

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産 工学専攻 材料物理工学 講座

氏 名 路 大 勇



論文題目 Microstructural and Dielectric Characterization of Rare-Earth-Element-Doped

Barium Titanate Ceramics

(希土類元素添加チタン酸バリウムセラミックスの微構造と誘電特性の
キャラクターゼーション)

純粋なチタン酸バリウム(BaTiO_3)セラミックスは、誘電率を常温で 1600, 125°C のキュリー温度で 10,000 の高い値を示す単相強誘電体材料である。しかしながら、同材料はペロブスカイト構造をもつため、誘電体損失、誘電率温度特性や電圧依存性等は他の誘電体材料に比べて劣り、圧電性と電歪性も大きい。コンデンサー材料には不都合な性質を併せ持っているが、誘電率が従来材料の 20~200 倍相当の高い値をもつことは、近年の電子部品小型化が加速度的に進む状況の下、小型、高容量のセラミックコンデンサーの開発にとって最大の魅力である。最近の誘電率向上に関する研究は、 BaTiO_3 の化学成分を調整することによって最大誘電率を示すキュリー点を室温側へ移動させると同時に温度変化率を小さくして、室温近傍に高誘電率温度帯域を発現させる動向にある。特に、 BaTiO_3 に種々の希土類元素を添加することによる優れた誘電性新材料の開発研究が脚光を浴びている。

本研究は、 BaTiO_3 系新誘電体材料開発に有用な基礎的知見を得るため、3種類の希土類元素 Eu, La と Ce を BaTiO_3 にそれぞれ添加することにより焼結体を創製し、各添加元素が誘電特性に及ぼす効果を結晶構造解析並びに材料物理学的見地から追求したものである。添加元素には価電子数の異なる元素から選択し (Eu: 2 価と 3 価, La: 3 価のみ, Ce: 3 価と 4 価)、材料創製を冷間加圧成形後焼成の方法により行った。得られた結果を、相転移 (結晶構造変化)、元素置換と電子補償メカニズムの考え方に基づいて考察した。本論文は、本論 7 章及び総括より構成されている。

第 1 章は序章であり、本研究の背景と意義並びに目的を述べた。

第 2 章は、本研究で材料創製に用いた冷間加圧成形法と熱間加圧成形法について述べた。材料の特性評価と分析の方法についても簡単に言及した。

第 3 章では、本研究の基盤材料である BaTiO_3 の基本データを得るため、冷間加圧成形後、大気中、 1300°C で焼成により創製した材料に関する結果を記述した。 BaTiO_3 焼結体は平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の結晶粒と高空隙率からなる多孔質構造を有し、結晶構造は正方晶系 (軸比: $c/a = 1.0108$)であった。誘電率の温度依存性は、 -30°C から $+85^\circ\text{C}$ の温度範囲で 3550~5690 の値を示した。これは、アメリカ規格の EIA Y5V あるいは Z5U 材料に相当する。

第 4 章には、Ce 元素添加 BaTiO_3 を冷間加圧成形後 1480°C の焼成によって創製した材料について記述した。微構造解析及び誘電特性の結果と Ce 元素添加量との間に法則性があることを発見し、この結果に基づいて誘電性向上のための最適 Ce 添加量を 5%に選定した。

第 5 章では、 BaTiO_3 に La 元素を添加した場合について、元素の添加量と固溶性、焼結体の結晶構造並びに電子補償メカニズムの関係を調べた結果について記述した。

第 6 章では、前 4 と 5 章で得た結果を基礎に、5%Ce 元素添加 BaTiO_3 に La 元素を 1~5%の範囲に添加して得られる化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-x/4-y}\text{Ce}_y)\text{O}_3$ ($x=0.01-0.05$, $y=0.05$) の焼結体について記述した。冷間加圧成形後大気中、 1480°C の焼成によって創製したものである。1%La 添加焼結体は少量の正方晶構造を含む立方晶構造を示したが、他は立方晶構造であった。La 元素添加によって、次のよ

うな効果を得た：(1) 平均結晶粒径は無添加材の $2.1 \mu\text{m}$ から約 $1.0 \mu\text{m}$ に減少した，(2) キュリー温度が $-30^\circ\text{C}/\text{mol}\% \text{La}$ の比率で低温側に移動し，La 量 3% 添加で室温に到達した，(3) 拡散性相転移(DPT)の誘電率温度依存性を示し，最大誘電率 14000 を得た．また，室温誘電率は $10 \sim 10^6 \text{ Hz}$ 範囲で安定な周波数特性を示した．1%La 焼結体のヒステリシスループ測定結果は強誘電体特性を示し，XRD 構造解析結果と一致した．これらの結果を Ti 空位補償メカニズム並びに La 元素の組成変化と 2 次ドーピング効果の考えに基づいて説明した．3%La 焼結体は DPT を有する“高 k 材料”に相当し，最大誘電率が 35°C に現れ，室温誘電率は 12870 と得られた．これは USA 規格の Y5V あるいは Z5U に匹敵する特性である．さらに，室温誘電率としては 4%La 焼結体で 8290 (Y5V 相当)，(3%Ce + 3%La) 焼結体は 12080 (Y5V and Z5U) を達成した．いずれも損失係数は 0.05 と得られ，低い値を示した．

第 7 章には，Eu 元素添加 BaTiO_3 を冷間加圧成形後 1480°C の焼成で創製した材料について記述した．5%Eu 添加焼結体のキュリー温度は 87°C に現れた．Eu 元素の固溶限度は 5% より低く，微量の $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相の生成がキュリー温度の移動を抑制したと考えられる．焼結体は平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の微細粒から成り， $-100^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲において高誘電率で安定な温度依存性を示した．損失係数は 0.05 より低く， $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 範囲で安定な周波数性を示し，室温誘電率は 2000 と得られた．また， 1090°C ， 4.0 GPa の条件で熱間加圧焼成法により創製した場合には， $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) は単相ペロブスカイト構造を持ち，Eu 含有量の増加とともに斜方晶系—正方晶系—立方晶系の構造変化を示した． $\text{Eu}^{2+}(4f^7)/\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ イオンと $\text{Ti}^{4+}(3d^0)/\text{Ti}^{3+}(3d^1)$ が共存し， Eu^{2+} と Eu^{3+} イオンの含有量が相等しい．補償メカニズムの平衡を $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ と $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$ で表現した．

最後は，本論文の総括である．

論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産 工学専攻 材料物理工学 講座

氏 名 路 大 勇



論文題目 **Microstructural and Dielectric Characterization of Rare-Earth-Element-Doped Barium Titanate Ceramics**

(希土類元素添加チタン酸バリウムセラミックスの微構造と誘電特性の
キャラクターゼーション)

In the present research, the effects of doping three sorts of rare-earth elements Eu (+2 and +3 valence), La (+3) and Ce (+3 and +4) into BaTiO₃ ceramics have been studied to obtain basic knowledge available for developing new BaTiO₃-based dielectric materials. The materials were prepared by sintering subsequent to cold pressing. The effects of additive contents on dielectric properties were discussed from the viewpoints of interatomic substitution and compensation mechanism.

The La- and Ce-doped Barium Titanate single phase dielectric ceramics was processed varying the content of additional elements by the technique stated above. The ceramics consisted of fine structure of 0.8~1.2 μm in grain diameter, which exhibited diffuse phase transition in the permittivity vs temperature diagram, high permittivity of 14000 and high electric resistivity ($\rho > 10^7 \Omega/\text{cm}$). It was found that the Curie temperature of La- and 5at.%Ce-doped BaTiO₃ shifted toward lower temperature at rate of -30°C/mol% La atoms with increasing the La content, and that the high k materials were obtained for the doping of 3 mol% La, of which permittivity at RT was 11850 at 800 Hz and dissipation factor was less than 0.05. It was demonstrated that (Ba_{0.97}La_{0.03})(Ti_{0.9425}Ce_{0.05})O₃ ceramics would be expected as a promising ceramics capacitor material for tomorrow. In the Eu-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300 °C subsequent to cold-pressing, doping Eu element caused a small amount of Eu₂Ti₂O₇ precipitate, because of the solubility of Eu in BaTiO₃ being below 5 %. The 5at.%Eu-doped BaTiO₃ ceramics exhibited permittivity of 2000 at RT and its advantages were in refined microstructure (1 μm in grain diameter), stable permittivity in the temperature range of -100 to +50 °C, dissipation factor of <0.05 in the range of -30 to +80 °C, $\tan \delta < 0.03$ at RT, and broadening of stable frequency range in 1 to 10⁷ Hz. Ba_{1-x}Eu_xTiO₃ single-phase compounds were also processed by hot-pressing technique, and showed the phase transition orthorhombic→tetragonal→cubic lattice structure with increasing Eu content in the same amount of mixed-valance Eu⁺² and Eu⁺³ ions.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年 2月18日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

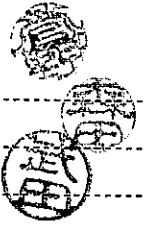
主査 菅野 幹 男

副査 森田 博 昭

副査 武田 武 信

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 路 大 勇

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Microstructural and Dielectric Characterization of Rare-Earth-Element-Doped Barium Titanate Ceramics
(希土類元素添加チタン酸バリウムセラミックスの微構造と誘電特性のキャラクタリゼーション)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 2 月 2 日
場 所 工学部 6 号館 6-605 号室

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 1 月 26 日 ~ 平成 17 年 2 月 10 日
最終試験 平成 17 年 2 月 15 日 ~ 平成 17 年 2 月 16 日

5. 学位論文の審査及び最終試験結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専 攻 名	物 質 生 産 工 学	氏 名	路 大 勇
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、BaTiO₃系新誘電体材料開発に有用な基礎的知見を得るため、誘電体材料 BaTiO₃ に異なる希土類元素 (Ce, La, Eu) をそれぞれ添加することにより焼結体を創製し、各添加元素が誘電特性に及ぼす効果を結晶構造解析並びに材料物理学的見地から追求したものである。添加元素には価電子数の異なる元素から選択し (Eu: 2 価と 3 価, La: 3 価のみ, Ce: 3 価と 4 価)、材料創製を冷間加圧成形後焼成の方法により実施している。得られた結果を、相転移 (結晶構造変化)、元素置換と電子補償メカニズムの考え方に基づいて考察している。本論文は、本論 7 章及び総括より構成されている。</p> <p>第 1 章は序章であり、本研究の背景と意義並びに目的を述べている。第 2 章は、本研究で材料創製に用いた冷間加圧成形法と熱間加圧成形法についての記述である。第 3 章では、本研究の基盤材料である BaTiO₃ の基本データを得るため、冷間加圧成形後、大気中、1300℃ で焼成により創製した材料に関する結果を記述している。BaTiO₃ 焼結体は平均粒径 5 μm の結晶粒と高空隙率からなる多孔質構造を有し、結晶構造は正方晶系 (軸比: c/a = 1.0108) であること、誘電率の温度依存性が -30℃ から +85℃ の温度範囲で 3550~5690 の値を示す結果を得ている。第 4 章は、Ce 元素添加 BaTiO₃ を冷間加圧成形後 1480℃ の焼成によって創製した材料についての記述である。微構造解析及び誘電特性の結果と Ce 元素添加量との間に法則性があることを発見し、この結果に基づいて誘電性向上のための最適 Ce 添加量を 5% に選定した。第 5 章では、BaTiO₃ に La 元素を添加した場合に、元素の添加量と固溶性、焼結体の結晶構造並びに電子補償メカニズムの関係を調べた結果について記述している。第 6 章は、前 4 と 5 章で得た結果を基礎に、5% Ce 元素添加 BaTiO₃ に La 元素を 1~5% の範囲に添加して得られる化学式 (Ba_{1-x}La_x)(Ti_{1-x/4-y}Ce_y)O₃ (x=0.01-0.05, y=0.05) の焼結体についての記述である。冷間加圧成形後大気中、1480℃ の焼成によって創製したものである。1% La 添加焼結体は少量の正方晶構造を含む立方晶構造を示したが、他は立方晶構造であった。La 元素添加によって、次のような効果が発現している: (1) 平均結晶粒径は無添加材の 2.1 μm から約 1.0 μm に減少する, (2) キュリー温度が -30℃/mol% の比率で低温側に移動し, La 量 3% 添加で室温に到達する, (3) 拡散性相転移 (DPT) の誘電率温度依存性を示し, 最大誘電率 14000 に到達すること等々。また, 室温誘電率は 10~10⁶ Hz 範囲で安定な周波数特性を示した。これらの結果を元素置換, 電子補償メカニズム並びに La 元素の組成変化と 2 次ドーピング効果の考えに基づいて説明している。第 7 章は、Eu 元素添加 BaTiO₃ を冷間加圧成形後 1480℃ の焼成で創製した材料についての記述である。4.0 高圧下 1090 °C x 0.5 h で得られた焼結体は、Eu 元素の添加量が増大するとともに結晶構造が斜方晶, 正方晶, 立方晶へと変態する結果が得られている。最後は、本論文の総括である。研究成果は、国際学術論文誌に 2 編、国際会議議事録に 1 編がそれぞれ掲載されている。</p> <p>以上のように本論文は、誘電体材料 BaTiO₃ に異なる希土類元素 (Ce, La, Eu) を添加した場合の影響因子を解析し、BaTiO₃ 系新誘電体材料開発に有用な知見と指針を与えている。</p> <p>したがって、本論文は工学上、工業上貢献するところが大きいので、博士 (工学) 論文として価値あるものと認め、合格と判定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>博士論文公聴会における研究内容と関連事項に関する質疑応答及び個別面接試問に基づき審査を行った結果、論文内容、関連の基礎的学力並びに語学力等について博士 (工学) の学位に必要なとされる基準を充たしているものと認め、合格と判定する。</p>			