— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (8), p.1609~1613)

© 1985 The Chemical Society of Japan

(Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃ の合成と特性

(1985 年 4 月 5 日 受 理)

掛川 一幸*・毛利 純一・青木 宏義

(Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃ 固溶体 (以下 BPZT と略記する) の組成変動を定量する方法を開発し, 組成変動のない固溶体を合成する方法を考案した。

当該固溶体にはバリウムと鉛位置の組成変動とジルコニウム, チタン位置の組成変動が考えられるのでそれらを分離して求めなければならない。*c* 軸の長さは (Ba_xPb_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O₃ の *x* のみに依存して *y* には依存しない。このことを利用して 00*l* 回折についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットの勾配から *x* の値の変動の幅を見積ることができた。また (*h*0*h*) 面の面間隔は *y* のみに依存して *x* の値には依存しないので, この面の間隔の変動を求めることにより *y* の値の変動を求めることができた。

BaCO₃, PbO, ZrO₂, TiO₂ の固体間反応 (乾式法) で合成された BPZT には A サイト, B サイトともに組成変動が存在した。一方, バリウム-鉛の共沈体とジルコニウム-チタンの共沈体との固体間反応 (湿式-乾式組み合わせ法) により組成変動のない BPZT が得られた。乾式法と湿式-乾式法の反応過程を高温 X 線により追跡した結果, 湿式-乾式組み合わせ法は反応性が良好であった。誘電率の Curie 点でのピークは湿式-乾式組み合わせ法によるものの方が鋭く大きかった。一方のサイトの成分のみを共沈体を用いて, 残りは固体間反応によって BPZT を合成し, その組成変動についても検討した。その結果, これらの試料にもわずかながら組成変動が存在した。

1 緒 言

酸化チタン(IV)バリウム (チタン酸バリウム BaTiO₃) や酸化チタン(IV)鉛(II) (チタン酸鉛 PbTiO₃) などペロブスキース型構造を有する化合物の多くが強誘電性, 反強誘電性を示し, 有用な電気的特性を有する。これら単一の化合物に異種イオンを添加して¹⁾²⁾, 電氣的, 物理的特性を改良することが一般に行なわれている。さらに, ペロブスキース型化合物同士の固溶^{3)~5)}が可能であって, 特性の多様化を容易にしている。BaTiO₃-SrTiO₃⁶⁾, BaTiO₃-BaTiO₃⁷⁾ などの固溶は Curie 点を移動させるのにしばしば行なわれる。PbTiO₃-PbZrO₃ 系固溶体 (PZT) はモルホトロピック相境界をもち, その近傍で圧電係数が最大になる⁸⁾。PZT は, その優れた特性のために圧電材料の基本材料としてもっとも多く用いられている。PZT に Pb(Mg, W)O₃⁹⁾, Pb(Mg, Nb)O₃¹⁰⁾, BaTiO₃ などを固溶させた三成分系, 四成分系固溶体¹¹⁾は

圧電定数, 機械的定数, Curie 点などの幅広い組み合わせが可能である。

一般にペロブスキース型化合物の固溶体には組成変動が発生しやすく^{12)~14)}, 強誘電相 $\rightleftharpoons$ 常誘電相転移が散漫になったり¹⁵⁾, モルホトロピック相境界での優れた特性が十分引きだせなかったりする¹⁶⁾。これまでに, A サイト置換型固溶体である (Ba, Pb)TiO₃¹⁷⁾ と B サイト置換型固溶体である Pb(Zr, Ti)O₃¹²⁾¹³⁾ の組成変動を定量する方法が, 著者らにより考案され, 固体間反応により合成されたこれら固溶体には大きな組成変動のあることが示されてきている。

湿式合成は組成変動のない固溶体を得るのに有効な方法であると考えられるが, 構成イオンの種類が多くなるにしたがって困難

千葉大学工学部工業化学科, 290 千葉市弥生町

- 1) R. Gerson, *J. Appl. Phys.*, **31**, 188(1960).
- 2) R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 581(1954).
- 3) T. Ikeda, *J. Phys. Jpn.*, **14**, 1286(1959).
- 4) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **55**, 239(1955).
- 5) T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 168(1959).
- 6) E. Hegenbarth, *Phys. Status Solidi*, **9**, 191(1965).
- 7) K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **6**, 340(1951).
- 8) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, *J. Appl. Phys.*, **25**, 809(1954).
- 9) N. N. Krainik, A. I. Agranovskaya, *Fiz. Tverd. Tela*, **2**, 70(1960).

- 10) G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, *Fiz. Tverd. Tela*, **1**, 1562 (1959).

- 11) 渡辺秀夫, エレクトロニクスセラミクス, **2**, 63(1971).
- 12) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1975, 413.
- 13) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 515(1982).
- 14) K. Kakegawa, J. Mohri, H. Ishiguro, K. Takahashi, *Chem. Lett.*, **1982**, 1655.
- 15) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋敏一郎, 日化, 1974, 10.
- 16) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, *Solid State Commun.*, **24**, 769(1977).
- 17) 掛川一幸, 毛利純一, 千葉俊一, 白崎信一, 高橋敏一郎, 日化, 1985, 9.

さが増す。著者らは、これまでに同一サイトの構成陽イオンのみを湿式で得て、他のサイトの成分と固体間反応させることで組成変動のない $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3^{14,17)}$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3^{18,19)}$ 固溶体を合成することに成功している。本報告では A サイト, B サイトいずれのサイトも置換固溶している $(\text{Ba}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下 BPZT と略記する) の組成変動を定量する方法を示し、さらに A サイト構成陽イオンの共沈体と B サイト構成陽イオンの共沈体との固体間反応により BPZT を合成し、その組成変動を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

BPZT は一般的な乾式法と、今回初めて試みた湿式-乾式組み合わせ法により合成した。乾式法はつぎのようにして行なった。

BaCO_3 (和光純薬製, 特級), PbO (純正化学製, 特級), ZrO_2 (三津和化学薬品製, 99.9%), TiO_2 (純正化学製, 特級) を所定の割合で調合し、めのうの乳鉢を用いて十分に混合した。この混合物を約 75 MPa の圧力で直径約 13 mm, 厚さ約 2 mm のペレット状に成形し、白金パイプ中に封入し 1100°C で 2 時間焼成した。このさい、試料から発生する CO_2 による白金パイプの破裂を防ぐため溶封部分の一部にわずかなピンホールを残した。以下この方法を $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$ と省略する。湿式-乾式組み合わせ法の工程を図 1 に示す。酢酸鉛(II)三水和物 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬製, 特級) の約 0.5 mol/l の水溶液を調製し、EDTA によりその濃度を求めた。また、酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 関東化学製, 特級) の約 1.5 mol/l の水溶液を調製し、重量法により、その濃度を求めた。秤量形は炭酸バリウムとした。酢酸鉛(II)水溶液と酢酸バリウム水溶液を所定の割合で混合し、炭酸アンモニウム水溶液 (約 6 mol/l) に滴下し沈殿を得た。これをろ過、洗浄、乾燥した。この沈殿物は炭酸バリウムと炭酸鉛(II)の固溶体であった (以下 BP と略記する)。これとは別に二塩化酸化ジルコニウム(N)八水和物 ($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 半井化学製, 特級) 水溶液 (約 1.5 mol/l) と塩化チタン(N) (関東化学製, 特級) 水溶液 (約 2.5 mol/l) を調製し、重量法でその濃度を求めたのち、所定の割合で混合し、約 3 mol/l のアンモニア水に滴下して沈殿を得た。この沈殿をろ過、洗浄、乾燥後、900°C で 1 時間焼成することにより酸化物の形にした。この粉末 (以下

ZT と略記する) は ZrTiO_4 と TiO_2 (ルチル) の混合物であった。ZT と前に述べた BP とを 1:1 のモル比になるよう調合し、めのうの乳鉢で十分混合したのち、乾式の場合と同様の焼成を行なって BPZT を得た。以下この方法を湿式-乾式組み合わせ法と呼び、この合成法を $[\text{BP}+\text{ZT}]$ と標記する。また、一方のサイトの成分のみを湿式で得て残りの成分と固体間反応させた試料も合成した。 BaCO_3 , PbO および ZT との固体間反応を $[\text{B}+\text{P}+\text{ZT}]$, ZrO_2 , TiO_2 および BP との固体間反応を $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ と略記する。これら試料についても $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$, $[\text{BP}+\text{ZT}]$ と同じ条件で焼成した。

2.2 X線回折

常温粉末 X 線測定は理学電機製 D-6 C, SG-7 型を用いた。使用 X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線とし、発散スリット 1°, ニッケルフィルター, 受光スリット 0.15 mm, 散乱スリット 1° の光学系を用いた。格子定数は粉末ケイ素 (高純度化学研究所製, 99.99%) を内部標準として試料の 002, 200 回折から求めた。また、測定されるピークは銅の $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の重なったものであるから、回折ピークの形を最小二乗法を用いて次式

$$I(2\theta) = \frac{a}{1+b(2\theta-c)^2} + \frac{0.5a}{1+b(2\theta-c-\Delta)^2} \quad (1)$$

に一致させ単一波長に対する試料の半値幅を求めた。同様に粉末ケイ素との石英の単一波長に対するピークの広がりを求め、これを回折装置の光学系による広がりともみなした。試料のピーク位置での光学系の幅を内挿により求め試料の幅から差し引き、試料自体に起因する幅 (β) とした。

原料混合物の反応過程を高温 X 線回折装置 (日本電子製) により追跡した。2 θ が 25° から 33.5° の間を毎分 2° の速度で往復走査させながら毎分 5°C で昇温させピークの変化を調べた。

2.3 電気測定

焼結体の両面に銀ペースト (住友金属鉱山製, 3-871 C) を塗布し、500°C で 10 分間焼き付けた。この試料を電気炉にセットし、その電気容量を LF インピーダンスアナライザー (YHP 4192 A 型) で測定して誘電率を求めた。

3 結果および考察

図 2 に $(\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ の組成と格子定数との関係を示す。この組成範囲では BPZT は正方晶である。 a 軸の長さは x の値にも y の値にも依存するが c 軸の長さはほぼ x の値のみによって決まっている。ここで x の値に変動があるとすると c 軸の長さの変動がもたらされる。 c 軸の長さは、 y の値には依存しないので、 y の値の変動の影響は受けない。したがって c 軸の長さの変動を知ることができれば x の値の変動を見積ることが可能となる。 c 軸の長さの変動は、 c 軸の長さのみによって面間隔が定まる (001) 面についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットから求めることができる。すなわち (001) 面についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットの勾配は $(\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ の x の値の変動のパラメーターとすることができる。一方、 a 軸の長さは x の値にも y の値にも依存するので組成変動のパラメーターとすることはできない。ところで、 x の値の増加につれて c 軸の長さは減少し、 a 軸の長さは増大している。したがって、長さの増大と減少が相殺されて x の値に依存しない面があるはずである。種々の面について x の値に対する面間隔の変化率を調べた結果 ($h0h$) 面は x

Fig. 1 Process for preparing BPZT by wet-dry combination method

- 18) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋敏一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1976, 717.
- 19) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-2(1984).

Fig. 2 Relation between lattice constants and compositional fluctuation

Fig. 3 Relation between d_{101} and compositional fluctuation

の値にはほとんど依存しないことがわかった。図3に $(h0h)$ 面の代表面である (101) 面の面間隔 (d_{101}) と y との関係を示す。 d_{101} は y の値が大きくなるにしたがって大きくなるが、 x の値にはほとんど依存しない (それぞれの y に対して白丸印から黒丸印の間の範囲に収まっている)。したがってこの面の間隔の変動を調べることで、 x の変動の影響を受けずに y の変動を求めることができる。この面の間隔の変動は $h0h$ 回折についての $\beta \cos \theta$ と $\sin \theta$ の関係のプロットの勾配から求めることができる。すなわち $h0h$ 回折についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットの勾配は y の値の変動のパラメーターとして用いることができる。

図4に BPZT の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットを示す。乾式によるものでは、B サイトの変動を示す $h0h$ 回折 (黒丸) についても、A サイトの変動を示す $00l$ 回折 (白丸) についても勾配があり、いずれのサイトにも組成変動のあることがわかる。この試料の $(00l)$ 面の面間隔の変動 ($\Delta d/d$)_{00l} は、プロットの傾きから 5.91×10^{-3} と見積もられる。面間隔の変動幅 Δd は $\Delta d/d$ の値に $d=0.41$ nm をかけて 2.42 nm となる。図3を用いて Δd がこの値になるときの組成の幅 Δx を求めると 0.16 となる。したがって x の組成方向の変動の幅は $0.22 < x < 0.38$ となる。同様にして $h0h$ 回折についての傾きから $(\Delta d/d)_{h0h} = 13.17 \times 10^{-3}$ であり図2を用いて組成の変動幅に換算すると $0.11 < y < 0.49$ となり、いずれの組成方向にも変動が大きいことがわかる。これに対して湿式-乾式組み合わせ法 [BP+ZT] によるものでは $00l$ 回折 (白四角) についても $h0h$ 回折 (黒四角) についても勾配が

Fig. 4 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for BPZT fired at 1100°C for 1 h

- : For $00l$ diffraction of BPZT [B+P+Z+T]
- : For $h0h$ diffraction of BPZT [B+P+Z+T]
- : For $00l$ diffraction of BPZT [BP+ZT]
- : For $h0h$ diffraction of BPZT [BP+ZT]

Fig. 5 Reaction products of BaCO_3 , PbO , ZrO_2 and TiO_2 mixture with a function of temperature determined by high temperature X-ray diffractometry (Ba : Pb : Zr : Ti = 0.3 : 0.7 : 0.3 : 0.7)

なく、A サイトの共沈体とB サイトの共沈体との固体間反応が組成変動解消に有効なことがわかる。

乾式と湿式-乾式組み合わせ法の反応過程を調べるために高温X線回折装置により毎分 5°C で昇温させピークの高さの変化を追跡した。図5は乾式 [B+P+Z+T] についての反応過程である。600°C 付近から PbO , TiO_2 が減少し、中間生成物として PbTiO_3 が現われる。さらに加熱すると 800°C 付近で BPZT が生成し始める。同時に、この温度付近から PZT が現われる。最終的には 1050°C 付近で BPZT の単一相となった。[BP+ZT] の場合、この反応よりやや複雑であった。図6に湿式-乾式組み合わせ法について的高温X線回折の結果を示す。原料としては $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{CO}_3$, ZrTiO_4 および TiO_2 が存在する。400°C 付近で $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{CO}_3$ は分解して $\text{PbO}(\text{red})$ が生じる。 Pb_3O_4 は 500°C 付近で安定な物質であって $\text{PbO}(\text{red})$ の一部は 450°C 付近から Pb_3O_4 に変わるが、600°C 付近でふたたび PbO に戻る。さらに、 $\text{PbO}(\text{yellow})$, BaPbO_3 , PbTiO_3 が中間生成物として現われ、最終的には 1000°C 付近で BPZT の単一相になる。また BPZT の

Fig. 6 Reaction products of BP and ZT mixture with a function of temperature determined by high temperature X-ray diffractometry

Fig. 7 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for BPZT prepared by a solid state reaction among BP, ZrO_2 and TiO_2

生成し始める温度も 500°C 付近とかなり低温になっている。乾式法と湿式-乾式組み合わせ法について反応性を比較すると、湿式-乾式組み合わせ法の方が良好であることがわかった。

すでに述べたように同一のサイトに入る成分が均一に混合されていれば、合成された BPZT には組成変動はなくなる。ここで、一方のサイトの成分のみ共沈体を用いた場合、そのサイトの組成変動が解消されるかどうか興味をもたれる。A サイトの成分のみを共沈体を用いて合成した BPZT ($[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$) および B サイトの成分のみを共沈体を用いたもの ($[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$) についてもその組成変動を検討した。図 7 は $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットである。B サイト (ジルコニウムとチタン) の組成変動を示す $h0h$ 回折の勾配は $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$ の場合より小さくはなっているが勾配がある。A サイトの組成変動を示す $00l$ 回折についてのプロットにも小さいながら勾配が現われている。このことは当該サイトの原料が均一であっても他のサイトが不均一であれば組成変動が発生することを意味している。一方、B サイトの原料のみを共沈体を用いた $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$ についての結果を図 8 に示す。この試料では $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ の場合とは逆に、 $00l$ 回折についての勾配が大きくなっている。 $00l$ 回折についての勾配は A サイトの組成変動を示すもので BaCO_3 と PbO が乾式混合によっているのであるから順当な結果である。 $h0h$

Fig. 8 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for BPZT prepared by a solid state reaction among BaCO_3 , PbO and ZT

Fig. 9 Dielectric constant of synthesized BPZT as a function of temperature

回折についてのプロットの結果から B サイトにも多少の組成変動のあることがわかる。原料としては ZT を用いたのであるから B サイトは均一と予想されるが、 $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ の場合と同様に、他のサイトの不均一の影響を受けたものと考えられる。これらの結果を総合すると、A サイト、B サイトともに置換固溶している BPZT を合成するには A サイト成分の共沈体と B サイト成分の共沈体とを固体間反応させる方法がもっとも好ましいと考えることができる。

BPZT は常温で強誘電体で、Curie 点で常誘電相に転移する。この転移点付近で誘電率のピークが現われる。図 9 に $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$, $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ によって合成された BPZT の誘電率の温度特性を示す。合成条件は、いずれも 1100°C で 1 時間焼結したものである。この固溶体の焼成条件としては比較的低い方であるが $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ によるものでは誘電率が高く、鋭いピークを示している。これに対して $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$ では、誘電率がかなり低く、その幅も広がっている。誘電率の大きさについては焼結性の差がおもな原因と考えられる。また、組成変動が存在すると、試料中に種々の Curie 点をもつ粒子が混在することになり、その総和として幅広くなることが予想され、実際そのような結果が得られた。鋭いピークを示す $[\text{BP}+\text{Z}+\text{T}]$ の温度特性を、組成変動に対応させて Curie 点をずらし単純な総和を計算すると、ピークが幅広くなると同時に、ピークの位置は高温側に移動することがわかった。ピークの位置の多少のずれはこのことに関係しているものと考えられる。また、 $[\text{B}+\text{P}+\text{Z}+\text{T}]$ では X 線にかからない程度の

PZT が中間生成物 (図5 参照) として混在していることも考えられ, それがピークの位置のずれや幅広いピークの原因となっているのかもしれない。いずれにせよ, 誘電特性の面からも [BP+ZT] による BPZT は単なる乾式法 [B+P+Z+T] にくらべて優れていることもわかった。

4 結 論

本研究によりつぎの結論を得た。

① 00 l 回折についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットの勾配から A サイトの組成変動を見積ることができ, $h0h$ 回折についての

プロットの勾配から B サイトの組成変動を見積ることができた。

② A サイト成分の共沈体と B サイト成分の共沈体との固体間反応 (湿式-乾式組み合わせ法) により組成変動のない (Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃ 固溶体を得ることができた。

③ 乾式法にくらべて湿式-乾式組み合わせ法の方が反応性が良好で誘電率も高く, Curie 点でのピークの鋭い試料が得られた。

④ 一方のサイトの構成成分のみ湿式で得て残りは固体間反応させた試料ではいずれのサイトにも組成変動が生じた。

本研究は文部省科学研究費の補助を受けて行なった。

Synthesis of (Ba, Pb) (Zr, Ti)O₃ and Their Properties

Kazuyuki KAKEGAWA*, Jun-ichi MOHRI and Hiroyoshi AOKI

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

A method to determine the compositional fluctuations of (Ba, Pb) (Zr, Ti)O₃ (BPZT) solid solution was developed, and a new technique to synthesize the BPZT solid solution having no compositional fluctuations was designed.

Solid solutions of BPZT has two kinds of compositional fluctuations originating from A-site and B-site. Both compositional fluctuations were determined discretely, as follows. The fluctuation due to the variation of x was estimated through the fluctuation of the c -axis length, which was determined from a slope of the relation between $\beta \cos \theta$ and $\sin \theta$ of 00 l diffractions, because the c -axis length does not depend on y , but on x in (Ba _{x} Pb _{$1-x$}) (Zr _{y} Ti _{$1-y$})O₃. On the other hand, the fluctuation due to the variation of y was determined by measuring the fluctuation of the ($h0h$) interplanar spacing, which does not depend on x , but on y .

The BPZT solid solution, prepared by a solid state reaction among BaCO₃, PbO, ZrO₂ and TiO₂ by dry process, had large compositional fluctuations due to both A-site and B-site. On the contrary, the BPZT solid solution, prepared by a solid-solid reaction between a co-precipitated barium and lead carbonates (BP) and that of zirconium and titanium (ZT) by wet-dry combination process, had no compositional fluctuations. Results of a high temperature X-ray diffractometry revealed that the reactivity of BPZT synthesized by the wet-dry combination process was good. The dielectric constant of BPZT prepared by the wet-dry combination process was high, and its diffraction peak at Curie point was very sharp.

The combinations of BP+ZrO₂+TiO₂, BaCO₃+PbO+ZT were also studied. Both of them had a small compositional fluctuations.