

水熱合成条件が BiFeO_3 粉末および単結晶膜合成に与える影響

日大生産工(院) ○田中 カイ, 竹江 一郎

日大生産工 伊東 良晴, 中釜 達朗, 田中 智

1. はじめに

近年では、電子デバイスの発展とともに電子デバイスの小型化が求められている。圧電材料場合、圧電材料を薄膜化することで集積度を高めることが可能である。現在多く用いられている圧電材料はチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; 以下、PZT と記す) であり、高い圧電特性と温度域を持つことが知られているが、近年では RoHS 指令の規制などで鉛の毒性が危惧されている。そのため、鉛を使用しない圧電材料が求められており、近年ではニオブ系、ビスマス系、タンタル系などの複合材料が PZT に匹敵する可能性が報告¹⁾されている。

本研究ではビスマスフェライト (BiFeO_3 ; 以下、BF と記す) に着目した。BF は磁性と圧電特性を併せ持つマルチフェロイックとして知られているが、PZT の圧電特性に比べてその特性は大きく劣る。しかし、BF ベースの固溶体では PZT に匹敵する特性が報告²⁾されている。これは BF の電子配置および特性が PbZrO_3 のそれと近いことが理由と考えられている。BF ベースとする固溶体は固溶元素を共存させて BF を合成することで得られる。このため、BF の単結晶相の合成条件を明らかにする必要がある。固相法やゾルゲル法により BF を合成した例^{3,4)}は多いが、高い温度での合成および処理を要する。これに対し、水熱合成法は 300°C 以下の比較的低い温度で BF を得られる可能性が高い。実際、水熱合成法を用いた BF の合成例はいくつか報告されている。この中で、ハンら⁵⁾は BF 粉末の反応過程について報告している。一方で、BF 薄膜の報告例が少ない。本研究の目標である BF ベース固溶体薄膜の合成に先立ち、固溶化学種を含まない BF の単結晶薄膜の合成を試みた。本研究では、大きな面積と厚みをもった薄膜合成を念頭におき、高温条件で BF 合成を試みた。

2. 実験方法および測定方法

2.1 BF 合成の共通情報

本研究では内容量 25 mL のテフロン容器をステンレスジャケットに収容可能な簡易オートクレーブ (以後、オートクレーブと記す) を用いた。原料試薬の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をモル比 1:1、総モル数が 0.5 mmol となるよう配合した。原料溶液の液性を KOH および NaOH で調整した。この際、任意割合となるよう KOH と NaOH 水溶液の比率を変化した。この混合溶液の比率は $[\text{KOH}]/([\text{KOH}]+[\text{NaOH}])$ (以下、 R 値と記す) で定義する。混合原料溶液 10 mL をオートクレーブに入れ、密閉した。 120°C ~ 200°C 空気恒温槽に入れ、6~24 時間で静置した。その後、常温水中にオートクレーブを入れ、急冷した。入れた時間を反応開始時間、急冷を開始した時間を反応停止時間として、で合成を行った。

2.2 粉末試料の合成

BF の合成はシュウら⁶⁾の方法を参考に行った。合成条件として、アルカリ濃度を 4 M、7 M、10 M とし、合成温度は 120°C 、 150°C 、 180°C 、 200°C 、 240°C 、 R 値は 0.0~1.0 に設定した。2.1 節に記載された BF の合成手順に基づき実験を行った。生成物 (以下、粉末試料と記す) をろ別後、 120°C で 1 時間生成物を乾燥した。

2.3 薄膜試料の合成

5 mm×5 mm の (100)面配向 SrTiO_3 -La 基板 (以後、基板と記す) をコの字型の台に固定後、オートクレーブの底に沈めて反応を行った。

2.1 節に記載された BF の合成手順に基づき実験を行った。反応後の基板はイオン交換水中で超音波洗浄を行った。同時合成された粉末はろ過後、基板とともに 120°C で乾燥を行った。

2.4 生成物の同定

生成物は Bruker 社製 D2Phaser の粉末 X 線回折装置を用い、結晶相の同定を行った。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、ステップ幅 0.02、測定範囲は基板が 20° ~ 50° 、粉末が 10° ~ 80° の範囲で XRD 測定を行った。

Effect of Hydrothermal Synthesis Conditions on Synthesis of BiFeO_3 Powder and Single Crystal

Kai Tanaka, Ichiro Takee, Yoshiharu Ito, Taturu Nakagama and Satoshi Tanaka

3. 実験結果および考察

3.1 粉末試料の合成

生成物は茶色粉末または黒色粉末、茶色と黒色粉末の混合物であった。目的物質である BF の色は茶色であり、この色以外の生成物は BF 以外の化合物が生成した可能性がある。10 M, 200°C で 6 時間反応させて得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。Fig.1 中、薄膜試料の合成実験で得られた生成物の XRD パターンを比較のために示す。粉末試料の主生成物は JCPDS カード 20-169⁶⁾に記載された BF と同定された。また、BF と BF 以外の未同定物質が混合している。JCPDS カードと XRD パターンの比較から、菱面体晶系 BF であることが確認でき、計算された格子定数 a は 0.395 nm であり、JCPDS カードの格子定数 a と一致した。

3.2 薄膜試料の合成

薄膜試料合成の際、基板上に薄膜が生成するとともに、オートクレーブ内に茶色の粉末試料（以下、粉末状試料と記す）も生成する。Fig.1 中、粉末試料に比べて、粉末状試料中の未同定回折線はほとんど確認されず、ほとんど BF の回折線のみが確認された。また、粉末状試料の XRD パターン中、 2θ が 20° 付近にアモルファスパターンが確認できる。同条件で行った実験にもかかわらず、オートクレーブ内に基板を設置することにより、未同定回折線が確認されなくなった理由として、次のことが考えられる。すなわち、基板が BF の結晶核の生成とエピタキシャル成長を促していることが考えられる。

実験に使用した基板は光沢をもつ黒色であるが、実験後の基板の色は虹色遊色が確認された。このことから、基板上に薄膜が生成していることが考えられる。一方で、Fig.1 の薄膜試料の XRD パターン中、基板状に BF が生成していることは確認できなかった。これは、基板上に生成した薄膜の厚みが小さすぎたことに起因することが考えられる。以上の結果から、実験を行った条件において、基板上に単結晶 BF 膜はほとんど生成せず、粉末状試料が生成した。基板が BF の結晶生成に重要な役割を果たしていることが考えられる。

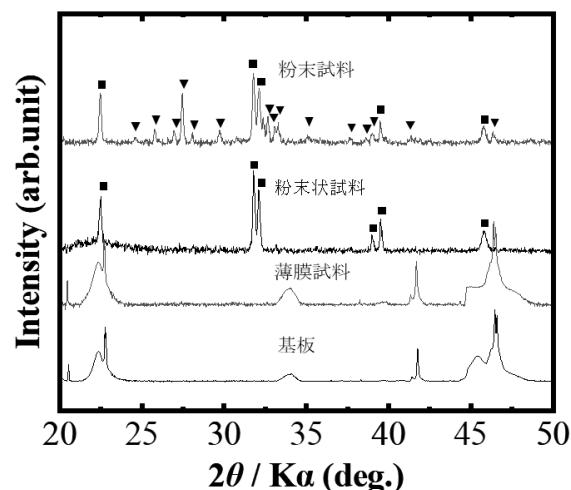


Fig.1 10 M, 200°C で 6 時間反応させて得られた生成物の XRD パターン

■:BiFeO₃, ▼未同定物質ピーク

4. まとめ

大きな面積と厚みをもった薄膜合成を念頭におき、高温・長時間条件で BF 合成を試みた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 基板を共存させない条件において、BF と未同定物質が生成した。
- 2) 基板を共存させた条件において、基板上に単結晶 BF 膜は生成せず、粉末状試料が生成した。基板が BF の結晶生成に重要な役割を果たしていることが考えられる。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS), 2006 年度版 物質材料研究アウトルック, (2006) pp.384.
- 2) Wei Yongxing *et al.*, *Am. Ceram. Soc.*, **96**, 10 (2013) pp.3163-3168.
- 3) Bernardo Mara S. *et al.*, *Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 16 (2011) pp. 3047-3053.
- 4) Kim Jong Kuk, Sang Su Kim, Won-Jeong Kim, **59**, 29-30 (2005) pp. 4006-4009.
- 5) Han Seung Ho *et al.*, **36**, 4 (2010) pp.1365-1372.
- 6) Xu, Xuqing, *et al.*, **437** (2016) pp.42-48.
- 7) JCPDS カード 20-169, BiFeO₃.