



第1章では、研究背景と研究目的について述べた。

第2章では、本研究で用いる BLSF 単結晶  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  を育成し、それらのキャラクタリゼーションを行った。放射光 X 線回折により得られた回折プロファイルに対してリートベルト解析を行うことにより単相であることを確認した。リートベルト解析により構成原子イオン位置、特に金属原子イオン位置を特定した。また、透明の結晶が得られたこと、背面反射ラウエ写真により対称性の高い回折スポットが得られたこと、偏光顕微鏡によりドメイン構造が観察されたことから単結晶であることを確認した。

第3章では、得られた BLSF 単結晶の  $a(b)$  軸方向の外部電界印加によるドメイン構造の変化およびドメインウォール移動の直接観察を行うと共に、分極反転速度を測定した。外部電界印加によるドメインウォール移動の直接観察を行うことにより、①BLSF の種類に依らずドメインウォールの移動機構は同様であること、つまりその移動機構は、ドメインウォールが電界印加方向に移動する 'Forward domain wall motion' であること、また、②BLSF の種類によりドメインウォールの移動速度が異なること、つまり、 $\text{BO}_6$  八面体の数( $m$ )が大きい程ドメインウォールの移動速度が大きいことが明らかとなった。

以上の傍証を得るため、分極反転速度の測定を行った。その結果、①BLSF の種類に依らず分極反転速度  $v$  は  $c \cdot \exp(-a/E)$  の形で表されることが明らかとなった。 $v$  が  $c \cdot \exp(-a/E)$  の形で表されることは、ドメインウォールの移動が核生成により支配されることを意味し、その移動は Forward domain wall motion であることを表す。また、②BLSF の種類により、つまり  $\text{BO}_6$  八面体の数( $m$ )が大きい程、分極反転速度  $v$  が大きいことが確認された。②の理由については第4章で考察を行った。

第4章では、得られた BLSF 単結晶の  $a(b)$  軸方向および  $c$  軸方向のヒステリシス曲線を測定した。第3章において、 $\text{BO}_6$  八面体の数( $m$ )が大きい程ドメインウォール移動速度 (分極反転速度) が大きいことが明らかとなった。ドメインウォール移動速度は、分極反転し易さの指標であり、ヒステリシス曲線における分極反転し易さの指標が抗電界であるため、 $\text{BO}_6$  八面体の数( $m$ )が大きい程抗電界が小さくなると予想される。

ここでは、強誘電特性の本質理解のために、飽和ヒステリシス曲線を測定し、飽和抗電界・飽和残留分極を評価した。外部電界増加に伴い残留分極および抗電界も増加するが、最終的には飽和に至る。そのときの外部電界、抗電界および残留分極をそれぞれ最小飽和電界( $E_{m0}$ )、飽和抗電界( $E_{c0}$ )、飽和残留分極( $Pr_0$ )と定義し、そのときのヒステリシス曲線を飽和ヒステリシス曲線と定義した。

まず、 $a(b)$  軸方向の飽和ヒステリシス曲線の測定結果について言及する。

$E_{m0}$ ,  $E_{c0}$  は、 $m$  数増大に伴い減少した。これは、第3章の結果と一致する。これは、 $\text{BO}_6$  八面体の回転が強誘電性の起源と考えられており、 $\text{BO}_6$  八面体はビスマス層から束縛を受けていると推定される。その数( $m$  数)が大きい程受ける束縛力が弱まり、外部電界印加による分極反転が容易になり、 $E_{m0}$ ,  $E_{c0}$  が小さくなったと考えられる。一方、 $Pr_0$  はキュリー温度( $T_c$ )が高い BLSF 程大きくなった。これは、 $T_c$  が高い BLSF 程、構成原子イオンの変位が大きく、そのため、 $Pr_0$  が大きくなったと考えられる。

