



Title	人工格子法によりイオン配列を制御したペロブスカイト型強誘電体のリラクサー現象に関する研究
Author(s)	堀田, 育志
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45129">https://hdl.handle.net/11094/45129</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	堀 田 育 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 18392 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	人工格子法によりイオン配列を制御したペロブスカイト型強誘電体のリラクサー現象に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 川 合 知 二 (副査) 教 授 海 崎 純 男    教 授 山 口 兆

### 論 文 内 容 の 要 旨

強誘電体のリラクサー現象（緩慢な相転移及び誘電率に周波数分散を示す現象）は、その現象の統一的理解が得られておらず、その起源解明の研究が行われている。リラクサー現象は、組成式が  $A(B', B)O_3$  で表される複合ペロブスカイト酸化物に多くみられ、それらの多くは  $B'$  と  $B$  の価数が異なるため、 $B$  サイトイオンの“価数揺動”が一つ起源と考えられている。また、 $B$  サイトイオン配列の秩序－無秩序性がリラクサー現象に影響を与えることから、 $B$  サイトイオンの“配列秩序”がもう一つの起源として挙げられている。この様に 2 種類の起源が考えられているが、どちらがリラクサー現象の支配的な要因になっているかは、依然明らかになっていない。

最近、 $B$  サイトに同じ 4 価のイオンをもつ  $Ba(Zr^{4+}_xTi^{4+}_{1-x})O_3$  ( $BZT/x$ ) のリラクサー現象が報告された。この物質では価数揺動の影響が無視できるが、逆に  $B$  サイトイオンに“価数揺動”がないために無秩序構造しかとらず、その配列秩序とリラクサーの関係は不明である。もしこの物質について秩序度依存性を示せれば、その起源が配列秩序に存在することを明確に示すことができ、新たなモデルを考案することができると思われる。そこで、本研究では  $BZT$  の  $Zr$  と  $Ti$  イオン配列を人工格子法で制御し、配列秩序がそのリラクサー現象に与える影響を調べることを目的とした。

#### 1. 人工格子法によりイオン配列を制御した $BZT$

原子層・分子層レベルで結晶成長を制御できるレーザー-MBE を用い、 $BZT/0.2$  の結晶を  $SrTiO_3$  単結晶の (111) 面上に成長させた。このとき、 $BrZrO_3$  と  $BaTiO_3$  ターゲットを切り替えて結晶成長を行い、 $Zr$  と  $Ti$  イオンの組成を人為的に変化させることでその配列秩序を制御した。その秩序度はそれぞれの層の  $Zr$  と  $Ti$  イオンのモル比で決定される。この手法により  $BZT$  の配列秩序を系統的に変化させた試料を作製し、その誘電率－温度測定により、相転移の傾向を調べた。その結果、その配列が無秩序化したときのみリラクサー現象を発現し、リラクサー現象の起源が  $B$  サイトイオンの“配列秩序”にあることが明らかとなった。

#### 2. Monte-Carlo 法による相転移シミュレーション

$BZT$  のリラクサー現象を説明するために Ising 模型を用いた新たなモデルを提案した。今までのモデルでは、価数

の異なる B サイトイオン間に生じる内部電界が考えられたが、BZT においては Zr-Zr、Ti-Ti、Zr-Ti 間に働く 3 つの双極子相互作用 ( $J_{\text{Zr-Zr}}$ 、 $J_{\text{Zr-Ti}}$ 、 $J_{\text{Ti-Ti}}$  :  $J_{\text{Zr-Zr}} \leq J_{\text{Zr-Ti}} \leq J_{\text{Ti-Ti}}$ ) を仮定し、配列秩序が乱れることにより生じる系内部エネルギー揺らぎを新たなパラメータとして加えて計算を行った。その結果、結晶が秩序的なときは緩和現象と分散のない相転移を示し、無秩序になるとリラクサー現象を発現することが示された。このモデルは、B サイトイオンに“価数揺動”を持たないリラクサー誘電体の“配列秩序”依存性をよく説明するものである。また BZT のリラクサー現象の起源は 2 種の B サイトイオン間の異なる相互作用が起因していることが示唆された。

### 論文審査の結果の要旨

最近、 $A(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$  複合ペロブスカイト酸化物強誘電体に見られるリラクサー現象の起源を明らかにする研究が活発に行われている。そのリラクサー現象の起源として  $\text{B}'-\text{B}''$  イオン間の“価数揺動”と“配列秩序”の二つの要素が考えられている。申請者は、“価数揺動”の効果を無視できる  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (BZT) において、その Zr と Ti イオン配列を制御する手法を考案し、“配列秩序”がリラクサー現象に及ぼす影響についての研究を行った。

原子層・分子層レベルで結晶成長を制御できるレーザーMBEを用い、 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{BaTiO}_3$  ターゲットを切り替えて薄膜結晶成長を行うことで Zr と Ti イオンの配列を人為的に制御した。その結果、その配列が無秩序化したときのみリラクサー現象を発現し、配列秩序にその起源があることを明らかにした。また、BZT のリラクサー現象を説明するために、Zr-Zr、Ti-Ti、Zr-Ti 間に働く 3 つの双極子相互作用を仮定したイジングモデルを用い、そのリラクサー現象の起源が 2 種の B サイトイオン間の異なる相互作用が起因していることを新たに提案した。

本博士論文は、リラクサー現象の起源が結晶中イオンの“配列秩序”にあることを明らかにした。また、新たなモデルを提案しその起源を定性的に説明した。これらの内容は物理化学の分野に大きく貢献するものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。