

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

浮遊法を利用した準安定相材料及び凝固に関する研究

荒井 康智・長汐 晃輔・余野 建定
李 明軍・栗林 一彦

2005 年 3 月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

浮遊法を利用した準安定相材料及び凝固に関する研究

荒井 康 智^{*1} 長 汐 晃 輔^{*1*2} 余 野 建 定^{*1}

李 明 軍^{*1} 栗 林 一 彦^{*1*2}

Metastable phase materials and solidification research by levitation method

by

Yasutomo Arai^{*1}, Kosuke Nagashio^{*1*2}, Jianding Yu^{*1},
Mingjun Li^{*1}, and Kazuhiko Kuribayashi^{*1*2}

Abstract: This Annual Report presents a summary of investigations that have been carried out in the area of metastable phase research in fiscal year 2004 by the ISS science project office of JAXA. The aim of this research was to efficiently process a new metastable phase and to imply a function on the phase. The research items were the solidification of undercooled Silicon, and dendrite brake down, oxide glass processing, and ferroelectric behaviors of the oxide glass.

Keywords: 準安定相, 過冷シリコン, 球状シリコン単結晶, デンドライト, EBSP, 電磁浮遊炉, ガス浮遊炉, ガラス, バリウムチタネート系ガラス, 誘電率

概 要

本論文は、JAXA のISS 科学プロジェクト室準安定相研究チームにおいて2004 年度に実施された研究成果の纏めである。この研究の目的は、準安定相の合成とその機能予測であった。本年度の研究項目は、過冷シリコンを利用した過冷凝固過程研究、酸化物ガラスの強誘電的性質に関する研究である。主な研究成果は、低過冷度における板状シリコン成長仮説の確認、デンドライトブレイクダウンの発生、流れと組織微細化について重要な結果が得られたこと、及びバリウムチタネート系ガラスでは巨大な誘電率を有する新たな準安定材料が合成されたことである。

1. は じ め に

本論文は、平成16 年度にISS 科学プロジェクト室において実施した準安定相研究に関する報告である。研究のキーワードである準安定相とは、非平衡状態である過冷液体や準安定な結晶相及びアモルファス等を指している。研究目的は、準安定相の予測・効率的合成であった。従って、凝固の基礎過程及びその対極のコンビナトリアルな手法での準安定材料合成の両側面から研究を実施した。

過冷凝固の基礎研究としては、物性が良く調べられているシリコン (Si) を利用して集中的に研究を実施した。平衡融点から凝固させる結晶成長法では、坩堝内流動が結晶材質に与える影響は精力的な研究がなされてきた一方で、過冷凝固に関しては、凝固時のモルフォロジー、過冷凝固時に生じたデンドライトの破断など流動の影響が考えられるにも関わらず、十分な研究がなされていないのが実状である。この影響を評価するには、微小重力環境の利用が理想的ではあるが、地上

*1 宇宙航空研究開発機構 ISS 科学プロジェクト室 (JAXA ISAS ISS science project office)

*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙環境利用科学研究系 (JAXA ISAS Department of Space Biology & Microgravity Sciences)

環境でも静電浮遊法の利用、電磁浮遊法と直流磁場の印加を利用した擬似的微小重力環境での研究も試みられている。本年度は、過冷 Si の凝固モルフォロジー変化のうち、特に興味のある低過冷度での“板状”結晶成長に関する研究、過冷状態において形成されたデンドライトの破断過程の研究を実施した。

具体的な準安定材料としては、実用上重要であるバリウムチタン系酸化物を研究対象とした。近年、バリウムチタン系酸化物の共晶組成付近にある BaTi_2O_5 相が新たな強誘電相であることが判明し、精力的に研究が開始されている。一方、アモルファス状態でも強誘電体状のユニットが存在する場合、そのユニットが結晶化温度で整列する事で誘電率が発散することが、1978 年に Lines により理論的に研究されている。以来、多くの実験的な試みがなされてきたが、ローラ急冷による薄膜しか得られておらず十分な検証には至っていない。本年度は、無容器法を使った BaTi_2O_5 相のバルクガラス合成、結晶構造の同定、誘電率計測及び Lines 理論と使った解析を実施した。

本論文では、2 章では国際公募栗林テーマである“過冷 Si の微小重力下における凝固”に関する低過冷度での凝固形態、デンドライトの破断と組織微細化、流動がデンドライト破断に与える影響に関する研究を紹介する。3 章では、バリウムチタネート系のガラス化と誘電率計測に関する研究を紹介する。尚、2 章は宇宙環境利用研究系栗林研究室の長沙晃輔助手及び ISS 科学プロジェクト室の李明軍が執筆した。第 3 章は同室の余野建定が主として執筆し、3-2 項は主として同室の荒井康智が担当した。また、全体の編集は荒井が担当した。

2. シ リ コ ン の 過 冷 凝 固

2-1. これまでの纏め [1 and 2]

チョクラルスキー法 (CZ 法) を用いたシリコン (Si) 単結晶育成において、ウェハー径の増加による生産性の向上は莫大な設備投資を必要とする。発想の転換により、無容器凝固により直径 1 mm 程度の球状単結晶を育成することで設備投資かつ切りくずの低減につながる。しかしながら、結晶成長の観点から見た場合、CZ 法では、温度勾配は正であるが、無容器凝固では負である。このため、これまで築き上げてきた CZ 法の技術は転用不可である。従って、過冷状態での凝固モルフォロジーの変化及び平衡融点近傍のプラトー部で凝固する部分に関して研究する必要がある。

栗林らは、過融融液からの Si の凝固過程を詳細に研究した結果、次のような結論を得ている。過冷度が 100 K 以下の場合、板状結晶が成長し、過冷度が 100 K を超えると、ファセットデンドライト成長する。これは、沿面成長 (LG) から連続成長 (CG) への遷移であると考えている。また、低過冷度における板状結晶の安定性を“板厚がデンドライト先端直径 $2R$ よりも小さい場合に安定である”と仮定すると、板状結晶が不安定化する臨界過冷度は、試料直径に依存し、反比例の関係にあることがわかった。このメカニズムを利用すれば、臨界過冷度以下において板状単結晶程度のサイズの単結晶を得る事が可能である。この臨界過冷度は、地上での電磁浮遊炉での実験では、電磁攪拌等のため精密な測定は困難である。そこで、宇宙ステーションでの攪拌、自然対流の存在しない環境を利用し、かつ重力がないことにより大きな直径の試料を浮かせることができるため試料径依存性を精度良く測定することが可能である。

2-2. 低過冷度における Si の凝固

長沙らは、低過冷度において Si 融液中を板状に結晶が成長する仮定を検証する為に、高速カメラによる凝固パターンのその場観察及び、凝固後組織の詳細な観察を実施した。

浮遊 Si 融液を Si 単結晶基板上に落下させた試料において、様々なデンドライトが成長することがわかった。この基板に対して平行に成長したデンドライトにおいて、電子後方散乱解析像法 (EBSP)、共焦点レーザー顕微鏡 (LSM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、成長方向、ファセット面間の角度、ファセット面粗さを詳細に研究した。図 1 (a) は、高速ビデオで撮影した低過冷度での凝固過程である。これまで、これは板状をしており試料内部を凝固したものが表面に突き出たものと考えられてきた。しかしながら、図 1 (b) に示す EBSP によるデンドライトの解析から、これは $\langle 110 \rangle$ デンドライトが成長したものであり、背骨部分に双晶を含んでおり、双晶の方向に優先的に成長するデンドライトであることがわかった。すなわち、板状に成長するのではなく、双晶のため一方にしか進めないデンドライトであることがわかる。また、ボロン B をドーピングした Si の断面写真を図 2 に示す。縞状組織が試料表面から中心に向かって同心円状に成長している様子が見て取れる。すなわち、 $\langle 110 \rangle$ デンドライトは試料の表面のみに存在し、表面が完全に覆われたあと、中心に向かって凝固が進行することがわかる。

この実験結果より、電磁浮遊炉を利用した低過冷度での過冷 Si 凝固では板状結晶の存在が確認できないことが解った。従って、板状結晶の先端分離過冷度の試料サイズ依存性は存在しない。単結晶合成を実現するには、板状単結晶はなく

“一つのTwin”から残液を凝固させる方法が考えられる。

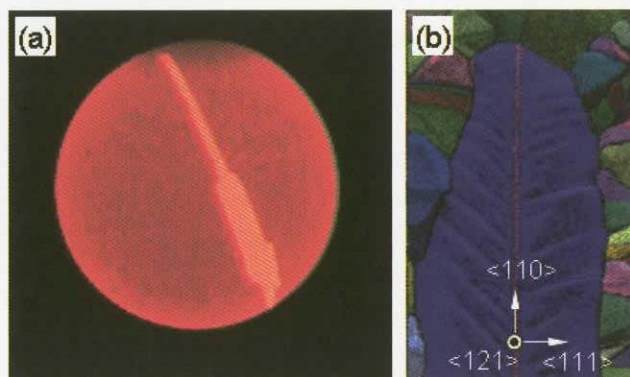
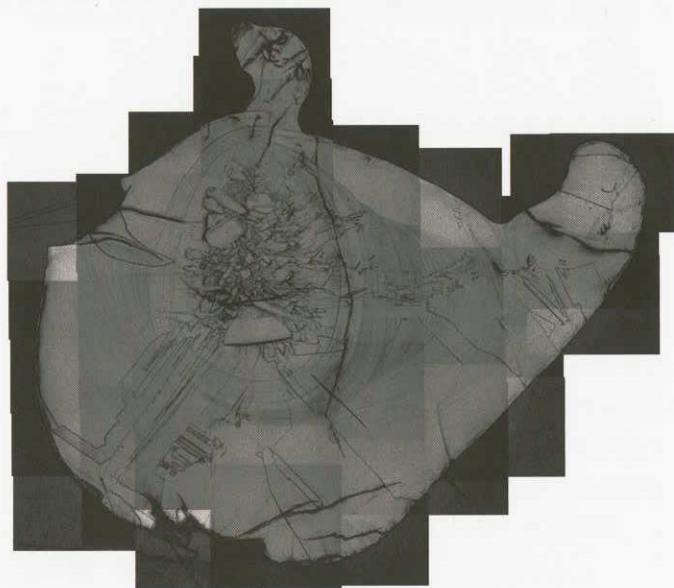


図1 (a) 高速ビデオで捕らえたリカレッセンス時の写真。
(b) $\langle 110 \rangle$ デンドライトのEBSP図。

図2 (下図). 55 Kの過冷度で凝固したB-Si試料断面の組織写真。



2-3. デンドライトの破断

2-3-1. Si過冷凝固におけるデンドライト断片化のタイミング

1961年にWalkerにより初めてNiにおいて ~ 145 Kの臨界過冷度で自発的に粒径が一桁以上微細化する現象が発見された[3]。このような現象は、Ag, Co, Ni-Fe, Ni-Cu, Cu-Snなど他の金属においても観察されており、結晶粒の微細化は機械特性に大きく影響するため精力的に研究が行なわれた。この微細化は、成長したデンドライトが表面積を減少させるキャピラリー効果により断片化することに起因すると考えられている[4]。また、1994年にKarmaらは、デンドライトが断片化する時間 Δt_b を定式化し、リカレッセンス後の固液共存領域であるプラトー領域の時間 Δt_p と比較を行った[5]。そして、断片化に必要な時間 Δt_b が Δt_p よりも短い場合に、断片化が起こると推測した。そのため、彼らはデンドライトがプラトー領域で断片化すると考察している。

半導体では、DevaudとTurnbullが初めてGeの過冷凝固実験において、デンドライトの断片化により結晶粒が減少している様子を観察している[6]。しかしながら、実際にいつデンドライトが断片化するかに関する実験的な報告はない。

ここで、B ドープ Si では、図3に示すような成長縞が観察されることが良く知られている。成長縞とは、成長速度のミクロな揺らぎによりBが偏析したものであり、固液界面形状のプラトー領域において形成される。一方、デンドライトはリカレスセンス中に形成される。すなわち、デンドライトと成長縞との関係を詳細に調べることで、デンドライトの断片化がいつ起こるのかに対する知見を得ることが可能である。そこで本研究では、電磁浮遊炉を用いてB ドープ Si の過冷凝固実験を行い、デンドライトの断片化メカニズムを解明すること試みた。



図3 B ドープ Si で観察された成長縞。

試料は直径8 mm に研磨されたB ドープ Si を用いた。試料の直径は、すべて同じであることから、プラトー領域での冷却速度を一定に保つことができる。この試料を用いて電磁浮遊炉にて無容器凝固実験を行った。今回は外部からの影響を完全に避けるために、トリガーを用いて核生成を誘起させるのではなく、任意の過冷度で保持し冷却ガスを止める等の操作により自発的に凝固させた。詳しい実験方法は参考文献[7]を参照されたい。得られた試料は、 HNO_3 、 HF 、 CH_3COOH の混合溶液を用いて鏡面研磨面を化学処理した。光学顕微鏡及びSEMによる組織観察、EBSPによる結晶方位分析を行った。また、試料を直径2 mm に切り出した後、両面を鏡面研磨した。この試料を用いて、IR カメラによる透過像観察を行い、B のマクロ偏析を観察した。

図4に過冷度55 K、152 K、292 K の光学顕微鏡写真を示す。過冷度が上昇するにつれて粒径が細かくなっていることがわかる。これは、すべての試料において同心円状に成長縞が観察された。図4 (c) では成長縞は多くの粒のため観察が困難であるが、拡大した場合には非常に明瞭に観察できた。ここで成長縞は固液界面形状を現していることから、プラトー領域では試料表面から中心に向かって凝固が進行したことがわかる。また、試料中心領域では成長縞が消滅し、低過冷度の試料においてさえ、非常に細かい結晶粒が観察された。図5に過冷度と成長縞の間隔の関係を示す。過冷度によらずにほぼ一定であることがわかる。

このことから、成長縞はプラトー領域において、ほぼ一定冷却

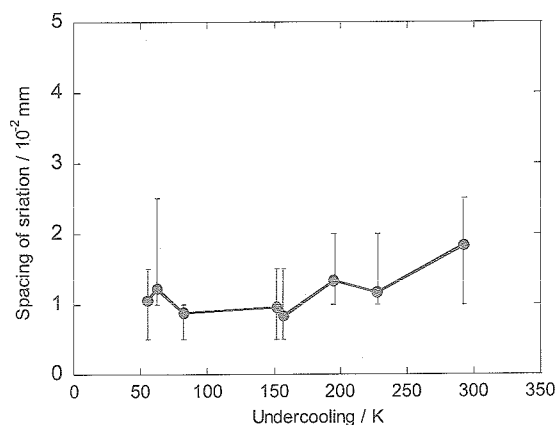
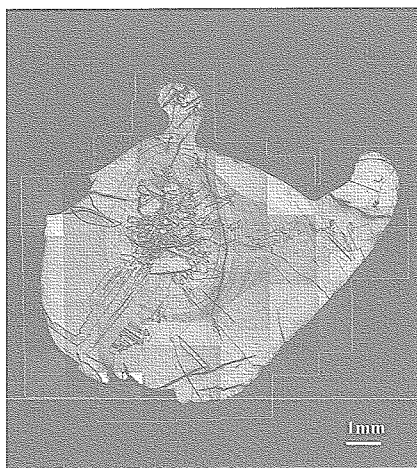
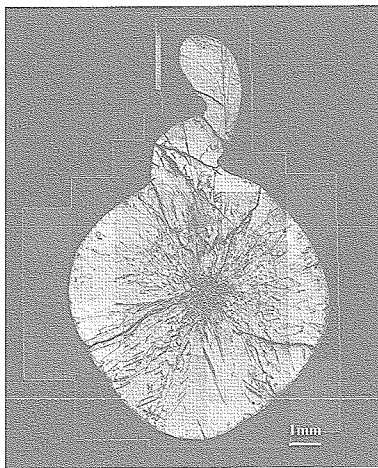


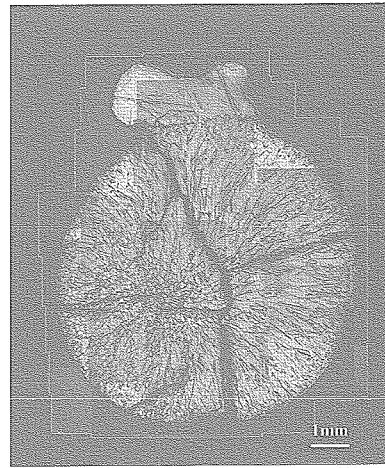
図5 過冷度と成長縞の間隔の関係。



(a) 55 K



(b) 152 K



(c) 292 K

図4 様々な過冷度で得られた試料断面の光学顕微鏡写真。

速度で形成されたことがわかる。

次に、デンドライトと成長縞の関係について考察する。図4 (a) に過冷度 152 K で凝固した試料断面の Nomarski 光学顕微鏡写真を示す。2つの大きなデンドライトが観察されている。デンドライトは常に試料端に観察された。リカレッセンス中に形成されるデンドライト体積 (f) は、次のように表される

$$f = \frac{\Delta T}{\Delta H_f / C_p^L} \quad (1)$$

ここで、 ΔT は過冷度、 ΔH_f は融解のエンタルピー、 C_p^L は液体の比熱である。Si は、 ΔH_f が金属と比較して大きいので、過冷度が 150 K においてさえ高々 8 % 程度しかデンドライトが形成されない。そのため、デンドライトのほとんどは温度の低い表面近傍に観察される。Jian らは、リカレッセンス中の高速ビデオを用いたその場観察から、試料表面が固体で完全に囲まれるのに必要な時間は過冷度の増加に伴い減少していることを指摘した[8]。これは、過冷度の増加に伴い、リカレッセンス中に形成されるデンドライトの体積が増加するためである。すなわち、リカレッセンス後、試料表面が最初に完全に覆われるように凝固し、表面から中心に向かって成長縞を伴い凝固が進行する。これは、成長縞が完全につながっていることから理解できる。もし、表面が完全に固体で覆われることなく、中心に向かって凝固が進行したならば、完全につながった成長縞の円は観察されないであろう。一方、過冷度 292 K と非常に大きい試料では、図6 (b) に示すように、試料端にデンドライトが断片化して小さくなったものが多数観察された。断片化したデンドライトは図中矢印で示すように表面から約 0.8 mm 程度のところにのみ観察された。この結果から、デンドライトは表面のみを成長したこと、さらに断片化した後でもそれほど漂流しないといえる。この過冷度ではほぼ完全にデンドライトが断片化していることがわかる。

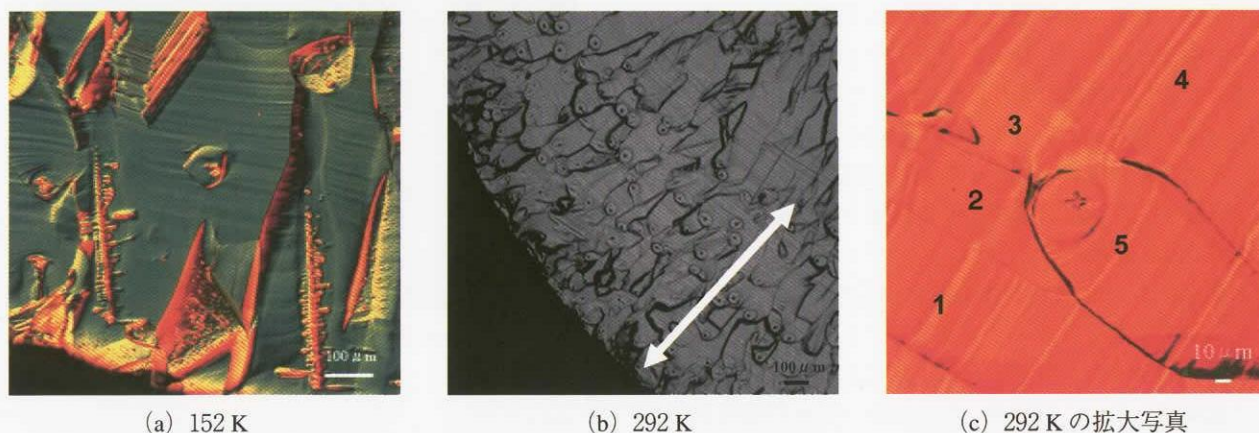


図6 試料端の光学顕微鏡写真。

さらに、この断片化した領域の拡大写真を図6 (c) に示す。断片化したデンドライトは常に球状に覆われており、プラトー中の成長界面を意味する成長縞がこの球を取り込むように成長している様子が見て取れる。ここで、成長縞は必ず断片化したデンドライトを囲む球内には存在していないことを注意しておく。この球は、デンドライトが断片化した後、試料表面が完全に凝固する間に形成されたと考えられる。これらの結果から、これまでデンドライトはプラトー領域で断片化すると考えられていたが、Si の場合においてはリカレッセンス直後に断片化しているといえる。この断片化挙動は、高速ビデオにおいても捉えられている[8]。図7に過冷度と断片化前後のデンドライトの数の関係を示す。断片化前のデンドライ

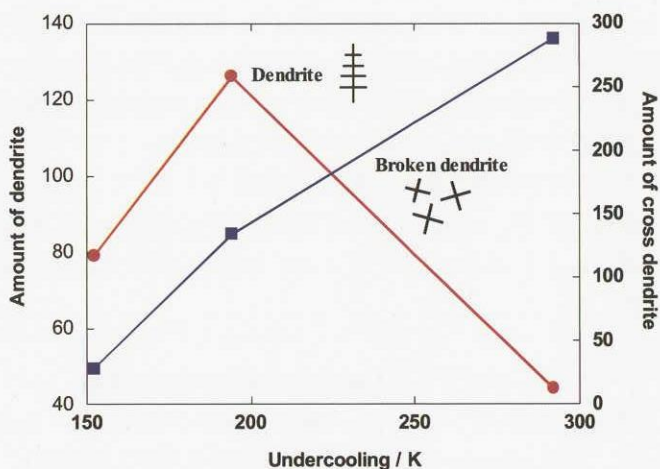


図7 過冷度と断片化前後のデンドライトの数の関係。

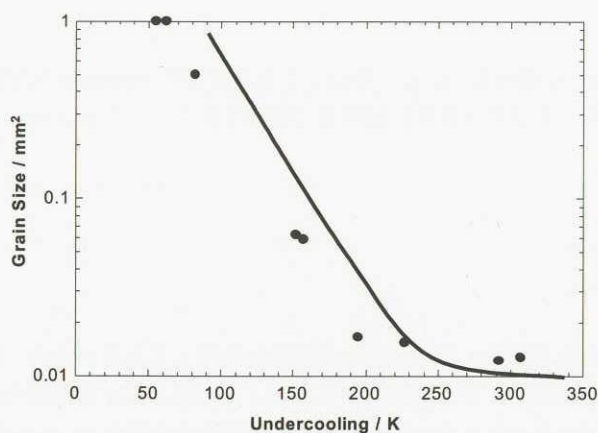


図8 過冷度と結晶粒径の関係.

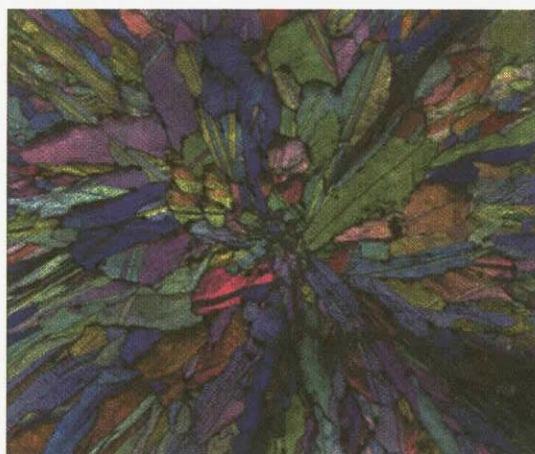


図9 過冷度 227 K で得られた試料中心領域の EBSD マップ.

トの数は、200 K を境にして減少し、断片化後のデンドライトは過冷度の増加に伴い増加することがわかる。また、図8に過冷度と結晶粒形の関係を示す。過冷度の増加に対して粒径が小さくなっており、200 K を超えると一桁近く小さくなっていることがわかる。これは、デンドライトが断片化したことに起因するといえる。このことは、図6 (c) からも見えてとれる。すなわち、結晶粒は最初 (# 1 ~ # 4) の4つであったが、断片化したデンドライトを取り込むことにより、新しい結晶粒 # 5 が形成されている。

最後にどの試料においても中心領域において成長縞が消失し、その内部で非常に細かい結晶粒が観察された理由について考察する。図9に227 K の過冷度で凝固した試料中心領域のEBSD結果を示す。

どの結晶粒も中心に数本の双晶を含んでいることから、これは<110>双晶デンドライトであることがわかる。しかしながら、<110>デンドライトは一般に100 K以下の低過冷度で観察される。これは中心部分においてBが濃縮されたため界面の不安定化が起こり形成されたと考えられる。そこで、Bの濃縮を確認するため、2 mm程度の薄さに切断し両面研磨した試料において、IRカメラを用いて透過像を観察した。図10にその結果を示す。試料中心部に暗い領域があることがわかる。この中心領域の大きさは約4 mm程度あり、成長縞が消えるときの直径とはほぼ一致することがわかった。これらの結果から、プラトー領域において、試料表面から中心に向かって凝固が進行し、成長界面でBが濃縮され組成的過冷により<110>双晶デンドライトが形成されたと考えられる。

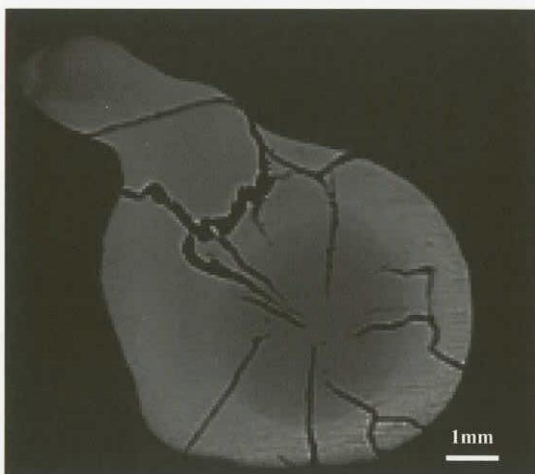


図10 過冷度 62 K で得られた試料の IR image.

図11に今回の実験で明らかになったB-Siの凝固過程を模式図で示す。これは、デンドライトの断片化が明確に観察される過冷度が200 K以上における凝固過程を例にしている。リカレンス中にデンドライトが試料表面に沿って成長し、リカレンス後に直ちに断片化が始まる。そして、表面が完全に凝固する間に、断片化したデンドライトは球状になる。その後、プラトー領域において表面から中心に向かって成長縞を形成しながら成長する。最終的にはBの濃縮による組成的過冷により<110>双晶デンドライトが中心部分で形成され試料が完全に凝固する。これらの結果は論文として投稿された[9]。

2-3-2. デンドライト断片化に与える流れの影響

前項であげたデンドライトの断片化挙動の考察において、電磁浮遊炉での電磁力による浮遊液滴内の流動は無視されている。また、Karmaらのデンドライト断片化モデル[10]では、デンドライト一次枝の断片化を熱による形状不安定化が破断を促すとしており、流動或いはデンドライト同士の接触といった力学的な破壊は含まれていない。しかしながら、流動の

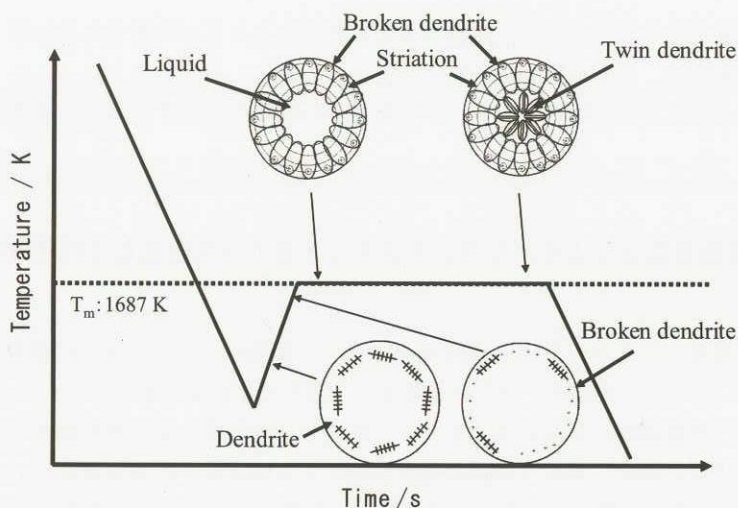


図 11 B-Si における凝固過程.

影響を無視できる根拠はない。

そこで、流動が微細化に与える影響を検証する為に、電磁浮遊炉に比較して試料内部の流れが抑制される静電浮遊炉 (ESL) で Ni_{99}B_1 の溶融凝固を行い、EBSP で Primary デンドライトのフラグメンテーションを調査した。図 12 (a) は $\Delta T = 200 \text{ K}$ の過冷度で凝固した Ni_{99}B_1 合金の EBSP であり、微細組織同軸グレインを得る為に十分な過冷度であることを示している。マイクロスケールの視点から、数百マイクロメートルスケール内の全微細組織は Directional feature を示しており、“N” でマークされた円状核生成エリアから始まり放射状に広がったことが分かる。比較して図 12 (b) は電磁浮遊炉で大体同じ過冷度で合成された完全にランダムな粒子の分布を示している。

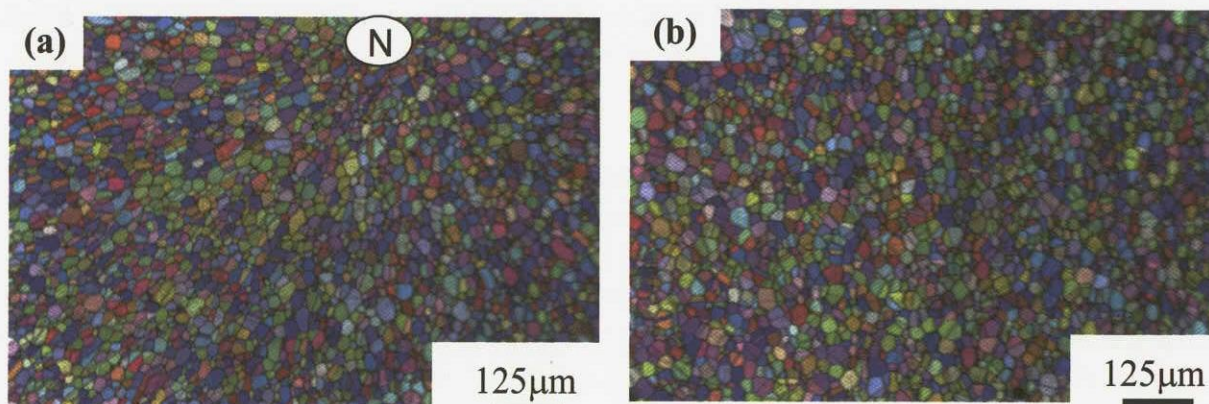


図 12 過冷度 200 K で凝固させた Ni_{99}B_1 合金の EBSP パターン. (a) では核発生ポイント “N” でマークされた核発生ポイントから方向性のある様子が見える. 比較して (b) では、いかなる方向性も現れていない.

このマクロ的描象の理由は、この Ni_{99}B_1 合金が合成された環境に依存する事と認識され、リカレンス後に強い力学的な攪拌電磁力によりプライマリー成長したデンドライトを破壊するかもしれない。これが、ESL 試料中でセル状モルフォロジーを伴った成長軌跡が同定される理由であり、一方で数十年間に多くの試料が EML 実験で実施されたにもかかわらず EML で浮遊させた試料でこのような軌跡が決してレポートされなかった理由である。この明確な directional feature は微細化グレインの起源に関する動的核発生メカニズム (多核発生) を排除し、合成装置によらず合金中の全グレインの完全にランダムな分布をあたえる事が出来る。

そこで、まず最も影響力の大きいと考えられる電磁攪拌を抑止することが必要であると考え。最近、超伝導マグネット内に電磁浮遊炉を組み込むことにより、電磁攪拌等を抑制し、浮遊融液を剛体球的に保持することが可能となっている。

この装置を用いて同様の実験を行うことにより、流動の影響を考察することが可能であると考えられる。ただし、マランゴニ対流が顕在化する可能性があるが、その影響も定量化できると思われる。以上のように、これまで、宇宙環境のキーワードであった無容器、無対流という2つの別のキーワードを組み合わせることにより新しい基礎研究の分野となると期待される。

3. 無容器凝固法によるバリウムチタネート系ガラス合成とその誘電的性質

3-1. これまでの纏め

BaTiO₃ 強誘電体が初めて発見されてから50年、強誘電体に関する研究は、応用を中心に世界各国で精力的に行われている。強誘電体は、高誘電率、圧電性、焦電性、電気光学効果、非線形光学効果等を有するため、コンデンサー、増幅素子、ピエゾ共振素子、焦電素子、光変調器、波長変換素子として電気・光学等様々な分野で使われている。近年、特に光通信とレーザー技術の飛躍的な発展に伴い、透明な強誘電体酸化物ガラスの研究が注目を集めている。強誘電体ガラスは、結晶化することにより光物性の制御が可能となるため、高性能の光変調器（電・光信号変換）光スイッチ（光路変換）、波長変換素子（レーザーの波長変化）などへの利用が期待されている。また、ガラスの製造工程が短い等利点から、低コストで高性能の電子デバイスの大量生産が可能である。従って、強誘電体ガラスの研究と開発は、科学、工学的な意義のみならず、産業的な意義も多大である。BaTiO₃ 強誘電体は優れた誘電特性を有するが、凝固における核生成頻度と結晶成長率が高く、バルクガラスの形成は非常に困難である。これまでの報告においては、冷却速度約 10^{-8} K/s のローラ急冷でも微細な粉末状ガラスしか得られていない[11]。バルク BaTiO₃ ガラスを得るため、50 % 以上のガラス形成元素 (TeO₂ 等) を添加する必要がある[12]。

一般的に、ガラス材料は微細構造が3次元等方的であり強誘電性を示すことはない。しかし、Lines[13]はアモルファス中に分極した“Unit”がランダムに存在している場合、結晶化温度でそれらが揃うことで強誘電体相転移の様な振る舞いが観察される事を理論的に示した。ガラス化する為にガラス形成物質を混入した場合、結晶化温度において“Unit”の急激な reorientation を期待する事は難しく、“Unit”自体が強誘電性を有している事が必須条件と考えられる。これに該当する材料は歪みを生じ易い8面体および4面体構造を持った遷移金属酸化物等に限られるかもしれない。実際に、これまでの研究では、LiNbO₃、PbTiO₃ など一部の強誘電体を薄膜にした材料で効果が確認されているに過ぎない。BaTiO₃ に SiO₂ を混合した材料などでも誘電率の上昇が確認されているが、その上昇率は数千程度と低い。本研究では、最近明らかにされた強誘電性 BaTi₂O₅[14]について、ガラス化物質を添加することなくガラス化を試みた。

3-2. BaTi₂O₅ ガラス合成と誘電率異常[15]

BaTi₂O₅ 原料は BaTiO₃ (99.9 %) と TiO₂ (99.99 %) から湿式混合法で作製した。直径2 mm 程度の球状ガラス試料は、乾燥空気を浮遊ガスとしたガス浮遊装置[16]を用いて、約1000 K/s で冷却し合成した。

合成された試料の示差走査熱量測定 (DSC) 図13では、三つの相転移温度 (690°C, 728°C, 765°C) が観察された。図14の室温、730°C と1280°C まで加熱後のX線回折パターンから、約690°C がガラス転移、728°C と765°C の二つ温度で結晶化及び結晶構造転移である。728°C のガラス転移後の回折パターンには、平衡相図上には存在していない準安定結晶構造の回折パターンが存在しており、1280°C で試料が BaTi₂O₅ 結晶に相転移するまで計測された。図15に試料の誘電率測定結果を示す。結晶化温度近傍 (723°C) において約1千万以上の比誘電率が測定された。この高誘電率温度領域は、765°C の結晶構造転移まではほぼ同じ値で維持されている。然しながら、この高誘電率領域では損失の値も数十から数百と非常に大きい。

ガラス化温度から結晶化温度までの広い温度範囲で計測した誘電率及び損失のデータから相転移温度付近での微視的描像を、Lines のモデルを使って次の様に考察した。

ガラス化温度付近から結晶化温度を超えても損失が1を超えることから、その温度範囲では誘電体ではなく伝

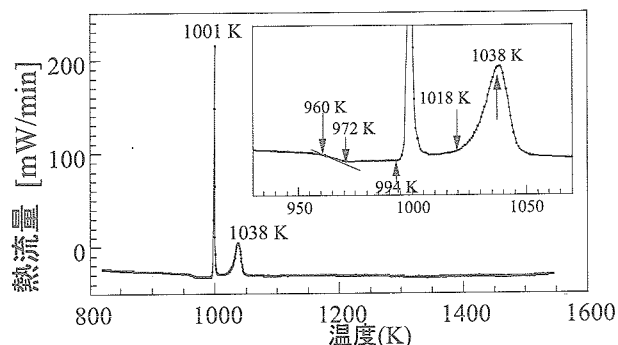


図13 BaTi₂O₅ ガラスの DSC 測定結果, ガラス転移開始温度 $T_{g-onset} = 960$ K, $T_{g-end} = 972$ K, 結晶化温度 $T_{cryst} = 994$ K, 多結晶化温度 $T_{poly} = 1018$ K.

導体的性質を持っている。この伝導度の上昇はイオン伝導の寄与が十分考えられる。しかし、このイオン伝導のみでは結晶化温度での ϵ のジャンプを説明することは困難である。従って Lines model を使って誘電率の強誘電体的な相転移についても考察を加える。

誘電率は次の式 (2) で記述される。

$$\epsilon = \frac{4\pi\alpha\theta}{[1-3/4\pi\alpha\theta]} \quad (2)$$

ここで $\theta = 1 - bt + ae^{-\rho(1-t)}$ 、 a と ρ は mode softening の係数で b は非調和性の係数、 $t = T/T_{\text{cryst}}$ は規格化された温度である。上式から θ が $4\pi\alpha/3$ の時に誘電率は発散する。図 16 に示すように、 a と b をパラメーターとして結晶化の際の発散傾向を再現することが出来た。

Lines model の仮定であった誘電 Unit について、放射光によるアモルファス構造計測から検証を試みた。図 17 (a) に実験から求めたアモルファス及び計算から求めた結晶状態 (図 17 b) での動径分布関数を示す。アモルファス $T(r)$ の 1.92 Å にある第一ピークは、結晶構造から推察される Ti-O と考えられる。また、Gaussian フィットから求めた配位数は約 6 であることから、アモルファス中に少し歪んだ酸素 8 面体が存在していると考えられる。この配置は、 BaTi_2O_5 ではなくアモルファス及び結晶 Mg_2SiO_4 に見られるのと同様の变化である。一方で、アモルファス中の Ba の位置は結晶状態と対応しておらず非常に乱れた配置をしていると考えられる。温度上昇に伴い、乱れた配置にある Ba イオンが動き始め、これがイオン伝導に寄与する。この時に完全に乱れた配置ではなく 2 つかそれ以上の安定なサイトを飛び移ることが、損失と誘電率の上昇に両方に寄与する事と考えられる。

インピーダンス測定による伝導度をアーレニウスプロットした結果、イオン伝導の活性化エネルギーを計算することが出来た。T_g 以下では 0.7 eV とアモルファス PbTiO_3 の活性化エネルギーと同等である。T_g から結晶化温度までの活性化エネルギーは 2.8 eV とポテンシャル障壁が上昇している。イオン伝導体では、誘電率と伝導度は比例関係にあるため、伝導度の増大つまり抵抗の減少は誘電率の増大を意味する。しかし、結晶化温度付近での活性化エネルギーは増大していることから、イオン伝導による誘電率への寄与は減少している。従って、結晶化温度付近での誘電率の上昇と損失の減少はイオンホッピングによる分極では説明できなかった。具体的なメカニズムは不明であるが、構造解析の結果から考えると、Lines モデルの示すとおり、歪んだ TiO_6 の 8 面体が規則化する事を示していると考えられる。

まとめると、 BaTi_2O_5 では“ガラス化物質無添加”でも結晶化温度 T_{cryst} において誘電率のジャンプを

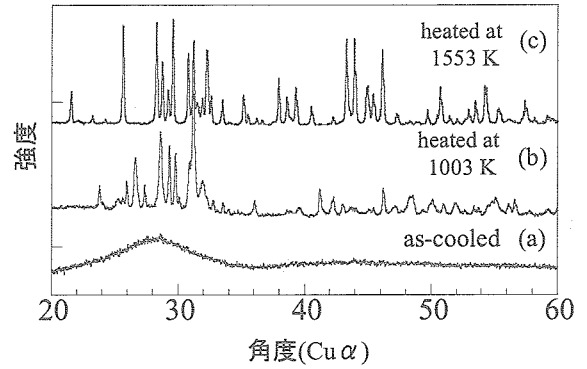


図 14 BaTi_2O_5 ガラスの X 線回折パターン (a) アモルファス状態、(b) 1003 K まで加熱した後の準安定相、(c) 1053 K まで加熱した後の monoclinic 相。

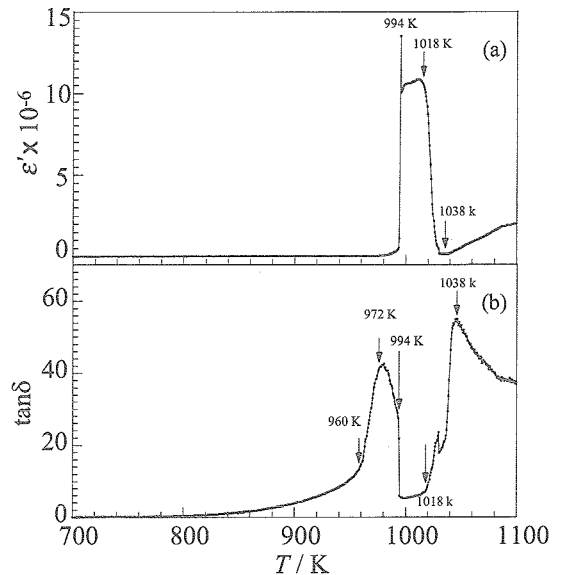


図 15 誘電率 100 Hz での ϵ' の (a) 温度依存性と (b) 損失 $\tan \delta$ 。

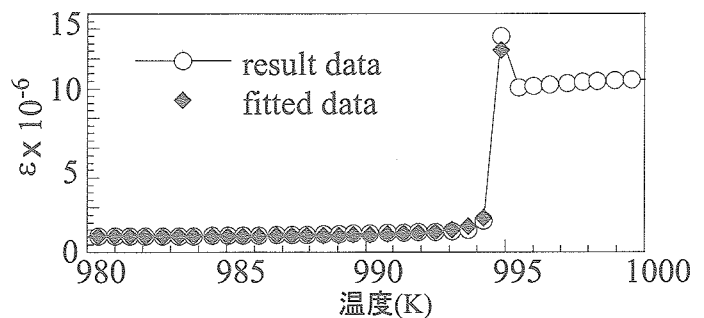


図 16 (1) 式の計算結果 ($a = 0.01$ $r = 0.52$, $b = 0.002$, $a = 0.23683$), $T_{\text{cryst}} = 994$ K。

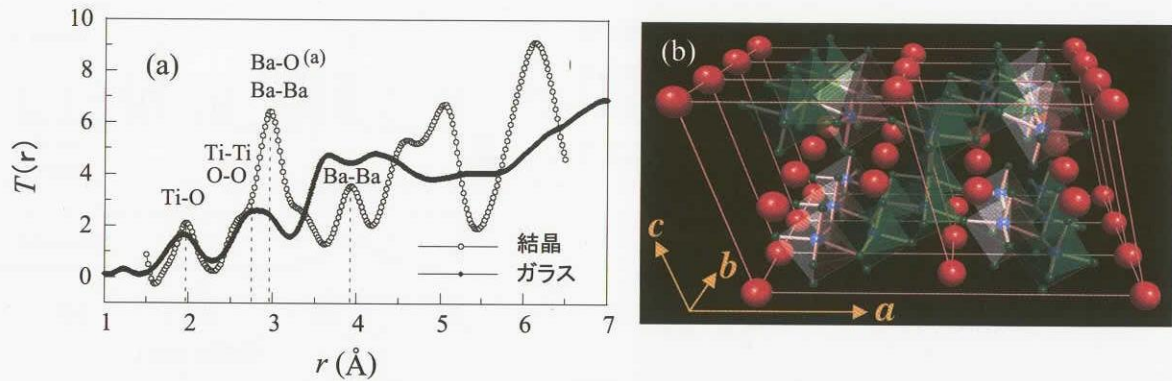


図 17 (a) BaTi_2O_5 ガラスの相関関数 Total correlation functions $T(r)$, PDFFIT computer code で計算した BaTi_2O_5 結晶との比較. (b) BaTi_2O_5 の結晶構造 $a = 1.6914 \text{ nm}$, $b = 0.3935 \text{ nm}$, $c = 0.9412 \text{ nm}$, $b = 103.11$.

伴う強誘電体の相転移を示す。新しい準安定相がガラスマトリックスから発生し、温度依存性がほとんどなく $\epsilon' \sim 10^7$ の値を示す。高温状態では、この誘電率にイオン伝導が明らかに寄与している。しかしながら、結晶化温度における誘電率の一桁以上の上昇は、 BaTi_2O_5 ガラスの結晶化度をコントロールする事で、優れた誘電ガラスセラミックスを得るという事を技術的に示唆する。

3.3. Calcium 添加による BaTi_2O_5 (BT125) ガラスの物性変化

前項で報告した BT 125 ガラスの特徴は次のとおりである。1) 室温では数十の誘電率を持つ常誘電体、2) 温度上昇に従って誘電率と損失も上昇、3) ガラス化点近傍で低周波数から誘電率が上昇し始め結晶化点で発散傾向を示す、4) 多結晶化温度まで損失と誘電率の温度依存性はほとんどない、5) 多結晶化温度で誘電率が急激に落ちる。基本的メカニズムとしては、イオン伝導と 8 面体が再整列する過程が不明確である事、また、誘電体としての応用を視野に入れると、高い誘電率を維持し結晶化温度を低下させる事と、低損失化が最初の課題である。本報告では、Barium イオンと同属でかつチタン酸化物と同じような化合物を作る Calcium を添加し、それがアモルファスからの準安定相核発生と準安定相安定性及び誘電率に与える効果について報告を行う。

実験試料 $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_2\text{O}_5$ は、 BaTiO_3 (99.9 %), CaTiO_3 (99.9 %), TiO_2 (99.99 %) を湿式混合し、BT 125 と同様にガス浮遊炉にて作製した。同組成の示差熱分析実験の結果を図 18 示す。昇温速度は BT 125 と同じ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。Calcium を添加することでガラス化温度 ($T_g = 968 \text{ K}$) と結晶化温度 ($T_{\text{cry}} = 1009 \text{ K}$) が上昇し、固相変態の第二結晶化ピーク ($T_{\text{cry}2} = 1081 \text{ K}$) は非常にシャープになり、 T_{cry} と $T_{\text{cry}2}$ の間隔は、BT 125 に比較して拡大した。DTA の電気炉を利用して T_1 ($T_g < T_1 < T_{\text{cry}}$), T_2 ($T_{\text{cry}} < T_2 < T_{\text{cry}2}$), T_3 ($T_{\text{cry}2} < T_3$) の各温度領域まで昇温し室温まで冷却した試料の X 線回折実験結果を図 19 に示す。(a) にリファレンスとして BT 125 結晶の回折パターンを示す。(b) に示す T_3 領域では BT 125 相の回折パターンが現れる。然し、(c) の T_2 領域では BT 125 相は現れず準安定相のピークが生じている。これらのピークは、(d) に示す T_1 領域の結晶状態を示すピークとは一致しないが、(e) にリファレンスとして示す BaTiO_3 (BT 113) 立方晶結晶の回折パターンと一致する。さらに (d) ではガラス状のハローピークも残されていることから、ガラスから立方晶系の結晶が核発生していることを示している。図 20 に 1 kHz における BT 125 相と $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_2\text{O}_5$ の誘電率及び損失の温度依存性を示す。 $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_2\text{O}_5$ の誘電率はガラス化温度付近で急激に上昇し 10^6 オーダーに達するが、発散は弱くなる。また、準安定相が生じている温度領域では大きな温度依存性を示す。 T_1 領域での誘電損失は 2 桁のオーダーで非常に大きい、 T_2 領域では 2 以下となり BT 125 と比較しても 30 % 程度低下した。

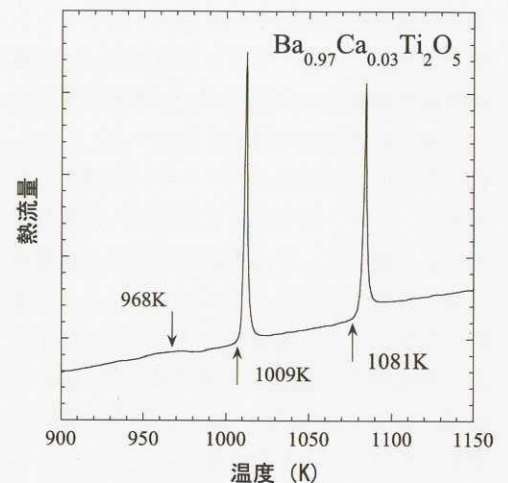


図 18 $\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ の示差熱分析結果。(昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

DTA および誘電率測定から、準安定相は約 70 K の温度範囲で安定して存在しており BT 125 の約 2 倍の温度範囲がある。さらに、 $T_{\text{cry}2}$ での固相-固相変態のピーク形状が BT 125 と比較して非常にシャープで散漫ではなくなる。従って、Calcium イオンの効果として準安定相の安定性が向上する事が考えられる。また、 T_{cry} が BT 125 相と比較して高温側にシフトする事から、Ca はガラス中の酸素 8 面体再配列と Cubic 相成長を抑制し、準安定相への相転移を困難にしている。

結晶化温度手前の 710°C でまで昇温した試料の X 線回折実験結果 (図 19 d) では、アモルファス性のハローパターンと明確な結晶性のピークが現れている。このパターンは、立方晶系 BT 113 (e) と一致していた。BaO-TiO₂ 系の相図[17]から、ガラスマトリックス中で BT 125 の核発生確率が非常に低いと仮定すると BT 113 と BaTi₄O₉ (BT 149) の混合物が共晶相中に生じる (実際には、BT 149 は図 19 のピークに一致しない事から別の未確認相の出現が考えられる)。また、BT 113 は 1400°C 付近まで Ca を 10 mol % 程度固溶する。従って、次の構造相転移のストーリーが考えられる。前項において議論した酸素 8 面体が Ca を添加したガラス中にも残っており、その回転・拡散により Cubic 系結晶構造が核発生する。次に、その Cubic とその他の成分である TiO₂ から、単相か否かは不明であるが図 19 c の回折パターンを有する準安定相構造を形成し、最終的に図 17 b の Monoclinic BT 125 相へ転移する、その間には少なくとも 3 step の構造変化が必要である。核発生に関しては、幾つかの直接的な実験結果が示されている。金属系の金属 Ni-V 系では、過冷液体から核発生障壁の低い準安定 BCC が生じ、最終的に金属間化合物である σ' 相が生じる事が放射光実験から確認されている[18]。同様に、Ba_{0.97}Ca_{0.03}Ti₂O₅ ガラスにおいても単純な相が核発生し、複雑な構造を持つ相へ転移していく (オストワルトのステップルール) ことが想定される。

T_2 領域で誘電率が BT 125 相より高く、かつ損失は $T_1 \sim T_3$ で低下する理由は、次のように考察した。添加された Ca は、Ba と置換し、かつ組織を微細化する効果があると仮定すると、粒界効果[19]と Ba のイオン伝導に影響を与える。この結晶微細化は誘電率の上昇を与え、イオン伝導への影響が損失低下 (抵抗の上昇) を誘発すると考えられる。

以下に、Ca の添加について Ba_{0.97}Ca_{0.03}Ti₂O₅ の結果を纏める。 T_g , T_{cry} は Ca 添加により 10 度程度上昇した。ガラス温度領域では誘電率が半減し準安定相領域では BT 125 相の 2 倍程度増加した。また、誘電損失は BT 125 相より 30 % 低下した。ガラス転移温度以上の過冷液体からは Cubic 相の核発生が確認された。

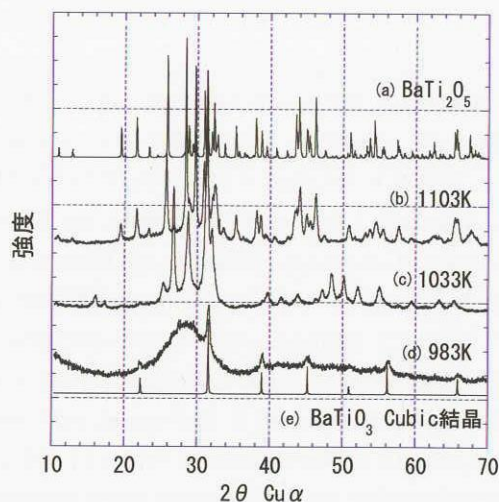


図 19 Ba_{0.99}Ca_{0.03}Ti₂O₅ の室温 X 線回折実験結果。
(a) Ca 添加なし, (b) 1103 K まで昇温
(c) 1033 K まで昇温, (d) 983 K まで昇温
(e) BaTiO₃ 立方晶結

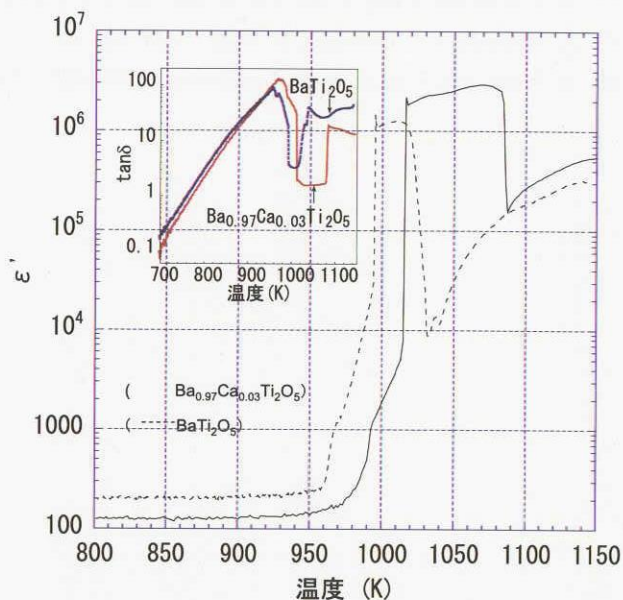


図 20 BaTi₂O₅ 及び Ba_{0.97}Ca_{0.03}Ti₂O₅ の 1 kHz における誘電率及び損失。

参 考 文 献

- 1 T. Aoyama, K. Kuribayashi, *Acta mater* vol. 51, 2003, 2297.
- 2 栗林一彦, 青山智胤; “球状単結晶シリコンの製造方法”.
- 3 J. L. Walker, in *The physical Chemistry of Process Metallurgy*, ed. G. R. St. Pierre, Interscience, New York, 1961, Part II, 845.
- 4 K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlmann, and T. P. Seward, III: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1966, vol. 236, pp. 149–58.
- 5 Schwarz, M., Karma, A., Eckler, K., and Herlach, D. M., *Physical Review Letters*, 1994, Vol.73, 10.
- 6 G. Devaud, and D. Turnbull: *Acta metal.*, 1987, vol. 35, pp. 765–69.
- 7 T. Aoyama, Y. Takamura, and K. Kuribayashi: *Metall. Mater. Trans. A*, 1999, vol. 30 A, pp. 1333–39.
- 8 Z. Jian, K. Nagashio, and K. Kuribayashi: *Metall. Mater. Trans. A*, 2002, vol. 33 A, 2947–53.
- 9 K. Nagashio, H. Okamoto, K. Kuribayashi, and I. Jimbo, accepted to *Met. Mat, Trans. A*.
- 10 A. Karma, *Int. J. Non-Equi. Proce.* 1998, v.11, 201–233.
- 11 K. Yoshimaru, Y. Ueda, K. Morinaga and T. Yanagase, *Yogyo-Kyokai-shi*, 92, 481, (1984).
- 12 Narasaki A, Tanaka K, Hirao K. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, v75, p3399.
- 13 M. E. Lines, *Phys. Rev. B*, v17, 1984, (1978).
- 14 Y. Akishige, K. Fukano, H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L 946 (2003).
- 15 J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, and S. Yoda, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- 16 Y. Arai, P.-F. Paradis, T. Aoyama, T. Ishikawa, and S. Yoda, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1057 (2004).
- 17 D. E. Rase and R Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 3, 111, 1955.
- 18 C. Notthoff, B. Feuerbacher, H. Franz, D. M. Herlach, and D. Holland-Moritz, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1038, (2001).
- 19 R. Waser, and R. Hagenbeck, *Acta mater.* 48, 797–825. (2000).

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA-RR-04-054

発行日	2005年3月31日
編集・発行	独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 〒182-8522 東京都調布市深大寺東町七丁目44番地 1 TEL 0422-40-3000 (代表)
印刷所	株式会社 東京プレス 〒174-0075 東京都板橋区桜川 2-27-12

©2005 JAXA

※本書(誌)の一部または全部を著作権法の定める範囲を超え、無断で複写、複製、転載、テープ化およびファイル化することを禁じます。

※本書(誌)からの複写、転載等を希望される場合は、下記にご連絡下さい。

※本書(誌)中、本文については再生紙を使用しております。

〈本資料に関するお問い合わせ先〉

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 情報化推進部 宇宙航空文献資料センター

