

大口径高変換効率圧電単結晶 PMN-PT

論文題目: Large diameter high conversion efficiency piezoelectric single crystal PMN-PT

松下 三芳 MATSUSHITA Mitsuyoshi JFE ミネラル 技術研究所 機能素材開発センター 主任研究員(部長)・理博
 館 義仁 TACHI Yoshihito JFE ミネラル 技術研究所 機能素材開発センター 主任研究員(副部長)
 岩崎 洋介 IWASAKI Yosuke JFE ミネラル 技術研究所 機能素材開発センター

要旨

一回仕込み融液ブリッジマン法で育成した直径 80mmφ マグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛固溶体 (PMN-PT) 圧電単結晶には、偏析による圧電特性に幅があるという結果が得られた。チタン組成の均一化には、原料連続供給育成

法の確立、特性均一化には分極条件の最適化やドメイン制御技術の開発などが今後の課題となることを指摘した。

1. 緒言

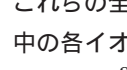
The variation of titanium concentration is inevitable due to the segregation along the growth direction of a large PMN-PT piezoelectric single crystal with 80mm in diameter grown by the Bridgman method using one-batch. Ti distribution along with the growth direction and the dependence of dielectric and piezoelectric properties on Ti concentration have been investigated. It is concluded that these properties which strongly depend on Ti concentration are superior to those of usual PZT(Pb(Zr, Ti)O₃) ceramics. It is also observed that the dielectric and piezoelectric properties vary even with the same Ti concentration. In order to make uniform Ti concentration, it is necessary to develop the growth method.

現在、圧電材料の主流となっているジルコン・チタン酸鉛 (PZT: PbZr_xTi_{1-x}O₃, x: 0.45~0.48) に代わる、より大きな電気機械変換効率を持つ材料の開発は、圧電素子の小型化、駆動電圧の低圧化、感度の向上、ひいては、省エネルギー材料の開発の観点からも重要な課題であった。

一方、公害防止の観点から、PZT などの鉛系材料からピスマス系などの非鉛系材料への転換も、今後の社会的要請として浮上してきている。残念ながら、これらの非鉛系材料では薄膜材料としては開発が進展しているが、バルク材料、単結晶材料としては、安定的な実用化工程に至っていないように思われる^{1,2)}。

PZT に代わる材料の中で、高い電気的エネルギー (電圧・電荷) と機械的エネルギー【は

単結晶が注目を集めている^{3,4)}。リラクサーとは、誘電率のピークとなる周波数およびそのピーク値が極まび抗 昇

_{1, B₂)} O₃) とチタン酸鉛 (PbTiO₃) 固溶体の中間組成部にそれぞれモルフォトロピック相境界 (MPB) と呼ばれる領域があり、その組成近傍で圧電・誘電特性が大きい値を示すことが知られている。ジルコン酸鉛とチタン酸鉛の場合を MPB I、リラクサーとチタン酸鉛の場合を MPB II と呼ぶ。これらの全率固溶体の基本格子であるペロブスカイト格子中の各イオンの配置を  に示す。ペロブスカイト格子の角に Pb²⁺ が、面心位置に O²⁻ が、そして、体心位置には、Fig. 2 で B₁, B₂ と書かれた種々のイオンが位置する構造をとり、体心位置のイオンの平均電荷が 4価となることで、電気的中性が保たれる。

i) の全率固溶体

これらのリラクサー チタン酸鉛全率固溶体のうち、現在、実用規模の大きさである直径 50mmφ 以上の単結晶が得られているのは、B₁として Zn, B₂として Nbを用いた亜鉛ニオブ酸鉛・チタン酸鉛固溶体 (PZN-PT) と、B₁に Mgを用いたマグネシウムニオブ酸鉛・チタン酸鉛固溶体 (PMN-PT) の二種である。JFE ミネラルでは、PZN-PT の大型単結晶の育成と圧電素子基板の開発を行い、世界最大の 80mmφ 単結晶育成と圧電素子基板の開発に成功した^{7,8)}。

一方、圧電特性が PZN-PT とほぼ同等であり、単結晶育成方法として、MnZn フェライト単結晶と同様に、融液からのブリッジマン法育成と種結晶による方位制御が可能であるマグネシウムニオブ酸鉛・チタン酸鉛固溶体 (PMN-PT) 単結晶育成と圧電素子基板開発も進めてきた⁹⁾。

PZN-PT は、フラックスを用いた溶液からの一方向凝固による溶液ブリッジマン法で育成される。一方、PMN-PT は原料を融解することが可能であるため、MnZn フェライトなどと同様に融液ブリッジマン法で育成される。PMN-PT 単結晶に関しては、現在、直径 80mmφ の大口径単結晶の原料一回仕込み育成に成功し、



大口径高变换效率压电单晶 PMN-PT

の組成と等価であるためである。インゴット中での位置は、ウェーハ番号で示され、図の左側のウェーハほど種結晶に近い部分（コーン部）に相当する。測定された値は、各ウェーハのキュリー温度（ T_c ）であり、 Sc^{12} に示す PMN-PT の相図上の T_c vs. Ti 濃度曲線を用いて、 T_c から Ti 濃度に換算した。換算式は、

$$Y = (X - 96267) / 48591 \dots\dots\dots (1)$$

X: キュリー温度 T_c (°C) ら

いては、正方晶構造である 33mol%の比誘電率は 2000 であり、実用的でないと考えられる。一方、擬立方晶構造である 33mol%では 3000であり、実用的といえるが、個々の測定ウェーハでは、Ti 濃度が同一の値であるにも関わらず比誘電率の値に幅があり、最大で 2000程度の比誘電率の変動が見られる。この変動の原因のひとつとして、as grown 結晶中での微細なドメイン構造（細かな領域で自発分極方向の揃った分域構造）が考えられ、分極条件などを最適化することにより、より小さい範囲に制御することが可能と考えられる。

Fig. 7に見られるように、比誘電率 6000を与える大きなピークが Ti 濃度が 28~29mol%の範囲に存在する。この小さい濃度範囲で急峻なピークが見られる理由についてはまだ明らかでない。先に引用した文献¹⁴⁾によれば、モルフォトロピック相境界（MPB II）近傍で擬立方晶構造中に単斜晶系（モノクリニック）の領域が存在し、その場合、擬立方晶と異なる比誘電率が示す

理 賞 烙 漢 関 ト で 錯 C 婆 嬰 こ る 文 鈺 婆 華

