

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630309

研究課題名(和文) 傾斜電荷分布による自己分極処理機能を持つ自律型圧電材料の創生

研究課題名(英文) Development of self-poling piezoelectric materials by graduated charge distribution mechanism

研究代表者

和田 智志 (WADA, Satoshi)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：60240545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：TCの低いチタン酸バリウム(BT、TC =130 )層をTCの高いニオブ酸カリウム(KN、TC =430 )層で上下で挟み込んだ3層複合構造を構築し、この試料全体を分極処理することでBTのTCである130 以上になっても上下で挟み込んでいるKN層の残留電気分極により10kV/cm以上の内部電場を導入でき、その結果試料全体のTCの向上が可能となる機構の実現を目指した。目的とする試料を作製し、分極処理を実施し、内部電場の導入を確認するため分極処理の有無におけるTCの変化について誘電特性の温度依存性により検討した結果、2 近いTCの変化を確認できた。

研究成果の概要(英文)：To increase the Curie temperature (TC) of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub> : BT) ceramics, we tried to fabricate BT complex ceramics with an internal electric field. We propose that the electric field originating from poled potassium niobate (KNbO<sub>3</sub> : KN) layers is applied on a BT layer by injecting the BT layer between the poled KN layers. The TC of BT layer in the fabricated KN- BT multi-layered ceramics did not changed even after poling and it is attributed to insufficiently poling of the KN layers. Therefore, we intensively investigated the polarization of KN layers to optimize the microstructures and fabrication condition of the KN-BT multi-layered ceramics. We prepared the KN ceramics with various microstructures by the solvothermal solidification method, and the poling treatment was performed. The polarization of the KN ceramics can be improved by formation of strong necks and/or a densification of the ceramics.

研究分野：電子セラミクス全般

キーワード：傾斜電荷分布 自己分極処理機能 自律型圧電材料 チタン酸バリウム ニオブ酸カリウム

1. 研究開始当初の背景

アクチュエータは、ロボット、車、超音波モータなどの可動部品に搭載され、人類社会の発展に必要な電気機械変換素子であり、中でもエネルギー効率が最も高く、また可動速度が最大である圧電アクチュエータに対する期待は大きい。現在、圧電材料としてジルコン酸チタン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>、PZT、 $T_c \sim 300\text{-}400$ ) が用いられているが、将来的には 1,000pC/N を超える圧電  $d_{33}$  定数が求められ、PZT セラミックスの圧電  $d_{33}$  定数 (600pC/N) では不十分である。一般に圧電材料は  $T_c$  が高いと室温での圧電  $d_{33}$  定数が小さくなるため、上記条件を満足する圧電材料は原理的に存在せず、 $T_c$  以上でも高い圧電  $d_{33}$  定数を保持できる新たな機構が必要である。そこで、本研究では電場印加による  $T_c$  の向上に注目した。チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>、BT) は本来 130°C に  $T_c$  を持つ材料であるが、異方的に電場を印加することで  $T_c$  が印加電場に比例して増大することが報告されている (Wada et al., *Ferroelectrics*, 2007)。すなわち 10kV/cm 以上の内部電場を持つ圧電材料を作製することで、元来  $T_c$  が 100°C 前後と低く、圧電特性が高い圧電材料の  $T_c$  を 250°C 以上まで向上することができる。

2. 研究の目的

本研究では、将来アクチュエータ応用に必要となる圧電  $d_{33}$  定数 1,000pC/N 以上、250°C まで安定に使用可能、環境に優しいという条件を満足する新規高性能圧電材料を開発する。一般に圧電材料はキュリー温度 ( $T_c$ ) が高いと室温での圧電定数が小さくなるため、上記条件を満足する圧電材料は原理的に存在せず、 $T_c$  以上でも圧電特性を保持できる新たな機構が必要である。そこで  $T_c$  が 100°C 近傍と低いが高い圧電定数を持つ材料中に温度に無関係な正負の電荷を傾斜分布させることで内部電場を導入し、それにより  $T_c$  以上であっても自律的に圧電特性が誘起・保持できる新機構を持つ圧電材料を開発することで、上記目的を達成する。

3. 研究の方法

本研究では、粒子径が 100nm の 3 種類の BT ナノ粒子 (Fe 添加 BT 粒子 (p 型)、通常の BT 粒子、還元処理 BT 粒子 (n 型)) が厚さ方向に傾斜分布する BT 粒子集積体を作製し、この隙間に絶縁性 KN を 20nm 以上の厚さでエピタキシャル充填させた KN/BT 粒子傾斜組成集積体セラミックスを開発する。従って、KN 層による高い絶縁性の保持が最大の課題となる。そこで、KN 層厚さを 20~100nm の範囲で変化させ、絶縁性を保てる最適な厚さを探索するとともに、KN 以外の材料についても検討する。50kV/cm 以下で絶縁破壊すると実際の圧電材料として使えないため、その高電場まで耐えられる構造を実現する。この作製に

おける最大の問題点は、半導性 BT 粒子表面を絶縁性 KN で完全被覆することで高電場下でも材料全体の耐絶縁性を向上し、かつ高い内部電場を材料中に導入する点にあり、以下の複数の方法で解決を試みる。

4. 研究成果

$T_c$  の低いチタン酸バリウム (BT、 $T_c = 130^\circ\text{C}$ ) 層を  $T_c$  の高いニオブ酸カリウム (KN、 $T_c = 430^\circ\text{C}$ ) 層で上下で挟み込んだ 3 層複合構造を構築 (図 1 参照) し、この試料全体を分極

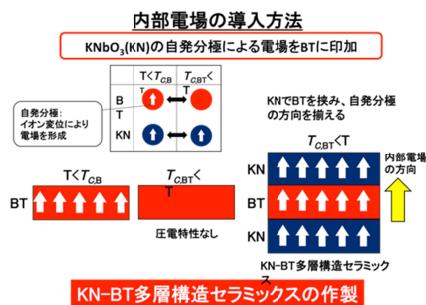


図 1 内部電場の導入方法

処理することで BT の  $T_c$  である 130°C 以上になっても上下で挟み込んでいる KN 層の残留電気分極により 10kV/cm 以上の内部電場を導入でき、その結果試料全体の  $T_c$  の向上が可能となる機構の実現を目指した。まず BT ナノ粒子 (300nm) と酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 粒子の混合粉を有機溶媒と分散剤を用いてスラリーにし、ドクターブレード法を用いてセラミックスシートを作製した。次に KN ナノ粒子 (300nm) と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子の混合粉を有機溶媒と分散剤を用いてスラリーにし、同様にセラミックスシートを作製した。これらを複数枚積層・圧着し、600°C での脱バイ後、エタノール溶媒中でカリウム源を加えソルボサーマル処理により KN/BT 層を上下で KN/KN 層で挟み込んだ一体型多孔体セラミックス (相対密度: 65~70%) の 230°C 以下の低温合成に成功した (図 2 参照)。このような熱膨張係数

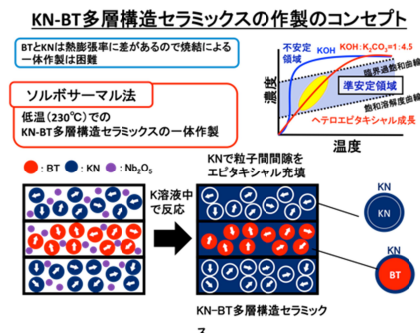


図 2 KN/BT 多層構造セラミックスの作製概念図

の異なるに種類のセラミックスの複合構造を通常の電気炉を用いた焼結により作製した場合には 1000°C 以上の高温を必要とし、降温時の熱歪みにより試料は破壊される。

しかし、本研究で開発したソルボサーマル固化法により、図 3、図 4 に示すような合成

方法を用いることで初めて多層構造セラミックスの作製に成功した。また、種々のキャ

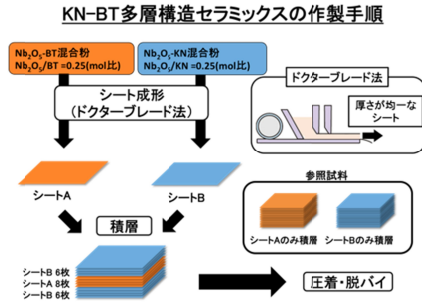


図3 KN/BT多層セラミックスの作製方法1  
KN-BT多層構造セラミックスの作製手順

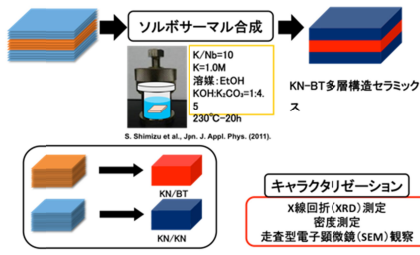


図4 KN/BT多層セラミックスの作製方法2

ラクターゼーションを行った結果、図5に示すように目的とするBT/KN複合構造の生成を確認するとともに、図6に示すようにSEM及びEDX測定の結果よりKNとBTがそれぞれ急峻な界面で接合していることを確認できた。

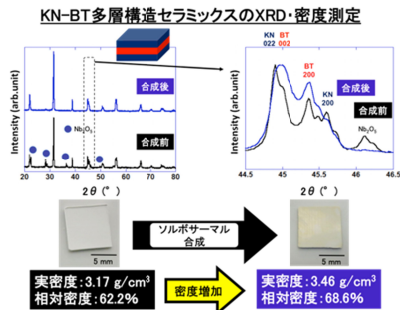


図5 KN/BT多層セラミックスのXRD・密度

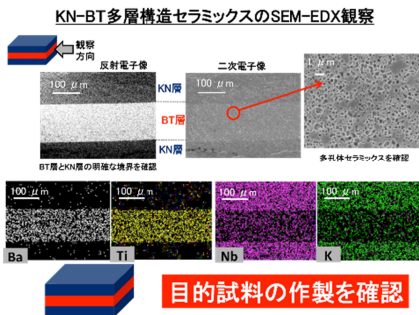


図6 KN/BT多層セラミックスのSEM-EDX

またこれらの複合セラミックスを120°C以上の高温で高電場を印加する分極処理を検討した結果、多孔体の部分にシリコンオイルを含浸させることで分極処理にも成功した。このような多孔体における分極処理技術の確立もまた世界初の技術である(図7参照)。その後、内部電場の導入を確認するため3層

KN-BT多層構造セラミックスの共振・反共振周波数測定

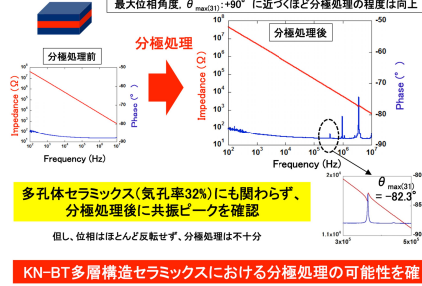


図7 KN/BT多層セラミックスの分極処理結果

構造複合セラミックスにおいて分極処理の有無における  $T_c$  の変化について誘電特性の温度依存性により検討した。その測定方法を図8に示す。この結果、分極処理の有無にお

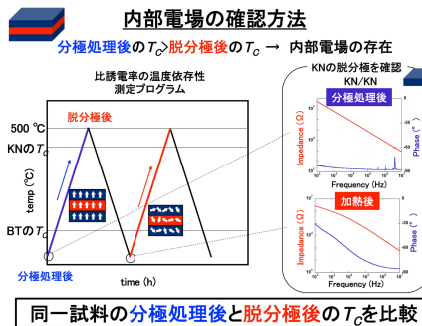


図8 KN/BT多層セラミックスの内部電場確認方法

ける  $T_c$  の変化について誘電特性の温度依存性を図9に示す。明確な  $T_c$  の変化を確認するため、比誘電率を温度で微分することで、その傾きが0に成る温度を  $T_c$  と定義した。その

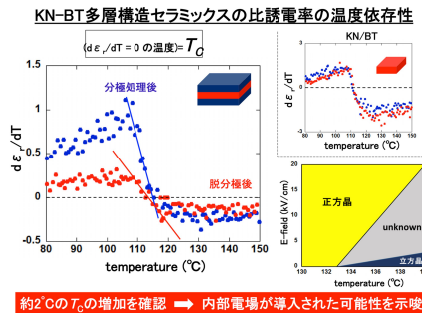


図9 KN/BT多層セラミックスの分極処理の有無による誘電特性の温度依存性より測定した  $T_c$  の変化

結果、分極処理を行った試料において、分極処理を行わないものと比較して、約2°C近い  $T_c$  の向上を確認できた。これにより目的とする内部電場の導入とそれによる  $T_c$  の向上を確認することに成功した。

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2件)  
K. Fukasawa, S. Ueno, K.

Nakashima, I. Fujii, and S. Wada, "Preparation of Porous KNbO<sub>3</sub> Ceramics by Solvothermal Solidification Method", Trans. Mat. Res. Soc. Japan 40[3] 305-308 (2015).

Y. Endo, K. Fukasawa, H. Kawashima, S. Ueno, K. Nakashima and S. Wada, "Fabrication of Ferroelectric Ceramics with Multi-Layered Structure by Solvothermal Solidification Method for Introduction of Internal Electric Field<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> ceramics", Trans. Mat. Res. Soc. Japan 40[3] 257-260 (2015).

〔学会発表〕(計6件)

深澤主樹・上野慎太郎・中島光一・和田智志, "ソルボサーマル固化法によるニオブ系ペロブスカイト型酸化物ナノ複合セラミックスの作製と圧電誘電特性の界面構造依存性", 日本セラミックス協会 2015 年春季シンポジウム, 2015/3/18-20, 岡山県岡山市, 岡山大学津島キャンパス

遠藤祐一・深澤主樹・川島秀人・上野慎太郎・中島光一・和田智志, "KNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 複合セラミックスの作製と内部電場導入の検討", 日本セラミックス協会 2015 年春季シンポジウム, 2015/3/18-20, 岡山県岡山市, 岡山大学津島キャンパス

深澤 主樹, 上野 慎太郎, 中島 光一, 和田智志, "ソルボサーマル固化法を用いた緻密なチタン酸バリウム系ナノ複合セラミックスの作製とその電気特性評価", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16, 愛知県名古屋市, 名古屋国際会議場

Y. Endo, S. Ueno, K. Nakashima, S. Wada, "Preparation of new piezoelectric ceramics by a solvothermal solidification method under DC electric-field" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA

K. Fukasawa, S. Ueno, K. Nakashima, S. Wada, "Low-temperature synthesis of alkali niobate-based nanocomposites by solvothermal solidification method" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA

S. Wada, "Low temperature preparation of barium titanate-based nano-complex ceramics by solvothermal solidification method and their dielectric and piezoelectric enhancement", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu,

Hawaii, USA

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~swada/ab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和田 智志 (WADA, Satoshi)  
山梨大学・総合研究部・教授  
研究者番号: 60240545

### (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: