

PZNT Single Crystals, Having High Electro-mechanical Coefficient



松下 三芳
Mitsuyoshi Matsushita
川鉄鉱業(株)
技術研究所 課長・
理博



館 義仁
Yoshihito Tachi
川鉄鉱業(株)
技術研究所 課長



越前谷 一彦
Kazuhiko Echizenya
技術研究所 鉄粉・磁
性材料研究部門 主任
研究員(課長補)

要旨

棒状試料縦振動モードの電気機械結合係数 (k_{33}) (変換効率に対応) が 90% 超と優れた特性を有する亜鉛ニオブ酸チタン酸鉛固溶体 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x = 0.90 \sim 0.93$) (PZNT) の単結晶を育成し誘電・圧電特性を評価した。この単結晶の直径は 50 mm である。従来の PZNT 単結晶は 40 mm 以下であった。単結晶の育成は、フラックス法を基礎にした溶液ブリッジマン法を用いた。棒状試料での $k_{33} \cong 95\%$ 、圧電歪定数 (d_{33}) $\cong 2400 \text{ pC/N}$ を得た。板状試料では対応する電気機械結合係数 (k_t) $\cong 56\%$ 、 $d_{33} \cong 1800 \text{ pC/N}$ であった。いずれも、従来の PZT 圧電焼結体の値を上回るものであり、今後、高感度・高分解能超音波プローブ、高精度位置制御アクチュエータへの実用化が期待される。

Synopsis:

Piezosingle crystals of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x = 0.90-0.93$) (PZNT) of 50 mm in diameter were grown and their dielectric and piezoelectric properties were investigated. PZNT single crystals were grown by the Supported Solution Bridgman Method. The electro-mechanical coupling coefficient for the rod samples (k_{33}) and the piezoelectric constant (d_{33}) were approximately 95% and 2400 pC/N, respectively. Those for the wafer samples (k_t) and (d_{33}) were approximately 56% and 1800 pC/N, respectively. Dielectric and piezoelectric properties of PZNT piezosingle crystals were advantageous to the usual piezo-ceramics such as PZT. Applications to high efficiency and high resolution acoustic transducers and high position sensitive actuators are expected.

1 緒 言

現在の圧電体の主流である PZT (ジルコンチタン酸鉛) 焼結体より大きな電気機械結合係数を有するリラクサー $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ と PT (チタン酸鉛) の固溶体 PZNT (亜鉛ニオブ酸鉛チタン酸鉛) は、PZT と異なり、単結晶の大口径化が可能であると考えられてきた。川鉄鉱業(株)では、大口径 100 mmφ MnZn フェライト単結晶育成技術である下支えブリッジマン法を基礎として、直径 50 mmφ の PZNT 単結晶育成に成功した。この成果は、(株)東芝研究開発センターとの共同研究に基づくものである。本報告では、開発の経緯、単結晶育成方法、単結晶の圧電特性について報告する。

2 開発の経緯

圧電体とは、機械的圧力に対し電気分極を発生したり、逆に電気的変動に対し機械的変位 (たとえば振動) を発生する特性を持つ物質の総称である。代表的な圧電体としては、 BaTiO_3 などの強誘電体が知られている。棒状試料の縦方向振動の電気機械結合係数 (k_{33}) の値を指標にした近年の圧電体開発の歴史を Fig. 1 に示す¹⁾。

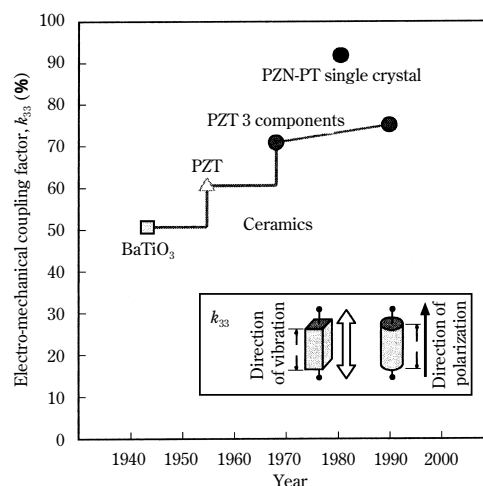


Fig. 1 Historical trend of the piezoelectric materials in a view point of the electro-mechanical coupling factor, k_{33}

この中で飛躍的に圧電特性を向上させる原動力となったのは、ペロブスカイト構造の $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: ジルコンチタン酸鉛) の発見であった (x は Zr の組成比)。

ペロブスカイト構造 (ABO_3) は、立方晶の結晶構造を持ち、Fig. 2 に示すように単位格子の面心位置に酸素イオン (O^{2-}) を配置し、

* 平成14年4月5日原稿受付

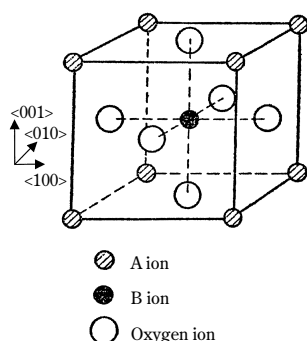


Fig. 2 Unit cell of perovskite structure

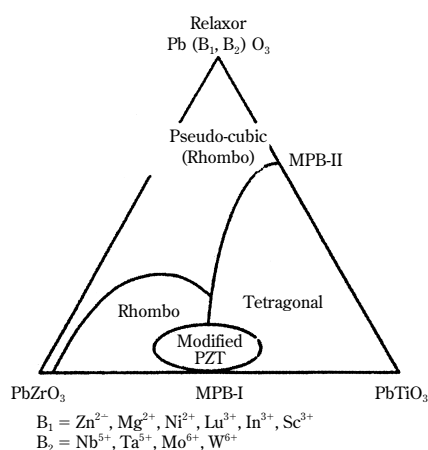


Fig. 3 Ternary phase diagram of the relaxer materials, PZ and PT (Morphotropic phase boundary (MPB) I and II are shown)

立方体の頂点に A イオン、体心位置に、B イオンを配置している。PZT は焼結体（多結晶）として使用される。単結晶の方が分極の強さなどの方位依存性に依りて最も有利な結晶方位を選択して所望の特性を上げることが可能であるが、PZT は単結晶育成が困難であり、現状では数 mm² の単結晶が得られている段階である。これに対し、同じ Pb 主体の化合物誘電体（圧電体）として、リラクサー $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ と PT (PbTiO_3) の全率固溶体圧電体単結晶の育成が試みられてきた。Fig. 3 にリラクサー $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ と PZ (PbZrO_3)、PT (PbTiO_3) の三元系状態図を示す。高性能の圧電性を示す組成は、PT と PZ 固溶体の相境界 (MPB I) にもあるが（これが PZT の基本組成となる）、リラクサーと PT 固溶体の菱面晶—正方晶相境界 (MPB II) にもあることが知られている¹⁾。リラクサーの B_1, B_2 イオンには Fig. 3 に示したように各種の元素が対応し、その合成イオン価数が +4 価に配置される必要がある。後述する結晶育成時に問題となる異相（パイロクロア相）は、結晶全体の組成が乱れた結果、上記ペロブスカイト構造では電荷保存がなされないために形成されるより複雑な構造で、結晶ではあるが、ペロブスカイト構造に比較して圧電特性は実用にならない位低い性質を有する。リラクサー中の B_1, B_2 イオンで、 B_1 として Zn^{2+} を、 B_2 として Nb^{5+} を用いたものが PZN（亜鉛ニオブ酸鉛）であり、これと PT との固溶体を PZNT（または、PZN-PT）と表記する。構造式は $x \cdot (\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3) \cdot (1-x) (\text{PbTiO}_3)$ である。 x は固溶体中の PZN の比率を示す。PZNT は、1982 年東京工業大学の野村教授のグループにより単結晶の作製が報告され、菱面体晶—正方晶の相境界 (MPB II, PZN:PT = 90:10 近傍) で $\langle 100 \rangle$ 方向に分極した時の

$\langle 100 \rangle$ 方向縦振動モードの電気機械結合係数 (k_{33}) が 90% 以上を示すことが見出された²⁾。これは、PZT 焼結体に比較して充分大きな値であり、さまざまな応用が期待された。しかし、PZNT についても大型単結晶の育成は困難であった。PZNT 単体では高温で融解せず昇華してしまうため、融液成長ができないこと、溶液成長でも、種結晶を用いる TSSG 法（top seeded solution growth 法）では、高温に曝される種（seed）部がパイロクロア相に変質しやすいため、ペロブスカイト構造の結晶が得られにくいことなどの問題があるためである。これらの問題を回避するため、現在の PZNT 単結晶育成では、PZNT の構成元素の一つである Pb 酸化物をフラックスとして使用するセルフフラックス法が用いられている。通常のフラックス法での結晶育成は、溶液（溶質 + フラックス）の入った容器全体を温度分布のない条件下で温度降下させ、自発的に核発生させる。このため、容器中の幾つかの場所で自発的（spontaneous）に核が発生し、結晶の晶癖を持つ小型の単結晶が複数個、容器中に生成する。この現象は、飽和食塩水から水分の蒸発により立方体（これは NaCl の 6 つの $\{100\}$ 面で囲まれた形状）の小型単結晶が複数個生成するのと同じであり、通常のフラックス法では単結晶の数、大きさ、方位などの制御が困難であることを意味する。フラックス法において単一の（核が一つである：単核）大型単結晶を得るためにはブリッジマン法と同様な温度勾配中での一方向凝固を行い、かつ、核発生点をつぼ中の一点に限定する手法が考えられる。これは、溶液ブリッジマン法（Solution Bridgman Method）ともいえる方法である。ブリッジマン法の場合、一定の大きさのつぼ中になるべく多くの量の原料を仕込むため、原料には粉末でなく焼結体を用いられている。しかし、PZNT の場合、原料である PbO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 を所望組成で混合し焼結体を作製しても、構造はペロブスカイトでなくパイロクロアであるため、上述の NaCl と異なり、原料と所望の結晶の構造が同じでない。そのために、通常の溶液成長のように単に温度対溶解度を考慮すること以外に、原料焼結体のパイロクロア構造を完全に解離させるための条件が必要となる。これらの点で、溶解する物質でのブリッジマン法（融液ブリッジマン法）とは異なる考え方と育成方法が要求される。

1998 年に、医療用超音波プローブ材料として上記溶液ブリッジマン法で 40 mm ϕ 、20 mmL の PZNT 単結晶の一回仕込み育成を成功させていた（株）東芝研究開発センターと MnZn フェライト単結晶の原料滴下育成ブリッジマン法で 100 mm ϕ 、500 mmL の組成均一大型単結晶の育成に成功していた川鉄鉱業（株）との間で大型 PZNT 単結晶育成の共同研究契約が締結された。（株）東芝研究開発センターでの吊下げ方式ではこれ以上の大口径化は困難であり、つぼ下支え方式のブリッジマン法が大口径化には必須であると考えられたこと、一回仕込では一回ごとの結晶育成の収率が低く、育成方向の成分偏析による組成変動が避けられないため、大型化の後の展開として、川鉄鉱業（株）のブリッジマン法の特徴である下支え原料滴下方式応用による組成均一結晶育成技術開発が期待できることが、この共同研究契約の背景としてある。

本稿では、川鉄鉱業（株）での下支え方式による PZNT 単結晶育成技術の開発と、育成した結晶の圧電特性について報告する。

3 育成方法

PZNT 単結晶の育成方法は、フラックスを用いたブリッジマン法である。（株）東芝研究開発センターでの 40 mm ϕ 単結晶の育成条件を Table 1 に示す。また、育成方法の模式図を Fig. 4 に示す。底面中心に Pt 製の冷却用ロッド（冷却棒）を溶接したつぼに

Table 1 Growing conditions of the suspended crucible method for single crystals of 40 mm in diameter

PbO : PZNT (mol%)	55 : 45
Maximum temperature (°C)	> 1150
Holding time (h)	8
Growth rate (mm/h)	0.35
Gas flow rate (cm ³ /min)	500
Crucible	Pt

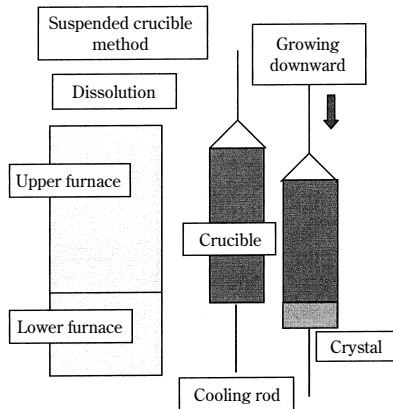


Fig. 4 Schematic illustration of the suspended crucible method for single crystal growth of 40 mm in diameter

