

令和 元年 5 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0201

研究課題名（和文）高温圧電センサを指向した高抵抗新規単結晶材料の開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Development of piezoelectric crystals with high resistivity for high temperature applications(Fostering Joint International Research)

研究代表者

武田 博明 (Takeda, Hiroaki)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：00324971

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 7,300,000円

渡航期間： 5ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、高温でも高抵抗であるゲーレンナイト（ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ）をベースとしたメリライト型結晶の高温圧力センサとしての可能性を検討した。まず、第一原理計算によりメリライト型結晶の圧電性発現メカニズムを解明することで、破壊強度が高くかつ圧電定数の大きい結晶組成の探索指針が得られた。この指針を基に、レーザー溶融法による結晶育成を試み、さらにチョクラルスキー法でバルク単結晶育成を行った結果、直径・長さ共に2 cmを越す結晶が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は研究代表者の圧電結晶・圧電デバイスに関する知識と経験、および仏・リヨン第1大学 Lebbou Kheirreddine教授がもつ結晶育成技術の融合により遂行され、新規圧電結晶を効率的に探索できた。今回見いだした圧電結晶によって新しい燃焼圧センサが創製できる。今後、同センサによる精密燃焼制御が可能となり、ガソリン車・ディーゼル車、船舶等の内燃機関の燃焼率向上・低排ガス化への革新的な技術要素となることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully grew mellilite-type single crystals which have attracted much attention as promising materials for combustion pressure sensor (CPS). Prior to growth experiment, in order to improve the performance of the crystal, we found a relationship between crystal structure, piezoelectricity and mechanical strength in the mellilite-type crystals by the first-principles calculation. Based on the result, Sr-substituted gehlenite (SG) single crystal were grown by a Czochralski method. The electromechanical coefficients of the SG crystal were slightly small than those for the pure one, but were sufficient values for application. The mechanical strength of gehlenite increased by a factor of about 1.6 after both Sr substitution and optimization of the crystal substrate orientation. The SG crystal is the most attractive candidate for the CPS use.

研究分野：無機工業材料、無機材料・物性、結晶工学

キーワード：圧電結晶 結晶育成 高温特性 燃焼圧センサ 機械的強度

1. 研究開始当初の背景

現在、耐熱性を有する超音波センサ、圧電振動子マイクロバランス、圧力センサが渴望されている。これらは地熱・火力発電所の構造部材の常時監視、燃焼炉のダストその場検出モニタ、エンジンの燃焼圧モニタリングによる精密燃焼制御に繋がり、安全で安定な電力供給や環境低負荷に重要な因子となる。これらのセンサの中で最も仕様要求が高いのは燃焼圧センサであり、このセンサに使える圧電材料はすべての高温圧電センサを網羅できると言っても過言ではない。このセンサの実現には 1000°C の高温で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結晶化が容易・⑤高い破壊強度をもつ圧電結晶が必須となる。ここで、条件⑤は本研究の基となった H25～H27 年度の基盤研究 B（基課題）を遂行する上で明らかとなった。本研究者はこれらの条件を満たす新材料としてメリライト型 ($A_2BC_2O_7$) 結晶であるゲーレンナイト ($Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$: CAS) に注目してきた。ただし、同結晶は(001)結晶面にて明瞭なへき開を示すため⑤の圧縮強度に課題を残す。これは CAS が $(Al,Si)O_4$ 四面体層と CaO 十面体層が交互に積層した構造であり、 $(Al,Si)O_4$ 四面体層内の結合が CaO 十面体層に比べ強いためである。本研究開始時点で CaO 十面体層の Ca^{2+} にイオン半径の異なる Sr^{2+} を導入することで、十面体のサイズが層内で変調して Ca 席の形式電荷が +2 価より小さくなり（十面体内の共有結合性が増強し）層間結合が強化され、破壊強度が CAS の 140 MPa から 170 MPa まで上昇することを見いだした。

2. 研究の目的

本研究は、耐熱性を有する超音波センサや圧力センサ等のあらゆる高温圧電センサに展開できる新規材料を提案することを目的に、申請者が見いだした CAS 結晶をベースとして、高抵抗かつ高強度をもつ新規圧電結晶を合成し、その高温物性を明らかにすることを目的とする。共同研究先は仏・クロード・ベルナル・リヨン第 1 大学 Lebbou Kheirredine 教授 (Lebbou 教授) であり、本研究者は H28～H30 年度の 3 年内の計 5 ヶ月断続的に渡航することで本研究を遂行した。

3. 研究の方法

新結晶の合成過程に入る前段階として、圧縮強度と圧電定数が高いメリライト型結晶を探索することを目標に、同結晶における結晶構造と圧電性の関係を解明した。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した。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、 cla 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した（プロセス 1）。この関係から得られた知見により、育成する単結晶の組成を決定した。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した（プロセス 2）。

プロセス 1 の詳細は以下の通りである。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 $Ca_2MgSi_2O_7$ (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 $Sr_2MgSi_2O_7$ (SMS) の計算も行い、CMS と比較した。CMS と SMS を選んだ理由は、メリライト型結晶内の 3 種類の陽イオンサイト (A, B, C) にそれぞれ異なる一つの元素が入り、計算がより簡便になるためである。メリライト型結晶は点群 $\bar{4}2m$ に属し、二つの圧電定数 e_{14} , e_{36} をもつ。どちらもせん断歪みとそれにより発生する分極モーメントを結びつける比例定数である。それぞれの定数について議論するため、各結晶に対して、格子定数の α を 90° から 0.15° せん断変形させたモデル（歪み S_4 に相当）、同様に γ を 0.15° せん断変形させたモデル（歪み S_6 に相当）の二種類を作製し、イオンのみ構造緩和を行った (Fig. 1)。この計算から得られた原子変位と第一原理摂動理論に基づく計算から求めたボロンの有効電荷から分極モーメントを計算し、圧電定数を算出した。また、分極モーメントに寄与する陽イオン-酸素の多面体の形状の変化と圧電定数の関係を調べた。



Fig. 1 計算にもちいた単位胞のせん断歪みモデル。
(a) S_4 モデル ($\alpha=89.85^\circ$) (b) S_6 モデル ($\gamma=89.85^\circ$)

プロセス 2 の詳細は以下の通り。原料として純度 99.99% の ACO_3 ($A=Mg, Ca, Sr, Ba$), Al_2O_3 , SiO_2 の粉末を用い、灼熱減量を考慮した上で所定の組成になるよう秤量した。それらの粉末を湿式混合し、乾燥後、大気中にて $1350-1400^\circ C$ で 2h 仮焼し、一軸加圧成形後、 $1470-1500^\circ C$ で 5h 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、引き続き、高周波加熱型引上炉をもちい、チョクラルスキー (Cz) 法にて行なった。Cz 法の作製条件はアルゴン雰囲気、結晶回転速度 10 rpm、引上げ速度 1 mm/h である。得られた結晶について電気的特性と機械的特性を評価した。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。

4. 研究成果

4.1. 第1原理計算によるメリライト型結晶の圧電発生メカニズムの解明

CMSにおいて、せん断変形させたモデルから計算した発生分極の方位、また、その分極モーメントと歪み量から計算した e_{14} 、 e_{36} のオーダーが実測値と一致した (Table 1). 各サイトの原子変位により生じる分極量を調べたところ、 e_{14} では A サイトが大きく影響しており、 e_{36} では B 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. 圧電定数における比較では、CMS に比べ e_{14} は小さく、 e_{36} は大きくなった. これはゲレナイトの Ca を一部 Sr に置換した結晶で得られた結果³⁾と類似している. 本研究者の先行研究³⁾では、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、つまり、格子歪み緩和) がその物性に影響すると示唆した. 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 サイト多面体歪みと e_{14} は正の相関関係があり、 e_{36} は負の相関関係があると分かった (Fig. 2). つまり、A サイト多面体歪みが大きくなると e_{14} は大きくなり、 e_{36} 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.

4.2 新規メリライト型結晶の育成

用意した試料は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($x=0.0-2.0$: Sr-CAS), $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($x=0.0-2.0$: Sr-CMS), $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($x=0.0-0.2$: Ba-CAS), $\text{CaSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($x=0.00-0.10$: Ba-CSAS) の4種類である. 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ところ、Sr-CAS 結晶および Sr-CMS 結晶は全組成で単相であり、Ba-CAS 結晶は $x=0.1$ で異相が見られ、Ba-CSAS 結晶では $x=0.01$ で異相が見られた. そこで、単相が得られた Sr-CAS 結晶、Sr-CMS 結晶、Ba-CAS 結晶に対して、LHPG 法による単結晶育成を行った. Fig. 3 に LHPG 法で育成した Sr-CAS 結晶と Sr-CMS 結晶を示す. どちらも 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. また、Ba-CSAS 結晶では Ba 置換量が $x=0.01$ の組成でもインクルージョンが見られ、EPMA 分析により Ca を全く含まない異相であることがわかった. これらの結果を基に、Sr-CAS 結晶と Sr-CMS 結晶について Cz 法による単結晶育成を行った.

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. この報告を基に、Sr 置換量が $x=1.5$ である Sr-CAS 単結晶の育成を試みたが、育成初期からインクルージョンが見られ、異相として SrAl_2O_4 が確認された. そこで、 $x=1.25$ である $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (以下、Sr125-CAS) を育成したところ、無色透明な明瞭な平行面が現れた結晶が得られた (Fig. 4). ラウエ X 線回折によりこれらの面が $\{001\}$ であることがわかり、本研究者の先行研究³⁾と同様に Sr 置換により c 面が発達した板状に近い結晶となることがわかった. また、Sr-CMS 結晶を Cz 法にて育成したところ、種が多結晶棒にも関わらず、無色透明な結晶が得られた (Fig. 5). ラウエ X 線回折とエッチングにより、この結晶は3つの単結晶領域からな

Table 1 CMS 結晶における圧電定数(e_{14} , e_{36})の計算結果と実験データの比較

	$e_{14}(\text{C}/\text{m}^2)$	$e_{36}(\text{C}/\text{m}^2)$
Calculation	0.20	0.16
Experiment ^[5]	0.16	0.23

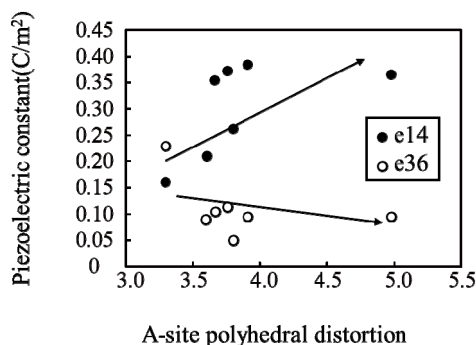


Fig. 2 メリライト型結晶における A サイト多面体歪みと圧電定数の関係

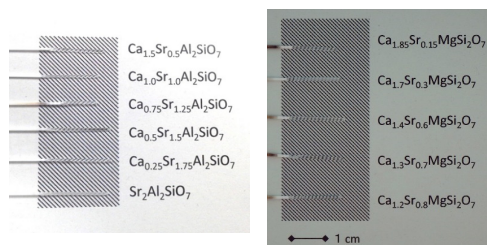


Fig. 3 レーザー溶融法育成メリライト型結晶

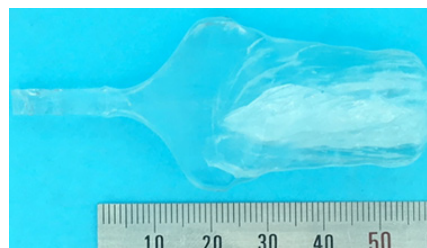


Fig. 4 Cz 法育成 Sr125-CAS 結晶

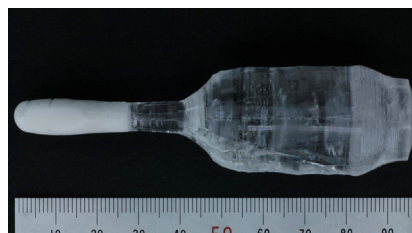


Fig. 5 Cz 法育成 Sr-CMS 結晶

ることが分かった。

Sr125-CAS 結晶, Sr-CMS 結晶の電気的特性評価を行ったところ, 圧電定数 d_{31} はそれぞれ 2.55, 2.1 pC/N となった。また, 機械的特性について, Sr125-CAS 結晶では(XY)45°基板にて圧縮強度は 170 MPa を示し, 一方, Sr-CMS 結晶では(ZX)45°基板にて 830 MPa を示した。この値は CAS 結晶で得られた 140 MPa より大幅に上回り, Sr-CMS 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。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- [1] J. Nishiyama, K. Kanehara, H. Takeda, T. Tsurumi, T. Hoshina, "Doping effect of Nb on ionic polarization of SrTiO₃", *J. Ceram. Soc. Jpn.* (in press). 査読有
- [2] H. Takeda, K. Akimoto, T. Oshima, K. Takizawa, J. Kondoh, A. Matsutani, T. Hoshina, and T. Tsurumi, "Electro-acoustical constants and Rayleigh surface acoustic wave propagation characteristics of calcium aluminate silicate Ca₂Al₂SiO₇ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UD01 (5 pages). 査読有
- [3] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Takeda, T. Tsurumi, "Time-Resolved Structure Analysis of Piezoelectric Crystals by X-ray Diffraction under Alternating Electric Field", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 11UB06 (7 pages). 査読有
- [4] T. Hoshina, S. Hatta, H. Takeda, T. Tsurumi, "Grain sized effect of piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 0902BB (5 pages). 査読有
- [5] H. Okudera, Y. Sakai, K. Yamagata, H. Takeda, "Structure of russellite (Bi₂WO₆): Deformation and distortion, origin of ferroelectricity and effect of lone-pair electron of Bi on the structure", *Acta Cryst.* **B74** (2018) pp. 295-303. 査読有
- [6] T. Hoshina, R. Sase, J. Nishiyama, H. Takeda, T. Tsurumi, "Effect of oxygen vacancies on intrinsic dielectric permittivity of strontium titanate ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) pp. 263-268. 査読有
- [7] T. Oshima, T. Hoshina, T. Tsurumi, K. Lebbou, H. Takeda, "Growth and characterization of Ca_{2-x}Ae_xAl₂SiO₇ (Ae=Sr, Ba) piezoelectric single crystals", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) pp. 300-305. 査読有
- [8] T. Tsurumi, S. Takezawa, T. Hoshina, H. Takeda, "Elution of lead from PZT ceramics to acid rain", *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 10PD01 (4 pages). 査読有
- [9] H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, "Growth and characterization of strontium-substituted Ca₂Al₂SiO₇ piezoelectric single crystals", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125** (2017) pp.23-26, 査読有.
- [10] 武田博明, 保科拓也, 鶴見敬章, 小玉展宏, 萩原学, 藤原忍, "ゲーレンナイトの圧電材料としての可能性", 日本電子材料技術協会会報 **47** (2016) pp.11-15. 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- 1) 武田博明, 臼井晴紀, 西山準二, 保科拓也, 鶴見敬章, メリライト型結晶の結晶構造と圧電特性との関係, 第 57 回セラミックス基礎科学討論会, 2019 年 1 月 17 日, 仙台国際センター (宮城県仙台市)
- 2) 臼井晴紀, 西山準二, 保科拓也, 鶴見敬章, 武田博明, メリライト型結晶における構造と圧電性の関係, 第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2018 年 11 月 15 日, 富士通労働会館 (神奈川県川崎市)
- 3) 臼井晴紀, 保科拓也, 武田博明, 鶴見敬章, メリライト型結晶における圧電性の発現メカニズム, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 6 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- 4) H. Takeda, H. Usui, T. Oshima, T. Hoshina, K. Lebbou, N. Kodama, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, T. Tsurumi, Growth, Electrical and Mechanical Properties of (Ca,Sr)₂Al₂SiO₇ Piezoelectric Single Crystals, the 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 2018 年 5 月 30 日, 広島国際会議場 (広島県広島市)
- 5) 【招待講演】 S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Takeda, T. Tsurumi, Time-Resolved Structure Analysis of Piezoelectric Crystals by X-ray Diffraction under Alternating Electric Field, the 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 2018 年 5 月 28 日, 広島国際会議場 (広島県広島市)
- 6) 武田博明, 秋本恭平, 大島拓人, 保科拓也, Lebbou Kheirredine, 鶴見敬章, 圧電センサ用ゲーレンナイト系単結晶の育成と特性評価, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会, 2018 年 1 月 12 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)
- 7) 【招待講演】 H. Takeda, Materials for high temperature piezoelectric sensors, Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials 2017, 2017 年 12 月 23 日, 台湾科技大コンベンションセンター (台湾・台北市)
- 8) 大島拓人, 保科拓也, Kheirredine Lebbou, 鶴見敬章, 武田博明, (Ca,Ae²⁺)₂Al₂SiO₇ (Ae=Sr,Ba) の単結晶育成と電気的・機械的特性の評価, 第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会,

2017年10月12日，富士通労働会館（神奈川県川崎市）

- 9) 大島拓人，保科拓也，武田博明，鶴見敬章， $(Ca, Me^{2+})_2Al_2SiO_7$ (Me=Ba, Sr)の単結晶育成と特性評価，日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム，2017年9月20日，神戸大学（兵庫県神戸市）
- 10) 武田博明，大島拓人，Kheirreddine Lebbou，奥寺浩樹，保科拓也，鶴見敬章， $(Ca, Me^{2+})_2Al_2SiO_7$ (Me=Sr, Ba)の単結晶育成と評価，第34回強誘電体応用会議，2017年6月2日，コープイン京都（京都府京都市）
- 11) 【依頼講演】武田博明，高温圧電センサ用単結晶材料の開発，日本学術振興会第161委員会第99回研究会，2017年3月10日，東北大学（宮城県仙台市）
- 12) 武田博明，保科拓也，鶴見敬章，ゲーレンナイト結晶の圧電材料としての可能性，無機マテリアル学会第133回講演会，2016年11月11日，東北大学（宮城県仙台市）
- 13) 【招待講演】H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, Growth, Electrical and Mechanical Characterization of Modified Calcium Aluminate Silicate Piezoelectric Single Crystals, IUMRS International Conference in Asia, 2016年10月22日，青島国際会議場（中国・青島）
- 14) 【招待講演】H. Takeda, K. Yoshida, H. Okudera, K. Lebbou, T. Hoshina, T. Tsurumi, The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, Growth and characterization of gehlenite-based piezoelectric single crystals, 2016年10月1日，つくば国際会議場（茨城県つくば市）
- 15) 武田博明，吉田京平，奥寺浩樹，Kheirreddine Lebbou，保科拓也，鶴見敬章，Sr置換ゲーレンナイト単結晶の作製と電気的・機械的特性評価，第33回強誘電体応用会議，2016年5月27日，コープイン京都（京都府京都市）

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名： Kheirreddine Lebbou

ローマ字氏名： 氏 Lebbou 名 Kheirreddine

所属研究機関名：クロード・ベルナル・リヨン第1大学

部局名： 光学材料研究所

職名：教授

※科研費による研究は，研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため，研究の実施や研究成果の公表等については，国の要請等に基づくものではなく，その研究成果に関する見解や責任は，研究者個人に帰属されます。