

BiFeO₃-BaTiO₃ 磁性強誘電体結晶の逆格子マッピング および微小部回折測定

Reciprocal Space Mapping and Micro-Diffraction of BiFeO₃-BaTiO₃ Multiferroic Crystals

藪田 久人^a, 古田 達雄^a, 小金澤 智之^b
Hisato Yabuta^a, Tatsuo Furuta^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a キヤノン(株) R&D 本部, ^b (公財)高輝度光科学研究センター
^aR&D Headquarters, Canon Inc., ^bJASRI

ペロブスカイト型 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 固溶体セラミックスは x が約 0.3 以上では立方晶的な構造を示しながら強誘電性と大きな圧電応答を示し、その本来の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。前回 (2014B)、この材料系の本来の結晶構造に関する知見を得る目的で、BiFeO₃-BaTiO₃ 単結晶の 3 次元逆格子マッピング測定を BL46XU にて実施したが、条件出し等に時間を割いた関係で 110 など低波数 (Q) での回折線の取得に留まった。今回は同じ結晶を用いて、高 Q 回折や微弱な回折など、多くの回折データを前回以上の空間分解能で取得することに成功した。

キーワード: 逆格子空間マッピング、3次元データ、圧電体、非鉛、強誘電体、ドメイン

背景と研究目的:

現在、アクチュエータなどに使用されている圧電材料は PZT などの環境負荷の高い鉛を含有したものが主流であるが、我々は環境を重視した持続的発展を目指す産業構造への転換の観点から、鉛を排除した非鉛圧電材料の開発に取り組んでいる。その中で、大きな圧電歪を示す BiFeO₃-BaTiO₃ 系の圧電セラミックス材料の開発に成功した [1, 2]。この材料系の粉末 X 線回折による平均構造は立方晶的であるにも関わらず、大きな強誘電性・圧電性を示しており、そのメカニズムは解明されていない。我々は圧電定数が最大になる組成近傍の BiFeO₃-BaTiO₃ 固溶体単結晶成長に成功し、実験室系の 4 軸回折装置より逆格子マップを取得し、立方晶的な結晶構造でありながらドメイン構造を示唆する特徴的な回折パターンなどを確認したが、X 線強度不足等の理由により明瞭なデータとは言い難かった。そこで 2014B 期に SPring-8 BL46XU において BiFeO₃-BaTiO₃ 単結晶の逆格子マップ測定を実施した。SPring-8 では 2 次元検出器を用いて逆格子空間の膨大な情報を容易に取得でき、そこから構築した 3 次元逆格子空間マップの情報は絶大であり、実験室系での測定データからはわからなかった情報を直感的に明らかにした。その結果を透過電子顕微鏡像によるドメイン構造とともに考察することで、BiFeO₃-BaTiO₃ 結晶構造が立方晶からわずかに歪んだ三斜晶ではないかという考察を、上記データとともに学術論文として公表するに至った[3]。しかし、前回実験では低波数 (Q) の少数の回折データのみ取得でありデータ不足であった。今回の実験は、(1)前回実験で得られなかった高 Q 回折のデータ取得を実施するとともに、(2)前回よりも高い空間分解能で、(3)強度の弱い回折データまで取り込むことを試みる。それらのデータを解析・考察することにより、本来の結晶構造の情報を獲得したい。

実験:

(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 固溶体単結晶は Bi₂O₃ 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。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数 $100\ \mu\text{m}$ 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 300K ; 487×619 pixels) を用いた。前回 2014B の実験[4]で用いた 2 次元検出器は PILATUS 100K であり、今回用いた PILATUS 300K は 100K のユニットを 3 個並べたものであり、より広い視野のデータを一度に取得できる。そのため、カメラ長は前回 ($446\ \text{mm}$) より長い $530\ \text{mm}$ に設定し、より高い空間分解能でのデータ取得を志向した。検出器 PILATUS 300K の x 軸を 2θ 方向、y 軸を $2\theta z$ 方向になるように設置した結果、 2θ 方向に約 9.0° 、 $2\theta z$ 方向に約 11.3° の視野を確保した。 $2\theta z$ 方向の回折線の広がりには試料ステージの χ 軸スキャンデータに相当する。データ取得は検出器に入射される回折 X 線が $1\ \text{Mcps}$ を超えないように入射 X 線に挿入するアッテネータを回折線毎に選択しながら、1 枚につき 1 秒 (極端に弱い回折線については 1 枚につき 5 秒) の露光時間で試料ステージの ω 軸をスキャンしながら 1 つの回折線につき 300 から 500 枚の回折パターンを取得した。測定はすべて室温、大気中で行った。

結果および考察：

(1) 高 Q 回折データの取得について

今回の実験では、前回取得できなかった高 Q (大きい 2θ 角) での回折線の取得を第一の目的としたが、PILATUS 300K のような体積が大きく重量のある検出器を大きな 2θ 角位置に設置した実験の経験が乏しく、万が一の落下事故で高価な検出器が破損するのを防ぐために、 2θ 最大角を 90° 、 θ 最大角を 60° に設定した。また、軸の移動などの操作の際にはケーブルや付属品等の動きにも細心の注意を払い、干渉等がないことを確認しながら動作させた。図 1 に 2θ 軸を 89° に設定したときの多軸回折計の外観図を示す。重量物である PILATUS 300K が試料のほぼ鉛直上方にあり、落下を想像すると不安に駆られるが、しっかり固定してあり問題ないことを確認した。

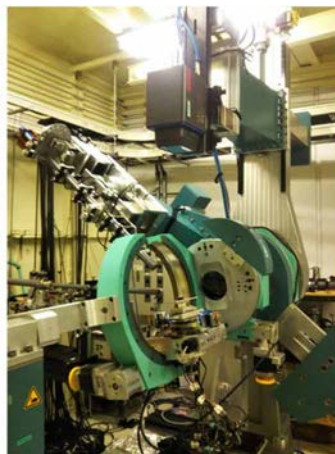


図 1
PILATUS 300K を第二 2θ 軸 (tth2) に搭載した HUBAR 製多軸回折計の外観図。
($2\theta = 89^\circ$ にセット)
左：ビーム下流側からの外観
右：回折計側面からの外観

図 2 に $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の 203 回折図形 (今回実験の 2θ 最大角である $2\theta \sim 89^\circ$ で取得) を示す。これは θ 軸を $[100]$ 方向に $\pm 2.5^\circ$ スキャンさせながら取得した 500 枚の回折図形データの重ね合わせ図である。図の縦方向が 2θ 、横方向が $2\theta z$ ($\chi[010]$) に対応している。このように明瞭な高 Q 回折線の $2\theta - \theta - \chi$ 3 次元データを取得することができた。図中の 2 本の黒い縦の帯は検出器ユニットの継ぎ目に対応し、その部分のデータは取得できていないが、全体像を認識するには十分と考えている。必要があれば、継ぎ目の部分を埋めた回折図形を今後取得したい。

PILATUS 300K のユニット継ぎ目によるデータ欠損点を補う簡便な方法としては、検出器位置を僅かにずらして同じ回折図形データを取得し、主とする回折図形データの欠損点に対応するデータを検出器位置をずらして取得したデータから補うという手法が考えられる。その場合、図 2 から見て取れるように $2\theta z$ 方向に僅かに平行移動させたデータを取得すると、容易にデータ欠損点の補充が可能である。ただし、 2θ が大きい場合には実際の $2\theta z$ をずらしても PILATUS 300K 取得画像としては横方向にずれた画像とならないことに注意しなければならない。今回のカメラ長設定では 2θ が 70° 程度以下であれば、 $2\theta z$ を 1° ほどずらして測定することで欠損点データを取得できる。図 3 は $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の $\bar{1}22$ 回折図形 ($2\theta = 71^\circ$) で、右図が主データ ($2\theta z = 0^\circ$) であり、中央図が主データの欠損部分を補う為に $2\theta z = -1^\circ$ で取得したものである。 $2\theta = 71^\circ$ の

条件で $2\theta_z$ を 1° だけずらすと、ちょうど欠損部の黒い帯の幅と同じ程度だけ回折図形が横にずれているのが見て取れる。これを簡単な三角比の計算で欠損部データを補うことで、右図のように欠損部のない回折図形が得られた。上述のとおり、より大きな 2θ (より高 Q) の回折図形に関しては、今回の実験ではデータ欠損部の補完は行わずに解析・考察を実施するが、必要があればデータ欠損部を補完した回折図形を改めて取得するつもりである。その場合は $2\theta_z$ をずらした測定では対応できないので、 χ 軸を僅かにずらしてのデータ取得などを検討したい。

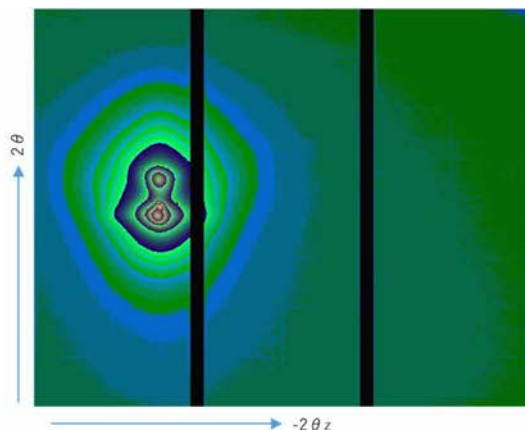


図2
PILATUS 300K検出器で取得した
 $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の203回折図形 ($2\theta \approx 89^\circ$)。 θ 軸を[100]方向に $\pm 2.5^\circ$ スキャンしながら取得した500枚の回折図形データの重ね合わせ。縦軸が 2θ 方向、横軸が $2\theta_z$ ($//\chi$ [010]) に対応。

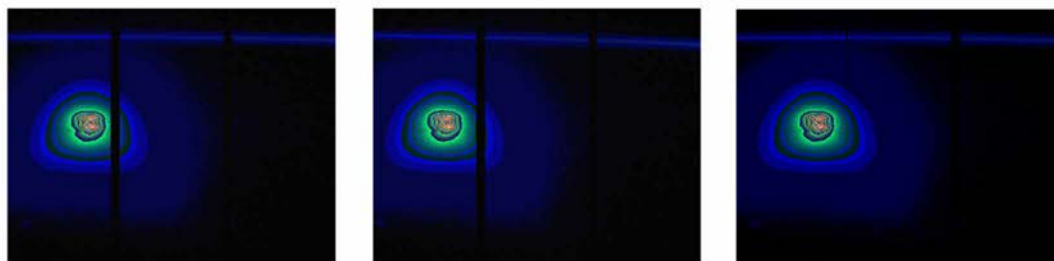


図3 PILATUS 300K検出器で取得した $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の $\bar{1}\bar{1}22$ 回折図形 ($2\theta \approx 71^\circ$)。左: $2\theta_z = 0^\circ$ で取得した回折図形。中央: $2\theta_z = -1^\circ$ で取得した回折図形。右: $2\theta_z = -1^\circ$ データから左図のデータ欠損点のデータを補充し合成した回折図形。

(2) 高分解能データ取得およびデータ再現性について

今回の実験では前回 2014B での実験より少しカメラ長を長くとり ($466\text{ mm} \rightarrow 530\text{ mm}$)、より大面積な 2次元検出器を用いることで、前回よりも高分解能の回折データを取得することを第二の目的としている。図4に今回取得した $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の $0\bar{1}1$ 回折図形 ($2\theta \approx 32^\circ$) と前回取得の回折図形との比較を示す。強度を対数表示にしているため、周辺部のバックグラウンドレベルにおいても画素ごとのコントラストがついており、今回取得のデータにおいては若干ではあるが前回データよりも画素が細かく、すなわち高い空間分解能でデータ取得できていることが見て取れる。また、バックラウンドからピークトップにかけての強度階調の変化をみると、今回測定のほうが広いダイナミックレンジでデータ取得できていることがわかる。回折線の形状は前回と今回とでほぼ同じように見えることから、測定自体はよく再現されているものと判断した。

