

氏名(本籍)	ワン 王	リン 林	(中 国)
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第6047号		
学位授与年月日	平成24年3月23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	Covalency and Vacancy Compensation Mechanism in Perovskite and Related Ceramics with Various Cation Dopants (ペロブスカイトおよびその関連構造を有するセラミックスにおける種々の陽イオン固溶に伴う共有結合性と空孔補償機構)		
主査	筑波大学教授	工学博士	目 義 雄
副査	筑波大学教授	理学博士	小 島 誠 治
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	唐 捷
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	高 野 義 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

The perovskite structure (ABO_3) has long attracted interest and continues to do so, because properties suitable for applications can be found in compounds with this or closely related structures. However, perovskite structure is always fundamentally affected by the its covalent interactions, A-O bond and B-O bond, and the internal off-centering degree between various A- and B-site ions. It is also generally considered as the main reason for the formation of point defects and the doping modifications in perovskite ceramics which are still unclear. Based on this point, several well designed compounds were carried out in this thesis for better understanding the essence and improving the related electrical properties. Furthermore, the useful results were expected to be used for practical applications in future. The objective of the thesis was to highlight the exploratory work in search of new dielectric properties in various perovskite ceramics. The comprehensive analysis was successfully applied to the new compounds with different superior properties such as: 28% La doped $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$, $Bi(B)O_3$ -doped $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, $EuZrO_3$ and $Ba_4MnNb_xTa_{10-x}O_{30}$. The most valuable conclusions that can be drawn from the four presented work are as follows.

For coexistence vacancy compensation mechanism by 28% La doped $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$: The composition region has been determined where La donors are compensated by A- and/or B-site vacancies. Furthermore, a composition field was found where large concentrations of A- and B-site vacancies can coexist in the system. Finally, it was found that at $x = 0.25$, the system becomes completely invariant to the type of the vacancy compensation. In particular, based on the XRD, Rietveld refinement, and TEM data, it is suggested that there exists a tie line connecting the perovskite $Sr_{1-y/2}La_yTiO_3$ solid solution with the $SrLa_4Ti_4O_{15}$ ternary phase. Finally, it is suggested that the difference in the vacancy compensation mechanism in $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ has a microscopic origin, namely, it is proposed that significant off-center displacement of Ti ion and hybridization of the Ti 3d and O 2p electronic states can partially compensate for the large negative charge of the V_{Ti}''' defect in $BaTiO_3$, whereas in the $SrTiO_3$ this possibility is limited by the highly symmetric Ti position in the center of the oxygen octahedra.

For enhanced tetragonality and ferroelectric transition temperature by Bi(B)O₃-doped Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃: A new family of Bi-based doped PZT piezoelectric ceramics with compositionally enhanced ferroelectric transition temperature (TC) and tetragonality has been developed. The single-phase region of tetragonal perovskite was found in Bi(B)O₃-doped PZT ceramics. Unlike most PZT-based ceramics, these systems show enhanced tetragonality. This effect is most remarkable in the PZT-5BF system, in which an extremely large *c/a* ratio of 1.057 is achieved for *x* = 0.90, leading to the Curie temperature (*T_c*) as high as 768 K. The tetragonality and Curie temperature (TC) of PZT-based ceramics can be enhanced by Bi(B)O₃ perovskites where B = Zn, Fe, and Ti. It is suggested that PZT ceramics with the B-site partially occupied by ferroelectric active cations are likely to exhibit similar enhancement in tetragonality (*c/a*) and *T_c* as that doped with Bi(B)O₃ perovskites.

For novel incipient ferroelectrics properties by Ba₄MNb_xTa_{10-x}O₃₀: Novel family of the incipient ferroelectrics based on the Ba₄MNb_xTa_{10-x}O₃₀ phases with Cm space group ground state has been reported here. Thermodynamic stability of these phases with respect to Nb dopant concentration was determined based on the XRD and EPMA analysis. Dielectric relaxation properties of the title compounds were characterized in the broad temperature (3-300 K) and frequency (100 Hz to 2MHz) range. It was found that the dielectric properties show a typical incipient ferroelectric behavior with dielectric constant raising upon decrease in temperature. Substitution of Nb for Ta results in occurrence of the low-temperature dielectric anomaly similar to that observed in the relaxor-type ferroelectrics. Suitable values of the dielectric constant of these compounds ($\epsilon_0 \approx 70-130$) makes them possible candidates for replacement of the rare-earth-based microwave dielectric resonators operating in the 1-2.5 GHz range provided that the $\tan \delta$ and τ_r values are properly optimized.

For magnetodielectric effect by EuZrO₃: At low T, EuZrO₃ shows magnetodielectric effect whose features are qualitatively similar to that reported for EuTiO₃, albeit the former perovskite is not a quantum paraelectric. That said, the magnitude of the magnetodielectric coupling in EuZrO₃ is much smaller than that of EuTiO₃. This difference is attributed to stronger covalency of the Ti-O bond in EuTiO₃ which favors formation of the soft phonon mode which, in turn, facilitates coupling with the low-energy magnetic excitations.

審査の結果の要旨

ペロブスカイト構造 (ABO₃) およびそれに関連した構造を持つセラミックスは、優れた機能特性を有し、様々な電子セラミックスとして利用されている。また、今後も重要なセラミックスとして、特性向上を目指した研究が活発に行われている。ペロブスカイト構造セラミックスの機能特性を決定する上で、共有結合性と空孔補償機構が重要な役割を果たしていることは広く認識されている。しかし、様々な陽イオンの添加が試みられているが、陽イオンの添加と特性に影響する因子を系統的に研究した例は少ない。本論文では、様々な陽イオンを固溶したペロブスカイト構造およびその関連構造セラミックスの共有結合と空孔補償機構を明らかにし、機能特性向上の指針を提案している。対象としたペロブスカイト型および関連化合物は、La 固溶 Sr_{1-x}Ba_xTiO₃、Bi(B)O₃ 固溶 PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT)、Ba₄MNb_xTa_{10-x}O₃₀ (M は、Mg、Co、Ni、Zn)、および EuZrO₃ である。

Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ は A²⁺B⁴⁺O₃ 型のペロブスカイト (BaTiO₃ と SrTiO₃) について、La をドナーとして A サイトおよび B サイト空孔の補償を行う組成領域を実験的に明らかにし、オフセンター Ti の変位および Ti-O 結合の部分的な共有結合性に基づいた微視的モデルにより BaTiO₃ と SrTiO₃ の空孔補償メカニズムの違いを説明した。これらの知見は、ペロブスカイト構造を有する固体酸化物形燃料電池、強誘電体、およびバリスターなどの特性向上のための指針として重要である。異なる種類の Bi 系ペロブスカイトを固溶した PZT セラミッ

クスでは、その構造、誘電特性とキュリー温度を詳細に検討し、PZTより高いキュリー温度 ($T_C = 786\text{K}$) を達成し、正方晶の c/a の比率と T_C が関係することを実証した。 $\text{Ba}_4\text{MNb}_x\text{Ta}_{10-x}\text{O}_{30}$ (M は、Mg、Co、Ni と Zn) では、新規な結晶構造を提案し、誘電特性、磁性とラマン散乱のデータが従来の構造モデルに比べて良く説明できることを実証した。また、Ta に Nb の置換は低温誘電異常、Ni 置換は 2 から 300 K の範囲で常磁性挙動を示すなど、新たな物質創製に繋がる可能性を示唆した。さらに、緻密な EuZrO_3 試料をパルス通電焼結により作製し、誘電率が磁場に依存することを実証し、磁気誘電効果の大きさは部分的に共有結合の Zr-O 結合に関与する電子との Eu-O-Eu の超交換相互作用のカップリングにより説明した。これらの成果は、研究対象とした物質が潜在的に優れた特性を持つ可能性を秘めていることを実証するとともに、優れた機能特性を有するペロブスカイト構造およびそれに関連した構造を有するセラミックスの開発に当たっての指針を示したもので、高く評価される。

平成 24 年 2 月 10 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。