

## 学位論文題名

 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  ( $0.2 \leq x \leq 0.7$ ) セラミックスの作製とその強誘電性に関する研究

## 学位論文内容の要旨

変位型強誘電体は、結晶内のイオンが平衡位置からずれることによって自発分極が生じるものである。これはペロブスカイト型構造を持つチタン酸バリウムに代表されるが、タングステンブロンズ型構造の強誘電体の中にも、優れた電氣的、光学的、機械的性質を有するものが多く、実用材料への応用が可能である。

近年、赤外線検出器に対する需要が高まり、安価で取扱いが容易な赤外線センサーの開発が活発に行われている。なかでも、応答速度が速く、室温で使用できる強誘電体の焦電現象を利用したものは、その高性能と使用しやすさのため、電子レンジ、火災報知器、進入警報器等に応用されている。

$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (以後SBNと略記する) は  $0.25 \leq x \leq 0.75$  の組成域でタングステンブロンズ型構造を有する強誘電体であり、室温付近で大きな焦電係数を有するため、高感度の焦電型赤外線センサーとして期待できる材料である。焦電型赤外線センサー用材料には、室温付近の焦電係数が大きいことに加え、その強誘電性相転移温度 ( $T_c$ ) が室温よりも充分高いことが必要である。SBNは大きな自発分極を有し、その  $T_c$  は、 $x$  が  $0.25$  から  $0.75$  に増加するにつれて、約  $200^\circ\text{C}$  から約  $50^\circ\text{C}$  に直線的に減少する。したがって、この強誘電体をセンサー用材料として応用するには、Ba含有量が多い組成が対象となるが、これまで実用的な材料は作製されていない。

そこで本研究では、まず、 $T_c$  が  $175^\circ\text{C}$  付近の  $x=0.3$  の組成の実用的な赤外線センサー用材料を作製することを目的とした。緻密な焼結体を作製してその微細構造と誘電特性の関係を詳細に調べ、実用に供することのできる焦電特性を有するセラミックスの作製を試みた。さらに、Ba含有量の多い  $x \leq 0.4$  の組成についても誘電特性を調べるとともに、その結晶系や相転移挙動を明らかにした。

$x=0.3$  の組成については、常圧下で焼結体を作製し、その相対密度と誘電特性を調べた。この焼結体は、Sr含有量の多い組成と比較するとブロードな誘電率ピークを示し、また、その焦電係数は市販の材料の  $1/100$  以下であり、きわめて小さな値であった。これを赤外線センサー用材料として応用するには、その焦電特性を改善しなければならない。このため、溶液法によりSBN粉末を調製し、高温、長時間の焼結、またはHIPを用いた焼結を試みた。しかしこれらいずれの方法でも、その誘電特性の改善は認められなかった。

そこで、添加剤による誘電特性の改善を期待し、種々の酸化物を加えた。中でも、 $V_2O_5$  を  $1\text{mol}\%$  加えると、焼結時間につれ粒子形状の異方化し、 $c$  軸方向に伸長した柱状粒子が大

部分を占める焼結体になった。この試料は、粒子の粗大化につれて誘電率ピークが鋭くなるとともに、自発分極も無添加の $1.8 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$ から $6.2 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$ に大幅に増加し、焦電係数は最大で $80 \mu \text{Cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ の値が得られた。この値は、市販の材料と比較できるものである。このように、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を添加すると、液相焼結により粒成長が促進されるとともに焦電係数が大きくなり、赤外線センサー用材料として実用できるものとなることを初めて明らかにした。

つぎに、 $x=0.2 \sim 0.4$ の組成に対しても $\text{V}_2\text{O}_5$ を1mol%添加した焼結体を作製した。いずれの組成においても、c軸方向に伸長した柱状粒子が大部分を占める焼結体を作製することができた。これらの組成の誘電率の温度依存性を測定したところ、すべての試料においてシャープな誘電率ピークが認められた。とくに、これまで強誘電性が報告されていなかった $x=0.2$ の組成において、 $273^\circ\text{C}$ で明確なピークが確認できた。また、D-Eヒステリシス曲線を観察し、この組成が強誘電体であることを明らかにした。

さらに、 $x=0.2 \sim 0.4$ の結晶系を明らかにするために、これらの焼結体をHF水溶液で粒界腐食を行って柱状粒子を取り出し、その伸長方向、すなわちc軸を試料ホルダー面と平行に並べた。これらの配向試料のXRDパターンから結晶系を決定した。このような試料を用いると、XRDパターンにc面の寄与がなくなるため、a軸とb軸のわずかな違いが高角側で明瞭になり、初めて結晶系を明確に区別できた。この結果、室温における結晶系は、 $x \geq 0.25$ では正方晶系であり、 $x \leq 0.225$ では斜方晶系であった。したがって、 $0.225 < x < 0.25$ の組成範囲内に正方晶系-斜方晶系の相境界が存在すると推定できた。また、室温で斜方晶の $x=0.2$ 、 $0.225$ の組成は、 $120^\circ\text{C}$ および $90^\circ\text{C}$ でそれぞれ斜方晶系から正方晶系に相転移することも見出した。この転移は自発分極の方位を変えない、強誘電体相内での正方-斜方転移であると結論した。

以上、本研究においては実用に供することができる焦電型赤外線センサー用SBNセラミックスを作製するとともに、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ の組成域の強誘電性、および結晶学的性質を明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

副 査 助 教 授 高 橋 順 一

## 学位論文題名

### $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ( $0.2 \leq x \leq 0.7$ ) セラミックスの作製と その強誘電性に関する研究

近年、赤外線検出器に対する需要が高まり、安価で取扱いが容易な赤外線センサーの開発が活発に行われている。なかでも、強誘電体の焦電現象を利用したものは、その高性能と使用しやすさのため、電子レンジ、火災報知器、進入警報器等に応用されている。 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (以後SBNと略記する) は  $0.25 \leq x \leq 0.75$  の組成域でタングステンブロンズ型構造を有する強誘電体であり、室温付近で大きな焦電係数を有するため、高感度の焦電型赤外線センサーとして期待できる材料である。しかし、これまでSBNの焼結体を用いた実用的なセンサー材料は作製されていない。

本論文は、赤外線センサー用材料として実用的なSBN焼結体を作製することを目的とした。センサー用材料には、焦電係数が大きいことに加え、 $T_c$ が室温より十分高いことも必要である。そこで、 $T_c$ が175℃付近とSBNの中では比較的高い  $x=0.3$  の組成の試料を焼結し、赤外線センサーとして実用に供することのできるセラミックスの作製を試みた。さらに、Sr含有量の少ない  $x \leq 0.4$  の組成についても誘電特性を調べるとともに、その結晶系や相転移挙動を明らかにした。

$x=0.3$  の組成は、常圧下で焼結体を作製し、その相対密度と誘電特性を調べた。この焼結体は、Sr含有量の多い組成と比較するとブロードな誘電率ピークを示した。また、その焦電係数は市販の材料の1/100以下であり、きわめて小さな値であった。そこで、添加剤による誘電特性の改善を期待し、種々の酸化物を加えた。なかでも、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を1mol%加えると、焼結時間につれ粒子形状が異方化し、c軸方向に伸長した柱状粒子が大部分を占める焼結体になった。粒子の粗大化につれて誘電率ピークが鋭くなり、自発分極も無添加の  $1.8 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$  から  $6.2 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$  に大幅に増加した。また、焦電係数は市販の材料と比較できる  $80 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-2}$  の値が得られた。このように、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を添加すると、液相焼結により粒成長が促進されるとともに焦電係数が大きくなり、SBN焼結体が赤外線センサー用材料として実用可能なものになることを初めて明らかにした。

つぎに、 $x=0.2 \sim 0.4$  の組成に対しても  $\text{V}_2\text{O}_5$  を1mol%添加した焼結体を作製した。いずれの組成においても、c軸方向に伸長した柱状粒子からなる焼結体を作製することができた。これらの組成の誘電率の温度依存性を測定したところ、すべての試料において鋭い

誘電率ピークが認められた。とくに、これまで強誘電性が報告されていなかった  $x=0.2$  の組成において、 $293^{\circ}\text{C}$  で明確なピークが確認できた。また、この組成で D-E ヒステリシス曲線を観察し、この組成が強誘電体であることを明らかにした。

さらに、 $x=0.2\sim 0.4$  の結晶系を明らかにするために、これら焼結体の柱状粒子だけを取り出し、その伸長方向、すなわち  $c$  軸を試料ホルダー面と平行に並べた。このような配向試料を用いると、その XRD パターンに  $c$  面の寄与がなくなるため、 $a$  軸と  $b$  軸のわずかな違いが高角側で明瞭になり、初めて結晶系を明確に区別できた。この結晶系は、 $x\geq 0.25$  では正方晶系であり、 $x\leq 0.225$  では斜方晶系であった。したがって、 $0.225 < x < 0.25$  の組成範囲内に正方晶系-斜方晶系の相境界が存在すると推定できた。また、室温で斜方晶の  $x=0.2$ 、 $0.225$  の組成は、それぞれ  $120^{\circ}\text{C}$  および  $90^{\circ}\text{C}$  で斜方晶系から正方晶系に相転移することも見い出した。この転移は自発分極の方位を変えない、強誘電体相内での正方-斜方転移であると結論した。

以上、本論文においては実用に供することができる焦電型赤外線センサー用 SBN セラミックスを作製するとともに、 $0.2\leq x\leq 0.4$  の組成域の強誘電性、および結晶学的性質を明らかにした。

これを要するに、著者は、SBN の焼結に  $\text{V}_2\text{O}_5$  を添加することにより実用に供することのできる焦電型赤外線センサー用セラミックスを作製するとともに、その誘電的および結晶学的性質に新しい知見を得ており、エレクトロセラミックスの進歩に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。