



Title	LiNbO ₃ の生成反応と焼結に関する研究
Author(s)	島田, 志郎; Shimada, S; 小平, 紘平 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 95-102
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41520
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_95-102.pdf



LiNbO₃の生成反応と焼結に関する研究

島田 志郎* 小平 紘平* 松下 徹*

(昭和53年7月8日受理)

A Study on the Formation and Sintering of LiNbO₃

S. SHIMADA, K. KODAIRA and T. MATSUSHITA

(Received July 8, 1978)

Abstract

The formation and sintering of LiNbO₃ were studied from the results of TG experiments, X-ray analysis, shrinkage measurements and/or SEM observation. The formation process of LiNbO₃ was followed by heating the equimolecular mixture of Li₂CO₃ and Nb₂O₅ at 20–900°C. The reaction between Li₂CO₃ and Nb₂O₅ proceeds with CO₂ evolution to form LiNbO₃ at ca. 300–700°C. The diffusion of Li₂O through the layer of LiNbO₃ is rate-controlling. At 600–800°C, a slight formation of LiNb₃O₈ or Li₃NbO₄ occurs by the reaction between LiNbO₃ and Nb₂O₅ or Li₂O, respectively. The single phase of LiNbO₃ is formed above 850°C. Thus, powder of LiNbO₃ with a homogeneous composition was obtained by heating the equimolecular mixture of Li₂CO₃ and Nb₂O₅ at 900°C for 2 hr, and was used for the sintering study.

The effects of oxides of CdO, ZnO, CoO, Fe₂O₃ and GeO₂ on the sintering of LiNbO₃ were discussed on the basis of Kingery's model of initial sintering. Among these oxides, CdO was found to be most effective. Exaggerated grain growth in pure LiNbO₃ occurs at 1050–1100°C and hinders the attainment of sintered densities higher than 83–87%. Addition of CdO causes rapid densification to a density of 98% at 1000°C for 2 hr. DTA curves indicated a reaction between CdO and LiNbO₃ at 750–895°C: the second phase thus formed probably hinders exaggerated grain growth.

1. 緒 言

ニオブ酸リチウム (LiNbO₃) は、高いキューリー温度 (1210°C) を持つ強誘電体物質で、その単結晶は秀れた電気・光学材料として利用されている。¹⁾ 一方、高密度を有する緻密な LiNbO₃ の焼結体は、強誘電体セラミックスとして電気材料の分野で注目を集めるようになり、理論密度近くまで焼結されたセラミックスがホットプレス法により作成されている²⁾

酸化物焼結体の作成については、このホットプレス法のほかに添加物を加えて焼結を促進することにより緻密な焼結体を得る方法がある。^{3~8)} 近年、この方法により透明な焼結体も得られるよ

* 応用化学科 第5講座

うになり、その透明化機構も考察されている。^{9,10)} また、酸化物の出発原料の活性や組成の均一性などがこれから得られる焼結体の緻密化さらにその物理的性質に対して重要な因子となることは知られている。しかしながら、目的とする緻密な酸化物の焼結体に対してどのような添加物が有効か、またどのような履歴を持つ出発原料がよいかということは一部経験的に知られているにすぎない。

我々は、すでに $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系における LiNbO_3 の生成反応を研究し、 LiNbO_3 の生成機構を明確にするとともにその均一な組成を持つ LiNbO_3 の生成条件を求めた。¹¹⁾ 次に、この条件で生成させた LiNbO_3 の焼結反応を行ない、 LiNbO_3 の焼結機構を考察し、さらに CdO が LiNbO_3 の焼結を著しく促進することを見出し、その作用機構を明らかにした。¹²⁾ 本研究では、 LiNbO_3 の焼結を総括的に述べるため、 Li_2CO_3 と Nb_2O_5 の反応による LiNbO_3 の生成機構を把握することにより均一な組成を持つ LiNbO_3 の調製方法を確立し、つづいて CdO のほかに ZnO , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 等の酸化物の焼結に対する促進効果を説明したものである。なお、 Li_2CO_3 と Nb_2O_5 の反応に関して、1, 2 の報告はあるが、¹³⁾ その機構の詳細は明らかにされておらず、また、 LiNbO_3 の焼結および焼結を促進する酸化物についても研究されていないのが現状である。

2. 実験方法

2.1 LiNbO_3 の生成反応

出発試料は Li_2CO_3 (特級試薬) と Nb_2O_5 (純度 99.9%) で、その粒径は SEM 観察により、それぞれ $1.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$, $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲にあった。この Li_2CO_3 と Nb_2O_5 を 1:1 のモル比で乳ばちを用いて 1 時間混合して次の TG, DTA 実験のための試料とした。TG 実験は、マイクロバランス (島津製作所製 RMB-5 V) をとりつけた装置で行なった。まず、上記の混合試料約 30 mg を石英製バスケット (直径 7 mm, 深さ 3 mm) 中に軽く充填し、マイクロバランスのフックにとりつけ石英管 (直径 300 mm) 中につり下げた。この管中に空気を 20 ml/min の割合で流して、所定の温度まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱して、試料の重量変化を自動的に記録した。つぎに、理学電機製 Thermoflex を使用して、 Li_2CO_3 と Nb_2O_5 の混合試料を空気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱して DTA 実験を行なった。TG および DTA 実験で所定の温度まで加熱して得られた試料の X 線分析を行ない未反応物および反応生成物を同定した。

2.2 LiNbO_3 の焼結反応

2.1 から Li_2CO_3 と Nb_2O_5 の混合試料を 900°C で 2 時間加熱することにより均一な組成を持つ LiNbO_3 が生成することが分った。この LiNbO_3 の粉末 (平均粒径: $0.4\ \mu\text{m}$) に 22 種類の酸化物を 3 wt% 加えて成形し、 1000°C で 2 時間焼結した。 LiNbO_3 の焼結に対して促進効果の著しい酸化物を選び、これを LiNbO_3 に 3 wt% 添加してめのう乳ばち中で 4 時間混合した。これらおよび単味の LiNbO_3 粉末を $400\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧し、厚さ 2~3 mm, 直径 5 mm と 20 mm の成形体を作成した。直径 5 mm の成形体を石英製丸棒 (径 10 mm) で挟み、 $805\sim 980^\circ\text{C}$ の一定温度で 120 分間加熱して、丸棒の移動を読み取り成形体の収縮率を求めた。一方、直径 20 mm の成形体を $950\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で 15~200 分間加熱して、冷却後その体積と重量から嵩密度を計算した。この値と単結晶の密度 $4.64\ \text{g}/\text{cm}^3$ との比から相対密度を求めた。

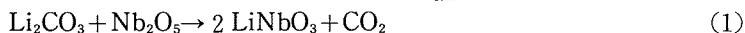
22 種類の酸化物のなかで CdO が LiNbO_3 の焼結に対して最も促進効果を示すことが分った。そこで、 $950\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で焼結して得られた単味の LiNbO_3 および CdO 添加の焼結体について、その破断面の微細構造を SEM により観察した。また、これらの焼結体の両面にスズ薄をワセ

リンで貼りつけて電極とし、Qメーターを用いて室温（25℃）における誘電率を測定した。

3. 結果と考察

3.1 LiNbO₃の生成反応

図1は、1:1のモル比をもつLi₂CO₃とNb₂O₅の混合試料を900℃まで加熱した時のTGおよびDTA曲線を示したものである。図1-aの縦軸は混合試料の加熱による重量減少率で、混合試料中に含まれるLi₂CO₃の量から計算した全CO₂発生量に対する重量減少量の割合を示す。重量減少は約300℃より開始し、720℃で終了する。この温度で反応終了後の重量減少量とLi₂CO₃の分解反応(Li₂CO₃→Li₂O+CO₂)から計算した全CO₂発生量が一致した。また、後述するように500℃以上の温度で得られた試料のX線回折の結果、LiNbO₃の生成が認められた。以上より、図1-aにおける重量減少はCO₂の発生によるもので、Li₂CO₃とNb₂O₅の反応によるLiNbO₃の生成(1式)に対応するものと考えられる。



従って、図1-aよりLiNbO₃は約300℃より生成し始め、720℃で終了すると思われる。このことは、図1-bのDTA曲線上の吸熱ピークが現われる温度領域からも裏付けられる。

図2は、図1-aのTG曲線上の所定の温度まで加熱した後得られた試料のX線分析を行ない、検出されたLiNbO₃、LiNb₃O₈、Li₃NbO₄およびNb₂O₅の回折強度を反応温度に対してプロット

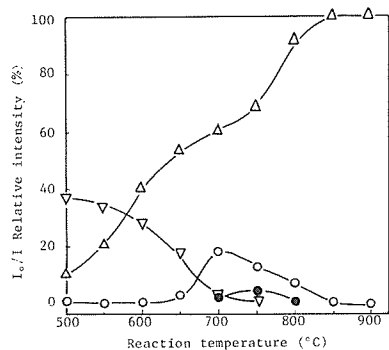


Fig. 2 Changes of X-ray intensities for Nb₂O₅, LiNbO₃, LiNb₃O₈ or Li₃NbO₄ in samples heated to temperatures corresponding to points on TG curve.

- ▽ = Nb₂O₅ (001),
- △ = LiNbO₃ (012),
- = LiNb₃O₈ (410),
- = Li₃NbO₄ (400)

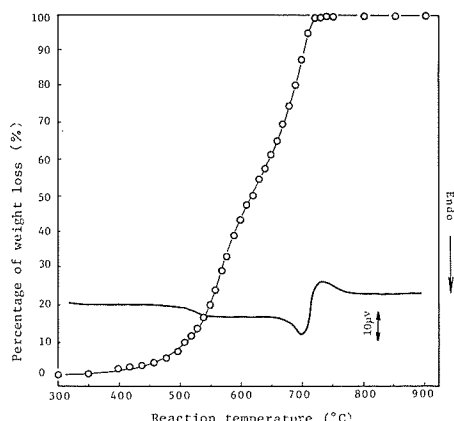


Fig. 1 Weight loss and DTA curve on heating the mixed powder of Li₂CO₃ and Nb₂O₅ in mole ratio 1:1.

TG experiment: $\phi = 5$ C/min, flowing air: 20ml/min, DTA experiment: $\phi = 10$ C/min, static air

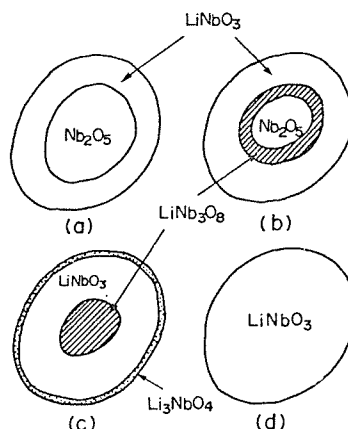


Fig. 3 Schematic representation of a powder reaction between Li₂CO₃ and Nb₂O₅.
(a) 300-600°C, (b) 600-700°C,
(c) 700-850°C, (d) above 850°C

したものである。Nb₂O₅は反応温度とともに減少して700~750℃付近で消滅する。この消滅温度はTG曲線より求めた反応終了温度とほぼ一致する。しかしながら、この温度付近ではなおLiNbO₃の生成は進行し約850℃で終了する。一方、LiとNbの比が1:1よりNb過剰なLiNb₃O₈が600℃付近から、Li過剰なLi₃NbO₄が700℃付近から生成し始め、ともにLiNbO₃の生成が完了する850℃付近で消滅する。

図3は、以上の結果に基づいてLi₂CO₃とNb₂O₅の反応によるLiNbO₃の生成過程を図示したものである。すなわち、最初300℃付近から(1)式によってCO₂を発生しつつ(CO₂の発生は720℃まで続く)Nb₂O₅の粒子表面にLiNbO₃が生成する(図3-a)。この時、Li₂Oの拡散によりLiNbO₃の生成反応は進行しその活性化エネルギーは51 kcal/molである。¹¹⁾ つづいて、600℃付近から(1)式の反応の進行と平行して生成したLiNbO₃と粒子内部に残存する未反応のNb₂O₅とが反応して、LiNb₃O₈がLiNbO₃層の内側に生成し(2式)、その生成量はNb₂O₅が消滅する750℃付近で最大となり850℃まで存在する(図3-b)。



720℃でCO₂の発生は終了するので、この温度以上では(2)式の反応により消費されたNb₂O₅量に対応したLi₂Oは粒子外部に存在するものと思われる。このLi₂Oは、LiNbO₃と反応してLiNbO₃層の外側にLi₃NbO₄が生成して(3式)消費されたものと考えることができる(図3-c)。



以上(2)式と(3)式によって生成したLiNb₃O₈とLi₃NbO₄の反応はLiNbO₃相内を拡散するLi⁺とO²⁻の移動によって進行し、均一組成のLiNbO₃の生成が850℃で完了する(図3-d)。

以上の結果から、Li₂CO₃とNb₂O₅の等モル混合試料を900℃で2時間仮焼して均一な組成のLiNbO₃を生成させ、次の焼結に供する試料とした。

3.2 LiNbO₃の焼結

(1) LiNbO₃の焼結に及ぼす酸化物の効果 表1は、LiNbO₃に22種類の酸化物を3wt%

Table 1 Relative density and $\Delta L/L_0$ of sintered compact of oxide-added LiNbO₃

Additive	non	CdO	Y ₂ O ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	CoO	GeO ₂	PbO	Bi ₂ O ₃	CuO	NiO	MnO ₂
R.D.(%)	63.5	97.8	91.5	90.5	89.8	89.5	88.8	88.7	88.5	88.0	87.8	87.6
$\Delta L/L_0$ (%)	8.8	19.2	18.7	16.8	19.4	17.5	17.7	17.5	16.5	13.3	16.9	—
Additive	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	In ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	
R.D.(%)	83.8	82.1	79.7	78.3	73.0	67.4	65.5	58.2	56.6	56.1	39.1	
$\Delta L/L_0$ (%)	15.9	16.6	15.3	14.2	16.0	9.5	8.5	4.4	3.5	3.9	2.2	

添加して1000℃で2時間焼結した後、得られた焼結体の相対密度(R)と収縮率($\Delta L/L_0$)の値をまとめたものである。これより、焼結に対して促進効果を示すものとして、CdO、Y₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、CoO、GeO₂、PbO、Bi₂O₃、CuO、NiO、MnO₂などがあり、逆に焼結を阻害するものとしてTa₂O₅、Sb₂O₃、Cr₂O₃、ZrO₂があげられる。この中で、イオン半径の大きなCd²⁺、Y³⁺、Ca²⁺、Bi³⁺の酸化物を添加した時、LiNbO₃に帰属しないX線回折ピークが認められ、Y₂O₃の場合このピークはYNbO₄であることが分った。これら回折ピークは添加した酸化物とLiNbO₃の反応による第2相の生成を示し、後ほど説明するようにこの第2相がLiNbO₃の緻密化に影響を及ぼしているものと思われる。また、PbO、Bi₂O₃、V₂O₅、B₂O₃の酸化物は焼結温度では溶融しているもので、液相により焼結が促進されているものと考えられる。

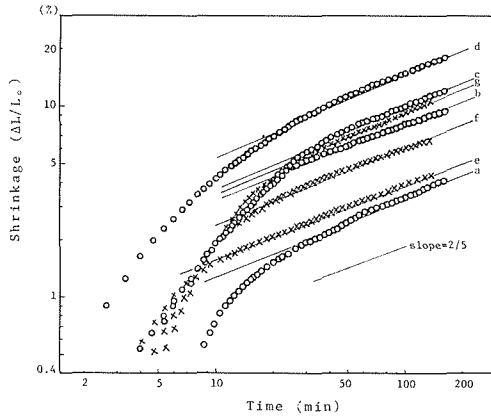


Fig. 4 Isothermal shrinkage of compacts of pure and CdO-added LiNbO₃.

- : pure LiNbO₃,
(a) 900°C, (b) 940°C,
(c) 960°C, (d) 980°C
- × : CdO-added LiNbO₃,
(e) 805°C, (f) 820°C, (g) 840°C

次に、促進効果を示した酸化物のなかで、CdO, ZnO, CoO, Fe₂O₃, GeO₂ をとりあげその促進作用について検討した。図4~図6は、単味のLiNbO₃ および上記の酸化物を3 wt %加えたものを805~980°Cの範囲で焼結して $\log(\Delta L/L_0)$ に対して $\log t$ (t : 時間) をプロットしたものである。kingery,¹⁴⁾ Coble^{15,16)} によると焼結の初期段階は収縮率でおよそ~10%に相当すると言われており、その焼結速度は一般に次式で表わされる。

$$(\Delta L/L_0)^{1/p} = K_1 D t / T \quad (4)$$

$$K_1 = B \gamma \delta^3 / r^m k \quad (5)$$

$$\log(\Delta L/L_0)^{1/p} = \log(K_1 D / T) + \log t \quad (6)$$

ここで、 D は拡散定数、 γ は表面エネルギー、 δ^3 は空格子体積、 r は粒径、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 P, m, B は焼結機構によって異なる定数であり、初期焼結が体積拡散により進行するならば $P=2/5$, $B=20/\sqrt{2}$, $m=3$ となり、

粒界拡散により進行するならば $P=1/3$, $B=15b$ (b : 粒界の厚さ), $m=4$ となる。単味のLiNbO₃ およびCdO添加の場合、直線の傾きは2/5であり、いずれの場合も体積拡散が律速となり焼結が進行するものと考えられる(図4)。CoO, ZnO添加の場合、835, 850°Cの温度では直線の傾きは2/5となり体積拡散が律速となるが、それより高い温度では傾きは1/3となり粒界拡散が律速となる(図5)。同様な現象がFe₂O₃の場合についても観察され、835°Cでは傾きは2/5、それ以上の温度では傾きは1/3となり体積→粒界の拡散律速の移行がみられる。GeO₂の場合は、傾きはほぼ2/5とな

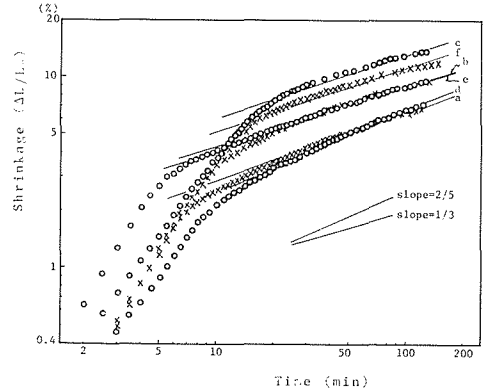


Fig. 5 Isothermal shrinkage of compacts of ZnO- and CoO-added LiNbO₃.

- : ZnO-added LiNbO₃,
(a) 835°C, (b) 850°C, (c) 900°C
- × : CoO-added LiNbO₃,
(d) 850°C, (e) 870°C, (f) 906°C

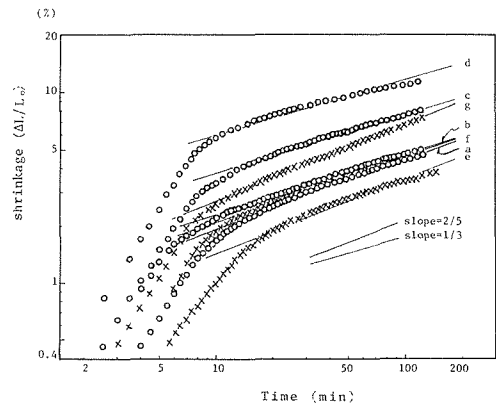


Fig. 6 Isothermal shrinkage of compacts of Fe₂O₃- and GeO₂-added LiNbO₃.

- : Fe₂O₃-added LiNbO₃,
(a) 835°C, (b) 840°C,
(c) 870°C, (d) 906°C
- × : GeO₂-added LiNbO₃,
(e) 820°C, (f) 830°C, (g) 850°C

り体積拡散が律速となる(図6)。 Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} のイオン半径はそれぞれ0.74 Å, 0.72 Å, 0.64 Åであり, Li^+ , Nb^{5+} のイオン半径0.68 Å, 0.69 Åに近く, これら酸化物が $LiNbO_3$ に固溶していることが予想され, このことが $LiNbO_3$ の焼結を促進する一つの理由と考えられる。しかしながら, 温度領域により拡散経路が体積から粒界へ変る理由は定かでない。CdO添加の場合, 前述のように $LiNbO_3$ とCdOの反応によって生成した第2相が $LiNbO_3$ の緻密化に大きく影響しており次節で詳細に説明する。

(2) $LiNbO_3$ の焼結に及ぼすCdOの効果 表1および図4~6より, 焼結を促進する種々の酸化物のなかでCdOが最も大きな効果を示すことが分かったので, さらにその添加量, 焼結温度, 時間等の影響を調べその作用機構について検討した。CdOの添加量の影響を1~10 wt %の範囲について検討した結果, 3 wt %が最も効果的であった。図7は, 950~1100°Cの範囲で単味の $LiNbO_3$ とCdOを3 wt %添加して焼結して得られた焼結体の相対密度の焼結時間に対する変化を示したものである。無添加の場合, 焼結温度が高くなるにつれ焼結速度が大きくなるが, 相対密度が83~87%に達すると焼結温度, 時間にかかわらずそれ以上焼結は進行しない。一方, CdO添加の場合, いずれの温度でも30分の短時間内で焼結は著しく進行し, 90%以上の相対密度を持つ焼結体が得られた。しかしながら, それ以上長時間焼結しても相対密度の値は変わらずほぼ一定となる。また, 温度が900°C, 1000°Cと高くなるにつれ相対密度の値は増加するが, 1025~1100°Cでは逆に減少する。CdOを添加して最も大きな相対密度を持つ焼結体が得られるのは1000°Cで2時間焼結した場合であった。図8, 9

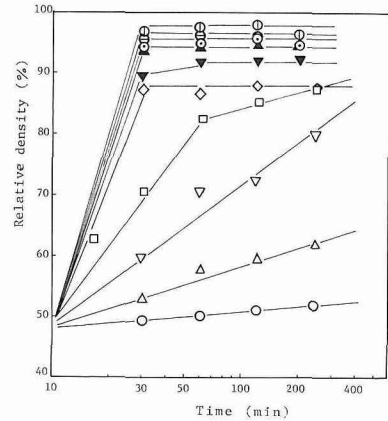


Fig. 7 Relationship between relative density and log of time.

Pure $LiNbO_3$;

○ : 950°C, △ : 1000°C,
▽ : 1025°C, □ : 1050°C,
◇ : 1100°C

CdO-added $LiNbO_3$;

● : 950°C, ⊙ : 1000°C,
⊖ : 1025°C, ▲ : 1050°C,
▼ : 1100°C

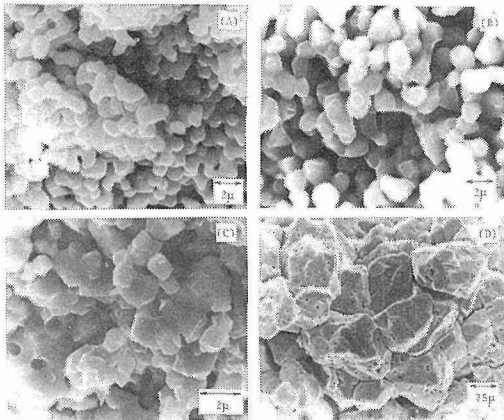


Fig. 8 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of sintered compacts of pure $LiNbO_3$.

(A) : 1000°C, 30min, (B) : 1000°C, 60min,
(C) : 1050°C, 60min, (D) : 1050°C, 200min

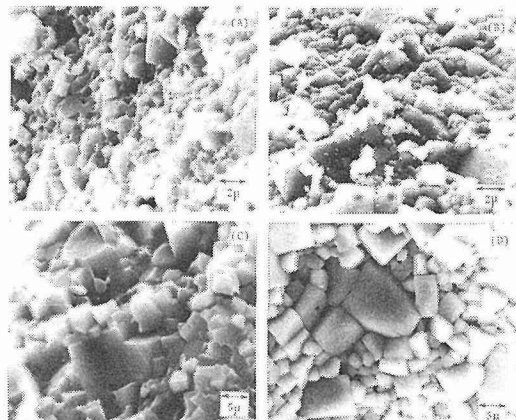


Fig. 9 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of sintered compacts of CdO-added $LiNbO_3$.

(A) : 1000°C, 30min, (B) : 1000°C, 60min,
(C) : 1000°C, 120min, (D) : 1050°C, 200min

は、それぞれ無添加と CdO 添加の場合における 1000°C, 1050°C の温度で焼結した焼結体の破断面の SEM 写真である。図 8 において、単味の LiNbO₃ では 1000°C で時間の経過とともにネックの成長から次第に粒成長がおきていることが観察され、1050°C になると粒子は出発試料の 0.4 μ から 60 分で 5~10 μ の大きさに、200 分では 30~50 μ にまで成長し、粒界に大きなポアが残存していることが分る。同様の現象は、1100°C においても観察され 30 分ですでに粒子は 30~50 μ の大きさにまで成長した。以上より、LiNbO₃ 単独では 1050°C 以上になると異常粒成長が起きてポアが粒界や粒子内にとり残され、このことにより LiNbO₃ の緻密化が防げられて相対密度 83~87% 以上の値を持つ焼結体が得られないことが分った。CdO を添加すると、図 9 から明らかなように単味の LiNbO₃ において観察された異常粒成長はおこらず、焼結体は比較的粒径の揃った小さな粒子から成り立って緻密化していることが分る。このことより、CdO を添加すると LiNbO₃ の異常粒成長が抑制され、その結果緻密な焼結体が得られたものと結論できる。CdO を 10 wt % 添加した LiNbO₃ の粉末を 1100°C まで加熱して DTA 実験を行なった結果、750~790°C に小さな発熱ピークが、つづいて 830~895°C に吸熱ピークが現われた。CdO, LiNbO₃ 単独では 1100°C まで熱的变化は認められないことより、これらピークは CdO と LiNbO₃ の反応によるものと思われる。また、この DTA 実験後に得られた試料の X 線回折の結果、LiNbO₃ のピークのほかに d=5.40 Å, d=3.20 Å, d=2.77 Å に未知のピークが認められた。これらのピークは、CdO と LiNbO₃ の反応による第 2 相の生成を示唆するものと考えられ、この第 2 相が LiNbO₃ の異常粒成長を抑制したと推察できる。

(3) LiNbO₃ 焼結体の誘電率の測定 図 10 は、LiNbO₃ 単独および CdO を添加した LiNbO₃ 焼結体の誘電率(ε)と焼結体の相対密度との関係を示したものである。いずれの場合も次式が成り立つことが分る。¹⁷⁾

$$\log \epsilon = (1-R) \log \epsilon_1 + R \log \epsilon_2 \quad (6)$$

ここで、 R は相対密度、 ϵ_1 は空気の誘電率、 $\epsilon_2 = 51$ は $R=100\%$ へ外挿して得られる値で相対密度 100% の焼結体の誘電率である。

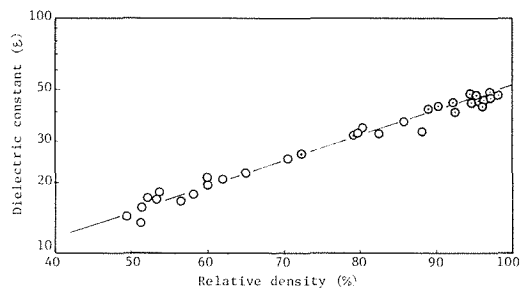


Fig. 10 Relationship between the dielectric constant of sintered compact and the relative density.

○ : pure LiNbO₃, ⊙ : CdO-added LiNbO₃

References

- 1) G. E. Peterson, A. A. Ballman, P. V. Lenzo, and P. M. Brienbaugh, *Appl. Phys. Lett.*, 5 (1964) 62.
- 2) H. Sasaki and H. Matsuo (Matsushita Denki Co.) *Japan Pat.*, 48-54114. July 30, 1971.
- 3) W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) 301.
- 4) R. L. Coble, *ibid.*, 32 (1961) 793.
- 5) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47 (1964) 332.
- 6) P. J. Jorgensen and R. C. Anderson, *ibid.*, 50 (1967) 554.
- 7) W. R. Rao and I. B. Cutler, *ibid.*, 56 (1973) 588.
- 8) G. Rossi and J. E. Burke, *ibid.*, 56 (1973) 654.

- 9) R. L. Coble, U. S. Pat. No. 3026210 (1962).
- 10) G. S. Snow, J. Amer. Ceram. Soc., 56 (1973) 480.
- 11) S. Shimada, K. Kodaira, and T. Matsushita, *Thermochimica Acta*, 23 (1978) 135.
- 12) S. Shimada, K. Kodaira, and T. Matsushita, *Ceramurgia International* (in press).
- 13) S. A. Kutolin, A. I. Vulikh, and A. E. Sergeeva, Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*, 1 (1965) 388.
- 14) W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26 (1955) 1205.
- 15) R. L. Coble and J. E. Burke, "Progress in Ceramic Science," Pergamon Press, Oxford-London (1963) p. 199.
- 16) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 787.
- 17) W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics* (Second Edition), John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 948.