

Title	強誘電ドメインの運動性を制御した高温用非鉛圧電セラミックスの開発
Sub Title	Development of lead-free piezoelectric ceramics with mobility-controlled ferroelectric domains for high-temperature applications
Author	萩原, 学(Hagiwara, Manabu)
Publisher	
Publication year	2015
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書(2014.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>圧電セラミックスを高温においてアクチュエータとして用いるためには、ドメイン壁の運動の制御が不可欠である。本研究ではまず、高いキュリー温度を有するビスマスフェライト系の固溶体セラミックスにおいて添加物および粒子サイズがドメインスイッチングにおける影響を明らかにした。また、セラミックス内部の欠陥濃度に空間分布をもたらすことによるドメインの運動性の制御を目指し、粒界付近にMnイオンが偏在したチタン酸バリウム焼結体を作製した。その結果、Mnイオンを粒界に偏在させた試料では無添加のチタン酸バリウムセラミックスに比べて分極状態の温度安定性が向上することを明らかにした。</p> <p>For the high-temperature actuator applications of piezoelectric ceramics, it is necessary to control the mobility of ferroelectric domain walls. In this study, we firstly revealed the influence of dopant and grain size on the domain switching in BiFeO₃-based lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperatures. In order to control the domain wall motions by introducing the inhomogeneous distribution of point defects in piezoelectric ceramics, we also tried to concentrate Mn ions near grain boundaries in BaTiO₃ ceramics. It was demonstrated that the polarized state in the resulting ceramic was more stable than that in an undoped BaTiO₃ ceramic.</p>
Notes	<p>研究種目：研究活動スタート支援 研究期間：2013～2014 課題番号：25889049 研究分野：無機材料化学</p>
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_25889049seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様式 C - 19、F - 19、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：32612

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889049

研究課題名（和文）強誘電ドメインの運動性を制御した高温用非鉛圧電セラミックスの開発

研究課題名（英文）Development of lead-free piezoelectric ceramics with mobility-controlled ferroelectric domains for high-temperature applications

研究代表者

萩原 学 (Hagiwara, Manabu)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：30706750

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000 円

研究成果の概要（和文）：圧電セラミックスを高温においてアクチュエータとして用いるためには、ドメイン壁の運動の制御が不可欠である。本研究ではまず、高いキュリー温度を有するビスマスフェライト系の固溶体セラミックスにおいて添加物および粒子サイズがドメインスイッチングにおよぼす影響を明らかにした。また、セラミックス内部の欠陥濃度に空間分布をもたせることによるドメインの運動性の制御を目指し、粒界付近にMnイオンが偏在したチタン酸バリウム焼結体を作製した。その結果、Mnイオンを粒界に偏在させた試料では無添加のチタン酸バリウムセラミックスに比べて分極状態の温度安定性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For the high-temperature actuator applications of piezoelectric ceramics, it is necessary to control the mobility of ferroelectric domain walls. In this study, we firstly revealed the influence of dopant and grain size on the domain switching in BiFeO₃-based lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperatures. In order to control the domain wall motions by introducing the inhomogeneous distribution of point defects in piezoelectric ceramics, we also tried to concentrate Mn ions near grain boundaries in BaTiO₃ ceramics. It was demonstrated that the polarized state in the resulting ceramic was more stable than that in an undoped BaTiO₃ ceramic.

研究分野：無機材料化学

キーワード：圧電セラミックス アクチュエーター 非鉛 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

圧電セラミックスは近年、ディーゼルエンジンの燃料インジェクタのように、高温で用いるアクチュエータとしての用途が広がってきていている。圧電セラミックスに電界を印加すると、結晶格子の伸びと強誘電ドメイン壁の動きという2つの起源によって、圧電歪が生じる。そのため、優れたアクチュエータ材料の開発には結晶格子の圧電性だけでなくドメインの効果の利用が不可欠である。しかし、高温において高電界で駆動すると、ドメイン壁の不可逆的な移動に起因する損失が増大し、自己発熱による脱分極が起こる。そのために圧電セラミックスのアクチュエータ応用は200℃以下の温度に限られていた。

