

格子歪み緩和導入による高温圧力センサ用結晶材料の高強度化

東京工業大学 物質理工学院 材料系  
武田博明

**【緒言】**本研究ではゲーレンナイト ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , 以降, CAS) を含むメリライト型結晶を高温用圧力センサ材料として提唱することを目的とする. メリライト型結晶は正方晶系 (点群  $\bar{4}2m$ ) に属し, 室温から融点まで焦電性をもたず, 高温でも高抵抗で有望な圧電結晶である. しかし, 使用条件が最も過酷である燃焼圧センサ用途を考えると, 大きい圧電定数が得られる結晶基板の圧縮強度は 140 MPa と低い. これは CAS が  $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$  四面体層と CaO 十面体層が交互に積層した構造であり,  $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$  四面体層内の結合が強く, へき開性があるためである (Fig.1). 2017 年, 本研究者は CAS の  $\text{Ca}^{2+}$  に対してイオン半径の異なる  $\text{Sr}^{2+}$  を導入することで圧縮強度が上昇することを見いだした. 精密結晶構造解析より, CaO 十面体層の陽イオンと酸素の原子間距離が等しくなり, 歪んでいた多面体が正多面体に近づき (格子歪みが緩和する), さらに Ca 席の形式電荷が +2 価より小さくなるのが分かり, 結果, 層間結合が強化されたと結論づけた. 本研究者はこれを「格子歪み緩和導入」と定義した. 本研究ではこの「格子歪み緩和導入」を積極的に CaO 十面体層もしくは  $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$  四面体層に導入し, 層間結合をさらに強固にすることで, 高強度な新規圧電結晶を合成することを試みた.

**【実験方法】**合成実験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的に, 同結晶における結晶構造と圧電性の関係を解明することにした. 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,  $c/a$  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した. 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.

**【結果と考察, 今後の展望】**メリライト型結晶が属する点群では 2 つの面内すべり振動モードの圧電定数  $d_{14}$  ( $e_{14}$ ),  $d_{36}$  ( $e_{36}$ ) がある. 第一原理計算において, せん断変形させたモデルから  $e_{14}$ ,  $e_{36}$  を計算したところ, そのオーダーが実測値とよく一致した. また, A サイトがこれらの圧電定数に大きく影響していることが分かった. Fig.2 に陽イオンと最近接である酸素からなる十面体サイト (A サイト) の多面体歪みと 2 つの圧電定数との関係を示す. A サイト多面体歪みと  $d_{14}$  は正の相関関係があり,  $d_{36}$  は負の相関関係があることが分かった. つまり, A サイト多面体歪みが大きくなると  $d_{14}$  は大きくなり,  $d_{36}$  は小さくなる. なお, A サイト以外の四面体サイト (Fig.1 中の B,C) と圧電特性との明瞭な関連性は見られなかった. 本研究者は CAS において  $d_{36}$  をベースとした素子形状の圧縮強度は 470 MPa であることを既に報告している. そこで,  $d_{36}$  が大きいメリライト型結晶をベースとした新規組成結晶の作製を試みた. Fig.3 にレーザー加熱溶融法で育成したメリライト型結晶を示す. 20 組成以上の育成を試みた結果, 単相となる組成が見つかった. 今後, バルク結晶化を進めていく.

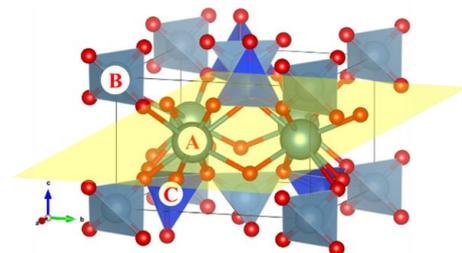


Fig. 1 メリライト型結晶構造 (黄色はへき開面)

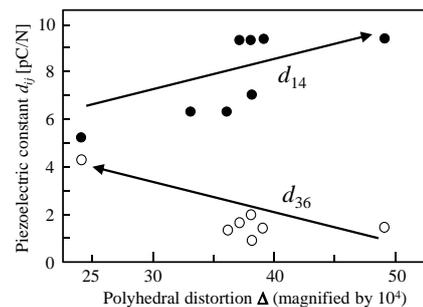


Fig. 2 多面体歪みと圧電定数 ( $d_{14}$ ,  $d_{36}$ ) との関係

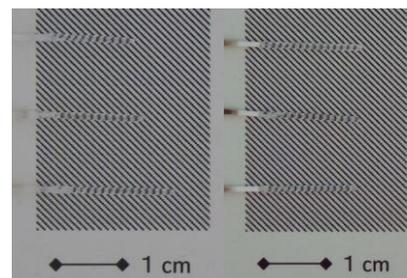


Fig. 3 レーザー溶融法育成メリライト型結晶