

高分解能 X 線粉末回折データに基づく強誘電性鉄酸ビスマス BiFeO_3 の電子密度解析

Electron density analysis of ferroelectric bismuth ferrite (BiFeO_3) using the high resolution X-ray powder diffraction data

藤井孝太郎¹, 加藤 浩輝², 尾本和樹², 八島正知^{1,2,*}, Jun Chen³, Xianran Xing³

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

² 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

³ Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing
Beijing 100083, China

1. 概要

強誘電セラミックスは、圧電素子や記録素子として利用できるように広く注目を集めている^[1]。その一つである鉄酸ビスマス BiFeO_3 は、理論計算により Fe-O や Bi-O 間の共有結合性が強誘電性と関係があると議論されている。しかし、これまで実験的に BiFeO_3 の電子密度分布を明らかにした例はなく、結合に関する詳細は明らかになっていない。本研究では、放射光粉末 X 線回折法と最大エントロピー法(MEM)を組み合わせ、 BiFeO_3 の電子密度分布から結晶構造中の化学結合について調べた^[2]。

2. 実験

BiFeO_3 試料を、固相反応法(空气中 700°Cにおいて 2 時間の焼成)により調製した。高分解能 X 線粉末回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B₂ に設置されている検出器多連装型回折計などで行った。得られた X 線回折データに基づき、リートベルト法による結晶構造解析を行い、電子密度を最大エントロピー法により計算した。

3. 結果および考察

BiFeO_3 の結晶構造には、二種類の Fe-O 結合(Fe-O_a 2.007(4) Å, Fe-O_b 2.044(4) Å)と四種類の Bi-O 結合(Bi-O_a 2.280(4) Å, Bi-O_b 2.533(4) Å, Bi-O_c 3.186(4) Å, Bi-O_d 3.418(4) Å)がある(図 1)。それぞれの結合に沿って描いた電子密度図を描いたところ図 2 に示したように、Fe-O_a, Fe-O_b, Bi-O_a の結合に沿って電子密度のつながりが観測され、共有結合性が高いことが明らかとなった。結合上の最小電子密度を比較すると、Fe-O_a と Fe-O_b はそれぞれ 0.55, 0.61 Å⁻³ と同程度であった。一方、Bi-O 結合の最小電子密度は、Bi-O_a 上が 0.58 Å⁻³ と他の三種類の値(0.14-0.37 Å⁻³)に比べて有意に高い値であった。この結果は、Bi-O_a の共有結合性がほかの結合に比べて高いことを示しており、それにより Bi の変位(自発分極)が引き起こされていることを直接的に示す証拠となっている。

を

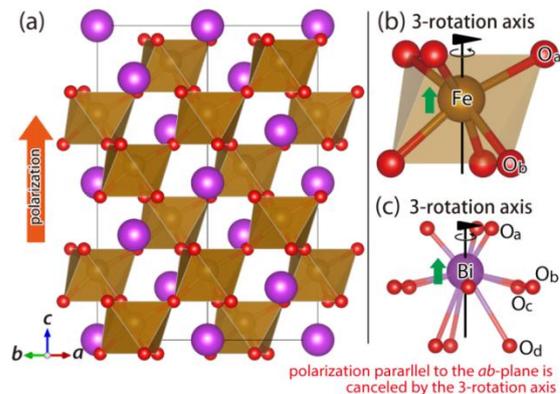


図 1:(a) 精密化された BiFeO_3 の結晶構造と (b) Fe および (c) Bi 周りの酸素配置を示した図。(a)の橙の矢印は自発分極の方向、(b,c)の緑の矢印はカチオンの変位方向を示している。

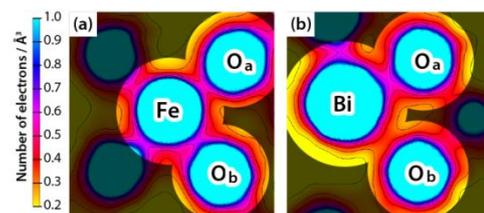


図 2: 実験により得られた BiFeO_3 の MEM 電子密度図。(a) O_a-Fe-O_b および (b) O_a-Bi-O_b の結合に沿って描いている。等高線は、0.2-1.0 Å⁻³ の範囲で 0.1 Å⁻³ 刻みで描いている。

[1] Masatomo Yashima, Shota Matsuyama, *J. Phys. Chem. C*, **116**, (47), 24902-24906 (2012).

[2] Kotaro Fujii, Hiroki Kato, Kazuki Omoto, Masatomo Yashima, Jun Chen, Xianran Xing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (18), 6779-6782 (2013).

yashima@cms.titech.ac.jp