アルコキシドによる $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の合成と組成変動

(1984 年 11 月 29 日 受 理)

掛 川 一 幸*・毛 利 純 一・今 井 賢・白 崎 信 一**・高橋紘一郎**

チタニウムテトラブトキシドとジルコニウムテトラブトキシドの混合溶液に 2-プロパノール水溶液を滴下し得られた沈殿と酸化鉛(II)との反応で $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) を合成し, その組成変動を検討した。

アルコキシドから得たチタンとジルコニウムの沈殿物と酸化鉛(II)との反応は良好で中間生成物なしに PZT が生じ 800°C で完全に単一相になった。

PZT において組成変動があると a 軸の長さの変動の起こることに注目して, 得られた PZT の X 線回折ピークの幅から $\Delta a/a$ を求めて組成変動を検討した結果, この測定法の誤差内で組成変動は認められなかった。誘電率の温度特性を測定した結果, 乾式による PZT にくらべて誘電率が大きく, アルコキシドを用いて合成した PZT は電気材料とし優れていると考えられる。

組成変動に対して敏感なモルホトロピック相境界の 200 回折付近のピークの形を観察した結果, アルコキシドによるものではわずかな組成変動は存在した。この原因は加水分解のさい, ジルコニウムがさきに沈殿するためであることがわかった。チタンとジルコニウムのアルコキシドの混合溶液を加熱還流することにより, この現象は緩和された。

1 緒 言

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) は圧電特性に優れていて, 圧電材料としてもっとも多く用いられている。また電気-光学変換素子の代表である PLZT [$(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$] の主要成分でもある。PZT は基本的には PbO と TiO_2 , ZrO_2 の固体間反応によって合成されるが, より緻密な材料や均一な材料を得るために, いくつかの湿式による方法が試みられている。一般に, 構成陽イオンが多くなるにしたがって, 溶液から同時に沈殿させ得る条件は, きびしくなる。PZT の場合も同様で, たとえば pH を調整して Pb^{2+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} を同時沈殿させるためには微妙な pH の調整が必要となる。McNamara¹⁾ はアンモニアと二酸化炭素を溶液中に吹き込み pH を調整して PZT 組成の同時沈殿物を得る方法を示している。著者らはキレート試薬により水溶液から沈殿を得る方法²⁾で効果を上げている。物理的処理によって溶液から固相をとりだす方法としては噴霧乾燥法³⁾, 凍結乾燥法⁴⁾があり化学的特性からの制限は少ないが生産効率は高くない。

均一な組成を得るためには必ずしも固溶体の全構成陽イオンを湿式で得なくてもよい。 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ において不均一の生じる

ところは Zr^{4+} と Ti^{4+} の分布であって Pb^{2+} 位置と Zr^{4+} , Ti^{4+} 位置との間の均一性は固体間反応によっても容易に達成される⁵⁾。このことに注目して著者らは Zr^{4+} , Ti^{4+} の共沈体と PbO との固体間反応によって組成変動のない PZT の合成に成功した⁶⁾。2 種以上の金属のアルコキシドの混合物に水を加えて加水分解させ沈殿を得る方法は均一で活性な原料が得られるとされている⁷⁾。しかし具体的な組成の均一性に関する検討は行なわれていない。

著者らは, 組成の均一性を調べる方法として X 線回折ピークの幅から面間隔の変動 ($\Delta d/d$) を求め, 組成変動幅を見積る方法を提案している⁸⁾⁹⁾。この方法によると固体間反応による $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ では組成変動幅 (Δx) が 10% から 30% にもおよぶ。このような大きな組成変動が存在すると転移点での電気的特性が拡散してしまう。とくに PZT では $x \approx 0.535$ のモルホトロピック相境界 (MPB) で圧電特性がピークを示すが, 組成変動が存在すれば, その点での優れた特性を十分引き出すことはできなく

千葉大学工学部工業化学科, 260 千葉市弥生町

** 科学技術庁無機材質研究所, 305 茨城県新治郡桜村並木

- 1) V. M. McNamara, *J. Can. Ceram. Soc.*, **34**, 103 (1965).
- 2) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C2 (1984).
- 3) J. Thomson, Jr., *Ceram. Bull.*, **53**, 421 (1974).
- 4) Yu. D. Tret'yakov, V. A. Fokin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **14**, 1645 (1982).

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

6) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, *Solid State Commun.*, **24**, 769 (1977).

7) たとえば G. H. Haertling, C. E. Land, *Ferroelectrics*, **3**, 269 (1972); G. S. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 91 (1973).

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

9) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1976, 717.

なる。また、わずかの組成変動でも PZT の MPB 付近の相の変化の研究をするうえでは問題となる。PZT の MPB 付近の二相共存領域に関して Isupov¹⁰⁾, Ari-Gur¹¹⁾¹²⁾ の論争があったが、観察される正方晶と三方晶の混在は組成変動が原因であることで結着した⁶⁾¹³⁾。

本論文では、活性な粉末が得られるとされているアルコキシドの加水分解による PZT の組成変動について検討する。

2 実 験

2.1 試料の調製

(a) 固体間反応による方法

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) を所定のモル比で秤量し、めのう鉢で十分混合後、約 75 MPa で円板状に成形した。この圧粉体を白金容器中に封入し所定の条件で焼成した。このさい、PbO の蒸発を防止するため、PbO と ZrO_2 の等モル混合物 (POZ¹⁴⁾) の圧粉体を同封した。

(b) アルコキシドによる方法

ジルコニウムブトキシド ($\text{Zr}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, 日本曹達製) とチタニウムブトキシド ($\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, 日本曹達製) をそれぞれ 2-プロパノールに溶解させ約 20 wt% の溶液とし、所定の割合で混合した。この混合溶液に 2-プロパノールの 50 wt% 水溶液を滴下することによって加水分解を行なわせ沈殿を得た。加水分解前の混合溶液は必要に応じて 80°C 8 時間の還流を行なった。得られた沈殿は濾過し、乾燥後、900°C 1 時間加熱し、酸化物の形にし、PbO と化学量論組成で混合した。この混合物を固体間反応によるものと同様に焼成して PZT を得た。この合成法の流れ図を図 1 に示す。

2.2 X 線 回 折

粉末 X 線回折装置は理学電機製 (D-6C, SG-7 型) を用いた。X 線源は銅とし、ニッケルフィルターを用いて $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 特性 X 線により測定した。定性用光学系には発散スリット (DS)=1°, 受光スリット (RS)=0.3 mm, 散乱スリット (SS)=1° とし、半値幅および回折角の測定時には受光スリットを 0.15 mm とした。格子定数はケイ素粉末 (高純度化学研究所製, 99.99%) を内部標準にして PZT の 002, 200 回折から求めた。

X 線回折ピークを最小二乗法により、次式を使って一致させた。

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

ここで $I(2\theta)$ は、回折角 2θ での回折強度からバックグラウンドを差し引いた値、 A , B , C は定数、 D は回折角 2θ での $\text{CuK}_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ 二重線の回折角の差である。この一致により、試料の単一波長 X 線に対する回折ピークの半値幅が求められる。ケイ素の単一波長に対する半値幅 b を求め、 $2\theta \sim b$ との関係プロットする。この b の値を X 線回折装置の分解能による広がりとし、PZT 試料についても、同様の一致により単一波長に対す

Fig.1 Process for preparing PZT by the use of alkoxide

る半値幅を求め、この角度での b の値を補間して差し引き、試料自体による回折ピークの広がり β を求めた。

加水分解による沈殿物の結晶化過程は、乾燥後、日本電子製高温 X 線回折装置により追跡した。昇温速度は毎分 5°C とし、 $2\theta=25^\circ \sim 35^\circ$ の間を往復走査し、その間に現われるピークの変化を調べた。PbO, TiO_2 , ZrO_2 の混合物の反応過程、およびアルコキシドから調製したジルコニウムとチタンの酸化物と酸化鉛 (II) との反応過程についても、同様の操作により、追跡した。

2.3 誘電率の測定

直径約 12 mm, 厚さ約 1 mm の焼結体の両面に銀ペースト (住友金属鉱山製, S-8710) を塗布し、500°C で焼き付けた。この試料を電気炉中にセットし温度を変え、電気容量を測定することにより誘電率の温度特性を調べた。電気容量の測定は、安藤電機製 TR-10C 型誘電体損測定装置により行なった。測定に用いた周波数は 3 MHz とした。

3 結果と考察

著者らはすでに、乾式による PZT には組成変動が生じやすく、 Ti^{4+} と Zr^{4+} の不均一性が問題となることを示している⁹⁾。また Pb^{2+} 位置と Ti^{4+} , Zr^{4+} 位置との不均一性は、十分な粉碎混合を行なえば問題とならない⁵⁾¹⁵⁾。このことに注目して Ti^{4+} と Zr^{4+} の共存する溶液をアンモニア水に滴下し沈殿を得て、このものと酸化鉛 (II) との固体間反応で、組成変動のない PZT の得られることを示している⁹⁾。

アルコキシドを用いて PZT や PLZT をつくるさい生じる困難さの一つに鉛のアルコキシドの入手の困難さがある。Haertling¹⁶⁾ らは PLZT の合成にさいして鉛だけは酸化物を用いている。最近、尾崎¹⁷⁾ は鉛イソプロキシドを調製し、PZT を合成する方法を開発した。この PZT は、他の方法で合成したものと異なり全組成域で、室温において立方晶を示す¹⁸⁾ という興味ある現象を含んでいる。

今回はアルコキシドの加水分解による調製法が組成変動解消にどの程度の効果があるかを調べることが目的であるので、組成変動の原因となるジルコニウムとチタンのみをアルコキシドの加水分解により得て、酸化鉛 (II) と固体間反応させて PZT を合成

10) V. A. Isupov, *Solid State Commun.*, **17**, 1331(1975).

11) P. Ari-Gur, L. Benguigui, *ibid.*, **15**, 1077(1974).

12) L. Benguigui, *ibid.*, **19**, 979(1976).

13) V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State*, **22**, 98(1980).

14) 岡崎 浩, 窯協, **66**, 74(1958).

15) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 430(1973).

16) G. H. Haertling, et al., *Ferroelectrics*, **3**, 269(1972).

17) 尾崎義治, 特公昭 57-82121(1982).

18) 尾崎義治, 吉田久嗣, 第 3 回電子材料研究討論会予稿集, p.4 (1983).

Fig. 2 Tracing of crystallization process for co-precipitated zirconium and titanium oxides by the high-temperature X-ray technique

し、その組成変動を検討する。

図2にチタニウムブトキシドとジルコニウムブトキシドを加水分解したのち、乾燥させた粉末の昇温にともなう相変化を高温X線により追跡した結果を示す。乾燥直後の試料は非晶質でX線ピークは現われなかった。650°C付近でアナターズ型の TiO_2 と ZrTiO_4 への結晶化が始まった。ここでの試料は $\text{Zr/Ti}=0.3/0.7$ であるので1:1の化合物 ZrTiO_4 ができて、過剰の TiO_2 がアナターズとして分離していることになる。アナターズ型 TiO_2 は1000°C付近でルチル型に転移した。高温X線測定の結果をふまえて、 TiO_2 、 ZrO_2 の沈殿体は900°Cで1時間焼成したものを用い酸化鉛(II)と固体間反応させることにした。この焼成によりジルコニウム、チタンを完全に酸化物の形に変え、揮発分を取り除けるものと考えられる。この粉末を以下 alk-ZT と省略する。

図3(a)は alk-ZT と PbO との反応過程を高温X線回折装置により追跡したものである。 PbO と TiO_2 、 ZrO_2 の固体間反応について示した(b)と比較することによりアルコキシドによるものの方が反応性のよいことがわかる。(b)では600°C付近で原料の

Fig. 4 X-ray diffraction patterns near $2\theta=45^\circ$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

(a): Solid-solid reaction
(b): Alkoxide method

PbO のピークが減少し、一度中間生成成分としてチタン酸鉛が現われている。目的のPZTが単一相で得られるのは1000°Cを越えてからである。一方、アルコキシドを用いた方では550°C付近からPZTが生成し始め800°Cでは完全にPZTの単一相となっている。

図4は、アルコキシドおよび、乾式による $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (いずれも1100°C 1時間焼成)のX線回折図形のうち002回折と200回折付近を拡大したものである。通常、正方晶の002回折と200回折の強度比は1:2である。これは多重度が1:2であることに起因している。002回折と200回折のピークの幅(半値幅)が同じであれば、それぞれのピークの高さの比もまた1:2になるはずである。アルコキシドによるもの(b)では理論通りの比になっている。一方、乾式によるもの(a)では200回折のビ

Fig. 3 Tracing of reaction processes for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

(a): Reaction between PbO and co-precipitated zirconium and titanium oxides from alkoxides
(b): Reaction among PbO , ZrO_2 and TiO_2

Fig. 5 Relation between lattice constant and composition

Fig. 6 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$

● : Solid-solid reaction
○ : Alkoxide method

ークの高さが 002 回折の高さと同程度になっている。これは 200 回折が幅広くなった分だけ高さが低くなったためである。200 回折が幅広くなる現象は、以下に述べるように、組成変動と関連させて説明できる。図 5 は PZT の室温での格子定数と組成との関係を示したものである。c 軸の組成に対する依存性は、非常に小さい。a 軸の長さは、組成に対して顕著に変化する。ここで組成の変動があると a 軸の長さに分布が生じるが c 軸の長さには分布が生じない。このため、組成変動のある試料では a 軸の長さのみによって回折角が決定される hko 回折は幅広くなり、c 軸の長さのみによって回折角が決定される ool 回折は幅広くならない。乾式による PZT では 002 回折にくらべて 200 回折が顕著に広がっていて組成変動を仮定したときに予想されるパターンを示している (図 4 (a))。一方、アルコキシドによる PZT では 200 回折の幅は 002 回折の幅と大きな差異は認められない (図 4 (b))。

回折ピークの広がり、組成変動によるもののほか、結晶子が小さくなくても起こる。したがって a 軸または c 軸の長さの変動を定量的に扱うには $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットを行なう必要がある。ここで β は、X 線回折装置の分解能による広がり $\Delta \theta$ の K_{a1} , K_{a2} の二重線の影響を補正した試料自体に起因するピークの広がりである。このプロットの勾配から面間隔の変動 ($\Delta d/d$)

Fig. 7 Dielectric constant as a function of temperature

○ : Alkoxide method
■ : Solid-solid reaction

が、 $\sin \theta = 0$ の切片からは $K\lambda/D$ (K : 定数, λ : 波長, D : 結晶子の大きさ) が求められる。a 軸の長さのみによって回折角が決定される hko 回折についてのプロットの $\Delta d/d$ は $\Delta a/a$ に等しく、c 軸の長さのみによって回折角が決定される ool 回折についてのプロットの $\Delta d/d$ は $\Delta c/c$ に等しい。図 6 に乾式による PZT と、アルコキシドによる PZT の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットを示す。乾式による PZT (黒丸) では a 軸の長さの変動が大きく、c 軸の長さの変動は、ほぼゼロで組成変動の大きいことがわかる。アルコキシドによるもの (白丸) では hko 回折についても ool 回折についても勾配がほとんどゼロで、この方法による誤差範囲内で組成変動は認められない。

図 7 に乾式とアルコキシドによる PZT の誘電率の温度特性を示す。乾式による PZT に比較してアルコキシドによる PZT は大きなピークを示していて電気的特性は満足し得るものである。

組成変動のない PZT は、モルホトロピック相境界 (MPB) 付近でもその組成によって決まる正方晶か三方晶のいずれかの単一相であるが、わずかも組成変動があると正方晶、三方晶の混在する X 線回折図形を示す⁹⁾。そのような材料では MPB 付近の特性を精密に調べるための材料としては不適当である¹⁰⁾。以下、アルコキシドによる PZT の相境界付近についての検討結果を述べる。

図 8 (a) は、アルコキシド混合溶液に 2-プロパノール水溶液を滴下して得た沈殿を用いて合成した $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ の $2\theta = 45^\circ$ 付近の X 線回折図形である。PZT の MPB は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 付近の組成であることから、この試料は MPB に近い正方晶側の組成である。正方晶のピーク以外に矢印の部分に三方晶のピークがわずかに現われている。この程度の組成変動ではほとんどの電気的特性に影響を与えないが MPB 付近の結晶構造の検討をするには不適切である。このような組成変動を発生する原因の一つとしてアルコキシドの加水分解時のジルコニウムとチタンの加水分解の速度の差があげられる。図 8 (b) はチタンとジルコニウムのアルコキシドの混合溶液 ((a) と同組成) の加水分解時に、2-プロパノール水溶液を必要量の半分程度加え生じた沈殿を用いて合成した PZT の 45° 付近の回折図形である。(c) はその上澄みを加水分解して得られた沈殿を用いて合成した PZT の

19) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 515 (1982).

Fig. 8 X-ray diffraction patterns near $2\theta=45^\circ$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ through the use of alkoxide method

- (a): Through the use of alk-ZT which was formed by adding insufficient amount of aqueous 2-propanol solution
- (b): Through the use of alk-ZT which was formed by adding insufficient amount of aqueous 2-propanol solution
- (c): Through the use of alk-ZT from supernatant of mixed alkoxide solution used in (b)

ものである。(b)は三方晶側に(c)は正方晶側に組成がずれていることがわかる。すなわち加水分解の前半ではジルコニウムに富む沈殿が生成し、後半で残りのチタンに富む沈殿のできることを示している。このためアルコキシドの混合溶液の加水分解時に最初に生じる沈殿と後半に生じる沈殿の組成が変化し組成変動の原因が存在していることになる。アルコキシドは空気中に保存すると空気中の水蒸気により徐々に加水分解が行なわれるからアルコキシドの混合溶液を調製した場合、空気中に放置することは避けなければならない。事実、空気中で徐々に加水分解が行なわれた場合、この現象はさらに顕著であった。

アルコキシドは加熱し還流するとオリゴマーをつくるといわれている。2種のアルコキシドのオリゴマーができていれば加水分解のさい、一方の成分がさきに沈殿する現象を回避できるかもしれない。このことを検討するためジルコニウムとチタンのアルコキシドの混合溶液を 80°C で8時間還流したのち、2-プロパノール水溶液を滴下し生じた沈殿を用いて PZT を合成した。この試料の 45° 付近の X 線回折図形を図 9(a)に示す。還流を行なわなかった試料(図 8(a))にくらべて混在する三方晶のピークが弱くなっていることから、還流は組成変動を小さくする効果のあることがわかる。還流を行なったアルコキシドの混合溶液について

Fig. 9 X-ray diffraction patterns near $2\theta=45^\circ$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ through the use of alkoxide method mixed alkoxide solution was stirred in a heating refluxer

- (a): Through the use of alk-ZT which was formed by adding sufficient amount of aqueous 2-propanol solution
- (b): Through the use of alk-ZT which was formed by adding insufficient amount of aqueous 2-propanol solution
- (c): Through the use of alk-ZT from supernatant of mixed alkoxide solution used in (b)

も図 8(b), (c)と同様の実験を行なった。図 9(b)はさきに沈殿したものを用いて合成した PZT の X 線回折図形で、(c)は上澄みを加水分解させて得た沈殿を用いて合成した PZT の図形で図 8(b), (c)に比較して組成のずれが小さい。

4 結 論

ジルコニウムとチタンのアルコキシドの混合溶液を加水分解させて得た沈殿物と酸化鉛との反応で PZT を合成し、組成変動を評価し、つぎの結論を得た。

- 1) アルコキシドによる沈殿と PbO との反応は良好で、中間生成物 (PbTiO_3) なしに PZT が得られた。
- 2) アルコキシドによる PZT の組成変動は小さく、電子材料としての利用には、ほとんど問題がないと思われる。
- 3) MPB の特性を研究するための材料としては、わずかな組成変動が存在するために不適当である。
- 4) チタンとジルコニウムのアルコキシドの混合溶液を加水分解するさい、ジルコニウムのアルコキシドがさきに加水分解する現象が見られた。これは、組成変動発生の一原因と考えられる。
- 5) アルコキシド混合溶液を加熱還流すると 4) の現象は緩和される。

Synthesis of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ through the Use of Alkoxide and Their Compositional Fluctuation

Kazuyuki KAKEGAWA*, Jun-ichi MOHRI, Masaru IMAI,
Shin-ichi SHIRASAKI** and Koichiro TAKAHASHI**

*Faculty of Engineering, Chiba University; Yayoi-Cho,
Chiba-shi 260 Japan*

*** National Institute for Research in Inorganic Materials;
Sakura-Mura, Niihari-Gun, Ibaraki 305 Japan*

A lead zirconium titanate (PZT) was prepared through the use of alkoxides, and its compositional fluctuation was examined. Aqueous 2-propanol solution was added dropwise into a mixed 2-propanol solution of titanium and zirconium tetrabutoxide and resultant precipitate was filtered and fired to convert it to oxide. The oxide was mixed with equimolar PbO and fired to prepare PZT.

Solid-solid reaction between PbO and the mixed oxide containing zirconium and titanium was studied and it was concluded that PZT was produced at 800°C and that no intermediate product was formed. A compositional fluctuation could not be detected among the prepared PZT by the X-ray diffraction peak broadening. For a composition near the morphotropic phase boundary, observation of 200 and 002 diffraction peak profiles, which is very sensitive to a compositional fluctuation, revealed the slight compositional fluctuation in the prepared PZT. It was found that the fluctuation was caused by a difference in the rate of hydrolysis between zirconium and titanium alkoxide; zirconium alkoxide hydrolyzes more quickly than titanium alkoxide. This process was improved when the mixed solution of alkoxides was heated under stirring with a refluxer.

Results of the measurement of temperature dependence of the dielectric constant indicate that PZT prepared through a use of alkoxide is superior to that prepared by solid-solid reaction, since the permittivity peak of the former is higher and sharper than the latter.