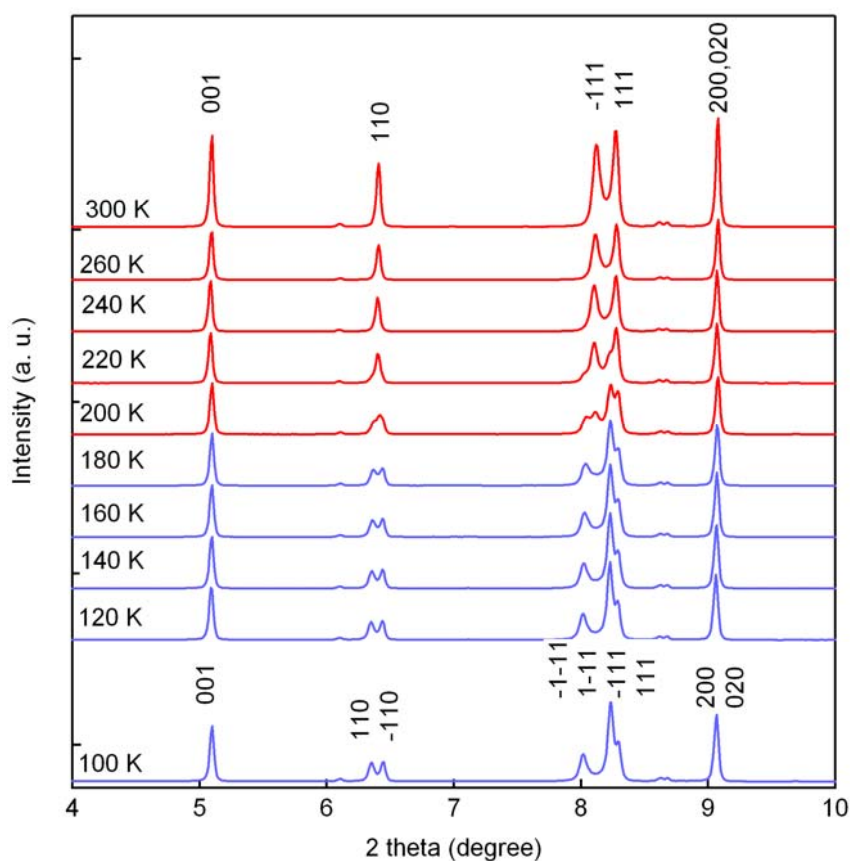


Fig. 3 $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ の放射光 X 線回折パターンの温度変化。300 K のパターンは単斜晶、100 K のパターンは三斜晶で指数付けした指数。

- [1] Azuma, M.; Niitaka, S.; Hayashi, N.; Oka, K.; Takano, M.; Funakubo, H.; Shimakawa, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 7579.
- [2] Noheda, B.; Gonzalo, J. A.; Cross, L. E.; Guo, R.; Park, S. E.; Cox, D. E.; Shirane, G. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8687.