

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ビスマス系ペロブスカイト圧電体の高圧合成
Title(English)	
著者(和文)	久保田純
Author(English)	Makoto Kubota
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9409号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,吉本 護,舟窪 浩,中村 一隆,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9409号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ビスマス系ペロブスカイト圧電体の高圧合成

博士学位論文

東京工業大学大学院

総合理工学研究科

物質科学創造専攻

久保田 純

2014年3月

目次

第1章 序論	1
1.1 圧電体材料	1
1.1.1 誘電体の分類	1
1.1.2 強誘電性	2
1.1.3 強誘電性キュリー温度	3
1.1.4 圧電性	5
1.1.5 マルチフェロイック性	7
1.1.6 圧電体材料の用途と求められる性能	8
1.2 ペロブスカイト構造	10
1.3 ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT)	12
1.3.1 PZTの結晶構造	12
1.3.2 PZTの圧電/強誘電特性	13
1.3.3 モルフォトロピック相境界と圧電特性の関係	14
1.4 鉛含有圧電体材料を取り巻く環境	17
1.4.1 鉛の安全性	17
1.4.2 各国の法規制	17
1.5 非鉛系圧電体材料の研究開発状況	19
1.5.1 チタン酸バリウム系圧電体材料の研究開発	20
1.5.2 チタン酸ビスマスナトリウム系圧電体材料の研究開発	21
1.5.3 ニオブ酸カリウムナトリウム系圧電体材料の研究開発	21
1.5.4 ビスマス系ペロブスカイト圧電体材料の研究開発	23
1.6 高压合成法によるペロブスカイト構造化合物の探索	24
1.6.1 高压合成法の特徴	24
1.6.2 鉛およびビスマス系ペロブスカイト酸化物の高压合成	26
1.7 本研究の狙いと概要	27
第2章 実験方法	29
2.1 高压合成	29
2.2 構造解析	31
2.2.1 粉末X線回折	31
2.2.2 放射光X線回折	31
2.2.3 リートベルト解析	34

2. 3	物性測定	35
2. 3. 1	磁性測定	35
2. 3. 2	圧電特性測定	35
第3章	Sm 置換 BiFeO_3 の相転移挙動と圧電特性	37
3. 1	緒言	37
3. 1. 1	BiFeO_3 の特徴	37
3. 1. 2	BiFeO_3 のサイト置換	38
3. 1. 3	本章の目的	40
3. 2	実験方法	41
3. 3	結果と考察	42
3. 3. 1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ の組成および温度による相転移挙動	42
3. 3. 2	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ の圧電特性	53
3. 4	まとめ	57
第4章	Sm 置換 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の結晶構造と磁気特性	58
4. 1	緒言	58
4. 1. 1	BiFeO_3 の B サイト置換	58
4. 1. 2	BiFeO_3 の A サイト Sm 置換	61
4. 1. 3	BiFeO_3 の磁性	61
4. 1. 4	本章の目的	62
4. 2	実験方法	63
4. 3	結果と考察	64
4. 3. 1	$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の組成および温度による相転移挙動	64
4. 3. 2	$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の磁気特性	82
4. 4	まとめ	85
第5章	総括	86
	参考文献	89
	研究業績	98
	本研究に関する原著論文	98
	本研究に関する学会発表	98
	誘電体分野の論文、国際会議プロシーディング	98
	謝辞	100

第1章

序論

1. 1 圧電体材料

本節では圧電体材料、特に圧電性セラミックスの特性と用途について述べる。

1. 1. 1 誘電体の分類

物質を電気抵抗率に着目して分類すると、導体、半導体、誘電体（絶縁体）に大別できる。固体状の誘電体は、それを構成する原子や分子および結晶構造に起因する物性の観点から更に図 1.1 に示すように分類することができる。

結晶構造が対称中心を持っており、格子点に無極性分子がある場合は電氣的に等方的となり、常誘電体となる。他方、対称中心を欠いた結晶では、応力により双極子モーメントが誘起されて、圧電性が発現する。圧電体の中でも結晶構造的に自発分極を持ったものは極性結晶となり、焦電性を示す。更に、焦電体の中でも外部電場によって自発分極が反転するものを強誘電体という。強誘電体セラミックスを分極処理すると圧電現象を観測できるようになる。本論文で取り扱う圧電体材料は、この強誘電体セラミックスであり、更に外部電場により圧電応答を示す反強誘電体も対象に含めている。

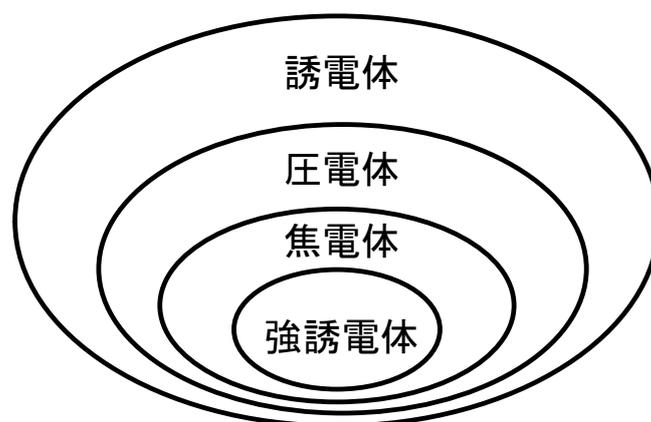


図 1.1 誘電体の分類¹⁾

1. 1. 2 強誘電性

強誘電性とは外部電界がゼロのときに誘電分極（自発分極）を保持できる性質のことである。この自発分極は外部電場によって向きが反転する。自発分極は、外部からの逆向きの電場が一定以上大きくないと反転しないため、強誘電体材料の分極－印加電界（ P - E ）特性はヒステリシス（履歴現象）を示す。図 1.2 に強誘電体の P - E ヒステリシス曲線の一例を示す。電界がゼロの位置での電気分極を残留分極（ P_r ）、分極がゼロの位置での電界を抗電界（ E_c ）という。

通常、強誘電体はドメイン（分域）と呼ばれる構造をもち、それぞれのドメインが分極をもつ。各ドメインの分極は電界印加によって再配列が起こる。理想的には抗電界以上の電界を印加すると、全ての分極は同じ方向に配列する。

強誘電体材料は上記の特性を利用して、キャパシタ、メモリ、センサ、トランスデューサ、電気光学素子、PTC サーミスタへ応用が進められている。

強誘電体材料においては、双極子が並行に配列することで強誘電性が生じているが、双極子が反並行に配列している方がエネルギー的に安定となる場合もあり、このような配列の結晶を反強誘電体と呼ぶ。

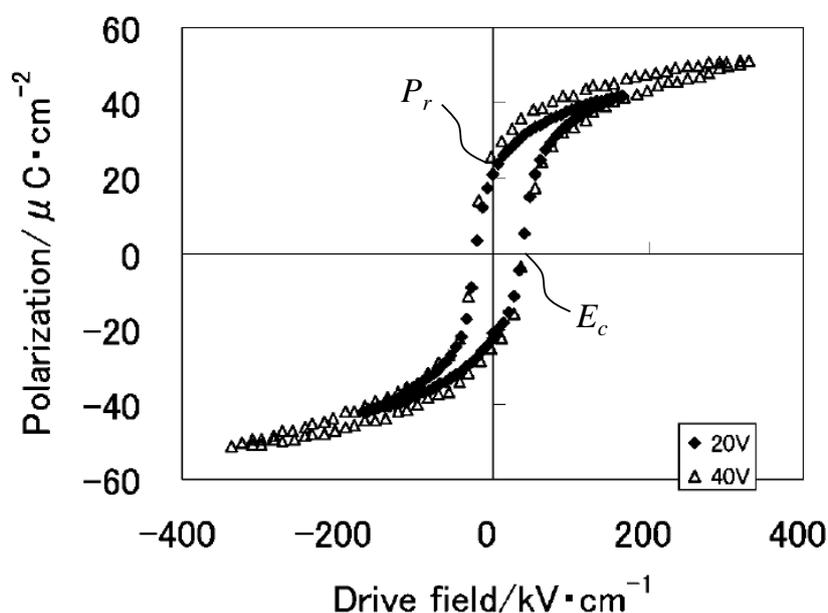


図 1.2 化学溶液体積法により成膜した $Pb_{1.15}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ 薄膜 (1.12 μm 厚) の分極－印加電界 (P - E) ヒステリシス曲線²⁾

1. 1. 3 強誘電性キュリー温度

2.2節で述べるペロブスカイト構造を有する強誘電体には、高温領域で対称中心を有する立方晶系、室温領域で対称中心の無い（例えば、正方晶系）結晶構造を持つものが多い。高温の立方晶系は常誘電相であり自発分極を持たないが、温度が下がって強誘電相の構造に転移すると自発分極が生じる。この相転移温度が強誘電性キュリー温度 (T_C) であり、例えばチタン酸鉛 (PbTiO_3) の場合は図 1.3 に示すように約 490°C ³⁾にあるが、チタン酸バリウム (BaTiO_3) の場合は図 1.4 に示すように約 130°C ⁴⁾と低い。

この相転移は誘電率の変化と相関がある。キュリー・ワイスの法則により、 T_C 以上では誘電率 ε と温度 T は以下の関係にある。

$$\varepsilon = \frac{c}{T - \theta_0} \quad (1.1)$$

式中の c と θ_0 は定数である。

T が高温から θ_0 に向けて低下すると、 ε は無限に増大し、 θ_0 付近 (T_C) で段階的または不連続に相転移が起こる。

この T_C が室温に近いと、強誘電体を産業利用する時に脱分極が生じたり、特性の変動が大きくなったりするという問題が生じるが、その一方で室温での誘電率は高まるので、用途に応じて T_C を制御できる技術は重要と言える。

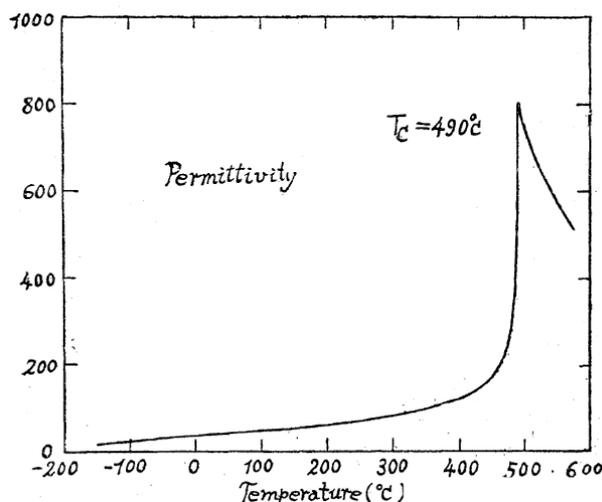


図 1.3 PbTiO_3 セラミックスの比誘電率と温度の関係³⁾

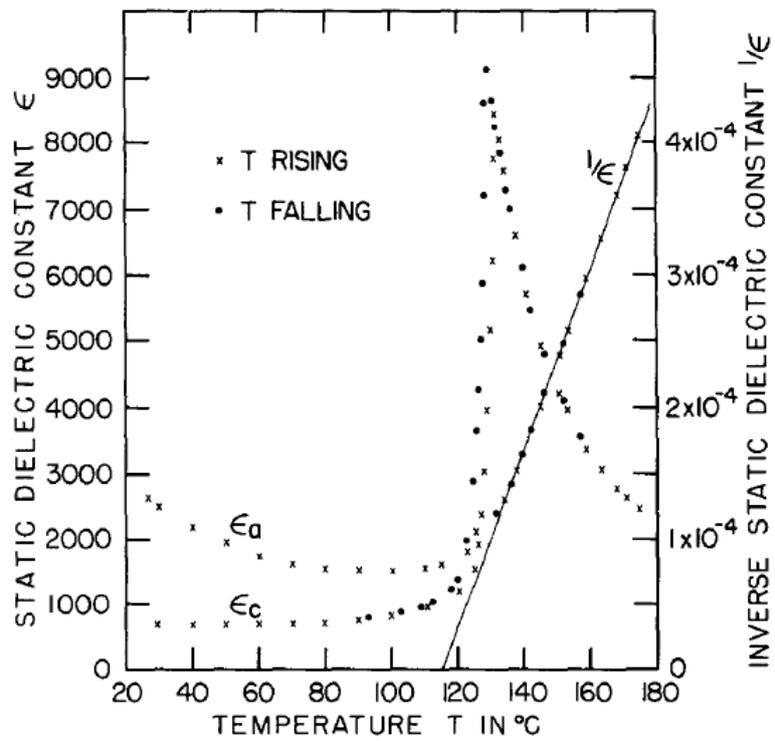


図 1.4 BaTiO₃ 単結晶の比誘電率と温度の関係⁴⁾

1. 1. 4 圧電性

圧電性とは機械的な性質と電気的な性質を結合した性質を指す。圧電 (piezo) の語源はギリシャ語の「piezein」であり、「押す (to press)」という意味である。圧電性は 1880 年に Pierre Curie によって水晶結晶に対して発見された。

圧電体材料に力 (応力) を加えると、表面に電荷が発生する。これを正圧電効果という。正圧電効果から得られる圧電 d 定数の単位は C/N である。逆に、圧電体に電界を印加すると、伸縮が見られる。これを逆圧電効果という。逆圧電効果から得られる圧電 d 定数の単位は m/V である。

図 1.5 に強誘電性を有する圧電体の分極再配列に伴う歪みの変化を模式図として示した。初期は電界がゼロの時に歪みおよび自発分極もゼロである①の状態であるが、実際に圧電体を使用する場合を想定して電界がゼロでも残留ひずみと自発分極を有する①' からの変化を考える (図 1.6(c)参照)。ここに、正方向の電界を印加すると、抗電界 E_C に達する (②の状態) までは圧電体は縮み続ける。抗電界より大きな電界を加えると、ドメイン内の分極の再配列が起こり、圧電体は伸び始める。最大印加電界 (E_m) のときには分極は全て反転しており、伸び量は最大となる (③の状態)。その後、印加電界を降下させると、圧電体はその圧電定数と印加電界の積に比例して抗電界 $-E_C$ (④の状態) まで線形に縮小する。これらの一連の分極再配列により、圧電歪み-印加電界曲線は、バタフライ型の形状を示す。

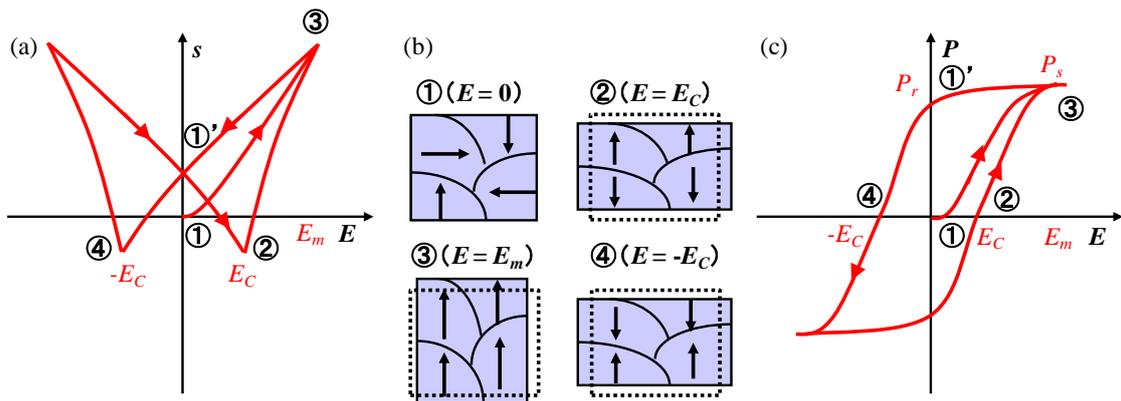


図 1.5 (a)圧電歪み-印加電界 ($s-E$) バタフライ曲線、(b)ドメインの分極状態、(c)分極-印加電界 ($P-E$) ヒステリシス曲線の模式図。

圧電性を有する強誘電性結晶は、常誘電相から T_c を経て強誘電相に転移すると、自発分極の方向が異なる多くのドメインに分かれる。ドメインの形状や大きさは、材料種や製造方法によって異なるが、例えば数 μm 程度の厚みで層状に集合しているものが多い (図 1.12 参照)。

図 1.6(a)に示すように、焼き上がり直後の平衡状態にあるセラミックスでは結晶粒内の各ドメインの自発分極は巨視的に打ち消しあっているので、圧電応答は観測されない。ここで、一定以上、例えば E_c 以上の外部電場を加えると図 1.6(b) および(c)のように結晶粒内の結晶軸が揃って単一ドメインとなる。この操作を分極処理という。分極処理された圧電体材料は、外部からの微小電場に対して圧電応答を示すようになる。

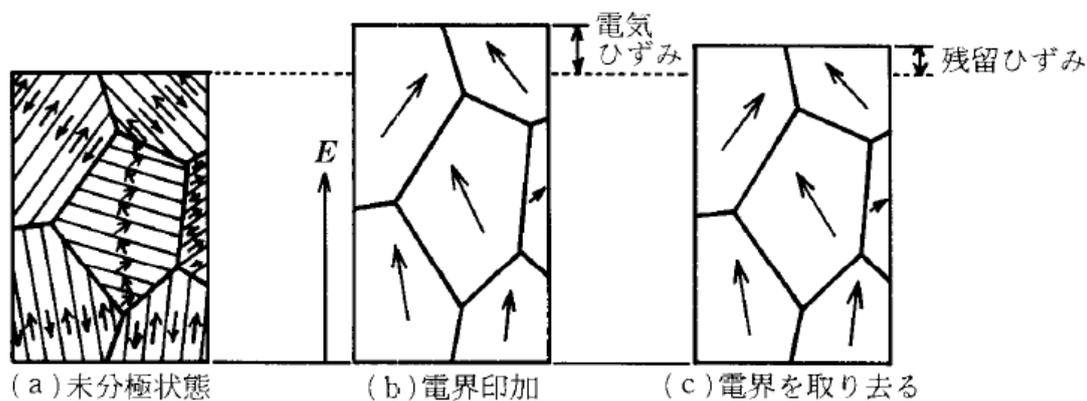


図 1.6 セラミックス状圧電体材料の分極処理⁵⁾

1. 1. 5 マルチフェロイック性

マルチフェロイック性とは、強誘電性、強磁性、強弾性といった複数のフェロイック特性を同時に有する性質を表す。物質は通常、外場に対して何らかの応答を示す。例えば、外部電場に対して電気分極、外部磁場に対して磁化、応力に対してひずみが発現するが、外場のない場合でも自発的に秩序を示す物質があり、その特性を強誘電性 (ferroelectric)、強磁性 (ferromagnetic)、強弾性 (ferroelastic) としている。フェロイック特性とはこれらの特性を包括する表現である。マルチフェロイックは、多重 (マルチ) とフェロイックの合成語で、多重強的秩序とも言う⁶⁻⁸⁾。

マルチフェロイック性を有する物質は、異なる秩序状態の相互作用により新奇な応答現象が期待される。例えば、磁場による電気分極の応答や電場による磁化の応答などである。近年では反強磁性と強誘電性の組み合わせでも大きな電気磁気効果が得られることが明らかになっている。これらの応答現象を利用した新たなデバイス応用などの今後の展開が注目されている。

代表的なマルチフェロイック材料には $RMnO_3$ ($R = Tb, Dy, Gd$) や RMn_2O_5 があり、サイクロイド型磁気秩序が直接的に自発電気分極を創出しているとされている^{9, 10)}。 $BiFeO_3$ にもマルチフェロイック材料としての期待が寄せられているが、巨視的な磁化が小さいという課題がある¹¹⁾。

1. 1. 6 圧電体材料の用途と求められる性能

圧電体材料の用途は、インクジェットプリンタの記録ヘッド、超音波を動力源としたモータ、超音波をセンサとして利用した医療検査機器や魚群探知機、ディーゼルエンジンの燃料噴射（インジェクタ）、圧電発音体（ブザー、スピーカー）、圧電トランス、薄膜状の圧電体材料を加工した MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）、正圧電効果を利用したエネルギーハーベスティングなど多岐にわたる。

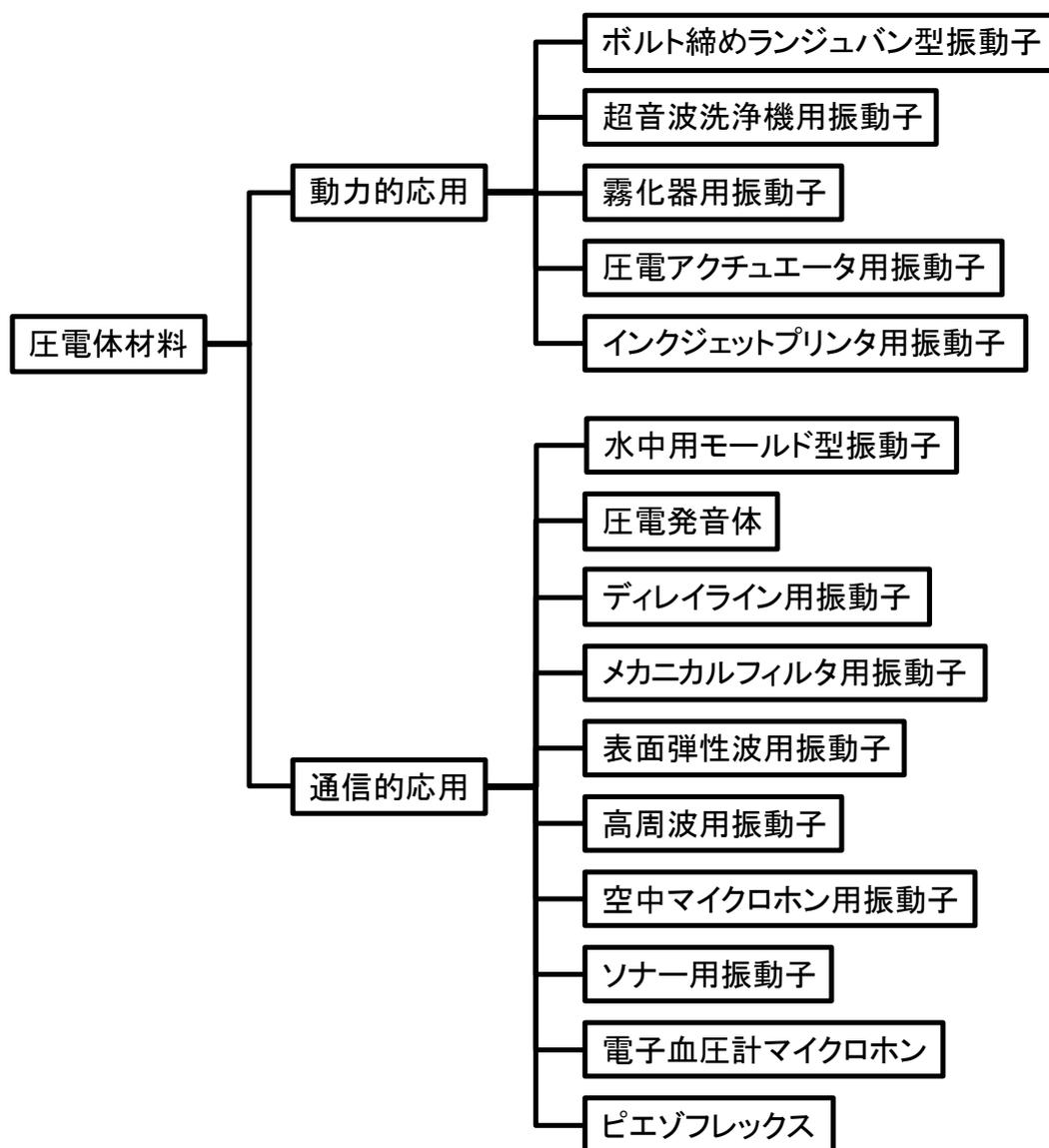


図 1.7 圧電体材料の用途例 ¹²⁾

圧電体材料の用途に応じて、誘電率やヤング率、機械的品質係数といった性能パラメータの理想値は異なるが、いずれの用途においても要求される性能指標として（１）圧電定数（電気機械結合係数）、（２）キュリー温度、（３）電気絶縁性がいずれも高いことが挙げられる。

（１）に挙げた電気機械結合係数は、電氣的エネルギーの変換能力を示す係数であり、本論文で扱う円柱状振動子の縦振動（33 方向）モードについて以下の関係にある。

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a}\right) \quad (1.2)$$

式中の k_{33} は縦振動の電気機械結合係数、 f_r は共振周波数、 f_a は反共振周波数である。共振周波数と反共振周波数は複素インピーダンス測定においてインピーダンスが極小ピークを示す周波数と極大ピークを示す周波数である。

（２）に挙げたキュリー温度はドーパント導入などの組成改良で下がることが多いパラメータなので、本研究においては、本質的にキュリー温度が非常に高いビスマス系の材料系に着目して、キュリー温度を下げることを検討した。

1. 2 ペロブスカイト構造

ペロブスカイト構造を有する酸化物は ABO_3 の組成をもつ化合物であり、理想的なペロブスカイト構造のユニットセルを図 1.7 に示す。A はユニットセルの頂点 (A サイト) に位置するカチオンで、B は体心 (B サイト) に位置するカチオンである。酸素イオンは面心に位置している。ペロブスカイト構造は通常イオン半径の大きな A サイトのカチオン、および酸素イオンによって立方最密充填構造が形成され、その隙間の 6 配位の位置にイオン半径の小さな B サイトのカチオンが入った構造と扱うことができる。そのため、イオン半径の大きなアルカリ金属・アルカリ土類金属は A サイトに、イオン半径の小さな遷移金属イオンは B サイトに位置する傾向がある。B サイトを取り囲む 6 つの酸素イオンは八面体構造を形成している。この八面体の歪みや隣接する八面体との位置関係がペロブスカイト構造化合物の物性を大きく変化させる要因となる。

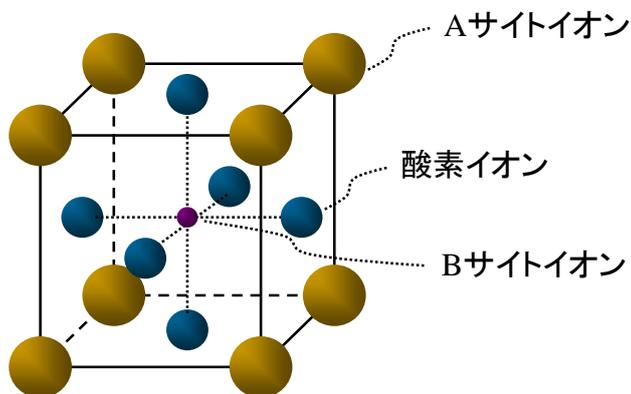


図 1.8 ABO_3 ペロブスカイト構造

ペロブスカイト化合物は立方晶以外の構造を持つものが多い。これらは A サイトと B サイトのイオン半径の比によって対称性の良い立方晶構造からの歪みを生じている。この構造の安定性を決めるパラメータを **tolerance factor** (許容因子、寛容因子: t) という。

理想的なペロブスカイト構造では幾何学的に A サイトのイオン半径を r_A 、B サイトのイオン半径を r_B 、O イオンの半径を r_O としたとき、それらには次の関係がある。

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.3)$$

よって、**tolerance factor** は、次の式で与えられる。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.4)$$

一般的に、 t が 0.9 ~ 1.1 の範囲の時にペロブスカイト構造は安定となる。 $t = 1.0$ であれば通常、立方晶相が安定構造となるが、 t が小さくなるにしたがって、 BO_6 八面体が傾斜した斜方晶が現れる。逆に $t > 1.0$ のとき、菱面体晶や正方晶が現れる。

ペロブスカイト構造では金属イオンの置換も比較的容易に行うことができ、異種イオンの置換による電氣的・磁氣的特性の制御も数多く報告されている。その代表例として、次節にジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) を挙げる。

1. 3 ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT)

ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) はジルコン酸鉛 PbZrO_3 とチタン酸鉛 PbTiO_3 の固溶体である。固溶体とは、2種類以上の元素が互いに混じり合い、全体が均一の固相となっているものをいう。PZT は 1950 年代に合成研究が行われて以来、今なお材料科学、アプリケーションの両面から注目されている強誘電・圧電材料である。

1. 3. 1 PZTの結晶構造

図 1.9 に PZT の Zr/Ti 組成-温度状態図を示す。左端成分は PbZrO_3 、右端成分は PbTiO_3 である。 PbZrO_3 は斜方晶の結晶構造で反強誘電性を示すが、Zr サイトを Ti に置換することにより、菱面体晶構造となり、反強誘電性が消失して強誘電性および圧電性を有するようになる。

一方、 PbTiO_3 は Ti を B サイトとしたペロブスカイト構造を持ち、tolerance factor は $t = 1.019$ であり、その晶系は正方晶である。酸素は八面体配位を取らずにピラミッド型配位となる。これは tolerance factor が大きく、Ti-O 結合が伸ばされてしまうため、一つの酸素との結合が弱められ、残りの 5 つの結合を短く保とうとするためである。さらに共有結合性の強いイオンは八面体配位をとるよりも、ピラミッド型配位の方が安定化する。

PZT において Zr/Ti 比が約 50/50 のときに、菱面体晶相と正方晶相の多相相境界が現れる^{13, 14)}。この境界はモルフトロピック相境界 (Morphotropic Phase Boundary: MPB) と呼ばれる。

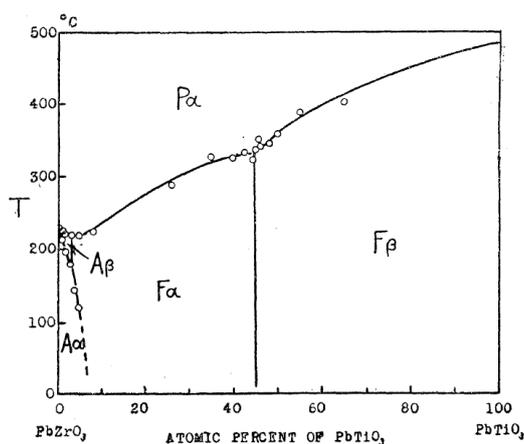


図 1.9 ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) の状態図¹³⁾

A_α 、 A_β は反強誘電性斜方晶、 F_α は強誘電性菱面体晶、 F_β は強誘電性正方晶、 P_α は常誘電性立方晶を表す。

1. 3. 2 PZTの圧電／強誘電特性

PZTのAサイト元素である Pb^{2+} は $6s^2$ 孤立電子対をもち、酸素 $2p$ 軌道との軌道混成から、PZTの歪みを増大させていることが知られている。図1.10はPZTの端成分である $PbTiO_3$ におけるPb位置のシフトについて実験結果から計算したものである¹⁵⁾。このPb位置のシフトにより、電荷の偏りが生じ、PZTの圧電／強誘電性を増大させている。

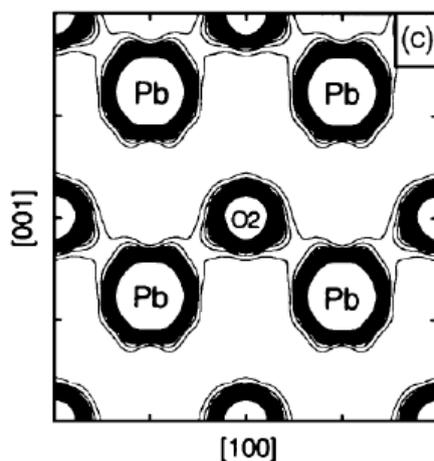


図 1.10 $PbTiO_3$ の Pb-O 面における電荷密度分布¹⁵⁾

図 1.11 に PZT の Zr/Ti 組成－圧電定数プロットを示す¹³⁾。PZT の菱面体晶相に着目すると、Ti 置換、すなわち、正方晶相に近づくにつれ圧電定数の増加が見られる。そして、Zr/Ti 比が約 50/50 の MPB で圧電定数 d_{33} が最大になる。

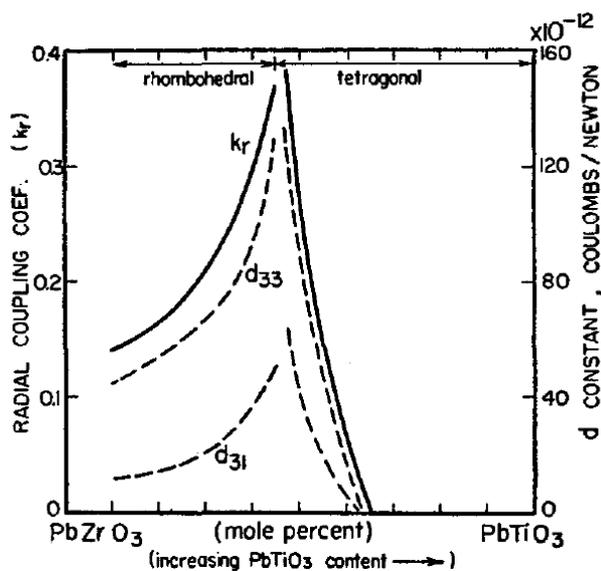


図 1.11 PZT の圧電定数 (d_{33}) の Zr/Ti 組成比の関係¹³⁾

1. 3. 3 モルフォトロピック相境界と圧電特性の関係

MPB での結晶構造と圧電定数の増大の起源は明らかになっておらず、議論が続いているが、ここでは代表的な解釈を紹介する。

MPB 組成での結晶構造は、(1) 単斜晶構造の存在、(2) 菱面体晶構造と正方晶構造の混在した微細構造の 2 点で議論されてきた。

(1) X 線回折と中性子回折実験から得られたデータを構造解析すると、MPB 組成の PZT は単斜晶構造に帰属されると Noheda らによって報告されている¹⁶⁾。

(2) 図 1.12 のように、単斜晶構造に帰属される組成 ($Zr/Ti = 50/50$) の粉末試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察によるとドメインが複雑に入り組んだ構造をしていることが Woodward らによって報告された¹⁷⁾。このように複雑なドメインは菱面体晶相と正方晶相が入り混じった状態であり、それが単斜晶構造に帰属される X 線回折をもたらしているのではないかという説が提起されている。

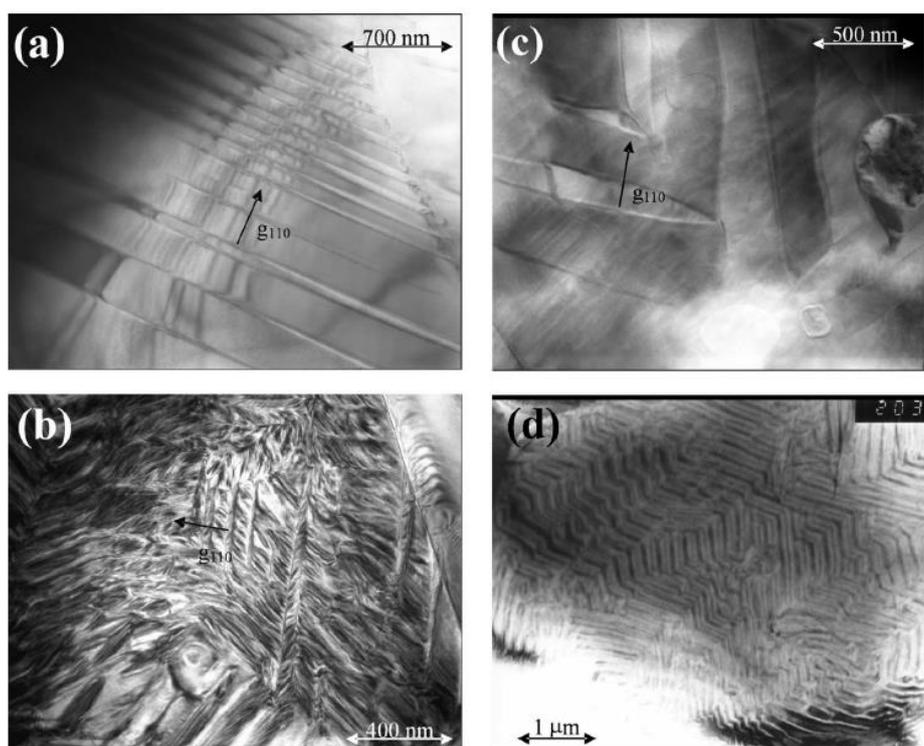


図 1.12 PZT のドメイン構造の透過電子顕微鏡(TEM)観察結果¹⁷⁾。

Ti がそれぞれ、(a) 60%、(b) 50%、(c) 40%、(d) 5%含まれている。
(b)において複雑な微細構造が観察される。

また図 1.13 と図 1.14 に示したように、 PbTiO_3 の高圧相に菱面体晶相が存在することが理論計算と実験から明らかにされており、Zr 置換によって PbTiO_3 の高圧相である菱面体晶相が常圧で得られているのではないかとこの提案がされている^{18, 19)}。

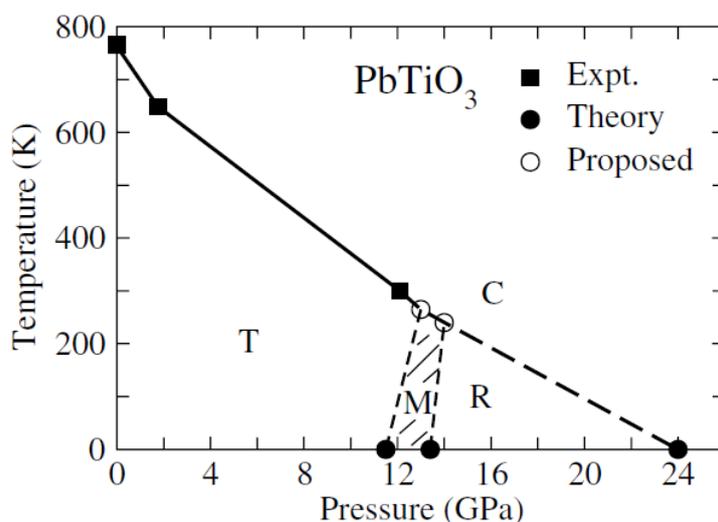


図 1.13 PbTiO_3 の構造計算結果¹⁸⁾。T は正方晶相、M は単斜晶相、R は菱面体晶相、C は立方晶相をそれぞれ表す。

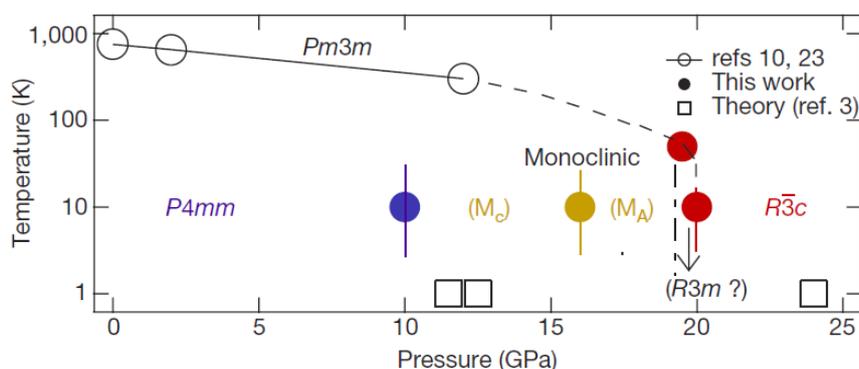


図 1.14 PbTiO_3 の温度-圧力状態図¹⁹⁾

MPB で見られる圧電定数の増大については、分極軸の回転効果であると Fu と Cohen によって報告されている²⁰⁾。菱面体晶構造の分極軸は $[111]$ 方向にあり、正方晶構造の分極軸は $[001]$ 方向にある。菱面体晶構造から正方晶構造に転移する際には、この分極軸方向が回転することが理論計算により明らかにされた。分極軸方向の回転が見られるとき、ユニットセルの歪みが大きくなり、大きな

圧電変位がもたらされるのではないかと提起されている。

また、結晶構造と圧電性の相関が Kuroiwa らによって報告されている²¹⁾。Pb イオンの熱的挙動に注目すると、PZT の高温相である立方晶の結晶構造は組成によって同一の構造ではないことを提唱している。端成分である PbZrO_3 の高温立方晶相においては Pb イオンが(0, 0, 0)サイトから $\langle 110 \rangle$ 方向にわずかに変位した等価な 12 サイトを等確率で占有するような disorder 状態にあるのに対して、Ti 分率が増すとその変位方向は $\langle 111 \rangle$ に変化する。さらに Ti 量が増え、Ti が 50% 以上の組成になると再び $\langle 110 \rangle$ 方向へと変化する。もう一方の端成分である PbTiO_3 では、Pb イオンは(0, 0, 0)サイトに位置する。図 1.15 を見ると、立方晶相での Zr/Ti 比が 50/50 の組成比付近に境界があるように見える。また、この立方晶相で Pb 原子の変位方向が変化する境界と低温相の相境界が対応していることから、PZT における MPB 形成は A サイトの Pb 原子の熱的ふるまいと密接な関係があると思われる。

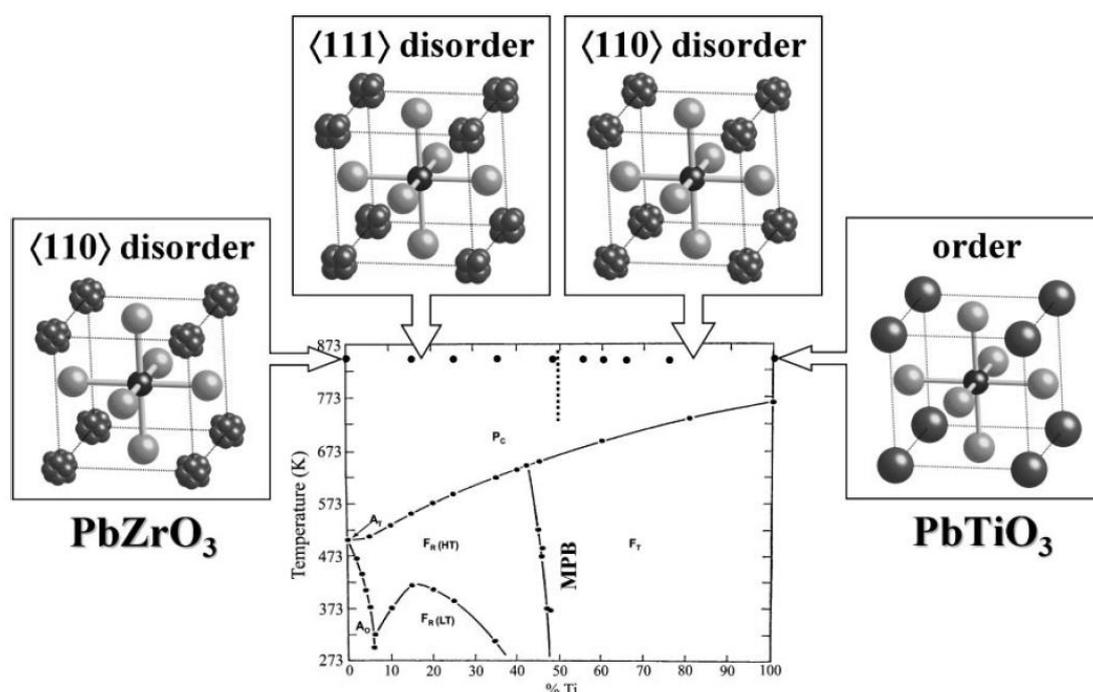


図 1.15 PZT が常誘電相となる 850K での結晶構造モデル²¹⁾。 PbTiO_3 を除いて、PZT の Pb 原子は理想的な立方晶構造の位置からシフトしている。Pb 原子の disorder の様子が変わるのは MPB 近傍の Ti が 50% 含まれる時である。

このように PZT は圧電定数などの性能に優れる上に、多くの研究成果によって要求性能に合わせた設計が可能となっているので、センサ、アクチュエータなどの様々な素子、装置に長年にわたって利用されている。

1. 4 鉛含有圧電体材料を取り巻く環境

1. 4. 1 鉛の安全性

前述のように PZT は優れた圧電特性を有するが、その主成分として鉛 (Pb) を有する。鉛はセラミックスのみならず、金属の強度や加工性を向上させることから古くから使用されてきた。銀の精錬や水道管、鉛蓄電池への使用を始めとして、光学ガラスレンズ、音響機器、放射線遮蔽など用途は多岐にわたる。

しかし、鉛には安全性への懸念がある。鉛の人体への影響は化合物の状態により異なり、セラミックスのような固溶状態であれば溶出濃度が低いことから体内に取り込まれるリスクは極めて小さいと思われるが、人体に多く吸収されると疲労感、不眠、神経過敏、頭痛、消化障害など神経系での発症が見られる。また、鉛は体内に吸収されると 9 割以上が骨に沈着し、その半数が体外に排出されるには 5 年かかるとされている²²⁾。

よって、鉛の優れた特性の起源を解明し、人体への影響が少なく同等の特性を有する代替物質を研究・開発していくことは重要課題であるといえる。

1. 4. 2 各国の法規制

現在、日本国内における鉛の取り扱い、廃棄・排出については大気汚染防止法、水質汚濁防止法、下水道法、環境基本法によって規制がされているが、使用にあたっての法規制はなく、各自治体、各企業体とも ISO14001 の枠組みなどにおいて鉛使用量の管理体制を強化することで安全性への配慮を行っている。

米国においても日本と同様に鉛の使用に対する積極的な法規制は無いが、アメリカ環境保護庁が鉛中毒防止週間を設けるなど、関心は高まりつつある。

鉛の対する法規制で注目すべきは欧州である。欧州では 1986 年のバーゼルでの事故による有害物質の河川流入をきっかけに欧州全体での有害物質への取り組みが広がり、2000 年 6 月に電気電子機器の廃棄に関して WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment) 指令が提案された。WEEE 指令では部品・材料の解体および再利用が容易にできる電気電子機器の設計及び生産が奨励されており、廃棄される電気電子機器を分別回収し、回収量とリサイクル率の向上を促すことにより環境負荷の低減を達成しようとしている。この WEEE から 6 つの有害物質を切り離したものが RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令である。2003 年 2 月に公布、2006 年 7 月に施行された RoHS 指令は、電子電気機器にお

ける特定有害物質の使用制限についての欧州連合(EU)による指令であり、1 製品あたり次の 6 項目とその規定値を超えると製品を発売できない。なお、中国においても中国版 RoHS と呼ばれる電子情報製品汚染制御管理弁法が 2007 年 3 月より施行されている。

1. 鉛：1000 ppm 以下
2. 水銀：1000 ppm 以下
3. カドミウム：100 ppm 以下
4. 六価クロム：1000 ppm 以下
5. ポリ臭化ビフェニル(PBB)：1000 ppm 以下
6. ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)：1000 ppm 以下

規制の対象となる電気電子機器は、WEEE の規制対象製品リスト 10 分類のうちの大型家庭用電気製品、小型家庭用電気製品、IT および遠隔通信機器、民生用機器、照明装置、電動工具、玩具、自動販売機の 8 分類であるが、適用除外規定が多くある。PZT も鉛を含有するため対象とはなるが、代替材料が見つからないために例外的に使用することが認められている（除外猶予期間は 2016 年 7 月 21 日までで、更に除外期間が延長される可能性もある）。しかしながら、PZT を今後も継続して使用し続けることは環境・社会的背景から困難であることが予測されるため、鉛を含まない非鉛系の圧電体材料が新たに求められている。

1. 5 非鉛系圧電体材料の研究開発状況

本節では、非鉛圧電体材料の開発状況について考察する。図 1.16 は、PZT 系圧電体材料および非鉛系圧電体材料についての報告から、圧電体材料の重要な性能指標である圧電定数 (d_{33}) とキュリー温度 (T_C) の関係を概観的にまとめたものである。 d_{33} が高いほど少ない電界で大きな変位量を得ることができ、 T_C が高いほど高温まで実用温度域を広げることができる。この両パラメータにはトレードオフの関係があるが、鉛系圧電体材料の方が高いラインを保っている。仮に $d_{33} > 400$ pC/N 以上、 $T_C > 300$ °C 以上をあらゆる圧電デバイスに搭載可能な将来的な圧電体材料のスペックと考えると、現状では鉛系圧電体材料でしか到達できないことになる。しかしながら、用途に応じて材料種を使い分けるといふ考えにおいては表 1.1 に示したように特定のデバイスの要求性能を満たす非鉛圧電体材料も生み出されてきている。以下の項ではペロブスカイト構造を有する材料の研究・開発の状況を組成種別に取り上げ、その利点と課題を考察する。

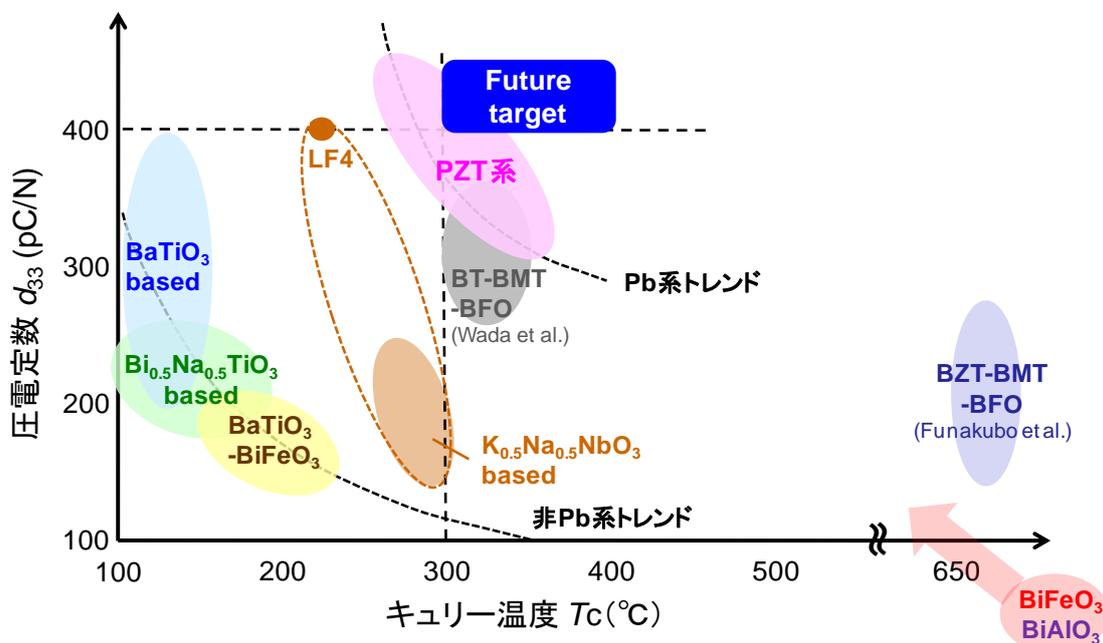


図 1.16 PZT 系圧電体材料と各種非鉛圧電体材料の性能ベンチマーク

表 1.1 非鉛系圧電体材料に期待される応用分野

優先する特性	組成系	応用分野
高圧電歪み	BaTiO ₃ based K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ based	民生用アクチュエータ
高温安定性	Bi layered perovskite Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃ based	燃料インジェクタ 極限環境装置
ハイパワー特性	Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ based K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ based	積層型アクチュエータ
シエアモード振動	K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ based	インクジェットヘッド
高機械的品質係数	Bi layered structure Tungsten bronze type	レゾネータ 共振振動子
機械強度	Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃ based	圧電トランス アクティブダンパー

1. 5. 1 チタン酸バリウム系圧電体材料の研究開発

チタン酸バリウム BaTiO₃ (BT) は、ABO₃ ペロブスカイト型構造を有する化合物の中で最初に強誘電性が発見された物質で、長年にわたり強誘電性の研究および積層セラミックコンデンサ等の産業利用が進められている。室温以上で正方晶構造を有する BT の強誘電性／圧電性は B サイトの Ti イオンの対称中心からの変位に起因するが、この変位は Ti イオンの 3s、3p 状態と O イオンの 2p 状態のクーロン反発と相関があるとされている²³⁾。しかし、1.1.3 項でも述べたように T_C が約 130 °C⁴⁾ と低く、斜方晶から正方晶への相転移温度が室温付近にあるため、圧電性能の温度変化が大きくなり、BT の圧電セラミックスとしての使用は少なかった。

近年、BT の圧電特性を向上させる研究として、粒径の小さな水熱合成粉末をマイクロ波焼結させたもの ($d_{33} = 350$ pC/N)²⁴⁾ や、水熱合成粉末を二段階焼結法で焼結させることで結晶粒径を制御したもの ($d_{33} = 460$ pC/N)²⁵⁾ や、他の元素を固溶させた組成改良物 50Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-50(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ($d_{33} = 620$ pC/N)²⁶⁾ や、TGG (templated grain growth) 法という配向手法によって[110]配向させたもの ($d_{33} = 788$ pC/N)²⁷⁾ が報告されている。これらの大きな d_{33} 定数は誘電率の上昇に起因するものであり、積層型圧電アクチュエータとして実用する場合には駆動電源が大きくなる課題がある。

一方、BT の欠点である T_C を向上させる試みもなされている。例えば、ペロブスカイト構造の A サイトに Sn^{2+} を固溶させた研究 ($T_C = 155\text{ }^\circ\text{C}$)²⁸⁾ や、高 T_C の $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ を BT に固溶させた研究 ($T_C > 200\text{ }^\circ\text{C}$)²⁹⁾ や、高 T_C の Bi 系ペロブスカイト化合物を BT に固溶させた研究 ($T_C > 470 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)³⁰⁻³²⁾ が報告されているが、PZT 系材料並みの d_{33} と T_C の両立には至っていない。

1. 5. 2 チタン酸ビスマスナトリウム系圧電体材料の研究開発

チタン酸ビスマスナトリウム $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) は、1960 年代に Smolensky らによってペロブスカイト構造を有する強誘電体であることが発見された。BNT は室温で菱面体晶構造を取り、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ と $540\text{ }^\circ\text{C}$ でそれぞれ正方晶相、立方晶相に温度相転移するが、 $185\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に圧電性の消失する脱分極温度 T_d を有するという特徴がある。BNT 単体の圧電特性は $d_{33} = 93\text{ pC/N}$ であるが、単体で正方晶構造の BT や $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) と固溶させると特定の成分比で PZT のような MPB の効果が発現し、圧電特性が大きくなる。例えば、 $0.852\text{BNT}-0.118\text{BKT}-0.03\text{BT}$ 固溶体においては、 $d_{33} = 190\text{ pC/N}$ と大きな圧電定数が得られるが、引き換えに脱分極温度が $120\text{ }^\circ\text{C}$ 以下となり、デバイスの動作温度範囲が狭くなるという課題がある³³⁾。

BNT 系圧電体材料は、種々の非鉛系圧電体材料の中でも高電圧印加時や高速振動時のハイパワー特性に優れ³⁴⁾、ボルト締めランジュバン型振動子として実際に商品化もされている³⁵⁾。

BNT 系圧電体材料は、多結晶セラミックスだけでなく単結晶体や薄膜でも研究が進められている。例えば、BNT-BKT-BT 単結晶体の酸素欠損を抑制することで圧電歪みを向上させた報告³⁶⁾ や BNT-BT 薄膜を(001)配向させることで圧電定数を大きくした ($e_{31} = -14.4\text{ C/m}^2$) 報告がある³⁷⁾。

1. 5. 3 ニオブ酸カリウムナトリウム系圧電体材料の研究開発

ニオブ酸カリウムナトリウム ($\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) 固溶体は、強誘電体 KNbO_3 と反強誘電体 NaNbO_3 の組み合わせである点で PZT に類似している。1950 年代から KNN 固溶体の結晶構造、誘電/圧電特性が系統的に調べられており³⁸⁾、 $x < 0.55$ の組成で高温から低温にかけて立方晶—正方晶—斜方晶—菱面体晶の逐次相転移を示し、室温では斜方晶構造が安定となることが分かっている。この複数の相転移が発生する温度を組成改良によって所望の温度に制御して MPB 効果

による圧電定数の向上を狙う研究が、KNN 材料系では多く報告されている。しかしながら、この逐次相転移に起因する各種圧電性能の温度変化が実用化の課題でもある。

図 1.17 は、KNN に Li と Ta を固溶させることで MPB 組成を実現し、更に RTGG (reactive-templated grain growth) 法という配向手法によって圧電性能を高めた例である³⁹⁾。

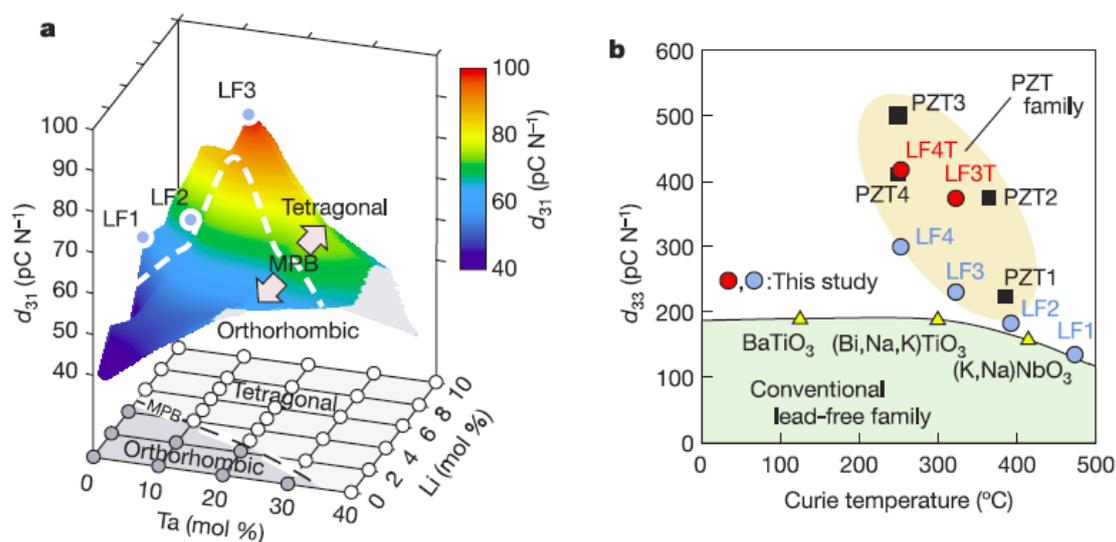


図 1.17 (a) $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x\}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ セラミックスの Li 量、Ta 量に対する室温の d_{31} 定数の関係、(b) PZT セラミックスと非鉛系圧電体材料の室温の圧電定数 d_{33} とキュリー温度の関係。LF4 : $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 、LF1 ~ 3 はそれ以前の開発品、末尾の T は一軸配向体であることを意味している。³⁹⁾

また、薄膜系でも KNN 組成系の研究は進んでおり、スパッタリング法で作製した $\langle 011 \rangle$ 一軸優先配向膜 ($K_{0.45}Na_{0.55}NbO_3$) において、バルク体より大きな圧電定数 $d_{31} = -138 \text{ pm/V}$ を示している⁴⁰⁾。

このように、KNN 組成系においては、配向技術の発展によって高い圧電性と T_C を両立することが可能となってきている。一方、課題としては上述の逐次相転移に伴う性能の温度変化の他に、セラミックスの製造時に防爆設備が必要となったり、電気炉の炉材損傷が早くなるという点が挙げられる。

1. 5. 4 ビスマス系ペロブスカイト圧電体材料の研究開発

1.3.2 項でも述べたように、PZT の A サイト元素である Pb^{2+} は $6s^2$ 孤立電子対をもち、酸素 $2p$ 軌道との軌道混成から、PZT の歪みを増大させていることが知られている。 Bi^{3+} も Pb^{2+} と同様に $6s^2$ 孤立電子対を有しており、そのため一般式 BiMO_3 で表されるビスマス系ペロブスカイト化合物は PZT と類似した性質を示すことが期待される。B サイトの金属 M としては、 $\text{Fe}^{41)}$ 、 $\text{Mn}^{42)}$ 、 $\text{Cr}^{43)}$ 、 $\text{Co}^{44)}$ 、 $\text{Ni}^{45)}$ 、 Al および $\text{Ga}^{46)}$ 、 $\text{Sc}^{47)}$ 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}^{48)}$ 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}^{49)}$ の合成が報告されている。 M 金属が d 電子を持つ遷移金属である場合は、その磁性やマルチフェロイック性にも着目されるが、その反面で電気絶縁性については懸念がある。 Fe 以外の 3 価イオンを M に選択した化合物は、合成に数 GPa の高圧が必要になることから研究例が少なく、多くの報告は BiFeO_3 を主成分としている。

BiFeO_3 の利点として常圧で合成可能なことや T_C が非常に高いことが挙げられるが、リーク電流や高い抗電界、低い誘電率を改善することが課題である。本研究は BiFeO_3 の A サイトや B サイトに同じ 3 価の金属を置換した組成を対象としているが、既往の報告には菱面体晶構造の BiFeO_3 に正方晶構造で誘電率の大きな BT を固溶させた $0.725\text{BiFeO}_3\text{-}0.275\text{BaTiO}_3$ セラミックスで高い圧電性 ($d_{33} = 136 \text{ pC/N}$) と高い脱分極温度 ($T_d = 420 \text{ }^\circ\text{C}$) を両立した例もある⁵⁰⁾。

1. 6 高圧合成法によるペロブスカイト構造化合物の探索

1. 6. 1 高圧合成法の特徴

圧力は温度とともに物質の性質を支配する外部因子の一つである。高圧環境下では結晶性物質を構成するイオン間の結合状態が変化して通常より歪みの大きな構造が許容され、大気圧に戻してもその高歪み構造が安定化することがある。そのため、数 GPa の高圧下で結晶性物質を焼結することで、大気圧下での物質合成法では得られない化合物を合成することができる。この手法を高圧合成法と呼ぶ。特にペロブスカイト構造は、高圧下においても安定な結晶構造であるため、高圧合成法による合成検討に適している。

高圧合成法により得られる結晶化合物は通常の大気圧下で合成されたものと比較して、「高密度」、「高配位数」、「高酸化状態」であることが期待される。圧力が高まると物質の体積が減少するため、その物質は隙間の多い構造から充填率の高い構造へ転移する。また、結晶に含まれるカチオンの大きさは配位数によって制限されているため、圧力が高まると配位数の高い構造へ転移する。高い圧力下では金属と酸素との結合長が減少するため、金属の価数は増える傾向にある。

例えば、 ABX_3 化合物（A、B はカチオン、X はアニオン）において X イオンの大気圧下での積層方式は組成によって六方的であったり立方的であったりするが、共通の傾向として寛容因子 t の減少に伴って、 $2H \rightarrow 9R \rightarrow 4H \rightarrow 6H \rightarrow 3C$ の順で積層方式が変化する⁵¹⁾。この相転移は圧力の増加によっても起きる。これは高圧下では陰イオンの方がより縮むためである。各相の構造は図 1.18 に模式的に示す通りで、3C は立方晶のペロブスカイト構造である。表 1.2 にはこのような圧力誘起相転移を示す化合物の例を示した。ペロブスカイト構造は 1.2 節で示したように非常に密な構造であり、高圧下でのみ得られる場合もある。すなわち、高圧合成法によると、大気圧下では得られない組成のペロブスカイト結晶相や大気圧相と同じ組成であっても異なる構造を有する高圧相の化合物を合成できる可能性がある。また、主相が大気圧相と同じであっても、高圧下では副次相の少ない試料を得ることが期待できる。

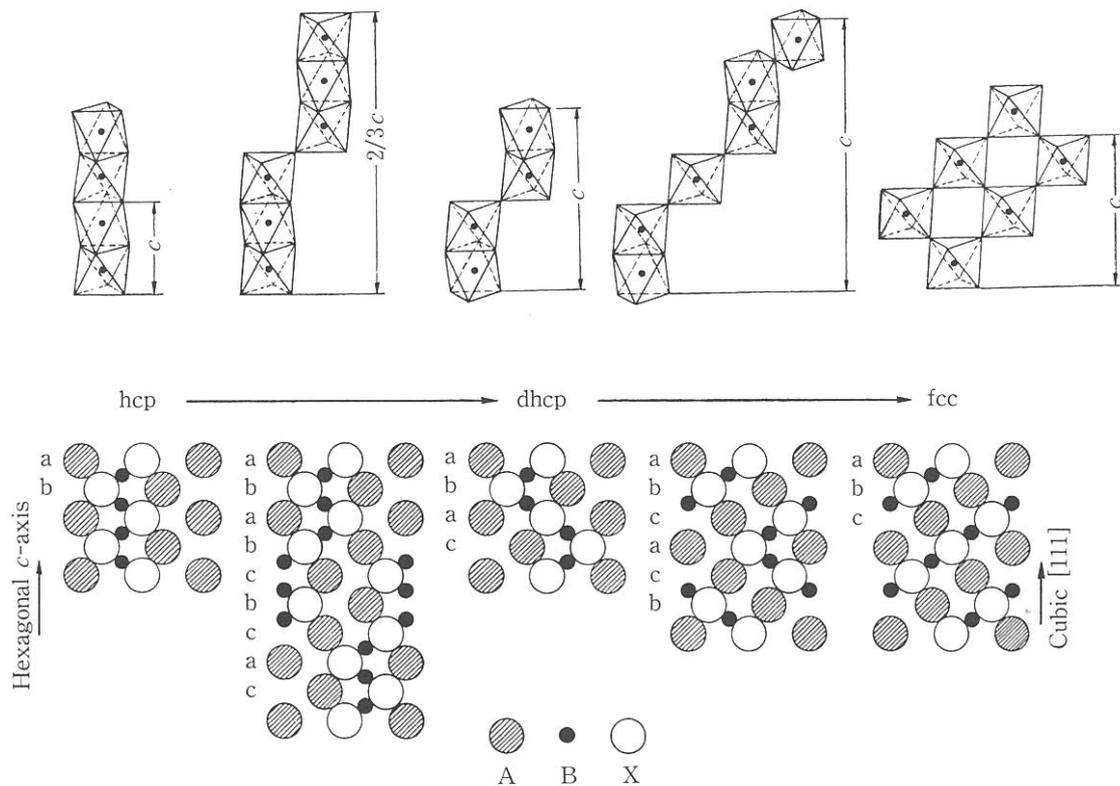


図 1.18 ABX_3 化合物の圧力誘起相転移模式図⁵¹⁾。
 左から 2H、9R、4H、6H、3C 構造。
 上段は BX_3 八面体の連結を示している。
 下段は構造の(110)断面図を示している。

表 1.2 圧力誘起相転移を示す ABX_3 化合物の例⁵²⁾

Packing sequence → Substance ↓	Hexagonal perovskite-like structures				Cubic perovskite structure (abc)
	(ab)	(ababcbcac)	(abac)	(abcacb)	
BaMnO ₃	I	II	III		
SrMnO ₃			I	II	
CsMnF ₃				I	II
RbNiF ₃				I	II
TiNiF ₃				I	II

1. 6. 2 鉛およびビスマス系ペロブスカイト酸化物の高圧合成

1.3 節では代表的な鉛系圧電体としてジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) を取り上げたが、PZT は強誘電性ペロブスカイト圧電体の PbTiO_3 に反強誘電性の PbZrO_3 を固溶させたものである。他方、1.5.4 項では、ビスマス系ペロブスカイト圧電体の研究報告の多くが BiFeO_3 を主成分としていると述べた。 Pb^{2+} と Bi^{3+} は $6s^2$ 孤立電子対を有している点で類似しており、 Ti^{4+} と Fe^{3+} はいずれも $3d$ 遷移金属 (原子番号 21 番の Sc から 29 番の Cu までの金属) であるので、 PbTiO_3 と BiFeO_3 は同系統の材料と考えることができ、ビスマス- $3d$ 遷移金属ペロブスカイト化合物の探索は非鉛系圧電体材料の研究における指針となりうる。しかしながら、常圧下で合成できるビスマス・鉛- $3d$ 遷移金属ペロブスカイト化合物は、この PbTiO_3 と BiFeO_3 だけである⁵³⁾。

そこで高圧合成法を用いると、鉛系ペロブスカイト酸化物であれば PbVO_3 ⁵⁴⁾、 PbCrO_3 ⁵⁵⁾、 PbFeO_3 ⁵⁶⁾、 PbNiO_3 ⁵⁷⁾ といった化合物を得ることができるようになる。ビスマス系ペロブスカイト酸化物であれば、1.5.4 項にも例示したように BiScO_3 ⁴⁷⁾、 BiCrO_3 ⁴³⁾、 BiMnO_3 ⁴²⁾、 BiCoO_3 ⁴⁴⁾、 BiNiO_3 ⁴⁵⁾ といった 3 価の B サイト金属を有するビスマス- $3d$ 遷移金属ペロブスカイト化合物を合成可能である。複数種の B サイト金属を複合化することもできる。これらの高圧合成法により新規に生み出された物質は、その物性も盛んに研究されており、例えば前出の BiMnO_3 は強誘電性と強磁性をあわせ持つマルチフェロイック材料であるとして注目された。

以上述べたように、非鉛系圧電体材料として新規組成のビスマス系ペロブスカイト酸化物の合成を試みる際に、高圧合成法は有用な手法である。その一方で、高圧合成法で獲得した新物質を産業利用に展開するためには、より低い圧力でも合成可能とするための組成改良またはプロセス開発といった技術課題がある。

1. 7 本研究の狙いと概要

本研究では、非鉛系の圧電体材料として非常に高いキュリー温度を有するビスマス系ペロブスカイト化合物である BiFeO_3 をベース材料に選択し、他の成分を固溶させた新規組成物の合成を試み、その構造と物性の相関を明らかにすることを主題とした。

本研究のアウトラインを図 1.19 に示す。



図 1.19 本研究のアウトライン

各試料の合成には、高压合成法を用いた。高压下で原料を焼結することで、広範な組成のビスマス系ペロブスカイト化合物を副次相の少ない状態で獲得することができる。

ペロブスカイト構造の A サイトの置換元素には、薄膜での先行例があることから Sm を選択した。 Bi^{3+} の一部が Sm^{3+} で置換されることで、 $6s^2$ 孤立電子対に起因する Bi-O 共有結合の影響が弱まり、その構造や物性が変化することが期待される。他方、B サイトには、 BiCoO_3 が正方晶構造を有し、菱面体晶構造の BiFeO_3 とモルフォトロピック相境界 (MPB) を形成することが知られていることから、 Co^{3+} を置換することとした。

第 3 章では、第一の研究として BiFeO_3 の Bi サイトを Sm で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) 固溶体を高压下で合成し、その組成および温度に対する結晶構造の変化を調査した。 Sm 置換 BiFeO_3 については、薄膜系および常

圧合成セラミックスの報告がされているが、単相試料を獲得して構造を明らかにした先例は無い。Bi よりイオン半径の小さい Sm による置換は BiFeO₃ の結晶構造を変化させ、その結果として強誘電キュリー温度が大幅に低下することが分かった。置換率 x が $0.10 \leq x \leq 0.12$ である試料の室温での結晶構造は反強誘電性の PbZrO₃ 類似構造となった。この試料は、室温から昇温させると反強誘電—強誘電—常誘電逐次相転移を示すことが初めて見出された。また、反強誘電構造を有する Bi_{0.9}Sm_{0.1}FeO₃ のバルク試料を相転移温度以下で分極処理すると圧電応答を示すようになり、同時に強誘電性の結晶構造に変化したことから、外部電場による反強誘電—強誘電相転移の存在が明らかとなった。

第 4 章では第二の研究として、BiFeO₃ の Bi サイトに加えて Fe サイトを Co で置換した新規組成物である Bi_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($0 \leq x \leq 0.60$) 固溶体を高圧下で合成し、その組成および温度に対する結晶構造の変化を調査することで、BiFe_{1-x}Co_xO₃ 組成系との差異を考察した。室温において BiFe_{1-x}Co_xO₃ 系は、 $x = 0$ で菱面体晶相、 $x = 1$ で正方晶相が安定相となり、 $x = 0.3$ 付近に単斜晶相の組成相境界を有する。ここに Sm を 10% 置換した合成を試みたところ、菱面体晶の強誘電相は Bi サイトの Sm 置換により不安定化し、反強誘電相に変化した。他方、Co イオンによる Jahn-Teller 効果に起因する歪みの大きな強誘電性正方晶構造は Bi サイトの置換には鈍感であることが分かった。また、本研究において BiFe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0.10, 0.20$) が室温で弱強磁性と強誘電性をあわせ持ち、新しいマルチフェロイック化合物として有望であることを見出した。

第2章

実験方法

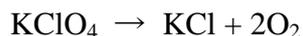
2. 1 高圧合成

本研究の高圧合成実験には、図 2.1 に示すキュービックアンビル型高圧装置 Piglet (トライエンジニアリング社) を用いた。キュービックアンビル型高圧装置とは、立方体状の圧媒体を六面方向からアンビルで圧縮することによって、加圧を行うタイプの高圧装置である。ベルトタイプなどの上下二方向から加圧する方法に比べて、等方的な加圧が可能となるというメリットがある。

本研究においては、圧媒体にパイロフィライト $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_n$ の含水鉱物を空气中、 650°C で 24 時間脱水処理したものを使用した。試料を封入したカプセルの周囲を BN (窒化ホウ素) で絶縁し、筒状のカーボンヒーターに挿入した。これを、 12.5mm 角の立方体状に成形したパイロフィライトキューブに設けられた円筒状の貫通孔に埋め込み、孔の両端にモリブデン (Mo) 電極を配置して固定した。上下の電極に通電して試料が加熱される様子を、Pt-PtRh 熱電対によって観測し、試料の温度をプログラム調節器で自動制御した。

試料を封入するカプセルの素材には、Au と Pt を選択できる。Au カプセルでは約 1000°C 、Pt カプセルでは 1500°C まで加熱が可能であるが、Pt は焼結時に試料中の Bi 成分などと反応して合金化してしまうおそれがある。本研究では、両種類のカプセルを用いて合成実験を試み、好ましいカプセル素材を選択した。

カプセル内の原料粉の上下部に酸化剤を配置することで、酸化雰囲気焼結を行うことができる。本論文の第 4 章における試料合成では、酸化剤として過塩素酸カリウム KClO_4 (和光純薬、99.5%以上) を用いた。 KClO_4 を加熱すると下記化学式で表される反応によって酸素ガスが発生し、密閉されたカプセル中に高い酸素圧が発生する。



また、密閉系であるため原料粉中の水分や炭酸基は不純物相を増加させる要因となる。そこで、原料試薬は粒成長が起こらない程度の温度で事前に仮焼きし、秤量後の混合原料粉はデシケータ内で保存した。

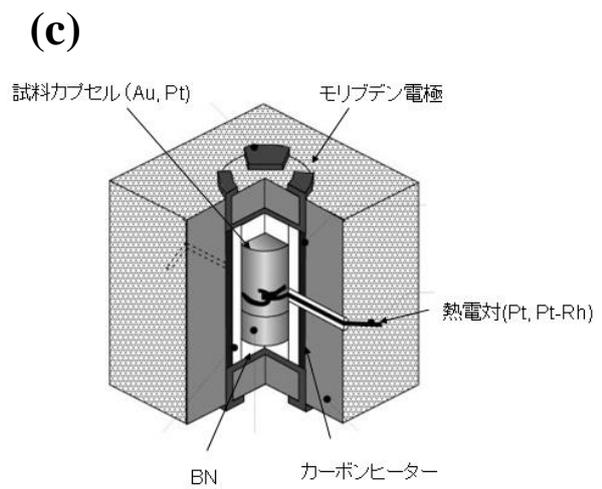
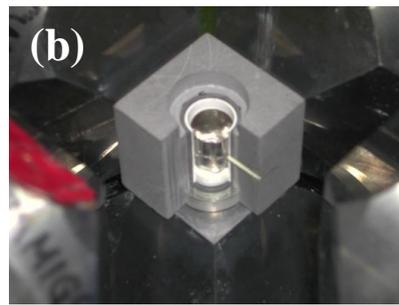


図 2.1 (a) キュービックアンビル型高圧装置 Piglet、(b) 圧力セルのカットモデル写真（実際は Au カプセルを使用）、(c) 圧力セルの模式図。

2. 2 構造解析

2. 2. 1 粉末 X 線回折

高圧合成により得られた試料は乳鉢で粉末状にして、ブルカー社の D8Advance 回折計を用いた粉末 X 線回折測定によって構造を評価した。第 4 章で実施した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 試料の加熱測定においては、D8Advance 回折計のサンプルホルダにアントン・パール社の温度ステージアタッチメント TTK450 を取り付けて実験を行った。計測条件は各章の実験項を参照されたい。

第 3 章で得られた $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 試料の予備測定の一部には、京都大学島川研究室所有の理学電機 RINT2500 を用いた。

2. 2. 2 放射光 X 線回折

高圧合成により得られた試料の詳細な構造解析のために、放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折測定を実施した。放射光 X 線は、光速で直進する荷電粒子の進行方向を外部磁場などにより変えた際に発生し、電子蓄積リングなどの高エネルギー加速器から得ることができる。放射光 X 線は、極めて輝度が高く、平行性に優れ、幅広い波長の光を含む白色光であり、偏向していることが特徴である。これらの特徴により、放射光 X 線回折パターンには、実験室系の X 線回折にはない以下のような利点がある。

- 1) 輝度が高く高エネルギーの X 線照射であることによるメリット
 - ・ 短時間で高い角度分解能と回折強度を得られる
 - ・ 透過配置で回折像を得られるので高角側でも X 線照射面積が変わらない
 - ・ 平板の試料ホルダを用いずキャピラリーに詰めた試料を回転させるので、結晶の選択配向の影響を除去できる
- 2) 白色光を単色化して波長を選択できることによるメリット
 - ・ 特性 X 線のように $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$ 線が共存することがないので、ピーク分解能が向上する。但し、実際の波長を知るために CeO_2 参照試料の解析が必要となる
 - ・ 試料による吸収や蛍光の影響が少なくなる波長を選択することができる

放射光 X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 にて実施した。BL02B2 には図 2.2(a)に示す大型デバイ・シェラーカメラが備えられており、図 2.2(c)に示した例のようにイメージングプレート表面に回折パターンが記録される。測定試料は内径 0.1mm のリンデマンガラス（高温測定の場合は石英ガラス）製のキャピラリーに封入され、図 2.2(b)のような回転ホルダに固定してキャピラリー部を回転させながら測定を行うので、半径方向の試料の配向の影響はほとんど現れない。図 2.3 には、BL02B2 における測定のセットアップを模式的に示す⁵⁸⁾。

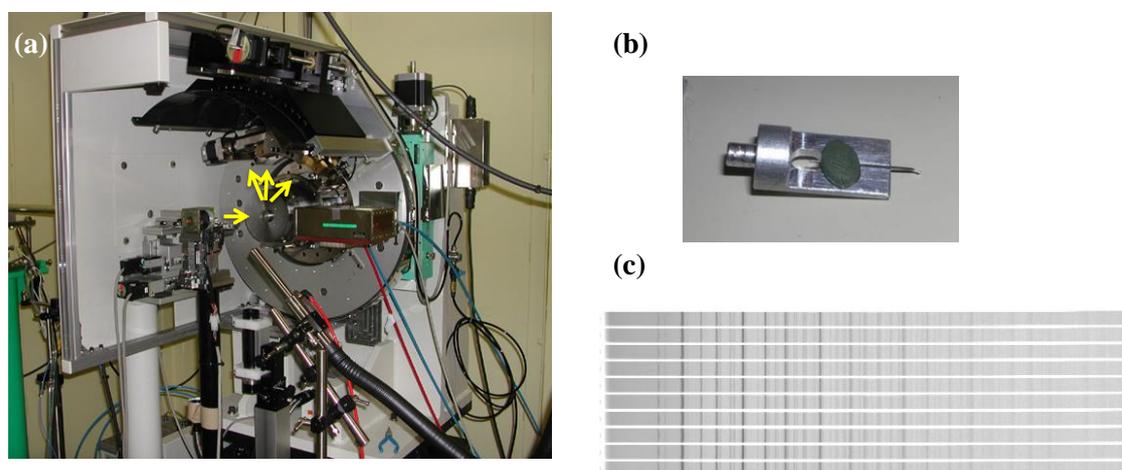


図2.2 (a) SPring-8 BL02B2に備え付けられた大型デバイ・シェラーカメラ、(b) 試料を封入したキャピラリーと回転ホルダ、(c) イメージングプレートに記録された回折パターンの例。

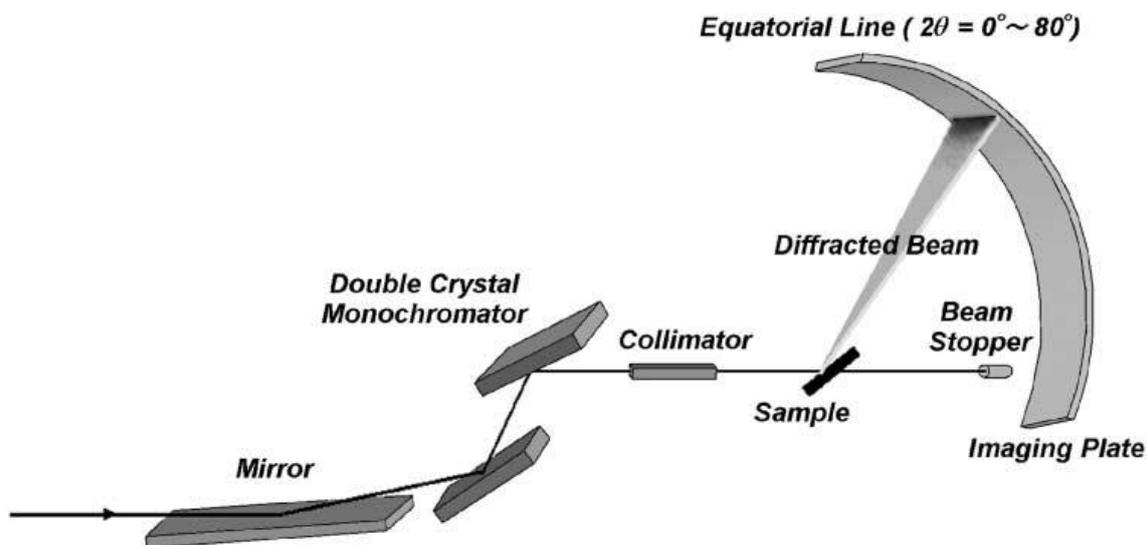


図 2.3 SPring-8 BL02B2 における測定のセットアップ図⁵⁸⁾。
ミラーに反射した放射光は Si 単結晶により単色化され、
コリメーターで絞られた後、キャピラリー内のサンプル
によって回折される。

放射光 X 線回折実験において均一な強度分布を持ったデバイ・シェラー環を得るためには、試料の粒度を適度に調整する必要がある。試料に粗大粒子が混在すると、デバイ・シェラー環に単結晶回折に類似した斑点が発生してデータの一次元化を行った際の相対強度の信頼性が低下する。他方、試料の粒径が小さすぎると回折パターンのピークがブロードになるので、構造解析が困難になる。そこで、本研究ではキャピラリーへの封入前に試料粒径の選別を行った。まず、測定対象の試料をメノウ乳鉢でよく粉砕し、薬包紙上に移した。この試料粉を薬包紙に挟んで摺りつけて粒径の小さな粉末を紙面上に吸着させた。次に、薬包紙を傾けて、端部を指で軽く弾くことで粗大粒子を薬包紙上から落下させた。最後に薬包紙上に残った粉末をキャピラリー内に落とし、超音波を用いて充填した。こうして得られたキャピラリーを用いて測定したイメージングプレート上のデバイ・シェラー環には粗大粒子に起因するスポットが出現せず、精密構造解析に適した回折パターンを得ることができた。

2. 2. 3 リートベルト解析

リートベルト解析法は、1969年に Riedveld が原子炉を利用した角度分散型粉末中性子回折のために考案したもので、実験的に得られた粉末回折パターンから結晶構造に関する情報を抽出するための解析法として広く普及している^{59, 60)}。

粉末 X 線回折測定によって、一定の 2θ 間隔で一連の回折強度 $y_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ が得られたとする。リートベルト解析では、仮定した近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを実験回折パターンに当てはめてフィッティングを行う。 i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f_i(x)$ 、統計的重みを w_i としたとき、重み付き残差二乗和

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (2.1)$$

を最小とする一組の可変パラメータ x を最小二乗法により精密化する。 $f_i(x)$ は x に対して非線形なので、 x の初期値を与え、非線形最小二乗法により x を反復改良しなければならない。

リートベルト解析の進行や観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための指標を R 因子と言い、最も重要な R 因子は R_{wp} とされる。複数の結晶相が混合している場合は、ピークの重なりを分離した R_B に着目する。これらの R 因子の値が小さいほど、解析結果の信頼性が高いと言える。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (2.2)$$

$$R_B = \frac{\sum_K |I_0(h_K) - I(h_K)|}{\sum_K I_0(h_K)} \quad (2.3)$$

式中の w_i は統計的重み、 y_i は観測強度、 $f_i(x)$ は理論回折強度、 $I_0(h_K)$ と $I(h_K)$ は反射 K に対する積分強度の推定観測値と計算値、 K は $2\theta_i$ におけるブラッグ反射強度に実質的に寄与する反射の番号を示す。

2. 3 物性測定

2. 3. 1 磁性測定

磁性測定には超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いた。SQUID とは、超伝導体のジョセフソン結合を応用した素子であり、素子を横切る磁束に依存するジョセフソン電流の大きさから試料の磁化を測定するものである。ジョセフソン電流は磁束量子のオーダーの磁化にも敏感であるため、高い解像度のデータを得ることが可能となる。

測定装置は、東京工業大学応用セラミックス研究所笹川研究室所有の Quantum Design 社 SQUID 磁束計 MPMS XL を用いた。

2. 3. 2 圧電特性測定

圧電定数の Piezotest 社の圧電定数測定装置 PiezoMeter System PM300 を用いた。PM300 は Berlincourt 法^{61, 62)}と呼ばれる直接測定法により圧電定数 d_{33} を得る装置である。図 2.4 に測定装置のブロック図を示す。装置には参照試料として圧電定数が既知の PZT セラミックスが組み込まれている。測定試料を一对のコンタクトプローブで挟持し、例えば 10 N 程度の一定の力で固定する。ここに 30 Hz から 300Hz (本研究では 110 Hz) の一定周期で振動する力 (例えば 0.25 N) を加振すると、力の変動に応じて正の圧電効果による電荷が発生する。この電荷は装置に設けられた回路によって電圧に変換される。参照用の PZT にも同時に振動が加えられているので、電圧値の比較により測定試料の圧電定数 d_{33} を求めることができる。

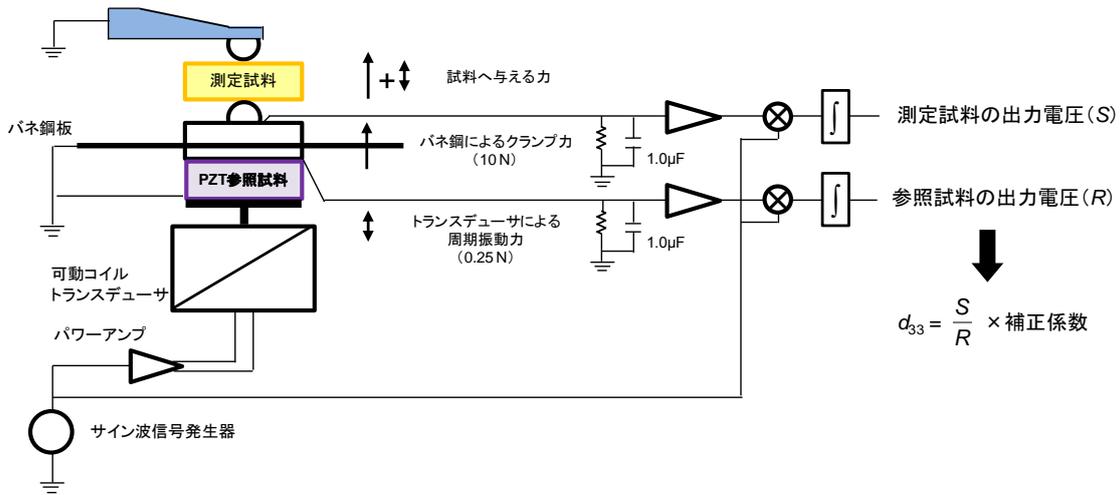


図 2.4 圧電定数測定装置の測定原理を示すブロック図。

上記の直接測定法により圧電定数 d_{33} を測定する際の試料の形状に規格は無いが、安定的に信頼性のあるデータを得るためには、試料の対向する 2 面に導電性の良い電極を有すること、電極面が互いに平行であること、試料が十分に剛直で保持トルクが一定になることが求められると考えられる。本研究においては、高压合成法により得られた円筒状のバルク体試料を輪切りにして、切断面を研磨することで直径約 2 mm、厚さ 0.5 mm の円盤状に加工した。この円盤の両面にマスクを用いて直径 1.8 mm の円形の金 (Au) をスパッタリング成膜して、測定試料を得た。サンプル形状の妥当性を検証するために、本研究の試料作製方法と同様にして得た円盤状の BaTiO_3 バルク試料を 100°C のシリコーンオイル中、30 kV/mm の条件で 30 分間分極処理し、PM300 で測定したところ、圧電定数 d_{33} は 45.5 pC/N であった。

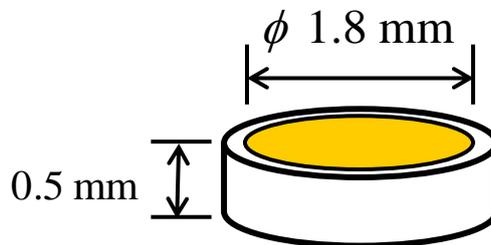


図 2.5 圧電特性測定試料の形状

第3章

Sm 置換 BiFeO₃ の相転移挙動と圧電特性

3. 1 緒言

3. 1. 1 BiFeO₃ の特徴

1.5.4 項でも述べたように、BiFeO₃ は、鉛を含まない圧電／強誘電材料として、各研究機関で精力的に研究がなされている⁶³⁾。BiFeO₃ は強誘電性キュリー温度 ($T_C = 850\text{ }^\circ\text{C}$)⁴¹⁾ 以下において擬似立方晶表記の単位格子の[111]方向に歪みを有するペロブスカイト型酸化物であり、結晶対称性は菱面体晶構造、空間群は $R3c$ 、室温における六方晶表記の格子定数は $a = 5.579\text{ \AA}$ 、 $c = 13.869\text{ \AA}$ である⁶⁴⁾。BiFeO₃ 単位格子の模式図を図 3.1 に示す。BiFeO₃ の強誘電性を示す自発分極は $\sim 100\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きな値を示すが⁶⁵⁾、BiFeO₃ 単体で観測されている圧電性 (図 3.2 によると $d_{33} \sim 60\text{ pm}/\text{V}$ 、圧電応答顕微鏡による局所的な値⁶⁶⁾) は PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) に代表される鉛含有材料には及んでいない。

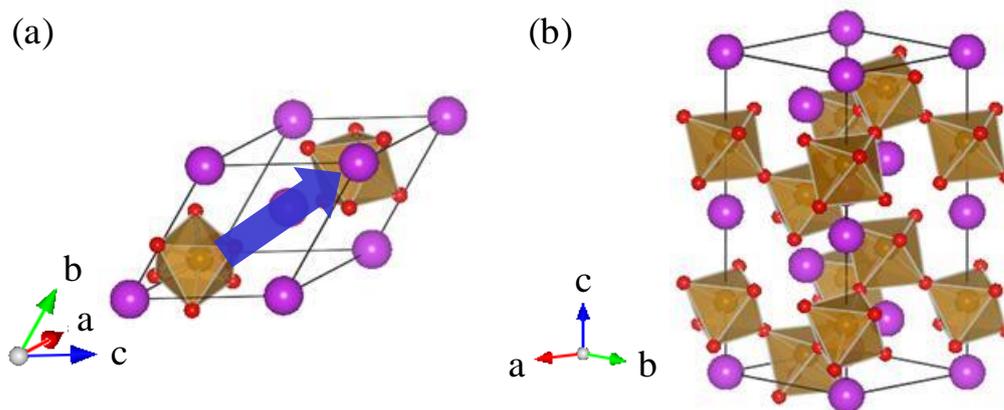


図 3.1 BiFeO₃ のペロブスカイト単位格子模式図。
(a)菱面体晶表記、(b)六方晶表記。
格子内部の青矢印は分極軸の方向を示す。

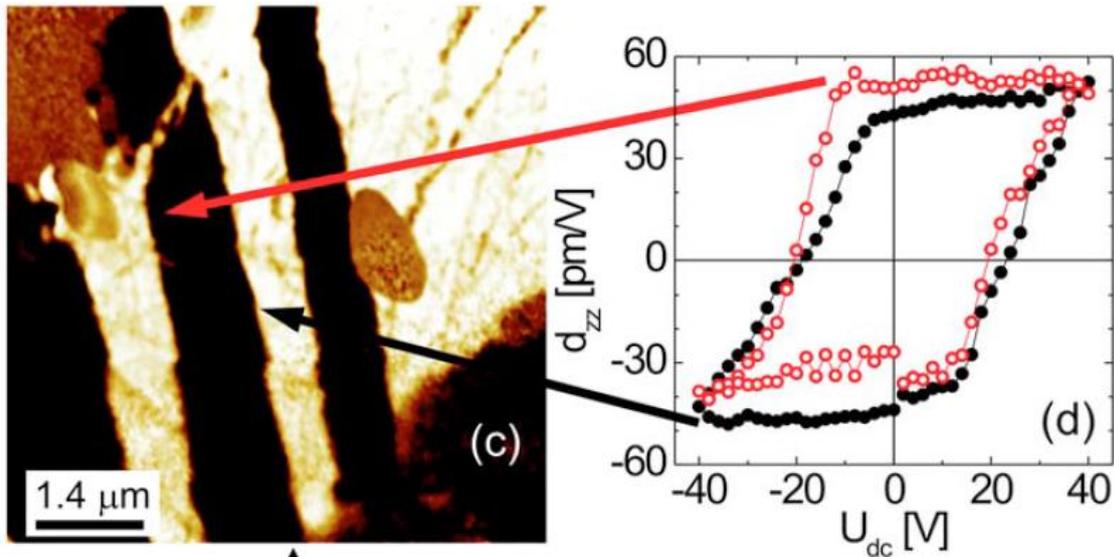


図 3.2 BiFeO₃セラミックスの室温における微視的な圧電応答⁶⁶⁾

3. 1. 2 BiFeO₃のサイト置換

1.3節でも述べたようにPbZr_{1-x}Ti_xO₃(PZT)は $x = 0.5$ 付近に組成相境界(MPB)を有しており、その組成において大きな圧電応答を示す^{13,61)}。このMPB効果を期待して、菱面体晶構造のBiFeO₃をBiCoO₃($c/a = 1.267$)⁶⁷⁻⁷⁶⁾やBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O₃($c/a = 1.211$)^{77,78)}といった正方晶構造材料と固溶させることで、誘電・圧電性の向上を図る研究が報告されている。これらは、ペロブスカイト酸化物のBサイト置換の研究に分類される。

一方、ペロブスカイト構造のAサイトを複合化する試みとして、菱面体晶構造のBiFeO₃と斜方晶構造のSmFeO₃を固溶させたエピタキシャル膜がパルスレーザー成膜(PLD)法により得られている⁷⁹⁾。この薄膜系では、図3.3および図3.4に示すように、Bi³⁺の14%をSm³⁺で置換したMPB組成で比誘電率と圧電応答の極大が観測されている。また、このMPB組成試料の室温における二次元X線回折測定によると、BiFeO₃型構造に加えて長周期構造を示唆するスポットが観測されている⁸⁰⁾。しかし、この薄膜系では図3.5の状態図にもあるように長周期構造が別の結晶相と混在しているために、その精確な構造が定義されていなかった。なお、その他の希土類置換BiFeO₃膜⁸¹⁻⁸⁴⁾やバルクセラミックス⁸⁵⁻⁹⁰⁾の研究例においても同様の超格子構造が観測されている。これらの研究例では、立方晶ペロブスカイトの格子定数を a として $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 2a$ 、 $\sqrt{2}a \times 2a \times \sqrt{2}a$ 、 $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ などの超格子構造が提案されている。

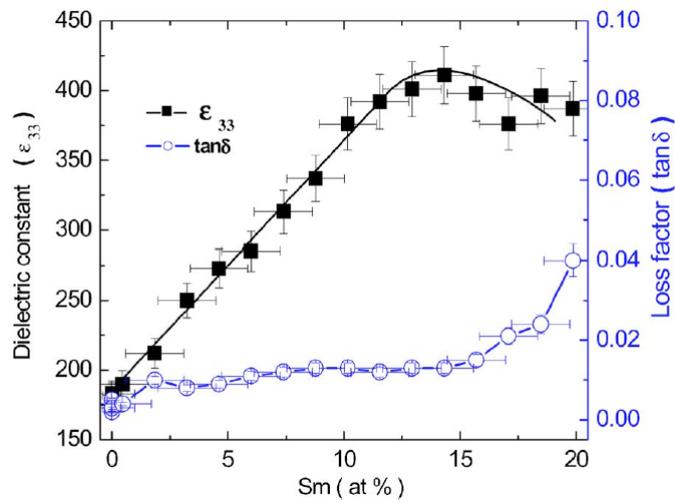


図 3.3 A サイト Sm 置換 BiFeO_3 薄膜の 1MHz (バイアス無し) における比誘電率と誘電正接の Sm 置換率依存性⁷⁹⁾。

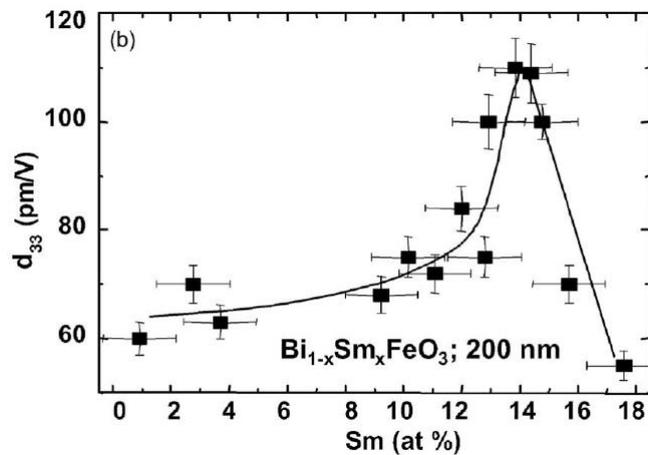


図 3.4 A サイト Sm 置換 BiFeO_3 薄膜の見かけの d_{33} 圧電定数の Sm 置換率依存性⁷⁹⁾。圧電応答顕微鏡で観測した歪み量と印加電圧から d_{33} 圧電定数を求めている。

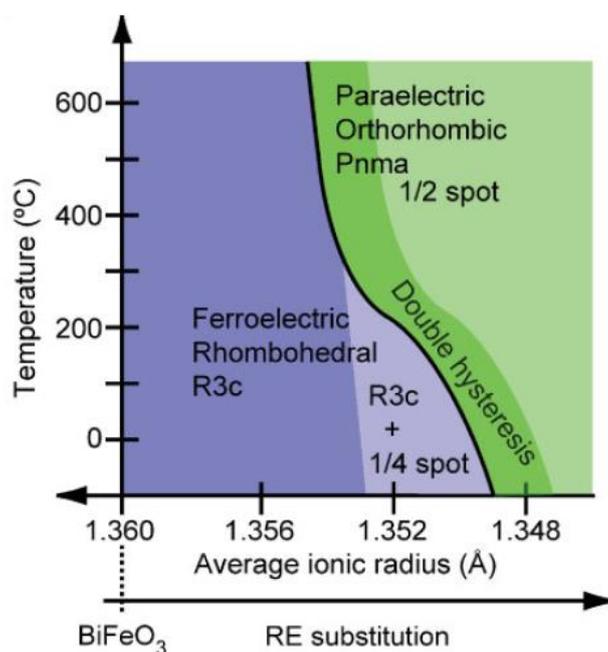


図 3.5 A サイト希土類元素置換 BiFeO_3 について提唱された温度-A サイトの平均イオン半径状態図⁸⁰⁾。
 淡い青の領域で超格子構造による 1/4 スポットを観測。

3. 1. 3 本章の目的

本章では、高圧合成法を用いて精密構造解析に適した二次相の少ない **Sm** 置換 BiFeO_3 セラミックスを合成することと、その $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 固溶体の組成および環境温度に対する相転移挙動を調査することを目的とした。また、得られたセラミックスの圧電特性の確認も実施した。

3. 2 実験方法

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20, 0.50$) セラミックスの合成原料には Bi_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Fe_2O_3 (いずれもレアメタリック社製、純度 99.9% 試薬) を用いた。 Bi_2O_3 は水酸基や炭酸基の影響を取り除くために、 300°C で一晚乾燥させたものを使用した。化学量論比で秤量した原料をメノウ乳鉢で良く混合した後、混合粉を直径 3.6mm 高さ 5mm の金カプセルに封入し、立方体アンビル型高圧合成装置を用いて 4 GPa、 850°C ($x = 0$ のみ 1000°C) の条件で 30 分熱処理を行って所望のバルク試料を得た。

室温での粉末 X 線回折 (XRD) パターンは、Cu K α 線を用いた X 線回折装置 (理学電機 RINT2500 およびブルカー D8Advance、 2θ レンジ： $3^\circ \sim 80^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、計数時間：1 秒/ステップ) により測定した。

温度を変化させた放射光 XRD (SXRD) パターンは、SPring-8 BL02B2 ビームラインに備え付けの大型デバイ・シェラーカメラ (イメージングプレート上のステップ間隔： 0.01°) を用いて 12°C から 702°C の範囲で低温から順に測定した。偏向磁石からの入射ビームの波長は、 $\lambda = 0.42 \text{ \AA}$ ($x = 0.10$ 試料は $\lambda = 0.41766 \text{ \AA}$ 、その他の試料は $\lambda = 0.41853 \text{ \AA}$) に単色化して用いた。リートベルト解析による結晶構造の精密化にはソフトウェア RIETAN-FP⁹¹⁾を用いた。

圧電特性の測定に用いる $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$) の凝固セラミックスを得るために、3 GPa、 1000°C の条件で高圧合成を実施し、装置から取り出したバルク体試料を直径 2 mm 厚み 0.5 mm の円盤状に加工し、両面に直径 1.8 mm の Au 円形電極を設けた。試料の分極処理に先立って絶縁性を確認するために、Agilent プレシジョン半導体パラメータ・アナライザ 4156C を用いて、直流 10V の電圧を 20 秒印加した際の抵抗率を測定した。また、Agilent プレシジョン・インピーダンス・アナライザ 4294A およびインピーダンス・プローブ 42941A を用いて、交流 2 端子法 (周波数範囲： $100\text{Hz} \sim 10\text{MHz}$ 、交流電圧： 500mV) により比誘電率と誘電正接を測定し、値に異常がないことを確認した。圧電測定に用いる電極付きの試料を 150°C のシリコンオイルに浸漬し、直流 2000 V の電圧を両電極間に 30 分間印加して分極処理を行った。電圧はオイル温度を 40°C 以下まで冷却してから取り除いた。圧電定数 d_{33} の測定には、Piezotest 社の圧電定数測定装置 PiezoMeter System PM300 を用いた。分極処理後の試料の結晶構造を調査するために、バルク体形状のまま表面の X 線回折測定 (ブルカー D8Advance、 2θ レンジ： $5^\circ \sim 80^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、計数時間：0.5 秒/ステップ) を行った。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ の組成および温度による相転移挙動

図 3.6 に室温での $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20, 0.50$) の粉末 XRD パターンを示す。4 GPa の高圧下で得られた BiFeO_3 ($x = 0$) は既報の常圧焼成品⁶⁴⁾と同様に菱面体晶構造を示した。 $x = 0.05$ の試料も同様の菱面体晶構造であったが、Sm 量の多い $0.10 \leq x \leq 0.20$ の試料では斜方晶構造への構造相転移が見られた。更に Sm 置換量の多い $x = 0.50$ 試料になると、 GdFeO_3 型の斜方晶構造を主相とする混合相構造となった。すなわち、 BiFeO_3 の A サイトを Sm^{3+} で置換すると、強誘電性の菱面体晶構造から第一の斜方晶構造を経て GdFeO_3 型の第二の斜方晶構造への組成相転移が起きることが分かった。

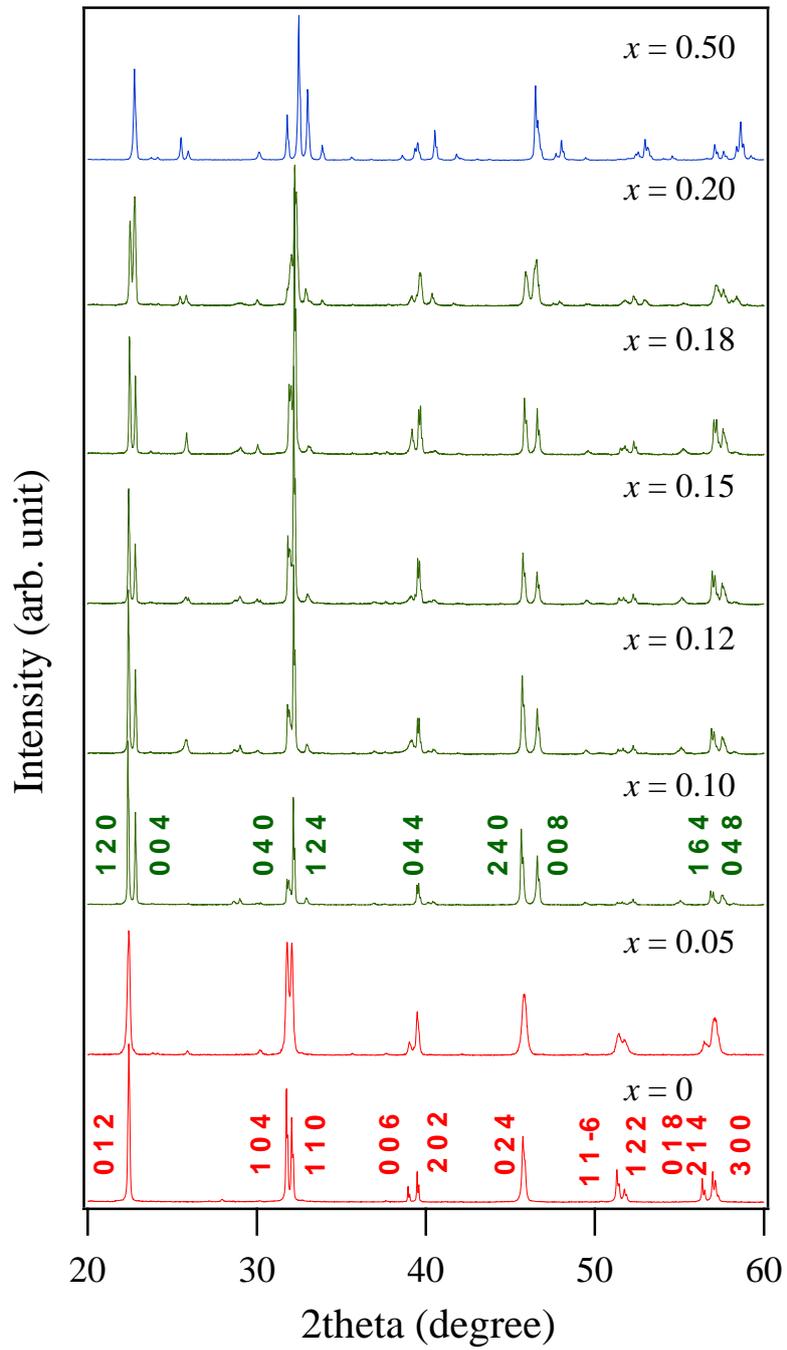


図 3.6 室温における $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ の粉末 X 線回折パターン。
 BiFeO_3 型相 (赤) は六方晶の指数を表示。

より詳細な構造の特定および逐次相転移の挙動観察を目的として $x = 0.10$ 試料について室温と高温で **SXRD** 測定を行い、各温度における構造パラメータをリートベルト法によって精密化した。図 3.7 は $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 試料の代表的な温度 (3 条件) におけるリートベルト解析の結果を示すものである。図 3.7(a) に示す 12°C の **SXRD** パターンは、 $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の格子を有する反強誘電性の PbZrO_3 型の斜方晶構造 (空間群 $Pnam$) を仮定するとよくフィットした。ここで a は立方晶ペロブスカイトの格子定数を意味する。この空間群は、La 置換 BiFeO_3 の研究例で提唱されたもの⁸⁷⁾と同様である。

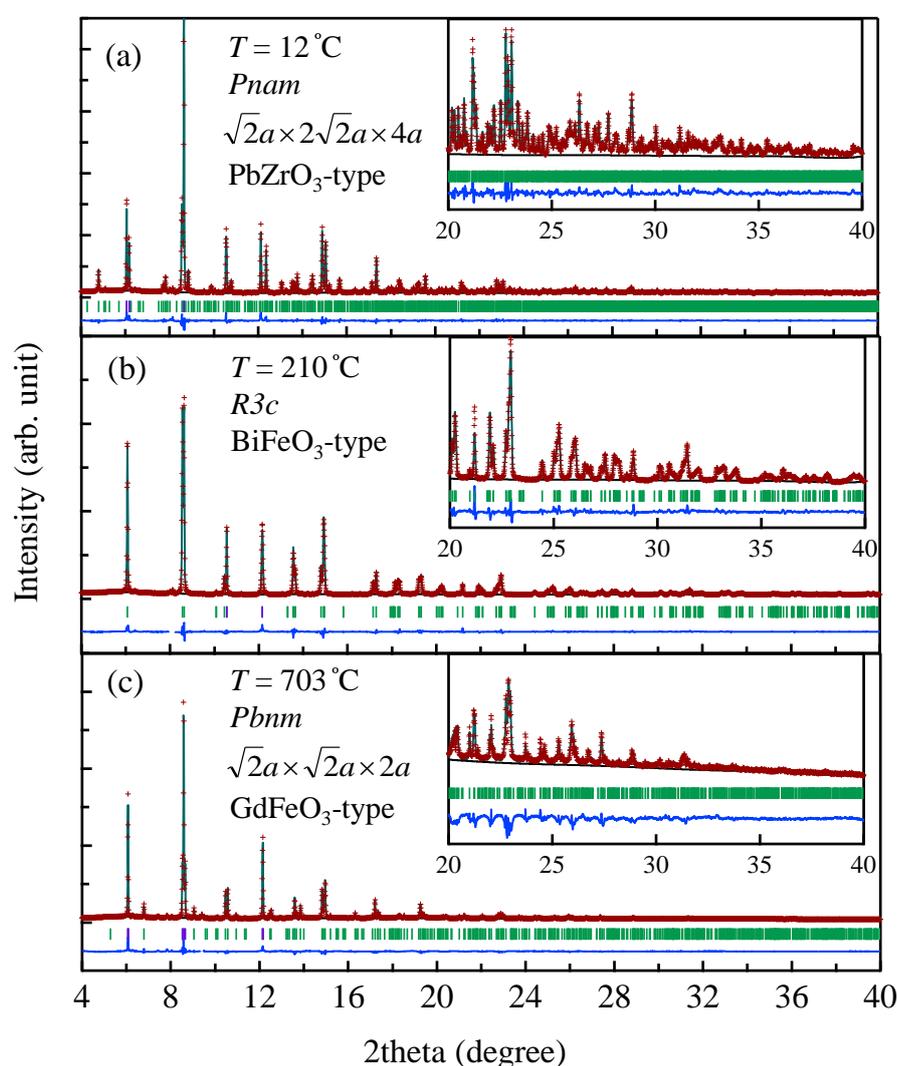


図 3.7 (a) 12°C 、(b) 210°C 、(c) 703°C における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の放射光粉末 X 線回折パターン (+) および計算回折パターン (実線)、実測と計算の差分 (最下段)、計算から求められたピーク位置 (中段)。波長 $\lambda = 0.41766 \text{ \AA}$ 。

図 3.8 は室温 (12 °C) における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 試料と PbZrO_3 そのものの構造を模式的に示すものである。 PbZrO_3 は、空間群 $Pbam$ の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 2a$ 格子を有しており、 Pb イオンと Zr イオンが a 軸方向に反強誘電構造となるようにシフトしているため、結果として b 軸の二倍化が起きている。本研究の $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ セラミックスは更に単位格子の c 軸方向に二倍化しており、その空間群は $Pnam$ となる。リートベルト精密化により得られた 12 °C での格子定数は、 $a = 5.6048(2)$ Å、 $b = 11.2517(4)$ Å、 $c = 15.5824(6)$ Å であった。その他の構造パラメータを、より高温での計算結果と合わせて表 3.1 にまとめて示す。12 °C のデータの精密化においては、酸素サイトにおける等方性原子変位パラメータを $B = 1$ に固定した。図 3.7(b) に示すように、210 °C の SXR D パターンは強誘電性の BiFeO_3 型相に変化している。210 °C で精密化した格子定数は $a = b = 5.5791(3)$ Å、 $c = 13.8301(6)$ Å であった。図 3.7(c) に示すように SXR D パターンは 703 °C で更に $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ 単位胞の非極性 (常誘電性) GdFeO_3 型構造に変化した。703 °C で精密化した格子定数は $a = 5.5644(3)$ Å、 $b = 5.6446(3)$ Å、 $c = 7.9305(4)$ Å であった。

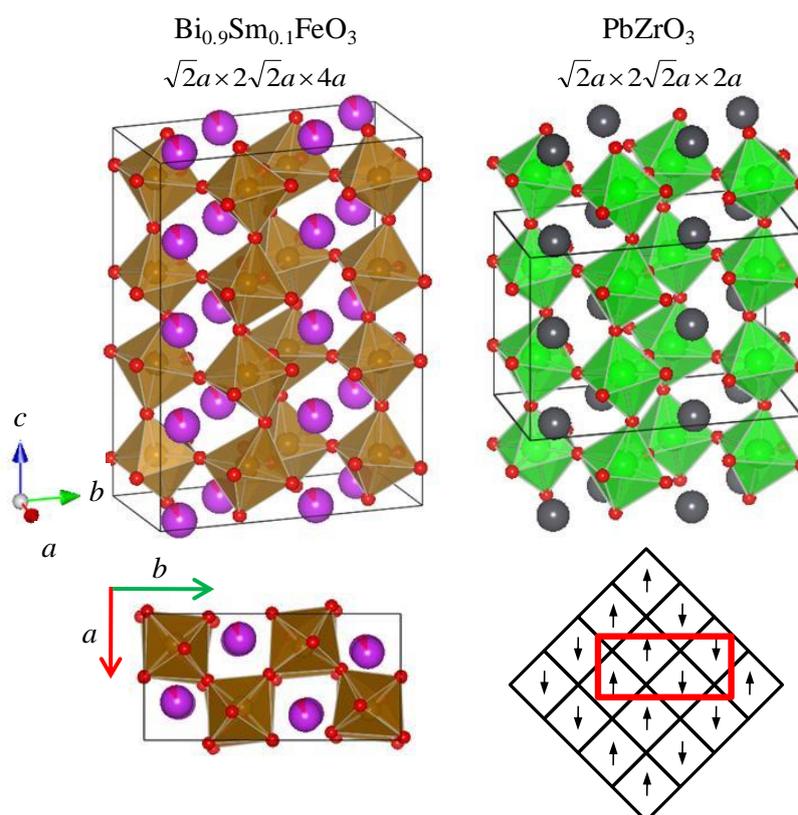


図 3.8 12 °C における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 試料と PbZrO_3 の構造 (PbZrO_3 は c 軸方向に 2 倍化して表示)

表 3.1 SXRД パターンのリートベルト精密化による 12 °C、
210 °C、703 °C における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の構造パラメータ

T (°C)	Model	Cell (Å)	Atom	Wyck	x	y	z	B	R factors (%)
12	<i>Pnam</i>	$a = 5.6048(2)$ $b = 11.2517(4)$ $c = 15.5824(6)$	Bi/Sm1	8d	0.1924(4)	0.3725(2)	0.9918(2)	0.88(3)	$R_{\text{wp}} = 4.635$ $R_B = 2.908$
			Bi/Sm2	4c	0.2094(9)	0.3637(4)	0.25	0.88(3)	
			Bi/Sm3	4c	0.7962(9)	0.6273(4)	0.25	0.88(3)	
		Fe1	8d	0.7615(17)	0.8806(10)	0.1226(7)	0.78(5)		
		Fe2	8d	0.7602(17)	0.8787(10)	0.6257(7)	0.78(5)		
		O1	8d	0.2755(46)	0.1574(27)	0.9973(21)	1		
		O2	4c	0.3279(96)	0.0700(44)	0.25	1		
		O3	8d	0.0222(77)	0.9878(42)	0.1048(18)	1		
		O4	8d	0.5045(106)	0.9991(69)	0.0964(15)	1		
		O5	4c	0.2941(104)	0.1018(49)	0.75	1		
O6	8d	0.5633(64)	0.2306(35)	0.1411(24)	1				
O7	8d	0.5248(54)	0.2475(34)	0.6285(29)	1				
210	<i>R3c</i>	$a = 5.5791(3)$ $c = 13.8301(6)$	Bi/Sm	6a	0	0	0.2767(1)	1.12(2)	$R_{\text{wp}} = 4.411$ $R_B = 3.981$
			Fe	6a	0	0	0	0.73(5)	
			O	18b	0.1210(13)	0.3661(12)	0.5706(5)	0.38(16)	
703	<i>Pbnm</i>	$a = 5.5644(3)$ $b = 5.6446(3)$ $c = 7.9305(4)$	Bi/Sm	4c	0.4977(5)	0.0350(1)	0.25	3.56(3)	$R_{\text{wp}} = 3.954$ $R_B = 6.289$
			Fe	4a	0	0	0	1.86(5)	
			O1	4c	0.5794(24)	0.4870(17)	0.25	1.79(18)	
			O2	8d	0.2083(21)	0.2940(21)	0.0395(15)	1.79(18)	

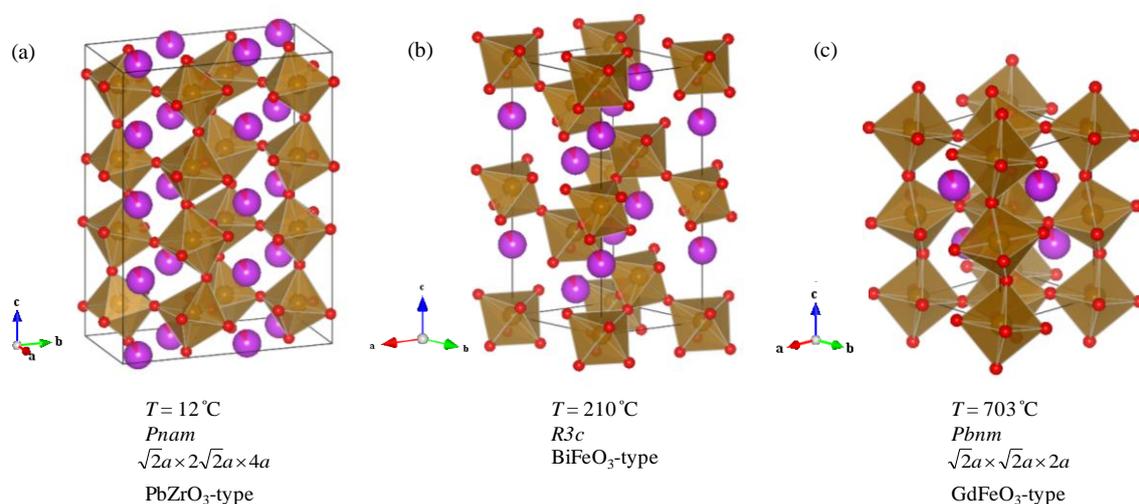


図 3.9 (a) 12 °C、(b) 210 °C、(c) 703 °C における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の構造

図 3.9 は、12 °C、210 °C、703 °C における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の構造を模式的に示すものである。室温 (12 °C) では、酸素八面体が tilt した PbZrO_3 類似の歪んだ構造となる。この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ と BiFeO_3 の結晶相の関係は、 PbZrO_3 と Zr リッチ PZT の関係に似ている。図 3.10 は PZT の温度-組成状態図であるが⁶¹⁾、 PbTiO_3 のモル分率が約 0.07 となる組成で PbZrO_3 の反強誘電性斜方晶構造は強誘電性の菱面体晶構造に変化している。この変化は、ペロブスカイト構造の B サイトイオンの半径減少に伴う寛容因子増加によるものである。一方、本研究の Sm 置換 BiFeO_3 の場合は、 Bi^{3+} (1.36 Å) を Sm^{3+} (1.28 Å) で置換することで A サイトの収縮が起こり、寛容因子は減少している。その結果として、菱面体晶 BiFeO_3 型構造は斜方晶 PbZrO_3 類似構造に変化する。また $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x < 0.07$) を加熱した時と同様に、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 系においても 12 °C と 210 °C の間 (後で示す図 3.12 によると 136 ~ 160 °C) で反強誘電-強誘電構造相転移が発生している。更に加熱を続けた時 (図 3.12 によると 457 ~ 506 °C) に発生する強誘電性 BiFeO_3 型構造から常誘電性 GdFeO_3 型構造への相転移は、PZT 系における立方晶相への相転移に相当する。 GdFeO_3 型構造は、高温条件または高圧条件下で BiMO_3 (M : 3d 遷移金属) が取る常誘電相として知られている⁹²⁾。

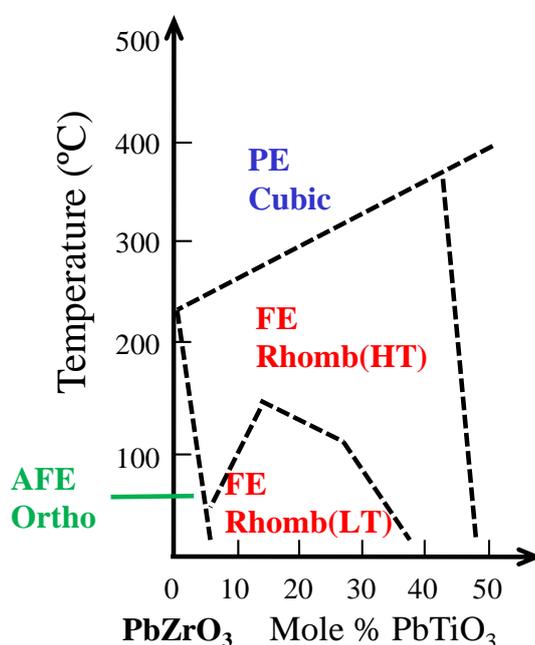


図 3.10 PZT の温度-組成状態図⁶¹⁾。
 図中の FE は強誘電相、AFE は反強誘電相、
 PE は常誘電相であることを示している。

その他の温度（111, 136, 160, 309, 407, 457, 506, 531, 555, 605 °C）で測定した SXR D パターンについてもリートベルト解析により格子定数を精密化した。図 3.11 に $x = 0.10$ 試料についての格子定数の温度依存性を示す。格子定数のエラーバーはいずれもマーカーに隠れている。比較のために、格子定数は疑立方晶の単位格子に換算している。136 °C と 160 °C で得た SXR D パターンは PbZrO_3 類似相と BiFeO_3 型相の混合相を仮定してフィッティングを行ったので両方の格子定数をプロットしている。同様に、506 °C のデータは BiFeO_3 型相と GdFeO_3 型相の混合を仮定している。いずれの格子定数も温度に対して大きくなる傾向であったが、その傾きは相によって異なった。また、 BiFeO_3 型構造の疑立方晶での格子定数を低温側に外挿して得た室温での値 ($a_{\text{cubic}} = 3.9499 \text{ \AA}$) は、純 BiFeO_3 の値 ($a_{\text{cubic}} = 3.9644 \text{ \AA}$) より小さいことが分かるが、これは Bi^{3+} をイオン半径の小さな Sm^{3+} で置換した結果であると考えられる。

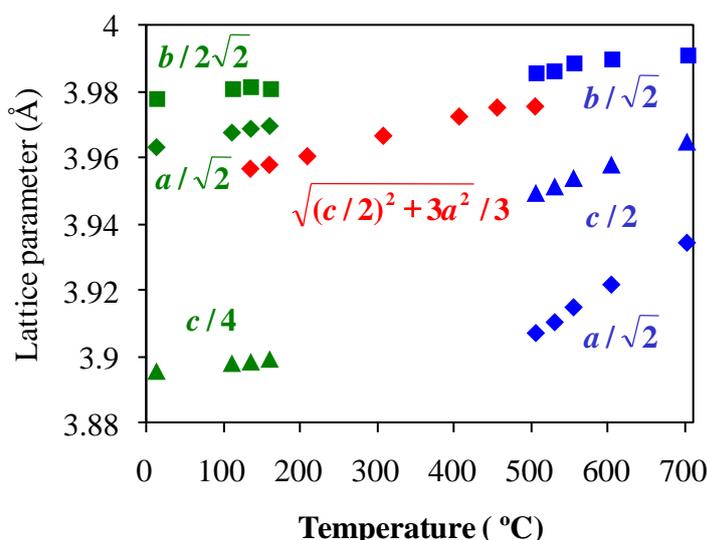


図 3.11 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の格子定数の温度依存性。
 緑印は PbZrO_3 類似相、赤印は BiFeO_3 型相、青印は GdFeO_3 型相、
 各相の格子定数は疑立方晶の単位格子に換算している。

今回の検討で分かった $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ バルクセラミックスの $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 反強誘電性超格子構造は薄膜系⁸⁰⁻⁸²⁾で報告されている 1/4 スポットやダブルヒステリシスループといった特徴と整合する。しかし、加熱による強誘電性の BiFeO_3 型構造への相転移は、薄膜試料^{80, 83)}では観測されていない。本検討は、Bi ペロブスカイト系での温度誘起による反強誘電—強誘電—常誘電逐次相転移を初めて発見したものである。

$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 以外の Sm 置換 BiFeO_3 試料についても、各温度での SXRD 測定を実施した。図 3.12 は、 $x = 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20$ 試料の SXRD パターンを比較するものである。 PbZrO_3 類似構造が主相であると判断できるパターンを緑色とし、同様に BiFeO_3 型構造を赤色、 GdFeO_3 型構造を青色とした。既に述べたように $x = 0.10$ 試料では反強誘電-強誘電-常誘電の逐次相転移が見られている。同様の反強誘電-強誘電-常誘電逐次相転移が $x = 0.12$ 試料においても観測されたが、反強誘電-強誘電の相転移温度は上昇し、強誘電-常誘電の相転移温度は低下した。一方、 $x = 0.15$ 試料では PbZrO_3 類似構造から直接 GdFeO_3 型構造に転移し、極性構造を経由しないことが分かった。 $x = 0.18$ および 0.20 の試料についても反強誘電相から常誘電相への直接相転移が見られたが、その転移温度は Sm 置換率に応じて低下する傾向であった。これらの SXRD パターンと実験室 XRD の結果を勘案して、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 材料系の温度-組成状態図を推定し、図 3.13 に示した。 GdFeO_3 型構造は常誘電性であるので、Sm 置換によって BiFeO_3 のキュリー温度 (815°C) は低下していることが分かる。

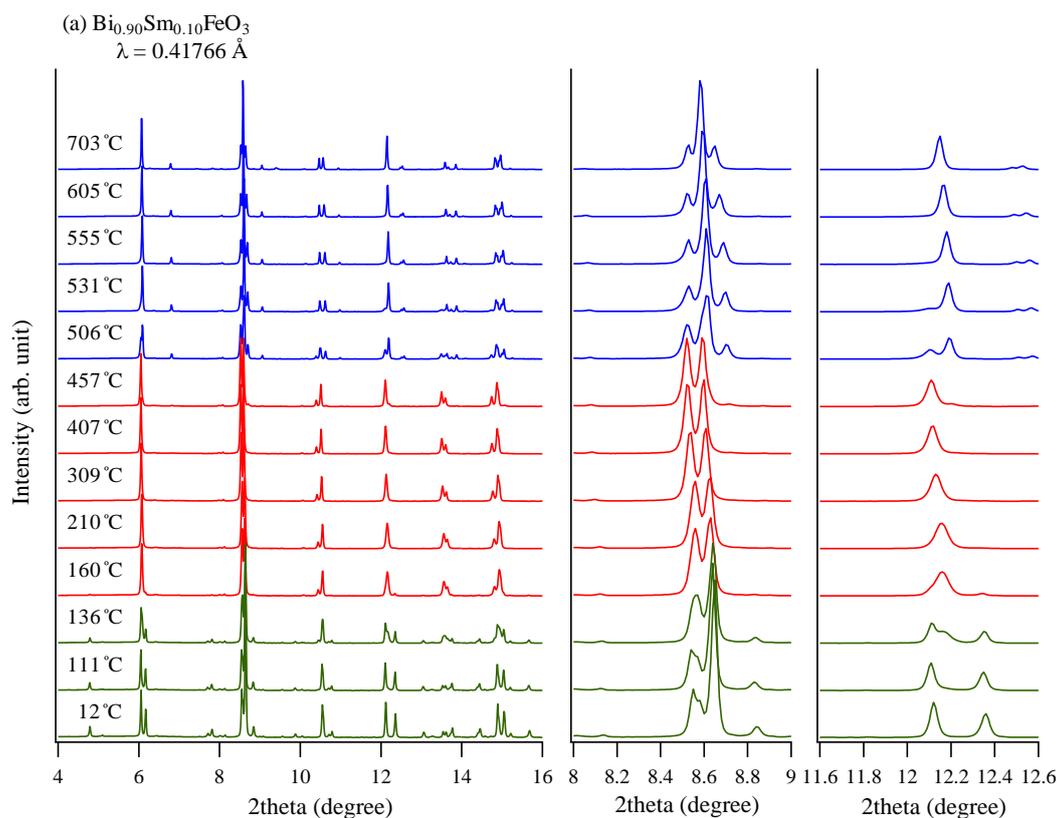


図 3.12 (a) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の各温度における放射光 XRD パターン

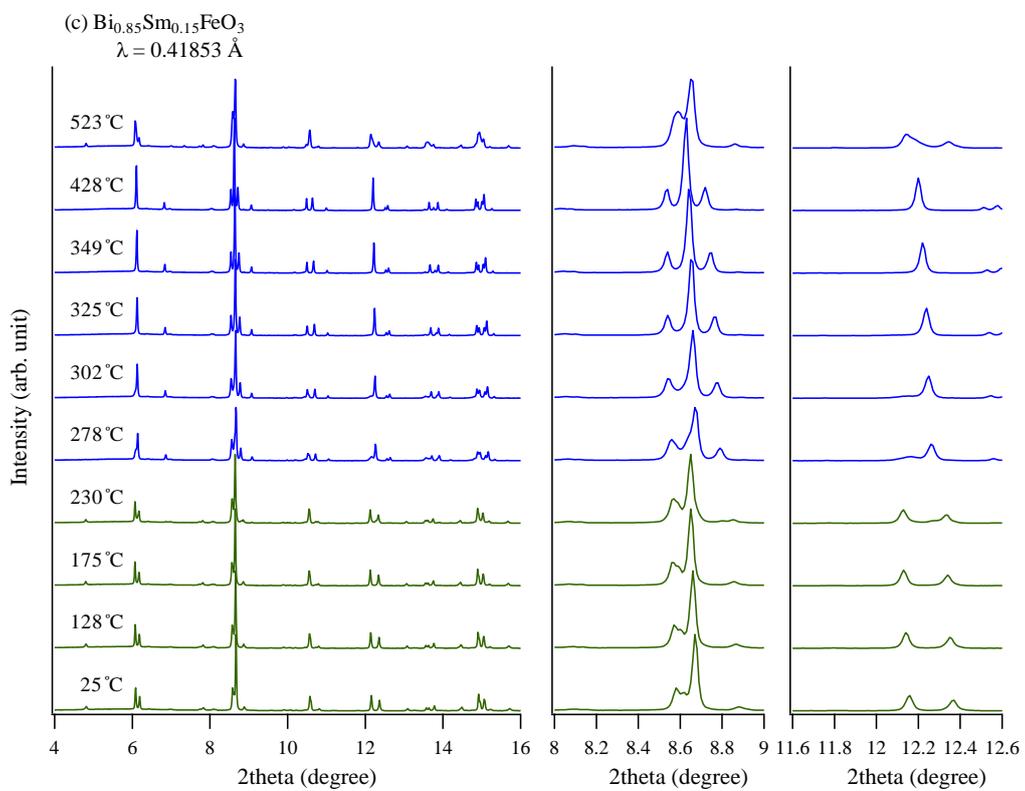
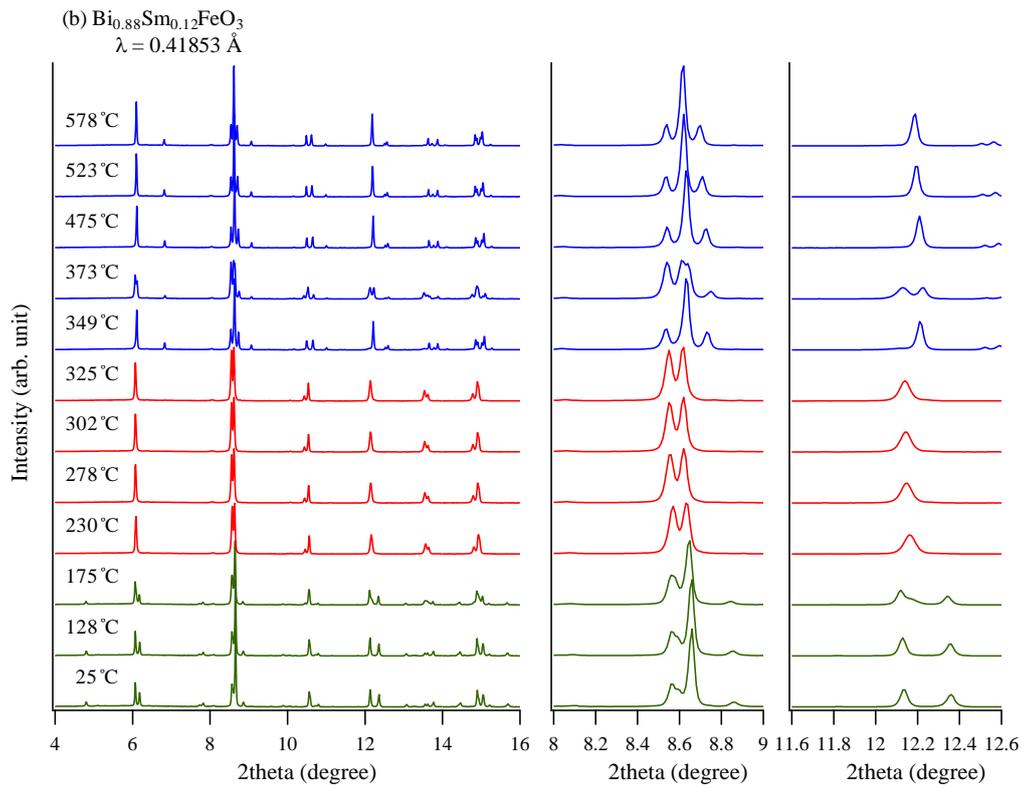


図 3.12 (b) $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$ 、(c) $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ の
 各温度における放射光 XRD パターン

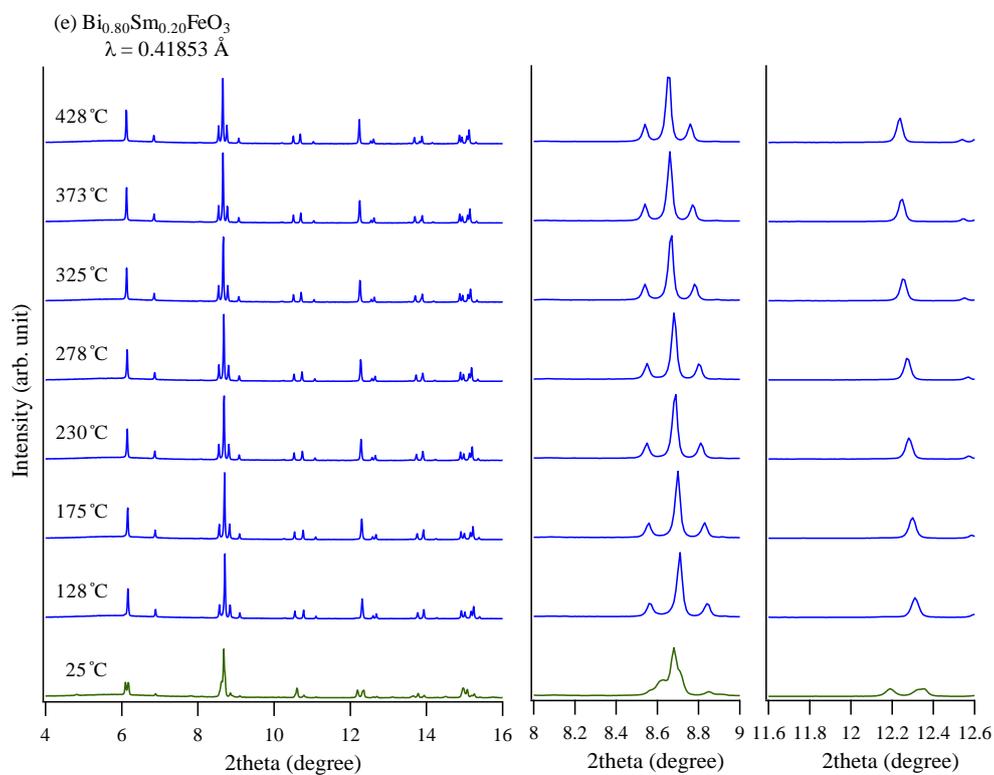
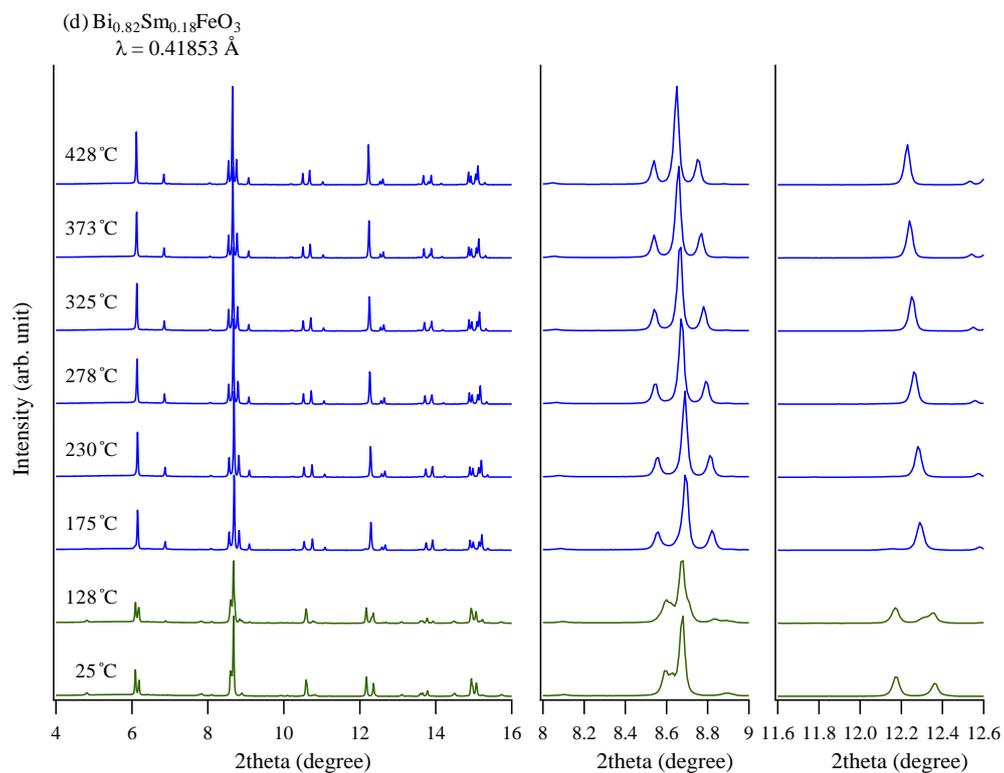


図 3.12 (d) $\text{Bi}_{0.82}\text{Sm}_{0.18}\text{FeO}_3$ 、(e) $\text{Bi}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{FeO}_3$ の
 各温度における放射光 XRD パターン

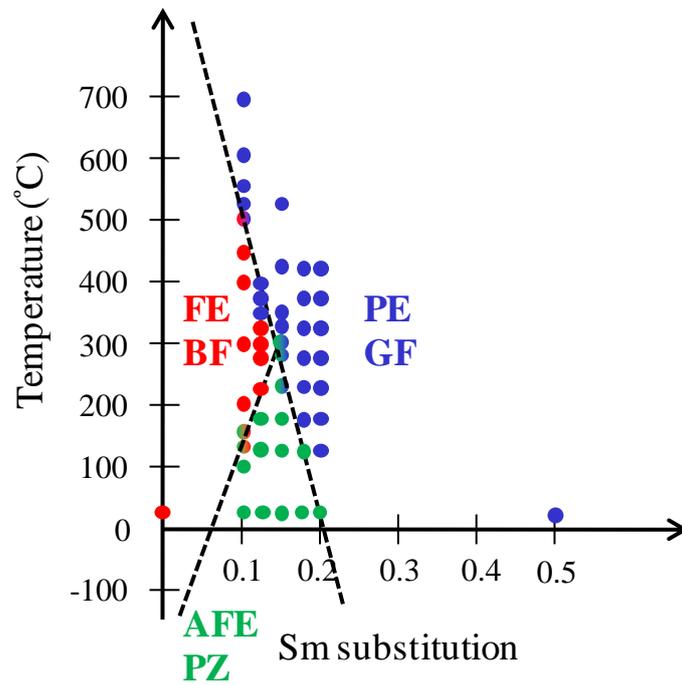


図 3.13 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 材料系の温度－組成状態図。
 図中の FE は強誘電相、AFE は反強誘電相、PE は常誘電相、
 PZ は PbZrO_3 類似相、BF は BiFeO_3 型相、GF は GdFeO_3 型相
 であることを示している。

3. 3. 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ の圧電特性

図 3.14 は、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$) の室温における比誘電率 (ϵ_r) と誘電正接 ($\tan\delta$) の周波数依存性を示す図である。プロット枠外の 1 kHz 以下の周波数ではノイズが大きく信頼性のあるデータが得られなかった。高压合成法により得られる試料サイズには制約があり、キャパシタンスの絶対値が小さくなってしまったため測定誤差が大きい。そのため、絶対値の議論は難しいが、微小電圧下の誘電性に対しては Sm の置換は大きな影響を与えないことが分かった。

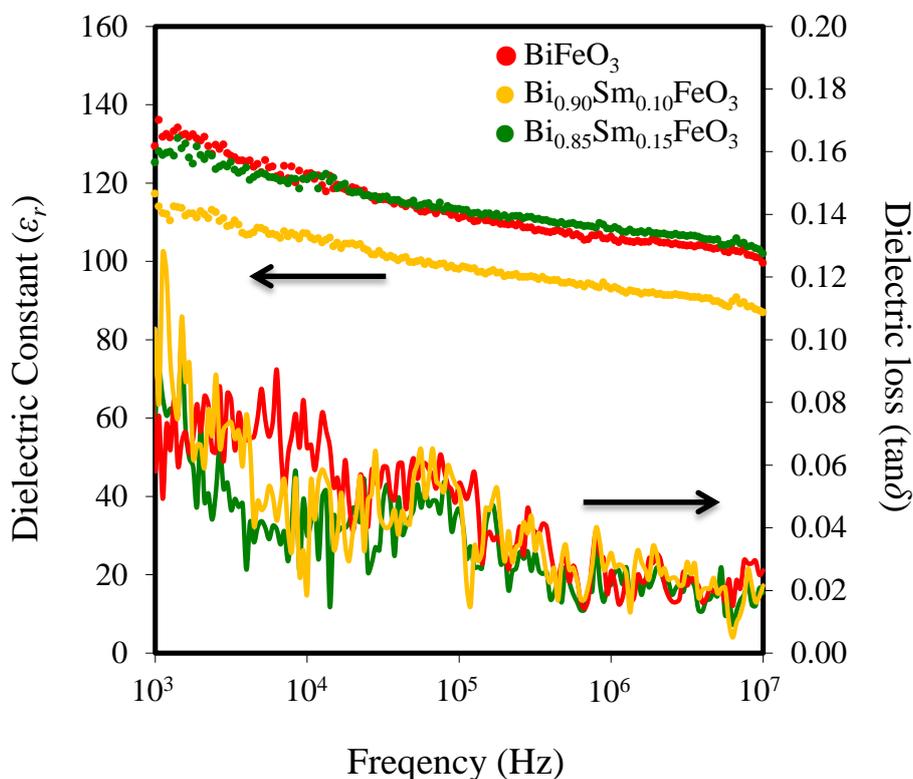


図 3.14 室温における $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$) の比誘電率 ϵ_r と誘電正接 $\tan\delta$ の周波数依存性

分極処理における印加電界に対する圧電定数 d_{33} の依存性について、図 3.15 に結果を示す。強誘電性の菱面体晶構造を有する BiFeO_3 は、印加電界に関わらずに 12 ~ 14 pC/N 程度の d_{33} 定数を示した。この値は多結晶セラミックス⁶⁾や配向した薄膜⁷⁾について圧電応答顕微鏡を用いて測定した局所的な値(約 60 pm/V)より小さい。これは、合成手法による試料の形状や密度の違いにもよるが、任意に選ばれた局所的な領域の逆圧電効果を観測する先行例の測定手法と試料全体の正圧電効果を観測する本研究の測定方法の違いに起因するところが多い。一方、反強誘電性の斜方晶構造を有する $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ は、印加電界に応じて d_{33} 定数も大きくなる傾向があり、最大の d_{33} 定数は 33.7 pC/N であった。なお、50 kV/cm 以上の電界で 150 °C の環境下で分極処理を行うと、バルク体試料が砕けるという現象があった。他方、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ と同様の反強誘電性構造を有する $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ の場合は、分極処理を行っても圧電応答を殆ど示さなかった。各試料の空間群、抵抗率、誘電特性および圧電特性の関係を表 3.2 にまとめて示す。

3.3.1 項で作成した温度-組成状態図(図 3.13)によると、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ は反強誘電性構造の高温側(160 °C 以上)に BiFeO_3 型の強誘電性構造の安定域があるのに対して、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ の場合は反強誘電性構造から常誘電性構造に直接、相転移するという相違点がある。そこで、分極処理による構造の変化の有無を確認するために、分極後のバルク体試料の電極面に対して X 線回折測定を行った結果を図 3.16 に示す。

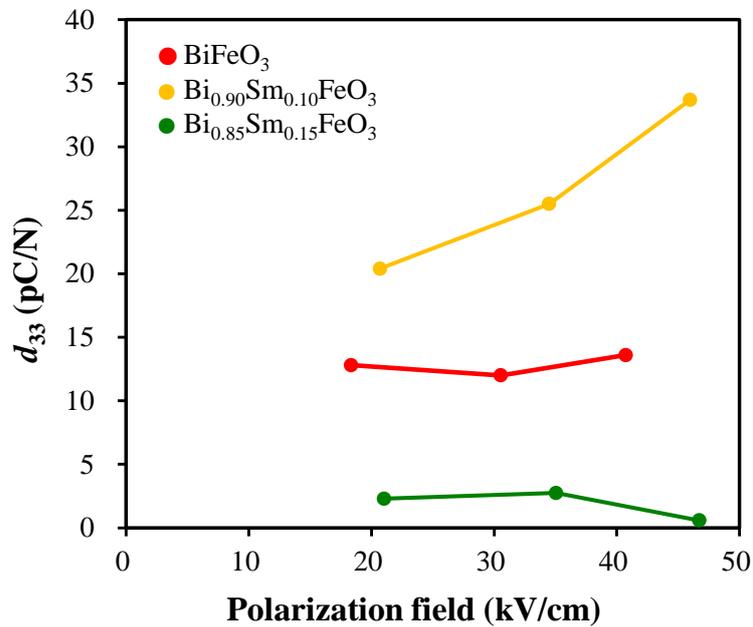


図 3.15 分極処理電界に対する圧電定数 d_{33} の依存性

表 3.2 室温における $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$) の空間群、抵抗率 R 、比誘電率 ϵ_r 、誘電正接 $\tan\delta$ 、圧電定数 d_{33} 。

Composition	BiFeO_3	$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$
Space group	$R3c$	$Pnam$	$Pnam$
R (Ωcm)	1.0×10^{10}	1.9×10^{11}	1.2×10^{10}
ϵ_r (-) at 10 kHz	120	110	120
$\tan\delta$ (-) at 10 kHz	0.038	0.019	0.038
d_{33} (pC/N)	13.6	33.7	0.6

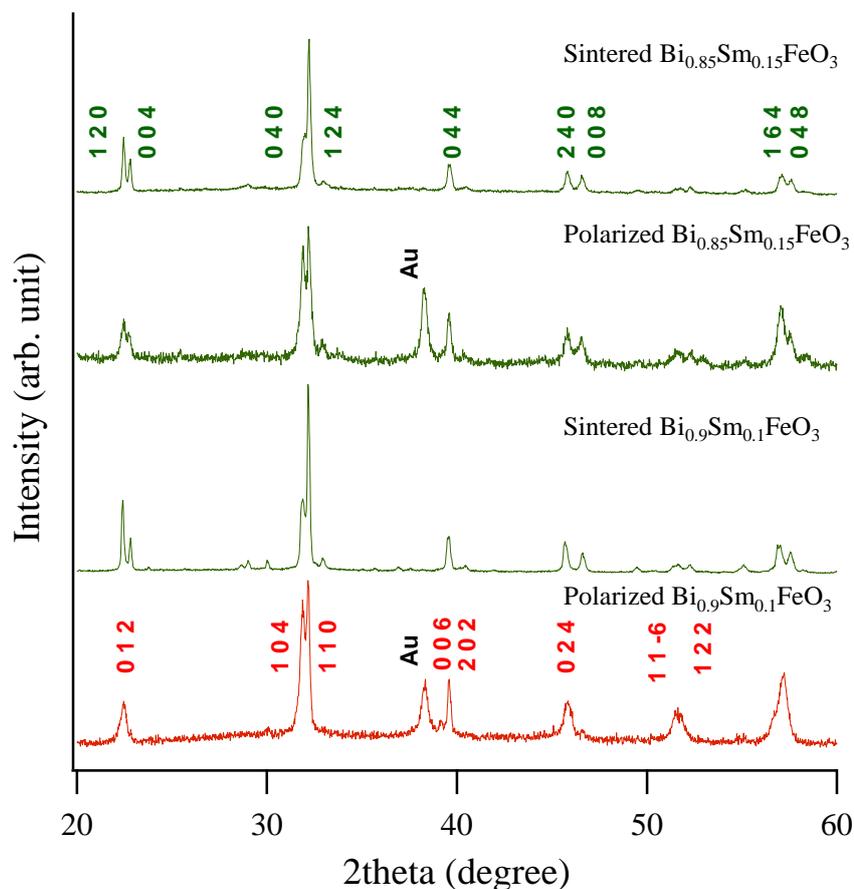


図 3.16 室温における $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.10, 0.15$) の分極前後の X 線回折パターン。分極前試料は粉末状試料、分極後試料はバルク体試料の表面を測定。BiFeO₃ 型相 (赤) は六方晶の指数を表示。

図 3.16 によると、約 40 kV/cm の電界を経験した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の主相は強誘電性の BiFeO₃ 型構造に変化していることがわかった。一方、圧電応答を示さなかった $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ は分極処理後も反強誘電性の PbZrO₃ 類似構造のままであった。(45° ~ 50° のピークに着目すると差が顕著である。)

すなわち、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の室温構造は電界誘起相転移によって圧電性を示す極性構造に変化したものと思われる。

3. 4 まとめ

高压合成法により 4 GPa の高压下で一般式 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20, 0.50$) で表される遷移金属酸化物を合成した。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ は、薄膜系の研究において相境界での圧電応答の極大が見られているが、その精確な結晶構造は知られていなかった。

BiFeO_3 は強誘電性キュリー温度 ($T_C = 850$ °C) 以下で空間群 $R3c$ の菱面体晶構造を有するが、Sm 置換率を示す x が $0.10 \leq x \leq 0.20$ である試料は構造相転移により、反強誘電性 PbZrO_3 類似の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 構造 (空間群 $Pnam$) が安定相となっていた。この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の反強誘電性 PbZrO_3 類似構造は、160 °C 以上で強誘電性 BiFeO_3 型構造へ、更に 500 °C 以上で常誘電性 GdFeO_3 型構造へ相転移することが確かめられた。また、この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ 試料に相転移温度以下で電界を印加すると、電界誘起相転移によって BiFeO_3 型構造に変化し、圧電応答を示すようになることが分かった。

その他の置換率の試料についても組成および温度に対する構造の変化を調査し、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 組成系の状態図を作成した。これにより、Sm 置換による BiFeO_3 の強誘電性キュリー温度の低下効果を確認した。

第4章

Sm 置換 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の結晶構造と磁気特性

4. 1 緒言

4. 1. 1 BiFeO_3 の B サイト置換

1.3.3 項でも述べたように、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) の示す大きな圧電応答は $x = 0.5$ 付近に見られる菱面体晶相と正方晶相の組成相境界 (MPB) によるものである⁶¹⁾。この PZT における MPB 効果に倣って、菱面体晶構造(空間群 $R3c$)の BiFeO_3 を BiCoO_3 ($c/a = 1.267$)⁶⁷⁻⁷⁶⁾ や $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($c/a = 1.211$)^{77, 78)} といった大きな c/a 歪みを有する正方晶構造の Bi 系ペロブスカイト材料に固溶させて圧電/強誘電性の向上を図った研究が報告されている。

これらの材料系のうち、高圧下で合成した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 組成系について、図 4.1 のような温度-組成状態図が既に提案されており、 $x \sim 0.3$ において PZT の MPB 構造と本質的に同一である $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times a$ 型の単斜晶 Cm 構造が観測されている^{67, 68)} (a は立方晶ペロブスカイト表記における格子定数を表す)。図 4.2 は室温における $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の格子パラメータの組成依存を示すものである。菱面体晶構造と正方晶構造のいずれにおいても格子の大きさは組成変化に対して鈍感で、不連続な相転移を示している。これは PZT が Zr/Ti 比に対して連続的に格子定数が変化するのと対照的である。これは、常圧相の BiFeO_3 型構造から高圧相であり大きな c/a 歪みを有する BiCoO_3 型構造に転移する際に、急激な結晶構造変化が存在することを示唆している。 BiCoO_3 型構造の巨大な正方晶歪みは、B サイトの Co^{3+} イオンの高スピン $t_{2g}^4 e_g^2$ 型電子配置に起因した Jahn-Teller 効果によると考えられる^{76, 92)}。また、高圧合成により得られる試料の構造を損なうことなくペレット状に成型することが困難であるため電気的特性の評価は薄膜系でのみ進められている^{69, 72, 74, 75)}。

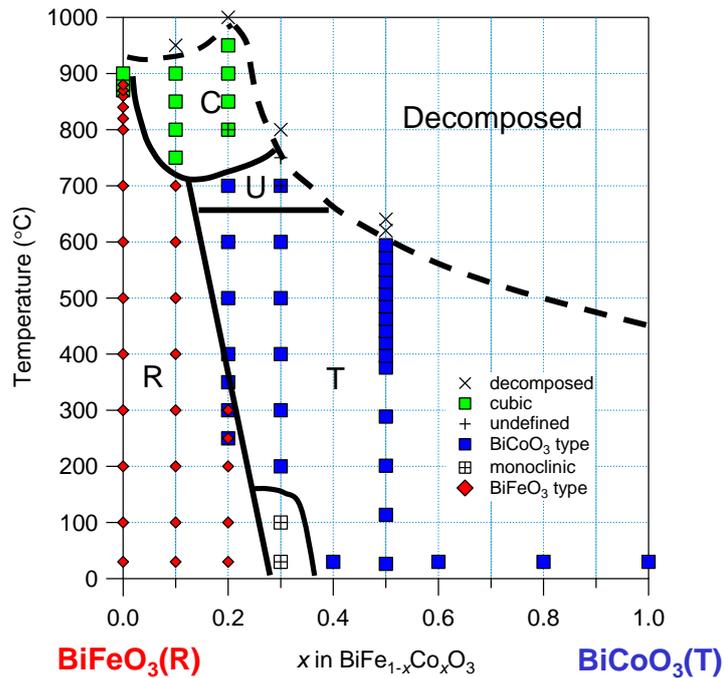


図 4.1 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の温度-組成状態図⁶⁷⁾。
 図中の R は菱面体晶、T は正方晶、C は立方晶、
 U は未同定相の各相を意味する。

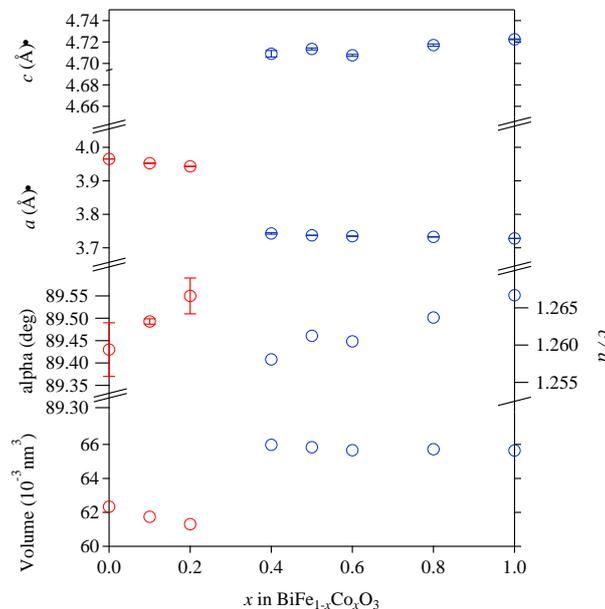


図 4.2 室温における $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の格子定数、 c/a 比、単位格子体積の組成依存性⁶⁷⁾。赤マーカーは菱面体晶構造、青マーカーは正方晶構造を示している。

相境界における格子定数の変化については、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 組成系は PZT と異なり不連続な変化を示すが、MPB 組成近傍の単斜晶相においては、図 4.3 に示すように PZT と類似して分極ベクトルが組成および温度に対して回転していることが分かっており⁶⁸⁾、この材料は圧電性能の向上が期待できる組成系であると言える。しかし、その一方で $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の正方晶相および単斜晶相の c/a 比は 1.25 以上と非常に大きく、PZT 組成系と比較して分極のスイッチング障壁が高いという課題がある。例えば、PZT の正方晶端成分である PbTiO_3 の c/a は約 1.06 である³⁾。この巨大な c/a 比を小さくすることができれば、分極回転のポテンシャル障壁が低下して回転が容易になることが期待できる⁹³⁾。

また、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系の別の問題点として、約 700 °C という強誘電性キュリー温度 (T_C) の高さがある。1.5 節でも述べたが、この T_C を低下させると、連動して圧電定数が向上するという現象がいくつかの材料系について報告されている^{39, 94, 95)}。

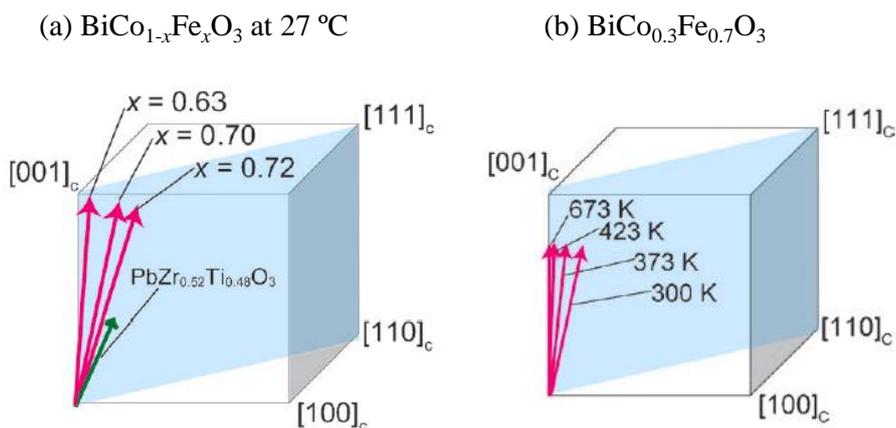


図 4.3 (a) $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.63, 0.70, 0.72$) の 300 K における単斜晶相 (Cm) の分極ベクトル。緑の矢印は 20K における $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の分極ベクトル。 $[hkl]_c$ の表記は擬立方晶表記に基づく方向を示している。(b) 単斜晶 $\text{BiCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の分極ベクトルの温度依存性。⁶⁸⁾

4. 1. 2 BiFeO₃のAサイトSm置換

第3章では、高圧合成法により作製した不純物を含まないSm置換BiFeO₃試料の組成および温度による相転移について報告した。すなわち、Bi_{1-x}Sm_xFeO₃粉末試料の放射光X線回折像をリートベルト法によって精密構造解析したところ、 $0.10 \leq x \leq 0.20$ 組成の高圧試料は $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 型の単位格子を有するPbZrO₃型構造であることが分かった。この反強誘電性PbZrO₃型構造は160°C ($x = 0.10$) または230°C ($x = 0.12$) 以上で強誘電性のBiFeO₃型構造に変化し、さらに加熱すると506°C ($x = 0.10$) または349°C ($x = 0.12$) 以上で常誘電性のGdFeO₃型構造に転移した(図3.13参照)。これはすなわち、Sm置換によるBiFeO₃の T_C 低下に成功したことを意味する。この知見を踏まえて、本研究ではBiFe_{1-x}Co_xO₃組成をSm置換した際の構造相転移への影響に着目した。

4. 1. 3 BiFeO₃の磁性

BiFeO₃組成系には磁性と言う魅力もある。BiFeO₃はネール温度(T_N)が室温よりはるかに高い370°Cの反強磁性体であり¹¹⁾、図4.4に模式的に示すようにG型の反強磁性構造に62 nm周期のサイクロイド型空間変調スピン構造が重ね合わさっている。このスピン構造は、磁性秩序によって誘起された電気的分極が初めて発見されたことで知られるTbMnO₃^{9,10)}と同一である。実際にBiFeO₃系においてもシングルドメインの結晶に18 Tの磁場を印加すると、スピン構造がコリア型に変化し、サイクロイド由来の分極が消失することによる電気分極の変化が観測されている^{96,97)}。近年の偏極中性子小角散乱の研究により、BiFeO₃のスピンのカントによって0.06 μ_B /Feの局所的な磁化が存在することも明らかとなっている⁹⁸⁾。しかしながら、前述のサイクロイド型秩序によるスピン密度波の存在は、強磁性的な巨視的磁化や線形磁気電気効果(ME効果)の発生を妨げている。それゆえ、このスピン構造を変化させて改善することはBiFeO₃ベースの強磁性強誘電体を実現する上での重要目標であると言える。

高圧下で合成したBiFe_{1-x}Mn_xO₃については、組成を変化させることでBiFeO₃型構造が $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 型の単位格子を有するPbZrO₃型構造に転移して、スピンのカントに起因する強磁性モーメントが発生することが報告されている⁹⁹⁻¹⁰¹⁾。

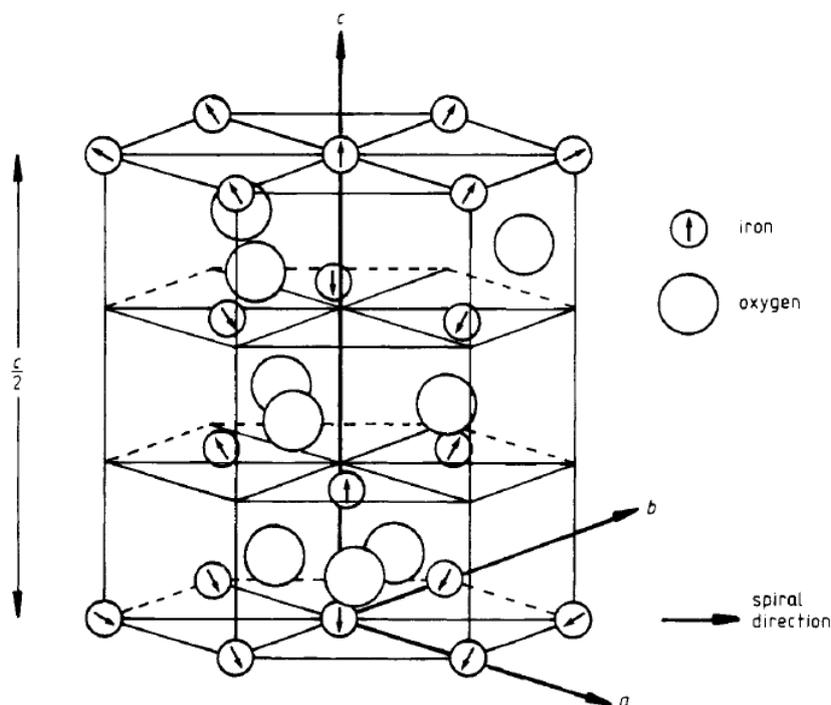


図 4.4 鉄イオンと酸素イオンのみを表示した BiFeO_3 の格子模式図¹¹⁾。
 図中の矢印は Fe^{3+} の磁気モーメントのらせん構造を表している。

4. 1. 4 本章の目的

そこで本章においては、高圧下で合成した Sm, Co 同時置換 BiFeO_3 バルクセラミックスの構造相転移と磁性の変化について検討した結果を報告する。

常圧下での合成結果については既報があるが、Sm と Co を同時置換した BiFeO_3 について広い温度範囲で常圧での焼成を試みた結果、多量の不純物相を含む試料しか得られていなかった¹⁰²⁾。他方、本章の研究において 4 GPa という高圧環境で一連の合成を実施したところ、所望の Co 置換率において高純度試料を得ることが可能となった。議論のために、Sm 置換量はゼロと 10% に固定して Co 置換量を変化させた。これら試料の組成および温度に対する構造相転移と室温での磁性を調査した。

4. 2 実験方法

$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.60$) および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$) 組成で示される目的物セラミックスの合成原料には Bi_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 (いずれもレアメタリック社製、純度 99.9% 試薬) を用いた。 Bi_2O_3 は水酸基や炭酸基の影響を取り除くために、 300°C で一晩乾燥させたものを使用した。同様に Sm_2O_3 は、 1000°C で一晩熱処理したものを使用した。化学量論比の原料を乳鉢で良く混合した後、直径 3.6mm で高さ 5mm の金カプセルに封入し、立方体アンビル型高压合成装置を用いて 3GPa (BiFeO_3 のみ) または 4GPa の圧力下で、 1000°C ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 組成) または 850°C (Sm 置換組成) の熱処理を 30 分間行って、所望のバルク試料を得た。また、 Co の酸化を促進する目的で、 10mg の KClO_4 試薬をカプセルの上下に各々配置した。

室温および -150°C から 450°C まで温度を制御した状態での粉末 XRD パターンは、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (ブルカー D8 Advance、 2θ レンジ: $5^\circ \sim 80^\circ$ 、ステップ幅: 0.02° 、計数時間: 0.5 秒/ステップ) により測定した。

更に結晶相の特定と結晶構造解析の目的で、SPring-8 放射光施設の BL02B2 ビームラインに備え付けの大型デバイ・シェラーカメラを用いて 25°C から 650°C の温度範囲で放射光 XRD (SXRD) パターンを取得した。偏向磁石からの入射ビームの波長は、 $\lambda = \text{約 } 0.42 \text{ \AA}$ に単色化して用いた (各測定における入射ビームの波長は実験結果の項に記載した)。SXRD パターンはステップ間隔 0.01° でイメージングプレート上に記録した。リートベルト解析による結晶構造の精密化にはソフトウェア RIETAN-FP⁹¹⁾を用いた。

室温における磁化測定は SQUID 磁束計 (Quantum Design MPMS XL) を用いて、 $+50\text{ kOe}$ から -50 kOe まで、および、 -50 kOe から $+50\text{ kOe}$ まで外部磁場を掃引して測定を実施した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の組成および温度による相転移挙動

$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.60$) および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$) の室温における粉末 XRD パターンの組成依存性を図 4.5(a) および (b) に示す。

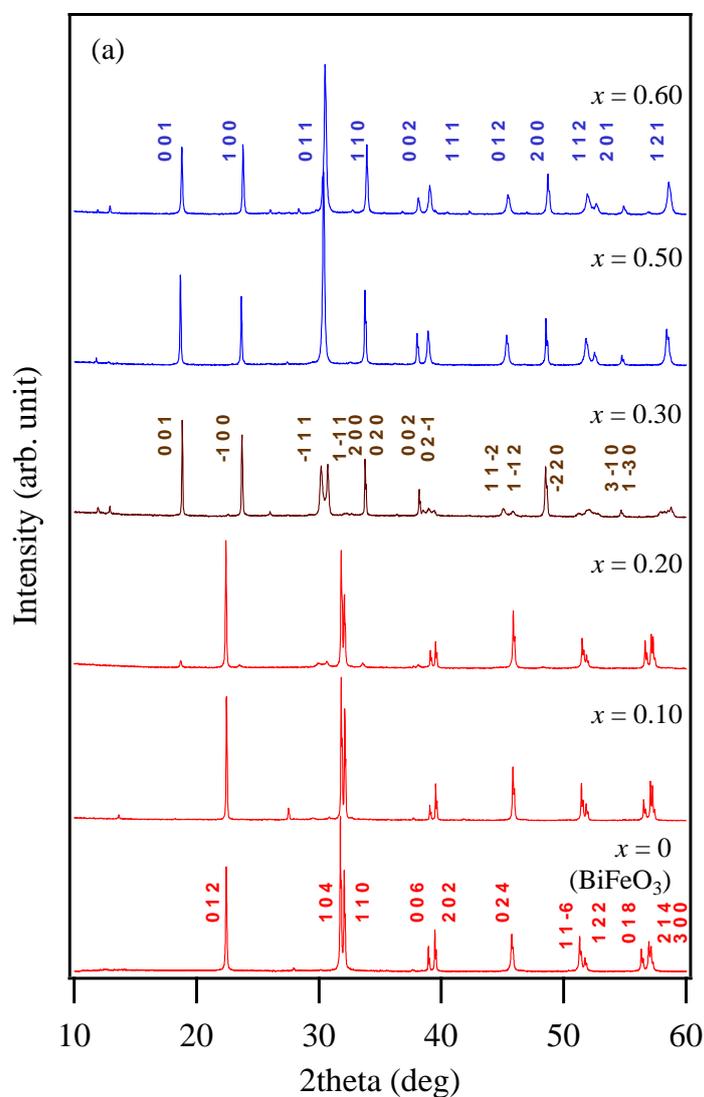


図 4.5 (a) 室温における $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の粉末 X 線回折パターン。
 BiFeO_3 型相 (赤) は六方晶の指数を表示。

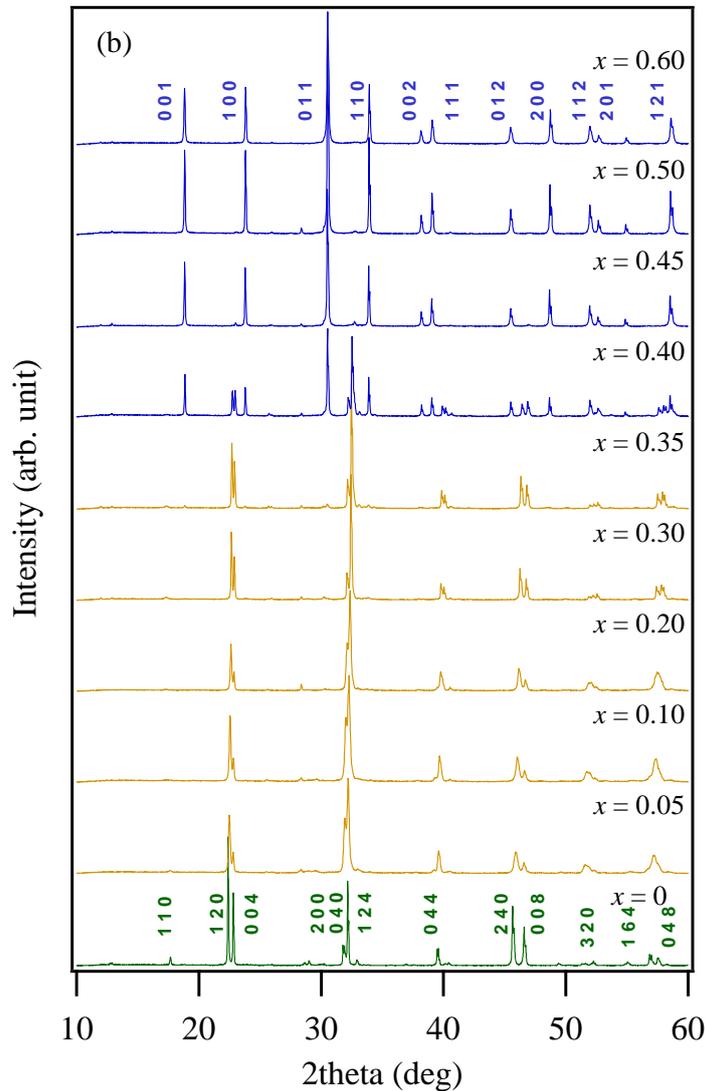


図 4.5 (b) 室温における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の粉末 X 線回折パターン。

図 4.5(a)によると、Sm 無置換の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 試料では既報の通り Co 比率が大きくなるにつれて、菱面体晶 BiFeO_3 型構造 ($0 \leq x \leq 0.20$) から MPB 領域と考えられる単斜晶構造 ($x = 0.30$) を経て、最終的に正方晶 BiCoO_3 型構造 ($0.50 \leq x \leq 0.60$) に構造相転移する様子が観測された^{67, 68)}。

一方、図 4.5(b)によると、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($x = 0$) は第 3 章の研究で示した通り、 $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の格子を有する反強誘電性の PbZrO_3 型斜方晶構造(空間群 $Pnam$) であった。しかし、Sm 置換に加えて B サイトの Fe の一部を Co で置換すると ($\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $0.05 \leq x \leq 0.35$)、主相は同じく PbZrO_3 型構造であるものの副次相として強誘電性の BiFeO_3 型構造に相当する構造が混在していることが後述するリートベルト解析によって明らかとなった。すなわち、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の

菱面体晶相は、Sm 置換によって構造変化することが分かった。

それと対比して、Co リッチ試料 ($0.45 \leq x \leq 0.60$) の場合は Sm 置換をしても、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ と同じ BiCoO_3 型構造のまま変化が無かった。これらの中間にあたる組成相境界 ($x = 0.40$) においては、 PbZrO_3 型構造と BiCoO_3 型構造が共存しており、Sm 置換系における単斜晶 Cm 構造は観測されなかった。すなわち、Sm 置換によって $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の室温における MPB 組成域が消失したことになる。混合相試料に含まれる各結晶相の構造をより明確に特定するために、室温で測定した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の SXR D パターンについてリートベルト解析を実施した。図 4.6 に示すように、既報にある Mn 置換 BiFeO_3 の構造¹⁰¹⁾を参考にして空間群 $Pnam$ の PbZrO_3 型相 (モル分率 67%) と空間群 $R3c$ の BiFeO_3 型相 (モル分率 33%) の二元系混合相を仮定したところ、良好に SXR D パターンをフィッティングすることができた。

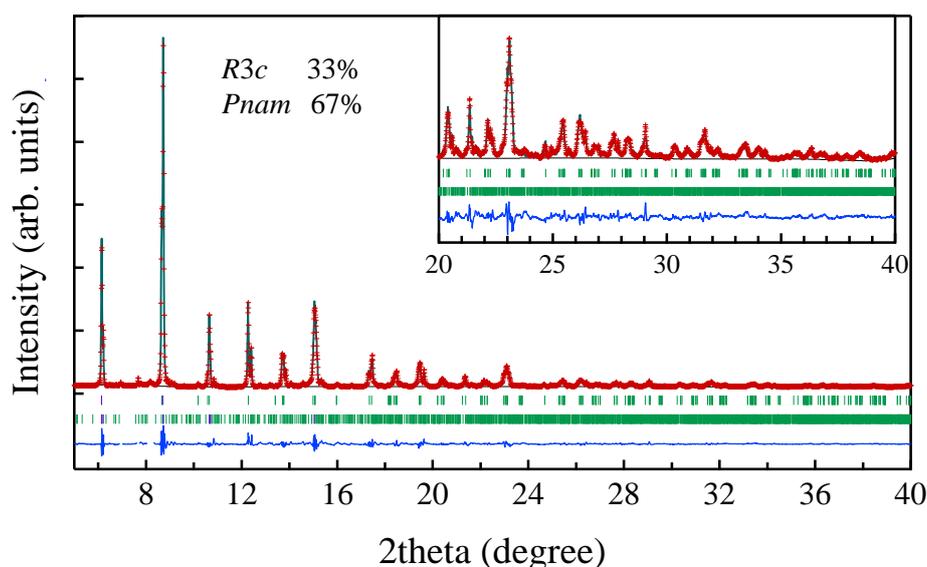


図 4.6 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の室温で測定した放射光粉末 X 線回折パターン (+) および計算回折パターン (実線)、実測と計算の差分 (最下段)、計算から求められたピーク位置 (中段上 : $R3c$ 相、中段下 : $Pnam$ 相)。波長 $\lambda = 0.41918 \text{ \AA}$ 。

図 4.7 に精密化した $Pnam$ 構造を示し、表 4.1 に構造パラメータをまとめて示す。データの精密化においては、酸素サイトにおける等方性原子変位パラメータを $B = 1$ に固定した。主相である $Pnam$ 相の格子定数は、 $a = 5.5280(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 11.1335(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 15.5243(6) \text{ \AA}$ であり、いずれも第 3 章に示した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の $Pnam$ 相の格子より小さかったが、これは Co イオンによる B サイト置換によ

るものと考えられる。また、副次相に含まれる $R3c$ 相の格子定数は、 $a = 5.5354(1)$ Å、 $c = 13.6585(3)$ Å であり、やはり無置換の BiFeO_3 より収縮していることが分かった。

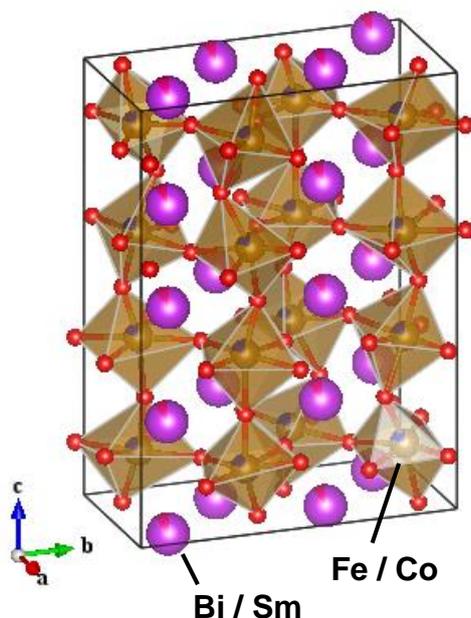


図 4.7 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の $Pnam$ 相の精密化結晶構造

表 4.1 室温で測定した SXR D パターンのリートベルト精密化による $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の構造パラメータ

Phase	Model	Cell (Å)	Atom	Wyck	x	y	z	B	R factors (%)
67%	$Pnam$	$a = 5.5280(4)$ $b = 11.1335(6)$ $c = 15.5243(6)$	Bi/Sm1	8d	0.2437(11)	0.8704(9)	0.0091(2)	1.22(2)	$R_{wp} = 6.370$ $R_B = 2.249$
			Bi/Sm2	4c	0.2699(28)	0.3766(11)	0.25	1.22(2)	
			Bi/Sm3	4c	0.2127(24)	0.8791(11)	0.25	1.22(2)	
			Fe1/Co1	8d	0.2197(42)	0.6147(26)	0.1272(13)	0.49(7)	
			Fe2/Co2	8d	0.2486(64)	0.6263(33)	0.6190(13)	0.49(7)	
			O1	8d	0.2772(146)	0.5811(54)	0.9959(11)	1	
			O2	4c	0.8118(257)	0.3642(123)	0.25	1	
			O3	8d	0.4455(155)	0.9854(91)	0.1439(63)	1	
			O4	8d	0.5421(130)	0.5357(41)	0.1299(73)	1	
			O5	4c	0.3016(238)	0.6920(62)	0.25	1	
O6	8d	0.0370(132)	0.7872(43)	0.6162(70)	1				
O7	8d	0.9263(115)	0.7360(71)	0.1045(53)	1				
33%	$R3c$	$a = 5.5354(1)$ $c = 13.6585(3)$	Bi/Sm	6a	0	0	0	1.22(2)	$R_B = 1.953$
			Fe	6a	0	0	0.2219(7)	0.49(7)	
			O	18b	0.4500(66)	0.0034(50)	0.9643(17)	1	

同様に $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ の SXRD パターン（室温測定）についてリートベルト解析を実施した。図 4.8 に示すように、空間群 $Pnam$ の PbZrO_3 型相（モル分率 90%）と空間群 $R3c$ の BiFeO_3 型相（モル分率 10%）の二元系混合相を仮定したところ、良好に SXRD パターンをフィッティングすることができた ($R_{wp} = 6.508\%$)。すなわち、Co 置換率が高くなるにつれて強誘電性 $R3c$ 相は、より不安定になり反強誘電性 $Pnam$ 相の割合が大きくなることが分かった。

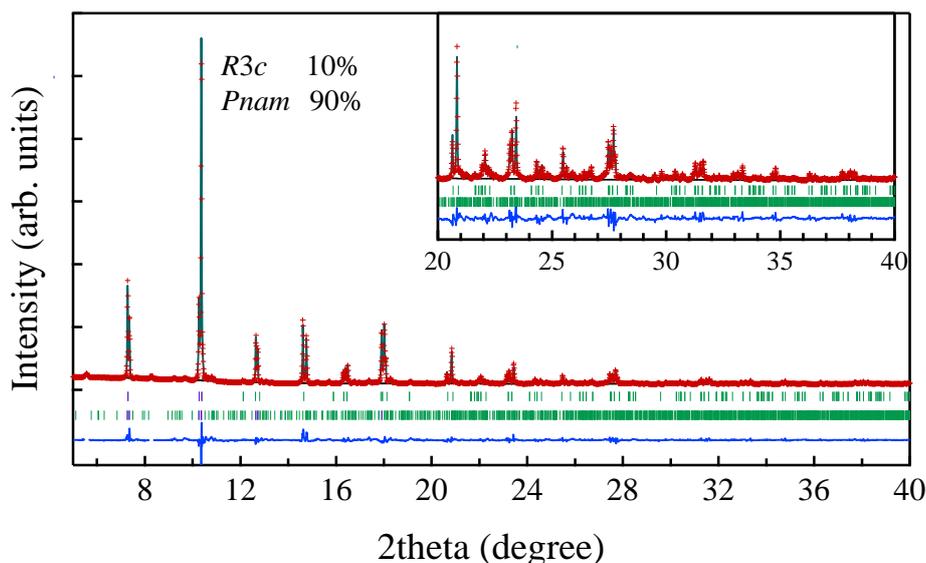


図 4.8 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ の室温で測定した放射光粉末 X 線回折パターン (+) および計算回折パターン（実線）、実測と計算の差分（最下段）、計算から求められたピーク位置（中段上： $R3c$ 相、中段下： $Pnam$ 相）。波長 $\lambda = 0.41918 \text{ \AA}$ 。

$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の SXRD データ ($x = 0, 0.20, 0.30$) と実験室 XRD データ ($x = 0.45, 0.50, 0.60$) をリートベルト精密化して得た格子定数を、同様にして求めた c/a 比（正方晶相のみ）と単位格子体積と合わせて図 4.9 ならびに表 4.2 に示す。エラーバーはいずれも、対応するマーカーに隠れている。また比較のために PbZrO_3 型構造と BiFeO_3 型構造の格子定数は擬立方晶のペロブスカイト単位格子に換算している。 $x = 0.20$ および 0.30 については PbZrO_3 型構造と BiFeO_3 型構造が共存しているので両方の構造のデータを併記している。図 4.9 および表 4.2 にあるように Co の置換率を意味する x 値が大きくなると、 PbZrO_3 型相と BiFeO_3 型相の格子定数は小さくなり、正方晶相の c/a 比は大きくなった。この傾向は図 4.2 に示した Sm 無置換の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の菱面体晶相 ($x \leq 0.20$) および正方晶相 ($x \geq 0.40$) と同じである⁶⁷⁾。この実験結果で注目すべき点は、Bi イオ

ンを **Sm** 置換しても格子定数や c/a 比にほとんど影響していないということである。これは、 PbTiO_3 の **Pb** イオンを **Sr** 置換した場合に c/a 比が置換量に応じて小さくなるという実験結果とは異なる挙動と言える¹⁰³⁾。

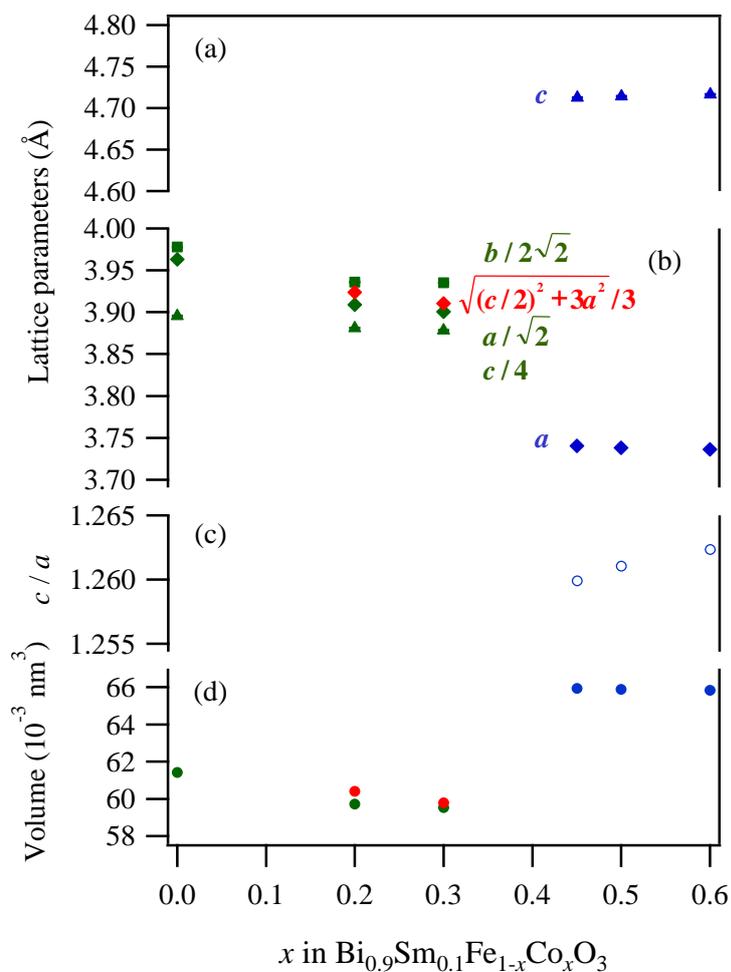


図 4.9 室温における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の格子定数、 c/a 比、単位格子体積の組成依存性。赤マーカーは BiFeO_3 型構造、緑マーカーは PbZrO_3 類似構造、青マーカーは BiCoO_3 型構造を示している。

表 4.2 室温における $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の格子定数、 c/a 比、単位格子体積の組成依存性。

Co ratio, x	Symmetry	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Cubic perovskite unit cell volume (Å ³)
0	<i>Pnam</i>	5.6048(2)	11.2517(4)	15.5824(6)	—	61.418(7)
0.20	<i>Pnam</i> 67%	5.5281(2)	11.1327(3)	15.5243(3)	—	59.713(5)
	<i>R3c</i> 33%	5.5354(1)	—	13.6585(3)	—	60.409(4)
0.30	<i>Pnam</i> 90%	5.5161(1)	11.1308(2)	15.5132(2)	—	59.530(3)
	<i>R3c</i> 10%	5.5591(10)	—	13.4029(18)	—	59.793(30)
0.45	<i>P4mm</i>	3.7405(1)	—	4.7127(1)	1.25990(1)	65.938(3)
0.50	<i>P4mm</i>	3.7383(1)	—	4.7141(1)	1.26105(1)	65.878(3)
0.60	<i>P4mm</i>	3.7362(1)	—	4.7164(1)	1.26235(1)	65.835(4)

図 4.10 は、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.60$) 試料について最低温度 $-150\text{ }^\circ\text{C}$ から最高温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱しながら測定した実験室 XRD パターンである。これらのパターンの変化から $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 組成系の Co 置換率および温度に対する相転移の概要を把握することができる。例えば、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ の試料について述べると、室温での反強誘電性 PbZrO_3 型構造と強誘電性 BiFeO_3 型構造の混合相は、 $-150\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却しても相変化を示さなかったが、逆に昇温すると常誘電性 GdFeO_3 型構造に相転移し、その相転移温度は Co 置換率が高まるにつれて上昇した。

実験室 XRD 測定の特長は、試料を合成するたびに測定を実施でき、低温 ~ 高温まで同一試料で測定できることである。一方、懸念点として、 $\text{K}\alpha_1$ 線と $\text{K}\alpha_2$ 線が回折パターンに重畳することや選択配向のために正確な結晶構造を判断できないことと、減圧環境で測定していることによる酸素欠損のおそれの 2 点が挙げられる。実際に図 4.10 の(d) ~ (h)の高温相には立方晶ライクな結晶相が存在する。これらは酸素欠損によるものと考えており、これを検証するために合成直後の粉末試料について窒素雰囲気中で示差熱-熱重量 (TG-DTA) 同時測定を実施したところ、該当の温度領域で質量減少が観測された。そこで、より正確な結晶構造を把握するために代表的な組成試料について SXRD 加熱測定を実施した。その結果を図 4.11 に示す。

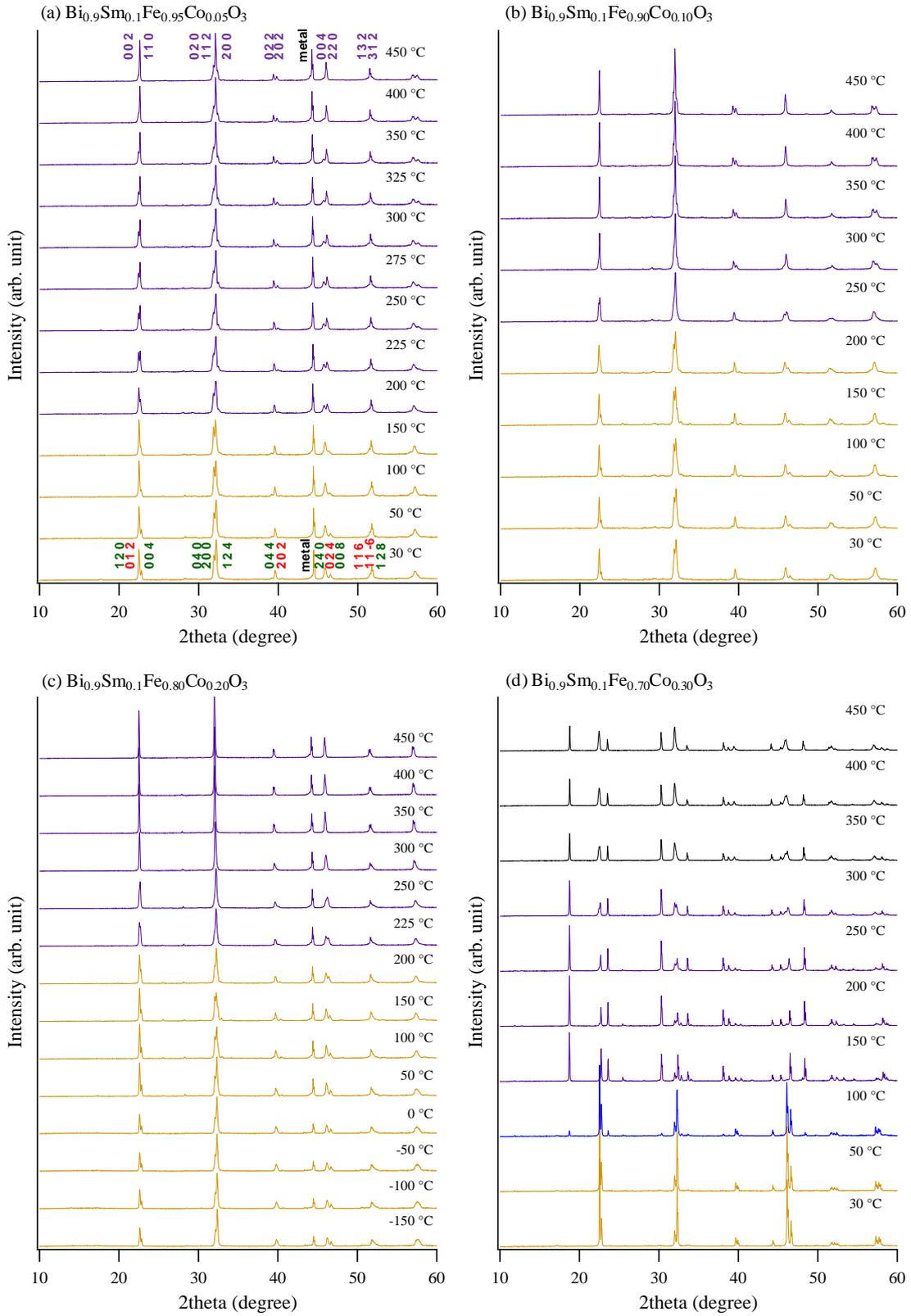


図 4.10 (a) ~ (d) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の粉末 X 線回折パターンの温度依存性。

