

令和元年6月18日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04948

研究課題名(和文) 圧電体セラミックス材料開発のための圧電特性・結晶構造同時計測システムの構築

研究課題名(英文) In-situ crystal structure measurements of piezoelectric ceramics under electric field

研究代表者

森吉 千佳子 (Moriyoshi, Chikako)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：00325143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：誘電体セラミックス試料に電場印加したときの巨視的歪みの発生機構を明らかにすることを目的とし、圧電定数の大きい鉛フリーな誘電体の開発と、結晶構造レベルの歪み発生機構を明らかにするための放射光X線回折実験技術の開発を行った。セラミックス試料に印加される電場を変化しながら放射光回折パターンを調べることにより、本質的な結晶構造の歪みと巨視的な歪みとの関係を明らかにし、ペロブスカイト型固溶体セラミックスが大きな電気歪みを有するために求められる結晶学的なファクターを議論した。この成果は今後の物質設計に指針を与えるものと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉛フリーの材料開発は人類共通の喫緊の課題である。この研究では、圧電素子への応用が可能な高性能なペロブスカイト型酸化物の創製を目指し、さらにその性能を原子レベルで理解するために最先端の放射光技術を開発し、マイクロな機構を議論した。ここで開発された物質や測定技術を発展・応用することにより、さらなる高機能な圧電体材料の開発に寄与することができることに意義がある。

研究成果の概要(英文)：High-energy synchrotron radiation X-ray powder diffraction measurement were performed to clarify the relationship between macroscopic distortion and microscopic crystal structure change of lead-free piezoelectric perovskite-type materials. Lead-free piezoelectric ceramics were fabricated and the X-ray diffraction pattern changes were observed as a function of the electric field. A crystallographic characteristic to understand the mechanism of large electric-field-induced distortion has been discussed.

研究分野：誘電体構造物性

キーワード：圧電セラミックス 電場下結晶構造 放射光回折

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機械的エネルギーと電氣的エネルギーを変換できる圧電体は、インクジェット、発振子、超音波発生器、センサーなど、我々の生活に広く応用されており、近年はエネルギーハーベスティングの観点からも注目されている。現在、圧電定数が大きく実用温度範囲が広い(強誘電相転移温度が高い)という条件を満たす実用材料はチタン酸鉛とジルコン酸鉛の強誘電性固溶体PZTのみであるが、鉛は有害であるため非鉛系材料への置き換えが喫緊の課題である。優れた圧電材料の開発には、電場印加された材料の巨視的な歪みがどのような微視的機構により発生するかを解明することが必須である。この四半世紀の放射光測定技術の発展に伴い、最近では結晶に電場などの外場を印加したときの微視的な変形やその時間変化の研究が可能になってきた。これまで我々は大型放射光施設 SPring-8 の単結晶解析ビームライン BL02B1 に時分割構造計測システムを立ち上げ、誘電体単結晶に電場が印加されたときの瞬間的な結晶構造の変化を明らかにしてきた[引用文献]。この電場下单結晶回折技術をいくつかの強誘電性単結晶に応用し、圧電・電歪や分極回転による歪みだけでなく、電場誘起相転移が結晶を大きく歪ませる原因になる場合があることなどをつきとめてきた。

しかし、実際の材料開発では、単結晶育成は困難であることからセラミックス材料の利用が主流である。したがって、単結晶だけでなくセラミックス状態の試料を用いて電場誘起格子歪みを研究する必要があるという着想に至った。また、最近、申請者らが検討を続けているナノスケールで分域を制御するナノドメインエンジニアリング技術を応用しPZTを凌ぐ電場誘起歪みが発生する擬立方晶ペロブスカイト型構造を有する非鉛圧電材料の合成に成功したがその歪み発現機構を説明するには至っていなかった。室温で正方晶や菱面体晶の構造と強誘電性をもつPZTとは異なり、この材料は擬立方晶構造をもつため電場ゼロで強誘電性はないか極めて小さいと予想されることから、PZTとは異なる歪み発現機構を考える必要があった。このためには材料の温度や外部電場を変化させ、強誘電相転移が起こったり誘電・圧電特性が変化したりする瞬間の結晶構造変化の解明が必須であった。

2. 研究の目的

本研究では、セラミックス試料に電場印加したときの巨視的歪みの発生機構を明らかにすることを目的とし、結晶構造レベルの歪み発生機構を明らかにするための放射光X線を用いた回折実験技術の開発を行った。高電場を印加しながらのX線回折実験を同時に実行可能なX線回折・誘電物性同時計測システムを構築した。このシステムを用いて我々が開発する圧電セラミックス材料の放射光構造計測を行い迅速な材料開発を可能にし、電場印加によって現れる巨視的歪みの微視的発生機構を議論した。

3. 研究の方法

チタン酸バリウムをベースとする新規圧電セラミックス材料を合成した。2 kV までの電圧変化に対応した電場印加X線回折実験システムを立ち上げ、試料透過能の高い高エネルギー放射光X線を用いたセラミックス試料の電場下X線実験により、巨視的な材料の歪みと微視的な結晶格子の歪みとの関係を検討した。電場印加によって複雑に歪んだ回折パターンから格子歪みを抽出する手法を検討し、合成した材料の温度-電場相図を結晶構造と誘電特性の変化を用いて作成することにより、電場誘起の巨視的歪みの発現機構の微視的解明を目指した。なお、この研究に先立ち、SPring-8 BL02B2 のパートナーユーザー課題『粉末・多粒子X線回折による高速構造計測基盤の構築(代表は森吉)』の中で、放射光粉末回折実験を効率よくオンライン計測するための高速計測基盤をビームライン担当者らと協力して構築した[引用文献]。

4. 研究成果

ここではチタン酸バリウムをベースとしたセラミックスの電場応答に関する研究と、ペロブスカイト型誘電体の構造物性をさらに深化させるための精密熱振動解析の研究結果を報告する。

(1) チタン酸バリウムをベースとするセラミックスの開発と電場印加放射光回折実験[論文]

チタン酸バリウムは初めて発見された酸化物強誘電体で積層コンデンサの主材料として用いられるなど多くの応用例が知られている。チタン酸バリウムに鉄酸ビスマスやマグネシウム酸チタン酸ビスマスなどの酸化物を固溶することにより、大きな圧電定数を有する圧電セラミックスを作成した。特定の組成比の条件では、この固溶体は立方晶系に近い格子定数をもつことが明らかになった。次に、セラミックス試料に電場が印加さ

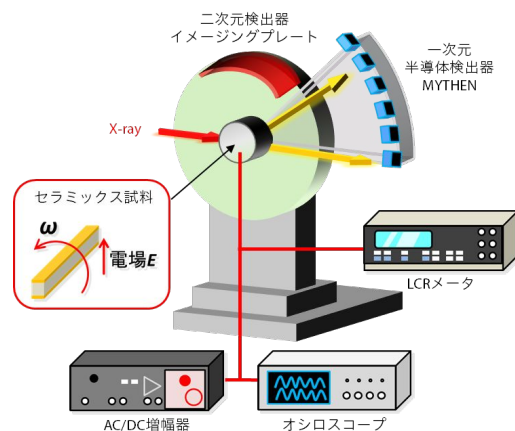


図1 セラミックス試料の電場印加放射光回折実験の概念図。

れたときに発生する巨視的な歪みの起源を理解するために、図1に示すような電場印加放射光回折実験システムを放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 に構築した。試料を容易に透過することのできる高エネルギー X 線を用いて、試料に電場が印加された状態で回折パターンを測定した結果、本研究で開発した擬立方晶構造をもつ固溶体の場合、巨視的な歪みと微視的な格子定数の歪みはよく一致することが明らかとなった。これは、一般的な強誘電体で知られている分極の反転や回転に伴う歪みの発現機構とは異なる。今後、このような擬立方晶構造をもつペロブスカイト型固溶体について、さらなる精密な結晶構造解析が求められる。

(2) 立方晶構造をもつペロブスカイト型固溶体にみられる特異な熱振動[論文]

(1)で示したように、大きな圧電歪みをもつペロブスカイト型固溶体に求められる結晶学的な鍵の一つは擬立方晶構造であると言える。したがって、構造中で原子がどのような熱的振る舞いをするかを明らかにすることが、固溶体が電場に対してどのような応答を示すかを議論するための鍵となると考えられる。チタン酸バリウムは 400 K 以上では立方晶系、それ以下の 270 K 付近まで正方晶系であることが知られているが、バリウムの代わりにガドリニウムを、同時にチタンの代わりにマグネシウムを置換した固溶体は、置換量が増えると立方晶構造をもつ温度領域が増大することが知られている。この固溶体に注目し、立方晶構造中の各イオンの熱的振る舞いを明らかにすることを目的とした。原子の熱振動の振る舞いを明らかにするには多くの回折データを精度良く測定する必要がある。ここでは 30 keV の高エネルギー放射光を用いて 100 K から 500 K の温度範囲で高精度粉末回折データを測定し、スプリットアトム解析と非調和熱振動解析という二種類の熱振動解析方法によって各原子の熱ゆらぎを解析した。

図2はガドリニウムを6%、マグネシウムを3%同時置換したチタン酸バリウムの結晶構造である。常誘電相(立方晶系)ではガドリニウムは結晶格子の角である座標(0, 0, 0)から 0.2 \AA ずれた6つのオフセンター位置に存在することがわかった。温度が下がり強誘電相(正方晶系)に相転移したとき、ガドリニウムは自発分極の向きの1つの位置を占めることがわかった。ガドリニウムイオンの秩序化は、正方晶相で発生する自発分極を $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 増加させる効果があった。第一原理計算の結果、このようなガドリニウムのオフセンターの振る舞いはガドリニウムと酸素間の軌道混成によるものであると推察された。さらに、ガドリニウムを20%、マグネシウムを10%同時置換したチタン酸バリウムの放射光回折実験の結果、この固溶体は100 Kの低温でも立方晶系であった。図3は、ガドリニウムの熱ゆらぎを非調和熱振動解析し「確率密度分布」という量で表したものである。低温ではガドリニウムの安定位置が(0, 0, 0)からずれたオフセンター位置に存在するが、高温になるとそのような安定位置は曖昧になり(0, 0, 0)に確率最大をもつ分布に変化していくことがわかった。このような原子のオフセンターの振る舞いを明らかにすることが、大きな自発分極をもつ強誘電体の開発や、電場が印加されたときの結晶構造の解明に役立つと考える。

< 引用文献 >

- Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO_3 under Electric Field, C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE05 (2011).
- High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8, S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and K. Sugimoto, Rev. Sci. Instrum. **88**, 085111(2017).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)(以下、すべて査読あり)

Fabrication of Lead-free Piezoelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics Using

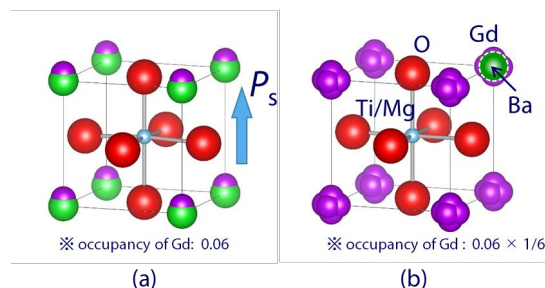


図2 ガドリニウムとマグネシウムを同時置換したチタン酸バリウムの結晶構造。(a) 強誘電相。(b) 常誘電相。

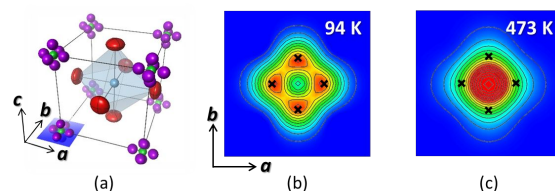


図3 ガドリニウム 20%とマグネシウム 10%を同時置換したチタン酸バリウム中のガドリニウムの熱的振る舞いの様子。(a) 立方晶系の結晶構造。ガドリニウムは $\langle 100 \rangle$ 方向の6つの結晶学的に等価な位置を占める。(b) 94 K と(c) 473 Kにおけるガドリニウムのゆらぎの様子。

Electrophoretic Deposition, M. Kim, R. Ito, S. Kim, G. P. Khanal, I. Fujii, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, *J. Mater. Sci.* **53**, 2396 (2018).
Fabrication and Piezoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3/\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ Composites, I. Fujii, S. Ariizumi, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, *Ceram. Int.* **44**, 10657 (2018).

In-situ Electric Field Induced Lattice Strain Response Observation in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics, S. Kim, G. P. Khanal, H.-W. Nam, M. Kim, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126**, 316 (2018).
Structure Fluctuation in Gd- and Mg-substituted BaTiO_3 with Cubic Structure, S. Takeda, Z.-G. Zhang, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai, and A. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PB10 (2017).

Structural and Electrical Characteristics of Potential Candidate Lead-free $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics, S. Kim, G. P. Khanal, H.-W. Nam, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, *J. Appl. Phys.* **122**, 164105 (2017).

Off-centering of rare-earth ion in $(\text{Ba,R})(\text{Ti,Mg})\text{O}_3$ (R = Gd, Dy), S. Takeda, S. Yasuda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai, and A. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 10TC08 (2016).

[学会発表](計19件)

Crystal structure of functional materials by synchrotron radiation X-ray Diffraction (tutorial), C. Moriyoshi, 2018 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA), Asian Meeting of Ferroelectrics (AMF), Asian Meeting on Electroceramics (AMEC) and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM) Joint Conference (IFAAP 2018), International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, May 27 - June 1.

Coherence between Material Softening and Crystallographic Structural Parameter in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, S. Kim, G. P. Khanal, H.-W. Nam, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, 2018 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA), Asian Meeting of Ferroelectrics (AMF), Asian Meeting on Electroceramics (AMEC) and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM) Joint Conference (IFAAP 2018), International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, May 27 - June 1.

Anharmonic Thermal Vibration in Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ by High Energy Synchrotron Radiation X-ray Diffraction, S. Noda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, I. Fujii and T. Wada, The 12th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE12), Nara Hotel, Nara, August 5-8, 2018.

Recent topics of powder diffraction study by SPring-8 BL02B2 (invited talk), C. Moriyoshi, Joint International Workshop of WFF&WFSM2018 (The 8th Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2019 & The 6th Workshop on Functional and Smart Materials 2019), Jozankei, Sapporo, March 2-3, 2019.

Origin of Material Softening in Bi-based Lead-free Piezoelectric Ceramics, S. Kim, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, 第38回エレクトロセラミックス研究討論会, ユニオンビル, 川崎, 2018年11月15-16日.

放射光粉末回折によるセラミックス材料の研究事例 (セミナー講演), 森吉千佳子, 日本セラミックス協会2019年年会, 工学院大学新宿キャンパス, 東京都新宿区, 2019年3月24-26日(24日).

粉末・多粒子X線回折によるその場計測基盤の構築 (依頼講演), 森吉千佳子, 西堀英治, 久保田佳基, SPring-8 シンポジウム2018, 姫路市市民会館, 姫路, 2018年8月25-26日.

In-situ Electric Field Induced Lattice Strain Observation and Crystallographic Structures of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-free Ceramics, S. Kim, G. P. Khanal, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada; 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), (May 21-26, 2017, Hilton Waikoloa Village, Waikaloa, Hawaii, USA).

Piezoelectric properties and electric-field-induced lattice deformation of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified $\text{BaTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics, I. Fujii, T. Aizawa, S. Ueno, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, (November 6-9, 2017, Kyoto University Clock Tower Centennial Hall, Kyoto).

Revealing the Role of Heat Treatment in Enhancement of Electrical Properties of BiFeO_3 -base Lead-free Piezoelectric Ceramics, S. Kim, G. P. Khanal, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, The 4th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2017), (November 21-24, 2017, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea).

放射光回折でみる結晶構造のダイナミクス (講師), 森吉千佳子, 第 62 回物性若手夏の学校, ぎふ長良川温泉ホテルパーク, 岐阜, 2017 年 7 月 28 日.

粉末・多粒子 X 線回折によるその場計測基盤の構築 (依頼講演), 森吉千佳子, 西堀英治, 久保田佳基, SPring-8 シンポジウム 2017, 広島大学東千田キャンパス, 広島, 2017 年 9 月 4-5 日.

相転移が抑制されたチタン酸バリウム系固溶体($Ba_{0.8}Gd_{0.2})(Ti_{0.9}Mg_{0.1})O_3$)の構造ゆらぎの特徴, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 本多淳史, 井上徳之, 檜貝信一, 安藤陽, 第 34 回強誘電体応用会議(FMA-34), コープイン京都, 京都, 2017 年 5 月 31-6 月 3 日.

The Role of the Heat Treatment on Enhancement of Electrical Properties in $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ Lead-free System, S. Kim, G. P. Khanal, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 福岡, 2017 年 9 月 5-8 日.

Origin of Material Softening in $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramic, S. Kim, G. P. Khanal, H.-W. Nam, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, ベルサール高田馬場, 東京都新宿区, 2018 年 3 月 17-20 日.

Crystal Structure Analysis of Piezoelectric Materials under Electric Field: Time-resolve Single Crystal X-ray Diffraction Study (invited talk), C. Moriyoshi, 2016 Joint RCBJSF (13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity) - IWRF (8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics) Conference, Kunibiki-Messe, Matsue, Japan, June 19-23, 2016,

Piezoelectric Enhancement of New Bismuth-based Piezoelectric Materials with Pseudo-cubic Symmetry and Its Origin Based on Nano/macro Complex-domain Configurations, S. Wada, R. Iizuka, S. Ueno, K. Nakashima, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, 2016 International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD), The Penn State Conference Center Hotel, PA, USA, May 9-12, 2016.

強誘電体セラミックスの電場印加放射光回折実験 (依頼講演), 森吉千佳子, 河口彰吾, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 東広島市, 2016 年 9 月 7-9 日.

粉末・多粒子 X 線回折による高速構造計測基盤の構築 (依頼講演), 森吉千佳子, 西堀英治, 久保田佳基, SPring-8 シンポジウム 2016, 関西学院大学神戸三田キャンパス, 三田, 2016 年 8 月 29-30 日.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 : 和田 智志

ローマ字氏名 : Satoshi Wada

所属研究機関名 : 山梨大学

部局名 : 大学院総合研究部

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 60240545

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。