— 論 文 —

(日本化学会誌, 1976, (5), p. 717~721)

 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の正方晶, 三方晶境界での組成変動

(1975 年 10 月 11 日 受理)

掛川一幸*, 毛利純一*, 高橋紘一郎**, 山村 博**, 白崎信一**

固相反応で得たモルホトロピック相境界付近の組成の $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の X 線回折図形では, 正方晶と三方晶との共存であった。しかしこの物質は Curie 温度以上では鮮明な立方晶一相の回折図形を与えた。組成変動のない“真性” $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は室温において $x \approx 0.55$ にモルホトロピック相境界があるが, Curie 温度以上の 550°C では x と格子定数の関係に不連続点はなくなる。以上の事実は試料中の x の値が平均値を中心にさまざまな値をとること, すなわち組成変動があることを示している。 550°C での $\Delta a/a$ の値と, その温度での格子定数~組成の関係を用いて組成変動の実際の幅 Δx を決定した。また組成変動の起こることを仮定して三方晶-正方晶共存試料の室温での X 線パターンを電子計算機で描き, これを実測のパターンと比較した。

1 緒 言

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (以下 PZT と略記する) が $x=0.5$ 付近の正方晶と三方晶のモルホトロピック相境界組成で顕著な圧電性を示すことが Jaffe ら¹⁾によって発見されて以来, PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ など²⁾数多くの三成分系固溶体の相境界組成が圧電体素子として実用に供されてきた。このような固溶体は不均一な固溶体であっても電気的中性条件を破ることはない。そのため均一な固溶体を得難く, その結果相境界でのすぐれた特性は希釈されやすい。したがって PZT を合成するさいの原料の混合には留意しなければならない。

均一な PZT 系固溶体を得る試みは, すでに McNamara³⁾(共沈法)や Thomson⁴⁾(Freeze dry 法)らによってなされている。本報告ではまったく新しい均一 PZT 系固溶体の合成法を開発し, このものと一般の固体反応によって得られる PZT 系固溶体との組成変動の違いを明らかにしている。

組成変動の定量法についてはすでに著者らは欠陥チタン酸鉛系 ($\text{Pb}_{1-x}\square_x\text{TiO}_3$)^{5,6)} および PZT 系の純正方晶領域組成のものについて, 平均面間隔変位, および格子定数と組成との関係を用いて検討してきたが, PZT の相境界領域組成の場合には室温の X

線回折図形が正方晶と三方晶の共存の様相を示し, その解析は単純ではない。本報告では室温と Curie 温度以上での X 線回折の比較から相境界領域にある PZT について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いた薬品は, PbO (純正化学(株), 特級), ZrO_2 (三津和化学(株), 99.9%), TiO_2 (純正化学(株), 特級), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (半井化学(株), 特級), TiCl_4 (関東化学(株), 特級)である。 PbO , ZrO_2 , TiO_2 を所定のモル比で秤量し, アセトンを媒液にしてメノウの乳パチで十分混合, 乾燥し, 約 750 kg/cm^2 の圧力で円板状に成形後, 白金容器中に封入して所定の温度で焼成した。焼成のさい PbO の蒸発を防止するため, PbO と ZrO_2 の等モル混合物 (POZ)⁷⁾の圧粉体を白金容器中に同封した。焼成前の混合物を本論文では $\text{PbO} : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2$ の混合比によって, つぎのように呼ぶことにする。

(100 : 30 : 70) D-30

(100 : 52 : 48) D-52

(100 : 70 : 30) D-70

各混合物呼称名後に ( ) を付帯したものは, 当該混合物を焼成したことを示し, その焼成条件は ( ) の中に与えた。たとえば, D-30 を 1100°C で 1 時間焼成したものは D-30 (1100°C , 1 hr) のように表現することとする。

これとは別に“湿式-乾式法”⁸⁾によって PZT 系組成を得た。この方法はあらかじめ Ti と Zr を酸化物の型で共沈させ, ついで PbO と乾式混合したのち, 所定の温度で焼成するものである。Zr と Ti との共沈原子比は (0 : 100), (10 : 90), (20 : 80), (30 : 70), (40 : 60), (50 : 50), (52 : 48), (54 : 46), (70 : 30) の 9 種とし, このものと PbO との定比混合物を調製した。これら

7) 岡崎 清, 窯協, 66, 74(1958).

8) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 高橋紘一郎, 第13回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 87(1975).

* 千葉大学工学部, 280 千葉市弥生町

** 科学技術庁無機材質研究所, 300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

1) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, *J. Appl. Phys.*, 25, 809 (1954).

2) 竹村 壽, エレクトロニクスセラミクス, 2, [11], 101(1971).

3) V. M. McNamara, *J. Can. Ceram. Soc.*, 34, 103(1965).4) J. Thomson, Jr., *Ceram. Bull.*, 53, 421(1974).5) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 430(1973).

6) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎, 日化, 1974, 10.

の混合物は、たとえば (30:70) の場合 W-30 のように示し、また焼成後の試料は乾式法の場合と同様に ( ) を付帯させて与える。

2.2 X線回折

X線回折装置は理学電機製 (D-6 C, SG-7 形) を使い、高温 X 線回折には高温用アタッチメント (2311 型) を用いた。光学系は、半価幅および回折角の測定時には発散スリット (DS)=1°, 受光スリット (RS)=0.15 mm, 散乱スリット (SS)=1°, その他のときは DS=1°, RS=0.3 mm, SS=1° とし、Ni フィルターを用いた $\text{CuK}\alpha$ 線により測定した。また必要に応じ $\text{FeK}\alpha$ (Mn フィルター) も用いた。光学系のみによる回折線の幅は、Si (200 メッシュ、和光純薬) を理想結晶とみなしその回折が (1) 式にしたがうもの

$$I = A \left\{ \frac{1}{1+B(2\theta-C)^2} + \frac{0.5}{1+B(2\theta-C-D)^2} \right\} \quad (1)$$

I : 回折強度, A, B, C : 定数, D : $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ 二重線の幅

として、各回折線について最小二乗法により A, B, C を定め、半価幅を求めた結果、全角度範囲で RS=0.3 mm のとき 0.13°, RS=0.5 mm のとき 0.10° であった。

また各 PZT 系組成の回折線の半価幅を測定し、Jones の方法⁹⁾により試料自体による回折線の拡がり β を計算した。

格子定数は試料 W-0 (1100°C, 1 hr) ~ W-70 (1100°C, 1 hr) について、正方晶のものはペロブスカイト型酸化物の 200 反射と 002 反射を、三方晶のものは 200 反射と 111, $\bar{1}\bar{1}1$ 反射角を Si (立方晶 $a=5.4060 \text{ \AA}$) を内部標準にして測定することにより決定した。

3 結果および考察

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ において、 x が 0.54 付近の相境界近傍組成のものは、乾式によって得られるかぎり、正方晶あるいは三方晶一相の回折図形は得られない。図 1 に D-52 (1100°C, 8 hr) についての典型例を示す。44° 付近の 3 本の回折線は、一見正方晶と三方晶の 2 種の組成の PZT の共存と受けとられる。すなわち低角度側から正方晶の 002 反射、三方晶の 200 反射、正方晶の 200 反射である。また斜方晶として指数づけすることも可能のようである。

まず斜方晶であるか否かを検討する。44° 付近の 3 本の回折線をそれぞれ斜方晶の 002, 020, 200 反射と仮定して格子定数を求めた結果、 $a=4.037 \text{ \AA}$, $b=4.076 \text{ \AA}$, $c=4.148 \text{ \AA}$ だった。この格子定数から斜方晶ペロブスカイト型酸化物と仮定したときの回折

Fig. 1 Room temperature X-ray diffraction pattern of material D-52 (1100°C, 8 hr)

Fig. 2 Calculated X-ray diffraction profile of D-52 (1100°C, 8 hr) assuming that it has orthorhombic structure

角および回折強度を求め、Si と同じ半価幅をもつとして回折図形を計算した (図 2)。回折角は実測値にはほぼ一致するが強度比がまったく異なることから、図 1 の回折図形は斜方晶のものではないと判断される。

一方、固体間反応で得た PZT 系で完全に正方晶領域にあるものでは、B 位置イオンの不均一な分布、すなわち組成変動があることがはっきりしている¹⁰⁾。 x が 0.52 付近の PZT についても組成変動は考慮すべきで、たとえば $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ でも実際には x の値が 0.52 を中心としてある幅をもっているものの集合であるとも考えられる。そのような場合、 $x=0.54$ 以上の組成部分が三方晶、その他の部分が正方晶となると考えられる。

反応過程で正方晶と三方晶の二つの安定な相が生成するか、組成変動の結果、正方晶、三方晶共存の様相を示すのか検討するために、“湿式-乾式法”によって得た試料についての結果を示すことは有効である。図 3 (a), (b) に W-0 ~ W-70 の室温に

Fig. 3 Relations between room temperature lattice constant and composition and between room-temperature tetragonal strains and composition for specimens W-0 (1100°C, 1 hr) ~ W-80 (1100°C, 1 hr)

9) H. P. Klug, L. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley (1954) p. 501.

10) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1975, 413.

における格子定数～組成および正方ヒズミと組成との関係を示す。この場合はいずれの試料も組成変動のない均一体であって(図6参照), PZT 系の真性のデータを提供しているものとみることができる。格子定数をどの組成に対しても Curie 温度以上である 550°C で測定した結果を図4に与える。この場合はすべて立方晶で格子定数組成の関係に不連続点は現れない。これらのデータに基づけば Curie 温度以上のX線回折図形は、組成変動を仮定した場合、見かけ上一相として観察されるだろうし、2種の組成の PZT の共存と仮定した場合には各回折線は多かれ少なかれ分離様相を示すべきである。図1に用いたものと同じ試料 D-52 (1100°C , 8 hr) の 550°C での回折図形を図5に与える。この回折図形は見かけ上一相で、室温での回折図形が、正方晶, 三方晶共存の様相を示す原因が組成変動によるものであることを示唆している。

図3において仮に Δa の組成変動があるとすると、X線回折には Δd として回折図形に影響が現われる。逆にX線回折から Δd の値が求められれば、“真性” PZT に対する格子定数と組成との関係から組成の変動幅を知ることができる。図6は D-52 を 1100°C で 1, 2, 4, 8 時間焼成したものと、W-52 (1100°C , 1 hr) について 550°C の高温X線回折図形を $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の関係で点綴したものである。この勾配は当該物質の面間隔の変動 $\Delta d/d$ に相当する。W-52 (1100°C , 1 hr) 以外の試料はすべて勾配が0でない。W-52 (1100°C , 1 hr) はB位置における Zr^{4+} と Ti^{4+} の分布は均一であり、PZT 合成のすぐれた方法として考え得る。D-52 を所定温度, 所定時間焼成して得た試料の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴の勾配を求め、これにその温度での格子定数 a を乗ずると Δa が得られる。格子定数が $a - (\Delta a/2) \sim a + (\Delta a/2)$ の間に分布する

Fig. 4 Relationship between lattice constant at 550°C (cubic phase) and composition for specimens W-0 (1100°C , 1 hr) ~ W-80 (1100°C , 1 hr)

Fig. 5 X-ray diffraction pattern at 550°C of material D-52 (1100°C , 8 hr)

と考えて、図4を用いてこの格子定数の分布を組成の分布に換算することにより具体的な組成の分布幅を求め得る。図7にこの結果を示す。特記すべき点は高温での長時間の焼成によっても、組成変動が十分認められることで、これは当該物質の組成の分布の状態に対する自由エネルギーの変化が小さく、組成変動が十分存在しても安定に存在する結果とみることができる。したがって組成変動を消去するには、“湿式-乾式法”のようになんらかの方法によって最初から変動が起こらないようにしなければならない。いずれにしても従来報告された固体間反応による PZT の物性は、多かれ少なかれ見かけのものであると考えるべきである。とくにモルホトロピック相界面の電気機械結合係数や誘電率の値はこのような組成変動との関係で見なおされるべきであろう。

$\Delta d/d$ の値は著者の考えるB位置のイオンの不均一な分布によるもののほかに、機械的不均一ヒズミ¹¹⁾や欠陥チタン酸鉛に見られた鉛-酸素欠陥量の変動¹²⁾によるものとが考えられる。機械的不均一ヒズミについては、試料をホットプレスや急冷、摩砕など機械的ヒズミを発生させるような条件下においていないことからほとんど無視できると考えられる。また PbO 欠陥の発生についても、焼成時に白金の容器中に封じ PbO 蒸気中で焼成するなどの注意を払い極力 PbO の蒸発をおさえてある。このことについての討論は前回もややくわしく報告した。本報告では $\Delta d/d$ の存在が組成変動からの寄与によることを別の角度から考察することにする。D-30 を 1100°C で焼成したものの室温における $\Delta a/a$ ($h00$ 反射) についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の勾配, 図8—○—)

Fig. 6 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ determined from high temperature X-ray diffraction at 550°C for specimens D-52 (1100°C , 1~8 hr) and W-52 (1100°C , 8 hr):

○ : D-52 (1100°C , 1 hr), ● : D-52 (1100°C , 2 hr),
⊙ : D-52 (1100°C , 4 hr), ⊕ : D-52 (1100°C , 8 hr),
⊗ : W-52 (1100°C , 8 hr)

Fig. 7 Firing time dependence of width of compositional fluctuation for material D-52 (firing temperature: 1100°C)

11) B. D. Cullity 著, 松村源太郎訳, “X線回折要論”, フグネ (1969) p. 266.

Fig. 8 Relations between $\Delta a/a$ and firing time at 1100°C, and between the calculated Δx and firing time for specimen D-30

○ : Measured at room temperature
● : Measured at 550°C

と 550°C における $\Delta a/a$ の値 (図 8—●—) が、いずれの試料についても一致しない事実注目する。この事実は前者においては自発分極の寄与が存在することによって起る。しかし各 Δa の値と各温度 (室温と 550°C) における格子定数～組成の関係を用いて、組成の変動幅 Δx に換算すると、どの試料についても室温で測定した結果と 550°C で測定した結果が一致する。このことは、用いた PZT 系の $\Delta a/a$ の値が基本的に組成変動だけによって定まることを意味する。

室温の X 線回折図形が正方晶と、三方晶との共存の様相を示す事実は組成変動が原因であることを正確に確認するため高温での立方晶における組成変動の情報を用いて、電子計算機で室温での回折図形を計算し実測値と比較した。計算の前提条件はつぎのようなものである。

- (1) 組成が $x_i \pm (\delta x/2)$ である微小部分の集合 i を考える。
- (2) 集合 i による X 線回折線の幅は結晶子の大きさと X 線回折装置の光学系から生ずる幅のみにより決定される。
- (3) 集合 i の存在確率は正規分布にしたがうものとする。
- (4) 実際の回折図形は、すべての微小部分の回折線の重なりとして観察される。

まず、集合 i の hkl 回折 m を考える。集合 i の格子定数は“真性” PZT についての値 (図 3 (a), (b)) を用いた。(hkl) 面の間隔 $d_{m,i}$ は集合が正方晶の場合 ($x_i \leq 0.54$) は

$$d_{m,i} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

三方晶の場合は、

$$d_{m,i} = \frac{1}{\sqrt{\frac{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+lh)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}}} \quad (3)$$

となる。集合 i の $\text{CuK}\alpha_1$ 線に対する Bragg 角 $\theta_{m,i}$ は、

$$\theta_{m,i} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}/2}{d_{m,i}} \quad (4)$$

で与えられ、 $\text{CuK}\alpha_2$ X 線に対する Bragg 角 $\theta'_{m,i}$ は

$$\theta'_{m,i} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_2}/2}{d_{m,i}} \quad (4')$$

で与えられる。組成 x_i の PZT の構造因子 $F_{m,i}$ は次式で与えら

れる。

$$F_{m,i} = f_{\text{Pb}} + \{x_i f_{\text{Zr}} + (1-x_i) f_{\text{Tl}}\} \exp\left\{2\pi j \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right\} + f_o \left[\exp\left\{2\pi j \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k\right)\right\} + \exp\left\{2\pi j \left(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right\} + \exp\left\{2\pi j \left(\frac{1}{2}l + \frac{1}{2}h\right)\right\} \right] \quad (5)$$

ただし、 $j^2 = -1$, f_n は n 原子の $\sin \theta/\lambda$ ($=1/d_{m,i}$) における原子散乱因子である。つぎに集合 i の分布曲線が正規分布にしたがい、かつ測定された組成分布幅内に全試料の 95% が存在すると仮定すると正規分布曲線の標準偏差 σ が決定される。したがって集合 i の存在確率は次式で与えられる。

$$P_i = \frac{\delta x}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\bar{x}-x_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (6)$$

ただし、 $\bar{x}$ は平均組成である。したがって集合 i の $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_2$ 線による X 線回折強度はそれぞれつぎの値に比例する。

$$A_{m,i} = P_i \cdot g_m \cdot L_{m,i} \cdot |F_{m,i}|^2 \quad (7)$$

Fig. 9 Computer calculated X-ray diffraction profile of specimen D-52 (1100°C, 8 hr)

- (a) : For assuming that it has compositional fluctuation (room temperature)
- (b) : For assuming that it is a mixture of two different homogeneous compositions (room temperature)
- (c) : For assuming that it is a mixture of two different homogeneous compositions (550°C)

$$A'_{m,i} = P_i \cdot g_m \cdot L'_{m,i} \cdot |F_{m,i}|^2 \quad (7')$$

ただし, g_m は m 回折の多重度, L, L' は Lorentz 片寄り因子で次式で与えられる。

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{m,i}}{\sin^2 \theta_{m,i} \cos \theta_{m,i}} \quad (8)$$

$$L' = \frac{1 + \cos^2 2\theta'_{m,i}}{\sin^2 \theta'_{m,i} \cos \theta'_{m,i}} \quad (8')$$

集合 i の面間隔の変動は微量であるから, 集合 i による X 線回折図形は, 装置の光学系と試料の結晶子の大きさのみによって決定されるであろう。試料 D-52 (1100°C, 8 hr) の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴の切片の大きさはほぼ 0 で (図 6), このことは結晶子の大きさは X 線回折に対して十分大きいことを意味している。したがって集合 i による X 線回折幅は光学系だけで決定される。光学系が, $\text{DS}=1^\circ$, $\text{RS}=0.3\text{mm}$, $\text{SS}=1^\circ$ のとき, 単色 X 線に対する回折線幅は 0.13° であった (実験の項参照)。集合 i の m 面による回折線の形 $I_{m,i}$ は $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ の重なりを考え, それぞれが Cauchy 曲線 (実際に Gauss 曲線よりよい一致を与えた) になるとすると次式で与えられる。

$$I_{m,i} = \frac{A_{m,i}}{1 + b(\theta - \theta_{m,i})^2} + \frac{0.5A'_{m,i}}{1 + b(\theta - \theta'_{m,i})^2} \quad (9)$$

ただし, $b = (2/0.13)^2$, θ は回折角である。したがって試料全体の $\text{CuK}\alpha$ 線による回折線の形 $I(\theta)$ は全組成, 全回折線の和として与えられる。

$$I(\theta) = \sum_m \sum_i I_{m,i} \quad (10)$$

試料 D-52 (1100°C, 8 hr) についての計算では, $\delta x = 0.001$ とし, m は正方晶領域については (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201), (210), (112), (211) 面について, 三方晶領域については (100), (110), $(\bar{1}10)$, (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$, (200), (210), $(2\bar{1}0)$, (211), $(2\bar{1}1)$, $(2\bar{1}\bar{1})$ 面について計算した。計算結果を図 9 (a) に示す。結果は図 1 の室温での実測図形に一致し, 単純な組成の分布によってもこのような 2 相共存のような回折を与えることがわかる。

参考のために, D-52 (1100°C, 8 hr) を 2 種の均一な組成の混合物と考えた場合の回折図形を求めた (図 9 (b))。このさい図 1 の 44° 付近の回折を低角度側から正方晶の 002 反射, 三方晶の 200 反射, 正方晶の 200 反射として格子定数を求め (前述) 図 3 (a) より 2 種の組成 x_1, x_2 を決定した。なおこの場合の $\Delta x (=x_2 - x_1)$ は高温 X 線で求めた結果とは一致していない。また $P_1, P_2 (=1 - P_1)$ は $P_1 x_1 + P_2 x_2 = 0.52$ の関係から決定した。その結果, $x_1 = 0.51$, $x_2 = 0.55$, $P_1 = 0.778$, $P_2 = 0.222$ だった。実測 (図 1) にくらべて各回折線がはっきりと分離している。

また 2 種の均一な組成の混合物と考えた場合の高温 X 線回折図形を, Δa の値を基に $x_1 = 0.48$, $x_2 = 0.56$, $P_1 = P_2 = 0.5$ として計算した結果, 図 9 (c) のようになり明らかに分離様相を示した。

Compositional Fluctuation of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ near Tetragonal-Rhombohedral Phase-Boundary

Kazuyuki KAKEGAWA*, Jun-ichi MOHRI*, Koichiro TAKAHASHI**, Hiroshi YAMAMURA** and Shin-ichi SHIRASAKI**

* Faculty of Engineering of Chiba University; Yayoicho, Chiba-shi 280 Japan

** National Institute for Researches in Inorganic Materials; Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 300-31 Japan

Room temperature X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ prepared by solid-state reaction showed the coexistence of tetragonal and rhombohedral phases in a composition near the morphotropic phase boundary. Above its Curie temperature (550°C), however, this material was distinctly of monophase in view of X-ray diffraction. These results are explained in terms of the occurrence of compositional fluctuation in this material, since "intrinsic PZT" has tetragonal-rhombohedral phase boundary at $x=0.55$ where the lattice constant changes drastically whereas such a discontinuity could not be observed in the high-temperature cubic region. The actual compositional fluctuation width, Δx , was estimated by using the X-ray diffractometrically determined value of $\Delta a/a$ together with lattice constant vs. x curve at 550°C. A room temperature X-ray diffraction profile of the tetragonal-rhombohedral coexisting specimen was simulated by a computer calculation on the assumption of the occurrence of compositional fluctuation and was compared with the observed profile.