

令和元年5月27日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04495

研究課題名(和文)ニオブ系無鉛圧電セラミックスの動的疲労現象解析

研究課題名(英文)Dynamic Analysis of Fatigue Behavior in Lead-free Niobate Piezoceramics

研究代表者

柿本 健一 (KAKIMOTO, Ken-ichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40335089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：温度/電界/力学負荷からなるマルチ負荷条件下におけるニオブ系無鉛圧電セラミックスの動的疲労現象を、有限要素解析プロトコルを組み込んだ「インバース法」、抗電界を上回る電界付与を可能とした「ハイパワーインピーダンス法」、酸素結合状態の解析が可能な「軟エックス線分光法」を併用して調べた。その結果、グレイン/ドメイン単位の疲労現象以外に、さらに構造階層が小さな、ペロブスカイト結晶構造中の酸素結合力やイオン分極量の低下も、圧電特性の劣化に寄与していることを明確化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では産業要請が強い圧電材料の無鉛化および高負荷耐性化に向けて、高負荷環境下での圧電諸物性における疲労特性やこれに及ぼす各構造階層の役割について、従前には報告例が乏しい新たな分析・解析手法によって、定性および定量的に精密評価した。その結果、環境対応の思想がまず先行した無鉛圧電材料において、実用化に繋がる本質的な基盤研究が進み、環境調和性を有する高性能無鉛圧電体の材料設計指針を得るなど重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)： Dynamic fatigue phenomena of niobium-based lead-free piezoelectric ceramics under harsh conditions mixing of temperature, electrical field, mechanical load, was characterized by using the inverse method incorporating the protocol in finite element analysis, high-power impedance spectroscopy capable of applying electric field over coercive field and soft X-ray spectroscopy capable of analyzing chemical bonding state. In addition to the effect by the grain/domain structure, it was also clarified that the reduction in the Nb-O bonding energy and the resultant ionic polarization contributed to the deterioration of the piezoelectric properties.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：環境材料 セラミックス 電子・電気材料 無鉛圧電体 疲労

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

次世代の小型高性能な機構部品の需要拡大に伴い、有鉛・無鉛に限らず、圧電材料では過酷な温度、電界強度、負荷荷重、動作速度、等の要求性能が一層厳しくなることが予想されている。なかでも、ニオブ系無鉛ペロブスカイト(通称：ニオブ系)は、有鉛 PZT よりも低比重・低誘電率・高キュリー温度を基本物性にもち、安価な Ni 等の卑金属電極とも共焼成可能という優れた工業的メリットがあるため、単板形状以外にも例えば、内部電極を必要とする積層アクチュエータ応用等への期待も寄せられている。

これに関連して代表研究者らは、合成から評価に至るニオブ系の材料研究をこれまで一貫して進めており、直近の研究では、融液法的一种となるフローティングゾーン(FZ)法を用いて、成長方位を自発分極軸(101)方位に一致させた良質な単結晶を合成し、顕微評価等によって、ニオブ系における特徴的なドメイン構造と温度依存性を評価した。特に、分子振動に基づくモデリング計算結果と偏光レーザーラマン散乱スペクトルの2次元マッピング像を突合することによって、ドメイン構造およびドメイン壁それぞれに相当すると推定される特徴的なラマンシフトを確認し、局所的なドメイン構造およびその分極軸方位の分布について評価解析を進めた。その結果、強誘電体材料に共通して従前から予想されてきた「隣り合ったドメインとは異なって、ドメイン壁近傍では結晶対称性が向上していること」を実験的に確認するに至った。

このドメイン壁の評価については、圧電体化した多結晶セラミックスにも展開し、さらに高負荷耐性との関わりについても調査を進めてきた。その際、電界強度が低い場合と比べて、高い電界強度下では、グレイン単位で部分的な脱分極が進み易いことなどの、初期的な実験データを取得するに至ったが、その定性の確度や定量性も乏しいままであった。したがって、先述したような次世代の圧電デバイスの使用範囲の拡大に向けて、電界強度だけでなく「熱/電/力」が複数重なった動的な高負荷環境下において、ニオブ系のドメイン構造の挙動などを、さらに明確にしていく必要性が生じていた。

### 2. 研究の目的

環境対応の思想がまず先行した無鉛圧電材料において、実用化に繋がる本質的な基盤研究が今なお不足している。そこで本研究では、ニオブ系圧電セラミックスの高負荷疲労現象に関して、構造階層が異なるミクロ組織やドメイン構造それぞれの観点から調査および議論するための研究推進を目指し、微構造評価や電気特性評価だけでなく、圧電体だからこそ、電気機械的に相互作用する本現象を解明することを目的とした。特に、下記の分析・解析手法に新しく取り組み、定性および定量的に精密評価することに鋭意取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1)インバース法

圧電材料の材料定数評価には振動モード別に形状が指定された共振・反共振法が一般に用いられるが、様々な形状を有する工業材料の評価には必ずしも適さない。さらに、微弱電界での評価法であるため、高負荷環境での物性予測にも向かない。一方、有限要素法などの数値解析による材料性能や耐久性の評価精度は、初期データとして入力される材料定数にも大きく依存することが知られている。そこで、各種の実環境下における弾性定数や圧電定数など材料定数の変化を詳細に追うために、インピーダンスの周波数依存性の測定と有限要素法を併用した数値解析との相互比較を繰り返して材料定数を決定する「インバース法」を使用した。本手法は、研究協力者の独工アランゲン・ニュルンベルグ大学 Lerch 教授とその研究室で開発されたもので、分極方向が異なる同一形状(形状選択が可能)の圧電体試料を準備するだけで、各種の高負荷環境に設定したチャンバー内で動的な精密評価が可能となり、(Na,K)NbO<sub>3</sub>を基本組成とするニオブ系の評価について共同研究を実施した。

#### (2)ハイパワー・インピーダンス分光(HP-IS)法

圧電材料における繰返し電界疲労メカニズムに関する議論では、ドメイン壁のピン止め効果を調べた研究がこれまで多く報告されているが、その直接原因と考えられる非 180°ドメイン壁の移動の抑制を分光学的に調べた報告は殆どない。一方、交流インピーダンス分光測定は試料内部の各緩和過程を周波数分離でき、材料内部のミクロ構造に対応した電気特性が調査できる。そこで本研究では、実使用に近いハイパワー高電界下(+高温下)で分域回転を誘起し、ドメイン壁の緩和過程をインピーダンス分離することを試みた。すなわち、ニオブ系試料について、その抗電界に匹敵する高電界下で交流インピーダンス測定を行い、得た複素インピーダンススペクトルを等価回路フィッティングして、各緩和過程を推定した。さらに、ユニポーラ高電界の下で最高 10<sup>7</sup> 回まで「ゼロ～高電界間」を繰返し印加した試料についても同様なインピーダンス分光特性を解析し、疲労現象を評価した。

#### (3)軟エックス線分光(SXES)法

内殻準位の電子を励起した際に生じる発光エネルギースペクトルを分光する SXES 法は、リチウム(Li)～酸素(O)などの軽元素の化学結合状態を高いエネルギー分解能で評価でき、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)にその分光器を搭載すれば、放射光を線源とした軟エックス線分光では難しいとされるような、マイクロ組織を局所的かつ高精度に顕微分光分析すること

さえ可能となる。そこで本研究では、3次元的に1グレイン領域に収まるような分析領域10 $\mu$ m、分析深さ300nmとなるようにLaB<sub>6</sub>電子銃の加速電圧/スポット径等を調整し、さらに、同じペロブスカイト構造をもつSrTiO<sub>3</sub>単結晶標準試料を用いて誤差較正を実施した後、高負荷試験前後のニオブ系セラミックスについて、そのマイクロ組織上の粒内・粒界近傍を連続走査しつつ多点分析を行い、特に0-K (3)のピークシフトを定量評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1)ニオブ系の高負荷特性

工業展開されている有鉛のPZT材と同様に、ニオブ系無鉛圧電セラミックスでは、その優れた電界耐久性が示された。一方、欠陥双極子の形成やそれに付随する空間電荷キャリアによるドメイン壁のピン留め効果が、特に繰返しユニポーラ駆動時の電気諸特性の変化(=疲労)に強く影響することも認められた。そこで、(Na,K)NbO<sub>3</sub>に対してLi,Mn,Zr等で置換固溶した異なる2種類のモデル組成物(NKN-AとNKN-B)を比較する試験を実施した。ここでNKN-AとNKN-Bは、ドーピング元素の配合比の違いによって酸素欠損を含む空間電荷の蓄積量に差をもち、電界負荷試験した際に発生する内部電界が、それぞれ0.10および0.35 kV/mmと異なる試料である。

