

焼結時間変化による強誘電体 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ の誘電特性

澤 崎 正 廣*・吉 田 浩 二***
大 坪 修 司**・金 井 兼*

Dielectric Properties of Ferroelectric $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ by Change in Sintering Time

Masahiro Sawazaki, Kouji Yoshida
Shuji Ohtsubo and Ken Kanai

This work is concerned with dielectric properties of ferroelectric $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ (abbreviated PLT) by change in sintering time. The sintering times were varied between one hour and 15 hours.

Dielectric properties of ferroelectric PLT such as frequency and temperature dependencies of permittivity were measured by an impedance analyzer. The lattice constants of PLT were measured by an X-ray diffractometer.

It was found that, as the sintering time became longer, Curie temperature shifted to lower temperature and permittivity decreased.

It is considered that the causes are due to the change of the grain size and increment of the void in crystalline and of the mixing of PbO in crystalline.

1. はじめに

強誘電体セラミクスを焼結して製作する過程において焼結温度、焼結時間を変えることにより、成長する結晶粒の大きさが大きく変わり、同一材料のものであっても誘電特性が異なるものができる。特に PbTiO_3 のセラミクスには、その効果が大きい。そこで PbTiO_3 の相転移温度は490 [°C]であるから、この温度を実用に寄与するように低温側へ移行することを考えた。そこで Pb の一部を La で置換し相転移温度を200 [°C]付近まで下げることができるという報告があったので、これを採用して Pb を90% La を10%入れた試料を作成した^{1,2)}。

本研究では、焼結温度は1250 [°C]と一定にし、この温度で焼結させる時間を1時間、3時間、6時間、10時間、15時間と変えた5種類の試料を作成し、どのような誘電特性を示すか測定した結果について報告している。実験に用いた原料は PbO 、 La_2O_3 、 TiO_2 であり、これを秤量

* 電気工学科 ** 電気工学専攻大学院生 *** 電気工学専攻大学院生

して $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ [以後 PLT という。] になるようにした。

2. サンプル作成工程及び焼結方法

図1にサンプル作成工程を示す。サンプルを作成するため PbO と La_2O_3 と TiO_2 を混合し、 $900[^\circ\text{C}]$ で3時間仮焼して1次焼結をする。次にこれを粉砕しバインダーを添加して粒形の大きさを均一にする。再び成形し $1250[^\circ\text{C}]$ で焼結した。

焼結時間は1時間から15時間に変化させ5種類のサンプルを作成した。 Pb は $800[^\circ\text{C}]$ 程度で蒸発するのでこれを防止するため図2に示す焼結方法で行なった。

焼結方法はアルミナるつぼの中に酸化ジルコニウムを敷き詰め、その上に POZ を乗せ、そして白金板とサンプルを積み重ね、白金るつぼを酸化ジルコニウム層の中に3[mm]程度押し込みふたをした。POZ は PbO と ZrO_2 を1:1のモル比で混合したもので Pb の蒸発を防ぐ効果がある。

3. 実験方法

焼結時間を1時間から15時間と変えた5種類の PLT のサンプルを X 線回折では高温装置 (Rigaku PTC-20A) に入れて $30[^\circ\text{C}] \sim 400[^\circ\text{C}]$ まで温度を変化させ、各温度における回折波形を観測した。また誘電率測定では直径6[mm] 厚さ0.3[mm]のペレット状にしたサンプルに交流電界を印加した。温度は恒温槽にサンプルを入れ 30°C から 300°C まで変化させた。周波数は1[kHz] から100[kHz] まで変化させた。測定器にはインピーダンスアナライザー (YHP4194A) を使用し静電容量を測定した。測定結果を用いて計算により比誘電率 ϵ_r を求めた。

結晶粒の大きさの測定と結晶内の気孔の測定には SEM 写真撮影した。また結晶中の Pb , La , Ti , O の分布を測定するため電子プローブマイクロアナライザー (JXA-8800R/RL) を用いて観測した。

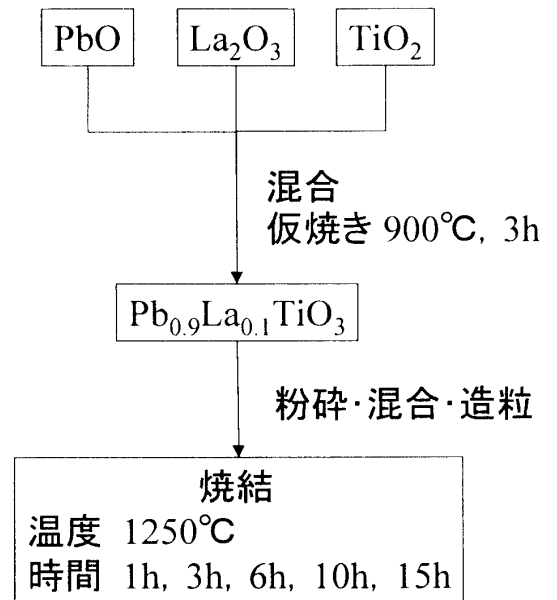


図1 サンプル作成工程

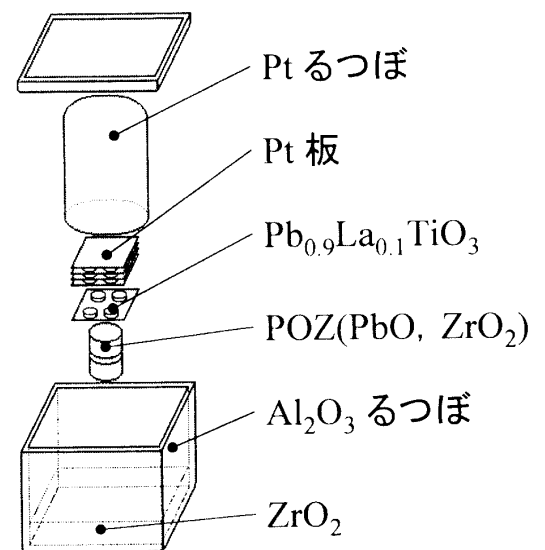


図2 焼結方法

4. 実験結果と考察

4-1 各焼結時間における温度変化に対する比誘電率特性

図3は横軸に温度、縦軸に比誘電率 ϵ_r を取り、焼結時間の違いによる ϵ_r の特性を示している。この図より焼結時間が1, 3, 6, 10, 15時間と長くなるに従って ϵ_r のピークを示す温度は低温側へシフトして行った。その値はそれぞれ251, 246, 233, 226, 217[°C]となった。またピークにおける ϵ_r の値はそれぞれ5791, 3669, 1838, 1539, 1327となり焼結時間が長くなるに従って小さくなった。

焼結時間が短い1時間の試料では温度変化によって ϵ_r は急峻な変化を示すが、焼結時間が長くなるに従ってブロードな変化を示し、散慢相転移を示す試料になることが分かった。

4-2 周波数特性

図4は焼結時間1時間のサンプルに1[kHz]~100[kHz]の周波数を印加した時の相転移付近の周波数特性である。周波数が高くなるに従って ϵ_r のピーク値は小さくなった。この原因は周波数が高くなるに従って配向分極が追従できなくなるためである。しかし、この試料は周波数が高くなっても相転移温度は、ほとんど一定の値を示した。一般に強誘電体の試料では周波数の変動により相転移温度が変わるものがほとんどである。

図5は各焼結時間のサンプルに1[kHz]~100[kHz]の周波数を加えたときの比誘電率特性である。なお測定温度は各サンプルの相転移温度における結果をまとめたものである。この図より、焼結時間が1, 3, 6時間のサンプルでは周波数が高くなっても ϵ_r の減少の割合は小さいが、焼結時間が長い10, 15時間のものは前者の3つのサンプルに比べて周波数が高くなると、減少する割合が大きくなることが確認された。

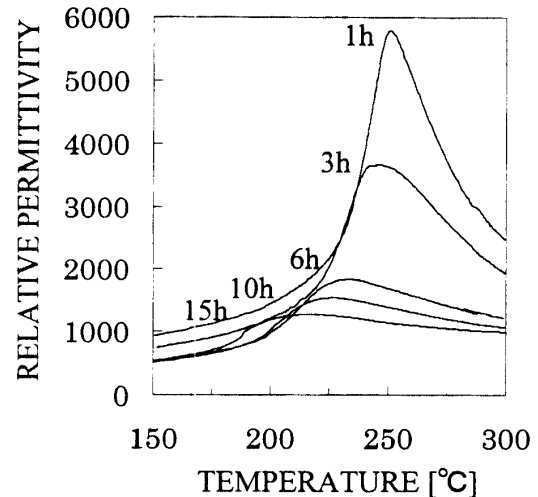


図3 各焼結時間における温度変化に対する比誘電率(100kHz)

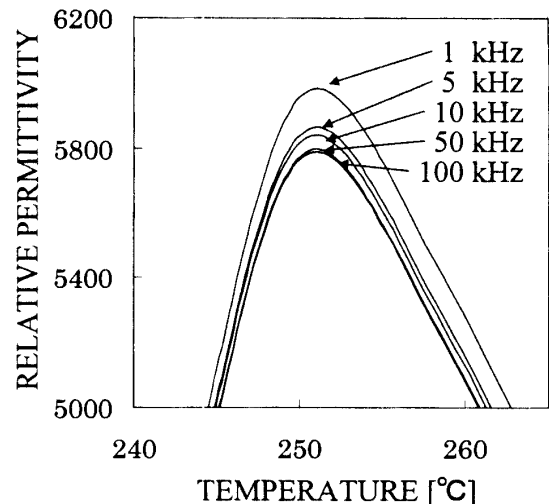


図4 焼結時間1 hの周波数特性

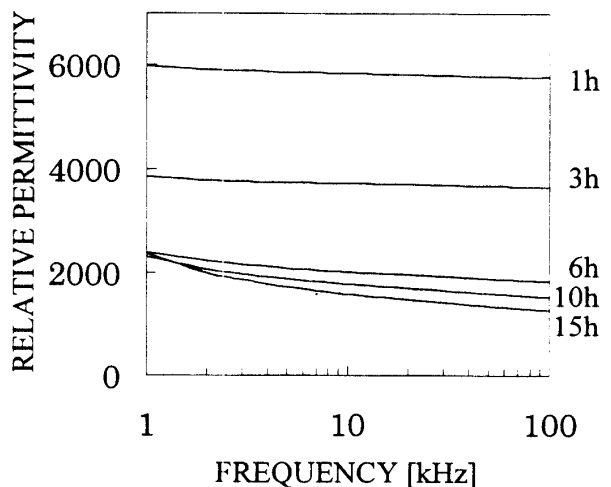


図5 各焼結時間における周波数変化に対する比誘電率

4-3 温度変化に対するX線回折結果

図6は焼結時間1時間のサンプルにおいて30[℃], 161[℃], 251[℃]の温度におけるX線回折パターンである。30[℃], 161[℃]のパターンにおいて(001)と(100)面, (101)と(110)面, (002)と(200)面, (112)と(211)面のように回折ピークにずれがみられる。この原因は, これらの温度では結晶形が正方晶形であるため結晶軸の長さが違うためである。

ペロブスカイト構造の強誘電体では強誘電相において正方晶形を示し, 常誘電相では立方

晶形を示すことは確認されている。正方晶形では a 軸 = b 軸 \neq c 軸であるから回折パターンより軸長を求めると30[℃]のとき a 軸長 = 3.865 Å で c 軸長 = 3.955 Å であった。また161[℃]の時は a 軸長 = 3.878 Å で c 軸長 = 3.929 Å であった。251[℃]になると回折ピークが重なり合い軸長が同じになったことを示している。このことから251[℃]で結晶形が立方晶形に相転移し常誘電体になったと考えられる。立方晶形では a 軸 = b 軸 = c 軸であり, 軸長は3.882 Å であった。以上のことから a 軸は温度が上昇すると伸びるが, c 軸は逆に縮むことが, この測定結果よりみい出すことができた。

同様に焼結時間3時間から15時間のサンプルにおいても, 比誘電率 ϵ_r がピークを示す温度でX線回折ピークが1本に重なり合うことから, これらの温度で強誘電体から常誘電体に相転移する温度であることが認められた。

4-4 焼結時間と相転移温度の関係

図7は焼結時間と転移温度の関係を示したグラフである。この図より焼結時間が長くなるに従って相転移温度は低温側へ移行することが分かる。

焼結時間1時間のサンプルでは251[℃]であったものが15時間の試料では216[℃]に相転移温度が下がり, 実際35[℃]下げることができた。図7のように相転移温度の変化と焼結時間の関係を直線の変化とみなすと, その関係式は

$$T_c = 251 - \frac{5}{2}(t-1)[^{\circ}\text{C}] \dots\dots\dots (1)$$

ただし T_c : 相転移温度 t : 焼結時間

で表わすことができ, 焼結時間 t より相転移温度 T_c を予測することができる。また強誘電体 BaTiO₃ のように同一組成のセラミクスで焼結時間を変えても転移温度があまり変化しないものが多い中で, 焼結時間を

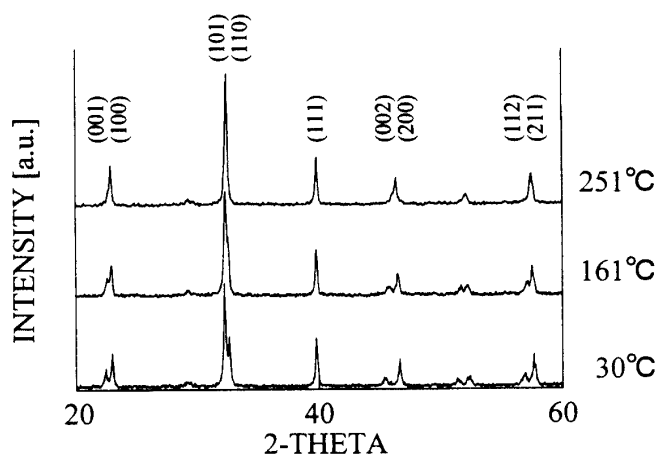


図6 焼結時間1 hの30℃, 161℃, 251℃におけるX線回折

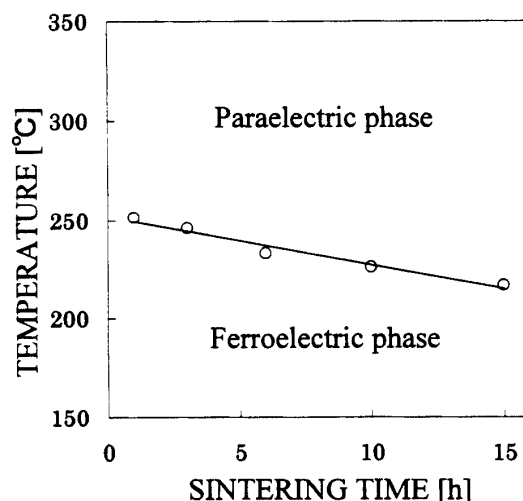


図7 焼結時間に対する転移温度

変えることにより相転移温度 T_c を変えることができるということは大きなメリットであると考えられる。

4-5 焼結時間と T_c 温度における比誘電率の関係

図8は焼結時間を変えた時の T_c 温度における比誘電率 ϵ_r の変化を示したグラフである。

この図より焼結時間が1時間のサンプルでは $\epsilon_r = 5800$ であるが、6時間のサンプルでは $\epsilon_r = 1838$ と大きく減少し、その変化量は3962であり焼結時間1時間当りの変化の割合は約790の減衰であった。焼結時間が6時間より長くなるとその変化は小さくなり、焼結時間15時間のサンプルでは $\epsilon_r = 1327$ であった。この間の変化量は511であり1時間当りの変化の割合は約57であった。このように焼結時間の短い間では焼結時間によって ϵ_r のピークを示す値が大きく変化する現象を示した。焼結時間により T_c 温度を制御できることは製作上大きなメリットになるが、 T_c 温度における ϵ_r の値が減少することは本意でない。

