

散漫相転移型強誘電体(Ba,Sr)TiO₃における XAFS 測定

XAFS Measurement on Diffuse Phase Transition Ferroelectric; (Ba,Sr)TiO₃

寺西 貴志^a, 曾我部 剛^a, 林 秀考^a, 岸本 昭^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b

Takashi Teranishi^a, Tsuyoshi Sogabe^a, Hidetaka Hayashi^a, Akira Kishimoto^a, Misaki Katayama^b,
Yasuhiro Inada^b

^a 岡山大学大学院自然科学研究科, ^b 立命館大学生命科学部

^a Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,

^b College of Life Sciences, Ritsumeikan University

Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(BST)セラミックスにおいて、マイクロ波チューナブル測定を行うことで、強誘電性ドメインのチューナビリティへの寄与を定量化し議論した。強誘電性ドメインつまり 90°ドメイン壁のサイズは、グレインサイズの低下に伴い減少した。さらに、90°ドメインサイズの減少に伴い、チューナビリティは増大した。また、ドメインサイズの異なる試料において、Ti-K 吸収端近傍で XAFS 測定を行ったが、得られたスペクトルに有意な違いを観測することはできなかった。最終的に、90°ドメイン壁密度自体が BST のチューナビリティにおける支配因子であると結論づけた。

Ferroelectric domain contribution to the tunability was quantified and discussed for the Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (BST) ceramics by tunability measurement at microwave. The size of the ferroelectric domain walls (90° domain walls) decreased with decreasing average grain size. The smaller size of the 90° domains resulted in greater tunability. The Ti K-edge XAFS measurements were also performed for specimens with various domain size. However, a significant difference wasn't observed among the samples exhibiting the notable difference in dielectric properties. Consequently, the density of the domain-wall motion was the dominant factor determining the overall tunable properties in BST.

Keywords: Diffuse phase transition, ferroelectrics, 90° domain, (Ba,Sr)TiO₃, Ti-K edge XAFS

背景と研究目的: 強誘電体(Ba,Sr)TiO₃ (BST) は一般に高いチューナブル特性(DCバイアス印加による誘電率変化)を有し、特に散漫相転移を示す組成においては高周波特性にも優れ、マイクロ波領域でのチューナブルデバイスに広く応用されている。見かけのチューナビリティは各分極種による誘電率の電場依存性の総和として与えられるが、BST などの強誘電体においては強誘電性ドメインの寄与が重要と考えられている。一般に90°ドメイン壁の振動に由来する双極子分極は数100 MHz - 数GHz のマイクロ波帯において緩和を生じるため、ドメインの寄与を定量化するにはGHz以上の高周波においてチューナビリティの測定が必要となる。

本研究は強誘電体BSTにおいて、ドメインサイズの異なる試料についてGHzまでのマイクロ波におけるチューナビリティ測定を行い、

それぞれの分極種を定量化することで90°ドメインのチューナビリティへの寄与を明らかにすることを第一の目的とした[1]。第二に、ドメインサイズの異なる試料についてXAFS測定を行うことで、強誘電性と強く関連するTiイオンのoff-center挙動に違いが見られるか調査を行った。

実験: 測定試料には室温において強誘電正方晶相を有する組成: Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (0.8-BST) を用いた。試料合成は汎用の固相法により行い、ドメインサイズの異なる焼結体を作製した。マイクロ波におけるチューナビリティ測定は、ベクトルネットワークアナライザ(8722ES, Agilent)を用いてDC印加しながら平面電極法により行った。各印加電界において測定した複素誘電率はKohlrusch Williams Watts (KWW) 緩和モデルをベースとした理論式により非線形最小二乗フィッティングした。また、ドメインサイズの異なるBST試料

についてTi-K吸収端においてXAFS測定を行った。測定は立命館大学SRセンターBL-3において透過法を用いて行った。

結果および考察：異なるドメインサイズを持つ試料について、高周波複素誘電率の電界依存性を決定した。平均ドメインサイズ(avg. d.s.)が 143 nmの0.8-BSTセラミックスにおいて得られた高周波複素誘電率の電界依存性と、KWWによるフィッティング結果をFig. 1 に示す。低周波からおよそ数 100 MHzにかけての周波数範囲で、誘電率は印加電界の増大に伴い顕著に低下した。しかし、周波数が高くなるにつれて誘電率の電界依存性は小さくなり、10 GHz以上の高周波ではチューナビリティが非常に小さくなっていることが分かる。