電界負荷前後の応力-歪特性を計測すると、NKN-Aは試験温度に強く依存して最大歪量が20%程度減少することが観察されたが、NKN-Bは室温試験時のみ15%程度減少したものの、例えば斜方晶-正方晶間の相変態温度付近では、最大歪量が電界負荷前後で目立って変化しない優れた特性が認められた。さらにNKN-Bは、曲げ破壊試験時のワイブル分布にも変動はなく、機械的にも疲労耐性が優れていることが確認された。これらの結果は、セラミック粒界がもつ表面エネルギーとも関係していることが推察されるものの、疲労プロセスの進行と相変態の進行に伴う両者間のエネルギー平衡が最も重要な決定因子と理論的に結論付けた。換言すると、1)マイクロ組織における結晶粒子の適正なサイズ制御、2)使用温度域に応じた相変態温度の制御、などが実施できると、繰返し電界駆動時に疲労しない現象が起こり得る可能性が見出された。さらに、インパルス法でも試験温度が相変態温度に近づくにつれて、比誘電率 $K$ および圧電 $e$ 定数が増加すること、弾性スティフネス定数(特に $c_{11}^E$ ,  $c_{33}^E$ ,  $c_{44}^E$ )はいずれも減少(=軟化)すること、温度上昇に伴う減少率が各テンソル成分に依存すること、特にせん断方向が機械的に軟化していくこと、などが再現できた。

そこで、温度以外に、最高210MPaの圧縮応力を分極方向に対して平行に、さらに電界強度も抗電界換算値8倍に至るまで印加することで、複数同時の高負荷環境下での電界誘起歪み $d_{33}^*$ を計測したところ、約60MPaまでは非180°ドメイン・スイッチングに基づく急増加(=無負荷時の約2倍)が認められた。一方、それ以上の応力負荷では、電気機械結合定数 $k_{33}$ と最大位相角 $\theta_{\max}$ のどちらも著しく減少し、脱分極(=疲労)が生じた。この $d_{33}^*$ が極大値を示した圧縮応力 $T_{\max}$ の温度変化は、ニオブ系が次第にせん断方向に軟化し、巨視的に脱分極を開始していく上記の様子と一致した。

##### (2)マイクロ組織におけるインピーダンス分離

前項のとおり、実験的に困難を伴う複数同時の高負荷環境下での特性評価を詳細に調べたことで、産業応用に準じた使用環境下で予見される重要知見を多数得た。予想通り、ドメイン・スイッチングが圧電セラミックスの電気機械的な疲労過程を支配しており、さらに副次的にセラミックス中の欠陥双極子の形成および空間電荷キャリアによるドメイン壁のピン留め効果が高負荷耐性に強く影響することを明らかにした。そこで、分極反転現象そのものがマイクロ組織中で分離評価できるか否かを検討するため、掃引周波数10mHz-3MHzとし、抗電界を上回るハイパワー電界下で交流インピーダンス図形を測定し、その複素インピーダンス成分から緩和過程を推定し、等価回路フィッティングを可能とするようなインピーダンス分光計測評価法を新たに構築した。その結果、ドメイン構造が存在しない高温の常誘電相では3つの緩和過程、そしてキュリー温度以下の強誘電相域では4つの緩和過程が明瞭に存在することが確認でき、緩和要素は高周波数側から粒内、粒界、電極-誘電体界面と分離できただけでなく、ドメイン壁の緩和過程からは巨大な静電容量値が推定され、その電場依存性も新たに見出した。これらは、非180°ドメインのスイッチングとそれに伴う粒内の電気伝導機構の変化を捉えている。

また、印加電界が大きくなるにつれて高周波数側のインピーダンス半円が小さくなっており、低電界では3R-CPE並列回路、高電界では4R-CPE並列回路で等価回路フィッティング成立し、分離した各要素が、セラミックス内部のどのマイクロ構造に対応するか、さらに繰返し電界印加した際の疲労現象も捉えることにも成功した。すなわち、温度上昇とともにドメイン壁のピン止めをするような酸素空孔がペロブスカイト構造の酸素八面体位置間で移動しやすくなり、次第に脱分極分が起こりやすくなるのが交流インピーダンス測定によって計測可能となった。

##### (3)酸素結合状態と動的疲労現象との相関

一方、SXES法でペロブスカイト構造の酸素八面体中の酸素イオンの動きを評価したところ、疲労現象が進むにつれて、0-K (3)が高エネルギー側に次第にピークシフトする傾向が確認された。疲労現象をほとんど示さなかったZrアクセプターをドーブした(Na,K)NbO<sub>3</sub>では、分極処理によって0-K (3)が低エネルギー側に一旦ピークシフトするものの、繰返し電界印加後にはピークシフトが起こっていないことも判明した。すなわち、Zr<sup>4+</sup>と酸素空孔との間で欠陥双極

子が形成されることにより、粒界への酸素空孔の移動が次第に抑制され、疲労を起こしにくくなることが考察された。粒内・粒界近傍の多点分析によって、この傾向を連続的に捉えることに成功し、酸素結合状態と動的疲労現象との間に明確な相関があることを明らかにした。

一方、岡崎分子研 UV-SOL 施設において遠赤外反射測定を実施し、Drude-Lorentz 式から光学的に複素誘電率を算出したところ、繰返し電界疲労後のニオブ系の誘電率が未分極試料の誘電率に次第に近づいていくことが認められた。すなわち、グレイン/ドメイン単位の疲労現象以外に、さらに構造階層が小さな、ペロプスカイト結晶構造中の酸素結合力やイオン分極量の低下も、圧電特性の劣化に寄与しており、Slater モードの変化も疲労の起源であるとの見通しを得た。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 7 件 )

K. Tanaka, S. Takatsuka, H. Nishiyama, K. Kakimoto, Analyses for Oxygen Vacancies in (Na,K)NbO<sub>3</sub>-series Piezoelectric Ceramics by Soft X-ray Emission Spectroscopy, AIP Advances, 9, 045102 (2019)、査読有  
DOI: 10.1063/1.5089533

H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Konishi, High-power Impedance Spectroscopy for Lead-free Alkali Niobate Piezoceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 56, No. 10S, 10PD07 (2017)、査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.56.10PD07

A. Martin, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Doshida, K. Webber, Ferroelastic Behavior across the Orthorhombic-to-Tetragonal Phase Transition Region of NKN-based Lead-free Ferroelectrics, J. Appl. Phys., Vol. 122, No. 20, 204102 (2017)、査読有  
DOI: 10.1063/1.4989759

K. Yoshida, K. Kakimoto, M. Weiß, S. J. Rupitsch, R. Lerch, Determination of Temperature Dependences of Material Constants for Lead-free (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> Piezoceramics by Inverse Method, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 55, No. 10S, 10TD02 (2016)、査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.55.10TD02

K. Ogo, K. Kakimoto, M. Weiß, S. J. Rupitsch, R. Lerch, Determination of Temperature Dependency of Material Parameters for Lead-free Alkali Niobate Piezoceramics by the Inverse Method, AIP Advances, Vol. 6, 065101 (2016)、査読有  
DOI: 10.1063/1.4953327

[ 学会発表 ] ( 計 2 9 件 )

伊藤雄一郎、前田晋朔、柿本健一、ユニポーラ電界駆動したニオブ系圧電セラミックスの疲労特性、第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会、2018 年 10 月、川崎

西山 拡、柿本健一、波多野 桂一、小西 幸宏、A. Martin、K. Webber、繰返し使用したニオブ系無鉛積層圧電材料の交流インピーダンス特性、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018 年 9 月、名古屋

S. Maeda, H. Nishiyama, K. Kakimoto, Defect Charge Behavior in the Vicinity of Domain Walls, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, May 2018, Hiroshima, Japan

H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Konishi, A. Martin, K.G. Webber, Ferroics and Electromechanical Coupling Property for NKN-Based Materials, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, May 2018, Hiroshima, Japan ( 招待講演 )

A. Martin, H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Doshida, K.G. Webber, Stress-induced Tetragonal-to-orthorhombic Phase Transition in Lead-Free NKN-based Materials and the Implications for Future Material Design, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, May 2018, Hiroshima, Japan

K. Kakimoto, Recent Progress in Lead-free Alkali Niobate Piezoceramics, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy - 60th Anniversary -, November 2017, Kyoto, Japan ( 招待講演 )

K. Kakimoto, Technical Challenges in Lead-free Alkali Niobate Piezoceramics, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 2017, Hawaii, USA ( 招待講演 )

高塚清香、西山 拡、田中清高、淵上輝頭、柿本健一、アクセプタイオンを置換固溶させたニオブ系無鉛圧電セラミックスの疲労特性、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月、東京

K. Kakimoto, Material Design of Alkaline Niobate Piezoceramics for Sensor and Energy Application, 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, September 2016, Tsukuba, Japan ( 基調講演 )

柿本健一、ニオブ系無鉛圧電材の構造制御およびエネルギー応用、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月、広島 ( 招待講演 )