(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃単結晶の電界誘起歪みにおける温度依存性

Temperature dependence of electric-field-induced strain properties of

(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ single crystals

⁰牧角 康平¹、荻野 元裕¹、北中 佑樹¹、野口 祐二¹、宮山 勝¹、 鳥居 周輝²、神山 祟²(1.東大院工、2.高エネ機構)

°K. Makisumi¹, M.Ogino¹, Y. Kitanaka¹, Y. Noguchi¹, M. Miyayama¹, S. Torii², T. Kamiyama²

(1.The University of Tokyo, 2. High Energy Accelerator Research Organization)

E-mail: makisumi@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】様々な電子デバイスに用いられる PbTiO₃ 系・BaTiO₃(BT)系強誘電体の自発分極(P_s)は、分極 軸方向における原子の協調的な変位 (polar 変位) により発現する。一方、一部のペロブスカイト型酸 化物は、polar 変位だけでなく、 P_s に寄与しない nonpolar な変位も併せ持つ^[1]。例えば YMnO₃系材料で は、nonpolar な変位に由来するドメイン構造が、polar 変位に大きな影響を及ぼすことが報告されてい る^[2,3]。近年、単斜晶(空間群: Cc) に属する BNT^[4]と正方晶(空間群: P4mm) に属する BT の固溶体 [(1-x)BNT-xBT]において、構造相境界近傍(x = 5-11%)に、polar 変位と nonpolar 変位(酸素八面体回転) を併せ持つ正方晶相(空間群: P4bm) が存在し、歪み特性の向上に寄与することが報告されている^[5]。 本研究では、高圧酸素下 TSSG 法^[6]により育成した高品質な Cc 相 BNT-BT 単結晶において、種々の温 度下で電界誘起歪み測定を行い、その温度依存性を評価した。

【実験】BNT-BT(x = 7%)粉末と混合フラックス(Bi₂O₃、NaF、BaCO₃)を用いて、高圧酸素下TSSG法(酸素圧 0.9 MPa)によりBNT-BT単結晶を育成した。X線蛍光分析によって、単結晶の組成はx = 3.5%と決定した。得られた単結晶を大気中でアニール(950 °C・50 h)し、種々の温度(T = 25-180 °C)において電界(E)を<001>方位(擬立方晶表記)へ印加して、電界誘起歪み特性を評価した。

【結果および考察】<001>方位 で測定した BNT-BT(x = 3.5%) 単結晶の電界誘起歪み特性を Fig. 1 に示す。 $T = 120 \,^{\circ}\mathbb{C}$ [Fig. 1(a)]において、結晶は線形的な 歪み特性を示した。最大歪み (S_{max}) / 最大電圧(E_{max}) は 242 pm/V であり、低 E領域(E < 10kV/cm)における傾きから算出 した歪み定数 d_{33} *は 120 pm/V で あった。 $T = 130 \,^{\circ}\mathbb{C}$ [Fig. 1(b)]で は、結晶は可逆的な歪みのジャ



Fig. 1. *E*-induced strain properties of BNT–BT(x = 3.5%) single crystals: (a) T = 120 °C, (b) T = 130 °C.

ンプを伴う大きな S_{max} / E_{max} (756 pm/V)を示した。

T=120-130 ℃ 間の歪み挙動の変化は、この温度域に *Cc* 相から *P4bm* 相への相転移点が存在することを示している。nonpolar 変位と polar 変位を併せ持つ *P4bm* 相は、*E* 印加によって nonpolar 変位を消失し、より大きな polar 変位を有する *P4mm* 相へと転移する^[7]。*T*=130 ℃ で観察された歪みのジャンプは、 *P4bm-P4mm* 電界誘起相転移に由来すると結論した。

歪み測定によって決定した電場・温度相図を Fig. 2 に示す。 図中の E_1 および E_2 は、E 増加時および減少時の P4bm-P4mm 相 転移点 (S-E 曲線の変曲点) をそれぞれ示している。P4bm 相領 域 ($T > 130^{\circ}$ C) では、温度上昇に伴い E_1 、 E_2 がともに増加し た。これは、P4bm 相の nonpolar 変位が、高温ほど安定になる



ことを示している。nonpolar変位の外場(*E*・*T*)応答を理解することが、BNT系材料における機能設計指針確立につながると期待される。当日は粉末中性子構造解析の結果も報告する。

【参考文献】[1] G. O. Jones and P. A. Thomas, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci., 58, 168 (2002). [2] G. Catalan et al., Rev. Mod. Phys., 84, 119 (2012). [3] C. Fennie and K. Rabe, Phys. Rev. B, 72, 100103 (2005). [4] M. Ogino et al., Crystals, 4, 273 (2014). [5] C. Ma et al., Phys. Rev. Lett., 109, 107602 (2012). [6] H. Onozuka et al., Jpn. J. Appl. Phys., 50, 09NE07 (2011). [7] 荻野ほか, 日本セラミックス協会第53回セラミックス基 礎科学討論会, 1C01 (2015).