

研究報告

## 配向制御圧電セラミックス

谷 俊彦

## Highly Textured Piezoelectric Ceramics by RTGG Method

Toshihiko Tani

## 要 旨

新たに開発したRTGG (Reactive Templated Grain Growth) 法により, 世界で初めて単純ペロブスカイト型化合物の配向セラミックス化に成功した。RTGG法は, 異形状単結晶粉末をテンプレートとして用い, これと反応してテンプレートと格子整合性のある目的物質を合成する補完原料と共に混合して配向成形し, 熱処理により固相反応に続いて配向粒成長を生じさせる手法である。板状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) 粉末を反応性テンプレートとして用いて作製した圧電性配向 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT) セラミックスは, 同じ組成の無配向焼結体よりも, 30-40%高い電気機械結合係数 ( $K_p$ ), 50-60%高い圧電定数 ( $d_{31}, g_{31}$ ) を示した。また, 誘電損失は20-40%低減された。この手法は, Bi層状構造強誘電体の配向化や酸化物熱電材料の配向化にも適用が可能な組織制御技術であり, 材料の高機能化への貢献が期待できる。

キーワード

圧電, 配向, テンプレート, *in-situ*反応, テープ成形, TGG, RTGG

## Abstract

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 supplementary ingredient materials. This process produces successive grain growth during 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 using  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) platelets as a reactive template. The textured BNKT ceramics exhibited higher piezoelectric properties and a lower dielectric loss than randomly oriented ceramics with the same composition. The proposed method has been extended to bismuth layer-structured ferroelectrics and oxide thermoelectrics.

Keywords

Piezoelectric, Grain orientation, Texture, Template, *In-situ* reaction, Tape casting, Templated grain growth (TGG), Reactive templated grain growth (RTGG)

## 1. はじめに

圧電体は, 対称中心を持たない21種の点群のうち例外1種を除く20種の点群に属する結晶が対応し, 応力を加えると分極が生じたり (非焦電性圧電結晶), 自発分極 $P_s$ が変化する (焦電性結晶)。無配向の多結晶セラミックスでは, 結晶の非対称性に伴って存在する特有の分極ベクトルがばらばらの方向を向いているため, 圧電性を生じない。セラミックスを圧電材料として用いるためには, 外部電場を与えて, 分極ベクトルの方向をそろえてやる必要がある (分極処理)。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で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圧電物性値には及ばない。そこで近年, 既存の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と共に, 固相での単結晶育成と配向多結晶の作製が盛んに行われている。

結晶方位が一方向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予想のもとに, 圧電セラミックスの配向化は, これまで主に結晶異方性の強いピ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。従来のセラミック

スの配向化手法は磁性材料で利用される磁場成形<sup>1)</sup>を除けば、熱間加工と板状粒子の配向成形に大別される。

例えばBLSFの代表的な化合物であるチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; 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3層に重なったペロブスカイト型格子の間に表面(界面)エネルギーの低い $a$ - $b$ 面がある。この面は焼結に伴う粒成長過程で板状粒子の発達面となり、かつ滑り面としても作用するため、Fig. 2のようにダイスを使わないホットプレス(ホットフォージ)で剪断応力を印可すると、 $a$ - $b$ 面が加圧軸と垂直に配列する一軸配向セラミックスが作製できる<sup>2)</sup>。BLSF系圧電材料では $P_S$ の向きは $a$ - $b$ 面に平行またはほぼ平行であるため、配向セラミックスから得た試料を加圧方向に垂直な方向( $a$ - $b$ 面に平行な方向)に分極すれば、無配向セラミックスを分極した試料よりも高い圧電特性が得られる。このようなホットフォージ法による配向セラミックスの作製は、防衛大と東京理科大で先導的な研究が行われた<sup>2, 3)</sup>。中でも東京理科大の竹中らは多くのBLSF系組成で、 $\{001\}$ 配向度 $F$ が0.9を超える高配向セラミックスを作製し、圧電特性の向上を実証した<sup>4)</sup>。

なお、ここで示される配向度とは、 $2\theta$ - $\theta$ 法X線回折(XRDとする)パターンのピーク強度から、以下の式により計算する、Lotgering配向度 $F$ である<sup>5)</sup>。

$$F = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad (1)$$

ここで、 $p$ は対象試料、すなわち配向セラミックスの $\Sigma I(00l) / \Sigma I(hkl)$ 、 $p_0$ は参照試料、すなわち無配向

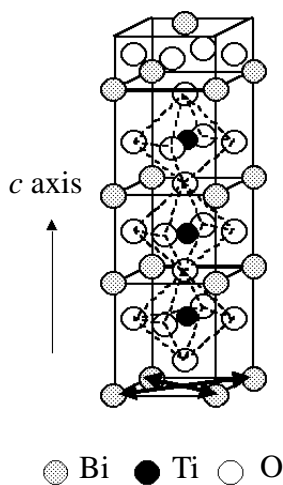


Fig. 1 A quarter unit cell of bismuth layer-structured  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) crystal structure. Thick arrows: directions of spontaneous polarization.

セラミックスの $p$ 値にあたる。単結晶では $F=1$ 、無配向多結晶では $F=0$ となる。Lotgering法は便宜的な配向度評価法にすぎないが、磁性材料では配向度 $F$ と配向多結晶の特性に良い相関があることが報告されている。

竹中らは、ホットフォージ法で作製した配向BiT多結晶セラミックスの分極量-電界ヒステリシスから残留分極 $P_R$ と $P_S$ の比 $P_R/P_S$ を求め、 $F$ が0.9を超えるとこの値が急激に増加し、理想的な分極反転を仮定した予測値に近づくことを示した<sup>6)</sup>。しかしながらこの方法は常圧焼結法に比べて生産性が低い上、剪断応力の分布のため、試料中に密度と配向度の不均一が生じる欠点があった<sup>4)</sup>。

もう一つのアプローチは、やはりBLSF系物質などの結晶構造異方性を利用して粗大な板状粒子をフラックス法のようにファセットが出やすい条件で合成し、この粉末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、常圧にて焼結する手法である。この手法はNewnhamらや木村らによって行われてきた<sup>7-9)</sup>が、粗粒子のみの焼結となるため、密度向上が課題であった。Messingのグループは、5-10%程度と少量のBiT板状粉末とBiT微粒子を混合し、テープ成形して熱処理すると、Fig. 3Aのように板状粒子が種結晶(テンプレート)として無配向微粒子を取り込みながらホモエピタキシャル成長していくことを示し、TGG (Templated Grain Growth) 法と名付けた<sup>10)</sup>。この方法の特徴は、成形体の大部分が焼結性の良い微粒子であるため、常圧で緻密なバルク材料が得られる点にある。HongらによってTGG法で作製されたNb添加BiTセラミックスは、無配向焼結体とほぼ等しい密度を有しており、圧電 $d_{33}$ 定数は無配向焼結体より約40%高く、単結晶の77%に達していた<sup>11)</sup>。この手法はBiTのように単純な複酸化物の配向化には有効であるが、高特性を発現する最適組成探索の中で構成元素種が増加した場合には、複雑組成の板状テンプレート粉末の合成が困難になる問題点をはらんでいる。

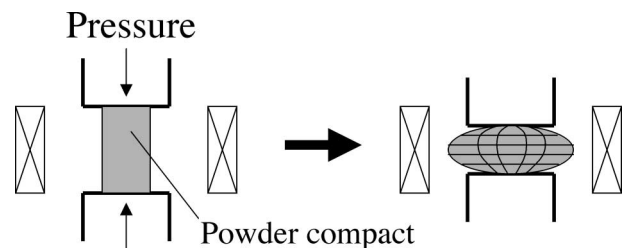
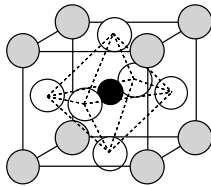


Fig. 2 Schematic diagram of hot-forging process.

しかしながら、これらの手法はいずれも、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と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. 4に示す $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) のような単純ペロブスカイト型構造を取る。圧電性ペロブスカイト型結晶はキュリー点以下の温度で陽イオンと陰イオンの電荷中心がわずかにずれる擬等方的な構造であり、そのわずかな結晶構造異方性 (例えば、PZTで $c/a = 1.02$ ) のために、結晶方位に依存する大きな電気的異方性が生じている。すなわち、圧電性ペロブスカイト型結晶は、結晶構造が擬等方的でありながら圧電性、誘電性などの特性異方性は強い、という特異な物質群である。すなわち、このグループの材料の配向化は、非常に



- Pb (Bi, Na, K for BNKT)
- Zr, Ti (Ti for BNKT)
- O

Fig. 4 A unit cell of regular perovskite-type  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) crystal structure; BNKT stands for  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ .

難しいが、もし実現すれば特性向上が予想される。

実際、鉛を含有するペロブスカイト型圧電単結晶の研究は近年盛んに行われており、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{-PbTiO}_3$  や  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{-PbTiO}_3$  といったリラクス系菱面体晶を擬立方 $\langle 100 \rangle$ 方向に分極することにより、極めて高い電気機械結合係数と圧電定数および電界誘起変位が得られている<sup>12, 13)</sup>。しかしながら、圧電単結晶は分解溶融型が多く溶融法 (チョクラスキー法など) 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、一般に破壊靱性が劣るため低強度という問題点があった。

等方的なペロブスカイト構造であっても、薄膜の場合は配向したい物質と格子整合性のある基板を用いて固相成長配向薄膜を作製することができる<sup>14)</sup>。すなわち、基板となる物質が一方に配向して原料となる物質の成形体中に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可能である。しかも、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、当所では、層状ペロブスカイト型物質の板状単結晶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. 3B) を開発し、RTGG (Reactive Templated Grain Growth) 法と名付けた<sup>15)</sup>。RTGGは、いわば磁気ヘッド用Mn-Znフェライトの配向多結晶作製プロセスで利用されたトポタキシー反応<sup>16)</sup>と

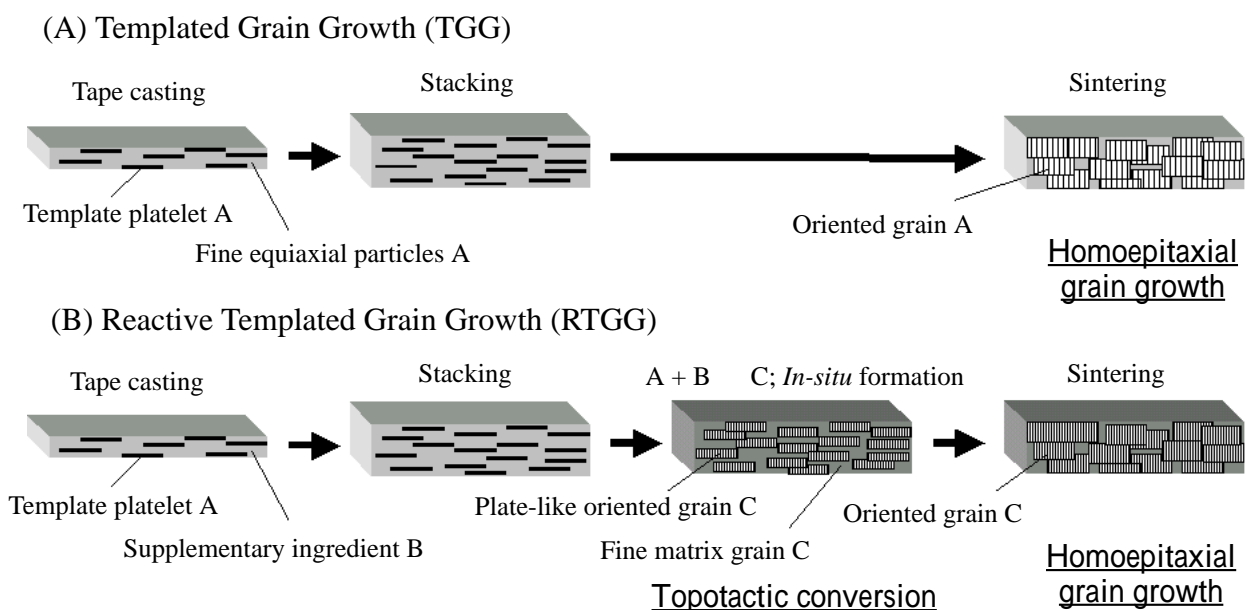


Fig. 3 Schematic diagrams of (A) TGG and (B) RTGG method for textured ceramics.

TGGを組み合わせた手法であり、この技術により、ペロブスカイト型の配向多結晶セラミックスが世界で初めて実現し、配向化による圧電特性も実証された<sup>15)</sup>。また、同じ手法をBLSFに適用し、ホットフォージ法やTGG法に比べて高い圧電特性の配向セラミックスが作製できることも示した<sup>17)</sup>。

RTGG法が利用できる条件は、以下の3項目である。

(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) 組成に過不足がな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。

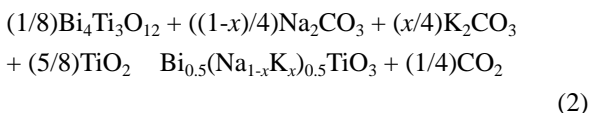
(3) テンプレート物質を、板状、針状、短冊状など異形状で合成することが可能であること、すなわち、テンプレート物質が結晶成長において強い構造異方性を有していること。

ここでは、組成に鉛を含まない圧電材料であるペロブスカイト型化合物 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKTとする) を例に、作製プロセスと配向組織、そして圧電特性の間の関係を示す。

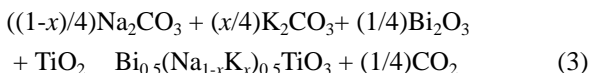
## 2. 実験方法

### 2.1 ペロブスカイト型BNKT配向セラミックスの作製

まず実験に先立って、BiT板状粒子と補完物質である酸化物や炭酸塩が反応し、ペロブスカイト物質を生成する*in-situ*反応設計を以下式(2)のように行った。



このテンプレート部分に加え、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、下に挙げる式(3)である。



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<sup>18)</sup>によってNaCl-KClフラックス中で合成し、Fig. 5に示すようにアスペクト比が10以上の板状粉末を作製した。この他の原料粉末は、アナターゼ型サブミクロン酸化チタンなど市販の等軸状酸化物粉末あるいは炭酸塩粉末を使用した。なお、本実験では比較的特性の高い $x = 0.15$ の組成で試料を作製した<sup>19)</sup>。

まず、あらかじめ反応式(3)の原料を湿式混合し、乾燥後に $850^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の条件で熱処理し、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碎してBNKT微粉末を合成した。この粉末を一軸加圧成形し、 $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の常圧焼結を行い、配向焼結体と同じ組成の無配向焼結体を作製した。また、*in-situ*反応時の成形体膨張を抑制するため、ここで作製したBNKT微粉末を、フィラーとして用いた。

RTGG法で配向焼結体を作製する実験では、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、式(2)と式(3)を組み合わせた。さらに、式(3)のマトリックス粒子を全て原料化合物として与えるのではなく、BNKT焼結体の20%が既に合成された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。

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。このシート成形体を積層し、 $80^\circ\text{C}$ で圧着して厚さ約1-2mmの板状成形体を作製した。この成形体を酸素雰囲気中 $600\text{-}800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の条件で熱処理後、300MPaの静水圧成形 (Cold isostatic pressing, 以下CIPとする) により成形体密度を高め、酸素雰囲気中 $1150^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ で常圧焼結した。

焼結体はアルキメデス法による密度測定、XRDによる相の同定と配向度の測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面微組織の観察を行った。また、高温XRDにより、配向組織の発達過程を調べた。



10  $\mu\text{m}$

Fig. 5 SEM image of plate-like  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) particles prepared by a molten salt synthesis.

## 2. 2. 圧電特性の評価

BNKTの板状焼結体を参照試料と共に、厚さ0.5mm、直径11.0mmの円板試料に加工し、両面に焼き付け銀ペーストで電極を設け、4kV/mm、100°C×30minの条件で分極処理を行った。誘電特性はインピーダンス・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-4194A）を用いて共振反共振法で測定した。

## 3. 配向組織の発達

まず、BNKTフィラー粉末を含まない原料ロットについて、積層成形体のテープキャスト面に関するXRDパターンをFig. 6Aに示す。等軸状BiT微粉末のパターン（Fig. 6B）と比べ、擬立方表示で{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明らかである。この成形体を600°Cで脱脂した後、1150°Cまでの昇温過程と1150°Cで保持中に、高温XRDで測定した主な回折面のピーク強度をFig. 7にプロットした。BiTに由来する回折ピークは900°Cまでに消失しペロブスカイト相単相になること、および、ペロブスカイト相の{100}配向は1000-1100°Cで急激に発達することがわかる。

熱処理途中の試料を取り出して透過電子顕微鏡

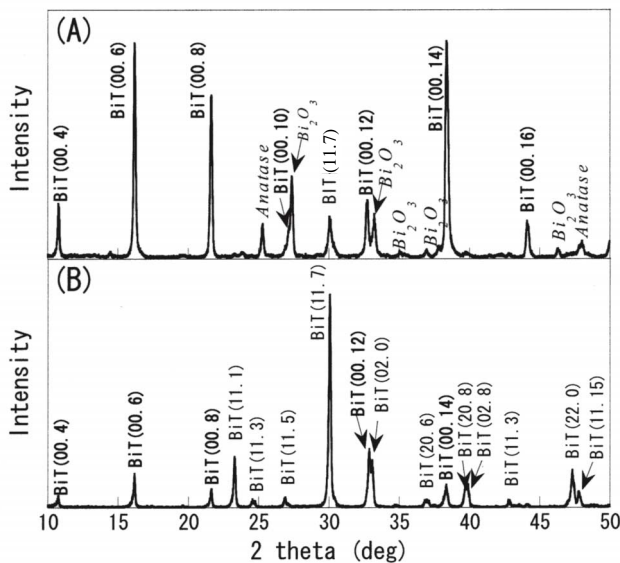


Fig. 6 XRD patterns of (A) stacked tape containing plate-like  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) with the other reaction gradients for textured perovskite, and (B) fine BiT powder.

(TEM) で解析した結果、700°C×5min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°C×30min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二軸配向多結晶の状態になっていることがわかった<sup>20)</sup>。なお、BITテンプレート内部でトポタキシーに類似の反応が進行すると平行して、表面でペロブスカイト核が生じるヘテロエピタキシー反応も進行している。しかしながら、この場合の層状ペロブスカイト (BiT) ペロブスカイト (BNKT) 転換反応は前者が支配的であった。この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ブスカイト型テンプレートとなり、1000°C以上の温度（焼結過程）で固相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と考えられる。

フィラー粒子を20%用いてRTGG法で得られたBNKT焼結体試料のXRDパターンをFig. 8Aに示す。Fig. 8BのBNKT微粒子のXRDパターンと比べて{100}に由来する回折ピークが著しく高くなっており、配向度は0.8-0.9に達した。また、原料であるBiTなどの残留は観察されておらず、設計した反応が完了していることを示す。焼結体の相対密度は99%を超える無配向参照試料には及ばないものの、97-99%の値に達していた。

この配向BNKT焼結体のテープキャスト面に垂直な破面SEM像をFig. 9に示す。{100}ファセットを上下（テープキャスト面に平行面）に持つ結晶粒がブロック塀のように並ぶ特異な微組織となっている。しかも、粒子のテープキャスト面平行方向の寸法は

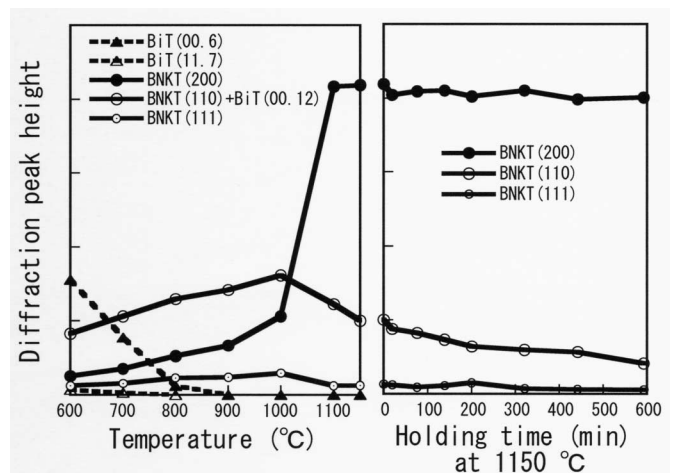


Fig. 7 Diffraction peak intensities for representative crystallographic planes of BiT template and *in-situ* formed BNKT, obtained by high-temperature XRD analysis for RTGG-processed specimen.



BiTテンプレート粒子の発達面直径にほぼ等しく、垂直方向の粒子の厚みは成形体におけるテープキャスト面に垂直な方向のBiT板状粒子間距離に相当する。すなわち、得られた微組織は、反応性テンプレート粒子がペロブスカイト型粒子に相転移した後、これらテンプレート粒子間に存在する、微細で無配向のペロブスカイト型粒子（フィラーまたは反応式(3)で *in-situ* 合成されたもの）を取り込みながら Ostwald 粒成長したものであると推測できる。

#### 4. 圧電特性

Fig. 10 にアルカリサイトに15%のKを導入した BNKT 焼結体 ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ ) の配向度と電気機械結合係数  $k_p$ ,  $k_t$  の相関を示す。配向化により、特に  $k_p$  の向上が顕著であり、従来法で作製した、同組成の無配向セラミックスと比べ、30-40% 高い値を示した。Fig. 11 に圧電定数 ( $d_{31}$ ,  $g_{31}$ ) を示す。こちらは50-60% 高い圧電定数 ( $d_{31}$ ,  $g_{31}$ ) を示した。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、 $\langle 111 \rangle$  方向に分極軸を持つ菱面体ペロブスカイト型圧電単結晶を  $\langle 100 \rangle$  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」<sup>21)</sup> 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。

以上のように、RTGG法によって作製した配向セ

ラミックスの圧電特性は、配向軸  $\langle 100 \rangle$  に平行方向に分極したペロブスカイト型セラミックスでは、従来法で作製した同組成の無配向セラミックスに比べ高い値を示した。このような組織制御（組織最適化）による性能向上は、組成最適化との重畳により、さらなる高特性化が期待できる。この両者は必ずしも独立の関係ではなく、ペロブスカイト型圧電化合物では、菱面体晶と  $\langle 100 \rangle$  一軸配向、正方晶と  $\langle 111 \rangle$  一軸配向の組み合わせ（いずれもエンジニアードドメイン構造）<sup>22)</sup> のように、組織制御がより活きる方向に組成を最適化する技術開発が望まれる。

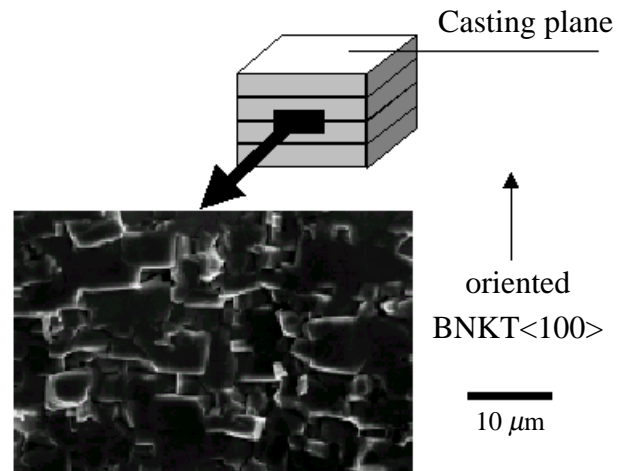


Fig. 9 SEM image of a perpendicular fracture surface to tape-casting plane of textured BNKT ceramics.

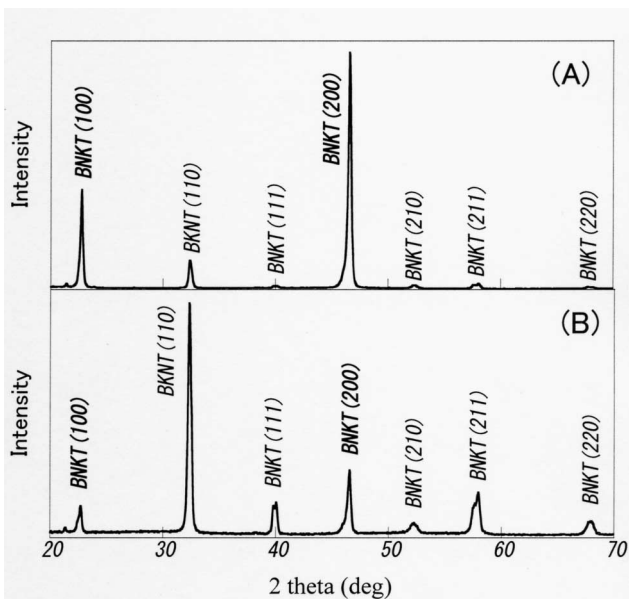


Fig. 8 XRD patterns of (A) RTGG-processed  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT) ceramics, and (B) fine BNKT powder.

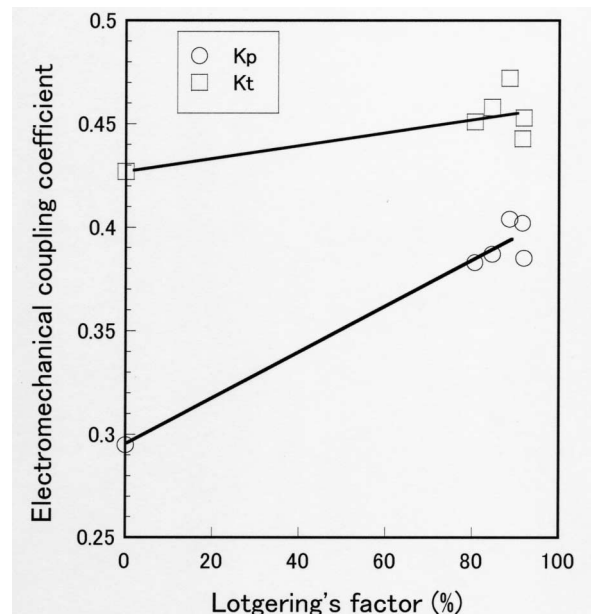


Fig. 10 Electromechanical coupling coefficients of textured and randomly oriented BNKT ceramics.

また、同様にRTGG法で作製した<001>配向BLSFセラミックスを配向軸に垂直方向に分極すると、同組成の無配向BLSFセラミックスの実に3倍以上に達する電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) と圧電定数 ( $d_{33}$ ,  $g_{33}$ ) を発現した。BLSFについては、ここで述べたドクターブレード法の他に、押し出し法によるテンプレート粉末の配向も行った。配向度は前者より低下するものの、積層工程を必要としないため、量産化には有力な方法と考えられる<sup>23)</sup>。

## 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、既存の技術と比較しながら紹介した。この方法の特徴は、

- (1) 通常の粉体プロセスラインで作製できること (単結晶成長に対する優位性)
- (2) 多元系組成の配向多結晶でも作製できること (TGGに対する優位性)
- (3) 生産性の高い常圧焼結で均質な高密度高配向度多結晶体ができること (ホットフォーミングに対する優位性)
- (4) 従来、配向が困難であったペロブスカイト型構造化合物でも配向化・高特性化が可能であること (ホットフォーミングおよびTGGに対する優位性) といえる。

ここでは、いずれもBiTをテンプレートとした配

向焼結体の作製を紹介したが、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ のような Ruddlesden-Popper型化合物や $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 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<sup>24)</sup>。また、最近、慶應大では $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ という、非・層状ペロブスカイト型の化合物の特定面がペロブスカイト化合物の{111}面と格子整合性があるのを利用し、これを反応性テンプレートを使用して、<111>配向 $\text{BaTiO}_3$ を作製することに成功した<sup>25)</sup>。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。

圧電体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配向多結晶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、原料の一部がテンプレートとして作用するため、組織制御と同時に組成探索が実施できるので、研究開発ツールとしても極めて有用である<sup>26)</sup>。

また、RTGG法は圧電体だけでなく、磁性体 (磁場成形が困難な物質)、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<sup>27,28)</sup>。

## 謝辞

慶應義塾大学理工学部の木村敏夫先生には本研究開始時期より、板状粒子の配向技術および熱処理中の粒成長挙動に関してご指導をいただき、厚く御礼申し上げます。また、当所の齋藤康善氏には圧電特性の評価について、妹尾与志木博士には*In-situ*合成過程の電子顕微鏡観察について、協力を得た。なお、本研究のうちBLSFの配向焼結については竹内嗣人氏 (2000年12月退社) が主に担当した。

## 参考文献

- 1) 例えば、小島浩: "フェライト磁石の製法", 磁気工学講座3; 硬質磁性材料, (1976), 124, 丸善
- 2) Sakata, K., et al.: "Hot-Forged Ferroelectric Ceramics of Some Bismuth Compounds with Layer Structure", *Ferroelectrics*, 22(1978), 825
- 3) Igarashi, H., et al.: "Dielectric and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57-9(1978), 815
- 4) 竹中正: ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用, 京都大学博士論文, (1984)
- 5) Lotgering, F. K.: "Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides having Hexagonal Crystal Structure", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9(1959), 113
- 6) Takenaka, T. and Sakata, K.: "Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19-1(1980), 31

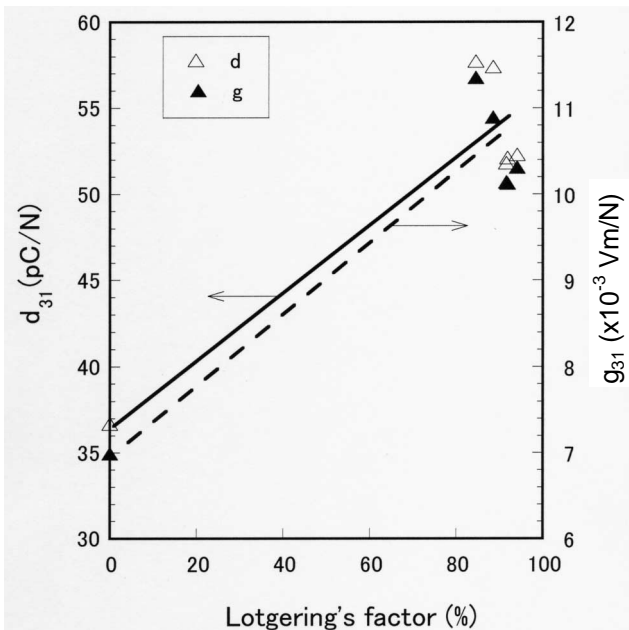


Fig. 11 Piezoelectric  $d$  and  $g$  coefficients of textured and randomly oriented BNKT ceramics.

- 7) Holmes, M., et al. : "Grain-Oriented Ferroelectric Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 58(1979), 872
- 8) Kimura, T., et al. : "Fabrication of Grain-Oriented  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 65-4 (1982), 223
- 9) Kimura, T., et al. : "Mechanism of Grain Orientation of Bismuth Titanate" : J. Am. Ceram. Soc., 72-1(1989), 85
- 10) Horn, J. A., et al. : "Templated Grain Growth of Textured Bismuth Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 82-4(1999), 921
- 11) Hong, S.-H., et al. : "Dielectric and Electromechanical Properties of Textured Niobium-Doped Bismuth Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 83-1(2000), 113
- 12) Park, S.-E. and Shrout, T. : "Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals", J. Appl. Phys., 82-4(1997), 1804
- 13) Kobayashi, T., et al. : "Improved Growth of Large Lead Zinc Niobate Titanate Piezoelectric Single Crystals for Medical Ultrasonic Transducers" Jpn. J. Appl. Phys., 36-9B(1997), 6035
- 14) 例えば, Tani, T. and Payne, D. A. : "Sol-Gel Derived PLZT Thin Layers Epitaxially Grown off Surface-Modified Platinum Electrodes", Brit. Ceram. Proc., 52(1994), 88
- 15) Tani, T. : "Crystalline-Oriented Piezoelectric Bulk Ceramics with a Perovskite-Type Structure", J. Korean Phys. Soc., 32(1998), S1217
- 16) 広田栄一ほか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
- 17) Takeuchi, T., et al. : "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-Part 1-9B(1999), 5553
- 18) Kimura, T. and Yamaguchi, T. : "Fused Salt Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", Ceram. Int., 9-1(1983), 13
- 19) Tani, T., et al. : "Texture Development and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramics Prepared by RTGG Method", Ceram. Trans., Perovskite Oxides for Electronic, Energy Conversion, and Energy Efficiency Applications, 104(2000), 267
- 20) Seno, Y. and Tani, T. : "TEM Observation of a Reactive Template for Textured  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.87}\text{K}_{0.13})_{0.5}\text{TiO}_3$  Polycrystals", Ferroelectrics, 224(1999), 365
- 21) Wada, S., et al. : "Domain Configuration and Ferroelectric Related Properties of Relaxor Based Single Crystals", J. Korean Phys. Soc., 32(1998), S1290
- 22) Wada, S., et al. : "Enhanced Piezoelectric Property of Barium Titanate Single Crystals with Engineered Domain Configurations", Jpn. J. Appl. Phys., 38-Part 1-9B(1999), 5505
- 23) Takeuchi, T., et al. : "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-Part 1-9B(2000), 5577
- 24) Takeuchi, T. and Tani, T. : "Texture Engineering of Lead-Containing Perovskite-Type Ceramics by RTGG Method", to be published in Electroceramics in Japan IV.
- 25) Sugawara T., et al., : "Fabrication of <111> Oriented  $\text{BaTiO}_3$  Bulk Ceramics by Reactive Templated Grain Growth Method", to be published in J. Ceram. Soc. Jpn., 109-10(2001)
- 26) 谷俊彦 : "Bi層状構造強誘電体セラミックスの配向制御", 超音波テクノ, 13-8 (2001), 13
- 27) Tani, T., et al. : "Thermoelectric Properties of Highly Textured  $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$  Ceramics", J. Mater. Chem., 11-9(2001), 2324
- 28) Tajima, S., et al. : "Thermoelectric Properties of Highly Textured  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Ceramics Processed by the Reactive Templated Grain Growth (RTGG) Method, Mater. Sci. Eng., B86(2001), 20

(2001年7月3日原稿受付)

## 著者紹介



谷 俊彦 Toshihiko Tani

生年 : 1956年。

所属 : フロンティア第6グループ。

分野 : 機能性無機材料の研究開発。

学会等 : 日本セラミックス協会, American Ceramic Society, 応用物理学会, 日本MRS会員。

1993年, 2001年日本委員会最優秀論文賞。

Ph. D.