

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 12 月 28 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289245

研究課題名(和文)高性能高Tc非鉛圧電材料の創製

研究課題名(英文) Designing high-performance and high Tc Pb-free piezoelectrics

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・上席研究員

研究者番号：50292529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、我々が最近発見した高い圧電特性(圧電定数 $d_{33} = 622$ pC/N)を有する非鉛圧電材料BZT-BCT(Phys. Rev. Lett. 2009)を踏まえ、その物理機構を解明し、高圧電特性かつ高いキュリー温度(T_c)をもつ非鉛圧電材料の創出を目指す。本研究を通して、上記目的を概ね達成し、得られた主な成果は以下の通りです。

- 1・透過電子顕微鏡および収束電子回折(CBED)を用いて、BZT-BCT圧電材料の高い圧電特性の起源を明らかにした。
- 2・上記知見を応用して高圧電かつ高 T_c 特性を有する実用的な非鉛圧電材料の開発に成功、圧電特性がPZTにほぼ達した。(特許出願準備中)。

研究成果の概要(英文)：This project is based on our recent finding of a highly piezoelectric Pb-free material BZT-BCT (Phys. Rev. Lett. 2009) and aimed at clarify its physical origin and thus designing highly piezoelectric and yet high T_c Pb-free piezoelectrics. We have essentially achieved the goal and the main achievements are as follows.

1. We have clarified the origin of highly piezoelectric BZT-BCT material using TEM and CBED techniques.
2. The understanding of the origin of high piezoelectricity helps to design a new Pb-free piezoelectric with both high piezoelectricity and high T_c . (Patent in processing)

研究分野：強誘電体、圧電材料

キーワード：強誘電体 圧電材料 誘電材料

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 は有害な鉛を含有しているため、今後は規制の対象となってくる。そのため、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関わらず、ほとん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もつソフト PZT) に遠く及ばない。

2. 研究の目的

本研究では、我々が最近発見した高い圧電特性 (圧電定数 $d_{33} = 622 \text{ pC/N}$) を有する非鉛圧電材料 BZC-BTC (Phys.Rev.Lett.2009) を踏まえ、その物理機構を解明し、高電圧かつ高いキュリー温度 (T_c) の両特性をもつ、高性能非鉛圧電材料を創成する指針を提供し、その指針に基づき、実用レベルの非鉛圧電材料の創出を目指す。

H26 年度に構築した三重点 MPB 理論を通して、非鉛圧電材料における巨大圧電効果の起源を解明し、高性能の非鉛圧電材料の創出指針を確立する。この指針を高キュリー温度を持つ材料系に応用し、高電圧特性を持ち、なおかつ高キュリー温度を有する非鉛圧電材料の設計方針を探る。

3. 研究の方法

これまで我々が非鉛圧電材料 BZT-BCT、BST-BCT、BHT-BCT に関する実験研究で得られた物理的な知見を用いて、圧電特性と三重点 MPB 及び温度の関係を明らかにし、三重点 MPB 理論を構築し実験結果と比較する。また、高分解電顕及び原子力顕微鏡を用いて MPB 付近の組織の微細組織及び温度、組成、外場依存性を調べ、巨大圧電効果と微細組織の関係を明らかにする。上記新しい理論と知見を用いて新規非鉛圧電材料を設計し、圧電特性の解明と新規材料の PZT 代替効果を検証する。

4. 研究成果

(1) 高性能 MPB の条件は三重点点との関係を解明し (Acta Mater 2017)、American Ceramics Society の賞を受賞した(2018)。

図 1 で示したように、三重点点 MPB を持つ BZT-PT 系は三重点点を持たない BNT-PT と比べると、著しい圧電、誘電特性の増幅効果を示す。この成果により、高性能非鉛圧電材料の設計指針を作る方向性を明らかにした。

(2) 高分解電顕を用いて MPB 付近の組織の微細組織及び温度、組成、外場依存性を調べ、巨大圧電効果と微細組織の関係を明らかにした (図 2)。MPB 付近組成・温度でドメインサイズの微小化を観測した。この結果は MPB による圧電・誘電特性の増大効果の起源を明らかにした。(Scientific Reports 2017、Acta

Mater 2017)

(3) 三重点から単相状態における Invisible boundary 及びそれに対応する電歪効果の増大を世界初めて発見した。(PRB Rapid Comm 2017)

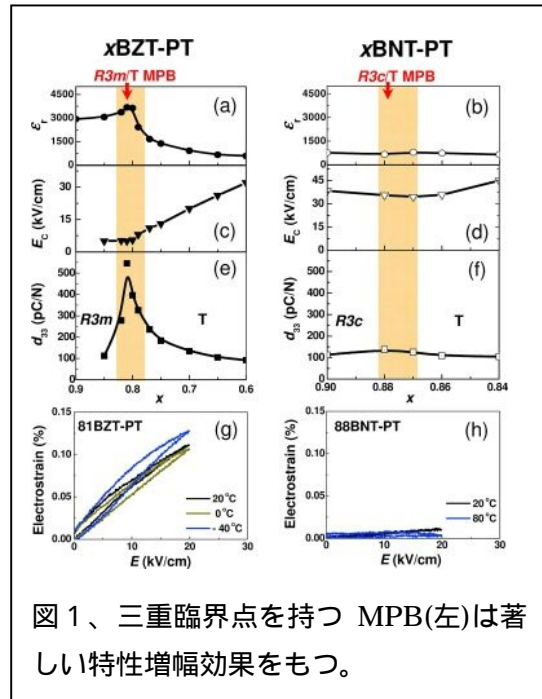


図 1、三重点を持つ MPB(左)は著しい特性増幅効果をもつ。

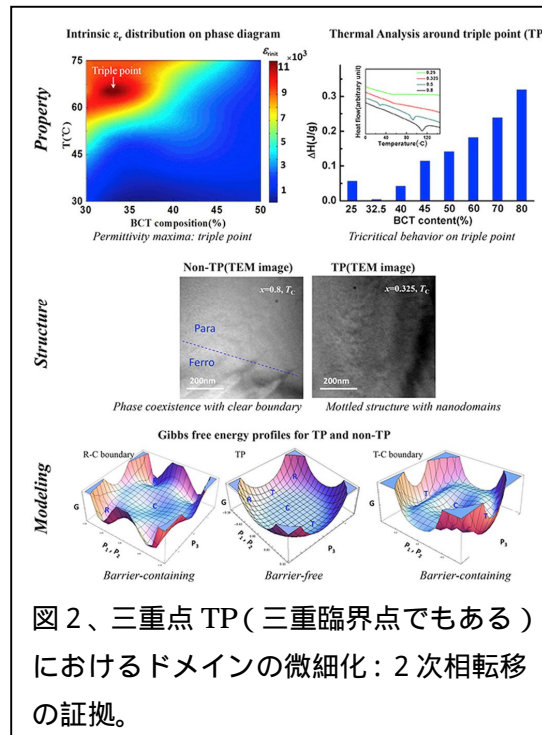


図 2、三重点 TP (三重点点でもある) におけるドメインの微細化: 2 次相転移の証拠。

(4) 構築した三重点 MPB 理論を通して、非鉛圧電材料における巨大圧電効果の起源を解明し、高性能の非鉛圧電材料の創出指針を確立した。この指針を高キュリー温度を持つ KNN 基材料系に応用し、高電圧特性を持ち、かつ高キュリー温度

を有する非鉛圧電材料の設計に成功した。PZT 代替効果を評価する初期的な実験も行った。(特許出願手続き中、2018年)

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30件)

