

# 計算科学によるPZT強誘電体の焦電物性解析法

Computational Analysis Method for Pyroelectric Properties of Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Materials

前嶋 宏行  
Hiroyuki Maeshima

田中 良明  
Yoshiaki Tanaka

高山 了一  
Ryoichi Takayama

## 要 旨

代表的な強誘電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は、その優れた圧電性と焦電性によって、角速度センサやアクチュエータ、焦電型赤外線センサなど、デバイスの基幹材料として広く利用されている。本稿では、PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1$ )) を対象として、結晶構造の再現性に優れたGindefeらのシェルモデルを用いて分子動力学シミュレーションを実施し、自発分極、焦電係数、比誘電率の温度依存性を評価した。その結果、キュリー温度を200 K程度過小評価するものの、PZTの焦電応答と誘電応答を原子挙動に基づいて再現することが明らかになった。本解析法の適用範囲を他の元素にも拡張し、材料開発に応用することによって、新たな構造や組成をもつ新材料の探索が可能となり、開発期間の短縮が期待できる。

## Abstract

Lead zirconate titanate (PZT) is a typical ferroelectric material and one of the most widely used materials in piezoelectric and pyroelectric devices (e.g. angular velocity sensors, actuators, and infrared sensors, and so forth). In this study, the temperature dependencies of spontaneous polarization, the pyroelectric coefficients, and the relative permittivity of PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1$ )) were estimated by performing molecular dynamics simulations with the shell model of Gindefe et al., which can reproduce the crystal structures well. The results show that the material properties can essentially be reproduced by atomic-level calculations, except that the Curie temperature was underestimated by ca 200 K. We believe that the method presented in this report can be a powerful tool for accelerating material screening to find novel structures and compositions.

## 1. はじめに

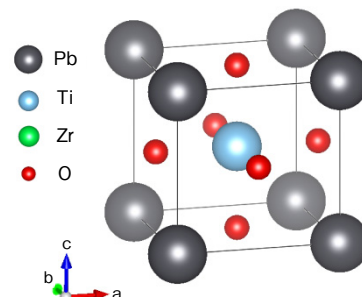
チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は、ペロブスカイト構造をもつ強誘電体材料であり、その優れた圧電性と焦電性によって、角速度センサやアクチュエータ、赤外線センサなどのデバイスの基幹材料として広く利用されている[1]。強誘電体材料のさらなる性能向上のためには、材料組成とプロセス条件の最適化設計が必要になるが、従来、そのための基礎検討として、ランダウの自由エネルギー展開による現象論モデルに基づく議論[2]-[4]がなされてきた。しかし、これらの解析法は、材料の物性と原子レベルの構造を直接に関連付けることはできず、材料設計への適用には必ずしも適していない。

そこで本稿では、PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1$ )) を対象として、分子動力学 (MD) シミュレーションを実施し、結晶構造の再現性を確認するとともに、自発分極、焦電係数と比誘電率の温度依存性の解析を行った。その結果、キュリー温度を200 K程度過小評価するものの、材料の焦電性と誘電性を原子挙動に基づいて再現可能であることが明らかになった。本手法の適用範囲を他元素にも拡張し、材料開発に応用することによって、PZT以外を含めた新たな構造や組成をもつ材料の探索が可能になり、開発期間の飛躍的短縮が期待できる。

## 2. 計算方法

### 2.1 シミュレーションモデル

PZTはペロブスカイト構造を基本にもつ。第1図には  $x=1$  の  $\text{PbTiO}_3$  のユニットセルを示しているが、 $x<1$  のとき、TiはZrによって置換され得る。計算でPZTの分極を再現するためには、これらイオン間の短距離、長距離の相互作用を正しく考慮する必要がある。そのため本研究では、シェルモデル[5]を採用した。このモデルは、イオンを原子核と内核電子からなる正電荷を表すコアと荷電子の負電荷を表すシェルによって表し、イオンの分極をコアとシェルの中心のずれによって表現する。



第1図 ペロブスカイト構造

Fig. 1 Perovskite structure

イオン間の相互作用は、コアおよびシェル間の相互作用によって記述する。全原子のコアとシェルに通し番号を付与すれば、 $i$ 番目と $j$ 番目のコアまたはシェル間の相互作用は、次のポテンシャル関数で表現される。

$$V^{ij} = V_{cs}(r_{ij}) + V_{Buck}(r_{ij}) + V_{coul}(r_{ij}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

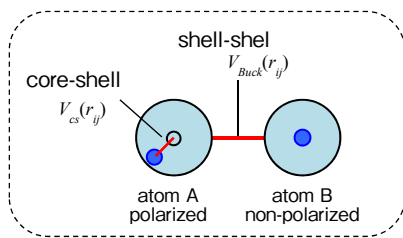
ただし、 $r_{ij}$ はコア-コア、コア-シェル、シェル-シェル間の距離であり、右辺の各項は以下で表される。

$$V_{cs}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_2r_{ij}^2 + \frac{1}{24}k_4r_{ij}^4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V_{Buck}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$V_{coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

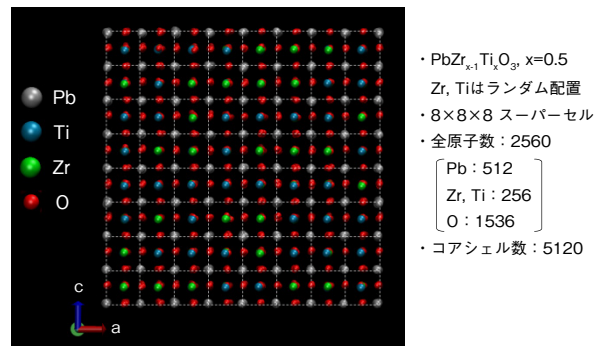
ここに、 $q_i$ はコアまたはシェルがもつ電荷を、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率を意味する。また、(2)式は同一原子内のコア-シェル間の相互作用を、(3)式は異なる原子間のシェル-シェル間の相互作用（Buckinghamポテンシャル）を、(4)式は異なる原子間のコア-コア、コア-シェル、シェル-シェル間の静電相互作用を表している。式中のパラメータ ( $k_2, k_4, A_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}$ ) は、結晶の構造や分極特性を正しく再現するように、元素 (Pb, Zr, Ti, O) のコアとシェルの組み合わせごとに決められる。



第2図 シェルモデル  
Fig. 2 Shell model

これまでに、Gindeleらによって、PZTの結晶構造を広い組成範囲において再現するパラメータが導出されている[6]。そこで本研究では、このパラメータを適用し、結晶構造の再現性を確認するとともに、強誘電体の焦電応答を左右する主要物性である、分極、焦電係数、比誘電率を評価した。

シミュレーションには、PTO ( $x=1$ ) とPZT ( $x=0.5$ ) のユニットセルを、各軸方向に8倍したスーパーセルを用いた(第3図)。このスーパーセルには2560個の原子、5120個のコアとシェルを含んでいる。また、セル境界の影響を取り除いてバルクを表現するために、周期境界条件を課した。圧力は0 atmとし、温度は100 Kから800 Kの間でサンプリングした。各温度において、粒子数、圧力、温度が一定のシミュレーションを実施し、構造と分極が収



第3図 シミュレーションモデル  
Fig. 3 Simulation model

束した後、平衡状態のデータを用いて結晶構造、分極、焦電係数、比誘電率を求めた。

計算はLAMMPSコード[7][8]を用いて実行した。また、計算機には、インテル製CPUを搭載したクラスタ計算機を用いた。

## 2.2 焦電係数と比誘電率の計算法

焦電係数 $\gamma$ は、分極の大きさ $P = \langle \vec{P} \rangle$ の温度に対する変化率 $\gamma = dP/dT$ で定義できる。ここに、 $T$ は温度、 $\vec{P}$ は電気分極ベクトル、 $\langle \rangle$ は時間平均、 $| |$ は絶対値を表す。よって、MDシミュレーションにより、 $T$ を変化させて $P$ を評価することで $\gamma$ を計算できる。

比誘電率 $\epsilon_r$ は、線形応答の範囲において(5)式によって計算できる。

$$\epsilon_r = \frac{4\pi \langle \vec{P}^2 \rangle - \langle \vec{P} \rangle^2}{3\epsilon_0 V k_B T} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $V$ は体積、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率を表す。

赤外線センサは、強誘電体の温度上昇に伴う分極の変化を感知することで機能するが、比熱 $C_p$ と比誘電率 $\epsilon_r$ は感度を低下させる。そのため、材料の性能指数として

$$F_V = \frac{\gamma}{C_p \epsilon_r} \quad \dots\dots\dots (6)$$

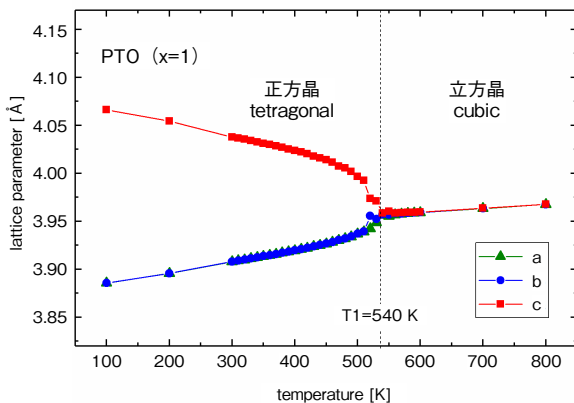
が使われ、 $\gamma$ と $\epsilon_r$ がデバイス性能を左右する因子となる。従って、これらの物理量を計算で予測することは、デバイス設計のうえでも大きな意味をもつ。

## 3. 結果と考察

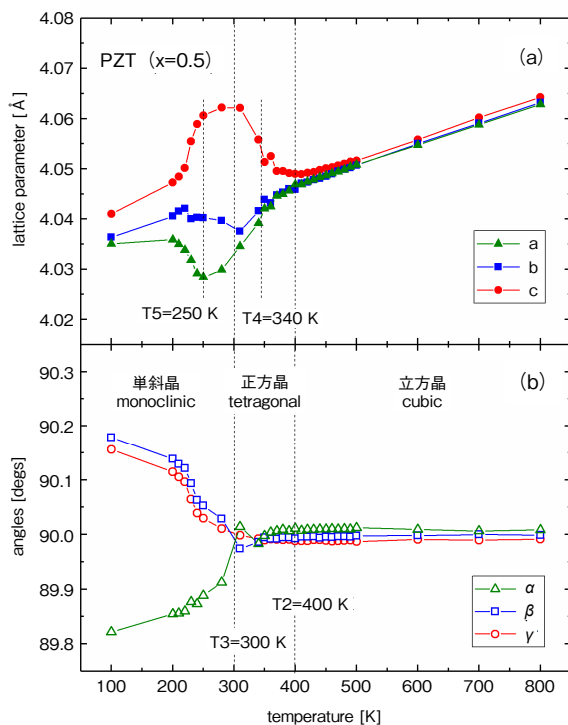
### 3.1 結晶構造

PTO ( $x=1$ ) とPZT ( $x=0.5$ ) の、結晶軸 ( $a, b, c$ 軸) の長さ、および各軸のなす角 ( $\alpha, \beta, \gamma$ 角) の温度変化を、第4図と第5図 (a), (b) にそれぞれ示した。PTO ( $x=1$ ) の結晶軸は、全温度領域で互いに90度で交差し、540 K

(T1) を境に、低温側で正方晶、高温側で立方晶となる相転移が確認される(第4図)。一方、PZT(x=0.5)は、300 K (T3) 以上で結晶軸は互いに90度で交差しており、400 K (T2) より高温側で立方晶、低温側で正方晶となる相転移を起こす(第5図)。また、300 Kより低温の領域では、Nohedaら[9]によって初めて実験的に見いだされた単斜晶の相が出現している。



第4図  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (x=1) の結晶構造  
Fig. 4 Crystal structure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (x=1)



第5図  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (x=0.5) の結晶構造：  
格子定数 (a) と結晶軸のなす角 (b)  
Fig. 5 Crystal structure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (x=0.5) :  
lattice parameter (a), lattice angles (b)

PTO (x=1) とPZT (x=0.5) のキュリー温度  $T_c$  は、それぞれ  $T_1=540$  K と  $T_2=400$  K と見積もられるが、これらの計算値は実験値 (x=1で743 K~765 K[10][11], x=0.5で642 K[12]) を200 K程度過小評価している。また、PTO (x=1) の強誘電体相転移は1次相転移であり、正方晶において負の体積膨張率を示すが[10]、計算ではこれらの特徴が明確に出ていない。これらの原因としては、MD計算に用いたポテンシャル関数に改善の余地があることや、現実の材料中に存在する欠陥や転移、ドメイン構造や粒界などの影響を無視していることなどが考えられる。しかし、現状においてもPZTの構造的特徴はよく再現できていることから、自発分極、焦電係数、比誘電率に関しても、これらの本質的な特徴を再現できるものと考えられる。

### 3.2 自発分極

PTO (x=1) とPZT (x=0.5) の、自発分極の温度依存性を、第6図 (a) に示す。プロットが計算点であり、曲線は計算結果を単調関数でフィッティングした結果である。

PTO (x=1) が  $T_1=540$  K で相転移をすることは、前節で確認したが、同時に  $T_1$  より低温側で大きな自発分極が発現していることがわかる。0 Kに外挿すれば  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  程度になるが、この値は実験結果 ( $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [13]) とよく一致している。PZT (x=0.5) も  $T_2=400$  K を境に、それより低温側で自発分極をもつ。PZT (x=0.5) は  $T_3=300$  K で斜方晶 (低温側) と正方晶 (高温側) の転移を起こす一方、自発分極は両相をまたいで連続的に変化しており、顕著な特異性はみられない。また、 $T_5=250$  K において a 軸長が極小値をとるが (第5図 (a))、それと同時に自発分極の変化率にわずかな変化が確認できる。

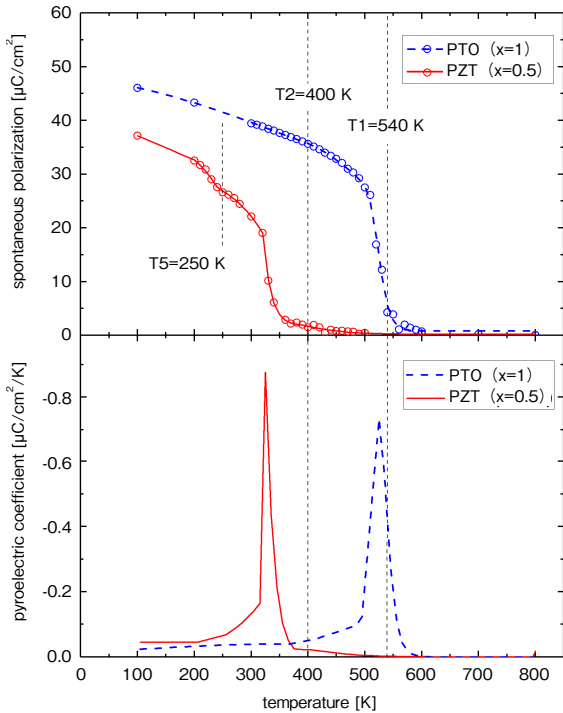
### 3.3 焦電係数

焦電係数は、第6図 (a) のフィッティング曲線の温度微分を計算して評価した (第6図 (b))。

PTO (x=1) では、焦電係数の温度依存性に鋭いピークをもち、その極大値は  $T_1$  より10 Kほど低温側の530 Kに出現している。一方、PZT (x=0.5) では、焦電係数の極大値は  $T_2$  から60 Kほど低温側の340 Kに出現している。PZT (x=0.5) は PTO (x=1) よりも低温で大きな焦電係数を示す点では、焦電応答を利用するデバイスへの応用に適した材料であると言える。

現状の計算では  $T_c$  を過小評価するため、実際の室温に対応する温度領域は100 K辺りになると考えてよい。第6図 (b) によると、その領域における焦電係数の大きさ  $|\gamma|$  は、PZT (x=0.5) の方が PTO (x=1) より若干大きく、

その値は  $\sim 0.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{K}$ 程度になっていることがわかる。この結果は実験値 ( $x=1$ で $0.018 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{K}$  [10],  $x=0.5$ で $0.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{K}$  [14]) とよく一致している。



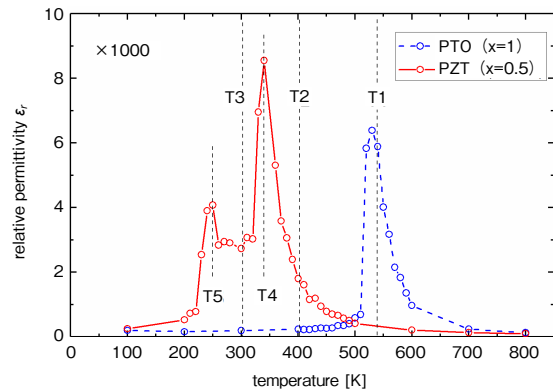
第6図  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1, 0.5$ ) の自発分極 (a) と焦電係数 (b)  
 Fig. 6 Spontaneous polarization (a) and pyroelectric coefficients (b) of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1, 0.5$ )

3.4 比誘電率

(5) 式に基づいて、平衡状態における分極の揺らぎを評価し、比誘電率を計算した結果を第7図に示す。

まず、PTO ( $x=1$ ) についてみると、比誘電率はキュリー温度  $T_1=540\text{ K}$  とほぼ同じ温度で極大値をとり、その値は  $\epsilon_r=6000$  に達する一方、 $T_1$ 以上において常誘電体のキュリーワイス則に従った温度依存性を示している。また、 $T_1$ より低温側に向かって急峻(きゅうしゅん)に減少し、強誘電体相においては  $\epsilon_r=200$  程度の値を示しているが、この値は実験値 ( $\epsilon_r=190$  [10]) とよく一致している。

次に、PZT( $x=0.5$ ) についてみると、比誘電率は  $T_4=340\text{ K}$  ( $\epsilon_r=8000$ ) と  $T_5=250\text{ K}$  ( $\epsilon_r=4000$ ) において2つの極大値をとり、その間の温度領域においてほぼ一定の高い値 ( $\epsilon_r=3000$ ) を示すとともに、 $T_2$ より高温側の常誘電体相において、PTO ( $x=1$ ) と同様、キュリーワイス的な変化を示している。また、 $T_5$ より低温側に向かって急峻に減少し、強誘電体相においては  $\epsilon_r=500\sim 700$  の値を示すが、この値は実験値 ( $\epsilon_r=732$  [12]) とよく一致している。



第7図  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1$ ) の比誘電率  
 Fig. 7 Relative permittivity of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1$ )

ここで、第5図 (a) の格子定数の変化をみると、 $T_4$ と $T_5$ の各温度において、結晶軸の長さの温度に対する変化率が変化していることが確認できる。このことから、両温度における比誘電率の極大値が、結晶構造の変化に起因したものであるとわかる。また、 $T_4\sim T_5$ の間の温度領域は、単斜晶と正方晶の相にまたがって存在しており、PZTのモルフォトロピック相境界に対応した構造が現れているものと考えられる。ここでは、分極の向きがペロプスカイトの擬立方晶に対する $[111]$ 方向と $[001]$ 方向の間で容易に入れ替わることが可能であり[15][16]、そのため分極の揺らぎが増大し、大きな誘電率が発現する原因になっているものと考えられる。

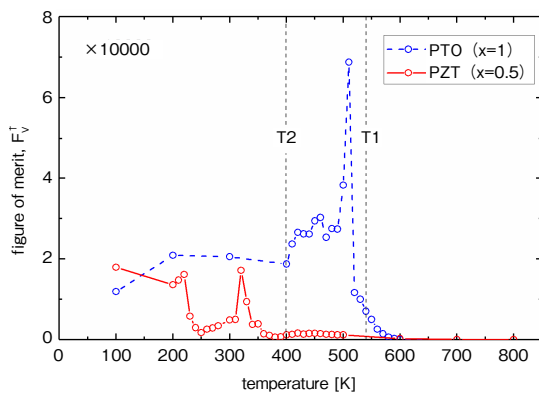
3.5 性能指数

これまで、結晶構造、自発分極、焦電係数、比誘電率をそれぞれみてきたが、キュリー温度を過小評価することを除けば、計算結果は実験結果をよく再現している。そこで、これらの結果をもとに、デバイス応用のための材料性能を評価して、比較することも可能である。ここでは、焦電型熱センサの性能指数を評価する。その定義は(6)式で与えられるが、比熱 $C_p$ に大きな差がないものとして、その影響を無視し、

$$F_V^\dagger = \frac{\gamma}{\epsilon_r} \dots\dots\dots (7)$$

を評価することにした。

結果を第7図に示す。全温度範囲において、PZT ( $x=0.5$ ) はPTO ( $x=1$ ) を性能指数で下回っている。これは、PZT ( $x=0.5$ ) の高い比誘電率によって、焦電係数の効果が打ち消された結果による。このように、デバイス応用を考えた場合、焦電係数と比誘電率を同時に制御することが求められ、材料設計上の課題になる。

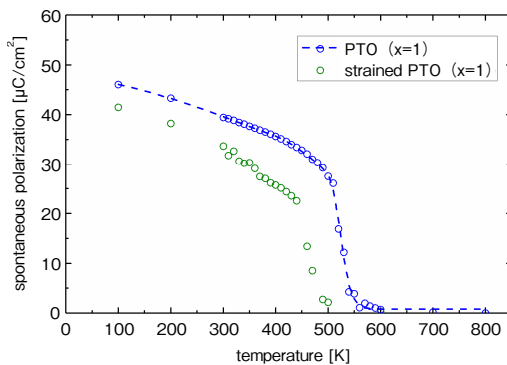


第8図  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1$ ) の性能指数  
Fig. 8 Figure of merits of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=1$ )

### 3.6 歪 (ひず) みの影響

以上の議論は、すべてバルク材料を念頭にした、応力ゼロの歪みのない状態での解析の結果であった。しかし、バルクに替えて強誘電体薄膜を焦電センサに適用し、比熱  $C_p$  を小さくすることによって性能指数を大きくすることも検討されている。この場合、薄膜と基板との間のミスフィット (格子定数および熱膨張係数の不整合による) が生じ、薄膜にかかる応力によって、強誘電体の焦電応答が影響を受ける[4]。ここでは、MDシミュレーションによって、歪みの影響を考慮した解析の一例を示す。

第9図は、PTO ( $x=1$ ) の a 軸, b 軸に、応力ゼロ状態に対して 0.05% の引っ張り歪みを与えた状態において、自発分極を計算した結果を示す。歪みの影響により、分極 - 温度の相関曲線が 100 K ほど低温度側にシフトし、各温度における分極が減少していることが確認できる。Kesimら[4]は、ランダウの自由エネルギー展開の方法により、現象論的に同様の結果を示しているが、この方法には原子に基づいた物理は含まれていない。そのため、結果を原子挙動に紐 (ひも) づけることはできず、メカ



第9図 自発分極に対する引っ張り歪みの影響  
Fig.9 Effect of tensile strain on spontaneous polarization

ニズムの議論に限界がある。ここでは、同様の現象を原子レベルで導いたことによって、今後のより詳細な検討の可能性が示された。

## 4. まとめ

ここまで、MDシミュレーションを用いて、強誘電体 PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1$ )) の焦電性を中心に、結晶構造、自発分極、焦電係数、比誘電率を評価した結果を示してきた。さらには、焦電型熱センサの材料性能指数と、自発分極に対する引っ張り歪みの影響についても議論した。結果、キュリー温度を 200 K 程度過小評価するものの、PZT の構造的特徴や、焦電係数や比誘電率の温度依存性を再現できることが明らかになった。また、低温 (室温) におけるこれらの値は、報告されている実験結果とよく一致した。さらなるシミュレーション精度の向上のためには、計算に用いるパラメータの精度向上が望まれる。

また、本稿の解析手法を PZT 以外の材料系へ展開するためには、DFT 法などの第一原理計算を利用して、ポテンシャル関数を決定し、パラメータを導出する必要がある。こうした課題に対応し、MDシミュレーションの適用範囲を拡張することによって、新たな構造や組成を含む新規材料の探索が可能になる。

今後は計算手法の改善とともに、詳細な実験を組み合わせた検討を進めることにより、デバイス性能の飛躍的な改善につながる材料開発が実現することを期待している。

## 参考文献

- [1] T. Zhang et al., "Ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films epitaxially grown on (001)  $\text{MgO}$  substrates," *J. Vac. Sci. Tech. A*, vol. 26, issue 4, 2008, pp.985-990.
- [2] N. A. Pertsev et al., "Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 67, Feb., 2003, pp.054107-1-054107-10.
- [3] N. A. Pertsev et al., "Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films," *Phys. Rev. Lett. B*, vol. 80, no. 9, 1998, pp.1988-1991.
- [4] M. T. Kesim et al., "Pyroelectric response of lead zirconate titanate thin films on silicon: Effect of thermal stresses," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, issue 20, 2013, pp.204101-1-204101-7.
- [5] S. Tinte et al., "Ferroelectric properties of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  solid solutions obtained by molecular dynamics simulation," *J. Phys. Condensed Matter*, vol. 16, no. 20, 2004, pp. 3495-3506.
- [6] O. Gindele et al., "Shell Model force field for Lead Zirconate Titanate  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, issue 31, 2015, pp.17784-17789.

- [7] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short Range Molecular Dynamics," J. Comp. Phys., vol. 117, issue 1, 1995, pp.1-19.
- [8] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <http://lammps.sandia.gov>, 参照 Oct. 25, 2017.
- [9] B. Noheda et al., "A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution," Appl. Phys. Lett., vol. 74, issue 14, 1999, pp.2059-2061.
- [10] M. Nakamoto et al., "Pyroelectric Infrared Sensor Using  $\text{PbTiO}_3$  Ceramics," J. Illum. Eng. Inst. Jpn., vol. 68, issue 10, 1984, pp. 36-41.
- [11] H. J. Huan et al., "Thermodynamic theory of  $\text{PbTiO}_3$ ," J. Appl. Phys., vol. 62, issue 8, 1987, pp.3331-3338.
- [12] T. Yamamoto, "Ferroelectric Properties of the  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  System," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 35, part 1, no. 9B, 1996, pp. 5104-5108.
- [13] M. E. Lines et al., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Oxford University Press, Oxford, 1977, Chap. 8.
- [14] L. F. Malmonge et al., "Study of Pyroelectric Activity of PZT/PDFD-HEP Composite," Material Research, vol. 6, issue 4, 2003, pp. 469-473.
- [15] R. Guo, et al., "Origin of the High Piezoelectric Response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ," Phys. Rev. Lett., vol. 84, issue 23, 2000, pp. 5423-5426.
- [16] L. Bellaiche et al., "Finite-Temperature Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Alloys from First Principles," Phys. Rev. Lett., vol. 84, issue 23, 2000, pp. 5427-5430.

## 執筆者紹介



前嶋 宏行 Hiroyuki Maeshima  
オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 技術本部  
Engineering Div.,  
Automotive & Industrial Systems Company  
博士 (工学)



田中 良明 Yoshiaki Tanaka  
先端研究本部  
エナジーマテリアルプロジェクト室  
Energy Materials Research Lab.,  
Advanced Research Div.  
博士 (工学)



高山 了一 Ryoichi Takayama  
オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 技術本部  
Engineering Div.,  
Automotive & Industrial Systems Company  
博士 (工学)