

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 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：2013～2015

課題番号：25289227

研究課題名(和文) ニオブ系無鉛圧電体のドメイン構造と高負荷耐性

研究課題名(英文) Domain Structure and High-load Resistance of Lead-free Niobate Piezoelectrics

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) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではラマン分光や赤外分光法を用いてニオブ系無鉛圧電材料におけるドメイン構造を特徴づけることに取り組み、これらの分光学的手法によってドメイン壁近傍で誘電率が局所的に高まることを見出した。さらに、この知見に基づく製法改良に取り組み、温度および電界下の高負荷耐性に優れる微細組織からなる高密度セラミックスの合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Spectrophotometric techniques including Raman and infrared spectroscopies enabled to characterize the domain structure in lead-free niobate piezoelectric materials, and confirmed that a permittivity increased significantly in the vicinity of domain walls. Based on the above fact, a manufacturing process was also improved successfully to synthesize the high-density ceramics having controlled microstructures, which could demonstrate excellent high-load resistances against elevated temperature and applied electrical field.

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 ドメイン構造

1. 研究開始当初の背景

小型高性能なメカニカル部品の需要拡大に伴い、圧電セラミックスは、燃料噴射バルブ、タイヤ空気圧モニター、航空機姿勢制御、環境発電、など応用分野と使用範囲の拡大が検討されている。そこでは有鉛・無鉛に限らず、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。

鉛系圧電材料のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)以外で、上記の高負荷環境に対応可能が見込める無鉛材料はPZTと同じTiO₆八面体を自発分極の骨格とするピスマス系ペロプスカイトと、全く別機構のNbO₆八面体からなるアルカリニオブ系(ニオブ系)の2系統に絞られている。特に後者のニオブ系は室温斜方晶で、PZTよりも低比重・低比熱・高キュリー温度を基本物性にもち、圧電特性では厚み縦振動モードの結合係数 k_t やせん断方向圧電係数 d_{15} が優れるという、独特な特徴をもつ。

研究代表者らが新規合成から一貫して研究対象にしてきたLNKNセラミックスは、(Na,K)NbO₃ペロプスカイトにLiイオンを適量固溶させて結晶構造を局部的に歪ませた新素材で、PZTよりも100 上回る465 までキュリー点を高温化し、250 を超過しても圧電特性が劣化しないという優れた基本性能をもつ。さらに、その錯体原料開発による精密合成化も提案してきた。

ニオブ系の面白さ(難解さ)は「斜方晶構造」に由来する60°ドメイン構造にあり、正方晶主体のこれまでの誘電体工学とはかなり異なる。例えば、遠心分級技術を応用したニオブ系セラミックスの粒子サイズ効果研究では、正方晶のチタン酸バリウムの場合と異なり、粒子サイズの減少に伴ってアルカリイオンのオーダリングに不規則性が生じ、別の低対称構造が現れることを発見した。一方、ニオブ系単結晶を連続昇温した場合には、200 付近の斜方晶-正方晶相変態時のドメイン・パターン形成に室温60°ドメイン構造のパターンが直接寄与し、残存することも初めて観察した。

すなわち、ニオブ系の特徴起源となるドメイン構造のダイナミックな働きが圧電デバイスの高負荷耐性を含む各種圧電性能に大きく関わることが想像された。

2. 研究の目的

そこで、圧電デバイスの応用分野と使用範囲の拡大に向けて、高負荷環境下における性能評価を行い、圧電性能を高める工夫が提案できるか否かを本研究の主要な目的に設定した。

具体的には、未解明かつこれまで積極利用されなかった斜方晶系由来の60°ドメイン構造をニオブ系無鉛圧電セラミックスの分極性能向上に活かすことを考え、良質な単結晶や微構造を制御した多結晶セラミックスを

