

大口径高変換効率圧電単結晶 PMN-PT

Development of Large Diameter Piezo-single Crystal PMN-PT of High Energy Transfer Efficiency

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(副部长)
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 80 mmφ 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、偏析によるチタン (Ti) 組成変動が成長方向にある。これを逆に利用して、単結晶中のチタン濃度変動状況と誘電・圧電特性のチタン濃度依存性を詳細に明らかにした。特性としては、従来の PZT (ジルコンチタン酸鉛) に比較して、はるかに高変換効率の電気機械結合係数、圧電歪定数が得られるが、これらの特性はチタン濃度に依存することが分かった。また、同一チタン濃度でも、誘電・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。

Abstract:

The variation of titanium concentration is inevitable due to the segregation along the growth direction of a large PMN-PT piezoelectric single crystal with 80 mm 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 by continuous feeding. And optimization of poling conditions and the development of a domain control technique need to be developed to keep dielectric and piezoelectric properties within the desirable range.

1. 緒言

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ビ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 (振動・変位) との変換効率を持つ単結晶 (高変換効率圧電単結晶) としてリラクサーと呼ばれる鉛系化合物とチタン酸鉛 (PbTiO₃) の全率固溶体

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試料温度に依存し、チタン酸バリウム (BaTiO₃) などに比べるとピークがブロードであるという特性を有する誘電体である⁵⁾。

リラクサー、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛の三元系相図を **Fig. 1** に示す⁶⁾。ジルコン酸鉛 (PbZrO₃) とチタン酸鉛 (PbTiO₃) 固溶体の中間組成部とリラクサー (Pb(B₁B₂)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 **Fig. 2** 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。

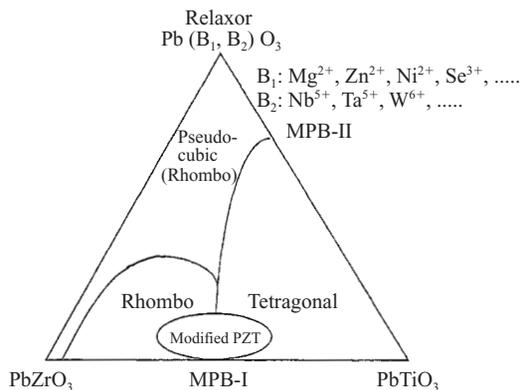


Fig. 1 Ternary phase diagram of relaxer, lead zirconate (PZ), and lead titanate (PT) showing MPBs and the region of modified PZT in the diagram

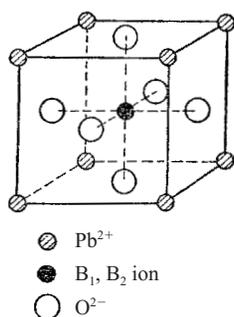


Fig. 2 Unit cell of perovskite lattice structure

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 50 mmφ 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 80 mmφ 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 80 mmφ の大口径単結晶の原料一回仕込み育成に成功し、Photo 1 に示すように約 3.5 kg の単結晶を安定的に供給できるレベルになっている。JFE ミネラルにおけるこれら圧電単結晶の開発状況に関しては、ホームページを参照されたい¹⁰⁾。

本論文では、PMN-PT 単結晶育成に関しては他の資料⁹⁾

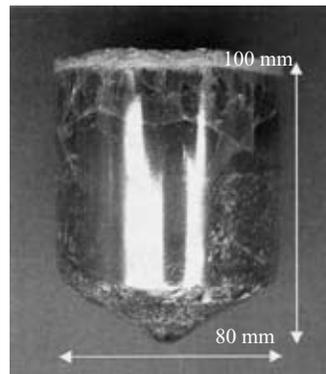


Photo 1 PMN-PT single crystal obtained by one batch Bridgman method (Diameter: 80 mm, Weight: 3 500 g)

