

## 学位論文題名

複合ペロブスカイトの結晶構造と誘電特性に  
及ぼすA-サイトイオン置換の効果

## 学位論文内容の要旨

複合ペロブスカイト酸化物 $A(B'B'')O_3$ は、幅広い陽イオンの組み合わせが可能であり、その組み合わせにより誘電特性の制御が期待できる。近年、携帯電話等の移動体通信システムが急速に普及し、高性能のマイクロ波誘電体共振器材料として複合ペロブスカイトが注目されている。しかしながら、複合ペロブスカイトの誘電特性に関しては非常に多くの研究が行われているにもかかわらず、材料設計の指針を与えるような研究は見当たらない。今後、マイクロ波帯を含めて温度に対して安定な特性を有する誘電体はさらに広範囲での応用が期待されるため、誘電特性の制御因子を明らかにすることは不可欠である。

複合ペロブスカイトの場合、系統的な陽イオン置換を行うことにより、基本的なペロブスカイト構造を変えずにその誘電特性の変化を追跡できるという大きな利点を有している。さらに、イオン半径や電荷の異なるB-サイトイオンを組み合わせることにより、(1:1)型あるいは(1:2)型の秩序構造を持つ複合ペロブスカイトが得られるという特徴もある。以上より、本研究では、複合ペロブスカイトの誘電特性に及ぼす秩序構造の有無やその型、および構造の対称性の変化の影響を明らかにすることを目的として、異なる秩序構造を持つ複合ペロブスカイトを合成し、それらに対してA-サイトイオン置換を行い、イオン置換に伴う結晶構造と誘電特性の変化を詳細に調べた。特に、誘電特性については、特性制御の観点から、結晶構造を敏感に反映する誘電率とその温度依存性に着目した。

まず、B-サイトが無秩序型の $Sr(Ga_{0.5}Ta_{0.5})O_3$  (SGT)を中心組成として選び、A-サイトをBaまたはCaで置換した固溶体を合成した。A-サイトをBaで置換すると、Baは55mol%まで固溶し、結晶系はすべて無秩序型立方晶( $Pm\bar{3}m$ )であった。一方、Ca置換の場合は、結晶系はCa置換量の増加に伴い立方晶から斜方晶へと変化した。また、Ca置換量が10~50mol%の試料では、B-サイトイオンの一部が秩序化していた。焼結体試料の誘電率 $\epsilon_r$ は、A-サイト置換に伴う変化はわずかであった。マイクロ波のQ値は20~40mol%のBa置換により $Qf=6 \times 10^4$  GHzと比較的高い値が得られたが、Ba, Caとも10mol%の置換により構造の長距離規則性の低下に起因する大きな減少が現れた。また、1MHzでの誘電率温度係数 $TC\epsilon_r$ は、Ba置換固溶体では20~40mol%の置換により $TC\epsilon_r \approx 0$ の値となった。この結果、A-サイト置換固溶体においては20~40mol%のBa置換において最も温度安定性に優れたマイクロ波誘電体を得られることを明らかにした。

