

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420399

研究課題名(和文)計測標準を目指したランガサイト系単結晶の精密温度特性測定法の開発

研究課題名(英文)Development of a method for measuring precise temperature dependence of acoustic properties for langasite-type single crystals

研究代表者

大橋 雄二(OHASHI, Yuji)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50396462

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：従来の共振法を使った方法では、特定の材料定数で温度係数に大きなずれが生じるという問題を克服するため、本研究では、超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術に従来技術を組み合わせた定数・温度係数決定法を提案した。ランガサイト系結晶CTGSに対し、UMS技術により室温近傍で音速測定と、パルスエコー法および共振法より-30～80°の範囲の音速測定を行った。計測原理上、高精度なUMSの結果を基準に補正した音速値をもとに、弾性定数および圧電定数の温度依存性を求めた。得られた各定数の室温近傍の勾配は、UMSで決定した定数のそれと比較して非常に良く一致し、本手法の有用性を実証した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we proposed and demonstrated a method for determining constants and temperature coefficients by a new method using our ultrasonic micro-spectroscopy (UMS) technology combined with the pulse-echo and resonance methods to overcome the problem that some of the constants measured by resonance method have significant errors. The temperature dependences of bulk wave velocities for langasite-type single crystals (CTGS) were measured at around room temperature with the UMS technology and at the temperature range from -30 to 80 °C with pulse-echo and resonance methods. The temperature dependences of elastic and piezoelectric constants were determined from the velocities calibrated with the accurate results of the UMS. The gradients of the constants determined were in good agreement with those for the UMS at around room temperatures. We successfully demonstrated a method of determining accurate constants with their temperature coefficients.

研究分野：超音波計測

キーワード：精密超音波計測 ランガサイト系単結晶 音響関連物理定数 温度係数 圧電デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、極限環境下(特に高温環境)で動作するデバイスおよびその材料の開発に対する要求が高まっている。例えば、飛行機のジェットエンジンの異音を検知し信頼性のある運行を行うためのノイズセンサーや、自動車エンジンの燃焼圧をコントロールすることで燃料を効率よく燃焼させ排気ガス中の有害物質を減らすための燃焼圧センサー、タービンや家庭用燃料電池などの温度・圧力センサーなどで、安全運転、環境問題への配慮からの要求が高い。また、東日本大震災以降、完全な脱原発がすぐには実行できない現状の中で、温度・圧力の計測器の故障による原子炉内の状況把握ができなくなってしまうという危険性への対策も立てておく必要がある。

このような極限環境において動作するデバイスには、500~1000°Cでの耐久性が要求される。上記センサーを実現するための圧電材料としては、高い圧電特性及び、高い抵抗率・誘電率を有することが必要とされている。その有力な候補として、ランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄: LGS)系圧電単結晶が挙げられる。これは水晶より電気機械結合係数が大きく、融点 1470°Cまで相転移点がない(水晶は573°Cに相転移点があり使用できない)ため、高温環境下での使用が可能となる。ランガサイト系単結晶には様々な置換型結晶が開発されており、Ta や Nb で置換した La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄(LTG)、La₃Nb_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄(LNG)も、その代表的な結晶である。さらに最近では、LTG や LNG の Ga を Al に置換した、La₃Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O₁₄(LTGA) や La₃Nb_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O₁₄(LNGA)が開発され、特に高温領域での抵抗率が高いことから、有力な材料として期待されている。一方では、水晶よりも電気機械結合係数が大きく、水晶並みの温度安定性を有することから、次世代の高安定共振器用の材料としても期待されている。これらの材料に対して、圧電応用デバイスの設計に不可欠な音響関連物理定数(弾性定数、圧電定数、誘電率、密度)とその温度特性については、国内・海外で様々な報告値があるが、計測方法に依存して必ずしも一致していないのが現状である。

研究代表者らは、物質・材料表面の弾性特性(漏洩弾性表面波(LSAW)伝搬特性)を非破壊・非接触的に定量計測できる直線集束ビーム超音波材料解析(LFB-UMC)システムを中心とした「超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術」に関する応用開発研究を進めてきた。本技術は、非常に高精度に音響特性を測定できるため、音響特性に反映される圧電特性や化学組成比などの物理的・化学的諸特性の変化を敏感に捉えることができる。本UMS技術により、LiTaO₃、LiNbO₃、 α -水晶をはじめとする様々な圧電単結晶の均質性評価、高精度音響関連物理定数決定などを行い、材料の問題解決・デバイス開発への貢献を行

ってきた。しかしながら、UMS技術は室温近傍のみでしか計測できず、ランガサイト系単結晶の応用で重要となる広い温度範囲、高温での温度特性を得ることが困難であった。そこで、UMS技術による室温近傍の高精度測定と共振法による広い温度範囲の測定を組み合わせた定数決定法を提案してきた。その過程で、特定の定数に対しては、UMS技術により決定した室温近傍の温度係数と、共振法により決定した温度係数の間に、大きな食い違いが生じることを見出した。また、ランガサイトと同一晶系で古くから研究されている α -水晶においても同様の食い違いが生じていることも確認した。これは、UMS技術やパルスエコー法のような外部励振源を有する計測法とは異なり、圧電性との結合があるモードでしか試料自身を振動させることができない共振法に特有の問題と考えられ、定数決定のための計測法を見直すことが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、高温環境下で動作する温度・圧力センサーデバイスや、次世代の情報通信用高安定共振器デバイスの材料として期待されているランガサイト系単結晶の中で、最も優れた特性を有する材料を高精度超音波計測技術による評価を通して探索するために、デバイス設計に不可欠な音響関連物理定数の温度特性計測法における問題点を明確化すると同時に、最適な計測法および定数決定法を構築し、計測標準として確立する。

3. 研究の方法

(1) パルスエコー法および共振法による温度特性測定装置の開発

高安定情報通信用発信器に利用されるデバイスの温度領域(-40~150°C)をカバーする測定装置を開発するため、小型環境試験機をベースに、共振法測定用にはインピーダンスアナライザーを、パルスエコー法測定用にはネットワークアナライザーのタイムドメイン機能を利用して構築する。パルスエコー法では、外部励振源となる振動子(縦波用: 36° Y-cut LiNbO₃、横波用: X-cut LiNbO₃)を試料と接着する必要があるため、金属電極を真空蒸着により形成し、紫外線硬化剤で試料と接着する。

(2) UMS技術とパルスエコー法・共振法を組み合わせた音響関連物理定数・温度係数の決定法の開発

室温近傍の高精度定数は、UMS技術によるバルク波音速測定から決定することができるが、広い温度範囲の計測については、従来の計測法(パルスエコー法や共振法)を組み合わせることで決定する手順を開発する必要がある。そのためにまず、従来の計測法の問題点について検討するために、UMS技術と従来法の比較を行った。ランガサイト系単結晶と同

じ結晶系（点群3 2）に属する水晶の文献値において、UMS 法と共振法、パルスエコー法により決定された定数の温度特性を比較した。その結果、UMS 法とパルスエコー法の結果はよく一致するのに対し、共振法の結果は、特定の定数で温度係数に比較的大きな差があることを見出した。これは、共振法では圧電性との結合が無い伝搬モードの計測ができないことに起因している。そこで、共振法では直接励振が不可能なZ軸伝搬縦波・横波および回転Y軸伝搬縦波をパルスエコー法での測定に置き換えた定数決定手順を構築し、さらに定数の絶対値をUMSによる測定値で校正する手法を開発した。

(3) 試料準備

ランガサイト系単結晶として $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS)、 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) や、CTGS、CNGS の Ga を一部 Al で置換した $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}, \text{Al})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGAS) や $\text{Ca}_3\text{Nb}(\text{Ga}, \text{Al})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGAS) を取り上げて、UMS 技術による測定用試料、X板、Y板、Z板、回転Y板(2種類)を切り出し研磨した。この試料は、基本的にはパルスエコー法や共振法の測定用、アルキメデスの原理に基づく密度測定用の試料としても利用できる。さらに、線膨張係数測定用試料(X棒、Z棒)、誘電率測定用試料(X板、Z板)を切り出し研磨した。

4. 研究成果

(1) バルク波音速の温度係数測定

まず、UMS 技術により室温近傍(20、23、26°C)でバルク波音速(縦波音速、横波音速)をそれぞれの試料に対して測定した。また、-30~80°Cの温度範囲を5°Cステップで、圧電と結合しないモードはパルスエコー法で、圧電と結合するモードは共振法でそれぞれバルク波音速を測定した。CTGS に対する結果の一部を、縦波については図1、横波については図2に示す。UMS で測定した各音速の温度依存性は、室温近傍ではほぼ線形であった。それに対し、パルスエコー法や共振法で測定した結果は、UMS の結果とほぼ同様な温度係数をもった傾向を示したが、その絶対値は必ずしも一致しなかった。特にパルスエコー法による測定値の絶対値のずれは比較的大きかった。特にパルスエコー法では、UMS 技術により測定した室温近傍のバルク波音速の精密な温度依存性の結果と比較して、1次の温度係数において既に異なる結果が現れるものが多かったのに対し、共振法ではほぼUMS 技術の結果と一致した。この原因としてパルスエコー法では音波の励振源となる36° Y-cut や X-cut LiNbO_3 板を試料に貼付ける必要があるが、その接着剤の厚みの制御や接着剤自身の温度特性の影響、ネットワークアナライザによるタイムドメイン機能を用いた手法におけるパルス形状の影響やパルス間隔の決定精度の影響が考えられる。この影響は、接着した試料毎に接着層厚みや接

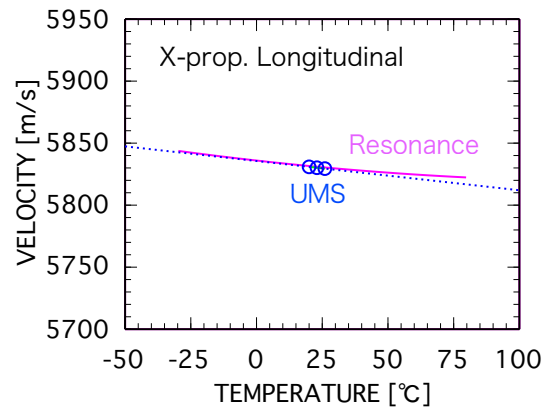
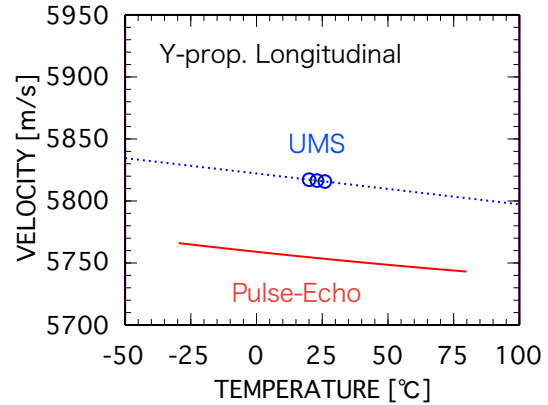
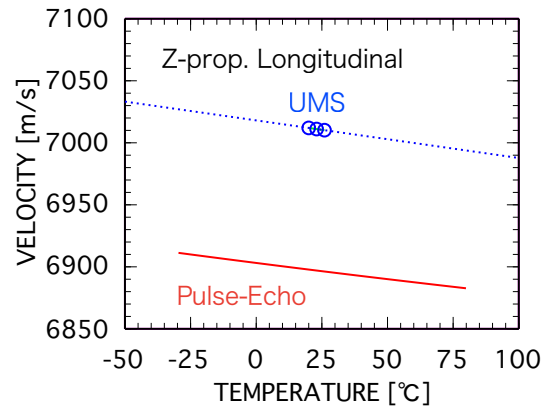


図1 CTGS に対する縦波音速の温度依存性の測定結果例。

着層品質が異なり、正確に補正することは困難である。そこで、このような接着層や計測上の問題のないUMS 技術による室温近傍での正確な音速値を標準値として、パルスエコー法や共振法による測定結果を23°CでUMS の結果と一致するように補正した。これにより、音速の絶対値は、UMS 技術により得られた値、温度係数は、パルスエコー法および共振法で得られた値を採用することになり、それぞれの計測法のメリットを生かした計測手法となる。

(2) 材料定数とその温度係数決定

図1および図2で補正した音速の結果、および誘電率、密度の測定結果を用いて、CTGS の弾性定数、圧電定数を温度の関数として決

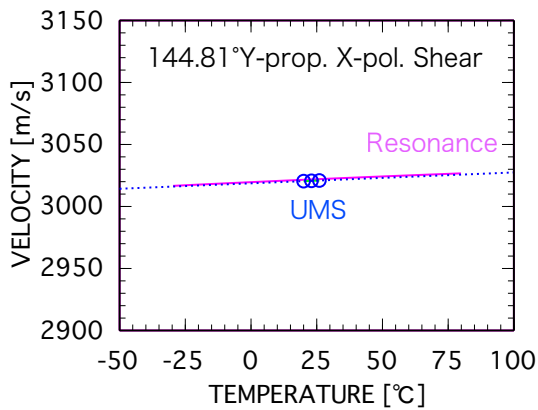
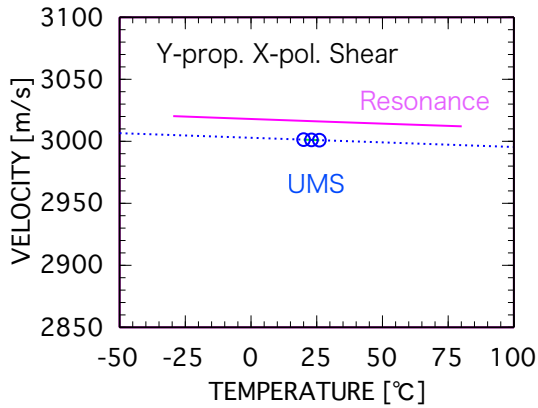
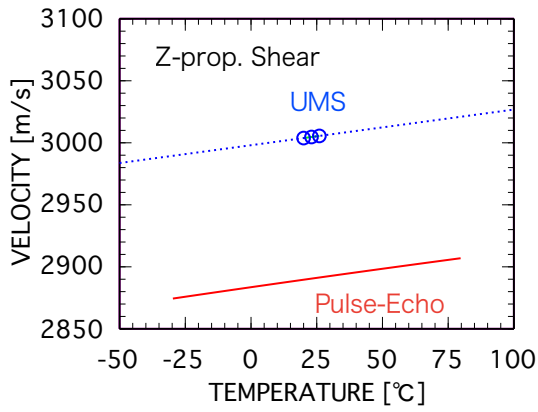


図2 CTGS に対する横波音速の温度依存性の測定結果例。

定した。結果の一部を図3に示す。音速の絶対値を補正したため、23°Cでの定数はいずれも UMS で決定した定数と一致している。定数決定手順の中で、Z 伝搬横波音速から直接決定できる $c_{44}^E = \rho V_{ZS}^2$ などの定数においては、UMS で決定した定数の温度係数とほぼ一致しているが、他の定数とも複雑に関係する伝搬モードを利用して決定する c_{12}^E や e_{11} 、 e_{14} などの定数においては、UMS の結果の近似直線(点線)からやや外れる傾向が見られた。これは、各定数の決定において使用した音速値に僅かずつ含まれていた測定誤差が積み重なってきたことに起因すると考えられる。しかし、パルスエコー法、共振法でそれぞれ単独で定数決定を行うよりは、より高精度な定数決定が行えると考えられる。この点の改良として

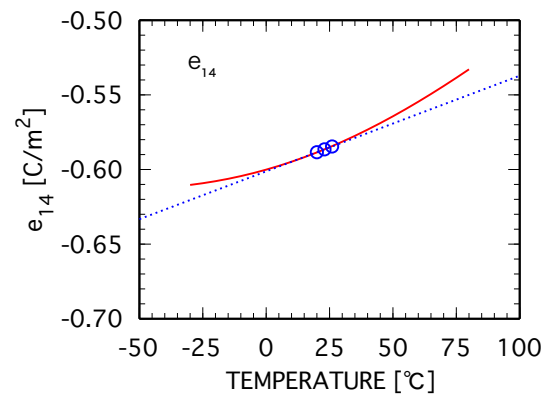
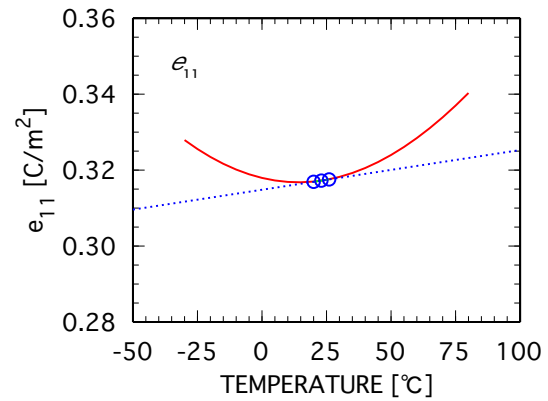
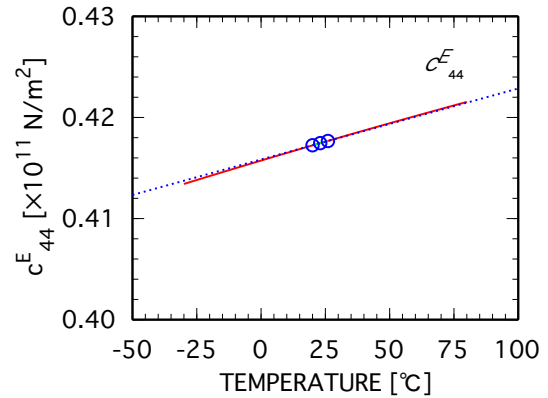
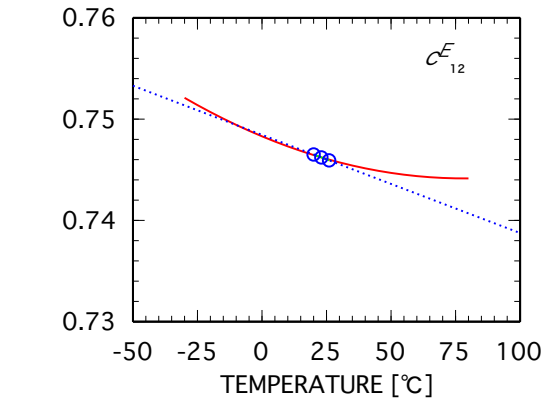


図3 CTGS に対して決定した材料定数の温度依存性。○: UMS による測定値。点線: UMS の結果に対する近似直線。実線: パルスエコー法および共振法の音速測定値を補正した結果を用いて求めた定数。

は、パルスエコー法でのバルク波音速の温度依存性に対し室温での1次の温度係数をUMS技術でのそれに一致するように校正することで温度係数の大幅なずれを補正できる手法とすることができる。

その他、CTGSやCNGS以外にもGaをAlで置換したCTGAS、CNGAS単結晶などの材料に対する定数決定にも適用した。定数・温度係数が確定した材料に対しては、振動子や弾性表面波フィルターなどのデバイスとして最適なカット角および伝搬方向を計算により導出することが可能になり、デバイス作製プロセスの短縮化、実用化に大きく貢献するものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Y. Ohashi, M. Arakawa, T. Kudo, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Kurosawa, K. Kamada, J. Kushibiki, and A. Yoshikawa, "Dependence of acoustic property on Al substitution for $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, 2016年, 印刷中. <http://iopscience.iop.org/journal/1347-4065>
- ② Y. Ohashi, T. Kudo, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Kurosawa, K. Kamada, and A. Yoshikawa, "Chemical Composition Characterization of $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Single Crystal by the Line-Focus-Beam Ultrasonic Material Characterization System", *J. Crystal Growth*, 査読有, 2016年, 印刷中 doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.003.
- ③ Y. Ohashi, T. Kudo, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, "Acoustical physical constants around room temperature for $\text{Ca}_3\text{TaGa}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal", *Electronics Lett.* 査読有, Vol. 51, pp. 1957-1958 (2015). doi: 10.1049/el.2015.2693
- ④ T. Karaki, M. Kobayashi, S. Song, T. Fujii, M. Adachi, Y. Ohashi, and J. Kushibiki, "Growth and high-temperature characterization of langasite-family $\text{Ca}_3\text{NbGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, Vol. 54, 10ND07 (2015). doi: 10.7567/JJAP.54.10ND07
- ⑤ Y. Yokota, Y. Ohashi, T. Kudo, V. V. Kochurikhin, S. Kurosawa, K. Kamada, and A. Yoshikawa, "Growth and piezoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Nb}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($x = 0.25$ and 0.50) single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, Vol. 54, 10ND13 (2015). doi: 10.7567/JJAP.54.10ND13
- ⑥ Y. Yokota, T. Kudo, Y. Ohashi, A.

Medvedev, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, "Crystal Growth of $\text{Ca}_3\text{Nb}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Piezoelectric Single Crystals with Various Al Concentrations", *materials*, 査読有, Vol. 8, pp. 5597-5605 (2015). doi: 10.3390/ma8095264

[学会発表] (計 14 件)

- ① Y. Ohashi, Y. Yokota, T. Kudo, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, "Crystal Growth of $\text{Ca}_3\text{Nb}(\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_3\text{O}_{14}$ Piezoelectric Bulk Single Crystal", *IEEE Int. Ultrasonics Symp.*, 2015年10月22日, Taipei (Taiwan).
- ② Y. Ohashi, T. Kudo, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, "Chemical Composition Characterization of $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Single Crystal by the Line-Focus-Beam Ultrasonic Material Characterization System", 20th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-20) and 17th U.S. Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-17) and The Second 2D Electronic Materials Symposium, 2015年8月4日, Montana (USA).
- ③ Y. Ohashi, T. Kudo, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, "Homogeneity Evaluation of $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Single Crystal by the Line-Focus-Beam Ultrasonic Material Characterization System", *Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM) (ISAF-ISIF-PFM 2015)*, 2015年5月26日, Biopolis (Singapore).
- ④ Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, M. Adachi, "Determination Method of Acoustical Physical Constants and Their Temperature Coefficients for Point Group 32 of Trigonal Crystal System", *2014 IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM*, 2014年9月5日, Chicago (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 雄二 (OHASHI Yuji)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 50396462

(2) 研究分担者

唐木 智明 (KARAKI Tomoaki)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 10254236