UDC 537.226.86 : 666.59 : [546.815+546.654+546.821/.831-31]

論文

55-A60

圧電セラミクス (Pb-La) (Zr-Ti)O₃ の空孔 および結晶粒径の *D-E* ヒステリシス曲線 へ及ぼす影響

正 員 永 田 邦 裕 (防衛大)

1. ま え が き

近年、圧電セラミクスは高周波用フィルタ素子や表面波デバイス素子など高い信頼性を必要とする方面への応用が試みられている^{(1)~(3)}。それが実用化されるには、非常に優れた特性を有する材料が必要となり、新しい組成の開発のみでなく、セラミクスの微細構造を適切に制御するなどにより特性の改善が行なわれている^{(1)~(3)}。

そこで、圧電セラミクスの微細構造が電気的性質などの諸特性に及ぼす影響を調べることは重要な課題であり、既に幾つかの報告がある^{(4)~(6)}。しかし、系統的に詳しく調べられたものは少ない。それは、通常の焼成方法によるとち密化と結晶粒の成長が同時に進行するため、空孔と結晶粒径などの微細構造を各々分離して制御した試料群の作成が難しかったためである。

著者らは、数年前にホットプレス法により圧電セラミクス Pb(Zr-Ti)O₃ を焼成し、そのホットプレス条件およびアニーリング条件を適切に選び、空孔率および平均結晶粒径とを分離して制御した試料群を作成し、その試料群について電気的、機械的および光学的性質に及ぼす空孔や結晶粒径の影響について系統的に調べ報告した^{(7)~(9)}。それにより、圧電セラミクスの特性改善に微細構造の制御が有効であることを明らかにした。

また、圧電セラミクスの *D-E* ヒステリシス特性と微細構造との関係を解明することも興味あるが、これ

までに調べられているものは、圧電的性質などを検討している中で簡単にふれられているものが多い^{(4)~(6)}。しかも、それらは空孔と粒径とが同時に変化している試料群について実験されており、空孔と粒径との影響を分離して論じていない。

ヒステリシス特性と空孔率および結晶粒径との関係を系統的に論じるには、その微細構造を分離して制御した試料群を作成することのほかに、空孔の多い試料や結晶粒径の小さい試料でもヒステリシスが容易に飽和する材料および測定中にヒステリシスの形状が変化しない材料⁽¹⁰⁾を選ぶ必要がある。そのため、それらの関係を詳細に調べた報告は少ない。

ところが、電気光学セラミクスとして知られている (Pb-La) (Zr-Ti)O₃ の⁽¹⁴⁾ものの La が 2at% の材料は、多空孔や微結晶粒径の試料でも比較的低い電界で理想に近い形状のヒステリシス曲線を示し、またエージングによるヒステリシスの形状変化もほとんどないものであることがわかった。

そこで、この材料を真空ホットプレスの焼成条件を適切に選ぶことにより、微細構造の中で特に重要な因子である空孔率と結晶粒径を分離して制御した試料群を作成し、その試料群において *D-E* ヒステリシス特性に及ぼす空孔率および結晶粒径の影響を系統的に調べた。また、その実験結果に定性的な検討を加え、空孔および結晶粒径での分域構造を考察した。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料の作成 本論文では透明圧電セラミクスを作成する方法で試料を作成した^{(10)~(12)}。出発原料は 99.7% 以上の高純度酸化物粉末を使用し、次の組成になるように調合した。

Effects of Porosity and Grain Size on Hysteresis Loops of (Pb-La) (Zr-Ti)O₃ Piezoelectric Ceramics. By Kunihiro Nagata, Member (Department of Electrical Engineering, The National Defense Academy).