- 1 Y Ni, Z Zhang, M Fang, Y Hao, X Ding, K Otsuka, X Ren, Emergent large mechanical damping in ferroelastic-martensitic systems driven by disorder, *Physical Review Materials*, 2(5), 053605 (2018) (査読有り) <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.053605>
- 2 C Zhou, X Ke, Y Yao, S Yang, Y Ji, W Liu, Y Yang, L Zhang, Y Hao, S Ren, L Zhang, X Ren, Evolution from successive phase transitions to “morphotropic phase boundary” in BaTiO₃-based ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.* 112, 182903 (2018) (査読有り) <https://doi.org/10.1063/1.5028302>
- 3 L Zhang, H Zhang, X Ren, J Eckert, Y Wang, Z Zhu, T Gemming, S Pauly, Amorphous martensite in β -Ti alloys, *Nature communications*, 9(1), 506 (2018) (査読有り) <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02961-2>
- 4 Z Fan, C Zhou, X Ren, X Tan, Domain disruption and defect accumulation during unipolar electric fatigue in a BZT-BCT ceramic, *Appl. Phys. Lett.* 111, 252902 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1063/1.5008619>
- 5 L Zhang, X Lou, D Wang, Y Zhou, Y Yang, M Kuball, M Carpenter, X Ren, Glass-Glass Transitions by Means of an Acceptor-Donor Percolating Electric-Dipole Network, *Phys. Rev. Applied* 8, 054018 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.054018>
- 6 S Ren, D Xue, Y Ji, X Liu, S Yang, X Ren, Low-Field-Triggered Large Magnetostriction in Iron-Palladium Strain Glass Alloys, *Phys. Rev. Lett.*, 119, 125701 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.125701>
- 7 K Yan, S Ren, M Fang, X Ren, Crucial role of octahedral untilting R_{3m}/P_{4mm} morphotropic phase boundary in highly piezoelectric perovskite oxide, *Acta Mater.*, 134, 195-202 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.066>
- 8 J Gao, Y Liu, Y Wang, D Wang, L Zhong, X Ren, High temperature-stability of (Pb_{0.9}La_{0.1})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ ceramic for energy-storage applications at finite electric field strength, *Scripta Materialia*, 137, 114-118 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.011>
- 9 J Gao, D Xue, W Liu, C Zhou, X Ren, Recent Progress on BaTiO₃-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications, *Actuators*, 6(3), 24 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.3390/act6030024>
- 10 J Gao, Y Liu, Y Wang, X Hu, W Yan, X Ke, L Zhong, Y He, X Ren, Designing high dielectric permittivity material in barium titanate, *J. Phys. Chem. C*, 121(24), 13106-13113 (2017) (査読有り) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.7b04636>
- 11 L Zhang, X Ren, M Carpenter, Influence of local strain heterogeneity on high piezoelectricity in 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B* 95, 054116 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054116>
- 12 J Gao, X Hu, Y Wang, Y Liu, L Zhang, X Ke, L Zhong, H Zhao, X Ren, Understanding the mechanism of large dielectric response in Pb-free (1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ferroelectric ceramics, *Acta Mater.*, 125, 177-186 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.064>
- 13 L Zhao, X Ke, W Wang, L Zhang, C Zhou, Z Zhou, L Zhang, X Ren, Electrostrain enhancement at an invisible boundary in a single ferroelectric phase, *Phys. Rev. B* 95, 020101 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.020101>
- 14 J Gao, Y Wang, Y Liu, X Hu, X Ke, L Zhong, Y He, X Ren, Enhancing dielectric permittivity for energy-storage devices through tricritical phenomenon, *SCIENTIFIC REPORTS*, 7, 40916 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1038/srep40916>
- 15 T Ma, J Gou, S Hu, X Liu, C Wu, S Ren, H Zhao, A Xiao, C Jiang, X Ren, M Yan, Highly thermalstable ferromagnetism by a natural composite, *Nature Communications* 8, 13937 (2017) (査読有り) <https://doi.org/10.1038/ncomms13937>
- 16 S Ren, C Zhou, D Xue, D Wang, J Zhang, X Ding, K Otsuka, X Ren, Sandwichlike strain glass phase diagram of Ti₄₉Ni₅₁-Pdx, *Phys. Rev. B*, 94, 214112 (2016) (査読有り)

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214112>
- 17 D Zhang, Y Yao, M Fang, Z Luo, L Zhang, L Li, J Cui, Z Zhou, J Bian, X Ren, Y Yang, Isothermal phase transition and the transition temperature limitation in the lead-free $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ system, *Acta Mater.*, 103, 746-753 (2016) (査読有り)
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.037>
 - 18 J Gao, S Ren, L Zhang, Y Hao, M Fang, M Zhang, Y Dai, X Hu, D Wang, L Zhong, S Li, X Ren, Phase transition sequence in Pb-free $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{O}_{3-0.04}\text{BaZrO}_3$ ceramic with large piezoelectric response, *Appl. Phys. Lett.* 107, 032902 (2015) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4926874>
 - 19 Y Li, J Wang, J Ye, X Ke, G Gou, Y Wei, F Xue, J Wang, C Wang, R Peng, X Deng, Y Yang, X Ren, L Chen, C Nan, J Zhang, Mechanical switching of nanoscale multiferroic phase boundaries, *Adv. Funct. Mater.*, 25, 3405–3413 (2015) (査読有り)
<https://doi.org/10.1002/adfm.201500600>
 - 20 D Xue, J Gao, Y Zhou, X Ding, J Sun, T Lookman, X Ren, Phase transitions and phase diagram of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Pb-free system by anelastic measurement, *J. Appl. Phys.*, 117, 124107 (2015) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4916713>
 - 21 J Gao, Y Hao, S Ren, T Kimoto, M Fang, H Li, Y Wang, L Zhong, S Li, X Ren, Large piezoelectricity in Pb-free $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{O}_{3-0.04}\text{BaZrO}_3$ ceramic: A perspective from microstructure, *J. Appl. Phys.*, 117, 084106 (2015) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4913454>
 - 22 Y Ji, D Wang, X Ding, K Otsuka, X Ren, Origin of an Isothermal R -Martensite Formation in Ni-rich Ti-Ni Solid Solution: Crystallization of Strain Glass, *Phys. Rev. Lett.*, 114, 055701 (2015) (査読有り)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.055701>
 - 23 L Zhang, M Zhang, L Wang, C Zhou, Z Zhang, Y Yao, L Zhang, D Xue, X Lou, X Ren, Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution, *Appl. Phys. Lett.* 105, 162908 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4899125>
 - 24 Z Luo, D Zhang, Y Liu, D Zhou, Y Yao, C Liu, B Dkhil, X Ren, X Lou, Enhanced electrocaloric effect in lead-free $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics near room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 105, 102904 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4895615>
 - 25 H Guo, BK Voas, S Zhang, C Zhou, X Ren, SP Beckman, X Tan, Polarization alignment, phase transition, and piezoelectricity development in polycrystalline $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, *Phys. Rev. B* 90, 014103 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.014103>
 - 26 J Gao, X Hu, L Zhang, F Li, L Zhang, Y Wang, Y Hao, L Zhong, X Ren, Major contributor to the large piezoelectric response in $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics: Domain wall motion, *Appl. Phys. Lett.* 104, 252909 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4885675>
 - 27 Y Zhang, D Xue, H Wu, X Ding, T Lookman, X Ren, Adaptive ferroelectric state at morphotropic phase boundary: Coexisting tetragonal and rhombohedral phases, *Acta Mater.*, 71, 176-184 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.007>
 - 28 H Guo, C Zhou, X Ren, X Tan, Unique single-domain state in a polycrystalline ferroelectric ceramic, *Phys. Rev. B* 89, 100104(R) (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.100104>
 - 29 J Gao, L Zhong, L Zhang, D Xue, T Kimoto, M Song, X Ren, Symmetry determination on Pb-free piezoceramic $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ using convergent beam electron diffraction method, *J. Appl. Phys.*, 115, 054108 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1063/1.4864130>
 - 30 Y Zhou, D Xue, Y Tian, X Ding, S Guo, K Otsuka, J Sun, X Ren, Direct Evidence for Local Symmetry Breaking during a Strain Glass Transition, *Phys. Rev. Lett.*, 112[2], 025701 (2014) (査読有り)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.025701>
- [学会発表](計4件)
 、任曉兵 What determines a highly piezoelectric morphotropic phase boundary?, IMF2017, San Antonio, USA, 2017/09/04-08 (招待講演)
 、任曉兵 Strain Glass as Potential Smart Materials, ICOMAT2017, Chicago,

USA, 2017/07/09-14 (招待講演)
、任曉兵, Strain Glass and Its Detection
by Mechanical Spectroscopy, ICIFMS 18,
Iguazu, Brazil, 2017/09/12-15 (基調講演)

、任曉兵, Strain Glass as potential
smart materials, International Conference
on Ferromagnetic Shape Memory Alloys,
Tohoku University,
2016/09/05-09、 Japan (招待講演)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：非鉛圧電材料、及びその製造方法
発明者：任曉兵ほか3名
権利者：物質・材料研究機構・西安交通大学
種類：特許
番号：201810364324.1
出願年月日：2018年4月21日
国内外の別：国外

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

受賞
2018年 米国セラミックス学会(ACerS)
Spriggs 賞受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

任 曉兵 (Xiaobing REN)
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・上席研究員
研究者番号：50292529

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：

(4) 研究協力者

Kang YAN

Nanjing University of Aeronautics and
Astronautics, State Key Laboratory of
Mechanics and Control of Mechanical
Structures, College of Aerospace
Engineering, 助教授

Jinghui GAO

Xi'an Jiaotong University, State Key
Laboratory of Electrical Insulation and
Power Equipment and Multi-disciplinary
Materials Research Center, Frontier
Institute of Science and Technology, 講師