

# $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系固溶体の 誘電特性に関する研究

澤 崎 正 廣\* ・ 金 井 兼\* ・ 大 坪 修 司\*  
橋 陽 一\* ・ 藤 本 三 治\*

## Dielectric Properties of Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Solid Solutions.

Masahiro SAWAZAKI, Ken KANAI, Shuji OHTSUBO,  
Youichi HASHI and Sanji FUJIMOTO

This work is concerned with dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (abbreviated PFW-PFN) solid solutions.

The molar fraction  $X$  of PFN was varied between 0 and 100%.

Dielectric properties of PFW-PFN solid solutions such as temperature and frequency dependence of permittivity were measured by an impedance analyzer. The lattice constants of solid solutions were measured with an X-ray diffractometer.

It is found that the peak shown in the relative permittivity-temperature curve becomes broader, the Curie temperature shifts to the higher temperature side and the relative permittivity increases with increasing PFN-content, for  $X = 20 \sim 90\%$ .

複合形ペロブスカイト酸化物は  $\text{BaTiO}_3$  と同じようにペロブスカイト  $\text{ABO}_3$  構造をもつ派生体であると考えられる。これらはイオン結晶体であり B サイト部分が 2 個の原子で構成されている。本論の  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3$  と  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  は B イオン部が  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{W}^{6+}$  が 2 : 1 また  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nb}^{5+}$  が 1 : 1 の割合で結合することにより、電気的な中性が保たれていると考えられる。このような酸化物を複合形ペロブスカイト酸化物といっている。

複合形ペロブスカイト酸化物には B サイト部に混入する原子によってさまざまな特性を示す。本研究で現らかにする誘電体としての強誘電的性質もその特徴の 1 つである。その他 B サイトの  $\text{B}_\text{I}$  と  $\text{B}_\text{II}$  の配列によっては、反強誘電的特性を示すものもある。また磁性的性質を持つもの、金属のような導電性を示すものもあるといわれている。

本研究では複合ペロブスカイト形の  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3$  (以後 PFW と呼ぶ),  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})$

---

\* 電気工学科

O<sub>3</sub> (以後 PFN と呼ぶ) をモル比 X で混合し, B サイト部の結晶が複雑に構成したとき, どのような誘電特性を示すか温度を -70°C から 200°C まで変化させ, また印加電圧の周波数を 100Hz から 10MHz まで変化させたときの誘電特性の測定を行なった。また静水圧力を印加したときの特性の変化, X 線回析装置によるモル比 X に対する結晶構造変化などについて検討を加え報告する。

## 2. 複合形ペロブスカイト酸化物の構造について

複合形ペロブスカイト酸化物は A (B<sub>I</sub> B<sub>II</sub>)O<sub>3</sub> と表わすことができ, PFW は B イオン部が B<sub>I</sub> = Fe<sup>3+</sup> B<sub>II</sub> = W<sup>6+</sup> であり, PFN は B<sub>I</sub> = Fe<sup>3+</sup> B<sub>II</sub> = Nb<sup>5+</sup> である, すなわち B イオン部が電氣的に中性であるためには B イオンの原子価は平均値 4+ でなければならない。したがって

PFW では

$$\frac{2}{3} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{3} \text{W}^{6+} = 4+ \text{ であり}$$

PFN では

$$\frac{1}{2} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{Nb}^{5+} = 4+ \text{ と}$$

なっている。このことは図 1 で示すように, PFW では B 位置に Fe と W が 2 : 1 の割合で, また PFN では Fe と Nb が 1 : 1 の割合で配列していることに成る。図 1 は B<sub>I</sub> と B<sub>II</sub> がモデルのように整然と配列しているものを規則形とっている。

しかし本論の PFW と PFN は B<sub>I</sub> と B<sub>II</sub> の原子が, このように順序正しく配列しておらず, B<sub>I</sub> と B<sub>II</sub> がランダムに位置する不規則な配列をしている。規則形になるか不規則形になるかについて明解な説明を加えている論文はないが, 一般的な説明を要約すると