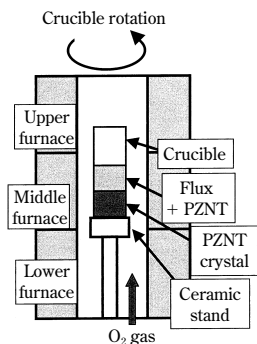


Fig. 5 Schematic illustration of the 3 zone Bridgman furnace and the crystal growth by the supported solution Bridgman method

91 mol%PZN + 9 mol%PT の原料と PbO フラックスを原料：フラックス = 45 mol% : 55 mol% になるように挿入する。前述のように、原料単体での溶解が不可能なため PbO をセルフフラックスとして使用する。縦方向に温度勾配をつけた 2 段炉内の最高温度付近にるつばを設置し、Table 1 に示した溶解温度と溶解時間で原料をフラックス中に溶解する。なお、るつばの支持方法は炉上方からの吊下げ方式である。その後、炉温を育成温度まで降下させ、結晶育成時の炉内温度分布を形成し、るつばを適正な速度で降下させる。この時、るつば底部、特に冷却棒によって冷却され周囲に比較して温度の低いるつば底中心部から結晶が成長する³⁾。

図に示した方法は、40 mmφ・吊下げ方式での育成方法であるが、上記条件を基礎として目的とする 50 mmφ 以上の下支え単結晶育成を行うこととした。育成には、炉心管径 100 mmφ の縦型 3 ゾーンブリッジマン炉（(株)フューテックファーンズ製）を使用した。特徴としては、50 mmφ 以上の結晶を育成した場合の重量増加に対応して、るつば受台と炉内管でるつばを支える下支え方式となっていること、および原料投下育成に対応した原料投下装置を炉の上部に

設置したことである。Fig. 5 にこの炉の概念図を示す。るつばには石福金属興業（株）製の Pt るつばを使用した。原料には、(株)高純度化学研究所製の 91 mol%PZN + 9 mol%PT ペレットを、フラックスには、同社製 4N-PbO 粉末を使用した。

4 実験結果

4.1 50 mmφ 下支え単結晶育成

下支え方式での PZNT 結晶育成の基礎的な条件を確立する目的で吊下げ育成条件に準じた育成実験を行った。下支え方式ではるつば受台、炉内管などが取り付けられているため、吊下げ方式とはるつば周りの温度分布が大きく異なる。そのため、当初の結晶には、パイロクロア相という異相の発生および結晶核の多核化という品質を悪化させる問題が発生した。以下にそれらを改善するために行った実験の結果を示す。

4.1.1 パイロクロア相の抑制

PZNT 単結晶はペロブスカイト構造をとるが、育成時にパイロクロア構造の結晶が結晶底面に発生することがある。パイロクロア相は、誘電・圧電特性が悪いため超音波振動子として使用できないことと、ペロブスカイト相結晶の成長を阻害するため（多核化）、その発生を抑制する必要がある。パイロクロア構造は PZNT 原料ペレット自体の構造であるため、パイロクロア結晶発現は、原料の溶解が不十分である可能性がある。そこで、原料の溶解状態を調べる目的で熱重量測定 (TG) および示差熱分析 (DTA) を行った。育成組成と同じ 91 mol%PZN + 9 mol%PT 粉末を 45 mol%、PbO 粉末を 55 mol% に混合した状態で室温から高温までの昇降温を 5°C/min で行った。その結果、パイロクロア相の溶解温度は、所望結晶相であるペロブスカイト相の析出温度より高温 (T_2) であることが分かった。そこで、原料パイロクロア相結晶発現抑制の条件を確定するため、溶解温度と溶解時間をパラメータとする育成実験を行った。Fig. 6 にペロブスカイト相の凝固温度 (T_1) からの温度とパイロクロア相結晶発現の状況を示す。溶解時のルツボ底温度を凝固温度 (T_1) より高い溶解温度 (T_2) に保つことによりパイロクロア相結晶の発現が抑制されることが分かった。また、溶解時間に関しては、 T_2 以下で長時間保持しても効果がないことも分かった。

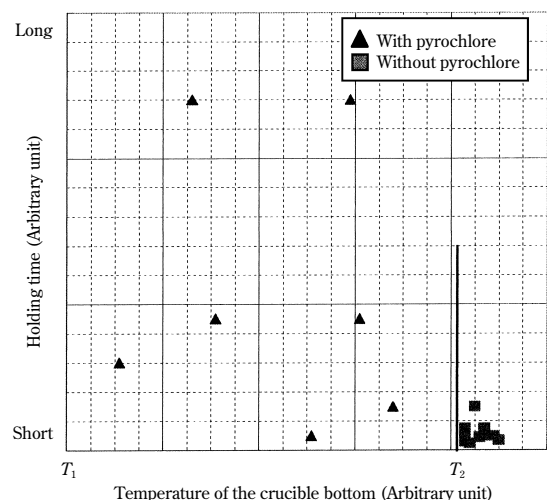


Fig. 6 Conditions of the temperature at the crucible bottom and the holding time at the maximum temperature for disappearance of the pyrochlore phase

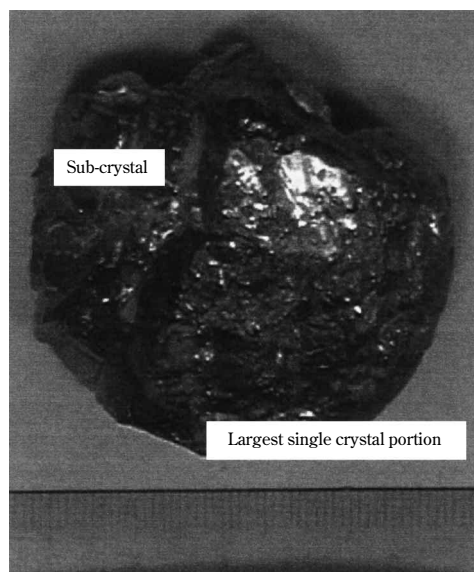


Photo 1 Multi-nucleated crystal (Single crystal ratio is approximately 80%)

4.1.2 単核化

PZNT 単結晶育成は基本的にフラックス法で行われるため、川鉄鉱業(株)の溶液ブリッジマン法による一方向凝固の場合にも、核が複数個発生する問題が起こった。Photo 1 に多核化した結晶の例を示す。平坦な面(100)晶癖面)で囲まれた右下の扇形の部分は一つの結晶領域であるが、他の部分は別の結晶である。今後、単結晶化(単核化)の度合いを示す指標として、単核率を使用する。単核率とは、(最大の単結晶質量)/(結晶全体質量)で定義される。複数個の結晶がある場合、結晶は各々の結晶ごとに分離できる。たとえば Photo 1 の場合、扇形の単結晶部を分離してその質量を測定し、写真全体の結晶質量で割った値を単核率とする。多核化の原因の一つに育成時の溶液中での雑晶の発生が考えられる。4.1.1 項に述べたように、パイロクロア相結晶の発現に関しては、溶解温度が主要因であり、溶解温度に保持する時間は短くてもパイロクロア相発現は抑止された。

しかし、多核化に関しては、原料溶解後に残存するパイロクロア相クラスターの影響が考えられる^{4,5)}。このクラスターの残存は、パイロクロア相結晶自体の析出にはいたらないが、ペロプスカイト相より凝固温度が高いため先に析出し、複数個のペロプスカイト相結晶発現(多核化)時の結晶核となると考えられる。そこで、原料の溶解温度(T_d)以上に保持する時間(溶解時間)の影響を調べる実験を行った。Fig. 7 に溶解時間と単核率の関係を示す。溶解時間が増加するにつれて単核率は向上し、 H_2 時間以上の溶解で単核率 100% の単結晶が得られている。Photo 2 に単核化結晶の写真を示す。この実験から、原料パイロクロア相を単にフラックスに溶解させるだけでなく、溶解温度以上の高温に比較的長時間保持することで、パイロクロア相結晶自体の発現と、複数個のペロプスカイト結晶生成(多核化)を抑制できることが分かった。このことは、一般に、所望の構造の原料を溶解して育成することのできない単結晶の溶液育成(フラックス法など)においては、大きな単結晶を得るためには異相の原料を完全に解離することが重要であることを示唆していると考えられる。

4.2 圧電特性評価

PZNT 単結晶の圧電特性に関しては、多くの論文⁶⁻⁸⁾があるが、こ

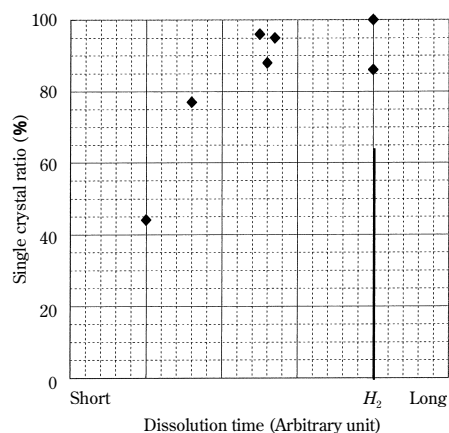


Fig. 7 Relation between the single crystal ratio and dissolution time



Photo 2 PZNT crystal of 100% single crystal ratio (50 mm in diameter)

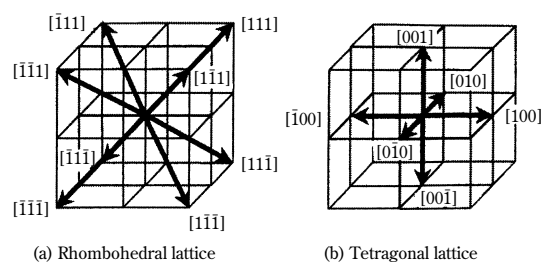


Fig. 8 Directions of spontaneous polarization⁹⁾

の物質の特徴は以下の点である。桑田⁹⁾によれば、PZNT 単結晶は擬立方晶と考えられているが、実際は菱面晶と正方晶の混合系であり、菱面晶での自発分極軸は Fig. 8⁹⁾に示すように $\langle 111 \rangle$ 方向、正方晶においては $\langle 100 \rangle$ 軸方向である。大きな圧電性を示すのは、この菱面晶構造である。菱面晶構造において自発分極軸と異なる $\langle 100 \rangle$ 方向に電界を印加した時、 $\langle 111 \rangle$ 方位の分極が $\langle 100 \rangle$ 方位に転換することは考えにくく、8 つの $\langle 111 \rangle$ 方位の分極が電界印加方位に沿った 4 つの $\langle 111 \rangle$ 方位に収束すると考えられる。この状態まで分極し、 $\langle 100 \rangle$ 方位に交流電場を印加すると、菱面晶でのせん断歪が加わった運動となり、大きな圧電性を示す。一般のセラミック焼結体(多結晶)においては、せん断歪をともなう運動を発生させ

Table 2 Dielectric and electro-mechanical properties of PZNT rod samples

Before poling						
Item	Density ($\times 10^6$ g/m ³)	C (nF)	$\tan \delta$ (%)	ϵ_r	T_c (°C)	
Sample A	8.36	0.036 2	3.6	2 860	173	
Sample B	8.36	0.042 1	3.2	3 320	180	
Sample C	8.36	0.033 8	3.6	2 670	175	
Average	8.36	0.037 4	3.5	2 950	176	

After poling							
Item	C (nF)	$\tan \delta$ (%)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	f_r (kHz)	f_a (kHz)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)
Sample A	0.058 9	1.1	4 650	39.5	118.1	95.2	2 500
Sample B	0.049 1	1.3	3 870	40.3	118.6	95.1	2 200
Sample C	0.059 7	1.0	4 710	38.6	116.5	95.3	2 550
Average	0.055 9	1.1	4 410	39.4	117.7	95.2	2 417

C: Capacitance, $\tan \delta$: Dielectric loss, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, ϵ_r : Dielectric constant, T_c : Curie temperature, f_a : Anti-resonance frequency, f_r : Resonance frequency, k_{33} , k_t : Electro-mechanical coupling constant, d_{33} : Piezoelectric constant

Table 3 Dielectric and electro-mechanical properties of PZNT wafer samples

Before poling							
Item	C (nF)	$\tan \delta$ (%)	ϵ_r	T_c (°C)			
Sample A	6.06	4.4	1 520	166			
Sample B	3.43	3.9	1 290	168			
Average	4.75	4.2	1 410	167			

After poling							
Item	C (nF)	$\tan \delta$ (%)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	f_r (kHz)	f_a (kHz)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)
Sample A	12.0	1.1	3 000	5 440	6 400	56.5	1 700
Sample B	8.0	1.3	3 000	5 440	6 360	55.1	1 830
Average	10.0	1.2	3 000	5 440	6 380	55.8	1 770

C: Capacitance, $\tan \delta$: Dielectric loss, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, ϵ_r : Dielectric constant, T_c : Curie temperature, f_a : Anti-resonance frequency, f_r : Resonance frequency, k_{33} , k_t : Electro-mechanical coupling constant, d_{33} : Piezoelectric constant

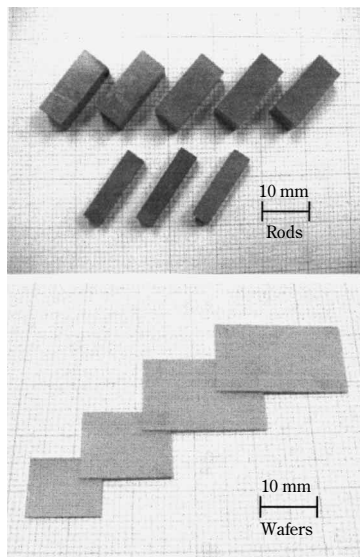


Photo 3 Rod samples (4 × 4 × 12 mm, 2 × 2 × 12 mm) and several kinds of wafer samples

るには、分極方向とは別の方向に交流電場を印加する必要がある。しかし、PZNT 単結晶においては、上記の理由から自発分極方向である $\langle 111 \rangle$ 方向でなく、 $\langle 100 \rangle$ 方向に分極し、 $\langle 100 \rangle$ 方位での特性を利用した圧電素子が作製されている。

得られた PZNT 単結晶を擬立方晶としたときの $\langle 100 \rangle$ 方位を背面

ラウエ法（マックスサイエンス M03XHF22）およびより正確にはカット面 X 線方位測定法（RIGAKU 2991G）で決定し、4 × 4 × 12 mm の棒状サンプルと 12 × 12 × 0.3 mm^t の板状試料を作製した。試料の全面を {100} とした。作製された棒状（ロッド）試料と板状（ウエーハ）試料を Photo 3 に示す。ロッド試料の表面はワイヤソーの as cut 面であり、ウエーハ試料の表面は GC #2000 でのラッピング面である。分極条件はロッド試料では 12 mm の長手方向の $\langle 100 \rangle$ に 1 000 V/mm の電界を 40°C で 10 min 印加、ウエーハ試料は板の厚み方向の $\langle 100 \rangle$ に 300 V/mm の電界を 150°C で 10 min 印加、電界印加のまま室温まで徐冷した（電界冷却）。

圧電特性（誘電特性及び電気機械的特性）の測定結果をロッド試料について Table 2 に、ウエーハ試料について Table 3 に示す。これらの特性の評価は、静岡理科大学電子工学科 小川敏夫教授の研究室で行った。インピーダンスの周波数依存性をロッド試料について Fig. 9 に示す。ロッド試料では、アスペクト比が 1:3 と十分に高く、単一モードとして分極方向の縦振動モードである k_{33} が測定されており、図からもわかるように、共振周波数 (f_r) と反共振周波数 (f_a) の範囲にはさまれる帯域が広く、かつ平坦であることが分かる。帯域内に微小な凹凸（スプリアス）が見られるが、圧電特性への影響は大きくない。結果として得られた縦方向振動の電気機械結合係数 (k_{33}) は 95% を超え、圧電歪定数 (d_{33}) は約 2 400 pC/N と通常使用される PZT 焼結体の k_{33} : 70 ~ 80%, d_{33} : ~ 800 pC/N に対し、はるかに高い値を示す。

一方、ウエーハ試料においては、アスペクト比が小さいため、他の振動モードが励起される影響もあって、いわゆる板状試料の厚み

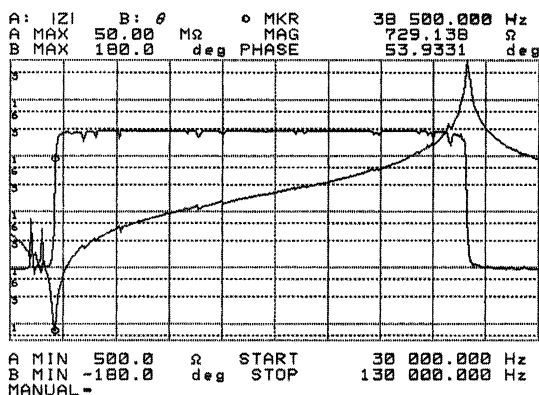


Fig. 9 Frequency dependence of impedance of a rod sample

方向振動モードの電気機械結合係数 (k_t) は 56% 程度、圧電歪定数 (d_{33}) は約 1800 pC/N であるが、通常の PZT 焼結体の板状試料での電気機械結合係数 (k_t)、45~55% 程度、圧電歪定数 (d_{33}) 200~800 pC/N より高い値を示す。このように、圧電特性の値から、PZNT 単結晶は優れた特性を有するが、応用上の留意点としては、

- (1) 優れた圧電特性を示す温度範囲の上限が単結晶の相転移温度 (T_r) の存在のため、70°C 近辺であり、PZNT 単結晶を用いた素子を使用する温度範囲が限られること、また、分極後の素子形成プロセスで脱分極を防止するために、プロセス温度を T_r 以下に保つ必要がある。(再分極により修正は可能である。)
- (2) PZT などと比較してヤング率が低く、やわらかい物質である。したがって、加工処理時に十分な注意が必要である。

これらの特性上の利点と欠点を勘案して今後の PZNT 単結晶の用

途を開発していく必要があると考えられる。応用上の観点からいえば、高感度・高分解能の超音波プローブ材料として、医療分野や、非破壊検査用振動子分野、水中でのソナー・魚群探知器などの用途が考えられる。また、大きな圧電歪そのものの利用分野として、高精度位置制御用アクチュエータなどの分野も有望であると考えられる。

5 結 言

- (1) (株)東芝との共同研究にもとづき、下支え方式溶液ブリッジマン法により、50 mmφ 以上の PZNT 単結晶育成に成功した。
- (2) 育成条件確立の過程で、パイロクロア構造発現抑制条件、単核化条件などを明らかにした。
- (3) 得られた単結晶の棒状試料(ロッド材)および板状試料(ウエーハ材)を作成し、その誘電特性、圧電特性を明らかにした。ロッド材においては、縦方向振動の電気機械結合係数 (k_{33}) ≒ 95%、圧電歪定数 (d_{33}) ≒ 2400 pC/N を得た。ウエーハ材においては、板状振動子の厚み縦振動の電気機械結合係数 (k_t) ≒ 56%、圧電歪係数 (d_t) ≒ 1800 pC/N を得た。何れも通常の PZT セラミックス焼結体に比較して高い値であった。
- (4) 本材料の応用分野として、高感度・高分解能超音波プローブ材料高圧電歪を利用した高精度アクチュエータなどが考えられる。

PZNT 単結晶材料の誘電・圧電特性の評価および物性の理解において、静岡理科大学電子工学科小川敏夫教授および同教授研究室大学院生、学部学生の方々に大変お世話になりました。ここにあらためて感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Y. Yamashita, S. Saito, and K. Harada: *超音波テクノ*, **11**(1999)9, 10-15
- 2) J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 1298-1302
- 3) K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saito, and Y. Yamashita: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998), 2785-2788
- 4) M. Nakatsuka and K. Fujioka: *日本結晶成長学会誌*, **26**(1999), 94-106
- 5) D. Kashcheyev: *Surface Sci.*, **18**(1969), 389-397
- 6) S. Park and T. Shrout: *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 1140-1147
- 7) D. Paik, S. Park, T. Shrout, and L. Cross: *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 1080-1083
- 8) Y. Hosono, K. Harada, S. Saito, and Y. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(1999), 5512-5515
- 9) J. Kuwata: *超音波テクノ*, **11**(1999)9, 2-9