

品質安定性に優れた PMN-PT 及び PIN-PMN-PT 圧電単結晶

PMN-PT and PIN-PMN-PT Piezoelectric Single Crystals with Stable Properties

越前谷一彦 ECHIZENYA Kazuhiko JFE ミネラル 技術研究所 主席研究員 (参与)
中村啓一郎 NAKAMURA Keiichiro JFE ミネラル 技術研究所 主任研究員 (副課長)
水野 敬介 MIZUNO Keisuke JFE ミネラル 機能素材製造所 単結晶製造室長 (部長)

要旨

JFE ミネラルは、医療用超音波診断装置やソナー等の送受信素子に好適な、卓越した品質安定性を有する $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) および $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT) 圧電単結晶を開発した。本稿では、単結晶インゴット内の均一な組成を実現する原料連続供給ブリッジマン育成法、および同法で育成された圧電単結晶の安定した品質および特性について概説する。

Abstract:

JFE Mineral has developed high quality $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) and $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT) piezoelectric single crystals for medical ultrasound transducers and sonars. In this paper, the continuous-feeding Bridgman growth method, which predominantly improves the compositional uniformity within the single crystal ingots, and the attained stable piezoelectric properties of the single crystals are discussed.

1. はじめに

圧電材料は、機械的ひずみが与えられた際に電圧を発生する、あるいは、逆に電圧が加えられた際に機械的ひずみを発生する。例えば、最近の自動車には路面状況を捉える圧力センサーや障害物を感知するバックソナー等が装備されているものがあり、これらには圧電材料が用いられている。従来、圧電材料としては強誘電体の $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (以下 PZT) セラミックス (多結晶) が広く使われてきたが、近年、PZT の圧電特性を大幅に凌駕する $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (以下 PMN-PT) および $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (以下 PIN-PMN-PT) 単結晶が見出された^{1,2)}。これらの単結晶は、その優れた圧電特性 (圧電定数 $d_{33}\sim 2000$ pC/N, 電気機械結合係数 $k_{33}\sim 0.9$) により、医療用超音波診断装置のプロブ (超音波を送受信するセンサー部分) の振動子材料として実用化され、診断画像の高品位化に貢献している³⁾。また、潜水艦等のソナーの分野でも、小型化、受信帯域の拡大、消費エネルギーの低減等の利点が見込まれるため、単結晶の利用が精力的に検討されている^{4,5)}。このような PZT の圧電単結晶への置き換えは、ソナー性能向上の観点から EV 等にも波及すると予想される。

JFE ミネラルでは PMN-PT 及び PIN-PMN-PT 単結晶製品

を以下に述べる工程で製造している。まず、原料を融解し、凝固させる育成工程で円柱状の単結晶インゴットを得る。次に、加工工程でインゴットからウェーハ形状に切り出した後、切断及び研磨により、所定サイズの基板を得る。さらに、スパッタリングにより基板の両面に Au 等の金属電極を形成する。最後に、強誘電体である単結晶に圧電特性を発現させるため、電極間に 500~1 000 V/mm 程度の直流電界を印加し、分極方向を描いて製品とする。

従来、圧電単結晶の育成工程にはブリッジマン法が使われてきた。しかしながら、この方法には、一方向凝固に伴う偏析が生じ、組成に依存する圧電特性がインゴット内で変動してしまうため、インゴットから切り出された製品間に大きな特性差が生じるという課題があった^{6,7)}。この課題を解決するため、当社は、原料連続供給ブリッジマン育成法という独自の単結晶インゴット育成技術を確立した^{8,9)}。

本稿では、原料連続供給ブリッジマン育成法と同法で育成された圧電単結晶の品質及び特性について紹介する。

2. 原料連続供給ブリッジマン育成法

原料連続供給ブリッジマン育成法の概念を図 1 に示す。白金製のるつぼ内に充填された初期原料の PMN-PT または PIN-PMN-PT セラミックスをそれらの融点 (~1 300℃) 以上に加熱し、融液層を形成する。その際に、下方ほど温度が低下する炉内温度分布とすることで、るつぼ下部に設置

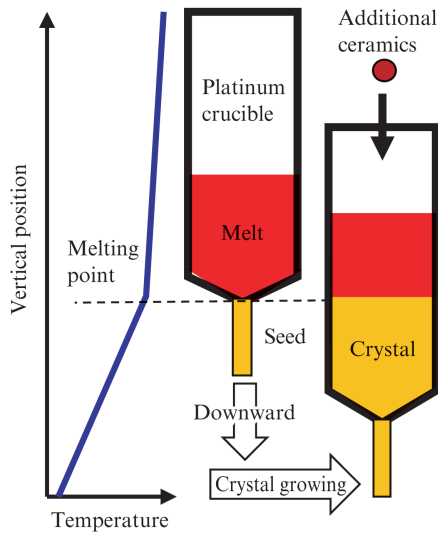


図1 原料連続供給ブリッジマン育成法の概念図

Fig. 1 Conceptual diagram of continuous-feeding Bridgman growth method

した単結晶の種結晶の上部のみを融解させる。この状態から、るつぼを1 mm/h以下の速度で降下させることにより、融液層の下方から順次冷却が進み、種結晶を起点として種結晶と同じ結晶方位を持った単結晶が上方方向に成長する。ここまでは、一般的な垂直ブリッジマン法と同じ育成原理である。原料連続供給ブリッジマン育成法は、さらに、結晶成長に合わせて、追加のセラミックス原料を融液層に連続的に供給することを特徴としている。結晶成長が固化率（融液重量に対する凝固した結晶重量の比率） g だけ進行した際の融液層の対象とする成分の濃度変化 ΔC_s は、その成分の偏析係数 k と結晶成長開始時の融液層の成分濃度 C_0 を用いて(1)式のように表される。

$$\Delta C_s = C_0 \{ (1-g)^{(k-1)} - 1 \} \dots \dots \dots (1)$$

一方、結晶が g だけ成長する間の原料供給による融液層の C_0 からの成分濃度変化を ΔC_f とすると、原料供給育成中の融液層の成分濃度変化 ΔC_m は、(1)式の ΔC_s を使って、(2)式のように表すことができる。

$$\Delta C_m = \Delta C_s + \Delta C_f \dots \dots \dots (2)$$

ここで、原料供給条件により、 ΔC_f が $-\Delta C_s$ となるように制御できれば、 ΔC_m は0となり、結晶育成中の融液層の成分濃度は一定に保たれ、育成される単結晶インゴットの組成は均一となる。原料供給条件は、追加原料の組成とその供給速度である。一例として、異なる原料供給速度におけるインゴットの成長方向の TiO_2 濃度分布をシミュレーションした結果を図2に示す。図中に示した条件下では、結晶化速度 R_f と供給速度 R_s が等しい場合に TiO_2 濃度は一定に

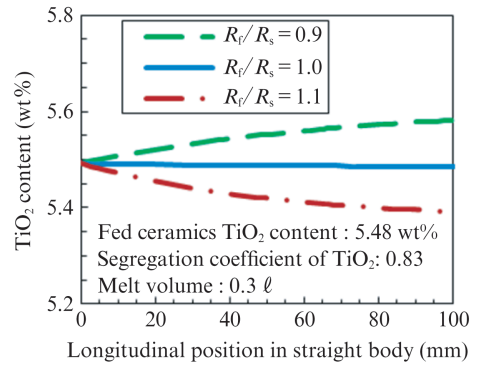
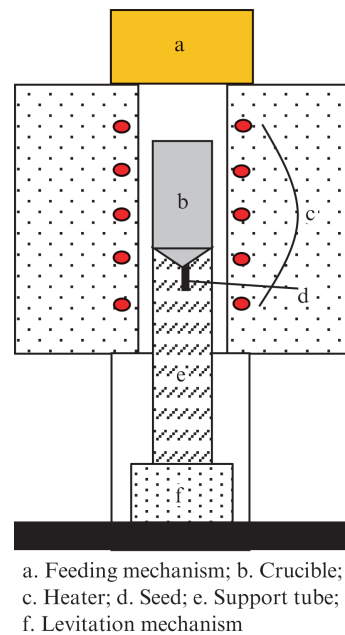


図2 各供給速度 R_f と結晶化速度 R_s の比における TiO_2 濃度分布の計算結果

Fig. 2 Calculated TiO_2 content distributions under various ratios of feeding rate R_f to solidification rate R_s

