



BiFeO₃系酸化物誘電体の作製と機能特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-06-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 尾崎, 友厚 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00000092

大阪府立大学博士論文

BiFeO₃系酸化物誘電体の作製と機能特性

2013年 2月

尾崎友厚

目次

第1章	緒言	
1-1	はじめに	3
1-2	Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT)と Morphotropic Phase Boundary(MPB)	5
1-3	強誘電リラクサー	6
1-4	Bi系強誘電体 BiFeO ₃	10
1-5	本研究の目的	11
	参考文献	12
第2章	(1-x)BiFeO ₃ -xBaTiO ₃ の誘電特性と微細構造	
2-1	緒言	13
2-2	実験方法	17
2-3	実験結果	22
2-4	まとめ	57
	参考文献	61
第3章	(1-x)BiFeO ₃ -xSrTiO ₃ における MPB 領域の形成と圧電特性	
3-1	緒言	62
3-2	実験方法	65
3-3	実験結果	68
3-4	考察	82
3-5	まとめ	84
	参考文献	86
第4章	(1-x)BiFeO ₃ -x(Bi _{0.5} K _{0.5})TiO ₃ における結晶構造変化と圧電特性	
4-1	緒言	87
4-2	実験方法	90
4-3	実験結果	90
4-4	まとめ	98
	参考文献	98
第5章	まとめ	99
	研究業績	102
	謝辞	107

第1章 緒言

1-1 はじめに

個々の物質（材料）が示す物理的特性は、ナノスケールでの原子配列に加えて、それらが秩序化することによって形成されるメソスケールからマクロスケールでの秩序構造に大きく依存する。たとえば、強誘電リラクサーが示す種々の物理的特性は、強誘電ナノドメイン(極性ドメイン)内での秩序構造および秩序構造の形成過程における揺らぎ状態に大きく依存していることが明らかにされている。また、遷移金属酸化物に代表される関連電子系物質では、磁性秩序、強誘電秩序、格子秩序など多種多様な秩序構造が存在し、その秩序構造の出現により磁性や誘電性などの様々な機能が発現する。一方、高温超伝導体における電荷・スピン秩序に起因したストライプ構造や巨大磁気抵抗効果などの新規な量子物性を示すマンガン酸化物における微視的な相共存・相競合による相分離構造（不均質構造）が、巨視的な物性異常を引き起こす起因であることが認識されている。

強誘電体材料は、その強誘電性のみならず圧電性・焦電性・電気光学効果など様々な興味深い性質を併せ持つことから、強誘電体は強誘電体メモリー、圧電素子、光スイッチ等の様々な電子素子に応用されている。このように、強誘電体は物理現象のみならず電気・電子工学などの応用分野においても非常に興味深い材料である。

近年、地球環境問題への観点から強誘電体（圧電体）材料をはじめとする機能性材料に対して有害な鉛を含む物質の使用を厳しく制限されつつある。優れた圧電特性を示す物質としてチタン酸ジルコニア酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)をはじめとする鉛系強誘電体材料が挙げられ、工業用材料として広く使用されているが、この規制の傾向が続くと、鉛系強誘電体材料は2020年までに厳しい規制を受けることになる。一方で、圧電素子の更なる高性能化、小型化や、1つの材料に複数の効果を持たせる多機能化、いわゆるスマート材料の開発を求める声も多くあることから、現在、鉛を含まない新たな圧電材料の探索が広く行われている。PZTの代替材料として、 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)などのBi系層状ペロブスカイト化合物や反強磁性強誘電体 BiFeO_3 (BFO)などのBi系強誘電体が注目を集めている。特に、 BiFeO_3 は室温で強誘電性と反強磁性という相異なる秩序相が共存していることからマルチフェロイック物質としても注目されている。

現在、多くの非鉛系圧電材料はPZTほどの優れた圧電特性を示すには至っておらず、圧電特性向上のための材料設計の指針の確立が急がれている。PZTなどの鉛系強誘電体材料が示す巨大な圧電応答は、菱面体構造相と正方晶構造相との温度軸に対して平行な相境界である morphotropic phase boundary (MPB) の存在と強誘電秩序領域がナノサイズ化することで幅広い温度帯で大きな誘電応

答を示す強誘電リラクサー状態の存在に起因していることが知られている。PZT が MPB 近傍組成で示す大きな誘電、圧電応答については、これまでに数多くの研究がなされてきている。MPB によって圧電特性が向上する理由としては菱面体構造相と正方晶構造相との間に[001]と[111]の間の分極ベクトルを持つ単斜晶構造が存在し、この単斜晶構造を介して、正方晶構造や菱面体構造での分極方向が互いに行き来することで電場に対する分極の応答性が上がり、圧電特性が向上するという分極回転機構が提案されている。リラクサー強誘電体については、ナノスケールでの強誘電ドメインである Polar Nano Region (PNR) の存在が重要であると報告されており、これも強誘電ドメインがナノサイズ化することにより、巨視的なドメインを形成する場合より電場に対して応答しやすくなり、その結果、誘電・圧電応答が向上すると理解されている。

このように、MPB やリラクサー現象は古くから多くの鉛系強誘電体で研究が進められており、その機構も徐々に明らかにされてきたが、現在、非鉛系圧電材料が PZT に劣る特性しか示していないことから分かるように、MPB やリラクサー現象を非鉛圧電材料開発に十分には活用できておらず、これらの機構を十分に活かした材料設計が必要である。

最近、菱面体構造を持つ BiFeO_3 に BaTiO_3 を添加した $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ において $x=0.33$ 組成近傍で、リラクサー誘電体で見出されている菱面体構造と立方晶構造の相境界 (morphotropic phase boundary (MPB)) が存在し、誘電率の向上することが報告されている。そこで、 BiFeO_3 への類似化合物の添加効果により MPB やリラクサー現象を制御することで、圧電特性に優れた非鉛系圧電材料が創製できることが期待される。

本研究では 900K という高いキュリー温度を持つ Bi 系強誘電体材料 BiFeO_3 に着目し、PZT での MPB が菱面体構造と正方晶構造の混晶系化合物によって発現したものであったことから、正方晶構造を持つ様々な類似化合物を選択し、新たな非鉛混晶系化合物を創製することを目的とする。また、透過型電子顕微鏡法を用いて結晶構造解析と微細構造観察を行い、圧電応答向上の微視的な機構を検討し、非鉛系圧電材料の新たな材料設計の指針を提案する。

1-2 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)と鉛系誘電体

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) は東京工業大学の高木、白根、沢口らによって 1952 年に発見され、Ti の含有量が 48%の組成にある PZO 側の菱面体構造と PTO 側の正方晶構造との相境界である Morphotropic Phase Boundary (MPB) において素晴らしい誘電特性を示すことが知られている。[1,2] 本来の MPB の言葉としての意味は組成に対して結晶構造が変化する組成に対して切り立った相境界ということであるが、PZT が MPB で示した誘電、圧電特性の著しい向上の衝撃は大きく、近年は、菱面体構造と正方晶構造の相境界に存在する優れた圧電特性を示す組成領域を MPB と呼ぶ傾向にある。この MPB 領域において、50 年以上もその高い誘電、圧電特性を発現するメカニズムが研究されてきたが、B. Noheda らが報告した PZT の MPB 領域での単斜晶構造の存在が MPB 研究の進展に大きな転回をもたらすことになった[3]。Noheda らは放射光粉末 X 線回折実験を用いて、PZT の MPB 領域に単斜相構造領域が存在することを報告した。

これは MPB において、Ti の含有量に応じて菱面体構造の P//[111]から正方晶構造の P//[001]へと分極方向が変化するが、菱面体構造と正方晶構造の間に中間相が存在し、MPB に存在する単斜相構造は[111]と[001]の間のベクトルを持つ分極を持つことが可能であることを意味する。Noheda らはこの単斜相構造が PZT において均質相として存在していることを主張しているが、この MPB に存在する単斜相構造が均質相である基底状態として存在しているかどうかは議論が分かれている。

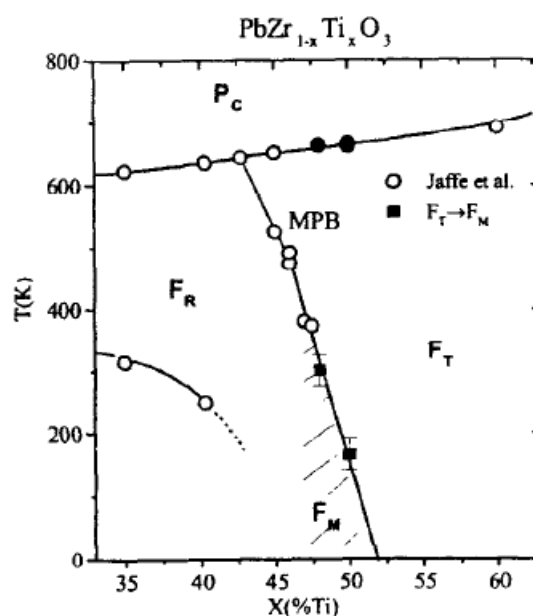


図1 PZTの相境界近傍での相図

FR:菱面体晶相 **FT**:正方晶相 **FM**:単斜晶相

MPB に存在する単斜相構造が高い圧電特性を発現するという発見は Polarization Rotation (分極回転) 機構という概念に発展した。MPB に単斜晶構造が存在することにより、圧電特性が向上するメカニズムについて H. Fu、R. Cohen らは分極回転機構を用いて説明した[4]。通常の強誘電体の場合、分極ベクトルの方向は、正方晶である PbTiO_3 では $[001]$ 方向というように結晶構造に対して固定されている。しかし、この概念は、正方晶構造や菱面体構造が持つ分極方向が MPB 近傍に存在する単斜晶構造を介して互いに行き来することが可能であるというもので、MPB 近傍において分極ベクトルは $(1-10)$ 面内、もしくは (010) 面内に制限されているだけなので、方向に関してずっと大きな自由度をもっている。そのため、外場に対してより自由に応答でき、結果として大きな圧電応答を示すことが可能になる。

分極回転機構などの提唱により、理論では MPB での圧電特性向上の起因はある程度理解されてきたが、実験で MPB での分極回転の様子を抑えることに成功した研究例は少ない。最近、浅田、小山らは透過型電子顕微鏡を用いた強誘電ドメイン解析によって PZT の MPB 近傍における分極方向の移り変わりを観察することに成功しており、浅田らの報告によると MPB 近傍組成において $[111]$ に分極を持つ巨視的な菱面体ドメイン中に正方晶構造の分極方向である $[001]$ を分極方向として持つ領域が微細な板状ドメインとして導入されることを明らかにしている。[5]

1-3 強誘電リラクサー現象

通常の変位型強誘電体では、秩序変数が電気分極 \mathbf{P} で、その分極の揺らぎが転移点 (Curie 点) T_C に近づくにつれて増大し、 T_C で発散して格子が不安定になる強誘電相転移を起こす。

このときの相転移は一次転移、または二次転移である。 T_C において誘電率 χ に明確な異常が現れ、常誘電相では誘電率 χ は Curie-Weiss 則に従い、電場に比例した電気分極が生じる。

T_c より高温側は常誘電相、低温側は強誘電相となり、はっきりとした相転移の境界がある。対してリラクサー誘電体では、比誘電率の温度変化が T_{max} を中心とした広い極大を持ち、周波数に対して強い依存性を示し、はっきりとした強誘電体と常誘電体との相転移の境界を持たない。リラクサー誘電体と通常の強誘電体との違いをまとめたものを図2に示す。リラクサー誘電体が、はじめの2つの強誘電体と明らかに異なっているのは、「巨視的な強誘電相転移は T_{max} で起きておらず、電場を印加しない限り巨視的な分極は発せず長距離では等方性を保っている」という点である。しかし、局所的な分極や微小な分極領域は発生する。ただし、その温度 T_d は T_{max} よりも一般にずっと高温である。[6]

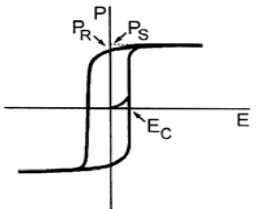
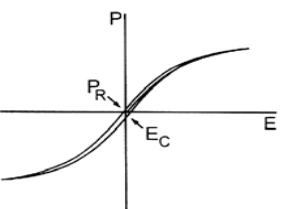
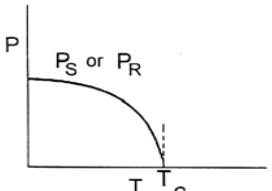
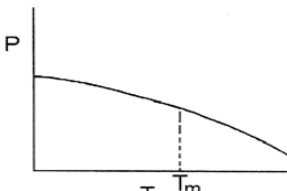
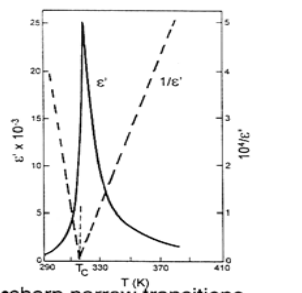
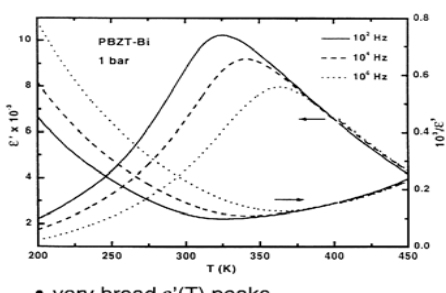
Normal Ferroelectric	Relaxors
 <p>(a)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Macro-size FE domains 	 <ul style="list-style-type: none"> • Nano-size polar domains
 <p>(b)</p> <ul style="list-style-type: none"> • No polar domains above T_c 	 <ul style="list-style-type: none"> • Nano-size polar domains persist well above T_m
 <p>(c)</p> <ul style="list-style-type: none"> • sharp narrow transitions • $\epsilon'(T)$ follows Curie-Weiss law • No frequency dispersion 	 <ul style="list-style-type: none"> • very broad $\epsilon'(T)$ peaks • strong deviation from Curie-Weiss law • strong frequency dispersion
<ul style="list-style-type: none"> • 1st - or 2nd - order phase transition with macroscopic symmetry change at T_c • Strong optical anisotropy across T_c 	<ul style="list-style-type: none"> • No structural phase transition across T_m • Critical slowing down of dipolar motion below T_m • No optical anisotropy across T_m

図2 通常の強誘電体とリラクサーの比較

リラクサー強誘電性の起源を考える上で、重要な概念の 1 つは PNR(Polar Nano Region)である。Burns と Dacol は PMN や PZN などの単結晶を用いて屈性率の温度依存性 $n(T)$ を測定し、 $n(T)$ が T_{\max} よりもはるかに高い温度 T_d で直線的な温度変化からずれることを見出した [7]。例えば、PMN の場合、1kHz での T_{\max} が 265K に対して T_d は 600~650K であった。彼らは、この予想以上に高い温度からのズレを、ランダムな方向を向いた非常に局所的な分極領域(PNR)が、ある温度 T_d 以下でももとは非分極な結晶の中のあちこちに出現し始めたためと考えた。この温度 T_d は Burns 温度と呼ばれる。

強誘電体は、高い誘電率を利用したコンデンサーや圧電性を利用した圧電素子、トランスデューサー、ソナー素子など広く工業的に応用されている。リラクサー誘電体は、誘電特性の温度変化が緩やかであるため、安定した誘電素子として工業的価値が高い。また、リラクサー強誘電体の研究の焦点として 2 つ挙げられる。「リラクサーの極めて大きな誘電特性の起因」と「PNR の形成過程」である [8]。

PNR のモデルとして 2 つのカテゴリーが提唱されている。その 2 つのモデルの模式図を図 3 (a)と(b)に示す。(a)では、対称性が変わらず、cubic 相であるマトリックスの中にナノサイズの微小分極領域が組み込んだ結晶であると考えられ、(b)では、ドメイン壁によって分けられた低対称のナノドメインからなる結晶である。但し、実験的にこれらの 2 つのモデルを区別することは難しい。また X 線回折、中性子回折、電子回折といった様々な方法を用いて実験が行われている。Vakhrushev らは中性子回折実験から PNR が形成される温度付近から散漫散乱が出現されことを明らかにし [9]、図 4 に示すように Xu らは PZN、PZN-4.5%PT、PZN-8%PT の X 線回折から多くの Bragg 点の周りで同時に散漫散乱の測定を行ない、散漫散乱の 3 次元マップをとることに成功している [10]。この実験では PNR が電場を印加することで再配列する様子を観察しているが、PNR が電場の印加方向と垂直な方向の関係で再配列していく様子が報告されており、PNR とマクロな強誘電体ドメインとの

関係性について非常に注目されている。また透過型電子顕微鏡を用いた微細組織の観察から多くの論文で tweed パターンが観察されていることが報告され、高分解能像の観察も行われている。

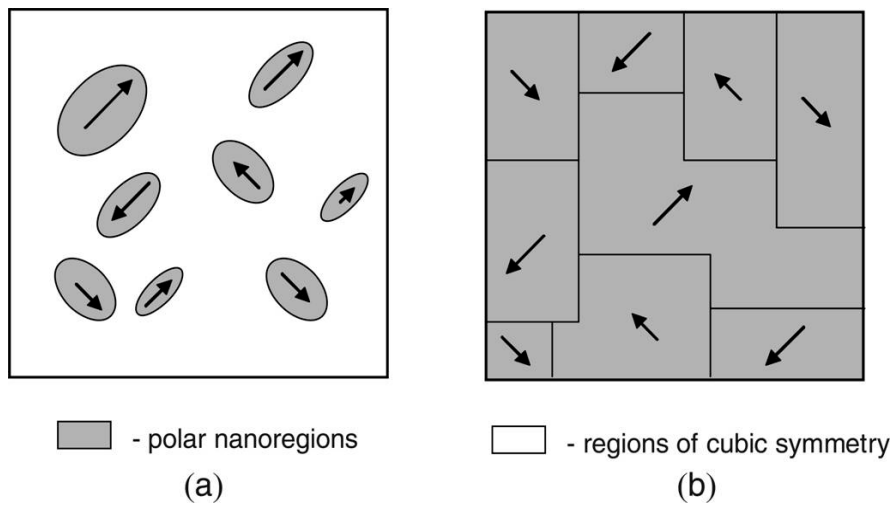


図3 PNR のモデル

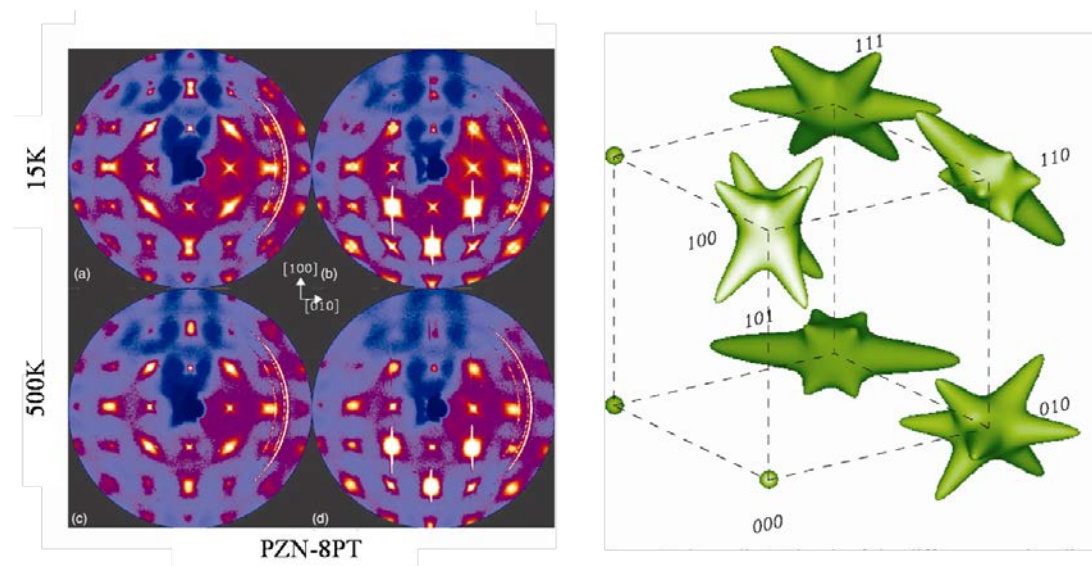
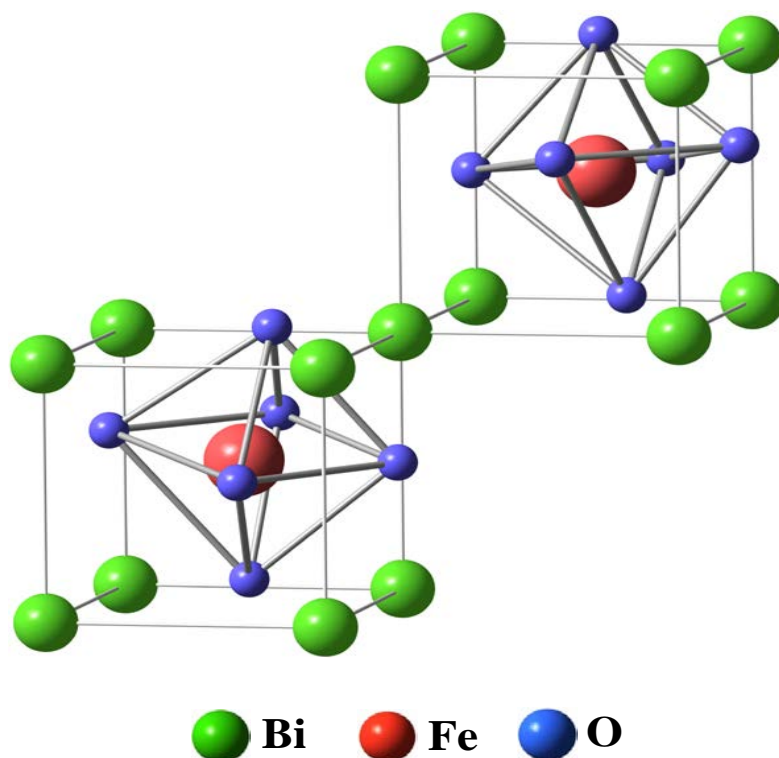


図4 PZN-PT で得られた散漫散乱とその3次元マップ

1-4 Bi系強誘電体 BiFeO₃

BiFeO₃の結晶構造はペロブスカイト型構造をしており、8つの頂点の位置にBiイオン、体心の位置にFeイオン、面心の位置にOイオンが配置している。常誘電体である高温相では立方晶であるが、BiFeO₃のバルク試料を作製した場合には、強誘電相においてFeO₆八面体が[1 1 1]方向への反位相での回転、さらにBiイオンの[111]方向への変位により、BiFeO₃は空間群R3cの菱面体構造となる。バルク試料でのBiFeO₃の結晶構造を図5に示す。キュリー点が1103Kと非常に高温である強誘電性を持つことが知られており、この強誘電性はBi³⁺の持つローンペアによる変位によって現れるものである。また、磁性イオンであるFe³⁺によってGタイプの反強磁性構造を取ることが知られており、そのネール点は約643Kである。つまり、室温において強誘電秩序と磁氣的秩序が共存するマルチフェロイック物質として特徴づけられる。

BiFeO₃のバルク試料では空間群R3cの菱面体構造で[1 1 1]方向に約6 μC/cm²の自発分極が生じる。しかし、BiFeO₃の薄膜試料を作製した場合には、空間群P4mmの正方晶構造をしている。この時[001]方向に約60 μC/cm²の自発分極を生じる。つまり、同じBiFeO₃においてもその構造が菱面体構造と正方晶構造だと自発分極の大きさが10倍もの違いを見せる^[10]。さらに、現在は良質なBiFeO₃の合成法の開発が単結晶、薄膜の両方で進められており、薄膜では約150 μC/cm²もの自発分極を持つサンプルが作製されており、バルク単結晶においても[1 1 1]方向に約100 μC/cm²の自発分極を持つサンプルの合成に成功したことが報告されている。つまり、BiFeO₃は基板応力などの外因的なものによってではなく、本質的に自発分極値が大きい物質であることが明らかにされてきている。[11]



菱面体構造
空間群 $\cdots R3c$
 $a=5.63\text{\AA}$, $\alpha=59.4^\circ$

図5 BiFeO₃の結晶構造

1-5 本研究の目的

現在、非鉛系圧電材料がPZTに劣る特性しか示していないことから分かるように、MPBやリラクサー現象を非鉛圧電材料開発に十分には活用できておらず、これらの機構を十分に活かした材料設計が必要である。

最近、菱面体構造を持つBiFeO₃にBaTiO₃を添加した(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃においてx=0.33組成近傍で、リラクサー誘電体で見出されている菱面体構造と立方晶構造の相境界(morphotropic phase boundary (MPB))が存在し、誘電率の向上することが報告されている。そこで、BiFeO₃への類似化合物の添加効果によりMPBやリラクサー現象を制御することで、圧電特性に優れた非鉛系圧電材料が創製できることが期待される。

本研究では900Kという高いキュリー温度を持つBi系強誘電体材料BiFeO₃に着目し、PZTでのMPBが菱面体構造と正方晶構造の混晶系化合物によって発現したものであったことか

ら、正方晶構造を持つ様々な類似化合物を選択し、新たな非鉛混晶系化合物を創製することを目的とする。また、透過型電子顕微鏡法を用いて結晶構造解析と微細構造観察を行い、圧電応答向上の微視的な機構を検討し、非鉛系圧電材料の新たな材料設計の指針を提案することを目的とする。

参考文献

- [1] G. Shirane and K. Suzuki. J. Phys. Sot. Japan 7, 333(1952).
- [2] E. Sawaguchi, J. Phys. Sot. Japan 8, 615 (1953)
- [3] B. Noheda, et al, AIP Conf. Proc. 535, pp. 304 (2000)
- [4] H. Fu and R. Cohen, Nature (London) 403, 281 (2000) .
- [5] T. Asada, Y. Koyama, PRB **75**, 214111 (2007)
- [6] George A Samara J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) R367–R411
- [7] G. Burns and F. H. Dacol, Solid State Commun. 48, 853 (1983)
- [8] K. Hirota, S. Wakimoto and D. E. Cox, J. Phys. Soc. Jpn., 75 No. 11, 111006 (2006)
- [9] S. B. Vakhrushev, A. Phys. Solid State 37, 1993 (1995)
- [10] J. Wang et al, Science.299. 1719(2003)
- [11] Gustau Catalan* and James F. Scott Adv. Mater. 2009, 21, 2463–2485

第2章 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃における

磁気/誘電特性と微細構造

2-1 緒言

第2章では、BaTiO₃とBiFeO₃との固溶体である(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (BFBT) を固相反応法により作製し、BaTiO₃固溶量(x)に伴う結晶構造の変化と誘電特性との相関について調べるとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて強誘電分域構造等の微細構造について調べた結果について報告する。

優れた圧電特性を持つ非鉛系圧電材料を実現するため、空間群 R3c である菱面体構造を持つ BiFeO₃との間で MPB を形成するための正方晶構造を持つ AB₂O₆型のペロブスカイト化合物として、一般的な強誘電体材料として広く知られている BaTiO₃を選択して研究を進めた。

BaTiO₃の結晶構造は空間群 P4mm の正方晶構造であり、図 1(a)は BaTiO₃における正方晶への僅かな歪を表しており、O²⁻イオンと Ti⁴⁺イオンとの相対的な変位により強誘電性を発現する。BaTiO₃の誘電率が温度によってどのように変化するかを図 1(b)に示した。BaTiO₃は常誘電体相である立方晶構造から、強誘電体相である正方晶構造、斜方晶構造、菱面体構造へと逐次相転移を起こす。誘電率はキュリー点 (強誘電転移温度) 付近で温度の上昇とともに急激に増加し、構造に中心対称性が生じた後に降下することに注目されたい。これは強誘電材料および反強誘電材料における典型的な挙動である[1]。BaTiO₃は積層セラミックコンデンサ (MLCC) などに現在も使用されている実用材料であり、優れた誘電特性を持つ。圧電定数は誘電率の平方根の形で比例するため、高い誘電率を持つ誘電体は同時に高い圧電性も併せ持つことになるが、120°Cという低いキュリー点が BaTiO₃の圧電材料としての利用を制限してきた。約 850°Cという高いキュリー点を持つ BiFeO₃との混晶系によって、キュリー点の高い安定した圧電

材料の開発も期待される。

過去の $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系の研究例として M. M. Kumar らの研究が挙げられる [2]。図 2(a) に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における相図を示す。この相図を見ると、 $x=0.33$ と $x=0.94$ にそれぞれ相境界が存在する。つまり、 BaTiO_3 の固溶量が 33% までだと菱面体構造、33% から 94% までだと立方晶構造、さらに BaTiO_3 の固溶量を増やすと正方晶構造へ構造相転移する。立方晶構造領域では中心対称性を持つため強誘電性は現れないと報告されていた。また、図 2(b) に誘電率とキュリー点の組成変化を表したグラフ、図 1-8(c) に磁化率の組成変化を表したグラフを示す。図 2(b) のキュリー温度の組成変化を見ると、 $x=0.00$ つまり BiFeO_3 の時のキュリー温度は約 850°C 付近であるが、 BaTiO_3 を固溶させていくにつれてその値が減少していく。また誘電率の組成変化の図を見ると、今度は逆に BaTiO_3 を固溶させていくにつれてその値は増加している事が分かる。また、図 2(c) の磁化率の組成変化の図を見ると、 BaTiO_3 を固溶させていくにつれてその値は急激に変化し、 $x=0.20\sim 0.25$ に異常がある。この系において $x=0.33$ 近傍で菱面体晶から立方晶へ構造相転移を起こす事を考えると、この構造変化と磁化率、誘電率の変化にはなんらかの関係があるのではないかと考えられ、結晶構造と誘電特性、磁気特性との間に相関を持つマルチフェロイック物質であることが期待される [2]。

第 2 章での研究目的は BiFeO_3 と強誘電体ペロブスカイト型化合物 BaTiO_3 との混晶系に注目し、誘電性や磁性といった磁気・誘電特性の物理的性質と結晶学的・組織学的特徴との相関を明らかにし、優れた圧電性を持つ非鉛圧電材料を開発することである。具体的には、誘電特性および磁気特性を誘電率 P-E 曲線、圧電特性の測定、磁化測定により調べるとともに、結晶構造変化およびナノドメイン変化について X 線回折測定および透過型電子顕微鏡を用いたその場観察により明らかにしている。

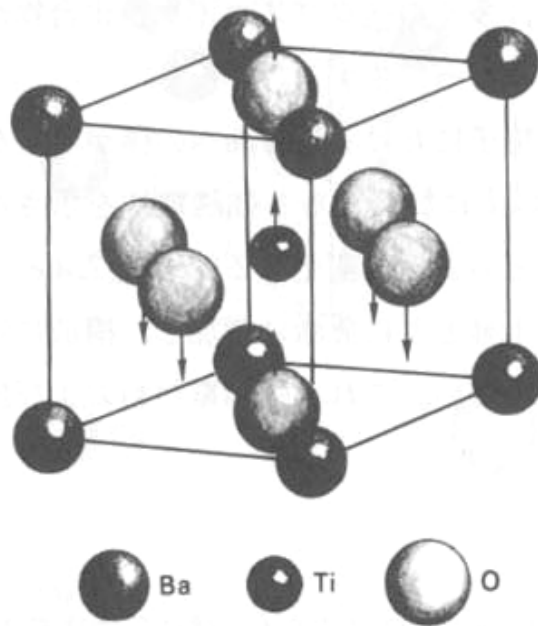


図 1(a) BaTiO₃の正方晶への各原子の僅かな歪み

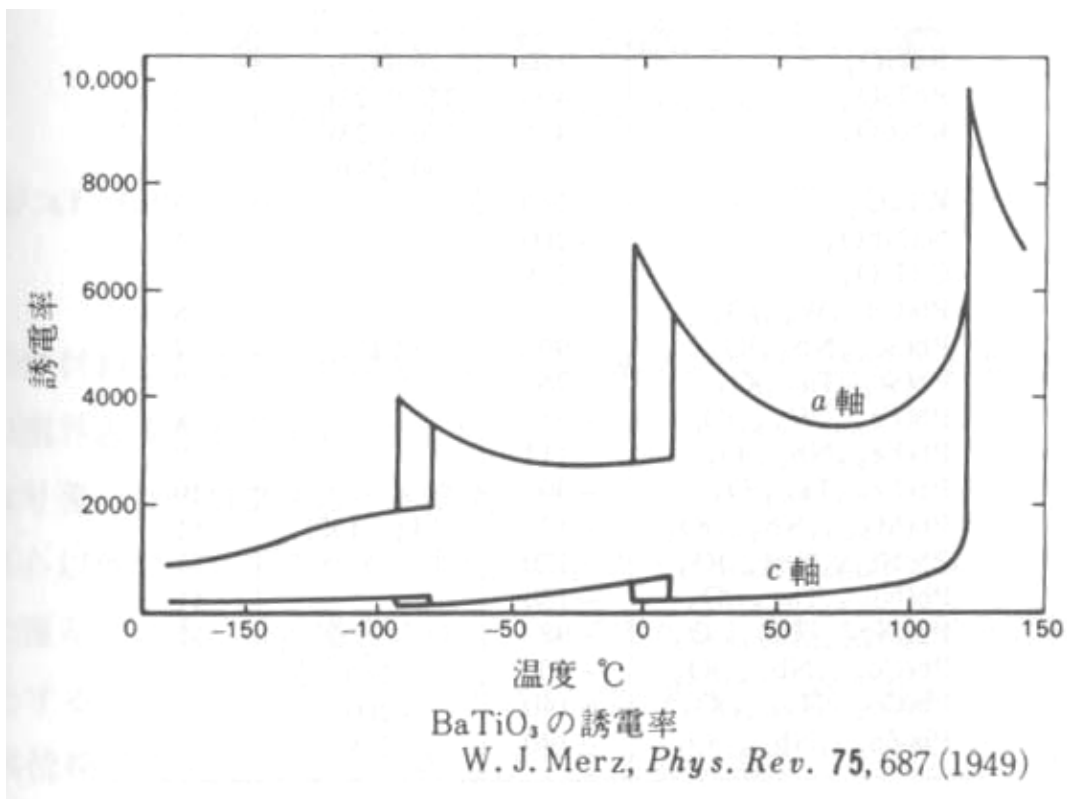


図 1(b) BaTiO₃の誘電率の温度依存性

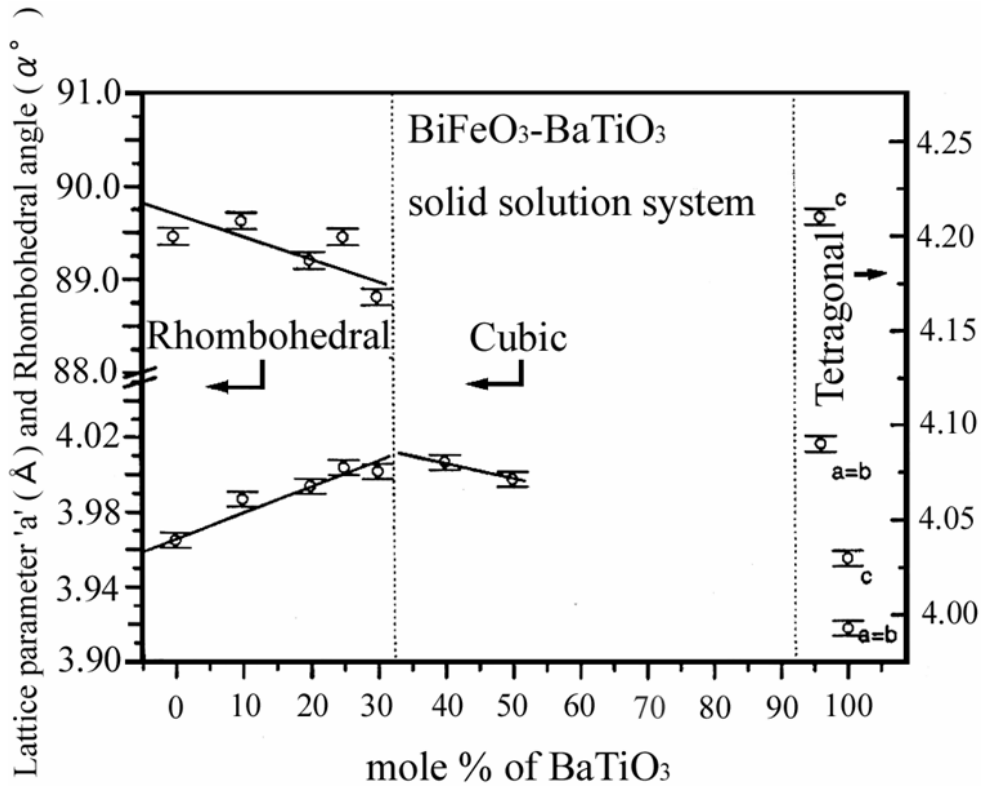


図 2(a) $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ の相図

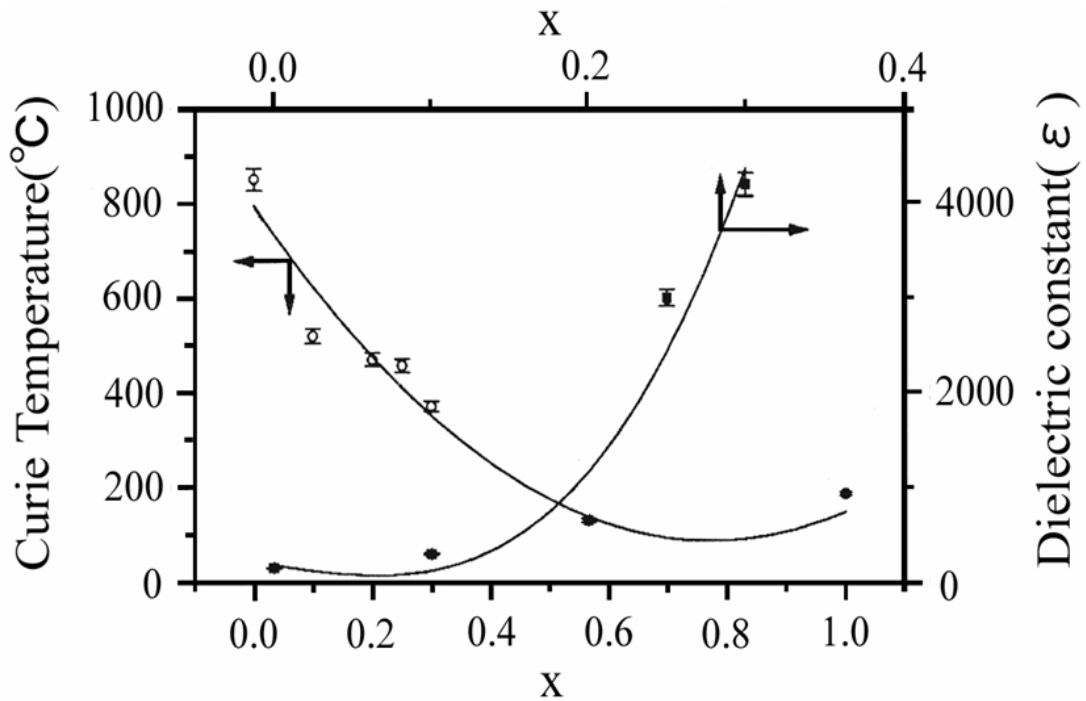


図 2(b) 誘電率・キュリー温度の組成変化

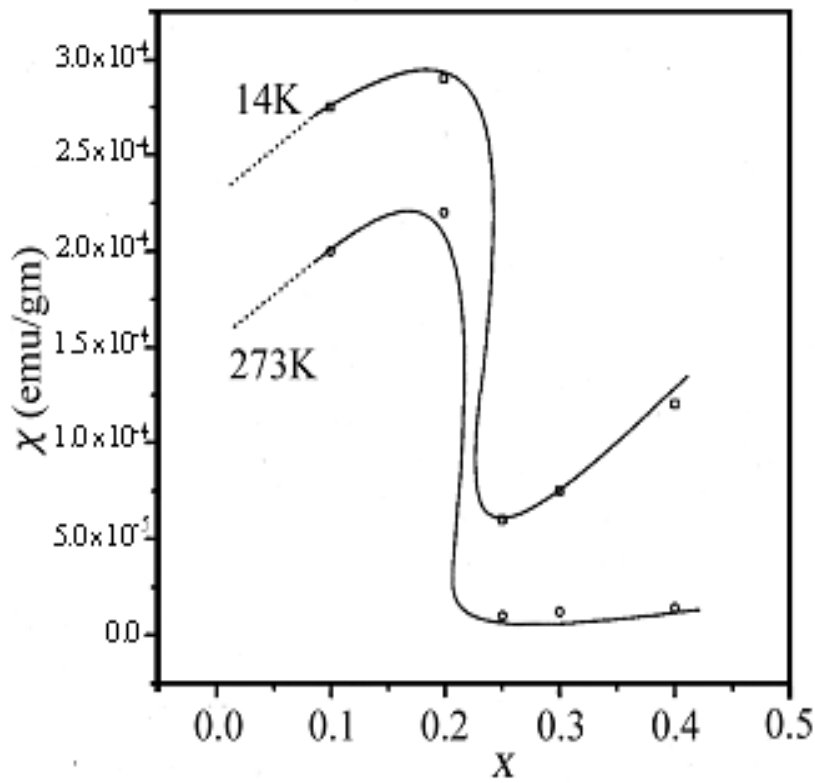


図 2(c) 磁化率の組成変化

2-2 実験方法

・ 試料作製方法

本研究の試料は原料粉 Bi_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 （純度 99.9%）を用いて固相反応法により作製した。作製した試料は $x=0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.25, 0.28, 0.3, 0.33, 0.35, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95$ である。

試料作製時の焼成温度は 800°C から 1000°C 程度であり、 BaTiO_3 の固容量が増えるに従って、焼成温度を上げて行った。作製手順の一例を図 3 のフローチャートに示す。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 600°C で 20 時間前処理を行なったものを使用し、エタノールを用いて湿式混合を行い、混合したサンプルは 1 トン程度の荷重でペレットを成形した。仮焼成を 2 回行い、仮焼成ごとに、ペレットを砕き、湿式混合を行っている。仮焼成は蓋をしたるつぼ中で焼成し、本焼成はるつぼの外で行った。本焼成の後は結晶粒を成長させるため 720°C で 48 時間アニールを行った。焼成前後でサンプルを計量し、サン

プルの重量に大きな変化がないかどうか確認をおこなっている。また、焼成後は室温まで炉冷している。

ところで、 BiFeO_3 は不純物の少ない純粋なサンプルを作ることが難しいことが知られている。その理由としては、まず Bi の揮発性が高いことがあげられる。高温での焼成中に Bi が揮発することによって、試料が化学両論組成からずれてしまうことで、不純物の生成が促される。また、不純物ができやすい理由は Bi の揮発性だけではなく BiFeO_3 の本質的な性質である。図 4 に Bi_2O_3 と Fe_2O_3 の擬二元型状態図を示す[3]。この図からわかるように BiFeO_3 が安定に存在する領域は非常に狭い。そのため、Bi の揮発などにより少しでも組成がずれると $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ や $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ などの不純物が形成される可能性がある。さらに、これらの不純物が BiFeO_3 の物性に大きな影響を与え、様々な外因的な特性が現れることが報告されている。S. T. Zhang らは磁気特性において、10K 付近で BiFeO_3 に弱強磁性が現れることを報告しているが[4]、D. Lebeugle らは、より不純物の少ないサンプルの合成に成功し、同様の磁気測定を行った結果、低温での弱強磁性的挙動は BiFeO_3 の本質的な特性ではなく、不純物である $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ による外因的なものであることを報告している[5]。D. Lebeugle らが取った不純物の少ない BiFeO_3 を合成する有名な方法として、 BiFeO_3 を硝酸でろ過洗浄する Achenbach の方法がある[6]。これは、化学両論組成よりも過剰の Bi_2O_3 を加えて焼成し、不純物と未反応の Bi_2O_3 を硝酸で溶かして取り除いた後、不純物の発生が少ない低温で焼き固める方法である。今回、この方法を用いて不純物の少ない BiFeO_3 の作製を試みてみた。図 5 左図は適切な焼成条件で焼成した直後の X 線回折プロファイルである。全体を眺めると不純物の少ない単相のディフラクションパターンに見えるが、 $20\sim 35^\circ$ を拡大すると、 27° 付近に不純物である $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ と未反応の Bi_2O_3 のピークが確認できた。この試料を硝酸でろ過、洗浄した試料の X 線回折プロファイルが図 5 右図である。硝酸で洗浄したサンプルは 27° 付近で現れた不純物ピークが

消えたことを確認できる。また全体像を眺めても BiFeO_3 以外の回折ピークは観察されなかった。このことから、やはり硝酸により BiFeO_3 をろ過、洗浄する方法は不純物の少ないサンプルを作製するのに有効であること確認された。しかし、誘電体の応用上、焼結密度の高いサンプルが必要であるため、焼き固めるための焼成温度を上げることができないこの合成方法はまだまだ課題がある。



図3 試料作製手順

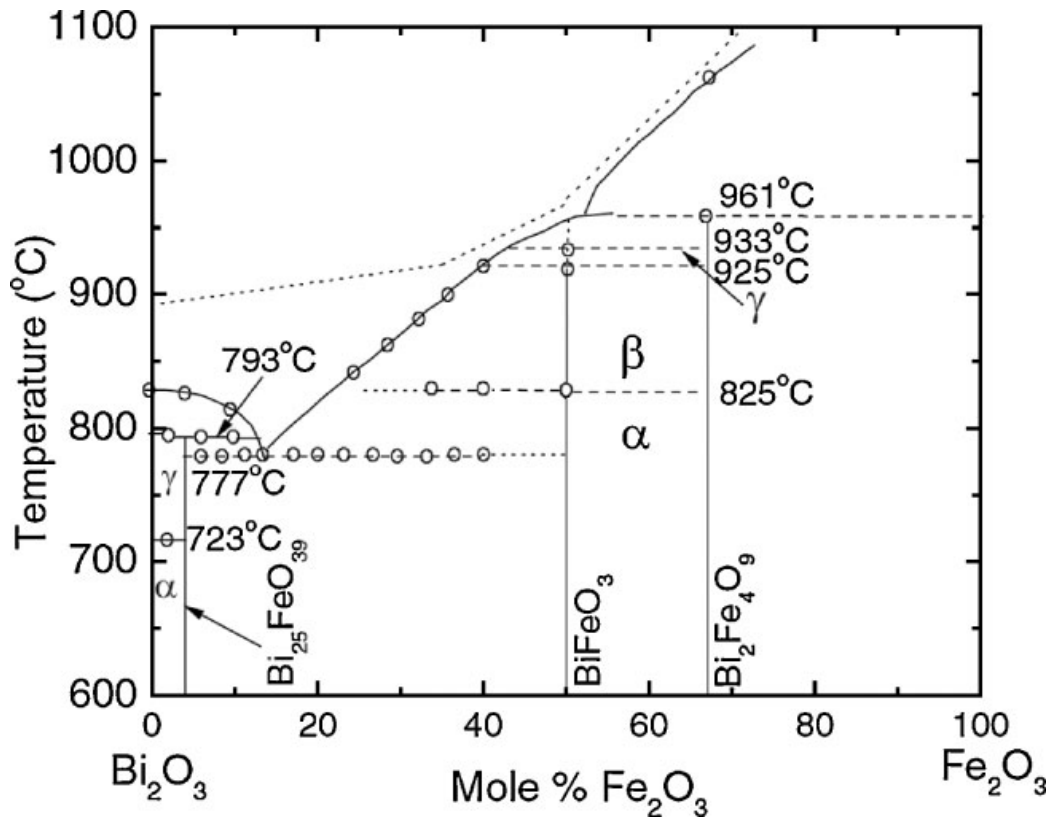


図4 Bi₂O₃とFe₂O₃の擬二元型状態図

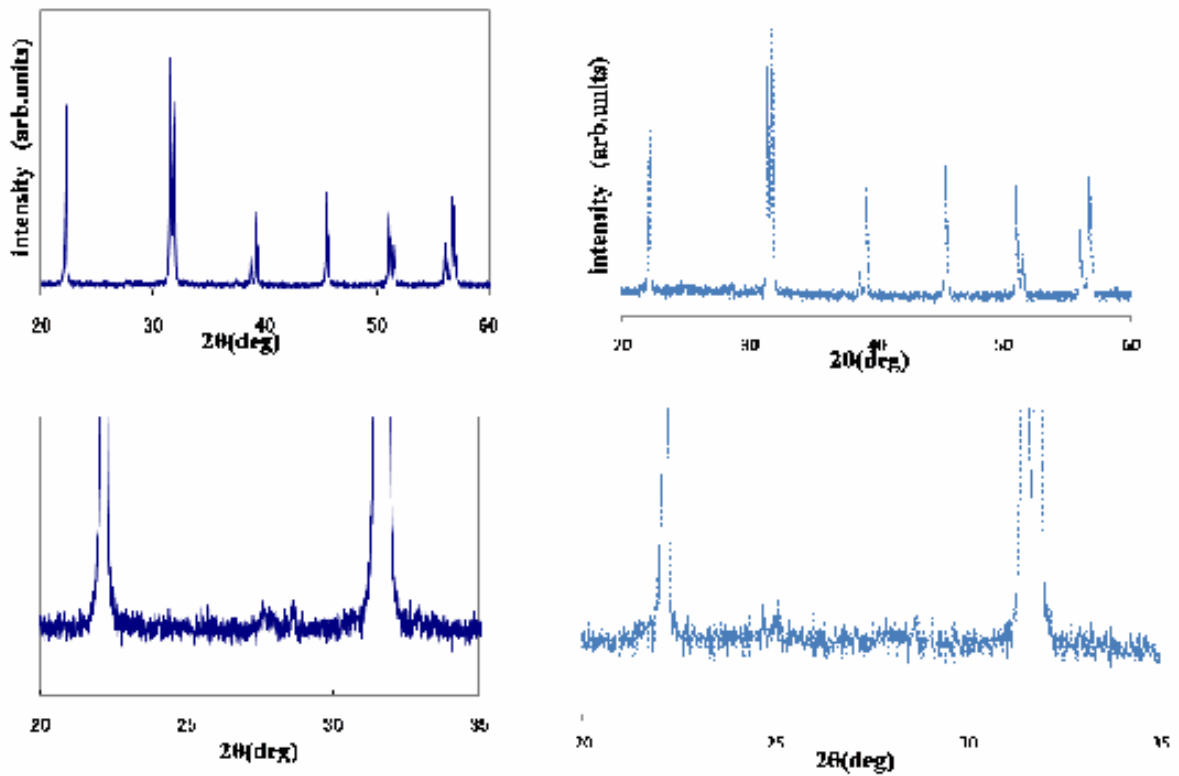


図5 作製したBiFeO₃の粉末X線回折プロファイル (左)焼成直後 (右)硝酸洗浄後

物性測定

超伝導量子干渉素子装置 (SQUID: Superconducting QUantum Interference Device) を用いて磁化の測定を行った。測定の方法は 20K と 300K における M-H 曲線の測定、2K~室温までの磁化の温度依存性と磁場依存性の測定、さらに FC (Field-cooled)後の M-H 曲線の測定を行なった。

本物質系における誘電特性を調べるために、誘電率、P-E 曲線、圧電特性の測定を行なった。誘電率の測定は 700 μm 前後まで研磨し、それから両面に金を蒸着することで電極をつけ、LCR メータで測定した。また P-E 曲線の測定では 100 μm 前後まで研磨し、それから電極をつけて測定した。圧電特性の評価としては電界誘起歪み曲線の測定を行い、試料は P-E 曲線の測定と同じ条件で測定を行った。

本物質系における ME 効果について調べるために、強磁場下での分極値測定を行なった。測定に用いたサンプルは 30 μm 程度まで研磨し、両面に金を蒸着して電極とした。測定はホルダーに取り付けたサンプルを P E 曲線の測定から得られている抗電界以上の電圧でポーリングさせ、強磁場をかけた時の焦電流の変化を測定した。強磁場下での測定は東大物性研、国際超 強磁場 科学研究施設で行った。

2-3 実験結果

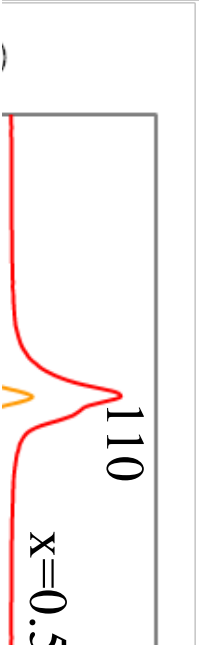
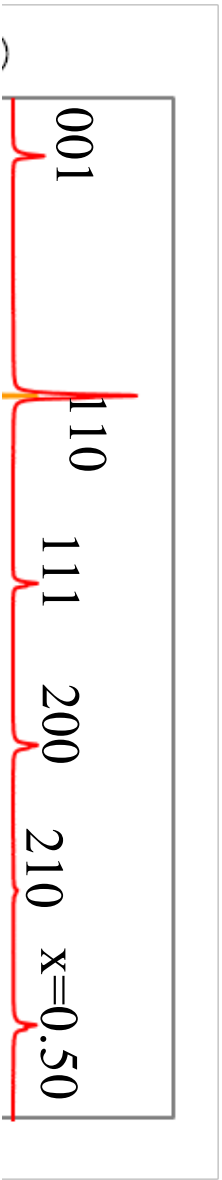
・粉末X線回折実験の結果

それぞれの試料に対して、室温での結晶構造を評価するために室温での粉末X線回折実験を行なった。図3-1に示すのが回折実験で得られた $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の BiFeO_3 側の粉末X線回折プロファイルである。下から順に $x=0.20$ 、 0.25 、 0.30 、 0.33 、 0.40 、 0.50 の試料に対応している。単相であるペロブスカイト型のパターンが得られたため、空間群 $\text{Pm}3\text{m}$ の立方晶系にて指数付けを行った。この図からそれぞれの試料においてピーク的位置には大きな変化は見られない。そこで、 $2\theta=30^\circ$ 付近に現れた(110)反射に注目し、その拡大図を示す。 $x=0.20$ 試料ではそのピークは2つに分裂しているが、 BaTiO_3 の固容量を増やすにつれてそのピークの分裂が小さくなり、 $x=0.33$ 試料においては、その分裂は見られず1つの鋭いピークになっていた。この事から分裂の見られた $x=0.20$ 、 0.25 、 0.30 試料はその結晶構造は菱面体晶であり、 BaTiO_3 の固溶によって菱面体歪みが緩和され、分裂の見られなかった $x=0.33$ 試料において立方晶構造に構造相転移したと考えられる。また $x=0.33$ 以降の試料 $x=0.40$ 、 0.50 についても、新たなピークの分裂などは見られなかったため、同様に立方晶構造と考えられる。このX線回折実験での結晶構造の変化はKumar,らが報告している従来の研究報告とも一致している[2]。

次に、図3-2に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の BaTiO_3 側の粉末X線回折プロファイルを示す。下から順に $x=0.55$ 、 0.60 、 0.65 、 0.70 、 0.80 、 0.90 、 0.95 の試料に対応している。全てのサンプルにおいて不純物ピークの無い単相のX線回折パターンが得られており、同様に空間群 $\text{Pm}3\text{m}$ の立方晶系にて指数付けを行った。この粉末X線回折プロファイルでもそれぞれの試料においてピーク的位置に大きな変化は見られず、上と同様に(110)反射のピークに注目してみたが、はっきりとしたピークの分裂は観察さ

れなかった。そこで、立方晶構造と BaTiO_3 の正方晶構造との境界を明らかにするため、 66° 付近で観測される (220) c 反射に注目した。 $x=0.55$ において 220 反射の右肩に観察されるピークは強度、ピーク位置から Cu 線源の $K\alpha_2$ によるものである。 $x=0.55$ から 0.90 までは、ほぼ同じ形のピークが得られているが、 $x=0.95$ において (220) c 反射の左肩に新たなピークが現れた。このピークは空間群 $P4mm$ である正方晶構造で指数付けすることが可能であり、左側のピークは 202、022 反射に対応する。さらに、この正方晶構造の粉末 X 線回折プロファイルと原料粉である BaTiO_3 の粉末 X 線回折プロファイルとの比較を行った。図 3-3 に BaTiO_3 の粉末 X 線回折プロファイルを示す。この粉末 X 線回折プロファイルは正方晶 ($P4mm$) で指数付けでき、 66° 付近の {220} 系の反射においても $x=0.95$ とほぼ同様のピークが観察された。これらの結果から $x=0.95$ 組成において BaTiO_3 と同じ正方晶構造に構造相転移することが確認された。

粉末 X 線回折測定から得られたデータを用いて、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の格子定数の変化を調べた。 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の格子定数の変化を図 3-4 に示す。格子定数の変化の傾きから、 BiFeO_3 側から菱面体構造、二つの擬立方晶構造、正方晶構造の 4 つの相が存在することが示唆された。格子定数はそれぞれの構造領域で直線的に変化してベガード則に乗っていることから、本系は BiFeO_3 と BaTiO_3 が正しく固溶体を形成していることが確認された。二つの擬立方晶構造については $x=0.6$ において格子定数の傾きの変化が観察されているが、はっきりとした結晶構造の変化は観察されていない。この二つの擬立方晶構造の違いを明らかにするためには更なる構造解析が必要である。



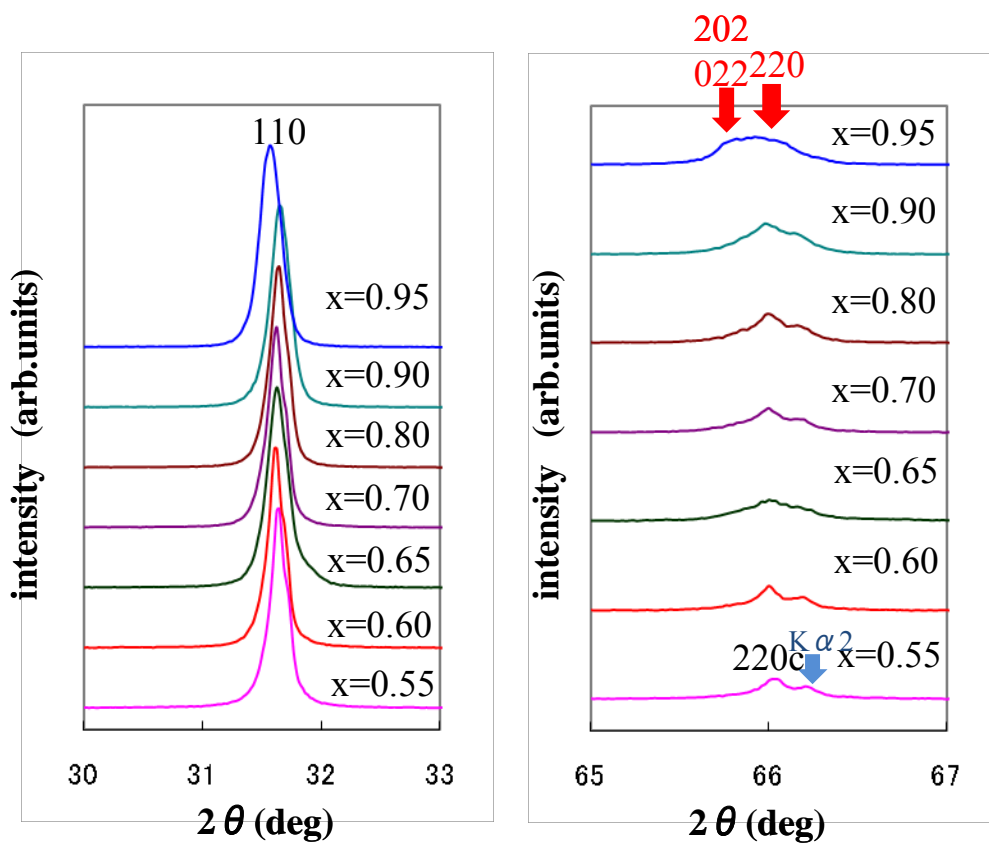
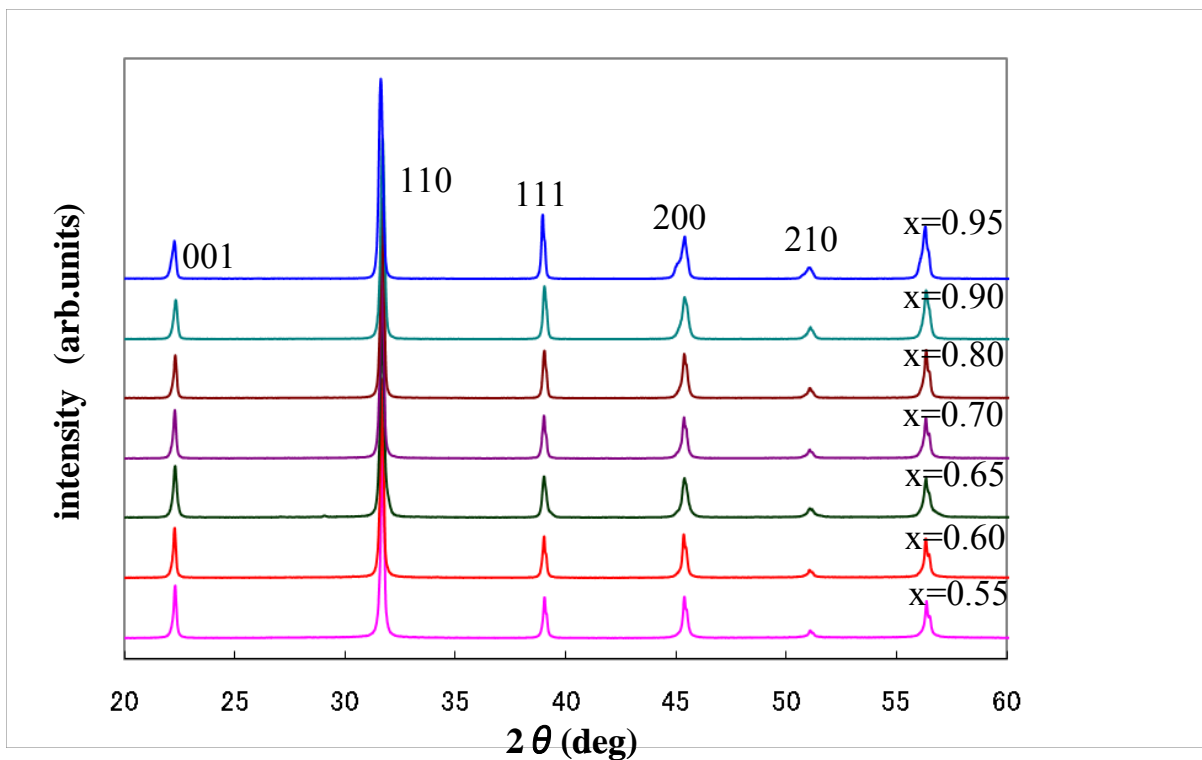


图 3-2

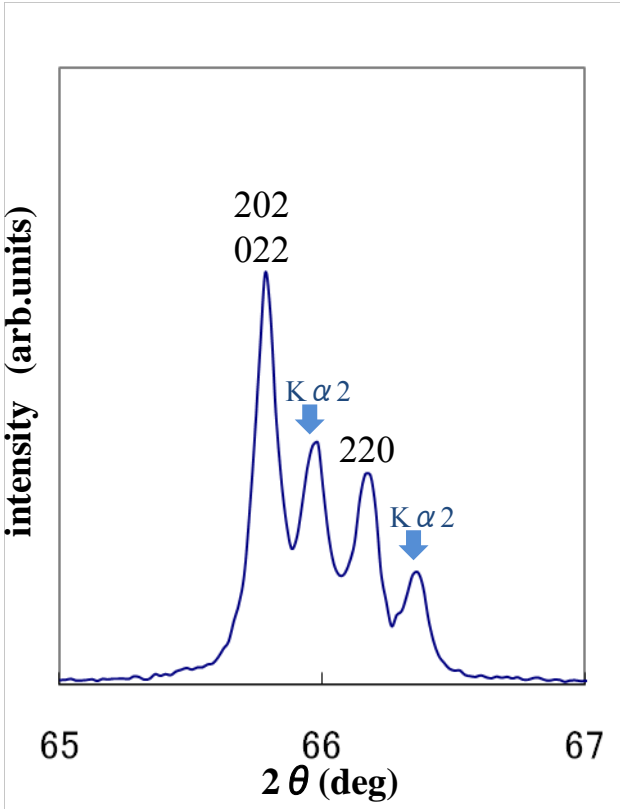
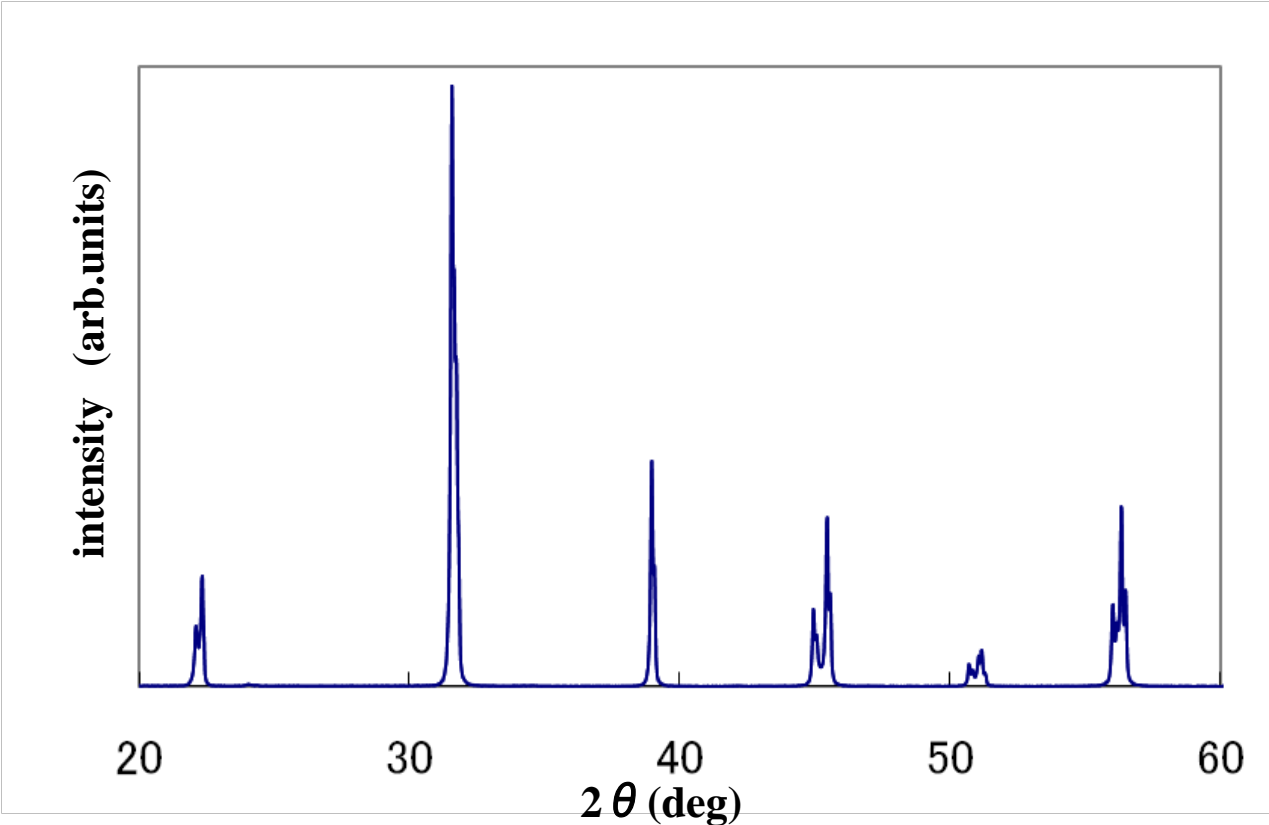


图 3 - 3

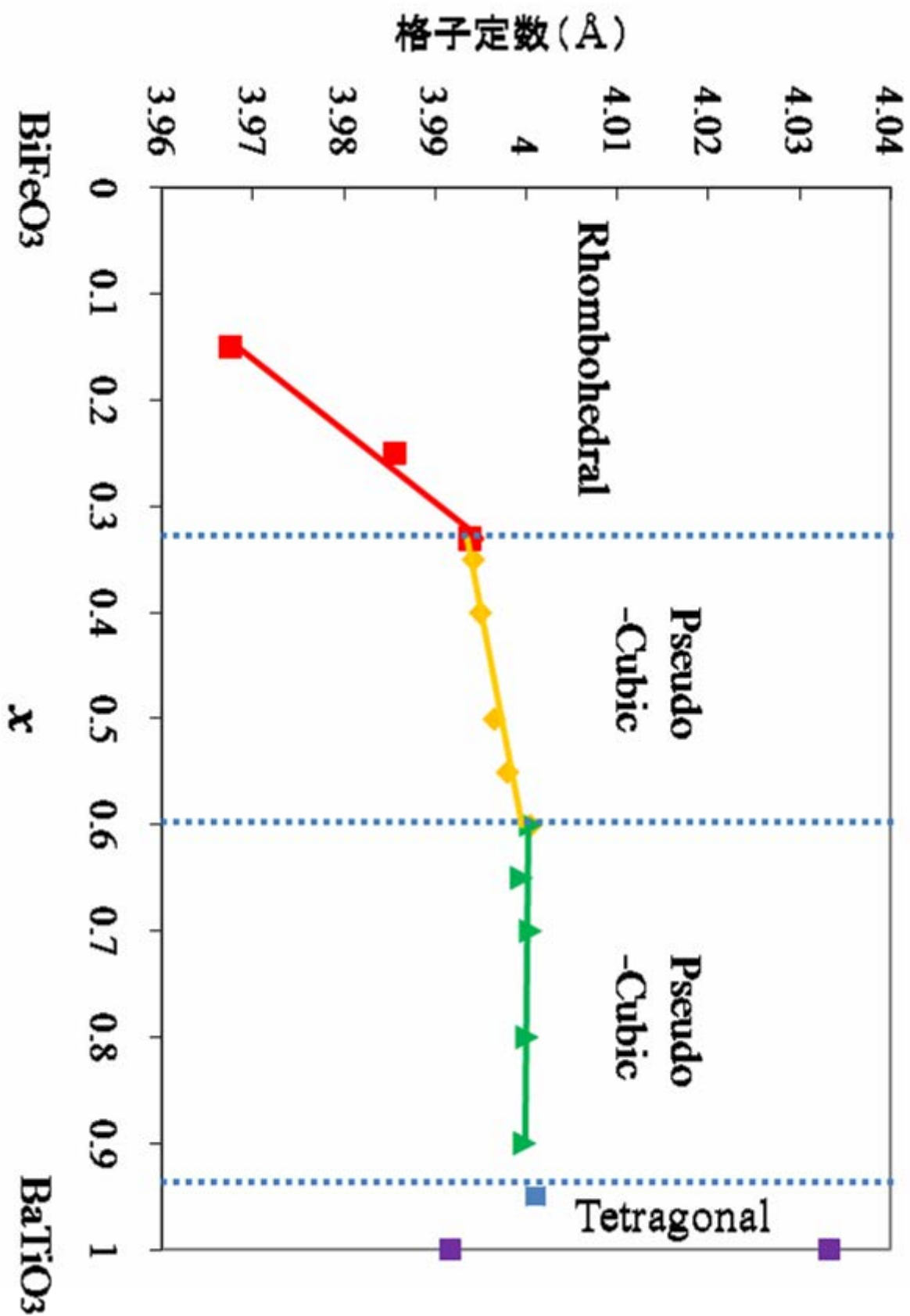


図 3 - 4 BFBT での格子定数の組成依存性

・ TEM による室温での微細構造解析

(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃について、さらに詳しい構造解析を行い、微細構造について明らかにするため TEM による微細構造観察を行った。

これまでの研究から(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃は菱面体領域ではx=0.33に近づくにつれて、菱面体構造に起因する 1/2 1/2 1/2 超格子反射の強度が減少し、ドメイン構造が微細化されていく[7]。(図 3-5、3-6) さらに菱面体領域で観察されたドメイン構造は、<111>方向に自発分極を持つ強誘電ドメインに一致することが確かめられている。本研究では、x=0.33 において現れる擬立方晶構造領域に注目して研究を行った。

図 3-7 に x=0.33 において観察される電子回折パターンと暗視野像を示す。[1-10]入射の電子回折パターンでは全ての spot を立方晶構造で指数付けすることが可能であり、菱面体構造領域において観察された 1/2 1/2 1/2 タイプの超格子反射は観察されなかった。菱面体構造に由来する超格子反射の代わりに、基本格子反射の周りに特徴的なストリーク状の散漫散乱が観察されている。この散漫散乱は huang 散乱と呼ばれるもので、組織が局所的な格子歪を含んでいることを表している。さらにこの huang 散乱の方向は結晶内部に存在する格子歪の方向を示しており、huang 散乱から x=0.33 において結晶内部に<111>方向への局所的な格子歪を含んだ組織であることが示唆された。一方、暗視野像では、電子回折パターンで観察された huang 散乱の方向に強い歪みコントラストであるツイードパターンが現れた。このツイードパターンは二元系合金でのマルテンサイト変態の初期過程でしばしば観察されているものであり、ナノスケールでの二相共存状態であることが示唆されるものである。また、ツイードパターンは PLZT などのリラクサー強誘電体でも観察されており、結晶中の PNR を反映したコントラストであると報告されている[8]。

ナノスケールでの二相共存状態を確かめるために、x=0.35 において、高分解能像の観察を行った。図 3-8 に[001]方向からの高分解能像を示す。図から判るように青

い丸で示す格子の整列した立方晶構造である領域の他に、緑の丸で示している格子が歪んだ領域が観察され、この領域が菱面体構造に対応すると考えられる。

ここで、高分解能像で格子が歪んだ領域が菱面体構造である BiFeO_3 の空間群 $R3c$ と一致するか確かめるため、マルチスライス法を用いて高分解能像のシミュレーションを行った。右図が Mactempas による BiFeO_3 の空間群を $R3c$ とした時の高分解能像シミュレーション結果である。立方晶構造での $[001]$ 方向と等価な方向の 1 つである hexagonal 軸で $[011]$ 方向からの像を比較のために用意した。高分解能像で観察された格子が歪んだ領域と比較すると、類似したシミュレーション像が現れており、特に、デフォーカス量 40nm 、試料厚さ 20nm において良い一致を示している。したがって、高分解能像で観察された歪んだ領域は BiFeO_3 と同じ空間群 $R3c$ の菱面体構造に近いものであることが確かめられた。つまり、BFBT は擬立方晶領域においてナノサイズの分極した菱面体ドメインを含んだ組織であり、ナノスケールでの立方晶構造と菱面体構造の二相共存状態であることが考えられる。立方晶構造のマトリクス中に菱面体構造である分極領域が存在している状態は右のモデルのように考えられ、これは平均構造では立方晶構造であるマトリクスに PNR がランダムに分散しているリラクサー型強誘電体のモデルのひとつに非常に類似している [9]。

さらに分かり易くするために、O 原子を除いた BiFeO_3 の空間群 $R3c$ の結晶構造のモデルを図 3-10 に示す。右図が構造モデルを $[011]$ 方向から見たものであり、高分解能像の交互に歪んだ領域は Bi 原子と Fe 原子に対応することがわかり、高分解能観察で得られた歪んだ領域の像は菱面体構造を持つものとして妥当であることが分かる。結論として、高分解能像観察とシミュレーション結果から、BFBT は擬立方晶領域においてナノサイズの分極した菱面体ドメインを含んだ組織であり、ナノスケールでの立方晶構造と菱面体構造の二相共存状態であることが確認された。

次に、擬立方晶構造領域 ($0.33 < x < 0.60$) において、 $[1-10]$ 入射での電子回折パターンと暗視野像から微細構造の変化を観察した。(図 3-11) 電子回折パターンでは相境界付近である $x=0.35$ において、強い散漫散乱(huang 散乱)が観察されており、一方、暗視野像では歪みコントラストであるツイードパターンがはっきりと観察されている。この散漫散乱とツイードパターンのコントラストは $x=0.40, 0.50$ と BaTiO_3 の固溶量を増やすにつれて減少し、 $x=0.60$ においてほとんど消滅している。つまり、散漫散乱、ツイードパターンが菱面体ナノドメインと一対一対応するものであるなら、 $x=0.35, 0.40, 0.50$ は相境界 $x=0.33$ と同様にナノスケールでの立方晶構造と菱面体構造の二相共存状態の相であり、 $x=0.60$ において結晶内に菱面体ナノドメインをほとんど含まない純粋な立方晶構造への相境界が存在することになる。

ここで、散漫散乱、ツイードパターンが観察されない $x=0.60$ での微細構造をさらに詳しく調べるため、高分解能像観察を行った。(図 3-12) 入射方向は $x=0.35$ の時と同じく $[001]$ 方向である。緑の丸で示す領域を注意して観察すると、 $x=0.35$ の時と同様に菱面体構造に格子が歪んだ領域がいくつも存在することがわかる。つまり、 $x=0.60$ は菱面体ナノドメインを含まない純粋な立方晶構造ではなく、菱面体ナノドメインのサイズ、もしくはドメイン数が減少し、菱面体ナノドメインの体積比率が低くなることによって結晶粒内の局所的な格子歪みが緩和された状態であると推測できる。

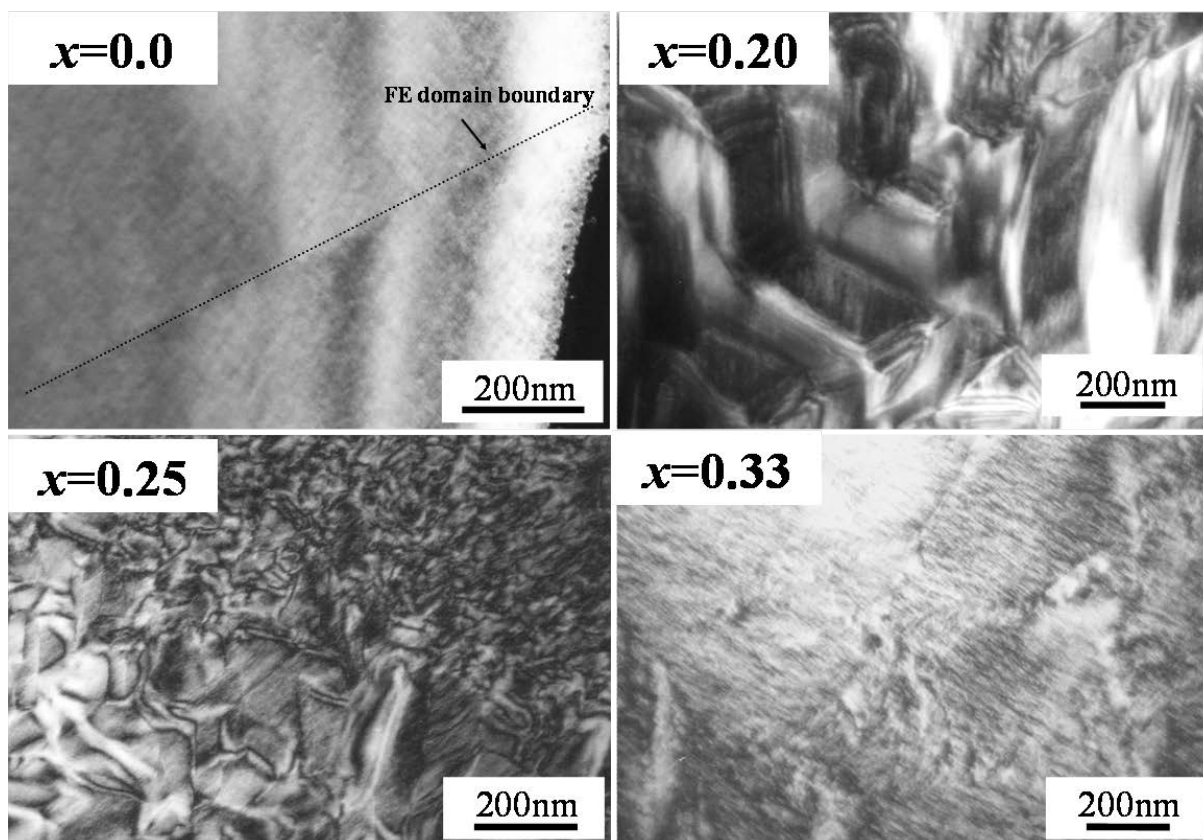
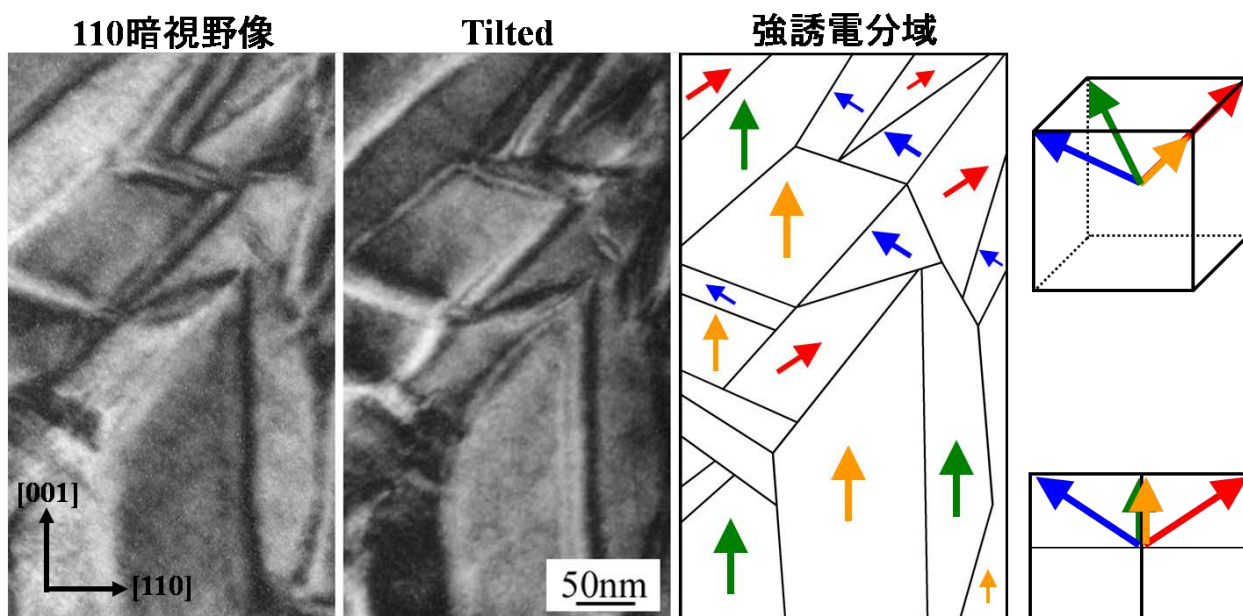


図 3 - 5 BFBT における微細構造の変化

・ $x=0.25$ 試料における強誘電分域



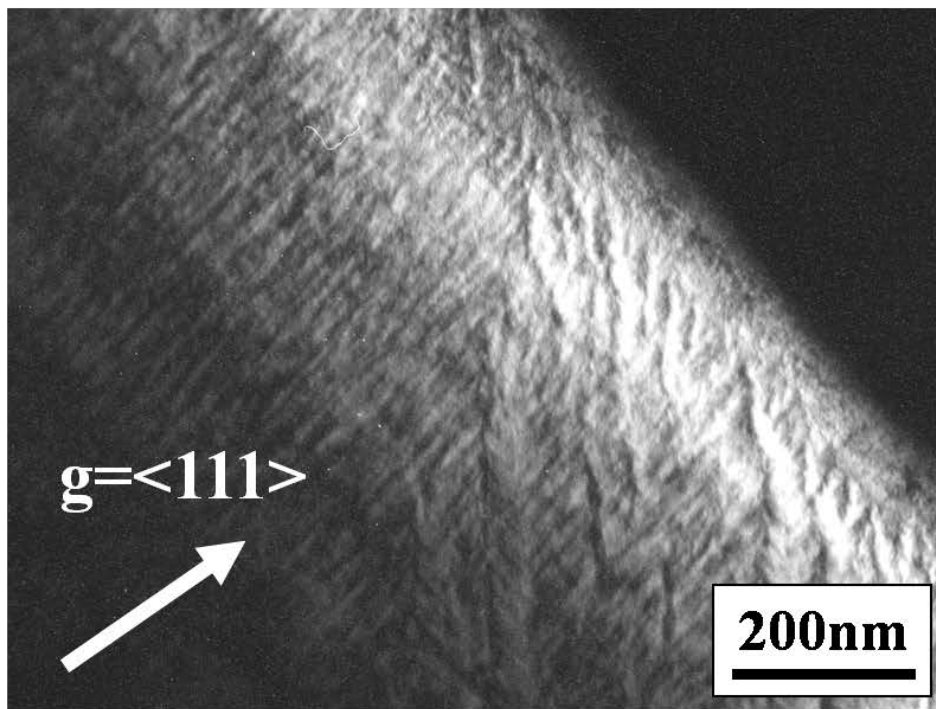
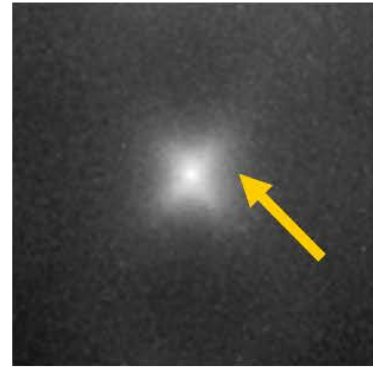
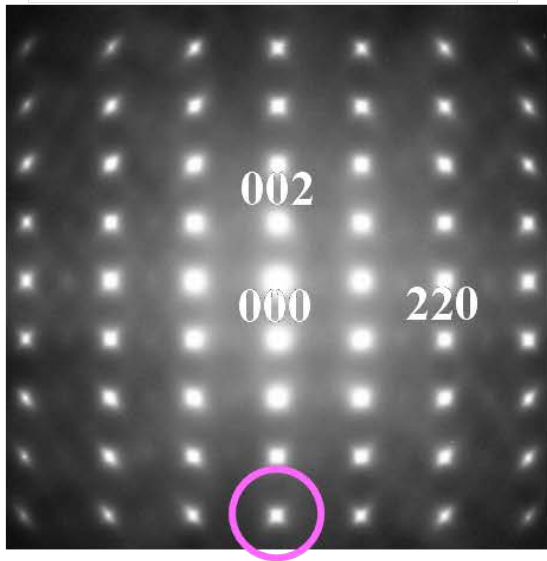
$Fm\bar{3}m \rightarrow R3c$ への構造変化

FE分域境界: $[110], [1\bar{1}0], [011], [0\bar{1}\bar{1}], [101], [10\bar{1}]$ の6種類

J. Sapriel, PRB12, 5128 (1975)

図 3 - 6 $x=0.25$ における強誘電ドメイン構造

[11̄0]電子回折図形



歪場の影響による散漫散乱(Huang散乱)



クラスターの存在

図 3-7 x=0.33 における電子回折パターンと微細構造

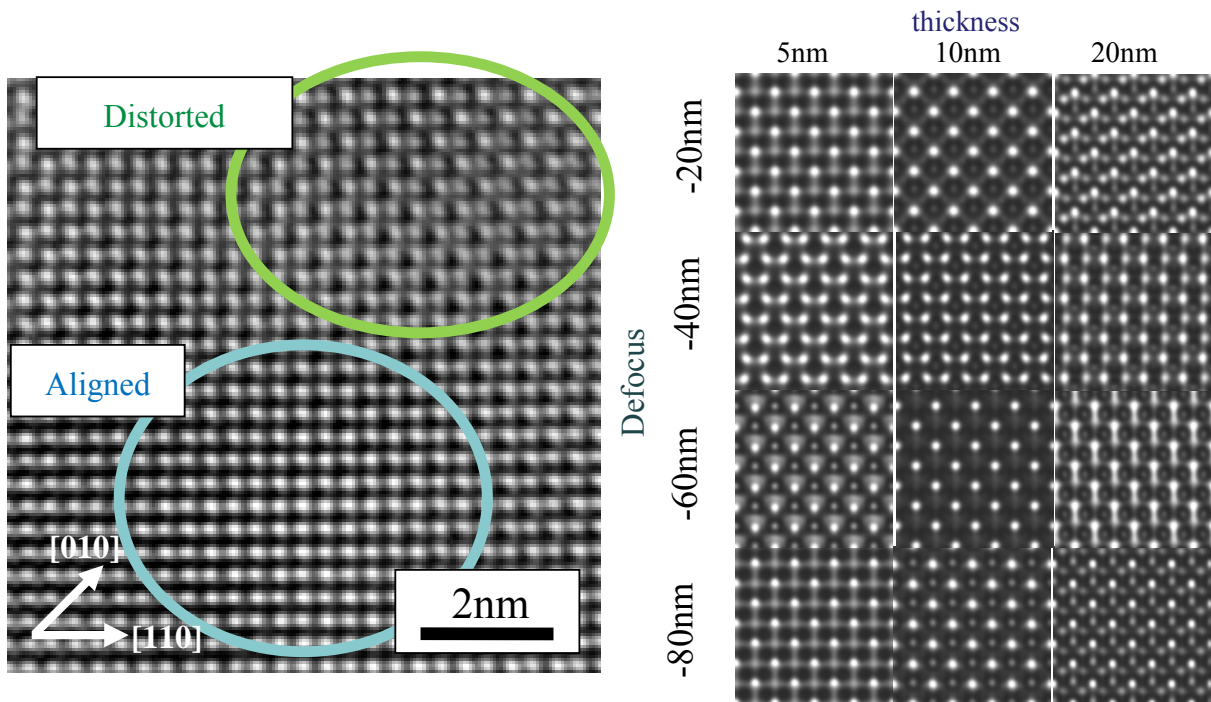


図 3-8 $x=0.35$ での高分解能格子像と BiFeO_3 の高分解能像シミュレーション

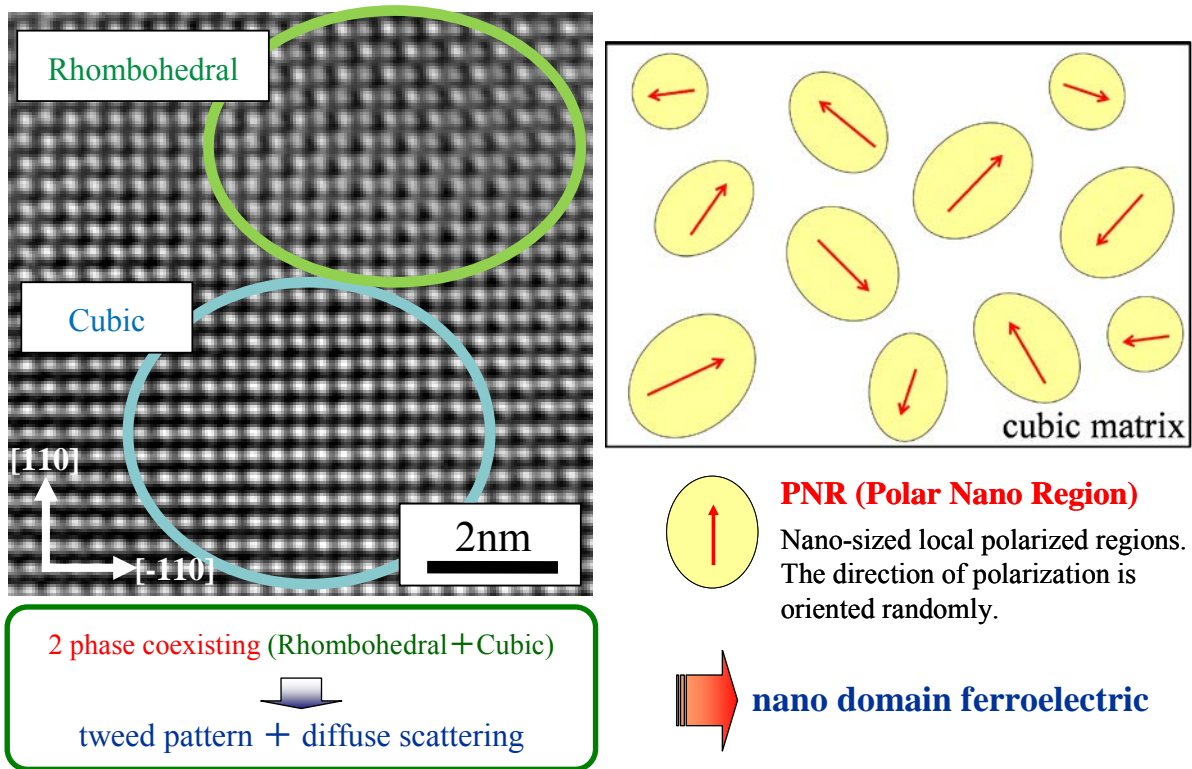


図 3-9 強誘電ナノドメインの模式図

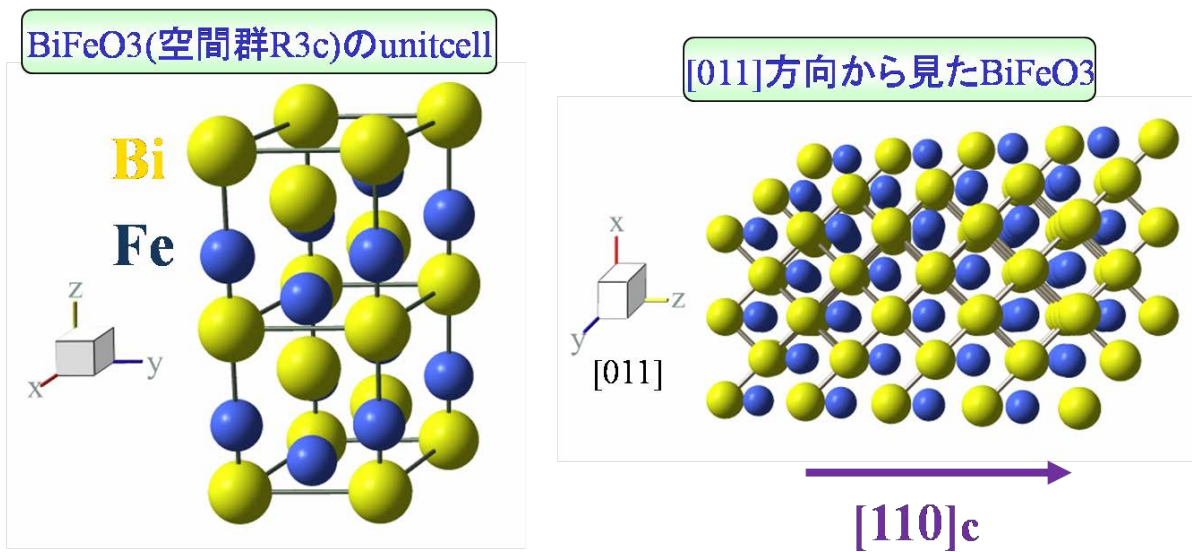


図 3 - 1 0 BiFeO₃の結晶構造モデル

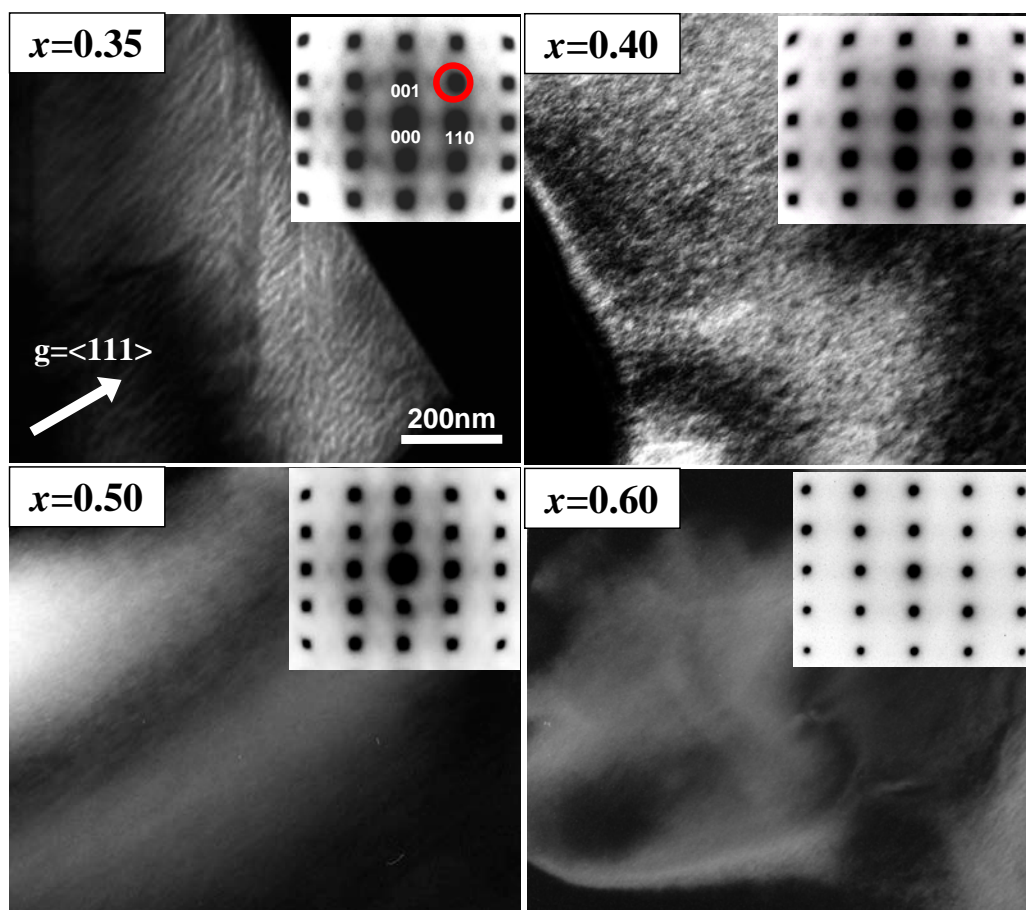


図 3 - 1 1 擬立方晶領域での微細構造変化

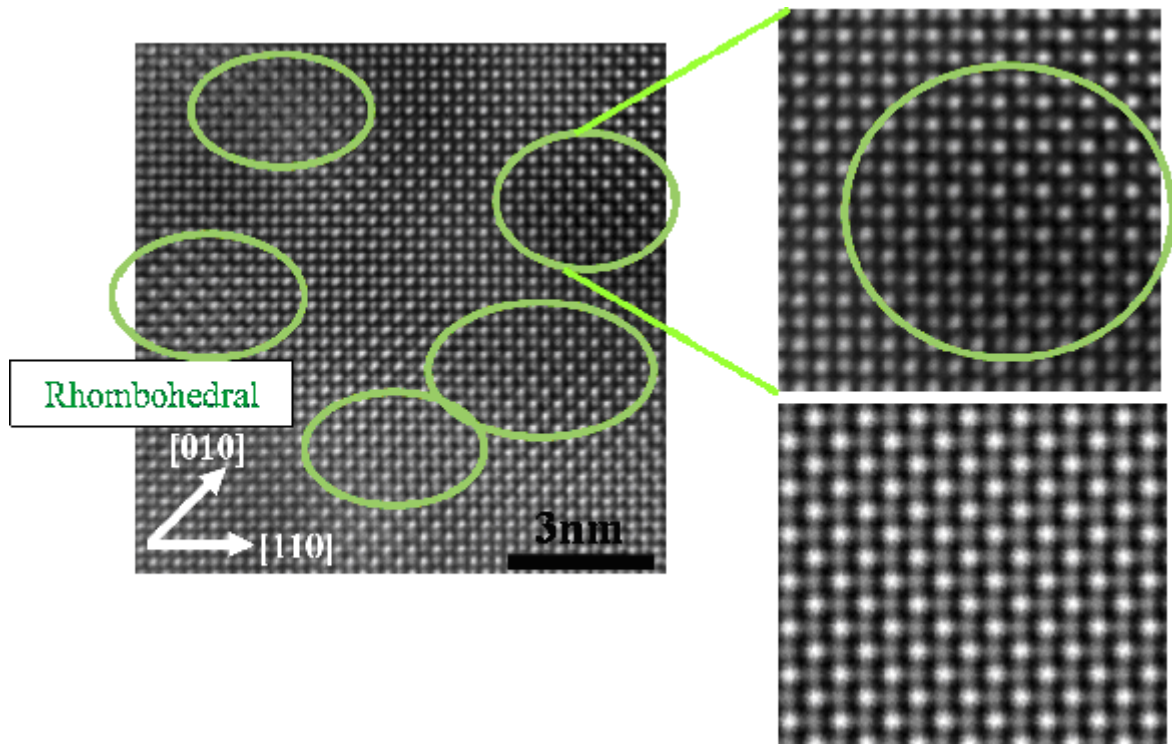


図 3 - 1 2 $x=0.60$ における高分解能像

・ 擬立方晶構造領域 ($0.33 < x < 0.60$) での誘電特性と強誘電性

図 3 - 1 3 に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ での室温における P-E 曲線を示す。それぞれ左が菱面体晶領域、右が擬立方晶領域である。菱面体晶領域の P-E 曲線に注目すると非常に大きい抗電界と約 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の比較的大きな自発分極値が得られているが、相境界 $x=0.33$ に近づくにつれて抗電界の値が減少していくことがわかる。これは TEM 観察の結果で示した強誘電ドメインのサイズと関係があると考えられ、強誘電ドメインサイズの微細化によって、抗電界を下げるができることが分かった。つまり、 BaTiO_3 を固溶させることによって、ドメインサイズと抗電界の制御が可能であることが分かった。

次に擬立方晶領域の P-E 曲線に注目すると、 $x=0.33$ でもかなりの自発分極値を持つことが分かり、 $x=0.40$, 0.50 においても自発分極の値は減少していくが、強誘電性を保持していることが分かる。通常、中心対称性を持つ結晶構造である立方晶構造では強誘電性を持つことはできない。つまり、擬立方晶領域で現れている自発分極は、

結晶内に含まれる菱面体ナノドメインに起因するものと考えられるため、擬立方晶領域での強誘電性の大きさは菱面体ナノドメインのドメイン密度によって支配されていることが示唆される。ここで、 $x=0.60$ においてほぼ強誘電性が失われているが、高分解能像観察の結果から $x=0.60$ において菱面体ナノドメインが存在することと矛盾しているように見える。これは、菱面体ナノドメインのドメイン密度が減少し、菱面体ナノドメイン間の距離が双極子相互作用を起こす相関距離を上回ったことにより強誘電性を示さなくなったものとして理解することができる。[9]

さらに、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の誘電特性について詳しく調べるため誘電率測定を行った。(図 3-14) は $x=0.33$ での誘電率の温度変化である。グラフから分かるように通常の変位型強誘電体で見られるようなシャープな相転移は観測されず、ブロードな誘電率ピークと、広い温度範囲での誘電率ピークの周波数依存性が観測された。これらの挙動はリラクサー誘電体に見られるものと非常に類似している。さらに、10000 を超える誘電率もリラクサー誘電体の大きな特徴といわれている。

強誘電性が失われた組成 $x=0.60$ においても同様の誘電率測定を行った。(図 3-15) グラフから分かるように非常に巨大な誘電率とブロードな誘電率ピークが観測された。これは微細な菱面体ナノドメインが電気双極子として働き、配向分極型の誘電分散が現れたものと考えられる。

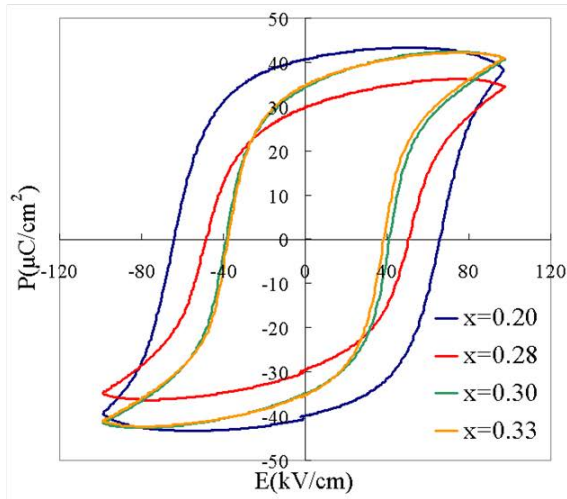
強誘電特性、誘電特性の結果より、本物質系では相境界でのナノドメインの形成により、抗電界が減少し、誘電率の上昇が見られることから、電場に対する応答性の高い優れた圧電特性を持つことが期待されるため、電界誘起歪み曲線の測定による、圧電特性の評価を行った。(図 3-16) ユニポーラ駆動での電界誘起歪み曲線の測定結果を図に示す。電場に対する歪みの量、つまり曲線の傾きが重要になるのだが、グラフから擬立方晶構造との相境界付近の組成ほど、傾きが大きく圧電特性が高いことが分かる。測定結果から見掛けの圧電定数 d_{33} を算出すると、空間群 $R3c$ である菱面体

構造を持つ $x = 0.25$ 試料では $d_{33} = 32 \text{ pm/V}$ であったが、擬立方晶構造を持つ $x = 0.40$ 試料においては、 $d_{33} = 151 \text{ pm/V}$ であり、また擬立方晶構造である $x = 0.60$ 試料では $d_{33} = 70 \text{ pm/V}$ となっていた。微量元素の添加などを行っていない未調整の PZT が相境界で $d_{33} = 200 \text{ pm/V}$ 程度と考えると、 $x = 0.40$ での 151 pm/V という値は比較的大きな圧電定数であることが分かる。また、曲線の形状に注目すると $x = 0.25$ では曲線の履歴が小さく、一方、 $x = 0.33$ 、 0.40 では履歴が大きく、 $x = 0.60$ では二次曲線に近い形状をしていることが分かる。 $x = 0.25$ の曲線の形状が一般的な圧電効果による電界誘起歪み曲線であるが、履歴の大きい曲線から推定すると $x = 0.33$ 、 0.40 では非 180° ドメインの再配列や電場誘起相転移が起こっている可能性がある。 $x = 0.60$ のような二次に近い曲線は電歪材料でよく見られるもので、常誘電体が電場に対する二次の応答として歪みである。 $x = 0.60$ において常誘電的な圧電応答が見られたという結果は P-E 曲線の測定で明らかになった、 $x = 0.60$ で強誘電性が消失したという結果と一致するものである。

以上の誘電特性の測定結果をあわせて考えると、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は BaTiO_3 の固溶により一般的な強誘電体からドメインサイズの微細化によりナノドメイン強誘電体になり、最終的に分極領域の相互作用を持たない常誘電体へと系統立って変化していることが明らかとなった。

P-E曲線

・菱面体構造



・擬立方晶構造

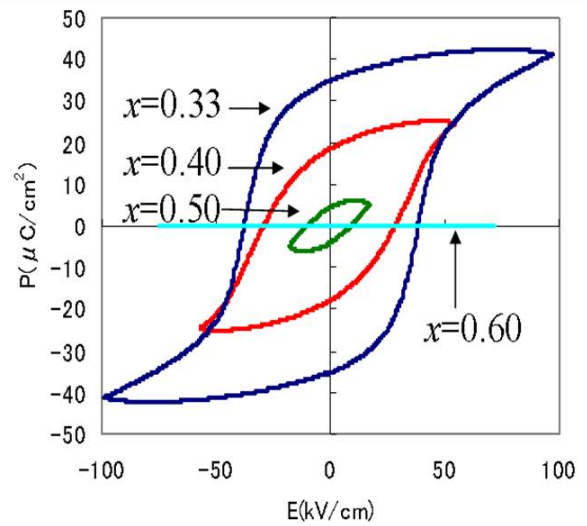


図 3 - 1 3

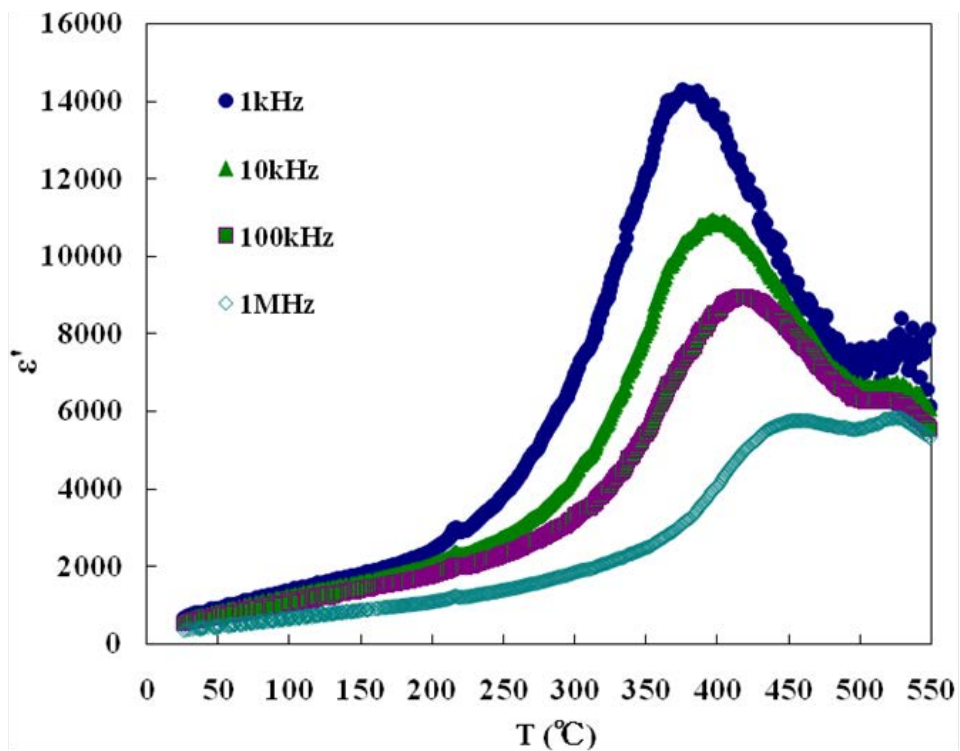


図 3 - 1 4 $x=0.33$ での誘電率の温度変化

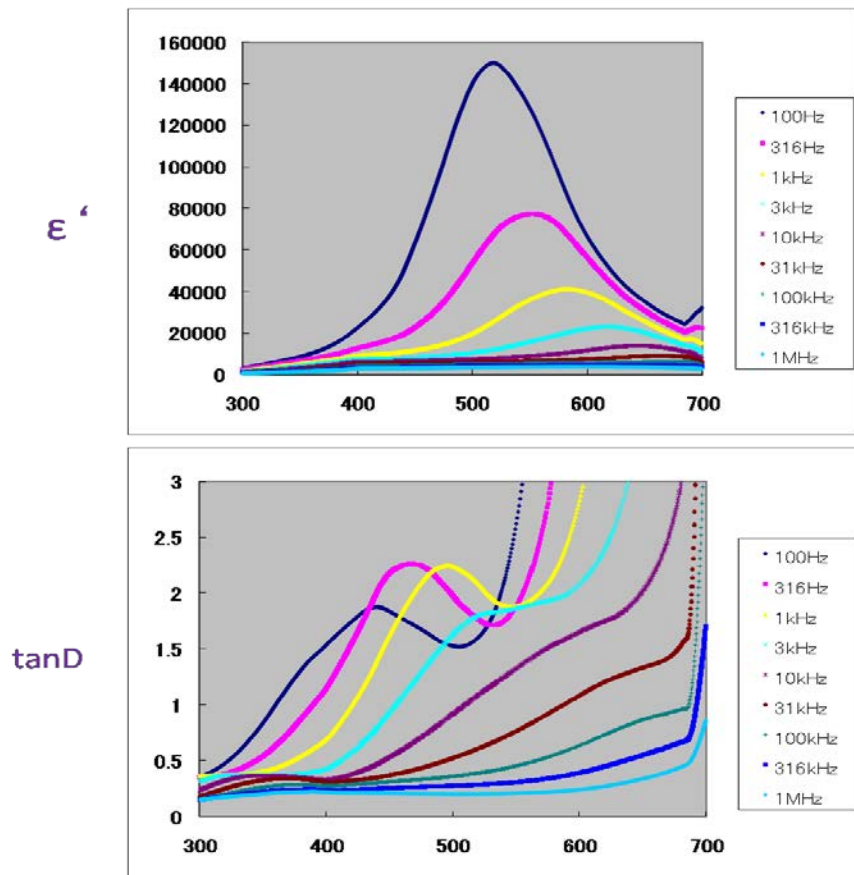


図 3 - 1 5 $x=0.60$ での誘電率の温度変化

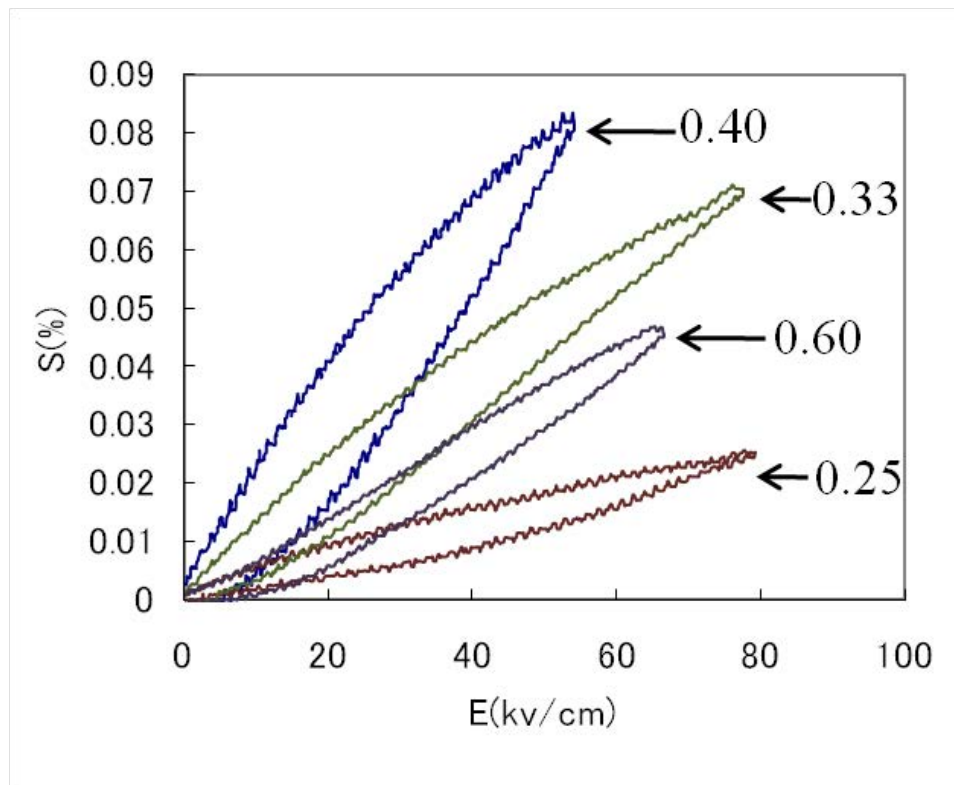


図 3 - 1 6 ユニポーラ駆動での電界誘起歪み曲線

・強誘電性に関する微細構造の温度変化

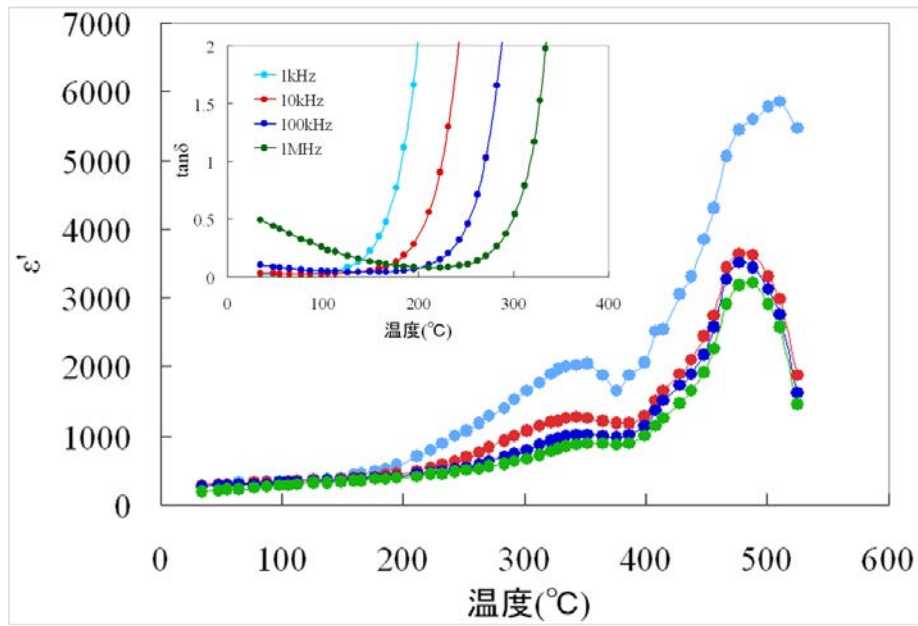
リラクサー誘電体の大きな特徴として PNR を持つことと、温度変化での誘電率ピークが強誘電相転移点と一致しないという二つの特徴がある。 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の誘電率ピークが何に由来するものなのか調べるために TEM による結晶構造、微細構造の温度変化のその場観察を行った。

(1) 菱面体構造領域 ($x=0.25$) における微細構造の温度変化

図 3-17 (a) に $x=0.25$ での誘電率の温度変化のグラフを示す。グラフから分かるように二つの誘電率ピークが確認された。二つの誘電率ピークが構造変化に伴うものなのか調べるために、TEM での加熱実験を行った。 $x=0.25$ での加熱実験の結果を図 3-17 (b) に示す。電子回折パターンは立方晶構造で指数付けしてある。 $[1-10]$ 入射の電子回折パターンでは室温では空間群 $R3c$ に由来する超格子反射が観察されている。この超格子反射は 350°C においては特に変化せず、 500°C において散漫散乱に変化した。一方、暗視野像の温度変化では室温では巨視的な強誘電ドメインが観察されているが、同じく 500°C において強誘電ドメインのコントラストが急激に減少することが分かる。これらの結果から 500°C において菱面体構造からの相転移があることが分かるが、電子回折パターンにおいて超格子点位置に散漫散乱が存在し、基本格子反射周りの huang 散乱は 500°C においても消滅しないことに注目してほしい。これは、 500°C において長距離での菱面体構造秩序は失われているが、短距離秩序としての菱面体構造は保持していることを意味している。つまり、 500°C での相転移は菱面体構造から擬立方晶構造への相転移であり、巨視的な菱面体ドメインが崩壊し、ランダムな分極方向を持つ菱面体構造ナノドメインが存在する状態に変化したと考えられる。

同様の結果が米田らによって同じサンプルで放射光を用いた PDF 解析においても報告されている[10]。放射光の結果では 500°C において平均構造が菱面体構造から立方晶構造に変化するが、局所構造は変化せず、 700°C において局所構造も菱面体構造から立方晶構造に変化すると報告しており、 500°C の相転移は結晶構造の相関距離のみが変化するモザイクブロック型の相転移であると結論付けている。

通常の変位型強誘電体では強誘電相転移は二次相転移に近いものであるが、ここでは局所的な結晶構造は変化せず、相関距離のみが変化する転移であるため秩序無秩序転移のような一次相転移に近いものである可能性が高い。これは準安定相を持つことができる相転移であるため高温相の結晶構造が室温まで凍結された相が存在する可能性も示している。



350°C付近と500°C付近に二つの誘電率ピーク

図3-17 (a) x=0.25での誘電率の温度変化

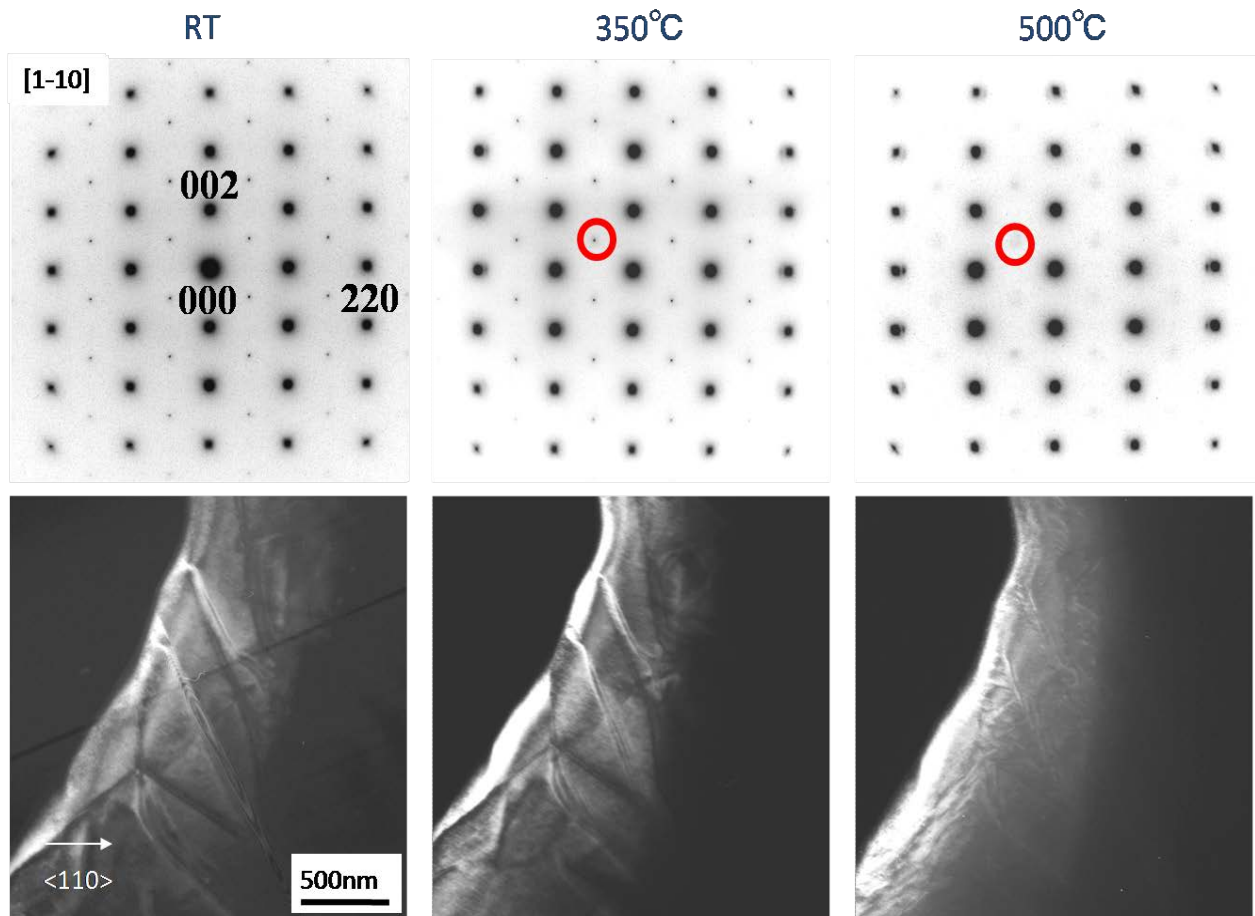


図3-17 (b) x=0.25での電子回折パターンとドメイン構造の温度変化

(2) 擬立方晶構造領域での微細構造の温度変化

擬立方晶領域での菱面体ナノドメインの温度変化を詳しく調べるため、TEM による加熱実験、冷却実験を行った。図 3-18 は $x=0.33$ での加熱実験の結果である。室温では電子回折パターン、暗視野像において菱面体ナノドメインに由来する散漫散乱とツイードパターンが観察されている。一方、 500°C においても散漫散乱、ツイードパターンは消滅していない。この 500°C という温度は図 3-14 での $x=0.33$ における誘電率の温度変化においての誘電率のピーク温度よりも遥かに高い温度である。つまり、誘電率のピーク温度では菱面体ナノドメインは構造変化していないことが分かる。この特徴はリラクサー誘電体における PNR が誘電率のピーク温度ではなく、さらに高温の Burns 温度において発生するという特徴に一致している。

また、菱面体ナノドメインが低温においてマクロなドメインに変化しないか確かめるため冷却 TEM 実験を行った。低温側での誘電率測定と、室温と液体窒素温度での暗視野像の比較を図 3-19 に示す。低温側での誘電率測定の結果では特に目立った誘電率の異常は観測されていない。また暗視野像においても微細構造の変化は観察されなかった。同様の TEM 観察実験を $x=0.40, 0.50$ でも行ったが $x=0.33$ と変わらず、ナノドメインの温度変化は観察されなかった。

以上の結果から、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ において出現する擬立方晶領域は 600°C を超える高温から低温まで安定して存在する相であることがわかった。また、今回の結果から、擬立方晶領域では菱面体ナノドメインの転移温度がほとんど低下していないことが明らかになった。さらに誘電率のピーク温度以上でも菱面体ナノドメインは存在していることを考慮すると、誘電率の温度変化で現れたブロードな誘電率ピークは菱面体ナノドメインのガラス的な応答に由来することを示唆している。

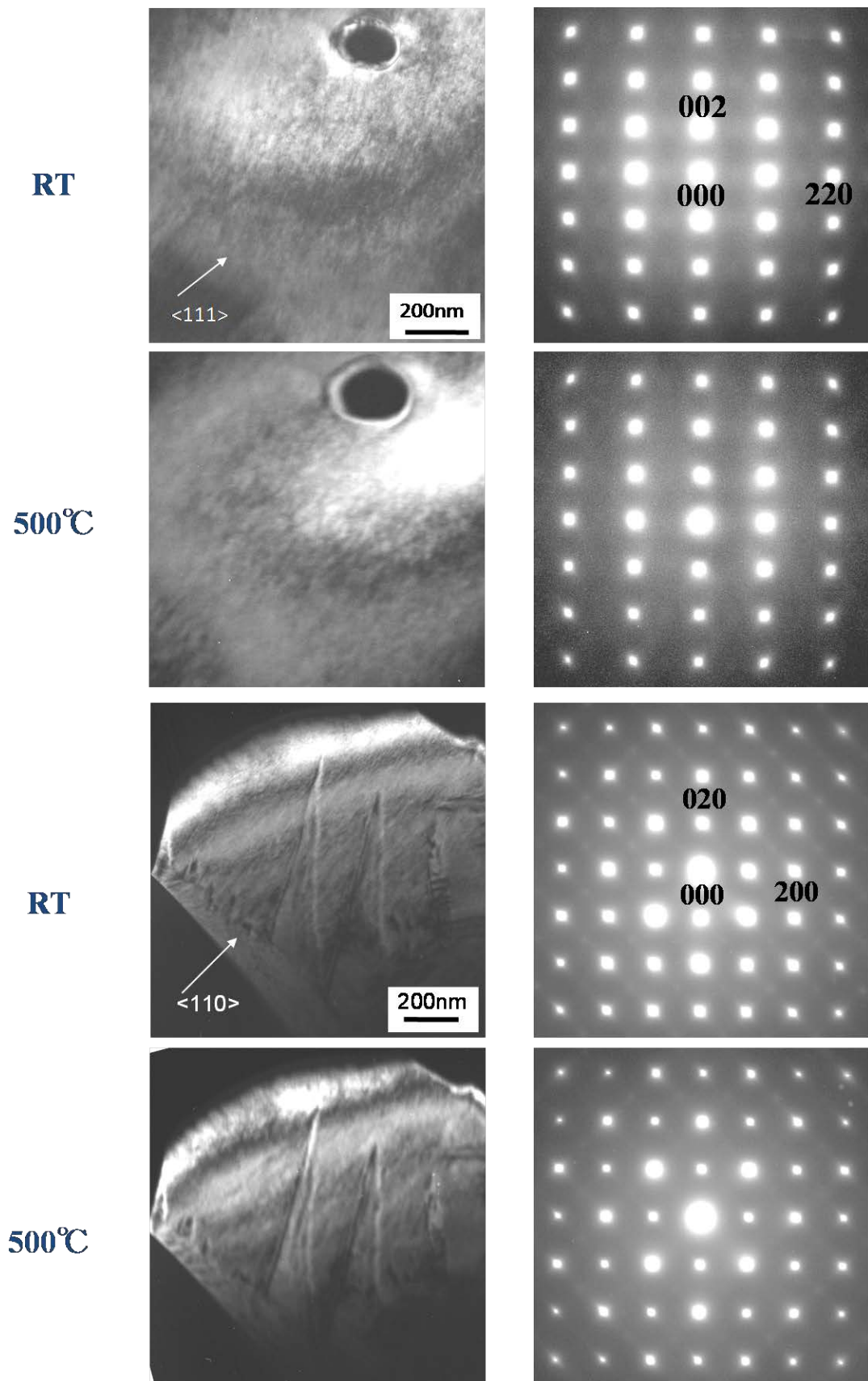


図 3 - 1 8 $x=0.33$ におけるドメイン構造の温度変化

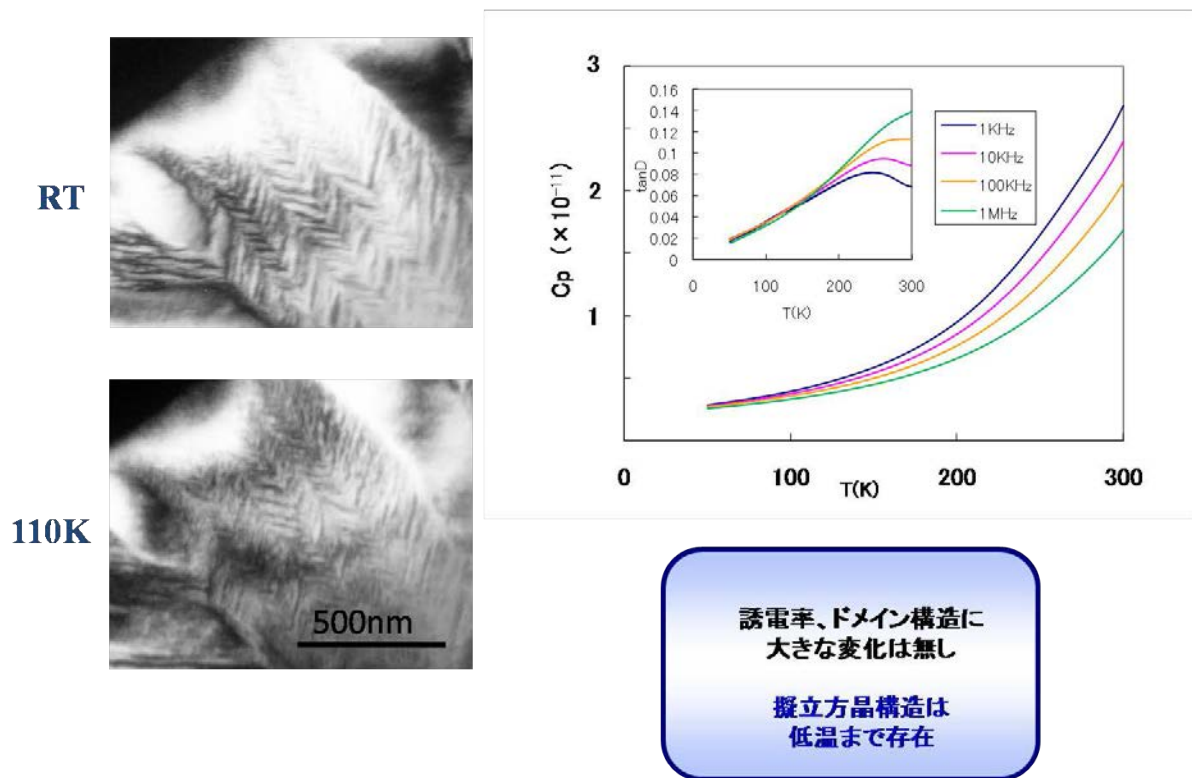


図 3-19 $x=0.33$ における温度変化 (冷却側)

・ 急冷処理を施した $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における誘電特性と微細構造

これまでに述べたように、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における誘電特性は相境界付近で出現するナノドメインと非常に強い相関を持つことが明らかである。しかし、上に書いたように $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系のナノドメインは温度に対して非常に安定して存在しており、温度に対する変化はほとんど観察されなかった。これは本物質系のナノドメイン化、つまり相分離が熱拡散による常誘電相と強誘電相との組成ずれを伴って起こっていることを示唆している。そこで、熱拡散を抑制して作製した試料が、どのような誘電・圧電特性と微細構造を持つのか詳しく調べた。

試料の作製条件としては本焼成までは従来と同じ手順で $x=0.25$ 、 0.33 、 0.60 を作成し、本焼成後、 720°C から氷水急冷を行った。

図 3-20 に透過型電子顕微鏡による微細構造観察の結果を示す。まず、図中にある電子回折パターンに注目すると $x=0.33$ 相境界付近で観察された散漫散乱が現れていないことが分かる。さらに、 $x=0.33$ に注目すると、通常の熱処理では現れなかった R

点での超格子反射がはっきりと観察されている。また暗視野像による実像観察の結果でも、 $x=0.25$ 、 0.33 の試料において巨視的な強誘電ドメインが観察されており、通常の熱処理を行ったものでの相境界で現れたナノドメインの存在を示すツイードパターンは観察されなかった。これらの結果から、急冷処理によってナノドメイン化が抑制されていることがわかり、ナノドメイン化によって乱されていた酸素八面体の回転が $x=0.33$ でも起こるようになったことが明らかになった。また、 $x=0.60$ では通常の熱処理を施した試料と大きな違いは見られなかったが、これは通常の熱処理の試料でも $x=0.60$ は常誘電性の試料であり、強誘電性を発現する分極ナノドメインをほとんど含まないため、ナノドメインの発生を抑制した試料と結果に大きな違いが現れなかったためと考えられる。

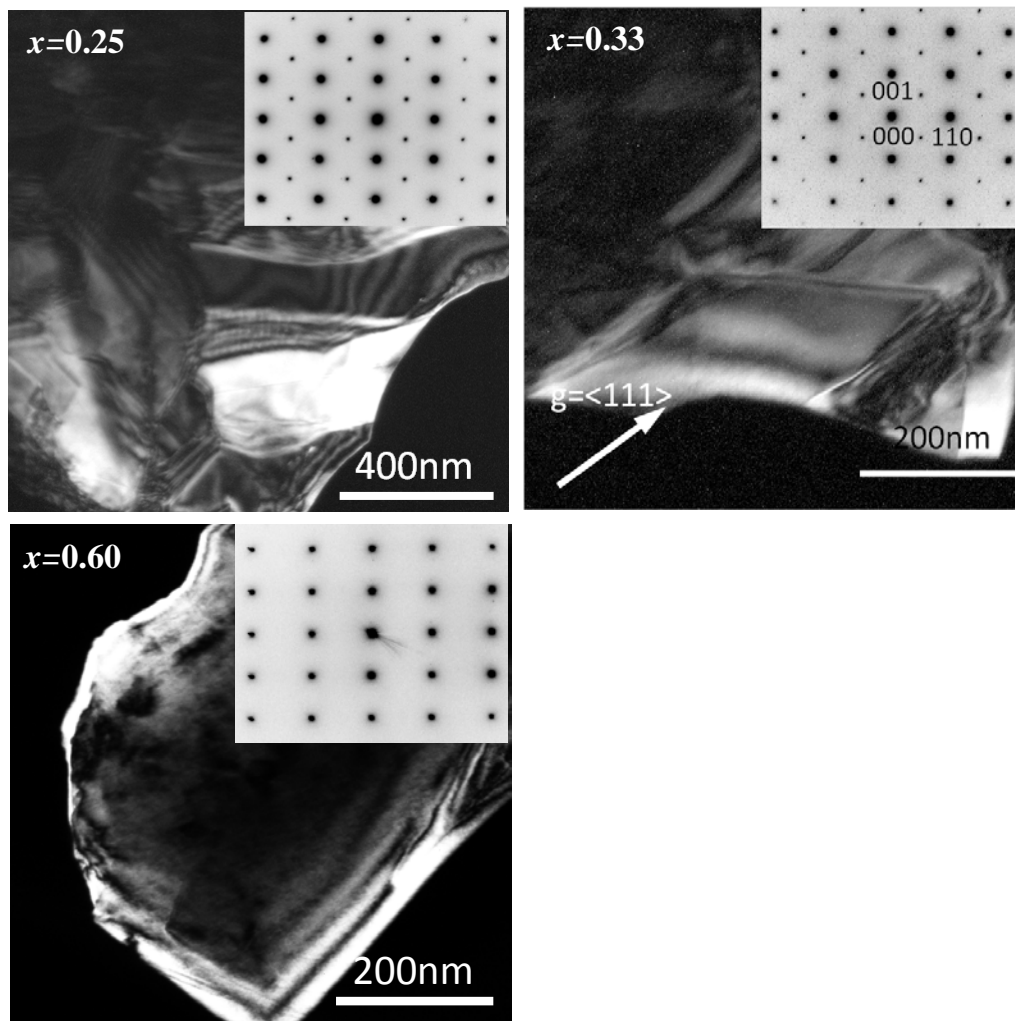


図 3-20 急冷処理を行った試料での[1-10]からの暗視野像と電子回折パターン

- ・ 急冷処理を施した試料での圧電特性

次に急冷処理により、ナノドメインの出現を抑制した試料がどのような圧電特性を持つのかを調べるため、 $x=0.33$ 急冷試料における電界誘起歪みの測定をおこなった。得られた電界誘起歪み曲線から見かけの圧電定数 d_{33} を見積もった結果、約 64pm/V であることが分かった。この値は、通常の作成方法で得られた試料と比較すると $2/3$ 程度の値であり、 $x=0.33$ での圧電性が減少していることが分かる。この結果は $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系の $x=0.33$ 近傍での圧電定数の向上がやはりナノドメイン化と強い相関を持つためと考えられる。

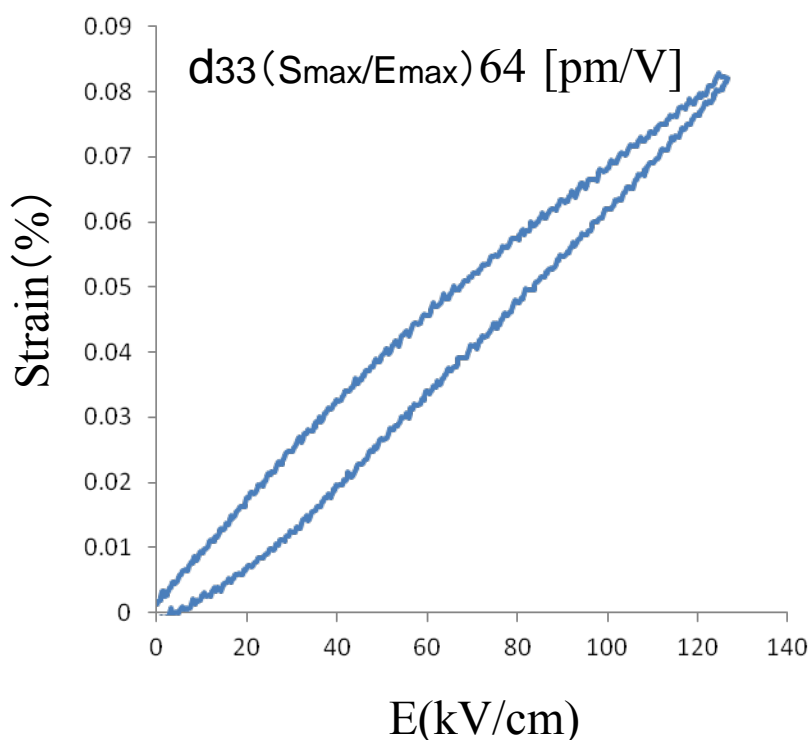


図 3 - 2 1 急冷処理をした $x=0.33$ 試料での電界誘起歪み曲線

- ・ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における磁気誘電特性と磁気ドメイン

(1) $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における電気磁気(ME)効果

BiFeO_3 は電気磁気効果を示すマルチフェロイック物質として有名である。ここではま

ず、 BiFeO_3 での ME 効果が現れる機構について簡単に説明する。 BiFeO_3 は平均的な磁気構造は G タイプ反強磁性であるが厳密には[110]方向への螺旋磁気構造 (spiral magnetism) をもつことが I Sosnowska らによって報告されており、広く知られている[11]。この螺旋磁気構造では内部で Fe^{3+} の持つスピンの完全には打ち消しあわず、キャント成分として弱強磁性が出現する。この螺旋磁気構造で現れる磁化は1周期で約 64nm である spin cycloid が形成されることによって 64nm ごとにキャント成分が内部で打ち消し合い、純粋な BiFeO_3 では外部に残留磁化は現れない。ここで、 BiFeO_3 に 20T の強磁場を印加してやると、形成されていた spin cycloid が破壊され、外部にキャント成分が出現する。この時の磁気構造変化に伴って逆 DM 相互作用により、自発分極の値に変化が生じる。これが BiFeO_3 で報告されている電気磁気効果である[3]。

そこで、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ においても電気磁気効果が現れるかどうか磁化率の変化が最も大きい $x=0.25$ のサンプルで強磁場下での分極値の変化を測定した。図 3-2 3 は強磁場下での分極値測定の結果である。磁場を 0T~54T まで印加したが分極値の磁場 H での微分である dP/dH に異常は見られなかった。掲載したグラフは 4K のものであるが 4K から 300K までの何点かの温度で同様の実験を行ったが、異常は見られなかった。

BiFeO_3 単体では見られた ME 効果が混晶系である $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ において観察されなかった理由については次のことが考えられる。

BiFeO_3 の ME 効果は spin cycloid が 20T の強磁場で破壊される磁気構造変化を起こし、逆 DM 相互作用によって現れるものである。一方、 $x=0.25$ では室温での MH 曲線で残留磁化が現れている。つまり、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は BaTiO_3 の置換によって、spin cycloid が既に破壊されたキャント相であると考えることができる。つまり、 $x=0.25$ は初めからキャント相であるため磁場に対して磁気構造変化が起こらない安

定な相であり、ME 効果は現れなかったものと考えられる。

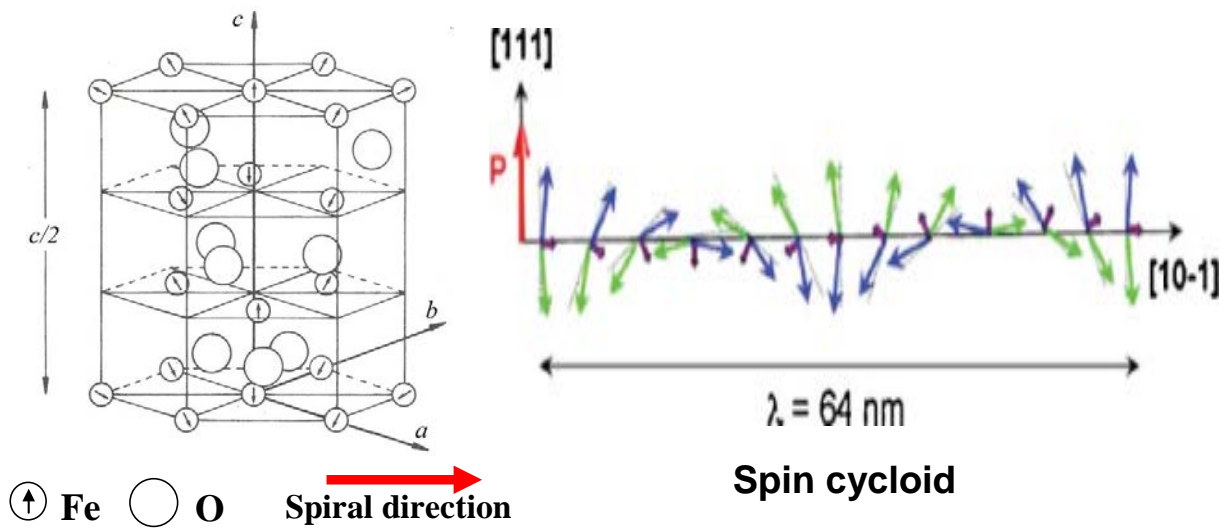


図 3-2-2 BiFeO₃に存在する螺旋磁気構造と Spin cycloid

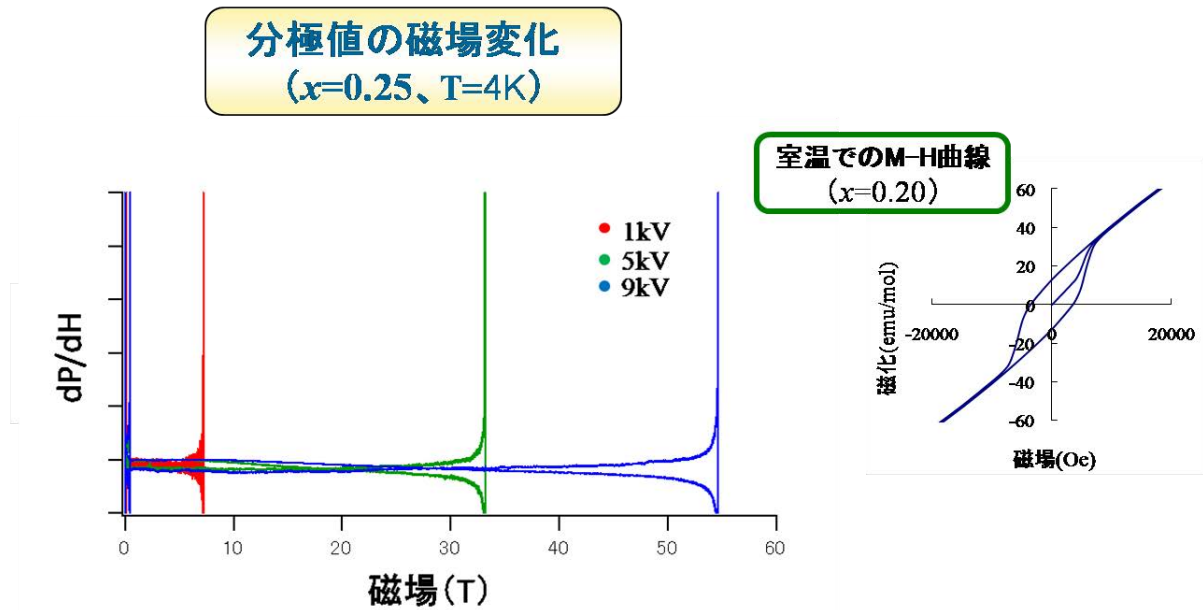


図 3-2-3

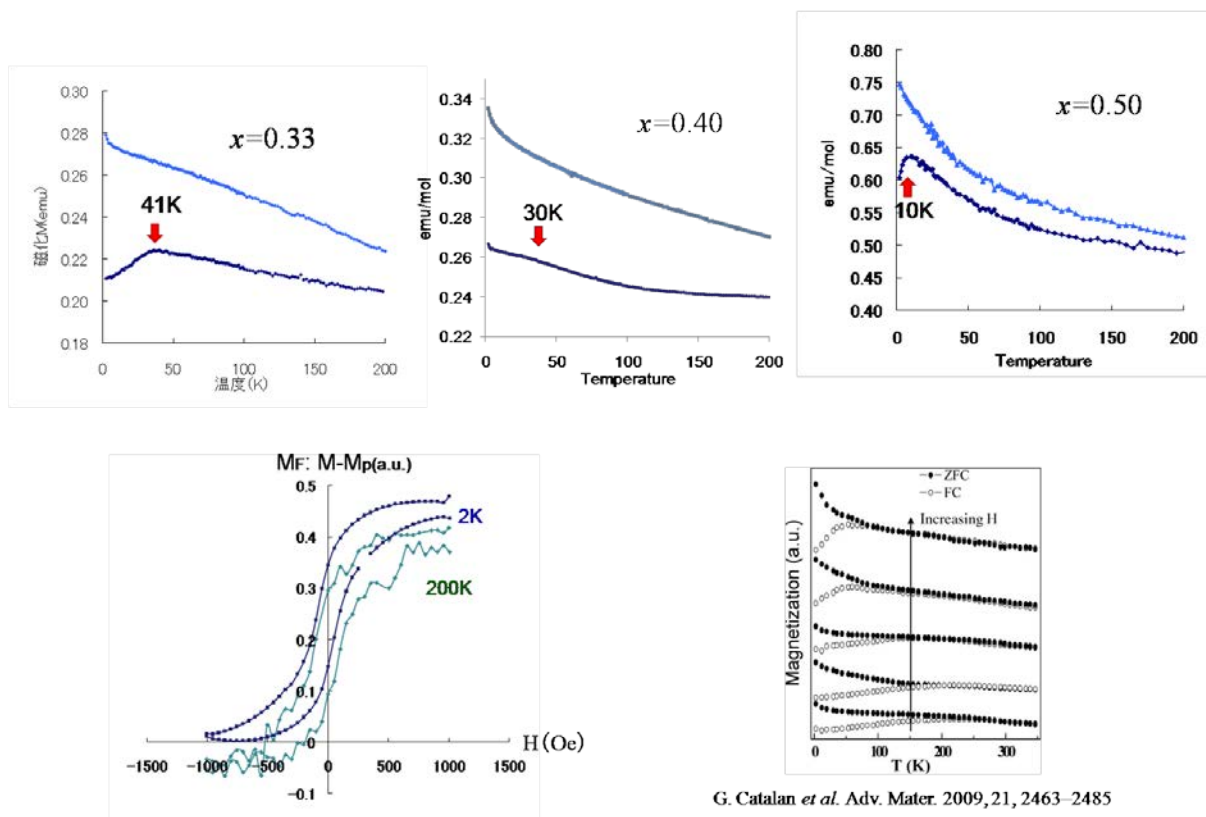
(2) $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における磁気特性とガラス的応答

(1) で述べたように、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の磁性は螺旋磁気構造に存在するキャリア成分による weak ferromagnetic であるが、詳しい磁気特性は分かっていない。今までの研究で $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ では磁場をかけながら冷却すると磁気ヒステレシスがずれるクラスター的な特性が報告されている。そこで $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における詳しい磁気特性について調べるため SQUID による磁気測定を行った。(図 3-24) 500e での M-T 曲線 (ZFCFC) に注目すると $x=0.33$ では 41K において cusp があり、0.40、0.50 でもそれぞれ 30K と 10K に異常が観測された。これらの異常はスピングラス転移である可能性がある。

また、 $x=0.33$ の 10000e を印加しながら室温から冷却した時の MH 曲線では 200K においても磁気ヒステレシスのズレが観察され、2K においてさらにズレが大きくなっていることが分かる。つまり、低温においてははっきりとした cusp があるが、その温度と関係なくヒステレシスのズレが観察されていることから、特定の温度帯で一気にスピンの凍結が起こるのではなく、幅広い温度範囲で凍結が起こっており、様々なサイズのクラスターが存在していることが示唆される。

ところで、 BiFeO_3 において低温で類似した ZFCFC での cusp が報告されており、 BiFeO_3 の低温でのスピングラス転移によるものであるとされている。

つまり本系には、 BiFeO_3 単体でも現れているスピングラス転移と、M-H 曲線のズレから考えられる二つの磁気クラスター的な挙動が観察されており、これからの研究でそれぞれが別のものなのか、まったく同じ起源のものなのか確かめる必要がある。



G. Catalan *et al.* Adv. Mater. 2009, 21, 2463–2485

図 3-24

(3) $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における磁気ドメイン観察

前項で述べたように、磁気測定から $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ では磁気クラスターのようなものが形成されている可能性が示唆された。そのため、ローレンツ電子顕微鏡 (TEM) を用いて磁気ナノドメインの観察を試みた。

図 3-25 は $x=0.33$ でのフレネル法による観察結果である。正焦点である infocus 像ではコントラストが観察されない場所で焦点をずらして観察すると、overfocus と underfocus で反転する粒状のコントラストが観察された。この斑点状のコントラストが磁性に由来するものか確かめるため、二種類の実験を行った。

$(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は菱面体ナノドメインを含んだ組織であるため、まず、ローレンツ TEM で得られた斑点状のコントラストが局所的な格子歪による歪コントラストではないことを確かめた。通常の TEM は対物レンズによって試料位置に 2T 前後の強磁場がかかってしまうため、磁区構造を持つサンプルは単磁区化してしまい、磁区の

コントラストは表れない。これを利用して、通常の TEM とローレンツ TEM での像を比較した。図 3-26 に通常の TEM で観察した明視野像（上側）とローレンツ TEM により観察したフレネル像（下側）を示す。上下で同程度デフォーカスした像を比較するとローレンツ TEM により観察したフレネル像では斑点状のコントラストが現れているが、通常の TEM、つまり 2T 程度の磁場下で観察した明視野像では歪コントラストであるツイードパターンしか観察されなかった。この実験により斑点状のコントラストは歪コントラストに由来するものではないことが確かめられた。

さらに、斑点状のコントラストが磁場に対してどのような応答を示すか調べるため、ローレンツ TEM による磁場印加その場観察を行った。図 3-27 図からわかるように磁場を印加することによって斑点状のコントラストが変化し、斑点状のドメインが大きくなっていく様子が観察できる。これは磁気ドメインが磁場によって成長し、単磁区化していく途中過程であると考えられる。つまり磁場に対しての応答が確認できたため、斑点状のコントラストは磁性に由来する磁気ドメインであることが確かめられた。

次に、斑点状の磁気ドメインの組成変化について調べた。図 3-28 はそれぞれ $x=0.33$ 、 0.40 、 0.50 での同程度だけデフォーカスさせたフレネル像である。 $x=0.33$ で約 $50\sim 100\text{nm}$ だったドメインサイズが $x=0.40$ では $30\sim 50\text{nm}$ 、 $x=0.60$ で $10\sim 30\text{nm}$ 程度の大きさに変化し、BTO の置換量が増えるにつれて磁気ドメインのサイズが小さくなることがわかった。この磁気ドメインサイズの変化は菱面体ナノドメインのサイズとも相関がある可能性がある。

観察された磁気ドメインの温度変化についても調べた。図 3-29 は $x=0.40$ でのフレネル像の温度変化である。室温において観察された磁気ナノドメインは温度が上がるにつれて、微細化し、 300°C ではほとんどそのコントラストは消滅した。つまり、磁気ドメインが消滅する温度は $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ と考えられ、中性子回折で報告されて

いる $x=0.33$ での反強磁性のネール点が 500K であるため、この温度とほぼ一致していることがわかった。

$x=0.33$ ローレンツ電子顕微鏡 フレネル法

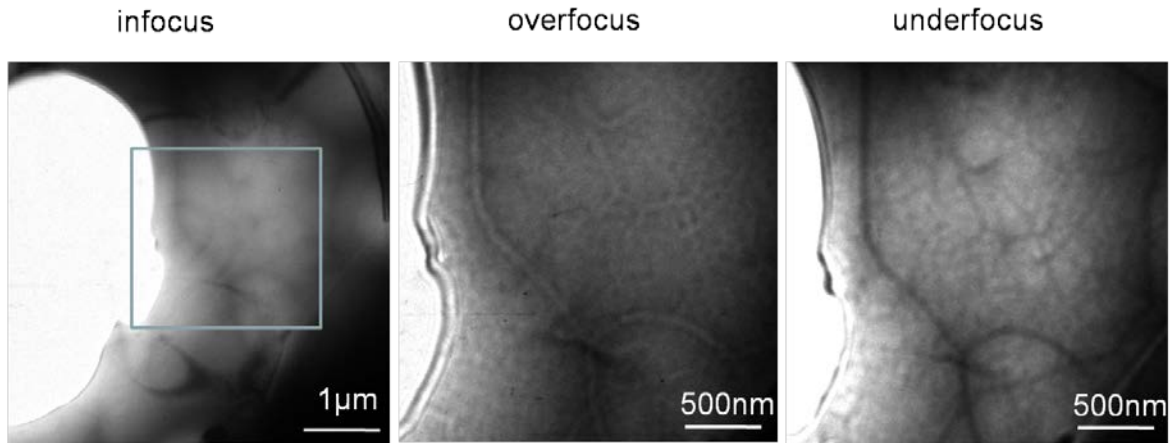


図 3 - 2 5

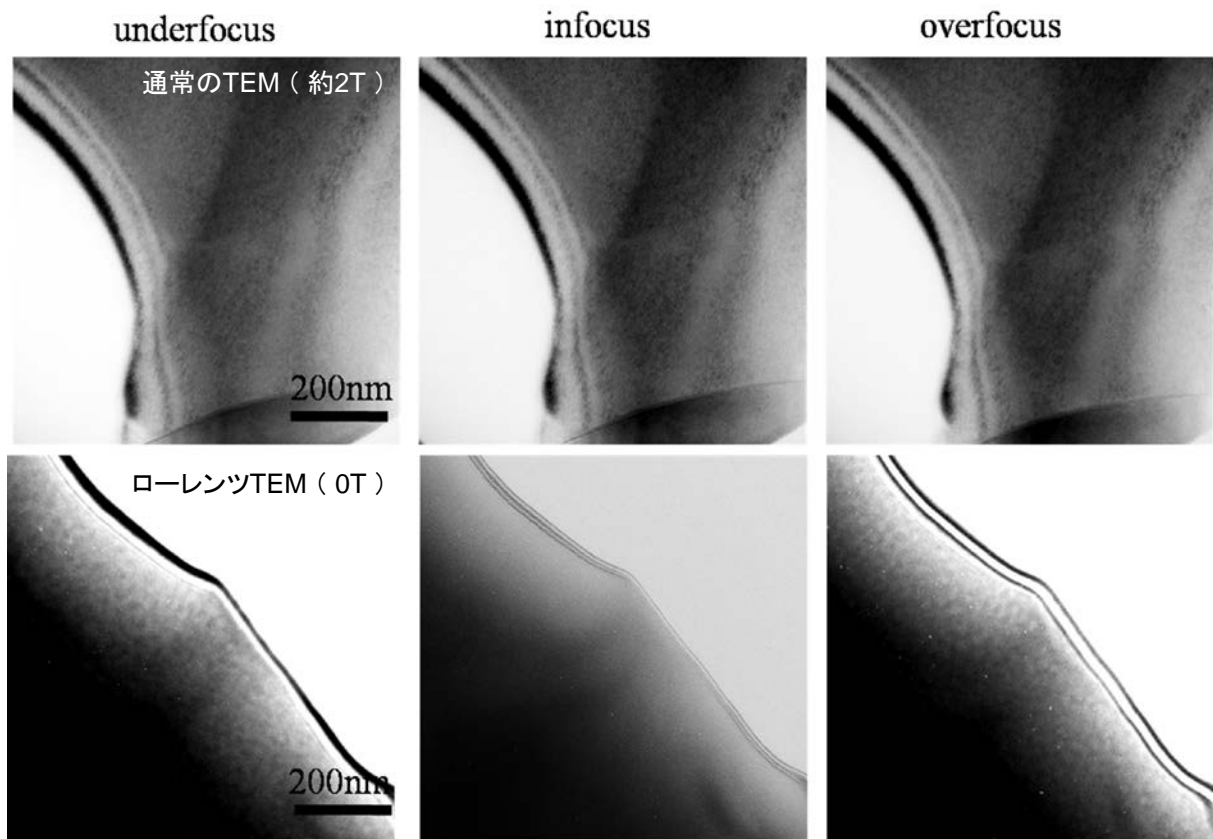


図 3 - 2 6 $x=0.5$ におけるフレネル像 (上: 通常の TEM 下: ローレンツ TEM)

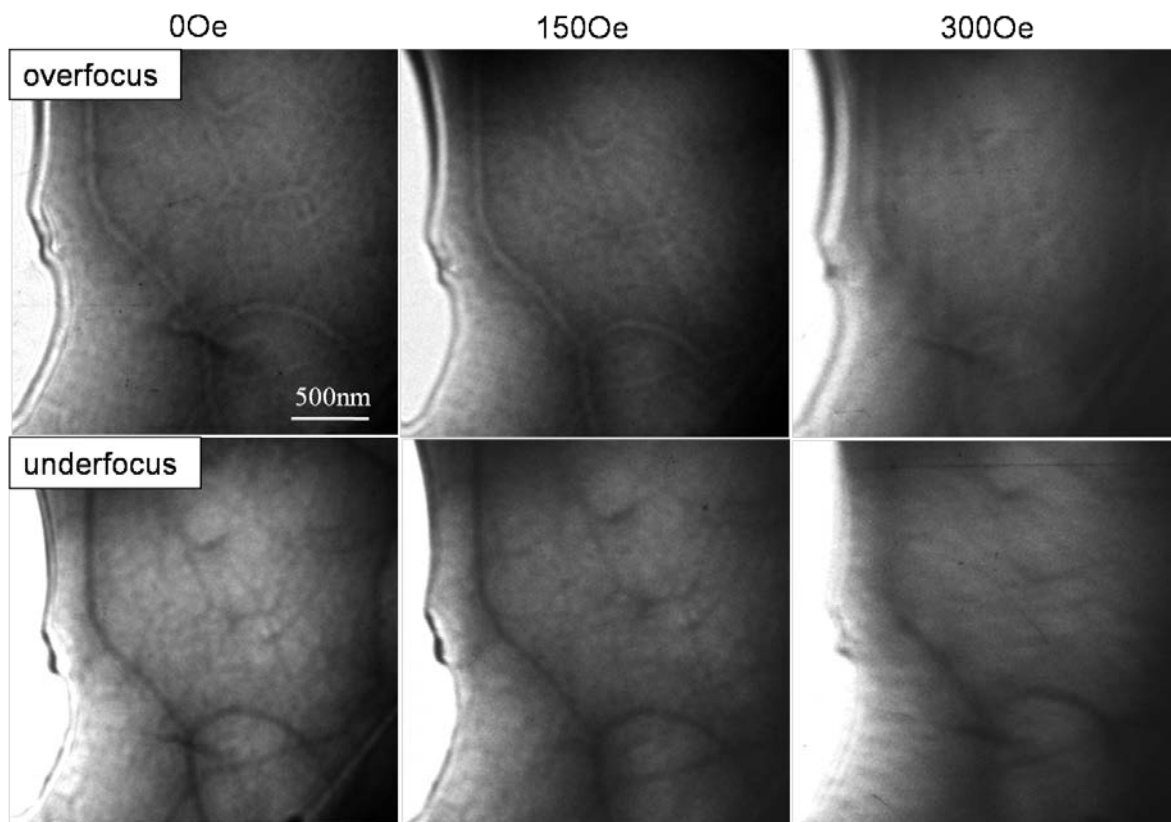


図 3-27 磁気ドメインの磁場変化

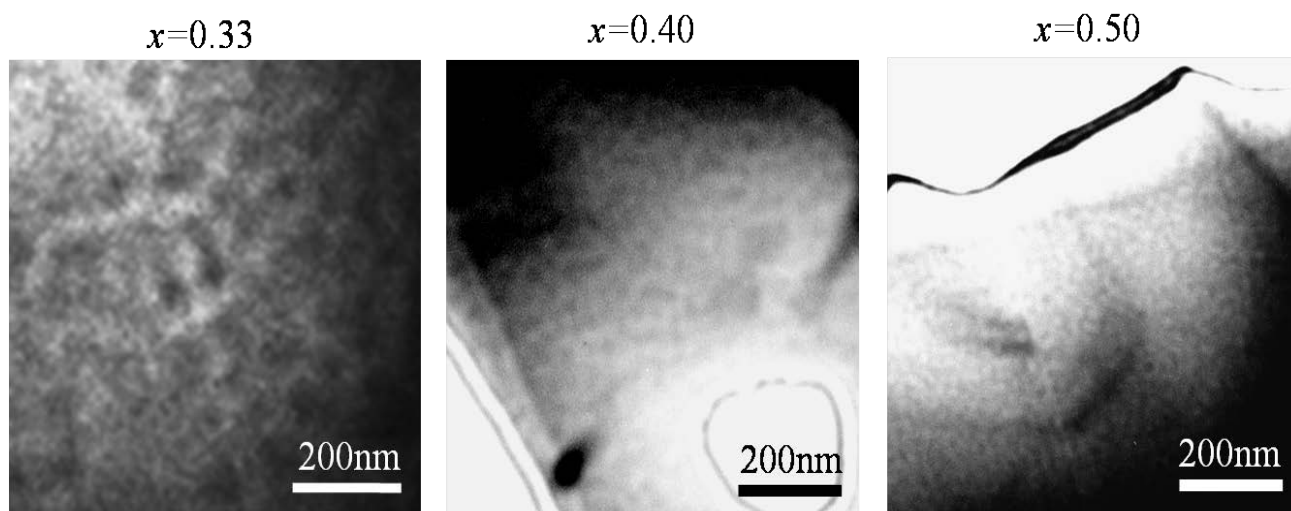


図 3-28 磁気ドメインの組成依存性

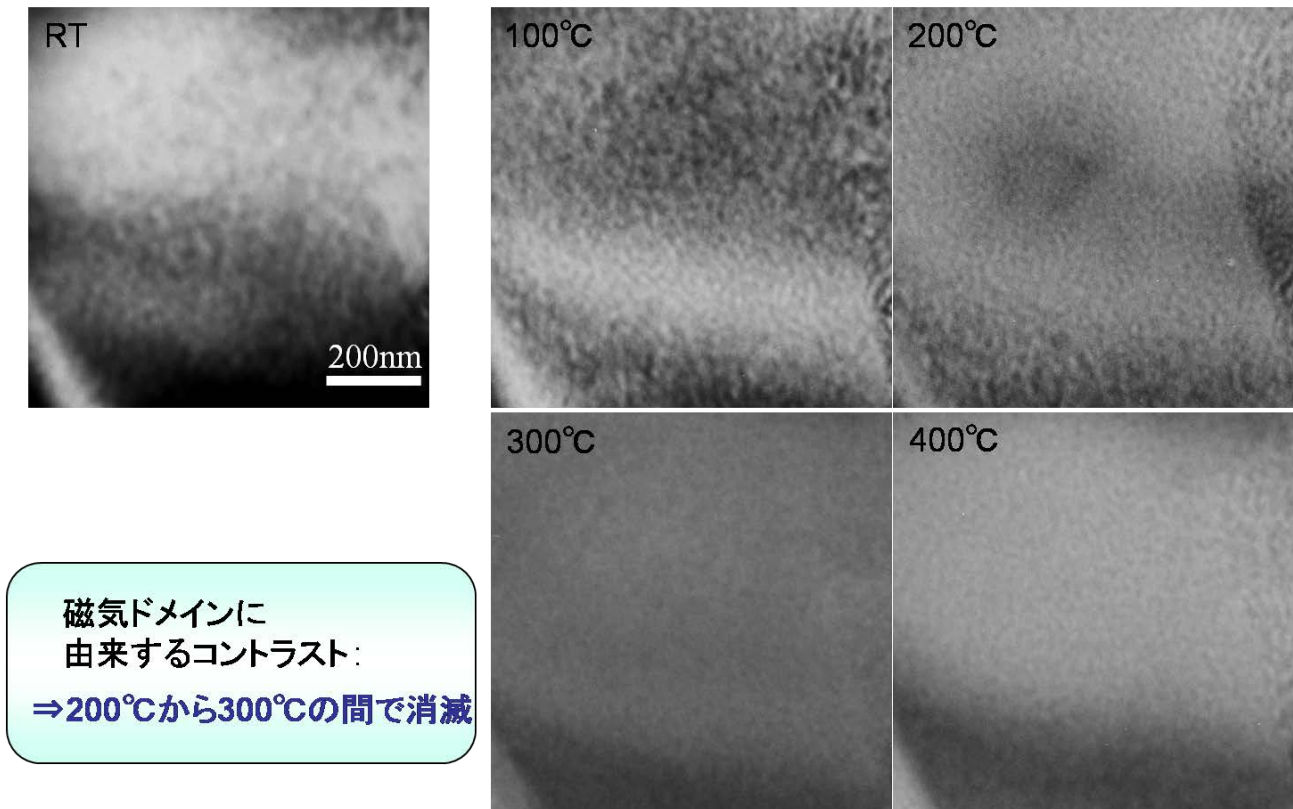


図3-29 磁気ドメインの温度変化

(3) 磁気特性と磁気ドメインのまとめ

以上の磁気ドメイン観察と磁気測定での結果から **micro** 磁性と呼ばれる磁気特性が働いていると考えられる。

Micro 磁性とは長周期でのスピンの秩序配列なしにスピンの方向が凍結される磁気構造であり、スピングラスの一種である。この **micro** 磁性は磁性金属を含んだ二元型合金で現れることがあり、磁性元素が希薄に存在するときはスピングラス、磁性元素の濃度が高くなった時に **micro** 磁性的な振る舞いをすると言われている[A 近角 聴信 強磁性体の物理]。

図3-30に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ での磁気クラスターのモデル図を示す。ゼロ磁場で冷却した場合、ランダムに磁気クラスターが凍結され、通常のMH曲線が描かれるが、磁場をかけながら冷却した場合磁気クラスターが一定方向に凍結され、一定方向に凍

結されたクラスターが磁化を出すことで MH 曲線が中心からずれると考えられる。

このような磁気クラスターがこの系において現れた理由としては以下のようなことが考えられる。

母物質である BiFeO_3 では強誘電ドメインサイズが磁気秩序のコヒーレンス長を支配することが知られており、 BiFeO_3 の磁気秩序は強誘電ドメインに引きずられた構造を取るが、通常、 BiFeO_3 のドメインサイズは螺旋磁気構造や spin cycloid の周期よりも遥かに大きいため、磁気秩序や磁気特性に影響は及ぼさない。しかし、第二章前半での誘電特性、TEM による微細構造観察の結果から、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は相境界近傍において強誘電ドメインのナノドメイン化が起こり、 $x > 0.33$ 組成で存在する擬立方晶構造は、常誘電性を有する立方晶構造中にナノスケールで強誘電性を有する菱面体構造が存在する 2 相共存状態として特徴づけられる。つまり BaTiO_3 の固溶によるナノスケールでの強誘電ドメインの出現により BiFeO_3 の持つ長距離での反強磁性磁気秩序が破壊され、ナノスケールの磁気秩序が誘起されたことが考えられる。

つまり、 $x > 0.33$ 組成では、約 20~30nm 程度の大きさで強誘電ドメインと強磁性ドメインが共存する磁気誘電リラクサー物質であることが明らかとなった。

磁気測定からもローレンツ TEM 観察からも磁気ドメインが存在することが示唆されたが、ローレンツ TEM において観察された斑点状の磁気ドメインが micro 磁性をあらわす磁気クラスターと対応するものかどうかはさらに詳しい検証が必要である。

様々なサイズの
磁気クラスター

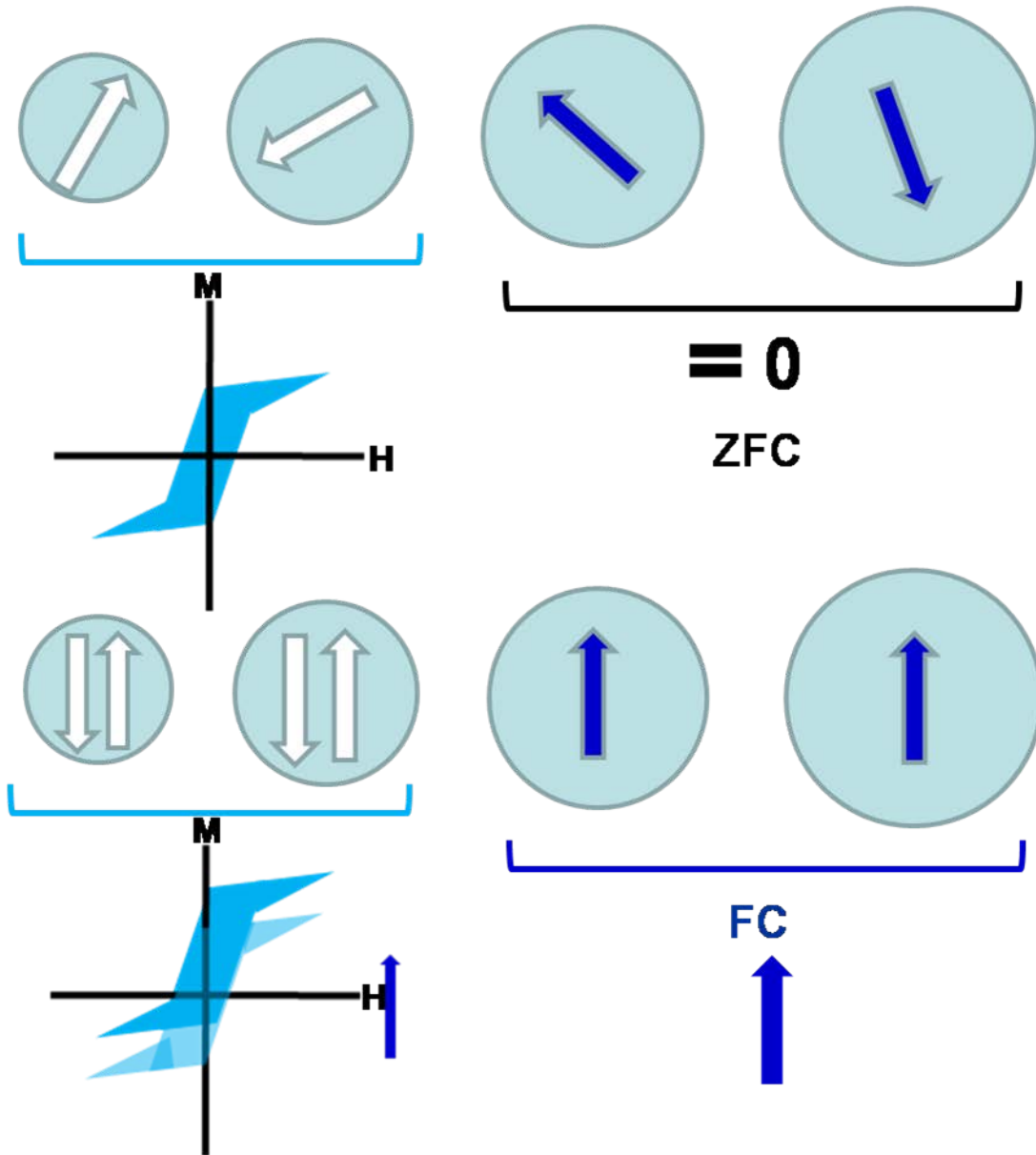
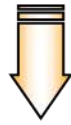


図3-30 本系で存在する磁気クラスターのモデル

2-4 まとめ

本章では、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の BaTiO_3 固溶量(x)に伴う結晶構造の変化と誘電特性との相関について調べるとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて強誘電分域構造等の微細構造について調べた。以下に得られた結果を示す。

- ・結晶構造の変化を粉末 X 線回折実験および電子回折実験により調べた結果、 $x < 0.33$ 試料では、酸素八面体の $\langle 111 \rangle$ 方向への回転モードに由来する長周期構造を併せ持つ菱面体構造 (空間群 ; $R3c$) であり、母物質である BiFeO_3 の室温相 (強誘電相) と同じ結晶構造をしていることが分かった。 $x > 0.33$ 試料では、酸素八面体の回転モードに由来する超格子反射や、菱面体構造に起因する反射の分裂は確認されず、平均構造としては擬立方晶構造をとることが見出された。

- ・合成した試料の圧電特性を評価するため、電界誘起歪み曲線の測定を行い、見掛けの圧電定数 d_{33} を算出した。空間群 $R3c$ である菱面体構造を持つ $x = 0.25$ 試料では $d_{33} = 32\text{pm/V}$ であったが、擬立方晶構造を持つ $x = 0.40$ 試料においては、 $d_{33} = 151\text{pm/V}$ であり、 $x = 0.60$ 試料では $d_{33} = 70\text{pm/V}$ であった。菱面体構造と擬立方晶構造との相境界において圧電特性が向上した。

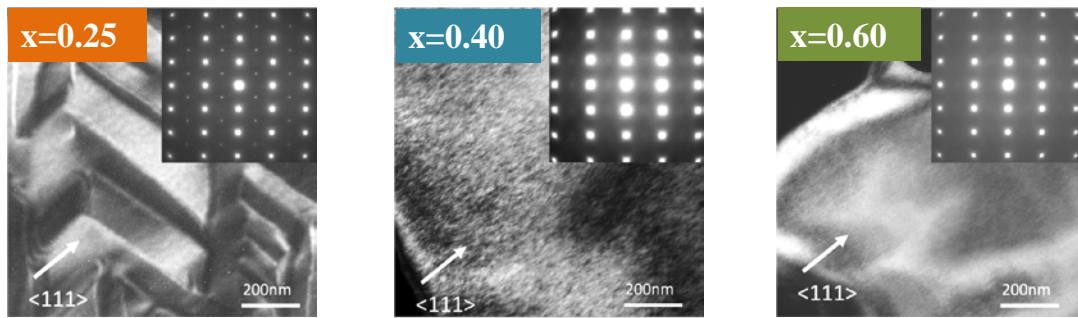
- ・TEM による微細構造観察を行った結果、 BiFeO_3 の強誘電相では菱面体構造に由来する巨視的な強誘電分域が形成されている一方、 BaTiO_3 固溶量が増加するにつれて、分域構造は微細化され、擬立方晶構造の領域では、常誘電相である立方晶相中に強誘電相である菱面体構造のナノドメインが存在する微細組織であることがわかった。

- ・常誘電体中に強誘電ナノ分域が分散したような組織は典型的なリラクサー強誘電体が持つ構造であり、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ は相境界近傍において強誘電ドメインのナノドメイン化が起こり、自発分極の自由度が上がることで圧電特性が向上するリラクサー強誘電体であることが分かった。図 1 に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の微細構造と圧電特性の組成依存性についてまとめを示す。

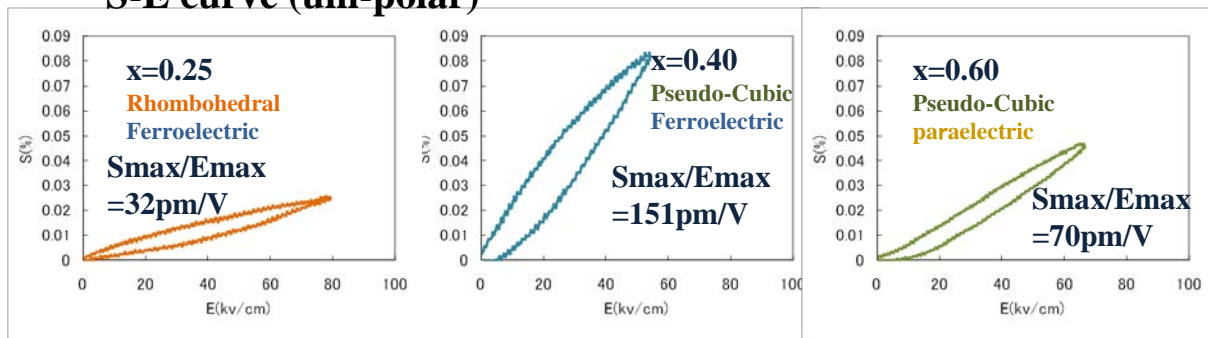
BaTiO₃の添加による強誘電ナノドメインの導入によって圧電特性の向上に成功したが、強誘電ドメインの微細化のため分極方向の確認はできず、PZTのMPBで見られるような単斜晶構造を観察することはできなかった。これはBiFeO₃では酸素八面体の<111>方向を軸にした逆位相での回転で特徴付けられるR25モードを持つが、添加されたBaTiO₃は空間群P4mmで記述される強誘電性の起因となる変位のみを持ち、酸素八面体の回転モード持たないことから、相境界においてR25モードの有無のために均一相の形成ができずニ相共存状態となり、分極回転が阻害されたことが考えられる。

・超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁気測定および、ナノスケールでの磁気ドメイン構造の観察が可能であるローレンツ電子顕微鏡観察を行った結果より、約30nm程度の磁気ドメインが存在する。図2は同じ場所で観察された暗視野像とフレネル像である。暗視野像では誘電特性に関係する菱面体ナノドメインに由来するツイードパターンが観察され、フレネル像においては斑点状の磁気ドメインが観察されている。つまり、(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の擬立方晶領域は同じ結晶粒内にナノスケールでの強誘電ドメインと強磁性ドメインが共存する磁気誘電リラクサー物質であることが明らかとなった。

最後に、図3に本研究によって明らかにされた(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の相図を示す。



S-E curve (uni-polar)



The piezoelectric property increased \rightarrow Rhombohedral \rightleftharpoons Pseudo-Cubic

図1 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の微細構造と圧電特性の組成依存性

ローレンツ像(overfocus)

暗視野像([1-10]入射)

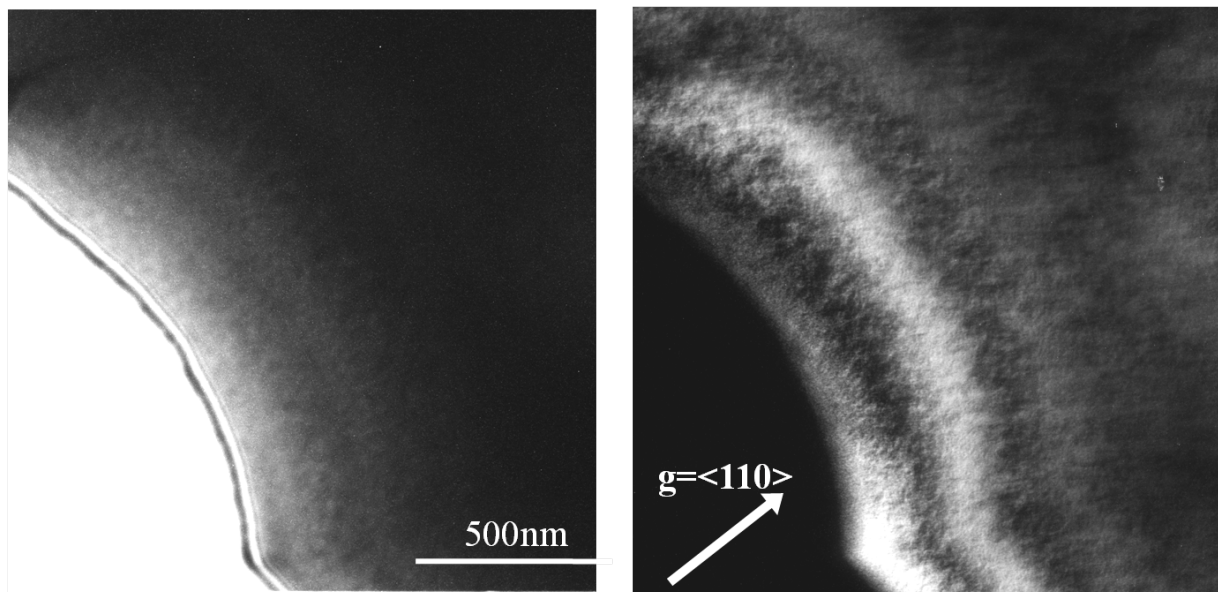


図2 x=0.33でのローレンツ像と暗視野像

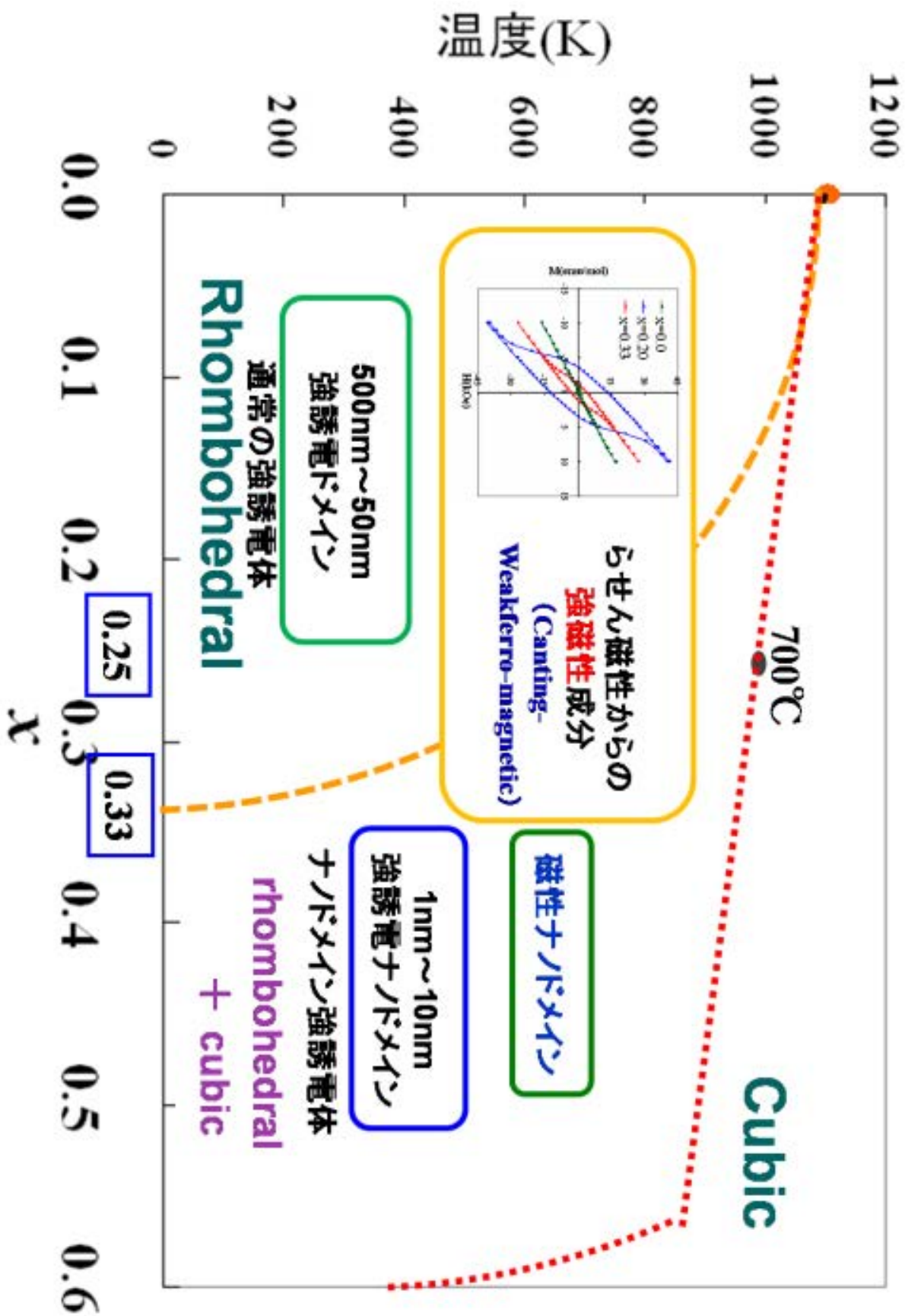


図3 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の相図

参考文献

- [1] F.S.GALASSO 著 『ファインセラミックスの結晶化学』
- [2] M.M.Kumar,Asrinivas and S.V.Suryanarayana,J.Appl.Phys.87. 855(2000)
- [3] Gustau Catalan* and James F. Scott Adv. Mater. 2009, 21, 2463–2485
- [4] S. T. Zhang, et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 262907 (2005)
- [5] D. Lebeugle, et al., Phys. Rev. B **76**, 024116 (2007)
- [6] G. D. Achenbach, et al., J. Am. Ceram. Soc. **50**, 437 (1967)
- [7] T. Ozaki, *et al.* Ferroelectrics **385**, 155 (2009)
- [8] LEE Yao-Jung, et al., JJAP **34** 4137 (1995)
- [9] George A Samara J. Phys. :Condens. Matter **15** R367 (2003)
- [10] Y. Yoneda, et al., Journal of the Korean Physical Society, **55**, 2, p741 (2009)
- [11] I Sosnowska et al., Solid State Phys 15,4835 (1982)

第3章 (1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃における

MPB 領域の形成と圧電特性

3-1 緒言

本章では、SrTiO₃と BiFeO₃との固溶体である(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃混晶系について、誘電・圧電特性、TEM を用いた結晶構造及び微視的構造の特徴について調べた結果について報告する。SrTiO₃は室温において空間群 Pm3m の立方晶構造を持つ常誘電体物質であり、約 110K において、立方晶構造から正方晶構造への構造相転移を起こし、酸素八面体(TiO₆八面体)の回転モードによって特徴づけられる<111>方向に2倍周期を持つ長周期構造を形成する(図 3-1)。この相転移はΓ点以外でフォノンモードの凍結が起こるゾーン境界型の相転移と呼ばれるもので、この相転移によって現れる低温相の空間群は中心対称性を持つ I4/mcm であり、強誘電性を持たない。実際、この相転移では誘電率には異常が現れないことが知られている。つまり、SrTiO₃は BaTiO₃とは異なり、低温まで強誘電相転移は起こさず常誘電相のままである[1]。

第2章の結果として(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃では相境界において分極回転機構で説明されるような単斜晶相は観察されず、強誘電ドメインのナノドメイン化が観察されたが、これは BaTiO₃が BiFeO₃の持つ R25 モードのような酸素八面体回転のモードを持たないため、二相共存状態となり、正方晶構造から菱面体構造への円滑な相転移が阻害されたためと考えられた。そこで、SrTiO₃と BiFeO₃は同じ酸素八面体の回転モード(R25 モード)を持つ誘電体であることに着目し、(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃混晶系を作製し、相境界において MPB で出現が期待される単斜晶構造の形成による分極回転機構の導入を試みた。

BiFeO₃ や SrTiO₃ は誘電体材料として広く研究されている物質であるが (1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃ 混晶系が過去に研究されたことはとても少なく、T.L.Ivanova らによって高周波数帯での誘電率の研究例があるのみである[2]。この研究では (1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃ の室温、0.5GHz での誘電率を前組成で測定したところ、x=0.6 においてピークを持つことを報告している(図 3-2)。この報告から BiFeO₃ は菱面体構造、SrTiO₃ は立方晶構造であるため、x=0.6 近傍になんらかの相境界が存在し、また、x=0.6 で誘電率が向上することから、圧電定数は誘電率の平方根の形で比例するため、圧電特性の向上が観測されることも予想される。しかし、この報告では結晶構造の変化や、微細組織等については一切触れられておらず、誘電率が向上した理由についても特に考察されてはいない。

本研究の目的は BiFeO₃ とペロブスカイト型誘電体である SrTiO₃ との混晶系に注目し、誘電・圧電特性といった物理的性質とは結晶学的・組織学的特徴との相関を明らかにし、得られた圧電特性や微細構造の結果を分極回転機構の考えから検討することである。具体的には(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃ 混晶系の多結晶試料を固相反応法によって作製し、基本的な誘電特性および圧電特性を調べるとともに、結晶構造変化および強誘電ドメインの変化について X 線回折測定および透過型電子顕微鏡を用いた微細構造観察を行い、特に相境界での強誘電ドメイン構造の変化に着目し、本物質系の圧電特性との相関について検討を行った。

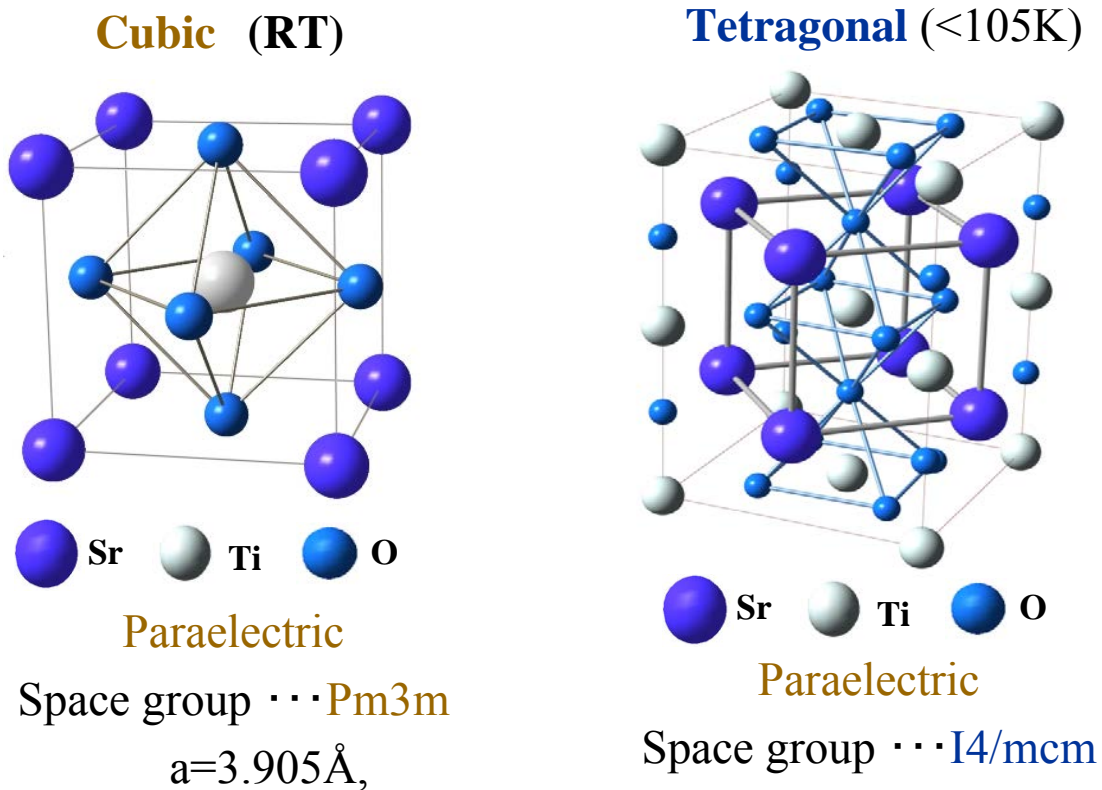


図 3-1 SrTiO₃の室温と低温における結晶構造

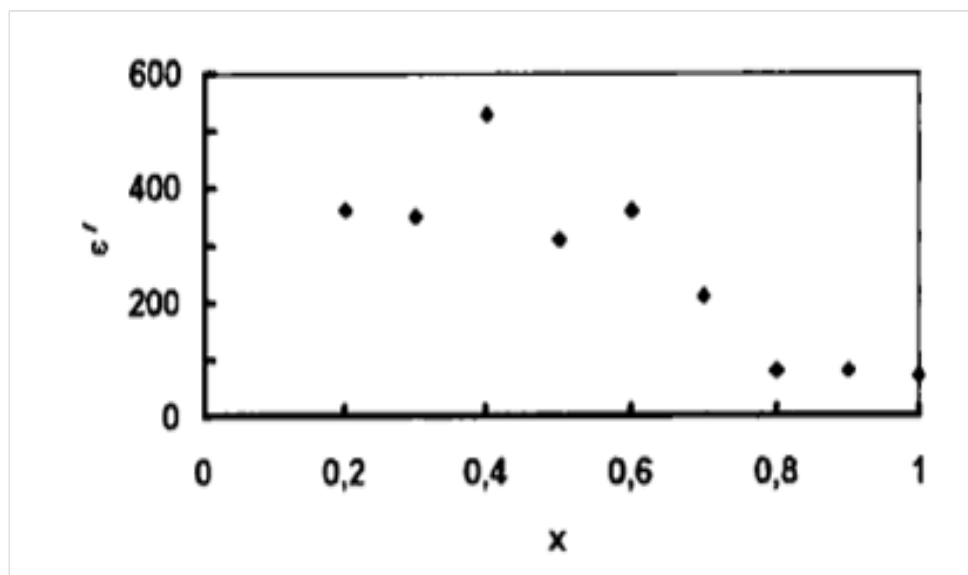


図 3-2 $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ 試料における誘電特性

3-2 実験方法

具体的な実験方法を以下に述べる。本研究では、多結晶試料 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ について原料粉 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 を用いて固相反応法により作製した。 Fe_2O_3 は 600°C で 20 時間前処理を行なったものを使用した。作製方法について以下の 4 つの方法で試料を作製した。①すべての試料を手混合し、ペレットに成型後仮焼成を $850\sim 910^\circ\text{C}$ で 2 回 24 時間行い、本焼成を $950\sim 1200^\circ\text{C}$ で 30 時間行った後 720°C で 48 時間アニールを行う。②①の工程に加え本焼成用のペレット成型前にボールミルを行う。③②の工程におけるアニール時間を 96 時間に変更して作製する。④②の工程に加えボールミル時に PVB を添加して作製する。作製した組成は ① $x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$ ② $x=0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$ 、③ $x=0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$ 、④ $x=0.10, 0.20, 0.37, 0.40, 0.50$ を作製した。

磁気特性の評価として、超伝導量子干渉素子装置 (SQUID: Superconducting QUantum Interference Device) を用いて磁化測定を行った。測定の方法は 300K における M-H 曲線の測定を行なった。

誘電特性の評価のため、誘電率の温度変化を測定し、強誘電性の評価として P-E 曲線の測定、圧電特性の評価のために電界誘起歪みの測定を行なった。誘電率の測定は $700\mu\text{m}$ 前後まで研磨し、それから両面に金を蒸着することで電極をつけ、LCR メータで測定した。また P-E 曲線の測定では $150\sim 200\mu\text{m}$ 前後まで研磨し、誘電率測定時と同様の電極をつけて測定した。P-E 曲線の測定方法として東陽テクニカ、強誘電体特性システムを用いた評価ソーヤタワー法による測定を行った。電界誘起歪みの評価については、レーザードップラー法を用いて変

位の測定を行った。

	$x=0.1\sim0.3$	$x=0.4\sim0.6$	$x=0.7\sim0.8$
仮焼① 24h	850°C	850°C	860°C
仮焼② 24h	850°C	850°C	860°C
本焼 30h	950°C	1050°C	1100°C
アニール 48h or 96h	750°C	750°C	800°C

図 3-3 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ 試料作製焼成条件

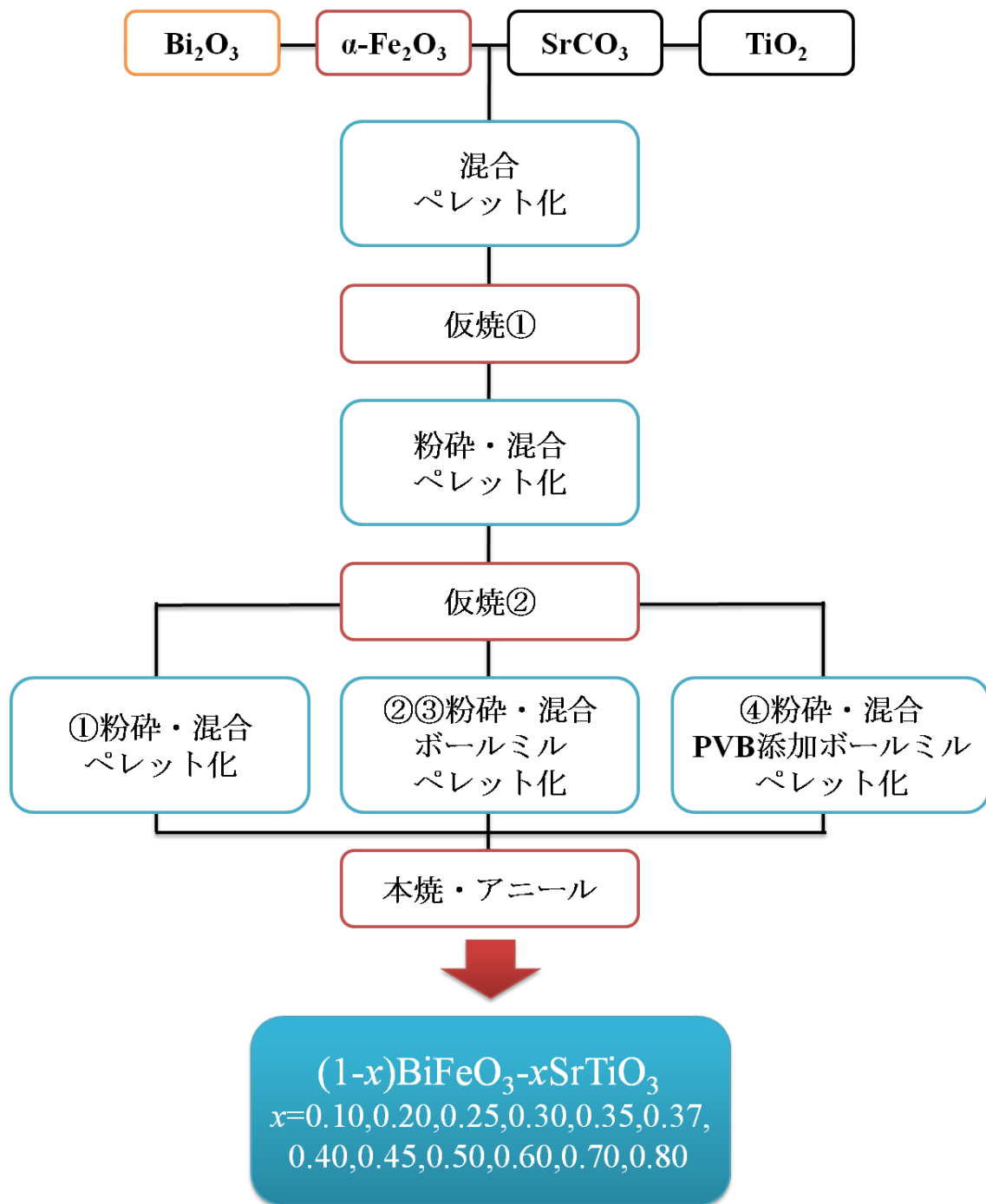


図 3-4 試料作製フローチャート

3-3 実験結果

3-3-1 結晶構造評価

・ X 線回折実験

室温での結晶構造を調べるために、作製した全ての試料に対して粉末 X 線回折実験を行った。図 3-1 に得られた X 線回折プロファイルを示す。指数付けは立方晶構造($Pm3m$)で行った。全ての組成の X 線回折プロファイルの解析の結果、不純物相を含まない多結晶試料 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ が作製できたことが分かった。次に $2\theta=30^\circ$ 付近に現れた (110) 反射の拡大図に注目する。(図 3-5) $x=0.30$ 、 0.35 試料では、(110) 反射のピークに分裂や肩が観察され、結晶構造が BiFeO_3 と同じ菱面体構造である。 SrTiO_3 置換量(x)が増加していくと、(110) 反射の分裂幅が減少していくことから、 SrTiO_3 の置換量が増えるにつれ、菱面体構造に起因する歪みが緩和されていくことが分かった。一方、 $x=0.40$ 試料では、(110) 反射のピークに分裂が観察されず、 $x=0.8$ まで特に変化は観察されなかった。このことは、 $x>0.4$ 試料では、菱面体構造から平均構造としては立方晶構造に変化したことを意味している。

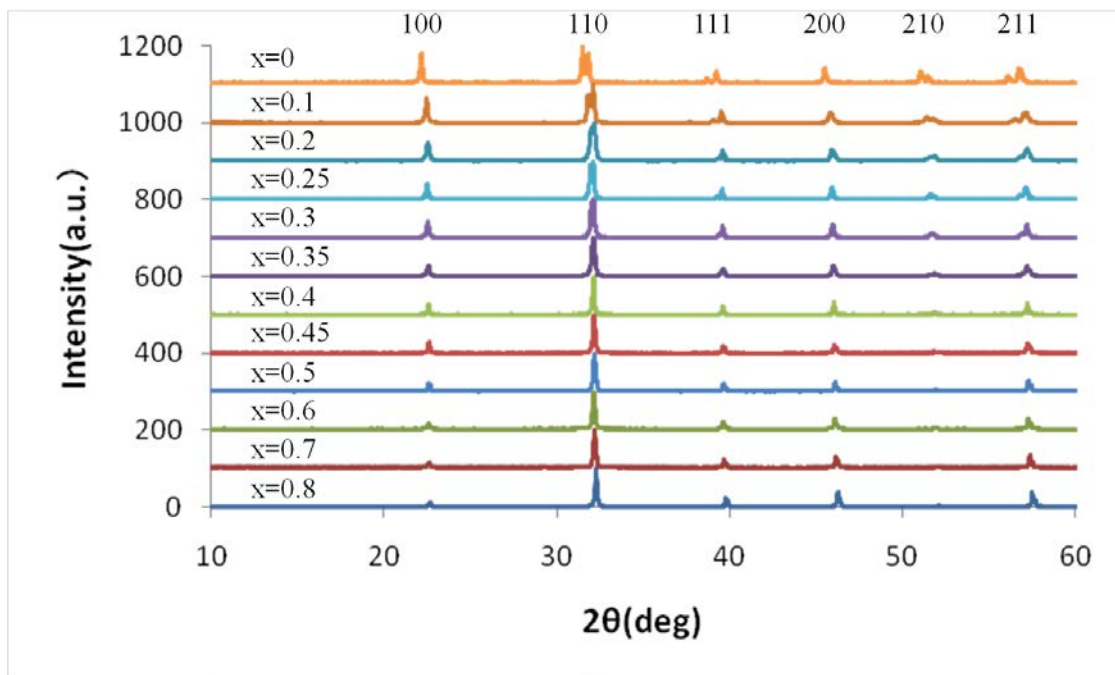


図 3-5 (1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃X 線プロファイル

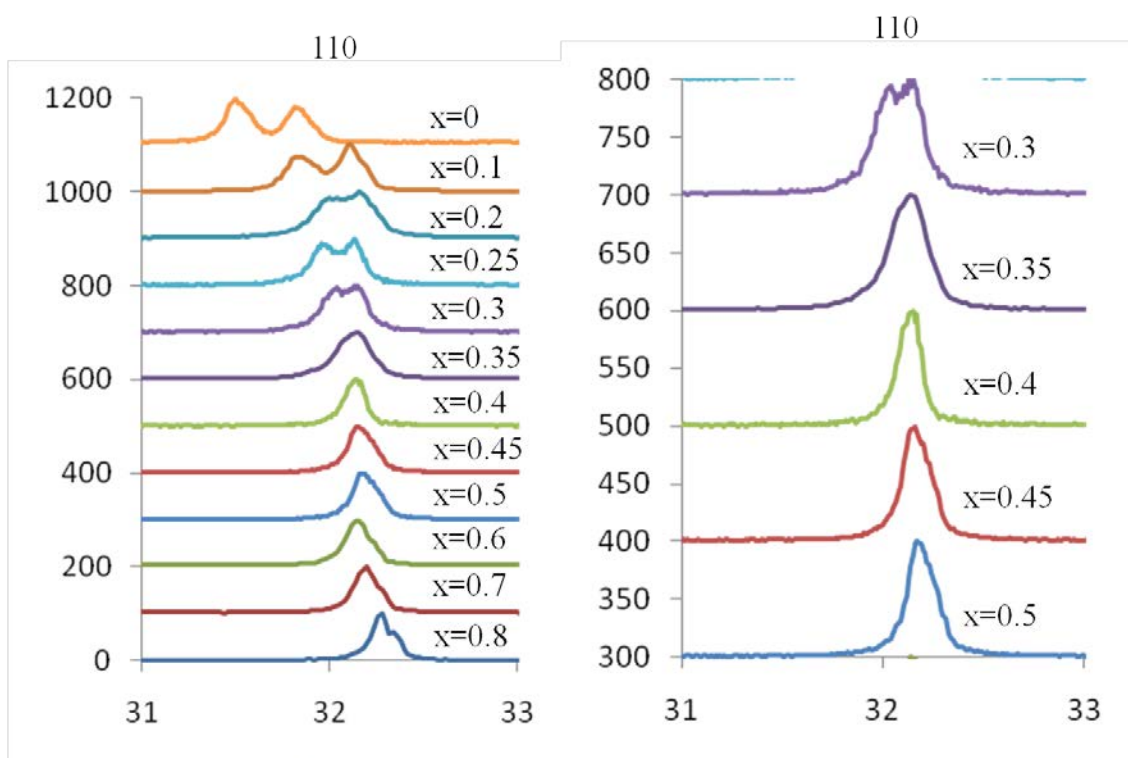


図 3-6 (110)反射の拡大図

- ・電子回折パターンによる評価（室温、[1-10]、[001] 入射）

作製した $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 試料に対して、結晶構造の変化を明らかにするために、電子回折法を用いて SrTiO_3 固溶に伴う結晶構造変化について調べた。

BiFeO_3 はペロブスカイト型構造であり、空間群 $R3c$ である菱面体構造を有し、 Bi の [111] 方向の変位と FeO_6 八面体の [111] を軸とした反位相での回転により特徴付けられ、[111] 方向に酸素八面体による 2 倍の超周期構造で基本格子が組み立てられている。次に図 3-7 に $x=0.3$ 、 0.5 、 0.8 試料で得られた [1-10] 入射と [001] の電子回折パターンを示す。指数付けは立方晶ペロブスカイトで行った。[1-10] 入射での電子回折パターンでは基本構造である立方晶による基本格子反射に加え、青丸の位置に示すように $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ タイプの位置 (R 点) の反射を超格子反射として観察でき、これは酸素八面体の回転に起因するものである。このことから、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 試料は、[111] 方向への超格子構造が $x=0.8$ まで維持されていることが明らかになった。また、 $x=0.5$ における [001] 入射による電子回折パターン中には、緑丸で示した $(1/2\ 1/2\ 0)$ タイプの位置に比較的弱い超格子反射が存在しており、 $x=0.5$ 試料では、 $(1/2\ 1/2\ 0)$ の波数ベクトルを持つフォノンのソフト化に起因する構造を持つと考えられる。

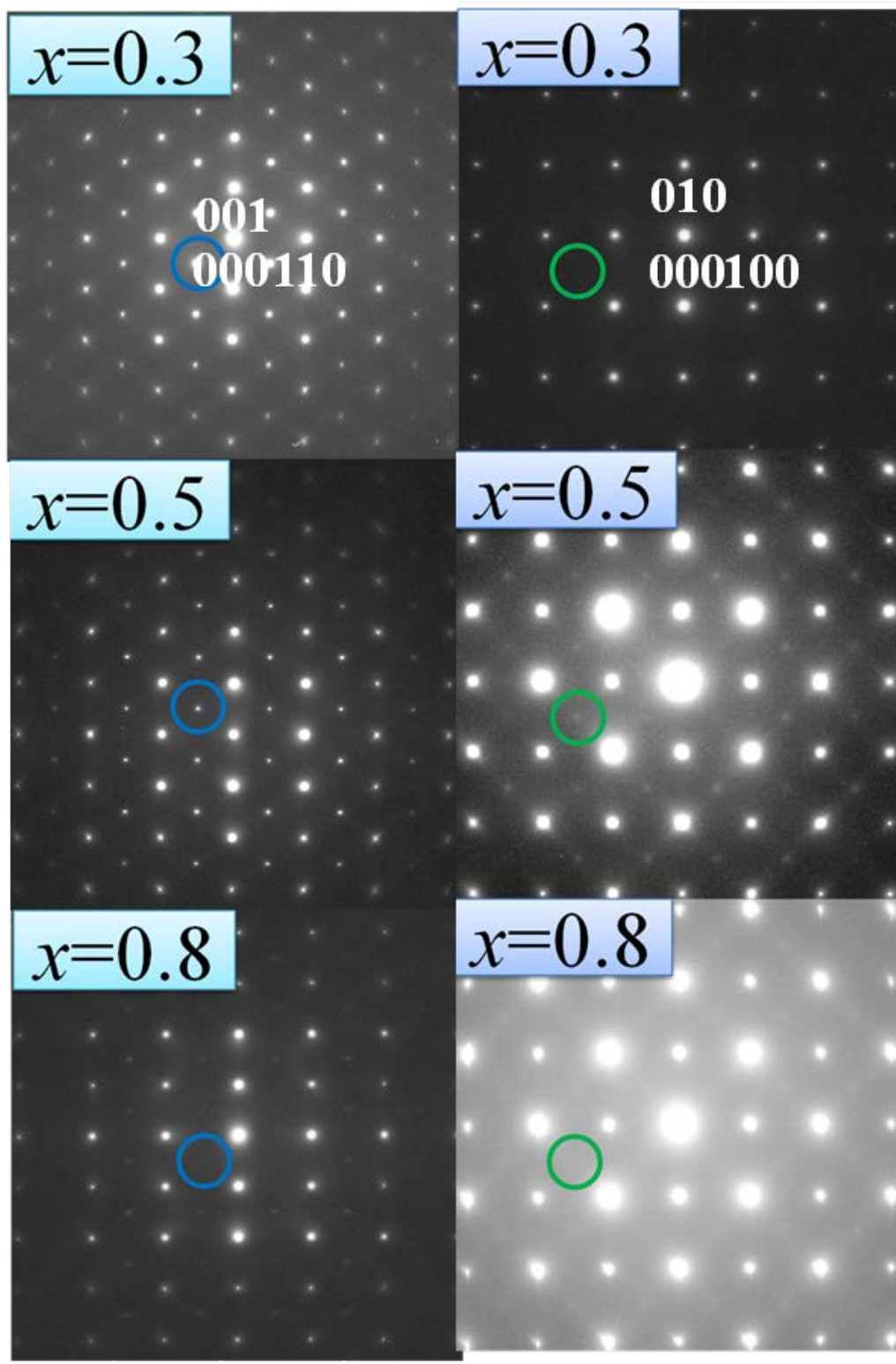


図 3-7 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 電子回折パターン (室温、 $[1-10]$ 、 $[001]$ 入射)

3-3-2 物性特性

・磁気特性

作製した試料の磁気特性について調べるために、SQUID 装置を用いて 300K における M-H 曲線の測定を行った。図 3-8 に $x=0.2$ 、 0.3 、 0.4 試料の室温における磁気ヒステシス曲線を示す。BiFeO₃は室温では反強磁性状態であるため、自発磁化は存在しない。一方、 $x=0.2$ 、 0.3 、 0.4 試料では M-H 曲線（図 3-8）にヒステシスループが現れ、室温で自発磁化が出現していることがわかった。これは SrTiO₃の固溶により強磁性成分が現れることを示し、強磁性成分は BiFeO₃が螺旋磁気構造をもつため、そのキャント成分から現れたものと考えられる。 $x=0.3$ と $x=0.4$ の結果を比較すると、残留磁化の急激な減少と共に、ヒステシスループの形状の変化が見られる。これはこの系での菱面体構造からの相境界に位置する組成であるため、結晶構造や微細構造の変化となんらかの関係があると考えられる。また、 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ の $x=0.3$ 試料における自発磁化と $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ の $x=0.33$ 試料における自発磁化の大きさを比較すると、 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ ($x=0.3$)試料の方が 2 倍以上大きな値が得られた。

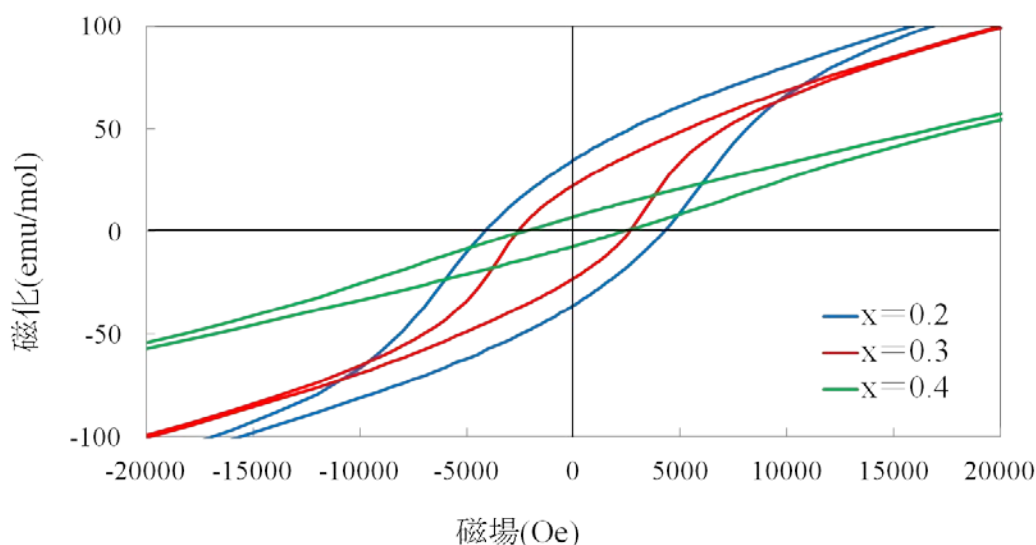


図 3-8 300K における M-H 曲線

・誘電特性

本物質系において強誘電性を調べるために分極ヒステリシス曲線 (P-E 曲線) の測定を行なった。図 3-9 に $x=0.30$ 、 0.40 、 0.50 、 0.70 試料における P-E 曲線を示す。図 3-9 からわかるように $x=0.30$ で約 $50[\mu\text{m}/\text{cm}^2]$ となり、 SrTiO_3 の固容量の増加により自発分極は減少していった。一方、図 3-6 に示す粉末 X 線回折測定から平均構造が立方晶構造である $x=0.40$ においても強誘電的なヒステリシスが見られた。立方晶構造は中心対称性をもつため、誘電分極は存在しないので、 $x=0.4$ 試料は立方晶構造ではない中心対称性を持たない結晶構造をしていることが明らかとなった。

図 3-10 に $x=0.25$ 、 0.30 、 0.35 、 0.40 、 0.50 試料における電界誘起歪み曲線 (S-E 曲線) と $x=0.40$ 、 0.50 のみの S-E 曲線を示す。図 3-10 に示すように SrTiO_3 置換量が増加するに伴って、 d_{33} 値が $x=0.25$ では $40[\text{pm}/\text{V}]$ であり、 $x=0.50$ では $74[\text{pm}/\text{V}]$ となり、圧電特性が向上することが分かった。また、 $x=0.40$ までは線形性の良い圧電挙動が見られたが、 $x=0.50$ では 2 次的な成分が現れるようになった。これは電界誘起歪みに圧電による歪みだけでなく常誘電相からの歪みである電歪成分が含まれるようになってきたためと考えられる。

試料作成方法における電気特性の変化を図 3-11 に示す。組成は作成方法①、③の試料が $x=0.30$ 、作成方法④の試料が $x=0.37$ である。図 3-11 に示すように手混合によって作成した作成方法①の試料と作成方法③、④との試料では絶縁性が 2 乗オーダーほど良くなっている。これはボールミルによる混合によって均一な試料ができたためと考えられる。また、作成方法③と④ではそれほど大きな絶縁性の向上は見られなかったが、ペレットの断面図 (図 3-12) を見ると作成方法③ではクラックが多く見られるのに対し、作成方法④ではほとんどクラックが見られなかった。これは PVB を添加したことにより焼結性が向上

したためと考えられる。このような作成方法の改善に加え、絶縁性は酸素欠損などの要因が考えられるため、さらなる誘電特性の向上のためには価数制御のために Mn のドーピングや Bi 雰囲気での焼成、酸素雰囲気での焼成等の導入が考えられる。

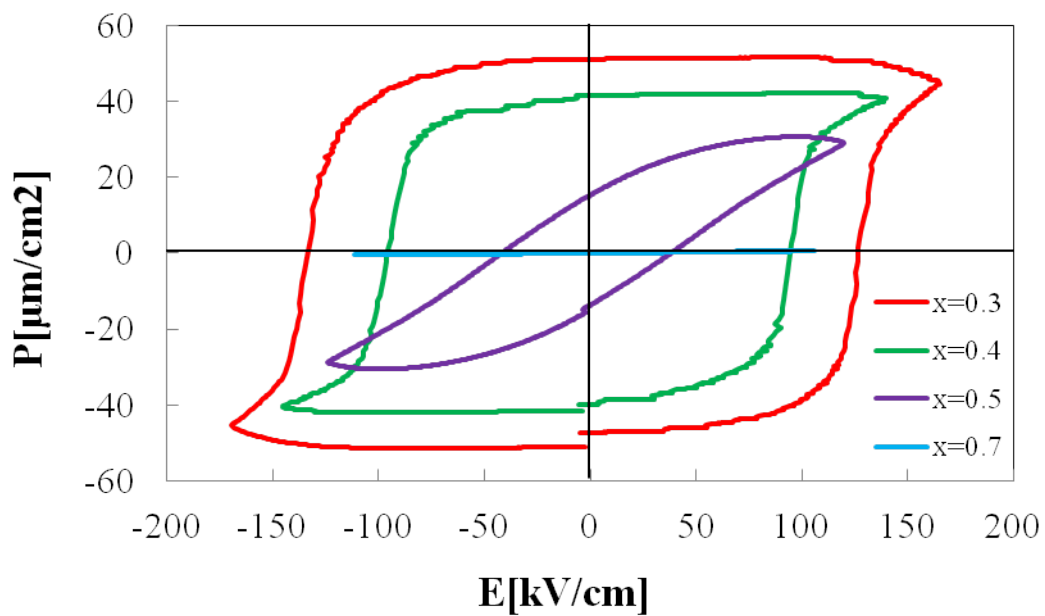
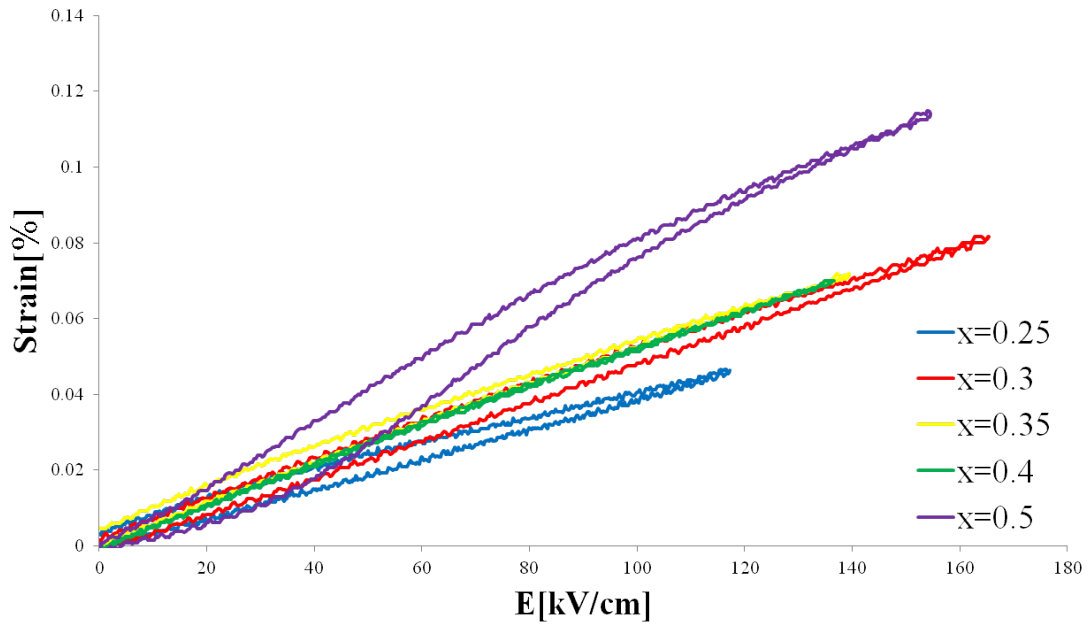


図 3-9 P-E ヒステリシス曲線



x	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5
S_{max}/E_{max} [pm/V]	40	49	51	51	74

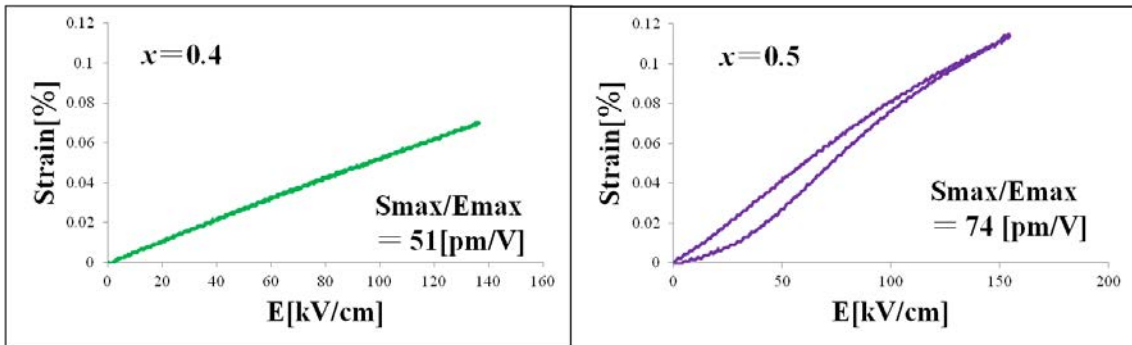


圖 3-10 S-E 曲線

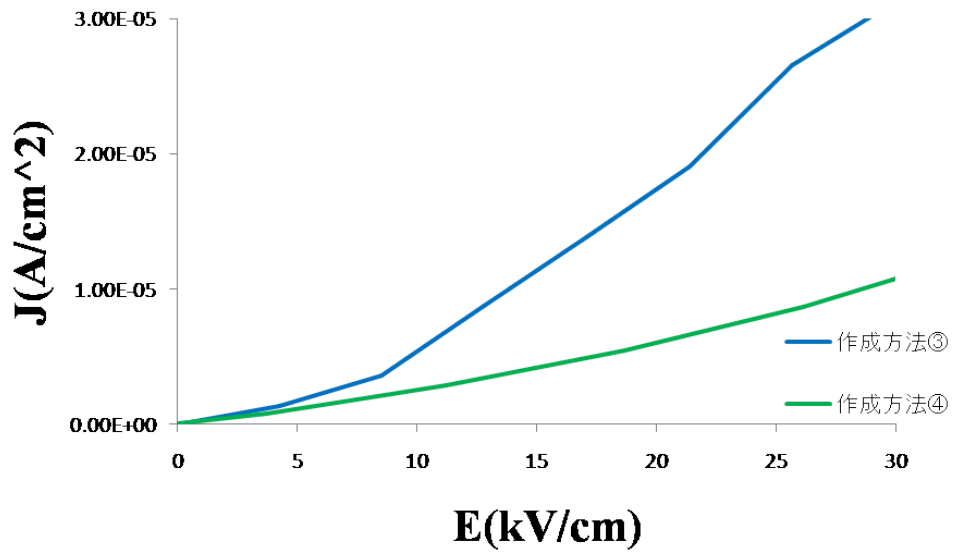
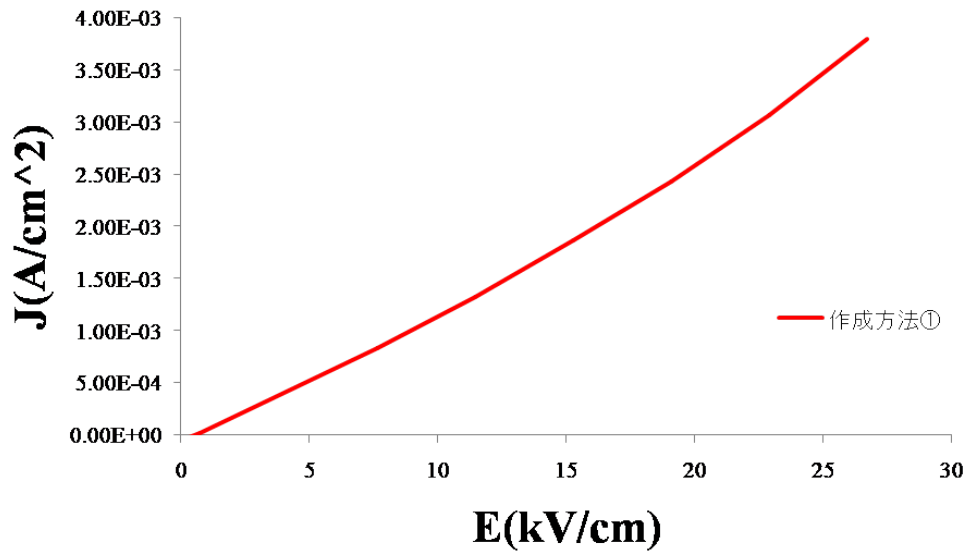


図 3-11 電気特性

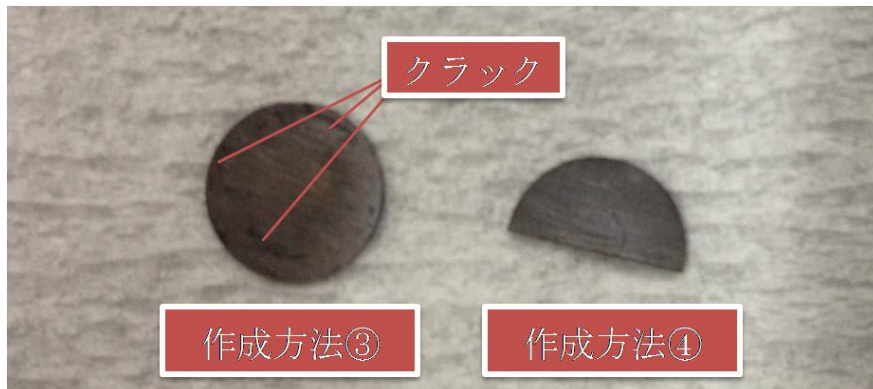


図 3-12 試料ペレット断面

・誘電率測定

図 3-14 に $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 試料 $x=0.6$ の誘電率の温度依存性を示す。測定に用いた周波数は $0.1\sim 10\text{kHz}$ 、温度範囲は約 $300\sim 750\text{K}$ で行った。図 3-14 に示すように、 400K から 500K の幅広い温度範囲にわたってブロードなピークが観察された。また、測定周波数に応じてピーク位置およびピーク幅が変化することがわかった。このような特徴は、リラクサー誘電体に見られる誘電分散の特徴と類似している。しかし、本物質系の絶縁性は誘電体としては比較的 low、 $\tan\delta$ の結果からも分かるようにリーク電流成分が多く含まれており、この巨大な誘電率と周波数依存性がリラクサー強誘電体で提案されているような常誘電体マトリクス中のナノサイズの強誘電ドメインに起因するものであるかは更なる検証が必要である。信頼性の高い誘電率測定の結果を得るためには絶縁性の高い試料の作製など、更なる質の高い試料の作製が必要である。

