

圧電単結晶の話

- 高温センサ用圧電単結晶材料の探索 -

武田博明

東京工業大学

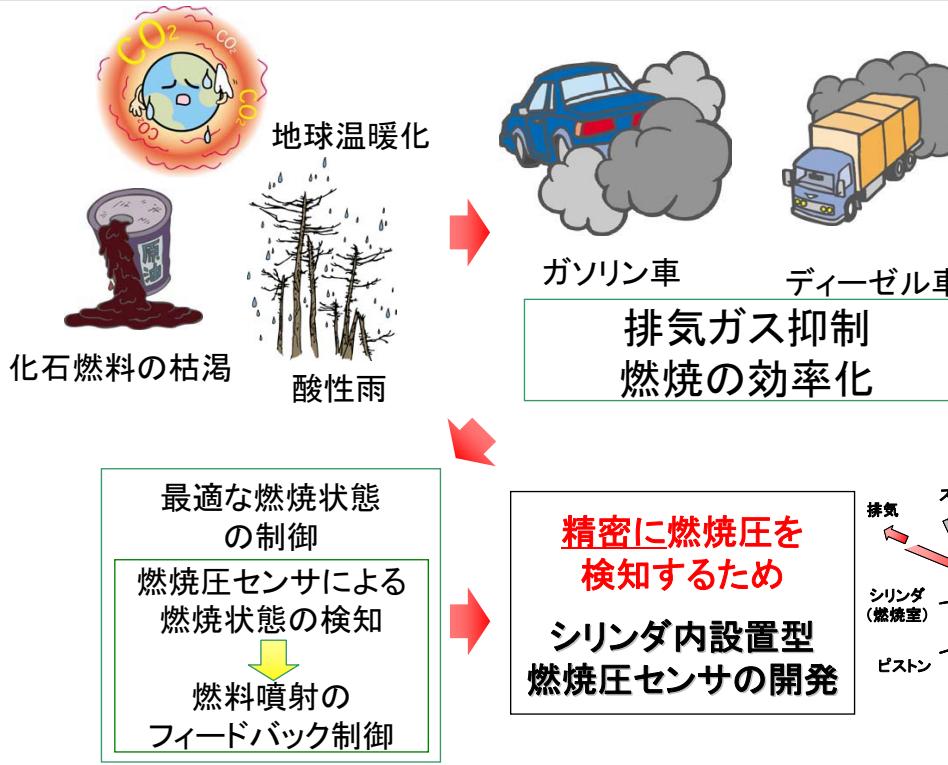
大学院理工学研究科



燃焼圧センサ用単結晶材料の探索

- 研究背景
- ランガサイト型結晶の構造と物性
- 高温材料の探索①
- 高温材料の探索②
- 他の候補材料との比較
- まとめ

研究背景①



TOKYO TECH
Technology Excellence

ceramics Nano Phononics

研究背景②

燃焼状態の検知から燃料供給を制御
燃焼行程の最適化

燃焼圧センサー

圧力検知機構
圧電効果・ピエゾ抵抗効果*
高い応答精度 → 圧電材料

- 燃焼圧センサー用
圧電材料に要求される性能
- ◆ キュリ一点や相転移点が高い
 - ◆ 高温で高い電気抵抗率を有する
 - ◆ 圧電特性の温度依存性が小さい
 - ◆ 焦電効果が小さい
(応力による発生電荷と重複)

一般的な圧電材料

材 料	焦電性
水晶 (quartz)	無
Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	有
LiTaO ₃ (LT)	有
LiNbO ₃ (LN)	有

エンジン内など高温領域での使用

冷却装置が必要

高コスト化・大型化
⇒市販車搭載に問題

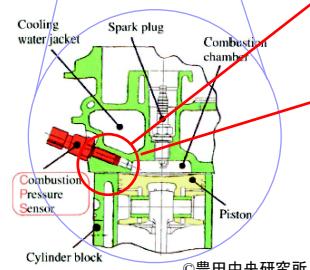
* 半導体Siなどに機械的外力を加えると抵抗が変化する現象

ceramics Nano Phononics

ランガサイト結晶を用いた燃焼圧センサー



エンジン内部の断面図



燃焼圧センサーの概略図



©シチズンファインテックミヨタ



燃焼圧センサー素子

課題

高温での電気抵抗率が低い
保証温度400°Cで $2 \times 10^7 \Omega\text{cm}$

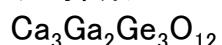


ランガサイト結晶の発見

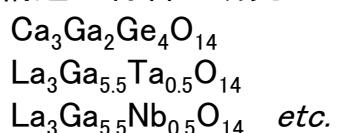
ランガサイト($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)

1982年 ロシア レーザーホスト結晶として開発 cf. ガーネット探索

1990年代 周波数制御素子 高周波フィルター 用材料として注目



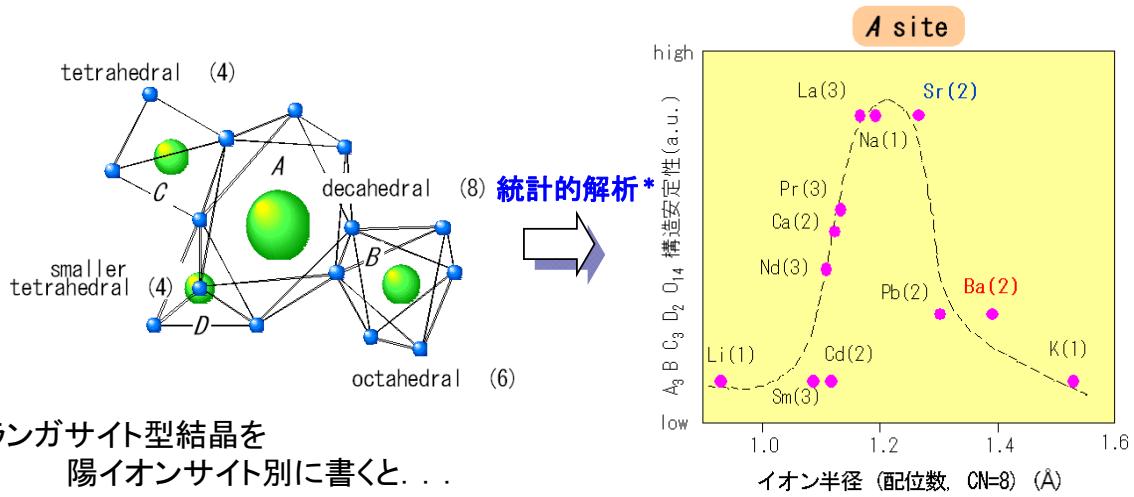
同構造の材料が研究



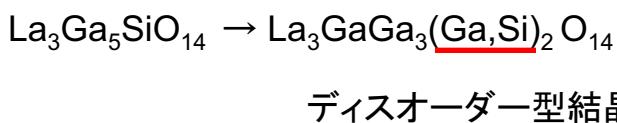
- 融点1470°Cまで相転移がない
- 焦電性がない
- 水晶の約3倍圧電定数が大きい



ランガサイト型酸化物の結晶化学①



ランガサイト型結晶を
陽イオンサイト別に書くと...
A₃B₂C₃D₂O₁₄

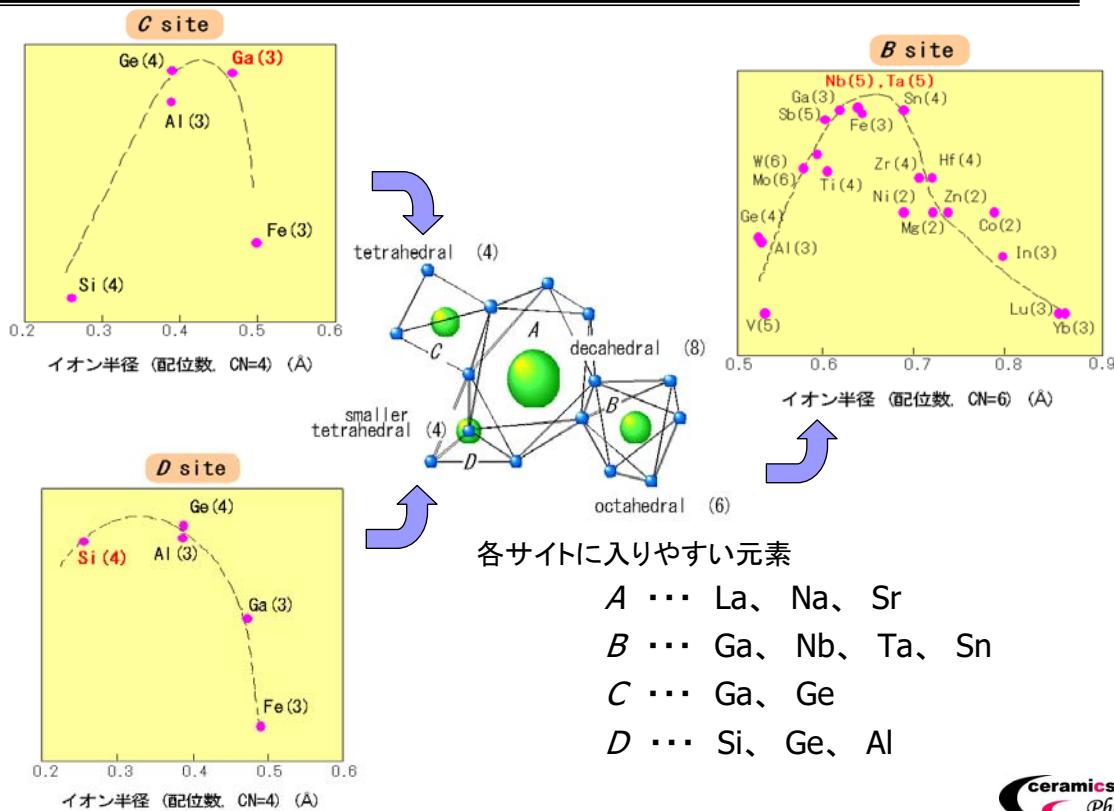


*ランガサイト型化合物を形成する元素の頻出度を求め、
価数ごと最大頻度の元素で規格化している。
各サイトの陽イオン分布は結晶構造解析結果を参考にした。

* H. Takeda et al., J. Alloy Compd. 408-412
(2006) 474.



ランガサイト型酸化物の結晶化学②



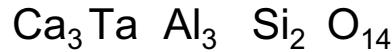
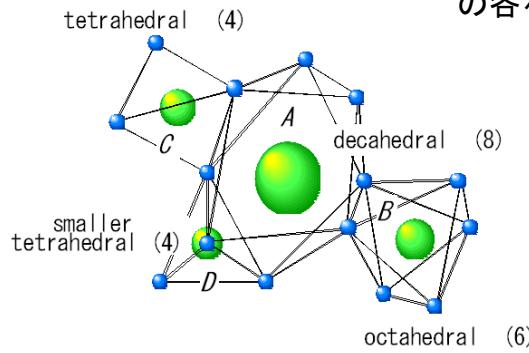
オーダー型結晶の創成

1998年 B.V. Millらによりオーダー型結晶が創成*

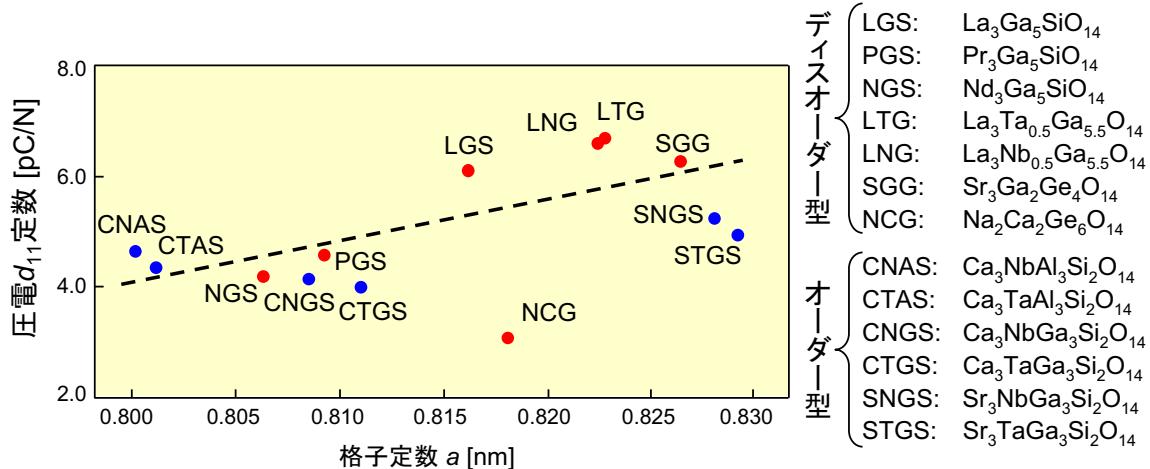
オーダー型結晶とは



の各々の陽イオンサイトに一種類の元素が入ったもの



ランガサイト型結晶と圧電特性の関係



デ
ィ
ス
オ
ー
ダ
ー
型

LGS: $La_3 Ga_5 SiO_{14}$
PGS: $Pr_3 Ga_5 SiO_{14}$
NGS: $Nd_3 Ga_5 SiO_{14}$
LTG: $La_3 Ta_{0.5} Ga_{5.5} O_{14}$
LNG: $La_3 Nb_{0.5} Ga_{5.5} O_{14}$
SGG: $Sr_3 Ga_2 Ge_4 O_{14}$
NCG: $Na_2 Ca_2 Ge_6 O_{14}$

オ
ー
ダ
ー
型

CNAS: $Ca_3 Nb Al_3 Si_2 O_{14}$
CTAS: $Ca_3 Ta Al_3 Si_2 O_{14}$
CNGS: $Ca_3 Nb Ga_3 Si_2 O_{14}$
CTGS: $Ca_3 Ta Ga_3 Si_2 O_{14}$
SNGS: $Sr_3 Nb Ga_3 Si_2 O_{14}$
STGS: $Sr_3 Ta Ga_3 Si_2 O_{14}$



格子定数 : 大 → 圧電定数 : 大

Ar雰囲気下作製ランガサイト結晶の抵抗率温度特性

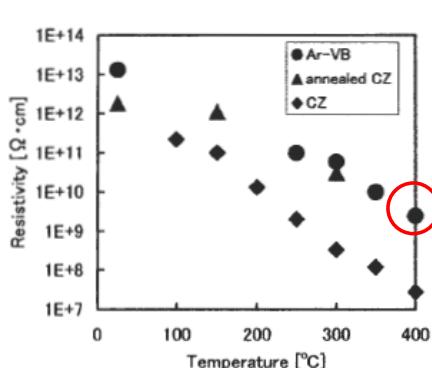


図 4 異なる雰囲気で育成した LGS 結晶の抵抗率
- 温度依存性

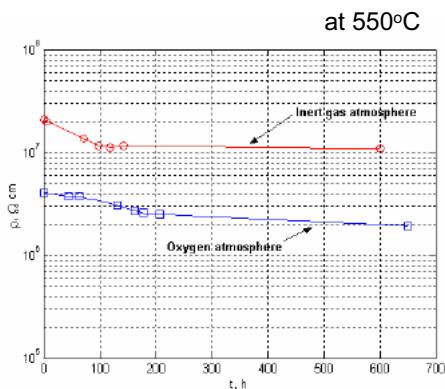


Fig.4 LGT crystals grown in oxygen and inert-gas atmosphere. Electrical resistivity vs. Temperature.

S. A. Sakharovら(FOMOS)、IEEE Ultrasonics symp.(2005)より

$10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ at 400°C を達成

太子他、圧電材料・デバイスシンポジウム(2005)より

新規材料の探索の必要性



高抵抗化への指針

材料合成過程の検討

Ar雰囲気下で結晶作製もしくはアニールしたlangasite

$10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ at 400°C を達成*

*太子他、圧電材料・デバイスシンポジウム(2005)

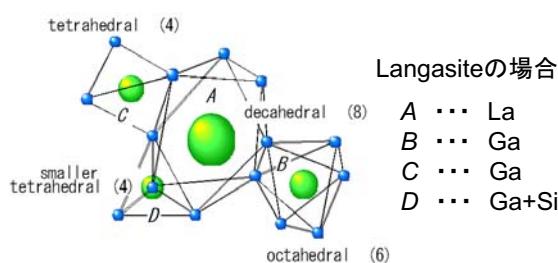
保護膜の必要性 燃焼部:高温酸化雰囲気

新規材料の探索

$A_3 B C_3 D_2 O_{14}$ 型構造

結晶系：三方晶系 空間群：P321

現在まで140種類以上報告



Langasiteの場合

A ... La
B ... Ga
C ... Ga
D ... Ga+Si

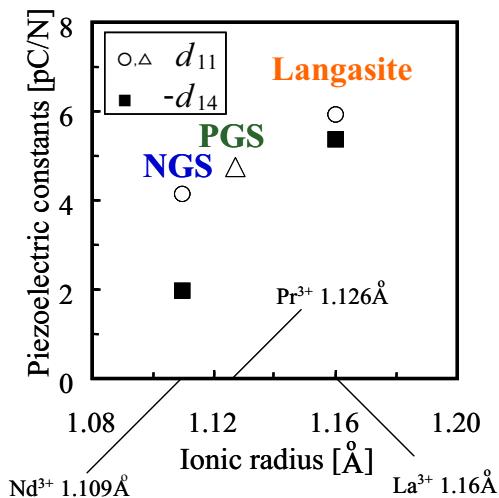
材料探索条件

結晶作製 チョクラルスキ一法or
ブリッジマン法が適用可能

圧電特性 langasiteと同等

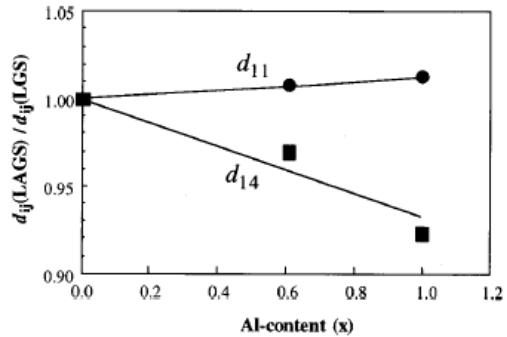


材料の選択



* H. Takeda et al., Trans. MRS-J (2005) in press.

$\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr Nd}$)
 d_{11} : $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd}$



*H. Takeda et al., Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4201.

$\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$ (x)
Al增加 → d_{11} 1%増加

$\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$ (以降、LGASx)に注目



実験(結晶作製および評価)

1. 秤量、混合

Langasite
 La_2O_3 (4N)
 Ga_2O_3 (4N)
 SiO_2 (4N)

LGAS0.9*
 La_2O_3 (4N)
 Ga_2O_3 (4N)
 Al_2O_3 (4N)
 SiO_2 (4N)

2. 仮焼

1350°C for 5 h in air

3. 充填

RF-heating furnace in Ar atmosphere
using Ir crucible

4. 結晶作製

RF-heating Czochralski method

5. 結晶アニール

Annealing at 1000°C for 5h in air

6. 基板作製・鏡面研磨・電極作製

Ag/Pt-paste coating

7. 高温圧電特性測定

using Impedance Analyzer
(HP4194A)

R.T. – 500°C in air

8. 抵抗率温度特性測定

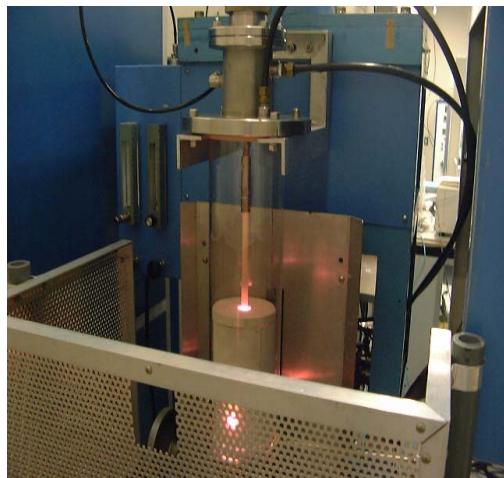
using Ultra High Resistance
Meter (ADVANTEST R8340)

100 – 700°C in air

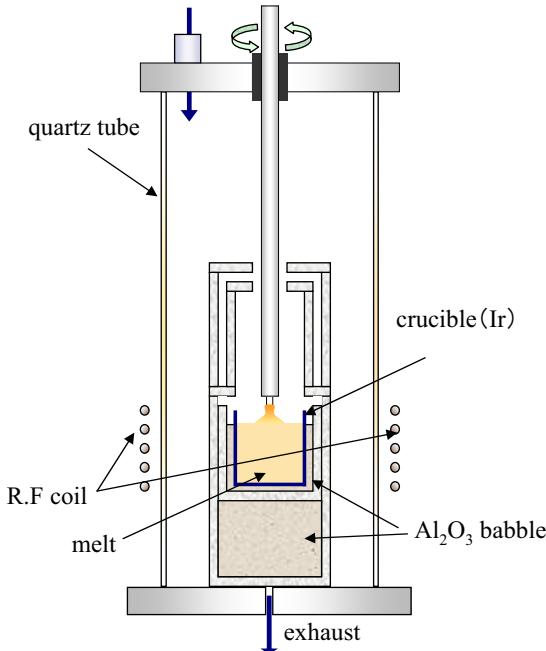
* Takeda et al., Key Eng. Mater. 216 (2002) 43.



チョクラルスキー法(Cz method)



Ar gas and 0.5-1 vol% O₂ gas



作製条件と作製結晶

(As Grown)

Langasite結晶 作製条件および密度

種結晶	Langatate
作製速度	2.0 mm/h
回転速度	10 rpm
育成方向	c-axis [001]
結晶密度	5.743±0.002g/cm³
結晶長さ	11.2cm
結晶径	2.5cm



LGAS0.9結晶 作製条件および密度

種結晶	Langasite
作製速度	1.5 mm/h
回転速度	15 rpm
育成方向	c-axis [001]
結晶密度	5.556±0.003g/cm³
結晶長さ	9.8cm
結晶径	2.7cm



AI置換による耐腐食性変化

80°C 0.01 N HCl aq. 2hour



+Z plane 200×



Langasite結晶

80°C 0.01 N HCl aq. 4hour



+Z plane 200×



LGAS0.9結晶

耐腐食性向上



材料定数(langasite, LGAS0.9結晶)

at room temperature

	s_{11}^E	d_{11}	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	k_{12}	g_{11}
Langasite	9.14	6.075	19.39 ± 0.6	15.34	35.38
LGAS0.5*	8.80	6.110	18.46	16.2	37.38
LGAS0.9	9.39	6.188	18.31 ± 0.4	15.86	38.18

s_{ij} : elastic compliance constants [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$]

d_{ij} : piezoelectric strain constants [pC/N]

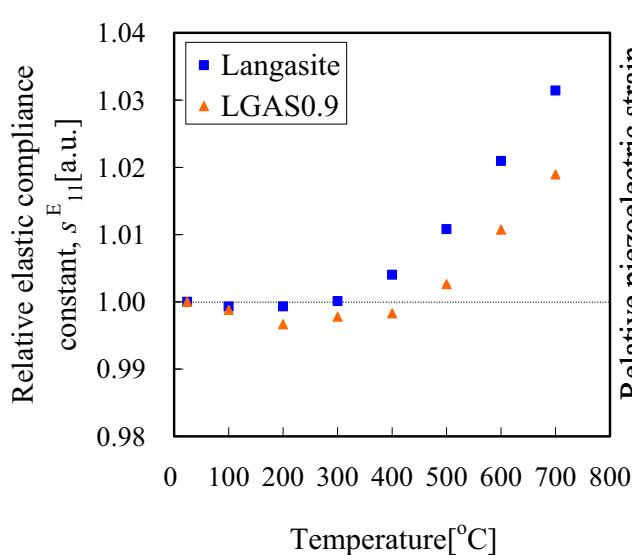
$\varepsilon_{ij}/\varepsilon_0$: relative dielectric coefficients [-]

LGAS0.9の圧電定数 d_{11} はランガサイトより大きい

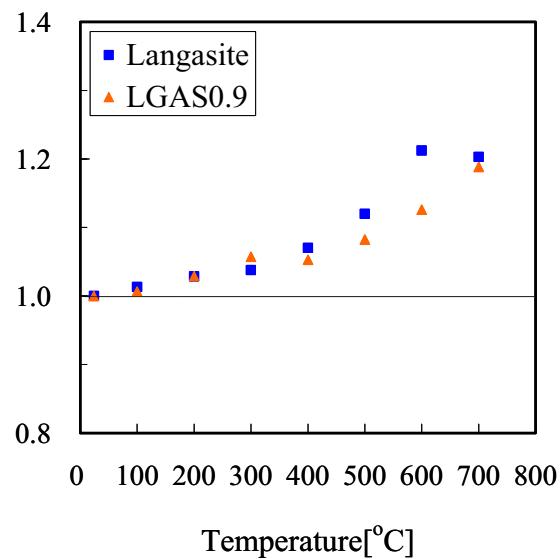
*Kumatoriya *et al.* J. Cryst. Growth 229 (2001) 289



材料定数(s_{11} , d_{11})の変化比率比較



温度上昇に伴い一度減少の後増大

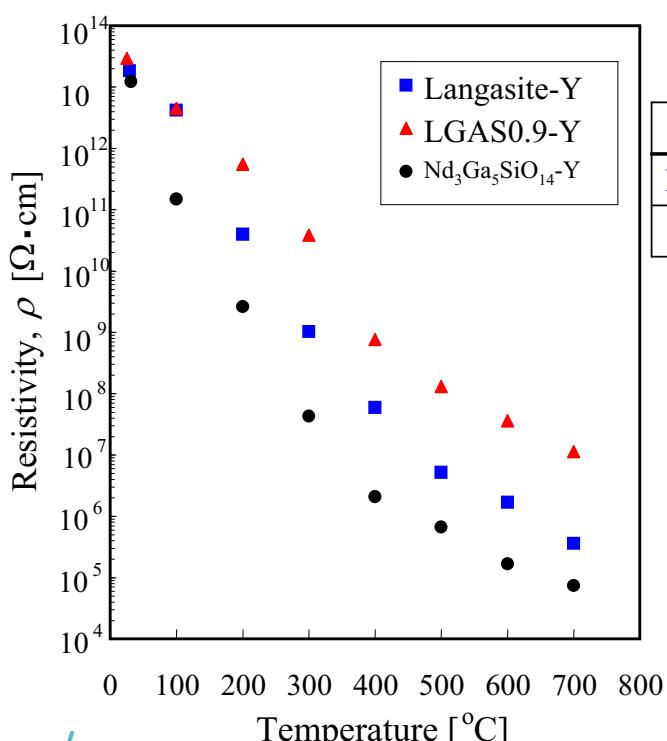


変化比率は同等

$$d_{11} = d_{12} = k_{12} \sqrt{s_{11}^E \mathcal{E}_{11}^T}$$



抵抗率温度特性



Yカット基板における比較

	R.T.	400°C	700°C
Langasite	1.8×10^{13}	5.9×10^7	3.6×10^5
LGAS0.9	2.9×10^{13}	7.6×10^8	1.1×10^7

[単位: $\Omega \cdot \text{cm}$]

高温領域では
ランガサイトの抵抗率と比べ
LGAS0.9結晶は約1桁高い

AI置換が抵抗率向上に有効



AI置換ランガサイトに関するまとめ

燃焼圧センサー材料候補として $\text{La}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{SiO}_{14}$ 結晶を作製し、その結晶評価と高温における電気的特性評価を行った。

○ 結晶作製

チョクラルスキー法にてLangasite、LGAS0.9結晶の作製に成功

○ 結晶評価

Al置換により耐腐食性が向上

○ 高温特性評価

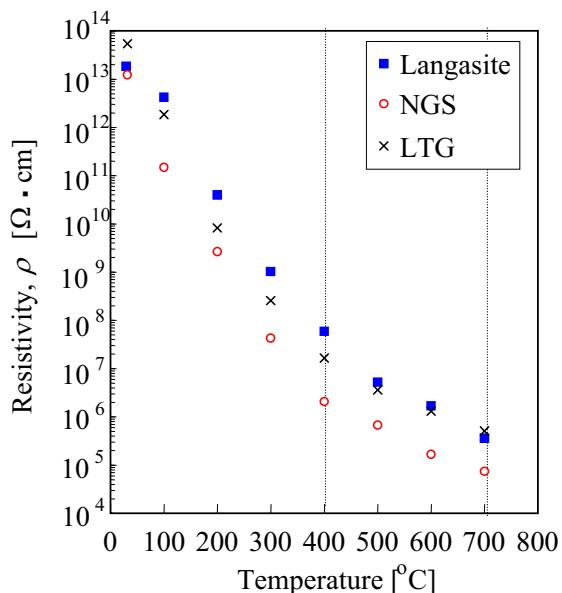
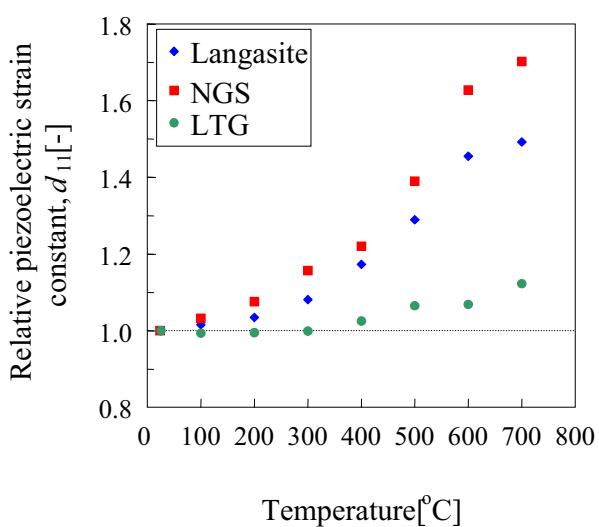
高温圧電特性評価より

Langasite結晶とLGAS0.9結晶の圧電定数は温度に対する変化が同等

抵抗率温度特性より

LGAS0.9の抵抗率は高温でランガサイトに比べ約1桁高い

ランガサイト, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG)結晶



La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄(LTG)が有望

AI置換LTG結晶

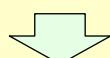
目的

LTGの高抵抗化

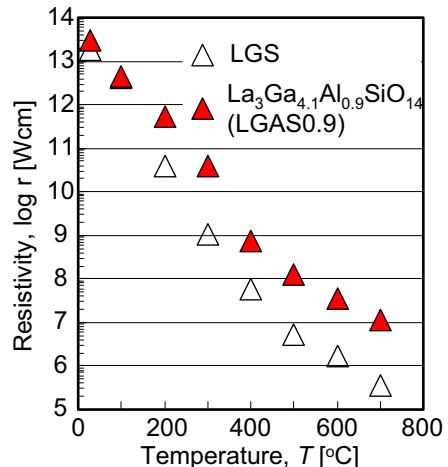
方法

先行研究^[1]

同型結晶であるLGSにてGaを一部AIで置換することにより結晶の抵抗率が上昇



LTGにおいても同様の効果が期待



AI置換LTG ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5-x}\text{Al}_x\text{O}_{14}$: LTGAX) 結晶を作製
電気抵抗率ならびに圧電温度特性の評価



固溶体を形成する結晶の作製

一般的に、
固溶体では組成が均一な結晶の作製が困難

化学的・物理的性質の均質な結晶の作製



組成が均一な結晶の作製

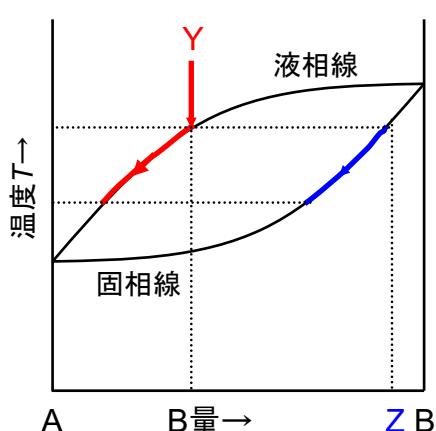


置換するAIの濃度が均一

AIはGaと置換する



固溶体を形成



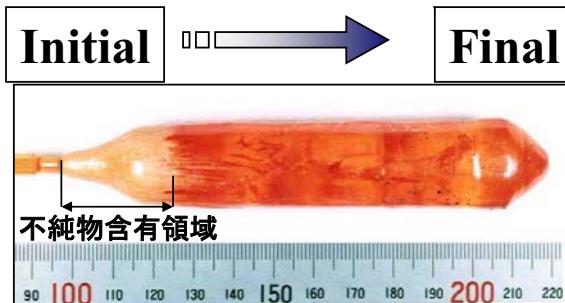
全率固溶体を形成する二成分系相図
(例: Si-Ge混晶、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系)

- ・組成Yの液相からは組成Zの結晶が生成
- ・組成が連続的に変化

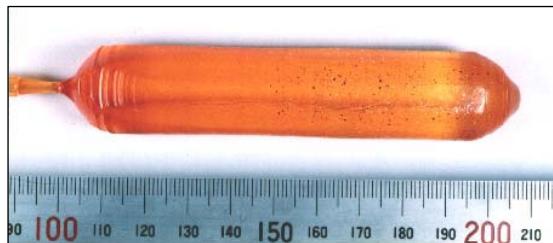


AI置換ランガサイト単結晶作製

$\text{La}_3\text{Ga}_{4.0}\text{Al}_{1.0}\text{SiO}_{14}$
(固化率g=0.8)



$\text{La}_3\text{Ga}_{4.1}\text{Al}_{0.9}\text{SiO}_{14}$
(固化率g=0.8)



引上げ速度: 1mmh⁻¹

Takeda et al., Key Eng. Mater. 216 (2002) 43.

↓
単結晶作製ではAI量x=0.9まで置換可能

ceramics Nano
Phononics

TOKYO TECH
Leading Excellence

結晶中におけるAI均質性

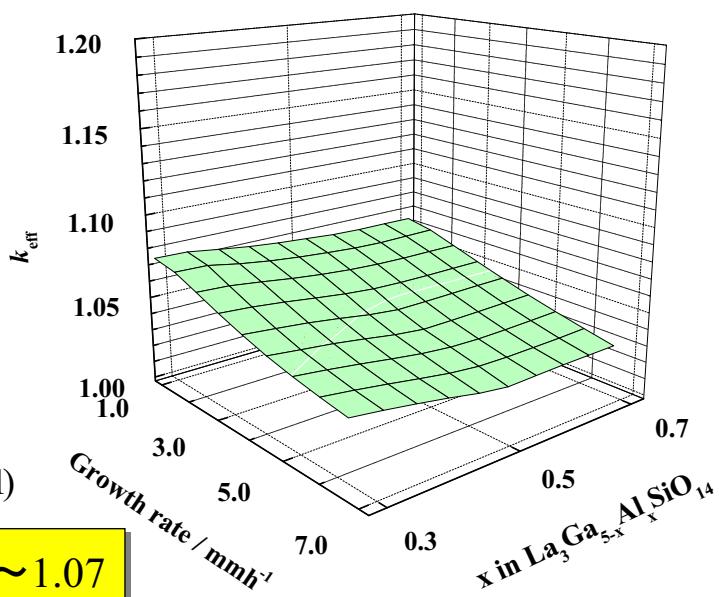
◎結晶中におけるAI均質性

物性の均一性
• SAW 速度
• 電気機械結合係数

$k_{eff}(Al)$

$$C_s = k_{eff} C_0 (1-g)^{k_{eff}-1} \quad (1)$$

AI偏析係数 1.05～1.07



M. Kumatoriya et al., J. Cryst. Growth 229 (2001) 289.

↓
結晶中にAIは取り込まれやすい

ceramics Nano
Phononics

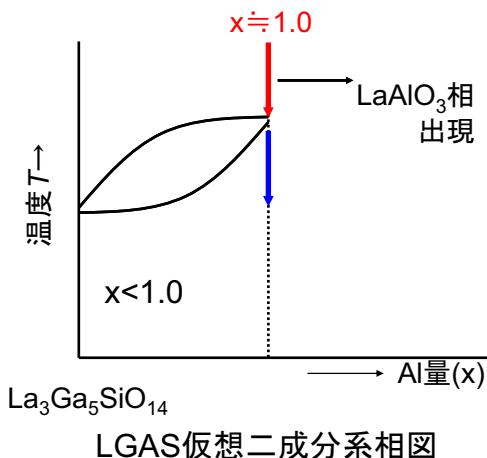
TOKYO TECH
Leading Excellence

固溶限界ドーピングによる結晶作製

しかし、AI置換ランガサイトLGASxにおいて*

- ・AI置換により融点が上昇→AIが結晶中に入りやすい
- ・あるAI置換量より異相が生成→AI置換量に限界がある

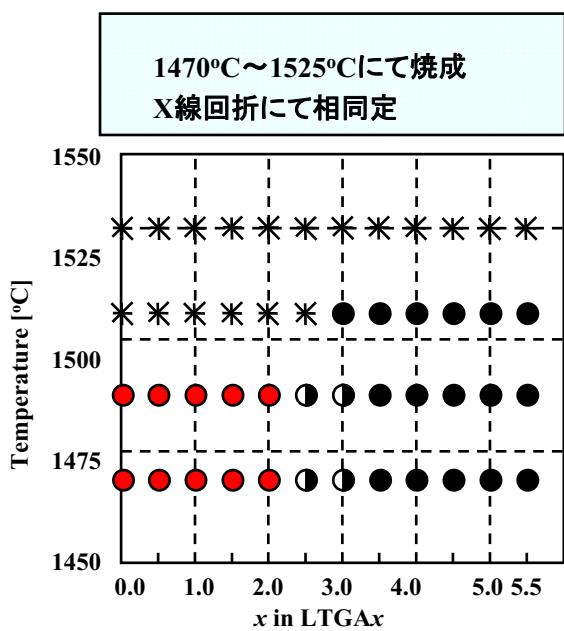
*H. Takeda et al., Key Eng. Mater. 216 (2002) 43



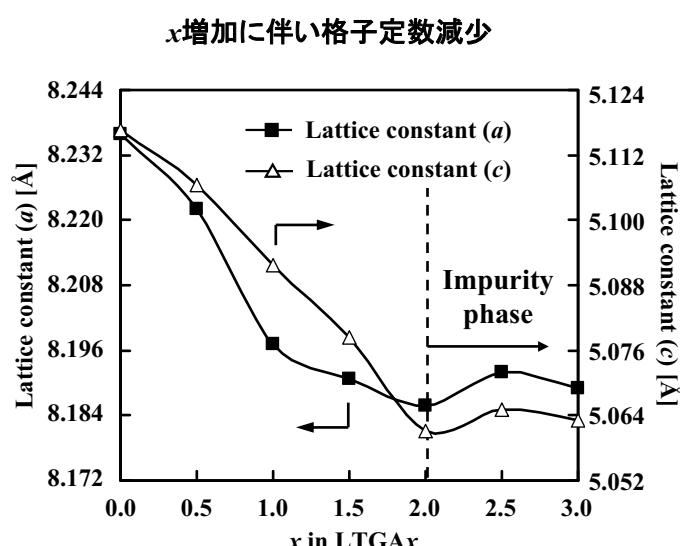
AI濃度が一定となる組成が存在

組成均一な結晶の作製が可能

LTGへのAI置換量の決定



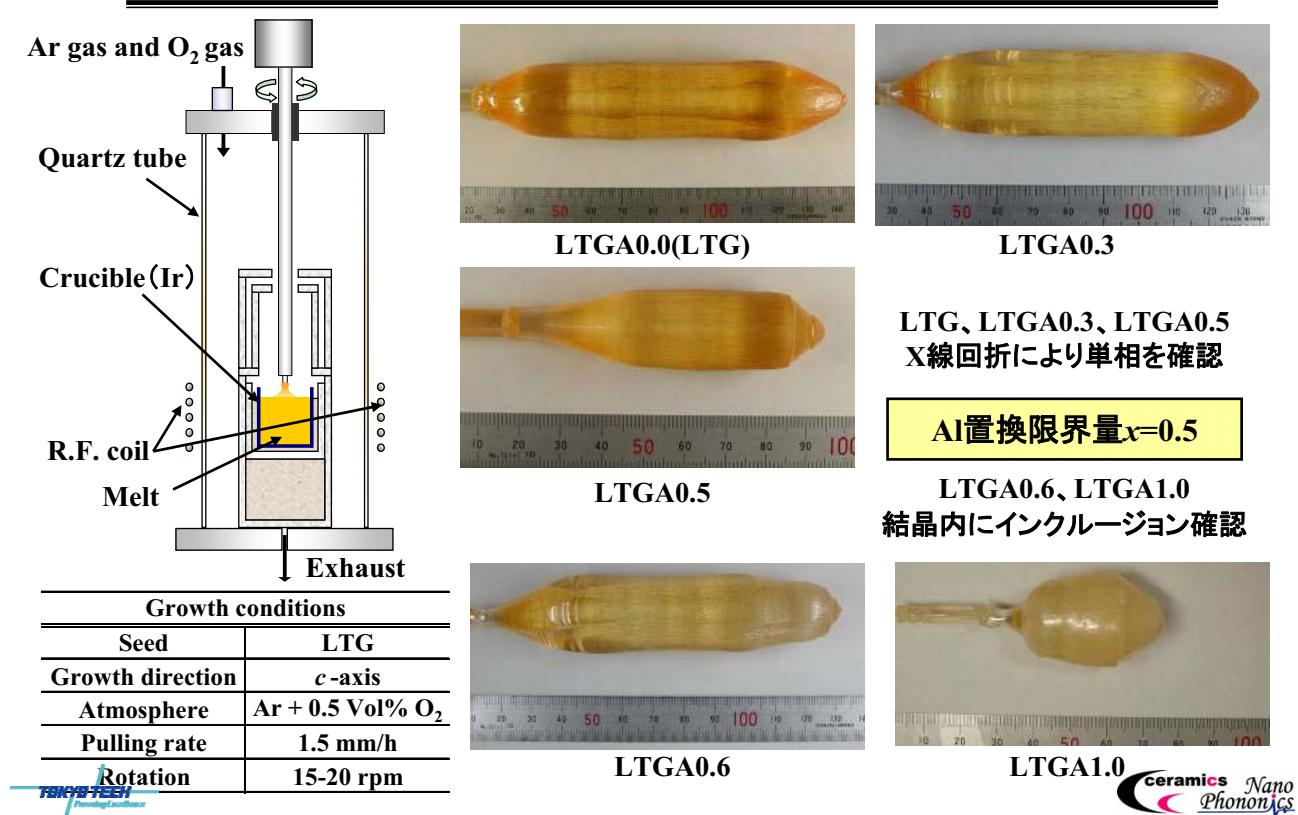
● : LTG Phase ● : $\text{LaAlO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$
 ○ : LTG+ $\text{LaAlO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ * : Molten



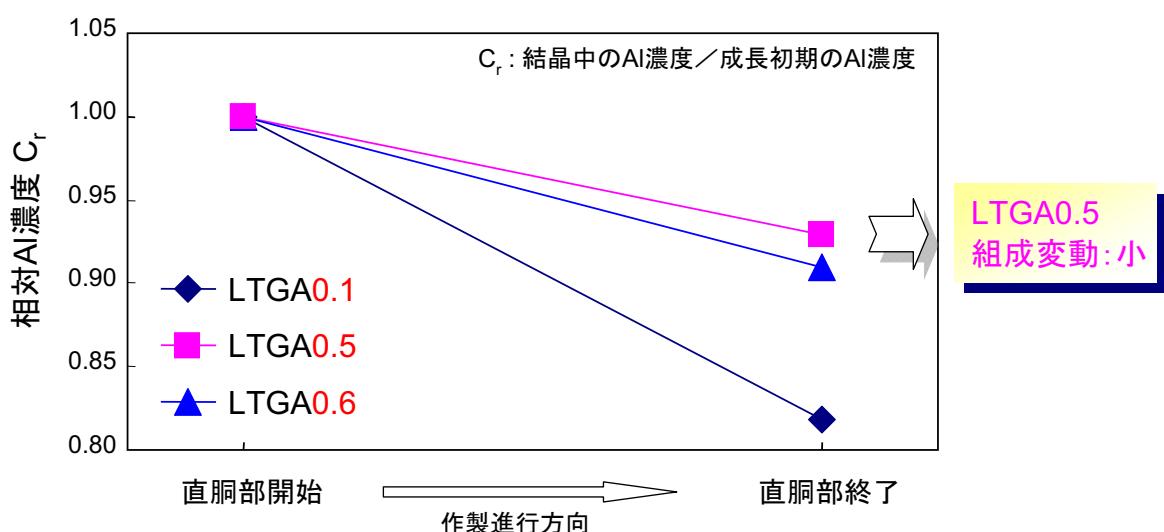
LTGへのAI固溶限界量は $x=2.0$

LTG A_x ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.6, 1.0$) 結晶作製

AI置換LTG作製結晶



AI置換LTG結晶中のAI濃度変化



AI置換量x=0.5まで単結晶作製が可能

但し、より詳細な検討が必要

点群32の材料定数と測定用カット

Elastic compliance constants 6 pieces

$$\begin{pmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & S_{14}^E & 0 & 0 \\ S_{12}^E & S_{11}^E & -S_{14}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{44}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & S_{44}^E & -2S_{14}^E & & & \\ & & S_{66}^E & & & \end{pmatrix}$$

$(S_{66}^E = 2(S_{11}^E - S_{12}^E))$

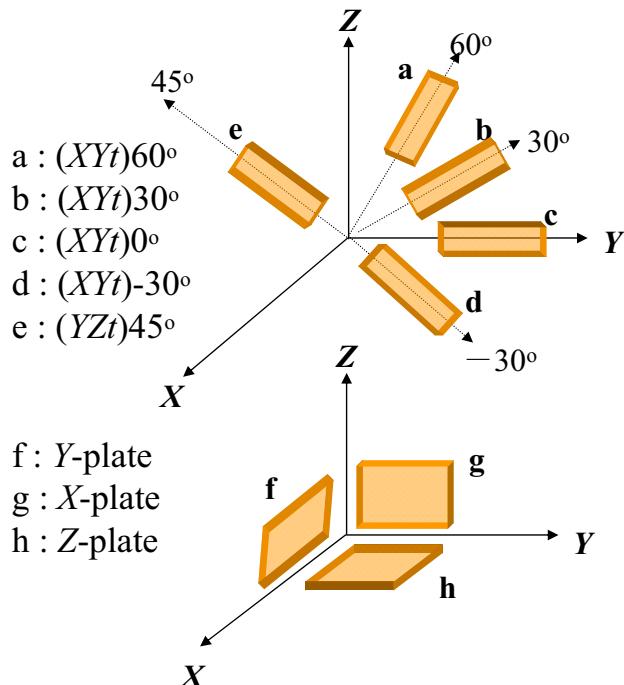
Piezoelectric constants 2 pieces

$$\begin{pmatrix} d_{11} - d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} - 2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dielectric constants 2 pieces

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix}$$

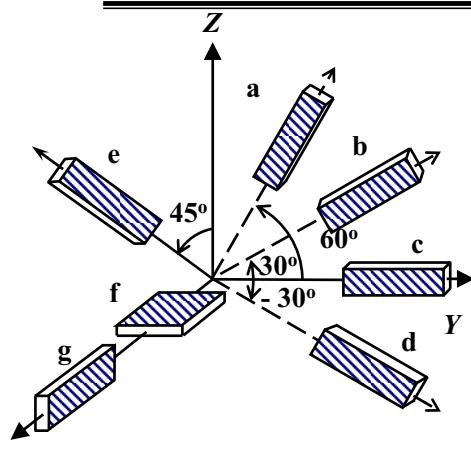
Total 10 pieces



ceramics Nano Phononics

TOKYO TECH
Pursuing Excellence

材料定数測定結果



a: (XYt)60° e: (YZt)45°
 b: (XYt)30° f: Z-plate
 c: (XYt)0° g: (YXt)0°
 d: (XYt)-30°

点群32 材料定数測定用 振動子

共振-反共振法

インピーダンスアナライザ
(HP 4194A)

		LTG	LTGA0.3	LTGA0.5
Lattice constants [Å]	<i>a</i>	8.239	8.231	8.222
	<i>c</i>	5.126	5.118	5.117
Mass density [g/cm³]	ρ_m	6.134(4)	6.064(4)	5.998(6)
Elastic compliance constants [$\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$]	S_{11}^E	9.06(2)	9.08(3)	9.09(1)
	S_{12}^E	-4.64	-4.67	-4.68
	S_{13}^E	-1.95	-1.97	-2.02
	S_{14}^E	-3.54	-3.58	-3.70
	S_{33}^E	5.18	5.19	5.27
	S_{44}^E	21.9	21.8	21.8
	S_{66}^E	27.4	27.5	27.6
Piezoelectric constants [pC/N]	d_{11}	6.62(3)	6.62(5)	6.63(2)
	$-d_{14}$	3.68	4.03	4.19
Relative dielectric constants [-]	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	20.0(2)	19.9(2)	19.8(2)
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	79.9	72.0	67.9

ceramics Nano Phononics

TOKYO TECH
Pursuing Excellence

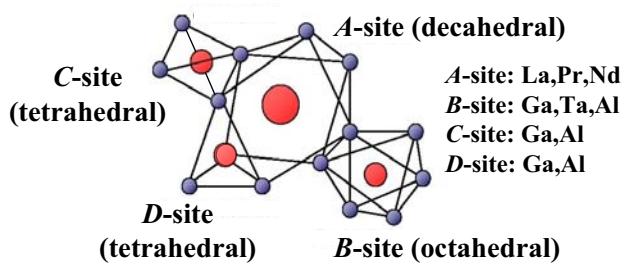
ランガサイト型結晶における圧電定数の変化

密度、格子定数、誘電率の減少

密度、格子定数 \rightarrow 原子量、イオン半径 $\text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+}$

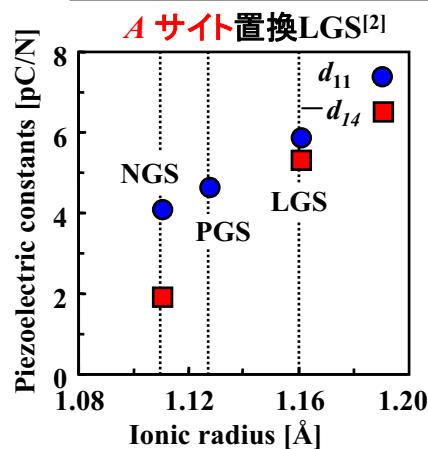
誘電率 \rightarrow 格子定数 小
電界印加時の電気変位 小

	Ga^{3+}	Al^{3+}
Ionic radius [Å]	B-site	0.62
	C, D-site	0.47
Atomic mass	69.7	27.0



TOKYO TECH
Creating Excellence

- d_{14} の増加



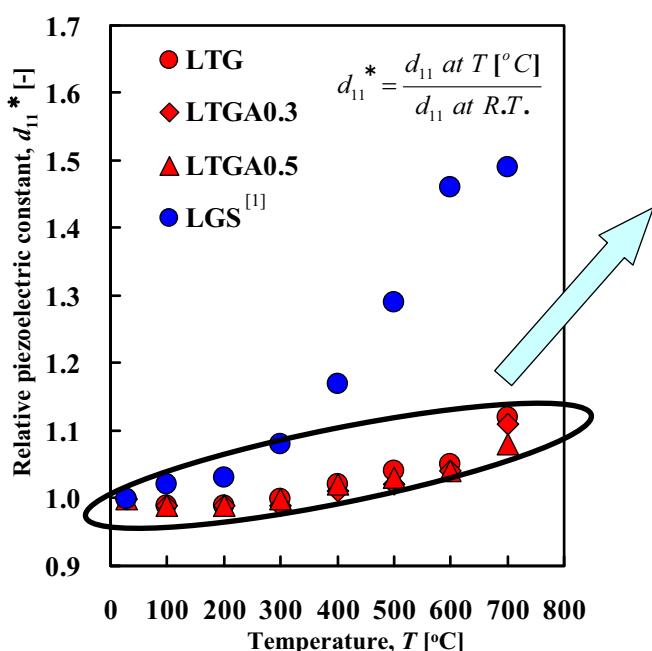
A サイト 大 \Rightarrow 圧電定数 大

LTGへのAI置換

B, C, D サイトにAI置換 \Rightarrow サイト収縮
相対的にA サイト 大 \Rightarrow - d_{14} 大

[2] H. Takeda et al., Trans. MRS-J 30 (2005) ceramics Nano Phononics

AI置換LTG結晶の圧電定数 d_{11} - 温度特性



LTGへのAI置換

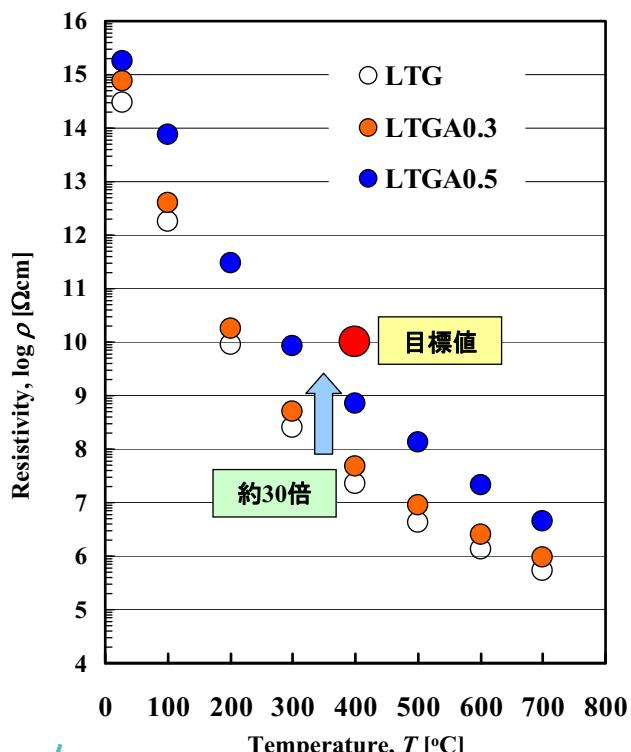
圧電定数 d_{11} - 温度特性に
与える効果は小さい

LTGA0.3 LTGA0.5
燃焼圧センサーとして有望

TOKYO TECH
Creating Excellence

ceramics Nano Phononics

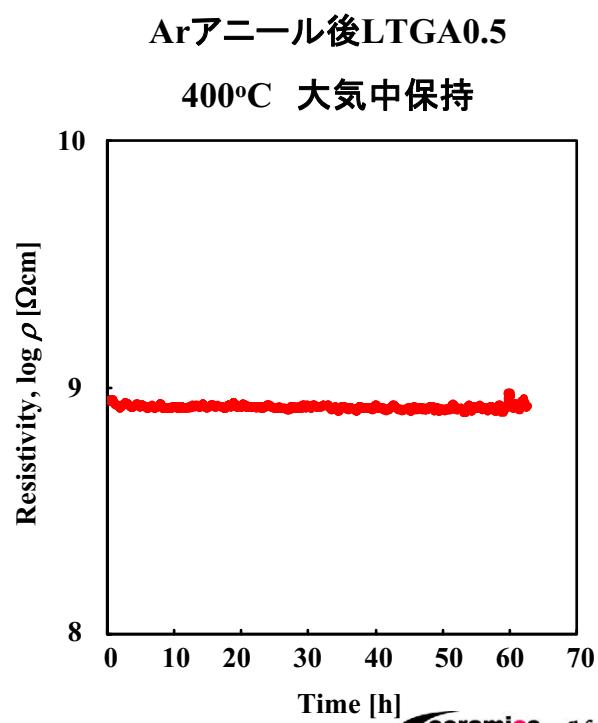
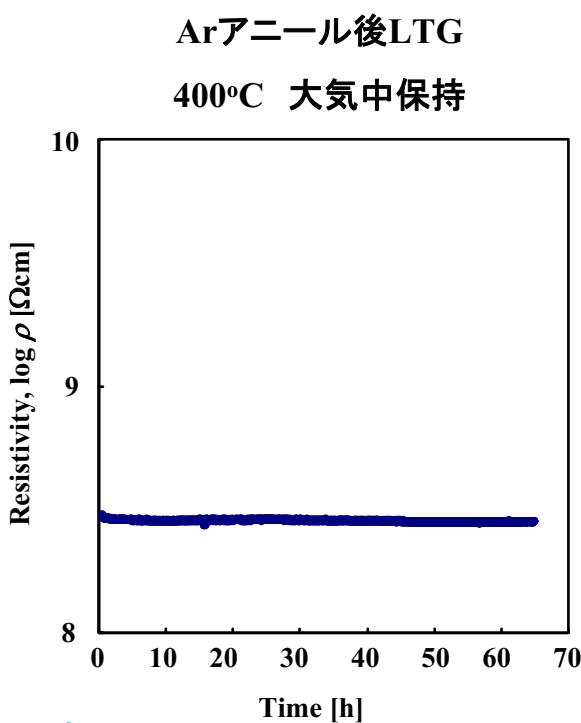
AI置換LTG結晶の電気抵抗率－温度特性



	Resistivity, ρ [Ωcm]		
	LTG	LTGA0.3	LTGA0.5
R.T.	2.9×10^{14}	7.4×10^{14}	1.8×10^{15}
400°C	2.2×10^7	4.6×10^7	7.1×10^8
700°C	5.2×10^5	9.5×10^5	4.5×10^6

LTGA0.5の抵抗率
同温度でLTGの約30倍
AI置換が高抵抗化に有効

抵抗率の400°Cにおける経時変化



高温用圧電結晶材料



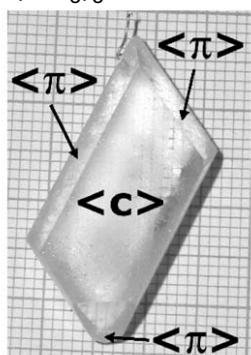
希土類カルシウムオキソボレート結晶
 $RCa_4O(BO_3)_3$

From 堀化学工業

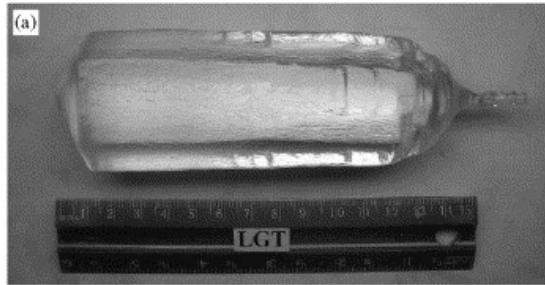


$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$
オーダー型結晶

X. Shi et al. MRB 41 (2006) 1052



$GaPO_4$
D.V. Balitsky et al.
JCG 275 (2005) e887



$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$
ディスオーダー型結晶

J. Luo et al. JCG 287 (2006) 300



まとめと今後の展開

圧力センサー用材料に適した結晶は？

結晶作製の容易さ
圧電特性の温度依存性
抵抗率の温度依存性

} を総合的に見れば

現在のところ **AI置換LTG結晶** が適している

ただし、大型結晶作製条件が整えられれば

オーダー型ランガサイト系結晶

GaPO₄ (900°Cまでの使用) が候補となる

今後の展開

AI置換LTG結晶を極低酸素濃度下で作製し、さらなる高抵抗化を狙う

