SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

アルコキシド法により合成したチタン酸鉛超微粒子の焼成過程

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 野村, 卓志, 大澤, 永, 高田, 一正, 岡田, 長也, 萩野, 實 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008627

静岡大学電子工学研究所研究報告28（1）（1993）37～41

アルコキシド法により合成したチタン酸鉛超微粒子の焼成過程

石川賢司，野村卓志，大澤　永，高田一正，岡田長也，萩野　實

（1993年6月7日受理）

Calcination Process of $PbTiO_3$ Powder Prepared by an Alkoxide Method

Kenji ISHIKAWA, Takashi NOMURA, Hisashi OSAWA,
Kazumasa TAKADA, Nagaya OKADA and Minoru HAGINO

(Received June 7, 1993)

Calcination process is important to obtain nanometer-scale ultrafine particles of ferroelectric material because it determines properties of particles such as grain size and crystallinity. We investigated the calcination process of $PbTiO_3$ by means of TEM and X-ray diffraction. Amorphous powder of $PbTiO_3$ prepared by an alkoxide method crystallizes by 1 hour calcination at 500℃. The crystalization temperature is quite lower than that of bulk, 900℃. Nanometer-scale crystals of $PbTiO_3$ is obtained at calcination temperatures between 500℃ and 700℃. The grain size can be controlled within the temperature range.

1．はじめに

従来の半導体メモリは，電源を供給している間だけ記憶を保持するDRAMやSRAMが主に用いられてきた．近年，電源を供給していない時にもその記憶を保持するメモリICが，半導体と強誘電体材料を組み合わせることによって実用化されはじめた．これをきっかけとしてLSIへの強誘電体材料の組込みが検討され，誘電体薄膜の形成技術が注目を集めている．一般に，強誘電体材料を薄膜化すると，サイズ効果によってその誘電特性が変化するため，電子デバイスへの応用の観点からも，このサイズ効果を調べることは重要である．

われわれは，誘電体のサイズ効果を応用して低ヒステリシス線形アクチュエータの開発を目指して研究を行ってきた．強誘電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛（$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$,PZT）を用いたアクチュエータでは，材料内の分域の移動によってヒステリシスおよび非線形が生じる．そこで，アクチュエータの形成に用いる材料粉体の粒径を小さくし，粒子表面の効果によって分域の移動を抑えることによりヒステリシスが無く線形性のよいアクチュエータを得ることができると考えられる[1]．これまで，アルコキシド法[2]を用いて微粒子を形成して原料の粉体として用いること[3]，および粒径の増加を抑えてかつ結晶性のよいPZTが得られるHIP法やホットプレス法などの焼成方法を試みることによって，従来の10分の1以下のヒステリシスしか持たず，線形性の高いアクチュエータを開発することに成功した[4]．また，得られたアクチュエータの構造を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより，

焼成後のPZTセラミックス中にもとの超微粒子の構造が残っており，これが分域の移動を妨げているためにヒステリシスが小さく線形性が高いというモデルを提案した[4]．これらの研究により，アルコキシド法によって微粒子材料の粒径を小さくするだけではなく，焼成過程における結晶化の過程および粒子成長による粒径の変化を精密に制御することが，特性のよいアクチュエータ実現のために重要であることがわかった．

そこで，ここでは形成したアクチュエータ用強誘電体材料の結晶性および粒径を主に決定する焼成過程についてさらに詳しく調べ，サイズ効果の得られる数nmから数百nmの結晶化した微粒子が得られる焼成条件の検討を行った．強誘電体材料としては，PZTからジルコニウムを除いた単純な組成を持つチタン酸鉛（$PbTiO_3$,PT）を用いた．PTを用いて決定した焼成過程および最適焼成条件は，PZTに対しても適用可能であると考えられる．

2．実験方法

本研究で用いたアルコキシド加水分解法の流れ図を**Fig.1**に示す．金属アルコキシドである$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$および$Pb(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_2$をそれぞれ有機溶媒に溶かして0.2mol/lの溶液としたものを100mlづつ混合し室温で2時間撹拌した．有機溶媒は，含有する水分を完全に除去するために水素化カルシウムを加えて８時間環流を行った後に蒸留したものを用いた．これを80℃に加熱して2時間環流したのち，化学量論比で10倍の量の水（蒸留水8.23ml）を少しずつ加えて加水分解した．このとき，式(1)で示すような化学反応がおき，生成されたPTが沈澱する．

$$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4+Pb(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_2+3H_2O \rightarrow PbTiO_3+6C_3H_7OH \qquad (1)$$

得られた沈澱物を含んだ溶液をロータリーエバポレータで真空乾燥させることにより，PTの微粒子が得られる．このようにして得られた微粒子はアモルファス状態であり，このままでは良好な誘電特性を示さない．一般的にセラミックを製作する時には，得られた粉体をプレスして固め目的とする形状に整形した後，結晶化して良好な誘電特性が得られる900℃付近の温度まで加熱して焼成処理を行なう．本研究では，この焼成過程を調べるために，特に整形は行わずに粉末のまま加熱処理を行った．焼成は電気炉を用いて大気雰囲気中で行った．焼成時間は１時間と一定にし，焼成温度を400℃から900℃まで変化させて処理した試料に対して，焼成温度がPT微粒子の結晶性および粒径に与える影響を調べた．処理後の試料の評価は透過型電子顕微鏡（TEM）および粉末用ディフラクトメータを用いたX線回折法によって行った．焼成過程における結晶化過程をX線回

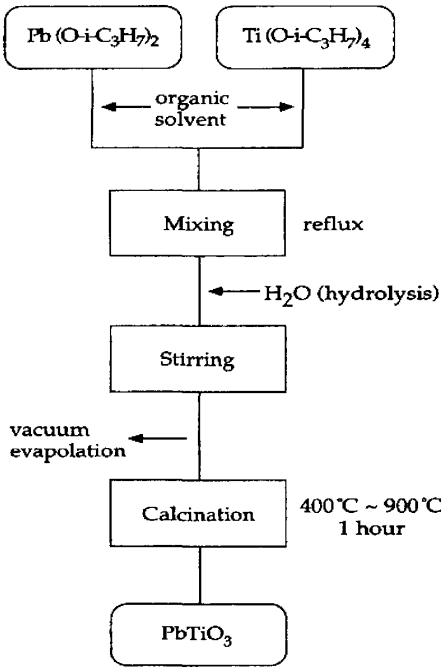

Fig. 1 Flow diagram of the preparation of $PbTiO_3$ powders by an alkoxide method.

折プロファイルから調べた．また，得られた微粒子の粒径をTEM像およびX線回折プロファイルの半値幅から求め，焼成温度との関係を調べた．

3．結果と考察

まず，焼成中の微粒子の結晶化過程を調べるために，X線の回折プロファイルを測定した．その結果を**Fig.2**に示す．温度が450℃以下で焼成を行った試料では微粒子を支持するために用いたアルミニウムのピーク以外には，29° 付近をピークとするブロードな回折が見られるだけであり，得られた微粒子がアモルファス状態であることを示している．焼成温度が470℃付近から，アモルファス状態の微粒子からのブロードなピークに重なって，しだいにバルクの結晶面に対応する位置に回折ピークが現れはじめる．480℃では低角度側よりそれぞれ(100)，(101)，(110)面に対応する位置にピークが現れ，これと同時にアモルファスからのピークが減少し，500℃では完全に結晶からの回折ピークのみが観察された．これより，通常のPTの焼成では結晶化のために900℃という高温が必要であるが，アルコキシド法で形成したPT微粒子は500℃の低い焼成温度で結晶化することが明らかになった．このように低い結晶化温度が得られた原因は，アルコキシド法によって形成された微粒子の直径が3nm程度と従来の粉体の粒径である数μmに比べて非常に小さい径を持っているためであると考えられる．

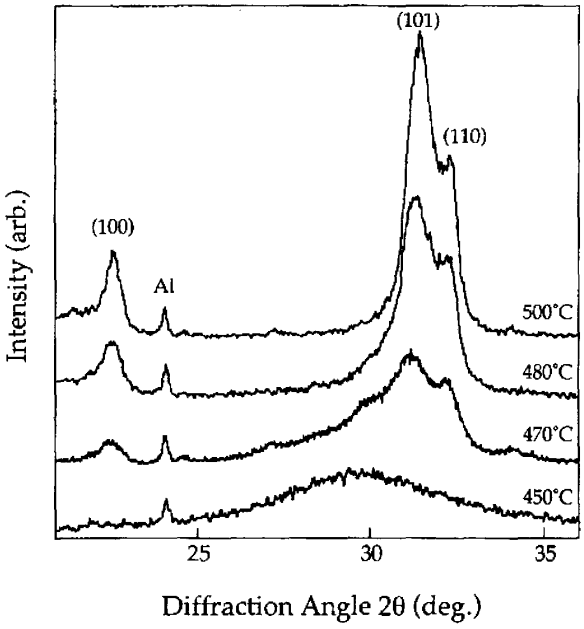

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of $PbTiO_3$ powders calcined at various temperatures.

次に，これらの各焼成温度で得られた微粒子をTEMにより観察した結果を**Fig.3**に示す．試料は，焼成後の微粒子を有機溶媒中に入れ，超音波洗浄器で撹拌した後にスポイトで上澄み液をメッシュ上にたらし，乾燥させて準備した．この試料に対して，TEMを用いて各粒子の輪郭を観察して粒径を決定した．焼成温度の上昇につれて粒径は20nm付近から1700nmまで大きくなり，温度に対して指数関数的に変化している．また，焼成温度が500℃以下では粒径はほぼ一定となりあまり変化していない．この様子をより明確に表わすために，粒径と焼成温度の関係をアレニウスプロット

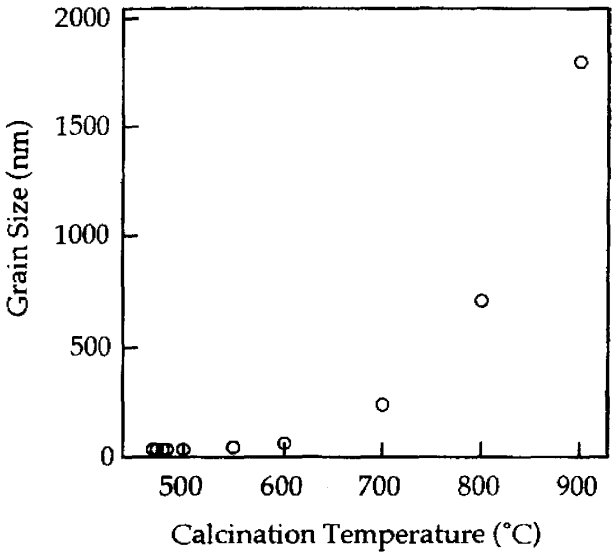

Fig. 3 Grain size of the $PbTiO_3$ determined by TEM as a function of calcination temperature.

した結果を**Fig.4**に示す．焼成温度に対する粒径の変化は，550℃付近を境界として傾きの異なる二つの直線で表わされ，それぞれは単一の過程からなることを示している．焼成温度550℃以下の傾きの小さな領域は，**Fig.2**に示したX線回折の結果から微粒子の結晶化が起こっている温度領域に対応している．一方，550℃以上の温度領域はTEM観察の結果から粒成長に対応している．

TEMによる観察から粒径に対してこのような結果が得られたので，さらに多くの粒子から平均的な粒径を得るためにX線回折の半値幅から粒径を決定した．回折に寄与する結晶の大きさと回折の半値幅の関係は，次に示すScherrerの式により与えられる．

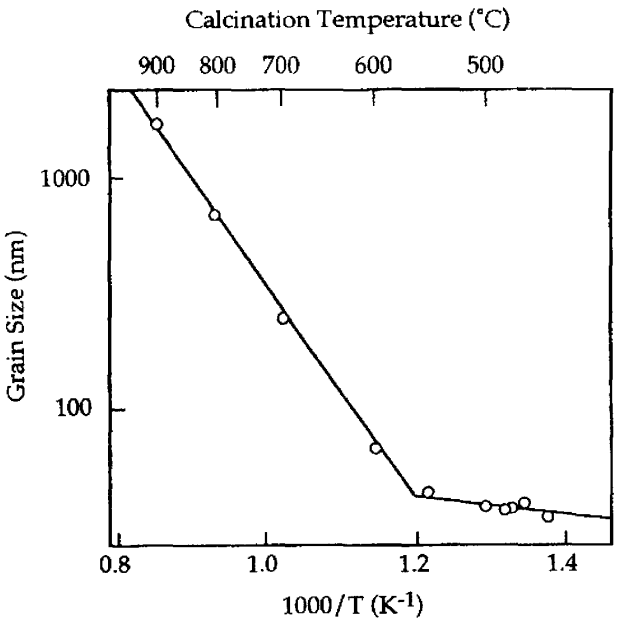

Fig. 4 Arrhenius plot of $PbTiO_3$ grain size vs calcination temperature.

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad (2)$$

ここで，Dは結晶の大きさ，BはX線回折の半値幅，θは回折角度，KはScherrer定数をそれぞれ表わす．雑音の影響を小さくするために，回折強度の大きい32度付近の回折ピークに注目して半値幅を決定した．しかし，この回折ピークは(101)および(110)からの両方の回折ピークが重畳している．また，測定に用いたディフラクトメータのX線は，Cu$K\alpha_1$および$K\alpha_2$の二つの近接した波長成分を含むため，半値幅Bを決定するためにはこれらの効果による見かけの半値幅の増加分を除去する必要がある．そこで，ここでは回折線のピークプロファイルはガウス関数であり，各回折成分の半値幅はすべて等しいとし，$K\alpha_2$線の与える回折強度は$K\alpha_1$線の与える回折強度の２分の１であると仮定して測定プロファイルの波形分解を行った．その一例を**Fig.5**に示す．点線は測定した回折プロファイルを表

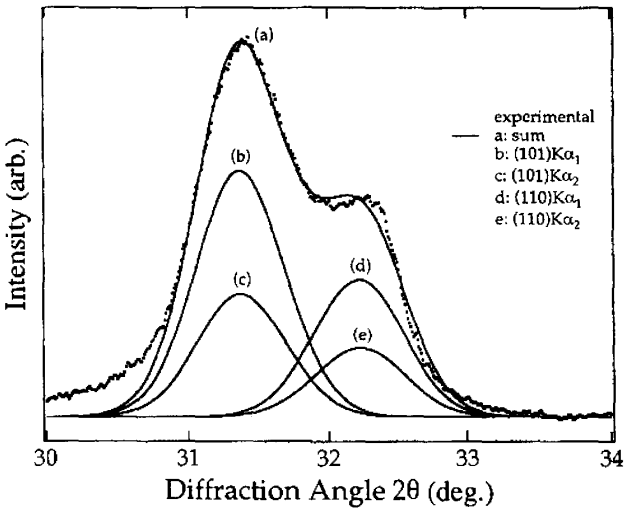

Fig. 5 X-ray diffraction profile and calculated profiles by deconvolution.

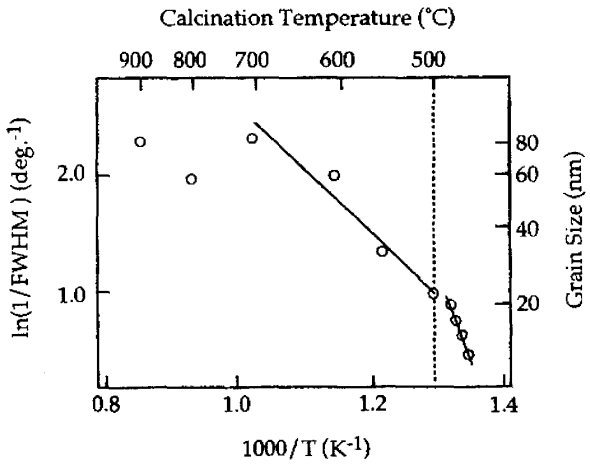

Fig. 6 Arrhenius plot of $PbTiO_3$ grain size calculated by FWHM of a X-ray diffraction profile as a function of calcination temperature

し，実線はフィッティングの結果決定した(101)および(110)に対応したCu$K\alpha_1$，$K\alpha_2$の各回折成分とその総和を表わす．フィッティングによって決定した回折成分の総和と実験結果はよく一致しており，仮定が妥当であったことを示している．

このようにして決定したX線回折の半値幅を用いてScherrerの式より求めた焼成温度と微粒子の粒径の関係を**Fig.6**に示す．X線回折によって決定した半値幅も，550℃付近を境界として傾きの異なる二つの直線によって表される．X線回折からは，550℃以下でも焼成温度の増加につれて粒径が増加している結果が得られているが，これはこの温度領域で微粒子の結晶化が起こっていることから，結晶化による半値幅の変化を式(2)に単純に当てはめて計算したためであり，実際にはTEMで観察されたように粒径は変化していない．焼成温度が550℃から750℃の範囲では粒径は温度とともに増加した．またアレニウスプロットの結果は直線となり，この温度領域では単一の過程によって粒成長がおこることがX線回折の結果からも明らかになった．しかし，**Fig.3**のTEMによる観察結果と比較するとその傾きは異なっている．また，この温度領域での粒径はTEMで決定した値より小さい．これは，X線回折の半値幅を用いて粒径を計算していることから，微粒子内部の転位や歪などの格子欠陥の影響および装置関数の影響によって回折の半値幅が増加したためにTEMで観察した値より小さく計算されたと考えられる．この傾向は，微粒子内にアルコキシド法によって形成したときの，さらに小さな微粒子の構造が残っており，この構造が分域の移動を妨げることによってヒステリシスの小さい線形アクチュエータが得られるとしたモデル[4]とも一致している．焼成温度が750℃以上では，X線回折の結果からは粒径はあまり大きく変化していない．しかし，TEMでは粒径の増加が観察されていることから，X線回折の結果は，双晶構造の存在や歪または転位などの格子欠陥の導入，あるいは微粒子からのPbの蒸発による組成比の変化など，微粒子内の構造変化に対応していると考えられる．

4．結　論

直径が数nmから百数十nmの誘電体超微粒子の作製を目的として，アルコキシド法によって形成した$PbTiO_3$超微粒子の焼成過程を検討した．その結果，従来報告されていた紛体の結晶化温度である900℃よりもかなり低い温度である500℃で結晶化が見られた．また，500℃から700℃の範囲で適切な焼成温度を選ぶことにより，目的とする粒径に近い20nmから200nmの粒径の$PbTiO_3$微粒子結晶が得られた．これらの結果は，電子デバイスへの強誘電体材料の応用で問題となるサイズ効果の検討，およびPZT超微粒子を原料とした低ヒステリシス線形アクチュエータの形成条件の決定に有用である．

参 考 文 献

1) H.T.Martirena and J.C.Burfoot: J.Phys.**C7**(1974)3182.

2) D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and D.P.Gaur: *Metal Alkoxides*(Academic Press, New York, 1978).

3) N.Okada, K.Isikawa, T.Nomura, K.Murakami, S.Fukuoka, N.Nishino, U.Kihara: Jpn.J.Appl.Phys. **30**(1991)2267.

4) N.Okada, K.Ishikawa, K.Murakami, T.Nomura, M.Hagino, N.Nishino, U.Kihara: Jpn.J.Appl.Phys. **31**(1992)3041.