

研究課題別評価

1 研究課題名: 点欠陥の秩序の対称性原理による特異なmultiscale現象

2 研究者氏名: 任 暁兵

3 研究のねらい:

空孔や添加元素などの点欠陥は全ての機能材料に存在し、物性と機能特性に大きな影響を与えることが良く知られている。これまでの研究では、点欠陥が殆どランダムに(無秩序的に)分布していると仮定し、点欠陥の平均効果しか考えていない。最近、提案者は点欠陥のナノ秩序(ナノスケールでの規則配列)について、普遍的な対称性原理を仮説として提唱した。この新原理により、マルテンサイト合金や強誘電体において特異な multiscale 現象の存在が予言された。具体的には、点欠陥の秩序と結晶対称性の相互作用によって、原子・ナノスケールにおける短範囲規則度の対称性変化、微小格子変形、メゾスケールにおけるドメインの記憶効果、マクロスケールにおける 2 方向形状記憶効果、巨大圧電効果など特異な効果の存在が予言できる。このように、この新しい原理による新物性発見の可能性については未開拓である。この原理により予言される新物性は幅広い応用の可能性を秘めている。

本研究では、点欠陥の秩序に関する普遍的な対称性原理(仮説)を実験的かつ理論的に証明すると共に、この新しい原理に基づいて、金属材料と強誘電体を調べ、点欠陥による特異な multiscale 現象及びそれに起因した新しい物性を探索・解明することを目的とする。更に、本研究では、これらの新物性を利用して、新機能材料及び新マイクロアクチュエータやデバイスなどの創出の可能性も提案する。

4 研究結果:

3 年間の研究を通して、予想の通りに以下の重要成果が得られた。

(1) マルテンサイト・形状記憶合金における時効効果とドメイン記憶効果、ゴム弾性的挙動
Au-Cd 合金を用いて、点欠陥の秩序の対称性原理から予想された時効によるドメイン記憶効果や、二方向形状記憶効果など現象を実験的に詳しく検証しました。時効後の試料はメソスケールにドメインの記憶効果、巨視的に二方向形状記憶効果とマルテンサイト状態でのゴム弾性的挙動が確認できた。それは点欠陥対称性原理を強く支持する結果となると同時に、特異な multiscale 現象の存在も証明できた。

(2) 強誘電体における点欠陥による特異な multiscale 現象と巨大電歪効果

強誘電体に点欠陥の秩序の対称性原理を利用することによって、時効による巨大電歪効果など更に興味深い現象を発見した。更に、ドメインの興味深い挙動も見つけた。

強誘電材料は電圧を加えると伸縮し、逆に力を加えると電圧が発生するという効果を持つため、電気—機械エネルギーを変換するアクチュエータなどに幅広く利用されている。通常の圧電効果は原理的に非常に微弱(最も大きい圧電効果を持つ PZT でも 100V/mm の電場で最大 0.01% 程度しか変形しない)であるため、この圧電原理を用いている素子の応用範囲が限られている。また、現在最も利用されている PZT 圧電材料は有毒な鉛を含有するため環境問題の観点から規制されていく方向にあり、その代替材料の開発は世界的に重要な課題になっている。

このような背景の中、提案者は従来の圧電原理と異なる新しい原理(点欠陥によるドメインの可逆的変換)を提案し、それに基づく巨大電歪効果を発見した。この新しい原理は点欠陥のナノ秩序の対称性という普遍的な性質を用いて、時効処理によって可逆的なドメイン変換を実現した。この可逆的なドメイン変換によって、巨大電歪を生み出すことができる。

今回の研究では、微量な Fe^{3+} (点欠陥として) を含有したチタン酸バリウム (BaTiO_3) 単結晶を用いた。 Fe-BaTiO_3 単結晶を強誘電相状態に 80°C で 5 日間時効し、図 4c の状態にした。最も重要な電歪効果は図 1 に示す。 200V/mm の低電場において 0.75% という巨大な可逆電歪が得られ、この値は代表的な圧電材料 PZT より 40 倍も大きい電歪である。また、最近の話題になった PZN-PT 単結晶よりも 10 倍以上である。

この新しい原理に基づく巨大電歪効果は通常の圧電効果と異なり、ある臨界電圧より急激な上昇を示す大きい非線形効果を示し、この巨大効果は従来小さい圧電効果が応用できなかった分野を開拓できるものと期待される。

また、同じような大きい電歪効果は K-BaTiO_3 単結晶にも発見された。これはこの新しい原理が普遍的であることを示唆している。

今回の研究にもう一つ重要な成果として、本研究で発見した巨大電歪を示す材料は鉛を使わないため、環境に優しい高性能圧電材料の創製に寄与した。

5 自己評価:

本研究を通して、金属マルテンサイト、強誘電体などを含む幅広い物質・材料に共通の基本原則の樹立を果たした。つまり、点欠陥のナノ秩序の対称性原理である。

新しい原理を用いて得られた電歪効果 (電場誘起変形) が数十年来広く使われているチタン酸ジルコニウム酸鉛 (PZT) 材料の電歪効果と比べ、低電圧で 40 倍という桁違いに大きい効果を示すことを見出した。この巨大な電歪効果はセンサーやアクチュエーターなどの電気-機械エネルギー変換に係わる広い分野に大きく貢献することを期待している。また、作製した材料は鉛を使わないチタン酸バリウム系物質であるため、環境に優しい高性能圧電材料の創製にも寄与した。この新しい原理による電歪材料を創製する基本特許は既に国内特許出願済みと国際 PCT 出願済みとなっている。

この重要な発見は世界的に注目を集めている。国内外から数十件以上の問合せがあった。新聞などのメディアにも報道され、大きい話題になっている。成果発表後僅か 6 ヶ月の間に、国際会議招待講演 3 回、国内招待講演 3 回が依頼された。また、産業界も大きい関心を示した大手メーカーをはじめとする 30 社以上が技術相談や共同研究の可能性について打診してきた。これらの大きい関心を答えるため、2004 年 5 月に本研究についての「技術説明会」を開いて、35 社が参加した。現在、6 社の企業と共同研究を行い、この新技術の新しい展開を狙う。

今後、この新しい原理を利用して、材料組成の最適化や多結晶セラミックスへの応用などに展開することによって、実用レベルの材料の創製を期待している。また、この原理を他の物質に応用し、斬新な物理効果の発見に繋がる可能性も秘めている。

6 研究総括の見解:

マルテンサイト形状記憶合金で見出した特異なマルチスケール現象が、点欠陥の秩序と結晶対称性の相互作用によって生じる普遍的な点欠陥対称性原理にもとづくことを実験的、理論的に証明し、金属や無機材料で新しい物性を探索することを目的とした研究である。Au-Cd 合金の時効によるドメイン記憶効果や二方向形状記憶効果発現のように金属材料のみならず、無機材料系

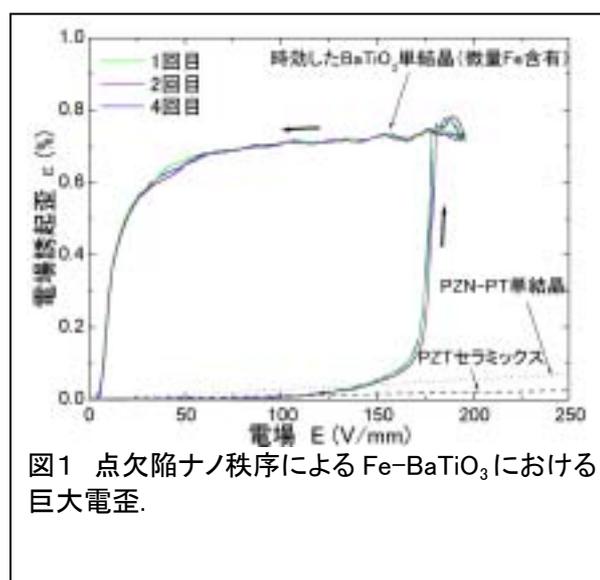


図1 点欠陥ナノ秩序による Fe-BaTiO_3 における巨大電歪.

の強誘電体でも時効による巨大電歪効果が生じることなどを見出し、この原理の普遍性と有用性を検証したことは高く評価できる。さらに、点欠陥によるドメインの可逆的変換によって Fe-BaTiO₃ 単結晶の電歪が代表的な圧電材料 PZT より 40 倍も大きいことを見出している。この巨大電歪効果は通常の圧電効果と異なり、ある臨界電圧より急激な上昇を示す大きい非線形効果を示すことから、従来圧電効果が小さいために応用できなかった分野を開拓できるのみならず、鉛を使わない環境に優しい強誘電材料として注目を集めていることは特筆できる。この新しい原理を利用した新機能性材料の創製に期待したい。

7 主な論文等:

主な発表論文

- ① X.Ren,
Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching.
Nature Materials, 3, 91-94 (2004)
- ② L.X. Zhang, W. Chen and X. Ren,
Large recoverable electrostrain effect in Mn-doped (Ba,Sr)TiO₃ ceramics.
Applied Physics Letters, 85, 5658-5660 (2004)
- ③ L.X. Zhang and X. Ren
In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped single crystals
Physical Review B, in press (2005)
- ④ K. Otsuka and X. Ren
Physical Metallurgy of Ti-Ni shape memory alloys
Progress in Materials Science, 50, 511-678 (2005)
- ⑤ G.L. Fan, W. Chen, S. Yang, J.H. Zhu, X. Ren, K. Otsuka,
Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys
Acta Materialia, 52, 4351-62 (2004)
- ⑥ X.Ren and K.Otsuka,
Interaction of point defects with martensitic transformation - A prototype of exotic multi-scale phenomena.
MRS Bulletin, 27, 115-120 (2002)

特許

- ① 任暁兵,
特許願「非線形圧電素子の製造方法及び非線形圧電素子」、第 2003-134630 号、2003 年出願
- ② 任暁兵,
国際特許 PCT 出願「圧電材料とその製造方法並びに非線形圧電素子」、特許第 PCT/JP2004/006761 号、2004 年出願
- ③ 任暁兵
特許願「圧電材料と非線形圧電素子」、第2004-331245号、2004年出願

国際会議招待講演

- ① X. Ren ,Giant electro-strain by point-defect-mediated reversible domain switching
20th General Conference Condensed Matter Division EPS, Prague, Czech, July 19-23, 2004

- ② X. Ren, Theoretical Modeling and Simulation of Ferroic Transitions and the Associated Multiscale Phenomena
3rd Int. Conf. On Computational Modeling and Simulation of Materials, Aireal, Italy, May 30-June 3, 2004.
- ③ X. Ren, Giant electro-strain by point-defect-mediated reversible domain switching.
ICAT Symposium, State College, USA. April 26-27, 2004.