なっており、 $\Delta C_m = 0$ の条件を満足していることになる。一方、 R_f が R_s より小さい場合は、 TiO_2 濃度は成長方向に沿って増加し、 R_f が R_s より大きい場合は、 TiO_2 濃度が減少し、組成の変動が生じてしまう。したがって、組成均一化のためには、原料供給条件の適正化が必須である。

原料連続供給ブリッジマン育成法の結晶育成装置の構成を図3に示す。ヒータ、るつぼ昇降機構、るつぼ支持材等の基本的な構成は、垂直ブリッジマン法の炉と同じである。原料連続供給ブリッジマン育成法の場合、炉上部に原料供給機構が追加される。この機構は、計量した原料を連続的にるつぼ内へ投下する機能を有している。図2で示したとお



a. Feeding mechanism; b. Crucible; c. Heater; d. Seed; e. Support tube; f. Levitation mechanism

図3 原料連続供給ブリッジマン育成装置の構造

Fig. 3 Schematic diagram of growth system for continuous-feeding Bridgman growth

り、原料の供給速度は組成の均一性を決定する重要なパラメータであることから、十分な精度の供給量制御機能を持った機構が採用されている。

3. 単結晶インゴットの品質

原料連続供給ブリッジマン育成法で育成した PMN-PT 単結晶インゴットの外観を写真 1 に示す。インゴットの結晶径は 80 mm、結晶長は 320 mm で、世界最長の PMN-PT 単結晶インゴットである。左端が種結晶側の先端で、そこから結晶成長が右方向に進行し、右端が結晶成長の終了位置に対応する。インゴット表面に見られる白い模様は、白金るつぼをインゴットから剥がす際に生じるごく浅い傷である。なお、インゴットの成長（長手）方向の結晶方位は $\langle 011 \rangle$ である。原料を後から追加する原料連続供給ブリッジマン育成法は、長尺のインゴットを育成する場合でも、るつぼ内に保持する融液量が少なくて済むため、るつぼにかかる負荷（熱的・化学的ダメージ）を軽減できる。るつぼに負荷がかかりすぎると、るつぼの変形、更には融液の漏れ出しが発生し、単結晶育成が困難となる。そのため、インゴットを長尺化すると保持する融液量が増大してしまう従来のブリッジマン法に対し、原料連続供給ブリッジマン育成法は、るつぼの負荷軽減の面でも大きな優位性を有している。

インゴットから成長方向に対して 45° の角度で切り出した $\{001\}$ 面楕円ウェーハの外観を写真 2 に示す。インゴット表面に見られた傷の影響もなく、インゴット内部は欠陥の無い良好な品質となっている。なお、ウェーハの左側と下側に見える直線部は、結晶方位 ($\langle 100 \rangle$) を判別するために研削して形成したオリエンテーションフラットである。

PMN-PT 単結晶インゴットの成分の一つである TiO_2 の成長方向の濃度分布を、従来育成法との比較で図 4 に示す。なお、濃度はインゴット先端位置の濃度で規格化して、また、結晶成長方向の位置はインゴット先端からの距離のインゴット全長に対する割合で示している。従来のブリッジマン法の場合、偏析により、結晶成長方向に沿って TiO_2 濃度が単調に増加し、20%もの変動が生じている。それとは対照的に、原料連続供給ブリッジマン育成法の場合、インゴットの 90%の範囲にわたって、ほぼ均一な濃度分布になっている。以上の比較から明らかなように、原料連続供給ブリッジマン育成法では、従来に無い組成均一性に優れた単結晶インゴットを製造することができる。

図 4 に示した濃度分布の単結晶インゴットにおける圧電定数 d_{33} の成長方向の分布を図 5 に示す。なお、PMN-PT 及び PIN-PMN-PT 単結晶の特性は、分極処理をする結晶方位に依存する¹⁰⁾。本稿では、全て $[001]$ 方向に分極処理を行った場合の特性値を示す。従来のブリッジマン法のインゴットの場合、 d_{33} に TiO_2 濃度分布に対応した右上がりの大きな変動が生じている。一方、原料連続供給ブリッジマン育成

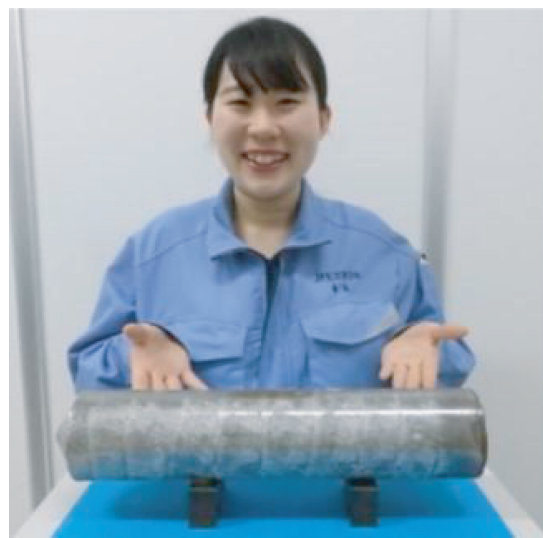


写真 1 PMN-PT 単結晶インゴット

Photo 1 As-grown PMN-PT single crystal ingot

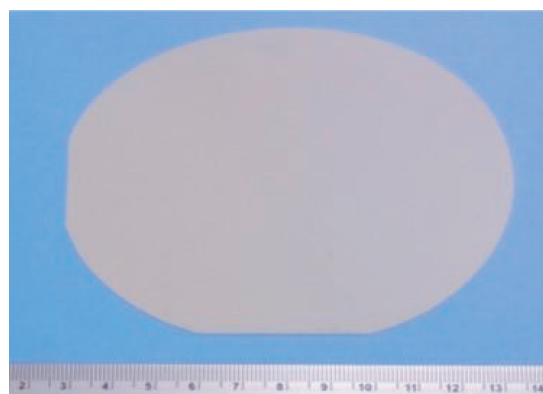


写真 2 PMN-PT 単結晶ウェーハ

Photo 2 As-sliced PMN-PT single crystal wafer

法のインゴットの d_{33} は、均一な TiO_2 濃度分布を反映し、300 pC/N 以内の小さい変動に抑えられており、原料連続供給ブリッジマン育成法のインゴット内の特性均一性は、従来

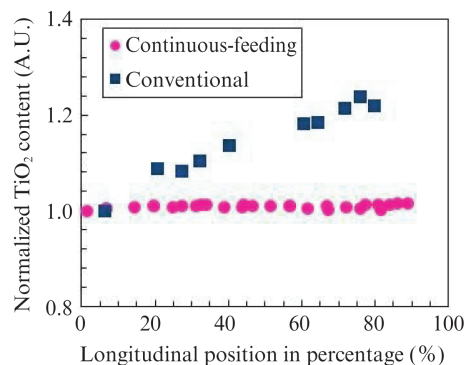


図 4 PMN-PT インゴットの結晶成長方向 TiO_2 濃度分布
Fig. 4 Normalized TiO_2 content distributions of PMN-PT ingots along growth direction

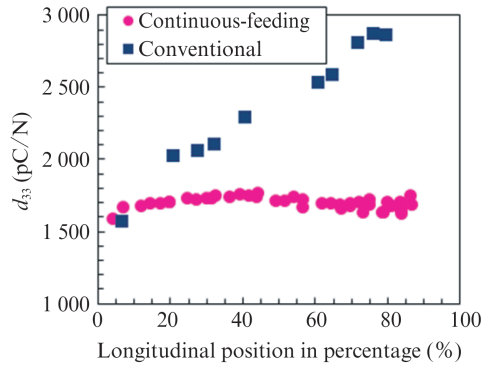


図5 PMN-PT インゴットの結晶成長方向圧電定数 d_{33} 分布
Fig. 5 Piezoelectric constant d_{33} distributions of PMN-PT ingots along growth direction

法に比べ大幅に改善されている。この優れた特性均一性は、お客様に対して安定した品質の商品をご提供できるだけでなく、歩留にも大きく寄与する。例えば、製品の d_{33} の規格範囲を 1 500~2 000 pC/N とした場合、従来法のインゴットでは製品として 20% の領域しか使用できないのに対し、原料連続供給ブリッジマン育成法のインゴットは 90% の領域が使用可能であり、従来に比べコスト面でも有利な高歩留の単結晶インゴットとなっている。なお、PIN-PMN-PT 単結晶インゴットにおいても、PMN-PT 単結晶と同等の組成及び特性均一性を実現できている⁹⁾。

4. 単結晶の特性

原料連続供給ブリッジマン育成法は、優れた組成制御性を有していることから、原料組成の変更等の原料供給条件を調整することで、所望の組成の単結晶を得ることができる。二元系の PMN-PT 単結晶に加え、配合比率の自由度が高い三元系の PIN-PMN-PT 単結晶に対する配合比率も検討し、特徴的な特性を持つ 3 種類の単結晶を開発した。それらの主要特性を表 1 に示す。

A タイプの PMN-PT 単結晶は、比誘電率 (ϵ_{33}/ϵ_0)、電気機械結合係数 (k_{33}) 及び圧電定数 (d_{33}) が高く、広い周波数帯域にわたって高い感度が得られるため、主に心臓を検査するセクタタイプ及び内蔵を検査するコンベックスタタイプの超音波診断装置用プローブの圧電材料として好適である。

B タイプの PIN-PMN-PT 単結晶は、A タイプの PMN-PT 単結晶と比べて比誘電率がやや低いものの、同等の圧電特性 (k_{33} と d_{33}) を維持しつつ、約 2 倍の抗電界 (E_c) を有している。A および B タイプ単結晶の分極ヒステリシス曲線を図 6 に示す。分極方向に対して逆電界(例えば、分極(P)の符号が+の場合は-の電界(E))を印加した際に P が 0 となる E が E_c であり、その電界では圧電特性が完全に消滅する。B タイプ単結晶では、A タイプ単結晶に比べ、明らか

表 1 各種単結晶の主要特性

Table 1 Typical properties of three single crystals

Property	PIN-PMN-PT		
	A	B	C
ϵ_{33}/ϵ_0	6 000	5 100	3 400
$\tan \delta$ (%)	0.5	0.5	0.5
k_{33}	0.94	0.94	0.90
d_{33} (pC/N)	1 780	1 830	1 060
E_c (V/mm)	220	510	550
T_{rt} (°C)	92	102	142
T_c (°C)	143	179	160

に高い逆電界まで分極が保たれている。したがって、B タイプ単結晶は、PMN-PT 単結晶では対応できない高い交流電界が負荷される、主に血管検査に使用されるリニアタイプ等の高周波超音波プローブに対して有用な単結晶である。

C タイプの PIN-PMN-PT 単結晶は、A タイプの PMN-PT 単結晶に比べ、比誘電率及び圧電特性はやや劣るものの、相転移温度 (T_{rt}) は約 50°C 高い。A 及び C タイプ単結晶を室温から昇温した際の ϵ_{33}/ϵ_0 の温度依存性を図 7 に示す。低温側に現れている ϵ_{33}/ϵ_0 のピーク温度は、菱面体相から正方相への相転移温度 (T_{rt}) である。この相転移温度以上では、急激な特性低下が生じている。一方、高温側に現れる ϵ_{33}/ϵ_0 のピーク温度は、正方相から立方相への相転移に当たるキュリー温度 (T_c) で、この温度以上では圧電性が失われる。より低温側で生じる相転移の T_{rt} が、実用上の使用上限温度となる。C タイプ単結晶は T_{rt} が高いため、A タイプ単結晶よりも高い温度環境に対応可能である。また、40°C から 80°C の間の ϵ_{33}/ϵ_0 の変化率は、A タイプ単結晶で 81%、C タイプ単結晶で 51% と、C タイプ単結晶の特性変動率が圧倒的に小さい。このことから、C タイプ単結晶は、

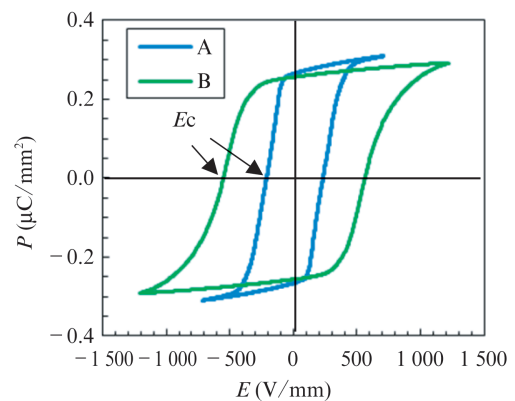


図 6 A 及び B タイプ単結晶の分極ヒステリシス曲線
Fig. 6 Polarization hysteresis loops of type A- and type B-single crystals

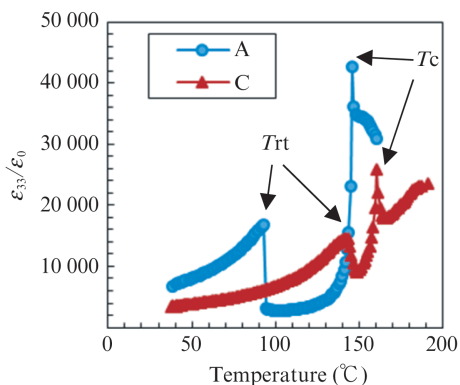


図7 A及びC単結晶の比誘電率温度依存性

Fig. 7 Temperature dependence of relative dielectric constant for type A- and type C-single crystals

特性面で熱安定性が要求されるソナー等の用途に対して有効な単結晶といえる。

5. おわりに

原料連続供給ブリッジマン育成法という独自の結晶育成技術を開発し、 d_{33} の変動幅が300 pC/N以内という特性の、均一性に優れた世界最大級（結晶径80 mm ϕ 、結晶長320 mm）のPMN-PT単結晶インゴットの商用生産を実現した。当社は、この品質安定性及びコスト面に優れたインゴットから製造した圧電単結晶を国内外に広く提供しており、特に医療用超音波診断装置の高性能化に大きく貢献している。

また、原料連続供給ブリッジマン育成法の優れた組成制御性を活かし、高 E_c (510 V/mm)、高 T_{rt} (142°C)という特徴を持つPIN-PMN-PT単結晶を開発した。今後、これらの単結晶は、医療用途のみならず、潜水艦やEV等に使用されるソナー等の各種圧電デバイスの性能向上に大きく貢献すると期待される。

謝辞

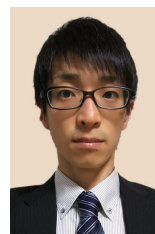
本研究の一部は、Office of Naval Research (ONR) から、Grant No. N62909-19-1-2048 による助成を受けたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Park, S. E.; Shrout, T. R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*. 1997, vol. 82, p. 1804-1811.
- 2) Yamashita, Y. J.; Hosono, Y. *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. CRC Press, 2008, 1060p.
- 3) GE Healthcare. LOGIQ S8 XDclear 2.0+ 超音波診断装置. GE Healthcare. http://www3.gehealthcare.co.jp/ja-jp/products_and_service/imaging/ultrasound/logiq/logiq_s8_xdclear2#tabs/tabB3755717BD6C465CAF6B4DD9A9B583AD, (参照 2020-07-15) .
- 4) Hackenberger, W.; Luo, J.; Jiang, X.; Snook, K. A.; Rehrig, P. W.; Zhang, S.; Shrout, T. R. *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. CRC Press, 2008, 1060p.
- 5) Moffett, M. B.; Robinson, H. C.; Powers, J. M.; Baird, P. D. Single-crystal lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) as a broadband high power transduction material. *Journal of the Acoustic Society of America*. 2007, vol. 121, p. 2591-2599.
- 6) 松下三芳, 館義仁, 岩崎洋介. 大口径高変換効率圧電単結晶 PMN-PT. *JFE 技報*. 2005, no. 8, p. 43-48.
- 7) Zhang S.; Li, F.; Sherlock, N. P.; Luo, J.; Lee, H. J.; Xia, R.; Meyer Jr, R. J.; Hackenberger, W.; Shrout, T. R. Recent developments on high Curie temperature PIN-PMN-PT ferroelectric crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011, vol. 318, p. 846-850.
- 8) Echizenya, K.; Matsushita, M. Continuous feed growth and characterization of PMN-PT single crystals. *Proceedings of 2011 IEEE International Ultrasonic Symposium*. 2011, p. 1813-1816.
- 9) Echizenya, K.; Nakamura, K.; Mizuno, K. PMN-PT and PIN-PMN-PT single crystals grown by continuous-feeding Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*. 2020, vol. 531, p. 125364.
- 10) Zhang, S.; Sherlock, N. P.; Meyer Jr, R. J.; Shrout, T. R. Crystallographic dependence of loss in domain engineered relaxor-PT single crystals. *Applied Physics Letter*. 2009, vol. 94, p. 162906.



越前谷一彦



中村啓一郎



水野 敬介