研究

PbTiO₃ 単結晶の育成*

山口 修**, 小倉 和庸**, 清水 澄**

Osamu Yamaguchi, Kazutsune Ogura, and Kiyoshi Shimizu: Growth of Lead Titanate (PbTiO₃) Single Crystals

The phase diagram of PbO(massicot)-PbTiO₃ system in PbO rich region was determined by X-ray diffraction and DTA measurement. On the basis of this diagram, single crystals of perovskite-type PbTiO₃ were grown from the melt with PbO as flux. And it was also studied by using a mixture of PbO-H₃BO₃-PbTiO₃.

The following results were obtained.

- (1) PbTiO₃ single crystals were tetragonal having the stoichiometric composition and the direction of the growth was [100].
- (2) The largest PbTiO₃ single crystals (5 mm×5 mm×1 mm) were obtained from the melt with the composition of PbO : PbTiO₃=(80-70) : (20-30) by mole percent.
- (3) There was no difference in crystal size between the crystals obtained by the cooling rate of 25°C/hr and that of 50°C/hr from the melt at 1100°C.
- (4) The translucent or partial translucent PbTiO₃ single crystals were grown by adding 10 mole percent boric acid to the mixture of PbO : PbTiO₃=(80-70) : (20-30).
- (5) In PbO-H₃BO₃-PbTiO₃ system, the region of the composition for obtaining single crystals of PbTiO₃ was 10≤PbTiO₃≤35, 25≤PbO≤85 and 0≤H₃BO₃≤52 mole percent and the translucent or partial translucent single crystals were grown in the region of 10≤PbTiO₃≤30, 25≤PbO≤45 and 44≤H₃BO₃≤52 mole percent.

(Received May 20, 1974)

I 緒 言

PbTiO₃ は BaTiO₃ とともにペロブスカイト構造を有する典型的な強誘電体材料であり、これまでに知られているペロブスカイト強誘電体の中でも、高いキュリー温度^{1,2)}と最大の正方格子歪みをもつ物質である^{3,4)}。

PbTiO₃ の諸性質とくに強誘電的性質は 1950 年代の初期に Shirane 等¹⁾そして Smolenskii²⁾によって、PbO と TiO₂ の混合粉末の焼結体を用いて研究された。しかしながら、多結晶 PbTiO₃ は機械的にもろく、緻密な焼結体を得ることができないために、その諸性質について明確な結論を下すことはできなかった。そのために PbTiO₃ 単結晶を育成することが試みられた。PbTiO₃ 単結晶の育成に関するいままでの報告は主としてフラックスとして KF⁵⁾⁻⁹⁾を用いたものであり、その他のフラックスとしては KF+PbF₂ の混合フラックスを用いて、PZT 単

結晶を育成する目的で、その一成分である PbTiO₃ 単結晶を育成した報告¹⁰⁾がある。また最近 Remeika 等は PbO-50.00 gr, TiO₂-5.00 gr, UO₃-0.20 gr の混合物を用いて 1100°C, 5 時間一定保持の後、5°C/hr の徐冷速度にて 700°C まで徐冷し、1 mm×3 mm×5 mm の PbTiO₃ 単結晶を育成したことを報告¹¹⁾している。

著者等は Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 単結晶を育成した際に、PbO 単独フラックスでも PbTiO₃ 単結晶を育成できることを見出した¹²⁾。

本報告は出発原料として PbO (マシコット) と多結晶 PbTiO₃ を使用して、PbO (マシコット)-PbTiO₃ 系における PbO 過剰組成での状態図を作成し、¹⁾ この状態図に

* フラックス法による単結晶育成に関する研究 (第 2 報), 昭和 49 年 5 月 20 日受理

** 同志社大学工学部工業化学科, 京都市上京区今出川通烏丸東入 (〒602)

に基づいて、PbO をフラックスとする PbTiO₃ 単結晶育成に関する実験を詳細に行った結果である。すなわち (80~70) モル% PbO-(20~30) モル% PbTiO₃ の組成領域において、最大 5 mm×5 mm×1 mm の板状の化学量論的な PbTiO₃ 単結晶を比較的緩徐な冷却条件下で育成することができた。ついで PbTiO₃ 単結晶の育成に及ぼす H₃BO₃ 添加の影響、また PbO-H₃BO₃-PbTiO₃ の三成分系において、PbTiO₃ 単結晶が析出する領域についても検討した。その結果、一部の組成領域において、透光性の PbTiO₃ 単結晶が育成できたのであわせて報告する。

II 実験方法

II-1 PbO (マシコット)-PbTiO₃ 系関係の検討

まず、多結晶 PbTiO₃ を合成するために、市販の特級試薬の PbO (マシコット) と TiO₂ (アナターゼ型) の等モル混合物をポットミル中にて、50時間乾式粉碎・混合した。この混合試料を 1 ton/cm² の圧力で成形し、昇温速度 200°C/hr で 900°C、5時間シリコニット電気炉中で焼成した。焼成試料はアルミナ乳鉢を用いて、200メッシュ以下に粉碎した。この粉末試料を X線回折した結果、PbTiO₃ 単一相であることが確認された。ついで PbO (マシコット) と PbTiO₃ を所定の割合に混合し、状態図決定の試料とした。状態図決定の手段は通常行われている X線回折と示差熱分析によった。各混合試料は 600~1100°C の範囲で一定時間加熱した後、急冷して取り出し、X線回折により相の同定を行った。X線回折装置は島津製作所製の VD-11 であり、X線回折条件はターゲット: Cu, フィルター: Ni, 電圧: 35 kV, 電流: 15 mA, 走査速度: 1°/min である。

示差熱分析用の試料は白金ルツボを用いて、各混合試料を一律に 1100°C、1時間加熱し、急冷することにより調製した。そしてこの調製試料を島津マイクロ示差熱分析装置を用いて、空気中にて常温から 1100°C の温度範囲で液相温度、固相温度等を測定した。温度の上昇及び下降速度は 10°C/min である。

II-2 PbTiO₃ 単結晶の育成

II-1 で決定した状態図に基づいて、PbTiO₃ 結晶が析出する温度を知り、その融液から PbTiO₃ 単結晶を育成した。すなわち PbO と PbTiO₃ を所定の割合に混合し、その混合粉末 30 gr を内容積 30 ml の白金ルツボに詰め、蓋をしてシリコニット発熱体の電気炉の中央に設置した。そして 800°C/hr の昇温速度で加熱し、所定温度で 3時間保持した後、50°C/hr あるいは 25°C/hr の冷却速度で徐冷した。温度は Pt-PtRh(10%) の熱電対を用いて厳密に制御した。ルツボ中の単結晶は熱希硝酸を用いて、フラックスを溶出させて取り出した。

III 実験結果と考察

III-1 PbO-PbTiO₃ 系状態図

各温度で焼成し、急冷によって得た各組成試料について、X線回折により、存在する相の同定を行った。確認された相は原料粉体である PbTiO₃, PbO (マシコット) 及び PbO (マシコット) が相転移した PbO (リサージ) であった。ここで、PbO-TiO₂ 系における PbO 過剰組成では、PbTiO₃ のほかに Pb₂TiO₄ も生成するとする報告¹³⁾があり、また一方 Pb-Ti-O 系での反応生成物は PbTiO₃ のみであるとする報告¹⁴⁾があって、従来の結果に相違がみられるが、PbO-PbTiO₃ 系における PbO 過剰組成では、PbTiO₃ 以外の複酸化物は生成しなかった。

各組成比の試料を代表して、70 モル% PbO-30 モル% PbTiO₃ の各温度、各時間における相変化を Table 1 に示す。700°C までは原料粉体と同じ PbTiO₃, PbO (マシコット) の相のみであるが、820°C になると PbO (リサージ) の相が現れ、1時間焼成で PbO (マシコット) から PbO (リサージ) への転移が終了した。後で述べる示差熱分析の結果とあわせて考えると、820°C で PbO (マシコット) は熔融液化する。一方、PbO (マシコット) 単独試料を融点 (880°C) 以上に加熱しても、相転移は生じなかったことから考えて、PbO (マシコット) から PbO (リサージ) への相転移は PbTiO₃ が共存する条件下で、(マシコット) がいったん熔融液化した後、再び凝固する際に生じる現象であろう。

PbO には高温安定相である PbO (マシコット) と低温安定相である PbO (リサージ) の二つが存在する。PbO (リサージ) は試料の履歴によって異なるが、おおよそ 480~550°C の加熱処理により、PbO (マシコット) に相転移¹⁵⁾し、いったん転移した後は常温においても PbO (マシコット) のままである。またこれとは逆に PbO (マシコット) の摩砕処理によって、容易に PbO (リサージ) に相転移することも報告¹⁶⁾されている。しかしながら、高温安定相である PbO (マシコット) が PbTiO₃ 共存下で熔融液化した後、再び凝固することにより、低温安定

Table 1. The phase changes of the heat-treated 70% PbO-30% PbTiO₃ specimens.

