課題番号　　:2018A-E07

利用課題名（日本語）　　:高エネルギーX 線回折を用いた $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$BiMg_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ 固溶体の局所構造解析

Program Title (English)　　:Local Structure Analysis of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$BiMg_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ Solid State System using High-energy XRD.

利用者名（日本語）　　:和田智志 [1)], 相澤朋弥 [1)], 藤井一郎 [1)], 米田安宏 [2)]

Username (English)　　:S. Wada[1)], T. Auzawa[1)], I. Fujii[1)], Y. Yoneda[2)]

所属名（日本語）　　:1) 山梨大学大学院総合研究部, 2) 原子力機構

Affiliation (English)　　:1) University of Yamanashi, 2) Japan Atomic Energy Agency

キーワード：

1. 概要（Summary ）

$BiFeO_3$ (BF)はペロブスカイト ABO3 型の強誘電体であるが、単体では抗電場が大きすぎて分極反転しない領域が生じ、その結果非常に小さな自発分極しか示すことができない。この BF に分極反転を生じさせるために不純物誘起分極反転機構の導入がある。Fe サイトを価数の異なる Mn と Zn で置換することによって生じた欠陥が分極反転の核となることで、大きな自発分極が得られている。同様の機構を B サイトだけでなく、A サイトにおいても異なる元素で置換することで、さらに抗電場の小さくすることを試みた。A, B 両サイトを置換することは、すなわち固溶体を作製することである。エンドメンバーとして BF の他に $BaTiO_3$ (BT)と $BiMg_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BMT)を選んだ。BMT は高圧合成によって合成することができるが、回収直後は rhombohedral 構造で、脱圧に伴って orthorhombic 構造へと変化するため、固溶体にした際に、BF にどのような構造で取り込まれるかを明らかにし、特性を高めた高品位な強誘電体、圧電体を作製するための指針としたい。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

$BiFeO_3$ (BF)はペロブスカイト ABO_3 型の強誘電体であるが、単体では抗電場が大きすぎて分極反転しない領域が生じ、その結果非常に小さな自発分極しか示すことができない。この BF に分極反転を生じさせるために不純物誘起分極反転機構の導入がある[1]。Fe サイトを価数の異なる Mn と Zn で置換することによって生じた欠陥が分極反転の核となることで、大きな自発分極が得られている。同様の機構を B サイトだけでなく、A サイトにおいても異なる元素で置換することで、さらに抗電場の小さくすることを試みた。A, B 両サイトを置換することは、すなわち固溶体を作製することである。エンドメンバーとして BF の他に $BaTiO_3$ (BT)と $BiMg_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BMT)を選んだ。BMT は高圧合成によって合成することができるが、回収直後は rhombohedral 構造で、脱圧に伴って orthorhombic 構造へと変化するため、固溶体にした際に、BF にどのような構造で取り込まれるかを明らかにし、特性を高めた高品位な強誘電体、圧電体を作製するための指針としたい。

実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL14B1 に設置してある日本原子力研究開発機構のカッパ型回折計を用いて行った。入射 X 線のエネルギーは 60 keV で二結晶分光器の第二結晶としてインストールしてある結晶ベンダーによってサジタル集光したビームを利用した。サンプルはよく粉砕したものを内径 2 mm のカプトンチューブに封入し、ヘリウム循環型の冷凍機で室温以下の温度領域でデータコレクションを行なった。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

図 1 は BT-BMT-BF の 20 K で得られた X 線回折パターンである。室温以下は菱面体晶構造で温度下降時に構造相転移などの変化は観測されなかった。リートベルト解析によって 20 K における粉末構造解析を行なったが、室温とほぼ同じ構造で良いフィット結果が得られた。

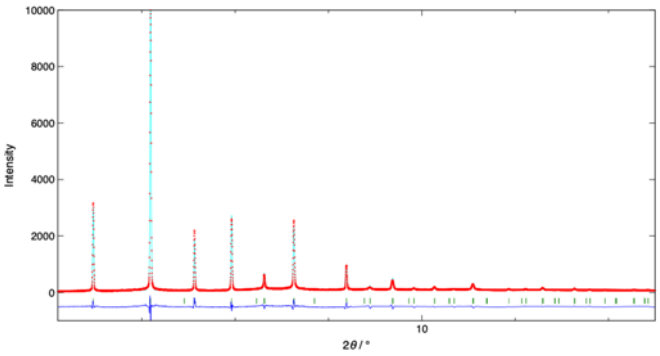

図 1. リートベルト解析の図

図 2 は Mn を添加・無添加 BT-BMT-BF との 20 K で得られた 2 体相関分布関数(pair-distribution function; PDF)を比較したものである。最近接原子間距離は 2 A 付近の Ti/Fe と O 間のピークである。このピークは非常に明瞭に分離しており、菱面体晶歪みをよく反映している。さらに室温に比べるとピーク分裂は 20 K でより大きくなっていることから、局所構造領域においては菱面体晶歪みは大きくなっている。このような酸素八面体の歪みが平均構造に反映されない理由として Bi のランダムネスが考えられる。ビスマスの disorder モデルを得られたデータで構築すべく、局所構造解析に取り組んでいる。

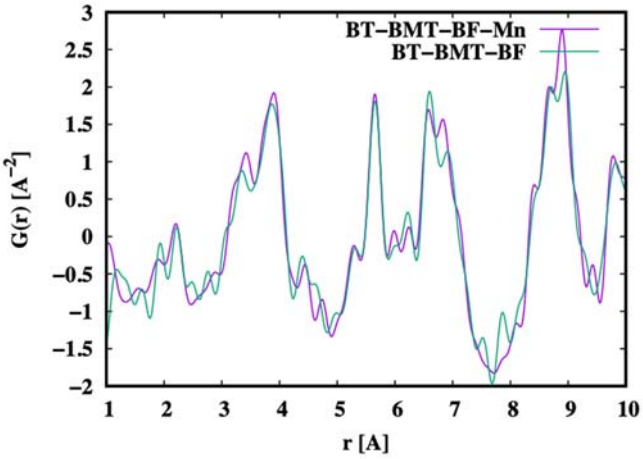

図 2. PDF 解析の図

4. その他・特記事項（Others

なし