



Title	希土類とビスマス酸化物を共添加した高バリスタ電圧ZnO素子
Author(s)	高田, 良雄; 加東, 智明; 堀, 昭夫 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1996, 5, p. 30-40
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81564
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

希土類とビスマス酸化物を共添加した高バリスタ電圧 ZnO 素子

高田 良雄、加東 智明、堀 昭夫、小林啓一郎

三菱電機株式会社先端技術総合研究所
〒229 神奈川県相模原市宮下 1-1-57

ZnO Varistors with High Threshold Voltage Coadded with Rare-earth and Bismuth Oxide

Yoshio Takada, Tomoaki Kato, Akio Hori and Kei-Ichiro Kobayashi

Mitsubishi Electric Corporation

Advanced Technology R&D Center

1-1-57, Miyashimo, Sagamihara, Kanagawa 229

High performance ZnO varistor, with higher varistor voltage (V_{1mA}) and lower voltage ratio ($V_{2.5kA}/V_{1mA}$, $V_{1mA}/V_{10\mu A}$), has been developed by the simultaneous addition of bismuth and rare-earth metal oxide (R_2O_3) to ZnO containing various another additives. V_{1mA} , which was in inverse proportional to ZnO grain size, according to the ionic radius (r) of R_2O_3 , was classified into 3 groups, such as, high ($\sim 450V/mm$, $r < 0.95$: Y, Eu~Lu), medium ($320\sim 400V/mm$, $0.95 < r < 1.00\text{\AA}$: Sm, Nd, Pr) and low ($\sim 320V/mm$, $r > 1.00\text{\AA}$: La only) group, respectively. The difference of microstructure of these groups, observed using SEM-EPMA, was characterized by the particle size and chemical composition of newly formed crystal phases, at least involving R. $V_{2.5kA}/V_{1mA}$ was decreased with the increasing of atomic number of rare-earth element.

キーワード：酸化亜鉛、希土類酸化物、酸化ビスマス、バリスタ、粒成長、SEM、セラミクス、EPMA、元素分布

1. 緒 言

ZnO (酸化亜鉛) に基本添加物として Bi_2O_3 (酸化ビスマス) を加え、焼成して得られるセラミクスは、大きな電圧非直線性を示すバリスタである事はよく知られている。¹⁾²⁾ この機能がサージ抑制用素子として広く通信、民生、配電、電力用等の広範囲の領域で実用化されており、我々もこれらを各種配電、電力用避雷器へ適用、製品化してきた。

その後ガス絶縁系で使用されるタンク形電力用

避雷器の縮小化設計の考え方が提案され³⁾、それに対応する素子化技術が検討されて来た。すなわち、使用する素子のバリスタ電圧 (1mA 程度の電流を流した時の素子両端電圧) を少なくとも 2 倍程度高くすれば、積層素子枚数を半減が出来、ひいては、(1)タンク全高を低くし得る、(2)タンク内において素子に対する電位分布を均等化するために必要な内部シールドが極めて簡単化出来る、等の理由ため、例えば 275kV 系統であれば、現状に比して高さで 40% 減、容積は 50% 減にもなると見積もられた。この事は避雷器全体を大きく原価低減し得

ることを意味し、その意義は極めて大きいと言える。

一方この避雷器の実現のためには、素子の新規開発が必須となると共にその達成方法を明確化していく必要がある。バリスタ電圧を高くする（概ね200→400V/mm）方法としては、従来より良く知られている、バリスタ電圧が ZnO 粒子の大きさに反比例する³⁾という関係が利用できる。すなわち ZnO 粒子径を小さくする工夫をすれば良いという基本的方針は容易に立てうるが、どの様な方法で実現化するかが鍵であった。

粒成長の抑制のためには、次の (a)粒成長を促進するのに有効な液相構成主成分である Bi_2O_3 の活性低下や反応有効量の低減、(b)粒成長である ZnO + ZnO の反応を阻止するため ZnO と容易に反応を起こし他の化合物を生じる添加物 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{SiO}_4$) の選択、適用等の手法が適用可能であると思われた。これら(a)、(b)の考え方を踏まえ今回我々は多くの酸化物の添加効果を実験したところ、 Bi_2O_3 と希土類酸化物の同時添加が、バリスタ電圧の増大と、それ以外の素子に要求される特性（電流－電圧の平坦性…寿命特性の改善と避雷器で言うところの保護性能の向上等）にも併せて有効であることを見いだすことが出来た。

多くの希土類酸化物の添加効果とその差異、またそれらを含む焼結体の微細構造の違いを検討したので報告すると共に、希土類酸化物の ZnO 粒子成長抑制効果についても若干触れる。

2. 実 験

試料は通常のセラミック作製法によった。原料の R_2O_3 （希土類酸化物）は全部で15種（Y を加え、Pm、Sc は除く。信越化学製 3 N 以上、添加量は主に0.5mol %）で、これ以外の成分は工業用グレード材料を使用した。その他の 添加成分としては、 Bi_2O_3 (0.5)、 MnCO_3 (0.5)、 NiO (0.5)、 Cr_2O_3 (0.5)、 SiO_2 (1.0)、 Sb_2O_3 (1.0)、 Co_3O_4 (0.5)、 B_2O_3 (0.04)、 Al^{3+} (0.004) (単位は全て mol %) と、残部が ZnO（正同化学製特号）である。これらの原料を良くボールミル混合した後、PVA（ポリビニールアルコール）をバインダとして加えた後、スプレイドライヤ（坂本技研製 DCR-3）を使用し、平均粒子径約100 μm に造粒した。これを約350 kg/cm²の加圧力で $\phi 40 \times t15$ にで成形し、外部閃絡防止用側面処理後、酸素気流中1150℃、5 時間焼成し、研磨した後溶射により Al 電極を形成した。

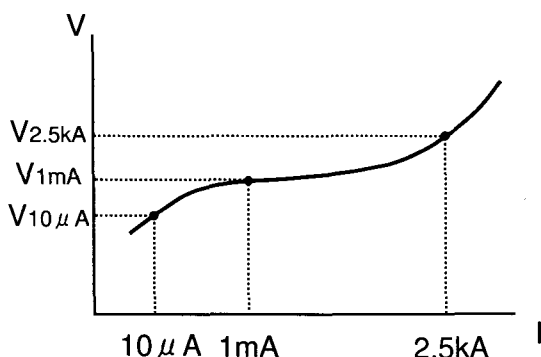


Fig.1 Schematic I-V characteristics for ZnO varistor.

素子漏れ電流の経時変化を安定させることを目的として最後に500℃で熱処理し、これらをバリスタ特性測定に供した。このときの素子の大きさは約 $\phi 32 \times t10$ である。

10 μA 、1mA、2.5kA の電流を通电したときの素子間電圧を測定、これらを素子の電気特性の1つの指標とした。これらを慣例に従い、 $V_{10\mu\text{A}}$ 、 $V_{1\text{mA}}$ 、 $V_{2.5\text{kA}}$ として表記し、更に $V_{1\text{mA}}/\text{mm}$ (単位厚み当たりのバリスタ電圧、但し特に断らない限りこれをバリスタ電圧と呼ぶ)、 $V_{2.5\text{kA}}/V_{1\text{mA}}$ (大電流平坦率)、 $V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$ (小電流平坦率) と定義する。(図1参照) $V_{10\mu\text{A}}$ 、 $V_{1\text{mA}}$ は DC で、 $V_{2.5\text{kA}}$ は、 $4 \times 10 \mu\text{s}$ のインパルスで計測した。素子性能としては、バリスタ電圧が適度に大きく、大電流、小電流平坦率はできるだけ小さい方が良い。大電流平坦率の善し悪しは、保護性能に、小電流平坦率は直接寿命、熱的安定性に関係するためである。

次に、今回は素子の微細構造は SEM-EPMA (日本電子製 JXA-8621MX) により観察し、ZnO 粒子径の決定に、また各元素の存在状態の半定量的把握を面分析、線分析及びマッピング等を併用して行った。試料は10% NaOH を用い 室温で2 分間表面を軽くエッチング、洗浄したものを標準とし、加速電圧20kV、プローブ電流は $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{A}$ の条件で行った。

粒子径は、主に画像解析装置 (PIAS LA-525) を使用し等価円直径を測定し、それらの平均値から求めた。

3. 実験結果と考察

3-1 希土類酸化物添加のバリスタ電圧、平坦性に対する影響

R_2O_3 を0.5mol % 添加 (1部の元素については換算値を使用) した試料についてそのバリ

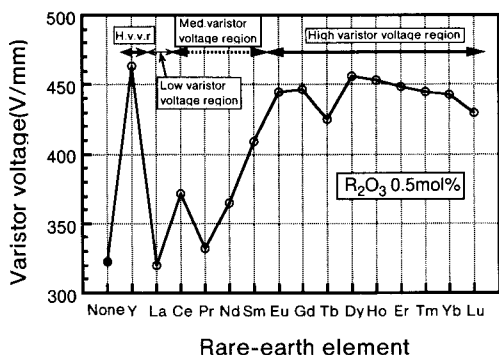


Fig.2 Relationship between V_{1mA}/mm and rare-earth elements arranged by atomic number. (None:a specimen without rare-earth element)

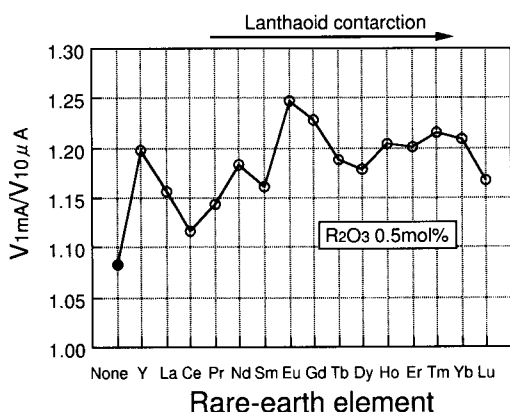


Fig.3 Relationship between $V_{1mA}/V_{10\mu A}$ and rare-earth elements arranged by atomic number. (None:a specimen without rare-earth element)

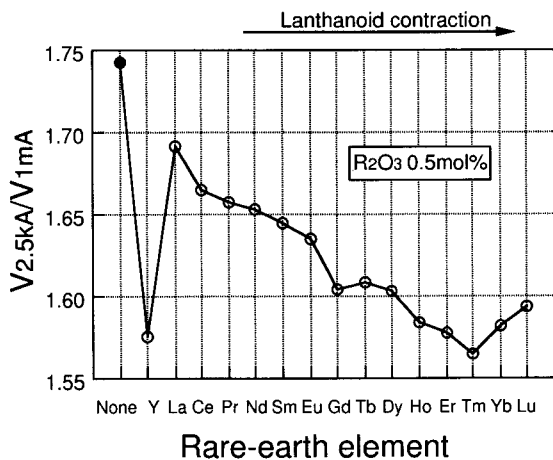


Fig.4 Relationship between $V_{2.5kA}/V_{1mA}$ and rare-earth elements arranged by atomic number. (None:a specimen without rare-earth element)

スタ電圧と大電流、小電流平坦率を、今回使用した全ての R_2O_3 を原子番号順に配列して示

したのが図2～図4であり、比較のため R_2O_3 の無添加配合についても None として示した。これらの電気特性は、Y を別にすると、バリスタ電圧は原子番号が大きくなるほど高くなる傾向を示しており、Eu 以上で一定化する。この理由については、3-3で素子微細構造を含め更に検討する。

小電流平坦率は原子番号に対し概ね右上がりであるがバリスタ電圧程明確な傾向を示さない。これは多くの外因（例えば作製プロセスやその安定性、計測条件）に影響され易いためだと思われる。

最後に大電流平坦率は、やはり Y を例外として、右下がりすなわち原子番号の大きいほど小さい値を取る。大電流平坦率は粒界特性ではなく、一般的に ZnO 粒子の抵抗値で決まると言われており⁴⁾、その抵抗値が小さい程大電流平坦率は小さい。原子番号順すなわちランタノイド収縮に伴って $V_{2.5kA}/V_{1mA}$ が小さくなる傾向が見られるが、このことは R^{3+} が何らかの形で ZnO 粒子の抵抗値決定に関与していることを示唆している。原子価制御すなわち Zn^{2+} の R^{3+} により置換固溶した結果、ZnO 粒子の導電率が上がるという説明は、 R^{3+} は Zn^{2+} のイオン半径よりも大きいために問題はあるが、今後 ZnO 粒子内における R^{3+} の微量分析によるその存在とその状態の確認、その他の手段も含め導電性増加のメカニズムを明らかにしていく必要がある。

これらの電気特性の結果を総合的に考察するとすれば、Y およびかなり原子番号の大きい Ho (ホルミウム) ~ Yb (イッテルビウム) 添加系が望ましい特性を有しているといえる。

バリスタ電圧と希土類のイオン半径⁷⁾に着目して再整理したのが図5であるが、バリスタ電圧は希土類のイオン半径が概ね $0.95 \text{ \AA}$ 以下で高い値を示し、それよりやや大きい半径 ($\sim 1.00 \text{ \AA}$: Sm (サマリウム)、Nd (ネオジウム)、Pr (プラセオジウム)) では中間的値を、 $1.00 \text{ \AA}$ 以上の La (ランタン) は R_2O_3 無添加配合に比しても低い値となった。但し、Ce (セリウム) は焼結状態で価数は +4 と考えられるので今回の議論の対象から省いた。

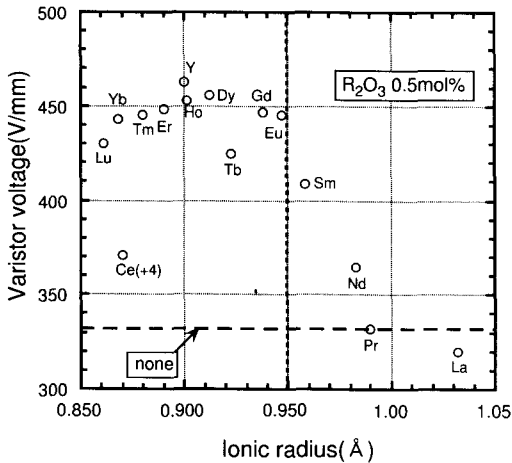


Fig.5 Correlation of the varistor voltage with the ionic radius of rare-earth elements (dashed line: a varistor voltage value without rare-earth element).

3-2 R_2O_3 添加素子の ZnO 粒子径

既に触れたように ZnO バリスタでは、今までの研究からそのバリスタ電圧は ZnO 粒子径に反比例し、その比例定数すなわち1粒界当たりの分担電圧は、2～3 V であると報告されている。^{4)~6)}すなわち D を ZnO 粒子径、 k を比例定数とすれば、バリスタ電圧 V_{1mA}/mm は、(1)式

$$V_{1mA}/mm = k \cdot (1/D) \quad (1)$$

で示される。

高バリスタ電圧を示す代表例として Y_2O_3 を取り上げ、その添加量と SEM から求める ZnO 粒子径及びバリスタ電圧の関係を示したものが図6である。この結果と(1)式の関係から定数 k を計算すると、図7に示すように Y_2O_3 の

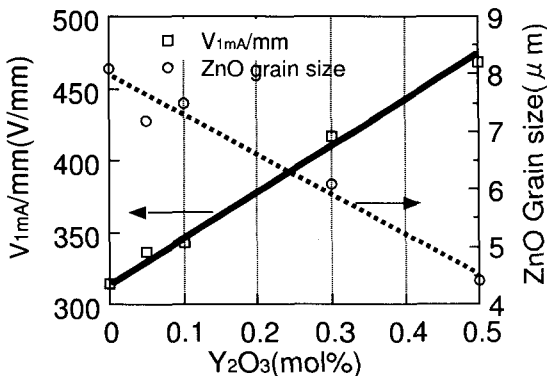


Fig.6 Effect of Y_2O_3 content on the varistor voltage and average grain size.

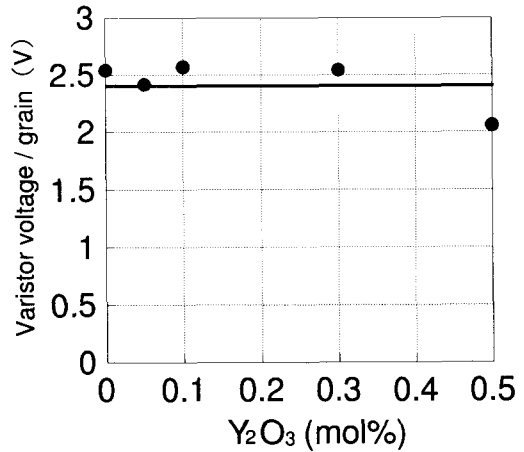


Fig.7 Calculated varistor voltage per one grain-grain interface as a function of Y_2O_3 content.

添加量が0～0.5mol %の範囲内では、ほぼ2.5 V と一定であった。更に他の R_2O_3 についても計測したところ、いずれも2.0～3.0V の範囲の値であったが、 R_2O_3 の種類によっては(1)式の成立する R_2O_3 添加量範囲には多少差異がある。いずれにしても R_2O_3 添加系でも従来の Bi_2O_3 単独配合系と同様、(1)式の関係が確認されたわけで、 R_2O_3 の添加により ZnO 粒子径が小さくなり V_{1mA}/mm が高くなったとともに、 R_2O_3 を添加しても粒界の Bi_2O_3 が主原因とされる電氣的バリア構造には大きな変化が生じていないと推定される。3-1で述べた様に R_2O_3 の3つのイオン半径の領域でバリスタ電圧が異なるのは、その ZnO 粒子成長過程での R_2O_3 の関与の仕方が異なることを意味する。

ZnO 粒子の成長と焼成温度との関係の1例を第8図に示す。バリスタ電圧を高くする効

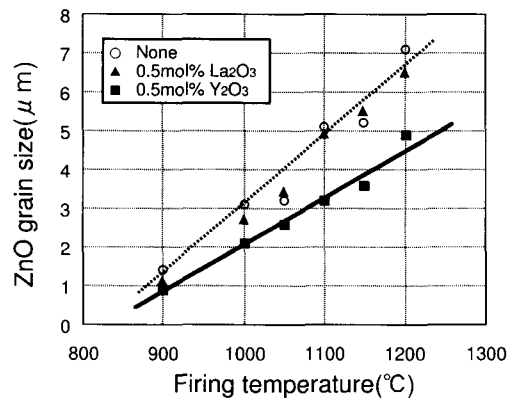


Fig.8. Grain growth of ZnO at various firing temperatures. (None: a specimen without rare-earth element)

Y group

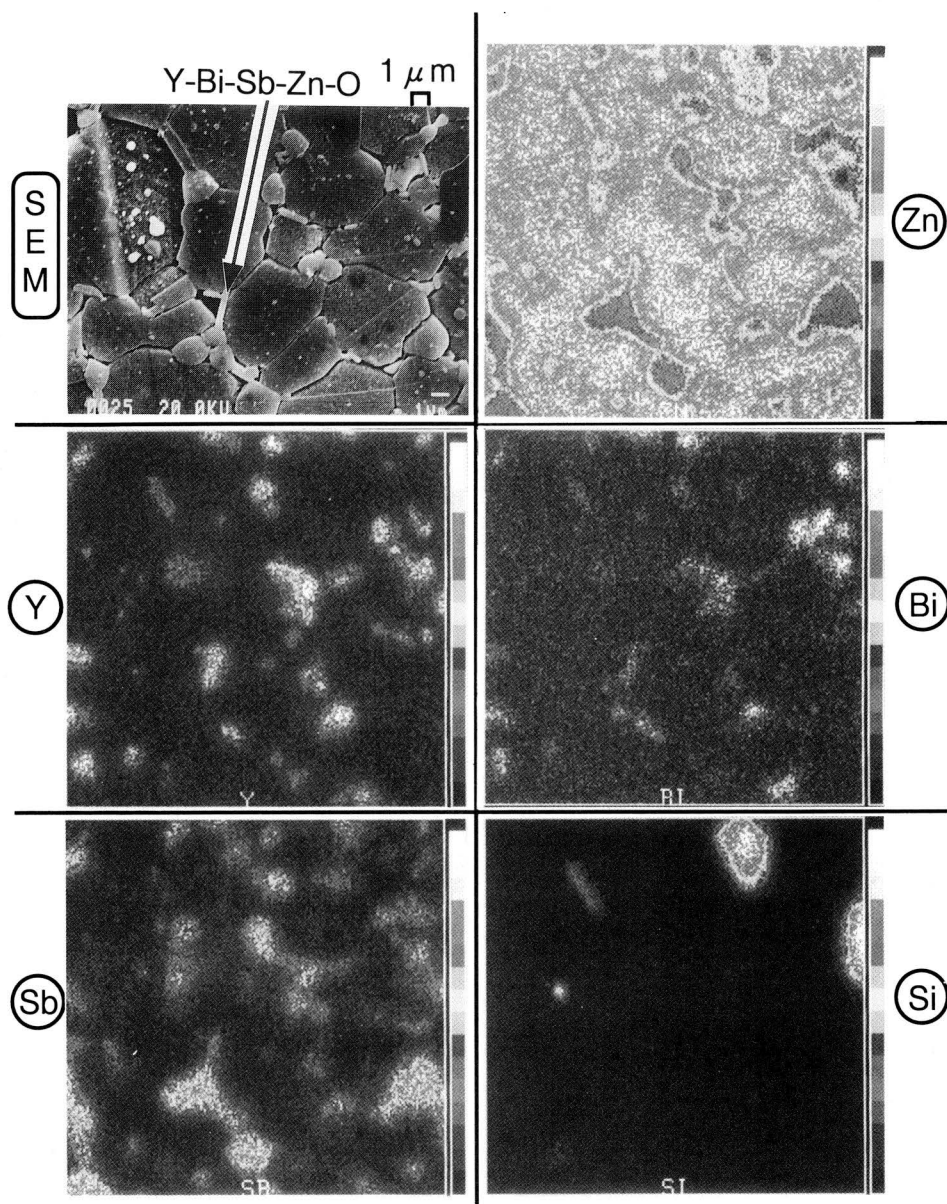


Fig.9 SEM-EPMA images of the sample coadded Y_2O_3 and Bi_2O_3 .

