

整理番号	2018-J-012	報告者氏名	武田博明
------	------------	-------	------

研究課題名

分極発生機構に立脚した高性能圧電センサ用結晶の開発

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：准教授 氏名：武田博明

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では高耐圧、高耐熱性、高化学安定性をもつ高性能な圧電センサ用の新規結晶材料を提唱することを目的とする。現在、地熱・火力発電所、化学プラントの安全管理・環境配慮および長距離移動の自動車、船舶のエンジン燃焼制御用として高耐圧、高耐熱性の圧電センサが渴望されている。このセンサの実現には、高温で①高い化学安定性・②安定な圧電特性・③高い電気抵抗率・④高い破壊強度を有し、⑤結晶化が容易な圧電結晶が必要である。申請者は、新規材料候補としてメリライト型結晶の一つである  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) を見出した。この CAS 結晶を圧力センサ用材料として研究を進めたところ、CAS 結晶がもつ 2 つの面内すべり振動モードである圧電定数  $d_{14}$  と  $d_{36}$  (以降、14 モード、36 モード) のうち、水晶の 1.5 倍の値をもつ 14 モードを利用した素子形状での圧縮強度 (140 MPa) が低いことがわかった。そこで、本研究では圧縮強度の向上を目的に研究を始めるとともに、その結晶構造と圧電特性との関連性を調査した。結果、第一原理計算により Ca と最近接である O からなる十面体 ( $\text{CaO}_8$  十面体サイト) の多面体歪みが圧電発現に密接に関係することを見だし、その多面体歪みが大きくなると圧電定数の 14 モードは大きくなり、一方、多面体歪みが小さくなると 36 モードが大きくなることを発見した。さらに、CAS 結晶の 36 モードの値は 14 モードの 1/7 程度と低い、圧縮強度は 3 倍以上である 470 MPa を示すことを見出した。これらの結果をもとに 36 モードが大きいメリライト型結晶としてオケルマナイト ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ : CMS) に着目した。ただし、CMS は 80°C 付近で相転移を生じ、圧電定数  $d_{36}$  が温度によって大きく変化する。そこで、この相転移を低温化させるため、CMS の Ca を Sr へ置換することを試み、レーザー溶融法で単結晶化を確認した後、Czochralski 法によりバルク単結晶を育成した。結果、無色透明な Sr 置換 CMS 単結晶が得られた。この結晶は室温で水晶と同程度の圧電定数を示し、温度依存性が小さいことがわかった。また、圧縮強度は 830MPa の値を得た。本研究ではさらに CAS 結晶に対し、その材料定数と温度係数を決定し、バルク弾性波および表面弾性波 (SAW) の解析を行い、実測を行った結果、微小質量センサ用材料として有望であることがわかった。以上より、メリライト型結晶は燃焼圧センサや高温化で使用可能な微小質量センサ用材料として期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. 武田博明, 大島拓人, 保科拓也, 鶴見敬章, ゲーレンナイト単結晶の厚みすべり振動特性, 第36回強誘電体応用会議, コープイン京都（京都）, 2019年5月29日-6月1日
2. [Invited Talk] H. Takeda, H. Kusakabe, H. Usui, T. Hoshina, T. Tsurumi, Development of Melilite-type Single Crystals for High Temperature Piezoelectric Sensor, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, 2019年7月28日-8月2日
3. 日下部展, 臼井晴紀, 保科拓也, 鶴見敬章, 武田博明, オケルマナイト系圧電単結晶の育成と評価, 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, つくば国際会議場（つくば市）, 2019年9月3日-4日
4. [Plenary Talk] H. Takeda, Recent Progress in Piezoelectric Single Crystals for High Temperature Applications, The 11<sup>th</sup> China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (CJFMA11), Nanjing, China, 2019年9月22日-25日
5. [Invited Talk] H. Takeda, H. Kusakabe, H. Usui, T. Ohsima, T. Hoshina, K. Lebbou, T. Tsurumi, Potentials of Melilite-type Piezoelectric Crystals for High Temperature Applications, The 13<sup>th</sup> Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), 沖縄コンベンションセンター（那覇）, 2019年10月27日-11月1日
6. 日下部展, 臼井晴紀, 保科拓也, 鶴見敬章, 武田博明, Sr置換オケルマナイト単結晶の育成と電気的・機械的特性評価, 第39回電子材料研究討論会, ウィンク愛知（名古屋）, 2019年11月28日-29日, [講演奨励賞受賞]
7. 武田博明, 大島拓人, 保科拓也, 鶴見敬章, ゲーレンナイト単結晶の高温マイクロバランス応用への可能性検討, 第58回セラミックス基礎科学討論会, ウィンク愛知（名古屋）, 2020年1月9日-10日

【ポスター】

1. H. Takeda, H. Kusakabe, H. Usui, T. Hoshina, K. Lebbou, T. Tsurumi, Growth and Characterization of Strontium-substituted Åkermanite Single Crystals for High-Temperature Applications, 19<sup>th</sup> US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 産総研（つくば）, 2019年11月3日-6日

【学術誌】

1. H. Takeda, H. Kusakabe, H. Usui, T. Hoshina, T. Tsurumi, K. Lebbou, “Strontium-substituted calcium magnesium silicate single crystals for high-temperature piezoelectric applications”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **128** (2020) pp. 130-134.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

## 1. 序論

【研究目的】地熱・火力発電所の安全管理、化学プラントの環境配慮、内燃機関の精密燃焼制御等を可能とする耐熱性の圧電センサが渴望されている。この圧電センサを実現するには 1000°C の高温まで①高い化学安定性・②温度安定な圧電特性・③高い電気抵抗率・④結晶化が容易・⑤高い圧縮強度をもつ圧電結晶が必須となる。本研究の目的はこれらすべての条件を満たし、あらゆる高温圧電センサに展開できる新規材料とそのデバイスを開発することである。そこで、申請者らが世界に先駆けて開発したゲーレンナイト ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ : CAS) を代表とするメリライト型結晶に関し、その圧電発現メカニズムに基づき、高感度・高強度である新規結晶を合成し、 $\text{CO}_2$  センサ、燃焼圧センサ等の圧電デバイス応用を考える上で重要な高温下での電气的特性・機械的特性を明らかにする。

【研究の流れ】新規材料探索に入る前段階として、メリライト型結晶における結晶構造と圧電性の関係を解明する。まず、第一原理計算にてメリライト型結晶の圧電発生メカニズムを明らかにする。この結果を基に、これまで報告されているメリライト型結晶の圧電定数を結晶構造のデータ（格子定数、 $c/a$  比等）に対してプロットすることで相互の関係性を見いだす（フェーズ 1）。この関係から得られる知見により、燃焼圧センサ材料に有望な単結晶の化学組成を決定する。結晶作製にはレーザー加熱溶融法を用い、不純物を含まないメリライト型結晶が得られる組成を探索する（フェーズ 2）。さらに、微小質量センサ材料として CAS 結晶の弾性波特性とその温度変化について明らかにする（フェーズ 3）。以降、各フェーズで得られた成果を報告する。

## 2. メリライト型結晶の圧電発生メカニズムの解明（フェーズ 1）

【実験方法】第 1 原理計算は VASP を利用した。密度汎関数理論に基づく計算には PAW 法と GGA-PBE 法を用いた。カットオフエネルギーは 460eV、 $k$ -point は  $4 \times 4 \times 6$  とした。本研究では計算にオケルマナイト  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (CMS) を選択した。また、結晶構造と圧電性の関係を議論するため、CMS の Ca サイトが Sr からなる  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (SMS) の計算も行い、CMS と比較した。メリライト型結晶は点群  $42m$  に属し、二つの圧電定数（14 モード、36 モード）をもつ。それぞれの定数について議論するため、各結晶に対してせん断変形させた計算モデルを作製し、構成イオンの構造緩和を行った。この計算から得られた原子変位をもとにどの陽イオン席が動きやすいか（分極モーメントが大きくなるか）を判断した。

【結果と考察】CMS において、せん断変形させたモデルから計算した原子変位量を調べたところ、14 モードでは A サイト (Ca サイト) が大きく影響しており、36 モードでは B サイト (Mg サイト) が大きく影響していることが分かった。SMS においても CMS と同様の結果が得られた。本報告者の先行研究により、メリライト型結晶の A サイトの陽イオンと酸素からなる多面体の歪み (A サイト多面体歪み) がその物性に影響すると示唆された。そこで、本研究において A サイト多面体歪みと圧電定数との関係を調べてみた。CMS と SMS を比較すると、A サイト多面体歪みは CMS の方が大きい。この結果を参考に、これまで結晶構造と圧電定数が報告されているメリライト型結晶に対して、A サイト多面体歪みと圧電定数の関係について調査した。結果、A サイト

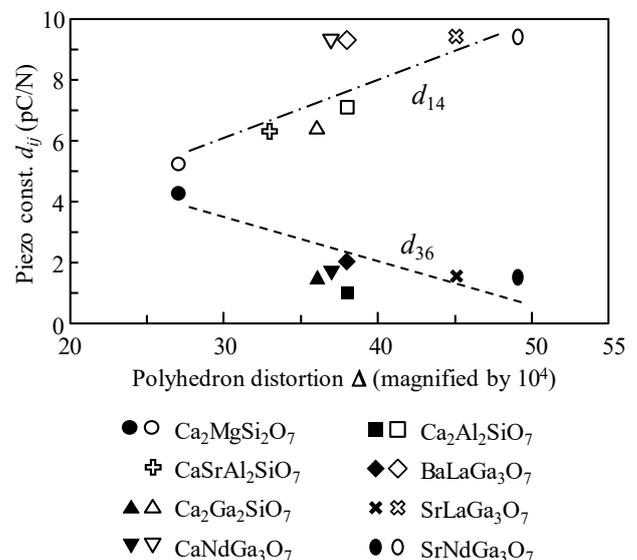


図 1. A サイト多面体歪みと圧電定数との関係

多面体歪みと 14 モードは正の相関関係があり、36 モードは負の相関関係があると分かった (図 1)。つまり、A サイト多面体歪みが大きくなると 14 モードは大きくなり、36 モードは小さくなることが明らかとなり、メリライト型結晶において、A サイト多面体歪みと圧電特性に密接な関係があることがわかった。

### 3. 新規メリライト型結晶の創製 (フェーズ 2)

【実験方法】本報告者の先行研究により CAS 結晶の 36 モードの値は 14 モードの 1/7 程度と低いが、圧縮強度は 3 倍以上である 470 MPa を示すことを見出している。この結果とフェーズ 1 の成果をもとに 36 モードが大きいメリライト型結晶としてオケルマナイト( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ : CMS)に着目した。ただし、CMS は 80°C 付近で相転移を生じ、圧電定数  $d_{36}$  が温度によって大きく変化する。そこで、この相転移を低温化させるため、CMS の Ca を Sr へ置換することを試みた。用意した試料は CMS と SMS の固溶体となる  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0-2.0$ : CSMS100x) である。原料として純度 99.99% の  $\text{AE}\text{CO}_3$  ( $\text{AE}=\text{Mg, Ca, Sr}$ )、 $\text{SiO}_2$  の粉末を用い、所定の組成になるよう秤量後、湿式混合、乾燥後、大気中で焼成した。焼成後の試料の一部は粉末 X 線回折による相同定用として用いた。結晶作製は、まずレーザー加熱溶融法 (LHPG 法) を行った。単結晶が得られた組成について、高周波加熱型引上炉にて Czochralski (Cz) 法にて行なった。得られた結晶について電気的特性と機械特性を評価した。なお、機械的特性評価に用いた測定試料形状ならびに測定条件は JIS 規格 R1608 を参考にした。

【結果と考察】固相反応で得た粉末結晶を XRD 分析による相同定を行った結果、CSMS 結晶は全組成で単相が得られることがわかった。そこで、LHPG 法による単結晶育成を行ったところ、Sr 置換量が  $x=1.75$  まで、無色透明でクラックがほとんどない結晶が得られた。ここで、LHPG 法を含むファイバー結晶育成法では一般に結晶育成速度が大きく、置換元素の固溶限界量が Cz 法作製のものより高いという結果が得られる。そのため、 $x=0.1$  である CSMS10 から結晶育成を始めた。結果、種が多結晶棒にも関わらず、無色透明な結晶が得られた。引き続き、この CSMS10 結晶を種結晶とし、Cz 法により  $x=0.3$  である CSMS30 結晶を育成したところ、無色透明な Sr 置換 CMS 単結晶が得られた (図 2)。この結晶から  $(\text{Z}\bar{\text{X}})\text{45}^\circ$  基板を作製し、共振・反共振法により横効果  $d_{31}$  を求め、さらにその温度依存性を評価した。図 3 に示すように CSMS30 結晶は室温で水晶と同程度の圧電定数を示し、温度依存性が小さいことがわかる。また、 $(\text{Z}\bar{\text{X}})\text{45}^\circ$  基板に求められる  $c$  軸に垂直な方向の圧縮強度を測定したところ、室温において 830MPa の値を得た。この値はセンサ材料に求められる保証値である 300 MPa を大幅に上回り、CSMS30 結晶が燃焼圧センサ材料として最有力候補であることがわかった。



図 2. Cz 法作製 CSMS30 結晶

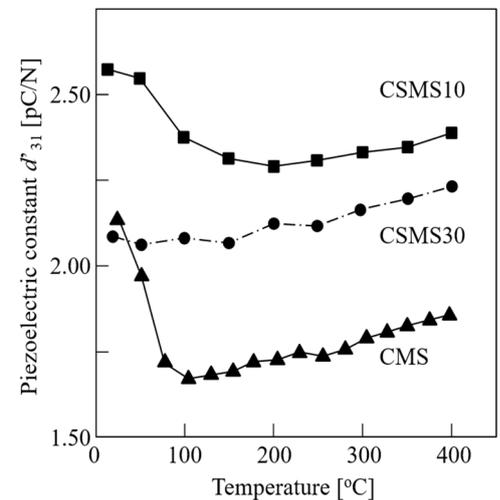


図 3. CSMS100x 結晶の圧電特性の温度依存性

### 4. 微小質量センサ (マイクロバランス) としての可能性検証 (フェーズ 3)

【実験方法】まず CAS 結晶の各カット基板を作製し、インピーダンスアナライザを用い、独立な材料定数である 2 つの誘電率、2 つの圧電定数、6 つの弾性定数を共振・反共振法にて決定した。つづいて、各定数の温度係数を求め、バルク弾性波の解析とその実測を行った。特に、厚みすべり振動特

性を明らかにし、CAS 結晶の高温用マイクロバランス応用への可能性を検討した。

【結果と考察】CAS 結晶の室温における材料定数の値をマトリックス表示すると、

$$\frac{\epsilon_{ij}^T}{\epsilon_0} = \begin{pmatrix} 10.6 & 0 & 0 \\ 0 & 10.6 & 0 \\ 0 & 0 & 7.5 \end{pmatrix}, d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 7.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 7.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.0 \end{pmatrix}, s_{ij}^E = \begin{pmatrix} 7.0 & -4.9 & -2.2 & 0 & 0 & 0 \\ & 7.0 & -2.2 & 0 & 0 & 0 \\ & & 7.4 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 26.3 & 0 & 0 \\ & & & & 26.3 & 0 \\ & & & & & 18.1 \end{pmatrix}$$

となった。また、圧電定数の温度依存性を評価したところ、2 つある圧電定数で 14 モードの一次の温度係数が負であり、36 モードでは正であることから共振周波数の温度係数の小さいカット方位が見つかる可能性があることが示された。つづいて、二つの圧電定数をベースに厚みすべり振動 (15 モード) が生じる基板方位の解析を行った。その結果、(XYw)θ基板や(YZw)θ基板で厚みすべり振動が生じることが分かった。

図4に各基板方位における圧電定数  $d'_{15}$  を示す。これより(XYw)45°基板で 15 モードが最大 7.0 pC/N を示し、AT カット水晶よりも大きな電気機械結合係数を示すことが分かった。つづいてマイクロバランス応用に適した基板方位を探索した。これには、上述の CAS 結晶の材料定数 (比誘電率、弾性定数、圧電定数) とその温度係数ももちいた。長さ伸びモードを励振する CAS 結晶基板を用いマイクロバランス応用に適した基板方位として、[i] 圧電定数が大きいこと、[ii] 共振周波数を高周波化できること、[iii] 設定温度 (500°Cを想定) 付近での共振周波数の温度依存性が小さいことを満たす必要がある。解析結果から(XYw)45°基板を候補として選択し、振動子を作製した。その基板方位でエネルギー閉じ込め振動が生じることを SH 波の分散関係の解析から確認した。さらに、電極構造を検討した結果、主振動が厚みすべり振動のみ実測され、エネルギー閉じ込めが可能となることを示した。

CAS 結晶のマイクロバランス応用の一例として CO<sub>2</sub> 濃度センサの可能性を検討した。(XYw)45°基板を用いて、Au 部分電極の上に CO<sub>2</sub> と反応する LiZrO<sub>3</sub> 薄膜を形成し、500°Cで大気雰囲気 (CO<sub>2</sub> 濃度 400 ppm) の共振周波数変化を測定した。LiZrO<sub>3</sub> は 500~700°C で CO<sub>2</sub> と可逆反応を生じる。測定結果より LiZrO<sub>3</sub> が CO<sub>2</sub> と反応する際の質量変化を共振周波数変化で検知できることが分かった (図5)。さらに、CO<sub>2</sub> 気流中 (CO<sub>2</sub> 濃度 100%) での振動子の周波数変化を測定したところ、共振周波数が大きく変化することが分かり、CAS 結晶と LiZrO<sub>3</sub> を用いた振動子が CO<sub>2</sub> 濃度センサとして機能することを明らかにした。以上より、CAS 結晶は高温用マイクロバランス材料として有望である。

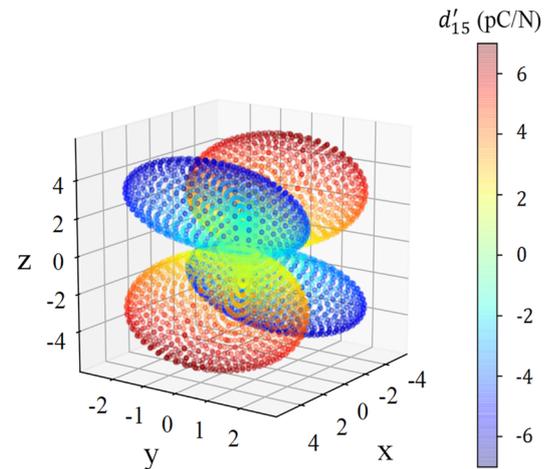


図4. CAS 結晶における 15 モード圧電定数の方位依存性

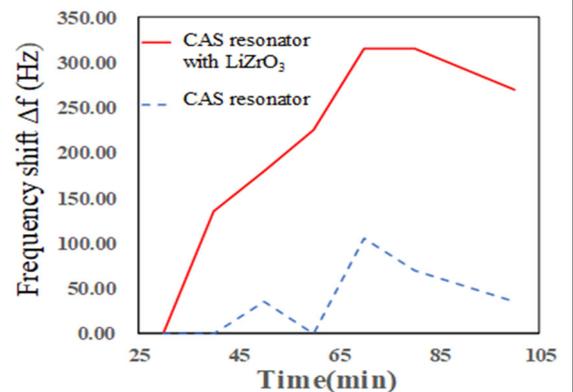


図5. LiZrO<sub>3</sub>/CAS 基板の CO<sub>2</sub> センサ特性

## 5. 結言

本研究では、CSMS30 結晶が高性能な燃焼圧センサ材料として、CAS 結晶が広い温度域で動作可能な微小質量センサとして展開できることが示された。これらの成果は、エンジンの燃焼圧モニタリングによる精密燃焼制御、環境低負荷化に寄与する燃焼炉のダストモニタの実現、薄膜デバイス製造に重要なプロセス監視につながり、環境低負荷技術に貢献できるものと考えられる。