

# 強誘電体 $\text{BaTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 固溶体の誘電特性

澤 崎 正 廣\* ・ 金 井 兼\*

大 坪 修 司\* ・ 藤 本 三 治\*

## Dielectric Properties of Ferroelectric $\text{BaTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$

Masahiro SAWAZAKI, Ken KANAI, Shuji OHTSUBO,  
and Sanji FUJIMOTO

This paper is concerned with dielectric properties of  $(1-X) \text{BaTiO}_3 - (X) \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  solid solutions.

The molar fraction (X) of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  was varied between 0 and 10%. Dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  solid solutions such as temperature and frequency dependence of permittivity were measured by an impedance analyzer. The lattice constants of solid solutions were measured with an X-ray diffractometer.

The hysteresis loops of solid solutions were observed with a Sawyer-Tower circuit.

### 1. はじめに

セラミックスコンデンサは電解型やフィルムタイプのコンデンサに比べて、無極性で高耐久性など優れた特性を有することから、電子技術の発展と共にその需要は大きく伸びている。材料面では  $\text{BaTiO}_3$  系強誘電体が最も広く使用されているが、近年複合形ペロブスカイト酸化物<sup>1)</sup>が使用され、特に Pb 系複合形の材料が注目されるように成った。その理由の一つとして  $\text{BaTiO}_3$  に比べて  $1000^\circ\text{C}$  程度の低温で焼成が可能で低コスト化が計られる。また B サイトイオンの原子の組合せによりキュリー点の移動、誘電率の温度特性などの制御ができることが挙げられる。

そこで本研究では  $\text{BaTiO}_3$  に  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を少量加えることにより、 $\text{BaTiO}_3$  の誘電特性がどのように変化するか、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を X mol として X を 0.02, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10 と変化し、 $(1-X) \text{BaTiO}_3 - (X) \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  固溶体を数種類製作して、X と  $\text{BaTiO}_3$  のキュリー点の変化の関係、比誘電率の温度特性・周波数特性について測定した。その結果誘電特性に大きな変化がみられ  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を少量加えることによって  $\text{BaTiO}_3$  の特性より、これらの特性が改善できることについて報告する。

---

\*電気工学科

## 2. 実験方法

2-1 使用した工業薬品は BaO,  $\text{TiO}_2$ , PbO,  $\text{Ee}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用い, 純度はそれぞれ99%以上のものを使用した。これらの薬品を1/1000g まで電子天秤で必要な組成になるように秤量する。これらの薬品を均等に混合させるためアセトンを注入して粉末が飛散しないように注意して数時間をかけて練り合わせ, その粉末を200メッシュのふるいに通し, それを圧縮成形<sup>4)</sup>する。成形した試料をアルミナるつぼに入れて仮焼する。仮焼は4時間かけて750°Cまで上昇させ, その後1時間かけて1000°Cまで上昇させた。1000°Cの温度状態で薬品の化学反応を行なわせ, この過程で原料が焼結して複合酸化物セラミクスになる。しかし仮焼がすんだ試料にはまだ多くの未反応の粒子が凝固した形になっているのでこの未反応の粗粒子をなくすため, この試料を粉碎して再度成形する。

本焼する時の昇降温度設定は図1に示す温度上昇速度にて行なった。この焼結の過程の途中の約800°CでPbが蒸発するので, Pbが蒸発しないように焼成しなければならない。Pbの蒸発を極力少なくする方法として, 本実験では図2に示す

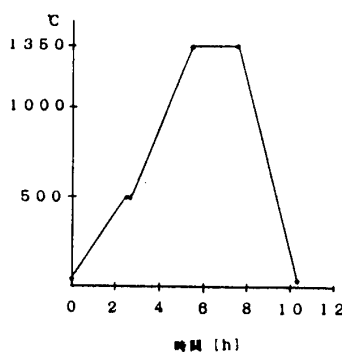


図1 本焼昇降温度設定

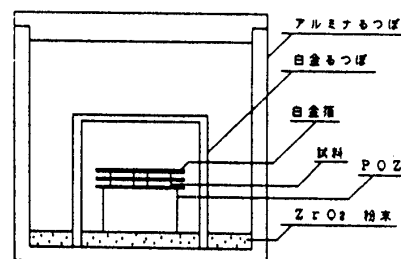


図2 Pb 蒸発防止用るつぼの構造

構造に白金るつぼを組み立てて行なった。

2-2 X線回折装置を用いて各固溶体の構造の解析を行なった。X線回折装置により面間距離  $d$  と回折角  $2\theta$  が求まるが, この2つの測定値が固溶体  $(1-X)\text{BaTiO}_3 - (X)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  の混合比  $X$  とどのような関係をもっているか調べた。

測定方法は本焼されたタブレット状の試料を粉碎し, ふるいを通して粒子の大きさを均一にする。この試料粉末をホルダーに均一にしかも試料面がガラス試料板と同一面になるようにする。このガラス試料板をX線回折装置内の試料アタッチメントにセッティングする。測定した回折角  $2\theta$  は15°~95°の範囲で行ない, スキャンスピードは5°/分でサンプリングステップは0.01°で測定した。

2-3 各固溶体の誘電率及び誘電正接の温度依存性を求めるため低温恒温器(星和理工製 L730 K-30D5)を使用し測定温度範囲  $-50^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  まで行ない, インピーダンスゲインフェーズアナライザー(YHP 製4194A)で静電容量  $C$  及び誘電正接  $\tan\delta$  を測定した。

2-4 各固溶体のヒステリシス特性を求めるためソーヤー・タウアー回路図3を用いた。ヒステリシス曲線より強誘電体が持つ自発分極, 残留分極, 抗電界を求めた。

測定回路のトランス T の出力電圧は500V 60Hz でこの電圧が試料と標準コンデンサ  $C_{st}$  にか

かる。Cst は損失の少ない静電容量の比較的大きなコンデンサ ( $0.001 \sim 1 \mu\text{F}$ ) である。Cst が十分大きければトランス T の出力電圧 ( $10 \sim 10^3$  [V]) がそのまま試料に印加される。測定は試料を低温恒温器に入れ  $-50^\circ\text{C}$  から  $150^\circ\text{C}$  まで変化させオシロスコープに現われるヒステリシス曲線を写真撮影した。

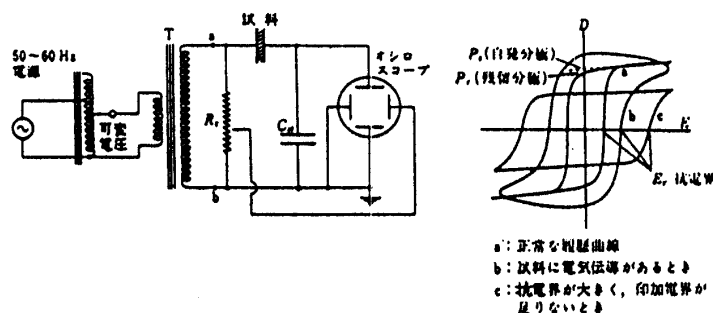


図3 ソーヤー・タウワー法実験回路

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 $(1-X)\text{BaTiO}_3 - (X)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の結晶構造と考察

図4は各混合比XにおけるX線回折パターンである。この波形のピーク点より面間距離  $d[\text{\AA}]$  と回折角  $2\theta$  を求め

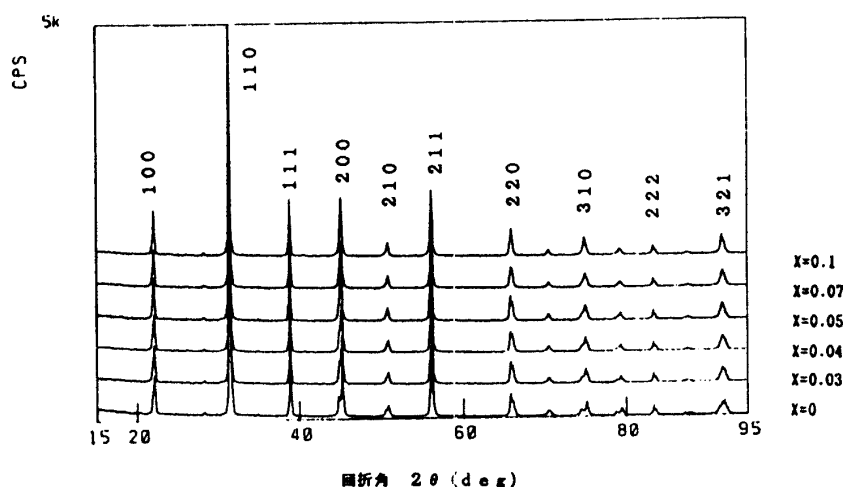


図4 X線回折パターン

この値をブラッグの法則  $n\lambda = 2d \sin\theta$  の式に代入して各回折波形に指数付を行なった。なおX線回折装置のX線の波長  $\lambda$  は  $1.54050[\text{\AA}]$  である。

指数付を行なった100面について計算すると

$$X = 0 \text{ のとき } \theta = 11.095^\circ \quad d = 4.002[\text{\AA}] \quad n = 1 \text{ を代入すると}$$

$$2 \times 4.002 \times \sin 11.095^\circ = 1 \times 1.54$$

$$X = 0.03 \text{ のとき } \theta = 11.090^\circ \quad d = 4.004 \quad n = 1$$

$$2 \times 4.004 \times \sin 11.090^\circ = 1 \times 1.54$$

$$X = 0.07 \text{ のとき } \theta = 11.075^\circ \quad d = 4.010 \quad n = 1$$

$$2 \times 4.010 \times \sin 11.075^\circ = 1 \times 1.54$$

となり、各混合比Xの固溶体についてブラッグの法則がなり立った。

同様にして200面について調べると

$$X = 0 \text{ のとき } \theta = 22.67^\circ \quad d = 1.998 \quad n = 1$$

$$2 \times 1.998 \times \sin 22.67^\circ = 1 \times 1.54$$

$$X = 0.03 \text{ のとき } \theta = 22.66^\circ \quad d = 1.999 \quad n = 1$$

$$2 \times 1.999 \times \sin 22.66^\circ = 1 \times 1.54$$

となった。100面と200面のa軸の関係は

$X = 0$  のとき

$$4.002 \cong 1.998 \times 2 \quad [\text{\AA}]$$

$X = 0.03$  のとき

$$4.004 \cong 1.999 \times 2 \quad [\text{\AA}]$$

となり、各波形に指数付けが可能である。このように各波形に指数付けが行なえるので、これらの固溶体はほぼペロブスカイト構造をしている。

混合比Xと200面の面間距離  $d[\text{\AA}]$ 、 $20[^\circ\text{C}]$  における  $\epsilon_r$

の変化を図5に示す。Xの値が増加するとdの値も増加していく。このことはa軸が  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  の増加により伸び、この伸びが  $\epsilon_r$  の増加に大きく影響を与えていると考えられる。 $\epsilon_r$  の増加についてみると、1 KHzの時は  $X = 0$  から  $X = 0.1$  まで変化すると  $\epsilon_r$  の値は1580から3942と変化し、約2.5倍の値を取った。また10KHzの時は1445から3135と変化し、約2.2倍の値を取った。また100KHzの時は1377から2870と変化し約2.1倍に成った。この特性から温度を一定にして使用周波数が固定されていれば  $\text{BaTiO}_3$  のセラミックスよりも  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を少量添加することにより小形で静電容量の大きいコンデンサを製作することが可能である<sup>2)</sup>。

### 3-2 (1-X)BaTiO<sub>3</sub>-(X) Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> の比誘電率の温度依存性

図6は  $X = 0$ 、図7は  $X = 0.02$ 、図8は  $X = 0.07$ 、図9は  $X = 0.1$  のときの温度変化に対する比誘電率  $\epsilon_r$  の測定結果を示している。

$X = 0$  の時のキュリー点は  $120[^\circ\text{C}]$  で  $110[^\circ\text{C}]$  から  $\epsilon_r$  は急激に変化し、結晶構造が大きく変化することを示している。また周波数が1 KHz, 10KHz, 100KHz と高く成るに従って、どの温度においても  $\epsilon_r$  の値は小さくなる。ところが  $X = 0.02$  の時のキュリー点は  $116[^\circ\text{C}]$  で、わずかであるが低温側へキュリー点は移動した。また  $105[^\circ\text{C}]$  から  $\epsilon_r$  は急激に変化している。ところが周波数の変化に対していかなる温度においても  $\epsilon_r$  の値はほとんど同じ値を取り  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を0.02 mol 添加することにより、周波数特性を改善することができると考えられる<sup>2)</sup>。

さらにXの値を増加すると図8、図9よりキュリー点は明瞭でなくなると共に、低温側へ移動している。キュリー点があはつきりしないという特性は複合形ペロブスカイト酸化物の特徴<sup>3)</sup>であり散慢相転移をするからである。 $X = 0.1$  において  $50[^\circ\text{C}]$  附近で  $\epsilon_r$  の値は最大になるが  $\text{BaTiO}_3$  に比べて温度変化に対して  $\epsilon_r$  の値はなだらかな変化になった。この特性より  $\text{BaTiO}_3$  に  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を添加することにより、温度変化に対して  $\epsilon_r$  の変化を小さくすることが可能であり、温度特性を改善することができる。しかし  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  の含有量が0.02mol 以上になると周波

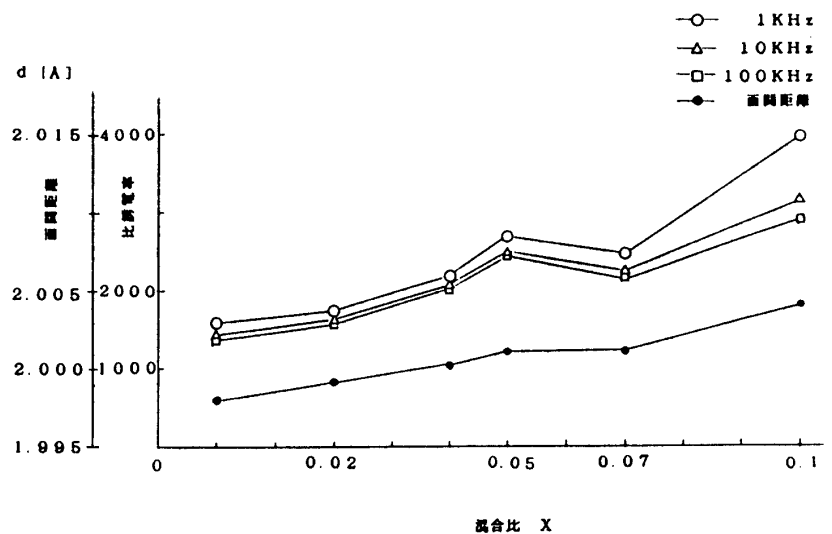


図5 混合比Xと20°Cにおける面間距離と寸誘電率の関係

数の変化に対して、 $\text{BaTiO}_3$ に比べて $\epsilon_r$ の値は大きく変化し周波数が高くなるに従って $\epsilon_r$ の値は小さくなるという欠点もみられた。

### 3-3 混合比Xとキュリー温度の関係

図10は混合比Xに対するキュリー温度の変化を示したグラフである。X = 0 からX = 0.02までは $\text{BaTiO}_3$ の影響が

大きくきいていて、キュリー温度は $120^\circ\text{C}$ から $116^\circ\text{C}$ までの $4^\circ\text{C}$ の変化である。しかしX = 0.04のとき $93.5^\circ\text{C}$  X = 0.05のとき $85.1^\circ\text{C}$  X = 0.07のとき、 $69.1^\circ\text{C}$  X = 0.10のとき $55.2^\circ\text{C}$ となりXが増加するに従って低温側へ移動するという特性が得られた。この原因はキュリー温度を低温に持つ $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の増加により、この複合形酸化物の影響が現われたためである。

この特性より $\text{BaTiO}_3$ に $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ を少量添加することにより、 $\text{BaTiO}_3$ のキュリー温度を任意に変化させ制御することができることが本実

験で確認された。周波数の変化に対するキュリー温度の相異はX = 0.07まであまりみられなかったが、X = 0.10では10KHz、100KHzのキュリー温度はそれぞれ $49.9^\circ\text{C}$ 、 $34.8^\circ\text{C}$ と違い

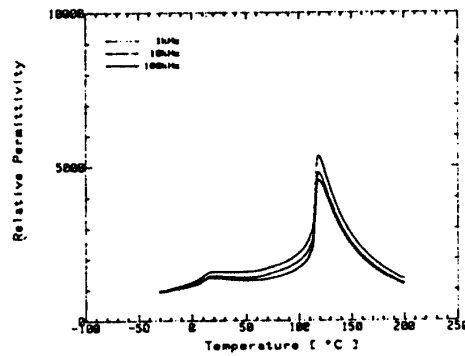


図6 比誘電率の温度依存性 ( $\text{BaTiO}_3$ )

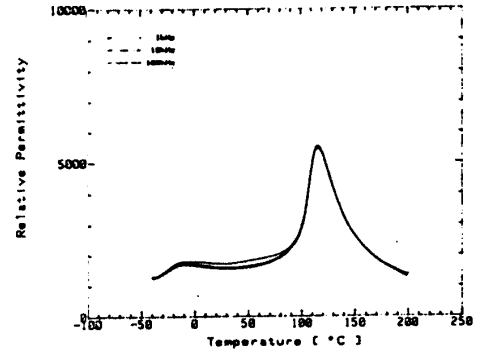


図7 比誘電率の温度依存性 (X = 0.02)

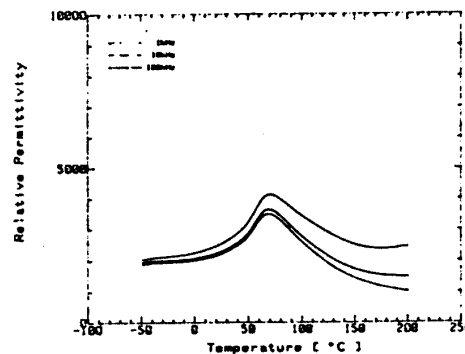


図8 比誘電率の温度依存性 (X = 0.07)

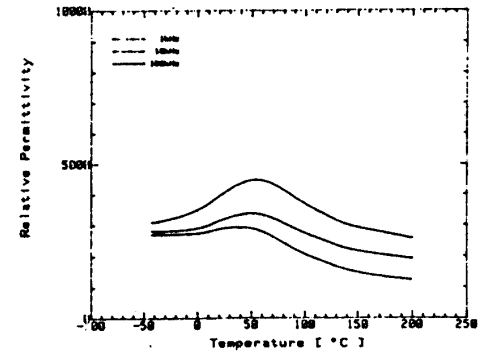


図9 比誘電率の温度依存性 (X = 0.10)

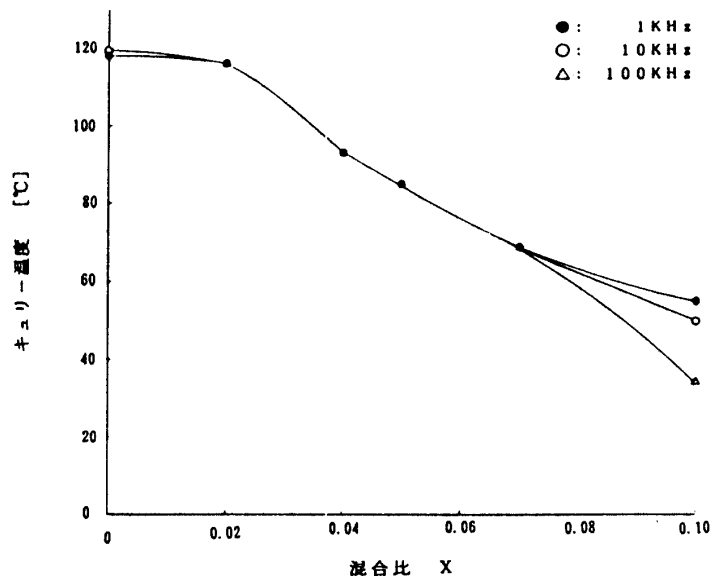


図10 混合比Xとキュリー温度の関係

が現われた。従ってXが0.10以上の値になると周波数の変化によるキュリー温度の違いが大きくなることが予想される。

### 3-4 混合比Xとキュリー温度における比誘電率の関係

図11は混合比Xに対するキュリー温度における比誘電率  $\epsilon_r$  の特性を周波数 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz について示している。

X = 0 の時に比べて X = 0.04 までは  $\epsilon_r$  の値は測定周波数においてどの周波数のときも大きな値を取るが、X = 0.05 になると急に少なくなりそれ以上のXでは  $\epsilon_r$  の値は小さくなった。

特に、1 KHz では X = 0 から X = 0.04 まで変化すると  $\epsilon_r$  は5320から6263と約1.2倍に成った。また X = 0.02 のとき周波数が 1 KHz から100 KHz まで変化しても  $\epsilon_r$  の値はほとんど同じ値を取り周波数変化に対して  $\epsilon_r$  の値が変わらないことが確認された。

しかし X = 0.1 になると周波数変化に対して  $\epsilon_r$  の値は大きく異なりXの値が0.1以上になるとこの傾向はさらに増大するものと考えられる。

### 3-5 混合比Xと各温度におけるヒステリシス曲線

写真撮影で得られたヒステリシス曲線より X = 0, X = 0.04 の固溶体は強誘電体の特徴を示しているが、X = 0.1 の固溶体は強誘電体と常誘電体が混在した散慢相転移<sup>5)</sup>する物質の特性を示した。

図12の写真のネガの拡大図から自発分極  $P_s$ , 残留分極  $P_r$ , 抗電界  $E_c$  を求めた。しかし自発分極は分極が飽和した直線部よりP軸に引いた接線との交点により求まるが、試料の形状により分極が飽和するまで電圧を印加すると試料の絶縁破壊を生じるので、完全に飽和する電圧以下の電圧印加で観測した。そのため自発分極  $P_s$  を求めるために引いた接線の傾きが正確に求めることは難しかった。従ってこの写真を基にして  $P_s$  を求めると多少の誤差は含まれるがあえて  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  を求めると表1, 表2, 表3の結果になった。これらの表より20°Cの時は X = 0.04 の固溶体が  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  とも最も大きな値を取ったが、60°Cの時は X = 0 の BaTiO<sub>3</sub>がどの値も最も大きな値を取った。X = 0.1 の固溶体は温度変化に対して  $P_s$  はわずかな変化があるが、 $P_r$  と  $E_c$  はほとんど変化しなかった。また X = 0.04 の固溶体は温度上昇と共に  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  は減少した。X = 0 の時は60°Cのとき最大値を示し、それ以上の温度になると  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  とも減少していく。

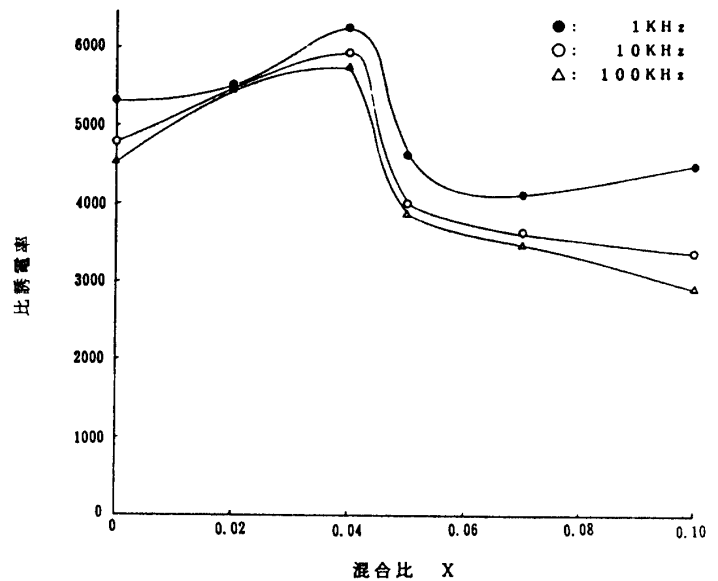
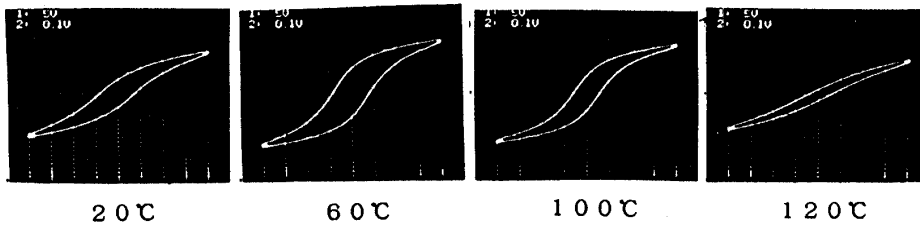
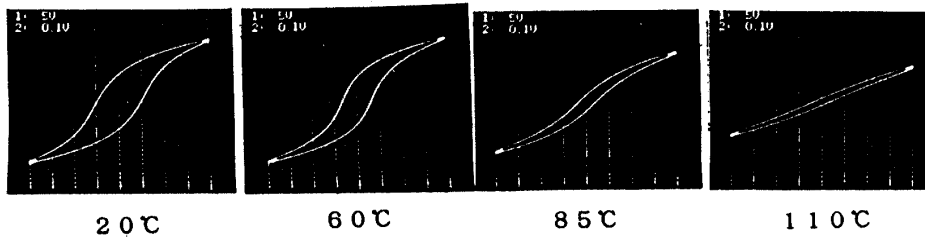


図11 混合比Xとキュリー温度における比誘電率の関係

X = 0 の時のヒステリシス曲線



X = 0.04 の時のヒステリシス曲線



X = 0.10 の時のヒステリシス曲線

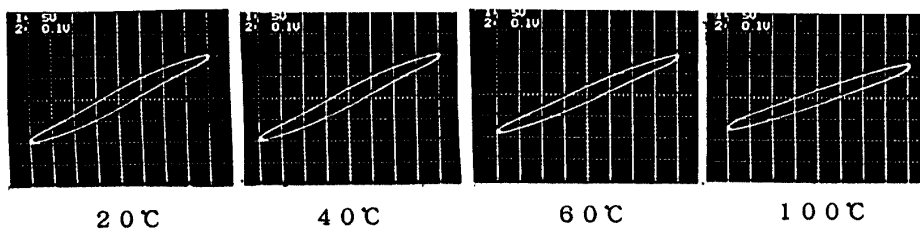


図12 X = 0, 0.04, 0.1の時の各温度におけるヒステリシス曲線

ヒステリシス曲線より得られた  $P_s$ ,  $P_r$  の分極と温度変化に対する比誘電率  $\epsilon_r$  の値とにはほとんど関係がなかった。

#### 4. ま と め

X線回折による結晶構造の測定結果より  $(1-X)\text{BaTiO}_3\text{--}(X)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  固溶体はブラックの法則を満たし、指数付けができることからほぼペロブスカイト相になっていることが確認できた。

200面の $20^\circ\text{C}$ における面間距離  $d$  と比誘電率  $\epsilon_r$  の関係から、 $\text{BaTiO}_3$  に対する  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  の混合比  $X$  を増加すると  $d$  の値も増加する。また  $d$  の変化と  $\epsilon_r$  の変化がよく一致していることから、 $a$  軸の伸びにより  $\epsilon_r$  が増加するものと考えられる。

温度を一定にして使用周波数が固定されていれば  $\text{BaTiO}_3$  のセラミクスよりも、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  を少量添加するこ

	$P_s[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$P_r[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$E_c[\text{KV}/\text{cm}]$
$20^\circ\text{C}$	$6.53 \times 10^{-1}$	$3.41 \times 10^{-1}$	1.828
$60^\circ\text{C}$	$9.34 \times 10^{-1}$	$5.52 \times 10^{-1}$	2.100
$100^\circ\text{C}$	$8.03 \times 10^{-1}$	$4.02 \times 10^{-1}$	1.482
$120^\circ\text{C}$	$4.02 \times 10^{-1}$	$1.51 \times 10^{-1}$	1.235

表1 X = 0 の時の  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  の値

とにより小形で静電容量の大きいコンデンサを製作することができる。

BaTiO<sub>3</sub> に Pb(Fe<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> を 0.02 mol 添加することにより周波数が変化しても、同一温度であれば  $\epsilon_r$  の値はほとんど同じであり周波数特性を改善することが可能である。

BaTiO<sub>3</sub> に Pb(Fe<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> を 0.1mol 添加した固溶体において 50°C 附近で  $\epsilon_r$  の値は最大になるが、BaTiO<sub>3</sub> に比べて温度変化に対する  $\epsilon_r$  の変化は小さい。従ってこの特性より温度依存性が改善でき、日常使用するコンデンサの静電容量が変化しないものが製作可能になる。

誘電正接は温度上昇と共に増加し、キュリー温度になると減少する傾向を示すが、しかし Pb(Fe<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> を少しづつ増加することにより、キュリー温度での正接が減少するという傾向を示さなくなり温度上昇と共に正接は大きくなるという結果に成った。

	Ps [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Pr [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Ec [KV/cm]
20°C	$8.75 \times 10^{-1}$	$5.77 \times 10^{-1}$	2.568
60°C	$8.56 \times 10^{-1}$	$5.19 \times 10^{-1}$	1.377
85°C	$5.77 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$	0.9956
110°C	$2.40 \times 10^{-1}$	$8.66 \times 10^{-2}$	0.8908

表 2 X = 0.04 の時の Ps, Pr, Ec の値

	Ps [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Pr [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Ec [KV/cm]
20°C	$5.55 \times 10^{-1}$	$2.03 \times 10^{-1}$	1.750
40°C	$4.62 \times 10^{-1}$	$1.94 \times 10^{-1}$	1.750
60°C	$4.62 \times 10^{-1}$	$1.15 \times 10^{-1}$	1.750
100°C	$2.77 \times 10^{-1}$	$1.76 \times 10^{-1}$	2.100

表 3 X = 0.10 の時の Ps, Pr, Ec の値

## 参 考 文 献

- 1) 野村昭一郎, 内野研二; 複合形ペロブスカイト酸化物の結晶と物性, 固体物理, Vol.18, No2, PP.71-85 (1982).
- 2) 澤崎正廣, 大坪修司, 金井 兼, 藤本三治; 強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> と Pb(Fe<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 固溶体の誘電特性, 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文, D-53 (平成 7 年 9 月).
- 3) 米沢正智; 特集ペロブスカイト酸化物, NSMF NEWS, PP.32-35 (1992).
- 4) 澤崎正廣, 金井 兼, 大坪修司, 橋 陽一, 藤本三治; Pb(Fe<sub>1/2</sub> W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub> Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 系固溶体の誘電特性に関する研究, 福井工業大学研究紀要第25号, PP.43-51 (平成 7 年 3 月).
- 5) 澤崎正廣, 金井 兼, 大坪修司, 橋 陽一, 藤本三治; Pb(Mg<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 系固溶体の誘電特性, 福井工業大学研究紀要第24号, PP.37-44 (平成 6 年 3 月).

(平成 7 年10月27日受理)