

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：13501
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2017～2019
課題番号：17H03389
研究課題名(和文) ナノドメインエンジニアリングによる高T_cかつ高d定数ピスマス系圧電材料の創生

研究課題名(英文) Development of Bi-based Piezoelectric Materials with High T_c and d₃₃ by Nano-domain Engineering

研究代表者
和田 智志 (WADA, Satoshi)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：60240545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円

研究成果の概要(和文)：BNT-BT-BMT-BF系セラミックスを通常固相法を用いて作製する際に、出発原料を変化させ、出発原料による欠陥濃度の変化とそれによる圧電特性について検討した。その結果、11BNT-23BT-2BMT-64BF組成近傍において擬立方晶系の結晶構造であるにも関わらず、明確な強誘電性を示し、かつ大きな圧電性を確認することができた。そこでこの化学組成を中心に組成探索を更に実施した結果、11BNT-23BT-2BMT-64BFにおいて圧電特性が最大になることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではナノドメイン(10nm以下)をマトリックスとし、島状のマクロドメイン(200nm程度)をナノドメインマトリックス中に均一に分散させることで高いTC(450)と分極処理を満足しつつ、800pC/Nを超える高い圧電d₃₃定数を有する巨大圧電材料を創成できた。この点に学術的な意義があると考えている。これにより環境に優しい発電・医療・ロボット用アクチュエータ等を実現でき、この点に社会的な意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, BNT-BMT-BF ceramics were prepared by conventional sintering method with different starting materials and their chemical compositions, and then, their piezoelectric properties were measured to obtain the maximum piezoelectric properties. As the results, the ceramics with the chemical composition of 11BNT-23BT-2BMT-64BF showed the maximum piezoelectric properties.

研究分野：電子セラミックス全般

キーワード：BT-BMT-BF系セラミックス 圧電材料 ナノドメインエンジニアリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アクチュエータは、ロボット、車、超音波モータなどの可動部品に搭載され、人類社会の発展に必要な不可欠な電気機械変換素子であり、中でもエネルギー効率が最も高く、また可動速度が最大である圧電アクチュエータに対する期待は大きい。現在、圧電材料としてジルコン酸チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、PZT、 $T_c \sim 200\text{-}300^\circ\text{C}$) が用いられているが、将来的には $1,200\text{pC/N}$ を超える圧電 d_{33} 定数が求められ、PZT セラミックスの圧電 d_{33} 定数 (600pC/N) では不十分である。一般に圧電材料は T_c が高いと室温での圧電 d_{33} 定数が小さくなるため上記条件を満足する圧電材料は原理的に存在せず、高い T_c と高い圧電 d_{33} 定数を同時に発現できる新たな機構が必要である。

これまでの多くの研究により PZT セラミックスの高い圧電特性の起源として、室温で結晶構造の異なる 2 相がナノオーダーで共存し、高密度な 2 相界面構造を持つ組成相境界 (MPB) の存在に加え、上記 2 相界面での巨大な応力歪みを緩和するため 2 相界面近傍に高密度のナノドメイン (10nm 以下) が導入され界面密度が増大する、すなわちナノドメイン密度が高いほど圧電特性が向上することから、ナノドメインが高い圧電性能の起源であることが明らかとなった。PZT セラミックスはマクロドメインをマトリックスとし、その 2 相界面にナノドメインが分布する微構造を持ち、ナノドメインが高い圧電特性をマクロドメインが高い T_c と分極処理をそれぞれ受け持つ複合構造を持つ。しかしナノドメイン/マクロドメイン体積分率は小さく、これは 2 相界面での応力緩和がナノドメインの生成機構であるためこの比率を変えることは原理的に困難である。

そこで、ナノドメイン (10nm 以下) をマトリックスとし、島状のマクロドメイン (200nm 程度) をナノドメインマトリックス中に均一に分散させ、ナノドメイン/マクロドメイン体積分率を $0.7\sim 0.8$ にすることで、PZT セラミックスと同程度の高い T_c と分極処理を満足しつつ、 $1,200\text{pC/N}$ を超える高い圧電 d_{33} 定数を有するこれまでどんな材料も到達したことのない目標を達成できる。しかも、環境に有害な鉛を含まない無鉛材料で巨大圧電材料を創成することで、環境に優しい発電・医療・ロボット用アクチュエータ等を実現できる。

2. 研究の目的

将来アクチュエータ応用に必要な圧電 d_{33} 定数 $1,200\text{pC/N}$ 以上、 T_c 250°C 以上、環境に優しい新規巨大圧電材料を開発する。一般に圧電材料は T_c が高いほど圧電定数は小さくなるため、高い T_c と巨大圧電特性を同時に発現できる新材料設計が必要となる。そこで 250°C 以上の T_c を持つ ABO_3 構造において A (Bi を含む) B サイトを複数イオンで共存させることでナノオーダー領域に化学組成の不均一分布を導入し内部電場・内部応力という "ナノ電場・応力場" を発現させ、材料中に高密度のナノドメインを導入し巨大圧電特性 ($1,200\text{pC/N}$ 以上) を発現する。更にナノドメイン中に島状マクロドメインを均一に分散させることで分極処理を可能とするナノ/マクロ複合ドメイン構造を持つ高 d_{33} 定数 Bi 系圧電材料を創生する。

3. 研究の方法

本研究では、目的とするナノ/マクロ複合ドメイン構造を持つ新規無鉛圧電セラミックスを作製するため、(1) BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスにおいてリラクサーの PNR における自発分極の熱揺動を止め、ナノドメイン構造のみからなるセラミックスの作製、(2) BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスにおいて、ナノドメインとマクロドメインが共存できる構造境界線の探索、(3) 作製した BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスにおける圧電特性評価および分極処理の実施、(4) 組成が決定した BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスにおける強磁場電気泳動法を用いた $\langle 111 \rangle$ 配向セラミックスの作製とそれによる圧電特性向上の検討、(5) BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスにおける高信頼性や絶縁破壊特性、デバイス化のための積層技術という 5 つの項目について研究を進めることを目的に、3 年間で以下の計画に従って遂行する。

まず、BNT-BT、BMT、BF 系状態図において、組成の異なる試料を作製し、そのキャラクターゼーション (XRD 測定、密度測定、SEM・TEM 観察など) を行い、作製した圧電セラミックスの評価を行う。また、作製した試料すべてにおいて圧電・誘電特性評価を行い、特に圧電特性の組成依存性を明らかにする。上記結果をまとめ、BNT-BT、BMT、BF 系状態図におけるナノドメインとマクロドメインが共存できる構造境界線を明らかにする。この目標を達成するために、具体的に以下の項目で研究を遂行する。まず、40-50 種類の異なる化学組成を持つ BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスを通常の固相焼結法により作製する。正しい物性評価を行うため、すべての化学組成において XRD 測定からは単相、相対密度測定からは 97% 以上の相対密度を持つ試料を作製する。このため、焼結温度、焼結時間、雰囲気等の焼結パラメータを最適化する。この作業については謝金で技術補佐員を雇用し実施する。また、必要となる高純度酸化物原料、るつぼなどの消耗品を購入する。得られた XRD 測定結果より室温での組成毎の結晶構造をリートベルト法を用いて決定し、3 元系状態図における相図を作成する。これまでの類似組成系における研究からナノドメイン構造の結晶構造は擬立方晶構造に帰属され、BF リッチ領域では稜面体晶に帰属されることが

予測される。特に、稜面体晶と擬立方晶構造との構造境界線を明らかにするのが重要である。そこで高輝度放射光施設 SPring-8 の粉末回折ラインにて放射光 XRD 測定を実施する。このために必要となるキャピラリーや測定治具等の消耗品を購入する。各結晶構造の領域において代表的な組成を複数選択し、そのセラミックスの微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察する。このために必要となるマクログリッド、エッチングガス、切断用ダイヤモンド砥石などの必要な消耗品を購入する。特に構造境界線近傍の観察を重点的に行うことで、目的とするナノ/マクロ複合ドメイン構造の導入の有無を明らかにする。試料を電気物性測定用の形状に加工、Au 電極付けを行った後、誘電特性、圧電特性を評価する。このため Au 電極作製に必要となる Au 箔や Au スパッタ装置を別途購入する。また誘電特性・圧電特性評価のためインピーダンスアナライザを購入する。誘電特性の温度依存性から T_c を評価する。再現性や信頼性を考慮し、1 組成毎に 5 個以上の測定試料を準備し、それぞれの物性のばらつきについても検討する。本研究で作製する BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスは揮発性の Bi や Na を含み、かつ価数の異なる 4+, 3+, 2+ の状態を持つ Fe などを含んでいるため欠陥構造が推測され、そのため Bi や K の高温処理での揮発の抑制、更には Bi や K 揮発における酸素 (O) 空孔の生成に伴う Fe の価数変化が容易に起こると考えられる。従って、揮発元素の揮発抑制のための密閉系るつぼでの焼結に加え、揮発抑制のためのドーパントの選択と添加などが必要となる。このために必要となる密閉系るつぼや雰囲気調整粉などを準備する。これらは別途消耗品として購入する。

4. 研究成果

BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスを通常固相法を用いて作製する際に、出発原料を変化させ、出発原料による欠陥濃度の変化とそれによる圧電特性について検討した。その結果、作製した目的組成のセラミックスの圧電特性が出発原料に大きく依存することを見出した。その上で出発原料の最適化を行なった結果、Bi を含むペロブスカイト構造粒子と Bi を含まないペロブスカイト構造粒子を別途作製し、それを反応焼結させることで焼成後のグレインサイズを大きくでき、圧電特性を向上させることを見出した。更に種々の化学組成を持つ BNT-BT-BMT-BF 系セラミックスを通常固相法を用いて作製し、その結晶構造評価、微構造評価に加え、圧電特性評価により、最適な化学組成を決定した。まず、20 組成を選択し、通常固相法を用いて作製し、その結晶構造評価、微構造評価に加え、圧電特性評価を行った結果、11BNT-23BT-2BMT-64BF 組成近傍において擬立方晶系の結晶構造であるにも関わらず、明確な強誘電特性を示し、かつ大きな圧電性を確認することができた。そこでこの化学組成を中心に組成探索を更に実施した結果、BNT 組成を減少させ、その代わりに BF 組成を増加させることで、結晶構造が擬立方晶構造から菱面体晶構造へ徐々に変化することを確認できた。それに伴い圧電特性も大きく変化し、擬立方晶構造と菱面体晶構造の共存領域において高い誘電・圧電特性が得られることがわかり、本研究において最大の圧電特性を持つ化学組成を 11BNT-23BT-2BMT-64BF に決定した。続いて、この決定した化学組成において、焼結条件(温度、時間)の最適化、測定試料作製時の加工歪み除去のためのアニール条件の最適化(温度、時間)などを行った結果、誘電・圧電特性を更に向上させることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Hyunwook Nam, Ichiro Fujii, Sangwook Kim, Tomoya Aizawa, Shintaro Ueno, and Satoshi Wada | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Effect of A-site off-stoichiometry on ferroelectric and piezoelectric properties of BaTiO ₃ -Bi(Mg _{1/2} Ti _{1/2})O ₃ -BiFeO ₃ ceramics | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 369-373 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.2109/jcersj2.19010 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tomoya Aizawa, Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Tohru S. Suzuki, and Satoshi Wada | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Effect of oxygen partial pressure during sintering on electric properties of BiFeO ₃ -based piezoelectric ceramics | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 383-387 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.2109/jcersj2.19001 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Sangwook Kim, Gopal Prasad Khanal, Hyunwook Nam, Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Satoshi Wada | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Effects of AC- and DC-bias field poling on piezoelectric properties of Bi-based ceramics | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 353-356 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.2109/jcersj2.19002 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hyunwook Nam, Sangwook Kim, Gopal Prasad Khanal, Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, and Satoshi Wada | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Thermal annealing induced recovery of damaged surface layer for enhanced ferroelectricity in Bi-based ceramics | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 SLLD04 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 HyunWook Nam, Ichiro Fujii, Sangwook Kim, Tomoya Aizawa, Shintaro Ueno, Satoshi Wada |
| 2. 発表標題 Development of BaTi03-Bi(Mg1/2Ti1/2)03-BiFe03 ceramics by various ceramic processing for enhanced piezoelectric properties |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 相澤 朋弥、藤井 一郎、上野 慎太郎、鈴木 達、和田 智志 |
| 2. 発表標題 圧電特性向上のための欠陥制御BiFe03系セラミックスの開発 |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Nam, I. Fujii, S. Kim, S. Ueno, and S. Wada |
| 2. 発表標題 Development of Bi-based ceramics by various ceramic processing for enhanced piezoelectric properties |
| 3. 学会等名 Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Nam, I. Fujii, S. Kim, S. Ueno, and S. Wada |
| 2. 発表標題 Structural and Piezoelectric Properties of Lead-free Piezoelectric Ceramics in the BaTi03-BiFe03 |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Sangwook Kim, Gopal Prasad Khanal, Hyunwook Nam, Ichiro Fujii, Shintaro Ueno, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Satoshi Wada |
| 2. 発表標題 Material design direction using materials softening for high performance piezoelectric ceramics |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hyunwook Nam, Ichiro Fujii, Sangwook Kim, Shintaro Ueno, Satoshi Wada |
| 2. 発表標題 Compositional dependence of piezoelectric and ferroelectric properties in Bi-based ceramics |
| 3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 和田智志 |
| 2. 発表標題 高誘電率、DCバイアスフリー、温度依存性フリーな誘電体の材料設計の可能性 |
| 3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 相澤 朋弥、上野 慎太郎、藤井 一郎、和田 智志 |
| 2. 発表標題 BiFeO ₃ 系圧電セラミックスの焼結条件の検討と物性評価 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 河地紘佑、藤井一郎、上野慎太郎、和田智志 |
| 2. 発表標題 <110>配向0.85(Bi0.5Na0.5)TiO3-0.15BaTiO3セラミックスにおける分極条件の最適化 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 和田智志 |
| 2. 発表標題 Solvothermal Synthesis of Barium Titanate Nanocubes and Their Assembly |
| 3. 学会等名 第10回日中強誘電体応用会議 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| 山梨大学 和田研究室 http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/lab/index.html 山梨大学 大学院 総合研究部 工学域 物質科学系（応用化学） http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033646/profile.html 山梨大学Off-Gridマテリアルケミストリー研究ユニット http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~offgrid/index.html |
|--|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | | |
| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |