

氏 名 (本籍)	続 馨 (福島県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 1 6 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 1 月 1 2 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電気及通信工学専攻
学位論文題目	ジルコン・チタン酸鉛系磁器及び単結晶の強誘電性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 和田 正信 教授 吉田 重知 教授 池田 拓郎

論 文 内 容 要 旨

ジルコン・チタン酸鉛系 ($\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$) 磁器の強誘電性は 1952 年白根・武田両氏によって発見された。その後, 1955 年に B. Jaffe 等が $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 系磁器の圧電性が BaTiO_3 磁器に比べて大きいことを見い出してから, 圧電磁器材料としての $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ が多くの研究者の興味を引き, 現在では PZT の商品名 (Clevite 社) で市販されている。

一方, $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 系単結晶の育成とその物性解明に関する研究は, 1960 年 M. L. Shalokhovich 等により開始されたが, 目的にかなった単結晶が得られていないために単結晶の物性はほとんど明らかにされていない。

本論文は, 工学的見地から $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 系単結晶の育成法と単結晶の物性を解明し, 磁器の性質を系統的に明らかにすることを目的として行なわれた研究の結果を記したものである。

$\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ は PbZrO_3 と PbTiO_3 の固溶割合によって諸性質が大きく変化するが, 本

論文では主として正方・三方晶系相境界がある PbZrO_3 と PbTiO_3 のモル比が 1 : 1 の割合を中心としていくらか PbTiO_3 の割合が多い正方晶相の組成をもつ磁器と単結晶について論じられている。

本研究で初めて明らかにされた単結晶の育成方法と単結晶の物性に関する知見, および単結晶の物性と磁器の物性との関連についての検討結果等は, 今後の強誘電体研究に役立つと共に圧電磁器材料の開発と問題点の解決に大いに貢献すると思われる。

以下, 論文の記載順序にしたがって各章ごとに要点を述べる。

第 1 章の「緒言」では, 強誘電体のもつ諸性質および強誘電体物質群の中での $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 強誘電体の位置づけと現在までに得られている重要な結果が示されている。また $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 系圧電磁器材料の問題点として, 諸定数に顕著な熱履歴特性が認められることが指摘される。さらに圧電磁器材料の最近の研究動向が紹介されている。

第 2 章の「 $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ 系磁器の諸性質」では, 磁器試料作成法と未分極磁器の電気的性質が述べられ, さらに磁器の分極過程と諸定数の温度特性, 経時変化特性が論じられている。

未分極磁器について得られた主な結果は, 磁器を所定の形状に加工する際に, 単結晶誘電率の大きな正方晶 a 面が優先的に排列した表面加工層が発生し, このために薄板状試料では厚板試料よりも磁器の誘電率がより大きく観測されることである。また理論密度での誘電率を知るために磁器の密度と誘電率の関係が測定された。これらの諸結果は第 4 章の単結晶と磁器の誘電率の比較のところで利用される。

分極磁器については, 内田氏等の研究結果を参考にして, 磁器の分極 P_3^* と磁器を構成している微結晶の自発分極 P_S との関係を考察し, この P_3^* と P_S の関係を近似的に $P_3^* = (\frac{1}{2}\alpha + 0.331\beta)P_S$, $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$ で表わせることを示した。ここで α, β は磁器において 180° 反転し得る P_S または 90° 回転し得る P_S のどれぐらいの部分が P_3^* を実現するのに寄与しているかを示す記号である。第 3 章で求められる $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 結晶の $P_S = 5.2 [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ を用いて同一組成の磁器の残留分極状態での (α, β) を求めると, $0.96 \leq \alpha \leq 1, 0.52 \leq \beta \leq 0.59$ が得られた。この値は BaTiO_3 磁器に比べて, 特に β の値が 5 倍程度大きいことが特徴的である。この分極状態の変化, 特に P_S の 90° 再回転による分極状態の変化を非破壊的に知るには, 磁器の拘束誘電率 ϵ_{33}^{*S} の変化を追跡するのが便利である。 ϵ_{33}^{*S} は, $\epsilon_{33}^{*S} = \epsilon_{33}^{*T} (1 - k_r^{*2})$ より求めた。ここで ϵ_{33}^{*T} は磁器の自由誘電率, k_r^* は磁器の電気機械結合係数である。

磁器圧電体は残留分極による圧電性を利用する。したがって圧電諸定数の熱履歴特性は, 残留分極状態が加熱, 冷却により変化することが原因であろうと予想される。電気機械結合係数 k_r^* と ϵ_{33}^{*S} の温度変化, 経時変化の同時測定結果から前述の予想が確認された。

