

A³⁺B³⁺O₃型ペロブスカイト構造を有する新規(Bi_{1-x}La_x)(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 圧電体薄膜の創製に関する研究

Study on Preparation of Novel (Bi_{1-x}La_x) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃
Piezoelectric Thin Films with A³⁺B³⁺O₃ Type Perovskite Structure

小舟 正文¹⁾

Masafumi KOBUNE

西畠 保雄、水木 純一郎²⁾

Yasuo NISHIHATA and Junichiro MIZUKI

¹⁾ 兵庫県立大学

²⁾ 原子力機構

Bi-L3 の X 線吸収微細構造(XAFS)測定の実施により、(Bi_{1-x}La_x) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃(以下 BLNT と略記) 単結晶薄膜中の Bi の原子価状態が調べられ 3 価をとることが明らかとなった。

キーワード：原子価状態、ペロブスカイト、薄膜、エピタキシャル、強誘電体

1. 目的 自動車や軍事関連において要求される無鉛系のすぐれた高温圧電材料($T_c > 400^\circ\text{C}$)を開発するため、高周波マグнетロンスパッタリング法により A³⁺B³⁺O₃型 BLNT ($x = 0\text{--}1.0$) 圧電体薄膜を作製した。本年度の上期(5月)に放射光を用いた Bi-L3 吸収端近傍のエネルギーで X 線異常分散実験を行い、A サイトの占有濃度が Bi = 80, 50 及び 10 mol% の 3 種類の BLNT 試料に関し、すべての試料において Bi が A サイトに固溶していることを確認した。しかしながら、先の実験ではそれぞれの Bi の固溶サイトのみを調べただけで原子価状態については議論しなかった。そこで今回の測定では、先の実験で用いた 3 種類の同サンプルを用いて BLNT 薄膜中の Bi の原子価状態を明らかにすることを目的としている。

2. 方法 大型放射光施設 SPring-8、BL14B1 カッパ型多軸回折計を用いてライトル検出器で蛍光 EXAFS 測定を行う。室温で単結晶薄膜試料の *c* 面に対し、面内と面外の二種類の偏光依存測定を行う。二種類の Bi(3 価と 5 価)の標準試料は透過法による測定結果を使用する。測定は Bi-L3 吸収端(13.426 keV)より低エネルギー側も含めた X 線吸収端近傍構造(XANES)を蛍光法により測定する。得られた XANES スペクトルの一次微分強度とフォトンエネルギーの関係に基づき被検試料と標準試料の比較により、Bi の原子価状態を決定する。

3. 研究成果 (Bi_{1-x}La_x) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃ (BLNT) 組成の中から、代表的な組成として (Bi_{0.8}La_{0.2}) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃ (BL2NT)、(Bi_{0.5}La_{0.5}) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃ (BL5NT) 及び (Bi_{0.1}La_{0.9}) (Ni_{0.5}Ti_{0.5}) O₃ (BL9NT) を選び測定に供した。13.4 keV 付近で観測されるピークは、6s 電子状態への遷移に帰属される^{1), 2)}。一般に陽イオンのピークは、価数が増加するにつれて高エネルギー側へシフトすることが知られている。しかしながら、Bi⁵⁺は 6s が空軌道(6s⁰)のため、Bi³⁺よりも低エネルギー側でピークを示す。XANES スペクトルの一次微分強度とエネルギーの関係を Fig. 1 に示す。3 種類の BLNT 試料の Bi-L3 吸収端位置はほぼ Bi₂O₃(3 価) 標準試料のそれに一致した。

4. 結論・考察 エピタキシャルな A³⁺B³⁺O₃型複合ペロブスカイト化合物薄膜を開発した。XANES 測定結果より Bi の価数は 3 価であることが確認された。前回の実験結果と併せて、Bi は本薄膜のペロブスカイト構造の A サイトで 3 価状態にあることが判明した。

5. 引用(参照)文献等

- 1) H. Mizoguchi, H. Hosono, H. Kawagoe, M. Yasukawa, S. Fujitsu and K. Fukumi, Mater. Res. Bull. Vol. 34, 373–379 (1999).
- 2) A. Demourgues, C. Dussarrat, R. Bontchev, B. Darriet, F. Weill and J. Darriet, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. Vol. B97, 82–88 (1995).