圧電材料交流分極メカニズムの解明

Research on Alternate Current Poling Mechanism for Piezoelectric Materials

H31助自22

代表研究者 唐 木 智 明 富山県立大学 工学部電気電子工学科 准教授
Tomoaki Karaki *Associate professor, Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University*

共同研究者 山 下 洋 八 富山県立大学 工学部電気電子工学科 特別研究員
Yohachi Yamashita *Research Specialist, Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University*

共同研究者 孫 億 琴 富山県立大学 大学院工学研究科 知能デザイン工学専攻 博士前期課程 学生
SUN Yiqin *Master Degree Student, Department of Intelligent Systems Design Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University*

In this work, we investigated the effects of alternate current poling (ACP) for four different plates of [001]-oriented (1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-$x$$PbTiO_3$ (PMN-xPT) (x = 0.28, 0.29, 0.30, and 0.31) single crystals (SCs). A record high d_{33} of 3000 pC/N for PMN-0.30PT SC, and a high free dielectric permittivity ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) of 8900 for PMN-28PT SC by ACP were confirmed. The PMN-0.28PT SC was investigated in low voltage and high temperature (LVHT) condition. High $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ of 9560 and piezoelectric coefficient d_{33} of 2470 pC/N were obtained at 80 °C in air atmosphere of ACP with 0.1 Hz, 10 cycles, and 2.5 kV_{RMS}/cm (RMS: root mean square). Similar result was also received from 0.24Pb($In_{1/2}Nb_{1/2}$)O_3-0.46Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-0.30$PbTiO_3$ (PINM-0.30PT) ternary system SC. High $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ of 6730 and d_{33} of 2240 pC/N were obtained at 90 °C in air with 10 Hz, 12 cycles, and 4.0 kV_{RMS}/cm. Therefore, the LVHT ACP is effective to reduce the risk of breakdown.

In addition, the electrical properties of [001]-oriented rectangular plate and beam mode of 0.52PMN-0.15Pb($Yb_{1/2}Nb_{1/2}$)O_3-0.33PT (PYbNMT) ternary SC polarized by ACP were investigated. The $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ and average d_{33} were 6800 and 2490 pC/N for rectangular plate sample after ACP, which were 31% and 41% larger than those of the sample poled by conventional direct current poling (DCP). The beam mode electromechanical coupling factor (k_{33}') was 91% by ACP, showing the highest value among all relaxor-PT SC systems so far reported.

The ACP SCs showed a 0.5 mm regular periodic stripe domain with high 109^o domain wall density and uniform domain size by PFM and SEM observation. In addition to XRD results, we assume that ACP creates multiphase mixed with monoclinic M_B in the SCs. This work demonstrates that an excellent cost-performance ACP process can offer a promising prospect and practical value for relaxor-PT based SCs for piezoelectric transducers.

研究目的

通常の圧電材料はジルコンチタン酸鉛（PZT）やチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）セラミックス、リラクサーチタン酸鉛（PT）系単結晶、非鉛系圧電材料であれ、両面に電極を形成した後に室温からキュリー点（T_c）の間で直流電界を印加して分極を行う直流分極（Direct Current Poling, DCP）で双極子が配向し、圧電特性が観察できる。最近、ペロブスカイト構造の鉛リラクサー系の代表的な材料であるマグネシウムニオブ酸鉛$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$（PMN）とチタン酸鉛$PbTiO_3$（PT）の固溶体単結晶に交流分極（Alternative Current Poling ACP）を印加することでDCPと比較して圧電と誘電特性が大幅に向上できることが日本、米国、中国などから報告された。山下らはPMN-PT系圧電単結晶材料の[001]試料をACPすることで比誘電率及び圧電定数d_{33}が20-60％向上する特許（米国公開公報2014/0062261 A1（2014）及び2015/0372219 A1（2015））を公開した。その後、米国のNorth Carolina State UniversityのChangらは、この特許を追試し、PMN-0.30PT単結晶で優れた電気的特性と安定性を報告し、更に結晶相やドメイン構造がACPにより変化することを報告した（Mater. Res. Lett. 6（10）, 537（2018））。

しかし、ACP効果は用いた材料、形状、結晶方位などで異なり、またその詳細なメカニズムは判明していない。このため、より多種の鉛リラクサー系圧電単結晶試料に、低温から高温、電界冷却、異なる周波数やサイクル数などを含む様々な条件のACPを行い、DCP品と比較しながら、その圧電や誘電特性及び構造観察により有効なACP条件の探索やメカニズムの解明が本研究の目的である。

概　　要

圧電デバイスを構成する圧電材料の大部分を占める圧電セラミックスは、鉛系ペロブスカイト構造のチタン酸ジルコン酸鉛、いわゆるPZT系の強誘電体が主流である。通常、強誘電体の圧電材料は直流電界分極（Direct Current Poling, DCP）処理により、自発分極のベクトル和が電界の方向に揃い、圧電性が現れる。

最近、ペロブスカイト構造の鉛リラクサー系の代表的な材料であるマグネシウムニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体単結晶（$1\text{-}x$）$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\text{-}xPbTiO_3$（PMN-$x$PT）に交流分極（Alternative Current Poling, ACP）を印加することでDCPと比較して圧電と誘電特性が大幅に向上できることが日本、米国、中国などから報告された。ただし、印加電界と周波数、分極時間とサイクル数、処理温度範囲など、特にそのメカニズムはまだ解明されていない。

本研究では、鉛リラクサー系材料のモルフォトロピック相境界（MPB）付近で菱面体（R）相組成を持つ2元系PMN-xPT圧電単結晶、3元系$0.52PMN\text{-}0.15Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3\text{-}0.33PT$（PYbNMT）と$0.31Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3\text{-}0.43Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\text{-}0.26PbTiO_3$（PINM-0.26PT）などの圧電単結晶[001]試料を用いて、様々な条件のACPを行った。厚み0.7 mmのPMN-xPT（$x = 0.28, 0.29, 0.30, 0.31$）試料にPt/Au電極を付け、50℃で分極処理をした。直流電界5 kV/cmで5 minのDCP、または20 Hzのp-p電界12 kV/cmで40サイクルのACPを印加した後、48 h放置してそれぞれの特性を比較評価した。その中、PMN-0.30PT試料で、これまでにこの2元系圧電単結晶で報告されている最高値である$d_{33} = 3000$ pC/N、比誘電率$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 8800$を得た。これらはDCP品と比べて27％高い値を示した。PMN-0.28PT試料が相転移温度

T_{RT}での比誘電率が60000を超え、DCP品の2倍以上となった。さらに80 ℃の空気中で周波数0.1 Hzの正弦波、電界2.5 kV_{RMS}/cm、10サイクルのとき、室温で最も高い値である$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$ = 9560、d_{33} = 2470 pC/Nを得た。ここでRMSは二乗平均平方根で、正弦波の場合2.5 kV_{RMS}/cmはp-p電界7.0kV/cmに相当する。3元系圧電単結晶0.24Pb（$In_{1/2}Nb_{1/2}$）O_3-0.46Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3-0.30$PbTiO_3$（PINM-0.30PT）の場合は、90℃で10 Hzの正弦波、電界4.0 kV_{RMS}/cm、12サイクルのACP分極を行った試料は$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$ = 6730、d_{33} = 2240 pC/Nを得た。同単結晶のDCP分極電界に比べて50%低下でき、電界破壊のリスクを軽減した。本研究の結果により、空気中低電圧高温（LVHT）ACP法が特性向上に有効であることが確認できた。

溶液種結晶引き上げ方法で育成された0.52PMN-0.15Pb（$Yb_{1/2}Nb_{1/2}$）O_3-0.33PT（PYb-NMT）の3元系単結晶を用いた医用振動子で使用されているL11 x T0.6 x W0.2 mmサイズの短冊振動子、L12 x W3 x T0.5mmサイズの平板振動子をACPとDCPで分極し、その圧電特性を評価した。ACP品（平板振動子）の$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$と平均$d_{33}$は6800及び2490 pC/Nであり、DCP品より31％及び41％大きな値であった。20サイクルのACP品（短冊振動子）は世界最高の電気機械結合係数k_{33}'=91%を得た。

PMN-0.30PTの2元系圧電単結晶とPINM-0.26PTの3元系圧電単結晶を用いて電界冷却（FC）ACP効果を調べた。それぞれの試料では、k_{33}=94%、$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$=7920、$d_{33}$= 2290 pC/Nと、$k_{33}$=88%、$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$=3440、$d_{33}$= 1123 pC/Nを得た。簡易な強制冷却装置で精密な降温制御は未だ実現出来ていない。今後の追加実験が必要である。

PFMとSEMによる微細構造観察の結果、ACP品のPYbNMT試料に電極に対して並行な109°縞状ドメインであり、0.5 μm周期で規則的かつ均一な高密度ドメイン構造が高い圧電性と誘電率の一因であると考えられる。また、誘電率温度特性及びX線回折結果により、ACP試料は室温でR相だけでなく、109°ドメインを形成するモノクリニック相のM_Bなど、多相から構成されていると判明した。これらが高い比誘電率と圧電定数d_{33}を実現できた原因だと思われる。

本研究の結果、優れたコストパーフォーマンスのACPプロセスが鉛リラクサー圧電単結晶の応用である圧電トランスデューサ作製に有望であり、実用的な価値を提供できることを示した。

－以下割愛－