

研究成果報告書

研 究 題 目		ニオブ酸ストロンチウムを中心とした高温用超音波振動子(圧電材料)材料の開発	実 施 年 度 2011, 2012 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学 教育学部 自然環境教育講座	
	氏 名	塚田 真也	
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p><u>高温用の強誘電体材料が必要とされている.</u></p> <p>強誘電体材料はコンデンサや圧電素子として使われており, 我々の生活には不可欠なものである. 携帯電話にはコンデンサとして数万個入っているし, プリンタのインクジェットや, エンジンのガソリン噴射装置にも使われている. もっともよく使われているコンデンサ材料のチタン酸バリウムは, 使用上限温度が135°Cと低い. 圧電素子として使われているジルコン酸チタン酸鉛の上限温度は, 200~300°Cである. このように, 高温で使える強誘電体が非常に少ない. 発電設備においては, 高温機器の損傷の進行を超音波探傷法で運転中に監視できれば, 設備の運用信頼性は格段に向上する. 現在, 火力発電所は高温用の設備点検のために定期的に運転を停止している. 運転を停止せずに点検ができれば, 安全性の向上とともにエネルギーの安定供給・省エネルギーに繋がる.</p> <p>しかし, 「なぜ, 鉛が使われている強誘電体は超高性能なのか」という疑問に明確な解答がなく, 材料設計指針すら確立していない状況に我々はいる. <u>人海戦術でなく, 基礎的な視点から材料設計を行い, 設計指針を明確にするような研究も世界的に求められている.</u></p> <p><u>本研究では, 高温で使える強誘電体材料の探索を行った.</u></p> <p><u>さらに, 材料設計の指針を打ち出すような基礎的データの蓄積にも力を入れた.</u></p> <p>高温用の強誘電体の第一候補に挙げたのが, 上限温度が非常に高いニオブ酸ストロンチウム($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)である. $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$は動作温度の上限(強誘電性相転移温度)が1000°C以上と非常に大きく, 50 pC/N程度の圧電定数が報告されている. また, ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)系だけに限らず, 本研究グループのオリジナリティを活かした材料設計も行った.</p> <p>本研究グループでは, ・フッ素を酸素と置換する技術 ・Baを中心とした材料探索 ・KTaO_3への金属イオンの添加 ・光散乱測定技術 といった他研究室にはない特徴があり, そこから新しい材料設計の指針が得ることを狙った.</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

・高温用圧電材料に関する研究

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) Nb_2O_7 セラミックスの作製をスパークプラズマ焼結法で行った. $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ で綿密なセラミックスを得ることが出来た. 当初, 単結晶を想定していたが, 結晶の劈開により電気物性測定が困難であると判断した. 単結晶については, ラマン散乱測定を行い 1000°C 以上でも強誘電性を有することが確認できた.

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) Nb_2O_7 系と同時に, BaTi_2O_5 の高品質セラミックスの作製にも取り組んだ. 本研究グループで強誘電性を発見した BaTi_2O_5 結晶はセラミックス化が難しく, 性能が優れているにも関わらず, 応用化が進んでいない. その BaTi_2O_5 の高品質セラミックスの作製に「スパークプラズマ焼結法」や「Mg 添加した固相反応法」で成功した(図 1).

・高温用大容量コンデンサに関する研究

高温用圧電素子を探索する過程において, Ni 添加 KTaO_3 単結晶を育成した. 電気物性を測った結果, 応用化されている BaTiO_3 系セラミックス(数 1000 の誘電率)より極めて良好な誘電性を示した. その結果を図 2 に示す. 100000 という誘電率が, 周波数分散なく $100\sim 420\text{ K}$ ($-170\sim 150^\circ\text{C}$)まで実現した. 使用温度は広がっていないが, 性能を大きく向上させることができた.

・分光による, 材料設計指針の確立

本予算で購入した分光器でラマン散乱測定システムを立ち上げ, これまでのブリルアン散乱の結果と合わせることで, 多くの知見を得た. 鉛を含む超高性能強誘電体材料を調べることで, 誘電体の高性能化には「臨界点を室温に近づける・不均一性を利用する必要がある」ことを本研究より提案することができた.

米国の物理学系雑誌 *Applied Physics Letters* や *Physical Review B*, 日本結晶学会誌の解説への第一著者での執筆など, 学術面では社会に貢献できたと考えている. 高温用材料に関しては, 実用化についていくつかの企業から問合せがあり, 今後数年で大きく目標に近づけると信じている.

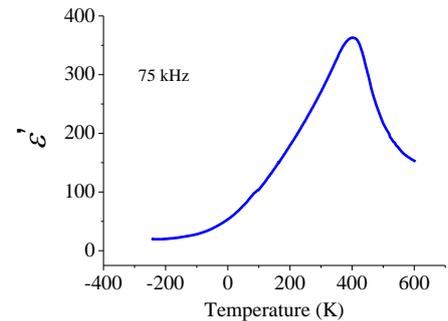


図 1 スパークプラズマ焼結法で作製した BaTi_2O_5 の誘電率 ϵ' の温度依存性. ϵ' の 400°C にある山は使用上限温度を示しており, 従来の鉛系材料よりも高温で使えることを示している.

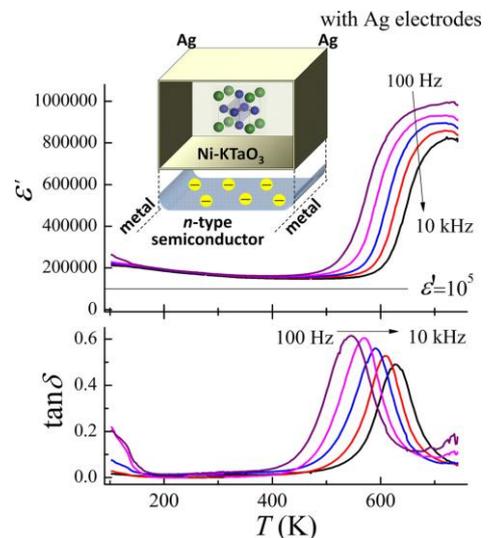


図 2 Ni 添加 KTaO_3 における誘電率 ϵ' と $\tan\delta$ の温度依存性. ϵ' は蓄えられるエネルギー量, $\tan\delta$ はエネルギー損失量に関する. このグラフから 10^5 といった巨大誘電率が低損失で安定に出現することが分かる.

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費として申請書に記載した通り，分光器(Lucir 698 千円)と高速・高電圧アンプ(松定プレジジョン 724 千円)を購入した．アンプに関しては申請時よりも高額になってしまったが，他の外部資金でも消耗品を購入したため本研究計画の進行には問題がなかった．消耗品としては，金線や坩堝改鑄など，128 千円を使用した．

申請時に計上していた実験のための国内旅費(筑波大学に 2 回，SPring8 に 1 回)は，150 千円．当初の計画と異なり，佐賀での放射光実験は行わなかったため，借料損料は発生しなかった．

設備備品費，消耗品費，旅費の各合計は，申請書記載の費用とは若干異なるが，概ね申請書通りの支出となった．

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

ニオブ酸ストロンチウム系は良い物性が見つからなかったのに対して，新しいチタン酸バリウム BaTi_2O_5 のセラミックス作製が成功したことによって，高温材料として使えるのではないかという感触を得た．しかし，セラミックスにしてしまうと性能がかなり落ちるという問題が見つかった．「臨界点・分域構造を利用をすれば性能が向上する」ことを本研究を通して明らかにしたので，今後，その新しい材料設計指針に従って実験を展開していく．

高温用材料に関しては，実用化について 3 つの企業から問合せがあり，2 社と面会した．現在，最も使われているチタン酸バリウム BaTiO_3 では高温の使用に限界があり， BaTi_2O_5 が使えないかとの相談だった．

BaTi_2O_5 セラミックスの性能を単結晶の優れた物性に近付ける必要がある．また，「臨界点をどのように近付けるか」という材料設計指針において新しい疑問が生まれた．今後は，これらの疑問や問題点を解決しながら，実用化につなげていきたい．

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

論文(本財団について謝辞を入れたもののみを抜粋)

1. S. Tsukada, T.-H. Kim, and S. Kojima

Influence of inhomogeneous structure on phase transitions of relaxor ferroelectric
 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ probed by acoustic phonon thermal hysteresis
Submitted to APL materials.

2. S. Tsukada, Y. Hidaka, S. Kojima, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye

Development of nanoscale polarization fluctuations in relaxor-based
 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ferroelectrics as probed by Brillouin scattering
Physical Review B, Vol. 87, pp. 014101 (8 pages), 2013

3. 塚田真也, 秋重幸邦, 小島誠治

フッ素置換によるチタン酸バリウムの強誘電性と臨界緩和
日本結晶学会誌, Vol. 54, pp. 313-318, 2012

4. S. Tsukada and Y. Akishige

Thickness Dependence of Extrinsic Dielectric Response in Reduced Ni-doped KTaO_3
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, pp. 09LC01 (4 pages), 2012

5. S. Tsukada, T. Hayashi, T. Ohba, and Y. Akishige

Dielectric Effect Induced by Barrier Layers in Ni-doped KTaO_3
Applied Physics Letters, Vol. 99, pp. 082902 (3 pages), 2011

主な学会発表

1. J. Zushi, T. Ariizumi, S. Tsukada, Y. Akishige, and S. Kojima,

Successive Phase Transitions of $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_7$ Crystals Studied by Inelastic Light Scattering
The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics, December 9-14, 2012

2. S. Tsukada and Y. Akishige

Dielectric response in reduced Ni-doped KTaO_3
Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF, Ekaterinburg, Russia, August 21-25, 2012

受賞

塚田真也, 島根大学研究功労賞, (<http://www.shimane-u.ac.jp/docs/2012122100016/>)

「高性能圧電材料・誘電材料の新規物性探索に関する研究」

その他の教育研究活動につきましては、私の所属する研究グループのウェブページに載せています。 (島根大学 秋重研究室 <http://physics.edu.shimane-u.ac.jp/index.html>)