た。実験結果を整理し2,3の考察を加えて次の諸点を明らかにした。

(1) $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系結合剤は、一般に K_2O および Al_2O_3 の多いものが酸化防止効果が増大する。1200°C では K_2O の効果が大きく Al_2O_3 は微弱であるが、1400°C では Al_2O_3 の効果がある程度増大する。以上の原因を簡単に考察し説明した。

(2) 水蒸気を含む酸素の酸化力は強烈で、特に試験体の体積を膨大化する作用があるので(この作用については既に別に報告⁴⁾説明した)本研究の結合剤は1200°C ではすべて酸化を防ぎ得ず、いずれも体積は2~3倍にぼう張し、かつ大部分の試験体は表面に著しい網状の亀裂を発生した。

(3) 亀裂の発生には Al_2O_3 と K_2O との共存により、さらに雰囲気中に水蒸気が存在することが必要で、どれが1つ欠けても亀裂は発生し難いことを説明した。このようなぼう張亀裂は一般に磁器化する粘土を結合剤とした在来の炭化珪素耐火物の共通の欠点となるもので、その原因をここで解明した。

(4) あらかじめ 1400°C のような比較的高い温度で十分焼結しておけば、1200°C のような従来酸化防止の難しかった温度でも、かなり長時間の酸化に耐えるような焼結体が一応作り得ることを明かにした。

以上の研究は熱心に測定の一部を担当された本研究室の西尾嘉剛、古丸 勇、田村四郎の諸氏に負うところが多い。ここに付記して深甚なる謝意を表する。本研究は昭和 30 年度文部省科学試験研究費の援助を受けて行なわれた。

文 献

- 1) 山内俊吉、鈴木弘茂。窯協, 67 [7] 221 (1959)
- 2) A.C.Lea, *J. Soc. Glass Technol.*, 33 [150] 27 (1949)
- 3) 鈴木弘茂。窯協, 66 [1] 4 (1958)
- 4) 鈴木弘茂。窯協, 67 [5] 157 (1959)
- 5) 鈴木弘茂。窯協, 67 [6] 189 (1959)

(11/7/59 受付)

BaTiO₃ 磁器の電氣的諸特性に及ぼす 五価酸化物の影響について

河 嶋 千 尋・瀬 高 信 雄

(東京工業大学工業材料研究所)

Effects of Additions of Pentavalent Cations on the Properties of BaTiO₃ Ceramics

By Chihiro KAWASHIMA and Nobuo SETAKA

(Res. Lab. of Eng. Materials, Tokyo Inst. of Techn., Tokyo)

Abstract

Commercially, it is difficult to fabricate reproducible pieces of BaTiO₃ ceramics having the same colour and the same electrical properties, because these properties are strongly influenced by the presence of pentavalent ions such as Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, etc. which might possibly come as impurities from TiO₂, one of the raw materials of the ceramics.

In the present work were established experimentally the effects of the additional agents of pentavalent ions on the colour and the electrical properties of BaTiO₃ ceramics.

The results obtained may be summarized as follows: (1) The addition of Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, and Nb⁵⁺ ions respectively, caused a great change in colour of the fired specimen; in all cases the colour changed from light brown to light green and then to bluish grey at their oxide content of 0.10% and 0.20%. (2) The addition of Sb⁵⁺ and Ta⁵⁺ respectively caused a great decrease in a specific electric resistance of the specimen whereas that of V⁵⁺ exerted only a small influence. The specimen added with Sb⁵⁺ and Nb⁵⁺ respectively showed an abnormal polarization phenomenon. The changes in properties for the BaTiO₃ ceramics were explained by Weyl's concept (*Ind. and Eng. Chem.*, 42 [2] 255, 1950) which was originally developed for the explanation of the change of TiO₂ in the colour and specific electric resistance.

