受賞記念講演：平成13年度研究進歩賞

RTGG法によるペロブスカイト型圧電セラミックスの配向制御に関する研究

谷 俊彦^{☆1}, 木村 敏夫^{☆2}^{☆1} (株)豊田中央研究所, 〒480-1192 愛知県長久手町横道41-1.^{☆2} 慶應義塾大学理工学部, 〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1.

Texture Engineering of Perovskite-type Piezoelectric Ceramics by Reactive Templated Grain Growth Method

Toshihiko Tani^{☆1} and Toshio Kimura^{☆2}^{☆1} Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., 41-1 Yokomichi Nagakute, Aichi 480-1192.^{☆2} Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama 223-8522.

Received December 26, 2002

SYNOPSIS

We have proposed the reactive templated grain growth (RTGG) method, in which highly textured ceramics are fabricated by the reaction between aligned template particles and complementary reactant materials at the first stage and successive grain growth during the second stage of heat treatment. A regular perovskite-type structured $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) bulk ceramic with a preferred $\langle 100 \rangle$ orientation was prepared by using $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) platelets as a reactive template. The textured BNKT ceramics exhibited higher piezoelectric properties than randomly oriented ceramics with the same composition. The proposed method has been extended to other systems with bismuth layer-structured ferroelectrics as well as regular perovskite-type piezoelectrics and dielectrics.

KEY WORDS

Texture, grain orientation, reactive templated grain growth, bismuth sodium titanate, piezoelectric ceramics

1 緒 言

ペロブスカイト型構造を持つ圧電体結晶は、立方対称性からのわずかな歪みに伴って存在する固有の自発分極 P_s が、機械的応力や電界のような外部場によって変化することにより、その機能を発揮する。無配向の多結晶セラミックスでは電界を印可して分極ベクトルの方向を大まかに揃えることにより、バルク体としての圧電性が生じる。しかし、無配向多結晶セラミックスの圧電特性は、分極処理を施した後も互いに打ち消し合う成分を含むため、単分域単結晶の持つ固有の物性値には及ばない。特に最近、既存組成で高特性の材料を得るために、融液からの単結晶成長が盛んに行われ、エンジニアード・ドメイン構造を利用した極めて高い電気機械結合係数と圧電定数および圧電変位が得られている¹⁾。しかしながら、単結晶は分解熔融組成や複雑組成で大きく均質なバルク材料を作ることが困難であり、また、一般に機械的特性が劣るという問題点がある。

結晶方位が一方に配向した材料を作製することができれば、多結晶でも単結晶に近い特性を発現するという期待のもとに、圧電セラミックスの配向化は、主に構造異方性の強いビ

スマス層状構造強誘電体 (Bismuth layer-structured ferroelectrics; BLSF とする) で試みられてきた²⁾。配向化手法としては、熱間加工と並んで板状粒子の配向成形が知られている³⁾。例えばチタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; BiT とする) は Fig.1 のような結晶構造を有しており、 c 軸方向に三層に重なったペロブスカイト型格子の間に表面エネルギー(およびフラックスとの界面エネルギー)の低い a - b 面があるため、これを発達面とする板状粒子が容易に合成できる⁴⁾。この板状粒子をテープ成形のように剪断応力の加わる成形法で配向し、常圧にて焼結することにより、 a - b 面が配向した焼結体を作製することができる⁵⁾。

しかしながら、この手法は、層状ペロブスカイト型のように、異方性の大きな結晶構造を有する化合物に対象が限定される。一方、工業的に用いられている圧電セラミックスの多くは、Fig.2 に示す $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ のような(単純)ペロブスカイト型構造である。圧電性ペロブスカイト型結晶は、物性異方性が強いにもかかわらず結晶構造は擬等方的である特異な物質群であり、その擬等方的構造ゆえに配向化は難しいが、実現すれば異方的特性の向上が予想される。

等方的なペロブスカイト型構造であっても、配向したい物

Fig.1 A quarter unit cell of bismuth layer-structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) crystal structure.

質と格子整合性のある基板を用いれば固相成長で配向薄膜が作製できる⁹。この例に倣えば、基板物質が原料物質の成形体中に配向して分散していれば熱処理によって基板上にヘテロエピタキシャル粒成長していくこともあり得る。しかも理想的には、基板となる物質が特性に悪影響を与えないよう、テンプレートとしての役割を終えた後は速やかに消滅することが望ましい。このような考え方から、我々は、層状ペロブスカイト型物質の板状粉末をテンプレートとして配向したペロブスカイト型多結晶を作製し、かつテンプレート自体も反応によりペロブスカイト型物質に転換する手法(Fig.3)を考案し、RTGG (Reactive Templated Grain Growth) 法と名付けた⁷。

このような *in-situ* 合成とテンプレート粒成長 (TGG) 法を組

● Pb (Bi, Na, K for BNKT)

● Zr, Ti (Ti for BNKT)

○ O

Fig.2 A unit cell of regular perovskite-type $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ crystal structure.

み合わせた配向焼結体作製技術の先行研究としては、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 板状粒子を反応性テンプレートとした磁気ヘッド用 Mn-Zn フェライトの配向多結晶⁸や Bi-2212 を反応性テンプレートとした Bi-2223 配向超伝導材料の作製⁹が知られている。

我々は、本手法を用いることにより、単純ペロブスカイト型の配向多結晶セラミックスを世界で初めて実現し、配向化による圧電特性向上を実証した⁷。

RTGG 法が利用できる条件は、以下の三項目である¹⁰。

- (1) 配向化したい目的物質と格子整合性があり、かつ目的物質に含まれる組成のみから成るテンプレート候補物質があること。
- (2) 組成に過不足が無いよう補完物質を加えた場合に、テンプレート物質よりも目的物質の方が熱力学的に安定であること。
- (3) テンプレート物質を、板状、針状、短冊状など異形状で合成することが可能であること、即ち、テンプレート物質が結晶成長において強い構造異方性を有していること。

Fig.3 Schematic diagram of the reactive templated grain growth (RTGG) method for textured ceramics.

ここでは、組成に鉛を含まない圧電材料としては比較的高い特性を示す $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)系のペロブスカイト型化合物を中心とする¹¹⁾、作製プロセスと配向組織、そして圧電特性について示す。

2 層状ペロブスカイトから単純ペロブスカイトへのトポクテック転換反応

2.1 反応の設計

BNTを始め、これを端成分とする、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKTとする)、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 (BBNTとする)の配向焼結体の作製には、フラックス法で合成したBiTの板状粒子を使用した。実験に先立って、BiTと補完物質の原料である酸化物や炭酸塩が反応し、ペロブスカイト型物質を生成する*in-situ*反応設計を行った。 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT-Xとする)の場合は以下となる。

一方、マトリックス部分で生じる反応は、従来の固相法によるペロブスカイト型化合物合成反応式と同じく、下記の(2)式である。

従って、(2)式で合成されるペロブスカイト型BNKT-X粒子を別に用意してマトリックスを埋めるフィラー粒子として使用しても良く、むしろその方が*in-situ*合成に伴う試料膨張を抑制するため、焼結体の緻密化にとって有効に作用する。

なお、反応性テンプレートと反応式(1)で用いるテンプレートのBiT粒子は、木村らの方法⁹⁾に従ってNaCl-KClフラックス中で合成した、アスペクト比が10以上の板状粉末(Fig.4)を用いた。酸化チタンなど補完原料は、微細な等軸状酸化物粉末あるいは炭酸塩粉末を使用した。

Fig.4 SEM image of plate-like $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) particles prepared by a molten salt synthesis.

2.2 反応過程の観察

X線回折と透過電子顕微鏡により、層状ペロブスカイト型BiTテンプレートがペロブスカイト型BNKTに変化する過程を観察した。菱面体晶と正方晶の相境界に近いBNKT-0.13あるいはBNKT-0.15の組成となるように反応設計を行い、テープ成形体を作製した。最終生成物であるBNKT焼結体中のTiのうち20%がテンプレートであるBiTから供給される配合になるように、(1)式と(2)式を組み合わせた。さらに、(2)式のマトリックス粒子を全て原料で与えるのではなく、BNKT焼結体の20%が既に合成された同じ組成のフィラー微粒子から供給されるように配合を設計した原料ロットも用意した。このフィラー粒子は、あらかじめ反応式(2)の原料を混合・熱処理($850^\circ\text{C} \times 2\text{h}$)し、得られたペロブスカイト型BNKTの塊をサブミクロンの粒径に粉砕することにより合成した。

BiT板状粒子を含む原料を秤量し、エタノールとトルエンの混合溶媒中で20時間ボールミル混合した後、有機結合剤と可塑剤を加え、さらに1時間混合した。得られたスラリーをドクターブレード装置によってテープ成形し、乾燥後に厚さ約 $100\mu\text{m}$ となるシート成形体を作製した。続いてシート成形体を約20枚積層し、 80°C で圧着して厚さ約1-2mmの板状成形体を作製した。この成形体のシートに平行な面のX線回折結果をFig.5(A)に示す⁷⁾。等軸状BiT微粉末のパターン(Fig.5(B))と比べ、擬正方表示で{001}面に由来する回折ピークが相対的に著しく高くなっており、{001}面が発達したBiT板状粒子がテープキャスト面に平行に配列していることがわかる。

この成形体を $600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ で一次熱処理した後、静水圧成形(Cold isostatic pressing, 以下CIPとする)により成形体密度を高め、さらに酸素雰囲気中 $1150^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ で常圧焼結(二次熱処理)した。焼結体の表面を研削除去した後、やはり元のシートに平行な面のX線回折結果は、Fig.6(A)のように、同組成

Fig.5 XRD patterns of (A) stacked tape containing plate-like $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) with the other reaction ingredients for textured perovskite, and (B) fine BiT powder.

Fig.6 XRD patterns of (A) RTGG-processed $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) ceramics, and (B) fine BNKT powder.

の粉末 X 線回折パターン (Fig.6 (B)) と比べて擬立方表示で (100) および (200) 面に由来する回折ピークが相対的に著しく高くなっていた。即ち、BiT 板状粒子の {001} 配向面は、生成した BNKT の {001} 配向面に継承されたことが推測される。

そこで、成形体を $600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の条件で一次熱処理した後、 1150°C までの昇温過程とそれに続き 1150°C で保持する間、高温 X 線回折で主な回折面のピーク強度変化を測定した (Fig.7)。BiT に由来する回折ピークは 900°C までに消失しペロプスカイト相単相となること、および、ペロプスカイト相の {100} 配向は $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ で急激に発達することがわかる⁷⁾。

BNKT の結晶配向が BiT の結晶配向を継承していることを確認するため、 700°C で熱処理した試料を取り出してテンプレート断面を透過電子顕微鏡で観察した (Fig.8)。その結果、

Fig.7 Diffraction peak intensities for representative crystallographic planes of BiT template and *in-situ* formed BNKT, obtained by high-temperature XRD analysis for RTGG-processed specimen.

$700^\circ\text{C} \times 5\text{min}$ という短時間で、BiT テンプレート粒子の表面近傍の格子に乱れが生じ、 $700^\circ\text{C} \times 120\text{min}$ ではペロプスカイト化反応が完了していることがわかった¹²⁾。このように、BiT テンプレート内部でトポタキシー様の反応が進行し、層状ペロプスカイト (BiT) の発達面方位を保ちながらペロプスカイト (BNKT) に転換していったものと考えられる。こうして合成された二軸配向多結晶が再び単結晶化することにより、試料内で板状のペロプスカイト型テンプレートとなり、 1000°C 以上の熱処理で固相ホモエピタキシャル粒成長が生じ、バルク全体が一軸配向多結晶となると考えられる。

3 粒成長・緻密化過程

3.1 CIP 処理の効果

RTGG 法は成形体中でペロプスカイト生成を行うため、反応に伴って試料の膨張が生じ (Fig.9)、緻密化開始前の成形体

Fig.8 Bright field TEM images observed at the plane containing pseudo *c*-axis and electron diffraction patterns along the pseudo *c*-axis, for (A) a BIT template particle, and template particles in the RTGG-processed specimens after heat treatment at 700°C for (B) 5 min, (C) 30 min, and (D) 120 min.

Fig.9 Relative thickness changes of RTGG-processed specimens with and without CIP treatment before sintering. Calcination and sintering were made at 600°C for 2 h and at 1100°C for 10 h, respectively.

Fig.10 Relative density of sintered 20% filler specimens that were subject to various pre-sintering treatment.

Fig.11 Degree of pseudocubic <100> orientation of sintered 20% filler specimens that were subject to various pre-sintering treatment.

Fig.12 Degree of orientation as a function of sintering temperature for the specimens with various x values sintered for 2 h.

密度が低くなる。このために起こる焼結体密度の低下を抑える目的で、脱脂が完了してバインダー部分が空孔となり、BITからペロブスカイト相への転換反応が始まった一次熱処理後にCIP処理を行った。600°C×2hの熱処理後に300MPaのCIP処理を行うことにより、試料は厚み方向に15%、長手方向に5-6%収縮した。体積では24%もの収縮となり、焼結体密度が大きく向上した(Figs.9,10)¹³⁾。CIP前の熱処理温度が高いほど、またCIP圧力が高いほどペロブスカイト化反応が完了に

近づくため焼結体密度も高くなった。その一方で、CIP前の熱処理により反応が進行しているほど試料中でテンプレートの配向が乱され、焼結体中の配向度(Lotgering法による)は低下する(Fig.11)。従って、高密度と高配向度が両立し特性が最も高くなる熱処理/CIP条件を反応系ごとに見出す必要がある。

3.2 組成による影響

粒成長とそれに伴う配向化の挙動には、組成依存性がある。BNKT-Xの焼結温度と配向度の関係をFig.12に示す。K置換量の多いBNKTでは焼結温度が高いほど高配向度となるが、

BNTおよびK置換量が少ないBNKTでは焼結温度を上げても配向度は低い値にとどまる。

そこで粒成長過程における微組織を観察すると、BNT組成ではテンプレート粒子がマトリックス粒子を取り込みながら粒成長していく条件よりも低い1000℃で、既にマトリックス粒子が相互に合体して等軸形状の粗大粒子となることがわかった¹⁴⁾。これに対しBNKT-0.15では、マトリックス粒子の成長が抑制されると共に、{100}ファセットが発達した直方体形状の結晶子となる(Fig.13)。なお、マトリックス粒子の成長を抑制するために、BNTに少量のBi₂O₃を添加したところ、焼結体の配向性は大きく改善された¹⁵⁾。

4 配向化による圧電性の向上

BNKTの圧電特性測定のため、RTGG法で作製した板状焼結体を厚さ0.5mm、直径11.0mmの円板試料に加工し、{100}配向面に電極を設け(Fig.13)、4kV/mm、100℃×30minの条件で分極処理を行った。誘電特性についてはインピーダンス・アナライザー(HP-4192A)により振幅1V、周波数1kHzの条件で測定した。また、圧電特性は、インピーダンス・ゲイン・フェーズ・アナライザー(HP-4192A)を用いて共振反共振法で測定した。

Fig.14にBNKT-0.15焼結体の配向度と圧電定数(d_{31} , g_{31})の関係を示す。RTGG法により配向度は0.8以上に達し、従来法(フィラーとして用いたものと同じBNKT微粒子を圧粉・CIP処理後、常圧焼結)で作製した同組成の無配向焼結体より50–60%高い圧電定数を示した¹⁶⁾。また、比誘電率は配向化によりほとんど変化しないが、誘電損失は20–40%程度低減される。これらの特性向上は、<111>方向に分極軸を持つ菱面体ペロプスカイト型圧電単結晶を<100>方向に分極すると圧電特性を利用方向に引き出すのに有利な分域ばかりになる、い

わゆる“エンジニアード・ドメイン”に近い構造が、多結晶でも実現しているためと考えられる。

BNKT-XのX値とプロセスに関する圧電定数(d_{31} , g_{31})の変化をFig.15に示す。Xが増加し組成が、相境界に近づくにつれて、従来法(図中CP)で作製した無配向焼結体の圧電性は向上する¹⁴⁾。RTGG法で作製した焼結体は、さらに配向の効果が相乗され、X=0.1および0.15の試料では、従来法で作製したBNT焼結体と比較して3倍以上の圧電 d_{31} 定数、2倍以上の圧電 g_{31} 定数が得られた。また、電気機械結合係数 k_p も同様に向上した。

Fig.14 Piezoelectric coefficients, d_{31} and g_{31} , of the RTGG-processed BNKT-0.15 specimens as a function of degree of <100> orientation.

Fig.13 SEM images of a perpendicular etched surface to tape-casting plane of textured BNKT ceramics with a configuration of poling treatment.

Fig.15 Effect of processing method on the piezoelectric coefficients, d_{31} and g_{31} , of the specimens with various x values sintered at 1200 °C for 10h. CP and RTGG stand for conventional processing and reactive templated grain growth methods, respectively.

RTGG法による圧電特性の同様な向上は、BNTにBaTiO₃を固溶したBBNT系でも確認されている¹⁷⁾。また、BiTを反応性テンプレートとして、RTGG法でより複雑な組成のBLSF系化合物、例えばCaBi₄Ti₄O₁₅やNa_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅の配向セラミックスを作製した場合には、その構造異方性ゆえに、配向化はさらに大きな特性向上を生む^{18,19)}。

5 ま と め

以上のように、反応性テンプレートと補完物質との*in-situ*反応を利用して配向圧電セラミックスを作製するRTGG法について、我々の研究を紹介した。本論文にはテンプレートとしてBiTを用いた例のみを挙げたが、これ以外にも、Sr₃Ti₂O₇のようなRuddlesden-Popper型化合物やSr₂Nb₂O₇のようなPyroniobate型化合物といった別のタイプの層状ペロブスカイト型化合物を使用することもできる^{20,21)}。また最近、非・層状ペロブスカイト型の化合物(Ba₆Ti₁₇O₄₀)の特定面がペロブスカイト型化合物の{111}面と格子整合性があるのを利用して、これを反応性テンプレートとした<111>配向BaTiO₃の作製にも成功した²²⁾。このように、多くの結晶構造異方性物質がテンプレートとして使用できる可能性を秘めている。

圧電物質は特性異方性の強い個性的な物質グループであり、その強い個性を伸ばし育てていくのが、(単結晶育成と並んで)多結晶の配向化プロセスといえる。RTGG法は融液法単結晶成長やTGG法が手を焼く分解熔融組成でも対処可能な固相成長プロセスであり、組織制御と同時に組成探索が実施できるという研究開発ツールとしても有用である。

また、RTGG法は圧電体だけでなく、磁性体、電子伝導体、イオン伝導体など、他の物性応用にも展開できる、多様性のある配向制御技術(Texture Engineering)と考えている²³⁾。

謝 辞

本研究のうち、配向セラミックスの作製実験に関して慶應義塾大学(当時)の福地英一郎氏と豊田中央研究所(当時)の竹内嗣人氏、圧電特性の評価について豊田中央研究所の齋藤康善氏、層状ペロブスカイト→ペロブスカイト転換反応過程の電子顕微鏡観察について同じく妹尾与志木博士にお世話になりました。厚く御礼申し上げます。また、今回の受賞に際してお世話になりました協会関係者の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) S.-E.Park and T.Shroud: "Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxer Based Ferroelectric Single Crystals", J. Appl. Phys., 82(1997)1804-1811.
- 2) T.Takenaka and K.Sakata: "Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980)31-39.
- 3) M.Holmes, R.E.Newnham and L.E.Cross: "Grain-Oriented Ferroelectric Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 58(1979)872.

- 4) T.Kimura and T.Yamaguchi: "Fused Salt Synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂", Ceram. International, 9(1983)13-17.
- 5) H.Watanabe, T.Kimura and T.Yamaguchi: "Sintering of Platelike Bismuth Titanate Powder Compacts with Preferred Orientation", J. Am. Ceram. Soc., 74(1991)139-147.
- 6) T.Tani and D.A.Payne: "Sol-Gel Derived PLZT Thin Layers Epitaxially Grown off Surface-Modified Platinum Electrodes", Brit. Ceram. Proc., 52(1994)88-99.
- 7) T.Tani: "Crystalline-Oriented Piezoelectric Bulk Ceramics with a Perovskite-Type Structure", J. Korean Phys. Soc., 32(1998)S1217-S1220.
- 8) 廣田ほか2名: "配向性ホットプレスフェライトの磁気ヘッドへの応用", 粉体および粉末冶金, 26(1979)123-130.
- 9) T.Kashimura, T.Isobe, M.Senna, M.Itoh and T.Koizumi: "Reactive sintering for oriented and connected Bi-2223 superconductive oxides from a mixture of delaminated Bi-2212 and fine powdered supplemental ingredients", Physica C, 270(1996)297-304.
- 10) 谷: "ミクロのブロックを積む", 表面科学, 22(2001)753-760.
- 11) T.Takenaka and K.Sakata: "New Piezo- and Pyroelectric Sensor Materials of (BiNa)_{1/2}TiO₃-based Ceramics", Sensors and Materials, 1(1988)123-131.
- 12) Y.Seno and T.Tani: "TEM Observation of a Reactive Template for Textured Bi_{0.5}(Na_{0.87}K_{0.13})_{0.5}TiO₃ Polycrystals", Ferroelectrics, 224(1999)793-800.
- 13) T.Tani, E.Fukuchi and T.Kimura: "Relationship between Pre-sintering Conditions and Sintering Behavior of Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO₃ Ceramics Textured by Reactive Templated Grain Growth Method", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Met., 49(2002)198-202.
- 14) E.Fukuchi, T.Kimura, T.Tani, T.Takeuchi and Y.Saito: "Effect of Potassium Concentration on the Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 85(2002)1461-1466.
- 15) T.Kimura, E.Fukuchi and T.Tani: "Effect of Excess Bismuth Oxide on the Grain Orientation in Bismuth Sodium Titanate", submitted to J. Am. Ceram. Soc.
- 16) T.Tani, T.Takeuchi and Y.Seno: "Texture Development and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO₃ Ceramics Prepared by RTGG Method", Ceram. Trans., 104 Perovskite Oxides for Electronic, Energy Conversion, and Energy Efficiency Applications, (2000)267-274.
- 17) 高橋, 木村, 齋藤, 谷: "RTGG法による粒子配向性Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃セラミックスの作製", 第22回電子材料討論会講演予稿集, (2002)13.
- 18) T.Takeuchi, T.Tani and Y.Saito: "Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics with a Preferred Orientation Processed by the Reactive Templated

- Grain Growth Method", Jpn. J. Appl. Phys., **38**(1999)5553-5556.
- 19) T.Takeuchi, T.Tani and Y.Saito: "Unidirectionally Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics by the Reactive Templated Grain Growth with an Extrusion", Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000)5577-5580.
- 20) T.Takeuchi and T.Tani: "Texture Development of SrTiO_3 Ceramics during Reactive Templated Grain Growth Processing", J. Ceram. Soc. Jpn., **110**(2002)232-236.
- 21) T.Takeuchi and T.Tani: "Texture Engineering of Lead-containing Perovskite-type Ceramics by RTGG Method", Key Eng. Mater., **216**(2002)3-6.
- 22) T.Sugawara, Y.Nomura, T.Kimura and T.Tani: "Fabrication of $\langle 111 \rangle$ Oriented BaTiO_3 Bulk Ceramic by Reactive Templated Grain Growth Method", J. Ceram. Soc. Jpn., **109**(2001)897-900.
- 23) T.Tani, S.Isobe, W.-S.Seo and K.Koumoto: "Thermoelectric Properties of Highly Textured $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Ceramics", J. Mater. Chem., **11**(2001)2324-2328.