

# Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の化学量論組成近傍の組成変化が及ぼす超格子オーダーリングとマイクロ波帯の Q 値への影響

古賀英一・森分博紀\*・柿本健一\*\*・大里 齊\*\*

北海道松下電器(株)MLCD 技術 2 グループ, 066-8502 北海道千歳市上長都 1037-2  
\*松下電子部品(株)開発技術センター, 571-8506 大阪府門真市大字門真 1006  
\*\*名古屋工業大学大学院物質工学専攻, 466-8555 愛知県名古屋市中区和区御器所町

## Influence of Composition Deviation from Stoichiometric Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> on Superlattice Ordering and Microwave Quality Factor Q

Eiichi KOGA, Hiroki MORIWAKE,\* Ken-ichi KAKIMOTO\*\* and Hitoshi OHSATO\*\*

Department of Engineering, Hokkaido Matsushita Electric Co., Ltd., 1037-2, Kamiosatsu, Chitose-shi, Hokkaido 066-8502

\*Engineering Development Center, Matsushita Electronic Components Co., Ltd., 1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 571-8506

\*\*Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

**Influence of composition deviation from around Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) on superlattice ordering and microwave Q factor were studied. The superlattice ordering ratio (ordered-disordered structure formation) was found to be dependent on slight composition deviations around BZT. Ordered structure with perovskite single phase was obtained in the vicinity of the stoichiometric BZT. In this region, the significant high Q factor (Q·f=110000 GHz) was found. Disordered perovskite with lower density and secondary phase in the ordered perovskite were thought to be the causes of Q factor decrement. Suppressions of the secondary phases and the disordered phases by strict composition control can provide further Q factor improvements for the BZT system.**

[Received September 22, 2004; Accepted November 26, 2004]

**Key-words :** Microwave dielectric properties, Perovskite, Superlattice, Rietveld analysis, Q factor, Dielectric loss, Ordering, Stoichiometry

### 1. 緒 言

マイクロ波誘電体は、各種の移動体通信機器の無線部に誘電体共振器やフィルタ等として多く使用され、機器の小型・高機能化へ大きく寄与してきた<sup>1)~3)</sup>。マイクロ波誘電体に要求される基本特性は、用途に応じた適切な誘電率 ( $\epsilon_r$ ) ( $\epsilon_r$  が高いと小型化が可能)、高い品質係数 Q 値 (= 誘電損失の逆数  $1/\tan \delta$ )、小さな共振周波数の温度特性の 3 点とされる<sup>1)~4)</sup>。現在までに、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub><sup>5),6)</sup>、Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub><sup>7),8)</sup> 等の複合 perovskite 系や (ZrSn)TiO<sub>4</sub><sup>9)</sup>、BaO-TiO<sub>2</sub><sup>10)</sup>、BaO-Nd<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub><sup>11),12)</sup> など多岐のものが研究、開発されている。複合 perovskite 系は、これらの中でも最も高い Q 値 (Q·f 積 ≒ 1.0~4.0 × 10<sup>5</sup> GHz) が得られる。しかし、無線通信システムの将来的な高周波化 (ミリ波帯) の進展に伴い、より高い Q 値が要求され、その材料設計や特性改善の指針を得る研究が重要になっている。

複合 perovskite 系の一つ、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> は、結晶のオーダーリングに伴って高い Q 値が発現される<sup>13)~15)</sup>。複合 perovskite (一般式 A(B'<sub>1/3</sub>B''<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>) の結晶構造は、B サイトイオンが 1:2 に規則配列した規則型、無秩序配列した不規則型とがある。どちらの構造をとるかは、B サイトのイオン半径差、電気陰性度や寛容因子等が原因と考えられているが<sup>16)</sup>、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> では合成条件により、空間群が P3m1 の規則型や Pm3m の不規則型を形成する<sup>5),6)</sup>。一般に Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の規則型は、1300~1400°C、100 h 前後もの長時間焼成により不規則型から移行して形成され、高い Q 値 (Q·f ≒ 約 100000) は焼成過程のオーダーリングと対応して改善される<sup>5),6),8),17)</sup>。このため、オーダーリングは、高い Q 値を得るための極めて重要な因子と考えられている。しかしながら、オーダーリングの寄与だけ

では Q 値を説明できない例もある。Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Co<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> や Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)SnO<sub>3</sub> では、オーダーリングよりもセラミックスの微細組織との関連性が報告されている<sup>18),19)</sup>。また、著者らは、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の高い Q 値の発現はオーダーリングの機構が主ではあるが、気孔や粒界も副次的に寄与することを示している<sup>17)</sup>。更にこれらの規則型のオーダーリングは約 80% で飽和しており、80 h (1350°C) で降焼成時間を延長しても完全に規則化しないことも明らかになっている<sup>17)</sup>。このように、オーダーリング、微細組織など誘電体の設計指針が得られるまでのメカニズムの解明には至っていない。また、オーダーリングの機構にもいまだ不明な点が多く、これらへの理論的、実験的な検討が必要である。

そこで本研究では、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> を対象として、複合 perovskite の化学量論組成近傍での微小な組成差により及ぼされるオーダーリング、マイクロ波誘電特性への影響を調べた。Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の非化学量論組成領域における焼結性は検討されているが<sup>20)</sup>、誘電特性や結晶構造は明らかにされていない。本報では、微小な組成差によるオーダーリング、結晶構造及びマイクロ波誘電特性の変化、関連性について明らかにし、これらの知見から Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の高 Q 値化への指針を示す。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料の合成

出発原料は純度 99.9% 以上の BaCO<sub>3</sub>、ZnO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いた。これらを、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の化学量論組成及び各 3 成分を化学量論組成から ±3% の範囲 (1% きざみ) で微小に調整した組成 (図 1 における A~S 及び表 1) となるように 50 g 調合し、

660 ml のボールミルに純水250 ml, 媒体として 5 mmφ のジルコニア製の玉石600 g を加えて約20 h 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°Cで乾燥した後, 高純度アルミナなつば中1100°Cで仮焼した. これを再び20 h 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. 成形体を白金上に置き, 500°Cで2 h バインダ成分を分解させてから密閉性の高い耐熱性容器に入れ, 1400°Cにおいて100 h 空气中で焼成した. 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, めのう乳鉢で十分に粉碎したものを粉末 X 線回折の試料とした.

## 2.2 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 Cu Kα を用い, 2θ が10~150°の範囲で0.04°のステップスキャン, 計数時間1 s により回折データを

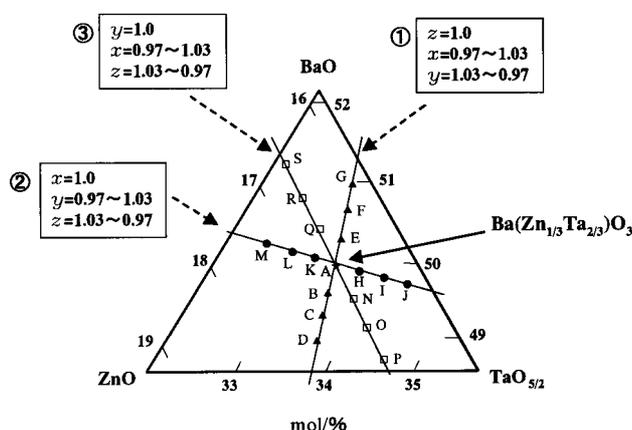


Fig. 1. Compositions of  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  around  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  in  $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TaO}_{5/2}$  partial ternary.

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 (日本電子製, JDX-8030) を用いた. 得られた回折データから不規則型の立方晶か, 規則型の三方晶かを同定し, 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ーリングの定量化は RIETAN2000<sup>21),22)</sup> を使用し, リートベルト解析により行った. 規則型 ( $P\bar{3}m1$ ) と不規則型 ( $Pm\bar{3}m$ ) からなる結晶構造モデルにより<sup>17)</sup>, 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 perovskite 構造をとり,  $\text{Ba}^{2+}$  が  $1a$  (Wyckoff letter) (0, 0, 0) 席,  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Ta}^{5+}$  が  $1b$  (1/2, 1/2, 1/2) 席を統計的に占め, 及び  $\text{O}^{2-}$  が  $3c$  (0, 1/2, 1/2) の三つの席を占める. 規則型では,  $\text{Ba}^{2+}$  が  $1a$  (0, 0, 0) と  $2d$  (1/3, 2/3, 2/3) の三つの席を占め,  $\text{Zn}^{2+}$  が  $1b$  (0, 0, 1/2) の一つ,  $\text{Ta}^{5+}$  が  $2d$  (1/3, 2/3, 1/6) の二つ,  $\text{O}^{2-}$  が  $3e$  (1/2, 0, 0) と  $6i$  (1/6, -1/6, 1/3) の九つの席を占める. 上記各原子の占有率は本研究では  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  の順に  $Pm\bar{3}m$  では 1.0, 1/3, 2/3, 1.0,  $P\bar{3}m1$  では 1.0, 1.0, 1.0, 1.0 の値に固定した<sup>17)</sup>.

## 2.3 マイクロ波誘電特性と密度の測定

マイクロ波誘電特性の測定試料の見掛け体積と重量から焼結体のかさ密度を求めた. マイクロ波誘電特性の評価は, 誘電率は Hakki and Coleman の方法<sup>23)</sup> で  $\text{TE}_{011}$  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,  $\text{TE}_{011}$  モードの共振周波数をネットワークアナライザ (アジレント・テクノロジー製) で測定した. 試料の寸法と共振周波数から  $\text{TE}_{011}$  モードの共振特性方程式を解き, 誘電率を算出した. また,  $Q$  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  $\text{TE}_{01\delta}$  モードの共振により, 無負荷  $Q$  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十分離れているので, この値を試料の  $Q$  値とし,  $Q$  値と測定周波数との積を  $Q \cdot f$  積とした.

Table 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  $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TaO}_{5/2}$  System

Sample	Composition			$R$ factor			Phase relation (Powder XRD)
	$x\text{BaO} : y1/3\text{ZnO} : z2/3\text{TaO}_{5/2}$	$x$	$y$	$z$	crystal structure model : trigonal and cubic		
					$R_s$	$R_{wp}$	$R_e$
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

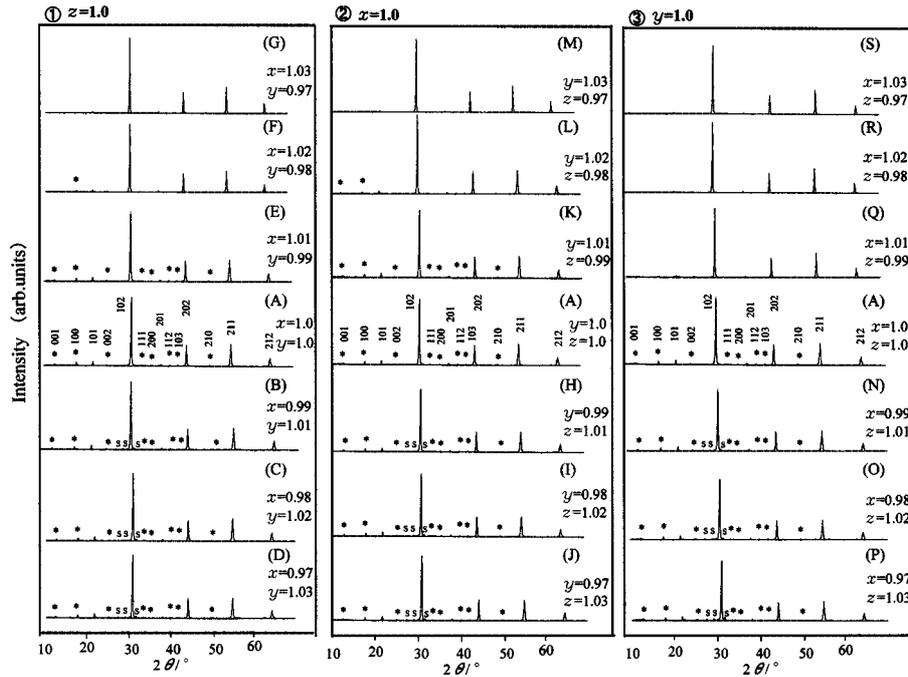


Fig. 2. Powder XRD patterns ( $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ ) of  $x\text{BaO}\text{--}y1/3\text{ZnO}\text{--}z2/3\text{TaO}_{5/2}$ .

### 3. 結果と考察

#### 3.1 化学量論組成からの微小な組成差が規則化へ及ぼす影響

本検討では、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の化学量論組成周辺を一般式、 $x\text{BaO}\text{--}y1/3\text{ZnO}\text{--}z2/3\text{TaO}_{5/2}$  (ただし、 $x+y+z=3$ ) で表した。  $x=y=z=1$  で化学量論組成の Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> となる。 図1は、BaO–ZnO–TaO<sub>5/2</sub> 3成分系を部分拡大し、検討対象組成を示したものである。 なお、誘電体の応用上 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> は重要な化合物であるが、本3成分系の状態図は著者らの知る限り知られていない。 対象組成は図1に示した  $x, y, z$  それぞれを1に固定し、他の2成分を変化させた三つの組成線で整理される。 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  $x=1$  で  $y$  と  $z(=2-y)$ 、及び  $y=1$  で  $z$  と  $x(=2-z)$  を変化させた組成ラインを②及び③とした。 図2 ( $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ ) 及び図3 ( $2\theta = 114\text{--}115^\circ$ 近傍) は、おのおのの組成差における粉末 XRD パターンである。 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> のオーダリング過程では結晶粒子内に規則型と不規則型とが存在し、更に組成差成分が固溶しない場合には2次相の析出が考えられ、これらの生成状態について検討した。

図2に示す3組成ラインの粉末 XRD パターンは、規則配列による超格子ピーク (\*を付けたピーク)の有無で二つの組成領域に大別できる。 まず、各超格子ピークが明瞭に確認できるのは、組成ライン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、図3より、三方晶系の226と422の2本のピークも確認され、規則型が支配的である。 この規則型が支配的な場合には、perovskite 構造の単一相となる領域は図1における A、E 及び K を結んだ狭い組成範囲だけに限定された (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))。 この他の領域では微小な組成差にもかかわらず図2で S を付記したピークで示す2次相が析出し、規則型の perovskite と必ず共存している。 なお、2次相はそのピーク位置から BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 型の固溶体と推測される。

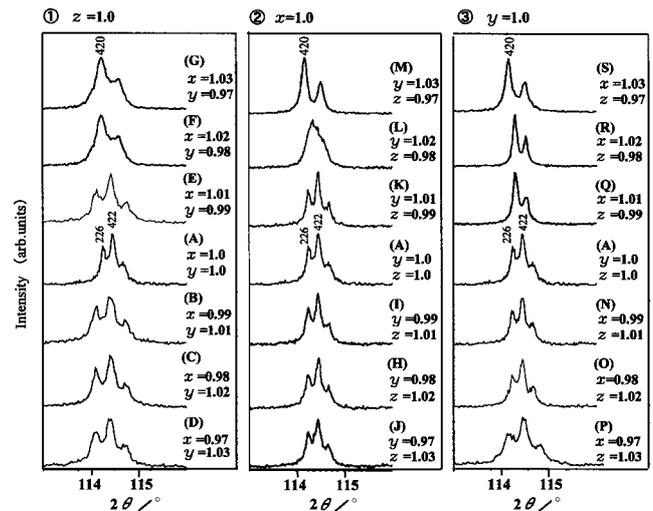


Fig. 3. Powder XRD patterns ( $2\theta = \text{around } 114\text{--}115^\circ$ ) of  $x\text{BaO}\text{--}y1/3\text{ZnO}\text{--}z2/3\text{TaO}_{5/2}$ .

一方、図2で超格子ピークが観察されない、もしくは一部のピークが欠落した弱い反射を示す組成範囲は、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  $0.97 \leq z \leq 0.99$  である。 これらの組成範囲では、図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、不規則型が支配的とされる。 2次相の析出は、不規則型が支配的な全組成領域で認められず、perovskite 固溶体の単一相が広く形成されている。

表1は、リートベルト解析により、図2の粉末 XRD パターンから結晶構造を精密化し、解析された信頼度因子  $R$  を示す。  $S(=R_{wp}/R_c)$  値は、両構造ともに単一相の場合、1.3~1.8程度である。 2次相が析出したものでは1.6~2.0と若干悪化しているが、この原因は、2次相のピークを除外 ( $2\theta = 27\text{--}30^\circ$ ) して解析すると、単一相レベルに  $S$  値は低下することから、2次

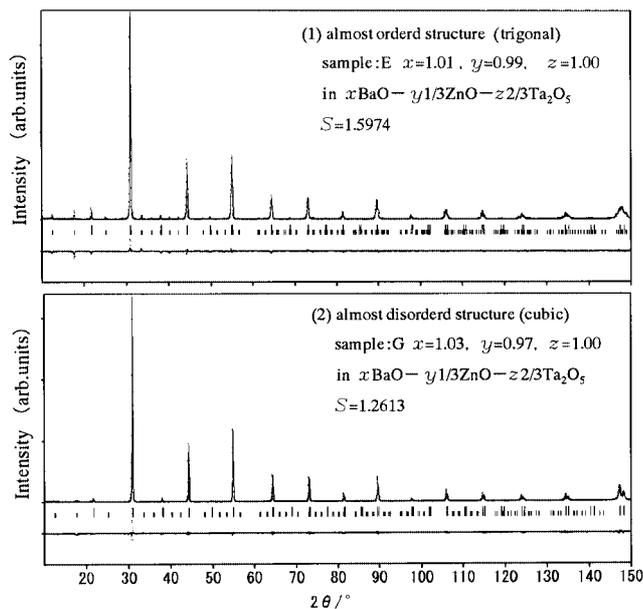


Fig. 4. Rietveld refinement patterns ( $2\theta=10\text{--}150^\circ$ ) of Powder XRD data for  $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{Ta}_2\text{O}_5$  ceramics. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below the patterns 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 ordered structure (trigonal)  $x=1.01$ ,  $y=0.99$ ,  $z=1.00$  (2) almost disordered structure (cubic)  $x=1.03$ ,  $y=0.97$ ,  $z=1.00$

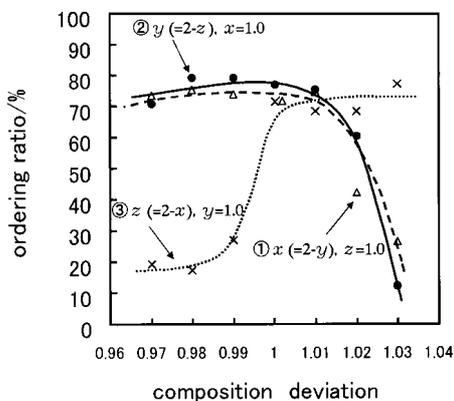


Fig. 5. Ordering ratio dependence of composition deviation around  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  in  $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$  system ( $x+y+z=3.0$ ).

相のピークによるものと考えられた。また、図4は、規則型と不規則型それぞれの解析と実測パターンのフィッティング結果を示したものである。両構造ともフィッティングは良好であり、これらの解析結果を用い、オーダーリング率（規則型の質量分率）を求めた<sup>17)</sup>。

次に、これらのオーダーリング率の組成依存性を図5に示すが、これは、化学量論組成近傍における規則型と不規則型の質量分率より、規則型の分率を示したものである。この図5より、組成ライン②では、 $0.97 \leq y \leq 1.01$ のTa過剰領域を主として、オーダーリング率は約80%程度であり、規則型が支配的に形成されている。しかしながら、 $y \geq 1.02$ の主にTa不足の領域で

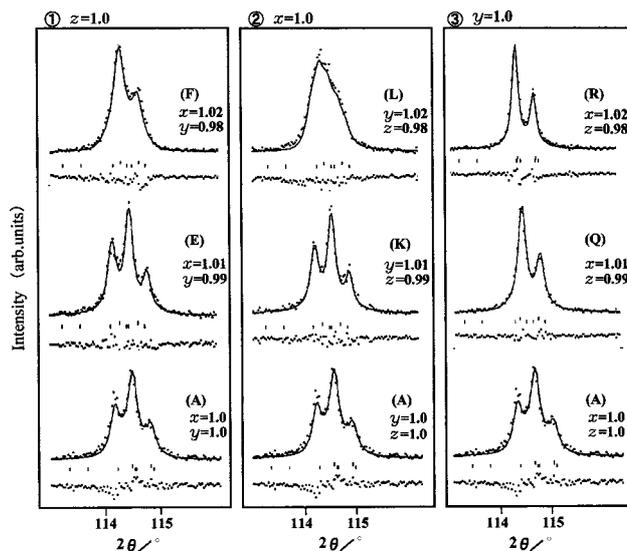


Fig. 6. Rietveld refinement patterns ( $2\theta=\text{around } 114\text{--}115^\circ$ ) of Powder XRD data for  $x\text{BaO}-y/3\text{ZnO}-z/3\text{TaO}_{5/2}$  ceramics. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below 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.

は、不規則が多く形成される。まず、 $y$ を1.02(L)に増加させるとオーダーリング率は約40%に低下する。したがって、この結果より、規則型と不規則型の比率は、 $y=1.01\text{--}1.02$ の間で逆転している。そして、 $y$ が1.03(M)では、そのオーダーリング率は約10%、すなわち不規則型の比率が90%であり、ほとんどが不規則型になっている。同様に組成ライン①の $0.97 \leq x \leq 1.01$ 及び組成ライン③での $1.00 \leq z \leq 1.03$ では、これらのオーダーリング率は70~80%であり、規則型が支配的である。これに対し、組成ライン①の $1.02 \leq x \leq 1.03$ 及び組成ライン③の $0.97 \leq z \leq 0.99$ でのオーダーリング率は約20%であり、80%が不規則型である。これらより、組成ライン①と③で、規則型と不規則型の比率が逆転する組成は、 $x=1.01\text{--}1.02$ （組成ライン①）、 $z=0.99\text{--}1.00$ （組成ライン③）と考えられる。

更に、これらのリートベルト解析の結果より、図3に示した高角度領域( $2\theta=114\text{--}115^\circ$ 近傍)のピーク変化を説明する。このピークは $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の焼成時間によるオーダーリングの進行に伴い、多様な変化が示されているが<sup>5),6),17)</sup>、不規則型のピーク420の両側で規則型の422と226が寄与していると推測されている<sup>17)</sup>。本検討でも同様のピーク変化が図3で観察されている。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、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 $0.2^\circ$ 高角度側へ変化し、ピークの幅にも広がりが生じて $\text{Cu K}\alpha_2$ によるピークとの分離が不明瞭になっている。図6は、これらのピークのフィッティング結果である。この結果より、高角度領域のピーク変化は、オーダーリング程度の変化で解析され、上述した推測により、ピーク状態が変化されることが確かめられた。

以上より、化学量論組成近傍の領域では規則型から不規則型まで合成されることが判明した。また、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7に、これらの組成比

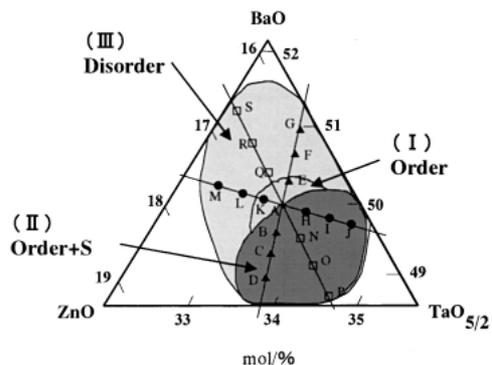


Fig. 7. Partial ternary phase diagram around stoichiometric Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> in BaO-ZnO-TaO<sub>5/2</sub> system. S shows presence of secondary phase.

に対する不規則型，規則型及び 2 次相の分布を整理した．規則型が支配的な perovskite 固溶体の単一相は，わずかに Ta 不足な Ba と Zn 過剰側の I と示した狭い領域でのみ形成される．この規則型に加え，わずかながらの 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となっており，この領域 III では，B サイトイオン (Zn と Ta) は規則配列しなくなると考えられる．不規則型のすべての試料で 2 次相の析出はなく，組成差成分は perovskite に固溶している．

化学量論比の Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> は，図 7 により，領域 I と II の境界近傍に位置する．このため，Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> は微小な組成変動や合成プロセスでの変動によって 2 次相が析出しやすと考えられる．このことが，長時間焼成した Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> で ZnO の蒸発が確認された試料<sup>6),20)</sup>での 2 次相析出の一因と推測される．また，後述するが，本検討で単一相とされた試料でも XRD の検出限界以下の微量な 2 次相が存在し，Q 値変動の要因となっている可能性が 3.3 節のマイクロ波誘電特性の結果から考えられた．これらの 2 次相の有無については，規則型，不規則型及び 2 次相の構成元素等，詳細な微細組織の検討を加える必要がある．

### 3.2 焼結体密度へ及ぼす化学量論組成からの微小な組成差の影響と規則構造との関連性

図 8 に，化学量論組成からの組成差と焼結体密度との関係を示す．化学量論組成 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の試料 (A,  $x=y=z=1.0$ ) は，規則型の単位格子より求めた理論密度 (7.92 g/cm<sup>3</sup>) の 97% 程度を示しており，これは報告されている密度<sup>5),6),17),20)</sup>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，低い密度 (約 5.0~6.0 g/cm<sup>3</sup>) の焼結体しか得られておらず，これらの領域では焼結性が低下し，緻密に焼結できない．この密度の低下に関し，組成ライン①と同様，Ba 過剰側の領域では難焼結性になる<sup>20)</sup>ことが示されているが，本検討により，Ta 不足の領域等でも低い密度 (約 5.0~6.0 g/cm<sup>3</sup>) を示すことが判明した．この他の組成領域では，7.0 g/cm<sup>3</sup> 以上の高い密度の焼結体が得られる．これら急峻な密度の変化は，組成ライン①②の  $x$  及び  $y$  が 1.02 前後，③の 0.99~1.00 周辺でのわずかな組成間で起こっている．各組成ラインとも，図 7 及び図 8 より，規則型，不規則型の支配的な構造が逆転する組成ともほぼ合致しており，組成的变化の傾向は，密度とオーダーリングとも，よく一

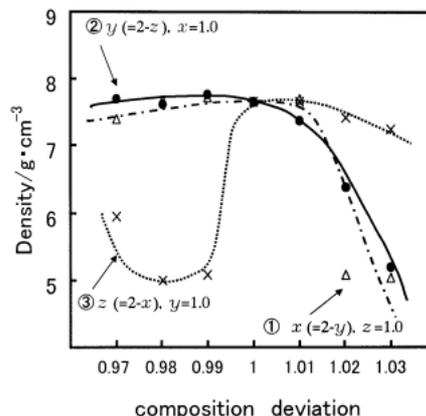


Fig. 8. Density dependence of composition deviation around Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> in  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  system ( $x+y+z=3.0$ ).

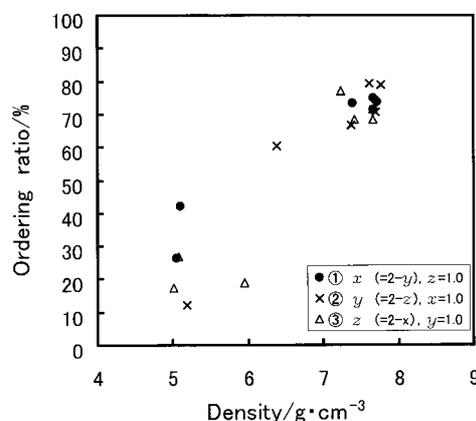


Fig. 9. Ordering ratio vs Density on composition deviation around Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> in  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  ( $x+y+z=3.0$ ).

致している．化学量論比の Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の場合，焼成時間の増加 (~100 h) に伴って徐々に緻密化し，オーダーリングも進行する<sup>5),6),17),21)</sup>．そこで，オーダーリング率と密度との関係性を整理した結果を図 9 に示す．オーダーリング率が高いものでは，密度が高い傾向があり，両者の間には関連性が認められる．したがって，図 7 に，焼結体の密度を照らし合わせると，不規則型の領域 III では低く (約 5.0~6.0 g/cm<sup>3</sup>)，規則型の領域 I と II は高い (>7.0 g/cm<sup>3</sup>) 分布とされる．このようなオーダーリングと密度 (焼結性) との関係性は，化学量論比の Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> を焼成時間によりオーダーリングを変化させた場合<sup>17)</sup>と同じであった．これら規則型が緻密に焼結できる理由として，規則型が支配的な組成の大半で，本検討により微量の 2 次相が確認されることから，2 次相が焼結助剤として関与している可能性も推測の一つとして考えられる．しかしながら，オーダーリングと密度 (焼結) との関係性や，それらに長時間を要する理由については，ほとんどいまだ研究されておらず，良くわかっていない．これらの解明には，Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の焼結機構の面からも，今後検討を加える必要があると考えられる．

### 3.3 化学量論組成からの微小な組成差がマイクロ波誘電特性へ及ぼす影響と規則構造及び 2 次相との関連性

マイクロ波帯における誘電特性はイオン分極が支配的なため，イオンの格子振動の影響が大きいとされている<sup>9),15)</sup>．Ba(Zn<sub>1/3</sub>

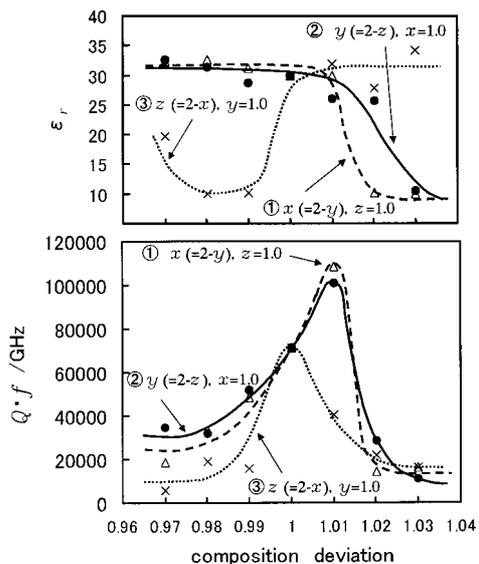


Fig. 10. Microwave dielectric properties dependence of composition deviation around  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  in  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  system ( $x+y+z=3$ ).

$\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  等の複合 perovskite におけるオーダリングに伴う  $Q$  値の改善は、遠赤外領域のスペクトルによる格子振動モードにより、議論がなされている<sup>13),15),24)</sup>。また、格子欠陥が誘電損失へ及ぼす影響<sup>25)</sup>等の指摘もある。しかし、セラミックスの誘電特性は、結晶粒子、粒界、気孔、析出物などから構成される微細組織全体の包括的な特性として観察されている。したがって、オーダリングによる誘電損失の改善は、主に結晶粒子内の寄与とされ、これに対し、粒界、気孔等の寄与は、高い  $Q$  値の場合に顕在化されると考えられている<sup>15),17),19)</sup> (著者らの  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  での検討では、 $Q \cdot f \cong$  約 40000 GHz)<sup>17)</sup>。これらのことから、低損失の誘電特性の解明と改善には結晶構造と微細組織、両因子の検討が必要と考えられる。

これまで述べてきたように、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  の化学量論組成近傍では、オーダリング、2次相及び焼結体の密度が大きく変化している。本項では、この系での誘電損失の起因を探るべく、これらの諸要因とマイクロ波誘電特性との関連性について検討し、得られた知見を以下に述べる。

図10は、 $\epsilon_r$  及び  $Q \cdot f$  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と対応させて示したものである。化学量論比の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (A) では  $\epsilon_r = 29.7$ 、 $Q \cdot f$  積は 71361 GHz の値が得られている。この近傍の組成領域では組成差に伴ってマイクロ波誘電特性は急変し、特に  $Q \cdot f$  積は約 20000~110000 GHz の大きな値の変動を示した。  $Q \cdot f$  積は化学量論比の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  近傍では高く、離れるに従って低下する傾向があるが、その最高値は組成ライン①と②において、化学量論比の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (A) の組成より、わずかにずれたところで、約 50% も高い  $Q \cdot f$  積を示した。これらの高い  $Q \cdot f$  積を示す組成及び特性値は、組成ライン①では  $x=1.01$  (E) で、 $\epsilon_r = 29.7$ 、 $Q \cdot f$  積 = 108643 GHz、組成ライン②では、 $y=1.01$  (K) のとき、 $\epsilon_r = 30.0$ 、 $Q \cdot f$  積 = 101007 GHz の値である。  $\epsilon_r$  は両組成とも化学量論組成と同等の値で変化を示さない。これらの組成 (A, E 及び K) は、図7に示した領域 I 内にあるが、化学量論組成の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (A) よりもわずかに  $\text{TaO}_{5/2}$  不足領域に存在し、前者 (組成ライン①の E) は主に  $\text{BaO}$ 、後者

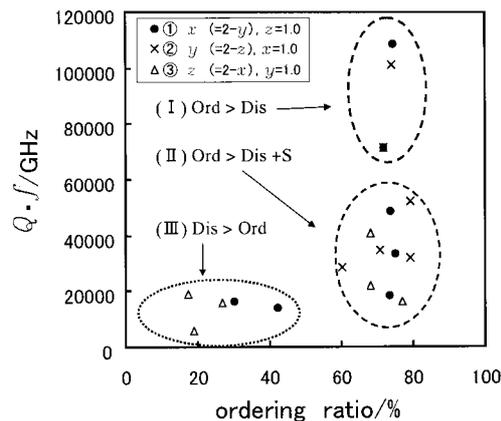


Fig. 11.  $Q \cdot f$  vs ordering ratio on composition deviation around  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  in  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$ .  $S$  shows presence of secondary phase. Ord: Ordered perovskite (trigonal), Dis: Disordered perovskite (cubic)

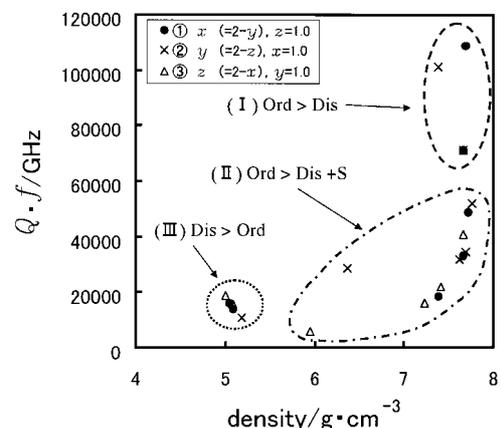


Fig. 12.  $Q \cdot f$  vs density on composition deviation around  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  in  $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  system ( $x+y+z=3.0$ ).  $S$  shows presence of secondary phase. Ord: Ordered perovskite (trigonal), Dis: Disordered perovskite (cubic)

(組成ライン②の K) では  $\text{ZnO}$  がわずかに過剰な領域に位置する。一方、組成ライン③では、 $Q \cdot f$  積の最高値は、組成ライン①②とは異なり、化学量論組成の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (A) で得られているが、この組成ライン③は組成ライン①②の間に位置し、組成式 ( $x\text{BaO}-y1/3\text{ZnO}-z2/3\text{TaO}_{5/2}$  (ただし、 $x+y+z=3$ )) の定義上、組成点の間隔が組成ライン①②よりも広がっている。したがって、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。

以上、高い  $Q$  値 ( $Q \cdot f \cong 100000$ ) は、化学量論比の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (A) よりもわずかに  $\text{TaO}_{5/2}$  が少ない  $\text{Ba}$  及び  $\text{Zn}$  の両組成側の領域で得られているが、このような  $Q$  値の変化の原因を検討するため、図11に  $Q \cdot f$  積とオーダリングとの関係、図12に  $Q \cdot f$  積と焼結体の密度を整理した結果を示す。これらの図において、2次相の析出がみられた試料には、それを付記して区別している。図11より、高い  $Q \cdot f$  積は、高いオーダリング率の試料で得られていることが分かるが、同程度にオーダリングした試料間でも大きな変動の幅 ( $Q \cdot f = 20000 \sim 110000$  GHz) がある。また、図12より、オーダリングと焼結体の密度とは

図9に示す関連性があるため、高い $Q \cdot f$ 積は、高い密度の試料で得られる結果ともなっている。これらは、前報で著者らが示した、焼成時間を変化させたBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>での密度と $Q \cdot f$ 積との関連性と同様である。

規則型が支配的で、高い密度にもかかわらず低い $Q \cdot f$ 積 (< 60000 GHz)を示す全試料には、粉末XRDパターンより、2次相が確認される。すなわち、図7で示した領域IIではオーダーリングしていても高いQ値が得られていない。したがって、規則型が支配的な試料におけるQ値の変動(2~60000 GHz)の要因は、2次相が主な原因であり、Q値の低い2次相の析出とその析出量の寄与が及ぼした影響と考えられた。また、図7より、組成ライン①と②の領域Iでは、化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(A)よりも高いQ値を示す組成が得られたが、これは、何らかの損失要因がBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(A)に多く存在する示唆と考えられる。この損失の要因としては、焼結体の密度やオーダーリング率は同程度であることから、他の要因の寄与が考えられる。前述したように化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>は2次相が析出する組成領域II近傍に位置する。このため、perovskite相だけではなく、XRDの検出限界以下の2次相が存在している可能性も考えられる。規則型領域で共存している2次相が領域IIにおけるQ値変動の一要因であることは前述したが、同様に、化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>でも微量な2次相が存在していて、損失増大の要因となっている可能性が考えられる。あるいは、実際の試料は、合成プロセス等の影響で調合組成からわずかに変動していることも考えられる。この場合、最も高いQ値の組成が2次相が少なく、化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>に近いと考えられるが、いずれにせよ、組成差成分や微量な2次相の存在などに関し、更なる検討を加える必要がある。一方、不規則型が支配的(オーダーリング率が低い)な領域IIIは、perovskite固溶体の単一相が形成されるが $Q \cdot f$ 積はすべて低い値( $Q \cdot f < 20000$  GHz)を示す。これは前報で報告した化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>における不規則型の値と同程度の低いQ値と密度である<sup>17)</sup>。この不規則型の領域IIIでは、焼結体の密度も低いことから、低い密度(気孔の存在)が $Q \cdot f$ 積を低下させた寄与も考えられる。しかしながら、これら両要因の寄与の分離はできておらず、これらの解析にも、今後更なる検討が必要と考えられる。

