

## 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11日現在

機関番号：32714

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560702

研究課題名（和文）ペロブスカイト酸化物固溶体におけるマイクロナノ構造変調とマイクロ波誘電性の相関

研究課題名（英文）Correlation between micro-nano-structural modulations and microwave dielectric properties for perovskite-type oxide solid solution

研究代表者

竹本 稔 (TAKEMOTO MINORU)

神奈川工科大学・工学部・准教授

研究者番号：70288215

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト酸化物固溶体である $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ がCaの置換量 $x$ によってその結晶構造を多様に変化させることや、ある範囲内の $x$ ではその結晶構造は不安定で熱処理によって分解することを明らかにした。さらにそれらに伴ってマイクロ波誘電性が向上、劣化することが分かり、構造の変調とマイクロ波誘電性との相関を明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：It was found for perovskite-type oxide solid solution  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  that the crystal structure changes in various ways with increasing  $x$ , and it is unstable and decomposes through thermal annealing with a certain range of  $x$ . Further, it was found that the microwave dielectric properties improve or degrade with the structural modulations, and the correlation between the structural modulation and the microwave dielectric properties was made clear for the solid solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：誘電体物性、セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

情報通信の普及に伴い、新規使用波が高周波帯に移行するのは必然である。そのため、高周波帯域機材に使用される機能材料の開発と改良が求められている。マイクロ波誘電体セラミックスはその機能材料の一つである。

研究代表者らはペロブスカイト型酸化物固溶系に注目した研究を長年行っており、本研究で研究対象とした $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系もそのうちの一つである。研究の蓄積から

この組成系について、本研究を開始するまでに次のことが明らかになっていた。

(1)  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系が全域固溶するのはほぼ確実であること。

(2) 原料試薬粉混合と焼成による合成過程で、調合組成である目標ペロブスカイトに加え、前者とはAサイトが異なる2組成(Baが多い $(\text{Ba}_{1-x+\gamma}\text{Ca}_{x-\gamma})$ 相とBaが少ない $(\text{Ba}_{1-x-\delta}\text{Ca}_{x+\delta})$ 相)、合計3組成のペロブスカイトが同時生成する例がしばしばみられ、焼成による反応

の進行に伴い、中間生成物である両ペロブスカイトの組成が、順次に目標ペロブスカイトに近づくという奇妙な現象を示すこと。

(3) 焼結体組織が  $0 < x < 0.35$  では通常であるのに対し、 $x = 0.47$  では境界が不明瞭な粒子の集合体になり、これでは粒子内部の組成傾斜が後方散乱電子像により強く示唆されること。

以上のことから、この組成系に注目してマイクロメータ、またはナノメータスケールで構造の変調を調べ、あるいは変調を導入し、構造変調とマイクロ波誘電性との相関を調べることはマイクロ波誘電体セラミックスの研究全般に対し多大な貢献をもたらすであろうと考えられる。

## 2. 研究の目的

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  系全域で連続固溶体が生成することを確認する。例え、連続固溶に若干の疑問が残されたとしても、他Bサイト組成系での、 $\text{Ba}^{2+}$ と $\text{Ca}^{2+}$ イオンの大きなイオン半径差を反映した $x$ が0.25程度までの固溶範囲と比較すると、本系の固溶域は特筆に値する。本研究で得る諸データに基づいて、この特異性を結晶化学的に説明する。

さらに本系固溶体合成過程での中間化合物の生成と消滅、および熱処理により生じるかもしれない相転移や固溶体相分離が、焼結体の内部組織に及ぼす影響を明らかにする。

マイクロ波誘電体3特性の各々は、結晶の物性と焼結体組織因子とが複雑にからみ合った結果として測定される。一般に、このからみを解きほぐすのは困難である。本系は単一相試料が作製できる利点を持ちながら、単一相の簡明さを擾乱する多くの因子が作用する。そこで、本系の複雑さを利用して、前記からみを解きほぐす指針を部分的にでも得る。

## 3. 研究の方法

### (1) ペロブスカイト酸化物固溶体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の結晶構造

$\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を出発原料に用い、化学量論比で混合後、空气中、 $1200^\circ\text{C}$ で12h、さらに9h加熱して仮焼した。粉碎し、1GPaの圧力でCIP成型後、空气中、 $1700^\circ\text{C}$ で12h加熱して焼結した。室温までは毎分 $5^\circ\text{C}$ で冷却した。透過型電子顕微鏡(JEM-2100F, JEOL)による電子線回折、およびシンクロトロン軌道放射光(KEK-PFBL-4B2, Tsukuba)によるX線回折を併用し結晶構造解析を行った。

