

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560025

研究課題名（和文） マグネシウム tantalum 酸バリウムと亜鉛 tantalum 酸バリウムの単結晶育成開発

研究課題名（英文） Development of the BaO - Mg(Zn)O - Ta₂O₅ ternary phase diagram for single crystal growth of the Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ using off-stoichiometric composition method

研究代表者

KOLODIAZHNYI TARAS (KOLODIAZHNYI TARAS)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：80469767

研究成果の概要（和文）：1450°Cでの BaO-MgO-Ta₂O₅ 系相関係調査を完了。3 個の三元相（3:1:1 ペロブスカイト Ba₃MgTa₂O₉、9:1:7 TTB タイプ Ba₉MgTa₁₄O₄₅、4:1:5 Ba₄MgTa₁₀O₃₀）を発見。1600°C では Ba₁₀Mg_{0.25}Ta_{7.9}O₃₀（10 層 6 角ペロブスカイト構造）を見つけた。Ba₉MgTa₁₄O₄₅ 相は、量子強誘電体特性を示す。BaO-MgO-Ta₂O₅ 合成場における二相、三相に関連した、相反する内容のいくつかのレポートの検証も行った。

研究成果の概要（英文）：We completed investigation of the phase relation in the BaO-MgO(ZnO)-Ta₂O₅ system equilibrated at 1450 ° C. In the BaO-MgO-Ta₂O₅ system we found three ternary phases, namely 3:1:1 perovskite Ba₃MgTa₂O₉, 9:1:7 TTB (tetragonal tungsten bronze)-type Ba₉MgTa₁₄O₄₅ and 4:1:5 Ba₄MgTa₁₀O₃₀ with close relation to the tungsten bronze structure. Another ternary phase, Ba₁₀Mg_{0.25}Ta_{7.9}O₃₀, with 10 layer hexagonal perovskite structure can be only obtained after equilibration at 1600 ° C. The Ba₉MgTa₁₄O₄₅ phase shows quantum ferroelectric properties.

We have also clarified several contradictory reports related to the ternary and binary phases in the BaO-MgO-Ta₂O₅ composition field. For example, we found no evidence of the hexagonal Ba₉Mg₄Ta₂₀O₆₃ phase that was claimed by R. S. Roth [‘Phase Equilibria of Experimental Ceramic Systems’, NIST Project Report, Report No. 1, Contract No. SB1341-02-W-0787, National Institute of Standards and Technology, Ceramics Division; Gaithersburg, Maryland; 2 pp. (2003)], nor we can confirm the existence of the Ba₇Ta₆O₂₂ phase reported by several authors [J. S. Kim, J.-W. Kim, C. I. Cheon, Y.-S. Kim, S. Nahm, J. D. Byun, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 2599; C.-M. Cheng, Y.-T. Hsieh, C.-F. Yang, *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 255; X. M. Chen, Y. Suzuki, N. Sato, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 1994, **5**, 244]. The TTB type Ba₉MgTa₁₄O₄₅ forms along the BaTa₂O₆-Ba₃MgTa₂O₉ join. We found that only hexagonal polymorph of the BaTa₂O₆ phase exists along the Mg₄Ta₂O₉-BaTa₂O₆ tie line.

In the BaO-ZnO-Ta₂O₅ system we could not confirm the existence of the Ba₄ZnTa₁₀O₃₀ compound. Instead, a Ba₃ZnTa₈O₂₄ phase has been found along the ZnTa₂O₆-BaTa₂O₆ tie line.

Using single crystal structural analysis we have demonstrated that the $Ba_3ZnTa_8O_{24}$ phase is isotypical with the $Ba_4MgTa_{10}O_{30}$ phase and discussed the reasons for the difference in the chemical composition of these phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：誘電セラミックス

科研費の分科・細目：1-40 GHz レンジのマイクロ波誘電共振器用低損失セラミックス

キーワード：誘電セラミックス、複合ペロブスカイト、マイクロ波誘電損失、誘電共振器

1. 研究開始当初の背景

低損失誘電セラミックスは、マイクロ波領域の通信人工衛星やワイヤレス通信システムに使用されている。このセラミックスを応用することで、マイクロ波電子部品の重量とサイズを大幅に改善することができる。

2. 研究の目的

将来のワイヤレス通信および宇宙産業では、誘電損失が、10 GHz で誘電正接 1.5×10^{-5} 以下であることが求められる。当プロジェクトでは、 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ と $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ の単結晶によってこの要求にこたえる。

3. 研究の方法

工業規模の低損失単結晶を育成するためには、未だ明確ではない $BaO-Mg(Zn)O-Ta_2O_5$ の三元相状態図を確立する必要がある。三元系相平衡についての知識に基づき、マイクロ波低損失共振器の材料となる単結晶の育成方法を開発することが可能と思われる。

4. 研究成果

1450°Cに平衡した $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系の位相関係についての調査を完了した。

その結果、3 個の三元相を発見した。3:1:1 ペロブスカイト $Ba_3MgTa_2O_9$ 、9:1:7 TTB (三包晶タングステンブロンズ)タイプ $Ba_9MgTa_{14}O_{45}$ 、そしてタングステンブロンズ構造に密接な関係を持つ 4:1:5 $Ba_4MgTa_{10}O_{30}$ である。

また、1600°Cの平衡状態では、別の三元相である $Ba_{10}Mg_{0.25}Ta_{7.9}O_{30}$ (10層六角ペロブスカイト構造) を見つけることができた。

TTB 様の $Ba_4Ta_{10}O_{29}$, $BaTa_4O_{11}$ and $Ba_{6.63}Ta_{34.95}O_{95}$ 中における MgO 溶解度は、2.0mol%を超えなかった。

$BaTa_2O_6$ 相の六角多角体のみが $Mg_4Ta_2O_9$ - $BaTa_2O_6$ 結合とともに発見された。

20Hz から 2MHz の領域における誘電特性を測定した結果、 $Ba_9MgTa_{14}O_{45}$ の比誘電率は 99 で、周波数分散がなく、誘電ロスも少ないことが分かった。

また、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 合成場の二相、三相に関連した、対立する内容のいくつかのレポートの検証も行った。

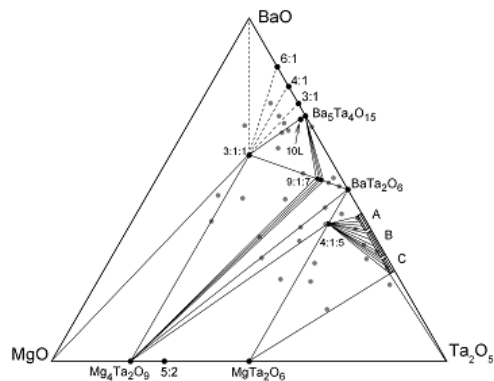


Figure 1. Subsolidus phase diagram of BaO-MgO-Ta₂O₅ obtained for samples prepared in air at 1450 ° C. The 10-layer (10L) hexagonal Ba₁₀Mg_{0.25}Ta_{7.9}O₃₀ phase included in the figure appears only at 1600 ° C and cannot be obtained at 1450 ° C. Grey dots are the compositions prepared in this study. Formulae and numbers designate distinct phases. At 1450 ° C only three ternary compounds were identified, i. e., 3:1:1 = Ba₃MgTa₂O₉, 9:1:7 = Ba₉MgTa₁₄O₄₅ and 4:1:5 = Ba₄MgTa₁₀O₃₀. In agreement with [T. A. Vanderah, R. S. Roth, T. Siegrist, W. Febo, J. M. Loezos, W. Wong-Ng, *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 149] we found that BaO-rich phases, such as 3:1, 4:1 and 6:1 along the BaO-Ta₂O₅ binary are unstable at room temperature. The 3:1:1 phase forms tie lines with Mg₄Ta₂O₉ and 9:1:7 phases. Compositions along the Mg₄Ta₂O₉-BaTa₂O₆ join contain hexagonal polymorph of the BaTa₂O₆ phase. Phases labeled A, B, and C are TTB-type compounds described in detail in [T. A. Vanderah, R. S. Roth, T. Siegrist, W. Febo, J. M. Loezos, W. Wong-Ng, *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 149]; A = Ba_xTa_{(10-2x)/5}[Ta₁₀O₃₀] where 3.40 ≤ x ≤ 3.93, B = Ba_yTa_{(14-2y)/5}[Ta₂₂O₆₂] where 5.11 ≤ y ≤ 6.77, C = Ba_zTa_{(18-2z)/5}[Ta₃₄O₉₄] where 6.17 ≤ z ≤ 7.42.

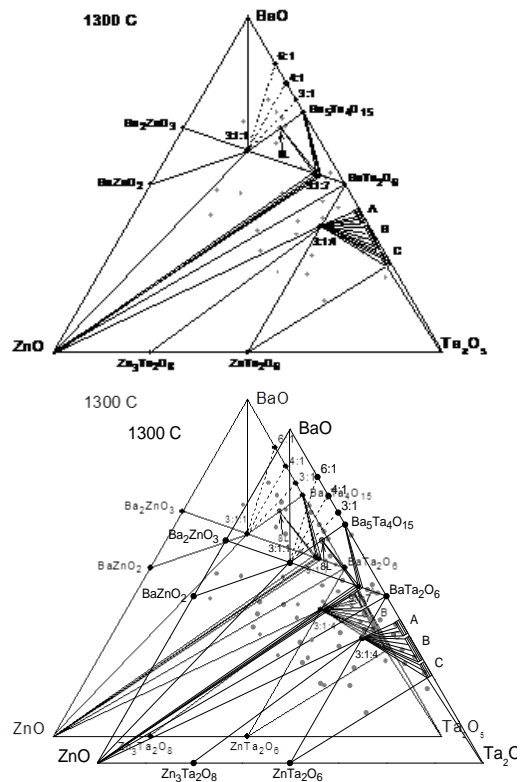


Figure 2. Subsolidus phase diagram of BaO-ZnO-Ta₂O₅ obtained for samples prepared in air at 1300 ° C. The 8L indicates the hexagonal 8:1:3 Ba₈ZnTa₆O₂₄ phase. Grey dots are the compositions prepared in this study. Formulae and numbers designate distinct phases. At 1300 ° C three ternary compounds were identified, i. e., 3:1:1 = Ba₃ZnTa₂O₉, 9:1:7 = Ba₉ZnTa₁₄O₄₅ and 3:1:4 = Ba₃ZnTa₈O₃₀. The 3:1:4 phase was found to be isostructural with the 4:1:5 = Ba₄MgTa₁₀O₃₀. The 3:1:1 phase forms tie lines with ZnO, BaZnO₂, Ba₂ZnO₃, 8:1:3, and 9:1:7 phases. Phases labeled A, B, and C are tetragonal tungsten-bronze type solid solution, Ba_{5+5x}Zn_{10x/3}Ta_{10-10x/3}O₃₀, with x = 0.20 to 0.06.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① L. Wang, D. A. Rusakov, Y. Sakka, Y. Mozharivskiy, T. Kolodiazhnyi. Novel incipient ferroelectrics based on $Ba_4Mn_bTa_{10-x}O_{30}$ where $M = Zn, Mg, Co, Ni$, *Chem. Mat.* 査読有 **23**, 2586 - 2594 (2011).
- ② J. L. M. van Mechelen, D. van der Marel, I. Crassee, T. Kolodiazhnyi. Spin resonance in $EuTiO_3$ probed by time-domain GHz ellipsometry, *Phys. Rev. Lett.* 査読有 **106**, 217601 (2011).
- ③ T. Kolodiazhnyi, H. Sakurai, N. Vittayakorn, Spin-flop driven magneto-dielectric effect in $Co_4Nb_2O_9$, *Appl. Phys. Lett.* 査読有 **99**, 132906 (2011).
- ④ L. Wang, Y. Sakka, Y. Shao, G. Botton, T. Kolodiazhnyi. Coexistence of A- and B-site vacancy compensation in La-doped $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 査読有 **93**, 2903 - 2908 (2010).
- ⑤ T. Kolodiazhnyi, K. Fujita, L. Wang, Y. Zong, K. Tanaka, Y. Sakka, E. Takayama-Muromachi. Magnetodielectric effect in $EuZrO_3$, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有 **96**, 252901 (2010).
- ⑥ T. Kolodiazhnyi, M. Tachibana, H. Kawaji, J. Hwang, E. Takayama-Muromachi. Persistence of ferroelectricity in $BaTiO_3$ through the insulator-metal transition, *Phys. Rev. Lett.* 査読有 **104**, 147602 (2010).
- ⑦ T. Shimada, K. Ichikawa, T. Minemura, T. Kolodiazhnyi, J. Breeze, N. McN. Alford and G. Annino. Temperature and frequency dependence of dielectric loss of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ microwave ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 査読有 **30**, 331-334 (2010).
- ⑧ T. Kolodiazhnyi, A. A. Belik, T. C. Ozawa, E. Takayama-Muromachi. Phase equilibria in the $BaO-MgO-Ta_2O_5$ system, *J. Mat. Chem.* 査読有 **19**, 8212-8215 (2009).
- ⑨ T. Kolodiazhnyi, G. Annino, M. Spreitzer, T. Taniguchi, R. Freer, F. Azough, A. Panariello, W. Fitzpatrick. Development of $Al_2O_3 - TiO_2$ composite ceramics for high-power millimeter-wave applications, *Acta*

Materialia, 査読有 **57**, 3402-3409 (2009).

〔学会発表〕(計1件)

- ① T. Kolodiazhnyi, Subsolidus ternary phase diagram in the $BaO-MgO-Ta_2O_5$ system. (Invited talk). 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Vancouver, British Columbia, Canada, May 31 -- June 5, 2009

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：セラミックス誘導体及びその製造方法
発明者：T. Kolodiazhnyi
権利者：(独)物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2010-193245
出願年月日：2010年8月31日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

KOLODIAZHNYI TARAS (Kolodiazhnyi Taras)
独立行政法人物質・材料研究機構・
超伝導物性ユニット・主任研究員
研究者番号：80469767

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし