

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 (II)

渡 辺 正 広
長 田 裕 也
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 II

Masahiro WATANABE
Hiroya NAGATA
Shigemi YAMAMOTO
Yoshitaka KUBOTA

The title ceramics (PZTNNZ) were prepared by a combination of two procedures; chelate compounds-assisted coprecipitation followed by solid state reaction. The powder products thus obtained changed into the perovskite-type PZTNNZ upon calcining at 700°C for 2h, which were then finished up to theoretical density by sintering at 900°C for 2h. When sintered at 1,000°C for 2h, the sintered materials showed the highest piezoelectric properties; relative dielectric constant ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) = 4,200, planar coupling factor (kp) = 0.69 and piezoelectric constant (d_{31}) = -330×10^{-12} C/N.

1. はじめに

ペロブスカイト型構造 (ABO₃) を有する PbTiO₃-PbZrO₃, PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 系セラミックスは結晶相が正方晶から三方晶あるいは擬立方晶へ変化する相境界近傍において優れた圧電特性を示すことが知られている¹⁾²⁾³⁾。相境界近傍における圧電特性を向上させるためには均一な組成, 特にペロブスカイト型構造のBサイトを占める組成の均一性を高めることが重要である。これらの手法として従来は湿式共沈法⁴⁾, 湿式-乾式組合せ法⁵⁾, シュウ酸エタノール法⁶⁾, アルコキシド法⁷⁾ 等が試みられてきた。しかし, これらの手法は成分数の増加にともない沈澱物の形成条件が異なり, 全量を同時に形成させることが難しいために均一な組成の試料

を得られないという問題がある。このため掛川ら⁸⁾ は PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 系セラミックスの合成において Mg 成分を定量的に沈澱させる方法として有機沈澱剤としてオキシシンを用いる合成法を試みている。

高い圧電特性を有することで知られる⁹⁾¹⁰⁾ PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PZTNNZ) 系セラミックスの合成において, アンモニア等を用いた湿式共沈法, 湿式-乾式組合せ法では Ni, Zn 成分を定量的に沈澱させることが困難であり, シュウ酸エタノール法では Nb 成分を沈澱させることが困難であった。またアルコキシド法は均一な組成の粉末が合成できるが, 原料としてのアルコキシドが他の手法の場合に比べ極めて高価である。このため均一な試料を安価に製造する手法が求められている。

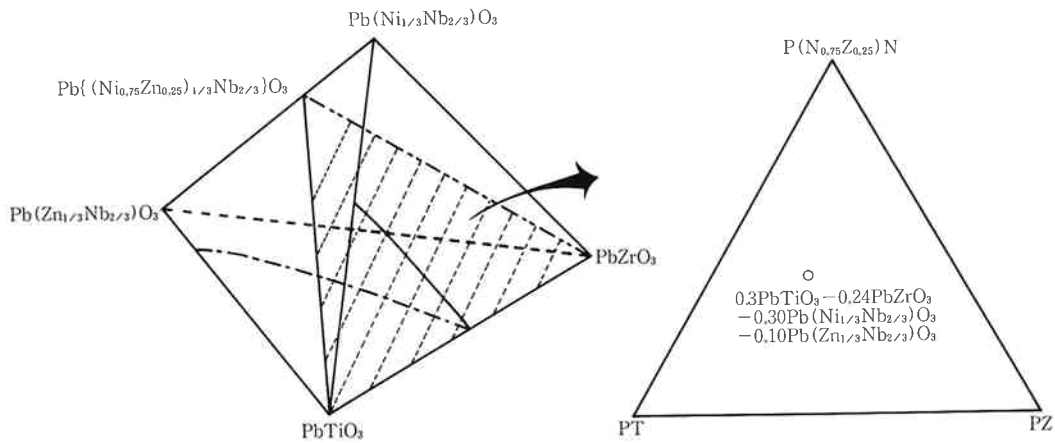


Fig. 1 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}\{(\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\}\text{O}_3$ system in the quaternary phase diagram of the PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system.

前回の報告ではこの4成分系セラミックスにおける相境界を求め、その近傍において高い圧電特性を有することを確認した¹¹⁾。これらの結果に基づき本研究では圧電特性を向上させるために組成の均一性を高める手法の検討を行った。均一性を高める方法として掛川らによる有機沈澱剤を用いた手法を適用し、より均一な粉末の合成法の確立を試みるとともに、合成法の圧電特性に及ぼす効果についても検討した。

2. 実 験

本研究ではこの4成分系セラミックスにおいて最も良好な圧電特性を有する¹¹⁾ 0.36PbTiO_3 - 0.24PbZrO_3 - $0.30\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.10\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 組成 (Fig. 1) を用いて粉末の合成方法の検討を行なった。

(1) 粉末の合成

各成分の出発物質としては PbO ；三井金属製 (99.7%)、 TiCl_4 、 ZrOCl_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 ；和光純薬製 (試薬特級)、 NbCl_5 ；住友セメント製 (>99.9%) をそれぞれ使用した。

これらの各成分を含む溶液の調製は次のようにして行なった。Ti, Zr, Ni, Zn を含む各溶液は出発物質をそれぞれ蒸留水に溶解させることによって調製した。Nb を含む溶液は出発物質を 6 N 塩酸に溶解させ、加水分解を防ぐために過酸化水素水 (31%) を添加した Nb に対して 2 倍モル添加し調製した。調製した Nb 溶液は冷所に保存することにより数カ月は安定であることを確認した。

調整した各溶液の濃度の測定法としては Ti, Nb 溶液はアンモニア水による中和分離・重量法, Zr, Zn 溶液は EDTA 滴定法, Ni 溶液はジメチルグリオキシム重

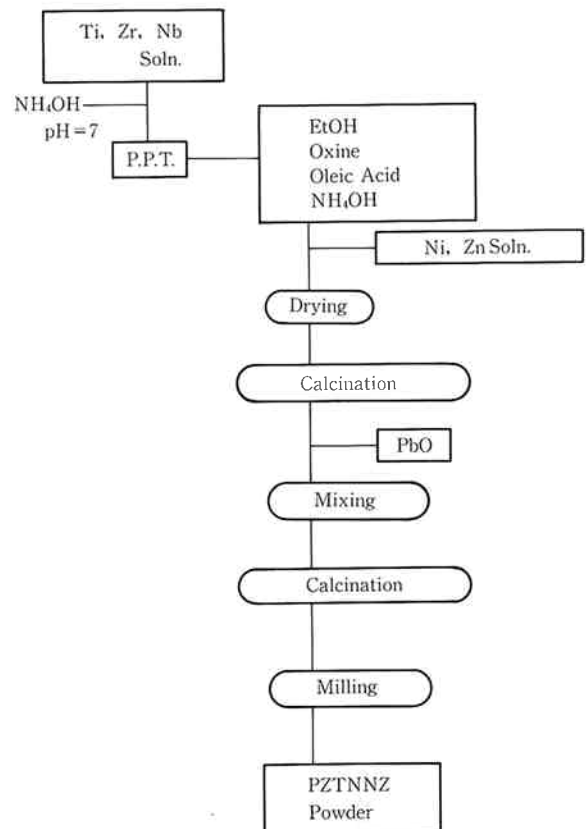


Fig. 2 Flow sheet of PZTNNZ preparation.

量法によった。

粉末の合成プロセスを Fig. 2 に示す。溶液の濃度より予め混合量を算出しておいた Ti, Zr, Nb の各溶液を混合した。このようにして得られた混合溶液をアンモニア水溶液中に添加し、それぞれの成分元素を水酸化物として共沈させた。その際、添加後の pH が 6.5~7.5 となるようにアンモニアの濃度を調整した。得られた共沈物をオキシン, オレイン酸, アンモニア水を所定量溶解

させたエタノール溶液中に分散させた。ここでオキシシ、オレイン酸はそれぞれ Ni, Zn 成分の沈澱形成剤、アンモニア水は pH を調整するためのものである。またそれぞれの添加量は沈澱形成を十分に完了させるために、オキシシ、オレイン酸はそれぞれ Ni, Zn に対して4倍モル、アンモニア水は Ni, Zn 溶液に含まれる Cl 量に対して2倍モルとした。このようにして得られた混合溶液に、濃度より算出した量の Ni, Zn の各溶液を添加して Pb 成分を含まない複合酸化物を得た。

得られた共沈物を乾燥させた後、600°C 以上で2時間仮焼を行った。X線回折によりコロナイト型構造の複合酸化物と確認されたものに対して所定量の PbO を添加し、ボールミルによって24時間混合した後500°C~900°C で仮焼を行い PZTNNZ 粉末を得た。

(2) 粉末の評価

粉末の同定には理学電機製回折X線解析装置を、粒子の観察には日本電子製 TEM を、BET (比表面積) 測定には湯浅アイオニクス製モノゾーブを、TG-DTA 測定には理学電機製熱分析装置をそれぞれ用いた。また粉末および焼結体の組成分析は蛍光X線分析装置によって行なった。

(3) 焼結体の評価

得られた粉末を 500 kg/cm² で金型成形した後さらに 2 t/cm² で CIP 成形し、これらを 900°C~1200°C で2時間焼成して直径 20 mm, 厚さ 5 mm の焼結体を作製した。得られた焼結体はアルキメデス法により密度測定を行なった。各圧電特性の測定試料の形状は比誘電率 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), 電気機械結合係数 (k_p), 機械的品質係数 (Q_m) では直径 20 mm, 厚さ 1 mm の円板状を用い、また圧電定数 (d_{31}) の測定には 12 mm*3 mm, 厚さ 1 mm の短冊状に切り出した試料をそれぞれ用いた。上記試料のそれぞれ両面に銀電極を焼付け、120°C, 10分間、2 kV/mm の電界下で分極処理を行なった後、それぞれの圧電特性を測定した。測定には YHP 製ベクトルインピーダンスメーター4192Aを用いてインピーダンスの周波数依存性を調べ、下記の(1)~(4)の式に基づいて算出した。

$$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = C \cdot d/\epsilon_0 \cdot S \quad \dots\dots (1)$$

$$1/k_p = 0.395 \times f_m / (f_n - f_m) + 0.574 \quad \dots\dots (2)$$

$$k_{31}^2 / (1 - k_{31}^2) = -(\pi/2 \cdot f_n / f_m) / \tan(\pi/2 \cdot f_n / f_m) \quad \dots\dots (3)$$

$$d_{31} = k_{31} \{ (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}^T / \epsilon_0) / (41^2 \cdot \rho \cdot f_m^2) \}^{1/2} \quad \dots\dots (4)$$

$$Q_m = 1 / [2\pi \cdot f_m \cdot R_1 \cdot C \{ 1 - (f_m / f_n)^2 \}] \quad \dots\dots (4)$$

C ; 静電容量 (1 kHz)

d ; 試料厚さ

S ; 試料面積

l ; 試料長さ

ϵ_0 ; 8.854×10^{-12}

f_m ; 共振周波数

f_n ; 反共振周波

ρ ; 試料密度

k_{31} ; 長さ方向の電気機械結合係数

R_1 ; f_m の周波数におけるインピーダンス

また誘電率の温度特性を測定しキュリー温度を求めた。このようにして求めたキュリー温度付近での変化に基づき組成の均一性に対する定性的な評価を行なった。

比抵抗の測定にはキースレー製マルチメーターを、焼結体の観察には日立製作所製 SEM をそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

(1) 粉末の合成

Ti, Zr, Nb, Ni, Zn 成分よりなる共沈物の TG-DTA 測定の結果を Fig. 3 に示す。有機物等の分解は 600°C でほぼ終了し、700°C 付近では結晶化によると思われる発熱ピークが観察された。共沈物を 700°C で仮焼して得た粉末はX線回折の結果コロナイト型構造の複合酸化物であることが確認された。700°C, 2時間の仮焼によって得られた粉末の形態は Fig. 4 に示す TEM 観察より明かな通り、微細な粒子が凝集したものが全体として 1~2 μ m の二次粒子を形成していることが確認された。

この複合酸化物と PbO を混合した後、500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C の各温度でそれぞれ2時間仮焼した試料のX線回折図および各化合物の最強ピークの強度比の変化を Fig. 5 に示す。600°C でペロブスカイト相が確認され、700°C でほぼペロブスカイト単一相が得られている。この温度は固相反応法によって得

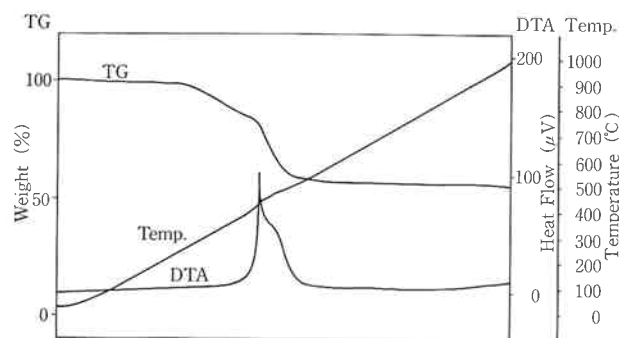


Fig. 3 TG-DTA curves for amorphous precipitated through chelate compounds.

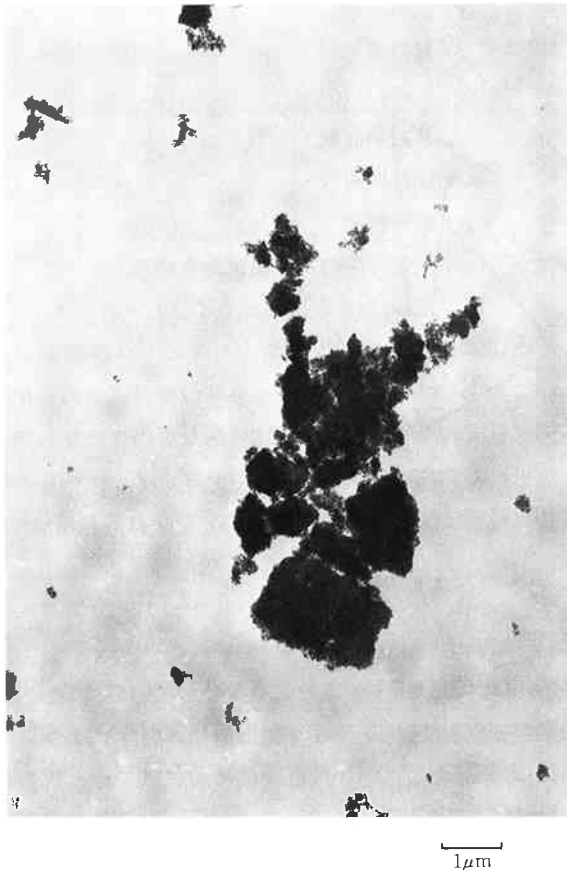


Fig. 4 Transmission electron micrograph of ZTNNZ powder fired at 700°C.

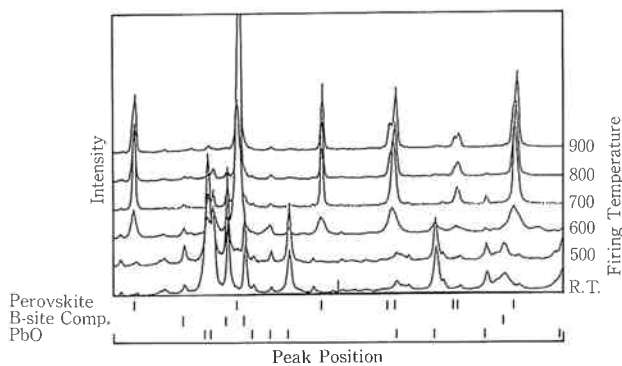


Fig. 5-a X-ray diffraction patterns for PZTNNZ and mixtures with reactants of PbO and ZTNNZ as functions of calcined temperature from 500°C to 900°C.

られるペロブスカイト単一相の生成温度よりも 200°C 低い。X線回折の結果を見る限り、固相反応法で認められた中間体としてのパイロクロア相は確認されなかった。生成温度の低温側へのシフトはコロンバイト相の均一性の向上、粒子の微細化とパイロクロア相が生成しないことによるものと思われる。700°C、2時間で仮焼した後24時間粉碎した粉末の TEM 写真は、Fig. 6 に示すように 1 μm 以下の微細な粒子によりなっているが数

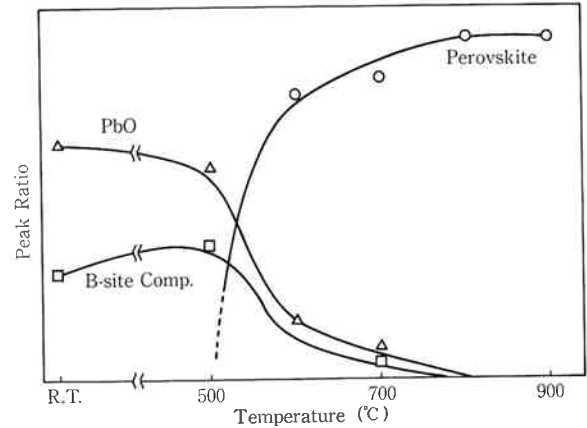


Fig. 5-b Calcination reaction diagram for PZTNNZ, PbO and B-site composition on the basis of peak ratio of X-ray powder diffraction.



Fig. 6 Transmission electron micrograph of PZTNNZ powder fired at 700°C.

μm に凝集しているものも観察された。BET 値は粉碎前で 3 m²/g であったが粉碎の過程で 6 m²/g まで増加していた。

また生成物の組成は蛍光X線分析の結果からは測定精度の範囲内で仕込組成と一致していた。(Table 1)

Table 1 Results of X-ray fluorescence analysis PZTNNZ products.

OXLDE	PbO	TiO ₂	ZrO ₂	NiO	Nb ₂ O ₅	ZnO	
Mixture of source material	63.7	8.2	8.4	2.1	9.9	0.7	(wt%)
	0.36PT-0.24PZ-0.30PNN-0.10PZN						
PZTNNZ Powder	68.3	9.1	9.0	2.2	10.7	0.7	(wt%)
	0.38PT-0.25PZ-0.29PNN-0.08PZN						

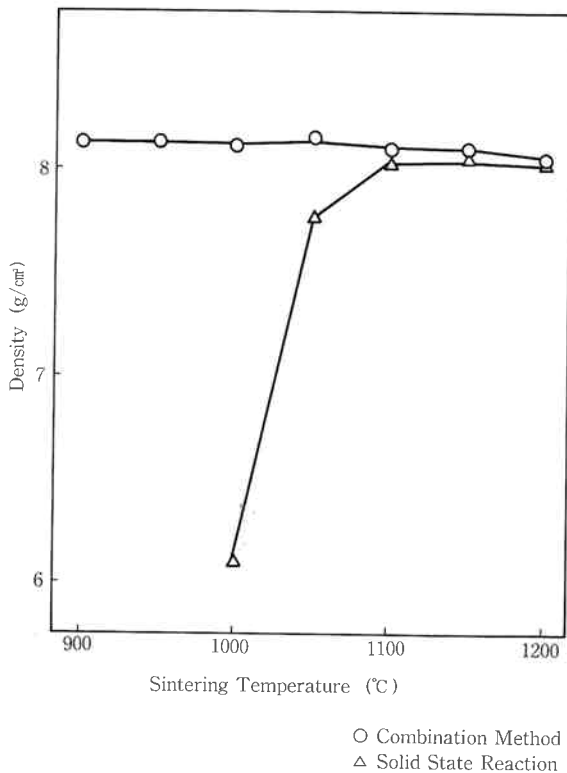


Fig. 7 Relation between density and sintering temperature.

〔2〕 焼結特性

本実験によって得られた粉碎後の粉末および従来の固相反応法によって得られた粉末のうち BET 値のほぼ等しい試料を用いて得た焼結体の焼結温度と密度の関係を Fig. 7 に示す。本実験で得られた粉末は 900°C, 2 時間の焼成によって緻密化が達成されるが, 従来の固相反応法によって得られた粉末は 1100°C, 2 時間のより高温での焼成を行なう必要があった。本実験による 1000°C, 1100°C, 1200°C の各温度における焼結体の破断面の SEM 写真を Fig. 8 に示す。粒径は 1000°C 焼結体において 2 μm 以上に成長し, 焼成温度の増加とともに粒径は増加していた。1200°C 焼結体では 10 μm 程度まで成長した粒子も観察された。また 1000°C 以下とそれ以上の温度での焼結体では色調の変化が観察され, 1000°C 以下では黄緑色, それ以上の温度では濃い

緑色を呈していた。

本実験により合成した粉末は従来の固相反応法で得られる粉末と比較して良好な焼結特性を示した。本実験による粉末および従来法による粉末はいずれも BET 値がほぼ等しい。このため焼結特性の違いは粒子の微細化によるとは考え難い。一般に有機化合物の分解により得られた粉末は欠陥が生成し, そのため焼結性の向上が見られると言われている。本実験においても有機化合物の分解過程を含んでいることが焼結性の向上に寄与しているものと思われる。

〔3〕 圧電特性

1000°C 焼結体並びに比較のために用いた固相反応法による焼結体 (1200°C) における比誘電率の温度変化を Fig. 9 に示す。本実験で確認されたキュリー温度である 197°C における比誘電率は 37000 を示したが従来法によるものでは 18000 であった。比誘電率の温度変化は Fig. 9 に示したように 190°C 付近から急激に増加しており, ピークの幅も従来法より狭いものであった。このことは本実験によって作製した焼結体の均一性が向上していることを示す。

各焼結体の分極処理前後における比誘電率およびその変化率 (分極処理後/処理前) を Fig. 10 に示す。分極処理前の試料における比誘電率に大きな変化は見られないが, 処理後の試料では 950°C で比誘電率は最大値を示し, 950°C 以上の温度域では焼結温度の上昇とともに比誘電率は低下する傾向が見られた。

電気機械結合係数 (k_p), 圧電定数 (d_{31}), 機械的品質係数 (Q_m) と焼結温度との関係についても Fig. 11 に示すように k_p , d_{31} は 1000°C で最大値を示し, このときの値は $k_p=0.69$, $d_{31}=-330 \times 10^{-12}$ C/N であり従来法によるもの ($k_p=0.63$, $d_{31}=-250 \times 10^{-12}$ C/N)¹¹⁾ と比較して良好な圧電性を示していた。分極処理後の誘電率の場合と同様, k_p , d_{31} の値においても 1000°C 以上では温度の増加とともに低下する傾向が見られた。 Q_m は 950°C で最小値を示しそれ以上の温度では上昇する傾向を示した。各焼結体の比抵抗の温度変化を温度の逆数

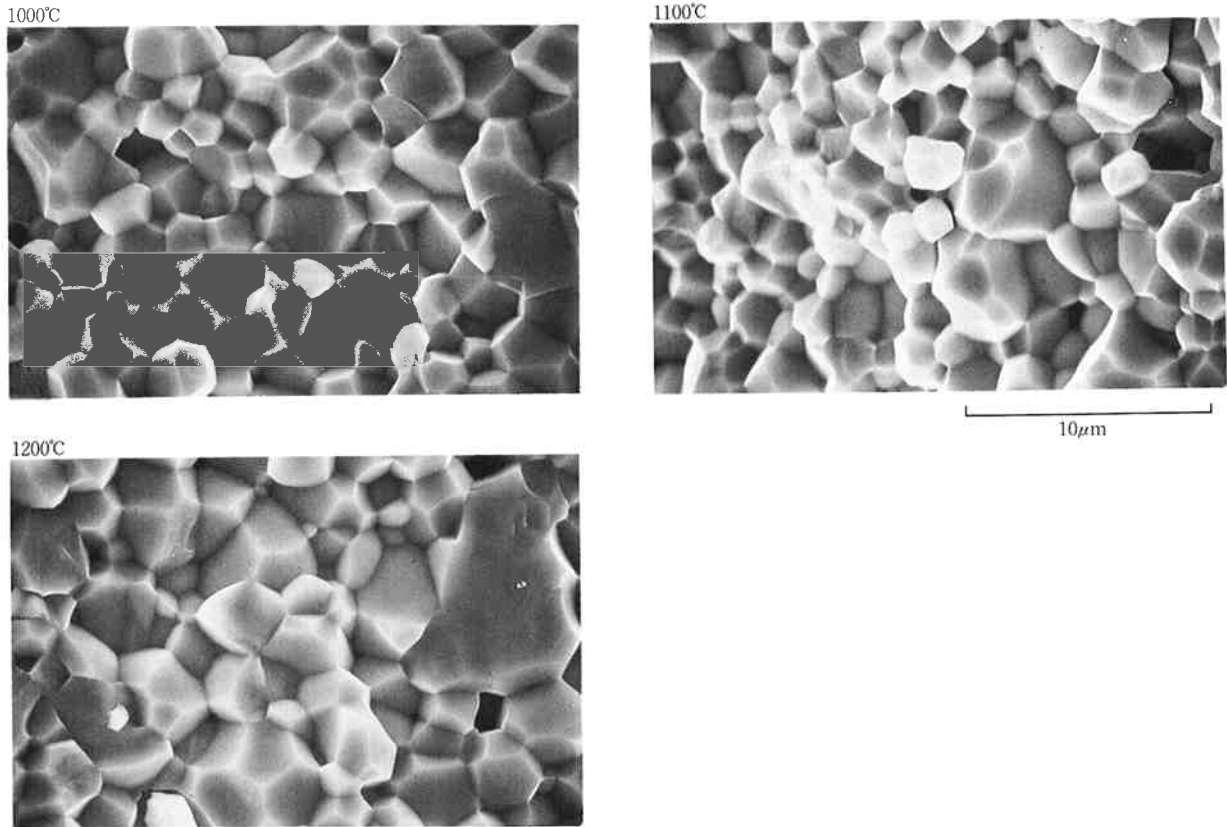


Fig. 8 Scanning electron micrograph of fracture surfaces of samples, which were sintered at 1000°C, 1100°C and 1200°C, respectively.

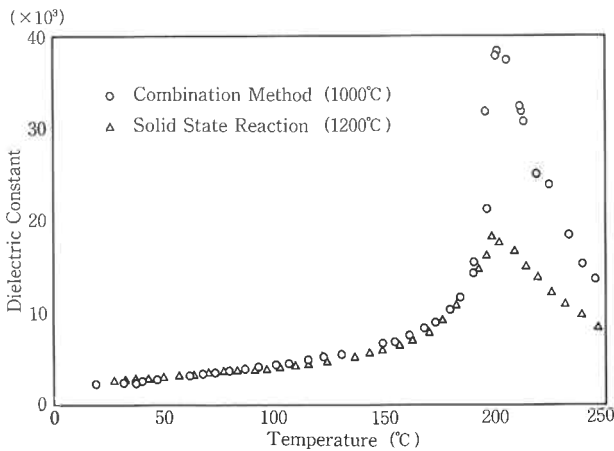


Fig. 9 Temperature dependence of relative dielectric constant for the PZTNNZ at 1 kHz.

でプロットした結果を Fig. 12 に示す。すべての焼結体において Arrhenius の式により求めたエネルギーギャップはほぼ等しい値を示すが、焼結温度の上昇にともない比抵抗値は低下する傾向にある。

1000°C 以上での焼結体における圧電特性の低下の理由としては粒径の増大または鉛の飛散等が考えられるが、これらの理由だけでは比抵抗の低下を説明すること

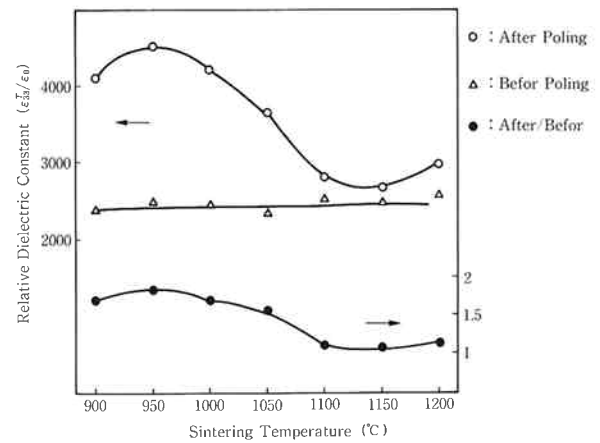


Fig. 10 Poling effect on relative dielectric constant of the PZTNNZ as a function of sintering temperature.

はできない。また焼結体の SEM 観察, X線回折, 密度測定の結果を考え合わせてもこれらが主要な要因であるとは考え難い。辻らは¹²⁾ PZT への Mn 添加により欠陥が生成し, それにともない Q_m が増加することを報告している。本実験における Q_m の増加をこのような欠陥の生成あるいは増加が原因であると仮定すれば比

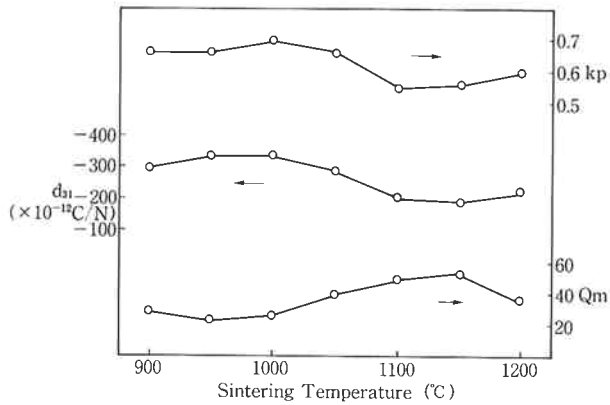


Fig. 11 Relation of piezoelectric properties d_{31} , k_p and Q_m of PZTNNZ as a function of sintering temperature.

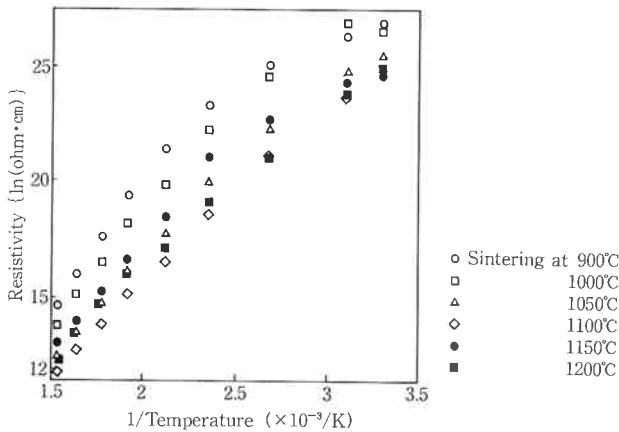


Fig. 12 Temperature dependence of resistivity for the PZTNNZ sintered from 950°C to 1200°C.

抵抗の低下、色調の変化および分極処理前後の誘電率の変化、さらには圧電特性の低下を説明することが可能となる。

辻らは欠陥の生成を酸素拡散係数の変化により説明している。従って本実験においても上記のような特性の低下を欠陥の生成が原因であることを確認するためには酸素拡散係数についても検討する必要がある。

4. ま と め

$\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックスの合成法の検討および得られた粉末の焼結性や圧電特性について評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 有機沈澱剤を用いた湿式共沈法と固相反応法を組み合わせるにより従来の固相反応法と比較して均一性の良い粉末が 200°C 低温で合成できた。
- 2) 本研究により得られた粉末は優れた焼結性を示し、従来法と比較して 200°C 以上低温でも密な焼結体を得ることができた。
- 3) 本研究による粉末より作製した焼結体は、均一性の向上により固相反応法による焼結体よりもキュリー温度付近で急激な誘電率の上昇が観察され、さらにキュリー温度での誘電率も大きな値を示した。
- 4) 圧電特性は 1000°C, 2 時間の焼結体において最大値を示し、このときの値は比誘電率 ($\epsilon_{33}T/\epsilon_0$)=4200, 電気機械結合係数 (k_p)=0.69, 圧電定数 (d_{31})= -330×10^{-12} C/N であった。
- 5) 圧電特性は従来法によって得られた値 ($k_p=0.63$, $d_{31}=-250 \times 10^{-12}$ C/N) よりも向上しており、合成方法の違いによる効果が認められた。

本研究において得られた 1000°C 以上での結合体では圧電特性の低下が認められた。これは酸素欠陥の生成あるいは増加が要因であると考えられる。

文 献

- 1) B. Jaffe, et al; *J. Appl. Phys.*, 25, 809 (1954)
- 2) H. Ouchi, et al; *J. Am. Ceram. Soc.*, 48[12], 630 (1965)
- 3) H. Ouchi; *J. Am. Ceram. Soc.*, 51[3], 169 (1968)
- 4) V. M. MacNamara; *Can. J. Ceram. Soc.*, 34, 103 (1965)
- 5) 掛川ら; “第13回窯業基礎討論会予稿集”, 87 (1975)
- 6) 山村ら; “窯業協会誌”, 94[5], (1986)
- 7) 掛川ら; 日本化学会誌, 1985[4], 692 (1985)
- 8) K. Kakegawa et al; *J. Material Science Letters*, 7, 230 (1988)
- 9) 永田, 五十嵐ら; “第8回電子材料研究討論会予稿集”, 54 (1988)
- 10) 特公昭47-4280
- 11) 長田, 渡辺, 山本, 窪田; “東ソー研究報告”, 34[1], 47 (1990)
- 12) 辻ら; “第27回セラミックス基礎科学討論会予稿集”, 129 (1989)



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 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 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