(2) 調合組成が  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  であるセラミックスの熱処理

(1)で記した方法により作製されたセラミックス試料を空气中で熱処理した。室温から $1500^\circ\text{C}$ まで毎分 $10^\circ\text{C}$ 、さらに $1700^\circ\text{C}$ まで毎分 $4^\circ\text{C}$ で温度を上昇させ、 $1700^\circ\text{C}$ で15min保持した。その後、 $1350^\circ\text{C}$ まで毎分 $0.5^\circ\text{C}$ で冷却し、 $1350^\circ\text{C}$ で96h保持した。その後室温まで毎分 $10^\circ\text{C}$ で冷却した。

生成相を粉末X線回折(RINT2500VHF, Rigaku)により調べ、反射電子像(SSX-550, Shimadzu)により微構造および元素分布の不均一性を観察した。両端短絡型誘電体共振器法により $\text{TE}_{011}$ モードでマイクロ波誘電性を測定した。

(3) 焼結後、急冷して得られた、調合組成が  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  であるセラミックスのマイクロ波誘電性

(1)で記した方法とほぼ同様の方法でセラミックス試料を作製した。ただし、仮焼は $1400^\circ\text{C}$ で3回行い、焼結終了後、室温まで炉冷による急冷を行った。 $1700^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ の平均降温速度は毎分 $50^\circ\text{C}$ である。得られた試料のキャラクタリゼーション、およびマイクロ波誘電性の測定は(2)に記したとおりである。

(4) Mnを微量添加した $\text{Ba}((\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$  のマイクロ波誘電性

(1)で記した原料に加え、Mn304を出発原料に用いてセラミックス試料を作製した。(3)と同様、仮焼は $1400^\circ\text{C}$ で3回行い、焼結終了後、室温まで炉冷による急冷を行った。得られた試料のキャラクタリゼーション、およびマイクロ波誘電性の測定は(2)に記したとおりである。

## 4. 研究成果

### (1) ペロブスカイト酸化物固溶体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の結晶構造

$x = 0, 0.3, 0.5, 0.8$ の試料の結晶構造解析を行った。 $x = 0$ と $0.3$ の試料についてはいずれも $R\bar{6}m$ 八面体のチルトはなく、空間群 $Fm\bar{3}m$ の立方晶と解析された。Bサイトイオンの平均の規則配列度は前者では52%、後者では77%であった。

$x = 0.5$ の解析結果を表3に示す。八面体が $a^0b^+c^-$ と表記される様式でチルトしており、空間群 $C2/c$ の単斜晶と解析された。 $x = 0.8$ 解析結果を表4に示す。 $a^+b^-c^-$ の様式でさらにチルトした空間群 $P2_1/n$ の単斜晶と解析された。

次項(2)、(3)で示すように、本固溶系は $x = 0.25$ で比誘電率が最大となる。 $0 \leq x \leq 0.25$

の比誘電率の増加は規則配列の進行、ならびに rattling を起こす  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが増加することによるものと考えている。引き続き、 $0.25 < x < 1$  の比誘電率の減少は  $\text{BO}_6$  八面体のチルトの進行が関係していると考えられる。

(2) 調合組成が  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  であるセラミックスの熱処理

熱処理によってペロブスカイト相が2相、X線回折により検出された。また反射電子像観察ではコントラストの異なる領域の集合した像が観察された。

一方は立方晶、他方は便宜的に斜方晶を仮定して指数付けし、それぞれ格子定数の概算値を算出した。熱処理前後の格子定数を図1に示す。斜方晶を仮定して得られた格子定数については  $(V/4)^{1/3}$  ( $V$ は単位胞体積)の値をプロットしている。熱処理前の試料については、格子定数は調合組成  $x$  の増加に伴い単調に減

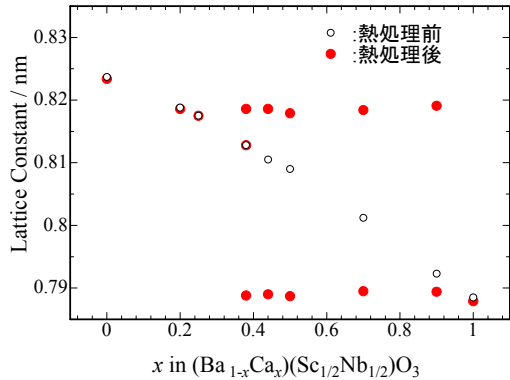


図1 熱処理前(○)、熱処理後(●)の試料において検出されたペロブスカイト相の格子定数

表1 熱処理後の試料の比誘電率の測定値 ( $\epsilon_{r, \text{obs}}$ ) および計算値 ( $\epsilon_{r, \text{cal}}$ )

$x$	$\epsilon_{r, \text{obs}}$	$\epsilon_{r, \text{cal}}$	検出されたペロブスカイト相		
			$x$	$\epsilon_r$	体積分率
0.38	50.15	50.40	0.22	55.64	0.38
			0.38	54.18	0.46
0.44	46.07	46.87	0.92	31.89	0.16
			0.26	56.19	0.68
0.5	44.46	43.27	0.92	31.98	0.32
			0.24	55.73	0.55
0.7	38.76	40.07	0.95	31.89	0.45
			0.23	54.49	0.42
0.9	31.90	33.24	0.92	31.98	0.58
			0.25	56.57	0.07
			0.94	31.94	0.93

少している。熱処理を行うと  $0.38 < x < 0.9$  の調合組成範囲でペロブスカイト相が新たに2相生成し、一方の相の格子定数は  $x = 0.2$  ないし、 $0.25$  の値に近く、もう一方の相の格子定数は  $x = 1$  の値に近い。 $x = 0.38$  では熱処理前に検出されたペロブスカイト相が残存しており、合計で3相のペロブスカイト相が検出されている。以上のことから上記の調合組成範囲では  $1350^\circ\text{C}$  の熱処理で相分離が起こることが分かった。従来、焼結後の試料に3つのペロブスカイト相が検出される例がしばしば確認されたが、これは焼結終了後、室温まで冷却する過程での相分離が原因であることが強く推測される。

熱処理後の試料の比誘電率を測定した。 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  固溶系について、調合組成  $x$  と格子定数との関係、比誘電率との関係が既往の研究で明らかとなっているので、これを用い、検出されたペロブスカイト相の組成と比誘電率を見積もった。さらに反射で電子像の画像解析により体積分率を求め、対数混合側により比誘電率を計算した。結果を表1にまとめる。比誘電率の測定値と計算値は比較的良好に一致している。

(3) 焼結後、急冷して得られた、調合組成が  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  であるセラミックスのマイクロ波誘電性

焼結後、炉冷による急冷 ( $1700^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$  の平均降温速度：毎分  $50^\circ\text{C}$ ) を行って作製された試料における結晶相生成状況、Bサイトイオンの規則配列度、 $\text{BO}_6$  八面体のチルト様式は、従来の試料 (降温速度：毎分  $5^\circ\text{C}$  ないし  $10^\circ\text{C}$ ) とほとんど違いがないことがXRDおよびラマン分光測定結果から判断された。マイクロ波誘電性を測定し、従来の結果と比較した(図2)。比誘電率の調合組成変化は、 $x = 0.25$  付近で比誘電率が最大となる、という従来の結果とほぼ同様の結果を得た。 $Qf$ 、 $TCF$  の調合組成変化も従来の結果とほぼ同様であった。なお、 $0 < x < 0.1$  の範囲で  $Qf$  は従来の結果と比較して顕著な減少を示している。この範囲の試料は茶色に着色しており、Nbイオンの還元由来によるものと考えられる。

(4) Mnを微量添加した  $\text{Ba}((\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$  のマイクロ波誘電性

マイクロ波誘電性の測定結果を図3に示す。比誘電率は  $y = 0$  のとき  $36.70(8)$  で  $y = 0.002$  で  $34.39(6)$  に急減し、それ以上の  $y$  ではあまり変化せず、 $y = 0.06$  では  $34.30(8)$  であった。 $Qf$  は  $y = 0$  のとき  $3.3(3)$  THz で  $y$  の増加とともに単調に増加し、 $y = 0.006$  では  $8.2(1)$  THz まで改善された。 $TCF$  と  $y$  とにはあまり相関がみられず、 $y = 0$  で  $85(1) \times 10^{-6}$

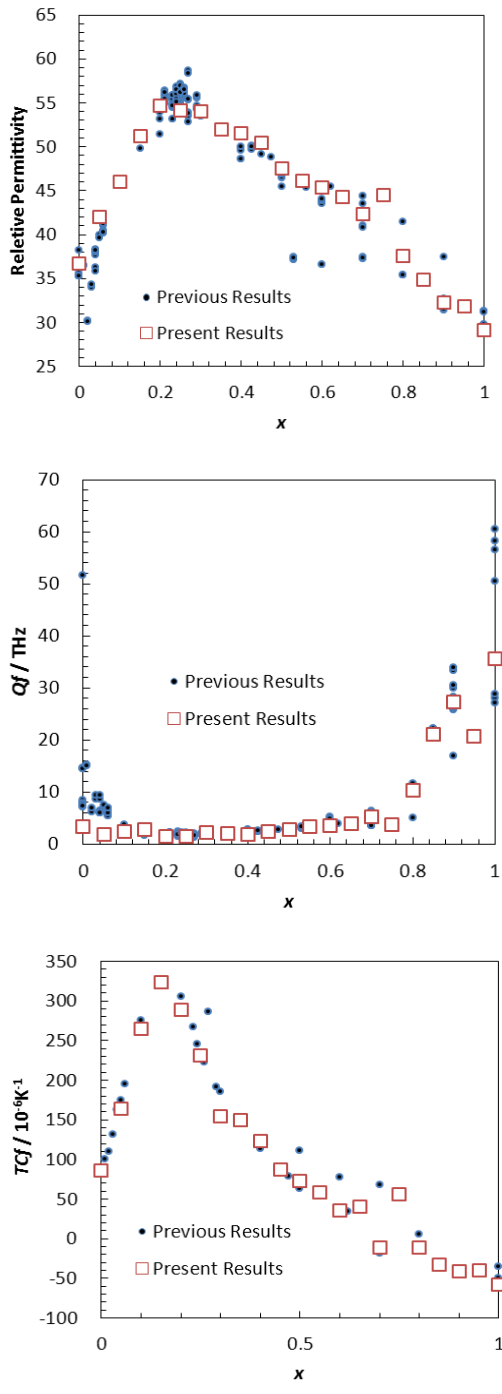


図 2 焼結後、室温まで急冷した試料(□)と徐冷した試料(●)の比誘電率(上段)、 $Qf$ (中段)、 $TCf$ (下段)の調合組成依存性

$K^{-1}$ ,  $y = 0.006$  で  $79.8(2) \times 10^{-6} K^{-1}$ であった。  
 Mn を添加しても生成するペロブスカイト相の変化はないことが XRD 測定から確認された。 $y = 0$  の試料は紫がかった茶色であったが、 $y = 0.002$  の試料は黄土色で、さらに  $y$  が増加すると茶色味を増した。拡散反射スペクトルの測定結果を図 4 に示す。 $y = 0$  の試

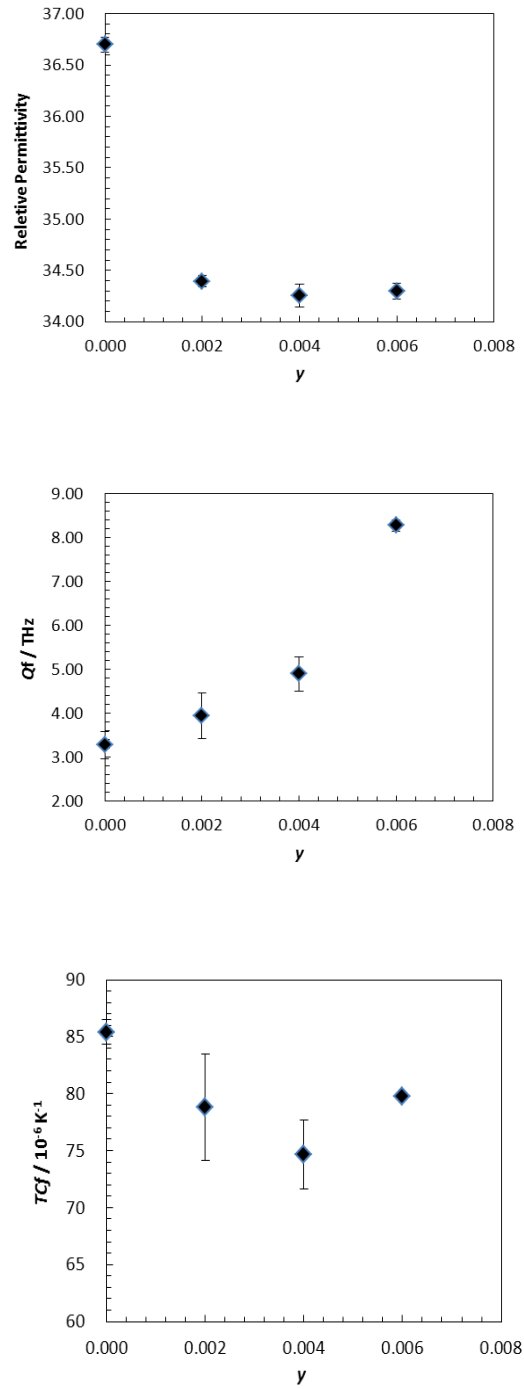


図 3  $Ba((Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-y}Mn_y)O_3$  の比誘電率(上段)、 $Qf$ (中段)、 $TCf$ (下段)の調合組成依存性

料では  $19500 \text{ cm}^{-1}$  を中心とする幅広い光吸収ピークが見られ、これは  $Nb^{4+}$  による吸収と考えられる。 $y$  を増加させるとこのピークは見られなくなり、代わりに、 $18500 \text{ cm}^{-1}$  および  $27500 \text{ cm}^{-1}$  を中心とする幅広い光吸収ピークが見られるようになる。これらは  $Mn^{4+}$  に特徴的なピークであり、したがって試料中で Mn

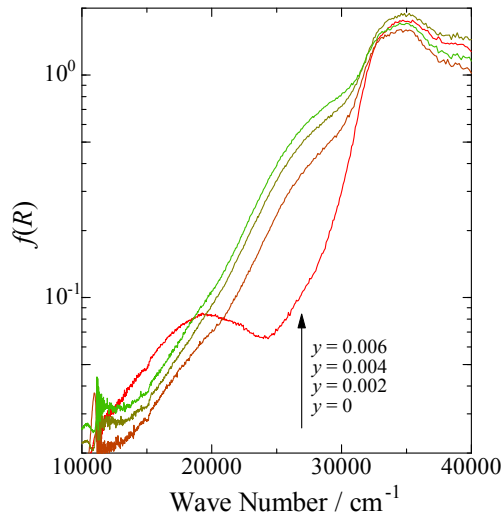


図3 Ba((Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>の拡散反射スペクトル。縦軸は Kubelka-Munk 変換している。

は4価の状態にあると推測される。Mn<sup>4+</sup>を含む試料は蛍光を発する可能性があり、蛍光の測定によっても Mn<sup>4+</sup>の存在を確認することを試みたが、いずれの試料も蛍光を示さなかった。

(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>において、xが小さい組成では焼成によって還元が起こりやすい。しかし、Mnを微量添加することにより損失という観点からマイクロ波誘電性を改善できることが分かった。

## 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4件)

① Hiromi Nakano, Takashi Ida, Minoru Takemoto, Hiroyuki Ikawa, “Crystal structures of solid solution (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> system”, Materials Science and Engineering 18, 082023-1 - 4 (2011). 査読有

DOI : 10.1088/1757-899X/18/8/082023

② H. Nakano, K. Fukuda, M. Kobayashi, N. Kamegashira, “Crystal structure and phase transition of (Sr<sub>0.67</sub>Ln<sub>0.33</sub>)(Mn<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub> (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd)” Proceedings of ECERS XII, Stockholm, Sweden, 1-4 (2011). 査読無

③ Hiromi Nakano, Nobuo Ishizawa, Naoki Kamegashira, “In-situ observation of

phase transformations in layered perovskite BaEu<sub>2</sub>Mn<sub>20</sub>7”, Journal of the European Ceramic Society 30(2), 233-236 (2010). 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsc.2009.05.011>

④ 竹本稔、原田悠司、高野雅志、久保川大輝、小林義幸、藤井友也、高山倫典、井川博行、複雑な内部組織をもつ複合ペロブスカイト型酸化物セラミックスの反射電子像観察、神奈川工科大学研究報告 B 理工学編 第34号 13-17 (2010). 査読有

[学会発表] (計3件)

① 中野裕美、TEM その場観察による酸化物の微構造解析、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 16 日-18 日、静岡大学(静岡県)

② H. Nakano Takashi Ida, Minoru Takemoto, Hiroyuki Ikawa, “Crystal structures of solid solution (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> system”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010 年 11 月 15 日、大阪国際会議場(大阪府)

③ 竹本稔、増子大樹、平岡友希、井川博行、ペロブスカイトマイクロ波誘電体 (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> の熱処理、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京農工大学(東京都)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹本 稔 (TAKEMOTO MINORU)

神奈川工科大学・工学部・准教授

研究者番号：70288215

(H21 は研究分担者)

井川 博行 (IKAWA HIROYUKI)

神奈川工科大学・工学部・教授

研究者番号：30016612

(H21 のみ)

### (2) 研究分担者

中野 裕美 (NAKANO HIROMI)

豊橋技術科学大学・研究基盤センター

・准教授

研究者番号：00319500

(H21 は連携研究者)