第3章の「 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系単結晶の諸性質」では、 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 単結晶の育成法の検討結果と育成結晶について測定された電気的性質について主として述べられている。

結晶育成法の検討結果について述べる。まず高压熔融法とフラックス法の2種類の方法について検討した結果、高压熔融法では、良い結果が得られなかった。フラックス法では多くの塩類をフラックスに選び育成条件を種々変えて検討を試みた。この結果、結晶育成に有望なフラックスとして $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (4:5.6:0.4モル)が見い出された。また、このフラックスを用いることにより $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ の全固溶領域にわたる結晶の育成が可能であることも判明した。良質結晶を得るために、さらに育成実験を続けた結果、フラックスと原料の混合比85:15モルとして1115°C~800°C間を徐冷することにより淡黄色透明な板状結晶が得られた。育成結晶の大きさは最大辺の長さが1~2mmであった。なお結晶の同定は、X線回折法と化学分析法によった。

育成結晶の電気的性質については、誘電率の組成依存性と温度変化、および自発分極 P_s の組成依存性と温度変化が測定された。誘電率の組成依存性を図3-40に示してある。誘電率の温度変化は立方晶系常誘電相で大きな誘電率の異方性を示したが、この原因については不明である。

また $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 結晶の自発分極の値として $P_s = 52 [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ が得られ、D. Berlincourt等の推定値 $P_s = 75 [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ よりかなり小さいことがわかった。 PbZrO_3 結晶では分極と電界の間に反強誘電性の直接的証拠である二重ループが観測された。

第4章の「 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系磁器と単結晶の比較」では主として、磁器と単結晶の誘電率の比較を行っている。単結晶の圧電定数と弾性定数が未決定のため、丸竹氏が BaTiO_3 単結晶と磁器の誘電率の比較に用いたすぐれた方法が適用できないので、磁器を非圧電性の集合体と仮定して単結晶の誘電率から計算される磁器の誘電率と実測値の比較を、誘電率の組成依存性、温度依存性について行なった。

磁器の誘電率の計算は、磁器のモデルとして図4-1の3つの場合を仮定して、すでに求められている単結晶の誘電率(図3-40)を用いて行なった。

室温における実測誘電率と計算誘電率の比較を図4-2に示した。図中の曲線Aは薄板状試料について、同Bは厚板状試料について得られた実測曲線である。この実測曲線A、Bは球状集合体近似により求めた ϵ^{*S} と ϵ^{*T} の間にあり、磁器誘電率に関する丸竹氏の指摘が確認された。

磁器のモデルとして球状集合体モデルが適していることが確認されたので、球状集合体近似により求められる磁器の誘電率 ϵ^{*T} と実測誘電率の比較を室温からキュリー温度以上の約400°Cまで行わって行なった。この結果、圧電効果のない常誘電相では、強誘電相におけるよりも両者のそれは良い一致を示すことが確認された。

第5章の「本研究を通じて得られた成果」では、第2章から第4章までに得られた重要な結果

を総括的にまとめてある。これらの内、主なものを列挙すると、

第2章では磁器誘電率と表面加工層の関係および $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系磁器の残留分極状態の特異性と諸定数の熱履歴特性の原因を解明した。

第3章では、結晶育成が可能なフラックスと育成条件を見い出した。また単結晶の結晶学的知見と電気的性質が判明した。

第4章では、かなりの組成範囲および温度範囲にわたって磁器の実測誘電率と計算誘電率の比較を行なった結果、丸竹氏の指摘が確認された。

ことなどである。

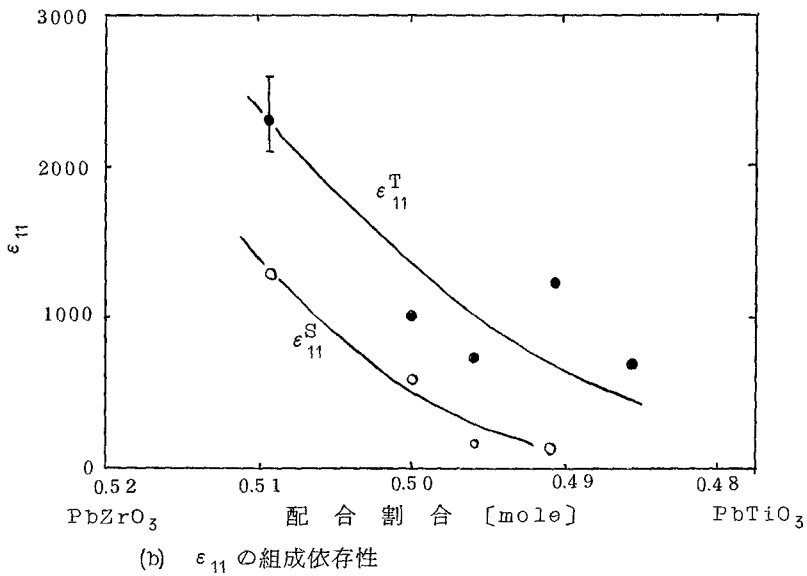
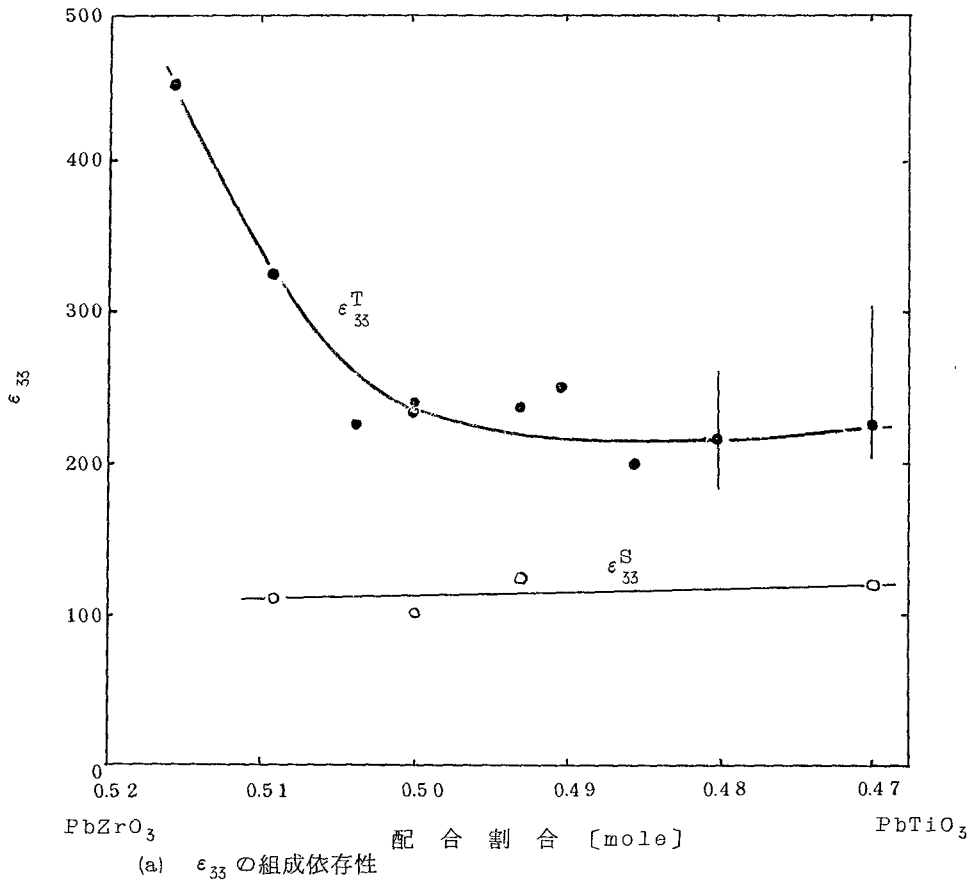


図 3-40 誘電率の組成依存性 (室温測定, ϵ^T は 1kHz, ϵ^S は 50 MHz での測定値, 電極は Au-In 蒸着膜使用)

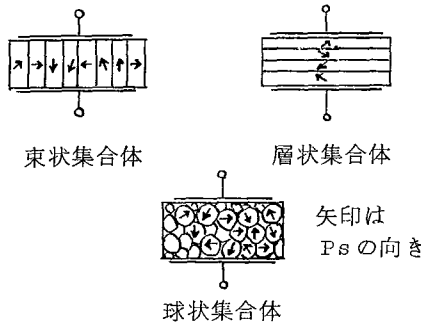


図 4-1 磁器のモデル図

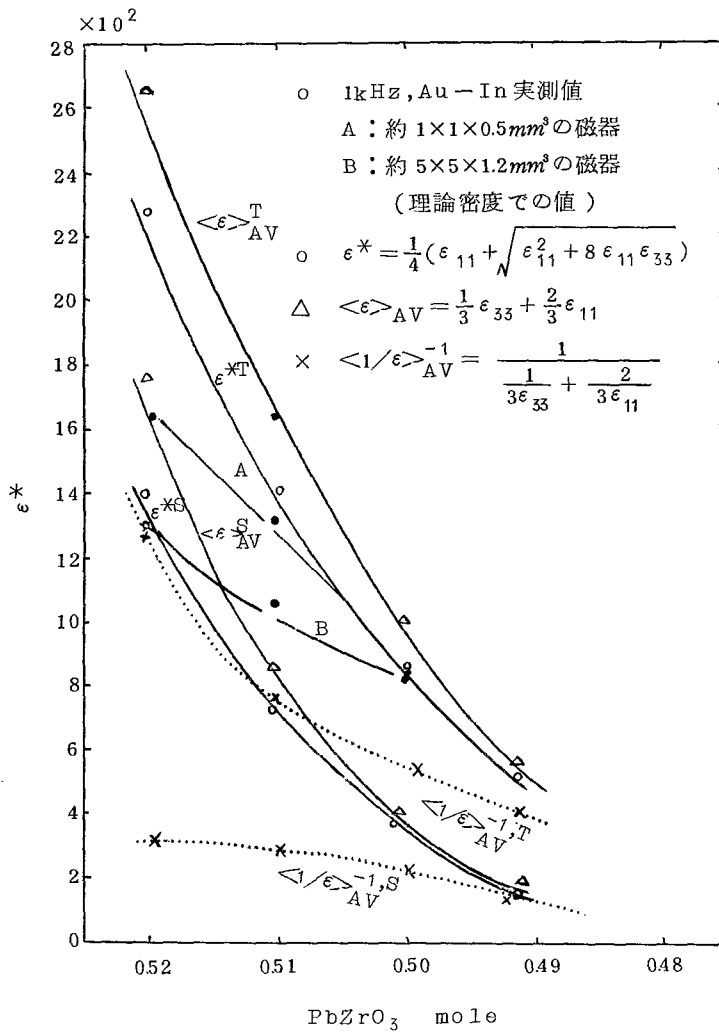


図 4-2 磁器の誘電率の計算値と実測値の比較

審 査 結 果 の 要 旨

$\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系磁器はその強誘電性が1952年に見出され、 BaTiO_3 磁器にくらべて大きいことが明らかにされて以来、圧電材料として注目されるようになり、現在では一部で実用されている。しかし、単結晶の育成が困難であるため、これまで物性が十分解明されているとはいえない。筆者はあえて $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ の単結晶の育成にとりくみ、その物性を基礎にして磁器としての物性の解明を企図して研究を進めてきた。本論文は、これらの研究の成果をとりまとめたもので、全文5章および付録とからなる。

第1章は緒言である。 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系強誘電体について、これまでに得られている結果をまとめ、この種の強誘電体のなかの位置づけを行ない、この研究の企図された背景を明らかにしている。

第2章では、 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系磁器の諸性質を論じている。まず磁器試料の作成方法について述べ、ついで得られた未分極磁器の電気的性質、さらに分極過程、諸定数の温度依存性と経時変化について述べている。

未分極磁器では表面加工層が発生し、このため薄板の方が厚板より誘電率が大きくなることと、磁器の密度と誘電率の関係とが明らかにされている。

一方、分極磁器については、磁器の分極とその微結晶の分極の間関係を論じ、残留分極状態で 90° 回転できる自発分極の52~59%が残っていること、この値は BaTiO_3 磁器にくらべて5倍も大きいことを明らかにしている。

第3章では、単結晶の育成方法と諸性質を論じている。まず、単結晶の育成はフラックス法を用い、フラックスは $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ をモル比で4:5.6:0.4とするのがよく、原料とフラックスをモル比で15:85とし、1115℃から800℃まで徐冷すると、辺長2.5mm程度の淡黄色透明な板状結晶が得られることを明らかにしている。

さらに、育成した単結晶について誘電率と自発分極の組成ならびに温度に対する依存性を測定している。誘電率の温度依存性は正方晶系強誘電相で大きな異方性を示していること、自発分極は従来の推定値よりやや小さく、 $52\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となることを明らかにしている。従来測定できるような単結晶が得られていなかったことを考えると、これらの結果は重要な知見である。

第4章では、磁器と単結晶について得られたデータを比較して考察を試みている。磁器に対しては球状集合体モデルが適当で、これで算出された誘電率と実測値を比較して、圧電効果のない常誘電相の方が強誘電相よりもよい一致を示すことなどが明らかにされている。

第5章はまとめであり、付録には計算式の誘導・証明などがまとめられている。

以上要するに本論文は、従来単結晶の作成が難しく、物性の解釈に不明の点が多かった $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系強誘電体について、ある程度の大きさの単結晶の作成を可能とし、それにもとづいて誘電率を測定し、その結果と磁器としての結果を比較検討し、いくつかの新しい興味ある知見を加えたものであって、電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。