受賞記念講演

無空孔透光性 PLZT セラミックスの理論密度と PbO 欠陥*

岡 崎 清**

Kiyoshi Okazaki: Theoretical Density and PbO Deficiency of Pore-Free Transparent PLZT Ceramics.

Lanthanum modified lead zirconate titanate (PLZT) ceramics are useful for electrooptic devices. However, as far as the defect structure of PLZT, there are still some arguments. In this study, the single phase widths of the completely pore-free transparent PLZT $x/65/35$ ceramics have been studied as a function of La concentration x . The PbO loss data corresponding to the upper and lower limits of the single phase from the starting composition were measured by the thermogravimetric method in controlling atmospheres. Also, the density approach corresponding to the single phase region has been tried for the almost completely pore-free specimens prepared by Two-Stage Processing. The defect structures are discussed so as to fit in both the single phase regions. Some electrical properties are measured for specimens with various PbO deficiency within the single phase region.

(Received January 20, 1978)

I ま え が き

セラミック材料は、一般に結晶粒、結晶粒界、空孔などの複雑な集合体である。さらに製造条件によっては第2相が生成する場合もあるし、欠陥構造の存在も考えられるし、組成に不均一を生じる場合もあるであろう。高温で結晶対象性の低い材料に対してホットプレス (hot-pressing) やホット・フォーミング (hot-forging) などを行なうと、グレイン配向形のセラミックスをつくることもできる。これらの微細構造に関わる諸因子は、同一組成の電子セラミックスであっても、その電気的、誘電的、圧電的、弾性的、機械的、あるいは磁氣的性質に大きな影響を与える¹⁾。

これらの微細構造に関わる諸因子のうちの一つだけを変化させて、その諸性質に与える影響を論じることが極めて重要なことであるし、また興味のあることでもある。

五十嵐らは (Ni-Zn)Fe₂O₄ について、粒径を一定として空孔率を 0~50% の範囲にわたり変化させた試料群ならびに空孔率を一定として粒径を 1~80 μm 範囲にわたり変化させた試料群をつくり、空孔率および粒径が透磁率、残留磁束密度、抗磁力などに及ぼす影響を明らかにし、その理論式を導いた²⁾。同様の手法で、PZT についても空孔と粒径の影響はかなり明らかにされてきている³⁾。

しかし、この微細構造に関わる諸因子の中の一因子だけを制御して変化させることは、決して容易なことではない。空孔率だけを変化させることは比較的容易であるが、粒径だけを変化させることは特にむずかしい。それ

は、普通焼成、ホットプレスいずれの方法によっても、粒径を変えるためには焼成温度を変える必要があり、それによって組成変動を伴う場合も考えられるからである。したがって諸性質の変化が、粒径の影響によるものか、組成変動による影響か、その見分けがなかなかつけにくいのである。

Heartling と Land は、PZT に La を加えた (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ (以下 PLZT) をホットプレスして、ほとんど空孔のない透光性セラミックスをつくり、光散乱や複屈折の電界依存性を測定して、電気光学セラミック材料応用の端緒を開いた⁴⁾。PLZT の電気光学的应用も興味のあるところであるが、PLZT は無空孔 (pore free) のセラミックスとして微細構造や欠陥構造を論じる上でも興味のある材料である。本文は、無空孔 PLZT セラミックスの密度の持つ意義に着目し、欠陥構造と電気的性質との関連について二、三の考察を試みたものである。

II 無空孔 PLZT セラミックスの製法

Heartling は PLZT の原料の調合式として

$$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{2-y})_{1-\frac{x}{4}}\square_{\frac{x}{4}}\text{O}_3 \quad \dots\dots(1)$$

を用い、これを PLZT $x/y/z$ と表示している⁴⁾ので、ここでもこれによることにする。この式に、2~10 mol% の過剰 PbO を加えると、透光性の改善に役立つといわれているが、この過剰 PbO は焼結後にはバルクから消

* 昭和51年度 (第15回) 研究功績賞受賞, 昭和53年1月20日受理

** 防衛大学校電気工学教室 〒239 横須賀市走水1-10-20

失しているものと考えられる。

無空孔透明 PLZT をつくる方法としては、現在までに次のような方法が提案されている。

II-1 酸素雰囲気中ホットプレス法

Haertling により開発されたものである⁴⁾。代表的な条件は、1150°C、3000 psi (210 kg/cm²)、16 h で、加圧中酸素を流す。

II-2 雰囲気焼成法

ホットプレスの欠点は、試料の大きさが型によって制限されることである。Snow は、1~2 ft³/h の O₂ を流しながら、高い PbO 蒸気圧のもとで、1200°C、60 h の長時間焼成を行なうことにより、透明 PLZT を得ている⁵⁾。ただしこの方法によると、微細な空孔は除去できるが、かなり大きい空孔が残留することは避けられないようである。

II-3 真空ホットプレス法

和久は、ホットプレスの過程において減圧 ($\sim 10^{-3}$ ~ 10^{-4} torr) すると、残留空孔の除去に著効があることを見出した⁶⁾。この方法によるときは、ホットプレスの最終段階で、0.5~1 h の間 O₂ または空気を入れてやらないと、試料が還元されたままの黒色の状態が残る。

II-4 減圧-雰囲気焼成法

永田らが Saarland 大学で開発した方法で⁷⁾、まず試料を 1150~1180°C で 15~30 min、真空ポンプで減圧しながら ($\sim 10^{-3}$ torr) 焼成する。次に、この試料をアルミナするつぽで二重に密閉し、るつぽの間の空間に PbZrO₃ + 10 wt% PbO の雰囲気用粉末を充填し、1230°C で 50~100 h の雰囲気焼成を行なうものである。透光性はやや劣るが、ホットプレスを用いない利点はある。

II-5 二段焼成法 (Two-Stage Processing)

岡崎と大坪の開発した方法で⁸⁾、短時間の減圧ホットプレスと、長時間の雰囲気焼成を組合わせたものである。第1段では、成形体をアルミナ粉末で覆った型の中に入

Fig. 1 Physical arrangement for second-stage firing of two-stage processing.

れ、 10^{-4} torr に減圧して 1200°C で 200 kg/cm² の圧力を 1 h 加える。この段階では粒成長はほとんど起らず、空孔は粒外の過剰 PbO の液相の中に集められる。次にこの試料を Fig. 1 のような PbO の雰囲気中に入れ、第2段の長時間雰囲気焼成を行なう。雰囲気用粉末としては、

high CAMP: PLZT+PbO

low CAMP: PLZT+LZT

のいずれかを用いる。この第2段焼成の初期の段階で、過剰 PbO は残留空孔とともに急速に消滅してゆく。1250°C で 20~40 h 第2段焼成を行ったものについては、光学顕微鏡で残留空孔を見つけることが困難なほど無空孔で透光性のよいものが得られた。従来のホットプレス、または雰囲気焼成によると、どうしてもアンバー色 (amber color) が多少は残留するが、この方法によるとほとんど無色透明になった。この方法の利点は、長時間ホットプレスによる組成変動と、それに伴う第2相の生成が起る可能性が少ないことではないかと考えている。

III 理論密度についての問題点

Fig. 2 は、X線回折による PLZT x/65/35 の格子定数の測定結果である。Riga とあるのは、ソ連のリガにある Problem Lab. of Ferroelectrics の Fritsberg & Sternberg のデータである。研究者によりかなりの相違がみられるが、Meitzler らの結果は、どうみても大きすぎる。その理由は後で説明する。

さて、PZT に La を添加した PLZT において、La はそのイオン半径から考えて、ペロプスカイト ABO₃ の A サイトに入ると考えられるが、La の添加量が 8~15 mol% に増えてもそうであるかどうかはわからない。

PLZT x/65/35 の焼成を終って、もし La が全部 A サイトに入り、かつ A サイトだけに空格子点を生じるならば、

Fig. 2 Lattice constant of PLZT x/65/35 as a function of La content.

Fig. 3 Calculated density using Eq. (1) or (2) and lattice constants of Fig. 2.

$$[\text{式(1)}] \quad -\frac{3x}{4} \text{ mol}\% \text{ PbO}$$

となつて、 $\frac{3x}{4} \text{ mol}\% \text{ PbO}$ に相当する重量減を生じるはずである。

試みに、式(1)および式(2)と、各研究者の格子定数⁹⁾を用いて PLZT x/65/35 の理論密度を計算してみると Fig. 3 のようになる。図中に、二段焼成法によって作成した PLZT 8/65/35 の実測密度をも示した。この試料の重量は 10~20 g であり、かつ顕微鏡観察からみても透光性からみても全くといってよいほど空孔がないから、この実測密度については十分に信頼性がある。Fig. 3 の結果からいえることは、無空孔透明 PLZT セラミックスの欠陥構造式は、式(1)でも式(2)でもないということである。

Fig. 3 中に示した PLZT 8/65/35 の実測密度にはバラツキが見られるが、これは正確に言うとはバラツキではなく、理論密度の幅によるものと思われる。PZT の単一相(single phase)の幅については、Fulrath らの気相平衡法(vapor phase equilibration)による実にユニークな研究がある¹⁰⁾。これは、PZT 試料を PbO 蒸気圧の高い high CAMP [PZT+PbO] および PbO 蒸気圧の低い low CAMP [PZT+(Z, Ti)O₂] の雰囲気の中に入れ、熱天坪により重量変化の測定を行ない、単一相の幅 δ を求めたものである。

式で書くと、

ここに ϕ は酸素欠陥、 $\gamma=1.0$ (すなわち PbTiO₃) において $\delta_{\max}=0.10$ [10 at%], $\gamma=0.40$ (Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃) において $\delta_{\min}=0.016$ [1.6 at%] としている。ただしこの値は、1100°C における結果である。 $\gamma=0.5$ の場合には、1100°C において $\delta=0\sim0.0248$ (0~2.48 at%) の範囲内

で単一相であるとしている。これは、 δ が 2.48 at% よりも大きくなれば、PZT+ZT の 2 相、逆に $\delta=0$ 以上に PbO に富む組成では PZT+P の 2 相になるということである。Fig. 2 の格子定数のいずれを用いても、 $\delta=0$ のときと $\delta=2.48 \text{ at}\%$ のときとは理論的密度に 1.7% の幅があることが理解できるであろう。

IV 無空孔 PLZT 8/65/35 の密度の幅

PZT の理論密度に幅がある以上、PLZT の理論密度にも当然幅があるものと考えられる。Fig. 3 の実測密度の幅は、PbO の欠陥濃度が異なるものである。無空孔の PLZT で、PbO の欠陥濃度の異なる試料をつくることは、実はなかなか容易なことではない。筆者らはいくつかの方法を試みたが、結局うまくいったのは二段焼成法において第 2 段の雰囲気焼成の時間を変える方法であった。

Fig. 4 は、PLZT 8/65/35 の実測密度および粒径を、第 2 段焼成時間の関数として図示したものである。雰囲気としては、high CAMP および low CAMP を用いた。前にも述べたように、二段焼成法を用いると残留空孔は第 2 段焼成の初期の段階で急速に消失する。この方法で 10 h 以上焼成した試料は、光学顕微鏡による観察でもほとんど無空孔と考えられる。また、試料の透光性を調べてみても、10 h 以上第 2 段焼成を行った試料は、単一相の幅の中に入っていると考えてよい。もし PbO がぬけすぎて、PLZT+LZT の 2 相状態となれば、透光性は一挙に低下するからである。雰囲気による密度の変化が予想以上に少なく、かつ長時間焼成してもなかなか単一相の下限に達しないのは、試料が緻密で、PbO の拡散による放出が遅いためと考えられる。

Fig. 4 の結果から、PLZT 8/65/35 の密度の幅を確定することはできないが、やや広く見積っても 7.75~7.85 g/cm³ の範囲内にあることが理解できるであろう。そしてこの範囲内における無空孔の試料の密度変化は、0~3.7 mol% の範囲にわたる PbO 欠陥の変化に対応す

Fig. 4 Bulk density and grain size of PLZT 8/65/35 as a function of second-stage heat-treated time in high CAMP or low CAMP atmosphere in the two-stage processing.

るものと考えられる。

V 欠陥構造に関する問題点

PLZT の欠陥構造については多くの議論があるが、ここでは Holman の結果について説明するのに止めることにする¹¹⁾。

式 (3) のような欠陥を調べるもう一つの方法に、ヌッゼン・エフュージョン (Knudsen effusion) がある¹²⁾。これは小孔のついた容器に試料粉末を入れ、高温で一定温度に保持して減圧するとき、Fig. 5 に示すように保持時間に対して重量が非直線的に変化する領域がでてくる。この非直線部分の範囲から、単一相の幅が決定できるのである。

Holman はこの原理を用いて

に対する単一相の上限および下限を決定している¹¹⁾。式 (4) は、調合の出発式として式 (1) に対応させると、

$$\begin{aligned} [\text{式}(4)] \times \frac{100}{0.980392} \\ = \text{Pb}_{92.157}\text{La}_{7.843}(\text{Zr}, \text{Ti})_{98.039}\text{O}_{300} \\ + 5.882 \text{PbO} \quad \dots\dots(5) \end{aligned}$$

となる。すなわち、式 (4) は PLZT 7.843/65/35 に過剰 PbO を含むものに対応する。そしてこの欠陥構造式は

であろうと提案している。ここで $0 \leq \delta \leq \delta_{\max}$, $\delta_{\max} = 2.93 \text{ mol}\%$, ϕ は酸素欠陥である。式 (6) において、単一相の上限 (UL) に対応する重量減は

$$[\text{式}(5) - \text{過剰 PbO}] - 3.68 \text{ mol}\% \text{PbO}$$

単一相の下限 (LL) に対応する重量減は

$$[\text{式}(5) - \text{過剰 PbO}] - 6.61 \text{ mol}\% \text{PbO}$$

である。式 (2) や式 (6) から理論密度を計算する場合には、勿論 ABO_3 となるように正規化しなければならない

Fig. 5 Typical weight loss data at a constant temperature from Knudsen effusion experiment on PZT with excess PbO. The region between B and C corresponds to the single phase region. (after Holman and Fulrath¹²⁾)

Table 1 Density calculated by Eq. (6).

	$\frac{1}{V} \text{volume}$	UL	LL	差 %
This study	4.0815	7.817	7.655	2.07
Riga	4.0828	7.809	7.648	2.06
Meitzler	4.0878	7.781	7.620	2.06
実測密度		7.85	7.75	1.27

い。Table 1 は、式 (6) および Fig. 2 の格子定数を用いて計算した単一相の上限 (UL) および下限 (LL) に対応する理論密度である。

これを見れば明らかのように、式 (6) から計算した密度は明らかに低すぎる。何となれば、実測密度との比較からも明らかのように、無空孔セラミックスの密度が理論密度の 100% を超えることはあり得ないからである。とくに、Meitzler の格子定数を用いると、そのくい違いが一層大きくなる。もう一つの問題点は、式 (6) のように、LL において酸素欠陥を生じると考えると、UL と LL の密度の幅が 2.07% にも達することである。Fig. 3 にも示したように、PLZT 8/65/35 の密度の幅は、大きめに見積っても 1.27% であり、これに比べて式 (6) の理論密度の幅は大きすぎる。

以上のように、Holman の PZT の欠陥に関する研究はまことに先駆的なものであるが、PLZT に関する彼の結論の中にいくつかの問題点があることも確かである。

VI 気相平衡法による熱重量変化の測定

PLZT $x/65/35$ に対する単一相の上限 (UL) および下限を決定するため、気相平衡法による熱重量変化の測定を試みた。試料は、純度 99.9% の PbO、99.99% の La_2O_3 、99.99% の ZrO_2 および 99.7% の TiO_2 を用い、式 (1) にしたがって調合し、かつ式 (1) における PbO 総量に対して 10 mol% の PbO を過剰に加えた。原料粉末は 800°C で 2 h 仮焼した後、多孔質の試料をつくるために 30% のナフタリンを加えてプレスした。10~20 g の試料を白金線で吊してマグネシアるつぼの中に入れ、0.5 mg の精度をもつ化学天秤で重量変化を測定した。るつぼ中の PbO 雰囲気を制御するため、high CAMP (PLZT + PbO) および low CAMP (PLZT + LZT) の 2 種類の雰囲気用粉末を準備した。

