

氏名	横須賀 まさる 勝
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和63年2月10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46年3月 電気通信大学大学院電気通信学研究科材料科学専攻 修士課程修了
学位論文題目	Pbを含む透光性强誘電体セラミックス材料に関する 研究
論文審査委員	東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 斎藤 好民 東北大学教授 中鉢 憲賢 東北大学助教授 皆方 誠

論文内容要旨

第1章 序 論

Pb(Zr-Ti)O₃にLaを8~10atom%加え、変性した強誘電体セラミックスは、一般にPLZTと呼ばれ、高い透光性及び優れた電気光学効果を示すことが知られている。電気光学定数は、KDP、LiNbO₃及びBNN等の光学結晶に比べ大きい。

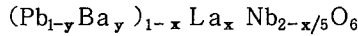
本論文は、PLZTを上回る光学的特性を持つ透光性セラミックス材料を探索したものであり、三成分系ペロブスカイト型、並びにタングステンブロンズ型材料についての光学的、電気光学的性質について調べ、さらに、電気光学デバイスへの応用を考慮し、光変調、光シャッターに対する実験結果について述べたものである。

第2章 ホットプレスによる高密度セラミックスの作成とその物性評価の方法

本研究で作成した透光性セラミックスの組成式は次のように表わすこととする。ペロブスカイト型のPb(Zr-Ti)O₃に、例えば、複合イオンからなるBa(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃酸化物を第三成分として加え、変性したときの秤量式は、 $x\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)[\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{-Ti}_{1-y})\text{O}_3]$ と書くこととし、簡便にBCN-PZT. X/Y/Z(ただし、X=100x, Y=100y, Z=100(1-y))と表わす。同様に複合イオンからなるBa(Sr_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Sr(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃及びBa(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃を第三成分として加えた場合も、それぞれBSN-PZT.X/Y/Z, SLN-PZT.X/Y/Z

及びBLN-PZT. X/Y/Z と記述する。

タングステンブロンズ型の (Pb-Ba) Nb₂O₆ にLaを加え変性したときの組成式は、PLZTと同様の考えに基づき、



と表わす事とし、これを簡略化して、PBLN. X/Y/Z (ただし、X=100x, Y=100(1-y), Z=100y) と書くことにする。

ホットプレス焼結は、標準的に、1250℃で10時間、100 kg/cm² の圧力を加え酸素雰囲気中で行った。

これらのセラミックス材料に共通する物性上の特徴は、第三成分あるいはLaが増えると、自発分極や圧電性の消滅する温度と、誘電率のピークとなる温度は一致しない事である。そこで、自発分極(圧電性)の消滅する温度を T_{I→II} 又は T_{II→I} と表わし、この温度以上を常誘電相(I)、この温度以下を強誘電相(II)と呼び、誘電率がピークとなる温度を T_m で表わす。

第3章 複合イオンを用いて変性したペロブスカイト型 Pb(Zr-Ti)O₃ 系セラミックス

BCN-PZT 系セラミックスの室温における相図を図1に示す。正方晶強誘電相 (Tetr. FE) と菱面体晶強誘電相 (Rhomb. FE) 間の相境界線は、ほとんど X によらない。斜方晶反強誘電相 (Orth. AFE) は、PbZrO₃ 近くの狭い領域に存在している。常誘電相 (PE) と強誘電相 (FE) との境界は、図のように二本の線で表わされ、実線は T_{II→I} に対応し、破線は T_{I→II} に対応する。図2には、典型的な透光率波長特性を、BCN-PZT. 16.4/42.5/57.5及び15/40/60に対し、300~800 nmの範囲で示す。16.4/42.5/57.5は高い透光性を示し、400 nmで38%、600 nmで68%である。

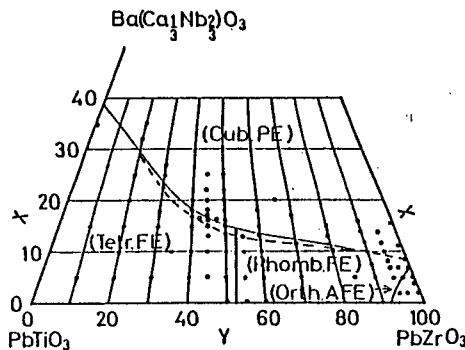


図1 BCN-PZTの相図

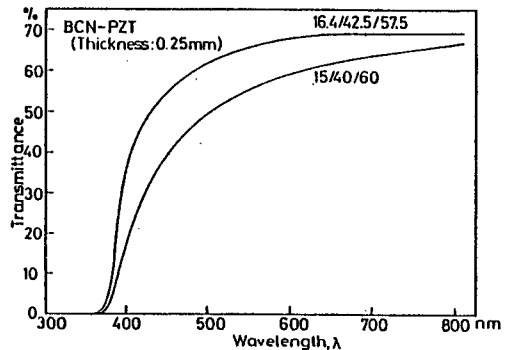


図2 透光率の波長依存性

BSN-PZT, SLN-PZT 及び BLN-PZT 系も BCN-PZT 系に似た相関係を示し、さらに、透光率の波長依存性も類似し、400 nm 以上で高い透光性を示す。主なこれらの組成の一次 r_e 及び二次 R 電気光学定数は、例えば、SLN-PZT. 8/60/40 に対し、r_e = 9.97 × 10⁻¹⁰ m/V, BLN-PZT. 9/55/45 に対し、r_e = 10.73 × 10⁻¹⁰ m/V, 及び SLN-PZT. 8/65/35 に対し、R =

$10.16 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, BSN-PZT. 12/60/40 に対し, $R = 12.53 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ である。これらの値は, PLZT の電気光学定数 (8/65/35: $r_e = 6.12 \times 10^{-10} \text{ m/V}$; 9/65/35: $R = 9.12 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$) を上回るものである。電気的性質については, 例えば, BLN-PZT. 5/53/47 に対し, 誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 2278$, 電気機械結合係数 $k_{31} = 0.38$, $k_p = 0.63$, さらに, 圧電定数 $d_{31} = 212 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ が得られ, 圧電材料としても有望である。

第 4 章 タングステンブロンズ構造の La 変性 (Pb-Ba)Nb₂O₆ 系セラミックス

図 3 に, PBLN. X/Y/Z の相図を示す。FE 相の斜方晶と正方晶間の相境界線は, La の増加と共に斜方晶側へ僅かに曲がっており, 又 PE 相も正方晶である。

PBLN. X/60/40 の組成において, X を 0, 2, 4 及び 8 と変えたときの透光率の温度変化を図 4 に示す。いずれの組成の透光率もある温度でピークを示し, X=8 のとき室温で最大となる。X=0 のときは, 250°C でピークとなり, この温度における透光率は 2% 以下である。また, 同一組成に対する格子定数の測定から求めたタングステンブロンズ構造に含まれるペロブスカイトの副格子定数の比 c_p/a_p は, 温度変化に対し, 250°C 付近で最も 1 に近づく。これはペロブスカイト型の副格子の異方性が, 最も少なくなる温度が 250°C 付近ということを意味し, 透光率がペロブスカイトを構成する酸素八面体の変形と密接な関係にあると考えれば, このような透光率の温度特性は理解される。主な組成の電気光学定数は, PBLN. 3/60/40 に対し, $r_e = 7.45 \times 10^{-10} \text{ m/V}$, 6/60/40 に対し, $R = 6.32 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ である。圧電的特性は, Co₂O₃ を添加した PBLN. 0/58/42 に対し, $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 2220$, $k_{31} = 0.27$, $k_{33} = 0.59$, さらに, $d_{33} = 301 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ が得られた。

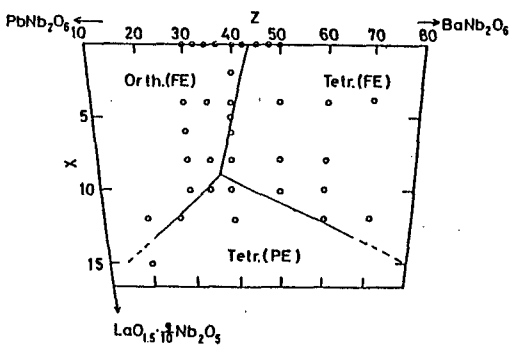


図 3 PBLN の相図

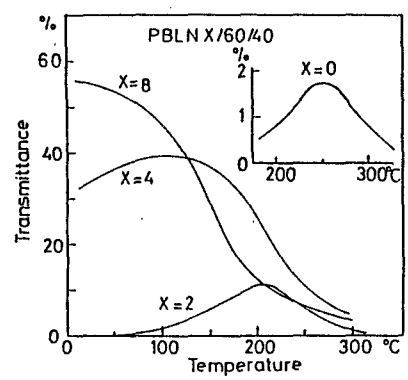


図 4 透光率の温度依存性

第 5 章 透光性セラミックスの物性に対する散漫転移の影響

PZT 系三成分セラミックス並びに PBLN は, 第三成分あるいは La の量が増えると誘電率のピークは, ブロードな温度変化を示し, いわゆる散漫相転移をする。そこで, これらの物質に共通な散漫転移を解明すべく, 特に, BCN-PZT 系を用いて物性測定を進めた。その結果に基づき, 散漫転移の機構を常誘電相におけるマイクロドメインの回転による誘電率への寄与, 並びに誘電分散

への影響を考慮することにより説明した。又、これらのセラミックスの透光性と散漫相転移との間には密接な関係のある事を述べた。

第 6 章 透光性セラミックスの光変調および光シャッターへの応用

これらの透明セラミックスの光学デバイスへの応用の試みとして、電気光学効果を利用することとし、組成材料は、PLZTよりも大きな電気光学定数の得られたSLN-PZT系を用いた。一次電気光学効果の応用として、透光率の波長依存性、電気光学効果の電界、温度依存性、半波長電圧の温度特性等の測定から、光変調素子材料としての基礎的特性を調べた。その結果、組成8/60/40に対し、 $\epsilon/\epsilon_0 = 6800$ 、半波長電圧 $V_{\pi} = 46 \text{ V}$ 、性能指数 $1/(\epsilon V_{\pi}^2) = 69.5 \times 10^{-9} \text{ V}^{-2}$ が得られた。これらの値は、LiNbO₃、BNN及びSBN等の光学結晶に比べ優れている。

二次電気光学効果を用いた応用として、光シャッター及び表示素子への基礎的な検討を行なった。組成8/65/35に対し、 $\epsilon/\epsilon_0 = 5300$ 、実際の半波長電圧 $V_{\pi}^{\lambda} = 520 \text{ V}$ (光路長: 0.25mm, 電極間隔: 1.0mm) が得られ、又消光比は55dBである。二次電気光学効果について調べられている結晶は少なく、室温付近の値として、この組成は優れた特性を示していると言える。

第 7 章 結 論

本論文は、複合イオンにより変性したペロブスカイト型Pb(Zr-Ti)O₃系並びにLa変性タングステンブロンズ型(Pb-Ba)Nb₂O₆系セラミックスの相関係、結晶構造、光学的性質、電気光学的性質及び散漫転移に関して述べたものである。その中で特に、光学的、電気光学的性質については詳細に調べた。その結果、これらの強誘電性セラミックスの中から、PLZT及び光学結晶に優る光学的特性を有する組成材料をいくつか得ることが出来た。また、電気光学デバイスへの応用として、これらのセラミックスの変調特性、周波数応答性等を調べた。

審査結果の要旨

Pb(Zr-Ti)O₃にLaを添加してホットプレスした透光性强誘電体セラミックスは、優れた電気光学効果を示し、PLZTとして知られている。この材料は、金属イオン置換による変性が容易で様々な研究がなされている。本論文は、ペロブスカイト構造或いはタングステンブロンズ構造の幾つかの三元系をとり上げて透光性セラミックスの特性改良を試みたものであり、全編7章よりなる。

第1章は序論で、透明化に有効な変性イオンを検討して、対象の系を選んだ理由を明らかにしている。

第2章では、ホットプレス法による高密度セラミックスの作成法を述べ、試料の組織、透光性の検討から焼成条件を選定している。

第3章では、第三成分として複合ペロブスカイト型ABO₃の、Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃、Ba(Sr_{1/3}Nb_{2/3})O₃、Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃及びSr(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃をとり上げ、(1-x)Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃・xABO₃の系に関する結果を述べている。即ち、相図を定め、透光性、電気光学的性能、圧電特性を測定し、PLZTと比較して材料評価を行っている。例えば、Sr(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃の系では、厚さ0.25mm、波長600nmで透光率が65%をこえ、x=0.08、y=0.60に対し、一次電気光学定数r_eが9.97×10⁻¹⁰m/V、x=0.08、y=0.65に対し、二次定数Rが10.16×10⁻¹⁶m²/V²の値を得ており、PLZTで見出された6.12×10⁻¹⁰m/V、9.12×10⁻¹⁶m²/V²を上まわっている。

第4章では、タングステンブロンズ構造の(Pb_{1-z}Ba_z)Nb₂O₆系のホットプレスセラミックスについて同様の検討を行い、Laで変性した結果を述べている。

これらの三元系では、第三成分の量が増すにつれて転移点が下がり、散漫相転移の様相を示し、このことがこの系の材料の透明化に密接に関係している。この観点から、第5章では、転移の様相を詳しく調べ、マイクロドメインを考慮した準常誘電モデルを提案している。

第6章では、ここで得た幾つかの材料について、光変調及び光シャッターの基礎実験を行っている。例えば、Sr(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃を添加した系のx=0.08、y=0.60の試料では、光変調の半波長電圧V_πは46V、性能指数M(=1/(ε_rV_π²))は70×10⁻⁹V⁻²で、PLZTで得られる40×10⁻⁹V⁻²に比し優れている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、ペロブスカイト型Pb(Zr-Ti)O₃及びタングステンブロンズ型(Pb-Ba)Nb₂O₆を母体として、第三成分を加えてホットプレスした透光性セラミックスについて、その相図、物性から、光学素子としての応用の可能性に到るまでを検討したもので、材料物理学に対する寄与が少なくない。

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。