

# 高磁場空間を利用する 機能性結晶配向透明セラミックスの開発

長岡技術科学大学 田中 諭

Development of Functional Crystal-Oriented Transparent Ceramics  
using High Magnetic Field

Satoshi Tanaka

Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology

ニオブ酸バリウムナトリウム  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) は、優れた非線形光学特性を示すため、光変調器等の光学デバイスへの応用が期待される。本研究では BNN 粉体を合成して、回転磁場中コロイド成形と焼結により、多結晶透明配向 BNN セラミックスの作製を試みた。磁場中での配向体の作製とその緻密化を両立するためには、粉体から焼結までの連続した制御が重要である。化学量論組成で合成した BNN 粉では、配向はするものの異方性焼結が著しく緻密化が困難であった。Na を過剰にした BNN 粉体では、合成粉が微細化することで成形時の配向性は低下したが焼結体は緻密化した。Na に加えて  $\text{Nb}^{5+}$  を一部  $\text{Ta}^{5+}$  を添加すると原料粉は微細化して成形体の配向は低くなるが焼結での緻密化と高配向化が可能となった。これは焼結温度が上昇することにより粒成長が抑えられる効果であると考えられる。さらに HIP 焼結することで透光性を有する焼結体が得られ、1100 nm の波長で直線透過率が 14 % となった。

Barium sodium niobate  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) has excellent nonlinear optical property and is expected to be applied to optical devices such as optical modulators. An attempt was made to prepare polycrystalline transparent oriented BNN ceramics by colloidal forming and sintering in a rotating magnetic field. Sequential control from powder synthesis to sintering is important in order to achieve both the shaping of an oriented body in a magnetic field and the densification of the oriented body. BNN powder with the stoichiometric composition was oriented, but was difficult to densify because of significant anisotropic grain growth. In the case of BNN powder containing excess Na, the fineness of the synthetic powder reduced the orientation during compaction, but the densification during sintering was possible. When  $\text{Nb}^{5+}$  was partially added to  $\text{Ta}^{5+}$  in addition to Na, the raw material powder was made finer and the orientation of the compact slightly decreased, but it became possible to densify and highly orientated during sintering. It was considered that this was due to high temperature of the sintering temperature. Further, by HIP sintering, a translucent sintered body was obtained, and the linear transmittance was 14 % at a wavelength of 1100 nm.

## 1. はじめに

BNN は圧電性や焦電性の他に光非線形を示すタンゲステンブロンズ構造を持つ物質で、

結晶系は直方晶でキュリー一点が 260℃ 以上と比較的安定した物質である。BNN は電気光学結晶である  $\text{LiNbO}_3$  に比べて光損傷が起きにくく、高い電気光学定数を示すため、高特性のオプトエレクトロニクスデバイスとしての応用が期待される<sup>1)</sup>。BNN の自発分極  $P_s$  は  $\sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と比較的大きく、屈折率は結晶方向毎に  $n_a = 2.326$ ,  $n_b = 2.324$ ,  $n_z = 2.226$ , ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ )、電気光学定数は  $r_{33} = 59$ ,  $r_{13} = 17$ ,  $r_{23} = 13$  ( $\times 10^{-12} \text{ m/V}$ ) と高い。また、室温における誘電率は  $\epsilon_{33} = 51$ ,  $\epsilon_{22} = 246$ ,  $\epsilon_{11} = 242$  であることから、誘電体材料としても応用が期待できる<sup>1),2)</sup>。

BNN は単結晶及び多結晶で合成が検討されているが、いずれの場合でも難しいことが報告されている<sup>3)-9)</sup>。単結晶の合成では、結晶方向の熱膨張異方性が大きく、冷却時に結晶内部に応力が生じることでクラックが発生したり、双晶が形成されたりするなど大型結晶の育成は難しい<sup>3),4)</sup>。多結晶では、熱膨張係数の異方性によりき裂が生じやすい課題がある。Bao らは Template Grain Growth (TGG) 法を用いて c 軸配向 BNN セラミックスを報告している<sup>5)</sup>。また Kim らは Ba と Na の組成比を変えて緻密化することを報告しているが、それに伴い誘電率が低下すると報告された<sup>6)</sup>。また、Wang らは  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含有量を変化させて緻密化を報告している<sup>7)</sup>。

