

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月18日現在

機関番号：13501  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2012～2013  
 課題番号：23656396  
 研究課題名（和文）人工MPB構造を持つチタン酸バリウム－ニオブ酸カリウム複合圧電セラミックスの創成  
 研究課題名（英文）Preparation of Barium Titanate - Potassium Niobate Nano-structured Ceramics with Artificial MPB Structure  
 研究代表者  
 和田 智志（WADA SATOSHI）  
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授  
 研究者番号：60240545

研究成果の概要（和文）：チタン酸バリウム（BT）ナノ粒子（粒子径：300nm）が3次元的に連続したBT/BTナノ構造セラミックス（相対密度：60%、比誘電率：800、圧電定数：100pm/V）を作製し、その間隙にニオブ酸カリウム（KN）をエピタキシャル充填したKN/BT/BTナノ構造セラミックスを世界で初めて作製し、相対密度80%で、比誘電率1800、圧電定数300pm/Vと大幅な向上を見いだした。

研究成果の概要（英文）：First, the barium titanate (BT)/BT nano-structured ceramics, which BT nanoparticles (size: 300 nm) were strongly connected at 3-dimension, were prepared with a relative density of 60 %, and their dielectric constant was 800 while the piezoelectric constant was 100 pm/V. Then, the potassium niobate (KN)/BT/BT nano-structured ceramics, which their open pores were epitaxially loaded by KN, were prepared with a relative density of 80 %, and their dielectric constant was 1800 while the piezoelectric constant was 300 pm/V.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：人工MPB構造、複合圧電セラミックス、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、エピタキシャル接合、ナノ複合セラミックス、ソルボサーマル法、構造傾斜領域

### 1. 研究開始当初の背景

圧電性に寄与する大きな自発電気分極は非中心対称性でかつPb、Bi、Ti、Nbなどの特定機能元素を持つ結晶で得られ、外部電場や応力による自発電気分極の伸縮である「純粋な圧電効果」起源の圧電定数 $d_{33}$ は500pC/N程度に留まる。従って、単位格子の対称性や特定機能元素に基づく現在の材料科学ではこれらの圧電性を超えるような新規材料の創成は困難である。そこで単位格子の高次階層構造である単位格子集合体（5-10nmサイズ）の結晶構造を傾斜的に制御できれば新たな「圧電拡大機構」を発現で

きる。例えば結晶構造の異なる強誘電体を2相界面でエピタキシャル接合できれば、このヘテロ界面近傍（数nm）に歪みの大きさと方位が徐々に変化する「歪傾斜構造」を導入できる。この結果数nmに渡って2相の自発電気分極の方位が徐々に傾斜する分極傾斜領域を導入でき、この領域に外場を印加することで自発電気分極が回転する「分極回転機構（図2参照）」により「純粋な圧電効果」よりも遥かに大きな圧電性を発現できる。事実PZTセラミックスは2種類の結晶構造（正方晶と稜面体晶）が40-100nmオーダーで微細に入り組んだMPB構造を持ち、この構造

において最大の圧電性を示す。しかし PZT は”神の与えし材料”であり、このような微細な MPB 構造を有する圧電材料は鉛系を除くと世の中に存在しない。もしも PZT よりも更に微細な人工的な MPB 構造を圧電材料中に導入できれば、原理的には PZT の圧電性を遥かに凌駕する非鉛系高性能圧電材料を創成できる。

## 2. 研究の目的

そこで、人工 MPB 構造を持つ複合圧電セラミックスを作製し、その界面での歪傾斜構造による巨大圧電性の発現について検討する。ここでは、電気泳動 (EPD) 法により 10-100nm の大きさのチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>, BT) ナノキューブ集積体 (約 50vol%) を作製し、250°C 以下のソルボサーマル法を用いその間隙にニオブ酸カリウム (KNbO<sub>3</sub>, KN) をエピタキシャル充填させることで、ヘテロ界面を持ち緻密な BT-KN 複合圧電セラミックスを作製する。このセラミックスは高密度で化学組成や結晶構造が急峻に変化するヘテロエピタキシャル界面を持つため巨大圧電性 (圧電定数  $d_{33} > 1000$  pm/V) を持つことが予測できる。

## 3. 研究の方法

種々の KN/BT モル比を持つ KN/BT ナノ構造セラミックスの合成に先だって、BT ナノ粒子同士が 3 次元的に強くネッキングした BT/BT ナノ構造セラミックスを作製し、KN エピタキシャル成長のための基板として用いた。まず BT (BT03 [300nm、堺化学工業]) ナノ粒子と酸化チタンナノ粒子を種々のモル比で混合し、その粒子集積体を EPD 法により作製した。その相対密度は約 60% であり、それをオートクレーブ中に溶媒としての水とバリウム源として水酸化バリウムを用い、175°C で 18 時間水熱処理を行い、BT/BT ナノ構造セラミックスを作製した。

次に、この BT/BT ナノ構造セラミックスを基板集積体として用い、反応前に密度を測定した。その後、このネッキング集積体をペンタエトキシニオブ Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> (高純度化学) エタノール溶液中に真空含浸させた後、水中に移動させることでペレット内部の Nb アルコキシドを加水分解させ、水酸化ニオブを作製した。その後、600°C で熱処理することで BT/BT ナノ構造セラミックスの間隙に酸化ニオブナノ粒子 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が充填した複合集積体をセラミックスを作製した。この操作を繰り返すことで、Nb/BT 比を制御した。

続いて、エタノールに溶解させた K 源として水酸化カリウム (KOH、関東化学)、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、関東化学) との混合物を溶媒 (エタノール、電子工業用、関東化学) と共にオートクレーブ内に密閉し、230°C、保

持時間 20h のソルボサーマル反応により、目的とする KN/BT ナノ構造セラミックスを作製した。

その後、エタノールで洗浄、200°C での乾燥後、密度測定や粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。研磨を行い、金電極を試料表面へスパッタ後に切断処理を行い、31 振動子を作製した。得られた振動子を用い、室温で誘電特性評価 (40Hz~110MHz)、電気歪み特性評価 (0.1~1Hz) などを行い、その傾きから見かけの圧電定数 ( $d_{33}^*$ ) を測定した。KN/BT ナノ構造セラミックスの微構造については、走査型電子顕微鏡 (SEM) や TEM などを用いて評価した。また、得られた試料の結晶構造を精密に評価するために、得られた KN/BT ナノ複合セラミックスを粉碎後、300°C で熱処理した粉末を試料とし、SPRing-8 のビームライン BL02B2 において、室温から 525°C まで温度を変えて XRD パターンを測定し、リートベルト法を用いて解析した。

## 4. 研究成果

まず、3 次元ネッキング構造を持つ BT/BT ナノ構造セラミックスを作製した。図 1 にその SEM 写真を示す。図より BT ナノ粒子同士が強く結合した構造であることがわかる。また、175°C という低温で作製した BT/BT ナノ構造セラミックスの相対密度は 60% であり、オープンポアが 3 次元的につながった構造であることが明らかとなった。この BT/BT ナノ構造セラミックスの比誘電率を測定した結果、室温で約 800 を、また見かけの圧電定数は 100pm/V であることがわかった。

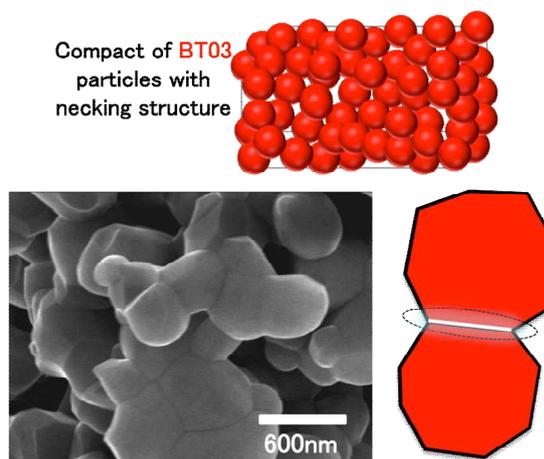


図 1 T/BT ナノ構造セラミックスの SEM 写真。

次に、この BT/BT ナノ構造セラミックスに種々の濃度で酸化ニオブを含有する Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BT 複合集積体セラミックスを作製した。その方法を図 2 に示す。BT/BT ナノ構造

セラミックスを Nb アルコキシドが溶解したエタノールに含浸し、隙間を完全に溶液で充填した後、それを水中に移動し、5 時間保持することで Nb アルコキシドを水酸化ニオブに変化させた。その後、乾燥、600°C で熱処理することで水酸化ニオブを Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に変換し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BT 複合集積体セラミックスを作製した。この操作を繰り返すことで、Nb/BT モル比を制御し、この比が 0、0.08、0.25 の 3 種類の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BT 複合集積体セラミックスを作製した。

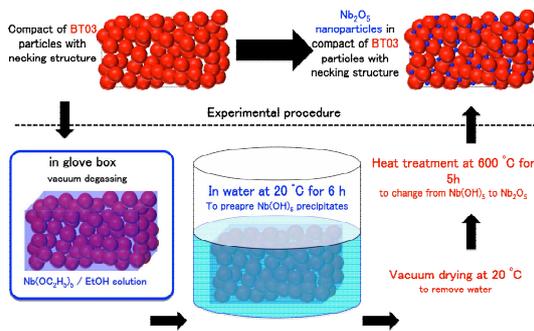


図 2 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BT 複合集積体セラミックスの作製方法概念図。

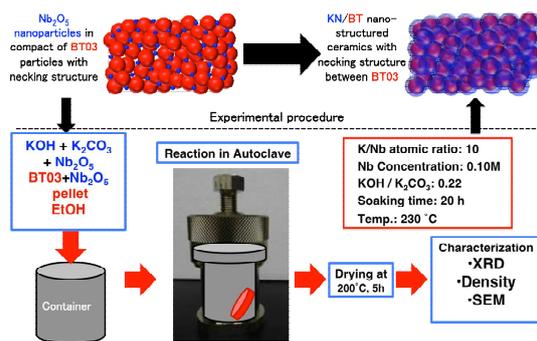


図 3 KN/BT ナノ構造セラミックスの作製方法概念図。

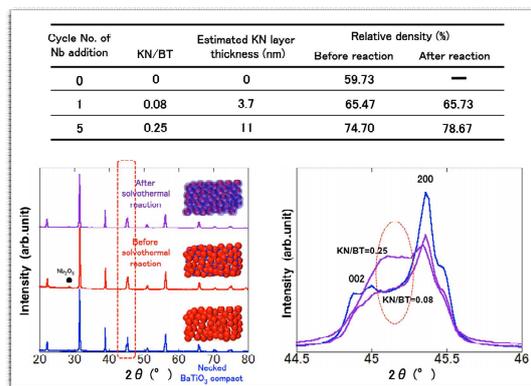


図 4 KN/BT ナノ構造セラミックスの相対密度および XRD 測定結果。

その後、図 3 に示すように Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BT 複合集積体セラミックスをエタノールを溶媒と

し、K 源として KOH と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合物を使用し、230°C、保持時間 20h のソルボサーマル反応により、目的とする KN/BT ナノ構造セラミックスを作製した。その後、200°C で乾燥後、密度、XRD 測定を行った結果を図 4 に示す。図より、KN/BT 比の増加とともに相対密度が約 60% から約 80% へと大きく向上したことがわかる。また、XRD 測定結果よりソルボサーマル処理前後での Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のピークの消失とともに、BT の 002 面と 200 面のピークプロファイルが大きく変化し、BT の結晶構造に近いが若干異なる構造を持つ物質の生成を示唆した。そこで KN/BT 比が 0.08 の試料の TEM-EDX 測定を行った結果を図 5 に示す。図より、BT 同士の強固なネッキング構造の確認とともに、BT ナノ粒子表面に KN ナノ粒子が島状に生成していることが明らかとなった。BT 表面は KN で完全に被覆されていないことも明らかとなった。また、BT と KN の界面の高分解能 TEM 観察結果を図 6 に示す。図より BT 表面に 10-20nm の KN ナノ粒子がエピタキシャル成長していることがわかる。

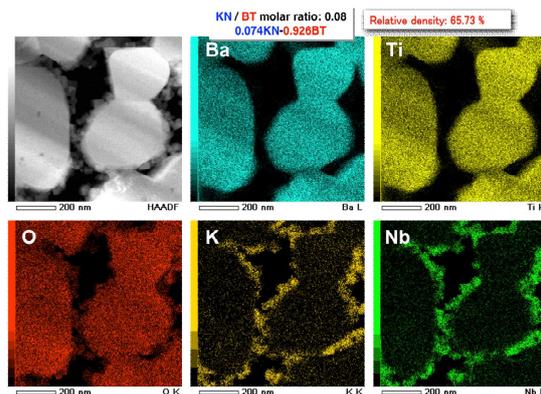


図 5 KN/BT 比 0.08 の KN/BT ナノ構造セラミックスの化学組成分布図。

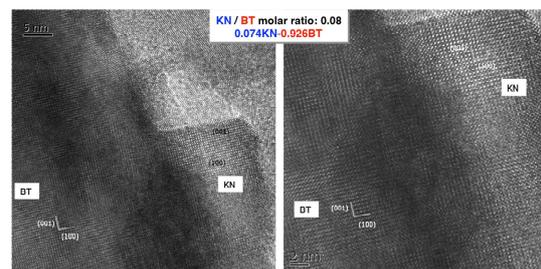


図 6 KN/BT 比 0.08 の KN/BT ナノ構造セラミックスの高分解能 TEM 写真。

次に、KN/BT 比が 0.25 の試料の TEM-EDX 測定を行った結果を図 7 に示す。図より、BT 同士の強固なネッキング構造の確認とともに、BT ナノ粒子表面に KN が薄くではあるがほぼ完全に被覆していることがわかる。また

これとともに KN ナノ粒子が島状に生成していることが明らかとなった。また、BT と KN の界面の高分解能 TEM 観察結果を図 8 に示す。図より BT 表面を 10nm 程度の厚さで KN がエピタキシャルに被覆するとともに、50-100nm の KN ナノ粒子が KN 層の上にエピタキシャル成長していることがわかる。

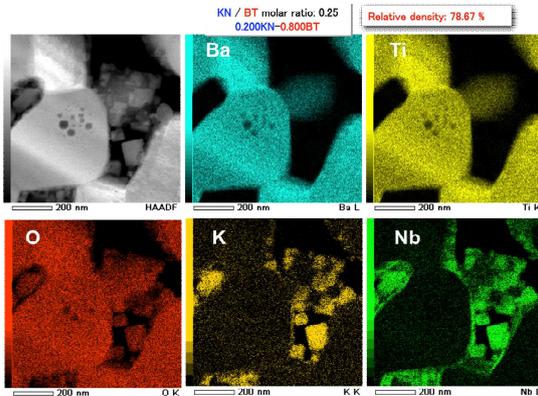


図 7 KN/BT 比 0.25 の KN/BT ナノ構造セラミックスの化学組成分布図。

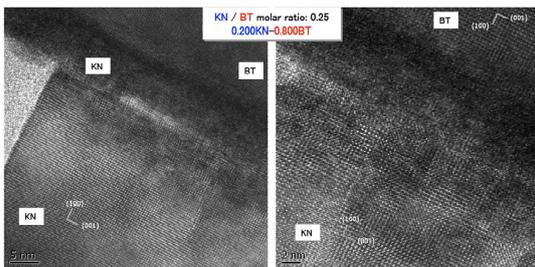


図 8 KN/BT 比 0.25 の KN/BT ナノ構造セラミックスの高分解能 TEM 写真。

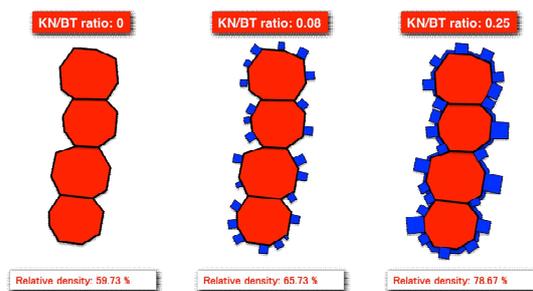


図 9 種々の KN/BT 比の KN/BT ナノ構造セラミックスの微構造概念図。

以上の結果を概略図としてわかりやすく示したものを図 9 に示す。ここで重要なことは、KN/BT 比が異なる KN/BT ナノ構造セラミックスにおいて、基板となる BT/BT ナノ構造セラミックスはほぼ同じ構造と密度を持つということである。ただ BT 上への KN の析出量と析出の様式が大きく異なっていることに注意すべきである。

最後に、これらのセラミックスを厚さ

0.4mm に研磨し、その表面に金電極をスパッタ法により付けた後、2mm 角に切断し、測定試料を作製し、これらの誘電・圧電特性について検討を行った。ここでは KN/BT 比が 0、0.08、0.25 の 3 種類について、室温での比誘電率の周波数依存性、および 1MHz で測定した比誘電率の温度依存性を測定した結果を図 10 に示す。図より、KN/BT 比が 0 と 0.08 の試料では室温、1MHz で測定した比誘電率は 800 前後でありほぼ同程度であるのに対し、KN/BT 比が 0.25 の試料では同じ条件での比誘電率は 1800 程度と倍近い向上を示した。

また、比誘電率の温度依存性測定結果より KN/BT 比が 0 と 0.08 の試料では 130℃ 付近に比誘電率の極大を持ち、その温度以上では単調に減少するものの、KN が付いた試料では若干ではあるが高温側で比誘電率が向上した。一方、KN/BT 比が 0.25 の試料では 130℃ 付近で更なる比誘電率の向上に加え、それ以上の高温でも比誘電率の向上を観察できた。これまで、KN 厚さの誘電特性への最大値が 20nm 程度であることを考慮すると、今回の構造で KN を 20nm 程度堆積させることで、室温で 3000 を超える比誘電率を実現できることが期待できる。

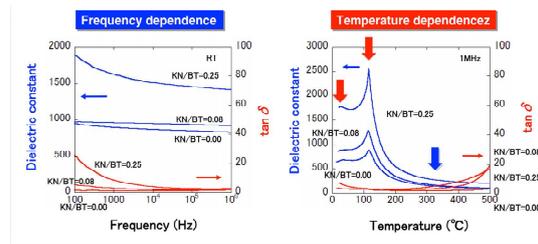


図 10 種々の KN/BT 比の KN/BT ナノ構造セラミックスの比誘電率の周波数依存性、および温度依存性。

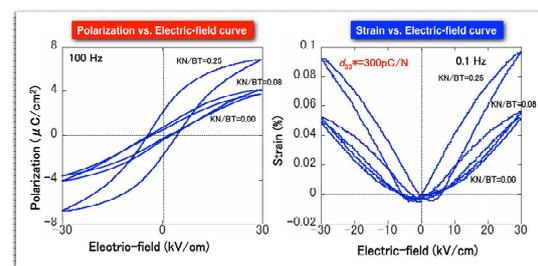


図 11 種々の KN/BT 比の KN/BT ナノ構造セラミックスの室温での P-E ヒステリシス曲線、および歪み-E 曲線。

また、高電圧下での誘電分極、圧電歪み評価を行った結果を図 11 に示す。KN/BT 比が 0 と 0.08 の試料ではその P-E 曲線が直線的で分極反転を明確に示さず、自発分極の回転機構による誘電率の向上に留まっているのに対し、KN/BT 比が 0.25 の試料では明らかに

分極反転に近いヒステリシス特性が明確に観察された。また、その傾きも倍以上大きくなっていることから、比誘電率の向上をサポートする結果が得られた。

一方、電気歪みの測定結果からは、KN/BT比が 0 と 0.08 の試料では電歪的な歪み形式でありその傾きから求めた見かけの圧電定数は 100pm/V 程度に留まっていた、これに対し、KN/BT 比が 0.25 の試料では歪み形式が電歪的ではなく、明らかに分極反転による負の歪み生成を確認することができた、また、歪みの傾きから求めた見かけの圧電定数は 300pm/V と 3 倍近く向上していることが明らかとなった。本研究では、すべての KN が一様に BT 上に生成してはならず、大部分の KN が島状に成長していた。従って、すべての KN を島状ではなく、BT 上に薄くエピタキシャル成長させることで、この圧電定数を 1000pm/V 以上にできると考えている。

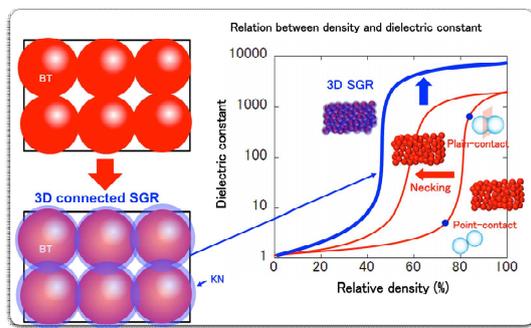


図 12 3 次元ネッキング構造を持つ KN/BT ナノ構造セラミックスの誘電特性向上機構。

本研究では、図 12 に示すように KN/BT 界面が 3 次元ネットワーク構造を構成することで飛躍的な比誘電率の向上という概念の妥当性を支持する結果を得ることができた。更に、KN/BT 界面の 3 次元ネットワーク構造の形成により、自発分極、電気歪みにおいても大きな向上を観察できた。従って、本研究で開発した世界初の新規圧電材料である KN/BT ナノ構造セラミックスは圧電セラミックスとして十分に有用であることを明らかにできた。

## 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 6 件)

(1) S. Wada, S. Shimizu, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, Y. Kuroiwa, Y. Fujikawa, D. Tanaka and M. Furukawa, "Preparation of Barium Titanate–Potassium Niobate Nanostructured Ceramics with Artificial Morphotropic Phase Boundary Structure By Solvothermal Method", Japanese Journal of

Applied Physics, **50**, 09NC08 (2011). 査読有

(2) I. Fujii, S. Shimizu, K. Yamashita, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Fujikawa, D. Tanaka, M. Furukawa and S. Wada, "Enhanced piezoelectric response of BaTiO<sub>3</sub> - KNbO<sub>3</sub> composites", Applied Physics Letters, **99**, 202902 (2011). 査読有

(3) S. Wada, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Fujikawa, D. Tanaka and M. Furukawa, "Nanostructure Control of Barium Titanate–Potassium Niobate Nanocomplex Ceramics and Their Enhanced Ferroelectric Properties", Japanese Journal of Applied Physics, **51**, 09LC05 (2012). 査読有

(4) E. Magome, Y. Kuroiwa, H. Yoshimura, C. Moriyoshi, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada and S. Wada, "Crystal Structure of BaTiO<sub>3</sub>–KNbO<sub>3</sub> Nanocomposite Ceramics: Relationship between Dielectric Property and Structure of Heteroepitaxial Interface", Japanese Journal of Applied Physics, **51**, 09LE05 (2012). 査読有

(5) K. Yamashita, S. Shimizu, N. Kumada, K. Nakashima, I. Fujii, Y. Kuroiwa and S. Wada, "Preparation of Potassium Niobate-coated Barium Titanate Accumulation Ceramics by Solvothermal Synthesis and Enhancement of Piezoelectric Property", Key Engineering Materials, **566**, 76-80 (2013). 査読有

(6) I. Fujii, K. Kawashima, K. Nakashima, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and S. Wada, "The Dielectric and Piezoelectric Properties of KNbO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> Composites With A Wide BaTiO<sub>3</sub> Size Distribution", Transaction of the Materials Research Society of Japan, **38**, 57-60 (2013). 査読有

[学会発表] (計 28 件)

(1) S. Wada, S. Shimizu, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, D. Tanaka and M. Furukawa, "Enhanced Piezoelectric Properties of Barium Titanate – Potassium Niobate Nano-structured Ceramics by Artificial MPB Structure", 4th International Workshop on Smart Materials & Structures, 2011/9/14-16, AGADIR, Morocco (Invited).

(2) 和田智志, 藤井一郎, 三井龍太, 中島光一, 熊田伸弘, "鉛フリ-圧電体の可能性", 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/15-18, 東京 (招待講演)

(3) S. Wada, S. Shimizu, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, "Piezoelectric enhancement of new ceramics with artificial MPB engineering", The International Workshop on Piezoelectric

Materials and Applications 2012, 2012/4/22-25, Hirosaki (Invited).

(4) **S. Wada**, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, and N. Kumada, "Ferroelectric Enhancement of New Ceramics with Artificial MPB Engineering", 2012 International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices, 2012/5/7-10, Pennsylvania, U.S.A.

(5) K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and **S. Wada**, "Enhanced Piezoelectric Properties of Barium Titanate – Potassium Niobate Nano-structured Ceramics by MPB Engineering"

The 8th Asian Meeting on Electroceramics, 2012/7/1-5, Penang, Malaysia (invited).

(6) **S. Wada**, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, "Piezoelectric Enhancement of New Ceramics with Artificial MPB Engineering", International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, 2012/8/20-24, Ekaterinburg, Russia (invited).

(7) **S. Wada**, "Solution-Based Preparation of New Piezoelectric Nanocomplex Ceramics with Heteroepitaxial Interface Structure", Materials Science & Technology 2012 Conference, 2012/10/7-11, Pittsburgh, Pennsylvania USA (invited).

(8) **S. Wada**, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, "Enhanced Piezoelectric Properties of Barium Titanate - Potassium Niobate Nano-structured Ceramics by MPB Engineering" The 4th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and their Applications, 2012/11/7-10, Miyagi (invited).

(9) **S. Wada**, "Piezoelectric and Dielectric Enhancement of New Nano-structured Ceramics with High Density of Heteroepitaxial Interface by MPB Engineering", Ferroelectrics UK 2013, 2013/1/17-18, Sheffield, UK (invited).

他、省略

[その他]

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/1ab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和田 智志 (WADA SATOSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：60240545

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし