

京都大学化学研究所 D3 岡 研吾

課題番号：2008B1750

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、 PbTiO_3 由来の正方晶相と PbZrO_3 由来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になり、分極方向が正方晶の 001 方向と菱面体晶の 111 方向の間で動けるからだ、として説明されている[1]。強誘電・圧電ペロブスカイトの探索は、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} など、 d 電子を持たないイオンが B サイトに配置した系に限定されてきた。しかし、 BiFeO_3 における大きな自発分極の発見は、その他の遷移金属イオンを含むビスマス・鉛ペロブスカイト探索の重要性を示唆している。

BiCoO_3 は高压合成で安定化されるペロブスカイト化合物である[2]。 PbTiO_3 型の結晶構造を持つが、その正方晶歪みは前者が $c/a=1.267$ と、 PbTiO_3 の 1.064 よりはるかに大きい。同様の結晶構造を持つ PbVO_3 の磁性研究から、この大きな正方晶歪みは d_{xy} 軌道の秩序化によるものだと考えている[3]。PZT をヒントに、同様の結晶構造を持つ鉛を含まない正方晶の BiCoO_3 と菱面体晶の BiFeO_3 の間に MPB が存在するかを調べるため、固溶体の組成-温度相図を作成した(Fig.1)。その結果、 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 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 $\sqrt{2a} \times \sqrt{2a} \times a$ の単斜相構造を持つことが明らかになった[4]。そこで、BL02B2 の大型デバイシェラーカメラを用いた粉末 X 線回折でこの菱面体晶相の精密構造解析をおこない、また、熱的安定性を調べた。

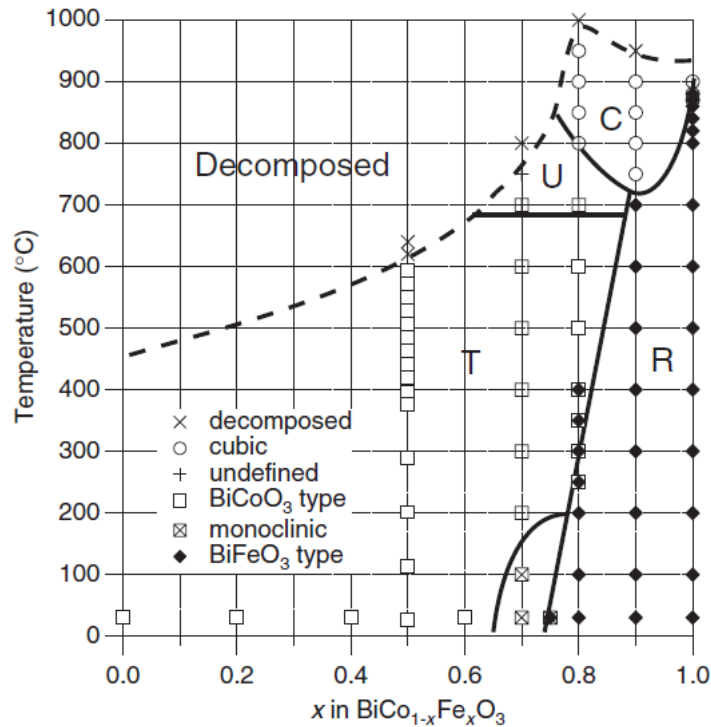


Fig.1 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系の組成-温度相図。

図中の C,T,R はそれぞれ立方晶、正方晶、菱面体晶を表している。[4]

実験

試料となる $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ はキュービックアンビル型高压合成装置を用いて合成した。原料として 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、足りない酸素量を補うため、酸化剤として KClO_4 と一緒に金カプセルに封入した。この金カプセルを 4 GPa の圧力で 1000°C、30 分間熱処理することにより試料を合成した。得られた試料を内径 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高温加熱装置を用いた高温の回折パターンを測定した。

実験結果及び考察

Fig. 2 に $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の室温粉末回折パターンと、リートベルド回折の結果を示す。構造解析は $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ と同じく、 Cm の対称性を仮定して行った。精密化した結晶構造を Fig. 2(inset)に示す。格子定数は $a = 5.3089 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3041 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.7122 \text{ \AA}$ である。得られた構造パラメータから電気分極の大きさを計算したところ、001 から -100 に 20° 傾いた方向に $133 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値を持つことが分かった。この値は $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の 3 倍近くの値である。しかしながら、ピーク位置は再現できるものの強度比が合わず、解析の信頼性を表す R_{WP} の値

も 11.57%と大きかった。この原因として、試料は単斜晶単相ではなく、若干量の正方晶の相も含まれているためであると考えられる。しかしながら、単斜晶と正方晶の結晶構造の差は非常に小さく、回折ピークも両者は重なってしまうために定量的な解析を行うことは非常に難しい。よって、この組成付近で細かく試料組成を振って解析パターンを調べ、単斜晶、正方晶、及び菱面体晶の組成比の振る舞いを明らかにすることが必要である。また、Fig. 3 に示す高温の測定から、室温から温度を上げるごとに単斜晶のピークは正方晶のピークへとマージしていき、約 600°Cで完全に正方晶の BiCoO_3 型構造に転移することが分かった。本結果より単斜晶相は熱的に不安定で、室温から少しでも温度が上がれば正方晶の分率が増加することが示された。このことは低温において単斜晶が安定であることを示唆しており、本組成において低温での回折パターンを測定することにより単斜晶単相の回折パターンが得られる可能性があることを示している。よって今後は細かく組成を振った固溶系の構造解析および低温での回折実験を行い、本固溶系における単斜晶のキャラクタリゼーションを行う必要がある。

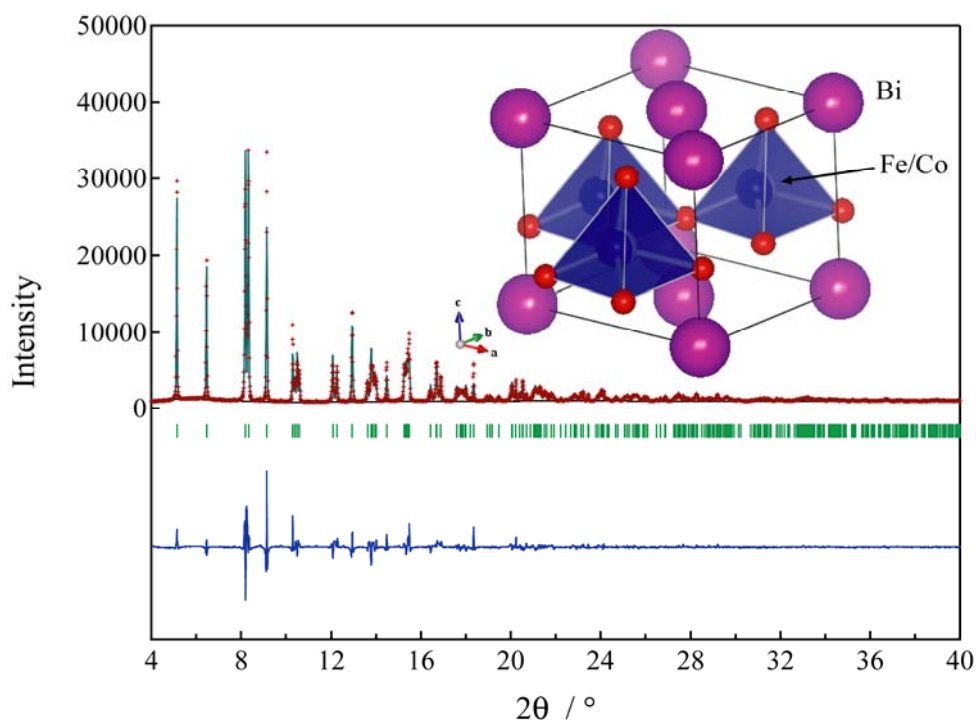


Fig.2 $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の室温放射光 X線回折パターンとリートベルト解析。
赤点は測定データ，黒実線は計算結果，緑のティックはピーク位置，
青い実線は残差曲線を示している。
インセットは構造解析から求めた $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の結晶構造。

