

Ca₃Nb(Ga,Al)₃Si₂O₁₄ の結晶育成と圧電特性における Al 置換効果

Effects of Al substitution on crystal growth and piezoelectric properties of Ca₃Nb(Ga,Al)₃Si₂O₁₄

○横田 有為¹、大橋 雄二²、工藤 哲男²、黒澤 俊介^{1,2}、鎌田 圭^{1,3}、吉川 彰^{1,2,3}

(1. 東北大 NICHe、2. 東北大金研、3. C&A)

○Yuui Yokota¹, Yuji Ohashi², Tetsuo Kudo², Shunsuke Kurosawa^{1,2}, Kei Kamada^{1,3},

Akira Yoshikawa^{1,2,3} (1. NICHe, Tohoku Univ., 2. IMR, Tohoku Univ., 3. C&A Corp.)

E-mail: yokota@imr.tohoku.ac.jp

[緒言] ランガサイト型圧電結晶材料の中でもオーダー型構造を有する Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄ (CNGS)は、既存のディスオーダー型と比べて、高温における電気抵抗率が高いことから高温で使用可能な圧力センサーへの応用が期待されている。さらに、CNGS が水晶に匹敵する周波数温度係数(TCF)を有しながらインピーダンスが小さいことから、低消費電力の小型振動子の実現に向けても精力的に研究が行われてきた。これまでの我々の報告では、特性向上とコスト削減を目的に CNGS の Ga サイトへ Al 置換を試みたところ、Ca₃Nb(Ga_{1-x}Al_x)₃Si₂O₁₄ (CNGAS)において Al 置換量が 0~60% の領域でマイクロ引き下げ(μ-PD)法による単結晶の作製に成功した^[1]。育成した結晶において Al 置換量の増加に伴う格子定数の減少の効果が確認できたが、μ-PD 法で作製したφ3~5 mm のファイバー状単結晶では圧電特性評価に十分な結晶サイズが得られなかった。そこで、今回はチョクラルスキー(Cz)法を用いて1インチ径のCNGAS単結晶を作製し、その特性評価を行うことでCNGAS圧電結晶の結晶育成と圧電特性における Al 置換効果を調べた。

[実験方法] 出発原料 CaCO₃, Nb₂O₅, β-Ga₂O₃, α-Al₂O₃, SiO₂ 粉末を Ca₃Nb(Ga_{1-x}Al_x)₃Si₂O₁₄ x = 0, 0.25, 0.50 の組成比で秤量、混合し、1200°C で仮焼することで CNGAS の仮焼粉末を作製した。その仮焼粉末と直径 50 mm の Pt-Rh 坩堝を用いて、一般的な高周波誘導加熱方式の Cz 法で CNGAS の 1 インチ径単結晶を育成した。種結晶には Y 軸方位 CNGS 結晶を用い、0.05~0.2 mm/h で結晶引き上げを行った。育成した結晶は、粉末 X 線回折によって相分析、格子定数の導出を行うとともに、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)により組成分析を行った。さらに、反射 Laue 法で結晶方位測定を行った後、X-cut 平板試料を作製した。X-cut 試料は、YZ 面に金電極を蒸着し、インピーダンスアナライザによりインピーダンス-周波数特性および誘電率の評価を行った。

[結果] Cz 法を用いて育成した 1 インチ径 CNGS および CNGAS 単結晶を図 1 に示す。CNGS では内部にクラックや不純物のない単結晶が育成できたのに対して、CNGAS の結晶育成では結晶内部にクラックが発生し、Al 置換量の増加とともにクラックの発生量も増加した。これは、Al 置換量の増加とともに結晶異方性が増加したことに起因すると考えられる。X-cut 試料を用いたインピーダンス-周波数曲線測定では、明瞭な共振点、反共振点が確認された。それを基に圧電定数 d_{11} 、電気機械結合係数 k_{12} を計算した結果、 d_{11} 、 k_{12} は Al 置換により増加し、その一方、誘電率 ϵ_2 および密度は減少した。当日は、より詳細な結晶育成および評価結果に関して報告するとともに、Al 置換による各種物理定数の変化のメカニズムに関して議論する。

[1] 北原、横田、吉川他 2013 年 春季第 60 回応用物理学会

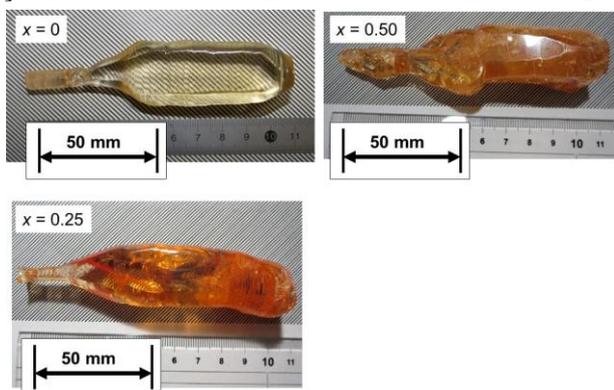


図 1. Cz 法で育成した Ca₃Nb(Ga_{1-x}Al_x)₃Si₂O₁₄ 結晶。

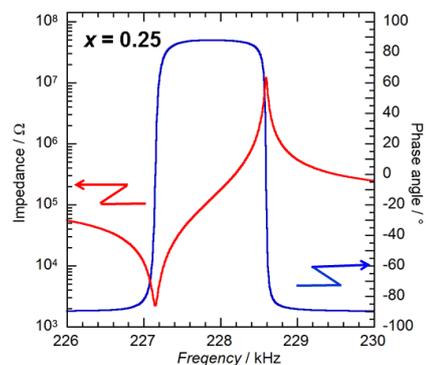


図 2. Ca₃Nb(Ga_{0.75}Al_{0.25})₃Si₂O₁₄ X-cut 試料のインピーダンス-周波数曲線。