

じょん いる ひょん

氏名 鄭 一 炯 (Jung Il Hyoung)

授与学位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成 年 月 日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第2項

最終学歴 平成11年2月26日

漢陽大学院セラミックス工学専攻修士課程修了

学位論文題目 A study on the growth and characterizations of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ -type single crystals for the high temperature piezoelectric applications

論文審査委員 主査 東北大学教授 寶澤 光紀 東北大学教授 宇田 聡 (理学研究科)  
東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 佐藤 次雄

### 論文内容要旨

本論文は $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ -型の構造をもつランガサイト系単結晶の構成イオンを種々の割合で他イオン種と置換することにより高温安定性の圧電型単結晶の育成を試みるとともに、その機能向上の機構を結晶物性の詳細な測定から検討したものであり、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。高温領域で安定な圧電型単結晶の工業的重要性について解説し、本論文の意義と目的を述べている。

第2章は本研究において採用されている同種、異種原子置換法、 $\mu$ -PD法、Czochralski法について説明するとともに、育成された単結晶の特性とその温度依存性の測定法について述べている。

第3章は比較の基本となるランガサイト単結晶 ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) の育成法と育成された単結晶の欠陥解析、高温での圧電特性の測定結果について述べている。その結果、結晶物性は表面仕上げの方法に依存することを明らかにしている。さらにこの結晶は、引き上げ法の如何に関わらず高温での圧電特性は温度依存性を示すことを確認している。

第4章は、ランガサイト ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) の decahedral site の  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Ca}^{2+}$  と、 octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Nb}^{5+}$  または  $\text{Ta}^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の1つを  $\text{Si}^{4+}$  と置換した  $\text{A}_3\text{B}_{1-x}\text{Ga}_{3+5x/3}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) 単結晶育成の可能性および育成結晶の圧電特性の高温安定性について調べ、 $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ga}_{3+5x/3}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (CNGS) が熱安定性に優れていることを見出した。また、置換するイオンのサイズの小さい方が熱安定性に優れた結晶となることを見出した。

第5章は、ランガサイト ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) の octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Ta}^{5+}$  または  $\text{Ta}^{5+}$  と  $\text{Nb}^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と置換した  $\text{La}_3(\text{Ta}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Ga}_5\text{O}_{14}$  および  $\text{La}_3(\text{Ta}_{0.5-x}\text{Nb}_x)\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  単結晶の育成可能性と育成された単結晶の特性を調べている。その結果、 $\text{La}_3(\text{Ta}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Ga}_5\text{O}_{14}$  は単結晶育成が難しいが、 $\text{La}_3(\text{Ta}_{0.5-x}\text{Nb}_x)\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  は単結晶育成が可能で高温安定性を示すことを明らかにした。

第6章は、ランガサイト ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) の decahedral site の  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Ba}^{2+}$  と、 octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Ta}^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と置換した  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ta}_{0.5+x/2}\text{Ga}_{5.5-x/2}\text{O}_{14}$  および octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の半分を  $\text{Ta}^{5+}$  で、 tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  で置換した  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5-x}\text{Al}_x$  の単結晶育成および育成試料の圧電特性について調べている。その結果、双方の場合とも高温安定性に優れた結晶が得られることを見出した。またその機構について結晶化学の立場から考察を加えている。

第7章は総括である

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	Hyoung Jung
論文題目	A Study on the Growth and Characterizations of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ -Type Single Crystals for the High Temperature Piezoelectric Applications
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 寶澤 光紀 教授 宇田 聡 (理学研究科) 教授 今野 幹男 教授 佐藤 次雄 (環境科学研究科)

論文審査結果の要旨

高温において安定な性能を発揮する圧電素子の開発が自動車エンジンの圧力センサーなど多くの技術分野において期待されている。本論文は  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ -型の構造をもつランガサイト単結晶の構成イオンを種々の割合で他イオン種と置換することにより高温安定性の圧電結晶の育成を試み、その機能向上の機構を結晶物性の詳細な測定から検討したものであり、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本論文の意義と目的を述べている。

第2章は本研究で採用している同種、異種原子置換法、 $\mu$ -PD法、Czochralski法について説明し、育成結晶の物性とその温度依存性の測定法について述べている。

第3章はランガサイト単結晶 ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) の育成法と育成結晶の欠陥解析および高温での圧電特性の測定結果について述べている。その結果、結晶品質は引き上げの操作条件や表面仕上げの方法に依存するが、操作条件の如何に関わらず圧電特性は温度依存性を示すことを明らかにしている。

第4章は、ランガサイトの decahedral site の  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Ca}^{2+}$  と、octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Nb}^{5+}$  または  $\text{Ta}^{5+}$  と、tetrahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の1つを  $\text{Si}^{4+}$  と置換した  $\text{A}_3\text{B}_{1-x}\text{Ga}_{3+5x/3}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) 単結晶の育成の可能性および育成結晶の圧電特性の高温安定性について調べ、 $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ga}_{3+5x/3}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (CNGS) が熱安定性に優れていることを明らかにした。また、置換するイオンのサイズの小さい方が熱安定性に優れた結晶となることを見出した。これは実用上有用な知見である。

第5章は、ランガサイトの octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Ta}^{5+}$  または  $\text{Ta}^{5+}$  と  $\text{Nb}^{5+}$  と、tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と置換した単結晶の育成可能性と育成結晶の特性を調べている。その結果、 $\text{La}_3(\text{Ta}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Ga}_5\text{O}_{13.5+x}$  は育成が難しいが、 $\text{La}_3(\text{Ta}_{0.5-x}\text{Nb}_x)\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  単結晶は育成が可能で高温安定性を示すことを明らかにした。

第6章は、ランガサイトの decahedral site の  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Ba}^{2+}$  と、octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部を  $\text{Ta}^{5+}$  と、tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と置換した  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ta}_{0.5+x/2}\text{Ga}_{5.5-x/2}\text{O}_{14}$  および octahedral site の  $\text{Ga}^{3+}$  の半分を  $\text{Ta}^{5+}$  で、tetrahedral site の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  で置換した  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5-x}\text{Al}_x$  単結晶の育成および育成結晶の圧電特性について調べている。その結果、双方の場合とも高温安定性に優れた結晶が得られることを見出した。これは工業的に有用な知見である。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文はランガサイト単結晶の構成イオンを種々の割合で他のイオン種と交換することにより高温安定性の圧電結晶の育成に成功するとともに、結晶化学的物性を詳細に測定して良質な圧電結晶を育成するための指針となる基礎データを提示しており、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

学力確認結果の要旨

平成16年2月24日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は化学工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

## 論文審査結果の要旨

高温において安定な性能を発揮する圧電素子の開発が自動車エンジンの圧力センサーなど多くの技術分野において期待されている。本論文は  $A_3BC_3D_2O_{14}$ -型の構造をもつランガサイト単結晶の構成イオンを種々の割合で他イオン種と置換することにより高温安定性の圧電結晶の育成を試み、その機能向上の機構を結晶物性の詳細な測定から検討したものであり、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本論文の意義と目的を述べている。

第2章は本研究で採用している同種、異種原子置換法、 $\mu$ -PD法、Czochralski法について説明し、育成結晶の物性とその温度依存性の測定法について述べている。

第3章はランガサイト単結晶 ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) の育成法と育成結晶の欠陥解析および高温での圧電特性の測定結果について述べている。その結果、結晶品質は引き上げの操作条件や表面仕上げの方法に依存するが、操作条件の如何に関わらず圧電特性は温度依存性を示すことを明らかにしている。

第4章は、ランガサイトの decahedral site の  $La^{3+}$  を  $Sr^{2+}$  または  $Ca^{2+}$  と、 octahedral site の  $Ga^{3+}$  の一部を  $Nb^{5+}$  または  $Ta^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $Ga^{3+}$  の1つを  $Si^{4+}$  と置換した  $A_3B_{1-x}Ga_{3+5x/3}Si_2O_{14}$  ( $A=Ca, Sr, B=Nb, Ta$ ) 単結晶の育成の可能性および育成結晶の圧電特性の高温安定性について調べ、  $Ca_3Nb_{1-x}Ga_{3+5x/3}Si_2O_{14}$  (CNGS) が熱安定性に優れていることを明らかにした。また、置換するイオンのサイズの小さい方が熱安定性に優れた結晶となることを見出した。これは実用上有用な知見である。

第5章は、ランガサイトの octahedral site の  $Ga^{3+}$  の一部を  $Ta^{5+}$  または  $Ta^{5+}$  と  $Nb^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $Si^{4+}$  を  $Ga^{3+}$  と置換した単結晶の育成可能性と育成結晶の特性を調べている。その結果、  $La_3(Ta_xGa_{1-x})Ga_5O_{13.5+x}$  は育成が難しいが、  $La_3(Ta_{0.5-x}Nb_x)Ga_{5.5}O_{14}$  単結晶は育成が可能で高温安定性を示すことを明らかにした。

第6章は、ランガサイトの decahedral site の  $La^{3+}$  の一部を  $Ba^{2+}$  と、 octahedral site の  $Ga^{3+}$  の一部を  $Ta^{5+}$  と、 tetrahedral site の  $Si^{4+}$  を  $Ga^{3+}$  と置換した  $La_{3-x}Ba_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2}O_{14}$  および octahedral site の  $Ga^{3+}$  の半分を  $Ta^{5+}$  で、 tetrahedral site の  $Si^{4+}$  を  $Ga^{3+}$  と  $Al^{3+}$  で置換した  $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_x$  単結晶の育成および育成結晶の圧電特性について調べている。その結果、双方の場合とも高温安定性に優れた結晶が得られることを見出した。これは工業的に有用な知見である。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文はランガサイト単結晶の構成イオンを種々の割合で他のイオン種と交換することにより高温安定性の圧電結晶の育成に成功するとともに、結晶化学的物性を詳細に測定して良質な圧電結晶を育成するための指針となる基礎データを提示しており、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。