- 1) 異なった B イオンの原子価及びイオン半径の差が大きいほど規則配列する可能性が大きい。
  - 2) B<sub>I</sub><sup>3+</sup> が B<sub>II</sub><sup>5+</sup> よりも十分に大きなイオン半径を有する時に規則配列を取り易い。
  - 3) 不規則配列の方が静電的クローンエネルギー・分極エネルギー・変位エネルギーなどの全エネルギーを考えると安定である。(Patrat のエネルギー論)<sup>1)</sup>
- と報告されている。

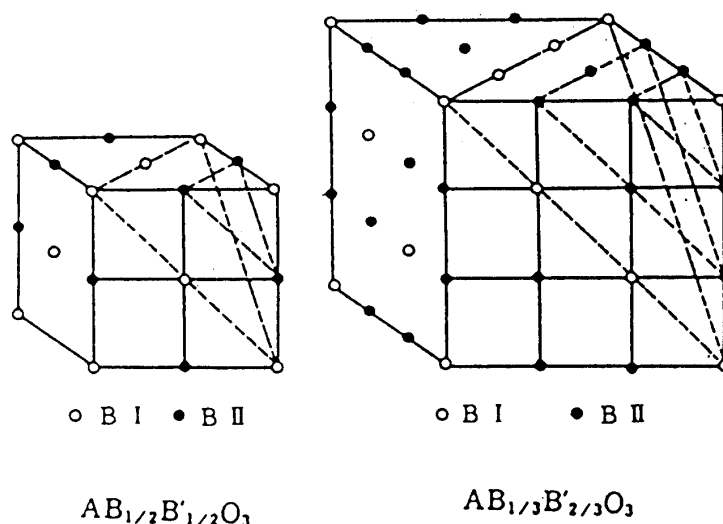


図 1 複合形ペロブスカイトにおける B イオンの配列規則性

### 3. 試料の製作工程

本実験で使用した工業薬品は一酸化鉛 (PbO), 酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 三酸化タングステン (WO<sub>3</sub>), 五酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) で純度99.9%のものをを用いている。

#### 3-1 初期混合, 熱処理 (1次試料作成)

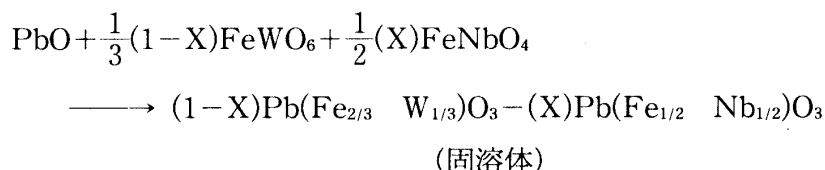
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub> を電子天秤を用いて秤量し 1 : 1 のモル比でメノウ乳鉢で約 6 時間混合しこれをアルミナ製のつぼに入れて, 1000°C で 4 時間焼成すると Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ができる。同様に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 1 : 1 のモル比で混合し, アルミナ製のつぼに入れて 1100°C で 15 時間焼成すると FeNbO<sub>4</sub> ができる。

#### 3-2 PFW と PFN の調合<sup>2)</sup>

PbO に 1 次試料作成した Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> と FeNbO<sub>4</sub> を調合して複合ペロブスカイト酸化物ができる。



従って PFW と PFN のモル比 X の混合酸化物を作るには



のように秤量しメノウ乳鉢で約 6 時間混合して, 粒径を均一にする。混合する際にアセトンを使用するため試料を電気炉に入れて 300°C で 12 時間加熱して乾燥させる。

#### 3-3 仮焼き, 本焼き

乾燥した試料を直径 9 mm の円筒の型に入れて手動式ポンププレス機(最大圧力 1000 kg/cm<sup>2</sup>)で 100 kg/cm<sup>2</sup> で圧縮し, タブレットの試料を作る。この試料をアルミナ製のつぼに約 4 個ずつ電気炉に入れて約 850°C で 4 時間仮焼きする。仮焼きされた複合酸化物は反応によって合成されるが, その中に多くの未反応の粒子が凝固した形に成るため粗粒子がないように再度粉砕して平均粒径 1 ~ 1.5 μm 程度にする。粒径を揃えるために 250 メッシュのふるいで振り落とし, この試料を本成形するため直径 6 mm の円筒の型に入れて手動ポンププレス機で 200 kg/cm<sup>2</sup> で圧縮しタブレットを作る。成形したタブレットを白金のつぼに約 5 個入れて電気炉で 880°C で本焼して試料を作った。

### 4. 常温における PFW–PFN 各混合比に対する比誘電率・Q 値の特性

常温での (1–X) PFW–(X) PFN の混合比 X と比誘電率 ε<sub>r</sub> との関係性を周波数 1 [kHz], 100 [kHz], 10 [MHz] についてまとめると表 1, 図 2 のような特性が得られた。ε<sub>r</sub> はどの周波数においても 0.8 PFW–0.2 PFN 固溶体のとき最も大きく, 1 [kHz] では PFW に比べて 2.3 倍

PFN に比べて13.1倍であった。周波数が高くなるとその値は減少するが、1 [MHz] では PFW に比べて2.3倍, PFN に比べて6.3倍であった。

また周波数の変化に対して  $\epsilon_r$  の変化量が最も小さい試料は0.1PFW-0.9PFN であったが PFN に比べて2 倍の  $\epsilon_r$  を持つことが確認できた。また0.6PFW-0.4PFN の固溶体もある程度の  $\epsilon_r$  の値を持ちながら周波数の変化に対して、それほど大きな変化がみられなかった。したがって PFW と PFN を混合することにより  $\epsilon_r$  の値を大きくすることができ、また周波数依存性の少ない試料が製作できることが確認できた。

混合比に対する Q 値との関係をまとめたものが表2 である。この表より X = 0 から0.3までの試料は10 [kHz] で Q 値が最大になり、周波数が高くなると Q 値が減少した。しかし X = 0.4 から1 までの試料では周波数が高く成るにつれて Q 値は増加する。

ここで品質係数と周波数との関係式を求めると

$$Q = \frac{\epsilon'_r}{\epsilon''_r} = \frac{1}{\tan \delta} \quad \dots\dots\dots(1)$$

次に誘電体の単位体積で単位時間当りに消費されるエネルギーP を電界の波高値  $E_0$  で表わすと

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2} \omega E_0^2 \epsilon_0 \epsilon''_r \\ &= \frac{1}{2} \omega E_0^2 \epsilon_0 \epsilon'_r \tan \delta \\ \therefore \tan \delta &= \frac{2P}{\omega E_0^2 \epsilon_0 \epsilon'_r} \quad \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

となり、1 式より

$$Q = \frac{\omega E_0^2 \epsilon_0 \epsilon'_r}{2P}$$

と表わされる。周波数が高く成ると  $\omega = 2\pi f$

表1 各混合比における周波数別の誘電特性

混合比 x	周波数 [Hz]			
	1k	10k	100k	1M
0	10270	8223	6476	4468
0.1	18620	14580	12520	9794
0.2	23870	16940	14280	10610
0.3	17320	13090	10770	7533
0.4	6572	5778	5119	4618
0.5	11630	9617	8084	6999
0.6	12870	10400	9161	8782
0.7	14820	11640	10650	10430
0.8	11740	8588	7092	6642
0.9	3626	3387	3317	3274
1.0	1819	1740	1702	1677

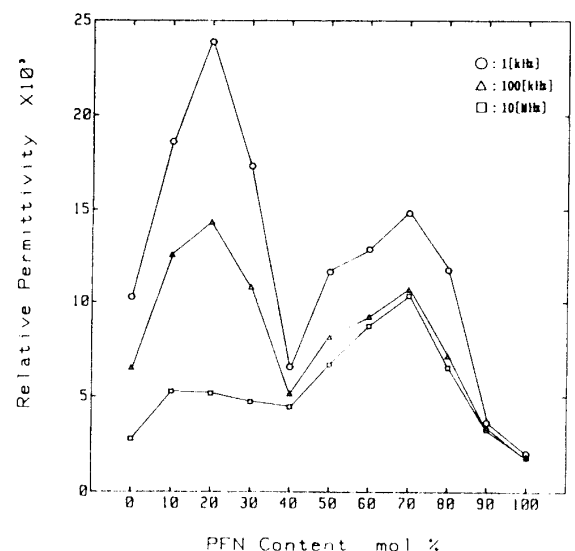


図2 各混合比における周波数別の誘電特性

表2 各混合比における周波数別の Q 値特性

混合比 x	周波数 [Hz]			
	1k	10k	100k	1M
0	3.127	3.129	2.487	2.015
0.1	2.580	3.667	2.975	1.640
0.2	1.752	2.966	2.565	1.445
0.3	2.314	3.257	2.740	2.081
0.4	5.808	6.926	8.070	12.86
0.5	3.639	4.826	5.688	9.716
0.6	3.443	5.437	10.38	27.42
0.7	2.952	5.699	14.58	36.90
0.8	2.450	3.705	7.232	17.66
0.9	6.357	16.25	37.27	55.37
1.0	11.97	23.19	41.66	54.03

の値が大きく成るが、それに反して  $\epsilon_r$  が減少する。このことから  $X = 0.3$  までの試料は周波数が高く成ると  $\epsilon_r$  の値が  $\omega$  の変化よりも大きく減衰するが  $X = 0.4$  以上の試料では周波数が高くなると  $Q$  値が大きくなることから  $\epsilon_r$  の値がそれほど減衰しないことが分かる。

$\epsilon_r$  と  $Q$  値の変化の傾向から  $X = 0.3$  までの試料と  $X = 0.4$  以上の試料とでは結晶構造が異なっているのではないかと推測される。

## 5. 温度変化に対する PFW–PFN 固溶体の比誘電率特性

図3は  $(1-X)$  PFW– $(X)$  PFN 固溶体の比誘電率対温度特性を示す。今回の実験では冷却剤として液化 CO<sub>2</sub> を使用したため低温部は  $-70^\circ\text{C}$  までしか測定できなかったので、PFW と 0.9 PFW–0.1 PFN のキュリー温度は測定できなかった。PFW のキュリー温度は  $-95^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup> であり 0.9 PFW–0.1 PFN も  $-70^\circ\text{C}$  以下にキュリー温度が存在すると考えられる。

また PFN のキュリー温度は  $114^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup> である。

図3のように複合ペロブスカイト特有の散漫な相転移を示す曲線になった。この図より  $X$  の値が増加するとキュリー温度は高温側へ移動した。この現象は PFW と PFN の2種類の物質のうち、キュリー温度を高温に持つ PFN の混合比の増加に伴ってキュリー温度が高温側へシフトしたものと考えられる。キュリー温度における比誘電率の大きさをみると  $X = 0.4$  と  $X = 1.0$  のとき、他の混合のものに比べて小さな値であった。

しかし全体的にみると  $X$  の値が増加すると

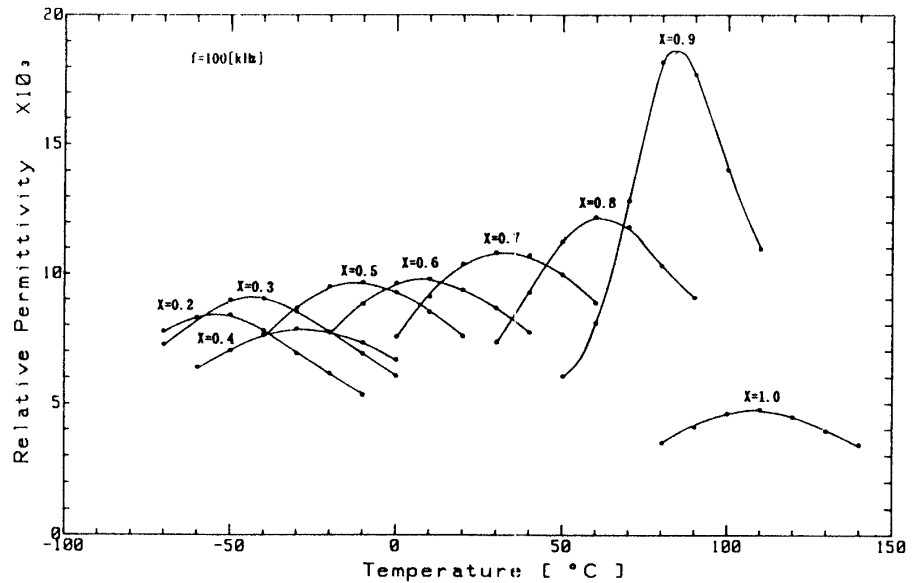


図3 各試料の誘電率の温度特性

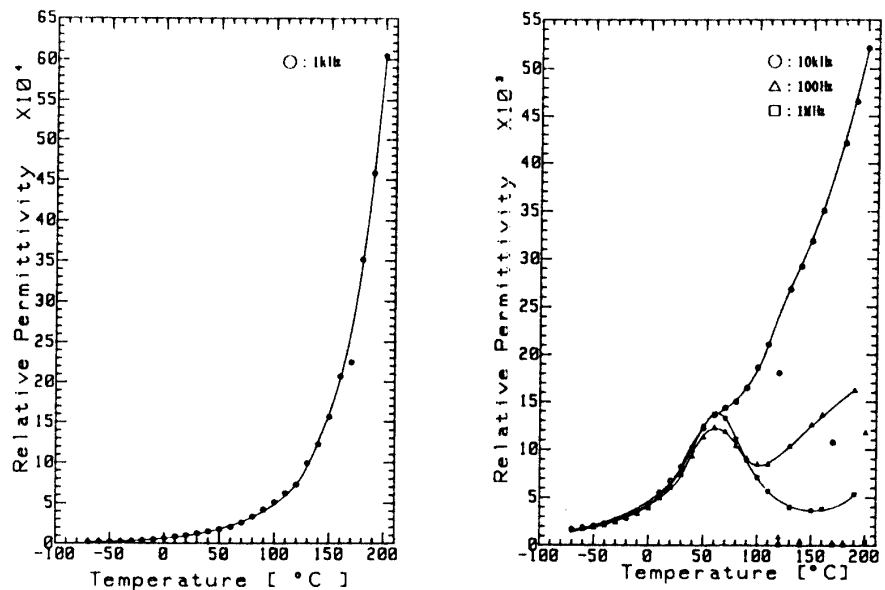


図4 0.2PFW–0.8PFN の温度変化による誘電特性

キュリー温度における比誘電率は増加の傾向が見られた。PFW と PFN のキュリー温度における比誘電率は PFN の方が 2 倍程<sup>4)</sup>の値になっている。本実験では PFN の本焼温度を 880°C と 950°C で行なったので、比誘電率はともに 4700 程度と非常に小さい値のものでしか製作できなかった。実際には PFN の焼成温度を 1100°C 程度にすべきであった。しかし 0.1PFW-0.9PFN のとき、 $\epsilon_r$  の値が最大値を取ったのは、PFN に PFW を加えることによって PFN の最高焼成温度が下がり、本実験で行なった 880°C に近い温度になったものと考えられる。

図 4 は 0.2PFN-0.8PFN の温度変化に対する比誘電率の変化を示したグラフであるが、測定周波数 1 kHz と 10 kHz のときキュリー温度を示さず温度上昇と共に  $\epsilon_r$  の値は増加している。100 kHz, 1 MHz では 60°C 附近にキュリー温度が存在し、100 kHz のときキュリー温度から 100°C までは  $\epsilon_r$  の値は減少傾向を示し 100°C を越えると再び  $\epsilon_r$  の値は増加する。1 MHz ではキュリー温度より 150°C まで減少しそれ以上の温度では再び増加した。図 5 は 0.6PFW-0.4PFN のときの特性

であるが、1 kHz のときは -30°C に非常にゆるやかなキュリー温度を示し、40°C 附近から温度上昇と共に急激な  $\epsilon_r$  の増加をみることができる。また、10 kHz, 100 kHz, 1 MHz のときは -30°C にキュリー温度を示し、キュリー温度より高い温度に成ると一時的に  $\epsilon_r$  は減少し、10 kHz では 60°C, 100 kHz では 80°C, 1

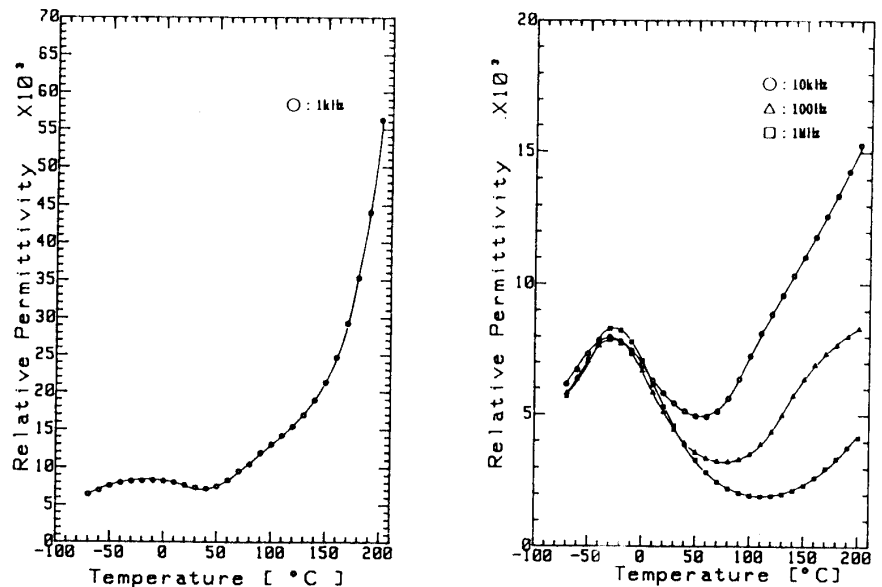


図 5 0.6PFW-0.4PFN の温度変化による誘電特性

MHz では 110°C で底を示し、それ以上の温度では再び  $\epsilon_r$  の値は増加する。以上のような特性は PFW と PFN の各混合比のどの場合でも同じような傾向を示した。強誘電体の相転移はキュリー温度で起こることから PFW-PFN の固溶体は非常に散漫な相転移をすることが分かる。しかし PFN の混合比が増加すると 1 kHz のような低い周波数では相転移温度をみい出すことはでないことが本研究で確認できた。また強誘電相においては周波数の変化に対して  $\epsilon_r$  の値はほとんど同じ値を取るが、強誘電相から常誘電相に移行する間で一時的に  $\epsilon_r$  の値が減少し常誘電相になると温度が上昇するに従って  $\epsilon_r$  の値は増加する。増加率は周波数が低い程大きいことが分かる。このような現象は従来の強誘電体ではみられないことであり、キュリーワイス則<sup>5)</sup>に従がわない新しい現象である。この現象を説明するだけの資料がないため今後の研究課題にしたい。ただ今回製作した試料は不均質な誘電体といえるので界面分極の影響、また温度上昇にともなう配向分極、原子分極、双極子分極などによる影響を受けているものと思われる。

図5より混合比Xとキュリー温度を読み取りまとめたものが表3である。これをグラフにプロットすると図6になる。PFNの混合比Xとキュリー温度との関係式を2次関数

$$y = A + BX + CX^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

と仮定し、係数A, B, Cを最小2乗法で求めると

$$y = -72.04 + 59.05X + 125.65X^2 \quad \dots\dots\dots(4)$$

となる。この関係式を図6に書き込むとほとんどの実測値がこの曲線上に乗る。従ってこの関係

表3 混合比とキュリー温度

混合比 (x)	キュリー温度 (y)
0.2	-54
0.3	-42
0.4	-30
0.5	-14
0.6	7
0.7	32
0.8	61
0.9	83
1.0	110

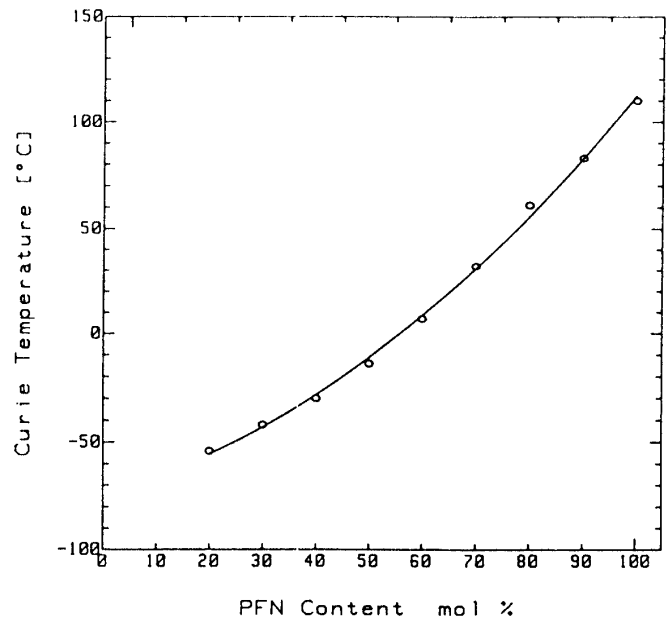


図6 各混合比におけるキュリー温度の変化

式によって、ある混合比に対するキュリー温度が何度になるか予測することができる。

## 6. 静水圧力変化に対する PFW-PFN 固溶体の比誘電率特性

図7は周波数10kHzにおける圧力印加に対する比誘電率特性である。この図よりPFWの含有量が多い時は、圧力が低い間は $\epsilon_r$ の値は大きく、圧力が増につれてその値は減少し160kg/cm<sup>2</sup>の圧力以上になると $\epsilon_r$ の変化は非常に小さくなる特性であった。0.6PFW-0.4PFNの試料になると圧力変化に対して $\epsilon_r$ の変化は非常に小さい。さらにPFWの含有量が少なくなると圧力80から90kg/cm<sup>2</sup>のところにピークを持ち160kg/cm<sup>2</sup>以上

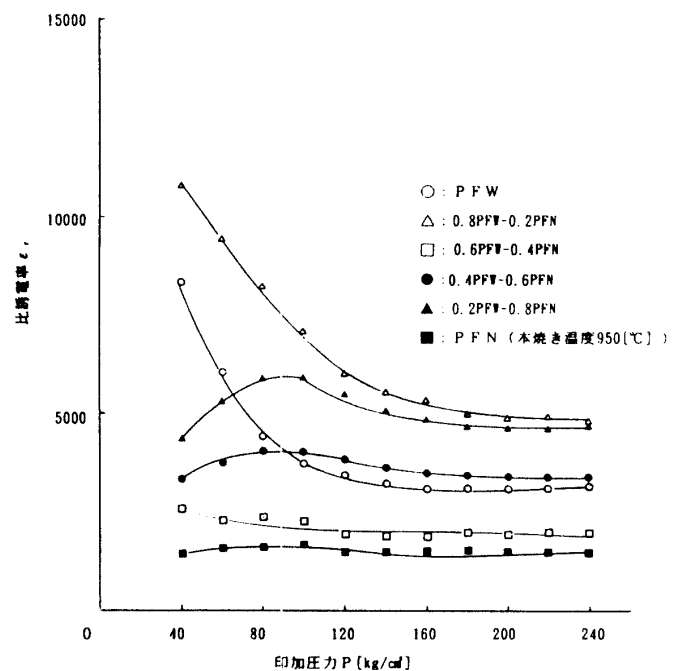


図7 周波数10[kHz]における各試料の比誘電率の圧力特性

の圧力ではほとんど変化しない。PFN になると圧力変化に対して  $\epsilon_r$  の値は最も小さくなり、またその変化もほとんどみられなかった。以上のことから 0.6PFW-0.4PFN を境にして、静水圧力下では PFW の含有量の多い時と少ない時とでは結晶構造の違いがあると思われる。また印加圧力が 160 kg/cm<sup>2</sup> 以上の圧力になるとどの試料においても  $\epsilon_r$  の値はほとんど変化がみられなくなることが確認できた。

## 7. 結 言

不規則形複合ペロブスカイト構造の PFW と PFN をモル比で混合したとき、どのような誘電特性を示すか研究した結果、次のような結論を得ることができた。

PFW, PFN のみの固溶体よりも PFW に PFN を混合した方が大きな比誘電率を持つ固溶体ができる。混合比  $X$  とキュリー温度との関係は(4)式に示す 2 次関数で表わすことができる。室温を 25°C とするとこの温度にキュリー点をとるモル比  $X$  の値は  $X \approx 0.65$  であり、室温においてはこの  $X$  の値よりも小さい固溶体は常誘電相領域で周波数に対して比誘電率は大きく依存し、 $X$  の値が大きいときは強誘電相領域で周波数に対して比誘電率はそれほど依存しない。

Pb(Mg<sub>1/3</sub> Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の固溶体<sup>6)</sup>のように散漫相転移をする物質の誘電的性質の特徴としてキュリー温度が明確でなく相転移がはっきりしない。また図 8 の (a) のように誘電率の温度特性は測定周波数が高くなるとキュリー点における誘電率は減少し、同時にキュリー点も高温側に大きくシフトする性質を示したが、PFW と PFN の混合した固溶体は図 8 の (b) のようにキュリー点より高い温度になると周波数に対して大きく依存する新しい特性を示した。

混合比に対する  $Q$  値の関係は  $X = 0$  から 0.3 までの試料は 10 kHz で  $Q$  値が最大になりそれより高い周波数では  $Q$  値は減少する。しかし  $X = 0.4$  から 1 までの試料では周波数が高くなるに従って  $Q$  値が大きくなった。静水圧力印加の下では 0.6PFN-0.4PFN を境にして PFW の含有量が多いとき、比誘電率は印加圧力が高くなると減少する曲線を示すが、PFW の量が少なくなる

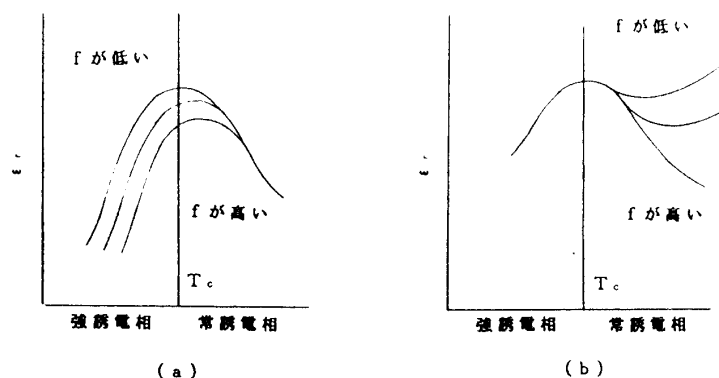


図 8 複合ペロブスカイト酸化物の比誘電率-温度特性



と圧力80から90kg/cm<sup>2</sup>のところにピークを持つ曲線を示した。また印加圧力が160kg/cm<sup>2</sup>以上になるとどの試料においても  $\epsilon_r$  の値はそれほど変化しなかった。

## 参 考 文 献

- 1) 野村昭一郎, 内野研二; 複合形ペロブスカイト酸化物の結晶構造と物性, 固体物理, Vol.18, No. 2, P.P.71-85 (1982).
- 2) 澤崎正廣, 橋 陽一, 大坪修司, 金井 兼, 藤本三治; 固溶体  $(1-X)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (X)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  における誘電特性, 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, D-23, (平成6年9月)
- 3) 米沢正智; 特集ペロブスカイト酸化物, NSMF NEWS, P.P.32-35 (1992).
- 4) H. TAKAMIZAWA, K. UTSUMI, M. YONEZAWA and T. OHNO; Large Capacitance Multilayer Ceramic Capacitor, IEEE TRANSACTIONS CHMT-4 P.P.345-349 (1981).
- 5) 熊谷三郎, 藤本三治; 強誘電体とその応用, 朝倉書店, P.11 (1961).
- 6) 澤崎正廣, 金井 兼, 大坪修司, 橋 陽一, 藤本三治;  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbO} \cdot \text{O}_3$  系固溶体の誘電特性, 福井工業大学研究紀要第24号, P.P.37-44 (平成6年3月)

(平成6年10月29日受理)