機能性セラミックスの高次構造と物性

科学技術庁・無機材質研究所 白 崎 信 一

Shin-ichi SHIRASAKI : Structure-Property Relationships in Functional Ceramics.

One often adds dopants to ceramics intentionally to control their properties. A new idea on the dopant effect is described through a study of La-doped barium titanate semiconductor. Recently many functional ceramics associated with grain boundaries, such as varistor, posistor and Mn-Zn ferrite with a very small eddy current loss have been developed. In this review essential character of grain boundaries in ZnO varistor is also described. Moreover reliability and reproducibility of properties of perovskite-type ceramics are discussed in relation to nonequilibrium structures appeared during the preparation. [J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 180 (1986)].

1. はじめに

構造・組織を精緻（ファイン）に制御して高い機能，新しい機能を獲得し，付加価値を高めた機能性ニューセラミックスが現在から次世代を担つ材料として注目されている．これら機能性セラミックスは合成法⇔構造・組織⇔機能（物性）の三者関係によって基本的に記述できる．つまり我々が必要とする機能或いはそれに係る物性は構造や組織を通して制御されるということで，この意味において機能性セラミックスの研究，開発において構造・組織の制御こそが常に最重要課題となる．これはひとり機能性セラミックスに限ったことではない．この限りにおいて機能性セラミックスの研究，開発は，構造を取り扱う結晶学や結晶工学と常に深い係り合いをもっているといえる．

構造には原子の基本配列に係る基本構造のほかにも多くの高次構造が考えられる^{1,2)}．高次構造には点欠陥構造，非平衡構造，粒界構造，表面構造，析出・偏析構造，相界面構造，トンネル構造，層間構造，陽イオン分布構造，転位構造，組成変動など多種多様の構造がある．機能性セラミックスでは，これらの高次構造を積極的に利用することによって高い機能（物性）や新しい機能（物性）を獲得する場合と，これらの高次構造をできるだけ排除することが要請される場合とがあり，前者を構造のプラス制御，後者を構造のマイナス制御と呼ぶことができる．

一方組織にも高次組織といわれるものがあり，これには多孔質組織，超薄膜組織，粒界組織，人工格子，ヘテロ分散組織，ヘテロ接合組織（P-N 接合など），ヘテロ結合組織（セラミックスと有機化合物，セラミックスと金属との高次複合組織）などがある．尚組織とは走査型電頭で観察可能な大きさに係るもの，また構造とは原子，分子の大きさを対象としたものと仮に定義しておこう．

最近材料設計に基づく機能性セラミックスの開発の重要性が呼ばれ各所で検討が進んでいる．これは，機能性セラミックスに係る経験則，材料理論，データベースなどを駆使して，材料設計のためのユニットを獲得し，このユニットに基づいて目的とする機能（物性）に対応する構造・組織をデザインし，次いで該構造・組織を実現するための合成法を確立するこ

とである³⁾。このユニットとは、まさに合成法⇔構造・組織⇔機能もしくは物性の三者関係に他ならない。また機能性セラミックス学なるものが存在するとすればこれも三者関係を整理する学ということができよう。

従って機能性セラミックスの開発、研究を問わず、その重要課題には三者関係の中央に位置づけられる。構造・組織の項が含まれていなければならないのである。これらのうち最重要課題は恐らく不純物添加構造を明らかにすることであろう。機能性セラミックスの作成においてその焼結性を制御するために、更には機能（物性）を向上させるために不純物を故意に添加する場合は枚挙にいとまがない。むしろ何も添加しないで市場に出すケースの方がまれなのである。この場合における構造⇔機能（物性）、構造⇔合成法との関係についての具体的知見が早急に必要となる。

一方、いかに優れた機能（物性）が達成されたとしてもその機能（物性）に再現性、信頼性がないとこの材料を市場に出すことは難しい。また材料の特性（物性）が使用中に変化する（エージング）様なものであってもいけない。このような材料の機能（物性）の信頼性、再現性、エージング特性等に深く係る構造として非平衡構造の存在がある。機能性セラミックスの作成過程において該構造がどの様に消長するかについての知見が次に重要な課題となる。

機能性セラミックスに限らず狭義のセラミックスは粒界の存在によって特長づけられる。最近では、このような粒界を積極的に利用した機能性セラミックス（バリスタ、ポジスタ、低渦電流損失マンガン亜鉛フェライト、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ 系太陽電池など）の開発が盛んである。一方 PLZT 系オプトエレクトロニクスセラミックスの様に粒界の存在が機能（物性）に悪い影響を与える場合も多い。いずれにしても粒界構造とはの設問に答えなければならない。

機能性セラミックスの大部分は粉末をプレス成型し、これを焼結して得られる。焼結現象を支配する二大要因は、原料粉末の特性と自己拡散特性とである。原料粉末特性の中には、粒径、粒度分布、分散性、形態などの様ないわば組織の項が、また自己拡散特性には点欠陥構造の項が含まれる。これらの両特性と焼結性との関係を確立することは高度に難問とされている。

以上四つの問題が機能性セラミックスの研究、開発に係る最重要課題で、その他二、三の重要課題として次の様なものが挙げられる。機能性セラミックスの中で、誘電体、圧電体、粒界利用機能材、半導体では高性能化のために酸化マンガンや酸化ニッケルなどのP型化合物を微量添加することが極めて多い。酸化マンガン添加によってどの様な構造が実現され高性能化が達成されるのであろうか？。最近宇宙通信を目指してマイクロ波用誘電セラミックスの開発が進展しており、ギガヘルツ帯での高いQ値が要求されている。Q値に係る構造を特定することは関係者にとって興味ある問題となっている。一方酸化スズや酸化亜鉛系の多孔質セラミックスは半導体ガスセンサとして現在広く賞用されているが、これらはガスの種類に対して選択性に乏しい。このような選択性に係る表面構造とは一体どの様なものであろうか？。これは触媒学の究極課題でもあり得る。触媒学は、要するに点欠陥構造やそれに伴う電子、正孔構造が合成条件や第二成分添加によってどの様に変化するかについての学理の整理に係っており、このような体系化を表面構造および非平衡構造といった二重の高次構造の中で処理しなければならないところに触媒学の難しさがあるといえる。

機能性セラミックスを含めてセラミックスは大変難物であるといわれる。しかし前記主要課題のちせいぜい二つ三つが確実に解決されるならば、機能性セラミックスも大変身近なものになるはずである。本稿では重要課題のうちいくつかについてその実体をみることにす

る。

2. 機能性セラミックスの物性と構造との関係

2.1 不純物添加構造と物性

チタン酸バリウムは典型的な強誘電体（絶縁体）で、このものに少量の酸化ランタン等を添加して、高温で焼成するとN型に半導体化することが知られており、この種半導体はポジスタ（ある温度から急激に抵抗が増加する素子で自動制御発熱体としての用途がある）や粒界層コンデンサ（粒界が誘電体、グレインが半導体で構成された高容量コンデンサ）のホストなどとして賞用されている。始めにこの例をとって不純物添加構造の実体をみることにする。

従来ランタン添加チタン酸バリウムの半導体化の機構として次の2式が提案されている。

ここで $\text{La}_{(\text{Ba})}^{\bullet}$ は実効電荷プラス1価を有するペロブスカイト構造中のBa位置を置換したLa, $\text{Ti}_{(\text{Ti}^{4+})}^{3+}$ は実効電荷マイナス1価の Ti^{4+} の正規位置を Ti^{3+} で置換した状態, e は電子, O_0 は正規のO位置にあるO原子で実効電荷零であることを各々示している。上記2式は一見妥当な様に見えるが、実は多くの難点がある。もし(1)式が正しいとするとESR測定によって Ti^{3+} が検出されるべきであるが、事実は認められていないのである。また(2)式が正しいとすれば、 Ag^+ を添加した場合にも同じ様にN型に半導体化する事実⁶⁾が説明できない。更に大きな難点は、(1), (2)式共 La^{3+} が Ba^{2+} 位置を置換固溶すると同時にN型半導体になることを示しているが、固溶の起こる温度、 $\approx 1000^\circ\text{C}$ 前後で熱処理しても、得られるものは絶縁性を示すのである。いずれにしても正しい半導体化機構を解明することは、シリコン系半導体やⅢ-V族半導体の半導体化機構との比較においても大変興味がある。

この様な背景においてこの種N型半導体化が次の一連の過程で進行することが提案されている^{7,8)}。(1) La添加によってその電気的中性条件はペロブスカイト $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ のA位置, B位置に陽イオン空孔が生成することによって達成される。この結論は実測比重と理論比重との比較によって得られる。(2)陽イオン空孔のうちA位置空孔つまりBaの陽イオン空孔量と高温から急冷することによって得た試料の室温での抵抗値との関係(第1図)において、Baの陽イオン空孔が消滅することによって抵抗が ≈ 5 桁増加することが示される。従ってBa位置陽イオン空孔が直接、間接、半導性に関係していることになる。(3)大きなイオン半径をもったBaの空孔が存在することによって系の化学結合強度が大幅に減少し、したがってこのものを高温で加熱した場合、酸素の副格子が簡単に熱解離して酸素空孔と電子、もしくはイオン化した酸素空孔が発生する。この電子がN型半導

第1図 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{Ti}_{3+\delta}$ のX値と室温抵抗及びBa位置空孔数との関係

体のキャリアとなる。このことは酸素空孔量の目安となる系の酸素の体積自己拡散係数を決定することによって明確となっている(第2図)。

以上の様な一連のモデルによると、前述した難点はすべて解消できる。なお Ag^+ の添加によって N 型半導体化するのは、 Ag^+ の導入によって系の化学結合強度が弱化し、その結果高温に加熱した場合イオン化した酸素空孔と電子が発生しやすくなるからである。

この様な典型的な不純物添加系を通していえることは、(1)、(2)式に代表されるいわゆる Verwey-Kröger 流の考え方では不純物添加効果を系統的に説明できないということである。要するに不純物の種類と量⇔構造の化学結合性⇔高温で熱的に生成する点欠陥量及びそれに伴う電子、正孔の発生量⇔機能(物性)の相関を通して不純物添加効果を考えられるべきなのである。ただこの様な相関性についての具体的データは当面殆んど得られていない。従って目的とする機能を達成するために指導原理に従って不純物を選択することができない状況にある。

第2図 チタン酸バリウム(●)及びランタン添加チタン酸バリウム(○)の酸素の体積拡散係数

上記四者相関について二、三の問題を提起しておこう。従来高温で熱的に生成する点欠陥量は僅かの不純物によっては殆んど影響されないとするのが、拡散研究の基本原則とされ、従ってこの高温域を真性領域と呼んでいた。事實は該チタン酸バリウム系を始めとして、酸化亜鉛系、マグネシヤ系、アルミナ系、酸化ニッケル系など大半のセラミックスにおいて僅かの不純物の添加によって熱的に発生する点欠陥量は多かれ少なかれ変化するのである。一方、多くの固体中にショットキー型点欠陥が発生することが良く知られているが、ショットキー型点欠陥の生成は起こっても、ショットキー平衡の成立は大変疑わしいのである。ランタン添加チタン酸バリウムの系において、陽イオン空孔の存在が高温での陰イオン空孔の発生を促進する事實はショットキー平衡が成立しない典型的例とみることができよう。

Kröger 流の考え方では各種イオン種、欠陥種や電子、正孔間の平衡を考えることに基盤を置いている。この様な平衡関係が成立することについての具体的事實は何一つ示されていないことに注意しなければならない。

2.2 粒界構造と物性

粒界構造を積極的に利用した機能性セラミックスの代表としてバリスタについて考えてみよう。バリスタとはある電圧(バリスタ電圧)で急激に電流が流れ出す様な作用をする素子である。バリスタの典型的組成は酸化亜鉛に 0.5 原子%程度の酸化ビスマスや酸化マンガンを加えたもので、これを 1200°~1300°C で焼結後、空气中で徐冷することによってバリスタ機能が発現する。

酸化亜鉛系バリスタの構造について二つの重要な具体的な事実が報告されている。走査型電顕で観察すると該セラミックスのグレーンの三重点には多くのビスマスを主体とした析出

物が認められるが、いわゆる粒界には格子イメージ像で見る限り何らの析出物が認められず、粒界近傍の格子は極めて整然と並んでいるのである⁹⁾ (第3図)。ところが同じ視野を分析電顕によって分析すると(第4図)、粒界にはビスマスが偏析している¹⁰⁾。このような状況は他の粒界利用機能性セラミックスとしてのシリカや酸化カルシウムを微量添加して渦電流損失を低減したマンガン亜鉛フェライトの場合でも同様である。

それならバリスタ機能に係る粒界構造とはどのようなものであろうか?。第3図や第4図の結果からこの設問に答えることはできないのである。この様な背景において、バリスタの粒界構造として、粒界単位説が一般に受け入れられている。つまりフェルミ準位の低い粒界準位に粒界近傍の電子が流れ込むことによって、粒界近傍に電子空乏層が生成するとするものである。現在までバリスタに係わる600報近い論文が報告されているが、バリスタ機能の発現をすべて基本的にこの考え方に従って説明している。

ところがこの様な粒界単位説にも難点がある。バリスタやポジスタを窒素気流中で熱処理することによって各機能(物性)が消滅することは広く知られている。このことはこの様な処理によって粒界単位が消滅することを意味している。何故に空気中での熱処理によってバリスタ特性が現われ、窒素中での処理によって消滅するのであろうか?。当面このことに対する解答は得られていない。いずれにしても粒界単位についての実体について具体的事実

は示されていないのである。

酸化亜鉛は典型的N型半導体で、これは前述したイオン化した酸素空孔に基づいている。これに酸化アルミニウムを僅かに添加すると、イオン化した酸素空孔の発生が促進されて半導体の導電率は増大する。一方酸化リチウムを添加すると酸素空孔及びそれに伴う電子量が抑制されて導電率は極端に減少して絶縁体となる。これらの酸化アルミニウムや酸化リチウムなどの添加剤は酸化亜鉛のバルクに均一に分布している。ところが酸化ビスマスを添加した場合は、酸化亜鉛セラミックスの粒界に局在して固溶することになる。この部分での酸素空孔量を、酸素の自己拡散係数を測定することによって見積ると、その量は極めて少なく酸化リチウム添加体(絶縁体)と同等もしくはそれ以下である¹¹⁾。つまり酸化ビスマス添加酸化亜鉛バリスタの粒界には酸素空孔量、従って電子密度の極めて少ない空気層が存在することになる。このような電子空気層は、バリスタを高温から室温まで空気中で徐冷する過程で、ビスマスの偏析層が選択的酸化を受けることによって生成すると考えるのが極めて自然である。

第3図 ビスマス添加酸化亜鉛バリスタの格子像；太い矢印の間が粒界で、粒界には析出物は認められず、格子の乱れも観察できない

第4図 ビスマス添加酸化亜鉛バリスタの粒界偏析状況

以上、バリスタの電子空乏層に係る粒界構造として、物理的イメージによる粒界準位説と化学的イメージに基づく選択酸化説が対立している。ただいえることは、前者からはバリスタの高性能化に向けて適切な構造抑制技術を材料設計的に思考することはできないが、後者からはこのための制御技術を指示することが可能であることである。つまりもし後者の考え方が正しいとすれば高酸素圧下でバリスタやポジスタを処理することによって酸化が促進されて、電子空乏層の生成が容易となりこれらの高性能化が期待されることになる。第5図はランタン添加チタン酸バリウム系ポジスタを焼結後単に空气中で徐冷した場合と高酸素圧を適用した場合との特性を示したものである。明らかな様に高酸素圧下で作成したものはキュリー点での抵抗ジャンプ幅が増大する¹²⁾。当面ポジスタはランタン添加チタン酸バリウムに更に酸化マンガン等を加えて大きいジャンプ幅をとり ($\approx 10^7 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ のジャンプ幅) 市場に出回っているが、酸化マンガンを加えて高酸素圧を適用するとそのジャンプ幅は実に $10^0 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ の様に脅威的値に達する。この様な開発事実はバリスタやポジスタ更には低損失フェライトの粒界構造が前述した化学的イメージで理解することが妥当であることを示している。

第5図 ランタン添加チタン酸バリウムを空气中で焼成後徐冷した試料 (●) 及び高酸素圧下で処理した試料 (○) の抵抗の温度特性

2.3 非平衡構造と物性

機能性セラミックスの作成過程では、色々な型の非平衡構造が発生して機能や物性に影響する。非平衡構造は準安定状態にあり、従って該構造をあるきちっとしたものに制御することは極めて難しく、その結果得られる機能や物性の再現性や信頼性の低下の原因となる。

代表的非平衡構造として組成変動をあげることができる。PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) は代表的な圧電体で、これを原料粉末 (PbO , TiO_2 , ZrO_2) を混合、仮焼して作成すると多かれ少なかれ組成変動が導入される。この場合の組成変動は、ペロブスカイト ABO_3 の B 位置を占有するジルコニウムとチタンの不均一分布に由来する。組成変動の程度を測定するには Bragg の式を微分して得られる次式を用いる。

$$\cos\theta(\beta+\beta') = \frac{K\lambda}{D} - k \frac{\Delta d}{d} \sin\theta \quad (3)$$

ここで、 $\Delta d/d$ は X 線回析線の面間隔の変動、 β は半価幅、 β' は半値幅の増大分、 θ はブラッグ角、 λ は波長、 D は一次粒子の大きさである。

この様にして求めた $\Delta d/d$ の値と PZT の組成と格子定数との関係から組成変動幅を実測することが可能である。第6図は乾式法で作成した $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ セラミックスを 1100°C で加熱した場合の変動幅の時間変化を示したものである¹³⁾。明らかな様に変動幅は期待を越えて大きく、かなり長時間熱処理することによっても消滅することはない。PZT

ではX線的に等価位置にあるチタンとジルコニウム原子の価数が等しく、従って組成の変動が起こっても系の電気的中性条件は破壊されず、組成変動が導入されやすいのである。このような組成変動は原料粉末の性状、焼結条件によって大幅に変化し、常に一定の組成変動値をもつ試料を作成することは不可能に近いのである。

PZT 圧電体ではジルコニヤリッチな組成で菱面体晶、チタンリッチな組成で正方晶をとり、その界面組成 ($\approx \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) で電気機械結合係数が最大となる。従って界面組成の PZT を乾式法で作成すれば、組成変動の結果として菱面体晶、正方晶の二相共存が起こり、その共存の割合によって電気機械結合係数が変わる。以上の例でみる様に、非平衡構造の存在は、機能や物性の再現性、信頼性に大きく影響するのである。

非平衡構造発生のもう一つの例は機能性セラミックスを湿式合成した場合に起こる。チタン酸鉛はキュリー点 490°C の強誘電体として知られているが、このものをアルカリ中で湿式合成すると、系には大量の鉛イオン空孔や酸素空孔が導入される。一般に点欠陥は温度上昇と共に点欠陥量が指数函数的に増大するが、湿式合成チタン酸鉛中の各点欠陥は温度上昇と共にその数を減ずる。これは湿式合成時に、その温度での平衡欠陥量以上の欠陥が導入されるからである。この意味で、この種陽イオン空孔（鉛イオン空孔）や酸素空孔を非平衡性点欠陥と呼んでいる¹⁴⁾。該湿式合成においては、チタン酸鉛に係る沈殿が急速に生成することにより、溶液中に存在する鉛イオンなどの溶液中で拡散が沈殿形成速度より遅くなることによってこの様な過剰の点欠陥の導入が容易に起こるものと考えられている。

この種点欠陥の導入によって多くの物性が変化する。第7図は種々の湿式合成条件で作製したチタン酸鉛の鉛空孔量と正方歪との関係を示したものである。チタン酸鉛は常温で強誘電性を示し、自発分極の結果としてある結晶軸方向が伸長し、常温で正方晶を示す。従って正方晶の $1-(c/a)$ の値は自発分極の目安となり、これを正方歪と呼んでいる。第7図から明らかな様に、鉛空孔の導入と共に正方歪、従って自発分極が減少する。この種強誘電性は構造中の酸素-チタン-酸素の相互作用の結果として発現し、従って鉛空孔、酸素空孔の存在によって相互作用を減じて自発分極は小さな値となる。

この様な過剰の空孔が存在すると、空孔が存在する結晶学的等価位置において空孔と原子（鉛、酸素）との分布に不均一性が発生し、別の物性、例えばキュリー点に影響を与える。重要なことは、非平衡性点欠陥構造にしろ、組成変動にしろ、これらの高次構造を適切に制御することは困難であることである。このことが機能や物性の再現性や信頼性の低下の原因となる。

第6図 平図組成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 圧電体を 1100°C で加熱した場合の組成変動幅の時間変化

第7図 湿式合成チタン酸鉛強誘電セラミックスの正方歪と鉛位値欠損量または酸素位置欠損量との関係

より重要な非平衡構造は、機能性セラミックスの焼成過程において起こる型のものである。再びランタン添加チタン酸バリウム系にその例をとろう。チタン酸バリウムに酸化ランタンを“(Ba_{1-x}La_x)TiO_{3+δ}”の様な形で添加すると、ランタン量0.2~10%の広い添加量範囲において、高温で熱処理した場合簡単に半導体化する。少量のランタンを添加した場合には高温で示す半導性は、試料を室温まで徐冷しても急冷してもその半導性は維持される。これに対して大量のランタンを添加した場合は高温では確かに半導性であるが、これを室温まで徐冷すると絶縁体となってしまうのである。室温での両者の導電率の差は実に $10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に達する。

この種半導体化がイオン化した酸素空孔によるものであることは既に述べた。大量のランタンを添加した場合には酸素空孔と電子が空気中での酸化を受けて簡単に消滅して絶縁体になる。一方、少量のランタン添加体では高温で発生して酸素空孔と電子が冷却過程で非平衡的に安定化してそのまま室温まで存在するのである¹⁵⁾。

このような状況はひとり機能性セラミックスに特有なものではない。機能性ガラス、機能性単晶結における非平衡構造の問題も解決をせまられている最重要課題となり得る。

文 献

- 1) 白崎信一：日本の科学と技術 34 (1982).
- 2) 白崎信一：機能材料 5, 8 (1985).
- 3) 白崎信一：無機材質設計フォーラム, p. 67, 科学技術広報財団 (1985).
- 4) O. Saburi : J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 1159 (1959).
- 5) G. G. Harman : Phys. Rev. **106**, 1358 (1957).
- 6) H. Ikushima and S. Hayakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **4**, 328 (1965).
- 7) S. Shirasaki, M. Tsukioka, H. Yamamura H. Oshima and K. Kakegawa : Solid State Commun. **19**, 721 (1976).
- 8) S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda and K. Kakegawa : J. Chem. Phys. **73**, 4640 (1980).
- 9) D. R. Clerk : J. Appl. Phys. **49**, 24079 (1978).
- 10) W. D. Kingery, J. B. Vander Sande and T. Mitamura : J. Am. Ceram. Soc. **62**, 221 (1979).
- 11) 白崎信一：未発表
- 12) 白崎信一, 荒井克彦：特許申請中
- 13) K. Kakegawa, J. Moori, T. Takahasui, H. Yamamura and S. Shirasaki : Solid State Commun. **24**, 769 (1977).
- 14) S. Shirasaki, K. Kakegawa and T. Takahashi : J. Am. Ceram. Soc. **56**, 430 (1973).
- 15) S. Shirasaki : J. Am. Ceram. Soc. to be published.