



Title	希土類元素をドーピングしたPb-Ti系複酸化物の圧電的性質
Author(s)	伊藤, 由喜男
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33179
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	伊 藤 由 喜 男
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 4 7 8 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 12 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	希土類元素をドーピングした Pb-Ti 系複酸化物の圧電的性質
論文審査委員	(主査) 教 授 河 合 七 雄 教 授 新 村 陽 一 教 授 金 丸 文 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は弾性表面波 (Surface Acoustic Wave: SAW) 素子用材料として新しく見出した Pb-Ti 系複酸化物 (PbTiO_3 系) に関する作成および物性主に圧電, 表面波特性を結晶化学的観点からまとめたものである。以下に要旨を示す。

近年, 圧電体表面を用いた SAW のエレクトロニクスへの応用が活発である。SAW 基板材料に要求される性質は主に電気機械結合係数が大きく, 遅延時間温度係数 (TCD) が小さいことである。本論文の PbTiO_3 系は TCD が大きい ($80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 欠点があった。

まず, 筆者は PbTiO_3 系で TCD の低減化を第一目標に組成探索をおこなった。 PbTiO_3 結晶は正方晶ペロブスカイト構造の強誘電体で結晶格子の異方性が大きい ($c/a=1.065$) 点に特徴がある。組成探索指針として, 1) 結晶格子の異方性を変える元素 (希土類, 三価元素), 2) 弾性定数の温度係数が正の元素 (In, Sn 等) に着目した。選んだ組成系は a) (Pb, Ln) (Ti, Mn) O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ or Dy), b) (Pb, Nd) ($\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Me}$) O_3 ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Fe}$ or Cr), c) (Pb, Nd) ($\text{Ti}, \text{Mn}, \text{In}$) O_3 の三種である。これらの組成系で TCD の小さくなる組成を探索すると同時に次の諸性質を評価した。調べた性質は①微細構造, ②結晶学的性質, ③誘電的性質, ④圧電的性質, ⑤弾性的性質, ⑥表面波特性である。その結果, TCD の低減に最も効果がある元素は Pb サイトでは Nd, Ti サイトでは In であり, さらに Nd と In を同時置換することにより TCD が零になる組成が存在することを明らかにした。

次に, Nd および In 置換により SAW 温度特性が改善される機構について, 弾性定数の温度係数および結晶構造の温度変化等の観点から検討を加えた。弾性, 圧電, 誘電定数を測定した結果, Nd, In 置

換による弾性定数 C_{11}^E , C_{33}^E , C_{44}^E の温度係数の大きな変化（負から正へ）が TCD の低減に効果的に寄与していることがわかった。特に、Pb サイトに希土類元素を連続的に変えた場合、TCD が Nd で最低値を示す原因について結晶構造変化の観点から考察した。格子定数 a は希土類のイオン半径の減少につれ小さくなるのに対し、 C は逆に大きくなり、Nd から Sm, Gd で著しく変化する。これは PbTiO_3 の Pb-O 結合の影響が強くていっているものと思われる。Gd, Sn ではその影響が強く、Nd から La では弱くなり、Vegard 則に従う傾向がみられ、Nd はちょうどその境界位置におることが推察される。このことが Nd での TCD の異常と関係していることが定性的に考えられる。

最後に、零温度係数の組成について、均質かつ再現性ある試料の作成法を検討し、さらに実際に TV-IF フィルタへの応用も試み、充分良好な特性が得られることも確認した。以上

論文の審査結果の要旨

物質の表面に伝搬する弾性表面波 (SAW) の存在は古くから知られていたが、最近になり弾性表面波を用いたデバイスが注目されその基礎的研究と優れた特性を示す物質の探索が積極的に展開されつつある。

本論文は、弾性表面波の物質パラメーターである表面波電気機械結合係数と遅延温度係数を検討し、その結果を指針として新しい無機化合物の探索を目的とした。このために Pb-Ti 系複合酸化物の Pb および Ti の一部を希土類元素、Al などの三価のイオンで置換して、焼結性、結晶学的性質、誘電的性質、圧電性などを系統的に調べ、これらの置換元素が各性質に及ぼす効果を定量的に明らかにした。この結果、新たに合成した (Pd, Nd) (Ti, Mn, In) O_3 は、従来よりよく知られている水晶、 LiNbO_3 などのどの化合物よりも優れた性質を持つことを明らかにした。さらに、弾性定数の温度変化あるいは結晶化学的立場からこの原因を解明した。

以上の論文の内容は、理学博士論文として十分価値あると認められる。