

強誘電体($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 固溶体の誘電特性

澤 崎 正 廣* ・ 金 井 兼*
大 坪 修 司**

Dielectric Properties of Ferroelectric ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$

Masahiro SAWAZAKI, Ken KANAI and Shuji OHTSUBO

This paper is concerned with dielectric properties of ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ solid solutions.

The molar fraction (x) of SrO was varied between 0 and 25%.

Dielectric properties of ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 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.

The hysteresis loops of solid solutions were observed with a Sawyer-Tower circuit.

1. はじめに

強誘電体の特性の一つに圧電性があり、強誘電体に圧力を加えると起電力が、逆に電界を加えると変位や力が発生する性質がある。圧電特性の大きい材料を圧電材料といい、1942年にBaTiO₃磁器が出現した。しかしBaTiO₃圧電磁器は、圧電性において十分な特性が得られず、またキュリー温度が120℃であって使用温度の範囲が狭いことなどから限られた用途にとどまっていた。

1954年に至ってキュリー温度が300℃以上と高く、圧電性においても格段と優れた特性を示すPb(Zr Ti)O₃磁器がみい出された。この材料は微量添加物、部分的置換によって大幅に圧電的性質がコントロールでき、目的用途に応じた材料が供給できるように成ったので現在に至るまで微量添加物の種類とその添加量、部分的置換においてはZrとTiの割合、Pbを他の原子で置換するその割合の変化によって特性がどのように異なるかなど、材料の改良が活発に行なわれている。

本研究では基準試料としてPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃固溶体とし、PbをSrで置換した($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 固溶体を製作しその誘電特性について調べた。置換の割合はSrOを x mol%として x を0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%と5%増加で変えた試料を製作し、X線回折装置を用いて結晶構造の変化を測定し、インピーダンスアナライザーで温度、周波数の変化に対する比誘電率、誘電

* 電気工学科 ** 工学研究科後期課程電気工学専攻

正接の変化を測定した。また圧力印加による特性の変化を測定するため超高压発生装置を用いて静水圧力印加状態での電気的特性について調べた。その結果Srの置換の割合が10%から15%の間で電気的特性に大きな変化がみい出されたのでその特性の相異について検討を加え報告する。

2. 実験方法

試料作成に使用した工業薬品はPbO, SrCO₃, TiO₂, ZrO₂を用い純度はそれぞれ99%以上の高純度のものである。これらの薬品を1/1000gまで電子天秤で必要な組成になるように秤量する。

配合する各原料の分量は表1の通りである。原料の混合の方法, 仮焼結, 本焼結については前報¹⁾で報告した方法と同じなので省略する。ただし焼結温度の設定が異なるので, 仮焼き温度の時間設定を図1(a)に示し, 本焼き温度の時間設定を(b)のようにして焼結し, 試料を作成した。

単位: g

χ	PbO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
0 (試料A)	4.4642	0	0.3196	1.9715
0.05(試料B)	4.2410	0.14763	0.3196	1.9715
0.10(試料C)	4.0178	0.29526	0.3196	1.9715
0.15(試料D)	3.7946	0.44289	0.3196	1.9715
0.20(試料E)	3.5714	0.59052	0.3196	1.9715
0.25(試料F)	3.3482	0.73815	0.3196	1.9715

表1 配合する各原料の分量

- 1) X線回折装置を用いた各試料の構造回折の測定方法
- 2) 各固溶体の誘電率及び誘電正接の温度依存性の測定方法
- 3) 各試料のヒステリシス特性を測定する方法

