

氏 名 (本 籍)	坂 田 好 一 郎 (埼 玉 県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 4 1 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 3 年 2 月 7 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
最 終 学 歴	昭 和 3 2 年 3 月 東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 修 士 課 程 電 気 及 通 信 工 学 専 攻 修 了
学 位 論 文 題 目	複 酸 化 物 強 誘 電 体 を 主 体 と し た 圧 電 性 磁 器 材 料 に 関 す る 研 究
論 文 審 査 委 員	(主 査) 教 授 大 原 儀 作 教 授 菊 池 喜 充 教 授 柴 山 乾 夫 教 授 清 水 洋 教 授 村 上 恵 一

論 文 内 容 要 旨

複酸化物強誘電体として $BaTiO_3$ が最初に発見されて以来、多くの ABO_3 形化合物(ペロブスカイト形)がしらべられ多数の強または反強誘電体が見出されてきた。これらの強誘電体の中で圧電性磁器材料として広く実用に供されている化合物は $BaTiO_3$ 系磁器であり、最近では、 $Pb[Zr,Ti]O_3$ 系磁器がこれにとって変わりつつある。しかしこれらの圧電性磁器もいくつかの欠点を有し、たとえば、 $BaTiO_3$ 系磁器は、i) 圧電性が低い、ii) 圧電特性の温度変化が大きい、iii) 経時変化が大きい、などの点に問題がある。一方、 $Pb[Zr,Ti]O_3$ 系磁器は、圧電性、温度特性、経時変化の面では $BaTiO_3$ 系磁器にまさるが、焼成時における PbO の蒸

発が問題となり特性の再現性と均一性を保証しにくい点が未解決の問題として残されている。

筆者はこれらの問題を解決するために

i) 現用させている BaTiO_3 系や $\text{Pb}[\text{Zr.Ti}]_2\text{O}_7$ 系磁器よりすぐれた新しい圧電性磁器材料を見出す事を目的として、ペロブスカイト形 $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3$ 化合物に着目しこれらの化合物の圧電材料としての可能性を系統的に検討すること。

ii) 圧電材料としての観点から $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3$ 化合物および ABO_3 形強誘電体を端成分とする系を系統的に調べることにより、端成分の組合せと圧電性との関連についての知見を得ること。

iii) i), ii) で得られた結果を基礎として、 $\text{Pb}[\text{Zr.Ti}]_2\text{O}_7$ 系圧電性磁器に及ぼす $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3$ 化合物による minor chemical modification の効果を調べ、いかなる種類の置換物が圧電磁器としての特性改善ならびに焼結性の向上に有効であるかを検討すること。

などの方向に研究を進めた。

i) および ii) で述べたペロブスカイト形 $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3$ 化合物ならびに $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3 - \text{ABO}_3$ 系固溶体は圧電性磁器材料としての観点からは未開拓の分野であり、後述するように、新しい圧電材料が見出される可能性が大きいと考えられる。本研究の主要な目的はこの点に着目し、 $\text{Pb}[\text{Zr.Ti}]_2\text{O}_7$ 系圧電性磁器に代るよりすぐれた新しい圧電性磁器を見出す事にあるが、それ以前の課題として、 BaTiO_3 系、 $\text{Pb}[\text{Zr.Ti}]_2\text{O}_7$ 系磁器の組成変化による特性改善も重要な研究課題であったわけである。

表1は以上の観点から本論文で明らかにされた化合物ならびに固溶体系を一覧表として示したものである。以下にこれらの化合物ならびに固溶体系について得られた主要な成果を順を追って述べる。(以上第一章)

第二章では本論文を通じて共通する試料の作成法ならびに測定法について述べた。

第三章においては、ペロブスカイト形 $[\text{AI}_{0.5}^{1+}\text{AII}_{0.5}^{3+}]\text{TiO}_3$ 化合物の中で、 $[\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ および $[\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ の両化合物が磁器の残留分極状態で圧電性を示すことをあきらかにした。

径方向電気機械結合係数 (K_p) の値は、 $[\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ で 14% 程度を示し、これらの値は BaTiO_3 系圧電性磁器にくらべると小さいが、前者は (i) 比誘電率 (ϵ_s) が小さい (分極後の $\epsilon_s = 285$)、(ii) 抗電力 (E_c) が大きい (25 kv/cm)、(iii) 室温付近に変態点がない、などの特長をもち、新しい圧電性磁器材料として発展の可能性が大きい。

なお、これらの化合物は、Smolenskii らにより強誘電体として報告されたが、強誘電性に関する十分な検討は行なわれていなかった。

表1 本研究でとり上げた化合物ならびに固溶体系

ペロブスカイト形 強誘電体 複合組成酸化物	—————	BaTiO ₃	PbTiO ₃	Pb[Zr.Ti]O ₃
[Li _{0.5} Bi _{0.5}]TiO ₃	○	○	○	○
[Na _{0.5} Bi _{0.5}]TiO ₃	○	○	○	○
[K _{0.5} Bi _{0.5}]TiO ₃	○	○	○	○
[Li _{0.5} La _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[Na _{0.5} La _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[K _{0.5} La _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[Li _{0.5} Ce _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[Na _{0.5} Ce _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[K _{0.5} Ce _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[Li _{0.5} Nd _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[Na _{0.5} Nd _{0.5}]TiO ₃	○		○	○
[K _{0.5} Nd _{0.5}]TiO ₃	○		○	○

注：○印は本研究でとり上げた化合物あるいは固溶体系を表わす。例えば [Li_{0.5}Bi_{0.5}]

TiO₃-BaTiO₃ 系では、それぞれの端成分の交叉欄に○印がつけてある。

著者はこれらの化合物につき、圧電性、D-E履歴曲線、パイロ電流、ε_sの温度特性の周波数依存性、ε_sのバイアス特性などの面から検討を加え、強誘電性を確認するに足る実験データを得た。

その他いくつかの新しい希土類を含むペロブスカイト形複合酸化物(表1)を固相反応により合成し、圧電性磁器の構成成分としての諸性質を明らかにした。

第4章においては、 $[A_{0.5}^{1+}Bi_{0.5}^{3+}]TiO_3$ (A=Li, Na, K)をBaTiO₃磁器へ固溶させた場合の変性効果を圧電性磁器としての立場から検討した。これらの化合物による変性が従来のCaTiO₃やPbTiO₃固溶の場合にくらべて優れている点は、つぎの通りである。

- i) キュリー点ならびに第2変態点は、いずれの系も CaTiO_3 や PbTiO_3 固溶の場合にくらべ同一固溶量に対し、正方晶領域がより広がる方向に移行するので使用温度範囲を広くとれる。
- ii) いずれの系においても周波数定数 ($f_p \times r$) の温度系数 (T.K.) は固溶量の増加とともに負から正に変化するので、T.K.の小さい組成を見出すことが可能である。実際に、 $A = \text{Li}$ の場合 $x = 0.04$ で $\text{T.K.} = -4 \times 10^5 / ^\circ\text{C}$ 程度となり、この値は BaTiO_3 系磁器としてはかなり良い方である。
- iii) QM の値はアルカリ金属イオンの種類ならびに固溶量により、かなり大巾に変化し (80 ~ 2000)、用途に応じた材料が得やすい。
- iv) 一般にこれらの化合物の固溶により、焼成が容易となる。ことに $A = \text{Li}$ の場合には 1100°C ~ 1200°C の温度範囲で緻密な磁器として焼結する。などである。

一方 K_p はこのような変性により改善されず、かなり低下する傾向を示す。これは、 PbTiO_3 や CaTiO_3 による変性においても同様で、第2変態点の移行をともなう場合にはこの点での圧電性の高まりを利用できないことになり、 K_p の低下は本質的に避けられない。

第5章においては、 PbTiO_3 を共通の端成分とし、一方の端成分として $[\text{AI}_{0.5}^{1+} \text{AII}_{0.5}^{3+}] \text{TiO}_3$ ($\text{AI}^{1+} = \text{Li, Na, K}$, $\text{AII}^{3+} = \text{Bi, La, Ce, Nd}$) をもつ固溶体系について系統的にしらべ、固溶体的性質と誘電的、圧電的性質との関連を明らかにした。さらにこの過程で $[\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}]_x \text{Pb}_{1-x} \text{TiO}_3$ 系が morphotropic phase boundary (M.P.B) を有すること、この M.P.B. においては $\text{Pb} [\text{Zr. Ti}] \text{O}_3$ 系と同様、誘電性、圧電性の高まりが得られることなどを見出した。

M.P.B. における K_p の値は30%前後であるが、 E_c が大きい点で ($E_c = 20 \text{ kv/cm}$)、安定な圧電性磁器材料として期待できる。また比較的低温度 (1130°C) で焼結するので、 $\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ などの蒸発もほとんど問題とならず、 $\text{Pb} [\text{Zr. Ti}] \text{O}_3$ 系にくらべ製法面での有利性が指摘される。

第6章においては、 $\text{Pb} [\text{Zr. Ti}] \text{O}_3$ 系に対する $[\text{AI}_{0.5}^{1+} \text{AII}_{0.5}^{3+}] \text{TiO}_3$ ($\text{AI}^{1+} = \text{Li, Na, K}$, $\text{AII}^{3+} = \text{Bi, La, Ce, Nd}$) 固溶の効果をもつ M.P.B. 近傍の組成について詳細にしらべ、このような組成変化が焼結性や M.P.B. 並びに誘電的、圧電的性質などにおよぼす影響をあきらかにした。ここで得られた重要な成果を以下に列記すると、

- i) 焼結性に関しては、たいていの場合 $\text{AI}^{1+} = \text{Li}$ で良い結果が得られ、たとえば $[\text{LiBi}]$ 系では 1040°C で $7.3 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ 以上の密度を可能とし、このときの K_p として 50% 以上の

の値が比較的容易に得られる。

ii) この程度まで焼結温度が低下するとPbOの蒸発は実用上ほとんど問題とならなくなり、工業的生産における有利性が強調される。

iii) その他、 $[\text{Li}_{0.5}\text{Ce}]$ 系では比較的 Q_M の大きなもの(500~1000)が得られるなど、 Al^{1+} イオンおよび Al^{3+} イオンの組合せを変化することにより誘電的圧電的性質にかなりの多様性をもたせることができる。このことは用途に適した材料が得られることを意味し重要な特長である。

などである。

以上、本研究で得られた主要な圧電性磁器の特性と応用面についてまとめた結果を表2に示す。

$[\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ は、これまでに得られている圧電性磁器の中では最も低い ϵ_s をもち、周波数の高い領域で動作させる圧電変換素子への利用が考えられる。

$[\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]_{0.97}\text{Pb}_{0.13}\text{TiO}_3$ 系は、 K_p の値は BaTiO_3 と同程度であるが、抗電力が大きいので、特に高い電界にさらされるような用途、例えば強力超音波発生用素子などに適しているものと思われる。

なお、上述の材料は、素材自体の特性を示したものであり、圧電性磁器の特長である添加物あるいは置換物による適当な変性により、さらに特性の向上を計ることも可能と考えられる。

$\text{Pb}[\text{Zr},\text{Ti}]\text{O}_3$ を主体とした圧電性磁器の中には、 $[\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ 、 $[\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}]\text{TiO}_3$ 、 $[\text{Li}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}]\text{TiO}_3$ でそれぞれ変性した系が、いずれも K_p が大きくて、低い Q_M の値を示し、非共振の状態で作動させる電気音響変換素子として、その特長が発揮される。

$[\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}]\text{TiO}_3$ で変性した系は、上述の三者にくらべて K_p の値は低下するが、 Q_M が高いのでセラミックフィルター用素子としてその長所を生かすことができる。

これらの研究内容を通じて、工学的に最も重要な成果は、 $[\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ を $\text{Pb}[\text{Zr},\text{Ti}]\text{O}_3$ へ適当量固溶させることにより、母体の誘電的、圧電的性質をそこなうことなく、またホットプレスのような特殊の装置を用いることなしに焼結温度の大巾な低下に成功したことである。これにより、従来の焼成時におけるPbO雰囲気コントロールにともなう諸問題については解決の見通しが得られた。

また以上の研究過程を通じて圧電性磁器材料探策に際し、固溶体系端成分の組合せについての有益な知見を得ることができた。

表2 本研究で得られた主要な圧電性磁器の特性と用途

組 成	焼 成 温 度 [C]	ϵ_s	$\tan \delta$	Kp	$f_r \times r$	Q_M	E_c [kV/cm]	T_c [C]	主 な 応 用 面
$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$	1100	285	0.025	19	1495	200	25.0	330	高周波用圧電素子
$(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.87}Pb_{0.13}TiO_3$	1130	510	0.03	30	1460	200	20.0	310	超音波用圧電素子
$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$	1300	920	0.017	55	1030	180	12.0	380	
$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.15}Pb_{0.85}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$	1040	1420	0.029	56	1050	70	7.0	320	低周波用圧電素子
$(Li_{0.5}La_{0.5})_{0.05}Pb_{0.95}Zr_{0.56}Ti_{0.44}O_3$	1230	730	0.034	58	1080	80	5.5	320	低周波用圧電素子
$(Li_{0.5}Ce_{0.5})Pb_{0.95}Zr_{0.58}Ti_{0.47}O_3$	1250	1120	0.004	48	1110	620	13.0	345	セラミックアインター用素子 超音波用圧電素子
$(Li_{0.5}Nd_{0.5})_{0.1}Pb_{0.9}Zr_{0.57}Ti_{0.43}O_3$	1200	1560	0.036	54	1000	70	9.0	295	低周波用圧電素子

注：最高温度での保持時間はすべて2時間一定とした。

審査結果の要旨

複酸化物強誘電体としては、チタン酸バリウム磁器、PZT 磁器があるが、これらについての基礎および応用に関する研究は、ほぼ一段落した現状にある。しかし、これらに各種のペロブスカイト形 $[AI_{0.5}^{+} \cdot AII_{0.5}^{3+}] TiO_3$ 化合物を複合させて新しい圧電性磁器材料を作る研究は全く未開発の分野に属している。

著者は、この分野に着目して系統的な開発研究を行ない特性の優れた幾つかの有用な新しい圧電性磁器材料を得た。

本論文は7章よりなる。

第1章では、圧電性磁器材料に関する従来の研究と現況について概観したのち著者の研究立場と目的について述べている。

第2章では、研究試料の作成法と測定法に関する基本的事項について述べている。

第3章では、はじめにペロブスカイト形複合組成酸化物の形成に対する考え方を述べ、つぎにこのような化合物に着目した理由を説明し、おわりにペロブスカイト形 $[AI_{0.5}^{+} \cdot AII_{0.5}^{3+}] TiO_3$ (AI^{+} : アルカリ金属イオン, AII^{3+} : Bi^{3+} および希土類イオン) を酸化したのち、その諸性質を明らかにし、圧電性磁器材料への応用の可能性を検討している。

第4章では、 $[AI_{0.5}^{+} \cdot AII_{0.5}^{3+}] TiO_3$ 化合物の中から $A^{+} = Li^{+}, Na^{+}$ および K^{+} を、また $AII^{3+} = Bi^{3+}$ を選び、これらの化合物を $BaTiO_3$ 磁器へ固溶させた場合の変性効果を圧電性磁器材料の立場から明らかにすると共に従来からの $PbTiO_3, CaTiO_3$ 添加の場合の変性効果との比較検討を行なっている。

第5章では、高キュリー一点をもつ強誘電体 $PbTiO_3$ と $[AI_{0.5}^{+} \cdot AII_{0.5}^{3+}] TiO_3$ を両端成分とする固溶体系について磁器的、固溶体の性質や誘電的、圧電的性質に関する系統的な究明を行ない、それらの結果からどのような端成分を組合せた固溶体系が圧電性磁器材料として有利であるかについて考察を行なっている。

第6章では、M. P. B. (morphotropic phase boundary) 近傍の組成を有する $Pb [Zr \cdot Ti] O_3$ 系磁器へ $[AI_{0.5}^{+} \cdot AII_{0.5}^{3+}] TiO_3$ ($AI^{+} = Li, Na, K, AII^{3+} = Bi, La, Ce, Nd$) を固溶させた場合の変性効果を誘電的、圧電的性質のみでなく、焼結性に関する面からも検討を加え、従来とかく問題となっていた PbO の蒸発に伴う悪影響を實際上無視できる程度に抑え得ることについて妥当な見通しを述べている。

第7章は結論である。

著者は、ペロブスカイト形複合組成酸化物とこれらの化合物を含む固溶系について系統的な研究を行ない、従来圧電性磁器材料としての観点からは、未開拓の領域であったこの固溶系から新しい圧電性磁器材料として実用し得るものを見出している。

すなわち、 $\text{Pb}[\text{Zr}\cdot\text{Ti}]\text{O}_3$ を主体とした圧電性磁器の中で $[\text{Li}_{0.5}\cdot\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ および $[\text{Li}_{0.5}\cdot\text{Nd}_{0.5}]\text{TiO}_3$ で変性した磁器がいずれも電気機械結合係数が大きく、電気音響変換素子として、また、 $[\text{Li}_{0.5}\cdot\text{Ce}_{0.5}]\text{TiO}_3$ で変性した磁器が機械的Qが高いので、セラミックフィルター用素子として、それぞれ実用が可能であることを結論し、応用面の位置づけを行なっている。

そのほか本研究での重要な成果は、 $[\text{Li}_{0.5}\cdot\text{Bi}_{0.5}]\text{TiO}_3$ を $\text{Pb}[\text{Zr}\cdot\text{Ti}]\text{O}_3$ へ適当量固溶させることにより、母体の圧電的性質を害することなく、またホットプレスのごとき特殊装置を併用することなしに焼結温度の大巾な低下に成功したことである。

これにより、従来の焼成時における PbO 雰囲気調整に関する問題の実用的解決策が得られたことである。

以上、要するに著者は複酸化物強誘電体を主体として種々の有用な新しい圧電性磁器材料の合成、開発に成功したものであつて電気通信材料学への寄与は顕著であると思される。

依って、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。