次に、B-サイトが(1:1)型に秩序化するSr(Y<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (SYT)を中心組成として選び、SGT系と同様にA-サイトをBaまたはCaで置換した固溶体を合成した。固溶体の室温での結晶系は、A-サイトイオンがCa→Sr→Baと変化するのに伴い単斜晶(P2/m)→菱面体晶(R3m)→立方晶(F $\bar{4}3m$  or F432)→立方晶(Fm3m)と変化した。また、高温X線回折データをRietveld解析した結果、SYTは、1000°Cで菱面体晶から立方晶(F $\bar{4}3m$  or F432)へと相転移し、さらに1300°CでF $\bar{4}3m$  (F432)から理想的な構造Fm3mへと変化するを明らかにした。Ba置換固溶体においても同様の相転移挙動が観察され、これら2つの相転移温度はいずれもBa置換量の増加に伴い低下することを見出した。一方、Ca置換固溶体では、温度上昇に伴い単斜晶→菱面体晶→立方晶(F $\bar{4}3m$  or F432)と相転移した。焼結体試料の室温での $\epsilon_r$ は、A-サイトイオン種がCa→Sr→Baと変化するにつれ増大したが、その変化は無秩序型のSGT系よりもかなり大きいことがわかった。相転移に伴う構造変化とTC $\epsilon_r$ の関係を調べた結果、立方晶ペロブスカイトの対称性がF $\bar{4}3m$  (F432)からFm3mへとわずかに変化する温度の前後でTC $\epsilon_r$ に明瞭な変曲点が存在したが、他の相転移温度では $\epsilon_r$ に変化は現れなかった。したがって、秩序構造ペロブスカイトでは、BO<sub>6</sub>八面体が折れ曲がらずまっすぐに連結している理想的な立方晶ペロブスカイト構造(Fm3m)では分極率は負の温度依存性を示すが、わずかな連結状態の変化が生じることによりその温度依存性は負から正へと変化する、結晶の対称性が低下するにつれ正の温度依存性が増加することが考えられた。

さらに、B-サイトを非常に大きなSr<sup>2+</sup>が占める秩序型のBa(Sr<sub>0.33</sub>Ta<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub> (BST)のA-サイトをSrで置換し、A-サイトイオン種の変化に伴う秩序構造と誘電特性の変化について検討した。BSTではそのB-サイトイオン比率から予想される(1:2)型秩序構造となったが、A-サイトのSr置換量が増えるにつれその秩序構造は(1:2)型からしだいに(1:1)型へと変化する、50mol%以上のSr置換ですべて(1:1)型となることを明らかにした。このような秩序構造変化は、A-サイトおよびB'-サイトのイオン半径比を用いて説明できることを示した。各試料の $\epsilon_r$ は、その秩序構造に大きく依存し、(1:2)型BSTのA-サイトのSr比率が増大して(1:1)型へと転移すると、その $\epsilon_r$ も大きく増大した。また、TC $\epsilon_r$ は、秩序構造が(1:2)型のみを試料では組成によらず正でほぼ一定であったが、(1:1)型に変化するとTC $\epsilon_r$ は急激に変化し、負の値となった。以上の結果から、誘電特性は秩序構造の型に大きく影響され、(1:1)型秩序構造は(1:2)型よりもより大きなイオン分極が可能な構造であることが明らかとなった。

以上の結果から、本研究で合成した複合ペロブスカイト化合物のA-サイトイオン置換による誘電率およびその温度係数の変化は結晶構造に敏感であり、B-サイトイオンの秩序化の有無および秩序構造の型に依存して異なる挙動を示すことが明らかとなった。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 田 志 郎  
副 査 教 授 古 市 隆 三 郎  
副 査 教 授 小 平 紘 平  
副 査 助 教 授 高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

## 複合ペロブスカイトの結晶構造と誘電特性に 及ぼすA-サイトイオン置換の効果

複合ペロブスカイト酸化物は、携帯電話等の移動体通信システムの急速な発展に伴い、高性能のマイクロ波誘電体共振器材料として注目されている。しかしながら、複合ペロブスカイトの合成と誘電特性に関しては非常に多くの研究が行われているにもかかわらず、材料設計の指針を与えるような研究は見当たらない。今後、マイクロ波帯を含めて温度に対して安定な特性を有する誘電体はさらに広範な応用が期待されるため、誘電特性の制御因子を明らかにすることは不可欠である。

複合ペロブスカイト $A(B'B'')O_3$ の場合、系統的な陽イオン置換を行うことにより、基本的なペロブスカイト構造を変えずにその誘電特性の変化を追跡できるという大きな利点を有している。さらに、イオン半径や電荷の異なるB-サイトイオンを組み合わせることにより、(1:1)型あるいは(1:2)型の秩序構造を持つ複合ペロブスカイトが得られるという特徴もある。以上より、本論文は、複合ペロブスカイトの誘電特性に及ぼす秩序構造の有無やその型、および構造の対称性の変化の影響を明らかにすることを目的として、異なる秩序構造を持つ複合ペロブスカイトを合成し、それらに対してA-サイトイオン置換を行い、イオン置換に伴う結晶構造と誘電特性の変化を詳細に調べたものである。

本論文は5章より構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の背景と目的を述べると共に、各章の概要を記している。

第2章では、B-サイトが無秩序型の $Sr(Ga_{0.5}Ta_{0.5})O_3$  (SGT)に着目し、AサイトのSrをBaあるいはCaで置換した結果を述べている。Baは55mol%まで固溶し、結晶系はすべて無秩序型立方晶となるのに対し、Ca置換の場合は、その結晶系は置換量の増加に伴い立方晶から斜方晶へと変化し、またCa置換量が10~50mol%の試料ではB-サイトイオンの一部が秩序化することを明らかにしている。焼結体試料の誘電特性としては、Ba置換量20~40mol%の固溶体において比較的高いマイ

クロ波Q値( $Qf=6\times 10^4$ GHz)が得られ、また1MHzでの誘電率温度係数 $TC\ \epsilon_r$ は、 $TC\ \epsilon_r=0$ の値となった。この結果、20~40mol%のBa置換において最も温度安定性に優れたマイクロ波誘電体が得られることを見出している。

第3章では、B-サイトが(1:1)型に秩序化する $Sr(Y_{0.5}Ta_{0.5})O_3$  (SYT)を中心組成として選び、SGT系と同様にA-サイトをBaまたはCaで置換した固溶体について検討している。固溶体の室温での結晶系は、A-サイトイオンが $Ca\rightarrow Sr\rightarrow Ba$ と変化するのに伴い単斜晶(P2/m) $\rightarrow$ 菱面体晶(R3m) $\rightarrow$ 立方晶(F43m or F432) $\rightarrow$ 立方晶(Fm3m)とより対称性の高いペロブスカイト構造に変わることを明確に示している。また、高温X線回折データに基づきRietveld解析を行い、SYTは1000°Cで菱面体晶から立方晶(F43m or F432)へと相転移し、さらに1300°Cでより理想的な構造Fm3mへと変化する事、Ba置換固溶体においては、これら2つの相転移温度はいずれも置換量の増加に伴い低下することを明らかにしている。また、この相転移に伴う構造変化と $TC\ \epsilon_r$ の関係を調べ、秩序構造ペロブスカイトでは、誘電率の温度依存性は構造中の $BO_6$ 八面体の連結状態を敏感に反映していることを見出している。すなわち、八面体がまっすぐに連結している理想的な立方晶ペロブスカイト構造(Fm3m)においては、構造中のイオン分極率は負の温度依存性を示す(負の $TC\ \epsilon_r$ )のに対し、その連結状態に変化が生じて結晶構造の対称性が低下するにつれ負から正の温度依存性へと変化すると結論づけている。

第4章では、B-サイトを非常に大きな $Sr^{2+}$ が占める秩序型の $Ba(Sr_{0.33}Ta_{0.67})O_3$  (BST)のA-サイトをSrで置換し、その置換に伴う秩序構造と誘電特性の変化について検討している。(1:2)型秩序構造を持つBSTは、A-サイトのSr置換量が増えるにつれその秩序構造は(1:2)型からしだいに(1:1)型へと変化し、50mol%以上で完全に(1:1)型となることを見出すと共に、このような秩序構造変化は、A-サイトおよびB-サイトのイオン半径比を用いて説明できることを示している。各試料の誘電率およびその温度依存性はいずれもその秩序構造型に大きく依存し、(1:1)型秩序構造は(1:2)型よりもより大きなイオン分極が可能な構造であることを明らかにしている。

第5章では、本論文の結論を述べている。

これを要するに、著者は秩序構造の異なる複合ペロブスカイトに着目し、系統的なAサイトイオン置換がどのようにその結晶構造と誘電特性に影響を与えるかを明らかにしたものであり、マイクロ波を含む誘電体の材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

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。