## (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>系ペロブスカイト構造の圧力誘起相転移

## Phase Transition of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-Based Perovskites under Hydrostatic Pressure 東京大学 <sup>0</sup>北中佑樹, 野口祐二, 宮山 勝 The University of Tokyo, <sup>°</sup>Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama E-mail: kitanaka@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

代表的なペロブスカイト型強誘電体である PbTiO<sub>3</sub> 系固溶体においては、菱面体晶相 (*P<sub>s</sub>*//[111]) と正方晶相 (*P<sub>s</sub>*//[001])の境界(MPB)近傍に単斜晶相 (*P<sub>s</sub>*//[11a])が存在し、外部電場の印加下で は単斜晶相を介した菱面体晶-正方晶間の構造相転移を示す<sup>[1,2]</sup>。この *P<sub>s</sub>ベクトルの*回転を伴う構 造相転移が、MPB 組成の Pb 系材料が示す大きな圧電性歪みの起源として提唱されている<sup>[3]</sup>。一 方、非鉛強誘電体として注目される(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 系固溶体の相境界近傍においては、小さな *P<sub>s</sub>* と八面体回転変位(Glazer 表記: *a<sup>0</sup>a<sup>0</sup>c<sup>+</sup>*)を併せ持つ正方晶フェリ誘電相[空間群 P4bm: 図 1(a)]が存 在する。P4bm 相は電場印加によって、大きな *P<sub>s</sub>*を持つ正方晶 P4mm 相(回転変位 *a<sup>0</sup>a<sup>0</sup>c<sup>0</sup>*)や菱面体 晶 R3c 相[回転変位 *a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>*: 図 1(b)]へ相転移する<sup>[4,5]</sup>。この際に P4bm 相が示す、八面体回転を伴う 大きな分極・歪み応答が、MPB 組成における(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 系材料の良好な圧電特性の起源であ ることを我々は提唱してきた<sup>[5,6]</sup>。

(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>系材料の設計指針を構築する上で、酸素八面体回転を伴う構造相転移を理解する ことが重要である。本研究では、BiとNaを岩塩型に配列した(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>セルにおいて、密度 汎関数理論に基づく平面波基底 PAW ポテンシャル法(コード名:VASP<sup>[7]</sup>)を用いて第一原理電 子状態計算を行い、構造安定化計算によって種々の対称性を持つ安定構造を構築した<sup>[5,6]</sup>。R3c お よびP4bm 相の全エネルギー( $U_{pc}$ )におけるセル体積( $V_{pc}$ )依存性[図 2(a)]から、種々の静水圧力下(p) でのGibbs自由エネルギー( $G = U_{pc}+pV_{pc}-TS$ ;絶対零度計算のためエントロピー項TS = 0)変化を評 価した。結果として、およそ-1 GPa (=  $p_{PT}$ )を境界として、低p 領域( $p < p_{PT}$ )では P4bm 相が、高p領域( $p > p_{PT}$ )ではR3c 相がより安定な構造であることが判明した[図 2(b)]。この計算結果は、p = 0で安定なR3c 相が負のpを印加することでP4bm相へ転移することを示している。(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 系固溶体においてP4bm相の大きな外場応答機能を利用する上で、元素置換による負の化学圧力 を導入することが重要であることが示唆された。当日は、元素置換した(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>セルにおけ る計算結果も報告する。

参考文献: [1] B. Noheda *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2059. [2] Y. Kitanaka *et al.*: *J. Ceram. Soc. Jpn* **121**, (2013) 632. [3] H. Fu and R. E. Cohen: *Nature* **403** (2000) 281. [4] C. Ma *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 107602. [5] Y. Kitanaka *et al.*: *Sci. Rep.* **6** (2016) 32216. [6] Y. Kitanaka *et al.*: *Sci. Rep.* **9** (2019) 4087. [7]G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14251.



Fig. 1. Typical crystal structures of (a) ferrielectric P4bm and (b) ferroelectric R3c phases for  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -based solid solutions. Vectors indicates atomic displacements from their cubic symmetry positions.



Fig. 2. (a) Total energy per ABO<sub>3</sub> perovskite unit  $(U_{pc})$  as a function of the cell volume  $(V_{pc})$  for the *P4bm* and *R3c* phases. (b) Difference in the free energy  $(G = U_{pc} + pV_{pc}; p$  denotes a hydrostatic pressure) and (c)  $V_{pc}$  as a function of *p*. A boundary *p* (*p*<sub>PT</sub>) between the *P4bm* and *R3c* phases is present at  $p \sim -1$ GPa.