BNN に  $\text{K}^+$  を添加した  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  は BNN と同様に優れた非線形効果を示す。Kakimoto らは、 $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  において雰囲気中で相対密度 95% 以上を達成している<sup>8)</sup>。ここでは  $\text{K}^+$  の損失の効果を減じるために粉体合成時に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  が 0.03 mol% 過剰に添加された。また、Cheng らは  $\text{Nb}^{5+}$  を  $\text{Ta}^{5+}$  に一部置換することで粒成長を抑え、高密度化することを報告している<sup>9)</sup>。以上のように組織制御と組成制御を含む種々の方法によって緻密化が検討されているが透明化は達成されていない。

そこで本研究では、組成制御した粉体を用いて、磁場中でのコロイド成形により高密度な結晶配向 BNN 多結晶を合成することを目的とした。磁場中でのコロイド成形は  $1 \mu\text{m}$  以下の等軸形状の微細粉の粉体でも粒子の配向が可能であることから、焼結時の緻密化には有利である。ただしこれまでの我々の研究において、結晶配向性の高い成形体では、焼結時の異方性が高くなりすぎて、緻密化しないこともある<sup>10)</sup>。すなわち、BNN では、組成や焼結時の微構造発達条件を制御することも重要となる。

## 2. 実験方法

### 2.1 粉体合成

原料には  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉体 (いずれも純度 99.9% 以上, 高純度科学製) を用いた。これらを化学量論組成に秤量し、ボールミル混合の後、1200℃ で保持させて BNN 粉体を合成した。これに加えて、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉を 10 mol% 過剰に添加した粉体と、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$  粉体を  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と 10 mol% 置換した系も合成した。なお  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  粉体を添加した系では、合成温度を 1250℃ とした。

### 2.2 スラリー調製と磁場中成形

合成した BNN 粉と水および分散剤を用いてスラリー調製を行った。固体含有率は 30 vol% となるように調製した。混合はボールミルにより行った。これを直径 2.5cm の樹脂製の型に入れて磁場中で自然乾燥させることで成形体を得た。

## 2.3 真空焼結とHIP焼結

磁場中で作製した試料を真空中で焼結温度 1275℃ から 1350℃ の間で変化させて行った。保持時間はそれぞれ 2 時間とした。その後一部の試料では高温等方圧加圧焼結を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 BNN粉体を用いた磁場中成形体の作製とその焼結

高純度の  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を原料として固相反応により合成した BNN 粉体を用いた結果を示す。Fig. 1 に粉体の概形を示す。平均粒径は約  $1.5\mu\text{m}$  となった。XRD より BNN 単相の粉体であることが確認された。

Fig. 2 に成形体及び焼結体の XRD を示す。これより磁場中で作製した成形体とその焼結体で  $c$  軸の配向が確認された。配向度を Lotgering factor (LF) として求めた<sup>11)</sup>。

$$LF = \frac{1 - \rho}{1 - \rho_0} \quad (1)$$

ここで、 $\rho$  および  $\rho_0$  は配向体および無配向体の XRD の  $c$  面に由来する回折線の相対的な強度を用いて次式より求められる。

$$\rho = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (2-1)$$

$$\rho_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (2-2)$$

成形体の LF は 0.7 と高い値となった。さらに焼結後の LF は 0.98 となった。焼結後の配向の増加はこれまでも見られ、焼結時の著しい粒成長によると考えられる<sup>10)</sup>。

Fig. 3 に焼結体の微構造を示す。焼結により画面上下方向の  $c$  軸方向への優先的なネック形成と粒成長が起きている。すなわち、焼結時に配向した粒子が優先的に粒成長することを示し、これが配向性が向上した原因であることを示している。ただし、相対密度は 77% で、同時に縦方向に成長した気孔も多く見られ、早い段階での粒成長が緻密化を妨げると考えられる。

### 3.2 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を過剰に添加して合成した BNN 粉体を用いた磁場中での成形体の作製とその焼結

BNN の異方的な粒成長の原因の一つとして、Na の損失の影響が想像される。そこで  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を過剰に添加して BNN 粉体を合成した。Fig. 4 に粉体の概形を示す。平均粒径は約  $0.5\mu\text{m}$  と微細になった。合成粉の XRD より、BNN 相に加えて  $\text{BaNbO}_3$  相が確認された。Na を含む成分は確認されなかった。

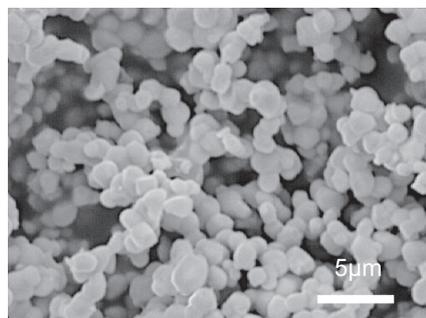


Fig. 1 Synthesized BNN powder

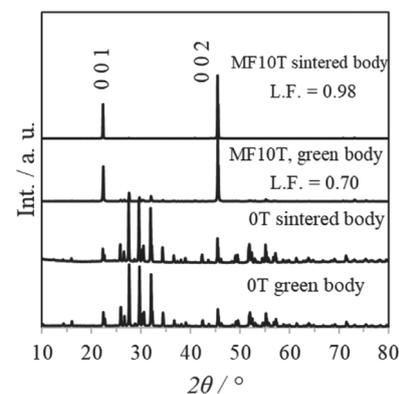


Fig. 2 XRD patterns of green body and sintered body.

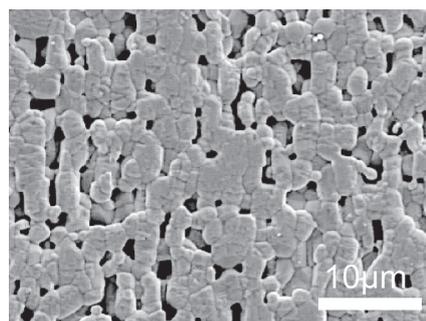


Fig. 3 Microstructure of  $c$ -axis oriented BNN ceramics.

Fig. 5 に成形体及び焼結体の XRD を示す。成形体では LF は 0.37 と BNN 単体と比べ、配向性が下がる結果となった。これは合成粉の粒子径が小さくなることでスラリーでの分散性が下がることと、原料粉に凝集体等が多く含まれたことが原因だと推察される。一方、焼結体の LF は焼結とともに増加し 1350℃ で LF は 0.68 である。相対密度は 97.3% となった。

Fig. 6 に 1300℃ 焼結体の微構造を示す。粒成長が抑えられていることがわかる。これは  $\text{NaCO}_3$  の添加が緻密化に有効であることを示している。これは Na の欠損が補填されて、化学量論組成が保たれたために、粒成長が抑えられて緻密化が促進されたことを示している。ただし粒成長の抑制は焼結時の配向性の向上も抑えることとも示している。この焼結体を 1275℃、200MPa の条件で HIP 焼結を行ったが、相対密度は 98% となり大幅な変化は見られなかった。

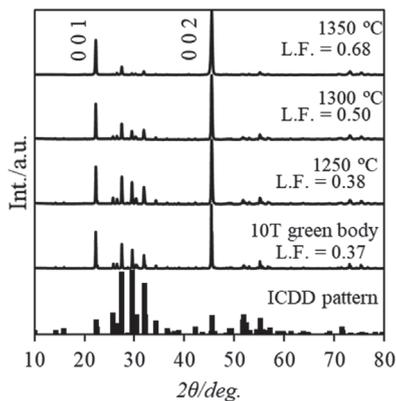


Fig. 5 XRD patterns of BNN green body and ceramics sintered at 1350 °C, 1300 °C and 1250 °C.

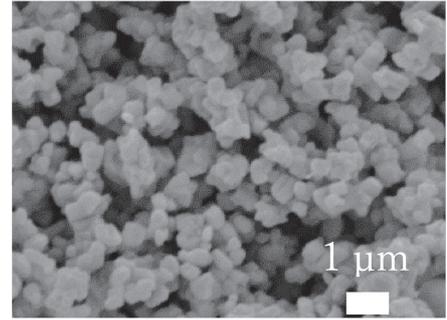


Fig. 4 Synthesized BNN powder containing excess amount of Na.

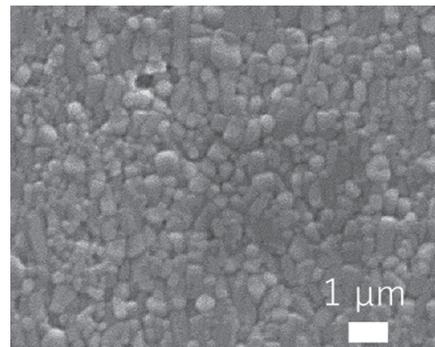


Fig. 6 Microstructure of *c*-axis oriented BNN ceramics sintered at 1300 °C.

### 3.3 Ta<sup>5+</sup>の置換の効果

BNN 合成時に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉を過剰に添加して合成することで粒成長が抑えられた。ただし BNN の融点は 1432℃ であるため、高温での焼結は適さない。そこで、Ta<sup>5+</sup> による Nb<sup>5+</sup> の置換を検討した。この時  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  も 10mol% 過剰に添加する。合成温度は 1250℃ である。Fig. 7 に Ta を 10 mol% 添加して合成した BNNT 粉体の概形を示す。粒子径は平均粒径は約 0.6μm と微細になった。Ta を添加すると融点が増加する。これにより合成温度が高いにもかかわらず、微細な粉体が得られたと考えられる。

Fig. 8 に成形体及び焼結体の XRD を示す。成形体では LF は 0.16 となり配向性が低い結果となった。

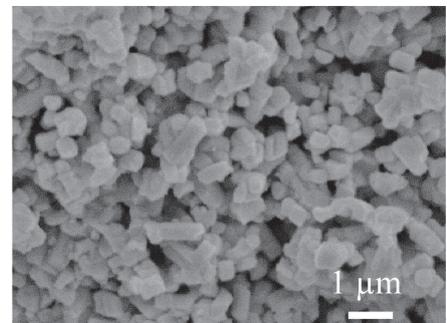


Fig. 7 Synthesized  $\text{BaNa}_2(\text{Nb,Ta})_5\text{O}_{15}$  powder containing excess amount of Na.

原料粉に凝集体等が多く含まれたことが原因だと推察される。一方、焼結体の LF は焼結とともに増加し 1350°C で LF は 0.85 となった。相対密度は 94% となった。

Fig. 9 に 1250°C で HIP 焼結した焼結体の微構造を示す。相対密度は 96.2% である。全体は十分緻密化されているが、周囲の部分に気孔が多くみられたため、見かけ上密度は低めの値となったが、非常に緻密な構造が得られた。厚さ 500  $\mu\text{m}$  の直線透過率を測定した結果、波長 1100 nm で直線透過率が 14% となった (Fig. 10)。

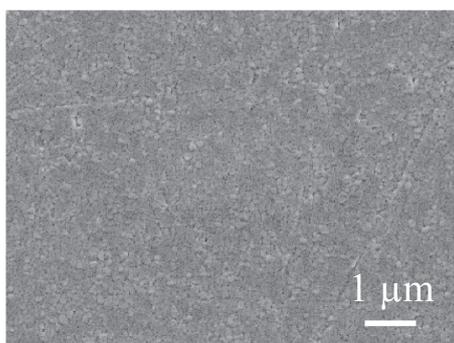


Fig. 9 Microstructure of *c*-axis oriented  $\text{BaNa}_2(\text{Nb},\text{Ta})_5\text{O}_{15}$  ceramics sintered at 1300°C.

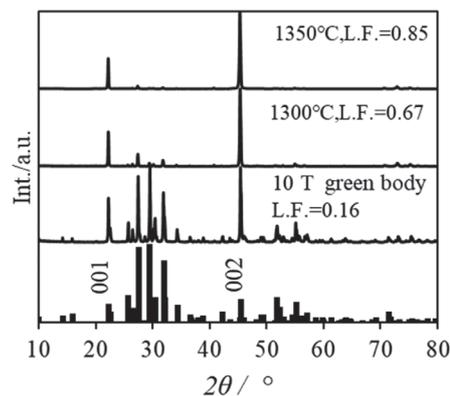


Fig. 8 XRD patterns of  $\text{BaNa}_2(\text{Nb},\text{Ta})_5\text{O}_{15}$  green body formed in magnetic field and sintered bodies. Sintered temperatures are 1300°C and 1350°C.

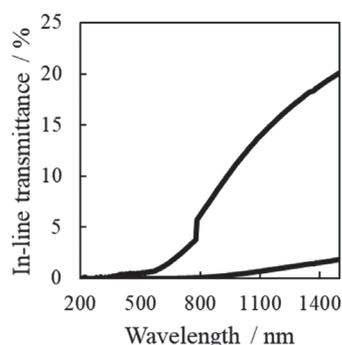


Fig. 10 In-line transmittance of *c*-axis oriented  $\text{BaNa}_2(\text{Nb},\text{Ta})_5\text{O}_{15}$  ceramics with thickness of 500  $\mu\text{m}$ .

#### 4. 結論

本研究では結晶配向透明セラミックスを目指して、ニオブ酸バリウムナトリウム  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) についてその合成プロセスを検討した。BNN 粉体を固相反応で合成して、回転磁場中コロイド成形と焼結により、多結晶透明配向 BNN セラミックスの作製を試みた。化学量論組成で合成した BNN 粉では、配向は高いが異方性焼結が著しく緻密化が困難であった。Na を過剰にして合成した BNN 粉では、成形時の配向性は低下したが、焼結異方性は抑止でき、緻密化した。さらに Na に加えて Nb<sup>5+</sup> を一部 Ta<sup>5+</sup> で置換すると成形体の配向は低い焼結での緻密化と配向構造発達が可能となった。HIP 焼結することで透光性を有する焼結体を得られ、1100 nm の波長で直線透過率が 14% となった。磁場中での配向体の作製とその緻密化を両立するためには、粉体から焼結までの連続した制御が重要であり引き続き検討が必要である。

#### 5. 謝辞

本研究は平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 参考文献

- 1) J.E.Geusic, H.J.Levinstein, J.J.Rubin, S.Singh, and L.G.V.Uitert, *J.Appl.Phy.Letters*, 11, 269 (1967).
- 2) K.S.Rao, *J. Mat. Sci.*, 38, 391 (2003).
- 3) A.A.Ballman, J.R.Carruthers, and H. M. O' Brayen, Jr., *J. Crystal Growth*, 6, 184 (1970).
- 4) K. G. Barraclough, and I. R. Harris, *J. Mat. Sci.*, 5, 389 (1970).
- 5) Q-X.Bao, L-H.Zhu, Q-W. Huang, and J. Xv, *Ceramics International*, 32, 745 (2006).
- 6) M-S.Kim, J-H.Lee, J-J. Kim, H-Y. Lee, and S-H. Cho, *J. Solid State Electrochem*, 10, 18 (2006).
- 7) P.Wang, J-H.Lee, J-J.Kim, and S-H.Cho, *Int. J. Modern Phys. B*, 17, 1273 (2003).
- 8) K.Kakimoto, T.Yoshifuji and H.Ohsato, *J. J. Appl. Phy.*, 45 [ 1 ], 7435-7439 (2006)
- 9) X-M.Cheng, M-S.Kim, J-H.Lee, J-J.Kim, H.Y.Lee, and S-H.Cho, *Integrated Ferroelectrics*, 69, 33 (2005).
- 10) S.Tanaka, T.Takahashi, and K.Uematsu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 3723 (2014).
- 11) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 113 (1959).