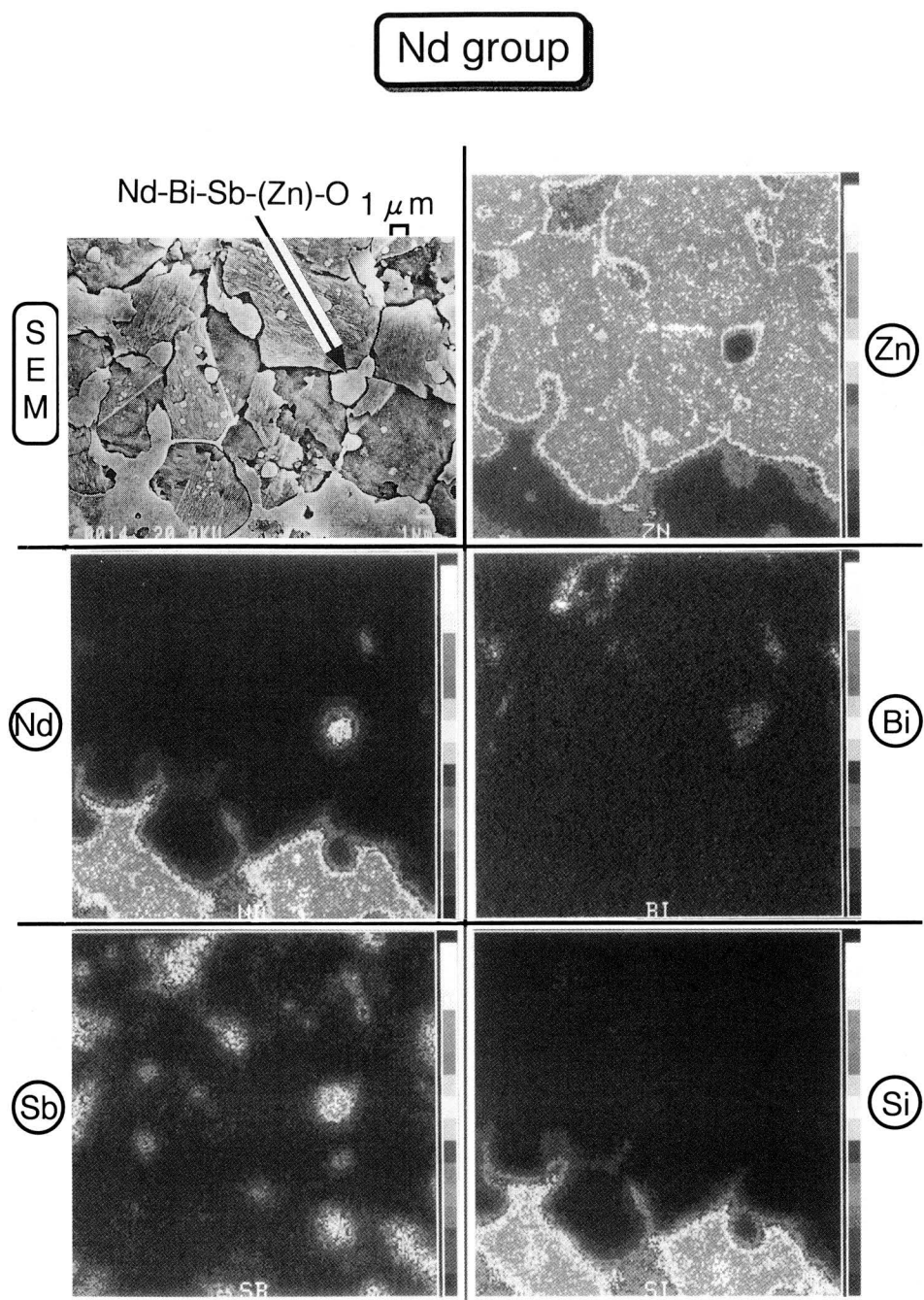


Fig.10 Microstructure of ZnO varistor containing Nd and Bi oxides observed by SEM-EPMA.

