

特集 無鉛圧電材料・素子

ドメインエンジニアリングによる無鉛圧電材料の特性向上

Enhanced Piezoelectric Properties of Lead-free Piezoelectric Materials by Domain Engineering

和田 智志*¹

Satoshi WADA

The domain size dependence of the piezoelectric properties was discussed, and the piezoelectric property was strongly dependent on the domain size (domain wall density), i.e., the piezoelectric properties significantly increased with decreasing domain size (increasing domain wall density). To explain this phenomenon, the multidomain crystals were regarded as the composite of (a) a distorted domain wall region and (b) a normal tetragonal domain region. Using a 2-phases model, the piezoelectric properties from the domain wall were estimated. As a result, ultrahigh piezoelectric constants over 80,000 pC/N were expected from the 90 deg. domain wall region. Therefore, it is possible to obtain the lead-free piezoelectric materials with the values of d_{31} and d_{33} over 1,000 pC/N, when the domain sizes can be decreased below 1000 nm.

Keywords: domain engineering, barium titanate, enhanced piezoelectricity, domain wall region,

1 緒言

最近の環境問題への意識の高まりから、鉛やカドミウムなどの有害金属を含まない材料への関心が、欧州や日本、韓国、中国をはじめとするアジアにおいて急速に高まっている。これまでの車における有害金属使用制限に加えて、2006年からはすべての電子製品に同様な制限が適用されている。このような観点から電子部品における無鉛化は急速に進行し、従来の鉛ハンダに対して無鉛ハンダの実用化など代替材料への転換が進められている。しかしながら、電子機器に多く用いられている圧電セラミックス材料に関しては、従来の鉛を含む $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) セラミックスの圧電特性 [1] に匹敵する無鉛圧電材料は得られておらず、代替が困難な状況にある。2005年、 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) 系セラミックスに LiTaO_3 , LiSbO_3 を加えた系で新しい組成境界領域 (MPB) が発見され、この系において初めて PZT セラミックスに近い圧電特性を持つ無鉛圧電材料が報告された [2]。しかし、PZT セラミックスの圧電特性を凌駕するには至っていない。

このように、新しい MPB を持つ化学組成の探求や、全く新しい化学組成を持つ無鉛圧電材料の研究は現在盛んに行われており、PZT セラミックスに匹敵する、あるいはその圧電性能を凌駕する新しい化学組成を持

つ無鉛圧電材料が発見される可能性は高い。このような化学組成を変えるアプローチに対して、同じ化学組成のままに微構造を制御することで圧電特性を向上させる物理的なアプローチが存在する。既存の無鉛圧電材料の微構造制御による圧電特性の向上という物理的なアプローチには、2つの方法が存在する。1つはセラミックスにおける配向制御技術であり、竹中ら [3] による精力的な研究の結果、圧電特性の向上に大きく寄与することが明らかとなっている。これに対してもう一つの微構造制御の方法として期待されるのが、ドメイン制御技術 (ドメインエンジニアリング) である。ここでは、ドメインエンジニアリングの無鉛圧電材料への具体的な応用を紹介するとともに、この技術によってシングルドメイン構造の単結晶で得られる圧電特性よりも遙かに高い圧電特性を導入できることを示す。

2 ドメインエンジニアリングとは何か？

強誘電体の圧電特性は、微構造に大きく依存する。特に強誘電体に特徴的な微構造が強誘電ドメイン構造であり、この構造の制御が強誘電関連物性を支配する。このドメインエンジニアリングはすでに数十年前から行われている。例えば、PZT セラミックスに Mn 等のアクセプターを添加することで Mn と酸素空孔との欠陥対を生成し、この欠陥対がドメイン壁に局在することでドメイン壁の外部電場による移動を抑制する。この技術は、PZT のハード化として知られているが、これはドメインエンジニアリングの一つである。また、

連絡先： 和田 智志, 〒400-8510 甲府市武田4-4-37, 山梨大学大学院医学工学総合研究部工学領域物質工学系,
e-mail: swada@yamanashi.ac.jp