まず low CAMP の雰囲気中で、300°C/h で加熱の後、1200°C 一定に保持すると、重量は最初急速に減少するが、次第に安定し、約 10 h でほぼ飽和に達する。これを室温に冷却後、ついで high CAMP のるつぼに試料を移しかえ、再び同様の熱処理を行なう。high CAMP は、PbO の蒸気圧が高いので、試料は雰囲気中から PbO を吸収して重量を増し、約 10 h で安定する。これらの重量変化から、単一相の上限 (UL) および下限 (LL) が決

定できるのである。

Fig. 6 は実験結果の数例で, PLZT 4/65/35, 8/65/35 および 12/65/35 に対する結果である。PLZT 8/65/35 では, low CAMP で 1200°C に保持したとき, [式 (1) - 6 mol% PbO] の重量で安定している。これが LL に対応している。また high CAMP 中では [式 (1) - 2.2 mol% PbO] の重量で安定している。これが UL に対応するものである。

同様の実験を PLZT $x/65/35$ の多くの試料について行った。各組成の UL および LL に対応する PbO 減の実験結果を La 含有量の関係として示したのが Fig. 7 の下半分である。

式 (2) に示したように, もし PLZT の La がすべて A-サイトに入りかつ A-サイトだけに欠陥を生じるものとすれば, 出発調合式 (式 (1)) に比べて $-\frac{3x}{4}$ mol% PbO の重量減を示さなければならないことになる。これは, Fig. 7 下半分に点線で示したとおりで, 明らかに実測結果とは異なっている。この点線は, $x > 4$ mol% の領域で, むしろ LL に対する PbO 減の実測結果に近い。この Fig. 7 の実験結果は, UL に対する欠陥構造式として, 式 (1) および式 (2) の中間, すなわち A-サイト欠陥と B-サイト欠陥が同時に存在することを示唆

Fig. 6 Vapor phase equilibration for PLZT $x/65/35$ ($x=4, 8, 12$) at 1200°C.

starting composition; $Pb_{1-x}La_x(Zr, Ti)_{1-x/4}O_3$

Table 2 An example of equilibration formulae of PLZT $x/65/35$ and their PbO loss from Eq. (1) and calculated density.

	x	equilibration formulae	PbO loss (mol%)	bulk density (g/cm^3)
#1	0	UL $Pb_{100}(Zr, Ti)_{100}O_{300}$	0	8.024
#2	0	LL $Pb_{98}□_2(Zr, Ti)_{100}O_{298.6}$	-2.0	7.916
#3	4	UL $Pb_{95.2}La_4□_{0.53}(Zr)_{99}□_{0.73}O_{299.2}$	-0.8	7.960
#4	4	LL $Pb_{92.6}La_4□_{2.4}(Zr)_{99}O_{296.6}$	-3.4	7.876
#5	8	UL $Pb_{89.6}La_8□_{1.6}(Zr)_{98}□_{1.2}O_{297.6}$	-2.4	7.852
#6	8	LL $Pb_{86}La_8□_{4}(Zr)_{98}O_{294}$	-6.0	7.748
#7	12	UL $Pb_{83.9}La_{11.57}□_{3.13}(Zr)_{97}La_{0.43}□_{1.17}O_{295.9}$	-4.1	7.738
#8	12	LL $Pb_{80.3}La_{11.57}□_{5.56}(Zr)_{97}La_{0.43}O_{292.3}$	-7.7	7.632

Fig. 7 Bulk density and PbO loss data of PLZT $x/65/35$ as a function of La content.

するものである。

VII PLZT の欠陥構造式

Fig. 7 の上半分には, 筆者らの実験結果をも含めて, 従来報告されている PLZT $x/65/35$ の実測密度を示した Heartling の酸素中ホットプレス法, Snow の雰囲気焼成法その他文献に現われた試料は, その透光性からみて十分無空孔に近いものと考えられる。したがってその密度は, その微細構造に対して重要な意義を持つものであることは論をまたない。PLZT について, いかなる欠陥構造式を提案するにせよ,

A. 無空孔 PLZT の実測密度の幅に適合したものであること

B. 調合式からの PbO 減のデータに適合するものであること

の二つが要請される。Table 1 から明らかなように, LL において酸素欠陥を生じるというモデルは, 実測密度の幅からみて無理があるように思われる。

Table 2 は, 上述の A および B, すなわち Fig. 7 の実

Fig. 8 Curie point vs La content in PLZT $x/65/35$.

測密度および PbO 減のデータに適合する欠陥構造式の一例である¹³⁾。この式を作るに当たっての仮定は、

1. 少なくとも $x > 8 \text{ mol\%}$ の範囲では、La は A サイトに入る。
2. UL においては、A サイト欠陥と B サイト欠陥が共存している。
3. LL において B サイト欠陥がなくなる。

の三つである。これが最終的結論であるという確証はないが、少なくとも今までの実験結果と矛盾しないことは確かである。PLZT 12/65/35 については、 $x > 8 \text{ mol\%}$ の領域においては、多少は La が B サイトにも入るのではないかと考えたものである。Fig. 8 は La 添加量とキュリー点との関係で、La の 8 mol % あたりでキュリー点の変化の模様が変化しているところから、この辺りで La の固溶の仕方が変わり、一部の La が B サイトにも固溶するのではないかと考えた結果によるものであるが、この点については特に根拠は乏しい。

VIII PbO 欠陥と電気的性質

Table 2 の構造式の当否は別としても、無空孔 PLZT 試料の密度の幅は、PbO の欠陥に対応するものと考えられる。前にも述べたように、二段焼成法によると、第 2 段焼成の初期において残留空孔はほとんど消失し、 1200°C で 10 h 以上熱処理した試料は単一相領域にあると考えられる。

Fig. 9 は、high CAMP または low CAMP の雰囲気中で第 2 段焼成を行った PLZT 8/65/35 試料について、密度、粒径、径方向結合係数 k_p 、周波数定数 f_r 、共振インピーダンス Z 、キュリー点 T_c 、 T_0 における比誘電率の最大値 ϵ_s を、第 2 段焼成時間の関数として示したものである¹⁴⁾。焼成時間とともに密度が減少してゆくのは、PbO 欠陥の増加による。

筆者らは前に Mn を添加した PZT について、ホットプレスにより空孔と粒径を分離して制御した試料群を作成し、電気的、圧電的、機械的諸定数の空孔および粒径依存性を調べた³⁾。その中で、径方向結合係数 k_p 、圧電

Fig. 9 Changes of properties of PLZT 8/65/35 as a function of heat-treated time in 2nd stage of two-stage processing. The changes depend on PbO deficiency and grain size.

ひずみ定数 d_{31} 、電圧出力係数 g_{31} などについて、

$$k_p \propto D_m^{0.57} \quad d_{31} \propto D_m^{0.51}, \quad g_{31} \propto D_m^{0.61}$$

ここに D_m は粒径

の結果を得たが、現在の時点で考えてみると、これは粒径を制御したときの試料作成条件によって、組成変動や、第 2 相の生成など、他の要因も付随して変化した可能性があり、粒径の影響だけであると言い切るわけにはゆかない。しかし、Fig. 10 は PLZT 8/65/35 について、最も注意深く作成した試料についての k_p および g_{31} の粒径依存性である¹⁾。図中の Pr は、Haertling が Bi をドープした PZT についての残留分極を示したものであるが¹⁵⁾、これにもいくらかの粒径依存性がみられる。五十嵐らの結果によれば、強磁性フェライトにおいては、残

Fig. 10 Grain-size dependences of piezoelectric constants k_p and g_{31} for almost pore-free PLZT 8/65/35.

留磁束密度 B_r は粒径にまったく無関係といつてよい²⁾。それに対して、強誘電体においては、残留分極ならびにこれと密接に関わり合っている圧電諸定数に粒径依存性がみられる。この原因は、強誘電体表面に形成される空間電荷層の影響ではないかと考えているが¹⁶⁾、この議論については別の機会に譲りたい。

さて、Fig. 9 において、 t_p は第 2 段焼成時間とともに増大の傾向が見られるが、これはむしろ粒径の増大の影響とみるべきである。 ϵ_s は、high CAMP の場合、40～50 h の第 2 段焼成時間で最大に達している。このあたりまでの ϵ_s の増大は、粒成長によるものと思われる。high CAMP の場合、50 h 以上焼成すると、 ϵ_s は減少に転じている。また、low CAMP の場合も、 ϵ_s の焼成時間とともに減少を示している。粒径の増大にも拘らず ϵ_s が減少していることは、PbO 欠陥の増大に起因すると考えるべきであろう。 $f_{r,r}$ や Z は、第 2 段焼成時間とともに減少の傾向を示すが、これは PbO 欠陥の増大に伴って機械的性質が影響を受けるためではないかと考えられる。

