実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2008A0059	装置責任者 Name of responsible person
	神山崇
実験課題名 Structural analysis for materials design	装置名 Name of Instrument/(BL No.)
of Bi-based perovskite ferroelectric oxides	SuperHRPD
実験責任者名 野口祐二	実施日 Date of Experiment
	2009年1月28日14時00分~
所属 東京大学先端科学技術研究センター	2009年1月29日14時00分

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)

Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

ペロブスカイト型誘電体

(1-x)BNT-xBa(Mg1/3Nb2/3)O3

X=0.04,0.05

2. 実験方法及び結果(実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

【緒言】近年、環境問題の観点から鉛系材料に代わる非鉛強誘電体材料の開発が求められている。中でも、 比較的良好な電界誘起歪み特性を示す(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT)系ペロブスカイト型酸化物が注目されている ^[1]。Ba(*B*',*B*')O₃は高い誘電率、低い誘電損失を持つ物質として期待されるが、単相における合成報告例は少 ない。本研究では、非鉛系圧電体の創製と材料設計指針の確立を目的として、BNT-Ba(*B*',*B*')O₃に着目し、 材料開発を行った。第一原理計算により、Ba(*B*',*B*')O₃の最安定構造、自発分極(*P*₈)、弾性定数(*s*₃₃,*s*₄₄)を見積 もったのち、固溶体セラミックスを作製し特性を評価した。

【実験・第一原理計算】固相法により作製した粉末を用い、(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-xBa(B',B')O₃セラミック スを作製した。作製した試料に金電極をスパッタ後、分極特性(P-E)、電界誘起歪み特性(S-E)を評価した。密 度汎関数理論(+LDA)に基づく全エネルギー平面波擬ポテンシャル法により、構造最適化計算と弾性行列計 算を行った。J-PARC にて中性子回折実験を行い,結晶構造を解析した.

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

第一原理計算により見積もった Ba(*B*',*B*')O₃の構造歪み(*da*), *P*₈, *s*₃₃, *s*₄₄の値を Table.1 に示す。最安定構造 は正方晶(*P*4*mm*)であった。圧電定数 *d*は *d*=*K*(*e*^T • *s*^E)で定義され、*d*₃₃, *d*₁₅の *s* 成分はそれぞれ *s*₃₃, *s*₄₄ であ る。本研究では *s*₃₃, *s*₄₄ に着目し、その積 *s*₃₃×*s*₄₄ を材料指数とした。*s*₃₃×*s*₄₄ が比較的大きな値を示した *B*=Mg,Fe, *B*'=Nb,W の 4 種の複合ペロブスカイトと BNT との固溶体を作製した。

Table.2 に、0.99BNT-0.01Ba(B',B')O₃固溶体セラミックスの残留分極値(P_i)、抗電界(E)、E=40 kV/cm に おけるリーク電流値 $J, S_{max}/E_{max}$ で評価した圧電定数 d_{33} *の値を示す。固溶体では飽和したヒステリシス曲 線が得られ、 P_r は大きく増加した。電界誘起歪み特性は B=Mg においてのみ向上した。中でも (B',B')=(Mg_{1/3},Nb_{2/3})は小さい $J \geq E_r$ を示したため、さらに詳細な組成依存性を調査した。

(1-*x*)BNT-*x*Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃セラミックスにおける電界誘起歪み特性を Fig.1 に示す。*x*<0.04 では圧電効果 による歪み(*S*∝*E*)を示した。*x*=0.05 において歪み量は大きく増加し、*d*₃₃*=390 pm/V を得た。*x*>0.05 では、 電歪効果による歪み(*S*∝*E*)を示し、*d*₃₃*は単調に減少した。

図2に、(1-x)BNT-xBa(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃の修正し回折データを示す.解析の結果、x=0.04では、菱面体晶に 起因する明瞭な超格子ピーク113hexa(ヘキサゴナル標記)が観測された. x=0.05では、このピーク強度が 非常に小さかった. x=0.05で観測された大きな歪みは電界誘起相転移に起因することが明らかになった。

