

元素置換したペロブスカイト型強誘電体における八面体回転挙動 —(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系を例に

Octahedral rotation in ferroelectric perovskites induced by ionic substitution:
a case of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃

東大院工, °北中 佑樹, 野口 祐二, 宮山 勝

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

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

【緒言】ペロブスカイト(ABO₃)型強誘電体の電気物性は、自発分極(P_s)の外場応答により支配される。そのため ABO₃ 構造において、 P_s の起源となる原子の協調的な極性変位(polar 変位)が重要視される一方、 P_s に直接寄与しない BO₆ 八面体の nonpolar な回転変位についてはあまり注目されて来なかった。しかし近年において、polar 変位と nonpolar 変位の相互作用が電気物性に大きく影響しうることが報告され、BO₆ 八面体の外場応答について注目されつつある^[1]。

我々は、非鉛強誘電体(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ [BNT-BT]の単結晶放射光構造解析によって、結晶が示す大きな分極および歪み特性の起源が、フェリ誘電相(空間群 $P4bm$)から強誘電相(空間群 $P4mm$)への可逆な電場誘起相転移であることを報告した^[2]。この相転移において、TiO₆ 八面体回転の消失が P_s の飛躍的な増大に連動して起こる“polarization twist”機構^[2]が重要な役割を果たしている。本研究では、この機構の詳細を解明することを目的に、BNT-BT の MPB 近傍組成における $P4bm$ 相および $P4mm$ 相の結晶構造を、粉末中性子回折(NPD)および電子状態計算を用いて解析した結果を報告する。

【実験・計算手法】固相法により BNT- x BT 粉末 ($x=0-12\%$)を作製し、J-PARC(BL09^[3], BL20^[4])にて得られた粉末の NPD 測定を行い、リートベルト法によって結晶構造を決定した。得られた構造を基に、密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算(コード名: VASP^[5])を行い、外場(電場・応力)に対する応答を評価した。

【結果及び考察】Fig. 1 に NPD 解析により決定した $x=7\%$ ($P4bm$ 相)^[6]および(b) $x=12\%$ ($P4mm$ 相)の結晶構造を示す。 $P4bm$ 相が c 軸周りの回転変位(回転角 $\sim 3^\circ$)を有しているのに対し、 $P4mm$ 相は回転を持たない構造である。Fig. 2 に、決定した結晶構造および DFT 計算で得られた有効電荷を基に算出した、各構成原子の分極モーメント(単位: $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)を示す。A サイトおよび B サイトが持つ c 軸方向の polar 変位が、 $P4bm$ 相($x=7\%$)において逆方向であるのに対し、 $P4mm$ 相($x=12\%$)で同方向に変化していた。この八面体回転の消失に伴う polar 変位の配列変化が、 $P4bm$ - $P4mm$ 相転移における大きな分極応答の起源であると実証した。当日は DFT を用いた外場応答計算の結果も併せて報告する。

【謝辞】NPD 解析は、高エネルギー加速器研究機構の神山崇氏・鳥居周輝氏および茨城大学の石垣徹教授・星川晃範准教授との共同研究として実施した。

【参考文献】[1] N.A. Benedek, et al.: J. Solid State Chem. **195**, (2012) 11. [2] Y. Kitanaka, Y. Noguchi, et al.: Sci. Rep. **6** (2016) 32216. [3] F. Maekawa, et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **620** (2010) 159. [4] T. Ishigaki, et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **600**, (2009) 189. [5] G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **49** (1994) 14251. [6] Y. Kitanaka, Y. Noguchi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 09KD01.

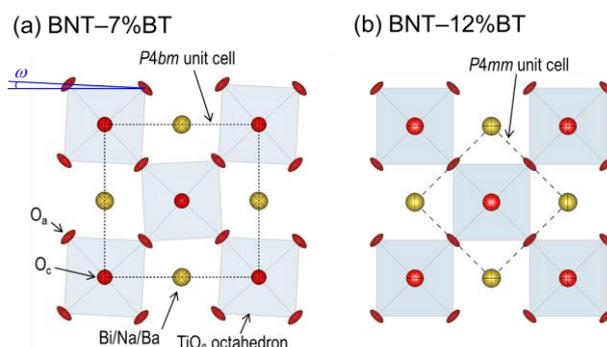


Fig. 1. Projected views of crystal structure in (a) BNT-7%BT and (b) BNT-12%BT along the c axis.

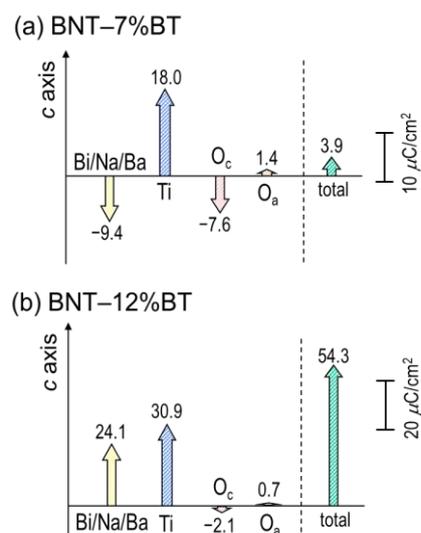


Fig. 2. Electric dielectric moments of all constituent atoms in (a) BNT-7%BT and (b) BNT-12%BT.