研 究

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 複合ペロブスカイトの合成及び 合成過程の微細構造の変化*

山 本 孝***, 岡 崎 清**
Ed. Goo***, G. Thomas****

Takashi Yamamoto, Kiyoshi Okazaki, Ed. Goo and G. Thomas: Microstructures of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Complex Perovskite Structure.

Microstructures of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics were studied by using a x-ray analysis and transmission electron microscope (TEM) with energy dispersive x-ray analysis (EDX). In general, perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ is prepared by four different techniques: Conventional sintering (CS), Presintering (PS), CS with excess MgO (CSE), and PS with excess MgO (PSE). At the low sintering temperature of 850°C in the CS method, pyrochlore phase was located in the triple junctions and surrounded by the amorphous PbO. With increasing the sintering temperature to 900°C, pyrochlore phases were reduced and many MgO particles were observed near the pyrochlore phases. From these experimental results, the synthesis process of single phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ was classified into three parts; firstly, PbO among PbO, Nb₂O₅ and MgO powders melt and reacted with Nb₂O₅. The pyrochlore phases were composed at the low sintering temperature. Secondly, the pyrochlore phases gradually transformed into perovskite phases by the diffusion of MgO. The chemical composition of pyrochlore phase in the sample sintered at sintering conditions of 850°C for 2 hrs was Pb_{2.25}(Mg_{0.27}Nb_{1.73})O₃. Thirdly, the single phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ perovskite was composed at the more higher sintering temperature by the mutual diffusion of excess Pb and Nb and Mg which are deficient in the pyrochlore phase.

(Received November 25, 1986)

I 緒 言

複合ペロブスカイト型化合物, 化学組成式=A(B'・B'')O₃, は主としてソ連の Smolenski 等により検討された¹⁾. 相変態温度は低温度領域にあり散漫型相変態を示し誘電率は1万を越すものもある. 実用面から見るとPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, (略して PMN) は大内等により Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 3成分系の1成分として使用された.

この系により従来の PbTiO₃-PbZrO₃ 2成分系よりも優れた圧電特性の存在する領域が見出された²⁾. 近年, 積層コンデンサー用低温焼結可能な材料として表題の Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, 及びこれらの変成体の研究が盛んである³⁾. PMN の場合, 低温度で焼結するとパイロクロア相が生成し誘電率が低下する. パイロクロア相の発生を低減させペロブスカイト単相を作る方法として以上の2通りの方法が開発された. 1)PMN の化学量論比より過剰に MgO を添加する方法⁴⁾ 2)MgO と Nb₂O₅ を焼結しコロンバイト構造を有する MgNb₂O₆ を合成し,

その後化学組成式が PMN となるよう PbO を再度加え焼成する方法 (略して2段焼成法⁵⁾). しかし各方法, 各材料でいかにパイロクロア相がペロブスカイト相に変化するか等の微細構造にまで立ち入った研究は皆無である. 本研究は PMN 単体を取り上げ, まず第一に X 線法によりパイロクロア相発生と焼成方法及び焼成温度の関係を検討し, 次に透過電子顕微鏡による各相の観察 (TEM 測定), エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) によるパイロクロア相の組成式の決定等を行った.

II 実験方法

試料は高純度の PbO(99.9%), MgO(99.6%), ZnO(99.8%), Nb₂O₅(99.8%) 粉末を使用し, 下記の4通り

* 1986年4月応用物理学会にて発表, 昭和61年11月25日受理.

** 防衛大学電気工学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

*** 南カルフォルニア大学材料工学科, ロスアンジェルス, カルフォルニア90089-0241米国.

**** カルフォルニア大学材料工学科, パークレー, カルフォルニア94720米国.

Table 1 X-ray diffraction data of perovskite and pyrochlore.

(a)				(b)			
2θ (deg)	d (Å)	hkl	a (Å)	2θ (deg)	d (Å)	hkl	a (Å)
31.15	2.871	110	4.063	29.05	3.074	222	10.648
38.43	2.342	111	4.057	33.68	2.661	400	10.644
44.70	2.027	200	4.055	36.81	2.442	331	10.643
50.35	1.812	210	4.052	48.43	1.880	440	10.632
55.53	1.755	211	4.054	50.86	1.800	531	10.621
65.10	1.4433	220	4.053	57.50	1.603	622	10.631
73.96	1.282	310	4.051	60.35	1.534	444	10.635
perovskite a=4.055 Å				pyrochlore a=10.635 Å			

Conventional sintering 850°C, 2 hrs

2θ (deg)	d (Å)	hkl	a (Å)
31.18	2.868	110	4.057
38.45	2.341	111	4.055
44.70	2.027	200	4.055
50.30	1.814	210	4.056
55.32	1.655	221	4.054
65.08	1.433	220	4.054
73.95	1.282	310	4.053
perovskite a=4.055 Å			