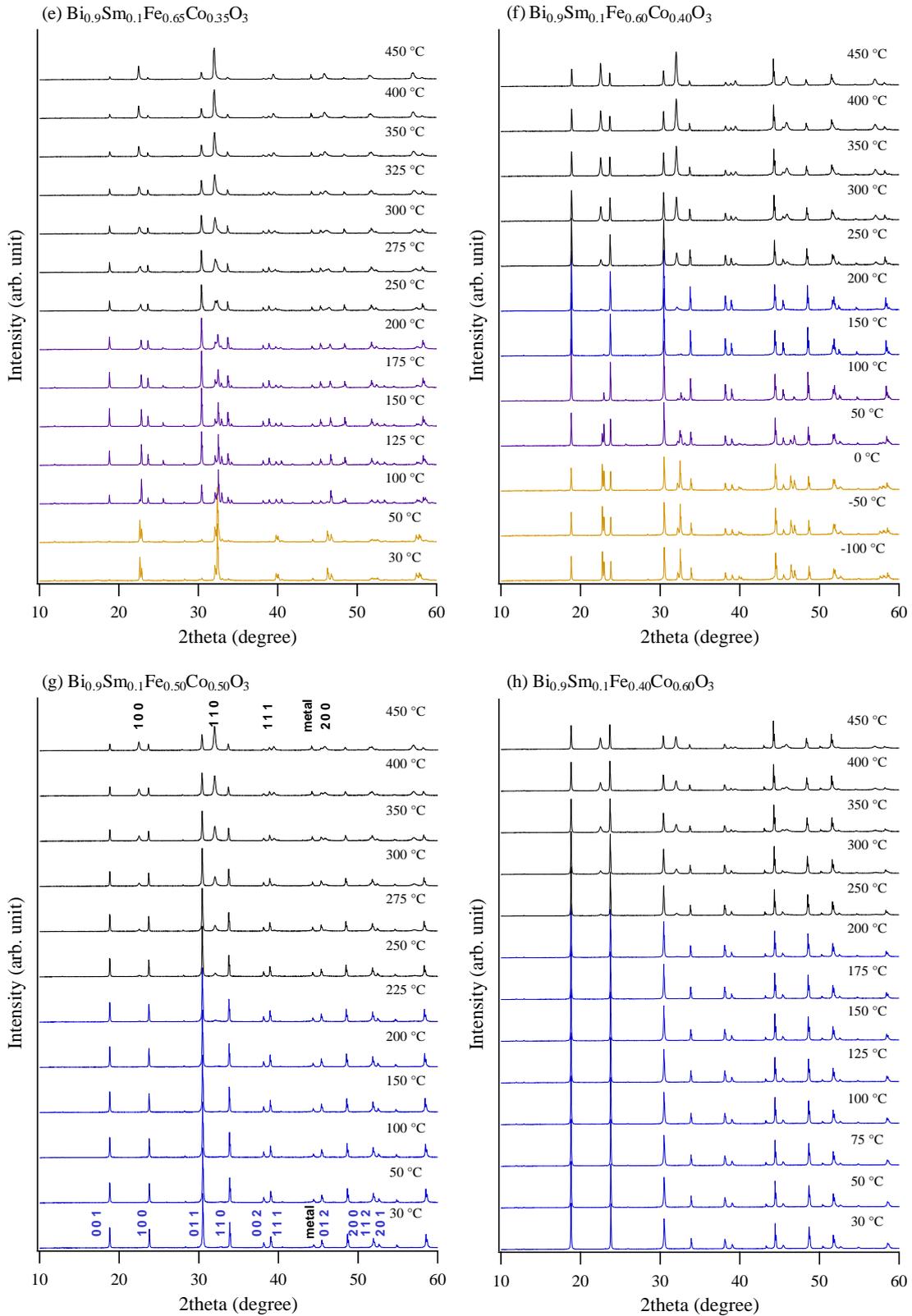


図 4.10 (e) ~ (h) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の粉末 X 線回折パターンの温度依存性。

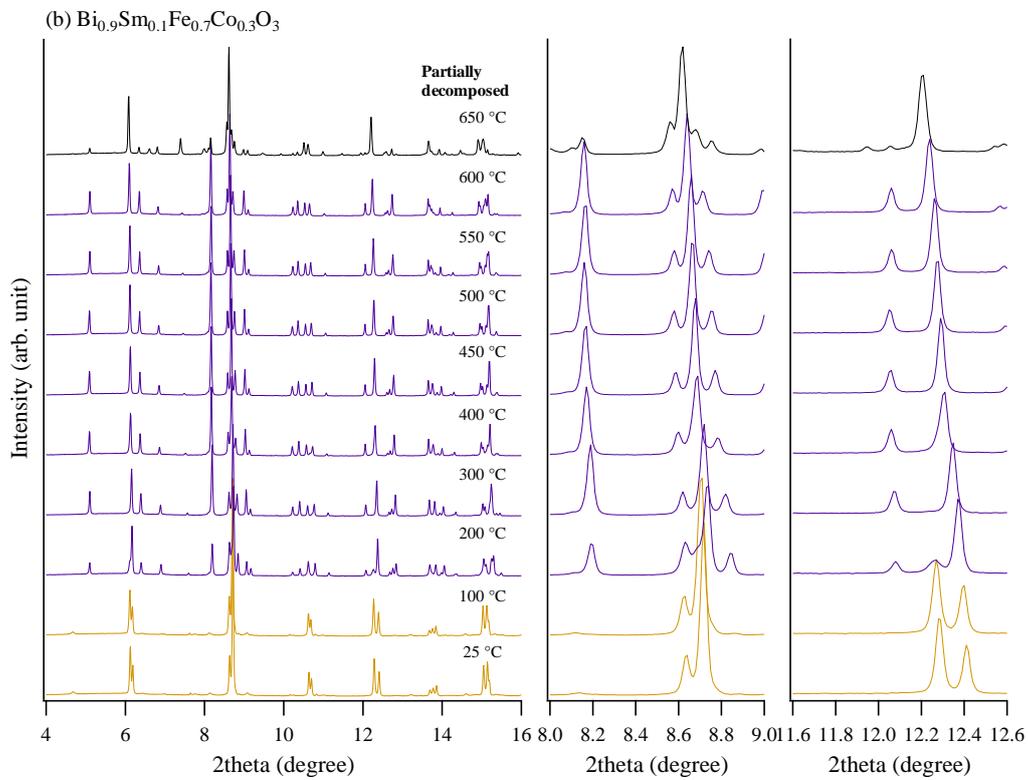
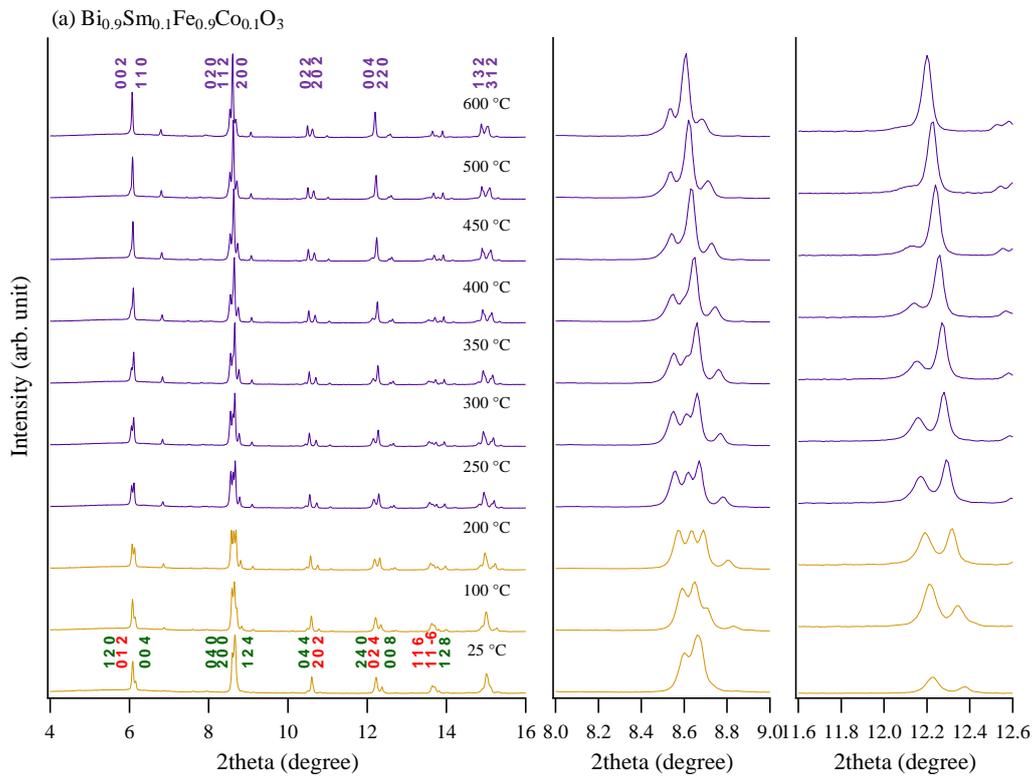


図 4.11 (a) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 、(b) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ の各温度における放射光 XRD パターン。波長 $\lambda = 0.42006 \text{ \AA}$ 。

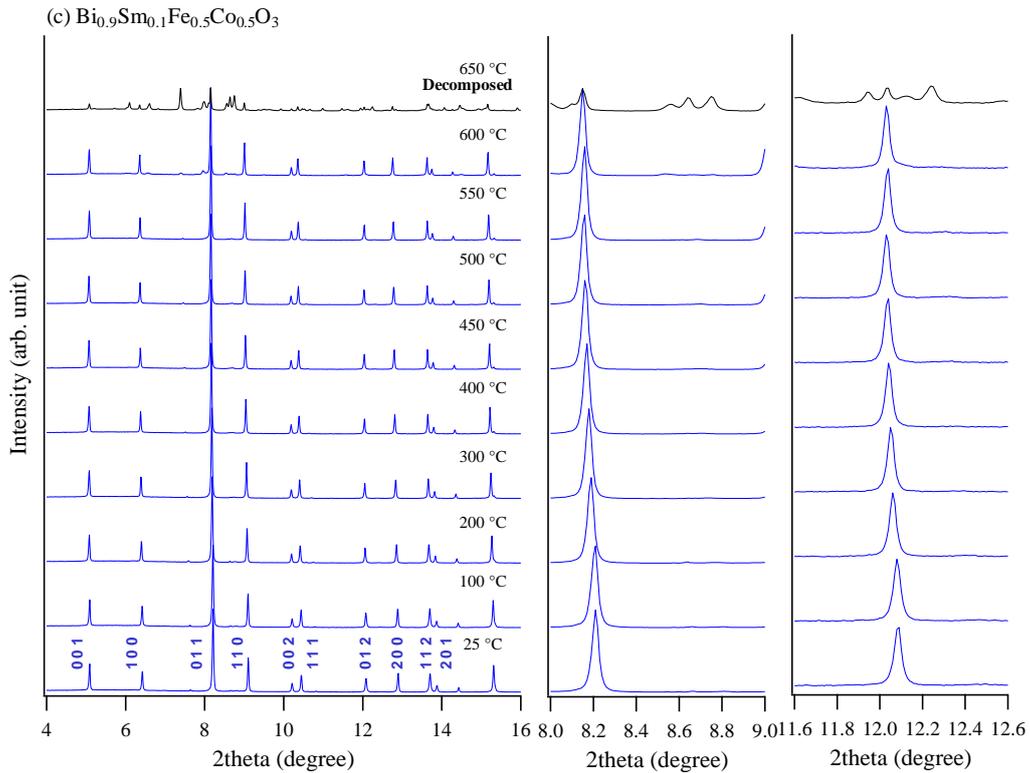


図 4.11 (c) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の各温度における放射光 XRD パターン。
波長 $\lambda = 0.42006 \text{ \AA}$ 。

図 4.11 は $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10, 0.30, 0.50$) 試料について室温から最高 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱しながら測定した SXR D パターンである。第 3 章の研究において、 $x = 0$ 試料の室温相は PbZrO_3 型構造であり、加熱によって強誘電性の BiFeO_3 型構造に変化して最終的に GdFeO_3 型構造に変わることが分かっている。これと比較して、本検討の $x = 0.10$ 試料 (図 4.11(a)) ではいずれの測定温度においても強誘電性の BiFeO_3 型構造が単相として存在することはなく、室温では反強誘電性の PbZrO_3 型構造と BiFeO_3 型構造が共存していた。この試料を加熱すると $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 近傍で GdFeO_3 型構造が出現し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下においては PbZrO_3 型構造と共存していた。この斜方晶 GdFeO_3 型構造は、第 3 章でも述べたように一般式 BiMO_3 ($M: 3d$ 遷移金属) で示される酸化物の高温域または高圧下で出現する常誘電相に特有の構造として知られている⁹²⁾。

他方、 $x = 0.50$ 試料 (図 4.11(c)) の SXR D パターンにおいては常圧の空気雰囲気密封した系で測定していることから実験室 XRD で見られたような酸素欠損由来の立方晶ライク構造は観測されなかった。すなわち、分解温度である $650 \text{ }^\circ\text{C}$

以下では正方晶 BiCoO_3 型構造のみが単相で存在していた。また、これらの中には $x = 0.30$ 試料 (図 4.11(b)) では、正方晶 BiCoO_3 型構造が 200°C 近傍で出現し、 GdFeO_3 型構造と共存していた。

正方晶 BiCoO_3 型構造への Sm 置換の影響を調査するために、 $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 試料および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 試料の室温における SXR D パターンについてリートベルト解析を実施した。図 4.12 ならびに表 4.3 に示すように、いずれのパターンも大きな c/a 比歪み ($\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の $c/a = 1.2614(1)$ 、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の $c/a = 1.2612(1)$) を有する極性の $P4mm$ モデルで良好にフィッティングすることができた。表 4.3 に示した原子座標に基づいて点電荷モデルを仮定して自発電極の大きさを計算したところ、 $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ については $128 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ については $122 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。すなわち、 BiCoO_3 型正方晶構造に対する Sm 置換の影響はごく小さい。

また、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 試料の高温領域で測定した SXR D パターン (図 4.11(c)) についても同様にリートベルト解析を実施し、表 4.4 と図 4.13 に示すように、格子定数と c/a 比を求めた。正方晶構造の試料を加熱すると、 a 軸長が熱膨張するのに対して c 軸長の変化が小さく、その結果として c/a 比が小さくなっていくことが分かった。

表 4.3 室温で測定した SXR D パターンのリートベルト精密化による $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の構造パラメータ

Sm	Cell (Å)	Atom	Wyck	x	y	z	B	R factors (%)
0%	$a = 3.7403(1)$	Bi	1a	0	0	0	0.88(2)	$R_{\text{wp}} = 6.158$
	$c = 4.7179(1)$	Fe/Co	1b	0.5	0.5	0.5730(6)	0.73(6)	$R_{\text{B}} = 1.333$
		O1	1b	0.5	0.5	0.2018(26)	1.61(20)	
		O2	2c	0.5	0	0.7345(19)	1.61(20)	
10%	$a = 3.7432(1)$	Bi/Sm	1a	0	0	0	0.96(2)	$R_{\text{wp}} = 4.620$
	$c = 4.7207(1)$	Fe/Co	1b	0.5	0.5	0.5747(5)	0.45(5)	$R_{\text{B}} = 2.553$
		O1	1b	0.5	0.5	0.1858(23)	1.19(17)	
		O2	2c	0.5	0	0.7297(16)	1.19(17)	

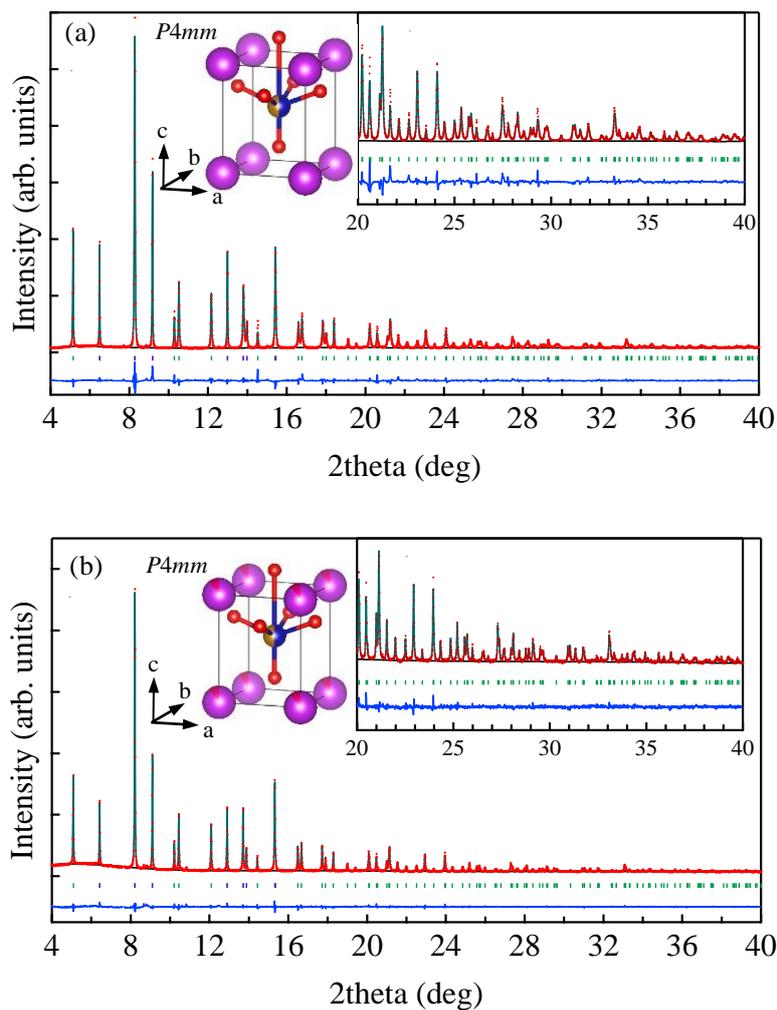


図 4.12 (a) $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ および (b) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の室温で測定した放射光粉末 X 線回折パターン (+) および計算回折パターン (実線)、実測と計算の差分 (最下段)、計算から求められたピーク位置 (中段)。波長 $\lambda =$ (a) 0.42274 \AA 、(b) 0.42006 \AA 。

表 4.4 空間群 $P4mm$ 単相を仮定した場合の $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の格子定数、 c/a 比の温度依存性。 R 因子は各温度の SXRD パターンにおけるリートベルト精密化より得られたものである。

Temperature (°C)	a , Å	c , Å	c/a	R_{wp} (%)	R_B (%)
25	3.7432(1)	4.7207(1)	1.2611(1)	4.620	2.553
100	3.7464(1)	4.7215(1)	1.2603(1)	4.596	2.744
200	3.7551(1)	4.7276(1)	1.2590(1)	4.497	2.840
300	3.7612(1)	4.7301(1)	1.2576(1)	4.255	3.163
400	3.7678(1)	4.7320(1)	1.2559(1)	4.261	3.220
450	3.7719(1)	4.7330(1)	1.2548(1)	4.279	2.660
500	3.7758(1)	4.7337(1)	1.2537(1)	4.319	2.786
550	3.7783(1)	4.7302(1)	1.2519(1)	4.184	2.967
600	3.7832(1)	4.7306(1)	1.2504(1)	6.678	6.897
650			Decomposed		

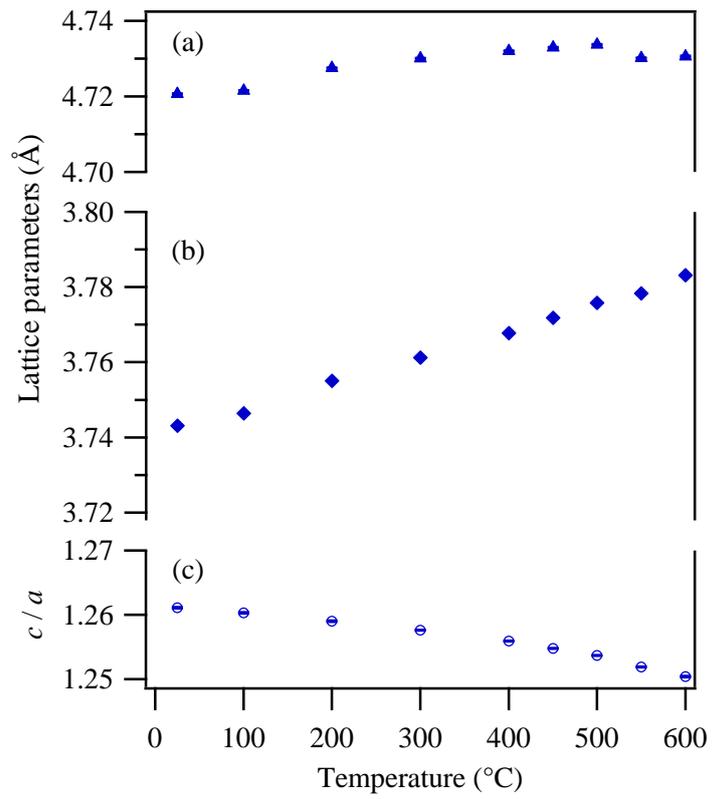


図 4.13 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ の格子定数、 c/a 比の温度依存性。

これらの実験室 XRD および SXR D の結果を基に、図 4.14 に示す仮の状態図を作製した。図 4.14 の内挿図は比較用の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系状態図である。図 4.14 の状態図における室温相は、高圧合成によりクエンチされた高圧相である。この高圧相を加熱すると、一部が不可逆に常圧相に転移するため全体として混合相を形成し、図のような複雑な状態図となったと考えられる。

$\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ に対して Sm 置換を行うと、 $x=0$ 試料でも見られるように強誘電性 BiFeO_3 型相の T_C は大きく低下する。しかし同時に組成-温度状態図における BiFeO_3 型相の安定領域は大幅に減少してしまった。その結果、Co 置換試料 ($0.05 \leq x \leq 0.35$) の室温相は Sm 無置換体と異なり、 BiFeO_3 型相と反強誘電性 PbZrO_3 型相の混合相となった。一方、Co リッチ組成においては事前の期待に反して、 BiCoO_3 型相が非常に安定であるために Sm 置換による T_C の低下は観測されなかった。更に MPB 領域の単斜晶 Cm 相は消失してしまった。この結果は、 Co^{3+} イオンの高スピン $t_{2g}^4 e_g^2$ 型電子配置による Jahn-Teller 歪みによって BiCoO_3 含有相の正方晶巨大歪みが安定化されているという仮説を支持するものである⁹²⁾。すなわち、A サイトの Bi を Sm で置換しても B サイトカチオンの電子状態には影響しないので、正方晶構造は安定のままであると考えられる。この現象は BiFeO_3 型構造が A サイトの Sm 置換によって不安定化する現象と対照的である。なお、 BiFeO_3 型構造は B サイト置換に対しても鈍感であり、例えば Fe イオンを Al で置換しても構造は変化しない⁴⁶⁾。

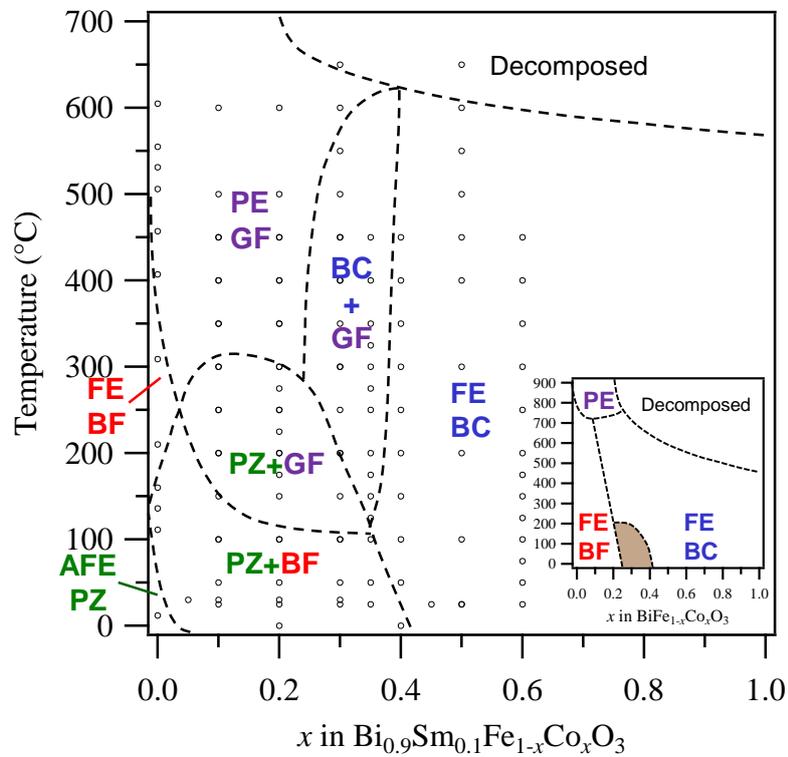


図 4.14 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 材料系の温度-組成状態図。
 図中の FE は強誘電相、AFE は反強誘電相、PE は常誘電相、
 PZ は PbZrO_3 類似相、BF は BiFeO_3 型相、GF は GdFeO_3 型相、
 BC は BiCoO_3 型相であることを示している。
 内挿図は比較用の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系状態図である。

4. 3. 2 BiFe_{1-x}Co_xO₃ および Bi_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO₃ の磁気特性

次に磁気特性に着目して議論を行う。

図 4.15 は室温における(a) BiFe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$) と、(b) Bi_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$) の磁化曲線である。特筆すべき点として、Fe の一部を Co で置換した R3c 強誘電相 (BiFe_{1-x}Co_xO₃ の $x = 0.10, 0.20$) において強磁性的ふるまいが観測された。その自発磁化の大きさは $0.025 \mu_B/\text{f.u.}$ と既報の Mn 置換 BiFeO₃ の値^{99, 101)}と比較しても大きかった。また興味深いことに、その自発磁化の大きさは $x = 0.10$ 試料と $x = 0.20$ 試料で変わらなかった。このことは、強磁性モーメントの起源がフェリ磁性や二重交換機構によるものではなく、BiFeO₃ のサイクロイド状スピン構造が別の構造に変化することでキャンントした弱強磁性が発生したことを示唆している。図 4.16 にサイクロイド状のスピン構造とコリニア型のスピン構造を模式的に示す。前者の構造では各々のモーメントが打ち消し合っているために全体としての自発磁化は発生しないが、後者の構造ではキャンントによって自発磁化が発生する⁹⁶⁾。実際に図 4.17 に示すように、最近の粉末中性子線回折測定の研究において、BiFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ の室温における磁気構造が BiFeO₃ のサイクロイド状からスピンキャンントによる弱強磁性が期待されるコリニア型の反強磁性構造に変化していることが明らかになっている¹⁰⁴⁾。

その一方で、単斜晶構造試料 ($x = 0.30$) および正方晶構造試料 ($x = 0.50$) については自発磁化が観測されなかった。これらの試料のスピン構造が BiCoO₃ と同じ C 型だと仮定すると、 c 軸方向を向いた磁気モーメントがキャンント角を有さないのは妥当である。

この強磁性を示した組成が強誘電性や圧電性を有していることは薄膜での検討で確認済みであり^{74, 75)}、バルク体の構造解析からも強誘電特性が予測されている。この結果から、Co 置換の菱面体晶 BiFeO₃ はマルチフェロイック材料として有望であると期待される。

他方、PbZrO₃ 型構造である Bi_{0.9}Sm_{0.1}FeO₃ 試料は既報にもあるように Co 置換が無くても自発モーメントを示した^{105, 106)}。この試料は比較的大きな保持力を示し、Co 置換により PbZrO₃ 型相と BiFeO₃ 型相の混合構造 ($0.10 \leq x \leq 0.30$) になっても、この曲線プロファイルは変化しなかった。この現象は、Sm 原子そのものの磁気特性ではなく R3c 構造と Pnam 構造の違いに起因すると考えている。実際に、Sm 置換は正方晶構造の常磁性的ふるまいに何の影響も与えていない。

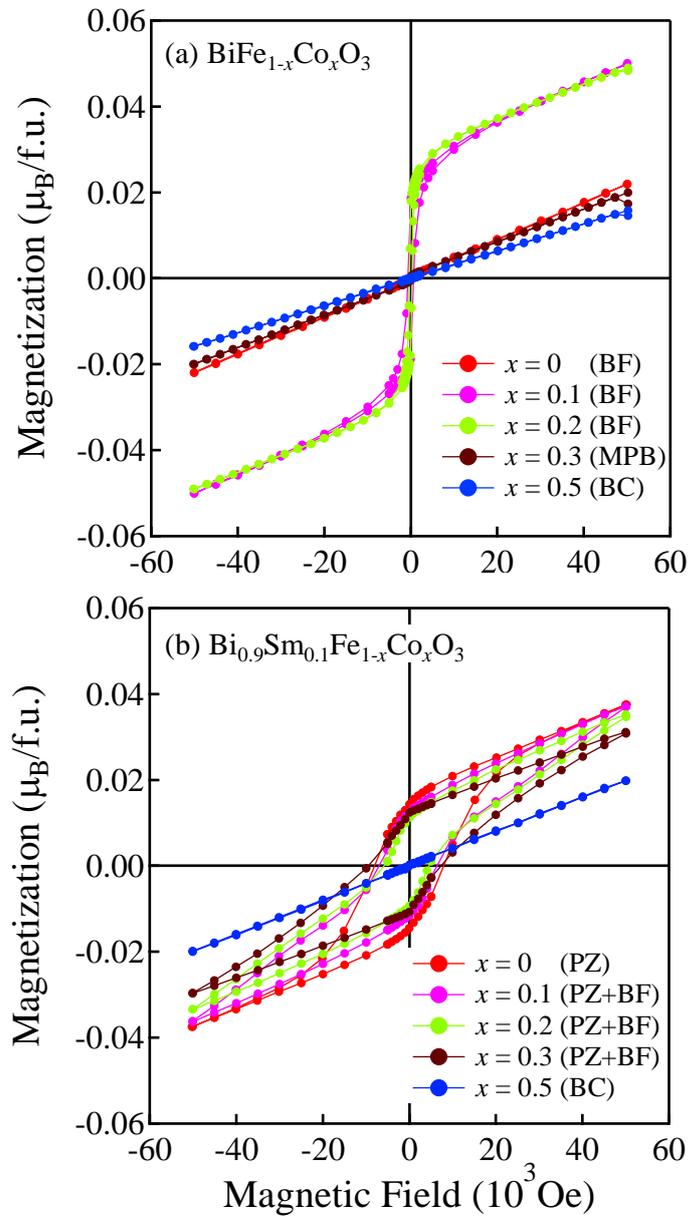


図 4.15 室温における(a) $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$) と、(b) $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$) の磁化—磁場 ($M-H$) 曲線。BF、BC、PZ および MPB の略号は各試料の結晶構造が BiFeO_3 型菱面体晶相、 BiCoO_3 型正方晶相、 PbZrO_3 類似斜方晶相、相境界における単斜晶相であることを示している。

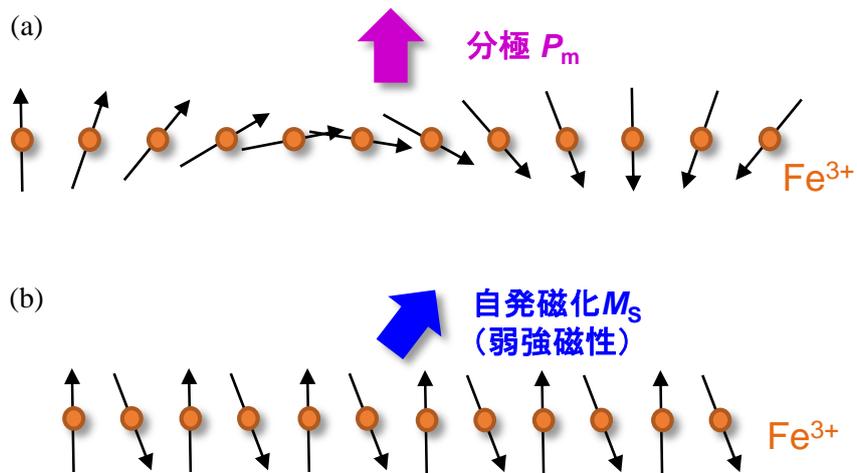


図 4.16 Fe^{3+} イオンの磁気秩序を示す模式図
 (a) サイクロイド状スピン構造、(b) 傾角したコリニア型スピン構造

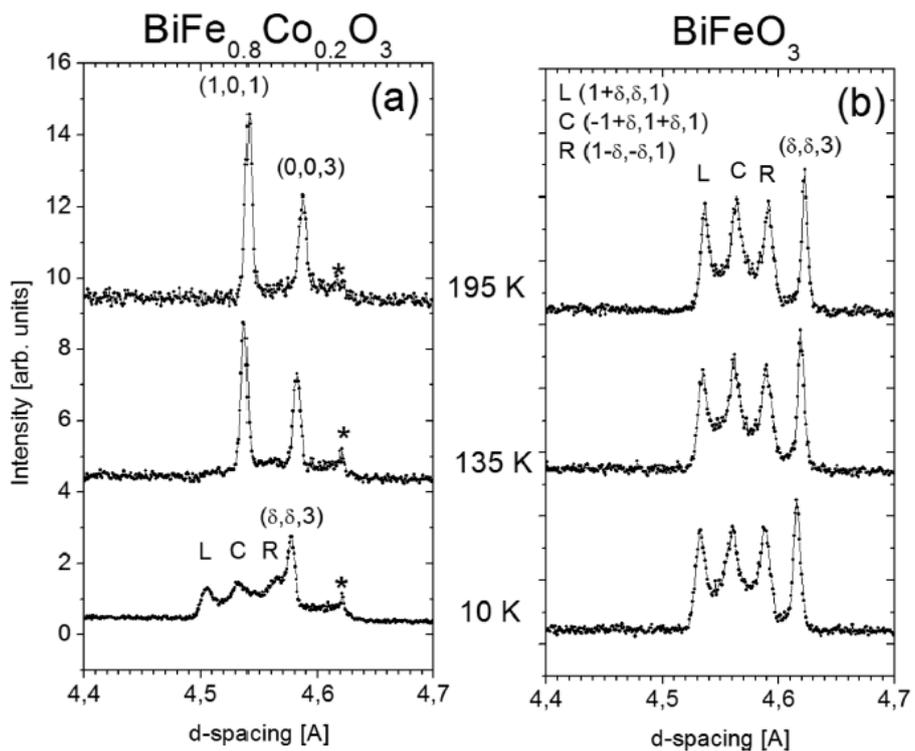


図 4.17 (a) $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 、(b) BiFeO_3 の各温度における中性子回折パターン¹⁰⁴⁾

4. 4 まとめ

高圧合成法により 4 GPa の高圧下において、一般式 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ で表される遷移金属酸化物を合成した。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ は複数の研究機関でこれまでも検討されてきた材料系であるが、強誘電性キュリー温度 T_C が高すぎると言う課題があった。

この $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の強い共有結合性の要因である Bi サイトを希土類金属の Sm で 10% 置換すると、 $x \leq 0.35$ の Fe リッチ組成においては強誘電性 BiFeO_3 型構造が不安定化して、室温での主相が反強誘電性の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 超格子を有する PbZrO_3 類似構造となることが分かった。この反強誘電性構造は約 300 °C 以上で常誘電性構造に転移するので T_C は PZT 並みに低下していると言える。また、第 3 章の研究においてこの反強誘電性構造は一定以上の電圧印加により強誘電相に転移することで圧電性を示したので、この Sm、Co 同時置換材料は BaTiO_3 系材料より高い T_C を有する新圧電材料系としての可能性を有する。ただし、Co イオンの価数不安定性に起因する電気絶縁性の低さを解決する必要がある。一方、 $x \geq 0.40$ の Co リッチ組成においては Sm 置換の有無に関わらず室温の安定相は強誘電性の BiCoO_3 型正方晶構造のままであり、 T_C の低下も見られなかった。

圧電用途以外の本材料への興味としてマルチフェロイック特性がある。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 試料 ($x = 0.10, 0.20$) について磁性を調査したところ、 $0.025 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度の自発磁気モーメントが観測された。これは、ベース材料である BiFeO_3 のスピン構造がらせん状の反強磁性状態から変化して弱強磁性となったことを指し示している。よって、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 材料は室温で強誘電性と磁性をあわせ持つことになり、新しいマルチフェロイック化合物として今後の研究開発対象として有望である。

第5章

総括

本研究では、新規な非鉛系圧電体材料の候補物質としてビスマス系ペロブスカイト型金属酸化物を合成し、その結晶構造と物性を評価した。本研究のアウトラインを図 5.1 に示す（図 1.19 の再掲）。



図 5.1 本研究のアウトライン

組成検討のベース材料には、先行報告例が多く物性の良く知られている強誘電性 BiFeO_3 を選択した。 BiFeO_3 は、常誘電相への転移温度 ($T_C = 850^\circ\text{C}$) が非常に高く、広い温度領域で安定して菱面体晶構造を取る。この A サイトに相対的にイオン半径が小さく、 $6s^2$ 孤立電子対を持たない Sm^{3+} を部分的に置換し、B サイトに高スピン配置での Jahn-Teller 効果の影響を期待できる Co^{3+} を部分的に置換した材料を研究対象とした。高圧下でセラミックスを焼結することにより、二次相が少なく結晶化度の高い構造解析に適した試料の獲得を目指した。

第一に $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 固溶体 ($0 \leq x \leq 0.50$) を 4 GPa の高圧下で合成し、組成および温度に対する結晶構造の変化を調査した。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ は、薄膜系の研究において相境界での圧電応答の極大が見られているが、その精確な結晶構造は知られていなかった。今回のセラミックス系での研究により、Sm 置換率 x が $0.10 \leq x \leq 0.12$ である試料の室温での結晶構造は、ベースの強誘電性 BiFeO_3 から相転移して反強誘電性 PbZrO_3 類似の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 構造 (空間群 $Pnam$) となって

いることが分かった。この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ の反強誘電性 PbZrO_3 類似構造は、 160°C 以上で強誘電性 BiFeO_3 型構造へ、更に 500°C 以上で常誘電性 GdFeO_3 型構造へ変化し、反強誘電—強誘電—常誘電逐次相転移を示すことが初めて見出された。この反強誘電性 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ のバルク試料を相転移温度以下で分極処理すると圧電応答を示すようになり、同時に強誘電性の結晶構造に変化したことから、外部電場による反強誘電—強誘電相転移の存在が明らかとなった。その他の置換率の試料についても組成および温度に対する構造の変化を調査し、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 組成系の状態図を作成した。これにより、Sm 置換による BiFeO_3 の T_C の低下効果を確認した。

第二に、4 GPa の高圧下で一般式 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.60$) および $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.60$) で表される固溶体を合成し、Sm 置換による結晶構造の変化を調査した。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ には、 T_C が高すぎると言う課題があった。室温において $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系は、 $x=0$ で菱面体晶相、 $x=1$ で正方晶相が安定相となり、 $x=0.3$ 付近に単斜晶相の組成相境界 (MPB) を有する。ここに Sm を 10% 置換すると、 $x \leq 0.35$ の Fe リッチ組成においては強誘電性 BiFeO_3 型構造が不安定化して、室温での主相が反強誘電性の $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ 超格子を有する PbZrO_3 類似構造となることが分かった。この反強誘電性構造は約 300°C 以上で常誘電性構造に直接転移し、強誘電相を経由するのは $x=0$ の場合のみであることが分かった。一方、 $x \geq 0.40$ の Co リッチ組成においては Sm 置換の有無に関わらず室温の安定相は強誘電性の BiCoO_3 型正方晶構造のままであり、 T_C の低下は見られなかった。つまり、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の Co 量が少ない時の菱面体晶構造は Bi サイトの置換に敏感であるが、Co イオンによる Jahn-Teller 効果に起因する正方晶構造は Bi サイトの置換に対して鈍感であった。また、合成試料の磁性を調査したところ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.10, 0.20$) と $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$) において自発磁化が観測された。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ および $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の自発磁気モーメントの大きさは $0.025 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度であり、これは、ベース材料である BiFeO_3 のスピン構造がらせん状の反強磁性状態から変化して弱強磁性となったものと思われる。これらの化合物は室温で弱強磁性と強誘電性をあわせ持つことになるので、マルチフェロイック化合物としての今後の検討が期待される。

本研究においては、非鉛系圧電体材料の候補物質として BiFeO_3 の Bi^{3+} を Sm^{3+} 、 Fe^{3+} を Co^{3+} で一部置換したビスマス系ペロブスカイト型金属酸化物を合成し、その構造と諸特性を調査した。ビスマス系ペロブスカイト圧電体の課題は、高すぎる T_C と比較的小さな圧電定数の改善である。A サイトの Sm 置換は T_C を低下させ、更に温度または電場による反強誘電—強誘電相転移を生じさせるため、

圧電定数の向上を期待できることが、本研究の前半（第 3 章）において明らかとなった。また、B サイトを Co 置換すると、菱面体晶相と正方晶相の相境界に単斜晶 MPB 相が観測される^{67,68)}。そこで両者の相乗効果を狙って両サイトの同時置換を本研究の後半（第 4 章）で試みたが、Co 置換率の小さな組成域では Sm 置換の影響が大きすぎて強誘電相の安定領域が消失してしまい、逆に Co 置換率の大きな組成域では Sm 置換による T_C の低下が見られなかったため、圧電体として好適な組成を見出すことはできなかった。しかしながら、本研究より得た知見によると、Co 置換率を少なくする場合は Sm 置換率も小さくし、Co 置換率が大きい場合は Sm 置換率も大きくすることで T_C の低下した強誘電性組成を獲得できる可能性がある。

さらに、第 4 章で Co 置換した菱面体晶相は弱強磁性を有することが明らかとなったので、強誘電性や圧電性との相関が今後の研究課題として注目される。

参考文献

- 1) K. Uchino: 強誘電体デバイス, 第1版, 森北出版 (2005).
- 2) 清水千恵美, 内田文生, 前田憲二, 小林本和, 久保田純, 襟立信二, 室谷正彰: “CSD法によるPZT薄膜作製のための安定溶液の調製”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** (2005) 658–662.
- 3) G. Shirane and S. Hoshino: “On the Phase Transition in Lead Titanate”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **6** (1951) 265–270.
- 4) C. J. Johnson: “Some Dielectric and Electro-Optic Properties of BaTiO₃ Single Crystals”, *Appl. Phys. Lett.*, **7** (1965) 221–223.
- 5) (株)富士セラミックスホームページ, 圧電セラミック テクニカルハンドブック, <http://www.fujicera.co.jp/product/j/01/10.pdf>.
- 6) K. Aizu: “Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals”, *Phys. Rev. B*, **2** (1970) 754–772.
- 7) H. Schmid: “Multi-ferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics*, **162** (1994) 317–338.
- 8) N. A. Hill: “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?”, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6694–6709, and references therein.
- 9) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura: “Magnetic control of ferroelectric polarization”, *Nature*, **426** (2003) 55–58.
- 10) T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura: “Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO₃ and TbMnO₃ compounds”, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 100102(R).
- 11) I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele: “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **15** (1982) 4835–4846.
- 12) 一ノ瀬昇: 圧電セラミックス新技術, 初版, オーム社 (1991).
- 13) B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo: “Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954) 809–810.
- 14) E. Sawaguchi: “Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8** (1953) 615–629.
- 15) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takaka, and M. Sakata: “Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO₃”, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 217601.

- 16) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park: “A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution”, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2059–2061.
- 17) D. I. Woodward, J. Knudsen, and I. M. Reaney: “Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution”, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 104110.
- 18) Z. Wu and R. E. Cohen: “Pressure-Induced Anomalous Phase Transitions and Colossal Enhancement of Piezoelectricity in PbTiO_3 ”, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 037601.
- 19) M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, and Z. Wu: “Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics”, *Nature*, **451** (2008) 545–548.
- 20) H. Fu and R. E. Cohen: “Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics”, *Nature*, **403** (2000) 281–283.
- 21) Y. Kuroiwa, Y. Terado, S. J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, and M. Takata: “High-Energy SR Powder Diffraction Evidence of Multisite Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 7151–7155.
- 22) (株)堀場製作所ホームページ,
<http://www.horiba.com/jp/horiba-advanced-techno/hatwave/leadfree/>
- 23) K. Miura, T. Furuta, H. Funakubo: “Electronic and structural properties of BaTiO_3 : A proposal about the role of Ti 3s and 3p states for ferroelectricity”, *Solid State Commun.*, **150** (2010) 205–208.
- 24) H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, and S. Tsurekawa: “Piezoelectric Properties of BaTiO_3 Ceramics with High Performance Fabricated by Microwave Sintering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 7405–7408.
- 25) T. Karaki, K. Yan, M. Adachi: “Barium Titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 7035–7038.
- 26) W. Liu and X. Ren: “Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics”, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2011) 257602.
- 27) S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and T. Kimura: “Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 7039–7043.
- 28) S. Suzuki, T. Takeda, A. Ando, and H. Takagi: “Ferroelectric phase transition in Sn^{2+} ions doped (Ba, Ca) TiO_3 ceramics”, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 132903.

- 29) Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka: “Piezoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ferroelectric Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 7556–7559.
- 30) I. Fujii, R. Mitsui, K. Nakashima, N. Kumada, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui, and S. Wada: “Structural, Dielectric, and Piezoelectric Properties of Mn-Doped $\text{BaTiO}_3\text{-Bi(Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 09ND07.
- 31) 和田智志: “ナノドメインエンジニアリングによる高性能圧電材料の創成”, *日本結晶学会誌*, **54** (2012) 81–87.
- 32) H. Yabuta, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, M. Kubota, K. Miura, T. Fukui, I. Fujii, and S. Wada: “Microstructure of $\text{BaTiO}_3\text{-Bi(Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ Piezoelectric Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 09LD04.
- 33) 竹中正: “非鉛系圧電セラミックスの開発動向と応用分野”, *セラミックス*, **47** (2012) 826–851, and references therein.
- 34) T. Tou, Y. Hamaguti, Y. Maida, H. Yamamori, K. Takahashi, and Y. Terashima: “Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics and Its Application to Ultrasonic Cleaner”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 07GM03.
- 35) 本多電子 (株) ホームページ,
<http://www.honda-el.co.jp/ceramics/201211010010.html>
- 36) Y. Noguchi, S. Teranishi, M. Suzuki, and M. Miyayama: “Electric-field-induced giant strain in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based single crystals: Influence of high-oxygen-pressure annealing”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 32–36.
- 37) T. Harigai, Y. Tanaka, H. Adachi, and E. Fujii: “Piezoelectric Properties of Lead-Free $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (001) Epitaxial Thin Films around the Morphotropic Phase Boundary”, *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) 111501.
- 38) G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky: “Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ ”, *Phys. Rev.*, **96** (1954) 581–588.
- 39) Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura: “Lead-free piezoceramics”, *Nature*, **432** (2004) 84–87.
- 40) K. Shibata, K. Suenaga, K. Watanabe, F. Horikiri, A. Nomoto, and T. Mishima: “Improvement of Piezoelectric Properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ Films Deposited by Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 041503.
- 41) G. Catalan and J. F. Scott: “Physics and Applications of Bismuth Ferrite”, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 2463–2485, and references therein.
- 42) T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura:

- “Magnetocapacitance effect in multiferroics BiMnO₃”, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 180401(R).
- 43) S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata: “Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO₃ as a ferroelectromagnet”, *Solid State Ionics*, **172** (2004) 557–559.
- 44) A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, and E. Takayama–Muromachi: “Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO₃”, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 798–803.
- 45) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and K. Kato: “High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO₃”, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3733–3737.
- 46) A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama–Muromachi: “High–Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite–like BiAlO₃ and Pyroxene–like BiGaO₃”, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 133–139.
- 47) A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, and E. Takayama–Muromachi: “BiScO₃: Centrosymmetric BiMnO₃–type Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 706–707.
- 48) M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky: “Bi₂ZnTiO₆: A Lead–Free Closed–Shell Polar Perovskite with a Calculated Ionic Polarization of 150 μC cm^{–2}”, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 4987–4989.
- 49) D. D. Khalyavin, A. N. Salak, N. P. Vyshatko, A. B. Lopes, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, I. I. Maroz, and Y. V. Radyush: “Crystal Structure of Metastable Perovskite Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃: Bi–Based Structural Analogue of Antiferroelectric PbZrO₃”, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 5104–5110.
- 50) H. Yang, C. Zhou, X. Liu, Q. Zhou, G. Chen, H. Wang, and W. Li: “Structural, microstructural and electrical properties of BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics with high thermal stability”, *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 4233–4239.
- 51) 庄野安彦, 床次正安: 入門結晶化学, 初版, 内田老鶴圃 (2002).
- 52) Y. Shono, S. Akimoto, and K. Kohn: “Structure Relations of Hexagonal Perovskite-Like Compounds ABX₃ at High Pressure”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26** (1969) 993–999.
- 53) 東正樹, 岡研吾, 辻本将彦, 齊藤高志, 磯田正二, 島川祐一, 高野幹夫, 新高誠司, Alexei Belik, 石渡晋太郎: “Bi, Pb–3d遷移金属ペロブスカイトの構造物性研究”, *日本結晶学会誌*, **49** (2007) 335–340.

- 54) A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano: “Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO_3 , a New Member of PbTiO_3 Family”, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 269–273.
- 55) W. L. Roth and R. C. DeVries: “Crystal and Magnetic Structure of PbCrO_3 ”, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 951–952.
- 56) T. Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui and M. Shikano: “High-Pressure Synthesis of a Novel PbFeO_3 ”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **988** (2006) 0988–QQ09–16.
- 57) Y. Inaguma, K. Tanaka, T. Tsuchiya, D. Mori, T. Katsumata, T. Ohba, K. Hiraki, T. Takahashi, and H. Saitoh: “Synthesis, Structural Transformation, Thermal Stability, Valence State, and Magnetic and Electronic Properties of PbNiO_3 with Perovskite- and LiNbO_3 -Type Structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 16920–16929.
- 58) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda: “The large Debye–Scherrer camera installed at SPring-8 BL02B2 for charge density studies”, *J. Phys. Chem. Solids*, **62** (2001) 2095–2098.
- 59) H. M. Rietveld: “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 65–71.
- 60) 中井泉, 泉富士夫: 粉末X線解析の実際第2版, 初版, 朝倉書店 (2002).
- 61) B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*, Academic, London (1971).
- 62) D. Berlincourt and H. H. A. Krueger: “Domain Processes in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1804–1810.
- 63) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh: “Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures”, *Science*, **299** (2003) 1719–1722.
- 64) F. Kubel and H. Schmid: “Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3 ”, *Acta Crystallogr., Sect. B* **46** (1990) 698–702.
- 65) D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, and M. Viret: “Very large spontaneous electric polarization in BiFeO_3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields”, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 022907.
- 66) V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel: “Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic BiFeO_3 ”, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 172115.
- 67) M. Azuma, S. Niitaka, N. Hayashi, K. Oka, M. Takano, H. Funakubo, and Y. Shimakawa: “Rhombohedral–Tetragonal Phase Boundary with High Curie Temperature

- in $(1-x)\text{BiCoO}_3-x\text{BiFeO}_3$ Solid Solution”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 7579–7581.
- 68) K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa, and M. Azuma: “Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 7977–7980.
- 69) S. Yasui, H. Naganuma, S. Okamura, K. Nishida, T. Yamamoto, T. Iijima, M. Azuma, H. Morioka, K. Saito, M. Ishikawa, T. Yamada, and H. Funakubo: “Crystal Structure and Electrical Properties of $\{100\}$ -Oriented Epitaxial BiCoO_3 - BiFeO_3 Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 7582–7585.
- 70) S. Yasui, O. Sakata, M. Nakajima, S. Utsugi, K. Yazawa, T. Yamada, and H. Funakubo: “Piezoelectric Properties of $\{100\}$ -Oriented Epitaxial BiCoO_3 - BiFeO_3 Films Measured Using Synchrotron X-ray Diffraction”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 09KD06.
- 71) S. Yasui, K. Yazawa, T. Yamada, K. Nishida, H. Uchida, M. Azuma, and H. Funakubo: “Effect of Film Thickness and Crystal Orientation on the Constituent Phase in Epitaxial BiFeO_3 - BiCoO_3 Films Grown on SrTiO_3 Substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 09MB04.
- 72) H. Naganuma, J. Miura, and S. Okamura: “Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO_3 films”, *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 052901.
- 73) N. T. Tho, T. Kanashima, M. Sohagawa, D. Ricinski, M. Noda, and M. Okuyama: “Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Using Iterative Rapid Thermal Annealing in N_2 and O_2 ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 09MB05.
- 74) Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, and Y. Shimakawa: “Crystal Structures and Electric Properties of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 051501.
- 75) Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, M. Kubota, M. Shimada, T. Aiba, and Y. Shimakawa: “Enhanced Piezoelectric Constant of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ Thin Films Grown on LaAlO_3 Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 031505.
- 76) K. Miura, M. Kubota, M. Azuma, and H. Funakubo: “Electronic, Structural, and Piezoelectric Properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 09ME07.
- 77) K. Miura, M. Kubota, M. Azuma, and H. Funakubo: “Electronic and Structural Properties of $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 09KF05.
- 78) K. Yazawa, S. Yasui, M. Matsushima, H. Uchida, and H. Funakubo: “MOCVD growth and characterization of BiFeO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ferroelectric films”, *Mater. Sci.*

Eng. B, **173** (2010) 14–17.

79) S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S. H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, and I. Takeuchi: “Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite”, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 202904.

80) D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe, and I. Takeuchi: “Universal Behavior and Electric-Field-Induced Structural Transition in Rare-Earth-Substituted BiFeO₃”, *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 1108–1115.

81) C. J. Cheng, D. Kan, S. H. Lim, W. R. McKenzie, P. R. Munroe, L. G. Salamanca-Riba, R. L. Withers, I. Takeuchi, and V. Nagarajan: “Structural transitions and complex domain structures across a ferroelectric-to-antiferroelectric phase boundary in epitaxial Sm-doped BiFeO₃ thin films”, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 014109.

82) C. J. Cheng, A. Y. Borisevich, D. Kan, I. Takeuchi, and V. Nagarajan: “Nanoscale Structural and Chemical Properties of Antipolar Clusters in Sm-Doped BiFeO₃ Ferroelectric Epitaxial Thin Films”, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 2588–2596.

83) S.B. Emery, C. J. Cheng, D. Kan, F. J. Rueckert, S. P. Alpay, V. Nagarajan, I. Takeuchi, B. O. Wells: “Phase coexistence near a morphotropic phase boundary in Sm-doped BiFeO₃ films”, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 152902.

84) A.Y. Borisevich, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, C. J. Cheng, J. Y. Lin, Y. H. Chu, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, and S.V. Kalinin: “Atomic-scale evolution of modulated phases at the ferroelectric-antiferroelectric morphotropic phase boundary controlled by flexoelectric interaction”, *Nat. Commun.*, **3** (2012) 775.

85) V. A. Khomchenko, J. A. Paixão, D. A. Kiselev and A. L. Kholkin: “Intermediate structural phases in rare-earth substituted BiFeO₃”, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 416–419.

86) I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, and A. L. Kholkin: “Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites”, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 054109.

87) D. A. Rusakov, A. M. Abakumov, K. Yamaura, A. A. Belik, G. V. Tendeloo, and E. Takayama-Muromachi: “Structural Evolution of the BiFeO₃-LaFeO₃ System”, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 285–292.

88) S. Karimi, I. M. Reaney, I. Levin, and I. Sterianou: “Nd-doped BiFeO₃ ceramics with antipolar order”, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 112903.

89) S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, and I. Sterianou: “Crystal chemistry

and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics”, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 5102–5112.

90) I. Levin, S. Karimi, V. Provenzano, C. L. Dennis, H. Wu, T. P. Comyn, T. J. Stevenson, R. I. Smith, and I. M. Reaney: “Reorientation of magnetic dipoles at the antiferroelectric–paraelectric phase transition of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (0.15 ≤ x ≤ 0.25)”, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 020103(R).

91) F. Izumi and K. Momma: “Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction”, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15–20.

92) K. Oka, M. Azuma, W. T. Chen, H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama–Muromachi, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimoto, M. G. Tucker, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa: “Pressure-Induced Spin-State Transition in BiCoO₃”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 9438–9443.

93) T. Leist, T. Granzow, W. Jo and J. Rödel: “Effect of tetragonal distortion on ferroelectric domain switching: A case study on La-doped BiFeO₃–PbTiO₃ ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **108** (2010) 014103.

94) T. R. Shrout and S. J. Zhang: “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?” *J. Electroceram.*, **19** (2007) 111–124.

95) S. O. Leontsev and R. E. Eitel: “Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11** (2010) 044302.

96) M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa: “High-Field Study of Strong Magnetoelectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO₃”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 064713.

97) D. Wardecki, R. Przenioslo, I. Sosnowska,; Y. Skourski, and M. Loewenhaupt: “Magnetization of Polycrystalline BiFeO₃ in High Magnetic Fields”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 103709.

98) M. Ramazanoglu, M. Laver, W. Ratcliff, S. M. Watson, W. C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, S. Lee, S. W. Cheong, and V. Kiryukhin: “Local Weak Ferromagnetism in Single-Crystalline Ferroelectric BiFeO₃”, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 207206.

99) M. Azuma, H. Kanda, A. A. Belik, Y. Shimakawa, and M. Takano: “Magnetic and structural properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** (2007) 1177–1179.

100) P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, A. Iyo, P. M. Shirage, Y. Tanaka, C. Simon, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, and B. Raveau: “Temperature-induced magnetization reversal in BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ synthesized at high pressure”, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 100416(R).

101) A. A. Belik, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. V. Tendeloo, and E. Takayama–Muromachi: “Structure and Magnetic Properties of BiFe_{0.75}Mn_{0.25}O₃

Perovskite Prepared at Ambient and High Pressure”, *Chem. Mater.* **23** (2011) 4505–4514.

102) V. S. Puli, A. Kumar, N. Panwar, I. C. Panwar, and R. S. Katiyar: “Transition metal modified bulk BiFeO₃ with improved magnetization and linear magneto–electric coupling”, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 8223–8227.

103) D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park, and K. H. Yoon: “Characteristics of (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin film prepared by a chemical solution processing”, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 265–276.

104) I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przeniosło, D. Wardecki, W. T. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa: “Crystal and Magnetic Structure in Co–Substituted BiFeO₃”, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 13269–13277.

105) V. A. Khomchenko, J. A. Paixão, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D. V. Karpinsky, and A. L. Kholkin: “Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃”, *Scr. Mater.* **62** (2010) 238–241.

106) V. A. Khomchenko, J. A. Paixão, B. F. O. Costa, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, I. O. Troyanchuk, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann: “Structural, ferroelectric and magnetic properties of Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO₃ perovskite”, *Cryst. Res. Technol.*, **46** (2011) 238–242.

研究業績

本研究に関する原著論文

1. M. Kubota, K. Oka, Y. Nakamura, H. Yabuta, K. Miura, Y. Shimakawa, and M. Azuma: “Sequential Phase Transitions in Sm Substituted BiFeO_3 ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 09NE08.
2. M. Kubota, K. Oka, Y. Nakamura, H. Yabuta, K. Miura, Y. Shimakawa, and M. Azuma: “Sm 置換 BiFeO_3 の相転移挙動”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59** (2012) 239–245.
3. M. Kubota, K. Oka, H. Yabuta, K. Miura, and M. Azuma: “Structure and Magnetic Properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 10698–10704.

本研究に関する学会発表

1. 第 28 回強誘電体応用会議 (2011 年 5 月 26 日) 26-B-09
「Sm 置換 BiFeO_3 の相転移挙動」
久保田純、薮田久人、三浦薫、中村嘉孝、島川祐一、岡研吾、東正樹
2. (社) 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会 (2011 年 10 月 28 日) 3-65A
「Sm 置換 BiFeO_3 の相転移挙動」
久保田純、薮田久人、三浦薫、岡研吾、東正樹、中村嘉孝、島川祐一
3. 第 29 回強誘電体応用会議 (2012 年 5 月 26 日) 26-M-05
「高圧合成法で作製した Sm 置換 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の組成および温度相転移」
久保田純、薮田久人、三浦薫、岡研吾、東正樹

誘電体分野の論文、国際会議プロシーディング

1. K. Miura, M. Kubota, M. Azuma, and H. Funakubo: “Electronic and Structural Properties of $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 09KF05.
2. K. Miura, M. Kubota, M. Azuma, and H. Funakubo: “Electronic, Structural, and Piezoelectric Properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 09ME07.

3. I. Fujii, R. Mitsui, K. Nakashima, N. Kumada, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui, and S. Wada: “Structural, Dielectric, and Piezoelectric Properties of Mn-Doped BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BiFeO₃ Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 09ND07.
4. I. Fujii, K. Yamato, M. Shimada, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui, K. Nakashima, N. Kumada, and S. Wada: “Relaxor characteristics of BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics”, *Key. Eng. Mater.*, **485** (2011) 31–34.
5. Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, M. Kubota, M. Shimada, T. Aiba, and Y. Shimakawa: “Enhanced Piezoelectric Constant of (1-x)BiFeO₃-xBiCoO₃ Thin Films Grown on LaAlO₃ Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 031505.
6. Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, M. Kubota, M. Shimada, T. Aiba, and Y. Shimakawa: “Rhombohedral-tetragonal structural change and enhanced piezoelectric constant in (1-x)BiFeO₃-xBiCoO₃ thin films”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **18** (2011) 092017.
7. H. Yabuta, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, M. Kubota, K. Miura, T. Fukui, I. Fujii, and S. Wada: “Microstructure of BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BiFeO₃ Piezoelectric Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 09LD04.

謝辞

本研究は、著者が東京工業大学大学院 総合理工学研究科 物質科学創造専攻博士課程在学中に、同専攻の東正樹教授の指導のもとに実施したものです。

無機化学、機能性セラミックスの技術分野に未熟であった著者は、多くの方々に賜った御指導、御協力、並びに励ましの言葉に助けられて、本研究を進め続けることができました。本研究に関わって下さった全ての方に対し、ここに深く感謝の意を表します。

特に、研究活動全般にわたり、御指導を賜りました東正樹先生には、厚く御礼申し上げます。私が国家プロジェクトのメンバーとして京都大学に派遣された2007年10月から東京工業大学で課程を終える現在に至るまでの6年以上の間、研究計画、学会発表、論文投稿の進め方について東正樹先生から全面的なサポートを頂きました。先生の御助力が無ければ、本論文が完成することはありませんでした。これからも様々なことで教えを乞う機会が続くと思いますが、今後とも末長く御指導頂けますようお願いいたします。

本論文は、東正樹先生その他、物質科学創造専攻の舟窪浩教授、吉本護教授、中村一隆准教授、笹川崇男准教授の5名の先生方に審査して頂き、貴重な助言を受けました。ご多忙の中、論文審査に取り組んで下さったことに感謝いたします。副指導教官でもある舟窪浩先生には、長年お世話になっており、産学連携や学業の場において研究活動の在り方や最先端の技術動向を教えて頂きました。重ねて、御礼を申し上げます。笹川崇男先生には、磁化測定のお指導、御助言ならびに装置の提供をして頂きました。この測定により本論文の考察の幅を広げることができました。本当にありがとうございました。

本研究の一部は、文部科学省の委託により2007年7月から2012年3月まで実施された元素戦略プロジェクトの研究課題「圧電フロンティア開拓のためのバリウム系巨大圧電材料の創生」の援助を受けて行われました。プロジェクトチームにおいて私の研究内容に御助力、御助言を下さった京都大学化学研究所の島川祐一教授、山梨大学の和田智志教授ならびに熊田伸弘教授、東京理科大学の岡村総一郎教授、上智大学の内田寛准教授、産業技術総合研究所主任研究員の飯島高志博士、ならびに各研究室の皆様へ感謝申し上げます。同プロジェクトには東正樹先生、舟窪浩先生も参画され、その場でも数多くの御指導を賜りました。同プロジェクトにおいては、京都大学島川研究室の博士課程に在籍

しておられた中村嘉孝博士に X 線回折測定のご協力および御助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

本研究は、東京工業大学 応用セラミック研究所 東正樹研究室に所属する皆様のお力添えによって結果を得ることができました。岡研吾助教には、京都大学におられた時から親切にして頂き、回折測定のエロハから丁寧に御指導をして頂きました。本論文には岡先生が測定されたデータが多く含まれています。北條元助教は、私の勝手な都合に合わせて原子間力顕微鏡や高温 X 線回折装置の使用方法を指導して下さい、結晶構造解析の議論にも快くつきあって下さいました。実験補助員である坂口智可さんは、100 回を超える高圧合成実験をお手伝い下さり、研究の進行をスムーズなものにして下さいました。また、秘書の橋口梨江さん、前任秘書の竹下千鶴さんは、私の気付かない所で事務手続きの処理を一手に引き受けて下さっており、研究室に在室する時間が限られている私が実験に専念できる素晴らしい環境を提供して下さいました。社会人博士課程の同期にあたる西村浩輔さん、大島龍司さんからは、似た境遇を共有する仲間として良い刺激を頂きました。于润泽博士および学生の皆さんには何度も実験にご協力して頂きました。改めて東正樹研究室の皆様にお礼を申し上げます。

著者は、キヤノン株式会社総合 R&D 本部に勤務して研究開発業務に従事しながら、本研究に取り組みました。このような機会を与えて下さったの生駒俊明代表取締役副社長、海老沼隆一執行役員、ナノ材料・分析技術開発センターの松田宏所長、ナノ材料技術第三開発部の柴田雅章部長に深く感謝いたします。松田宏所長（博士）には、本研究と会社業務を両立していく上でのメンターとなって頂きました。また、入学当時の直属上司であった福井哲朗様は、二足のわらじを前に悩む私に最善の助言をして下さり、退職後もずっと気にかけて下さいました。本論文の完成を御報告することで御礼に替えさせて頂きたいと思っております。

本研究は、キヤノン株式会社のナノ材料・分析技術開発センターの皆様にご頂いた助言および応援のメッセージにも助けられました。取り分け、伊福俊博室長を筆頭とするナノ材料技術 32 開発室の諸先輩方・同僚の皆様には、ご迷惑をおかけしているにも関わらず、多大な御協力を頂きました。特に、三浦薫主幹研究員（博士）には社内における研究指導を担当して頂き、研究の後押しを随分して頂きました。藪田久人博士には共同研究者として基礎的な知識から最先端の技術解釈まで色々と教えて頂きました。渡邊隆之博士には本研究で実施し

た X 線回折測定の妥当性について検証して頂きました。齋藤宏氏は、圧電定数測定の原理を理解するために必要な電気回路の基礎を教えてくださいました。林潤平氏は、本論文をまとめるのに必要な技術資料についての助言をして下さいました。この場で改めてナノ材料・分析技術開発センターおよびナノ材料技術 32 開発室の皆様に謝意を表します。

私事となりますが、本研究の遂行と会社勤務の両立が生活の中心となっていた 3 年間、家庭を守り続けてくれた妻と娘に感謝します。

最後に、本課程の修了を一番楽しみにしていた両親に本論文の完成を報告し、応援への謝意を表したいと思います。父は一昨年到他界しましたが、いつでも心の中で微笑んでくれています。

以 上