京都工芸繊維大学

氏　　名	まつたに　あつお **松　谷　淳　生**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　５２１　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	Spatially and spectrally resolved Raman and cathodoluminescence spectroscopy of ferroelectric ceramics （強誘電体セラミックスにおける空間分解およびスペクトル分解ラマン・カソードルミネッセンス分光分析）
審査委員	(主査)教授　PEZZOTTI　Giuseppe 教授　一ノ瀬暢之 教授　播磨　弘

論文内容の要旨

強誘電体セラミックス材料は、近代工業の発展において、非常に重要な役割を担っている。電気製品は電子部品の集大成であり、コンデンサーやセンサー、アクチュエーターをはじめとする電子部品が我々の生活に間接的に寄与していることは誰の目にも明らかである。特に、近年のエレクトロニクス技術の発展に、電子部品の小型化と高性能化が寄与した側面は計り知れないといって良い。強誘電体セラミックス材料の発見から現在に至るまで、その構造上の理由から生じる圧電性や焦電性といった物性をうまく利用する形で、これまでに数多くの機能性を実装したデバイスが世に送り出されている。しかし、その裏側では、物理的・化学的な視点では本質的には解明されていない現象が、数多く存在していることも確かである。本稿では、分光学的手法を用いた新しい技術の開発によって、化学的な側面からの強誘電体セラミックス材料の理解をよりいっそう加速できることを明らかにする。高機能性セラミックスの中では、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）の内部に存在しているドメイン（分域）構造を模範的な実例として扱うことがよく行われており、高い誘電性と単純なペロブスカイト構造、環境負荷の低い元素から構成されるといった点を併せ持つために、あらゆる誘電体科学の中核を担う材料であるとの認識が持たれている。誘電体材料が持つドメインそのものの観察は、偏光を用いる光学顕微鏡や、原子間力顕微鏡の一種である圧電応答顕微鏡（PFM）などによって行うことが可能である。本稿では、誘電弾性的にスイッチを起こしたドメインが、走査型電子顕微鏡（SEM）の内部で集光されたカソードルミネッセンス（CL）を分光分析することによって、著しく改善された空間分解能で観察可能になることを明らかにする。言い換えれば、本研究における重要な成果のひとつは、CL 分光分析を用いて、$BaTiO_3$ のドメイン構造をナノメートルスケールで視覚化する方法を示すことである。CL 集光装置を搭載した SEM は、分極しているドメイン組織を、結晶の配向方向によって異なる CL スペクトル強度を利用して視覚化することが可能である。分極状態は、レーザーラマン分光分析によっても測定することが可能である。この分析技術は、CL に比べると空間分解能の点では大きく劣るものの、顕微ラマン分光装置と偏光レーザーの組み合わせによってドメイン分析が可能であることが、これま

での研究で明らかになっている。$BaTiO_3$ のドメイン構造について、CL によるドメイン構造の分析結果と比較することによって、結晶方向とドメイン配向の間の関係性についても議論を加えている。顕微ラマン分光法を用いる最大の利点は、非破壊での深さ方向測定が可能な点である。$BaTiO_3$ 単結晶を用いて、局所的なドメインスイッチングを配向角度の分布として視覚化することが、ラマンテンソルと空間テンソルの積の形で三次元的に算出可能であることを示した。強誘電体セラミックス（圧電体を含む）の CL スペクトルには、化学量論構造に関する情報（例えば、格子欠損・格子間隙間原子の濃度）も含まれている。本研究から得られた、さらなる新規性を持つ発見は、ハードなチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）バルク試料に対して還元雰囲気中でアニール処理を行ったものと行っていないものに関して、それらが室温で持つ紫外領域と可視領域の発光を CL スペクトルとして測定したことである。これに加えて、アニール面に対する深さ方向の分光分析によって、試料表面から内部にかけての化学量論プロファイルを、アニール後の試料について作成した。アニール中の格子歪みが、酸素欠陥の形成から生じると考えられている中で、ペロブスカイト構造中の酸素八面体における電荷のトラップと局所的な原子スケールの歪みが、実験上で観察される CL スペクトルに影響を及ぼしていることを明らかにし、PZT における高い酸素欠陥量の傾斜プロファイルの定量的分析に向けた、高い空間分解能と電子ビームスキャンの自由度を利用した分光学的なデコンボリューションアルゴリズムを示す。本研究では、CL 分光分析を用いて、高分解能での酸素欠損変化の勾配を明らかにできる可能性を明らかにした。化学量論性を視覚化するこのような手順は、試料表面における欠陥サイトの位置や分布を追跡することに有益である。ドメインの動きを安定化させたり、不安定化させたりする局所的な試みにおいて、ナノスケールで PZT の構造を決定論的に調整することが最終的に可能になる。欠陥制御を通しての電気的・機械的粒界状態の相互作用が、微視的な強制電場強度と誘電率の微調整を可能にし、それがリーク電流を増加させる酸素欠損によるドナー準位制御と同じように、圧電帯の応用を広げることにつながると考えている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、強誘電体セラミックス材料が持つドメイン構造や酸素欠損の濃度分布について、分光学的な側面から、顕微偏光ラマン分光分析法とカソードルミネッセンス分光分析法がこれらの解析技術として非常に有効であることを示すものである。強誘電体セラミックス材料は電子デバイス（コンデンサー、センサーなど）の構成材として多用されているが、電気的な負荷サイクルに繰り返しさらされることによって材料内部に疲労が蓄積し、性能低下を招き、寿命に至ることが知られている。この過程ではドメインの生成・移動・スイッチングと、欠損の発生・移動が絶え間なく発生しており、それらによって機能性が発現している側面がある一方で、性能劣化を招く原因にもなり得る存在でもある。電子デバイスの寿命予測と、最終製品の故障率を下げるという観点から、先に挙げた劣化メカニズムの微視的な視点での解明が求められている。ドメインや欠損量を測定する分析技術は古くから種々存在しているが、破壊的手法であることや空間分解能が低いことが問題視されている。今回、本論文では、チタン酸バリウム単結晶に生じさせたドメイン方向の変化を、ラマン散乱テンソルを決定することによって、顕微偏光ラマン分光分析法を用いて三次元的に表現できることを明らかにした。また、カソードルミネッセンス分光分析法を

用いて、チタン酸バリウム多結晶内部に存在するドメイン構造を、高分解能で可視化することに成功した。この技術については、顕微偏光ラマン分光分析法を併用することで、定性的な評価に結びつけている。さらに、還元雰囲気で表面をアニーリング処理した PZT 多結晶バルク体を用いて、表面付近に局在している酸素欠損量のプロファイルが、カソードルミネッセンスの特定バンドにおけるスペクトル強度から測定可能であることも明らかにした。いずれも、これまでに例のない顕微偏光ラマン分光分析法とカソードルミネッセンス分光分析法の応用例であり、それぞれの分光分析技術が持つ特性をうまく組み合わせることによって、産業的な応用も視野に含めた研究であると言えることから、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言える。本論文の基礎となった論文 6 編の学術論文のうち、5 編は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。また 6 編中 3 編は申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文リスト】

1. Atsuo Matsutani, Giuseppe Pezzotti, “Visualization of Sub-Grain Structures and Residual Stresses in Polycrystalline Barium Titanate by Cathodoluminescence Spectroscopy”, *Jpn. J. Apl. Phys* **46** pp.6991-6994 (2007)
2. Atsuo Matsutani, Tatsuo Sakashita, Hirokazu Chazono, Giuseppe Pezzotti, “Domain Visualization and Structure Analysis of Barium Titanate Polycrystal by Cathodoluminescence Spectroscopy”, *Proceedings of 10th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-10)* on CD-ROM, Tokyo, November pp.27-30 (2007)
3. Giuseppe Pezzotti, Atsuo Matsutani, Marco Deluca, “Advanced Spectroscopic Techniques for the Visualization of Domain Structures and Residual Stresses in Piezoelectric Materials and Devices”, *Proceedings of the International Symposium on Piezocomposite Applications* on CD-ROM, Dresden, September 27-28 (2007)
4. Giuseppe Pezzotti, Atsuo Matsutani, Maria Chiara Munisso, Wenliang Zhu, “Advanced nano-scale metrology for the characterization of ceramic materials in the scanning electron microscope”, *Mat. Sci. Forum* **606** pp.93-101 (2009)
5. Atsuo Matsutani, Zhenhua (Jerry) Luo, Soodkhet Pojprapai (Imlao), Mark Hoffman, Giuseppe Pezzotti, “Visualization of highly graded oxygen vacancy profiles in PZT by spectrally resolved cathodoluminescence spectroscopy”, accepted to *Phys. Rev. Lett.*
6. Giuseppe Pezzotti, Atsuo Matsutani, Wenliang Zhu, “Spectroscopic assessments of domain texture in barium titanate: I, Confocal Raman polarization analysis”, submitted to *Appl. Phys. Lett*.