

名古屋工業大学博士論文

甲第579号(課程修了による)

平成19年3月24日授与

博士論文

マイクロ波・ミリ波帯用
低損失複合ペロブスカイト誘電体の誘電損失要因に関する研究

2007年

古賀 英一

名古屋工業大学大学院物質工学専攻

指導教授：大里 齊

目次

第1章 序論

- 1.1 本研究の目的と概要 1
- 1.2 複合ペロブスカイト系誘電体材料に関する基礎事項 5
- 1.3 誘電体共振器と共振モードに関する基礎事項 6

参考文献

第2章 実験方法

- 2.1 試料の作成方法 13
- 2.2 粉末X線回折による結晶構造の解析 13
- 2.3 微細組織の評価 14
- 2.4 マイクロ波帯における誘電特性の評価 14
- 2.5 密度の評価 14

第3章 化学量論組成 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の Q 値へ及ぼす超格子形成と微細組織の影響

- 3.1 まえがき 16
- 3.2 実験方法 16
- 3.3 結果と考察 17
- 3.4 結論 20

参考文献

第4章 化学量論組成 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍の微小組成変化が及ぼす超格子形成と Q 値への影響

- 4.1 まえがき 28
- 4.2 実験方法 28
- 4.3 結果と考察 28
- 4.4 結論 33

参考文献

第5章 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍組成領域における Q 値の変動原因 (1) ~規則型組成領域の微細組織組成の不均一性~

5.1	まえがき	44
5.2	実験方法	44
5.3	結果と考察	44
5.4	結論	46
	参考文献	
第6章 Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ 近傍組成領域におけるQ値の変動原因(2) ～不規則型におけるラマン分光スペクトル解析によるフォノン振動変化～		
6.1	まえがき	51
6.2	実験方法	51
6.3	結果と考察	51
6.4	結論	54
	参考文献	
第7章 Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ における規則型・不規則型転移とそのQ値への組成変化と焼成温度が及ぼす影響		
7.1	まえがき	59
7.2	実験方法	59
7.3	結果と考察	59
7.4	結論	62
	参考文献	
第8章 放電プラズマ焼結による不規則型Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ 緻密焼結体の合成とそのQ値		
8.1	まえがき	67
8.2	実験方法	67
8.3	結果と考察	67
8.4	結論	70
	参考文献	
第9章	総括	75
	謝辞	79

第1章 序論

1. 1 本研究の目的と概要

近年の携帯電話に代表されるワイヤレス通信のキーデバイスの一つにマイクロ波誘電体を用いたフィルタが挙げられる。マイクロ波誘電体は、無線部全体の特性を左右する共用器やフィルタを構成する誘電体デバイスに使用され、各種電子機器の小型・軽量化へ大きく寄与してきた¹⁻⁴⁾。たとえば、携帯電話の端末機や基地局(800~2 GHz 帯)を中心に、警察無線、ページャ及び公共MCA(業務用無線通信:Multi Channel Access system)等150~400 MHzの超短波帯から衛星放送等のミリ波帯に至るまでの様々なワイヤレス通信システムに利用されている(図1-1)。このように誘電体デバイスが数多く実用に供された主な理由は、空洞共振器では原理的に小型化と低損失化とが両立し得なかったのに対して、その両方が同時に実現されたことにある。マイクロ波誘電体は、電磁波の波長短縮と電磁界分布の制御を可能にし、共振デバイスの小型化と低損失化とを同時にもたらした。この工業的成功の背景には優れた特性のマイクロ波誘電体とその応用へ向けた精力的な研究と技術開発がある。ワイヤレス通信システムは情報伝送量の増加や電波の有効利用等、高度化が益々進展し、これに伴い、通信周波数は高周波(ミリ波帯)領域へと急速な伸長を続けている。このような将来的な高周波化の進展により、誘電体材料により一層厳しい誘電特性が要求されている。このため、その材料設計や特性改善の指針を得る研究が非常に重要になってきている。

現在、誘電体デバイスの小型化・低損失化には、2つの手段がある。第1は誘電体材料の開発である。電磁波の波長は誘電率(ϵ_r)の $\sqrt{\epsilon_r}$ の逆数($\epsilon_r^{-1/2}$)に比例して短縮されるので誘電率が高いほど小型化が可能になる。また、同じ共振モードであれば定性的には高品質係数($Q=1/\tan \delta$)材料ほど低損失化できる。従って、誘電体の特性改善は本質的なデバイスの改善手段となる。第2の改善手法は共振器設計である⁵⁾。一般に使われる共振モードには、後で説明するようにTE、TM、TEMの3種類有り、共振器の大きさと Q 値は、TE>TM>TEMの順になる。共振モードの選択で小型化は可能だが形状と Q 値はトレードオフの関係になる。これは小型にすると電磁界分布により、筐体(電極)表面に電流が集中して導体損失が増加することが原因である。実際の共振器設計では、誘電体特性と共振モー

ドとその設計を組み合わせ、用途に応じた小型・高 Q 化に最も効果的な構成が検討されてきた。例えば、携帯電話の端末機用では最小形状のTEMモードの誘電体同軸共振器を複数本接続した同軸フィルタが1990年代の主流であった。これは最近、更なる小型化・薄層化への強い要求を実現するため、LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics:低温焼成セラミックス) 材料の開発と積層技術により、低抵抗のAgやCuで低損失の共振器や分布定数線路を誘電体中に形成させた積層デバイスへと進展している(図1-1)⁶⁻⁹⁾。また、低損失が必要な基地局用途、ミリ波帯域を用いる衛星放送等では、形状が大きくても低損失なTE_{01δ}モードの誘電体共振器が使われ続けている。このようにデバイスの形態は多様だが、その高性能化・小型化には損失が常に纏わる共通課題になっている。誘電損失は、誘電体デバイスの本質的な損失であるため、この特性改善を目的として多くの材料組成とマイクロ波誘電特性との関連性が活発に探索されてきた。今日までにBa(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃¹⁰⁾, Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃¹¹⁾等の複合ペロブスカイト系や(ZrSn)TiO₄¹²⁾, BaO-TiO₂¹³⁾, BaO-Nd₂O-TiO₂^{14, 15)}など、小さな誘電損失と温度安定性に優れた多岐のマイクロ波誘電体が開発され実用化されてきた。

この中で、複合ペロブスカイト構造の誘電体には、非常に低損失なものがある。現在の实用材料のうち最も高い Q 値は、この化合物群(Q 積≒ $1.0\sim 4.0\times 10^5$ GHz)で得られる(図1-2)。Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BZT)は低損失誘電体を代表的する材料の一つであり、小さい損失を要求する用途でTE_{01δ}モード共振器に利用される。このBZTのマイクロ波誘電体としての優れた特性は、松下電器(株)の河島らが見出したもので一連の研究成果は1977年に第1回強誘電体応用会議等で報告され、後に量産技術が確立されて実用化された¹⁰⁾。BZT開発のこの報告は注目と強い興味を集め、後の低損失材料の開発に大きな影響を与えた。その理由はBZTの Q 値が当時の誘電体と比較して2~3倍もの高い値であったこともあるが、100時間もの長時間焼成の過程で Q 値が改善され続け、これに伴ってBサイトイオン(ZnとTa)が規則配列する、結晶構造変化との関連性にあった。以降、今日までA(B_{1/3}B_{2/3})O₃の複合ペロブスカイトを中心とした材料開発の契機を与え、これらの Q 値については、結晶の規則構造との関連性から多くの議論がなされてきた。この後、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃と同じ超格子構造をとるBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃でより低損失な誘電体も見出されている¹¹⁾。

上述した背景のもと本研究では、将来的な低損失誘電体の材料設計や特性改善の指針を得ることを目的とし、損失要因を顕在化できる低損失材料の複合ペロブスカイトを対象として、特に $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) を中心に誘電損失を増大させる諸要因を解明する一連の検討を行った。BZT は合成プロセスにより、不規則型から規則型までの結晶構造をとり、同時にその微細組織やマイクロ波誘電特性も幅広く変化し、また、2次相を生成する場合もある。これらのイオン配列からセラミックス組織までの多様な変化が及ぼす誘電特性への影響は、充分には解明されておらず、材料設計の指針が得られるまでには至っていない。

そこで本研究では、結晶の規則化やセラミックス特有の微細組織的因子等が Q 値へ及ぼす影響を明らかにするため、先ず、焼成条件によって規則性を幅広く変化させた化学量論比の BZT セラミックスを種々作成し、その規則性をリートベルト解析の適用により規則型と不規則型の存在比率で定量化した。その上で規則化と微細組織因子との両要因が及ぼす Q 値への影響について詳細に検討した。次に、実際の合成プロセスの中で発生しうる微小な組成差を意図的に与えた BZT、すなわち BZT 近傍組成を種々合成し、規則化、格子欠陥及び2次相の生成等の変化について、フォノン振動や微細組織組成を詳細に調べて Q 値との関連性について検討した。さらに、BZT と同じ複合ペロブスカイト低損失誘電体である、B サイトの Ta を Nb に置換した $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) について、焼成条件と BZN 近傍での組成変化により及ぼされる規則型・不規則型の相転移、微細組織及び2次相について調べ、これらの Q 値との関連性についても検討を加えた。最後に、微細組織要因と規則性との寄与の分離を目的に、固相反応法では得られていない緻密な不規則型 BZT の Q 値の評価を目指してその合成に取り組んだ。放電プラズマ焼結法 (SPS 法) により、緻密化を短時間で達成させることで不規則型 BZT の合成を検討し、その結晶構造、微細組織及びマイクロ波誘電特性を評価し、固相反応法で得られる種々の BZT との比較検討をした。

本論文は、これらの結果を全9章にまとめたもので、以下に各章の要約を示す。

第1章は、概論であり、マイクロ波誘電体の応用分野と動向、これまでの研究開発の状況を傍観し、本研究の目的と概要を述べる。そして、複合ペロブスカイト系誘電体、BZT 及び低損失誘電体共振器と共振モードに関する基礎事項を述べる。

第2章は、各章に共通する実験方法について述べる。まず試料の合成方法を示し、粉末

X線回折を用いた結晶構造の解析、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた微細組織の観察方法、そして焼結体密度の評価及びマイクロ波誘電特性の測定方法について説明する。

第3章では、不規則型から規則型までの規則性の異なる化学量論 BZT 組成試料の作製を目的に、1400 °Cで4~120時間の範囲で焼成時間を変化させた種々の焼結体を合成する。これら BZT の規則性をリートベルト解析による結晶構造解析を適用して定量化し、B サイトイオンの規則配列化による超構造と焼結体微細組織の2因子が Q 値へ及ぼす影響を詳細に検討する。

第4章では、化学量論 BZT 組成と、その近傍組成として各3成分をそれぞれ±3%の範囲 (1%きざみ) で微小に組成を調整した試料を種々合成する。これらの試料についても規則性、2次相の有無及び焼結体密度を評価し、微小組成差が及ぼす影響を詳しく調べ、マイクロ波誘電特性との関連性について検討する。

第5章では、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍組成での著しい Q 値の変動を説明すべく、Ta 過剰の規則型焼結体を解析する。粉末 XRD 検出限界以下の微小2次相を、電子顕微鏡 (SEM)、X線マイクロアナライザ (XMA) 及び反射電子像 (BEI) を用いた微細組織組成の解析により捉え、2次相の存在とその生成及び含有量が Q 値へ及ぼす影響を検討する。

第6章では、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍で、Ba 過剰及び Ta 不足で形成される不規則型固溶体の著しい Q 値の低下原因を説明するため、ラマン分光スペクトルを用いて結晶のイオン振動変化を解析し、欠陥を含む非化学量論比の不規則型における Q 値の変動要因を探る。

第7章では、BZT と同じ低損失複合ペロブスカイトとして、B サイトイオンの Ta を Nb で置換した $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) を取り上げて検討する。BZN 近傍組成及び焼成条件と熱処理との組み合わせにより種々の BZN を合成して、合成条件と組成変化が与える規則・不規則型相転移、微細組織、欠陥及び2次相への影響について評価し、 Q 値との関連性について検討を加える。

第8章では、放電プラズマ焼結法 (SPS 法) を BZT へ適用し、固相反応法では得られていない緻密な不規則型 BZT 焼結体の合成を試みる。短時間での緻密化を指針として 30 MPa の圧力の下、200 °C/h で急速昇温させた後、1100~1400 °Cの温度範囲で焼結させる。これらの SPS 法による BZT 試料について、結晶構造、微細組織及びマイクロ波誘電特性を評

価し、固相反応法で得られる BZT との比較検討をする。

第9章は、本論文の結論として第8章までの研究結果を総括する。

1. 2 複合ペロブスカイト系誘電体と $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ に関する基礎事項

単純なペロブスカイト構造は、一般式 ABO_3 で表される。図 1-3(A) に示されるように A イオンは単位格子の 8 隅、O イオンは 6 つの面の中心を、そして B イオンは単位格子の中心を占める。このペロブスカイト構造の A または B イオンを、多種類の原子価の異なるイオンで置換したものが複合ペロブスカイト化合物である。この A、B イオンの組み合わせは数多くあり、各構成イオンは寛容因子 (0.9~1.1) と電気的中性を保つように選ぶことで多様な化合物が形成される。たとえば、 $A^{2+}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $A^{2+}(\text{B}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $A^{3+}(\text{B}^{2+}_{1/2}\text{B}^{4+}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $(A_{1/2}^{1+}A_{1/2}^{3+})B^{4+}\text{O}_3$ 等の組み合わせがある。

本研究で取り上げる複合ペロブスカイト化合物の一つ、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) の結晶構造は合成条件に依存し、空間群 $P\bar{3}m1$ に属する三方晶系 ($a=0.578$ nm、 $c=0.715$ nm) と $Pm\bar{3}m$ の立方晶系 ($a=0.409$ nm) のものが知られている¹⁰⁾(図 1-3 に示す)。両構造の違いは、B サイトイオン (Zn と Ta) の規則配列状態にある。無秩序な配列状態のときには立方晶系であるが、B サイトイオン (Zn, Ta) が $\langle 111 \rangle$ 方向に 1:2 に規則配列すると、3 倍の長周期の超構造が三方晶系となる¹⁶⁾。従って、規則型 (三方晶系) の c 軸は、はじめの (不規則型の立方晶系) ペロブスカイトの $\langle 111 \rangle$ 方向に等しい。この BZT の規則化は長時間焼成 (例えば 100 時間) の過程で徐々に進行し、不規則型から規則型へ移行する。一般に多くの複合ペロブスカイトの不規則型と規則型は、表 1-1 に示すように低温で規則型、高温で対称性の高い不規則型をとるが BZT の相転移点は今のところ知られていない¹⁷⁾。規則/不規則型の転移点が知られている材料は、例えば Ta (6 配位 0.64 Å) と同じ 5 価でイオン半径も同程度の Nb (0.64 Å) に置換した、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) で 1350~1400 °C、また、Zn (0.74 Å) を Mg (0.72 Å) に置換した $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) では 1655 °C との報告がなされている¹³⁾。また、BZT の B サイトに Zr を少量置換固溶させたもので 1425 °C に相転移点があることが報告されているが、BZT 単体では 1600 °C でも規則型が形成される。

このように合成される BZT の不規則型と規則型は、その焼成時間の違いから結晶構造以外

に微細組織にも大きな違いがある。規則型は粒成長(1~2 μm)し、緻密な焼結体が形成される。一方、不規則型では結晶粒子も微細(<1 μm)で低密度の焼結体しか合成されていない¹⁰⁾。尚、BZTの比重は7.92 g/cm³で焼結体の色調は白を基本に若干黄色を帯びている¹⁰⁾。

本研究で取り上げるBZTの誘電特性は誘電率=約30、 $Q \cdot f = 10 \times 10^4$ GHz、 $\tau_f = 0 \sim +5$ ppm/°C程度の常誘電体であり、低損失マイクロ波誘電体として用いられている。長時間の焼成過程で Q 値は改善されるため、規則型が高い Q 値を示すと考えられている^{10,13)}。ペロブスカイト化合物は誘電体や圧電材料など工業的に多く利用されているが、マイクロ波誘電体としては最も低損失なものがこの複合ペロブスカイト系で得られている。表1-2にこの系の種々の特性例を示す。BZNは主にBZTの温度特性調整として、BMTは超低損失用途のマイクロ波誘電体として利用されている。

1. 3 誘電体共振器と共振モードに関する基礎事項と本研究の位置づけ

誘電体共振器には多くの形態があるが一般に多く利用されているのは、図1-4に示すTEM、 TM_{010} 、 $TE_{01\delta}$ の3モードであり、共振器の体積と Q 値はこの順になる⁵⁾。これは後者2つのモードが誘電体と導体壁との間に空間があることが主な理由になっている。誘電体共振器の重要特性である無負荷 Q_u (unloaded Q)値は、輻射による Q やインピーダンス不整合による外部 Q を無視した場合、誘電損失による Q_d (dielectric Q)と導体壁の導体損失による Q_c (conductive Q)から次式で与えられる。

$$1/Q_u = 1/Q_d + 1/Q_c$$

ここで、誘電損失は誘電体によって決まる項だが、導体損失は共振モードによって大きく変化するため、形状や無負荷 Q_u は共振モードによって大きく異なる。TEMモード(同軸共振器)は誘電体の内外周面に導体(電極)を形成するので導体損失が大きくなるが形状は最も小さくなる。一方、 $TE_{01\delta}$ モードは、誘電体の周囲が金属壁と空間的に離れた構造のために導体損失を小さくでき、形状は最も大きくなるが高い無負荷 Q_u が得られる。このモードは誘電体と金属壁との距離を大きくすることで導体損失が無視できる程度にまで小さくなるので誘電損失に匹敵する無負荷 Q_u が得られる。尚、共振器の形状は誘電体中の波長が $1/\epsilon^{1/2}$ に短縮されるため誘電率が高いほど小型化が可能になるが、共振モードの電

磁界成分、即ち定在波の立つ方向に波長短縮効果が働くので小型化の効果は共振モードで異なる。ただし、高い誘電率を利用して相似形に共振器を小型化すると、導体壁における電流密度は $\varepsilon^{1/2}$ の体積減少分増加する。このため、電流密度の増加に伴って導体抵抗により発生するジュール損失の増加により、導体損失項の Q_c は $1/\varepsilon^{1/2}$ に劣化して共振器の無負荷 Q_u の低下を招く。従って、小型で低損失の誘電体共振器の実現には高誘電率に加えて低損失誘電体の適用と導体損失の低減が不可欠である。

本研究の低損失マイクロ波誘電体の主用途は $TE_{01\delta}$ のモードであり、誘電体の損失特性で共振器の無負荷 Q_u は支配的に決定される。よって、実応用上、誘電体の特性改善が最も反映される共振モードであり、誘電体の損失改善は極めて重要な課題として位置づけられる。マイクロ波帯における誘電特性の主体はイオン分極であり、構成イオンの極性振動と密接に関係している。この誘電損失($\tan \delta = 1/Q$)は格子振動の減衰項(γ)だけに起因する場合には、 Q と測定周波数の積、 $Q \cdot f$ 積は

$$Q \cdot f \cong (2\pi f) / (2\pi \gamma) = \text{一定値}$$

が成立し、材料固有の一定値となることが知られている⁴⁾。この場合、 γ が結晶の誘電損失を決定する材料定数となる。しかし実際の誘電体セラミックスでは、その損失($\tan \delta$)は様々な損失要因の影響をうけることが推測される。材料固有の本質的な損失($\tan \delta_{\text{int}}$)に加えて2次相($\tan \delta_{\text{sp}}$)、粒界($\tan \delta_{\text{gb}}$)等の微細組織的要因に加えて結晶中の格子欠陥($\tan \delta_{\text{def}}$)などによる損失が想定され、実際の誘電損失は

$$\tan \delta (= 1/Q) = \tan \delta_{\text{int}} + \tan \delta_{\text{sp}} + \tan \delta_{\text{gb}} + \tan \delta_{\text{def}} + \dots$$

から構成される損失要因全ての包括値と考えられる。

以上より誘電体セラミックスの誘電損失改善には2つの方向性がある。一つは材料固有の本質的損失のより小さい新規な誘電体の開発、二つ目はセラミックス特有の2次相、粒界等の微細組織的要因や格子欠陥等の副次的損失の除去である。本研究は後者の立場で損失要因とその機構の解明に取り組み、セラミックス共通の更なる低損失材料の指針を打ち出すことを目指すものである。

参考文献

- 1) Wakino, K., *Ferroelectrics*, vol.91, 69-86 (1986)
- 2) Takagi, H. and Tamura, H., *Electronic Ceramics.*, 5, 12-16 (1992)
- 3) Kato, J., *Electronic Ceramics.*, 5, 5-11 (1992)
- 4) Kawashima, S., *Electronic Ceramics.*, 9, 4-10 (1993)
- 5) Tachibana.M,Enokihara.A,Yamakawa.T.,*Matsushita Technical Journal*, vol.48, No.6, Dec (2002)
- 6)Isizaki .T, Fujita. M, Kagata. H,Uwano. T and Miyake. H., *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol.MTT-42, No.11, 2017-2022, Nov, (1994)
- 7)Miyake. H, Kitazawa. S, Ishizaki. T ,Yamada .T, and Nagatomi. Y. ,1997IEEE MTT-S Digest, WE3F-10,. 789-792 (1997)
- 8)Miyake .H ,Kitazawa. S, Ishizaki. T, Ogawa,. K and Iwai. I 1998 Asia Pacific Microwave Conference, TU1B-4,. 85-87,Dec (1998)
- 9)Kagata .H, Inoue. T, Kato. J ,Kameyama. I, Ishizaki. T, and, Fujita., *Ceramics Transactions*, Vol.32, 81-90 (1993)
- 10)Kawashima. S, Nishida. M, Ueda .I and Ouchi. H., *J.Am.Ceram.Soc.*, 66, 421-423 (1983)
- 11) Nomura. S, Toyama. K and Kaneta. K.,*Jpn. J.Appl. Phys.*, 21, 624-626 (1982)
- 12) Wakino, K., Minai, K and Tamura, H., *J.Am.Ceram.Soc.*, 67, 278-281 (1984)
- 13) O'bryan, H. M., Thomson, J and Plourde, J.K., *J.Am.Ceram.Soc.*, 57, 450-453 (1974)
- 14) Kolar, D., Gaberscek, S and Volavsek, B., *J.Solid.State.Chem.*,38, 158-164(1981)
- 15)Ohsato, H., Mizuno,M., Ikoma, T., Onogi, Y., Nishigaki, S and Okuda, T., *J.Ceram.Soc.Japan.*, 106, 178-182(1998)
- 16) Gallasso, F .S and Pyle, J., *Ionrg. Chem.*,2, 3, 482-484 (1963)
- 17) B.P.Burton, *Rhysical Review B* (1999)

マイクロ波誘電体を使ったフィルタ・共振器の現状

◆マイクロ波誘電体デバイスの動向 → 小型化・高機能化

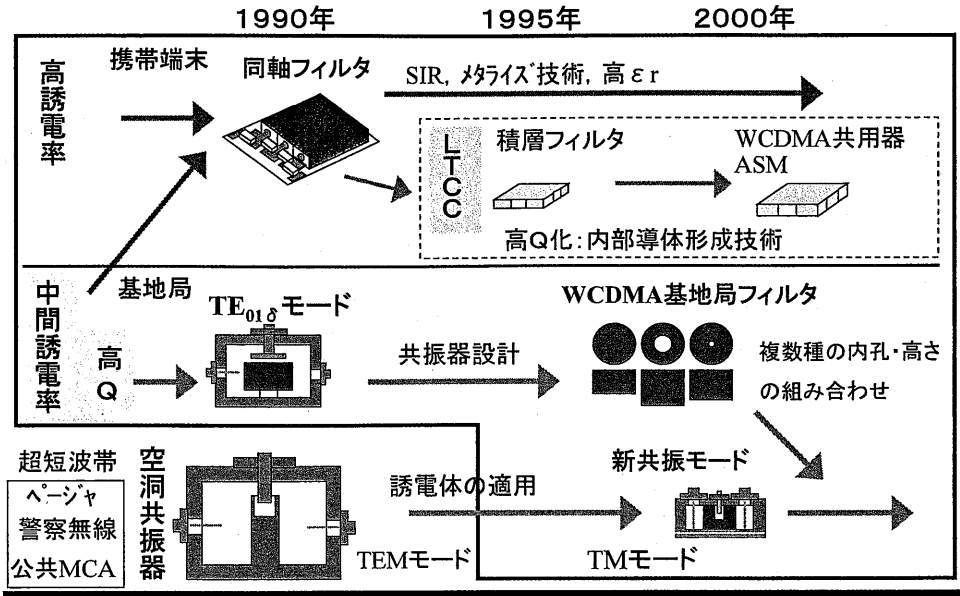


Fig.1-1. Dielectric resonators and devices

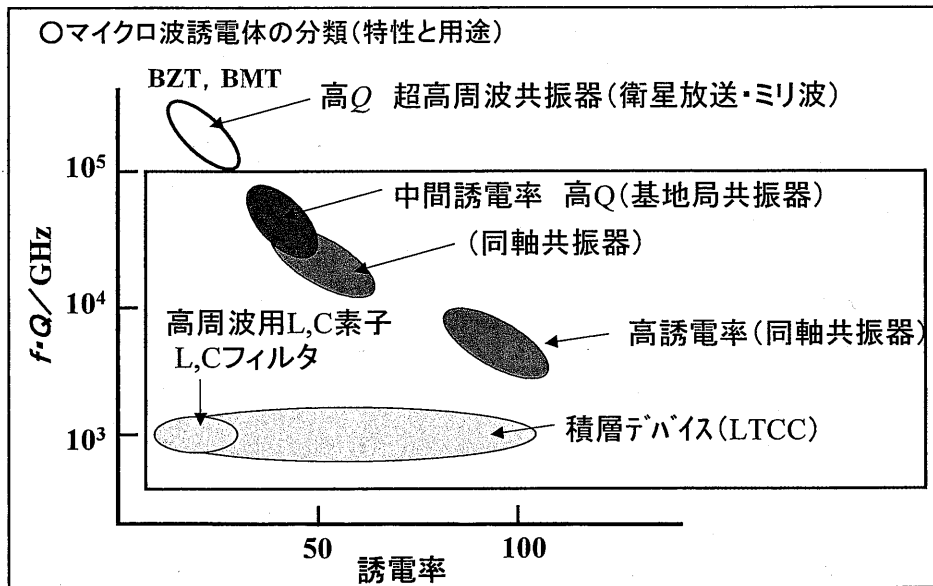
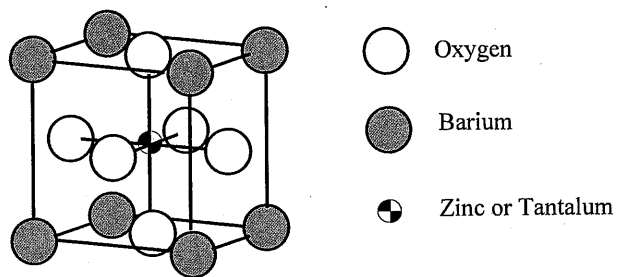


Fig.1.2 複合ペロブスカイト誘電体 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃の特性の位置づけ

(A) disordered type



(B) ordered type

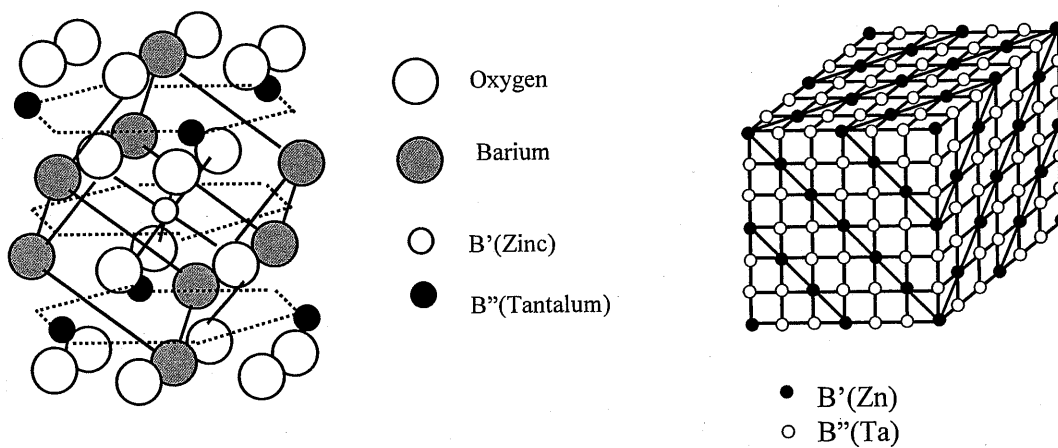


Fig.1-3. Crystal structure of (A) disordered-type, (B) ordered-type and B-site stacking sequence of the ordered structure $(\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3)$.

Table1-1. Data on order-disorder transitions in $A(B',B'')O_3$ perovskites¹⁷⁾.

System	Structure, x , T range
$\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1:2 \Leftrightarrow 1:1 1300 < T_c < 1425 °C
$\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1:2 \Leftrightarrow disordered 1350 < T_c < 1400 °C
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1:2 \Leftrightarrow disordered 1350 < T_c < 1400 °C
$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1:2 \Leftrightarrow disordered $T_c \doteq 1500$ °C
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1:2 \Leftrightarrow disordered $T_c \doteq 1655$ °C
$(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{BaZrO}_3$	1:2, 0.00 < x < 0.02, $T = 1425$ °C 1:1, 0.05 < x < 0.15
$(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{BaZrO}_3$	1:2, 0.00 < x < 0.02, $T = 1350$ °C 1:1, 0.05 < x < 0.15 Dis, 0.15 < x
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zn}_{(1+x)/3}\text{Ta}_{(2-x)/3})\text{O}_3$	1:2, 0.00 < x < 0.02, $T = 1500$ °C 1:1, 0.02 < x < 0.20
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{(1-x)/3}\text{Ta}_{(2+x)/3})\text{O}_3$	1:2, 0.00 < x < 0.10, $T = 1600$ °C

Table1-2. Characteristics of A(B',B'')O₃ ceramics¹⁸⁾.

(A=Ba, Sr, B'=Ni,Co, Mg, Zn, Ca and B''=Ta)

System	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
Ba(Ni,Ta)O ₃	23	49,700	-18
Ba(Co,Ta)O ₃	25	46,200	-16
Ba(Mg,Ta)O ₃	25	71,400	5
Ba(Zn,Ta)O ₃	29	70,000	1
Ba(Ca,Ta)O ₃	30	27,300	145
Ba(Ni,Ta)O ₃	23	21,000	-57
Ba(Co,Ta)O ₃	23	17,500	-71
Ba(Mg,Ta)O ₃	22	5,600	-50
Ba(Zn,Ta)O ₃	28	21,700	-54
Ba(Ca,Ta)O ₃	22	27,300	-91

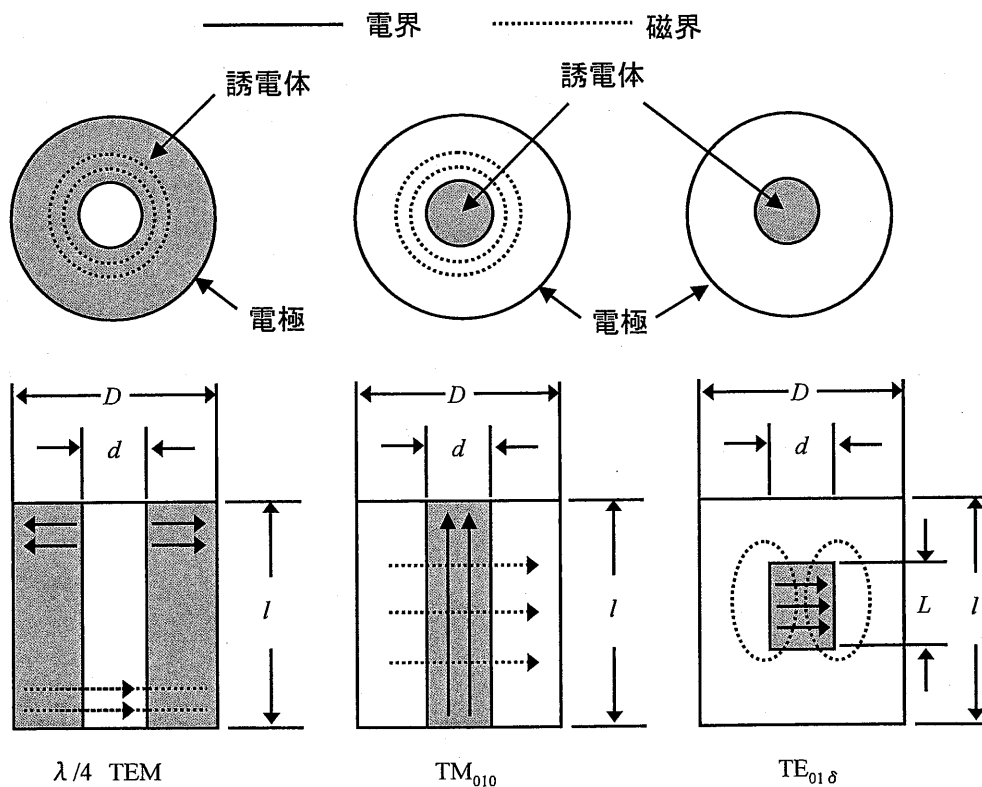


Fig.1-4. Dielectric resonators and resonant modes (TEM, TM and TE)

第2章 実験方法

本章では、本論文の第3章から第8章に共通する試料作成方法とその評価方法についてまとめた。これ以外の実験方法については本文各章中に記述する。

2. 1 試料の作成方法

出発原料は純度 99.9%以上の BaCO_3 , ZnO , Ta_2O_5 及び Nb_2O_5 を用いた。これらを、所定の仕込み組成で、配合量にして 50 g のスケールに調整し、660 ml のボールミルに純水 250 ml、媒体として 5 mm ϕ のジルコニア製の玉石 600 g を加えて約 20 時間混合、粉碎し、平均粒径 0.5 μm 程度の混合粉を得た。このスラリーを 200 $^\circ\text{C}$ で乾燥した後、高純度アルミナ坩堝中 1100 $^\circ\text{C}$ で仮焼した。これを再び 20 時間湿式粉碎して乾燥し、混合粉と同じく平均粒径 0.5 μm 程度まで粉碎させて得た粉末に有機バインダー (PVA) を加え均質に混合した後、20 メッシュのふるいにかけて造粒した。次に外形 17 mm, 高さ 8~10 mm の円柱形状に成形した。成形体を白金板上に置き、一旦 500 $^\circ\text{C}$ で 2 時間バインダ成分を分解させた後、蓋と容器の接する面を研磨処理で密閉性を高めた耐熱性容器に入れ、所定の焼成条件で大気中焼成を行った。得られた焼結体は両端面を平滑に研磨してマイクロ波誘電特性の測定試料とした。また、瑪瑙乳鉢で十分に粉碎したものを粉末 X 線回折 (XRD) の試料とした。

2. 2 粉末 X 線回折による結晶構造の解析

結晶構造の解析は、十分に粉碎した試料を用いて粉末 XRD により行った。X 線源に $\text{CuK}\alpha$ を用い、 2θ が 10~150 $^\circ$ の範囲で 0.04 deg のステップスキャン、計数時間 1 sec により回折データを得た。測定は標準試料として純度 99.999%以上の Si を使用して調整した X 線回折装置を用いた。得られた回折データから不規則型の立方晶系か、規則型の三方晶系かを同定し、他の結晶相の有無などについても調べた。結晶構造の精密化とオーダリングの定量値は RIETAN2000¹⁾ の使用によりリートベルト解析の結果から得た。リートベルト解析では規則型 ($P3m1$) と不規則型 ($Pm3m$) からなる結晶構造モデルにより、尺度因子、バックグランド及びプロファイル関数等の各パラメータを精密化した。両構造の原子座標はいずれも特殊位置で次の値に固定した。不規則型は、典型的な立方晶ペロブスカイト構

造をとり、Ba²⁺が 1a (Wyckoff letter) (0, 0, 0,) 席、Zn²⁺と Ta⁵⁺が 1b (1/2, 1/2, 1/2) 席を統計的に占め、及び O²⁻が 3c (0, 1/2, 1/2) の 3 つの席を占める。規則型²⁾では、Ba²⁺が 1a (0, 0, 0) と 2d (1/3, 2/3, 2/3) の 3 つの席を占め、Zn²⁺が 1b (0, 0, 1/2) の 1 つ、Ta⁵⁺が 2d (1/3, 2/3, 1/6) の 2 つ、O²⁻が 3e (1/2, 0, 0) と 6i (1/6, -1/6, 1/3) の 9 つの席を占める。上記各原子の占有率は本研究では Ba²⁺, Zn²⁺, Ta⁵⁺, O²⁻の順に *Pm3m* では 1.0, 1/3, 2/3, 1.0, *P3m1* では 1.0, 1.0, 1.0, 1.0 の値に固定した。

2. 3 微細組織の評価

焼結体の自由表面と内部組織観察試料には、破断した焼結体を鏡面研磨した試料を用い、走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織観察を行った。結晶粒子径は自由表面の結晶粒子からインターセプト法によって求めた。また、微細組織組成は焼結体の鏡面研磨から波長分散型 X 線マイクロアナライザ (XMA) を用いて分析した。

2. 4 マイクロ波帯における誘電特性の評価

マイクロ波誘電特性の評価は、誘電率は Hakki and Coleman の方法³⁾で TE₀₁₁モードの共振から求めた。まず、直径 50 mm の平行な 2 枚の銅製円板間に測定試料を中心において挟み、TE₀₁₁モードの共振周波数をネットワークアナライザで測定した。試料の寸法と共振周波数から TE₀₁₁モードの共振特性方程式⁴⁾を解き、誘電率を算出した。また、品質係数 *Q* 値は銀メッキしたキャビティを使用して高純度 Ag 線のオープンループで TE₀₁₁モードの共振をピックアップして無負荷 *Q_u* 値を測定した。キャビティは内形 50 mm, 高さ 30 mm を使用し、試料は円筒状のフォルステライト製の支持台上に置いた。キャビティ壁面までの距離が充分離れているので、この値を試料の *Q* 値とし、*Q* 値と測定周波数との積を *Qf* 積とした。尚、共振周波数は 4~6 GHz であった。

2. 5 密度の評価

焼結体の両端面を平滑に研磨したマイクロ波誘電特性の測定試料の形状と重量を測定し、試料の体積と重量から焼結体のかさ密度を求め、焼結体密度とした。

参考文献

- 1) Izumi, F. and Ikeda, T., A Rietveld-Analysis Programm RIETAN-98 and its Applications to Zeolites. *Mater. Sci. Forum.*, 2000, 198, 321-324.
- 2) Gallasso, F. S and Pyle, J., *Inorg. Chem.*, 2, 3, 482-484 (1963)
- 3) Hakki, B. W. and Coleman, P. D., A dielectric resonator method of measuring inductive in the millimeter range. *IRE Trans. Microwave Theory & Tech.*, 1960, MTT-8, 402-410.
- 4) Kobayasi, Y. and Kato, M., *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, MTT-33, 586(1985)

第3章 化学量論組成 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の Q 値へ及ぼす超格子形成と微細組織の影響

3. 1 まえがき

第1章の1.1項で述べたように、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) は、合成プロセスにより不規則型から規則型までの結晶構造を形成する¹⁾²⁾。同時に、その結晶粒子形状や気孔等、微細組織も幅広く変化し³⁾、また、2次相を生成する場合もある。これらの結晶構造のみならずセラミックス組織の多様な変化が誘電特性へ及ぼす影響は充分には解明されておらず、材料設計の指針が得られるまでには至っていない。

そこで、化学量論 BZT を不規則型から規則型まで規則状態を変化させた焼結体試料を焼成条件の変化により種々作成し、BZT 結晶の規則化と、その微細組織がマイクロ波誘電特性へ及ぼす影響を検討する。研究内容は次の3つに整理される。

1) 規則性の定量指標化とその焼成時間依存性の検討

マイクロ波誘電特性への関与が議論されてきた規則性は、これまで定量的な議論がなされていない。そこで損失要因の解析にあたって結晶の規則性を定量的に評価する。解析試料は、1350 °Cで4~120時間の範囲で合成する。

2) 焼結体の組成と微細組織の焼成時間依存性の検討

焼結体組織の自由表面及び研磨断面の観察と焼結体密度を評価し、焼成時間を変えた試料の微細組織経変化を明らかにする。また、蛍光 X 線解析により、組成成分を評価して焼成過程での蒸発成分の有無及びその程度を分析する。

3) 結晶構造と微細組織がマイクロ波誘電特性へ及ぼす影響

規則化、微細組織的变化を把握した試料のマイクロ波誘電特性を評価し、これらとの関連性を検討する。

3. 2 実験方法

試料の合成は、化学量論組成の BZT を、2.1項で示した試料の作製方法に基づき合成した。焼成条件は、1350 °Cにおいて、4、40、80、100、120 h 空气中で焼成した。また、焼

成過程での蒸発成分を確認するため、焼結体の表面と内部（研磨面）とで蛍光X線分析解析（XRF）を行った。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の規則構造の定量化とその焼成時間依存性

(1) 粉末XRDパターン

得られた粉末XRDパターンとその所見を以下に述べる。1350℃において焼成時間を変化させた試料の粉末XRDパターンが図3-1である。いずれの試料もペロブスカイト構造の単一相と判断されるが、焼成時間の増加と対応して強度を増す超格子ピーク（*）が存在する。これはZnとTaイオンの1:2の規則配列化による超格子反射である。また、図3-2に示す高角度側（ $2\theta \sim 115^\circ$ ）のピークは、不規則型の場合で1本（立方晶系の420）、規則型では2本のピーク（三方晶系の226及び422）となる。焼成時間4及び20h焼成したサンプルの高角側でのピーク（図3-2）は一本で不規則型と判断されるが、20hでは僅かな高角度側へのシフト（約0.2deg）とピーク幅に広がり認められる。且つ、図3-1では、弱い長周期線が観察される。そして、80h以降では不規則型のピークに代わって規則型の2本のピークが明瞭に観察されるようになり、規則型が支配的となる。このような焼成時間に伴う変化は、規則型ピークの増加と不規則型ピークの減少によると考えられる。以上の焼成時間に対する超格子ピークと高角度ピークの両変化ともにKawashimaらの結果³⁾ともよく一致している。

(2) リートベルト解析による規則構造の評価

リートベルト解析にあたっては、はじめに次の3通りの結晶構造モデルについて検討し、解析の妥当性を確認した。

- ①規則型（三方晶系）と不規則型（立方晶系）から構成された両構造
- ②不規則型（立方晶系）単独構造
- ③規則型（三方晶系）単独構造

表3-1に解析した信頼度R因子（ $S=R_{wp}/R_e$ ）を示す。規則型と不規則型の両構造モデルの場合、焼成時間を変化させた全ての試料でS値を1.8以下の高い信頼性で解析できた。一

方、単独構造モデル（②不規則型及び③規則型）での解析では、全ての試料で両構造モデルよりも解析の信頼性が悪化した。図 3-3 に両構造モデルで解析した 100 h 焼成試料の実測と解析のフィッティング結果の一例を示すが、フィッティング状態は良好と確認される。規則化途中の BZT 結晶は規則型と不規則型とから構成されると考えられるが、解析モデル間の検討結果からも両構造モデルの適用が妥当であることが検証できた。以降、規則化の評価は両構造モデルで解析した規則型の比率を指標とする。

結晶構造の精密化によって得た規則構造の焼成時間に対する変化が図 3-4 である。焼成時間 4 h で既に一部に規則型が生成しており（規則化率は 13%）、この規則化率は焼成時間の延長に伴って徐々に増加する。80 h では約 80% に到達するが、以降焼成を継続しても規則化率は一定値（80%）に飽和して変化しなくなる。焼成時間の単純な延長では完全な規則型は形成されず、一部の不規則型（約 20%）と共存し続けて安定化することから、規則化を阻害する要因の存在が推測される。この規則化の阻害因子は、微小な組成変動が及ぼす影響として 4 章と 7 章とで検討する。

3. 3. 2 焼結体の微細組織・組成の焼成時間依存性

焼結体試料の SEM 写真を図 3-5（自由表面）、図 3-6（研磨面）に示す。図 3-7 は結晶粒子の平均径と焼成時間との関係である。結晶粒子径は 2.3 項で述べたインターセプト法で評価した。図 3-5 から、結晶粒子径は、(A) 4 h 及び (B) 20 h では平均径で 0.4 及び 0.6 μm の微細粒子により構成され、自由表面の粒子間には空隙も観察された。(C) 80 h、(D) 100 h 及び (E) 120 h では 1 μm 以上の結晶粒子に成長して自由表面には空隙が見られなくなり、粒成長とともに焼結した。図 3-6 の焼結体内部組織から、4 h 及び 20 h では (A) 及び (B) の表層近傍部と内部 (F) 及び (G) とともに気孔部分が多く、緻密に焼結していない。80 h、100 h 及び 120 h では、表層部 ((C) (D) (E)) と内部 ((H) (I) (J)) とともに気孔が減少して緻密な焼結体が合成された。結晶粒子の成長と緻密化（気孔の減少）は焼成時間の延長に伴って進行するが、100 h 以降飽和して微細組織的变化は観察されなくなる。尚、焼成時間 100 h での結晶粒子径は 1.3 μm であった。また、焼結体密度の焼成時間依存性が図 3-8 であるが、焼結体密度は 100 h で最大値（密度 7.678 g/cm^3 ）を示すまで増加し、120 h では僅か

に減少した。図 3-9 の焼結体組成の蛍光 X 線分析結果から、表面及び内部ともに Ba, Zn, Ta の元素比は焼成時間を増加させても一定値であり、組成変化は分析の検出限界以下であった。よって焼成過程での蒸発による組成変化は無いと考えられ、焼結体密度の変化は緻密化（気孔の減少）によるものである。

3. 3. 3 結晶構造と微細組織のマイクロ波誘電特性への影響

多結晶セラミックスは、結晶粒子の他に粒界、気孔及びこれらの界面などから構成されており、セラミックスの誘電特性は結晶の規則性に加え、微細組織全体の包括的特性が観測されると考えられる。BZT における結晶の規則化、微細組織における結晶粒子及び焼結体密度とマイクロ波誘電特性との関連性を以下に述べる。図 3-10 は、 ϵ_r 及び $Q \cdot f$ 積の焼成時間依存性である。 ϵ_r 、 $Q \cdot f$ 積はともに焼成時間とともに増加し、100 h で最大値 ($\epsilon_r=31.6$, $Q \cdot f=92,735$ GHz) を示す。100 h 以降 ϵ_r 、 $Q \cdot f$ 積ともに減少し、120 h では $\epsilon_r=27.6$ 、 $Q \cdot f=82,969$ GHz であった。従来から指摘される $Q \cdot f$ 積と規則化との関係を整理したのが図 3-11 である。規則化率が 80% の試料間において、 $Q \cdot f$ 積は約 40,000~100,000 GHz の広い範囲の変動があり、焼成条件によっては規則化率が高くても高い Q 値が得られない。この結果はオーダリング以外の損失要因の存在を示している。非常に小さい誘電損失レベルでの違いのため、僅かな損失要因の寄与の差異が Q 値変動の原因になる。格子定数等、結晶学的な差異は無いことから、欠陥濃度の増大や微細組織の変化が原因として考えられたが、特定成分の蒸発もないことから組成変動による欠陥生成はないと推測される。一方の微細組織要因については、 $Q \cdot f$ 積と強い関連性が認められた。図 3-12 に焼結体密度、図 3-13 に結晶粒子径と $Q \cdot f$ 積との関係を示す。密度が高く、結晶粒子径が大きいほどに高い $Q \cdot f$ 積が得られており微細組織との高い相関性がある。規則化が同程度であれば、結晶粒子が大きく（粒界が少ない）、気孔が少ない BZT では誘電損失が小さい。結晶粒子径と焼結体密度は同時に変化しているので両要因の寄与を単離化できないが気孔内は空気であり誘電損失を発生し得ない。従って、粒界部での損失が影響したと推測されるが、微細組織が及ぼす損失要因の解明には、気孔界面の影響や電磁界の不連続性（粒界、気孔）等を含む詳細な検討が必要である。しかしながら、規則性の定量評価により、規則化以外の要

因との分離が可能になり、微細組織的因子が顕在化されて Q 値への寄与が明らかになった。
この知見は微細組織改善による更なる高 Q 材料の可能性を示す。

3. 4 結論

(1) リートベルト解析で規則型（三方晶系）と不規則型（立方晶系）の共存モデルで解析に成功し、BZT 結晶の B サイトイオンの規則化率を高精度に定量した。この規則化の定量化は規則化以外の要因の分離を可能にした。

(2) B サイトイオンの規則化率は焼成時間に伴って増加して 80 h で約 80% に到達するが、以降焼成を継続しても規則化率は一定値（80%）に飽和する。焼成時間の延長では完全な規則型は形成されず、一部の不規則型（約 20%）と共存し続けて安定化することが明らかになった。

(3) 同程度の規則性（規則化率 80%）であっても、 $Q \cdot f$ 積は約 40,000~100,000 GHz の広い範囲で変動を示す。この原因として結晶の規則性以外の損失要素が示唆された。

(4) 規則性のみならず、密度が高く、結晶粒子径が大きいほど Q 値が高くなることが明らかとなった。これらの知見から、微細組織による副次的損失の改善により、更なる高 Q 材料の可能性と材料開発の指針が示された。

参考文献

- 1) Kawashima, S., Nishida, M., Ueda, I. and Ouchi, H., Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, 421-423
- 2) Desu, S. B. and O'bryan, H. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 10, 546-551 (1985)
- 3) Kawashima, S., *Am. Ceram. Bull.*, **72**, 120-126 (1993)

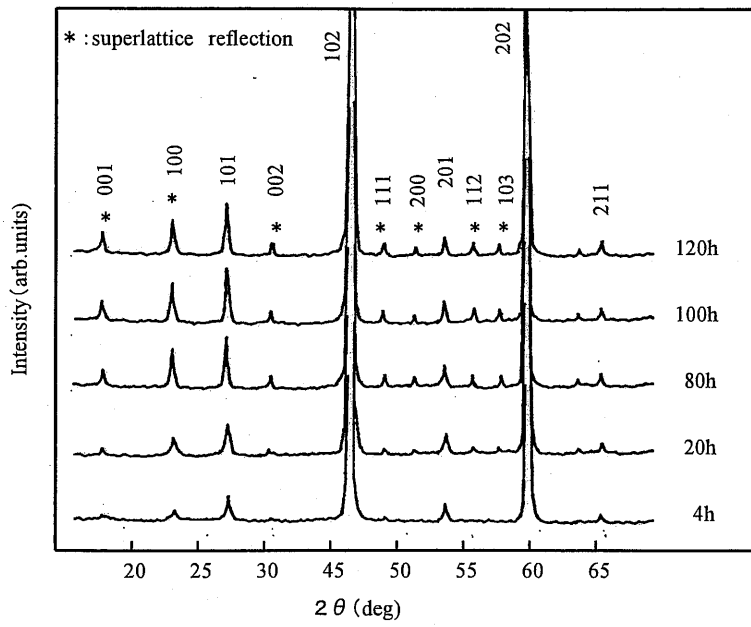


Fig.3-1. XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

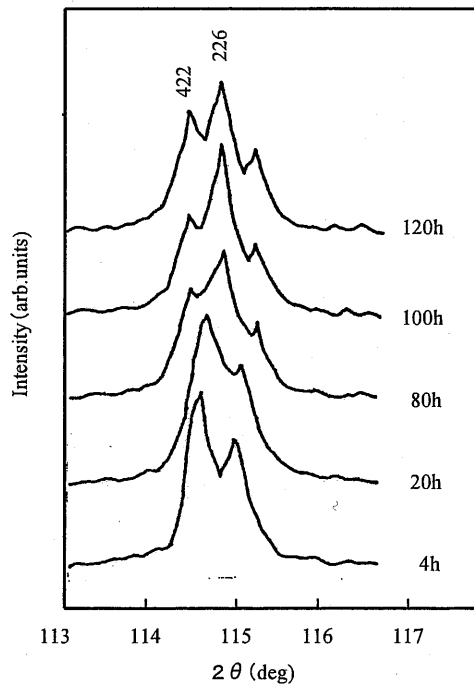


Fig.3-2. XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

Table3-1. R factor of Rietveld refinement patterns of XRD data for $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with various sintering time at 1350°C

Sample	crystal structure model								
	cubic and trigonal			cubic			trigonal		
	R_{wp}	R_e	S	R_{wp}	R_e	S	R_{wp}	R_e	S
4h	12.4	9.78	1.268	13.21	9.8	1.347	20.14	9.8	2.055
20h	14.09	9.67	1.457	15.7	9.7	1.618	21.62	9.97	2.168
80h	17.56	9.94	1.767	21.62	9.97	2.168	20.38	9.96	2.046
100h	17	10.1	1.683	22.19	10.13	2.191	17.71	10.12	1.749
120h	17.8	10.02	1.777	23.3	10.05	2.319	20.16	10.04	2.008

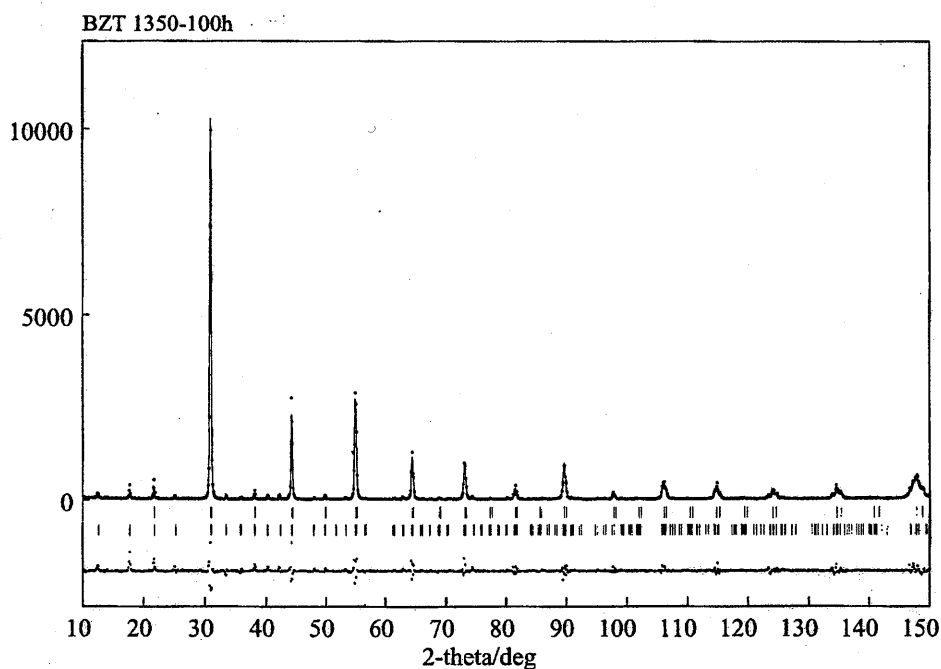


Fig.3-3. Rietveld refinement patterns of XRD data for $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1350°C for 100h. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections (upper: cubic phase, lower: hexagonal phase). The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities.

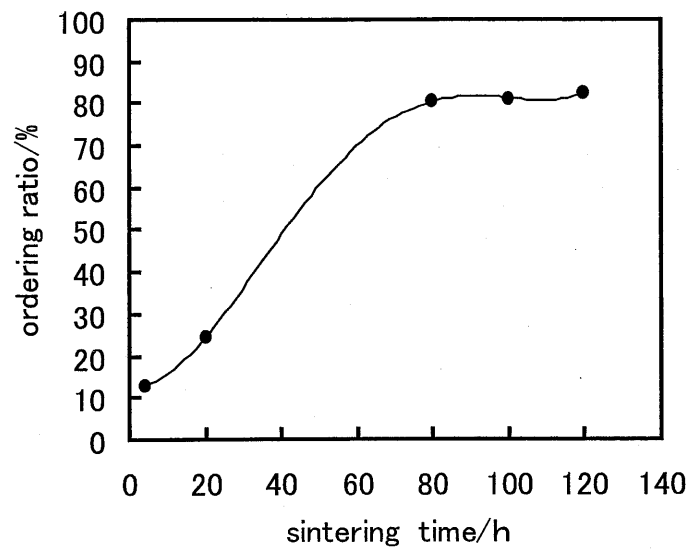


Fig.3-4. Ordering ratio dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

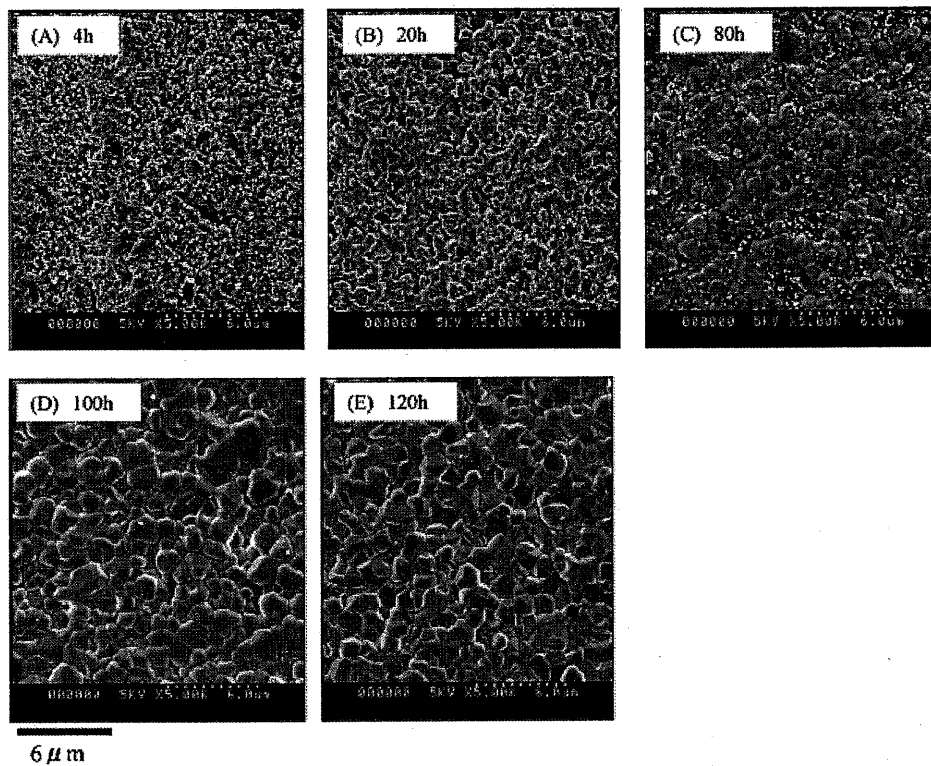


Fig.3-5. Sintered free surface SEM photographs of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .
 (A)4h (B)20h (C)80h (D)100h (E)120h

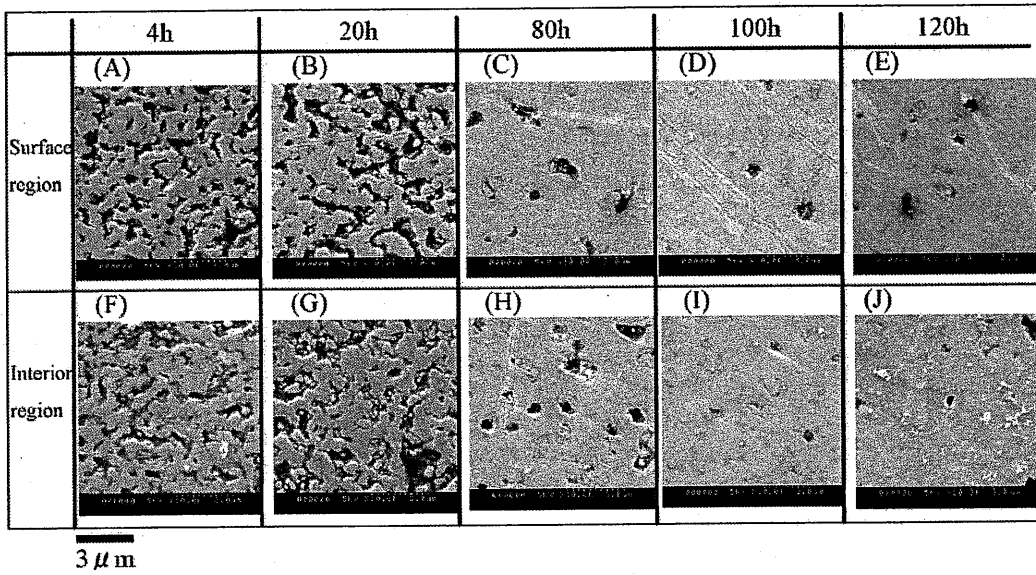


Fig.3-6. Polished surface SEM photographs of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

(Surface region: (A)4h (B)20h (C)80h (D)100h (E)120h, Interior region: (F)4h (G)20h (H)80h (I)100h (J)120h)

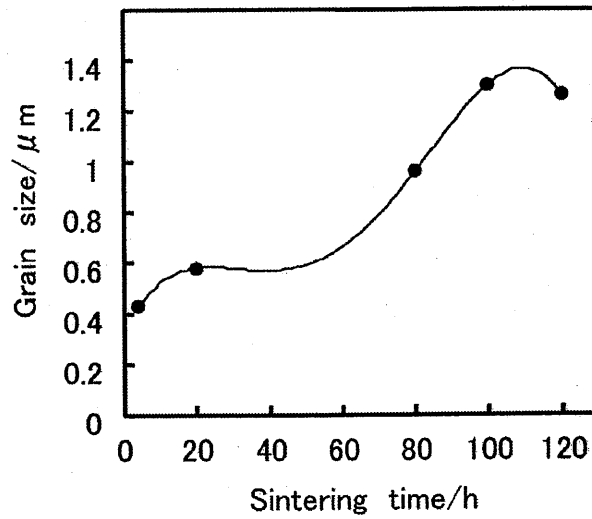


Fig.3-7. Grain size dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

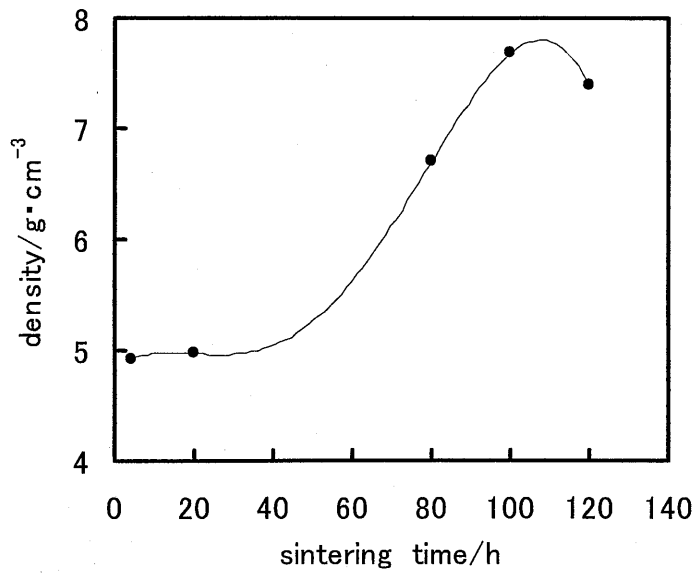


Fig.3-8. Density dependence dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

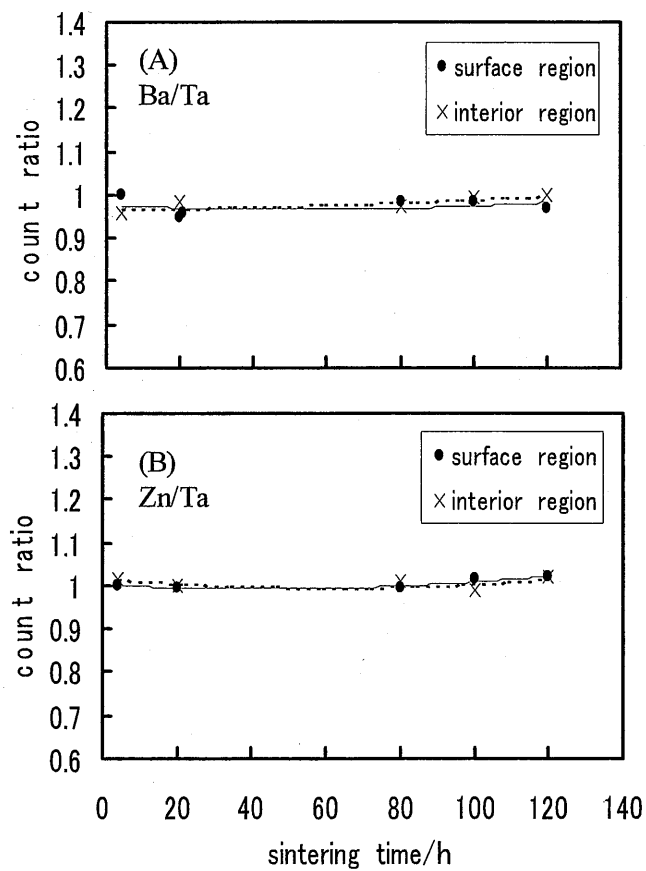


Fig.3-9. XRF count ratio dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with various sintering time at 1350°C

(A)Ba/Ta (B)Zn/Ta

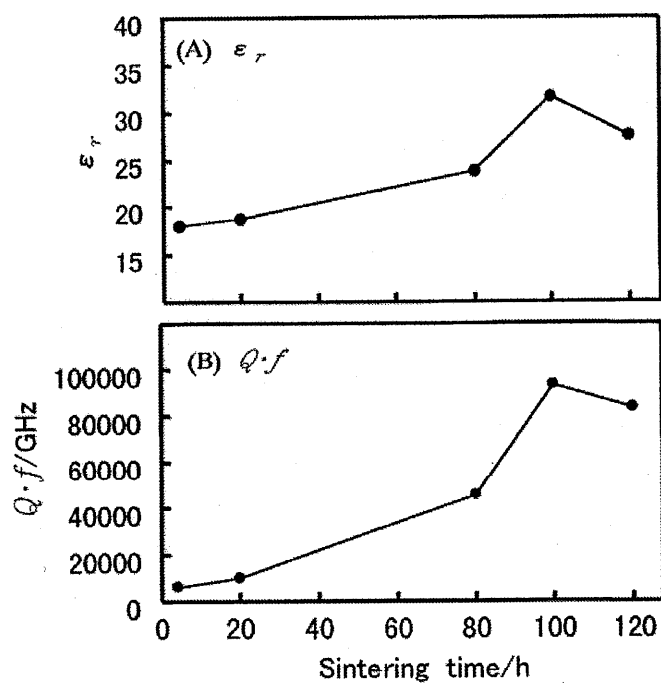


Fig.3-10. Microwave dielectric properties dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C , (A) ϵ_r (B) $Q \cdot f$

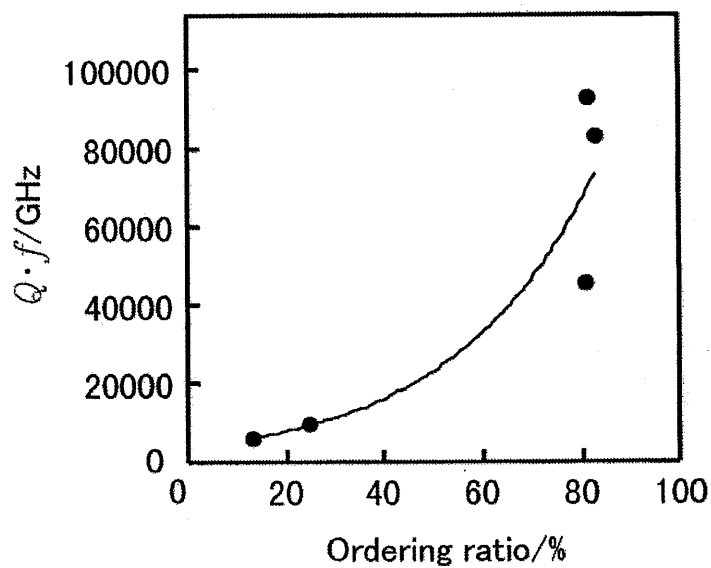


Fig.3-11. $Q \cdot f$ vs ordering ratio of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

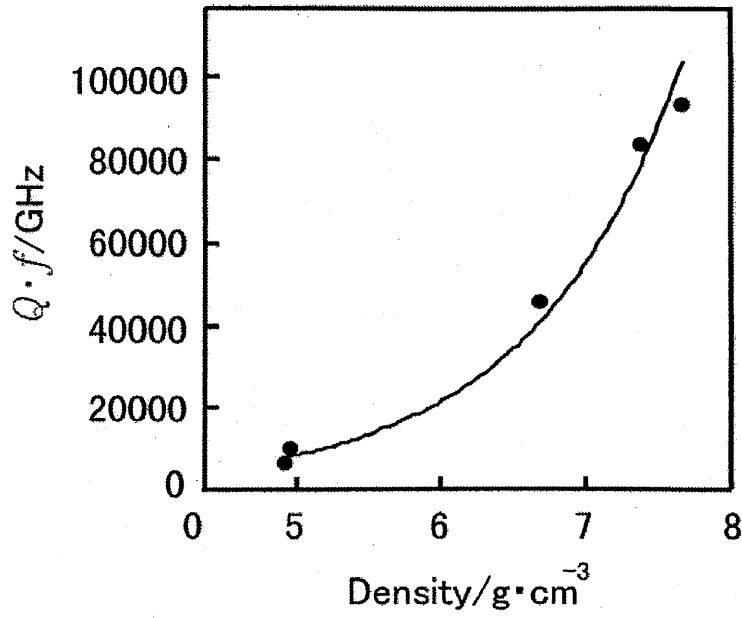


Fig.3-12. $Q \cdot f$ vs Density of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

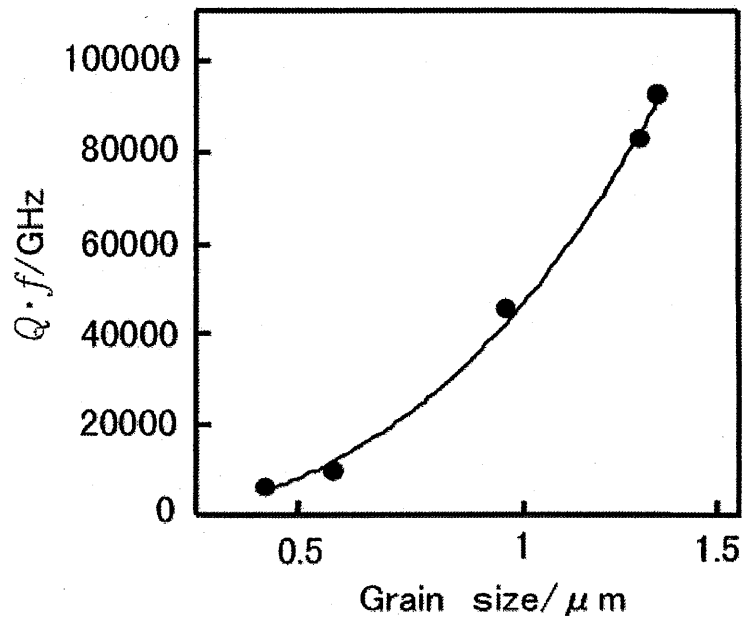


Fig.3-13. $Q \cdot f$ vs Grain size of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C

第4章 化学量論組成 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍の微小組成変化が及ぼす超格子形成と Q 値への影響

4. 1 まえがき

BZT は長時間焼成だけでは完全に規則化しないことを前章で明らかにした。実際の合成プロセスでは出発原料の純度やその調合精度、合成プロセス過程などで生じる微小な組成変動は避けられない。BZT の量産の中でも作製ロット間の特性変動があることが知られているが¹⁾、BZT の化学量論組成近傍における誘電特性や結晶構造は明らかではない。尚、本3成分系の状態図の報告もなされていない。

そこで本項では意図的に BZT の近傍組成物を種々合成し、BZT 近傍領域での規則化や結晶構造、焼結性及びマイクロ波誘電特性などを詳細に評価検討することで微小な組成差が与える影響を調べる。得られた知見は以下の3項目に分けて整理される。

- 1) 化学量論組成 BZT 近傍の結晶相及びその規則性の XRD による解析
- 2) 微小組成差が及ぼす焼結体密度への影響と規則性との関連性
- 3) 微小組成差が及ぼすマイクロ波誘電特性への影響と諸要因との関連性

4. 2 実験方法

BZT 周辺を一般式 $x\text{BaO}-y\text{ZnO}-z\text{Ta}_{5/2}$ ($x+y+z=3$) とし、BZT 組成 ($x=y=z=1.0$) 及び各3成分を化学量論 BZT 組成から $\pm 3\%$ の範囲 (1% きざみ、 $0.97 \leq x, y, z \leq 1.03$) で微小に調整した組成を 2.1 項で示した試料の作成方法に基づき合成した。検討対象組成を $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 3成分系を部分拡大した図 4-1 に示す。焼成条件は、規則化させるのに十分な条件として、 1400°C で 100 時間空気中にて焼結させた。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 BZT 近傍の結晶相及びその規則性の粉末 XRD による解析

BZT 近傍における結晶相は微小な組成差に大きく依存する。粉末 XRD の結果から以下の3つの結晶相で組成領域は整理されることが明らかになった。

(I) 規則型ペロブスカイトの単一相

(II) 2次相を含む規則型ペロブスカイト

(III) 不規則型ペロブスカイトの単一相

これらの粉末 XRD による解析結果の詳細を以下に述べる。尚、対象組成は x, y, z それぞれを 1 に固定して他の 2 成分を変化させた 3 つの組成線で整理する。組成ライン①は、 $z = 1$ で、 x と $y (=2-x)$ を変化させた組成、同様に② $x = 1$ で y と $z (=2-y)$ 、及び③ $y=1$ で z と $x (=2-z)$ とした。これらの粉末 XRD パターンが図 4-2 ($2\theta=10\sim 150\text{deg}$) 及び図 4-3 ($2\theta=114\sim 115\text{deg}$ 近傍) である。

(1) BZT 近傍組成の粉末 XRD パターン

規則配列による超格子ピーク (図 4-2 で * を付けた) が明瞭に確認できるのは①の $0.97 \leq x \leq 1.01$ 、②の $0.97 \leq y \leq 1.01$ 及び③の $1.00 \leq z \leq 1.03$ の範囲である。これらの組成範囲では三方晶系の 2 本のピーク 226 と 422 (図 4-3) も確認されるので規則型が支配的である。さらに、これらは 2 次相を含むかどうかで (I) 規則型ペロブスカイトの単一相、と (II) 2 次相を含む規則型ペロブスカイト、とに分けられる。規則型の単一相は、図 4-1 で A, E 及び K を結ぶ狭い領域に限定された (各組成点 = (x, y, z) , A = (1.00, 1.00, 1.00), E = (1.01, 0.99, 1.00), K = (1.00, 1.01, 0.99))。この他の領域ではペロブスカイト以外のピーク、すなわち 2 次相が検出され、規則型の単一相ではない。尚、2 次相はピーク位置から BaTa_2O_6 型の固溶体と推測される。

一方、超格子ピークが観察されない、もしくは一部ピークが欠落した弱い反射を示す組成範囲は、①の $1.02 \leq x \leq 1.03$ 、②の $1.02 \leq y \leq 1.03$ 及び③の $0.97 \leq z \leq 0.99$ である。これらは、図 4-3 より不規則型の 1 本のピーク 420 だけが明瞭に確認されることから不規則型が支配的である。この Ba 過剰、Ta 不足の組成領域では広く不規則型ペロブスカイト固溶体の単一相が組成差を取り込んで形成され、2 次相は認められなかった。

2) BZT 近傍組成における規則性の組成依存性

BZT 近傍組成の結晶構造を 3. 3. 1 項で述べたリートベルト解析方法により精密化した。解析の信頼度因子 R は表 4-1 に示されている。 $S (=R_{wp}/R_e)$ 値は両構造ともに単一相の場合で 1.3~1.8 程度である。一方、規則型に 2 次相が析出したものでは 1.6~2.0

に若干悪化する。この原因は2次相を除外 ($2\theta=27\sim 30\text{deg}$) すると単一相レベルの S 値に低下することから2次相によるものである。従って、BZT 近傍組成の規則化解析の信頼性は、2次相の有無で有意差はないと判断できる。尚、図4-4は規則型と不規則型、それぞれのフィッティング結果の解析例である。両構造ともにフィッティング状態は良好であり、以上の解析で得られた規則化率（オーダーリング）の組成依存性が図4-5である。規則性は組成に対して連続的な変化を示している。規則型が支配的な組成領域は、①の $0.97\leq x\leq 1.01$ 、② $0.97\leq y\leq 1.01$ 及び③ $1.00\leq z\leq 1.03$ であり、70~80%の規則状態と解析された。Ta 過剰の領域では高い規則型が形成される。これに対して、①の $1.02\leq x\leq 1.03$ 、②の $1.02\leq y\leq 1.03$ 及び組成ライン③の $0.97\leq z\leq 0.99$ では、10~20%程度の規則性で不規則型が支配的であり、Ba 過剰及び Ta 不足の領域では不規則型が形成される。これらの解析結果は粉末 XRD パターンでの定性的な所見と一致する。尚、高角度領域 ($2\theta=114\sim 115\text{deg}$ 近傍) のピークは多様な変化が観察されているが、以上のリートベルト解析の結果からピーク変化は検証され、このピークは不規則型のピーク 420 の両側で規則型の 422 と 226 が寄与しているものと結論づけられた。たとえば、組成ライン①における、 $x=1.02$ (F) と 1.03 (G) の不規則型の 420 のピーク幅は、他の組成ラインの不規則型と比較して広がり認められる。また、組成ライン②の $y=1.03$ (M) は、明瞭な不規則型の 420 のピークを示すが、 $y=1.02$ (L) では約 0.2° 高角度側へ変化し、ピーク幅も広がって α_2 との分離が不明瞭になっている。図4-6は、これらのピークのフィッティング結果であり、高角度領域のピーク変化は規則性の変化が原因であることが確かめられる。

3) 粉末 XRD 回折による BZT 近傍組成の結晶構造

以上より、両構造及び2次相の形成される組成領域が明らかとなった。図4-7に、不規則型、規則型及び2次相の分布を整理した。規則型が支配的なペロブスカイト単一相は僅かに Ta 不足な Ba と Zn 過剰側の狭い領域 (I) でのみ形成された。この規則型に加え、僅かながらの2次相と共存する領域が (II) で Ta 過剰側 ($z\leq 1.03$) に広がっている。一方、IIIで示した Ta 不足側 ($z\geq 0.97$) と、Ba 過剰側 ($x\leq 1.03$) へ伸びた領域では不規則型が支配的であり、B サイトイオン (Zn と Ta) は規則配列していない。Ba 過剰側への組成変動は規則化の障害要因となっている。この不規則型は全ての試料で2次相の析出はなく、組

成差成分は結晶中に固溶している。また、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 組成は、図 4-7 により、領域 I と II の境界近傍に位置する。この相関係から、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ は微小な組成変動や合成プロセスでの変動によって 2 次相を析出しやすい。

4. 3. 2 微小组成差が及ぼす焼結体密度への影響と規則性との関連性

図 4-8 に BZT からの組成差と焼結体密度との関係を示す。BZT 組成の密度は規則型単位格子からの理論密度 (7.92 g/cm^3) の 97% 程度で、これは報告されている値⁵⁾⁶⁾¹⁷⁾²⁰⁾と同等である。しかし、組成ライン①の $1.02 \leq x \leq 1.03$ 、②の $1.02 \leq y \leq 1.03$ 及び③の $0.97 \leq z \leq 0.99$ の範囲では焼結性が低下して低い密度 (約 $5.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$) の焼結体しか得られなかった。この他の組成領域では 7.0 g/cm^3 以上の高い密度が得られる。このような BZT 近傍の急峻な密度変化は組成ライン①②の x 及び y が 1.02 前後、③の $z=0.99 \sim 1.00$ 周辺での僅かな組成間で起こっており、焼結性の変化は結晶構造と関連性がある。不規則型の組成領域では焼結性が低下して緻密化しない一方、規則型では 2 次相の有無に関わらず緻密に焼結する。規則性 (オーダーリング率) が高いものは焼結体密度が高い傾向があり、この規則化と焼結体密度との関係は図 4-9 に示されている。この理由として、規則型が支配的な組成の大半で微量の 2 次相が検出されることから 2 次相が焼結助剤として作用した可能性が推測の一つに考えられるが、規則性と密度 (焼結) との関連性については殆ど未だ研究されておらず、焼結機構からの検討も必要である。

4. 3. 3 微小组成差が及ぼすマイクロ波誘電特性への影響と諸要因との関連性

これまで述べてきたように BZT 組成近傍では規則構造、2 次相及び焼結体密度は微小な組成変動で大きな変化を示す。本項ではこの系での誘電損失の起因を探るべく、マイクロ波誘電特性との関連性について検討する。

図 4-10 に ϵ_r 及び Qf 積の組成依存性をこれまで用いてきた組成ライン①②及び③と対応させて示す。BZT 組成 (A) は $\epsilon_r = 29.7$ 、 Qf 積は $71,361 \text{ GHz}$ の値であった。この近傍では組成差に伴ってマイクロ波誘電特性は急変し、特に Qf 積は約 $20,000 \sim 110,000 \text{ GHz}$ もの大きな変動がある。 Qf 積は BZT 組成近傍で高く、離れるに従って低下するが、その

最高値は組成ライン①と②の BZT 組成 (A) の組成より僅かにずれたところで約 50% も高い値を示した。高い Q 積の組成と特性値は、組成ライン①で $x=1.01$ (E) で、 $\varepsilon_r=29.7$ 、 Q 積=112,745 GHz、組成ライン②では $y=1.01$ (K) のとき、 $\varepsilon_r=30.0$ 、 Q 積=111,637 GHz である。 ε_r は両組成とも BZT 組成の値から変化をしない。これらの Q 積の組成 (A, E 及び K) は領域 I 内にあるが BZT 組成よりも僅かに $Ta_{0.5/2}$ 不足で、前者 (組成ライン①の E) は主に BaO 、後者 (組成ライン②の K) では ZnO が僅かに過剰である。一方、組成ライン③では、 Q 積の最高値が化学量論 BZT (A) で得られているが、組成式 (式 $xBaO-yZnO-zTa_{5/2}$ (但し $x+y+z=3$)) の定義上、組成点の間隔が組成ライン①②よりも広い。よって、特性の組成に対する連続性を考慮すると、組成ライン①②で示された高い Q 値の組成領域は組成ライン③上 (組成点 E と K を結んだ領域) にも存在すると考えられる。尚、特に Ba と Zn 過剰側で 0.01 の僅かな組成差により、 Q 積は 110,000 から 20,000~30,000 GHz への急激な低下を示す。これに対し Ta 過剰側では、Ba, Zn 過剰側よりも緩慢に低下し、 Q 値低下の原因が組成差成分で異なることが考えられる。

Q 値の変化の原因を検討するため、図 4-11 に Q 積と規則化率との関係、図 4-12 に Q 積と焼結体の密度を整理した。これらの図において粉末 XRD で 2 次相が検出された試料には、それを付記して区別する。図 4-11 より、高い Q 積は規則化が進んだ試料で得られるが、同程度に規則化した試料間でも大きな変動の幅 (Q 積 = 20,000~110,000 GHz) がある。また、高い Q 積は焼結の進んだ高密度の試料で得られている。これは化学量論 BZT で焼成時間を変化させたときの密度と Q 積と同じ傾向である。一方、規則型が支配的で高密度にもかかわらず、低い Q 積 (<60,000 GHz) の試料には粉末 XRD パターンで 2 次相が検出されている。これらは領域 II (2 次相を含む規則型) に位置する試料であり、規則性が高くても高い Q 値を示さない。従って、規則型における Q 値の変動 (20,000~60,000 GHz) は微小に析出した 2 次相と相関を持っている。規則型における誘電損失の増大は主に 2 次相に起因する損失が原因になっていると考えられる。この BZT 中に析出する 2 次相 ($BaTa_2O_6$ 型の固溶体) の誘電損失は BZT と比較して相当大きいことが推測される。

また、領域 I で化学量論組成 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ よりも高い Q 値が示されたが、これは本検討の $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 組成には損失要因が多く存在していると考えられる。この損失要

因として、粉末 XRD 検出限界以下の 2 次相の存在が推測される。実際の試料は、合成プロセス等の影響で調合組成（化学量論 BZT 組成）から僅かに変動しており、局部的なものも含み、極めて微小な組成変動が 2 次相を析出させる可能性がある。仕込み組成が BZT 組成の損失要因の解明には、組成成分や微量な 2 次相の存在についてより詳細な解析検討を加える必要がある。この 2 次相の精密解析については第 5 章で検討する。

一方、不規則型が支配的な組成領域Ⅲではペロブスカイト固溶体の単一相である。Ba 過剰、Ta 不足領域の不規則型の $Q \cdot f$ 積は、BZT 近傍組成の中でも非常に低い値 ($Q \cdot f < 20000$ GHz) を示す。このことから、この組成領域の不規則型では BZT 結晶部分の誘電損失が増加していると考えられる。この原因として組成差が欠陥を形成させ、損失を付加的に増大させて誘電特性へ影響を与えたことが推測される。この欠陥については、第 6 章で検討する。

4. 4 結論

(1) 規則構造は化学量論 BZT 組成からの微小な組成に強く依存する。BZT 近傍からの組成差により不規則型から規則型までもが形成される。BZT 組成からの組成変動が規則性の一要因となることが明らかとなった。

(2) 規則型（規則化率 約 80%）の単一相は、BZT 極近傍領域でのみ形成される。高い Q 値 ($Q \cdot f = 110,000$ GHz) はこの領域で発現される。

(3) 不規則型（規則化率 $\leq 20\%$ ）の単一相が Ba 過剰及び Ta 不足側の領域を主として広い範囲で形成される。単一相固溶体にもかかわらず、この領域の Q 値 ($Q \cdot f < 20,000$ GHz) は BZT 近傍でも著しく低い。また、低い焼結体密度 (< 6.0 g/cm³) となる。

(4) 微小な 2 次相を含む規則型（規則化率 約 80%）が Ta 過剰側の領域で形成される。規則化が進んでいても僅かな 2 次相の析出が Q 値を低下させる ($Q \cdot f < 60,000$ GHz)。

以上、化学量論 BZT 組成からの微小な組成差が不規則型固溶体や規則型中への 2 次相を生成させ、これらが Q 値の低下要因となることが明らかとなった。調合組成や合成条件による組成の均一化制御による損失要因の除去が、損失改善の重要な指針となる。

参考文献

1) 河島俊一郎, セラミックス, 39, 59-64 (2004)

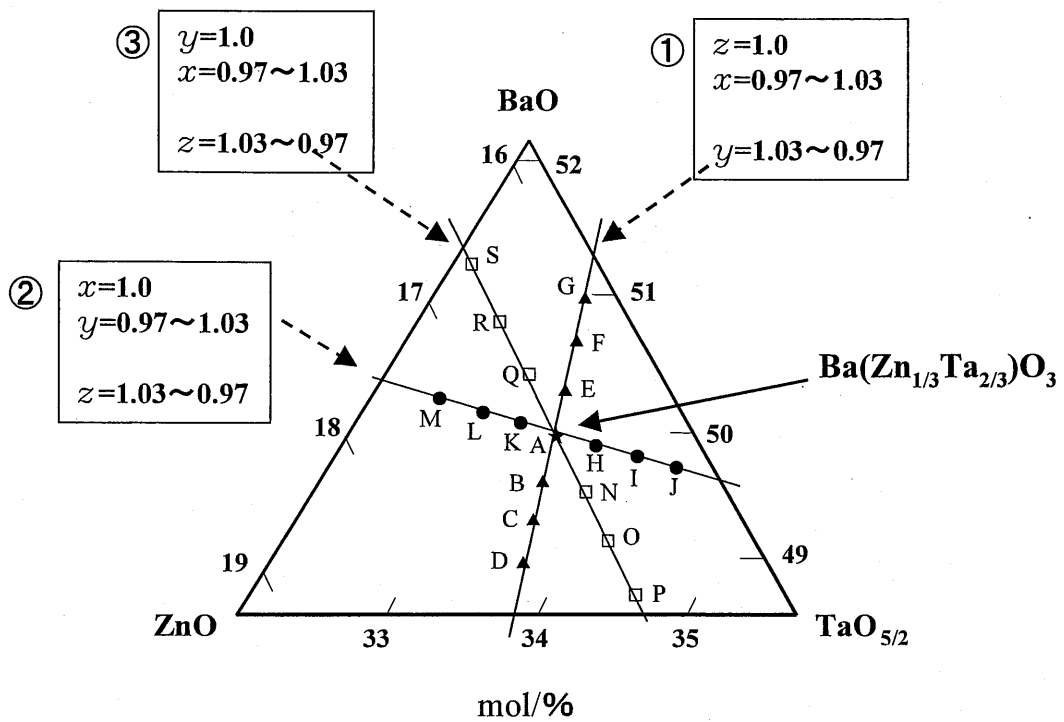


Fig.4-1. Compositions of $x\text{BaO}-y\frac{1}{3}\text{ZnO}-z\frac{2}{3}\text{TaO}_{5/2}$ around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in BaO-ZnO-TaO_{5/2} partial ternary system.

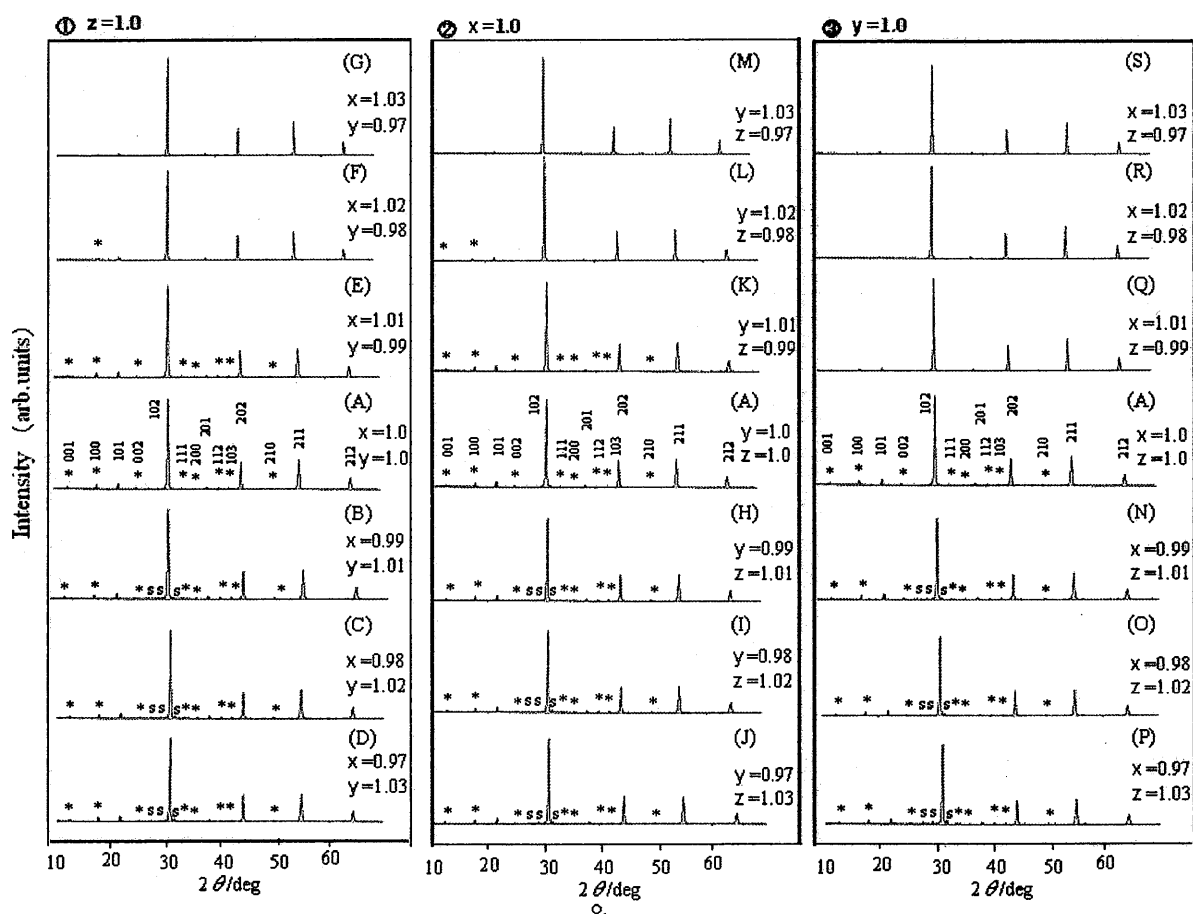


Fig.4-2. Powder XRD patterns ($2\theta=10\sim 150/\text{deg}$) of $x\text{BaO} - y\frac{1}{3}\text{ZnO} - z\frac{2}{3}\text{TaO}_{5/2}$.

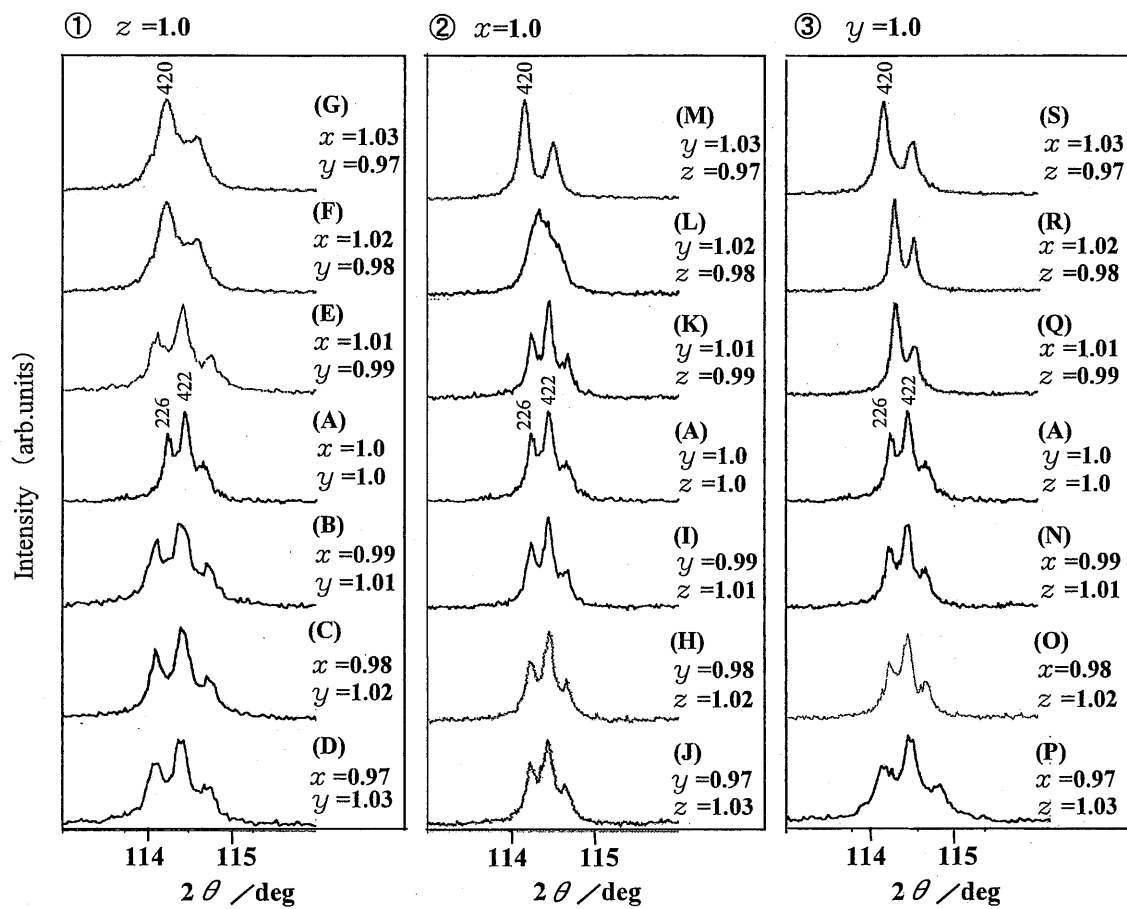


Fig.4-3. Powder XRD patterns ($2\theta = \text{around } 114 \sim 115/\text{deg}$) of $x\text{BaO} - y\frac{1}{3}\text{ZnO} - z\frac{2}{3}\text{TaO}_{5/2}$.

Table 4-1. R factor of Rietveld Refinement Patterns of Powder XRD Data for composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $\text{BaO-ZnO-TaO}_{5/2}$ system.

Sample	Composition			R factor			Phase relation (Poeder XRD)
	$x\text{BaO} : y \text{1/3ZnO} : z \text{2/3TaO}_{5/2}$			crystal structure model : trigonal and cubic			
	x	y	z	S	R_{wp}	R_o	
A	1	1	1	1.859	17.42	9.37	Ord > Dis
B	0.99	1.01	1	1.7024	16.23	9.54	Ord > Dis +S
C	0.98	1.02	1	1.7489	16.45	9.4	Ord > Dis +S
D	0.97	1.03	1	1.8599	17.71	9.52	Ord > Dis +S
E	1.01	0.99	1	1.5974	14.96	9.36	Ord > Dis
F	1.02	0.98	1	1.5287	14.33	9.38	Ord < Dis
G	1.03	0.97	1	1.2613	11.8	9.35	Ord < Dis
H	1	0.99	1.01	1.6663	15.88	9.53	Ord > Dis +S
I	1	0.98	1.02	1.8007	17.08	9.49	Ord > Dis +S
J	1	0.97	1.03	1.8456	17.4	9.43	Ord > Dis +S
K	1	1.01	0.99	1.5665	14.68	9.37	Ord > Dis
L	1	1.02	0.98	1.8641	17.92	9.51	Ord < Dis
M	1	1.03	0.97	1.3515	12.58	9.31	Ord < Dis
N	0.99	1	1.01	1.7456	16.87	9.66	Ord > Dis +S
O	0.98	1	1.02	1.8795	17.92	9.54	Ord > Dis +S
P	0.97	1	1.03	2.0656	19.39	9.39	Ord > Dis +S
Q	1.01	1	0.99	1.32	12.31	9.33	Ord < Dis
R	1.02	1	0.98	1.2924	12.2	9.44	Ord < Dis
S	1.03	1	0.97	1.2755	11.99	9.4	Ord < Dis

Ord : Ordered perovskite (trigonal) , Dis : Disordered perovskite (cubic) , S: secondary phase

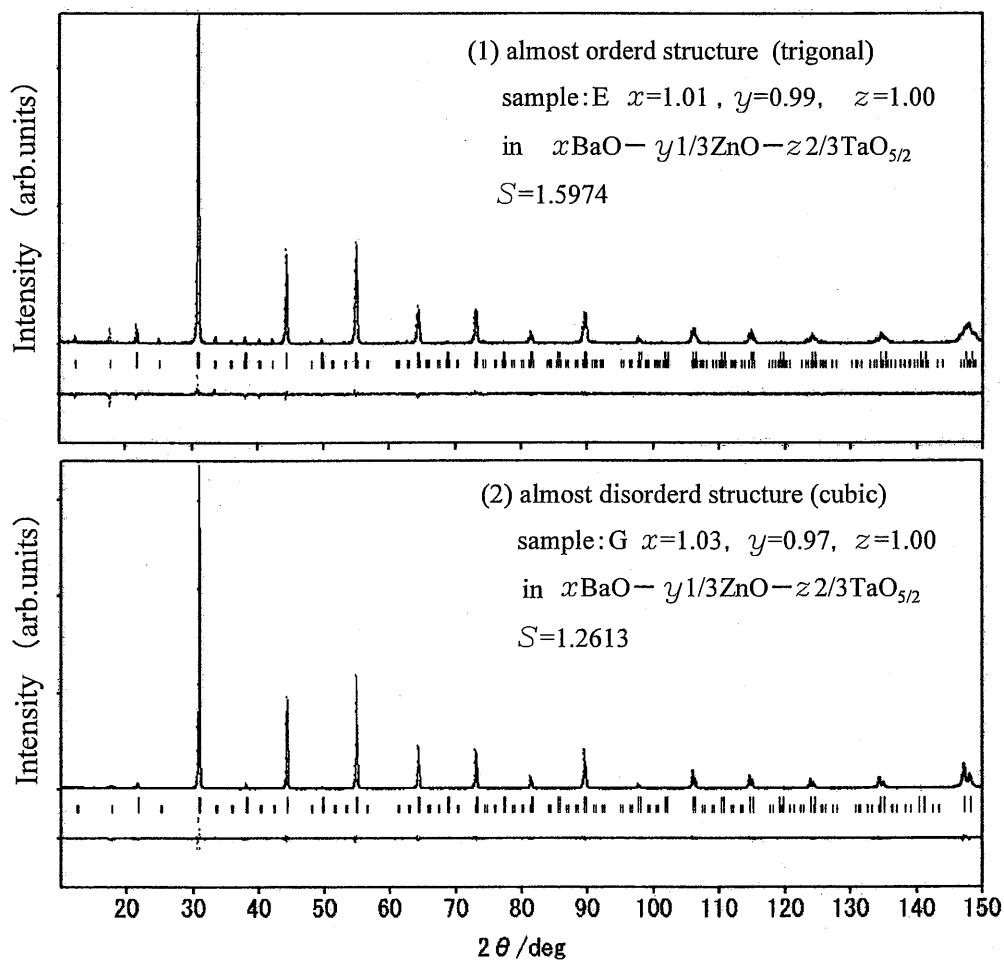


Fig.4-4. Rietveld refinement patterns ($2\theta=10\sim 150/\text{deg}$) of Powder XRD data for $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$ ceramics. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections (upper: disordered type, lower: ordered type). The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities. (1) almost orderd structure (trigonal) $x=1.01$, $y=0.99$, $z=1.00$ (2) almost disorderd structure (cubic) $x=1.03$, $y=0.97$, $z=1.00$

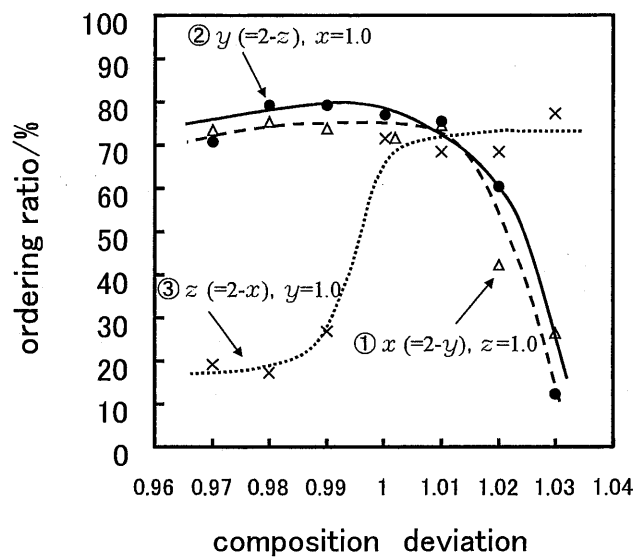


Fig.4-5. Ordering ratio dependence of composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO} - y/3\text{ZnO} - z/3\text{TaO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$).

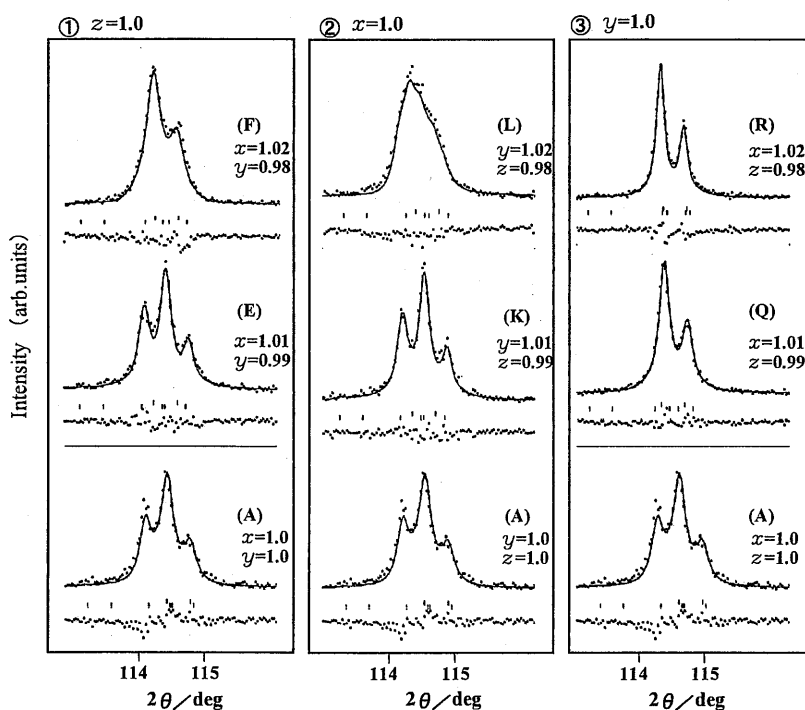


Fig.4-6. Rietveld refinement patterns ($2\theta = \text{around } 114 \sim 115/\text{deg}$) of Powder XRD data for $x\text{BaO} - y/3\text{ZnO} - z/3\text{TaO}_{5/2}$ ceramics. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections (upper: disordered type, lower: ordered type). The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities.

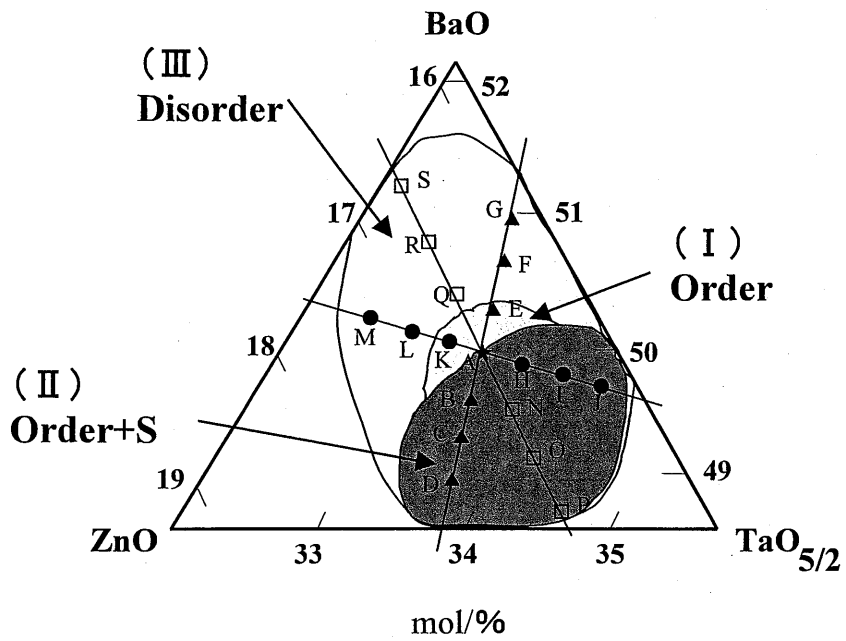


Fig.4-7. Partial ternary phase diagram around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $\text{BaO-ZnO-TaO}_{5/2}$ system. S shows presence of secondary phase.

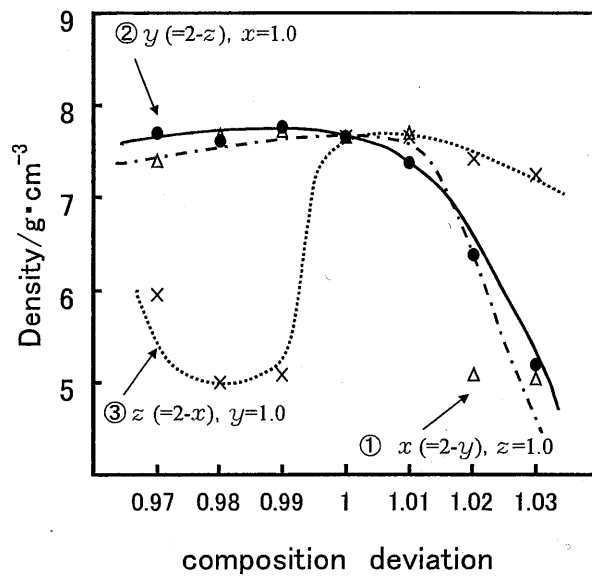


Fig.4-8. Density dependence of composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO} - y1/3\text{ZnO} - z2/3\text{TaO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$).

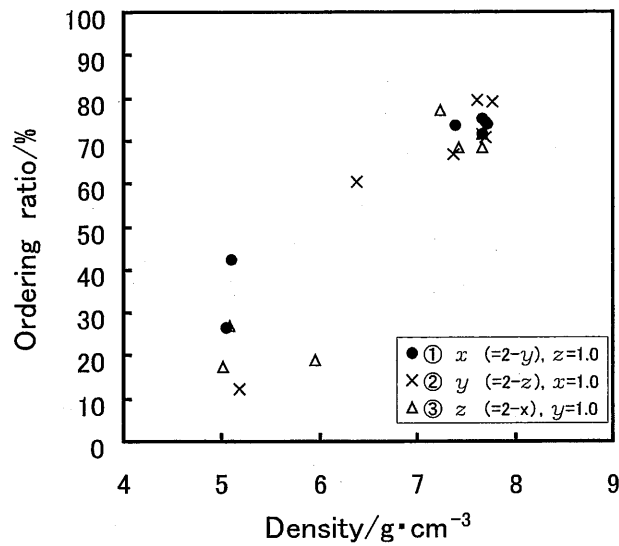


Fig.4-9. Ordering ratio vs Density on composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$ ($x+y+z=3.0$)

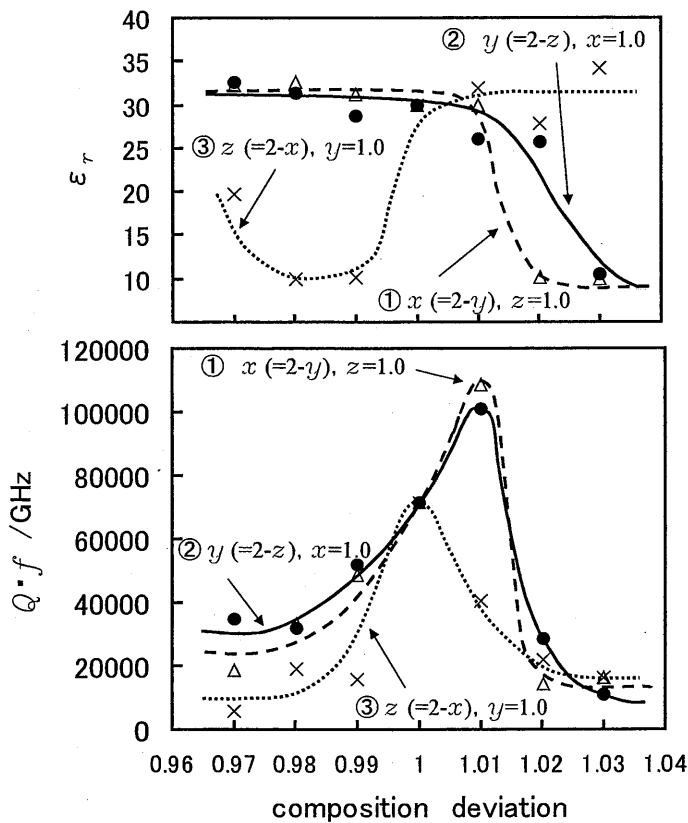


Fig.4-10. Microwave dielectric properties dependence of composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$).

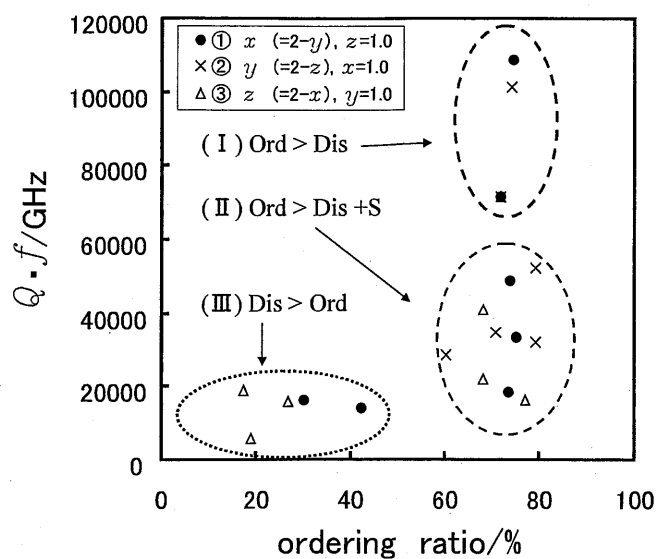


Fig.4-11. $Q \cdot f$ vs ordering ratio on composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO} - y/3\text{ZnO} - z/3\text{TaO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$). S shows presence of secondary phase.

Ord : Ordered perovskite(trigonal), Dis : Disordered perovskite(cubic)

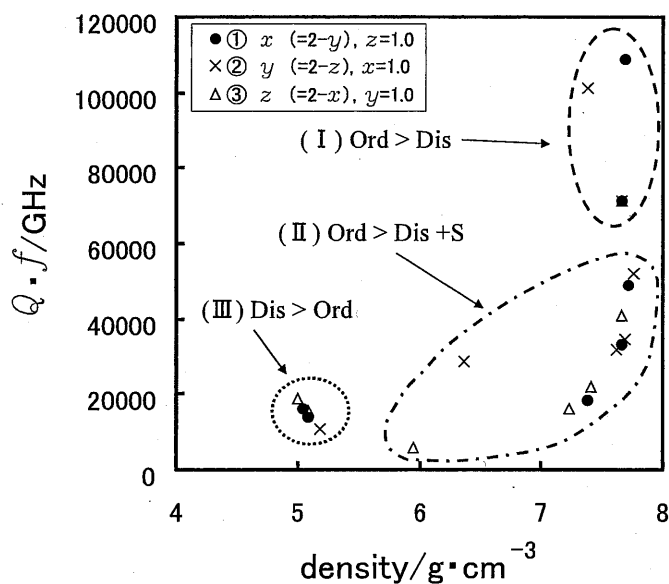


Fig.4-12. $Q \cdot f$ vs density on composition deviation around $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ in $x\text{BaO} - y/3\text{ZnO} - z/3\text{TaO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$). S shows presence of secondary phase.

Ord : Ordered perovskite(trigonal), Dis : Disordered perovskite(cubic)

第5章 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 近傍組成領域における Q 値の変動原因 (1)

～規則型組成領域の微細組織組成の不均一性～

5. 1 まえがき

前章で Ta 側への僅かの組成変動が規則型中に 2 次相を析出させ、Q 値の低下をもたらす原因になることを述べた。この 2 次相による Q 値変動をさらに明らかにすべく、Ta 過剰領域で形成する規則型焼結体を中心に微細組織を解析する。BZT 中に存在する、粉末 XRD 検出限界以下の微量の 2 次相を SEM、XMA 及び反射電子像 (BEI) を用いた微細組織組成の解析により捉えることを試みる。結晶相関係をより正確に把握することで規則型中の 2 次相の存在とその含有量が Q 値へ及ぼす影響を詳細に検討する。また、400 h までの長時間焼成を施して、Q 値の改善の限界値と 2 次相の影響を検討する。

5. 2 実験方法

4 章で評価・解析した化学量論 BZT 組成近傍の焼結体を解析に用いた。従って、4. 2 項同様、化学量論 BZT 組成周辺を一般式 $x\text{BaO}-y\text{ZnO}-z\text{Ta}_{5/2}$ ($x+y+z=3$) とし、BZT 組成及び各 3 成分を ±3% の範囲 ($0.97 \leq x, y, z \leq 1.03$) で微小に調整した焼結体試料である。焼成条件は 1400 °C で 100 時間の空气中焼結である。尚、一部の試料は 1400 °C で 400 時間まで焼成した。微細組織組成の解析は、スパッター処理した焼結体研磨面を反射電子像 (BEI) により観察した。BEI 像 ($\times 1.0\text{k}$ 倍、 $100\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ の視野) のコントラストにより 2 次相を判別し、マトリックス相 (BZT) との面積比から 2 次相の析出量を見積もった。また、2 次相の組成解析は、スパッター処理した焼結体研磨面を用いて波長分散型 X 線マイクロアナライザ (XMA) により分析した。

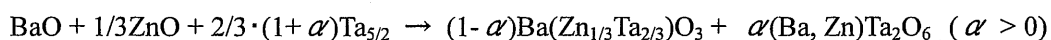
5. 3 結果と考察

5. 3. 1 2 次相の反射電子像 (BEI) による精密解析

図 5-1 は、それぞれの焼結体試料の反射電子像 (BEI) である。BEI の空間分解能 ($\geq 0.01\ \mu\text{m}$) から、2 次相がマトリックス相 (BZT) と異なる組成であれば粉末 XRD 検出限界

以下の微量な 2 次相でも観察が可能である。まず、XRD で 2 次相を検出した規則型試料で観察を試みたところ、BEI で明らかにマトリックス相 (BZT) との識別が可能なが確認できた。BEI は、①マトリックス相 (BZT)、②2 次相及び③気孔の 3 つの色調領域から構成される。グレーの部分が BZT、白色の部分が 2 次相で黒色が気孔部である。尚、BEI は組成重量の重いものが白色の像に見えるので 2 次相の組成はマトリックス相の BZT と比較して大きい分子量の組成物である。まず、粉末 XRD で 2 次相が観察された試料の BEI 像から二次相の析出量を面積比から求めた。その結果、(1) $x=0.97$ (2) $y=0.97$ 及び (3) $z=1.03$ における 2 次相の含有量は、それぞれ約 6.7, 2.5 及び 4.0% と見積もられた。次に粉末 XRD で 2 次相が検出されなかった規則型 BZT を、BEI により解析した結果、(2) $y=1.01$ and (3) $z=1.00$ (BZT) でも 2 次相が観察された。その含有量は約 0.2、0.8% と見積もられた。これらの BEI 観察から、1%未満の 2 次相は粉末 XRD では検出されないことが明らかとなった。

BaO-ZnO-TaO_{5/2} 三成分系図に (I) 規則型単一相、(II) 二次相を含む規則型、(III) 不規則型単一相の領域を記入した図 4-7 を、BEI を用いて二次相の存在が明らかとなった結果を加味して、図 5-2 に書き直した。BEI で精密に二次相を解析したところ、規則型の単一相は、(1) $x=1.01$ の組成だけとなった。この規則型単一相は、化学量論 BZT 組成よりも調合組成で僅かに Ba 過剰で Zn 不足の組成である。しかしながら、合成プロセス過程での組成変動が考えられる。このため、規則型単一相が化学量論 BZT 組成であることが考えられるが、単一相組成の決定にはより厳密な組成解析をする必要がある。尚、XMA による組成解析では、2 次相からは Ba、Ta に加えて Zn も検出され、Zn を含む BaTa₂O₆ 型固溶体である。従って、Ta 過剰領域では次式に示されるように化学量論 BZT 組成に組成差成分が 2 次相として析出されていると考えられる。



組成差成分は安定な原子価 (Ba²⁺, Zn²⁺ 及び Ta⁵⁺) で規則型 BZT と共存する 2 次相に取り込まれており、陽イオン空孔や酸素空孔は発生していない。よって、規則型領域における誘電損失の変動は、2 次相の誘電損失が付加された結果と考えられる。これに対して、Ba 過剰、Ta 不足領域の不規則型では BEI によっても 2 次相は検出されないため単一相であり、BZT

結晶には格子欠陥が存在している。この場合、Ba または Zn 過剰に伴う陽イオン空孔と酸素空孔との欠陥形成に加え、酸素空孔に電荷補償のために相応する電子を生成している非化学量論比の不規則型 BZT が形成される。この欠陥を含む非化学量論比の不規則型固溶体は、BZT 結晶におけるフォノン振動へ及ぼす影響として次の 6 章で解析される。

BZT 近傍組成の $Q \cdot f$ 積と規則化の関係を前章の図 4-11 に示した。この図をここで得られた二次相の知見を加味して書き直したものが図 5-3 である。領域 (I) の規則型単一相が一点に限られたことと二次相を含む規則型の領域 (II) が広がった点が異なる。2 次相を含有していない規則型が最も高い $Q \cdot f$ 値を発現する。この結果は、規則型の領域の高 Q 化には 2 次相の抑制が非常に重要であることを示している。

5. 3. 2 規則型 BZT の特性改善の限界と 2 次相の与える影響

BEI で解析した規則型 BZT 単一相の Q 値の改善限界を見極めるために、1400 °C で 400 時間まで焼成した。比較のために 2 次相を含む規則型、不規則型も同条件で焼成して Q 値の焼成時間依存性を調べた。この結果を図 5-4 に示す。単一相の規則型 BZT の Q 値は 200 時間まで改善を続け $Q \cdot f = 133,000$ GHz に到達した。以降、200~400 時間で Q の改善は飽和して一定値となる。一方、2 次相を含む規則型の Q 値の改善は、単一相よりも低い Q 値と短時間の焼成で飽和してしまう。この飽和値に達する焼成時間とそのときの Q 値は 2 次相の含有量に依存する傾向がある。たとえば、2 次相の含有量が 0.0.2 及び 0.8 % では、 Q 値が飽和する焼成時間はそれぞれ 200、120 及び 80 h であり、微量 (<1.0%) でも Q 値の改善を阻害する原因となっている (2 次相が 0.8 % で Q 値は 2.0% 低下)。2 次相は微量であっても大きな影響を及ぼすことから、BZT よりも誘電損失が相当大きいことに加えて、電磁界エネルギーを蓄えやすい、即ち誘電率が BZT よりも大きいことも推測される。

5. 4 結論

- 1) XRD で検出できなかった 2 次相を BEI で精密に解析できた。これにより化学量論 BZT 近傍の結晶相関係がより詳細に解明され、微量 (<1.0%) の 2 次相が及ぼす Q 値への影響が解析された。

- 2) 規則型の単一相は化学量論 BZT 組成近傍でのみ形成され、その Q 値は焼成時間 200 h まで改善を続けて $Q_f=133,000$ GHz に到達した。
- 3) 規則型中の 2 次相は 1% 以下の微量でも Q 値を低下させる (2 次相が 0.8% で Q 値は 20% 低下)。2 次相を含有する BZT は、単一相よりも短時間の焼成で改善が飽和して低い Q 値を示す。また、2 次相量が多いほど Q 値の改善は短時間で飽和して低 Q 化する。規則型における Q 値の低下は、Ta 過剰組成で生成される 2 次相の損失が原因となっている。

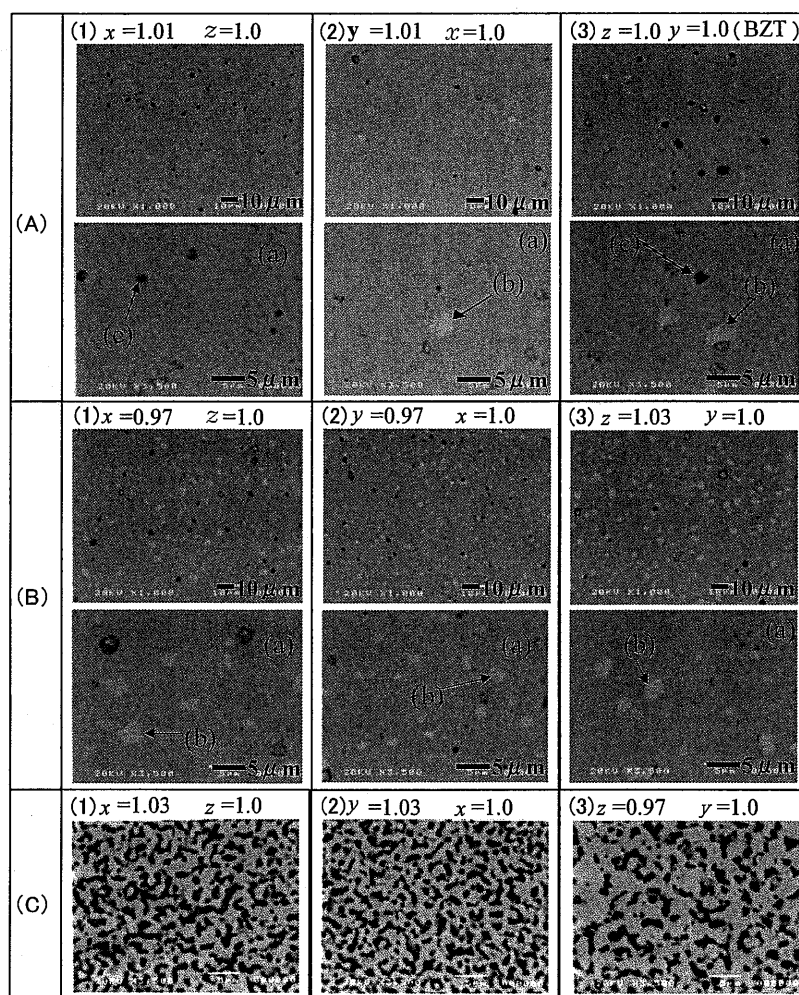


Fig.5-1. Polished surface backscattered electron image of $x\text{BaO}-y\frac{1}{3}\text{ZnO}-z\frac{2}{3}\text{TaO}_{5/2}$ ($x+y+z=3.0$) (a) the matrix phase (gray), (b) the secondary phase (white), (c) the pore (black), S shows contents of secondary phase detected by BEI. (A): ordered perovskite with secondary phase not detected by XRD, (1) $S=0.0\%$, (2) $S=0.2\%$, (3) $S=0.8\%$, (B): ordered perovskite with secondary phase detected by XRD, (1) $S=6.7\%$, (2) $S=2.5\%$, (3) $S=4.0\%$, (C): single phase disordered perovskite

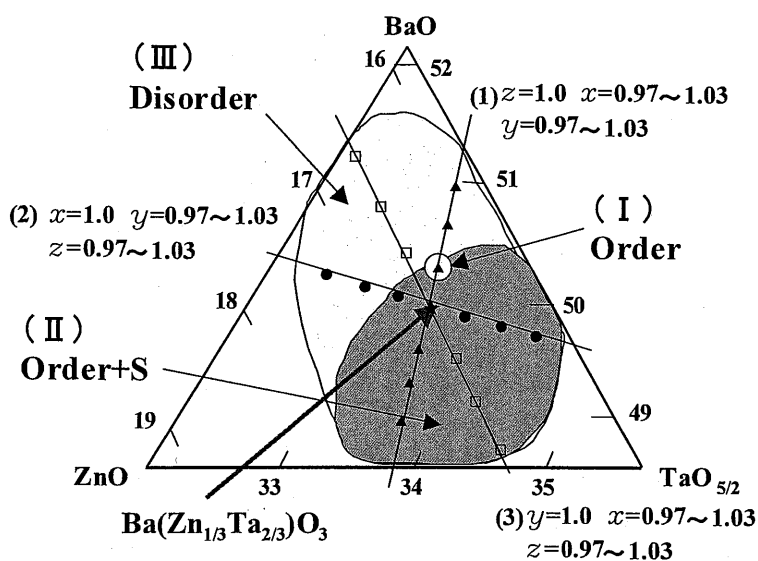


Fig.5-2. Partial ternary phase diagram around BZT in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$ ($x+y+z=3.0$). S shows presence of secondary phase detected by BEI.
 Order : Ordered perovskite(trigonal), Disorder : Disordered perovskite(cubic)

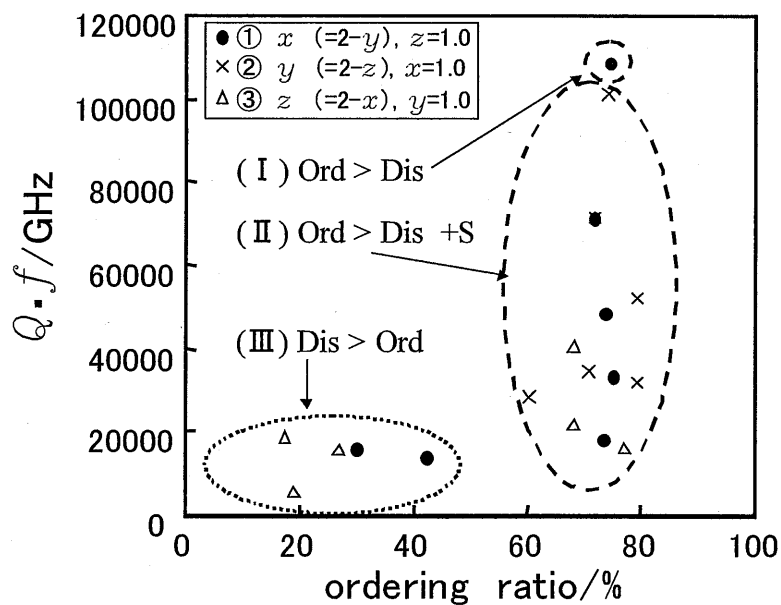


Fig.5-3. $Q \cdot f$ vs ordering ratio on composition deviation around BZT in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$. ($x+y+z=3.0$) S shows presence of secondary phase detected by BEI.
 Ord : Ordered perovskite(trigonal), Dis : Disordered perovskite(cubic)

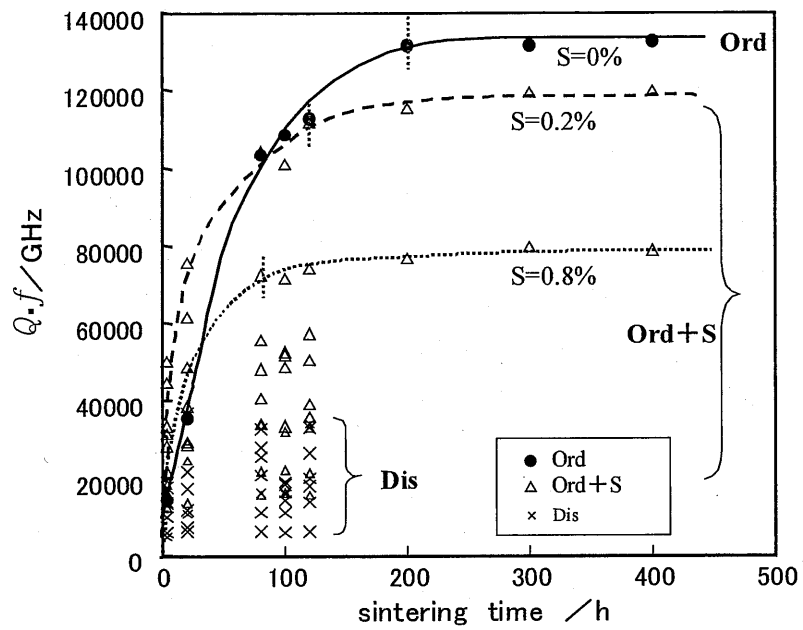


Fig.5-4. $Q \cdot f$ dependence of composition deviation around BZT in $x\text{BaO}-y\frac{1}{3}\text{ZnO}-z\frac{2}{3}\text{TaO}_{5/2}$ as a function of sintering time at 1400°C . ($x+y+z=3.0$) S shows contents of secondary phase detected by BEI. Ord : Ordered perovskite, Dis : Disordered perovskite, S: Secondary phase

第6章 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃近傍組成領域におけるQ値の変動原因(2)

～不規則型におけるラマン分光スペクトル解析によるフォノン振動変化～

6.1 まえがき

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃のBa過剰領域では不規則型単一相が形成される(図5-2)。このBa過剰領域の不規則型固溶体は低いQ値を示すことを第4章で述べた。取り込んだ組成差は不規則型結晶に欠陥を生成させると推測される。一般に結晶の本質的なマイクロ波誘電特性は極性イオン振動がその主体であり^{1,2)}、組成差で生じる欠陥はイオン振動に変化を与える可能性がある。この解析を目的としてラマン分光スペクトルを用いた振動解析によりQ値の変動要因を探る。ラマン活性振動は、非極性振動のスペクトルであるが結晶の欠陥、構造変化などに敏感であり、これらの評価解析に用いられる。複合ペロブスカイトでは、その酸素八面体の伸縮振動A_{1g}(0)とQ値とに強い関連があるとされている^{3,4)}。

本研究では、先ず化学量論組成のBZTの規則性がラマン分光スペクトルへ与える影響を把握し、この上でBa過剰の不規則型BZTを解析し、Q値との関連性を検討する。

6.2 実験方法

4章で評価・解析した化学量論組成及び非化学量論組成のBZT焼結体を用いた。解析対象の組成は、一般式xBaO-y1/3ZnO-z2/3TaO_{5/2}で、(1)化学量論BZT組成(A: x=1.00, y=1.00, z=1.00)の不規則型(1400°C-4h焼成)、(2)化学量論BZT組成の規則型(1400°C-100h)及び(3)Ba過剰領域の不規則型固溶体(G: x=1.03, y=0.97, z=1.00)である。ラマン分光スペクトルは、それぞれ鏡面研磨して得た焼結体表面から波数80~1000cm⁻¹の範囲を室温で測定した。光源はアルゴンイオンレーザー(20mW)、514nmの励起線である。分解能は約1cm⁻¹である。

6.3 結果と考察

6.3.1 化学量論BZTにおけるラマン分光スペクトルとQ値への規則化の影響

(1)化学量論組成BZTの不規則型と(2)規則型及び(3)Ba過剰領域の不規則型の

組成、焼成条件、 Q 値等を表 6-1 に示した。同じ化学量論 BZT 組成で規則性の異なる試料間で、その Q 値には顕著な違いがあり、不規則、規則型の Q 値は、それぞれ 44, 600 GHz と 76, 600 GHz である。図 6-1 に化学量論 BZT 組成での両構造のラマン散乱スペクトルを示す。両方の試料に 4 つの強いピークが観察され、これらのピークは 105、377、424、および 808 cm^{-1} 近傍で観察される。他に 3 つの弱いピークが 100 と 300 cm^{-1} の間にある。規則型と不規則型の違いは、粉末 XRD で明確に判別できるにもかかわらず、ラマンスペクトルには明瞭な差異は見られない。

複合ペロブスカイトのラマン分光スペクトルは Siny らによって報告⁵⁾され、そのフォノンモードも同定されている。この結果に基づくと 4 つの強いピークは、105、377、424、および 808 cm^{-1} の順に、(I) F_{2g} (Ba), (II) F_{2g} (O), (III) E_g (O) 及び (IV) A_{1g} (O) とされる。これらのピークの帰属は図 6-1 中に示されている。更に、ラマンピークのシフト、強度、減衰定数およびピーク幅に関して解析した結果が表 6-2 である。この中で、規則型と不規則型の A_{1g} (O) モードに、減衰定数 (γ) とラマンシフトに僅かの差異があるが、測定分解能を考えると両者に差異はないと考えられる。規則構造の違いはこれらの詳細な解析によっても検出されない。従って、化学量論 BZT 組成における B サイトイオンの規則配列性はラマンスペクトル、即ち、ラマン活性の振動特性に影響を与えないと考えられる。以上より、化学量論 BZT 組成は、規則-不規則状態で、ラマンスペクトルに差が現れないことが明らかとなった。このような XRD で検出される規則構造とラマンスペクトルの結果が相違する関係は、試料形態が不規則型と規則型とで異なるが $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) の不規則型 (単結晶) と規則型 (セラミックス) とで同様な報告がある⁵⁾。

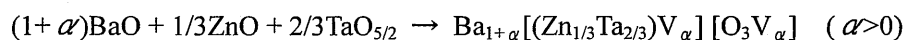
6. 3. 2 非化学量論不規則型 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ のフォノン振動と Q 値との相関

化学量論 BZT 組成 ($Q \cdot f = 44, 600$ GHz) のものと Ba 過剰組成 ($Q \cdot f = 10, 620$ GHz) のものとは、 Q 値に約 4 倍もの大きな差異がある。この違いをラマン分光スペクトル (図 6-2) により解析した。図 6-3 (a) (b) (c) 及び (d) に強度の強い 4 つのピークをそれぞれ個別に示した。Ba 過剰組成の不規則型のスペクトルには変化が観察された。最も顕著な変化は、800 cm^{-1} の A_{1g} (O) モードに見られる。 A_{1g} (O) モードは、図 6-4 に示したペロブスカイトの酸

素八面体の伸縮振動に帰属されている⁵⁾。この $A_{1g}(0)$ モードのピークは、808 から 799 cm^{-1} へシフトし、そのピーク幅はブロード化している。表 6-2 に測定した 3 種類のスペクトルを減衰振動子モデルで解析した結果を示した。Ba 過剰組成の不規則型固溶体の $A_{1g}(0)$ モードは、減衰定数(γ)と半値幅 (FWHM) それぞれ $\gamma=44$ と $\text{FWHM}=19.31 \text{ cm}^{-1}$ であった。一方、化学量論 BZT 組成の不規則型では $\gamma=27$ と $\text{FWHM}=13.3 \text{ cm}^{-1}$ である。Ba 過剰組成組成では $A_{1g}(0)$ 振動の損失 (γ) が 2 倍近くにも増加しており、組成差による変化を振動特性値からも明らかに確認できる。

この複合ペロブスカイトの $A_{1g}(0)$ モードは、 Q 値との強い関連性が報告されている^{3,4)}。組成の異なる複合ペロブスカイト材料でも整理されており、一般に鋭い $A_{1g}(0)$ ピーク、酸素八面体の伸縮振動の損失が小さいものほど高い Q 値となる⁴⁾。Ba 過剰組成の不規則型での $A_{1g}(0)$ モードの低角へのシフトとピークのブロード化は、 Q 値の低下につながるものであり、本研究の化学量論 BZT 組成と Ba 過剰組成の不規則型における $A_{1g}(0)$ モードと Q 値の変化も報告されている $A_{1g}(0)$ フォノンモードと Q 値との関連性とよく一致している。

化学量論 BZT 組成と Ba 過剰組成の不規則型の差異は調合組成のみであり、粉末 XRD、BEI で 2 次相は検出されず単一相であった。従って、組成差成分は結晶中に取り入れられて欠陥を形成させている。この Ba 過剰組成の不規則型は、 $x=1.03$ 、 $y=0.97$ 、 $z=1.00$ (一般式 $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$) である。A サイトの Ba が過剰であるが、Ba のイオン半径 (1.61 Å) は B サイトの平均イオン半径 (0.675 Å) よりもはるかに大きい。このため、Ba イオンは不足している B サイトよりも A サイトを占有する傾向が強いことが予想される。この場合、ペロブスカイト構造を維持するため、B サイトには陽イオン空孔と酸素空孔とが形成され、同時に、電荷補償のための相応する電子の生成が考えられる。これは、次式で示される、格子欠陥を含む非化学量論 BZT として理解できる (V は各サイトの空孔 (vacancy))。



空孔を B サイトと酸素サイトに含む酸素八面体が構成される。このような格子欠陥 (陽イオン空孔と電子を有する酸素空孔) を有する酸素八面体の振動は、結晶中の点在箇所ではフォノン振動に変化を与えて全体の振動特性へ影響を及ぼすことが考えられる。非化学量論比の不規則型固溶体における Q 値の低下は、その詳細なメカニズムについてはまだ不明

瞭であるが格子欠陥が引き起こす $A_{1g}(0)$ フォノンモードの変化の結果と推測される。

6. 4 結論

- 1) 化学量論 BZT 組成のラマン分光スペクトルは規則構造に依存しない。従って、規則性が異なっても同じスペクトルを示す。
- 2) Ba 過剰領域で形成される非化学量論 BZT の不規則型で、 $A_{1g}(0)$ フォノンモード(酸素八面体の伸縮振動)に顕著な変化が観察され、微小组成差がフォノンモードへ影響を与えることがわかった。
- 3) 非化学量論組成の不規則型固溶体の低い Q 値は、酸素八面体の伸縮振動 ($A_{1g}(0)$) 特性の変化と関連するものと推測された。
- 4) 組成差 (Ba 過剰) の取り込みで生成する、酸素八面体の格子欠陥 (陽イオン空孔と酸素空孔) の存在がフォノン振動へ影響を及ぼしていると推測された。

以上の結果は、Ba 過剰領域での組成差で生成する欠陥がフォノンと Q 値へ重大な影響を及ぼすことを示唆する。実際の合成では、厳密な組成制御による Ba 過剰領域における格子欠陥 (陽イオンと酸素空孔) の抑制が Q 値の改善にあたって重要となることがわかった。

参考文献

- 1) Sagala, D.A. and Nambu, S., Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**, 2573-2575.
- 2) Tamura, H., Three-Dimensional Dielectric Dispersion Equation for Zn-Ta-Ta System in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**, 2774-2779.
- 3) M.Y. Chen, C.T. Chia, I.N. Lin, L.J. Lin, C.W. Ahn and S. Nahm: *J.Eur. Ceram. Soc.* 2006. 26. 1965-1968
- 4) S.J. Webb, J. Breeze, R.I. Scott, D.S. Cannell, D.M. Iddles and N.McN. Alford: *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. 85. 7. 1753-1756
- 5) I.G. Siny, R. Tao, R.S. Katiyar, R. Guo and A.S. Bhalla: *J. Phys.Chem Solids.* 1998. 59. No.2. 181-195

Table 6- 1. Compositions in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$ and their sintering conditions, crystal structures by XRD and $Q \cdot f$

Composition	Sintering condition	Crystal structure by XRD	$Q \cdot f/\text{GHz}$
$x=y=z=1.0$	1400 °C-4 h	Disordered-type	44,600
$x=y=z=1.0$	1400 °C-100 h	Ordered-type	76,600
$x=1.03, y=0.97, z=1.0$	1400 °C-100 h	Disordered-type	10,620

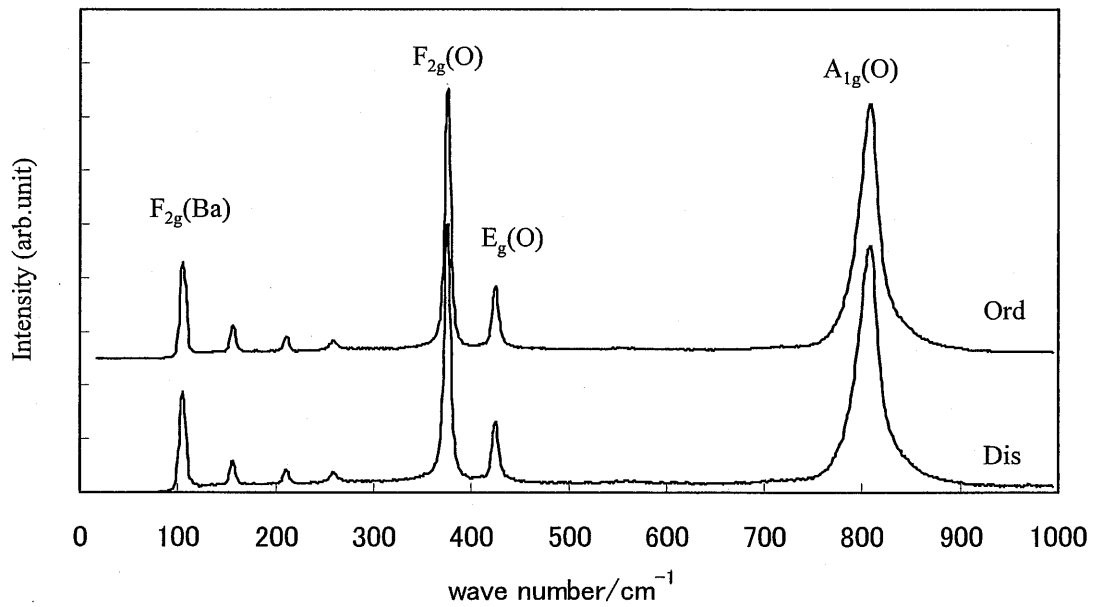


Fig. 6-1. Raman scattering spectra of the ordered and disordered stoichiometric BZT
Ord:ordered-type, Dis:disordered-type

Table 6-2. Raman scattering vibration mode, four prominent peaks, wave number, intensity, damping factor and full width at half-maximum for crystal structure in $x\text{BaO}-y\text{1/3ZnO}-z\text{2/3TaO}_{5/2}$

Vibration mode	Disordered-type $x=y=z=1.0$				Ordered-type $x=y=z=1.0$				Disordered-type $x=1.03, y=0.97, z=1.0$			
	ω/cm^{-1}	Intensity	γ/cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	ω/cm^{-1}	Intensity	γ/cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	ω/cm^{-1}	Intensity	γ/cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}
$F_{2g}(\text{Ba})$	105.38	37	8	7.6	105.38	36	5	7.6	105.38	27	8	8.3
$F_{2g}(\text{O})$	376.58	100	9	6.8	376.58	100	9	6.8	374.85	60	9	7.2
$E_g(\text{O})$	424.69	26	9	8.4	424.69	27	9	8.4	424.69	24	9	8.4
$A_{1g}(\text{O})$	808.98	92	21	13.2	807.34	95	27	13.3	799.18	100	44	19.3

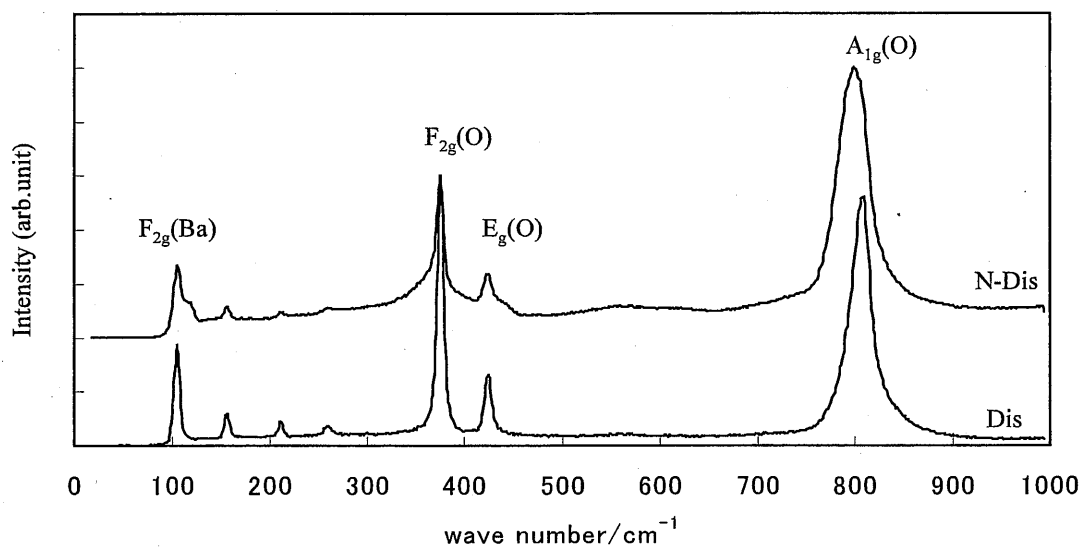


Fig. 6-2. Raman scattering spectra of the non-stoichiometric disordered BZT and the stoichiometric ordered BZT

N-Dis:non-stoichiometric disordered-type, Dis:stoichiometric disordered-type

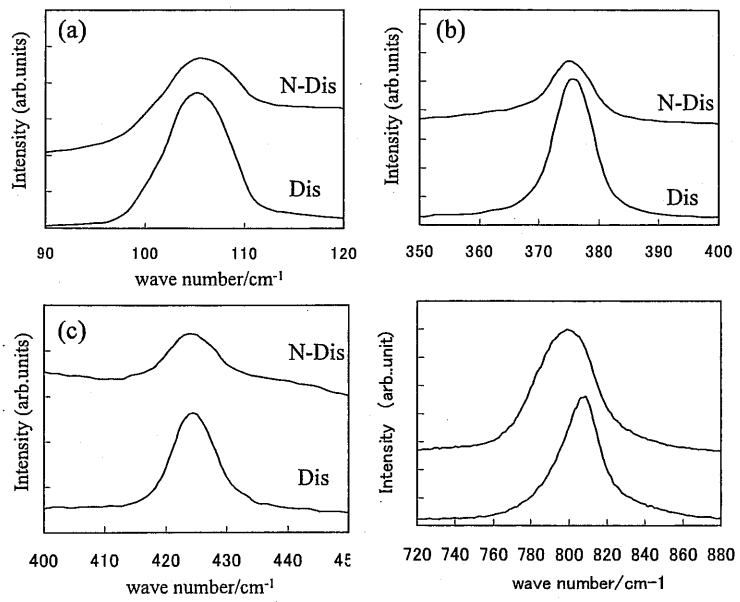


Fig. 6-3. Raman scattering spectra of the non-stoichiometric disordered BZT and the stoichiometric disordered BZT

N-Dis:non-stoichiometric disordered-type, Dis:stoichiometric disordered-type

(a) $F_{2g}(\text{Ba})$ mode, (b) $F_{2g}(\text{O})$ mode, (c) $E_g(\text{O})$ mode and (d) $A_{1g}(\text{O})$ mode

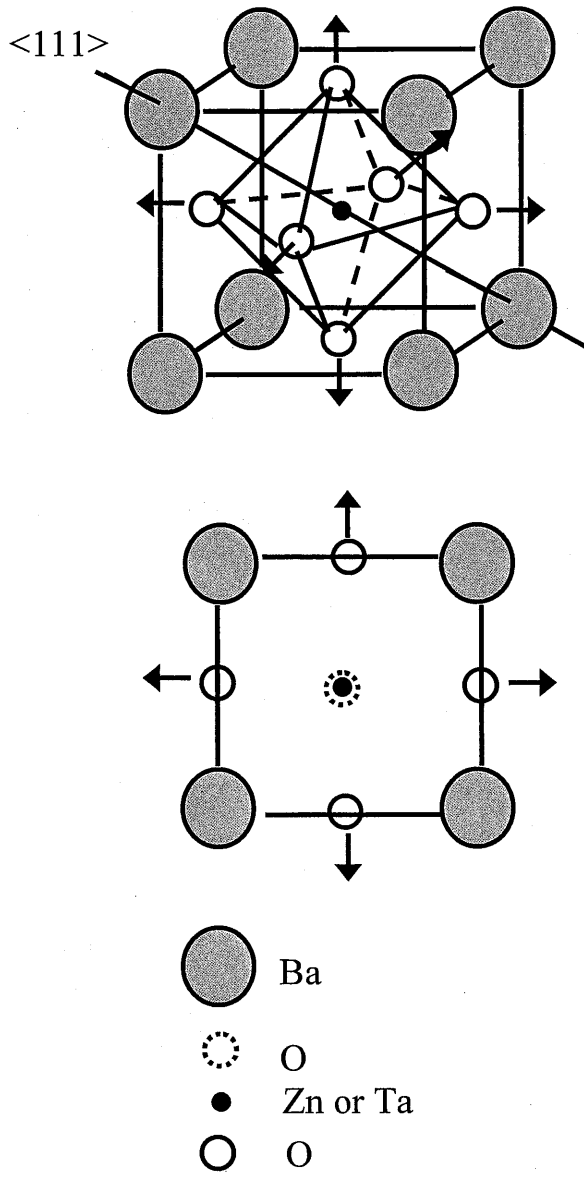


Fig. 6-4. Vibration of an oxygen octahedron which correspond to $A_{1g}(O)$ mode

第7章 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃における規則型・不規則型転移とその Q 値への組成変化と焼成温度が及ぼす影響

7. 1 まえがき

BZT と同じ低損失複合ペロブスカイト系化合物の中から、B サイトイオンの Ta を Nb で置換した Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN) を取り上げる。BZN の場合、規則-不規則型の相転移点があり¹⁾、1350°C以下では不規則型、1350°C以上では規則型になる。そこで本研究では、BZN 近傍組成及び焼成条件、更に熱処理との組み合わせにより種々の規則型及び不規則型 BZN の合成を試みる。得られた試料の規則構造、微細組織、欠陥及び 2 次相を解析し、Q 値との関連性について検討を加える。

7. 2 実験方法

出発原料には、純度 99.9%以上の BaCO₃、ZnO 及び Nb₂O₅を用いた。BZT と同様に、化学量論 BZN 組成 (x = y = z = 1.0) 周辺において、一般式 xBaO-yZnO-zNb_{5/2} (x + y + z = 3) を用いて、BZN 組成から±3%の範囲 (1%きざみ、0.97 ≤ x, y, z ≤ 1.03) で微小に調整した組成を 2.1 項で示した試料の作成方法に基づき合成した。検討対象組成は BaO-ZnO-TaO_{5/2} 3 成分系 (図 4-1) の Ta を Nb へ置換したものになる。焼成は 1200、1300 及び 1400 °C で 100 時間、空气中で焼結させた。1400 °C で焼成した試料については、1200 °C で 100 時間の再熱処理を施した。粉末 XRD と SEM により結晶構造及び微細組織を解析し、焼結体体密度とマイクロ波誘電特性を評価した。

7. 3 結果と考察

7. 3. 1 微小组成差と熱処理による BZN の規則・不規則相転移

一般に複合ペロブスカイトの規則構造は粉末 XRD パターンにおける超格子ピーク 100 の強度と 422 と 226 のピーク分離で見積もることができる。しかしながら BZN の超格子ピークの強度は弱く検出が困難なため本研究ではピーク分離を用いて規則構造を評価した。図 7-1 は化学量論 BZN (x=y=z=1.00) 組成の焼成温度を変化させたものと BZN 近傍組成の XRD

パターン ($2\theta = 113$ to 115°) である。BZN 近傍の僅かに組成が異なるものがそれぞれ示されている。化学量論 BZN 組成は焼成温度により粉末 XRD パターンに変化が観察される。1200 と 1300 $^\circ\text{C}$ での焼結は規則型のピーク分離を示すが、1400 $^\circ\text{C}$ では不規則型の 420 のピークになる。これは 1300~1400 $^\circ\text{C}$ の焼成温度間で規則型から不規則型へ転移したことを示す。この結果は電子線回折で構造解析された報告と一致している²⁾。一方、微小な組成差によっても粉末 XRD パターンは変化し、組成差に依存して不規則型から規則型まで形成されることが確認された。規則型の形成領域は、3 組成ラインそれぞれ、(1) $x=0.97$ to 0.99 , (2) $y=0.97$ to 0.99 及び (3) $z=1.01$ to 1.03 の範囲であった。他の組成領域では不規則型となる。図 7-2 に 1400 $^\circ\text{C}$ 焼成の BZN 近傍組成の粉末 XRD パターン ($2\theta = 10$ to 60°) を示す。BZN 近傍で形成される規則型には 2 次相によるピーク (図中 S で示した) が検出されたが、量論 BZN 組成では検出されない。また、BZN 近傍の不規則型領域 ((1) $x=1.01$ to 1.03 , (2) $y=1.01$ to 1.03 及び (3) $z=0.97$ to 0.99) でも 2 次相は粉末 XRD で検出されなかった。不規則型領域の組成差成分は BZT 同様に、結晶構造中に固溶している。従って、BZT 同様に BZN 近傍の Ba 過剰組成の不規則型は、組成差の取り込みによる格子欠陥 (陽イオン空孔及び酸素空孔) を含む非化学量論比の不規則型固溶体と考えられる。

次に、化学量論 BZN の相転移を調べるため、不規則型焼結体 (1400 $^\circ\text{C}$ -100 h 焼成) を 1200 $^\circ\text{C}$ で 100 h の熱処理を施した。この熱処理温度は BZN 組成で規則型が形成される焼成温度から決定した。熱処理前後の粉末 XRD パターンは図 7-1 に示されるが、焼結体の熱処理によっても不規則型から規則型へと相転移する。不規則型の相転移以下の熱処理が規則化に有効であることが明らかとなった。しかしながら、熱処理で規則化 (転移) するのは化学量論 BZN 組成だけであり、Ba に富む非化学量論比の不規則 BZN では、図中に示していないが粉末 XRD パターンは変化せず規則化しない。この結果は、化学量論 BZN 組成からの BaO 側への組成変動が規則化の阻害要因になることを示している。この BZN と BZT (4 章) とともに共通する、Ba 過剰組成を取り込んだ非化学量論組成の不規則化の結果から、陽イオン空孔と酸素空孔の欠陥生成は、規則型よりも不規則型を安定化させることが考えられる。不純物の混入により、同様の欠陥を生成した場合も不規則化することが推測される。

以上の結果から明らかになった化学量論 BZN 組成近傍の結晶相を図 7-3 に示す。結晶相

は次の3つに分けられる。結晶相の分布は相転移を除きBZTとよく類似している。

- (I) 規則型・不規則型単一相 (1350 °Cに規則-不規則転移有り)
- (II) 2次相を含む規則型 (Nb 過剰領域) (1350 °Cに規則-不規則転移有り)
- (III) 不規則型単一相 (Ba 過剰、Nb 不足領域)。

7. 3. 2 BZNの Q 値と規則構造及び微細組織との関係

図7-4は1400 °Cで焼成したBZN近傍における焼結体密度と Q 値の組成依存性である。高い Q 値はBZN組成で得られる(図7-3の(I)の領域)。このBZN組成はBZN単一相で2次相はない。この他の領域では2次相を含む規則型か、非化学量論比の不規則型となり、低い Q 値を示す。従って、規則型中の微小の2次相及び非化学量論比の不規則型が低 Q 値をもたらすと考えられる。これらの結晶相と Q 値との相関もBZTとよく共通している。この化学量論BZN組成における焼成条件(熱処理を含む)に対する Q 値、焼結体密度及び結晶粒子径の変化が図7-5である。化学量論BZN組成の Q 値は焼成温度ともに改善されるが、特に1300~1400 °Cの温度間で著しい変化が起こる。この温度間では結晶構造と微細組織にも大きな変化が観察されている。結晶構造は規則型から不規則型へ転移し、結晶粒子径と焼結体密度にも著しい増加が見られる。そして Q 値は規則型(1200~1300 °C焼成)よりも不規則型(1400 °C焼成)で高い値($Q \cdot f = 95,700$ GHz)となり、これらの結晶粒子径と焼結体密度は1200、1300 °Cでそれぞれ1.2、2.6 μm と6.166、6.216 g/cm^3 から、1400 °Cでは約34 μm 、6.324 g/cm^3 にも増加する。これらの自由表面をSEMで観察したのが図7-6であるが結晶粒子の著しい成長は明らかである。焼成温度の高温化に伴う Q 値の改善は、この粒成長や緻密化とよく対応している。

図7-5と6から規則化の Q 値への寄与を検討した。1400°Cで焼成した化学量論BZN組成は転移点以上であるため不規則型であるが、1200 °Cで100時間再熱処理することにより規則型に転移させることができた。この再熱処理により密度は飽和して変わらないし(図7-5)、粒子サイズも一定で(図7-5)、SEM像にも変化がない。且つ、 Q 値もそれほど変わらず、むしろ僅かに悪くなった。従って、規則化は Q 値へ大きな影響を与えていないとBZNで考えられた。以上の結果は、規則構造よりも微細組織に Q 値が強く依存していることを

示唆するものであり、本研究での化学量論 BZN の高 Q 値の発現は、粒界などの微細組織的変化が主な原因と考えられた。

7. 4 結論

本章では、BZT の Ta を Nb に置換した BZN について、化学量論 BZN 組成近傍の相関係及び Q 値発現の因子を検討した。

(1) BZN 近傍の相関係を明らかにした。3つの領域に分けられる。第1の領域は、規則・不規則型単一相で化学量論 BZN 組成である (1350°C近傍に規則-不規則転移あり)。第2の領域は、規則型であるが二次相を含む領域である (Nb 過剰側)。第3の領域は、不規則型単一相である (Ba 過剰、Nb 不足)。なお、規則型は 1350°C近傍に規則-不規則転移がある。

(2) 化学量論 BZN 組成は 1300°C~1400°Cの間で規則型から不規則型への相転移がある。この転移は熱処理による可逆性があるが、Ba 過剰、Nb 不足組成の不規則型固溶体は熱処理で規則化しない。よって Ba 過剰、Nb 不足組成領域側の組成差は規則化の阻害要因になっていると考えられ、陽イオン空孔と酸素空孔の欠陥生成が不規則型を安定化させることが推測される。

(3) 化学量論 BZN 組成は、1400°Cの焼成で不規則型単一相であるが、高い Q 値 ($Q \cdot f = 9 \sim 10 \times 10^4$ GHz) が発現される。1200°Cのアニールにより規則型に転移するが、 Q 値の変化は僅かであった。 Q 値は規則構造よりも微細組織に依存することが明らかとなった。

(4) 規則型中の2次相、非化学量論比の不規則型が低 Q 値を招くことが BZT と同じ複合ペロブスカイトである BZN でも検証できた。これらの結果から、粒界などの微細組織や微小な組成変動の制御が損失改善の指針となると考えられた。

参考文献

- 1) K-S. Hong, I-T. Kim and C-D. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 3218 (1996)
- 2) S-Y. Noa, M-J. Yoo, S. Nahm, C-H. Choi, H-M, Park and H-J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 2978 (2002)

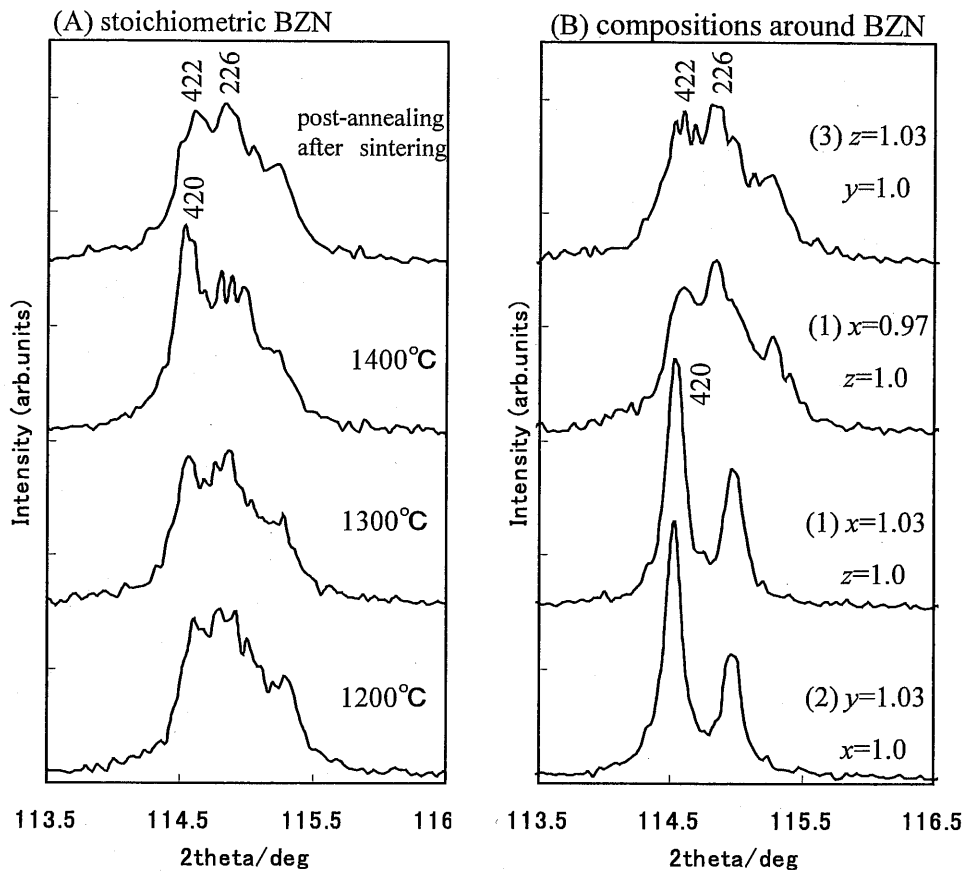


Fig.7-1 Powder XRD patterns ($2\theta=113.5$ to $116.5/\text{deg}$) of (A) the stoichiometric BZN ($x=y=z=1.0$) sintered at various temperatures and annealed at 1200°C after sintering at 1400°C , and (B) composition deviations near BZN in $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{NbO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$) sintered at 1300°C , respectively.

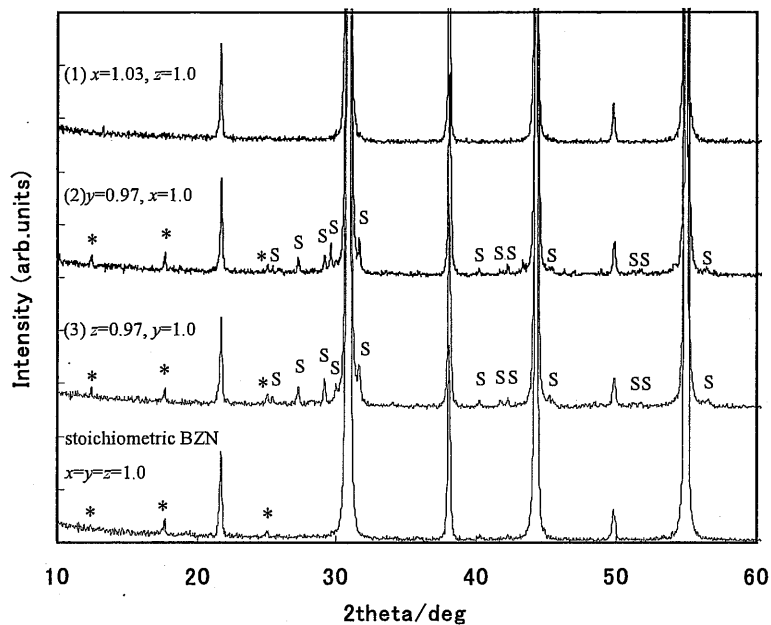


Fig.7-2 Powder XRD patterns (2theta=10 to 60/deg) of composition deviations near BZN in $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{NbO}_{5/2}$ system ($x+y+z=3.0$) sintered at 1300°C

S and * in Fig.2 show as follows: S : secondary phase peak, * : superlattice peak indexed as the ordered perovskite, respectively.

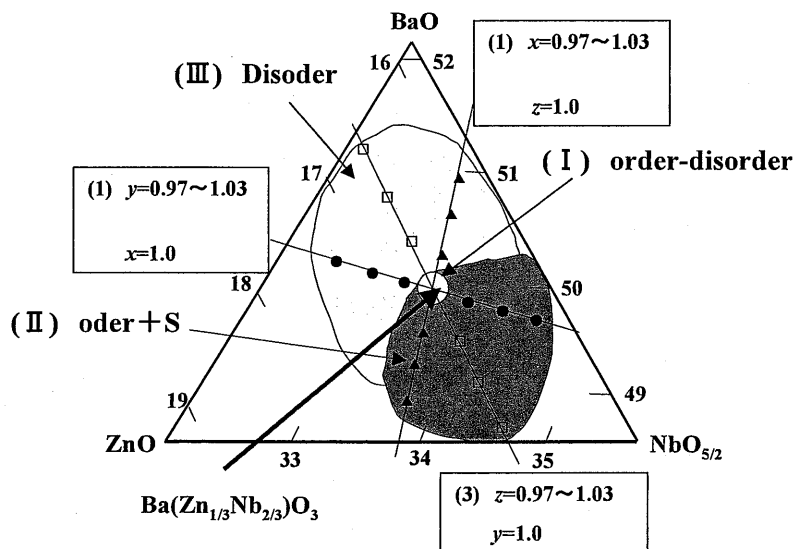


Fig.7-3. Partial ternary phase diagram near BZN in $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{NbO}_{5/2}$ ($x+y+z=3.0$). S shows presence of secondary phase detected by XRD.

Order : Ordered perovskite(trigonal), Disorder : Disordered perovskite(cubic)

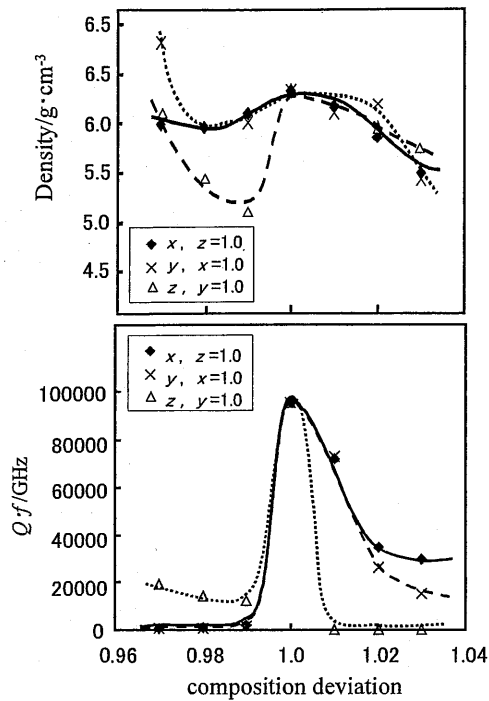


Fig.7-4. Qf and density dependence of composition deviations near BZN in $x\text{BaO}-y\frac{1}{3}\text{ZnO}-z\frac{2}{3}\text{NbO}_{5/2}$ ($x+y+z=3.0$) sintered at 1400°C .

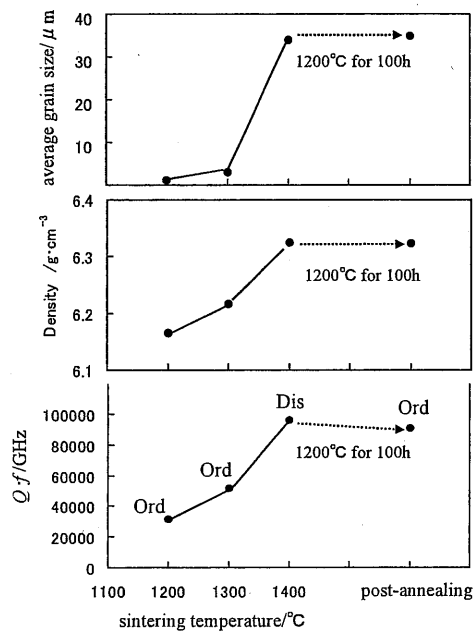


Fig.7-5. Qf , density and average grain size dependence of the stoichiometric BZN as functions of various heat treatments. Ord : Ordered perovskite(trigonal), Dis : Disordered perovskite(cubic)

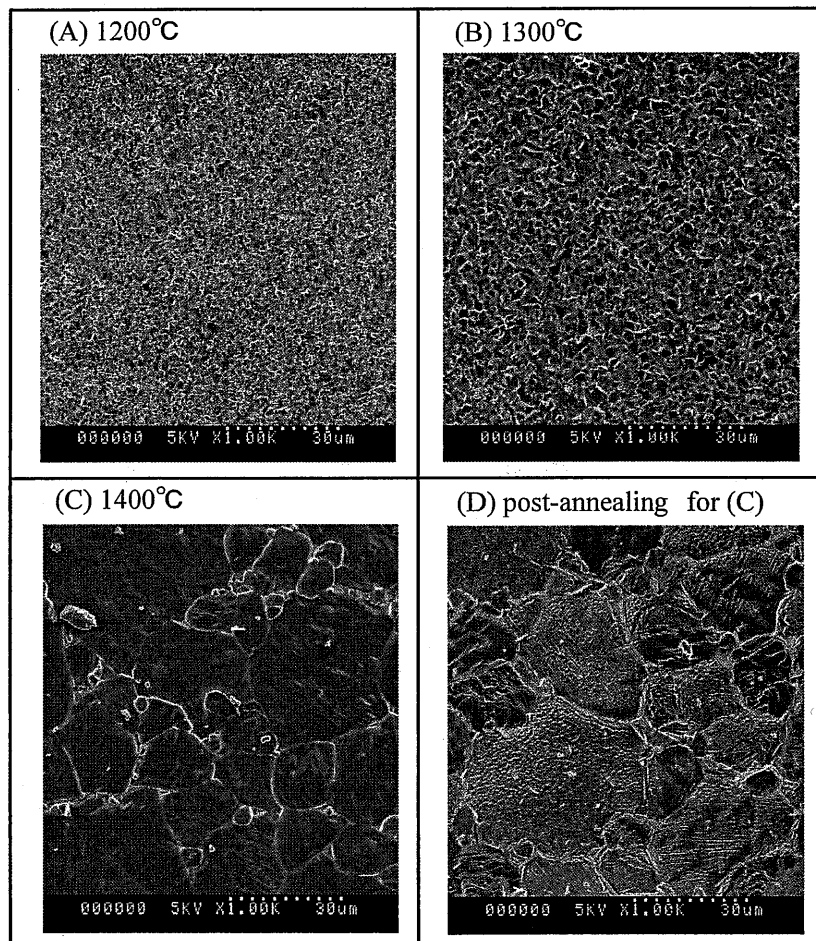


Fig.7-6. SEM images from the free surface (each sample in Fig.5) of the stoichiometric BZN as functions of various heat treatments

第 8 章 放電プラズマ焼結による不規則型 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 緻密焼結体の合成とその Q 値

8. 1 まえがき

通常の固相反応法 (Solid-State Reaction (SSR)) では結晶の規則化と焼結体微細組織とは互いに強く関連しているため、緻密な不規則型焼結体はこれまで合成されていない。そこで本研究では放電プラズマ焼結法 (SPS 法) を BZT へ適用し、緻密な不規則型 BZT 焼結体の合成を試みる。規則化の進行する前に緻密化させることを目論み、短時間焼結を試み、焼結性と規則化の Q 値へ及ぼす効果を検討する。

8. 2 実験方法

SPS 焼結法には化学量論組成に調整した BZT 仮焼粉碎粉を用いた。SPS 焼成条件は内径 10 mm のグラファイトダイ中で圧力 30 MPa、500 A の電流を印加し、昇温速度 50 °C/min、1000~1400 °C の温度範囲で 5 min 間保持してから冷却させた。その後カーボンを 1000 °C -10 h 大気中で熱処理して除去し、焼結体試料を得た。また、通常焼成 (SSR) の試料は、同じ仮焼粉碎粉に有機バインダを加えて成形し、1400 °C で 4~400 h 焼成して作成した。マイクロ波帯における Q 値は Au メッキしたインバー製のキャビティを用いて $\text{TE}_{01\delta}$ の共振によって測定した。結晶構造は焼結体粉末 XRD パターンから評価し、オーダーリング率をリートベルト解析により評価した。また焼結体密度、微細組織 (SEM) を評価した。

8. 3 結果と考察

8. 3. 1 SPS 合成 BZT の緻密化とマイクロ波 Q 値

SPS により短時間 (焼結時間 5 min) で緻密な BZT 焼結体を得ることが出来た。図 8-1 は SPS 合成した BZT 焼結体の密度と Q 値の焼成温度依存性である。尚、1400 °C では蒸発により試料が得られなかったため図中にデータは記載されていない。SPS 合成の BZT の焼結体密度と Q 値は、1100~1150 °C の温度領域で急速に改善され、その変化は 1150~1300 °C で飽和する。得られた BZT の焼結体密度 (1300 °C、5 min) と Q 値の最大値は 7.62 g/cm³

及び 53,400 GHz で、理論密度 (7.92 g/cm^3) 比 96% の緻密化が達成された。SPS の適用は、BZT セラミックスの短時間での緻密焼結化に非常に有効である。一方、通常焼成における固相反応法 (Solid-State Reaction (SSR)) では長時間の焼成過程 (100 h 程度) で徐々に Q の改善と規則化が進行する。この SSR と SPS 法の比較のため、同じ BZT 仮焼粉碎粉から SSR により合成した。SSR 合成による Q と焼結体密度の最大値は $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ において 100 h で 7.68 g/cm^3 、80,000 GHz を示した。両合成法で得られた BZT には Q 値に幾分かの違いがあるが同等の焼結体密度であり、SPS は SSR と比較して低い温度 ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) と極めて短時間 (5 min) で BZT を緻密化できることが明らかとなった。

8. 3. 2 SPS 合成 BZT の結晶構造と結晶性

SPS 法で合成した BZT 焼結体を粉末 XRD で結晶構造を解析した。SPS 合成した BZT の XRD パターンを図 8-2 ($2\theta=10$ to 100°) 及び 8-3 ($2\theta=113$ to 115°) に示した。比較のため、SSR 合成の規則型 BZT もこれらの図中に示している。SPS 合成の BZT はどれもペロブスカイト構造である。これら全てに規則型に起因する超格子ピークやピーク分離 (422、226) は観察されなかった。また、2 次相も見られなかった。従って SPS で合成された焼結体は不規則型の単一相と判断される。SPS の適用により、初めて不規則型の緻密焼結体を合成できた。

次に粉末 XRD パターンからこれらの結晶性についても検討を加えた。SPS 合成した不規則型 BZT の XRD パターンより、同じ不規則型でも焼成温度によってピーク幅に差異が確認できる。1100 $^\circ\text{C}$ で焼成した試料の 420 反射は、明らかにこれより高温で焼成したものよりもブロードなピークであり、焼成温度の高温化に伴い鋭いピークに変化する。これは高温での SPS 合成は、不規則型 BZT の緻密化と同時に結晶性も改善することを示している。一般に SSR では規則化に長時間焼成 (例えば 100 h) を要する。本研究で試みた SPS 合成では極めて短時間の焼成 (5 min) で BZT の緻密化が達成されている。不規則型 BZT の高密度焼結体の合成には、規則化が進行する間もなく緻密化させる短時間焼結が有効であると考えられた。

8. 3. 3 Q 値へ及ぼす緻密化に伴う結晶性、規則化及び結晶粒子の影響

図 8-4 に SPS 法及び SSR 法で合成した化学量論組成の焼結体密度と Q 値との関係を示した。 Q 値は焼結体密度に強く依存することが明らかとなった。特に、低密度領域 ($4.5 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$) では緻密化に伴って著しく Q 値は改善されるが、これらの試料は同時にその結晶性も改善されている。焼成温度の高温化に伴う密度の増加は気孔の減少によるものだが、気孔部分の空気 ($\epsilon_r = 1.0$) そのものは誘電損失を生じ得ない。従って、SPS による焼成温度に伴う Q 値の改善は、主に結晶性の改善が原因と考えられる。この SPS 合成した不規則型 BZT は規則構造がなくても比較的高い Q 値を示す。これらを SSR で合成した BZT の Q 値と比較検討した。SSR 合成では密度が高いものほど規則性が高い。SPS 合成による高密度の不規則型 BZT ($\approx 7.5 \text{ g/cm}^3$) は、SSR 合成の低密度不規則型 ($5.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$) と比較して約 5 倍もの高い Q 値が得られた。また、SSR で合成した同じ焼結体密度の規則型 ($\approx 7.5 \text{ g/cm}^3$) と比較すると同等の Q 値 ($Q \cdot f \approx 50,000 \text{ GHz}$) であり、これらの SPS、SSR の Q 値は焼結体密度 ($4.5 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲) に対して同じ依存性上に示される。この結果から、 $Q \cdot f \approx 50,000 \text{ GHz}$ 程度までの BZT では、規則構造以外の結晶性などの損失要因が主になっていると考えられる。

一方、高密度領域 ($>7.5 \text{ g/cm}^3$) では、同程度の焼結体密度でも SPS 合成による不規則型の Q 値 ($\approx 53,400 \text{ GHz}$) は、SSR の規則型の Q 値 ($\approx 80,000 \text{ GHz}$) よりも低い値を示す。この Q 値の違いを生む原因の一つに、規則構造の寄与が推測されるが僅かな損失値の差異であり、解明には様々な角度 (微細組織、規則化、欠陥、ドメイン構造、組成差等) からの注意深い検討が今後必要である。

次に SPS 合成した BZT の微細組織を示す。SEM で観察した自由表面の結晶粒子が図 8-5 である。この観察から求めた平均結晶粒子径と焼成温度との関係が図 8-6 になる。平均結晶粒子径は焼成温度 ($1100 \sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$) とともに $0.5 \mu\text{m}$, $1.7 \mu\text{m}$ 及び $2.6 \mu\text{m}$ と単調な増加を続けている。一方、 Q 値は $1150 \sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ で飽和している (図 8-1)。このことから、 Q 値への粒界部での損失は、結晶粒子部の結晶性よりも影響が小さく顕在化していない。

以上の SPS 及び SSR 合成の結果から、損失の大きい BZT には規則性以外の損失要因が大きいと考えられた。 Q 値の改善には結晶性の良い緻密な BZT の合成が不可欠であることが明らかとなった。

8. 4 結論

本章では、不規則型 BZT の緻密焼結体を SPS 法で合成し、その Q 値を初めて明らかにした。また、 Q 値、焼結体密度及び結晶粒子について SSR 合成の不規則型及び規則型 BZT との比較検討をした。得られた知見を以下に列記する。

- (1) 緻密な不規則型 BZT (理論密度比 97%) セラミックスを SPS による短時間焼結 (1150 ~ 1300 °C で 5 分) により合成した。通常の SSR で合成される規則型に匹敵する緻密な不規則型が得られた。
- (2) 上記高密度不規則型 BZT セラミックスは、結晶性がよく、 $Q \cdot f$ 値が 50,000 GHz を超える高 Q 値であった。 Q 値の改善は、結晶性の改善が原因と考えられた。
- (3) 上記 BZT セラミックスは、SSR 合成での低密度 (5.0 ~ 6.0 g/cm³) 不規則型の約 5 倍もの高 Q ($Q \cdot f = 53,400$ GHz) であった。規則構造がなくても比較的高い値を示した。 $Q \cdot f =$ 約 50,000 GHz までは、規則構造以外の結晶性などが主な損失原因になっている。
- (4) 規則型、不規則型に関わらず、密度が高いものが高 Q を示した。ほぼ同じ密度 (約 7.5 g/cm³) でも SSR で合成した規則型の Q 値 ($Q \cdot f = 80,000$ GHz) の方が SPS で合成した不規則型の値 ($Q \cdot f = 53,400$ GHz) より高いものが得られた。この原因の一つとして、規則構造の寄与が推測されるが、この解明には様々な注意深い検討が必要である。
- (5) SPS による焼成温度の高温化 (1100 °C → 1300 °C) は、結晶粒子を成長させるが Q 値への影響はなかった。粒界による損失は結晶性などの要因よりも小さく顕在化しなかったと考えられる。

以上 SPS 及び SSR 合成の結果から、 $Q \cdot f =$ 約 50,000 GHz 程度までの BZT には規則構造以外の損失要因の寄与が大きく、特に結晶性は重要な損失因子と考えられた。 Q 値の改善には結晶性の良い BZT の合成が不可欠である。一方、低損失領域における Q 値の変動要因は完全には解明できていない。しかしながら、本研究で示された SPS 合成による BZT は、不規則型でも比較的高い Q 値を示す ($Q \cdot f = 53,400$ GHz)。これは BZT 材料の将来的な Q 値改善に極めて有用な知見を含んでいると考えられる。

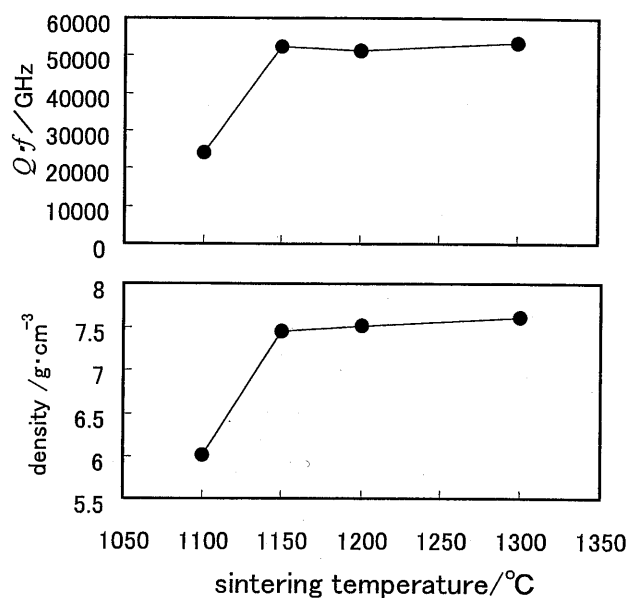


Figure 8-1 $Q \cdot f$ and density dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ as a function of sintering temperature for 5 min under 30MPa by SPS method.

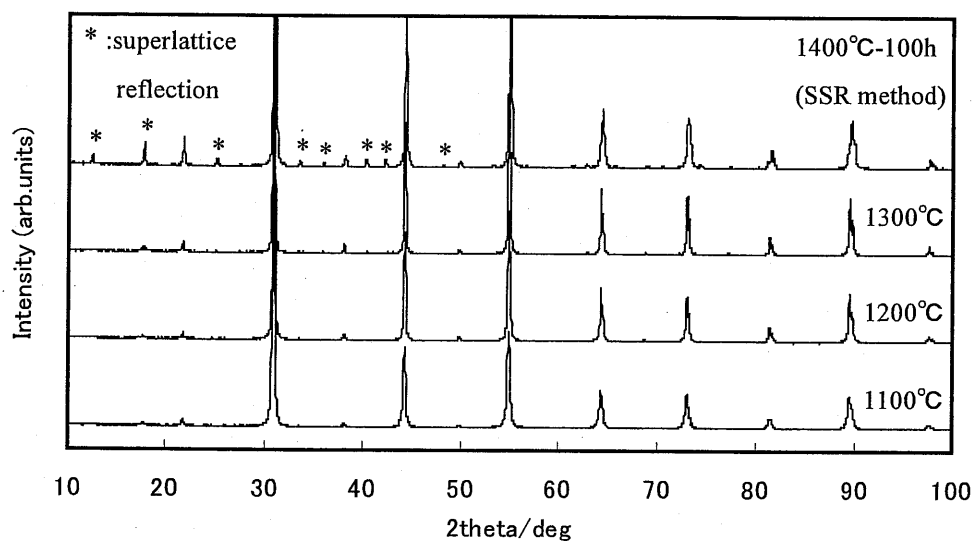


Figure8-2 XRD patterns ($2\theta=10-70/\text{deg}$) of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ as a function of sintering temperature for 5 min under 30MPa by SPS method. In this figure, XRD pattern for the ordered BZT synthesized by conventional SSR method (at 1400°C for 100h) was also shown for comparison. Asterisk shows superlattice reflection caused by structural ordering.

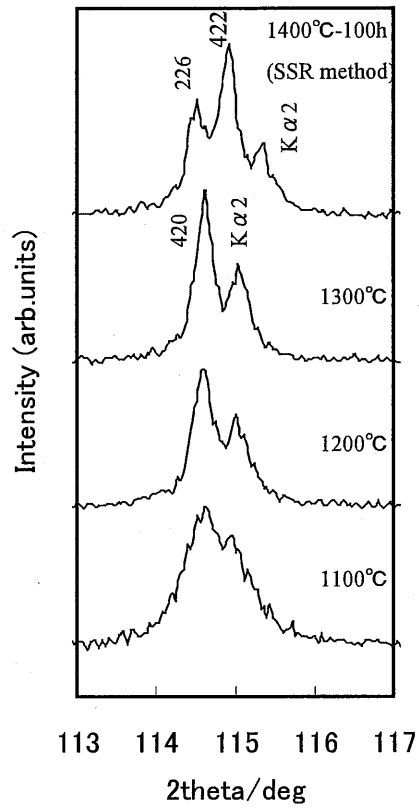


Figure 8-3 XRD patterns ($2\theta=113-117/\text{deg}$) of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ as a function of sintering temperature for 5 min under 30MPa by SPS method. In this figure, XRD pattern for the ordered BZT synthesized by conventional SSR method (at 1400°C for 100h) was also shown for comparison. Peak separation is 226 and 422 super-lattice reflection caused by structural ordering.

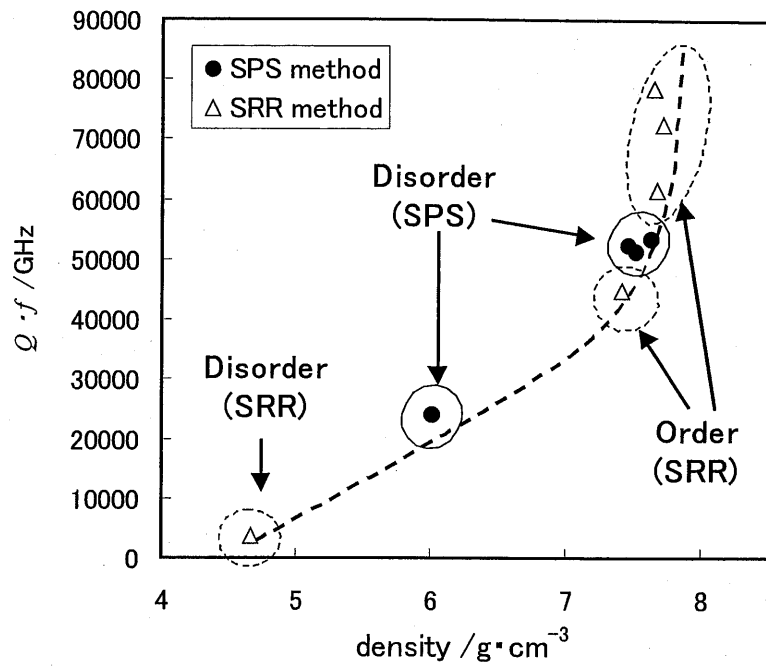


Figure 8-4 $Q \cdot f$ vs density for $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ by SPS and SSR method. Order: Ordered perovskite (trigonal), Disorder: Disordered perovskite (cubic)

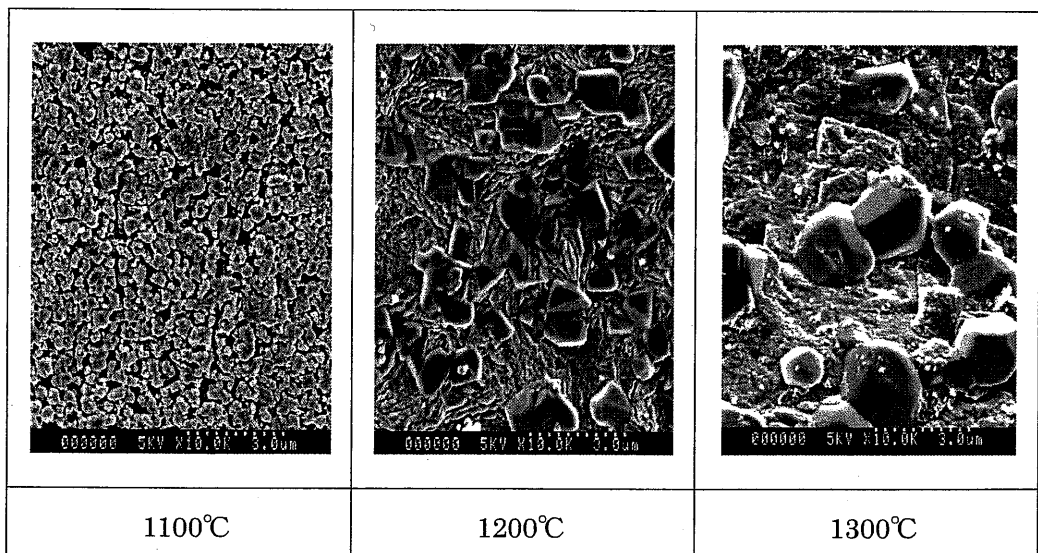


Figure 8-5 SEM images of crystal grain in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ as a function of sintering temperature for 5 min under 30MPa by SPS method.

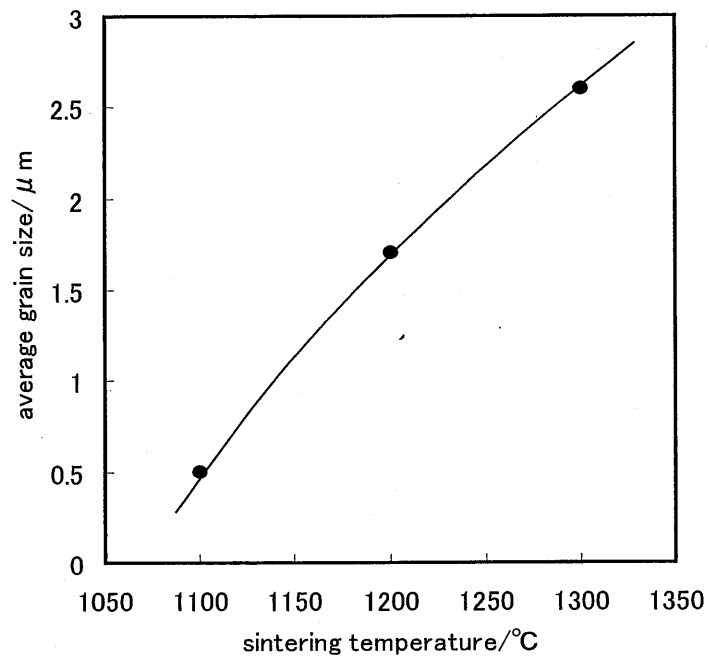


Figure 8-6 average grain size dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ as a function of sintering temperature for 5 min under 30MPa by SPS method.

第9章 総括

本研究は、高周波（ミリ波帯）領域へと急速な伸長を続けているワイヤレス通信機器に利用される低損失誘電体の材料設計や特性改善の指針を得ることを目的とした。この対象として、低損失誘電体の一つである複合ペロブスカイト系を選び、特に $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) を中心に誘電損失の変動要因を解明する一連の検討を行った。BZT は微小な組成変動により誘電損失が急増するが、その機構は組成差成分で異なっていることが解明された。Ba の過剰は格子欠陥（陽イオン空孔と酸素空孔）を生成させてフォノン振動を変化させることが損失増大の原因と考えられた。これに対して Ta 過剰の場合では 2 次相析出による誘電損失の付加が原因となっている。また、B サイトイオン（Zn、Ta）が無秩序な不規則型であっても結晶性や微細組織の改善により、高 Q 化することを見出した。これらの誘電損失要因は図 9-1 に整理される。

本論文は、一連の研究結果を全 9 章にまとめたもので、各章は次のように要約される。

第 1 章は、概論であり、マイクロ波誘電体の応用分野と動向、これまでの研究開発の状況を傍観し、本研究の目的と概要をまとめた。そして、複合ペロブスカイト材料と誘電体共振器についての関連事項を述べた。

第 2 章は、各章に共通する実験方法についてまとめた。まず試料の合成方法を示し、粉末 X 線回折及びリートベルト解析を用いた結晶構造の解析、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた微細組織の観察方法、そして焼結体密度の評価及びマイクロ波誘電特性の測定方法について説明した。

第 3 章では、リートベルト解析により、BZT 結晶の B サイトイオンの規則化率を高精度に定量することで規則化以外の要因を分離した。規則化率は焼成時間に伴って増加し、80 h で約 80% に到達するが、以降焼成を継続しても一定値（80%）に飽和して一部の不規則型（約 20%）と共存して安定化した。この同程度に規則化（80%）した BZT でも $Q \cdot f$ 積は約 40,000~100,000 GHz の変動が焼成条件によって示され、規則性のみならず、密度が高く、結晶粒子径が大きいほど Q 値が高くなることが明らかになった。

第 4 章では、化学量論組成 BZT 近傍における結晶構造、 Q 値を詳細に検討した。規則型（規則化率=約 80%）の単一相は、化学量論 BZT 極近傍でのみ形成され、高い Q 値（ $Q \cdot f$

=110,000 GHz) が発現された。規則型 (規則化率=約 80%) でも Ta 過剰側領域では微小な 2 次相が析出し、低い Q 値 ($Q \cdot f < 60,000$ GHz) を示した。また、Ba 過剰及び Ta 不足領域で形成される、不規則型 (規則化率 $\leq 20\%$) は単一相固溶体だが、BZT 近傍組成で最も低い Q 値 ($Q \cdot f < 20,000$ GHz) を示した。これらから、微小な組成変動が規則性の変動と Q 値を低下させる要因となることが明らかになった。

第 5 章では、BZT 近傍組成での Q 値変動原因を明らかにすべく、Ta 過剰領域で形成される低 Q 値の規則型焼結体を BEI で解析した。粉末 XRD で検出できなかった微小な 2 次相 (<1.0%) が検出され、その Q 値へ及ぼす影響が検討された。規則型の単一相は化学量論 BZT 組成近傍の一点でのみ形成され、この Q 値は 200 時間まで改善を続けて $Q \cdot f = 133,000$ GHz に到達し、以降の熱処理では飽和した。一方、規則型中の 2 次相の影響は、1%以下の微量でも Q 値を大きく低下させ (2 次相が 0.8%で Q 値は 20%低下)、さらに、2 次相の析出量が多いほど短時間の焼成で低い Q 値で飽和することが明らかになった。

第 6 章では、BZT 近傍組成での Q 値変動原因を明らかにすべく、Ba 過剰領域で形成される、低い Q 値を示す不規則型固溶体をラマン分光スペクトルにより分析した。化学量論 BZT 組成からの微小な組成変動は、 $A_{1g}(0)$ フォノンモード (酸素八面体の伸縮振動) へ顕著な変化を与えることが明らかとなった。組成差を取り込んだ非化学量論比の不規則型が示す低い Q 値は $A_{1g}(0)$ モードの変化の結果と考えられ、酸素八面体における格子欠陥 (B サイトイオンの陽イオン空孔と酸素空孔) の存在がフォノン振動へ影響し、 Q 値を低下させたと推測された。

第 7 章では、BZT の Ta を Nb に置換した BZN について、化学量論 BZN 組成近傍の相関係及び Q 値発現の因子を検討した。相関係は 3 つの領域に分けられ、第 1 の領域は規則・不規則型単一相で化学量論 BZN 組成、第 2 は、規則型であるが 2 次相を含む領域 (Nb 過剰側)、そして第 3 は、不規則型単一相の領域 (Ba 過剰及び Nb 不足) であった。規則型は 1350 °C 近傍に規則-不規則転移があり、熱処理による可逆性があるが、非化学量論比の不規則型は熱処理で規則化しなかった。よって不規則型領域 (Ba 過剰側) での組成差は、規則化の阻害要因であることが推測された。また、化学量論比の単一相 BZN は、1400 °C の焼成で粒成長した不規則型を形成して高い Q 値 ($Q \cdot f = 9 \sim 10 \times 10^4$ GHz) が発現された。1200 °C

でのアニールにより規則型に転移するが Q 値の変化は僅かであり、 Q 値は規則構造よりも微細組織に依存することが明らかとなった。

第8章では、緻密な不規則型 BZT (理論密度比 97%) セラミックスを SPS による短時間焼結 (1150~1300 °C で 5 分) による合成を検討した。通常の SSR で合成される規則型に匹敵する緻密な不規則型の合成に初めて成功した。その $Q \cdot f$ 値は 50,000 GHz を超える高 Q 値で、この高 Q 値化は結晶性の改善が原因と考えられた。また、規則型、不規則型に関わらず、緻密な焼結体で高 Q が発現されたが、SSR で合成した規則型の Q 値 ($Q \cdot f = 80,000$ GHz) の方が SPS で合成した不規則型 ($Q \cdot f = 53,400$ GHz) よりほぼ同じ密度 (約 7.5 g/cm³) でも高かった。この原因の一つとして、規則構造の寄与が推測されたが、この解明には様々な注意深い検討が今後必要である。

第9章は、総括であり、本研究で明らかになった研究結果をまとめたものである。

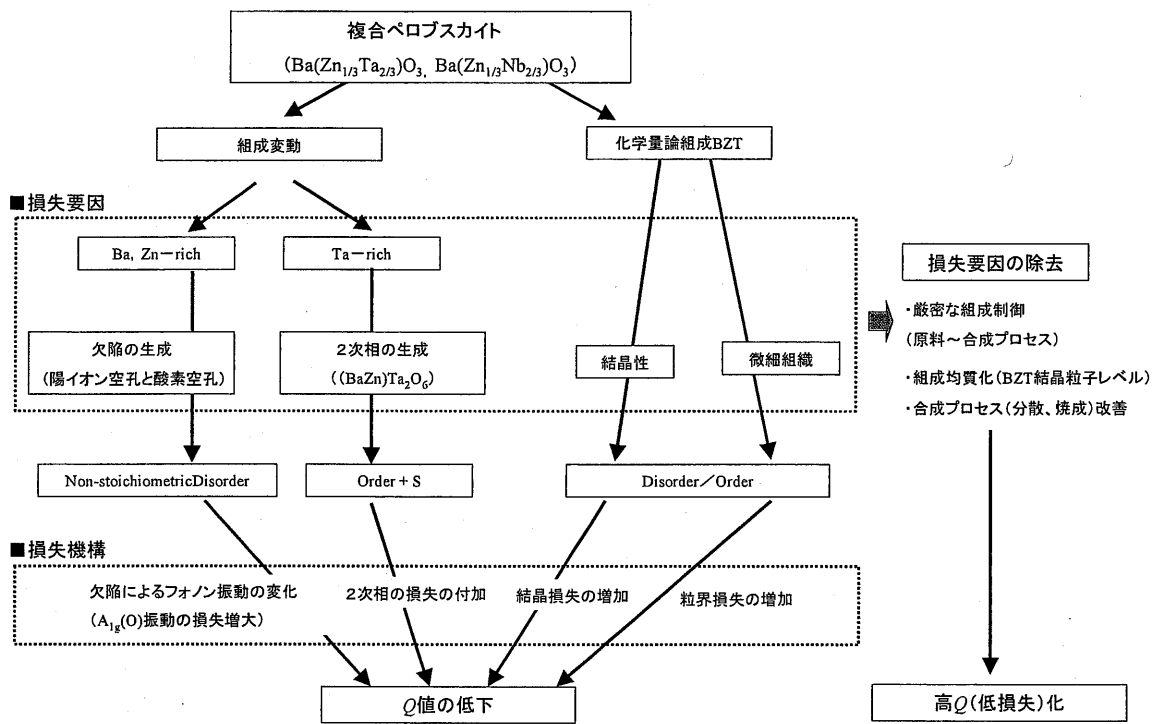


Fig.9-1. 複合ペロブスカイト($\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)における誘電損失要因と改善指針

謝辞

本研究は、大里齊教授、柿本健一助教授、籠宮功助手の終始変わらぬご指導によって遂行され、まとめ得られたものである。ここに心より感謝の意を表します。また、本著の纏めには、本学基礎工学研究センター、太田敏孝教授から貴重な御意見と御教授を頂き、ここに厚く御礼を申し上げます。実験の遂行にあたって、エレクトロセラムックス研究室の皆様の実験装置の手配や使用などで幾度もご協力を頂きました。和田賢介氏(現豊田中央研究所)には参考文献の紹介などを頂き、また、院生(D3)の趙元佑氏、(M2)山田裕子氏、研究事務秘書の三摩泰子氏にもご協力を頂きました。以上ご支援下さった研究室の皆様には深く感謝いたします。そして、本研究は、21世紀 COE プログラム:「環境調和セラミックス科学の世界拠点」の支援を受けており、ここに感謝の意を表します。また、実験から論文の纏めに至るにあたって御助力頂いた著者の松下電子部品(株)勤務時の同僚、森分博紀氏(現ファインセラミックスセンター)に厚く御礼を申し上げます。

最後に日頃より御助力・ご支援を頂きましたパナソニックエレクトロニクスデバイス北海道(株)の諸兄・同僚に深く感謝いたします。

業績リスト

I. 論文

- ① E. Koga and H. Moriwake, "Effects of superlattice Ordering and Ceramic Microstructure on the Microwave Q Factor of Complex Perovskite-Type Oxide $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Ceram. Soc. Japan.*, 2003, 111, 767-775
- ② E. Koga, H. Moriwake, K. Kakimoto and H. Ohsato, "Influences of Composition Deviation from Stoichiometric $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ on Superlattice Ordering and Microwave Quality Factor Q " *J. Ceram. Soc. Japan.*, 2005, 113, 172-178
- ③ E. Koga, Y. Yamagishi, H. Moriwake, K. Kakimoto and H. Ohsato: "Large Q factor variation within dense, highly ordered $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ system" *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. 26. 1961-1964
- ④ E. Koga, H. Moriwake, K. Kakimoto and H. Ohsato: "Synthesis of Disordered $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ by Spark Plasma Sintering and Its Microwave Q Factor" *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. 45. No.9B. 7484-7488
- ⑤ E. Koga, H. Moriwake, K. Kakimoto and H. Ohsato: "Order-disorder transition and its effect on microwave quality factor Q in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system" *J. Electroceramics.*, in Press
- ⑥ E. Koga, H. Moriwake, K. Kakimoto and H. Ohsato: "Raman spectroscopic evaluation and microwave dielectric property of order/disorder and stoichiometric / non-stoichiometric $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ " *Ferroelectrics.*, in Press

II. 受賞

2003JCerSJ 日本セラミックス協会優秀論文賞

- E. Koga and H. Moriwake, "Effects of superlattice Ordering and Ceramic Microstructure on the Microwave Q Factor of Complex Perovskite-Type Oxide $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Ceram. Soc. Japan.*, 2003, 111, 767-775

Ⅲ. 解説

- ① 古賀英一、森分博紀 ” $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ のマイクロ波帯の Q 値へ及ぼす超格子オーダーリングと微細組織の影響”、2004 松下電器の受賞技術、P42-47 (2004)、松下電器産業(株)2005年3月25日発行