

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06451

研究課題名(和文) 微細構造制御によるハイパワー用非鉛圧電セラミックスの開発

研究課題名(英文) Development of lead-free piezoelectric ceramics for high power applications by microstructure control

研究代表者

石井 啓介 (Ishii, Keisuke)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・電気情報学群・教授)

研究者番号：30257208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：(K,Na)NbO₃セラミックスは代表的な非鉛圧電材料である。この(K,Na)NbO₃セラミックスにおいて、結晶粒の成長方向を揃える粒子配向制御の非線形圧電性に及ぼす効果を調べた。NaやKのLi置換が非線形圧電性に及ぼす影響も合わせて調べた。配向度97%の配向試料では未配向試料と比して非線形圧電係数が1/6に減少した。(K,Na)NbO₃系圧電セラミックスにおいて、粒子配向制御により非線形圧電性を低減可能であることが初めて確認された。更に、Li置換では非線形圧電係数が1/10以下になることが判明した。

研究成果の概要(英文)：The (K,Na)NbO₃ system ceramics are typical lead-free piezoelectric ceramics. The effects of the grain orientation control, by which the crystal grains grow in the same direction, on nonlinear piezoelectricity was studied in these ceramics. The influence of Li substitution for Na and K on nonlinear piezoelectricity was also studied. In the oriented ceramics having the orientation factor of 97%, the nonlinear piezoelectric coefficient decreased to 1/6 compared with the random oriented ceramics. It was confirmed in the first time that nonlinear piezoelectricity can be reduced by the grain orientation control in (K,Na)NbO₃ system piezoelectric ceramics. It was also found that the nonlinear piezoelectric coefficient decreased to 1/10 or less by the Li substitution.

研究分野：電子材料工学

キーワード：圧電セラミックス 非線形圧電性 非鉛 粒子配向制御 相境界 テンプレート粒成長法

1. 研究開始当初の背景

ハイパワー用圧電セラミックス素子の高出力・小型化がもたらす必然的な結果として、素子に求められる駆動電力密度は近年急激に増大している。このため、高調波電圧の発生、圧電応答が突然増減する跳躍現象、急激な損失急増といった非線形圧電現象が顕在化している。これらは素子の動作安定性を著しく損なう要因であり、電力密度を向上する際のボトルネックである。とりわけ非線形圧電性が大である非鉛系圧電セラミックスでは、地球環境維持の観点より幅広い実用化が近年望まれているものの、それが実用化への深刻な障害となっている。

2. 研究の目的

非線形圧電性の起源はセラミックス結晶粒内に存在する「非 180°残留ドメイン壁」である。ハイパワー駆動時における上記種々の不安定現象は、この残留ドメイン壁の非線形的な動きによって誘起される。非線形圧電性を低減するには、これを抑制せねばならない。しかし、非鉛系圧電セラミックスとして最も有望視されている(K,Na)NbO₃(KNN)系等の材料では、非線形性抑制効果のあるアクセプターを添加した場合ですら、非線形圧電係数が鉛系圧電セラミックスと比して1桁大きい。そこで本研究では、微細構造制御、すなわち、セラミックス結晶粒の結晶方位を整列させる粒子配向制御を新たに活用した。申請者が開発してきた圧延法と呼ばれる配向制御法を採用した。加えて、AサイトのLi置換による相境界構造の導入を行った。これらの手法により、非鉛系圧電材料の非線形圧電性を抑え込むことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

配向・未配向セラミックス試料作製に用いる(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 仮焼粉は、出発原料である試薬用 Na₂CO₃、K₂CO₃、Nb₂O₅ から通常の固相法から得た。800°C -5h で仮焼後、エタノール中で 24 時間粉碎した。

圧延法はテンプレート粒成長法の一つである。板状 NaNb₃(NN)単結晶テンプレート粒子には、申請者が開発した一段階溶解塩法を用いた。出発原料である試薬用 Bi₂O₃、Na₂CO₃、Nb₂O₅ を 5: 14: 20 のモル比で調合し、この混合原料に 3 倍の質量の NaCl を加え、Pt ルツボ中で 1225°C -12 時間加熱し、脱イオン水で脱塩後、#250 メッシュで副生成物を除去した。

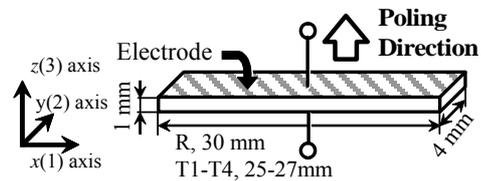
KNN 仮焼粉(マトリックス) にこの板状 NN テンプレート、有機バインダー、および、

有機溶媒を加えて混合した後、生乾きの粘土状に練り上げた。厚さ約 6mm に成形したこの粘土状グリーンシートを剥離シートに挟み込み、ローラーで薄く圧延した。結晶粒の成長方位の揃い具合(配向度)が異なる配向試料を得るため、圧延比と圧延回数を変えて圧延配向をおこなった。それぞれの圧延条件と得られた試料とを表 1 にまとめる。

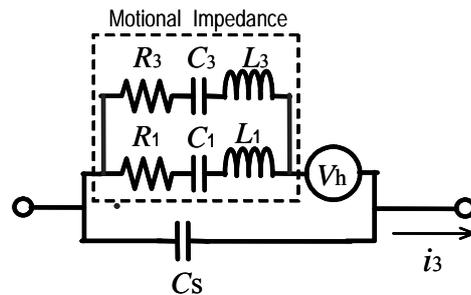
表 1. 試料表.

試料名	圧延比	圧延回数
R	-	-
T1	2.5	1
T2	4	1
T3	4	2
T4	6	2

得られた配向グリーンシートを矩形に打ち抜いて成型・脱脂の後、一段目 1000 - 2 時間、二段目 1180°C - 12 時間の 2 段階焼結法にて焼結し、25 ~ 27 × 4 × 1mm³ の矩形配向試料を作製した。



(a) 試料形状



(b) 等価回路

図 1 試料形状と等価回路

NN テンプレートを含まない未配向試料 R の作製では、一段目 920 - 8 h、二段目 1050 °C - 2 h で図 1(a) に示す基本形状 30 × 4 × 1 mm³ の未配向試料を焼結した。

Li 置換した試料の組成は(Li_xK_{0.5-x/2}Na_{0.5-x/2})NbO₃(LKNN)(x = 0 ~ 0.06)である。出発材料には、Li の置換には 0.75 ~ 2.75 atomic% の Li₂CO₃ に焼結助剤として 0.5 atomic% の LiF を加えて用いた。1 atomic% の Mn をアクセプターとして LKNN に均一に添加させるため、MnO₂ と Nb₂O₅ のみを用いて前仮焼をおこな

った。MnO₂とNb₂O₅をエタノール中で湿式混合した後に1000°C-4hで仮焼後24時間粉碎した。この仮焼粉を他の出発材料に加えエタノール中で湿式混合した後に810°C-12hで再度仮焼した。24時間の粉碎後、有機バインダーを加えて造粒し、100MPaで一軸圧縮成形したグリーン材を酸素雰囲気中で1020°C~1080°C-2hにて焼成した。

焼結した試料上下面に銀電極を焼き付けた後120°C10分2.5kV/mmで分極をおこなった。

(2)非線形圧電性の測定

我々は、(1)のg形式から出発し、h形式へと変換した3次非線形圧電方程式を用いて非線形性の解析を行ってきた。

$$E_3 = -\frac{g_{31}^D}{s_{11}} S_1 + \beta_{33}^S D_3 + \gamma_{D31} D_3^2 + \xi_{D31} D_3^3 \quad (1)$$

ここで、 ξ_{D31} は材料定数である電界の3次項非線形係数、 γ_{D31} は2次項非線形係数である。 g_{31} は圧電g定数、 s_{11}^D は弾性コンプライアンス、 β_{33}^S は束縛逆誘電率、また、 D_3 、 E_3 、および、 S_1 は図1に示した座標系における厚さ方向の電束密度、励振電界、および、横方向の歪みである。

(2)式の非線形項の中で、電流跳躍現象や共振周波数変化といった代表的な非線形圧電現象をもたらすのは3次項のみであるので、2次項は無視する。より厳密な解析には、応力の非線形係数や複素成分の寄与を考慮するが、本研究では分析を簡略化するため、実数の ξ_{D31} のみをとり扱う。このとき、基本共振周波数近傍では、(1)式より(2)式の回路方程式が得られる。

$$v_3 = L_1 \frac{di_3}{dt} + R_1 i_3 + \frac{1}{C_1} \int i_3 dt + \xi_{D31}' \left(\int i_3 dt \right)^3 \quad (2)$$

ここで L_1 、 C_1 、 R_1 は、図1(b)の試料の等価回路に示す基本共振の動インピーダンスパラメータであり、 v_3 、 i_3 、 ω は電極間電圧、励振電流、励振角周波数である。材料定数である ξ_{D31} と振動子固有の実効的な非線形係数である ξ_{D31}' の関係は、次式のように表される。

$$\xi_{D31}' = \frac{nb}{A^3} \xi_{D31} \quad (3)$$

ここで、 A は電極面積である。 b は試料の厚さ、 n は電極形状を考慮した変換定数であり、全面電極では $n = 3\pi^4/128$ である。

試料を $i_3 = I_0 \sin \omega t$ で定電流駆動した際に試料内で発生する3次高調波電圧の振幅 V_{h3}

と試料端で測定される見かけの振幅 V_{h3}' は(4)式のように表される。この(4)式を基に、 ξ_{D31}' を算出した。

$$V_{h3}' = \left| V_{h3} \frac{Z_{C33}}{Z_{C33} + Z_{m3}} \right| = \left| \frac{\xi_{D31}' I_0^3}{4\omega_0^3} \frac{Z_{C33}}{Z_{C33} + Z_{m3}} \right|$$

ただし、

$$Z_{m3} = R_3 + j \left(3L_3\omega_0 - \frac{1}{3C_3\omega_0} \right), \quad Z_{C33} = \frac{1}{j3\omega_0 C_3} \quad (4)$$

ここで、 L_3 、 C_3 、 R_3 はそれぞれ図1(b)に示す3次共振の動インピーダンスパラメータ、 Z_{m3} および Z_{C33} は $3\omega_0$ における第3共振の動インピーダンスと制動容量インピーダンスである。大電力励振によって材料の弾性コンプライアンスはわずかに変化する。この弾性コンプライアンスの変化を考慮した補正式を用い ξ_{D31}' の絶対値を得た後、(3)式によって ξ_{D31} へ変換した。

電流跳躍現象の測定には、一定の正弦波電圧を試料に印加した。電流プローブによって検出された交流信号を増幅した後、全波整流回路を用いて直流に変換し、ストレージスコープ(Lecroy, 6050-1)でその直流電圧を記録した。励振周波数を1kHz/sの割合で変化させて電流跳躍現象を観察した。

4. 結果と検討

図2に焼成された各KNNセラミックス上下面のXRDプロファイルを示す。強度の比較がしやすい様、各試料のプロファイル縦軸を適当に整数倍している。未配向試料では(110)(101)回折ピークの強度が最大であるが、配向試料では(100)(00l)回折ピークの相対強度が大きい。配向試料のグリーンシートを圧延配向する際の圧延比が高いほど、この相対強度は増加する。図2に示す測定結果から算出された(100)(00l)配向度 F を図3に示す。圧延比と圧延回数の増加と共に配向度が向上し、圧延比が6となる圧延配向過程を2回繰り返したT4では、95%を越えた。

ローラーを用いた圧延時にはグリーンシート内部へ剪断応力が加わる。シート内の板状NNテンプレートは初期状態では無秩序な方向を向いているが、剪断応力を受けて回転し、テンプレート上下面、すなわち、(100)(00l)面が延伸方向と平行な方向に整列配向する。この配向グリーンシートを焼結すると、NNテンプレートを核として整列したKNN結晶粒が周囲に形成される。

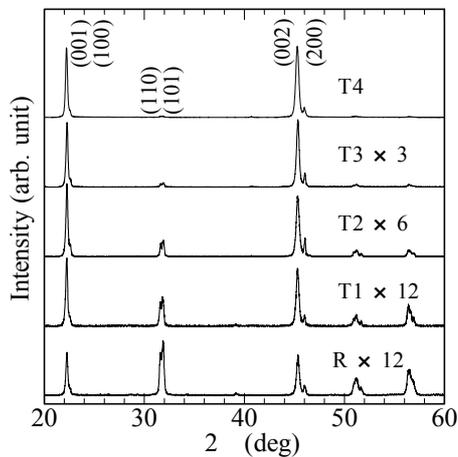


図2 配向および未配向試料のXRDプロファイル

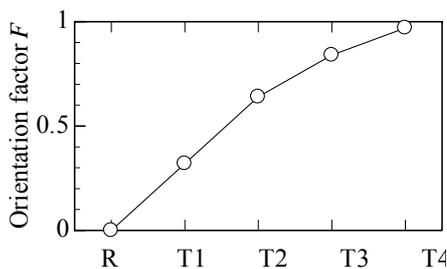


図3 未配向試料 R と配向試料 T1-T4 の配向度

このマトリクスから成長した KNN 結晶粒は NN テンプレートと同じ結晶方位を有している。これが圧延配向法を用いた反応性テンプレート粒成長法による KNN セラミックスの配向制御の機構である。ローラーでの圧延比が高いほどグリーンシート内に印加される剪断応力が大きい。NN テンプレート回転の駆動力も大きくなるので整列度が增大すると考えられる。圧延を繰り返せば整列度が更に増大する。NN テンプレートの(001)回折ピークと KNN マトリクスの(100)回折ピークが重なることが原因で、焼結前のグリーン材中における NN テンプレートの整列度を実験的に定量することは困難であるが、この整列度の増大が圧延比・回数の増加に伴って焼結体試料の配向度が向上する原因と推測される。

定電流駆動回路を用い、基本共振角周波数 ω_0 の駆動電圧で測定された電圧波形から高速フーリエ変換により 3 次高調波電圧の大きさ V_{h3} を取り出し、振動子固有の実効的な非線形圧電係数と材料定数のそれである ζ_{D31} 、および、 ξ_{D31} を算出した。材料本来の非線形圧電性を定量比較するには材料定数である ζ_{D31} を用いる必要がある。一方、後述の電流跳躍、

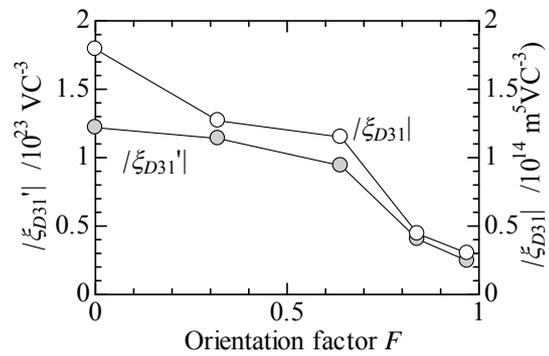
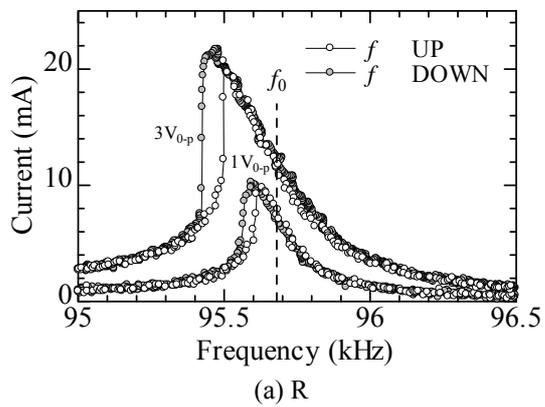


図4 配向度と非線形圧電係数 ζ_{D31}' , ξ_{D31} との関係

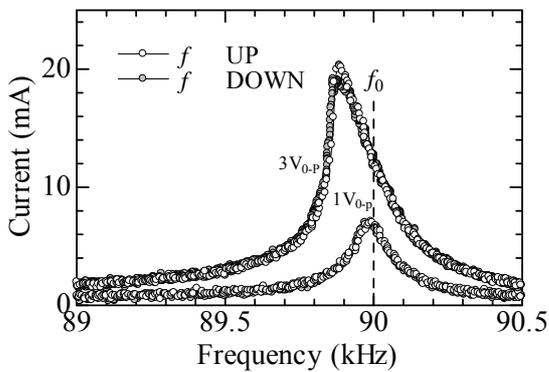
共振周波数変化等の分析には、 ζ_{D31} に試料寸法や電極形状の因子が加味された矩形振動子固有の ξ_{D31}' を使用した。配向、ならびに、未配向試料から得られたこれらの非線形圧電係数と配向度との関係を図 4 に示す。未配向 KNN 系試料から得られた ζ_{D31} の絶対値は通常の鉛系圧電材料のそれ ($\square 3 \times 10^{13} \text{Vm}^5/\text{C}^3$) よりも大幅に大きい。これは他で報告されている傾向とも一致する。非線形圧電係数の絶対値は配向度の向上と共に低下した。未配向試料 R と比して配向度が 97% の T4 では ζ_{D31} の絶対値がおよそ 1/6、鉛系材料での上限値付近にまで減少した。

図 5 は定電圧回路を用いて測定された R と T4 の f_0 近傍での電流-周波数特性である。白丸は低周波数側から高周波数側へ、灰色の丸は高周波数側から低周波数側へそれぞれ周波数を挿引した際の電流値を示している。どちらの電流波形も、 f_0 を境界として低周波数側と高周波数側が対称ではなく、最大電流が観測される周波数は、小信号で駆動した際の共振角速度 f_0 よりも小さい。この非対称性は未配向試料 R で顕著である。加えて、R では電流-周波数曲線に明確な履歴が観測される。これらは電流跳躍現象と呼ばれる典型的な非線形圧電現象であり、機械系の非線形振動では「ソフトばね」効果として知られる。現象論的には、振動速度の増加に伴い試料が柔らかくなることが原因とされる。これは図 1 (b) 等価回路上では C_1 が見かけ上増大することに対応するが、この増大分を (2) 式中の ζ_{D31}' の寄与として解析することで定量的に現象を再現できる。負の値である ζ_{D31}' の絶対値が大きくなるほど、波形の低周波数側への湾曲が著しくなる。以上より、KNN 系圧電セラミックスにおいて配向制御が非線形圧電性の低減に有効であることが確かめられた。

非線形圧電性の起源は大電力駆動時に発現する非 180°残留ドメイン壁の非線形的な挙動とされている。焼結後の圧電セラミックスにおける結晶粒内は、自発分極方向が無秩序に異なる多くの分域(ドメイン)に分かれている。この処女状態のセラミックスへ圧電性を付与するため分極処理をおこなう。ドメイン反転により自発分極を一方に揃え、結晶粒内が単一ドメイン構造となるよう高電界を与える操作である。しかし、通常の圧電セラミックスの結晶粒内には、分極処理の後にも自発分極が単一方向に揃わない分域が残存する。非 180°残留ドメインと呼ばれるこの分域と単一ドメインとの境界が非 180°残留ドメイン壁である。駆動中の素子の結晶粒内では、非 180°



(a) R



(b) T4

図5 RとT4の共振周波数近傍での励振周波数-電流曲線

残留ドメイン壁は印加電界により通常可逆的に線形振動する。しかし、欠陥や局所的な内部応力・歪み等によりクランプされた一部のドメイン壁は、電界が一定の値を超えたときのみ不可逆的な動きを示す。この非線形的な挙動が非線形圧電性の主因とされている。自発分極の分極軸が一致する方向に結晶粒の成長方向を揃えれば、非 180°残留ドメイン壁やその非線形的挙動が減少する。これが粒子配向制御により、非線形圧電性が低下した原因と考えられる。

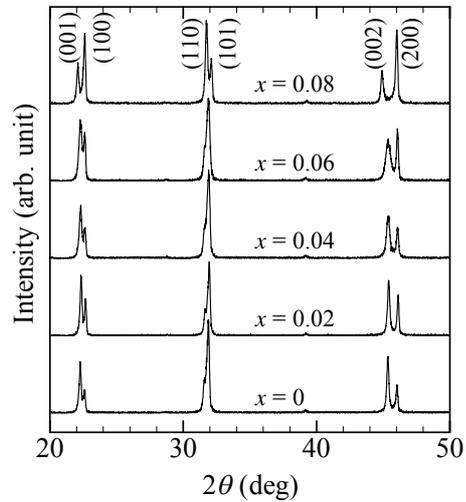


図6 異なるLi置換量のLKNNセラミックスのXRDプロファイル

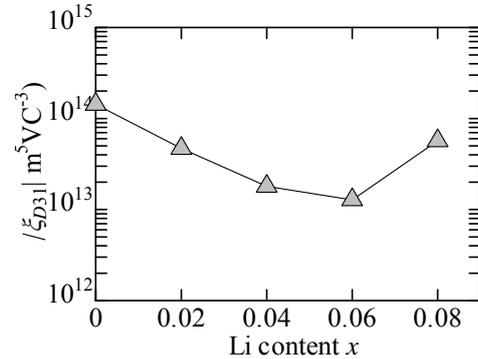


図7 Li置換量と非線形圧電係数 ξ_{D31} との関係

次いで、KNN セラミックスへの Li 置換効果を示す。図6は、Mn 添加量 1atomic% , Li 置換量 $x = 0 \sim 0.08$ のLKNN セラミックスの室温における XRD プロファイルを示している。 $x = 0$ 、すなわち KNN セラミックスでは単相の斜方晶が観察される。Li 置換量が増加するにつれ(002)ピークに対する(200)の相対強度比が増加し、 $x = 0.06$ で正方晶が混在する相境界、 $x = 0.08$ ではほぼ単相の正方晶が現れた。

これらのLKNN セラミックスにおける非線形係数 ξ_{D31} の絶対値を図7に示す。Li を置換しないKNNの ξ_{D31} は $1.4 \times 10^{14} \text{ m}^5\text{V/C}^3$ を越えており、MPB 近傍組成では $1 \times 10^{13} \text{ m}^5\text{V/C}^3$ 未満である鉛系圧電セラミックスのそれよりも大幅に大きかった。Li の固溶量が増加するにつれ ξ_{D31} の絶対値は減少し、相境界である $x = 0.06$ では、鉛系圧電セラミックスに近い $1.3 \times 10^{13} \text{ m}^5\text{V/C}^3$ 以下の値が得られた。この値は、97%の粒子配向 Li 無置換 KNN セラミックスでの値、 $3 \times 10^{13} \text{ m}^5\text{V/C}^3$ よりも小さい。Li 置換により、KNN 系セラミックスの非線形圧電性が大幅に低減されることが明らかとなった。

相境界組成のLKNN セラミックスでは、自発分極の分極軸が斜方晶単相の KNN セラミ

ックスと比して増加するため、非 180°残留ドメイン壁が減少する。加えて、局所的な内部応力が小さくなるので非 180°残留ドメイン壁の非線形的な動きが抑制されるため、 ζ_{D31} が低下したと思われる。

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5件)

1. 石井啓介, 一段階溶融塩法による板状 NaNbO_3 結晶粒の作製, 防衛大学理工学研究報告 掲載決定(2018), 査読有り
2. S. Tashiro, K. Ishii, Correlation between a Semi-Quantitative Concentration Index and the Actual Concentration of BaTi_2O_5 in the Mixed Phase with BaTiO_3 and $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 64, No. 3, 104-106 (2017), 査読有り
3. K. Ishii, S. Tashiro, Orientation control of (K,Na) NbO_3 ceramics using platelike NaNbO_3 templates prepared by single-step molten salt synthesis with mixed salt, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, No. 10, 10TD01-1 – 10TD01-6 (2016), 査読有り
4. K. Ishii and S. Tashiro, Nonlinear Piezoelectricity in Li-modified (K, Na) NbO_3 System Ceramics Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, No. 10, 10ND11-1 – 10ND11-5 (2015), 査読有り
5. K. Ishii and S. Tashiro, Reduction Effects of Orientation Control on Nonlinear Piezoelectricity in (K, Na) NbO_3 System Ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 123, No. 3, 114-120 (2015), 査読有り

[学会発表](計6件)

1. 石井啓介, 田代新二郎, 混合塩から合成される板状 NaNbO_3 テンプレート作製法の改良, 第 34 回強誘電体応用会議 (2017)
2. 石井啓介, 田代新二郎, 超音波処理による板状 NaNbO_3 結晶粒径の最適化, 2017 年年会(2017)
3. 石井啓介, 田代新二郎, 混合塩から合成された板状 NaNbO_3 テンプレートを用いた(K,Na) NbO_3 系セラミックスの配向制御, 第 33 回強誘電体応用会議 (2016)
4. 石井啓介, 田代新二郎, 混合塩を用いた一段階溶融塩法による板状 NaNbO_3 結晶粒の合成, 日本セラミックス協会 2016 年年会(2016)

5. 石井啓介, 田代新二郎, Li を加えた(K, Na) NbO_3 系セラミックスの非線形圧電性, 第 32 回強誘電体応用会議 (2015)
6. 田代新二郎, 石井啓介, BaTi_2O_5 セラミックスの結晶相に及ぼす作製条件, 第 32 回強誘電体応用会議 (2015)

6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 啓介 (KEISUKE, ISHII)
防衛大学校・電気情報学群・教授
研究者番号: 30257208

(2)研究分担者

江阪久雄(HISAO, ESAKA)
防衛大学校・電気情報学群・教授
研究者番号: 40531992

(3)連携研究者

田代 新二郎 (SHINJIRO, TASHIRO)
防衛大学校・電気情報学群・教授
研究者番号: 00546062