Netsu Sokutei **34**（4）175-181

解　説

非鉛系ペロブスカイト酸化物リラクサー $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ における相転移とリラクサー挙動

永沢 基，川路 均，東條壮男，阿竹 徹

（受取日：2007年7月21日，受理日：2007年8月8日）

Phase Transition and Relaxor Behavior of Lead Free Perovskite Oxides $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$

Motoi Nagasawa, Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, and Tooru Atake

(Received July 21, 2007; Accepted August 8, 2007)

The heat capacity and dielectric constant were measured from liquid helium temperature to 420 K on $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ synthesized by a conventional solid state reaction method for $x=0 \sim 0.90$. In the samples of $x \leq 0.3$, typical ferroelectric phase transition was observed in the heat capacity and dielectric constant. The heat capacity anomaly became smaller with increasing x, and disappeared for the samples of $x \geq 0.35$, where relaxor-like behavior was observed in the dielectric constant. This result indicates that the mechanism of the relaxor behavior in $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ systems is different from that of PMN, in which the order-disorder type phase transition may be frozen in a glassy state at low temperatures. The relaxor behavior of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ systems may be attributed to the freezing of displacive-type phase transition.

Keywords: relaxor; perovskite oxide; phase transition; heat capacity; dielectric constant

1．はじめに

1950年代後半に旧ソ連のSmolenskiiら[1]により $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ の強誘電相転移がSn含量の増加とともに急激に散漫になることが発見されて以来，散漫な相転移について複合ペロブスカイト酸化物やタングステンブロンズ構造を有する酸化物を中心に幅広く研究されてきた。[2-4] その研究の中で $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（PMN）や $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（PZN）のようなペロブスカイト構造のBサイトを価数，イオン半径の異なる2種類のイオンで置換した鉛複合ペロブスカイト酸化物が類似な現象を示すことが見出されてきた。[2] PMNの誘電率は**Fig.1**に示すように幅広い温度範囲にわたって数万に達する大きな値を示すとともに，そのピークは顕著な周波数分散を示す。[5] Smolenskiiらはこの現象をBサイトの組成揺らぎにより相転移が広い温度範囲にわたって散漫に起きているものと解釈し，散漫相転移を示す強誘電体と呼んだ。しかし，実際には従来の意味での相転移は起きていないことがCross[3]をはじめ多くの研究者による精力的な研究によって解明されてきている。現在これらの物質はその誘電緩和現象からリラクサーと呼ばれている。

リラクサー挙動は鉛含有ペロブスカイト酸化物で顕著に

© 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

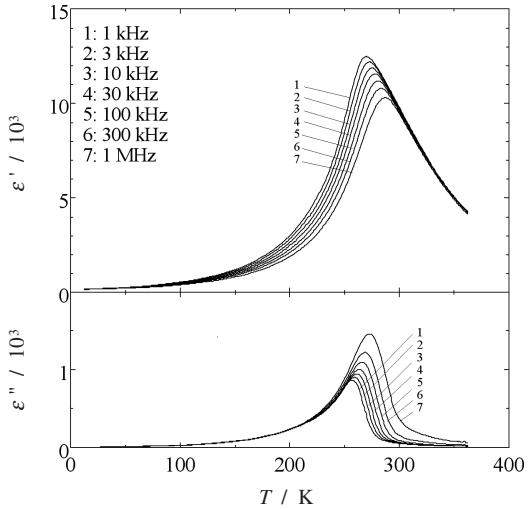


Fig.1　Complex dielectric constant of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$.

観測され，そのメカニズムの研究はPMNおよびその関連物質についてのものが圧倒的に多い。鉛含有ペロブスカイト酸化物のリラクサー挙動については本誌にも著者らの研究グループによる解説記事[6]もあり，詳細については触れないが，常誘電相の立方晶のマトリックス中に平均サイズ10 nmの菱面体晶構造の強誘電ナノ領域（Ferroelectric Nano-Regions：FNR）が温度低下とともに発達するが，それが途中で止まり，結晶全体にまでは成長しないことがリラクサー挙動に本質的であると考えられている。また，この現象は秩序–無秩序型相転移の凍結と考えられる。しかし，リラクサー挙動の起源については完全な理解にはいまだ至っていないのが現状である。

リラクサーは，幅広い温度範囲にわたって巨大でブロードな誘電率，巨大な圧電性と非常に優れた電気機械結合係数を有することから，超音波振動子，アクチュエーターなどに応用されている。特に鉛含有ペロブスカイトリラクサーは，分極処理操作が不要で電界の極性を問わず，歪のヒステリシスが基本的にほとんどなく歪の経時変化が少ないことから利用されている。最近，アンテナ，位相シフターなどの様々なマイクロ波デバイスへの応用のために研究されている低誘電損失で高いチューナビリティーを有する誘電体，DRAM，多層セラミックスキャパシター（MLCCs）の中で，誘電率にリラクサーに類似の誘電分散を示す材料が報告されている。[7-9] これらは主に，BaやSrなどの鉛フリー材料で多くの研究がなされており，最近の環境保護の観点から問題視されている鉛に代わる材料として大変注目されている。しかし，鉛フリーの材料の応用面での研究は盛んに行われているが，微視的なメカニズムについての研究はほとんどなされていない。もしも鉛フリー材料と鉛系リラクサーの微視的なメカニズムが異なっているとすると，新規の鉛フリーリラクサーを開発する上で新しい指針が必要となる可能性がある。また，鉛フリーのリラクサーのメカニズムを調べ，典型的な鉛系リラクサーと比較することで鉛系リラクサーのメカニズムに新たな知見を導く可能性もある。本解説では母相が強誘電体の$BaTiO_3$からなる$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$を取り上げ，Bサイトの組成変化と母相の性質の差がリラクサーにもたらす影響を熱力学的立場から観測することでリラクサーのメカニズムを検討する。

2. $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$におけるリラクサー挙動

本系の端化合物である$BaTiO_3$は，1945年にアメリカ，ソ連，日本で発見されて以来，その強誘電性が幅広く研究されてきた。[10-12] $BaTiO_3$はABO_3型ペロブスカイト結晶構造を有し，500 K以下の温度範囲で立方晶（常誘電性，*Pm*3*m*）－正方晶（強誘電性，*P*4*mm*）－斜方晶（強誘電性，*Bmm*2）－菱面体晶（強誘電性，*R*3*m*）の三つの逐次相転移を示す。強誘電性を有する低温の三つの結晶相（正方晶，斜方晶，菱面体晶）の自発分極P_sの方向はそれぞれ立方晶での <100>, <110>, <111> であり，この方向に正および負イオンの重心が相対的に変位することによって強誘電性を生じる。また非常に大きい誘電性と圧電性を有するために，工業的にもコンデンサー材料として利用されている。その性能を向上させるために，$BaTiO_3$のAサイトおよびBサイトへの他イオン（Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}など）による置換や酸素欠陥の導入，同位体置換効果などの研究が幅広く行われている。[13-15] このとき，異種イオンの添加によって$BaTiO_3$の相転移挙動は大きく変化することが報告されている。[16,17] Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+}などの異種イオンの置換では，置換量の増加にともなって$BaTiO_3$の三つの相転移（立方晶－正方晶，正方晶－斜方晶，斜方晶－菱面体晶）温度がお互いに近づいてゆき，ある置換量で三つの相転移が一つになる。さらに$BaTiO_3$への異種イオンの置換が進むと，相転移は散漫になって最終的にはリラクサーに類似の挙動を示すことが報告されている。[18,19] 一方，Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}などではリラクサーにならず，相転移が起きる。[20,21]

このなかでも特に，キャパシター材料[22]として一般に用いられている$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$について，鉛フリーリラクサー材料の候補としての物性研究がなされている。[23,24] ジルコニウムの置換量の増加にともなってチタン酸バリウムの三つの相転移（立方晶－正方晶，正方晶－斜方晶，斜方晶－菱面体晶）温度はお互いに近づいてゆき，約10 %のジルコニウムの置換で三つの相転移が一つになる。この組成

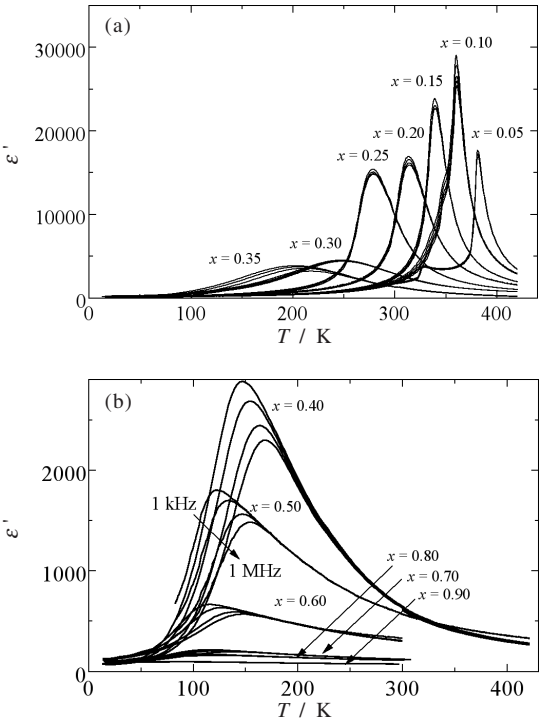


Fig.2 Real part of dielectric constant of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. (a); x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, (b); x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90.

範囲において，わずかなヒステリシスはあるものの電場に対して大きい歪を示し，大きい電気機械結合係数Kと圧電歪係数d_{33}を示す。さらにジルコニウム置換が進むと相転移が散漫になり，35 %付近ではリラクサー挙動を示す。[25] $x = 0.35$の試料については熱容量測定およびEXAFS研究が行われており，典型的なリラクサーであるPMNの強誘電ナノ領域に類似な構造の存在とそれに対応する熱異常の存在が報告されている。[26] また，$x = 0.60$以上の組成では，リラクサーに類似の誘電分散が存在することも示されており，[27] $BaZrO_3$マトリックス中に歪んだ$BaTiO_3$のクラスター（$BaTiO_3$分極クラスター）が形成されることが示唆されている。また最近，もうひとつの端化合物である$BaZrO_3$の誘電性にも注目が集まっており，15 K付近にZrO_6八面体の回転運動による誘電率異常が報告されている。[28]

3. $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$の誘電率と低温熱容量

ジルコニウムの含量の増加にともなうチタン酸バリウムの相転移と，その相転移からリラクサーに至る誘電挙動の変化を**Fig.2**に示す。試料は固相反応法により合成したものであり，加熱方向での測定結果である。$x = 0.05$，0.1では，チタン酸バリウムで見られる誘電率の挙動と同様に，菱面体晶 − 斜方晶，斜方晶 − 正方晶，正方晶 − 立方晶相転移に対応する三つの異常が（菱面体晶 − 斜方晶の転移は非常に小さく，図では確認しずらいが）観測された。$x = 0.15$になると挙動はまったく異なり，加熱方向の測定時に一つのピークのみが観測された。さらにジルコニウム濃度が増加すると，誘電率の形状はブロードになり，ピーク温度は低温側に移動した。加熱方向と冷却方向でピーク温度にずれが生じ，これらが1次相転移であることが分かる。$x = 0.35$の試料では幅広い温度範囲に非常にブロードなピークが観測され，周波数の増加にともないピーク温度が高温側にシフトするPMNやPMTなどの鉛系リラクサーで見られる誘電率の挙動が観測された。[3,29,30] $x > 0.40$ではxの増加とともに誘電分散を有するブロードなピークは減少してゆき，ピーク温度は低温側に移動している。$x = 0.70$以上になると誘電率は非常に小さくなり，また，$x = 0.80$以上ではより低温側に新たな誘電分散も生じている。誘電率ピーク温度よりも高温側でCurie-Weiss則を用いて解析を行ったところ，xの増加にともなって双極子の数は単調的に減少していることが示された。一方，誘電率の緩和挙動を分析すると，$x = 0.30$まではArhrenius型でよくフィッティングすることができ，見かけの活性化エネルギーは非常に大きくなった。これは強誘電相でのドメイン壁の運動に関係していると考えられる。一方，リラクサー挙動が現れる$x = 0.30 \sim 0.90$ではArrhenius型の関係からのずれが生じ，鉛系リラクサーと同様にVogel-Fulcher型でよく表すことができた。このため，$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$でも，FNRの成長あるいはFNR間の相互作用が生じていると考えられる。また，xの増加にともなう活性化エネルギーの減少が観測され，これはクラスターの体積の減少を示していると考えられる。一方，$x = 0.80, 0.85, 0.90$で現れた新たな誘電分散はArrhenius型でうまく表すことができた。これはTi^{4+}の中心位置からの変位に関連する双極子モーメントが独立して運動しているためと考えられる。

熱容量測定の結果を**Fig.3**に示す。[30,31] $x = 0.15$では329.53 Kに，$x = 0.20$では299.29 Kにブロードなピークが観測されている。$x = 0.25$では264.99 Kにこぶ状のピークが観測された。それぞれのピークは過冷却現象を示さない。$x = 0.30$では245.88 Kを中心とした広い温度範囲の非常にブロードな過剰熱容量が観測された。$x = 0.35$では，誘電率でリラクサー挙動が生じる広い温度範囲に異常は観測されなかった。

誘電率でリラクサー的な誘電分散が観測された$x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$においても，熱容量に異常は観測されなかった。これらの物質についてGorevら[32]は，$x = 0.35, 0.40$の熱容量測定を行い，$x = 0.35$に対して310 Kおよび180

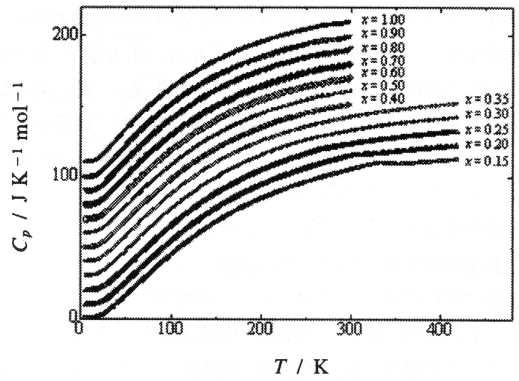


Fig.3　Molar heat capacity of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. The origin of the data plot of each sample was shifted.

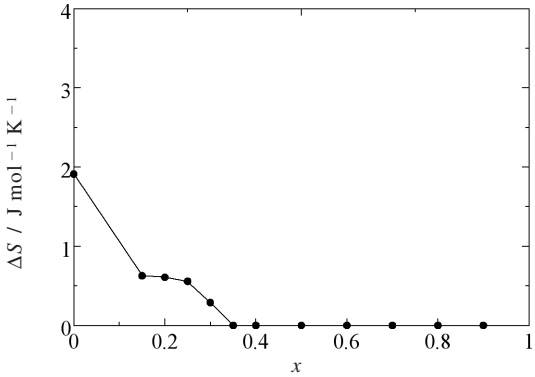


Fig.4　Excess entropy ΔS of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

K，$x=0.40$に対して305 Kおよび135 Kにわずかな異常が観測されると報告している。それぞれの試料で300 K付近に観測されるブロードな異常は，誘電率がCurie-Weiss則からずれはじめる温度と一致し，これはPMNなどで報告されているFNRが生成し始める温度（Burns温度，T_d）ではないかと指摘している。しかし，今回の$x=0.35, 0.40$の熱容量測定では測定温度範囲に何の熱異常も観測されていない。また報告のあった熱容量測定の精度は±0.1～0.5％であると述べられているにも関わらず，350 Kにおいて$x=0.35$は$x=0.25$よりも約7％も大きくなっている。[32,33] つまり，以前に報告された熱容量は測定確度が低く，熱容量異常が存在するとした結論は間違っていると思われる。また，リラクサー的な誘電分散に加えて新たな分散が観測される$x=0.80, 0.90, 1.00$の熱容量にも異常は観測されなかった。

熱異常が観測された$x<0.35$での過剰エントロピー粘を**Fig.4**に示す。なお，$BaTiO_3$はHamanoら[34]の熱容量データを用い，三つの相転移の過剰エントロピーの和を用いている。過剰エントロピーはジルコニウム置換量の増加にともなって単調に減少しており，リラクサー挙動を示す$x=0.35$～1.00では存在していない。$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$は$BaTiO_3$をベースとしており，Tiリッチ組成では変位型相転移の特性を有していると考えられる。もともと変位型相転移は，その機構のために比較的小さな転移エントロピーを有することが報告されている。また最近，$x=0.25, 0.30, 0.35, 1.00$のZr K edgeにおけるEXAFS研究[35]が行われ，ZrO_6八面体は純粋な$BaZrO_3$と同様に歪んでいない構造をもっていることが示唆されている。このためにジルコニウム濃度が増加するにつれてTi^{4+}イオンの周囲に変位していないZrO_6八面体が増加することとなり，その結果Ti^{4+}イオンの変位は阻害されると考えられる。また，Ti^{4+}イオンの変位自体が少なくなることにより，過剰エントロピーも減少していくのではないかと考えられる。これは，ジルコニウム濃度の増加にともなう誘電率ピークの値の減少からも示唆される。

また，チタン酸バリウムは強誘電体としてマクロなドメインを有しており，このドメインの観点から今回の相転移を考えると，この一連の誘電率と熱容量の挙動はチタン酸バリウムにジルコニウムを置換することによって，ドメインサイズが減少し，形成していた長距離秩序が分断され，ついには短距離秩序のみのナノドメインを形成するという変化に対応しているのではないかとも考えられる。$BaTi_{1-x}Hf_xO_3$や$BaTi_{1-x}Sn_xO_3$のドメイン観察ではこのようなドメインサイズの減少が観測されており，$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$でも同様の現象が起きているのではないかと考えられる。[36,37]

$x=0.80$以上で観測されるリラクサー挙動とは別の誘電分散は，熱的には観測されていないが，これは$BaZrO_3$マトリックス中で$BaTiO_3$分極クラスターが形成すると仮定すると説明できる。分極クラスター自体は$BaTiO_3$の性質を有しているために変位型の相転移機構を有していると考えられる。変位型相転移では一般的に大きい相転移エントロピーを示さないので，常誘電性を有する$BaZrO_3$マトリックス中に微小な$BaTiO_3$分極クラスターが微小量生成しても，熱容量に異常が観測されなくても不思議ではない。つまり，この誘電分散はリラクサーで観測されるような微小な分極領域の形成あるいは，$SrTiO_3$にLa^{3+}およびMn^{3+}を数％添加した系や$BaTiO_3$にNb^{5+}を添加した系[38]で提唱されているような添加されたTi^{4+}の中心位置からずれたポテンシャル極小間の熱運動のためと考えられる。

Fig.5に極低温でのC_pT^{-3} vs log Tプロットを示す。各試料とも25 K付近にブロードなピークが観測された。これはブリルアンゾーン境界付近の音響フォノンや光学フォノンなどのDebyeモデルでは記述できない低振動数の格子

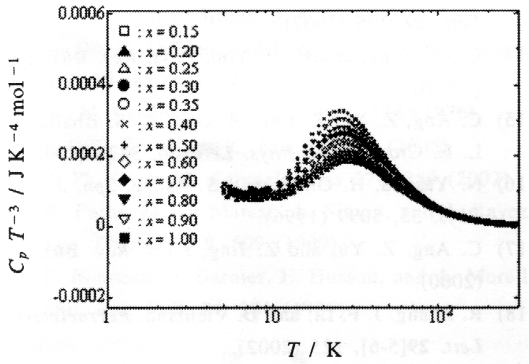


Fig.5 C_pT^{-3} vs log T plot of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

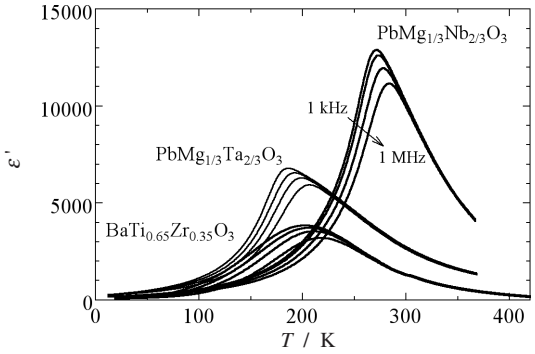


Fig.6 Real part of dielectric constant of $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$, PMN and PMT.

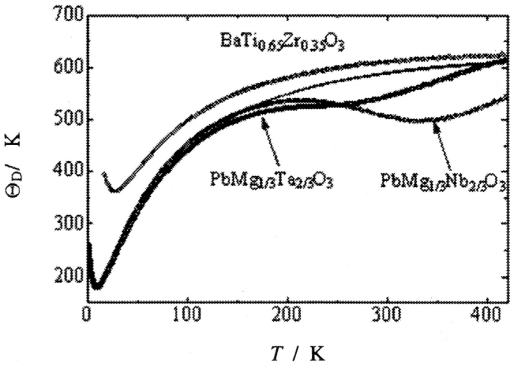


Fig.7 Debye temperature of $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$, PMN and PMT.

振動のためである。[39] このピーク値は，xの増加とともに大きくなり，ピーク温度は，xの増加とともに低温に移動した。これはペロブスカイト構造のBサイトの質量効果によるものであると考えられる。各試料についてDebyeモデルおよびEinsteinモデルの和

$$C = N_D C_{Debye}(\theta_D, T_i) + \sum_{i=1}^{3} N_{E_i} C_{Einstein}(\theta_{E_i}, T)$$

を用いて，5 K～50 Kの温度範囲で熱容量データに対する最小2乗フィッティングを行い，低振動数領域における状態密度を見積もった。Moriyaら[5]は典型的なリラクサーであるPMNでは$PbTiO_3$や他のペロブスカイトでも見られるEinsteinモードに加え，別の二つのEinsteinモードを仮定しないと熱容量が再現されないことを示した。すなわち典型的な構造相転移を示す$PbTiO_3$には見られない低振動のモードがリラクサーには存在することを示唆している。一方，本化合物でも$x = 0.50$以下および$x = 0.90$以上ではDebyeモデルと二つのEinsteinモデルを用いて，$x = 0.60$～0.80ではDebyeモデルと三つのEinsteinモデルを用いてフィッティングに成功した。これらのモードの存在はどのような物理現象を反映しているのかは定かではないが，山崎[40]は，$(1-x)$PMN-xPT系においてxの増加に伴ってPMNに見られる化学的秩序化領域（COD）や強誘電ナノ領域（FNR）などの局所的な秩序が減少するとともに，これらのモードの寄与が減少することから，局所的な秩序が格子振動になんらかの影響を及ぼしていると指摘している。$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$の系にも，鉛系リラクサーのPMNなどに見られる化学的秩序化領域（COD）や強誘電ナノ領域（FNR）などの何らかの局所的な秩序が存在しているのではないかと考えられる。

4. 鉛系リラクサーとの比較

典型的なリラクサーとして知られている$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（PMN）と$PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$（PMT）の誘電率と$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$の誘電率を**Fig.6**に，それぞれのデバイ温度を**Fig.7**に比較して示す。[5,30] それぞれの誘電率は，幅広い温度範囲にわたって誘電率が周波数分散するリラクサー挙動を示しており，温度やピーク値は異なるものの本質的な違いはない。一方，PMNやPMTにおいては誘電率にピークが現れる温度よりも少し高温側にブロードな熱異常が存在するが，$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$には何の熱異常も観測されない。このことから，鉛を含むリラクサーと$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$のリラクサー挙動のメカニズムは異なっていると考えなければならない。つまりPMNとPMTが秩序－無秩序型の相転移が凍結していると考えられるのに対して，[5] $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$はチタン酸バリウムをベースにしているため変位型の相転移が凍結しているのではないかと考えられる。[31] また，Phら[41]のPMNと$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$の放射光粉末X線による構造解析の研究から，PMNのPbは異方的な熱振動をしているのに対して$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$のBaは比較的等方的であるという報告がある。また，$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$のラマン散乱測定からBO_6八面体は歪んでいることが示唆

されており,[42] 鉛系リラクサーであるPMNのAサイトのPb^{2+}イオンの無秩序[43]とは対照的に$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ではBサイトがリラクサーに大きな役割を果たしているとも考えられる。

まとめ

$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$の誘電率測定の結果，リラクサー挙動が観測される$x > 0.35$では鉛系リラクサーのFNRに類似な構造が生じていることがわかった。また，$x = 0.80$以上では新たな誘電分散が観測され，これは微小な$BaTiO_3$分極クラスターの形成あるいはTi^{4+}イオンのポテンシャル極小間の熱運動のためと考えられた。一方，熱容量については，xの増加とともに相転移による鋭い熱異常からブロードな熱異常に変化した。さらにリラクサー挙動を示す$x > 0.35$では熱異常は観測されなかった。秩序－無秩序型の相転移が凍結していると考えられるPMNおよびPMTでは比較的大きな過剰エントロピーを持つブロードな熱異常が観測されるのに対して，$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$では熱異常が観測されないことから，この系では変位型相転移が凍結しているのではないかと考えられる。

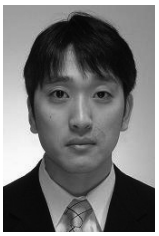
文　献

1) G. A. Smolenskii and V. A. Isupov, *Zh. Tech. Fiz.* **24**, 1375 (1954).
2) G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn., 28, Suppl.* **26** (1970).
3) L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
4) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov, *Sov. Phys. -Solid State* **2**, 2584 (1961).
5) Y. Moriya, H. Kawaji, T. Tojo, and T. Atake, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 205901 (2003).
6) 川路 均, 守屋映祐, 東條壮男, 阿竹 徹, 熱測定 **33**, 217 (2006).
7) T. Tsurumi, H. Adachi, H. Kakemoto, S. Wada, H. Chazono, and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **41**, 6929 (2002).
8) R. Babbitt, T. Koscica, W. Drach, and L. Didomenico, *Integr. Ferroelectrics* **8**, 65 (1995).
9) D. Garcia, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Ceram. Trans.* **131**, 329 (2002).
10) B. Wull, and I. M. Goldman, *Conpt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S.* **46**, 139 (1945).
11) B. Wull, and I. M. Goldman, *Conpt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S.* **46**, 177 (1945).
12) A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097 (1946).
13) R. Zhang, J. F. Li, and D. Viehland, *Ferroelectrics Lett.* **29**, 125 (2002).
14) C. -R. Song, and H. -I. Yoo, *Phys. Rev.* **B61**, 3975 (2000).
15) C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, R. Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **80,** 3424 (2002).
16) N. Yasuda, H. Ohwa, and S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5099 (1996).
17) C. Ang, Z. Yu, and Z. Jing, *Phys. Rev.* **B61**, 957 (2000).
18) R. Zhang, J. F. Li, and D. Viehland, *Ferroelectrics. Lett.* **29**[5-6], 125 (2002).
19) J. N. Lin and T. B. Wu, *J. Appl. Phys.* **68**, 985 (1990).
21) T. Mitsui and W. B. Westphal, *Phys. Rev.* **124**, 1354 (1961).
21) G. Burns, *Phys. Rev.* **B7**, 3088 (1973).
22) G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
23) K. Toyoda, T. Kato, and Y. Sakabe, *Ferroelecrics* **108**, 227 (1990).
24) Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **88**, 410 (2000).
25) Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **57**, 349 (2002).
26) C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J. L. Hazemann, and V. Nassif, *Phys. Rev.* **B74**, 04106 (2006).
27) T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122909 (2006).
28) A. R. Akbarzadeh, I. Konev, C. Malibert, L. Bellaiche, and J. M. Kiat, *Phys. Rev.* **B72**, 205104 (2005).
29) G. A. Smolenskii and V. A. Isupov, *Zh. Tech. Fiz.* **24**, 1375 (1954).
30) M. Nagasawa, H. Kawaji, T. Tojo, and T. Atake, in preparation.
31) M. Nagasawa, H. Kawaji, T. Tojo, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **74**, 132101 (2006).
32) M. Gorev, V. Bondarev, P. Sciau, and J.-M. Savariault, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 4407 (2006).
33) M. Gorev, V. Bondarev, I. N. Flerov, P. Sciau, and J.-M. Savariault, *Phys. Solid State* **47**, 2212 (2005).
34) 濱野明弘, 博士論文, 東京工業大学 (1989).
35) C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J. L. Hazemann, and V. Nassif, *Phys. Rev.* **B74**, 014106 (2006).
36) R. Migoni, D. Bäuerle, and H. Bilz, *Phys. Rev. Lett* **37**, 1155 (1976).
37) F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West,

Inter. J. Inorg. Mater. **3**, 1205 (2001).
38) K. Oh, K. Uchino, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2809 (1994).
39) W. N. Lawless, *Phys. Rev.* **B14**, 134 (1976).
40) 山崎淳一郎, 修士論文, 東京工業大学 (2005).
41) S. Ph, C. A.-M, *Ferroelectrics* **270**, 259 (2002).
42) R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, and J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
43) P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, and A. Morell, *Mat. Res. Bull.* **24**, 201 (1989).

要　旨

$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$の相転移とリラクサー挙動を主に誘電率測定，断熱法および緩和法熱容量測定により調べた。$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$の誘電率測定では，チタン酸バリウムに存在する三つの相転移が$x=0.35$以上でリラクサー挙動へと変化することが確認されたものの，熱容量にはリラクサー挙動に対応する熱異常が観測されないことが明らかになった。典型的な鉛系リラクサーである$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（PMN）などと比較した結果，鉛系リラクサーでは秩序−無秩序型の相転移が凍結していると考えられるのに対して，$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$系ではTiイオンなどのBサイトイオンの変位が凍結していることが示唆された。このことから$BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$では変位型の相転移が凍結しているのではないかと考えられる。一方，$x=0.80$以上では新たな誘電分散が観測され，Zr^{4+}マトリックス中でのTi^{4+}周りの局所歪みによる分極形成の可能性が示唆された。



永沢 基　Motoi Nagasawa
住友電気工業株式会社 エレクトロニクス・材料研究所，Electronics and Materials R&D Lab., Sumitomo Electric Industries, Ltd., e-mail : nagasawa-motoi@sei.co.jp
研究テーマ：セラミックス材料物性
趣味：ゴルフ，読書

川路 均　Hitoshi Kawaji
東京工業大学応用セラミックス研究所，Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5313, FAX. 045-924-5339, e-mail: kawaji@msl.titech.ac.jp
研究テーマ：無機固体化学
趣味：アマチュア無線

東條壮男　Takeo Tojo
東京工業大学応用セラミックス研究所，Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339, e-mail: ttojo@msl.titech.ac.jp
研究テーマ：材料物性物理学
趣味：モーターサイクル

阿竹 徹　Tooru Atake
東京工業大学応用セラミックス研究所，Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339, e-mail: ataketooru@msl.titech.ac.jp
研究テーマ：物性物理化学，材料科学
趣味：読書，旅行