

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02471

研究課題名(和文) PZT代替を目指す高性能非鉛圧電材料の創製

研究課題名(英文) High-performance Pb-free piezoelectrics for substitution of PZT

研究代表者

任 曉兵 (Ren, Xiaobing)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・首席研究員

研究者番号：50292529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：1、「三重点MPB機構」を裏付けする理論を提唱し、MPBが傾斜している非鉛圧電材料の圧電特性を向上する有効な方法を発見し、高性能非鉛圧電材料の設計指針を提供した。2、非鉛圧電材料に長時間時効によるドメインを安定化で圧電特性の安定性問題を解決した。3、三重臨界点をもつ非鉛圧電材料において高い電歪効果及び小さいヒステリシスを同時に実現した。4、新規非鉛圧電材料の組成最適化と特性評価と通じて、ソフトPZT(d_{33} が600pC/N)とハードPZT(d_{33} が250-300pC/N、 Q_m が500-800)に同等な圧電特性を持つ高性能非鉛圧電材料の創製に成功し、特許出願する予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半世紀以上に亘って巨大な圧電産業を支えてきた圧電材料の「優等生」であるPZTは有毒な鉛を含有するため、世界規模の環境規制で使用禁止される予定である。それによって、これまでPZTに依存してきた巨大な圧電産業は大きな危機に直面しており、PZTの圧電特性及び特性の安定性に匹敵する高性能の非鉛圧電材料の開発は喫緊の課題となった。

本研究では、申請者がこれまでの重要な成果を踏まえ、非鉛圧電材料開発に関する原理的な難問を解決し、圧電特性と安定性の両方がPZTに匹敵する非鉛圧電材料の創出に前進し、PZTを代替できる材料を提供した。

研究成果の概要(英文)：1. We proposed a tri-critical MPB theory, which enables a inclined MPB to have large piezoelectricity. As the result, it becomes a guideline to design high-performance Pb-free piezoelectric materials, which usually possess inclined MPB. 2. We succeeded in stabilizing piezoelectric properties of Pb-free materials by using long-time aging to stabilize their domain structure. 3. By modifying a tri-critical ferroelectric material into a tri-relaxor state through defect doping, we achieved simultaneously large electrostrain and small hysteresis, which was not possible before. 4. We developed new Pb-free piezoelectrics which has piezoelectric properties comparable with those of PZT (soft-PZT-like Pb-free material has a d_{33} about 600pC/N, and hard-PZT-like materials have d_{33} =250-300pC/N, Q_m =500-800), These materials are to be patented.

研究分野：機能性材料

キーワード：圧電材料 強誘電材料 相転移

1. 研究開始当初の背景

半世紀以上に亘って巨大な圧電産業を支えてきた圧電材料の「優等生」である PZT は有毒な鉛を含有するため、世界規模の環境規制で使用禁止される予定である。それによって、これまで PZT に依存してきた巨大な圧電産業は大きな危機に直面しており、PZT の圧電特性及び特性の安定性に匹敵する高性能の非鉛圧電材料の開発は喫緊の課題となった。

PZT の優れた圧電特性及び温度サイクルに対する安定性は、ほぼ垂直な ferro-ferro 相境界 morphotropic phase boundary (MPB) に起因するとされている。なぜなら、垂直な MPB の組成はどの温度でも電気分極が回転容易な MPB にいるので、圧電特性は最大になり、しかも温度サイクルに依存せず特性の安定性が保てるからである。

残念ながら、非鉛圧電材料の状態図は PZT と異なり、殆どはかなり斜めな ferro-ferro 相境界を持つため、上記 PZT のケースと正反対になってしまい、PZT のような圧電特性及び安定性は得られない。このことから、PZT に匹敵する非鉛圧電材料の創製は原理的に不可能に見える。したがって、PZT を代替する非鉛圧電材料の創製はこれら原理的なネックを克服しなければならない。

2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでの重要な成果 (三重点 MPB) を踏まえ、非鉛圧電材料開発に関する原理的な難問を解決し、圧電特性と安定性の両方が PZT に匹敵する非鉛圧電材料を創出することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、「三重点 MPB 機構」に基づいて、高性能及び高い安定性を持つ非鉛圧電材料を設計する。また、設計した非鉛圧電材料の組成最適化を行い、固体反応法で最適条件で合成し、圧電定数、 T_c 、電気機械結合係数、誘電率、温度特性など特性評価を行う。

