

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420282

研究課題名(和文) 弾性定数からみた環境調和型圧電材料での高压電性の創出

研究課題名(英文) High Piezoelectricity in Sustainable Materials from Viewpoints of Elastic Constants

研究代表者

小川 敏夫 (Ogawa, Toshio)

静岡理科大学・理工学部・教授

研究者番号：40247573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超音波厚さ計によりリラクサ圧電単結晶とセラミックスの音速を測定した。その結果、ドメインバウンダリーと結晶粒界が弾性定数により評価できた。DC分極による単結晶中のドメインバウンダリーの減少は総ての弾性定数を低下させた。一方、セラミックス中の結晶粒界は分極により、ヤング率(Y)・剛性率(G)の減少とポアソン比(ν)・体積弾性率(K)の増加に寄与した。弾性定数の分極処理による挙動は、両バウンダリー(粒界)で機械的な応力が吸収されることによる。圧電性の起源は単結晶では低K、高Y,G、更に、セラミックスではドメイン配向に伴う結晶粒配向による高K、更に、低Y,Gに原因があることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Sound velocities were measured in single-crystals and ceramics using an ultrasonic precision thickness. It was possible to evaluate effects of domain and grain boundaries on elastic constants. Existence of domain boundaries in single crystal affected the decrease in all of the elastic constants by DC poling. The existence of grain boundaries affected the decrease in Young's modulus and rigidity and the increase in Poisson's ratio and bulk modulus. These phenomena come from domain alignment by DC poling, and both the boundaries act as to absorb mechanical stress by defects due to the boundaries. The origin of piezoelectricity in single crystals is caused by low bulk modulus and Poisson's ratio, and high Young's modulus and rigidity in comparison with ceramics. On the contrary, the origin of piezoelectricity in ceramics from viewpoints of ceramic grain orientation is caused by high Poisson's ratio by high bulk modulus, and low Young's modulus and rigidity due to domain alignment.

研究分野：工学

キーワード：圧電性の起源 弾性定数 ドメインバウンダリー 結晶粒界 リラクサ圧電単結晶 圧電セラミックス

#### 1. 研究開始当初の背景

これまでの研究から圧電性(電気機械結合係数)の上昇に伴ってヤング率が減少することを明らかにしてきた。セラミックスを伝搬する音速を測定する新規な方法を開発し、ヤング率を含む弾性定数と圧電性の関係を調べた。これらを鉛系・非鉛系圧電セラミックス及び圧電単結晶に適用し、弾性定数面からの圧電材料の設計指針、セラミックスと単結晶を比較することによる「ドメインバウンダリー」及び「結晶粒界」の物理的(弾性定数面)役割を明らかにし、セラミックス・単結晶における圧電性の起源に迫る。

#### 2. 研究の目的

高周波超音波が発振可能な超音波厚さ計により、リラクサ単結晶板及び圧電セラミック円板での縦波・横波音速を測定し、「弾性定数面からの圧電材料設計指針」及び「強誘電体ドメイン及び結晶粒界の弾性定数に与える影響から圧電性の起源へのアプローチ」を明らかにした。

#### 3. 研究の方法

(100)0.70Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.30PbTiO<sub>3</sub>(PMN T70/30)圧電単結晶板(長さ 20.7×幅 14.0×厚さ 0.39 mm) 及び PMNT・PZT・チタン酸鉛・ニオブ酸アルカリ等圧電セラミック円板(直径 14-20×厚さ 0.5-1.5 mm)の厚み方向(分極方向)に伝搬する音速[縦波( $V_L$ )・横波( $V_S$ )]を測定した。測定には縦波(周波数 30/20 MHz)・横波(20/5 MHz)を発信する PZT トランスデューサからなる超音波厚さ計(オリンパス製 35DL)を用い、音速より弾性定数[ヤング率( $Y$ )・ポアソン比( $\sigma$ )・剛性率( $G$ )・体積弾性率( $K$ )]を求めた。尚、単結晶矩形板内では板内上下 3ヶ所の計 6ヶ所、セラミック円板では中央部 1ヶ所の音速及び圧電  $d_{33}$  定数を測定した。更に、単結晶板振動のインピーダンス周波数応答測定と共に透過型光学顕微鏡により板面内の強誘電体ドメインを観察した。

#### 4. 研究成果

単結晶板 6 サンプル(Nos. 1~6)の誘電・圧電特性、 $V_L$ ・ $V_S$ の板面内バラツキ、更に計 36ヶ所での  $Y$ 、 $\sigma$  と  $d_{33}$  との関係を明らかにした。Nos. 1~4 では  $V_L$ 、 $V_S$  のバラツキは殆どなく、一方、Nos. 5, 6 ではこれらが見られた。 $Y$ 、 $\sigma$  vs.  $d_{33}$  では弾性定数に関してドメイン配列の異なる 2 グループ(単ドメインと配向ドメイン配列)に分かれた。これらのバラツキはインピーダンスの周波数特性及び透過型光学顕微鏡クロスニコル下で面内の不均一(点線部分)からも確認できた。このことは面内に結晶粒界に対応するようなドメイン境界が存在することを意味し、 $Y$  ( $G$ )の増加、 $\sigma$  ( $K$ )の減少に相当していた。PMNT70/30 圧電単結晶板、PMNT70/30 セラミック円板及び鉛・非鉛系圧電セラミック円板の音速と電気機械結合係数  $k$  との関係から PMNT セラミックスでは単

結晶に比べ、 $V_L$  は 100 m/s、 $V_S$  は 1,000 m/s 低下した。これら変化は結晶粒界の導入によるものと考えられ、 $Y$ 、 $G$  の低下、 $\sigma$ 、 $K$  の上昇に繋がっていた。更に、 $\sigma$  は分極前後で PMNT 単結晶では 0.00(前)→0.16(後)、PMNT セラミックスでは 0.36(前)→0.40(後)となり、これら弾性定数の観点から圧電性発現のメカニズムが異なることを示唆していた。

#### 5. 主な発表論文等(計 9 件)

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

T. Ogawa

How can be Realized High Piezoelectricity from Measuring Acoustic Wave Velocities?  
Advances in Science and Technology  
Vol. 90, 2014, pp. 33-42

T. Ogawa

Fundamental Understanding of Ferroelectric Properties in Piezoelectric Ceramics from Viewpoints of Domain Alignment  
Ferroelectrics  
Vol. 471, 2014, pp. 65-108

T. Ogawa and Hiroshi Akaishi

Piezoelectric Ceramic Energy Harvesting  
Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research  
Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 373-378

T. Ogawa and T. Ikegaya

Elastic Constants Measured by Acoustic Wave Velocities in Barium Titanate Piezoelectric Ceramics  
Japanese Journal of Applied Physics  
Vol. 54, 2015, pp. 011501-1 ~ 11501-6

T. Ogawa and T. Ikegaya

Evaluation of Elastic Constants in Piezoelectric Ceramics by Measuring Acoustic Wave Velocities  
Ferroelectrics, 2015

T. Ogawa and T. Ikegaya

Relaxor Single-Crystal Plates with Nano-Size Ferroelectric Domains Applying to Ultrasonic Probe for Medical Uses  
Advances in Science and Technology  
Vol. 102, 2016, pp. 57-64

T. Ogawa

Material Design in Piezoelectric Ceramics Including Lead-Free by Elastic Constants  
Proceeding of GFMAT  
2016

T. Ogawa

Elastic Constants Evaluated by Sound Velocities in Relaxor Single-Crystal plates Applying to

Ultrasonic Probe for Medical Uses  
Proceeding of GFMAT  
2016

T. Ogawa

Acoustic Wave Velocity Measurement on  
Piezoelectric Single Crystals  
IEEE Proceedings of ISAF  
2016

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 27 件)

池谷泰輝, 小川敏夫, 金原広太, 石津洋太  
超音波伝搬速度測定によるチタン酸バリウム  
圧電セラミックスでの焼成プロセスの解析  
第 31 回強誘電体応用会議  
2014 年 5 月 28 日 ~ 31 日  
京都市

T. Ogawa

How can be Realized High Piezoelectricity from  
Measuring Acoustic Wave Velocity? (Invited)  
The 13<sup>th</sup> International Ceramics Congress  
(CIMTEC 2014)  
2014 年 6 月 8 日 ~ 13 日  
Montecatini Terme, Italy

T. Ogawa and T. Ikegaya

Evaluation of Elastic Constants in Piezoelectric  
Ceramics by Measuring Acoustic Wave  
Velocities (Invited)  
12<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on  
Ferroelectricity and 9<sup>th</sup> International Conference  
on Functional Materials and Nanotechnologies  
(RCBJSF-2014-FM&NT)  
2014 年 9 月 29 日 ~ 10 月 2 日  
Riga, Latvia

T. Ogawa

Origin of Piezoelectricity in Piezoelectric  
Ceramics from Viewpoints of Elastic Constants  
Measured by Acoustic Wave Velocities (Invited)  
Mechatronics Research Center Workshop  
2014 年 10 月 31 日  
Busan, Korea

T. Ogawa and H. Akaishi

Energy Harvesting Devices by Piezoelectric  
Ceramics  
第 31 回韓日国際セラミックスセミナー  
(KJ-Ceramics 31)  
2014 年 11 月 26 日 ~ 11 月 29 日  
Changwon, Korea

T. Ikegaya and T. Ogawa

The Effect of Firing Temperature and DC Poling  
on Acoustic Wave Velocities in Barium Titanate  
Piezoelectric Ceramics

第 31 回韓日国際セラミックスセミナー  
(KJ-Ceramics 31)  
2014 年 11 月 26 日 ~ 11 月 29 日  
Changwon, Korea

小川敏夫, 池谷泰輝

圧電セラミックスでの DC 分極処理が剛性率  
及び体積弾性率に与える影響  
平成 26 年度日本セラミックス協会東海支部  
学術研究発表会  
2014 年 12 月 6 日  
名古屋市

T. Ogawa and T. Ikegaya

Materials Design of Piezoelectric Ceramics from  
Viewpoints of Elastic Constants by Measuring  
Acoustic Wave Velocities  
PIEZO 2015, Electroceramics for End-Users VIII  
Conference  
2015 年 1 月 26 日  
Maribor, Slovenia

T. Ogawa

Energy Harvesting Devices by Piezoelectric  
Ceramics  
PIEZO 2015, Electroceramics for End-Users VIII  
Conference  
2015 年 1 月 28 日  
Maribor, Slovenia

T. Ogawa

Origin of Piezoelectricity in Piezoelectric  
Ceramics from Viewpoints of Elastic Constants  
Measured by Acoustic Wave Velocities (Invited)  
Seminar of Electronic Ceramics Department,  
Josef Stefan Institute  
Ljubljana, Slovenia  
2015 年 1 月 29 日

小川敏夫, 池谷泰輝

弾性定数への DC 分極処理効果とそれによる  
圧電材料設計  
第 32 回強誘電体応用会議  
2015 年 5 月 23 日  
京都市

T. Ogawa and T. Ikegaya

Analyses of Firing and DC Poling Processes  
Evaluated by Elastic Constants  
13<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF  
2015)  
2015 年 7 月 2 日  
Porto, Portugal

小川敏夫, 池谷泰輝

医療探触子用リラクサ単結晶板の音速測定  
による弾性定数とその圧電性  
日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジ  
ウム  
2015 年 9 月 18 日

富山市

T. Ogawa and T. Ikegaya  
Ferroelectric Domains and Elastic Constants  
Evaluated by Sound Velocities in Relaxor  
Single-Crystal Plates Applying to Ultrasonic  
Probe for Medical Uses (Invited)  
BIT's 5<sup>th</sup> Annual World Congress of Nano  
Science & Technology-2015  
2015年9月26日  
Xian, China

T. Ogawa and T. Ikegaya  
R & D on Piezoelectric Ceramics from  
Viewpoints of Elastic Constants by Measuring  
Sound Velocities  
第32回日韓国際セラミックスセミナー  
(JK-Ceramics 32)  
2015年11月20日  
長岡市, 新潟

小川敏夫, 池谷泰輝  
リラクサ単結晶板での音速測定による弾性  
定数による強誘電体ドメイン評価  
平成27年度日本セラミックス協会東海支部  
学術研究発表会  
2015年12月12日  
名古屋市

小川敏夫, 池谷泰輝  
リラクサ単結晶板での音速測定による弾性  
定数による強誘電体ドメイン評価  
日本セラミックス協会第54回セラミックス  
基礎科学討論会  
2016年1月8日  
佐賀市

T. Ogawa and T. Ikegaya  
Effects of Domain and Grain Boundaries in  
Piezoelectric Ceramics and Single Crystals on  
Elastic Constants Evaluated by Sound Velocities  
(Invited)  
Electronic Materials and Application 2016 (ema  
2016) 2016年1月21日

T. Ogawa  
Evaluation of Elastic Constants in Piezoelectric  
Ceramics by Measuring Acoustic Wave  
Velocities (Invited)  
BIT's 2<sup>nd</sup> Annual World Congress of Smart  
Materials-2016  
2016年3月6日  
Singapore

小川敏夫, 池谷泰輝  
圧電材料でのドメイン・結晶粒界の弾性定数  
による評価  
第33回強誘電体応用会議  
2016年5月25日  
京都市

T. Ogawa and T. Ikegaya  
Relaxor Single-Crystal Plates with Nano-Size  
Ferroelectric Domains Applying to Ultrasonic  
Probe for Medical Uses (Invited)  
CIMTEC 2016  
2016年6月9日  
Perugia, Italy

T. Ogawa  
Material Design in Piezoelectric Ceramics  
Including Lead-Free by Elastic Constants  
(Invited)  
GFMAT 2016  
2016年6月26-30日  
Toronto, Canada

T. Ogawa  
Elastic Constants Evaluated by Sound Velocities  
in Relaxor Single-Crystal Plates Applying to  
Ultrasonic Probe for Medical Uses (Invited)  
GFMAT 2016  
2016年6月26-30日  
Toronto, Canada

T. Ogawa  
Elastic Constants in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$   
Single-Crystals and Ceramics Evaluated by  
Sound Velocities  
IEEE ISAF 2016  
2016年8月24日  
Darmstadt, Germany

T. Ogawa  
Elastic Constants Evaluated by Sound Velocities  
in Piezoelectric Single Crystals and Ceramics  
(Invited)  
ICTAM-AMF 10  
2016年11月11日  
Delhi, India

T. Ogawa  
Domain and Grain Boundaries in Piezoelectric  
Materials Evaluated by Elastic Constants  
第33回日韓国際セラミックスセミナー  
(KJ-Ceramics 33)  
Korea-Japan International Seminar on Ceramics  
2016年11月17日  
Daejeon, Korea

T. Ogawa  
Sound Velocity Evaluation for Piezoelectric  
Ceramics and Single Crystals (Invited)  
The 10<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics  
2016年12月5日 Taipei, Taiwan

{ 図書 } (計2件)

T. Ogawa  
Origin of Piezoelectricity in Piezoelectric  
Ceramics from Viewpoints of Elastic Constants

Measured by Acoustic Wave Velocities  
In "Ferroelectric Materials –Synthesis and  
Characterization-"  
ISBN 978-953-51-2147-3  
Intech Open Access Publisher, 2015, pp 33-58

T. Ogawa

Acoustic Wave Velocity Measurement on  
Piezoelectric Single Crystals  
In "Piezoelectric Materials" edited by T. Ogawa  
Intech Open Access Publisher, 2016, pp. 43-60  
Print ISBN 978-953-51-2558-7  
Online ISBN 978-953-51-2559-4

〔産業財産権〕

出願状況（計 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 2 件）

名称：発電装置とこれを用いた表示灯及びこの表示灯を用いた履物  
発明者：小川敏夫  
権利者：小川敏夫・(株)プラスコンフォート  
種類：特許  
番号：特願 2010-052623/ JP 2011-188660  
取得年月日：2014 年 6 月 25 日  
国内外の別：国内

名称：圧電材料の評価方法  
発明者：小川敏夫  
権利者：小川敏夫・(株)プラスコンフォート  
種類：特許  
番号：特許第 60172630 号  
取得年月日：2018 年 10 月 7 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 敏夫 (OGAWA TOSHIO)  
静岡理科大学・理工学部・教授  
研究者番号：40247573