

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02431

研究課題名（和文）ニオブ系無鉛圧電セラミックスの高負荷耐性と酸素欠陥分布

研究課題名（英文）Reliability of Lead-free Niobate Piezoceramics under Harsh Environment

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） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：I-V系ペロブスカイト酸化物のニオブ系無鉛圧電セラミックスを対象とし、先端機器分析の相補的な組み合わせによる状態解析を行い、圧電体の高負荷耐性と酸素欠陥との関わりについて調べた。アクセプター元素添加/化学両論比制御、などの方策によって酸素欠陥量が異なると予想される各種変性モデル試験片を合成し、複数の負荷条件(熱/電/力)が共存した環境下に晒す疲労試験を実施した。「圧電応答顕微鏡観察」「熱刺激電流測定」「インピーダンス分光分析」等を通じて、ドメイン壁や粒界近傍におけるアルカリイオンの動きや酸素欠陥分布を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧電セラミックス中にはプロセス依存で様々な酸素欠陥が導入されるが、本研究成果は酸素欠陥（欠陥双極子）の適正な導入の方法論に結びつける材料設計指針を得るなど重要な知見を得た。その方法論に基づく、熱/電/力が複数重なった高負荷環境下であっても疲労しにくい無鉛圧電セラミックスの開発など、次世代の小型高性能な機構部品の需要拡大にも対応可能な安心安全な無鉛素材の圧電材料開発など工業的成果への展開も期待できる。

研究成果の概要（英文）：The reliability of lead-free niobate piezoceramics, I-V type perovskite compound, has been investigated under harsh environments by means of a complementary combination of advanced instrumental analysis. Various types of modified model specimens were synthesized and subjected to tests under multiple conditions of thermal/electrical/force loading. The movement of alkali ions and the distribution of oxygen defects near domain walls and/or grain boundaries were clarified through piezoelectric force microscopy, thermally stimulated current measurement, and impedance spectroscopic analysis.

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

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 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、圧電セラミックスには、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。現行のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の他に、その高負荷対応が期待されるのは、鉛を含まないピスマス系ペロブスカイト (BNT-BT 系) とニオブ系ペロブスカイト (通称: ニオブ系) である。特に後者のニオブ系は、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 卑金属電極とも共焼成が可能なことから、優れた工業的メリットがある。

しかし、依然として材料研究が解決すべき課題は残されている。例えば、酸化物エレクトロニクス材料の共通項として、物性に寄与する「酸素欠陥」の役割が無視できないためである。例えば、内部電極と共焼成する積層セラミックコンデンサ (MLCC) では、電極の酸化を抑える還元焼成によって、結晶粒内部や粒界に酸素欠陥が生成する。たとえ、異原子価ドーピングや再酸化処理を施してもその欠陥濃度は究極にゼロとはならず、バイアス電圧を印加し続けた場合には、粒界を横切るように酸素欠陥が陰極側に次第に移動し、最終的には絶縁破壊に至ることがよく知られている。逆に、バリスタ/サーミスタ特性、青色蛍光体、触媒機能など、化学量論組成から意図的に酸素原子の占有率を減少させた場合には、局所的な半導体化に伴う新規機能の発現や既往物性の増強が図られた好例もあり、酸化物化学の分野において酸素欠陥の制御は基礎研究のみならず応用上においても常に関心を集めている。

さらに、圧電セラミックスの物性発現は、「ドメイン構造」を中核にして、サイズ別に「電子構造 < 結晶構造 < ドメイン構造 < 多結晶構造 (粒子/粒界)」の4つの内発的 (Intrinsic) な構造階層と、「気孔、不純物、電極等」の付帯的 (Extrinsic) な界面構造の複雑な総和からなっている。これらの構造が上手く整合したときに圧電セラミックスは最高の機能を発揮することが予想されるため、各種の構造階層と酸素欠陥との相互作用などを、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

酸素欠陥に関する研究対象として、主にアルカリ土類金属と4価の遷移金属の組み合わせからなる II-IV 系ペロブスカイト酸化物が多数を占める中、ニオブ系は自発分極起源の NbO_6 八面体サイトと、これと電気的中立条件を満足するためのアルカリ元素から構成された I-V 系ペロブスカイト酸化物である。そこで、本研究では、I-V 系ペロブスカイト酸化物のニオブ系特有のプロセス依存で導入された酸素欠陥とドメイン壁の存在と挙動、更には圧電体の高負荷耐性との相互依存性に関する学術的な研究を追求することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 変性ニオブ系の精密合成

本研究で使用するベース組成は $(Na, K)NbO_3$ および $(Li, Na, K)NbO_3$ セラミックスとした。いずれも酸化物原料を用いた固相反応焼結によって合成したが、事前にアクセプター元素や焼結助剤を添加したものの、アルカリ/ニオブ元素の化学両論組成比を調整したものなど、多種類の出発原料の組合せからなる変性ニオブ系を数多く精密合成した。また、焼結時には大気下または低酸素分圧下において抵抗加熱炉を用いた常圧焼結以外に、最大 80MP の加圧条件下でスパークプラズマ焼結を実施しセラミックス中の粒度分布を調整した試料なども準備した。さらに、上記の各種単板材に加えて、内部電極を備えた積層材も準備し、これらを適切な分極処理条件を施すことで圧電体化し、各種の試験および評価に相応しい形状形状に加工し、必要に応じて表面処理等を実施した。一方、揮発性が高いとされるアルカリ元素を試料中から意図的に減じたモデル試料として、焼結合成後に長時間アニーリング処理を施した比較試料も作製した。

(2) インピーダンス分光分析および圧電応答顕微鏡観察

周波数特性分析機に増幅器を接続し、電気炉内に取付けた針状電極プローブ間で最大 90V 印加可能となる交流インピーダンス計測システムを用いた。上記のニオブ系試料において測定された多種類の複素インピーダンススペクトルに対して、等価回路フィッティングを行い、粒内・粒界・電極・ドメイン壁の各成分に周波数分離し、静電容量 C と電気抵抗 R を算出した。ドメイン壁は外場に対する電気的および機械的感受性が高いため、特に実使用に近いハイパワー高電界下かつ高温下で分極回転 (配向分極) 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。さらに、ユニポーラ高電界下で最高 10^7 回まで「ゼロ～高電界間」を繰り返して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、電気的疲労現象を評価した。一方、電気的な評価結果とドメイン構造の実像とを突合して考察を進めるため、分極処理後に片面の電極を研削し、面外および X-Y 面内方向の圧電応答顕微鏡 (PFM) 観察を行った。さらに、上述のインピーダンス計測システムと同期した熱刺激電流 (TSC) 測定にも供し、バイアス下の昇温過程で自発分極電流を測定し、その酸素欠陥トラップ準位の解析から、PFM 観察された特徴的なドメイン構造と試験片に内在する酸素欠陥分布を関連づけた考察の合理性を検証した。

(3)高負荷耐性試験

独工アランゲン・ニュルンベルグ大学 Webber 教授と連携しつつ、温度可変範囲-150~+450℃、バイアス電圧強度~8kV、圧縮応力~350MPa、の高負荷環境をチャンパー内でプログラム制御できるマルチタスク試験評価装置を用いて、単板および積層圧電体セラミックスの高温・高電界・高圧縮応力下における電気機械物性について調査した。精密測定を可能とするため、測定試料には高い精度の円柱片加工および表面電極形成、さらに熱アニールによる在留応力の除去を施した。その後、低熱膨張率かつ耐熱特性に優れる炭化タングステン系治具を介して、各試料には5MPa程度の与圧を加えて変位検出用のロッドと試料間を密に固定した状態から、計測を開始した。一般的な条件として、2.5MPa/secのストローク速度で、最大350MPaまで、圧縮応力を印荷および除荷した。その際の応力-歪(S-E)履歴曲線を計測し、抗応力 σ_c や残留歪を含む強弾性特性を記録し、特に5kV/mmの高電界で駆動させた際の圧電定数 d_{33}^* ($=S_{Max}/E_{Max}$)も算出した。

4. 研究成果

(1)酸素欠陥の可視化

繰返し電界印加後の試料から得たPFM像において、自発分極方位が90°異なるストライプ状の周期的な位相変化をもつドメイン壁近傍に、不規則な分極方位をもち位相が乱れた領域が新たに観測された。別途、同試料のTSCを連続昇温中に計測したところ、キュリー点($T_c=430^\circ\text{C}$)より約100℃低温にややブロードな幅を持つ電流値ピークが認められた。一般に、TSCの発生は配向した自発分極の脱分極過程および試料内にトラップされた空間電荷キャリアの熱励起により生じるため、この温度域で準安定な酸素空孔が熱励起され動き始めたことを示している。従って、長時間繰返し電界を印加されたセラミックス内部では、酸素欠陥は粒界を越えて、カソード電極近傍に蓄積する。特に、ユニポーラ高電界は大量のドメイン壁の移動を引き起こすために、ドメイン壁の移動によって、カソード電極付近の酸素欠陥はドメイン壁近傍に引き寄せられ、トラップされる。そこで、PFMで観測された位相不整合領域はドメイン壁近傍での酸素空孔の蓄積に対応していたと推定できる。実際、TSC計測後に改めて同試料をPFMに供すると、位相の乱れがはっきり観察されなくなっており、繰返し電界印加による、酸素欠陥の集積領域とこれに伴うドメイン壁ピン止め現象を可視化できたものと結論づけた。

(2)構造階層と電氣的疲労との相関

交流インピーダンス計測システムによって、単板および積層圧電体内部の強誘電体ドメイン構造評価を試みた。キュリー温度近傍の強誘電体領域となる400℃で計測したスペクトルと等価回路フィッティングによって、500kHz~10MHzの帯域に、ドメイン、ドメイン壁および粒界における界面分極の各緩和過程が現れること、10MHz以下に電極-セラミックス界面分極が現れることなどを確認した。界面分極が占める比率が高い積層体試料であっても、ドメインの配向状態を抽出して評価可能となることも確認できた。その結果、100℃で繰返し電界印加した積層体試料では、特に粒界において「疲労」が起きうることを明らかにした。強誘電性(ドメイン構造)が消失したこのことは、500℃におけるインピーダンス波形においても、それぞれ未分極状態/電界負荷後の積層体試料間で、粒界を表す周波数領域で緩和円の縮小などの差異が現れた事実とも一致した。従って、僅か100℃であっても繰返し電界負荷試験中には、粒子間の摩擦による機械的損傷、さらに前項に記したような酸素欠陥等の蓄積による空間電荷分布が形成され、疲労(ドメイン壁ピン留め)が進むものと考えられた。一方、焼結合成後に大気中に長時間暴露して、アルカリ欠損を促した試験片では、強弾性ドメインが硬化する挙動も確認した。このように、誘電緩和現象の周波数分離に基づけば、わずかな化学組成変動の影響や単板以外に積層圧電体の疲労状態でさえ、部位ごとに疲労診断することが可能となった。

