結晶均質化法と SEM・EBSD 結晶方位解析に基づいた 圧電セラミックスの強誘電特性評価*

上 辻 靖 智^{*1}, 吉 田 利 宏^{*2}, 山 川 峰 征^{*3}
植 谷 和 義^{*4}, 上 田 整^{*1}, 仲 町 英 治^{*1}

Evaluation of Ferroelectric Properties of Piezoelectric Ceramics Based on Crystallographic Homogenization Method and Crystal Orientation Analysis by SEM・EBSD Technique

Yasutomo UETSUJI^{*5}, Toshihiro YOSHIDA, Takayuki YAMAKAWA,
Kazuyoshi TSUCHIYA, Sei UEDA and Eiji NAKAMACHI

^{*5} Department of Mechanical Engineering, Osaka Institute of Technology,
5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka, 535-8585 Japan

Macroscopic ferroelectric properties of piezoelectric polycrystals are strongly affected by microscopic non-homogeneous crystal structure. In our previous study, a multi-scale finite element procedure based on crystallographic homogenization method has been developed to predict macroscopic properties by considering microscopic crystal morphology. In this study, a crystal orientation distribution of polycrystalline barium titanate has been measured by SEM・EBSD technique, and it has been introduced to the microscopic finite element model, which satisfies the periodicity. As the prediction of macroscopic properties depends on the sampling conditions of the measured crystal orientations, the effects of number of sampling points and sampling area have been investigated. Additionally, the influence of dispersion of crystal morphology on macroscopic ferroelectric properties has been discussed.

Key Words: Computational Mechanics, Finite Element Method, Piezoelectric Ceramics, Homogenization Method, Crystal Orientation, Electron Back Scatter Diffraction

1. 結 言

圧電アクチュエータは、変位制御の精度、発生力、応答速度に優れるため、各種電子デバイスの構成要素として多くの分野で利用されている。近年では、マイクロ・ナノマシンなどの新規分野への適用も検討され、マイクロ結晶形態制御による圧電特性の向上が要求されている。高性能化を考慮した材料創製技術の開発には、結晶形態の特性を精度良く記述した上で、マクロ特性を予測する数値解析手法の開発が必要である。そこで著者らは、これまでに結晶形態の不均質組織をマイクロ構造(ユニットセル)と捉えた“結晶均質化法”を提案し、多結晶圧電弾性体に対するマルチスケール有限要素解析手法を開発した⁽¹⁾。

一方、多結晶材料のマイクロ結晶形態の実験解析手法

として、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の鏡筒内に設置した試料に電子線を照射し、発生した後方散乱電子回折(EBSD: Electron Back Scatter Diffraction)像から各結晶粒の方位を解析する SEM・EBSD 法^{(2),(3)}が開発された。SEM・EBSD 法は、空間分解能に優れ、サブミクロンの結晶粒の方位解析が可能である。これまでに、構造用金属材料やセラミックスへの適用例^{(4)~(6)}が報告され、今後は電子材料など広範な分野への適用が期待されている。

本研究では、結晶形態の実験解析技術と融合したマルチスケール解析手法の提案を目的として、圧電セラミックスに対して SEM・EBSD 法を新規に適用し、得られた結晶方位解析データをマイクロ構造モデルに導入した結晶均質化法によるマルチスケール有限要素解析を試みる。特に本報では、SEM・EBSD 法により圧電セラミックスの結晶粒の方位および形状とそれらの空間分布を明らかにすると同時に、マクロ特性評価のための SEM・EBSD 結晶方位解析データのサンプリング条件を得るため、マクロ特性に及ぼすユニットセルのサンプリング点数および領域サイズの影響について検討する。

* 原稿受付 2004 年 4 月 12 日。

^{*1} 正員、大阪工業大学工学部(〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)。

^{*2} 大阪工業大学工学部。

^{*3} 大阪工業大学大学院機械工学専攻。

^{*4} 大阪工業大学バイオベンチャーセンター。

E-mail: uetsuji@med.oit.ac.jp

また、圧粉・焼結により作製したバルク材のサンプリング部位に起因するマクロ特性評価値のバラツキについても検討を加える。

2. 結晶均質化法に基づくマクロ特性予測手法

線形圧電弾性問題に対する均質化法に基づくマクロ特性評価⁽¹⁾の概要を示す。図1に示すように、3次元圧電弾性体 Ω が、周期性を有する結晶形態のマイクロ構造 Y の集合体であると仮定する。マクロおよびマイクロ構造を記述する座標をそれぞれ x および y と定義する。

Fig.1 Macro- and micro-structures of piezoelectric ceramics.

マクロおよびマイクロ構造に対する方程式は、両スケールの影響を考慮した全体構造に対する仮想仕事の原理式が任意のマクロおよびミクロな仮想変位と仮想静電ポテンシャルに対して成立する条件として得られる。マイクロ構造の方程式は、次式で表される。

$$\int_Y \left(C_{ijkl}^E \frac{\partial \chi_k^{mn}(x,y)}{\partial y_l} + e_{kij} \frac{\partial \phi^{mn}(x,y)}{\partial y_k} \right) \frac{\partial \delta u_i^1(x,y)}{\partial y_j} dY \quad (1)$$

$$= - \int_Y C_{ijmn}^E \frac{\partial \delta u_i^1(x,y)}{\partial y_j} dY$$

$$\int_Y \left(e_{ikl} \frac{\partial \chi_k^{mn}(x,y)}{\partial y_l} - \epsilon_{ik}^S \frac{\partial \phi^{mn}(x,y)}{\partial y_k} \right) \frac{\partial \delta \phi^1(x,y)}{\partial y_i} dY \quad (2)$$

$$= - \int_Y \epsilon_{imn}^S \frac{\partial \delta \phi^1(x,y)}{\partial y_i} dY$$

$$\int_Y \left(C_{ijkl}^E \frac{\partial \Phi_k^p(x,y)}{\partial y_l} + e_{kij} \frac{\partial R^p(x,y)}{\partial y_k} \right) \frac{\partial \delta u_i^1(x,y)}{\partial y_j} dY \quad (3)$$

$$= - \int_Y e_{pij} \frac{\partial \delta u_i^1(x,y)}{\partial y_j} dY$$

$$\int_Y \left(e_{ikl} \frac{\partial \Phi_k^p(x,y)}{\partial y_l} - \epsilon_{ik}^S \frac{\partial R^p(x,y)}{\partial y_k} \right) \frac{\partial \delta \phi^1(x,y)}{\partial y_i} dY \quad (4)$$

$$= \int_Y \epsilon_{ip}^S \frac{\partial \delta \phi^1(x,y)}{\partial y_i} dY$$

ここで、 C_{ijkl}^E 、 e_{kij} および ϵ_{ik}^S は、それぞれ電界一定時の弾性係数テンソル、圧電応力定数テンソル、ひずみ一定時の誘電定数テンソルである。なお、境界条件に依存する物性に対して、電界およびひずみ一定時を意味する上付添字 E および S を付記する。また、 $\delta u_i^1(x,y)$ および $\delta \phi^1(x,y)$ はマイクロ構造における仮想変位ベクトルの成分および仮想静電ポテンシャルの摂

動を意味する。さらに、 $\chi_i^H(x,y)$ は特性変位関数テンソル、 $R^H(x,y)$ は特性静電ポテンシャル関数テンソル、 $\phi^H(x,y)$ および $\Phi_i^H(x,y)$ は特性連成関数テンソルであり、周期境界条件下におけるマイクロ構造の方程式の解となる。得られた特性関数テンソルより、均質化されたマクロ構造に対する弾性係数テンソル C_{ijmn}^{EH} 、圧電応力定数テンソル e_{pij}^H 、誘電定数テンソル ϵ_{ip}^{SH} は次式で与えられる。

$$C_{ijmn}^{EH} = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(C_{ijmn}^E + C_{ijkl}^E \frac{\partial \chi_k^{mn}(x,y)}{\partial y_l} + e_{kij} \frac{\partial \phi^{mn}(x,y)}{\partial y_k} \right) dY \quad (5)$$

$$e_{pij}^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(e_{pij} + e_{kij} \frac{\partial R^p(x,y)}{\partial y_k} + C_{ijkl}^E \frac{\partial \Phi_k^p(x,y)}{\partial y_l} \right) dY \quad (6)$$

$$= \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(e_{pij} + e_{pkl} \frac{\partial \chi_k^H(x,y)}{\partial y_l} - \epsilon_{pk}^S \frac{\partial \phi^H(x,y)}{\partial y_k} \right) dY$$

$$\epsilon_{ip}^{SH} = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(\epsilon_{ip}^S + \epsilon_{ik}^S \frac{\partial R^p(x,y)}{\partial y_k} - e_{ikl} \frac{\partial \Phi_k^p(x,y)}{\partial y_l} \right) dY \quad (7)$$

ここで、上付添字 H は均質化された値であることを意味する。本研究では、ソリッド要素 (8 節点アイソパラメトリック線形要素) を用いて、マクロおよびマイクロ構造に対する座標、変位および静電ポテンシャルを離散化した有限要素解析を実施し、均質化されたマクロ構造に対する特性を予測する。

3. 圧電セラミックスの SEM・EBSD 結晶方位解析

3.1 供試材 供試材には、単結晶体の物性が既知であるペロブスカイト型強誘電体のチタン酸バリウム (BaTiO_3) を採用し、圧粉成形によりバルク材を作製した。試料粉体として Ba と Ti のモル比が Ba / Ti = 0.999、純度が 0.9999 である BaTiO_3 粉体 (フルウチ化学製 BAC-15224A) を用いた。試料粉体 2 g と純水 0.08 g を十分に混合して直径 20 mm の金型容器に充填した後、材料試験機 (東京機械製造所製 TK-12C) を用いて圧力 200 MPa で成形した。つぎに、成形体を電気炉 (九州熱学製 KN-HE15) において 2 時間 1420 °C の条件で焼結した。焼結体の寸法を図2に示す。成形・焼結条件が安定

Fig.2 Dimension of piezoelectric ceramic specimen.

していると考えられる試料内部の結晶方位を解析するため、焼結体を機械研磨（耐水研磨紙 200～2000 番、ダイヤモンドスラリー $3\mu\text{m}$ ）して、板厚 1.7mm から 1.1mm に加工した。続いて焼結体を分極処理するため、電極（Ag）を試料の上下面に塗布した後、 160°C に加熱したシリコンオイル中で結晶方位解析面をマイナス電極にして直流電界 20 kV/cm を印加し、常温になるまで（約 2 時間）放置した。最後に電極を取り除き、SEM・EBSD 結晶方位解析面に対して再び機械研磨（コロイダルシリカ $0.04\mu\text{m}$ ）を施し、解析面を鏡面状態に仕上げた。

3.2 SEM・EBSD 結晶方位解析 作製した BaTiO_3 パルク試料に対して、走査型電子顕微鏡（日本電子データム社製 JSM-5410）内に設置した後方散乱電子回折装置（Oxford 社製 Link ISIS C.7272）により分極電界方向に垂直な面における結晶方位解析を実施した。結晶方位の測定部位は図 2 に示す A から H の 8 領域とし、各領域に対して測定範囲を $600 \times 466\mu\text{m}^2$ として自動走査を行った。

4. SEM・EBSD 結晶方位解析を導入したマクロ特性予測

4.1 結晶方位の有限要素モデリング SEM・EBSD 解析により試料測定面に対して 3 次元結晶方位の面内空間分布が得られる。そこで、図 3 に示すように結晶方位を導入するマイクロ構造モデルとして、要素アスペクト比が 1 である規則分割メッシュを採用する。なお、板厚方向の分割数は、測定面内における結晶方位分布が板厚方向にも周期的に存在するものと仮定し、1 分割

Fig.3 Finite element modeling of crystal orientation distribution obtained by SEM・EBSD.

とする。各測定点における結晶方位は Euler 角 (ϕ, θ, ψ) で定義し、測定点の座標に対応する要素積分点（正規化座標 $\eta_i = \pm 1/\sqrt{3}$ ）に導入する。なお、図 2 に示すマクロ構造の座標軸 (x_1, x_2, x_3) の方向は、図 3 に示すマイクロ構造の座標軸 (y_1, y_2, y_3) の方向に一致し、分極電界方向は両座標の第 3 軸 x_3 および y_3 に対応する。さらに、結晶方位分布の定量的指標として、式(8)に示す分極電界方向（第 3 軸）に対する結晶格子の自発分極軸（結晶座標 c 軸）の配向度 $S_{y_3}^c$ を用いる。

$$S_{y_3}^c = \frac{\sum_{i=1}^n (\mathbf{e}_c^i \cdot \mathbf{e}_{y_3})}{n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $\mathbf{e}_c^i$ は測定点（積分点） i におけるマイクロ構造座標系で定義された結晶座標 c 軸の基底ベクトル、 $\mathbf{e}_{y_3}$ はマイクロ構造座標 y_3 軸の基底ベクトルを意味する。また、 n は全測定点（積分点）数を表す。配向度 $S_{y_3}^c$ は、結晶方位が完全にランダムである場合には 0、全結晶方位が分極電界方向の y_3 軸に配向した場合には 1 となる。

4.2 サンプルング点数の影響 図 2 中の領域 A に対して SEM・EBSD 結晶方位解析により得られた測定結果を図 4 に示す。図 4 では平均サイズが $1040\mu\text{m}^2$ である結晶粒で構成された集合組織における結晶方位分布を把握することができる。このような結晶方位データをマイクロ構造モデルに導入する場合、マクロ特性を精度良く予測するための結晶方位サンプリング条件を把握する必要がある。本節では、マクロ特性評価に必要な結晶方位のサンプリング点数について検討する。

Fig.4 Crystal orientation distribution of region A obtained by SEM・EBSD.

図 4 に示す $50 \times 50\mu\text{m}^2$ の正方領域（2.4 結晶粒）における結晶方位分布を対象として、要素アスペクト比が 1 であり平面内の分割数が異なる規則分割メッシュをマイクロ有限要素モデルに採用し、マクロ特性の予測値に及ぼす要素分割数の影響を調査した。結晶方位はその座標に対応する要素内積分点に割り振るため、要素分割数に応じて結晶方位のサンプリング点数が増加する。本調査では、要素分割数は $2 \times 2 \times 1 = 4$ 分割から

$14 \times 14 \times 1 = 196$ 分割まで変化させ、これに対応する結晶方位のサンプリング点数は 16 点から 784 点である。なお、ミクロ構造の結晶粒には、 BaTiO_3 単結晶の物性値⁽⁷⁾を用いた。

図 5 に比誘電率、図 6 に圧電定数に対する解析結果

Fig.5 Effect of finite element division on macro dielectric constants.

Fig.6 Effect of finite element division on macro piezoelectric constants.

Fig.7 Relation between crystal orienting degree and number of finite element division.

を示す。両図では、縦軸にマクロ特性予測値、横軸にミクロ有限要素モデルの分割数を示す。両図から比誘電率および圧電定数ともに要素分割数が小さい場合にはマクロ特性予測値にバラツキが生じるが、要素分割数が $8 \times 8 \times 1 = 64$ 要素 (256 点) 以上では予測値が一定値に収束することが判る。マクロ特性とサンプリングした結晶方位分布の関係を把握するため、図 7 に分極電界方向 (第 y_3 軸) に対する結晶格子の自発分極軸 (結晶座標 c 軸) の配向度 $S_{y_3}^c$ とミクロ有限要素モデルの分割数の関係を示す。図 7 より、マクロ特性が一定値に収束する 64 要素以上では、サンプリングされた結晶方位の配向度も一定値に収束することが判る。これらの結果より、普遍的なマクロ特性予測に有効なサンプリング点の密度は、 0.1024 点/ μm^2 であると考えられる。また、結晶粒の平均サイズが $1040 \mu\text{m}^2$ であることに着目すると、1 つの結晶粒に対して約 107 点以上のサンプリング点が必要であると言える。単一の結晶粒内 (または分域内) においてその方位は一樣であるため、結晶方位のみのモデル化には 1 点/粒のサンプリングで十分であるが、結晶粒よりも細かく方位をサンプリングすることにより方位の空間分布領域、すなわち結晶粒形状も表現できたと考える。

4.3 サンプリング領域サイズの影響 マクロ特性を精度良く予測するための結晶方位サンプリング領域サイズについて検討する。図 4 に示す領域 A を対象として、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ から $325 \times 325 \mu\text{m}^2$ の領域における結晶方位分布に対して、マクロ特性予測値に及ぼすサンプリング領域サイズの影響を調査した。領域サイズが異なるそれぞれの領域に対して、前節より見出したサンプリング点数の条件に基づいて 0.1024 点/ μm^2 となる $8 \times 8 \times 1 = 64$ 要素から $52 \times 52 \times 1 = 2704$ 要素の規則分割メッシュをミクロ構造モデルに採用した。

図 8 に比誘電率、図 9 に圧電定数に対する解析結果を示す。両図から比誘電率および圧電定数ともにサンプリング領域サイズが小さい場合には領域サイズに応じてマクロ特性予測値が変化するが、領域サイズが $225 \times 225 = 50625 \mu\text{m}^2$ 以上では予測値が一定値に収束することが分かる。また、供試材の作製条件から面内等方性で分極電界方向の y_3 軸に異方性を有することが予想されるが、領域サイズが $225 \times 225 = 50625 \mu\text{m}^2$ 以上のマクロ特性予測値でもこれに整合する結果を得た。すなわち、誘電率 $\epsilon_{11}^{\text{TH}}$ と $\epsilon_{22}^{\text{TH}}$ 、圧電定数 d_{15}^{H} と d_{24}^{H} 、 d_{31}^{H} と d_{32}^{H} がほぼ一致することから、供試材の作製条件に整合する面内等方性を確認できる。一方、図 10 に示すサンプリングした結晶方位の配向度と領域サイズの関係においても、マクロ特性が一定値に収束する $225 \times 225 = 50625 \mu\text{m}^2$ 以上で同様に

Fig.8 Effect of sampling area on macro dielectric constants.

Fig.9 Effect of sampling area on macro piezoelectric constants.

Fig.10 Relation between crystal orienting degree and sampling area.

収束する傾向が確認できる。これらの結果より、普遍的なマクロ特性予測に有効なサンプリング領域サイズは $225 \times 225 = 50625 \mu\text{m}^2$ 以上が必要であると考えられる。また、結晶粒の平均サイズが $1040 \mu\text{m}^2$ であることから普遍的なマクロ特性評価には約 48.7 結晶粒以上の集合体をミクロ構造モデルに導入する必要があると言える。

Fig.11 Crystal orientation distribution and [001] pole figure obtained by SEM・EBSD.

4.4 サンプル部位の影響 結晶方位のサンプリング部位によるマクロ特性予測値のバラツキについて検討する。最初にマイクロ構造モデルに導入する結晶方位分布の特徴を把握するため、図 2 に示す 8 領域に対して SEM・EBSD 結晶方位解析より得られた結果を図 11 に示す。結晶方位分布を定量的に評価するため、分極電界方向の y_3 軸に対する [001] 極点図と結晶方位の配向度 $S_{y_3}^c$ も同図に示す。また、結晶形態の参考値として、結晶粒数 n 、平均粒サイズ A および平均粒径 r も併せて示す。図 11 より計測面における結晶粒数 n は 241 から 406 個まで大きく変動し、結晶方位の配向度は平均値を基準として 11.6% 程度変化することが確認できる。

図 11 に示す 8 領域の結晶方位分布に対して、前節と同様にサンプリング点を $0.1024 \text{ 点}/\mu\text{m}^2$ とした条件で、領域サイズを $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ から $325 \times 325 \mu\text{m}^2$ まで変化させてサンプリング部位に起因するマクロ特性予測値のバラツキを調査した。ここで、マクロ特性予測値のバラツキを無次元で評価するため、次式に示す平均値で正規化した標準偏差 $\bar{\sigma}$ を用いる。

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^m \sqrt{(X_i - \bar{X})^2}}{m} \cdot \frac{1}{\bar{X}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 X_i はマクロ特性予測値、 $\bar{X}$ は平均予測値を意味する。図 12 に比誘電率および圧電定数の正規化標準偏差と結晶方位サンプリング領域サイズの関係を示す。本図から比誘電率および圧電定数ともにサンプリング領域サイズの増加に伴ってマクロ特性予測値のバラツキが軽減する傾向が確認できるが、マクロ特性予測値が収束する領域サイズ $225 \times 225 = 50625 \mu\text{m}^2$ 以上では予測値のバラツキも一定値に収束し、最大 11.1% のバラツキが生じることが判る。

マクロ特性予測値の妥当性を確認するため、図 13 に予測された圧電定数 d_{31}^H および d_{33}^H と実験値^{(8),(9)} との比較を示す。圧電セラミックスの特性は製作条件や添加物により大きく変化するため定量的な比較は困難であるが、図 13

Fig.12 Relation between normalized standard deviation of macro properties and sampling area.

Fig.13 Comparison of piezoelectric constants between computational and experimental results.

より概ね実験値との良好な一致を確認できる。なお、本報では SEM・EBSD 装置により得られた結晶方位の 2 次元空間分布をマイクロ構造モデルに導入したが、今後、供試材の板厚方向の結晶方位分布も考慮した 3 次元空間分布を導入できればマクロ特性予測値の精度向上が期待できる。

5. 結 言

SEM・EBSD 結晶方位解析データをマイクロ構造モデルに導入した結晶均質化法によるマクロ特性評価手法を提案し、適用例として BaTiO₃ パルク材のマクロ特性を精度良く表現するための結晶方位サンプリング条件を明らかにした。また、圧粉成形・焼結により作製した BaTiO₃ パルク材では部位により結晶方位の配向度が約 11% 変化し、これに応じてマクロ特性予測値に同程度のバラツキが生じることが判明した。なお、圧電セラミックスの結晶形態は、材料、添加物、成形・焼結条件により大きく変化するため、提案手法の適用には結晶形態に適したサンプリング条件を同様に調査した上で、マクロ特性を評価することが望まれる。

なお、本研究は、科学研究費補助金若手研究 (B) [No.15760071] および文部科学省「パイオベンチャー研究開発拠点整備事業」の助成を得て遂行した。

文 献

- (1) 上辻・中村・上田・仲町, 機論, **69**-679, A (2003), 501-508.
- (2) J. Venables and C. Harland, *Phil. Mag.*, **27** (1973), 1193.
- (3) D. Dingley and V. Randel, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 4545-4566.
- (4) 佐藤・粉川, 日本塑性加工学会誌, **43**-503 (2002), 1135-1139.
- (5) 近藤・阿部・多田, 機論, **69**-682, A (2003), 972-979.
- (6) 安富・瀧川, セラミックス, **37**-2 (2002), 84-86.
- (7) J. A. Pertsev, A. G. Zenilgotov and R. Waser, *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 1524-1529.
- (8) PIEZOELECTRIC CERAMICS SENSORS, 村田製作所.
- (9) 圧電セラミック, 富士セラミックス.