

[研究論文]

複雑な内部組織をもつ 複合ペロブスカイト型酸化物セラミックスの 反射電子像観察 — 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XX (2) —

竹本稔¹・原田悠司²・高野雅志²・久保川大輝²・小林義幸²・
藤井友也³・高山倫典²・井川博行¹

1 工学部応用化学科

2 工学部応用化学科 4 年生

3 大学院応用化学専攻 博士前期課程

Back Scattered Electron Images of Complex Perovskite Oxide Ceramics with Intricate Inner Structure

Minoru TAKEMOTO¹, Yuji HARADA², Masashi TAKANO², Hiroki KUBOKAWA², Yoshiyuki KOBAYASHI²,
Yuya FUJII³, Michinori TAKAYAMA², Hiroyuki IKAWA¹

Abstract

We have investigated complex perovskite oxide ceramics with nominal composition of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($0.35 \leq x \leq 0.50$). It has been confirmed that solid solutions could be prepared with whole range of x by continuous change in cubic lattice constant with x . However, impurities are easy to be included in the ceramic samples and it is very difficult to prepare single phase samples. Contrast of back scattered electron image reflects homogeneity for distribution of chemical composition. The back scattered electron images were observed for selected ceramic samples with the composition to obtain knowledge for phase generations in the samples. An interesting micro structure occurred suddenly at $x = 0.47$ and another interesting structure occurred at $x = 0.475$ with increasing x .

Keywords : Back Scattered Electron Image, Ceramics, Perovskite, Microwave Dielectric Properties

1. はじめに

われわれは $A(B'_{1/2}B''_{1/2})\text{O}_3$ (A : アルカリ土類イオン、 B' : 3 価の金属イオン、 B'' : 5 価の金属イオン) と一般的に表記される複合ペロブスカイト酸化物において、 A イオンに関する三つの置換固溶系、すなわち $A = \text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x$ 、および $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ を研究対象としている。 A イオンの組み合わせ、および置換量によってマイクロ波誘電性はさまざまに変化する [1]。そこで A イオンの組成とマイクロ波誘電性との相関を統一的に理解することを最終的な目的として設定し、さまざまな B' と B'' イオンの組み合わせについて A イオンの組成を変えた組成系を研究してきた。

そのうちの一つである $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$ 、 $B' = \text{Sc}$ 、 $B'' = \text{Nb}$) について試料作製を行ったところ、次のような特徴的な結果を得た。

(1) この組成系以前に研究してきた組成系ではいずれ

も $x \leq 0.25$ の範囲で置換固溶体を作製することができたが、本系では格子定数の連続的な変化が測定され、全域で置換固溶体を作製することが可能であると判断される。しかし粉末 X 線回折ピークの半値幅は期待したほど狭くならない。

(2) また単一相試料の作製は困難である。粉末 X 線回折法による分析では単一相と判断される試料においても、電子顕微鏡による分析で微量ながら Sc_2O_3 の存在が確認された。試料作製者の違いを含め、わずかな実験条件の違いにより、置換固溶範囲が $x < 0.50$ になることがある [2]。

反射電子を利用した走査型電子顕微鏡観察において、観察像のコントラストは組成とその分布を反映する。したがって、組成分布の均一さをマイクロメートルのスケールで知ることができる。本組成系におけるわれわれの興味の一つは、全調合組成域 ($0 \leq x \leq 1.0$) にて電子顕微鏡観

察レベルで不純物がなく、組成分布もきんいつである固溶体セラミックスを、再現性良く作製することが可能か否か、可能であればそのための条件や方法は何かを知ることである。それを知るための第一段階として反射電子像観察を行った。結論として現時点ではその条件や方法を見出せていないが、大変興味深い観察結果が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法

純度 99.9%以上の BaCO_3 、 CaCO_3 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 の粉末試薬を出発原料として用いた固相反応法によって試料を作製した。灼熱減量を考慮して各試薬を秤量し、珽瑠乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合した。混合粉を 1200°C から 1350°C の範囲で空气中 9h ないし 12 h 繰り返し加熱し、仮焼を行った。得られた仮焼粉について珽瑠乳鉢を用い、またはジルコニア製ボールミル(P-5, Fritch)を用いて粉碎を行った。これらの仮焼と粉碎を 2 回繰り返しした。目開き $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩に掛けた試料粉を約 1.2 g 採取し、直径 10 mm の金型を用いて 18 MPa の圧力で一軸

加圧成型した。さらに 1 GPa の圧力で静水圧成型し、成型体を得た。得られた成型体を 1650°C または 1700°C 、空气中で 6 h ないし 12 h 加熱して焼結した。試料作製条件の詳細を Table 1 に示す。

得られた焼結体試料からダイヤモンドカッターを用いて電子顕微鏡観察用試料を切り出した。切断面を耐水研磨紙(粒度#2000 まで)、さらにエメリー研磨紙(同#8000 まで)を用いて研磨した。さらに研磨面にカーボン蒸着を施し、観察面とした。走査型電子顕微鏡(SSX-550, Shimazu)を用い、反射電子像を観察した。加速電圧 30 kV、電子プローブ径 5.0、作動距離 17 mm が典型的な観察条件である。

3. 実験結果

さまざまな実験者によって作製された試料の反射電子像を Fig. 1 に示す。すべて同一倍率での観察像である。本稿では以降、「(a) 2003 年～2007 年に作製された試料」、「(b) 2008 年度に実験者 A が作製した試料」、および「(c) 2008 年度に実験者 B が作製した試料」を、それぞれ、試料 P0.35、試料 A0.35、試料 B0.35、などと表記する。ここで数字は

Table 1 試料の作製条件(本文、および Fig. 1 参照)

実験操作	試料 P0.35 および試料 P0.45	試料 P0.47	試料 P0.475	試料 Ax および試料 Bx
仮焼 (1 回目)	1300°C 、12 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1200°C 、12 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1200°C 、12 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1300°C 、12 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})
粉碎	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル
仮焼 (2 回目)	1350°C 、9 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1250°C 、9 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1250°C 、9 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})	1350°C 、9 h (昇・降温 5°Cmin^{-1})
粉碎方法	珽瑠乳鉢	珽瑠乳鉢	ボールミル	ボールミル
篩掛け	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$
粉碎方法 (2 回目)	ボールミル	ボールミル	—	—
篩掛け (2 回目)	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$	目開き $106\text{ }\mu\text{m}$	—	—
一軸加圧 成型	18 MPa、3 min	18MPa、3 min	18MPa、3 min	18 MPa、3 min
静水圧 成型	1 GPa、3 min	1 GPa、3 min	18MPa、3 min	1 GPa、3 min
焼結	1700°C 、12 h (昇温： 1350°C まで 10°Cmin^{-1} 、 1700°C まで 1°Cmin^{-1} 降温： 室温まで 5°Cmin^{-1})	1650°C 、12 h (昇温： 1250°C まで 10°Cmin^{-1} 、 1650°C まで 1°Cmin^{-1} 降温： 室温まで 5°Cmin^{-1})	1650°C 、12 h (昇温： 1250°C まで 10°Cmin^{-1} 、 1650°C まで 1°Cmin^{-1} 降温： 室温まで 5°Cmin^{-1})	1700°C 、6 h (昇温： 1500°C まで 10°Cmin^{-1} 、 1700°C まで $2.5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 降温： 1500°C まで 5°Cmin^{-1} 、 室温まで 10°Cmin^{-1})

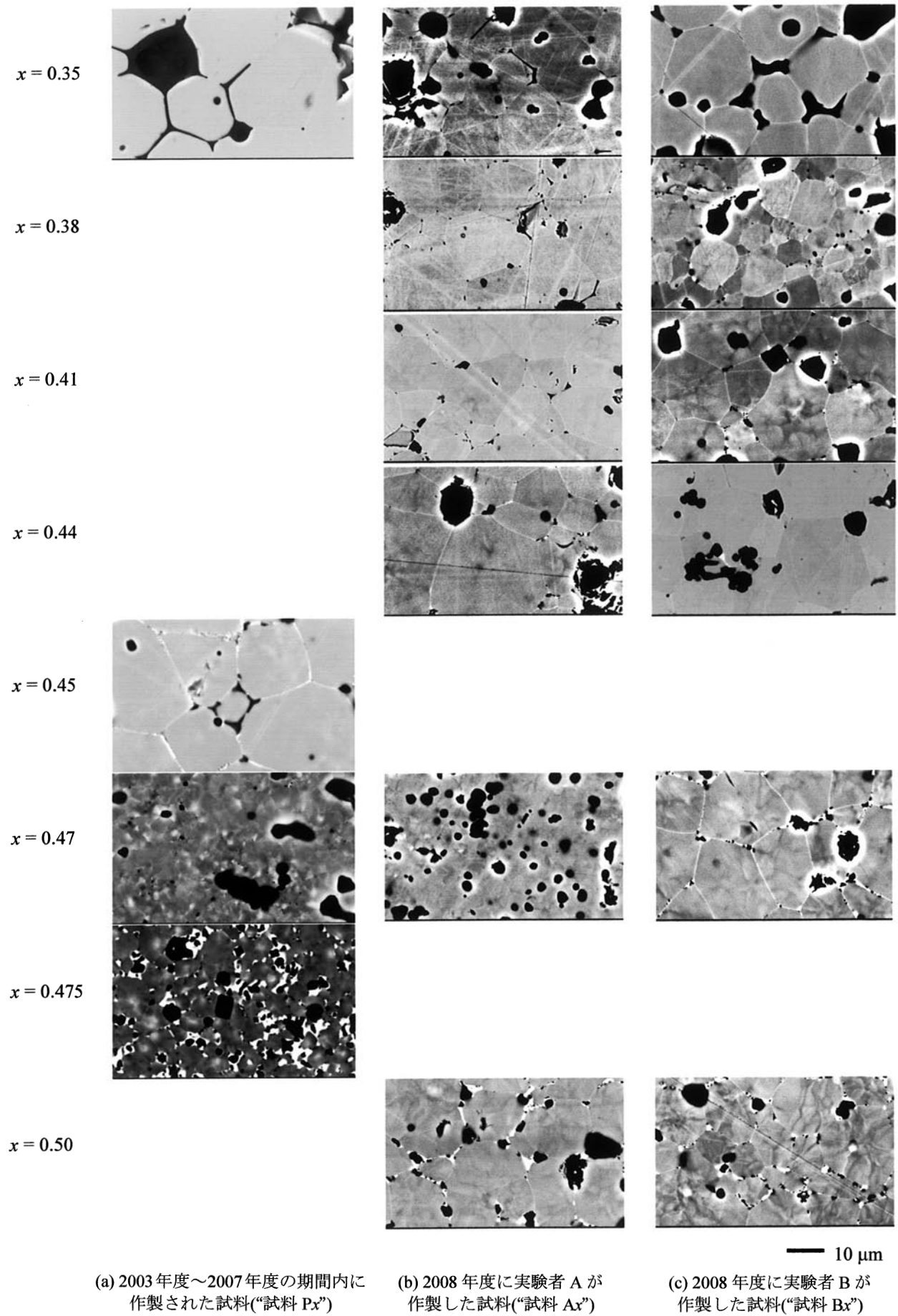


Fig. 1 調合組成が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ のセラミックス内部の反射電子像

調合組成 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ における Ca の置換量 x を表す。試料 P0.35 ~ 0.475 は全て作製者が異なり、かつ、作製条件が若干異なる。それを Table 1 にまとめた。また、試料 Ax および試料 Bx ($0.35 \leq x \leq 0.50$) とは完全に試料作製条件は同一であるが試料 P0.35 ~ 0.475 とは作製条件が若干異なる。それを同じく Table 1 にまとめた。簡潔に言えば仮焼時の温度、成型前の粉碎工程、焼結時の温度や昇・降温速度などの条件が異なっている。

まず $x = 0.35$ の試料について見ると、試料 P0.35、A0.35、B0.35 の粒径はそれぞれ $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 前後、 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ と見積もられる。また、いずれも粒径に匹敵するくらいの大きさの気孔が散見される(試料 P0.35 の右上、試料 A0.35 の左側、試料 B0.35 の右上、など)。さらに、極めて暗く観察される第 2 相(試料 P0.35 の左上、試料 A0.35 の左上、試料 B0.35 の上方の結晶粒内)の存在が確認される。結晶粒径と気孔の存在のようすから、特に P0.35 と B0.35 の内部組織が類似していると判定する。ただし、それらと A0.35 とでは、この後示す他の調合組成と比較して大きな内部組織の違いはないと考えている。なお、反射電子による観察では組成の違いを反映したコントラストの付いた画像が得られる。つまり、他の領域よりも原子番号の大きい元素を含む領域は比較的明るく、他の領域よりも原子番号の小さい元素を含む領域は比較的暗く観察される。なお、本稿では示さないが、使用した装置に付属のエネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDX)を用いて、この第 2 相が Sc_2O_3 であることを我々は確認している。

次に $x = 0.38$ から 0.45 までの組成変化に伴う内部組織の変化について検討する。ここでは完全に作製条件が同一の試料 Ax と試料 Bx を主に比較することになる。試料 Ax 系では試料 A0.35 と比較してより緻密な内部組織となっている。ただし、A0.35 で観察された極めて暗く観察される第 2 相が同様に結晶粒界および結晶粒内に観察される。また A0.44 では結晶粒界部が明るく観察されているように見える(写真では白い線として表れている)。この明るく観察される第 3 相は調合組成よりも x の小さいペロブスカイト組成、つまり、Ba-rich 組成である $(\text{Ba}_{1-x/2}\text{Ca}_{x/2})(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ であることが EDX により確認されている。一方、試料 Bx 系については、試料 Ax 系と同様に、B0.35 よりも緻密になっていることが確認される。また、B0.38 と B0.41 とではどの結晶粒についても粒内のコントラストが一様ではない。このことはこれら試料の主相結晶粒には局所的な組成の不均一さが存在することを示すものである。ただし、その局所的な組成の不均一さは B0.44 では解消されている。 $x = 0.45$ すなわち試料 P0.45 については、P0.35 よりも緻密であり、さらに結晶粒界に極めて暗く観察される第 2 相、および明るく観察される粒界部の存在とから、この内部組織は試料 A0.44 のそれと類似していると判定される。

調合組成 x が 0.47 になると内部組織はこれまでとは全く異なるものになる。このようすは試料 P0.47 と試料

A0.47 についての写真で示される。極めて暗く観察される第 2 相の存在はこれまでと同様である。しかし、写真で白い線として表れていた結晶粒界が観察されなくなり、存在するはずの結晶粒が完全に不明瞭になっている。また B0.38 と B0.41 に観察された結晶粒内の一様ではないコントラストが同様に観察される。B0.47 はこれらの試料と同様に一様でないコントラストが観察されるものの、結晶粒界部が明るく観察され、結晶粒の存在が簡単に確認できる。以上の観察結果から B0.47 の内部組織は P0.45 のそれと類似していると判定される。

調合組成 x を 0.475 に僅かに増加させると内部組織はさらに変化する。試料 P0.475 の写真に現れているように、極めて暗く観察される第 2 相に加え、極めて明るく観察される第 3 相が結晶粒界部や結晶粒三重点において絡み合うように存在している。逆にこれらの相の存在により主相の結晶粒を判別することが可能になっている。また、主相の結晶粒内には一様でないコントラストが確認できる。第 2 相と第 3 相の共存は試料 B0.47 でも僅かながら確認できる。すなわち B0.47 は内部組織が P0.47 や A0.47 とは異なっていると前述したが、P0.45 と P0.475 の中間組織をもつとみなすことができる。P0.47 や A0.47、および P0.475 で観察されたような極めて複雑な内部組織の発現について、われわれはこれまでに経験がなく、知る限り他に報告例はない。

最後に調合組成 x が 0.50 の試料について説明する。試料 A0.50 では P0.475 で観察された第 2 相と第 3 相が同様に結晶粒界部や結晶粒三重点において同様に観察される。ただし、その生成量は P0.475 よりも少ないことが分かる。結晶粒径は $10 \mu\text{m}$ を超え、P0.475 のそれよりも大きい。また、結晶粒内の一様でないコントラストが僅かながら観察される。試料 B0.50 でも第 2 相と第 3 相の共存が観察されるが、その生成量は A0.50 よりもさらに少ない。結晶粒径は $10 \mu\text{m}$ 弱と P0.475 のそれとほぼ同程度である。また同じく結晶粒内に一様でないコントラストが観察される。

4. 考察

試料 P0.47 と試料 A0.47 とではまず試料作製者が異なる。さらに実験操作に関しては Table 1 に示すように仮焼工程での温度が異なり、また粉碎工程で P0.47 の場合、A0.47 と比べて工程が追加されている。さらに焼成工程で温度プロファイルが異なる。しかし、それら試料の内部組織はかなり類似のものであった。作製条件の違いと実験者の実験操作上の習熟度の違いが相殺して類似の内部組織が得られた、という考え方は否定できないが無理があるように思われる。従って、少なくとも調合組成 $x = 0.47$ 付近における試料の内部組織は上記の程度の試料作製条件の違いには影響されないと考えられる。次に試料 P0.47 と試料 P0.475 についてであるが、同じく試料作製者が異なる。実験操作については粉碎工程において P0.47 では

P0.475 と比べて工程が追加されているという違いしかない。にもかかわらず内部組織は大きく異なった。試料 P0.475 と試料 A0.50 とを比較すると、調合組成は異なるものの、結晶粒界部に二つの相が共存すること、主相結晶粒内に一様でないコントラストが観察されるという共通点がある。時間的にはまず試料 Px 系について研究され、後に試料 Ax 系、Bx 系が同時に研究されたのであるが、調合組成 $x = 0.47$ で観察された異常ともいえる内部組織の発現と、調合組成がそれを超えるとさらに内部組織が変化するという現象は再現性のあるものであるとの推測が成り立つ。換言すれば x が 0.47 以上で発現する内部組織は調合組成に依存すると推測される。

試料 P0.47 と試料 P0.45 を比較すると、試料作製者が異なることのほか、仮焼工程での温度、および焼結工程での温度プロファイルが異なり、前述のとおり内部組織は大きく異なった。試料 B0.47 と試料 A0.47 は試料作製者が異なるだけであるにもかかわらず内部組織が大きく異なっており、これは実験者の実験操作上の習熟度を強く反映していることは十分考えられる。しかし、B0.47 の内部組織が P0.45 と P0.475 の中間の組織とみなせることは興味深い。もちろん確認が必要であるが、調合組成 $x = 0.45$ において P0.45 のような内部組織の発現は本質的であることを示唆し、さらに $0.45 \leq x \leq 0.475$ という極めて狭い調合組成域で大きく内部組織が変化するということが本質的なものであることを示唆するからである。

5. まとめ

以上、調合組成が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ であるセラミックスについて、Ca 置換量 x により異なり、また試料作

製条件や、試料作製者により異なる内部組織について示し、論じてきた。論を構築するための土台である実験事実がまだまだ不十分であることは認めざるを得ない。しかし、 $x = 0.45$ 以上の調合組成の試料で見られた特異な内部組織とその変化は、この組成系で置換固溶範囲が $x < 0.50$ となることがある、という実験結果、さらには単一相化を難しくしている要因と強く関連するように思われる。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究(C) 課題番号 18560660 「マイクロ波誘電体ペロブスカイトの同形イオン置換法に基づく材質設計図の作成」)、および同補助金(基盤研究(C) 課題番号 21560702 「ペロブスカイト酸化物固溶体におけるマイクロナノ構造変調とマイクロ波誘電性の相関」)の助成を受けて行われた。

参考文献

- [1] Hiroyuki Ikawa and Minoru Takemoto : Products and microwave dielectric properties of ceramics with nominal compositions $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}; \text{B}' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), Mater. Chem Phys, 79, pp.222-225, (2003).
- [2] Hiroyuki Ikawa, Masakiyo Ohara, Takahisa Iida, Michinori Takayama and Minoru Takemoto : Products and Microwave Dielectric Properties of Ceramics with Nominal Composition $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, J. Ceram. Soc. Jpn., 112(5), pp. S1614-S1617, (2004).