

京都工芸繊維大学

氏名	Deluca Marco
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第524号
学位授与の日付	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Raman spectroscopy for the non-destructive investigation of crystallographic orientation and residual stress in ferroelectric ceramics (ラマン分光法による強誘電体セラミック材料の結晶ドメイン構造および残留応力の非破壊解析)
審査委員	(主査)教授 播磨 弘 教授 角野広平 教授 中 建介

論文内容の要旨

近年、強誘電体材料は積層セラミックコンデンサーや圧電センサー、アクチュエーター、モーターなど、産業界の様々な分野で広く利用されている。しかし、結晶学的、機械的要因で発生する絶縁破壊や機械的破壊、経時劣化などの信頼性の問題が応用への妨げになっている。したがって、このような強誘電体デバイスの故障原因を解明するためには、材料の局所部位における残留応力や結晶方位(ドメイン構造)を知ることが極めて重要である。しかし、極小化した市販素子を分析するにはX線散乱や中性子線回折のような従来の分析手法では空間分解能が不足している。一方、ラマン分光法はミクロンスケール領域でのセラミックスの結晶学的、機械的な分析には極めて有効な方法でありながら、強誘電体材料のラマン分析はあまり報告例がない。これは強誘電体材料に加えられた機械的応力や、材料の局所的な結晶学的配向のためにラマン信号解析が難しくなることが主な理由として挙げられる。また、強誘電体材料の特徴である結晶ドメイン構造や強弾性効果、機械的強度の低さ、さらにラマン散乱光の弱さ、ノイズ除去能の限界などの問題もラマン解析を困難にしている理由と考えられる。強誘電体セラミック材料解析へラマン分光応用を実験的に実証した報告はまだないことに着目して、本研究では、強誘電体セラミックにおけるドメイン配向と残留応力の非破壊分析のための理論確立と実験手法の体系化を目的とした。

本研究では、強誘電体セラミック材料の中でも特にBaTiO₃(チタン酸バリウム)やPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)などの正方晶系ペロブスカイト構造を持つ材料を研究対象とした。これらの1軸性結晶では、格子振動(フォノン)はこの軸に平行な原子変位に対応する軸性モード(axial mode)と、軸に垂直な方向の原子変位に対応する面内モード(planar mode)の間で異方性をもつため、観測部位の結晶方位に依存してフォノン周波数はシフトする。さらに残留応力や外部印加応力による格子歪みによってもフォノン周波数はシフトする。

本研究では、まず、正方晶ペロブスカイトの極性フォノン(polar phonon; 結晶軸に沿って伝搬)と傾斜フォノン(oblique phonon; 結晶軸に対して傾いて伝搬)について、結晶格子軸とプローブレーザー偏光方向の間の角度関数としてフォノン信号強度を理論的に解析した。この結果、検

出されるラマン信号を、結晶格子の局所的な結晶方位（ドメインの分極方向）と応力の寄与に分離することが可能となった。さらに後者（局所応力分布）より、格子振動に関わる原子間力定数の変化も求めることができる。

ここで提案した理論解析を実際の測定に応用するため、以下に述べる予備実験を行った：

- ()回転ジグを用いて行った偏光ラマン測定より、 BaTiO_3 と PZT におけるフォノン信号の角度依存性を記述する全てのパラメータを決めた。これをもとに局所的な結晶学的方位を求めることができる。
- ()深さ方向分析を行うためには、試料中でプローブ光が焦点を結ぶ体積について正確に知ることが必要である。この体積は主に材料の吸収に依存するが、それは次のような深さ方向（Z 軸）および横方向（X 軸）測定によって求めることができる：まず焦点面を Z 軸に沿って試料表面から内側へずらして信号強度変化を測定し、これをもとにプローブ光強度の深さ方向の分布を求め、次に、試料表面に焦点面を固定したまま、X 軸方向にプローブ光を移動させ、検出された信号強度変化からプローブ光強度の横方向分布を求めた。
- ()棒状試料の四点曲げジグを使い、既知の一軸応力下でラマン測定を行う一方で結晶方位を調べ、検出される波数シフトから局所的な結晶方位の影響を差し引いて、応力に由来するラマン周波数シフトを分離して求めた。

次に、本研究で行った理論的解析と上記の予備実験で得られたパラメータを利用して、実際に単結晶および多結晶 BaTiO_3 と多結晶 PZT の測定を行った。その結果得られた知見を以下に記す。

- () 単結晶 BaTiO_3 の表層、及び深さ依存の面内方向 (in-plane)、および面直方向 (out-of-plane) のドメイン方位解析を行った。その結果、単結晶 BaTiO_3 では一軸性応力の負荷や歪みの影響により、著しいドメイン転換が生じることを見い出した。
- () 多結晶 PZT の scanning-resolved 及び depth-resolved in-plane ドメイン方向解析を行った。Vickers indentations 付近及び四点曲げ部位における応力負荷に伴うドメイン方向転換の発生を調査したところ、亀裂先端部近傍での破壊強さの増加または減少は、同領域におけるドメイン転換率と相関していることが明らかとなった。
- () 単結晶および多結晶 BaTiO_3 と多結晶 PZT に関して、フォノン歪み係数とピエゾ分光係数を決定した。
- () PZT-NSY(ニオブ-ストロンチウム-イットリウム)混合置換誘電体試料を用意し、電極に由来する銀の金属移動による試料内残留応力を調査した結果、金属封入体 (metal inclusions) と PZT-NSY 試料間の熱膨張係数の相違により電極場では著しい圧縮応力が生じていることがあきらかになった。
- () PZT-PNN(ニッケル酸ニオブ酸鉛)-PZN(ニオブ酸亜鉛酸鉛) 混合誘電体試料の四点曲げ形状部、および Vickers indentations 近傍での一軸残留応力緩和を調べた。その結果、圧縮応力と引張応力の両者の影響を受ける領域での応力緩和は強弾性効果によることを見いだした。

まとめとして、本研究により強誘電体セラミック材料の結晶方向や残留応力解析へのラマン分光法の応用性を広げることができ、今後の強誘電体セラミック材料の研究に大きく貢献するものと思われる。また、ここで提案した技術・方法を大規模化することで、産業レベルでも誘電体材料工学に大きな前進をもたらすと思われる。

論文審査の結果の要旨

申請者は、強誘電体セラミック材料の結晶ドメイン構造や残留応力の非破壊解析に、ラマン散乱分光法が有効な評価手段であることを実験的に実証している。

強誘電体材料は積層セラミックコンデンサー、燃料噴射装置、モーターなど、産業界の様々な分野で広く利用されている。デバイスのパフォマンスや寿命を制御するため、所々の結晶ドメイン構造や残留応力測定は大変重要であり、ラマン散乱分光法がこれらの評価に非常に有効であることを詳細に議論している。

論文において、申請者は理論解析を行い、その結果を実際の測定に応用し、偏光ラマン分光を用いて、 BaTiO_3 とPZTにおけるフォノン信号のラマン散乱強度の角度依存性、つまりフォノン相対強度から結晶ドメイン構造の分析方法を詳細に議論した。さらに実験的及び理論的な解析からフォノン信号の角度依存性及び応力依存性を分離する方法を説明し、ラマン散乱分光法を用いて残留応力を分析できることを明らかにしている。これらの結果は学術的に非常に興味深く、産業の発展が期待される強誘電体デバイスの設計や作製において非常に重要な知見である。

本論文は、以下に示すように、審査を経て掲載され、申請者が筆頭筆者である3篇の論文をもとに構成されている。

- [1] Marco Deluca, Masayuki Higashino, Giuseppe Pezzotti, “Raman tensor elements for tetragonal BaTiO_3 and their use for in-plane domain texture assessments”, *Applied Physics Letters*, 91, 091906 - 1-3 (2007).
- [2] Marco Deluca, Carmen Galassi, Giuseppe Pezzotti, “Residual stresses in PZT investigated by polarized Raman piezospectroscopy”, *Ferroelectrics Letters*, 32 [1-2], 31-39 (2005).
- [3] Marco Deluca, Giuseppe Pezzotti, “First-order transverse phonon deformation potentials of tetragonal perovskites”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 11165-11171 (2008).

以上、本論文では、強誘電体デバイスの物理的性質や応用に向けて極めて重要な研究を行っており、産業的なデバイス設計に関しても非常に興味深く、学術的価値が高いことを各審査委員が認めた。