

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2013

課題番号：21560340

研究課題名(和文)環境に優しい強誘電体ドメイン制御圧電材料及びデバイスの創出

研究課題名(英文)Ferroelectric Domain Controlled Piezoelectric Ceramics and Their Devices for Environmental Friendly Materials

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) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：高周波超音波厚さ計により、縦波・横波音速を測定し、圧電性と材料定数(ヤング率・ポアソン比等)との関係を調べ、鉛系及び非鉛系圧電セラミックスでの高圧電化のための指針を明らかにした。高圧電性が得られる組成は低ヤング率・高ポアソン比からなる。これはDC分極時に材料自体が軟らかいと、分極による変形が容易になることに由来する。又、横方向の変位が容易に縦方向の変位に追従することに対応している。更に、分極前後でほぼ同じ傾向を示すのは、材料自体に高圧電性の起源があるものと考えられた。以上のように、これまでの化学組成探索手法から、圧電セラミックスの材料定数面より「高圧電性」を探索すると云う新たな手法を開発できた。

研究成果の概要(英文)：Material research and development on piezoelectric ceramics was proposed from view points of relationships between piezoelectricity and elastic constants such as Young's modulus and Poisson's ratio. We developed a method to be convenient to measure acoustic wave velocities by an ultrasonic thickness gauge with high-frequency. From the relationships between k_p (planar coupling factor of disk) vs longitudinal and transverse wave velocities, Young's modulus and Poisson's ratio, the k_p lineally increased with decreasing Young's modulus and with increasing Poisson's ratio. It was clarified that higher k_p values can be realized in lower Young's modulus, higher Poisson's ratio and lower bulk density for lead-free ceramics. Furthermore, the candidates of lead-free ceramic compositions with higher piezoelectricity were proposed. The measurement of sound velocities was an effective method for researching and developing piezoelectric materials.

研究分野：電子・電気材料

科研費の分科・細目：誘電体物性

キーワード：圧電セラミックス 超音波速度 ヤング率 ポアソン比 高周波超音波厚さ計 非鉛系圧電材料 鉛系圧電材料 DC分極

1. 研究開始当初の背景

『環境に優しい』非鉛系圧電セラミックスについて、従来の組成探索とは違った方向から、強誘電体ドメインの配向分極、即ち、電界による自発分極の配向性に着目し、高圧電性の要因を検討する。更に、圧電性と弾性定数との関係を明らかにする。

2. 研究の目的

圧電セラミックスは機械的エネルギー(応力)を電気的エネルギー(電荷)に相互変換する電子材料である。その特性を利用したセンサ・アクチュエータは人間の五感や手足に相当する重要な役割を果たしている。現在、圧電セラミックスはチタン酸ジルコン酸鉛(PZTと総称)系が使用されているが、自然環境や人体に有害な鉛を多量に含むためにRoHS指令(EUの特定有害物質使用制限)に抵触し、そのため、新たな材料(非鉛系)が求められている。

3. 研究の方法

非鉛系での現在の最大の問題点は、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)系のような大きな電気機械結合係数(k)や圧電歪み(d)定数が得られない点にある。kやd定数は圧電性を付与する分極処理過程での強誘電体ドメインの結晶配向プロセスにより決まるので、このプロセスの解析を通して高配向性が得られる原因究明を行う。結晶配向プロセスの解析手段として、ある一定の分極処理条件下、DC分極電界強度(E)を変化させ、それぞれのEでその誘電・圧電特性を測定し、【誘電・圧電特性】vs.【E】の関係「誘電・圧電特性の分極電界依存測定法」による解明方法を既に我々の研究室で開発しているため、これを非鉛系にも適用する。

更に、高周波超音波厚さ計により、縦波・横波音速を測定し、圧電性と材料定数(ヤング率・ポアソン比等)との関係を調べ、鉛系及び非鉛系圧電セラミックスでの高圧電化のための指針を明らかにする。

4. 研究成果

DC分極電界強度の異なる圧電セラミックスについて、高周波超音波厚さ計により、縦波・横波音速を測定し、圧電性と材料定数(ヤング率・ポアソン比等)との関係を調べ、「鉛系及び非鉛系圧電セラミックスでの高圧電化のための指針」を明らかにした。

4.1 鉛系圧電セラミックスでの超音波伝搬速度・弾性定数の分極電界依存

超音波厚さ計により、ハード・ソフトPZT系及びLa変性PbTiO₃系セラミックスについて、縦波・横波速度を測定し、これらから求めた弾性定数(ヤング率・ポアソン比等)のDC分極電界依存を調べた。

具体的には、周波数30MHzの縦波及び20MHzの横波の発振可能な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)により、DC分極電界(E)を変化させた場合の円板試料(厚さ0.5-1.5mm,直径14mm)での超音波伝搬時間(2往復目のパルスエコー間)を測定し、その伝搬速度を求めた。

測定試料として0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃-(0.95-x)PbTiO₃-xPbZrO₃(x=0.33,0.45,0.66)に0.4wt%MnO₂を添加したハードPZT系及び無添加のソフトPZT系、0.90PbTiO₃-0.10La_{2/3}TiO₃(PLT)及び0.975PbTiO₃-0.025La_{2/3}TiO₃(PT)のPbTiO₃系からなる圧電セラミックスを用いた。

ハードPZT系での縦波速度(V_L)・横波音速(V_S)・ヤング率(Y₃₃)・ポアソン比()の分極電界依存から、いずれの組成に於いても分極(ドメイン配向/結晶配向)が進むと、V_Lは上昇し、V_Sは低下する。その結果、Y₃₃は低下し、は上昇する。高電気機械結合係数が得られるMPB近傍組成x=0.45では、低Y₃₃、高 からなる。更に、ドメインクランピング()が起こる分極電界では、極小V_L・極大V_S・極大Y₃₃・極小 をとる。この傾向は、ソフトPZT系でも同様であった。一方、PLT/PT系では、分極が進むとY₃₃の若干の上昇、ドメインクランピングでは極小Y₃₃を示した。これらは、V_LとV_Sの分極前に対する飽和分極時(±E_{MAX},印加)の変化率(ΔV_L,ΔV_S)がΔV_L/V_L > ΔV_S/V_Sの場合に実現した。

4.2 非鉛系及び鉛系を含むセラミックスの高圧電性化のための材料開発指針

超音波厚さ計により、円板試料の超音波伝搬時間を測定し、その伝搬速度の測定から弾性定数を求めた。測定試料として(1-x)(Na,K,Li,Ba)(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O₃-xSrZrO₃(x=0-0.07)系【ニオブ酸アルカリ系】、(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃(NBT)-x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃(KBT)(x=0.08-0.28)系及び0.79NBT-0.2KBTに0.01Bi(Fe_{1/2}Ti_{1/2})O₃を添加した系、更に、(1-x)NBT-xBaTiO₃(x=0.03-0.11)系【チタン酸アルカリピスマス系】からなる非鉛系圧電セラミックスと比較のために0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃-(0.95-x)PbTiO₃-xPbZrO₃(x=0.33-0.75)に0.4wt%MnO₂を添加したハードPZT系及び無添加のソフトPZT系、0.90PbTiO₃-0.10La_{2/3}TiO₃(PLT)及び0.975PbTiO₃-0.025La_{2/3}TiO₃(PT)のPbTiO₃系からなる鉛系圧電セラミックスを用いた。

圧電セラミックス - での径方向振動モードの電気機械結合係数(k_p)と縦波速度(V_L)・横波音速(V_S)・ヤング率(Y₃₃)・ポアソン比()との関係、特に、k_p vs. V_L関係より【PZT/PLT/PT系】・【チタン酸アルカリピスマス系】・【ニオブ酸アルカリ系】の3グループに分けることができた。一方、k_p vs. V_Sでは全ての組成でV_Sの低下と共にk_pは上昇した。又、k_p vs. Y₃₃では、Y₃₃の低下に伴ってk_pは直線的に上昇した(飽和分極後の相関係数r=-0.896/分極前のr=-0.883)。更に、k_p vs. 関係でも の上昇と共にk_pは直線的に上昇した(同上r=0.958/r=0.862)。従って、高k_pが得られる組成は低Y₃₃・高 からなるこ

とが明らかとなった。これは分極(ドメイン配向)時に材料自体が軟らかいと(低 Y_{33})、分極による変形が容易になること、更に、横方向(直径方向)の変位が容易に縦方向(円板の厚み)の変位に追従することに対応している。相関係数 r が分極前後でほぼ同じ値をとるのは、材料自体に高圧電性の起源があるものと考えられた。

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)

[論文・著書](論文1件・著書3件/計4件)

(1)T. Ogawa: Acoustic Wave Velocity Measurement on Piezoelectric Ceramics, PIEZOELECTRIC MATERIALS AND DEVICES - PRACTICE AND APPLICATIONS -, Edited by Farzad Ebrahimi, INTECH, ISBN 978-953-51-1045-3, 2013, pp. 35-55.

(2)T. Ogawa, K. Ishii, T. Matsumoto and T. Nishina: Effect of Poling Field on Elastic Constants in Piezoelectric Ceramics, Ceramic Transactions - Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V -, Edited by N. P. Bansal, J. P. Singh et al., John Wiley & Sons, Inc., Publication, Vol. 240, 2013, pp. 267-276.

(3)T. Ogawa, K. Ishii, T. Matsumoto and T. Nishina: Poling Field Dependence of Longitudinal and Transverse Wave Velocities, Young's Modulus, and Poisson's Ratio in Piezoelectric Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51 (2012) 09LD03.

(4)T. Ogawa and T. Nishina: Acoustic Wave Velocities Measurement on Piezoelectric Ceramics to Evaluate Young's Modulus and Poisson's Ratio for Realization of High Piezoelectricity, Ceramic Transactions - Advances and Applications in Electroceramics II -, Edited by K. M. Nair and S. Priya, John Wiley & Sons, Inc., Publication, Vol. 235, 2012, pp. 105-112.

[雑誌論文](計10件)

(1)T. Ogawa, R. Sugisawa, Y. Sakurada, H. Aoshima, M. Hikida and H. Akaishi: Energy Harvesting Devices Utilizing Resonance Vibration of Piezoelectric Buzzer, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52 (2013) 09KD14.

(2)T. Ogawa, T. Nishina, M. Furukawa and T. Tsukada: Poling Field Dependence of Piezoelectric Properties in Alkali Bismuth Titanate Lead-Free Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49 (2010) MD07.

(3)T. Ogawa, M. Furukawa and T. Tsukada: Effect of DC Poling Field on Domain Behavior in Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Advances in Science and Technology, Vol. 67 (2010), pp. 34-41.

(4)T. Ogawa, M. Furukawa and T. Tsukada:

Poling Field Dependence of Piezoelectric Properties and Hysteresis Loops of Polarization versus Electric Field in Alkali Niobate Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48 (2009) 09KD07.

他6件

[学会発表](計50件)

(1)小川 敏夫:超音波伝搬速度測定による圧電セラミックスの新たな研究開発手法, 第140回電子セラミック・プロセス研究会&日本電子材料技術協会&岡崎賞受賞2013年新春合同講演会, 横須賀, 2013.1.26. (招待講演)

(2)T. Ogawa: Novel Method of Researching and Developing Piezoelectric Ceramics by Measuring Acoustic Wave Velocities, Seminar of National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), NTUST, Taipei, Taiwan, 2013.2.22. (Invited)

(3)T. Ogawa: Giant k_{31} Relaxor Single-Crystal Plate and Their Applications, Seminar of CHINA STEEL CORPORATION, Kaohsiung, Taiwan, 2013.2.25. (Invited)

(4)小川敏夫, 杉澤良輔, 櫻田裕太, 青嶋紘史, 疋田賢史, 赤石啓: PZT ユニモルフの共振現象を利用した圧電エナジーハーベスト, 第30回強誘電体応用会議, 京都, 2013.5.23.

(5)T. Ogawa: Modeling for Researching and Developing Piezoelectric Ceramics by Measuring Acoustic Wave Velocities, Modelling and Simulation Meet Innovation in Ceramics Technology (CERMODEL 2013), Trento, Italy, 2013.7.11.

(6)T. Ogawa and H. Akaishi: Piezoelectric Ceramic Energy Harvesting, 13th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-13), Krakow, Poland, 2013.9.4.

(7)T. Ogawa and T. Ikegaya: Novel Method of Researching and Developing Piezoelectric Ceramics by Measuring Acoustic Wave Velocities, Materials Science & Technology 2013 (MS&T'13), Montreal, Quebec, Canada, 2013.10.28. (Invited)

(8)T. Ogawa, K. Ishii, T. Matsumoto and T. Nishina: Evaluation of DC Poling Processes in Piezoelectric Ceramics by Measuring Acoustic Wave Velocities, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, Kitakyushu, Japan, 2013.11.22.

(9)小川敏夫, 池谷泰輝, 石津洋太, 金原広太: チタン酸バリウム系圧電セラミックスでの超音波伝搬速度・弾性定数の焼成温度依存, 平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, 2013.12.7.

(10)小川敏夫, 池谷泰輝: ヤング率及びポアソン比から見た圧電セラミックスでの材料設計, 平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, 2013.12.7.

以上 2013 年発表分 10 件、他 40 件

〔図書〕(計 7 件)

(1)T. Ogawa, H. Aoshima, M. Hikida and H. Akaishi: Energy Harvesting Utilized Resonance Phenomena of Piezoelectric Unimorph, Ceramic Transactions -Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices-, Edited by K. M. Nair and Shashank Priya, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2013, pp. 277-281.

(2)T. Ogawa: Giant k_{31} Relaxor Single-Crystal Plate and Their Applications, FERROELECTRICS -APPLICATIONS-, Edited by Mickael Lallart, INTECH, ISBN 978-953-307-456-6, 2011, pp. 3-34.

(3)T. Ogawa, T. Nishina, M. Furukawa and T. Tsukada: Effect of DC Poling Field on Ferroelectric Properties in Alkali Bismuth Titanate Lead-Free Ceramics, Ceramic Transactions -Advances and Applications in Electroceramics-, Vol. 226, Edited by K. M. Nair, Quanxi Jia and Shashank Priya, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2011, pp. 49-60.

他 4 件

〔産業財産権〕

出願状況 (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：(株)プラスコンフォート、小川敏夫

種類：特許

番号：特開 2011-188660

出願年月日：2010 年 3 月 10 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：(株)プラスコンフォート、小川敏夫

種類：特許

番号：特願 2012-201835

出願年月日：2012 年 9 月 13 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 3 件)

名称：圧電デバイス

発明者：小川敏夫

権利者：小川敏夫、JFE ミネラル(株)

種類：特許

番号：日本国特許第 4373777

取得年月日：2009 年 9 月 11 日

国内外の別：国内

名称：ドメイン制御圧電単結晶

発明者：小川敏夫、松下三芳、館義仁

権利者：小川敏夫、JFE ミネラル(株)

種類：特許

番号：韓国特許 10-0921301

取得年月日：2009 年 10 月 5 日

国内外の別：国外

名称：Piezoelectric Device

発明者：Toshio Ogawa

権利者：T. Ogawa, JFE Mineral Co., Ltd.

種類：Patent

番号：European Patent No. 1703571B1

取得年月日：2011 年 10 月 5 日

国内外の別：国外

〔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