

研究課題別評価

1. 研究課題名 秩序 無秩序人工格子による新規誘電性の発現

2. 研究者氏名 :田畑 仁

3. 研究の狙い :

双極子分極が生み出すマクロ物性としての強誘電性は、不揮発性メモリとして ICカードやテレビゲームメモリとして、現在広範囲な応用に利用されている。双極子を起源とする現象の中で、相共存と揺らぎが引き起こすユニークな物性の一つに“リラクサー”がある。これは強誘電性を担う双極子にランダムネスとフラストレーションの因子が加味されることにより発現した双極子ガラス状態であり、散漫な相転移現象と大きな誘電率を特徴としている。

これまでに、リラクサー現象が報告されている物質群は、 $\text{Pb}(\text{Mg}^{2+}, \text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Sc}^{3+}, \text{Ta}^{5+})\text{O}_3$ 等の、含 Pb 系ペロブスカイト(ABO_3)で、かつ B サイトイオンが複数の価数を有する化合物のみであった。例えば、 $\text{Pb}(\text{Mg}^{2+}, \text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ においては、Mg と Nb のイオン半径、価数の違いから $\langle 111 \rangle$ 方向に 1:2 の比で秩序配列する傾向がみられ、この配列秩序の仕方(度合い)により、リラクサー特性や、純粋な強誘電性を示すことが知られている。しかし、リラクサー発現機構については、未解明な部分が多い。

本研究では、構成原子の多価性がリラクサー発現に果たす役割を明らかにするために、バルクではリラクサー現象を示さない同価イオンから構成される $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$: 代表的な強誘電体 BaTiO_3 と常誘電体 BaZrO_3 の組み合わせを選定し、人工格子による B サイトイオン配列制御を行い、秩序度(0~100%)と誘電物性との相関を検討した。原子層スケールで結晶成長制御の可能なレーザー-MBE を用いた人工格子法による結晶構造制御技術を適用して、この秩序配列の度合いを人為的に 0~100%まで制御し、併せて物性と比較することにより、リラクサー発現メカニズムの解明を試みた。原子配列の規則性(秩序性)を制御において、従来の規則周期を持つ人工格子ではなく、無秩序性を人為的に制御導入した秩序-無秩序人工格子という新しい発想によるリラクサー人工格子により、価数やサイズの異なるイオンの 3次元配列を原子層単位で制御し、秩序-無秩序性とリラクサー(散漫相転移)現象との関係を解明に迫ることを目指した。

4. 研究結果 :

人工格子手法により、原子配列の規則性(秩序性)を人為的に制御して新しい材料の創出、新機能の発現を目指した研究を行ってきた。特に ペロブスカイト型(ABO_3)構造を有する代表的な強誘電体 BaTiO_3 と常誘電体 BaZrO_3 を組み合わせた BaTiO_3 - BaZrO_3 人工格子において、B サイトイオン組成制御をすることにより、B サイトが同一価数のペロブスカイト系でもリラクサー現象が観察されることを見いだした。

4-1. バルクと薄膜におけるリラクサー現象

薄膜化による誘電物性の変化を調べるため、まず強誘電体 BaTiO_3 バルクと薄膜の誘電率の温度特性を比較した。バルクで観察された明瞭な構造相転移(強誘電性キュリー温度)が、薄膜では高温側にシフトし、かつプロートな散漫相転移を示した。前者はエピタキシャル成長した薄膜

と基板界面での格子ピンングによるもの、後者は酸素欠損に代表されるランダムポテンシャルの導入により、リラクサー現象に類似した特性となって観察されたと考えられる。

次に Ba(Ti,Zr)O₃ 固溶体薄膜の誘電特性 温度変化を測定した。Vogel-Fulchar 則を適用した解析により、2種類の活性化エネルギー (0.96 ~ 1.05eV、1.33 ~ 1.51eV) の存在が分かった。前者は酸素欠損のホッピングエネルギーに対応し、これまでの報告された値とも合致している。

後者のメカニズムはおそらく、酸素欠陥を補償するため生じた Ti³⁺, Ti⁴⁺ の混合電子価イオン間の電荷揺動に対応するものと思われる。

さらにこれら試料の誘電分散の温度特性を Deby 型分散モデルにより解析した。

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^i \frac{\epsilon_m}{1 - w^2 t_{0n}^2} \quad \cdot (1)$$

(1)式により複数の誘電率と誘電緩和定数を有する分極クラスターの存在が示唆された。双極子モーメントの秩序構造である強誘電相と、無秩序の常誘電相の共存によるフラストレーション、および緩和時間の異なる複数のドメインが存在するランダムネスによりリラクサー現象が発現したと解釈される。

このように、電気的計測に於けるリラクサー的な振る舞いは、本質的な要因と、欠陥等 (酸素欠損、リーク電流による誘電損失など) の別の要因とが共存しており、この区別を明確に付けることが極めて重要であることが明らかになった。

そこで、リラクサー誘電体と判断するための指標として、

(a)散漫相転移を持つこと、(b)誘電分散に周波数シフトがあること。

これら従来から認知されている2点の指標に、

(c)誘電損失が5%以下であること。という新しいクライテリアを追加することを提案した。

このクライテリアに従って識別したところ、これまでリラクサーであると報告されていた物質の中の1部分は、酸素欠損のようなランダムポテンシャルの導入によりリラクサー状態のように見える現象であったことが、クライテリア(c)により明確となり、リラクサー判定基準として極めて有効であることが分かった。

4-2. 人工格子法による A(B'^xB''^{1-x})O₃ 結晶の配列秩序制御

図1に A(B'^xB''^{1-x})O₃ 型複合ペロブスカイト化合物の構造を示す。この図では、(111)方位のある面内 (図中波線で示した面) には B' イオン、その隣の面内 (図中実線で示した面) には B'' イオンのみが配置している。つまりある B' イオンの最近接 B サイトには 100% の確率で B'' イオンが存在していることになる (その逆の B'' イオンについても同じ)。我々はこの状態を秩序度 100% と定義した。このようなイオン配置をもつ結晶は、人工格子法により AB'O₃ 層と AB''O₃ 層を(111)方位に交互積層することで実現可能である。一方、固溶体のように x=0.5 のとき、ある B' サイトの最近接 B サイトに B'' イオンがいる確率が最小 (50%) となり、この状態を配列秩序度 0% (無秩序度 :100%) と定義した。このとき重要なことは、結

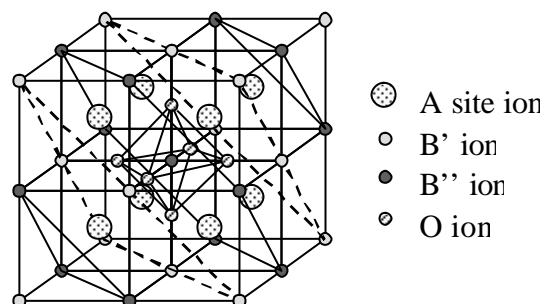


図1 : A(B'B'')O₃ 型複合ペロブスカイト化合物の結晶構造。B サイトイオンの配列秩序度が 100% の状態を示す。

晶の配列秩序度が変化しても、結晶全体の B サイトイオンの組成比は変化しない点である。以上に示した定義を任意の B サイト組成の $A(B'_x B''_{1-x})O_3$ に拡張する。このとき組み合わせる組成は、 $A(B'_y B''_{1-y})O_3$ と $A(B'_{2x-y} B''_{1-2x+y})O_3$ で表される。y 組成の値は配列秩序度 α を選ぶと一意的に決定される。この設計指針のもとに、同一の価数 (Zr^{4+} , Ti^{4+}) で構成されている $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ の B サイトイオンの配列制御を試みた。

実験ではまず、100/100 層の超格子ユニットをもつ BZT:x=0.2 配列秩序制御超格子を作製した。図 2 (a)~ (d)に秩序度がそれぞれ 100、75、50、25%の超格子薄膜の(222)面反射 XRD スペクトルを示す (図 2 (e)は、固容体のものである)。図 2 (a)~ (d)の各秩序度の薄膜のスペクトルに置いて、組み合わせたターゲット組成をもつ各層からの反射がそれぞれ観測され、2種類の組成の層をもつ薄膜結晶が形成されていることが解る。また、それぞれのメインピークの周りに、超構造に起因するサテライトピークが観測された。メインピークの回折角を θ_L 、メインピークより低角側に現れる第一サテライトの回折角を θ_{L-1} とすると、ブラッグの式 (4) よりその周期が求まる。

$$d = \lambda / 2(\sin \theta_L - \sin \theta_{L-1}) \quad (2)$$

ここから求められたこの超格子薄膜の周期は、各層それぞれ 100/100 層周期となり 作製条件と一致した。また、図中矢印で示したそれぞれのメインピークの 2θ 角度差は、(a)から(d)にむけて小さくなり (e)の個溶体のメインピークに近づいていることが解る。これは、各層の格子定数の差 (組成の差) が小さくなっていることを示しており B サイトイオンの秩序度が変化していることを示している。これらの結果より、我々が意図した通りの周期構造と秩序度を有している薄膜が得られた。

次に各層の積層周期 20/20 層、秩序度 75%、50%、25%の超格子薄膜をそれぞれ作製した。図 3 (a)~ (c)にそれぞれの秩序度をもつ薄膜の XRD スペクトルを示す。20/20 層の超格子薄膜のメインピークは、BZT:x=0.2 固容体薄膜とほぼ同じ角度に観測された。その 2θ 角は、秩序度が減少するにつれて広角側に移動する、つまり格子定数が短くなっていることが解る (インセットの図)。格子定数の大きく違う組み合わせである 75%のものでは、それぞれの格子間で大きな面内歪みを生じ軸方位に格子が伸ばされる。その歪み

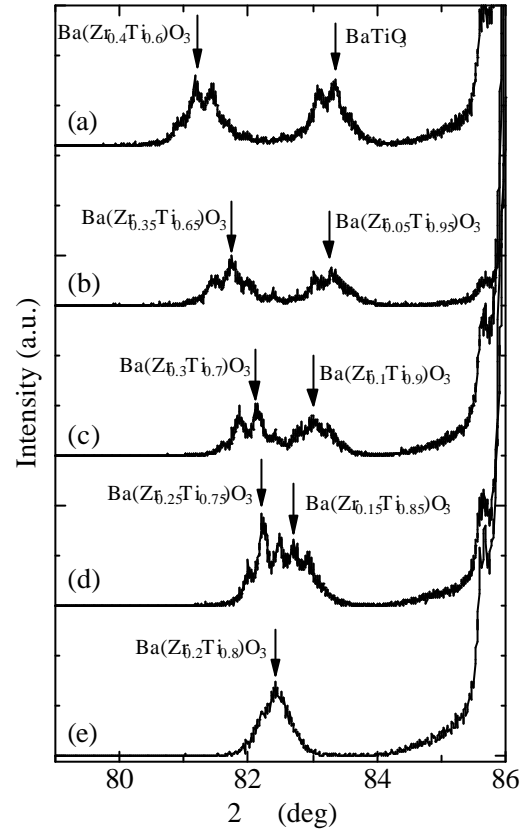


図 2. X線回折パターン

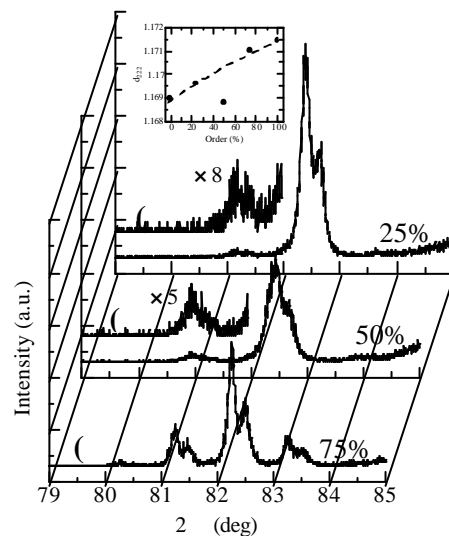


図 3: 秩序度と XRD パターン変化

は秩序度の減少とともに緩和し、秩序度の低い超格子薄膜では固容体の格子定数に近い値を示していると考えられる。メインピークの周りには、超格子反射に起因するサテライトピークが観測された。このサテライトピークとメインピークの回折角度よりブラッグの式 (2) を用いて超格子周期を計算すると、その値は約 20 層周期となり、作成条件と一致する。また超格子反射のピーク強度も、秩序度の減少とともに小さくなる。これは、それぞれの層の組成が近づくことによるものであると考えられる。

次に得られた積層周期が 20/20 層の超格子薄膜の誘電物性測定を行った。図 4 (a)~ (c) に、秩序度がそれぞれ 75%、50%、25%のものの誘電率 温度曲線を示す。図 4の秩序度 75、50%の誘電率 温度曲線が約 60 付近に変曲点を持つことから、それぞれの秩序度の超格子薄膜はこの温度付近で常誘電相から強誘電層へ相転移を起こしていると考えられる。一方で、秩序度 25%のものでは、明らかに誘電率 温度曲線の形状が他の秩序度のものとは異なる。その誘電率 温度曲線は緩やかな山形を描いており、極大値 T_m は周波数に依存して高周波になるほど高温側にシフトして、周波数分散を示す。また、 T_m の温度は、75%、50%の相転移点よりも低温側にシフトしている。このような特長は、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ のイオン配列秩序に依存してリラクサー強誘電体から通常強誘電体へ転移する際に見られる現象と類似している。1000/ T と温度の関係を考察する。測定周波数は 100Hz である。このとき、常誘電体相においてキュリー-ワイス則からはずれる温度を T_{dev} とすると、そのブロードニングの偏差 T_m は、次の式で表される。

$$T_m = T_{\text{dev}} - T_m \quad (3)$$

これより、秩序度 25%の薄膜のこの値は約 $T_m = 90$ であり、先に報告されている $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ バルクの $T_m = 92$ とよく一致する。また、誘電損失の値は 5%以下と、バルクで報告されている値(10%~)と比較して、圧倒的に小さい値

である。このことから、薄膜のもつ損失成分 (抵抗成分) が小さい良好な薄膜が得られていることが解る。ここで秩序度 25%の超格子薄膜のみが顕著な周波数分散を示していることがわかる。そのときの緩和周波数と温度の関係をプロットしたのが、図 5 である。Vogel-Fulcher 則よりエネルギー値を計算した。

$$f = f_0 \exp(-E/k_B(T - T_{\text{VF}})) \quad (4)$$

ここで、 f_0 は周波数無限大の緩和周波数、 T_{VF} は Vogel-Fulcher 温度である。フィッティング直線より

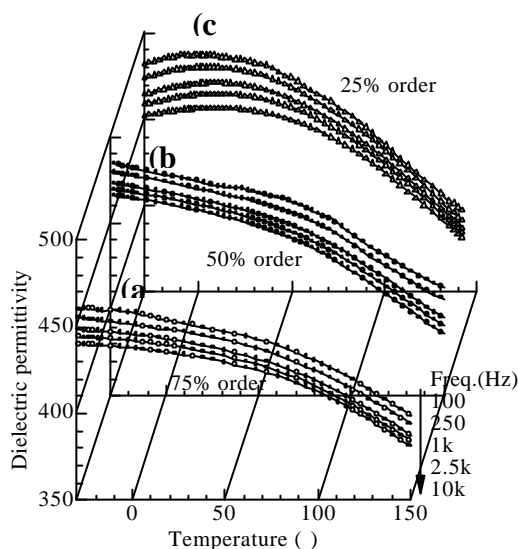


図 4：人工格子の誘電特性の温度変化

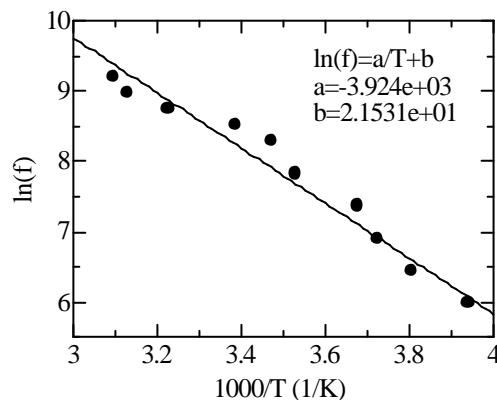


図 5. Vogel-Fulcher 因子の温度依存

$E=0.34\text{eV}$ となる。これらの値は酸素欠損が原因で生じる周波数分散のエネルギー値($E=1.0\text{eV}$)と比較して、明らかに小さいものであり、また典型的なリラクサー誘電体が持つ分極クラスターの反転エネルギーとほぼ一致する。以上の実験事実より、我々は、B サイトに価数揺動を持たない BZT はその B サイトイオンの配列秩序に依存して、通常強誘電体からリラクサー強誘電体へ転移していること明らかにした。このことは、リラクサー現象の起源は、その結晶中イオンの配列に応じて変化するものが、影響していることを意味している。

4-3. 拡張イジングモデルによるリラクサー現象のシミュレーション

次に我々は、以上の実験結果の解釈を得るために、モンテカルロ法により相転移のシミュレーションをおこなった。ランダムな系を表すモデルとして2次元イジングモデルを用いた。ここで格子点に B' と B'' イオンを規則的な状態からランダムな状態に変化させながら配置し、それぞれの格子点が持つ分極がどのようにそらえられるかを調べた。特に我々は、擬スピンの動的に振る舞う情報から誘電率の振る舞いを計算し、それが相転移点においてどのように振る舞うかを調べた。我々は、BZT の B サイトに含まれる2種のイオンがそれぞれ異なった相互作用をもっていると考えた。そのとき考えられる相互作用の組み合わせは、Zr-Zr、Ti-Ti、Zr-Ti の3つになり、イジングモデルにおいて系の状態エネルギーは、J の相互作用が BZT 系ではそれぞれのイオン間で異なると考えると、次の式で表される。

$$H = -J_{B'B'} \sum_N S_i S_j - J_{B''B''} \sum_N S_i S_j - J_{B'B''} \sum_N S_i S_j - \mu E \sum_N S_i \quad (5)$$

ここで、J は相互作用のパラメータ(ここで $B' = \text{Zr}$, $B'' = \text{Ti}$ を意味する)、s は ± 1 をとるスピン変数、 μ は外場応答数、E は外場、N は格子点数を表す。ある系の達成確率は次の式で表される。

$$f = \frac{\exp(-H/k_B T)}{\sum \exp(-H/k_B T)} \quad (6)$$

ある格子点一点に注目したとすると、その格子点のイオンが持つ分極が反転する確率は、その分極が上の状態と下の状態の確率比で決まる。その確率は、以下となる。

$$r = f_{\uparrow} / f_{\downarrow} = \exp\left(\frac{-H_{\uparrow} + H_{\downarrow}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

ここで、系のエネルギーに影響するのは、現在注目しているサイトとその最近接のみとなるので、

$H = -H_{\uparrow} + H_{\downarrow}$ は、その注目サイトのイオン種に依存する。

もし、サイトに B' イオンが有る場合は、

$$\Delta H = -2s_{ij}(J_{B'B'}g_{B'} + J_{B'B''}g_{B''} + \mu E) \quad (8)$$

B'' イオンならば、

$$\Delta H = -2s_{ij}(J_{B''B''}g_{B''} + J_{B''B'}g_{B'} + \mu E) \quad (9)$$

となる。ここで $g_{B'}$ と $g_{B''}$ は最近接の B' 及び B'' イオンのスピン変数の足しあわせである。このとき取りうる B サイトイオンの最近接状態は 10 種類の g 値で表される。もし系が(111)方位に完全に秩序化した状態をとると、分極間のインタラクションは $J_{B'B'}$ の値にのみ決定されることになる。つまり

ある1つの温度で分極がそろえられ、強誘電体相に転移すると考えられる。一方で秩序度が乱れた場合は、複数の J 値の混合状態を生じる。これにより系は局所的に様々なエネルギー状態を生じ、緩慢な相転移を示すと考えた。シミュレーションから、分極率 P_L と誘電率は各々次式で表される。

$$P_L = \left(\sum s_i / m \right) / N \quad (9)$$

$$e = \frac{\sum (s_i^2 / m) - \left(\sum s_i / m \right)^2}{T} \quad (10)$$

ここで、N は格子点数、T は温度である。 P_L 及び e は、系が熱平衡に達したのち m 回系のスピン状態を計算することで得られる。計算は、 20×20 層の格子で Zr 及び Ti イオンの配列を(111)方位に 1:1に秩序化した状態から完全にランダムな状態まで変化させて行った。このときそれぞれの J パラメータは、 $J_{Zr-Zr}=40$ 、 $J_{Ti-Ti}=160$ 、 $J_{Zr-Ti}=100$ と仮定し、最近接の力のみをとりいれた。図 6(a) に $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$ で 1/1 層周期の超格子について秩序度を 100% (BZ-BT 超格子) から 0%

(solid solution) まで変化させたものの P_L を計算した結果を示す。全格子点における分極がそろっている割合を示している。全格子点と同じ方向の分極を持っているときは 100%になり、全格子点の半分が上向き、半分が下向きのときは、0%になる。秩序度 100%のものでは 260K 付近で急峻に相転移を起こし、秩序度が減少するに従って相転移点近傍での変化がなだらかになることが示唆された。また 100%から 60%までの間で、傾きが急に変化していることが解る。 P_L のパーセンテージが低い状態から高い状態へ急峻に変わるということは、結晶内で長距離秩序が狭い温度幅のなかで急に発達していることを意味する。すなわち傾きが急なほど、通常強誘電体であることを意味する。一方でスロープがなだらかになるほど長距離秩序の発達を妨げられ、緩慢な相転移 (DPT)を示すことを意味する。図 6(b)に、データの分散を示す。秩序度 100%のものには、データ点にほとんど分散は見られないのに対して、秩序度が低下するほど、データ点のばらつきが大きくなっていることが解る。このことは、秩序度が低下するほど、局

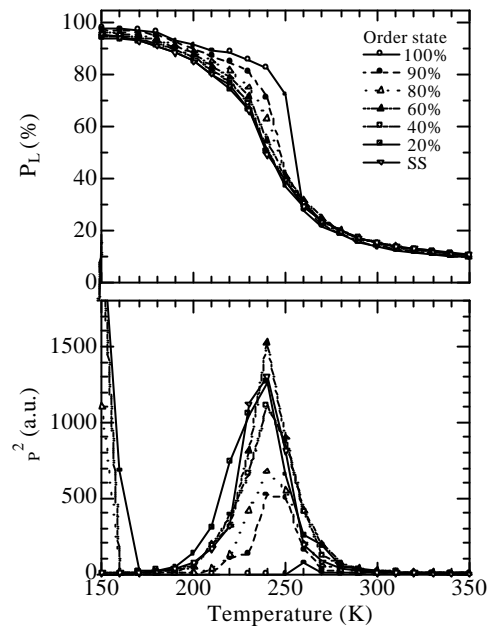


図 6. 分極、分散の計算結果

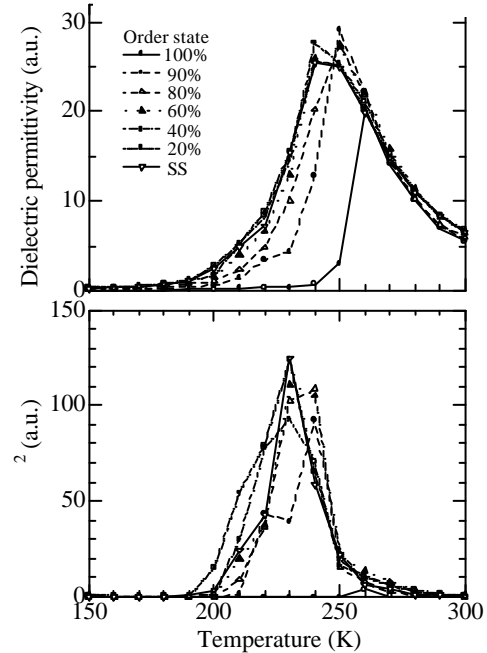


図 7. 誘電率の計算結果

所的な結晶構造が様々なエネルギー状態を取っていることを意味する。本計算では、相互作用 J の値のばらつきに対応する。

続いて図 7 に誘電率の計算結果を示す。誘電率の挙動も秩序度に応じて明らかに異なることが解る。高温側から 260K 付近までにかけてそれぞれの秩序度の結晶では、キュリーワイス則に従った誘電率の増大が見られる。秩序度 100%の結晶では、260K で急峻に誘電率の値が減少し、あたかも通常強誘電体の相転移の様な振る舞いを示した。秩序度が低下するに従い、結晶はブロードな相転移を示すことが解る。とくに、分極率同様、100~60%にかけて誘電率 温度曲線の形状が劇的に変化した。このとき T_m は低温側にシフトし、その誘電率は 100%のものと比較して相対的に増大した。ここで興味深いのは、ランダムな状態は完全に秩序化した状態 ($Zr-Ti$ の相互作用しか持たない状態)とことなる温度に誘電率の極大点を持つということである。さらに秩序度が 40%以下になると、誘電率 温度曲線は T_m からさらに低温側に向かってブロードになる傾向が示唆された。誘電率値の分散 (平均値の分散で周波数分散ではない)において、100%の結晶ではその値にほとんど分散を示さないのに対して、秩序度の低い結晶は大きな分散値を示した。特に低温側への広がりが顕著に見られる。このような振る舞いは、一般的なリラクサー強誘電体である PST の挙動と非常に類似している。本計算の結果は、B サイトに価数の揺動を持たない BZT の緩慢相転移現象をうまく説明することができる。結晶の配列秩序が高いときは、 $Zr-Ti$ 間のインタラクションのみによって相転移温度は決定される。つまり、ある温度に達すると瞬時に分極間のインタラクションが働き長距離秩序を生じる。一方で秩序度が低下すると、結晶内で J のパラメータにばらつきが生じる。それによって分極間のインタラクションが弱いインタラクションによって分断される。このことによって局所的に分極がそろった状態、つまり分極クラスターが生成されると思われる。またクラスターの大きさは、組成のむらによって無作為に決定されることが示唆された。

以上、イジングモデルを用いたモンテカルロシミュレーションより、価数揺動を持たないペロブスカイト化合物 BZT の DPT の現象を説明することが可能であることが分かった。これは、人工格子の実験で得られた結果 (B サイトが同一価数で構成される誘電体で、秩序を人為的に制御することで初めてリラクサー現象制御した結果)とコンシステントな結果であり、B サイトイオンの配列秩序性がリラクサーの本質であることが明らかになった。

4-5. まとめ

リラクサー人工格子により、リラクサーの本質が B サイトイオンの秩序 無秩序性であることを初めて実験的に明らかにすることができた。基礎的には、擬スピンの動的に振る舞う情報から誘電率の振る舞いを計算し、それが相転移点においてどのように振る舞うかを調べ、散漫相転移現象の秩序度や温度依存性が、実験結果と比較的良好一致が見られ、Ferro と Para の相共存の仕方 (秩序 無秩序性)が、重要な因子であることが明らかになった。

またこれは応用的見地からすると、非 Pb 含有系でリラクサー現象を示す物質であり、環境問題の視点からも大変有望な材料を創り出すことが出来た。2006 年から電化製品への Pb 使用が全廃される欧州 (電子セラミックスは除く)の例にもみられるように、環境にやさしい誘電材料としても大変有望な材料であるといえる。

5. 自己評価 :

磁性体において、その物性発現の基本単位である“スピン”の無秩序性 (ランダムネス)とフラス

トレーションが引き起こす現象は、“スピングラス”として知られ、これまで多くの研究がなされてきた。一方、双極子配列の秩序 無秩序状態 (ランダムネス) とフラストレーションが起源となる、“双極子ガラス”とも言うべき“リラクサー現象”は、現象論的な議論に止まり、そのメカニズムの本質に関しては未解決の状態であった。

本さきがけ研究において、これまで培ってきた技術である、原子層制御の薄膜結晶成長 (人工格子) 技術と基板面方位制御により、原子配列の規則性 (秩序性) の人為制御を試みた。これまでの人工格子の常識であった、「自然界にない原子配列秩序を構築する手法」としての利用ではなく、「人為的に秩序性を乱す (秩序 - 無秩序性制御)」という“逆転の発想”を初めて導入し、誘電体材料設計 作製における新しい方向性を示すことができた。

特にペロブスカイト構造を有するリラクサー誘電体において、価数やサイズの異なるイオンの3次元配列を原子層単位で制御し、秩序 無秩序性とリラクサー (散漫相転移) 現象との関係を調べることにより、異なる価数イオンの存在が本質ではなく、イオン配列の秩序度 (相共存による揺らぎ) がその本質であったことを明らかにした。本研究成果により、これまで曖昧であったリラクサー発現機構に1つのモデルを提案することが出来た。つまり、リラクサー誘電体においては、双極子ガラスともいうべきFerro相とPara相との相共存 (ヘテロ構造揺らぎ) 状態が実現しており、外部からの摂動 (電界) に対する敏感応答 (巨大誘電物性) が鍵であった。

この研究成果を今後、類似の物理モデルの適用が期待できるスピングラス (ferromagnetic と anti-ferromagnetic とのランダムネス vs. フラストレーション) 、マルテンサイト変態 (Ferroelastic) など併せて考察することにより、Ferroic 材料に共通の物理として発展させていきたい。

共通の物理に基づく物質設計は、現在の磁性材料、誘電体材料といった単一機能に留まらない、新しい材料 (マルチフェロイック材料) の創成への道を拓くものであると思われる。

6. 研究総括の見解：

研究者が培ってきた原子層制御の薄膜結晶成長 (人工格子) 技術と基板面方位制御を駆使して原子配列の規則性 (秩序性) の人為的な制御を行い、非Pb含有系でリラクサー現象を示す新しい物質を創出するに至ったのは環境の面からも高く評価できる。特に、強誘電体と常誘電体を組み合わせ、人工格子によるイオン配列制御を行い、秩序度と誘電物性との相関を検討して、これまで不明であった、リラクサーの本質がBサイトイオンの秩序 無秩序性であることを明らかにすることができたのは世界的な成果といえる。さらに人工格子の常識とは違う人為的に秩序性を乱す秩序 - 無秩序性制御を導入して、誘電体材料設計 作製における新しい方向性を示すことができたことは、新しいマルチフェロイック材料の創成への道を拓くものといえる。

7. 主な論文等：

1. 「Artificial control of order degree of B-site ions in Ba(Zr,Ti)O₃ by a superlattice technique.」 Y.Hotta, G.W.J.Hassink, T.Kawai and H.Tabata :Jpn.J.Appl.Phys., 42 (2003) 5908-8912
2. 「Control of the Oedered-Disordered State of B-site Ions in Ferroelectric Relaxor Superlattices.」H.Tabata, Y.Hotta and T.Kawai :J.Kor. Phys.Soc., 42(2003)1199-1202
3. 「Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices」O.Nakagawara, T.Shimuta, T.Makino, S.Arai, H.Tabata, T.Kawai :

Vaccum, 66 (2002) 397-401

4. 「Enhancement of remanent polarization in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices with “asymmetric ” structure」T.Shimuta, O.Nakagawara, T.Makino, S.Arai, H.Tabata and T.Kawai : J.Appl.Phys., 91 (2002) 2290-2294
5. 「Effects of light-irradiation on spin-glass state and magnetoresistive properties of Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ spinel ferrite films」Y.Muraoka, H.Tabata and T.Kawai :Solid State Commun., 120 (2001)255-258
6. Control of magnetic properties in LaCrO₃-LaFeO₃ artificial superlattices」K.Ueda, H.Tabata and T.Kawai :J.Appl.Phys., 89 (2001) 2847-2851
7. Atomic ordering in the LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ solution film」K.Ueda, Y.Muraoka, H.Tabata and T.Kawai : Appl.Phys.Lett., 78 (2001) 512-514

解説、総説

1. 「極限界面制御による機能性材料 - シリコン インテグレーション」田畑 仁、川合 知二 : Semiconductor FPD World、5 (2002) 63-65
2. 「遷移金属酸化物人工格子によるスピン制御」田畑 仁、川合 知二 :応用物理、70(2001) 285-290

著書

1. 薄膜工学」田畑 仁 (分担執筆)(金原 繁 監修)白木 靖寛 / 吉田 貞史 編著)) :丸善、(2003) 231-243 (総ページ数 310)
2. 「イオン工学ハンドブック」田畑 仁、川合 知二 (分担執筆) :共立出版、(2002) 933-937

出願特許

1. 薄膜結晶の形成方法とそれを用いた半導体素子」, 2001.5.8, 特願 2001-136987
田畑 仁、川合 知二

学会発表 (主な招待講演のみ記載)

1. The 7th International Workshop on Oxide Electronics, 2000.10.11-13 (スイス) 「Low Dimensional Quantum Spins in SrRuO₃/SrTiO₃ Superlattices」
2. Korean-Japanese International Workshop on Strongly Correlated Electron Systems 2001.9.2-4 (兵庫) 「Three dimensionally spin control in the artificial superlattices」
3. The 4th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2002.8.21-23 (大阪) 「Control of the ordered-disordered state of B-site ions in ferroelectric relaxor superlattices」
4. International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2002(ISSIN-2002) 2002.12.12-13 (大阪) 「Functionally Harmonized Superlattices of Transition Metal Oxides and Their Hetero Epitaxy on Si Wafers」
5. IUMRS-ICAM2003, 2003.10.8-13 (横浜) 「Relaxor-type Ferroelectric Superlattices. -Ordered/disordered control of B-site ions-」

6. 204th Meeting of The Electrochemical Society(ECS) , 2003.10-12-17 (米国) 「Ordered-disordered control of B-site ions in the BaTiO₃-BaZrO₃ relaxor superlattices」

国内会議

6. 社団法人 日本金属学会 2000 年秋期 (第 127 回)大会, 2000.10.1-3 (名古屋) 「遷移金属酸化物人工格子におけるスピン制御と情報伝達」
7. JST 異分野研究者交流フォーラム, 2001.1.6-8 (那須) 「強誘電体 強磁性体機能調和材料人工格子」
8. 電気学会 誘電体薄膜材料調査専門委員会, 2001.4.26 (東京) 「強誘電体薄膜 / シリコンの原子層制御ヘテロ界面とその薄膜物性」
9. 2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム講演 2002.3.27-30 (神奈川) 「極限界面制御による機能性酸化物 - シリコンインテグレーション」
10. 科学技術振興事業団 新技術説明会, 2003.1.31 (東京) 「導電性材料、導電性薄膜、複合膜、及び導電性材料の製造方法」
11. 2003 年 (平成 15 年) 秋季 第 64 回応用物理学学会学術講演会 強誘電体薄膜の物性制御と次世代メモリデバイス」シンポジウム講演, 2003.8.31 (福岡) 「人工格子による原子配列秩序と誘電物性制御」

受賞

1. 2000.12.22 (財)丸文研究交流財団 研究奨励賞 「レーザー-MBE 法による強誘電体 / 強磁性体機能調和人工格子の創成」