

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560659
 研究課題名（和文） 結晶配向性チタン酸バリウムの圧電特性に及ぼす配向方向と微細構造の影響
 研究課題名（英文） Effects of Textured Direction and Microstructure on Piezoelectric Properties of Textured Barium Titanate
 研究代表者
 木村 敏夫 (KIMURA TOSHIO)
 慶應義塾大学・理工学部・教授
 研究者番号：70090040

研究成果の概要：

圧電セラミックスを構成する結晶粒子の方向を一方向に揃えることにより、圧電特性が飛躍的に向上する。本研究では、テンプレート粒子成長法および反応性テンプレート粒子成長法を用い、結晶粒子が[100]、[110]および[111]方向に配向した BaTiO₃ を作製する手法を開発した。また、圧電特性に及ぼす配向方向の影響を調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,600,000	0	1,600,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	570,000	4,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶構造・組織制御

1. 研究開始当初の背景

現在、圧電セラミックスとして PZT と略称される Pb(Zr,Ti)O₃ 系固溶体が広範囲に使用されている。この物質は高い圧電特性を有するが、多量の鉛を含むために環境への負荷が高い。そのため、PZT に代替する非鉛系圧電セラミックスの開発が急務である。しかし、PZT の特性があまりにも高いために、非鉛系圧電セラミックスの開発は容易なものではない。

セラミックスの特性は組成と微細構造に大きく依存する。そのため、非鉛系圧電セラミックスを開発する手法には、新しい組成物の探索と微細構造の最適化、およびその組み

合わせがある。本研究では微細構造の最適化により、PZT を代替できる非鉛系圧電セラミックスを開発する試みに関する。微細構造には、結晶粒に関する因子、気孔に関する因子および第 2 相に関する因子があるが、本研究では結晶粒の配向に注目した。

2. 研究の目的

セラミックスの物性値の多くは結晶軸の方向と密接に関係する。通常の方法で作製した焼結体は多結晶体であり、これを構成する結晶粒子の結晶軸の方向はランダムである。その結果、特性が全ての結晶軸方向についての値の平均値になってしまい、物質本来が持

っている特性を発現しない。このデメリットを克服する方法に結晶配向技術がある。結晶配向技術は、焼結体を構成する結晶粒子の結晶軸の方向を一方向に揃えることにより、セラミックスの持つ特性を最大限に引き出そうとするものである。実際に、結晶配向を付与された圧電セラミックスでは、通常の焼結体に比べて特性が50~100%向上する。

本研究は、圧電セラミックスに結晶配向技術を適用する研究の一環であり、その目的はBaTiO₃およびBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃系固溶体について結晶配向方向が圧電特性に及ぼす影響を明らかにすることである。単結晶では、測定方向（本研究の結晶配向方向に対応する）が圧電特性に大きな影響を与えることが明らかにされているが、多結晶セラミックスについては全く調べられていない。その理由は、単結晶では試料を任意の方向に切り出し、その方向の特性を測定することが可能であるのに対し、多結晶セラミックスでは任意の方向に結晶配向を付与することが非常に困難であるためである。例えば、従来の方法では、圧電セラミックスの代表であるペロブスカイト型構造を持つ化合物について、[100]方向にしか結晶配向を付与できない。本研究では、主要な方向である[100]、[110]および[111]方向の結晶配向をBaTiO₃に付与する方法を考案し、配向性セラミックスを作製し、配向度の大きいセラミックスが得られる条件を調べた。また、得られたセラミックスの圧電特性を調べ、配向方向の重要性を示した。本報告ではBaTiO₃について述べる。

3. 研究の方法

本研究では、[100]および[111]配向BaTiO₃をテンプレート粒子成長法（TGG法：Templated Grain Growth Process）で、[110]配向BaTiO₃を反応性テンプレート粒子成長法（RTGG法：Reactive-Templated Grain Growth Process）により作製した。

TGG法においては、板状の形態を有するBaTiO₃粉体（テンプレート粒子と呼ぶ）と粒径の小さい等軸BaTiO₃粉体（マトリックス粒子と呼ぶ）の混合物を出発原料に用いた。これらの原料に溶媒、結合剤、可塑剤（これらを成形助剤と呼ぶ）を加えてスラリーを作り、テープ成形によりシートを作製した。シート中で板状粒子の板面がシート表面に平行に配列していることをX線回折で確認した。シートを切断、積層、圧着し、1cm×1cm×2mm程度の成形体を作った。成形体を500程度の温度で加熱して成形助剤を除去した後、1320~1400で焼結した。

RTGG法においては、針状TiO₂粒子（反応性テンプレート粒子と呼ぶ）を用い、これと反応してBaTiO₃になる量のBaCO₃を混合

した。この混合物に成形助剤を加え、テープ成形によりシートを作製した。シート中で針状TiO₂粒子の針状方向が成形方向に平行であることを確認した。成形体を500程度の温度で加熱して成形助剤を除去した後、1000程度の温度で加熱してTiO₂とBaCO₃を反応させた後、1350で焼結した。

得られた焼結体の密度をアルキメデス法で、配向度をX線回折を用いるLotgering法で測定した。また、微細構造を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。また、80で1kV/mmの電圧を30分印加して分極した試料の圧電定数をd₃₃メータで測定した。

4. 研究成果

(1) [111]配向BaTiO₃セラミックス

テンプレート粒子の合成

TGG法およびRTGG法ではテンプレート粒子の選択とその合成が重要である。[111]配向BaTiO₃の合成に当たっては、板面に垂直に[111]方向がある板状粒子を選択した。この粒子を合成するために、2段階溶融塩法を用いた。はじめにBaTiO₃粉体とTiO₂粉体を溶融NaCl存在下で反応させ、板状Ba₆Ti₁₇O₄₀粒子を合成した。粒子形状を図1に示す。板状粒子が生成していることが分かる。また、X線回折の結果から、Ba₆Ti₁₇O₄₀の[001]方向が板面に垂直であることが分かった。

得られた板状Ba₆Ti₁₇O₄₀粒子にBaCO₃を加え、溶融NaCl存在下で反応させてBaTiO₃粒子を作製した。粒子形状を図2に示す。また、X線回折の結果を図3に示す。

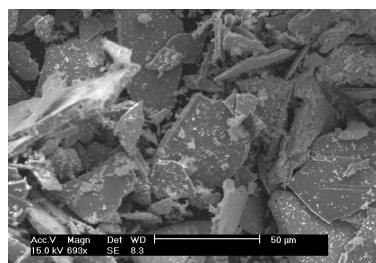


図1 板状Ba₆Ti₁₇O₄₀粒子の形状

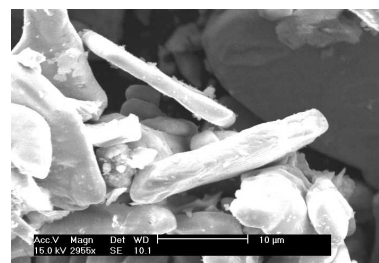


図2 板状BaTiO₃粒子の形状

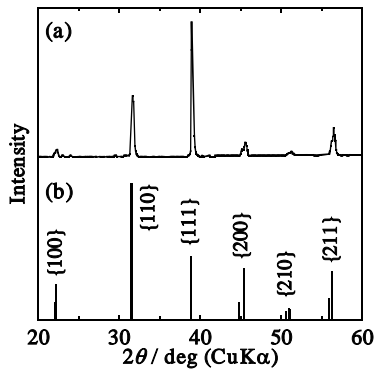


図3 板状 BaTiO₃ 粒子の X 線回折パターン。(b)は ICDD に報告されているもの。

図2から粉体粒子は板状であることが分かった。図3(a)において BaTiO₃ に属する回折線しか認められないことから、図2の板状粒子は BaTiO₃ であることが確認できた。図3(b)は International Centre for Diffraction Data (ICDD) に報告されている回折パターンであり、粒子の配向が完全にランダムなときのパターンである。これと比較すると、図3(a)の回折線の強度は[111]が最も強い。このことから、[111]方向が板状粒子の板面に垂直になっていることが分かる。Ba₆Ti₁₇O₄₀ から BaTiO₃ になるときに、Ba₆Ti₁₇O₄₀ の[001]方向が BaTiO₃ の[111]方向になることによる。

以上の結果から、板面が[111]方向の板状 BaTiO₃ 粒子が合成できた。この板状 BaTiO₃ 粒子をテンプレート粒子として用いて[111]配向 BaTiO₃ セラミックスを作製した。

[111]配向 BaTiO₃ の作製

マトリックス粒子の平均粒径が 0.1 μm、テンプレート量が 10% のときに、配向度の高い焼結体を得られた。図4にいろいろな温度で加熱した試料の X 線回折パターンを示す。はじめは{110}の強度が強いが、加熱温度が高く

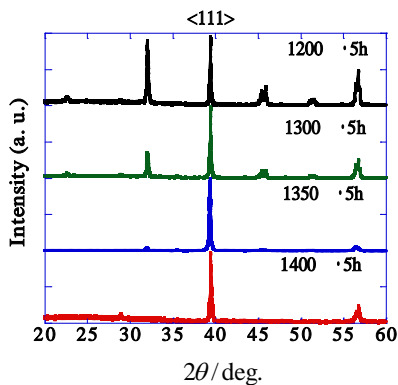


図4 いろいろな温度で作製した試料の X 線回折パターン

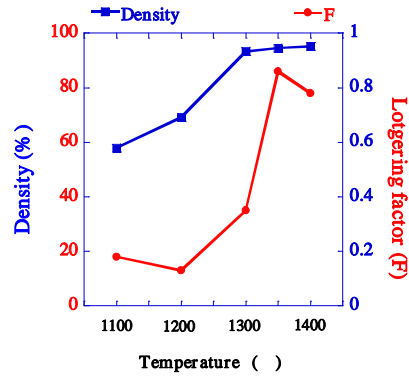


図5 配向度と密度の温度依存性

なると{111}の強度が強くなり、1350 °C、5時間の加熱で{111}以外のピーク強度は極めて小さくなった。図5に保持時間が5時間のときの配向度と密度を示す。この図から、1350 °C以上で焼成することにより、緻密で高配向度の[111]配向 BaTiO₃ セラミックスが得られることが分かる。

(2) [110]配向 BaTiO₃ セラミックス RTGG 法

[110]配向 BaTiO₃ 作製の反応性テンプレート粒子として、市販の針状 TiO₂ 粒子を用いた。図6に粉体粒子の形状を示す。

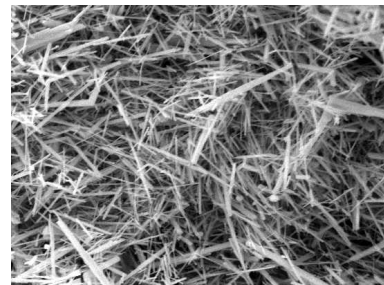


図6 針状 TiO₂ 粒子の形状

図7に針状 TiO₂ 粒子と BaCO₃ からなる成形体を 800 °C、1000 °C、1200 °C で加熱した試料の X 線回折パターンを示す。800 °C では反応が完結せず、1000 °C 以上の加熱で BaTiO₃ 単相になった。BaCO₃ と TiO₂ から BaTiO₃ が生成するとき、成形体が膨張し、密度が低下した。この密度の低下は、緻密な焼結体を作製する上で不利である。そこで、密度を高くするために、1000 °C あるいは 1200 °C で加熱した成形体を静水圧加圧した。1000 °C で加熱した試料では密度が高くなったが、1200 °C で加熱した試料では、焼結現象が生じてしまい、試料が硬くなったため、密度の上昇率は小さかった。そこで、BaTiO₃ とする温度を 1000 °C と決めた。

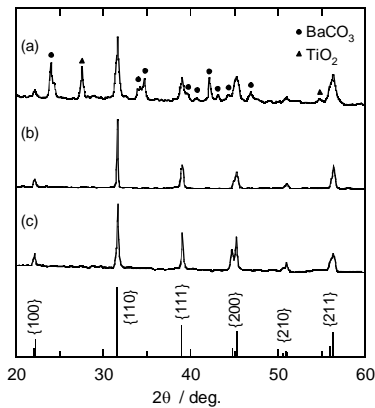


図 7 (a)800、(b)1000、(c)1200 で加熱した成形体の X 線回折パターン

1000 で加熱して BaTiO₃ とした成形体を 1350 で焼結した試料の前面 (front face) と上面 (major face) で測定した X 線回折パターンを図 8 に示す。{110} の強度は前面では強く、上面では弱い。このことは、BaTiO₃ の [110] 方向がテープ成形の方向に平行であることを示している。つまり、[110] 配向した BaTiO₃ が生成していることを示している。この試料の配向度は 0.73 であり、相対密度は 96% であった。

針状 TiO₂ 粒子の針状方向は TiO₂ (ルチル) の [001] 方向である。ルチルが BaTiO₃ に変換されるときに、TiO₂ の [001] 方向が BaTiO₃ の [110] 方向になることが、[110] 配向 BaTiO₃ 用の反応性テンプレート粒子として針状 TiO₂ 粒子を使うことができる理由であることを明らかにした。