4. 研究成果

1. 「三重点 MPB 機構」を裏付けする理論を提唱し (図 1) MPB が傾斜している非鉛圧電材料の圧電特性を向上する有効な方法を発見し、高性能非鉛圧電材料の設計指針を提供した。(Phys. Rev. B 2021)

図1で示すように、状態図に多相共存点は熱力学的な三重臨界点 (tri-critical point) であり、理論上圧電定数が無限大となる。この三重臨界点の影響で、斜めな Ferro-ferro 相境界においても、臨界点周囲に一定組成範囲及び温度範囲にわたり大きい圧電性が期待できる。この原理を利用すればこれまで圧電特性の劣る非

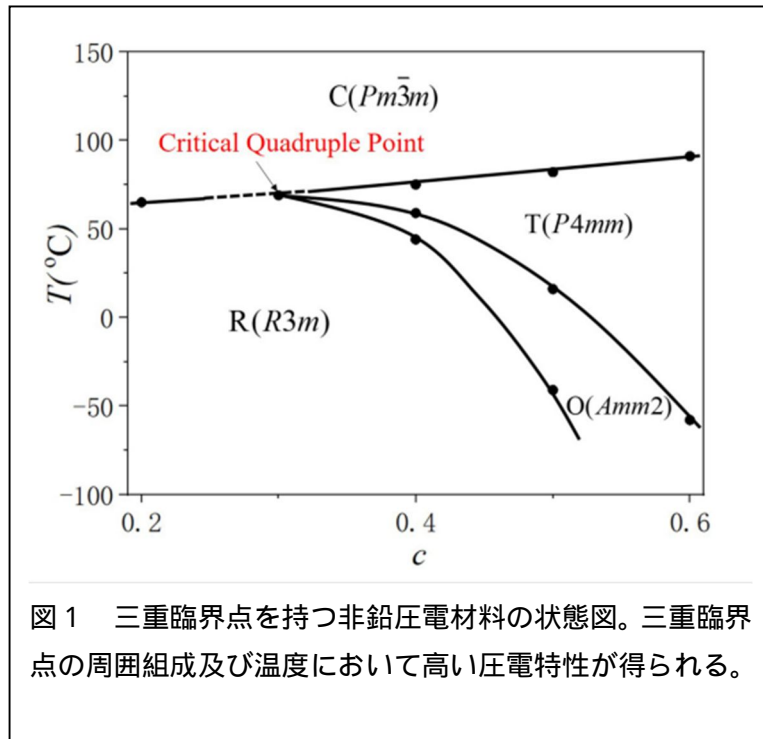


図1 三重臨界点を持つ非鉛圧電材料の状態図。三重臨界点の周囲組成及び温度において高い圧電特性が得られる。

鉛圧電材料系においても高い圧電性を得ることができ、高性能非鉛圧電材料の設計指針となる。本研究はこの指針に基づいて高い圧電特性を持つ BT や KNN 系非鉛材料の設計に成功した。

2. 非鉛圧電材料に長時間時効によるドメインを安定化で圧電特性の安定性問題を解決した。(図2a)(Scripta Materialia 2021)

斜めな ferro-ferro 相境界をもつ非鉛圧電材料はこれまで特性の不安定性をもたらしている。それは、室温付近で相転移によるドメインの不安定に起因している。本研究では、BZT-50BCT 非鉛圧電材料に長時間実行を施し、defect dipole によってドメイン構造及び相境界を安定化にし、温度サイクルによる Ferro-ferro 相転移が起こってもド

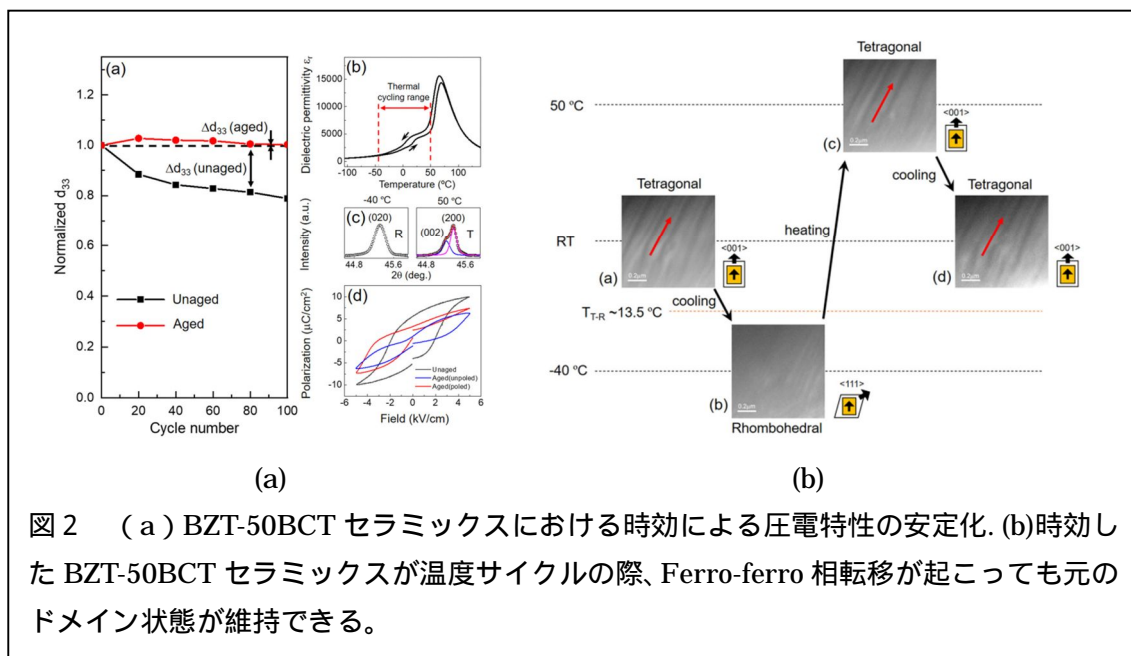


図2 (a) BZT-50BCT セラミックスにおける時効による圧電特性の安定化. (b)時効した BZT-50BCT セラミックスが温度サイクルの際、Ferro-ferro 相転移が起こっても元のドメイン状態が維持できる。

メインの状態が維持できることに成功した(Fig.2b)。その機構によって、圧電特性の安定化の顕著な向上を実現した(図 2a)。

3、三重臨界点をもつ非鉛圧電材料において高い電歪効果及び小さいヒステリシスを同時に実現した。(図 3) (Nano Energy 2021)

三重臨界点をもつ非鉛圧電材料に点欠陥を導入によって tri-relaxor 型強誘電体になり、この状態では異なる種類のナノドメインが共存し、それによって、これまで難しかった電歪効果及び小さいヒステリシスの両方を同時に実現した。

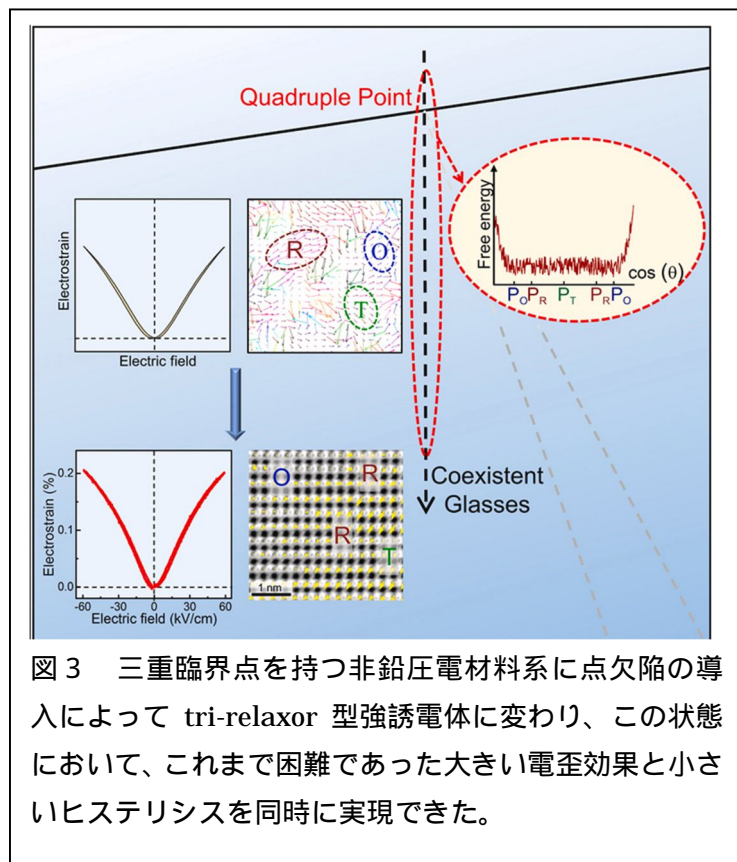


図 3 三重臨界点を持つ非鉛圧電材料系に点欠陥の導入によって tri-relaxor 型強誘電体になり、この状態において、これまで困難であった大きい電歪効果と小さいヒステリシスを同時に実現できた。

4、新規非鉛圧電材料の組成最適化と特性評価と通じて、ソフト PZT(d_{33} が 600pC/N)とハード PZT(d_{33} が 250 300pC/N、 Q_m が 500 800)に同等な圧電特性を持つ高性能非鉛圧電材料の創製に成功し、特許出願する予定である。

5、本研究の重要な副産物として、強弾性材料に添加元素を加えることによる re-entrant strain glass 相転移を発見し、それによる脆いセラミックスの強靭性を大きく向上することに成功した。(図 4 a,b)(PRL 2023)

脆い強弾性 CaTiO_3 セラミックスに La 添加によって、従来知らなかった re-entrant strain glass 相転移を世界で初めて見出した(図 4 a)。この新しい相転移の特徴は Ferro の T 相にナノサイズの O 相が温度低下と共に徐々に形成していくことである(図 4 c)。このような状態では材料が破壊される際に、ナノ O 相相がマクロ的な O 相へ相転移が発生し、変形エネルギーを吸収でき、その結果、材料の強度靭性を大きく向上することとなる。しかも、この機構は理論上 0K まで機能するため、セラミックスの低温強度及び靭性を向上する初めての機構となる。今後、この機構を利用して高温超電導セラミックスなど重要機能材料の強靭化に寄与すること可能性を秘めている。

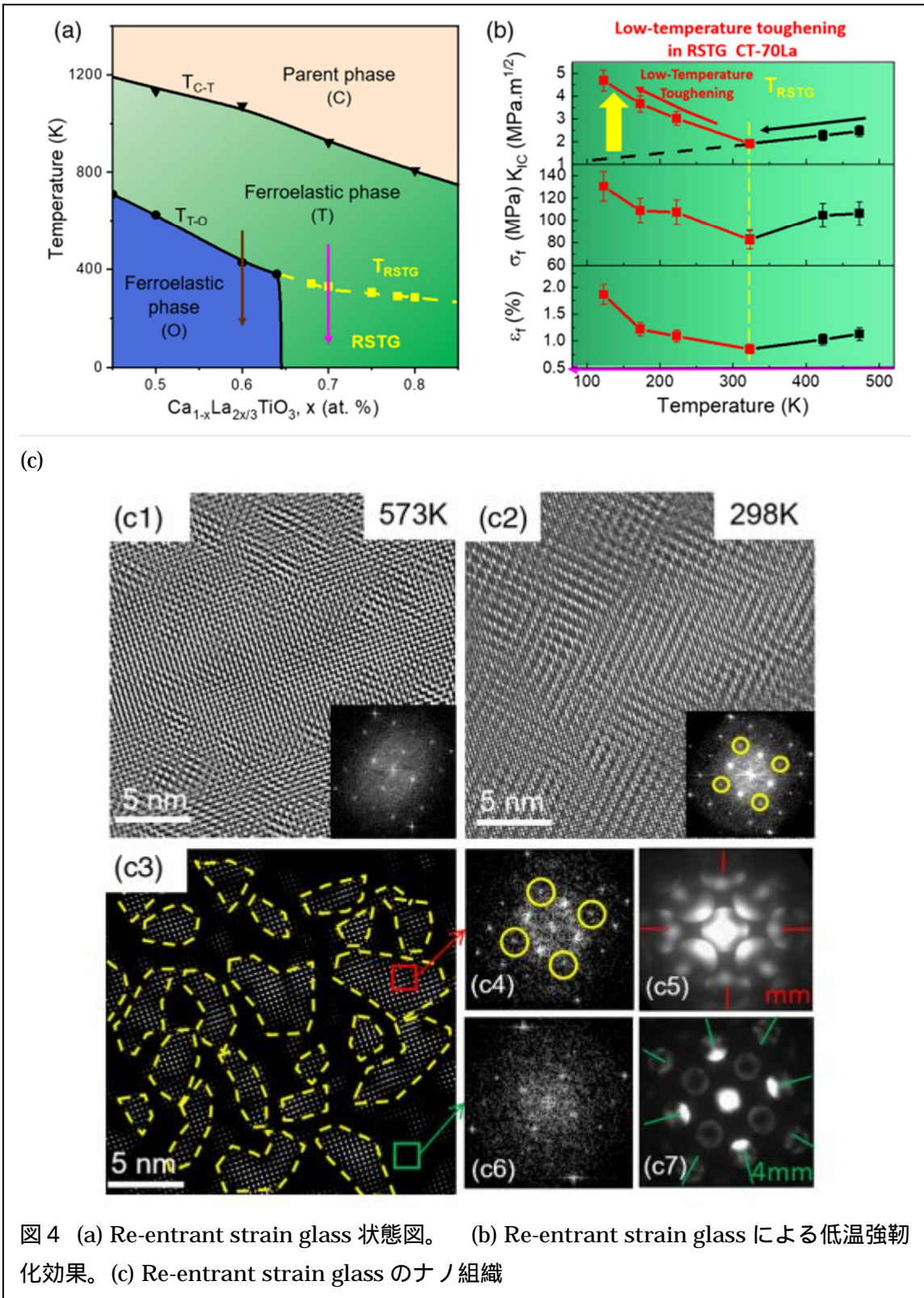


図4 (a) Re-entrant strain glass 状態図。 (b) Re-entrant strain glass による低温強靱化効果。 (c) Re-entrant strain glass のナノ組織

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hao Yanshuang, He Liqiang, Ren Shuai, Ji Yuanchao, Ren Xiaobing	4. 巻 202
2. 論文標題 Excellent thermal-cycling stability caused by aging in Fe-doped (Ba _{0.85} Ca _{0.15})(Ti _{0.9} Zr _{0.1})O ₃ lead-free piezoceramic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113990 ~ 113990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.113990	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 該当する
1. 著者名 Ke Xiaoqin, Yang Sen, Wang Yu, Wang Dong, Zhao Luo, Gao Jinghui, Wang Yunzhi, Ren Xiaobing	4. 巻 103
2. 論文標題 Existence of a quadruple point in a binary ferroelectric phase diagram	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085132-085132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.085132	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 該当する
1. 著者名 Yang Yang, Liu Chang, Ji Yuanchao, He Liqiang, Ren Xiaobing	4. 巻 208
2. 論文標題 Designed morphotropic relaxor boundary ceramic exhibiting large electrostrain and negligible hysteresis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 116720 ~ 116720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.116720	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 該当する
1. 著者名 He Liqiang, Wang Dong, Xu Mingjie, Zhang Le, Ye Fan, Wu Ming, Zhang Lixue, Wang Danyang, Pan Xiaoqing, Ren Xiaobing	4. 巻 90
2. 論文標題 Large electrostrain with nearly-vanished hysteresis in eco-friendly perovskites by building coexistent glasses near quadruple point	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Energy	6. 最初と最後の頁 106519 ~ 106519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nanoen.2021.106519	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 該当する

1. 著者名 Yin Mengye, Fang Minxia, Zhang Lixue, Zhou Chao, Xiao Andong, Ji Yuanchao, Ma Tianyu, Ren Xiaobing	4. 巻 48
2. 論文標題 Microscopic origin of the enhanced piezoelectric thermal stability in acceptor doped lead-free Ba(Ti _{0.8} Zr _{0.2})O ₃₋₅₀ (Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ ceramic	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 5274 ~ 5279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.11.069	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 該当する

1. 著者名 Hong Zhengkai, Ke Xiaoqin, Wang Dong, Yang Sen, Ren Xiaobing, Wang Yunzhi	4. 巻 225
2. 論文標題 Role of point defects in the formation of relaxor ferroelectrics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117558 ~ 117558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117558	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 該当する

1. 著者名 Fang Minxia, Ji Yuanchao, Ni Yan, Wang Wenjia, Zhang Hengmin, Wang Xifei, Xiao Andong, Ma Tianyu, Yang Sen, Ren Xiaobing	4. 巻 130
2. 論文標題 Toughening Ceramics down to Cryogenic Temperatures by Reentrant Strain-Glass Transition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 116102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.116102	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 該当する

1. 著者名 Yin Mengye, Fang Minxia, Ji Yuanchao, Wang Dong, Ren Xiaobing	4. 巻 219
2. 論文標題 Stabilized piezoelectricity upon ferro-ferro phase transition achieved by aging induced domain memory effect in acceptor doped lead-free ceramics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114872 ~ 114872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.114872	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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			
中国	Xi'an Jiaotong University			
米国	University of California, Irvin	Ohio State University		
オーストラリア	The University of New South Wales			