

氏 名	上 田 一 朗 うえ た いち ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 895 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 月 24 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	チタン酸鉛磁器の製法とその圧電的応用に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 田中哲郎 教授 川端 昭 教授 大谷泰之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はチタン酸鉛 (PbTiO_3) 磁器の製法と電気的性質および圧電的応用について述べたもので、7章から成っている。

第1章は序論で、まず PbTiO_3 の結晶構造、相転移などの基本的性質について述べ、つづいて PbTiO_3 磁器の誘電的性質、電気抵抗、圧電的性質などに関する従来の研究結果を総括し、本研究の目的と意義について述べてある。

第2章では、 PbTiO_3 に 2.5 あるいは 5.0 モル%の $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$, $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{4/5}\text{O}_3$, $\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ を添加した磁器について、密度、格子定数、表面の微細構造、誘電率、電気抵抗、圧電的性質、経時変化などの項目を詳細に検討し、添加物の効果を明確にすると同時に、これらの磁器の圧電材料としての特性を明らかにしている。

第3章では、 PbTiO_3 に 1.0 または 2.5 モル%の Li_2CO_3 , Ag_2O , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Gd_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , Nb_2O_5 あるいは WO_3 を添加した磁器について、密度、格子定数、平均粒径、誘電率、D-E 履歴曲線、電気抵抗、圧電的性質、経時変化などを測定し、さらにX線マイクロアナリシスにより添加物の分布を調べて、添加物の効果を明らかにするとともに、磁器の粒径がその性質に大きい影響を与えることを明らかにし、 MnO_2 を添加した磁器が比較的粒径が大きく、誘電率とその温度係数が小さく、圧電定数および機械的品質係数 Q_M が大きくて、高周波共振子として好ましい特性をもつことを述べている。

第4章では、少量の MnO_2 と La_2O_3 あるいは MnO_2 と $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ を添加した PbTiO_3 磁器の分極条件と電気機械結合係数との関係、圧電定数とその湿度特性、経時変化、D-E 履歴特性などについて述べてある。そしてこの磁器は、機械的に強く加工性がよい、電気機械結合係数と Q_M が大きい、経時変化が少ないなどの特長をもち、高周波共振子としての応用に最も適していることを明らかにしている。

第5章は第4章で得た PbTiO_3 磁器の VHF 帯共振子への応用を述べたもので、まず磁器板の厚み縦振

動共振特性と素子の形状との関係を調べ、この材料ではエネルギーとじ込め法によって不要振動の除去ができないことを認め、周辺の形状を適当に選ぶことにより不要振動を除去する新しい方法を見出した。すなわちスクライブとブレイク法で周辺を加工し、かつ厚み縦振動の第3高調波を利用することにより、不要振動のない 30~100 MHz の VHF 帯共振子が得られることを明らかにしてその実用化をはかり、TV 回路へ応用される 52.75 MHz, 60.25 MHz のトラップ共振子について回路的検討を行った結果についても述べている。

第6章では、 PbTiO_3 圧電磁器の焦電気効果を検討し、その赤外線検出器への応用について述べてある。すなわち、 PbTiO_3 磁器の焦電材料としての特長を明らかにし、これを用いた赤外線検出器を試作し、さらにこれを応用して放射温度計、自動車排ガス分析計などを実用化し、また焦電撮像管(パイロビジコン)を試作しているが、この章ではこれらの動作原理、構造および特長などについても述べてある。

第7章は結論で、本研究により得られた成果の主なものをまとめてある。

論文審査の結果の要旨

チタン酸鉛(PbTiO_3)の強誘電性は1950年頃から知られており、結晶学的性質も明らかにされていたが、最近に至るまで磁器の形で工学的に利用されることはほとんどなかった。その理由はキュリー点(~500℃)以下の正方相で発生する自発ひずみが6%にもおよぶために、磁器中に大きい応力が発生し、これによって磁器が崩壊してしまうからである。本論文の著者は PbTiO_3 に各種金属の酸化物あるいはチタン酸塩、ニオブ酸塩などを添加した磁器について幅広い実験研究を行って、安定な磁器の製作条件を確立するとともに、得られた各種磁器の誘電的圧電的諸特性を詳細に検討して、VHF 帯共振子への応用開発を行った。さらにこの種材料の優れた焦電気効果に注目して、赤外線検出器としての用途をも開拓した。得られた主な成果はつぎのとおりである。

1. PbTiO_3 に 2.5 または 5.0 モル%の $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$, $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{4/5}\text{O}_3$, $\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ などを添加するか、あるいは 1.0 または 2.5 モル%の Li_2CO_3 , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Gd_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 , WO_3 などを添加することによって、気孔率 7%以下の機械的に強い PbTiO_3 磁器が得られることを示した。得られた磁器はいずれも純粋な PbTiO_3 に近い結晶構造をもち、キュリー点も 500℃ 付近にあり、抵抗率や絶縁耐圧も高く、200℃, 40~70 kV/cm, 2 時間の分極処理で圧電性を付与することができた。

2. 誘電率, $\tan \delta$, 抵抗率, 圧電定数, 分極の時定数, 機械的品質係数 Q_M などは添加物に依存し、ポアソン比, 経時変化などは添加物に依存しないこと、添加物依存性をもたらし主な因子は結晶粒径であること、 MnO_2 の添加により、比較的粒径が大きく、圧電材料として好ましい特性のものが得られることなどを明らかにした。

3. 圧電の応用に最も適していると考えられる材料は、少量の $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ と MnO_2 を添加することによって得られるが、これは 1~2 μm の粒径, 1.9%の気孔率をもち、20 μm 以下の薄板に加工することができる。200℃, 10分間で分極され, $k_{33}=0.48$, $k_t=0.43$, $k_{31}=0.06$, $Q_M=1050$, $\sigma=0.22$ で、共振周波数の温度係数や経時変化も非常に小さく、高周波共振子材料としてとくに優れていることを明らかにし

た。

4. PbTiO_3 磁器を VHF 帯共振子として使用する際に問題となる不要振動除去法について検討を行い、この材料ではエネルギーとじ込め法は採用し難いこと、厚み振動の第3高調波を利用し、共振子の周辺をスクライブとブレード法で非対称に加工することにより、不要振動をほとんど完全に除去し得ることを見出し、30~100 MHz の共振子を開発して TV 用の各種トラップとして実用化した。

5. PbTiO_3 磁器の焦電気効果とその応用について検討を加え、優れた赤外線検出器を開発して放射温度計や自動車排ガス分析計への実用化の端緒をつくった。

以上要するに本論文は従来工学的応用が困難とされていた PbTiO_3 磁器について、その製法を確立し、VHF 帯圧電共振子や赤外線検出器などへの応用を開拓したもので、学術上・実際上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。