複合ペロブスカイト型化合物の誘電特性に関する研究

氏　　　名	土 地 邦 生
学位の種類	学術博士
学位記番号	学博甲第11号
学位授与の日付	平成元年9月30日
学位授与の要件	博士課程修了（学位規則第5条第1項）
学位授与の題目	複合ペロブスカイト型化合物の誘電特性に関する研究
論文審査委員	（主査）竹 内　　望
	（副査）畑　　朋 延
	（副査）広 瀬 幸 雄
	（副査）長谷川 誠 一
	（副査）稲 部 勝 幸

学位論文要旨

Dielectric properties in microwave region of complex perovskite-type compounds with chemical formula $A(B'^{2+}_{1/3}B''^{5+}_{2/3})O_3$ have been investigated by measuring dielectric constant, Q-value, IR reflection and Raman spectra.

$Ba_{(1-x)}Sr_x(Ni,Ta)O_3$ solid solution system was found to have a maximum Q-value for 12.5 GHz at X=0.4.

Q-value was higher for $Ba(Mn,Ta)O_3$ sintered in nitrogen than for that in air, because of disappearance of three vibration modes. Q-value of $Ba(Ni,Ta)O_3$ and $Ba(Zn,Ta)O_3$ sintered in air were higher than that of $Ba(Mn,Ta)O_3$ sintered in air, because the wave number of TO modes of $Ba(Ni,Ta)O_3$ and $Ba(Zn,Ta)O_3$ was higher than that of $Ba(Mn,Ta)O_3$.

Several vibration modes, which were not observed in IR reflection spectra of $Sr(Zn,Ta)O_3$ and $Ba(Zn,Ta)O_3$, were found in IR reflection spectra of $Ca(Zn,Ta)O_3$. Since these modes were Raman active, they were attributed to the torsional vibration of ZnO_6 and TaO_6 octahedrons.

Observation of bending, torsional and stretching modes in IR reflection and Raman spectra for $Ba(Mn,Ta)O_3$ and $Ba(Ni,Ta)O_3$ showed two-mode behavior. Effective charges of these perovskites were calculated by using the difference of the wave numbers between LO and TO modes of the IR active vibration modes.

Four vibration modes, which are peculiar to the superstructure of $Ba(Zn,Ta)$

O_3, disappeared, because of O_h symmetry of ZnO_6 and TaO_6 octahedrons in $Ba(Zn,Ta)O_3$ doped with 3 mol % of $BaZrO_3$. In $Ba(Mn,Ta_{2(1-x)/3}Nb_{2x/3})O_3$ solid solution system, two-mode behavior was observed beteween Mn^{2+} and Ta^{5+} or between Mn^{2+} and Nb^{5+}, because of the difference in their valencies. However, the coexistence of Ta and Nb ions showed one-mode behavior.

高周波電子デバイスの小型化を目的として，マイクロ波領域においてQ値（$=\varepsilon'/\varepsilon''$），誘電率および温度安定性の高い誘電体の材料開発研究が活発である。特に組成式が$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$（ここで，AはBaおよびSr等の＋2価イオン，B'はMn, NiおよびZn等の＋2価イオン，またB''はTaおよびNb等の＋5価イオンが用いられる）で表わせる複合ペロブスカイト型化合物が，10 GHz以上のマイクロ波領域で10000以上の高いQ値および30以上の高い誘電率を示すことが報告されて以来，この化合物の実用上の重要性は飛躍的に向上した。本研究は，複合ペロブスカイト型化合物の高Q値化および高誘電率化に有益かつ必要な情報を与えることを目的として，複合ペロブスカイト型化合物における連続固溶体のマイクロ波領域でのQ値および誘電率の組成依存性，赤外反射スペクトルとQ値との関係および光学活性な格子振動モードについて考察した。

【複合ペロブスカイト型化合物連続固溶体の誘電特性】

$Ba_{(1-x)}Sr_x(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$連続固溶体セラミックスにおけるQ値および誘電率が高い中間組成を，12.5 GHzで実験により決定した。Q値および誘電率の測定値は，空孔率により補正すると，X＝0.4の中間組成で極大値を示した。X＝0.4の中間組成でのQ値（3200）および誘電率（35.2）の極大値を，X＝0およびX＝1の末端組成でのQ値（それぞれ1800および1350である）および誘電率（それぞれ31.5および29.5である）の測定値と比較すると，誘電率の増大の程度は小さいが，Q値は，ほぼ2倍程度増大した。

【複合ペロブスカイト型化合物の赤外反射スペクトルとQ値】

複合ペロブスカイト型化合物における赤外活性な格子振動モードの分散パラメーターとQ値との間には古典分散理論が成立している。窒素中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，空気中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，および$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$における古典分散理論に従い格子振動モードの分散パラメーターから計算により得たマイクロ波領域でのQ値は，それぞれ5690，3900，8400および9200であった。また，文献から得たQ値は，それぞれ10400，1550，7100および10000である。窒素中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$におけるQ値の計算値と文献から得たQ値の実測値との良好な一致は得られていない。しかし，空気中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$におけるQ値の計算値と，文献から得たQ値は，かなり良く一致している。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$は，空気中での焼成よりも窒素中での焼成の方がQ値が高い。この理由は，窒素中での焼成により3つの格子振動モードが消失するためであると考えられる。また，空気中で焼成した$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$は，空気中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$よりもQ値が高い。この理由は，前2者の化合物のTOモードの波

数が，後者より高いためであると考えられる。計算により得たQ値と文献から得たQ値との間でより良好な一致を得るためには，赤外反射スペクトルを測定していない低波数領域に，窒素中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$には，過減衰な格子振動モードが必要であり，空気中で焼成した$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$には，常減衰な格子振動モードが必要である。また，空気中で焼成した$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$には過減衰および常減衰な格子振動モードは両方とも必要としない。

【複合ペロブスカイト型化合物の格子振動モード】

複合ペロブスカイト型化合物における格子振動モードについて考察した。この化合物における高Q値化および高誘電率化の研究は活発であるが，格子振動モードに関した研究はほとんど行われていない。複合ペロブスカイト型化合物のマイクロ波領域における高いQ値および誘電率は，赤外活性な格子振動モードの寄与による。

1．複合ペロブスカイト型化合物のねじれ振動

$Ca(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$の赤外反射スペクトルには，$Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$の赤外反射スペクトルでは観測されなかった格子振動モードを少なくとも3つ観測した。加えて，これら3つの格子振動モードは$Ca(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$のラマンスペクトルにも観測された。このことは，$SrTiO_3$および$BrTiO_3$のねじれ振動は赤外不活性であるが，$CaTiO_3$のねじれ振動は，赤外活性となることに類似している。$Ca(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，$Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$結晶は，局所的にはZnO_6およびTaO_6八面体構造を持つ。$Ca(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$におけるZnO_6およびTaO_6八面体が，斜方晶に歪んでいると仮定することで，これら3つの格子振動モードはZnO_6およびTaO_6八面体におけるねじれ振動と考えられる。

2．複合ペロブスカイト型化合物の two - mode behavior

$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$の赤外反射およびラマンスペクトルでは，$BaZrO_3$における変角振動，ねじれ振動および伸縮振動が観測される波数領域において，それぞれ2つずつの格子振動モードが観測された。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$結晶は超格子構造であるが，局所的には，MnO_6，NiO_6およびTaO_6八面体構造を持つ。これらの化合物における格子振動モードの分裂が，MnO_6，NiO_6およびTaO_6八面体の内振動に起因すると推定することで，$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$の190～620cm^{-1}の波数領域における格子振動モードは，Mn および Ta イオンまたは Ni および Ta イオンに関した変角振動，ねじれ振動および伸縮振動と考察される。これがABO_3型誘電体の格子振動モードに対する$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$の格子振動モードにおける two - mode behavior である。また，これらの化合物における外振動は，MnO_6およびTaO_6またはNiO_6およびTaO_6八面体の共存により分裂しなかった。

3．複合ペロブスカイト型化合物の有効電荷の計算

赤外活性な格子振動モードの LO および TO モードは，イオンの有効電荷の情報を与える。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$におけるイオンの有効電荷を計算した。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$における O イオンの有効電荷と，$BaTiO_3$および$SiTiO_3$における O イオンの有効電荷とが等しいと仮定することで，これらの化合物

におけるイオンの有効電荷の計算が簡単になる。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$および$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$における two - mode behavior があるので，Ba および Ta イオンの有効電荷は，それぞれ外振動および内振動における LO および TO モードの波数から計算される。また，Mn および Ni イオンの有効電荷は，単位格子内における電気的中性から計算される。$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$における Ba, Mn, Ta および O イオンの有効電荷は，それぞれ0.71，1.94，4.72および−1.5であった。また，$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$における Ba, Ni, Ta および O イオンの有効電荷は，それぞれ0.82，1.49，4.77および−1.5であった。

4．$(1-X)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3-(X)BaZrO_3$の格子振動モード

$(1-X)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3-(X)BaZrO_3$の結晶構造は，X＝0.00，0.01および0.02の組成では六方晶の超格子構造であるが，X＝0.03および0.04の組成では超格子構造は消失する。$(1-X)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3-(X)BaZrO_3$の赤外反射スペクトルから，複素誘電率の虚数部$\varepsilon''$を求めた。$\varepsilon''(\nu)$における格子振動モードの各々をローレンツ型曲線と仮定して，格子振動モードを分離することで，X＝0.00，0.01および0.02の組成で超格子構造に特有な4つの格子振動モードを発見した。これらの格子振動モードは，$BaZrO_3$の添加に伴う超格子構造の消失と同時に消失する。これは$(1-X)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3-(X)BaZrO_3$における$ZnO_6$および$TaO_6$八面体の対称性が，微量な Zr イオンの固溶によりO_h対称に変化するために，Zn および Ta イオンに関した変角振動および伸縮振動がT_{1u}モードになったためであると考えられる。

5．$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2(1-X)/3}Nb_{2X/3})O_3$連続固溶体系の格子振動モード

$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$におけるTa^{5+}イオンの一部分またはすべてをNb^{5+}イオンで置き換えた$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2(1-X)/3}Nb_{2X/3})O_3$における格子振動モードについて考察した。$Mn^{2+}$および$Ta^{5+}$間または$Mn^{5+}$および$Nb^{5+}$間にはイオン価の差があるので，連続固溶体系における末端組成および中間組成領域において，BO_6八面体（ここで，B は Mn, Ta および Nb イオンを示している）の内振動は，ABO_3型誘電体の格子振動モードに対して two - mode behavior を示した。しかし，その中間組成領域において，TaO_6およびNbO_6八面体の共存による内振動の分裂は観測されなかった。すなわち，これら2つの八面体に関した内振動は one - mode behavior を示した。また，Nb イオンの固溶に従い，しだいに明瞭に観測される格子振動モードがある。この格子振動モードの出現は，Nb イオンの固溶に伴う超格子構造の消失，すなわち，Mn および Ta イオンまたは Mn および Nb イオンの無秩序化に関係している可能性がある。

1～5の考察により複合ペロブスカイト型化合物のマイクロ波領域での高い Q 値および誘電率に寄与している格子振動モードは，

(1) $130cm^{-1}$付近の波数領域に観測される A -(B', B")O_3外振動。
(2) $200cm^{-1}$付近の波数領域に観測される O - B' - O 変角振動。
(3) $280cm^{-1}$付近の波数領域に観測される O - B" - O 変角振動。
(4) $370cm^{-1}$付近の波数領域に観測される B' - O_6ねじれ振動。
(5) $420cm^{-1}$付近の波数領域に観測される B" - O_6ねじれ振動。
(6) $530cm^{-1}$付近の波数領域に観測される B' - O 伸縮振動。
(7) $620cm^{-1}$付近の波数領域に観測される B" - O 伸縮振動。

となる。ここで，ねじれ振動における赤外およびラマンの選択は，$B'O_6$および$B''O_6$八面体の対称性によると考えられる。また，外振動，変角振動および伸縮振動は，常に赤外活性であると考えられる。

審査結果の要旨

当該学位論文に関して，平成元年7月28日第一回学位論文審査会を開催し，更に，8月11日の口頭発表の後，同日第二回学位論文審査会を行った。

本論文は，複合ペロブスカイト型化合物 A $(B',B'')O_3$のマイクロ波領域における誘電特性に関する実験的研究である。

主たる内容は次の通りである。

(1) $Ba_{(1-x)}Srx(Ni, Ta)O_3$連続固溶体の12.5 GHz おける Q 値および誘電率が X =0.4の中間組成で極大値を示す実験結果を得た。

(2) 赤外反射スペクトルのクラマース・クローニッヒ解析およびラマン散乱実験結果より，この化合物のマイクロ波領域において高い Q 値を示す原因の考察を行った。

(3) 同上の実験により，複合ペロブスカイト型化合物における格子振動モードは，一般に two - mode behavior を示すことを明らかにし，それらの対称性を考察した。

(4) TO および LO フォノンの周波数を用いた計算により$Ba(Mn, Ta)O_3$および$Ba(Ni, Ta)O_3$を構成する各イオンにつき，それらの有効原子価を決定した。

(5) $Ba(Mn, Ta_{(1-x)/3}Nb_{2x/3})O_3$連続固溶体における内振動が，Mn および Ta イオン間または Mn および Nb イオン間で分裂するが，Ta および Nb イオン間では分裂しないことを実験により示し，その理由を考察した。

以上の通り，複合ペロブスカイト型化合物のマイクロ波領域における誘電特性およびそれに密接に関係している格子振動について重要な知見を得た。したがって，本論文は博士論文に値すると判定した。