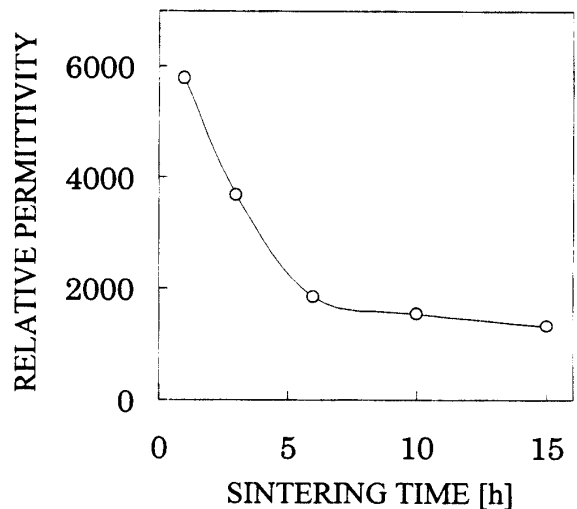


図8 焼結時間に対する比誘電率のピーク

ϵ_r の値が減少する原因として考えられることは結晶粒の成長による大きさの違い、または成長することにより結晶体の中に気孔ができ、その気孔が大きくなるからではないかと考えられる。

4-6 平均グレインサイズと焼結時間の関係

図9は各焼結時間のサンプル表面のSEM (Scanning Electron Microscope) 写真を撮影しそれぞれ平均結晶粒の大きさを測定したものである。

焼結時間1時間のサンプルでは結晶粒は約 $0.8(\mu\text{m})$ であるが、焼結時間15時間のものでは結晶粒は約 $5.0(\mu\text{m})$ と大きく成長していくことが分かる。

結晶粒が大きくなると、比誘電率 ϵ_r の値が小さくなる原因を考えてみると、粒形が小さいときは印加電界に対して、結晶中の双極子が電界印加の方向に容易に向くことができ、分極が進み ϵ_r の値が大きくなるが、粒形が大きくと成長すると双極子の向きは、結晶成長軸方向に向くため電界印加の方向に向く双極子の数が減少し、分極が

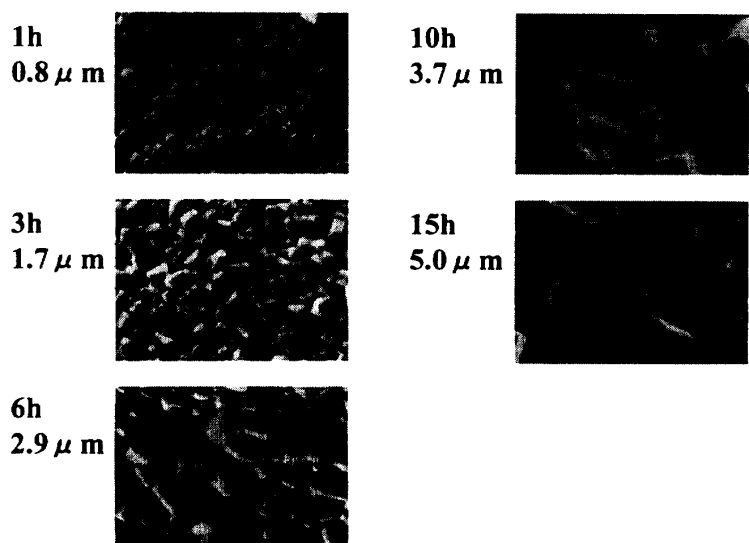


図9 平均グレインサイズと焼結時間の関係

進まず ϵ_r の値が減少したと考えられる。また T_c 温度付近での ϵ_r の変化であるが粒形が小さいと急峻的な変化を示すが、粒形が大きくなるとブロードな変化であり散漫相転移することが分かる。

図10はグレインサイズと ϵ_r の関係を示した。この図よりグレインサイズが大きくなると ϵ_r の値は2次関数的に減少する特性を示した。 ϵ_r とグレインサイズを $x(\mu\text{m})$ とした二次関数式を

$\epsilon_r = a(b-x)^2 + c$ として求めると、 a 、 b 、 c の係数は近似的にそれぞれ

$a = 300$ $b = 4.6$ $c = 1250$ となった。

またグレインサイズ x と焼結時間 t との関係は近似的に $1 \leq t \leq 6$ の間では

$$x = 0.42(t-1) + 0.8(\mu\text{m})$$

$6 < t \leq 15$ の間では

$$x = 0.22(t-6) + 2.9(\mu\text{m})$$

であった。

4-7 各焼結時間におけるボイド

図11は各焼結時間のサンプル表面を削り、結晶内部の気孔のようすをSEM撮影したものである。焼結時間が短い間は気孔も小さくまばらに存在するが、焼結時間が長くなると気孔が大きくなった。これは結晶粒の成長に伴い小さな気孔がまとまり、外面だけでなく内面でもこの現象が生じており、ポーラスなセラミクスができたと考えられる。一般的には結晶粒が大きくなるほど、単結晶1つ1つの分極が大きくなり、全体として誘電率は大きくなると考えられる。しかし測定結果では逆に結晶粒が大きくなると誘電率が小さくなっている。これは結晶粒の成長に伴い、気孔部の面積が増大するため誘電率が低下した原因の一つであると考えられる。

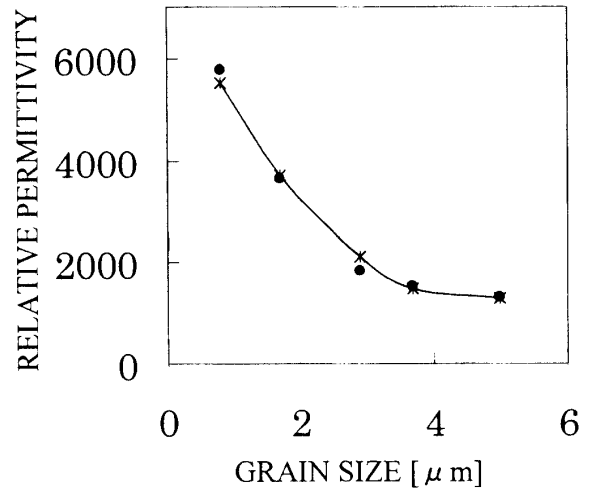


図10 グレインサイズと T_c における比誘電率の関係(100kHz)

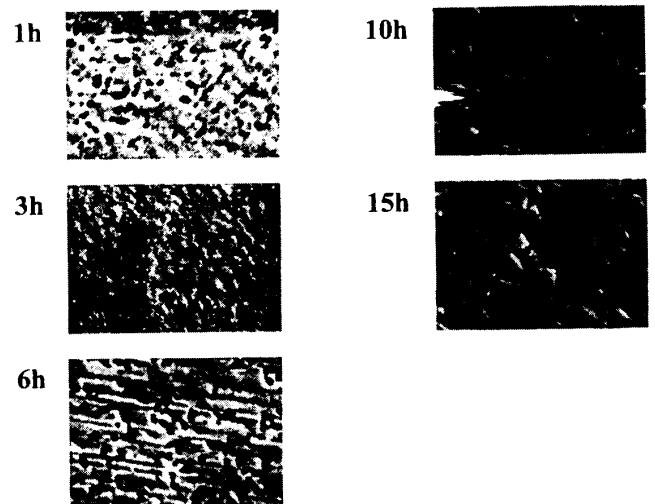


図11 各焼結時間におけるボイド

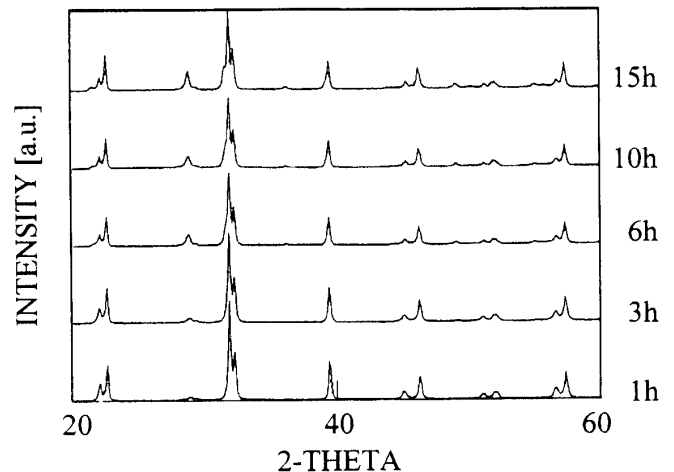


図12 各焼結時間のX線回折

4-8 各焼結時間の試料のX線回折結果

図12は各焼結時間のサンプルの30〔°C〕におけるX線回折パターンである。焼結時間が長くなるに従い $2\theta = 28.8$ 度付近に回折ピークの INTENSITY が大きくなっていく。この角度は、 PbO の回折ピークであり、INTENSITY の大きさは1 hの時162, 3 hの時221, 6 hの時446, 10 hの時473, 15 hの時698であった。回折ピークが大きくなることは PbO の形で結晶の中に焼結時間が長くなるに従って多く溶け込んでいくことが分かる。

これは焼結時間1時間のサンプルの回折パターンよりサンプルを作るときの原料である PbO が未反応状態で存在するのではなく、外部から混入したものと考えられる。焼結時間の長いもの、つまり気孔が大きいものほど焼結時にアルミナるつぼ内に使用した POZ から蒸発した Pb が結晶内部へ浸透し、 PbO として集積していったと考えられる。

SEM 写真より焼結時間15時間の組成分布図を観測すると粒界部分に Pb と O が多くみられた。実験を行なうとき最初 POZ を12〔g〕アルミナるつぼに入れて Pb の蒸発を防止するようにしたが、Pb の蒸発がどれくらいであるか分からないので、2回目のサンプルを作る時には、POZ を18〔g〕にして行なった。POZ を多く入れれば Pb の蒸発に対応できると考えたが、焼結時間を長くすると12〔g〕の時に比べて結晶粒界部分に Pb と O がさらに多くみられ、 PbO の含有量が増すと ϵ_r の値が小さくなることが確認された。従って焼結時の Pb の蒸発を考慮して POZ を余り増量することは結果的に誘電率を低下させる原因になるので焼結時間によって適当な POZ の量を実験的にみい出す必要がある。

5. ま と め

強誘電体セラミクス PLT において焼結時間を変えることにより、相転移温度 T_c を変えることができた。

焼結時間を長くすると T_c は低温側へシフトして行くが T_c 温度における ϵ_r の値は小さくなっていく。

焼結時間が短い時は T_c 付近で ϵ_r の変化は急峻な特性を示すが、長くなるとその変化はブロードな特性であった。

T_c 付近の周波数特性では印加電界の周波数が高くなると配向分極が小さくなるため ϵ_r の値は減少するが、 T_c 温度はほとんど変化なく一定していた。

PLT は T_c 温度より低温側では正方晶形を示し高温側では立方晶形を示す。また結晶構造はペロブスカイト構造であった。

結晶軸長は a 軸, b 軸では温度上昇とともに伸びるが c 軸は縮むことがX線回折パターンより分かった。

焼結時間 t 〔h〕と相転移温度 T_c の関係はほぼ直線的な特性を示し、その関係式を求めると

$$T_c = 251 - \frac{5}{2}(t-1) \text{〔}^\circ\text{C〕}$$

で表わすことができた。

Tc 温度における ϵ_r の値は焼結時間 1 時間から 6 時間の間では 1 時間当たり約 790 の減少を示すが、6 時間以上になると減少の割合が小さくなり、1 時間当たり約 57 となった。

焼結時間の長短により ϵ_r の温度特性がシャープになったりブロードになったりする原因は結晶粒の成長による大きさの違いによると考えられる。

焼結時間が長くなると ϵ_r の値が小さくなる原因として

- 1) 結晶粒の大きさ
- 2) 気孔の面積の増大
- 3) PbO の含有量の増大

の 3 点が考えられる。

グレインサイズ $x[\mu\text{m}]$ と ϵ_r の関係は 2 次関数式で表わされるような特性を示した。その関係式を求めると

$$\epsilon_r = 300 (4.6 - x)^2 + 1250$$

で表わすことができた。

結晶粒が大きくなると気孔の面積が増大し、サンプル中の単位体積当りの PLT の量が減ることにより ϵ_r を低下させると考えられる。

焼結時間が長くなると POZ からの Pb の蒸発量が多くなり、PLT 結晶内へ PbO の形で侵入し ϵ_r の値を低下させると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Kenji Iijima, Ryoichi Takayama, Yoshihiro Tomita and Ichiro Ueda, J. Appl. Phys. 60(1986) 2914
- 2) Byung-Sung Kang, Dong Gu-Choi, Si-Kyung Choi, J. Mater. Sci. Materials of Electronics 9 (1998) 139

(平成10年10月26日受理)