

平成 21 年 6 月 23 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560660  
 研究課題名（和文） マイクロ波誘電体ペロブスカイトの同形イオン置換法に基づく  
 材質設計図の作成  
 研究課題名（英文） Material Design for Microwave Dielectric Perovskites Based on  
 Substitution by Isomorphous Ions  
 研究代表者  
 井川 博行（IKAWA HIROYUKI）  
 神奈川工科大学・工学部・教授  
 研究者番号：30016612

研究成果の概要： 本研究では 3-1 に示した 9 組成系のうち、主に  $x$  の 6 系につき検討した。その結果、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)$  置換系の比誘電率と  $Qf$  の組成変化について、また、比誘電率および  $Qf$  の Nb あるいは Ta を含む化合物間の大小関係など、代表者らが既に報告している傾向を確認した。これにより、マイクロ波誘電率、 $Qf$  ならびに共振周波数温度係数について、ペロブスカイト酸化物の A サイトイオン置換による材質設計の指針を作ることができた。なお、Sc を含む系にのみ見られる、未確認ながら全域固溶という、想像もできなかった事実をあきらかにした。また、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  系では合成手法に敏感に影響されて生成物に変化する、さらには  $x$  が 0.44、0.47、0.50 焼結体の微細構造が大きく異なるなど、これから解明すべき奇妙な現象に気付かされている。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	600,000	4,000,000

研究分野：無機材料物性

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 イオン置換 ペロブスカイト酸化物 常誘電性  
 誘電率 誘電損失

## 1. 研究開始当初の背景

本研究対象のマイクロ波通信用誘電体セラミックスは、誘電体共振器の中心部材として、移動体通信や衛星放送設備の小型化、普及に大きく貢献した。その後、特に移動体通信技術の急速な発展に伴い、誘電体セラミックスは共振器中心部材としての役割を終えた。しかし、社会の高度情報化に伴い、誘電

体セラミックスの用途は移動体通信基地局機器に留まらず、ワイヤレス LAN 機器などの各種部品として多様化している。

そのため、種々の用途に要求される誘電体セラミックスの開発や特性改善に役立つ材質設計指針が求められていた。本研究はそれらの要求に応える目的で立案された。

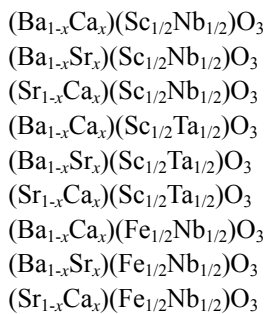
## 2. 研究の目的

代表者らは1. に述べた背景認識に基づく本課題前段研究を以前より行っている。これら研究を通じて、(a) 既知の現象や解釈と大略合致する、あるいは(b) 既知の現象や解釈と部分的不一致となる、あるいは大きく異なるなど、各化学組成系に固有の特徴的現象に驚いてきた。これら体験より研究を継続拡充する意義を強く感じ、実験方法に記載する組成系研究で蓄積するデータを基に「マイクロ波誘電体ペロブスカイトの同形イオン置換法に基づく材質設計図」の信頼性と質をさらに向上させる。

## 3. 研究の方法

### (1) 研究対象とした組成系

本研究にて実験した組成系を次に記す。



### (2) 高密度焼結体試料の作製

対象とする組成系や個別実験により詳細は異なるが、基本的には同じ手法・操作により高密度焼結体試料を作製した。そこで、代表例である $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系について以下に述べる。

$\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の各市販特級試薬、純度各99.9%以上を出発原料として用い、その灼熱減量を定法により測定した。目指す組成 $x$ ごとの化学量論に、加えて最終合成物が10gになるように各試薬を秤量採取した。

秤量採取した試薬の全てを瑪瑙乳鉢へ入れ特級アルコールを加え約一時間湿式混合した。

混合粉をアルミナ坩堝(SSA-H)に移しスーパーカントル炉(SSFT-1520、NIKKATO社製)を用いて以下の条件で仮焼を行った。

5 °C/min 1300 °Cまで昇温→1300 °C:12h保持→5 °C/min 300 °Cまで冷却。

仮焼粉を容量80mLのジルコニア製ポットに移しジルコニアボール20個とエタノールを入れ、遊星ボールミル(P-5、フリッチュ社製)にて粉砕・混合した。回転数:250rpm/45min。15分毎に遊星ボールミルの回転を止めてポットを取り出し、手で振って混合した。粉砕

したスラリー状の試料を瑪瑙乳鉢に移し、攪拌しながら乾燥させた。同試料を上記条件により再度仮焼および粉砕した。

仮焼および粉砕を2回行った試料を目開き106 μmのふるいに通した。同試料1.2gを直径10mmの金型にて軽く1軸加圧成型後、CUTE PACK (FCB-270、FUJI IMPULSE製)によって真空封入した。それをスギノマシン社CIP装置にて1.0GPa静水圧を3分間印加した。

白金箔を敷いた耐火度試験用坩堝へ静水圧成型した試料を3個入れ、スーパーカントル炉を用い次の条件で焼結した。5 °C/min 1500 °Cで昇温→2.5 °C/min 1700 °Cで昇温→1700 °C:9h保持→5 °C/min 1300 °Cまで降温→10 °C/min 300 °Cまで冷却。

### (3) 焼結体および生成物のキャラクタリゼーション

粉末X線回折装置(RINT2500VHF、リガク社製)を用いて生成物の同定や格子定数測定(Si内部標準法)を行った。対陰極はCuで加速電圧/フィラメント電流は50kV/200mA、走査速度:4 °2θ/min、2θ走査幅:0.02 °である。

Heを用いた乾式密度測定器(Accupyc1330、Micromeritics社製)を用いて、焼結体の密度を測定した。

焼結体内部組織はSEMおよびBSEにより観察した。装置は島津製作所製のSSX-550である。また、同装置に装着したSEDX-500によりEDX組成分析を行った。

顕微ラマン分光光度計(Holo Lab 5000、KAISER社製)にて、YAG2倍高調波レーザー(532nm)を励起光として、焼結体内部のラマン分光を測定した。

### (4) マイクロ波誘電性の測定

標記はHP8722Cネットワークアナライザーを用いた両端短絡型誘電体共振器法によった。共振モードTE<sub>011</sub>(概略7GHz)にて取得したデータをSU2-RODTE01 Ver.2により解析した。(財)ファインセラミックスセンター製標準試料を用いて、平行導体板の実効導電率を校正した。また、室温での前記とは異なる両端短絡型共振器を恒温器に置き、0 °Cから80 °Cの各温度で同様に測定した。その20 °Cと80 °Cの共振周波数より、同焼結体の共振周波数温度係数(TC<sub>f</sub>)を算出した。

## 4. 研究成果

3(1)に示した組成系 ~ についての研究成果を報告する。組成系 ~ については、一部還元した試料の再酸化が不十分など、今

後補わなくてはならない実験をかなり残している。そのため、同系についての報告は割愛する。

(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>系焼結体の粉末X線回折図形を図1、図2に示す。図1より本系では全域にわたりペロブスカイト構造を持った調合組成化合物が単一相として作製可

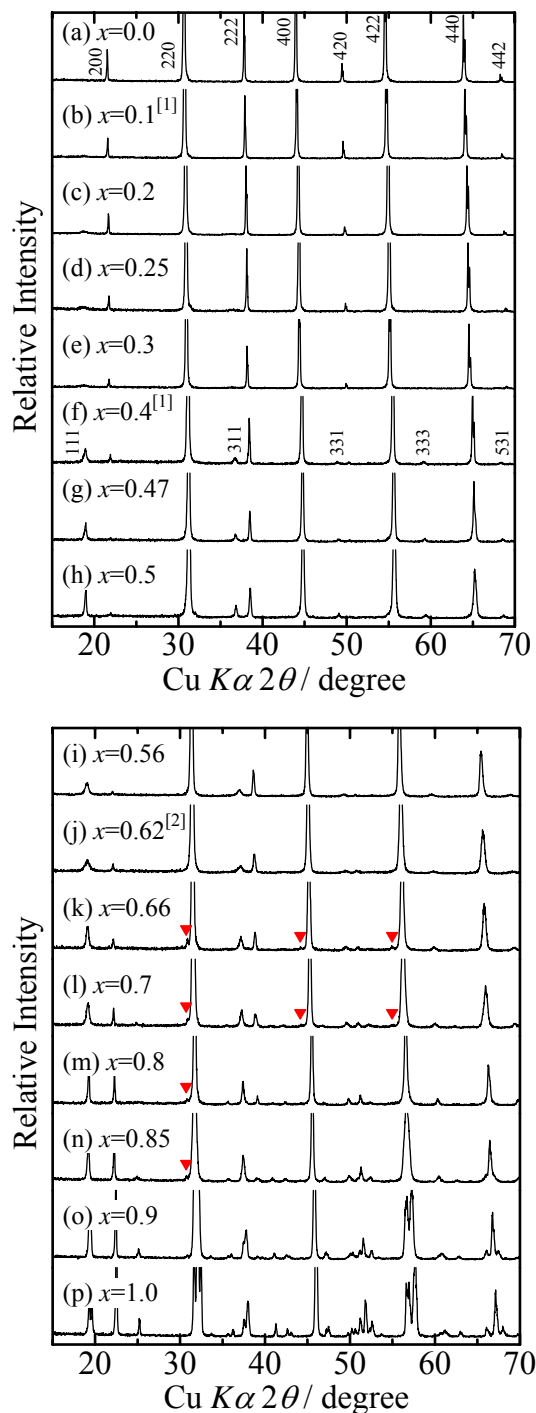


図1 (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>系焼結体の粉末X線回折図形。は不純物である第2相を表す。

能であると、ほぼ結論付けられる。断定できていないのは同図(k)~(n)に示した第2相が認められるからである。また、(f)に追記した超構造回折を含め、(a)~(m)は立方晶系として全回折に指数が一応は付く(除く第2相回折)。しかし、(n)~(p)は明らかに立方晶系ではない。また、(a)~(m)に立方晶指数が付くと前記したが、α<sub>1</sub>とα<sub>2</sub>回折の分離の不明瞭化に着目すれば(g)~(m)は厳密には立方晶系ではない。

既に報告しているが、本系で最も注目されるのはBa<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>イオンの大きなイオン半径の差異にも関わらず、調合組成化合物が単一相として全域で作製可能である(とみなせることである)。BサイトにScを含まない他全組成系ではxが約0.25以下では単一相であるが、それ以上では2相共存する。従って、BサイトにScを含む組成系ではBa<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>イオンの大きなイオン半径差を、小さいイオン半径差とみなすことができるような特別のイオン配列が機能しているに違いない。

残念ながら本系での全域にわたる単一相の生成を明確にできていない。図2はそれを目指して叶わなかった結果である。即ち、図

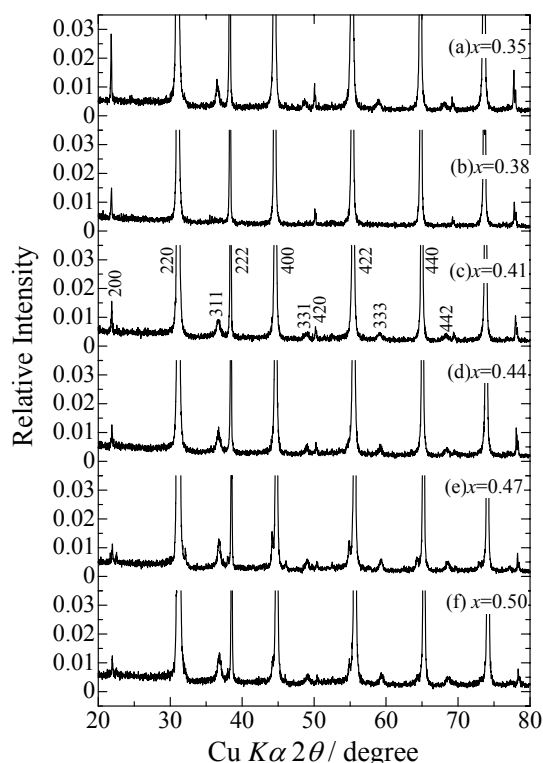


図2 図1とは異なる実験者によって作製された(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>系焼結体の粉末X線回折図形。は調合組成よりもBaが多い、はBaが少ない不純物ペロブスカイトを表す。

