

## BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 磁性強誘電体結晶の逆格子マッピング測定 Reciprocal Space Mapping of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Multiferroic Crystals

藪田 久人, 渡邊 隆之, 久保田 純  
Hisato Yabuta, Takayuki Watanabe, Makoto Kubota

キヤノン株式会社 総合 R&D 本部  
Corporate R&D, Canon Inc.

(1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> 固溶体セラミックスは、x~0.3 近傍で立方晶的な結晶構造を有しながら大きな強誘電性と圧電応答を示すことが知られている。強誘電性を示すことから、その本来の結晶構造は立方晶より低い対称性を有し、ドメインを形成していると考えられる。本固溶体についてリラクサー結晶のような性質を有し、それに起因した散漫散乱を示すという報告があるが、ドメイン構造や結晶構造の詳細は未だ明らかになっていない。そこで、本物質のドメイン構造と結晶対称性の情報を取得し、かつリラクサー的な散漫散乱の有無を確認する目的で、BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 固溶体単結晶の逆格子空間マッピング測定を行った。その結果、粉末 X 線回折では立方晶に見える結晶においても h00 回折線の  $\omega$ ,  $\chi$  方向の分裂が見られ、僅かに菱面体晶歪を有していると思われる。また、リラクサー的な <100> 方向へ延びた散漫散乱が認められた。今回の測定では 2 次元検出器を用いて回折 X 線を計数したが、従来のゼロ次元検出器を用いた 2 軸スキャンによる逆格子空間マッピング測定と比較して、空間分解能は若干劣るものの、迅速に多量の逆格子空間情報の取得が可能であることが確認できた。2 次元回折データを 3 次元逆格子空間マッピングに焼き直して、ドメイン構造の描像を得ることを今後の課題とする。

**キーワード：** 逆格子空間マッピング、強誘電体、圧電体、ドメイン、リラクサー

### 背景と研究目的：

我々は非鉛圧電材料の研究開発の一環として、これまで(1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> 固溶体およびその派生物質からなる強誘電・圧電材料の研究開発を行ってきた[1]。この固溶体セラミックスは組成比 x が 0.3 近傍より BaTiO<sub>3</sub> 側では平均構造が立方晶的でありながら大きな強誘電性・圧電性を示す物質であり[2, 3]、本来有するはずである polar な結晶構造および巨大強誘電性・圧電性の起源に興味を持たれている。ひとつの手掛かりとして、擬立方晶 BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> は透過電子顕微鏡観察[3]や中性子散乱[4]から、リラクサー結晶に見られるようなナノメートル領域の構造ゆらぎの存在が示唆されており、大きな強誘電性・圧電性発現に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。我々はその本来の結晶構造、ドメインパターン、ならびにナノメートル領域の構造ゆらぎの存在を確認する目的で、BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 固溶体単結晶を作製し、その逆格子空間マッピング測定を試みた。当初、実験室系の 4 軸 X 線回折計を用いて逆格子マッピングの測定を行ったが、ドメイン構造に起因すると考えられる  $\omega$  または  $\chi$  軸方向への回折線の分裂と、主回折線の周りにかすかに散漫散乱を有する逆格子空間マップが得られたが、X 線強度不足のため十分な回折線強度が得られず、回折線分裂および散漫散乱ともに確かなデータとは言い難いという課題があった。

そこで今回、高輝度 X 線を用いた BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 固溶体単結晶の逆格子マッピング測定により、その強誘電性ドメイン構造の情報を取得し、そこから本来の polar な結晶構造を明らかにすること、ならびに散漫散乱からリラクサー的な微細構造の有無を検証することを目的として実験を行った。

### 実験：

(1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> 固溶体単結晶は Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をフラックスとしたフラックス法により作製した。組成比 x が 0.25 と 0.33 近傍の結晶が得られるように原料比を調整して得られた結晶の組成を電子プローブマイクロ分析(EPMA)により調べたところ、それぞれ 0.28 および 0.37 であった。

逆格子空間マッピング測定は BL46XU において HUBER 多軸回折計を用いて行った。リラクサー結晶の散漫散乱の報告例[5]を見ると、少なくとも 3~4 桁のダイナミックレンジを有する回折線

プロファイルを用いて議論がなされているが、我々が事前に実験室系の4軸X線回折装置で取得した逆格子空間マップは回折強度のダイナミックレンジが2桁に届かないものであり、散漫散乱の議論には不十分であった。そこで今回はアンジュレーター光源を用いて十分な回折強度を得るためにBL46XUにおいて実験を実施した。使用したX線のエネルギーは8 keVで、挿入光源・2結晶分光器はX線強度が最大になるようにセットし、2結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している4象限スリットで試料に入射するX線を0.2×0.2 mm程度に成形して結晶に入射させた。今回測定に用いた結晶の大きさは1 mm弱であり、細いアクリルロッドの先端にワックスで固定して、そのアクリルロッドを多軸回折計の試料ステージにセットした。回折X線の検出には2次元検出器(PILATUS 100 K)およびゼロ次元検出器(NaIシンチレーションカウンター)を用いた。2次元検出器はカメラ長446 mmの位置に設置し、y方向(ほぼ2θ方向に相当)に約4.3°、x方向(2θ<sub>z</sub>方向：ほぼχ方向に相当)に約10.8°の視野で、1枚につき1秒の露光時間でωをスキャンしながら1回折線につき100から800枚の回折パターンを取得した。ゼロ次元検出器による逆格子マッピング測定はωを変化させながら回折線周りに2θ/ωスキャンすることにより行った。測定はすべて室温、大気中で行った。

### 結果および考察：

図1(a)に0.72BiFeO<sub>3</sub>-0.28BaTiO<sub>3</sub>結晶の300回折線(2θ ≈ 70°)の2θ-χ画像(縦方向が2θ、横方向がχ[011]に相当)の一例を示す。この結晶と同一組成と考えられる別の結晶をすりつぶして粉末X線回折測定を行ったところ、立方晶表記で[111]にあたるピークが僅かに分裂しており、僅かに菱面体晶歪みを有していることを確認している。図1に示した300回折線はχ方向に分裂していることが確認でき、これは菱面体晶の71°ドメインに起因したピーク分裂であると解釈できる[6]。ピーク分裂の幅Δχは約0.8°であり、この結晶の(100)面(立方晶表記)はドメインの形成により±0.4°ずつ傾斜している事に対応する。

図1(b)はωスキャン(-1° → +1°, 0.02°ステップ)により取得した2θ-χ画像群から、2θ-ω画像(縦方向が2θ、横方向がω[0-11]に相当)を切り出した一例である。300回折線はω方向にも分裂しており(ピーク分裂幅Δωは約0.8)、図1(a)のχ方向の分裂と同様に菱面体晶の71°ドメインによるピーク分裂として説明可能である。



図1. 0.72BiFeO<sub>3</sub>-0.28BaTiO<sub>3</sub>結晶の300回折線(2θ ≈ 70°) (a) 2θ-χ画像(縦方向が2θ、横方向がχ[011]に相当)、(b) 2θ-ω画像(縦方向が2θ、横方向がω[0-11]に相当)。

図2(a)は0.63BiFeO<sub>3</sub>-0.37BaTiO<sub>3</sub>結晶の200回折線(2θ ≈ 44°)の2θ-χ画像(縦方向が2θ、横方向がχ[011]に相当)の一例である。この結晶と同一組成と考えられる別の結晶の粉末X線回折から、この結晶は菱面体晶歪がない擬立方晶構造であることを確認しているが、図1の0.72BiFeO<sub>3</sub>-0.28BaTiO<sub>3</sub>結晶に似たχ方向の広がりや微かな分裂(ピーク分裂幅Δχは約0.4°)が認められた。すなわち、この結晶の構造は立方晶的でありながら僅かに菱面体晶歪を有する構造であることが予想される。図2(b)はωスキャン(-2° → +2°, 0.005°ステップ)により取得した2θ-χ画像群から、2θ-ω画像(縦方向が2θ、横方向がω[0-11]に相当)を切り出した一例である。やはりω方向にも分裂しており(ピーク分裂幅Δωは約0.2°)、χ方向の分裂と同様に菱面体晶のドメインで説明できる。図2(c)はゼロ次元検出器を用いて2θ/ωとωの2軸スキャンにより取得した0.63BiFeO<sub>3</sub>-0.37BaTiO<sub>3</sub>結晶の200回折線の逆格子空間マップである。縦方向が2θ/ω(-0.2° ~ +0.2°)、横方向がω(-1° ~ +1°)である。回折線の形状は微かなピーク分裂(ピーク分裂幅Δωは約0.2°)を伴ってω方向に広がっており、図2(b)の2θ-ω画像と非常によく似ていることがわかる。つまり2次元検出器で得た逆格子空間マップは、通常行われるゼロ次元検出器の2軸スキャンにより得たものと、空間分解能はやや

劣るものの、ほぼ同等のデータが得られることが確認できた。測定にかかる時間は、2次元検出器で取得した図2では約40分( $2\theta$ - $\chi$ 画像800枚)であり、ゼロ次元検出器で取得した図2(c)が時間短縮のためダイナミックレンジを犠牲にしてアッテネーター固定で測定したにも関わらず約8時間かかったことを考えると、2次元検出器を利用することにより、非常に迅速にかつ多量に逆格子空間の回折線の情報を取得できることが確認できた。

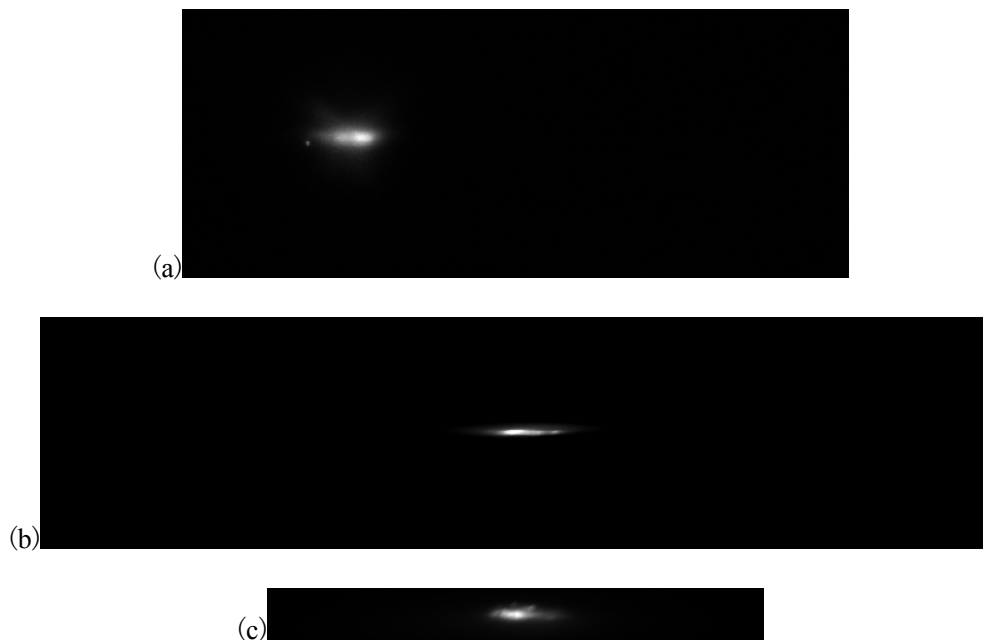


図2.  $0.63\text{BiFeO}_3\text{-}0.37\text{BaTiO}_3$  結晶の200回折線( $2\theta \approx 44^\circ$ ) (a)2次元検出器で取得した $2\theta$ - $\chi$ 画像(縦方向が $2\theta$ 、横方向が $\chi[011]$ に相当)、(b) (a)の $\omega$ スキャン画像群から再構成した $2\theta$ - $\omega$ 画像(縦方向が $2\theta$ 、横方向が $\omega[0-11]$ に相当)、(c)ゼロ次元検出器により取得した $2\theta/\omega$ - $\omega$ 逆格子空間マップ。

図3に $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の100回折線の $2\theta$ - $\chi$ 画像(縦方向が $2\theta$ 、横方向が $\chi[011]$ に相当)の一例を示す。中心付近の回折ピーク下に見える円弧は試料ホルダー由来のデバイリング( $2\theta$ 一定の曲線)であり、円弧の伸びる方向が $\chi[011]$ 方向に相当する。この100回折線は図1の300回折線同様にドメインに起因する $\chi$ 方向の広がりが見られるが、より強度の弱い散漫散乱が $\langle 100 \rangle$ (立方晶表記)の4方向に伸びていることが見て取れる。 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 強誘電体はリラクサー的な振舞いがたびたび報告されていることから、これはリラクサー結晶に一般に見られる polar nano-region 由来の散漫散乱の可能性はある。

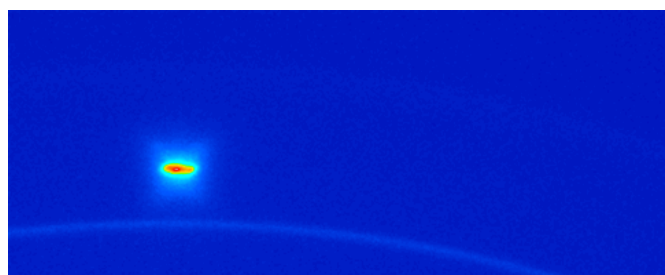


図3.  $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$  結晶の100回折線( $2\theta \approx 21^\circ$ )の $2\theta$ - $\chi$ 画像(縦方向が $2\theta$ 、横方向が $\chi[011]$ に相当)

#### 今後の課題：

2次元検出器で取得したデータの座標を逆格子空間の $q_x, q_y, q_z$ 直交座標に変換する処理を検討する。それにより3次元逆格子空間マップとして画像再構成を行う。今回報告した回折線の他に、各結晶について110, 111回折線まわりの逆格子空間マップ測定を取得しているので、これらのデ

ータの処理も同様に進める。これらのデータ処理により、3次元逆格子空間マップからドメイン構造、本来の polar な結晶構造、およびナノメートル領域の構造ゆらぎ(polar nano-region)の解析と議論を進める。

**参考文献：**

- [1] H. Yabuta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LD04 (2012).
- [2] M. M. Kumar et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 855 (2000).
- [3] S. O. Leontsev and R. E. Eitel, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2957 (2009).
- [4] Ozaki et al., *Ferroelectrics* **385**, 155 (2009).
- [5] Soda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 043705 (2011).
- [6] 藪田久人 他、日本物理学会講演概要集 第 68 巻第 2 号(2013 年秋季大会)第 4 分冊, pp. 871, 27pKA-1.