

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560013

研究課題名(和文)チタン酸鉛型ペロブスカイト強誘電体の巨大正方晶歪みを支配する化学結合の解明

研究課題名(英文)Chemical Bonding Nature in PbTiO₃-type Ferroelectrics

研究代表者

森吉 千佳子 (Moriyoshi, Chikako)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00325143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：チタン酸鉛型ペロブスカイト型強誘電体でみられる大きな正方晶歪みの発現機構を明らかにするため、高エネルギー放射光回折実験と第一原理計算を用いた研究を行った。チタン酸鉛に鉄酸ビスマスを固溶することにより、鉛と酸素間に加えてビスマスと酸素間のダブルの軌道混成が起こり、巨大な正方晶歪みが発生することが明らかとなった。さらに、ビスマスを含む固溶体の電子密度解析により、ビスマス原子と酸素間の軌道混成は高対称相の特異な熱的ゆらぎを引き起こすことを明らかにした。これらの成果は、ビスマスをベースとした物質設計の指針を与えるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Structural study on lead-titanate-type perovskite-type ferroelectrics has been performed by using high-energy synchrotron radiation X-ray powder diffraction measurements and first-principles calculation. It has been clarified that the bismuth ions enhances the tetragonal distortion of lead-titanate via the hybridization between the bismuth and oxygen ions in addition to the lead and oxygen ions. Such hybridization between the bismuth and oxygen ions is observed even in the high-temperature disordered phase in the Bi-containing solid solutions and gives rise to peculiar thermal motion of the bismuth ions in the crystal.

研究分野：構造物性

キーワード：巨大正方晶歪み 化学結合 放射光回折 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

移動体通信機器や小型バッテリー、また実用化が盛んに行われている強誘電体メモリなど、最先端の電子機器に欠かせない誘電体素子の主材料は、チタン酸鉛 PbTiO_3 やチタン酸バリウム BaTiO_3 に代表される正方晶ペロブスカイト型強誘電体及びその関連物質である。強誘電体メモリに应用されている自発電気分極の発現機構については、1940年代に BaTiO_3 の強誘電性が発見されて以来多くの研究がなされているが、その制御には至っていない。自発分極は格子歪みとのカップリングが大きいため、より理想的な自発分極を有する強誘電体を設計するには、正方晶歪み c/a の発現機構を理解する必要がある。従来、正方晶歪みは PbTiO_3 の $c/a = 1.06$ が最大と考えられてきたが、高压高温合成された準安定相の PbVO_3 や BiCoO_3 が $c/a = 1.2$ もの巨大正方晶歪みをもつことが発見された。

最近、研究分担者らは BaTiO_3 や PbTiO_3 が負の静水圧により同型相転移し c/a が増大することを第一原理計算により予言した。一方、 PbTiO_3 の c/a は、簡便な固相反応法により BiFeO_3 を固溶すると、更に増大することが発見された。更に申請者らは、この固溶体は温度が上昇するとより小さい c/a をもつ第二の正方晶相に変化する非常に珍しい同型相転移を起こすことを最近発見した。これらの事実は、チタン酸鉛型正方晶ペロブスカイトは本質的に大小2種類の正方晶歪み c/a をもつこと、また、特殊な合成法を用いることなく、固溶や応力の制御により c/a 大の準安定相が安定化し、歪みが大きく自発分極の大きい強誘電体の開発が可能であることを示唆している。チタン酸鉛型正方晶ペロブスカイトの金属原子と酸素原子との化学結合の性質を系統的に理解することが、自発分極や歪みの発現機構の解明につながると考えられた。

2. 研究の目的

ATiO_3 型ペロブスカイトでは、Ti 原子の d 電子が引き金となり正方晶歪みが発生するとされてきた。一方、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 固溶体では、Pb-0 間の軌道混成に加え Bi-0 間の軌道混成形成によるダブルの効果により、巨大な A サイトアシスト型正方晶歪みが誘起されていると予想した。このような新しい正方晶歪みの発現機構を検討することを第一の目的とした。さらに、A サイトに Bi を含む固溶体や A サイトをイオン性の高い原子が占めるペロブスカイトについても放射光回折実験を用いて電子密度分布を決定し、 ABO_3 型ペロブスカイト中の A サイト原子と O 原子の化学結合を理解の深化を目指すことを第二の目的とした。

3. 研究の方法

化学結合を議論しうる電子密度分布を実験によって明らかにするには、空間分解能の高い high-Q の回折データが必要である。こ

のため、SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 で高エネルギー放射光による high-Q データを測定した。これを MEM/Rietveld 法により解析し、電子密度分布と静電ポテンシャル分布を得た。さらに、第一原理計算により軌道混成を引き起こす結合電子の検討を行った。

4. 研究成果

ここでは、鉄酸ビスマスとチタン酸鉛の固溶体の化学結合の特徴と、ビスマスを含むペロブスカイト型固溶体中の特異な原子振動に関する研究成果を報告する。

4-1 鉄酸ビスマス - チタン酸鉛固溶体の化学結合

35 keV の高エネルギー放射光を用いて粉末回折実験を行い、様々な組成と温度の結晶構造を電子密度レベルで明らかにした。図1と図2に 300 K で決定された PbTiO_3 と $0.69\text{BiFeO}_3-0.31\text{PbTiO}_3$ の結晶構造と電子密度分布を示す。Ti/Fe-O1' 間距離はかなり長く、イオン結合的と見なすことができる。Pb-0 間、Pb/Bi-0 間どちらにも軌道混成が観測され、いずれの物質も層状構造をもつが、 $0.31\text{PbTiO}_3-0.69\text{BiFeO}_3$ の二次元性がより顕著であることが示された。このような A サイト原子と O 原子との軌道混成は、Pb-0 間だけでなく Bi-0 間の軌道混成によって引き起こされることが第一原理計算によって示された [学会発表(1,2,4,5)]。さらに、 $0.69\text{BiFeO}_3-0.31\text{PbTiO}_3$ を温度変化したときに出現する第二の正方晶相についても電子

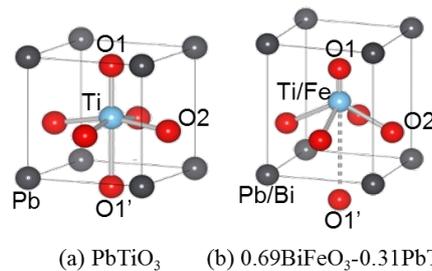


図1 300 K で決定された結晶構造。(a) PbTiO_3 ($c/a = 1.06$)。 (b) $0.31\text{PbTiO}_3-0.69\text{BiFeO}_3$ ($c/a = 1.19$)。

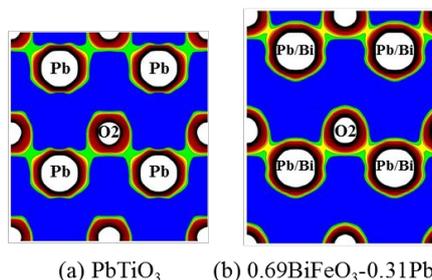


図2 300 K で決定された電子密度分布。(a) PbTiO_3 。 (b) $0.69\text{BiFeO}_3-0.31\text{PbTiO}_3$ 。(100)断面図を描画。

密度分布を明らかにした．これらの成果を公表論文にまとめる予定である．

4 - 2 ビスマスを含むペロブスカイト型固溶体中のビスマス原子の特異な熱振動

(1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ 固溶体で明らかとなった A-O 間の化学結合の重要性を別の観点から明らかにするため、ABO₃ 型結晶の A サイトに Bi 原子が占めるときの Bi 原子の振る舞いを明らかにすることを目的とし、高エネルギー放射光粉末解析により (Bi,Na)TiO₃ と BiFeO₃-BaTiO₃ のペロブスカイト型固溶体の立方晶相の結晶構造を電子密度レベルで明らかにした．

図3は(Bi,Na)TiO₃ の平均構造の解析の様子である．電子密度分布の結果と合わせて描画している．ビスマス原子のみを様々な向き

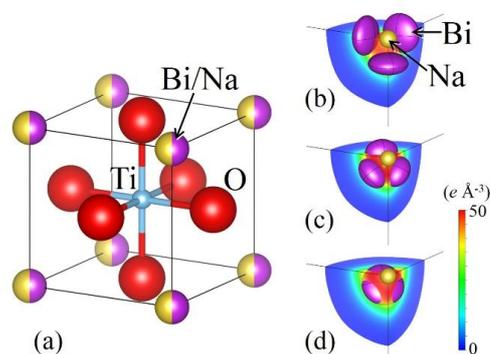


図3 (a) (Bi,Na)TiO₃ の立方晶平均構造．ビスマス原子の(b) <100>, (c) <110>, (d) <111>方向のオフセンターモデル．電子密度分布とともに描画．

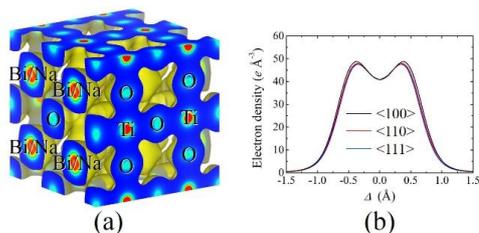


図4 (a) (Bi,Na)TiO₃ の立方晶相の電子密度分布．(Bi,Na)サイトの(b) <100>方向，<110>方向，<111>方向の一次元電子密度分布．どの方向についても約 0.3 Å オフセンター位置にピークが観測された．

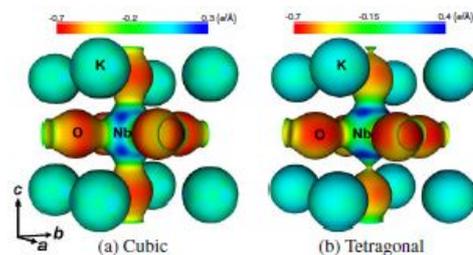


図5 KNbO₃ の静電ポテンシャル分布．(a) 立方晶相．(b) 正方晶相

測の回折強度をよく表すことがわかった．図4に電子密度分布の全体図とAサイト付近の電子密度分布の方向依存性を示す．どの方向にも2つのピークが観測されている．これらのことから，Bi 原子はAサイトで rotator のように振る舞うことが明らかとなった．さらに，このような Bi 原子がオフセンターを占める構造はBiFeO₃-BaTiO₃ でも観測された(この固溶体では(100)方向のオフセンター)．このような立方晶ペロブスカイト固溶体中の Bi 原子のオフセンターは，Bi-O 間結合距離が 2.5 Å になるように実現することがわかった．このことは，強誘電相と常誘電相のいずれの相でも，Bi 原子はO原子と軌道混成を形成していることを強く示唆している．このように，固溶体の精密構造解析を通して Bi-O 間軌道混成の性質を明確にすることに成功した【学会発表(16)，雑誌論文(1,8)】．さらに，図5に示すようなイオン性の高いK原子がAサイトを占める KNbO₃ の静電ポテンシャル分布を放射光回折実験によって解析した結果，K 原子周りの静電ポテンシャル分布は極めて等方的で，O 原子との軌道混成はほとんど形成されないことも明らかにした【学会発表(15,19,20)，雑誌論文(5,7)】．

ここで報告した化学結合の情報は有限温度の回折実験に基づいて導かれているため，原子の熱振動を平均化した平均構造の結果を示している．結晶中の化学結合をさらに理解するには，時々刻々変化する結晶構造を明らかにすることが極めて重要である．このため，放射光の高輝度パルス光特性を利用し，強誘電体結晶に電場を印加した瞬間から結晶構造がどのように時間変化するかを明らかにする時分割測定を行い，結晶中の化学結合のさらなる理解を目指した研究も進行中である．この時分割構造研究については日本応用物理学会 2012 年度優秀論文賞を受賞し，招待講演や解説記事の寄稿を行っている【学会発表(3,6,7,10,17)，雑誌論文(2,3,6)】．

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

(1) C. Moriyoshi, S. Takeda, Y. Kuroiwa, and M. Goto, Off-centering of a Bi Ion in Cubic Phase of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 査読有, 2014, pp09PD02/1-4.

(2) K. Kawamura, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N. Taniguchi, H. Tanaka, and S. Wada, SXR Charge Density of KNbO₃ Ferroelectric Perovskite, Ferroelectrics, 462, 査読有, 2014, pp1-7.

(3) C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Time-Resolved Measurements of Lattice Strain in Ferroelectric Crystals Induced

by Application of Electric Field: Single Crystal Diffraction Study, Transactions of the Symposium held at the 2013 American Crystallographic Association Annual Meeting, Honolulu, July 20-24, 2013, www.amerocrystalassn.org/documents/2013%20Transactions/13-Moriyoshi.pdf, 査読無.

(4) S. Kawamura, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N. Taniguchi, H. Tanaka, S. Maki, M. Takata, and S. Wada, Electronic Polarization in KNbO_3 Visualized by Synchrotron Radiation Powder Diffraction, Japanese Journal of Applied Physics, 52, 査読有, 2013, pp09KF04/1-4.

(5) C. Moriyoshi, S. Takeda, E. Magome, Y. Kuroiwa, and J. Ikeda, Origin of Composition Variation of Ferroelectric Phase Transition Temperature in $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ by Synchrotron Radiation Powder Diffraction, Japanese Journal of Applied Physics, 52, 査読有, 2013, pp09KF02/1-4.

(6) C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Capturing Instantaneous Lattice Distortion of Tetragonal BaTiO_3 Induced by Application of Voltage for Millionths of a Second, SPring-8 Research Frontiers 2012, 査読有, 2013, 52-53.

(7) 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 高エネルギー放射光回折によるチタン酸バリウム系強誘電体の静的・動的構造解析, セラミックス, 48(7), 査読無, 2013, 512-517【解説記事】.

(8) A. Singh, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and D. Pandey, Visualization of Bi^{3+} Off-centering in the average cubic structure of $(\text{Ba}_{0.70}\text{Bi}_{0.30})(\text{Ti}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{O}_3$ at the electron density level, Applied Physics Letters, 103, 査読有, 2013, pp121907/1-4.

〔学会発表〕(計20件)

(1) 川村翔人, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 河本智史, 谷口尚, 田中宏志, BサイトにZrイオンを含むペロブスカイト型酸化物の相転移に関する構造物性研究, 2015年3月21日, 早稲田大学.

(2) S. Kawamura, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Wada, N. Taniguchi, and H. Tanaka, Charge Density Study on Ferroelectric Phase Transition in KNbO_3 by Synchrotron Radiation Powder Diffraction, 13th International Meeting on Ferroelectricity, 1-5 September, 2014, Kraków, Poland.

(3) 引地奈津子, 竹田翔一, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 飯塚涼, 和田智志, 藤井一郎, 強誘電体 BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BiFeO_3 の電場印加放射光回折, 2014年9月8日, 中部大学.

(4) 森吉千佳子, 放射光X線回折による誘電体結晶の構造とダイナミクスの研究, 第48回基礎科学部会セミナー(主催:日本セラミックス協会基礎科学部会), 2014年5月28日, 福山市【招待講演】.

(5) 森吉千佳子, 竹田翔一, 黒岩芳弘, 後藤正人, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ にみられるBiオフセンター, 第31回強誘電体応用会議(FMA31), 2014年5月28日, 京都.

(6) 川村翔人, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 谷口尚, 田中宏志, 和田智志, 強誘電体ニオブ酸カリウムの逐次相転移二関する電子密度研究, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月30日, 東海大学.

(7) 山田政嗣, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 和田智志, 田中宏志, チタン酸バリウム微結晶の構造と相転移, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月30日, 徳島大学.

(8) 竹田翔一, 森吉千佳子, 馬込栄輔, 黒岩芳弘, 池田潤, 放射光精密電子密度解析による $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ の強誘電相転移の研究, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014年1月13日, 広島.

(9) 山田政嗣, 安田智史, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 谷口尚, 田中宏志, BaTiO_3 の価電子密度分布と強誘電相転移, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014年1月13日, 広島.

(10) 竹田翔一, 森吉千佳子, 馬込栄輔, 黒岩芳弘, 池田潤, 放射光粉末回折による $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ の立方晶構造と強誘電相転移, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月26日, 徳島大学.

(11) 森吉千佳子, パルス放射光活用による格子ダイナミクスの可視化, SPring-8コンファレンス2014, 2014年3月7日, 大阪【依頼講演】.

(12) 馬込栄輔, 川村翔人, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 和田智志, 強誘電体ニオブ酸カリウムの静電ポテンシャル分布, 第30回強誘電体応用会議(FMA30), 2013年5月22日, 京都.

(13) 森吉千佳子, 竹田翔一, 馬込栄輔, 黒岩芳弘, 池田潤, $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ の立方晶構造の特徴と相転移, 第30回強誘電体応用会議(FMA30), 2013年5月22日, 京都.

(14) Chikako Moriyoshi, Time-Resolved Measurements of Lattice Distortion in Ferroelectric Crystals Induced by Application of Electric Field: Single Crystal Diffraction Study, American Crystallographic Association Annual Meeting, Honolulu, 23 July 2013, Honolulu, USA【招待講演】.

(15) 森吉千佳子, SPring-8 BL02B1及びBL02B2における強誘電体構造物性に関する最近の研究, 誘電体研究委員会第129回定例会・技術交流会, 2013年9月13日, 東京工業大学【依頼講演】.

(16) 森分博紀, 田治一晃, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, BiFeO₃-PbTiO₃固溶体の正方晶同型相転移の第一原理計算, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 28 日, 広島大学.

(17) 森分博紀, 田治一晃, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 巨大な c/a を有する BiFeO₃-PbTiO₃ 固溶体の同型相転移の第一原理計算, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17 日, 東京工業大学.

(18) C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO₃ under Electric Field, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 松山【日本応用物理学会 2012 年度優秀論文賞受賞記念講演】.

(19) 田治一晃, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 森分博紀, S. Battacharjee, D. Pandey, 同型相転移を示す BiFeO₃-PbTiO₃ の電子密度解析, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 8 月 20 日, 横浜国立大学.

(20) K. Taji, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Moriwake, S. Battacharjee, and D. Pandey, Charge density study of BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution system with large tetragonal lattice distortion, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 9 Aug 2012, University of Ulsan, Ulsan, Korea 【Excellent Presentation Award 受賞】.

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/xtalphys/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森吉 千佳子 (MORIYOSHI CHIKAKO)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00324143

(2) 研究分担者

森分 博紀 (MORIWAKE HIROKI)

一般財団法人ファインセラミックスセン

ター・ナノ構造研究所・主席研究員

研究者番号：40450853