

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月1日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360278

研究課題名（和文）ソフトPZTに匹敵する高性能非鉛圧電材料の研究

研究課題名（英文）High-performance Pb-free piezoelectrics surpassing soft PZT

研究代表者

任 暁兵 (REN XIAOBING)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：50292529

研究成果の概要（和文）：

我々が提唱した三重点MPB理論に基づいて、BZT-BCTに続いて、BTS-BCT、BHfT-BCTの二つ非鉛圧電材料系において圧電定数 d_{33} が500 pC/Nを超える世界最高圧電性能を有する非鉛圧電材料を開発した。高分解透過型電顕および収束電子回折（CBED）を用いて、非鉛圧電材料系にMPB付近の組成の微細組織及びその温度、組成依存性を調べ、階層状ドメイン（hierarchical domain）の存在を発見し、非鉛系の大きな圧電効果起因を明らかにした。本研究は新規高性能非鉛圧電材料開発に指針を与える可能性を秘める。

研究成果の概要（英文）：

Based on triple-point MPB theory proposed by the present principal investigator, we have developed two new Pb-free piezoelectric systems, BST-BCT and BHT-BCT, which exhibit large piezoelectric constant ($d_{33} > 500 \text{ pC/N}$), a record-high value for Pb-free systems. We have identified the cause of such high properties by means of high-resolution electron microscopy and CBED. Our results may provide a guide to designing high-performance piezoelectric materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：機能材料・圧電材料

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：圧電材料、非鉛圧電材料

1. 研究開始当初の背景

これまでの圧電材料の柱であるPZTは有害

な鉛を含有するため、今後は規制の対象となる。その背景に、PZTを代替できる非鉛圧電

材料の研究開発は世界的に喫緊の課題となっている。しかし、多くの研究努力にもかかわらず、殆どの非鉛圧電材料の圧電特性は PZT (特に最高の圧電特性を有するソフト PZT) に遠く及ばない。

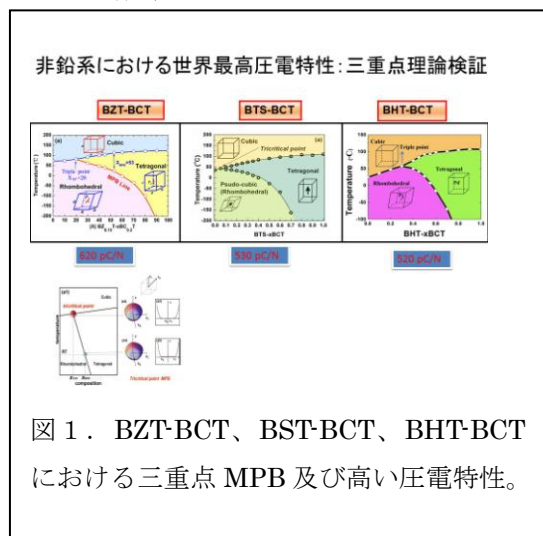
2. 研究の目的

本研究では、我々がつい最近発見した世界最高の圧電特性 (圧電定数 $d_{33}=600\text{pC/N}$) を有する非鉛圧電材料 BZT-BCT (Physical Review Letters, 2009, accepted) を踏まえ、その物理機構を解明し、更に良い特性を持つソフト 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

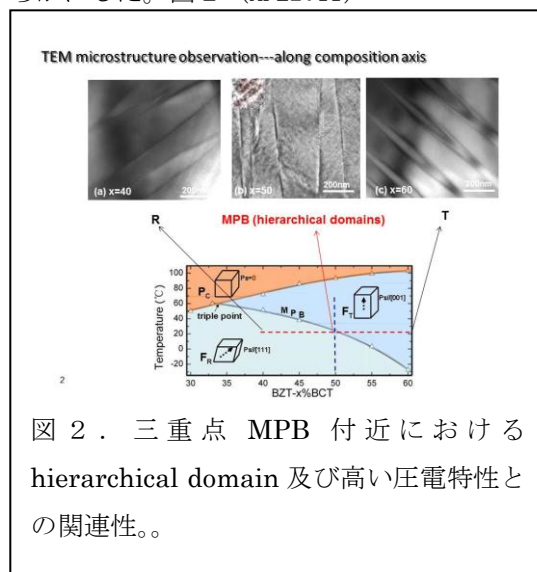
本研究では、我々が提唱した三重点 MPB 理論 (Physical Review Letters, 2009)、及びこの理論の基で開発した世界最高の圧電特性 (圧電定数 $d_{33}=600\text{pC/N}$) を有する非鉛圧電材料 BZT-BCT に基づいて、BST-BCT 及び BHT-BCT など新しい非鉛材料を設計し、新規高性能非鉛圧電材料を開発する。また、その物理機構を高分解電顕や、CBED など先進的な手法で解明し、高性能非鉛圧電材料の設計指針を樹立する。

4. 研究成果

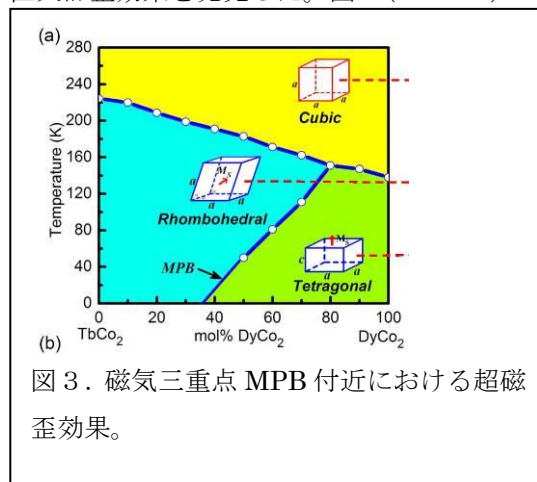


(1) 三重点 MPB 理論を用いて、BZT-BCT に続き、新規高性能非鉛圧電材料系 BST-BCT と BHT-BCT を開発し、圧電係数 d_{33} が 500 以上の高い値が得られた。これらの結果より、三重点を持つ MPB 理論は高い圧電定数を有する非鉛圧電材料を探索する手段として有効であることがわかった。(APL2011、2012)。図 1。

(2) 高分解透過型電顕および収束電子回折 (CBED) を用いて、BZT-BCT 非鉛圧電材料系に MPB 付近の組成の微細組織及びその温度、組成依存性を調べ、階層状ドメイン (hierarchical domain) の存在を発見した。この非鉛系の大きな圧電効果との関係を明らかにした。図 2 (APL2011)



(3) 三重点理論を磁歪材料にも応用でき、巨大磁歪効果を発見した。図 3 (PRL2010)



(4) 三重点を持つ非鉛系を探ることは新規高性能非鉛圧電材料開発の指針となる。

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)

[雑誌論文] (計 23 件)

1. Xue DZ, Zhou YM, Gao JH, Xiangdong Ding, X. Ren : "A comparison between tetragonal-rhombohedral and tetragonal-orthorhombic phase boundaries on piezoelectricity enhancement" EPL 100[1] (2012) 17010-p1
DOI:10.1209/0295-5075/100/17010
査読 : 有
2. Yao YG, Yao YD, S. Ren, Zhou C, Li LL, X. Ren : "Ferroelastic and strain glass transition in (1-x)(Bi0.5Na0.5)TiO3-xBaTiO(3) solid solution" EPL 100[1] (2012) 17004-p1
DOI:10.1209/0295-5075/100/17004
査読 : 有
3. Yao YG, Zhou C, Lv DC, Wang D, Wu HJ, Yang YD, X. Ren: "Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO3-xBaSnO3 system: The role of phase coexisting" EPL 98[2] (2012) 27008-p1
DOI:10.1209/0295-5075/98/27008
査読 : 有
4. Zhang J, Somsen C, Simon T, Ding XD, Hou S, Ren S, X. Ren, Eggeler G, K. Otsuka, Sun J: "Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: A new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys" Acta Mater. 60[5] (2012) 1999-2006
DOI:10.1016/j.actamat.2011.12.014
査読 : 有
5. Yang S, B. Huixin, D. Xue, Zhou C, J. Gao, Y Wang, JQWang, X P Song, Z B Sun, X. Ren, K. Otsuka
"Magnetodielectric effect from the onset of ferrimagnetic transition in CoCr2O4" J. Phys. D-Appl. Phys. 45[26] (2012) 265001-1
DOI:10.1088/0022-3727/45/26/265001
査読 : 有
6. Haijun W, D. Xue, Lv DC, J. Gao, Gao SW, Zhou YM, Ding XD, Zhou C, YangS, Yang YD, X. Ren
"Microstructure at morphotropic phase boundary in Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-ceramic: Coexistence of nano-scaled {110}-type rhombohedral twin and {110}-type tetragonal twin" J. Appl. Phys. 112[5] (2012) 052004-1
DOI:10.1063/1.4745935

査読 : 有

7. Vasseur R, Xue D, Zhou Y., Ettoumi W, Ding X, X. Ren, T. Lookman

"Phase diagram of ferroelastic systems in the presence of disorder: Analytical model and experimental verification"

Phys. Rev. B 86[18] (2012) 184103-1

DOI:10.1103/PhysRevB.86.184103

査読 : 有

8. Wang D, Ke Xiaoqin, Wang YZ, J. Gao, Wang Y, Zhang LX, Yang S, X. Ren : "Phase diagram of polar states in doped ferroelectric systems"

Phys. Rev. B 86[5] (2012) 054120-1

DOI:10.1103/PhysRevB.86.054120

査読 : 有

9. Zhou C, Liu WF, D. Xue, X. Ren, Bao HX, J. Gao, Lixue Zhang: "Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material-Ba(Ti0.8Hf0.2)O-3-(Ba0.7Ca0.3)TiO3"

Appl. Phys. Lett. 100[22] (2012) 222910-1

DOI:10.1063/1.4724216

査読 : 有

10. Lixue Zhang, Wenfeng Liu, Wei Chen, X. Ren, Jun Sun, Erkan A. Gurdal, Seyit O. Ural, Kenji Uchino : "Mn dopant on the "domain stabilization" effect of aged BaTiO3 and PbTiO3-based piezoelectrics"

Appl. Phys. Lett. 101[24] (2012) 242903-1

DOI:10.1063/1.4770311

査読 : 有

11. SEN HOU, YU WANG, JIAN ZHANG, DONG WANG, S. Ren, X. Ren:

"Evidence for crossover martensite in Ti50Ni45Fe5: An intermediate state between normal martensite and strain glass"

EPL 100[5] (2012) 58001-1

DOI:10.1209/0295-5075/100/58001

査読 : 有

12. Dezhen Xue, Yumei Zhou, Xiangdong Ding, Turab Lookman, Jun Sun, X. Ren:

"Aging and deaging effects in shape memory alloys"

Phys. Rev. B 86[18] (2012) 184109-1

DOI:10.1103/PhysRevB.86.184109

査読 : 有

13. H. Bao, D. Xue, Y. Wang, J. Gao, L. Zhang, S. Yang, K. L. Yadav and X. Ren:

"A quantitative model for stabilization effect induced by ferroelectric aging" J.

Appl. Phys. 109[12] (2011) 124103-1

DOI:10.1063/1.3596605

査読 : 有

14. J. Gao, D. Xue, L. Zhang, Y. Wang, H. Bao, C. Zhou, W. Liu, W. Chen and X.

Ren : "Aging-induced domain memory in acceptor-doped perovskite ferroelectrics associated with ferroelectric-ferroelectric transition cycle"

EPL 96[3] (2011) 37001-p1

DOI:10.1209/0295-5075/96/37001

査読 : 有

15.W. Liu, L. Zhang, W. Chen, S. Li and X.

Ren : "Large digital-characterized electrostrain in Mn-doped (Pb Sr)TiO₃ electro-shape-memory ceramics"

Appl. Phys. Lett. 99[9] (2011) 092907-1

DOI:10.1063/1.3632079

査読 : 有

16.D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou and X. Ren : "Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti Sn)O_{3-x}(Ba Ca)TiO₃ ceramics"

Appl. Phys. Lett. 99[12] (2011) 122901-1

DOI:10.1063/1.3640214

査読 : 有

17.D. Xue, Y. Zhou, X. Ding, K. Otsuka, J. Sun and X. Ren : "Martensite aging effects on the dynamic properties of Au-Cd shape memory alloys: Characteristics and modeling"

Acta Mater. 59[12] (2011) 4999-5011

DOI:10.1016/j.actamat.2011.04.050

査読 : 有

18.J. Gao, D. Xue, Y. Wang, D. Wang, L. Zhang, H. Wu, S. Guo, H. Bao, C. Zhou, W. Liu, S. Hou, G. Xiao and X. Ren :

"Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free

Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics"

Appl. Phys. Lett. 99[9] (2011) 092901-1

DOI:10.1063/1.3629784

査読 : 有

19.Y. Wang, X. Song, X. Ding, S. Yang, J. Zhang, X. Ren and K. Otsuka : "Stress changed damping and associated transforming behavior in a Ti_{48.5}Ni_{51.5} strain glass"

Appl. Phys. Lett. 99[5] (2011) 051905-1

DOI:10.1063/1.3619830

査読 : 有

20. J. Zhang, Y. Wang, X. Ding, Z. Zhang, Y. Zhou, X. Ren, K. Otsuka, J. Sun and M.

Song: "Stress-induced strain glass to martensite (R) transition in a Ti₅₀Ni_{44.5}Fe_{5.5} alloy"

Phys. Rev. B 83[17] (2011) 174204-1

DOI:10.1103/PhysRevB.83.174204

査読 : 有

21. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao and X. Ren : "Elastic piezoelectric and dielectric properties of

Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary"

J. Appl. Phys. 109[5] (2011) 054110-1

DOI:10.1063/1.3549173

査読 : 有

22.J. Zhang, Y. Wang, X. Ding, Z. Zhang, Y. Zhou, X. Ren, D. Wang, Y. Ji, M. Song, K. Otsuka and J. Sun: "Spontaneous strain glass to martensite transition in a Ti₅₀Ni_{44.5}Fe_{5.5} strain glass"

Phys. Rev. B 84[21] (2011) 214201-1

DOI:10.1103/PhysRevB.84.214201

査読 : 有

23.Sen Yang, Huixin Bao, Chao Zhou, Yu Wang, Xiaobing Ren, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Keisuke Kobayashi, Xiaoping Song, Jianrong Gao, "Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets"

Phys. Rev. Lett., 104, 197201 (2010).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.197201

査読 : 有

[図書] (計 1 件)

①

任曉兵 : "鉛代替圧電材料"

環境・エネルギー材料ハンドブック (2011) オーム社 p 859

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

① 名称 : NON-LEAD-TYPE PIEZOELECTRIC MATERIAL

発明者 : 任曉兵

権利者 : 同上

種類 : 国際特許

番号 : 09718943.5

出願年月日 : 2009/03/10

国内外の別 : 国際特許

② 名称 : Non-lead-type piezoelectric material

発明者 : 任曉兵

権利者 : 同上

種類 : 国際特許

番号 : 200980108873.1

出願年月日 : 2009/3/10

国内外の別 : 国際特許

○取得状況 (計 4 件)

① 名称：NON-LEAD-TYPE PIEZOELECTRIC MATERIAL

発明者：任曉兵

権利者：同上

種類：国際特許

番号：1251745

取得年月日：2013/4/1

国内外の別：国際特許

② 名称：圧電材料と非線形圧電素子

発明者：任曉兵

権利者：同上

種類：特許

番号：特許第 4997521 号

出願年月日：2012/5/25

国内外の別：国内

③ 名称：LEAD-FREE PIEZOELECTRIC MATERIAL

発明者：任曉兵

権利者：同上

種類：国際特許

番号：8182713

取得年月日：2012/5/22

国内外の別：国際特許

④ 名称：圧電材料とその製造方法

発明者：任曉兵

権利者：同上

種類：特許

番号：特許第 4698161 号

取得年月日：2011/3/11

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/ferroic/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 任 曉兵 (Xiaobing REN)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：50292529

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし