

欠陥導入(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系セラミックスおよび単結晶の作製と物性評価

Fabrication and Characterization of defect-introduced (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based ceramics and single crystals

東大院工¹, °高木 翔平¹, 北中 佑樹¹, 野口 祐二¹, 宮山 勝¹

The University of Tokyo¹, °Shohei Takaki¹, Yuuki Kitanaka¹, Yuji Noguchi¹, Masaru Miyayama¹,

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

【緒言】多様な機能を持つペロブスカイト型酸化物(ABO₃)の材料開発は、主に A サイトおよび B サイトの組成変性を基盤として行われている。一方、A 元素が過剰になると、局所的に Ruddlesden-Popper 構造(Fig. 1 : A_{m+1}B_mO_{3m+1})をもつ層状ペロブスカイト構造が形成されることが、様々な ABO₃系材料で報告されている^[1,2]。例えば、Sr 過剰の SrTiO₃ 薄膜において、 $m = 1$ (Sr₂TiO₄)や $m = 2$ (Sr₃Ti₂O₇)に加え、高次の m をもつ層状構造が形成される^[3]。現在までに、層状欠陥に着目した物性研究は、高周波誘電体について報告^[4]されているものの、その欠陥機能を利用した材料研究は未開拓である。本研究では、自発分極(P_s)をもつ強誘電体を対象として、層状構造の機能を利用した材料設計指針の構築を目的とする。強誘電体において過剰な A 元素が形成した層は局所的には $P_s \sim 0$ の常誘電領域であり、層状の欠陥と見なすことができる。

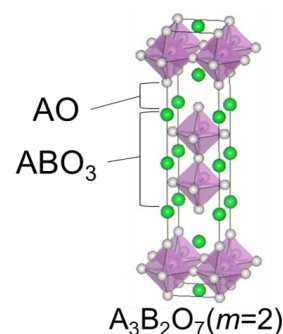


Fig. 1 Ruddlesden-Popper 構造.

自由エネルギーが局所的に大きい層状欠陥が、外場応答の核として機能することで大きな電場応答の発現が期待される。ABO₃強誘電体として(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT)を、層状欠陥種としてペロブスカイト層と岩塩層からなる Ba₃Ti₂O₇ を選択した。Ba₃Ti₂O₇ を含む BNT セラミックス・単結晶を育成し、物性を評価した。

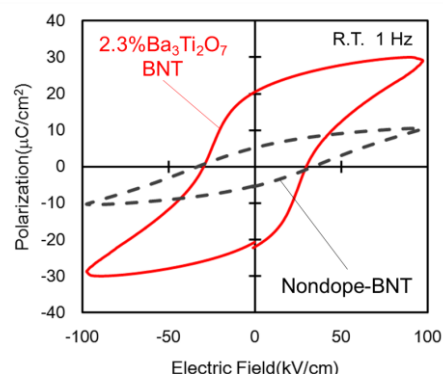


Fig. 2 層状欠陥導入 BNT セラミックスの分極特性.

【実験】固相法により $x\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - (1-x)\text{BNT}$ ($x = 2.3\%$) 粉末とセラミックスを作製した。この 2.3% 粉末と混合フラックス(Bi₂O₃, NaF, BaCO₃)を用いて、高压酸素下 TSSG 法(酸素圧 0.9MPa)により BNT 系単結晶を育成した。X 線回折により生成相の同定・構造解析を行い、誘電性・分極特性を評価した。

【結果及び考察】X 線回折により Ba₃Ti₂O₇ が BNT に固溶した単一相であることが確認された。セラミックスの分極特性を Fig. 2 に示す。Nondope-BNT セラミックスの残留分極(P_r)が 5 μC/cm² だったのに対して、Ba₃Ti₂O₇ 固溶セラミックスでは 21 μC/cm² を示し、残留分極値が増大した。

Ba₃Ti₂O₇ 固溶セラミックスにおいて P_r が増大した原因は次のように考えられる。層状ペロブスカイト構造を持つ Ba₃Ti₂O₇ は、Fig. 3 のように BNT 中に固溶する。過剰量の Ba が形成する BaO 岩塩層は自発分極を持たない局所的常誘電相とみなすことができる。外部から電場が印加されると、局所的自由エネルギーが大きい BaO 層が分極反転の核として機能することにより、分極反転が促進される。分極反転の核が増えたことで分極の電場応答性が向上し、 P_r が増大したと結論した。当日は、単結晶の物性についても報告する。

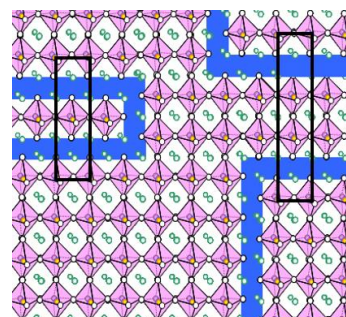


Fig. 3 ペロブスカイト構造への層状欠陥導入模式図.

【参考文献】[1] M. Greenblatt, Curr Opin Solid St M, 2, 174-183 (1997). [2] K. Udayakumar et al., J Phys Chem Solids, 50, 55-60 (1989). [3] J. Haeni et al., Appl Phys Lett, 78, 3292-3294 (2001). [4] C. Lee et al., Nature, 502, 532-536 (2013).