

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 入江 寛

本論文は、層状結晶構造とそれに由来する異方性強誘電物性をもつビスマス層状構造酸化物強誘電体(BLSF)について、単結晶を用いて結晶軸方向ごとに独立して強誘電物性を評価するとともに、それらの強誘電物性と結晶構造との相関を考察したものであり、全七章から構成されている。

第1章は序論であり、BLSFの結晶構造と強誘電性の特徴や応用など、研究背景について述べるとともに、本研究の意義および目的について記している。BLSFは酸化ビスマス層とペロブスカイト層からなるが、ペロブスカイト層中の酸素八面体の数 $m$ により強誘電物性が大きく異なるため、その影響の解明が特に重要であることが述べられている。

第2章では、本研究で用いたBLSFの単結晶の育成法を記すとともに、単結晶のキャラクタリゼーションの手法とそれにより得られた結果をまとめている。

第3章では、BLSF単結晶の外部電界印加による強誘電性ドメイン構造の変化を直接観察し、分極反転機構を検討した結果を述べている。分極方向であるペロブスカイト層に平行な $a(b)$ 軸方向において、ドメインウォール移動を直接観察した結果から、(1)BLSFの種類によらずドメインウォールの移動機構は同様であり、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、(2)BLSF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を見い出している。さらに、分極反転速度を電氣的測定から求め、酸素八面体の数 $m$ が大きいBLSFほどドメインウォールの移動速度が大きいことを明らかにしている。

第4章では、強誘電物性の特徴的な物性値である飽和残留分極値と飽和抗電界を、種々のBLSF単結晶について結晶軸方向ごとに求め、酸素八面体の数 $m$ および強誘電性相転移温度(キュリー温度)との相関を調べた結果を述べている。ペロブスカイト層に平行な $a(b)$ 軸方向での飽和残留分極値は、キュリー温度が高いBLSFほど大きいことを明らかにしている。キュリー温度が高いBLSFほど構成原子イオンの変位が大きく、そのため飽和残留分極値が大きくなったものと推定している。一方、飽和抗電界は、酸素八面体の数 $m$ の増大に伴い減少することを見い出している。BLSFでは酸素八面体の回転が強誘電性の起源と考えられており、この酸素八面体は酸化ビスマス層から束縛を受けている。酸素八面体の数 $m$ が大きいほど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るために飽和抗電界が小さくなったものと考察している。ペロブスカイト層に垂直な $c$ 軸方向では、 $m$ 数が偶数の場合には強誘電性を示さず、 $m$ 数が奇数の場合にのみ強誘電性が現れることを確認している。これは、これまで予測されていた、 $m$ が偶数のときには結晶構造に鏡面が存在し $c$ 軸方向の強

誘電性を打ち消し合うことを、初めて実験的に確かめたものである。m 数が奇数の BLSF では、飽和残留分極値とキュリー温度、および飽和抗電界と m 数の関係は、a(b) 軸方向と同様であることを確認している。

第 5 章では、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (BBT :  $m=4$ ) を対象として、原子置換により強誘電物性の制御を試みた結果を述べている。ペロブスカイト層の B サイトイオンである  $\text{Ti}^{4+}$  を、 $\text{Ti}^{4+}$  より小さなイオン半径をもつ  $\text{V}^{5+}$ 、あるいは大きなイオン半径をもつ  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$  により一部置換した単結晶を育成し、酸素八面体のほぼ中心に位置する B サイトイオンの変位および飽和残留分極値の変化を評価している。V 置換した BBT の B サイト変位は無置換 BBT の B サイト変位より増大しており、キュリー温度の上昇と残留分極値の増大が生じることを見出ししている。一方、Ta 置換および Nb 置換した BBT では、B サイト変位が減少しており、キュリー温度の低下と残留分極値の減少が生じることを確認している。以上から、原子置換によって B サイトイオンの変位を増大させることにより、強誘電物性を向上できることを提示している。

第 6 章では、これまで報告例のない  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (BBT :  $m=5$ ) 単結晶の電氣的異方性を調べた結果を述べている。酸化ビスマス層が常誘電相および絶縁相として働くため、比誘電率、導電率ともに a(b) 軸方向において c 軸方向よりも大きな値を示すことを明らかにしている。また、他の BLSF と同様に a(b) 軸方向において c 軸方向よりも大きな強誘電特性を示すことを確認している。他の BLSF との比較から、BLSF の電氣的異方性は酸化ビスマス層の存在とともに m 数の影響を強く受けて発現することを明らかにしている。

第 7 章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上、本論文は、ビスマス層状構造酸化物強誘電体の単結晶を用いて、分極反転機構を解明するとともに、強誘電物性と結晶構造との相関を明らかにし、強誘電物性の制御のための設計指針を示したものである。その結果は材料科学、固体化学の分野に重要な知見を与え、これらの分野の今後の発展に寄与するものと評価できる。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。