#### 4. 結 言

Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の化学量論組成近傍で、組成差を変化させた試料を種々合成した。これらの試料の結晶構造を粉末XRDとリートベルト解析を用いて解析した。オーダーリング状態の定量評価及び2次相等を調べ、マイクロ波誘電特性との関連性を検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) 化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>近傍では組成差に伴い、不規則型から規則型までもが形成された。これらより、化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>からの組成差がオーダーリングの一要因となることが明らかとなった。

(2) 規則型(オーダーリング率 約80%)の単一相は、化学量論比のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>極近傍のTa不足なBaとZn過剰側の限定された領域でのみ形成された。高いQ値( $Q \cdot f = 100000 \sim 110000$  GHz)は、この領域において発現された。

(3) 不規則型(オーダーリング率  $\leq 20\%$ )の単一相が、規則型の領域よりもTa不足及びBa過剰側の領域を主として形成された。この領域では、Q値( $Q \cdot f < 20000$  GHz)、焼結体の密度(< 6.0 g/cm<sup>3</sup>)は低下を示した。

(4) 一方、Ta過剰領域では、規則型(オーダーリング率 約80%)と微小な2次相が必ず共存していた。規則型が支配的であってもわずかな2次相の存在がQ値を低下( $Q \cdot f < 60000$  GHz)させた。

以上の知見から、組成差によって形成される密度の低い不規則型及び2次相の存在する規則型では、低いQ値を示すことが明らかとなった。よって、調合組成や合成条件によって組成を均一化させ、これらの損失要因を厳密に制御することにより、更なる高Q材料の可能性が示唆された。

(2004年3月日本セラミックス協会年会にて一部発表)

#### References

- 1) Wakino, K., *Ferroelectrics*, Vol. 91, pp. 69-86 (1986).
- 2) Takagi, H. and Tamura, H., *Electronic Ceramics*, Vol. 5, pp. 12-16 (1992) [in Japanese].
- 3) Kato, J., *Electronic Ceramics*, Vol. 5, pp. 5-11 (1992) [in Japanese].
- 4) Kawashima, S., *Electronic Ceramics*, Vol. 9, pp. 4-10 (1993) [in Japanese].
- 5) Kawashima, S., Nishida, M., Ueda, I. and Ouchi, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 66, pp. 421-423 (1983).
- 6) Desu, S. B. and O'bryan, H. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68, pp. 546-551 (1985).
- 7) Nomura, S., Toyama, K. and Kaneta, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 624-626 (1982).
- 8) Hiuga, T., Matsumoto, K. and Ichimura, H., *Shingaku Technical Report of IEICE.*, CPM86-31, pp. 41-46 (1986) [in Japanese].
- 9) Wakino, K., Minai, K. and Tamura, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, pp. 278-281 (1984).
- 10) O'bryan, H. M., Thomson, J. and Plourde, J. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 57, pp. 450-453 (1974).
- 11) Kolar, D., Gaberscek, S. and Volavsek, B., *J. Solid. State. Chem.*, Vol. 38, pp. 158-164 (1981).
- 12) Osato, H., Mizuno, M., Ikoma, T., Onogi, Y., Nishigaki, S. and Okuda, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 106, pp. 178-182 (1998).
- 13) Wakino, K., Sagala, D. A. and Tamura, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl. 24-2, pp. 1042-1044 (1985).
- 14) Sagala, D. A. and Nambu, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 2573-2575 (1992).
- 15) Shimada, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Suppl., Vol. 112, S1571-S1578 (2004).
- 16) Gallasso, F. S. and Pyle, J., *Ionrg. Chem.*, 2, 3, pp. 482-484 (1963).
- 17) Koga, E. and Moriwake, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 767-775 (2003) [in Japanese].
- 18) Matsumoto, H., Tamura, H. and Wakino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, pp. 2347-2349 (1991).
- 19) Yokotani, Y., Tsuruta, T., Okuyama, K. and Kugimiya, K., *National Technical Report.*, Vol. 40, No. 1, Feb, pp. 11-16 (1994) [in Japanese].
- 20) Kawashima, S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72, pp. 120-126 (1993).
- 21) Izumi, F. and Ikeda, T., *Mater. Sci. Forum.*, Vol. 198, pp. 321-324 (2000).
- 22) Izumi, F., *Nihon-Kessyo-Gakkai-Shi*, Vol. 27, pp. 23-31 (1985) [in Japanese].
- 23) Hakki, B. W. and Coleman, P. D., *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-8, pp. 402-410 (1960).
- 24) Tamura, H., Sagala, D. A. and Wakino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 25, pp. 787-791 (1986).
- 25) Gurevich, V. L. and Tagantsev, A. K., *Advances in Phys.*, Vol. 40, pp. 719-767 (1991).