

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2009A0003 実験課題名 Title of experiment Structural determination for materials design of Bi-based perovskite ferroelectric oxides 実験責任者名 Name of principal investigator Yuji Noguchi 所属 Affiliation RCAST, The University of Tokyo	装置責任者 Name of responsible person 神山 崇 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SuperHRPD 実施日 Date of Experiment 200.9.6.13-15

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
ペロブスカイト型強誘電体 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-(1-x)\text{BiFeO}_3$ X=0.30, 0.40

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>【緒言】 近年、環境問題の観点から鉛系材料に代わる非鉛強誘電体材料の開発が求められている。鉄酸ビスマス BiFeO_3 (BFO)は非常に大きな自発分極と、高いキュリー温度を持つことから、近年、注目を集めているが、抗電界が大きく、分極反転が困難であることが課題となっている。この課題を克服し、鉛系を代替する非鉛系強誘電体の開発を目指して、我々のグループは BFO にチタン酸ビスマスカリウム $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BKT)を固溶した、BKT-BFO 固溶体セラミックスに着目した。セラミックスの作製にあたり BKT-BFO 固溶体ナノ粒子を用いた。セラミックスの最適な作製プロセスや組成を探索し、その物性を解明すること、さらに、物性と結晶構造との関係性を明らかにすることを目的としている。</p> <p>【実験】 瞬間気相冷却法(Flash Creation Method : FCM)によって作製した BKT-BFO ナノパウダーをバインダーと混合しプレス成型した後、大気中焼成によりセラミックスを作製した。作製条件、組成を変化させた BKT-BFO セラミックスを作製し、それらの焼結密度、強誘電、圧電特性を評価することで、最適な作製条件と組成とを探索した。さらに、X線回折法、J-PARC における中性子回折実験により結晶構造解析を行い、物性と結晶構造の関係性を調査した。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

BKT-BFO セラミックスの最適作製条件は、1. PMMA バインダー量：4 wt%、2. プレス条件：60 MPa、5min、3. 焼成条件：1000°C、4 h、大気中であった。ナノパウダーを用い、作製条件を最適化した 0.40BKT-0.60BFO セラミックスは相対密度が 96%となり、従来の固相法によって作製した 0.40BKT-0.60BFO セラミックス（相対密度 88%）に比べ飛躍的に密度が向上した。

Fig.1 には、ナノパウダーから作製した 0.40BKT-0.60BFO セラミックスと従来の固相法によって作製した、0.40BKT-0.60BFO セラミックスの分極特性を示す。ナノパウダーからセラミックスを作製することにより、大きく分極特性が向上した。Fig.2 には、ナノパウダーから作製した x BKT-(1- x)BFO セラミックスの残留分極値(P_r)と抗電界(E_c)の組成依存性を示した。 $x = 0.40$ において、非常に大きな残留分極値 $P_r = 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比較的減された抗電界 $E_c = 52\text{kV}/\text{cm}$ が得られた。

結晶構造と物性の関係を知るために X 線回折測定を行った。得られた 111cubic ピーク付近の回折パターンを Fig.3. に示す。 $x > 0.40$ において菱面体晶構造由来の 006hexa(ヘキサゴナル表記)ピークが消失し、擬立方晶の回折パターンが得られた。以上から、 $x = 0.40$ 近傍において、菱面体晶から擬立方晶へのモルフォトロピック相境界(MPB)が存在することが示唆された。さらに、詳細な結晶構造を調査するため、 $x = 0.30, 0.40$ における中性子回折測定を行った。Fig.4 に得られた中性子回折パターンを示す。 $x = 0.30$ においては菱面体晶構造に由来する 006hexa と 113hexa の明瞭なピークが現れた。 $x = 0.40$ においては 006hexa のピークは見られなかったが、弱い 113hexa ピークが確認された。中性子回折測定により、良好な特性を示す 0.40BKT-0.60BFO は、弱い菱面体晶歪みを有していることが明らかになった。

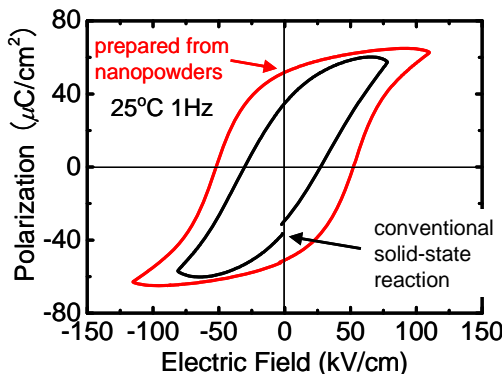


Fig.1. Polarization properties of 0.40BKT-0.60BFO ceramics prepared by conventional method and fabricated from nanopowders

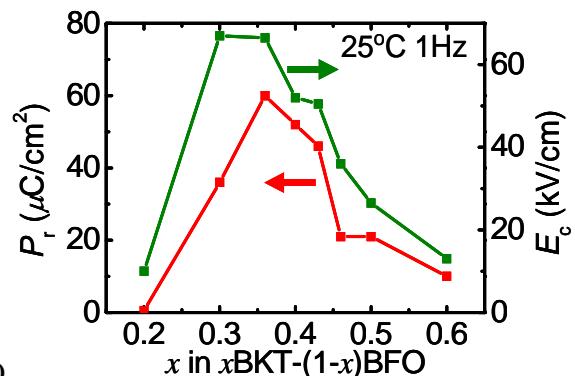


Fig.2. Composition dependence of P_r and E_c x BTK-(1- x)BFO

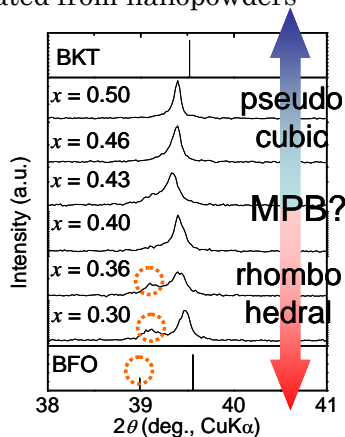


Fig.3 XRD patterns of x BKT-(1- x)BFO ceramics around 111cubic peaks

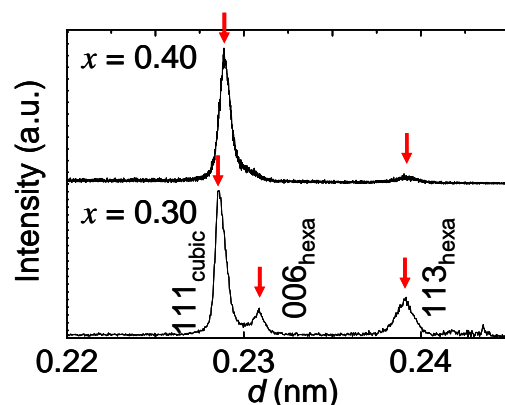


Fig.4. Neutron diffraction patterns of x BKT-(1- x)BFO around 111cubic peaks