永田邦裕：正員，防衛大学校電気工学教室

以下、これを PLZT 2/65/35 と略記する。これをアセトン中で湿式混合した後に、900°C で 3 時間の仮焼成とボールミルによる微粉碎の工程を 2 回行ない、得られるセラミックスの均一性を高めた。これらを乾燥後、直径 25 mm、厚さ 15 mm の円柱状に 500 kg/cm² の圧力で予備成形したものを真空ホットプレスした。この工程の間で不純物が混入しないように十分注意した。ホットプレスは 1,000~1,300°C で、0~700 kg/cm² の圧力下で 5~10 時間行なった。

ホットプレスした試料は直径 20 mm、厚さ 0.5 mm に加工し、その両面に銀を焼き付けて電極とした。空孔率は加工する前の大形試料で浮力法により密度を測定し、理論密度との差より求めた。平均結晶粒径の測定は試料小片を鏡面研磨し、熱エッチング後に電子顕微鏡写真を撮り、その写真上に任意方向の直線を数本引き、それらの直線が横切る結晶の粒界間の平均値を求め、それに乗数 1.6 を乗じる方法によった。

このホットプレス条件を適切に選ぶことにより、試料の空孔率 (p) および平均結晶粒径 (G_s) を分離して制御した試料群を作成した。その試料群の空孔率と粒径との関係を第 1 図に示す。その場合の代表的なホットプレス条件を第 1 表に示す。空孔率を制御した試料群 (A 群) は粒径を 1.5~2.0 μm の範囲内で一定にし、空孔率を 0~0.2 の間で変化させた。平均結晶粒径を制御した試料群 (B 群) は空孔率を 0.015 以下に

第 1 図 試料群の空孔率と結晶粒径の関係

Fig. 1. Examples of specimen with controlled porosity (p) and with controlled average grain size (G_s).

第 1 表 ホットプレスの代表的な条件

Table 1. Typical hot-pressing conditions.

焼成温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	時間 (H)	結晶粒径 (μm)	空孔率
1,000	500	7	1.2	0.010
1,100	500	7	2.3	0.007
1,200	300	7	3.2	0.005
1,250	200	5	4.8	0.006
1,270	100	5	5.2	0.005
1,070	500	7	1.8	0.008
1,070	300	7	1.8	0.05
1,070	200	7	1.7	0.08
1,070	50	10	1.7	0.12
1,070	0	10	1.6	0.19

抑え、粒径を 1~5 μm の間で変化させた。

粒径の制御は、焼成温度をいくぶん変化させているので、異相が生じる可能性があるかもしれないが、それは非常に少量であり、またその影響も少ないと考えられるので、ここではそれらを無視し、空孔率および平均結晶粒径との関係についてのみ論じることとする。

〈2・2〉 *D-E* ヒステリシス曲線の観測 本論文での *D-E* ヒステリシスの観測は、測定中に試料の発熱を防ぐために 0.1 Hz 以下の超低周波で行なった。第 2 図にその観測方法を示す。低周波電源の周波数は 0.01~数 Hz で、最大出力電圧は $\pm 1,500$ V である。

ヒステリシスを観測する場合、キュリー点以下の温度で長い時間放置した試料には、内部電界が発生し、ヒステリシスがプロベラ形や非対称形を示すようになるものもある⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。その場合、試料を熱消極または交流消極することにより、正常なヒステリシスを描くようになる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。それゆえ、この実験ではヒステリシスを測定する前に 500°C で 30 分間熱消極し、次に 100°C で 5 分間 50 Hz の交流消極を行なった。その後 80°C のシリコン油中でヒステリシスを測定した。従って、本実験の結果には内部電界の影響はほとんどないものと考えられる。

第 2 図 *D-E* ヒステリシス曲線の観測法

Fig. 2. Measurement of *D-E* hysteresis loop.

第3図 印加電界によるヒステリシスの変化

Fig. 3. D - E hysteresis loops for PLZT 2/65/35 at various electric field.

第3図に本論文で選んだ PLZT 2/65/35 の D - E ヒステリシス曲線の印加電界依存性を示す。この試料は比較的低い電界においても容易に飽和し、理想的な角形のヒステリシスを示す材料である。

3. 実験結果

〈3.1〉 ヒステリシス特性と空孔率 空孔率とヒステリシス特性との関係を、粒径が $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ で空孔率を制御した試料群について調べた。その主なヒステリシス曲線を第4図に示す。空孔率が大きくなるほど残留分極 (P_r) および自発分極 (P_s) は低下し、またヒステリシスの立上りが傾斜している。

これら試料群の残留分極および抗電界 (E_c) と空孔率との関係は第5図に示すようになる。抗電界は空孔率に対してさほど変化しないが、残留分極は空孔率が増すにつれて大きく低下している。

〈3.2〉 ヒステリシス特性と平均結晶粒径 次に、空孔率を 0.015 以下に抑え、粒径の異なる試料群のヒステリシス特性を調べた。第6図にその場合の主なヒステリシス曲線を示す。これら試料群の粒径に対する

第4図 空孔率の異なる試料のヒステリシス曲線

Fig. 4. D - E hysteresis loops for PLZT 2/65/35 with various porosity.

第5図 残留分極および抗電界と空孔率との関係

Fig. 5. Remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) as a function of porosity.

第 6 図 粒径の異なる試料群のヒステリシス曲線
Fig. 6. D - E hysteresis loops for PLZT 2/65/35 with various grain size.

第 7 図 抗電界および残留分極と粒径との関係
Fig. 7. Coercive field and remanent polarization as a function of grain size.

抗電界および残留分極の変化を第 7 図に示す。粒径の逆数に対して、それらは直線的に変化している。粒径が大きくなるにつれて抗電界は大きく低下するが、残留分極はいくぶん増大している。

4. 考 察

Haertling 氏らは $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ に Bi を 2at% 置換した材料をホットプレスし、密度および粒径の異なる試料群を作成して、そのヒステリシス特性を調べている⁽⁶⁾⁽¹³⁾。それによると、密度が大きくなると残留分極は増大し、粒径が大きくなると残留分極もいくぶん増大するが、抗電界は大きく低下すると述べている。

また著者も前に $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ や $(\text{Pb-La})(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ の空孔率および粒径を分離制御した試料を作成し、その圧電的性質を調べた。その中で、残留分極は空孔が多くなれば低下し、粒径が大きくなればいくぶん増大する。抗電界は粒径が大きくなれば低下し、空孔が増えれば、いくぶん増大することを明らかにした⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。

本実験の結果も、これらとほぼ同じ傾向を示している。次に、これらの関係に定性的な検討を加える。

〈4・1〉 残留分極と空孔および粒径の関係 強誘電体中に空孔と粒界が均一に分布しているモデルにおいて、分極は空孔の量だけ減少すると考えられるが、第 5 図の残留分極の減少はそれ以上に大きく低下している。この原因としては、次の二つが考えられる。

(1) 空孔に生じる反電界作用でヒステリシス曲線が傾斜し、見かけ上の残留分極が減少する⁽²⁰⁾。

(2) 分域の空孔や粒界での束縛作用のため、外部電界により配列される分極が減少する⁽²¹⁾。

いま、無空孔試料の単位体積あたりの分極を P^0 とすると、空孔の存在する試料に生じる反電界は $E_d = N_d(1-p)P^0$ (1)

で表わされる⁽²⁰⁾。ここで、 N_d は反電界係数である。この反電界は分極に比例しており、空孔率の大きい試料のヒステリシス曲線は反電界の影響で傾斜することになる。本実験の場合は、第 4 図に示したヒステリシス曲線の自発分極およびその傾斜角の空孔率依存性から、反電界の空孔率依存を計算すると、反電界は空孔率が 0.5 の場合に最大となり、その値は約 4.5 kV/cm であった。この試料群の抗電界は約 9 kV/cm であり、反電界が抗電界よりも大きくなることはなく、反電界の直接的な作用で残留分極が減少することはないと考えられる。

次に、分域の束縛作用について検討する。強誘電体結晶中に第 8 図(a)に示すような球形の空孔が存在する場合、空孔の表面には分極による表面電荷が現われ

第 8 図 空孔付近の分域モデル

Fig. 8. Model of domain structure on pore.

