

|             |                                                  |
|-------------|--------------------------------------------------|
| 氏 名         | 村 上 敏 明<br>むら かみ とし あき                           |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                          |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 630 号                                    |
| 学位授与の日付     | 昭 和 48 年 9 月 25 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 | チタン酸バリウム半導体の導電率におよぼす不純物効果と<br>その応用に関する研究         |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教 授 田 中 哲 郎    教 授 川 端 昭    教 授 大 谷 泰 之 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はチタン酸バリウムの導電率におよぼす不純物イオンの効果、およびその効果の境界層コンデンサ製造への応用について述べたもので、7章からなっている。

第1章は序論で、チタン酸バリウムの誘電的性質ならびに半導体的性質について従来行われてきた研究状況、および境界層コンデンサへの応用に関する概況について述べてある。

第2章は半導体化したチタン酸バリウム単結晶の電気的性質に関する著者の測定結果を述べたもので、抵抗率に大きな異方性が存在すること、および結晶に整流性電極をつけたとき、その面がc軸に垂直な場合にはキューリー点で温度上昇とともに急激な抵抗増加が現われ、その面がa軸に垂直な場合には逆に抵抗の減少が現われることを見出し、磁器における抵抗異常との関係について考察を加えている。

第3章ではチタン酸バリウムがランタニドの添加によって半導体化する原因、およびその添加量と導電率との関係などについて述べている。著者は引き上げ法で育成した単結晶を用い、光吸収、ルミネセンス、導電率、ホール係数などを測定し、 $\text{Sm}^{3+}$  をドーブした結晶のルミネセンスから、発光中心は Ba サイトに置換した  $\text{Sm}^{3+}$  によることを確かめた。また単結晶の導電率は磁器の場合と違ってランタニド添加量に比例し、伝導電子数は添加量と1対1の対応があることを示している。

第4章ではチタン酸バリウム磁器にランタニドを添加した場合を扱っている。磁器の場合にはランタニドの量が多くなると格子定数が変化し、結晶粒の成長が阻害されるが、還元性雰囲気中で焼成すると粒成長が進み、平均粒径を  $10\mu\text{m}$  以上にできるランタニド量が空気中焼成の場合より増える。ランタニドは粒径が  $10\mu\text{m}$  以上に成長した場合には Ba サイトに置換し、 $1\mu\text{m}$  以下の場合には Ti サイトにも置換することが、ルミネセンスの発光スペクトルより確かめられている。これはランタニドを含む粒径が  $10\mu\text{m}$  以上の磁器は空気中で熱処理をしても導電性を失わないが、粒径が  $1\mu\text{m}$  以下の磁器は還元による以外は電荷補償により絶縁物となることに対応している。

第5章では鉄族イオンの一種である Mn イオンが、チタン酸バリウム結晶中でどのような挙動を示す

かについて述べてある。Mn イオンは Ti サイトに置換し、空气中で熱処理した単結晶中では 3 価であるが、還元した単結晶またはランタニドをドーブした結晶中では、一部が酸素欠陥またはランタニドの生ずる自由電子を捕獲して 2 価になる。著者はまた 3 価の Mn イオンのエネルギー準位を光吸収スペクトルから推定し、結晶の導電率はランタニドおよび酸素欠陥の数と Mn イオンの数の差によって決まることを実験的に見出だしている。

第 6 章では  $\text{SiO}_2$  を鉍化剤として焼成したチタン酸バリウム磁器中における Mn, Cu, アルカリなどのイオン分布を、ESR, オートラジオグラフィなどで調べ、 $\text{SiO}_2$  はチタン酸バリウムと複合化合物をつかって粒界に存在し、Mn, Cu, アルカリなどのイオンを取り込む作用をしていることを示している。また半導体磁器の境界層の電気的特性を検討し、キューリー点近傍で示す抵抗増加の様子が単結晶の場合と異なることや、境界層誘電体の誘電率温度変化が普通のチタン酸バリウム磁器のそれよりもゆるやかであることなどから、粒界層は化学的のずれや力学的歪みなどのある複雑な部分であることを推論している。なおこの章の終りでは、ランタニドを 0.8 % 前後ドーブしたチタン酸バリウム磁器は粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粒子磁器となり、比誘電率が普通のチタン酸バリウム磁器の 2~3 倍で、温度特性も良好な誘電体となることを述べている。

第 7 章は工学的応用に関する章で、工業用原料を用いてチタン酸バリウム半導体磁器を製造するときの問題点、および境界層コンデンサの設計などについて述べてある。なお上記の研究を基礎にして作られた高周波用境界層コンデンサは、温度特性や経時変化などの点でも優れた高信頼度コンデンサであって、電電公社の CS 36 M 中継方式の増幅器用コンデンサとしての要求を満たしうるものであることが示されている。

### 論文審査の結果の要旨

不純物を添加して半導体化したチタン酸バリウム磁器が、キューリー点において示す抵抗異常に関して多くの研究があるが、この現象は現在でもまだ充分解明されているとはいえない。著者は本論文において、チタン酸バリウムの単結晶および磁器にランタニドその他の不純物イオンを添加したときの不純物の挙動を、新しい測定手段を用いて追跡し、不純物イオンの導電率におよぼす効果を明らかにするとともに、磁器における結晶粒界の構造やその電気的性質を調査し、境界層コンデンサとよばれる半導体磁器コンデンサの物性的基礎とその実用化に関する設計資料を提供している。得られた成果のおもなものはつぎのとおりである。

1. ランタニドイオンを含むチタン酸バリウム単結晶に整流性電極をつけたとき、その面が c 軸に垂直な場合にはキューリー点で温度上昇とともに急激な抵抗増加が現われるが、その面が a 軸に垂直な場合には逆に抵抗の減少が現われることをはじめて見出だした。

2. 高純度原料にランタニドを添加し引上げ法によって作ったチタン酸バリウム単結晶について、光吸収、ルミネセンス、導電率、ホール係数などの測定を行い、ランタニドイオンは Ba サイトのみに置換してドナとなること、伝導電子数はランタニドの添加量に比例すること、および磁器の場合と異なり添加量が 0.3 at % を越えても導電率は増加することなどを確かめた。

3. チタン酸バリウム磁器にランタニドを添加した場合の格子定数、結晶粒径、導電率、ルミネセンスなどを測定し、空気中焼成では 0.2 at %,  $N_2$  中焼成では 0.6 at % までのランタニド添加量で結晶は  $10\ \mu m$  以上に成長し、これは Ba サイトに置換して導電に寄与するが、添加量がこれより多かったり、焼成不十分で粒径が  $1\ \mu m$  以下のときは、Ba と Ti の両サイトに置換して電荷補償により絶縁物となることを確かめた。

4. チタン酸バリウム単結晶に Mn が入った場合、Mn イオンは Ti サイトに置換し通常は  $Mn^{3+}$  の形で存在するが、結晶を還元するか結晶中にランタニドイオンがドナとして存在する場合には、自由電子を捕獲して  $Mn^{2+}$  の形となり、電荷補償により結晶の導電率を低下させることを ESR などの測定により確かめた。なお Cu についても同様の効果が存在することを認めた。

5. Mn や Cu を  $SiO_2$  のような鉱化剤とともにチタン酸バリウムに添加して焼成すると、Mn や Cu は  $SiO_2$  とともに主として粒界に集まること、また半導体磁器の表面から Mn を拡散させると、Mn は粒界を通して内部に浸入し、さらに結晶粒内にも拡散して電荷補償の効果により  $1\sim 2\ \mu m$  の絶縁物をつくること、などをオートラジオグラフィ、ESR などの手段を用いて実証した。

6. ランタニドを多量に添加すると、粒成長が阻止されるので微結晶粒からなるチタン酸バリウム磁器が得られるが、これは比誘電率が 3000 もありコンデンサ材料として優秀な特性をもつことをはじめて見出した。

7. 工業用原料を用いてチタン酸バリウム半導体磁器を製造するときの問題点を明らかにし、温度特性や経時変化の点でも優れた信頼度の高い境界層コンデンサを得るための設計資料を提供した。

以上の成果は学術上のみならず工業上にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。