*¹ 山梨大学

LiNbO₃ (LN) 単結晶において周期的なドメイン構造を導入することで、入射光の波長変換を行う非線形光学材料としての応用も最近注目されている。これらの技術はドメインエンジニアリングにとって重要な技術であり、ドメイン構造制御による新規物性の発現や新たな応用分野の開拓に今後とも貢献していく技術である。これに対して圧電特性など機能限界を克服するドメインエンジニアリングが存在する。最近、ドメインエンジニアリングは大きく4つのカテゴリーに分類された[4]。すなわち、(a)周期ドメイン構造を利用するドメイン幾何学構造制御、(b)均一なドメイン構造を利用するドメイン平均構造制御、(c)MPBでの複雑なドメイン構造を利用するドメイン相構造制御、(d)ドメイン壁自体の特性を利用するドメイン壁制御からなっている。前述したLN単結晶への周期ドメイン構造の導入は(a)に相当し、ハードPZTによるドメイン壁の移動抑制は(b)と(c)を含む。これに対し、(d)については現時点ではあまり例はない。

一般的に、物質の持つ特性は単結晶における値が最高であり、その限界を超えることはできないと考えられている。しかし、同じ化学組成であっても微構造を制御することで、単結晶の値を凌駕する特性が得られることが最近知られている。例えば、強磁性体、強誘電体におけるサイズ効果などはその代表的な例である。近年、圧電単結晶において結晶本来の圧電特性値を越えるような巨大圧電特性を発現させるドメインエンジニアリングが注目を集めている。このドメインエンジニアリングは先の分類では(b)のドメイン平均構造制御に相当し、強誘電体単結晶の異方性を利用し、ある特定の結晶方位に外部電場を印加することで得られる構造であり、エンジニアード・ドメイン構造(制御されたドメイン構造)と命名されている[5]。このエンジニアード・ドメイン構造をPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PZN-PT)強誘電体単結晶中に導入することで、自発分極方向の圧電定数 d_{33} の30倍以上高い値(2,500pC/N)が得られることが知られており、巨大圧電効果を発現させる起源と考えられている[6]。以下に、エンジニアード・ドメイン構造の圧電効果への寄与について説明する。

3 巨大圧電特性に対するエンジニアード・ドメイン構造の効果

これまでの鉛系単結晶、および無鉛単結晶における一連の研究から、エンジニアード・ドメイン構造の圧

電特性の寄与を以下のようにまとめることができる。

(a) ドメイン壁移動の抑制による歪み-電場特性における無ヒステリシス挙動

(b) 他の振動モードとのカップリングによる圧電特性の向上

(c) 分極ベクトルの印加電界方向へのティルトによる圧電特性の向上

(d) ドメイン壁付近での外部電場による圧電特性の向上

まず、(a)のドメイン壁移動の抑制について述べる。エンジニアード・ドメイン構造の特徴として、電荷を持ったドメイン壁の存在が挙げられる。このような構造の場合、隣り合ったドメイン同士はドメイン壁を符号が異なる同じ力で押し合うため、ドメイン壁は動くことができない。このため、ユニポーラ駆動の場合、ヒステリシスを伴わない歪み-電場曲線を示す。このことは高電圧駆動であってもドメイン壁移動が起こらないことを意味しており、トランスなど高電圧駆動を伴う応用においてメリットとなる。

次に、(b)の他の振動モードとのカップリングによる圧電特性の向上について説明する。エンジニアード・ドメイン構造を用いるためには、分極軸とは異なる結晶方位、すなわち複数の自発分極ベクトルが等価に存在できる方位への電界印加が必要となる。通常、分極軸方向と平行に作製した振動子においては、低周波側に単一の振動モードのみによる圧電特性を期待できるが、自発分極軸と異なる方位と平行に作製した振動子では低周波側の1つの振動モードの中に、複数の振動モードによるカップリングが起こり、圧電特性の変化を期待できる[7]。しかもこの現象は、マルチドメインでもシングルドメインでも同等に期待できる。この現象に対して注意すべき点は、複数の振動モードのカップリングにより、圧電特性が向上する場合と逆に減少する場合とがあることである。Damjanovicらは、BaTiO₃(BT)やKNbO₃(KN)のように数種類もの逐次相転移を持つ物質と、PT、LNのように逐次相転移を伴わない物質にはシアーモードの圧電 d 定数に大きな違いがあることを見いだした[8]。逐次相転移を持つ強誘電体のシアーモード圧電 d 定数は、他の振動モードに比べて1桁以上大きいものに対し、逆に逐次相転移を持たない強誘電体のシアーモード圧電 d 定数は、他の振動モードに比べて小さい。このため、シングルドメイン結晶において、BT結晶ではエンジニアード・ドメイン方位に対して大きなすべり振動モードの寄与

による圧電 d 定数の顕著な向上が認められる一方、PT 結晶ではエンジニアード・ドメイン方位に対して小さなすべり振動モードの寄与による圧電 d 定数の減少が観察される。この予測は実験事実と一致しており、逐次相転移という分極軸のシフト、すなわちすべり変形を持つかどうかにより、(b) の効果の正負が決まることになる。これを代表的な無鉛材料に当てはめると、BT や KN では (b) の効果は圧電特性の顕著な向上につながるものの、LN やピスマス層状化合物強誘電体 (BLSF) では (b) の効果は圧電特性の減少につながることを意味する。

また、(c) の分極ベクトルの印加電界方向へのティルトによる圧電特性の向上に関しては、高電場を自発分極方向とは異なる方向に印加することにより、自発分極ベクトルが電場印加方向にティルトするというモデルである。計算上、自発分極ベクトルが電場印加方向に 0.4° ずれることで 1% もの巨大歪みを導入することができる。従って、(b) と同様に、シングルドメイン構造でも十分に期待できる現象である。しかしながら、結晶格子において 0.4° という歪みは非常に大きく、低い電場では通常の結晶を歪ませることはできず、高電場でのみこの効果を期待できる。

最後に、(d) のドメイン壁近傍領域における外部電場による圧電特性の向上は、最近発見された新しい現象である[9]。この現象は歪みを持ち、自発分極が小さくなるドメイン壁近傍において、Fig. 1 のように外部電場によりこの部分に新たに誘電分極が誘起され、非 180° ドメイン壁付近が大きく歪むことで圧電効果に寄与できるというものである[10]。このドメイン壁は 180° ではなく非 180° ドメイン壁であることに注意していただきたい。更に、この現象はドメイン壁がある場合全てに有効ではなく、エンジニアード・ドメイン構造においてのみ有効となる。これは、エンジニアード・ドメイン構造において、ユニポーラ駆動下ではドメイン壁移動が抑制され、結晶中にドメイン壁が固定された状態になるためである。このような安定した

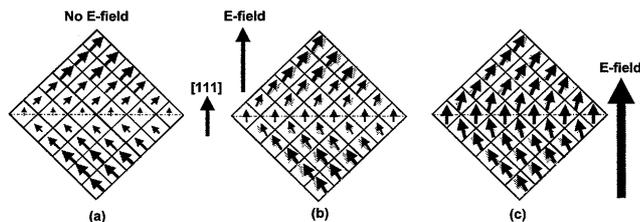


Fig. 1 Expansion model of 90 deg. Domain wall region by external E-field in the engineered domain configuration.

ドメイン構造においてドメイン壁近傍が外部電場により膨張することが可能となる。エンジニアード・ドメイン構造以外では、外部電荷印加によりドメイン壁自体が動いてしまうため、この現象を利用することができない。

以上をまとめると、(a) と (d) は同時に起こる現象であり、マルチドメイン構造でなければ起こらない、すなわちエンジニアード・ドメイン構造特有の現象と言える。更に、(b)と(c)の効果はシングルドメイン構造での結晶工学的な取り扱いにより説明することができ、計算により予測できる値を超えることはできない。従って、(b)と(c)の効果では単結晶の限界値を打破することはできない。これに対して、エンジニアード・ドメイン構造において、単結晶の圧電特性を超える可能性を持っている効果は、(d)のドメイン壁付近からの圧電特性への寄与であり、単結晶の限界値をどれくらい超えることができるかどうかについては、ドメイン壁付近からの圧電特性がどのくらい大きいかということに依存する。更に、(d)の効果は非 180° ドメイン壁を利用するため、ドメイン壁密度を増加させることで圧電特性をいくらかでも向上させることが可能となる。実際、PZN-PT 単結晶において、圧電定数 d_{33} は $2,500\text{pC/N}$ であることが報告されているが、この内、(2)の効果により予測できる d_{33} は $1,500\text{pC/N}$ 程度であり、残りの $1,000\text{pC/N}$ はどこから来た値なのかこれまでは不明であった。しかし、これをドメイン壁付近からの圧電特性と考えると実験結果をよく説明できる。そこで、ドメイン壁付近の圧電特性への寄与について検討した結果を以下に示す。

4 ドメイン壁領域からの圧電特性への寄与

BT 単結晶にエンジニアード・ドメイン構造を導入し、その 90° ドメイン壁密度を変えた場合、すなわちドメインサイズを変えた場合の圧電特性の変化についての研究結果を説明する[9,10]。Fig. 2 に BT 単結晶で [111] 方位に電場を印加することで導入した 3 種類のド

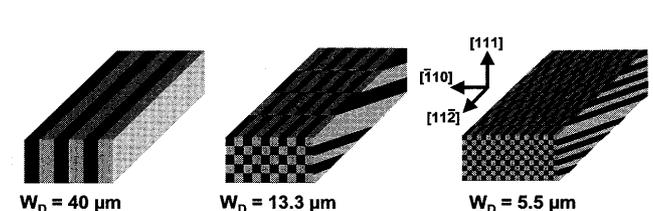


Fig. 2 Schematic domain configurations of BT crystals poled at various conditions using 31 resonators.

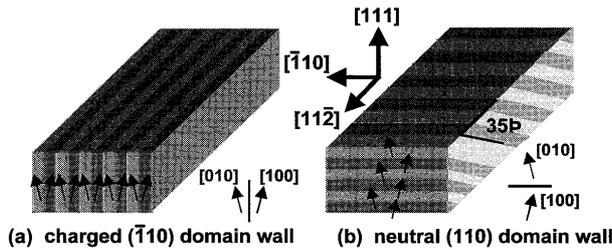


Fig. 3 Permissible 90 deg. domain configurations of BT crystals with polar vectors along [100] and [010] directions.

Table 1 Domain size dependence of piezoelectric properties for [111] poled BT crystals using 31 resonators.

BaTiO ₃ single crystals	ϵ_{33}^T	S_{11}^E (pm/F)	d_{31} (pC/N)	k_{31} (%)
[001] ^{a)} (single-domain)	129	7.4	-33.4	---
[111] ^{b)} (single-domain)	---	---	-62.0	---
[111], charged (domain size of 80 μm)	1,299	10.9	-85.3	24.1
[111], charged (domain size of 50 μm)	2,117	7.80	-98.2	25.7
[111], charged (domain size of 40 μm)	2,185	7.37	-97.8	25.9
[111], charged + neutral (domain size of 20.0 μm)	2,117	8.30	-102.7	26.0
[111], charged + neutral (domain size of 15.0 μm)	2,186	8.20	-112.5	28.2
[111], charged + neutral (domain size of 13.3 μm)	2,087	7.68	-134.7	35.7
[111], charged + neutral (domain size of 12.0 μm)	1,921	8.20	-137.6	36.8
[111], charged + neutral (domain size of 10.0 μm)	2,239	9.30	-140.5	32.8
[111], charged + neutral (domain size of 8.0 μm)	2,238	9.10	-159.2	37.5
[111], charged + neutral (domain size of 7.0 μm)	2,762	9.30	-176.2	36.9
[111], charged + neutral (domain size of 6.5 μm)	2,441	8.80	-180.1	41.4
[111], charged + neutral (domain size of 5.5 μm)	2,762	9.58	-230.0	47.5
"soft" PZT ceramics ^{c)} Pb _{0.988} (Ti _{0.48} Zr _{0.52}) _{0.976} Nb _{0.024} O ₃	1,700	16.4	-171.0	34.4

a): measured by Zgonik *et al.*
 b): calculated using the values measured by Zgonik *et al.*
 c): measured by Jaffe *et al.*

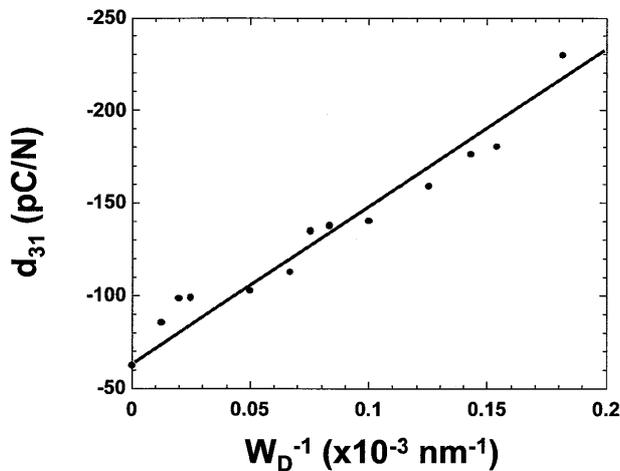


Fig. 4 Relationship between d_{31} and inverse of domain sizes for [111] poled BT crystals.

メインサイズを持つエンジニアード・ドメイン構造の模式図を示す。Fig. 2(a)は、平均ドメインサイズ 40 μm 、Fig. 2(b)は平均ドメインサイズ 13.3 μm 、Fig. 2(c)は平均ドメインサイズ 5.5 μm のエンジニアード・ドメイン構造である。これらのドメイン構造は、ドメインサイズ以外にはすべて同じ状態である。これらのドメイン構造は Fig. 3 に示すように、2つの自発分極[010]と[100]から構成されており、電荷を持った90°ドメイン壁と中性の90°ドメイン壁を含んでいる。このようなドメイン構造を持つ31振動子の圧電特性を共振・反共振法を用いて測定した結果を Table 1 に示す。参考のため、BT シングルドメイン結晶での計算値、PZT セラミックスの値も合わせて示した。Table 1 より誘電率、弾性コンプライアンス、更には、圧電定数 d_{31} 、電気機械結合係数 k_{31} も、90°ドメイン壁密度増加に伴い、著しく増加する。特に、5.5 μm ドメインサイズの圧電特性は、PZT セラミックスよりも高い値を示す。このことをわかりやすく示すため、Fig. 4 に d_{31} とドメインサイズ (W_D) の逆数をプロットした結果を示す。Fig. 4 よりこれらの関係はほぼ線形関係であることがわかる。そこでこれらの関係が1次方程式で表せると仮定して得られた式を以下に示す。

$$d_{31} = -(827000 / W_D) - 62 \quad (1)$$

式(1)において、第2項はシングルドメイン構造のBT単結晶の d_{31} を表しているのに対し、第1項は歪んでいるドメイン壁近傍の厚さを 1nm と仮定したときのドメイン壁近傍から生じた圧電定数 d_{31}^* を意味する。この観点で数字を見ても、第1項の-827,000pC/N という数字はあまりにも巨大である。この値はあくまで実験値のプロットから得られた値であり、実験式であることに注意してほしい。しかも Fig. 4 の傾きがどのドメインサイズまで一定であるのかも定かではない。ここには3つの可能性があり、1つはどこまでも一定の傾きを保つ、2つめはあるドメインサイズ以降は飽和する、3つめはあるドメインサイズで極大を取るという3つの場合が考えられる。この議論は後で行うことにする。

上記の検討は31振動子について行ったものであるが、同様な検討をBT単結晶の33振動子を用いて行った。Fig. 5 にBT単結晶で[111]方位に電場を印加することで導入した3種類のドメインサイズを持つエンジニアード・ドメイン構造を示す。Fig. 5(a)は、平均ドメイ

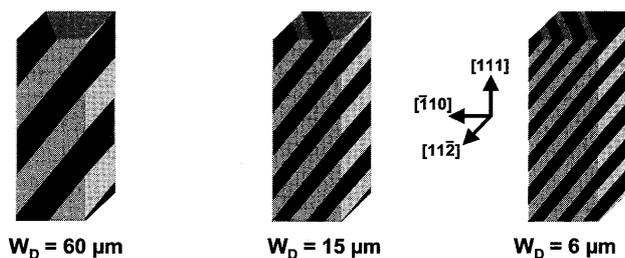


Fig. 5 Schematic domain configurations of BT crystals poled at various conditions using 33 resonators.

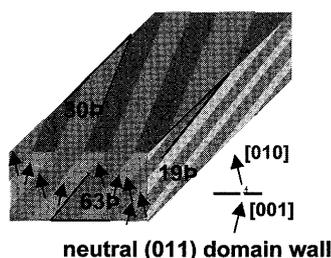


Fig. 6 Permissible 90 deg. domain configurations of BT crystals with polar vectors along [010] and [001] directions.

Table 2 Domain size dependence of piezoelectric properties for [111] poled BT crystals using 33 resonators.

BaTiO ₃ single crystals	ϵ_{33}^T	S_{33}^E (pm ² /N)	d_{33} (pC/N)	k_{33} (%)
[001] ^{a)} (single-domain)	---	---	90	---
[111] ^{a)} (single-domain)	---	---	224	---
[111], neutral (domain size of 100 μm)	1,984	10.6	235	54.4
[111], neutral (domain size of 60 μm)	1,959	10.7	241	55.9
[111], neutral (domain size of 22 μm)	2,008	8.8	256	64.7
[111], neutral (domain size of 15 μm)	2,853	6.8	274	66.1
[111], neutral (domain size of 14 μm)	1,962	10.8	289	66.7
[111], neutral (domain size of 6 μm)	2,679	10.9	331	65.2

a): calculated using the values measured by Zgonik *et al.*

ンサイズ 60μm, Fig. 5(b)は平均ドメインサイズ 15μm, Fig. 5(c)は平均ドメインサイズ 6μm のエンジニアード・ドメイン構造である。これらのドメイン構造は、ドメインサイズ以外にはすべて同じ状態である。これらのドメイン構造は Fig. 6 に示すように、2つの自発分極[010]と[100]から構成されており、中性の 90° ドメイン壁のみを含んでいる。このようなドメイン構造を持つ 33 振動子の圧電特性を共振・反共振法を用いて測定した結果を Table 2 に示す。参考のため、BT シングルドメイン結晶での計算値も示した。Table 2 より誘電率、弾性コンプライアンス、更には、圧電定数 d_{33} 、電気機械結合係数 k_{33} もまた、ドメイン密度増加に伴い、著しく増加する。31 振動子の場合と同様に、Fig. 7 に

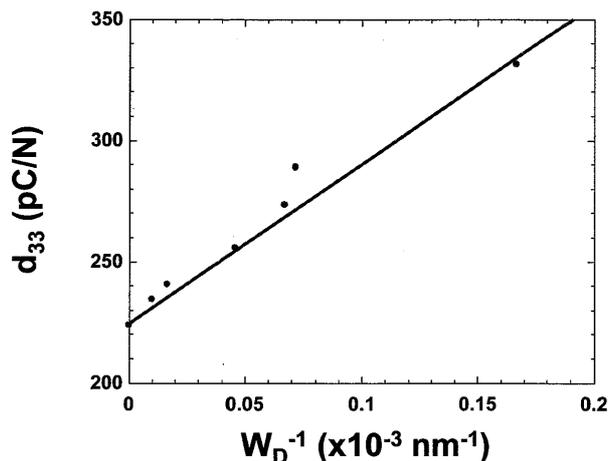


Fig. 7 Relationship between d_{33} and inverse of domain sizes for [111] poled BT crystals.

d_{33} とドメインサイズ (W_D) の逆数をプロットした結果を示す。Fig. 7 よりこれらの関係はほぼ線形関係であることがわかる。そこでこれらの関係が 1 次方程式で表せると仮定して得られた式を以下に示す。

$$d_{33} = (817000 / W_D) + 224 \quad (2)$$

式(1)において、第 2 項はシングルドメイン構造の BT 単結晶の d_{33} を表しているのに対し、第 1 項は歪んでいるドメイン壁近傍の厚さを 1nm と仮定したときのドメイン壁近傍からの圧電定数 d_{33}^* を意味する。この観点で数字を見ても、第 1 項の 817,000pC/N という数字は非常に巨大であり、31 振動式で得られた式(1)とほぼ同じ値である。この値はあくまで実験値のプロットから得られた値であり、実験式であることに注意してほしい。

以上の結果は、エンジニアード・ドメイン構造において 90° ドメイン壁付近の領域が本質的に巨大な圧電特性を持つことを示した。このことはエンジニアード・ドメイン構造は前述したドメインエンジニアリングの分類では単に(2)のドメイン平均構造制御だけに留まらず、(4)のドメイン壁制御をも兼ね備えたドメインエンジニアリングと考えることができる。そこで、エンジニアード・ドメイン構造によるドメインエンジニアリングを、以後ドメイン壁エンジニアリングとよぶことにする。以上のことから、ドメイン壁エンジニアリングにおいては、90° ドメイン壁が圧電特性に大きく影響し、更にこの 90° ドメイン壁密度を増やすこと、すなわちドメインサイズを更に小さくすることに

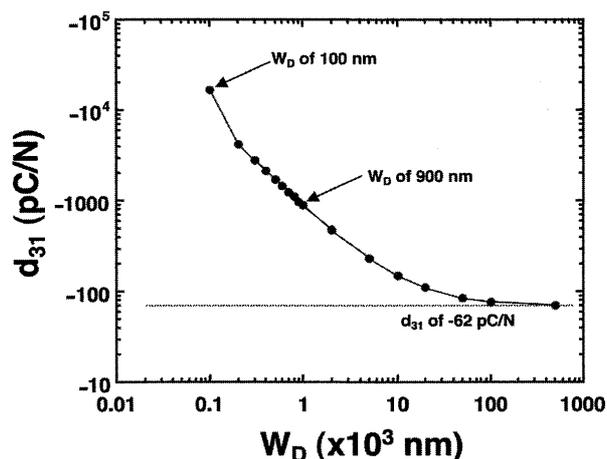


Fig. 8 Domain size dependence of d_{31} for [111] poled BT crystals.

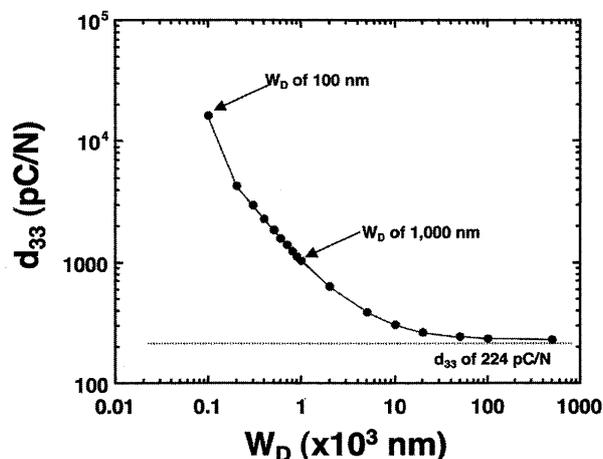


Fig. 9 Domain size dependence of d_{33} for [111] poled BT crystals.

より圧電特性の更なる向上を期待できる。そこで、どこまでドメインサイズを小さくできるかについて以下で議論する。

5 ドメイン壁エンジニアリングによる到達点

先ほど得られた式(1)及び式(2)を用いて、 d_{31} のドメインサイズの依存性を Fig. 8に、 d_{33} のドメインサイズ依存性を Fig. 9に示した。Fig. 8, 9より、どちらもほぼ同じ傾向を示し、 $1\mu\text{m}$ のドメインサイズのエンジニアード・ドメイン構造を BT 結晶中に導入することができれば、 d_{31} 及び d_{33} ともに絶対値で $1,000\text{pC/N}$ 程度の圧電定数を得ることができる。更に、 100nm のドメインサイズのエンジニアード・ドメイン構造を BT 結晶中に導入することができれば、 d_{31} 及び d_{33} ともに絶対値で $10,000\text{pC/N}$ を超える圧電定数を計算上は得ることができる。しかし、前述したようにどのドメイン

サイズの値まで式(1)及び式(2)を適用することが可能であるのかは現時点ではわかっていない。このことはドメイン壁エンジニアリングの限界値を明らかにするためにも重要である。現段階では BT 単結晶におけるドメインサイズの限界値を具体的に明らかにすることはできないが、Arlt らによって報告された BT セラミックスの比誘電率のドメインサイズ依存性[11]はこのための情報を与えているのかも知れない。Arlt らは様々なグレインサイズを持つ BT セラミックスを作製し、その比誘電率を測定した結果、グレインサイズ 800nm で比誘電率が最大となることを報告した。更に彼らはグレインサイズと 90° ドメインサイズとの関係を測定し、 800nm のグレインサイズにおけるドメインサイズが約 140nm であることを明らかにした。この現象は BT セラミックスの比誘電率のサイズ効果として知られている。セラミックスと単結晶、すなわちランダムな結晶方位の集合体と特定の結晶方位の単結晶とでは同じ土俵での議論は困難であるかも知れないが、 140nm 以上ではドメインサイズの減少とともに比誘電率が単調に増大するという結果は、今回の BT 単結晶での比誘電率のドメインサイズ依存性と一致する。従って、 140nm のドメインサイズまでは、比誘電率に加えて圧電定数の単調な増加を期待することができるかもしれない。しかし、 140nm 以下のドメインサイズを持つ BT セラミックスの比誘電率はドメインサイズの減少とともに急激に減少した。このことは BT 単結晶においても 140nm 未満のドメインサイズにおいては比誘電率、圧電定数ともにドメインサイズの減少とともに急速に減少する可能性を示唆する。式(1)及び式(2)において、 140nm をドメインサイズ (W_D) として代入すると d_{31} 及び d_{33} ともに絶対値で $8,000\text{pC/N}$ 程度を得ることができる。実際にここまで細かいドメインサイズのエンジニアード・ドメイン構造を BT 結晶中に導入できるかどうかについても現時点では不明である。結晶にドメインを導入するときの起点が点欠陥や線欠陥、表面などの欠陥構造であることは知られている。従って、将来的には欠陥構造の制御が細かいドメインサイズを結晶中に導入するためには必要不可欠となる。これについては別の場所で述べることにする。

また、先ほど PZN-PT 結晶でドメイン壁付近からの圧電定数への寄与が $1,000\text{pC/N}$ であるかも知れないと述べたが、このときの PZN-PT 単結晶のエンジニアード・ドメイン構造のドメインサイズは $1\mu\text{m}$ であった[5]。この値は、BT 単結晶で $1\mu\text{m}$ のドメインサイズで予測

される圧電定数 $1,000\text{pC/N}$ とほぼ一致する。このことは逆にドメイン壁付近からの影響が強誘電体という物質に普遍的な減少である可能性を示唆する。現に、同様な現象はKN結晶でも観察されており、これらの現象は鉛系、無鉛系を問わず、圧電体結晶に普遍的な現象であると考えてよい。

6 結言 - PZT セラミックスを越える性能を持つ無鉛圧電材料の作製は可能か？-

結論から言うと、可能である。その解決策の1つがドメインエンジニアリングであることはいうまでもない。今回示したデータで、ドメインエンジニアリングにより、無鉛材料でもPZTセラミックスの圧電特性を越える可能性があることをご理解いただけたことと思う。筆者は、現段階では、ドメインエンジニアリング以外にPZTセラミックスの圧電特性を大きく越える手法を考えつくことができない。しかし、単結晶である以上、コストの問題が常につきまといっている。コストの問題を解決するには、(1)セラミックスプロセスと同等なコストで単結晶の育成が可能となること、(2)配向制御した圧電セラミックスにドメインエンジニアリングを適用することの2点のどちらかの達成がキーポイントとなる。2006年から欧州で始まった電子機器における重金属規制は世界中に広がっており、無鉛圧電材料の開発はここ数年以降が山場となる。関係する研究者のお力をお借りし、PZTセラミックスを越える圧電特性を持つ無鉛圧電材料の開発にぜひともこぎつけたい。

謝辞

本研究の立ち上げに当たり、多大なご協力をいただいたペンシルバニア州立大学の故 Park 教授, ShROUT 教授, Cross 教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp.135-138, 1971.
- [2] N. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagata, M. Nakamura, *Nature*, Vol.432, No.1, pp.84-87, 2004.
- [3] T. Takenaka, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.19, No.1, pp.31-34, 1980.
- [4] Fousek, D. B. Litvin, and L. E. Cross, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.13, No.1, pp.L33-L37, 2001.
- [5] S. Wada, S.-E. Park, L. E. Cross, T. R. ShROUT, *J. Korean Phys. Soc.*, Vol.32, No.11, pp.S1290-S1293, 1998.
- [6] S.-E. Park, T. R. ShROUT, *IEEE Trans. Ultrason.*, Vol.44, No.10, pp.1140-1147, 1997.
- [7] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science, pp.110-113, 1985.
- [8] M. Budimir, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No.12, pp.6753-6761, 2003.
- [9] S. Wada, T. Tsurumi, *Brit. Ceram. Trans*, Vol.103, No.1, pp.93-96, 2004.
- [10] S. Wada, K. Yako, T. Kiguchi, H. Kakemoto, T. Tsurumi, *J. Appl. Phys*, Vol.98, No.12, pp.14109-14113, 2005.
- [11] G. Arlt, D. Hennings and G. De With, *J. Appl. Phys*, Vol.58, No.10, pp.1619-1625, 1985.