2は最強回折3%を縦軸とし極弱回折に注目している。(d)までは単一相の回折のみであるが(e)では第2,3相の回折が認められ、(f)ではそれらの強度が増している。

図2には存在を全く認められないが、未反応 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 粒子が明らかに残留することをBSEならびにEDXで確認している。また、同一条件ながら独立に行った他の二人が、(e)では第2,3相の回折が認められ、(f)ではそれらの強度が増すという全く同じ結果を得ている。加えて、第2,3相の回折もペロブスカイトによるものであり、調合組成よりもBaが多い、およびBaの割合が少ないと見ることができる。従って、これら第2,3相は平衡状態として生成しているのではなく、化学成分混合の不均一に起因して生成していると明らかである。故に、図2の結果は本系にて単一相が生成することと、全く矛盾しない。

3(1)に記した ~ 組成系焼結体比誘電率の調合組成依存性を図3に示す。前期の次第により微量の不純物が共存しても、調合組成に応じた標記組成ペロブスカイトの比誘電率の組成変化とみなすことができる。理論密度が約96%以上の焼結体についての測定値だからである。

図3の $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 比誘電率は $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系のそれよりも明らかに大きい。他の2種Aサイトでも同様であり、BサイトにNbを含む方がTaを含む化合物より比誘電率が大きくなるという、広く知られた現象と一致する。

図4の縦軸は比誘電率の増加率である。横軸の端、即ち、 $x$ が0と1.0での比誘電率を直線で結び、各組成 $x$ での比誘電率の同直線の値

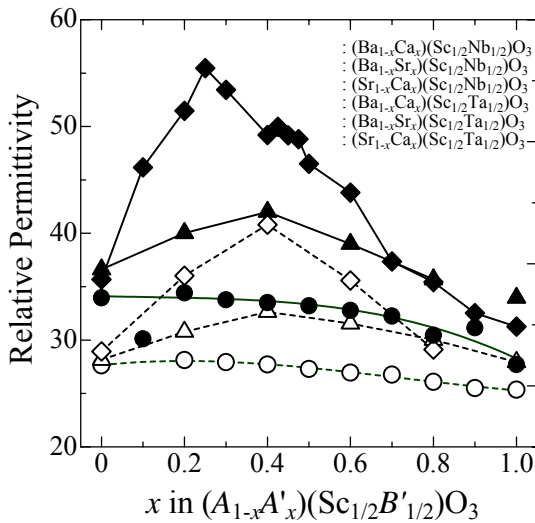


図3  $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$  ( $\text{A}, \text{A}' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$   $\text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}$ )焼結体の比誘電率

( $\varepsilon_r$ )からの増加( $\Delta\varepsilon_r$ )を $\varepsilon_r$ で除す。これにより、種々組成系での比誘電率増加を同じ物指しにより比較できる。固溶体の比誘電率が線形則になれば、比誘電率増加率がゼロになるといふ、代表者らが編み出した規格化の手法である。

同図より同類Aサイト置換系でも代表者らが提唱した経験則を本系でも確かめ、加えて本系の特徴も明らかになった。即ち、2種Aサイトイオンのイオン半径差により、その差が大きい $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)$ 系が極めて大きい比誘電率増加率を示し、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)$ 置換系では最大15%程度の緩やかな山状、さらにその差が最小の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)$ 系での増加率は微細である。

加えて、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)$ 系での極大は $x$ が0.25付近で、増加率が55%ないし60%であるが、この値は50%未満であったその他のBサイト置換系での最大増加率より明らかに大きい。さらに、その他のBサイト置換系で最大増加率となる $x$ が0.25付近は、各置換系での固溶限界と一致していた。そのため、 $x$ が0.25以上では2相が共存し、第2相の割合が増えるに従い、比誘電率も減少した。しかし、本研究の $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ならびに $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系は、単一相しか生成しないにも関わらず、同じ $x$ が0.25付近で比誘電率が最大になった。

3(1)に記した ~ 組成系焼結体  $Q_f$  値の調合組成依存性を図5に示す。誘電損失、従って  $Q_f$  は結晶自体の構造に敏感であると共に、焼結体微細構造にも敏感である。そのため、図5に同一組成であるため本来同じ値になるべき所が、異なった2値であることを含め、再検討が必要なデータが含まれることを

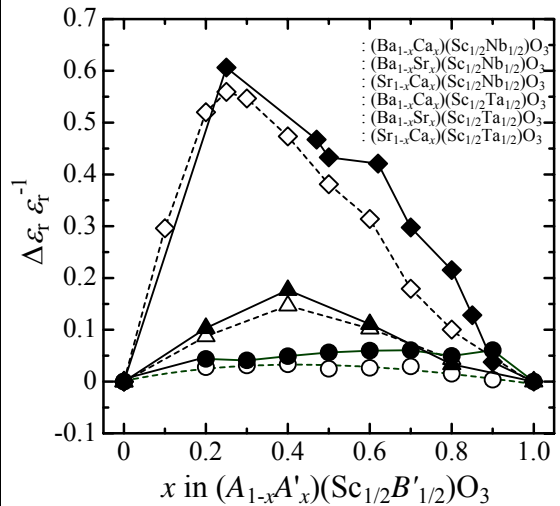


図4 図3を基に算出した比誘電率の増加率

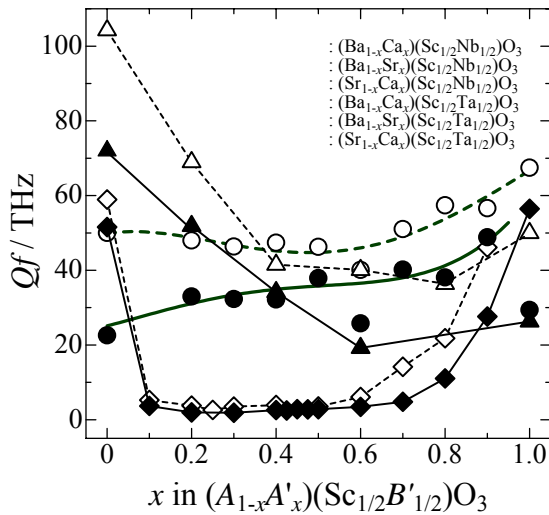


図5  $(A_{1-x}A'_x)(Sc_{1/2}B'_{1/2})O_3$  ( $A, A' = Ba, Sr, Ca$   $B' = Nb, Ta$ )焼結体の $Qf$ 値

代表者らは認識している。なお、前述は図5に限らず図3でも同様である。

$(Ba_{1-x}Ca_x)(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 系の $Qf$ ならびに $(Ba_{1-x}Ca_x)(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 系のそれは $x$ が0から0.1の間に激減している。その後、 $x$ とともになべ底をはうように $Qf$ が推移し、 $x$ が0.7以上では急激に再度増大する。Nbを含む系の $Qf$ の方がTaを含む系のそれより、僅差ながら小さい。

この $Qf$ と組成 $x$ との関係はBサイトの種類を問わず、Aサイトが $(Ba_{1-x}Ca_x)$ の置換系に共通している。小さい $x$ での図4に見られる比誘電率の急激な増加を、Aサイトの $Ba^{2+}$ を置換した $Ca^{2+}$ イオンのガタガタモデルによって代表

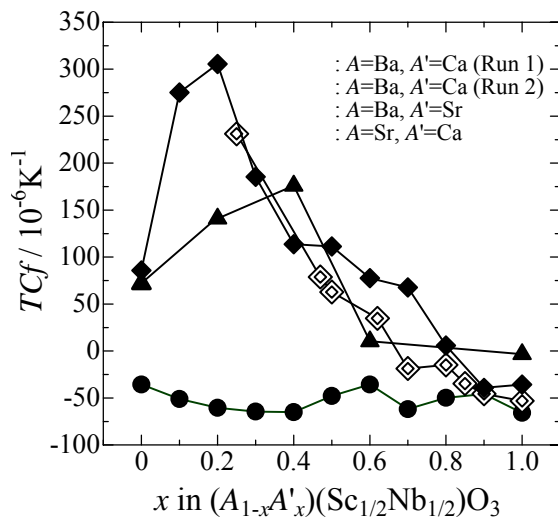


図6  $(A_{1-x}A'_x)(Sc_{1/2}B'_{1/2})O_3$  ( $A, A' = Ba, Sr, Ca$   $B' = Nb, Ta$ )焼結体の共振周波数温度変化

者らは説明している。このガタガタ $Ca^{2+}$ イオンの存在により、誘電分極、従って誘電率が大きくなることは納得できる。また、このガタガタ $Ca^{2+}$ イオンは、高周波電界に不十分にしか同期できない荷電体として、誘電損失を増加させる。従って、 $(Ba_{1-x}Ca_x)$ 置換系での比誘電率の急増と $Qf$ の急減は、置換により生じる結晶構造の乱れに伴う二つの現象といえる。

図5の $(Ba_{1-x}Sr_x)$ および $(Sr_{1-x}Ca_x)$ 置換系ではNbを含む系の $Qf$ 値の方が、Taを含む系のそれよりも明らかに小さい。既知現象をここでも確かめた。また、図5の $(Ba_{1-x}Sr_x)$ 2置換系での $x$ の増加に伴う $Qf$ の急激な減少は、比誘電率の増加に対応している。比誘電率の増加(図4)が $(Ba_{1-x}Ca_x)$ 系のように急ではなく、 $Qf$ の減少も破壊的ではない。

さらに図5の $(Sr_{1-x}Ca_x)$ 2置換系での $Qf$ の小さい組成変化は、図4の比誘電率のわずかな変化に対応している。

共振周波数温度係数( $TCf$ )の組成変化を図6に示す。未測定も多いが、 $(Ba_{1-x}Ca_x)$ 置換系では図のように比誘電率が極大となる組成で $TCf$ も極大になっている。また、 $(Ba_{1-x}Sr_x)$ 置換系でも、その勾配までも相関して、比誘電率が極大となる組成で $TCf$ も極大になっている。加えて、 $(Sr_{1-x}Ca_x)$ 置換系の $TCf$ の組成変化は比誘電率のそれと同様に小さい。

### 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5件)

(1) H. Nakano, N. Ishizawa and N. Kamegashira, "In-situ observation of phase transformations in layered perovskite  $BaEu_2Mn_2O_7$ " [査読あり], J. European Ceramic Society (2009).

(2) "Oxygen-octahedral phonon properties of  $xBaTiO_3 + (1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  and  $xCa(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + (1-x)Ba(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  microwave ceramics", Chih-Ta Chia, Pi-Jung Chang, Mei-Yu Chen, I.-Nan Lin, H. Ikawa, Journal of Applied Physics, [査読あり], 101, pp.084115-1 - 084115-5, (2007).

(3) "Phase Transformation of Barium Titanate Confirmed by Raman Spectroscopy and Powder X-ray Diffraction", H. Ikawa, T. Nakai, S. Higuchi, K. Saitou, and M. Takemoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, [査読あり], 31[1] 101-104 (2006).

(4) "Editorial", H. Ikawa, H. Ohsato, M.T. Sebastian, *J. Eur. Ceram. Soc.* [査読無し], 26(10-11), pp.1753-1754 (2005).

(5) "Products and Microwave Dielectric

Properties and Abnormally Wide Solid Solution Range of the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  System”, Y.Fujii, M.Takemoto, M.Takayama, J.Katagiri, D.Satoh, R.Hirukawa, and H.Ikawa. In *Program Summary and Extended Abstract of The 12th US – Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics*, [ 査読無 ], pp.267-270, (2005).

[ 学会発表 ] ( 計 4 件 )

- (1) 井川博行、竹本稔、「異常に広い固溶域を持つ  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  系ペロブスカイトマイクロ波誘電体の奇妙な挙動」、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 17 日、東京理科大学(野田キャンパス)
- (2) 井川博行、藤井友也、竹本稔、「A サイト置換複合ペロブスカイトセラミックス  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  のマイクロ波誘電特性」、日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム、2006年9月21日
- (3) “Products and Microwave Dielectric Properties of the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  System which has an Abnormally Wide Solid Solution Range”, H.Ikawa, Y.Fujii, M.Takemoto, 4<sup>th</sup> Internal. Conf. Microwave Mater. Their Applica., 12-14 June (2006) Oulu Finland.
- (4) “Interrelation between Dielectric Property and Elastic Property of Ceramics of Nominal Composition  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ”, H.Ikawa, M.Yamashiro, M.Fukuhara, and M.Takemoto, *The 12th US – Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics*. Nov.6-9 (2005) Annapolys USA.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

井川 博行 ( IKAWA HIROYUKI )  
神奈川工科大学・工学部・教授  
研究者番号： 3 0 0 1 6 6 1 2

### (2)研究分担者

竹本 稔 ( TAKEMOTO MINORU )  
神奈川工科大学・工学部・准教授  
研究者番号： 7 0 2 8 8 2 1 5  
中野 裕美 ( NAKANO HIROMI )  
龍谷大学・理工学部・実験講師  
研究者番号： 0 0 3 1 9 5 0 0