合成し、各種の温度/電界/力学負荷条件下で動的なドメイン構造変化を評価することによって、構造と物性との相関を見出すことを目的とした。

これにより、ニオブ系無鉛圧電セラミックスの高負荷環境下における性能向上に向けた材料設計指針を得ることを目論んだ。

3. 研究の方法

(1) 材料合成

融液法の一つであるフローティングゾーン(FZ)法を用いてニオブ系単結晶を育成した。FZ装置は2つの楕円反射鏡を用いた赤外集光加熱部をもち、熱源として2つのハロゲンランプを楕円反射鏡の焦点に設置している。ニオブ酸ナトリウムカリウム固溶体(NKN)またはNKNのアルカリ成分を一部Liに固溶置換したLNKNセラミックスを作製し、その一部を棒状に成形し、FZ装置中の上部シャフトに原料供給棒として設置し、他方の下部シャフト部には(100)SrTiO₃種結晶を設置した。軸回転速度15-25 rpm、上部シャフト移動速度1.1-1.5 mm/h、下部シャフト移動速度1.0 mm/hの条件でNKNおよびLNKNの単結晶を合成した。育成雰囲気はN₂ガスフロー(流量50 ml/min)およびロータリーポンプを用いた減圧雰囲気下の組み合わせとした。

育成した結晶を化学分析(EPMA, ICP)、熱分析(TG-DTA, DSC)および構造解析(放射光XRD, EXAFS, FT-IR)に供し、組成分布や相変態/結晶構造変化だけでなく、予想される自発分極量や誘電率(LST関係式)も見積った。

(2) ドメイン構造評価

ドメイン構造の観察・評価手法には通例の偏向顕微鏡や透過型電子顕微鏡(TEM)の他に、特に共焦点レーザー顕微鏡(Laser Confocal scanning microscopy; LSCM)を用い、表面研磨試料を非破壊・非接触のまま、印可電界/温度等をパラメーターにして、その場観察(動的観察)も実施した。さらに本研究では、従来にない新しい取り組みとして、顕微鏡偏向ラマン散乱分光および放射光FT-IRによる光学的手法に基づいたドメイン構造評価に取り組んだ。

ラマン分光の光源はアルゴンイオンレーザー(532 nm)とし、CCDカメラを用いて入射レーザーの焦点を観察しつつ、xyz自動走査ステージを用いて試料表面をマッピング測定した。その際、入射光と散乱光の偏光方向は、試料面内において平行または垂直の条件で測定を行った。つまり、試料測定面に対して垂直方向をZ軸方向とすると、Z(XY)Z、Z(XY)Z、Z(YX)Z、Z(YX)Zの条件下で測定を行った。

一方、分子科学研究所の極紫外光施設(UVSOR)のBL-6BのVertex70vを用いて真空試料槽内で遠赤外反射スペクトル測定(25-1000 cm⁻¹)を行った。一般にアパーチ

ヤ径が小さくなるにしたがって反射強度が低下しノイズの影響が無視できなくなるため、高精度な局所マッピング測定を目指して、内部光源だけでなく、高輝度の放射光を用いた測定も試みた。

(3)高負荷耐性評価

各種圧電評価法のうち、本研究ではデバイス実環境に近い測定手法として、電界誘起ひずみ計測法を主に用いた。これは試験片に電界を印加し、誘起されたひずみより圧電ひずみ定数 d を評価する手法である。0.5 V/mm 程度の微弱な交流電界を用いることが一般的な共振・反共振法と異なり、本手法では数 kV/mm までの比較的高い電界を試験片に印加することに特徴がある。この電界誘起ひずみ計測ではひずみゲージおよびレーザドップラ振動計(LDV)を用いた。

圧電ひずみ定数 d_{33} の計測系として、ファンクションジェネレータ、パワーアンプ、LDV およびロックインアンプを用い、この計測系に赤外線導入加熱器を組み込み、温度制御装置によって試験片温度を 25-160 °C の範囲で変化させた。赤外線集光加熱器は、鏡筒部で集光した赤外線を石英管へ導入し、試験片を加熱する装置であり、極めて局所的な加熱および熱電対によるフィードバック温度制御も可能である。そこで、昇温速度 3 °C/min とし、一定温度で 10 min 保持後、振幅 0.1-0.5 kV/mm、周波数 1-200 Hz、三角波ユニポーラ駆動の電界を印加し、誘起されたひずみを計測した。

また、圧電ひずみ定数 d_{33} の圧縮応力依存性は別途ひずみゲージ法によって評価した。試験片側面にひずみゲージを接着し、電界誘起されたひずみを計測した。その際の圧縮応力は、加熱炉付き圧縮小型材料試験機を用い、分極方向に対して平行方向に 0-213 MPa の範囲で試験片へ印加した。圧縮応力を 2 min 保持後、振幅 0.1-0.8 kV/mm、周波数 1-50 Hz、三角波ユニポーラ駆動の電界を印加し、誘起されたひずみを計測した。同時に、試験片温度を 25-148 °C の範囲で変化させ、高負荷環境下で評価を実施した。

4. 研究成果

(1)材料合成

FZ 法により合成したニオブ系結晶の結晶育成方向における特徴を調べた結果、育成初期に限定して化学組成が連続的に変化することを明らかにした。すなわち、育成初期では時間変化 (=結晶成長位置の移動) するに従って、徐々に Na は減少し、K は増加する傾向を確認した。これは部位ごとに切り出したサンプルの DSC 測定結果と一致しており、種結晶の SrTiO₃ 先端から 3.0 mm 以内の育成初期部位では原料セラミック棒と比較して、斜方晶-正方晶転移温度 T_{0-T} が約 10 °C 高温側へ、一方の正方晶-立方晶相転移点 (キュリー点) T_C は約 10 °C 低温側へシフトした。しかし、

種結晶先端から 3.0 mm 以上の部位においては SrTiO₃ によるヘテロエピタキシャルな影響が弱まり、化学分析や熱分析の結果に場所依存性が認められなくなり、同時に狙い通り自発分極軸方向の 101 方位に制御された良質な単結晶が得られることが判明した。そこで、以後の試験評価には種結晶先端から 3.0 mm 以上の均質な部位を用いた。

(2)ドメイン構造評価

上記単結晶試料のドメイン構造も種結晶部から一定以上の距離をあけて結晶成長した部位では、約 10-30 μm の帯状に配列するラメラ状のドメイン構造が観察面全体に現れており、ドメイン構造に場所依存性がほとんどなく均質であることを確認した。

そこで、顕微ラマン分光測定を実施したところ、隣り合うドメイン領域で、異なる概形の散乱スペクトルが得られた。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にそれぞれ相当すると推定される特徴的なラマンシフトを見出した。その結果、偏光ラマン分光法によって大気中かつ非接触で局所的なドメイン構造およびその分極軸分布について精密に評価解析できることが判明した。具体的には、各振動モードの強度は、ドメイン内の自発分極方位に依存し、両者の壁近傍 (ドメインウォール) では特に 250 cm⁻¹ および 600 cm⁻¹ 付近における散乱強度の増加が確認できた。この傾向は入射光と散乱光が平行条件でのみ観測され、さらに面内回転測定の結果とも併せて、ラマン選択則より、隣り合うドメイン領域は、それぞれ (010)_{ortho}、(101)_{ortho} であると同定された。同時に、ドメイン壁近傍における局所的な自発分極方位の変化も捉え、従前から予想されていた「ドメイン壁近傍における格子対称性が正方晶ライク」になっていることを実験的に初めて確認した。

さらに、このドメイン壁の評価について、多結晶セラミックスにも展開した。その際に重要となるドメイン観察試料の作製について、バンドギャップを超えるエネルギーをもつ紫外線をアシスト照射した場合に、試料表面層から紫外線励起電子が放出され、湿式エッチング反応が促進されることを新たに見出した。この発見により、粒内で得られたラマンスペクトルは、粒界付近で得られたスペクトルとは明らかに異なっていることをさらに明確化でき、観測条件の制御によって、粒内のドメイン構造を分離評価できることが判明した。これにより、単結晶試料の場合と同じく、ドメイン壁近傍では Nb-O 間距離が伸長しており、結晶格子やその対称性が局所的に変化しており、隣り合ったドメインとは異なる自発分極方位をもちことが予想された。また、セラミックス試料面に渡るドメイン壁と電場印加方向とのなす角度につい

て統計分布を調べることも可能となり、セラミック粒子内のドメイン壁の評価に顕微ラマン散乱分光法が応用できることを新たに提案できた。

更に、遠赤外反射スペクトル測定によってドメインとドメイン壁近傍の分離測定を行ったところ、算出した複素誘電率の線マッピングがドメイン幅と一致して連続的に変化することが見出され、特にドメイン壁近傍ではラマン散乱分光で予測した通りに誘電率が増加していることを確認した。

(3)高負荷耐性評価

多結晶セラミック NKN 試験片の高負荷耐性を評価した。計測は温度 25 °C および印加電界 0.5 kV/mm、1 Hz の条件で行った。圧縮応力の増加に伴い d_{33} は増加し、約 60 MPa の圧縮応力下で極大値 196 pm/V を示した。さらに応力を印可すると、機械的損傷（マイクロクラックの形成）が始まり、圧電特性は単調な減少に転じた。その極大値は無負荷時 ($d_{33}=91$ pm/V) と比べ 2 倍以上大きな値であった。このように d_{33} が増加した理由は、圧縮応力によって部分的な脱分極が生じ、非 180° ドメインの寄与が閾値 (=約 60 MPa) で最も大きくなったことが考えられる。一方、最大圧縮応力からの除荷過程では、圧縮応力の減少に伴い極大値は観測されず、初期値に向かってほぼ単調に回復したことから、機械的損傷を受けながらも、いったん脱分極された電気双極子が、除荷過程で自発分極方向へバックスイッチングすることを確認した。

一方、測定周波数 1 Hz で固定しつつ、印加電界強度を抗電界以下の 0.1-0.8 kV/mm の範囲で変化させた場合の圧縮応力依存性も調べた。その結果、低い電界強度の場合に比べ、高い電界強度では部分的な脱分極が進み易く、それによって生じた非 180° ドメインを回転させる駆動力が大きいことが確認できた。

そこで、温度負荷も含めた圧電定数 d_{33} の圧縮応力依存性を調べた。前述の全温度域において圧縮応力が増加するにつれて d_{33} は増加し、極大値を示した後に減少するといった共通の傾向が現れた。さらに、高温下ではニオブ系材料特有のせん断方向における機械的性質の特徴が現れた。すなわち、一軸方向の圧縮応力負荷であってもせん断方向へひずみ易く、比較的到低圧縮応力であっても高温環境下では脱分極が進行しやすいことが明らかになった。

最終的に、各種実験条件を精密制御し、均一微細組織となる高密度焼結体の合成条件を決定することに取り組み、そのドメイン構造を評価した。特に、二段階焼結法と低酸素分圧焼成法を最適に組み合わせることによって、微構造を均質化した各種ニオブ系無鉛圧電セラミックの合成が可能であることを新たに見出し、その平均粒子径と電気特性に強い相関があること、さらに粒子サイズ効

果を明確に認めるに至った。

続いて、高負荷耐圧試験を実施した結果、従前製法のニオブ系無鉛圧電セラミックの共振点はハード系 PZT と同じく温度上昇につれて低周波側にシフトし、材料が軟化し、最終的にマイクロクラック形成が観察されたものの、平均粒子系を 1/3 に減じた改良型セラミックはクラック形成に対して強い材料構造であると同時に高負荷耐性に優れており、斜方相-正方晶間の相転移温度近傍では電氣的疲労現象を示さず、抗電界値 E_c もほとんど変化しないことを見出した。その結果、ニオブ系斜方晶の圧電特性を支配する要因（特有のドメイン構造）を解明し、高負荷条件に適したセラミック組織構造を新たに提案するに至った。

以上の成果詳細は下記のとおり発表した。

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 18 件)

A. Martin and K. Kakimoto, Temperature Dependence of Mechanical degradation in Lead-free Alkali Niobate Ceramics under Unipolar Loading, *Mater. Lett.*, Vol. 175, pp. 300-304 (2016), 査読有

A. Martin and K. Kakimoto, Electric Fatigue Process in Lead-free Alkali Niobate Ceramics at Various Pressures and Temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, No. 10S, 10NB06 (2015), 査読有

Y. Taniguchi and K. Kakimoto, Microscopic Raman Spectroscopy in the Vicinity of Domain Wall of (Na,K)NbO₃ Piezoelectrics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, No. 10S, 10ND09 (2015), 査読有.

K. Kato, K. Kakimoto, K. Hatano, K. Kobayashi and Y. Doshida, Lead-free Li-modified (Na,K)NbO₃ Piezoelectric Ceramics Fabricated by Two-Step Sintering Method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 122, No. 6, pp. 460-463 (2014), 査読有.

K. Kakimoto, S. Ishihara and M. Watanabe, Engineering of Lead-free Piezoelectrics in Alkali Niobate Ceramic System: Improvement in Density by Two-step Mixing Process, *Key Eng. Mater.*, Vol. 616, pp. 108-113 (2014), 査読有.

A. Martin and K. Kakimoto, Effect of Domain Structure on the Mechanical and Piezoelectric Properties of Lead-free Alkali Niobate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, No. 9S, p. 09PB09 (2014), 査読有.

K. Tsuchida, K. Kakimoto, and I.

Kagomiya, Effect of Crystal Growth Direction on Domain Structure of Mn-Doped (Na,K)NbO₃ Crystal, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52, No.9, 09KD02 (2013), 査読有.

S. Koide and K. Kakimoto, Crystallographic Orientation of (Li,Na,K)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Crystal, Key Eng. Mater., Vol. 566, pp. 68-71 (2013), 査読有.

K. Tsuchida, K. Kakimoto, I. Kagomiya, Influence of a 60° Domain Structure on the Orthorhombic Niobate-based Piezoelectric Property, J. Kor. Phys. Soc., Vol.62, No.7, pp.1051-1054 (2013), 査読有.

〔学会発表〕(計 77 件)

K. Ogo, M. Weiss, S. Rupitsch, R. Lerch and K. Kakimoto, Characterization of Lead-free Alkali Niobate Piezoceramics by the Inverse method, IEEE International Ultrasonics Symposium, 2015.10.21-24, Taipei

Y. Taniguchi and K. Kakimoto, Spectroscopic Analysis of Domain Structure for Lead-free (Na,K)NbO₃ Piezoelectrics, 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, 2015.8.30-9.4, Jeju, Korea

A. Martin and K. Kakimoto, Electric Fatigue Process of Lead-free Alkali Niobate Ceramics under Pressure and Temperature, 32th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2015.5.20-23, Kyoto

K. Yoshida and K. Kakimoto, Mechanism of High-temperature Electrical Conduction for (Na,K)NbO₃-based Ceramics under DC Bias, 6th U3 Materials Design Forum, 2015.3.30-31, Osaka

Y. Sumiya, K. Kakimoto, T. Fey and P. Greil, Characterization of Porous LKN Ceramics Prepared by Foam Impregnation and Pressing, 4th International Symposium on Ceramics Nanotune Technology, 2015.3.2-4, Nagoya

K. Kakimoto, Alkali Niobate Perovskite for Lead-free Piezoelectrics, Materials Science & Technology 2014, 2014.10.12-16, Pittsburgh, USA

A. Martin and K. Kakimoto, Estimation of Various Mechanical Characteristics of Differently Poled Lead-free Li_x(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}NbO₃, 6th International Workshop on Advanced Ceramics, 2014.9.28-30, Erlangen, Germany

A. Martin and K. Kakimoto, Mechanical

Properties of Lead-free Alkali Niobate Ceramics, 3rd International Symposium on Ceramics Nanotune Technology, 2014.3.2-4, Nagoya

K. Kakimoto, Processing and Microstructure Control of (Na,K)NbO₃-based Lead-free Piezoelectrics, Electronic Materials and Applications 2014, 2014.1.22-24, Orland, FL, USA

K. Kakimoto, Engineering of Lead-free Piezoelectrics in Alkali Niobate System, 5th International Symposium on Advanced Ceramics, 2013.12.9-12, Wuhan, China

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

なし

取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柿本 健一 (KAKIMOTO KEN-ICH)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：40335089

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし