Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ のマイクロ波帯の Q 値へ及ぼす超格子オーダーリングと微細組織の影響

古賀英一・森分博紀*

松下電子部品(株)LCR デバイスカンパニー, 066-8502 北海道千歳市上長都 1037-2

*松下電子部品(株)開発技術センター, 571-8506 大阪府門真市大字門真1006番地

Effects of Superlattice Ordering and Ceramic Microstructure on the Microwave Q Factor of Complex Perovskite-Type Oxide Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃

Eiichi KOGA and Hiroki MORIWAKE*

LCR Device Company, Matsushita Electronic Components Co., Ltd., 1037-2, Kamiosatsu, Chitose-shi, Hokkaido 066-8502

*Engineering Development Center, Matsushita Electronic Components Co., Ltd., 1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 571-8506

Effects of superlattice ordering and ceramic microstructure on the microwave dielectric properties of complex perovskite-type oxide Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ polycrystalline ceramics are studied. The superlattice ordering ratio was controlled by the sintering time at 1350°C. The superlattice ordering of Zn and Ta ions on B sites increased with increasing sintering time until 80 h and reached a saturated value of 80%. However, the microwave Q factor of the samples showed a large variation of the same magnitude of the superlattice ordering ratio. This result suggests that the microwave Q factor of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics depends not only on the superlattice ordering but also on the ceramic microstructure.

[Received February 6, 2003; Accepted July 24, 2003]

Key-words: Microwave dielectric properties, Perovskite, Superlattice, Rietveld analysis, Sintering time, Density, Grain size, Ordering

1. 緒 言

近年の携帯電話に代表される移動体通信機器等, マイクロ波帯で使用される通信機器の小型化, 軽量化を目的とするキーデバイスの一つとしてマイクロ波誘電体を共振器に用いた誘電体フィルターが挙げられる。マイクロ波誘電体は, 携帯電話端末において共鳴器やフィルターを構成する誘電体共振器として適用され, 携帯電話端末だけでなく基地局用途にも使用される。フィルターは必要な電波のみを通過させ, 不要な電波を減衰させる機能を持つデバイスで, その特性は通過帯域の挿入損失, 減衰帯域での減衰量が評価され, 通過帯域内での挿入損失は小さく, 減衰帯域での減衰量は大きいことが望ましい。その性能は誘電体材料の特性に支配されるために多様な用途に応じた多くの誘電体が必要とされている。

共振器に誘電体を使用される理由は, 誘電体中での電磁波の波長短縮効果と電磁界分布を利用することで空洞共振器と比較して, 一層の小型化や低損失化が原理的に可能だからである。小型化や特性改善の手段としては, TE, TM 及び TEM モードといった共振モードの用途に応じた選択¹⁾や設計上の工夫²⁾もあるが根幹は誘電体材料であり, 活発に誘電体材料の開発や応用研究が精力的に行われてきた^{3)~7)}。

携帯電話端末用の誘電体フィルターとしては TEM モードを使った誘電体同軸共振器を複数本接続する同軸フィルターが従来の主流であった。この場合, 誘電体表面へ形成する電極の導体損失を小さくするために結晶粒子径を小さくすることも重要であると考えられている⁸⁾。また, 低損失が要求される基地局用途には TE_{01δ} モードの誘電体共振器が使われるが⁹⁾, 同軸共振器より一けた以上小さい温度特性 (たとえば ±0.5 ppm/°C) の制御が必要となる。また, 最近の動向として, 更なる小型化・薄層化を実現するために共振器や分布定数線路を誘電体中に形成させた積層フィルターや複合モジュールも開発されるようになってきている^{10)~12)}, この場合, 電極の導体損失を小さく

できる高導電率の Ag や Cu との同時焼成が求められ, 低温焼成材料も開発されている¹³⁾。

上述したように, 各種用途に応じた特有の要求特性があるが, マイクロ波誘電体として共通して要求される基本特性としては, ①用途に応じた適切な誘電率 (誘電率が高いほど小型が可能) 小さな共振周波数の温度特性 (ゼロ又は外部回路等の温度特性を相殺調整できる任意に調整可能が望ましい) 小さい誘電損失 (用途に応じた値) の3点とされている。更に実際の応用においては, ②耐候性能 (耐湿性や耐熱性等) 機械的強度 (耐落下信頼性, 加工性) も重要となる。

perovskite 型結晶構造 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ は, マイクロ波誘電体として実用化されている優れた材料の一つで, 合成プロセスによってマイクロ波誘電特性が影響を受けることが知られている。この誘電体は Kawashima ら¹⁴⁾によってマイクロ波帯で高 ϵ_r , 高い Q 値 ($Q \cdot f$: 約100000 GHz) を持つことが見いだされ, この高い Q 値は極めて長時間の焼成によって発現され, Q 値の改善は, perovskite 型構造における B サイトの Zn と Ta イオンがオーダーリングした超格子構造の形成と対応することが示されている。この報告以来, B サイトの陽イオンが 1:2 の A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ の複合 perovskite を中心に材料開発が行われ, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ と同じ超格子構造をとる Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ で極めて低損失な誘電体が見いだされている¹⁵⁾。

