

氏 名 (本籍)	塚 田 真 也 (茨 城 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 5193 号		
学位授与年月日	平成 21 年 9 月 30 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	<b>Ferroelectric Ordering in Ferroelectric Materials with Mesoscopic Disorder</b> (メゾスコピックな不規則性を有する強誘電体の強誘電性秩序形成)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	小 島 誠 治
副 査	筑波大学教授	理学博士	大 嶋 建 一
副 査	筑波大学准教授	博士 (理学)	鈴 木 修 吾
副 査	筑波大学准教授	工学博士	松 石 清 人

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

強誘電体は、自発的に電気的分極を持つとともに外部電解によりその自発分極の方向を変えることのできる物質で、電気光学素子、非線形光学素子、焦電検出器、圧電素子、キャパシターなど光学的、電気的、機械的と多岐にわたる応用があり基礎から応用まで様々な研究が盛んである。最近の大きなトピックスは複合ペロブスカイト構造酸化物の強誘電体において酸素八面体の内側に位置する B サイトを複数の種類の陽イオンでランダムに占めることにより、巨大な圧電効果や誘電特性が報告されていることである。しかし、この B サイトのランダムさと顕著な外場応答を結び付ける物理的機構は未だに解明されていない。このような顕著な外場依存性は、非極性構造をとる常誘電相で現れる動的不均一性に起因すると考えられている。本研究はこのような観点から動的不均一性に結びつく強誘電相転移のダイナミクスを、タンデム型ファブリ・ペロー干渉を用いた高分解能のレーザーブリルアン散乱実験より調べ、前駆的弾性異常とセントラルピークからそのギガヘルツ帯のダイナミクスを明らかにしたものである。

レーザー光は非接触・非破壊で音波物性を調べられる有用なプローブであり、外場 (温度・圧力・電場) の変化における物性研究に適している。一般に、圧電結合や電歪結合により分極と歪が強く結合している強誘電体では、強誘電相転移の秩序変数や分極の揺らぎについては弾性異常と緩和現象を通して新しい知見を得ることができる。レーザー光を励起光源としてギガヘルツ帯の非弾性散乱光を高分解能で分光するブリルアン散乱法では、ブリルアンシフトとその線幅の異常とともにセントラルピークからギガヘルツ帯の緩和現象を調べられる。本論文では代表的なペロブスカイト構造酸化物の強誘電体から、二次相転移に近いノーマルな強誘電相転移を示す KF 添加 BaTiO<sub>3</sub> 結晶、並びにノーマルな強誘電体とは対照的に散漫相転移をするリラクサー強誘電体 PZN-0.07PT 結晶を取り上げ、その微視的機構を支配するナノ極性領域 (PNR) の動的挙動をバーンズ温度より高い高温からキュリー温度に至る広い温度範囲で測定しその差異を明らかにした。

リラクサー強誘電体の常誘電相ではマトリクスのマクロな結晶構造は非極性であるが、局所電気分極の揺動を示す動的な極性ナノ領域 (polar nanoregion, PNR) が存在することが知られている。立方晶系の常誘電相において存在する動的 PNR は菱面体晶系の対称性であるために局所的分極と応力の揺らぎに圧電結合が

あり、ブリルアン散乱の測定結果から分極の緩和時間の温度依存性を導出できる。その方法には、音響フォノンとの結合を利用する方法と準弾性散乱であるセントラルピークの線幅から決める方法が一般的である。本研究ではセントラルピークの詳しい解析からこれが狭いセントラルピークと広いセントラルピークの二成分からなることを初めて突き止め、速い緩和と遅い緩和それぞれの緩和時間の温度依存性を独立に決めることに成功した。また、縦波音響（LA）フォノンと横波音響（TA）フォノンの周波数シフトとその線幅から音速と吸収係数を求め、電歪結合を仮定して LA と結合する速い緩和時間と TA フォノンと結合する遅い緩和時間を求めた。この結果 LA フォノンから決まる緩和時間は広いセントラルピークからもとまる速い緩和時間に一致し、TA フォノンから求まる緩和時間は狭いセントラルピークからもとまる遅い緩和時間に対応していることを見出した。さらに極性構造を持つ PNR 内での局所的圧電結合を考慮することにより、速い緩和時間は局所分域の 180 度フリッピング、遅い緩和時間は非 180 度フリッピングによるものであることを突き止めた。また、PNR は Burns 温度  $T_B \sim 710\text{K}$  で発生し、温度降下とともに成長するが AE が観測される温度  $T^* \sim 500\text{K}$  付近からリラクサーに特徴的なランダム場によりその成長が押さえられることが最近わかってきた。本研究でブリルアン散乱法により求めた緩和時間はこれら 2 つの特徴的温度にも対応していることが判明し PNR のリラクサー強誘電体相転移における役割を明らかにすることができた。

一方、ノーマルな強誘電体として知られる  $\text{BaTiO}_3$  (BT) では、常誘電相における動的な PNR が理論的に扱われ注目されている。KF を添加すると酸素八面体の外側の A サイトに K、八面体を形成する酸素のサイトに F が入り、12% のドーピングで、一次転移が二次転移に近づくことが最近島根大の秋重らにより報告されている。本研究では、この二次転移に近づく KF 添加チタン酸バリウム ( $\text{Ba}_{0.88}\text{K}_{0.12}\text{TiO}_{2.88}\text{F}_{0.12}$ , KF-BT/0.12) 単結晶について、ブリルアン散乱シフトより求めた緩和時間の温度依存性を BT の結果と比較すると、キュリー温度  $T_C$  よりも 100 K 以上高温で弾性定数が線形の温度依存性からはずれるところは鉛系リラクサー強誘電体に類似しており、動的な PNR が常誘電相で存在することを示唆している。BT ではテラヘルツ帯の赤外活性光学モードのソフト化が知られているが、ギガヘルツ帯のブリルアン散乱から求めた分極の緩和時間は  $T_C$  付近で臨界緩和を示した。これらの結果は、局所対称性の乱れを伴う強誘電相転移における秩序・無秩序型と変位型の共存についての新しい理論結果を支持している。ノーマルな強誘電体では、リラクサー強誘電体とは異なりランダム場がなく長距離相互作用が発展する。このためにリラクサーにはない臨界緩和が起こることが二次転移に近い強誘電相転移で初めて明瞭に示すことができた。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、21 世紀の新しい先端的分光法として注目されている微小領域の弾性的性質を非破壊・非接触で測れる顕微ブリルアン散乱法を用いて、代表的なペロブスカイト構造酸化物の強誘電体から、二次相転移に近いノーマルな強誘電相転移を示す KF 添加  $\text{BaTiO}_3$  結晶、並びにノーマルな強誘電体とは対照的に散漫相転移をするリラクサー強誘電体 PZN-0.07PT 結晶を調べたものである。その微視的機構を支配するナノ極性領域 (PNR) の動的挙動をバーンズ温度より高温からキュリー温度に至る広い温度範囲で測定し、そのランダム場の有無による顕著な相違を明らかにした独創性と新規性の高い優れた研究である。これらの成果は、ノーマルな強誘電体、並びにリラクサー強誘電体において局所電気分極の揺動を示す動的ナノ極性領域 (PNR) の温度変化とランダム場の役割を実験的に捕らえた重要な研究であり、強誘電体相転移の理解に留まらず今後は様々な電子材料、光学材料等の研究の進歩に大きく貢献できると考えられる。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。