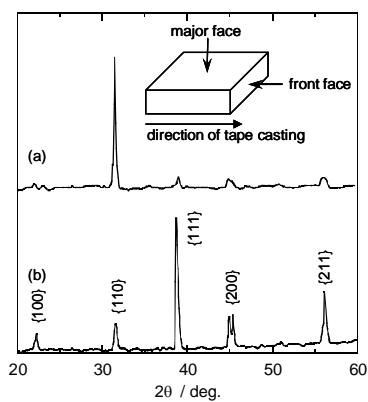


図 8 1350 で作製した試料の X 線回折パターン。(a) 前面、(b) 上面。

TGG 法

この研究が進行しているときに、[110] 方向が板面に垂直な板状 BaTiO₃ 粒子が開発された。これを用いて TGG 法で焼結体を作製したところ、配向度が 0.8、相対密度が 98% の [110] 配向 BaTiO₃ セラミックスが合成できた。

(3) [100] 配向 BaTiO₃ セラミックス テンプレート粒子の合成

[100] 配向 BaTiO₃ の合成に当たっては、板面に垂直に [100] 方向がある板状粒子を選択した。この粒子を合成するために、3 段階融塩法を用いた。はじめに Bi₂O₃ と TiO₂ を KCl 存在下で反応させ、板状 Bi₄Ti₃O₁₂ 粒子を合成した。これに BaCO₃ と TiO₂ を加え、溶融 KCl 存在下で反応させて板状の BaBi₄Ti₄O₁₅ 粒子とした。この粒子の形状を図 9 に示す。板状粒子が生成していることが分かる。また、X 線回折の結果から、BaBi₄Ti₄O₁₅ の [001] 方向が板面に垂直であることが分かった

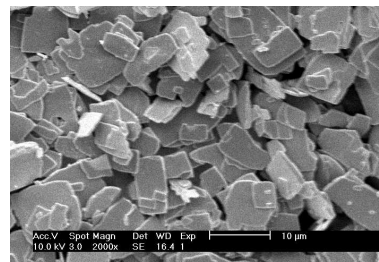


図 9 BaBi₄Ti₄O₁₅ 粒子の形状

板状 BaBi₄Ti₄O₁₅ 粒子に BaCO₃ を加え、溶融 NaCl+KCl 存在下で反応させた。得られた粒子は板状粒子と小さい等軸粒子の混合物であった。また、X 線回折から BaTiO₃ と Bi₂O₃ の混合物であることも分かった。この混合物を硝酸で洗浄し、Bi₂O₃ を溶解した。得られた粉体の粒子形状を図 10 に示す。形状は板状で、[100] 方向が板面に垂直である。

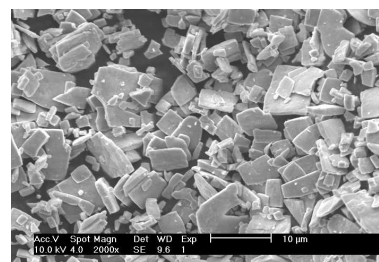


図 10 BaTiO₃ 粒子の形状

[100]配向 BaTiO₃の作製

マトリックス粒子の平均粒径が0.1 μ m、テンプレート量が10%のときに、配向度の高い焼結体を得られた。焼結温度が1320 のとき、配向度0.9、相対密度が97%の焼結体を得られた。この焼結体のX線回折パターンを図11に示す。

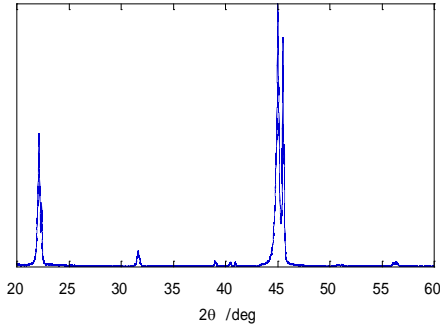


図11 1320 で作製した試料のX線回折パターン

(4) 圧電特性

マトリックス粒子の粒径、テンプレート粒子量、焼成温度と時間などを変えて作製した試料の圧電定数 (d_{33}) を測定した。配向性 BaTiO₃ の圧電定数は無配向 BaTiO₃ の値より大きくなったが、その程度は配向方向に依存した。配向方向が[110]方向のときは最高6.8倍、[111]方向では最高4.6倍であったが、[100]配向では1.2倍であった。

BaTiO₃ の圧電定数は、結晶粒径に大きく依存する。今回作製した試料では結晶粒径には分布があるので、圧電定数が無配向のものより大きくなった原因には結晶配向と粒径の2つが寄与したものと考えられる。

(5) 結論

本研究では BaTiO₃ について、[100]、[110] および[111]方向に結晶配向を付与できることを実証した。(R)TGG法による結晶配向にはテンプレート粒子の選択が重要である。従来、ピスマス層状構造を有するチタン酸塩や Ruddlesden-Popper 型のチタン酸塩をテンプレート粒子や反応性テンプレート粒子に用いてきた。この場合、[100]方向に配向が付与される。本研究では、[100]方向だけではなく、[110]や[111]方向に配向が付与できるテンプレート系を発見した。針状 TiO₂ は[110]方向に配向を付与するが、BaTiO₃ だけではなく、他のチタン酸塩への適用も可能である。[111]配向を付与する Ba₆Ti₁₇O₄₀ は、Baを含むために適用できる化合物は限られるが、Baを含む固溶体系には適用可能である。

BaTiO₃ では、[110]や[111]配向のときに圧電定数が大きくなった。正方晶のペロブスカイト構造を持つ物質では、これらの方向の圧電特性が高いことは単結晶については確か

められていた。今回、配向性多結晶でも同様の結論が得られたことから、製造コストの高い単結晶ではなく、多結晶でも圧電特性を高くできることを示している。(R)TGG法による配向性セラミックスの作製は、積層セラミックス作製で用いられている方法と同じであるので、汎用性のある方法である。本研究で、[100]方向ばかりではなく、[110]や[111]方向にも結晶配向を付与できることを実証したことは、非鉛系圧電セラミックスの開発を加速するものと期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

Takeshi Shoji, Kaori Fuse, Toshio Kimura, Mechanism of Texture Development in Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO₃ made by Templated Grain Growth Process, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 巻, p. S140-S145, 2009 年、査読有

Takao Motohashi, Toshio Kimura, Formation of Homo-Template Grains in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Prepared by Reactive-Templated Grain Growth Process, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 巻, p. 3889-3895, 2008 年、査読有

Tomoya Sato, Toshio Kimura, Preparation of <111>-Textured BaTiO₃ Ceramics by Templated Grain Growth Method Using Novel Template Particles, *Ceramics International*, 34 巻, p.757-760, 2008 年、査読有

Tomoya Sato, Yusuke Yoshida, Toshio Kimura, Preparation of <110>-Textured BaTiO₃ Ceramics by Relative Templated Grain Growth Method using Needlelike TiO₂ Particles, *Journal of the American Ceramic Society*, 90巻, p.3005-3008, 2007年、査読有

Takao Motohashi, Toshio Kimura, Development of Texture in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Prepared by Reactive-Templated Grain Growth Process, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 巻, p. 3633-3637, 2007 年、査読有

[学会発表](計 9 件)

苑芸, 木村敏夫, TGG法による<111>配向 BaTiO₃ 多結晶体の作製および圧電特性、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 18 日

Takeshi Shoji, Toshio Kimura, Texture Development in $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$ Prepared by Hetero-templated Grain Growth Method, Electroceramics XI, 2008年9月1日

Toshio Kimura, Kengo Tsuzuki, Takao Motohashi, Role of Interface in Textured Development in Piezoelectric Ceramics made by Templated Grain Growth Process, 15th International Conference on Texture of Materials, 2008年6月3日

庄司剛士、都築健悟、木村敏夫、テンプレート粒子成長法による配向形成における低エネルギー界面の役割、第46回セラミックス基礎科学討論会、2008年1月10日

Toshio Kimura, Tomoya Sato, Preparation of Platelike BaTiO_3 Particles and $\langle 111 \rangle$ -Textured Bulk Ceramics by Templated Grain Growth Process, Materials Science & Technology 2007 Conference & Exhibition, 2007年9月17日

Toshio Kimura, Takeshi Shoji, Kengo Tsuzuki, Effect of Surface Energy Anisotropy on Microstructure Development of Piezoelectric Ceramics made by Templated Grain Growth Process, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 2007年6月20日

Tomoya Sato, Toshio Kimura, Preparation of $\langle 111 \rangle$ -textured BaTiO_3 Ceramics by Templated Grain Growth Method Using Novel Template Particles, The 5th Asian Meeting on Electroceramics, 2006年12月11日

佐藤智也、木村敏夫、新規テンプレート粒子を用いた $\langle 111 \rangle$ 配向性 BaTiO_3 の作製、日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム、2006年9月20日

本橋孝朗、木村敏夫、反応性テンプレート粒子成長法で作製した結晶配向性圧電セラミックスの微細構造デザイン、日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム、2006年9月20日

〔図書〕(計 1 件)

Toshio Kimura, Woodhead Publishing Limited, Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials, 2008年, p. 799-817

6. 研究組織

(1)研究代表者

木村 敏夫 (KIMURA TOSHIO)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70090040

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし