(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-9178
(P2019-9178A)
(43)公開日　平成31年1月17日(2019.1.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 41/187	(2006.01)	H01L	41/187	2F055
H01L 41/113	(2006.01)	H01L	41/113	4G077
H01L 41/41	(2013.01)	H01L	41/41	
G01L 23/10	(2006.01)	G01L	23/10	
C30B 15/00	(2006.01)	C30B	15/00 Z	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 13 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-121318 (P2017-121318)
(22)出願日　平成29年6月21日 (2017.6.21)

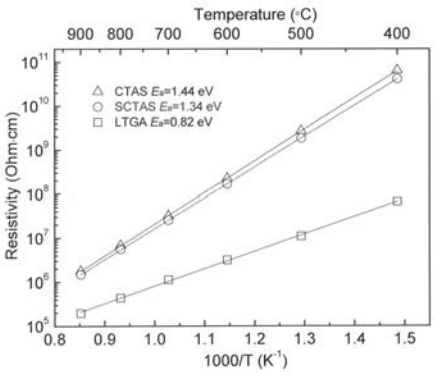
（出願人による申告）平成２９年度、文部科学省、科学技術試験研究委託事業、東工大元素戦略拠点（ＴＩＥＳ）産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号
(74)代理人　100190067
弁理士　續　成朗
(74)代理人　100093230
弁理士　西澤　利夫
(72)発明者　フ　シュウェイ
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】圧電材料、その製造方法、圧電素子および燃焼圧センサ

(57)【要約】
【課題】燃焼圧センサ用の圧電材料、その製造方法およびそれを用いた燃焼圧センサを提供すること。
【解決手段】本発明の圧電材料は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する結晶からなり、この結晶は、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$で表され、パラメータｘは０＜ｘ＜３である。また、本発明の圧電材料の製造方法は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を溶融するステップと、溶融するステップで得られた原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げるステップとを包含し、溶融するステップおよび引き上げるステップは、不活性ガス下で行われ、原料は、原料中のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとが、関係Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝ｘ：（３－ｘ）：１：３：２（原子数比）を満たすように調製される。
【選択図】図６



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する結晶からなる圧電材料であって、
前記結晶は、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、
前記結晶は、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$で表され、パラメータｘは０＜ｘ＜３である、圧電材料。
【請求項２】
前記結晶は、単結晶である、請求項１に記載の圧電材料。
【請求項３】
前記パラメータｘは、０＜ｘ≦１．５である、請求項１に記載の圧電材料。
【請求項４】
前記結晶の４００℃における電気抵抗率は、1.0×10^{10}Ω・ｃｍ以上9.0×10^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲である、請求項１～３のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項５】
前記結晶の４００℃における電気抵抗率は、3.0×10^{10}Ω・ｃｍ以上9.0×10^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲である、請求項４に記載の圧電材料。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載の圧電材料の製造方法であって、
ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を溶融するステップと、
前記溶融するステップで得られた前記原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げるステップと
を包含し、
前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、不活性ガス下で行われ、
前記原料は、前記原料中のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとが、関係Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝ｘ：（３－ｘ）：１：３：２（原子数比）を満たすように調製される、方法。
【請求項７】
前記不活性ガス中の酸素含有量は、０体積％以上１．５体積％以下の範囲を満たす、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記不活性ガス中の酸素含有量は、０．５体積％以上である、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記原料は、Ｉｒ製ルツボに充填され、
前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、酸素含有量が０体積％以上１．２体積％以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われる、請求項６に記載の方法。
【請求項１０】
不活性ガスまたは大気中で熱処理するステップをさらに包含する、請求項６に記載の方法。
【請求項１１】
前記熱処理するステップは、不活性ガス中、１１５０℃以上１２５０℃以下の温度範囲で、２時間以上２４時間以下の時間行う、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
圧電材料を備えた圧電素子であって、
前記圧電材料は、請求項１～５のいずれか一項に記載の圧電材料である、圧電素子。
【請求項１３】
圧電素子を備えた燃焼圧センサであって、
前記圧電素子は、請求項１２に記載の圧電素子である、燃焼圧センサ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、圧電材料、その製造方法、圧電素子および燃焼圧センサに関し、詳細には、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有する結晶からなる圧電材料、その製造方法、ならびに、それを用いた圧電素子および燃焼圧センサに関する。
【背景技術】
【０００２】
燃費向上およびCO_2／NO_x削減のため、内燃機関を有する自動車などの研究開発が行われてきた。近年、この目的のため、内燃機関に搭載される燃焼圧センサが注目されている。燃焼圧センサは、トルク変動を直接検知するので、低トルク変動と低CO_2／NO_xとの両方を達成し得るとのことから、燃費向上およびCO_2／NO_x削減が期待されている。
【０００３】
このような燃焼圧センサは、圧電材料から構成されるが、圧電材料として、$La_3Ga_5SiO_{14}$（ランガサイト）、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するランガサイト型結晶などが知られている。
【０００４】
ランガサイトおよびランガサイト型結晶は、融点まで相転移を生じず、焦電性を有さないことから、高温での特性劣化が少なく、焦電性に由来する温度変化に対応した起電力発生などの電気信号擾乱や焦電電圧による絶縁破壊の恐れもない、という特徴を有する。しかしながら、これらランガサイトおよびランガサイト型結晶においても、車載用燃焼圧センサに用いるためには、高温での電気抵抗率は十分でない。
【０００５】
最近、ランガサイト型結晶の中でも、$Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$（ＣＴＡＳ）が、高温センシング用途に好ましい材料として注目されており、高温における高い電気抵抗率および良好な圧電特性を示すＣＴＡＳが報告されている（例えば、非特許文献１を参照）。
【０００６】
一方、ＣＴＡＳのＣａをＳｒで置換することによって、ＣＴＡＳの圧電特性をさらに向上させることが期待されている。例えば、非特許文献２では、ＣＴＡＳのＣａが１００％Ｓｒで置換された組成を有する$Sr_3TaAl_3Si_2O_{14}$（ＳＴＡＳ）について、その結晶構造や圧電定数d_{11}等の圧電特性をシミュレーションした結果が報告されている。
【０００７】
しかしながら、これまでにＳＴＡＳを実際に作製し、その圧電特性を確認した報告例はない。また、非特許文献２にはＳＴＡＳについて記載されているのみであり、ＣＴＡＳのＣａをＳｒで置換する割合と圧電特性の関係等については何ら記載されておらず、さらなる研究の余地があった。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００８】
【非特許文献１】Ｘ．Ｗ．Ｆｕら，　Ｃｒｙｓｔ．　Ｇｒｏｗｔｈ　Ｄｅｓ．，　１６，　２１５１（２０１６）
【非特許文献２】Ｙａｎ－ｑｉｎｇ　ＺＨＥＮＧら，　”Advances in design, growth and application of piezoelectric crystals with langasite strucure”，　ＩＥＥＥ　２０１２
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明の課題は、燃焼圧センサ用の圧電材料、その製造方法およびそれを用いた燃焼圧センサを提供することである。

【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明による圧電材料は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する結晶からなる圧電材料であって、前記結晶は、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、前記結晶は、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$で表され、パラメータｘは０＜ｘ＜３であり、これにより上記課題を解決する。
前記結晶は、単結晶であってもよい。
前記パラメータｘは、０＜ｘ≦１．５であってもよい。
前記結晶の４００℃における電気抵抗率は、１．０×10^{10}Ω・ｃｍ以上９．０×10^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲であってもよい。
前記結晶の４００℃における電気抵抗率は、３．０×10^{10}Ω・ｃｍ以上９．０×10^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲であってもよい。
【００１１】
本発明による上述の圧電材料の製造方法は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を溶融するステップと、前記溶融するステップで得られた前記原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げるステップとを包含し、前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、不活性ガス下で行われ、前記原料は、前記原料中のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとが、関係Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝ｘ：（３－ｘ）：１：３：２（原子数比）を満たすように調製され、これにより上記課題を解決する。
前記不活性ガス中の酸素含有量は、０体積％以上１．５体積％以下の範囲を満たしてもよい。
前記不活性ガス中の酸素含有量は、０．５体積％以上であってもよい。
前記原料は、Ｉｒ製ルツボに充填され、前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、酸素含有量が０体積％以上１．２体積％以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われてもよい。
また、不活性ガスまたは大気中で熱処理するステップをさらに包含してもよい。
前記熱処理するステップは、不活性ガス中、１１５０℃以上１２５０℃以下の温度範囲で、２時間以上２４時間以下の時間行ってもよい。
【００１２】
本発明による圧電材料を備えた圧電素子は、前記圧電材料が上述の圧電材料であり、これにより上記課題を解決する。
本発明による圧電素子を備えた燃焼圧センサは、前記圧電素子が上述の圧電素子であり、これにより上記課題を解決する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明による圧電材料は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する結晶からなり、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$で表され、パラメータｘは０＜ｘ＜３であるので、ランガサイト結晶と同様に、融点まで相転移がなく、焦電性を有さないので、高温で特性劣化が少なく、高温で使用する圧電素子に有利である。さらに、本発明による圧電材料は、４００℃における電気抵抗率は、１．０×10^{10}Ω・ｃｍを超える結晶である。この結果、高温で使用される内燃機関等において、圧電素子が搭載された燃焼圧センサに有利である。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】本発明の単結晶からなる圧電材料の製造方法に用いる単結晶育成装置の模式図
【図２】本発明の圧電素子を示す模式図
【図３】実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の観察結果を示す図
【図４】実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の粉末Ｘ線回折チャートを示す図
【図５】実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の透過スペクトルを示す図

