

# 置換型ビスマスフェライト $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE : Sm · Nd)における結晶学的特徴

堀部 陽一\* 小山 泰正\*\*

## 1. はじめに

近年の環境保護意識の高まりから、環境負荷の高い鉛を使用しない、非鉛系圧電材料の開発が行われている。しかしながら現時点では、一般的な鉛系圧電材料  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (圧電定数  $d_{33} \sim 400$  pC/N) と同等の性能を持つ代替材料は存在していない。一方、鉛系強誘電材料では、モルフォトロピック相境界と呼ばれる、化学組成により結晶構造が変化する相境界 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  の場合、強誘電菱面体晶相と強誘電正方晶相との相境界) 近傍において良好な圧電特性が出現する<sup>(1)(2)</sup>ことから、非鉛系強誘電材料におけるモルフォトロピック相境界に着目した研究が進められている。

ビスマスフェライト  $\text{BiFeO}_3$  は、高い強誘電転移温度 (Curie 温度:  $\sim 1100$  K) と高い反強磁性転移温度 (Neel 温度:  $\sim 640$  K) を持つ最もよく知られたマルチフェロイック材料の一つである<sup>(3)</sup>。本材料は、Fe イオンを中心とした  $\text{FeO}_6$  酸素八面体を Bi イオンが取り囲んだ、ペロブスカイト型構造を有している (図 1)。室温における結晶構造は、体対角方向に菱面体的に歪んでおり (空間群  $R3c$ :  $a \approx 3.96$  Å (0.396 nm),  $\alpha \approx 89.3^\circ$ )、その結果 [111] 方向に分極が生じる<sup>(3)</sup>。この状態から Bi サイトの一部を Sm や Nd 等の希土類元素で置換すると、置換量  $x$  の増加に伴い強誘電菱面体晶相から常誘電性を示す斜方晶構造 (空間群  $Pnma$ ) に構造変化する<sup>(4)</sup>。最近の研究から、パルスレーザー蒸着法を用いて作製された  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  薄膜において、強誘電菱面体晶相-常誘電斜方晶相境界近傍におけるモルフォトロピック相境界の存在および圧電定数の劇的な向上が見出されている<sup>(5)(6)</sup>。透過型電子顕微鏡 (TEM) 法および放射光 X 線回折法を用い

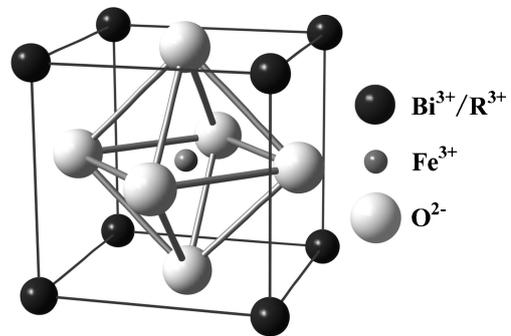


図 1 ペロブスカイト型構造の模式図。太線は、 $\text{FeO}_6$  酸素八面体を示す。

た研究から、本組成域における強誘電菱面体晶相、常誘電斜方晶相、および変調波ベクトル  $\vec{q} = (1/4, 1/4, 0)$  の超構造を伴う別の斜方晶相の共存が明らかとなっている<sup>(7)(8)</sup>。この 4 倍超構造相は、 $\text{PbZrO}_3$  において報告されている 4 倍周期を伴う反強誘電斜方晶構造との類似性が指摘されており<sup>(7)(8)</sup>、圧電定数の向上に重要な役割を果たしていることが示唆されている。一方、同程度の Sm 置換を行った  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  セラミックスにおいては、強誘電菱面体晶相と常誘電斜方晶相の相境界組成域において反強誘電斜方晶相のみの存在が指摘されており、複雑な相共存状態は見出されおらず圧電定数の増加も報告されていない。そのため、本系のセラミックスにおけるモルフォトロピック相境界の詳細については不明のままである。また反強誘電斜方晶構造についても、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  セラミックスにおいて  $\text{PbZrO}_3$  の反強誘電構造とは異なる超構造の存在が見出されており<sup>(9)</sup>、その特徴については未だ明らかではない。これまで我々は、ビスマスフェライ

\* 九州工業大学大学院工学研究院; 教授 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

\*\* 早稲田大学理工学術院; 名誉教授

Crystallographic Features in Doped Bismuth Ferrite  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE: Sm/Nd); Yoichi Horibe\* and Yasumasa Koyama\*\* (\*Department of Materials Science, Kyushu Institute of Technology, Kita-kyushu. \*\* Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

Keywords: *transmission electron microscopy, superstructure, antiferroelectric, piezoelectric, morphotropic phase boundary*

2023年12月14日受理 [doi:10.2320/materia.63.103]

ト  $\text{BiFeO}_3$  の Bi サイトを一部 Sm や Nd などの希土類元素で置換した  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  において、様々な組成および温度域における結晶学的・組織学的特徴について研究を行ってきた<sup>(10)-(13)</sup>。本稿では、主に  $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$  (RE : Sm, Nd) におけるモルフォトロピック相境界組成近傍の結晶学的特徴について、検討した成果を報告する。

## 2. 実験方法

$\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE : Sm または Nd) セラミックス試料は、固相反応法を用いて作製された。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , および  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  または  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  原料粉を秤量・粉碎混合・ペレット化した後、2度の仮焼成を行い、その後  $900^\circ\text{C}$  で 20 時間、大気中にて本焼成を行った。粉末 X 線回折曲線は、回転対陰極 X 線発生装置および試料加熱ステージを備えた Rigaku SmartLab にて測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 用試料は、Ar イオン・ミリング法を用いて作製した。TEM 観察は、JEM-2000FX (加速電圧 : 200 kV), JEM-3010 および JEM-3000F (加速電圧 : 300 kV) を用いて行った。また電子回折図形の指数付けは、高対称構造である立方晶構造を基準に行っている。

## 3. $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$ (RE : Sm, Nd) における 4 倍超構造の特徴

$\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  において室温で得られた明視野像を、図 2(a) に示す。電子入射方向は、 $[1\bar{1}0]^*$  方向にはほぼ平行である。

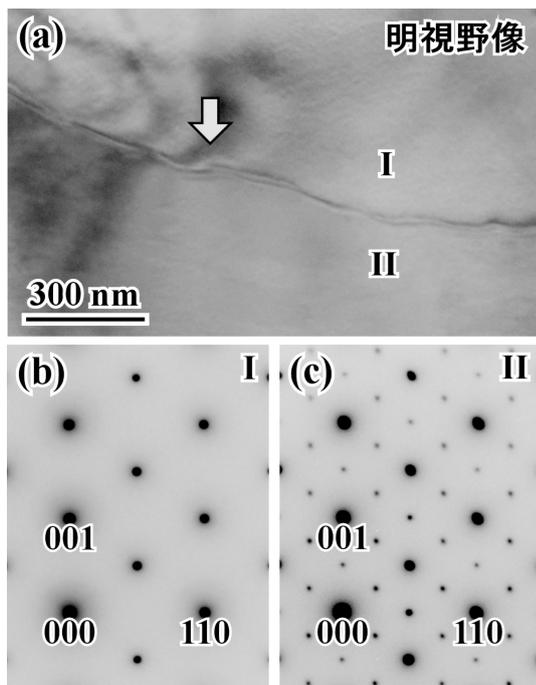


図 2 (a)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  の室温における明視野像。(b) および (c) 領域 I および領域 II から得られた電子回折図形。電子入射方向は、 $[1\bar{1}0]^*$  方向にはほぼ平行である。

る。試料中には、矢印で示す湾曲した界面を伴う、2 種類の領域 (I および II) が存在する。それぞれの領域から得られた電子回折図形を、図 2(b) および 2(c) に示す。両電子回折図形中には、基本格子反射に加えて、 $\langle 111 \rangle$  方向への 2 倍超周期の存在を示す  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  タイプ超格子反射が観察される。領域 I において様々な電子入射方向から回折図形を撮影し逆格子を作製したところ、得られた逆格子は  $R3c$  構造によるものとして矛盾なく説明できた。一方、領域 II から得られた電子回折図形中には、 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$  タイプ超格子反射、 $1/2 \ 1/2 \ 0$  タイプ超格子反射、および  $0 \ 0 \ 1/2$  タイプ超格

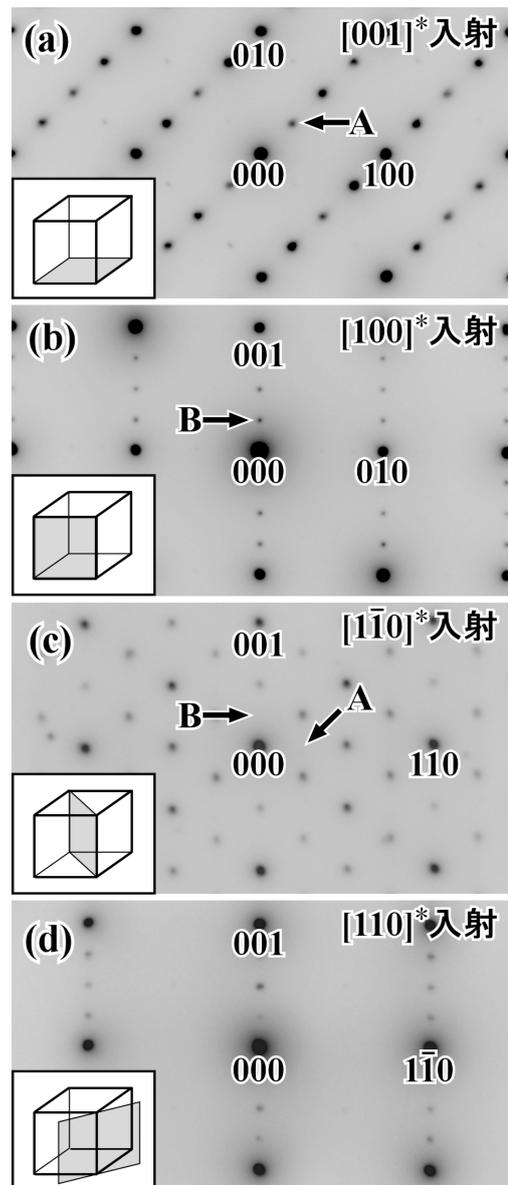


図 3 室温において得られた電子回折図形。電子入射方向は、それぞれ (a)  $[001]^*$  方向、(b)  $[100]^*$  方向、(c)  $[1\bar{1}0]^*$  方向、および (d)  $[110]^*$  方向にはほぼ平行である。各挿入図は、電子回折図形に対応する逆格子の断面を示しており、立方格子の右手前下角を  $0 \ 0 \ 0$  としている。また矢印 A および B は、それぞれ  $1/4 \ 1/4 \ 0$  および  $0 \ 0 \ 1/4$  逆格子位置を表す。(a) および (b) で見られる超格子反射が、(c) では消滅している。

子反射など様々な超格子反射が観察される(詳細については後述). すなわち  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  は, 室温において  $R3c$  相と 4 倍超構造相の共存状態を示すことが明らかとなった.

