

ペロブスカイト結晶中の Sn 固溶安定性: 第一原理計算による理論的解析

Solid Solution Stability of Sn in Perovskite Crystals :

Theoretical Analyses by First-principles Calculations

村田製作所 ○本多淳史, 鈴木祥一郎, 檜貝信一, 安藤陽, 白露幸祐

Murata Manufacturing Atsushi Honda, Shoichiro Suzuki, Shin'ichi Higai, Akira Ando, and Kousuke Shiratsuyu

E-mail: hnd@murata.co.jp

代表的なペロブスカイト結晶の一つである BaTiO_3 は、その高い誘電率により、積層セラミックスコンデンサ (MLCC) の誘電体材料として用いられる。しかし、正方晶/立方晶相転移温度 (T_c) における誘電率の急峻な変化が、MLCC の実用温度範囲を狭めている。 BaTiO_3 の Ba サイトへの Pb 添加は、 T_c を上昇させることから¹⁾、MLCC の高温対応を可能とする。しかし、Pb は毒性を有する規制元素であるため、代替元素を用いる必要がある。周期律表において Pb と同族である Sn は、代替元素としての可能性を有し、毒性が極めて低い。しかし、Ba サイトへの Sn 固溶は困難であり、 T_c の上昇、および直接観察による Sn 固溶サイトの確認はなされていなかった²⁾。本研究では、 BaTiO_3 への Sn 固溶安定性を第一原理計算により解析することで、Ba サイトへの最適固溶条件を理論的に導出し、実験結果との比較検証を行った³⁻⁵⁾。

理論計算には、第一原理計算コード VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) を用いた。立方晶 BaTiO_3 単位格子の a, b, c 軸を、それぞれ 3 倍に拡張したスーパーセルを計算モデルとし、Ba、および Ti を Sn で置換することによる内部エネルギー変化を、各サイトへの Sn 固溶エネルギーと定義した。固溶エネルギーは酸素の化学ポテンシャル (μ_{O}) の関数として表し、Sn 固溶条件を定量的に評価した。

計算の結果、まず、 BaTiO_3 組成の平衡状態が Ti リッチである場合に、Ba サイトへの Sn 固溶が生じやすいことが明らかになった。これは、Ti リッチであることで Ba 空孔が生じやすくなり、そこへ Sn が固溶することによって理解できる。また、Sn は、大気中などの酸化雰囲気において、Ti サイトに固溶するが、還元雰囲気においては、Ba、Ti サイトのいずれにも固溶しにくい結果となった。さらに、Ba サイトへ Sn が固溶する条件は、Sn 金属と SnO が共存可能な還元条件付近のみであることを確認した。 BaTiO_3 における Ba、Ti サイトの形式価数は、それぞれ 2+、4+である一方、Sn は酸化・還元条件により、Sn 金属/SnO/SnO₂ の状態をとり、それぞれの価数が 0、2+、4+となる。そのため、 BaTiO_3 中の Sn 固溶サイト選択性は、酸化・還元状態により変化する Sn 価数によって支配されていると考えられる。これらの結果を検証するため、実験結果との比較を行ったところ³⁻⁵⁾、理論計算が示す通り、Sn 金属/SnO 相境界となる温度、および酸素分圧において、Ba サイトへの Sn 固溶が最も効率よく生じることが確認できた。当日の発表では、酸化・還元雰囲気以外の Sn 固溶の支配因子として、Sn 固溶安定性のペロブスカイト格子定数依存性についても議論する。

参考文献

- 1) G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 5 (1950) 453.
- 2) Y. Xie, S. Yin, T. Hashimoto, Y. Takano, A. Sasaki, and T. Sato, J. Mater. Sci. 45 (2010) 725.
- 3) S. Suzuki, A. Honda, S. Higai, A. Ando, N. Wada, and H. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 09NC11.
- 4) S. Suzuki, N. Iwaji, A. Honda, S. Higai, N. Wada, A. Ando, and H. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 09LC08.
- 5) S. Suzuki, A. Honda, N. Iwaji, S. Higai, A. Ando, H. Takagi, H. Kasatani, and K. Deguchi, Phys. Rev. B 86 (2012) 060102.