

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790071

研究課題名(和文) 時分割高分解能中性子回折で探る圧電材料の動的構造変化

研究課題名(英文) Time-resolved Neutron Diffraction Study of Piezoelectric Material Under Cyclic Electric Field

研究代表者

川崎 卓郎 (Kawasaki, Takuro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究職

研究者番号：20626361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：J-PARC物質・生命科学実験施設の大強度中性子ビームと、中性子や外場の情報を時刻情報を含んだ形式で記録する方式であるイベント記録法を組み合わせることで、既存の手法では難しかった、中性子を用いて速い速度で変化する周期的外部電場下での物質構造の変化を評価する実験手法を開発した。この手法を用いて、周期的電場で駆動中の実用の積層圧電アクチュエータからの中性子回折強度を測定し、アクチュエータの主要部である圧電材料の結晶格子や分域構造の電場に対する応答を調べた。その結果、ミリ秒程度の時間分解能で、アクチュエータの動作を生み出している材料のミクロな構造変化の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：The new experimental technique for time-resolved pulsed neutron diffraction was developed by combining with high intensity neutron beam of J-PARC MLF and event recording system for neutron data and external field data. This technique makes it possible to evaluate the structure of materials under the cyclic external field with relatively high frequency through neutron scattering measurements. The response of the structural properties of the piezoelectric material in the piezoelectric actuator in operation was studied by this technique. The structural variation which is the origin of the motion of the actuator was successfully observed with millisecond time resolution.

研究分野：中性子回折

キーワード：中性子回折 時分割測定 圧電材料

1. 研究開始当初の背景

物質の機能発現の形として圧電効果やイオン伝導など外場によって誘起されたミクロな構造の変化を伴う現象は数多く存在する。近年、大型加速器等の大強度・高輝度量子ビーム線源や計測技術が進歩し、短い時間での時分割測定によって物質の構造変化の過程をとらえることが可能となりつつある。ある外場下に置かれた物質が安定な状態に至るまでの挙動や、時間とともに変化する外場への応答は、物質科学の観点から興味深いだけでなく、動的な環境で使用される材料の性能を評価する上でも非常に重要な情報である。

このような研究を行う上で、J-PARC 物質・生命科学実験施設のパルス中性子回折装置にはいくつかの利点が存在する。中性子は X 線に比べ物質に対する透過能が高く、組成やサイズ、形状の影響が小さいため実用デバイスなどバルク試料内部の構造情報を得ることができる。また、大強度・高分解能の白色中性子と大面積検出器によって、広範囲の詳細な結晶構造情報を同時に短時間で得られるため、時分割測定に有利である。工学材料回折装置「匠」は材料研究を目的として設計・建設された装置であるが、様々な外場環境での微小な格子ひずみや組織構造を評価することができる。このような装置の利点を活かし、より高度な利用法を実現すべく、中性子と外場情報の同時イベント記録法が開発された。この手法と上記の装置と組み合わせることで、実用大の材料内部で時間とともに変化する物質の構造を時間分割して連続的に捉えられることが期待できる。

本研究では、この手法に基づく物質研究の対象として圧電材料の電場下での構造変化に着目した。チタン酸バリウム (BTO) やチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に代表される強誘電体は正負のイオンの配置の偏りによって電気分極を発生し、構造と物性の直接的なつながりから構造物性の分野で興味の対象とされ続けている。一方、強誘電体は電気・力学エネルギーを直接相互に変換する圧電材料でもある。精密アクチュエータや微小変形センサなど先端科学や産業を支える材料として利用されているだけでなく、人や自動車が発する力学エネルギーを電力に変換する試みも行われており、クリーンなエネルギー源としても期待されている。圧電材料の性能は誘電率や寸法変化などマクロな量によって評価されるが、その起源は電場や応力による格子ひずみや分域構造の変化などミクロな現象であることが知られている。ミクロな視点からの圧電材料の性能評価や物性解明を目的として中性子や X 線回折を用いた研究が行われており、電場の印加による格子のひずみや、電場の極性反転直後に起こった数十マイクロ秒周期の格子の振動的な変化が観測されている。圧電材料の時間変化する電場下での短い時間で変化する格子

ひずみや分域構造と、電場の周波数や波形、振幅の関係は学術的観点からも興味深く、産業的にも重要な情報であるが、既存の手法では空間的・時間的な分解能と物質への透過能の問題から、実用大の試料内部で起こるこれらの現象を同時に精度よく観察することは難しい。これらを併せ持つ手法が実現すれば、圧電効果をはじめとした電場と関連の強い現象の観察や、動的な電場下で使用される材料の性能評価に汎用的に利用できる、強力な手段となることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では中性子と外場情報の同時イベント記録法を基礎として、動的電場との同時記録に対応した時分割・高分解能パルス中性子回折測定を可能とするシステムを構築する。さらに、このシステムを用いた材料研究の第一のターゲットとして、実用の圧電材料や圧電素子に周期的な電場を印可し、時分割して解析することで構造の応答を調べる。このようにして、本研究で構築する動的電場下での時分割測定システムの性能を検証し有用性を実証するとともに、このシステムとパルス中性子回折を用いて電場に対する圧電材料の構造の応答を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 中性子と外部電場の同時イベント計測システムの構築

中性子と外場情報の同時イベント記録法は最近開発された手法であり、これまでに定常的な応力や試料方位と中性子散乱強度の同時計測が試みられていたが、時間変化する周期的外部電場に適用された事例はなかった。本研究の遂行にはこの技術が不可欠であるので、中性子回折実験に先立って計測システムを構築した。

電場の印加にはファンクションジェネレータからの出力波形を高電圧アンプに入力し、増幅した電圧信号を試料へと印加した。アンプに入力した波形信号は分岐し、TrigNET と呼ばれる機器を用いてイベントデータとして記録した。中性子回折強度の測定は既存のシステムに電場信号計測に関わる部分を追加して行った。システムの概要を図 1 に示す。

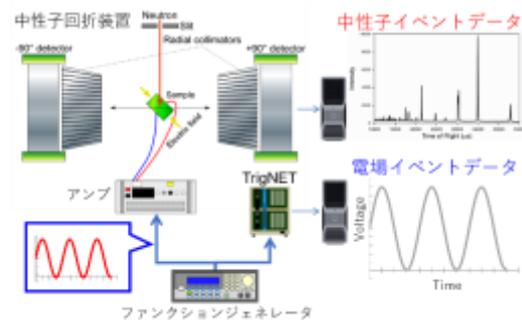


図 1. 本研究で構築した測定システムの概要

測定データから時分割データとして任意の範囲で分割した回折パターンを出力するためには、記録された中性子のデータを外場や時間条件ごとに区切る必要がある。また、例えば印加電場の周波数が 0.05 Hz (20 秒周期) であり、これを 20 区間に分割する場合、1 区間あたりの時間は 1 秒に相当し、一周期分の即位では解析に十分な統計精度を得ることが難しい。そのため、多数の周期に渡って測定を行い、分割したデータの同位相の部分を足し合わせることで十分な統計精度の回折パターンを得た。J-PARC で用いられているイベント形式のデータは、測定後に何度でも様々な条件で区切りなおすことができるため、このような処理が可能である。この処理には専用のソフトウェアが必要であったが、開発済みの基盤となるソフトウェアを改良して周期的外場条件に対応させた。

(2) 圧電材料の電場下その場中性子回折測定

上記によって構築したシステムを用いて、圧電材料の動的・静的な電場下での構造変化を中性子回折測定によって調べた。システムの性能評価と現象の観測を第一目標とした測定には、性能がよく評価されており、電極等と一体化されているため装置への設置が比較的容易な市販の圧電素子を試料として用いた。中性子回折装置としては J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL19 に設置された工学材料回折装置「匠」を使用した。この装置は大型の試料ステージを有し、試料周辺へのアクセスが容易であるため様々な機器を比較的自由に設置できる。また、匠は散乱角 $2\theta = \pm 90^\circ$ の位置に二つの検出器バンクを持つため、入射中性子に対して 45° 傾いた方向に一軸外場を印加すると、従来の装置では別々に測定する必要があった外場に平行な方向と垂直な方向の構造情報を同時に得ることができる。

測定データを電場条件や時間によって分割して得られた回折パターンに対し、粉末回折パターンの解析ソフトウェアを用いたフィッティングを行うことで回折ピーク位置と回折強度を抽出し、同時に測定した試料の変形と構造特性の関係を評価した。

4. 研究成果

ストロボスコピック中性子回折法の開発と圧電素子の評価

前項に記載したシステムを用いて、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を材料として製作された実用の積層圧電アクチュエータを試料とした電場下その場中性子回折測定を行った。0.05 Hz ~ 24 Hz の幾つかの周波数で 0 V ~ 130 V の振幅の電場を印加 (ユニポーラ駆動) し、中性子回折強度を測定した。アクチュエータの伸縮方向 (軸方向) とそれに垂直な方向 (径方向) において観測された、0.5 Hz の電場に対する 111, 200, 002 反射の変化を図 2 に示す。印加電場の増加に伴い回折ピークのシフトや、回折強度の変化が観測されたが、

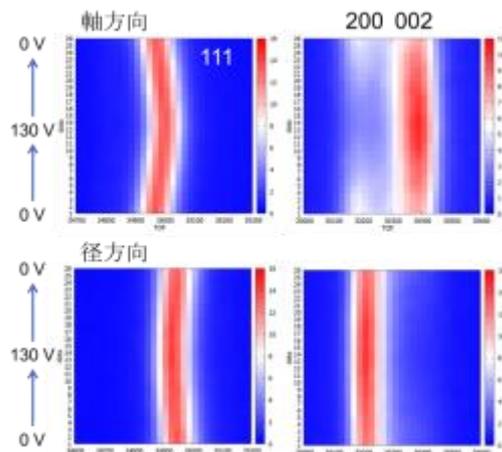


図 2. アクチュエータの軸方向 (上段) と径方向 (下段) における印加電場に対する 111 反射 (左) と 200, 002 反射 (右) の変化。

111 反射のシフトと 200 反射と 002 反射の強度比の変化が特に顕著にみられた。また、径方向では軸方向と逆の変化がみられ、その変化量は約 $1/3$ であった。ここで行ったデータ処理では、一周期 2 秒で変化する電場のもとで数時間測定した中性子回折強度を 26 分割して同位相の部分を足し合わせており、時間分解能は約 77 ミリ秒である。24 Hz の電場のもと測定したデータを 20 分割した場合も同様の結果を得ており、これは約 2 ミリ秒の時間分解能に相当する。外場の変化が周期的であれば、現時点でミリ秒程度の時間分解能での中性子回折による材料評価が可能である。

PZT においては、これらのピークシフト、強度変化は電場の印加による分域構造の変化が主たる要因であることが知られているが、軸方向で観測された変化は伸長方向への変化でありアクチュエータの動作とよく一致している。図 3 にひずみゲージで測定したアクチュエータの伸びに対する 111 反射のシフト量、および 200 反射と 002 反射の強度比を示す。両者とも非常に良い相関を示しており、特に 111 反射のシフトとアクチュエータの伸びはほぼ線形的な関係にあるため、中性子回折法による PZT で構成される素子のマクロひずみ評価の指標となることが期待できる。

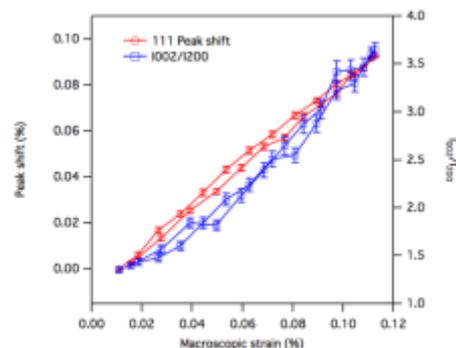


図 3. 積層圧電アクチュエータの伸びと 111 反射のシフト量 (赤), および 200 反射と 002 反射の強度比 (青) の関係

本研究で開発した手法は、透過能の高い中性子をプローブとして用い、また外場変化を時間情報付きのイベントデータとして記録するため柔軟なデータ処理が可能である。本手法は、圧電材料のみならず、何らかの機器に組み込まれた状態で電場や温度、力学的負荷など複数の外場が制御された、実用状態・実作動条件に近い状態にある材料の構造の評価に広く適用することができる。

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1件)

① Takuro Kawasaki, Takayoshi Ito, Yasuhiro Inamura, Takeshi Nakatani, Stefanus Harjo, Wu Gong, Takaaki Iwahashi, Kazuya Aizawa, Neutron Diffraction Study of Piezoelectric Material under Cyclic Electric Field using Event Recording Technique, JAEA-Conf., 査読無, 2, 2015, 528-531, <http://dx.doi.org/10.11484/jaea-conf-2015-002>

[学会発表] (計5件)

① 川崎卓郎、ステファヌス・ハルヨ、相澤一也、電場下その場中性子回折による圧電体セラミックスの歪みの評価、平成28年11月18日、日本結晶学会平成28年度年会、茨城県民文化センター(茨城県・水戸市)

② 川崎卓郎、ステファヌス・ハルヨ、ゴン・ウー、相澤一也、「匠」でのパルス中性子回折を用いた工学材料研究、平成27年10月18日、日本結晶学会平成27年度年会、大阪府立大学(大阪府・堺市)

③ Takuro Kawasaki, Takayoshi Ito, Yasuhiro Inamura, Takeshi Nakatani, Stefanus Harjo, Wu Gong, Takaaki Iwahashi and Kazuya Aizawa, Neutron diffraction study of piezoelectric material under electric field, 平成27年8月24-25日、The 29th European crystallographic meeting、ロヴィニ(クロアチア)

④ 川崎卓郎、稲村泰弘、中谷健、ステファヌス・ハルヨ、ゴン・ウー、岩橋孝明、相澤一也、伊藤崇芳、時分割中性子回折を用いた駆動中の圧電素子の評価、平成26年12月12日、日本中性子科学会第14回年会、北海道立道民活動センター「かでる2・7」(北海道・札幌市)

⑤ Takuro Kawasaki, Takayoshi Ito, Yasuhiro Inamura, Takeshi Nakatani, Stefanus Harjo, Wu Gong, Takaaki Iwahashi, Kazuya Aizawa, Neutron Diffraction Study

of Piezoelectric Material Under Cyclic Electric Field Using Event Recording Technique、平成26年10月2日、ICANS XXI: International Collaboration on Advanced Neutron Sources、茨城県民文化センター(茨城県・水戸市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 卓郎 (KAWASAKI, Takuro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・J-PARC センター・研究職

研究者番号: 20626361