

傾斜した組成をもつ PZT セラミックスの作製とその電気特性

太田敏孝・深谷岳士・池田法民・引地康夫・鶴沼英郎・高橋 実・鈴木久男*

名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

*静岡大学工学部物質工学科, 432 浜松市城北 3-5-1

Preparation and Electrical Properties of PZT Ceramics with Gradient Compositions

Toshitaka OTA, Takeshi FUKAYA, Norihito IKEDA, Yasuo HIKICHI, Hidero UNUMA, Minoru TAKAHASHI and Hisao SUZUKI*

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507

*Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432

Gradient PZT ceramics with a series of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions in a single ceramic body were prepared by sintering a green compact composed of two different PZT layers in contact with each other. The composition of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution varied continuously with the distance from the interface. The dielectric and piezoelectric properties of the gradient PZT ceramics yielded the value of an intermediate composition between two single-phase PZT ceramics on both sides or the value of either of them.

[Received June 23, 1997; Accepted September 19, 1997]

Key-words: Functionally gradient materials, Lead titanate zirconate, Electrical property, Solid solution

1. 緒 言

固溶体を形成する二つの物質を接合して熱処理を行うと、界面において相互拡散が起こり組成が変化する。この方法により傾斜機能セラミックスが作製でき、得られた傾斜層は、結晶格子レベルで連続的に組成が変化しているという点で優れた傾斜機能材料と考えられる。著者らは、この方法により、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3\text{-KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系及びネフェリン固溶体系に関し、一つのセラミック中に連続固溶体を形成させ、試料の表から裏へ熱膨張係数が連続的に変化する材料を作製し、既に報告した^{1),2)}。本実験においては、同様な方法を用いて、熱膨張以外の性質、特に電気的性質に関する検討を行った。

電気特性の傾斜については、現在の所、圧電アクチュエーターに関して数例の報告があるにすぎない^{3)~8)}。すなわち、河合らは、屈曲変位素子として使用する場合の応力による割れや剝離等の問題を解決するため、圧電材料と高誘電材料の接合界面を傾斜することを検討した^{3),4)}。Wu ら及び Zhu らもユニモルフ型及びバイモルフ型の圧電アクチュエーターの応力緩和のために傾斜層の導入を検討した^{6),7)}。また、川崎と渡辺は、温度傾斜付加焼結を行うことにより、単一組成 PZT の密度を傾斜して、本来バイモルフ構造を有する圧電体に発生する屈曲モードの共振を発生させた⁸⁾。しかし、圧電体の傾斜機能化に関する研究は始まったばかりであり、圧電特性及び誘電特性への効果についてはいまだ良く知られていない部分が多い。一方、傾斜機能材料が提唱される以前に、Tashiro らは、組成の異なる PZT をサンドイッチ状に複合させて、周波数定数の温度依存性を小さくできることを報告している⁹⁾。これは、いくつかの組成を共存させることによる特性の制御であるが、焼結中に異なる組成が混在している場合、その界面において少なからず組成変動が起きているはずで、微少領域において組成傾斜があると考えられる。そこで、本研究では、意図的に組成を傾斜させ、その電気特性に与える影響について検討することを目的に、広い範囲で固溶体を形成し、その組成によって電気特性が大きく変化する $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系を選び、実験を行った。

2. 実験方法

出発原料としては、共立窯業原料製ジルコン酸鉛 (KYORIX LZ) 及びチタン酸鉛 (KYORIX LT) を用いた。これらを、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ として $x=0\sim1$ までの種々の割合でボールミル混合し、900°C で仮焼・粉砕後、原料粉体とした。平均粒径は、約 1 μm であった。焼結は、16 $\phi\times 2.5\text{ mm}$ の円板及び 5 $\phi\times 12\text{ mm}$ の円柱状に成形後、密閉するつば中に酸化鉛を置いて鉛雰囲気とし、最適焼成条件 1250°C で 2h 行った。傾斜試料は、 x の異なる二つの原料粉体を用いて、まず一方の粉末を金型に入れ 25 MPa で一軸加圧した後、もう一方の粉末を加え 100 MPa で加圧成形を行い、2 層成形体として焼結した。そして、その焼結中に、界面における拡散を利用して組成を傾斜させた。円柱状試料の場合は、より長い傾斜層を形成させるため、1000°C、2h の前処理を行い、拡散を進行させた。なお、以下の記述では、例えば、 $x=0.30$ の単一組成 PZT セラミックスは PZT (0.30) と、 $x=0.30$ と $x=0.60$ の間の傾斜試料の場合 PZT (0.30-0.60) のように表す。

得られた試料について、その大きさ及び重量から密度及び収縮率を算出した。また、X 線粉末回折 (理学電機製、RINT1100) により同定及び格子定数の測定を、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製、JSM6100-JED2001) により微構造観察及び元素分析を行った。電気的性質は、円板試料及び円板試料から 12 $\times 5\times 2\text{ mm}$ に切り出した矩形板状試料、そして円柱状試料に、銀ペースト (エヌ・イー ケムキャット製、A-2735) を塗布後、700°C にて焼き付け、60°C にて 30 min、2 kV/mm で分極して測定した。誘電率の測定は、円板試料について LCR メーター (YHP 製、HP-4284A) を用いて交流 2 端子法、周波数 1 kHz で室温から 500°C の範囲で行った。圧電特性は、インピーダンスアナライザー (HP 4192A) を用いて、日本電子材料工業会標準規格、「圧電セラミック振動子の電気的試験方法 (EMAS-6100)」に基づき、矩形板状試料について長さ方向伸縮振動を、また円柱状試料について縦振動を用いて、共振周波数と反共振周波数を測定し、電気機械結合係数 k_{31} , k_{33} 、弾性定数 s_{11}^E , s_{33}^D , s_{33}^E 及び圧電定数 d_{31} , d_{33} を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 単一組成 PZT セラミックスの焼結特性及びその電気特性

組成を傾斜するため2層を重ねて焼成するとき、その収縮率の一致が必要とされる。そこで、始めに、単一組成の PZT 粉体を種々の温度にて種々の時間焼結し、組成 x による収縮率及び相対密度の変化を検討した。その結果、1250°C、2h の焼結条件下、 $x=0.30\sim0.90$ の組成範囲において、収縮率は15.5

$\pm 0.5\%$ 、相対密度は $95.5\pm 1.0\%$ と、ほぼ一定であることが分かった。また、粒径は、PZT(0.30)で約 $10\mu\text{m}$ 、PZT(0.80)で約 $5\mu\text{m}$ と、 x の増加とともに減少したが、本研究では、粒径の効果は無視して以下の実験を行った。

各組成の格子定数は、図1(a)に示されるように、 x の値が約0.53までは正方晶、それ以上では菱面体として、 x の増加とともに一様に増加した。単位胞の体積は図1(b)に示されるように直線(1)式に近似できた。

$$\text{Volume} = 0.0633 + 0.00868x \quad (1)$$

したがって、後の実験で傾斜した試料の組成は、この式を用いて決定した。

各単一組成 PZT セラミックスの電気機械結合係数、弾性数、圧電数及び誘電率は、一般に知られているのと同様、図2に示されるように正方晶から菱面体へと相変化するモルフोटロピック境界 (MPB) において最大値を示すことが確認された。更に、誘電率の温度依存性についても、 x の増加に伴い、誘電率の最大値を示す温度が低温側にシフトすることが確認された。以下、これらの値と傾斜試料の値とを比較、検討した。

3.2 組成傾斜 PZT セラミックスの作製

本実験では、傾斜させる組成として、正方晶同士のもの、菱面体同士のもの及び MPB を挟んだ正方晶と菱面体のものをいくつか組み合わせて検討した。その際、単一組成の焼結実験の結果、収縮率及び密度がほぼ一定であった $x=0.30\sim0.90$ の組成範囲で行った。得られた傾斜試料の界面は、いずれの場合も良く接合し、はく離、変形等の問題は生じなかった。

SEM 観察においては、界面付近で幾らか気孔が減少し、また、 x の小さい側で粒径が多少大きかったが、その他の微構造は界面の両側ではほぼ同様であった。更に、元素分析の結果、Zr と Ti が界面において相互に拡散して傾斜していることが確

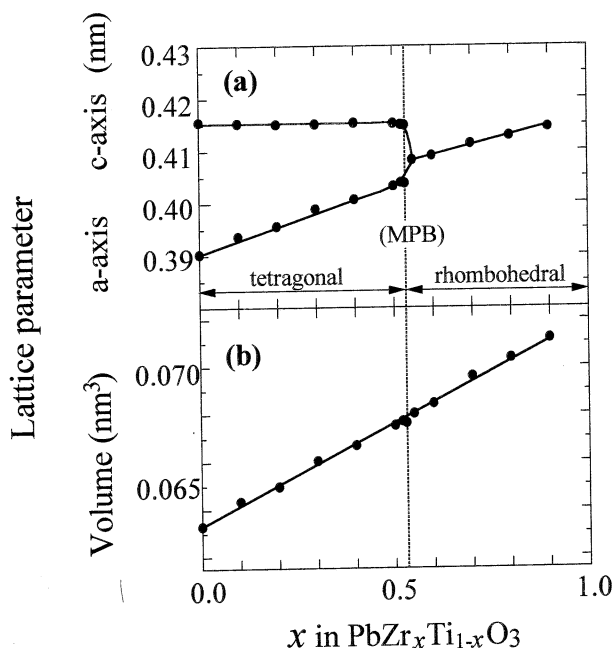


Fig. 1. Lattice parameters of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions.

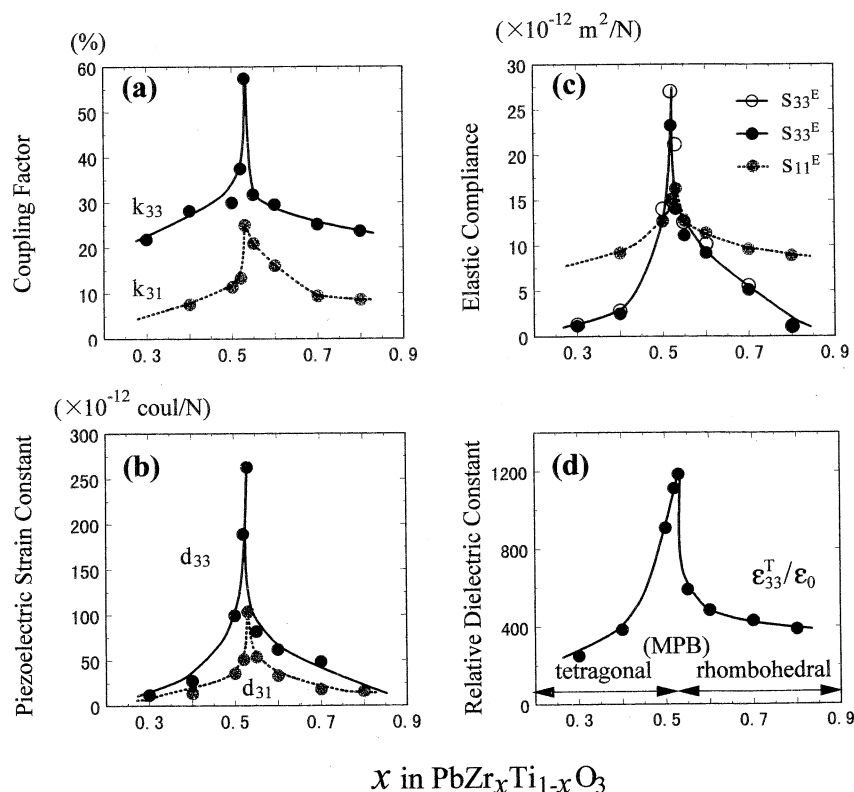


Fig. 2. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics.

認められた。より正確に組成が傾斜していることを確認するため、試料を端から少しずつ削りながら表面の X 線回折を測定し、その格子定数を計算して(1)式より組成を決定した。代表的な結果を図 3 に示す。PZT(0.30–0.80) 等の組成範囲の広い試料では、接合界面において固溶体組成の不連続点が存在した場合もあったが、ほとんどの場合、界面付近でなだらかに連続的に固溶体組成が傾斜していた。傾斜層の厚みは、1250°C で 2h 焼結した円板状試料では約 1 mm, 1250°C で 2h 焼結する前に 1000°C で 2h の熱処理を行った円柱状試料では約 4 mm で、それぞれ試料の 1/2 及び 1/3 を占めた。

3.3 組成傾斜 PZT セラミックスの電気特性

表 1 に、傾斜層を含む板状試料の室温における比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、電気機械結合係数 k_{31} 、弾性定数 s_{11}^E 及び圧電定数 d_{31} を、両端成分及びその中間組成の各単一組成試料の値と比較して示す。また、表 2 に、円柱状試料の k_{33} , s_{33}^D , s_{33}^E 及び d_{33} を示す。図 2 に示されたように結晶相が同じ領域では電気特性の値は特異的に変化しないので、正方晶同士及び菱面体同士の傾斜試料のほとんどの場合、表 1 (a), (b) 及び表 2 (a) に示されるように、その両端成分の中間の組成の電気特性にほぼ一致した値を示した。ただし、表 2 (b) の場合は、異なる値を示し、これについては検討中である。一方、正方晶と菱面体の間の傾斜試料では、電気特性にピークを示す MPB の組成 PZT(0.53) を挟むことから、大きな値を示すことが期待されたが、表 1 (c) 及び表 2 (c), (d) に示されるように、どちらかの端成分の電気特性に近い値を示し、特に大きな値は示さなかった。これは、極大値を示す MPB 組成がほんのわずかな層として存在するのみであったためと考えられる。

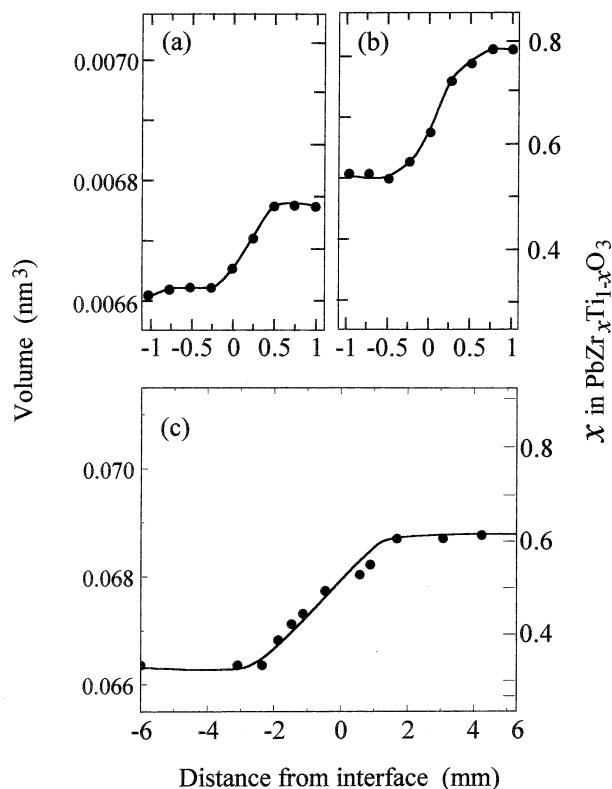


Fig. 3. Variations of composition with position in gradient PZT ceramics.
(a) disk-type PZT (0.30–0.52), (b) disk-type PZT (0.55–0.80),
(c) cylindrical PZT (0.35–0.60).

Table 1. Relative Dielectric Constant ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), Coupling Factor (k_{31}), Elastic Compliance (s_{11}^E) and Piezoelectric Strain Constant (d_{31}) of Single-Phase PZT Ceramics and Gradient PZT Ceramics

sample	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{31} (%)	s_{11}^E ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	d_{31} ($\times 10^{-12} \text{ coul/N}$)
(a) PZT (0.30–0.52)	340	8	10	14
PZT (0.30)	250	5*	8*	5*
PZT (0.40)	380	8	9	13
PZT (0.52)	1100	14	15	50
(b) PZT (0.55–0.80)	400	9	10	17
PZT (0.55)	600	21	13	54
PZT (0.70)	400	10	10	18
PZT (0.80)	380	8	9	14
(c) PZT (0.40–0.60)	330	16	11	28
PZT (0.40)	380	8	9	13
PZT (0.53)	1180	25	16	102
PZT (0.60)	470	16	11	35
(d) PZT (0.30–0.80)	300	7	9	11
PZT (0.30)	250	5*	8*	5*
PZT (0.55)	600	21	13	54
PZT (0.80)	380	8	9	14

*The values were extrapolated from Fig. 2.

Table 2. Coupling Factor (k_{33}), Elastic Compliance (s_{33}^D and s_{33}^E) and Piezoelectric Strain Constant (d_{33}) of Single-Phase PZT Ceramics and Gradient PZT Ceramics

sample	k_{33} (%)	s_{33}^D ($\times 10^{-12}$ m ² /N)	s_{33}^E ($\times 10^{-12}$ m ² /N)	d_{33} ($\times 10^{-12}$ coul/N)
(a) PZT(0.30-0.52)	1.7	3	3	1.6
PZT(0.30)	2.2	1	1	1.2
PZT(0.40)	2.8	3	3	2.7
PZT(0.52)	3.7	2.3	2.7	1.90
(b) PZT(0.55-0.80)	2.6	1.7	1.9	6.7
PZT(0.55)	3.2	1.1	1.3	8.2
PZT(0.70)	2.5	5	6	3.6
PZT(0.80)	2.4	1	1	1.5
(c) PZT(0.40-0.60)	2.8	2	2	2.3
PZT(0.40)	2.8	3	3	2.7
PZT(0.53)	5.7	1.4	2.1	2.63
PZT(0.60)	3.0	9	1.0	6.0

3.4 誘電率の温度依存性に及ぼす組成傾斜の影響

図4は、傾斜層を含む円板試料の分極後の誘電率の温度依存性を示す。(a)から(c)のいずれの試料においても両端成分及び中間組成の単一組成のピークに比べ、小さな一つのブロードなピークを示し、温度依存性が低減された。ピークの位置は、大きなピークを示す端成分の側により近い位置を占めた。なお、

組成傾斜試料の誘電率は、高温側において両端成分のそれぞれの値の平均とはならず、単一組成の誘電率に比べ、著しく低い値を示したが、この原因については不明で、現在検討中である。

図5は、傾斜試料の誘電率を単純な2相の積層体及び混合

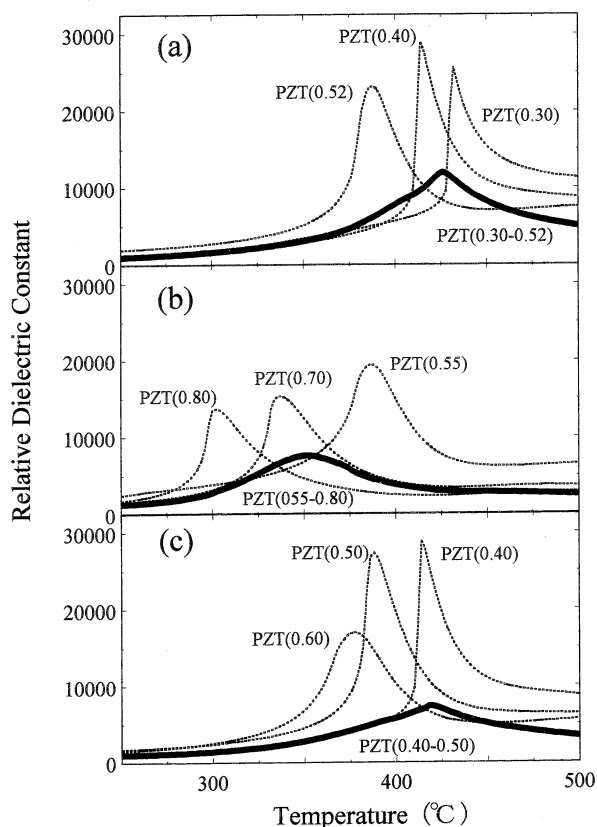


Fig. 4. Dielectric constant vs. temperature for single-phase PZT ceramics (dotted line) and gradient PZT ceramics (solid line).

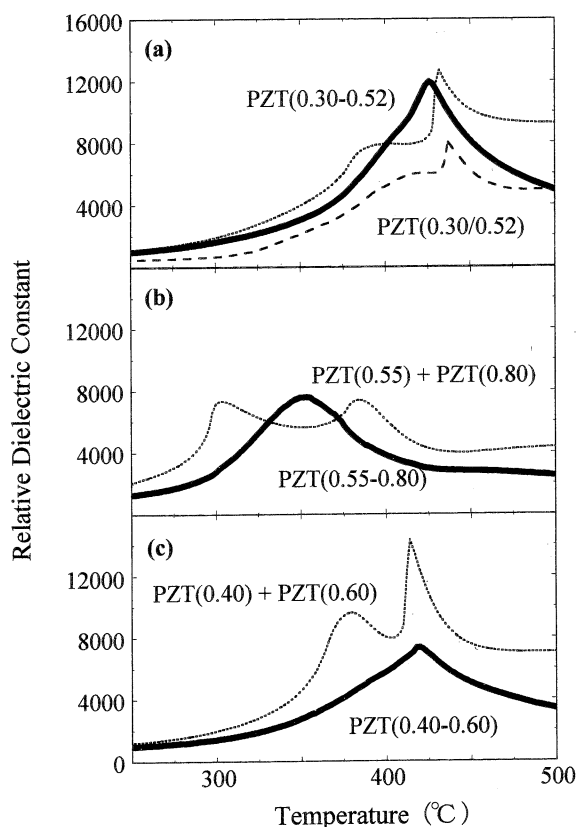


Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature for gradient PZT ceramics compared with (a) two layers, (b) and (c) two-phase mixture.

複合体と比較した結果を示す。図5(a)に示されるように、単一組成のPZT(0.30)とPZT(0.52)の2枚の試料を単に張り合わせたPZT(0.30/0.52)の場合、全体の誘電率 ϵ は破線で示される値として測定された。また、二つの層の直列回路と考えて、(2)式

$$1/\epsilon = V_A/\epsilon_A + V_B/\epsilon_B \quad (2)$$

(ここで、 V_A 及び V_B は、各相の体積分率で、層の厚さの割合に等しい)より、点線で示される値として計算された。これらの曲線は両方とも、PZT(0.30)のピークがはっきり残り、またPZT(0.52)のピークが肩となって、両者のピークを二つ重ね合わせた形を示した。一方、傾斜試料では、両端の単一組成のおおののピークの中間の位置に、わずかな肩を持つほぼ一つのブロードなピークが現れ、単純な2相積層体とは異なることが示された。また、図5(b)及び(c)は、単純に2相の混合複合体と考え、それぞれ(3)式の対数則、及び(4)式のマックスウェルの式¹⁰⁾

$$\log \epsilon = \sum V_i \log \epsilon_i \quad (3)$$

$$\epsilon = \{V_A \epsilon_A (2/3 + \epsilon_B/3\epsilon_A) + V_B \epsilon_B\} / \{V_A (2/3 + \epsilon_B/3\epsilon_A) + V_B\} \quad (4)$$

により計算した値(点線)と比較した結果を示す。どちらの式から計算した結果においても、その両端成分のピークが明らかに残存するのに対し、傾斜試料では、中間に小さな一つのブロードなピークを示すのみとなった。すなわち、傾斜試料は、単純な混合複合体に比べ、キュリー点におけるピークをより平坦化することが示された。

4. まとめ

(1) 2種類の異なる固溶体組成のPZTを層状に成形して焼結することにより、界面付近での拡散を利用し、連続的に組成

が傾斜したPZTセラミックスが得られた。

(2) 傾斜試料の電気特性は、両端成分が同じ結晶相の場合、ほぼその中間の組成の特性値と一致した。一方、MPB相を挟んだ異なる結晶相の場合、どちらかの端成分の組成の特性値を示し、特異的な値は示さなかった。

(3) PZTの誘電率はそのキュリー点において鋭いピークを示し、単純な2相積層体や混合複合体の場合、二つのピークとして測定された。一方、傾斜試料の場合、小さな一つのブロードなピークとなり、温度依存性が低減、平坦化することが分かった。

謝 辞 本研究の一部は、平成6年度文部省科学研究費補助金、一般研究(C)No. 05650655の助成を受けて行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) I. Yamai and T. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2276-82 (1992).
- 2) T. Ota, I. Yamai and T. Hayashi, *J. Mater. Sci.*, **30** 2701-05 (1995).
- 3) 河合高志, セラミックス, **24**, 975-79 (1989).
- 4) 河合高志, 宮崎俊一, セラミックス論文誌, **98**, 900-04 (1990).
- 5) M. Sasaki and T. Hirai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 1002-13 (1991).
- 6) C. C. M. Wu, M. Kahn and W. Moy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 809-12 (1996).
- 7) X. Zhu, Q. Wang and Z. Meng, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 516-18 (1995).
- 8) 川崎 亮, 渡辺龍三, 粉体及び粉末冶金, **37**, 287, (1990).
- 9) S. Tashiro, N. Arai, H. Igarashi and K. Okazaki, *Ferroelectrics*, **37**, 595-98 (1981).
- 10) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann 著, 小松和藏, 佐多敏之, 守吉佑介, 北澤宏一, 植松敬三訳, “セラミックス材料科学入門(応用編),” 内田老鶴圃新社 (1981) p. 912.