

氏 名	ぐ わんいん 葛 万銀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 540 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 21 年 9 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 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	Studies of piezo-spectroscopic effect and domain structures in perovskite-type ferroelectric materials using advanced spectroscopic techniques (先進的分光分析法を用いたペロブスカイト型強誘電体のピエゾスペクトロスコピー(piezo-spectroscopic)効果とドメイン構造の研究)
審 査 委 員	(主査)教授 PEZZOTTI Giuseppe 教授 高廣克己 教授 中 建介

論文内容の要旨

強誘電体とは自発分極を持ち、外部電場により分極反転が起こるという特異な性質を持った物質である。代表的な化合物にはペロブスカイト型の結晶構造をもつ強誘電体がある。これは原子が中心対称的な位置から変位することにより強誘電性を発現する。この特性によりペロブスカイト型強誘電体は圧電素子、コンデンサ、ランダムアクセスメモリなどの電子工学材料として広く利用されている。このペロブスカイト型強誘電体が用いられた電子部品は近年のエレクトロニクスの発展にともない他の電子部品と同様に小型化、高性能化が急速に進行し、マイクロメートル・ナノメートルサイズでの解析が求められている。また強誘電体は応力によって結晶構造が変化し自発分極の向きが変化するため、評価対象物を非破壊で解析する測定方法の確立が必要である。よって私達は高い空間分解能を持ち非破壊で測定できるラマン分光分析法とカソードルミネッセンス(CL) 分光分析法を用いて、ペロブスカイト型強誘電体の様々な機能的特性を解析し、2つの分光分析法がこれからの強誘電体解析において非常に有効な分析方法であることを実証する。

はじめにラマン分光分析法を用いてピエゾスペクトロスコピー (PS) 効果について研究を行った。PS 効果とは物質に外力を加えた時バンドの位置が一次関数的にシフトする現象であり、式 $\Delta\nu = \prod_{ij}\sigma_{ij}$ で表される ($\Delta\nu$ はピーク位置の移動量、 \prod_{ij} は PS 係数、 σ_{ij} は応力である)。この効果を用いる事で、電子デバイスに加わる残留応力を定量的に解析することができ、デバイス設計や加工の改善に大きく寄与することができる。私達は 2 軸引張試験治具であるボール・オン・リング (ball-on-ring) を用いてサンプルに応力を加えて、ラマンバンドの位置変化から材料固有の PS 係数の算出を行った。使用したサンプルはビスマス交代層状構造を持つ $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ である。ビスマス交代層状構造とは剛体層である $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層とペロブスカイト型の $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 層が一定の間隔で c 軸に沿って、交互に配列した超格子構造である。 $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ は超格子構造により複雑なミクロ構造と豊かな物理的性質を持ち研究者に注目されているペロブスカイト型強誘電体である。この材料の選択された 3 つのラマンバンド 763 、 857 、 886 cm^{-1} を用いて各々の PS 係数 -1.74 ± 0.16 、 -2.51 ± 0.16 、 $-2.64 \pm 0.31\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ を算出した。PS 係数を算出する際にプローブ応答

関数を用いて解析を行った。これは材料を測定する際プローブが広がりを持ちスペクトルの情報が平均化され誤差が生じるため、数学的モデルからプローブの広がり影響を極小化するための関数である。

次に CL 検出器を搭載した走査型電子顕微鏡を用いて、 $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ に La^{3+} を添加した $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ ($x=0-1.50$) の CL バンドの測定を行った。測定の結果 3 つの CL バンドを初めて発見した。380nm は F^+ センターのバンド、502nm は酸素欠損のバンド、660nm はペロブスカイト型の八面体構造によるバンドである。 $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ の発光バンドの大半が緑色領域に集中しており、これは超格子構造によるものであると考えられる。また $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ を用いて添加された La のメカニズムを研究した結果、 La^{3+} の添加量が 0.75 より小さい場合優先的にペロブスカイト型の $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 層に組み込まれ、0.75 より大きい場合優先的に剛体層である $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層に組み込まれる現象を発見した。

次にビッカースインデンテーション法によって得られる PS 係数とボール・オン・リング法によって得られる PS 係数を用いて、ヤング率を算出する方法を確立した。これまでヤング率は広く研究され測定されてきたが、マクロメートルスケールでのヤング率の測定は初めてである。この測定方法を用いることで十分なバルク体を得ることが難しい、もしくはバルク体まで成長させると非常に高価になる材料のヤング率の測定には非常に有効である。本研究ではラマン分光分析法を用いてタンゲステン酸鉛 (PbWO_4) 単結晶の a 面と c 面のヤング率の測定を行った。

最後にペロブスカイト型リラクサー強誘電体である単結晶マグネシウムニオブ酸チタン酸鉛 $((1-x)\text{PMN}-x\text{PT})$ を偏光ラマン分光分析法で研究を行った。リラクサーとは他の強誘電体と比べて巨大な誘電率、広範囲な誘電率のピークと周波数分散、高温まで緩慢な変化を示す自発分極などの異なる特性を示す。リラクサーの多くの構造は $A(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ の複合ペロブスカイト型化合物であり、 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ の場合 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) と PbTiO_3 (PT) の固溶体である。この $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ のドメイン（粒内で結晶の分極方向が全て同じ方向に向いている領域）構造と配向の研究は長年注目されている。それはドメインを利用することで、誘電率の上昇や誘電損失の減少することができるからである。ドメイン配向と入射レーザーの偏光方向の間には強い相関関係が見られ、ラマンスペクトルの強度変化が観測された。そこで試料に対する入射レーザーの偏光方向の角度とラマンバンドの強度の関数を作成した。得られた周期関数、ラマンテンソル、オイラー角を用いた直行変換マトリクスを利用して $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 結晶面のドメイン配向マップを求めた。

論文審査の結果の要旨

強誘電体は代表的な化合物にペロブスカイト型の結晶構造をもつものがあり、電子部品などで用いられる場合、材料の小型化からマイクロメートル・ナノメートルサイズでの解析が求められている。また強誘電体は応力によって結晶構造が変化し自発分極の向きが変化するため、評価対象物を非破壊で解析する測定方法の確立が必要である。本論文では、非破壊の測定方法としてラマン分光分析法を用いて PS 効果について研究を行い、ペロブスカイト型強誘電体である $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ の PS 係数を算出した。さらにビッカースインデンテーション法によって得られる PS 係数とボール・オン・リング法によって得られる PS 係数を利用することで、ヤング率を算出する方法を確立した。ヤング率は様々な解析方法が既に確立されているが、この手法はヤング率を求める方法において初めてマイクロ

メートルスケールでの測定を可能とした。強誘電体において誘電率の上昇や誘電損失の減少を制御するためドメインを調査することが重要であるため、偏光ラマン分光分析法を用いてドメイン配向と入射レーザーの偏光方向の間に強い相関関係が見られることを利用して(1-x)PMN-xPT結晶面のドメイン配向マップを求め可視化に成功している。CL検出器を搭載した走査型電子顕微鏡CLによる解析においては380nmF⁺センターのバンド、502nm酸素欠損のバンド、660nmペロブスカイト型の八面体構造による3つのバンドを初めて発見し、また添加されたLaが条件によって優先的に組み込まれる層が存在することも発見した。このように高い空間分解能を持ち非破壊で測定できるラマン分光分析法とカソードルミネッセンス(CL)分光分析法を用いて、ペロブスカイト型強誘電体の様々な機能的特性の解析を行い、2つの分光分析法がこれからの強誘電体解析において非常に有効な分析方法であることを実証した。

以上より学術的にも産業的にも有用であり高く評価できる論文であるといえる。本論文の基礎となつた11編の学術論文はすべてレフェリー制度を有する学術論文に掲載、または掲載予定である。11編中7編について申請者が筆頭著者であることは、特筆できる点である。

【学位論文基礎となった論文】

1. Wanyin Ge, Wenliang Zhu and Giuseppe Pezzotti, Cathodoluminescence investigation of relaxor-based ferroelectrics Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ (PMN-0.3PT) single-crystal, accepted for publication in *Physica B*
2. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, and Giuseppe Pezzotti, Raman selection rules and tensor elements for PMN-0.3PT single-crystal, *Physica Status Solidi B*, 246(6), pp.1340-1344, 2009
3. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, Yanxue Tang, and Giuseppe Pezzotti, Quantitative evaluation of local domain patterns in [110] poled Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ single-crystal using a polarized Raman microprobe, *Appl. Phys. Lett.*, 94, pp.112905-3, 2009
4. Wenliang Zhu, Maria Chiara Munisso, Atsuo Matsutani, Wanyin Ge, and Giuseppe Pezzotti, Stress perturbation method for the assessment of Cathodoluminescence probe response functions, *Applied Spectroscopy*, 63(2), pp.185-191, 2009
5. Runtao Li, Wenliang Zhu, Wanyin Ge, and Giuseppe Pezzotti, Spatially resolved Raman piezo-spectroscopic stress analysis in CaMoO₄ thin film grown on Si substrate, *Phys. Stat. Sol. A*, 206(1), pp.64-70, 2009
6. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, Marco Deluca and Giuseppe Pezzotti, Microscopic scale evaluation of the anisotropic Young's modulus in PbWO₄ single crystal using Raman microprobe spectroscopy, *Measurement Science and Technology*, 19, pp.115705-7, 2008
7. Wenliang Zhu, Jinliang Zhu, Wanyin Ge, and Giuseppe Pezzotti, A photo-stimulated spectroscopic method for spatially resolved stress analysis in hetero-epitaxial films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1), pp.015505-015513, 2008
8. Jiliang Zhu, Wenliang Zhu, Runtao Li, Wanyin Ge, Meng Jiang, Jianguo Zhu, Dingquan Xiao, and Giuseppe Pezzotti, Raman spectroscopic studies of Pb_xLa_{1-x}Ti_{1-x/4}O₃ thin films grown on Si substrates by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 254(15), pp.4803-4807, 2008
9. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, Marco Deluca, Keshu Wan, Giuseppe Pezzotti, Zhiguo Yi, Yongxiang Li, Raman Piezo-Spectroscopic evaluation of intergrowth ferroelectric polycrystalline ceramic in biaxial

- bending configuration, *Journal of Applied Physics*, 101, pp.033501-8, 2007
- 10. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, Giuseppe Pezzotti, Piezo-Spectroscopic evaluation of intergrowth ferroelectric ceramics by micro-probe Raman technique proceeding, *10th of Japan International SAMPE Symposium*, Tokyo, 27-30th, November, 2007
 - 11. Wanyin Ge, Wenliang Zhu, Masayuki Higashino, Yongxiang Li, Zhiguo Yi, Giuseppe Pezzotti, Spectrally resolved microprobe cathodoluminescence of intergrowth $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ ferroelectrics, *Journal of Applied Physics*, 102, pp.076106-3, 2007