(Bi, Na)TiO_3系ペロブスカイトの不定比性と電場誘起相転移

Electric field induced phase transitions in nonstoichiometric (Bi, Na)TiO_3 perovskites

東大院工 [1], ○(M1)野元 颯 [1], 北中 佑樹 [1], 野口 祐二 [1], 宮山 勝 [1]
Univ. of Tokyo [1], ○Hayate Nomoto[1], Yuki kitanaka[1], Yuji Noguchi[1], Masaru Miyayama[1]
E-mail: nomoto@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】$(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}$–Ba_xTiO_3(BNT–xBT)は非鉛系の圧電材料として注目を集めている。この系は Morphotoropic 相境界近傍の組成（x ~ 6%）で、各種圧電定数が最大値を示す[1]。我々のグループでは、図 1 と図 2 に示す相図を提案し、x = 7%の高品質単結晶で、正方晶歪み(c/a)が小さい *P4bm* 相(T2 相、c/a = 1.00)から *P4mm* 相(T1 相、$c/a \gtrsim 1.01$)に電場誘起相転移を起こし、非常に大きな歪みが得られることを報告している[2]。現在までに、BNT–xBT 系の相図については多数報告されるが、結晶相、Morphotoropic 相境界組成について一貫した結果は得られていない[1-4]。また、セラミックスでは単結晶では見られない不可逆な電場誘起相転移(*P4bm*→*P4mm*)が報告されている[3]。本研究では、厳密に組成を制御した BNT–xBT セラミックスと対象として、A サイトの空孔量が生成相、結晶構造および Morphotropic 相境界組成に及ぼす影響を調べた。

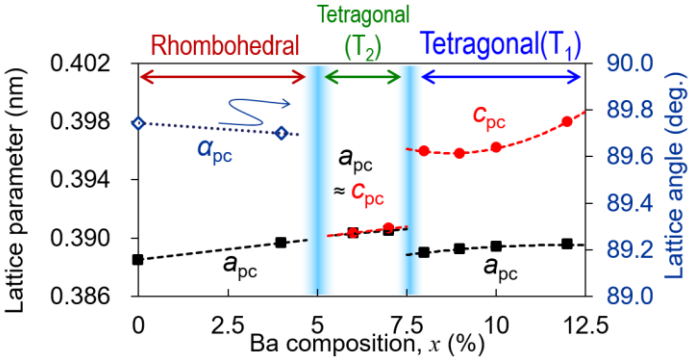

Fig.1. Evolution in pseudocubic lattice parameters (a_{pc}, c_{pc}, α_{pc}) of BNT-xBT system determined by neutron powder diffraction.

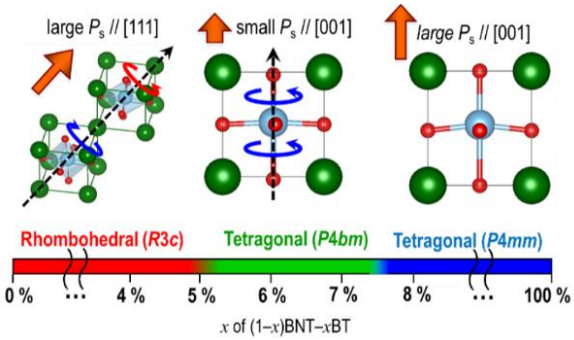

Fig.2. Crystal structures and phase diagram of the BNT-BT system obtained from the results in Fig. 1.

【実験】十分に乾燥した出発原料をグローブボックスで調合する厳密秤量法で$(Bi_{(0.9300+\delta)/2}Na_{(0.9300-3\delta)/2}Ba_{0.0700}\square_{\delta})TiO_3$（□は空孔）の化学式で表される種々の BNT–7%BT セラミックス(δ = 0.00, 0.40, 0.75, 1.00, 1.20, 1.50, 1.80%)を固相法により作製した。X 線回折により生成相の同定・構造解析を行い、分極・圧電歪み特性を評価した。

【結果及び考察】図 1 に中性子構造解析により決定した相図を示す。また、図 2 に各種結晶系の特徴を示す。Ba 組成 x の増加に伴い、*R3c* 相（強誘電）、*P4bm* 相（フェリ誘電）、*P4mm* 相（強誘電）に変化して、2 つの Morphotoropic 相境界がある。

ポーリング電界印加前 XRD データの解析から全てのサンプルに関して *P4bm* 相(c/a = 1.00)であることが確かめられた。また、これらサンプルの分極ヒステリシス特性（*P-E* 特性、図 3）からは、単一の *P4mm* 相の特徴を示すヒステリシス曲線（図 3a）と *P4bm* 相と *P4mm* 相間の可逆な電場誘起相転移の様子を示すヒステリシス曲線（図 3b）が得られた。ポーリング電界印加後の XRD データを取得したところ、0.00% ≦ δ ≦ 0.75% のサンプルは *P4mm* 相（$c/a \gtrsim 1.01$）であることが確認され、δ ≧ 1.00% のサンプルに関しては *P4bm* 相であることが確かめられた。

以上のデータから導入した A サイト空孔量 δ の値に応じて、電場誘起相転移の可逆・不可逆が決定されることが明らかとなった。

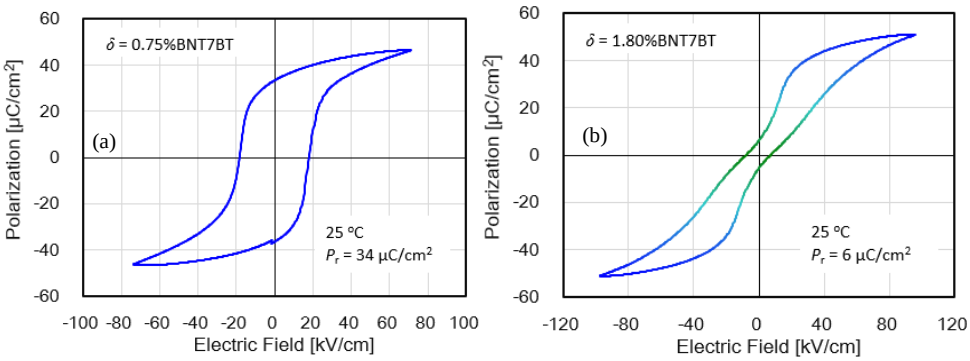

Fig.3. *P-E* properties of BNT–7%BT ceramics with (a) δ = 0.75% and (b) δ = 1.80%.

【参考文献】[1] T. Takenaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30,** 2236–2239 (1991). [2] Y. Kitanaka, Noguchi *et al.*, *Sci. Rep.* **6,** 1–11 (2016). [3] C. Ma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109,** 1–5 (2012). [4] W. Jo *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109,** 014110 (2011).

© 2019年 応用物理学会