Conventional sintering, 1270°C, 2 hrs

作製方法Ⅳ(PSE); 2 段焼成法+0.05mol 過剰 MgO添加
一般的に焼結体はペロブスカイト相とパイロクロア相の混合体である。ペロブスカイト, パイロクロア相の混合比率は X 線粉末法により立方晶ペロブスカイトの最強度 X 線ピーク (110), パイロクロアの最強度 X 線ピーク (222) を用い(1)式によって計算した。

混合比率 (perovskite)

$$= \frac{I_{\text{perovskite}(110)}}{I_{\text{perovskite}(110)} + I_{\text{pyrochlore}(222)}} \times 100 \dots\dots(1)$$

Ⅲ 実験結果及び考察

Ⅲ-1 X 線粉末法による測定

PMN の場合, 1)従来法を用い作製条件として 850°C, 2 時間により合成した試料はパイロクロア相とペロブスカイト相の混合体であった。一方, 2)従来法を用い作製条件として 1270°C, 2 時間により合成した試料はペロブスカイト単相であった。Table 1 に上記, 1), 2), で作製した試料の格子定数を示す。Table に示す様にペロブスカイト相は立方晶であり格子定数は a=4.06 Å であ

の方法で合成した。
作製方法Ⅰ(CS) (従来法); PbO, MgO, Nb₂O₅ 秤量→混合→仮焼き→粉砕混合→本焼成
作製方法Ⅱ(PS) (2 段焼成法); MgO, Nb₂O₅ 秤量→混合→仮焼き→粉砕混合→本焼成 PbO 秤量↑
作製方法Ⅲ(CSE); 従来法+0.05 mol 過剰 MgO 添加 [Pb(Mg_{1.05}Nb_{2.3})O₃]

Table 2 X-ray data of cubic-, rhombohedral- and tetragonal-pyrochlores in the PbO-Nb₂O₅ system.

(a) 3PbO 2Nb ₂ O ₅ cubic a=10.57 Å			(b) 2PbO Nb ₂ O ₅ rhom. a=10.73Å, α=88°14'			(c) 3PbO Nb ₂ O ₅ tet (net work) a=10.66Å, c=10.82Å			(d) 3PbO Nb ₂ O ₅ tet. a=10.66 Å, c=10.82 Å		
2θ	hkl	I/I ₁	2θ	hkl	I/I ₁	2θ	hkl	I/I ₁	2θ	hkl	I/I ₁
28.0	311	16	27.7	$\bar{1}\bar{1}3$	8	27.4	113	3	27.4	113	3
29.3	222	100	28.0	$\bar{1}\bar{1}3$, 222	40	27.7	311	5	27.7	311	6
33.9	400	36	29.1	$\bar{2}2\bar{2}$	100	28.9	222	100	28.9	222	71
37.1	331	7	33.4	004	51	33.1	004	13	33.1	004	50
44.6	551	3	37.1	$\bar{1}\bar{3}3$	7	33.6	400	27	33.6	400	100
48.6	440	43	47.2	044	30	36.5	313	11	43.9	333	3
51.2	531	2	48.8	$\bar{0}4\bar{4}$	28	36.7	331	6	47.9	404	89
57.9	622	43	55.8	226	16	43.5	115	3	48.2	440	45
60.7	444	12	57.1	$\bar{2}2\bar{6}$	29	44.1	511	5	56.6	226	12

った。パイロクロア相と共存するペロブスカイト相（従来法, 850°C, 2時間焼成）とペロブスカイト単相（従来法, 1270°C, 2時間焼成）から得られた格子定数は一致し同一のペロブスカイト相であった。一般的にパイロクロア相の結晶系として a)立方晶, b)菱面体, c)正方晶, d)正方晶網目構造が知られている。Table 2 に結晶学的データを示す。実験で得られたパイロクロア相が Table 2 に示した (a) から (d) のどのパイロクロア相に相当するかを検討する。実験結果から得られたパイロクロア相の格子定数は純粋なパイロクロア相のいずれにも一致しなかった。測定結果から考察すると Table 2 (a) に示す立方晶パイロクロア相に一番相当するが、立方晶パイロクロア相として計算した格子定数は $a=10.64 \text{ \AA}$ （立方晶パイロクロア $a=10.57 \text{ \AA}$ ）であり誤差として考えるにはあまりにも大きい。一般的に正方晶は c 軸と a 軸の比が1に近づくことで見掛け上立方晶を示す。同様に菱面体晶は角度 α が 90° に近づくことで見掛け上立方晶を示す。本研究では試料の焼成温度が850°C以下（850°C以下の焼成温度では試料の材料強度が弱く、電顕用試料としての薄片が作製できない）であるので擬立方晶であ

Fig. 1 Mixing content of perovskite and pyrochlore phase as a function of sintering temperature in the sample prepared by CS, PS, CSE and PSE method.

Photo. 1 TEM images of amorphous PbO and pyrochlore phases at the triple junction in the sample prepared by the experimental conditions of 850°C, 2 hrs.

る。Fig. 1 にⅡ実験方法に記述した1)から4)の方法で作製した試料のパイロクロア相とペロブスカイト相の混合比率と焼成温度の関係を示す。2段階焼成法は従来法と比較するとペロブスカイト生成率が高く、1100°Cで100%ペロブスカイト単相となる。一方、2段階焼成法に過剰MgOを添加すると更にペロブスカイト生成率が増加し850°Cで100%ペロブスカイト単相であった。上記の結果は文献4, 5, 6に記された結果と同様である。

Ⅲ-2 透過電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察

ペロブスカイトとパイロクロア相の混合状態を調べるために、パイロクロア相の生成率の大きい作製方法Ⅰを用いて作製した試料を中心に検討した。

Photo. 1 に作製方法Ⅰにより作製条件として850°C, 2時間で作製した試料のTEMによる明視野像を示す。周囲の黒っぽい領域はペロブスカイト相である。ペロブスカイト相に囲まれたネック部分は非晶質のPbOであり、長方形のパイロクロアが非晶質PbO中に浮かんだような状態で存在していた。パイロクロアの粒径は0.03~0.1 μmであった。Photo. 2, 3に作製方法Ⅰにより作製条件として900°C, 2時間で作製した試料のTEMによる明視野像を示す。Photo. 2に示すようにネック部分に粒径0.1 μm程度のパイロクロアが多数観察された。一方、周囲のペロブスカイト相の中に半分埋った状態での0.17~0.33 μm程度の巨大なMgOの塊が見られた。Photo. 2と同様の作製条件で作製された試料の別の領域のTEMによる明視野像をPhoto. 3に示す。Photo. 中央の三角形領域での直径0.05~0.08 μmの集合体がパイロクロア相である。周囲の領域はペロブスカイト相であり、一方、ペロブスカイト相に見られる白い塊りはMgOの粒子である。Photo. 4, 5に作製方法Ⅰ, 作製条件として1100°C 2時間で作製した試料のTEMによる明視野像を示す。パイロクロア相は見い出されなかったが直径=1.2 μm程度の巨大なMgO粒子が局在して

→ 0.1 μm

Photo. 2 TEM images of MgO and pyrochlore phases at the tripple junction in the sample prepared by the experimental conditions of 900°C, 2 hrs.

→ 1 μm

Photo. 5 TEM images of tripple junction in the sample prepared by the experimental conditions of 1100°C, 2 hrs.

→ 1 μm

Photo. 3 TEM images of pyrochlore and MgO phases in the perovskite phases in the sample prepared by the experimental conditions of 900°C, 2 hrs.

→ 10 μm

Photo. 4 TEM images of MgO particles in the perovskite phases in the sample prepared by the experimental conditions of 1100°C, 2 hrs.

いた。また、Photo. 5 に示されるようにネック部分に非晶質 PbO が残存していた。上記の結果より次の反応過程が考えられる。PbO, Nb₂O₅, MgO の混合体より、まず PbO が液化し、Nb₂O₅ と反応して正方晶あるいは菱面体パイロクロアが生成され、このパイロクロアに MgO が拡散し、格子定数、あるいは各格子間の角度が変化し擬立方晶へと変化し、更に PbO, MgO と反応し

ペロブスカイト相になる。巨大な MgO は MgO の供給源であり過剰 MgO 添加効果は、この供給源としての MgO が多数存在していることになり、従ってパイロクロアからペロブスカイトへの反応確率を上げることに対応する。2 段階焼成法の効果は $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{MgNb}_2\text{O}_6$ (コロンバイト構造) $\rightarrow \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ という反応過程に示される様にパイロクロア相が合成される過程が存在しない。もし、パイロクロア相が合成されるとすればコロンバイト構造が分解せねばならない、また、コロンバイトと PbO が反応する場合、PbO は低温で融解する等々、2 段階焼成法は低温度で焼結しペロブスカイト単相になる可能性が高い。

Ⅲ-3 EDX によるパイロクロアの化学組成決定

Ⅲ-1～Ⅲ-2項の実験結果よりパイロクロア→ペロブスカイトへの過程、MgO の挙動が判明した。Ⅲ-3項ではペロブスカイト中に局存するパイロクロアに注目して化学組成を決定した。

ペロブスカイト相の化学組成式 (但し各温度でのペロブスカイトの化学組成式は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ であると仮定、X 線法により作製条件、作製方法の違いにもかかわらず得られたペロブスカイトの組成式は高温で得られたペロブスカイトと同一である) を基本として、作製方法 1、作製条件として 850°C、2 時間で作製したパイロクロアの化学組成式は下記に示す方法によって決定した。測定条件は、加速電圧=100keV、入射角=60°、ビーム径=200Å であった。サンプル点数は 20 点である。ペロブスカイトとパイロクロアの EDX による代表的な測定結果を Fig. 2 に示す。ペロブスカイトの場合、Pb, Nb, そして Mg の X 線強度比は Fig. 2 より①、及び②式で与えられる。

$$I_{\text{Nb}}/I_{\text{Pb}} = 0.3690 \quad \text{標準偏差} = 0.0441 \quad \dots\dots ①$$

$$I_{\text{Mg}}/I_{\text{Pb}} = 0.1340 \quad \text{〃} = 0.0193 \quad \dots\dots ②$$

一方、パイロクロアの場合それらは③、及び④式で与え

Fig. 2 EDX analysis of pyrochlore and perovskite phases.

られる。

$$I_{\text{Nb}}/I_{\text{Pb}} = 0.4399 \quad \text{標準偏差} = 0.0197 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$I_{\text{Mg}}/I_{\text{Pb}} = 0.0483 \quad // \quad = 0.0248 \quad \cdots \cdots \textcircled{4}$$

ペロブスカイトの場合, Pb, Mg そして Nb の X 線強度比が化学組成式 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ のモル比に対応するとすれば Nb-Pb, Mg-Pb 間の X 線強度係数は⑤, 及び⑥式で与えられる。

$$K_{\text{Nb-Pb}} = \frac{2}{3} \times \frac{1}{0.3690} = 1.807 \quad \cdots \cdots \textcircled{5}$$

$$K_{\text{Mg-Pb}} = \frac{1}{3} \times \frac{1}{0.1340} = 2.488 \quad \cdots \cdots \textcircled{6}$$

従ってパイロクロアの Pb, Mg, 及び Nb のモル濃度比は⑦及び⑧式で与えられる。

$$C_{\text{Nb}}/C_{\text{Pb}} = 0.4399 \times 1.807 = 0.7947 \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

$$C_{\text{Mg}}/C_{\text{Pb}} = 0.0483 \times 2.488 = 0.1202 \quad \cdots \cdots \textcircled{8}$$

Mg, Nb 及び Pb のモル濃度比の和が1であることより, 各 C_{Pb}, C_{Nb} 及び C_{Mg} を求めると, C_{Pb}=0.520, C_{Nb}=0.415, C_{Mg}=0.063 となる。パイロクロアの基本

構成式を菱面体パイロクロア (Pb₂Nb₂O₇) とし, これに MgO が固溶したとし, 電気的中性条件を満足させることにより, Pb, Nb 及び Mg の各濃度は, C_{Pb}=2.25, C_{Nb}=1.79, C_{Mg}=0.27 となり, 組成式は Pb_{2.25}(Mg_{0.27}Nb_{1.79})O₃ で与えられる。

IV 結 論

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, 及び Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 複合ペロブスカイトを4通りの作製方法で合成し, パイロクロア及びペロブスカイト相の生成過程を X 線法及び透過型電子顕微鏡により検討した。その結果, PMN 合成過程において, パイロクロアの結晶粒径はペロブスカイトのそれと比較すれば小さく, 低温では非晶質 PbO 中に局在している。また, MgO の拡散によりパイロクロアはペロブスカイトへと変化することが判明した。850°C, 2時間で作製された試料中のペロブスカイト中に局在して存在しているパイロクロア相の化学組成は EDX により Pb_{2.25}(Mg_{2.25}Nb_{1.79})O₃ と同定された。

文 献

- 1) G. A. Smolenski, V. A. Isopov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov: Soviet Physics Solid State **2** [11] (1961), 2584.
- 2) H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa: J. Amer. Ceram. Soc., **48** [12] (1965), 630.
- 3) Y. Yamashita, O. Furukawa, M. Harata, T. Takahashi and K. Inagaki: Proceeding of the 5th International Meeting of Ferroelectrics, (1985) 37.
- 4) K. Furukawa, S. Fujiwara and T. Ogasawara: Proceeding of the 1st US-Japan Dielectrics and Piezoelectrics Ceramics (1982) T-4, 1.
- 5) S. L. Swartz and T. R. Shrout: Mat. Res. Bull., **17** (1982), 1245.

国際会議のお知らせ

PM '90

International Powder Metallurgy Conference and Exhibition 1990

Wembley Conference Centre London. (U.K.),
July 2~6 1990.

※First Announcement をご希望の方は事務局までお問い合わせ下さい。

EXPERMAT '87

An International Conference on Materials with exceptional properties

Bordeaux (France), November 24 to 27, 1987.

Scientific Symposium

Forum for Technology Transfer

Industrial Exhibition

※Second Announcement をご希望の方は事務局までお問い合わせ下さい。