

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 5 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560678

研究課題名（和文）実用化に向けたニオブ系鉛フリー圧電セラミックスの創製

研究課題名（英文）The development of lead-free niobate piezoelectric ceramics for practical application

研究代表者

王 瑞平 (WANG RUIPING)

独立行政法人・産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00358392

研究成果の概要（和文）：実用化レベルのニオブ系鉛フリー圧電セラミックスを設計・創製するため、正方晶－菱面体晶相境界（MPB）を有する $0.92\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-(0.08-x)\text{ATiO}_3-x\text{BZrO}_3$ 固溶体の圧電特性における微量元素の添加効果を調べた。元素添加量が一定の場合は、非 MPB 組成より、MPB 組成の方は圧電特性の変化が大きい。また、Mn 及び Ce は MPB 組成の圧電特性の調整に有効であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：To develop high performance lead-free niobate piezoelectric ceramics for practical applications, effects of elements additive on the piezoelectric properties of $0.92\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-(0.08-x)\text{ATiO}_3-x\text{BZrO}_3$ solid solutions, which have a tetragonal-rhombohedral morphotropic phase boundary (MPB), have been investigated. It is found that, for the same additive quantities, piezoelectric properties of MPB composition show larger variation than that of non-MPB compositions. Besides, Mn & Ce are effective in adjusting the piezoelectric properties of MPB composition.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
H22 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
H23 年度	800,000	240,000	1,040,000
H24 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、圧電、鉛フリー 相境界、ニオブ系

1. 研究開始当初の背景

圧電材料を利用している圧電アクチュエータは、変位精度が高い、発生力が大きい、応答速度が速いなどの特徴を有している。このような特徴を活かして、エネルギー変換の分野に広く応用され、最先端技術（例えば、半導体露光装置の極微動用ステージ、走査型プローブ顕微鏡のプローブ）から汎用技術（例えば、プリンターのインクジェットヘッド、デジタルカメラ

の手ぶれ補正素子）まで浸透している。圧電材料は我々の生活に欠かせない存在となっている。しかし、現在実用されている圧電アクチュエータのほとんどが $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) を始めとする鉛系ペロブスカイトから成っており、鉛を多く含むため、環境問題の観点から厳しく規制される方向にある。従って、鉛フリー圧電セラミックスの開発は世界的に緊迫した課題になっている。

ニオブ酸ナトリウムカリウム ((Na, K)NbO₃) は、高いキュリー温度を有するため、鉛フリー圧電セラミックスの母材として近年最も注目を集めている。斎藤らの画期的な研究以来、世界各国の研究者を惹きつけてきた。我々は2001年から、ニオブ系の結晶構造を制御する研究を進めており、ペロブスカイト(ABO₃)のA-サイト及びB-サイトイオンが(Na, K)NbO₃の相転移温度に与える影響を系統的な実験を通して明らかにしてきた。これらの基礎研究の知見を基に、圧電特性の向上に最も有効であるMPBを、ニオブ系において世界で初めて形成することにより、ニオブ系の圧電特性を大幅に向上させたことができた。その結果、圧電定数 d_{33} (低電場 (<10kV/cm) 下での単位電場当り誘起される歪み) が鉛系の値に匹敵するニオブ系鉛フリー圧電セラミックスの開発に成功した。しかし、これら材料は室温近傍に相転移温度を持つため、安定に実用できる温度範囲が限られている。また、ニオブ系は焼結過程でアルカリ金属元素 (Na, K) の揮発により、結晶内に格子欠陥 (A-サイト欠陥と酸素空孔) が生じやすい。そのため、材料の絶縁抵抗が低下し、高い駆動電場 ($\geq 40\text{kV/cm}$) に長時間耐えられないなどの問題を抱えている。

一方、圧電アクチュエータは家電製品に実装される場合 (例えば、プリンターのインクジェットヘッド、デジタルカメラの手ぶれ補正素子)、約-30°C (冬の外気温度) から約60°C (周辺の電子部品の発熱によりアクチュエータの環境温度) までの比較的広い温度範囲で安定に作動しなければならない。さらに、高電場 ($\geq 40\text{kV/cm}$) 駆動下で実用される場合 (例えば、プリンターのインクジェットヘッド) には、製品の保証期間 (3-5年) 内で耐圧性劣化を生じない圧電セラミックスを必要とする。

2. 研究の目的

本研究では、既に開発したMPB近傍の組成に基づいて、実用に向けて、優れた温度特性・高い耐圧性・耐久性を有するニオブ系鉛フリー圧電セラミックスの創製を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、性能及び信頼性が実用化水準に達するニオブ系鉛フリー圧電セラミックス設計のために必要な、圧電特性における微量元素添加の効果とその機構の解明を行い、温度特性・耐圧性・耐久性に優れたニオブ系鉛フリー圧電材料を創製することにより、高性能な鉛フリー圧電アクチュエータを実現することを目的としている。そのために、本研究では以下の3つの課題について研究を進める。

(1) ニオブ系鉛フリー圧電セラミックス設計指針の確立

はじめに、微量元素を添加されたセラミッ

クス試料に対して、結晶構造、表面状態の観察、キュリー温度、圧電定数、電気抵抗率、誘電率の温度依存性などの変化を調べることにより、ニオブ系圧電セラミックスの結晶構造、誘電・圧電特性における元素添加の影響を明らかにする。

(2) 圧電定数の温度特性の向上

上記試料の圧電特性を調べることで、温度特性・耐圧性に優れた高性能なニオブ系圧電セラミックスを創製・探索するための指針を得ることを目指す。また、アクチュエータ応用に向けて、組成と合成・焼結プロセスの最適化、結晶性の改善および結晶・格子欠陥の制御を行い、電場誘起歪み特性を向上させる。

(3) デバイスへの実装とそのアクチュエータ性能評価

最後に、最適化された組成を用いて圧電アクチュエータを試作し、その特性を評価し、開発したニオブ系鉛フリー圧電セラミックスの性能が実用化水準に達することを検証する。

4. 研究成果

我々は、今までの研究に基づいて、(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃母材にATiO₃ (A = Bi_{0.5}K_{0.5}, Bi_{0.5}Na_{0.5}, Bi_{0.5}Li_{0.5})及びBZrO₃ (B = Ba, Sr, Ca)を同時に導入した(1-x-y)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xATiO₃-yBZrO₃ (NKN-AT-BZ)固溶体を作成し、正方晶/菱面晶相境界(MPB)の形成により、ニオブ系鉛フリー圧電セラミックスの圧電特性を大幅に向上させたことに成功した。実用化のために、微量希土類元素或いは遷移金属元素の添加により局所構造及び強誘電ドメインを制御することによって材料の圧電特性を調整することが必要不可欠である。しかし、NKN-AT-BZ固溶体の特性における微量元素添加の効果はまだ不明である。そこで、実用化水準のニオブ系鉛フリー圧電セラミックスを設計・創製するため、NKN-AT-BZ固溶体の特性における微量元素の添加効果を調べた。

(1) Y及びMnをA = Bi_{0.5}K_{0.5}, B = Ba, x+y = 0.08のNKN-BiKT-BZ固溶体へ添加し、これら添加元素のNKN-BiKT-BZ固溶体特性への影響を調べた。

NKN-BiKT-BZ粉末を固相反応法で合成する。YあるいはMnの添加量は0.25mol%である。無添加のNKN-BiKT-BZ試料より、Mnを添加した試料の k_p 、 d_{33} が向上している。また、MPB付近組成(y = 0.05-0.06)におけるMn添加により物性の向上がより顕著である。走査型電子顕微鏡でMn添加により試料の粒子サイズが大きくなったことが分かった。これはMn添加した試料の k_p 、 d_{33} が向上した主な原因だと考えている。また、Mn添加により Q_m の増大(試料のハード化)も確認できた。この増

大のメカニズムは鉛系のハード化と類似すると考えている。一方Yを添加した試料は k_p 、 d_{33} が減少し、 Q_m は大きな変化がなかった。これの原因はまだはっきり分かっていないが、添加量が最適ではないことが考えられる原因の一つである。以上の結果より、MnはNKN-BiKT-BZ系試料の圧電特性調整に有効であることが確認できた。

(2) Ce、Mn及びMn+Yを $A = Bi_{0.5}K_{0.5}$ 、 $B = Ba$ 、NKN-BiKT-BZ固溶体のMPB近傍の組成へ添加し、これら添加元素とその添加量がNKN-BiKT-BZ固溶体圧電特性への影響を調べた。NKN-BiKT-BZ粉末を固相反応法で合成する。Ce、Mn及びMn+Yの添加量は0.1-0.5 wt %である。得られた結果は以下に示すとおりである。

①Ce添加の場合 無添加のNKN-BiKT-BZ試料より、Ceを添加した試料は、 k_p と d_{33} が向上している。また、添加量が0.1-0.5 wt %範囲内で、 k_p と d_{33} はほぼ添加量によらない。

②Mn添加の場合 無添加のNKN-BiKT-BZ試料より、Mnを添加した試料は、 k_p と d_{33} が向上している。Ceを添加した試料と異なり、 k_p と d_{33} はMnの添加量に強く依存する。添加量が0.25wt%試料は最も高い圧電特性が示す。

③Mn+Y添加の場合 無添加のNKN-BiKT-BZ試料より、Mn+Yを添加した場合は、 k_p と d_{33} が大きな変化がない。

Ceの価数は3+で、NKN-BiKT-BZ試料のAサイト元素の価数(1.08+, $x+y=0.08$ の場合)より高い。従って、Ce添加の場合は試料がソフト化し、 k_p と d_{33} が向上する。Mnを添加した試料の k_p と d_{33} が向上した主な原因は粒子サイズの増大であることが走査型電子顕微鏡の観察で分かった。しかし、Mn添加により試料のハード化効果(Q_m の増大、 k_p と d_{33} の低下)も確認されている。従って、Mnを最適量以上添加すると、粒子サイズ増大の効果がハード化効果に負け、 k_p と d_{33} が低下に転ずる。

NKN-BiKT-BZ試料にMnを単独添加した場合は試料の粒子サイズが増大するが、Mn+Yを添加した場合は粒子のサイズがほぼ増大しない。これは、Mn+Yを添加した試料の k_p と d_{33} が大きな変化がないの原因の一つであると考えている。

(3) $A = Bi_{0.5}Li_{0.5}$ 、 $B = Ba$ 、 $x+y = 0.08$ のNKN-AT-BZ固溶体の圧電特性の温度依存性を調べた。MPB組成の圧電特性は室温付近に最大値を示すが、MPB組成より少しずれる組成の圧電特性は-20-100度温度範囲で高い値とリニア温度変化を示すことがわかった。

また、圧電特性の最も高い試料を用いて、バイモルフ型アクチュエータを作成し、その動作を確認した。

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5件)

- ① Junta Zushi, Takuma Ariizumi, Seiji Kojima, Ruiping Wang, and Hiroshi Bando, "Formation of Morphotropic Phase Boundary in $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $BaZrO_3$ - $(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics" Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, in print, 2013
- ② Takuma Ariizumi, Junta Zushi, Seiji Kojima, Ruiping Wang, and Hiroshi Bando, "Effects of Mn Additive on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskite Niobate Ceramics" Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2012, 07GC01 1-4
DOI: 10.1143/JJAP.51.07GC01
- ③ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, Miyuki Kidate, Yoshikazu Nishihara, and Mitsuru Itoh, "Effects of A-ion on the Phase Transition Temperatures and Dielectric Properties of $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $xAZrO_3$ Solid Solutions" Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2011, ND10 1-4,
DOI: 10.1143/JJAP.50.09ND10
- ④ 王瑞平 阪東寛, "(Na, K)NbO₃系固溶体の相転移と圧電特性" マテリアルインテグレーション, 査読無, Vol. 24, 2011, 11-18
DOI:なし
- ⑤ Takahiro Arioka, Hiroki Taniguchi, Mitsuru Itoh, Kunihiro Oka, Ruiping Wang, and Desheng Fu, "Ferroelectricity in $NaNbO_3$: Revisited" Ferroelectrics, 査読有, Vol. 401, 2010, 51-55
DOI:なし

[学会発表] (計14件)

- ① Ruiping Wang, Takuma Ariizumi, Junta Zushi, Seiji Kojima, and Hiroshi Bando, "Modification of lead free piezoelectric niobate solid solutions by doping" The 2nd Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2013 (招待講演)2013年3月6日, 北海道大学(北海道)
- ② Junta Zushi, Takuma Ariizumi, Seiji Kojima, Ruiping Wang, and Hiroshi Bando, "Formation of MPB in

- ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) Nb_3 - BaZrO_3 -($\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$) TiO_3 lead-free piezoelectric ceramics” 第33回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2012年11月15日, 千葉大学 (千葉県)
- ③ Takuma Ariizumi, Junta Zushi, Seiji Kojima, Ruiping Wang, and Hiroshi Bando, “Phase Diagram of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -($\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) TiO_3 solid solution” Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2012年11月9日, ホテル松島大観荘 (宮城県)
- ④ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “Phase Diagram of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) ZrO_3 solid solution” Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2012年11月8日, ホテル松島大観荘 (宮城県)
- ⑤ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “Morphotropic phase boundary in ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - SrZrO_3 -($\text{Bi}_{0.5}\text{A}_{0.5}$) TiO_3 (A = K, Na, Li) solid solutions” IUMRS International Conference on Electronic Materials 2012, 2012年9月25日, パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ⑥ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh, “Ferroelectric phase transitions in perovskite niobates solid solutions” Joint ISFD - 11th - RCBJSF Symposium (招待講演), 2012年8月24日, エカテリンブルグ (ロシア)
- ⑦ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh, “Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskite Niobate-Based Solid Solutions” China-Russian Symposium on Functional Ferroelectric and Optical Materials and Applications (招待講演), 2012年4月24日, 上海 (中国)
- ⑧ 王 瑞平、阪東 寛、木館美幸、西原美一、伊藤 満 “(1-x) ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -x AZrO_3 (A = Ba, Sr, Ca) 固溶体の相図” セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム 2011年9月7日, 北海道大学 (北海道)
- ⑨ Junta Zushi, Takuma Ariizumi, Seiji Kojima, Ruiping Wang, and Hiroshi Bando “Dielectric and piezoelectric properties of 0.90 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -x BaZrO_3 -(0.10-x) ($\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$) TiO_3 ceramics” The 28th International Japan-Korea Seminar on Ceramic, 2011年11月24日, 岡山コンベンションセンター (岡山県)
- ⑩ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “The Morphotropic Phase Boundary in Ternary Perovskite Niobates Solid Solution” Seventh International Conference on High-Performance Ceramic, 2011年11月6日, アモイ (中国)
- ⑪ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “Crystal Structure and Ferroelectric, Piezoelectric Behaviors of Perovskite Niobate-Based Solid Solutions”, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (招待講演), 2011年7月14日, ケアンズ(オーストラリア)
- ⑫ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “Tetragonal-Rhombohedral Morphotropic Phase Boundary in Perovskite Niobate-Based Solid Solutions” 3rd International Congress on Ceramics, 2011年11月18日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑬ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “Formation of the Morphotropic Phase Boundary in Ternary Perovskite Niobates Solid Solutions” 59th ICAT/JTTAS Joint International Smart Actuator Symposium (招待講演), 2010年10月5日, ステートカレッジ(アメリカ)
- ⑭ Ruiping Wang, Hiroshi Bando, and Mitsuru Itoh “The tetragonal-rhombohedral morphotropic phase boundary in perovskite niobates solid solutions” The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (招待講演), 2010年6月23日, 東京工業大学 (神奈川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

王 瑞平 (WANG RUIPING)

独立行政法人・産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00358392