

氏 名 増 田 陽 一 郎

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和 54 年 5 月 2 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭和 34 年 3 月

武蔵工業大学工学部電気通信工学科卒業

学 位 論 文 題 目 画像表示用透明 PLLZT セラミックスの研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 高橋 正

東北大学教授 池田 拓郎

論 文 内 容 要 旨

本論文は筆者が行って来た新しい画像表示用透明セラミック材料としての酸化物強誘電体 $(\text{Pb}_{1-x}(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_x)(\text{Zr}_y\cdot\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLLZT) についてその製法から特性評価に亘る一連の研究成果をまとめたもので、本文 9 章、謝辞、文献および著者論文目録からなっている。

第 1 章 序 論

オプトエレクトロニクスの分野では電気と光の相互作用を示す新しい光学結晶材料の探索およびその結晶育成が活発に進められて来ている。従来、電気光学材料は単結晶の独壇場であるという概念が強く、この分野でのセラミックス材料の利用は夢にすぎなかったと思われる。

しかし、1968年 G. H. Haertling が $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ の Pb^{2+} 位置の一部を La^{3+} や Bi^{3+} イオンで置換した PLZT, PBZT 透明セラミックスを相次いで発表し、これが画像表示機能素子への応用が期待され注目を集めるようになって来た。オプトエレクトロニクス用セラミックスの発展は透明セラミックスの焼結技術の進歩に負うところが大きく、特に高純度酸化物の高密度化あるいは結晶粒径制御技術がその基盤を支えているといっても過言ではない。

透明セラミックスをディスプレイに応用する研究はセラミックスの開発の初期の段階から行われて来た。このデバイスは、(1) 強誘電体の D-E ヒステリシス現象を利用するために、半永久

的記憶作用がある。(2) スライドのように大面積表示が可能である。(3) 局所的な書き込み消去が可能である。(4) 書き込み速度を速くすることが出来るなどの長所をもっている。そして現在までに複屈折現象を利用した Ferpic, 電歪現象を利用した Fericon および matrix display などが発表され, 実時間で書き込みや消去の実験にも成功している。

G. H. Haertling の開発した PLZT セラミックスは透明セラミックスの代表とみなされているが Pb (Zr · Ti) O₃ の Pb²⁺ イオンの一部を La³⁺ イオンで置換するために, Pb サイトまたは (Zr · Ti) サイトに空孔を生じる。これが PbO の蒸発と相伴って PLZT の合成における不安定さの要因をなすと考えられる。筆者はそのことに着目して PLZT に代る透明セラミックスとして Pb (La_{0.5} Li_{0.5}) で完全に置換する [Pb_{1-x} (La_{0.5} Li_{0.5})_x] (Zr_y · Ti_{1-y}) O₃ 系の開発に成功した。本論文では PLLZT 材料を画像表示用機能素子として応用する場合に必要な基礎的諸問題を解明することを目的として下記の諸項目について実験的検討を行った。

(1) 透明セラミックスのホットプレス合成法の確立, (2) X 線的, 誘電的, 強誘電的および圧電的特性の検討, (3) 光学および電気光学的特性の検討, (4) 強誘電分域構造および粒界の電子顕微鏡による観察等である。

第 2 章 (La_{0.5} Li_{0.5}) 置換を用いた PLLZT 材料

本章では PLZT の相図および組成の検討を行ない, 構造的不安定さが, 空孔を生ぜしむる組成にあることを考えて PLLZT 組成を導入した経緯について述べた。

その組成は [Pb_{1-x} (La_{0.5} Li_{0.5})_x] (Zr_y · Ti_{1-y}) O₃ で与えられ, Pb (Zr · Ti) O₃ の Pb²⁺ を (La_{0.5} Li_{0.5}) なる複合 2 価イオンで置換してゆくものであるから本質的に空孔を生じない。

これは PbO - (La_{0.5} Li_{0.5}) O - ZrO₂ - TiO₂ 四元系の一断面であるが, また PbTiO₃ - PbZrO₃ - (La_{0.5} Li_{0.5}) TiO₃ - (La_{0.5} Li_{0.5}) ZrO₃ の擬四元系と考えられる。

図-1 は 0 ≤ x ≤ 0.6 における PLLZT の相図を示す。この系の強誘電的相関係は PLZT のそれに極めてよく似ている。従って PLZT の特徴を損うことなく, 構造的不安定性を解消できる材料ということが出来ると思われる。

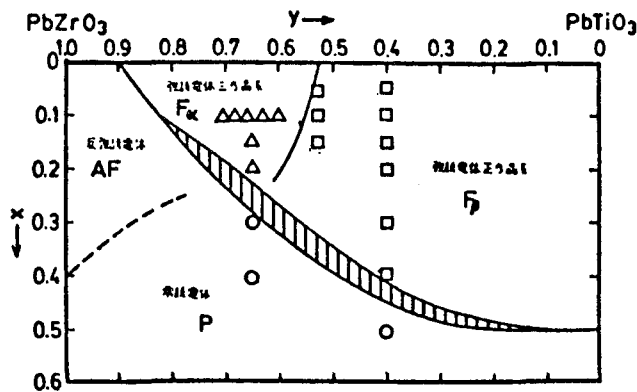


図-1 PLLZT 系の室温における相図

第 3 章 ホットプレス装置および透明 PLLZT セラミックスの合成技術

本章では本研究に使用したホットプレス装置, 透明セラミックス合成技術および窯業的諸定数

の測定法について述べた。図-2は雅慶電機製作所GH C-S型ホットプレス装置の断面図を示したものである。炉体は内径100mm、外径110mm、高さ700mmでSiC発熱体を12本設置し、上下に約60mmの均熱部を有するような構成になっている。高圧油圧成型機は最高圧力150MN/m²の圧力で保持出来るようになっており、電気炉の容量は15kWで単相100Vである。温度制御はPID制御により1300°Cで±0.5°Cに保持出来る。

ホットプレス用アルミナダイスは外径90mm、内径40mm高さ50mmのものを使用した。透明PLLZTセラミックスの調整法は酸化物法により行ない固相反応を完全に行なわせるために2度仮焼する方式を行った。ホットプレス手頃は岡崎により提案されているOP、GPおよびCP法の3種類の組合せで行った。窯業的特性は体積収縮率(K_v)、厚み方向収縮率(K_t)および直径方向収縮率(K_d)を求め、特に体積収縮率を透明化の目安とした。

理学電機製のガイガーフレックス(CuKα=1.5405Å)を用いて粉末法により格子定数を求めた。ペロブスカイト化合物の格子定数は主として2θ=45°近傍、N=h²+k²+ℓ²=8の回折線より求めた。ホットプレスした試料の微結晶の配向度をF. K. Lotgeringの方式より求めた。

第4章 透明PLLZTセラミックスの窯業特性と透明化機構

本章では透明PLLZTセラミックスの窯業的諸特性を求めセラミックスの透明化機構についても検討を行った。PLLZT 10/65/35+2wt.% PbOの試料についてP_H=20.6MN/m²、T_m=1200°C一定とし、保持時間t_pをパラメータとしてホットプレスした結果t_p=20hで比密度が約99.9%となり、緻密なセラミックスが得られた。

(図-3)。この時の体積収縮率は約30%でありSnow, 岡崎, 統等が雰囲気焼成法で行った結果とはほぼ同じ結果であり、体積収縮率が35%以上になるとセラミックスの透光性が増大する傾向を示した。PLLZT試料の表面の顕微鏡観察によればt_pが20hになると空孔の数が減少しセラミックスが緻密化されて透光性が増大するが30,

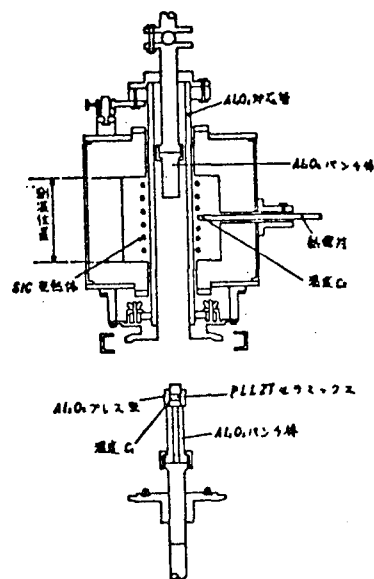


図-2 ホットプレス装置の模式図

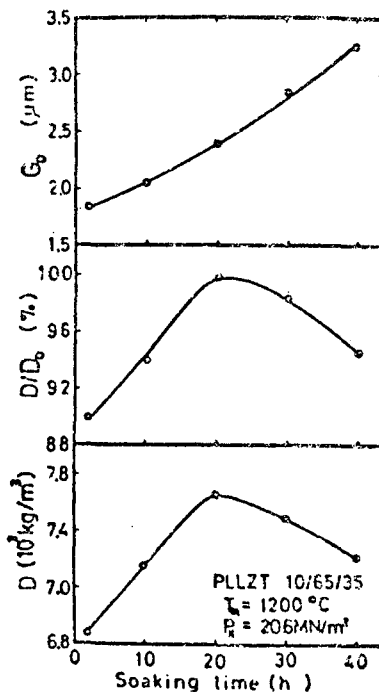


図-3 PLLZT10/65/35 セラミックスの窯業的特性

40 h と保持時間が長くなると空孔の数が増大する。これは蒸気圧の高い PbO がセラミックスの母体から蒸発し空孔を生じるものと考えられる。保持時間と重量変化の関係は t_p が 10 h までは直線的に減少し 20 h 以上になると一定値となる傾向を示す。重量変化に寄与するものが PbO であると仮定すれば数 wt. % PbO を過剰に添加することが透明セラミックスを合成する上からも必要である。

平均粒径と保持時間との間には $G_0^3 - G_1^3 = k't$ という実験式が導かれた。本研究では粒成長定数 $k' = 2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}$ が求められた。Richard が PLZT 10/65/35 セラミックスで求めた $k' = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}$ でありよい一致が見られた。セラミックス粒界に La^{3+} イオンの濃度勾配が存在することを意味し結果的に La^{3+} イオンが粒界の移動度を抑制し、粒成長定数が小さいことがセラミックスの透明化に寄与しているものと考えられる。Ti イオンの多い正方晶相 PLLZT X/40/60 の組成では Ti の価電子と光エネルギーの間に光-物理化学現象が生じ(ホトクロミズム現象) 透明度が劣化して暗緑色に変化する。そのために三方晶の組成に比較して透明度の向上は期待出来ない。F. K. Lotgering の方法によって求めた微結晶の配向度はセラミックスの中心から約 4 mm において左右対称に約 65~85% の配向度が得られた。また試料の各位置のキュリー点 (T_C)、残留分極値 (P_r)、抗電界 (E_C) も外周に行くにつれてわずかながら変化を与える。これは PbO の蒸発にともなって組成が不均一になったものと考えられる。

第 5 章 透明 PLLZT セラミックスの諸特性

本章では $[\text{Pb}_{1-x}(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_x](\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 系(正方晶 PLLZT X/40/60, 三方晶 PLLZT X/65/35 および M. P. B 近傍 PLLZT X/53/47) の組成について誘電的, 強誘電的, X 線的小および圧電的測定を行ない相転移の関係を明らかにする手がかりとした。第 5-1 節では透明

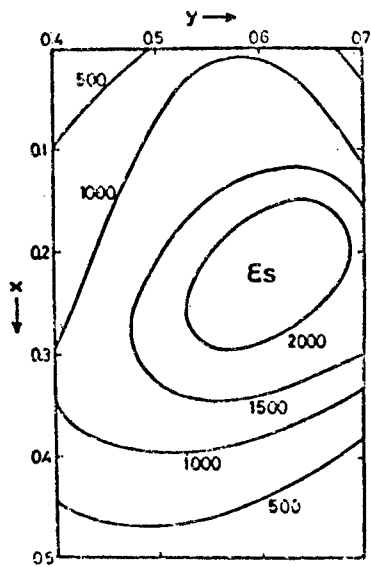


図-4 PLLZTセラミックスの室温における比誘電率の等高線

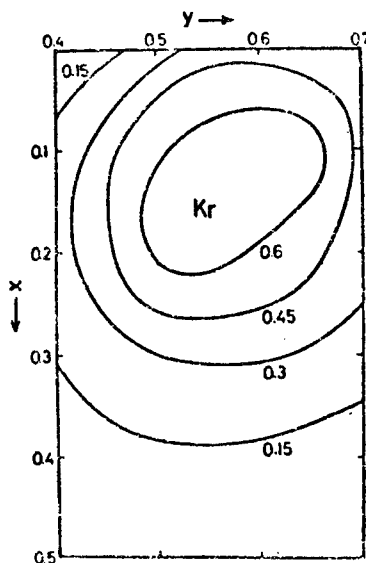


図-5 PLLZTセラミックスの室温における電気機械結合係数の等高線

PLLZTセラミックスの比誘電率の温度および組成依存性を述べた。第5-2節ではPLLZTセラミックスの強誘電的ヒステリシスループをソーヤータワー回路により測定し残留分極(P_r)、抗電界(E_C)を求めた。第5-3節では理学電機製ディフラクトメータ($\text{CuK}\alpha$)を用いて粉末X線法により格子定数、単位格子体積およびX線密度を求めた。特に $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ イオンの $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ への置換効果と強誘電性への寄与について検討を行った。図-4および図-5はPLLZT系セラミックスの室温における比誘電率 ϵ_s および電気機械結合係数 k_T の組成による等高線を示したものである。 ϵ_s および k_p ともにM. P. B近傍で $X=10\sim 20$ 置換した組成の近傍で極大値を示すことがわかった。

第6章 透明PLLZTセラミックスの光学および電気光学的性質

透明セラミックスを電気光学機能素子として応用する場合、セラミックスの光学的性質が重要な問題となる。本章ではPLLZTセラミックスの透過率から吸収係数 α 、屈折率 n を、また、複屈折の電界依存性を求め電気光学材料面からの検討を行った。

PLLZT 10/65/35 + 2 wt. % PbOの組成を5種類の厚さに光学研磨し透過率を測定した。透過率と試料の厚さの関係はほぼBeer-Lambertの法則が満足されていることがわかった。

PLLZT 10/65/35 + 2 wt. % PbOの吸収係数 α の波長依存性から $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ イオンの置換量の多いPLLZT 20/65/35の試料の方が吸収係数 α が小さい傾向を示した。これは $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ イオンの増加に伴ってPLLZT X/65/35の結晶の異方性が減少し、立方晶に近づくためでありセラミックスの透光性の向上は結晶構造に寄因することが証明された。

過剰に添加したPbOは液相焼結のような効果を示し化学量論比からの組成の変化が強誘電性にも微妙に影響を与え、その結果、光学的特性にも影響を与えることがわかった。

酸素八面体を示す強誘電体の屈折率の波長分散は、酸堯の2P軌道と遷移金属Bイオンの2つのd軌道間の電子遷移にもとづく2振動子モデルにより近似され、複屈折や電気光学効果は分極によるエネルギーレベルのシフトに起因する理論がM. DiDomenicoやWempleによって提案されている。また、セラミックスの屈折率 n はSellmeierの波長分散式で与えられる。

図-6はPLLZT 10/65/35 + 2 wt. % PbOの波長分散を示したものであり、理論値と実験値がよい一致を示すこと

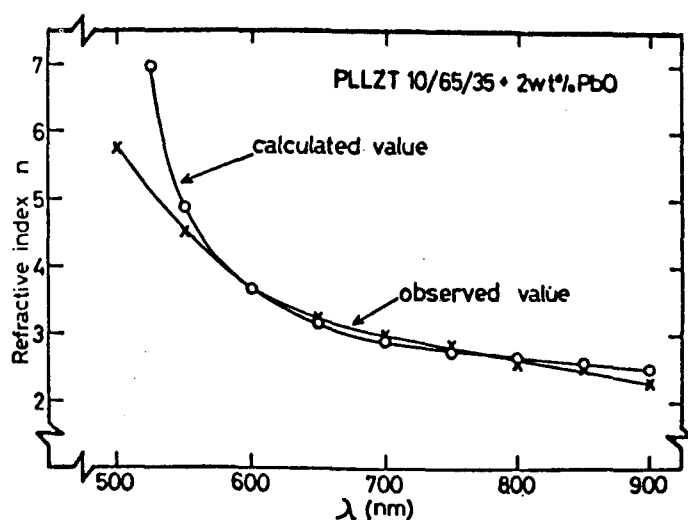


図-6 PLLZT 10/65/35セラミックスの屈折率の波長依存性

がわかった。

M. P. B近傍のPLLZT 5/53/47, 10/53/47 および 15/53/47の光散乱はセラミックスの平均粒径に依存し, 平均粒径が $6.7 \mu\text{m}$ と大きくなるほど顕著になることがわかった。また光散乱効果は残留分極 P_r の反転モデルによって定性的に説明出来た。

透明PLLZTセラミックスの複屈折の電界依存性を測定し, 横方向の電気光学効果(メモリー, 一次および二次)を検討した。この結果PLLZT 15/65/35はHaertlingがPLZT 8/65/35で得ている値に匹敵していることがわかった。 $\Delta n = -\frac{1}{2}n^3r_cE$ から求めたPLLZT 10/53/47の一次の電気光学係数 $r_c = 3.41 \times 10^{-10} \text{ m/V}$ もの大きな値が得られた。PLLZT 20/65/35 + 28 wt. % PbOの組成では2次の電気光学効果を示すことがわかった。また2次の電気光学係数 $R = 8.96 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ でHaertlingが求めたPLZT 9/65/35の値と等しいことがわかった。以上の結果からPLLZT系セラミックスはメモリー一次および二次の電気光学材料としてPLZTセラミックス以上の値が得られ工学的に十分利用出来ることが明らかとなった。

第7章 透明PLLZTセラミックスの分極反転特性

本章は高圧トランジスタ式パルサを試作し, そのパルサを用いてPLLZT 10/65/35 + 2 wt.% PbOセラミックスの分極反転特性を測定した。分極反転電流は測定温度および印加電界が増加するのに伴って反転電流が増加する。これは単位時間に反転する分極の数が電界の強さに比例し, 温度が上昇するとセラミックスの抗電界が減少するために分極反転が容易になることがわかった。また, 抗電界以上の電界に対してはMerz等がBaTiO₃で報告している $t_s^{-1} \propto kE^n$ の式を満足した。この特性の傾きから求めた $n = 11$ であった。高橋等はPLLZT 15/65/35で $n = 9$, 鈴木等はPLZT 7.9/70/30で $n = 10$ の値を得ている。この値と比較すると妥当な値であると考えられる。

第8章 透明PLLZTセラミックスの強誘電分域構造と分域モデル

電気光学的光散乱効果の根本となる光散乱の実体を把握することは透明セラミックスの物性および工学的応用を考える上で重要なことである。本章では透明セラミックスの光散乱の原因となる粒界, 強誘電分域壁を電子顕微鏡ならびに走査顕微鏡を用いて観察した。またPLLZTセラミックスの比誘電率の周波数および電界依存性を測定し 90° および 180° 分域壁による誘電分散モデルと対比し実験的に誘電率の分散を定性的に説明することが出来た。

第9章 結 論

本研究で得られた成果を要約して述べまた今後, 透明セラミックスを画像表示用機能素子として工学的に実用化する場合の問題点を二, 三提起した。

審査結果の要旨

光と電気の相互作用を示す現象の一つの電気光学効果を対象として多くの結晶材料が研究されてきたが、1968年に透明セラミックスの電気光学効果の研究の発表があって以来、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ のPbの一部をLaやBiで置換した透明セラミックスが注目されるようになり、かなりの研究成果が発表されている。しかしこの種の材料は合成過程で不安定な面があり、その特性も表示素子への応用の点からみて十分なものとはいえない。

著者は画像表示素子としてのライトバルブを目的としてのPbの一部をLaとLiとで置換したPLLZT ($[\text{Pb} - (\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})](\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$)を研究の対象として、そのセラミックスの作成法、透明化機構、光学的及び電気光学的性質などを系統的に詳細に研究し、表示素子としての可能性を検討してきた。本論文はそれらの研究成果をとりまとめたもので、全文9章よりなる。

第1章は序論である。第2章ではPLZTの相図及び組成を検討し、構造的な不安定性を除くためLiを加えたPLLZTを研究の対象に選んだ理由を明らかにしている。

第3章では、ホットプレス法による透明PLLZTセラミックスの作成技術の詳細を論じ、窯業的定数の測定法を述べている。透明セラミックスの合成ではホットプレスに使用するアルミナダイスの選択が重要であること、原料粉末の粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にすること、 PbO の蒸発を抑制することなどを検討し、最適条件を明確にしている。

第4章では、透明PLLZTセラミックスの窯業的特性を明らかにしている。若干の PbO を余剰に含む試料のホットプレスにより、比密度99.9%の良質の透明セラミックスが得られることを示している。このセラミックスの透明化機構のモデルを提案し、原料中の不純物、添加物による析出異相物、焼結中に残留した空孔のほか光学異方性、光の多重反射などを考慮すべきことを明らかにしているが、これらは重要な知見である。

第5章では、得られた試料の誘電的、強誘電的、X線の、圧電的特性の測定結果が示されている。特に(La, Li)の置換量の強誘電性への寄与が詳細に論じられている。

第6章では、表示素子への応用の基礎となる透過率、屈折率及び複屈折の電界依存性を明らかにしている。特に複屈折の電界依存性ではメモリー効果を含めた電気光学効果を詳細に検討し、表示素子に十分使えることを明らかにしているが、これは興味ある知見である。

第7章では、高パルス電圧を加えることによる分極反転特性を論じている。まず反転電流の電界依存性を明らかにし、ついで分極反転時間を測定し、この時間が電界の11乗に逆比例することを示している。

第8章では、強誘電分域構造の観測結果及び誘電率のバイアス電界依存性を扱い、分極構造は透過率を支配する要因であり、表示素子への展開を企図する場合の重要な資料となる。結果は 90° 及び 180° 分域の分布の変化を考慮した分域構造モデルで説明できることを明らかにしている。第9章は結論である。

以上要するに、本論文は画像表示素子への応用を企図して、透明セラミックスPLLZTの合成、基本特性、その動作機構を系統的に論述し、その可能性を明らかにしたもので、電子工学の発展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。