

宇宙航空研究開発機構特別資料

JAXA Special Publication

浮遊法を利用した準安定相材料及び凝固に関する研究Ⅱ

荒井 康智, 長汐 晃輔, 余野 建定,
李 明軍, 栗林 一彦

2006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 II

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 II

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 2005 by the ISS science project office of JAXA. There two aims of this research that to perform the solidification theme selected in first international announcement of opportunity 2000. And the other is processing a new metastable phase and to imply a function on the phase. The research items were the processing of spherical single-crystal silicon, the free solidification of metallic single-phase and double-phase alloys by using the electromagnetic levitator (EML) and the electrostatic levitator (ESL), dielectric properties of hexagonal BaTiO₃ processed by using ESL, and new metastable phases of the titanium oxide glasses.

Keywords: 準安定相, 過冷却シリコン, 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

本アニュアルレポートは、JAXAのISS科学プロジェクト室準安定相研究チームの2005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、第一回国際公募テーマの凝固テーマの実施と準安定相の合成・機能予測である。本年度の研究項目は、無容器法を利用した過冷却シリコンの組織微細化研究、過冷却シリコン-コバルト合金の組織微細化、微細組織と誘電物性に関する研究である。以上の研究は、無容器を利用した過冷却凝固による組織微細化制御及び微細組織と物性との関連に焦点をあてている。

1. はじめに

本報告は、平成17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のアニュアルレポートである。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却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。これらの研究は、未解明な点が多い過冷却凝固による組織微細化制御に関する研究、と微細組織が生み出す物性との関連に焦点があてられている。また、新たなターゲット材料を探索するために、無容器法を利用した準安定相合成を実施した。

*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)

昨年度の成果は、組織微細化の核心である凝固過程に関し、1) 過冷シリコンの凝固過程から dendrite 破断と組織微細化に関する理解を得た。微細化に関してより精確な議論を行ううえで重要な、合成装置依存性については、2) ボロン添加 Ni 合金の過冷凝固実験から、静電浮遊炉と電磁浮遊炉では内部流動の影響により、凝固組織が異なる事が解明された。最後に、微細組織と物性に関連しては、3) BaTi₂O₃系は無容器法でガラス化され、結晶化時に巨大な誘電率を示す事が発見した。

本年度は、1) 微細化制御技術を利用した凝固粒界サイズの制御、2) 組織微細化をよりポピュラーな 2 元系（共晶系 Co-Si）に発展させた基礎的研究。3) 微細組織と物性に関しては、巨大誘電率と微細組織に関する研究を実施した。1-3 の高機能化とは逆の視点から、4) として、新たな材料創製を目指した準安定相合成については、特にチタン酸化物系について調査した。

本報告書では、2章において国際公募栗林テーマに関連した固液共存状態プロセスを用いた Si 球状単結晶の作製研究、3章では過冷凝固組織の微細化に関して、3-1. Ni₉₉B₁ 固溶体の組織微細化研究、3-2. Co-Si 系の組織微細化を紹介する。4章では、微細組織と誘電特性に関する研究として、無容器法により合成した酸素欠損六方晶 BaTiO₃ の巨大誘電応答に関する研究について報告する。5章では、チタン酸化物系における準安定相探索について報告する。尚、2章は宇宙環境利用研究系栗林研究室の長汐晃輔助手、3章は ISS 科学プロジェクト室の李明軍が執筆した。第4章は同室の余野建定が執筆した雑誌「固体物理」の 2006 年 3 月号より無容器凝固関連の研究を抜粋して紹介した。5章は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. 固液共存状態プロセスを用いた Si 球状単結晶の作製研究

2-1 緒言

国際宇宙ステーションを利用する国際公募実験テーマの一つである“Containerless Crystallization of Silicon in Microgravity”の最終目標は、過冷融液からの単結晶の結晶化条件の確立である。本研究では、これに繋がる基礎研究を実施した。

昨年度までに、典型的な金属系と異なり、半導体 Si では 100 K 以下での過冷度において {111} 面に囲まれた安定な <110> dendrite が成長することを示した[1]。このことから、過冷度を正確に制御可能な電磁浮遊炉を使用し、低過冷度で <110> dendrite をゆっくりと結晶化させることにより、単結晶化の可能性を報告した[2]。しかしながら、電磁浮遊炉では、8 mm 程度の単一液滴の浮遊となり、大量生産には向いていない。一般には、融液を噴射させ 1 mm 程度の球状試料を大量に得ることのできるドロップチューブ法が用いられている。しかしながら、ドロップチューブ法では、完全熔融状態で噴射するため落下中に融液は大きく過冷し、一般的には多結晶化してしまう。そこで、液滴の落下中に低過冷度で核生成・結晶化させる外的制御法を模索してきた。(1) 不純物を導入することにより不均一核生成を促進させる、(2) 落下直後に冷却ガスを吹き付ける、(3) ノズル直下に核生成誘起基板を置く等、多くの手法を試みてきたが、過冷度を制御できる再現性ある手法は見つかっていない。

本研究では発想を逆転させ、“過冷度の外的制御”から離れ“過冷しない状態で噴射”させることに着目した。本研究では、融点での固液共存状態で微細な結晶を含んだ液滴を噴射させるセミソリッドプロセスにより、球状単結晶化を試みた[3]。

2-2 実験結果及び考察

図 2-1 に様々な過冷度で得られた SEM による表面組織写真を示す。ドロップチューブで得られた試料における過冷度は電磁浮遊法により得られた過冷度と凝固組織の関係から低過冷度、中過冷度、高過冷度の三種類に分類した[4]。つまり低過冷度に対応する試料は図 2-1 (a) のような滑らかな表面を呈するが、中過冷度、高過冷度になるにつれて (b), (c) のようにざらざらした表面に変化し、結晶粒の微細化に対応する。図 2-2 にそれぞれの試料断面の EBSP マップを示す。EBSP は、1 つの色が 1 つの結晶粒を示しており、多くの色で構成されたマップの場合は、その試料が多結晶であることを意味する。つまり図 2-2 (a) は数個の粒で構成されているのに対して、(b) から (c) へと結晶粒が微細化していることがわかる。また、図 2-2 (c) で観察される円形状の組織は電磁浮遊炉において 200 K 以上過冷した試料においても観察されており、<100> dendrite が断片化した組織であることが理解される[4]。

次に、これら 3 種類の試料の存在割合を図 2-3 に示す。1 mmφ のノズルでは、500 μm 程度の試料径の試料が最も多く得られることから、ここでは直径 350 ~ 600 μm について存在割合を調べた。図から理解できるように、完全熔融状態からの噴射と固液共存状態からの噴射のいずれにおいても 3 種類の過冷度の試料が得られる。しかしながら、固液共存状態か

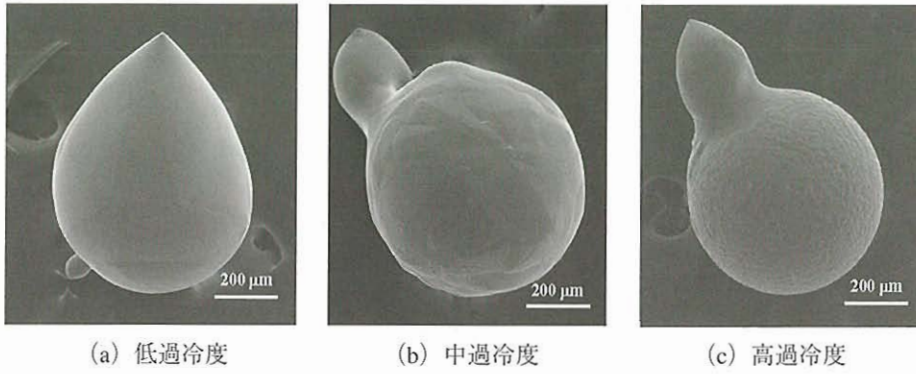


図2-1 様々な過冷度のSEMによる表面組織

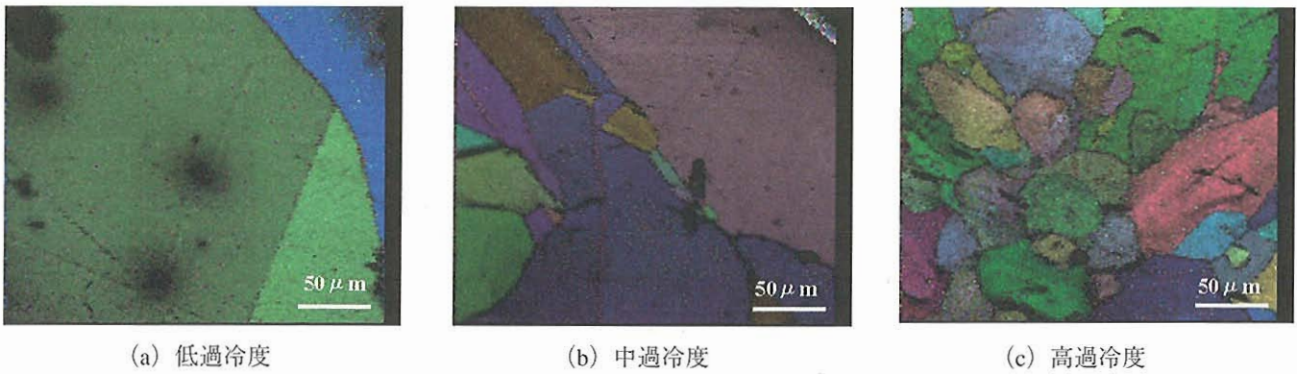


図2-2, 図2-1に対応した試料のEBSPマップ

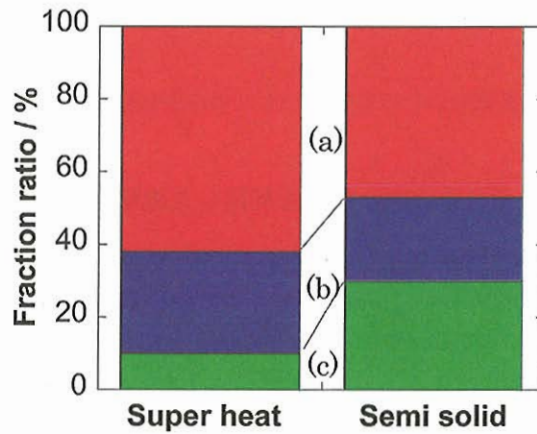


図2-3 固定共存状態と完全熔融試料の割合.
(a) 高過冷度 (b) 中過冷度 (c) 低過冷度.

らの噴射の方が、完全熔融状態からの噴射よりも低過冷度の試料の割合が20%増加していることがわかる。この結果から、固液共存状態からSi熔融液滴を噴射する方法がSi球状単結晶を作製する上で効果的であることが示唆される。この結果を踏まえて、固液共存状態からの噴射の最適化に向け、直径1mmの液滴が完全に凝固するのに必要な落下距離を以下の式を用いて計算した。

$$\Delta H_f \frac{df_s}{dt} = \frac{6}{\rho_d D_d} \{h(T_M - T_g) + \sigma_{SB} \varepsilon (T_M^4 - T_g^4)\} \quad (1)$$

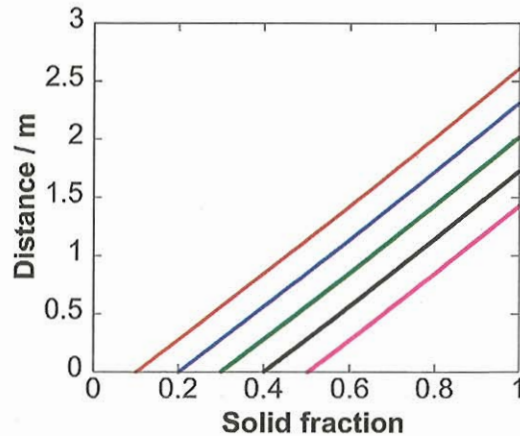


図2-4 固相率と落下距離の関係.

ΔH_f は潜熱, f_s は固相率, ρ_d は液滴の密度, D_d は液滴の直径, h は液滴/Ar ガス間の熱伝達係数, T_M は融点, T_g は Ar ガスの温度, σ_{SB} はステファンボルツマン定数, ϵ は液体の輻射率である. 左辺の凝固過程は右辺の第一項のガス流による冷却と第二項の輻射熱による冷却で表される. 計算結果を図2-4に示す. このグラフから噴射時の, 固相率が0.1の場合, 3 mの落下距離で十分である. 一方, 完全溶融の場合, 大きく過冷することから, 10 m程度の落下距離が必要となるが, 固液共存の場合, 落下距離は短くなることが期待できる. 設備投資におけるコスト削減につながるといえる.

2-3 本研究の結論

本研究の結果は以下のようにまとめられる.

1. 電磁浮遊炉で得られた過冷度と凝固組織の関係から, ドロップチューブで得られた試料の過冷度を推定できることを示した.
2. 固液共存状態からの噴射は, 完全溶融状態からの噴射よりも低過冷度試料を20%増加することがわかった.

3. 無容器法による合金の過冷凝固を利用した微細組織化に関する研究[5]

3-1 Single-phase $Ni_{99}B_1$ 固溶合金中の粒界微細化におけるメルト流の影響

ESA (ヨーロッパ宇宙機構) の実験モジュールに搭載が予定されている電磁浮遊炉は, 金属を対象とした溶融凝固実験に最もよく利用される実験装置である. この電磁浮遊炉では, 誘導電流の表皮効果による高温への試料の加熱は, 溶融試料中に電磁場による流動を誘起される. この流体はマッシュ領域に入り込み, 部分的にデンドライト枝を再溶融させる, デンドライトの multiplication が生じ, 工業的な応用に関する粒界微細化が得られる. また, 電磁浮遊炉中の電磁場によるかき混ぜ効果は, 理論的に解析され溶融球に対してのみ数値的にシミュレーションされている. 過冷 community の中で, 微細構造への溶融流の影響は, 前述のモデルの中では全て無視されている. 一方で, 静電浮遊炉は, 液滴中に完全な静的環境を与える. 試料の加熱には, CO_2 レーザービームを利用した.

本研究では, $Ni_{99}B_1$ の低中過冷度でメルトフローの役割を考察するために静電浮遊炉と電磁浮遊炉で同じ過冷度で合金を凝固させた. 高過冷では, 凝固振舞いを考慮する場合, annealing twin の形成と texture マッピングへの影響が付け加えられる. これらは, 良い双晶形成合金では無視されるであろう.

図3-1には, ESLとEMLにおいて, いくつかの過冷度で凝固させた試料のEBSPパターンを示す. 低・中過冷におけるESLでの微細組織は, 主枝と共によく成長した2次デンドライトが数百マイクロメートルの領域を覆っている, 一方で電磁浮遊炉は, 等軸的な粒界になっている. 高過冷では, 粒界微細化について重要な違いは生じていない. 唯一の違いは, 静電浮遊炉での微細組織は弱い方向性を有していること, 核生成サイトから等方的に成長した事が伺える. EMLで合成された試料ではこの方向性は識別できない.

この違いは, 電磁浮遊炉中の電磁場により誘起されたメルト流によると解釈する事ができる. 電磁浮遊中の溶融球中の内部流動に関する理論的解析と数値シミュレーションは, 2つのペアの unequal-sized, anti-rotating toroidal re-circulating loops

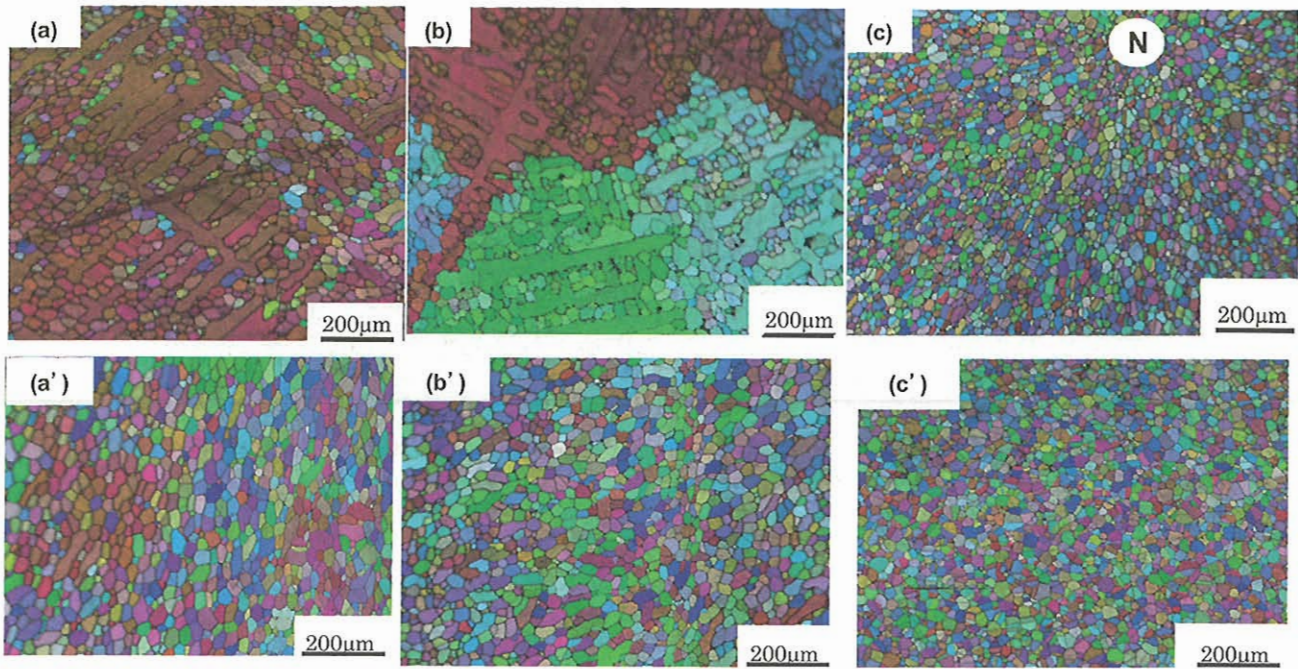


図3-1 The EBSPs of Ni_{99}B_1 alloy solidified on the ESL and the EML at (a) about $\Delta T = 70$ K (b) about $\Delta T = 110$ and (c) about $\Delta T = 200$ K, respectively.

で内部流動を表現した。低・中過冷での solute 効果とキャピラリー効果から来るドライビングフォースは、乱流のそれよりも低く、それはデンドライトを掃き流し、枝をいくつかのピースに分解し、微細化された粒界を得る。しかしながら、静電浮遊炉の試料球の残留液体は、電磁誘導流からは自由である。従って、一次デンドライトは十分に成長し、微細組織を形成する。ESLにより生成された静的環境は、1本のデンドライトから周囲の粒子が成長した時は、高い方向性を持たせる。高過冷でのアニーリング双晶の体積分率は生成装置 (ESL, EML) とは独立である。このアニーリング双晶の形成はマクロ組織をよりランダムにするであろう。

3-2 Co-Si 共晶合金における微細組織形成と相同定

非ファセット-ファセット共晶合金である Co-Si 合金を静電浮遊炉にて凝固させた。表面と断面微細組織は過冷度にかかわらず多重核発生が生じたことを示している。異常共晶の形成メカニズムは、末端相の成長キネティクスを考慮すると説明できる。リカレセンス後とリカレセンス最中の結晶化熱の放出は、非ファセット相の融解熱が低いために微細化し、その結果、1つの共晶コロニー中にファセット相が粉碎されず連続的なネットワークを示すのに対し、非ファセット相は異常共晶領域中に不連続な粒子が得られる。

この研究では、EMLとESLをCo-61.8 at % Si 共晶系についていくつかの過冷度で凝固させると、CoSiとCoSi₂が最終相として得られる。一方で、EMLをSpring-8の電磁浮遊実験でin-situ観察に利用した場合、EMLとESLでは2回のリカレセンスが観察されたにもかかわらず、この過冷度では一度のリカレセンスしか観察されなかった。微細組織はSEMで観察した。

図3-2は、過冷度が約70 Kの時のEMLとESLの微細組織である。CoSiデンドライトはESLでは大きく成長しているが、EMLでは粉碎されたCoSi領域のみが結晶化されている。その他の興味は、ESL試料では、通常共晶凝固がないがEMLで結晶化された試料では、70%以上の体積分率で通常共晶である。

これは、EML試料中のメルト流が原因で電磁力は電磁攪拌を生成し、ESLはCO₂レーザー加熱の為にメルト流からは自由である。試料中のメルト流は、CoSiデンドライトの一次枝を分解するが、ESL中の試料では十分にデンドライトが成長する。メルト流の2次的な影響としては、残留液体をかき混ぜ、その液体中の組成を一様にするのである。よく知られているように、デンドライトの形成は、マイクロメートルスケールでの長距離の原子の拡散が必要である。不幸なことに、一様な残留液体は、長距離拡散は好まず短距離拡散を好む。それは、共晶成長の長さに相当し、ナノメートルスケール拡散で十分である。これは、通常共晶中が観察されるEML試料ではなく、ESL中で完全なデンドライトが見つかる理由である。

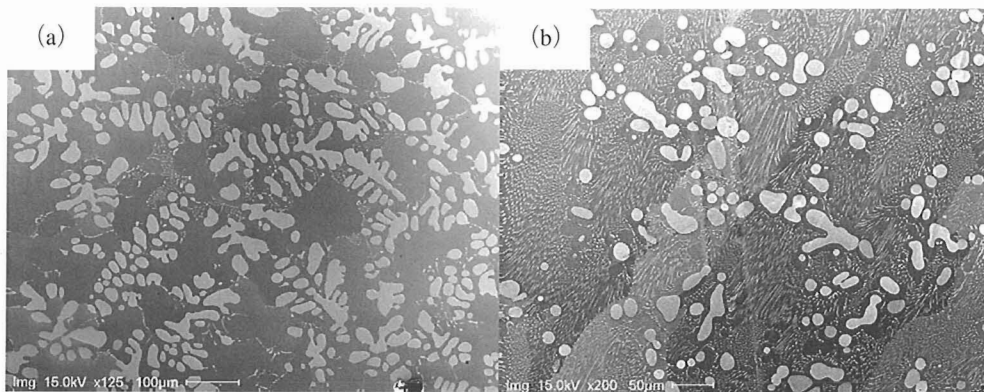


図3-2 The cross sectional SEM microstructures of the Co-Si eutectic alloys solidified on the (a) ESL and (b) EML at about $\Delta T = 70$ K, respectively.

低過冷での相選択に関して、CoSi組成は初晶であり、 CoSi_2 相は核発生し結果的に冷却中はcoupled成長が可能となる。これがこの過冷度で一度のリカレスしか生じない理由である。融液を深い過冷では、X-ray回折の結果からは CoSi_2 は初晶で最初のリカレス後に生じる。4から5秒後には、2回目のリカレスが続き、回折パターンにはCoSiの発生が観察される。この凝固様式は共晶系のnon-reciprocal核発生メカニズムの為であり、低融点相は高融点相の核発生を刺激されない。この場合、格子ミスマッチ度は核発生に対してマイナーな役割であるが、界面エネルギーは界面でのエネルギー平衡の分岐の核心である。

4. 無容器法により合成した酸素欠損六方晶 BaTiO_3 の巨大誘電応答に関する研究[6]

4-1 はじめに

本章は、雑誌「固体物理」の2006年3月号に掲載された、余野らによる研究報告から無容器凝固により合成された酸素欠損型六方晶 BaTiO_3 に関する研究成果を抜粋したものである。

BaTiO_3 等の ABO_3 型ペロフスカイト強誘電体物質の誘電率は、結晶構造相転移に伴い、相転移温度近傍で数千以上のピークを示すが、高い誘電率を示す温度範囲は非常に狭く、いかにしてブロードな誘電率温度依存性を発現させるかが実用上の鍵である。この特性を示す物質は、リラクサー強誘電体と呼ばれており、構造相転移点近傍で数万の巨大誘電率と顕著な誘電分散が特徴であり、1950年後半から研究されている[7]。一方、2000年にA-サイト規則型非強誘電性ペロプスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ において誘電率が数十万、温度変化が100 K-500 Kまで温度領域で非常に小さく、100 Kになると急激に数百まで低下する現象が発見された。このような構造相転移に関与しないリラクサー的な巨大誘電応答現象が観察され、世界中の注目を浴びた[8]。これを皮切りに、酸素欠損型六方晶系ペロプスカイト ($h\text{-BaTiO}_3$) などの複数の材料でも同様の現象が見つかっている。 $h\text{-BaTiO}_3$ とは、ペロフスカイト型 BaTiO_3 ($p\text{-BaTiO}_3$) の高温相であるが、準安定相として室温でも存在可能である[9]。さらに $h\text{-BaTiO}_3$ 相は低温 $T_0 = 222$ K と $T_c = 74$ K で構造相転移して74 K以下で強誘電性を示すが、沢口らにより1980年代後半に報告された[10]。以降、日本の研究者は $h\text{-BaTiO}_3$ 相の構造相転移と物性について精力的に研究が実施されている。

この巨大誘電応答の起源については微細領域に形成されたナノポーラロンによるもの、即ち内因的な起源によると強調された[11]が、多くの研究から外因的な起源であることが指摘された。つまり巨大誘電応答は粒界あるいは電極と試料の接触面に生じるバウンダリーレイヤ (Boundary Layer: BL) 効果である[12]。従って粒界の影響を除くことができず、巨大誘電率がバルク結晶固有か、それとも粒界の影響かは未だに解明されていない。

これまで報告された研究結果は、ほとんど化学量論組成の $h\text{-BaTiO}_3$ に関するものであり、酸素欠損した $h\text{-BaTiO}_3$ に関する研究は極めて少ない。本稿では、無容器法を用いて育成された $h\text{-BaTiO}_3$ 単結晶の微細構造、および誘電特性について紹介し、 $h\text{-BaTiO}_3$ 単結晶の巨大誘電応答の起源について考察する。

4-2 無容器法による単結晶の育成

無容器凝固実験は、蒸発による組成変化を抑制するため、4気圧の乾燥空気雰囲気中で実施した。試料は、市販の $p\text{-BaTiO}_3$

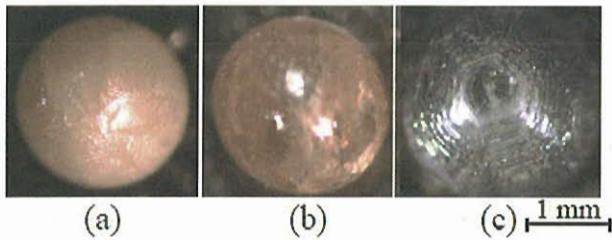


図4-1 無容器凝固した (a) 試料 BTO-A, (b) 試料 BTO-B と (c) 試料 BTO-C の光学顕微鏡写真

粉末を 200 MPa の静水圧で棒状にプレス成形し所定の長さ
に揃えた。試料の加熱は 100 W の炭酸ガスレーザー（波長
10.6 μm ）を用いた。実験装置の詳細な紹介は参考文献[13]
を参照されたい。合成された試料番号 BTO-A は、熔融試料
が 1150 K まで（過冷度 750 K）過冷されたところでリカレ
ッセンスし、温度が融点まで上昇した。実験後の試料は図
4-1 (a) のとおり白い不透明な球状試料となった。BTO-
B, C も、1950 K までに加熱して熔融した後数分間を保持し
た後、BTO-B は 30 K/min の速度で冷却、BTO-C は
300 K/min で冷却した。BTO-B（図4-1(b)）と BTO-C
（図4-1(c)）には冷却中、潜熱放出による顕著なりカレ
ッセンス現象が観察されなかった。得られた試料は図4-1に
示すように透明であった。然しながら、融点近傍で小さな
復熱が観測されたことから *h*-BaTiO₃ 相が凝固した可能性を
否定できず、TEM とラウエ X 線回折等の分析を行った。図
4-2 に BTO-C の表面の六角型結晶成長ファセット [0001] 方
向のラウエ X 線回折パターンと TEM の六方晶電子回折パ
ターンを示す。

4.3 誘電率の温度依存性

無容器法で育成した BTO-A, BTO-B, BTO-C の三つの試料
の室温から 20 K の誘電率 (ϵ') の温度依存性を図4-3に
示す。BTO-A では、通常の *p*-BaTiO₃ の誘電特性と同様に、2
つの逐次相転移温度（190 K と 273 K）において誘電異常が
観測された。ここで注目すべきは、*p*-BaTiO₃ 焼結体の室温
での誘電率が 2000 程度であるのに対して BTO-A はそれより
2 倍以上高い。これは熔融凝固した試料の密度が焼結体に比
べて高いことに起因している。BTO-B では、通常の *h*-
BaTiO₃ 試料と同様に、逐次相転移温度（74 K と 220 K）に
おいて誘電異常が見られ、誘電率は室温における 100 から、
温度低下に伴ってやや増加した。その誘電率のプロファイルは、
Sawaguchi らが測定した酸素欠損のない *h*-BaTiO₃ 結晶
の *c* 軸に垂直方向の誘電率とほぼ一致している[10]。

酸素欠損した BTO-C 試料では、全く異なる誘電特性が示
された。室温での誘電率は周波数によっては十数万にも上
り、室温から 70 K まで誘電率が 10 万から 6 万へ線形的に低
下し、70 K において誘電率が急に数百までに落ちる。図

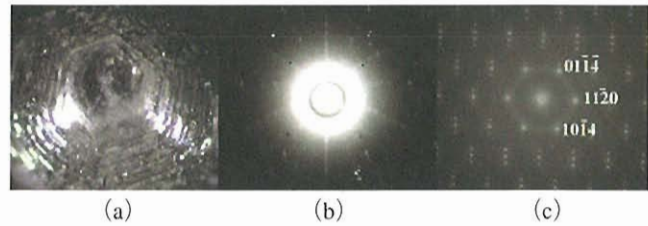


図4-2 (a) 試料 BTO-C の表面の結晶成長ファセット、
(b) [0001] 方向のラウエ X 線回折

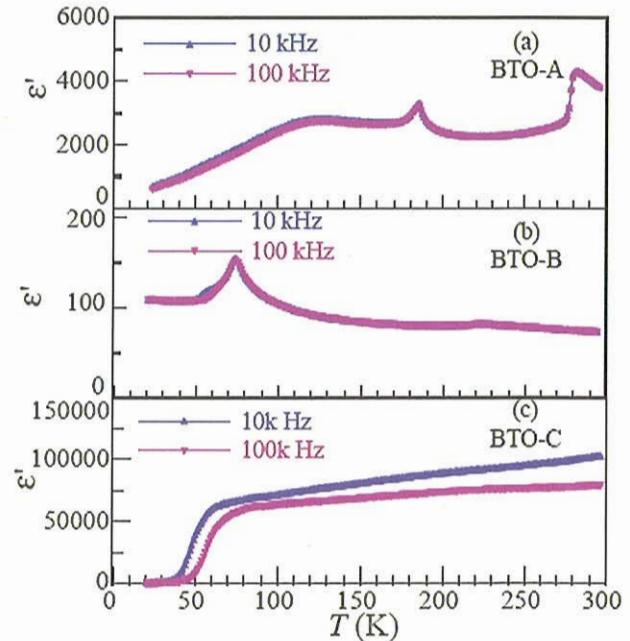


図4-3 (a) 試料 BTO-A, (b) 試料 BTO-B と (c)
試料 BTO-C の誘電率の温度依存性

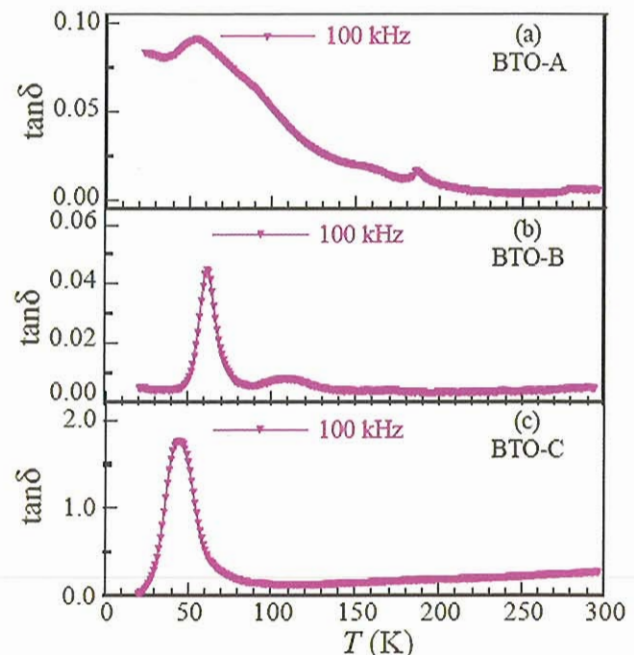


図4-4 (a) 試料 BTO-A, (b) 試料 BTO-B と (c)
試料 BTO-C の誘電損失の温度依存性

4-3に示すとおり、BTO-A、BTO-Bに比べBTO-Cの誘電率は強い周波数依存性を持つ。特に、誘電率が低下する温度が周波数に顕著に依存する。三つの試料の誘電損失 $\tan\delta$ の温度依存性を図4-4に示す。室温で10 kHzの周波数におけるBTO-AとBTO-Bの誘電損失が約0.01であるのに対して、BTO-Cの誘電損失は約0.1である。BTO-Cの誘電損失は、後述するとおり、アニールと電極の種類の選択により、0.02まで改善することができる。また、低温70 K近傍にBTO-BとBTO-Cとも、誘電損失のピークが観察されている。BTO-Bの誘電損失ピークは、74 Kにおける強誘電体相転移と関連していると考えられるが、BTO-Cの誘電損失ピークは、74 Kより10 K以上低くまた周波数依存性も観測されるため、強誘電体相転移との関連ではなく誘電緩和との関連によるものと考えている。

4.4 巨大誘電率の起源

酸素欠損型 h -BaTiO₃結晶は酸素欠損により電気伝導性が現れ、静電容量が空乏層及び欠陥界面により3桁も小さいことが、誘電緩和解析により示された。従って、酸素欠損型 h -BaTiO₃の巨大誘電率の起源はバルク結晶による内因的な効果ではなく、空乏層及び結晶欠陥界面による外因的な効果であることを判断できる。

欠陥界面の効果は、Maxwell-Wagner効果とも言われている。つまり、バルク電気伝導性結晶と薄い絶縁性欠陥界面が共存する場合、電場を印加すると、プラスとマイナス電荷は欠陥界面の両側に集まり、薄い平行コンデンサが形成される。さらに、バルクの伝導成分により、多数の薄い平行コンデンサが繋がり、巨大誘電率が発生する。第1表に示す $C = 1.45$ nFは、酸素欠損型 h -BaTiO₃結晶の欠陥界面に生じる電気容量である。誘電率の計算式 $\epsilon' = C/C_0 = 1.45$ nF/ 1.28×10^{-5} nF = 10^5 から、欠陥界面の寄与により、比誘電率は十万にも上ることが分かる。

しかし、図4-5、図4-6と図4-7に示すTEM、偏光顕微鏡とEBSP測定写真から、数十ミクロン領域で数本の欠陥界面しか観察されなかった。巨大誘電応答は、ミクロ領域の欠陥によるものだけか、あるいはナノ領域の不均一性にも依存するかは未だ明らかではない。それを確認するため、原子間力顕微鏡(AFM)により微小領域の電圧印加下での電流像の観測を行った。AFM測定には100 Pa程度の酸素分圧下で石英管に真空封入し、1073 Kでアニールした試料を用いた。図4-8(a)には、1000 nm領域の表面形状の三次元像を示している。この試料の表面には、約1 nm程度の凹凸が観察された。図4-8(b)には、その領域の電流像(探針に-2 Vを印加)を示す。暗い領域は大きな電流を表し、明るい領域は小さな電流強度を表す。明らかに、メゾスコピック領域の電気伝導度の不均一性が存在している。メゾスコピック領域の電気伝導度の不均一性の原因は、まだ未解明である。しかし、酸素空孔は八面体の面を共有するO(1)位置にだけ存在するという中性子測定結果から[14]、電気伝導の不均一性は酸素空孔の分布に対応していると推定できる。これは、今後の重要な研究課題の一つと考えている。

上述の研究を纏めると、酸素欠損型 h -BaTiO₃の巨大誘電率の起源は、微細領域の組織と電気伝導性の不均一によるMaxwell-Wagner効果であると考えられる。つまり、試料の見掛けは単結晶的であるが、多数の欠陥を含む不均一結晶であ

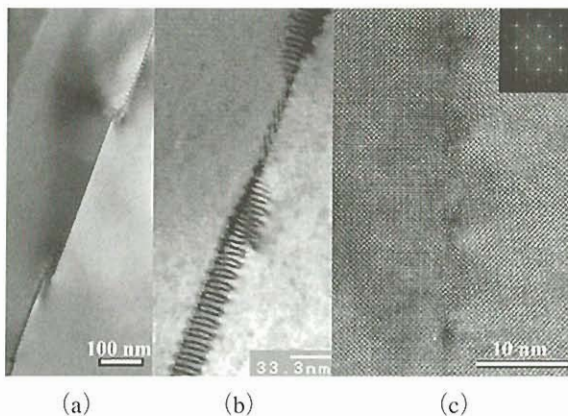


図4-5 試料BTO-CのTEM写真。(a) ステップ状に延びている結晶欠陥界面を示す。(b)と試料台を少し傾ける時、欠陥界面から転位ループを示す。(c) 界面両側に立方晶の(100)面の核子像と電子像が観測され、面両側の結晶の方位差は約5°である。

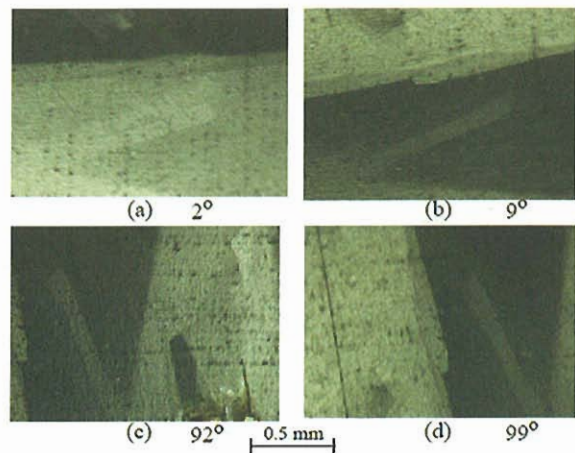


図4-6 FZ法で育成した h -BaTiO₃単結晶の偏光顕微鏡写真、試料ステージを(a) 2°、(b) 9°、(c) 92°、及び(d) 99°回転時の消光則から、界面の双晶が観測された。

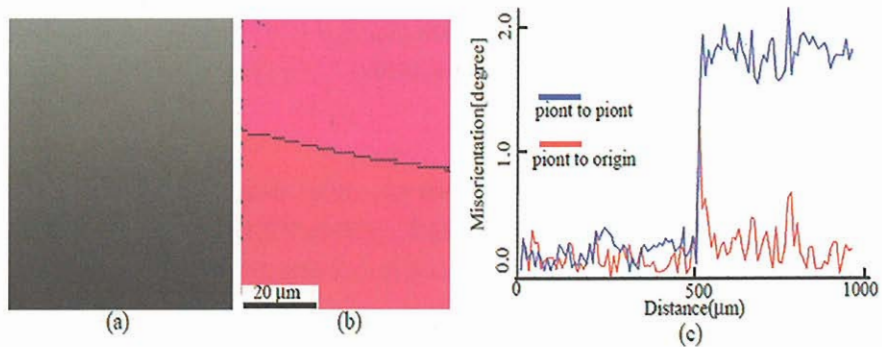


図4-7 h -BaTiO₃単結晶の (a) SEM 像から界面が見られないが, (b) EBSP 像から界面が示された. (c) 距離と方位差のプロフィールから, 約 2° の小角度界面の方位差を示す.

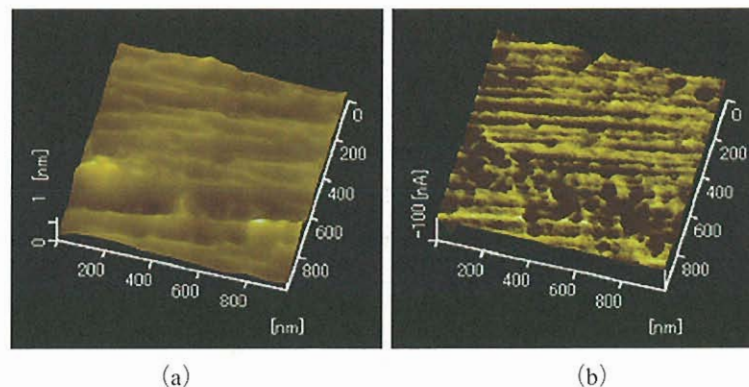


図4-8 AFMで測定した酸素欠損 h -BaTiO₃ の (a) 表面形状像, (b) 電流像

り, 酸素欠陥により導入されるキャリアーは電気的な不均一性を強調し, 見掛けの誘電率増大という形で物性に寄与することになる. 冷却速度の大きな FZ 法で作製した結晶はきれいなラウエ斑点が観測されるものかなりの数の欠陥が導入されていると考えられる. 微量なキャリアーが導入された本系ではこの欠陥の存在を露に浮かび上がらせる. 誘電体と電子伝導体の狭間で伝導キャリアーは結晶の多面性を明らかにしている. 接触界面の空乏層は, 電極の仕事関数と試料の電子親和力の差により決まる. 空乏層の形成を防ぐため, 適当な低仕事関数の電極を選択することが不可欠である. 酸素欠損型 h -BaTiO₃ の高誘電率を何らかの成分として応用するためには仕事関数が 3 eV 位であり, かつその結晶表面とよく接触できる電極の開発は, 今後重要な課題である.

5. 無容器法により合成したチタン系酸化物ガラスの準安定相

5-1 はじめに

アモルファスの結晶化過程において観察される新奇中間構造は, チタン系酸化物 Bi₄Ti₃O₁₂ 等[15]など, 多くの素材において報告されている. これらの中間構造は, 例えば準結晶のような液体構造と類似した比較的単純な結晶構造, 平衡相図では存在していない結晶構造[15]が生成されるなど, 新物質の宝庫となる可能性を秘めている. 実際に既知の材料に対する機能探査にこの準安定相をターゲットとするのは, 物質探査の観点からも非常に重要である.

アモルファス合成にはゾルゲル法, 超急冷法などが利用されるが, 簡便に冷却中の核発生を抑制しアモルファス化する手段として, 近年浮遊法が注目されている. 本研究では, ガス浮遊法にて合成したチタン酸化物系アモルファスについて, 深過冷領域で特異的に生成する準安定相の探査, 安定相に至る path の整理について報告する.

最近, 余野らにより強誘電性結晶 BaTi₂O₅ のガラスが結晶化温度付近で, 巨大な誘電率 (10⁷) を示すことが報告された[16]. この誘電率を示す温度領域では, 中間構造として平衡相図上にはない準安定相 (α 型) の存在が確認された. しかし, その結晶構造ははまだ解かれていない.

本研究では, 極めてユニークな物性を持つ BaTi₂O₅ 系に Ca を添加し, Ba_xCa_{1-x}Ti₂O₅ (0.05 ≤ X ≤ 1) の Ca 側まで, ガス

浮遊炉を利用してガラス化を実施した。得られたガラスのDTA測定及びアニール試料のX線回折実験により、結晶化に伴い特異な誘電物性を示す α 型準安定相結晶構造が生成する組成範囲および α 以外の中間構造についても調査した。

5-2 実験方法

実験原料は、高純度化学社製 BaTiO_3 (99.9%) CaTiO_3 (99.9%), TiO_2 (99.99%) を $0.05 \leq X \leq 1$ の組成範囲で秤量し、湿式混合したのち、 800°C で8時間焼結した。この原料を浮遊ガスに乾燥空気を選択し、ガス浮遊炉にて熔融凝固させ、直径約1.5 mmの球状バルクガラスを合成した。合成した試料は室温のX線構造解析により、ガラスであることを確認した。ここで、 $X = 0.05$ 組成のガラスはハローパターンに結晶のピークパターンが被さった結晶化ガラスであった。また、 CaTi_2O_5 は、冷却途中でリカレスセンスして結晶が生成した。アモルファス $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($0.05 \leq X \leq 1$) について、示差熱分析装置 (DTA) で測定した相転移温度の組成依存性を図5-1に示す。ここで、ガラス転移温度 (○), 結晶化温度 (□), 固相-固相変態温度 (◇) である。実験条件は、Ar雰囲気, 昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。結晶化温度で生成した結晶が他の固相に変態する固相-固相変態温度の組成依存性から、領域I ($0.8 < X \leq 1$), 領域II ($0.05 \leq X \leq 0.3$) を定義した。

5-3 実験結果及び議論

両領域における結晶化直後の中間構造を調査する為、球状ガラスをマッフル炉 (大気雰囲気中) でアニールした。アニール時間は1分, 領域Iでのアニール温度は1018 K ($X = 1$), 1038 K ($X \neq 1$)。また領域IIの組成範囲では全て1123 Kである。各々の温度組成領域においてアニールされた試料について、室温にて計測したX線回折パターンを図5-2 (a) 領域I, および (b) 領域II, に示す。

図5-2 (a) より, 領域Iでは全組成で BaTi_2O_5 の α 相が確認された。然しながら, 図5-2 (b) の領域IIは, α 相, および原料 TiO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 とは結晶構造が異なる新しい中間構造 (δ 相) が確認された。図5-2 (a) より, α 相のピーク位置の組成依存性は小さいが, Ca組成を増加させていくと, 各々のピーク幅はブロードになる傾向がある。また, DTAの結果 (図5-1) からは, Caを5%添加した組成において固-固相転移温度が

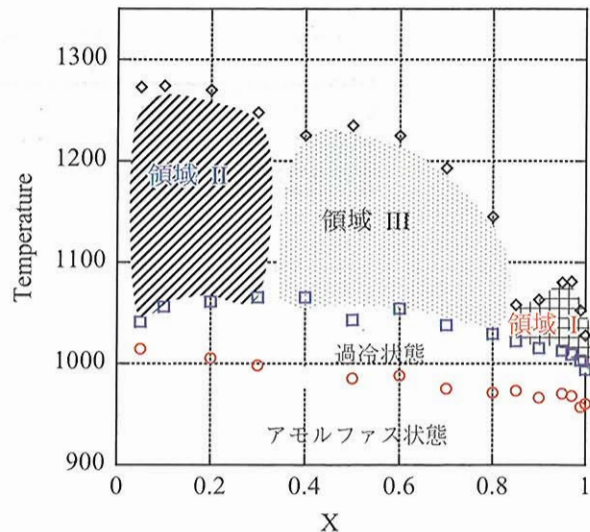


図5-1 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$ ガラス ($0.05 \leq X \leq 1$) の相転移温度

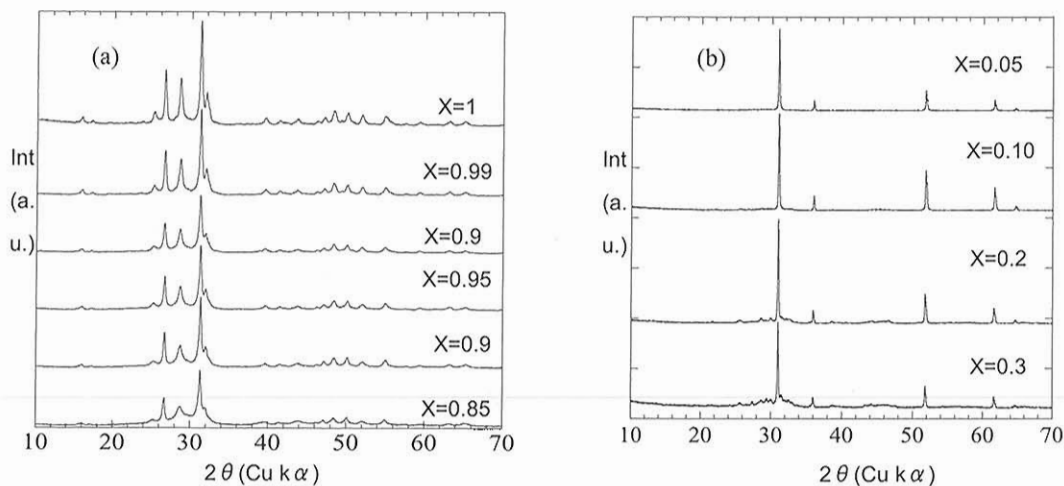


図5-2 アニールされたアモルファス- $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$ のX線回折パターン of (a) 領域I $0.05 \leq X \leq 0.3$, (b) 領域 $0.85 \leq X \leq 1$

最大になっており、Baに比較してイオン半径の小さいCa添加により α 相の安定性が向上している。図5-2(b)の δ 相ピーク位置も組成に対してほぼ一定であった。

図5-3(a)に、 δ 相の指数付けの結果(図5-2(b)の $X=0.1$ 組成のX線回折パターン)と、Rock salt構造(Fm-3m, 格子定数 $d=4.99$ (室温平衡状態では 4.80713)Å)を持つCaOのX線回折パターンを(b)示す。このRock salt構造と δ 相のX線回折パターンは、測定角度範囲内において、ピーク位置が一致しているが、(111)と(200)反射の強度比が大きく異なる。

また、Fluorite構造(Fm-3, $d=4.99$ Å)も同様にピーク位置を再現する。結晶系と格子はRock saltと一致しているが、単位格子中の原子配置が異なり、酸素イオンの位置以外では2価、4価イオンがランダムに分布する。このFluorite構造は、BaO-CaO-TiO₂系の平衡状態図[17]には存在しない結晶相である。一方で、アモルファスY₂O₃-TiO₂-ZrO₂系の安定相パイロクロアに至るまでの、結晶化の初晶[18]としてFluoriteが出現すること、アモルファスPbO-ZrO₂-TiO₂系ではアモルファス \rightarrow 欠陥Fluorite \rightarrow 欠陥パイロクロア \rightarrow ペロブスカイトとして安定相に至るpathが結晶構造を基に解明されている[19]。従って、 δ 相の粉末X線回折実験データは指数付け可能な立方晶系格子が複数存在しており、より強度精度の高い回折パターンに基づいた議論が必要であるが、この δ 相出現温度以上ではペロブスカイトCaTiO₃相が出現することから、PbO系と同様にペロブスカイトの前駆相としてアモルファスからFluorite構造が出現した可能性が高い。このFluorite構造はZrO₂のように良好な酸素イオン伝導を示す事が知られており、実用的な点からも興味もたれる。また、初晶発生メカニズムとして、ガラス転移温度付近の高粘性領域からどのようにして形成されたかについて考察を進める為には、アモルファス、過冷液体構造との比較が必要である。これらは、今後の課題である。

5-4 まとめ

実験結果を纏めると、1. ガス浮遊炉を利用して、Ba_XCa_{1-X}Ti₂O₅ ($0.1 \leq X$)の組成範囲で直径約1.5mmの球状ガラスの合成に成功した。2. BaTi₂O₅ガラスの結晶化に伴い生成した α 相は、Caを15%添加した組成まで同様に観測された。3. Ca組成が70%から90%の組成範囲では、ガラスからの結晶化に伴い、面心立方晶系で格子定数が約4.99Åの結晶が析出した。これは、Fluorite構造であると推察される。

参 考 文 献

- [1] K. Nagashio and K. Kuribayashi, *Acta mater.*, 2005, **53**, 3021-29.
- [2] T. Aoyama and K. Kuribayashi, *Acta mater.*, 2003, **51**, 2297-2303.
- [3] 長汐晃輔, 栗林一彦, 岡本英樹, セミソリッドプロセスによる球状単結晶シリコンの製造方法, 特願2005-293807号.
- [4] K. Nagashio, H. Okamoto, K. Kuribayashi, and I. Jimbo, *Metall. Mater. Trans. A*, 2005, **36**, 3407-3413.
- [5] Mingjun Li, Takehiko Ishikawa, Kosuke Nagashio, Kazuhiko Kuribayashi, and Shinichi Yoda: "Microtexture formation of Ni₉₉B₁ alloys solidified on ESL and EML—a study based on EBSP", (Proceeding of RQ 12, Materials Science and Engineering A, Accepted, in press).
- [6] 余野建定, 石川毅彦, 伊藤 満, 符徳 勝 "酸素欠損六方晶BaTiO₃の巨大誘電応答", 固体物理, v481, n. 3, 2006.
- [7] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranvskaya and S. N. Popov: *Sov. Phys.-Solid State* **1** (1958) 147.
- [8] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisnert, and A. W. Sleight: *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 323.; A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro: *Solid State Commun.* **15** (2000) 17.; C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez: *Science* **293** (2001) 673.; V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, A. V. Sotnikov, and M. Weihnacht: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 25.
- [9] J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, Y. Saita, M. Itoh, and F. Kano: *Chem. Mater.* **16** (2004) 3973. J. Yu, P.-F. Paradis, T.

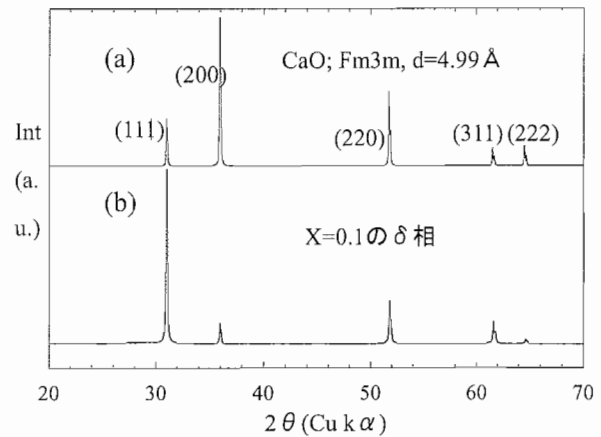


図5-3 (a) CaO crystal with $d=4.99$ Å, (b) Ba_{0.1}Ca_{0.9}Ti₂O₅の1123 K 1分アニールした試料のX線回折パターン

- Ishikawa, and S. Yoda: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2899.
- [10] E. Sawaguchi, Y. Akishige, and M. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 252.; E. Sawaguchi, Y. Akishige, and M. Kobayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 480.
- [11] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro: *Solid State Commun.* **15** (2000) 17.; C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez: *Science* **293** (2001) 673.
- [12] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2153; M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He, and D. Vanderbilt: *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3299.; P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 172102; V. Bobnar, P. Lunkenheimer, M. Paraskevopoulos, and A. Loidl: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 184403.
- [13] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, J. Yu, and S. Yoda: *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 2811; P.-F. Paradis, J. Yu, T. Ishikawa, T. Aoyama, and S. Yoda: *Appl. Phys. A* **76** (2003) 1; J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, I. Miura, S. Yoda, and Y. Shan: *J. Cryst. Growth* **273** (2004) 515.
- [14] D. C. Sinclair, J. M. S. Skakle, F. D. Morrison, R. I. Smith, and T. P. Beales: *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1327.
- [15] Y. Yoneda. *et al*, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **83**, 275–277 (2003).
- [16] Jianding Yu. *et al*, *Chemistry of materials*, *accepted*.
- [17] W. Kwestroo and H. A. M. Papiing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, [6], 292–299, (1959), System BaO-CaO-TiO₂ at 1400°C.
- [18] T. A. Schaedler, W. Francillon, A. S. Gandhi, C. P. Grey, S. Sampath, C. C. Levi, *Acta Mater.*, **53**, (2005) 2957–2968.
- [19] C. G. Levi, *Acta Mater.*, **V 46**, n. 3, 787–800, 1998.

宇宙航空研究開発機構特別資料 JAXA-SP-05-038

発行 平成 18 年 3 月 31 日

編集・発行 宇宙航空研究開発機構

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1

URL : <http://www.jaxa.jp/>

印刷・製本 (株) 東京プレス

本書及び内容についてのお問い合わせは、下記にお願いいたします。

宇宙航空研究開発機構 情報システム部 研究開発情報センター

〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1

TEL : 029-868-2079 FAX : 029-868-2956

© 2006 宇宙航空研究開発機構

※ 本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工することを禁じます。

