

博士論文

マイクロ波用BaO- R_2O_3 -TiO₂(R =希土類元素)系
誘電体セラミックスに関する研究

2003年

大川 隆

名古屋工業大学博士論文

甲第410号(課程修了による)

平成15年3月25日授与

論文題目:マイクロ波用BaO-R₂O₃-TiO₂(R=希土類元素)系誘電体セラミックスに関する研究

大学院工学研究科博士後期課程 物質工学専攻 大川 隆

指導教官 大里 齊 教授

概要

本研究は、BaO-R₂O₃-TiO₂(R=rare earth)系マイクロ波誘電体材料、特に擬似タングステンブロンズ結晶系材料及び、ホモロガス結晶系材料について結晶学的な観点から考察を行い、結晶構造及びセラミックス微構造組織とマイクロ波誘電特性との相関性について研究をおこなった。本論文は、その研究結果を全5章にわたってまとめたもので、各章は次のように要約される。

第一章は序論であり、本研究の背景となる、社会におけるマイクロ波誘電体セラミックスの役割、原理及び BaO-R₂O₃-TiO₂(R=rare earth)系誘電体材料の背景、歴史について概説した。また、本研究の必要性と目的を述べた。

第二章は、実験方法についてまとめたものである。通常粉末合成法による試料の作成方法、X線回折、SEMによる観察、組成分析方法、及びHokki & Coleman法によるマイクロ波誘電特性の評価方法を詳細に説明した。

第三章は、Ba₄Nd_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄固溶体にBiを添加した場合のBiの置換サイトについて考察した。Biは初め五角形サイトに置換し、その後、菱形サイトに置換する。また、Ba₄R_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄固溶体 (R=La,Nd,Sm,Gd,Eu) に、Biを置換させたBa₄(R_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄固溶体を作製しBiの置換量によるマイクロ波誘電特性変化のメカニズムを結晶構造及びセラミックスの微構造組織の観点から考察した。R (希土類) がNdよりイオン半径が小さい場合は、五角形サイトには置換せず、初めから菱形サイトに置換する。

第四章では、BaO-La₂O₃-TiO₂系材料において、BaTiO₃とLa₄Ti₃O₁₂を結ぶライン上に存在するホモロガス化合物の誘電特性について研究をおこなった。ホモロガス化合物Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n}においてn=1~2組成では、ホモロガス結晶構造を持っており、そのマイクロ波誘電特性は非常に良好である。比誘電率は、43~47であり、Q_f値も34000GHz以上と高く、τ_f値も-29~-11の範囲にある。非常にQ_f値が高く、共振周波数の温度変化が小さな値となっている。基地局用材料の基本組成に有望である。

n=2以上の組成では、n=5の組成であるBa₅La₄Ti₈O₂₇結晶相が出現し、nの増加にともない、誘電率は増加したものの、τ_f値は+側に移行し、Q_f値は急激に低下した。基地局用材料としては、不適なマイクロ波誘電特性である。また、BaLa₄Ti₄O₁₅のLaに3価イオンであるAlを0.01置換したBa(La_{0.99}Al_{0.01})₄Ti₄O₁₅ではτ_f値が1.3ppm/°Cと非常に0に近く、また、比誘電率も44と高く、Q_f値も47000GHzという実用化レベルの非常に良い特性を得ることができた。

第五章は、総括であり、本研究で明らかになった主な研究成果をまとめたものである。

目次

第一章 序論

	頁
1-1 移動体通信とマイクロ波誘電体	1
1-2 誘電体共振器	2
1-3 マイクロ波誘電体の種類	6
1-4 R_2O_3 -BaO-TiO ₂ (R=希土類)系誘電体の背景と歴史	7
1-5 本研究の目的と構成	9
参考文献	10

第二章 実験方法

2-1 試料の作成方法	17
2-2 X線回折	18
2-3 SEMによる観察	18
2-4 組成分析	19
2-5 マイクロ波誘電特性の測定	19
参考文献	24

第三章 Bi置換擬似タングステンブロンズ型化合物 のマイクロ波誘電特性

3-1 まえがき	29
3-2 基礎事項	29
3-2-1 イオン半径について	29
3-2-2 擬似タングステンブロンズ型結晶構造	30
3-3 実験方法	33
3-4 結果と考察	35
3-4-1 擬似タングステンブロンズのBi置換サイト・微細構造	35
i) Nd系のBi置換	35

ii) Sm系のBi置換	37
iii) La系のBi置換	38
iv) Eu系のBi置換	40
v) Gd系のBi置換	40
vi) 各希土類系のBi置換の比較	41
3-4-2 Bi置換サイトとマイクロ波誘電特性	43
i) Nd系のBi置換	43
ii) Sm系のBi置換	44
iii) La系のBi置換	44
iv) Eu系のBi置換	45
v) Gd系のBi置換	46
vi) 各希土類系のマイクロ波誘電特性の比較	46
3-5 まとめ	48
参考文献	49

第四章 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-TiO}_2$ 系ホモロガス化合物

4-1 まえがき	81
4-2 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ホモロガス化合物の結晶構造	81
4-3 実験方法	82
4-4 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ のマイクロ波誘電特性と微細構造組織	85
4-5 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}(n=1)$ への2価イオン置換の影響	86
4-6 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}(n=1)$ への3価イオン置換の影響	87
4-7 まとめ	87
参考文献	88

第五章 総括

謝辞	106
論文リスト	107

第一章 序論

1-1 移動体通信とマイクロ波誘電体

近年、移動体通信の発展は、めざましいものがある。先般、米国でおきた航空機を用いたテロにおいても、死の直前まで家族に連絡していたというニュースを聞いたとき、痛ましさと同時に、これが20年前では不可能なことだと感じる。ある意味、現代人は、超能力であるテレパシーと同等の能力を、携帯電話により得たと言っても過言ではない。これら携帯電話の通信システムには、マイクロ波帯の電波が使用されている。マイクロ波(SHF)は極超短波とも呼ばれ、通常、周波数が300MHz~300GHz、波長では1m~1mmの電磁波の総称である。そのうち波長が10cmまでのデシメートル波をUHF(Ultra High Frequency)帯(300MHz~3GHz)、それ以下1cmまでのセンチメートル波をSHF(Super High Frequency)帯(3GHz~30GHz)、それ以下1mmまでのミリメートル波をEHF(Extremely High Frequency)帯(30GHz~300GHz)に分類される。その中で携帯電話は主に800MHz~1.5GHzのUHF領域が用いられている。

本来、無線通信は、マイクロ波帯のような、非常に周波数の高い電磁波を用いなくても、ラジオやテレビで用いられているkHz帯やMHz帯の周波数を用いても十分に実現できるが、携帯電話が実用化される頃は、既に色々な用途に電波が使用されており、マイクロ波帯を利用する以外方法がなかった。そのため、携帯電話はマイクロ波を用いて受発信する必要があった。もちろん、それらに使用される電子部品にもマイクロ波に対応できるデバイスが必要となった。表1-1-1に周波数帯と各種利用分野の関係を示す。

通信機器で重要な役割を担う構成デバイスとして発振器とフィルタがある。両者は所定の周波数の信号を送信あるいは受信するための回路素子である。この回路素子にセラミックス誘電体が共振素子として使用され、回路部品の小型化と高品質化を通して、装置の小型化・軽量化・高機能化に大きく貢献してきた^{1,2,3)}。この誘電体共振器の高品質化と低価格化により携帯電話等の移動体無線通信機が一般大衆まで普及した。しかし、情報量の増大に伴い、移動体通信の搬送周波数は上昇の一途をたどっている。初め自動車電話は400MHzの周波数領域であったが、その後の通信回線の需要増大により現在の携帯電話では800MHz帯、1.5GHz帯が用いられている。さらにIMT-2000のように2GHz帯へと高周波化が進んでおり、今後はBluetoothのような無

線 LAN や ETC(料金自動収受システム)なども登場し 5~6GHz 帯以上の高周波機器が大量に必要なになる。

1-2 誘電体共振器

マイクロ波誘電体セラミックスの代表的な応用例は共振器（レゾネータ）および、それら共振器を組み合わせたフィルタである。誘電体共振器の原理を図1-2-1に示す。本来、電磁波の定在波を用いた共振器は図1-2-1(a)に示すような空洞共振器⁴⁾により実現できるが、図1-2-1(b)のように空洞内部を誘電体で満たすと、図中の(1)式に従い電磁波の定在波波長が短縮される。すなわち共振器が小型化できる。たとえば誘電率 ϵ_r が100の場合共振器の大きさは10分の1に短縮される。また、図1-2-1(c)のように金属壁を取り除いてもマイクロ波の電磁波はある条件で、空間と誘電体の境界で屈折しても誘電体中に閉じ込められ共振器として作動する。図1-2-1(b)のタイプは、主に1~2GHz程度の周波数領域で、(c)のタイプの共振器は高い Q 値を必要とする基地局や10GHzより高い周波数領域で用いられている。実際には、これらの誘電体共振器は、素子の形状、寸法、比誘電率により様々な電磁界分布を持つ共振モードにより共振が励起される。誘電体共振器によく用いられる共振モードは $TE_{01\delta}$ 、 TM_{010} 、 TEM の3モードである。これらの各種モードを用いた各種共振器を図1-2-2に示す。 $\lambda/4$ TEMモード共振器は誘電体の内外周面と端面の片方に電極を形成している。導体損失が大きくなり、共振器の無負荷 $Q(Q_u)$ は小さくなるが、共振器の体積は3つのモード中で最も小さくなる。そのため小型化が要求される1GHz近傍の移動体通信機器用フィルタに多く利用されている。 $TE_{01\delta}$ モード共振器は最も高い無負荷 $Q(Q_u)$ を実現できるため、高い Q_u が必要な携帯電話の基地局や衛星放送受信用ダウンコンバーター局部発振回路に用いられている。 TM_{01} モード共振器は、 $TE_{01\delta}$ と TEM モードの中間的な大きさと特性を持っている。このモードでは上下両面を導体に密着固定する構造のため放熱性に優れており、基地局用のハイパワーフィルタとして注目されている。また、最近では TM モード共振器を十字に組み合わせた二重モード、三重モード共振器の超小型基地局用フィルタも実用化され始めている⁵⁾。

誘電体フィルタは、図1-2-3(a)に示すように2個以上の共振器をコンデンサやコイルにより結合することにより構成される。また、図1-2-3(b)のように角型の同軸共振器を一体化し共振器間の結合を磁界により構成したフィルタも実用化されている。図

1-2-1に示した誘電体共振器は、マイクロ波回路中においてLC並列共振回路と同等の動作をするので、フィルタを構成するデバイスとして考えることができる。そこで誘電体共振器を構成する誘電体材料の評価とは別に、デバイスとして誘電体共振器の性能評価も必要となる。以下にマイクロ波誘電体に要求される特性について述べる。

a) 比誘電率(ϵ_r)

誘電体共振器の原理でも説明したように、誘電体の内部では電波の伝わる速さが大気中に比べ遅くなるため、波長が大幅に短縮される。それにより共振器の超小型化が可能となる。そのため、比誘電率(ϵ_r)が高いことが要求されるが、利用される周波数において共振器が十分に機能を果せるように低損失である必要がある。一般に、比誘電率が寄与する分極には界面分極、双極子分極、イオン分極、電子分極が存在し、この順に電場の変化に対する応答時間が短くなる。界面分極、双極子分極では生じる誘電体損が大きく共振器として用いるには不適である。また、マイクロ波領域では誘電体に交流電界を加えると界面分極、双極子分極は電界の変化に追随できず、実際には、イオン分極、電子分極だけが誘電率に関与する。このとき電子分極は周波数によらず一定である。よってイオン分極が大きく寄与している。フィルタに使用される $\lambda/4$ 型同軸共振器のサイズと比誘電率の関係を式1-2-1に示す。この式から、フィルタに使用される共振器の長さは、材料の比誘電率 ϵ_r の平方根逆数に比例して短くなる。よって比誘電率が高い材料を用いるほど、共振器の大きさを小さくすることができる。

$$L = \frac{c}{4f_0\sqrt{\epsilon_r}} \quad \text{Eq. 1-2-1}$$

L : 共振器の長さ f_0 : 共振周波数
c : 光速 ϵ_r : 材料の比誘電率

実用的には、誘電体材料の ϵ_r は材料定数であるため、同じ化合物ならば ϵ_r は一定であるはずであるが、実際のセラミックス焼結体では、空孔等の影響を受けるため、理論的比誘電率 ϵ_r よりも低い値をとる。実際の製造では、携帯電話用デバイスとして重要な要素である共振周波数・発信周波数のばらつきに直接影響を与える。共振器の共振周波数制御には、素子の寸法精度を上げることと同時に、セラミックスの焼結プロセスの管理が重要なポイントとなる。なぜなら、セラミックスの焼結性は、材料の比誘電率に大きく影響し、比誘電率は、式1-2-1から判るよう、共振器の共振周波数を決める大きな要因であるからである。

b) 品質係数(Q)

品質係数は”Quality factor”の訳語であり、 Q は式1-2-2にあるように誘電損失($\tan\delta$)の逆数である。誘電損失について少し触れる。誘電体に交流電場を印加したとき、マイクロ波領域ではイオン分極、電子分極が生じるが、分極が完了するまでに一定の時間を要する。その時に生じる位相の遅れが誘電損失である。

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad \text{Eq.1-2-2}$$

$\tan\delta$ の式は格子振動を調和振動と考えると式1-2-3により表される。

$$\tan\delta \approx \frac{\gamma(2\pi f)}{(2\pi f_i)^2} \quad \text{Eq.1-2-3}$$

γ : 減衰定数 f : 測定周波数

f_i : イオン・電子分極の分散が生じるときの周波数

ここにおける γ という減衰定数は、現実の結晶が調和的でないために導入された量で、格子振動のエネルギーが横波の光学モードから他のモードへ漏れ出すことのできる機構を導入するものである。

マイクロ波共振器は、高い周波数選択性、高い安定性が要求される。衛星放送のダウンコンバーター用局部発振器や、携帯電話の基地局用共振器など大電力での使用には特に厳しい特性が要求される。これらには共振器の損失が大きく関与しており、誘電体材料の損失を小さくすることが特性の向上につながる。これらの評価に損失の少なさを表す指標として Q が用いられる。この Q 値は式1-2-4に示されるように、マイクロ波帯では周波数の逆数に比例する。

$$Q = \frac{(2\pi f_i)^2}{(2\pi\gamma)} \cdot \frac{1}{f} \propto \frac{1}{f} \quad \text{Eq.1-2-4}$$

このため使用周波数が2倍になると、 Q 値は1/2に減少する。これにより高周波で使用するためには高い Q 値が必要となる。また Q 値は周波数の逆数に比例するため、特性評価では Q 値に周波数を乗じた $Q \cdot f$ 値（一定と考えられる。）が一般に用いられる⁶⁾。

c) 共振周波数の温度特性(τ_f)

携帯電話や衛星放送の基地局では、温度により共振周波数が変化すると電気回路素子の定数変動をもたらし、機器の性能劣化を引き起こす。そのため温度差による共振周波数のシフトは0に近いことが求められる。この共振周波数の温度特性 τ_f は式1-2-5

で表すことができる。一般的に基地局用は、使用温度範囲(-30 ~ +85°C)において ±1ppm/°C以内、子機用は±5ppm/°C以内であることが求められる。

$$\tau_f = \frac{1}{f_{ref}} \cdot \frac{f - f_{ref}}{T - T_{ref}} \quad \text{Eq.1-2-5}$$

T : 測定温度

T_{ref} : 基準温度

f : 温度 T における共振周波数 f_{ref} : 温度 T_{ref} における共振周波数

共振周波数の温度特性 τ_f は、誘電率の温度特性 τ_ϵ と式1-2-6の関係がある。一般的に熱膨張が正であるため、 τ_f と τ_ϵ は正負が逆になる性質を持つ。

$$\tau_f = -\frac{1}{2}\tau_\epsilon - \alpha_l \quad \text{Eq.1-2-6}$$

1-3 マイクロ誘電体の種類

τ_f が、ほぼ0ppm/°Cにちかい代表的なマイクロ波誘電体材料の ϵ_r と $Q \cdot f$ 値の関係の比較を図1-3-1に示す。マイクロ波誘電体材料は一般的に比誘電率 ϵ_r が高いほど、品質係数 $Q \cdot f$ が低い傾向を持つことが分かる。これらは、 ϵ_r と $Q \cdot f$ 値の関係より3つのグループに分類することができる。

- ① 低 ϵ_r ・高 $Q \cdot f$ 値 : 衛星放送受信器の局部発振器、基地局用共振器
- ② 中 ϵ_r ・中 $Q \cdot f$ 値 : 小型基地局用共振器、基地局用フィルタ
- ③ 高 ϵ_r ・低 $Q \cdot f$ 値 : 子機用共振器、子機用誘電体フィルタ

① 低 ϵ_r ・高 $Q \cdot f$ の材料としては、主に複合ペロブスカイト系材料が用いられ、衛星放送受信機の局部発振器や基地局用共振器で高 $Q \cdot f$ 値が必要なところに使用されている。

② 中 ϵ_r ・中 $Q \cdot f$ 値の材料としては、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 系、 $\text{RAlO}_3\text{-CaTiO}_3$ ($R=\text{rare earth}$)系が実用化されているが、本論文の第四章で述べる $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ 系のホモロガス化合物も、このグループに属する。現在、基地局共振器にも小型化が強く求められることから、このグループの材料、とりわけ $\text{RAlO}_3\text{-CaTiO}_3$ ($R=\text{rare earth}$)系が多く使用されている。

③ 高 ϵ_r ・低 $Q \cdot f$ 値の材料の殆どは、擬似タングステンブロンズ型 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($R=\text{rare earth}$)固溶体^{7,8)}を基本としている。この材料系は、周波数の高い用途には使用できないが、同軸共振器の場合、 Q 値は、ほぼ金属導体損失で決まり、最も小型化できることより、高い ϵ_r の材料系が用いられる。携帯電話子機の場合、殆ど、この材料系のフィルタが使用されている。

1-4 R_2O_3 -BaO-TiO₂(R=希土類)系誘電体の背景と歴史

当初、携帯電話用高周波デバイスに用いられる誘電体セラミックスは、高周波での Q 値が重要視され、誘電率 ϵ_r が低いMgTiO₃-CaTiO₃系($\epsilon_r=20$ 程度)や、Ba₂Ti₉O₂₀系($\epsilon_r=37$ 程度)や(Zr,Sn)TiO₄系($\epsilon_r=38$ 程度)の材料が主に用いられていた。しかし、携帯電話子機等では小型化の要求とともに、誘電率 ϵ_r の高いBaO- R_2O_3 -TiO₂(R=rare earth)系($\epsilon_r=90$ 程度)の材料が、主に用いられるようになった。この系の誘電体セラミックスの研究は1968年のBoltonの報告⁹⁾に始まる。彼はBaO- R_2O_3 -TiO₂(R=rare earth)三成分系、特にR=Ndの時、高い比誘電率をもつ化合物の存在を明らかにした。その後、工業的に、この系の材料は温度補償用コンデンサ材料として実用化されて、その後も、特に米国において積層コンデンサ用材料の特許が多く出願されている。国内においても、脇野・加藤が特許¹⁰⁾を出願している。しかし、その材料の結晶構造を初めとする物性的研究については、工業的に多く実用化されていたにもかかわらず殆ど行われていなかった。この系における系統的な研究の始まりはKolarらのBaO-Nd₂O₃-TiO₂三成分系のTiO₂に富んだ領域における高誘電率、低損失の化合物の研究にある。彼らはこの系において誘電特性の測定及び、単結晶を用いた結晶学データの解析を行った。その結果、優れた特性を持つ化合物の組成はBaO·Nd₂O₃·5TiO₂であると報告した^{11,12)}。日本を中心とするマイクロ波誘電体の研究分野においては、Kolarが最初に1:1:5であると報告してからBa_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄固溶体であると判明するまでの10年間以上、その組成は誤認されつづけてきた。一方、ロシアのRazgonら^{13,14)}、及びMudrolubovaら¹⁵⁾は、Kolarらと同時期に、その化合物の研究を行い、組成をBaO· R_2O_3 ·4TiO₂(R=Pr~Gd)として報告した。Genzらはこれらの化合物の格子定数と誘電特性を明らかにし¹⁶⁾、MatveevaらはBa_{3.75}Pr_{9.5}Ti₁₈O₅₄の組成の単結晶構造解析により、基本構造を明らかにした¹⁷⁾。また、Varfolomeevaらは、これまでの化合物から固溶体の存在を推測し⁶⁾、固溶体式Ba_{6-x}R_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄を導き出した。厳密には、Ohsatoらによって、初めてこの化合物はBa_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄固溶体として存在することが明らかにされた⁸⁾。図1-4-1にBa_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄(0≤x≤1)固溶体^{7,8)}の位置を示す。この固溶体はBaTiO₃とR₂Ti₃O₉の組成を結んだライン上に存在する。OhsatoらはBa_{3.87}Sm_{9.42}Ti₁₈O₅₄(x=0.71)固溶体の単結晶を作製し。回折写真により二倍の長周期の存在を明らかにし⁷⁾、また結晶構造の精密化を行った^{18,19,20)}。その後、OhsatoらはR=Smを用いて^{21,22)}、FukudaらはR=Pr²³⁾におけ

る、また、NegasらはSr、Pb、Bi等を置換させたとき²⁴⁾のマイクロ波誘電特性の組成依存性を報告した。

また、最近では、擬似タングステンブロンズ以外でも、基地局用共振器用材料として使用可能な高 Q 値を持つBaO-La₂O₃-TiO₂系材料が報告されている²⁵⁾。この材料は、図1-4-1に示すBaTiO₃とLa₄Ti₃O₁₂を結ぶライン上に存在するLa系のみが存在するホモロガス化合物である²⁶⁾。

1-5 本研究の目的と構成

本研究の目的は、 $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($R=\text{rare earth}$)系誘電体材料について結晶構造及びセラミックス微細構造組織とマイクロ波誘電体特性との関係を調べ、結晶学的な観点からマイクロ波誘電特性の発現機構を詳しく考察し、新規で高性能なマイクロ波誘電体材料の開発指針を得ることである。実用化されたマイクロ波誘電体中、最も高い90以上の誘電率持つ $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($R=\text{rare earth}$)系材料は誘電体フィルタ材料として非常に多く使用されているが、結晶構造におけるBiの固溶位置は十分に研究されていない。本研究では、各希土類系の擬似タングステンブロンズ構造におけるBiの固溶サイトについて考察を行う。また、 $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($R=\text{rare earth}$)系でLa系のみには BaTiO_3 と $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を結ぶライン上にホモロガス化合物が存在する。このホモロガス化合物については、そのマイクロ波誘電特性を調査した例が非常に少ない。本研究では、このホモロガス化合物の結晶構造、セラミックス微細構造組織とマイクロ波誘電体特性の関係について研究を行なう。

第一章では、社会におけるマイクロ波誘電体セラミックスの役割、原理及び $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($R=\text{rare earth}$)系誘電体材料の背景歴史について簡単に述べ、本研究の目的について述べた。

第二章では、全般的実験方法について述べる。

第三章では、特性が最良である $\text{Ba}_4\text{R}_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体 ($x=2/3$: $R=\text{La,Nd,Sm,Gd,Eu}$)に、Biを置換させた $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体を作製し、Bi置換量によるマイクロ波誘電特性変化のメカニズムを結晶構造及びセラミックスの微細構造組織の観点から考察を行う。

第四章では、 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 3元図の BaTiO_3 と $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を結ぶライン上に存在するホモロガス化合物について、マイクロ波誘電特性変化のメカニズムを結晶構造及びセラミックスの微細構造組織の観点から考察を行う。また、この化合物は基地局用共振器材料として有望であることより、温度特性を改善する目的でBa元素へ2価元素置換を行った場合、La元素へ3価元素置換を行った場合のマイクロ波誘電特性についても調査する。

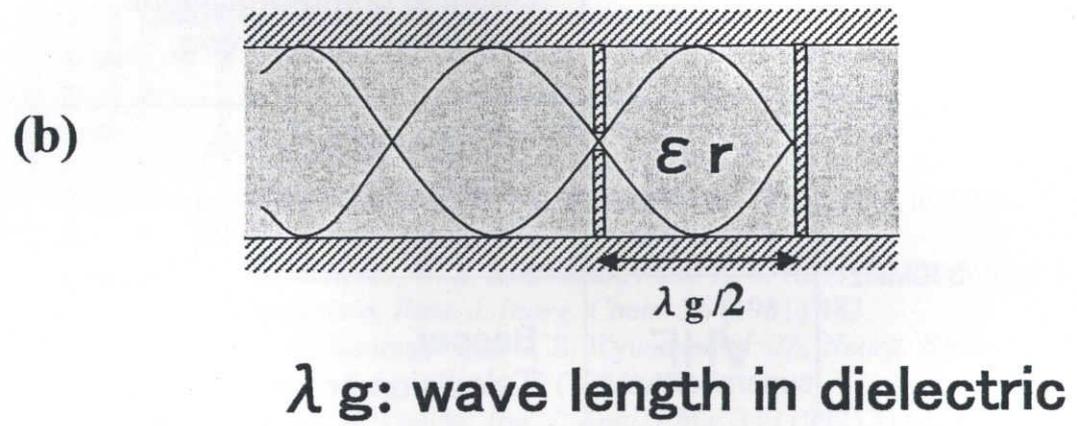
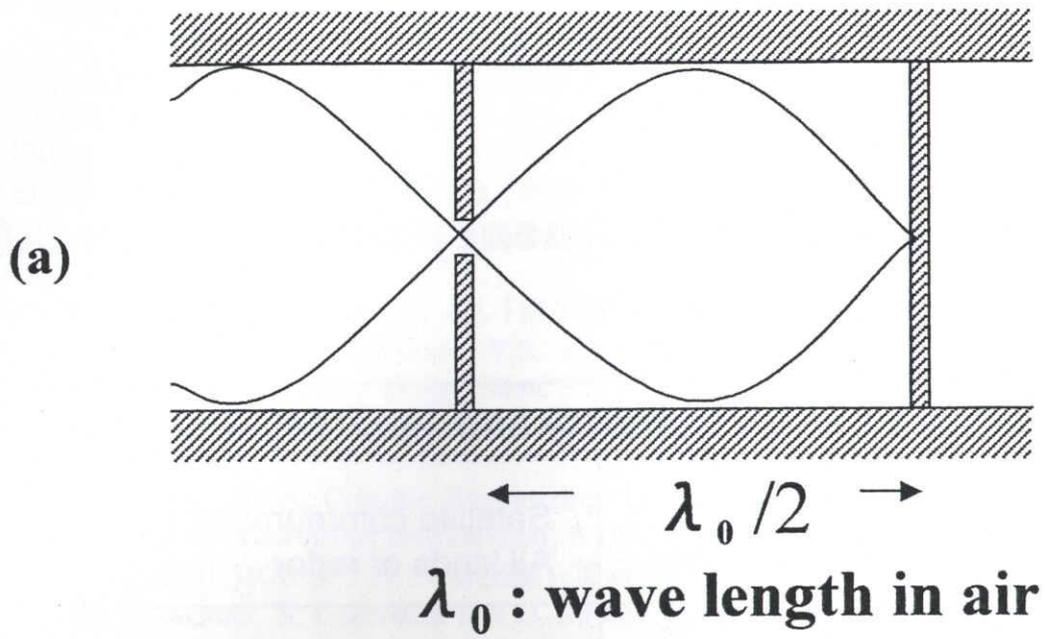
第五章は、本論文の総括である。

序論参考文献

- 1) R. C. Kell et al: *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 352.
- 2) H. M. O'Bryan et al: *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 450.
- 3) S. Kawashima et al: *J. Am. Ceram. Soc.* 66m (1983) 421.
- 4) 小西良弘: マイクロ波回路の基礎知識, (株)産報 (1967).
- 5) Y.Ishikawa,J.Hattori,M.Andoh, and T.Nishikawa:IEEE MTT-S Dig.,II -3,1,1617- 1620 (1992).
- 6) W.Cochran 著, 小林正一, 福地充 訳, 「格子振動」, 第7章, 丸善(1975)
- 7) M. B. Varfolomeev, A.S. Mironov, V.S. Kostomarov, L. A. Golubtova, and T. A. Zolotova: *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 33 (1988) 607.
- 8) H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki, T. Okuda, K. Sumiya, and S. Suzuki:*Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4323.
- 9) R. L. Bolton: Dr Thesis, Ceramic Engineering, University of Illinois, Urbana, I llinois (1968) (University Microfilms International, A Bell & Howell Information Company).
- 10) 特許昭 45-46501(1970年5月29日出願) 加藤義治, 村田製作所
- 11) D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberscek and D. Suvorov: *Ber. Dtsh. Keram. Ges.* 55, (1978) 346.
- 12) D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek: *J. Solid State Chem.*38 (1981) 158.
- 13) E.S. Razgon, A. M. Gens, M. B. Varfolomeev, S. S. Korovin and V. S. Kostomarov, : *Zh. Neorg. Khim.* 25, (1980) 1701. *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 25 (1980) 945.
- 14) E.S. Razgon, A. M. Gens, M. B. Varfolomeev, S. S. Korovin and V. S. Kostomarov, : *Zh. Neorg. Khim.* 25 (1980) 2298. *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 25, 1274 (1980).
- 15) L.P. Mudrolubova, B.A. Rotenberg, I.F. Kartenko et al. : *Inorganic materials* 17 [4] (1981) 683.
- 16) A.M. Gens, , M. B. Vafolomeev, V. S. Kostomarov and S. S. Korovin: *Zh. Neorg. Khim.* 26, 896-898 (1981). *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (1981) 482.
- 17) R.G. Matveeva, M. B. Varforomeev and L. S. Il'yuschenko: *Zh. Neorg. Khim.* 29, 31-34 (1984). *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 29 (1984) 17.
- 18) H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 3136.
- 19) H. Ohsato, T. Ohhashi and T. Okuda: *Ext. Abstr. AsCA '92 Conf., Singapore, November* 14U-50 (1992) 14U-50.
- 20) H. Ohsato, H. Kato, M. Mizuta and T. Okuda: *Ext. Abstr. AsCA '95 Conf., Thailand, November* (1995) 1P40.
- 21) H. Ohsato, T. Ohhashi, H. Kato, S. Nishigaki and T. Okuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 187.
- 22) H. Ohsato, M. Mizuta, T. Ikoma, Z. Onogi, S.Nishigaki and T. Okuda: *J. Ceram. Soci. Japan*, 106(2) (1998) 178.
- 23) K. Fukuda and R. Kitoh: *J. Mater. Res.* 10 (1995) 312.
- 24) T. Negas, P. K. Davis: *Ceramic Trans.* 53 (1995) 179.
- 25) T. Okawa, K. Kiuch, H. Okabe and H. Ohsato:*Jpn.J. Appl.Phys.* Vol.40(2001)5779-5782
- 26) V. A. Saltykova, O. V. Mel'nikova, N. V. Leonova, and N. F. Fedorov: *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 105.

Tab.1-1-1 The frequency & communication systems.

Frequency and Application		
30GHz	EHF mmwave	Satellite communications All kinds of radar
3GHz	SHF microwave	Satellite communications Satellite broadcasting
300MHz	UHF Urtrasuper shortwave	Portable telephones Mobile telephones Personal radio, PHS
30MHz	VHF supershortwave	Beeper Television broadcasting
3GHz	HF shortwave	Marine or air communication Shortwave broadcasting
300KHz	MF medium wave	Marine communication Medium wave broadcasting(AM)



$$\lambda_g = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad \text{--- (1)}$$

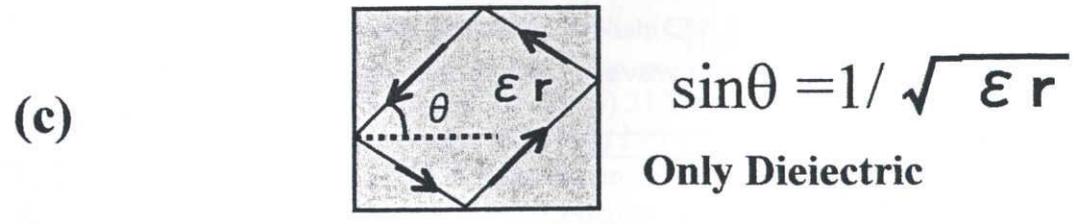


Fig.1-2-1 Microwave dielectric resonator

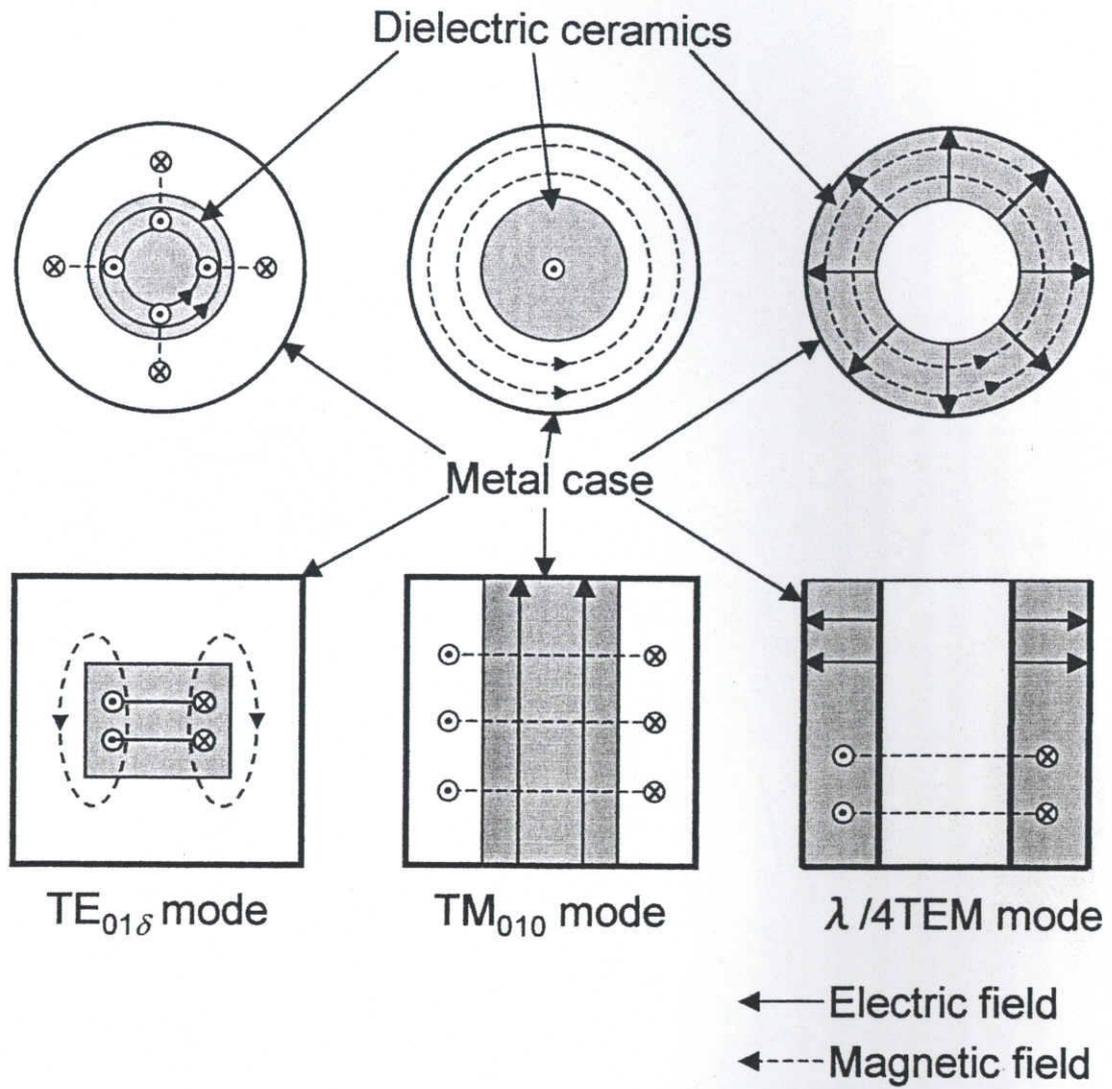
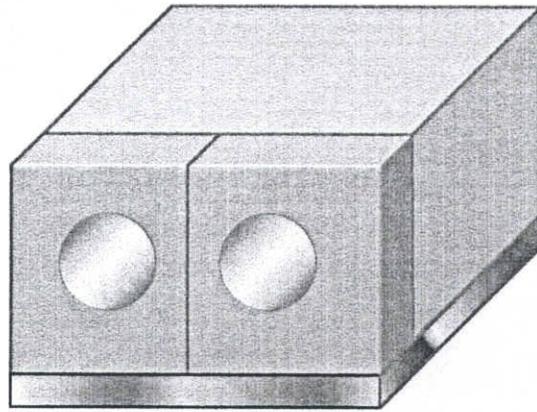
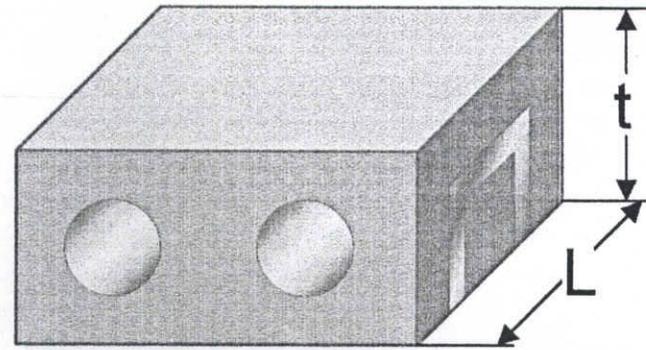


Fig.1-2-2 Various modes of dielectric resonator



(a)



(b)

Fig.1-2-3 Coaxial type and block type filters

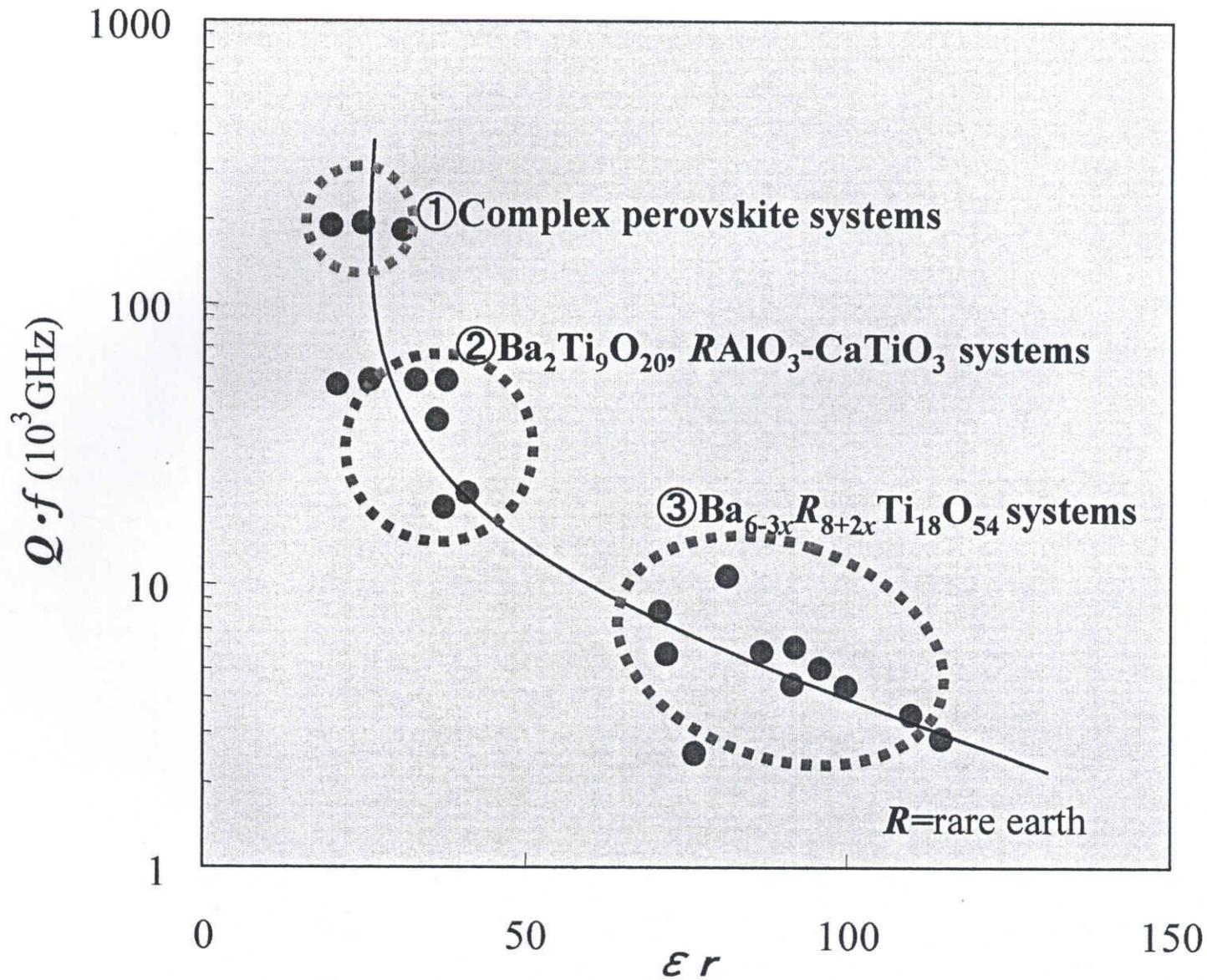


Fig.1-3-1 ϵr and $Q \cdot f$ for the material with low temperature coefficient (τf)

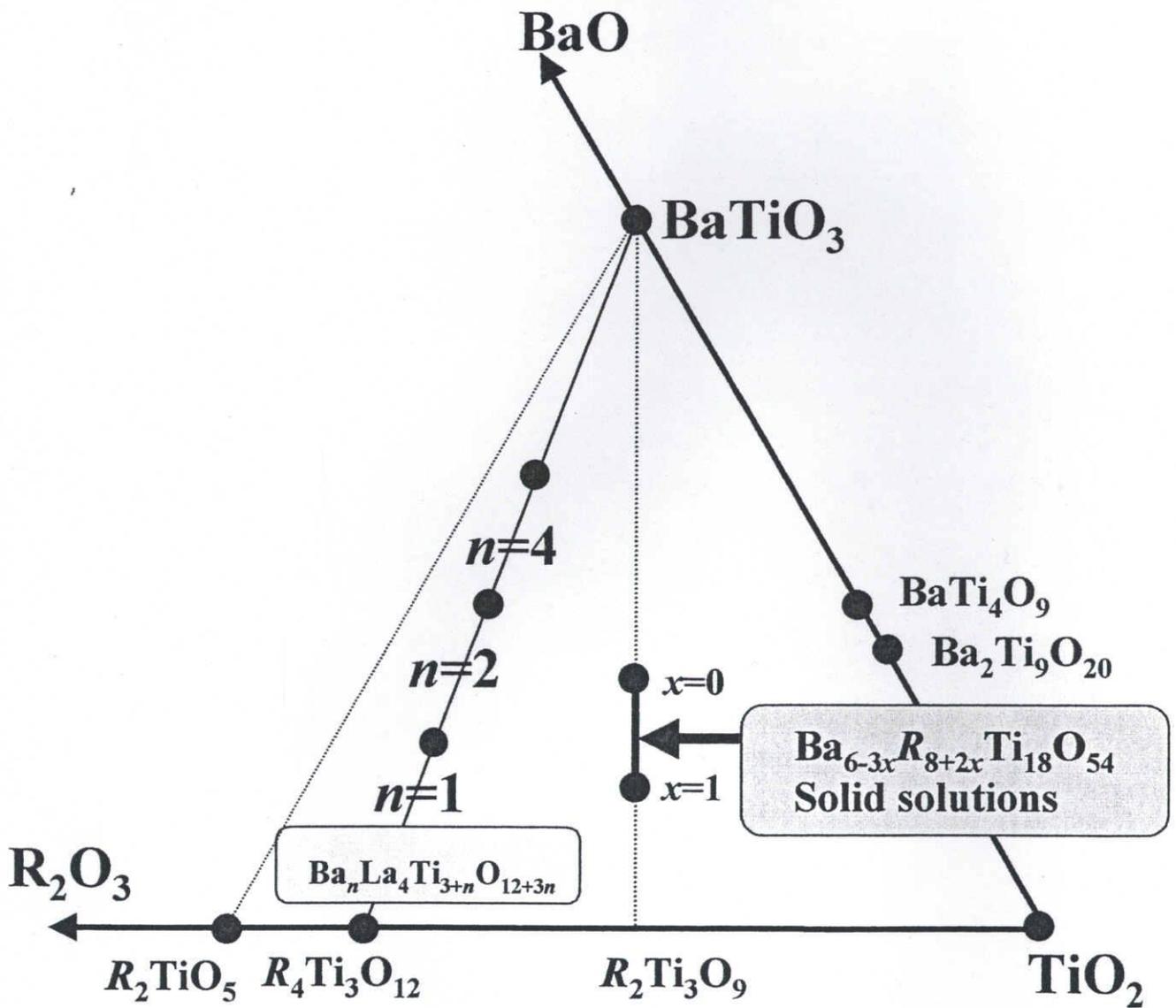


Fig.1-4-1 BaO-R₂O₃-TiO₂ (R=rare earth) ternary systems

第二章 実験方法

本研究における基本的実験方法を項目別に以下に説明する。

2-1 試料の作成方法

a) 秤量・調合

本実験で使用した原料を以下に示す。

- ・ BaCO₃ (純度99.87%) 堺化学工業(株)
- ・ TiO₂ (純度99.98%) 東邦チタニウム(株)
- ・ R₂O₃ (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd) (純度99.9%) レアメタリック(株)

これらの試料を目的の組成比に従い秤量を行い、それらの粉末を樹脂製ボールミル中でジルコニアボールを玉石としてイオン交換水中で6時間湿式混合を行う。

b) 仮焼・造粒

混合を行った試料を乾燥後、白金坩堝あるいはアルミナ坩堝に入れ電気炉内にて空气中1000~1200°Cで2時間の仮焼を行う。仮焼後、混合時と同様のボールミルで2時間湿式粉碎を行い、粉末乾燥後、アルミナ乳鉢中で、バインダーとして3wt%のPVA(ポリビニルアルコール)水溶液を添加し、300 μ mのメッシュにかけ造粒を行う。

c) 成形・焼成

造粒した粉末を直径12mmの金型を用い1ton/cm²で1分間の一軸加圧成形により高さ約6~9mmの円柱状のペレットを作製する。その後、脱脂のために500°Cまでは2°C/minで昇温させ、その後は5°C/minで昇温・降温させた、各試料に適した焼成温度にて2時間保持し、その後降温した。

d) 研磨

平行導体板誘電体共振器法(Hakki and Coleman法)^{1~4)}によるマイクロ波誘電特性測定用の試料は、直径dと高さhの比が2:1であり、両面が平坦かつ平行である必要がある。そのため焼成後の試料を自動精密切断・研磨装置(丸本ストルアス株式会社、Accutom-50)にて荒削りを行い、その後、1500番の耐水ペーパーにて仕上げ研磨を行った。また、歪みを取るため研磨後、800~1200°Cで2時間、熱処理を行った。

2-2 X線回折

a) a) 試料の準備

粉末X線回折において試料の粒径が大きいと回折に寄与する結晶の数が減少し、回折強度の再現性が悪くなる。そのため測定に用いる試料は、メノウ乳鉢にて粒径が $20\mu\text{m}$ 以下(試料を指でこすり合わせた時にざらざらを感じない程度)まで粉碎を行う。

b) 粉末 X 線回折測定

回折強度データの収集には、粉末X線回折装置(理学電気株式会社、Geigerflex RAD-B system)を用いた。

c) 格子定数の精密化

内部標準試料としてSiを混合し、回折強度データの収集を行った。粉末X線回折により得られたデータを用いて格子定数の精密化をWPPD法⁵⁾(Whole-Powder-Pattern-Deconvolution Method)によって行った。WPPD法は回折線プロファイルの位置、面積、形を定めることにより個々の回折線を一義的に定義することができる。そこで理論粉末図形(モデル)を作り、非線形最小二乗法を用いて、観測した粉末回折図形にフィッティングすることで各種モデルパラメータの最適化を行う。最適化においては重みをつけた観測値と計算値との残差の二乗和である Δ を最小化する。

本研究においては、WPPD法のためのプログラムであるWPPFver3.00を用いた。解析角度範囲は、高角度領域では回折線の重なりが多く個々の反射に分解することが難しいため、解析角度範囲は $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ で行った。

2-3 SEMによる観察

微構造の観察には走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いた。試料の破断面、及び研磨面を二次電子像、反射電子像の観察により試料の形状、二次相の有無を確認した。研磨試料は、自動精密研磨装置(丸本ストルアス株式会社、RotPol-11)を用い、最終的には $1\mu\text{m}$ の砥粒にて鏡面研磨を行った。その後、自動精密切断・研磨装置(丸本ストルアス株式会社、Accutom-50)にてSEM観察に適当な大きさに切り出した。本研究では、FE-SEM(日本電子製、JSM-6340F)及び、低真空モード

SEM (日立製、S-3500N)にて観察を行った。低真空モードの利点として試料の前処理の必要が少ない点が挙げられる。従来のSEMでは、 10^{-4} Paレベルの高真空に試料を置き、電子ビームを当てるため、試料に導電性を持たせる必要があった。そのため、セラミックスのような絶縁体を観察する場合、試料表面に金蒸着を施す等の前処理を行い、チャージアップを防ぐ必要があった。低真空モードでは、試料室のみを低真空にすることによって、金蒸着することなく、ありのままの試料表面を観察することができる。

次に二次電子像と反射電子像について述べる。電子ビームを試料に当てると二次電子や反射電子、特性X線などが発生する。二次電子像は、この発生した二次電子を検出器により検出し、電気信号に変化し画像にするというものである。また、反射電子像は、電子線の走査によって発生する反射電子を2方向から検出し、その量的変化を電気信号に変換し画像にするものである。この反射電子により組成像(COMPO)と凸凹像(TOPPO)とが観察できる。COMPO像では、試料表面に二相以上が共存する場合、原子番号の大きい重い原子が明るく観察される。本研究では、COMPO像により二次相析出の有無を確認した。

2-4 組成分析

研磨試料の組成分析には、WDX(Wavelength Dispersive X-ray analysis、波長分散型X線分析：EPMA,日本電子株式会社製,JXA-8900R)及び、EDX(Energy Dispersive X-ray analysis,エネルギー分散型X線分析：EMAX,堀場製作所,EX-400)を用いた。

EDXは、試料から発生した種々のX線をまとめて検出し、あとで波高分析器にて区別を行うのに対し、WDXは回折格子を用いて目的とするX線を選んでからX線を検出する。その波長から元素の種類を、強度から元素の含有量を知ることができる。EDXは分析時間が速く、WDXは分解能が高い。

2-5 マイクロ波誘電特性の測定

a) 測定装置

表2-5-1に示す装置を用い、Hakki and Coleman法¹⁻⁴⁾によりマイクロ波誘電特性の評価を行った。測定システムの概略図を図2-5-1に示す。周波数挿引発信器(Synthesized

sweeper)は共振器を励振させるための高安定信号源であり、この装置からRF信号が発生する。RF信号は方向性結合器(Directional bridge)で完全に二分割され。一方は基準信号としてネットワークアナライザへ、他方はテスト信号として誘電体試料をセットした測定治具に到達する。誘電体試料を透過した信号は検波器(Detector)にて検知されネットワークアナライザのディスプレイに先の基準信号との振幅比として縦軸に透過減衰量、横軸に周波数のかたちで表示される。恒温槽は、 τ_f の測定において測定治具、試料を中心に温度条件を測定する際に用いる。

b) 導体板の鏡面研磨

導体板表面の凹凸や酸化膜の生成は、マイクロ波誘電特性評価の正確な測定に悪影響を及ぼす。そのため導体板表面を随時、研磨する必要がある。この導体板の研磨方法を以下に示す。

最初に導体板をアセトン中で超音波洗浄し、表面の埃を取り除く。研磨剤(ダイヤモンドペースト;1 μ m)とラッピングオイルを用いて平行なガラス板に接着させたバフに均一に塗布した後、導体板が偏研磨しないように均等に力を加え、鏡面になるまで研磨を行なう。最後に、再びアセトン中で超音波洗浄を行い、研磨剤、オイルを取り除く。研磨することにより、導体板表面の比導電率は変化しているため、研磨終了後、導体板の比導電率の測定を行う。

c) 導体板の比導電率の計算

誘電損($\tan\delta$)は、装置全体の損失(A/Q_u)から導体板による誘電体の損失分を除くことで計算できる。マイクロ波誘電体のような低損失材料では、導体の損失は BR_s と同程度の大きさとなるので、以下のような式ができる。

$$\tan\delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad \text{Eq.2-5-1}$$

式2-5-1において、 R_s は導体板の表面抵抗である。 $\tan\delta$ を求めるには、正確な R_s を知ることが重要である。しかし R_s はマイクロ波の周波数に依存するため、導体板材料の電気的特性を評価する値としては適切でない。そのため R_s の代わりに材料の比導電率 σ が用いられる。 R_s と σ は以下の式で結び付けられる。

$$R_s = 0.825 \times 10^{-2} \times \sqrt{\frac{f_0}{\sigma_r}} \quad \text{Eq.2-5-2}$$

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad \text{Eq.2-5-3}$$

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r} \quad \text{Eq.2-5-4}$$

$$B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_s} \right)^3 + \frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon_r l} \quad \text{Eq.2-5-5}$$

$$W = \frac{J_1^2(u)}{K_1^2(v)} \cdot \frac{K_0(v)K_2(v) - K_1^2(v)}{J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u)} \quad \text{Eq.2-5-6}$$

$J_n(u)$ は第一種ベッセル関数、 $K_n(v)$ は第二種ベッセル関数である。

σ_r は導体板の導電率 σ を国際標準軟銅の導電率 $\sigma_0=5.8 \times 10^7 \text{S/m}$ で割ることにより得られる。従って、 $\tan\delta$ の計算には、導体板の σ の測定が必要である。

導体板の比導電率を測定するには、2個の誘電体円柱試料を用意する。導体板の比導電率測定用標準誘電体試料を図2-5-2に示す。これらの試料は、同一誘電体ロッドから切り出したもので、直径は等しく、一方の高さが他方の高さの整数倍(l 倍)のものである。本研究では、 $(\text{Zn,Sn})\text{TiO}_4$ (村田製作所製)、 $l=3$ を標準試料として用いた。

高さの短い試料を用いて、 TE_{011} モードの共振周波数 f_0 と無負荷 $Q(Q_{ul})$ を測定し、高さが3倍の試料を用いて、 TE_{013} モードの共振周波数と $Q(Q_{ul})$ の値を測定する。二つの試料が同じ $\tan\delta$ を持っていると仮定すると式2-5-1より

$$\sigma_r = \frac{\pi f_0 \mu_0}{R_s^2 \sigma_0} \quad \text{Eq.2-5-7}$$

ただし

$$R_s = 30\pi^2 \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_0} \right)^3 \frac{\varepsilon_r + W}{1+W} \frac{l}{l-1} \left(\frac{1}{Q_{ul1}} - \frac{l}{Q_{ul3}} \right) \quad \text{Eq.2-5-8}$$

となり、導体板の $R_s(\sigma_r)$ が決定される。

マイクロ波領域における金属への電磁波の侵入深さはサブミクロン程度であるため、材料の凸凹や酸化膜の形成など影響を受け、 R_s から評価される導電率は、一般に直流で測定するものとは異なる値を持つと考えられる。従って、比導電率の決定は、測定しようとする周波数領域でその都度、測定する必要がある。

d) 共振特性測定のための校正

高安定信号源、及びネットワークアナライザを使用する約1時間前にウォームアップする。その後、周波数を測定範囲内に設定し、テストポートに、基準同軸ラインを接続して、その透過特性を測定する。この基準同軸ラインは、共振器の両側から接続する同軸振幅線2本分の挿入損失と同じ特性のものを用いる。基準同軸線を接続した場合の透過特性を基準値(0dB)とする。

e) 共振器の周波数 f_0 、挿入損失、電力半値幅の測定

図2-5-1の概略図のように試料をセットし、共振器のTE₀₁₁の共振ピークを検出する。共振ピークの図を図2-5-3に示す。共振周波数 f_0 は、挿入損失が最小であり、導体板を少し浮かせた際に、左側へピークがシフトする点の周波数である。

挿入損失(Insertion Loss)は、ベースライン(0dB)とピーク頂点(共振周波数)の損失差である。測定では、 $-30 \pm 0.5\text{dB}$ となるよう励振線と試料の距離を調節する。

電力半値幅は、共振周波数での挿入損失から、3dB下がった点の周波数 f_1 、 f_2 の周波数の差として求められる。

f) 共振周波数の温度係数の測定

TE₀₁₁モード共振器において、僅かな温度変化 ΔT によって、比誘電率 ϵ_r 、直径 d 、高さ h 、共振周波数 f_0 の変化が引き起こされる。それらの間には式2-5-9の関係が成立する。

$$\tau_\epsilon = -2 \left(1 + \frac{W}{\epsilon_r} \right) (\tau_f + \alpha) \quad \text{Eq.2-5-9}$$

τ_ϵ : ϵ_r の温度係数, τ_f : f_0 の温度係数, α : 線膨張係数

熱膨張係数 α は、セラミックス誘電体では等方的であると仮定できる。比誘電率の高い材料で、寸法比が (d/h) が2の場合には電界エネルギーのほとんどの部分は誘電体内に集中する。このとき W/ϵ_r の値は約0.01程度の小さな値となるので式2-5-9は、次式のように近似することができる。

$$\tau_f = -\frac{1}{2} \tau_\epsilon - \alpha \quad \text{Eq.2-5-10}$$

この方程式は f_0 の温度係数が ϵ_r の温度係数と誘電体材料の α によって決まることを示しているが、 α の精度はあまり高くないため、材料評価には τ_ϵ よりも直接高い測定精

度を有する τ_f が用いられる場合が多い。

一般には τ_f は次式によって定義される。

$$\tau_f = \frac{1}{f_{ref}} \cdot \frac{f - f_{ref}}{T - T_{ref}} \times 10^6 \quad \text{Eq.2-5-11}$$

T_{ref} : 基準温度 f_{ref} : 基準温度における共振周波数 T : 測定温度 f : 測定温度における共振周波数

本研究では、 $T_{ref}=20.0^\circ\text{C}$ 、 $T=80.0^\circ\text{C}$ とした。

g) 比誘電率 ϵ_r 、 $\tan\delta(=1/Q)$ の計算

まず共振周波数 f_0 、試料直径 d 、高さ h を用い、式2-5-12より ϵ_r の値を算出することができる。

$$\epsilon_r = \left(\frac{\lambda_0}{\pi d} \right)^2 (u^2 + v^2) + 1 \quad \text{Eq.2-5-12}$$

ここで、 v^2 及び λ_0 は次式で与えられる。

$$v^2 = \left(\frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_s} \right)^2 - 1 \right] \quad \text{Eq.2-5-13}$$

$$\lambda_0 = \frac{c}{f_0} \quad \text{Eq.2-5-14}$$

$$\lambda_g = \frac{2h}{l} \quad (l=1,2,\dots) \quad \text{Eq.2-5-15}$$

$$u \frac{J_0(u)}{J_1(u)} = -v \frac{K_0(v)}{K_1(v)} \quad \text{Eq.2-5-16}$$

上式において c は真空中での光の速度($c=2.9979 \times 10^8 \text{m/sec}$)、 λ_0 共振波長、 λ_g は誘電体伝送線路の伝播波長である。 $J_n(u)$ は第一種ベッセル関数、 $K_n(v)$ は第二種ベッセル関数である。

次に $\tan\delta$ は、前項で計算した導体板の抵抗率 R_s を用いて式2-5-1より求められる。ただし、特性の比較には $\tan\delta$ の逆数 Q に共振周波数 f_0 を乗じた $Q \cdot f_0$ が目安となる。これはマイクロ波誘電体の損失は、使用周波数に比例するため、 $Q \times f = \text{constant}$ となる関係があるためである。

実験方法参考文献

- 1) B. W. Hakki and P. D. Coleman: IRE Trans. Microwave Theory Tech. vol. MTT-8. (1960) 402.
- 2) S. B. Cohn and K. C. Kelly: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. vol. MTT-14. (1966) 406.
- 3) W. E. Courtney: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. vol. MTT-18. (1970) 476.
- 4) Y. Kobayashi and M. Katoh: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. vol. MTT-33. (1985) 586.
- 5) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 440.

Table.2-5-1 Measurement systems of microwave dielectric properties.

Synthesized sweeper	hp8341B / HEWLETT PACKARD
Scalar network analyzer	hp8757C / HEWLETT PACKARD
Directional bridge	hp85027B / HEWLETT PACKARD
Detector	hp85025A / HEWLETT PACKARD
Constant temperature bath	PL-1G / TABAI

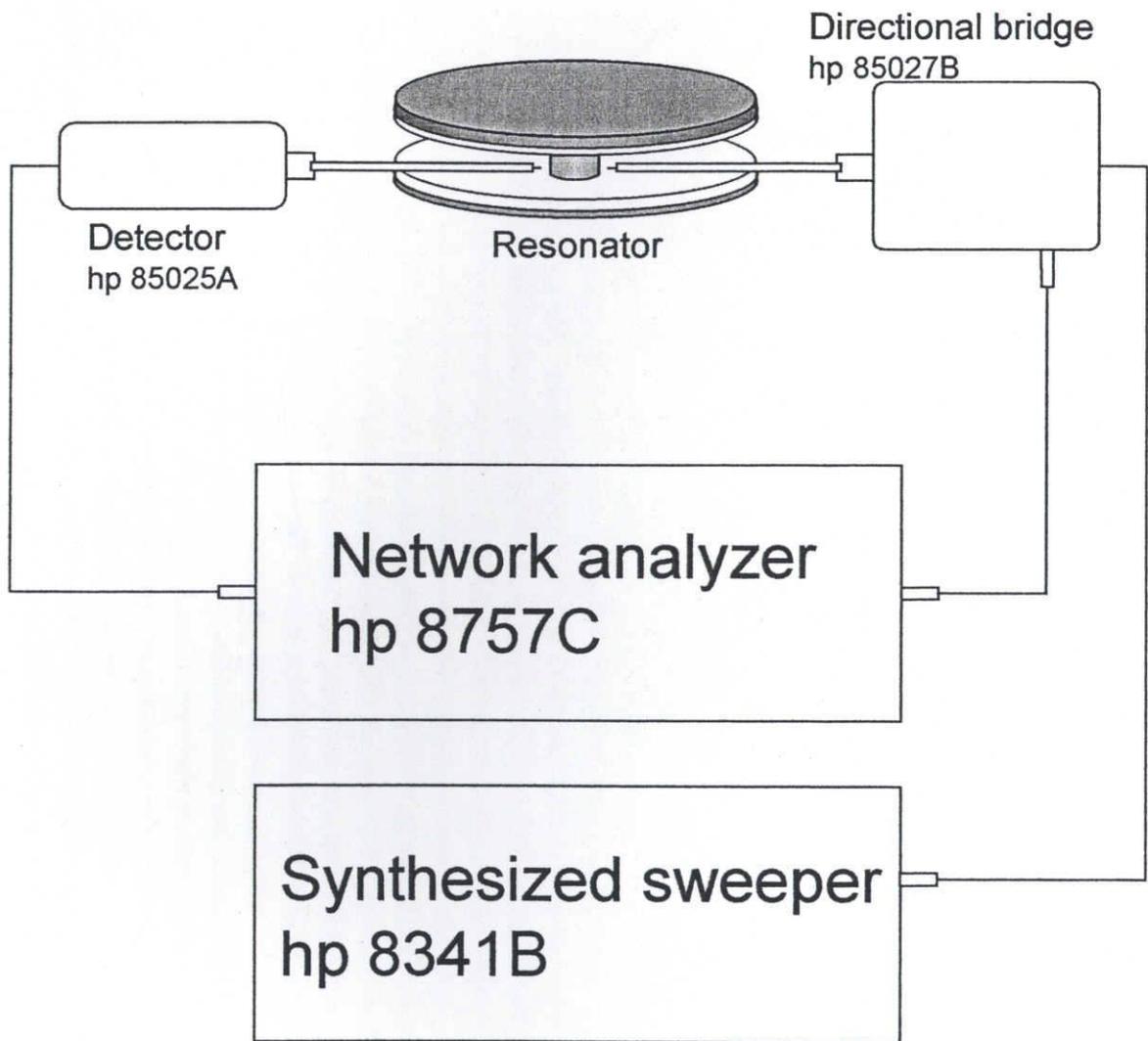


Fig.2-5-1 Measurement systems of microwave dielectric materials.

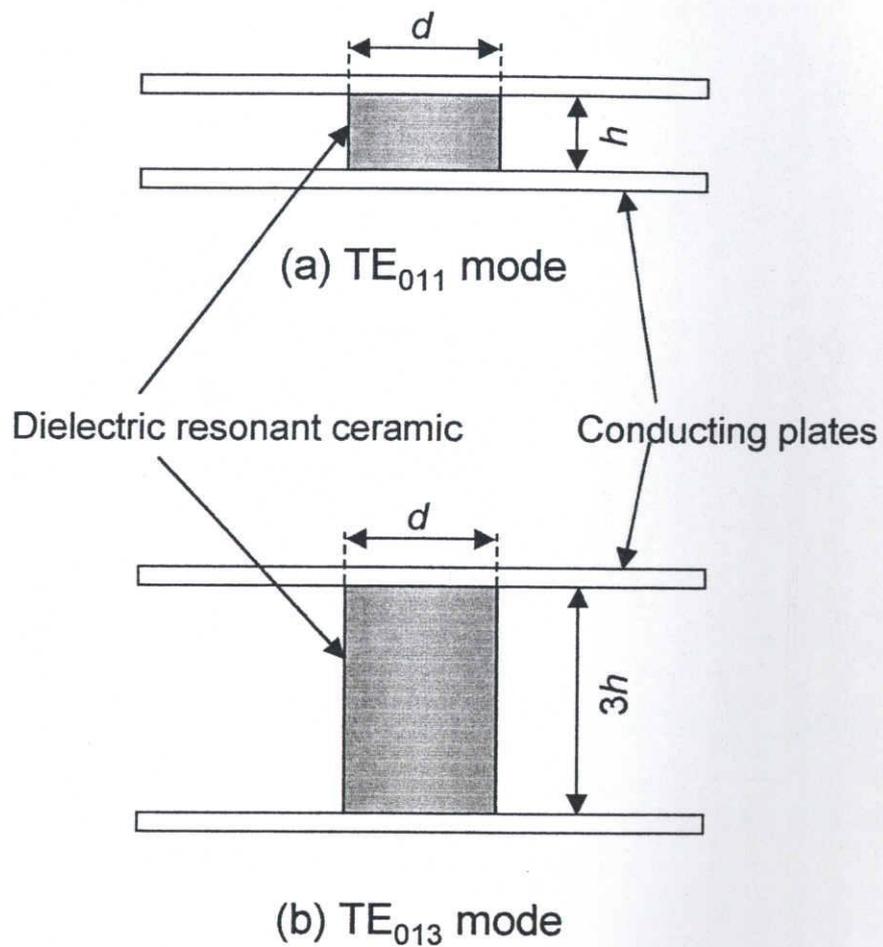


Fig.2-5-2 The standard samples for measurement of conductivity.

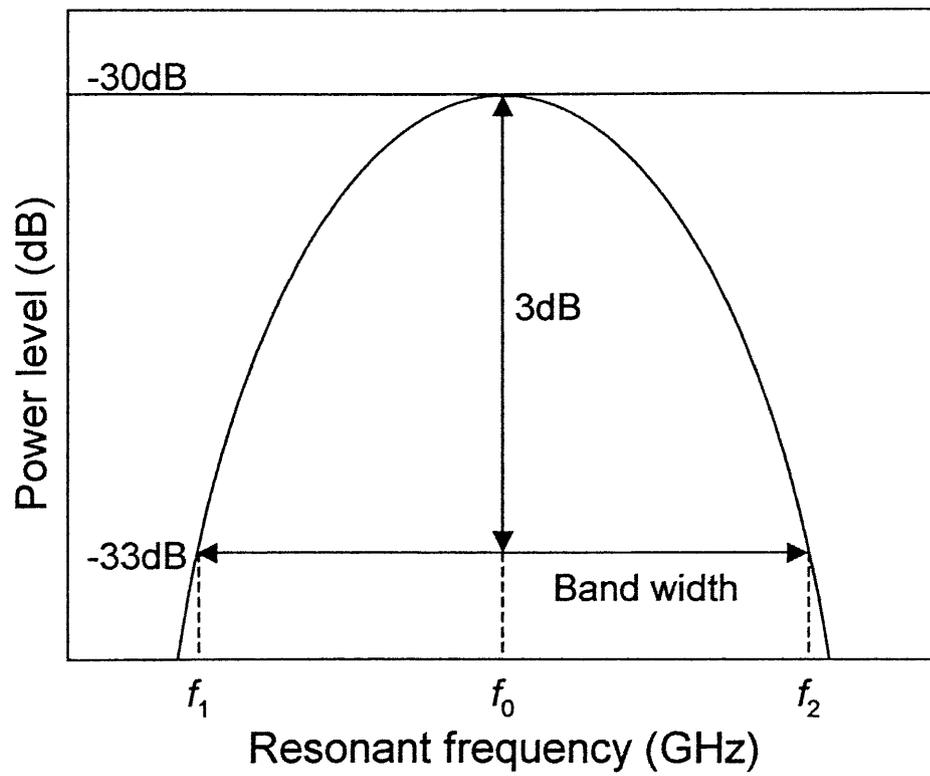


Fig.2-5-3 The peek of resonance

第三章 Bi 置換擬似タングステンブロンズ型化合物の マイクロ波誘電特性

3-1 まえがき

携帯電話の送受信デバイスに多く用いられているマイクロ波誘電体のうち擬似タングステンブロンズ型構造を持つBaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃系材料は、誘電体フィルタに最も多く使用されている。しかし、この材料の主成分であるBa_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄固溶体は高い誘電率を持つが、焼成温度が1460°Cと高い。また、その共振周波数の温度特性は $\tau = +62\text{ppm}/^\circ\text{C}$ と悪いため、そのままでは誘電体フィルタ用材料として使えない。Biを加えることにより共振周波数の温度特性を改善でき、誘電率も高くなる。また、焼結温度を100~150°C程度低くできる。しかし、Biの詳細な役割は明らかになっていない。

本研究では、最もマイクロ波誘電特性がよい $x=2/3$ 組成Ba₄Nd_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄固溶体にBiを添加した場合のBiの固溶サイトについて考察を行った。また、上記固溶体式中のNdを、一般的な希土類R (R=La, Sm, Eu and Gd) としたBa_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄固溶体にBiが添加された場合についても、そのマイクロ波誘電特性とセラミックス微細構造組織及び結晶学的特性との関係を調査した。

3-2 基礎事項

3-2-1 イオン半径について

Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄固溶体の希土類元素(R)イオンは、前節に示したように、マイクロ波誘電特性に大きな影響を与える。その影響を考える上で各元素のイオン半径の関係は重要なポイントとなる。イオン半径の違いにより結晶構造がわずかに変化し誘電特性に影響をもたらすものと考えられる。

希土類元素イオンのイオン半径は、ランタニド収縮するため、原子番号が大きくなるに従い小さくなる。そのため、今回、本研究で用いた希土類元素イオン半径には次の関係が成り立つ。



また、その他の元素、Ba, Biも含めた場合は、次の関係が成り立つ。



表3-2-1-1に本研究で用いた希土類元素および、Ba、Biのイオン半径を示す。イオン半径は、配位数によって異なる。擬似タングステンブロンズ型構造においては、A1サイトでは8もしくは9配位、A2サイトは10~12配位をとるため、この4つのそれぞれの配位数について示した¹⁾。なお、ここでの値はShannonの値²⁾を用いた。また、記述されていない値については、外挿法により算出した値を記し、フィッティングには式3-2-1-1を用いた。

$$r = M_0 + M_1 \times \ln(c) \quad \text{Eq.3-2-1-1}$$

r : イオン半径 M_0, M_1 : 定数 c : 配位数

3-2-2 擬似タングステンブロンズ型結晶構造

$\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体は、正方晶タングステンブロンズ型構造³⁾に似た、擬似タングステンブロンズ型構造をとる(図3-2-2-1)。図中の黒い四角形は TiO_6 酸素八面体を表す。この TiO_6 八面体の頂点三次元共有により、骨格が形成されている。 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体は、 $\text{Ba}_6\text{R}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ を端成分として式3-2-2-1に従い 3Ba^{2+} を 2R^{3+} で置換して得られたものである。



ここで、Vは空席である。BaからRへの置換に伴いサイトの一部に空席が生成する。Takahashiらが報告した $\text{BaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ の組成⁴⁻⁵⁾は、この固溶体式上の $x=0.5$ にあたり、Matveevaらによって報告された $\text{Ba}_{3.75}\text{Pr}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ⁶⁾は、 $x=0.75$ の組成にあたる。

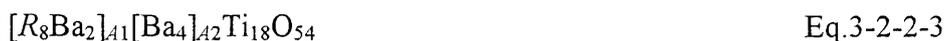
この擬似タングステンブロンズ型構造には大型陽イオン(Ba、Rイオン)が固溶する3つの席A1、A2、Cサイトが存在する。それぞれのサイトは、 c 軸方向にトンネルを形成し、それぞれ菱形カラム、五角形カラム、三角形カラムと呼ばれる。A1サイトは4個のペロブスカイト単位格子が”田の字型”に配列した 2×2 ペロブスカイトブロック中に、A2サイトとCサイトは、それぞれ 2×2 ペロブスカイトブロック間に存在する。これらのサイトは、それぞれ基本格子中に10、4、4個存在する。その他に TiO_6 八面体中に存在するBサイトがある。また、図3-2-2-1に示すように TiO_6 八面体は2回らせん軸により c 軸方向の周りで交互に傾斜(tilt)しているため、 c 軸方向に基本格子の2倍の周期を持つ長周期構造をとる⁷⁾。この $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体における基本格子、及び長周

期構造の結晶学データを表3-2-2-1に示す。

これまでのOhsatoらによる結晶構造解析の結果⁸⁻⁹⁾から陽イオンの固溶サイトには選択性があることが明らかとなった¹⁰⁾。各サイトの大きさには $A2 > A1 > C$ の関係が成り立つ。また $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 固溶体に含まれる陽イオンのイオン半径の関係は $Ba > R$ である。最もイオン半径が大きいBaイオンは、最も大きいサイトであるA2サイトへ、希土類元素イオンはA1サイトへ優先的に固溶する。通常、Cサイトは空席である。Ti以外の陽イオンは、ペロブスカイトブロックのA1サイトか、五角形カラムのA2サイトを占有する。陽イオンの占めるサイトを区別するため、組成式 $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ の代わりに構造式を導出する。タングステンブロンズ型類似構造の基本格子中にはA1サイトが10個、A2サイトが4個あるため、基本的な構造式は式3-2-2-2で表すことができる。



$Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ の固溶体式で、陽イオンが基本格子中のすべての席を占めた場合を考えると、Baイオン6個とRイオン8個がある場合で、4個のBaイオンが大きなA2サイトを占め、残り2個のBaイオンと8個のRイオンが小さなA2サイトを占める。この状態を $x=0$ とし、構造式は次式のようにになる。



式3-2-2-1のBaイオンからRイオンへの置換様式に従い、 $0 \leq x \leq 2/3$ の範囲での構造式は次式で表される。

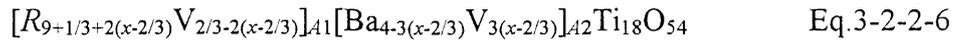


A1サイトのBaイオンが全てRイオンに置換された組成は $x=2/3$ である。この組成において、R、BaイオンはそれぞれA1、A2サイトに棲み分けて固溶し、次式で表される。



さらに置換を続け、 $2/3 \leq x \leq 1$ の範囲では、構造式は次式で表され、Rイオンは、A1サ

イトを優先的に占有し、A2サイトには空席ができる。



これらより、組成 x の違いによるBaイオンと希土類元素イオンのA1、A2サイトへの優先的な占有サイトは以下のようなになる。

$0 \leq x < 2/3$ のとき A1サイト・・・R + Ba + V A2サイト・・・Ba

$x = 2/3$ のとき A1サイト・・・R + V A2サイト・・・Ba

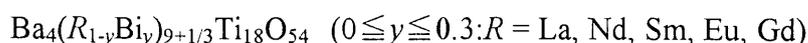
$2/3 < x \leq 1$ のとき A1サイト・・・R + V A2サイト・・・Ba + V

3-3 実験方法

<出発原料>

・ BaCO ₃	(純度99.87%)	堺化学工業(株)
・ TiO ₂	(純度99.98%)	東邦チタニウム(株)
・ R ₂ O ₃ (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd)	(純度99.9%)	レアメタリック(株)
・ Bi ₂ O ₃	(純度99.9%)	新日本金属化学(株)

<配合組成>



<仮焼粉作成>

両端成分Ba₄R_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄ (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd)とBa₄Bi_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄を秤量し、ジルコニアボールを用いて湿式混合を行い、それぞれ1100℃と700℃で2時間仮焼を行った。

<混合・バインダー混合・造粒>

端成分の仮焼粉末を固溶体式Ba₄(R_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄(0 ≤ y ≤ 0.3)になるように調合し混合し、乾燥した後、バインダーとして3wt%のPVA(ポリビニルアルコール)を添加し、300μmのメッシュを通して造粒した。

<プレス成形>

造粒した粉末を直径12mmの金型を用い1ton/cm²で1分間の一軸加圧成形により円柱状のペレットを作製した。

<焼成>

焼成用のアルミナ坩堝は、試料からのBiの蒸発を防ぐために、予めBi₂O₃粉末を水で溶した溶液を塗布し乾燥後1000℃で前処理を行なった。試料はPtシートの上に置き、このアルミナ坩堝中で所定温度(1200~1420℃)で2時間の焼成を行った。

<X線分析>

試料を粉末X線回折用に粒径が20μm以下になるまでメノウ乳鉢で粉碎した。また、

格子定数精密化用の試料については、内部標準試料としてSi(99.99%)を約20wt%添加した。回折強度データの収集には、粉末X線回折装置(理学電気株式会社、Geigerflex RAD-B system)を用いた。

<SEM観察>

微細構造組織の観察には、FE-SEM(日本電子製、JSM-6340F)及び、低真空モードSEM(日立製、S-3500N)を用いた。試料の破断面及び研磨面の二次電子像・反射電子像を観察して結晶粒の形状や二次相の有無を確認した。試料は鏡面に研磨した。研磨試料の組成分析は、波長分散型X線分析(WDX)及び、エネルギー分散型X線分析装置(EDX:EMAX堀場製作所EX-400)を用いた。析出した二次相結晶粒の分析は観察中最も大きく分析可能と思われる結晶粒を選び分析を行った。

<マイクロ波誘電特性の評価>

平行導体板誘電体共振器法(Hakki and Coleman 法)を用いた。試料は、直径 d と高さ h の比が 2:1 で両面が平坦かつ平行であるように加工した。装置はネットワークアナライザ (HP8757,HP8341) を用いた。

3-4 結果と考察

3-4-1 擬似タングステンブロンズの Bi 置換サイト・微細構造

i) Nd 系の Bi 置換

最良特性である $x=2/3$ の固溶体に Bi 置換した $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($0 \leq y \leq 0.3$) 組成焼結体の粉末 X 線回折パターンを図 3-4-1-1 に示す。X 線回折は、後に格子定数精密化のため内部標準試料として Si を混合した試料を用いたため、 $2\theta=28^\circ$ 付近に Si のピークが存在する。X 線回折パターンからは全ての試料において擬似タングステンブロンズ型化合物による回折ピークのみで、二次相によるものは確認されなかった。

WPPD 法により精密化した格子定数の変化を図 3-4-1-2 に示す。 a 軸、 c 軸の格子定数は、増加しているものの、 $y=0.05$ の組成で屈曲点を持った。また、 b 軸では $y=0.05$ まで減少した後、増加に転じた。

表 3-2-1-1 のイオン半径の関係より、Bi イオンは Ba よりも Nd にイオン半径が近い。そのため当初、Bi イオンは Nd イオンが占有する A1 サイト (8~9 配位) に固溶するものと推測し、つぎの構造式をたてた。



ここで、 $K=9+1/3$ である。

この 3 種のイオンのイオン半径には $\text{Ba} > \text{Bi} > \text{Nd}$ の関係が成り立つ。このため、Nd イオンがより大きな Bi イオンに置換されるのであれば、格子定数は単調に増加するはずである。しかし、 b 軸の格子定数は、 $0 < y \leq 0.05$ の領域で減少している。この領域では、構造式の推測を考え直さなければならない。この領域では、Bi イオンの置換サイトは Ba が占有している A2 サイトへ置換していると推測できる。なぜなら、Bi イオンのイオン半径が、Ba イオンのイオン半径よりも小さいことから格子定数減少が起っていると考えられるからである。A2 サイト (10 配位) での Ba イオンと Bi イオンのイオン半径は、表 3-2-1-1 より、それぞれ 1.523 Å, 1.268 Å と求められる。

以上のことより、 $0 < y \leq 0.05$ の領域での Bi イオンの置換メカニズムは、構造式を用いて考えると次のようになる。

Bi が全く置換していない場合は次式のようなになる。

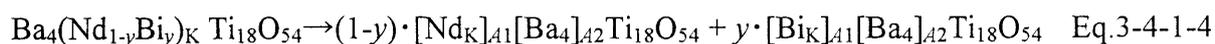


BiがA2サイトに置換すれば、式3-2-2-1より次式の構造式になる。

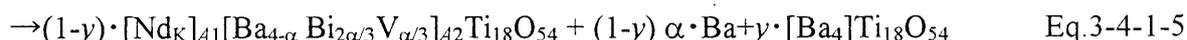


ここで、 α はBiイオンあるいは空席に置換されたBaの数量である。

本研究においては、 $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_K \text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$: $K=9+1/3$ の調合組成で試料を作成している。この調合組成を構造式で表すと次のようになる。



第二項のBaがBiに置換したとして表すと上式は



となる。一方、式3-4-1-4において置換した構造式中のBi量と置換前のBi量は変わらないので、次の関係が成り立つ。

$$(1-y) \cdot 2\alpha/3 = Ky \rightarrow \alpha = 3Ky/2(1-y) \quad \text{Eq.3-4-1-6}$$

これを、式3-4-1-5に代入すると

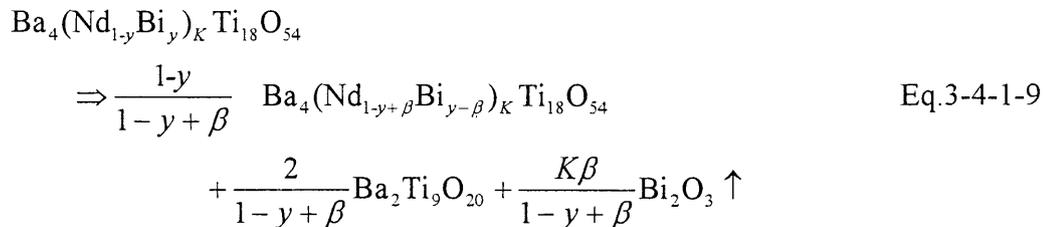


$K=9+1/3$ なので、



となり、A1サイトのNdをBiで置換した調合組成からの合成では、実際にはA2サイトのBaをBiが置換したことにより BaTiO_3 が生成すると考えられる。

Nd系の $y=0, 0.025, 0.1, 0.3$ の研磨面の反射電子像を図3-4-1-3に示す。 $y=0.025$ 組成の反射電子像において、観測された大部分は擬似タングステンブロンズ型の $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体である。 BaTiO_3 相は観察されなかった。式3-4-1-8で導かれた BaTiO_3 は母相のBiを含んだ擬似タングステンブロンズ型固溶体に固溶し、この固溶体組成は x の小さい方へ移動したと考えられる。黒い部分は、それよりも軽い元素から構成される二次相である。この二次相は表面近傍に多く観察され、内部ではほとんど観察されなかった。試料全体に占める体積割合も非常に少ない。 $y=0.3$ の試料に析出した二次相結晶粒をEPMAにより分析した。反射電子像及び、各元素のマッピングデータを図3-4-1-4に示す。分析データより黒い二次相はBaとTiがリッチでBiが少ない相であることが明らかとなった。定量分析結果では、この相の組成は $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ であった。しかし、粉末X線回折で、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 相によるピークは観察されていない。この理由としては、黒い二次相の体積割合がマトリックス相に比べ非常に少ないためと考えられる。そのため二次相化合物による反射強度が非常に弱く、マトリックス相のピークに隠れてしまっている。二次相の生成の原因として焼成時の Bi_2O_3 成分の蒸発が考えられる。 $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 式から Bi_2O_3 が蒸発することによりBaとTiが過剰となり次式に示す $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 組成が得られる。



ここで $K=9+1/3$ とする。 β は、焼成前組成中の内蒸発したBi量である。

以上、Nd系のBi置換は $y=0.05$ 組成までA2サイトでおこり、それ以降はA1サイトに移ることを明らかにした。調合組成と析出相およびBiの蒸発に関して検討した。

ii) Sm系のBi置換

次に、Sm系について検討を行った。 $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}(0 \leq y \leq 0.3)$ 組成焼結体の粉末X線回折パターンを図3-4-1-5に示す。回折パターンは、後に格子定数精密化のため内部標準試料としてSiを混合したものである。そのため、 $2\theta=28^\circ$ 付近においてSiのピークが認められるが、全ての試料において擬似タングステンブロンズ型化合物の

みを形成しており、二次相による回折ピークは確認されなかった。

WPPD法により精密化した格子定数の変化を図3-4-1-6に示す。Nd系の場合と異なりBi置換量が増えるに従い、すべての格子定数は減少せず、ほぼ直線的に増加した。この3種のイオンのイオン半径には $Ba > Bi > Sm$ の関係が成り立つ。Nd系よりイオン半径の小さなSm系の場合、BiイオンはBaイオンに置換せず、BiイオンはSmイオンが占めるA1サイトに固溶するものと推測される。構造式は次のようになり、あらかじめ予測した調合式と同じである。なお、ベースとなる組成は $Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 固溶体の最も品質係数の良い $x=2/3$ すなわち $[Sm_{9+1/3}]_{A1}[Ba_4]_{A2}Ti_{18}O_{54}$ である。



ここで、 $K=9+1/3$ である。

Sm系の $y=0, 0.05, 0.2, 0.3$ の研磨面の反射電子像を図3-4-1-7に示す。反射電子像においては、明るく光る結晶粒が原子番号の大きい元素を多く含む化合物であるので、観測された大部分は擬似タングステンブロンズ型の $Ba_4(Sm_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 固溶体である。Sm系においても、Nd系と同じように、図3-4-1-5に示した粉末X線回折図形では確認できなかった黒い二次相が $y=0.05$ 組成から観察された。この相はNd系で観察された $Ba_2Ti_9O_{20}$ 組成を持つ化合物であった。 $Ba_4(Sm_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 式から Bi_2O_3 が蒸発することによりBaとTiが過剰となり $Ba_2Ti_9O_{20}$ 組成物が現れたと考えられる(式3-4-1-9)。Nd系と同様、Sm系においても、この化合物は表面近傍に多く観察された。このこともBiの蒸発を裏付ける証拠であり、量的に少ないため粉末X線回折には表れなかったと考えられる。

iii) La系のBi置換

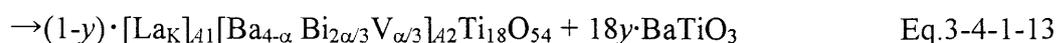
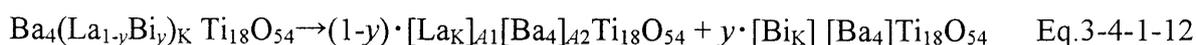
Ndよりイオン半径の大きなLa系を検討した。 $Ba_4(La_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 組成焼結体の粉末X線回折図形を図3-4-1-8に示す。これも擬似タングステンブロンズ型化合物のみを形成した。WPPD法により精密化した格子定数の変化を図3-4-1-9に示した。Nd系と同様に b 軸は、 $y=0.05$ の組成まで一度減少し、その後、増加した。大型陽イオンのイオン半径には $Ba > Bi \cong La$ の関係が成り立つ。実際には、わずかにBiイオンが大きい。8配位のBiのイオン半径は 1.17\AA 、Laのイオン半径は 1.16\AA である。BiイオンがLaイオンに置換するのであれば、格子定数はほとんど変化しないか、わずかに増加するはずであ

る。しかし、 $0 < y \leq 0.05$ の領域では、 b 軸の格子定数が減少している。この領域では、Nd系と同様、Biイオンの置換サイトはBaが占有しているA2サイトへ置換していると推測できる。なぜなら、Biイオンのイオン半径は、Baイオンのイオン半径よりも小さいからである。また、この時、 c 軸は大幅に増加している。これは、Paulingの法則によるものと考えられる。A2サイトの Ba^{2+} が、価数の大きい Bi^{3+} へ置換されると Bi^{3+} イオンどうしの反発力が大きくなり c 軸方向が伸びる。

以上のことより、 $0 < y \leq 0.05$ の領域でのBiイオンの置換メカニズムは、Nd系と同様にA2サイトのBaに置換し、構造式を用いて考えると次のようになる。



ここで、 α はBiイオンあるいは空席に置換されたBaイオンの数量である。本研究においては、 $Ba_4(La_{1-y}Bi_y)_K Ti_{18}O_{54} : K=9+1/3$ の調合組成で試料を作成している。この調合組成を構造式で表すとNd系と同様に次のようになる。



となり、A1サイトのLaをBiで置換した調合組成からの合成では、実際にはA2サイトのBaをBiが置換したことにより $BaTiO_3$ が生成すると考えられる。

図3-4-1-10に $y=0, 0.025, 0.1, 0.3$ の研磨面の反射電子像を示す。SEM観察では、図3-4-1-10に示した $y=0.025$ 組成の反射電子像には、 $BaTiO_3$ 相は観察されなかった。式3-4-1-13で導かれた $BaTiO_3$ は母相のBiを含んだ擬似タングステンブロンズ型固溶体に固溶し、この固溶体組成は x の小さい方へ移動したと考えられる。また、 $y=0$ より微小ながら二次相と思われる黒い部分が確認された。これは、他の希土類元素に比べ原料の La_2O_3 は炭酸化しやすく、Ig. Lossの影響を受けて、目的組成よりもLaが少なく調合したためLaの不足をきたし二次相が析出したと推測される。また、 $y=0.3$ の組成では、擬似タングステンブロンズ相と黒い相の他に粒界に沿って、白い相も確認された。EDXにより点分析を行った結果、黒い相は、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 相、白い相はBiリッチ相であっ

た。これらのことよりLa系擬似タングステンブロンズ相へのBiイオンの固溶限界は、 $y=0.2\sim 0.3$ に存在する。

以上、La系へのBi固溶は、Nd系と同様A2サイトに固溶した後、A1サイトへ固溶することを明らかにした。また、BiイオンがA2サイトに固溶することによって、その電荷の反発力によってc軸長が長くなることも観察した。

iv) Eu 系の Bi 置換

次にEu系へのBi固溶について検討した、 $Ba_4(Eu_yBi_{1-y})_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 組成焼結体の粉末X線回折図形を図3-4-1-11に示す。Eu系は、擬似タングステンブロンズ型化合物の他に、パイロクロア($Eu_2Ti_2O_7$)相のピークが、Bi無添加の $y=0$ 組成より確認された。これは、 $x=2/3$ 組成において、擬似タングステンブロンズ型化合物が単一相として生成が難しいことを示している。すなわち、 $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 組成ライン上の x 固溶体領域が狭くなっていると考えられる。Eu系では、 $x=2/3$ 組成で結晶構造が維持できず、 x の小さい擬似タングステンブロンズ固溶体へ変化したと考えられる。

格子定数を図3-4-1-12に示した。なお、Eu系では二次相として $Eu_2Ti_2O_7$ が存在しているため、これも考慮に入れて標準試料のSiとの三成分でWPPD法を行った。全ての格子定数において、ほぼ直線的に増加し、Euイオンが占有しているA1サイトに、イオン半径の大きいBiイオンが徐々に固溶していることが確認できた。

図3-4-1-13に $y=0, 0.025, 0.1, 0.3$ の研磨面の反射電子像を示す。 $y=0, 0.025$ の組成において白い二次相が存在し、EDXによる組成分析の結果、 $Eu_2Ti_2O_7$ と確認できた。また、 $y=0.3$ の組成では、今までの希土類元素の場合と同様にBaとTiリッチな黒い二次相 $Ba_2Ti_9O_{20}$ が析出した。

以上、Eu系においては基本組成の $x=2/3$ より固溶領域が狭くなっていることを見出し、BiはA1サイトに固溶することを明らかにした。

v) Gd 系の Bi 置換

次にGd系へのBi固溶について検討した、 $Ba_4(Gd_yBi_{1-y})_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 組成焼結体の粉末X線回折図形を図3-4-1-14に示す。Gd系はEu系の場合と同様に、擬似タングステンブロンズ型化合物の他に、パイロクロア($Gd_2Ti_2O_7$)相のピークが、Bi無添加の $y=0$ 組成より確認された。これは、 $x=2/3$ 組成において、擬似タングステンブロンズ型化合物が単一

相として生成が難しいことを示している。すなわち、 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 組成ライン上の x 固溶体領域が狭くなっていると考えられる。Gd系では、 $x=2/3$ 組成で結晶構造が維持できず、 x の小さい擬似タングステンブロンズ固溶体へ変化したと考えられる。

格子定数を図3-4-1-15に示した。なお、Gd系ではEu系の場合と同様、二次相として $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が存在しているため、これも考慮に入れて標準試料のSiとの三成分でWPPD法を行った。全ての格子定数において、ほぼ直線的に増加し、Gdイオンが占有しているA1サイトに、イオン半径の大きいBiイオンが徐々に固溶していることが確認できた。

次にGd系 $y=0, 0.025, 0.1, 0.3$ の研磨面の反射電子像を図3-4-1-16に示す。Gd系の試料は焼結性が悪くポアーが多数存在した。Gd系もEu系と同様、 $y=0$ から擬似タングステンブロンズ相と白い二次相($\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)より構成されていた。このことも、基本組成の $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体の固溶領域が狭まっていることを示している。また、 $y=0.3$ の組成では、擬似タングステンブロンズ相とパイロクロア相に加えてNd系で観察されたと同じ黒い相 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ が観察された。これも、Biの蒸発によって生じたものである。

以上、Gd系においてはEu系と同様、基本組成の $x=2/3$ より固溶領域が狭くなっていることを見出し、BiはA1サイトに固溶していることが明らかになった。

vi) 各希土類系の Bi 置換の比較

各希土類系の結果より、これまでペロブスカイトのA1サイトに固溶すると考えられていたBiイオンが、Ndイオンよりイオン半径の大きな希土類系では、五角形のA2サイトのBaイオンに、まず置換することが明らかになった。図3-4-1-17(a),(b),(c)に各希土類系のBi置換による格子定数の変化をまとめて示した。Biの固溶サイトは、格子定数変化(傾き)より推定される。Bi置換量の増加に伴い a 軸と c 軸は単調に増加したが、 b 軸のみは、違った変化をした。Ndイオンよりイオン半径の大きな希土類系では、Bi置換量 $y=0.05$ で変曲点を持った。 b 軸の格子定数は変曲点まで減少し変曲点以降、増加する。 b 軸の格子定数のみ変化している理由は、A2サイトが b 軸に対して垂直な面に密に配列しており、最もA2サイトの大きさを反映するからと考えられる。

Smイオンよりイオン半径の小さな希土類系では、 b 軸の格子定数は、希土類系間で格子定数の大きさにあまり違いがない。この理由は、今後の精密な結晶構造の比較研究を待たなくてはならない。

Bi置換量増加に伴い、 a 軸と c 軸の格子定数は、増加率は変化するが、ほぼ単調に増

加している。格子定数の大きさは、希土類のイオン半径の大きさを反映しており、増加率はBiイオンとのイオン半径差に比例している。その差が小さいLa系で最も小さく、イオン半径差が最大となるGd系で最も大きい。

次に Bi 置換に伴う微細構造組織の変化について述べる。Sm イオンよりイオン半径が大きな希土類系では、同じ傾向になった。初期段階では、大きな二次相は見られない。置換量が多くなると Bi の蒸発に伴い大きな二次相 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ が発生した。Eu イオンよりイオン半径が小さな希土類系では、Bi 置換していない試料よりパイロクロア相が発生している。これは、Eu イオンよりイオン半径が小さな希土類系では、 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体の固溶領域が基本組成の $x=2/3$ より固溶領域が狭くなっていることを意味している。置換量が更に多い段階では Bi の蒸発に伴う $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 相が発生した。

最も内部歪みの少ないとされている Sm 系を境にして、Bi イオンの固溶サイト、微細構造組織の変化様式が変わっており、 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体基本組成 $x=2/3$ の内部ひずみが大きく影響を与えていると考えられる。

3-4-2 Bi置換サイトとマイクロ波誘電特性

前節において、 $Ba_4R_KTi_{18}O_{54}(K=9+1/3)$ 固溶体へのBiの固溶を検討した。本節では、その固溶とマイクロ波誘電特性について各希土類系($R=Nd, Sm, La, Eu, Gd$)について検討した。

i) Nd系のBi置換

まず、Nd系のBi置換について検討する。Bi置換による $Ba_4(Nd_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$ 組成焼結体のマイクロ波誘電特性を、図3-4-2-1に示した。Biイオンの置換するサイトは、菱形をしたA1サイトを予想していたが、前節で示したようにNd系の $y=0.0\sim 0.05$ の組成では五角形のA2サイトであることが格子定数変化から明らかになった。

誘電率 ϵ_r の変化も格子定数変化と同様にNd系では、一旦減少したのち増加に転ずる動きをしている。屈曲点は $y=0.05$ 付近に存在している。Bi置換の初期段階でおこる ϵ_r の低下の理由は次の二つが考えられる。一つは、BaのBiへの置換にもとづき陽イオンサイトが小さくなるためである。その二は、Baより分極率の小さなBiイオンに置き換わるためである。

Nd系の誘電率の変曲点以降では、Bi置換によって誘電率は単調に増加する傾向にある。これは、BiイオンがA1サイトの希土類元素Rに置換するためである。Biイオンの方がRよりイオン半径が大きいので格子定数を増加させ、それにもなって陽イオンサイトの大きさが大きくなり、誘電率 ϵ_r が大きくなると考えられる。また、c軸の増加率も大きいので TiO_6 八面体のc軸方向のtilt角も小さくなり、c軸方向の誘電率 ϵ_r が大きくなることも影響している。さらにShannonによるBiイオンの分極率はRイオンに比べ大きいのでその寄与もある。

$Q \cdot f$ 値は、 y の増加とともに単調に減少した。この減少は、Biイオンが擬似タングステンブロンズ構造に固溶することにより結晶内の電価分布が乱れ、プラスイオンとマイナスイオンの間にポーラが形成され、誘電損失が増大したためと解釈できる。

共振周波数の温度係数 τ_f は、Biの微量置換領域では減少し、 $y=0.15$ で最小値をとった後増加した。一般に擬似タングステンブロンズ型固溶体では τ_f の変化は、 ϵ_r と同様に希土類元素のイオン半径に比例して小さくなる。しかし、本研究において τ_f は、平均イオン半径には比例せず、 y の変化とともに二次曲線的に変化した。 τ_f は、格子定数よりも膨張係数やイオン間の質量バランスが大きく関与していると考えられる。

ii) Sm系のBi置換

次にSm系のBi置換について検討する。 $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 組成焼結体のマイクロ波誘電特性を図3-4-2-2に示した。誘電率 ϵ_r はBiの増加にともない単調に増加、 $Q \cdot f$ 値も直線的に減少した。 $Q \cdot f$ 値は、10000GHzを越し、希土類系中もとても高い。 τ_f は前述のNd系と同様な傾向にあり、一度減少した後、 $y=0.1$ を境に増加している。先に述べたように格子定数変化からBiイオンは、SmイオンのあるA1サイトのみに置換している。

Sm系の誘電率 ϵ_r の変化は、Nd系の屈曲点、 $y=0.05$ 以上のメカニズムと同等であり、Bi置換によって単調に増加する傾向にある。これは、BiイオンがA1サイトの希土類元素Rに置換するためである。Biイオンの方がRよりイオン半径が大きいので格子定数を増加させ、それにもなって陽イオンサイトの大きさが大きくなり、誘電率 ϵ_r が大きくなると考えられる。また、 c 軸の増加率も大きいので TiO_6 八面体の c 軸方向のtilt角も小さくなり、 c 軸方向の誘電率 ϵ_r が大きくなることも影響している。さらにShannonによるBiイオンの分極率はRイオンに比べ大きいのでその寄与もある。

また、 $Q \cdot f$ 値の変化もNd系と同等の理由により説明できる。 $Q \cdot f$ 値は、 y の増加とともに単調に減少するが、この減少は、Biイオンが擬似タングステンブロンズ構造に固溶することにより結晶内の電価分布が乱れ、プラスイオンとマイナスイオンの間にポーラが形成され、誘電損失が増大したためと解釈できる。

共振周波数の温度係数 τ_f についても、Nd系と同様な傾向で、Biの微量置換領域では減少し、 $y=0.1 \sim 0.15$ で最小値をとった後増加する。Sm系の場合も τ_f は、平均イオン半径には比例せず、 y の変化とともに二次曲線的に変化した。 τ_f は、格子定数よりも膨張係数やイオン間の質量バランスが大きく関与していると考えられる。

iii) La系のBi置換

次に $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 組成焼結体のマイクロ波誘電特性を図3-4-2-3に示す。La系基本ベースの ϵ_r はR系の中で最も高い102をとるが、Biの置換とともに $y=0.1$ 付近まで減少後、増加に転じ $y=0.3$ では $\epsilon_r=128$ まで高くなった。

ϵ_r の変化も格子定数変化に似ているが、その屈曲点の位置は少しずれている。 ϵ_r では $y=0.1$ 付近に存在し、格子定数では $y=0.05$ とずれがある。Bi置換の初期段階でおこる ϵ_r の低下の理由はNd系と同様に、次の二つが考えられる。一つは、BaのBiへ

の置換にもとづき陽イオンサイトが小さくなるためである。その二は、Ba より分極率の小さな Bi イオンに置き換わるためである。変曲点 $y=0.1$ 以降、誘電率は、Bi 置換によって単調に増加する傾向にある。しかし、Bi イオンは、La イオンと、ほぼ同じイオン半径なので、格子定数は、ほとんど増加しておらず、陽イオンサイトの大きさが大きくなり、誘電率 ϵ_r が大きくなったと考えられない。また、 c 軸も、ほとんど増加していないので、 TiO_6 八面体の c 軸方向の tilt 角が小さくなり、 c 軸方向の誘電率 ϵ_r が大きくなったとも考えられない。むしろ、Shannon による Bi イオンの分極率は La イオンに比べ大きいので、その寄与が大きいと考えられる。

$Q \cdot f$ 値は、 ϵ_r の場合とは逆に $y=0.05$ まで増加後、減少している。 τ_f は、急激に減少した後若干、増加している。この $Q \cdot f$ 値の増加は、Bi の置換によりこの領域で $Q \cdot f$ 値が回復しているとも考えられる。La 系の $y=0$ 組成では、図3-4-2-4(a)に示したように焼結後の試料内部が黒く変色し、Ti の還元が生じていると考えられる。Bi を置換した $y=0.1$ 組成の焼結体では図3-4-2-4(b)に示したように、均一な白色に近い色になっていた。このことは、La 系では Ti の還元が起り、Bi 置換によって Ti の還元が抑制され、 $Q \cdot f$ 値の回復させたものと考えられる。この Ti の還元は、 $Q \cdot f$ 値を劣化させる大きな要因である。

La 系基本ベースの共振周波数の温度係数 τ_f は R 系の中で最も大きく +400 程度をとるが、Bi の置換とともに $y=0.1$ では +100 付近まで急激に減少する。その後は、 $y=0.2$ で +96 ppm/°C と最小値をとり、大きくは変化せず二次曲線的に変化している。Bi の A2 サイトへの置換が、 τ_f の急激なマイナス側への変化を起こしていると考えられる。

iv) Eu 系の Bi 置換

$\text{Ba}_4(\text{Eu}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 組成焼結体のマイクロ波誘電特性を図3-4-2-5に示した。 ϵ_r は、80 近くで、Bi の置換により Sm 系と同じように、ほぼ直線的に増加した。これは、前述した格子定数と同じ傾向を示した。 $Q \cdot f$ 値は、La 系と同様に $y=0.05$ まで増加後、減少した。 $Q \cdot f$ 値が増加した理由としては、La 系と同じように Ti の還元が抑えられたことが考えられる。Eu 系においても $y=0$ の組成の焼結体は、内部が黒く Ti が還元されていた。Bi の置換により、Ti の還元が抑えられ、内部が白色に近い均一な色となり、 $Q \cdot f$ 値が回復した。 τ_f は、Sm 系と同じマイナスの値をとるが、-30 ppm/°C 付近から $y=0.05$ まで若干減少した後、わずかに増加するが、 $y=0.3$ で -8 ppm/°C 程度にとどまる。 $y=0$ 組成の試料より観察されたパイロクロア相は、マイクロ波誘電特性に特に大きくは影響を与えて

いない。

v) Gd系のBi置換

次に、 $\text{Ba}_4(\text{Gd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 組成焼結体のマイクロ波誘電特性を図3-4-2-6に示す。 ϵ_r は $y=0.0$ を除き約70~80の値で、ほぼ直線的に増加した。 $y=0.0$ での誘電率低下は、焼結度が低いためと考えられる。 $Q \cdot f$ 値は R の中で最も低く1300GHz程度の値で、 y 値の増加に対して若干減少したが、ほとんど変化が見られなかった。組成 y に対して $Q \cdot f$ 値の変化が少ないことが、このGd系の特徴である。 τ_f は $y=0.1$ まで減少した後に増加し、他の希土類元素と同様の傾向を示した。値としては、イオン半径が R の中で最も小さいのでEu系よりもマイナスの値になると予想されたが、Sm系に非常に近い値になった。Gd系についてもEu系と同様、 $y=0$ の試料より二次相として析出したパイロクロア相は、マイクロ波誘電特性に大きくは影響を与えていない。

vi) 各希土類系のマイクロ波誘電特性の比較

図3-4-2-7に各希土類系を比較したBi置換による誘電率 ϵ_r の変化を示す。Ndイオンよりイオン半径の大きな R 系においては、Bi置換による誘電率 ϵ_r の変化は、 b 軸の格子定数変化(傾き)の傾向を反映している。Bi置換量 $y=0.05\sim 0.1$ で変曲点を持っており、変曲点までは減少し、変曲点以降、増加する。ただ、La系に関しては、誘電率の変曲点が格子定数の変曲点とは、ずれが生じている。これは、 $y=0.1$ の焼結性が $y=0.05$ の試料より悪くなっているためである。一方、Smイオンよりイオン半径の小さな R 系では、Bi置換量の増加にともない ϵ_r は単調に増加する。

La系における、変曲点以降の ϵ_r は、前述したようにShannonの報告したLaとBiとのイオン分極率の差が大きく反映しており、LaとBiのイオン半径差小さいにもかかわらず増加している。

各 R 系間での比較で見た場合、Bi置換量 $y=0\sim 0.3$ の領域で ϵ_r の大きさは、La系→Nd系→Sm系→Eu系→Gd系の順番になっており、各 R のイオン半径の大きさを反映している。ただ、Sm系とEu系が非常に近い値で、Gd系については焼結性が悪く相対密度95%以下の試料が多いためか全体的に誘電率が低い。特に、 $y=0$ の試料は焼結性が極端に悪く相対密度90%になっており ϵ_r も63と極端に低い値になった。

図3-4-2-8に各希土類系を比較したBi置換による $Q \cdot f$ 値の変化を示す。 $Q \cdot f$ 値は、La, Eu系の初期段階及びGd系を除き y の増加とともに単調に減少した。この減少は、Biイ

オンが擬似タングステンブロンズ構造に固溶することにより結晶内の電価分布が乱れ誘電損失が増大したためと解釈できる。Gd系については、前述したように、すべての試料の焼結性が不十分であり $Q \cdot f$ 値はすべて低い値になっている。LaとEu系についてBiはTi還元抑制剤として働くことを明らかにした。これらの系でBi置換の初期段階で $Q \cdot f$ 値が低下しているのは、Tiの還元によるものと考えられBiの添加とともに $Q \cdot f$ 値が改善している。各R系を比較した場合、Sm、Nd系が非常に高い値になっており、Sm系の基本ベース組成では、10000GHzを越える高い $Q \cdot f$ 値を示した。 $Q \cdot f$ 値の高さでは、Sm系→Nd系→Eu系→La系→Gd系の順（但し $y=0.3$ ではLa系はGd系より低い）になっており、基本ベース組成での内部歪みを反映していると考えられる。

図3-4-2-9に各希土類系を比較したBi置換による共振周波数の温度係数 τ_f の変化を示す。 τ_f は、全ての系においてBiの微量置換領域では減少し、 $y=0.05 \sim 0.15$ で最小値をとった後増加する。各R系を比較した場合、プラス側よりLa系→Nd系→Sm系→Gd系→Eu系の順になっている。La系の基本ベース組成の τ_f は、+400ppm/°C付近とR系中最も大きいですが、Bi置換の初期段階でマイナス側に大きく移行し、 $y=0.2$ では+96ppm/°Cまで0に近づく。また、Nd系も基本ベース組成が+62ppm/°Cであるが、 τ_f はBi置換量とともにマイナス側に大きく移行し、 $y=0.15$ では+17ppm/°Cと実用的レベルまで改善される。一方、Sm系、Eu系、Gd系では、Bi置換初期段階で、 τ_f はマイナス側へシフトするが、その値は小さく、また、 τ_f 値もマイナス側で0に近い。Sm系、Eu系、Gd系とも τ_f 値は、ほとんど近い値になっている。

一般に擬似タングステンブロンズ型固溶体では τ_f の変化は、 ϵ_r と同様に希土類元素のイオン半径に比例して小さくなる。しかし、本研究において τ_f は、平均イオン半径には比例せず、 y の変化とともに二次曲線的に変化した。 τ_f は、格子定数よりも膨張係数やイオン間の質量バランスが大きく関与していると考えられ、そのメカニズムの解明には、今後の研究が待たれる。

3-5 まとめ

$\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 固溶体のBi置換による陽イオンの固溶状態とマイクロ波誘電特性を明らかにし、次の知見を得た。

(1) BiイオンはLaおよびNd系では固溶の初期に置いてA2サイトのBaイオンに置換し、その後A1サイトの希土類元素と置換することを解明した。それ以外のSm、Eu、Gd系では、BiイオンはA1サイトのみに置換する。

(2) LaとNd系の格子定数はそれぞれ0.1、0.05まで減少し、その後増加に転じたことから(1)の結論を得た。

(3) 誘電率もLaとNd系ではBiの固溶状態によって減少から増加に転じた。他の系では、単調に増加した。

(4) 品質係数は、Biイオンの置換により減少した。一方、La, Eu系ではBiの置換量の少ない領域で増加が見られたが、これはBiイオンが、Tiイオンの還元を防止したためと考えられる。

(5) 共振周波数の温度係数は、Biイオンの固溶に伴って減少から増加に転じる二次曲線的变化を示したが、その原因は今後の研究に待たれる。

(6) 析出相に関してはいずれの系においても、本研究で合成した $y=0.3$ 組成までは固溶体を形成している。La、Nd、Sm系では $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体の $x=2/3$ 組成から置換が始まっているが、EuおよびGa系ではパイロクロアが初期から存在したので $x=2/3$ より x 値の小さい側の固溶体にBiイオンが置換したと考えられる。また、Biイオンの蒸発により $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 組成化合物の析出も観察された。

三章参考文献

- 1) H. Ohsato, Y. Futamata, H. Sakashita, N. Araki, K. Kakimoto and S. Nishigaki, *J. Euro. Ceram. Soc* (2003) in press
- 2) R. D. Shannon: *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- 3) H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki, T. Okuda, K. Sumiya, and S. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4323.
- 4) J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1868.
- 5) J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1873.
- 6) R.G. Matveeva, M. B. Varforomeev and L. S. Il'yuschenko: *Zh. Neorg. Khim.* 29, 31-34 (1984). *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.* 29 (1984) 17.
- 7) H. Ohsato, *J. Euro. Ceram. Soc* 21(2001) 2703-2711.
- 8) H. Ohsato, T. Ohhashi and T. Okuda: *Ext. Abstr. AsCA '92 Conf., Singapore, November 14U-50* (1992) 14U-50.
- 9) H. Ohsato, H. Kato, M. Mizuta and T. Okuda: *Ext. Abstr. AsCA '95 Conf., Thailand, November* (1995) 1P40.
- 10) H. Ohsato, T. Ohhashi, H. Kato, S. Nishigaki and T. Okuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 187.

Table 3-2-1-1 Ionic radii of Ba²⁺, Bi³⁺ and rare earth³⁺ by Shannon. The value with * are obtained by extrapolation.

Coordination number	Ionic radius (Å)						
	Ba ²⁺	Bi ³⁺	La ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
8	1.42	1.17	1.160	1.109	1.079	1.066	1.053
9	1.47	1.220*	1.216	1.163	1.132	1.120	1.107
10	1.52	1.268*	1.27	1.199	1.169*	1.162*	1.148*
12	1.61	1.350	1.351*	1.27	1.24	1.239*	1.224*

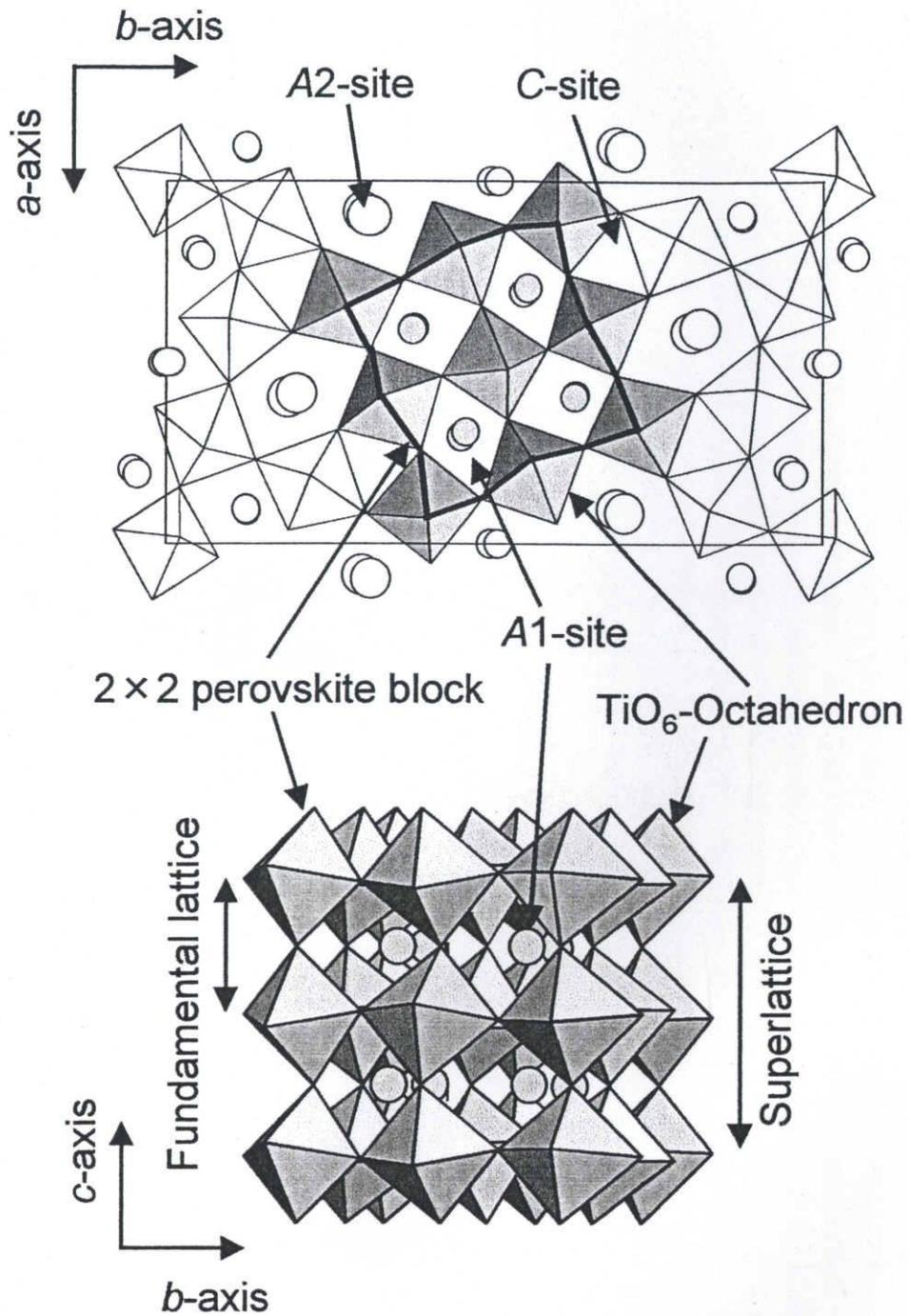


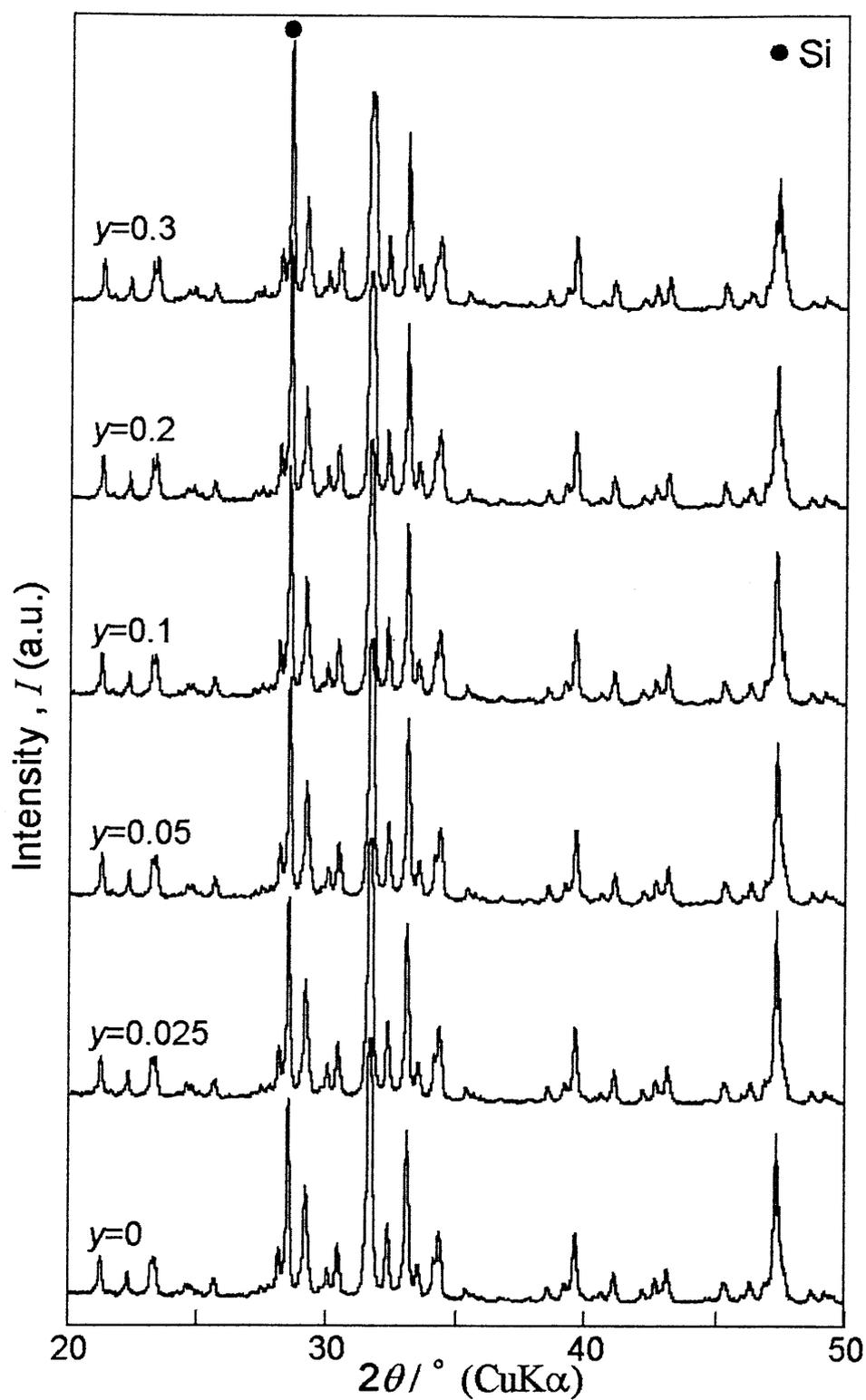
Fig. 3-2-2-1 The tungstenbronze-type like structure of $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions.

**Table 3-2-2-1(a) Crystal data of $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
(Fundamental structure)**

Composition	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=0.71$)
Crystal system	Orthorhombic
Spacegroup	<i>Pbam</i> (No.55)
Lattice parameters	
<i>a</i> (Å)	12.131(3)
<i>b</i> (Å)	22.271(5)
<i>c</i> (Å)	3.819(2)
<i>Z</i>	1
Density <i>D_c</i> (g/cm ³)	5.91
Extinction rule	<i>0kl</i> : <i>k</i> =2 <i>n</i> <i>h0l</i> : <i>h</i> =2 <i>n</i> <i>h00</i> : <i>h</i> =2 <i>n</i> <i>0k0</i> : <i>k</i> =2 <i>n</i>

**Table 3-2-2-1(b) Crystal data of $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
(Superlattice structure)**

Composition	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=0.71$)
Crystal system	Orthorhombic
Spacegroup	<i>Pbnm</i> (No.62)
Lattice parameters	
<i>a</i> (Å)	12.131(3)
<i>b</i> (Å)	22.271(5)
<i>c</i> (Å)	7.639(5)
<i>Z</i>	2
Density <i>D_c</i> (g/cm ³)	5.91
Extinction rule	<i>0kl</i> : <i>k+l</i> =2 <i>n</i> <i>h0l</i> : <i>h</i> =2 <i>n</i> <i>h00</i> : <i>h</i> =2 <i>n</i> <i>0k0</i> : <i>k</i> =2 <i>n</i> <i>00l</i> : <i>l</i> =2 <i>n</i>



**Fig. 3-4-1-1 X-ray powder diffraction patterns
of $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.**

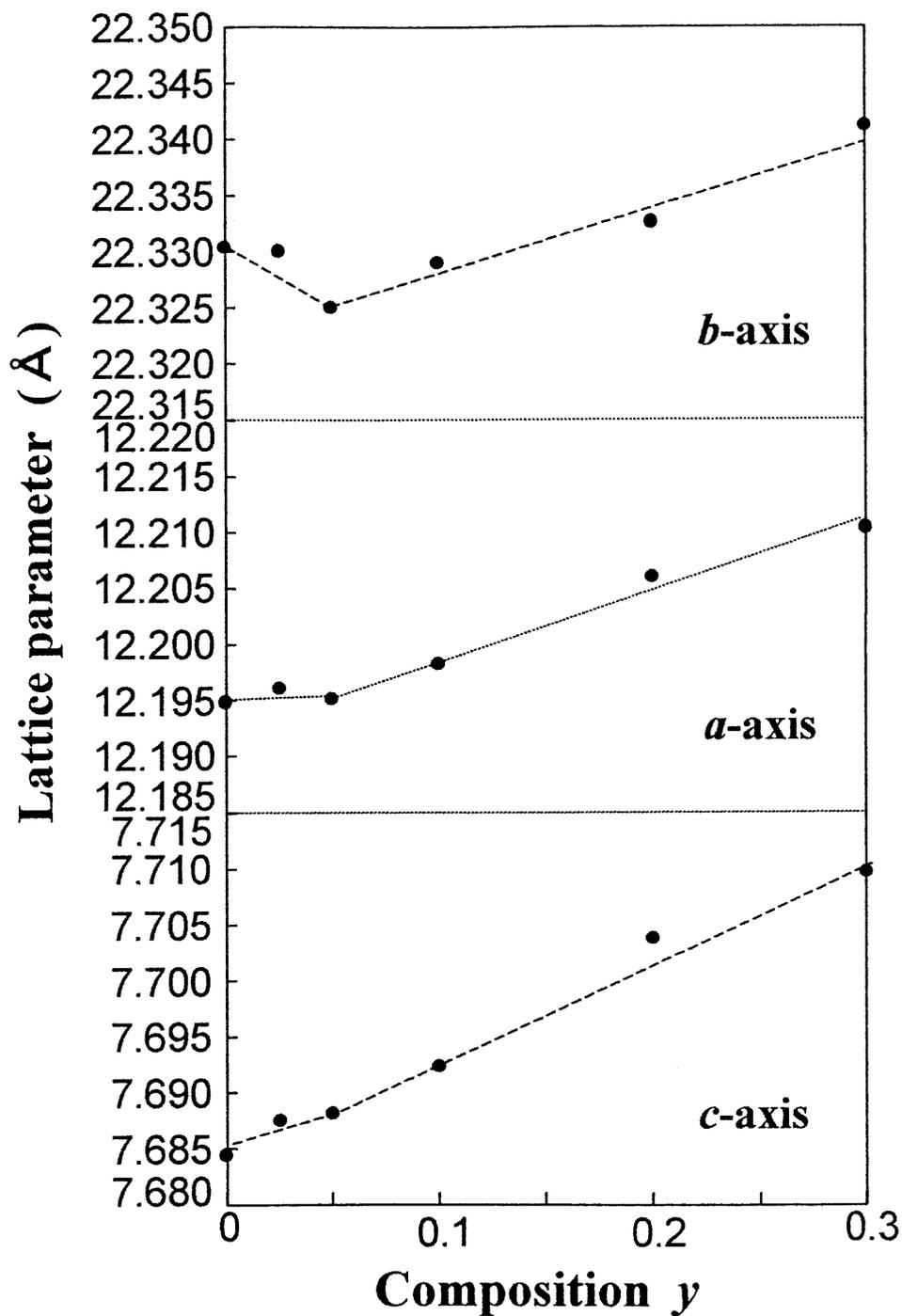
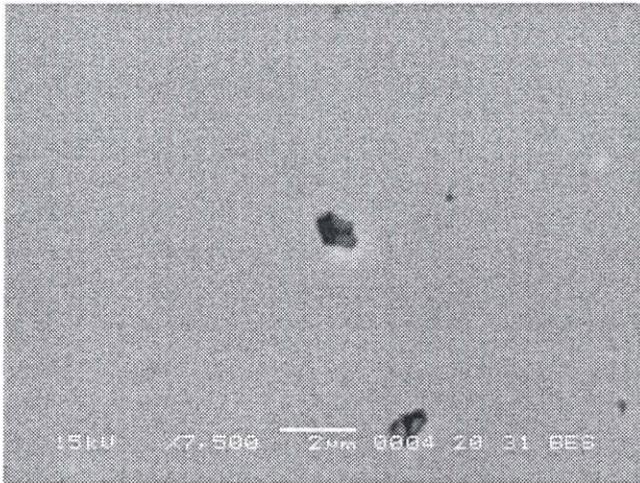
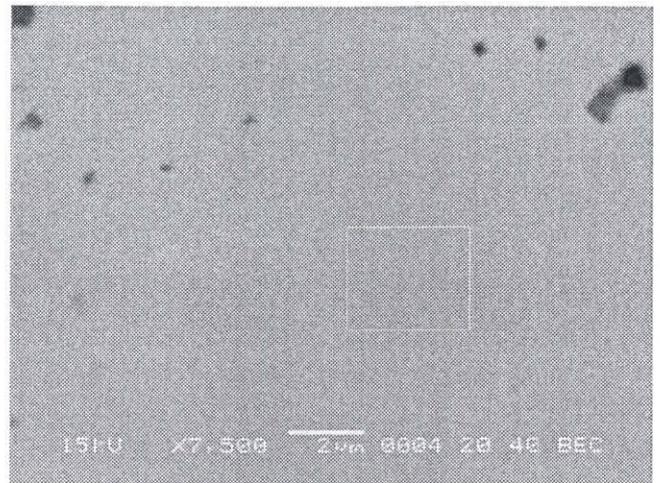


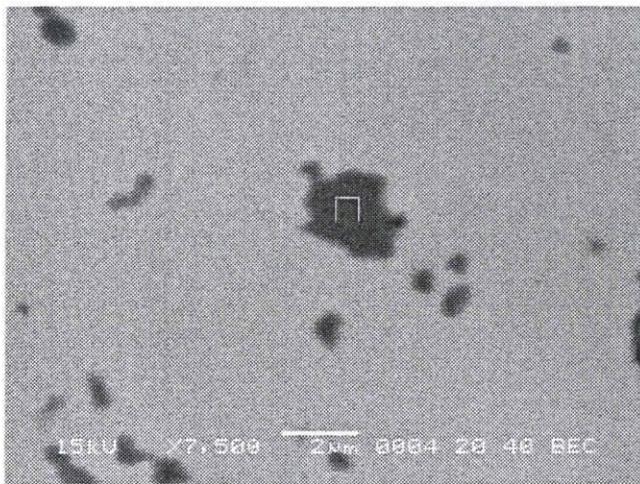
Fig. 3-4-1-2 Lattice parameter of $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.



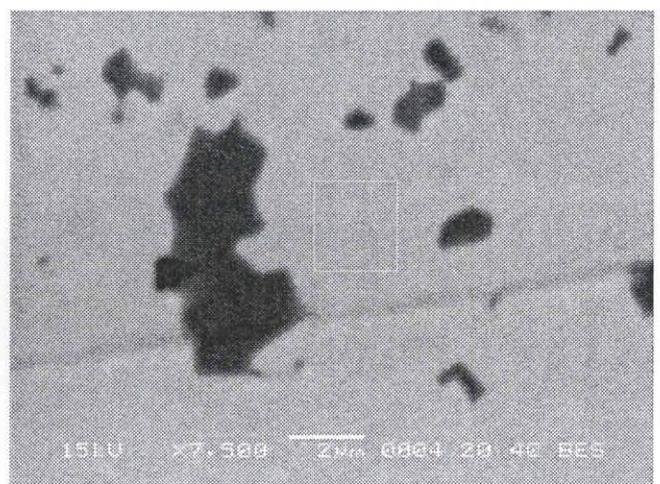
(a) $y=0$



(b) $y=0.025$



(c) $y=0.1$



(d) $y=0.3$

Fig. 3-4-1-3 Backscattered electron images of



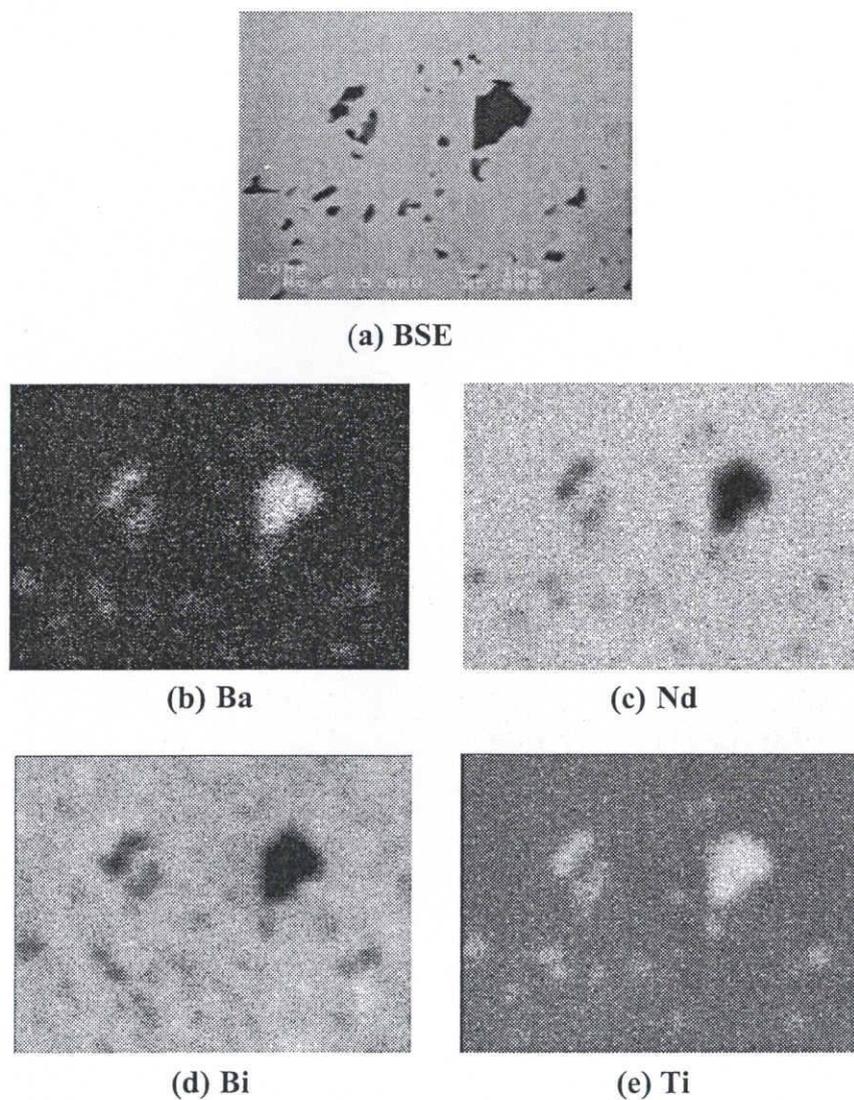


Fig. 3-4-1-4 Backscattered electron image (a)BSE and mapping of the elements (b)~(e) by EPMA of $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

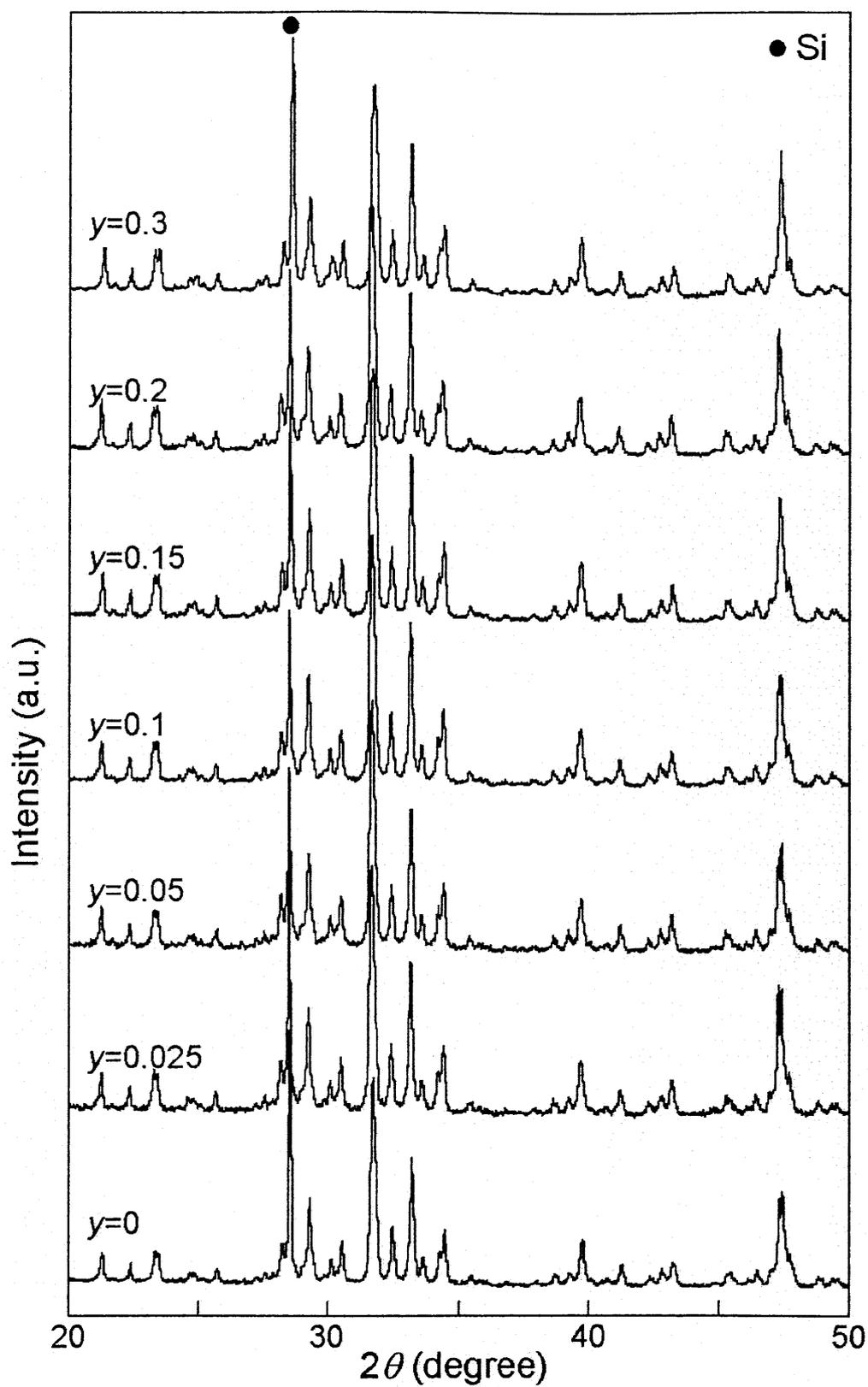


Fig.3-4-1-5 XRD patterns of $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

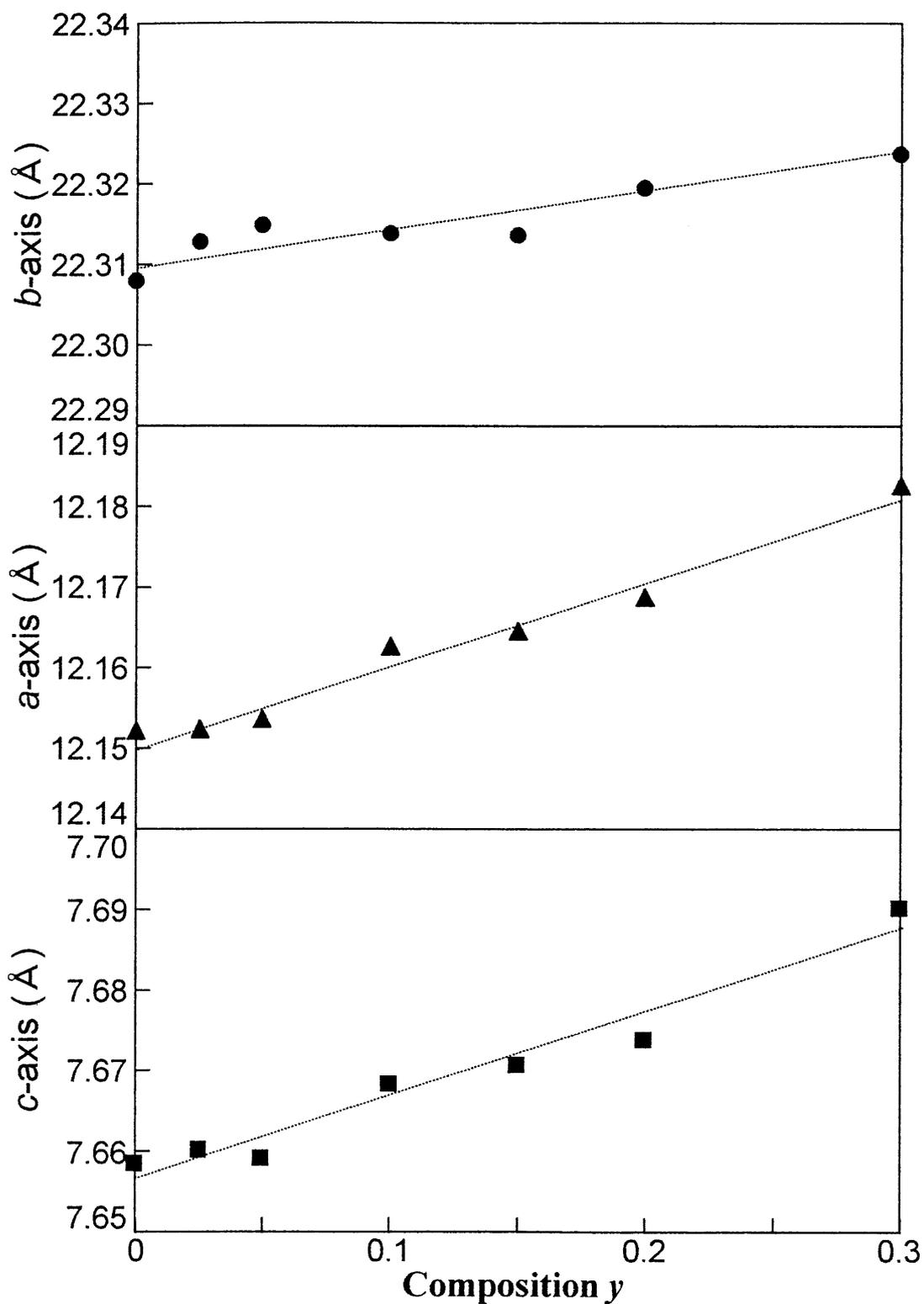
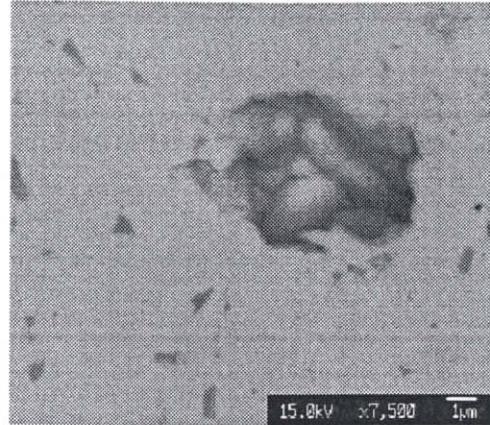


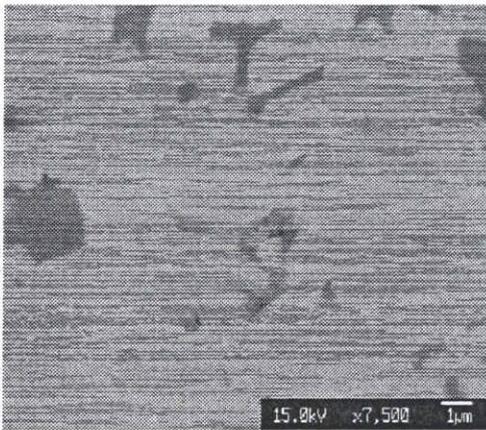
Fig.3-4-1-6 Lattice parameter of $Ba_4(Sm_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti_{18}O_{54}$.



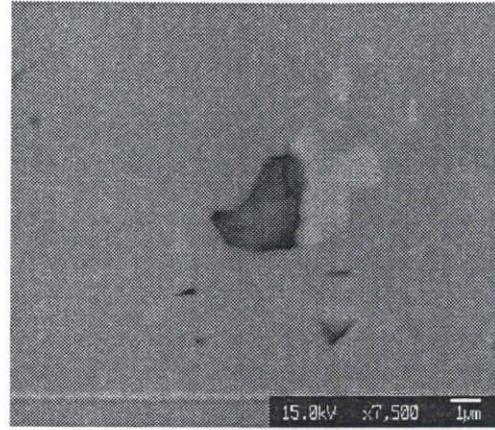
$y=0$



$y=0.05$

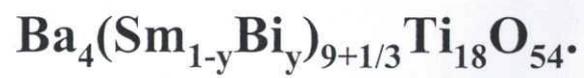


$y=0.2$



$y=0.3$

Fig. 3-4-1-7 Backscattered electron images of



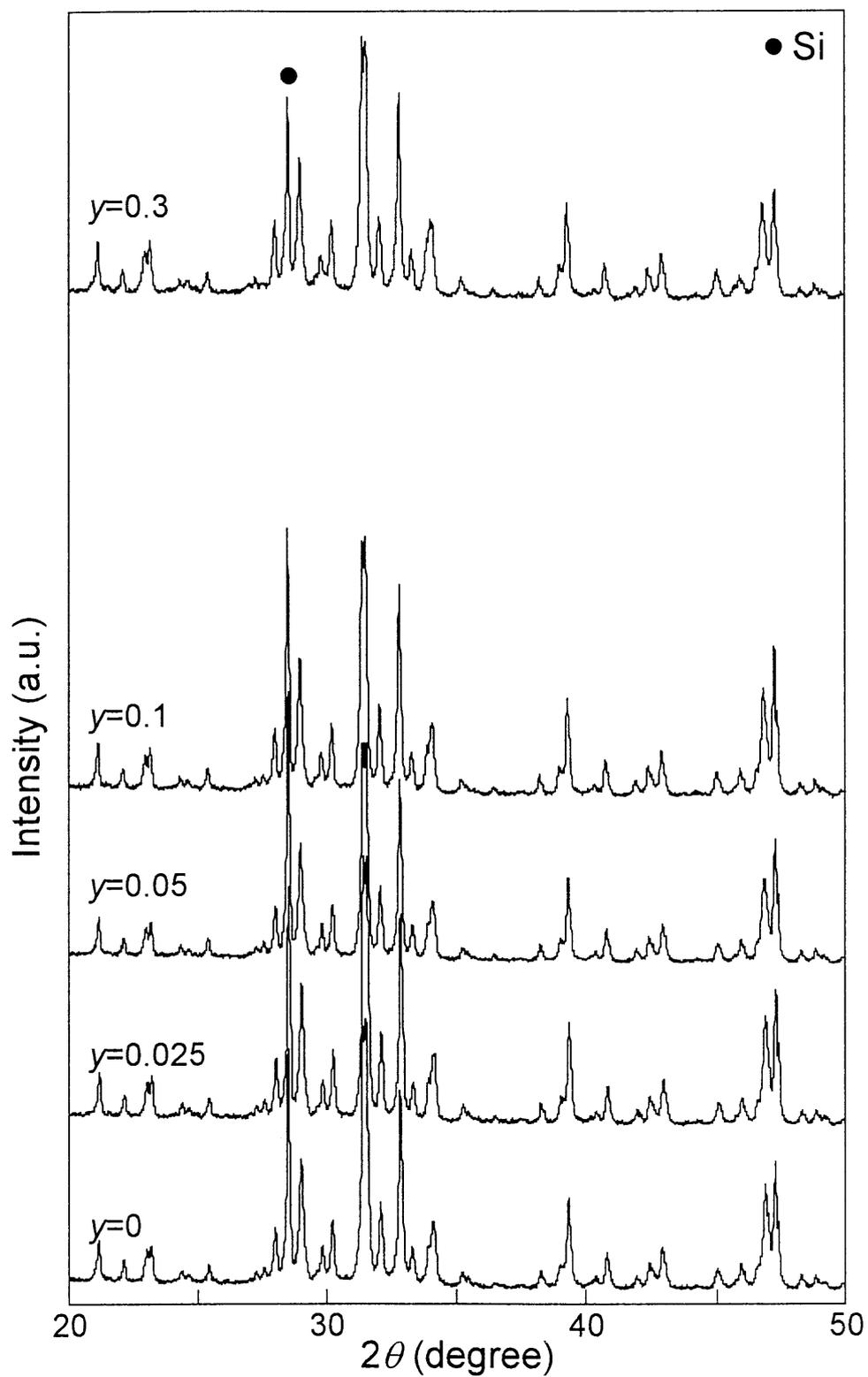


Fig.3-4-1-8 XRD patterns of $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

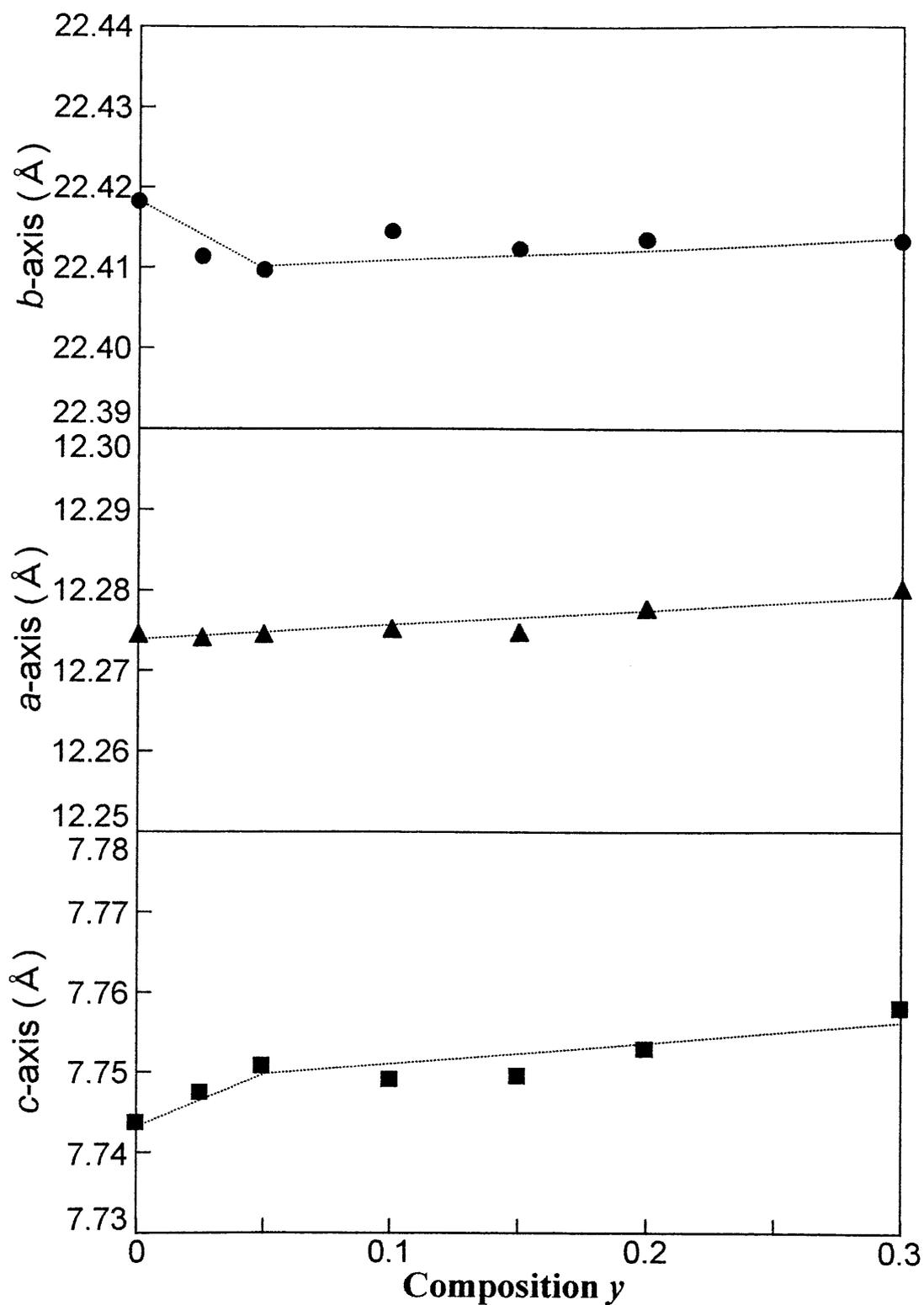
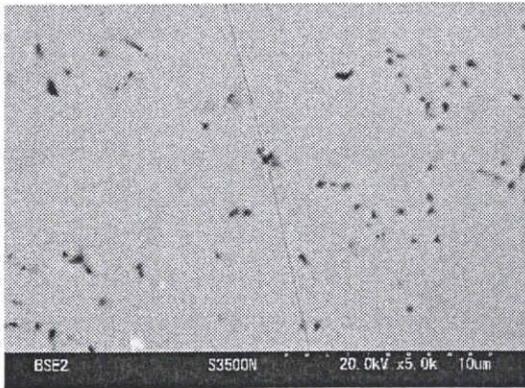
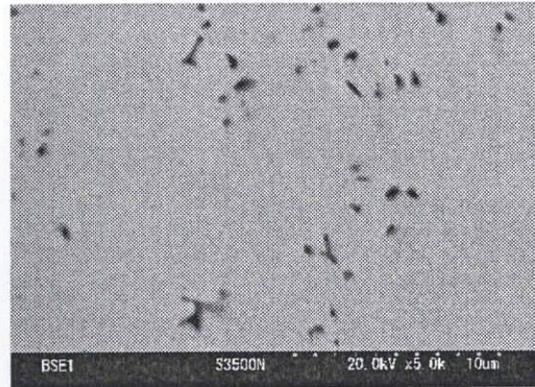


Fig.3-4-1-9 Lattice parameter of $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.



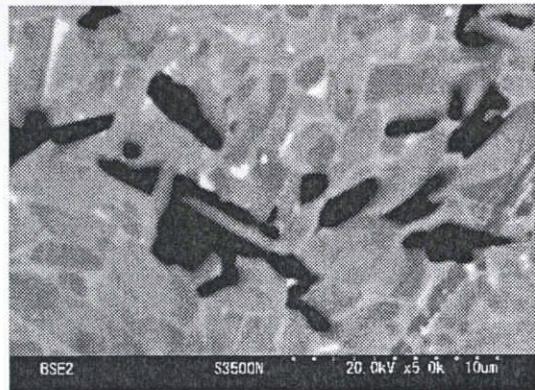
(a) $y=0$



(b) $y=0.025$



(c) $y=0.1$



(d) $y=0.3$

**Fig.3-4-1-10 Backscattered electron images
of $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.**

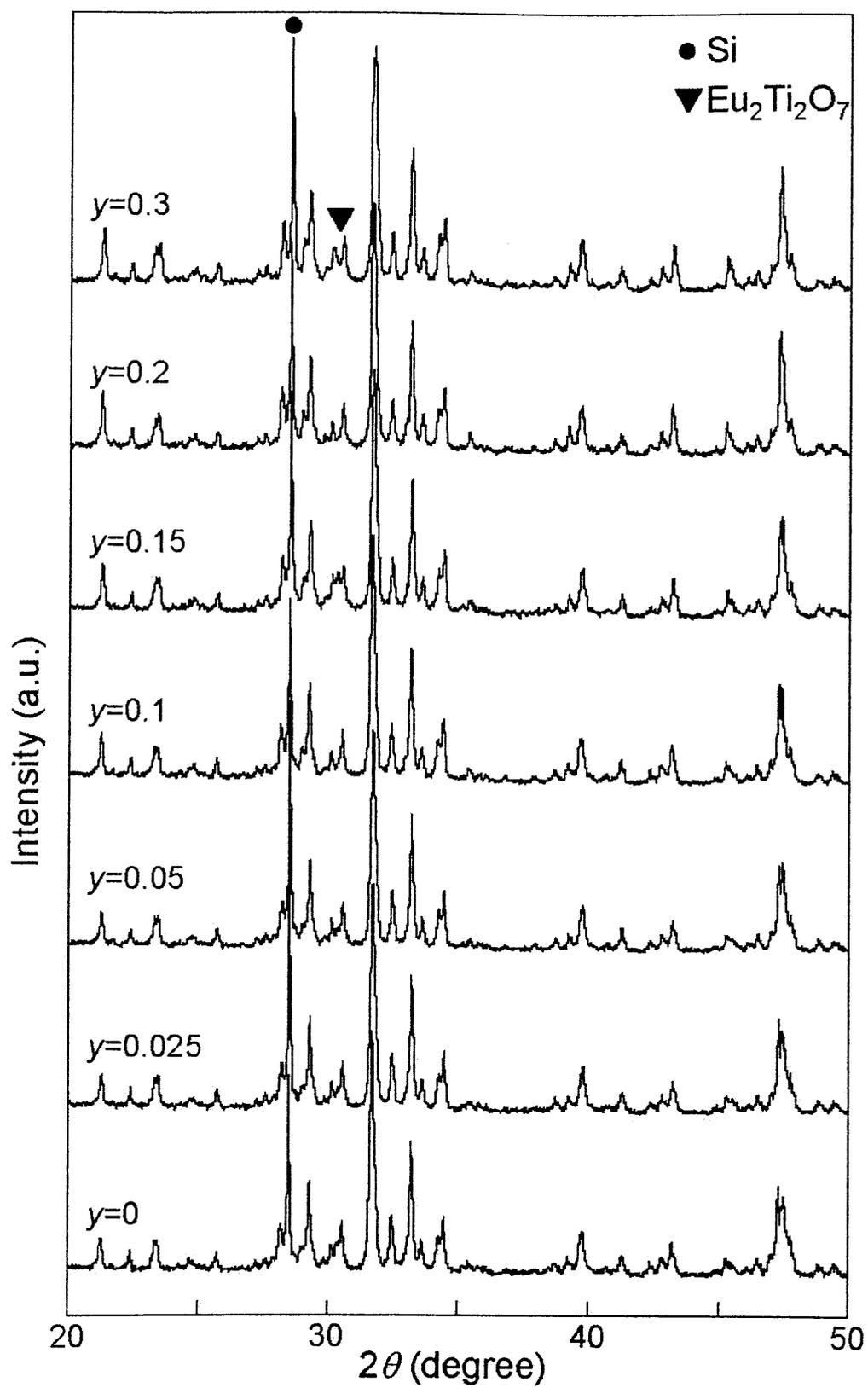


Fig.3-4-1-11 XRD patterns of $\text{Ba}_4(\text{Eu}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

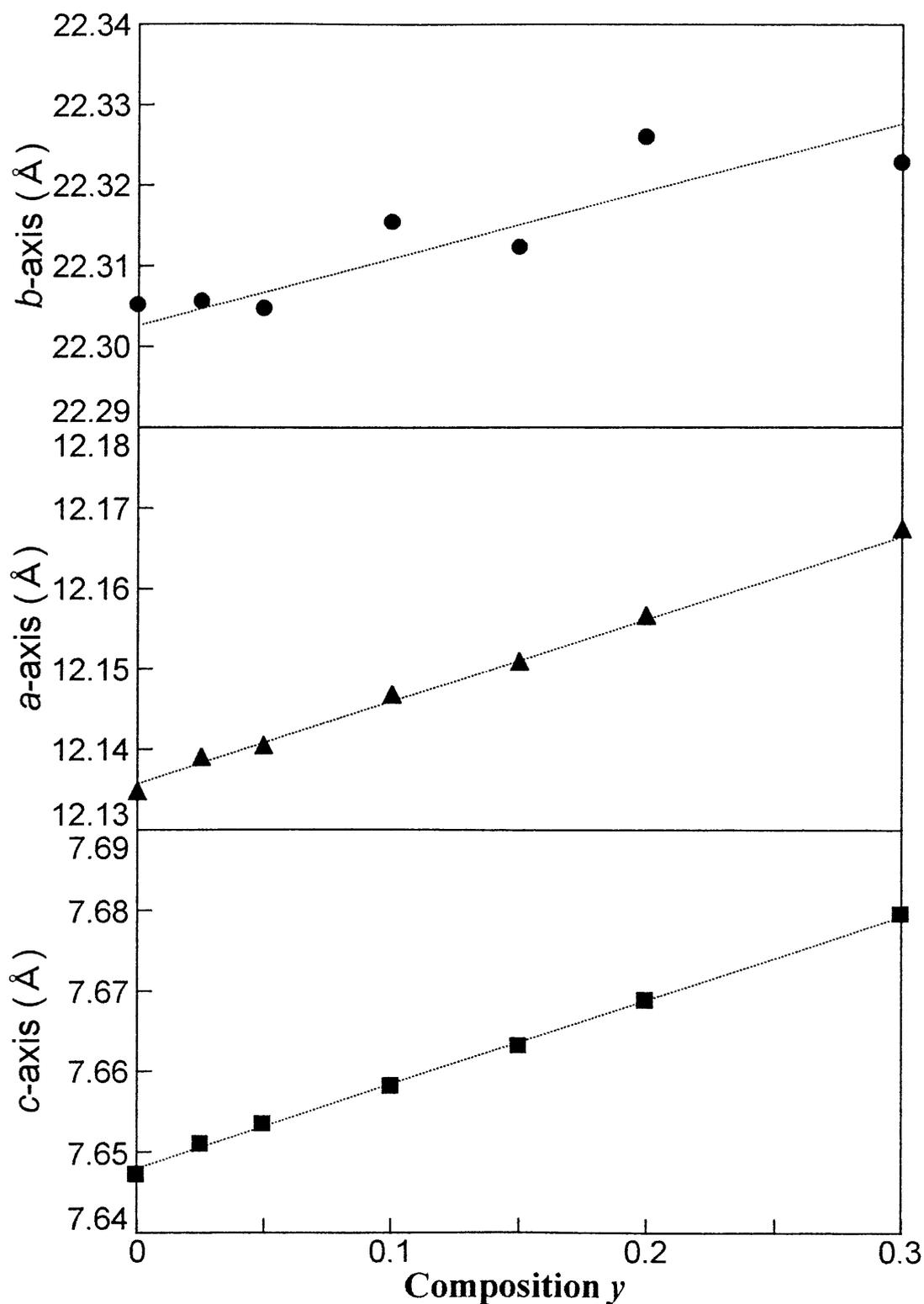
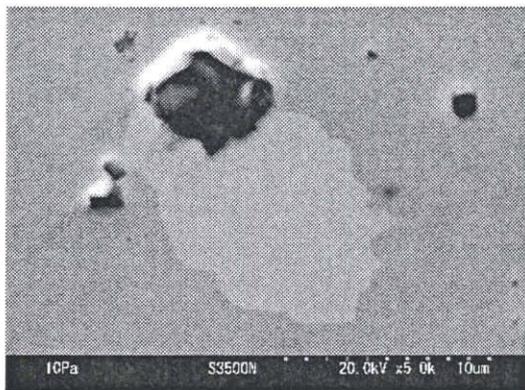
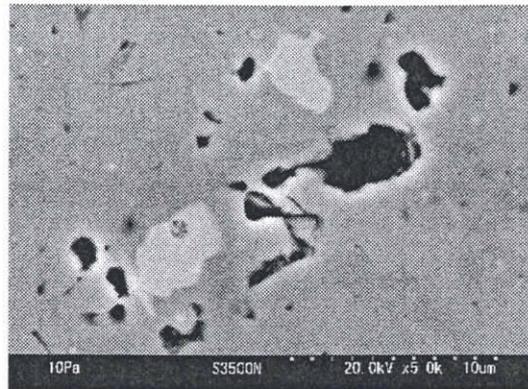


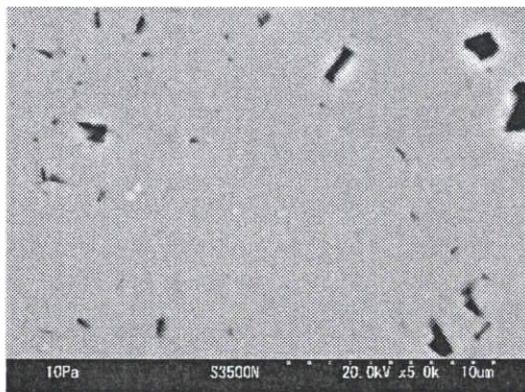
Fig.3-4-1-12 Lattice parameter of $\text{Ba}_4(\text{Eu}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.



(a) $y=0$



(b) $y=0.025$



(c) $y=0.1$



(d) $y=0.3$

Fig.3-4-1-13 Backscattered electron images



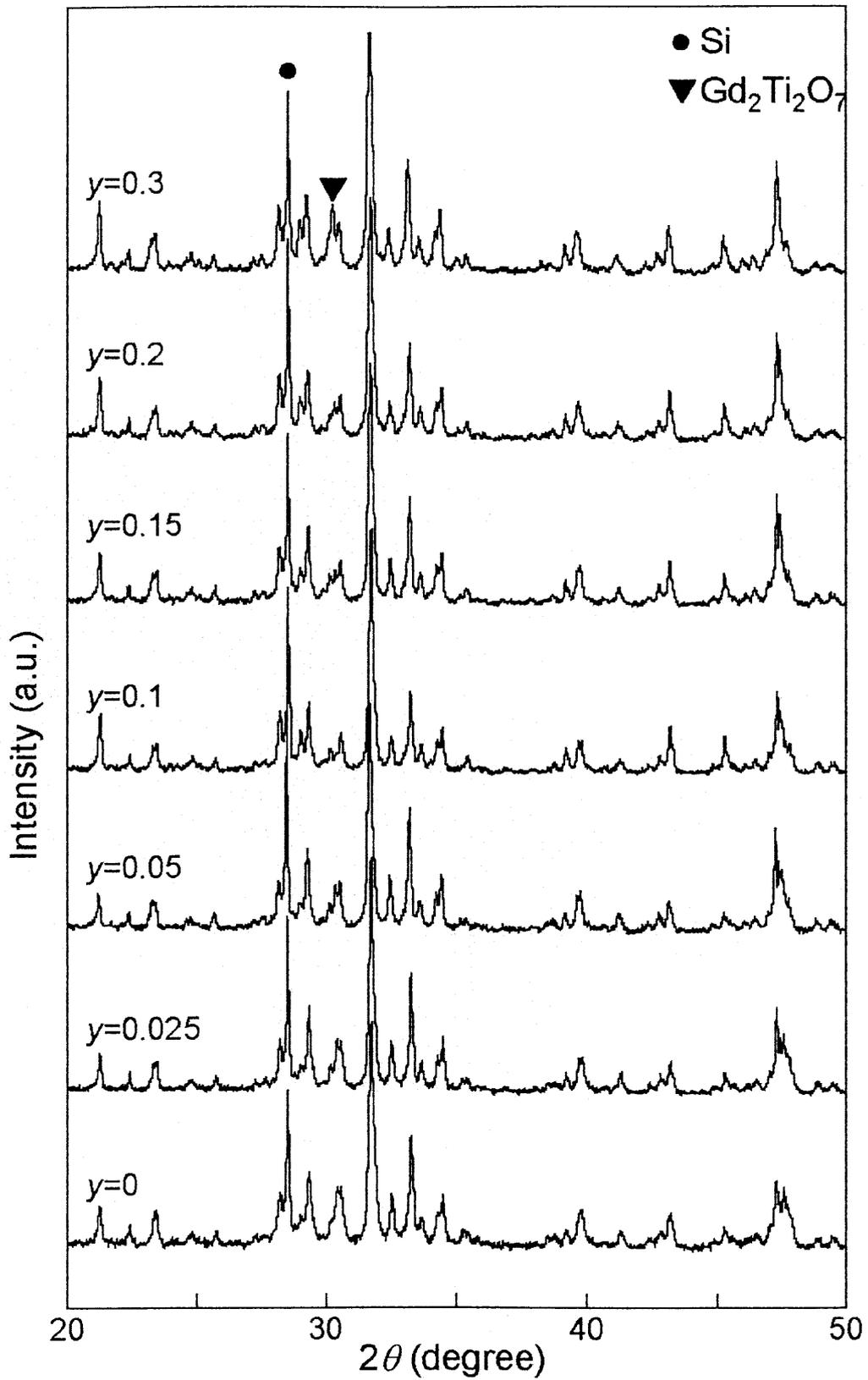


Fig.3-4-1-14 XRD patterns of $\text{Ba}_4(\text{Gd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

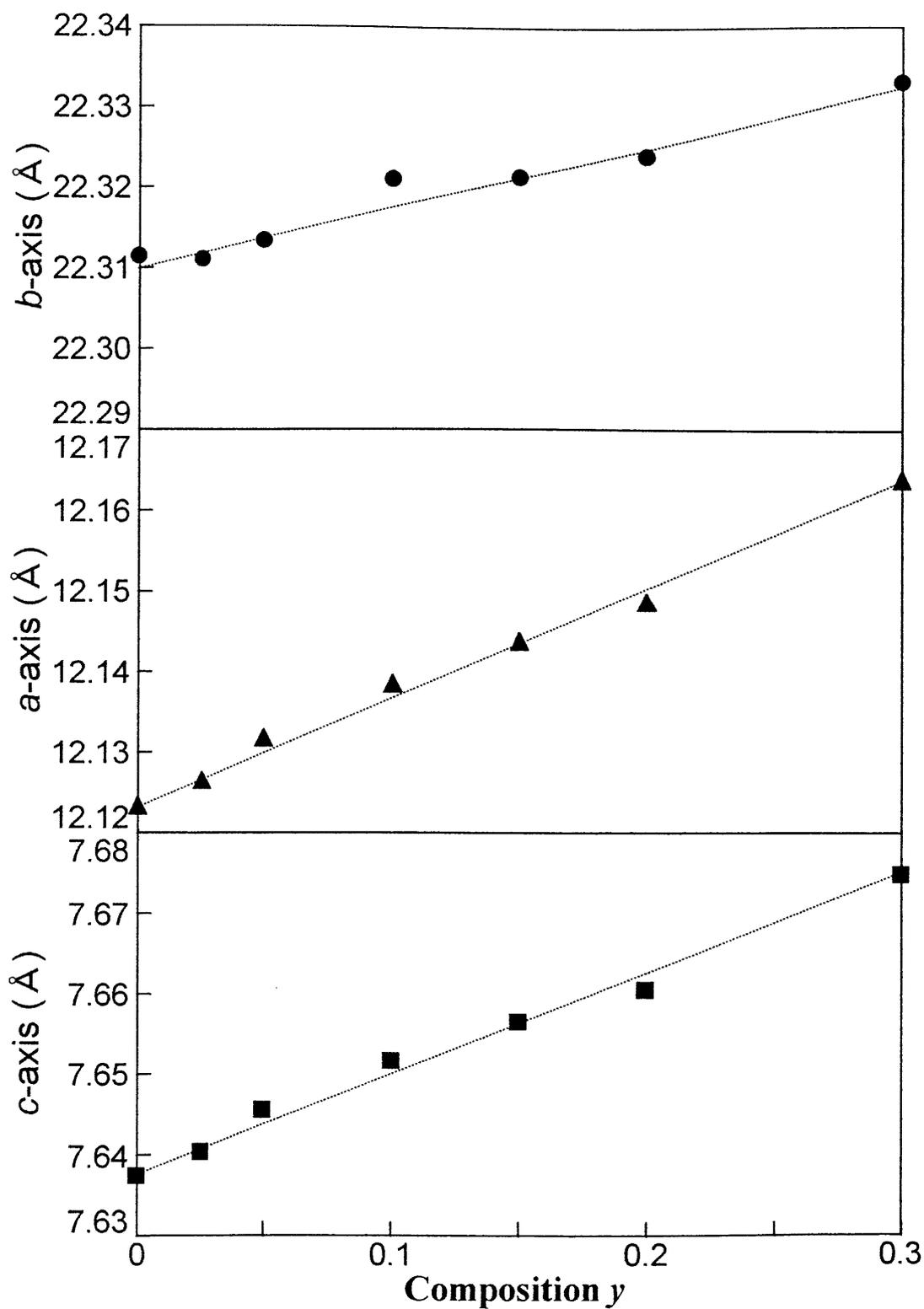
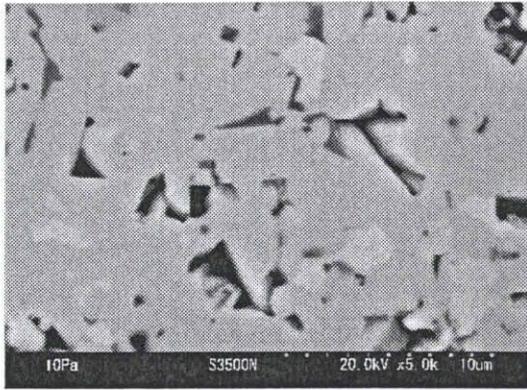
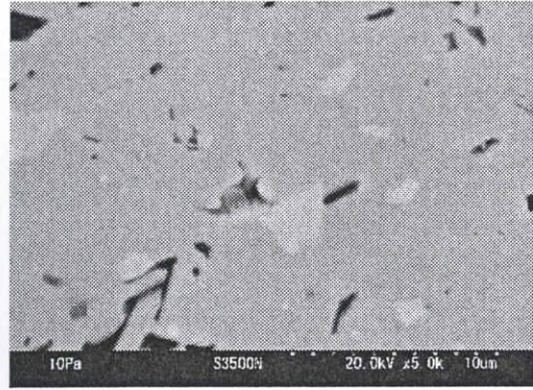


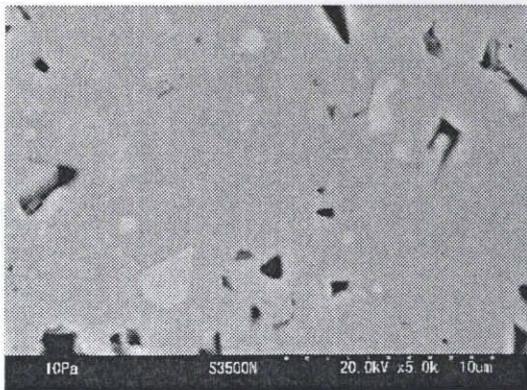
Fig.3-4-1-15 Lattice parameter of $\text{Ba}_4(\text{Gd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.



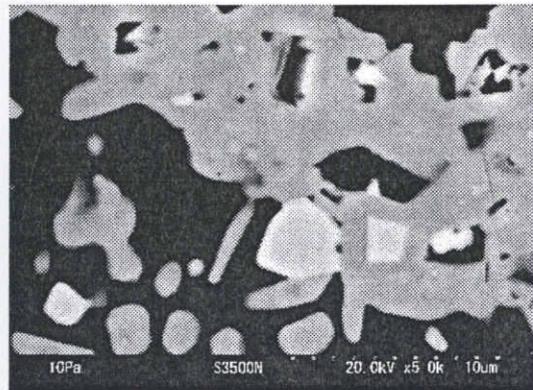
(a) $y=0$



(b) $y=0.025$



(c) $y=0.1$



(d) $y=0.3$

Fig.3-4-1-16 Backscattered electron images of $\text{Ba}_4(\text{Gd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

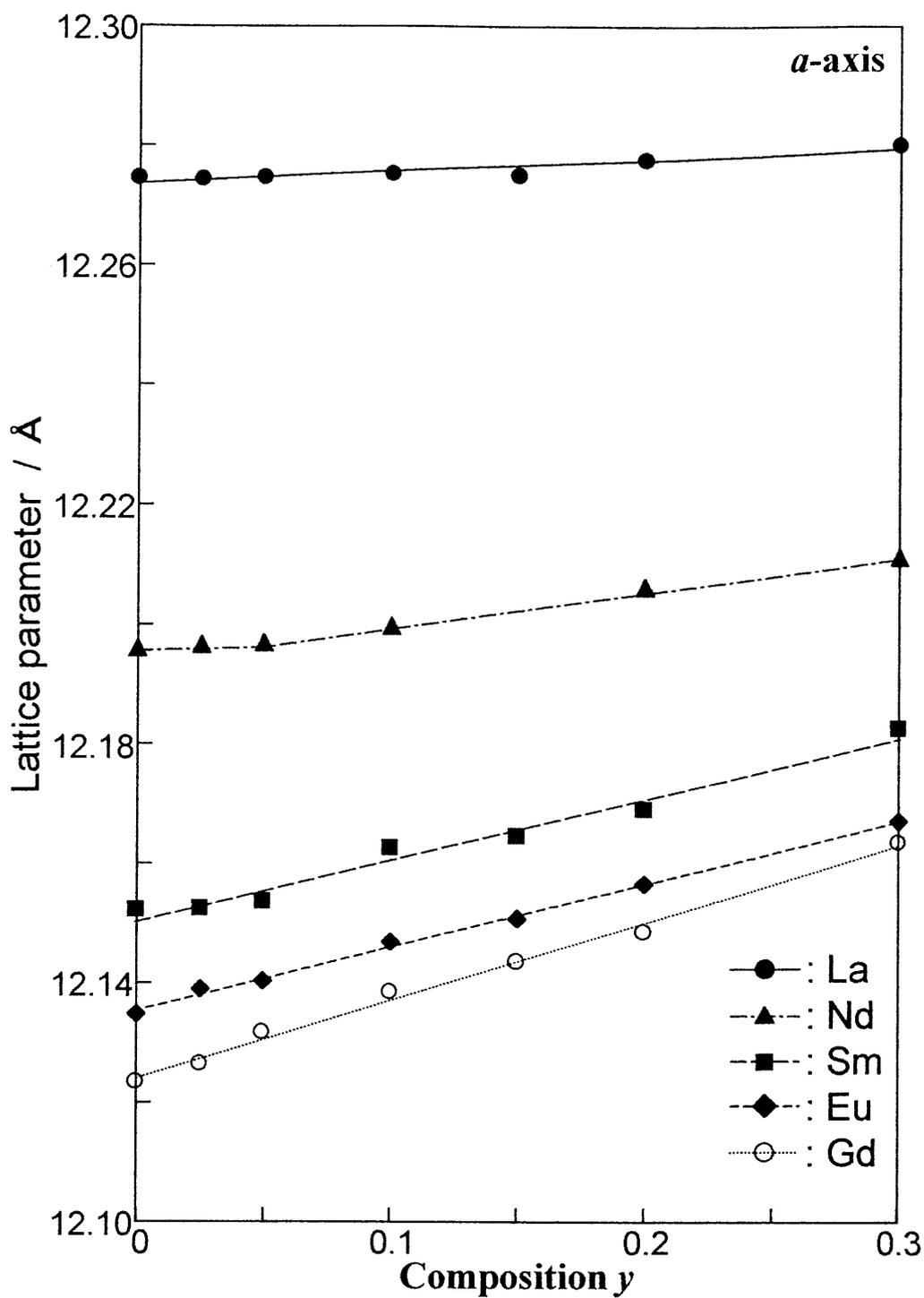


Fig. 3-4-1-17(a) Lattice parameter of
 $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
 ($R=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$). :*a*-axis

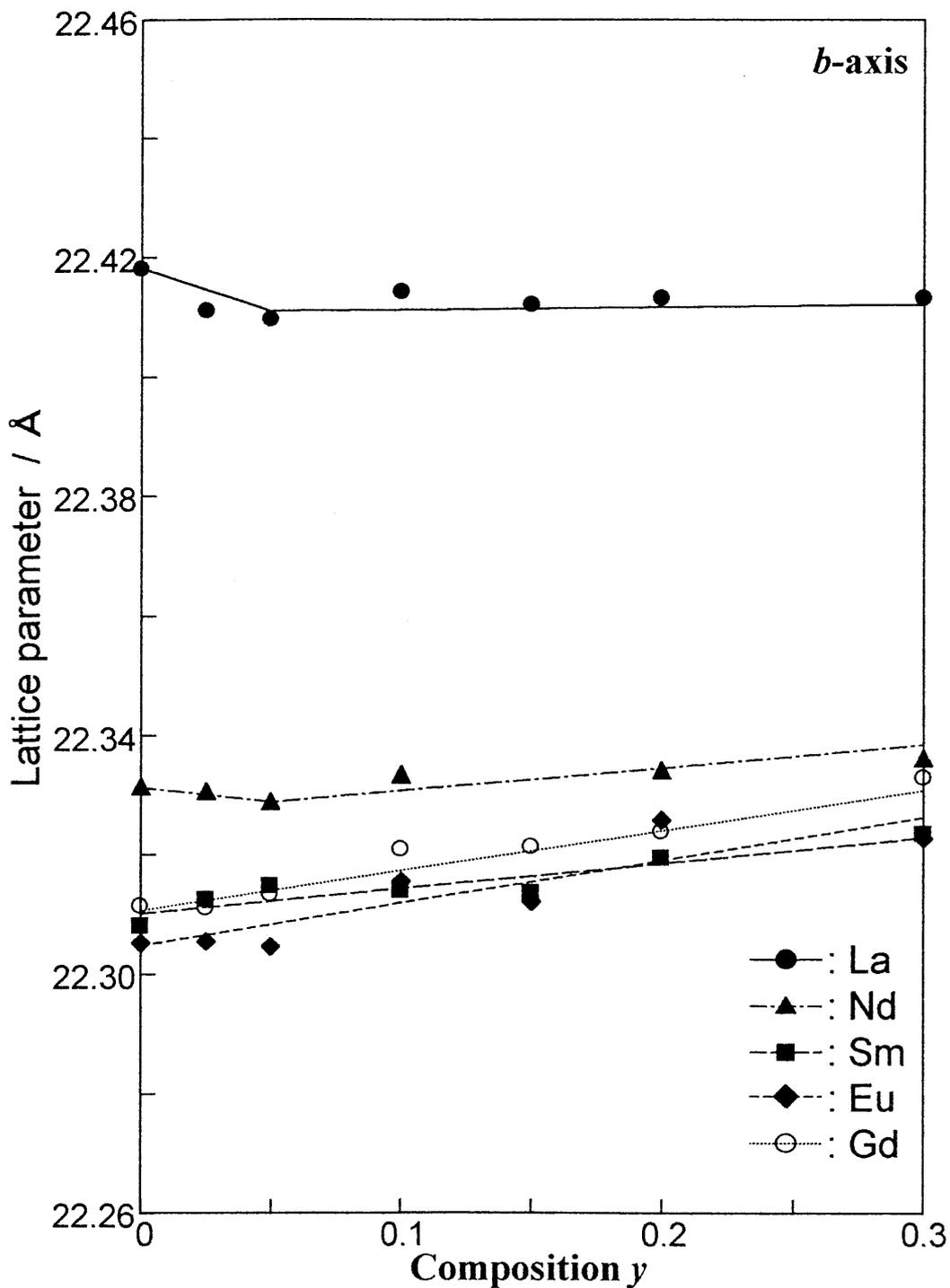


Fig. 3-4-1-17(b) Lattice parameter of
 $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
 ($R=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$). :*b*-axis

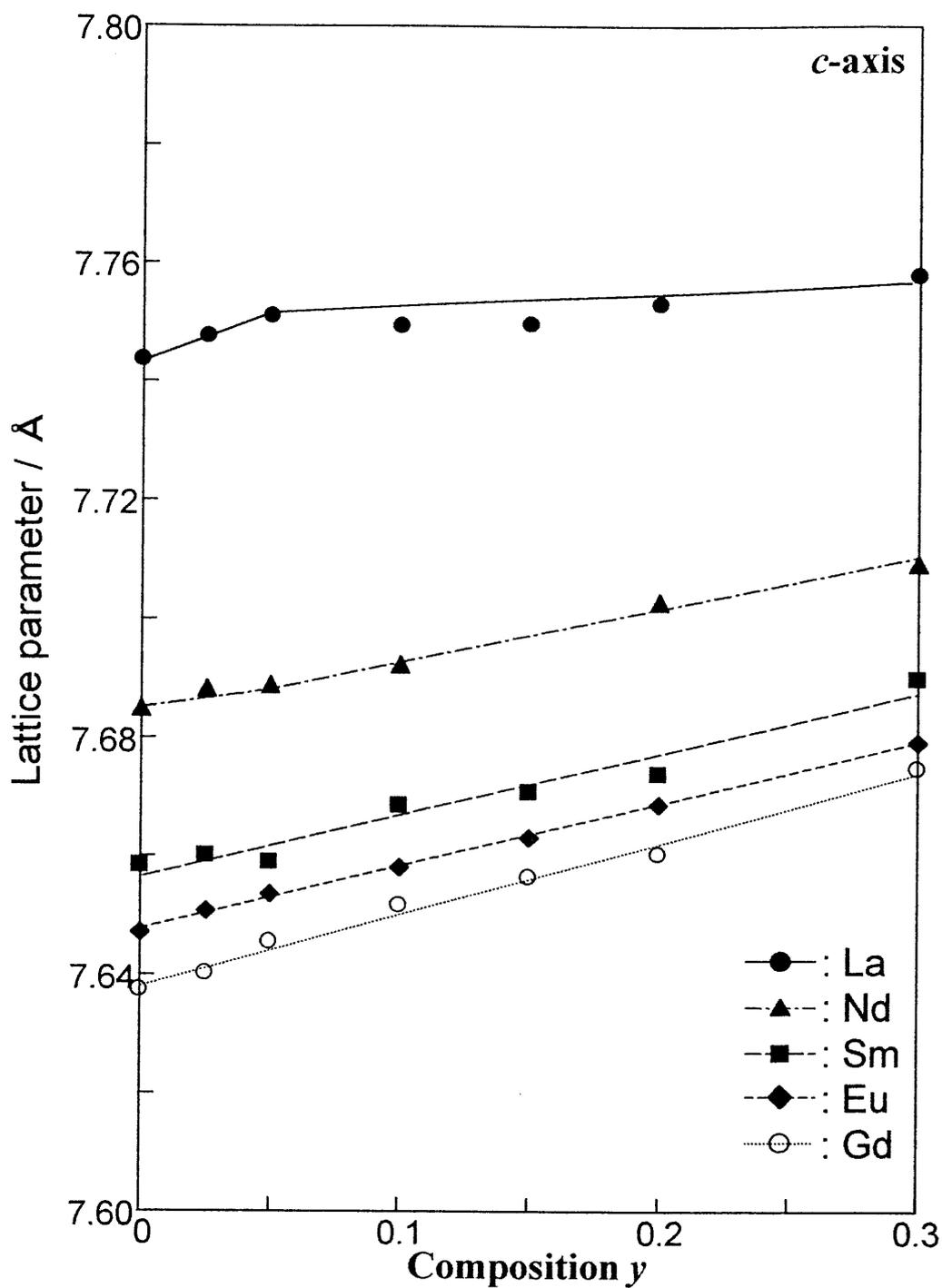


Fig. 3-4-1-17(c) Lattice parameter of
 $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
(*R*=La, Nd, Sm, Eu, Gd). :*c*-axis

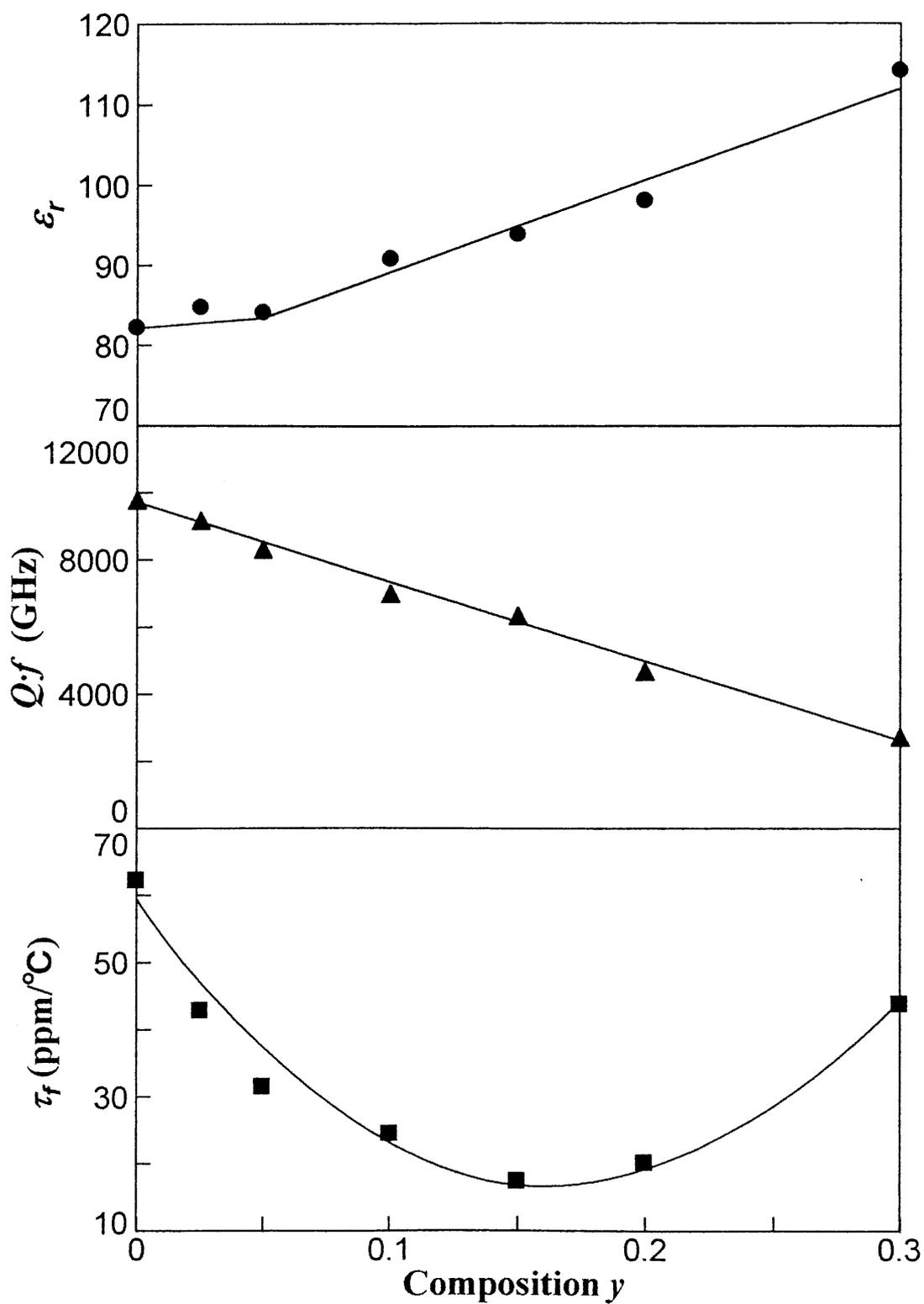


Fig.3-4-2-1 Dielectric properties of $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

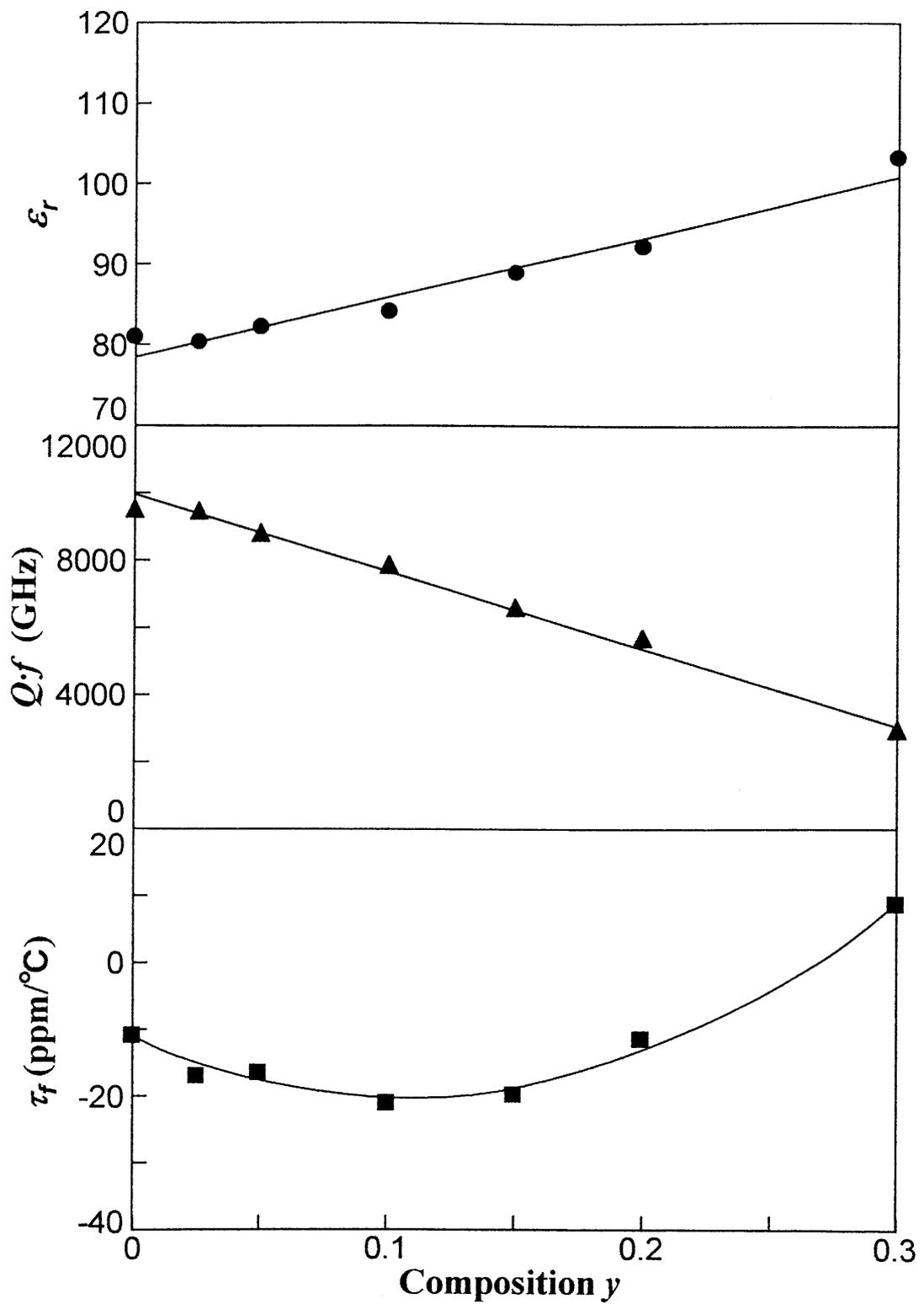


Fig.3-4-2-2 Dielectric properties of $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

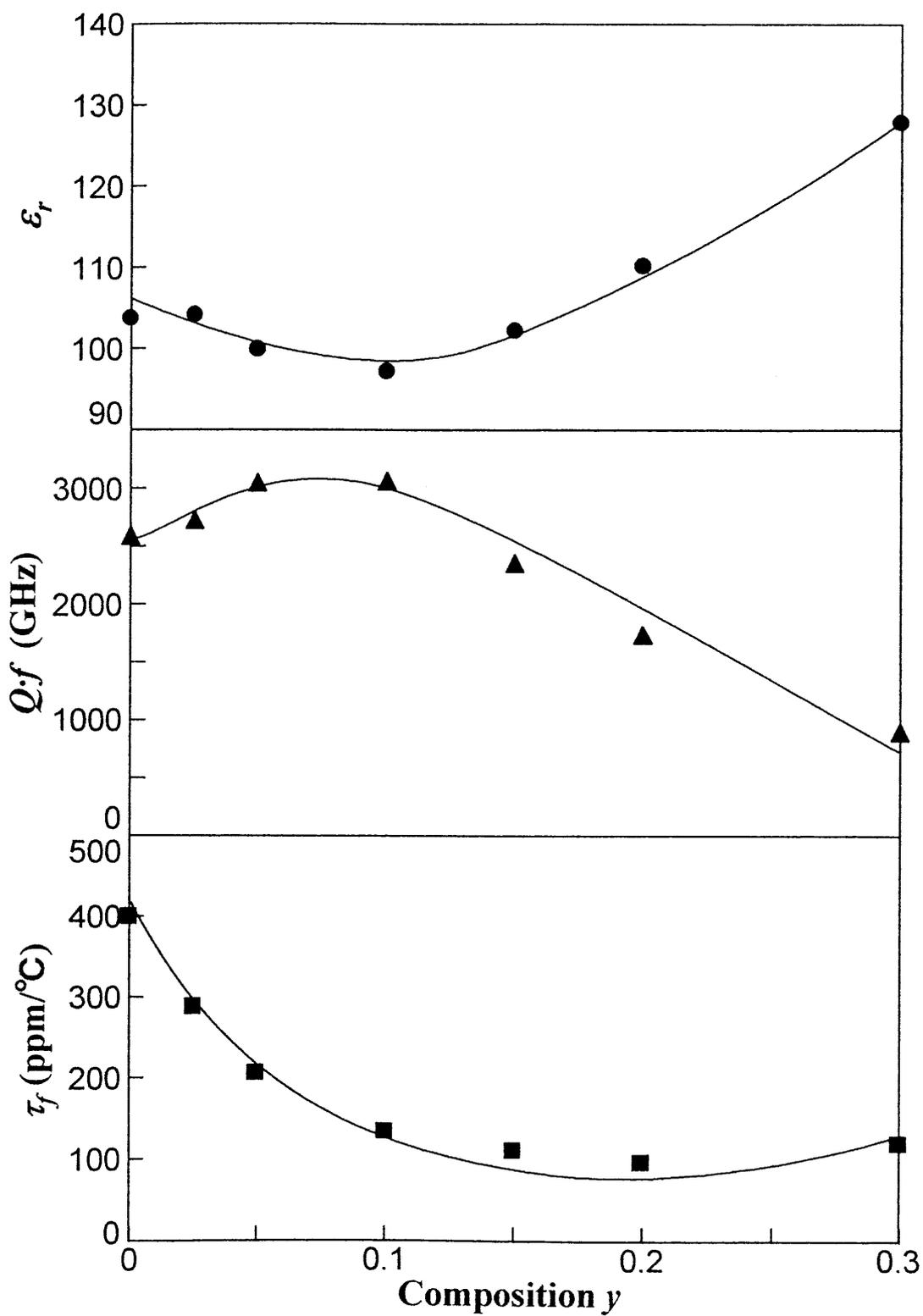
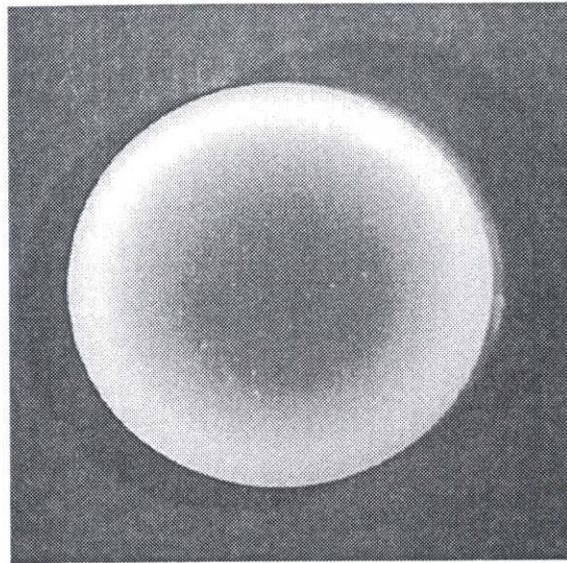
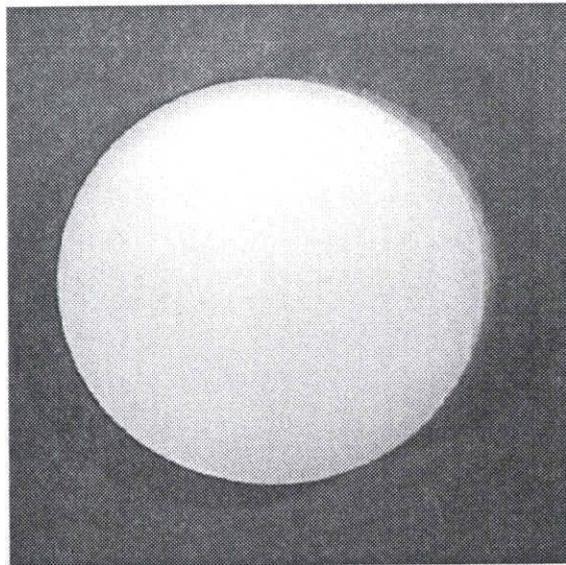


Fig.3-4-2-3 Dielectric properties of $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.



(a) $y=0$



(b) $y=0.1$

Fig.3-4-2-4 Cross-sections of $\text{Ba}_4(\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ceramics.

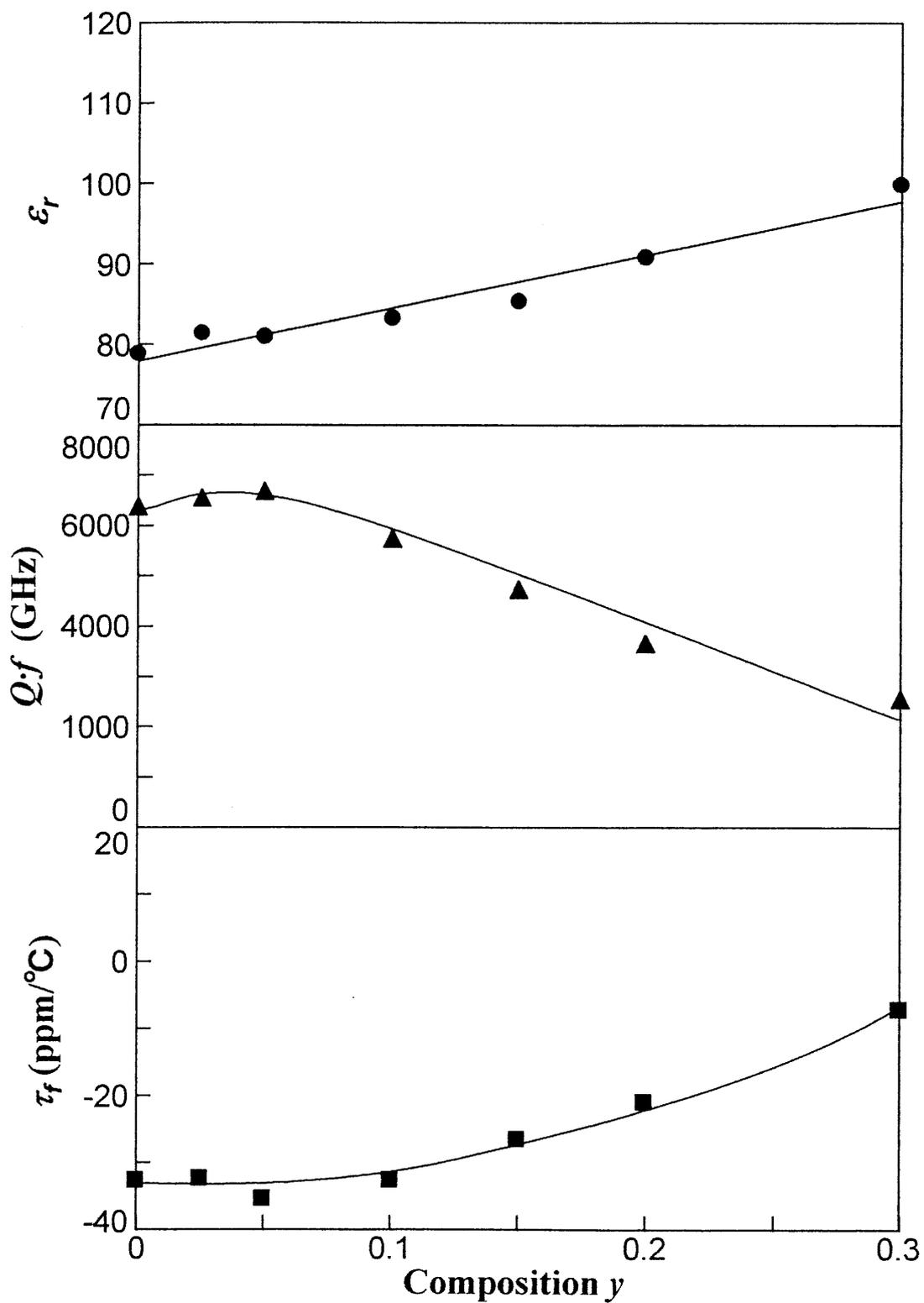


Fig.3-4-2-5 Dielectric properties of $\text{Ba}_4(\text{Eu}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

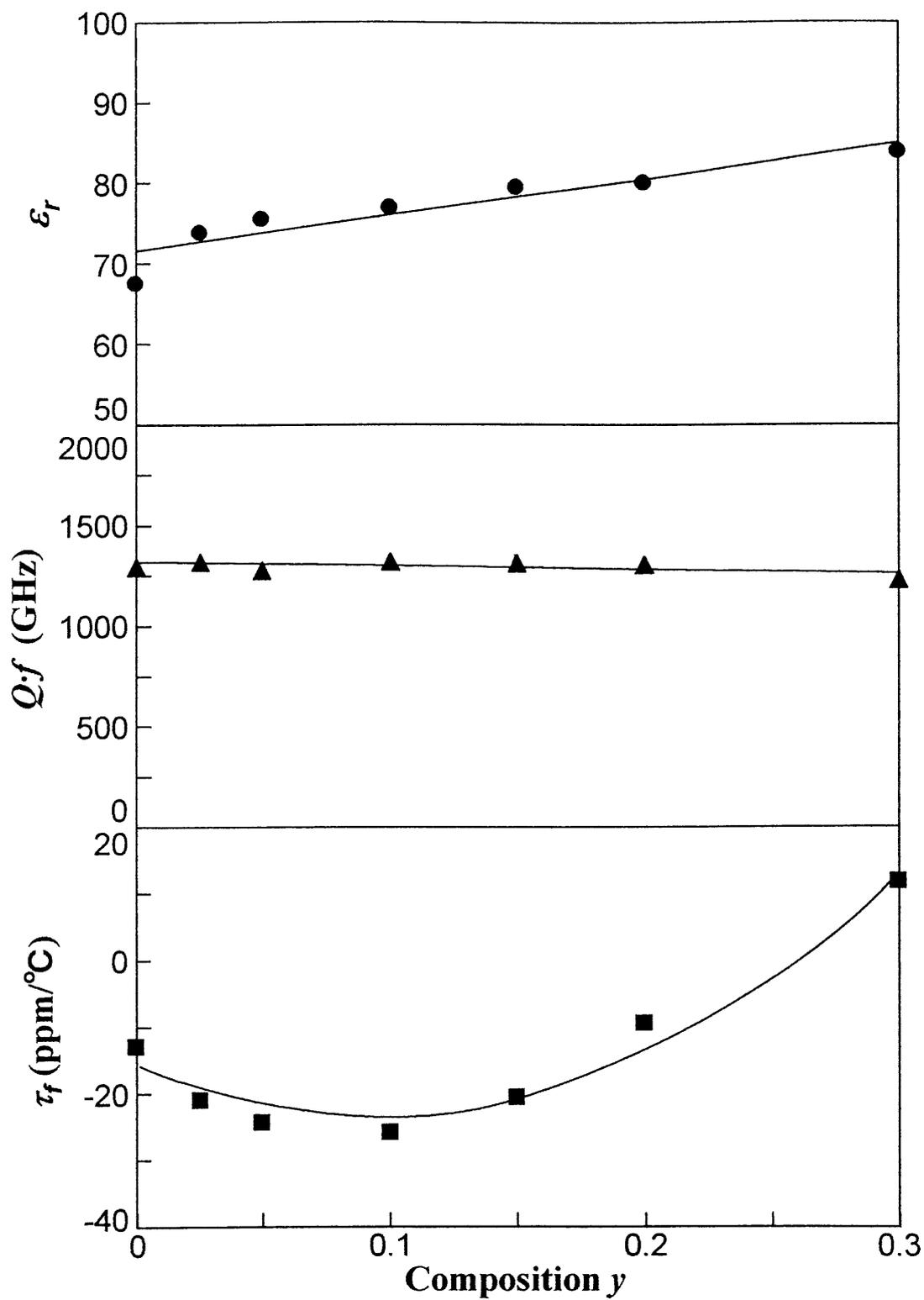


Fig.3-4-2-6 Dielectric properties of $\text{Ba}_4(\text{Gd}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

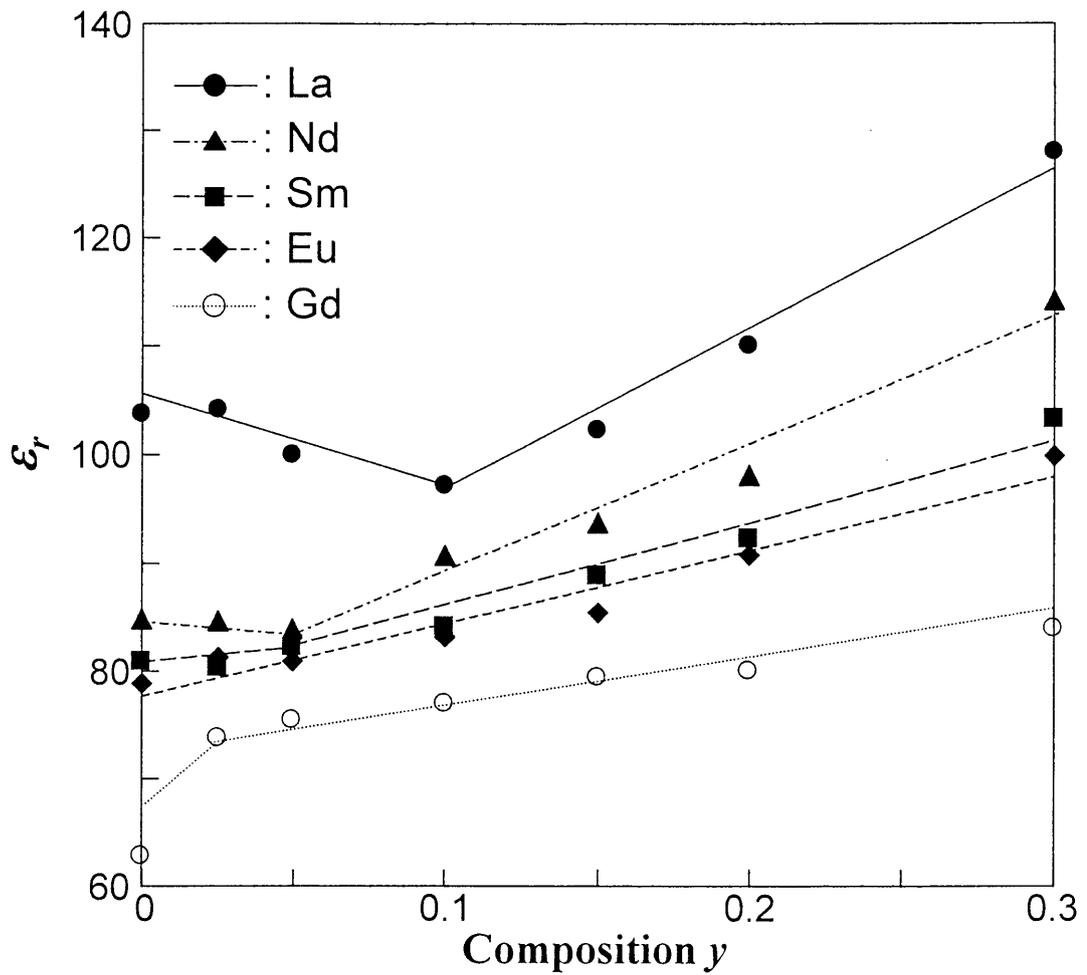


Fig. 3-4-2-7 Dielectric constant for
 $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$
 ($R=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$).

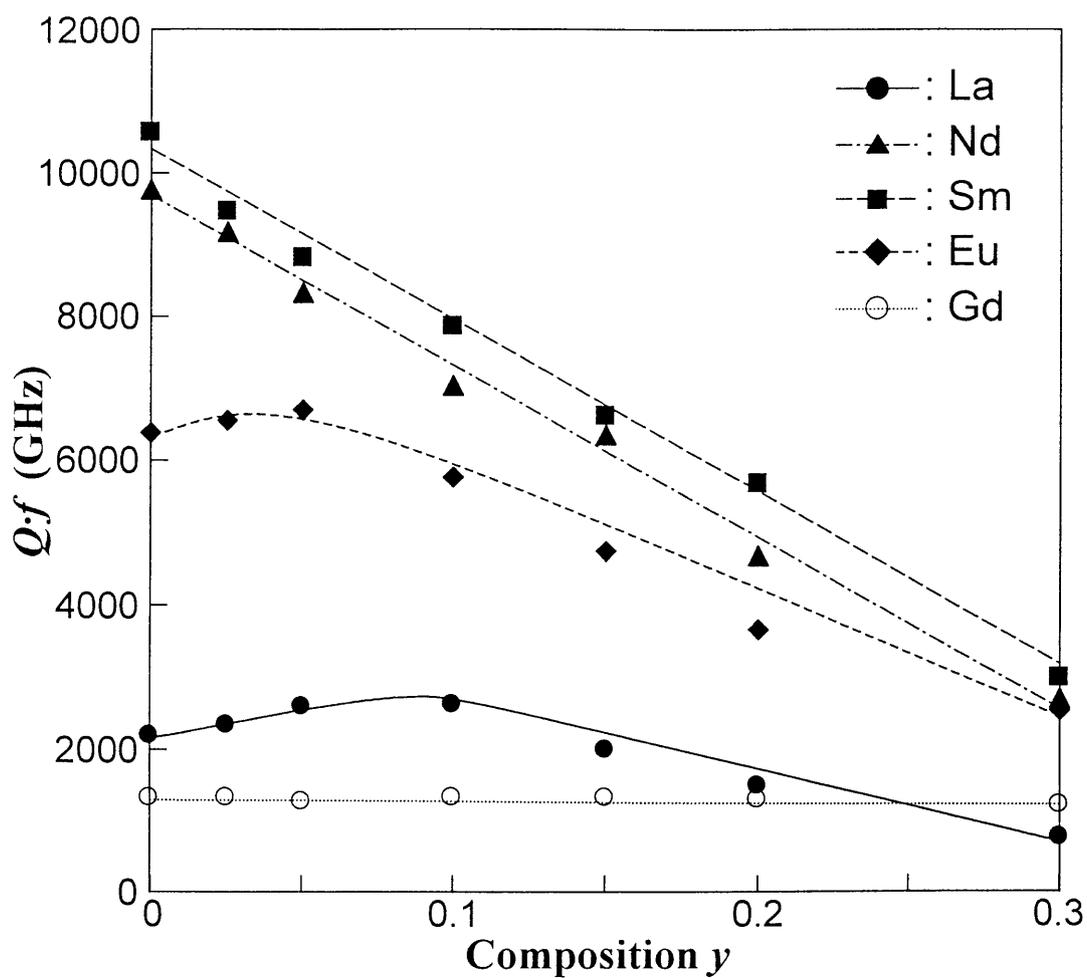
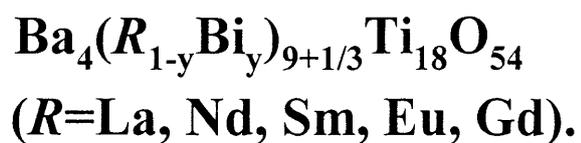


Fig. 3-4-2-8 Quality factor for



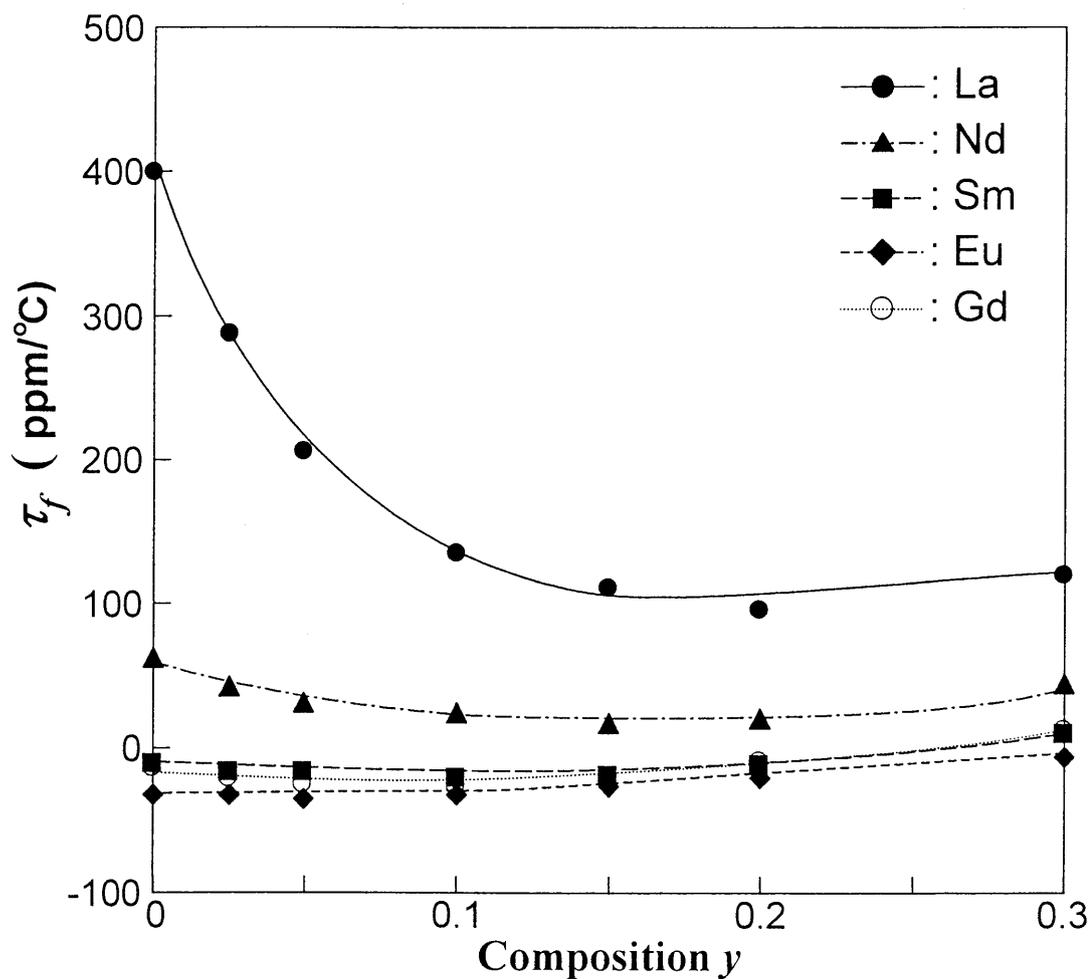


Fig. 3-4-2-9 Temperature coefficient of the resonant frequency for $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

第四章 La₂O₃-BaO-TiO₂系ホモロガス化合物

4-1 まえがき

一般的に、誘電率の高い材料ほど品質係数 $Q \cdot f$ 値が低くなる傾向があるため、小型化を優先させる携帯電話子機には高誘電率材料、信号の純度・品質を重視する携帯電話基地局には、高い品質係数 $Q \cdot f$ 値を有する材料が用いられている。しかし、近年では、基地局の増設にともない、基地局にも小型化が求められており、誘電率と品質係数 $Q \cdot f$ 値がともに高い材料が必要とされている。

BaO-R₂O₃-TiO₂(R=rare earth)系セラミックスの多くは、高比誘電率、低挿入損失であるため広く電子材料として用いられている。この中でも TiO₂ に富んだ領域には優れたマイクロ波誘電特性を持つ材料が多数報告され、特に、Ohsato らにより報告されたタングステンブロンズ型固溶体 Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄(R=rare earth)などが知られている¹⁻¹⁰⁾。これらの材料系は、高い誘電率を有するため、主に携帯電話子機に用いられてきた。

BaO-La₂O₃-TiO₂ 三成分系状態図を図 4-1-1 に示す。Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} で表される 3 種の化合物は、この優れた高誘電率のマイクロ波誘電特性を持つタングステンブロンズ型固溶体 Ba_{6-3x}La_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (0 ≤ x ≤ 1) 近傍の BaTiO₃ と La₄Ti₃O₁₂ を結んだ直線上に存在する¹¹⁾。BaTiO₃-La₄Ti₃O₉ 二成分系状態図を図 4-1-2 に示す¹¹⁾。この二成分系相図上において La₄Ti₃O₁₂ が 50mol% の所に BaLa₄Ti₄O₁₅(n=1)、33mol% の所に Ba₂La₄Ti₅O₁₈(n=2)、20mol%の所に Ba₄La₄Ti₇O₂₄(n=4)が存在する。これらは、単純な構造単位のホモロガス(部分構造)が、n の増加に伴い系統的に高次化する構造を持つ。このホモロガス化合物については、そのマイクロ波誘電特性を調査した例が非常に少ない。本章では、これらのホモロガス構造を持つ Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} 化合物セラミックスのマイクロ波誘電特性について研究することを目的とした。また、実用的見地から、 τ_f 値を制御する目的で Ba に他のアルカリ土類元素を置換した場合、La に他の 3 価元素を置換した場合の特性についても調査を行なった。

4-2 Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} ホモロガス化合物の結晶構造

Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} ホモロガス構造化合物の Crystal Data を表 4-2-1 に示す¹²⁾。図 4-2-1 に示すように、これらの結晶構造は Ti⁴⁺を含む酸素 6 配位八面体が骨格構造をなし、その間隙に La³⁺, Ba²⁺が無秩序に配列している構造である。この結晶構造は、

ABO₃(A=Ba,La)層の最密充填による六方晶系ペロブスカイト型構造をとり、 $n=1$ では(hhccc)層、 $n=2$ (hhcccc)層の繰り返しにより構成される。ここでhは六方最密充填hcpの略、cは立方最密充填ccpの略である。ABO₃による立方最密充填(ccp)及び、六方最密充填(hcp)の構造を図4-2-2に示す。立方最密充填(ccp)の場合、AO₃(A=Ba,La)充填層が図4-2-2(a)のように重なり、すべての酸素八面体は、この連続の立方最密充填(ccp)部分内において、頂点共有している。六方最密充填(hcp)の場合は、AO₃(A=Ba,La)充填層が図4-2-2(b)のように重なり、すべての酸素八面体は、面共有となっている。3つの八面体は六方最密充填(hcp)部分にあるが、その中央の八面体はTi⁴⁺を含まないため空席となり、層状の劈開面になっている。

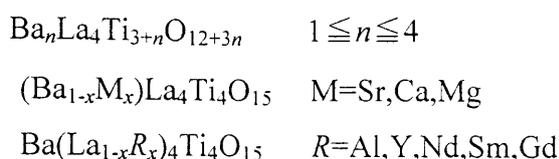
ホモロガス構造とは単純な構造単位ホモロガス(部分構造)が、 n の増加に伴い系統的に高次化する構造を持つことを言う。これは本研究のBa _{n} La₄Ti_{3+ n} O_{12+3 n} でも見られ、図4-2-3でわかるように $n=2$ の構造中に $n=1$ の構造が見られる。このようにホモロガスシリーズは同じ構成元素でありながらも、異なる組成の構造が系統的に変化する化合物を構成している。

4-3 実験方法

<出発原料>

・ BaCO ₃	(純度99.87%)	堺化学工業(株)
・ SrCO ₃	(純度99.5%)	本荘ケミカル(株)
・ CaCO ₃	(純度99.9%)	宇部マテリアルズ(株)
・ MgO	(純度97.5%)	協和化学工業(株)
・ TiO ₂	(純度99.98%)	東邦チタニウム(株)
・ R ₂ O ₃ (R = La, Nd, Sm, Gd)	(純度99.9%)	レアメタリック(株)
・ Y ₂ O ₃	(純度99.9%)	(株)高純度化学研究所
・ Al ₂ O ₃	(純度99.9%)	新日本金属化学(株)

<配合組成>



<仮焼粉作成>

各配合組成に秤量する前に、希土類酸化物については水酸化し易いため、予め1000°Cで10時間熱処理した。また、その他原料についても、100°Cで12時間乾燥させた。それらの原料を配合比率に従い25g秤量し、250mlポットにジルコニアボール(5mmφ)400gと100gの蒸留水と共に入れ、6時間湿式混合を行なった。その後、バット乾燥し、アルミナ坩堝で1200°C、2時間仮焼を行った。得られた仮焼体をアルミナ乳鉢でほぐした後、湿式混合と同条件で湿式粉砕を行い、その後バット乾燥をおこない仮焼粉末とした。

<バインダー混合・造粒>

仮焼粉末にバインダーとして3wt%のPVA(ポリビニルアルコール)を添加混合し、300μmのメッシュを通して造粒した。

<プレス成形>

造粒した粉末を直径12mmの金型を用い1ton/cm²で1分間の一軸加圧成形により円柱状のペレットを作製した。

<焼成>

プレス成形した試料をPtシートの上に置き、アルミナ坩堝中で所定温度(1500～1650°C)で2時間焼成した。

<X線分析>

試料を粉末X線回折用に粒径が20μm以下になるまでメノウ乳鉢で粉砕した。また、格子定数精密化用の試料については、内部標準試料としてSi(99.99%)を約20wt%添加した。回折強度データの収集には、粉末X線回折装置(理学電気株式会社、Geigerflex RAD-B system)を用いた。

<SEM観察>

微細組織の観察には、低真空モードSEM(日立製、S-3500N)を用いた。試料の破断面及び研磨面の二次電子像・反射電子像を観察して結晶粒の形状や二次相の有無を確

認した。試料は、鏡面に研磨した。研磨試料の組成分析は、エネルギー分散型X線分析装置(EDX:EMAX堀場製作所EX-400)を用いた。析出した二次相結晶粒の分析は、観察中最も大きく分析可能と思われる結晶粒を選び、分析を行った。

<マイクロ波誘電特性の評価>

平行導体板誘電体共振器法(Hakki and Coleman 法)を用いた。試料は、直径 d と高さ h の比が 2:1 で両面が平坦かつ平行であるように加工した。装置はネットワークアナライザ (HP8757,HP8341) を用いた。

4-4 Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} のマイクロ波誘電特性と微細構造組織

図 4-4-1 に Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} ホモロガスシリーズの n に対するマイクロ波誘電特性を示す。組成が $n=1$ における、 $\epsilon_r=46$ 、 $Q \cdot f=46000$ GHz、 $\tau_f=-11$ ppm/°C の特性値は、基地局用共振器材料として、非常に有望な値である。 $n=1 \sim 2$ の間では、それぞれ組成における誘電率は、45 付近にあり、 $Q \cdot f$ 値も 34000 GHz 以上と高い領域にある。そして、 τ_f 値も -29 ~ -11 の範囲にあり、非常に共振周波数の温度変化が小さな値となっている。これらの特性を考えると、若干の τ_f 値の改善により、これらの組成は、十分基地局用共振器材料として実用的範囲にある。 $n=2$ 以上の組成では、誘電率は、 n の増加とともに急激に増大するが、 $Q \cdot f$ 値は、急激に劣化する。また、 τ_f はプラス側に移行する。

組成が、 $n=1 \sim 2$ の間では、図 4-4-2(a) の X 線回折から、Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} における $n=1$ と $n=2$ のホモロガス化合物で構成されている。 $n=1$ と $n=2$ の組成の X 線回折では、それぞれの単一相のピークが観察され、両方の組成に黒の逆三角形で示した多くの共通ピークが存在する。また、 $n=1.5$ の組成においては、 $n=1$ 組成と $n=2$ 組成のピークが、共通ピークを含んで存在している。これらの共通ピークが存在していることより、これらの組成物は共通な構造単位のホモロガス(部分構造)を、それぞれの組成が持っていることを示している。図 4-4-3 (a),(b) に $n=1$ と $n=2$ 組成の反射電子像を示す。 $n=1$ 組成に針状の細長い相が見られる。一方、 $n=2$ 組成は、単一相である。 $n=1$ 組成における針状の第二相は、図 4-4-4 の EDS 分析から La が少ない第二相である。図 4-4-5 は $n=1$ 組成でのマトリックス相及び第二相の組成分析結果を BaO-La₂O₃-TiO₂ の 3 元図上に表したものである。マトリックス相を分析した点の組成は、ほぼ BaLa₄Ti₄O₁₅($n=1$) であるが、第二相を分析した点の位置は、BaLa₄Ti₄O₁₅($n=1$) と BaLa₂Ti₃O₁₀(1:1:3) を結んだ線上にある。第二相の大きさが小さいため、EDS 分析の際、下のマトリックス相の影響を受け、第二相の分析結果は、第二相の化合物組成とマトリックス相組成の重合したものと考えられる。分析結果がマトリックス相組成と BaLa₂Ti₃O₁₀(1:1:3) を結んだ線上にあることから、この第二相は BaLa₂Ti₃O₁₀(1:1:3) 化合物相と推測される。この第二相が X 線回折パターンで感知できなかった理由は、恐らく体積的比率が非常に少ないためと考えられる。

$n=2$ 以上の組成では、図 4-4-2(b) の X 線回折ピークから、 $n=5$ の組成である

Ba₅La₄Ti₈O₂₇ が出現している。本研究においては、BaTiO₃-La₄Ti₃O₁₂ 二成分系状態図(図 4-1-2)に示されたような $n=4$ 組成に相当する Ba₄La₄Ti₇O₂₄ は合成されなかった。図 4-4-3 (c),(d)に $n=3$ と $n=4$ 組成の反射電子像を示す。やや薄暗い相が、 $n=5$ の組成の Ba₅La₄Ti₈O₂₇ である。 n の増加に伴い、薄暗い相が増えている。 $n=4$ 組成では、半分近く、薄暗い相が存在している。 $n=5$ の組成である Ba₅La₄Ti₈O₂₇ は BaTiO₃-La₄Ti₃O₁₂ 二成分系状態図(図 4-1-2)には記載されていないが、高橋らにより、その存在が報告されている¹³⁾。しかし、この相はホモロガス構造の化合物ではなく、六方晶の結晶構造を持っており、X 線回折においても、ホモロガス化合物に特有な共通のピークを持っていない。 $n=2$ 以上の組成で生ずる誘電率の増加と $Q \cdot f$ 値の急激な減少は、この $n=5$ 組成である Ba₅La₄Ti₈O₂₇ の結晶相の生成によるものである。 $n=4$ 組成では、 $n=2$ 組成 Ba₂La₄Ti₅O₁₈ 化合物の相と $n=5$ 組成 Ba₅La₄Ti₈O₂₇ 化合物の相で構成され、誘電率は、 $\epsilon_r=82.2$ と非常に高いものの、 $Q \cdot f$ 値は 509 GHz と非常に低く、 τ_f も +317 ppm/°C と非常に悪い値になっている。これらの結果より、Ba₅La₄Ti₈O₂₇ 化合物は、高い誘電率を持ち、 $Q \cdot f$ 値が低く τ_f 値が+側に大きなマイクロ波誘電特性をもっていると考えられる。本研究においては、 $n=4$ 組成での化合物である Ba₄La₄Ti₇O₂₄ は 1450~1650°C の焼成温度領域であるため、作成することはできなかったが、もし、作成されホモロガス構造を持っているならば、基地局用共振器に応用可能なマイクロ波誘電特性を持っている可能性が高い。

4-5 Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n}($n=1$)への 2 価イオン置換の影響

組成が $n=1$ におけるホモロガス化合物は、 $\epsilon_r=46$ 、 $Q \cdot f=46000$ GHz、 $\tau_f=-11$ ppm/°C という優れたマイクロ波誘電特性を持っているが、実際に基地局用共振器に応用可能にするには、更なる τ_f 値の改善が必要である。そのため BaLa₄Ti₄O₁₅ の Ba に同じ 2 価のアルカリ土類元素である Sr, Ca, Mg の部分的置換を行なった。置換した場合のマイクロ波誘電特性を図 4-5-1 に示す。Sr を置換した場合、比誘電率、 $Q \cdot f$ 値は殆ど変わらず、また τ_f 値も大きな変化は認められない。Ca を置換した場合、比誘電率は若干大きくなるが、 $Q \cdot f$ 値は置換初期では著しく低下する。しかし置換量が 0.1 を越える領域より $Q \cdot f$ 値は回復し、置換量が 0.4 では 50000GHz に近い値を示す。 τ_f 値はほとんど変化しない。Mg を置換した場合、 τ_f 値は+側に大きくシフトし 0 に近づくものの、焼結性が極端に悪くなり、比誘電率は大きく低下、また、 $Q \cdot f$ 値も著しく低下する。

BaLa₄Ti₄O₁₅ の Ba に同じ 2 価のアルカリ土類元素である Sr, Ca, Mg の部分的置換を行なったが、高い比誘電率、高い $Q \cdot f$ 値を維持したまま、 τ_f 値を改善することはできない。

4-6 Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n}($n=1$)への 3 価イオン置換の影響

組成が $n=1$ におけるホモロガス化合物の更なる τ_f 値の改善のため、次に BaLa₄Ti₄O₁₅ の La に 3 価イオンである Al, Y, Sm, Nd, Gd の部分的置換を行なった。置換した場合のマイクロ波誘電特性を図 4-6-1 に示す。Al, Y, Sm の部分置換により τ_f 値の改善が認められた。特に、Al を 0.01 置換した Ba(La_{0.99}Al_{0.01})₄Ti₄O₁₅ では τ_f 値が 1.3ppm/°C と非常に 0 に近く、また、比誘電率も 44 と置換前と同等レベルで、 $Q \cdot f$ 値も 47000 という実用的に非常に良い特性を得た。その他の置換では、比誘電率は 45 付近に維持できるものの $Q \cdot f$ 値が少量の置換でも急激に劣化した。

4-7 まとめ

Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} で表される化合物の結晶構造、微細構造組織とマイクロ波誘電特性との関係を調べ以下の結果が得られた。

- (1) $n=1$ 及び $n=2$ 組成を持つ化合物はホモロガス結晶であった。 $n=1 \sim 2$ 組成範囲では、それぞれ $n=1$ の結晶と $n=2$ の結晶の 2 相共存になっており、そのマイクロ波誘電特性も、比誘電率は、45 付近にあり、 $Q \cdot f$ 値も 34000 GHz 以上と高い領域にある。また、 τ_f 値も -29 ~ -11 の範囲にあり、非常に共振周波数の温度変化が小さな値となっている。 τ_f 値を 0 付近に制御できれば、基地局用マイクロ波誘電体材料に非常に有望である。
- (2) $n=2$ 以上の組成では、 n の増加にともない、 $n=5$ 組成 Ba₅La₄Ti₈O₂₇ 結晶相(六方晶)が発生し、成長する。 $n=2$ 以上より τ_f 値が+側に移行し比誘電率 ϵ_r も増加するが、 $Q \cdot f$ 値は急激に低下する。
- (3) BaLa₄Ti₄O₁₅ の La に 3 価イオンである Al を 0.01 置換することにより、 τ_f 値を +1.3ppm/°C と実用化レベルに近い値に改善できた。また、その比誘電率は 44 と高く、 $Q \cdot f$ 値も 47000GHz と実用化に十分な値であった。

四章参考文献

- 1) R. L. Bolton: Ph.D. Thesis, Ceramic Engineering, University of Illinois, 1968.
- 2) D. Kolar, Z. Stadlar, S. Gaberscek and D. Suvorov: *Ber. Dtsh. Keram. Ges.* **55** (1978) 346.
- 3) D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek: *J. Solid State Chem.* **38** (1981) 158.
- 4) K. Wakino, K. Minai and H. Tamura: *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) 278.
- 5) S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi: Ext. Abstr. 87th Annu. Meet. Am. Ceram. Soc., Cincinnati, (1985) Electronics Division Paper No. 15-E-85.
- 6) S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano and R. Kamimura: *Ceram. Bull.* **66** (1987) 1405.
- 7) E. S. Razgon, A. M. Gens, M. B. Varfolomeev, S. S. Korovin and V. S. Kostomarov: *Russ. J. Inorg. Chem.* **25** (1988) 945.
- 8) E. S. Razgon, A. M. Gens, M. B. Varfolomeev, S. S. Korovin and V. S. Kostomarov: *Russ. J. Inorg. Chem.* **25** (1980) 1274.
- 9) M. B. Varfolomeev, A. S. Mironov, V. S. Kostomarov, L. A. Golubtsova and T. A. Zolotova: *Russ. J. Inorg. Chem.* **33** (1988) 607.
- 10) H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki, T. Okuda, K. Sumiya and S. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4323.
- 11) V. A. Saltykova, O. V. Mel'nikova, N. V. Leonova, and N. F. Fedorov: *Russ. J. Inorg. Chem.* **30** (1985) 105.
- 12) G. Trolliard, N. Harre, D. Mercurio, and B. Frit: *J. Solid State Chem.* **145** (1999) 678.
- 13) J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama. *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1868.

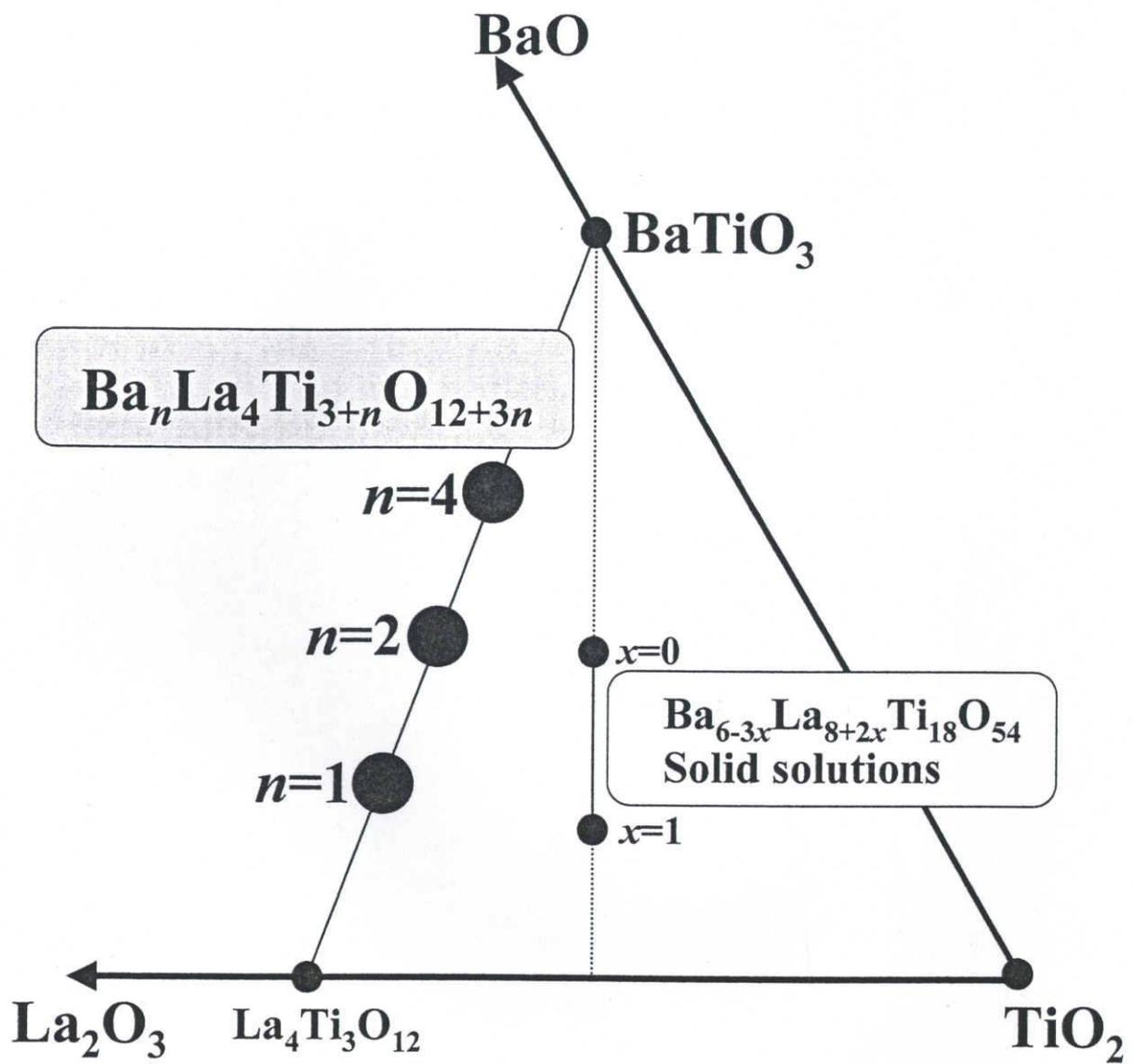


Fig.4-1-1 BaO-La₂O₃-TiO₂ Ternary System.

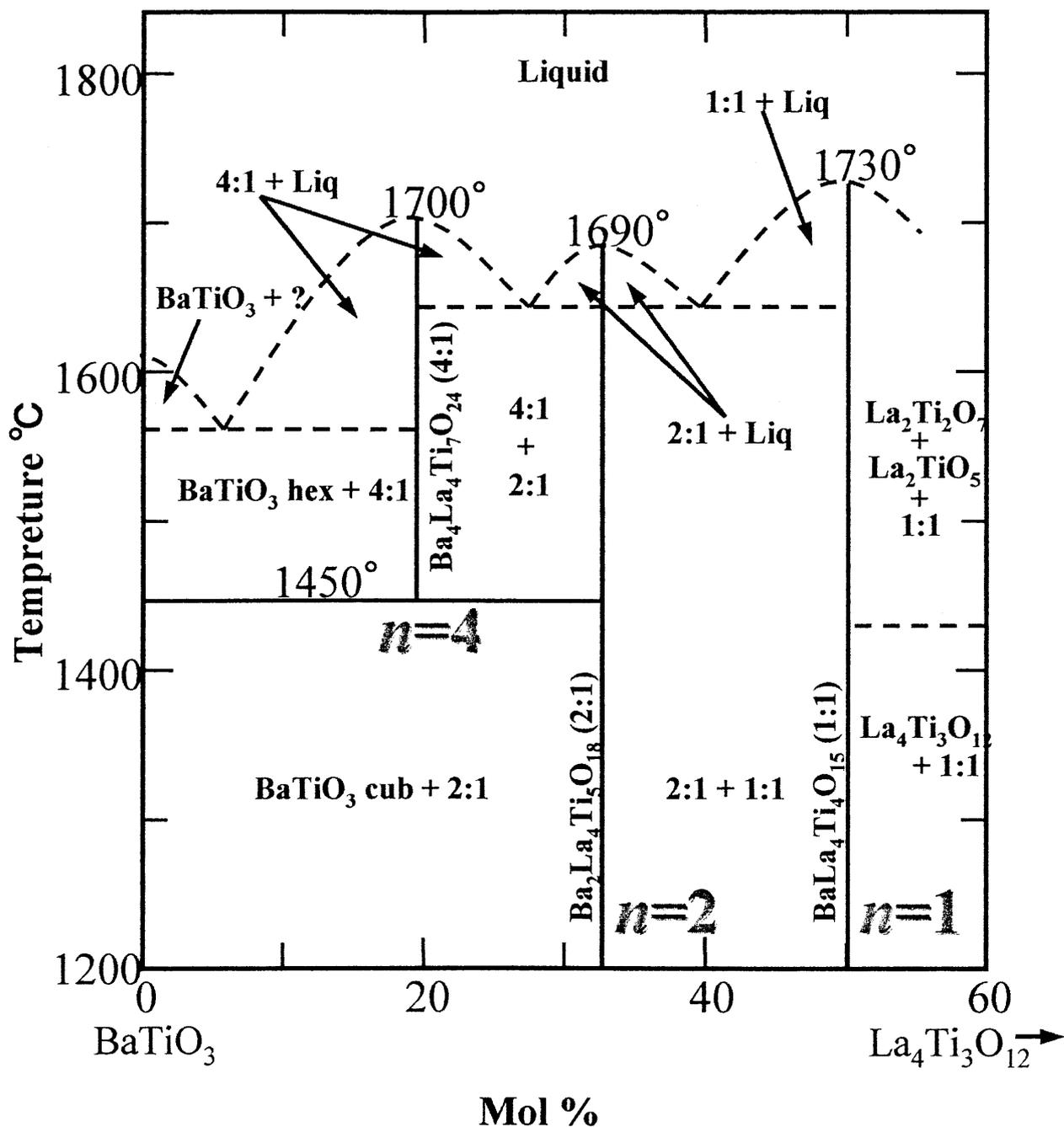


Fig.4-1-2 Equilibrium diagram for the BaTiO₃-La₄Ti₃O₁₂ System.

Table.4-2-1 Crystal Data of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ($n=1,2$, and 4).

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	System	space group
$\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(n=1)$	5.572	5.572	22.48	Trigonal	$\text{P}\bar{3}\text{c1}$
$\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}(n=2)$	5.588	5.588	40.95	Trigonal	$\text{R}\bar{3}$
$\text{Ba}_4\text{La}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}(n=4)$	5.618	5.618	56.20	Trigonal	—

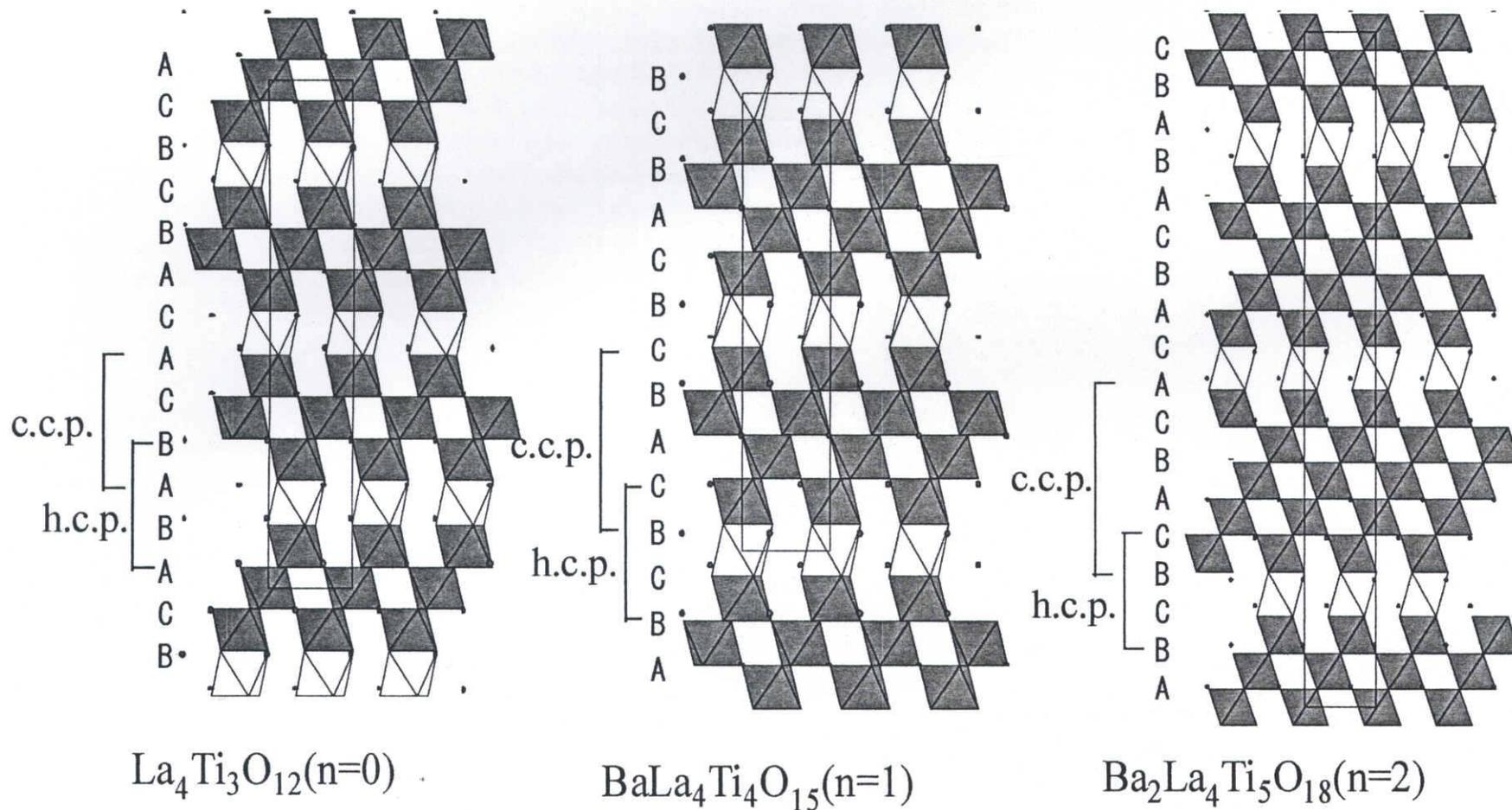


Fig.4-2-1 Crystal structure of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$

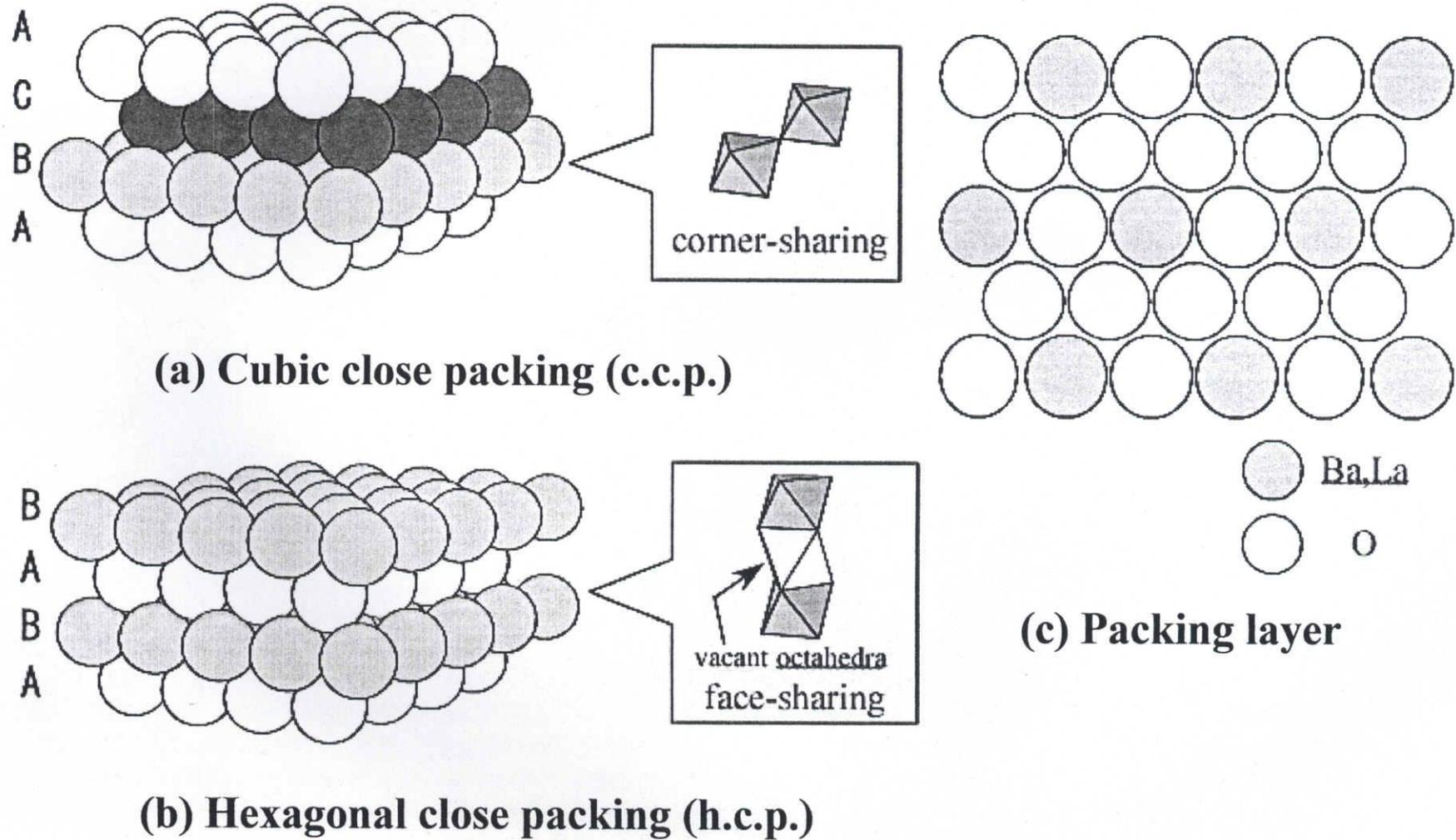


Fig. 4-2-2 Structure of c.c.p and h.c.p.

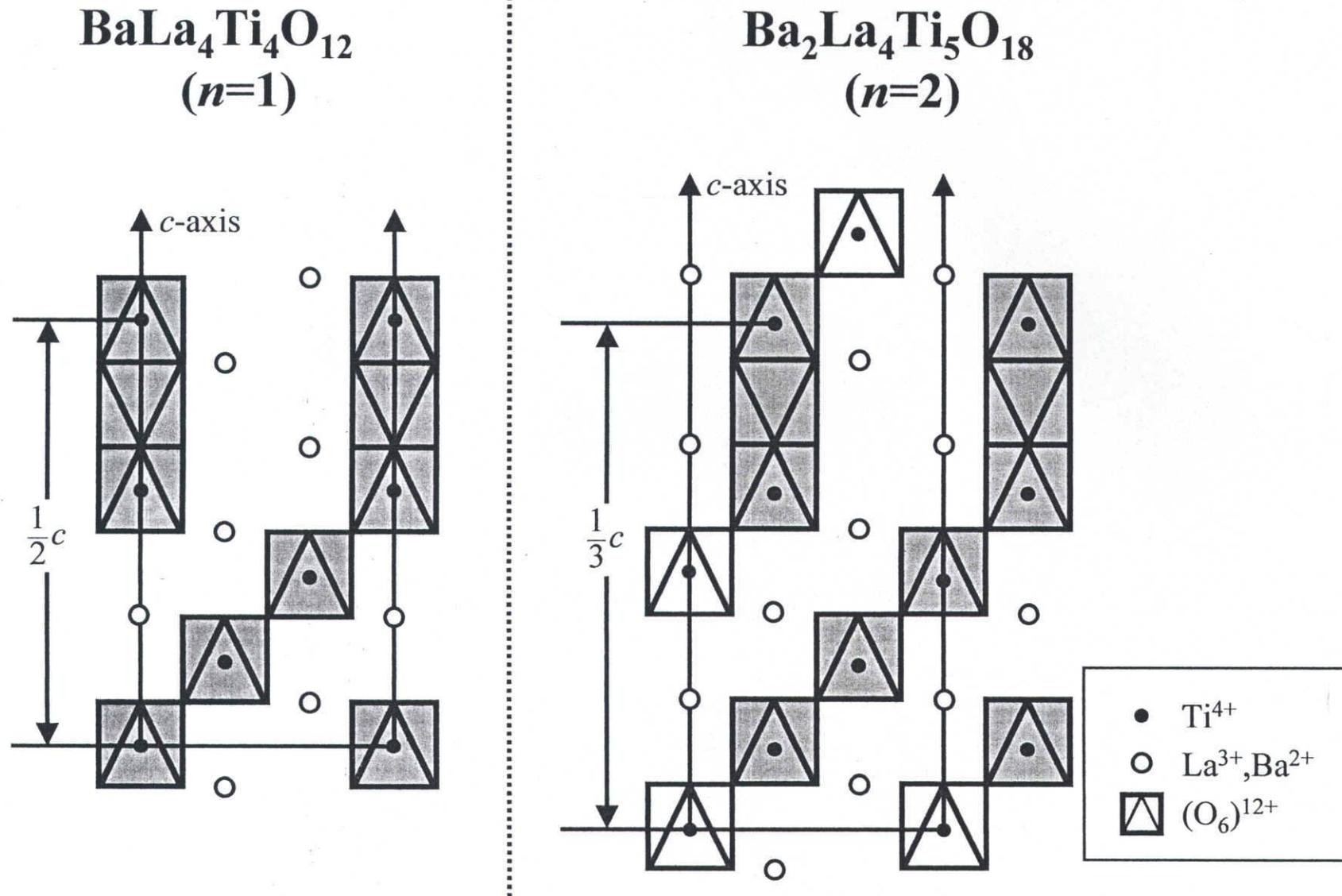


Fig. 4-2-3 (100) Plane of the unit cell for the compounds.

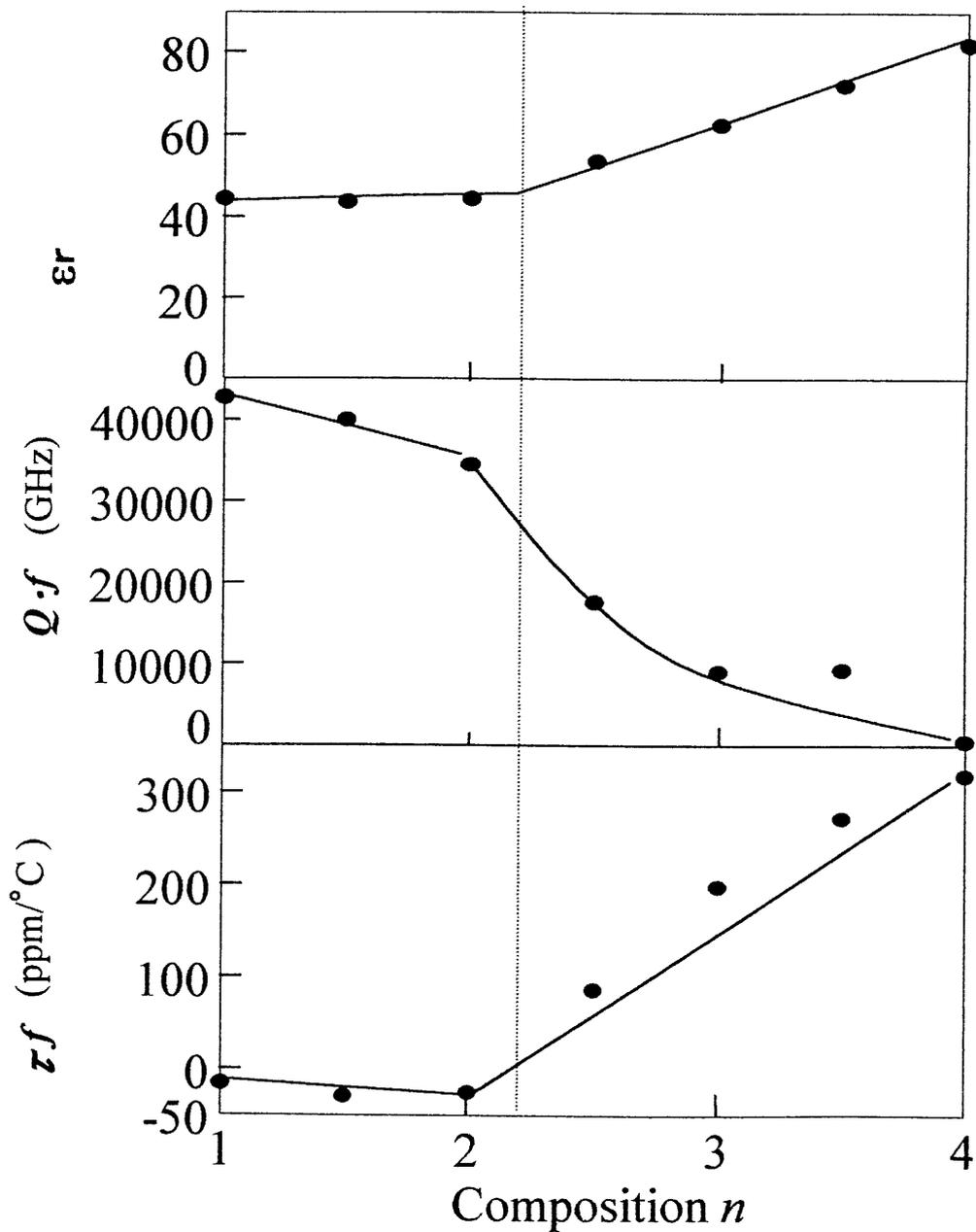


Fig. 4-4-1 Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ as function of n

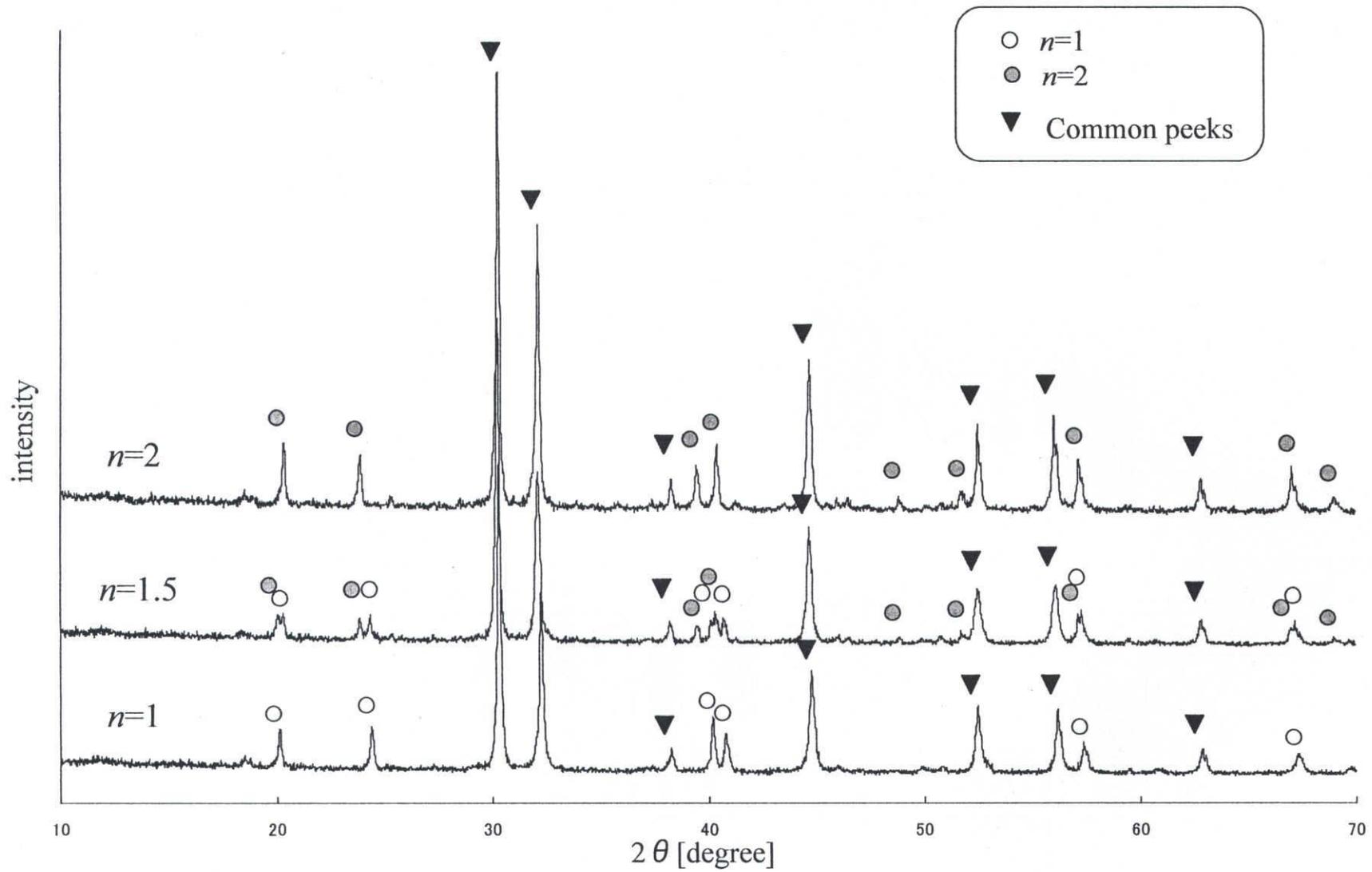


Fig. 4-4-2(a) X-ray powder diffraction patterns of $\text{Ba}_n \text{La}_4 \text{Ti}_{3+n} \text{O}_{12+3n}$ ($n=1\sim 2$)

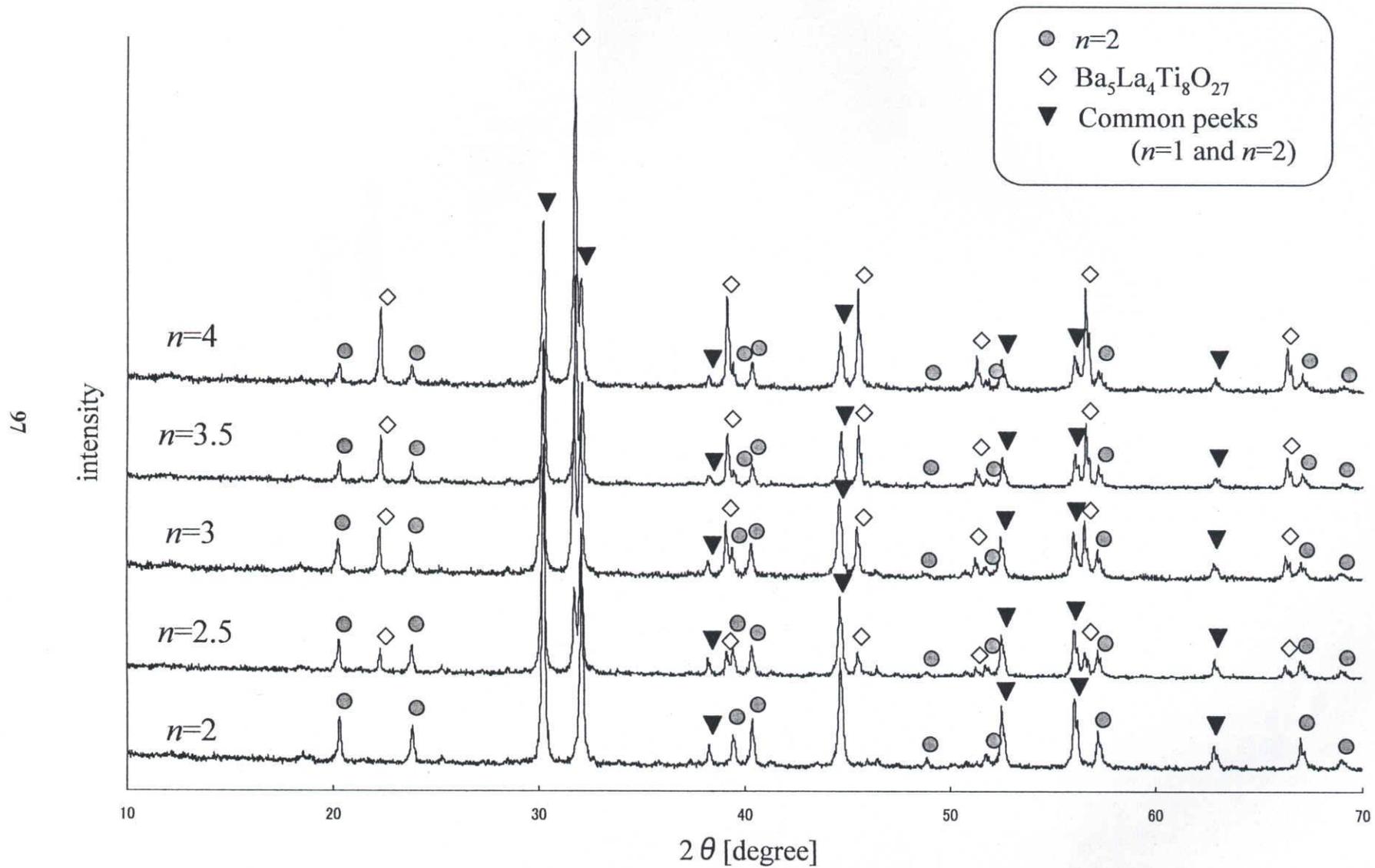
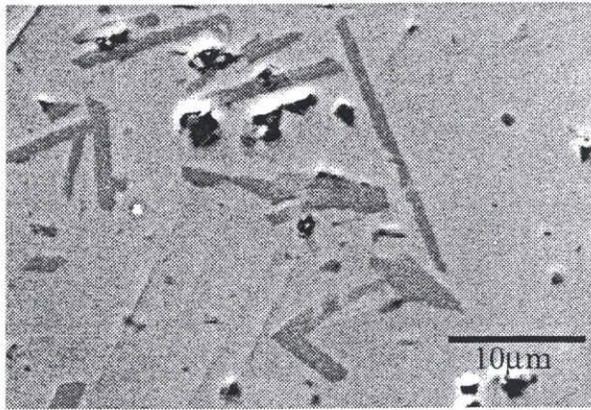
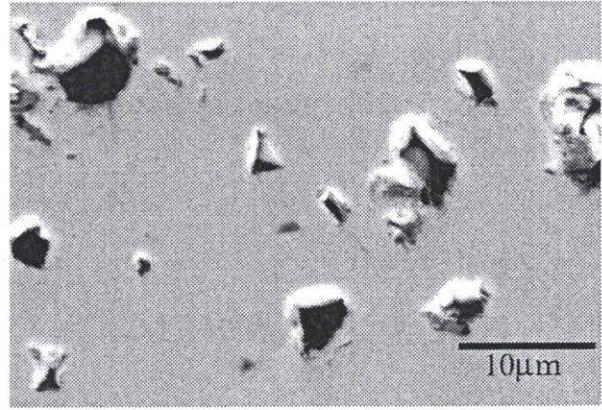


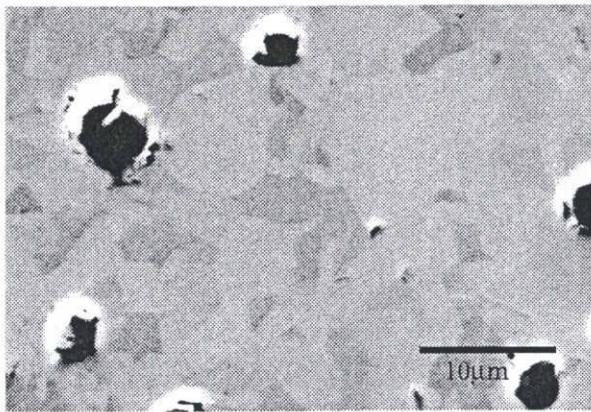
Fig. 4-4-2(b) X-ray powder diffraction patterns of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ($n=2\sim 4$)



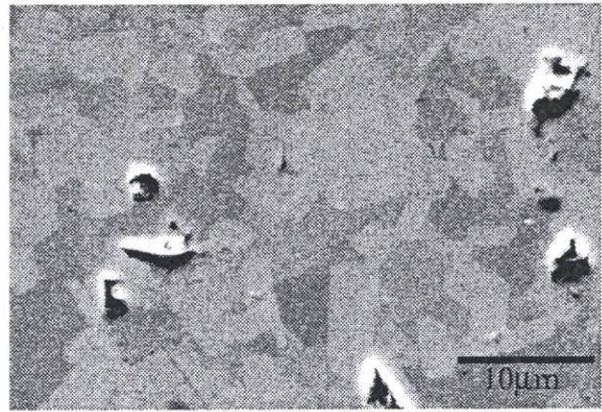
$n=1$ $\times 3000$
(a)



$n=2$ $\times 3000$
(b)



$n=3$ $\times 3000$
(c)



$n=4$ $\times 3000$
(d)

Fig. 4-4-3 Backscattered electron image micrographs of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ($n=1 \sim 4$).

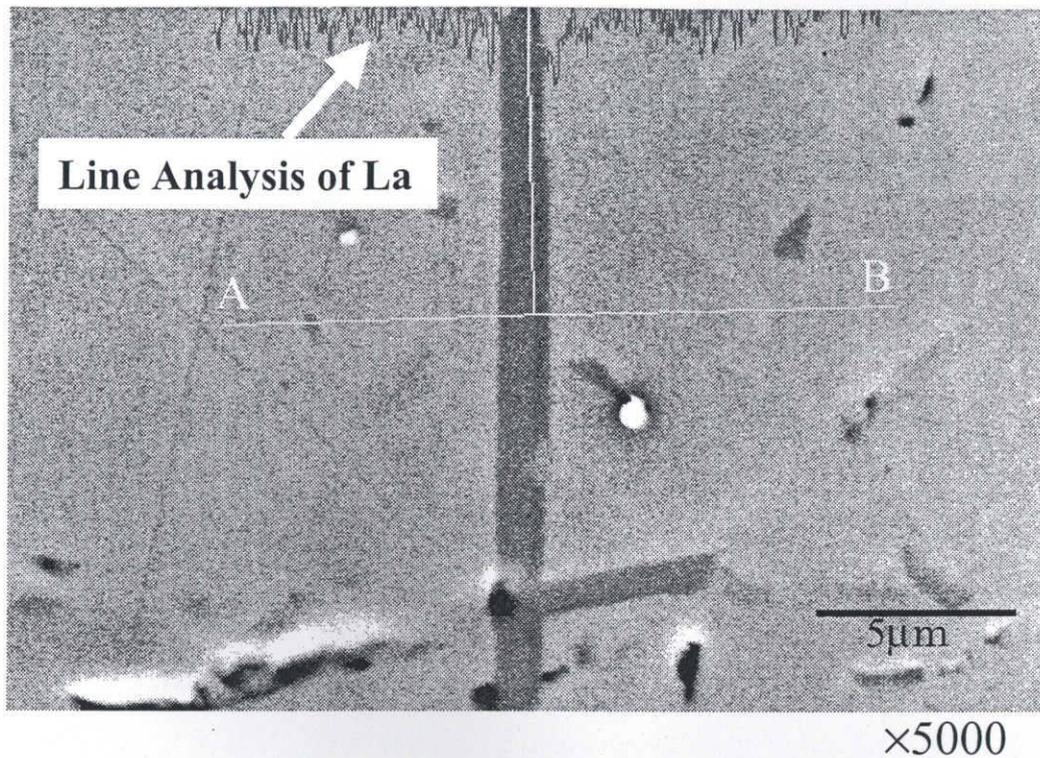


Fig. 4-4-4 Backscattered electron image micrograph and EDS line analysis of La in $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(n=1)$ composition.

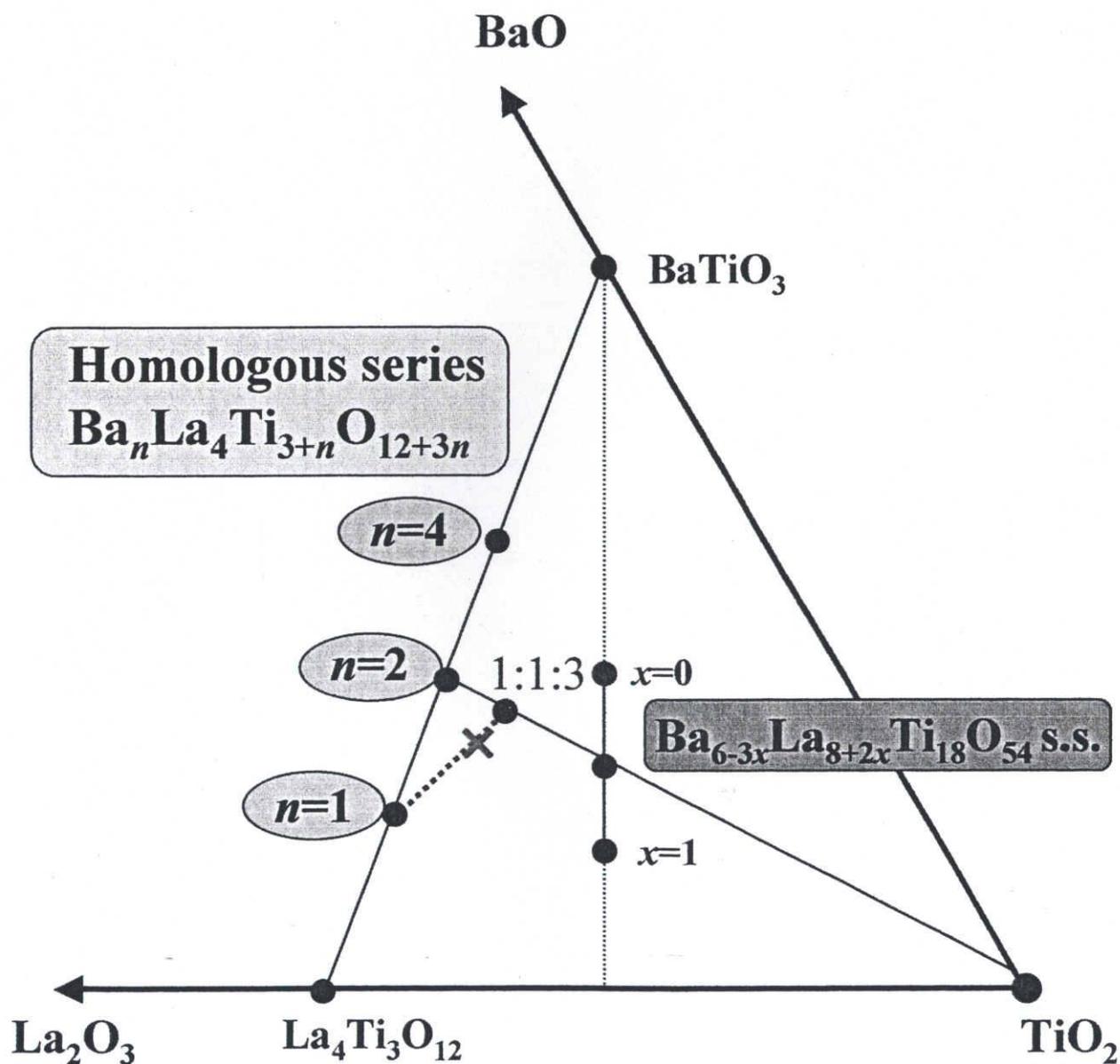


Fig. 4-4-5 The result of EDS analysis for 2nd phase in $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ternary system.

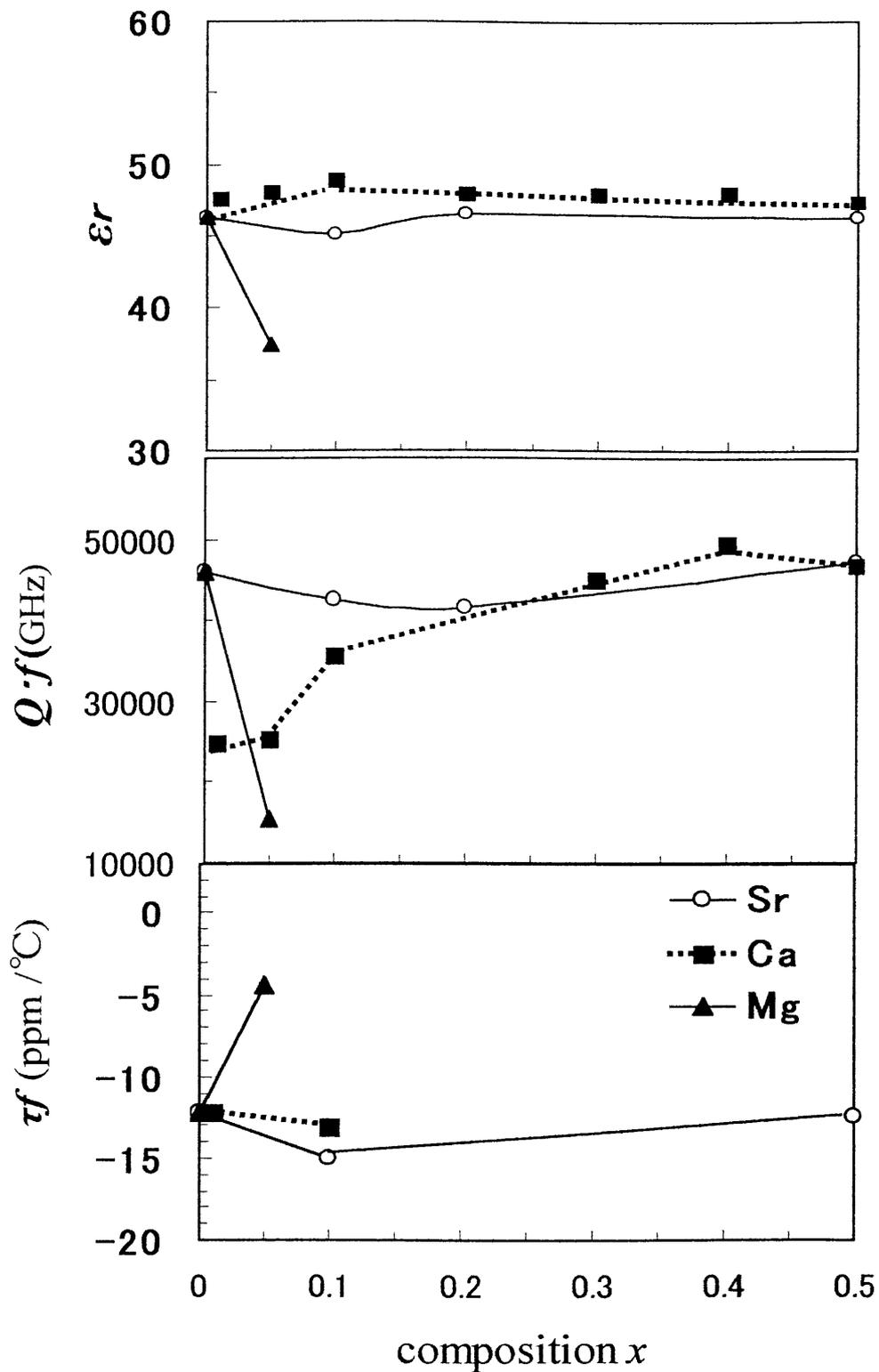


Fig. 4-5-1 Microwave dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x)\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$

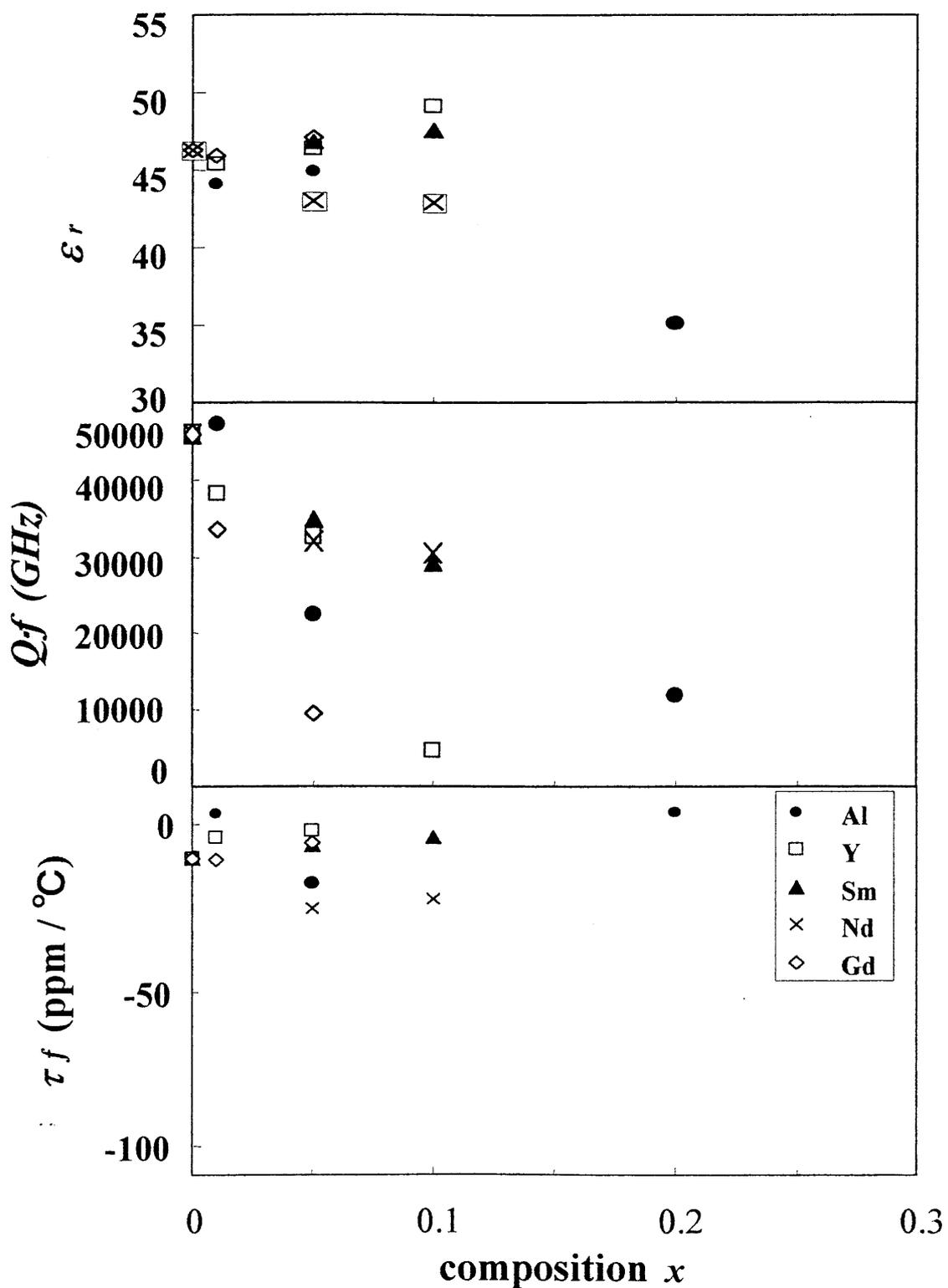


Fig. 4-6-1 Microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ $R=\text{Al}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}$

第五章 総括

本研究は、 $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($R=\text{rare earth}$)系マイクロ波誘電体材料、特に擬似タングステンブロンズ結晶系材料及び、ホモロガス結晶系材料について結晶学的な観点から考察を行い、結晶構造及びセラミックス微細構造組織とマイクロ波誘電特性との相関性について研究をおこなった。本論文は、その研究結果を全5章にわたってまとめたもので、各章は次のように要約される。

第一章は序論であり、本研究の背景となる、社会におけるマイクロ波誘電体セラミックスの役割、原理及び $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($R=\text{rare earth}$)系誘電体材料の背景、歴史について概説した。また、本研究の必要性と目的を述べた。

第二章は、実験方法についてまとめたものである。通常粉末合成法による試料の作成方法、X線回折、SEMによる観察、組成分析方法、及びHokki & Coleman法によるマイクロ波誘電特性の評価方法を詳細に説明した。

第三章は、 $\text{Ba}_4\text{Nd}_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体にBiを添加した場合のBiの置換サイトについて考察した。Biは初め五角形サイトに置換し、その後、菱形サイトに置換する。また、 $\text{Ba}_4\text{R}_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体 ($R=\text{La, Nd, Sm, Gd, Eu}$) に、Biを置換させた $\text{Ba}_4(\text{R}_{1-y}\text{Bi}_y)_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体を作製しBiの置換量によるマイクロ波誘電特性変化のメカニズムを結晶構造及びセラミックスの微細構造組織の観点から考察した。 R (希土類) がNdよりイオン半径が小さい場合は、五角形サイトには置換せず、初めから菱形サイトに置換する。

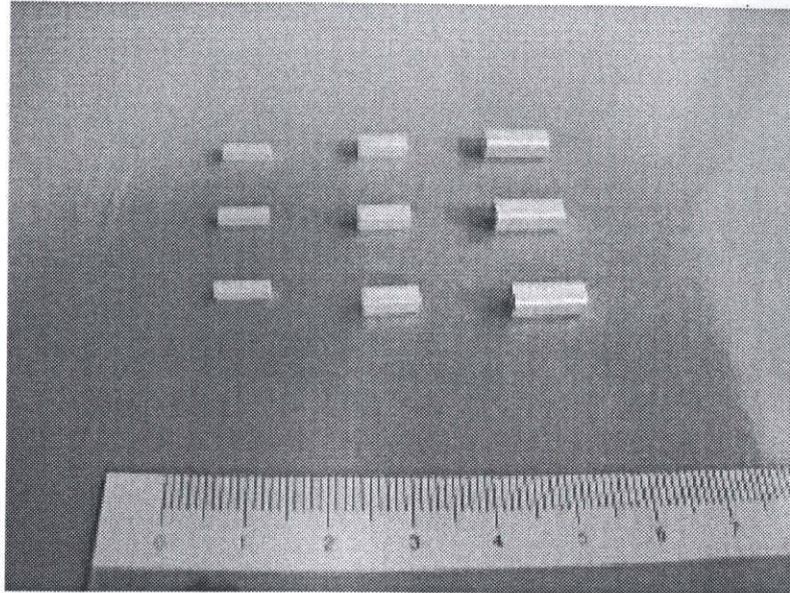
第四章では、 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系材料において、 BaTiO_3 と $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を結ぶライン上に存在するホモロガス化合物の誘電特性について研究をおこなった。ホモロガス化合物 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ において $n=1\sim 2$ 組成では、ホモロガス結晶構造を持っており、そのマイクロ波誘電特性は非常に良好である。比誘電率 ϵ_r は、43~47 であり、 $Q \cdot f$ 値も 34000GHz 以上と高く、 τ_f 値も -29~-11 の範囲にある。非常に $Q \cdot f$ 値が高く、共振周波数の温度変化が小さな値となっている。基地局用材料の基本組成に有望である。

$n=2$ 以上の組成では、 $n=5$ の組成である $\text{Ba}_5\text{La}_4\text{Ti}_8\text{O}_{27}$ 結晶相が出現し、 n の増加にともない、誘電率は増加したものの、 τ_f 値は+側に移行し、 $Q \cdot f$ 値は急激に低下した。基地局用材料としては、不適なマイクロ波誘電特性である。また、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の La に 3 価イオンである Al を 0.01 置換した $\text{Ba}(\text{La}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ では τ_f 値が 1.3ppm/°C と非常に 0 に近く、また、比誘電率も 44 と高く、 $Q \cdot f$ 値も 47000GHz という実用化レベ

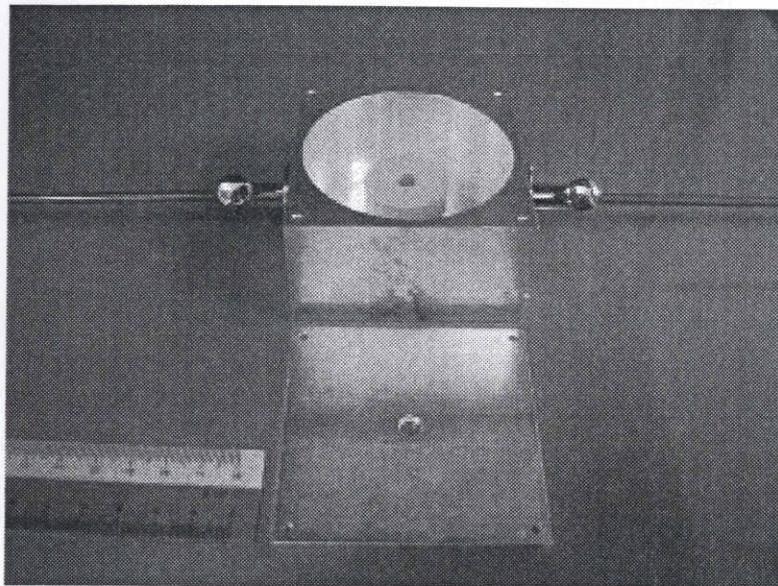
ルの非常に良い特性を得ることができた。

第五章は、総括であり本研究で明らかになった主な研究成果をまとめたものである。

図5-1に本研究の材料を基本材料として開発されたマイクロ波用誘電体共振器の概観を示す。現在、米国のフィルタメーカーにサンプル提供を開始している。



Coaxial type resonators



Resonator for base station

Fig. 5-1 Various type resonators using new materials developed in this study.

謝辞

本研究は、名古屋工業大学材料工学科 機能性セラミックス研究室及び、大研化学工業にて行ったものであります。

本研究を行うにあたり、適切にご指導をいただきました大里齊教授に格別な感謝の意を表します。そして、多くの有益な助言をいただきました奥田高士教授、鈴木昱雄教授、柿本助手氏に深く感謝いたします。

本研究を進める機会と、継続的な暖かいご助言と激励を頂きました大研化学工業株式会社原田昭雄代表取締役社長、ならびにボッシュ技術顧問西垣進氏に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり共同研究者として数々の御協力と御助言を頂いた名古屋工業大学機能性セラミックス研究室、今枝雅樹氏、二俣陽介洋介氏、木内克将氏、太田 裕氏、小林裕女史、藤堂佑介氏をはじめとしてご協力を頂いた研究室の皆様から心からお礼申し上げます。

また、実験の遂行に際し、ご協力をいただきました共立マテリアル株式会社の海野敦司氏に深く感謝致します。また、大研化学工業株式会社で研究を進めるにあたり共同研究者として多大なご協力を頂いた岡部宏城氏に心から深く感謝いたします。

研究題目:マイクロ波用BaO-R₂O₃-TiO₂(R=希土類元素)系誘電体セラミックスに関する研究

業績リスト

論文リスト

- 1) T. Okawa, M. Imaeda, H. Ohsato “Microwave Dielectric Properties of Bi-Added Ba₄Nd_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄ Solid Solutions” Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39 (2000) pp.5645-5649
- 2) T.Okawa, M.Imaeda, H.Ohsato “Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ solid solutions ” Materials Science and Engineering, B88 (2001) pp.58-61
- 3) T. Okawa, K. Kiuchi, H. Okabe, H.Ohsato “Microwave dielectric properties of Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} Homologous Series” Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.40 (2001)pp. 5779-5782
- 4) T. Okawa, M. Imaeda, H. Ohsato “Microwave dielectric properties of Ba₄(Sm_{1-y}Bi_y)_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄ solid solution” Key Engineering Materials, Vol.214-215 (2002) pp.37-42
- 5) 大川隆、今枝雅樹、大里齊 “Bi置換Ba₄R_{9+1/3}Ti₁₈O₅₄固溶体における希土類元素の違いによるマイクロ波誘電特性” J.Cera.Soc.Jpn., **110** [4], (2002)pp.276-282
- 6) T. Okawa, K. Kiuchi, H. Okabe, H.Ohsato “MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF Ba_nLa₄Ti_{3+n}O_{12+3n} HOMOROGOUS COMPOUNDS AND SUBSTITUTION OF TRIVALENT CATIONS FOR La” Ferroelectrics, Vol.272 (2002) pp.345-350
- 7) T.Okawa, M.Imaeda, H.Ohsato, A.Harada “Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in Bi-doped Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄(R=rare earth,x=2/3)solid solutions” Materials Chemistry and Physics, 9538 (2002) pp.1-5

在学中に出願した特許

擬似タングステンブロンズ固溶体に関する特許

- 1) 特願 2001-168843(2001), 出願人: 大里 齊、大研化学工業(株)
発明者: 大川隆、原田昭雄、大里齊、今枝雅樹
名称: マイクロ波誘電体組成物及びその製造方法

ホモロガス化合物に関する特許

- 2) 特願 2001-241708(2001), 出願人: 大里 齊、大研化学工業(株)
発明者: 大里齊、原田昭雄、大川隆、岡部宏城
名称: マイクロ波誘電体複合組成物, 出願審査請求 50101176549
- 3) 特願 2001-241657(2001), 出願人: 大里 齊、大研化学工業(株)
発明者: 大里齊、原田昭雄、大川隆、岡部広城
名称: マイクロ波誘電体組成物及びその製造方法, 出願審査請求 50101176357