 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2008A0059 実験課題名 Structural analysis for materials design of Bi-based perovskite ferroelectric oxides 実験責任者名 野口祐二 所属 東京大学先端科学技術研究センター	装置責任者 Name of responsible person 神山 崇 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SuperHRPD 実施日 Date of Experiment 2009年1月28日 14時00分 ~ 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 $(1-x)\text{BNT}-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $X=0.04, 0.05$

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 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT) 系ペロブスカイト型酸化物が注目されている ^[1] 。 $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 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、 $\text{BNT}-\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ に着目し、材料開発を行った。第一原理計算により、 $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ の最安定構造、自発分極(P_s)、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、 $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 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 $\text{Ba}(B',B'')\text{O}_3$ の構造歪み(da), P_s , s_{33} , s_{44} の値を Table.1 に示す。最安定構造は正方晶($P4mm$)であった。圧電定数 d は $d=K(\epsilon^t \cdot s^E)$ 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 $s_{33} \times s_{44}$ を材料指数とした。 $s_{33} \times s_{44}$ が比較的大きな値を示した $B=\text{Mg, Fe}$, $B'=\text{Nb, W}$ 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-0.01 $\text{Ba}(B',B'')\text{O}_3$ 固溶体セラミックスの残留分極値(P_r)、抗電界(E_c)、 $E=40 \text{ kV/cm}$ におけるリーク電流値 J , $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 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 $B=\text{Mg}$ においてのみ向上した。中でも $(B',B'')=(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})$ は小さい J と E_c 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- $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 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($S \propto E$)を示した。 $x=0.05$ において歪み量は大きく増加し、 $d_{33}^*=390 \text{ pm/V}$ を得た。 $x > 0.05$ では、電歪効果による歪み($S \propto E^2$)を示し、 d_{33}^* は単調に減少した。

図 2 に、(1- x)BNT- $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 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 113_{hexa} (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。

Table 1. Material Characteristics calculated by first

Composition	Ground-state structure	Structural distortion	Spontaneous polarization	Elastic compliance		Material index (Crystal flexibility)
		da	$P_s [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$s_{33} [10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$	$s_{44} [10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$	$s_{33} \times s_{44} [10^{-24} \text{ m}^4/\text{N}^2]$
BaTiO_3	$P4mm$	1.01	18	6.8	7.9	54
BaMnO_3	$P4mm$	1.02	18	11.9	9.3	110
BaZrO_3	$P4mm$	1.00	1.7	3.2	11.1	35
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	$P4mm$	0.99	0.45	8.8	8.9	78
$\text{Ba}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	$P4mm$	1.13	0.08	3.2	8.7	28
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$P4mm$	1.00	0.03	4.3	11.4	49
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	$P4mm$	1.00	0.06	4.1	13.5	56

Table 2. Characteristics of

(B',B'')	$P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$E_c [\text{kV}/\text{cm}]$	$J [\text{A}/\text{cm}^2]$	$d_{33}^* [\text{pm}/\text{V}]$
$(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$	41	59	3.1×10^{-7}	63
$(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})$	45	63	2.5×10^{-6}	71
$(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})$	45	74	8.0×10^{-7}	54
$(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})$	46	82	3.3×10^{-6}	53
BNT	20	55	1.5×10^{-8}	52

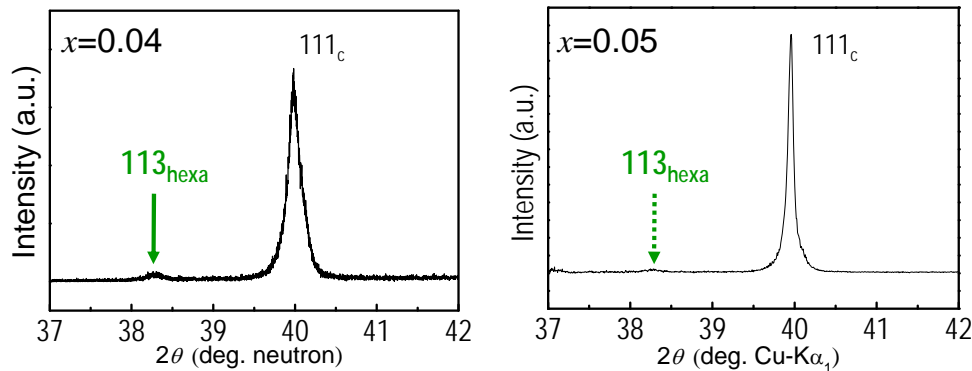


Fig. 2 Neutron diffraction data of (1- x)BNT- $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powder.

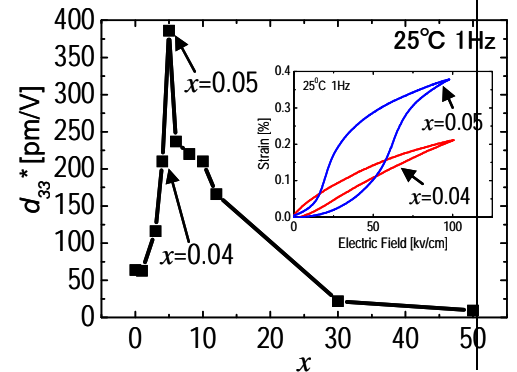


Fig.1. Electric-field-induced strain of (1- x)BNT- $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics