

# Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>セラミックスの強誘電性相転移に対するLaの効果

吉 田 浩 二\*\*・金 井 兼\*  
澤 崎 正 廣\*・白 藤 純 嗣\*

## Effect of Lanthanum on Ferroelectric Phase Transition of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

Koji Yoshida, Ken Kanai, Masahiro Sawazaki and Junji Shirafuji

Effect of lanthanum substitution on para-to-ferroelectric phase transition characteristics has been studied in lead titanium oxide (PbTiO<sub>3</sub>) ceramics. The phase transition temperature  $T_c$  changes universally with the tetragonality constant  $c/a$  independent of sintering conditions. The relative permittivity – temperature characteristics in the paraelectric region above  $T_c$  does not follow the conventional Curie-Weiss law, but fit to the modified law assuming Gaussian distribution of the transition temperature. The deviation of the transition temperature estimated by fitting the experimental curve shows the tendency to decrease with increasing lanthanum composition. A higher deviation parameter at low lanthanum compositions is tentatively related to poor solid state grain growth during sintering process.

### 1. はじめに

PbTiO<sub>3</sub> (PT) は、高い Curie 温度 [490℃] や大きな軸比 [ $c/a=1.064$ ] などの特徴を持つペロブスカイト型強誘電体 (perovskite type ferroelectrics) として知られている<sup>1)</sup>。しかしながら、PbO の解離圧が高いため、焼成処理時に PbO が離脱し、ペロブスカイトより Pb の少ない組成を持つ、パイロクロア (pyrochlore : PbTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 相が部分的に生成される。パイロクロア相は、ペロブスカイト相に比べて桁違いに低い誘電率を持つため、部分的にパイロクロア相を含むセラミックスはパイロクロア相による低誘電率層とペロブスカイト相による高誘電率層との積層キャパシタになり、印加電圧に対してペロブスカイト層にかかる正味の電圧は激減してしまう。PT をベースにした強誘電体 (PZT) 薄膜が

FeRAM のキャパシタとして用いられているが、電圧印加の反復によって低誘電率層が Pt 電極界面に形成され、キャパシタの特性が劣化する現象が報告されている。この場合には PZT 膜中の酸素の欠損が低誘電率層発生の原因であると考えられている。また、PT は強誘電相において大きな軸比を持つため焼成時の冷却過程で相転移温度を通過する際に大きな内部応力が発生し、高品質 PT セラミックスを焼成することは極めて難しい。焼成時に PbO と ZrO<sub>2</sub> の混合物 (POZ) を熱処理容器内に置く、あるいは PT を PbZrO<sub>3</sub> 粉末中に埋め込むなど PbO の解離を制御する方法が多用されている<sup>2-3)</sup>。また、焼結性を高めるため La や Zr を固溶する方法がとられている<sup>4-6)</sup>。

La 添加はパイロクロア相の発生を抑える

\* 電気工学科 \*\* 電気工学専攻大学院生

と共にセラミックスの緻密性を高め、相転移温度を低下させる効果がある。 $\text{La}^{3+}$ は $\text{Pb}^{2+}$ に置換するため等量の置換では電荷の釣り合いがずれてしまう。しかし、セラミックス試料では $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ のようにチャージバランスを考えず組成比だけで表示していることが多い<sup>7)</sup>。焼成過程で自然にチャージバランスがとれるようPbあるいはTiが不足する、あるいはOが過剰になると思われるが、いずれが起こっているかが確定的でないため、仕込み組成で表示する方法がとられていると思われる。薄膜では $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ のようにTiの減量によってチャージバランスを保たせたとする例が報告されている<sup>8,9)</sup>。しかしいずれの場合においても焼成時にPbOを過剰に混合しペロブスカイト構造を保つプロセスが採用されており、仕込み組成どおりにセラミックスを焼成することは実際上困難である。

本研究では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (PLT) および  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3 + 20\text{mol}\%\text{PbO}$  (PLT\*) を出発組成として POZ 雰囲気中でセラミックス化のための焼成を行ったとき、どれ位の組成ずれを生じるのかについて考察している。その結果、POZ 雰囲気だけでは焼成後のセラミックスの組成は仕込み組成に比べて大きくずれること、そのずれを小さくするのに過剰PbOをあらかじめ混ぜる方法が有効であることを明らかにしている。PLT および PLT\* 試料のLa組成xの範囲を5%から12%までとし、PLT\*においては20mol%のPbOを過剰に添加した。比誘電率の温度特性は通常のCurie-Weiss則 $[\epsilon \propto (T-T_c)^{-1}]$ に従わず、むしろ $\epsilon$ は温度Tの2乗の逆数に比例する $[\epsilon \propto (T-T_c)^{-2}]$ 傾向を示した。この結果は転移

温度のガウス分布のゆらぎを仮定することによって説明できるとされている<sup>10)</sup>。La組成とゆらぎの大きさとの関係について調べた結果、La組成と転移温度のゆらぎの大きさは必ずしも単純な対応を示さないことが分かった。

## 2. 実験方法

仮焼きによって製作したPLT粉末を出発原料として、POZ 雰囲気中で焼結セラミックス化した試料 (PLT5~PLT12) および20mol%のPbOを過剰に添加した上 POZ 雰囲気中でセラミックス化した試料 (PLT\*5~PLT\*12) の2通りのプロセスによって測定試料を得た。図1に試料作成工程を示す。PLTの作成には、高純度化学製のPbO、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 粉末を使用した。いずれも純度は99.9%で、粉末の粒径をできるだけ小さくするため

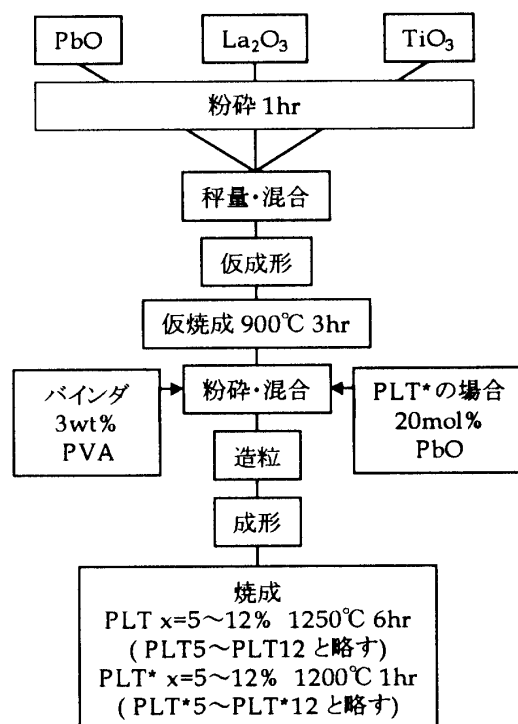


図1. 試料作成工程

に、それぞれの粉末を乳鉢で 1hr 粉碎した。固相間では粒径が小さいほど空孔率が低くなり反応が進行しやすくなる。x=5~12%の組成比で秤量し、よく混合した後、15mm φ のペレットに加圧成形した。空气中 900℃で 3hr 仮焼成した後、これを再粉碎した。この後 PLT\*においては 20mol%の過剰の PbO を加えた。バインダとして 3wt%の PVA (polyvinyl alcohol) を加え、6mm φ × 0.8mm に加圧成形した。POZ の雰囲気中で、PLT は 1250℃で 6hr、PLT\*は 1200℃で 1hr 焼成して試料を作成した。

個々の試料について粉末 X 線回折測定を行い、パイロクロア相の存在の有無を確認した。また X 線回折測定で得られた回折ピークを ICDD データにより指数付けすると、面間距離と面指数から格子定数を求めることができる。ペロブスカイトの強誘電相は正方晶であり、a, c 軸長は次式により求められる。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots(1)$$

(d:面間距離, h,k,l:面指数, a,c:格子定数)

焼成したセラミック試料の両面を研磨して表面層を除去した後、金を蒸着して誘電率測定用の試料とした。比誘電率 (relative permittivity) の温度依存性  $\epsilon_r - T$  は、インピーダンスアナライザー (YHP-4194A) を用い、試料温度を徐々に上昇させながら 1MHz の静電容量 C を測定した。次式により比誘電率  $\epsilon_r$  を導出した。(  $\epsilon_0$ :真空の誘電率, S:電極面積, d:試料の厚さ)

$$\epsilon_r = \frac{CS}{\epsilon_0 d}$$

測定された  $\epsilon_r - T$  特性は Curie-Weiss 則 ( $T_c$ :Curie 温度, C:Curie-Weiss 定数)

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_c}{C}$$

に従わないことが分かったため、転移温度  $T_0$  に対しガウス分布のゆらぎ  $\delta$  を考慮した Curie-Weiss 則 ( $\epsilon_m$ :誘電率のピーク値)

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{1}{2\epsilon_m\delta^2}(T - T_0)^2 \quad \dots(2)$$

を用いてフィッティングし、転移温度  $T_0$  と転移温度のゆらぎの大きさ  $\delta$  を求めた。

試料表面の形状観察には SEM を用いた。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) 焼成条件

先に述べたように、Pb を含む材料では焼成仮定での PbO の解離が問題である。表 1 に各 PLT の焼成条件を示す。PLT の焼結条件は POZ 6g を熱処理容器内に置き、1250℃で 6hr 焼成した。PLT\*は焼成前に 20mol%の PbO を混合し、POZ 6g を用い 1200℃で 1hr 焼成した。PLT\*<sup>0</sup>は Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> で表示される仕込み組成の出発原料を PLT と同じ条件で焼成した試料である。図 2 は仕込み La 組成 5%の 3 種に試料に対する X 線回折パターンを示している。図において、PLT\*<sup>0</sup>の X 線回折パターンからパイロクロア相の回折ピークが見られるため、PbO の解離を抑えき

表 1. 各 PLT の焼成条件

|                  | PLT  | PLT* <sup>0</sup> | PLT* |
|------------------|------|-------------------|------|
| 過剰 PbO<br>[mol%] | —    | —                 | 20   |
| POZ<br>[g]       | 6    | 6                 | 6    |
| 焼成温度<br>[°C]     | 1250 | 1250              | 1200 |
| 焼成時間<br>[hr]     | 6    | 6                 | 1    |

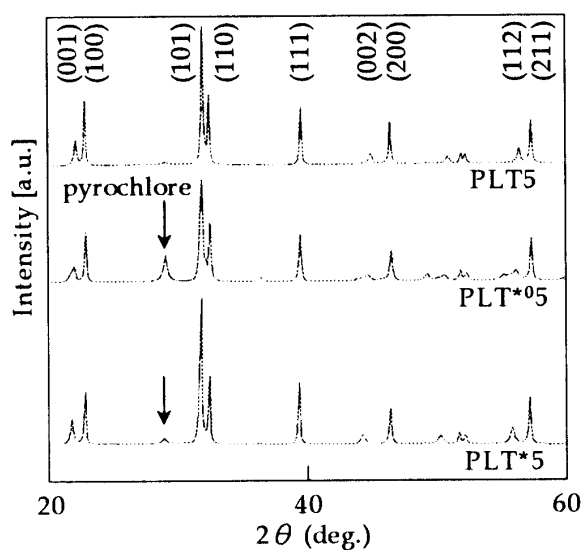


図 2. 各 PLT(5%)の X 線回折パターン

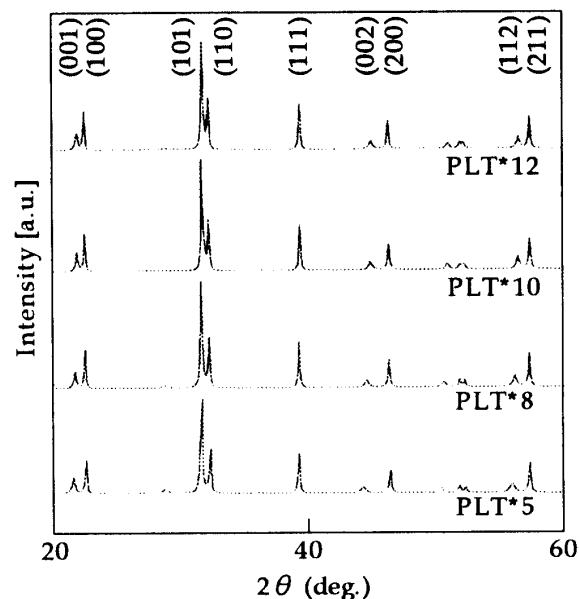


図 4. PLT\*の X 線回折パターン

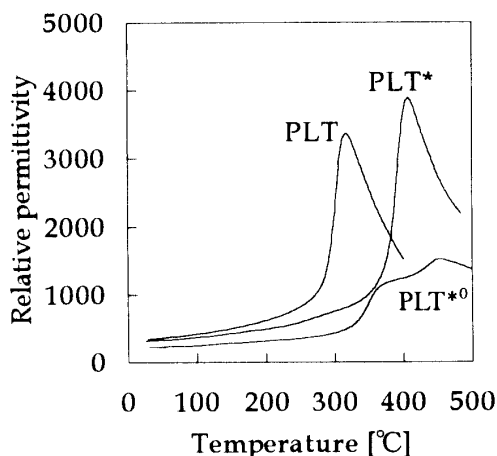


図 3. 各 PLT(5%)に対する比誘電率の温度依存性

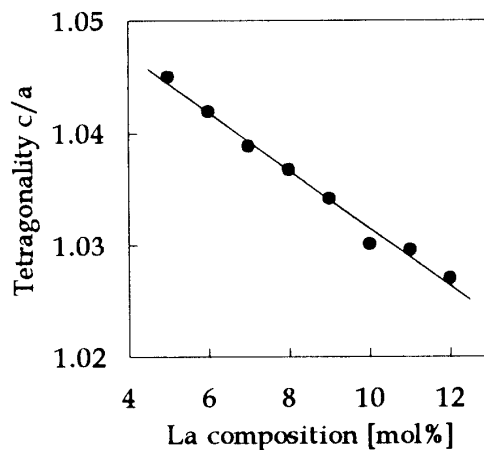


図 5. PLT\*の La 組成と軸比の関係

れていないことが分かった．そのため PbO の解離を少しでも低くするため，PLT\*の焼成条件を 1200℃で 1hr に設定すると共に，過剰の PbO を添加した．

PLT\*においてもパイロクロア相と見まがう位置に弱いピークが見られるが，わずかに残っている PbO からの回折線と思われる．しかし，図 3 に示す  $\epsilon$ -T 特性からは特に異常は見られなかった．転移温度が高温側にある PLT\*の方が仕込み組成からの組成ずれが少

ないと思われる．

## (2) X 線回折

図 4 に PLT\*の X 線回折パターンを示す．ICDD カードから回折ピークの指数付けをし，(200)面と(002)面の面間距離と(1)式を用い，格子定数  $a$  と  $c$  を導出した．その格子定数から軸比  $c/a$  を求め，仕込み La 組成との関係を図 5 に表す．

La 組成に対して軸比はほぼ直線的に変化

し、La 組成の増加と共に結晶系は正方晶から次第に立方晶へ近づいている様子がうかがえる。

### (3) 誘電率

図 6 に PLT および図 7 に PLT\* の仕込み La 組成を変化したときの比誘電率の温度依存性を示す。PLT は 5, 8, 10, 12% の組成変化に対して転移温度が等間隔に変化し、大きな比誘電率とシャープなピークが得られている。PLT\* については、PLT と比べると等間隔ではないが、仕込み La 組成に対して転移温度

は低温側へシフトしてはいるが、比誘電率ピークの高さは比較的小さく、またブロードである。

図 6, 7 の結果からピーク温度を転移温度と考え仕込み La 組成との関係を図 8 に示す。焼成条件の違いによって大きな組成ずれを生じていることを示唆している。PbO の解離のためセラミックス試料の La 組成が仕込み組成に等しくないことは、La 組成を焼成後に何らかの方法で測定しなければならないことを示している。そこで La 組成の代わりに軸比と転移温度との関係を PLT と PLT\* につ

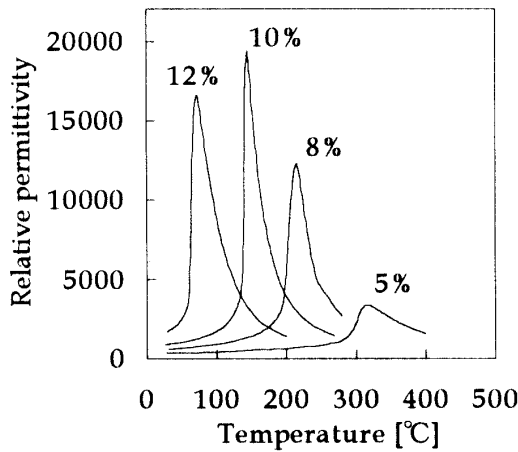


図 6. 種々の La 組成の PLT に対する比誘電率の温度依存性

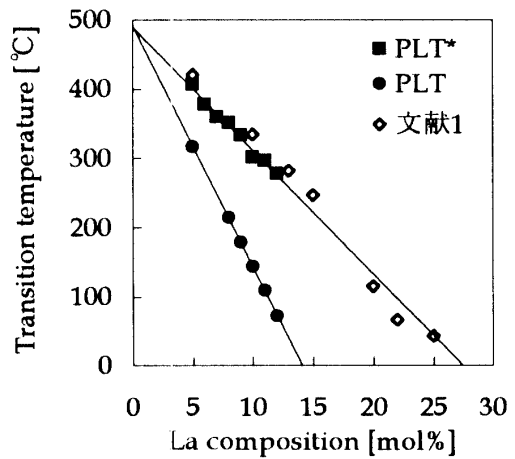


図 8. 仕込み La 組成に対する転移温度の変化

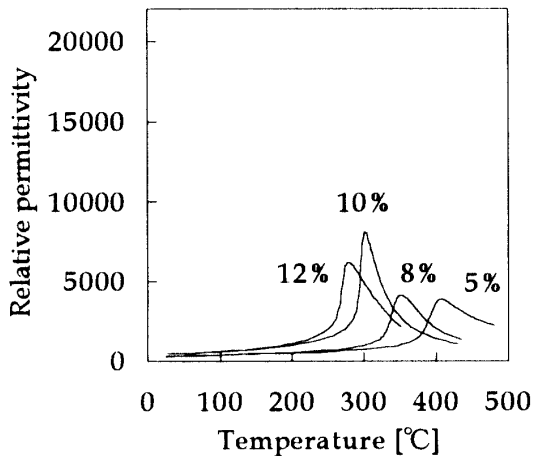


図 7. 種々の La 組成の PLT\* に対する比誘電率の温度依存性

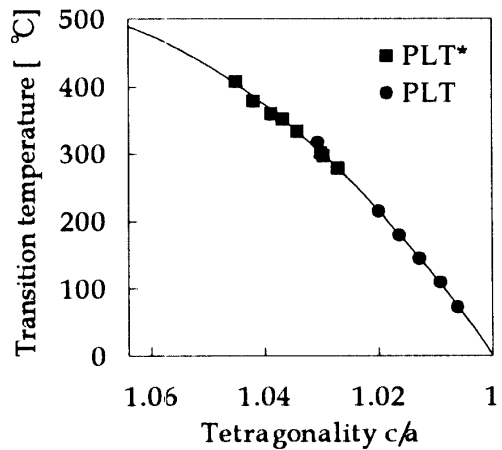


図 9. 軸比に対する転移温度の変化

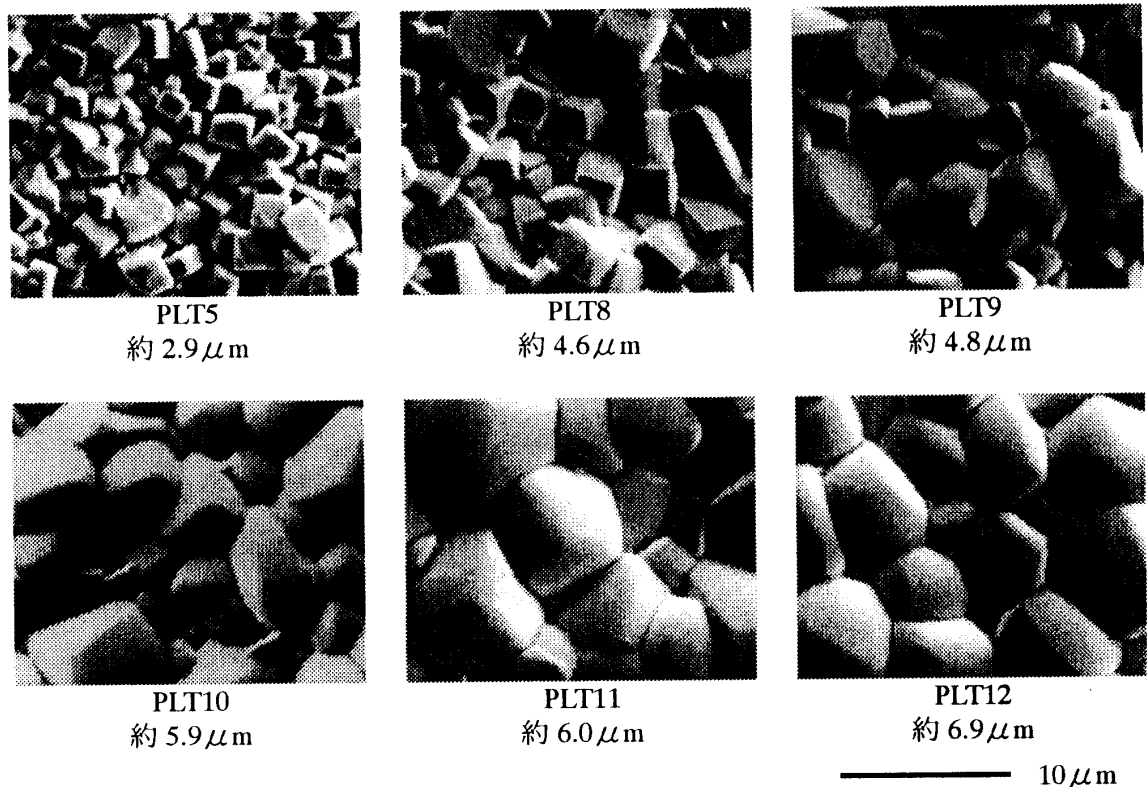


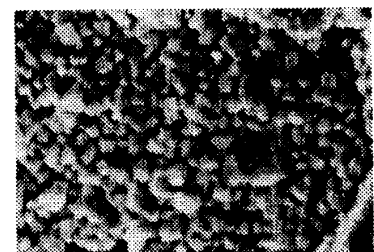
図 10. PLT5～PLT12 表面の SEM 写真と平均粒径

いてまとめると図9のようになる。図8における2直線が横軸を軸比にしたことにより1本の曲線にきれいに乗り、物理的に意味のある表現であると考えられる。

図8の結果を文献1と比較すると PLT\*では La 組成は仕込み組成からほとんどずれていないことが推測される。しかし、今後 EPMA 等による組成分析を行う必要がある。

#### (4) SEM

図10に PLT5～PLT12 試料表面の SEM 写真を示す。La 組成が増加するにつれ、形状、大きさに変化が見られた。PLT5, PLT8 では1つ1つの結晶粒がペロブスカイト構造であることを反映してサイコロ状のブロックが形成されている。特に PLT5 では平均粒径は小さく固相反応があまり進んでないように見え



PLT\*5  
約 0.9 μm



PLT\*10  
約 1.1 μm

— 1 μm

図 11. PLT\*5 および PLT\*10 の SEM 写真と平均粒径

る。しかし、PLT8 になるとサイコロ状ブロックが明瞭に見えるものの平均粒径は大きくなり、La の共存により固相反応が進んでいることを示している。PLT9～PLT12 では固相反応が進行し、粒径は次第に大きくなると共に、正方晶系をあらわに示す晶癖 (crystal habit) の発現は少なくなる。

図 11 には PLT\*5 および PLT\*10 試料表面の SEM 写真を示す。La 組成が増加しても粒径の大きさも形もあまり変わらず、まだ固相反応が進行していない。さらに空孔 (void) が多く、緻密性が低いことが見てとれる。これは焼成温度が低く、また時間も短いことが原因と考えられる。

#### (5) 転移温度のガウス分布を考慮した Curie-Weiss 則による解析

PLT および PLT\*の  $\epsilon_r$ -T 特性は通常 Curie-Weiss 則に従わないことが分かったため、転移温度  $T_0$  のガウス分布のゆらぎを考慮した (2) 式のフィッティングを行い、La 組成と  $T_0$  のゆらぎの大きさ  $\delta$  との関係について調べた。

図 12 の丸点は転移温度  $T_0$  をうまく選び比誘電率の逆数  $1/\epsilon$  を直線にさせ、 $(T-T_0)^2$  と

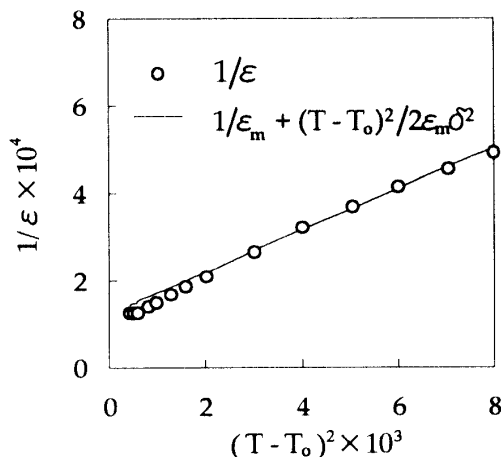


図 12. PLT\*10 の  $(T-T_0)^2$  と  $1/\epsilon$  の関係

の関係を示している。実線は (2) 式を用い、 $\epsilon_m$  には誘電率のピーク値を、 $\delta$  は任意の数値を代入し  $1/\epsilon$  のグラフにフィットさせた。このようにして得られた  $\delta$  および  $T_0$  を軸比に対してプロットすると、図 13 および図 14 のようになる。

PT の  $\epsilon_r$ -T 特性は極めてシャープであり、軸比 1.064 に近づくほど  $\delta$  は小さくなると推測していたが、予想に反し、軸比が大きくなるほど  $\delta$  は大きくなっている。軸比の大きい領域、つまり La 組成の少ない領域では、図 10 や図 11 の SEM 写真から分かるように空

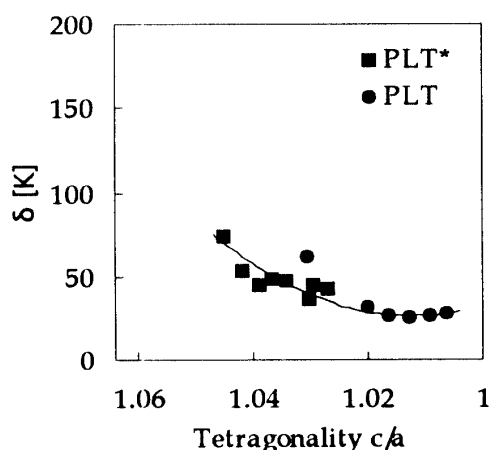


図 13. 軸比に対する転移温度のゆらぎ  $\delta$  の変化

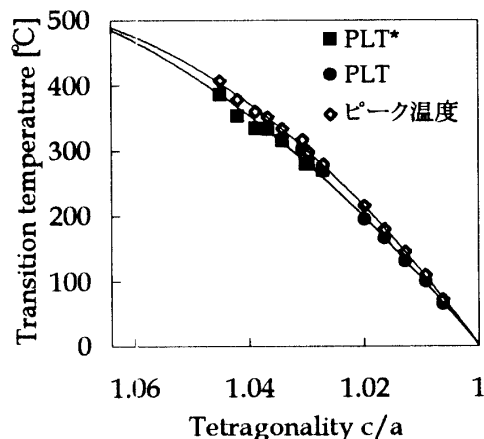


図 14. 軸比に対する転移温度  $T_0$  の変化

孔が多く、緻密性が低いことが見かけ上誘電特性を悪くし、より拡散型相転移になっていると考えられる。La 組成が増加していくと  $\delta$  は減少し、軸比 1.013 において最小 (25.5K) となり、さらに La 組成が増加するとゆらぎは徐々に大きくなっている。

図 14 に示す軸比と転移温度  $T_c$  の関係については、図 9 のピーク温度から得られた転移温度とほぼ同じ結果が得られた。しかし、 $T_c$  の方が若干低温側へシフトした結果になり、転移温度のガウス分布を考慮した Curie-Weiss 則から求めた  $T_c$  の方がより正確な転移温度であると考えられる。

#### 4. まとめ

PLT セラミックスは焼成時に PbO が解離するため、仕込み組成がそのままセラミックス中の La 組成にはならず、仕込み組成で特性を検討すると大きな誤差を生じる懸念がある。過剰の PbO を加えて焼成すれば組成ずれが小さくなることが分かったが、組成の正確な値はなお不明であり、出来上がった試料について組成分析を行う必要がある。しかし、焼成条件が異なり、組成ずれの大きさも異なる試料においても軸比と  $T_c$  の関係は 1 本の曲線にきれいに乗り、物理的に正しいデータを与えていると考えられる。

PT への La 添加は、パイロクロア相の出現を抑えると共に、固相反応を促進して緻密性を高め、転移温度を下げる効果がある。また  $T_c$  のゆらぎの小さいペロブスカイト単一相を作ることができることが分かった。しかし、今回の焼成条件では La 組成の低い領域では固相反応の進み方が遅く空孔の多い充填

率の低いセラミックス試料しか得られなかったため、見かけ上誘電特性が低く、 $T_c$  のゆらぎの大きい結果となった。セラミックスの緻密性を向上させ、均一性の高いセラミックスの焼成が今後の課題である。

#### 5. 謝辞

試料表面の SEM 観察に際して御教示、御協力頂いた本学機械工学科 北山誠二教授に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) T.Yamamoto, H.Igarashi and K.Okazaki, J.Am.Ceram. Soc., 66 [5] 363 (1983)
- 2) K.H.Härdtl and H.Rau, Sol.Sta.Commu., 7 41-45 (1969)
- 3) 岡崎清, 窯協, 66 [11] 260-266 (1958)
- 4) K.Okazaki and K.Takahashi, Memo.Natl.Defense. Acad., 5[2] 183-199 (1967)
- 5) I.Ueda and S.Ikegami, Jap.J.Appl.Phys., 7[3] 236-342 (1968)
- 6) L.Hanh and S.Nomura, Proceedings of the 1st Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA-1) Kyoto Japan, 315-330 (1977)
- 7) Byung-sung Kang, Dong Gu-choi, Si-kyung Choi, J.Mater.Sci., 9 139-144 (1998)
- 8) K.Iijima, R.Takayama and I.Ueda, J.Appl.Phys., 60(8) 15 (1986)
- 9) Wei Ren, Yun Liu, Xiaoqing Wu, Int. Ferro., 15 271-279 (1997)
- 10) K.Uchino, S.Nomura, L.E.Cross, S.J.Jang, R.E.Newnham, J.Appl.Phys., 51(2) 1142-1145 (1980)

(平成11年12月 8 日受理)