

題 目 Electric-field Dependence of Local Structure in  $\text{BaTiO}_3$   
Probed by X-ray Absorption Spectroscopy and Reverse Monte Carlo Calculations  
(X線吸収分光法と逆モンテカルロ計算による  $\text{BaTiO}_3$  における局所構造の電場依存性)

氏 名 加藤 盛也

自発電気分極を持つ物質のうち、外部からの電場によってその分極を制御できるものを強誘電体と呼ぶ。強誘電体は自発分極や高い誘電率・圧電性から不揮発メモリやコンデンサ、センサなどの電子デバイスに幅広く応用されている。自発電気分極は物質内の正負の電荷分布に偏りが存在することで発現する。この非対称な電荷の分布は、物質内における陽イオンと陰イオンの位置関係に加え、共有結合などの原子間での電荷移動によっても生じる。そのため、結晶構造と原子間結合を調べることは強誘電体の性質を理解する上で重要である。

実用材料として使われている代表的な誘電体にペロブスカイト構造をもつ  $\text{ATiO}_3$  型酸化物がある (A は+2 価の陽イオン)。 $\text{ATiO}_3$  の誘電性は、チタン (Ti) の酸素 (O) に対する変位量や Ti-O 間の共有結合に着目して議論されてきたが、実用強誘電体材料として最も汎用的なチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) で Ti-O 間のほかに Pb-O 間にも共有結合が観測されたことを契機に A サイトの重要性が認識されてきている。代表的な強誘電体物質であるチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) においても、Ba-O 間の電子軌道の混成が強誘電性に寄与することが理論的に予測されている。この予測の特筆すべき点は、バリウム (Ba) の誘電性への寄与が動的な有効電荷を仮定した計算で導かれたことである。実際、外部電場なしの静的な測定では、 $\text{PbTiO}_3$  と異なり、 $\text{BaTiO}_3$  における A サイトの寄与は見出されていない。したがって、予測されている Ba の誘電性への寄与を調べるには、原子変位が生じる条件下 (外部電場印加下) での測定が必要である。

本研究では、 $\text{BaTiO}_3$  の電場下における電子状態と構造を X線吸収分光測定 (XAS) により調べ、両者と誘電性との関連を解明することを目的とした。XAS を用いることの利点は、(1) 電子状態と局所構造を同一の測定手法で調べられる、(2) 誘電性に関連の深い Ti や Ba の元素に注目して測定可能である、という 2 点が挙げられる。Ti-K 端と Ba-K 端の 2 つの X線吸収スペクトルを測定することで、電場下における電子状態と局所構造の変化を調べた。

電場下における Ti-K 端 XAS 測定の結果、電場により Ti-O 間の結合が強化されることが明らかとなった。加えて、Ti-O 間だけでなく Ti-Ba 間相互作用も電場に対して有意な変化を示した。Ti-Ba 間の共有結合はこれまで報告されていないため、見出された Ti-Ba 間の相互作用は O を介するものと考えられる。つまり、Ti-O 間および Ba-O 間の共有結合性が電場により増大していると推察される。

電場下における構造の決定には、多重散乱理論に基づくスペクトルの計算に加え、逆モンテカルロ法 (RMC 法) を用いた。RMC 法は、実験結果に一致する構造モデルを探索する計算手法であり、従来の解析手法では扱いの難しい多重散乱の効果も含めたスペクトルのフィッティングを可能にする。これにより、電場下における Ti 変位量のわずかな増加を捉えることに成功した。

RMC 法により得られた Ti 変位の増加量は電場下 X 線回折実験により報告されている結晶格子全体の変形と同程度の大きさであり、整合性がとれている。さらに、得られた構造モデルから原子間距離を計算すると、実験で観測された Ti-O 間および Ba-O 間の電子軌道混成の変化を定性的に支持する結果となった。このことは、RMC 計算から導かれた構造モデルが、局所構造と電子状態の両方の観測結果を反映していることを示唆する。以上の結果から、電場下において Ti の変位量が増大し、Ti-O 間および Ba-O 間の電子軌道混成が増大することで、BaTiO<sub>3</sub> の電場下における分極の増加が引き起こされていると結論付けられる。

本研究にて提案される、Ti 変位量および電子軌道混成を考慮したモデルや XAS スペクトルのシミュレーションを取り込んだ RMC 法による一連の解析手順は、BaTiO<sub>3</sub> やそれに関連する ATiO<sub>3</sub> 系の強誘電性発現機構の解明に役立つだけでなく、原子間距離や電子状態に敏感な XAS の適用可能性を拓げるものである。