静電エネルギーが生じる。ところが、第 8 図(b)のように分域壁が空孔上を通過すると、空孔の表面電荷がプラスとマイナスにそれぞれ分割されるため静電エネルギーは(a)図の場合より減少する。また(c)図に示すような“くさび状分域”が仮に生じれば、片方のくさび状分域の表面に現われる電荷の総量は(a)図の片側に現われる電荷と等しいはずであり、(c)図の場合はより広い面積上に同量の電荷を分布させたことになり、より静電エネルギーは減少すると考えられる。

これらの場合の静電エネルギーを求めると次のようになる。

(a)図の場合の静電エネルギーは

$$W_a = \frac{P^2 \pi r^3}{\epsilon_0 6} \quad (2)$$

(b)図の場合は

$$W_b = \frac{P^2 \pi r^3}{\epsilon_0 12} \quad (3)$$

(c)図の場合は

$$W_c = \frac{P^2 \pi r^3}{\epsilon_0 15} \quad (4)$$

である。ここで、 P は単位面積あたりの分極、 r は空孔の半径である。これらの静電エネルギーを比較すると、(b)図は(a)図に比べて $1/2$ に、(c)図は(a)図に比べて $2/5$ に減少している。そのため、仮に粒界や内部応力などの影響が無視できるとすれば、分域は第 8 図のような構造をとることにより、静電エネルギーが軽減されるので、その分域は空孔に定着すると考えられる。

上の考察では、空孔が結晶粒内にある場合について検討したが、比較的小さい空孔が粒界に存在したとしても、次で述べるように粒界で分域は連続する構造をとることが多いので、粒界をはさんで分域が空孔上を

第 9 図 粒界での分域モデル

Fig. 9. Model of domain structure on grain boundary.

通過することが可能であり、上の考察と同様に論じられる。また空孔が多くなり、空孔が連続するか、大きい空孔が粒界に存在する場合は、次で論じるところの粒界で分域が連続しない場合に相当することになり、静電エネルギーは非常に大きくなるため、その付近の分域はそのエネルギー軽減のための構造をとり、かなりのエネルギーで束縛されると考えられる。

次に、強誘電体の粒界における分域構造について検討する。分域が第 9 図に示すように結晶粒界をはさんで、粒界面に対して θ_1 および θ_2 の角度で連なっているとすると、その粒界に現われる分極は

$$\sigma = P(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \quad (5)$$

である。この θ_1 および θ_2 のあらゆる組合せに対する平均静電エネルギーを求めると

$$W_1 = \frac{1}{2\epsilon} \frac{P^2}{6} \quad (6)$$

となる。また、粒界で分域方向が連続しない場合の粒界に生じる静電エネルギーは

$$W_2 = \frac{1}{2\epsilon} \frac{P^2}{3} \dots\dots\dots (7)$$

である。すなわち、粒界において分域が隣接する結晶の分域と連続する構造をとることにより、平均静電エネルギーは 1/2 に減少する。そのため、他の影響が無視できれば、分域は粒界で他の分域と連続することになる。そこで、その連続している分域を移動させるには両方の分域を同時に動かす必要がある。仮に一方の分域が空孔などに定着しているとすると、他の分域も粒界をはさんで束縛されることになると考えられる。

以上で考察したように、分域が空孔や粒界により決定した構造に定着している場合、その束縛エネルギーと考えられる静電エネルギーは、(2)～(4)式と(6)、(7)式で示したように分極の 2 乗に比例している。そのため D - E ヒステリシスを描かせた場合、印加電界が高くなれば配列する分極量が増加するため、それに伴い束縛エネルギーも増大し、ヒステリシス曲線は傾斜すると同時に所定の印加電界で配列される分極（見かけ上の自発分極）や残留分極などが低下することになる。

次に、実験結果に上記の考察を適用し、空孔や粒界による分域の束縛効果を検討してみる。欠陥のないセラミックスの残留分極を P_r^* とすれば、通常のセラミックスの残留分極は次式で表わされる⁽²²⁾。

$$P_r = F(1-p)P_r^* \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 F は分極係数である。それゆえ、無空孔 ($p=0$) または結晶粒径が無限大 ($1/G_s=0$) の場合の残留分極を P_r^0 とすれば、この場合の残留分極は次式で近似できる。

$$P_r = (F_p F_g)(1-p)P_r^0 \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 F_p および F_g は空孔および粒径に依存する分極係数であり、外部電界により配列可能な分極の割合を示す係数とする。

そこで、空孔に依存する分極係数を第 5 図の結果より求めてみると第 10 図のようになる。分極係数は空孔率に対して直線的に変化しており、空孔が増えるほど低下し、分域の束縛作用が大きくなることを示している。また、粒径に依存する分極係数を求めると、第 11 図に示すようになる。粒径の逆数に対して直線的に変化しており、粒界の数が増えるに従い分域束縛作用が強くなることを裏付けている。

〈5・2〉 抗電界と粒径および空孔率の関係 外部電界による自発分極の反転は分域壁の移動に伴い、その分域壁の移動に必要な電界が抗電界である⁽²³⁾。その抗電界を第 12 図に示す球形の結晶粒モデルにおい

第 10 図 分極係数 (F_p) の空孔率依存特性

Fig. 10. Polarization factor (F_p) as a function of porosity.

第 11 図 分極係数 (F_g) の粒径依存特性

Fig. 11. Polarization factor (F_g) as a function of grain size.

て求めてみる。この場合の分域壁の移動に必要な応力は次式で与えられている⁽²⁴⁾。

$$\begin{aligned} -\sigma_w &= \frac{[S(h) - S(h - \Delta h)]u_w}{\Delta h S(h)} \\ &= \frac{2u_w(1-\gamma)}{\gamma R(2-\gamma)} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

ここで、 $2R$ は粒径、 u_w は分域壁エネルギー、 $S(h)$ 、 $S(h - \Delta h)$ は分域壁の h および $(h - \Delta h)$ の位置における面積、 γ は分域壁の位置 (h/R) である。

また、分極された強誘電体に外部電界を加えた場合、その分域壁に生じる応力は次式で表わせる。

$$\sigma_e = P_s E \dots\dots\dots (11)$$

第 12 図 分域壁の移動応力モデル

Fig. 12. Domain wall pressure (σ_w) calculated from the model for spherical grain.

この外部電界による分域壁応力が(10)式以上になると分域壁は移動することになり、抗電界は次式で与えられる、

$$E_c = \frac{2u_w(1-\gamma)}{\gamma(2-\gamma)} \frac{1}{P_s R} \dots\dots\dots(12)$$

自発分極と結晶粒径に逆比例することになる。

この考察は、一つの結晶粒において、一つの分域壁の移動についてのみ考えた。しかし、実際のセラミクスは粒径の異なる結晶粒の集合体であり、また一つの結晶粒の中も幾つかの分域に分かれているため、セラミクスの抗電界は、それらの平均的な値になると考えられる。しかし、近似的には(12)式の関係にあるとみなせる。そこで、自発分極は第6図に示したように粒径に対していくらか変化しているが、その変化は小さいとすれば、抗電界は平均粒径の逆数に比例することになる。実験結果の抗電界と粒径の関係は第7図に示したように、粒径の逆数に対して直線的に変化しており、この関係と良く一致している。

空孔と抗電界の関係は前述したところの分域束縛作用などのため、空孔率が大きくなると抗電界は第5図に示したようにいくぶん増大するが、ほとんど変化しないと言える。

5. む す び

圧電セラミクス (Pb-La)(Zr-Ti)O₃ の空孔率と結晶粒径とを分離して変化させた試料群をホットプレスの焼成条件を適切に選ぶことにより作成した。それらの試料群について、D-E ヒステリシス特性と空孔率および結晶粒径との関係を系統的に調べ、それに定性的な検討を加えた。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 残留分極は空孔率が大きくなると低下し、また粒径が大きくなるといくぶん増大することがわかった。

(2) 抗電界は空孔率に対してさほど影響を受けないが、粒径に対しては大きく影響を受けることがわかった。

いた、粒径に対しては大きく影響を受けることがわかった。

(3) 残留分極の空孔率および粒径依存は、分域が空孔や粒界で束縛される考え方を導入することにより定性的な説明ができた。

(4) 抗電界の粒径依存は粒径の逆数に対して直線的に変化することを明らかにした。

以上の実験結果は、空孔率および粒径もある限られた範囲に対して成り立つものであり、更に空孔率や粒径が大きい場合については、更に検討が必要であると思われる。

終りに、本研究を進めるにあたり御討論していただいた当大学の岡崎 清教授および五十嵐秀二助教授に深く感謝します。なお、本実験を進めるにあたり御協力していただいた当大学の田代新二郎技官に謝意を表します。

(昭和54年10月22日受付, 同55年4月25日再受付)

文 献

- (1) 電子材料工業会編：表面波デバイスとその材料に関する調査報告書(昭52)
- (2) 電子材料工業会編：表面波デバイスとその応用(昭53) 日刊工業新聞社
- (3) 永田・中嶋・佐々木：信学論, 55-C, 345 (昭47)
- (4) A.H. Webster & T.E. Weston: *J. Can. Ceram. Soc.*, 37, 16 (1963)
- (5) G.H. Jonker: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 44, 265 (1967)
- (6) G.H. Haertling & W. J. Zimmer: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 45, 1084 (1966)
- (7) 岡崎・永田：信学論, 53-C, 815 (昭45)
- (8) K. Okazaki & K. Nagata: *Mechanical Behavior of Materials*, IV, p. 404 (1972) The Soc. Materials Science, Japan
- (9) K. Okazaki, K. Nagata & A. Hasegawa: *Pore Structure and Properties of Materials*, Part II, E-165 (1973) Proceeding of the Int'l Symposium RILEM/IUPAC
- (10) 岡崎・永田・佐伯：粉体および粉末冶金協会誌, 19, 142 (昭47)
- (11) K. Okazaki & K. Nagata: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, 82 (1972)
- (12) K. Okazaki, H. Igarashi, K. Nagata & A. Hasegawa: *Ferroelectrics*, 7, 153 (1974)
- (13) G.H. Haertling: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 875 (1964)
- (14) G.H. Haertling & C.E. Land: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 1 (1971)
- (15) 坂田・岡崎：電学誌, 80, 1460 (昭35)
- (16) S. Takahashi & M. Takahashi: *Japan J. Appl. Phys.*, 11, 31 (1972)
- (17) K. Carl & K.H. Hardtl: *Ferroelectrics*, 17, 473 (1978)
- (18) G.H. Jonker: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55, 57 (1972)
- (19) 岡崎・五十嵐・三浦：チタン酸バリウム実用化研資(昭54)
- (20) H. Igarashi & K. Okazaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 51 (1977)
- (21) 近角：強磁性体の物理, p.150 (昭38) 叢書房
- (22) N. Uchida & T. Ikeda: *Japan J. Appl. Phys.*, 6, 1079 (1967)
- (23) W. Wersing: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 51, 318 (1974)
- (24) G. Kruger: *Ferroelectrics*, 11, 417 (1976)