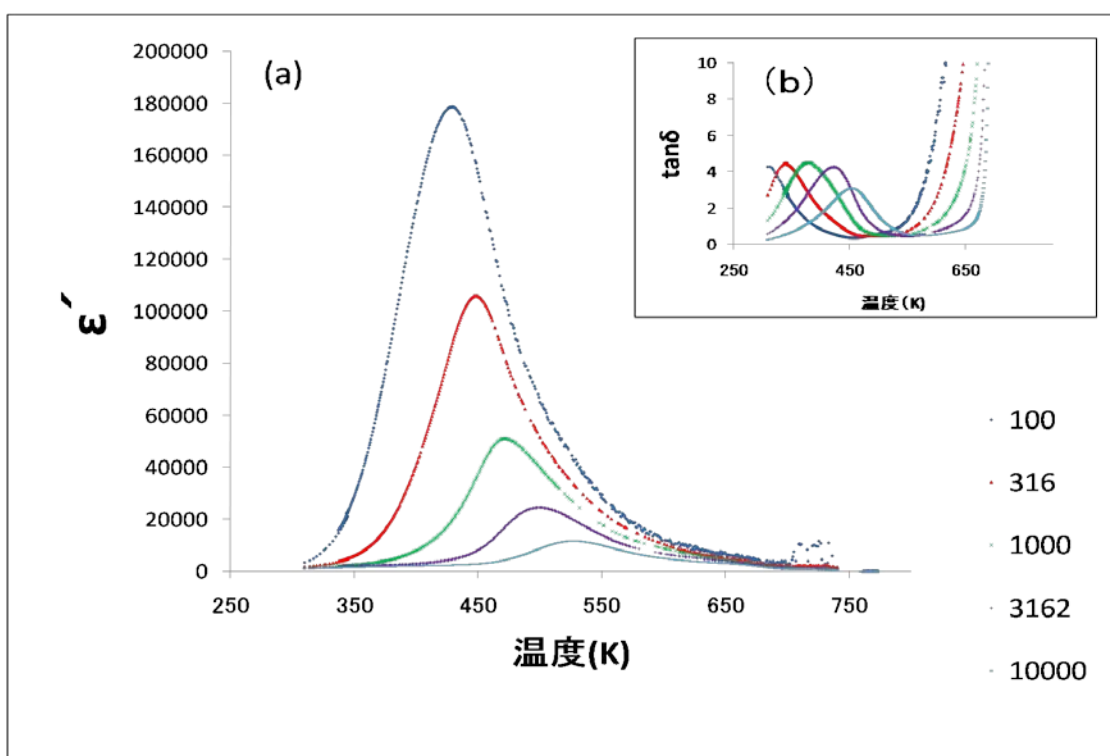


図 3-14 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 試料 (a) $x=0.6$ における誘電率、(b) $x=0.6$ における $\tan\delta$

3-3-3 透過型電子顕微鏡による強誘電ドメイン構造の解析

・ドメイン構造

(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃における誘電特性と結晶構造や微細構造の関係を明らかにするために透過型電子顕微鏡による暗視野像観察を行った。図 3-13 に $x=0.10$ 、 0.20 、 0.30 、 0.50 試料における暗視野像を示す。 $x=0.10$ における暗視野像では巨視的なドメインが見られ、BiFeO₃で見られる菱面体構造に起因するドメイン構造であると考えられる。 $x=0.20$ 、 0.30 における暗視野像では(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃では見られないような階層的なドメイン構造が観察された。また、 $x=0.20$ 、 0.30 における階層的なドメインは x の増加によりドメイン幅のサイズが小さくなっていくことが示唆された。 $x=0.50$ における暗視野像では巨視的なドメイン構造は見られなかった。これは、常誘電体である SrTiO₃ の固溶によって強誘電相転移点が低下し、室温付近に転移点があるためと考えられる。さらに $x=0.5$ では、斑点状のコントラストが観察されており、 $g=110$ ではコントラストが消失することから[001]に変位を持つ組織であることが明らかとなった。

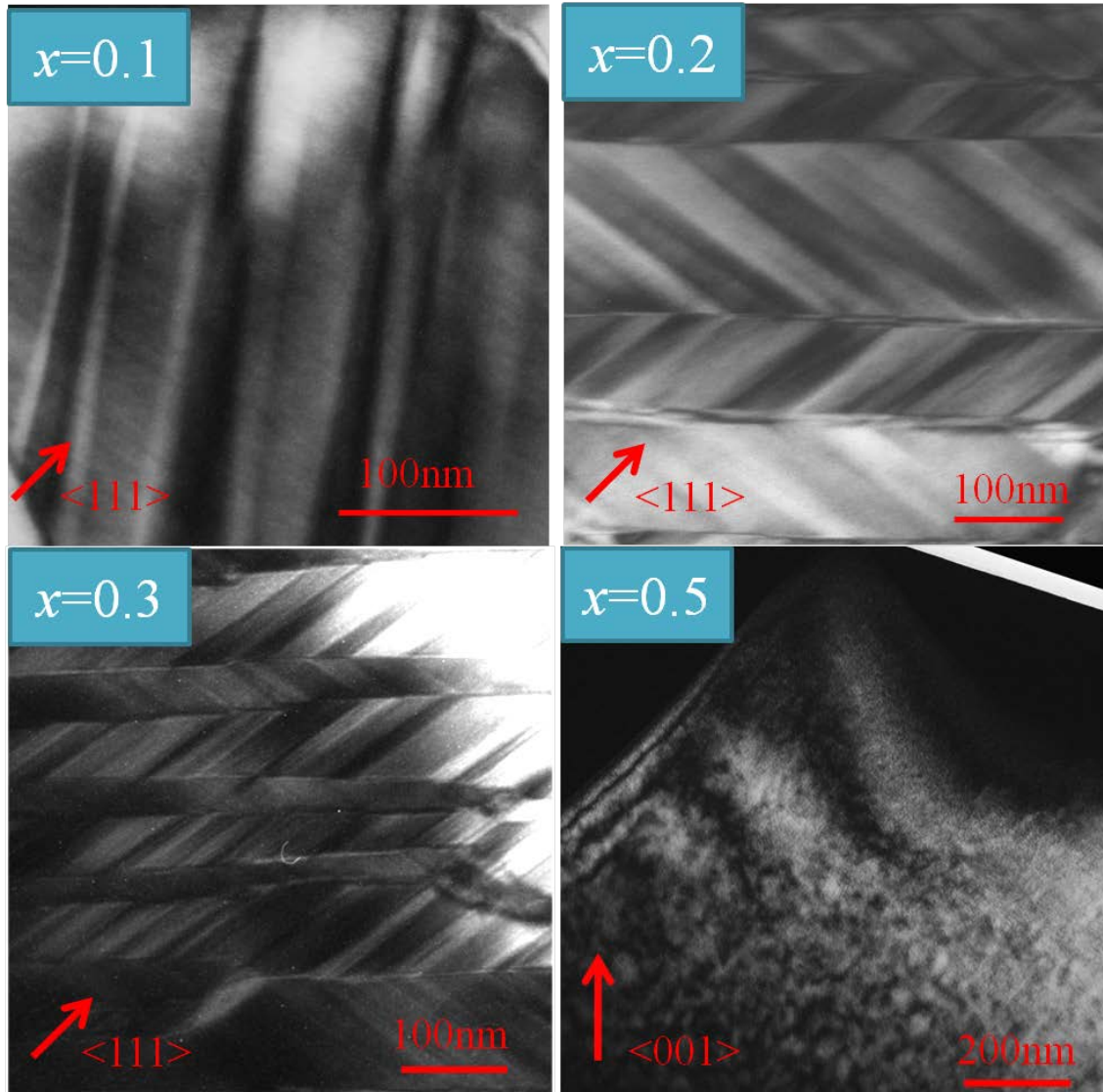


図 3-13 $x=0.10$ 、 0.20 、 0.30 、 0.50 試料での暗視野像
 $x=0.10$ 、 0.20 、 0.30 (111 基本格子反射)、 0.50 (001 基本格子反射))

・ドメイン構造解析 ($x=0.40$)

図 3-10 で示したように $x=0.20$ および $x=0.30$ 試料では、階層的なドメイン構造が観察された。そこで、階層的なドメイン構造の詳細を明らかにするために、 $x=0.40$ 試料で観察されたドメイン構造のコントラストの反射ベクトル依存性を調べた。図 3-14 に示すように、 $g=-2-22$ および $g=-2-2-2$ を用いて結像した暗視野像では、巨視的なドメイン構造のみが観察され、微細な板状のドメインのコントラストは消失した。このことから微細な板状のドメインが持つ分極は 111 に垂直な分極ベクトル $P//\langle 112 \rangle$ を持つことがわかった。 $P//\langle 112 \rangle$ は正方晶構造が持つ $P//\langle 001 \rangle$ と菱面体構造が持つ $P//\langle 111 \rangle$ での中間の分極方向であり、MPB での出現が予想されている単斜晶構造相 M_A 相と一致するものである [3]。つまり、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ は $x=0.4$ において $P//\langle 112 \rangle$ を持つ単斜晶構造をとることが明らかになった。一方、 $g=-1-12$ 、 $g=-2-20$ 、 $g=-2-2-1$ を用いて結像した暗視野像では、微細なドメイン構造がはっきりと観察された。また、 $g=002$ で結像した暗視野像では、ドメイン壁のコントラストが消失しており、巨視的なドメイン壁は $\langle 110 \rangle$ に変位を持つものであることが分かった。これは、菱面体構造により形成される (110) 面の 109° ドメイン壁と一致するものであることから、 $x=0.2\sim 0.4$ で観察された階層的なドメイン構造は、高温相から菱面体構造への相転移によって巨視的な菱面体ドメインが導入され、さらに $x=0.4$ では単斜晶構造への相転移によって巨視的なドメイン構造中に $P//\langle 112 \rangle$ を持つ単斜晶構造の微細な板状ドメインが形成されたものであることが分かった。

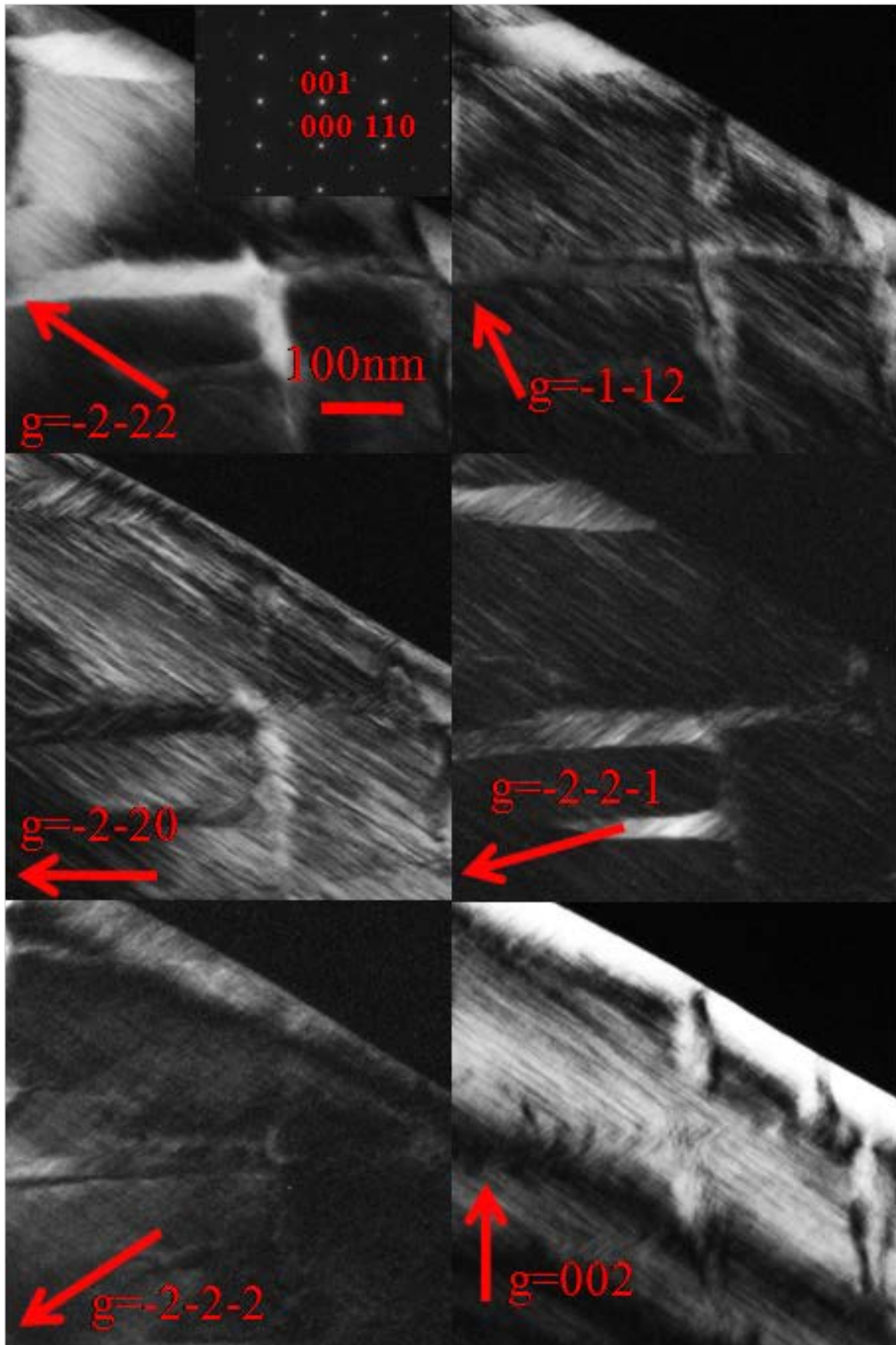


図 3-14 $x=0.40$ 試料におけるドメイン構造の g ベクトル依存性

3-4 考察

粉末 X 線回折実験による構造解析によって SrTiO₃ の固溶量増加に伴って菱面体構造から立方晶構造へと緩慢に構造変化することが見出され、一方、TEM を用いた電子回折法による構造解析から、 $x=0\sim 0.8$ まで R 点 ($1/2\ 1/2\ 1/2$) での超格子反射が観察され、酸素八面体による長周期構造が保持され続けることが分かった。以上から、本物質系では相分離による二相共存化が起こらない相境界の導入に成功していると考えられる。

一方、暗視野像による強誘電分域構造の観察結果から、 $x=0.1$ 試料では巨視的な菱面体構造に由来する強誘電分域が観察され、SrTiO₃ 固溶量が増加するにつれて、階層的なドメインが導入され $x=0.4$ において P//[112] を持つ単斜晶構造を持つ。実験結果より階層的なドメイン構造は SrTiO₃ 固溶量が増加により微細化され、ドメイン構造の head to tail の条件を満足するために分極方向と対応したドメイン壁を形成している。注目すべき点は菱面体構造から擬立方晶構造への相境界での強誘電分域構造変化が、ナノドメイン化ではなく、階層的なドメイン構造の微細化と分極方向の単斜晶相を経由しての変化により特徴付けられる点である。このような分極方向の変化は劇的な圧電定数の向上を引き起こす分極回転機構で説明されるものである。

このような階層的なドメイン構造と単斜晶構造相が現れた理由としては、やはり BiFeO₃ と SrTiO₃ が共に R25 での酸素八面体回転を持つことが挙げられる。この系において、菱面体構造から立方晶構造への変化があるにも拘らず、ほぼ全ての組成で酸素八面体回転による超格子構造を形成していることから、BiFeO₃ が持つ酸素八面体回転が SrTiO₃ の低温相である I4/mcm の八面体回転のモードと相図的に 1 つにつながり、相分離の起こらない安定した相境界を形成することに成功したと考えられる。つまり、この系においては R25 での酸素八面体回

転による二倍のユニットセルでの MPB が形成されていると考えられる。

圧電特性としても電界誘起歪み曲線の測定結果から見掛けの圧電定数 d_{33} は $x=0.25$ では $d_{33}=40\text{pm/V}$ 、 $x=0.40$ で $d_{33}=51\text{pm/V}$ 、 $x=0.50$ で $d_{33}=74\text{pm/V}$ であり、単斜晶構造が観察された組成領域において圧電定数の向上が確認されている。つまり、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ では、相境界近傍において、巨視的な菱面体ドメイン中に単斜晶構造が導入された階層的なドメイン構造が形成され、PZT の場合と同様に、分極自由度に起因する分極回転機構と分域構造の微細化により、圧電定数が増大したと考えられる。

3-5 まとめ

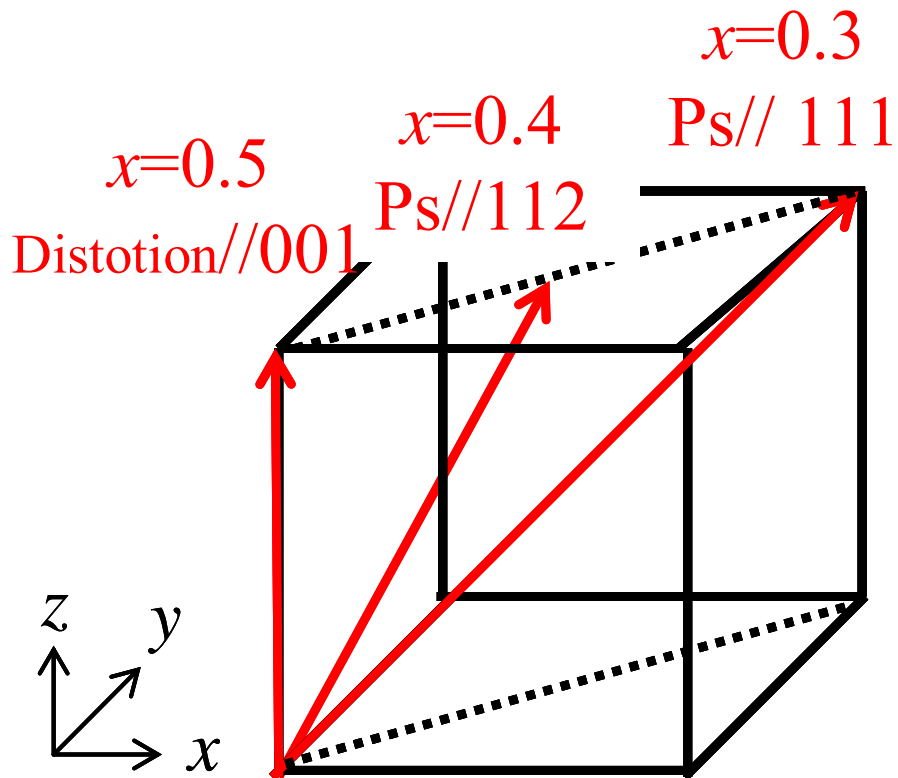
本章では、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ について、磁性、誘電性、TEMを用いた結晶構造及び微視的構造の特徴について調べた。以下に得られた結果を示す。

- ・ XRDによる構造解析において、 SrTiO_3 の固溶量増加に伴って菱面体構造に起因する歪みの緩和が見られ、 $x=0.4$ 以上で菱面体歪みがほとんど観察されなくなる。一方、TEMによる電子回折法による構造解析から、 $x=0.1\sim 0.8$ まで酸素八面体の回転による超格子構造が維持される。

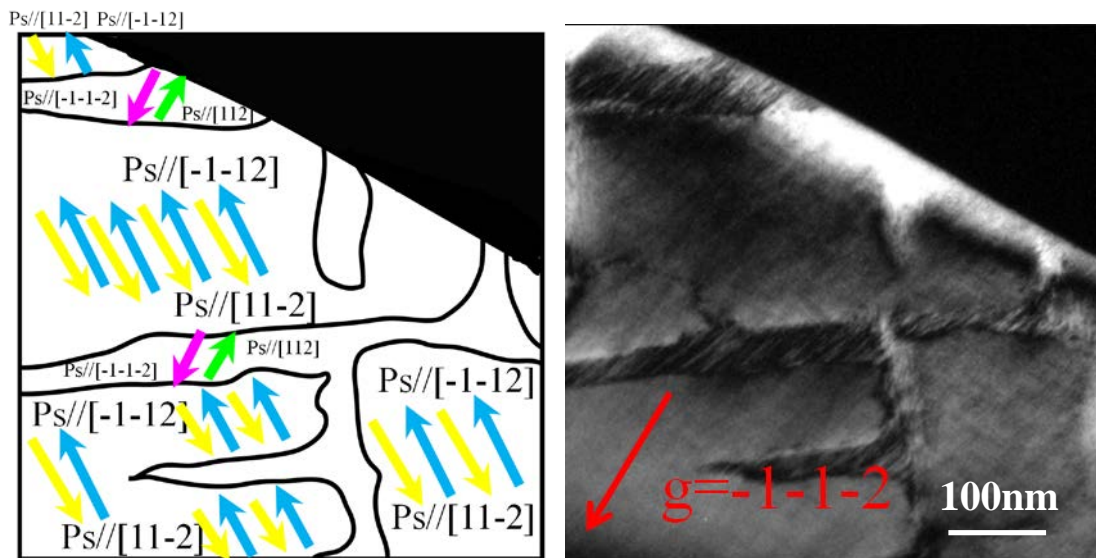
- ・ $x=0.1$ 試料では巨視的な菱面体ドメインが観察され SrTiO_3 固溶量が増加するにつれて、菱面体構造を持つ階層的なドメインが導入され、 $x=0.4$ において $P//[112]$ を持つドメイン構造が出現する。さらに固溶量を増やすと巨視的なドメイン構造は消失する。

- ・ M-H 曲線の測定から SrTiO_3 の固溶により強磁性成分が出現し、相境界である $x=0.3$ 近傍でヒステリシスループの形状が大きく変化した。P-E 曲線による強誘電特性の評価から SrTiO_3 の固溶により自発分極の低下と抗電場の縮小が見られたが、 $x=0.5$ まで強誘電性を持つことが明らかとなった。圧電特性の評価から SrTiO_3 の固溶によって相境界である $x=0.4$ 近傍で圧電定数の増加が見られた。これはTEM観察により明らかとなった単斜晶構造の存在により分極回転機構が働くことで圧電特性が向上したためと考えられる。

- ・ 試料の作製方法の改善によって絶縁性の向上、焼結性の向上が得られた。



組成による分極方向の変化の模式図



$x=0.4$ におけるドメイン構造と分極方向の配置の模式図

・参考文献

- [1] 中村 輝太郎 編著 『強誘電体と構造相転移』 裳華房 (1998)
- [2] T.L.Ivanova *et.al.* *Ferroelectrics* **265** 241 (2002)
- [3] B. Noheda, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 224101 (2002)

第4章 (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃における

結晶構造変化と圧電特性

4-1 緒言

これまでの章では酸素八面体の回転を含まない正方晶ペロブスカイトである BaTiO₃ の混晶系と、BiFeO₃ と同じ R25 での酸素八面体の回転モードを持つ正方晶ペロブスカイトである SrTiO₃ の混晶系についての微細構造と圧電特性との関連性について議論を進めてきた。現在、やはり非鉛圧電材用の開発は急務であることから、BiFeO₃ をベースとした非鉛系圧電材料は上記の2物質以外にも数多く研究が進められている。これまでの BaTiO₃、SrTiO₃ 混晶系での実験結果から導き出された考察が他の BiFeO₃ 混晶系にもどの程度当てはまるのかを確かめるため、第4章ではいくつかの他の BiFeO₃ 混晶系について相境界での微細構造に着目し、報告されている圧電特性との関連性について調べた。

まず、この章で主に研究結果を紹介する BiFeO₃ 混晶系は Bi 系ペロブスカイト型化合物である、(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ との混晶系である (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ 系である。なぜ、この系を本章の主題として選んだかということ、固溶物である (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ は BaTiO₃ と同じ空間群である P4mm を持つ正方晶ペロブスカイトであるからである[1]。さらに、BaTiO₃、SrTiO₃ と比較して、A サイトの元素のみの違いであることから、固溶元素の化学的な影響や価電子の変化など、今回着目している結晶構造、空間群以外に変動するパラメータが少なく、これまでの系との比較、考察がしやすいためである。

(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ は室温で空間群 P4mm である正方晶構造を持つペロブスカイト強誘電体であり、380°C という比較的高いキュリー一点を持つ。270°C 付近に正方晶

から擬立方晶への構造相転移をもち、その温度で圧電性を失ってしまう[2]。

この物質は K や Bi の揮発性のため、絶縁性の高い不純物の無い試料を合成することが難しく、単独では圧電定数も高いものが得られていない。そのため、他のペロブスカイト誘電体との混晶系が研究対象とされることが多い。

BiFeO₃との混晶系である(1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系においては粉末 X 線回折実験からの結果として x<0.40 の組成で菱面体構造を持ち、x>0.40 の組成で擬立方晶構造を取ることが報告されている(図4-1)。また、圧電特性に注目すると菱面体晶である x=0.30 では d₃₃=70pm/V と小さい圧電定数しか持たないが、相境界である x=0.40 で 190pm/V と圧電定数が劇的に増大し、さらに(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃を固溶させた x=0.50 において 230pm/V と、さらに圧電定数が増加するが、その電界誘起歪みには曲線の形状から常誘電相から歪である電歪成分が多く含まれていることが分かる(図4-2)。本章では、この(1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系で出現する擬立方晶構造に着目し、相境界での圧電定数の増加の起因について透過型電子顕微鏡を用いた微細構造観察の結果から考察し、さらに、これまで述べてきた BaTiO₃、SrTiO₃混晶系で得られた微細構造と圧電特性の関連性との比較を行いながら研究を行った。

最後に短くなってしまいが、他の BiFeO₃混晶系の結果として、1000pm/V を超える巨大な圧電応答を示す BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃や巨大な正方晶歪を持ち相境界で単斜晶構造の出現が報告されている Bi(Fe,Co)O₃系の TEM 観察結果について少しだけ報告する。

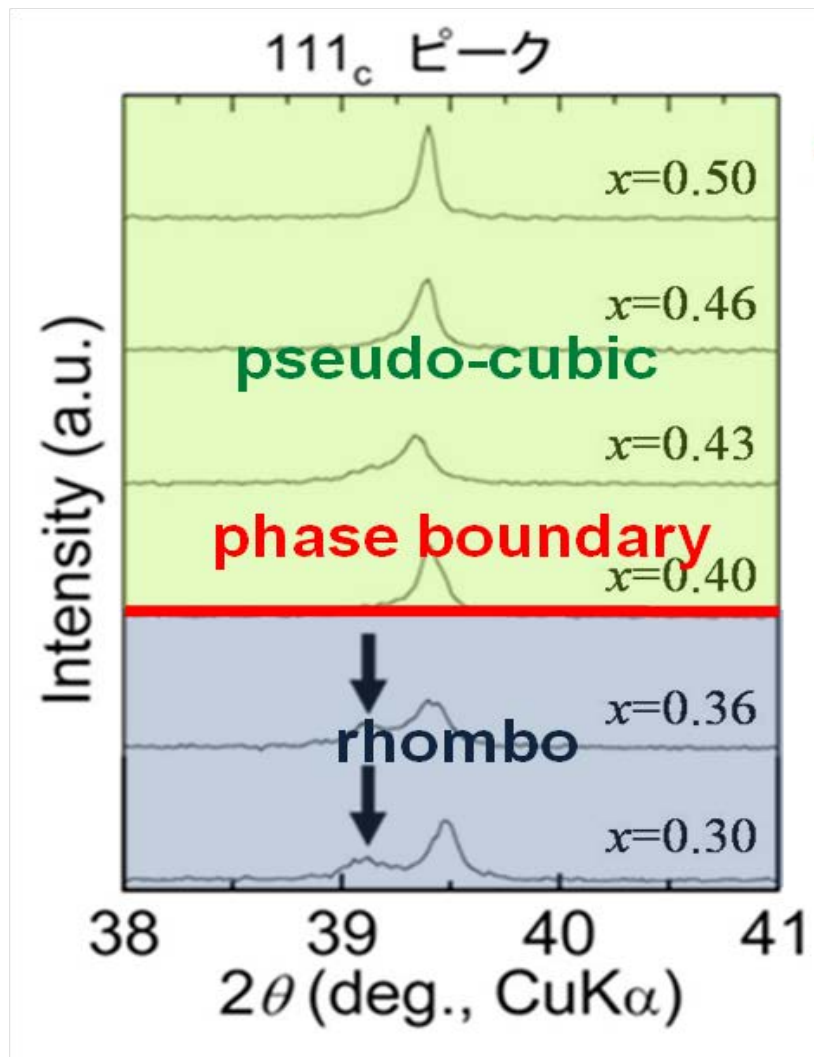


図 4 - 1 (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系での結晶構造変化

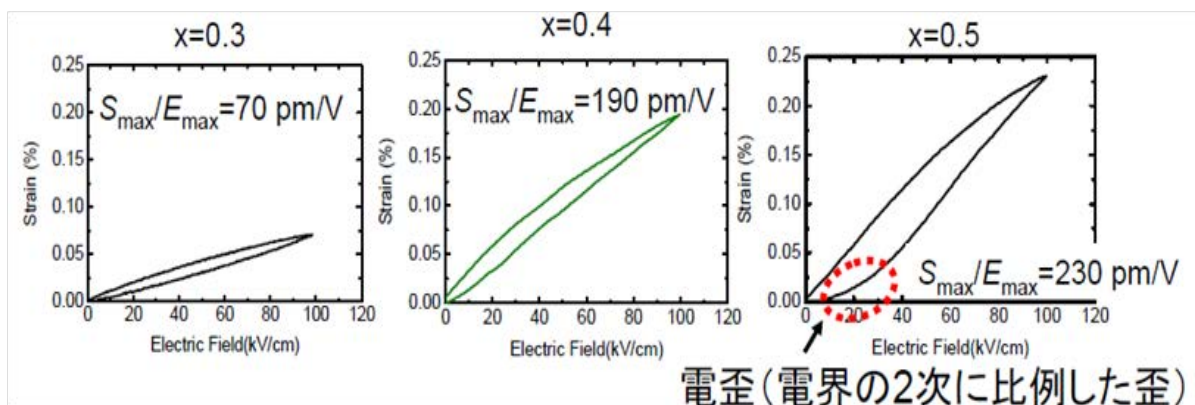


図 3 - 2 (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系の圧電特性

4-2 実験方法

この章で取り扱う試料は他の研究室から提供を受けた試料を用いて TEM 観察実験を行った。具体的には $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 系は東京大学先端研宮山研究室、 $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5},\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ 系については山梨大学和田研究室、 $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ 系については京都大学島川研究室、東京工業大学応セラ研東研究室から提供を受けた。TEM 観察用の試料は粉碎法、またはイオンミリング法を用いて TEM 試料作製を行い、電子回折法により結晶構造について調べ、明視野法、暗視野法を用いて、強誘電性に関する微細構造の観察を行った。

4-3 実験結果

・ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 系

図 1 に(a)菱面体構造領域(b)擬立方晶構造領域での電子回折パターンを示す。(a)に注目すると[001]入射において相境界に近い $x=0.30$ で $1/2\ 1/2\ 0$ の点に弱い超格子反射が現れ、矢印の方向に散漫散乱が現れてきていることが分かる。散漫散乱については第 2 章を参照すれば分かるようにナノドメイン化と関連がある可能性があるが、 $1/2\ 1/2\ 0$ での超格子反射は八面体回転に関する可能性もあるがその原因は詳しくは分からない。[1-10]入射に着目するとどちらも BiFeO_3 と同じ R25 での八面体回転に由来する R 点での超格子反射がはっきりと現れていることがわかる。一方、擬立方晶である図 1 (b)に目を移すと、[001]入射では $x=0.30$ と同様の $1/2\ 1/2\ 0$ 超格子反射と散漫散乱が現れているが、その強度は擬立方晶で観察されるものの方が強くなっている。また[1-10]に注目すると、酸素八面体の回転に由来する R 点での超格子反射が擬立方晶領域においてもはっきりと残っていることが確認でき、強度は弱くなるものの、 $x=0.50$ までこの超格子反射は存在している。つまり、この系での擬立方晶構造は R25 モードである酸素八

面体の回転を維持したまま相境界を形成しており、巨視的な菱面体歪みは緩和しているが酸素八面体の回転を含んだ結晶構造を取っていることが明らかとなった。

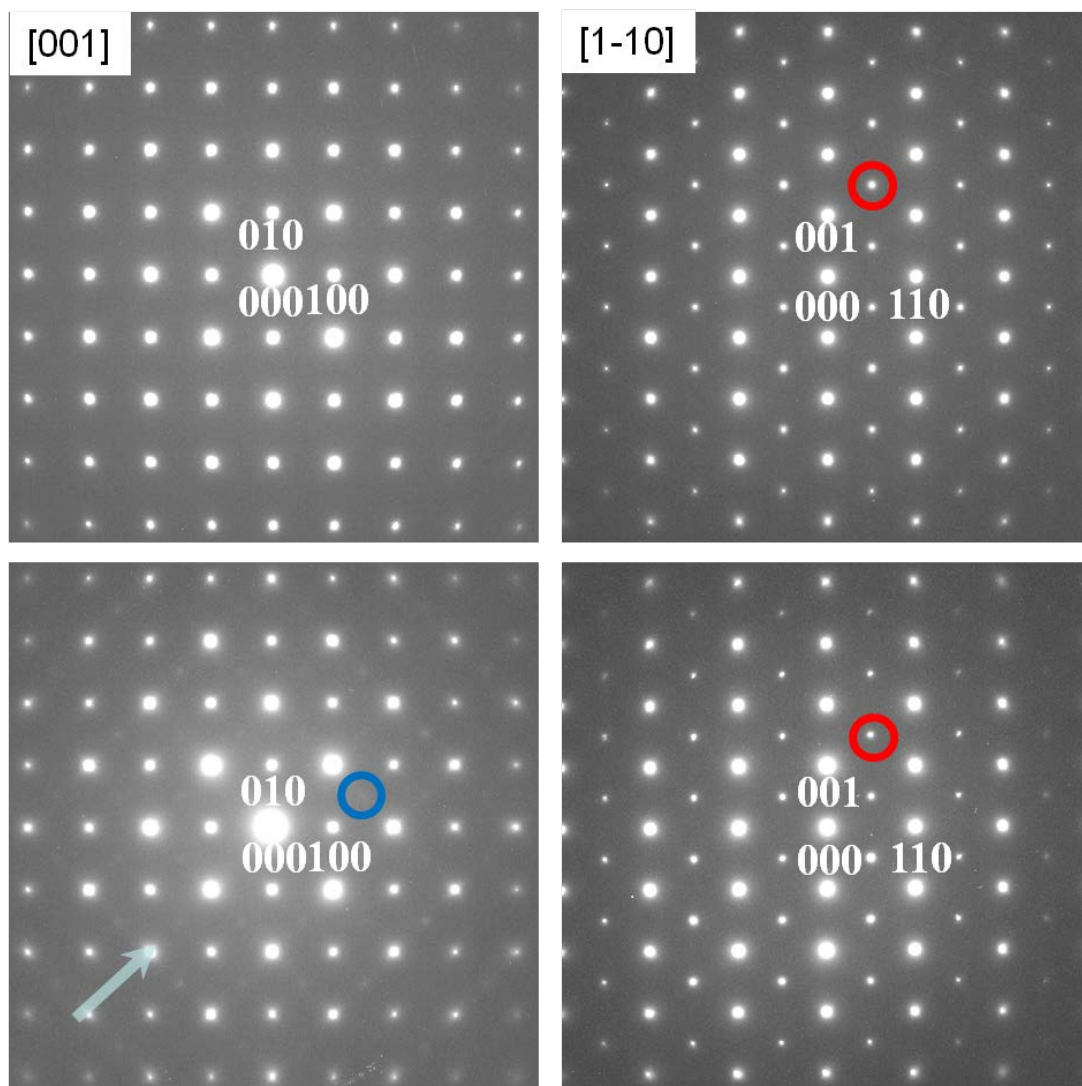


図 1 (a)電子回折パターン。上段 $x=0.20$ 下段 $x=0.30$

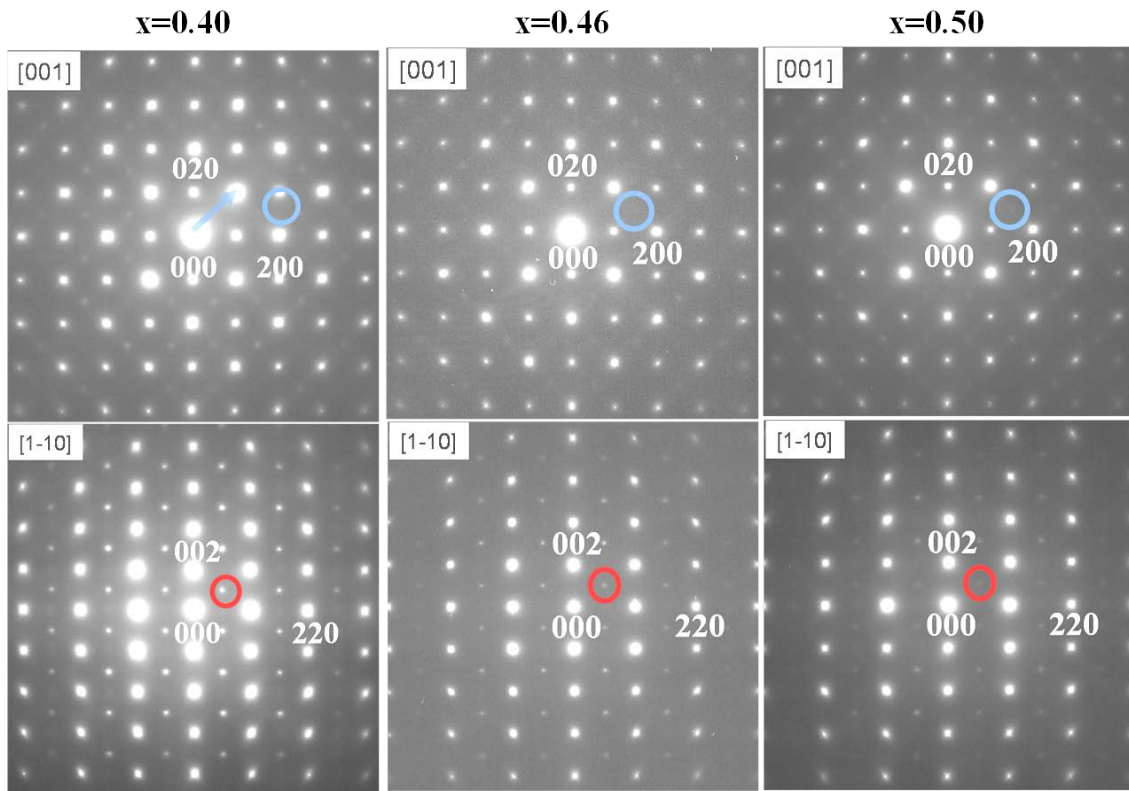


図 1 (b)擬立方晶での電子回折パターン

さらに詳しい、微細構造について調べるため、暗視野法による微細組織観察を行った。図 2 にこの系での超格子を用いて結像された暗視野像を示す。BiFeO₃系においては酸素八面体に由来する超格子反射は消滅則により非 180° のドメインの関係にある入射では消滅するため、非 180° ドメインに対応したコントラストを反映している。菱面体晶領域である x=0.30 では暗視野像で励起されている領域がサブマイクロスケールであるため、巨視的な強誘電ドメインが存在していることが確認できる。一方、擬立方晶である x=0.40、0.46 では暗視野で励起される領域が 10nm 程度であり、ナノサイズでのドメイン構造を持っていることが分かる。以上の結果から、(1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系で現れる擬立方晶相は酸素八面体の回転は R25 のまま維持されているが、強誘電ドメインが、巨視的なドメインからナノドメインに変化した相として特徴づけられることが分

かる。粉末 X 線回折では菱面体歪みや酸素八面体回転が確認できなかった理由としては、前者はドメインサイズがナノスケール化したため、X 線で検知できるコヒーレント長よりもドメインサイズが小さくなってしまい XRD では菱面体歪はピークの分裂ではなく局所歪として半価幅の中に取り入れられたこと、酸素八面体の回転に由来する超格子反射は酸素の原子散乱因子による反射のため、通常の X 線では強度が十分に得られずに検出できなかったためと考えられる。この系での結論として、相境界での劇的な圧電性の増加は強誘電ドメインのナノドメイン化に起因するものであることが明らかとなった。x=0.50 において電歪成分が増加した理由についても BaTiO₃系と同様にナノドメインに対する常誘電マトリクスの体積比が増加したためと考えられる。

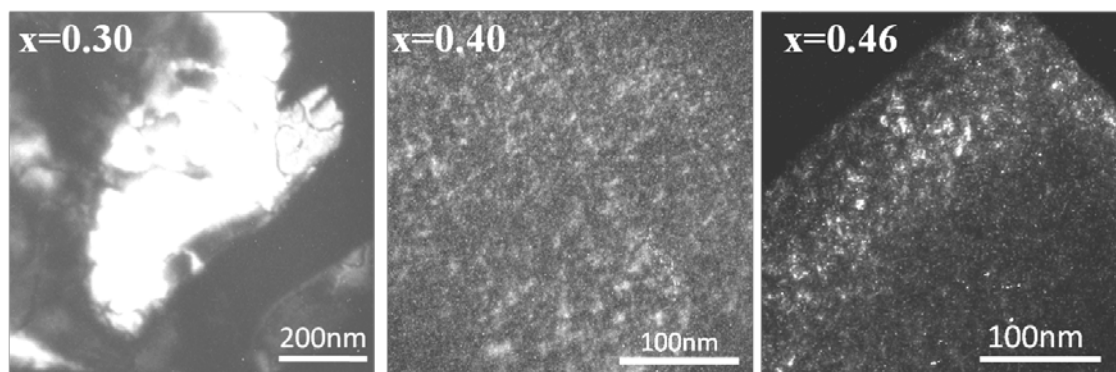


図2 (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系におけるドメイン構造の変化

・ BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃系で現れた巨大圧電応答と微細構造

最近、BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃の擬三元系において、d₃₃=1000pm/V を超える巨大な圧電応答が現れることが報告されている。この物質は山梨大学の和田研究室がリラクサー誘電体と巨視的なドメインを持つ強誘電体を固溶させることによって、ドメインサイズを制御し、圧電応答が最も大きくなる最適なドメインサイズを実現することで圧電定数の向上を目指すという「ナノドメイン

エンジニアリング」のモデル物質となっている。ナノドメインエンジニアリングの概念としてはリラクサー誘電体である $\text{BaTiO}_3\text{-Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ とマクロなドメインを持つ BiFeO_3 との混晶によりドメイン構造を制御しているのだが、透過型電子顕微鏡による微細構造観察を行い、詳しいドメイン構造の組成依存性を明らかにすることで、混晶系の中で BaTiO_3 、 $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ 、 BiFeO_3 がそれぞれどのような影響を発現しているのかを明らかにし、巨大な圧電応答の発現の起因を探る研究を行った。

図 1 に $\text{BaTiO}_3\text{-Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3\text{-BiFeO}_3$ の電子回折パターンを示す。これらの電子回折パターンで BaTiO_3 の割合について注目すると BaTiO_3 の固容量が増えるほど基本格子周りの散漫散乱が強くなる傾向がある。一方、 $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ の割合に注目すると $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ が増えても、散漫散乱強度は強くなり、R 点位置の超格子反射が維持されている傾向がある。 $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ の結晶構造はまだはっきりとはしていないが、R25 での超格子構造を持つことは報告されており[3]、このことから R 点が維持されることは矛盾していない。

次に暗視野法による微細構造に移ると（図 2）やはり BaTiO_3 が増えると巨視的なドメイン構造が消滅し局所的な格子歪によるツイードパターンが現れ、 $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ の割合が増えてもツイードパターンは現れず、複雑なドメイン構造が現れる傾向にある。

以上の結果から、やはり、この系においても BaTiO_3 の固溶がナノドメイン化の役割を担っており、 $\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{,Ti}_{0.5}\text{)O}_3$ が酸素八面体回転を維持するがドメイン構造を複雑化させていると考えられる。八面体回転を持たない BaTiO_3 の固溶がナノドメイン化の原因となっていることや、同じ八面体回転のモードを持つペロブスカイト間ではナノドメイン化は起こらないという結果は 2 章、3 章からえられた考察を支持するものである。相境界におけるナノドメイン化が本系での

圧電性向上の起因の一つであることは間違いないが、ナノドメイン化のみが本系での圧電性を支配しているとは考えにくいいため、圧電性向上の起因を探る更なる解析が必要である。

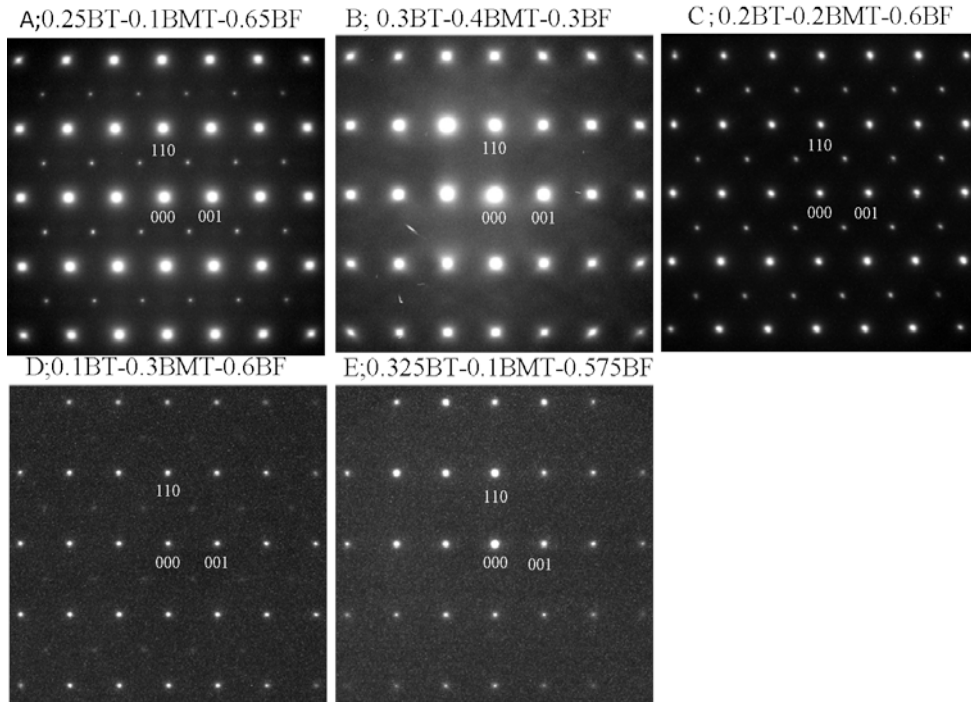


図 1 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃における[1-10]での電子回折パターン

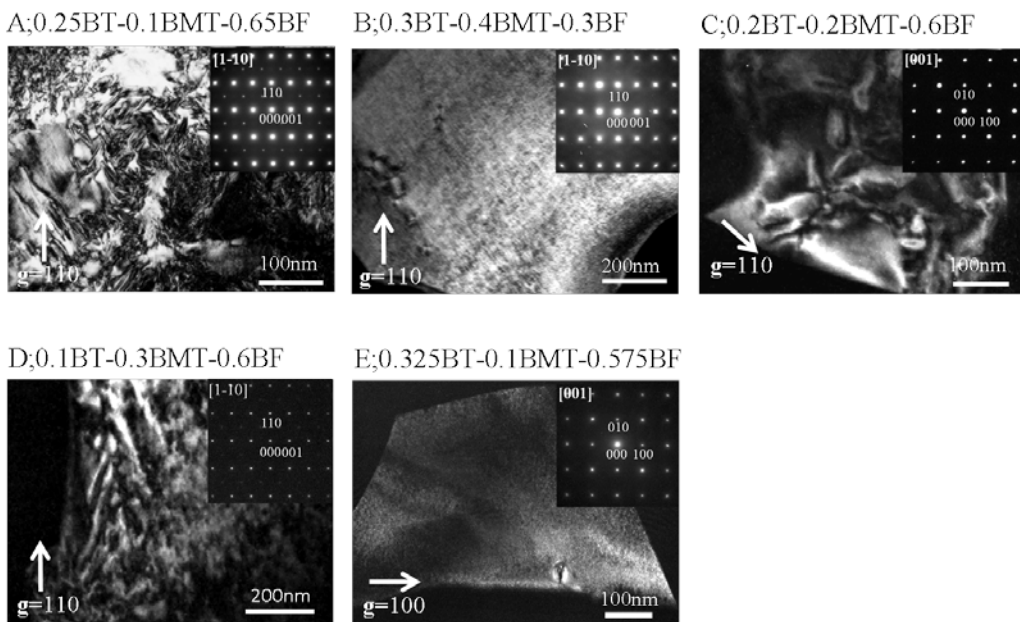


図 1 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃における微細構造

・ Bi(Fe,Co)O_3 の相境界で出現する単斜晶構造

Bi(Fe,Co)O_3 は格子定数比 c/a が 1.2 を超える巨大な正方晶歪を持つ BiCoO_3 と BiFeO_3 との混晶系である。 BiCoO_3 は空間群としては BaTiO_3 と同じ $P4mm$ であるが、その巨大な正方晶歪のため、酸素八面体の下部の酸素がユニットセルをはみ出し、ピラミッド型の酸素五面体を形成するため、ペロブスカイトの定義である酸素八面体構造を持たなくなっている。最近、 Bi(Fe,Co)O_3 において Fe の固容量が 75% で相境界を形成し、粉末 X 線回折実験の結果から室温で単斜晶構造をとることが報告されている[4]。(図 1) Bi(Fe,Co)O_3 系で現れるこの相境界も正方晶と菱面体構造の相境界であるため、この単斜晶構造は MPB で現れる分極回転機構と関係した相であることが期待される。

今回、 Bi(Fe,Co)O_3 において相境界で現れる単斜晶構造の結晶構造について調べるため透過型電子顕微鏡を用いた電子回折法による結晶構造解析を行った。

図 2 に TEM 観察で得られた単斜晶構造相での電子回折パターンを示す。これらの電子回折パターンは報告されている結晶構造である空間群 Cm で指数付けしである。電子回折パターンから分かるように報告されている結晶構造で矛盾なく全ての spot の指数がつき、空間群 Cm の消滅則を満たしている。さらに[010]入射の電子回折パターンに注目すると、単斜晶構造の β 角に対応する傾きが観察され、 $\beta=88.6$ と粉末 X 線回折実験で報告されている値に近い角度が確認された。以上のことから、 Bi(Fe,Co)O_3 系の相境界において単斜晶構造が出現することが電子回折法による解析からも確かめられた。

ただし、TEM 観察実験では、単斜晶構造の組成でも菱面体構造である空間群 R3c の電子回折パターンが少なからず観察され、 R3c と Cm は同一の結晶粒内で同時に観察されることは無かった。本系では正方晶構造と単斜晶構造間での構造相転移が報告されているが、単斜晶構造と菱面体構造間では格子定数も大きく異

なり、この間での外場による構造相転移が起こるとは考えにくく、この単斜晶構造が正方晶構造と菱面体構造の間で分極回転が可能であるかは疑問がある。

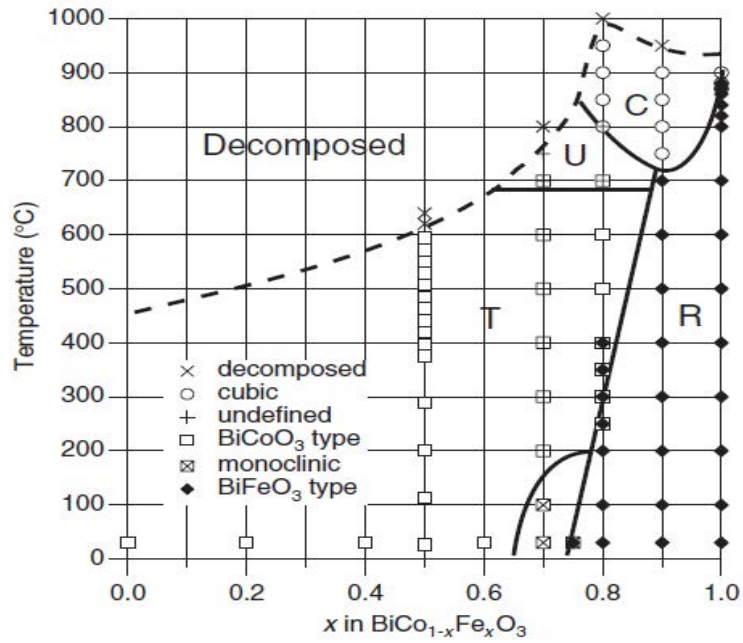


図1 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ での相図

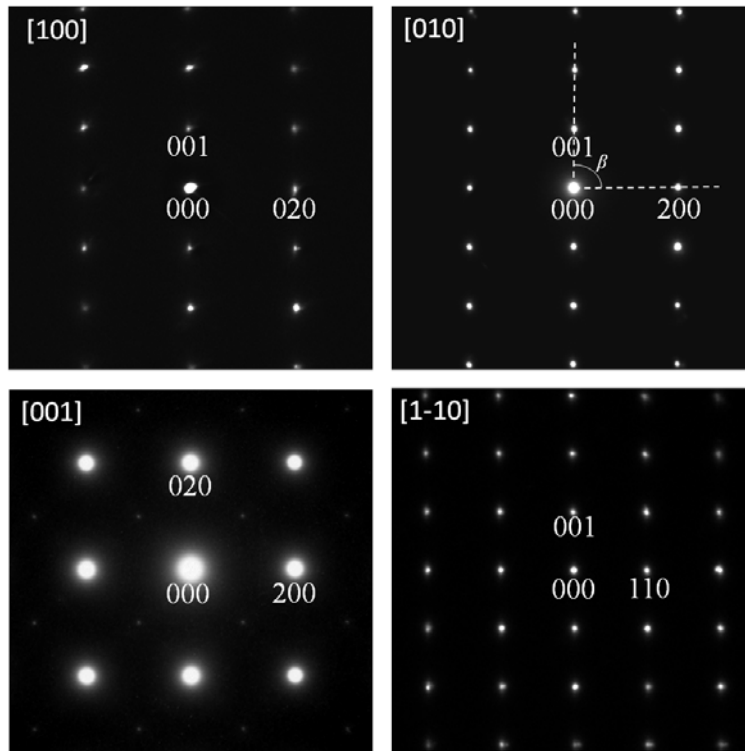


図2 $x=0.75$ での電子回折パターン。 $\beta=88.6^\circ$

4-4 まとめ

本章では、3種類のBiFeO₃混晶系誘電体を取り上げ、透過型電子顕微鏡を用いた微細構造解析を行い、その結果から、それぞれの圧電特性との相関を評価した。

- (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃系では擬立方晶相でも酸素八面体のR25での回転モードが維持されており、擬立方晶相において10nm程度のナノドメインが存在していることを明らかにした。擬立方晶で現れるナノドメインが圧電定数向上と強い関係を持つと考えられる。
- BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃-BiFeO₃系ではBaTiO₃の固溶がナノドメイン化を担っており、Bi(Mg_{0.5},Ti_{0.5})O₃が酸素八面体のR25での回転モードを維持しながら複雑なドメイン構造の導入を担っていることが明らかになった。
- Bi(Fe,Co)O₃系では透過型電子顕微鏡による結晶構造解析により、X線回折実験から存在が指摘されていた相境界の単斜晶構造が存在することを明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Hiruma, R. Aoyage, H. Nagata, T. Takenaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43-11A, 7556-7559 (2004)
- [2] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 44-7A, 5040-5044 (2005)
- [3] Dmitry D. Khalyavin, et al., *Chem. Mater.* 18, 5104-5110 (2006)
- [4] M. Azuma, et al. *Jpn.J.Appl.Phy.* 47, 7579 (2008)

第5章 まとめ

これまでの結果のまとめを本章にて簡潔に述べる。

・ 第2章

(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の相境界(x=0.33)近傍において圧電定数が増加し、それはドメイン構造のナノドメイン化に起因するものである。さらに、本系での相境界近傍では双晶構造のナノドメイン化に由来する磁気ナノドメインが存在する。

・ 第3章

(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃は、ほぼ全組成域で R25 での酸素八面体回転が維持され、x=0.40 において P//[112]である単斜晶構造が出現する。また、相境界で圧電定数が向上し、それは相境界での単斜晶構造の形成に起因するものであることが示唆された。

・ 第4章

(1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃では擬立方晶領域においても、R25 での酸素八面体回転が維持されているが、擬立方晶領域においてドメイン構造はナノドメイン化する。この系の圧電定数の向上や電歪的挙動はこのナノドメインに由来するものであることが示唆された。

・ 本論文のまとめ

従来、優れた圧電特性を有する非鉛系圧電材料の開発のため、優れた特性を持つ PZT に着目し、菱面体ペロブスカイトと正方晶ペロブスカイト、特に鉛系強誘電体の研究例を参考に PbTiO₃と同じ空間群である P4mm である物質を正方晶として選んだ混晶系を作製し、MPB の形成による圧電特性の向上を狙った非鉛系圧電材料の研究が数多くなされてきた。しかし、そのほとんどの混晶系は PZT が有するような単斜晶構造を相境界で形成することは少なく、当然、大きな圧電応答を示すものも少なかった。そこで、本研究では、正方晶を空間群 P4mm に限定せず、様々な空間群を持つ物質との間で相境界を形成し、そこでのドメイン構造や圧電特性に着目することで、相境界での単斜晶構造の形成の条件や微細構造と圧電特性との相関性について明らかにするための研究を行った。

第2章では、主に相境界での二相共存状態に由来するナノドメイン化による圧電特性の向上機構について述べ、第3章では、相境界での単斜晶構造の形成、つまり、分極回転機構に

起因する圧電特性向上の機構を述べ、2章、3章の結果の考察から、酸素八面体回転を持つペロブスカイトと持たないペロブスカイトでの相境界では相分離によるナノドメイン化が起こり、一方、PZTで提唱されているような分極回転機構を伴うMPBを形成するためには、単に正方晶と菱面体晶の相境界を作ればよいのではなく、酸素八面体の回転モードを揃える必要があるというMPBを形成するための仮説を提案した。さらに、第4章では2章、3章の結果から導かれた分極回転機構を伴うMPB形成のルールがどの程度、他の系でも当てはまるかを確かめ、いくつかの系でこの仮説を当てはめることができることが明らかとなった。

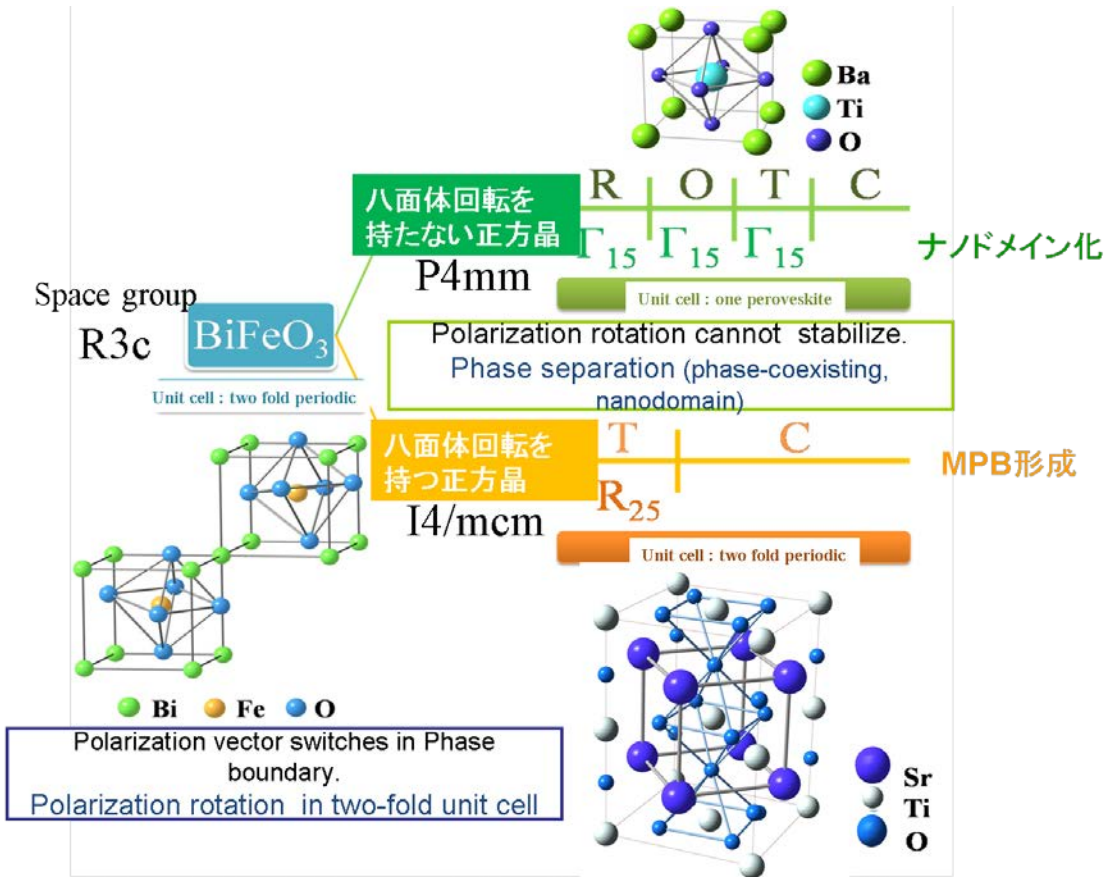
以上より、大きな圧電応答を示す圧電材料の設計指針として本論文が提案するのは、

- ・圧電特性を上げるための物質の選び方として、単に正方晶や菱面体構造という大まかな結晶構造だけでなく、酸素八面体の回転モードを揃えて結晶構造を選んでやることにより、分極回転機構による圧電特性向上を狙う。

- ・分極回転機構による圧電特性向上だけでなく、異なる八面体回転のモードを持つ物質を敢えて添加することによって、相分離によるナノドメイン化に起因する圧電性の向上を狙う。

以上の二つが今回、新たに提案する圧電材料の材料設計の指針となる候補物質の選び方となる。このような酸素八面体の回転モードも意識した物質選定を行うには、必然的に空間群を意識した物質選定が必要であり、分極回転機構を実現する単斜晶構造を相境界で形成するためにはMPBのモデル物質であるPZTと同じように、菱面体構造を持つ強誘電体に空間群 $P4mm$ の正方晶ペロブスカイト化合物を添加すれば良いわけではなく、菱面体構造相が有する空間群に対して添加する正方晶ペロブスカイトも同じユニットセルサイズ、同じ酸素八面体の回転モードを持つものを選び出すことが重要である。

以下に、本論文のまとめの概略図を載せる。



研究業績

・ 学術論文

1. S. Kitagawa, **T. Ozaki**, Y. Horibe, K. Yoshii and S. Mori
“**Ferroelectric Domain Structures in BiFeO₃-BaTiO₃**”
Ferroelectrics **376**, 122-128 (2008).
(第2章)
2. **T. Ozaki**, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama and S. Mori
“**Nano-sized domain structures in the *psudocubic* phase of (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (0.33<x<0.60)**”
Transactions of the Materials Research Society of Japan, **34** [1], 47-50 (2009).
(第2章)
3. **T. Ozaki**, S. Kitagawa, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama and S. Mori
“**Ferroelectric properties and nano-scaled domain structures in (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (0.33<x<0.50)**”
Ferroelectrics **385**, 155–161 (2009).
(第2章)
4. **T. Ozaki** and S. Mori
“**Dielectric Properties and Related Domain structures in 0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃**”
Japanese Journal of Applied Physics **48** 09KC07 (2009)
(第2章)
5. **T. Ozaki**, H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, and S. Mori
“**Microstructures Related to Ferroelectric Properties in (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃**”
Japanese Journal of Applied Physics **49** 09MC05 (2010)
(第4章)
6. H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, A. Watanabe, S. Sasabe, **T. Ozaki**, S. Mori, S. Torii, and T. Kamiyama
“**Structural and piezoelectric properties of high-density (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃ ceramics**”
Journal of Applied Physics **108** 104013 1-3 (2010)
(第4章)
7. **T. Ozaki**, R. Fujii, S. Mori
“**Ferroelectric properties and microstructures in (1-x)BiFeO₃-xATiO₃ (A=Ba, Sr)**”
Proceedings of 15 th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 36-39, (2011)
(第3章)
8. K. Oka, T. Koyama, **T. Ozaki**, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azama
“**Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite BiCo_{1-x}Fe_xO₃**”
Angew. Chem. Int. Ed. **124**, 1-5 (2012)
(その他)
9. 森茂生, **尾崎友厚**, 喜多川修次
“**(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃の磁気誘電特性と微細構造**”
マテリアルインテグレーション, **22**, 02, 47-52 (2009)

(第2章)

・研究発表 (国際会議)

1. **T. Ozaki**, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, S. Mori
“**Ferroelectric properties and related microstructures in the *pseudo-cubic* phase of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ”
The IUMRS-ICA international conference in Asia p122, PO 年02008 (名古屋),
(第2章)**
2. **T. Ozaki**, S. Kitagawa, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama and S. Mori
“**Ferroelectric properties and nano-scaled domain structures in $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ”
The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) P-5-4-01 2008年8月 (台北)
(第2章)**
3. **Tomoatsu Ozaki**, Yuji Noguchi^A, Masaru Miyayama^A and Shigeo Mori
“**Dielectric Properties and Polar Nanodomains in $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ”
日露強誘電体会議(RCBJSF10) 2010年6月 (東工大)
(第2章)**
4. **Tomoatsu Ozaki**, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama and Shigeo Mori
“**Dielectric Properties and related microstructures in $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ”
日韓強誘電体会議(JKC-FE08) 2010年8月 (姫路)
(第2章)**
5. **T. Ozaki**, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, Y. Noguchi, M. Miyayama S. Mori
“**Magnetic Properties and Relaxor-like Behavior in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ”
ICAUMS2010 2010年12月 (済州)
(第2章)**
6. **T. Ozaki**, S. Nishihara, Y. Noguchi, M. Miyayama and S. Mori
“**Multiferroic properties and related microstructures in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ”
International Conference on Frustration in Condensed Matter 2011年1月 (仙台)
(第2章)**
7. **T. Ozaki**, S. Nishihara, Y. Noguchi and S. Mori
“**Multiferroic properties and microstructures in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ”
The 3rd APCTP workshop on multiferroics 2011年1月 (早稲田)
(第2章)**
8. **Tomoatsu Ozaki**, Shigeo Mori and Yoichi Horibe
“**Multiferroic Properties and Microstructures in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ”
2011 MRS Fall Meeting 2011年11月 (ボストン)
(第2章)**
9. **T. Ozaki**, R. Fujii and S. Mori
“**Domain structures related to ferroelectricity in $\text{BiFeO}_3\text{-ATiO}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$)”
RCBJSF11 2012年8月 (エカテリンブルグ)**

(第2,3章) ※優秀ポスター賞を受賞

・研究発表 (国内)

1. 日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会 2008 年 3 月(近畿大学)
“BiFeO₃-BaTiO₃における磁気誘電特性とドメイン構造 (2)”
森茂生、喜多川修次、尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、寺西俊輔、野口祐二、吉井賢資
(第2章)
2. 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008 年 9 月(岩手大学)
“BiFeO₃-BaTiO₃における磁気誘電特性とドメイン構造 (3)”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、寺西俊輔、野口祐二、吉井賢資、森茂生
(第2章)
3. 日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会 2009 年 3 月(立教大学)
“(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃における磁気・誘電特性とドメイン構造 (4)”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、寺西俊輔、野口祐二、吉井賢資、森茂生
(第2章)
4. 日本物理学会 2009 年秋季大会 2009 年 9 月(熊本大学)
“(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃における微細構造と磁気特性・誘電特性の相関 ”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、徳永将史、野口祐二、宮山勝、吉井賢資、森茂生
(第2章)
5. 第 26 回 強誘電体応用会議(FMA-26) 2009 年 5 月(京都)
“(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃における磁気・誘電特性と微細構造解析”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、野口祐二、宮山勝、吉井賢資、森茂生
(第2章)
6. 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム 2009 年 12 月(横浜)
“Nanoscale polar domain structures in (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃”
T. Ozaki, S.Mori*, T. Matsuo, Y. Noguchi, and M. Miyayama
※第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞を受賞
(第4章)
7. 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会 2008 年 5 月(京都)
“BiFeO₃-BaTiO₃におけるドメイン構造の TEM 観察”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、森茂生
(第2章)
8. 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」
第 2 回 Topical Meeting 「フラストレーションとマルチフェロイクス」 2008 年6月(京都)
“BiFeO₃-BaTiO₃化合物における磁気誘電特性とドメイン構造”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、森茂生
(第2章)

9. 物性科学領域横断研究会「スピンの拓く物性科学の最前線 2008年11月(東京大学・本郷キャンパス)
 “磁性誘電体 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ の磁気・誘電特性とドメイン構造”
尾崎友厚、森茂生、西原禎文、細越裕子、吉井賢資、野口祐二、宮山勝
 (第2章)
10. 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」2009年1月(東京大学 物性研究所)
 “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ の磁気誘電特性と微細構造”
尾崎友厚、森茂生
 (第2章)
11. 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」
 第4回トピカルミーティング「フラストレーションとカイラリティ」2009年7月3日～4日(有馬温泉)
 “磁性リラクサー誘電体 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ の磁気誘電効果”
尾崎友厚、中村浩之、木村 剛、徳永将史、野口祐二、森茂生
 (第2章)
12. 第5回トピカルミーティング
 「誘電体にひそむランダムネスとフラストレーション」2009年12月18日～19日(大阪大学 豊中キャンパス)
 “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における微細構造と磁気特性・誘電特性”
尾崎友厚 西原禎文 細越裕子 吉井賢資 野口祐二 宮山 勝 森 茂生
 (第2章)
13. 平成21年度領域成果報告会 2010年1月7日～9日(京都大学)
 “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における微細構造と磁気特性・誘電特性”
尾崎友厚 西原禎文 細越裕子 吉井賢資 野口祐二 宮山 勝、森 茂生
 (第2章)
14. 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会 2009年 9月(富山大学)
 “ナノ粉末を用いて作製した BiFeO_3 系固溶体セラミックスの強誘電・圧電特性”
 松尾拓紀、野口祐二、宮山 勝、渡辺 晃、笹辺修司、尾崎友厚、森 茂生、鳥居周輝、神山 崇
 (第4章)
15. 日本物理学会2009年第65回年次大会 2009年3月21日(岡山大学)
 “ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ における相分離状態での分極ナノドメイン”
尾崎友厚 松尾拓紀、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第4章)
16. 強誘電体応用会議(FMA27) 2010年5月27日(コープイン京都)
 “ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ におけるドメイン構造と分極ナノドメイン”
尾崎友厚、松尾拓紀、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第4章)
17. 日本物理学会 秋季大会 2010年9月23日～9月26日(大阪府立大学)
 “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における磁気・誘電特性と微細構造”
尾崎友厚、西原禎文、細越裕子、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第2章)

18. 日本材料学会 半導体エレクトロニクス部門委員会 第二回研究会 2010年11月 (大阪府立大学)
 “(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃における強誘電性に関係した微細構造”
尾崎友厚、松尾拓紀、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第4章)
19. MRSJ20 2010年12月20日～12月22日 (横浜開港記念館)
 “Microstructures Related to Ferroelectric Properties in (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃”
T.Ozaki, S.Mori, H. Matsuo, Y. Noguchi and M. Miyayama
 (第4章)
20. 物理学会 春季大会 2011年3月26日 (新潟大学)
 “(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃における磁気・誘電特性と微細構造”
尾崎友厚、西原禎文、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第2章)
21. 日本物理学会第66回年次大会 2011年3月26日 (新潟大学)
 “(Ba_{1-x}Cax)TiO₃の透過型電子顕微鏡における微細構造評価”
 小山司, 尾崎友厚, 森茂生, 符徳勝, 清水荘雄, 谷口博基, 伊藤満
 (その他)
22. 日本セラミック協会 第24回秋季シンポジウム 2011年9月7日 (北海道大学)
 “BiFeO₃-(Ba,Sr)TiO₃ 混晶における誘電特性と微細構造”
 森茂生・尾崎友厚・藤井亮太
 (第3章)
23. 日本セラミック協会 第24回秋季シンポジウム 2011年9月8日 (北海道大学)
 “(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃ における誘電特性と微細構造”
 藤井亮太・尾崎友厚・森茂生・野口祐二・宮山勝
 (第3章)
24. MRSJ21 2011年12月20日 (横浜)
 “Ferroelectric properties and microstructures in (1-x)BiFeO₃-xATiO₃ (A=Ba,Sr)”
 R. Fujii, T. Ozaki, S. Mori, Y. Noguchi, M. Miyayama
 (第3章)
25. 日本セラミック協会 秋季大会 2012年9月19日 (名古屋大学)
 “強誘電体 BiFeO₃-BaTiO₃の相境界で現れる極性ナノ領域と誘電特性”
尾崎友厚・森茂生、野口祐二・宮山勝
 (第2章)
26. 日本物理学会 秋季大会 2012年9月20日 (木) (横浜国立大学)
 “(1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃における強誘電ドメイン構造と分極回転”
尾崎友厚、藤井亮太、小山司、野口祐二、宮山勝、森茂生
 (第3章)

謝辞

本研究を進めるにあたり、本当に多くの方々にお世話になりました。指導教員である森茂生教授、津田大先生には終始多大なる研究・実験に対する丁寧なご指導と御鞭撻を頂き、深く感謝の意を表します。戸川欣彦准教授には電場印加 TEM ホルダーでの実験を手伝っていただいただけでなく、研究・実験に対する様々な御助言を頂きました。また、広島大学 西原禎文准教授にはお忙しい中、磁化測定の実験だけでなく、磁性データに関して貴重な意見や数々の有益な御助言、御協力を頂きました。理学部、久保田佳基准教授、石橋広記助教には数多くの X 線回折測定を行って頂いただけでなく、アニール炉の作製など様々な実験でお世話になりました。また、東大先端研の野口祐二准教授には様々な誘電特性の測定を行っていただいただけでなく、全く知識のない私に対して誘電体について数多くのことを教えていただきました。東工大、東 正樹教授、山梨大学、和田智志教授、静岡大学 符 徳勝 准教授には当研究室では合成困難な貴重なサンプルをいただき、厚く御礼申し上げます。

大阪大学の廣田和馬教授、左右田稔さんには、試料作製の件では大変お世話になりました。同様に岡山大学の池田直教授にも FZ 炉での試料作製の機会を頂き、研究の相談に乗ってもらうなどお世話になりました。大阪大学の木村剛教授、中村浩之助教には、磁気誘電効果の測定を手伝っていただき、特に、中村浩之助教にはお忙しい中、実験に立ち会ってもらい数々の有益な御助言を頂きました。

さらに共同研究では、原子力研究開発機構の米田安宏さん、吉井賢資さんには放射光での実験を、東大物性研の徳永将史先生には強磁場での実験にご協力を頂きました。物質・材料研究機構(NIMS)の松井良夫教授、于秀珍さんにはローレンツ電子顕微鏡での磁場印加観察の貴重な機会を頂き、貴重なデータを得ることができました。

また、大阪府立大学 藤村 紀文教授には共同研究以外にも企業へのインターンシップや米国ラトガース大学への留学の機会を与えていただき大変お世話になりました。留学先、ラトガース大 Sang-Wook Cheong 教授は私の留学を引き受けていただき、世界最先端の研究環境に触れることができました。特に、留学中研究活動だけでなく、私生活でも面倒を見ていただいた堀部陽一先生には 何とお礼を申し上げてよいのか、感謝の言葉もありません。

以上の方々には、実験でのお世話だけでなく、研究の相談にも乗っていただき、貴重な助言を頂き、幅広い面でお世話になりました。この場で改めて感謝の意を表したいと思います。

これらの方々以外にもこの場では語りつくせないくらい多くの方々に本研究の実験、学会での議論の場では本当にお世話になりました。お世話になった皆様へ心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます

当研究室では、特に先輩である喜多川修次さん（現村田製作所）、松尾祥史さんには数多くのアドバイスを頂き、実験でも非常にお世話になりました。お二方のご指導無しには現在の自分は到底ありえません。また、研究室の後輩たちには実験や研究での協力もさることながら、普段の学校生活の色々な面で助けてもらいました。彼らなしでは楽しい研究室生活は有りえなかったと思います。特に後輩の小山君、藤井君には本論文の中核に係わるデータを得る手助けをしていただき、研究が大きく進展できました。他の研究室メンバーの方々にも様々な助言を頂き、この場を借りて皆様にお礼を申し上げます。最後に、いつも私の支えとなってきている、両親をはじめ家族、友人達に改めて感謝申し上げます、本論文の締めとさせていただきます。