

課題番号 : 2015A-E11  
利用課題名(日本語) : 分極回転圧電体  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  の圧力下の安定性  
Program Title (English) : Stability of Piezoelectric  $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  with Polarization Rotation under Pressure  
利用者名(日本語) : 東 正樹, 松田奈瑠美, 山本 孟  
Username (English) : Masaki Azuma, Narumi Matsuda, Hajime Yamamoto  
所属名(日本語) : 1) 東京工業大学応用セラミックス研究所  
Affiliation (English) : 1) Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology  
キーワード :

## 1. 概要 (Summary)

圧電材料はセンサーやアクチュエータとして様々に利用され、我々の暮らしを豊かにしている。代表的な材料はPZTと呼ばれる、ペロブスカイト $\text{PbZrO}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ の固溶体、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ である。PZTは $\text{PbZrO}_3$ 由来の菱面体晶相と $\text{PbTiO}_3$ 由来の正方晶相の、モルフォトロピック相境界(MPB)と呼ばれる相境界組成で巨大な圧電応答を示す。これは、自発分極の方向が正方晶相ではペロブスカイトの[001]方向、菱面体晶相では[111]方向であるのに対し、MPB組成では結晶構造が単斜晶になっており、電場印加に応じて分極方向が[001]方向と[111]方向の間で変化(回転)できるためである、と説明されている。

申請者は $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{BiCoO}_3$ がそれぞれ菱面体晶、正方晶の結晶構造を持つ事に着目、高压合成法とレーザーアブレーション薄膜法で固溶体の研究を行ってきた。その結果、バルク試料の放射光X線回折による精密構造解析で、MPB組成である $\text{BiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ がPZTと同じくCm空間群の単斜晶構造を持ち、温度と組成に応じて分極回転が起こることを見いだした。また、同構造をもつ薄膜試料の作製にも成功した。しかしながら圧電特性の指標である $d_{33}$ は55pm/Vと $\text{BiFeO}_3$ と同程度にとどまっている。これは、抗電界が大きすぎるために分極の反転が起こらないためであると考えられる。母物質である $\text{BiCoO}_3$ は $c/a=1.27$ という巨大な正方晶歪みを有しており、単斜晶に歪んだ $\text{BiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ も同程度の $c/a$ 比を持つため、分極反転が起こらない。すなわち、分極回転機構による巨大圧電材料を実現するには、 $c/a$ が $\text{PbTiO}_3$ と同じ1.06程度で、かつCmの単斜晶構造を持つ材料を実現する必要がある。

$\text{BiCoO}_3$ と同様の巨大正方晶歪みを持つペロブスカイト化合物に $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ がある。ここでは $d^0$ の $\text{Ti}^{4+}$ がもつ二次のヤーンテラー効果のために $\text{PbTiO}_3$ 型の構造歪みが起

こっていると考えられる。この物質の $c/a$ 比を減少させるには、 $d$ 電子を持ち、かつ絶縁性を期待できる $d^3$ または $d^6$ のイオンで $\text{Ti}^{4+}$ を置換することが効果的と考え、高压合成法で $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ を合成したところ、 $x=0.4$ で $c/a=1.06$ の単斜晶相を得る事に成功した。昇温で常誘電相への転移が期待されるが、 $300^\circ\text{C}$ の分解温度以下では転移は起こらない。PZTの転移温度が $365^\circ\text{C}$ である事考えるとこれは妥当な結果である。そこで、高压高温下での強誘電相の安定性を調べた。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は、BL14B1 設置のマルチアンビル型高压装置 SMAP-2 を用いて行った。白色光モードにて、エネルギー分散法によるX線回折実験により、高压下での相転移を観測した。試料を白金カプセルに封入し、昇温用のグラファイトヒーター、測温用の熱電対とともにパイロフィライト製の高压セルに組み込んだ。このセルをBL14B1 据え付けの高压発生装置 SMAP-2 を用いて、先端 8mm のアンビルにより、0.5GPa 刻みで 4.0GPa まで昇圧しながら回折実験を行った。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

P4mmの強誘電相からPbnmの常誘電相への転移圧力が、 $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$  の 4.5GPa から、 $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_6$  では 3.5GPa、 $\text{Bi}_2\text{ZnTi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_6$  では2.5GPaと低下することが確認された。

## 4. その他・特記事項 (Others)

共同研究者 齋藤寛之(日本原子力研究開発機構)