4 倍超構造相における結晶学的特徴について明らかにするため, 様々な結晶軸に沿って試料を系統的に傾斜させながら一連の電子回折図形の撮影を行った. 図 3 に,  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  セラミックス試料から得られた一組の電子回折図形を示す. 図 3(a)~3(d)における電子入射方向は, それぞれ  $[001]^*$  方向,  $[100]^*$  方向,  $[1\bar{1}0]^*$  方向, および  $[110]^*$  方向にはほぼ平行であり, 本系における超格子反射の特徴を最も良く表すものである. 図 3(a)中には, 単純ペロブスカイト型構造に起因する強度の強い基本格子反射に加えて,  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ逆格子位置に 2 倍超格子反射が,  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ逆格子位置に 4 倍超格子反射がそれぞれ観察される.  $[1\bar{1}0]^*$  方向に沿った弱い強度の 4 倍超格子反射は, 異なるドメインから得られたものである. 一方,  $[100]^*$  入射の電子回折図形(図 3(b))中には,  $0\ 0\ 1/2$  タイプ逆格子位置に 2 倍超格子反射が,  $0\ 0\ 1/4$  タイプ逆格子位置に 4 倍超格子反射が観察される. 同様に  $[1\bar{1}0]^*$  入射(図 3(c))および  $[110]^*$  入射(図 3(d))の電子回折図形中には, それぞれ  $1/2\ 1/2\ 0$ ,  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$  タイプ,  $1/4\ 1/4\ 1/4$  タイプ超格子反射, および  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $0\ 0\ 1/4$  タイプ超格子反射が見出される. これらの結果は,  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  では  $\text{PbZrO}_3$  において出現する  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$  タイプ, および  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプの超格子反射に加えて,  $0\ 0\ 1/4$  タイプおよび  $1/4\ 1/4\ 1/4$  タイプの超格子反射が出現することを示しており, 本系の 4 倍超構造が  $\text{PbZrO}_3$  に類似してはいるものの異なるイオン変位を有することを示唆している. 回折図形における重要な特徴は,  $1/4\ 1/4\ 0$  超格子反射(矢印 A)および  $0\ 0\ 1/4$  超格子反射(矢印 B)が, 図 3(c)では消失し, 図 3(a)と図 3(b)では別々に出現していることである. これらの結果は,  $110^*$  軸上の  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射および  $001^*$  軸上の  $0\ 0\ 1/4$  タイプ超格子反射が多重散乱によるものであることを明確に示している.

撮影された一連の回折図形から作製した, 3 次元逆格子を 図 4 に示す. 実験的に得られた逆格子には,  $[001]^*$ ,  $[110]^*$ , および  $[111]^*$  方向に沿った 2 倍および 4 倍周期の超格子反射が明瞭に見出される. この結果と強誘電菱面体晶構造および常誘電斜方晶構造の逆格子を比較することにより, 本系における超構造は, 変調ベクトル  $\vec{q} = (1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/4, 1/4, 0)$ ,  $(0, 0, 1/4)$ , および  $(1/4, 1/4, 1/4)$  と関係する超周期の存在により特徴付けられることが明らかとなった.

$1/2\ 1/2\ 0$  タイプおよび  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像を, 図 5(a)および 5(b)に示す. 電子入射方向は,  $[001]^*$  方向にほぼ平行である.  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像(図 5(a))中には, 矢印で示すように, 超構造の位相ズレに関係した反位相境界が線状コントラストとして観察される. 同様のコントラ

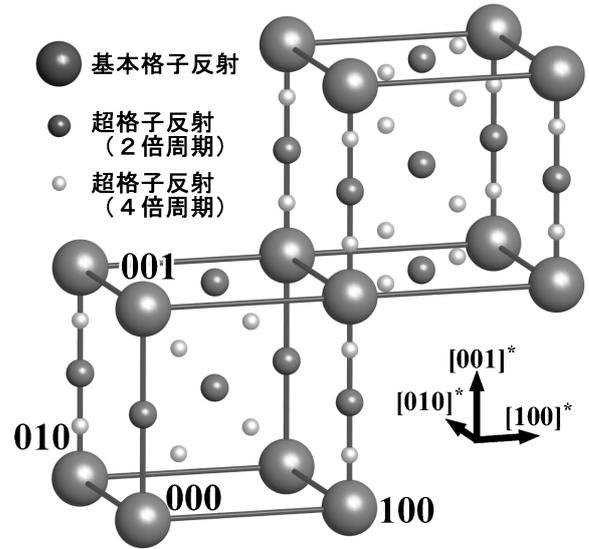


図 4 電子回折図形から構築された 3 次元逆格子の模式図. 大・中・小の球は, それぞれ基本格子反射・2 倍超格子反射・4 倍超格子反射を表す.

