研 究

(Ba, Sr) (Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ の微構造とマイクロ波誘電特性景 山 恵 介^{☆1}, 高 橋 順 一^{☆2}^{☆1} 住友特殊金属株式会社研究開発部, 〒618 大阪府三島郡島本町江川2-15-17.^{☆2} 名古屋工業大学工学部材料工学科, 〒466 名古屋市昭和区御器所町.Microstructures and Microwave Dielectric Properties of (Ba, Sr) (Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃Keisuke Kageyama^{☆1} and Junichi Takahashi^{☆2}^{☆1} R & D Department Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto Mishima Osaka 618.^{☆2} Department of Materials Design & Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso Showa-ku Nagoya 466.

Received June 20, 1991

The effects of the replacement of Sr by Ba for Sr(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics (SGT) on microwave dielectric properties and microstructures were investigated. With the increase of the replacement of Sr to Ba, a single perovskite phase changed to mixed crystalline phases, which were composed of (Ba,Sr)₅Ta₄O₁₅ or unknown phases in addition to a perovskite phase. Microwave Q and temperature coefficients of resonant frequencies (τ_f) were improved with the replacement of Sr by Ba. (Ba_{0.6}Sr_{0.4})(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics showed a dielectric constant of 27.7, Q value of 10000 at 9GHz and $\tau_f = -4\text{ppm}/^\circ\text{C}$. The relationship between microwave Q and microstructures is discussed.

1 緒 言

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃¹⁾がSHF帯用のマイクロ波誘電体共振器として実用できる事が見出されて以来、A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃型複合ペロブスカイト化合物のマイクロ波帯での研究が積極的に行われてきた²⁾。筆者らは、まだ、ほとんどマイクロ波帯での物性研究がなされていないA(B'_{1/2}B''_{1/2})O₃型複合ペロブスカイト化合物のマイクロ波帯域での研究を行ってきた^{3)・4)}。その研究で、Sr(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃セラミックス(以下SGTと略す)が、比較的高いQ値(8GHzで6100)や負の τ_f (-51ppm/°C)を持つ等の興味あるマイクロ波誘電特性を示す事を明らかにした⁴⁾。

本報告では、SGTに着目し、その τ_f とマイクロ波Qの改善を目的として、SGTのAサイトイオンのSrをBaに置換した時のマイクロ波誘電特性とその微構造を検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 試料作製方法

純度99%以上のBaCO₃、SrCO₃、Ga₂O₃とTa₂O₅を用いて、(Ba_xSr_{1-x})(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃(0≤x≤1で0.1きざみ)の所定組成になるよう秤量し、それらの粉末を樹脂製ボール中でYS-ZrO₂ボールを用いて、純水中6時間混合し、空气中1250°Cで2時間仮焼し、20時間

粉碎して試料原料を得た。これらを乾燥後、ポリビニルアルコールをバインダーとして加えて造粒後、 $12\phi \times 30$ の円柱に1軸成型し、脱バインダー後、Ptルツボ中で 1500°C で96時間焼結して試料を得た。得られた焼結体試料の密度はアルキメデス法により測定した。

生成相の同定は、Sn定盤上でダイヤモンド砥粒にて鏡面研磨した試料を用いて、X線回折法(XRD)により行った。数種の試料は、鏡面研磨した試料表面にカーボンを蒸着し、波長分散型EPMA(WDX)により各生成相の化学組成の面分析及びZAF法⁵⁾による定量分析を行った。

2-2 マイクロ波誘電特性

マイクロ波での ϵ_r と Q の測定はHakki & Coleman法⁶⁾により行った。この方法では、共振周波数と試料の形状から ϵ_r を求め、 Q は共振器の無負荷 Q から算出したが、その際、整数倍異なる長さの共振器の無負荷 Q から導体板の表面抵抗を算出する小林らの方法⁷⁾により電極の表面抵抗に起因する無負荷 Q を補正した。 τ_f は $-20^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ の範囲で共振周波数の変化より次式により求めた。

$$\tau_f = (f_{(-20)} - f_{(+80)}) / (-100 \cdot f_{(+20)}) \quad (1)$$

ここで、 $f_{(T)}$ は $T^{\circ}\text{C}$ における共振周波数を示す。

3 結果と考察

3-1 マイクロ波誘電特性

Fig. 1に本研究の $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系の組成 X に対する焼結密度と ϵ_r を示した。 $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系ではSrのBaへの置換に伴って、 $X \geq 0.8$ の領域では難焼結性となり、Fig. 1に示すように十分な密度を持った焼結体は得られなかった。しかし、その他の領域では緻密な焼結体を得られ、焼結体の密度は $X=0.6$ で極大値を持つように変化した。しかしながら、 ϵ_r は $X=0.4$ で最大値28を示した。次に、Fig. 2に示す様に、マイクロ波 Q はBa0の置換量 X の増大に従って極大値を $X=0.2$ と 0.5 で持つように複雑な変動を示した。 $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系の Q の最大値は $X=0.5$ で10000(9GHz)を示した。また、共振周波数の温度係数 τ_f は、Ba0量の増加に伴って、 $X=0.2$ で $\tau_f=10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ まで増大したが、更にBa0量が増加すると τ_f は減少して、 $X=0.4$ で $\tau_f=0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、 $X=0.5$ で $\tau_f=-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ を示した。

Fig. 1 Density and ϵ_r of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics.

Fig. 2 Q and τ_f of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics.

3-2 微構造

次に、この複雑なマイクロ波誘電特性の挙動と微構造の関係を検討するため、XRDとWDXによって各 X 値の試料の微構造を検討した。本系に関する研究は、相平衡に関してもほとんど報告されていない。Fig. 3には各 X 値に対するXRDの結果を、ま

た、WDXの結果をFig. 4に示した。Fig. 3 のX=0 (SGT) は、Sleight⁹⁾らの報告に基づいて2倍の立方晶超格子構造で指数づけをした。XRDによる検討ではX=0~0.2までは第二相の析出は認められず、ペロブスカイト単相であり、X=0.3~0.4ではJCPDSカードのBa₅Ta₄O₁₅⁹⁾のX線回折パターンで指数づけができる第二相の析出が認められた。更に、WDXの定性分析によると、このX=0.3~0.4の第二相はBaO-SrO-Ta₂O₅系三元系相であり、更に定量分析結果からX=0.3~0.4の試料でのBaO/SrOモル比は異なっているが、(BaO+SrO)量には変動がなく、(BaO+SrO)/Ta₂O₅のモル比がいずれの試料でもほぼ2.58~2.61であった事とXRDの結果から、この各X=0.3~0.4の第二相は、Galasso¹⁰⁾らが報告している(Ba, Sr)₅Ta₄O₁₅であると考えられる。WDXによる検討では、X=0.2でも微量ながらX=0.3~0.4と同じ第二相 (Fig. 4(a)のA相) の析出が認められた。X=0.5~0.7では、XRDの回折パターンが(Ba, Sr)₅Ta₄O₁₅相以外の第二相の生成を示唆しており、Fig. 4(b)中のB相(四元系相)とFig. 4

Fig. 3 Variation of X-ray diffraction patterns of (Ba_x, Sr_{1-x})(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics.

Fig. 4 SEM images and characteristics X-ray images of (Ba_x, Sr_{1-x})(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics.

(c)中のC相($\text{BaO-SrO-Ta}_2\text{O}_5$ 系三元系相)及びD相(四元系相)で示した相の析出がWDXにより認められた。Fig. 5には、各々のX値に対するマトリックス相と析出相のBaOとSrOの定量分析結果をまとめた。X値の増大に伴って、マトリックス相と各析出相ともにSrOが減少し、BaOの増加が認められた。

これらの事から、Fig. 2で示したマイクロ波QのX値による増減との関連をみると、Q値の極大値が観察された $X=0.2$ と $X=0.5$ では各々、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 相と $\text{BaO-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系四元系相(B)の析出に対応している事がわかる。次いで、その各第二相の $(\text{Ba}, \text{Sr})_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 相と $\text{BaO-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系四元系相(B)中、及びマトリックス相中のSrO量の減少とBaO量の増大に伴ってQ値が減少している事がわかる。各X値試料のマトリックス相中のBaO量とSrO量は、Xの増加に比例して $X=0.6$ まではほぼ直線的にBaO量が増加してSrO量が減少しており、Q値の極大値との顕著な対応は認められなかった。また、WDXの観察からは、各X値の試料で、粒界の不純物の偏析や粒界の微小な相の生成などは観察されなかった。以上の事より、SGTでSrOのBaO置換に伴うマイクロ波Q値の増減は、BaO置換量の増大に伴った第二相の析出、及びマトリックス相と第二相の組成変化が関係していると考えられるが、原

因の究明には、更に詳細なSGTのBaO置換量の変化が微構造とマイクロ波Qに及ぼす影響と未同定の各析出相のマイクロ波誘電特性を検討する必要がある。

4 ま と め

$(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 系の組成Xに対するマイクロ波誘電特性と微構造の関係を検討した。SGTのSrOをBaOに置換していく事で、 $X=0.6$ で $\epsilon_r=27.7$ 、 $Q=10000(9\text{GHz})$ で $\tau_f=-4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ の良好なマイクロ波誘電特性が得られた。また、マイクロ波QはSGTのSrOのBaO置換に対応して $X=0.2$ と $X=0.5$ で極大値を持つよう変動したが、それは $X=0.2$ の $(\text{Ba}, \text{Sr})_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 相と $X=0.5$ の $\text{BaO-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系四元系相の第二相の析出に対応してQ値の極大値を示し、各析出相とマトリックス相中のBaO量の増大に伴って、各極大値からQ値は減少した。

文 献

- 1) S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi : J. Am. Ceram. Soc., **66**[6](1983), 421-23.
- 2) S. B. Desu and H. M. O' Bryan : J. Am. Ceram. Soc., **68**[10](1985), 546-51.
- 3) M. Takata and K. Kageyama : J. Am. Ceram. Soc., **72**[10](1989), 1955-59.
- 4) K. Kageyama : in Proceedings of the 7th International Meeting on Ferroelectricity, Saarbrücken, F.R. Germany, 1989, Ferroelectrics, Vol. **109**(1990), 173.
- 5) 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社(1987).
- 6) B. W. Hakki and P. D. Coleman : IRE Trans. Microwave Theory Tech., **MTT-8**(1960), 402-10.
- 7) 小林禧夫, 田中周三 : 信学技報, (1972), CMP72-33.
- 8) J. B. Goodenough and J. M. Longo : Landolt-Bornstein. Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite Related Compounds, New Series, Group III, vol. 4a. New York : Springer-verlag (1970).
- 9) JCPDSカード, No. 18-193.
- 10) F. Galasso, J. R. Barrante and L. Katz : J. Am. Chem. Soc., **83**(1961), 2830.

Fig. 5 Mol% of BaO and SrO of a matrix phase and secondary phases.

A : $(\text{Ba}, \text{Sr})_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$

B, C, D : Unknown