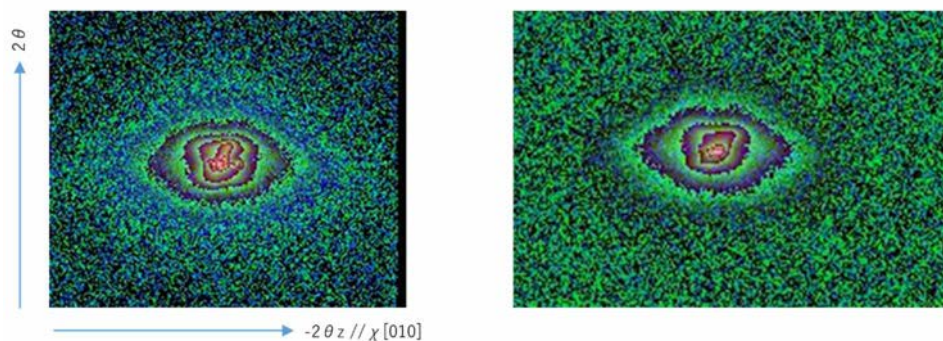


図4 $0.72\text{BiFeO}_3\text{-}0.28\text{BaTiO}_3$ 結晶の $0\bar{1}1$ 回折図形 ($2\theta \approx 32^\circ$)。強度は対数表示。左: 今回の実験でPILATUS 300kによりカメラ長530mmで取得したもの。右: 前回(2014B)の実験でPILATUS 100kによりカメラ長466mmで取得したもの。

(3) 微弱な回折データの取得について

(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 固溶体のエンドメンバー (x=0) である BiFeO₃ は空間群 R3c の菱面体晶であり、立方晶表記で[111]_c 方向に 2 倍の長周期構造を有し、粉末 X 線回折において 111_c 回折線の少し 2θ の低角側 (低 Q 側) に 3/2 1/2 1/2_c 超格子回折線が観測される。(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 固溶体では x が小さい領域ではこの回折線は観測されるが、x = 0.3 近傍の擬立方晶的な構造に近い組成では消失する (電子線回折では x=0.3 近傍においても超格子反射が観測されることがある[3])。実際に 0.72BiFeO₃-0.28BaTiO₃ 単結晶をすりつぶして放射光粉末 X 線回折測定 (BL19B2 にて測定) を行った際にもこの超格子回折は見られなかった。今回の実験では BL46XU のアンジュレーター光を用いてこの超格子回折線の観測を試みたところ、図 5 に示すように、露光時間を 5 秒とすることで明瞭な回折図形を得ることができた。

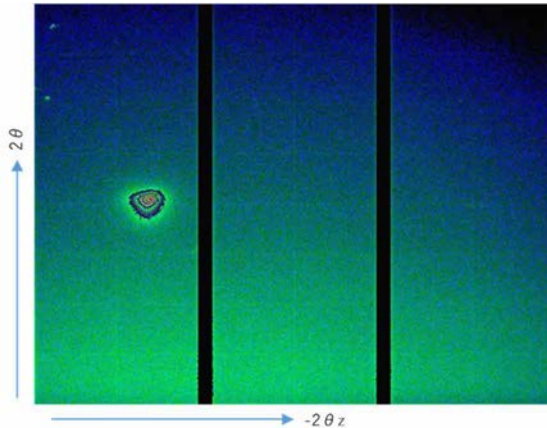


図 5
PILATUS 300K 検出器で 5 秒露光により
取得した 0.72BiFeO₃-0.28BaTiO₃ 結晶の
1/2 -3/2 3/2 回折図形 (2θ ≈ 50°)。
縦軸が 2θ 方向、
横軸が 2θz (//χ [011]) に対応。

以上、結果(1)(2)(3)で述べたように、2014B 期の実験に引き続き(1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 固溶体結晶の 3 次元逆格子マップ測定を実施し、より高 Q 回折の逆格子マップを取得し、前回よりも高空間分解能で、微弱な回折線までも観測することに成功した。

今後の課題：

引き続き、今回取得した 0.72BiFeO₃-0.28BaTiO₃ および 0.63BiFeO₃-0.37BaTiO₃ 単結晶の 2θ - θ - χ 3 次元データを用いて 3 次元逆格子空間マップを構築する。そして得られたパターンからそれぞれの結晶本来の結晶構造およびドメイン構造についての知見を得るべく、解析および考察を実施する。高 Q 回折 (2θ > 71°) のデータについては PILATUS 300K のユニット継ぎ目のデータ欠陥がある状態での解析となるが、問題が生じた場合は欠陥部のデータを埋めるための追加実験を行うべく再度の課題申請を検討したい。

参考文献：

- [1] H. Yabuta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LD04 (2012).
- [2] I. Fujii et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 589 (2013).
- [3] H. Yabuta et al., *Appl. Phys. Lett.* **116**, 252902 (2020).
- [4] 藪田久人、渡邊隆之、久保田純、平成 26 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2014B) pp. 42, 2014B1603.