ミクロのブロックを積む

谷 俊 彦

株式会社豊田中央研究所 ☎ 480 1192 愛知県長久手町

(2001年3月7日受理)

Building a Brick Wall of Perovskite-type Polycrystals

Toshihiko TANI

Toyota Central R&D Labs., Inc.
Nagakute, Aichi 480 1192

(Received March 7, 2001)

We developed a novel processing method, the reactive templated grain growth (RTGG), for the fabrication of highly textured polycrystalline ceramics with a regular perovskite-type structure. Plate-like particles with a layered perovskite-type structure were used as a reactive template, of which the preferred orientation was preserved in the in-situ formed regular perovskite-type polycrystals after heat-treatment. The textured ceramics exhibited a brick-wall-like microstructure and enhanced piezoelectric properties. The mechanism of conversion from a layered perovskite-type template into a regular perovskite-type product was rather topotactic. Furthermore, the RTGG processing was also applied to the fabrication of more complex bismuth layer-structured (BLS) ceramics with a preferred {001} orientation. The textured BLS ceramics exhibited 3–4 times as high piezoelectric coefficients and electromechanical coupling factors as the conventionally sintered BLS ceramics of the same compositions. The textured BLS ceramics showed a layered-slate-like microstructure. The unique microstructures of the two types of textured ceramics ({100}-oriented regular perovskite and {001}-oriented BLS) reflected anisotropy in terms of the surface energy for the crystal structures of regular perovskite and BLS.

1. は じ め に

筆者が教養部の学生時代に読んだ、イラストレーションを多用して金属の物理や化学を易しく説いた本の中に、教室に男女生徒の机が隣どうしに規則正しく並んだ、「結晶」についての解説があった¹⁾。しかし、ひとクラスの男女は授業中教室で並んでいるかもしれないが、運動場で学校中の騒がしい生徒全体を規則正しく整列させようとする先生の苦労は並大抵のものではない。クラスごとには担任の方を向いていても、学校全体（バルク）としてはてんでばらばらの方向を見ている。

それでも、焦電体や圧電体のように極性を持つ物質を、「素子」と言えるほどのサイズで方位をそろえると、人間が利用できる特性を発揮するため、これまで多くの先生たちが知恵を絞ってきた。一番簡単な方法は、校庭で

めいめい勝手に遊んでいる子供たち（無配向多結晶セラミックス）に一方から大声で命令を下してスピーカーの方に顔だけを向かせる、というやり方（分極処理）である。これは生産性の点からは最も有利なやり方であるが、単結晶の持つ固有の物性を多結晶体の材料特性としてフルに引き出すことは望めない。そこで、もっと整然と並ばせようと知恵を絞ることになる。

最も一般的に行われるのは、まずは従順な男女生徒だけを交互に一列並べておき、彼らに続いて同じ法則で並ぶように、と他の子供たちに命ずることである（エビタキシー）。この場合、列の数が限られている場合には生徒は比較的言うことを聞く。筆者もかつて、「単結晶基板」と称する模範生徒を利用するこのやり方で、強誘電体の擬単結晶薄膜を作製していたことがある²⁾。実際、薄膜の場合には体積に対して界面の面積が大きいため、模範生徒を使わずとも表面エネルギーや界面エネルギーにいくばくかの異方性があれば生徒は特定の方向に並ぶ

E-mail: toshit@mosk.tytlabs.co.jp

傾向を見せる (self texture)。Fig. 1 に self texture を利用してゾルゲル法で作製した厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の反強誘電性 PbZrO_3 薄膜の X 線回折パターンを示す。ここでは、アモルファス SiO_2 上の Pt 電極の表面処理法を変えることにより、 $\{100\}$ と $\{111\}$ がそれぞれ優先配向 (擬立方晶表示) した薄膜を作り分けている³⁾。前者は他の結晶面より表面エネルギーが低いペロブスカイト型結晶の self texture であり、後者は Pt の self texture による $\{111\}$ 面上エピタキシャル配向である。 PbZrO_3 は特定の方位に分極軸を持つため、2 種類の薄膜はまったく異なる分極量 電界ヒステリシス特性を示す (Fig. 2)。

しかし、バルク材料が必要な応用の場合にはさらに苦労が多い。基本的に模範生徒を使うのと同じ方法で、長時間かけて校庭の端から辛抱強く並ばせるのがチョクルスキー法による単結晶成長である。これはたいへん時間のかかる作業である。途中で不良グループが固まって核生成すると、方位の異なる結晶粒が生じてしまう。なんとか楽して並ばせる方法はないものだろうか？

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のような層状ペロブスカイト型結晶 (Fig. 3) は表面 (界面) エネルギーの異方性が大きいので、Fig. 4 のように c 面が発達した板状粒子の合成が容易にできる (写真はフラックス法で合成した)。この単結晶粉末をテープ成形のように剪断応力が作用する手法で一面に並べ、焼結することによって $\{001\}$ 面が配向した多結晶を作製することが可能である⁴⁾。高温で剪断応力を加

えて配向化することもできる⁵⁾。しかし、残念ながら、工学的に重要な圧電体焦電体の多くは Fig. 5 のような (単純) ペロブスカイト型構造である。この構造はほぼ等方的であり、特有の滑り面も持たない。融液中・溶液中での単結晶成長では $\{100\}$ ファセットが発達しやすいが、表面エネルギーの異方性は小さく、バルクでの self texture 利用は困難である。かつて配向フェライト磁気ヘッドで成功したようなスピネル構造 (フェライト) に対するコランダム構造 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のようなトポタキシー合成が可能なシード物質もない⁶⁾。うーむ、待てよ、Fig. 3 と 5 とは狭い意味でのトポタキティックな関係 (3

Fig. 2 Polarization-electric field hysteresis loops for PbZrO_3 thin films with preferred $\{100\}$ and $\{111\}$ orientations.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sol-gel derived PbZrO_3 thin films with (A) a preferred $\{100\}$ orientation and (B) a preferred $\{111\}$ orientation, on surface-modified Pt/Ti/ SiO_2 /Si substrates.

Fig. 3 A quarter unit cell of bismuth layer-structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) crystal structure.

次元格子整合)にはないが、2次元的な格子整合性があるではないか。それならば、エピタキシーが使えるのではないか？ パルク中に無数の層状ペロブスカイト型基板結晶を敷き詰めておき、これをテンプレートとして擬等方ペロブスカイト型結晶をエピタキシャル生成させ、さらに基板まで反応させて消してしまう——Reactive Templated Grain Growth (RTGG) 法によるペロブスカイ

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

Fig. 5 A unit cell of regular perovskite-type $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) crystal structure.

ト型配向多結晶の作製技術はそんな発想から生まれた⁷⁾。

2. Reactive Templated Grain Growth 法による配向制御

鉛を含まないペロブスカイト型圧電材料である $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) が、Fig. 4 の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 板状粉末をテンプレートとして他の粉末原料 (Bi_2O_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) との反応後に合成される組成と、テンプレートが残る組成とを用意した。テンプレートの配合量はそれぞれ Ti 原子換算で 20% である。プロセスの模式図を Fig. 6 に示す。

まず、テンプレートが残らない組成、即ち使用した全原料の元素比が、 $\text{Bi} : (\text{Na} + \text{K}) : \text{Ti} = 1 : 1 : 2$ テンプレートが関与する反応設計は (単純化するために K を含まない $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) で考える) 、

である。一方、テンプレートの間のマトリックス部分では、以下の反応で無配向 BNT 微粒子が生成する。

これらの in-situ 反応は成形体を膨張させ、緻密化前の試料密度を低下させるため、マトリックスの原料の代わりに、あらかじめ固相合成した BNT や BNKT 微粉末を“フィラー”として入れておいても良い。

以上のように反応設計した原料粉末を湿式混合し、ドクターブレード法でテープ成形すると、BIT テンプレート粉末は剪断応力によって一方向に並ぶ。このテープを積層圧着して厚さ数 mm のパルク成形テープとし、熱処理を行うと、擬立方 {100} 面が配向した一軸配向多結晶セラミックスが作製される。テープ試料表面の結晶相の変化と配向組織の発達を高温 X 線回折 (Fig. 7) と微組織の観察によって調べると、まず 600–800 °C で BIT テンプレートの配向を維持したペロブスカイト型 BNKT 核が生成する⁷⁾。続いて 1000 °C を超える温度で配向核

Fig. 6 A schematic diagram of RTGG processing method with texture development.

Fig. 7 Results of high-temperature X-ray diffraction analysis for RTGG-processed BNKT ceramics during conversion reaction on BIT template.

Fig. 8 SEM images of unique microstructures for (A) textured BNKT ceramics and (B) textured BNT-NBT composites.

が無配向微結晶を取り込みながら粒成長してテンプレート間を埋め、バルク全体を緻密な一軸配向多結晶に転換する。Fig. 8 (A) にはこの方法を用い、テンプレート

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of (A) RTGG-processed (highly-textured) and (B) conventionally-processed (randomly-oriented) BNKT ceramics.

が残らない組成で作製した BNKT 焼結体のテープ面に垂直な破断面 SEM 像を示す⁸⁾。ペロブスカイト型構造で表面エネルギーが相対的に小さな擬立方 {100} 面をファセットとして粒成長が進行するため、まるで煉瓦塀あるいはブロック塀のような特異な組織となる。

テープに平行な面の X 線回折パターンを Fig. 9 (A) に示す。従来法で作製した無配向 BNKT セラミックス (Fig. 9 (B)) に比べ、擬立方 {100} の回折強度が著しく高い。配向度の簡便な評価法として、X 線回折ピーク強度の相対比較値を出す Lotgering 法が知られている。配向度 F は単結晶ならば 1、従来法で作製した無配向多結晶は 0 であるが、RTGG 法で作製した BNKT セラミックスは $F = 0.8$ 以上に達する。

このようにして作製した BNKT セラミックスの配向面に平行な面に電極を設けて分極処理を施し、圧電特性を測定した。Fig. 10, 11 に示すように、同組成の無配向セラミックスと比べ、30 40 % 高い電気機械結合係数 (K_p) および 50 60 % 高い圧電定数 (d_{31} , g_{31}) を示した⁸⁾。また、比誘電率は同程度の値であったが、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ペロブ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⁹⁾。

熱処理の第一段階を透過電子顕微鏡によって調べると、Fig. 12 に示すように 700 × 5 min という短時間で層状ペロブスカイト構造 BIT の表面近傍の格子に乱れが生じ、700 × 30 min では既にテンプレート粒子の内部は、ペロブスカイト構造の配向核を分域として成る 2

Fig. 10 Electromechanical coupling coefficients, K_p (planar mode) and K_t (thickness mode), for BNKT ceramics as a function of Lotgering's degree of orientation.

Fig. 11 Piezoelectric coefficients, d_{31} and g_{31} , for BNKT ceramics as a function of Lotgering's degree of orientation.

(A) Original template: Plate-like template particle, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, is a layer-structured single crystal.

(B) $700^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$: Reaction started within $\sim 50 \text{ nm}$ inside the surface of the reactive template and its layer structure was disordered.

(C) $700^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$: The reaction proceeded toward the inner part, in which the periodic structure turned to be confused and extinct.

(D) $700^\circ\text{C} \times 120 \text{ min}$: The layer structure was no longer observed and the template was turned into regular perovskite, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$.

Fig. 12 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.

軸配向多結晶の状態になっている¹⁰⁾。この2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ブスカイト型テンプレートとなる。反応後のテンプレートは熱処理の第二段階（焼結過程）でホモエピタキシャル粒成長し、バルク全体が一軸配向多結晶となる。BITテンプレートの表面内でトポタキシーに類似の反応が進

行するのと平行して、表面上ではヘテロエピタキシー反応も進行している。しかしながら、着手した時の予想とは異なり、この場合の層状ペロブスカイト ペロブスカイト転換反応は前者が支配的であることがわかった。

この配向組織設計は、

(1) ペロブスカイト構造と層状ペロブスカイト構造の

間に格子整合性があること、

(2) 組成に過不足が無ければ一般に層状ペロブスカイトよりもペロブスカイトの方が熱力学的に安定であること、

(3) 層状ペロブスカイト型構造の化合物は結合エネルギーの異方性が強く、フラックス法などにより板状粉末の合成が容易であること、
を利用したものである。

即ち、校庭の端から辛抱強く生徒たちを並べていかなくても、グラウンドにおおよそ平行になるよう長椅子(テンプレート)を配置しておけば、何人かの生徒たちが自然にこれに腰をかけ、しかる後、その前に整然と集まり始めるのである。この比喻からもわかるように、RTGG法による配向セラミックス作製技術は自己組織化の一種と考えられる。

3. 層状ペロブスカイト型化合物への展開

前者の反応設計とは異なり、BIT テンプレートが BNT 生成反応に関与しなくて済む混合比、即ち $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1/3 : 1 : 1 : 4$ で原料を混合すると、テンプレートの粒子と粒子の間では、反応(2)によってペロブスカイト型結晶が生じ、BIT と BNT との配向コンポジットができると考えた。しかしながら、この両者は 1100 以上でさらに反応、

により BIT (3 層) とは別の層状ペロブスカイト型結晶 (4 層) に変わった。NBT はもちろんテンプレートの配向を引き継いだトバクティックな反応により c 面一軸配向を維持するが、マトリックスにあたる BNT も固相ヘテロエピタキシーにより配向化する。Fig. 13 の X 線回折パターンにより、{001} 面が配向した NBT と {100} 面が配向した BNT との複相組織になっていることが確認できる⁸⁾。この結果、ペロブスカイト/層状ペロブスカイト複相配向多結晶である焼結体のテープ面に垂直な破断面は、Fig. 8 (B) のように、あたかも NBT 製スレートの間を BNKT の漆喰(しかも、スレートと格子整合がある!)で埋めたような特異な微組織を呈した。

即ち、前章の条件(2)と同様に、4 層層状ペロブスカイト型構造 (NBT) は 3 層層状ペロブスカイト型構造 (BIT) よりも熱力学的に安定であることがわかる。これをさらに利用して、複雑組成の層状ペロブスカイト構造化合物の配向多結晶を BIT を反応性テンプレートとして作製することもできる。

一例として、以下の反応スキームにて、高温用あるいは高安定性圧電材料として知られる多成分系 Bi 層状構

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of RTGG-processed BNT-NBT tape specimen for (A) the polished parallel surface and (B) the crushed powder.

造 (BLS; Bi layer-structured) 化合物の配向セラミックスを設計した¹¹⁾。

BNKT と同様なプロセスにより、単相で c 面が一軸配向した多結晶 CBT セラミックスを得た。この焼結体の配向面に垂直面と平行面の微組織(研磨後熱エッチング)を Fig. 14 に示す。板状粒子がテープ成形方向に配列している。ただし、BNKT の場合とは異なり、CBT の分極軸は c 面内に存在するため、テープ成形面(c 面配向面; //面とする)とは垂直な面(⊥面とする)に電極を設けて分極処理を行った。Fig. 15 に示した X 線回折パターンに示したように、この ⊥面では配向面と垂直な {200} 面(分極軸に垂直)および {220} 面の回折ピークが高い。

このため、無配向焼結体、焼結体、//焼結体を分極して圧電特性を比較すると、電界と分極のベクトル内積が最も大きくなる 試料で最も高い値を示す。(単純)ペロブスカイト構造化合物よりも異方性が大きな層状ペロブスカイト構造では配向効果も大きく、Table 1 に示すように、試料は無配向試料の 3.4 倍の電気機械結合係数(k_{33}), 圧電定数(d_{33} , g_{33})を発現する¹¹⁾。

4. ま と め

以上のように、層状化合物のテンプレートとその in-situ 反応を利用して配向セラミックスを作製する RTGG 法を紹介した。この方法の長所は、

- (1) 単純ペロブスカイトのように、異方性の小さな結晶構造の物質の配向多結晶を作製できること、及び、
- (2) 複雑組成の配向多結晶を作製できることである。

Fig. 14 SEM images of RTGG-processed $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) ceramics for the thermally-etched surfaces (A) parallel and (B) perpendicular to the tape surface.

Table 1 Piezoelectric and dielectric properties of textured and randomly-oriented $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) ceramics.

	RTGG; to tape	RTGG; // to tape	Random orientation
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	139	153	149
$\tan \delta$ (%)	0.09	0.04	0.13
k_p (%)	4.8	1.4	4.7
k_{31} (%)	3.2	0.9	2.9
k_t (%)	53.4	16.2	16.2
k_{33} (%)	53.5	16.2	16.9
d_{31} ($\times 10^{-12}$ C/N)	2.8	0.9	2.8
d_{33} ($\times 10^{-12}$ C/N)	45	17	15
g_{31} ($\times 10^{-3}$ Vm/N)	2.3	0.6	2.1
g_{33} ($\times 10^{-3}$ Vm/N)	36.5	12.5	11.4

Fig. 15 X-ray diffraction patterns of (A) parallel and (B) perpendicular surfaces of the RTGG-processed CBT specimen as well as (C) conventionally-processed (randomly-oriented) CBT specimen.

セラミックスの粉体プロセスで単結晶並みの高特性が実現できないか、という期待が開発のきっかけになった

が、(2) の特徴を活かせば、融液から合成する単結晶では実現できないような組成、あるいは均一な組成が得られにくい系でも、焼結法で配向多結晶として実現できる可能性がある。

この結果得られた $\{100\}$ 配向単純ペロブスカイト型セラミックスは煉瓦堀、 $\{001\}$ 配向ビスマス層状セラミックスはスレート積み に似た、独特の微組織を呈した。これら 2 種類の配向組織は、テンプレートと生成物の結晶構造における表面エネルギーの異方性を反映したものである。

完璧に方位の揃った単結晶を作製し、物質の本質的特性を引き出すのも材料技術の 1 つの極かもしれない。その一方、本 RTGG 法のように、「いい加減なやり方で、そこそこ揃った材料を作り、本質に近い特性を発現させる」という所にも (いや、という所にこそ)、材料技術のフロンティアがあるのではないだろうか、など思うのである。

また、今回示した圧電材料だけでなく、磁性体、イオ

ン伝導体，熱電体など，物性の異方性を強調する配向多結晶を実現することにより材料特性が向上する一連の物質に対するプロセス手段としての発展が期待される。

謝 辞

共同研究者として慶應義塾大学理工学部の木村敏夫先生，豊田中央研究所の竹内嗣人，齊藤康善，妹尾与志木の3氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 「100万人の金属学 基礎編」幸田成康編 (アグネ技術センター，1966).
- 2) T. Tani and D.A. Payne: Brit. Ceram. Proc. **52**, 88 (1994).
- 3) T. Tani, J.-F. Li, D.D. Viehland and D.A. Payne: J. Appl. Phys. **75**, 3017 (1994).
- 4) H. Watanabe, T. Kimura and T. Yamaguchi: J. Am. Ceram. Soc. **74**, 139 (1991).
- 5) T. Takenaka and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 31 (1980).
- 6) 広田栄一，釘宮公一，西尾武之：粉体および粉末冶金 **26**, 123 (1979).
- 7) T. Tani and J. Korean: Phys. Soc. **32**, S 1217 (1998).
- 8) T. Tani, T. Takeuchi and Y. Seno: Ceram. Trans, 104, Perovskite Oxides for Electronic, Energy Conversion, and Energy Efficiency Applications, 267 (2000).
- 9) S.-E. Park and T.R. Shrout: J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- 10) Y. Seno and T. Tani: Ferroelectrics **224**, 365 (1999).
- 11) T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5553 (1999).