【図６】実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶および比較例１のＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図

【発明を実施するための形態】

【００１５】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

【００１６】

まず、本発明の圧電材料およびその製造方法について説明する。

【００１７】

本発明の圧電材料は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する結晶からなる。この結晶は、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有する。詳細には、この結晶は、三方晶系の結晶構造を有し、点群３２および空間群Ｐ３２１に属する。このように、本発明の圧電材料を構成する結晶（単に、本発明の結晶と呼ぶ）が、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するので、ランガサイトと同様に、融点まで相転移がなく、焦電性を有さないので、高温での特性劣化が少ない。さらに、本発明の結晶は、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するので、ランガサイトと同様に、高い圧電定数を有する。これにより、本発明の結晶は、高温で使用する圧電素子に有利である。

【００１８】

本発明の結晶は、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$で表され、パラメータｘは０＜ｘ＜３である。なお、本明細書において、本発明の結晶をＳＣＴＡＳ結晶と呼ぶ場合がある。パラメータｘの値は、ＳＣＴＡＳ結晶の用途等に応じた所望の特性、ＳＣＴＡＳ結晶の製造の容易さの観点等を踏まえて適宜設定され得るが、好ましい範囲を例示すると、例えば、$0.001 \leqq x \leqq 2.999$の範囲、$0.001 \leqq x \leqq 2.0$の範囲、$0.01 \leqq x \leqq 1.5$の範囲、$0.01 \leqq x \leqq 1.0$の範囲などが挙げられる。例えば、圧電特性により優れた（例えば、所定の条件でより大きい圧電定数d_{11}の値を示す）ＳＣＴＡＳ結晶とする観点からは、ｘの値が３により近いことが好ましく考慮され得る。一方、安定した品質でかつ安全にＳＣＴＡＳ結晶を製造する観点からは、ｘの値を１．５以下とすることが好ましく考慮され得る。この場合、ｘの値としては、例えば、ｘ＝１．５、１．０、０．７５、０．５、０．２５、０．１、０．０７５、０．０５、０．０２５、０．００１が挙げられるが、これらに限定されない。

【００１９】

さらに、本発明の圧電材料は、４００℃における電気抵抗率は、$1.0 \times 10^{10}\ \Omega \cdot cm$を超える。電気抵抗率の測定は、例えば、三端子法によって行えばよい。この値は、高温で使用される内燃機関等において、圧電素子が搭載された燃焼圧センサの仕様をクリアするものである。

【００２０】

本発明の結晶は、好ましくは、単結晶である。これにより、上述の優れた圧電特性および優れた電気抵抗率を達成できる。

【００２１】

次に、本発明の結晶からなる圧電材料の例示的な製造方法を説明するが、一例に過ぎないことに留意されたい。以下では、チョクラルスキー法（ＣＺ法）により本発明の結晶、とりわけ単結晶を製造する場合を説明する。

【００２２】

図１は、本発明の単結晶からなる圧電材料の製造方法に用いる単結晶育成装置の模式図である。

【００２３】

図１には、単結晶の製造に用いられる結晶引上げ炉２０が示されている。結晶引上げ炉２０は、イリジウム（Ｉｒ）製または白金（Ｐｔ）製ルツボ２１と、ルツボ２１を収容するセラミック製の筒状容器２２と、筒状容器２２の周囲に巻回される高周波コイル２３と

を主として備えている。高周波コイル２３は、ルツボ２１に誘導電流を生じさせ、ルツボ２１を加熱する。結晶引上げ炉２０を用いたＣＺ法により、上述した圧電材料となる単結晶を育成する。製造工程を詳述する。

【００２４】

ステップＳ１１０：ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を溶融する。

【００２５】

まず、$SrCO_3$粉末、$CaCO_3$粉末、Ta_2O_5粉末、Al_2O_3粉末、およびSiO_2粉末を乾式混合して、原料粉末を大気中で焼成し、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を調製する。原料粉末の配合率は、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとが、関係Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝ｘ：（３－ｘ）：１：３：２（原子数比）を満たすように調製されており、焼成体もまた、同じ原子数比を満たす。これにより、最終的に得られる単結晶は、ランガサイトの結晶構造と同一結晶構造を有することができる。なお、原料粉末の種類はこれに限定されないが、入手可能な点、取扱いが容易であることから上述の酸化物、炭酸塩が好ましい。

【００２６】

次に、上記焼成体をルツボ２１に充填する。高周波コイル２３に高周波電流を印加して、ルツボ２１を加熱し、ルツボ２１内の焼成体を室温から、原料粉末を溶融可能な温度まで加熱する。これにより、焼成体が溶融し、融液２４が得られる。

【００２７】

ステップＳ１２０：ステップＳ１１０で得られた原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げる。

【００２８】

融液２４に接触させる種結晶は、例えば、棒状の結晶引き上げ軸として用いる種結晶２５である。種結晶２５としては、例えば、$La_3Ga_5SiO_{14}$で表されるランガサイト、$Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$（ＣＴＡＳ）、$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$（ＣＴＧＳ）などのランガサイト型単結晶を用いることができる。

【００２９】

種結晶２５の先端を融液２４に接触させた後、種結晶２５を所定の回転数で回転させながら、所定の引上げ速度で引き上げる。種結晶２５の回転数は、好ましくは３～５０ｒｐｍとし、より好ましくは１０～１５ｒｐｍとする。種結晶２５の引き上げ速度は、好ましくは０．１～１０ｍｍ／ｈとし、より好ましくは０．３～０．８ｍｍ／ｈとする。

【００３０】

ステップＳ１１０およびステップＳ１２０は、不活性ガス下で行われるが、不活性ガス中の酸素含有量は、０体積％以上１．５体積％以下の範囲を満たす。１．５体積％を超える酸素を含有する場合、酸素量が多すぎて、ルツボの酸化が大きくなる／酸素欠陥を制御できないので、４００℃において$1.0\times10^{10}\Omega\cdot cm$を超える電気抵抗率を有する単結晶が得られない。また、不活性ガスは、N_2、あるいは、Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ等の希ガスを用いることができるが、好ましくは、含有される酸素量を制御する観点からN_2が有利である。不活性ガス中の酸素含有量は、好ましくは０．５体積％以上である。これにより、ルツボの酸化が抑制され、酸素欠陥が所定量に制御されるので、高い電気抵抗率を達成できる。酸素含有量は、より好ましくは、１体積％以上である。なお、結晶引き上げ炉２０のルツボ２１等を密閉ハウジング中に密閉し、雰囲気制御をしてもよい。

【００３１】

好ましくは、本発明の製造方法においては、ルツボ２１としてＩｒ製ルツボを採用し、ステップＳ１１０およびステップＳ１２０が、酸素含有量０体積％以上１．２体積％以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われる。これにより、特に高い電気抵抗率を達成できる。Ｐｔ製ルツボよりもＩｒ製ルツボを用いることにより、不純物の影響を低減し、良質な単結晶が得られる。

【００３２】

このように種結晶２５を引き上げることにより、種結晶２５の先端にバルク状の育成結

晶２６を得ることができる。育成結晶２６は、上述したＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有し、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有する単結晶からなる圧電材料である。得られた育成結晶２６を所望の大きさに切り出すことにより、後述する圧電素子に用いることができる。

【００３３】

以上の工程により、本発明の単結晶からなる圧電材料である育成結晶２６を容易に製造することができるとともに、育成結晶２６の大型化も容易に実現できる。

【００３４】

なお、本発明の単結晶は、図１を参照して説明したＣＺ法に限らず、Ｅｄｇｅ Ｄｅｆｉｎｅｄ Ｆｉｌｍ Ｆｅｄ Ｇｒｏｗｔｈ Ｍｅｔｈｏｄ（ＥＦＧ法）、ブリッジマン法、フローティングゾーン法（ＦＺ法）、ベルヌーイ法等の液相成長法によって得ることができる。

【００３５】

得られた単結晶を窒素などの不活性ガス中、あるいは、大気中で熱処理することにより、さらに、電気抵抗率を向上させることができる。熱処理条件は、不活性ガス中、あるいは、大気中で、単結晶育成温度を下回る温度において、２時間以上２４時間以下の範囲で行われる。これにより、ＳＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率が向上する。より好ましくは、熱処理条件は、不活性ガスとして窒素中、１１５０℃以上１２５０℃以下の温度範囲で、２時間以上２４時間以下の範囲で行われる。これにより、単結晶中の酸素欠陥が制御され、電気抵抗率が確実に向上する。

【００３６】

次に、本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

図２は、本発明の圧電素子を示す模式図である。

【００３７】

圧電素子２００は、本発明の圧電材料２１０を備える。圧電材料２１０は、上述した結晶からなる圧電材料であるため、説明を省略する。図２では、圧電材料は単結晶であるものとする。圧電材料２１０の一面には電極２２０が、対向する面に電極２３０が付与されている。なお、電極２２０および２３０は、圧電材料２１０を構成する単結晶のｙ面に配置されている。圧電素子２００の圧電材料２１０ｙ面に対し垂直方向に応力が印加されると、電荷が発生し、電極２２０および２３０を介して出力される。本発明の圧電素子２００は、上述した単結晶からなる圧電材料を備えるので、高い圧電定数のみならず、高温においても高い電気抵抗率を備える。したがって、このような圧電素子２００を適切なハウジングに組み込み、内燃機関のような高温になる燃焼室内に設置すれば、燃焼圧センサとして機能する。すなわち、エンジンのシリンダに取り付け、エンジンの燃焼圧を微小な電荷の変化として検出することができる。ただし、デバイスの設計において必ずしもｙ面に限定されるものではない。

【００３８】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例】

【００３９】

［実施例１］

実施例１では、一般式$Sr_xCa_{3-x}TaAl_3Si_2O_{14}$のパラメータｘが０．７５である、ＳＣＴＡＳ単結晶からなる圧電材料を、図１を参照して説明したＣＺ法により製造した。

【００４０】

まず、ＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を調製した。具体的には、純度９９．９９％の炭酸ストロンチウム（$SrCO_3$）原料粉末（４４．５８３ｇ）と、純度９９．９９％の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）原料粉末（９０．６６８ｇ）と、純度９９．９９％の酸化タンタル（Ta_2O_5）原料粉末（８８．９５５ｇ）と、純度９９．

９９％の酸化アルミニウム（Al_2O_3）原料粉末（６１．５７６ｇ）と、純度９９．９９％の二酸化ケイ素（SiO_2）原料粉末（４８．３７７ｇ）とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。

【００４１】

混合した原料粉末中のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとは、Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝０．７５：２．２５：１：３：２（原子比）を満たした。焼成の温度プロファイルは、０℃から１２６０℃まで８時間かけて昇温し、１２６０℃の温度で２５時間保持し、その後、０℃まで８時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末Ｘ線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとは、Ｓｒ：Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝０．７５：２．２５：１：３：２（原子比）を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体をＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料として用いた。

【００４２】

このようにして得た焼成体をＩｒ製ルツボに充填し、溶融した（ステップＳ１１０）。ルツボの形状は円筒形であり、直径は約５０ｍｍ、高さは約５０ｍｍであった。

【００４３】

次に、融液に、$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$で表されるＣＴＧＳの角棒状の種結晶（サイズ：２ｍｍ×２ｍｍ×４０ｍｍ、ａ軸）の先端を接触させ、種結晶を１２ｒｐｍの回転数で回転させながら、種結晶を１時間当たり０．５ｍｍの速度で引き上げ、バルク状の単結晶を育成した（ステップＳ１２０）。なお、育成終了後、室温までの冷却には４０時間を要した。

【００４４】

この結晶の育成は、不活性ガスとして酸素を含有するN_2ガス雰囲気下で行った。酸素含有量は１．０体積％であった。得られた単結晶の外観を観察した。結果を図３に示す。

【００４５】

次に、得られた単結晶について粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）を行った。結果を図４に示す。なお、図４では、比較のために、当該技術分野において一般に入手可能なデータベースから入手したＣＴＡＳについてシミュレーションされた回折チャートを並べて示している。

【００４６】

ＩＣＰ発光分光分析により、単結晶の組成（Ｓｒ、Ｃａ、Ｔａ、ＡｌおよびＳｉのモル比）を確認した。結果を表１に示す。これにより、設計した組成とほぼ一致するＳＣＴＡＳ単結晶が得られたことが確認された。

【００４７】

【表１】

Element	Sr	Ca	Ta	Al	Si
value	0.80	2.24	0.98	3.07	1.90

【００４８】

単結晶から１０ｍｍ角、厚さ１ｍｍのｙカット板を切り出し、両面を鏡面研磨した。この試料について透過スペクトルを測定した。結果を図５に示す。

【００４９】

さらに、図２を参照して説明したように、この試料のｙ面に白金電極をスパッタリングにより形成し、圧電素子を製造した。この圧電素子の電気抵抗率の温度依存性を三端子法により、ならびに、圧電特性（比誘電率および圧電定数d_{11}）をインピーダンスアナライザおよびＬＣＲメータにより測定した。結果を図６および表２に示す。

【００５０】
［比較例１］
比較例１では、ＣＴＡＳ単結晶からなる圧電材料を、実施例１と同様に、図１を参照して説明したＣＺ法により製造した。
【００５１】
まず、ＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料を調製した。具体的には、純度９９．９９％の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）原料粉末（１２０．１４３ｇ）と、純度９９．９９％の酸化タンタル（Ta_2O_5）原料粉末（８８．４０４ｇ）と、純度９９．９９％の酸化アルミニウム（Al_2O_3）原料粉末（６１．２１８ｇ）と、純度９９．９９％の二酸化ケイ素（SiO_2）原料粉末（４８．０８２ｇ）とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。
【００５２】
混合した原料粉末中のＣａとＴａとＡｌとＳｉとは、Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝３：１：３：２（原子比）を満たした。焼成の温度プロファイルは、０℃から１３００℃まで８時間かけて昇温し、１３００℃の温度で２０時間保持し、その後、０℃まで８時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末Ｘ線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中のＣａとＴａとＡｌとＳｉとは、Ｃａ：Ｔａ：Ａｌ：Ｓｉ＝３：１：３：２（原子比）を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体をＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する原料として用いた。
【００５３】
このようにして得た焼成体をＰｔ製ルツボに充填し、溶融した（ステップＳ１１０）。ルツボに充填した原料粉末の重量は２６２ｇであった。ルツボの形状は円筒形であり、直径は約５０ｍｍ、高さは約５０ｍｍであった。
【００５４】
次に、融液に、$Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$で表されるＣＴＡＳの角棒状の種結晶（サイズ：２ｍｍ×２ｍｍ×４０ｍｍ、ａ軸）の先端を接触させ、種結晶を１２ｒｐｍの回転数で回転させながら、種結晶を１時間当たり０．５ｍｍの速度で引き上げ、バルク状の単結晶を育成した（ステップＳ１２０）。なお、育成終了後、室温までの冷却には４０時間を要した。
【００５５】
この結晶の育成は、不活性ガスとして酸素を含有するN_2ガス雰囲気下で行った。酸素含有量は１．２体積％であった。得られた単結晶の外観を観察した。次に、得られた単結晶について粉末Ｘ線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。
【００５６】
ＸＲＦにより、単結晶の組成（Ｃａ、Ｔａ、ＡｌおよびＳｉのモル比）を確認し、設計した組成とほぼ一致するＣＴＡＳ単結晶が得られたことを確認した。
【００５７】
単結晶から１０ｍｍ角、厚さ１ｍｍのｙカット板を切り出し、両面を鏡面研磨した。この試料について透過スペクトルを測定した。さらに、図２を参照して説明したように、この試料のｙ面に白金電極をスパッタリングにより形成し、圧電素子を製造した。この圧電素子の電気抵抗率の温度依存性を三端子法により、ならびに、圧電特性（比誘電率および圧電定数d_{11}）をインピーダンスアナライザおよびＬＣＲメータにより測定した。結果を図６および表２に示す。
【００５８】
まず、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の外観の様子を説明する。
【００５９】
図３は、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の観察結果を示す図である。図３によれば、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶は、２０ｍｍ×１０ｍｍ、長さ４５ｍｍ、重さ２２ｇの透明な単

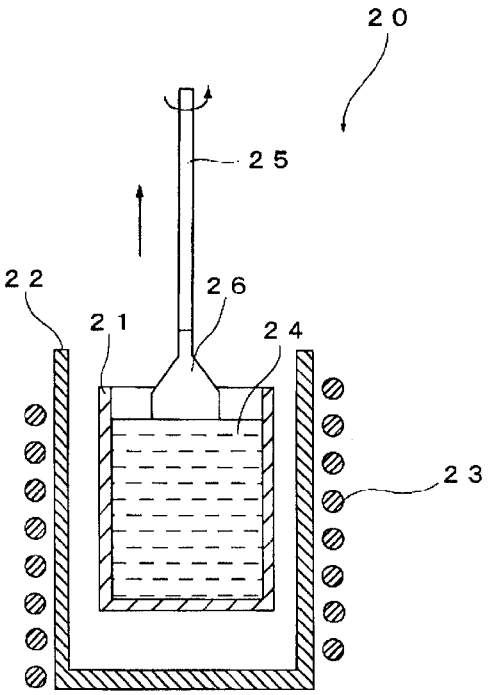
結晶であった。なお、図示しないが、比較例１においても透明な単結晶が得られた。
【００６０】
次に、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の粉末Ｘ線回折チャートについて説明する。
【００６１】
図４は、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の粉末Ｘ線回折チャートを示す図である。
【００６２】
図４によれば、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の格子定数は、ａ＝８．０７Å、ｃ＝４．９４Åであり、シミュレーションによるＣＴＡＳの格子定数（ａ＝８．０２Å、ｃ＝４．９１Å）とほぼ一致する。このことから、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶はランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の粉末Ｘ線回折チャートでは、シミュレーションによるＣＴＡＳと比較して、２θ＝１８°付近、３９°付近、４５°付近、６０．５°付近、６２°付近、１００°付近に、それぞれ特徴的なピーク強度が確認され、一方、２θ＝１２．５°付近のピーク強度は、ＣＴＡＳに比べて弱い傾向が得られた。ＳＣＴＡＳ単結晶についてのこれらのピークプロファイルは、ＣＴＡＳのＣａの一部がＳｒで置換されていることに起因するものであると考えられる。
【００６３】
次に、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の透過スペクトルについて説明する。
【００６４】
図５は、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の透過スペクトルを示す図である。
【００６５】
図５によれば、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶では、ａ軸およびｃ軸のいずれも、ほぼ同様の透過スペクトルを示したが、ａ軸では波長２５０～４００ｎｍにわずかに吸収が見られた。
【００６６】
次に、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶および比較例１のＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率および圧電特性を説明する。
【００６７】
図６は、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶および比較例１のＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。
【００６８】
図６によれば、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率は、比較例１のＣＴＡＳ単結晶のそれよりも、測定した全温度範囲（４００℃～８００℃）において、わずかに下回ったものの、ほぼ同程度であった。特に、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶は、４００℃における電気抵抗率が３．０×10^{10}Ω・ｃｍ以上９．０×10^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲である単結晶が得られ、圧電センサ用の圧電材料となることが確認された。なお、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶および比較例１のＣＴＡＳ単結晶の活性化エネルギーＥａは、それぞれ、１．３４ｅＶおよび１．４４ｅＶであった。
また、図６では、比較のために、従来のランガサイト型結晶の一例であるＬＴＧＡ単結晶の電気抵抗率を示した。これより、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の電気抵抗率は、ＬＴＧＡ単結晶のそれを大きく上回っており、特に、４００℃における電気抵抗率の差は顕著であった。なお、ＬＴＧＡ単結晶の活性化エネルギーＥａは、０．８２ｅＶであった。
【００６９】
以下の表２は、室温（２５℃）において、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶および比較例１のＣＴＡＳ単結晶の比誘電率および圧電定数d_{11}を測定した結果である。
【００７０】

【表２】

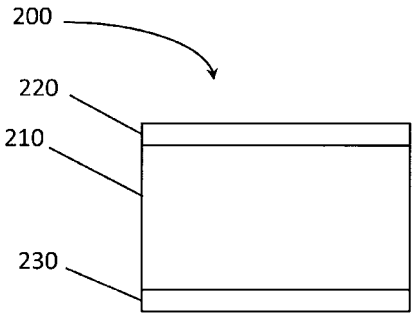
Temperature (◦C)	$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$		d_{11} (pC/N)	
	CTAS	SCTAS	CTAS	SCTAS
25	13.45	13.02	4.33	4.66

【００７１】
表２によれば、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の２５℃での比誘電率は、比較例１のＣＴＡＳ単結晶のそれよりも、約３．２％低かった。また、実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の２５℃での圧電定数ｄ$_{11}$は、比較例１のＣＴＡＳ単結晶のそれよりも、約７．６％高かった。
【００７２】
これらの結果から、本発明の実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶は、低い比誘電率および高い圧電定数を有しており、圧電材料であることが確認された。また、本発明の実施例１のＳＣＴＡＳ単結晶の４００℃における電気抵抗率は、１．０×１０^{10}Ω・ｃｍを超え、圧電センサ用の圧電材料として実用に耐え得ることが分かった。
【産業上の利用可能性】
【００７３】
本発明のＳｒとＣａとＴａとＡｌとＳｉとＯとを含有する単結晶からなる圧電材料は、高温において高い電気抵抗率を有しており、高温での使用に有利であるため、燃焼圧センサに搭載される圧電センサに好適である。
【符号の説明】
【００７４】
２０　結晶引上げ炉
２１　ルツボ
２２　筒状容器
２３　高周波コイル
２４　融液
２５　種結晶
２６　育成結晶
２００　圧電素子
２１０　単結晶
２２０、２３０　電極

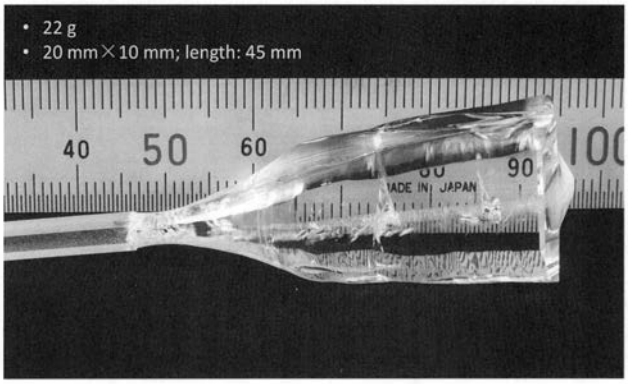
【図１】



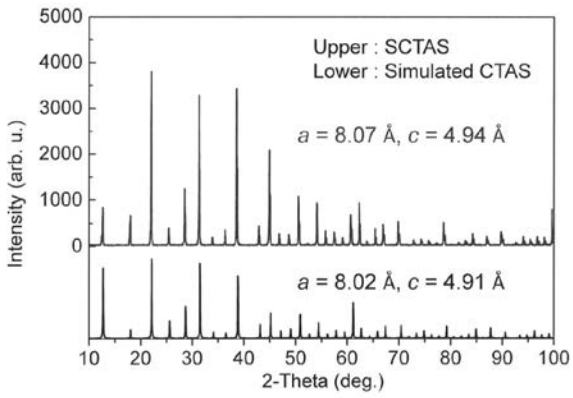
【図２】



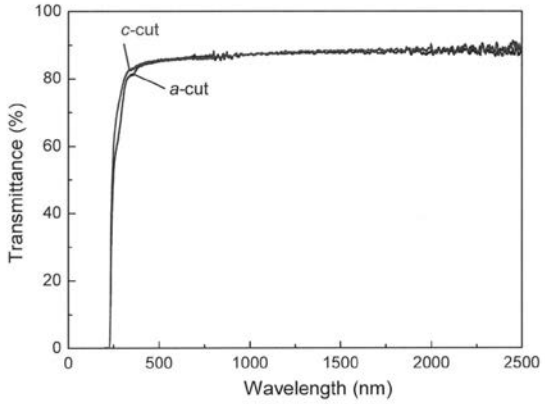
【図３】



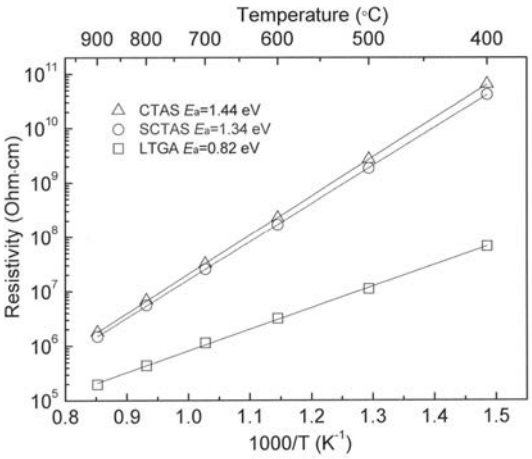
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
Ｃ３０Ｂ　29/22　(2006.01)	Ｃ３０Ｂ　29/22	Ｚ

(72)発明者　ガルシア　ビジョラ　エンカルナシオン　アントニア
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　島村　清史
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　大橋　直樹
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内

Ｆターム(参考) 2F055 AA23 BB19 CC60 DD20 EE23 GG01
4G077 AA02 AB06 BC60 CF10 EA01 EA06 EC08 HA11 PA03 PB09
PD01