これらの誘電損失が小さい複合 perovskite 系は, 損失要素の影響が顕在化されやすいと考えられることから, イオンのオーダーリングや結晶構造, 欠陥, 不純物等の損失要因との関連性の解析対象としても検討されてきた。しかしながら, 材料設計の指針が得られるまでそのメカニズムの解明はなされていないのが現状である。

マイクロ波帯における Q 値の解析としては, 材料固有の本質的損失として, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ や Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ で超格子オーダーリングと Q 値との関連性が検討されている^{14)~16)}。

これらの研究では、粉末X線回折(XRD)における超格子ピークの変化からオーダーリングは定量化され、オーダーリングのQ値との対応が示されている。一方で同じ手法でオーダーリングを見積もったBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3}Sn)O₃系では、相関性がないことを示した例¹⁷⁾もあり、Q値の変化をオーダーリングの度合いだけでは完全に説明ができていない。更に、これら従来の研究で示されたオーダーリングの定量化には、その精度に課題があると考えられる。特定のピークによる定量化は、他の相や不純物などのピークが重なった場合に大きな誤差を生じる可能性がある。特にBa(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃では、超格子ピーク(三方晶で指数付けされる100)の相対強度は約3と弱いため、微量の不純物やバックグラウンドなどの影響も受けやすい上に、ピーク強度の正確な読み取りも困難である。このような理由で、従来のオーダーリング評価は、定性的な傾向の理解には有効であるが、定量的な評価値としてはその精度に問題が残ると言わざるを得ない。以上の問題点を改善する手法として、リートベルト解析を適用した定量評価が考えられる。リートベルト解析では、実際のXRDパターンでのすべてのピークを解析の対象として結晶構造を精密化できるため、原理上必然的に、より高い精度の評価値が得られる。しかしながら、従来、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃及びBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃などの複合perovskite系マイクロ波誘電体では、オーダーリングの定量評価にリートベルト解析を適用した報告例はない。

また、マクロな損失としては、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃においてWakinoらは遠赤外までの反射率から誘電率とQ値を求め、実測値のQ値が計算値よりも低い値になることを報告しているが¹⁸⁾、この差異の原因として、粒界、気孔などセラミックス微細組織の影響等が指摘されている。更に、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃の場合、長時間焼成に伴う構成元素の蒸発やセラミックス微細組織に関する検討も行われてる^{19),20)}。これらの研究では、ZnO成分の蒸発が指摘され、DesuとO'bryan¹⁹⁾は蒸発したZn空格子にBaが置換すると考察している。しかし、蒸発量の分析値は測定誤差に比較して微小であること、単一の焼結体試料の表面、内部を解析したものであること、焼成時間を変えた試料との比較や焼成時間との関係を連続して調べられていないという点に課題もあると考えられる。

上述したように、誘電体セラミックスのマイクロ波帯におけるQ値に関し、結晶のオーダーリングの影響やセラミックス特有の微細組織的な因子等のマクロな損失など、諸要因の知見を更に明らかにすることがその特性改善のために重要である。

そこで本研究では、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃を種々の焼成条件でオーダーリングの程度を変化させた試料を作製し、リートベルト解析を用いたオーダーリングの定量化及び微細組織を行い、これらがマイクロ波帯のQ値へ及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

出発原料は純度99.9%以上のBaCO₃、ZnO、Ta₂O₅を用いた。これらを、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃の化学量論組成となるように50 g 調合し、660 mlのボールミルに純水250 ml、媒体として2 mmφのジルコニア製の玉石600 gを加えて約20 h 混合、粉碎し、平均粒径0.5 μm程度の混合粉を得た。このスラリーを200°Cで乾燥した後、アルミナるつぼ中1100°Cで仮焼した。これを再び20 h 湿式粉碎して乾燥し、混合粉と同じく平均粒径0.5 μm程度まで粉碎させて得た粉末に有機バインダー(PVA)を加え均質に混合した後、20メッシュのふるいにかけて造粒した。次に外形13 mm、高さ6~8 mmの円柱形状になるように成形し

た。そして密閉性の高い耐熱性容器に成形体を入れて1350°Cにおいて4, 40, 80, 100, 120 h 空气中で焼成した。得られた焼結体は両端面を平滑になるよう研磨してマイクロ波誘電特性の測定試料とした。また、めのう乳鉢で粉碎したものを粉末X線回折の試料とした。

2.2 結晶構造の解析

結晶構造の解析は、粉末XRDにより行った。十分に粉碎した試料を、X線源にCu Kαを用い、2θが10~150°の範囲で0.1°のステップスキャン、計数時間4 s、により回折データを得た。測定は標準試料として、純度99.999%以上のSiを使用して調整したX線回折装置(XRD; 日本電子製, JDX-8030)を用いた。得られた回折データから不規則型の立方晶系perovskite型構造かオーダーリングした三方晶系perovskite型構造かを確認し、他の結晶相の有無などについてもX線回折パターンから詳細に調べた。単位格子等の結晶構造の精密化及び結晶のオーダーリングの定量化はリートベルト解析を適用して行った。リートベルト解析にはRIETAN²¹⁾を使用し、零点シフト、尺度因子、バックグラウンドパラメーター、プロファイル関数の各パラメーター、原子変位パラメーター、格子定数を精密化した。結晶構造モデルは空間群として、BサイトのZn, Taイオンが無秩序に配列された不規則型にはPm3m、秩序化された規則型にはP-3m1をとった。原子位置は、典型的なperovskite構造のものとし、不規則型のPm3mでは、Ba²⁺が(0, 0, 0), Zn²⁺とTa⁵⁺が(1/2, 1/2, 1/2)及び3個のO²⁻が(0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0)とした。規則型のP-3m1では、3個のBa²⁺が(0, 0, 0) (1/3, 2/3, 2/3) (1/3, 2/3, -2/3), 1個のZn²⁺が(0, 0, 1/2), 2個のTa⁵⁺が(1/3, 2/3, 1/6) (2/3, 1/3, -1/6), 9個のO²⁻が(1/6, -1/6, 1/3) (1/6, 1/3, 1/3) (1/3, 1/6, 1/3) (-1/6, 1/6, -1/3) (-1/6, -1/3, -1/3) (1/3, 1/6, -1/3) (1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (1/2, 1/2, 0)とした。上記各原子の占有率はBa²⁺, Zn²⁺, Ta⁵⁺, O²⁻の順にPm3mでは1.0, 1/3, 2/3, 1.0, P-3m1では1.0, 1.0, 1.0, 1.0の値に固定して構造の精密化を行った。

2.3 焼結体試料の密度の測定

焼結体の両端面を平滑に研磨したマイクロ波誘電特性の測定試料の形状と重量を測定し、試料の体積と重量から焼結体のかさ密度を求めた。

2.4 試料の微細組織の観察と組成分析

焼結体の自由表面と内部組織観察試料には、破断した焼結体を鏡面研磨した試料を用いて走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所製, S-800)による組織観察を行った。結晶粒子径は、自由表面の結晶粒子からインターセプト法によって求めた。また、組成分析には蛍光X線分析装置(XRF; 日本電子製, 3070E)と波長分散型X線マイクロアナライザ(XMA; 日本電子製, T-330AP)を用い、二つの分析手法で焼結体試料の表面と内部を調べ、蒸発成分と考えられるZnO等についての検討を行った。なお、XMAに関しては表面、内部でそれぞれ3点づつ測定した。

2.5 マイクロ波誘電特性の評価

マイクロ波誘電特性の評価は、誘電率はHakki and Colemanの方法でTE₀₁₁モードの共振から求めた²²⁾。まず、直径50 mmの平行な2枚の銅製円板間に測定試料を中心においてはさみ、TE₀₁₁モードの共振周波数をネットワークアナライザー(アジレント・テクノロジー製, 8753ES)で測定した。そして試料の寸法と共振周波数からTE₀₁₁モードの共振特性方程式を数値計算によって解き、誘電率を算出した。また、Q値の測定は銀メッキしたキャビティを使用して高純度Ag線の

オープンループで $TE_{01\delta}$ モードの共振により、ピックアップした反射特性から無負荷 Q 値を測定した。キャビティは外形 50 mm、高さ 30 mm を使用し、試料を円筒状のフォルステライト製の支持台上に置いて $TE_{01\delta}$ モードの共振により無負荷 Q 値を測定した。キャビティ壁面までの距離が十分離れているので、この値を試料の Q 値とし、この Q 値と測定周波数との積を $Q \cdot f$ 積とした。

3. 結果と考察

3.1 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ の結晶構造及びオーダリングの定量化

複合 perovskite の結晶構造については B サイトのイオン半径差、電気陰性度や寛容因子等から規則型、不規則型の両構造が存在すると考えられている²³⁾。 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ では空間群が $P-3m1$ (三方晶系の六方格子) の規則型と $Pm3m$ (立方晶系の立方格子) の不規則型の両構造ともが知られている。マイクロ波帯で高い Q 値を示すのは B サイトイオンが 1 : 2 にオーダリングした規則構造型とされ¹⁴⁾、基本的には長時間や高温度の熱処理によって規則構造が形成されると考えられる。熱処理過程での規則構造の形成は結晶粒子内における結晶の周期的なつながりの中での部分的な領域で規則化が生じ、この規則化領域が増加あるいは拡大したものである。このようなオーダリング過程における粉末 XRD パターンは不規則型と規則型の両構造の回折ピークが現れ、焼成条件などによる両構造の存在比率の変化、すなわちオーダリングの程度はそれぞれのピーク強度の変化として観察されたと考えられる。

まず、1350°C において焼成時間を変化させて作成した試料の粉末 XRD パターンを図 1 に示す。粉末 XRD パターンからどの試料も perovskite 型 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ の単一相であることを確認した。焼成時間の増加に従って、perovskite の B サイトの Zn イオンと Ta イオンが 1 : 2 にオーダリングした規則型である超格子構造の反射 (* を付けた回折線) が強くなる傾向を示した。また、図 2 に示す高角度側の粉末 XRD パターンは不規則型の場合で 1 本のピーク (立方晶で指数付けされる 420 の反射)、規則型では 2 本のピーク (三方晶で指数付けされる 226 及び 422 の反射) となるが、結晶粒子内に不規則型と規則型の両構造が存在するとすれば計 3 本 (不規則型の 420 と規則型の 226 及び 422) のピークからなる。両構造の存在比率が変われば不規則型の一本と規則型の 2 本とのピーク強度が、それぞれの存在比率に対応した変化を示すはずである。そこで図 2 の焼成時間に対する粉末 XRD パターンの変化を検討すると、焼成時間 4h では不規則型の立方格子の 420 と考えられるピークが 20 h ではわずかに高角度側へ変化 (約 0.2°) し、またピークの幅にも広がりが見られた。更に焼成時間を延長した 80 h 以降では不規則型のピークに代わって規則型の 2 本のピーク (226 及び 422) が明瞭に観察されるようになった。このような焼成時間に伴う変化は、規則型の 2 本のピーク (226 及び 422) の増大と対応し、規則型のピーク間に位置する不規則型のピーク 024 の低下が理由と考えられる。したがって焼成時間 4 h と比較して 20 h のピークが変化した理由は、不規則型のピーク 024 の両側で規則型の 2 本のピーク (422 及び 226) が増大した影響によるものと推測される。また、焼成時間 80 h 以降では規則型のピーク (422 及び 226) が支配的な状態と思われるが不規則型のピーク 024 の影響も考えられる。以上の粉末 XRD パターンで認められた超格子構造の反射及び高角度側でのピーク状態の変化は、規則型が焼成時間と対応して増加する定性的な示唆と考えられる。なお、これらの焼成時間に伴う

Fig. 1. XRD patterns of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

Fig. 2. XRD patterns of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

粉末 XRD パターンの変化は Kawashima らの報告結果¹⁴⁾とよく一致している。

次いで、焼成時間に対する粉末 XRD パターンの変化が不規則型と規則型の存在比率の変化に由来することの検証を行った。また、両構造の存在比率の定量評価を検討した。この目的に本研究ではリートベルト解析を適用し、測定した粉末 XRD パターンをもとに結晶構造を精密化した。前述したように結晶粒子内に不規則型の立方晶部分と規則型の三方晶部分が存在するとすれば、両構造の粉末 XRD パターンが観察される。このような場合の解析は、両構造を含めた結晶構造の精密化が必要であり、立方晶と三方晶の二つの構造から構成される結晶構造モデルで解析される。また、比較のために立方晶及び三方晶だけのモデルでも解析を行い検討した。検討した結晶構造モデルは、①立方晶と三方晶から構成されたモデル、②立方晶及び③三方晶だけのモデル、以上の 3 通りである。表 1 に 3 通りのモデ

Table 1. R Factor of Rietveld Refinement Patterns of XRD Data for Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics as a Function of Sintering Time at 1350°C

Sample	crystal structure model								
	cubic and trigonal			cubic			trigonal		
	R_{wp}	R_e	S	R_{wp}	R_e	S	R_{wp}	R_e	S
4h	12.4	9.78	1.268	13.21	9.8	1.347	20.14	9.8	2.055
20h	14.09	9.67	1.457	15.7	9.7	1.618	21.62	9.97	2.168
80h	17.56	9.94	1.767	21.62	9.97	2.168	20.38	9.96	2.046
100h	17	10.1	1.683	22.19	10.13	2.191	17.71	10.12	1.749
120h	17.8	10.02	1.777	23.3	10.05	2.319	20.16	10.04	2.008

Fig. 3. Rietveld refinement patterns of XRD data for Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics sintered at 1350°C for 100 h. The calculation and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections (upper: cubic, lower: trigonal). The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities.

ルで解析した R 因子（フィッティングの良し悪しを示す指標）を示した。焼成時間にかかわらず最も良好な値を示した R 因子（ $S=R_{wp}/R_e$ ）は、すべての試料で立方晶と三方晶から構成されたモデルで得られ、 S 値で1.8以下であった。たとえば図2で示した焼成時間4 h 及び100 h のそれぞれのピークは立方晶及び三方晶のものに見える。しかし R 因子はおおのの単独構造モデルよりも、両構造から構成されるモデルで解析することで良好し、実測と解析パターン的一致が向上した。図3は焼成時間100 h の試料のリートベルト解析でフィッティングした粉末 XRD パターンである。不規則型（立方晶）と規則型（三方晶）との両構造から構成されるモデルで解析することにより良好なフィッティングが得られている。しかし、高角度領域での強度のフィッティングにまだ課題が残っている部分もある。これは、高角度領域ではブロードな幅の広がったピークを扱ったため、両構造のピーク同士の重なりが解析精度の低下を招いたことが原因として予想される。したがって、更にフィッティングを改善（ S 値を向上）させ、解析精度を向上させるには、特に高角度領域における幅の広がった多重のピークの、より正確な解析が必要と考えられる。解析条件だけでなく、測定ポイント数を増加させる等の測定条件を含めた検討も今後の課題である。これらのリートベルト解析の結果より、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ の結晶粒子は不規則型（立方晶）と規則型（三方晶）の両構造から構成され、焼成条件によって両構造の存在比率が変化した

Fig. 4. Ordering ratio dependence of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

ものであることが確認された。よって、焼成時間に対する粉末 XRD パターンの変化は両構造の存在比率の変化によると考えられる。このため、オーダーリング過程では、両構造のピークの大半は重なっているため特定のピーク角度を用いたような解析（たとえば格子定数の測定）の場合、高い精度が得られないことが考えられる。

以上よりオーダーリングの定量化には、特定の超格子ピークによる定性的評価よりも不規則型（立方晶）と規則型（三方晶）の存在比率で表現するのが正しいと思われる。立方晶と三方晶の存在比率は、質量分率として両構造から構成されたモデルで精密化したリートベルト解析の結果から求められる。これらの立方晶（不規則型）と三方晶（規則型）の焼成時間に対する存在比率を定量化したのが図4である。ここで示すオーダーリング率は、三方晶（規則型）の存在比率（質量分率）である。焼成時間4 h の試料で既に一部規則型の形成が認められ、そのオーダーリング率は13%と解析された。更に焼成時間を増加させるとオーダーリング率は80%までは徐々に増加を示したが、80 h で飽和し、以降120 h までの範囲で一定値のまま完全な規則構造にならないことが分かった。このような Zn と Ta イオンのオーダーリングに80 h もの長時間の焼成を要することやオーダーリングが不完全な状態で飽和する理由については焼成条件における結晶の安定性が要因になっていると推測されるが更なる検討によって知見を深める必要があると思われる。

次にリートベルト解析で精密化された単位格子の焼成時間に対する変化を述べる。図5に不規則型の立方晶の格子、図6に規則型の三方晶の格子、図7に三方晶の格子の軸比（ c/a ）の焼成時間依存性を示す。精密化した格子定数の誤差線は $\pm 3\sigma$ で示している。焼成時間の増大に伴い、立方晶の軸長（ a ）は減少を示し、単位胞（立方格子）は小さくなった。一方、三方晶では、ばらつきがあるものの c 軸は増大し、 a 軸は若干大きくなる傾向も見られるが変化してない可能性もあると考えられる。よって、三方晶の単位胞（六方格子）は特に c 軸方向に大きくなったと考えられる。これらの焼成時間に対する格子の変化は、オーダーリングと対応した変化を示しており、80 h で飽和を示し、以降120 h までの範囲では一定のままと考えられる。このようなオーダーリングとの関連性を示す格子定数の変化は、結晶粒子内の立方晶と三方晶の存在比率が要因の可能性も考えられるが、原因については良くわかっておらず今後の課題である。

なお、80 h 以上焼成したオーダーリング率80%の試料は、4 h

Fig. 5. Lattice constant (cubic) dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

Fig. 8. Density dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

Fig. 6. Lattice constant (trigonal) dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C (1) a -axis, (2) c -axis.

Fig. 7. c/a dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

で焼成したオーダーリング率13%の試料と比較し、三方晶の軸長は a 軸で約0.1%, c 軸で0.2%大きくなっている。一方、立方

晶の a 軸は約0.2%小さくなっていた。三方晶の格子の変化は、Zn と Ta イオンのオーダーリングが立方晶 perovskite の $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って 1 : 2 に配列し²³⁾、このようにオーダーリングすることによって配列方向の三方晶の結晶軸 (c 軸) が伸び、配列に垂直な方向の軸 (a 軸) は縮むとされたが^{7), 14)}、本検討では三方晶の c 軸の伸びは観察されたが a 軸については一定かわずかの増加と考えられる変化であった。

また、三方晶の格子の軸比をとった c/a にはオーダーリングとの関連性が従来指摘されているが^{14), 19)}、本検討でも同様の関連が認められた。焼成時間増大に伴う軸長の伸びは、 a 軸と比較して c 軸は大きいため、焼成時間の増大とともに c/a は大きくなる傾向を示すが、オーダーリングが飽和する 80~120 h では一定値となった。 c/a の焼成時間依存性に関し、Desu らは焼成時間とともに c/a が増加を続けるとしている。この理由として焼成中に蒸発した Zn に代わって Ba が置換するためと説明している¹⁹⁾。これに対して、本研究においては、焼成時に密閉性の耐熱性容器を用いており、試料の Zn の蒸発については後で示すように組成分析の結果からはほとんどないものと考えている。Desu らの結果との差異はこの Zn 成分蒸発の有無の差異である可能性が考えられる。あるいは他の要因として、前述したようにオーダーリング過程では規則型と不規則型のピークが重なっているため、格子定数を測定するピークが実際とは異なっており観察される場合があり、これが差異の原因である可能性も考えられる。

3.2 焼結体の微細組織の焼成時間依存性

図 8 に焼結体試料の密度の焼成時間依存性を示す。焼成時間の増加に伴い、焼結体の密度は増加して、100 h で最大値 (密度 7.678 g/cm^3) を示した後、120 h で減少 (密度 7.388 g/cm^3) した。最も密度の高い 100 h 焼成時間の試料の密度 (7.678 g/cm^3) は、報告されている値¹⁴⁾ とほぼ同等で、理論密度 (7.92 g/cm^3) の 97% の緻密な焼結体が得られた。

焼結体試料の SEM 写真を図 9 (自由表面)、図 10 (研磨面) に示す。図 11 に SEM 観察での自由表面から求めた結晶粒子の平均粒子径と焼成時間との関係を示す。自由表面と研磨面の組織の状態を見てみると、焼成時間を増加させると結晶粒子が成長し、これに対応して緻密化 (気孔の減少) が進行している様子が観察された。この観察結果から、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の焼結が長時間の焼成過程で徐々に時間をかけて進行することが分かる。しかし、焼成時間 100 h 以降では結晶粒子や研磨面組織

Fig. 9. Sintered free surface SEM photographs of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C; (A) 4 h, (B) 20 h, (C) 80 h, (D) 100 h, (E) 120 h.

Fig. 10. Polished surface SEM photographs of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C (Surface region: (A) 4 h, (B) 20 h, (C) 80 h, (D) 100 h, (E) 120 h. Interior region: (F) 4 h, (G) 20 h, (H) 80 h, (I) 100 h, (J) 120 h).

に変化が見られなくなったことから焼成温度1350°Cにおいては焼成時間100 h で焼結が飽和するものと思われる。なお、緻

密に焼結した焼成時間100 h の試料の結晶粒子径は1.3 μm であった。また、密度が焼成時間100～120 h で減少した原因を

Fig. 11. Grain size dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C .

Fig. 12. XRF count ratio dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C , (A) Ba/Ta, (B) Zn/Ta.

考察する目的で、焼成時間100 hと120 hの自由表面と研磨面の状態を比較してみたが、結晶粒子の異常粒成長や、気孔の増加等顕著な変化や差異は観察されなかった。

3.3 焼結体の焼成過程における組成変化（蒸発成分の分析）

焼成時間を変えて作製した焼結体試料の表面と内部の元素分析を行った。図12にXRFでの元素分析の結果を示す。それぞれ、 1350°C -4 hの試料の表面における組成の平均値（Ba/Taの強度比及びZn/Taの強度比）で規格化してプロットした。XRFでの元素分析におけるBa/TaとZn/Taの強度比の焼成時間依存性は、測定箇所を表面及び内部ともにそれぞれ、3点ずつ行い詳細に確認したが、どちらとも焼成時間に依存せず一定値とみなせる結果であった。また、XMAでの元素分析でも同様の結果を得た。以上の結果から、Ba, Zn, Taの元素比は焼成時間を増加させても変化を示さず、組成の変化は非常に小さいと考えられ、よって、飽和蒸気圧の高さから特に焼成時に蒸発しやすいと推測されたZnO成分の蒸発は測定限界以下で殆どないものと推測される。

Fig. 13. Microwave dielectric properties dependence of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering time at 1350°C , (A) ϵ_r , (B) $Q \cdot f$.

3.4 結晶構造と微細組織のマイクロ波誘電特性への影響

マイクロ波帯における Q 値は、材料固有の本質的損失として、イオン振動の非調和項の影響が大きいことが知られている。本研究の $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ などの複合 perovskite は、Bサイトイオンのオーダーリングによる結晶構造の変化と関連させて議論されており^{4),19),24)}、結晶の非調和イオン振動に起因される誘電損失が、オーダーリングによって改善されると考えられている。多結晶セラミックスの場合は、この機構は主に結晶粒子内の誘電損失に寄与するものと考えられる。しかしながら、多結晶セラミックスの場合は、結晶粒子の他に粒界、気孔及びこれらの界面などを有しており、セラミックス全体の誘電特性の因子として、その微細組織についても考慮が必要である。図13に ϵ_r 及び $Q \cdot f$ 積の焼成時間依存性を示す。マイクロ波帯における ϵ_r 、 $Q \cdot f$ 積はともに焼成時間とともに増加し100 hで最大値を示した。 ϵ_r 、 $Q \cdot f$ 積が最高値となる焼成時間100 hでは、 $\epsilon_r = 31.6$ 、 $Q \cdot f$ 積 = 92735の値を示した。この値は報告されている値¹⁴⁾とはほぼ同じである。100 h以降の焼成時間では逆に ϵ_r 、 $Q \cdot f$ 積ともに減少を示し、焼成時間120 hの試料では、 $\epsilon_r = 27.6$ 、 $Q \cdot f$ 積 = 82969であった。従来から指摘される $Q \cdot f$ 積とオーダーリングとの関係を整理してみた結果が図14である。オーダーリング率が80%の試料間において、 $Q \cdot f$ 積が約40000~100000の幅の広い範囲で変動している。焼成条件によってはオーダーリング率が高いものでも必ずしも高い $Q \cdot f$ 積を示さない試料が存在することが判る。この結果は、 $Q \cdot f$ 積の変化を結晶のオーダーリングだけでは完全に説明できないことを示唆している。特に、誘電損失が非常に小さい場合、わずかの損失要因による影響が顕在化することが予測される。焼成時間80~120 hでの同程度オーダーリングした(80%)試料間での $Q \cdot f$ 積の変動は、 $Q \cdot f$ 積の低い試料にはオーダーリング以外の損失要素が存在することを示唆していると考えられる。この $Q \cdot f$ 積の変動の原因として、結晶構造の変化、結晶の欠陥濃度の増大や微細組織の変化などが考えられるが、先に述べたように焼成時間80 h以降では、結晶のオーダーリング率は約80%で一定値を示しており、構成される立方晶及び三方晶の格子定数にも差が見られなかったこと、及び、特定成分の蒸発はないことから組成変動による欠陥生成はないと思われた。

Fig. 14. $Q \cdot f$ vs ordering ratio of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

Fig. 15. $Q \cdot f$ vs density of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

他に損失要因の一つとして、セラミックス特有の微細組織が考えられる。多結晶体のセラミックスの場合は、組成が同じでも作成条件により、その微細組織は多様に変化する。また、気孔、粒界などの存在が避けられない。そこでオーダーリングした結晶粒子以外のマクロな損失要因として微細組織の影響を検討した。まず、 $Q \cdot f$ 積と焼結体の密度との関係を調べた。この関係を整理したのが図15である。図15より密度が高いほど $Q \cdot f$ 積が高い傾向があり、 $Q \cdot f$ 積と密度には高い相関性が認められることが分かる。このような $Q \cdot f$ 積と密度との関係は、同じ複合 perovskite 系の Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ でも報告されており²⁴⁾、焼成条件を変えて作製しオーダーリングした試料でも密度が低いものは Q 値が低く、焼結体の密度が90%以上の試料で高い Q 値は得られている。本研究での Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ においても同程度に規則化したオーダーリング率80%の試料間において、密度の高い（気孔の少ない）ものほど高い Q 値を示しており、密度が Q 値へ影響を及ぼす要因の一つと考えられた。

次に、 $Q \cdot f$ 積と焼結体の結晶粒子径との関係を図16に示す。結晶粒子径が大きいほど、 $Q \cdot f$ 積が高い傾向を示し、結晶粒子径と $Q \cdot f$ 積との間にも高い相関性が認められた。しかし、本検討の Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ では、密度と対応して結晶粒子径も変化するもので、今回得られた結果で密度と結晶粒子径の $Q \cdot f$ 積への寄与を分離することができない。 Q 値の変動が、どちらの要因によるものかの定量的な見積もりは今後の課題である。

Fig. 16. $Q \cdot f$ vs grain size of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as a function of sintering time at 1350°C.

したがって、図16の $Q \cdot f$ 積の密度依存性の関係より、オーダーリングが80%、密度が理論値100% (9.72 g/cm³) のときの $Q \cdot f$ 積を外挿して予測すると約130000 GHzの高い値が得られるが、結晶粒子径の変化の影響も含まれることを考慮すると現状では定量的な予測は困難である。しかし、これらの結果は合成方法などによって微細組織を改善することで、更に低損失化できる可能性を示唆している。

セラミックスの結晶粒子径が Q 値へ与える影響としては、Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ - Ba(Co_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 系で結晶構造のオーダーリングよりも、結晶粒子径と Q 値とに相関性がある例が報告されている²⁵⁾。この原因として粒界における結晶構造の不整合領域におけるイオン振動が損失を大きくしていると考察している²⁵⁾。本検討で示された密度及び結晶粒子径と $Q \cdot f$ 積との関係性に関しても、解明には更なる検討が必要であるが損失要素の起源として同様のメカニズムの存在が推測される。粒界と同様、結晶の端部となる気孔表面部分はイオン振動が非対称性になっているため、気孔表面の結晶も非調和イオン振動になると考えられ、これにより、気孔付近での損失が大きくなっている可能性が考えられる。以上のように、同程度オーダーリングした試料間の $Q \cdot f$ 積の変動の原因として、密度や結晶粒子径などの微細組織による影響、即ち、粒界及び気孔表面での結晶の非調和イオン振動による損失が、低い Q 値をもたらす要因の一つとして考察される。

また、セラミックス特有の微細組織が共振モードの電磁界分布（本研究では TE_{01δ} モード）を変化させ、損失を増加させる要因となる可能性も推測される。たとえば誘電体共振器素子にクラックやワレが有るものは、正常なもの（クラックのないもの）と比較して低い Q 値を示すことがよく知られているが、これは共振モードの電磁界分布がクラック個所で不連続になることがその理由として考えられる。同様の誘電率の差異がある壁として、多結晶セラミックスの微細組織では、誘電体部と気孔、更には、結晶粒子と粒界の界面が相当すると考えられ、これらの影響を受けながら電磁波は伝搬すると推測される。一般に誘電率の差異がある境界面では、誘電体の一方（たとえば誘電体部）から入射した電磁波は、反射波と、他方の誘電体（気孔）への侵入波となるが、入射角がお互いの誘電率から決まる臨界角よりも大きい場合、侵入側の誘電体中（気孔）の侵入波は対数的に減衰するため、電磁波が伝搬せずに吸収される場合も考えられる。このようなセラミックスの微細組織レベルでの電磁界の変化が、粒界や気孔の存在状態によっては、損失

を増加させる可能性も推測される。

以上、非調和イオン振動や電磁界分布の点からセラミックスの微細組織が損失の要因となり得る可能性について述べたが、セラミックスゆへの課題であり、今後の更なる検討が必要と考えられる。

4. 結 言

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 多結晶セラミックスを種類の焼成条件で合成した。この試料について焼成条件に対する結晶構造のオーダーリング変化をリートベルト解析の適用によって解析し、定量評価をした。そして、セラミックス特有の微細組織である焼結体の密度、結晶粒子や気孔及び長時間焼成における蒸発成分等について調べた。これらの結晶構造及び材料組織的な諸要因のマイクロ波誘電特性への影響を検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 1350°Cで焼成した Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ の結晶構造は、焼成時間とともに B サイトの Zn と Ta イオンがオーダーリングした規則構造は増加したが、焼成時間 80 h 以降一定値のオーダーリング率 80% で飽和し、完全なオーダーリングをしていないことが明らかとなった。

(2) 同程度にオーダーリングしたオーダーリング率 80% の Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 試料の $Q \cdot f$ 積が焼成条件によっては、約 40000~100000 GHz の広い範囲で変動を示すことが本検討で明らかになり、その原因として結晶構造のオーダーリング以外の損失要素の存在が示唆された。

(3) オーダーリング以外の損失要素として、粒界及び密度と Q 値との相関性が確認され、Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 多結晶セラミックスの微細組織が Q 値へ大きく影響を及ぼす損失要因であることを明らかにした。これらの知見から、特に Q 値の高い誘電体セラミックスでは微細組織も Q 値の重要な因子であり、合成方法などによって微細組織を改善することで更なる高 Q 材料の可能性のあるものと考えられた。

(2001年3月日本セラミックス協会2001年年会及び2002年3月日本セラミックス協会2002年年会にて一部発表)

References

- 1) Tachibana, M., Enokihara, A. and Yamakawa, T., *Matsushita Technical Journal*, Vol. 48, No. 6, Dec. (2002) [in Japanese].
- 2) Sagawa, S., Makimoto, M. and Yamashita, S., *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-33, pp. 152-157 (1985).
- 3) Kato, J., *Electronic Ceramics*, Vol. 5, pp. 5-11 (1992) [in Japanese].
- 4) Takagi, H. and Tamura, H., *Electronic Ceramics*, Vol. 5, pp. 12-16 (1992) [in Japanese].
- 5) Wakino, K., *Shingaku Technical Report of IEICE*, SAT92-31, MW92-71, pp. 13-18 (1992) [in Japanese].
- 6) Wakino, K., *Ferroelectrics*, Vol. 91, pp. 69-86 (1986).
- 7) Kawashima, S., *Electronic Ceramics*, Vol. 9, pp. 4-10 (1993) [in Japanese].
- 8) Kito, R. and Hukuda, K., *Electronic Ceramics*, Vol. 9, pp. 18-23 (1993) [in Japanese].
- 9) Ishizaki, T., Hatanaka, M. and Uwano, T., *Densi Tokyo, IEEE Tokyo Section*, No. 30, pp. 156-160 (1991).
- 10) Isizaki, T., Fujita, M., Kagata, H., Uwano, T. and Miyake, H., *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, Vol. MTT-42, No. 11, pp. 2017-2022, Nov. (1994).
- 11) Miyake, H., Kitazawa, S., Ishizaki, T., Yamada, T. and Nagatomi, Y., *1997 IEEE MTT-S Digest*, Vol. WE3F-10, pp. 789-792 (1997).
- 12) Miyake, H., Kitazawa, S., Ishizaki, T., Ogawa, K. and Iwai, I., 1998 Asia Pacific Microwave Conference, Vol. TU1B-4, Dec. (1998) pp. 85-87.
- 13) Kagata, H., Inoue, T., Kato, J., Kameyama, I., Ishizaki, T. and Fujita, M., *Ceramics Transactions*, Vol. 32, pp. 81-90 (1993).
- 14) Kawashima, S., Nishida, M., Ueda, I. and Ouchi, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 66, pp. 421-423 (1983).
- 15) Nomura, S., Toyama, K. and Kaneta, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 624-626 (1982).
- 16) Mizuno, F., Tsunooka, T., Ohya, K. and Banno, H., *Shingaku Technical Report of IEICE*, Vol. CPM86-30, pp. 35-40 (1986) [in Japanese].
- 17) Matsumoto, H., Tamura, H. and Wakino, K., *J. Jpn. Appl. Phys.*, Vol. 30, pp. 2347-2349 (1991).
- 18) Wakino, K., Sagala, D. A. and Tamura, H., *J. Jpn. Appl. Phys.*, Vol. Suppl. 24-2, pp. 1042-1044 (1985).
- 19) Desu, S. B. and O'bryan, H. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68, pp. 546-551 (1985).
- 20) Kawashima, S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72, pp. 120-126 (1993).
- 21) Izumi, F., *J. Crystallographic Soc. Japan (Nihon-Kessho-Gakkai-Shi)*, Vol. 27, pp. 23-31 (1985) [in Japanese].
- 22) Hakki, B. W. and Coleman, P. D., *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, pp. 402-410 (1960).
- 23) Gallasso, F. S. and Pyl, J., *Inorg. Chem.*, Vol. 2, pp. 482-484 (1963).
- 24) Hiuga, T., Matsumoto, K., and Ichimura, H., *Shingaku Technical Report of IEICE*, Vol. CPM86-31, pp. 41-46 (1986) [in Japanese].
- 25) Yokotani, Y., Tsuruta, T., Okuyama, K. and Kugimiya, K., *National Technical Report*, Vol. 40, No. 1, Feb., pp. 11-16 (1994) [in Japanese].