

KF 置換 BaTiO₃ 結晶における電場-温度-組成相図 と角度分解偏光ラマン分光

島根大教育¹, 立命館大理工² ○塚田真也¹, 藤井康裕², 秋重幸邦¹

E-T-x Phase diagram of KF-substituted BaTiO₃ crystals and their angle resolved polarized Raman scattering

Shimane Univ.¹, Ritsumeikan Univ.², S. Tsukada¹, Y. Fujii² and Y. Akishige¹,

E-mail: tsukada@edu.shimane-u.ac.jp

BaTiO₃ は、多くの電荷が Ti-O 間の共有結合を通して揺らぐことで大きな誘電率や高いキュリー温度が実現していると計算・実験から明らかにされている。通常、BaTiO₃ の電気物性を変化させるために Ba サイトや Ti サイトを他元素で置換しているが、O サイトを置換することにも意義があるはずである。そこで我々は、O サイトを電気陰性度の最も大きいフッ素(F)で置換した Ba_{1-x}K_xTiO_{3-xF_x} (KF-BT/*x*)における相転移挙動や相転移機構[1]、フッ素置換特有の大きなアニール効果[2]について報告してきた。KF 置換率の増加に伴い *T_C* が低くなり、*x*= 0.10 付近で一次転移が二次転移に近づいた。そして、室温の誘電率・圧電定数が大きくなり自発分極が連続的に変化することから、三重臨界点(TCP)が常圧・*x*= 0.10 で存在することが示唆された[3]。電気陰性度の最も大きな F で O を置換することにより Ti-O の共有結合が連続的に弱くなり、その結果、これらの現象が発現したと考えている。一方、鉛系リラクサー強誘電体において、電場誘起による臨界終点(CEP)の存在が巨大な圧電・誘電応答に起因することが近年明らかにされてきた[4]。臨界終点における臨界電圧がモルフォトロピック相境界で小さくなっており、巨大な電気応答が現れる原因が臨界電圧の低下にあることが示されている。TCP や CEP といった臨界現象を通して物質の応答を理解することは応用物理学の基礎であり、興味深い。ペロブスカイト構造の強誘電体の場合、FIG. 1(a)のように TCP と CEP が位置していることが分かっており、KF-BT/0.10 で観測された大きな圧電・誘電応答が TCP に依るものならば、CEP は *x*= 0.10 に向かって小さくなるはずである。本研究では、KF-BT/*x* における臨界終点の *x* 依存性を誘電測定より明らかにして、電場(*E*)-温度(*T*)-組成(*x*)の三次元相図を作成し、臨界現象と大きな電気応答の関係を明らかにした。

FIG. 1(b)に誘電率測定から決定した *E-T-x* 相図を示す。*x* の増加と共に、臨界終点の位置は大きく変化した。*x*= 0.057 では *E_C*= 2 kV/cm・*T_C*= 340 K を示し、*x*= 0.083 では *E_C*~ 0 kV/cm・*T_C*= 320 K となった。つまり、誘電率や圧電定数が大きくなる *x*= 0.10 近傍では、CEP が使用条件(0 kV/cm, ~300K)に非常に近くなることが明らかになった。この結果は、*x*= 0.10 近傍で圧電・誘電特性が大きくなる理由が CEP が TCP に近付いた結果によることを意味している。この誘起された誘電応答はラマン活性の A₁(Z)モードと考えられるので、臨界点における角度分解偏光ラマン分光を行い、大きな誘電応答を微視的な視点からも明らかにした。

REFERENCES

- [1] S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige, and S. Kojima, Phys. Rev. B **80**, 012102 (2009).
- [2] S. Tsukada and Y. Akishige, Scripta Mater. **64**, 268 (2011).
- [3] Y. Akishige, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 073704 (2006).
- [4] Z. Kutnjak, J. Petzelt, and R. Blinc, Nature **441**, 956 (2006).

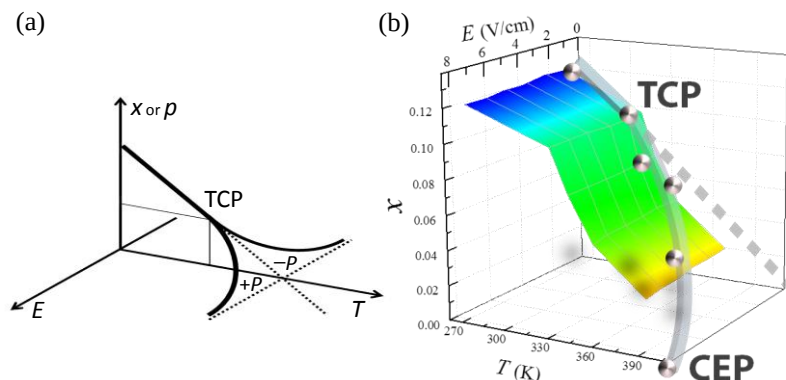


FIG. 1 (a) *E-T-x* phase diagram of KF-BT/*x* determined by dielectric measurements. (b) Schematic diagram of (*x* or *p*)-*E-T* phase diagram of ferroelectrics with a perovskite structure. The bold lines represent whole series of CEP. The intersection of the bold lines represents a TCP.