

Fe 置換 BiCoO₃ における巨大電気分極の保持 Preservation of Large Electric Polarization in Fe substituted BiCoO₃

東 正樹、岡 研吾

Masaki Azuma and Kengo Oka

京都大学科学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University

粉末回折法を用い、巨大な正方晶歪み (c/a) をもつ BiCoO₃ の Co³⁺ を Fe³⁺ で置換した固溶体の結晶構造を調べた。その結果、Fe 置換によっても c/a は低下するにもかかわらず、原子座標から期待される誘電分極の大きさは減少せず、むしろ若干向上することがわかった。

Fe-substituted BiCoO₃ with large tetragonal distortion (c/a) was investigated by means of power diffraction. It was found that the c/a decreased with increasing x value in BiCo_{1-x}Fe_xO₃ while the electrical polarization expected from the atomic positions increased.

キーワード：非鉛圧電材料、BiCoO₃、MPB、自発分極

背景と研究目的： 圧電体は、インクジェットプリンターやセンサー、自動車のショックアブソーバーなど、様々に使われて我々の生活を支えている。しかし、最も高性能で広く使われている、PZT とよばれる Pb(Zr,Ti)O₃ は環境に有害な鉛を含むため、非鉛の圧電材料の探索が世界中で盛んに行われている。

PZT は正方晶の PbTiO₃ と菱面体晶の PbZrO₃ の固溶体で、その相境界近傍は **Morphotropic Phase Boundary (MPB)** と呼ばれ、構造の不安定性から巨大な圧電応答を示す。

我々が発見した BiCoO₃ は、Fig.1 に示すように PbTiO₃ 型構造の酸化物である¹⁾。ここでは d^6 の電子配置を持つ Co³⁺ が、 t_{2g} 軌道の縮退を融くために CoO₆ 八面体を大きく歪ませており、その結果として巨大な強誘電歪みが生じている。構造解析から期待される誘電分極は $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、PbTiO₃ の 2 倍近くに達

する。一方、BiFeO₃ は菱面体晶を持つ強誘電体で、やはり $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ もの大きな自発分極を持つ²⁾。最近の高圧合成実験で、我々はこの正方晶 BiCoO₃ と菱面体晶 BiFeO₃ が固溶体を形成することを見いだした。これはちょうど PbTiO₃ と PbZrO₃ の固溶体、PZT と同じで、

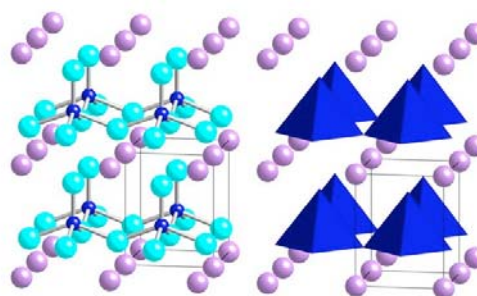


Fig. 1 Crystal structure of BiCoO₃. Purple, blue and light blue spheres correspond to Bi, Co and O ions, respectively.

大きな圧電応答を示すことが期待される。しかも、鉛を含まないという非常に大きな特徴がある。これら固溶体の結晶構造、そしてその温度変化を詳細に調べ、リラクサー相がこの2相の中に存在するのかを明らかにするために、固溶体の精密構造解析を行った。

実験：BL02B2の大型デバイシユラーカメラを用いて、粉末回折パターンを測定した。試料は内径0.1mmのガラスキャピラリーに詰め、波長は0.42Åである。

結果及び考察： $x=0.5$ までは正方晶の BiCoO_3 構造が保たれたが、 $x=0.75$ の試料は BiFeO_3 型構造との2相共存であった。このことから、MPBが存在するならばこの近傍の組成であることがわかった。Fig.2に

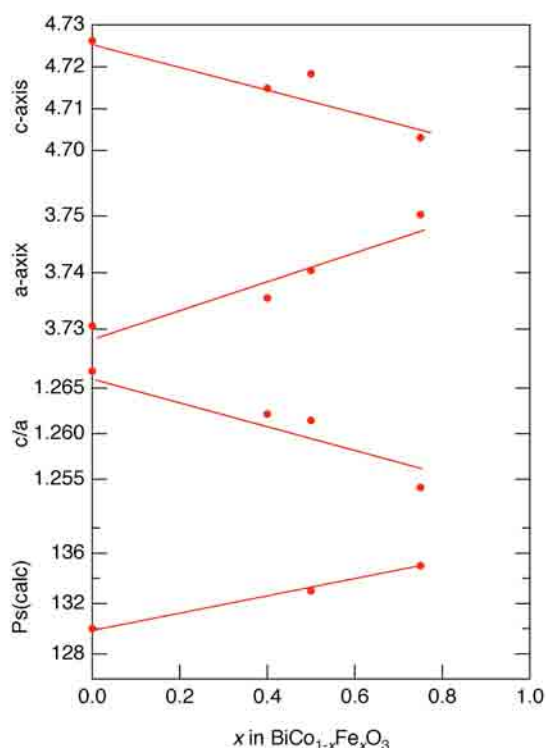


Fig. 1 Lattice constants, c/a ratio and the electrical polarization calculated assuming a point charge model of $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

$\text{BiCo}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.4, 0.5, 0.75$)の格子定数、c/a比、そして精密化した原子座標から点電荷モデルで計算した自発分極の大きさを示す。Fe置換に伴ってa軸が伸び、c軸縮む様子がわかる。このため、c/aは縮む。しかしながら、期待される自発分極はむしろ増大することがわかった。高温での回折実験も行ったが、強誘電転移に相当する正方晶から立方晶への転移は、分解温度以下では観測されなかった。

参考文献

- 1) A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **18** (2006) 798.
- 2) P. Baettig, C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 214105