Temp.(°C), Time(hr)	Phase
600°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(M)
700°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(M)
820°C, 0.5hr	PbTiO ₃ , PbO(M), PbO(L)
820°C, 1hr	PbTiO ₃ , PbO(L)
820°C, 8hr	PbTiO ₃ , PbO(L)
820°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(L)
900°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(L)
1000°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(L)
1100°C, 20hr	PbTiO ₃ , PbO(L)

M; Massicot, L: Litharge

相である PbO (リサージ) に相転移する現象はいまだ報告されておらず興味のあることであり, PbO (マシコット) に及ぼす他の複酸化物の影響についても今後検討するつもりである.

次に PbO (マシコット) 単独試料とそれぞれの組成試料について, 昇温, 降温両過程につき示差熱分析を行い固相線, 液相線などの温度を決定した. 昇温過程では第一のピークの始まる温度を固相温度とし, 液相温度は第二番目のピークの始まる温度とした. 一方, 降温過程では第一のピークの始まる温度を液相温度, 第二番目のピークの始まる温度を固相温度とした. その結果, 両過程について液相線, 固相線の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で良い一致を示した. なお (60~50) モル% PbO-(40~50) モル% PbTiO₃ の組成試料においては, 490°C 付近に昇温過程では吸熱ピーク, 降温過程では発熱ピークがみられた. これは多結晶 PbTiO₃ の正方晶系 (強誘電相) $\rightleftharpoons$ 立方晶系 (常誘電相) の相転移によるものである. Fig. 1 は X 線回折, 示差熱分析の結果から得られた状態図である. ここで KF-PbTiO₃ 系においては, PbTiO₃ の分解

Fig. 1 Phase diagram of PbO-PbTiO₃ system in PbO rich region.

が 1000°C 付近から徐々に進行し, 1100°C 以後急速に進行すると報告⁹⁾されている. この事実から, PbO-PbTiO₃ 系においても, 高温において, PbTiO₃ の分解が予想されるが, (90~70) モル% PbO-(10~30) モル% PbTiO₃ の各組成試料を 1100°C , 3 時間白金ルツボ中で熔融し, 急冷した試料について X 線回折を行った結果, TiO₂ の回折ピークが認められなかったのでこの点については考慮しなかった.

III-2 PbTiO₃ 単結晶の育成

III-1 で作成した PbO-PbTiO₃ 系状態図に基づいて, PbTiO₃ 単結晶を育成することを試みた. 先に述べたごとく, PbTiO₃ は 1100°C 以上では急速に分解することが予想されるので, 最高保持温度は 1100°C (60モル% PbO-40モル% PbTiO₃ の組成試料は 1200°C), 保持時間は 3 時間として, 50°C/hr ないしは 25°C/hr の冷却速度で共晶温度 (820°C) 直下まで徐冷し, それ以後は電源を切って炉中冷却した.

Table 2 は PbTiO₃ 単結晶の育成に関する結果であり, Photo. 1 はその単結晶の一例である. 単結晶の色調はフラックスの量が多いと茶かっ色, 少ないと黒色の傾向がみられた. 形は板状であった. (80~70) モル% PbO-(20~30) モル% PbTiO₃ の組成試料においては, 最大 5 mm×5 mm×1 mm の単結晶を育成することができた. また徐冷速度の差異は単結晶の大きさ, 形状にほとんど影響を与えなかった. この育成した板状の PbTiO₃ 単結晶を直接ガラス板に取付けて X 線回折を行った結果, 単

Photo. 1 PbTiO₃ single crystal grown in Pb-PbTiO₃ system. ($\times 6.7$)

Table 2. Experimental data for single crystal growth of PbTiO₃ by PbO flux.

PbTiO ₃ : PbO (mole %)	Soaking Temperature (°C), Time (hr)	Cooling Rate (°C/hr)	Average Size (mm)
15 : 85	1100°C, 3hr	50°C/hr	3×3×0.7
20 : 80	"	"	4×4×1
20 : 80	"	25°C/hr	4×4×1
30 : 70	"	50°C/hr	4×4×1
30 : 70	"	25°C/hr	4×4×1
35 : 65	"	50°C/hr	2×2×0.5
40 : 60	1200°C, 3hr	"	1.5×1.5×0.3

結晶の表面は(001)であり, その成長方向は[100]であることがわかった。

次に単結晶 PbTiO_3 を 200 メッシュ以下に粉碎して, 実験方法の項で記した X 線回折条件中, 走査速度 $1/4^\circ/\text{min}$, 記録紙移動速度 2 cm/min と変え, 内部標準物質として高純度の SiO_2 (石英) を使用して, PbTiO_3 単結晶の格子定数(正方晶系)を(311)と(222)面を用いて算出した。その結果, $a=3.894\text{ \AA}$, $c=4.140\text{ \AA}$ の値が得られた。この格子定数の値は化学量論的な PbTiO_3 の格子定数の値¹⁷⁾である。またこの試料を示差熱分析し, 相転移温度(キューリー温度)を測定した結果, 昇温過程で 495°C , は降温過程では 490°C であった。

III-3 PbTiO_3 単結晶育成に及ぼす H_3BO_3 添加の影響

PbO をフラックスとする PbTiO_3 単結晶の育成において, 大きな単結晶を得ることができた 80 モル % PbO -20 モル % PbTiO_3 及び 70 モル % PbO -30 モル % PbTiO_3 の両組成試料(30 gr)に, H_3BO_3 を添加することによって, それが PbTiO_3 単結晶の育成にいかに関与するかを検討した。混合試料を 1100°C , 3 時間加熱溶解し, 50°C/hr の冷却速度で 750°C まで却冷することにより単結晶を育成した。

Table 3 はその結果である。 H_3BO_3 1 モル % の添加は PbTiO_3 単結晶の育成に好結果を及ぼし, $6\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ のものも得られた。 H_3BO_3 の添加量が多くなるにしたがって, 単結晶は小さくなったが, H_3BO_3 を 10 モル % 添加したとき, 白金ルツボの上部に透光性ないしは一部透光性を有する一辺が $1\sim 1.5\text{ mm}$ の PbTiO_3 単結晶が得られた。Photo. 2 はその写真である。この写真は透過光を使用して撮影しているため, 実際は黒い部分が透光性を有する部分である。

ここで, 透光性 PbTiO_3 単結晶が育成できたが, この理由としてフラックスが考えられる。そこで 70 モル % PbO -30 モル % PbTiO_3 の組成試料に H_3BO_3 を 10 モル % 添加して 1100°C , 3 時間加熱溶解し, 急冷した試料に

Table 3. Experimental data for PbTiO_3 single crystal grown by adding from 1 mole % to 10 mole % H_3BO_3 in 80% PbO -20% PbTiO_3 and 70% PbO -30% PbTiO_3 system.

$\text{PbTiO}_3/\text{PbO}$ (mole %)	Addition of boric acid (mole %)	Average size (mm)
20 : 80	1	$5\times 5\times 1$
"	3	$3\times 3\times 0.7$
"	5	$1.5\times 1.5\times 0.3$
"	10	$1.2\times 1.2\times 0.2$
30 : 70	1	$5\times 5\times 1$
"	3	$3\times 3\times 0.7$
"	5	$1.5\times 1.5\times 0.3$
"	10	$1.2\times 1.2\times 0.2$

Photo. 2 PbTiO_3 single crystal grown by adding 10 mole % H_3BO_3 in 80% PbO -20% PbTiO_3 or 70% PbO -30% PbTiO_3 system. ($\times 15$)

について X 線回折を行った結果, 確認された相は小さい回折ピークを示す PbTiO_3 のみであった。 PbO 単独フラックスあるいは H_3BO_3 を 5 モル % まで添加した場合には, すでに述べたように PbO (リサージ) と PbTiO_3 の回折ピークが認められた。したがって H_3BO_3 を 10 モル % 添加した場合との相違はフラックスの相変化によるものと考えられる。また徐冷した試料を常温で観察すると, 透光性 PbTiO_3 単結晶が存在するフラックスの上部は透明であった。なお 80 モル % PbO -20 モル % PbTiO_3 及び 70 モル % PbO -30 モル % PbTiO_3 の両組成試料(30 gr)に H_3BO_3 を 10 モル % 以上添加した場合には, PbTiO_3 単結晶は育成できなかった。

III-4 PbO - H_3BO_3 - PbTiO_3 三成分系から育成した PbTiO_3 単結晶

Fig. 2 は PbO - H_3BO_3 - PbTiO_3 三成分系において, 混合試料 30 gr を 1100°C , 3 時間加熱溶解し, 50°C/hr の冷却速度で 800°C まで徐冷したときに, PbTiO_3 単結晶が析出する領域である。白丸は茶かっ色または黒色の PbTiO_3 単結晶が析出する領域であり, 黒丸は透光性あるいは一部透光性を有する PbTiO_3 単結晶が析出する領域である。これらの結果を総合的に検討すると, PbTiO_3 単結晶が析出する領域はモル % で $10\leq \text{PbTiO}_3\leq 35$, $25\leq \text{PbO}\leq 85$, $0\leq \text{H}_3\text{BO}_3\leq 52$ であり, そのうち透光性ないしは一部透光性を有する PbTiO_3 単結晶が析出する領域は $10\leq \text{PbTiO}_3\leq 30$, $25\leq \text{PbO}\leq 45$, $44\leq \text{H}_3\text{BO}_3\leq 52$ 各モル % であった。

Fig. 2 The region surrounded with a curve is the crystallizing field of PbTiO₃ for mole percent in PbO-H₃BO₃-PbTiO₃ system.

IV 結 論

PbO 過剰組成での PbO-PbTiO₃ 系状態図を作成し、この状態図に基づいて、PbO をフラックスとする PbTiO₃ 単結晶の育成及び PbTiO₃ 単結晶の育成に及ぼす H₃BO₃ 添加の影響、そして PbO-H₃BO₃-PbTiO₃ 三成分系において、PbTiO₃ 単結晶を育成することのできる領域について検討した結果、次の結論が得られた。

- (1) (80~70)モル% PbO-(20~30)モル% PbTiO₃ の組成試料において、最大 5mm×5mm×1mm の PbTiO₃ 単結晶を育成することができた。
- (2) PbO をフラックスとして育成した PbTiO₃ 単結晶は化学量論的な組成であり、その成長方向は〔100〕である。
- (3) (80~70)モル% PbO-(20~30)モル% PbTiO₃ の組成試料に H₃BO₃ を 10モル%添加したとき、透光性ないしは一部透光性を有する PbTiO₃ 単結晶を育成することができた。
- (4) PbO-H₃BO₃-PbTiO₃ 三成分系において、PbTiO₃

単結晶を育成することの可能な領域は $10 \leq \text{PbTiO}_3 \leq 35$, $25 \leq \text{PbO} \leq 85$, $0 \leq \text{H}_3\text{BO}_3 \leq 52$ 各モル%であり、そのうち透光性ないしは一部透光性を有する PbTiO₃ 単結晶が析出する領域は $10 \leq \text{PbTiO}_3 \leq 30$, $25 \leq \text{PbO} \leq 45$, $44 \leq \text{H}_3\text{BO}_3 \leq 52$ 各モル%に限られる。

文 献

- 1) G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki: Phys. Rev., **80** (1950), 1105.
- 2) G. A. Smolenskii: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **70** (1950), 405.
- 3) H. D. Megaw: Proc. Phys. Soc., **58** (1946), 133.
- 4) G. Shirane, S. Hoshino: J. Phys. Soc. Japan, **6** (1951), 265.
- 5) J. Kobayashi: J. Appl. Phys., **29** (1958), 866.
- 6) M. L. Sholokovich, E. G. Fesenko, O. P. Kramarov, A. L. Khodakov: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **111** (1956), 1025.
- 7) E. G. Fesenko, O. P. Kramarov, A. L. Khodakov, M. L. Sholokhovitch: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz., **21** (1957), 305.
- 8) V. G. Bhide, K. G. Deshmukh, M. S. Hegde: Physica, **28**, (1962), 871.
- 9) V. G. Bhide, M. S. Hegde, K. G. Deshmukh: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), 565.
- 10) T. Ikeda, S. Fushimi: J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962), 1202.
- 11) J. P. Remeika, A. M. Glass: Mat. Res. Bull., **5** (1970), 37.
- 12) 山口, 越山, 清水: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 121.
- 13) "Phase Diagrams for Ceramists" No. 404.
- 14) たとえば S. Shirasaki, K. Takahashi, M. Manabe: Bull. Chem. Soc. Japan, **44** (1971), 3189.
- 15) たとえば 山口, 三輪, 鈴木, 清水: 粉体および粉末冶金, **19** (1972), 148.
- 16) たとえば D. Lewis, R. C. Reeve: J. Appl. Cryst., **2** (1969), 156.
- 17) たとえば T. Y. Tien, W. G. Carlson: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), 567.