また、現在広く用いられているアクチュエータ用圧電セラミックスはチタン酸ジルコニア酸鉛(PZT)系の材料であるが、PZTは人体に有害な鉛を60w%以上含んでいるため、欧州を中心に規制が進んでいる。そのため、鉛を含まず、高温で動作可能なアクチュエータ用圧電セラミックスの開発が広く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、欠陥濃度に空間的な分布を持たせることによりドメイン壁の運動性を制御し、高温でも動作可能な非鉛圧電セラミックスを開発することを目的とした。

圧電セラミックスの内部に酸素空孔などの格子欠陥が存在すると、これらがドメイン壁をピン留めしてその運動を抑制させる。そのためドメイン壁の運動性を抑制・制御する方法として、圧電セラミックスにアクセプタ元素をドープして酸素空孔を導入し、材料をハード化する方法が広く用いられている。しかし、セラミックスの粒子内部までアクセプタを均一にドープすると、圧電性に寄与するドメイン壁の可逆的な動きも抑制されるため、圧電性が大きく低下しまう。一方で酸素空孔の少ない圧電セラミックス(ソフト材料)ではドメイン壁の不可逆的な動きが容易に起こるため、高温での駆動により脱分極が起こる。そこで本研究では、ドメイン壁のピン留め中心がセラミックスの粒界付近に偏在した「ソフトコア・ハードシェル構造」を導入し、これによりドメイン壁の不可逆的移動のみを抑制し、分極状態を安定化させることを目指した。

3. 研究の方法

(1) ソフトコア・ハードシェル構造を有する高温用圧電セラミックスの開発には、高いキュリー温度を有し、添加物等によりソフト化/ハード化が可能な材料をまず探索する必要があった。そのような材料を探索する目的で、800℃以上のキュリー点をもつビスマスフェライト BiFeO_3 (BF)に着目し、BFとチタン酸ビスマスカリウム $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT)あるいはチタン酸バリウム BaTiO_3 (BT)との固溶体を

作製し、その電気的特性におよぼす欠陥構造・微細構造の影響を評価した。まず、菱面体晶と擬立方晶の境界組成である0.6BF-0.4BKTの焼結体を固相法により作製した。また、添加物として CuO を選択し、 CuO を様々な量添加した0.6BF-0.4BKTについても同様に作製し、焼結挙動および強誘電・圧電特性におよぼす CuO 添加の効果を調査した。また、0.6BF-0.4BKTと同様に菱面体晶と擬立方晶の境界組成をもつ0.67BF-0.33BTについても固相反応による合成を行った。このとき通常焼結法および二段階焼結法で緻密化させることで、種々の粒子サイズをもつ焼結体を作製し、その電気的特性と粒子サイズとの関係性を調査した。

(2) 上記のBF-BKT固溶体では高温での固相反応の際にBKT由来のK成分が揮発し、多量の格子欠陥が生じてしまうことがわかった。そこでKの揮発を抑制して圧電特性を向上させるため、BKTの水熱法による合成を行った。KOH水溶液に原料であるアナターゼ TiO_2 および Bi(OH)_3 を分散させたスラリーを水熱処理し、BKTの生成挙動を調べた。このとき水熱処理の温度プロファイルや生成物の洗浄方法などを詳細に検討した。さらに合成したBKT粒子の焼結特性と電気特性を評価した。

(3) ソフトコア・ハードシェル構造の導入のモデル材料として、BTを選択し、BTセラミックスの粒界へのMn添加を試みた。無添加のBT粒子(ソフト材料)にMnドープBT(ハード材料)をコートしたコアシェル粒子を焼結させた場合、高温での体積拡散・粒成長によりMnイオンが粒子の内部に拡散してしまう。そこで、二段階焼結法の原理を応用した以下の方法により、Mnの拡散を抑制しつつ焼結体を緻密化させることを試みた。まず、BT粉体を成形し、これを1350℃程度の高温で急熱・急冷処理することで、焼結の駆動力を残したまま粒子同士がネッキングしたBT多孔体を作製した。この多孔体をMnドープBTのゾル溶液に浸漬して真空脱気することでBTの多孔体にゾル溶液をコートし、これを低温で長時間焼成することで、焼結体を得た。作製したセラミックスの圧電性の高温安定性を評価するため、分極処理を施したあとに室温から150℃までの各温度で熱処理し、熱処理後の圧電定数を測定した。

4. 研究成果

(1) 0.6BF-0.4BKTセラミックスを作製し、その強誘電特性を評価した。その結果、図1(a)の実線のように、焼結後に除冷した試料では、分極ヒステリシスがほとんど開かないが、一方で600℃程度の高温から急冷すると、ヒステリシスが開いて大きな残留分極を示した。この結果は0.6BF-0.4BKTが酸素空孔を含んでおり、冷却過程において欠陥双極子が形成されてドメインが強くピン留めされること

を示している。つまり、0.6BF-0.4BKT は無添加の状態でハード材料としての特性を示すことがわかった。一方、CuO を添加した試料では、図 1 (b) のように急冷処理を行っていない試料でもある程度ヒステリシスが開いており、 Cu^{2+} イオンがドナーとして作用して 0.6BF-0.4BKT がソフト化することがわかった。 Cu^{2+} イオンはペロブスカイト構造の A サイト (K^+ , Bi^{3+}) と B サイト (Ti^{4+} , Fe^{3+}) の両方に入りうるが、格子定数の変化と Cu^{2+} がドナーとして作用したという事実から、 Cu^{2+} は K 成分の揮発によって生じた K 空孔を補償し、酸素空孔濃度を低下させているものと考察した。さらに CuO の添加量と焼結特性の間の関係を調査したところ、CuO の添加によって焼結温度が最大で 60 度低下した。以上の結果より、CuO の添加が 0.6BF-0.4BKT セラミックスのソフト化と焼結温度の低下に有効であることが明らかとなった。

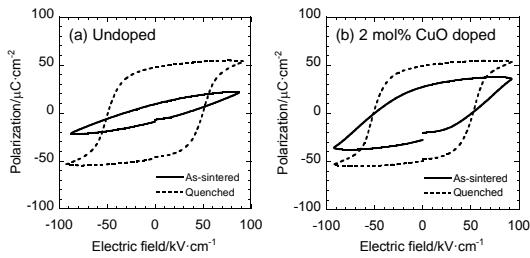


図 1 . (a)無添加および(b)2 mol% CuO 添加 0.6BF-0.4BKT セラミックスの分極ヒステリシス曲線。実線は除冷試料、破線は高温から急冷した試料のデータを表す。

BF と BT の固溶体である 0.67BF-0.33BT はアクセプタ添加物として一般に用いられる MnO_2 を添加しても、絶縁特性は改善するものの、ハード化は起こらない。そこで粒子サイズによる電気的特性のコントロールを試みた。通常焼結法と二段階焼結法を駆使することで、0.6 から $4.1 \mu\text{m}$ の広範な粒子サイズを有する緻密な MnO_2 添加 0.67BF-0.33BT セラミックスを得ることに成功した。これらのセラミックスの強誘電・圧電特性を評価したところ、図 2 (a) のように粒子サイズの減少によって分極反転が阻害され、残留分極が顕著に低下した。また、圧電 d_{33} 定数についても $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子サイズにおいて圧電定数が低下した。したがって、0.67BF-0.33BT においては粒子サイズの減少がドメイン壁の運動を阻害することが示唆された。

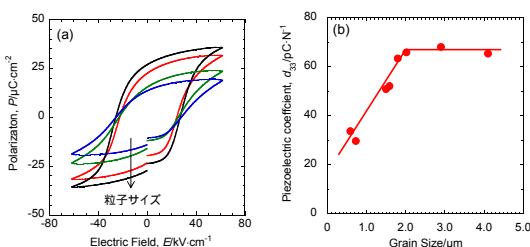


図 2 . (a)種々の粒子サイズを有する 0.67BF-0.33BT セラミックスの分極ヒステリシス曲線および(b)圧電 d_{33} 定数の粒子サイズ依存性。

(2) BF-BKT セラミックスの電気的特性の評価

結果より、同セラミックスでは高温での固相反応の際に BKT 由来の K 成分が揮発し、酸素空孔を生じることで無添加でもハード化してしまうことがわかった。そこで、水熱法を用いた BKT の低温合成を試みた。水熱合成の温度プロファイルを検討したところ、200 、3h の条件では、Ti-rich なアモルファス相が副相として生じてしまうことがわかった。一方、160 度までの昇温とその後の 110 、6h の保持からなる二段階温度プロファイルを用いることで、図 3 (a) のような 150 nm 程度の粒径の BKT 微細粉末の合成に成功した。BKT は融点が低いために通常の固相法で合成した粗大粒子では焼結が困難であることが知られているが、この微細粒子を用いることで 95% 以上の相対密度をもつ焼結体の作製が可能になった(図 3 (b))。今後、水熱 BKT 粒子を原料に用いた反応焼結により BF-BKT 焼結体を作製する予定である。

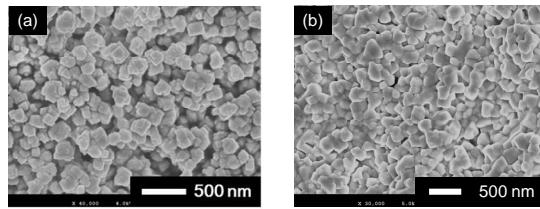


図 3 . (a)水熱法により合成した BKT 粒子および(b)その焼結体の走査型電子顕微鏡写真。

(3) ソフトコア・ハードシェル構造の導入のモデル材料として BT を選択し、BT 多孔体に Mn ドープ BT のゾル溶液をコートして焼成することで焼結体を作製した(Mn コート BT)。多孔体の密度や焼成条件を詳細に検討することで、最終焼成段階での粒成長を抑制しながら 90% 以上の密度をもつ焼結体を得ることに成功した。組成分析の結果より、Mn コート BT では Mn が粒界付近に偏在している可能性は示唆された。また、圧電 d_{33} 定数の熱処理温度依存性から高温での分極状態の安定性を評価したところ、図 4 のように無添加 BT 焼結体の d_{33} が熱処理によって急激に減少するのに対し、Mn コート BT ではキュリー点(130 度)手前まで初期の d_{33} 値が維持された。この結果から Mn コート BT では粒界付近に偏在する Mn イオンによって酸素空孔が生じ、分極状態が安定化することがわかった。今回 BT について作製したソフトコア・ハードシェル構造を BF-BKT あるいは BKT セラミックスに適用すれば、300 度以上の高温で動作可能なアクチュエータ用非鉛圧電セラミックスの開発につながると期待される。

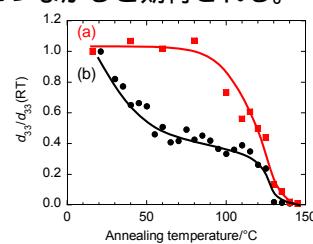


図 4 . 热処理温度に対する圧電 d_{33} 定数の変化率:(a) Mn コート BT 焼結体、(b) 無添加 BT 焼結体。

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 1 件)

萩原学、藤原忍、Effects of CuO Addition on Electrical Properties of 0.6BiFeO₃-0.4(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics、Journal of the American Ceramic Society、査読有、Vol. 98、2015、pp. 496-475

[学会発表](計 6 件)

萩原学、藤原忍、(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃非鉛圧電セラミックスの相転移挙動に及ぼす粒子サイズの効果、第 32 回強誘電体応用会議、2015 年 5 月 20 日 ~ 2015 年 5 月 23 日、コープイン京都(京都府京都市)

萩原学、藤原忍、水熱合成法を用いて作製した(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ 強誘電体セラミックスの相転移挙動、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 18 日 ~ 2015 年 3 月 20 日、岡山大学 津島キャンパス(岡山県岡山市)

萩原学、藤原忍、水熱合成法による(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃粉末の合成とその焼結特性、第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会、2014 年 10 月 24 日 ~ 2015 年 10 月 25 日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

須藤有唯、萩原学、藤原忍、0.67BiFeO₃-0.33BaTiO₃ セラミックスの圧電特性に及ぼす粒子サイズの影響、日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 日 ~ 2015 年 9 月 11 日、鹿児島大学 郡元キャンパス(鹿児島県鹿児島市)

萩原学、藤原忍、BiFeO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ セラミックスの分極反転と圧電特性に及ぼす CuO 添加の効果、日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 日 ~ 2015 年 9 月 11 日、鹿児島大学 郡元キャンパス(鹿児島県鹿児島市)

萩原学、藤原忍、Strong Ferroelectric Domain-wall Pinning in 0.6BiFeO₃-0.4(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics、2014 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/IWATMD/PFM)、2014 年 5 月 12 日 ~ 2015 年 5 月 16 日、ステートカレッジ(アメリカ合衆国)

[その他]
ホームページ等
<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

萩原 学 (HAGIWARA, Manabu)
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号 : 30706750

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし