最近の研究から

ナノドメインエンジニアリングによる高性能圧電材料の創成

山梨大学大学院医学工学総合研究部 和田智志

Satoshi WADA: New Development of High Performance Piezoelectric Materials by Nanodomain Engineering

To develop high performance piezoelectric materials, a new method called at “nanodomain engineering” was proposed and investigated in this study. The nanodomain engineering means a method, which can produce high density nanodomain configurations by control of chemical composition, i.e., to develop an intermediate state between relaxor ferroelectrics and normal ferroelectrics. To confirm the concept, ternary system ceramics of $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ (BT-BMT-BF) was prepared and characterized. As the results, a formation of nanodomain configurations was confirmed by a transmission electron microscopy. Moreover, for the ceramics with the nanodomain configurations, high apparent piezoelectric constants over 500 pC/N was clearly obtained, which suggested that the concept of “nanodomain engineering” might work good.

1. はじめに

現在新規材料開発において、性能と同じ優先度をもつ指標として、環境適合性が重視されつつある。特に、最近の環境問題への関心の高まりから、ヨーロッパを中心に有害金属の使用規制が進められつつあり、その1つとして鉛がクローズアップされている。鉛はこれまで電線被覆材、ハンダ、自動車用鉛蓄電池として使われてきたが、無鉛ハンダ材料の開発、リチウム電池の発展など、鉛を置き換える新材料が出揃いつつある。その中で唯一代替材料が存在しない材料がアクチュエータなどの応用に用いられる鉛系圧電材料である。圧電材料でも発振子やフィルターなどにおいては、10,000以上の高い機械的品質係数(Q_m)をもつ水晶やニオブ酸リチウム単結晶など非鉛系材料が存在するが、大きな変位を必要とするアクチュエータ材料としては、大きな圧電定数をもつチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT)などの鉛系圧電材料が使われており、これに匹敵または凌駕する圧電特性をもつ非鉛系材料は存在しない。

アクチュエータ特性として圧電定数 d_{33} とキュリー温度 T_C が重要な指標と考えられている。圧電定数は高いほど少ない電界で大きな変位量をもつことができ、一方キュリー温度は高いほど高温まで使うことができる。図1に2011年現在での圧電材料の室温での d_{33} と T_C の関係をプロットしたものを示す。 T_C が高い材料は室温での d_{33} が低く、逆に d_{33} の高い材料は T_C が低いというトレードオフ関係が一目瞭然である。また、鉛系圧電材料の方が、非鉛系圧電材料よりも高いラインを保っている。これはあくまでも1つの指標にすぎないが、 $d_{33} > 500$ pC/N, $T_C > 200$ °C

図1 圧電材料における圧電定数 d_{33} とキュリー温度 T_C の関係。(Relationship between piezoelectric constant d_{33} and Curie temperature T_C for piezoelectric materials.)

という一般的な圧電材料のスペックを満足できるのは現時点では鉛系圧電材料しか存在しない。最近、斉藤らによりニオブ酸カリウムナトリウム($(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, KNN)系の配向セラミックス材料の高い圧電特性が報告されたが、²⁾この材料でも鉛系圧電材料のラインの下になる。これまで多くの研究者により非鉛系圧電材料が探索されてきたが、図1のトレードオフの関係を打破できていないのが実情である。

2. ドメインエンジニアリングの概念

われわれはここ数年、図1のトレードオフの関係を打破する非鉛系圧電材料の開発を目的としてきた。 $d_{33} > 850$ pC/N, かつ $T_C > 250$ °Cである領域は、これまで鉛系を含

むどの圧電材料も到達したことの無い前人未到の領域であることから、圧電フロンティア領域と命名した。³⁾ これまで図1のトレードオフの関係を打破できていないと述べたが、唯一打破した例がドメインエンジニアリングを施した鉛系圧電単結晶 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, PZN-PT) における結果 (d_{33} : 2,500 pC/N, T_C : 170 °C) である。⁴⁾ この材料はドメインエンジニアリングを施さないと低い圧電特性 (d_{33} : 80 pC/N) しか示さないが、ドメイン構造を制御することで30倍近い向上を示す。ドメインエンジニアリングとは非180度ドメイン構造を結晶学的な異方性を利用して制御する技術であり、パラメータとして結晶方位、ドメイン壁密度などが存在する。⁵⁾ これらの結晶中のドメイン構造を制御することで巨大圧電特性を導入することができ、チタン酸バリウム (BaTiO_3 , BT)⁶⁾ やニオブ酸カリウム,⁷⁾ リチウム添加ニオブ酸銀結晶⁸⁾ への適用が報告されている。何故、同じ化学組成でありながら、圧電特性を向上させることができるのか？ この秘密はドメイン壁領域に存在する。ドメイン壁近傍では、ドメイン壁を挟んで存在する2つの分域(ドメイン)の異なる自発分極方向や単位格子の歪み方向が徐々に変化する。このため、ドメイン壁近傍は格子定数や対称性が徐々に変化する構造傾斜領域となっており、ドメイン壁中心部分は常誘電体に近い構造をもつ。したがって、ドメイン壁近傍は柔らかく変形しやすいこと、⁹⁾ まだ電場を印加したときに容易に誘電分極を生じやすい、すなわち外場応答性が巨大であるという特徴をもつ。実際に、間接的に見積もられたドメイン壁近傍の圧電定数 d_{33} は最低でも 80,000 pC/N 以上であり、¹⁰⁾ この部分の体積分率を増やすことで、10,000 pC/N 近い圧電材料を化学組成によらず創生できる。従来まで、化学組成が決まれば、物性の最大値は単結晶のある特定の方位において得られると考えられてきた。しかし、ドメインエンジニアリングというナノ構造制御により、この従来考えられてきた限界は打破できる。

3. 微構造制御ドメインエンジニアリング

一方、セラミックスにドメインエンジニアリングを適用するには、(I) ドメイン壁密度の向上のためグレインサイズを小さくする技術、および、(II) 特定の結晶方位を利用するため特定方位へ配向させる技術が必要となる。実際、BTセラミックスにおいて、グレインサイズを小さくすることで圧電定数 d_{33} が 190¹¹⁾ から 450 pC/N までの増加、^{11),12)} 一方 <110> 方位へ配向させることで、 d_{33} は 800 pC/N と無配向セラミックスの d_{33} よりも4倍近く高い値が報告された。¹³⁾ このようにセラミックスにおいては、グレインサイズや配向度などの微構造を制御することでドメイン構造を制御する技術、すなわち「微構造制御ドメインエンジニアリング」による圧電特性の向上が行われてきた。しかし微構造制御には膨大なノウハウの蓄積が必要であり、BTのように多くのプロセスノウハウが存在するほうがまれである。したがって、研究が少ない、または新規の化学組成系セラミックスにおける微構造制御は困難であり、このような系での「微構造制御ドメインエンジニアリング」の適用には膨大な時間を必要とする。したがって、プロセス技術の確立されていない化学組成において、「微構造制御ドメインエンジニアリング」の適用は困難であり、現実的ではない。

4. 化学組成制御ドメインエンジニアリング (ナノドメインエンジニアリング) の提案

では、新規な化学組成系におけるドメインエンジニアリングは成立できないのか？ もしも、化学組成を制御することでドメインサイズを制御する技術を開発できれば、これまでの「微構造制御ドメインエンジニアリング」の問題点を克服することができるのではないかと。このような概念に基づき、われわれが辿り着いた概念が「化学組成制御ドメインエンジニアリング」である。この概念ではまず

図2 ナノドメインエンジニアリングの新規概念. (A new concept of nanodomain engineering.)

緩和型（リラクサー）強誘電体の存在が重要となる。何故ならばリラクサーは自発分極をもつ強誘電体であるものの弱い長距離秩序のため、その自発分極は室温程度の熱振動により、容易に分極反転を生じ、常に等価な分極方位を高速で移動（フリッピング）している。このため、分極が揃った領域（Polar Nano Region, PNR）は動的であり、時間的、空間的に絶えず変化しており、ドメイン構造をもたないことが報告されている。¹⁴⁾ 一方、PTやBTに代表される通常の強誘電体は大きな自発分極をもち、強い長距離秩序をもつ、すなわち深いポテンシャル障壁を有しているため、その結晶系に応じた安定なドメイン構造をもつ。もしも、リラクサー強誘電体と通常の強誘電体の中間の強さの長距離秩序の大きさをもつ強誘電体を開発することができれば、室温程度の熱振動に影響されないポテンシャル障壁をもちながら、ナノオーダーのドメインサイズをもつ材料になる可能性がある。さらに、ナノオーダーのドメイン、すなわちナノドメイン構造を導入できればそのドメイン壁密度は通常の強誘電体と比較すると巨大な値になることが予想され、図2に示すように高い圧電特性をもつことが期待される。この仮説に基づくドメインエンジニアリングをここで「化学組成制御ドメインエンジニアリング」と命名し、作製できるドメインがナノサイズであると考えられることから、この文章を通して「ナノドメインエンジニアリング」と呼ぶことにする。そこで、この概念を立証するための研究を行った結果を以下に示す。

5. ナノドメインエンジニアリングの実例

5.1 化学組成系の選択

ナノドメインエンジニアリングにはリラクサーの選択が重要となる。非鉛系圧電材料としてはチタン酸ジルコン酸バリウム ($\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, BZT)¹⁵⁾ などが知られているが、その比誘電率が最大になる温度 T_{max} は室温以下にあり、200℃以上に T_c をもつ圧電材料開発には問題がある。幸いなことに最近ビスマス系ペロブスカイト型材料を用いた研究が盛んになっており、その中で新規のリラクサー強誘電体材料がいくつか報告されている。合成に6 GPa以上の高圧を必要とする亜鉛酸チタン酸ビスマス ($\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, BZT)、マグネシウム酸チタン酸ビスマス ($\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, BMT)、ニッケル酸チタン酸ビスマス ($\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, BNT) において、常圧でBTとの固溶体を合成することができ、しかもBT-BZT,¹⁶⁾ BT-BMT,¹⁷⁾ BT-BNT¹⁸⁾ 系セラミックスがリラクサー強誘電体であることが報告された。しかも、これらの材料は200℃以上の T_{max} をもつことが特徴である。そこでわれわれはこれらの中で最も T_{max} が高く、安定なペロブスカイト型構造を有し、かつリーク電流が最も低いBT-BMTセラミックス (T_{max} : 290℃) を選択した。

一方、高い T_c と自発分極を有する通常の強誘電体とし

て、われわれは鉄酸ビスマス (BiFeO_3 , BF) を選択した。これは、PTに匹敵する強誘電体材料を考えた場合、ニオブ系材料とビスマス系材料の2種類しか選択の余地がなく、かつニオブ系を選択するとアルカリ金属を含むため将来のシリコンプロセスとの整合性を考慮するとニオブ系は普遍性が低いと判断した。このような観点からビスマス系でかつ常圧で合成可能なペロブスカイト型強誘電体を検討すると、BF (T_c : 830℃) 以外に候補は存在しない。以上より、われわれはリラクサー強誘電体としてBT-BMTを、通常の強誘電体としてBFを選択し、種々の化学組成のBT-BMT-BF系固溶体セラミックスを合成し、さまざまなキャラクタリゼーションと圧電関連特性の評価を行った。

5.2 BT-BMT-BF系セラミックスの作製とキャラクタリゼーション

それぞれの酸化物ナノ粒子（純度>99.9%）を用い、通常の固相反応法により種々の組成のBT-BMT-BF系セラミックスを作製した。これらの詳細については論文を参照していただきたい。¹⁹⁾ 最初に組成ごとに焼結条件の最適化を行った結果、化学組成にかかわらず相対密度が94%以上の緻密なセラミックスを作製した。これらを粉砕し、800℃で熱処理することで歪みを除去した後、X線回折（XRD）測定を行った結果を図3に示す。BTに近い組成は正方晶構造であったが、BMTやBFが10%以上固溶すると偽立方晶（Pseudo-cubic）構造に変化した。また、BFに近い組成は菱面体晶構造に帰属され、本研究で作製した組成の大部分が偽立方晶構造に帰属されることがわかった。

次に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った結果（明視野像）を図4に示す。本研究でのTEM観察結果を分類した結果、図4に示すように3種類の微構造に分類できた。まず、リラクサー強誘電体の領域ではその明視野像（図4-I）からは何も観察できないのに対し、XRD測定から菱面体晶構造に帰属できた領域からは、菱面体晶に帰属できる明瞭なドメイン構造（図4-III）を観察できた。これに対し、大部分の領域ではナノオーダーの歪み構造の集合

図3 XRD測定によるBT-BMT-BF系セラミックスの結晶構造マップ。(Crystal structure map for the BT-BMT-BF system ceramics by XRD measurements.)

図4 TEM観察によるBT-BMT-BF系セラミックスの微構造マップ。(Microstructure map for the BT-BMT-BF system ceramics by TEM observations.)

体(図4-II)が明瞭に観察された。本研究では化学組成制御によるドメインエンジニアリング, すなわち「ナノドメインエンジニアリング」を実現する手段として, リラキサーと通常の強誘電体の中間状態を導入することを目指したが, 結果として目的とするナノドメイン構造を実現することができた。

5.3 BT-BMT-BF系セラミックスの誘電・圧電特性

セラミックスを $4 \times 1.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$ の大きさに加工し, 最大面積をもつ両面に銀電極を焼き付け, 誘電・圧電特性を評価した。なお, 一部の試料については金スパッタにより電極を作製し, 電極の種類によらず結果は一定であることを確認した。最初に比誘電率の温度依存性を測定し, $T_{\max}$ の測定を行った。BT-BMT-BF系セラミックスにおいて組成によってはリラキサー強誘電体も含まれるため, 1 MHzで比誘電率の温度依存性を測定したとき, 比誘電率が最大となる温度を $T_{\max}$ と定義した。なお, BFリッチ組成においてはリーク電流が大きく, 正確な $T_{\max}$ の測定ができない場合には, 高温XRD測定より菱面体品から立方晶への相転移点 T_c を $T_{\max}$ と見なした。図5は本研究で測定した $T_{\max}$ の化学組成依存性を示す。BT含有量が60 mol %以上では $T_{\max}$ は300℃以下であるのに対し, BT含有量の減少とともに $T_{\max}$ は増大し, BT含有量が20%以下では $T_{\max}$ は500℃以上であった。先のTEM観察よりナノドメイン構造が観察された領域であっても $T_{\max}$ は300℃以上と高く, 高温まで問題なく使用できることが明らかとなった。

続いて, 動的な見かけの圧電定数 d_{33}^* の測定を行った。電気歪み測定を室温, 0.1 Hzで60 kV/cmの高電界を印加し, そのときの歪み量 $s_{\max}$ を60 kV/cm ($E_{\max}$)で割った値, すなわち歪み-電場曲線の傾きを動的な見かけの圧電定数 d_{33}^* ($d_{33}^* = s_{\max}/E_{\max}$)と定義した。図6は本研究で測定した見かけの圧電定数 d_{33}^* の化学組成依存性を示す。図より3成分系相図の中心付近で d_{33}^* が大きく, 300 pC/Nを超える値が得られ, そのBT-BF側で200~300 pC/Nを超

図5 1 MHzで測定した比誘電率の温度特性によるBT-BMT-BF系セラミックスの $T_{\max}$ マップ。(The $T_{\max}$ map for the BT-BMT-BF system ceramics on the basis of temperature dependence of dielectric constant measured at 1 MHz.)

図6 0.1 MHz, 室温で測定した s - E カーブによるBT-BMT-BF系セラミックスの見かけの圧電定数 d_{33}^* マップ。(The apparent piezoelectric constant d_{33}^* map for the BT-BMT-BF system ceramics on the basis of s - E curves measured at room temperature and 0.1 Hz.)

える値が得られた。しかしながら, 現時点では再現性に問題があり, あくまで現時点の結果であることを強調しておきたい。高い d_{33}^* が得られた領域は, 偽立方晶でかつナノドメイン構造が得られた領域と重なっていることに注意していただきたい。このことはナノドメイン構造と高い見かけの圧電定数 d_{33}^* とが相関関係にあることを意味している。

5.4 ナノドメイン構造と誘電・圧電特性との関係

図4で得られた3種類の微構造の領域から典型的な3点を選び, ドメイン構造と誘電・圧電特性との関係を詳細に検討した。まず, リラキサー領域から0.4BT-0.6BMT組成(試料A)を, ナノドメイン領域から0.45BT-0.2BMT-0.35BF組成(試料B)を, そして強誘電体ドメイン領域から0.3BT-0.1BMT-0.6BF組成(試料C)を選択した。それらのTEM明視野像を図7に示す。試料Aでは写真中央の

図7 (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BFの組成をもつBT-BMT-BF系セラミックスのTEM明視野像。(TEM bright-field images of the BT-BMT-BF system ceramics with compositions of (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, and (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BF.)

2つの不純物以外に微構造は観察されず、典型的なリラクサー構造を示す。試料Cでは、写真の3/4の領域において、菱面体晶に特有なドメイン構造が観察される一方、残り1/4の領域において、試料Bと同様な微構造を観察できる。試料Bでは3～5 nmの歪み構造が高密度で存在する微構造が観察でき、これは通常の強誘電体ともリラクサーとも異なる構造であるこのような3種類の異なる微構造を有する試料を用いて、1 MHzで測定した誘電特性の温度依存性を図8に示す。試料A, B, Cともに室温で高い誘電損失は温度の増加とともに減少し、さらに高温側で増加する傾向を示す。特に緩やかに減少し、極小になる温度と比誘電率が最大となる温度 $T_{\max}$ はほぼ一致しており、 $T_{\max}$ が相転移と関連している可能性を示唆する。また、 $T_{\max}$ はBF含有量の増加とともに高温側にシフトしており、また $T_{\max}$ での比誘電率もBF含有量の増加とともに増大した。このことは相転移挙動がBF含有量の増加とともにリラクサー的挙動から、散漫相転移挙動、強誘電体の挙動へと変化

図8 (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BFの組成をもつBT-BMT-BF系セラミックスの1MHzで測定した比誘電率および誘電損失の温度依存性。(Temperature dependence of dielectric constant and loss tangent measured at 1 MHz for the BT-BMT-BF system ceramics with compositions of (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, and (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BF.)

図9 (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BFの組成をもつBT-BMT-BF系セラミックスの0.1 MHz, 室温で測定した P - E カーブ。(The P - E curves measured at room temperature and 0.1 Hz for the BT-BMT-BF system ceramics with compositions of (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, and (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BF.)

していることを意味する. ここでは記載しないが測定周波数依存性のデータもこの結果を支持した. また, ナノドメイン構造で320℃と高い $T_{\max}$ をもつことは応用上重要である.

図9は試料A, B, Cの室温, 0.1 Hzで測定した分極-電場 (P - E) 曲線を示す. リラクサー状態とナノドメイン構造をもつ試料において, 抗電界 E_C は12 kV/cm とほぼ同じ値であり, 残留分極 P_r もまた5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度とほぼ同じ値であり, 大きな違いは認められない. 一方, 試料Cにおいては強誘電体に特有な明瞭なヒステリシスを示し, 約30 kV/cm の E_C と約30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の P_r をもつ, 分極処理が可能な強誘電体であることを示す. この結果は試料の微構造観察において明瞭なドメイン構造の観察と一致している.

図10は試料A, B, Cの室温, 0.1 Hzで測定した歪み-電場 (s - E) 曲線を示す. 試料Aは典型的な電歪的な曲線でリラクサー特有であり, その傾きから求めた見かけの圧電定数 d_{33}^* も60 pC/N と低い. これに対し, 試料Bでは一見すると電歪的な曲線に見えるがその傾きは非常に大きく,

見かけの圧電定数 d_{33}^* は550 pC/N と非常に大きな値を示す. 図9において試料A, B の P - E 曲線からは大きな差は観察されなかったのに対し, 図10の s - E 曲線は大きな違いを示した. この理由を後で考察する. 試料Cは強誘電体特有のバタフライ挙動を示しており, この結果は微構造観察の結果と完全に一致した. 以上の結果は, BT-BMT-BF系セラミックスは, その化学組成によって, リラクサー, ナノドメイン構造, 強誘電体構造という幅広い微構造とそれに伴う高い圧電特性をもつことが明らかとなった.

しかしながら, 試料Bにおける s - E 曲線は異常である. そこで, ユニポーラ測定を行い, それを電場 E の4次方程式でフィッティングを行った結果を図11に示す. 4次方程式において得られた係数を用いて歪み量を計算すると, E の1次項の寄与だけで歪み量の2/3を説明できること, 2次項以上からの歪み量への寄与は1/3程度に留まることから, 試料Bの s - E 曲線は線形的であると結論せざるを得ない. しかし, 図10の s - E 曲線は電場の符号によらず左右対称な典型的な電歪挙動であり, 矛盾している. この

図10 (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BFの組成をもつBT-BMT-BF系セラミックスの0.1 MHz, 室温で測定した s - E カーブ. (The s - E curves measured at room temperature and 0.1 Hz for the BT-BMT-BF system ceramics with compositions of (A) 0.4BT-0.6BMT, (B) 0.45BT-0.2BMT-0.35BF, and (C) 0.3BT-0.1BMT-0.6BF.)

図11 0.45BT-0.2BMT-0.35BFセラミックスにおけるユニポーラ s - E カーブの4次方程式によるフィッティング結果. (Fitting result of the unipolar s - E curve for the 0.45BT-0.2BMT-0.35BF ceramics with the quartic equation.)

矛盾を説明するためには新たな歪み機構が必要となる。試料Bは高密度で歪みが蓄積した試料である。もしもドメイン反転が歪みに大きく寄与するのであれば、*s-E* 曲線のフィッティングにおいて高次項が支配的であるべきであるのに、図11はそれを否定している。また*s-E* 曲線自体も電歪的でありドメイン反転の寄与は小さいことを示唆する。したがって、試料Bにおいてドメイン反転は支配的ではない。では大きな歪みの起源は何か？ 現在、われわれは高密度で歪みが蓄積した状態ではドメイン壁は動くことができず、固定された状態にあり、その結果ドメイン壁において線形な分極回転機構が起こり、*P-E* 曲線、*s-E* 曲線ともに線形に近い挙動を示した可能性を考えている。

これまでドメイン壁を固定する手法として、(I) 結晶学的な異方性（エンジニアード・ドメイン構造）を利用する方法、(II) アクセプターと酸素空孔との欠陥対のドメイン壁への局在化を利用する方法の2つが用いられてきた。しかし、本研究は第3の方法として、ナノオーダーの歪み構造を高密度で結晶中に導入することでドメイン壁を固定できる可能性を示唆している。

6. おわりに

本研究において図2に示したナノドメインエンジニアリングによる圧電特性の向上という概念を実証できたわれわれは考えている。このことは今後新たな化学組成をもつ高性能圧電材料の開発指針として、リラクサー強誘電体と通常の強誘電体を組み合わせることの重要性を示すとともに、この指針を満足する材料が数多く存在することを意味する。特にビスマス系強誘電体の研究は鉛系やニオブ系強誘電体材料に比べて明らかになっていない部分が多く、今後新物質が多数見つかる可能性が高い。したがって、ナノドメインエンジニアリングによる新規高性能圧電材料の開発は今後さらに重要になるとと思われる。最終的には、ナノドメインエンジニアリングと単結晶化、または配向セラミックス化を組み合わせ、特定結晶方位を利用することができれば、最初に示したPZN-PT結晶やほかの鉛系圧電単結晶 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , PMN-PT) のような数千を超える圧電定数と高いTCを併せもつ圧電フロンティア領域に到達する圧電材料を開発できると考えている。

7. 謝 辞

本研究を実際に遂行していただいた山梨大学の和田研究室の学生諸子、藤井一郎博士、中島光一助教、熊田伸弘教授に感謝します。また、TEM観察やその解釈に多大な貢献をいただいたCANON社研究グループ（代表：福井哲朗氏）に深く感謝します。最後に、本研究は文科省の元素

戦略プロジェクトによる支援のもとに行われました。

文 献

- 1) B. Jaffe, W. R. Cook and Jr., H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*, p.135, Academic Press (1971).
- 2) N. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagata and M. Nakamura: *Nature* **432**, 84 (2004).
- 3) T. Iijima: Private Communication. 2007.
- 4) S. -E. Park and T. R. Shrout: *IEEE Trans. Ultrason.* **44**, 1140 (1997).
- 5) S. Wada and T. Tsurumi: *Brit. Ceram. Trans.* **103**, 93 (2004).
- 6) K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi and S. Wada: *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 181 (2005).
- 7) S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, T. Tsurumi and H. Kumagai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6692 (2004).
- 8) A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi and S. Wada: *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 166 (2005).
- 9) T. Tsuji, H. Ogiso, J. Akedo, S. Saito, K. Fukuda and K. Yamanako: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 2907 (2004).
- 10) S. Wada, K. Yako, K. Yokoo, H. Kakemoto and T. Tsurumi: *Ferroelectrics* **334**, 293 (2006).
- 11) H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani and S. Tsurekawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7405 (2006).
- 12) T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto and M. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L97 (2007).
- 13) S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and T. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7039 (2007).
- 14) L. E. Cross: *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- 15) P. W. Rehrig, S. -E. Park, S. Trolier-McKinstry, G. L. Messing, B. Jones and T. R. Shrout: *J. Appl. Phys.* **86**, 1657 (1999).
- 16) K. Yamato, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, B. -Y. Lee, T. Iijima and S. Wada: *Key Eng. Mater.* **421-422**, 38 (2010).
- 17) S. Wada, K. Yamato, P. Pulpan, N. Kumada, B. -Y. Lee, T. Iijima, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, *J. Appl. Phys.* **108**, 094114 (2010).
- 18) I. Fujii, K. Yamato, M. Shimada, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui, K. Nakashima, N. Kumada and S. Wada: *Key Eng. Mater.* **485**, 31 (2011).
- 19) I. Fujii, R. Mitsui, K. Nakashima, N. Kumada, M. Shimada, T. Watanabe, J. Hayashi, H. Yabuta, M. Kubota, T. Fukui and S. Wada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09ND07 (2011).

プロフィール

和田智志 Satoshi WADA
 山梨大学大学院医学工学総合研究部
 Interdisciplinary Graduate School of Medical and Engineering, University of Yamanashi
 〒400-8510 山梨県甲府市武田4-4-37
 4-4-37 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510, Japan
 e-mail: swada@yamanashi.ac.jp
 最終学歴：1991年東京工業大学大学院博士課程修了（工学博士）
 専門分野：電子セラミックス
 現在の研究テーマ：ドメインエンジニアリング、MPB エンジニアリングによる新材料開発、ナノキューブ集積体による新材料開発
 趣味：読書、音楽鑑賞、ハイキングのような探検