フィッティングによりKWWにおける誘電パラメータを決定し、双極子分極とイオン・電子両分極のチューナビリティへの寄与を定量化した。各分極由来の誘電率の電界依存性をFig. 2に示す。いずれの試料においても電界印加時に双極子分極、つまりドメインによる誘電率の低下が大きく、その寄与は全体の誘電率におけるチューナビリティに対して支配的であることが分かる。Fig. 3に全体(見掛け)と各分極種由来のチューナビリティにおけるドメインサイズ依存性を示す。ドメインサイズの低下に伴い、チューナビリティは大きく増大したが、これは双極子分極、つまりドメイン由来のチューナビリティが大幅に増加したためであるということが分かった。

一方、XAFS スペクトルにおける Ti K 吸収端 pre-edge ピークの面積が、強誘電体ペロブスカイト構造における Ti 原子の Off-center 距離の2乗に比例するという報告例がある [2]。Fig. 4 に、ドメインサイズの異なる試料について得られた XAFS スペクトルを示す。Pre-edge ピークの面積に関して、ドメインサイズの違いにより大きな変化は観測されなかった。したがって、本研究において、ドメインサイズの減少によりチューナビリティが大幅に増大したのは、ドメイン内部の微視的な構造の変化ではなく、ドメイン壁密度の増大自体が主要因であると推察した。

参考文献：

[1] T. Teranishi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 09KF06.
 [2] B. Ravel *et al.*, *Ferroelectrics* **206** (1998) 407.

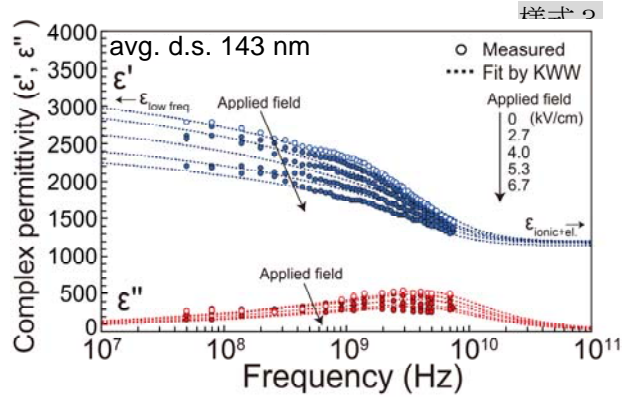


Fig. 1 Microwave permittivity under the field from 0 to 6.7 kV/cm for the BST-0.8 ceramics with avg. domain size of 143nm.

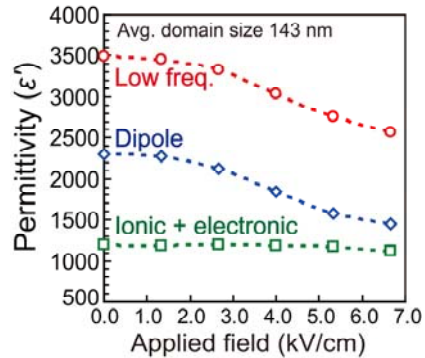


Fig. 2 Variations of the contributions of dipole and ionic/electronic polarizations to the overall tunability for the BST-0.8

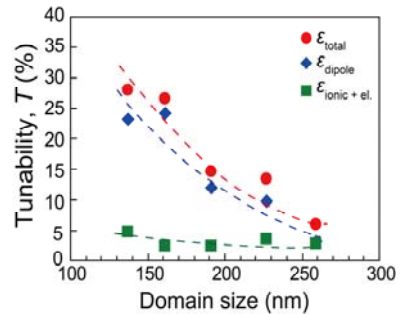


Fig. 3 Contributions of ϵ_{dipole} and $\epsilon_{\text{ionic+el.}}$ to the overall tunability in BST with various domain size.

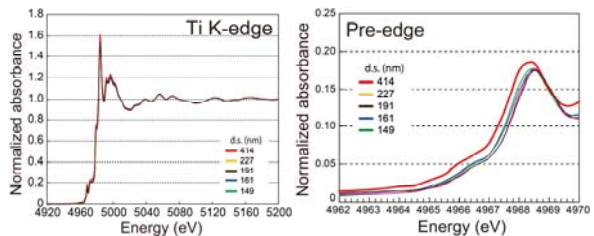


Fig. 4 Ti K-edge absorption spectra from 4920 to 5200 eV for BST with various domain sizes (left) and the spectra near pre-edge (right).