

氏名（本籍）	藤田 一彦（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	乙第 53 号
学位授与日付	平成 18 年 9 月 13 日
専攻	電子情報システム工学専攻
学位論文題目	強誘電体現象理論と強誘電体応用に関する研究 (Studies on Ferroelectric Phenomenological Theory and Ferroelectric Applications)
学位論文審査委員	(主査) 教授 安田 直彦 (副査) 教授 清水 宏晏 教授 野々村 修一

## 論文内容の要旨

本論文は、強誘電体相転移を自由エネルギーを用いて解析し、大きな誘電率、高い電気機械結合係数をもつリラクサー型強誘電体の材料設計の指針を探る手法に応用できないかという観点から始めたものである。また、産業界では応用の観点からリラクサー型強誘電体は、濃度相境界で、大きな誘電率や高い電気機械結合係数をもつことが経験的に分かっており、その理由を結晶構造の変化、分極方向の変化などにより説明することもされている。本論文では、実際の固溶体単結晶を育成し、誘電特性、スイッチング特性、P-E ヒステリシス特性、圧電特性を測定し、実際に育成した材料が、従来の値と比較し、優れたものであることを見出した。

本論文の始めの章では、誘電体現象論の範疇で、ペロブスカイト型結晶構造をもつ強誘電体の逐次相転移を、秩序変数として分極を選び、ランダウの自由エネルギーを用いて記述することにより、常誘電相である立方晶相から相転移で実現する可能性のある正方晶相、斜方晶相、菱面体晶相への逐次相転移の起こる条件を確立した。チタン酸バリウムは、ペロブスカイト構造をもつ酸化物強誘電体であり、温度を低下させると、約 130°C で立方晶相から正方晶相へ、約 5°C で正方晶相から斜方晶相、約 -75°C で斜方晶相から菱面体晶相へ逐次相転移する。この逐次相転移現象は、秩序変数として、分極を表す  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  を用いて Landau-Devonshire の自由エネルギーを記述し、自由エネルギーに現れる各係数に適切な値を選ぶことにより、逐次相転移で次々と現れる結晶相を再現し、出現する可能性のある相転移系列について考察した。相転移は、温度の低下に従って起こるが、逐次相転移を再現するためには、分極の 6 次項までの全ての不変項を含めて自由エネルギーを記述する必要がある。本研究では、従来やられていなかった全ての分極の 6 次項を含めることで、今まで知られていた逐次相転移の系列とは異なる系列で相転移する可能性があることを見出した。例えば、立方晶相→菱面体晶相→斜方晶相→正方晶相などへの相転移系列である。こうした、現象論に基づく計算から、相図を作成し、実際の結晶育成の指針となることを提案している。相図より、立方晶相から起こる二次相転移は、正方晶相或いは、菱

面体晶相への転移しかありえず、斜方晶相へは特殊な条件（4次項の係数値 $\beta_1 = \beta_2$ が成り立つとき）のみ可能であり、現実的には、二次転移とはならないことを明らかにした。

次に、立方晶相から一次転移で出現する相は、正方晶相、菱面体晶相、或いは、斜方晶相があり得るが、自由エネルギーから相転移温度を計算して、出現する相を考察すると4次項の係数空間が、5つの領域に分割でき、これによって、最初に一次相転移により現れる相が決定されることを明らかにした。4次項だけで出現する相が決まらない場合は、異方性の高い6次項が出現する相を決めることになるが、本論文では、6次項の係数空間に課せられる条件を確立した。

次に、本論文では、強誘電体応用として、リラクサー型強誘電体の一種である鉛系ペロブスカイト構造を持つ固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ の誘電特性を評価した。この物質は、強誘電体 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ に反強誘電体であるジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )を任意の割合で固溶させていくことにより、低濃度ではリラクサー相となり、更に固溶割合を増やすと強誘電相となり、 $x=0.8$ 程度の固溶割合で反強誘電相となる等、応用上も面白い性質をもつ材料であることを明らかにした。本論文では、固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ の濃度相境界( $x=0.95$ )付近で育成した結晶を使って、その誘電特性、スイッチング特性、P-Eヒステリシス特性の温度依存性の実験から、その誘電的性質について評価した。室温では反強誘電相(斜方晶相)であったものが、温度の上昇に伴って、斜方晶相から菱面体晶相へ結晶構造が変化し、強誘電相に相転移する様子をヒステリシス測定実験から明らかにした。また、この物質は、外部から電場を印加することで分極方向を強制的に変えてやり、電場誘起の相転移を起こす様子を明らかにした。

次に、圧電応用として濃度相境界で育成した強誘電体固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ( $x=0.32$ )単結晶を育成し、測定モードに応じた試料を作成して、それに0MPaから400MPaまで静水圧を印加しながら、インピーダンス-位相依存性を測定し、共振・反共振法により電気機械結合係数や圧電率を評価した。これらの材料も分極の方向と電場を印加する方向が同じではなく、エンジニアドドメイン構造が重要な役割を担っていることを明らかにし、電気機械結合係数の観点から他の材料との比較により、その優位性を明らかにしている。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、誘電体現象論の範疇で、ペロブスカイト型結晶構造をもつ強誘電体の逐次相転移を、秩序変数として分極を選び、ランダウの自由エネルギーを用いて記述することにより、常誘電相である立方晶相から相転移で実現する可能性のある正方晶相、斜方晶相、菱面体晶相への逐次相転移の起こる条件を明らかにしている。特に、従来やられていなかった全ての分極の6次項を含めることで、自由エネルギーを記述し、逐次相転移で次々と現れる結晶相を再現し、出現する可能性のある相転移系列について考察し、今まで知られていた逐次相転移の系列とは異なる新規相転移系列を見出した。例えば、立方晶相→菱面体晶相→斜方晶相→正方晶相などへの相転移系列である。こうした、現象論に基づく計算

から、相図を作成し、実際の結晶育成の指針となることを提案した。相図より、立方晶相から起こる二次相転移は、正方晶相或いは、菱面体晶相への転移しかありえず、斜方晶相へは特殊な条件(4次項の係数値 $\beta_1 = \beta_2$ が成り立つとき)のみ可能であり、現実的には、二次転移とはならないことを明らかにした。

次に、立方晶相から一次転移で出現する相は、正方晶相、菱面体晶相、或いは、斜方晶相があり得るが、自由エネルギーから相転移温度を計算して、出現する相を考察すると4次項の係数空間が、5つの領域に分割でき、これによって、最初に一次相転移により現れる相が決定されることを確立した。4次項だけで出現する相が決まらない場合は、異方性の高い6次項が出現する相を決めることになる。本論文では、6次項の係数空間に課せられる条件を確立した。

次に、本論文では、先に提案した相転移系列の応用として、リラクサー型強誘電体の一種である鉛系ペロブスカイト構造を持つ固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ の作製と特性評価を行った。この物質は、強誘電体 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ に反強誘電体であるジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )を任意の割合で固溶させていくことにより、低濃度ではリラクサー相となり、更に固溶割合を増やすと強誘電相となり、 $x=0.8$ 程度の固溶割合で反強誘電相となる材料であることを明らかにした。その濃度相境界( $x=0.95$ )付近で育成した結晶を使って、誘電特性、スイッチング特性、P-Eヒステリシスの温度依存性を明らかにしている。また、外部から電場を印加することで分極方向を強制的に変えてやり、電場誘起の相転移を起こす様子を確認した。

次に、圧電応用として濃度相境界で育成した強誘電体固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.32$ )単結晶を使い、測定モードに応じた試料を作成して、それに0MPaから400MPaまで静水圧を印加しながら、インピーダンス-位相依存性を測定し、共振・反共振法により電気機械結合係数や圧電率を評価し、これらの材料も分極の方向と電場を印加する方向が異なるエンジニアドドメイン技術が重要な役割を担っていることを電気機械結合係数の観点から明らかにしている。

## 最終試験結果の要旨

安田直彦、清水 宏晏、野々村 修一で構成する審査委員会は、以上の結果は7編の論文に公表されており、博士論文にまとめられた内容も十分に完成されたものであることを認め、それらの内容を最終試験；予備審査及び本審査(公聴会)を開催し審査した。その結果審査委員会での審議の結果、博士論文として十分な内容と判断し、合格と判定した。