研 究

ホットプレス PLZT の結晶粒成長*

松山 巖**, 野呂 孝信**, 定村 茂**

Iwao Matsuyama, Takanobu Noro, Shigeru Jōmura: Grain Growth of Hot-Pressed PLZT.

Grain growth of PLZT was investigated as a function of the hot-pressing parameters of temperature, time and pressure. The selected conditions are; temperature range from 1100 to 1250°C, time range from 120 to 1440 minutes and pressure range from 0 to 350 kg/cm².

The results indicated that the grain growth depends upon the temperature and time, but does not on the pressure. Grain growth for 8/65/35(La/Zr/Ti) PLZT was expressed as follows; $D^3 = 34 \times 10^{-4} \exp(-\Delta H/RT)$, where D is the average grain size in μm unit, t the time in min. T the absolute temperature and ΔH an activation energy. The activation energy of 78 kcal/mol was calculated. (Received December 23, 1974)

I 結 言

PLZT ((Pb, La) (Zr, Ti) O₃ 固溶体の略称) は, Haertling¹⁾ がホットプレス法という焼結技術を駆使して開発した電気光学セラミックスで, 従来の電気光学材料がすべて単結晶であるのに較べて多結晶体であることを特徴としている. La の含有量を変えることにより, 1 次, 2 次の電気光学効果および光学的メモリ作用をもつ材料となるため広範な応用が考えられている^{1,2)}. 特に, 光学的なメモリ作用が注目され, 国内外においていくつかの素子が発表されている³⁻⁷⁾. ところで, PLZT においては, その光学的性質が焼結体を構成している結晶粒の大きさに強く依存するため, 結晶粒径をコントロールすることが材料特性を充分に発揮させるための重要な点の 1 つになっている²⁾. しかし, これまでに PLZT の結晶粒成長を定量的に扱った報告は, Snow⁸⁾, Langman ら⁹⁾ が普通焼結における粒成長をもとめているのみで, ホットプレスした試料についてはなされていない. そこで, 本報告ではホットプレスでの粒成長を調べ, 焼結温度, 焼結圧力, 焼結時間などのホットプレス 3 因子の効果をまとめ, 従来の報告と比較検討した.

II 実験方法

純度 99.9% 以上の PbO, ZrO₂, TiO₂, La₂O₃ 各酸化物を出発原料として用い, PLZT の組成式 (1) にしたがって秤量した. この実験では, PLZT を光学的なメモリと

して応用する際に一番よく利用される下記の組成を選定した.

アルミナボールを用いたポリエチレン製ポットに秤量粉を入れ, 蒸留水中でボールミル混合をしたのち, 蒸発乾固した. 次に乾固物を乳鉢で軽くほぐし, 白金ポートに入れて酸素気流中で 800°C, 1 hr の仮焼をし, その後アセトン中で再度ボールミル処理を行い乾燥してホットプレス用の粉とした. 2% の蒸留水をバインダーに加え, 350 kg/cm² の圧力を加えて 15φ×7~8 mm 圧粉体を作製した.

PLZT 圧粉体をアルミナのダイスに入れ, ダイスと試料の反応を防ぐため試料の周囲に安定化ジルコニアを入れて酸素気流中でホットプレスを行った. 約 20°C/min の速さで昇温し, 途中 800°C に達したときに目的とする全圧力を徐々に加えた. 設定した温度で一定時間保持したのち, 冷却開始と同時に圧力をとり去り約 5°C/min の速さで 400°C まで冷却し, その後は自然放冷した. 結晶粒成長に対する温度, 圧力, 時間の検討範囲は, それぞれ 1100~1300°C, 0~350 kg/cm², 120~1440 min である. 焼結後の試料は, 0.4 mm 厚に数枚切断し, 焼結体中央部の 1 枚を #1500, #3000 のカーボラダムで荒削したのちダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げて結晶粒径

* 昭和 49 年 5 月本協会春季 (京都) 大会にて発表, 昭和 49 年 12 月 23 日受理

** (株) 日立中央研究所 〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地

測定に用いた。熱エッチングにより結晶粒界を腐食し、得られた腐食面を光学顕微鏡（油浸レンズ使用）のもとで無作為に3～4カ所写真に撮り、横断法によって粒径を測定した。すなわち、1枚の写真面に任意に一定長さの直線を2～3本引き、その線上の結晶粒の数を求め、1つの焼結体に対して合計10本の直線から平均値を求め、粒径に換算し Fullman 法¹⁰⁾にしたがって1.5倍して平均結晶粒径とする方法を使った。

Ⅲ 実験結果および検討

Ⅲ-1. エッチング法について

PLZT の結晶粒界エッチング法について Haertling は化学エッチング法を用いた場合、粒界の他に強誘電体のドメイン構造が現れ粒界の判別が困難となることを挙げて PbO 雰囲気のもとで 1300°C, 1hr の熱エッチングが適切であると報告している¹⁾。著者らは、この報告を確認するため、エッチングの雰囲気および処理条件のそれぞれについて検討した。蓋付きのアルミナボート内に白金線で試料を載せるための架台を作り、ボート底部に雰囲気制御用の物質を置き、種々の条件で処理した。まず、雰囲気制御に、ボート底部に (a) PbO 粉末を置く、(b) PLZT 粉末を置く、(c) 何も置かない、の3方法について、1300°C, 1hr でエッチングを行った。その結果、(a) では粒界は現出したが、PbO (融点 890°C) が試料表面に蒸発付着し試料の色はエッチング前の淡黄色から赤褐色に変わり、(c) はエッチング過剰で試料面が荒れ、試料は白色化する欠点をもっていた。(b) 方法は、試料の色変化も起らずエッチング状態は良好で、この結果から雰囲気制御として PLZT の粉末を用いる (b) 方法が有効な方法と結論された。

次に PLZT 粉末を雰囲気制御に用いて、1100°C, 300 min, 140 kg/cm² のホットプレス条件で作成した試料に対し、エッチング処理中に生ずる粒成長を測定した結果を Table 1 に示す。熱エッチング処理時間を 0.5 hr と一定にして処理温度を 1100, 1200, 1300°C に変えた。その結果、1300°C, 0.5 hr の処理では、処理中に30%近くの粒成長が認められ、また 1000°C, 0.5 hr の処理では光学

Table 1. Determination of optimum thermal etching conditions for PLZT.

Etching	Etching Conditions	Average Grain Size	Quality of Etching Surface
Thermal	1100°C, 0.5hr	1.5 ₀ μm	Bad
	1200 , 0.5	1.5 ₃	Good
	1300 , 0.5	2.0 ₄	Good
Chemical	7 drops of 35% HF in 100ml of 2% HCl for 15s.	1.4 ₄	Bad

顕微鏡観察面としてエッチングが充分でなく、粒界が不鮮明であった。結局、1200°C, 0.5 hr の処理条件が粒成長も結晶粒径測定の見誤差の範囲内にあり適当であることが見出された。Haertling の腐食条件と著者らの条件が若干異なっているが、これはエッチング条件の検討に用いた試料の粒径の違いによったもので、筆者らが用いた試料の粒径がより小さく処理中の変化が現れ易かったためと思われる。なお、熱エッチングの一般的条件として五十嵐は、焼結体作成温度よりも150°C程低い温度で処理することを推奨している¹¹⁾。

Ⅲ-2. 結晶粒成長とホットプレス条件

(i) 焼結温度および焼結時間の効果

ホットプレス条件のうち、焼結圧力を 140 kg/cm² と一定にして焼結温度 (1100～1300°C)、焼結時間 (120～1440 min) を変えて結晶粒成長に及ぼす効果について求めた結果を Fig. 1 に示す。このうち、1300°C 焼結の試料は、PbO の蒸発が著しく密度が他に比べて低いのでデータから除外した。1100～1250°C, 120～1440 min の範囲内において、PLZT は等温正常粒成長を示し、同一温度に対する結晶粒径 D と焼結時間 t は両対数グラフ上で傾き 1/3 の直線上に載る。 D と t の関係は、

$$D^3 - D_0^3 = K(T) \cdot t \quad (2)$$

で示される。ここで、 $K(T)$ は温度に関係した定数、 D_0 は $t=0$ の粒径を示す。Fig. 1 の外挿値および焼結前の粉の粒径 (BET法, 約 0.3 μm) から D_0 を推定すると、 $D^3 \gg D_0^3$ となり、(2) 式は

$$D^3 = K(T) \cdot t \quad (3)$$

Fig. 1 Isothermal grain growth of hot-pressed PLZT 8/65/35 at constant pressure.

Table 2. Effect of pressure on grain growth at constant sintering time, 300 minutes and temperature, 1200°C.

Pressure (kg/cm ²)	Average Grain Size (μm)
0	2.6 ₃
70	2.5 ₄
140	2.5 ₇
210	2.4 ₈
350	2.5 ₆

と簡略化される。

(ii) 焼結圧力の効果

焼結温度を 1200°C, 焼結時間を 300 min と一定にして焼結圧力を 0~350 kg/cm² まで変えたときの結晶粒径の変化を Table 2 に示す。各圧力に対する結晶粒径の値は、測定誤差 10% の範囲内のばらつきにあるので、検討した圧力の範囲内では粒成長の圧力効果はないものと結論された。すなわち、ホットプレスにおける圧力は、結晶粒成長にほとんど影響を与えず、焼結初期の焼結体緻密化のみに効果を及ぼすものと考えられる。ホットプレスにおける粒成長についての理論的考察は非常に少ないが、最近、下平が圧力 P のもとでの粒界移動速度を計算し¹²⁾、圧力の存在しない場合に比較して $-4\Delta G_0 \beta P/kT$ (β は圧縮率, ΔG_0 は活性化エネルギー) だけ抑制されることを導き、その結果から通常のホットプレス圧力では粒成長に殆んど影響しないとの結論を出しているが、本報告の結果は、これと矛盾しない。

Ⅲ-3. 結晶粒成長の活性化エネルギー

(3) 式を用いて 1100~1250°C, 120~1440 min の範囲における等温粒成長の活性化エネルギーをもとめた。Fig. 1 の $t=10^3$ min における D^3 値と $1/T$ からアレニウスプロットをとった結果を Fig. 2 に示す。各点は直線上に載り、結晶粒成長の見掛けの活性化エネルギーとして $\Delta H=78$ kcal/mol が得られた。この結果を (3) 式の $K(T)$ に代入すると

$$D^3=34 \times 10^{12} \exp(-\Delta H/RT)t \quad (4)$$

が得られる。ここで D は μm 単位, t は min 単位である。

Ⅲ-4. PZT 系における結晶粒成長の比較

等温粒成長に対する基礎的な考えは、Burke および Turnbull によって提唱され、粒界移動の駆動力が粒界の表面エネルギーでその大きさが γ/D に比例するとし、 $d^{1/2}$ 則が導かれた。(ここで γ は表面張力, D は界面の曲率半径) しかし、実際の酸化物において $\bar{D}=kt^n$ の n は 0.1~0.5 まで種々に変わり、 $n=1/2$ になる場合が少

ない。わずかに $\text{MgO}^{13)}$, $\text{CaO}^{13)}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ThO}_2^{14)}$ などが $1/2$ 乗則に従うと報告されているだけである。PZT 系の粒成長については、これまでに 2, 3 の実験^{15,16)} があるが、いずれも n の値は $1/3$ またはそれに近い値となっている。これまで報告されている n 値および活性化エネルギーを、著者らの今回得られた値とともに Fig. 3 にまとめた。この表から PZT 系の結晶粒成長の速度式は $d^{1/3}$ の形をとり、活性化エネルギーは 80~100 kcal/mol の値をとることがわかる。5 価の Bi や 3 価の La などが添加されると、活性化エネルギーが小さくなる傾向が見られ注目される。

n が $1/2$ からずれて $1/3$ になる原因として考えられているものに (a) Pore および (b) 不純物がある。Nichols は多孔質な焼結体について pore 内の Vapor transport が粒界移動を支配するとして UO_2 , Al_2O_3 の低密度焼結体に見られる $1/3$ 乗則の説明を試みている¹⁷⁾。一方 Brook は impurity drag の考えに立ち固溶体の組成の濃度勾配が粒界移動度の減少を引き起こすとして Al_2O_3 に微量 MgO を添加した高密度焼結体の $1/3$ 乗則を説明している¹⁸⁾。PLZT については Langman が Brook と同様な考えに立ち、粒界付近の濃度勾配をもたらしものとして La を考えているようである⁹⁾。しかし、Fig. 3 に示されているように無添加の PZT について Atkin が $1/3$ 乗則を報告していること¹⁵⁾ および粒界での La の濃度勾配の検証が行われていないことなどから Langman の考えに直ちに同調はできない。また Brook の考えそのものも、高密度 Al_2O_3 の例では成功しているが、 Al_2O_3 と同様な機構をとっていると思われる $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ThO}_2$ 系の高密度焼結体で $1/2$ 乗則になることをどのように説明するか疑問である。ホットプレスした PLZT は、Nichols の扱ったような多孔質焼結体ではないので Vapor transport 機構も考えにくいものと思われる。以上のことから考えると、PLZT の $1/3$ 乗則を充分納得いくよう説明する理論は現在までのところ存在していないと言えよう。 n が $1/2$ と異なることについて検討するためには、粒成長の速度式を導出するときに粒界移動の駆動力 γ/D の D が結晶粒界の曲率半径であるにもかかわらず、平均結晶粒径 $\bar{D}$ で置き換える点からまず吟味し直す必要があると考えられる。

Fig. 2 Arrhenius plot of grain growth rate for PLZT 8/65/35.

Table 3. Kinetics of grain growth in PZT

Doping of PZT	Author	n	ΔH kcal/mol	Sintering Method
undoped	Atkin	1/3	96	Atmosphere
2 at% Bi	Haertling	1/3	95	Hot-press
7 at% La	Langman	1/3	86	Atmosphere
9 at% La	Snow	0.39	—	Atmosphere
8 at% La	Present Work	1/3	78	Hot-press

IV 結 言

Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.98}O₃ のホットプレスを行い、焼結温度、焼結時間、焼結圧力の3因子の結晶粒成長に及ぼす影響について調べた。検討した範囲は、1100～1250°C、120～1440 min、0～350 kg/cm² である。その結果、(1) PLZT の結晶粒成長は焼結温度、時間に依存して正常な粒成長をし、焼結圧力には依存しないこと (2) 結晶粒成長は近似的に $D^3 = 34 \times 10^{12} \exp(-\Delta H/RT)$ 単位 μm , min で表され、粒成長の見掛けの活性化エネルギー ΔH は 78 kcal/mol である (3) 従来の普通焼結の結果と比較して、ホットプレスも普通焼結もほぼ同一な粒成長の速度式で記述されることなどが判明した。また結晶粒観察のためのエッチング条件として、PLZT 粉末による雰囲気制御を行い 1200°C、0.5 hr の熱エッチングが適切であった。

なお、本研究は通商産業省工業技術院大型プロジェクト「パターン情報処理システムの研究開発」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) G. H. Haertling and C. E. Land: J. Amer. Ceram. Soc. **54** (1971), 1.

- 2) C. E. Land and R. Holland: IEEE Spectrum (1970), 71.
- 3) A. H. Meitzler, J. R. Maldonado and D. B. Fraser: Bell Syst. Tech. Journal. July-Aug. (1970), 953.
- 4) J. R. Maldonado and A. H. Meitzler: Proc. IEEE **59** (1971), 368.
- 5) W. D. Smith and C. E. Land: Appl. Phys. Lett. **20** (1972), 169.
- 6) C. E. Land and W. D. Smith: Appl. Phys. Lett. **23** (1973), 57.
- 7) A. Kumada, G. Toda and Y. Otomo: 1974 Conf. Solid state Devices, Tokyo, Sept.
- 8) G. Snow: J. Amer. Ceram. Soc. **56** (1973), 91.
- 9) R. A. Langman, R. B. Runk and S. R. Butler: J. Amer. Ceram. Soc. **56** (1973), 486.
- 10) R. L. Fullman: Trans. AIME, **197** (1953), 447.
- 11) 五十嵐, 岡崎: 粉体粉末冶金協会 昭和48年度春季大会概要集 p. 155.
- 12) 下平: 粉体粉末冶金協会 昭和49年度春季大会概要集 p. 148.
- 13) A. V. Daniels: J. Amer. Ceram. Soc. **45** (1962), 282.
- 14) P. J. Jorgensen, R. C. Anderson: J. Amer. Ceram. Soc. **50** (1967), 553.
- 15) R. B. Atkin: Ph. D. Thesis. Univ. California, CA, Sept. 1970.
- 16) G. H. Haertling: J. Amer. Ceram. Soc. **49** (1966), 113.
- 17) F. A. Nichols: J. Appl. Phys. **37** (1966), 4599.
- 18) R. J. Brook: Scr. Met. **2** (1968), 375.

会 告

日 本 工 学 会 第 34 回 見 学 会

日 時: 昭和50年11月26日 (水) 13時30分～15時30分
見 学 先: 電気通信科学館 (東京都千代田区 大手町 2-2 -2)

見学概要: 特設展示場にて、白根館長の講演 (特製スライド付)、講演終了後館内見学。館内には、音と電気、光と電気、記号と電気、伝送、交換、情報処理とコンピュータ、素子、ネットワーク、総合通信網等、電気通信のしくみと新しい技術を紹介する各種の装置があり、特別のご案内をいたします。

集合場所: 上記科学館 1階切符売場隣

集合時刻: 13時20分まで

定 員: 50名

申し込み期限: 11月10日正午まで着信のこと

参 加 費: 大人160円、学生80円 (入場料(割引)に充当)
参加費は郵便切手でお送り下さい。

申し込み方法: 第34回見学会申し込みと題記 ①郵便番号 ②住所 ③氏名(ふりがな) ④年令 ⑤勤務先および役職名 ⑥所属の学協会名を記入、参加費 (郵便切手) 同封の上申し込み先へ送付すること。
(電話による申し込みは受けつけません。)

申し込み先:

〒104 東京都中央区銀座8-5-4 日本鉱業会館内
社団法人 日本工学会 TEL 03-574-6176