

零温度係数をもつPbTiO₃系圧電セラミックスと 応用素子

New Piezoelectric Ceramics with Zero Temperature Coefficients and Their Applications

電気エネルギーと機械エネルギーを相互に変換できる圧電現象は、フィルタ、振動子などエレクトロニクス分野で広く利用されている。これらの素子には、相互変換効率が高いだけでなく温度安定性にも優れた圧電材料が要求される。

日立製作所では、酸化鉛と酸化チタンの化合物であるチタン酸鉛PbTiO₃を母体とした新しい圧電セラミックスを開発した。Nd(ネオジウム)、In(インジウム)及びMn(マンガン)を構成元素として更に加えた本セラミックスを用いると、周波数温度係数の極めて小さい圧電素子を得ることができる。実際に、表面波フィルタ、厚み振動子及び屈曲振動子を試作し、その有用性を確認した。特に、表面波モードに関しては、従来温度補償材料として知られている水晶よりも温度安定性を高くすることができた。

竹内 裕之* Hiroshi Takeuchi
伊藤由喜男** Yukio Itô
長妻 一之** Kazuyuki Nagatsuma
定村 茂** Shigeru Jôamura

1 緒 言

物質に応力を加えたとき電荷が現われ、逆に電界を印加すると物質がひずむという圧電現象は古くから知られている。このような電氣的な量と機械的な量とがその中で結合している物質を圧電体と呼ぶ。圧電体は当初、着火石、レコードのピックアップ、ソナーなどに専ら用いられていたが、最近になって電氣的フィルタ、振動子(共振子)など、エレクトロニクスの分野で多く使われるようになってきた。特にテレビジョン、VTR(ビデオテープレコーダ)、FMチューナなどの家庭電気品や移動無線器など、通信機器での信号処理回路の集積化の一環として、LC回路の固体化が進められており、圧電体表面を伝搬する弾性表面波の応用が現在脚光を浴びている。これらは、電氣的振動と圧電体の機械的振動を共振させる状態で用いられるもので、共振周波数は主として圧電体の弾性率、密度及び形状で定まる。当然のことながら、この共振周波数の安定性ととりわけ温度安定性は、ほとんどの応用に際して問題になり、共振周波数が温度によって変化しない、いわゆる温度補償圧電材料の開発が強く望まれている。

温度補償圧電材料の代表例として水晶があるが、一般に圧電体で温度補償は実現しにくく、他に二、三の例が知られているにすぎない¹⁾。本稿では、その一つの例として、最近開発した温度補償圧電セラミックス材料²⁾について、その特性及び期待される応用分野を中心に概説する。

2 材料の探索

2.1 温度補償

圧電体を電気フィルタや振動子に用いる場合、その共振周波数 f_0 は一般に次式で表わされる。

$$f_0 = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{c_{eff}}{\rho}} \dots\dots\dots(1)$$

ここに l : 機械的振動を共振させる方向の圧電体の長さ
 c_{eff} : 対象としている振動モードに関する実効的な弾性率
 ρ : 圧電体の密度

したがって、共振周波数の温度係数(以下、単に周波数温度係数と呼ぶ)は、(1)式を温度で微分して、次のように示すことができる。

$$\frac{1}{f_0} \frac{df_0}{dT} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_{eff}} \frac{dc_{eff}}{dT} + \alpha \right) \dots\dots\dots(2)$$

ここに α : 線膨張係数
すなわち、共振周波数が温度によって変化しない(周波数温度係数が零)温度補償材料では、弾性率の温度係数が線膨張係数と相殺していることになる。以上の観点から、弾性率の温度係数及び膨張係数に着目して材料探索を行なった。

2.2 新圧電セラミックスの発見

本稿で述べる圧電セラミックスは、PbO(酸化鉛)とTiO₂(酸化チタン)の化合物であるPbTiO₃(チタン酸鉛)を母体としたものである。PbTiO₃は図1に示すような結晶構造をもっており、高キュリー温度(490°C)、低誘電率(～150)を示す強誘電体^{*1)}であることから³⁾、そのセラミックスは高温、高周波用圧電材料として期待されている⁴⁾。ところが、弾性率の温度係数が大きい温度補償材料とはほど遠く、これまで応用が限られていた。

そこで、PbTiO₃系セラミックスの弾性率の温度係数を低減するため、物性及び結晶学的な立場から検討を行なった。まず、Pb(鉛)の一部を希土類元素の一種であるLa(ランタン)で、Ti(チタン)の一部をMn(マンガン)で置換することにより、緻密なセラミックスが得られる⁴⁾ことを確認した。次に元素置換と温度特性の関係を調べる目的で、上記Laと組み合わせて

※1) 通常物質は電界を印加することにより分極が現われるが、中にはある温度(キュリー温度)以下で自然状態でも分極(自発分極)している物質が存在する。これを強誘電体と呼んでいる。このような物質のセラミックスは、強電界を印加することにより分極軸をそろえることができ、圧電性が発現する。したがって、キュリー温度を超えると圧電性は消滅する。

* 日立製作所中央研究所 理学博士 ** 日立製作所中央研究所

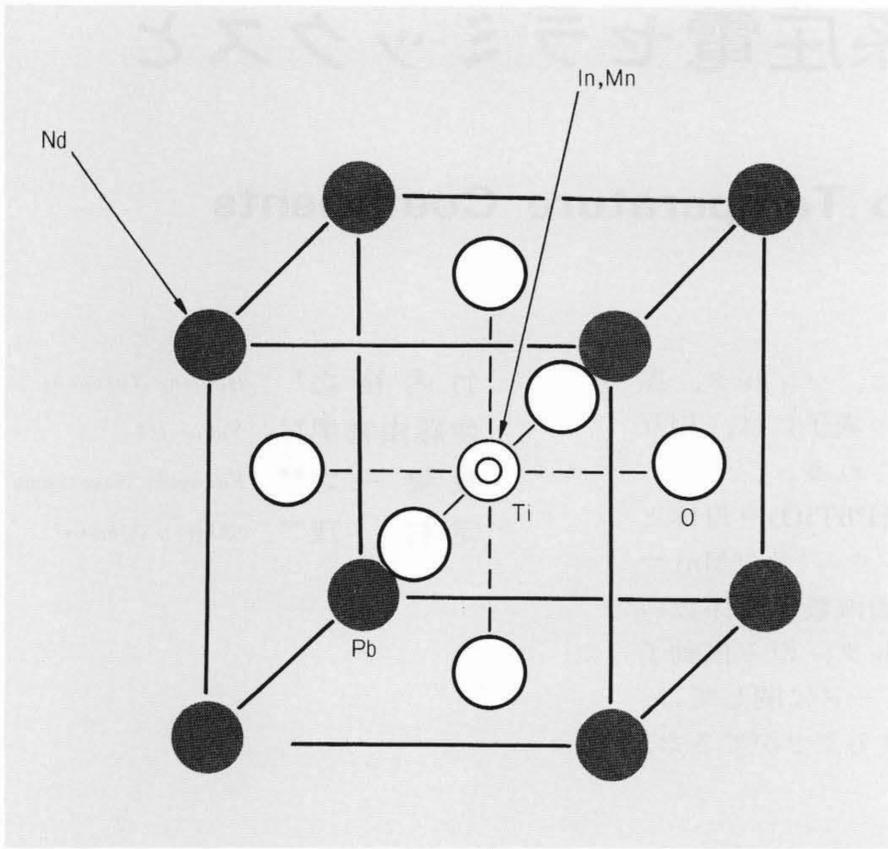
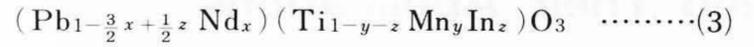


図1 チタン酸鉛 $PbTiO_3$ の結晶構造 図中の黒丸、二重丸及び白丸がそれぞれPb(鉛), Ti(チタン), O(酸素)であるが、開発した圧電セラミックスではPbの一部をNd(ネオジウム)で、Tiの一部をIn(インジウム)及びMn(マンガン)で置換してある。

Tiの位置を三価の元素で置換することを試みた。検討した三価の元素はAl(アルミニウム), Sc(スカンジウム), Ga(ガリウム), In(インジウム), Sb(アンチモン), Yb(イットリビウム)などで、このうちInでTiの一部を置換したとき温度特性が著しく改善されることを見いだした。同時に、Inで置換したときの結晶格子異方性^{*2)}の増加と弾性率の温度係数の間に相関があることが明らかになった。この結果を踏まえて、次に結晶格子の異方性を系統的に大きく変化させるためにイオン半径の異なる一連の希土類元素でPbの一部を置換して温度特性を調べた。その中で、Nd(ネオジウム)でPbの一部を置換した

とき最も温度係数が小さくなることを見いだした。そこで最後に、Nd, In及びMnを組み合わせて置換した系(図1参照)で組成的な検討を行ない、遂に温度補償が実現する圧電セラミックスを発見するに至った。

この圧電セラミックスは、一般に次の化学式



で表わされる。物性的観点からみた本セラミックスの興味ある特徴は、幾つかの弾性定数^{*3)}の温度係数が通常と逆の正であることと熱膨張係数が負という異常を示すことである。これらは組成により変化するため、化学式(3)式で特にNd及びInの置換量 x, z を適当に選ぶことにより、各種の圧電振動に対して周波数温度係数を零にすることができる。すなわち、振動子の形状及び境界条件によって種々の圧電振動モードが存在するが、それぞれの振動特性を支配する弾性定数の温度係数に着目して、温度補償が実現する組成を決めればよい。一般には二、三の弾性定数が(1)式の実効的弾性率 c_{eff} を支配しており、これらの弾性定数の温度係数に正のものがあると互いに相殺して c_{eff} の温度係数は極めて小さくなり、(2)式の周波数温度係数が零に近づく。図2に、これまで温度補償の実現できる化学組成が見いだされている振動モードの外形を示した。

以下に、これらの振動モードでの本セラミックスの特性とその応用について概略を述べる。

3 新セラミックスの特性と応用

3.1 表面波

表面波は物質の表面に弾性エネルギーを集中させて伝搬する機械的振動であり、図2(a)に示したようなくし形電極(すだれ状電極ともいう)で容易に励振、受信できる。電極パターンを工夫することにより、表面波の励振(受信)に対し様々な周波数特性をもたせることができるため、最近フィルタなどへの応用が盛んである。日立製作所でも、表面波を利用したテレビジョン中間周波フィルタ⁵⁾、選局用シンセサイザ⁶⁾な

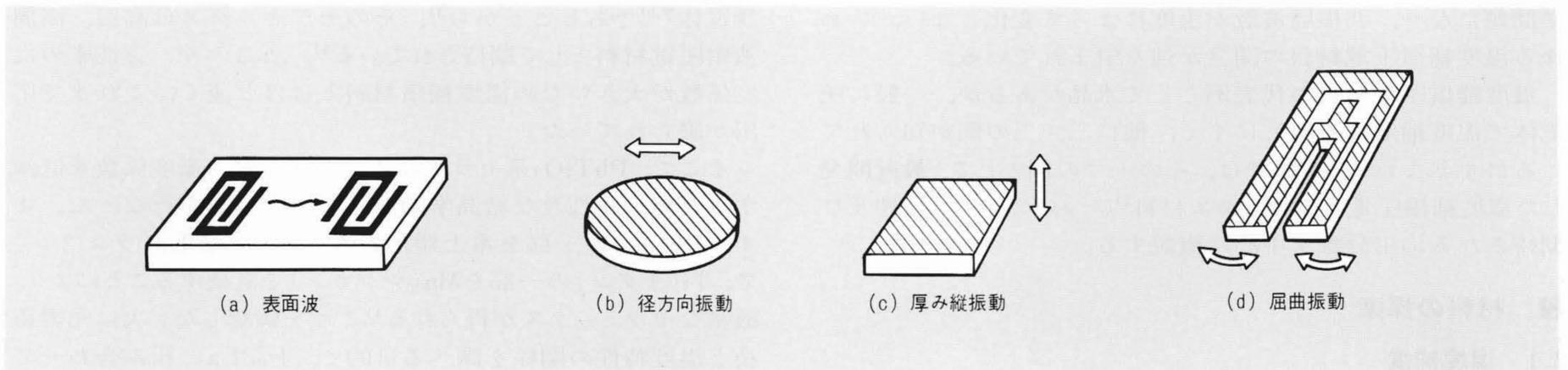


図2 周波数温度係数が零になる組成が見いだされている圧電振動モード 矢印は振動方向を、斜線部分は電極を示す。またセラミックスを圧電的に活性にするための分極処理は、すべて振動子面と垂直方向に施してある。

※2) 図1では単位結晶格子を立方体であるかのように描いてあるが、 $PbTiO_3$ のような強誘電体では、自発分極が存在し結晶格子がわずんでわずかに長方体になっている。このとき単位結晶格子の長軸と短軸の比の1からのずれを結晶格子の異方性と呼ぶことにする。

※3) 弾性体では、応力 T とひずみ S が比例関係にある。ところが、応力とひずみは2階のテンソル量であるため、この関係は、

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

で表わされる。ここで T_{ij} , S_{kl} はテンソル成分でこのように定義された4階テンソルの成分 c_{ijkl} は弾性(スティフネス)定数と呼ばれる。等方体では独立な弾性定数が二つあり、結晶の対称性が悪くなるほどその個数は増える。(1)式の実効弾性率 c_{eff} は、一般にこれらの定数の一次結合で表わされる。

どが製品化されている。

本セラミックス系で、Nd置換量 $x=0.10\sim 0.12$ 、In置換量 $z=0.04\sim 0.06$ とした場合、このような表面波素子の周波数温度係数が極めて小さくなる。例えば、組成 $x=0.10$ 、 $y=0.02$ 、 $z=0.06$ での周波数温度特性を、従来温度補償材料として知られている水晶及び代表的な圧電セラミックス材料であるPZT(チタン・ジルコン酸鉛)系セラミックスの特性とともに図3に示す。水晶では周波数変化量が温度に対して二次曲線的に変化し、20°C付近で温度係数が零になる⁷⁾。また、PZT系セラミックス(PbTiO₃-PbZrO₃-In(Li_{3/5}W_{2/5})O₃)は20°Cの一点で温度係数が零になる⁸⁾が、その付近での周波数変化量が大きい。これらと比較して本(Pb, Nd)(Ti, Mn, In)O₃セラミックスは、広い温度範囲(-10~+60°C)にわたって

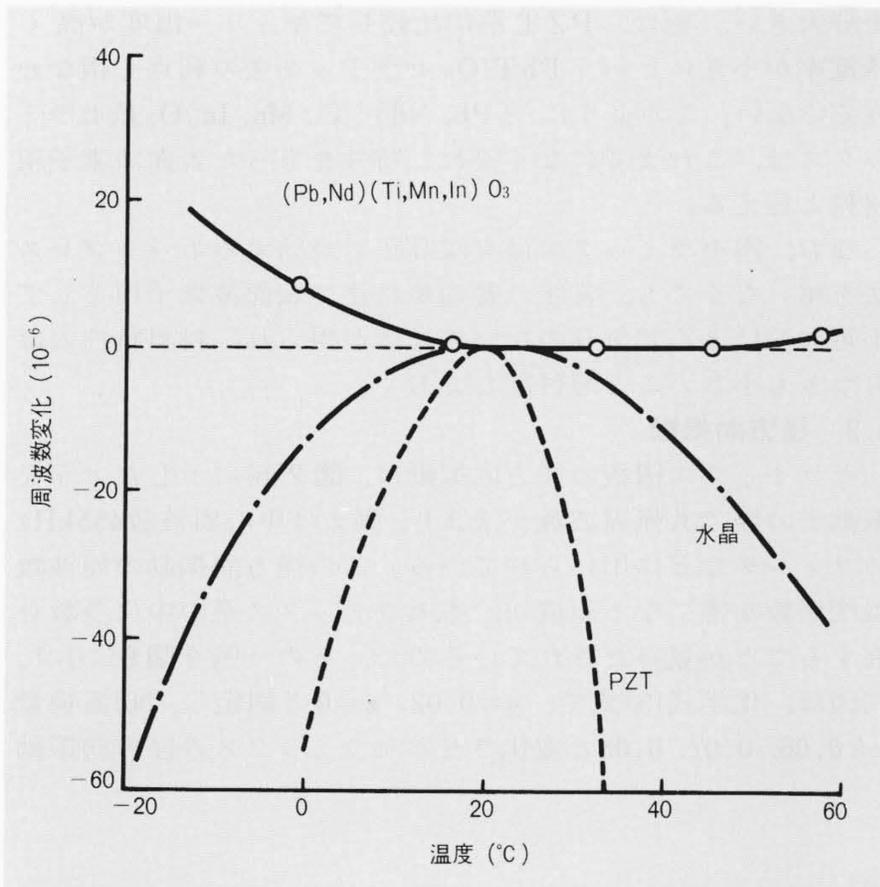


図3 (Pb_{0.88}Nd_{0.10})(Ti_{0.92}Mn_{0.02}In_{0.06})O₃セラミックスの表面波周波数温度特性 図にはPZT(ジルコン・チタン酸鉛セラミックス)及び水晶の特性も示してある。PZTや水晶に比較して開発されたセラミックスは、室温付近での周波数変化が非常に小さい。

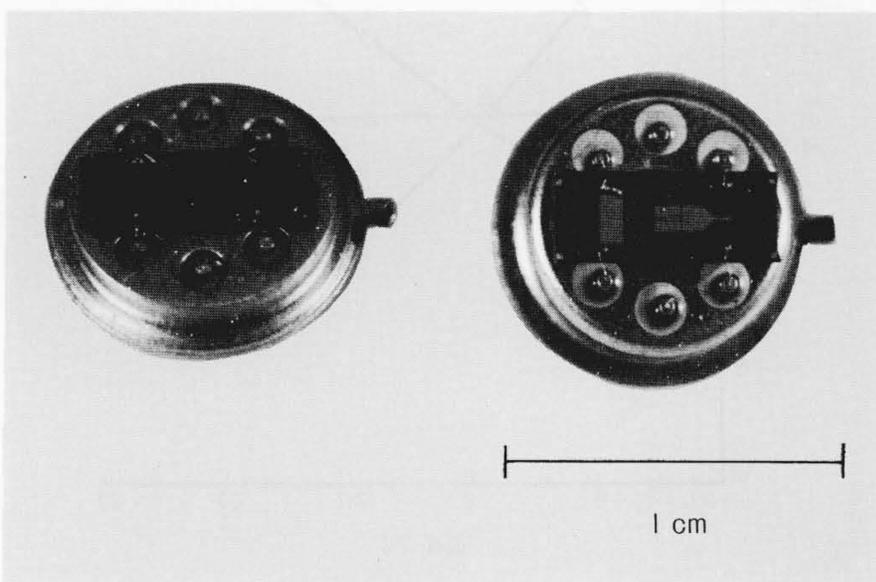


図4 試作したテレビジョン中間周波フィルタの外形 TO-5にマウントされており、黒く見える部分がセラミックスのチップで、その中の白い部分がアルミニウム膜から成るくし形電極である。

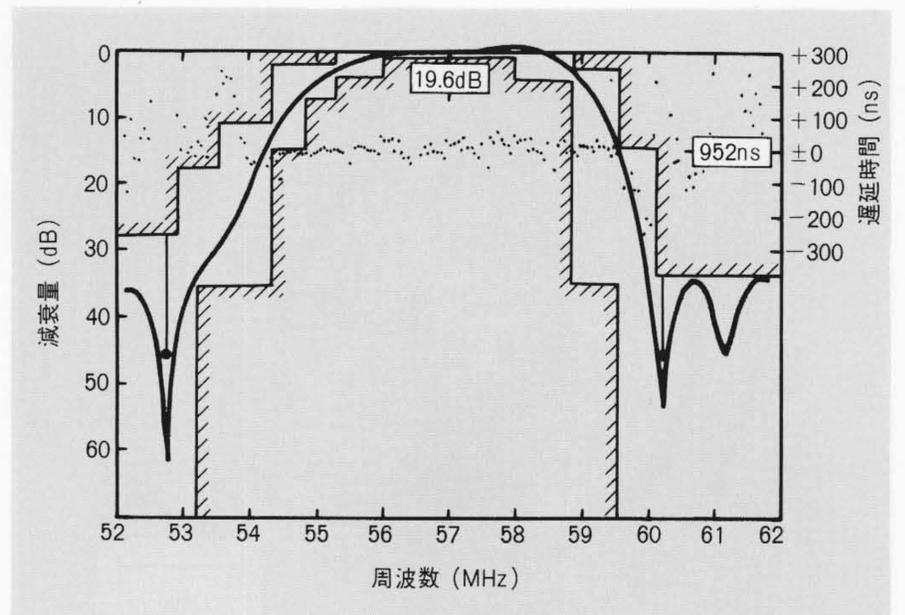


図5 試作したテレビジョン中間周波フィルタの周波数応答と位相特性(遅延時間) フィルタの中心周波数は57MHzであり、その両側約3MHzが通過帯域であることを示している。点線は遅延時間であり、そのばらつきが小さいと位相特性が周波数に対して理想的な線形に近いことを示す。ここでは、周波数応答がハッチングを施した領域の間に入るように素子設計を行ない、その仕様を満足させている。

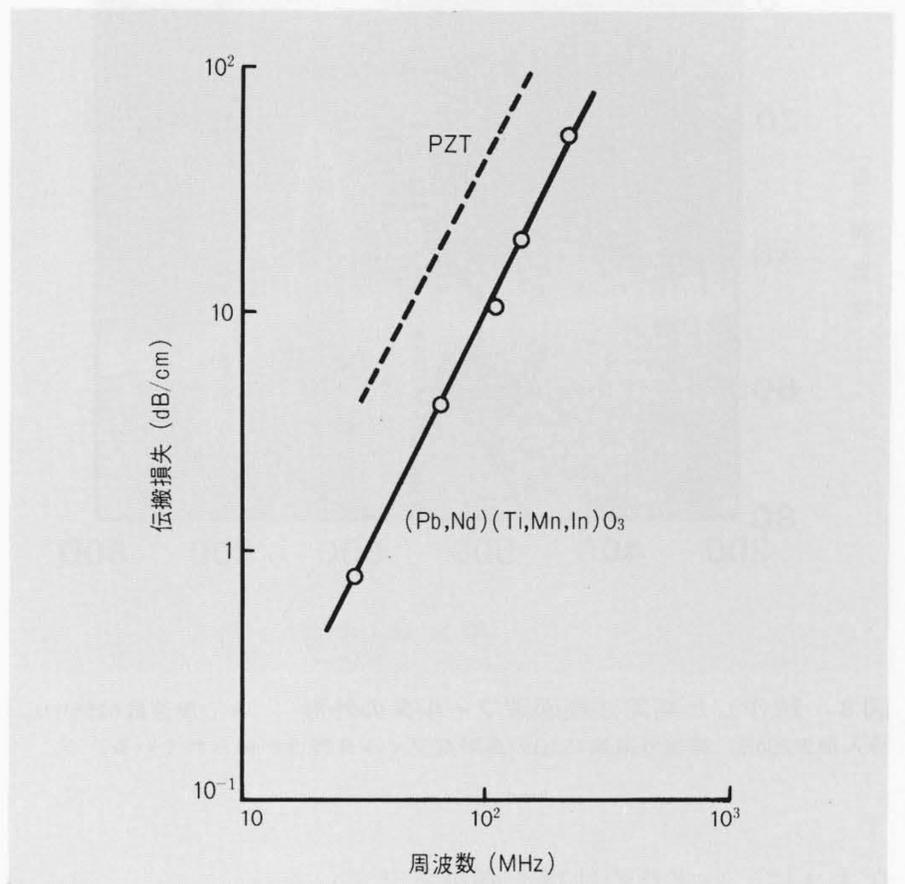


図6 表面波伝搬損失の周波数依存性 破線はPZT系セラミックスの特性を示す。PZT系セラミックスと比較して開発したセラミックスは、伝搬損失がdB/cm表示で数分の一と小さいことが分かる。

1×10⁻⁶/°Cより小さい温度係数を示す温度補償材料である。

この組成のセラミックスを用いて、テレビジョン中間周波フィルタを試作した。TO-5にマウントした素子の外形を図4に示す。セラミック材料は、現在中間周波フィルタに用いられている単結晶材料に比較して表面波の伝搬速度が遅いので、これを用いた素子は小形になる(単結晶材料ではTO-8に封入されている)。周波数応答及び位相特性を図5に示す。周波数応答に関してはハッチングを施した領域の間に入ることを、位相特性に関しては帯域内で遅延時間のばらつきが±50ns以内に入ることを目標に素子設計を行なった。同図から明らか

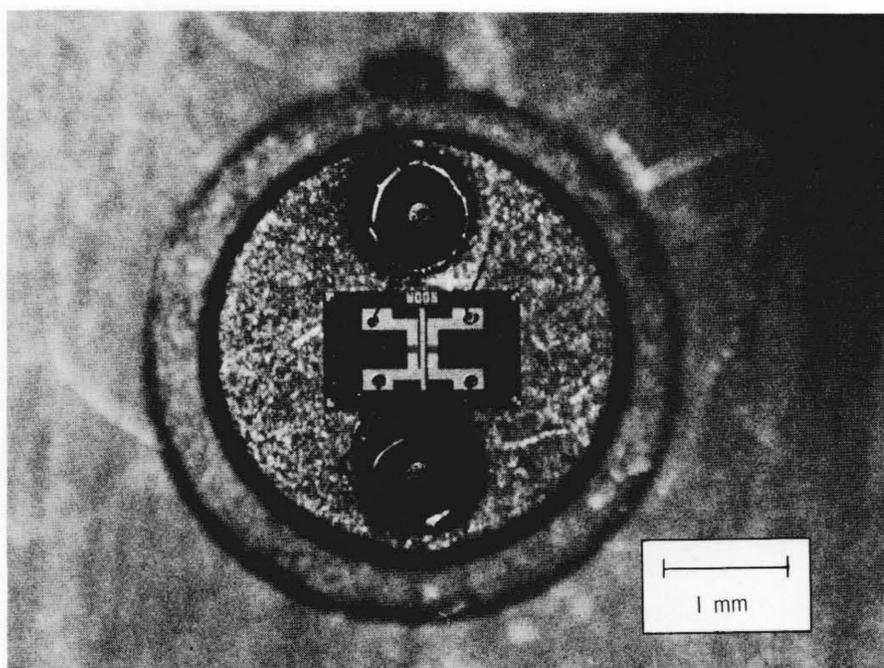


図7 試作した高周波表面波フィルタの外形 中央の黒い部分がセラミックチップでサイズは1.2mm×2mmである。チップの上の白い部分がボンディングパッドであり、くし形電極は中央のごく小さな領域に形成されている。

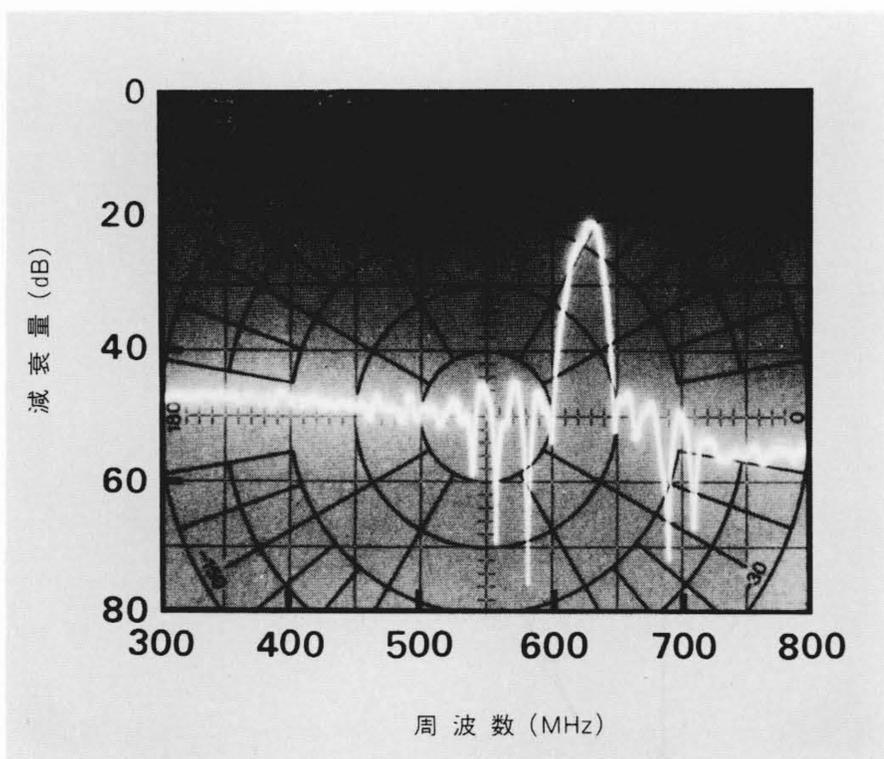


図8 試作した高周波表面波フィルタの外形 中心周波数625MHz, 挿入損失20dB, 帯域外減衰45dBの良好なフィルタ特性が得られている。

なように、いずれの仕様も満足させている。

一般にセラミックス材料は、表面波の伝搬損失が単結晶材料に比較して大きい点が短所となっており、特に損失が増大する100MHz以上の高周波領域では使えないと言われてきた。しかし、本セラミックスについて作成条件を検討することにより、従来のPZT系セラミックスに比較して伝搬損失をデシベル値比較で数分の一まで低下させることができた(図6)。このため、本セラミックスを用いて中心周波数が100MHz以上である高周波表面波フィルタを構成することができる。実際に試作した帯域通過形高周波フィルタの外形を図7に、周波数応答を図8にそれぞれ示す。中心周波数は625MHzであり、挿入損失20dB、帯域外減衰45dBと良好な特性が得られている。これは従来のセラミックスの常識を破る結果と言える。

組成 $x=0.10$, $y=0.02$, $z=0.06$ の場合の材料特性を表1にまとめて示す。本セラミックスは、これまで説明してきたような低温度係数、低損失という特長に加え、電気的な量と

表1 $(\text{Pb}_{0.88}\text{Nd}_{0.10})(\text{Ti}_{0.92}\text{Mn}_{0.02}\text{In}_{0.06})\text{O}_3$ セラミックスの表面波特性 開発したセラミックスは低温度係数、低損失である点に加えて、高結合係数、低誘電率、高キュリー温度という特長がある。

項目	特性
表面波伝搬速度 v_s	2,554m/s
電気機械結合係数 k_s	16%
周波数温度係数	$< 1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
伝搬損失	4dB/cm
誘電率	225
キュリー温度	328°C

機械的な量の変換効率を表わす電気機械結合係数 k_s も16%と十分大きい。更に、PZT系に比較してキュリー温度が高く誘電率が小さいという PbTiO_3 セラミックスの利点も損なわれていない。このように、 $(\text{Pb}, \text{Nd})(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{In})\text{O}_3$ 系セラミックスは、これまでにない優れた特性をもった表面波素子用材料と言える。

なお、本セラミックスは高温高圧で焼結するホットプレス法を用いなくても、常圧の普通焼結法で表面波素子用として不可欠なほとんど気孔のない焼結体が得られ、材料特性のばらつきも小さいことを付記しておく。

3.2 径方向振動

セラミックス円板の径方向振動は、図2(b)に示したような振動子の径で共振周波数が決まり、例えば中心周波数455kHzのフィルタなどに用いられている。この径方向振動の周波数温度係数が零になる組成が、本セラミックス系の中に多数存在することが見いだされているので、その一例を図9に示す。同図は、化学式(3)式で、 $y=0.02$, $z=0$ と固定し、Nd置換量 x を0.06, 0.07, 0.08と変化させたセラミックスの径方向振動

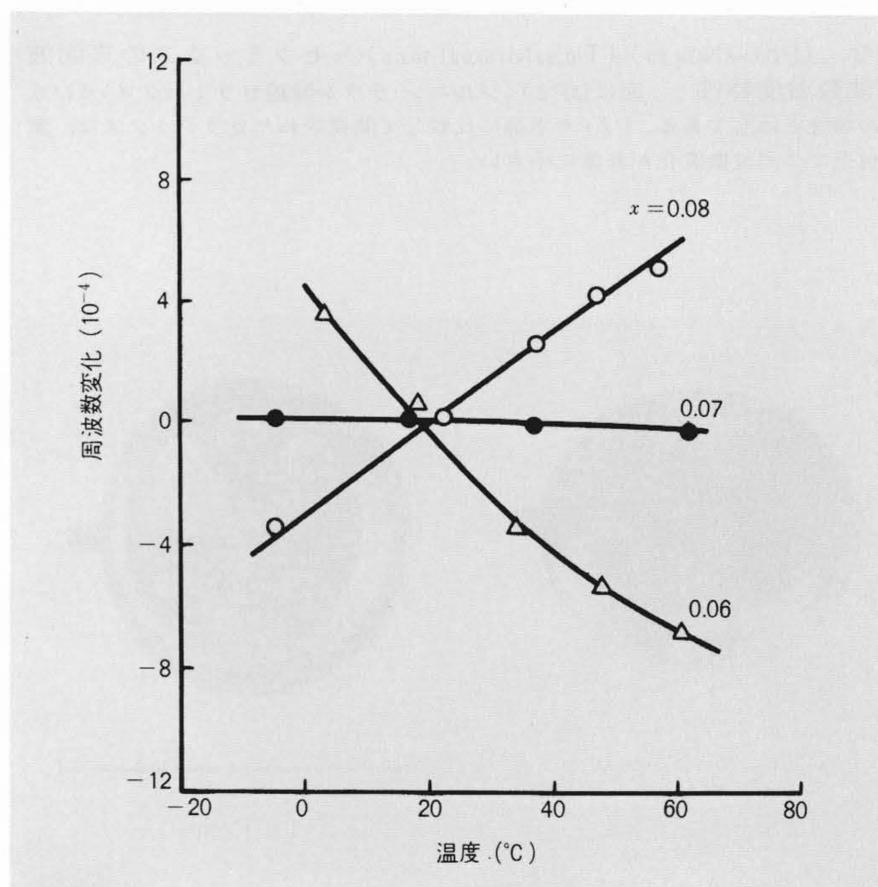


図9 $(\text{Pb}_{1-\frac{3}{2}x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ セラミックスの径方向振動共振周波数の温度特性 Nd置換量 x が0.07のとき、共振周波数はほとんど温度に依存しなくなる。

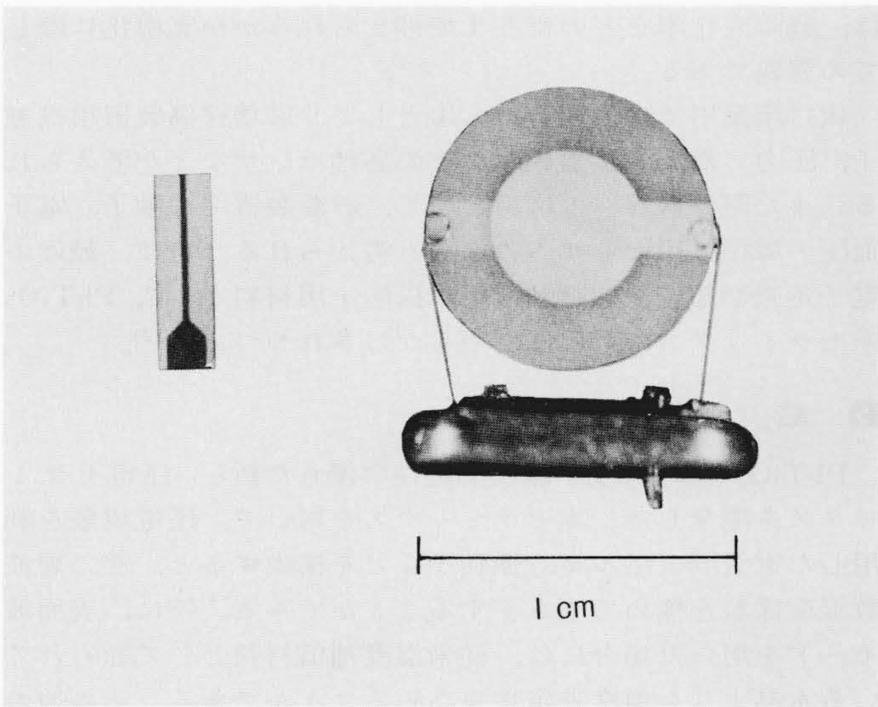


図10 試作したセラミック振動子と水晶振動子 左側がセラミック振動子、白く見える部分が電極で、電極は二つに分割されている。セラミック振動子のサイズは長さ6.0×幅1.8×厚み0.5(mm)である。

共振周波数の温度変化を示したものである。同図から明らかのように、 $x=0.07$ のとき、共振周波数は温度によってほとんど変化しない。組成を更に厳密に選択すると $-10\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲内で温度係数を $1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ よりも小さくすることができる⁹⁾。振動子の共振時でのQ値も1,500~2,000程度と比較的高い。

なお、PbTiO₃系セラミックスの特徴として、径方向振動に関する電気機械結合係数 k_p は小さく、これらの系でも7~10%程度である。

3.3 厚み縦振動

厚み縦振動は、図2(c)のような板の厚みで共振周波数が決まる振動モードで、数メガヘルツから数十メガヘルツ帯の素子への応用に適している。本セラミックス系で組成を選ぶと、このような振動モードでも温度補償が実現する。PbTiO₃系セラミックスの厚み縦振動に関する電気機械結合係数 k_t は大きく50%程度の値を示す。したがって、高結合係数と低温度係数とが同時に満たされているという点で、利用価値の高い振動モードと言える。

以下に、厚み縦振動を利用した4MHz帯の小形振動子について述べる。図10は試作した振動子と同じ周波数帯の水晶振動子と比較して示したものである。一般に振動子を小形にすると厚み縦振動以外の不要振動も発生し、共振特性に多くのスプリアス信号が現われる。これを防ぐために、ここでは電極を分割し、同一振動子内に互いに反対称の二つの振動を励振させ不要振動が相殺するようにしてある。化学式(3)式で $y=0.02$ 、 $z=0$ と固定し、Nd置換量 x を変化させたセラミックスを用いて振動子を作製した。その結果、図11に示したように $x=0.08$ のとき、室温付近で周波数温度係数が零になることが分かった。共振周波数は、室温付近では温度に対して二次曲線的に変化する。この場合、二次の温度係数は水晶に比較してまだ大きいですが、組成の選択により改善が期待できる。この振動子で水晶振動子を置き換えるだけで電子時計を駆動できることが分かったので、現在、市販の電子時計を用い安定性の試験を進めている。なお、振動子のQ値は2,000~3,000程度である。

3.4 屈曲振動

屈曲振動は、10~100kHz程度の低周波素子に適しており、

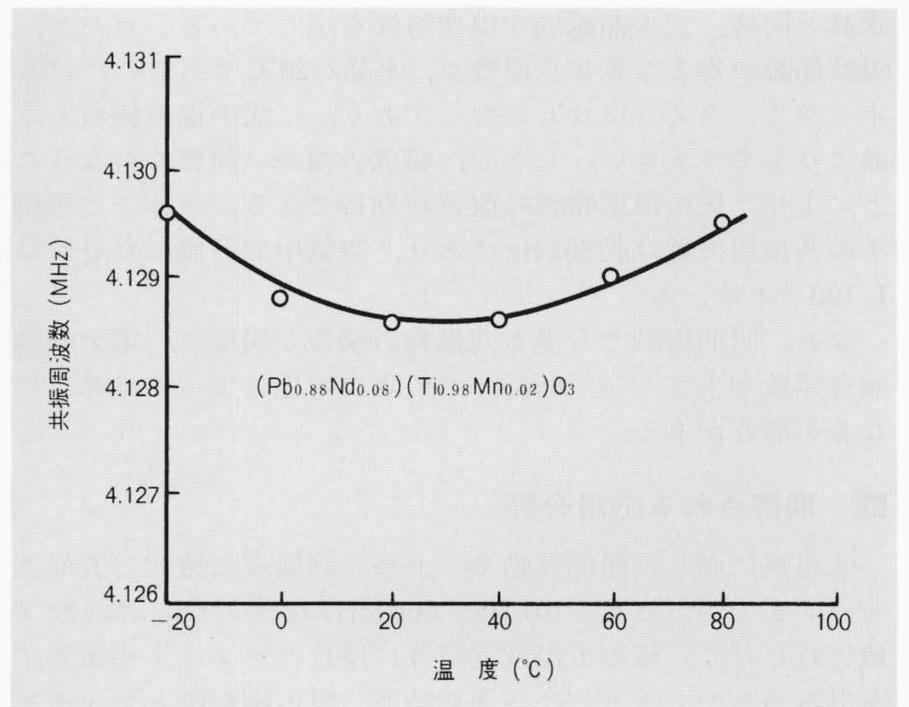


図11 (Pb_{0.88}Nd_{0.08})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃セラミックスを用いた4MHz帯振動子の周波数温度特性 室温付近で一次の共振周波数温度係数が零になる。二次の温度係数は $+9\times 10^{-8}/^\circ\text{C}^2$ と水晶に比較してまだ大きい。

棒状と音さ形の振動子がある。ここでは図2(d)に示した形状の音さ形振動子としての特性について述べる。同図で、音さの腕は平面内で屈曲運動を行ない、共振周波数は腕の長さによって決まる。音さ形振動子は棒状振動子に比較して加工に手間がかかるが、振動しない根幹部を固定支持できるため安定性に富む。

このような屈曲振動子に対しては、化学式(3)式で $x=0.11$ 、 0.12 とし、In置換量 z を0.04~0.10まで変化させたセラミックスを検討した($y=0.02$)。その結果、 $x=0.11$ 、 $y=0.02$ 、 $z=0.09$ の組成をもつセラミックスを用いた振動子に熱処理($200^\circ\text{C}\times 13$ 時間、空气中)を加えることにより、周波数温度係数を零にできることが分かった¹⁰⁾。図12に共振周波数の温度変化を、現在腕時計に用いられている音さ形水晶振動子についての特性とともに示す。本セラミックスを用いた振動子も

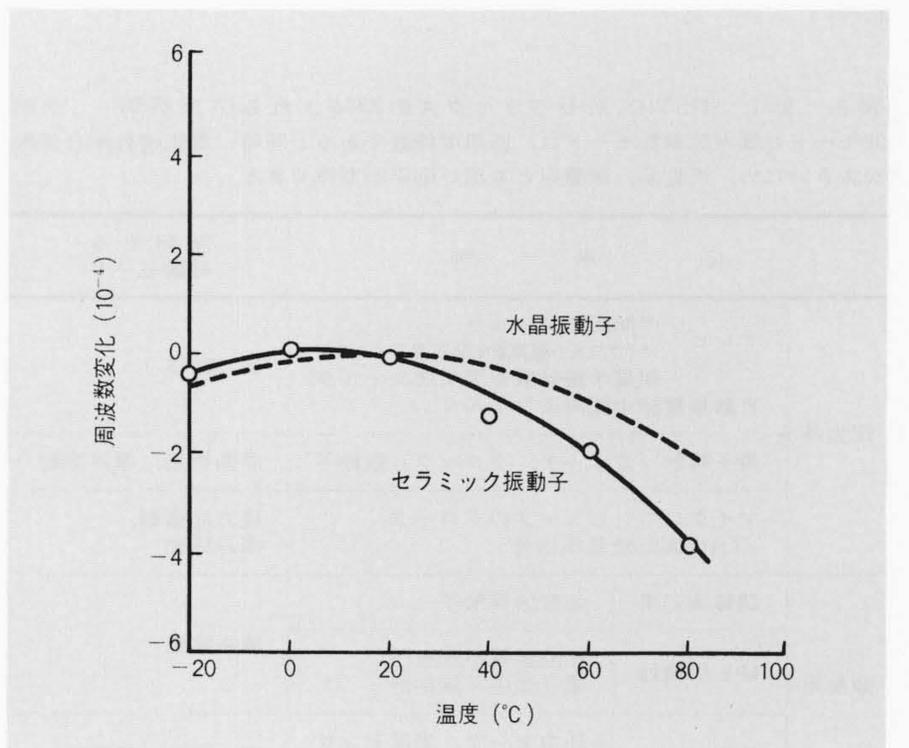


図12 音さ形セラミック振動子の周波数温度特性 破線は音さ形水晶振動子についてのデータを示す。水晶振動子では温度係数が零になる点が室温であるのに対し、セラミック振動子では約0°Cになっている。

水晶と同様、二次曲線的な温度特性を示している。ただし、温度係数が零となる頂点温度は、水晶が 20°C であるのに対し本セラミックスでは 0°C になっており、二次の温度係数も水晶よりもやや大きい。しかし、組成の細かい調整を行なうことにより、更に温度特性の改善が期待できる。試作した振動子の共振周波数は約 30kHz であり、空气中で評価した Q 値は $1,100$ である。

なお、屈曲振動でも径方向振動の場合と同様に、電気機械結合係数が小さく(4~6%)、この点が用途によっては難点になる可能性がある。

4 期待される応用分野

低周波に適した屈曲振動モードから高周波に適した表面波モードまで用いると、 10kHz ~ 600MHz 程度の広い周波数領域にわたって、極めて温度安定性に優れたフィルタや振動子を得ることができる。このうち特に、厚み縦振動と表面波モードは電気機械結合係数が大きいいため、広範囲な用途が期待できる。

前章で厚み縦振動を用いた小形振動子について述べた。これは分割電極によりスプリアス信号を抑制しているが、通常は振動エネルギーを振動子の中心に閉じ込める方法が用いられる。一般に PbTiO_3 セラミックスはポアソン比が小さいため、従来の部分電極によるエネルギー閉じ込めができない点が問題とされていた。しかし、最近 PbTiO_3 系セラミックスの厚み縦振動に対してもエネルギー閉じ込めを実現する実用的な方法が種々提案されており¹¹⁾、これらは本セラミックス系にも適用できる。したがって、厚み縦振動の用途は更に開けてきた。

表2に、本セラミックスの期待される応用分野をまとめて示した。まず民生用として、表面波の応用はテレビジョン中間周波フィルタ(60MHz)にとどまらず、低温度係数、低損失の特長を生かして自動車電話第二中間周波フィルタ(90MHz)、テレビジョンのマイクロ波中継装置の中間周波フィルタ(130MHz)など更に高周波への展開が期待される。またその他の振動モードの応用としては、温度安定性を生かして電子時計用振動子、マイクロコンピュータのクロックなど水晶の市場にある程度食い込むことが期待できる。時計用振動子として

表2 新しい PbTiO_3 系セラミックスの期待される応用分野 表面波モードと厚み縦振動モードは、低温度係数であると同時に電気機械結合係数が大きいため、民生品、産業用とも広い応用が期待できる。

応 用 例		使用する振動モード
民生品	テレビジョン 中間周波フィルタ マイクロ波中継装置中間周波フィルタ 衛星中継装置中間周波フィルタ 自動車電話中間周波フィルタ	表面波
	電子時計(ウォッチ、クロック)振動子	屈曲振動, 厚み振動
	マイクロコンピュータのクロック VTRの回転数基準信号	径方向振動, 厚み振動
産業用	超音波応用	超音波探触子
	ME用機器	診断装置用探触子 電子血圧・脈拍計
	各種センサ	圧力センサ, 湿度センサ 蒸着膜厚計

注: 略語説明 VTR (ビデオテープレコーダ)
ME (Medical Electronics)

は、経時変化率をどの程度まで抑えられるかが実用化に際しての課題である。

次に産業用では、超音波応用として非破壊探傷装置用探触子、圧力、温度、蒸着膜厚などの各種センサなどが考えられる。また医療機器への応用として、診断装置用探触子、電子血圧・脈拍計用センサへの適用も考えられる。特に、最近の電子走査形超音波診断装置用の探触子用材料として、 PbTiO_3 系セラミックスの有用性が明らかにされつつある¹²⁾。

5 結 言

PbTiO_3 を母体とし、温度安定性に優れた新しい圧電セラミックスを開発した。本セラミックスを用いて、圧電現象を利用した電氣的フィルタ、振動子などを構成すると、その周波数温度係数を極めて小さくすることができる。特に、表面波モードを用いた場合には、従来温度補償材料として知られている水晶よりも温度安定性を高めることができる。その他の各種振動モードでも、セラミックスの組成を選ぶことにより室温付近での周波数温度係数が零になるという特長をもつ。

これらのセラミックスを用いて、表面波フィルタ、厚み振動子及び屈曲振動子を試作し、その有用性を確認した。

参考文献

- 1) R. W. Whatmore: New Polar Materials: Their Application to SAW and Other Devices. J. Crystal Growth 48, 530~547 (1980-3)
- 2) H. Takeuchi, et al.: New Piezoelectric Ceramics with Zero Temperature Coefficients for Acoustic Wave Applications. 1980 IEEE Ultrasonics Symposium Proc. 400~409 (1981-3)
- 3) G. Shirane, et al.: On the Phase Transition in Lead Titanate. J. Phys. Soc. Japan 6, 265~270 (1951-2)
- 4) S. Ikegami, et al.: Electromechanical Properties of PbTiO_3 Ceramics Containing La and Mn. J. Acoust. Soc. Am. 50, 1060~1066 (1971-4)
- 5) K. Hazama, et al.: Design and Mass Productive Fabrication Techniques of High Performance SAW TV IF Filter. 1978 IEEE Ultrasonics Symposium Proc. 504~508 (1979-3)
- 6) K. Kishimoto, et al.: SAW Comb Filter for TV Frequency Synthesizing Tuning System. 1980 IEEE Ultrasonics Symposium Proc. 377~381 (1981-3)
- 7) M. B. Schulz and M. G. Holland: Surface Acoustic Wave Delay Lines with Small Temperature Coefficient. Proc. IEEE 58 1361~1362 (1970-9)
- 8) 高橋: PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{In}(\text{Li}_{3/5}\text{W}_{2/5})\text{O}_3$ 系表面波材料, 信学技報 US 76-35 (1976-9)
- 9) H. Takeuchi, et al.: Piezoelectric Ceramics with Zero Temperature Coefficients of Radial Mode Resonance Frequencies. Jpn. J. Appl. Phys. 19, L487~L490 (1980-8)
- 10) H. Takeuchi, et al.: Tuning Fork Resonator Using Modified PbTiO_3 Ceramics. Appl. Phys. Lett. 37, 891~893 (1980-11)
- 11) 清水: エネルギー閉込め法の拡張, 電気学会エレクトロメカニカル機能部品専門委員会シンポジウム予稿集, 63~70 (1980-3)
- 12) 横山, 外: PbTiO_3 系圧電セラミック材料, 電気学会エレクトロメカニカル機能部品専門委員会シンポジウム予稿集, 41~48 (1981-3)