(3)強弾性ドメインのダイナミクスと電界誘起歪み

圧縮応力下における積層材料の電界誘起ひずみ計測(室温)において、印加電界が6kV/mmの場合、80MPaにおいて d_{33}^* が極大値を示し、鉛系積層圧電体と同様な電界誘起歪み挙動が一例として確認できた。この場合、S-E曲線では90MPa付近で変曲点を示し、非180°ドメインの面内配向が起こる領域と上述の圧電定数 d_{33}^* が極大値をとる応力がおよそ一致した。これ以外の各種材料や電界条件でも同様な傾向が認められたため、応力印加に伴うドメイン構造の面内配向と、高電界印加に伴うドメインの面外配向の競合関係に由来する現象の計測に成功し、ニオブ系においても非180°ドメインの面内配向が起こる領域と圧電定数が極大値をとる応力がおよそ一致することが確かめられた。これらの挙動は室温だけでなく、50℃、75℃においても確認されたが、100℃における計測では圧縮応力が高まるにつれて単調に d_{33}^* が減少していく傾向が確認された。用いた積層体試料の斜方相-正方相変態温度(T_{0-T})が70℃近傍に存在し、それ以上の温度領域では構造相転移に伴う脱分極も生じる。BNT-BT系無鉛圧電材料では、昇温にともない極大値が低圧縮応力側にシフトするリラクサー的挙動を示すとの報告があるが、ニオブ系は強誘電-強弾性体であることから、正方晶領域ではもはや極大値を示さない、といったユニークな挙動を示すことを確認した。さらに、力学および温度場の変化に伴うラマン分光分析を実施し、ニオブ系における斜方晶-正方晶相境界を含む応力-温度相図を作成し、高負荷環境下におけるドメイン構造の変化を予測可能とした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Khansur Neamul H., Martin Alexander, Riess Kevin, Nishiyama Hiroshi, Hatano Keiichi, Wang Ke, Li Jing-Feng, Kakimoto Ken-ichi, Webber Kyle G.	4. 巻 117
2. 論文標題 Stress-modulated optimization of polymorphic phase transition in Li-doped (K,Na)NbO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 32901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0016072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nishiyama Hiroshi, Kakimoto Ken-ichi, Hatano Keiichi, Kishimoto Sumiaki, Sasaki Nobuhiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Cyclic properties and impedance analysis of (Li,Na,K)NbO ₃ -based multilayered piezoceramics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPD05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abad17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishiyama Hiroshi, Martin Alexander, Hatano Keiichi, Kishimoto Sumiaki, Sasaki Nobuhiro, Khansur Neamul H., Webber Kyle G., Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 128
2. 論文標題 Electric-field-induced strain of (Li,Na,K)NbO ₃ -based multilayered piezoceramics under electromechanical loading	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 244101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0029615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 NISHIYAMA Hiroshi, MARTIN Alexander, HATANO Keiichi, KISHIMOTO Sumiaki, SASAKI Nobuhiro, WEBBER Kyle G., KAKIMOTO Ken-ichi	4. 巻 129
2. 論文標題 Alkali volatilization of (Li,Na,K)NbO ₃ -based piezoceramics and large-field electrical and mechanical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Khansur Neamul H., Eckstein Udo R., Bergler Michael, Martin Alexander, Wang Ke, Li Jing Feng, Cicconi Maria Rita, Hatano Keiichi, Kakimoto Ken ichi, de Ligny Dominique, Webber Kyle G.	4. 巻 105
2. 論文標題 In situ combined stress and temperature dependent Raman spectroscopy of Li doped (Na,K)NbO ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2735 ~ 2743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamamoto Y., Kawamura K., Sugimoto H., Gadelmawla A., Kimura K., Happo N., Tajiri H., Webber K. G., Kakimoto K., Hayashi K.	4. 巻 120
2. 論文標題 Significant displacement of calcium and barium ions in ferroelectric (Ba _{0.9} Ca _{0.1})TiO ₃ revealed by x-ray fluorescence holography	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 52905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0076325	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 西山 拓、柿本健一、波多野桂一、岸本純明、佐々木信弘
2. 発表標題 (Li,Na,K)NbO ₃ 積層圧電材料のサイクル特性と交流インピーダンス解析
3. 学会等名 第37回強誘電体会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 拓、柿本健一、波多野桂一、岸本 純明、佐々木信弘、A. Martin、K.G. Webber
2. 発表標題 高負荷環境下における(Li,Na,K)NbO ₃ 積層体の電界誘起ひずみと強弾性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 拓、A. Martin、波多野桂一、岸本純明、佐々木信弘、K.G. Webber、柿本健一
2. 発表標題 (Li,Na,K)NbO ₃ 圧電セラミックスの組成変調と強誘電-強弾性ドメインの変形挙動
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 拓、A. Martin、波多野桂一、岸本純明、佐々木信弘、K.G. Webber、柿本健一
2. 発表標題 アルカリニオベート系圧電セラミックスの電気機械物性と欠陥構造
3. 学会等名 020年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 拓、Alexander Martin、波多野桂一、岸本純明、佐々木信弘、Kyle G. Webber 柿本健一
2. 発表標題 (Li,Na,K)NbO ₃ 圧電セラミックスのアルカリ揮発と強誘電 - 強弾性ドメインの変形挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Martin Alexander、Urushihara Daisuke、Asaka Toru、Kakimoto Ken-ichi、Khansur Neamul Hayet、Webber Kyle Grant
2. 発表標題 Rayleigh behavior at the orthorhombic to tetragonal phase transition temperature of Li-doped KNN-based materials
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野崎拓実、柿本健一、MARTIN Alexander、西山 拓、小林凌太、中山忠親
2. 発表標題 ニオブ系無鉛セラミックスのパルスポーリングと圧電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤雄一朗、前田晋朔、柿本健一、A. Martin、K.G. Webber
2. 発表標題 ユニポーラ電界駆動したニオブ系圧電セラミックスの電気・機械特性
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Konishi
2. 発表標題 Impedance Spectroscopy for Unipolar Fatigued Domain Structure
3. 学会等名 2019 ISAF-ICE-IWPM-PFM Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Konishi, A. Martin, K.G. Webber
2. 発表標題 Macroscopic Dynamics of Domain Transformation in Ferroic Perovskite
3. 学会等名 2019 ISAF-ICE-IWPM-PFM Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kakimoto, S. Maeda, Y. Ito
2. 発表標題 Characterization of Fatigued Alkali Niobate Piezoceramics
3. 学会等名 13th Pacific Rim Conference on Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Nishiyama, K. Kakimoto, K. Hatano, Y. Konishi, A. Martin, K.G. Webber
2. 発表標題 Lead-free Alkali Niobate Multilayer Piezoelectrics under High-Compressive Stress
3. 学会等名 19th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤雄一朗、柿本健一、A. Martin、K.G. Webber
2. 発表標題 ニオブ系圧電セラミックスのフェロイクス特性と疲労挙動
3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤雄一朗、前田晋朔、柿本健一、A. Martin、K. G. Webber
2. 発表標題 ニオブ系無鉛圧電セラミックスの疲労メカニズム
3. 学会等名 2019年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永松野愛、淵上輝顕、柿本健一
2. 発表標題 (Li, Na, K)NbO ₃ 系圧電材料の湿式温間成形と初期焼結
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 拓、柿本健一、波多野桂一、岸本純明、佐々木信弘
2. 発表標題 ニオブ系無鉛積層圧電材料の繰返し電界負荷試験と交流インピーダンス特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野崎拓実、柿本健一、M. Alexander、西山 拓、小林凌太、中山忠親
2. 発表標題 ニオブ系無鉛セラミックスのパルスポーリングと圧電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林凌太、漆原大典、A. Martin、柿本健一
2. 発表標題 ニオブ系無鉛圧電セラミックスの焼成過程とドメイン構造評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中秀希、野崎拓実、A. Martin、柿本健一
2. 発表標題 Mnを微量添加したニオブ系無鉛圧電セラミックスのインピーダンス分光
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	University of Erlangen-Nuremberg		