などに譲り、初めに、固液界面での Ti の偏析に起因する単結晶成長方向での Ti 濃度の分布を示す。単結晶インゴットの各部位から切り出したウエーハのキュリー温度を測定し、それを PMN と PT の擬似二元系相図のキュリー温度 -Ti 濃度曲線を直線近似した換算式により Ti 濃度を求めた。次いで、種々の圧電・誘電特性の Ti 濃度依存性を測定した結果を示す。単結晶の各部位から切り出した Ti 濃度の異なるウエーハの圧電・誘電特性の系統的評価は、80 mmφ 大口径単結晶では、初めてのものである。PMN-PT 圧電単結晶においては、圧電・誘電特性を決定する要因として、ここに示す Ti 濃度に代表される構成各元素・化合物の組成だけでなく、ドメイン構造なども大きな影響を及ぼす¹¹⁾。本論文においては、ドメイン構造などの詳細な検討に代えて、圧電・誘電特性の系統的評価の文献値などから、当社の PMN-PT 単結晶の結晶品質を評価した。

2. 実験方法

2.1 PMN-PT 単結晶育成と

誘電・圧電特性測定試料の作成

はじめに、PMN-PT 大口径単結晶の育成に簡単に触れる。単結晶育成用種結晶を得るために、50 mmφ 単結晶を自発核生成による一回仕込み融液ブリッジマン法で育成した。

80 mmφ 大口径単結晶育成は一回仕込み育成で行ったが、従来行われていた<111>方位成長でなく、(100) ウエーハを切り出す際に、より小さな角度 (45°) が利用でき、(<111>の場合約 54°) 面内の Ti 濃度変動を少なくできる<110>方位成長を行うことが有利と考え、50 mmφ 単結晶から<110>方位の棒状結晶を切り出して種結晶とした。

80 mmφ 単結晶育成での問題点は、結晶全体にわたって発生したクラックであるが、(1) 育成後冷却工程、(2) 結晶後端部の組成変化にともなう後端割れなどの要因を解析し、改善することにより単結晶直胴部でのクラックの低減に成功し、現在、安定的に育成可能となっている。

得られた 80 mmφ 単結晶を成長方向と平行なほぼ (100)

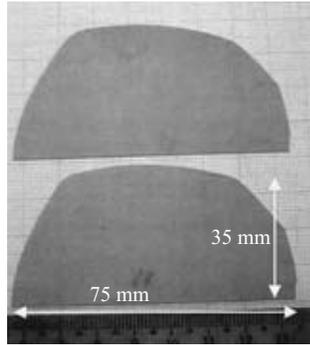
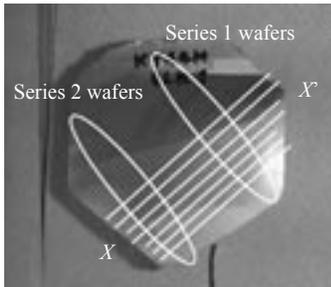


Photo 2 (100) wafers obtained from 80 mm in diameter PMN-PT single crystal ingot



Ti concentration is varying along with X-X' direction.
Photo 3 Series 1 and series 2 wafers

にそって二つに切断し、切断面の方位を背面ラウエ法で概略決定し、X線方位測定機で精密に決定した。成長方向の方位も同様に決定したインゴットを、内周刃切断機またはワイヤーソー切断機を用いて、Photo 2に示す半円形ウェーハに切り出した。半円形ウェーハは、(001)面であり、単結晶成長方向と45°をなして切り出されている。そのため、半円形ウェーハの左右では、Ti濃度が異なっている。インゴットからの半円形ウェーハの切り出し状況と系列1, 2ウェーハの切り出し位置をPhoto 3に示す。系列1, 2のウェーハは、半円形ウェーハの左右端から10 mm~15 mmの位置で切り出した。また、その大きさは、横振動モード(31モード)での圧電特性評価が可能であるように13 mm×4 mmとし、厚みは約0.35 mm、ウェーハ表面は切り出したままとした。系列1, 2ウェーハの6つの表面はすべて{100}面とした。

2.2 誘電・圧電特性の測定方法

電極は、厚み約100 nmの金電極とした。電極形成後、室温から200°C以上まで昇温し、横河・ヒューレット・パッカード(株) YHP4192A インピーダンスアナライザーで比誘電率を測定し、試料温度に対する比誘電率のピーク位置の低温側を擬立方晶から正方晶への相転移温度(T_r)とし、高温側を正方晶から立方晶への相転移温度(キュリー温度, T_c)とした。測定周波数は1 kHzを用い、交流振幅1 V、直流バイアスなしとした。測定例をFig. 3に示す。ここに、横軸は試料温度(°C)、縦軸は誘電率(ϵ_r^t)であ

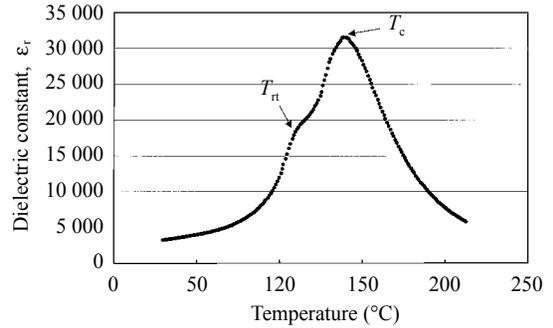


Fig. 3 An example of the measurement of dielectric constant vs. sample temperature

る。

電気的エネルギーと機械的エネルギーの変換効率の平方根に相当する電気機械結合係数(k)を算出するための共振周波数(f_r)と反共振周波数(f_a)の測定には、ヒューレットパッカード HP4194A インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザーを用いた。横方向振動モード(31モード)の電気機械結合係数(k_{31})および圧電歪定数(d_{31})の算出にはこの装置で得られた f_r および f_a の値を用いた。縦方向振動モード(33モード)の電気機械結合係数(k_{33})の測定には、アスペクト比3以上の棒状(ロッド)試料の長手方向振動を用いる必要があるが、今回の試料は板状試料(ウェーハ)であるため、 f_r および f_a を用いて得られた電気機械結合係数は k_t (板状振動子の縦方向振動モードの電気機械結合係数)となっている。また、縦振動モード(33モード)の圧電歪定数(d_{33})は、Institute of Acoustics Academia Sinica製の d_{33} メーター(MODEL ZJ-3D PIEZO d_{33} METER)を用いて、直接的に測定した。

3. 結果と考察

3.1 一回仕込み単結晶の成長方向でのTi濃度変化

前章で述べたように、クラックの少ない80 mmφ単結晶が得られるようになったことから、インゴット全体にわたる圧電・誘電特性評価が可能となった。一回仕込み育成では、PMN-PT単結晶中にTiの偏析によるTi濃度変動が発生する。PMN-PT中でのTiの偏析係数は1より小さいため、結晶後端に行くほどTi濃度は増加する。

また、単結晶の育成時には、相図に示される液相線・固相線での予想析出組成と一般的に異なる組成の単結晶が析出する。これは、結晶育成時には非定常的な状況で固化することを示していると考えられるが、組成制御育成を行うためには、初期原料の組成に応じて、どの組成範囲の結晶が生成するかを把握する必要がある。

測定ウェーハのウェーハ番号とTi濃度変化をFig. 4に示す。Ti濃度をmol%で表した理由は、これがPMN-PTを構成する化合物であるチタン酸鉛($PbTiO_3$)の固溶体中で

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、Fig. 5¹²⁾ 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、

$$Y = (X - 9.6267) / 4.8591 \dots\dots\dots (1)$$

X: キュリー温度 T_c (°C), Y: Ti 濃度 (mol%)

である。

Fig. 4 中の実線は、Ti 濃度変化の近似曲線である。この曲線から、Ti 濃度変化の大きな領域は、コーン部と直胴（コーン部の後の直径一定部分）後端部であることが分かる。この後端部の Ti 濃度変化が、熱膨張率などの大きな変化を誘発し、結晶後端部のクラック発生要因になっていることが考えられる。これらに比較して、直胴部での Ti 濃度変化は小さく、直胴部長を伸ばすことによって、有効利用できる Ti 濃度の単結晶部分が延伸できると考えられる。

また、一回仕込み育成では、Ti の偏析による濃度分布は必然的に発生するものであることから、以下の節で示すような優れた誘電・圧電特性を示す Ti 濃度の範囲に単結晶

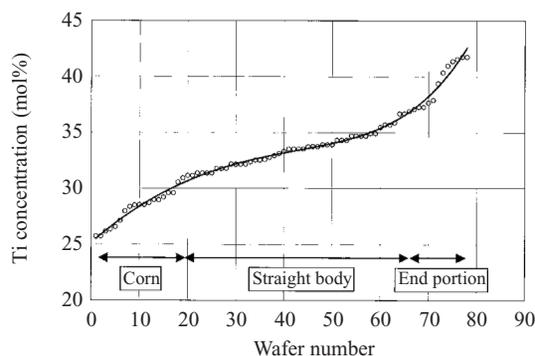
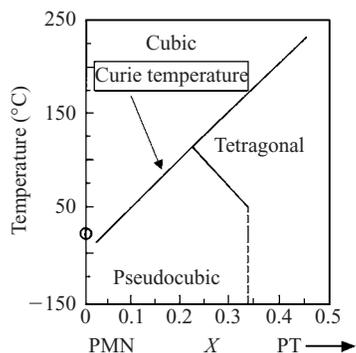


Fig. 4 Variation of Ti concentration along with the growth direction straight line is a polynomial fitting curve



Ti concentrations are calculated using Curie temperature line in the phase diagram.

Fig. 5 Pseudo binary phase diagram of PMN-PT as a compound of PMN and PT

インゴット全体を制御するためには、JFE ミネラルにおいて実用化されている、MnZn フェライト単結晶での原料連続供給技術と同様な技術の開発が必須である。同育成法において、MnZn フェライトの主要成分である Fe_2O_3 , MnO, ZnO の組成は ± 0.5 mol% 以内に制御されている¹³⁾。現在、当社においては、PMN-PT 単結晶の原料連続供給技術開発を進めている。

3.2 キュリー温度 (T_c) および相転移温度 (T_{rt}) の Ti 濃度依存性

系列 1 および系列 2 ウェーハごとの T_c , T_{rt} の Ti 濃度依存性を Fig. 6 に示す。図中の最も高温部の直線 (T_c 線) は、前述の換算式に相当する直線であり、Fig. 5 の相図の T_c 線と一致する。 T_c および T_{rt} 曲線上で、系列 1 と 2 のウェーハの値が連続的に変化し、一部重なり合っており、結晶成長方向に垂直な面内で、Ti 濃度が均一になっていることを示している。また、本実験の結果では、Ti 濃度 ≈ 33 mol% 付近に実線で示した文献¹²⁾ などによるモロフォトリピック相境界 (MPB II) を超えた Ti 組成まで、 T_{rt} で示される擬立方晶から正方晶への相転移の存在が示唆されており、この点で従来の文献と異なる結果と言えるが、相境界近傍において、複雑な結晶相の存在が最近の文献¹⁴⁾ には論じられており、それらとの整合性を確認する必要がある。

Ti 濃度 31 mol% 以下では、 $T_{rt} > 90^\circ\text{C}$ となる結果が得られており、PMN-PT の耐用温度を重視する使用目的には、他の特性とのバランスを考える必要はあるが、31 mol% 以下の Ti 濃度の組成が適すと考えられる。また、(Ti 濃度) > 35 mol% では、 $T_{rt} \geq 25^\circ\text{C}$ では観察されず、正方晶が室温から存在することが明らかになった。

3.3 誘電・圧電特性の Ti 濃度依存性

3.3.1 比誘電率 (ϵ_r)

ϵ_r の Ti 濃度依存性を Fig. 7 に示す。(001) ウェーハにお

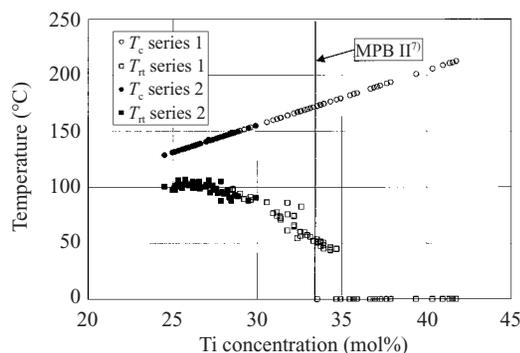


Fig. 6 Curie temperature (T_c) (circles), which are plotted according to the phase diagram of Fig. 5, and phase transition temperature (T_{rt}) from pseudocubic to tetragonal phase (T_{rt}) measured in this experiment vs. Ti concentrations

いては、正方晶構造である > 33 mol% 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 < 33 mol% 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 28~29 mol% 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測定される可能性があると考えられる。しかし、文献では、これらの晶系が存在する Ti 濃度は、30~36 mol% であり、今回測定された濃度より高い側になっている。今回の測定では、3.2 節に示したように、MPB II が高 Ti 濃度側にずれる結果となっており、Ti 濃度が高く換算されている可能性があるが、その場合、誘電率のピークを与える濃度はさらに低い値となり文献値¹²⁾との乖離は大きくなると考えられる。したがって、この大きな比誘電率が得られる原因については、今後の検討が必要である。

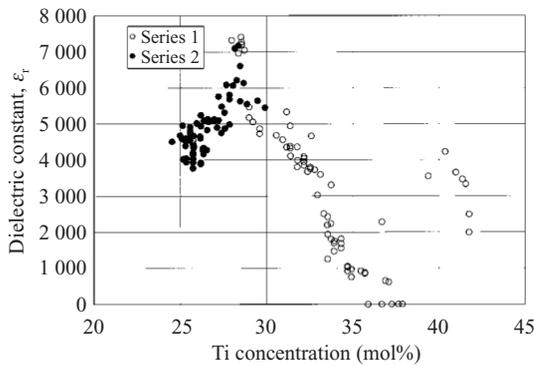


Fig. 7 Dependence of dielectric constant (ϵ_r) on Ti concentration

3.3.2 電気機械結合係数 (k_t, k_{31})

k_t, k_{31} の Ti 濃度依存性を Fig. 8 に示す。板厚み方向の k_t は、55~60% である。先の比誘電率の場合に見られた 28~29 mol% での急峻なピークは、 k_t の場合、見られない。要因は明確でないが、板厚み方向の振動は、単一モードではなく混合モードであるので、その影響が考えられるが、これも今後の検討課題である。

縦方向振動モードの k_{33} については、アスペクト比 3 以上の棒状試料（ロッドサンプル）を用いて測定する必要があるため、今回の試料では実施できなかったが、他のインゴットで、Ti 濃度の異なる棒状試料を用いて測定した結果を Table 1 に示す。28~32 mol% の範囲でいずれも 90% 以上の値を示した。横方向振動モードの k_{31} の最大値は、PZN-PT の最大値、約 80% に比較して¹⁵⁾、約 60% と 3/4 程度である。この場合も、比誘電率の場合と同様に Ti 濃度 28~31 mol% の範囲でピークを示す。しかし、PZT セラミックスの k_{31} の 30% に比較して 1.5 倍の値となっている。変換効率係数は、結合係数の 2 乗に比例するので、PZT に対して 2.25 倍となる。

3.3.3 圧電歪定数 (d_{33}, d_{31})

板厚み方向の d_{33} と横方向振動モードの d_{31} の Ti 濃度依存性を Fig. 9, 10 に示す。いずれの定数も、比誘電率の場合と同様な濃度依存性を示す。特に、Ti 濃度 28~30 mol% 近傍では大きなピークを示す。 d_{33} の最大値は約 2700 pC/N、 d_{31} の最大値は約 -1100 pC/N に達するが、比誘電率の項でも述べたように、同一 Ti 濃度のウェーハ間での値の変動が大きい。この変動の制御が比誘電率の場合と同様必要で

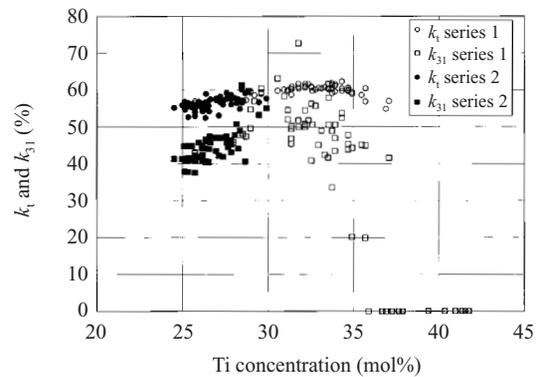


Fig. 8 Dependence of electro-mechanical coupling constant (k_t, k_{31}) on Ti concentration

Table 1 Dielectric and piezoelectric properties of rod sample

Item	Before poling			After poling								
	Density (g/cm ³)	C (nF)	ϵ_r	C (nF)	ϵ_r	f_r (kHz)	f_a (kHz)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)	T_c (°C)	T_{rt} (°C)	T_i (mol%)
Sample A	8.10	0.020	2 484	0.043 5	5 429	84.0	194.0	91.7	1 594	148	94	28.1
Sample B	8.10	0.018	2 436	0.041 5	5 493	78.5	194.5	92.9	1 741	152	83	29.4
Sample C	8.10	0.019	2 322	0.044 1	5 446	67.5	196.5	94.9	2 060	164	57	31.8

Sample dimension: 9.2 mm × 2.9 mm × 2.9 mm

Direction of poling and vibration is [001].

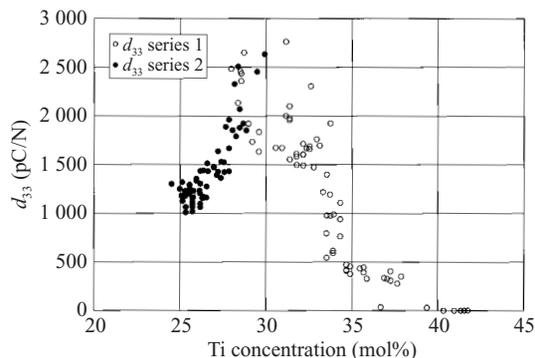


Fig. 9 Dependence of piezoelectric constant (d_{33}) on Ti concentration

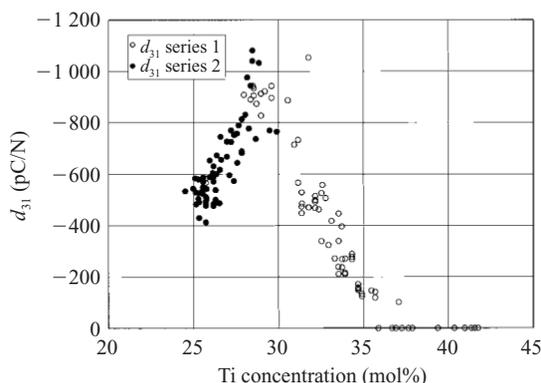


Fig. 10 Dependence of piezoelectric constant (d_{31}) on Ti concentration

ある。ロッドサンプルを用いた時の d_{33} は、Table 1 に示すように 1600~2060 pC/N を示した。これらの値は、現在主流である PZT セラミックスの d_{33} の 500 pC/N, d_{31} の -200 pC/N に比べ大きな値を示している。

4. 結言

高変換効率圧電単結晶、マグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛固溶体 (PMN-PT) の一回仕込みブリッジマン育成で、世界最大級の直径 80 mm ϕ 、重量 3.5 kg 単結晶の安定的育成に成功した。得られた単結晶結晶全体から結晶成長方位 <110> と 45 $^\circ$ をなす (001) ウェーハを切り出した。この (001) ウェーハから、インゴットの成長方向の部位が異なるため、Ti 濃度の異なる系列 1, 系列 2 の小型 (001) 角ウェーハを切り出し、単結晶インゴット成長方向での Ti 濃度変化状況を把握した。濃度変化は、結晶先端部と後端部で大きく、安定成長部である直胴部では比較的少ないこと、インゴット同一部位では Ti 濃度が一定であることが分かった。また、同じ角ウェーハを用いて、比誘電率 (ϵ_r)、電気機械結合係数 (k_t , k_{31})、圧電歪定数 (d_{33} , d_{31}) の Ti 濃度依存性を測定した。その結果、これらの物性値が、Ti 濃度に大きく依存することが分かった。特に、28~30 mol% では、突出したピーク値を示すことが分かった。この原因として、Ti 濃度近傍で現れる単斜晶系との関連を考える必要

があることを述べた。このような Ti 濃度依存性を示す誘電・圧電特性のうち、優れた特性を示す Ti 濃度範囲に単結晶全体を制御するためには、原料連続供給育成が必須であることを、MnZn フェライトで実用化されている内容を参考文献として引用することで示した。また、これら物性値が同一 Ti 濃度で変動を示すことから、この対策として分極条件の最適化によるドメイン制御を進めることが課題であることを指摘した。本論文での圧電・誘電特性評価は、PMN-PT 育成原料組成の決定や、ユーザーへの納入仕様の決定、他材料の特性との比較などに有用であり、用途別に最適な組成を決定するための基礎データとなるものであると考える。

参考文献

- 1) たとえば、第 49 回人工結晶討論会予稿集、「圧電体・焦電体」セッション。2004-11-09-10。
- 2) 圧電材料・デバイスシンポジウム 2005 予稿集。2005-02-23-24。
- 3) たとえば、Setter, N., ed. Piezoelectric Materials in Devices, 2002, (ISBN 2-9700346-0-3)。
- 4) Trolier-McKinstry, S.; Cross, L. E.; Yamashita, Y., ed. Piezoelectric Single Crystals and Their Application. 2004。
- 5) Smolenskii, G. A.; Isupov, V. A.; Aganovskaya, A. L. Soviet Phys. Solid State 1, 1958, p. 150-151。
- 6) Park, S. -E.; Shrout, T. R. IEEE Trans. On Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 44, 1997, p. 1140-1146[5]。
- 7) Matsushita, M.; Tachi, Y.; Nagata, S.; Echizenya, K. Proc. of the 10th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics. 2001, p. 209-212。
- 8) Matsushita, M.; Tachi, Y.; Echizenya, K. J. Cryst. Growth. vol. 237-239, p. 853-857。
- 9) たとえば、Matsushita, M.; Tachi, Y.; Iwasaki, Y. Proc. of 2004 U.S. Navy Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices. 2004, p.I-14。
- 10) <http://www.jfe-mineral.co.jp>
- 11) Cao, Wenwu. Piezoelectric Single Crystals and Their Application. Trolier-McKinstry, S.; Cross, L. E.; Yamashita, Y., ed. 2004, p. 236-256。
- 12) Rehrig, P. W.; Hackenberger, W. S.; Park, S. -E.; Shrout, T. R. Piezoelectric Materials in Devices. Setter, N., ed. 2002, p. 433-454。
- 13) Nagata, S.; Matsuzaki, S.; Echizenya, K. Kawasaki Steel Giho. vol. 34, no. 3, p. 116-119。
- 14) Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Gao, J.; Ye, Z. -G. Phys. Rev. B66[5], 054104-1-10, 2003。
- 15) Ogawa, T.; Yamauchi, Y.; Numamoto, Y.; Matsushita, M.; Tachi, Y. Jpn. J. App. Phys. vol. 41 2002, p. L55-L57。



松下 三芳



館 義仁



岩崎 洋介