についても前報¹⁾で報告しているので省略する。

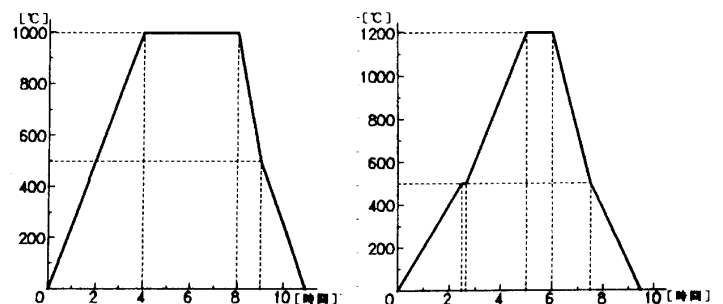


図1 焼結温度の時間設定

3. 実験結果及び考察

3-1 (Pb_(1-x) Sr_(x))(Zr_{0.8} Ti_{0.2})O₃のX線回折パターンと結晶系の考察

図2は各混合比 χ におけるX線回折パターンである。このパターンのピーク点より面間距離 d [Å]と回折角 2θ [度]を求め, この結果をブラッグの法則²⁾ $n\lambda = 2d \sin \theta$ の式に代入して, 各回折波形に指数付けを行った。その結果Pb(Zr_{0.8} Ti_{0.2})O₃はBaTiO₃と同系のペロブスカイト構

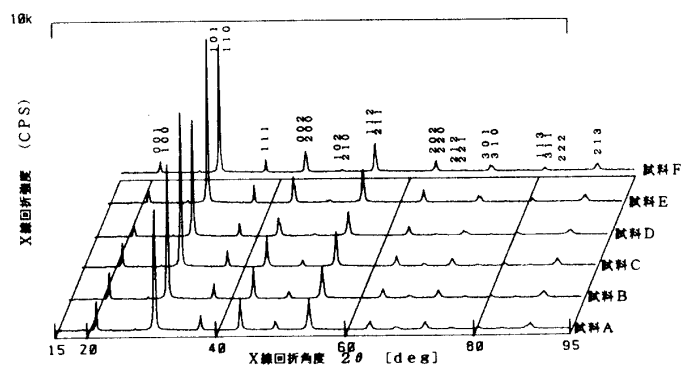


図2 各試料のX線回折パターン

造として指数付けができ、PbをSrで部分的の置換しても同じ構造であった。

表2は各試料の指数付けを行なった回折角 2θ の値である。

図2のX線回折パターンよ

り試料④, ⑤, ⑥と試料⑩, ⑪, ⑫群との間に結晶構造に違いがあることが考えられる。

その理由は100面では④, ⑤, ⑥群に比べて⑩, ⑪, ⑫群の回折強度が小さくなっている。

また200面, 310面では④, ⑤, ⑥群は回折波が1つであるのに対し, ⑩, ⑪, ⑫群では2つに分離している。同様に210面と221面の回折波が非常に小さくなるか, 消滅していることである。またSrOを増加することにより回折波がわず

かであるが高角度側へシフトしている。これはブラッグの法則より各面の面間距離が小さくなっていくことであり, 各原子間の距離が狭くなっていくことである。以上の結果から各試料の結晶系について考察する。試料④が他の試料

と異なる面は110面が3つに分離している。また211面, 220面などが分離していることから菱面体晶系(rhomohedral)であることが分かる。試料⑤, ⑥になると, これらの面が1つに集合することから菱面体晶系から正方晶系(tet

ragonal)に近い結晶であると考えられる。さらにSrOを増加した試料⑩になると急に結晶系に変化が生じ正方晶系と立方晶系の混晶した状態になり, 試料⑫では立方晶系の結晶をしているもの

混合比 指数	試料 A $x = 0 \%$	試料 B $x = 5 \%$	試料 C $x = 10 \%$	試料 D $x = 15 \%$	試料 E $x = 20 \%$	試料 F $x = 25 \%$	回折角 2θ (度)
100	21.42	21.51	21.55	21.35	21.58	21.35	
110	30.54	30.66	30.70	30.54	30.78	30.54	
	30.63						
	30.66						
110	37.53	37.82	37.85	37.70	37.93	37.71	
	37.80						
200	43.63	43.91	43.98	43.76 44.08	43.99 44.26	43.80	
210	49.25	49.34	49.49	49.26 49.56	49.54	49.46	
211	54.18	54.57	54.62	54.46	54.68	54.58	
	54.53			54.55	54.82		
220	63.56	63.97	64.04	63.95	63.97	64.01	
	63.93				64.18		
221	67.77	67.96 68.20	68.12 68.43	—	—	—	
310	72.22	72.57	72.63	72.45	72.68	72.55	
	72.53			72.89	72.87	72.89	
311	80.79	80.29	80.95	80.82	81.11	80.97	
				81.10	81.36	81.24	
213	88.26 88.92	88.99	89.09	88.83 89.20	89.19	89.10	
					89.30	89.28	
					89.42	89.54	
					89.67		

表2 指数付けを行った各試料の回折角 2θ (度)

混合比	周波数	1kHz	10kHz	100kHz	比誘電率
試料 A	$x = 0\%$	675	656	633	
試料 B	$x = 5\%$	699	678	653	
試料 C	$x = 10\%$	831	806	776	
試料 D	$x = 15\%$	1452	1414	1367	
試料 E	$x = 20\%$	1092	1080	1059	
試料 F	$x = 25\%$	976	970	960	

表3 各試料の30℃の比誘電率

と考えられる。これらのことから試料④, ⑤, ⑥群は強誘電体としての自発分極をもつが, 試料⑦, ⑧, ⑨群ではSrOの増加とともに強誘電体から常誘電体となり自発分極を持たない物質になると考えられる。

3-2 結晶系の相異と比誘電率の関係

X線回折装置を用いて各試料の回折パターンを測定した時の温度は室温で30[°C]前後であった。結晶系と比誘電率の関係を調べるため, 各試料の30°Cにおける比誘電率を測定すると表3の結果が得られた。試料④の菱面体晶系から試料⑤, ⑥の正方晶系へと結晶系が変化するに従って, 比誘電率が増加していく。そして試料⑦のように100面の回折波が急に減衰し, 210面, 221面のように回折波が測定できなくなるほど小さくなったり, 200面が分離する結晶系に成ると比誘電率が急に増加する。またSrOの増加とともに結晶系が正方晶系から立方晶系へと変化が進むにつれて比誘電率が減少する傾向を示すことが本実験より確認することができた。

3-3 温度変化に対する比誘電率特性

試料④, ⑤, ⑥群では図3に示す試料⑤の温度—比誘電率特性のようにキュリー点が明瞭であるが, 試料⑦, ⑧, ⑨群では図4に示す試料⑧の特性のようにキュリー点がはっきりしない散漫相転移³⁾をしていることが分かる。従ってSrOが10%から15%に増加する, この間で急に結晶構造が大きく変化していることが, この測定結果からも確認できる。

各試料のキュリー温度を求めると表4の結果になり, 図5にキュリー温度付近の比誘電率特性を示す。これらの結果からSrOの割合が増加するとキュリー温度が低温側へシフトする。SrOの割合が0%から10%までの間はキュリー温度が直線的に減少し, SrOを1%増加する毎

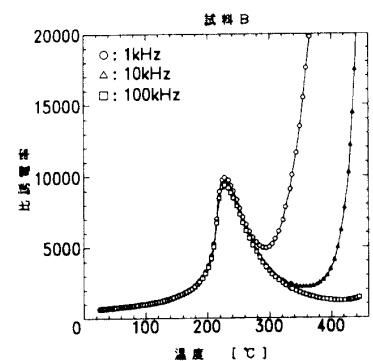


図3 試料Bの温度—比誘導率特性

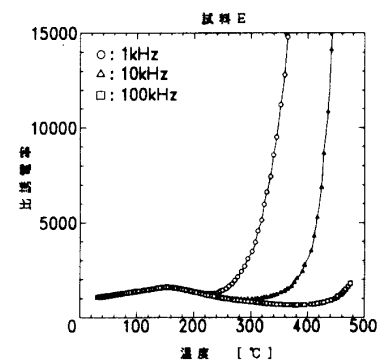


図4 試料Eの温度—比誘導率特性

試料名	参考キュリー温度 [°C]	実測キュリー温度 [°C]		
		1kHz	10kHz	100kHz
A	294	292.9	292.9	292.9
B	245	227.7	227.7	227.7
C	208	177.6	177.6	177.6
D	185	173.5	173.6	173.5
E	160	151.3	155.5	155.5
F	120	109.9	109.9	109.9

表4 各試料のキュリー温度

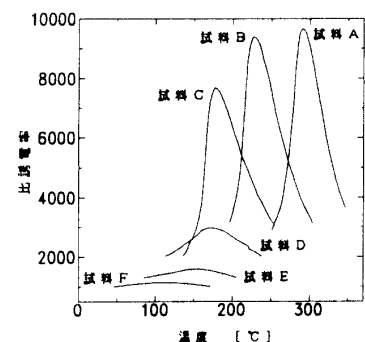


図5 各試料のキュリー温度付近の温度—比誘導率特性

にキュリー温度は約 6 [°C]低温側へシフトする。またSrOが10%から15%の間では結晶形に変化を生じるためかキュリー温度はそれほど変化しない。表 5 はキュリー点における比誘電率を求めた結果である。結晶系か強誘電相を多く含む試料④, ⑤, ⑥群では比誘電率の値が大きいしかしSrOの割合が増すに従って減少しSrOを1%増加する毎に比誘電率は220減衰する。SrOが10%から15%へと増加する間に常誘電相を含む結晶系に変化するためか急激に比誘電率が減少する。SrOを15%以上含むと強誘電相が極端に少なくなり常誘電相の割合が増加し、散漫相転移が起って分極が弱まり比誘電率の値が減少していく。

試料	比 誘 電 率		
	1kHz	10kHz	100kHz
A	11027.50	9873.39	9611.82
B	9915.97	9526.99	9377.10
C	7897.85	7760.28	7669.32
D	2999.33	2978.23	2962.71
E	1601.31	1596.31	1590.60
F	1142.66	1140.54	1137.98

表 5 キュリー点における比誘電率の値

混合比	周波数	1kHz	10kHz	100kHz	増加に転ずる温度
試料A	$\chi = 0\%$	320°C	378°C	435°C	
試料B	$\chi = 5\%$	297°C	360°C	415°C	
試料C	$\chi = 10\%$	270°C	335°C	407°C	
試料D	$\chi = 15\%$	254°C	330°C	402°C	
試料E	$\chi = 20\%$	226°C	289°C	397°C	
試料F	$\chi = 25\%$	218°C	286°C	395°C	

表 6 各試料の急激に比誘電率が増加に転ずる温度

各試料においてキュリー温度を越えると、比誘電率が減少するが、さらに温度を上昇すると比誘電率が急激に増加に転じている。

強誘電体においては、キュリー温度を境に強誘電相から常誘電相に相転移するため、比誘電率はキュリー・ワイスの法則⁴⁾に従って

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

ε : 誘電率 C : キュリー定数 T : 測定温度 T_0 : 試料による特性温度

減少する。しかし、複合ペロブスカイト構造の強誘電体の特徴なのか、さらに温度が高くなると比誘電率が急激に増加しキュリー・ワイスの法則に従わなくなる。

各試料において急激に比誘電率が増加に転ずる温度を求めたものが表 6 である。どの試料においても周波数が 1 [kHz]の方が低い温度で増加に転じている。周波数が10[kHz], 100[kHz]と高くなるに従って高温側へシフトする。また誘電正接 $\tan \delta$ もこの領域において急激に増加している。これは温度が高くなると物質内の分子が熱振動により電子の移動をさまたげ物質の抵抗率が大きくなるためである。また温度が高くなる成ると各試料に蓄えられるエネルギー W は減少し、1周期中に消費される電力 P/w が大きくなることにより $\tan \delta$ が増加する。

$$\tan \delta = \frac{P}{\omega W} = \frac{1}{Q} \quad Q: \text{品質係数}$$

これらのことからキュリー・ワイスの法則に従わない領域において、比誘電率は大きい値を示すが、 $\tan \delta$ も大きくなることから品質係数 Q の小さな物質になり不安定な材料である。

試料④から試料⑥のようにSrOの混合割合が多く成るとキュリー温度での比誘電率は小さくなるが、温度変化に対する比誘電率の変化が小さいので温度に対する静電容量の安定した材料が作られる。またSrOの割合が多く成ると周波数が変動しても比誘電率の変化は少なく周波数に対しても静電容量の安定した材料であることも実験結果より確認された。

3-4 温度変化に対するヒステリシス特性

図6は試料④, ⑥, ④, ⑥のP-E曲線をソーヤー・タワー法を用いて測定し、シンクロスコープに描き出されたループを写真撮影した結果である。この写真のネガの拡大写真により自発分極(P_s), 残留分極(P_r), 抗電界(E_c)の温度依存性についてスケールにより実測して計算して求めた。自発分極は分極が飽和した直接部よりP軸に引いた接線との交点により求まるが試料の形状

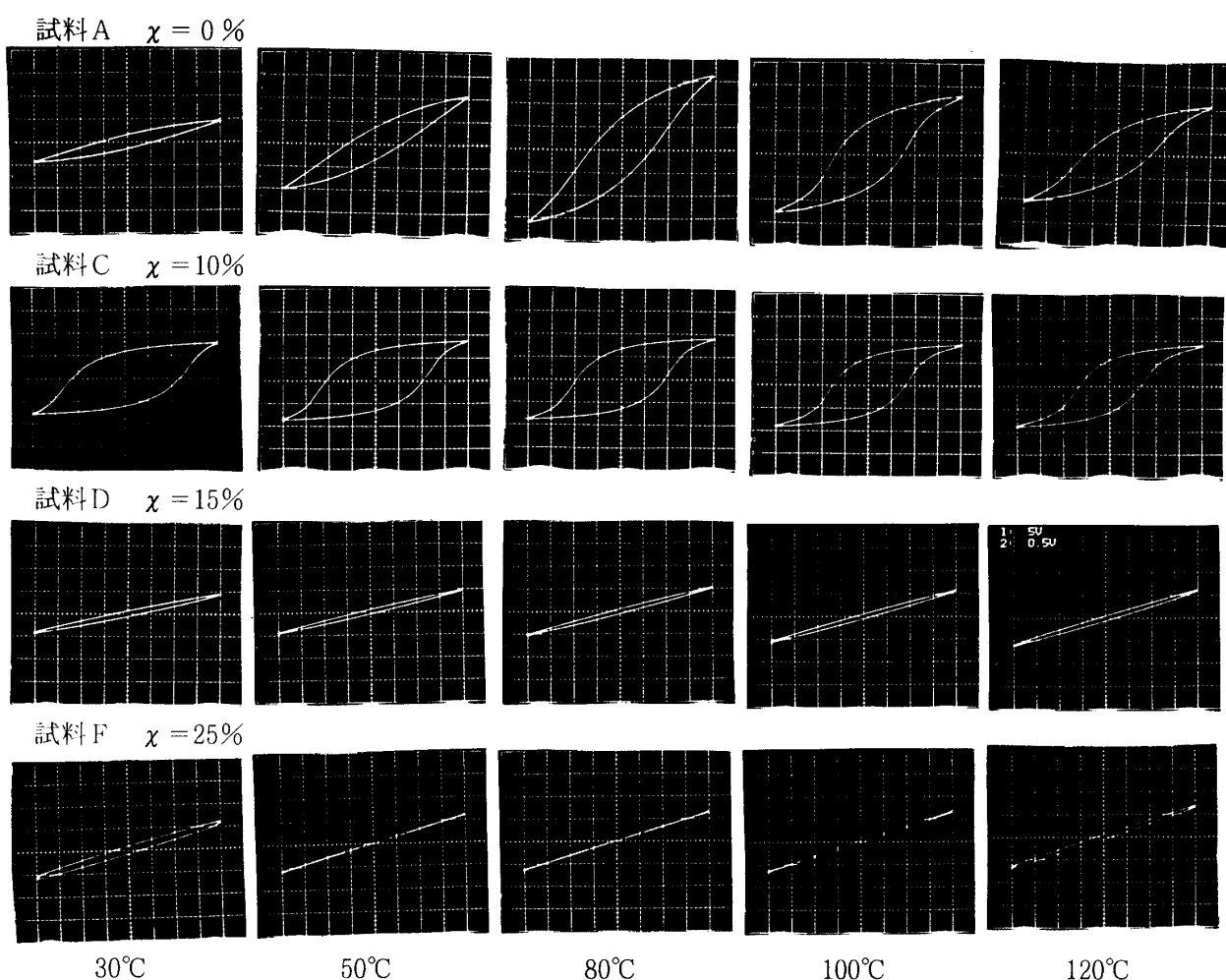


図6 試料④, ⑥, ④, ⑥の各温度におけるヒステリシス曲線

により印加電圧を余り高くすると絶縁破壊が生じたので、各試料には400[V]から500[V]を印加して測定した。また温度変化は30[°C]から140[°C]まで10[°C]毎に測定した。試料に500[V]近い電圧を印加して、温度を140[°C]以上を加えると試料によっては破損してしまうのでキュリー温度まで温度を上げることができなかった。

表7はネガをもとに P_s , P_r , E_c を計算をもとに算出した結果である。図6より試料④, ⑥, ④

群は強誘電体としてのヒステリシス曲線を描くが、試料④、⑤、⑥群では自発分極が非常に小さくなり常誘電体としての特性を示している。試料④ではキュリー温度が293[°C]にあるため、30[°C]から120[°C]の範囲では強誘電相の領域であるため P_s, Pr, Ec は温度上昇と共に増加していく。試料⑤ではキュリー温度が178[°C]であるため100[°C]を越える温度では結晶系に変化が生じ始めているため P_s は100[°C]から120[°C]の間では、ほとんど変化しないが Pr, Ec は減少し、これ以上の温度でも減少していく。試料⑥に成ると結晶系に強誘電相がほとんどなくなり常誘電相が多くなるため自発分極 P_s は極端に小さくなる。同様に Pr, Ec も非常に小さくなる。試料④、⑤、⑥群は Pr, Ec の値が大きいことから印加電圧に対して蓄積エネルギーが大きいので、圧電材料としての性質を示すが、試料④、⑤、⑥群では Pr, Ec の値が非常に小さいため圧電材料として適さないことが分かる。

3-5 静水圧力に対する比誘電率特性

試料に直接圧力が印加できないのでパイロフィライトキューブの中に試料を入れて電極を引き出すようにして組立てた。組立て方法は図7に示す通りである。

試料をパイロフィライトの円柱A、Bに挟みそれを円筒に入れたものをパイロフィライトキューブの内にセットする。電極を取るため、この上下にCu板を設けスチールリングにパイロフィライトディスクを組み込んだもので挟むようにする。試料を組み込んだキューブを超高圧発生装置にかけて静水圧力を印加する。測定結果として図8に試料④、⑤、⑥の圧力を変えたときの比誘電率の値を示している。試料④では圧力を3.4[GPa]まで増加するにつれて比誘電率は増加し、それ以上の圧力を加えると比誘電率は減少する。試料⑤では1.45[GPa]から2.75[GPa]の間では比誘電率は減少するが、2.75[GPa]から3.25[GPa]の間では増加に転じ、さらに圧力を上げると減少した。試料Cでは圧力増加と共に比誘電率は減少していく。

以上のことよりSrOの混合割合が少ないときは3[GPa]の圧力を加えると、比誘電率のピークを示す特性であるがSrOの混合割合が多い試料では圧力の増加に従って比誘電率は減少していく。

		P_s [c/m ²]	Pr [c/m ²]	Ec [kV/m]
30°C	試料A	0.040	0.013	270
	試料C	0.143	0.111	446
	試料D	0.020	0.004	120
	試料F	0.011	0.0027	223
100°C	試料A	0.098	0.049	344
	試料C	0.161	0.116	324
	試料D	0.026	0.002	80
	試料F	0.012	0.0004	44
120°C	試料A	0.116	0.062	369
	試料C	0.161	0.107	263
	試料D	0.027	0.002	80
	試料F	0.012	0.0009	67

表7 試料A、C、D、Fの30°C、100°C、120°Cの自発分極 P_s 、残留分極 Pr 、抗電界 Ec の実測値

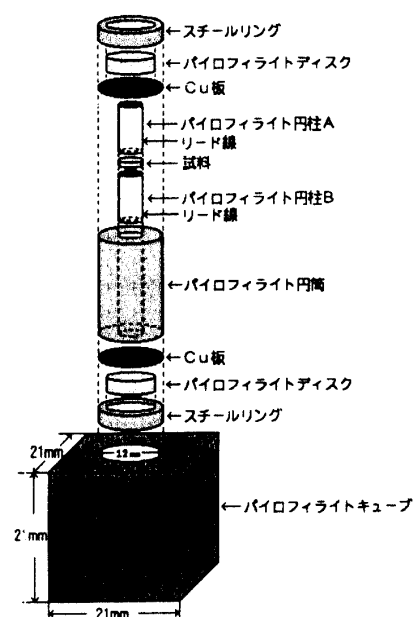


図7 パイロフィライトキューブの組立て図

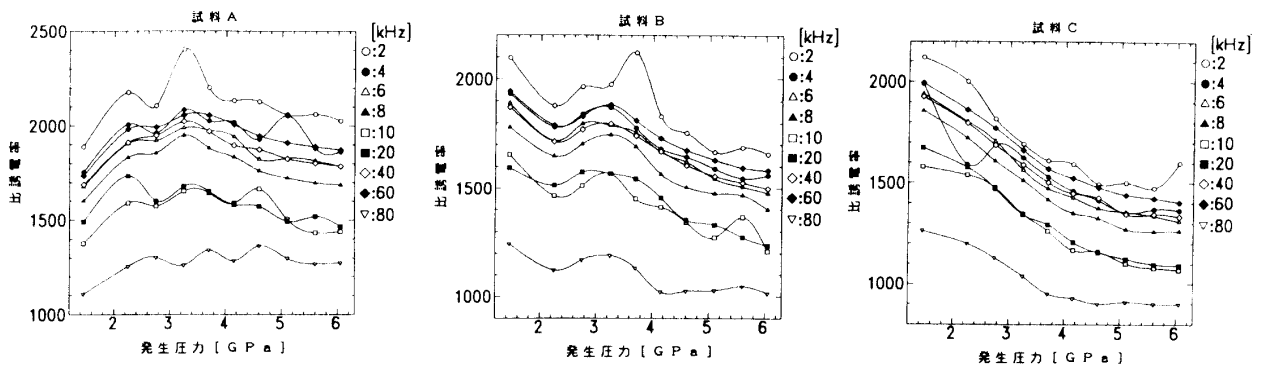


図8 試料④、⑤、⑥の圧力－比誘電率特性

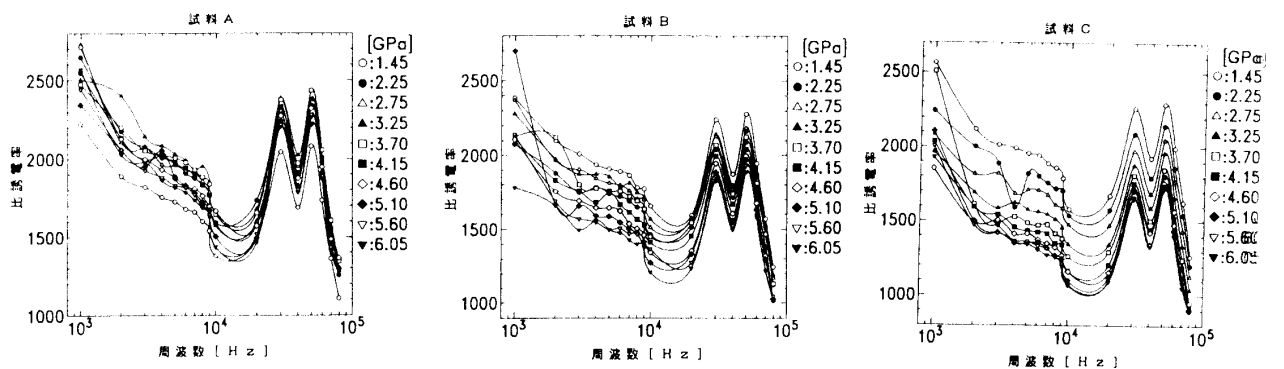


図9 試料④、⑤、⑥の静水圧力下での周波数－比誘電率特性

またSrOの割合が増加するにつれて印加圧力に対して減少傾向が急激になっている。

図9は試料④、⑤、⑥に圧力印加のもとでの周波数変化に対する比誘電率の特性を示している。

各試料に共通する特性は、どの圧力下においても1[kHz]から10[kHz]までは比誘電率が減少していく。10[kHz]を越えると比誘電率は増加に転じ30[kHz]で1次ピークを示し、40[kHz]で一旦減少し、再び50[kHz]で2次ピークを示すことである。測定は80[kHz]まで行なったが50[kHz]を越えると比誘電率は減少し、この間ではピークを示さなかった。このことからこれらの試料を圧電特性の電歪み現象を利用した超音波発振素子として使用した場合、30[kHz]と50[kHz]前後に共振周波数をもつ素子ができることが考えられる。試料④、⑤、⑥の相違点は試料④では圧力変化に対して比誘電率のばらつきが少ない。しかしSrOを混合すると試料④よりも試料⑤の方が圧力に対して比誘電率がばらつく。ばらつきの割合はSrOの増加とともに大きくなる。

4. ま と め

PbをSrで部分置換したPZTの特性について調べた結果、次のようなことが明らかになった。

- 1) SrOの混合割合を増加すると結晶系が変わる。SrOが0%のとき菱面体晶系で5%, 10%のときは菱面体晶系から正方晶系になる。さらにSrOを増加した15%, 20%の試料では正方晶系と立方晶系の混晶になり、25%ではほとんど立方晶系になる。

- 2) SrO の混合割合とキュリー温度の関係は SrO の増加とともにキュリー温度が低温側へシフトする。また0%から10%の間では、キュリー温度で比誘電率が急激に変化して鋭いピークを示すが、15%以上になると散漫相転移をおこし、ゆるやかなピークを示した。
- 3) キュリー温度を越えた温度領域において一旦はキュリー・ワイス則に従うが、さらに温度を上昇すると比誘電率は急激な増加を示し、キュリー・ワイス則に従わなくなる。
- 4) ヒステリシス特性により SrO が0%から10%までは強誘電体としての特性を示すが、15%以上になると常誘電体としての特性を示した。
- 5) 印加圧力下での周波数特性は30[kHz]と50[kHz]に比誘電率のピークを示す特性であった。

参 考 文 献

- 1) 澤崎・金井・大坪・藤本：強誘電体 $\text{BaTiO}_3\text{--Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 固溶体の誘電特性，福井工業大学研究紀要 第26号 PP13—20（平成7年3月）
- 2) 理学電機株式会社分析センター：X線回折の手引き，P72（1986年）
- 3) 野村・内野：複合形ペロブスカイト酸化物の結晶と物性，固体物理，Vol18，No 2，PP71—85（1982年）
- 4) 日野・森川・串田：電気・電子材料，森北出版 P178（1991年）

（平成8年11月15日受理）