

氏名	Md. Aftabuzzaman
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8486 号
学位授与年月日	平成 30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	Effect of Electric Field on Relaxor Ferroelectrics Studied by Brillouin Scattering and Dielectric Spectroscopy (ブリルアン散乱と誘電分光によるリラクサー強誘電体の電場効果の研究)
主査	筑波大学 教授 工学博士 松石 清人
副査	筑波大学 准教授 工学博士 谷本 久典
副査	筑波大学 准教授 博士(理学) 鈴木 修吾
副査	筑波大学 特命教授 理学博士 小島 誠治
副査	島根大学 准教授 博士(工学) 塚田 真也

## 論 文 の 要 旨

外部電場により反転可能な自発分極を持つ物質は強誘電体(ferroelectrics)と呼ばれている。その強誘電軸方向の誘電率は、キュリー・ワイス則に従い強誘電相転移温度であるキュリー温度( $T_C$ )で最大となる。強誘電体は中心対称性を持たず、圧電性や電気光学効果が大きいため様々な応用がある。圧電性が大きいことにより鉛系ペロフスカイト構造酸化物の PZT( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ )は広く産業界で使われている。結晶構造に部分的に乱れを持つ強誘電体では、緩和モードの存在によりそのピークが散漫的になり顕著な誘電分散が現れ、リラクサー強誘電体(relaxor ferroelectrics)と呼ばれている。リラクサー強誘電体は優れた巨大圧電効果などにより注目されているが、ほとんどは鉛を含み環境問題が指摘されている。このために最近では非鉛系リラクサー強誘電体が注目されている。

審査対象論文は、環境にやさしい非鉛系強誘電体材料の探索を目的として、主にタングステンブロンズ構造を持つ非鉛系一軸性強誘電体の物性の解明を目指すとともに、鉛系ペロフスカイト構造強誘電体の理解をさらに深めることを試みている。測定手段には、非接触で微小領域での測定が可能な顕微ブリルアン散乱装置を用いて詳細な弾性的性質の温度依存性や時間依存性だけではなく、電場依存性も測定している。また、より詳しい解析のために誘電測定も行っている。リラクサー強誘電体の特異な物性は、静的並びに動的ナノ極性領域に起因しているが未解明の点も多かった。本研究はこれらの実験結果によりこれらのナノサイズの不均一性に関連した新しい知見を得ている。

第1章では、序論として強誘電体研究の歴史、強誘電性や関連する物理的性質とともに、リラクサー強誘電体のナノ極性領域やランダム系の例としてクラスターガラスについてのこれまでの研究が述べられている。第2章では、本研究で用いた光散乱と誘電分光の原理や実験装置の特徴が述べられている。第3章と第4章では、代表的な鉛系ペロフスカイト構造強誘電体  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-100xPT)の濃度相境界組成である PMN-30PT の電場効果について、ブリルアン散乱と誘電分光による研究がそれぞれ述べられている。PMN-PT の特徴は、PZT と異なり、ペロフスカイト構造の B サイトに電荷不均一性があることによるランダム場によってリラクサー的な挙動を示す代表的な強誘電体である。実験結果及びその解析によって、この系のナノ極性領域に関連する弾性的性質、誘電的性質の挙動について理解が深まっている。第5章では、タングステンブロンズ構造を持つ非鉛系一軸性強誘電体  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN)として注目されているランダム場の強い  $x=0.70$  の SBN70 の電場効果、時効などがそれぞれ述べられている。第6章と第7章では、ランダム場の弱い  $x=0.40$  の SBN40 の電場効果、時効などがそれぞれ述べられている。第8章では、SBN と同じタングステンブロンズ構造を持つ非鉛系一軸性強誘電体でより高いキュリー温度により注目されている  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN)について、 $x=0.30$  組成の CBN30 の電場効果、時効などが述べられている。第9章には、第1章から第8章のまとめが書かれており、タングステンブロンズ構造の一軸性強誘電体 SBN、CBN 並びに従来の鉛系ペロフスカイト構造強誘電体 PMN-PT について、静的並びに動的ナノ極性領域に関連する弾性的性質やその電場応答や誘電応答についての新しい知見が述べられている。特に重要な点は、常誘電相の静的ナノ極性領域に現れる  $T^*$  と  $T_c$  の中間の温度領域で電場を印加して静的ナノ極性領域を整列させることにより、強誘電相におけるナノサイズの多分域状態の発生を抑え、高い弾性定数の状態を導くことができることを実証している点である。また、ナノサイズの多分域状態にある強誘電相においても、電場を印加することによって高い弾性定数の単分域状態を誘起させることができることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、機能性材料として注目されている代表的なリラクサー強誘電体を対象として、そのナノサイズの不均一性に起因した物性を解明することを目的とし、この目的を達成するために、顕微ブリルアン散乱法、誘電分光法を用いて温度依存性、時間依存性、電場依存性を詳しく調べることによって、静的並びに動的ナノ極性領域の挙動を明らかにしている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

強誘電体は、外部電場によりその符号が反転する自発分極を持ち多様な外部応答を示す機能性材料である。現在使われている圧電材料や電気光学材料として重要な強誘電体の産業応用の大半は、鉛を含むペロフスカイト構造酸化物である。本論文は、巨大誘電率や顕著な光誘起屈折率効果などの巨大な外場応答で注目されているタングステンブロンズ構造の一軸性強誘電体について、その物性の解明を目指したものである。3次元的に自発分極が様々な方向をとれる鉛系ペロフスカイト構造酸化物のリラクサー強誘電体については多くの研究があるが、自発分極が特定の軸方向に限定された一軸性のリラクサー強誘電体の研究はいまだに不十分である。本研究は、一軸性リラクサー強誘電体である SBN、CBN について静的並びに動的ナノ極性領域に関連する弾性的性質やその電場応答を非破壊・非接触で測れる顕

微ブリルアン散乱法を用いて、その強誘電相転移のダイナミクスやメモリー効果を初めて明らかにした独創性と新規性の高い優れた研究である。併せて、従来の鉛系ペロフスカイト構造のリラクサー強誘電体についても新しい知見を得ている。論文の要旨において記述したこれらの研究成果は、タングステンブロンズ構造の非鉛系リラクサー強誘電体の外場応答やその強誘電相転移のダイナミクスやメモリー効果を実験的に捕らえた重要な研究であり、従来の鉛系リラクサー強誘電体についてもその理解を深めることができている。これらの研究成果は、巨大電場応答を示すリラクサー強誘電体の物性理解のみならず、磁性を含むマルチフェロ物質などへの波及効果など今後の物質工学、固体物理学等の進歩に大きく貢献すると判断される。

#### 〔最終試験結果〕

平成30年2月16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。

#### 〔結論〕

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。