次に、c 軸方向であるが、m 数が偶数の場合、ヒステリシス（強誘電性）は示さなかった。これは、m が偶数のときには鏡面が存在し、c 軸方向の強誘電性を打ち消し合うためと考えられている。一方、m 数が奇数の場合、鏡面が存在せず、強誘電性を完全には打ち消し合わないためヒステリシスを示すものの、a(b)軸方向と比較して  $Pr_0$  は小さい値を示す。また、 $Em_0$ ,  $Ec_0$  も a(b)軸方向と比較して小さい。m 数が奇数、 $Em_0$ ,  $Ec_0$  と m、 $Pr_0$  と  $Tc$  は a(b)軸方向と同様の関係が得られた。

第5章では、第4章で明らかとなった①m が大きい BLSF ほど抗電界が小さい、②キュリー温度の高い(大きな原子変位をもつ)BLSF は残留分極が大きい、という結果をもとに、抗電界が小さい  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  (m=4) を選択し、原子置換による原子変位を制御することによって、残留分極の制御を試みた。ここでは、ペロブスカイト類似層 B サイトイオンである  $Ti^{4+}$  (0.745 nm) と比較して小さなイオン半径をもつ  $V^{5+}$  (0.68 nm) を  $Ti^{4+}$  サイトに一部置換することによって原子変位を増加する方法を検討した。比較のため、 $Ti^{4+}$  より大きな  $Nb^{5+}$  (0.78 nm),  $Ta^{5+}$  (0.78 nm) を  $Ti^{4+}$  サイトに一部置換することをも検討した。そこで、 $Ti^{4+}$  サイトを一部  $V^{5+}$  で置換した V-doped BBT、 $Ta^{5+}$  で置換した Ta-doped BBT、 $Nb^{5+}$  で置換した Nb-doped BBT 単結晶をそれぞれ育成し、誘電物性、強誘電物性を評価した。

リートベルト解析結果から V-doped BBT の  $Ti, V$  サイト変位が BBT の  $Ti$  サイト変位より増大したことが明らかとなった。その結果、 $Tc$  が  $410^{\circ}C$  から  $425^{\circ}C$  に、 $Pr_0$  が  $14.8 \mu C/cm^2$  から  $15.5 \mu C/cm^2$  に向上した。一方で Ta(Nb)-doped BBT では  $Ti, Ta(Nb)$  サイト変位が減少した。 $Tc$  は  $410^{\circ}C$  から  $292^{\circ}C$  ( $312^{\circ}C$ ) に、 $Pr_0$  は  $14.8 \mu C/cm^2$  から  $10.0 \mu C/cm^2$  ( $11.2 \mu C/cm^2$ ) に低下した。 $Ec_0$  に関しては V 置換により  $32.0 kV/cm$  から  $38.0 kV/cm$  に増加し、Ta(Nb)置換により  $32.0 kV/cm$  から  $23.9 kV/cm$  ( $26.8 kV/cm$ ) に低下した。

以上から、他原子イオン置換により原子イオン変位を制御し、残留分極・抗電界を制御できることを明らかにした。

第6章では、報告例のない  $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$  単結晶の電氣的異方性に関して報告した。比誘電率、導電率共に a(b)軸方向が c 軸方向よりも大きな値を示した。これは、ビスマス層が常誘電相、絶縁相として働くためと考えられる。また、第4章で述べたように a(b)軸方向が c 軸方向よりも大きな強誘電特性を示した。 $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$  に限らず BLSF の電気物性はビスマス層の影響を強く受け、大きな異方性が現れると考えられる。

第7章では、本研究で得られた成果を総括した。

BLSF 単結晶 a(b)軸方向、c 軸方向の強誘電特性と BLSF 構造との関係を評価し、①m 数に依らずドメインウォール移動機構は同様に、'Forward domain wall motion' である、②m 数が大きいほどドメインウォール移動速度(分極反転速度)は大きく、抗電界は小さい、③  $Tc$  が高いほど原子変位が大きく、残留分極は大きい、④m 数が大きく、 $Tc$  が高い BLSF が FRAM 材料として有望視される、⑤他原子置換により原子変位を制御し、残留分極、抗電界を制御することが可能である、ことを明らかにした。