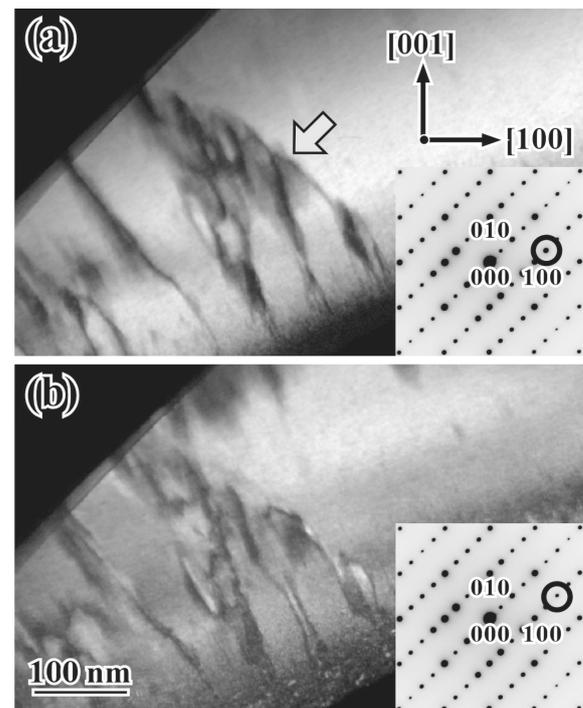


図 5  $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$  の室温において撮影された (a)  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像, および (b)  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像. 電子入射方向は,  $[001]^*$  方向にほぼ平行である.

ストは, 図 5(b)に示す  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像においても見出され, 4 倍超構造が 2 倍超構造と土台として出現していることを示唆している.

3 次元逆格子における消滅則から, 本系に出現する超格子変調に関係したイオン変位の検討を行った. 超格子反射に寄与するイオン変位方向が逆格子ベクトルと垂直の場合, 超格子反射は消滅則を持つ. 言い換えれば, 特定の逆格子軸上の

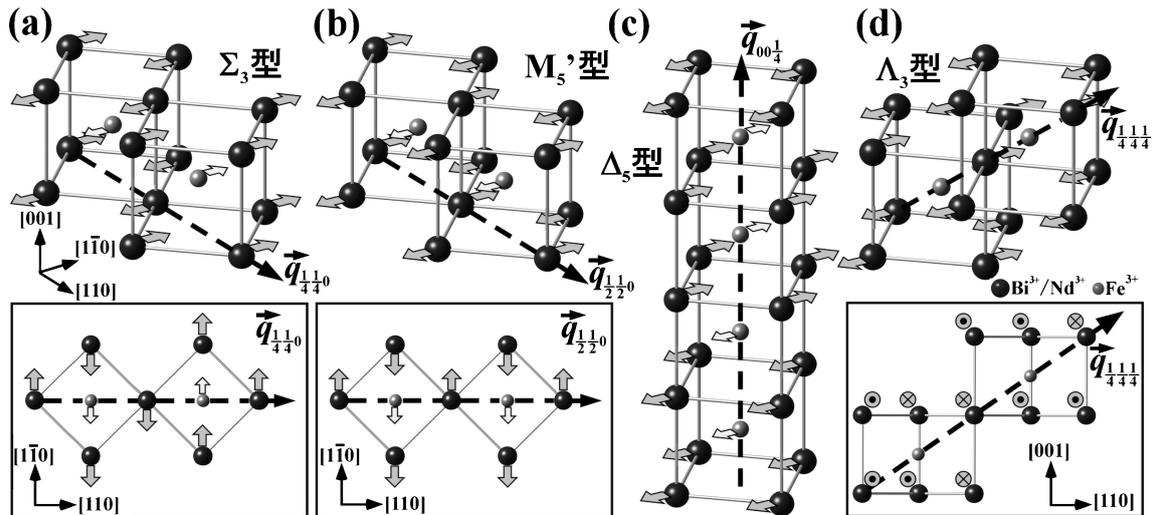


図6  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ において期待される、(a)  $\Sigma_3$ 型、(b)  $M'_5$ 型、(c)  $\Delta_5$ 型、および(d)  $\Lambda_3$ 型横波イオン変位。各イオン変位は、本系の結晶構造(点群  $m\bar{3}m$ )における既約表現に従う横波基準振動モードの凍結に関する。(a)、(b)および(d)の挿入図は、3次元模式図をそれぞれ[001]方向、[001]方向、および[1 $\bar{1}$ 0]方向に投影したものである。大小の球は、それぞれBiイオンとFeイオンを表し、矢印はイオン変位の方向を示す。

超格子反射は、関係したイオン変位が横波変位の場合には出現しない。すなわち、 $0\ 0\ 1/4$ タイプ超格子反射および $1/4\ 1/4\ 0$ タイプ超格子反射は、それぞれ[001]方向および[110]方向への横波イオン変位モードの凍結に関係すると考えられる。ペロブスカイト構造における基準格子振動モード解析<sup>(14)</sup>から予測される、超格子反射の出現に可能なイオン変位の模式図を、図6に示す。これらは各既約表現に従う横波振動モードの凍結によるイオン変位であり、ここでは簡単のためBiおよびFeイオンだけに注目している。 $\Sigma_3$ 型のイオン変位(図6(a))は、BiおよびFeイオンが(001)面内で[1 $\bar{1}$ 0]または[1 $\bar{1}$ 0]方向に沿って変位しており(図6(a)挿入図)、この変位パターンが[110]方向に沿って変化することで $1/4\ 1/4\ 0$ タイプの4倍超構造を形成する。この $\Sigma_3$ 型イオン変位は、 $\text{PbZrO}_3$ において報告されている反強誘電的イオン変位と類似している<sup>(15)</sup>。一方、図6(b)に示すように、 $M'_5$ 型イオン変位は $\Sigma_3$ 型変位に類似した[1 $\bar{1}$ 0]または[1 $\bar{1}$ 0]方向に沿った横波変位を示し、2倍超構造の起源となる。同様に、図6(c)に $\Delta_5$ 型変位の模式図を示す。 $\Sigma_3$ 型変位を伴う4つの格子は、[001]方向に沿って図のように積層されている。すなわちこの型は、[001]方向に垂直な方向への「右-右-左-左」タイプの交互の横波イオン変位により特徴付けられる。その結果、 $\bar{q} = (0\ 0\ 1/4)$ の4倍横波変調ベクトルを持つ超構造が出現する。 $\Lambda_3$ 型イオン変位(図6(d))は、[111]方向に垂直な方向に変位する横波変位であり、 $1/4\ 1/4\ 1/4$ タイプ超格子反射の出現に関係する(この型は2次元既約表現に関するものであり、図示されたイオン変位は1つの可能性である)。これらの各型の横波イオン変位の線形結合が、実際のイオン変位に対応する。また模式図に示したイオン変位は、各基準モードと矛盾しない可能なイオン変位の一例である。

#### 4. $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$ (RE : Sm, Nd)における4倍超構造の温度依存性

本系における構造相転移について調べるため、加熱粉末X線回折測定を行った。 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ において得られた、加熱時の構造変化を図7(a)に示す。この組成では、温度の上昇に伴い約 $150^\circ\text{C}$ で4倍超構造に起因する $5/4\ 1/4\ 0$ 超格子反射などが消失するとともに、 $1\ 0\ 1/2$ 超格子反射強度の増加および基本格子反射の分裂が明瞭に観察される。これらの結果は、加熱による4倍超構造の消滅を示しており、4倍超構造相から $Pnma$ 構造への構造相転移の存在を示唆している。一方、 $x < 0.05$ の組成域では、約 $700^\circ\text{C}$ で基本反射の分裂が菱面体晶的から斜方晶的に変化するとともに、 $1\ 0\ 1/2$ 超格子反射などが出現した。すなわち、Sm低組成域では強誘電菱面体晶相 $R3c$ から常誘電斜方晶相 $Pnma$ への構造相転移が考えられる。 $x > 0.30$ では、加熱による結晶構造変化は見られなかった。

本系における構造相転移に伴う結晶構造変化について調べるため、試料を室温から加熱し電子回折図形の観察を行った。図7(b)~7(d)は、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ において室温および $552^\circ\text{C}$ で得られた電子回折図形である。電子入射方向は、それぞれ[001]\*、[100]\*、および[1 $\bar{1}$ 0]\*方向にほぼ平行である。[001]\*および[100]\*入射の電子回折図形(図7(b)および7(c))では、室温において存在する $1/4\ 1/4\ 0$ タイプおよび $0\ 0\ 1/4$ 超格子反射が $552^\circ\text{C}$ では消滅するものの、 $1/2\ 1/2\ 0$ タイプおよび $0\ 0\ 1/2$ 超格子反射の残存が分かる。一方、[1 $\bar{1}$ 0]\*入射の電子回折図形(図7(d))では、 $1/4\ 1/4\ 1/4$ タイプ、 $1/2\ 1/2\ 0$ タイプ、および $0\ 0\ 1/2$ タイプ超格子反射が $552^\circ\text{C}$ では消滅し、 $1/2\ 1/2\ 1/2$ タイプ超格子反射のみが残存する。ここで $1/2\ 1/2\ 0$ 超格子反射(矢印A)および $0$

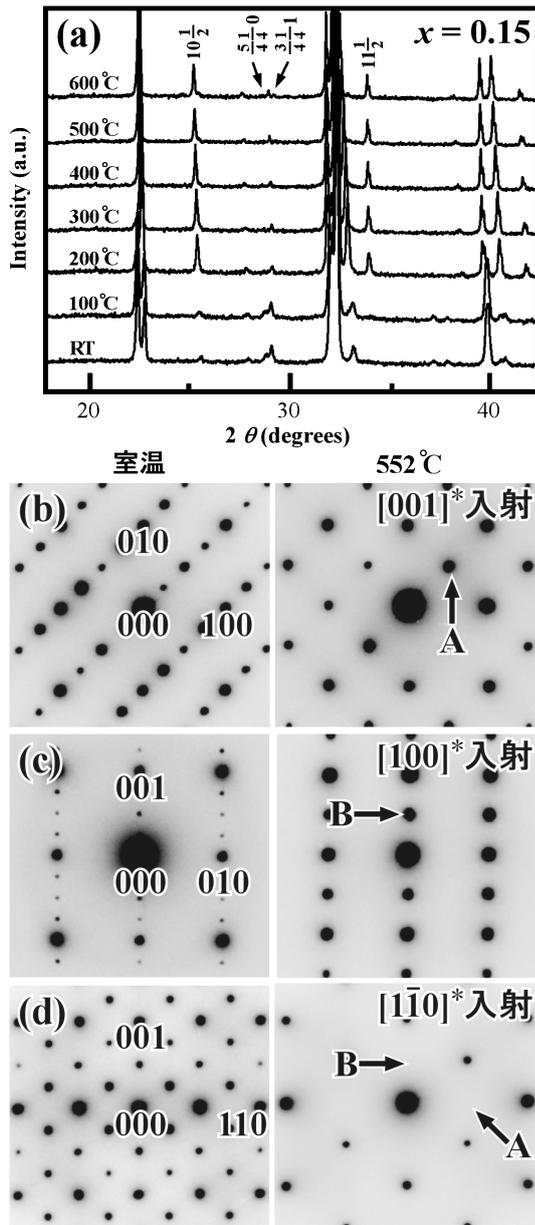


図7 (a)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  の昇温過程において測定された粉末 X 線回折曲線。昇温過程において得られた、(b)  $[001]^*$  入射、(c)  $[100]^*$  入射、および (d)  $[1\bar{1}0]^*$  入射の電子回折図形。左右の回折図形は、それぞれ室温および  $552^\circ\text{C}$  において撮影されたものである。また矢印 A および B は、それぞれ  $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  逆格子位置を表す。(b) および (c) で見られる超格子反射が、(d) では消滅している。

$0\ 1/2$  超格子反射 (矢印 B) が、図 7(b) と図 7(c) では観察されるものの、図 7(d) では消失していることが分かる。この結果は、 $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  超格子反射が多重回折であることを示している。

$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$  の高温相において様々な電子入射方向から電子回折図形を撮影し、3次元逆格子を作製した (図 8(a))。得られた逆格子から、高温において4倍超格子反射が消滅し2倍超格子反射のみが存在すること、 $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  超格子反射が多重回折に起因することが分か

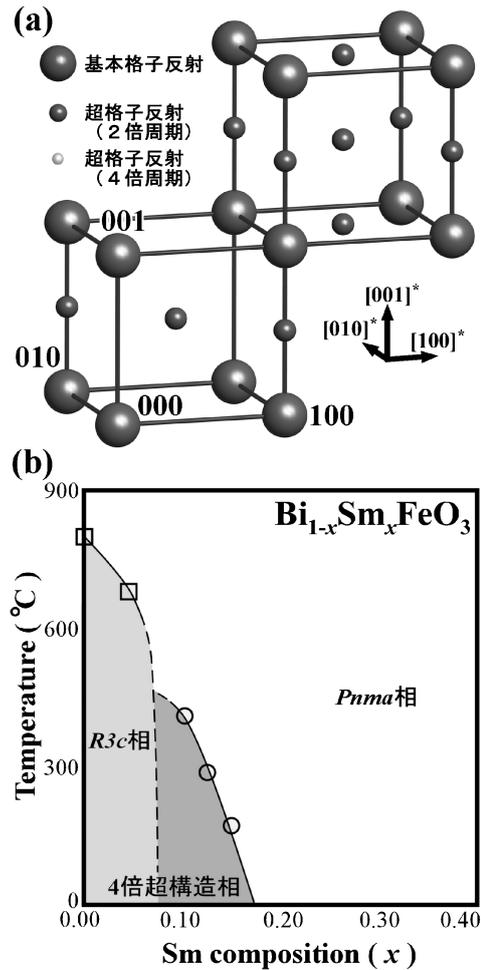


図8 (a) 電子回折図形を基に構築された、高温相における3次元逆格子の模式図。大・中の球は、それぞれ基本格子反射および2倍超格子反射を表す。(b) 本研究結果から得られた相図の模式図。四角(□)および丸(○)は、それぞれ  $R3c$  相から  $Pnma$  相および4倍超構造相から  $Pnma$  相への構造転移温度を示す。実線はガイドラインであり、破線は TEM で観察された  $R3c$  相と4倍超構造相の共存を意味する。

る。この逆格子は、本系の母相である  $\text{NdFeO}_3$  オルソフェライトにおいて従来報告されている空間群  $Pnma$  を持つ斜方晶構造<sup>(16)-(19)</sup> から期待される逆格子と一致している。ペロブスカイト型構造を基本とする  $Pnma$  構造は、その結晶構造中に群論的既約表現に従う酸素八面体の回転変位を含むことが知られている。すなわち本系における  $Pnma$  構造は、隣り合う酸素八面体の  $x$  軸および  $y$  軸周りの逆位相回転変位 ( $R_{25}$  型変位) および  $z$  軸周りの同位相回転変位 ( $M_3$  型変位) を伴う。

温度を上昇させた際の粉末 X 線回折法および電子回折法を用いた観察から得られた、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  における相図の模式図を図 8(b) に示す。相図中には温度および Sm 組成に依存して、 $R3c$  相、 $Pnma$  相、および4倍超構造相の存在が見出される。また温度の上昇に伴い、 $x < 0.10$  組成域における  $R3c$  から  $Pnma$  への構造変化および、 $0.10 < x < 0.20$  の組成域における4倍超構造から  $Pnma$  への構造変化が分か

