論文

ZrTiO₄-HfTiO₄ 系固溶体の高周波誘電性

井川 博行・成田 博・福長 脩

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Microwave Dielectric Properties of Solid Solutions in the System ZrTiO₄-HfTiO₄

Hiroyuki IKAWA, Hiroshi NARITA and Osamu FUKUNAGA

(Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

Microwave dielectric properties of solid solutions in the system ZrTiO₄-HfTiO₄ were measured for quenched and slow-cooled specimens. The relative permittivity of the quenched specimen decreased with increasing Hf content; however, that of the slowly cooled specimen had a peak permittivity value for the composition containing 75 mol% of ZrTiO₄. These results were almost identical with those reported at 1 kHz. A specimen with a zero temperature coefficient of resonant frequency was obtainable by optimizing the composition and heat treatment.

[Received March 19, 1990; Accepted May 24, 1990]

Key-words : Zirconium titanate, Hafnium titanate, α -PbO₂ structure, Dielectric property, Microwave

1. 緒 言

組成式を ABO₄ と記す幾つかの α -PbO₂ 型結晶がある¹⁾。その A と B は結晶学的に等価である。すなわち、結晶構造中の 6 配位陽イオン位置に A と B とが無秩序に配列しているので、本来、(A, B)O₂ とでも記すべきであるが、一般に ABO₄ と表記されている¹⁾。この α -PbO₂ 型結晶のうち HfTiO₄ は耐熱性に優れた低熱膨張物質として興味深い^{2)~6)}。また、ZrTiO₄-SnO₂ 系固溶体はマイクロ波域用誘電体として優れた特性を持ち、実用に供されている^{7)~9)}。

ZrTiO₄ の格子定数が熱処理条件により大きく異なることは以前より知られていた²⁾。その原因が原子の不規則-規則配列による相転移にあることが、最近明らかにされた^{10)~13)}。高温型は α -PbO₂ 構造であるが、低温型は非調和の超構造 X 線回折によって特徴づけられる α -PbO₂ 型から導かれる規則構造である^{10), 13)}。

ZrTiO₄-HfTiO₄ 系を中心としたこの系の化合物について、通常のイオン結晶の概念では説明できない異常な事実が指摘された^{12), 13)}。

また、それらの現象を説明するために、同系結晶中にイオン間静電力以外の引力が作用しているとの仮説が提案された。更に同引力は Zr⁴⁺ イオンが存在する系に最も強く作用し、次に Hf⁴⁺ 及び Ti⁴⁺ イオンが続き、Sn⁴⁺ イオンでは全く作用しないとされた。ZrTiO₄ に SnO₂ を置換固溶させると、系中に作用する同引力が減少するため、その固溶体の“構造状態”は HfTiO₄ のそれに近づく。これにより、同固溶体の熱処理による格子定数の

変化や熱膨張挙動が HfTiO₄ のそれらに酷似する理由を説明し、更に、他の置換イオンによる影響についても予想できるとされている¹²⁾。

本研究は上述を背景として行われたものである。本系化合物の低周波域誘電性についての既発表の研究¹⁴⁾に続いて、本来の興味であるマイクロ波での誘電性を測定した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の作製方法は前報¹⁴⁾と同一であるので簡略に記す。硫酸塩の水溶液にアンモニア水を加えた沈殿物を仮焼した後、円板状に静水圧 (49 MPa) 成形した。同試料を 1600°C で 10 時間焼成した後、毎分 10°C の割合で炉冷した。その焼結体の一部を 1300°C で 5 時間加熱した後、大気中急冷した。他の一部は 1200°C で 2 時間加熱後、毎分 0.5°C の割合で 900°C まで徐冷し、更に毎分 10°C の割合で炉冷した。前者の急冷試料を高温型試料、後者の徐冷試料を低温型試料と以降に呼称する。これらの条件は高温型においては急冷による亀裂の生成、低温型においては格子定数の変化による内部亀裂の生成を避けるように経験的に定めた¹⁴⁾。

円板状試料の両面を #1500 の砥粒で仕上げ研磨し、4 点間の厚さの差を 10 μ m 以下とした。試料寸法は直径 7 mm、厚さ 1.5~2 mm または 3 mm である。

2.2 誘電性

室温 (25°C) における共振周波数 (f_0) 等の測定は平

行導体板形誘電体円柱共振器^{15), 16)}により, ネットワークアナライザ (HP, 8510B) を用いて行った (以下, 平行法と略記する). 比誘電率 (ϵ_r), 無負荷 $Q(Q_u)$ の算出ならびに測定法は文献 15 及び 16 によった. 厚さ 3 mm の試料の上下を逆転して 3 回の測定を行った. 厚さ 2 mm の試料単一では薄くて測定不能なため, 2 枚重ね, 上下試料を逆転して 3 回測定した.

f_0 の温度変化は内径 16.0 mm あるいは 22.7 mm の真ちゅう製固定器を用いた空洞開放形誘電体共振器 (村田製作所) により測定した (以下, 空洞法と略記する). 試料系を恒温槽に入れ, 25°C と 80°C で測定した.

Fig. 1. Frequency responses for some modes of quenched $\text{Hf}_{0.008}\text{Zr}_{0.992}\text{TiO}_4$ measured using a dielectric rod resonator short circuited at both ends by two parallel conducting plates.

3. 結果及び考察

試料組成を $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_4$ と表し, x の値をもってその組成を表記する.

前報¹⁴⁾と同時に作製した試料であるため, 次のデータの詳細は同報に任せ, 一部につき若干の要点のみを記す. 格子定数 (単位胞体積は高温型の方が大きい. 高温型と低温型の差は ZrTiO_4 に近い $x=0.008$ で最大で, HfTiO_4 に近い $x=0.966$ で最小である), 超構造回折線の存在, 破面の組織 (高温型では粒内破壊, 低温型では粒界破壊が支配的である), 焼結体のかき密度及び見掛け密度 ($x=0.966$ の高温型の 96% の相対密度を最低として, 他の大部分は 98% 前後である).

測定結果の一例を図 1 に, また数値を表 1 に示す. 図 1 中に矢印で示した平行法 TE_{011} モードの共振は容易に認識できた. その根拠は平行導体板間距離をわずかに広げたとき, 近傍の他のモードと異なり f_0 が下がること, 及び f_0 の測定値と計算値との一致である¹⁶⁾.

試料の相対密度が大きいので, 表 1 の ϵ_r に空隙の補正は不要と考えられる¹⁷⁾. 2 枚重ねの上下を返転させた測定の TE_{011} モードの f_0 は 0.2% 以下, Q_u は 6% 以下の誤差で一致した. 単一試料と 2 枚重ね試料の ϵ_r ($x=0.008$ の高温型) は 0.5% 以下の誤差で一致している. したがって, 他の組成についても両測定結果を比較することは可能と考えた. 一方, Q_u には同一測定間に隔たり (17%) のある事例があった. また, $x=0.008$ では単一試料の Q_u の方が小さくなっている (表 1). したがって, この Q_u が試料の物性値に加えて組織に強く依存することが明らかである. 空洞法の TE_{011} ($0 < \gamma < 1$)

Table 1 Dielectric data and standard deviations in parentheses at 25°C for the high (quenched) and low (slowly cooled) temperature forms of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_4$.

Composition	$\text{Hf}_{0.008}\text{Zr}_{0.992}\text{TiO}_4$		$\text{Hf}_{0.248}\text{Zr}_{0.752}\text{TiO}_4$		$\text{Hf}_{0.487}\text{Zr}_{0.513}\text{TiO}_4$		$\text{Hf}_{0.727}\text{Zr}_{0.273}\text{TiO}_4$		$\text{Hf}_{0.966}\text{Zr}_{0.034}\text{TiO}_4$	
Form	High	Low	High	Low	High	Low	High	Low	High	Low
Relative permittivity ϵ_r	45.3(18) 45.13(3)* 45.88 ^{*,*}	39.05(26)	43.22(32)	42.12(30)	38.10(15)* 38.38 ^{*,*}	41.05(45) 41.11 ^{*,*}	35.40(10)	37.83(23)	32.41(18)	34.06(16)
1/tan δ	3561(31) 3335(35)* 3490 ^{*,*}	1822(52)	4689(48)	4249(59)	1947(35)* 2939 ^{*,*}	5018(67) 4651 ^{*,*}	2878(49)	4530(180)	2356(79)	3390(200)
Unloaded Q_u	1982(2) 1694(1)*	1370(29)	2408(1)	2360(14)	1250(14)*	2223(0)	1852(19)	2390(49)	1290(23)	1908(62)
Resonant frequency f_0 /GHz	8.912(1) 9.489(2)* 8.463 ^{*,*}	8.916(11)	8.629(2)	8.477(3)	10.278(0)* 7.232 ^{*,*}	9.195(7) 8.519 ^{*,*}	9.261(2)	9.016(15)	12.902(21)	9.909(1)
TCf /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	53.6 ^{*,*}				-42.6 ^{*,*}	13.0 ^{*,*}				
TCc /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	-109 ^{*,*}				87.3 ^{*,*}	-26.5 ^{*,*}				

TCf and TCc : temperature coefficients of resonance frequency and capacity

: measured by means of a cavity resonator, the others were measured by a two parallelplates resonator

* : measured for a single rod, the others were measured for superimposed two discs

Fig. 2. Relative permittivity and temperature coefficient of capacity (TCC) vs. composition of the high (quenched) and low (slowly cooled) temperature forms measured at 1 kHz, 20°C.¹⁴⁾

モードより求めた f_0 , ϵ_r , $1/\tan\delta$ 及び f_0 と静電容量の温度係数 (TCf 及び TCC) も表 1 に並記した。時に見られるように本測定による ϵ_r は平行法による ϵ_r よりやや大きい。

図 2 に前報¹⁴⁾より引用して、1 kHz で測定した ϵ_r 及び TCC の組成依存性を示す。表 1 の ϵ_r は 1 kHz での値にほぼ一致するか、1 程度小さい。それらの差が有意か否かの正確な判定は繰り返し実験を待たねばならない。いずれにしても、本試料の ϵ_r は 1 kHz から 10 GHz の範囲ではほぼ一定であると言える。また、前報¹⁴⁾で記載、考察した下記のことなどは本結果においても全く同様である。

(1) 高温型の ϵ_r は $x=0.008$ で最大で Hf の含有量の増加により、ほぼ直線状に減少する。

(2) 低温型の ϵ_r は $x=0.25$ 近くで最大となる。

(3) 高温型と低温型の ϵ_r の大小関係は x が約 0.3 の組成を境として反転する。

(4) x が約 0.3 の組成では高温型と低温型の ϵ_r が一致する。すなわち、熱処理により格子定数は異なるにもかかわらず、 ϵ_r は変化しない。

(5) $ZrTiO_4$ の Zr を Hf で置換することによる ϵ_r の減少は、 $ZrTiO_4$ への SnO_2 の置換固溶による ϵ_r の減少⁷⁾ と酷似した現象であり、前記仮説に基づく考察¹²⁾が熱膨張に加えて ϵ_r についても適用できることが明らかになった。

$1/\tan\delta$ は約 2000 から 5000 に分布している。本研究では高温型あるいは低温型のどちらの $1/\tan\delta$ が大きいのか、及び $1/\tan\delta$ と組成との関係を明らかにすることができなかった。前述の単一試料と重ね試料の Q_u の比較

でも明らかなように、表の $1/\tan\delta$ は試料組織に大きく依存している。したがって組成ならびに試料の熱処理条件の選択に加えて、焼結体組織の制御により、 $(Zr, Sn)TiO_4$ で報告されている^{9), 18)} 7000 以上の $1/\tan\delta$ の実現も可能と考えられる。

$x=0.487$ の高温型と低温型の TCf (それぞれ $-42.6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $13.0 \times 10^{-6} K^{-1}$) から明らかなように、 $TCf=0.0$ の試料は熱処理条件の選定により容易に作製できる。また、本測定 3 種の TCC は前報¹⁴⁾の TCC (図 2) とほぼ一致する。したがって、前報と同様に本測定の周波数域においても、上述の ϵ_r に関する 5 項に類似した記載と考察が TCC についても行い得る。更に前報¹⁴⁾で示した $x=0.008$, 0.487 の組成における ϵ_r 及び TCC と単位胞体積との関係、及び両関係の奇妙な相似性 (図 2 における ϵ_r と X の関係の 2 本の線の配列が、 TCC と X の関係の 2 本線の配列と相似であるところにも現われている) が、本周波数域でも全く同様に見られると推察される。

再確認すると、 ϵ_r あるいは TCC の組成及び熱処理条件 (格子定数) 依存性につき、前報で明らかにしたのと全く同一の関係がマイクロ波域でも存在することが明らかになった。したがって、前報と同様に著者らの提案した仮説¹²⁾が ϵ_r や TCC の組成依存性の説明に有効なことも再度確かめられた。

$ZrTiO_4$ の方が $HfTiO_4$ よりも ϵ_r が大きいことにつき、安定化 $ZrO_2(Y_2O_3)$ の ϵ_r が 28¹⁹⁾ で安定化 $HfO_2(Y_2O_3)$ のそれ 20¹⁹⁾ より大きいことと整合している、ということができる。本系ではイオン分極が誘電率を律すると考えられる¹⁴⁾。そこで、組成と構造が同じであるなら、イオン間距離が大きい、したがって単位胞体積の大きい方がイオン分極が容易になるので誘電率は大きくなる、と考えられる。 Zr^{4+} と Hf^{4+} は同族イオンで、 Zr^{4+} のイオン半径の方がやや大きいため、上述の考え方で $ZrO_2(Y_2O_3)$ の誘電率が $HfO_2(Y_2O_3)$ のそれより大きいことは了解できる。しかし、 $ZrTiO_4$ の単位胞体積は $HfTiO_4$ のそれより小さい (前記参照)。そこで、 $ZrTiO_4$ の超構造解析の結果²⁰⁾の類推により、次のような説明を試みる。すなわち、 $ZrTiO_4$ の単位胞体積が $HfTiO_4$ のそれより小さいのは、前者の方が 8 配位位置を占める Zr^{4+} イオンの割合が多いためである。この 8 配位位置の占有により $Zr-O$ の原子間距離が大きくなるので、 $ZrTiO_4$ の誘電率の方が $HfTiO_4$ のそれより大きい。表 1 及び図 2 において x が 0.3 より大きい場合、単位胞体積の小さい低温型の誘電率が大きいことの説明も同様である。しかし、 x が約 0.3 より小さい場合、上述の議論は矛盾する。

誘電体の TCC については半定量的な関係式²¹⁾が知られている。それによれば ϵ_r が 40 の場合、 -400×10^{-6}

K⁻¹以下のTCcが予測される。表1の本系のTCcはその考察²¹⁾の範ちゅうにない。

誘電率やその温度係数を比較的簡単に推定する方法を著者は知らない。CatlowとMackrodtは²²⁾電場による原子位置の変位を全エネルギーが極小値となるように求めることにより、誘電率の理論式を導いている。鶴見らは²³⁾同理論をPZTに適用し、誘電率の異方性及び組成依存性を説明するのに有効であると述べている。非常に煩雑な計算によらねばならないが、誘電率を解釈するためにはそれらの研究の蓄積が必要のようである。

4. 結 言

Hf_xZr_{1-x}TiO₄固溶体の急冷試料(高温型)と徐冷試料(低温型)のマイクロ波域における誘電性を測定して、次のことを明らかにした。

比誘電率は高温型ではZrTiO₄が最大(45)でHfTiO₄が最小(32)である。低温型では $x=0.25$ 付近で42の最大値をとる。組成と比誘電率の関係を示す高温型と低温型の線は $x=0.3$ 付近で交差する。

共振周波数の温度係数(TCf)の測定値より、高温型及び低温型の静電容量温度係数(TCc)の組成変化が、既報¹⁴⁾の1kHzの場合とほぼ同一であると判明した。熱処理条件及び組成を適切に選ぶことにより、TCfが零の試料の作製は容易である。

本系化合物に関する著者らの作業仮説¹²⁾が比誘電率及びTCcの原子置換による影響を解釈するのに有効なことが再確認された。

結晶の比誘電率やTCcを単純化されたモデルで説明することは、局部的にしか成功しない事例が示された。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費(番号01550590)の交付を得ている。誘電性の測定に協力を得た新日本製鐵(株)第1技術研究所の杉山昌章博士ならびに犬塚孝之氏に深謝いたします。

文 献

- 1) G. Blasse, *Z. anorg. allge. Chem.*, **345**, 222-24 (1966).
- 2) R. W. Lynch and B. Morosin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 409-13 (1972).
- 3) R. Ruh, G. W. Hollenberg, E. G. Chales and V. A. Patel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 495-99 (1976).
- 4) G. A. Carlson, J. L. Anderson, R. A. Briesmeister, S. R. Skaggs and R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 508-10 (1977).
- 5) S. R. Skaggs, *Rev. Int. Hautes. Temp. Refract.*, **16**, 157-67 (1979).
- 6) L'Octet Franco-Canadien, *High Temp.-High Pressures*, **13**, 97-103 (1981).
- 7) G. Wolfram and H. E. Goubel, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1455-63 (1981).
- 8) K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 278-81 (1984).
- 9) K. Wakino, Proc. 6th IEEE Interna. Sympo. Appl. of Ferroelectrics, 97-106 (1986).
- 10) A. E. McHale and R. S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C18-20 (1983).
- 11) A. E. McHale and R. S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 827-32 (1986).
- 12) H. Ikawa, A. Iwai, K. Hiruta, H. Shimojima, K. Urabe and S. Udagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 120-27 (1988).
- 13) H. Ikawa, H. Shimojima, K. Yamada, K. Urabe and S. Udagawa, "Science of Ceramics 14", Ed. by D. Taylor, The Institute of Ceramics, Shelton (1988) pp. 509-14.
- 14) H. Ikawa, H. Narita, O. Fukunaga and R. E. Newnham, Proce. First Interna. Ceram. Sci. & Tech. Congress, in Press.
- 15) B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, 402-10 (1960).
- 16) Y. Kobayasi and M. Katoh, *ibid.*, Vol. MTT-33, 586-92 (1985).
- 17) 五十嵐秀二, セラミックス, **12**, 126-31 (1977).
- 18) 脇野喜久男, 田村 博, セラミックス, **19**, 927-32 (1984).
- 19) W. B. Westphal and A. Sils, Technical Report AFML-TR-72-39 (1972) p. 64, p. 119.
- 20) 山本昭二他, 投稿準備中.
- 21) A. G. Cockbain and P. J. Harrop, *J. Phys. D*, **1**, 11990-12015 (1968).
- 22) C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt, "Computer Simulation of Solid", Eds. C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt, Springer-Verlag (1982) pp. 3-20.
- 23) 鶴見敬章, 神谷利夫他, 投稿準備中.