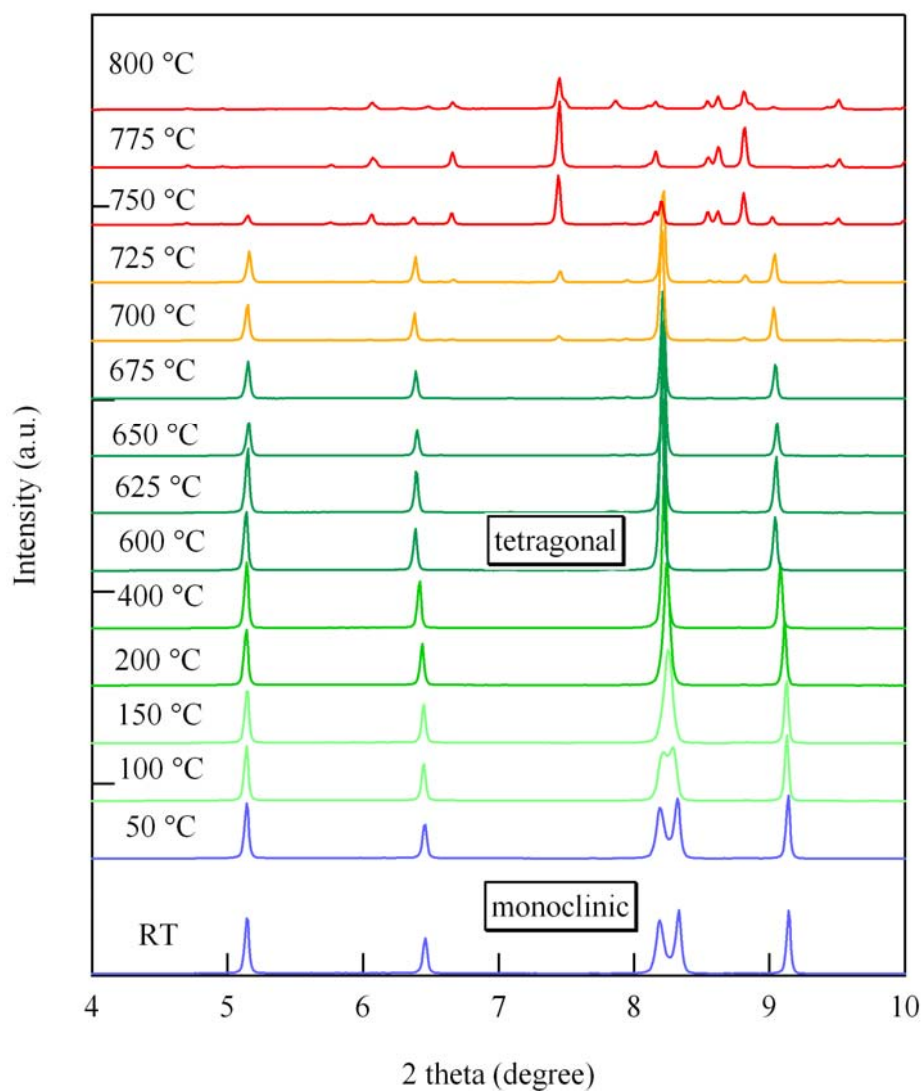


Fig.3 $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の放射光 X 線回折パターン高温温度変化。

- [1] B. Noheda *et al.*, Phys. Rev. B 61 (2000) 8687.
- [2] A. A. Belik *et al.*, Chem. Mater., 18 (2006) 798.
- [3] K. Oka *et al.*, Inorg. Chem., 47 (2008) 7355.
- [4] M. Azuma *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 7579.