は し が き

チタン酸バリウムの誘電特性は、その発見を楔機として物性論的研究の対象として、また工学的にも他に例をみない高誘電率はただちに Condenser 材料として、圧電特性は各種の電気機械変換素子として応用され幾多の興味ある問題を提供してきた。他方誘電特性が温度依存性が大きく経年変化など好ましくない性質があり種々改良が企てられ、またチタン酸バリウムと類似の新しい強誘電材料が発見研究され、これに匹敵する材料や凌駕するような材料も現われてきている。

BaTiO₃。系磁器は水晶、ロッシェル塩などの圧電材と異なり多結晶でありながら圧電的性質がすぐれていることで、磁器の性質上その形状を任意にでき、極軸の選択によって種々の振動形式のものが得られる特徴がある。しかしながら磁器は粉体を成形、焼成して作られた試料であるために、粒界面その他二次的因子による現象が生ずるので製造方面においても多くの問題がある。

著者らは過去数年にわたって強誘電材料の研究¹⁾を実施してきたが、市販の数種の炭酸バリウム、酸化チタンの原料を使用して BaTiO₃。系磁器を焼成したところ、酸化チタン原料により試料は紫青色あるいは淡緑色に変色し、絶縁抵抗が低下して半導体的性質を示し、また残留分極特性が直流電圧の印加時間に対して飽和特性を示さず次第にその値が増大し異状な残留分極値を示す試料のあることを認めた。この現象は本学電気工学科の齊藤、山中らによっても認められ、自発分極以外の偏極が重畳して生じたものでイオンの移動によるものであることがほぼ確実であることを報告している。しかし、これらの現象の原因についてはまだ明確にされていない。

著者らは外国製の合成チタン酸バリウム粉末および高純度の炭酸バリウム、酸化チタンを使用して製造したチタン酸バリウムでは前記の現象はほとんど認められず、またエレマ炉、ガス炉によって起る程度の還元性の雰囲気に対しても試料は紫青色、淡緑色に変色されることがなくほぼ安定であることが判明した。

最近、W. Weyl はルチル結晶格子内に Ti⁴⁺ イオンより多価のカチオンが極く僅か混入していると Ti³⁺ イオンを生じ酸化チタンが還元され紫青色を呈することを報告している。BaTiO₃。の場合も Ti⁴⁺ イオンより多価のカチオンが混入していると Ti⁴⁺ イオンと置換して試料を変色せしめ電気特性に悪影響をおよぼすものと考えられるので、これらの現象を究明するために高純度の炭酸バリウム、酸化チタンの原料に Sb, V, Nb, Ta の 5 価の酸化物を微量添加し誘電特性におよぼす影響について調べた結果を報告する。

I. 残留分極の測定方法、測定に使用した試料

電極 チタン酸バリウムの誘電率は他の誘電体に比較して誘電率が著しく大きく、特にキュリー点では数千、あるいは万に達するため電極と試験片との間に微量な空間あるいは他の物質が入った場合、その電気特性におよぼす効果は非常に大きいので、本実験では酸化銀と還元剤（テトラリン油、テレピン油）を少量添加し、これを円板の試料の両面に塗布し、乾燥後 800°C で 20 分間保持した。焼附銀電極を使用した。

測定 $\tan \delta$ は横河電機製の Q メーターを使用し、測定周波数 1 Mc で行なった。誘電率は自作のキャパシテーターを使用した。

自発分極は強誘電体に特有なものであり実用面の主要性がここにあり、また、試料の特性の相違が明瞭に現われるのでこれを測定した。チタン酸バリウム磁器は強誘電的温度範囲内においてその結晶の domain 構造に基づく著しいヒステリシス現象を示す。このヒステリシス環線をブラウン管上に描かして測定する方法があるが、この方法は時間的条件が電源の周波数 (50 $\sim$) によって決定される。チタン酸バリウムは強磁性体と異なり分極に相当時間を要するので直流電圧を使用して、残留分極を測定した。

測定以前に試料を 120°C 以上の温度に上昇させ残留分極を消失せしめた後に絶縁オイル中で（高電圧を試料に印加するので表面漏洩による絶縁破壊を防ぐためと電圧印加時の温度を一定にせしめるため）電圧を所定の時間印加とした。

本実験においては油槽温度 60°C で 15 kV/cm の電圧を印加した。印加後弾動検流計回路に切替え、180°C のパラフィン油中に試料を投入し試料をキュリー温度以上の温度にせしめ、その時放出される電荷を周期 26 秒、感度 3.4×10^{10} クーロンの弾動検流計で測定した。

酸化チタン、炭酸バリウムを 1:1 のモル比の割合で湿式で混合し、この試料を乾燥後 100 kg/cm² の圧力で厚さ 5 mm、直径 20 mm の円板を成形し、ガス炉で 1200°C で煅焼し、最高温度で 30 分間保持した。このとき普通の磁製坩堝では試料と反応し試料に不純物が混入するのでジントーコールド製の坩堝を使用した。次に煅焼した試料を粉砕し 250 メッシュ通過せしめ 5% 程度の湿度を与え 1000 kg/cm² の圧力で厚さ 1 $\sim$ 3 mm、直径 10 $\sim$ 5 mm の円板を成形し、1400°C 前後で焼成した。

焼成時においてアランダム粉末でも試料の下に敷くと、やはり、これと反応するため試料の接触面が荒れるので、チタン酸バリウム磁器の平板上に BaTiO₃。焼成粉末の粗粒を置き、その上に試料をのせて焼成した。

II. 測定結果ならびに考察

1) 市販の TiO_2 を使用して製造した BaTiO_3 の特性 数社の酸化チタン原料を使用してチタン酸バリウムを製造した結果、その色調から大別すると紫青色、淡緑色、褐色の3種に分類できる。そしてその色調によって誘電特性が著しく変化することが認められた。Fig. 1, 2, 3 は A, B, C 社の酸化チタンを使用して製造したチタン酸バリウムの各色調を有する代表的な誘電率 $\tan \delta$ の温度特性である。以後それら試料を A, B, C と呼ぶことにする。

Fig. 1 Dielectric constant and dielectric loss v.s. temperature curve for a polycrystalline barium titanate ceramics

使用した炭酸バリウムの純度 98.14%, A, B, C 社の酸化チタンの純度は、いずれも 98% 前後である。Fig. 1 は A 社の酸化チタン原料を使用したもので、 A_1, A_2 は各別個に同じ条件で製造した試料で、これらの試料の色調は褐色である。16°C 附近に第2のキュリー点があるため 30°C 附近より低温になるにしたがって誘電率の温度特性は上昇カーブを示している。50~80°C まではほとんど一定で、その値は 1500 で、110°C 附近より急峻なカーブで上昇し、キュリー点では 10000 に近い値を示しており、文献¹⁾などに報告されている特性とほぼ一致したカーブを得た。tan δ では A_1, A_2 とともに $120 \sim 130 \times 10^{-4}$ で常温附近から 60°C 附近までほとんど一定に近い値で 110°C 附近より上昇し、120°C 附近でその値は $140 \sim 160 \times 10^{-4}$ に達し、それ以後急峻に下降し 130°C でその値は $30 \sim 50 \times 10^{-4}$ 程度の値に低下している。キュリー点附近の低温側では domain が電界方向に配列し易くなるため tan δ が上昇するが、キュリー点以上の温度では自発分極を消失し、強誘電体より普通の誘電体となるために domain を廻転せしめるに要する損失がなくなるため tan δ の減少を来したものと推測される。

Fig. 2 は B 社の酸化チタン原料を使用した場合で、 B_1 は褐色、 B_2 は淡緑色の色調を呈し、また、その誘電特性においても異なり、 B_1 は常温附近で 1500 前後でキュリー点では 8300 程度の値で A_1, A_2 に近い値を示しているが、 B_2 は常温附近で 1100、キュリー点

Fig. 2 Dielectric constant and dielectric loss v.s. temperature curve for a polycrystalline barium titanate ceramics

7600 程度でいずれの値も低下している。tan δ 特性においては、常温附近では B_1, B_2 各 260×10^{-4} , 340×10^{-4} , キュリー点近くでは 320×10^{-4} , 370×10^{-4} の値を示し、130°C 附近では 150×10^{-4} , 170×10^{-4} , 前者に比していずれも高い tan δ の値を示している。試料 A_1, A_2 とともに誘電率、tan δ の両特性は比較的一致した値を示しているが、 B_1, B_2 は同じ条件で製造したにもかかわらず Fig. 2 で見られるようにその特性に大きな開きがある。焼成時における炉内の雰囲気あるいは冷却条件が影響するのではないかとと思われる。

Fig. 3 Dielectric constant and dielectric loss v.s. temperature curve for a polycrystalline barium titanate ceramics

Fig. 3 は C 社の酸化チタンを使用して合成した試料 C_1, C_2 の色調は紫青色で、常温附近では各の誘電率 2600, 4100, キュリー点では 9000, 12000 でいずれも前者に比較して大きな値を示している。また、tan δ においては C_1 は常温附近で 630×10^{-4} の大きな値を示し、 C_2 は Q メーターで tan δ を測定することは不能であった。

このように tan δ の増大を示すのは絶縁抵抗が低下していることが考えられるのでこれら試料の絶縁抵抗を測定した。表面漏洩を防ぐため表面をパラフィン処理し、試料に 100 V の電圧を印加し、印加後 1 分後の充電電流を弾動検流計で測定した。Table 1 で見ら

Table 1

Specimen	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
Specific resistance (Ωcm)	42×10^{10}	67×10^{10}	25×10^{10}	5.8×10^{10}	4.4×10^7	1.5×10^6

Table 2

Specimen	Purity of raw materials		Specific resistance (Ωcm)	Color
	TiO ₂	BaCO ₃		
A ₁	97.9%	98.14%	42×10^{10}	Brown
B ₁	98.6 "	98.14 "	25×10^{10}	"
C ₁	98.4 "	98.14 "	4.4×10^7	Violet Blue
E	99.9 "	99.8 "	109×10^{10}	Light Brown
F	BaTiO ₃ Powder made in America		70×10^{10}	"

れるように A₁, A₂, B₁ は 10^{11} のオーダーの体積固有抵抗を得たが、淡緑色の色調を呈する B₂ は $5.89 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$, また紫青色を有する C₁ は 10^9 オーダーで、値を得た。C₂ はこの方法ではスケールオーバーするかなり低いため測定不能で真空管電圧計で測定した結果 $1.5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ で半導体になっていることが判明した。C₁, C₂ が著しく絶縁抵抗が低いことは、すなわち導電率が他の試料に比して大きいことで $\tan \delta$, 誘電率の増大の現象を呈することが肯定できる。

次にこれら試料の残留分極特性を測定した。Fig. 4 は 15 kV/cm の電圧印加した時の Table 2 に示す 5 種の試料の全残留分極の印加時間に対する特性である。電圧印加時の油槽の温度は 60°C である。絶縁抵抗の低い C₁, C₂ は 60°C の

油槽に浸すだけで熱起電力を生じ弾動検流計が振り切れる状態になるので測定不能であった。A₁ は印加時間 4 分以後は $7.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で飽和特性を示しているが試料 B₁, B₂ はその値は時間とともに増大しており 15 分間電圧を印加した時の残留分極は各 $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $14.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値を得た。Merz³⁾ によれば単結晶の自発分極値は 20°C で、約 $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 60°C では約 $23.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であることが報告されており、これら多結晶質の BaTiO₃ はこの値より低いことが当然予想される。しかるにこのように大きな値を示し、さらに印加時間が長くなるとともに増加の傾向を持っている。

BaTiO₃ の結晶は Fig. 5 (a) のように domain 構造を持っている。これに電圧を印加し電圧を増大して行くと domain は (b), (c), (d) のように移行し最後には、電界方向に配列した単一分域の結晶となる。BaTiO₃ は強磁性体と異なり高電圧を印加した場合、

瞬間的に (d) のような状態にならず、ある時間を要する。電圧処理した試料を前述した方法で測定するのである。印加電圧、時間以上にしても分極は増大し

ない。すなわち、一定時間後飽和特性を示すはずである。試料 C, D のような現象を呈するのは、何らかの分極が重畳されていることが当然考えられる。

齊藤、山中ら⁴⁾ もこの現象を認めており、偏極の生成および消滅速度その温度特性などよりイオンの移動によることがほぼ確かであることを報告している。この Ionic conduction の生ずる原因についてはまだ明確にされていない。

著者らは高純度の炭酸バリウム、酸化チタンで製造した試料 E, 外国製の BaTiO₃ の粉末を焼成した試料 F の分極特性を測定した。各は $10.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $7.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で飽和特性を示している。これら実験事実より酸化チタン中に含まれている微量不純物がこのような異状分極を生ずる一因子になることが推測される。

これら現象は例えば誘電増幅素子として応用する時動作中に静電容量の変化をきたし、その結果増幅特性が不安定となり、応用方面において好ましくない。

一般に TiO₂ (Ti⁴⁺ イオン) が還元されその一部が Ti₂O₃ (Ti³⁺ イオン) に変化すると、酸化チタンは紫青色を呈する事実は、早くから知られていたが、最近 Weyl⁴⁾ は Ti⁴⁺O₂⁻² を還元して結晶格子から O⁻² を失うと O⁻² のイオンの 2 つの電子は 2 個の Ti⁴⁺ イオンを 2 個の Ti³⁺ イオンに変化せしめる。その結果 Ti³⁺ イオンの外殻電子の軌道は強い歪をうけて光を吸収して紫青色を呈し Ti_{1-2x}^{4+} \cdot Ti_{2x}^{3+} \cdot O_{2-2x} なる構造をとる。Ti_{2x}^{3+} イオンは Ti_{2}^{4+} と電子を 2 個加えたものと同じであり、すなわち、Ti⁴⁺ \cdot (e⁻)_{2x} \cdot O_{2-2x} なる構造をとる。これと同様に Ti⁴⁺ より多価のカチオン混入していると Ti⁴⁺ イオンの一部が置換されると (5 価の場合) X⁺⁵ イオンは 1 個の Ti⁴⁺ イオンを Ti³⁺ イオンに変化させ Ti_{1-2x}^{4+} \cdot X_{2x}^{+5} \cdot Ti_{2x}^{3+} \cdot O_{2-2x} なる構造をとり TiO₂ が還元されたと同様に Ti³⁺ イオンを生じ紫青色を呈する。また、電子が 1 個加わった Ti_{1-x}^{4+} \cdot X_x^{+5} \cdot (e⁻) \cdot O_{2-2x} なる構造をとり、この電子が電気伝導を生ずる原因となることを報告している。}}}}}}

チタン酸バリウムの場合も Ti⁴⁺ イオンより多価のカチオンが微量混入した場合これと置換され Ti³⁺ イ

Fig. 5 90° and 180° type of twinning in a single crystal plotted against the field strength

Fig. 4 The characteristic of total remanent polarization v.s. temperatures

オンを生じ紫青色を呈することが類推でき、また、異状分極現象にもこれらが影響するのではないかと考えられるので著者らは栃木チタン(株)より 99.9% の単結晶用の酸化チタンを入手することができたのでメルク社の 99.88% の炭酸バリウムを使用し、これに Sb, V, Nb, Ta の 5 価の酸化物(いずれも 99% 以上)を 0.25~0.007% 添加しその影響を考察した。

試料の製造は Sb, V, Nb, Ta の各の 5 価の酸化物を 10% 添加した試料を始めに作り、これに $\text{TiO}_2 : \text{BaCO}_3$ を 1:1 のモル比で混合した試料を同量ずつ加えて 5% の試料を作る。この操作を順次繰返し Table 3 に提示されている百分率にしたもので計算より算出した百分率である。各の試料番号を各の酸化物の添加量により例えば Sb 0.25, Sb 0.125 と記入する。

Table 3 Effects of Sb_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 additions on the color of Barium titanate ceramics

%	Sb_2O_3	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
0.25	Violet Blue	Dark yellow Brown	Violet Blue	Violet Blue
0.125	Light Green	Light yellow Brown	Light Green	Light Green
0.06	" Brown	Light Brown	Light Brown	Light Brown
0.03	"	"	"	"
0.007	"	"	"	"

製造条件は前述した通りである。これら試料の色調は Table 3 に表示してあるように Sb_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 を添加した場合その添加量が増大するにしたがって褐色から淡緑色、紫青色に色調を変え、Sb 0.125, Ta 0.125, Nb 0.125 は試料 B_2 , Sb 0.25, Ta 0.25, Nb 0.25 は C_1 , C_2 と同じ色調を呈する。 V_2O_5 の添加した場合は紫青色、淡緑色を呈さず添加量が増大するにしたがって黄褐色の濃度を増大する。Table 4 は

Table 4 Effects on specific resistance of Sb_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 additions to Barium titanate ceramics

%	Sb_2O_3	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
0.25	$30.5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$	$7.6 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$	$1.05 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$	$2 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
0.125	0.72×10^{10}	54×10^{10}	"	0.9×10^{10}
0.06	1.45×10^{10}	38×10^{10}	40×10^{10}	13.5×10^{10}
0.03	53×10^{10}	50×10^{10}	"	49×10^{10}
0.007	51×10^{10}	89×10^{10}	54×10^{10}	35×10^{10}

これら試料の絶縁抵抗の測定値である。Sb 0.25, Ta 0.25 は弾動検流計で C_1 , C_2 と同様測定できなかったため真空管電圧計を使用して測定した。0.06% 以下の添加量の試料すべて 10^{11} の単位を持っているのに対して Sb 0.125, Ta 0.125 は各 7.2×10^9 , $9.0 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ に低下しており、紫青色を呈する試料 Ta 0.25, Sb 0.25 はさらに低下している。試料 V 0.25 を除外して V_2O_5 を添加した場合、その添加量により絶縁抵抗に大した変化を認めなかった。しかし、V 0.25 は 10^{10} の単位に低下しているが前者ほど著しく低下していない。また、Nb 0.25 も紫青色を呈するにもかかわらず

らず Sb 0.25, Ta 0.25 のように低下していない。 V_2O_5 を除外して一般的傾向として添加量が増加するにしたがって低下している。特に Sb_2O_3 , Ta_2O_5 の場合特に絶縁劣化に影響する。これらの実験から W. Weyl¹³⁾ の説を拡張して BaTiO_3 の場合にも著者らは適用できるものと推定した。すなわち Sb^{+5} , Ta^{+5} , Nb^{+5} の酸化物を混入すると Ti^{+4} イオンの一部がこれと置換され Ti^{+3} イオンを生じ $\text{Ba}^{-2} \cdot \text{Ti}_{1-x}^{+4} \cdot \text{Ti}_x^{+3} \cdot \text{X}_x^{+5} \cdot \text{O}_{3-2}$ 構造をとり、また、 $\text{Ba}^{-2} \cdot \text{Ti}_{1-x}^{+4} \cdot \text{X}_x^{+5} \cdot (\text{e})^{-} \cdot \text{O}_{3-2}$ なる構造となる。

絶縁物の電気伝導はまだ明確にされていないが、一般に Ionic conduction と Electronic conduction の 2 種類が考察されている。酸化チタンが還元された場合 $\text{Ti}^{+4} \cdot (\text{e})_{2x} \cdot \text{O}_{2-x}^{2-}$ の構造をとり、加わった電子による伝導と酸素の不足による格子陥欠を生じこれによって起る Ionic conduction の 2 つが考えられるが X^{+5} のイオンで Ti^{+4} イオンが置換された本実験のような場合 $\text{Ba}^{+2} \cdot \text{Ti}_{1-x}^{+4} \cdot \text{X}_x^{+5} \cdot (\text{e})_{2x} \cdot \text{O}_{3-2}$ なる構造式を持ち、電気伝導は Electronic conduction によって生ずる。添加量が増大するにしたがってこの電子が増大し絶縁抵抗の劣化をきたすと考えられ、N-タイプの半導体になったものと類推される。

次にこれら酸化物の添加量がどの程度異状分極特性に影響をおよぼすかを調べた。Fig. 6 は Sb_2O_3 を添加した試料の全残留分極特性である。紫青色を呈する Sb 0.25 は 60°C の油槽中に浸しただけで弾動検流計が振り切れ、試料 C_1 , C_2 の場合と同様観測することができなかった。Sb 0.125 は 15 kV/cm の高電圧を印加したところ、絶縁破壊されたため 6 kV/cm の電圧を印加して測定した。図で見

られるように印加時間に対して相当急峻な勾配で直線的に上昇しており電圧印加時間 10 分の時 $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の著しく大きな値を示している。Sb 0.06, Sb 0.03, Sb 0.007 は 15 kV/cm の電圧は印加した。Sb 0.06 は Sb 0.125 程ではないが印加時間が長くなるに従って相当増大しており印加電圧時間 15 分の時 $19.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値を得、その値はさらに増大の傾向を示している。Sb 0.007 は印加電圧時間 5 分頃より全残留分

Fig. 6 Effect of Sb_2O_3 additions the total remanent polarization of barium titanate

極値は $10.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ でほとんど飽和に近い値を示しているがやや増加の傾向を示している。Sb₂O₅ が微量存在すると著しく分極特性に影響することが判明した。

Fig. 7 は V₂O₅

を添加した試料の特性で、印加電圧はいずれも $15 \text{ kV}/\text{cm}^2$ であ

る。V0.007, V0.03, V0.125 と添加量が増加す

るにしたがって $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $9.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $7.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と低下しているがいずれも印加電圧時間 5 分頃より飽和しているが V0.125 の場合ほんの僅かであるが印加電圧時間とともに上昇している。試料 V0.25 は弾動検流計の振れが一度振れて 0 にもどる途中でさらに振れて後 0 にもどる二重振れを生ずるため正確な値を測定することができなかった。週期の短い弾動検流計で測定する場合飽和特性を示す。試料 E, F でもこのような現象を生ずる場合もある。V₂O₅ の添加量が多くなると何かの原因により試料がキュリー点以上になっても放電するのに時間がかかるためか、あるいは自発分極以外に他の分極を生じたためか今のところ不明であるが、このよう

な現象があるということに止めておく。Fig. 8 は Nb₂O₅ を添加したときの特性である。Nb 0.25 は Sb 0.25 と同様紫青色を呈するが、その特性は、Sb 0.06

のキュリーの勾配より緩やかである。また Nb 0.007 の特性はほとんど飽和特性を示しているが Sb 0.007 と同程度の上昇の勾配を示している。Fig. 9 は Ta₂O₅ を添加した時の特性で紫青色を呈する Ta 0.25 は Sb 0.25 と同様測定不能であった。Ta 0.007, Ta 0.03, Ta 0.125 は各 $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $9.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $7.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で V₂O₅ の場合と同様、飽和特性を示しているが Ta 0.125 は V0.125 の同程度のやや上昇ぎみのカーブを示してい

Fig. 7 Effect of V₂O₅ additions on the total remanent polarization of barium titanate

Fig. 8 Effect of Nb₂O₅ additions on the total remanent polarization of barium titanate

Fig. 9 Effect of Ta₂O₅ additions on the total remanent polarization of barium titanate

る。

V₂O₅, Ta₂O₅ はその添加量が 0.125% 以下であれば異常分極現象を生じないことが認められた。V₂O₅ が紫青色を呈さず、また絶縁抵抗が劣化をきたすのは V⁵⁺ イオンが Ti⁴⁺ イオンと置換せず、V₂O₅ が焼成後も BaTiO₃ 中に混合されたと同様の状態にあるためと推定される。

む す び

(1) BaTiO₃ に Sb, Nb, Ta の 5 価の酸化物が混入すると試料は紫青色になり、特に Sb₂O₅, Ta₂O₅ は著しく絶縁抵抗の劣化することが確かめられた。

(2) Nb₂O₅, Sb₂O₅ が微量でも混入すると異常分極現象を生ずる。Sb₂O₅ は特にその影響が著しい。V₂O₅, Ta₂O₅ は 0.125% 以下では異常分極の現象を生じないが、しかし、残留分極値を低下させる。

(3) Sb 0.03, Nb 0.06 のように絶縁抵抗が高いにもかかわらず異常分極を生じ、また Ta 0.125 のように前者より絶縁抵抗が低いにもかかわらず異常分極を生じない。これらの点から絶縁抵抗の劣化する因子と異常分極の因子とは別個のものであることが推測される。

文 献

- 1) チタン酸バリウム系強誘電材料の研究(第 1~7 報) 河嶋千尋・瀬高信雄. 窯協, 学術講演要旨参照第 1 報 1953 年 6 月, 第 2 報 1954 年 10 月, 第 3 報 1955 年 6 月, 第 4 報日本材誌, 1955 年 11 月, 第 5 報 1956 年 6 月, 第 6 報 1957 年 4 月, 第 7 報 1958 年 6 月で発表済み。
- 2) (a) W. Mason, *Proceeding of the I.R.E.*, **11**, 1606 (1954)
- 2) (b) Gen Shirane, *Jour. of the physical Soc. of Japan*, **6**, 2 (1951)
- 3) W. Merz, *Phys. Rev.*, **91**, 513 (1953)
- 4) 齊藤幸男・山中俊一. 電気学会誌, **7**, 782 (1956)
- 5) W. Weyle, *Ind. and Eng. Chem.*, **42** [2] 255 (1950) (2/10/59 受付)