Fig. 9 のデータの中で注目すべきことは、PbO 欠陥の濃度が異なっている、単一相領域内にあると見られる試料については、 T_c の変化が極めて僅少であったことである。筆者はかつて、ホットプレス条件を変えて PLZT の粒径を制御し、粒径の電氣的、圧電的性質に及ぼす影響を調べた。その結果の中で、粒径が大きくなるほど T_c が低下する傾向がみられた¹⁷⁾。しかしこの T_c の変化は、粒径の影響というよりは、ホットプレスによる組成変動の影響であったのかも知れない。このことは、逆にいうと、ホットプレスは緻密なセラミックスを作るのに適した方法ではあるが、組成変動を生じやすい方法ともいえるわけで、このあたりにも二段焼成法の一つ利点があるといえる。

IX む す び

以上、無空孔透光性 PLZT セラミックスについて 1970 年以来筆者の研究室において行ってきた研究の概要を述べた。PLZT の欠陥構造式について最終的な結論が得られたわけではないが、欠陥構造式は無空孔セラミックスの密度と気相平衡法による重量変化の双方に適合するものでなければならないことは明白である。セラミックス

の微細構造に関わる諸因子の中で、一因子だけを変化させてその影響を調べることは、重要なことではあるがなかなか容易なことではない。本文では、二段焼成法において第 2 段の焼成時間を変化させて、PLZT の PbO 欠陥の量を制御し、その影響を調べようと試みた。粒径と PbO 欠陥が同時に変動してしまうので、PbO 欠陥だけの影響を直接論じることができなかったが、この困難な問題に対する一つのアプローチにはなり得たものと考えている。

謝詞 この仕事をまとめるにあたって、五十嵐秀二助教授、田代新二郎技官ならびに研究科学生、大坪岩男、石橋誠一、増田正樹の諸君の労に深く感謝する。

文 献

- 1) K. Okazaki and H. Igarashi: Ceramic Microstructures '76, Westview Press, pp. 564-583.
- 2) H. Igarashi and K. Okazaki: J. Amer. Ceram. Soc., **60**, [1-2] (1977), 51.
- 3) K. Okazaki and K. Nagata: Mechanical Behavior of Materials, The Soc. Mat. Sci. Japan, 1972, **4** (1972), 404.
- 4) G. H. Haertling and C. E. Land: J. Amer. Ceram. Soc., **54**[1] (1971), 1.
- 5) G. S. Snow: J. Amer. Ceram. Soc., **56** [2] (1973), 91; *ibid*, **56** [9] (1973), 479.
- 6) S. Waku: Annual Report of Study Group on Appl. Ferroelectrics in Japan, 20-115-793 (1971).
- 7) K. Nagata, H. Schmitt et al.: 3rd Int'l Meeting on Modern Ceramics Technologies, on Rimini (1976).
- 8) K. Okazaki and I. Ohtsubo: Ferroelectrics, **10** (1976) 195.
- 9) A. H. Meitzler and H. M. O'Bryan, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., **55** [10] (1972), 504.
- 10) R. H. Holman and R. M. Fulrath: J. Amer. Ceram. Soc., **55** [4] (1972), 192.
- 11) R. H. Holman: Ferroelectrics, **10** (1976), 185-190.
- 12) R. L. Holman and R. M. Fulrath: J. Appl. Phys., **44** [12] (1973), 5227.
- 13) K. Okazaki et al.: presented at 4 IMF, Leningrad (1977, Sept), to be published in Ferroelectrics.
- 14) 岡崎, 大坪, 石橋: 信学会研究会資料, CPM 75-113 (1976, 2, 23).
- 15) G. H. Haertling: J. Amer. Ceram. Soc., **43** [12] (1964), 875.
- 16) K. Okazaki and K. Nagata: J. Amer. Ceram. Soc., **56** [2] (1973), 82.
- 17) K. Okazaki et al.: Ferroelectrics, **7** (1974), 153.