

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 23 日現在

機関番号：33910
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2018～2020
課題番号：18K04698
研究課題名(和文) 結晶成長方位制御した高機能耐還元無鉛強誘電体酸化セラミックスの創製と物性評価

研究課題名(英文) Creation and Properties Evaluation of High Performance Reduction-Resistant Lead-Free Ferroelectric Oxide Ceramics with Crystal Growth Orientation Control

研究代表者
坂本 渉 (Sakamoto, Wataru)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：50273264
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気中で調製した試料と同等の圧電特性を示すBaTiO₃系およびNaNbO₃系無鉛圧電セラミックスをNi金属電極が使用可能な低酸素分圧下で作製する技術の確立を行った。還元雰囲気の高圧電特性の精密な制御は、Ar、H₂およびCO₂ガスの混合比を適切に設定することで達成した。アクセプターイオンの種類とドーパ量を最適化することで、低酸素分圧下で焼結したセラミックス試料においてもキュリー温度を大きく変化させることなく圧電特性を改善した。特にBaTiO₃系材料においては、板状ペロブスカイト酸化粒子を使用する反応性テンプレート粒子成長法により、粒子配向セラミックスの作製と更なる電気的特性の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した無鉛圧電セラミックスは、研究成果から提案される望む特性を達成するための固溶体設計、機能元素のドーパを含めた格子欠陥制御、結晶成長制御などの制御因子を組み合わせることで、次世代電子部品用セラミックス材料として応用可能であることを実証するものである。これは当該分野に大きなインパクトを与え、従来のセラミックス製造プロセスを大きく変えることなく環境に優しい新材料を用いた圧電部品製造を実現可能とし、低電圧駆動・高変位・低コストの全ての同時達成への道を拓くものとなる。本研究の成果は、圧電部品の他、様々な機能性セラミックス材料を用いた部品・部材の製造においても適用でき、汎用性がきわめて高い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have established the processing for BaTiO₃-based and NaNbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics at temperatures lower than the melting point of Ni metals and under a low oxygen partial pressure, which have the piezoelectric constants equivalent to those of the samples prepared in air. Precise control of the reducing atmosphere was achieved by properly setting the mixing ratio of Ar, H₂, and CO₂ gases. In resultant BaTiO₃-based and NaNbO₃-based ceramics sintered under low oxygen partial pressure, the piezoelectric properties were improved while maintaining high sintering densities by optimizing the types of acceptor ions and the amounts of doping. In particular, in NaNbO₃-based materials, the Curie temperature could be maintained at around 200 °C or higher. For BaTiO₃-based materials, we succeeded in fabricating grain-oriented ceramics and improving electrical properties by a reactive template grain growth method using platelike perovskite oxide particles.

研究分野：無機材料化学

キーワード：無鉛圧電セラミックス 耐還元性付与 酸素分圧制御 粒成長促進剤 結晶配向付与 圧電特性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

圧電セラミックス分野においては、これまで優れた圧電特性を有する $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系セラミックス材料が広く応用されてきた。近年、環境問題への意識の高まりから有害元素(鉛)を含まない材料の開発が求められている。そのような状況下で、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系材料に匹敵する特性を有する $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 系粒子配向セラミックスが報告された (Y. Saito, *et al.*, *Nature*, 2004)。しかし、鉛系材料を代替可能な無鉛強誘電体セラミックスの開発は未だ困難な状況にある。一方、実用化の際に素子全体として低駆動電圧かつ高変位量を達成するため、素子を積層構造とすることも重要である。ここでは積層型の部品としたときの材料費に占める内部電極のコスト比率を抑制するため、低酸素分圧下で Ni など安価な卑金属電極と同時焼結が可能な材料が求められる。 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系材料はその熱力学的な性質から低酸素分圧下での焼成が困難(例えば銅電極を使用する場合、酸素分圧制御に関するプロセスウィンドウが極めて狭い)なため、他の材料系での耐還元強誘電体セラミックスの開発が必須となる。耐還元材料に関しては、 BaTiO_3 系材料において主にコンデンサ応用に向けた研究例が数多く存在するものの、それ以外では $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 系において耐還元材料に関する報告 (S. Kawada, *et al.*, *APEX*, 2009) がなされているが数例のみである。なお、耐還元粒子配向無鉛圧電セラミックスの作製については、近年まで研究例が皆無であったのが現状である。

2. 研究の目的

現行の圧電体セラミックス素子においては、積層構造とすることかつ安価な卑金属 (Ni など) 電極材料を適用できることが望まれる。しかし、卑金属電極は大気中で焼成を行うと酸化して電気伝導性を失うため還元雰囲気(低酸素分圧)下で焼成を行う必要がある。本研究では還元雰囲気の制御に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系混合ガスによる制御を採用する。この方法は CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 分子間の平衡反応を利用しており、所望の温度における混合ガス中の O_2 分圧を一定にできるという特徴がある。一方、約 45 年前に BaTiO_3 系において耐還元材料が開発され (I. Burn *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 1975)、現在まで多くの研究がなされているものの、本研究が目指す BaTiO_3 系以外の耐還元材料およびその粒子配向圧電セラミックス材料は未だ開発が十分になされていない。多結晶セラミックス材料の開発において、試料中の結晶粒子を配向させることにより結晶方位を所望の方向に制御することができれば、単結晶に近いレベルまで特性の向上が期待できる。本研究では結晶配向を付与する方法として、成形体作製時に原料粒子中に一部異方性粒子を混合し、その異方性粒子を成形体中で配向させ、焼成過程においてその異方性粒子とマトリックス粒子の焼結挙動を制御して配向セラミックスを作製する方法を採用する (H. Ichikawa, *et al.*, *JJAP*, 2013)。ここでは BaTiO_3 系材料のさらなる電気的特性の制御・改善を行うと同時に BaTiO_3 系の材料ばかりでなく、酸化還元に関する熱力学的データより低酸素分圧下でも還元されにくい金属酸化物を形成する元素からなる高キュリー温度材料としての NaNbO_3 系材料にも注目し、欠陥化学に基づく耐還元性の付与を行い、諸特性の解析および望む特性を達成するための要因の解明、更には実際の応用への可能性探索を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、特に BaTiO_3 系および NaNbO_3 系強誘電体セラミックスに着目し、他のペロブスカイト ABO_3 化合物 (CaZrO_3 など) との適切な固溶体系および粒成長の挙動を制御する焼結助剤や Mn など機能元素のドーブを含めた耐還元材料の設計 (Ni 電極の使用を想定した低酸素分圧下での焼成と絶縁特性など重要な物性との関係について考察しながら材料組成を最適化)を行い、これらのセラミックスの化学組成と基本特性との関係を調べる。還元雰囲気での焼成については、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ 混合ガス系を用い、 $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$ 酸化反応とその逆反応における焼結温度域での平衡酸素分圧に対して高精度に酸素分圧制御を行う。さらに、耐還元性の付与と特性向上の鍵を握る添加元素が耐還元試料の諸特性に及ぼす効果についても明らかにする。

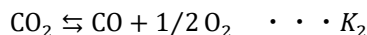
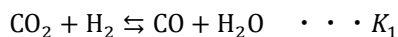
また、結晶配向成長方位制御技術として、テンプレート粒成長 (Templated Grain Growth) 法を採用した耐還元粒子配向圧電セラミックスの創製を行う。フラックス法およびトポケミカルマクロクリスタルコンバージョン法 (Y. Saito, *et al.*, *Nature*, 2004) を組み合わせて板状シード結晶の調製を行い、組成を最適化して作製した粒子配向セラミックスの結晶配向度、微構造、電気的特性を調べることで作製条件の最適化を行い、かつ粒子配向性と電界誘起歪み特性のデータから特性向上のための諸因子を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 焼結温度域における正確な酸素分圧制御

本研究で目指す卑金属電極と酸化物圧電セラミックスの同時焼結を実現するためには、焼結温度域(高温域)で一定の酸素分圧となるような酸素分圧制御法の確立が重要となる。耐還元圧電セラミックスとなり得る組成の化合物の焼結温度を考慮すると、卑金属電極として使用可能な金属材料は融点が 1455°C である Ni となる。エリンガム状態図より、本研究での BiTiO_3 系材料あるいは NaNbO_3 系材料の焼結温度 $1200^\circ\text{C}\text{-}1350^\circ\text{C}$ での Ni の酸化反応に関する平衡酸素分圧値を考慮すると、焼結温度域における酸素分圧値を $\text{PO}_2=10^{-8} \sim 10^{-6} \text{atm}$ 以下となるように制御する必要がある。本研究では $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス系を用いて低酸素分圧状態(還元雰囲気)を制御する方法を選択した。 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合系による還元雰囲気は、次の気相反応によって得られる酸素

分圧を利用している。



ここで、 K_1, K_2 は任意の温度における各反応式の平衡定数を示している。また、 α を CO_2 ガスと H_2 ガスの流量混合比とすると、以下の等式が成り立つ。

$$\alpha = \text{CO}_2/\text{H}_2$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log \left(\frac{K_2}{2} \right) + 2 \log \left\{ (\alpha - 1) + \sqrt{(\alpha - 1)^2 + \frac{4\alpha}{K_1}} \right\}$$

この関係式に、設定したい酸素分圧値と目的焼成温度における平衡定数 K_1, K_2 を代入することで α に関する等式が得られる。例えば焼結温度が 1350°C の場合、 $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ をおよそ $1 : 5$ に設定することで、目的の低酸素分圧 ($P_{\text{O}_2}=10^{-8}$ atm) を達成することができる。上記の計算式から導出されたこの混合ガス系によって、実際に使用電気炉の炉内酸素分圧値 ($P_{\text{O}_2}=10^{-8}$ atm) が達成されているかを確認するため、ジルコニア酸素センサーを用いた起電力を測定して P_{O_2} を算出したところ、実際に用いた焼成プログラム中の各温度での $\text{Ar}-0.3\%\text{H}_2-1.5\%\text{CO}_2$ 混合ガス系により制御した酸素分圧測定値は 1000°C 以上の高温域では $10^{-12}\sim 10^{-8}$ atmとなり、焼結温度の 1350°C では $P_{\text{O}_2}=10^{-8}$ atmとなったことから、ねらい通りに酸素分圧が制御できることがわかった。

(2) 耐還元 BaTiO_3 系セラミックスにおける粒成長促進剤 (Li_2CO_3) の添加効果

これまでの $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 系に関する研究により、構成成分元素の比(組成)を変化させることにより結晶系の異なる強誘電-強誘電相の相境界組成を得ることで、巨大圧電定数の発現が実現できることが知られている。しかし、一般に優れた特性を示す $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 系セラミックスの作製には卑金属電極としての金属Niの融点 (1455°C) 付近またはそれ以上の比較的高い焼結温度を必要とする。そこで、粒成長促進剤としての Li_2CO_3 の $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ への添加による金属Niの融点よりも低い温度での焼結と圧電特性の改善に関する検討を行った。ここで添加される低イオン価数を有する Li^+ は、 BaTiO_3 のBaあるいはTiサイトを置換するとアクセプタードープメントとして作用し、 BaTiO_3 系材料の耐還元性を高めることも期待できる。

本研究では、 $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 系セラミックス作製におけるBa/Ca比およびBa過剰量をそれぞれ $0.95/0.05$ および 1 mol%に決定した。また、強誘電-強誘電相転移が生じる際に圧電諸特性が改善されることから、斜方晶-正方晶の相転移温度が室温付近になる組成としてTi/Zr比を $0.95/0.05$ に設定した。さらに Li_2CO_3 の添加については添加量を 3 mol%に設定し、 1 mol%過剰のBa組成とした 3 mol% Li_2CO_3 添加 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ (BC5TZ5-3Li_2)と BC5TZ5-0Li_2 (Li_2CO_3 無添加)の試料を大気中および還元雰囲気中で焼結したセラミックスの特性を比較するための標準組成とした。いずれの試料もXRD測定結果より、ペロブスカイト型 $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ として帰属される回折パターンのみが確認され、不純物相の回折線は検出されなかった。また、比誘電率の温度依存性より、強誘電-強誘電相転移点(正方晶-斜方晶)が室温付近にあることも確認した。

還元雰囲気下 1350°C で焼結した分極処理後の BC5TZ5-0Li_2 および BC5TZ5-3Li_2 試料の位相とインピーダンスの周波数依存性をFig. 1に示す。試料の分極処理は、室温で 20 kV/cm, 20 分間の条件で行った。 Li_2CO_3 を添加していない BC5TZ5-0Li_2 試料の θ_{max} 値は約 -40° となり(分極処理により試料中の自発分極方位が完全に印可電界の方位に揃った状態のときの最大の位相値である θ_{max} 値は 90° 近い値となる)、大きなインピーダンス変化を伴う共振-反共振シグナルは観察されなかった。一方、 BC5TZ5-3Li_2 試料は、明確な共振-反共振シグナルを示した。Fig. 1に見られるように、分極処理後の BC5TZ5-3Li_2 試料の最大位相(θ_{max})は 90° に近く、分極処理が十分に完了していることを示している。 Li_2CO_3 の添加がFig. 1の結果に大きく影響していることがわかった。さらに、抵抗率および分極処理後の誘電率の値は Li_2CO_3 の添加により高くなっていった。よって、Fig. 1に示したインピーダンス・位相特性より算出した各種圧電特性も大きく改善していた。特に、低酸素分圧下で焼結した

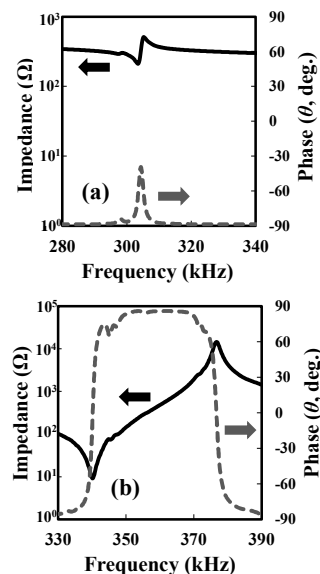


Fig. 1 Frequency dependences of impedance and phase of (a) $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ and (b) 3 mol% Li_2CO_3 -added $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics sintered reducing atmosphere.

BCT5Z5-3Li₂ 試料の $-d_{31}$ 値 (円板状試料を厚み方向に分極処理したときの径方向の圧電振動に対する圧電定数) は、大気中で焼結した試料よりも高い値 (約 1.1 倍) となった。また、 k_p (電気機械結合定数) および Q_m (機械的品質係数) の値も大気中で焼結した試料と同等であった。さらに、 d_{33} メータにより測定した d_{33} 値 (円板状試料を厚み方向に分極処理したときの厚み方向の圧電振動に対する圧電定数) を大気中焼成試料と比較した結果、優れた圧電定数 d_{33} 値を示すことがわかった (S. Kobayashi, *et al.*, *JJAP*, 2019)。

Fig. 2 に Li₂CO₃ 添加効果の考察 (試料中の結晶粒径と強誘電ドメインの関係) について示す。還元雰囲気下で焼結した BC5TZ5-0Li₂ および BCT5Z5-3Li₂ セラミックス試料の表面 SEM 像からは、いずれの試料においても比較的均質な微構造が観察された。BC5TZ5-0Li₂ 試料は Li₂CO₃ 無添加にもかかわらず十分に緻密化しており、試料の相対密度は 96% であった。しかしながら、結晶粒子サイズは 0.3–2.5 μm となり、非常に小さくなることがわかった。一方、BCT5Z5-3Li₂ 試料は粒子サイズが 4.2–21.3 μm と大きくなり、約 97% の相対密度を示した。Li₂CO₃ の添加により焼結後の試料の粒径が大きくなるとセラミックス中の粒界部分の体積が減少し、かつ結晶粒内において欠陥が多く含み強誘電ドメインが十分に形成されない表面層部分の影響が減少することで、諸特性が改善されたと考えられる。また、圧電特性は分極処理後の試料中の分極状態に大きく依存するため、Li₂CO₃ 添加試料では分極処理操作中に結晶粒、特に結晶粒子中の強誘電体コア領域 (Fig. 2(b) 参照、強誘電ドメインがしっかりと形成されている粒子内部) に電界が十分に印加され、Fig. 1 に示されるように分極後の試料の最大位相 (θ_{max}) 値は 90° 近くになった。その一方で、BCT5Z5-0Li₂ セラミックスは焼結雰囲気に関係なく粒径が小さくなり、特に還元雰囲気焼成試料は θ_{max} 値が約 -40° となったため、圧電特性も大きく低下したと考えられる。

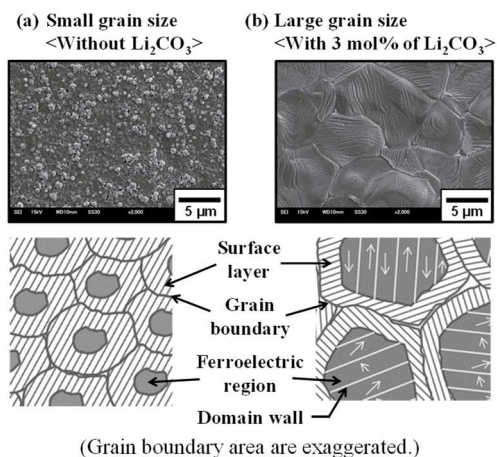


Fig. 2 SEM images and schematic diagrams of proposed ferroelectric domain structure for (a) $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ and (b) 3 mol% Li₂CO₃-added $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics sintered under reducing atmosphere.

(3) NaNbO₃ 系セラミックスに対する耐還元性の付与

BaTiO₃ 系はキュリー温度 (多結晶セラミックス材料に重要な強誘電性を維持できる温度) が比較的低いため、本研究では比較的高いキュリー温度を有する NaNbO₃ 系セラミックスにも注目した。NaNbO₃ は室温域において反強誘電相であるが、少量の BaTiO₃ あるいは LiNbO₃ との固溶体形成により強誘電体となるため、ここでは NaNbO₃-BaTiO₃ セラミックスへの耐還元性の付与について検討した。特に、NaNbO₃ 中の Nb イオンよりも低価数のアクセプターイオンとなりうる Mn, Zr, Li 成分の添加が NaNbO₃ 系材料に耐還元性を付与するための有望な方法と考えた。

所望の組成を有する試料は、大気雰囲気中あるいは酸素分圧が焼結温度の 1250°C において 10⁻⁸ atm となるように制御した還元雰囲気 (Ar-H₂-CO₂ 混合ガス) 中で 2 h 保持する条件で焼結した。XRD 測定結果より、本研究の中で作製した全ての組成の試料でペロプスカイト NaNbO₃ 単相であることが確認された。大気雰囲気中で焼結した 0.5 mol% Mn ドープ (Na_{1-x}Ba_x)(Nb_{1-x}Ti_x)O₃ (NNBT100x ; 0 ≤ x ≤ 0.15) セラミックスについて比誘電率の温度依存性を調べたところ、BaTiO₃ の固溶量が増加するにつれてキュリー温度が低温度側にシフトし、その相転移挙動がブロード化すること、NNBT10 (x=0.1) 組成よりも BaTiO₃ 量が少ない組成でキュリー温度が 200°C 以上になることがわかった。また、圧電特性の評価を行ったところ、NNBT10 組成において最も高い圧電定数 $-d_{31}$ の値と電気機械結合定数 k_p の値が得られた。そこで、この NNBT10 組成について Mn のドープ量を変化させた NNBT10-yMn (NNBT10 量に対して y = 1~5 mol%) 試料を還元雰囲気下での焼成により作製し、得られた焼結体の抵抗率を測定したところ、いずれも大気雰囲気中で作製した試料に対して約 2 桁以上低い値となり、圧電特性評価のための分極処理を行うのに必要な十分な電気絶縁性 (高抵抗率) を得るのが困難であった。一方、ここでの NNBT10 試料は Mn ドープ量によらず大気雰囲気焼成試料は圧電特性評価のための分極処理が可能であり、NNBT10-5Mn 試料において圧電定数 $-d_{31}$ の値約 40 pC/N、電気機械結合定数 k_p の値 27% が得られたものの、還元雰囲気焼成試料について大気雰囲気

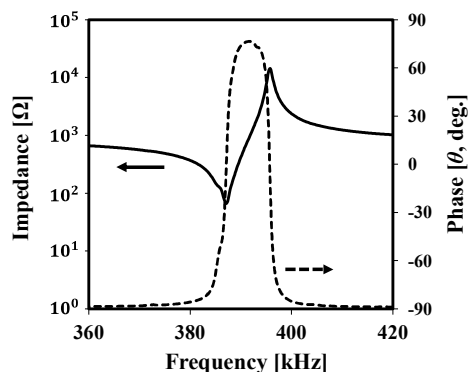


Fig. 3 Frequency dependences of impedance and phase of NNBT10-5Mn+2 mol% ZrO₂+1 mol% Li₂CO₃ ceramic sintered in reducing atmosphere.

焼成試料と同等の電気的特性を得るためには、大気中 800-900°C, 2 h のアニール処理が必要であることがわかった。本研究ではさらに、5 mol% の MnCO_3 に加え、2 mol% の ZrO_2 および 1 mol% の Li_2CO_3 を同時添加した還元雰囲気焼成セラミック試料の作製を試みた。作製した試料 ($\text{NNBT10-5Mn}+2 \text{ mol\% ZrO}_2+1 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3$) は大気雰囲気焼成試料と同じ条件で分極処理が可能となる $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗値を示した。還元雰囲気下で焼結した試料 ($\text{NNBT10-5Mn}+2 \text{ mol\% ZrO}_2+1 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3$) の高周波数領域におけるインピーダンスおよび位相特性の測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、最大位相の値は約 77° を示し、共振-反共振シグナルより算出したこの試料の圧電定数- d_{31} の値約 43 pC/N, 電気機械結合定数 k_p の値 24% が得られた。また、 d_{33} メーターにより測定した圧電定数 d_{33} 値は約 135 pC/N であった。これより大気雰囲気焼成試料と同等の特性が得られたといえる。一方、誘電率-温度曲線から見積もったキュリー温度は 180°C 付近となった (Fig. 4)。さらに BaTiO_3 固溶量を 10 mol% 以下にするとキュリー温度を 200°C 以上にすることも可能であった。また、 ZrO_2 のみを添加した試料、あるいは Li_2CO_3 のみを添加した試料においては、還元雰囲気中で焼結を行うと試料の電気絶縁性が十分でなく、圧電特性を評価するのに必要な分極処理を行うことが困難となることもわかった。Mn, Zr, Li 成分の添加量を含めた試料の組成、焼成条件など (粒子配向セラミックスの作製を含め) 作製条件をより最適化することが今後の課題である。

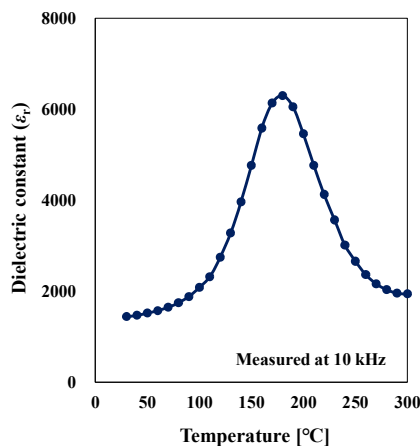


Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant of 5 mol% MnCO_3 , 2 mol% ZrO_2 and 1 mol% Li_2CO_3 -added $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BaTiO}_3$ ceramics sintered in reducing atmosphere

(4) 耐還元 BaTiO_3 系セラミックスにおける粒子配向効果

本研究では、優れた圧電特性を示した耐還元 ($\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ セラミックスの粒子配向セラミックスの作製に向けて、板状シード結晶の合成、耐還元性を付与しかつ粒成長を促進するための Mn および Li 成分の添加効果について調べた。ここでは、この化合物系の相転移温度を考慮して $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 組成を標準組成とした。また、耐還元性を付与する機能元素としての Mn、これに加えて粒成長促進のための Li 成分の添加量については、還元雰囲気 (焼結温度 1350°C において酸素分圧が 10^{-8} atm となる $\text{Ar-1.5\%CO}_2-0.3\%\text{H}_2$ 混合ガス) 中で焼成した 0.5 mol% の MnCO_3 および 3 mol% の Li_2CO_3 を共添加した $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 試料において、分極処理 (20 kV, 20 min, 室温) 後の圧電諸特性、 $P-E$ ヒステリシス特性および電界誘起歪み特性の評価結果が大気中焼成の試料とほぼ同等あるいはそれ以上となることから決定した。これらの結果をもとに、フラックス法と Topochemical Microcrystal Conversion 法を組み合わせ合成した BaTiO_3 および CaTiO_3 板状結晶粒子を用いる反応性テンプレート粒成長法により結晶配向を付与した耐還元試料の作製を行った。Fig. 5 に示す板状結晶粒子有り・無し条件下で作製した試料の XRD 測定結果より、板状結晶粒子を用いず作製した試料に対し、板状結晶粒子を用いて作製した試料は (100), (001) 面方位に結晶粒子が配向して焼結しており、焼結条件の最適化により配向度 90% 以上 (Lotgering 法より算出) の試料が再現性よく作製できることがわかった。さらに、結晶配向を付与していない同組成の試料と電界誘起歪み特性を比較したところ、電界誘起歪み量の向上 (約 1.4 倍) が確認された (Fig. 6)。

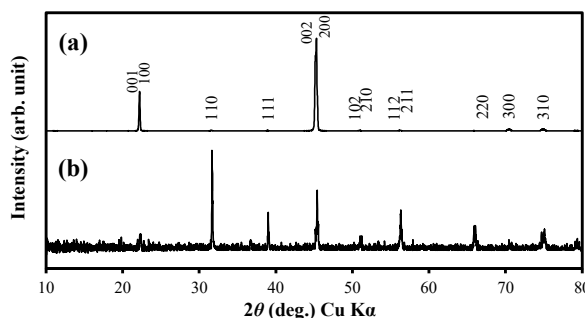


Fig. 5 XRD profiles of 1 mol BaCO_3 , 3 mol% Li_2CO_3 and 0.5 mol% MnCO_3 -added [(a) grain-oriented and (b) randomly oriented] $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics sintered in reducing atmosphere

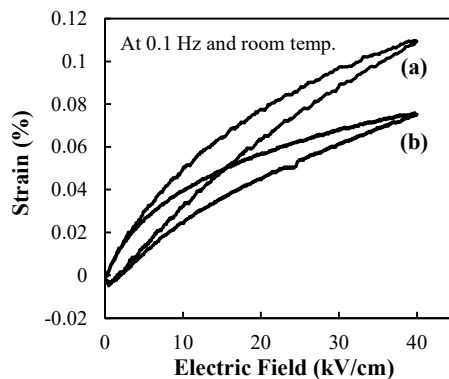


Fig. 6 Unipolar field-induced strain properties of 1 mol BaCO_3 , 3 mol% Li_2CO_3 and 0.5 mol% MnCO_3 -added [(a) grain-oriented and (b) randomly oriented] $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics sintered in reducing atmosphere

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2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 SAKAMOTO Wataru	4. 巻 67
2. 論文標題 Fabrication of Reduction-resistant BaTiO ₃ -based Lead-free Piezoelectric Ceramics and Approach for Improving Their Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 484 ~ 492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.484	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 Shunki Kobayashi, Koichiro Hayashi, and Wataru Sakamoto	4. 巻 58
2. 論文標題 Effects of Li ₂ CO ₃ addition on the microstructural and electrical properties of lead-free piezoelectric (Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ ceramics sintered in air or a reducing atmosphere	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLC04-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab3a21	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 坂本 渉	4. 巻 57
2. 論文標題 耐還元BaTiO ₃ 系無鉛圧電セラミックスの高機能化におよぼす粒成長促進剤としてのLi ₂ CO ₃ の効果	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 粉体工学会誌 (J. Soc. Powder Technol., Japan)	6. 最初と最後の頁 88-96
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4164/sptj.57.88	査読の有無 無
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15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 市原 若奈, 坂本 悠太, 坂本 渉
2. 発表標題 NaNbO ₃ -BaTiO ₃ 系無鉛圧電セラミックスの低酸素分圧下での作製と評価
3. 学会等名 第37回強誘電体応用会議 (FMA-37)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市原 若奈, 坂本 悠太, 坂本 涉
2. 発表標題 NaNbO ₃ -BaTiO ₃ 系圧電セラミックスの電気的特性に及ぼす焼成雰囲気による影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 則武 幸汰, 林 幸彦朗, 余語 利信, 坂本 涉
2. 発表標題 低酸素分圧制御下で焼結した(Ba,Ca)(Ti,Sn)O ₃ 圧電セラミックスの特性に及ぼすLi ₂ CO ₃ 添加効果
3. 学会等名 粉体工学会 2019年度春期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 涉, 小林 竣稀, 林 幸彦朗
2. 発表標題 低酸素分圧下で焼結した(Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ セラミックスの諸特性に及ぼすLi ₂ CO ₃ 添加効果
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議 (FMA-36)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Sakamoto
2. 発表標題 Processing of Nonreducible Grain-Oriented Lead-Free Ca-doped BaTiO ₃ Piezoelectric ceramics and Their Properties
3. 学会等名 International Conference on Material Science and Engineering & Artificial Intelligence and Machine Learning (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藪内 直人, 市原 若奈, 林 幸彦朗, 余語 利信, 坂本 涉
2. 発表標題 焼成雰囲気を変化させて作製したMnドープNaNbO ₃ -BaTiO ₃ セラミックスの電気的特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 涉
2. 発表標題 耐還元BaTiO ₃ 系無鉛圧電セラミックスの作製とその特性向上へのアプローチ
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2019年度秋季大会 (第124回講演大会) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田 広貴, 植松 皓, 野々村 太志, 稲垣 有一, 坂本 涉
2. 発表標題 MnとLiを共添加した耐還元(Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ 圧電セラミックスの作製と評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野々村 太志, 原田 広貴, 植松 皓, 稲垣 有一, 坂本 涉
2. 発表標題 耐還元性を有するMn, Li共添加粒子配向(Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ 圧電セラミックスの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 W. Sakamoto, K. Noritake, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi and T. Yogo
2 . 発表標題 Processing and Properties of Lead-Free Piezoelectric (Ba,Ca)(Ti,Sn)O ₃ Ceramics Under Controlled Low Oxygen Partial Pressure
3 . 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 W. Sakamoto, K. Noritake, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi and T. Yogo
2 . 発表標題 Lead-Free BaTiO ₃ -Based Piezoelectric Ceramics Sintered Under Controlled Low Oxygen Partial Pressure and Their Properties
3 . 学会等名 The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2018) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 W. Sakamoto, K. Noritake, K. Hayashi and T. Yogo
2 . 発表標題 Li ₂ CO ₃ -added (Ba,Ca)(Ti,Sn)O ₃ Piezoceramics Sintered Under Controlled Low Oxygen Partial Pressure and Their Properties
3 . 学会等名 The 10th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA10) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 S. Kobayashi, K. Hayashi and W. Sakamoto
2 . 発表標題 Properties of Reduction-Resistant Lead-Free Li ₂ CO ₃ -Added (Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ Piezoelectric Ceramics
3 . 学会等名 The 10th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA10) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本 涉, 則武 幸汰, 由比藤 勇, 竹内 輝明, 林 幸彦朗, 余語 利信
2. 発表標題 (Ba,Ca)(Ti,Sn)O ₃ 無鉛圧電セラミックスの低酸素分圧制御下での作製と評価
3. 学会等名 平成30年度 日本セラミックス協会 東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 竣稀, 山本 瑛祐, 林 幸彦朗, 由比藤 勇, 竹内 輝明, 長田 実, 坂本 涉
2. 発表標題 無鉛(Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃ 圧電セラミックスの低酸素分圧下での作製とその特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 坂本 涉	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 543
3. 書名 エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

The Edward C. Henry Award (The Electronics Division of The American Ceramic Society)を受賞, 2018年10月15日
--

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
研究協力者	小林 竣稀 (Kobayashi Shunki)		
研究協力者	植松 皓 (Uematsu Kou)		
研究協力者	坂本 悠太 (Sakamoto Yu-ta)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関