

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288104

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

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

研究代表者

武田 博明 (Takeda, Hiroaki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00324971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では耐熱性を有する新しい圧電センサ材料として、高温で高い化学安定性・安定な圧電特性・高い電気抵抗率を有し、結晶化が容易であるメリライト型結晶Ca₂Al₂Si₇O₇(CAS)を見いだした。また、CASおよびCASをベースとしたメリライト型結晶の高品質な大型結晶を育成し、高温電気物性を明らかにし、燃焼圧センサを構造設計・評価することで、同結晶を高温圧電センサへ展開できる基盤を確立した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we report growth and electrical properties of Ca₂Al₂Si₇O₇ (CAS) and its modified single crystals with melilite-type structure. These crystals showed high chemical stability, stable piezoelectric property, and high resistivity even at high temperature. Moreover, these crystals were easily grown by a conventional bulk growth technology. This study also demonstrated superior combustion sensor performance using these crystals even at 700 degree C. These results suggest that CAS and its modified crystals are the most promising candidate materials for piezoelectric sensor application at high temperatures.

研究分野：無機工業材料

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

近年、耐熱性を有する圧電センサが渴望されており、これらは地熱・火力発電所の構造部材の常時監視、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。これら全てのセンサを網羅するには600℃以上の高温で①高い化学安定性・②安定な圧電特性・③高い電気抵抗率をもち、④容易に大型結晶が育成できる圧電結晶が必須となる。世界各地で高温用の圧電結晶が開発されているものの、これら4つの条件をすべて満たすものは研究開始時点で存在しなかった。

このような状況下、本研究者らは酸化物結晶の抵抗率と結晶欠陥の関係を調査し、酸化物結晶の高温における電気伝導は結晶中の酸素欠陥に由来する電子(正孔、電子)伝導や酸化物イオン伝導であり、酸素欠陥を発生させないようにすれば高抵抗な圧電結晶が得られると考えた。そこで、[i] 酸素との共有結合が強い Si、Al で結晶構造の骨格を形成し、[ii] 酸素との結合解離エネルギーが高い元素からなる結晶を探索した結果、メリライト型構造をもつ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) 結晶を見いだした。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では CAS を含むメリライト型結晶の高品質バルク結晶を育成し、高温電気物性を測定し、センサを構造設計・評価することで、高温圧電センサへ展開できる新規圧電単結晶を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) CAS および CAS をベースとした新規メリライト型結晶を育成し、その圧電特性や電気抵抗率を評価し、基礎物性を明らかにする。新規結晶を合成する条件として、前述の条件に加え [iii] 有害元素・蒸発元素・遷移元素を用いないことを材料開発指針とした。固相反応による粉末結晶を合成後、高速昇温電気炉を用いて、バルク単結晶化が可能と判断できる調和融解するかどうかを明らかにする。結晶はチョクラルスキー法 (Cz 法) 炉を用いて育成した。育成結晶は ICP 法で化学組成を分析するとともに、ラウエ X 線回折装置で結晶方位決定し研磨・加工して評価用試料とした。共振・反共振法と三端子法でそれぞれ詳細な圧電定数、電気抵抗率等の基本物理定数の測定を行った。これには精密電気抵抗メーターおよびインピーダンスアナライザを用いている。

(2) 高温測定ができる圧電特性システムを構築し、CAS や新規結晶について評価する。このシステムは本研究で独自に開発する。汎用的な圧電測定法である逆圧電効果を利用した共振・反共振法では、高温になると結晶の

抵抗率が小さくなることにより、結晶内部のインピーダンスが低くなり反共振のピークがなだらかになるため、正確な圧電特性を評価することが困難になる。そこで、正圧電効果を利用した測定システムを構築する必要があった。本研究では、温度変化させながら応力で誘起される電荷を測定する正圧電効果測定装置を開発した。

(3) 高温圧電センサの設計を行い、メリライト型結晶の圧電特性を最大限に利用し、圧力による圧電応答シグナルが効率よく検出されるような構造を考案する。CAS は耐熱性が高いため、既存材料のものに比べ 1/3 程度のサイズダウンが見込める。このセンサ形状に切り出した試料にて 1MPa を印加しながら動作試験を行う。

4. 研究成果

(1) CAS バルク結晶育成に成功した。原料として Al_2O_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 粉末を用い、化学量論組成となるよう秤量し、混合後、ルツボに充填した。育成条件として引上げ軸は a 軸、引上げ速度 1 mm/h、回転数 10 rpm、育成雰囲気はアルゴン気流とした。育成の結果、直径 1 インチ以上で、長さが 10 cm 以上の単結晶が得られ、バブル、インクルージョン等のマクロ欠陥がほとんどないことを確認した。また、これまで筆頭候補として報告されているランガサイト型結晶よりも 1 桁以上もの高い抵抗率を有することがわかった。

(2) 温度変化させながら応力で誘起される電荷を測定する正圧電効果測定装置システムを開発した(図1)。既往のセンサ評価方法として、センサを組み上げた状態で試験用エンジン内にて直接測定を行う方法が確立されている。しかし、材料探索する過程ではより簡便な方法が好ましい。そこで、エンジン内の燃焼環境を再現し、CAS の圧力応答を圧電素子の状態で測定できる測定系を考案した。装置は圧縮応力の印可を積層圧電アクチュエータで行い、正圧電効果により発生し

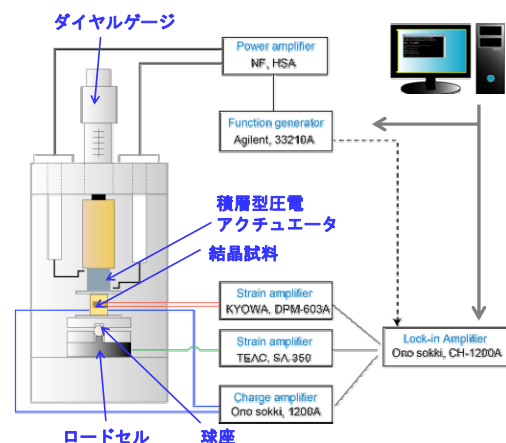


図1 正圧電効果測定装置システムの概略図

た電荷をチャージアンプで測定する構成である。小型電気炉を使用し、結晶試料のみ高温下にさらされるようにした。この装置を用いて CAS の圧力応答波形を測定したところ、印加圧力に対応した明瞭な応答電荷の波形が観測された。また、ガソリンエンジンよりも高温の燃焼環境であるディーゼルエンジンへ向けた温度条件下でも同様の評価を行った。CAS は 700°C においても圧力応答がみられ (図 2)、さらなる高温用途の圧電センサへの可能性を示せた。一方、抵抗値をランガサイト型結晶と同等の大きさに設定したサンプルを用いて疑似燃焼環境における圧力応答を測定したところ、600°C を超えると測定精度が下がり圧力検知不能となった。以上の結果から、CAS は燃焼圧センサ材料として十分に適用できると考えられる。

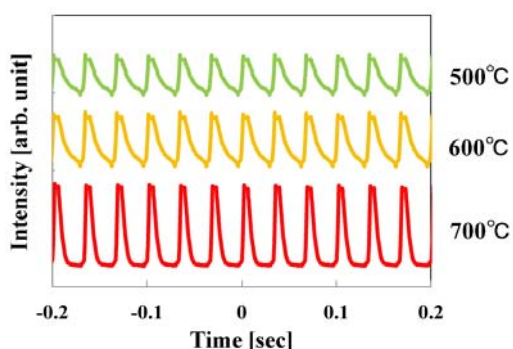


図 2 CAS 結晶の応力応答シグナル波形

(3) CAS 結晶の破壊強度を明らかにした。(2)で述べたように 700°C まで安定して圧電応答を示すことがわかったが、圧力に対する挙動については明らかになっていなかった。そこで、応力に対して特定方向で割れやすい特性 (へき開) をもつ CAS 結晶がどの程度の高圧まで耐えることができるかを調査した。圧縮破壊強度を評価したところ、大きい d_{31} 定数が得られる (XYt)45° の結晶基板について、圧電効果を示す応力印可方向に対して 45° 方向にあるへき開によってのみ破壊され、圧縮破壊強度は 190 MPa であることが分かった。また、(ZXt)45° の結晶基板についてはモードが二つ確認され、低い応力で壊れる場合でも 490 MPa 程度まで壊れないことが分かった。以上の結果を元に燃焼圧センサの新しい圧電素子の形状を考案した。結果、応力がガソリンエンジンで想定される圧力の 10 倍以上耐え、かつ従来のセンサの 1.5 倍以上の出力の得られる素子形状が得られた。

(4) CAS 結晶を高温圧力センサへ応用するに当たり、(3)で調査した圧縮破壊強度についてより強度の向上を目指した。CAS 結晶の低い破壊強度の原因は、その層状構造に起因する。そこで、CAS 結晶の (Al, Si)O₄ 四面体層間に位置する Ca サイトに対して、陽イオン元素を置換させた結晶を合成し、元素置換による電気的特性と機械的特性への影響を調べ

た。Ca を Sr に置換した結晶 (CaSrAl₂SiO₇, Sr-CAS) をチョクラスキー法にて育成し、無色透明でクラックがない良質な結晶が得られることが分かった (図 3)。(XYt)45° 基板を用いたインピーダンス周波数特性から求めた Sr-CAS 結晶の電気機械結合定数は CAS 結晶に比べわずかに低く、弾性コンプライアンスは高い (柔らかい)。圧縮破壊強度は Sr-CAS 結晶で 230 MPa を示し、CAS 結晶で得られた 190 MPa より高くなり、Sr 置換によって圧縮破壊強度の向上が見られ、破壊モードもへき開によるものではないことが分かった。また、Sr 置換により圧縮歪みが大きくなり、これは電気的特性から求めた弾性コンプライアンスが大きくなることと一致する。CAS と Sr-CAS の結晶構造解析を行い、Sr 導入により歪んだ CaO₆ 八面体が等方的になって構造緩和し、各層間の共有結合が増強することがわかった。今後、この構造緩和をメリライト型結晶に積極的に導入し層間結合を強固にすることで、より圧縮破壊強度が高い結晶の創製を実現できる。

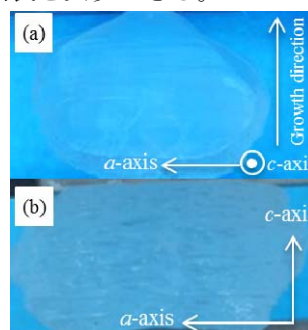


図 3 Cz 法育成 Sr-CAS 単結晶
(a) // 成長方向、(b) 背面から撮影

(5) 高温下で使用できる弾性波センサを目指し、この素子を設計するのに必要な CAS 結晶の基礎物性を明らかにした。圧電材料の基礎物性として誘電率、圧電定数、弾性定数 (以下、材料定数) が必要である。そこで、CAS 結晶を所定の基板方位に切り出して、共振・反共振法により 10 個の独立な材料定数を求めた。また、-30°C から 120°C の範囲で温度特性の測定を行った。CAS 結晶の圧電 d 定数は d_{41} と d_{36} の 2 つで、それらは全てすべりモードであり、それぞれ 5.91 pC/N と 0.78 pC/N となった。このことから圧電 d 定数は X(Y) 面上の値が大きく、Z 面上では低いことがわかった。また、弾性コンプライアンスも同様の関係が得られ、その温度依存性は X(Y) 面上では単調に減少し、Z 面上では単調に増加した。これらのデータは今後の弾性波素子の設計に有効である。

以上、本研究で得られた成果により、高温用超音波センサや燃焼圧センサに応用できる圧電結晶を提唱できた。今後、同結晶を生体分子モニタリング用の圧電振動子マイクロバランス材料として展開していきたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① H. Takeda, J. Yamaura, T. Nishida, T. Hoshina, T. Tsurumi, Effect of aluminum substitution on structure and electric properties of langasite family crystals, Cryst. Res. Tech., 査読有, 50, 2015年, 944-949
DOI: 10.1002/crat.201500261
- ② M. Hotate, D. Yoshidome, T. Kojima, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Design and fabrication of acoustic matching layer for lead-free ultrasonic flowmeter, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 123巻, 2015年, 317-321
DOI: 10.2109/jcersj2.123.317
- ③ A. Sahashi, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Fabrication of ferroelectric silicate KNbSi_2O_7 single crystal, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 122巻, 2014年, 389-392
DOI: 10.2109/jcersj2.122.389
- ④ M. Hagiwara, H. Noguchi, T. Hoshina, H. Takeda, S. Fujihara, N. Kodama, T. Tsurumi, Growth and characterization of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ piezoelectric single crystal for high-temperature sensor applications, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52巻, 2013年, 09KD03 (5頁)
DOI: 10.7567/JJAP.52.09KD03
- ⑤ H. Takeda, M. Hagiwara, H. Noguchi, T. Hoshina, T. Takahashi, N. Kodama and T. Tsurumi, Calcium aluminate silicate $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature, Appl. Phys. Lett., 査読有, 102巻, 2013年, 242907 (4頁)
DOI: 10.1063/1.4811163

[学会発表] (計10件)

- ① H. Takeda 他、 Potential of gehlenite single crystals for piezoelectric sensor applications、 Electronic Materials and Applications 2016、2016年1月22日、オーランド (アメリカ)
- ② H. Takeda、Lead-free Electroceramics for High Temperature Use、Materials Science & Technology 2015 (MS&T2015)、2015年10月5日、コロンバス (アメリカ)
- ③ 武田 博明 他、ゲーレンナイト結晶の各種圧電センサ応用への可能性、第35回エ

クトロセラミックス研究討論会、2015年10月22日、東京工業大学 (東京都・目黒区)

- ④ 武田 博明 他、メリライト型圧電結晶の合成と電気的特性評価、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015年9月17日、富山大学 (富山県・富山市)
- ⑤ H. Takeda 他、Electrical and Mechanical Properties of Gehlenite Single Crystals for High Temperature Sensor Use、11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications、2015年6月15日、バンクーバー (カナダ)
- ⑥ H. Takeda 他、Piezoelectric single crystals excluding polar axis for high temperature sensor application、39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites、2015年1月27日、デイトナビーチ (アメリカ)
- ⑦ 武田 博明、高温用圧電結晶材料の最近の進展、日本結晶成長学会第44回結晶成長国内会議、2014年11月6日、学習院大学 (東京都・豊島区)
- ⑧ H. Takeda 他、High Temperature Piezoelectric Properties and Mechanical Strength of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Single Crystals、The 15th IUMRS-International Conference in Asia、2014年8月29日、福岡大学 (福岡県・福岡市)
- ⑨ H. Takeda 他、High Temperature Behaviors of Piezoelectric Sorosilicate Single Crystals、2013 Joint IEEE-UFFC, EFTF, and PFM Symposium、2013年7月23日、プラハ (チェコ)
- ⑩ 武田 博明 他、高温圧電センサ材料用メリライト型単結晶の作製と評価、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013年9月4日、信州大学 (長野県・長野市)

[図書] (計1件)

- ① 武田 博明 他、シーエムシー出版、「高分子圧電材料と無機圧電セラミックスの基礎から応用」第6章 単結晶無機圧電材料、2014年、73-83.

[その他]

- ① 新聞記事「セメント鉱物ゲーレンナイト – 1600 度 C まで圧電性 – 東工大など確認
センサー能力 700 度 C」平成 25 年 6 月 19
日付日刊工業新聞第 17 面

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 博明 (TAKEDA, Hiroaki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：00324971

(2) 研究分担者

鶴見 敬章 (TSURUMI, Takaaki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70188647

保科 拓也 (HOSHINA, Takuya)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80509399