La group

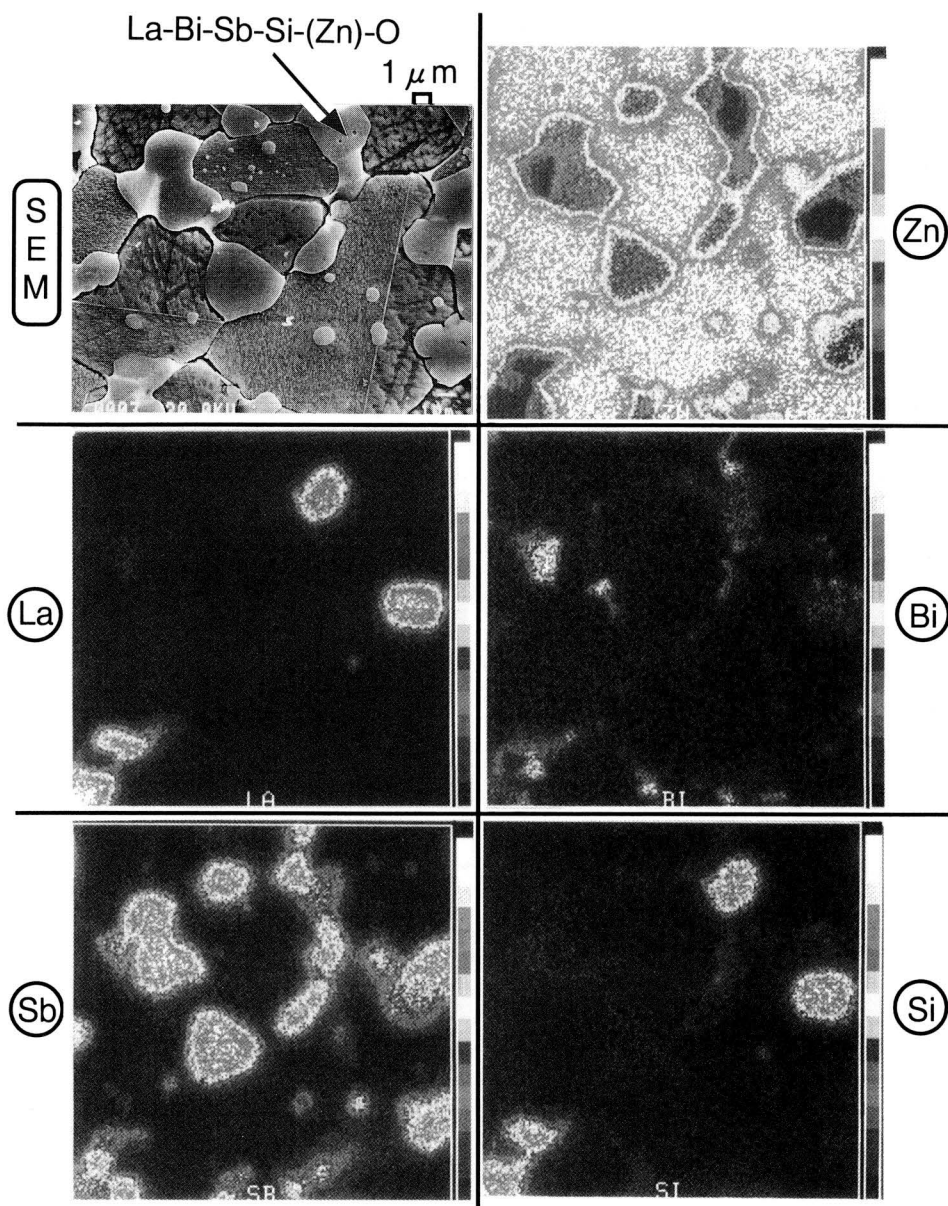


Fig.11 SEM-EPMA photographs of ZnO varistor co added with La_2O_3 and Bi_2O_3 .

果を有する R_2O_3 の代表として同様に Y_2O_3 を、効果の無いものとして La_2O_3 及び R_2O_3 を添加しない 3 つの系を選び、焼成後粒子成長を SEM 観察したものである。図 8 に示したのは焼成時各最高温度に達した時点で急冷（保持時間無し）した試料の ZnO 粒子径を 3 者それぞれ比較したものである。 Y_2O_3 を加えた系では、900°C の比較的低温側の焼成温度でも粒子径の大きさに差が生じ始め、1200°C では ZnO の粒子径はその他の約 2/3 となり、 Y_2O_3 の添加で粒子成長が大きく抑制されたことが分かる。

3-3 微細構造観察

3-1 に述べたバリスタ電圧の異なる R_2O_3 の 3 つのグループの代表として、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 La_2O_3 を選びミクロンオーダーでの微細構造を観察した。図 9～11 には、Bi、Zn、Sb、Si、R それぞれの特性 X 線像と、二次電子像を示した。（この空間分解能ではその他の添加元素は、R との重なりに関して特に差がないため図示していない。）

R 無添加の素子の場合には、高温で焼結後どのような結晶相が生ずるかは既に明確化しており、⁸⁾⁹⁾更に添加物として SiO_2 を含む配合系では、添加した各種遷移金属のドーピングされた次の、(a) ZnO 相、(b) スピネル相（基本化学式は $Zn_7Sb_2O_{12}$ ）、(c) ZnO 粒子の三重点等に見られる Bi_2O_3 が主成分の相（これは高温で液相を形成する）、(d) Zn_2SiO_4 相、から成ることが知られている。

これに R_2O_3 が添加された場合、R がどのように分布するかは極めて興味深く、これらを特性 X 線で探ることで概ねの存在状態を知ることが出来る。図 9 で、Y に注目するとその重なりは Sb、Bi 及び (Zn) で一致する。2 次電子線像との対応から Y-Sb-Bi-(Zn)-O 成分を持つ粒子の存在が示される。Zn については以下の理由ではっきりした一致が見られなかったので () 付きとした。すなわち Zn は主元素であるために、ZnO 相以外の例えば (b) 部のスピネル相については、Zn は明らかに存在するにもかかわらず、特性 X 線の強度表示からその存在が明瞭に示されている様には見えなく、あたかも存在しないように見える。同様なことが (b) 以外の Zn についても言えるので、図 9 で Y と Zn の共存の可能性も否定出来ないた

めである。この粒子での Zn の存在については今後高分解能の分析 (TEM-EDS 等) を進めていく予定である。

また 2 次電子像から Y を含む粒子の大きさは約 0.5～1 μm 程度で、ZnO 粒子径よりもかなり小さく、また次に述べる La、Nd を含む結晶の粒子より小さいのが特徴である。観察範囲内で存在部位としては、殆どが ZnO やスピネル粒子の粒界及び Bi_2O_3 主成分相内部であった。尚、La、Nd に比較して Y と Si の特性 X 線像には明確なオーバーラップがなく、この粒子には Si は含まれないと判断した。

以上の検討から Y_2O_3 の添加により生じる相は、Y-Bi-Sb-(Zn)-O の元素から構成され、粒界部に存在する約 1 μm 前後の微結晶であると結論した。

主成分結晶の粒界に存在するこの微小分散粒子（結晶）は、主結晶の結晶粒子成長に必要な粒界拡散を起こしにくくし、結晶粒子成長を抑制する、いわゆるピン止め効果、ドラッグ効果⁹⁾を持つため結晶の粒子径は大きくなりにくいと言われている。¹⁰⁾¹¹⁾ 図 9 で観察されたこの微結晶がそのような効果を持てば ZnO の粒子成長が抑制され、その結果バリスタ電圧が増加したと考えられる。今後高バリスタ電圧化の本質につながるこの結晶相の生成機構、ピン止め効果の詳細等について更に検討を進める必要がある。

この効果が成り立つためには、粒界拡散に對しこの微粒子は相対的に固定化していることが必要条件となる。⁹⁾ もしそうでなければ、ZnO の粒界拡散は止まらなくなり、ZnO 粒子成長、その反作用として生成微粒子の成長が進むと考えられるためである。

中間のイオン半径を有する Nd_2O_3 での特徴は Y と同様なオーバーラップ以外に、Si とオーバーラップが散見されることである。（図 10）Nd-(Zn)-Si-O、Nd-Si-Bi-Sb-(Zn)-O の形で存在し、3 グループ内で最も複雑な組合せの Nd 化合物相が生じている。Nd 化合物相の粒子径についてはその粒径は数ミクロンあり Y の化合物相に比べかなり大きい。

イオン半径の最も大きい La は単一の La-Bi-Sb-(Zn)-Si-O 化合物のみを作り、その大きさは 5 μm 以上とさらに大きく、Si が加わることでこの相自体も成長していると思われる。

これが Y 添加系と大きく異なる点である。既に示した様に (図2) La 系では ZnO 粒子は成長抑制どころか、若干ではあるが成長促進しているとも見られる。R が形成する相の粒子の大きさが大きいと言うことは、この相自体が成長するため ZnO 粒界の拡散がより容易となることを意味し、ピン止め効果が有効に作用せず、そのため ZnO 粒子成長抑制効果が小さくなったと考えられる。Nd、La 系でも Zn の存在は明確には否定しえないので Y と同様 () 付きとした。

また、別の角度から見れば、Nd、La グループと Y グループでは Si との反応性が異なるということでも整理できる。すなわち SiO₂ は ZnO と反応し別の化合物を通常作ることで ZnO 粒子成長を抑制する事が知られているが、この Si が R を含んだ相を形成するため、ZnO 粒子成長抑制効果が小さくなったとも考えられるが、どちらにせよ SiO₂ と Y グループおよび他のグループとの反応性の違いをどう説明するかがポイントとなる。

ZnO に Bi を加えず、特定の希土類例えば Pr の添加によりバリスタを製造する方法⁽¹²⁾⁽¹³⁾も実用化している。本法における Bi₂O₃ と R₂O₃ の同時添加の場合と比較すれば、既に述べて来たように、少なくとも Bi-R を含む他の相が生じていることから、現象的には両者は全く異なると言える。更に言えば R は電圧非直線発現には積極的に関与している可能性は小さい。

以上、3 項の結果を総括したのが表 1 で、3 つのグループの特徴が示されており、イオン半径と生成相、生成相の概略の大きさ、ZnO 粒径、バリスタ電圧及び平坦率に差異があることが分かる。またこれらの様子を全体的にモデル化して示したのが図12である。

このミクロン領域での分析でも ZnO 粒子成長抑制効果の程度に応じ、R の存在状態 (反応生成物) が異なることが分かったが、一歩進んで ZnO 粒子成長との関係を定量的により明確化することが今後の課題になる。

今まで述べた実験結果を、ZnO 粒子成長の点で定性的にまとめると、

- <1> Y₂O₃ は、Bi、Sb 等と微粒子 (1 μm レベル) 反応物を形成、これらが ZnO 粒界拡散を阻害、粒成長を抑制する
- <2> La、Nd の場合には Si を含む反応相が生じ、更にそのものの自体が成長しているために、Y の場合のようにピン止め効果を示さなかった
- <3> R₂O₃ が Bi₂O₃ 等と反応し、反応物に取り込まれるため、ZnO 粒子成長を促進する高温で有効な液相を形成する Bi₂O₃ 量が減少する

等の可能性が考えられる。更に、Y₂O₃ グループの場合には <1> と <3> の複合効果も考えられる。

いずれにしても、R のイオン半径の違いによって、生成する相が異なりまた生成相の材

	Y group	Nd group	La group
Rare-earth elements	R=Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	R'=Sm, Nd, Pr	La
Ionic radius(Å)	r<0.95	0.95<r<1.0	r>1.0
Crystal phases containing rare-earth	R-Bi-Sb-(Zn)-O	R'-Bi-Sb-(Zn)-O R'-Bi-Sb-Si-(Zn)-O R'-Si-(Zn)-O	La-Bi-Sb-Si-(Zn)-O
Particle size(μm)	~1	>3	~5
Typical characteristics(0.5mol%)			
Rare-earth element	R=Y (r=0.9 Å)	R'=Nd (r=0.98 Å)	La (r=1.03 Å)
ZnO grain size (μm)	4.4	5.4	6.3
Varistor voltage(V/mm)	468	357	321
Voltage ratio (V2.5kV/V1mA)	1.57	1.65	1.69

Table 1. Various characteristics of ZnO varistor containing rare-earth elements divided into 3 groups by difference of ionic radius.

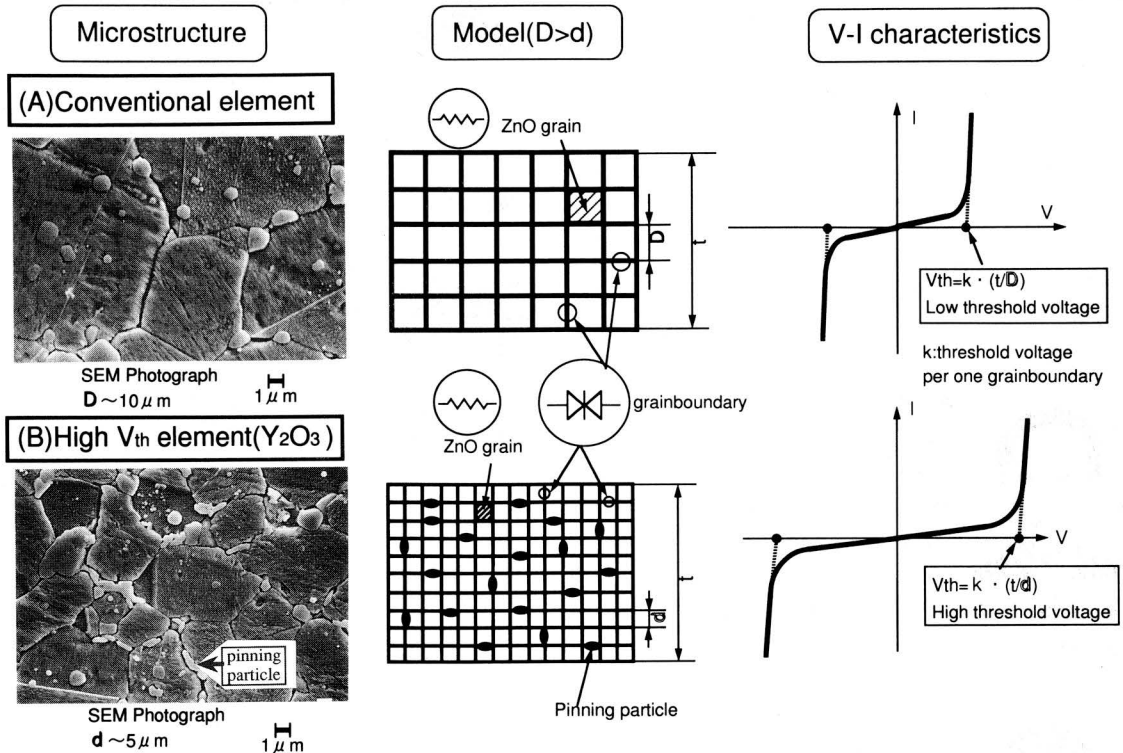


Fig.12 Model of microstructure of ZnO varistors. (A)conventional element, (B)high V_{th} element.

料的な性質差が ZnO 粒子の成長に大きな影響を与えることが明らかになった。これら生成相の組成的、結晶構造的、形態的差異を比較検討することで、更に詳細な ZnO 粒子成長(抑制)メカニズムに新たな展望が開けるものと思われる。

4. 結 語

R_2O_3 、 Bi_2O_3 を同時に配合した ZnO バリスタについて、その電気特性及び微細構造を検討した。15種の R_2O_3 の添加実験を行った所、バリスタ電圧の大きさは R のイオン半径に依存し 3 つの領域に区分できる。高バリスタ電圧を示す R は Y、Eu~Lu で、イオン半径から見ると $0.95 \text{ \AA}$ 以下であり、中間域の値は、 $0.95 \text{ \AA} \sim 1.0 \text{ \AA}$ のイオン半径を持つ Sm、Nd、Pr が示し、イオン半径最大の La は殆ど R 無添加程度のバリスタ電圧であった。

この差異は、微細構造の観察結果から、イオン半径が異なることによって Si も含め形成される相が異なるため、ZnO 粒子成長に差が生じたためである。高バリスタ電圧化は、R が Bi、Sb、Zn 等と $1 \mu\text{m}$ 程度の反応相を形成し、これが ZnO 粒界拡散

をピン止めすることによって、ZnO 粒子成長を抑制するためであり、余りバリスタ電圧が高くない R については、生成相の成長もみられることから、ピン止め効果が十分に働かないことが主原因である。

バリスタ電圧における 1 粒界当たりの電圧は、添加 R_2O_3 種類に関わらず 2.5 V 付近で、ZnO 粒子径計測上の誤差を考慮すればほぼ一定と見なせる。この事は、R は上の新しい生成相に基本的には全部取り込まれるため (R、Bi のみの相は観察されない)、 R_2O_3 の添加は ZnO 粒界に形成される非線形性を決める電氣的障壁の性質に、大きな影響を与えていない可能性が大きいことを示している。

R のイオン半径が小さいほど平坦率 ($V_{2.5kA}/V_{1mA}$) は小さくなるが、このことは ZnO 粒子の抵抗値が小さくなることを意味するものの粒子の低抵抗化の原因は R^{3+} イオンの固溶だけではイオン半径が大きいため単純には説明しきれない。

参考文献

- 1) M.Matsuoka et al, J.Jpn.Soc.Appl.Phys.Suppl.39,94 (1970).

- 2) M.Matsuoka et al, Jpn.J.Appl.Phys.10,736 (1971).
- 3) M.Imataki et al, IEEE trans.PAS-103,2990(1984).
- 4) Levinson et al, J.Appl.Phys.47,1112 (1976).
- 5) P.R.Emtage, J.Appl.Phys.48, 4372 (1977).
- 6) L.M.Levinson et al, IEEE trans.PHP-13, 338 (1977).
- 7) R.D.Shannon, Acta Cryst.A32,751 (1976).
- 8) M.Inada, Jpn.J.Appl.Phys.17,1 (1978).
- 9) M.Inada, Jpn.J.Appl.Phys.19,409 (1980).
- 10) E.Nes et al, Acta Metal.33,11 (1985).
- 11) 松原秀彰, セラミックス, 30, 385 (1995).
- 12) Mukae et al, Jpn.J.Appl.Phys.17,1361 (1977).
- 13) Mukae et al, J.Appl.Phys.50,4475 (1979).

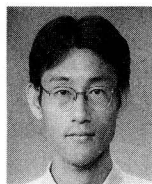
(1996年8月10日受理)



高田 良雄

昭和21年10月3日生。46年3月大阪市立大学工学研究科応用化学科専攻修士課程修了。同年4月三菱電機入社。中央研究所、材料研究所、先端技術総合研究所にて、

電力用バルクセラミックを中心とする研究に従事。応用物理学会、電気学会、日本セラミックス協会会員。



加東 智明

昭和42年5月生まれ。平成5年3月大阪大学工学部電子工学専攻修士課程修了後、同年三菱電機入社。材料デバイス研究所、先端技術総合研究所にて、機能セラミック素子の開発に従事。電子情報通

信学会会員。



堀 昭夫

昭和33年11月14日生まれ。昭和58年3月早稲田大学応用物理学科卒業。同年4月三菱電機入社。材料デバイス研究所、先端技術総合研究所にて機能セラミックス材料の開発に従事。応用物理学会、応

用磁気学会会員。



小林 啓一郎

昭和30年1月生まれ。昭和56年10月東北大学理学研究科化学第二専攻前期課程修了。日本大学理工学部助手を経て、昭和61年4月三菱電機入社。先端技術総合研究所にて、エレクトロセラミックスの

開発に従事。理学博士。日本物理学会、日本応用磁気学会、希土類学会、日本セラミックス協会会員。