

PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ セラミックスの調製と圧電特性 (I)

長 田 裕 也
渡 辺 正 広
山 本 茂 美
窪 田 吉 孝

Preparation and Piezoelectric Properties of PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics. Part I

Hiroya NAGATA
Masahiro WATANABE
Shigemi YAMAMOTO
Yoshitaka KUBOTA

The phase diagram and the piezoelectricity of perovskite type ceramics were investigated in the system PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. The phase boundary between tetragonal and rhombohedral or pseudocubic phases was determined by X-ray diffraction method. Although large piezoelectricity was observed along the phase boundary, the maximum value was obtained not at the boundary region but in the tetragonal phase area near the boundary.

1. はじめに

PbTiO₃-PbZrO₃ 2成分系 (PZT) セラミックスは代表的な圧電材料である。PZT は成分組成比によって結晶構造は変化し、しかも正方晶-菱面晶の結晶相境界にあたる 0.47 PbTiO₃-0.53 PbZrO₃ の組成において電気機械結合係数、誘電率等の圧電的諸定数は最大値を示す。さらに PZT に第3成分として他のペロブスカイト型化合物を固溶させた系、例えば PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ においても同様なことが知られている¹⁾²⁾。このような3成分系の相境界組成は PZT 2成分系に比べて、高い圧電特性を示す組成の選択性が増すと

ともに、圧電材料に要求される種々の物性値においても多様性のあるものを得ることができる。4成分系になるとさらにその選択の範囲は広がるが、その中でも PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ は優れた圧電特性を有することが知られている³⁾⁴⁾。またこの系は高いキュリー温度を有することから特にアクチュエーター材料としての応用が期待されている³⁾。しかしながら、本成分系における成分組成比と結晶相、電気的特性の関係についてはその詳細は明らかでなかった。

筆者らは詳細な実験を行った結果、その関係を明らかにしたので、本稿において報告する。

2. 実 験

$\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系粉末を調製する方法として、本実験では酸化物粉末を出発原料とする固相反応法を用いた。 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , ZnO , Nb_2O_5 を目的とする組成になるように秤取りし、ボールミル用ポリエチレン製ポットに移した。分散媒としてエタノールを加え、5 mm 径の ZrO_2 製ボールを用いて24時間ボールミルを行い、十分に粉碎、混合した。混合物からエタノールを除去、乾燥させた後、ふた付きの MgO 製容器に入れ、 SiC 電気炉を用いて大気中において 600°C に2時間保持して仮焼成を行った。焼成後の粉末を前述と同様の手法により粉碎した。乾燥後、 900°C 、4時間という条件で再度仮焼成し、4成分系粉末を得た。X線回折より、この粉末はペロブスカイト単相からなることを確認した。得られた粗粉末を微粉化するためにさらに湿式ボールミルを24時間行い、十分に粉碎した。乾燥後の粉末をふるいを用いて整粒し、これを試料粉末とした。また SEM 観察の結果、この粉末は $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の粒子からなることを確認した。これを金型プレスで $500\ \text{kgf/cm}^2$ の圧力を印加して直径 25 mm、高さ 8 mm のペレット状に予備成形し、さらに $2000\ \text{kgf/cm}^2$ の圧力でラバープレスして成形体を作製した。この成形体を、 PbO の揮散に伴う組成変動を抑制するためにこれと同組成の粉末でカバーしてふた付きの MgO 製容器に入れ、大気中で $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ に2時間保持して本焼成を行い、約95%の相対密度を有する焼結体を得た。ダイヤモンドカッターを用いて焼結体から直径 20 mm、厚さ 1 mm の円盤状、及び幅 3 mm、長さ 12 mm、厚さ 1 mm の短冊状の電気的測定用試料を切り出した。これらの試料の厚さ方向の両方の面に Ag ペースト（昭栄化学製H-4510）をスクリーン印刷し、大気中、 800°C に10分間保持して Ag 電極を形成させた。試料に圧電活性を寄与するために、 120°C に保持したシリコン油に浸漬した状態で 2 kV の直流電圧を印加してポーリングした。ポーリング後、圧電特性を安定させるために、試料の両面の電極を短絡させて 80°C に設定した乾燥機中で12時間放置してエージングを行った。このようにして得た測定試料についてベクトルインピーダンスメーター（横河ヒューレットパッカード社製4192A）を用いてインピーダンスの周波数依存性を調べ、電気機械結合係数、圧電定数を算出した。また誘電率-温度特性を調べ、キュリー温度を求めた。一方、結晶構造に関してはX線回折（X線回折装置：理学電機製

RAD-RB）より格子定数を求め、結晶相について調べた。

3. 結果と考察

(1) $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系粉末の合成

本4成分系粉末を調製する方法として本実験では酸化物を原料とする固相反応法を用いたが、その手順には種々のパターンが考えられる。 Pb と Nb を含有する系では調製条件によっては $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ などのパイロクロアが生成しやすく、目的とする強誘電性ペロブスカイト単一相の粉末が得られにくい。これらのパイロクロアが混在すると、圧電特性は著しく低下してしまう。それ故、予め NiO , ZnO , Nb_2O_5 を反応させて NiNb_2O_6 , ZnNb_2O_6 のコロンバイトを調製し、その後 PbO , TiO_2 , ZrO_2 を混合、反応させてペロブスカイト単一相の粉末を得る手法も知られている³⁾。今回、筆者らは原料粉末を同時に混合させた後、仮焼成を繰り返し行う手法により目的とする粉末の調製を試みた。

原料混合後、 600°C で仮焼成して得た粉末をさらに $700\sim 1000^\circ\text{C}$ で仮焼成した。焼成後の粉末のX線回折を行いメインピークの強度比より生成相の存在比を調べた。Fig. 1 にその結果を示す。 600°C での仮焼成のみではパイロクロアとコロンバイトがいずれもほぼ50%の割合で存在し、ペロブスカイトは認められなかった。しかし、 700°C 以上の仮焼成を行うと、仮焼成温度の上昇に伴いパイロクロア、コロンバイトは減少し、ペロブスカイトの増加が確認され、 900°C に達するとペロブスカイト単一相の粉末が得られることが判った。また 600°C での仮焼成を行わずに同様の検討を行ったとこ

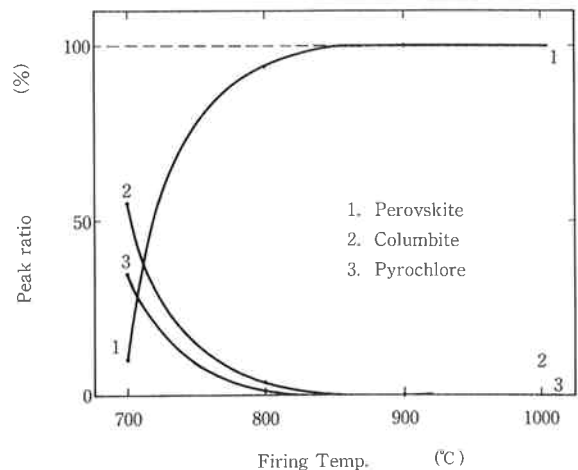


Fig. 1 Relation between Phase Composition and Firing Temperature

ろ、ペロブスカイトは図1の様な過程で生成したが、900°C以上の仮焼成によっても単一相にならずわずかながらパイロクロアが存在した。このような粉末は再度、焼成してもパイロクロアは残存した。このことから、本実験で用いた手法、すなわち低温でパイロクロア、コロンバイトを生成させ再度の仮焼成でペロブスカイトを生成させる調製法は、単一相の粉末を得る上で有用なものであることが分った。

(2) 結晶相と圧電特性

本4成分系の組成図を Fig. 2 に示すように、正四面体で表現した。本実験ではまず、Fig. 2 中の影をつけた三角形の部分抜き出し、この系の組成物について電気的特性、結晶相について検討を行った。この3成分系は、 $PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ のモル比を 63:37(mol%) の割合で一定とした $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ と、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 及び $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ を端成分とするものである。本3成分系において調製した焼結体のX線回折を行い、格子定数を求め、結晶相を調べたが、その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は3成分中に占める $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ の割合をパラメーターとした時の $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ のモル比の変化に伴う格子定数の変化を表わしている。 $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ の存在比が高いほど $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ が少ない組成で正方晶から菱面晶あるいは擬立方晶に移行した。格子定数の測定結果をもとに、3成分系組成図における結晶相の分布を表わす (Fig. 4)。Fig. 4 中、○印を付けた組成点は正方晶領域であることを示し、また●印は菱面晶、もしくは擬立方晶領域であることを示す。なお図中の破線は正方晶領域と菱面晶、擬立方晶領域の相境界を示している。 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系⁵⁾、 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系⁶⁾ はいずれもその相図は既知であるが、これらの相図より予め $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系、及び $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系の相境界組成を推定した。この2つの組成点は Fig. 3 において各々×印で示した組成に対応するが、この3成分系における相境界線はこの2点をほぼ直線で結ぶような形となった。また菱面晶、擬立方晶各々の正確な領域については明らかではないが、前述の既知3成分系の相図から、相境界付近において $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の割合が大

ら、相図より予め $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系、及び $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系の相境界組成を推定した。この2つの組成点は Fig. 3 において各々×印で示した組成に対応するが、この3成分系における相境界線はこの2点をほぼ直線で結ぶような形となった。また菱面晶、擬立方晶各々の正確な領域については明らかではないが、前述の既知3成分系の相図から、相境界付近において $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の割合が大

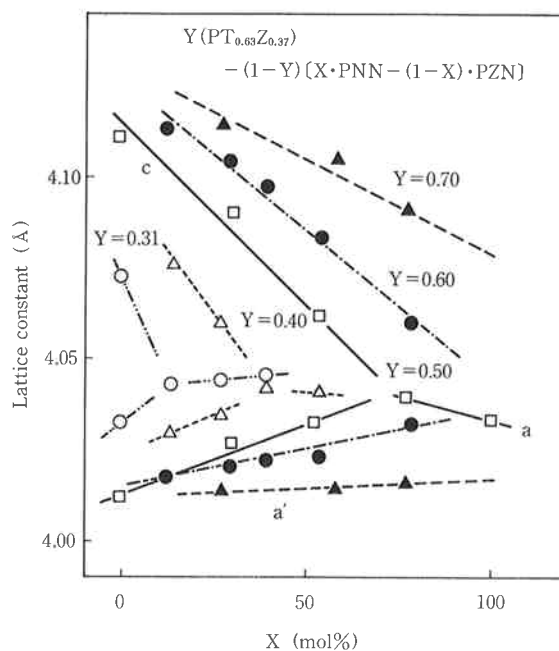


Fig. 3 Lattice Constants (a, a' and c) Versus: X Parameter: Y
 $PT_{0.63}Zr_{0.37}: Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$
 $PNN: Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
 $PZN: Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

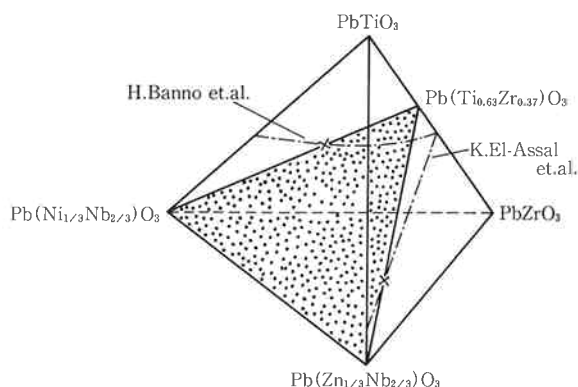


Fig. 2 Quaternary Phase Diagram of the $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ System
 - - - - - : Phase Boundary

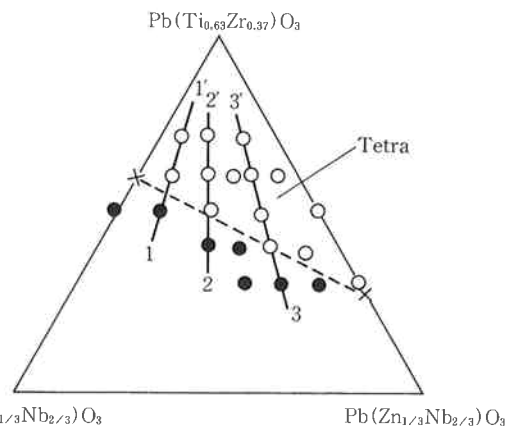


Fig. 4 Phase Diagram of the $Pb(Ti_{0.63}Zr_{0.37})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ System
 - - - - - : Phase Boundary

きい組成領域では擬似立方晶となり、一方、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の多い組成領域では菱面晶になるものと推定される。

このような結晶相の変化は、PZT 2成分系等に見られるように材料の電気的特性に重大な影響を及ぼすことが予想される。本実験では圧電特性として圧電定数 (d_{31})、電気機械結合係数 (k_p)、誘電率 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) を調べた。アクチュエーター用材料としてはこれらの諸定数の大きなものほど優れており、大きな変位量を示す素子を作製する場合有用となる。Fig. 4 において 1-1', 2-2', 3-3' の線に沿って組成を変え、圧電特性の変化を調べた。Fig. 5 は d_{31} についての測定結果である。検討した3つの線のいずれにおいても、相境界付近で特性が向上することが判った。これは一般にペロブスカイト型圧電材料についてみられる現象であるが、従来の材料に関してはその極大値は相境界組成で現われる。しかしながら、図に示すように、本3成分系においてはいずれの場合でも相境界組成ではなく、わずかに正方晶に入った組成で極大値を示すことが判明した。Fig. 6, 7 は k_p 及び $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ についての測定結果であるが、いずれも特性の傾向は d_{31} の場合と同様であり、正方晶側において極大値を示した。

次に $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系組成図において、Fig. 8 に示すように、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ のモル比を 53:47(mol%)

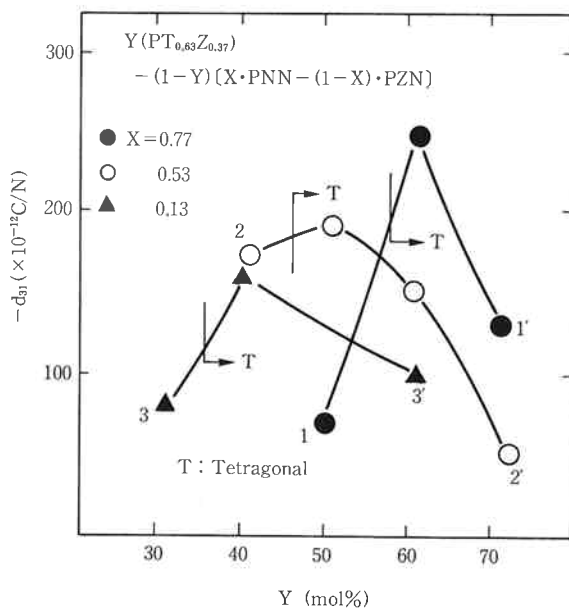


Fig. 5 Piezoelectric Strain Constant d_{31} at 25°C Versus Composition (Y) in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.37})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System, with X as Parameter

と一定にした $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ 3成分系に関して前述の3成分系と同様な検討を行った。組成と結晶相の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 において 1-1', 2-2', 3-3', 4-4' の4本の線に沿って組成を変えた時の d_{31} の変化を Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。この3成分系についても、相境界付近での特性の

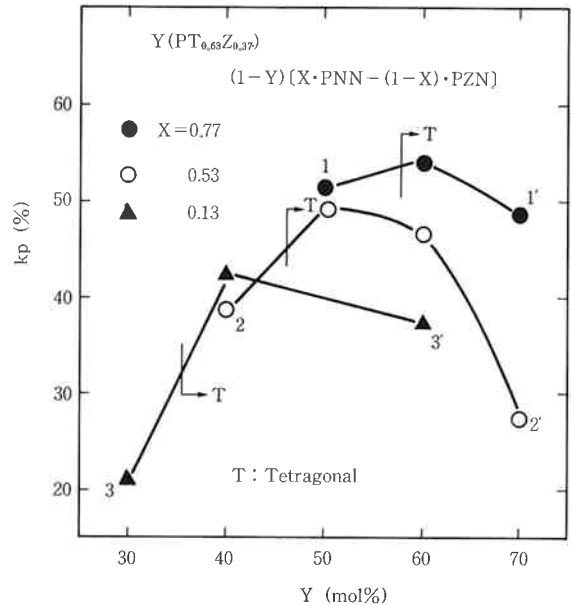


Fig. 6 Planar Coupling Factor k_p at 25°C Versus Composition (Y) in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.37})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System, with X as Parameter

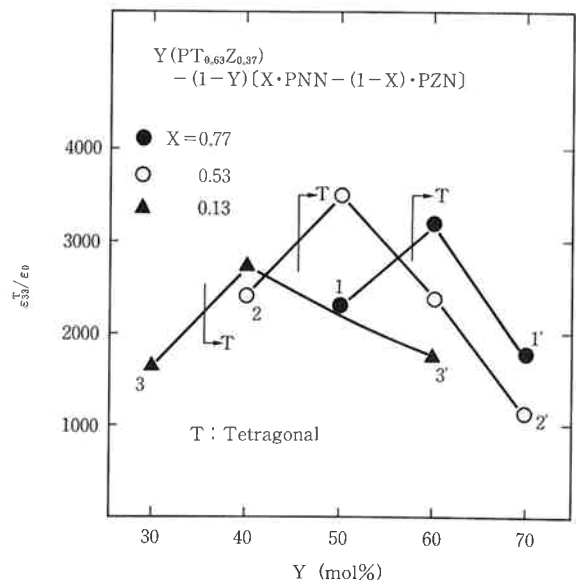


Fig. 7 Dielectric Constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ at 25°C Versus Composition (Y) in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.37})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System, with X as Parameter

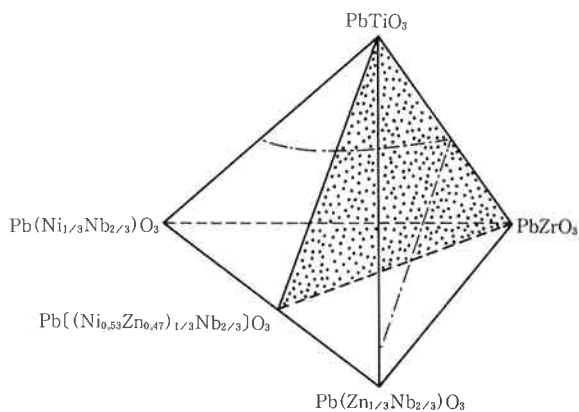


Fig. 8 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ System in the Quaternary Phase Diagram of the $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System
 - - - - - : Phase Boundary

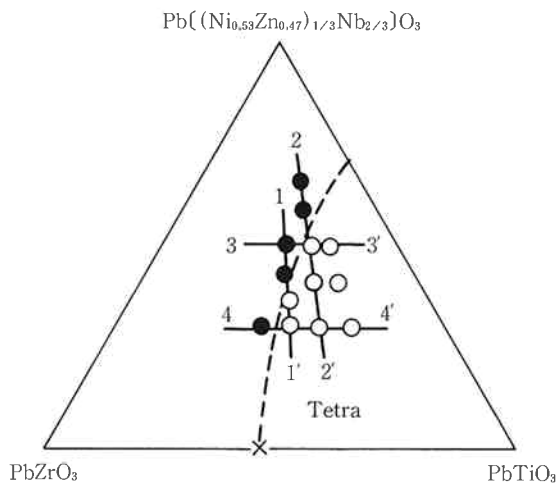


Fig. 9 Phase Diagram of the $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ System
 - - - - - : Phase Boundary

向上が認められ、さらにその極大値は若干、正方晶に入った組成で現われることが判った。また、 k_p , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の測定結果においてもこの傾向は変らなかった。

以上のことから、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系では、一般に PZT 2成分系、あるいは3成分系複合ペロブスカイト型圧電材料に認められているように相境界付近で圧電特性は向上するが、さらにわずかに正方晶に入った組成で極大値を示すことが判明した。通常、ペロブスカイト型圧電材料は相境界組成で極大値を有する特性を示すが、これは結晶構造が相境界で不安定なものになり、そのため電氣的、機械的に非常にソフトな状態になることによると説明されており、本4成分系についても説明し得ると考えられるが、相境

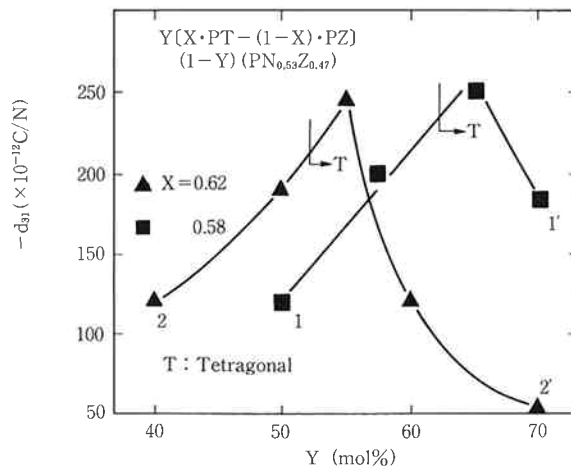


Fig. 10 Piezoelectric Strain Constant d_{31} at 25°C Versus Composition (Y) in the $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ System, with X as Parameter
 PT: PbTiO_3
 PZ: PbZrO_3
 $\text{PN}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}$: $\text{Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$

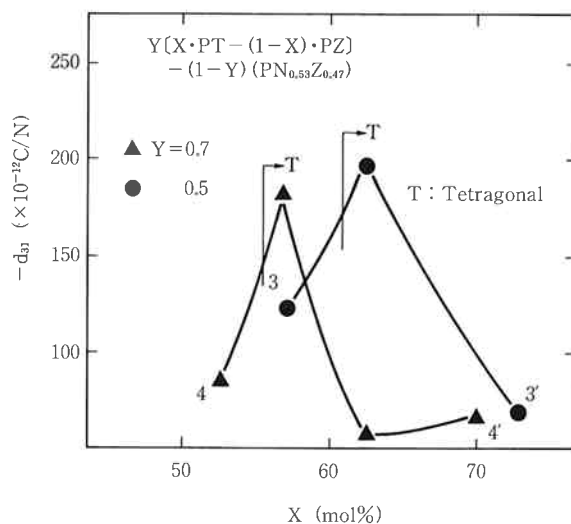


Fig. 11 Piezoelectric Strain Constant d_{31} at 25°C Versus Composition (X) in the $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}[(\text{Ni}_{0.53}\text{Zn}_{0.47})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ System, with Y as Parameter

界と特性の極大値が何故、一致しないかは明らかではない。この系の正四面体組成図において結晶相境界は曲面で表現されると予想されるが、種々の用途に応じた特性を有する圧電材料を探索する際、この曲面の正方晶寄りの近傍で組成を変動させることは極めて有用と思われる。

4. ま と め

固相反応法を用いて $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

$O_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックスを調製し、その結晶相、圧電特性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 従来、明らかでなかった正方晶-菱面晶、擬似立方晶の結晶相境界組成を確認した。
- 2) 相境界よりわずかに正方晶領域に入った組成で圧電特性は極大値を示した。これらの組成物において $250 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 以上の大きな圧電定数 (d_{31}) を有するものが認められた。

筆者らは本4成分系について液相法による粉末調製を試みている。この手法によると微粒でかつ組成の均一性の高い粉末を容易に得ることができ、最終的に焼結体の圧電特性の向上が期待できる。この結果については次回に報告する予定である。

- 1) H. Ouchi, et al.; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** [12], 630~635(1965)
- 2) H. Ouchi; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51** [3], 169~176(1968)
- 3) 永田, 五十嵐ら; “第8回電子材料研究討論会予稿集”, p. 54 [日本セラミックス協会電子材料部会] (1988)
- 4) 特公昭49-4280
- 5) H. Banno, et al.; *Proceedings of the First Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Held in Kyoto*, 339, (1977)
- 6) K. El-Assal, et al.; *J. Can. Ceram. Soc.*, **39**, 65~70 (1970)

文 献



著 者

氏名 長 田 裕 也
Hiroya NAGATA
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室



著 者

氏名 渡 辺 正 広
Masahiro WATANABE
入社 昭和62年4月3日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室



著 者

氏名 山 本 茂 美
Shigemi YAMAMOTO
入社 昭和63年3月16日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室



著 者

氏名 窪 田 吉 孝
Yoshitaka KUBOTA
入社 昭和53年4月3日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室
主任研究員