

研究種目：	基盤研究（B）
研究期間：	2007～2008
課題番号：	19360302
研究課題名（和文）	環境調和型強誘電体セラミックスを用いた非鉛圧電デバイスの実用化開発研究
研究課題名（英文）	Development and Research of Lead-free Piezoelectric Devices based on Environmental Friendly Ferroelectric Ceramics
研究代表者	竹中 正（TAKENAKA TADASHI） 東京理科大学・理工学部・教授 研究者番号： 70096709

研究成果の概要：

近年、環境保全に対する意識の高まりを受け、電子部品におけるPb、Hg、Cd、Cr⁶⁺などの有害元素の使用が規制の対象となり、ヨーロッパでは、2006年7月1日からそれらの使用禁止法令（いわゆるRoHS指令）の施行が開始された。本研究では、電子材料の高機能化に重要な役割を果たす酸化鉛（PbO）を含まない環境に優しい非鉛圧電アクチュエータ材料を開発しようとするもので、長年に亘る膨大な基礎的データを基にして、ペロブスカイト型酸化物強誘電体セラミックスを用いて、圧電歪み（アクチュエータ動作）が大きく、かつ、動作温度範囲の広い非鉛圧電アクチュエータ材料を新しく開発した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・無機材料・物性

キーワード： 圧電体、非鉛圧電セラミックス、強誘電体、圧電定数、脱分極温度、電気機械結合係数、ペロブスカイト構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化鉛(PbO)を含む製品が野外に廃棄され、酸性雨に合うと人体に有害な成分が地中に排出されることから、その有害性が近年とみに問題となっており、将来、酸化鉛原料の使用が法律で世界的に規制される可能性がある。広くエレクトロニクスの分野で実用化されている圧電デバイスを構成する圧電材料は、近年、非鉛化に対する社会的な要請が強まり、非鉛化は避けて通れない問題になっている。すなわち、圧電材料の大部分を占め

る圧電セラミックスは、Pb系ペロブスカイト型強誘電体セラミックスで、その主流はPbZrO₃-PbTiO₃(PZT)を含む多成分系、いわゆる、PZT系であり、酸化鉛(PbO)を主成分として多量に含んでいるため、廃棄処理に関して同様の問題を抱えているからである。圧電材料として使用される電子セラミックス中の鉛は、性能面の問題から例外規定として現段階ではRoHS指令対象から除外されている。特に、圧電セラミックスの中で、アクチュエータなどのハイパワー応用分野では、

圧電特性の最低条件として、圧電定数 $d_{33} > 300$ pC/N、かつ、動作温度範囲を示すキュリ点 T_c 、あるいは、脱分極温度 $T_d > 250$ °C を同時に満足する特性が要求されているが、長らくそのような非鉛圧電材料は報告されていなかったが、2004年11月、ニオブ・タンタル酸塩 (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ 系で上記の条件を満足する PZT 系並みの非鉛圧電セラミックスの例が日本の企業から *Nature* に報告され、いよいよ圧電セラミックスも RoHS 指令対象の例外規定では済まなくなってきた。この様な状況に鑑み、環境にやさしい無鉛圧電材料の研究開発は急務かつ、必要不可欠であると考えられ、現在の鉛系 (PZT 系) の性能に匹敵する高性能非鉛系圧電材料の研究開発が世界的な関心を集めている。

(2) 30年程前に、酸化鉛を含まない無鉛圧電セラミックスの研究開発状況調査が国内外で行われたことがあるが、その当時は PZT 系に替わり得るものはないとの結論であり、非鉛系圧電セラミックスが実用化された例はなく、数年前まで非鉛系圧電材料の研究開発は国の内外を通じてほとんど行われていなかった。しかし、我々は、10数年前から、先駆的に、環境に配慮した非鉛系圧電セラミックスの研究開発を続けており、長年にわたり蓄積されたその基礎的かつ独創的なデータの積み重ねはこの分野に大いなる貢献を果たしてきた。

(3) 非鉛系圧電セラミックスの研究は、歴史的には、チタン酸バリウム BaTiO₃[BT]に始まり、現在では、主として、チタン酸ビスマナトリウム (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ [BNT]、チタン酸ビスマスカリウム (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ [BKT]などのチタン酸塩系やKNbO₃ [KN]や (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ のニオブ・タンタル酸塩系のペロブスカイト構造、および、ピスマス層状構造強誘電体が活発に研究されている。なかでも、鉛系 (PZT 系) に替わり得ると考えられるペロブスカイト ABO₃ 型酸化物の強誘電性の強さは、A サイト・B サイトの価数が 2・4 系列では PbTiO₃、1・5 系列では KNbO₃、3・3 系列では BiFeO₃ と考えられるが、PbTiO₃ 系以外では PZT 系に匹敵する圧電性は得られていない。すなわち、圧電性にとって、A イオンとして **Pb** が、B イオンとして **Ti** が必要不可欠であるが、Pb に代わり得る可能性があるのは、**Bi**、(**Bi_{1/2}Na_{1/2}**) あるいは (**Bi_{1/2}K_{1/2}**) であると考えられる。

(4) それらのうち、我々は現在までに精力的に、(1) BNT-BKT-BT 三成分系固溶体セラミックスや (2) KN 系セラミックスの焼結性の改善を中心とした研究を行ってきた。

2. 研究の目的

(1) 科学研究費補助金 (基盤研究(B)) 等の

研究費を得て、我々がこれまでに長年取り組んできた非鉛圧電セラミックスの実用化に貢献できる材料開発の研究結果をさらに発展させ、非鉛圧電材料の分野で、現在もっとも強く求められている動作温度範囲の広い非鉛圧電アクチュエータ材料を新しく開発することを目的とする。具体的には、アクチュエータの動作温度範囲を左右する相転移 (脱分極) 温度 T_d が 200 °C 以上で、かつ、変位量を決定する圧電歪み定数 d_{33} が 300 pC/N 以上となるような非鉛圧電セラミックス材料を組成および製法の両面から開発することを目標とする。

(2) それらの可能性を有する候補として、ペロブスカイト型 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ [BNT] - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ [BKT] · BaTiO₃ [BT] 3成分とその変成固溶体系および高密度 KNbO₃ 系強誘電体セラミックスを用いて、非鉛圧電アクチュエータを設計・製作し、その性能を詳しく調査することにより、非鉛圧電アクチュエータの新しい可能性を開拓しようとするものである。

3. 研究の方法

(1) 長年に亘る非鉛系圧電セラミックス材料研究の基礎的データに基づいて、次に示す (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ [BNT]、(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ [BKT] および BaTiO₃ [BT] 三成分系固溶体強誘電体セラミックス BNT-BKT-BT を実用的な非鉛圧電アクチュエータ材料の候補として取り上げ、これらのセラミックス試料を現有の設備を用いて通常のセラミックス焼成技術により作製する。

(2) 脱分極温度 T_d を高温側に改善するには、その構造的な相転移挙動を詳細に調査し、これまでに得られた電氣的諸特性との相関を比較検討することが重要であると考えている。そこで、現有装置である高温 X 線回折装置を用いて、結晶相の温度に対する変化を詳細に検討してゆく。

(3) 次に、試料を平行平面および角型棒状に切り出し、電極を施した後、誘電特性温度特性、抵抗率特性、圧電特性等の電氣的諸特性を、これまでの科研費等の研究助成金および校費で購入した現有設備を駆使して、通常の方法で詳細に測定し、評価を行う。

(4) 以上の結果と、これまでに得られた電氣的諸特性と比較することにより、圧電温度特性に寄与する構造的因子を検討し、新たな材料設計の指針とする。

(5) 得られたセラミックス試料を実際に大振幅で励振した際の温度上昇の様子を、現有装置である振動速度計を用いて明らかにする。これにより、BNT系セラミックスに求められる動作保障温度領域 (マージン) を見積もることが可能となる。また、発熱挙動と機械的品質係数などの材料定数の変化などを比較す

ることにより、あらたな材料設計の指針を得ることができると考えられる。

(6) 大きな d_{33} と高い T_d の両特性を同時に得るためには、温度に対して安定なMPB組成の探索が必要であると考えられる。BNTと組み合わせる化合物の寛容係数 (Tolerance factor) などを考慮に入れて様々な固溶体を作製し、MPB組成について明らかにし、圧電温度特性を評価する。

(7) これまで試みてきた KNbO₃ [KN]セラミックス作製プロセスの最適化の過程から、良質な KN セラミックス合成には、K イオンと Nb イオンの組成比、仮焼成前・本焼成前の粒子径、試料焼成中の温度と雰囲気などの精密な制御が必要であることがわかってきた。したがって、これらのプロセス制御因子を精密にコントロールするセラミックス作製方法を確立する。

(8) 新しく準備する「雰囲気調整可能な電気炉」を用いて、正確な温度・雰囲気制御を行う。特に、酸素雰囲気はプロセスウィンドウを広げる意味でも有効であると考えられる。

(9) 以上で得られた知見をもとに、圧電デバイスのうち、現在、最も要求の高い「非鉛圧電アクチュエータ」の設計を行い、その設計に基づいて実際に積層型アクチュエータを製作する。

(10) 製作したアクチュエータの性能評価を現有の諸設備をフルに活用して行う。

(11) 実用化に不可欠な駆動・寿命特性を詳しく調べ、さらに、信頼性試験を行う。

(12) 非鉛強誘電体セラミックスの圧電特性劣化の程度を、現用の鉛系圧電セラミックスと比較して、現有の強誘電体特性評価システムを用いた分極反転特性等から調べる。

(13) 以上のデータを総合して、新機能非鉛圧電アクチュエータをエレクトロニクス、メカトロニクス分野の非鉛圧電デバイスとして実用化するための指針を得る。

(14) その結果を基に、非鉛圧電アクチュエータの新しい応用分野を開拓する。

4. 研究成果

非鉛系圧電材料の分野で、現在もっとも強く求められている圧電歪み定数が大きく (d_{33} が300 pC/N 以上)、かつ、動作温度範囲の広い (キュリー温度 T_C 、あるいは、脱分極温度 T_d が200 °C以上) 非鉛圧電アクチュエータを新しく開発することを目的とした。本課題で得られた結果は次の通りである。

(1) (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT) 系の脱分極温度 T_d を高める目的で、BNT系3成分固溶体セラミックス x BNT- y (Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO₃- z BKT [BNLKT100 y -100 z]を作製し、その相転移温度と電気的諸特性との関係について詳細に調査した。その結果、菱面晶組成であるBNLKT4-8で、 $T_d=221^\circ\text{C}$ まで高温化し、高温

でも圧電性の劣化が少なく、安定していることがわかった。さらに、この組成にMnを添加すると、 T_d は若干低下するが、機械的品質係数 Q_m は720まで増加した。

(2) T_d と d_{33} は正方晶組成の方が菱面晶組成に比べて高い。また、 d_{33} はBNLKT4-100 z に比べBNLKT8-100 z の方が大きい。また、 d_{33} を考えるとBNLKT4-100 z 正方晶組成が優れている。BNLKT100 y -100 z の T_d と圧電特性の関係から、少量のLi置換が T_d の高温化に効果的で、正方晶組成は菱面晶組成に比べ T_d および d_{33} が大きく、非鉛系圧電アクチュエータへの応用に適している。

(3) 菱面晶組成BNLKT4-8、Mnを0.6 wt% 添加したBNLKT4-8Mn0.6、およびハードPZT-Hの(31)モードの $Q_m(31)$ の振動速度 v_{0-p} 依存性から、 v_{0-p} が大きくなると $Q_m(31)$ は減少し、その減少する割合はBNLKT4-8とBNLKT4-8Mn0.6の方が従来の鉛系PZT-Hよりも小さいことが分かった。このように、鉛系PZT-Hの小振幅 $Q_m(31)$ は非鉛系BNLKT4-8Mn0.6のそれよりも2倍以上大きい。また、 v_{0-p} が0.6 m/sを越えるとBNLKT4-8Mn0.6の方が大きくなり、BNLKT4-8Mn0.6の $Q_m(31)$ は $v_{0-p}=1.5$ m/sまで400以上を保つことが分かった。さらに、Mnを添加した菱面晶組成は大振幅特性に優れている。

(4) 高密度KNbO₃ (KN)系強誘電体セラミックスを作製し、圧電的諸特性やその温度特性を詳細に調査した。無添加KNセラミックスで、抵抗率 ρ は室温で $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高い抵抗率が得られた。(33)モードのインピーダンス周波数特性 (位相最大値 $\theta_{\max}=87.2^\circ$) から、十分に分極処理が施されているがわかり、その電気機械結合係数 $k_{33}=0.49$ 、 $Q_m=325$ 、 $d_{33}=91.7$ pC/Nという良好な結果を得た。また、MnCO₃やBi₂O₃などの微量添加は、KNセラミックスの高い圧電性を維持したまま、プロセスウィンドウの広域化 (易焼結化) を可能とした。

(5) Mn添加 (KN+Mn0.1 wt%) セラミックスの分極直後では、共振-反共振波形が十分に位相反転し ($\theta_{\max}=88.1^\circ$)、 $k_{33}=0.51$ および $Q_m=391$ であるのに対して、大気中で保管したKN+Mn0.1の1年経過後の共振-反共振波形でも、分極直後と同様の波形が得られ、Mn添加により経年劣化の小さいKN系セラミックスが得られることが分かった。

(6) Mnを添加したKN-Mn0.8のシェア(15)モードでは $k_{15}=0.52$ 、 $d_{15}=260$ pC/N、および $Q_m=278$ の大きな圧電特性が得られ、KN系セラミックスは(15)モードが圧電応用に対して有利であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 35 件) [すべて、査読 有]

- (1) Yuji Hiruma, Kazushige Yoshii, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Investigation of Phase Transition Temperatures on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Electrical Measurements”, *Ferroelectrics*, Vol. **346**, pp. 114-119 (April, 2007).
- (2) Shujun Zhang, Thomas R. Shrout, Hajime Nagata, Yuji Hiruma and Tadashi Takenaka: “Piezoelectric Properties in $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-Free Ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. **54**, No. 5, pp. 910 - 917 (2007).
- (3) Yuji Hiruma, Yoshinori Watanabe, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Phase Transition Temperatures of Divalent and Trivalent Ions Substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Key Engineering Materials*, Vol. **350**, pp. 93 - 96 (2007).
- (4) 永田 肇、晝間 裕二、鈴木 宗泰、竹中正 : 「高い機械の品質係数を持つピスマス層状構造強誘電体セラミックス」, *電気学会論文誌C (電子・情報・システム部門誌)* Vol.**127**, No.8, pp. 1141-1146 (2007).
- (5) Hajime Nagata, Kenji Matsumoto, Tadayuki Hirose, Yuji Hiruma and Tadashi Takenaka: “Fabrication and Electrical Properties of Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics”, *Japanese Journal of the Applied Physics* Vol. **46**, No. 10B, pp. 7084 - 7088 (2007).
- (6) T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, K. Yoshii and K. Matsumoto: “Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Pervskite Structures”, *Journal of Electroceramics* Vol. **19**, pp. 259 - 265 (2007).
- (7) M. Suzuki, S. Inai, T. Tokutsu, H. Nagata and T. Takenaka: “Ferroelectric property of $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ based ceramics with Nd substitution”, *Ferroelectrics* Vol. **356**, pp. 62 - 66 (2007).
- (8) K. Yoshii, Y. Hiruma, M. Suzuki, H. Nagata and T. Takenaka: “The piezoelectric properties of La_2O_3 doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol. **358**, pp. 134-138 (2007).
- (9) Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Electrical Properties and Phase Transition Temperatures of Lanthanoid Substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol. **358**, pp. 139-143 (2007).
- (10) S. Inai, J. Sato, R. Aoyagi, Y. Hiruma, M. Suzuki, H. Nagata and T. Takenaka: “Piezoelectric Properties of V and Ba Substituted $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics”, *Ferroelectrics*, Vol. **358**, pp. 148-152 (2007).
- (11) K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Piezoelectric Properties of KNbO_3 Ceramics prepared by Ordinary Sintering”, *Ferroelectrics*, Vol. **358**, pp. 169-174 (2007).
- (12) M. Kobayashi, C.-K. Jen, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Tokutsu and T. Takenaka: “Integrated Ultrasonic Transducers above 500°C ”, *Proc. 2007 IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 953-956 (2007) (IEEE).
- (13) Yuji Hiruma, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: “Phase-Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Lead-Free Ferroelectric Ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. **54**, No. 12, pp. 2493 - 2499 (2007).
- (14) Yuji Hiruma, Kazushige Yoshii, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: “Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\text{A}=\text{Li}$ and K) lead-free ferroelectric ceramics”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **103**, pp. 084121 - 1~7 (2008).
- (15) Shinya Inai, Yuji Hiruma, Muneyasu Suzuki, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Temperature dependences of piezoelectric properties of vanadium substituted $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics with grain orientation”, *Ceramics International*, Vol. **34**, Issue 4, pp. 741 - 744 (May, 2008).
- (16) Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Phase transition temperatures and electrical properties of divalent Ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Ceramics International*, Vol. **34**, Issue 4, pp. 761 - 764 (May, 2008).
- (17) K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Electric-field-induced strain in Mn-doped KNbO_3 ferroelectric ceramics”, *Ceramics International*, Vol. **34**, Issue 4, pp. 787 - 791 (May, 2008).
- (18) Tadashi Takenaka, Hajime Nagata and Yuji Hiruma: “Current Developments and Prospective of Lead-free Piezoelectric Ceramics”, *Japanese Journal of the Applied Physics* Vol. **47**, pp. 3787-3801 (2008).
- (19) Masahiro Nemoto, Yuji Hiruma, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Fabrication and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Ceramics”, *Japanese Journal of the Applied Physics* Vol. **47**, pp. 3829-3832 (2008).
- (20) Yuji Hiruma, Yoshitaka Imai, Yoshinori Watanabe, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Large electrostrain near the phase

transition temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-SrTiO₃ ferroelectric ceramics”, *Applied Physics Letters*, Vol. **92**, pp. 262904-1~3 (2008).

(21) Yuji Hiruma, Tomomi Watanabe, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: “Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based Solid Solution for Lead-Free High-Power Applications”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **47**, No. 9B, pp. 7659 - 7663 (2008).

(22) Hajime Nagata, Toji Tokutsu, Daisuke Nakai, Yuji Hiruma and Tadashi Takenaka: “High Temperature Piezoelectric Properties of Vanadium Doped Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics with Grain Orientation”, *Ferroelectrics*, Vol. **368**, pp. 202-208 (Oct 20, 2008).

(23) Yuji Hiruma, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: “Phase diagrams and electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based solid solutions”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **104**, pp. 124106-1~ 124106-7 (2008).

(24) Yuji Hiruma, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: “Depolarization temperature and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics”, *Ceramics International*, Vol. **35**, Issue 1, pp. 117 - 120 (January 2009).

(25) H. Nagata, S. Matsuzawa, T. Tokutsu, S. Inai, M. Suzuki, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Temperature dependence of piezoelectric properties on Nd and V co-substituted Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics for ceramic resonator applications”, *Ceramics International*, Vol. **35**, Issue 1, pp. 163 - 167 (January 2009).

(26) Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Fabrication and Electrical Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BiAlO₃ Ferroelectric Ceramics”, *Key Engineering Materials*, Vol. **388**, pp. 229-232 (2009).

(27) Yuji Hiruma, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: “Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **105**, 084112 (pp. 084112-1~ 084112-8) (2009).

(28) Tadashi Takenaka, Hajime Nagata and Yuji Hiruma: “Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ and (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-Based Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, (2009) (印刷中) .

(29) H. Nagata, T. Hirose, K. Hikita, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Evaluation of Piezoelectric Properties for KNbO₃-Based Ceramics”, *Ferroelectrics* (2009) (印刷中) .

(30) T. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “High-Power Characteristics at

Large-Amplitude Vibration of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based Lead-Free Ferroelectric Ceramics”, *Ferroelectrics* (2009) (印刷中) .

(31) M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Fabrication and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ Ceramics”, *Ferroelectrics* (2009) (印刷中) .

(32) K. Hikita, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Shear Mode Piezoelectric Properties of KNbO₃-based Ferroelectric Ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **48**, (2009) (印刷中) .

(33) M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Fabrication and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ Ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **48**, (2009) (印刷中) .

(34) Toji Tokutsu, H. Miyabayashi, Y. Hiruma, H. Nagata and Tadashi Takenaka: “Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of CaBi₂Ta₂O₉-based Ceramics”, *Key Engineering Materials*, (2009) (印刷中) .

(35) Tadashi Takenaka, T. Tokutsu, H. Miyabayashi, Y. Hiruma, and H. Nagata: “High Temperature Piezoelectric Properties of Some Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics”, *Ceramic Transactions* (2009) (印刷中) .

[学会発表] (計 56 件)

(1) T. Takenaka, H. Nagata and Y. Hiruma (**Invited, 30 min**): “Recent progress of perovskite-based lead-free piezoelectric ceramics”, The Fifth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-5), SC000, May 12, 2007, Changsha, China.

(2) Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ternary Systems”, *The 16th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF 2007)*, 28B-PE3-O5 (May 28, 2007), Nara, Japan.

(3) T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, K. Matsumoto and K. Yoshii (**Invited, 30 min**): “Perovskite-structured lead-free piezoelectric ceramics”, *2nd International Workshop on Smart Materials and Structures*, August 31, 2007, Kiel, Germany.

(4) H. Nagata, T. Tokutsu, D. Nakai, Y. Hiruma and T. Takenaka : “High Temperature Piezoelectric Properties of some Bismuth Layer-structured Ferroelectrics”, 11th European Meeting on Ferroelectricity (EMF-11), September 3-7, 2007, Bled, Slovenia.

(5) T. Takenaka, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma and H. Nagata (**Invited - 20 min**): “Fabrication and Piezoelectric Properties of Potassium Niobate Based Lead-Free Ferroelectric Ceramics”, Materials Science & Technology 2007 Conference and Exhibition (*The 109 th Annual Meeting of The American Ceramic Society*), September 17, 2007 (Detroit, Michigan, USA).

(6) T. Takenaka, S. Inai, Y. Hiruma and H. Nagata: “Temperature Dependences of Piezoelectric Properties of Vanadium-modified and Grain-Oriented SrBi₂Nb₂O₉ Ceramics”, 2007 IEEE International Ultrasonics Symposium, 10F-2, October 31, 2007, New York, USA.

(7) M. Kobayashi, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Tokutsu, T. Takenaka and C.-K. Jen: “Integrated Ultrasonic Transducers above 500°C”, 2007 IEEE International Ultrasonics Symposium, 10F-5, October 31, 2007, New York, USA.

(8) T. Takenaka, K. Yoshii, Y. Hiruma and H. Nagata: “Phase Transition Temperature and Piezoelectric Properties of La₂O₃ Doped (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics”, 13th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 5p-P-C13, November 5, 2007, Awaji, Japan.

(9) H. Nagata, S. Inai, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Grain-Oriented Effects for Temperature Dependences of Piezoelectric Properties on Vanadium Substituted SrBi₂Nb₂O₉ Ceramics”, 13th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 5p-P-C15, November 5, 2007, Awaji, Japan.

(10) Tadashi Takenaka (**Invited, 20 min**): “Recent Progress and Future Prospects of Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2007)*, November 22, 2007, Bangkok, Thailand.

(11) H. Nagata, T. Hirose, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Piezoelectric Properties of Potassium Niobate Based Ferroelectric Ceramics”, Second Japan-Taiwan Workshop on Future Frequency Control Devices, December 5, 2007, Taipei, Taiwan.

(12) T. Takenaka, Y. Hiruma, M. Nemoto, and H. Nagata (**Plenary - 60 min**): “Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ - BaTiO₃ Ceramics with Wide Working Temperatures”, *The 17th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF 2008)*, February 26, 2008, Santa Fe, NM, USA.

(13) T. Takenaka, H. Nagata and Y. Hiruma (**Invited, 30 min**): “Recent Progress and Future Prospects of Lead-Free Piezoelectric Ceramics for Smart Materials”, *International Conference*

on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (SmartMat-08 & IWOFM-2), April 24, 2008, Chiang Mai, Thailand.

(14) T. Takenaka, Y. Hiruma and H. Nagata (**Invited, 30 min**): “Recent Progress and Developments of Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Perovskite and Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics”, Symposium F: “Functional Ceramics” in *MRS International Materials Research Conference (IMRC)*, June 10, 2008, Chongqing, China.

(15) T. Takenaka, H. Nagata and Y. Hiruma (**Invited, 40 min**): “Phase Relations and Piezoelectric Properties of the Lead-free BNT-BKT-BT Solid Solution System”, *The 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-9)*, June 17, 2008, Vilnius, Lithuania.

(16) T. Takenaka, H. Nagata and Y. Hiruma (**Invited, 30 min**): “Recent Developments of Lead-Free Piezoelectric Ceramics in Japan”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)* I-4-6-04, August 4, 2008, National Taipei University of Technology (TNUT), Taipei, Taiwan.

(17) H. Nagata, T. Hirose, K. Hikita, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Evaluation of Piezoelectric Properties for KNbO₃-based Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)* O-5-6-05, August 5, 2008, National Taipei University of Technology (TNUT), Taipei, Taiwan.

(18) T. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “High-Power Characteristics at Large-Amplitude Vibration of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based Lead-Free Ferroelectric Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)* P-5-3-09 (Poster), August 5, 2008, National Taipei University of Technology (TNUT), Taipei, Taiwan.

(19) M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Fabrication and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)* P-5-3-11 (Poster), August 5, 2008, National Taipei University of Technology (TNUT), Taipei, Taiwan.

(20) Yuji Hiruma, Y. Imai, H. Nagata and T. Takenaka: “Large Electrostrain of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-SrTiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *The 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-9)*, August 25-29, 2008, Roma, Italy.

(21) Hajime Nagata, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka: “Piezoelectric aging behavior of

high density KNbO₃-based ceramics”, *11th International Conference on Electronic Ceramics and Their Applications* (Electroceramics XI-2008), D2-028-O, September 3, 2008, Manchester, UK.

(22) Tadashi Takenaka, T. Tokutsu, H. Miyabayashi, Y. Hiruma, and H. Nagata (Invited, 20 min): “High Temperature Piezoelectric Properties of Some Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics”, *Materials Science & Technology 2008 Conference and Exhibition (The 110th Annual Meeting of The American Ceramic Society)*, October 7, 2008, Pittsburg, PA, USA.

(23) Tomomi Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “High-Power Characteristics at Large-Amplitude Vibration of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based Solid Solution”, *The 6th Asian Meeting on Electroceramics* (AMEC-6) P-B-18 (Poster), October 22, 2008, Tsukuba, Japan.

(24) Masahiro Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: “Fabrication and Electrical Properties of (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Electroceramics* (AMEC-6) P-B-20 (Poster), October 22, 2008, Tsukuba, Japan.

(25) Toji Tokutsu, H. Miyabayashi, Y. Hiruma, H. Nagata and Tadashi Takenaka: “Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of CaBi₂Ta₂O₉-based Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Electroceramics* (AMEC-6) P-B-21 (Poster), October 22, 2008, Tsukuba, Japan.

(26) Hajime Nagata, T. Tokutsu, K. Miyabayashi, Y. Hiruma and T. Takenaka: “Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics with Wide Working Temperature”, *Third Taiwan-Japan Workshop on Future Frequency Control Devices*, December 4, 2008, Taipei, Taiwan.

(27) T. Takenaka, H. Nagata, and Yuji Hiruma (Invited, 30 min): “Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Perovskite and Bismuth Layer-Structures”, *Symposium P* (PI-8): “*Ferroic Materials: Processing, Characterization and Device Application*” in *IUMRS-ICA 2008*, December 10, 2008, Nagoya, Japan.

(28) T. Takenaka, Y. Hiruma and H. Nagata: “Piezoelectric Properties of Perovskite-type Lead-Free Ferroelectric Ceramics and Their Applications”, *Piezo 2009 (Electroceramics for End-users IV)*, March 2, 2009, Zakopane, Poland.

(29) 永田 肇、稲井 慎也、中井 大祐、得津 統司、晝間 裕二、竹中 正: 「粒子配向したビスマス層状構造強誘電体セラミックスの圧電温度特性」, 第36回 EM シンポジウム (36-X) (2007-5-17), 工学院大学 (東京).

(30) 永田 肇、松本 研司、広末 忠之、花神 大樹、晝間 裕二、竹中 正: 「KNbO₃系強誘電体セラミックスの作製プロセスと電気的諸特性」, 第24回強誘電体応用会議 No. 23-P-4 (2007-5-23) コーポイン京都.

(31) 晝間 裕二、永田 肇、竹中 正: 「Bi_{0.5}(Na, Li)_{0.5}TiO₃ 非鉛強誘電体セラミックスの相転移温度と電気的諸特性」, 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会 No. 5p-ZK-12 (2007-9-5) 北海道工業大学 (札幌).

(32) 永田 肇、広末 忠之、松本 研司、晝間 裕二、竹中 正: 「KNbO₃系セラミックスにおける圧電諸特性の経時変化」, (社)日本セラミックス協会・第20回秋季シンポジウム 1L-17 (2007.09.12) 名古屋工業大学 (名古屋市).

(33) 広末 忠之、松本 研司、晝間 裕二、永田 肇、竹中 正: 「高密度 KNbO₃ セラミックスの作製プロセス」, (社)日本セラミックス協会・第20回秋季シンポジウム 1PL-03 (2007.09.12) 名古屋工業大学 (名古屋市).

(34) 渡辺 芳則、晝間 祐二、永田 肇、竹中 正: 「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BiAlO₃系セラミックスの作製と電気的諸特性」, 日本セラミックス協会・第27回エレクトロセラミックス研究討論会 No. 2P-14 (2007-10-19) 東京理科大学・森戸記念館.

(35) 竹中 正、永田 肇、晝間 裕二 (招待講演、45分): 「非鉛系圧電セラミックスの研究開発状況と課題」, 第28回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, No. 1-INV (2007-11-14) つくば国際会議場 (つくば).

(36) 根本 正博、晝間 裕二、永田 肇、竹中 正: 「粒子配向型(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃系セラミックスの作製とその圧電的諸特性」, 第28回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, No. 2-01P-04 (2007-11-14) つくば国際会議場 (つくば).

(37) 晝間 裕二、永田 肇、竹中 正: 「広い圧電動作温度と高い圧電定数を有するチタン酸ビスマスナトリウム系強誘電体セラミックス」, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2008 No. A-5 (2008-1-24), 東北大学・青葉記念会館.

(38) 永田 肇、晝間 裕二、竹中 正 (平成18年度進歩賞受賞講演): 「ビスマス系無鉛圧電セラミックスの電気的特性と酸素同位体拡散」, 日本セラミックス協会・2008年年会 No. 3A07A (2008-3-22). 長岡技術科学大学 (長岡).

(39) 広末 忠之、都留 伸介、晝間 裕二、永田 肇、竹中 正: 「高密度 KNbO₃系セラミックスの圧電諸特性評価」, 日本セラミックス協会・2008年年会 No. 3A19 (2008-3-22). 長岡技術科学大学 (長岡).

(40) 渡辺 芳則、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスの相転移温度と電気的諸特性に関する研究」，(財)科学技術振興会・第 99 回誘電体研究委員会 No. 99-5 (2008-3-26)，東京理科大学 森戸記念館。

(41) 今井 能孝、渡辺 芳則、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-SrTiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスの相転移温度と巨大電界誘起歪み」，第 55 回 (2008 年春季) 応用物理学関係連合講演会 No. 27p-ZK-5 (2008-3-27)，日本大学理工学部 船橋キャンパス。

(42) 晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「広い動作温度と高い機械的品質係数を有する菱面晶 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックス」，第 55 回 (2008 年春季) 応用物理学関係連合講演会 No. 27p-ZK-6 (2008-3-27)，日本大学理工学部 船橋キャンパス。

(43) 渡部 朋真、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスの大振幅振動時におけるハイパワー特性」，第 55 回 (2008 年春季) 応用物理学関係連合講演会 No. 27p-ZK-7 (2008-3-27)，日本大学理工学部 船橋キャンパス。

(44) 竹中正、永田 肇、晝間 裕二：「非鉛圧電材料の最近の研究開発状況」(特別講演) (社)電気化学会・第 75 回大会 特 3G17 (2008-3-31)，山梨大学 (甲府市)。

(45) 永田 肇、田端 壮一郎、広末 忠之、晝間 裕二、竹中正：「KNbO₃ 系セラミックスの圧電経時変化特性」，第 37 回 EM シンポジウム (37-1) (2008-5-8)，東京理科大学・森戸記念館。

(46) 晝間 裕二、渡部 朋真、永田 肇、竹中正：「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスのハイパワー特性」，第 25 回強誘電体応用会議 No. 28-P-1 (2008-5-28)，コープイン京都。

(47) 永田 肇、疋田 康平、晝間 裕二、竹中正：「KNbO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスの圧電特性」，第 115 回電子セラミック・プロセス研究会 No. 20-115-658 (2008-7-12)，東京理科大学・野田キャンパス。

(48) 竹中正、永田 肇、晝間 裕二：「ペロブスカイト型非鉛強誘電体セラミックスの圧電的諸特性」(依頼講演)，(社)日本セラミックス協会・第 21 回秋季シンポジウム 1H-23 (2008.09.17)，北九州国際会議場 (北九州市)。

(49) 得津 統司、宮林 宏和、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「CaBi₂Ta₂O₉ 系セラミックスの電気的諸特性と圧電温度特性」(ポスター)(最優秀奨励賞)，(社)日本セラミックス協会・第 21 回秋季シンポジウム 1PH-12

(2008.09.17)，北九州国際会議場 (北九州市)。

(50) 根本 正博、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「粒子配向型 (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ 系セラミックスの電気的諸特性」，第 29 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム，No. 1P1-9 (2008-11-11)，仙台市シルバーセンター (仙台)。

(51) 晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ 三成分系の相関係と電気的諸特性」，第 29 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム，No. 1P1-14 (2008-11-11)，仙台市シルバーセンター。

(52) 疋田 康平、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「KNbO₃ 系強誘電体セラミックスのシェアモード圧電特性」，第 29 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム，No. 1P1-18 (2008-11-11)，仙台市シルバーセンター (仙台)。

(53) 永田 肇、渡部 朋真、高井 広大、晝間 裕二、竹中正：「(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 系非鉛強誘電体セラミックスの大振幅振動時における圧電諸特性」，圧電材料・デバイスシンポジウム 2009 No. A-4 (2009-2-2)，東北大学・青葉記念会館。

(54) 宮林 宏和、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「SrBi₂Nb₂O₉-Bi₄Ti₃O₁₂ 系セラミックスの電気的諸特性と圧電温度特性」(ポスター)，日本セラミックス協会・2009 年年会 No. 2P027 (2009-3-17)，東京理科大学・野田キャンパス (野田)。

(55) 渡部 朋真、高井 広大、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 系非鉛圧電セラミックスの大振幅振動特性の評価」，日本セラミックス協会・2009 年年会 No. 3A09 (2009-3-18)，東京理科大学・野田キャンパス (野田)。

(56) 根本 正博、晝間 裕二、永田 肇、竹中正：「粒子配向型 (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ 系セラミックスの圧電的諸特性」(ポスター)，第 56 回 (2009 年春季) 応用物理学関係連合講演会 No. 30a-P3-9 (2009-3-30)，筑波大学・筑波キャンパス。

〔図書〕(計 4 件)

(1) 中村 僖良 (監修)：「圧電材料の高性能化と先端応用技術」(分担執筆)，全 508 ページ中、pp. 35-70 (合計 36 ページ) 執筆，第 2 章・第 2 節 非鉛系圧電セラミックス，サイエンス&テクノロジー (株)，2007 年 11 月 29 日。

(2) Zuo-Guang Ye ed. : "Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials", pp. 818-851 (合計 34 ページ) 執筆，Part VII Novel processing and new materials, 27 "Grain orientation and

electrical properties of bismuth layer-structure ferroelectrics”, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008.

(3) 塩寄 忠 (監修): 「圧電材料の基礎と最新応用」, 全 246 ページ中、pp. 221-246 (合計 26 ページ) 執筆, 第 4 編、第 3 章「新規圧電材料と開発動向」, (株) シーエムシー出版, 2008 年 8 月 29 日発行.

(4) Ahmad Safari and E. Koray Akdogan eds.: *”Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*”, pp. 103-130 (合計 28 ページ) 執筆, Chapter 6, “Bismuth-based Piezoelectric Ceramics”, Springer, October 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 正

東京理科大学工学部・教授

研究者番号: 70096709

(2) 研究分担者

永田 肇

東京理科大学工学部・助教

研究者番号: 70339117

晝間 裕二

東京理科大学工学部・助教

研究者番号: 50453816

(3) 連携研究者

なし