

単結晶LiNbO₃の交流インピーダンス測定

Qualtec

KOIKE
KOIKE CO., LTD.

Mother
Lake
滋賀県

株式会社クオルテック
株式会社コイケ
滋賀県工業技術総合センター

○中島 稔
磯貝 宏道、花田 祐二
山本 典央

1. はじめに
2. 単結晶LiNbO₃
3. 交流インピーダンス測定（予備測定）
4. 交流インピーダンス測定（本測定）
5. まとめ

特許第6675679号



※この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託および助成事業の結果得られたものです。

1. はじめに
2. 単結晶LiNbO₃
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)
4. 交流インピーダンス測定 (本測定)
5. まとめ

1. はじめに

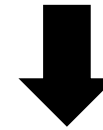
10年以上にわたり、固体電解質の高精度・広帯域の交流インピーダンス測定に取り組んできた。

一般的に固体電解質は **多結晶体** で、**バルク成分・粒界成分の分離** が課題である。

バルク成分 → 物質の特性

粒界成分 → 成形性の良し悪し

※多くの場合、**バルク成分と粒界成分は重複!**



粒界成分のない**単結晶**固体電解質が望ましい!

光学的応用などに広く活用されている **市販 単結晶** 固体電解質 **LiNbO₃** の交流インピーダンス測定を行う。

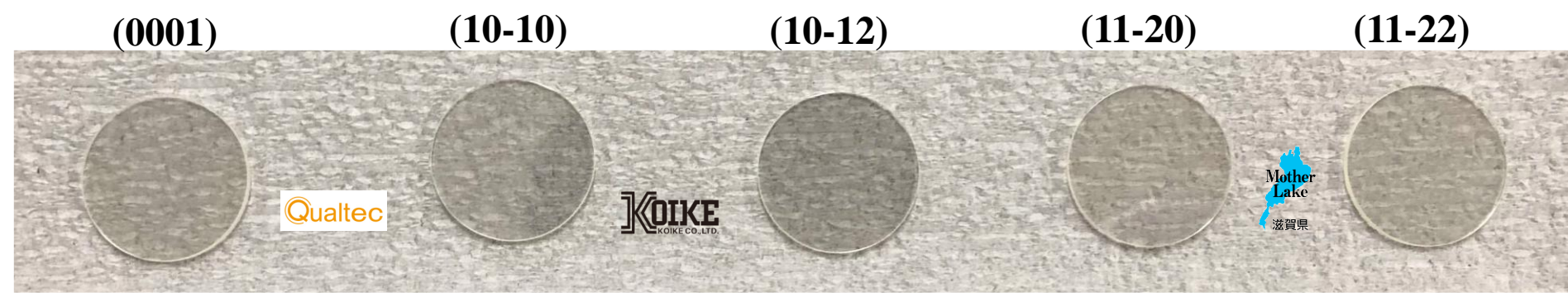
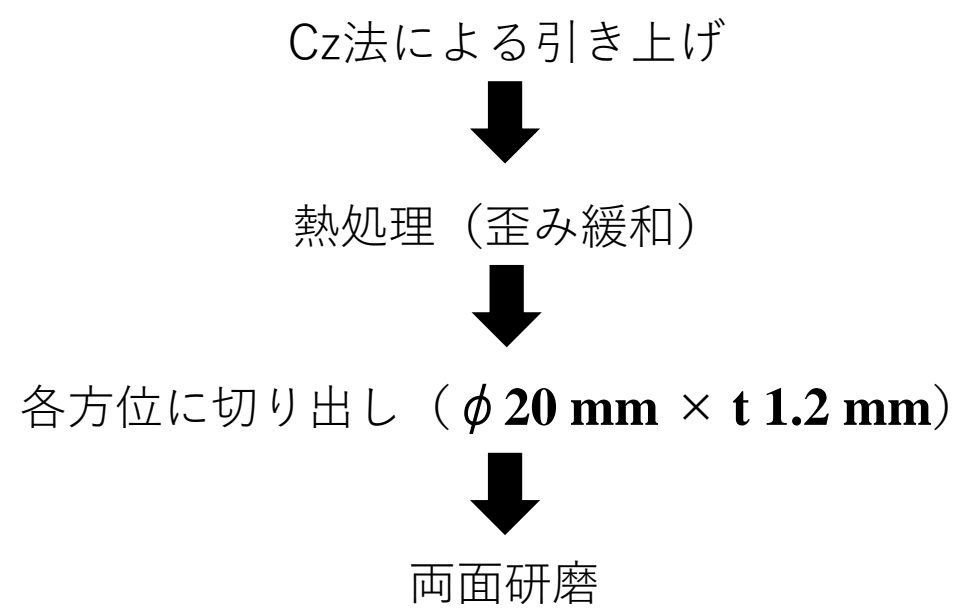
電池分野では、活物質の表面修飾*に用いられる。

* N. Ohta et al., Electrochem. Com. 7, 1486 (2007).

1. はじめに
- 2. 単結晶LiNbO₃**
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)
4. 交流インピーダンス測定 (本測定)
5. まとめ

2. 単結晶LiNbO₃

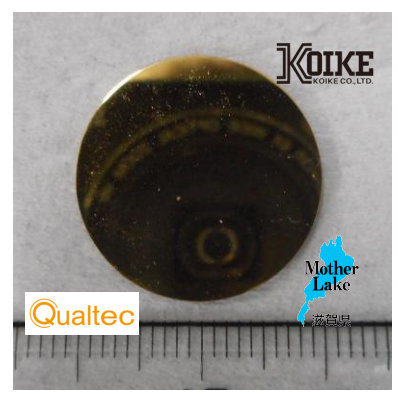
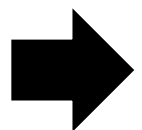
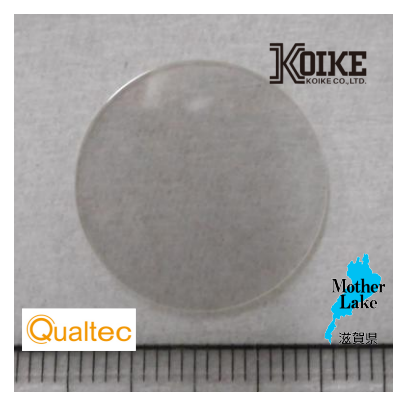
【試料作製】



2. 単結晶LiNbO₃

【金電極成膜】 抵抗加熱式真空蒸着法

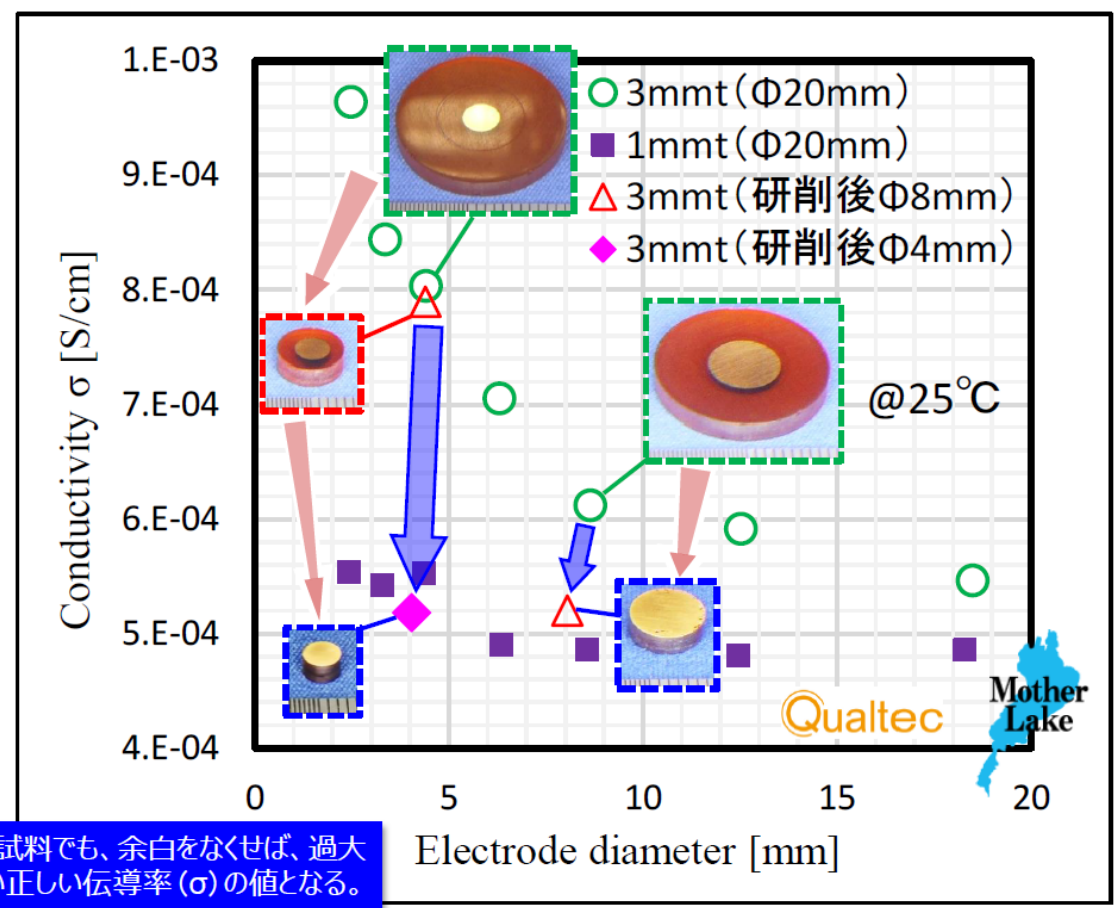
《例》 (0001)



全面に金電極成膜

【出典】 滋賀県工業技術総合センターHP 技術資料
https://www.shiga-irc.go.jp/research_develop/researcher_db/ircs/denshi/yamamoto_norio/

単結晶固体電解質での実験



1. はじめに
2. 単結晶LiNbO₃
- 3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)**
4. 交流インピーダンス測定 (本測定)
5. まとめ

3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)



【測定器】 Keysight E4990A 100 MHz → 100 Hz
Solartron 1260A 10 MHz → 10 mHz

【測定条件】 印加電圧 試料・温度毎に決める (10mV~3V)
測定温度 25 °C ~ 300 °C
測定点数 10 点/桁
測定周波数 100 MHz ~ 10 mHz
ガス雰囲気 Ar

【対象試料】 LiNbO₃単結晶 ^{基本}面 (0001), ^{基本面に直交} (10-10) ※予備測定時に両試料ともクラックが入り、廃棄。

《見つかった問題点》

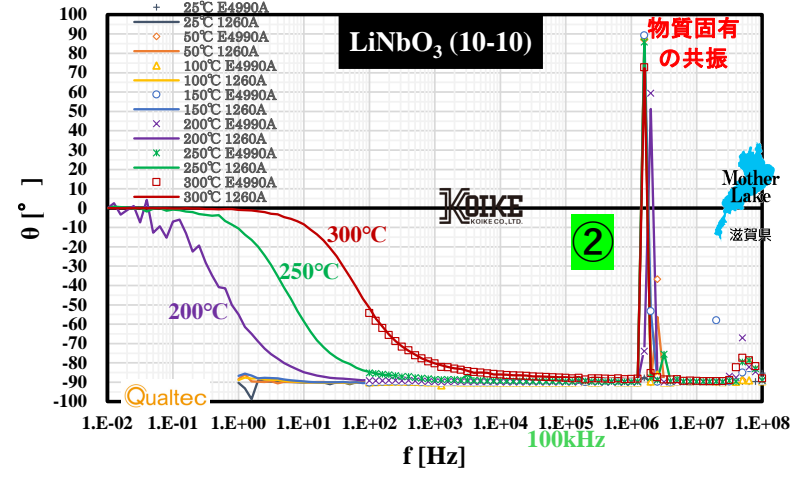
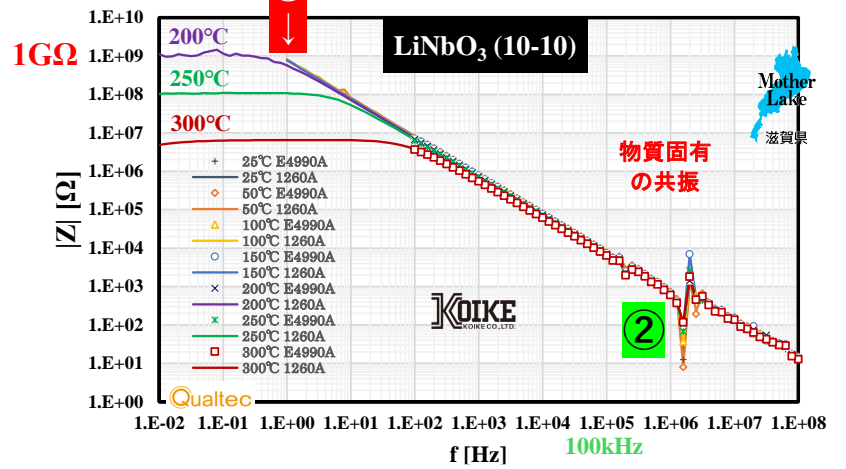
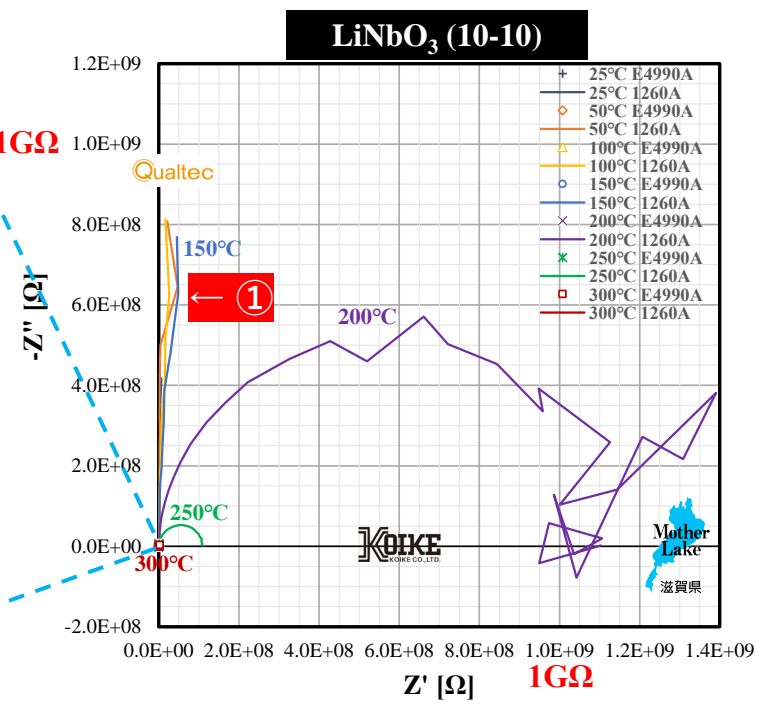
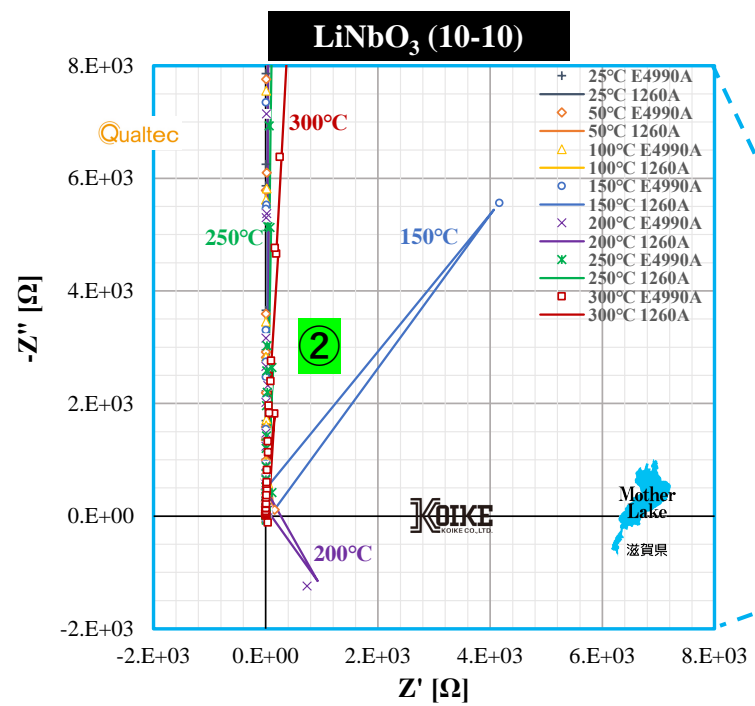
- ① <200 °Cでは、高インピーダンス値で、特に低周波数帯域では測定不可！
- ② >100 kHzでは、共振が出現！
- ③ 測定毎に(別の日でも)、同じ測定温度でもインピーダンス値が大きく変化！

3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)

((見つかった問題点))

- ① <200 °Cでは、高インピーダンス値で、特に低周波数帯域では測定不可！
- ② >100 kHzでは、共振が出現！

➡ 200 °C ~ 300 °Cで測定

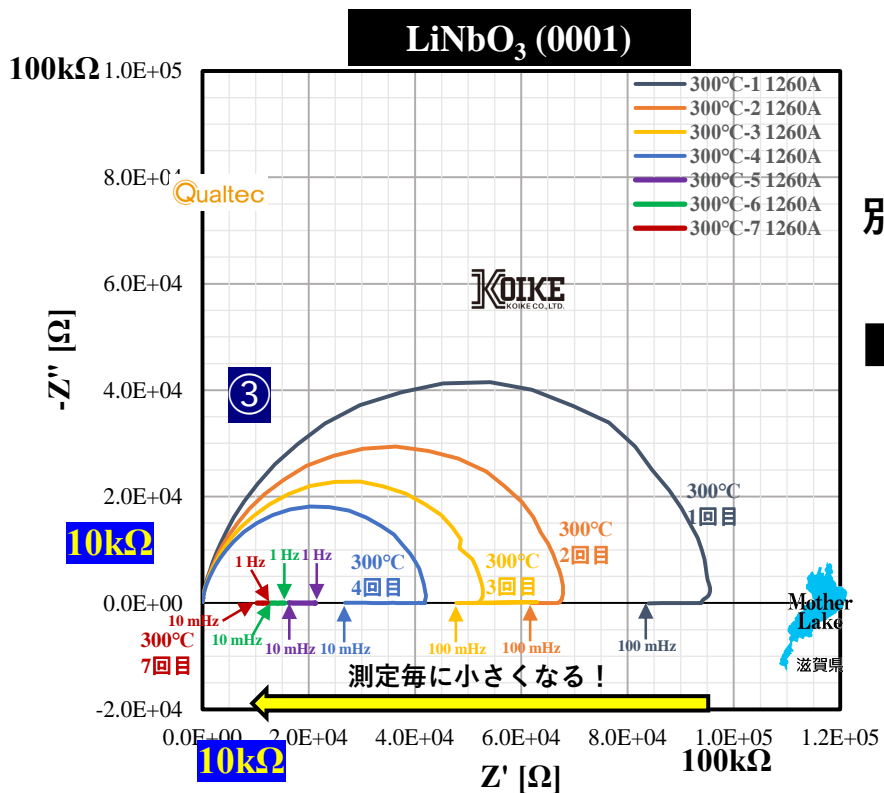


共振は物質固有であり、不可避！

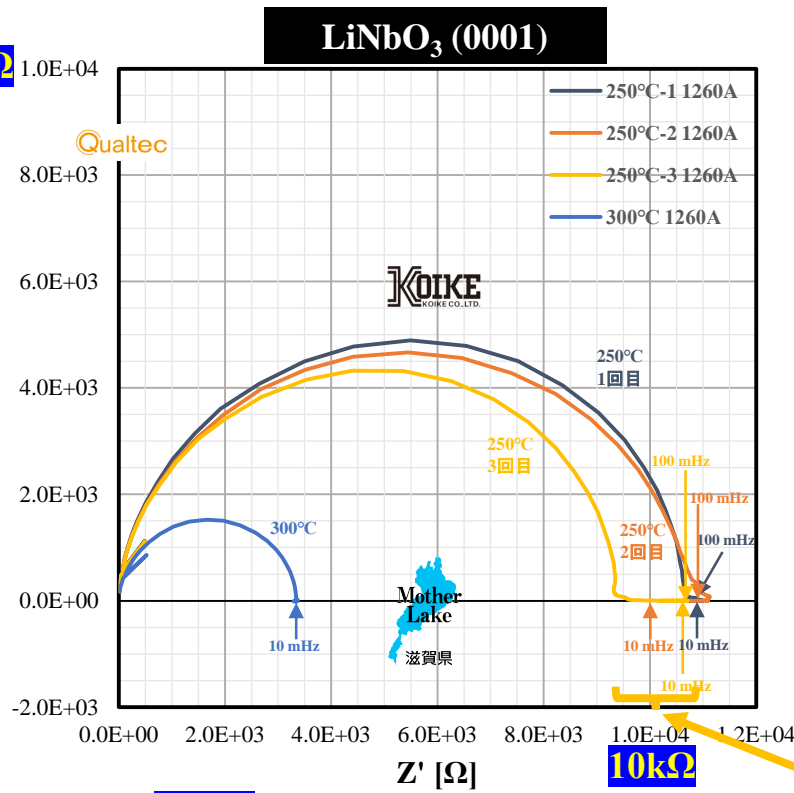
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)

(見つかった問題点)

③ 測定毎に(別の日でも)、同じ測定温度でもインピーダンス値が大きく変化!



別の日に
再測定
→



- $\geq 200^{\circ}\text{C}$ で測定すべき。
- $> 100\text{kHz}$ の共振は不可避!
- 測定値のバラツキ大!
- 非ブロッキング状態。
- 低周波数域の異常な挙動。

最終的に約**10kΩ@300°C!**

約**10kΩ@250°C!**
約**3.3kΩ@300°C!**

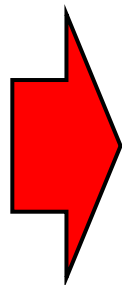
※250°C3回目では、低周波数域で大きくなっている!

3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)

《課題》 測定中に試料自体が変化する！

LiNbO₃ は、

- 圧電性があり、応力で表面電荷を発生する。
- 焦電性があり、温度変化で自発分極を起こす。
- 強誘電性があり、外部電場で分極の向きを変える。



交流電流を流さなくとも

圧力・温度・外部電場による電気的な応答！

◎測定中の **試料の安定化** が必要！



電池の交流インピーダンス測定と同じ



電池の交流インピーダンス測定法を活用

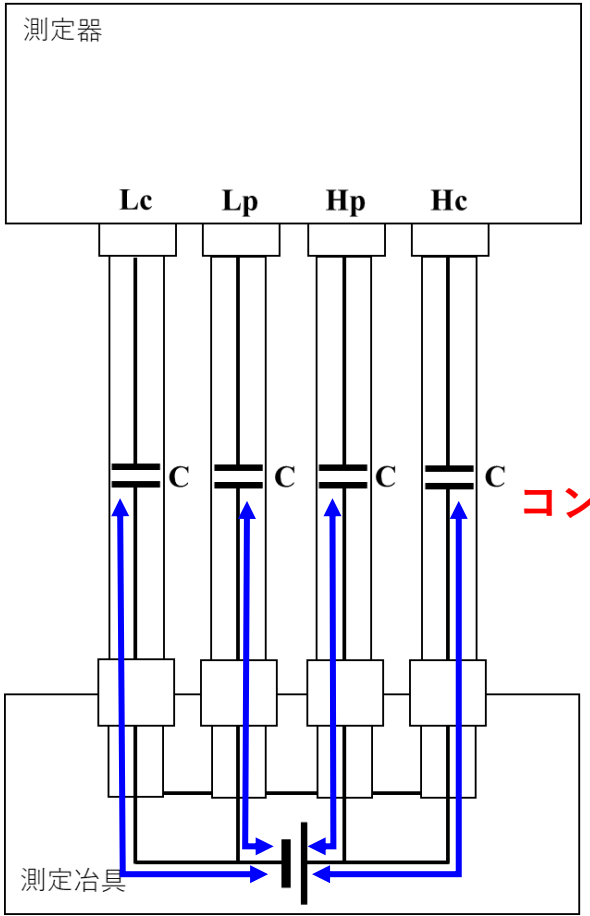
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)

(参考) 電池の交流インピーダンス測定法

※インピーダンスアナライザ専用機のみを使用して、4個のDCブロックを経路途中に挿入する。
※ポテンショスタットを使用しない！
中島他；第63回電池討論会 3C17(2022),第64回電池討論会 3A20(2023)



電池測定用オプション



FRA
周波数応答解析装置

同静電容量の
コンデンサを4個挿入

測定前には、測定治具にDCブロックを装着
↓
測定器と接続した状態 or
50Ω終端器(50ΩTD)も接続した状態
↓
2時間保持する。



電池の自己平衡

※自発的電荷移動により平衡状態になる。

しかし、LiNbO₃では、20時間超保持が必要！

1. はじめに
2. 単結晶LiNbO₃
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)
- 4. 交流インピーダンス測定 (本測定)**
5. まとめ

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【測定器】 Keysight E4990A 100 MHz → 100 Hz
 Solartron 1260A 10 MHz → 10 mHz

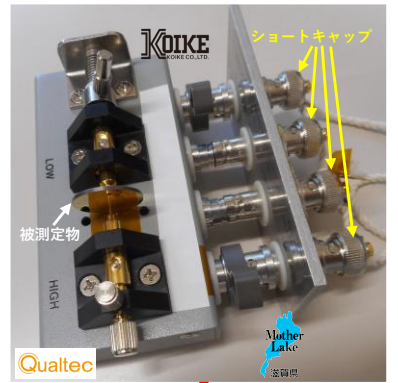
【測定条件】 印加電圧 試料・温度毎に決める (10mV~3V)
 測定温度 200 °C, 250 °C, 300 °C
 測定点数 10 点/桁
 測定周波数 100 MHz ~ 10 mHz
 ガス雰囲気 Ar

【対象試料】 LiNbO₃単結晶 (0001), (10-10), (10-12), (11-20), (11-22)
新たに作製
基本面に直交 (10-10), (10-12), (11-20), (11-22)
基本面に直交 (0001)

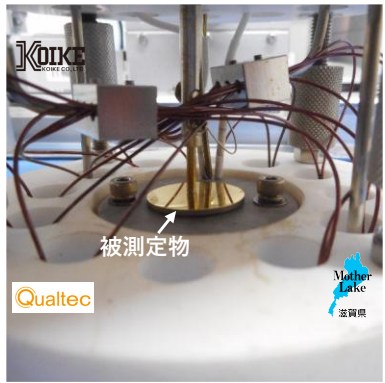


【手順】 約2週間/試料

被測定物を短絡(>30min)



DCブロック装着した状態で
 ケーブル長校正・補正を実施後、
 被測定物を測定治具に装着



Ar置換

DCブロック・50ΩTD装着
 各温度で >20h保持



交流インピーダンス測定

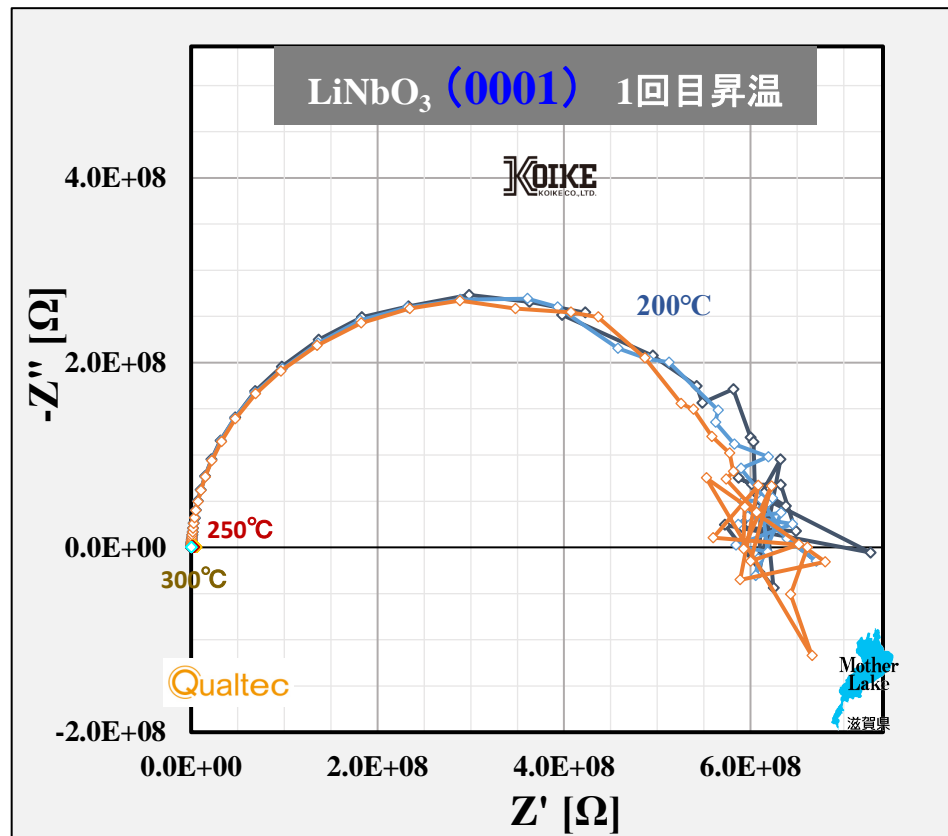
- ※各温度で3回以上測定
- ※測定後データ結合
- ※半円弧右端は 100mHz~10mHzの平均

次の温度へ昇温

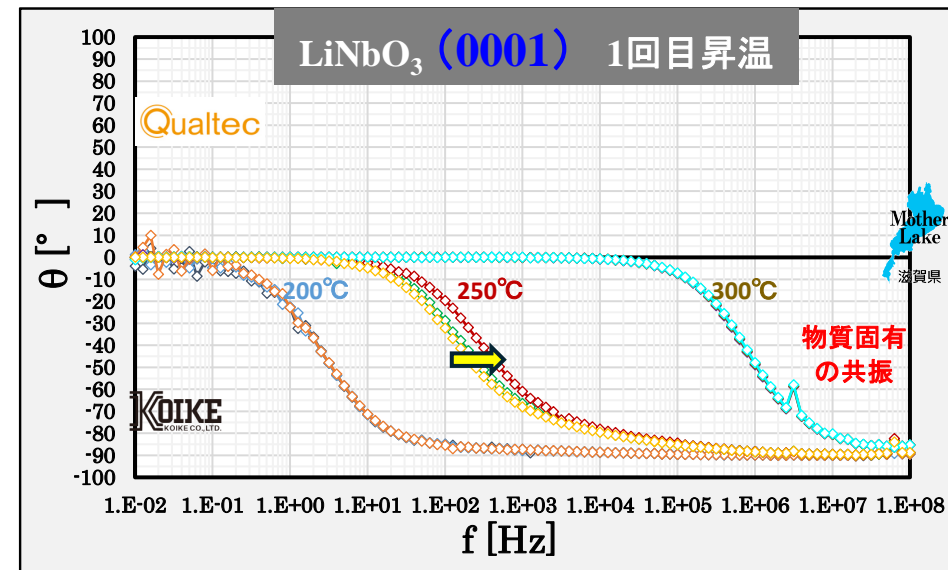
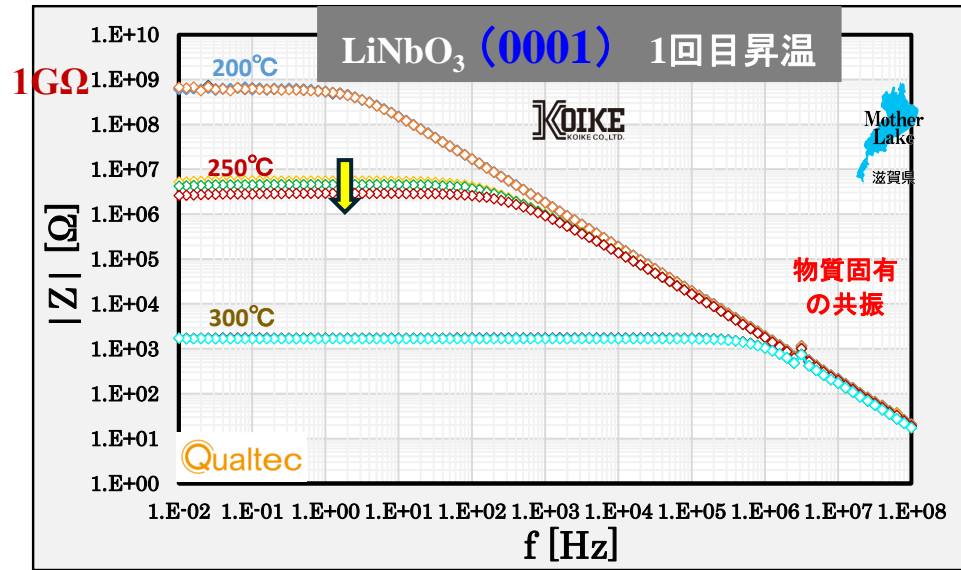
2回目の昇温

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【結果①】 ^{基本}面 (0001) 1回目昇温

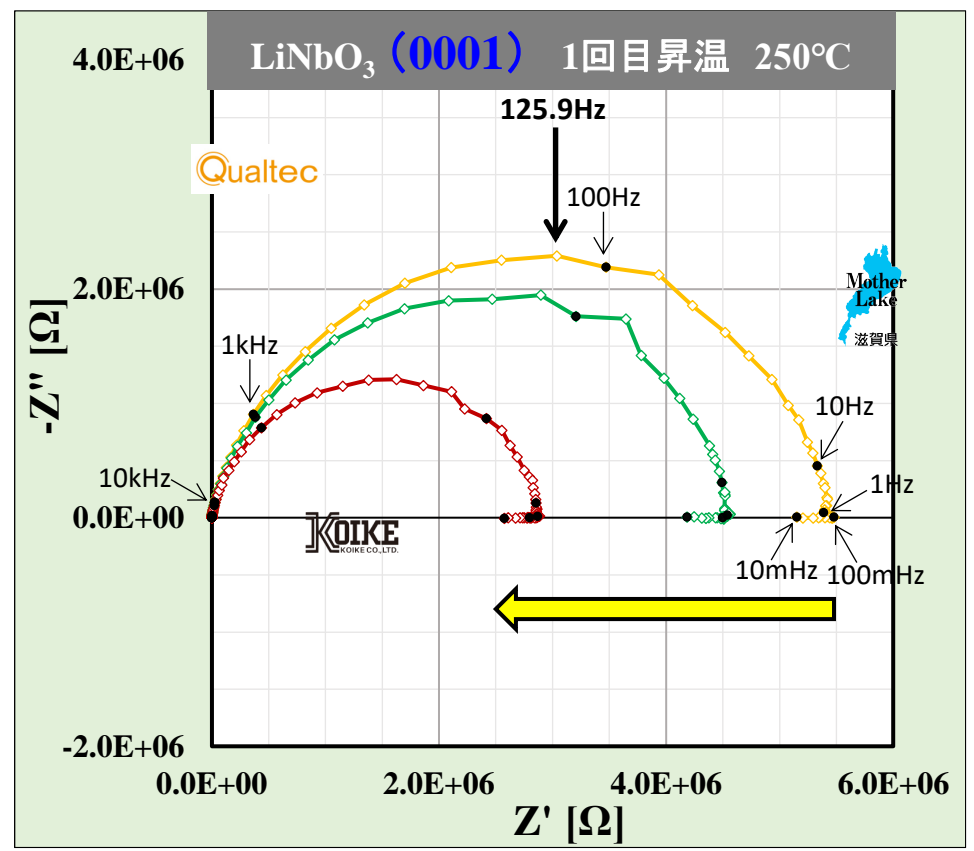


★1回目昇温では、250°Cで測定毎にインピーダンス値が低下！

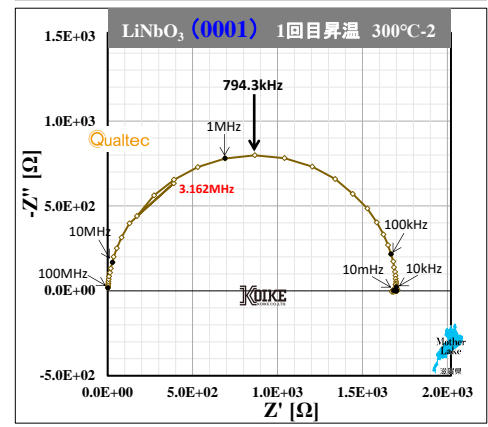
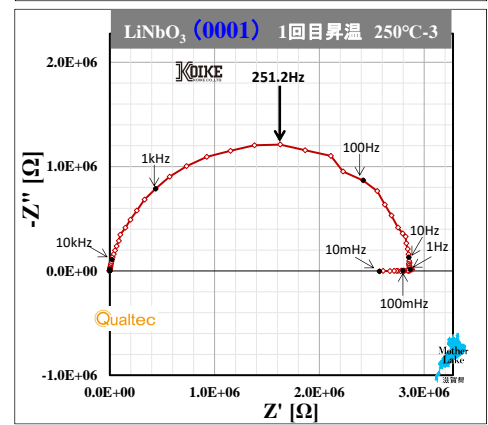
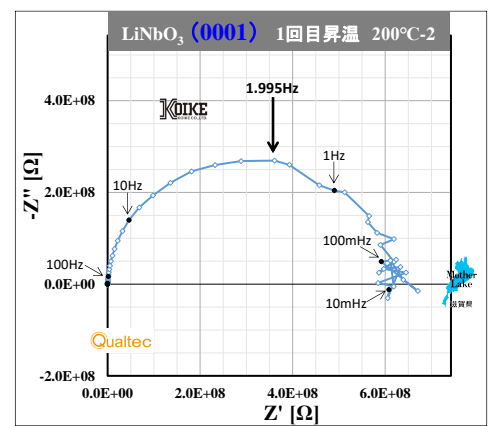


4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

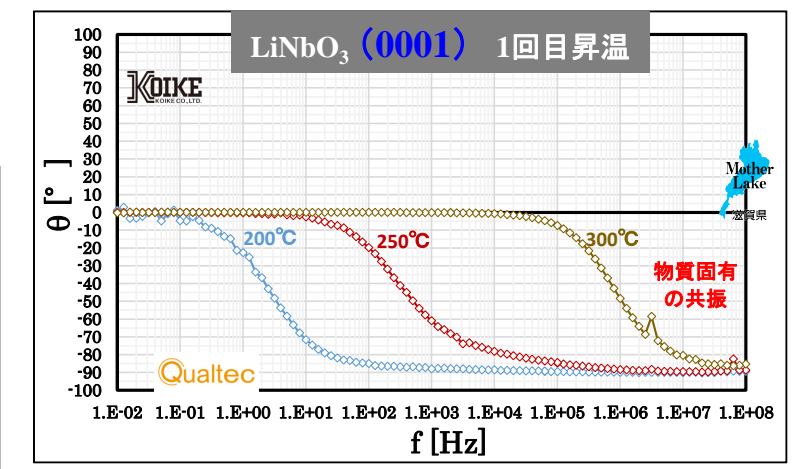
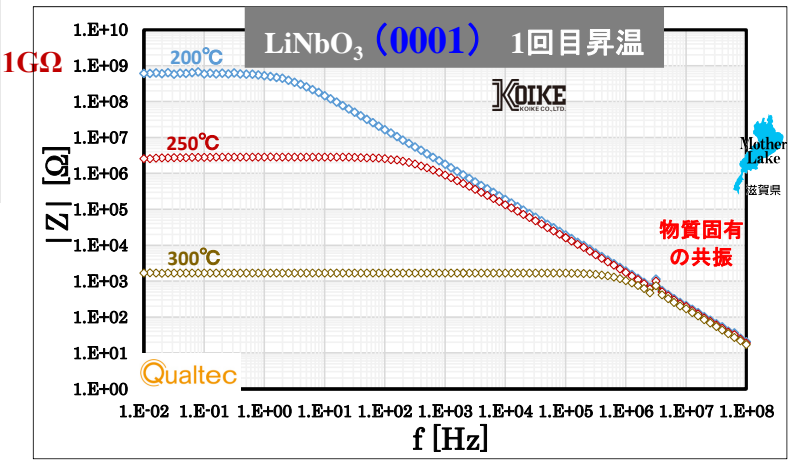
【結果①】 **基本**面 (0001) 1回目昇温



★1回目昇温では、250°Cで測定毎にインピーダンス値が低下！

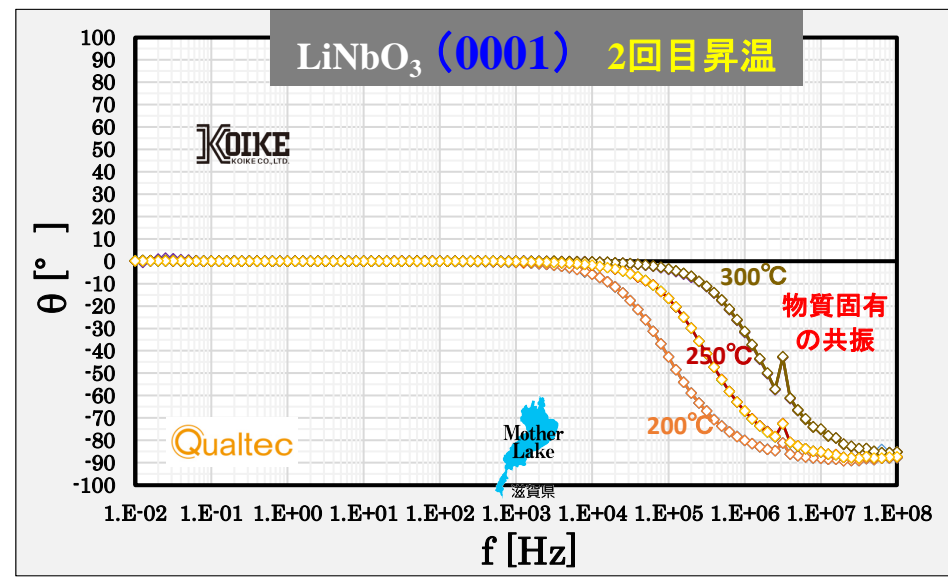
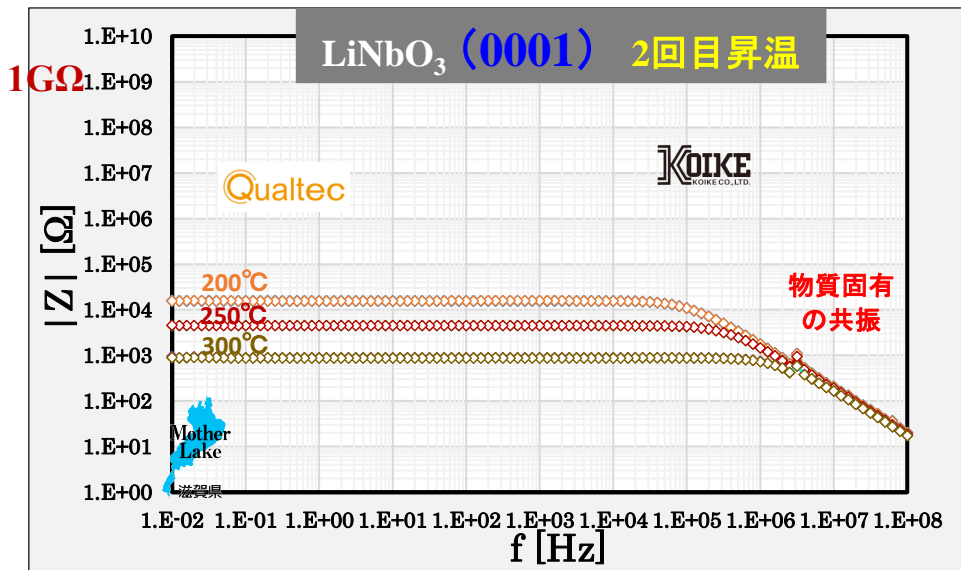
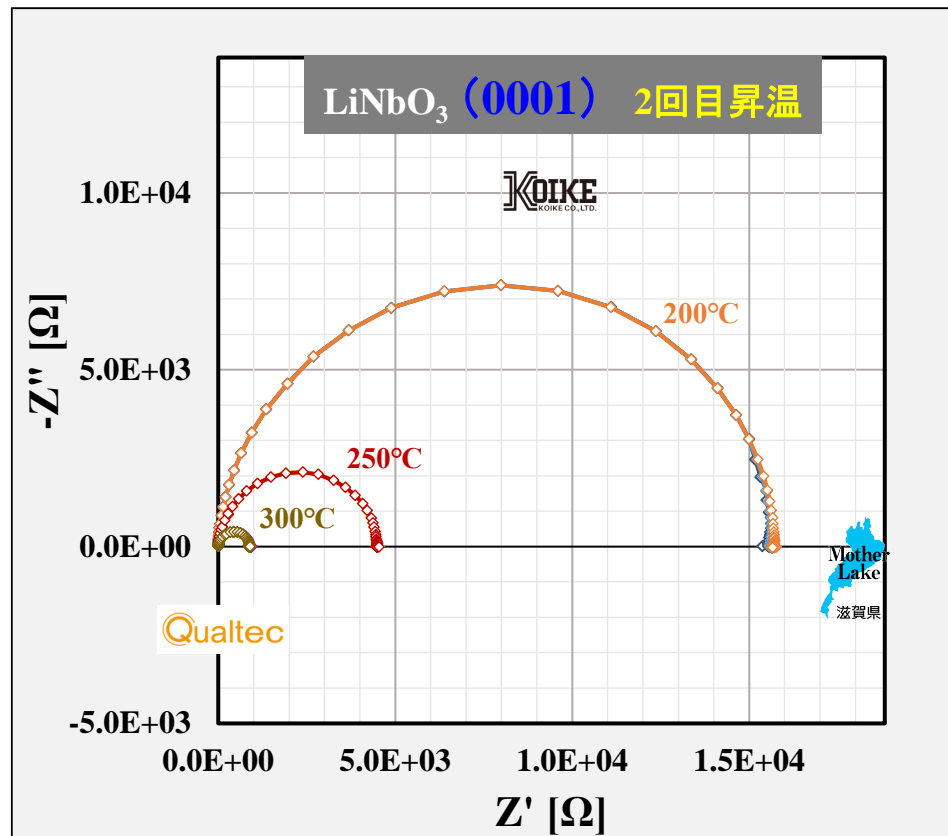


《各温度での代表データのみ表示》



4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【結果①】 ^{基本}面 (0001) 2回目昇温

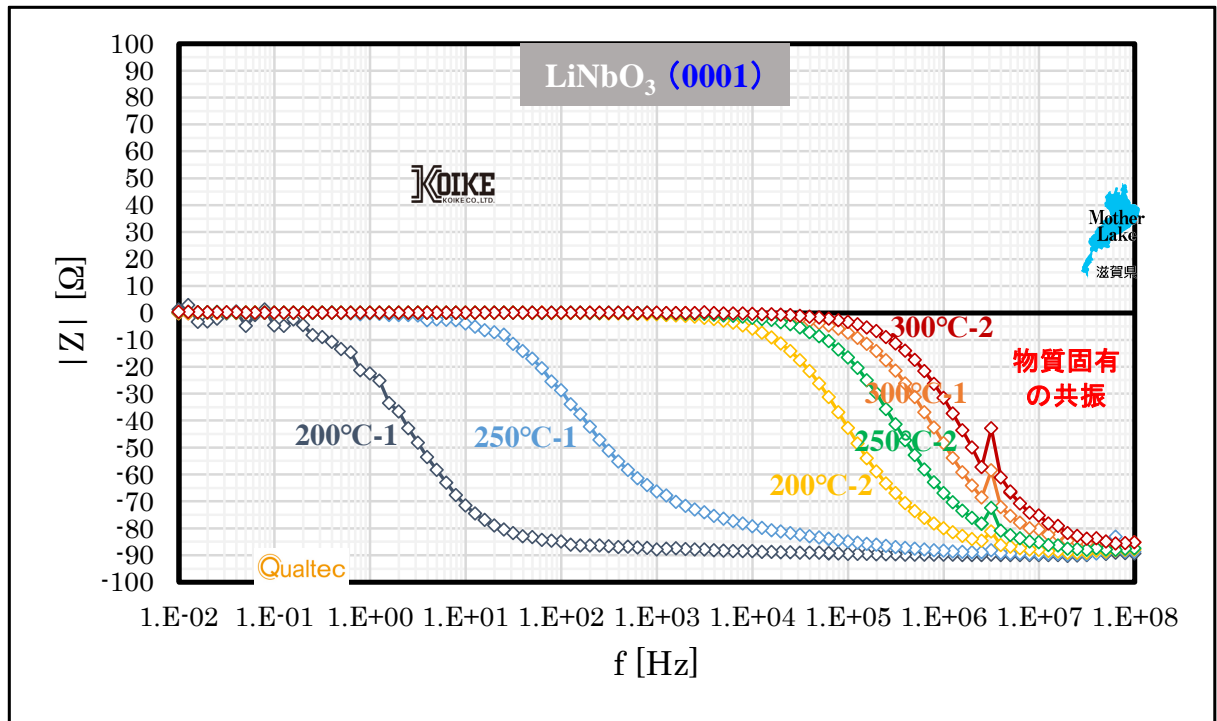
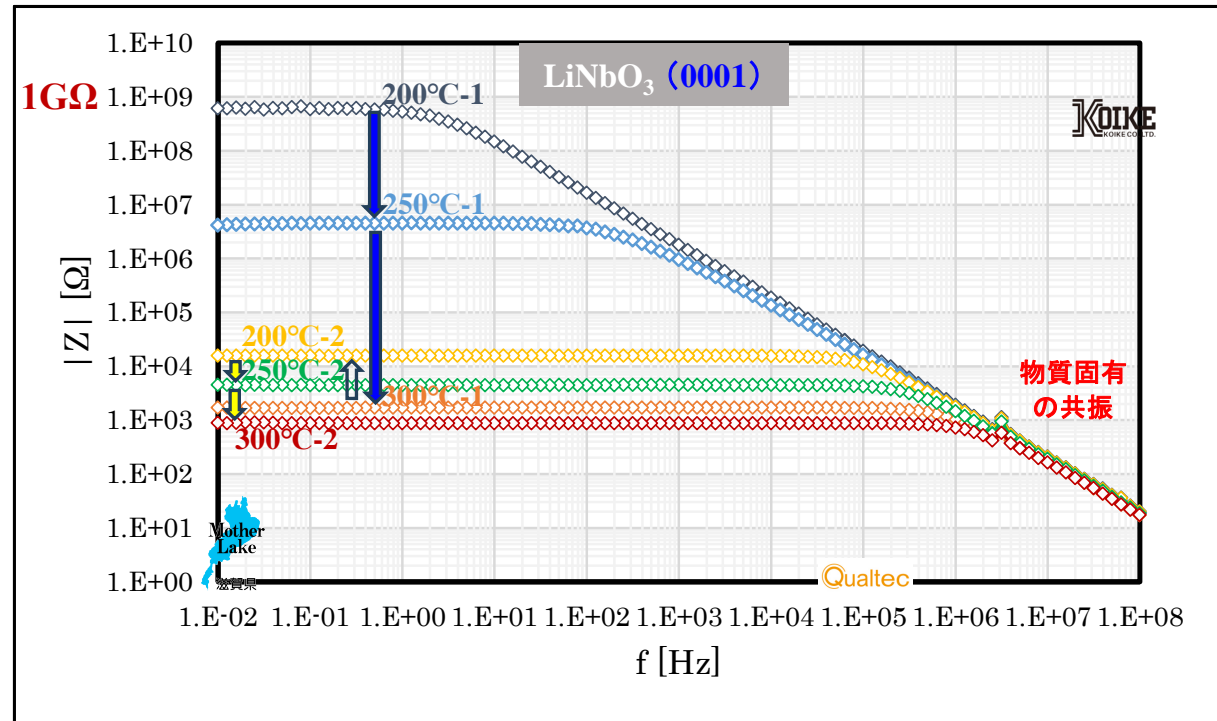


★★★★ 2回目の昇温で測定データが安定！ ★★★★★

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

基本
面

【結果①】 (0001) 1回目&2回目昇温 (代表データのみ表示)



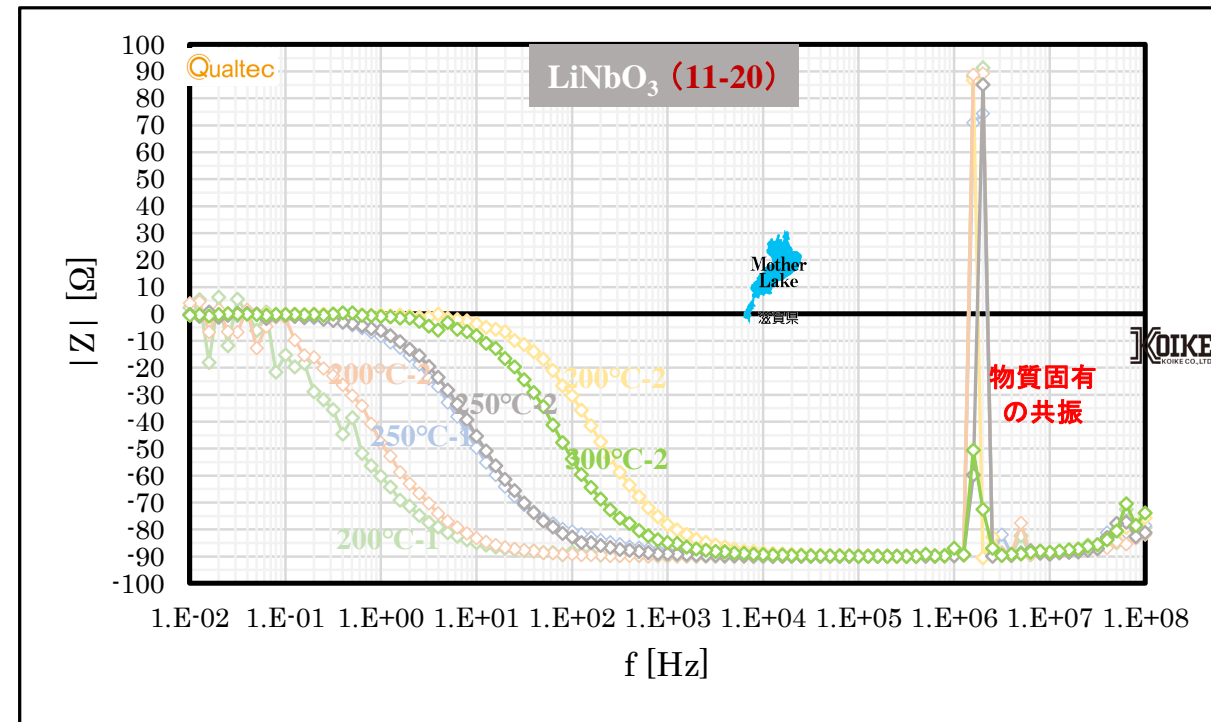
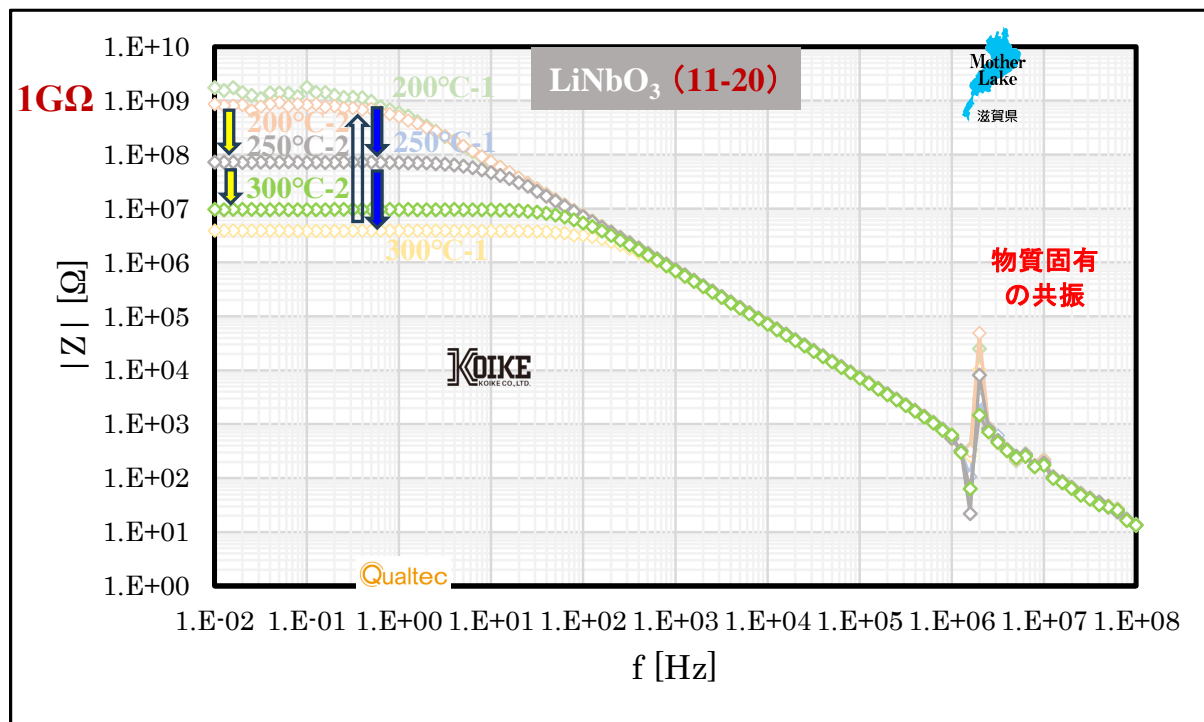
1回目の250°C昇温でインピーダンス値低下し、300°C昇温後に降温・再昇温しても元には戻らず！

★★ (10-10), (11-22)も同様の傾向 ★★

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

基本面に直交

【結果②】 (11-20) 1回目&2回目昇温 (代表データのみ表示)

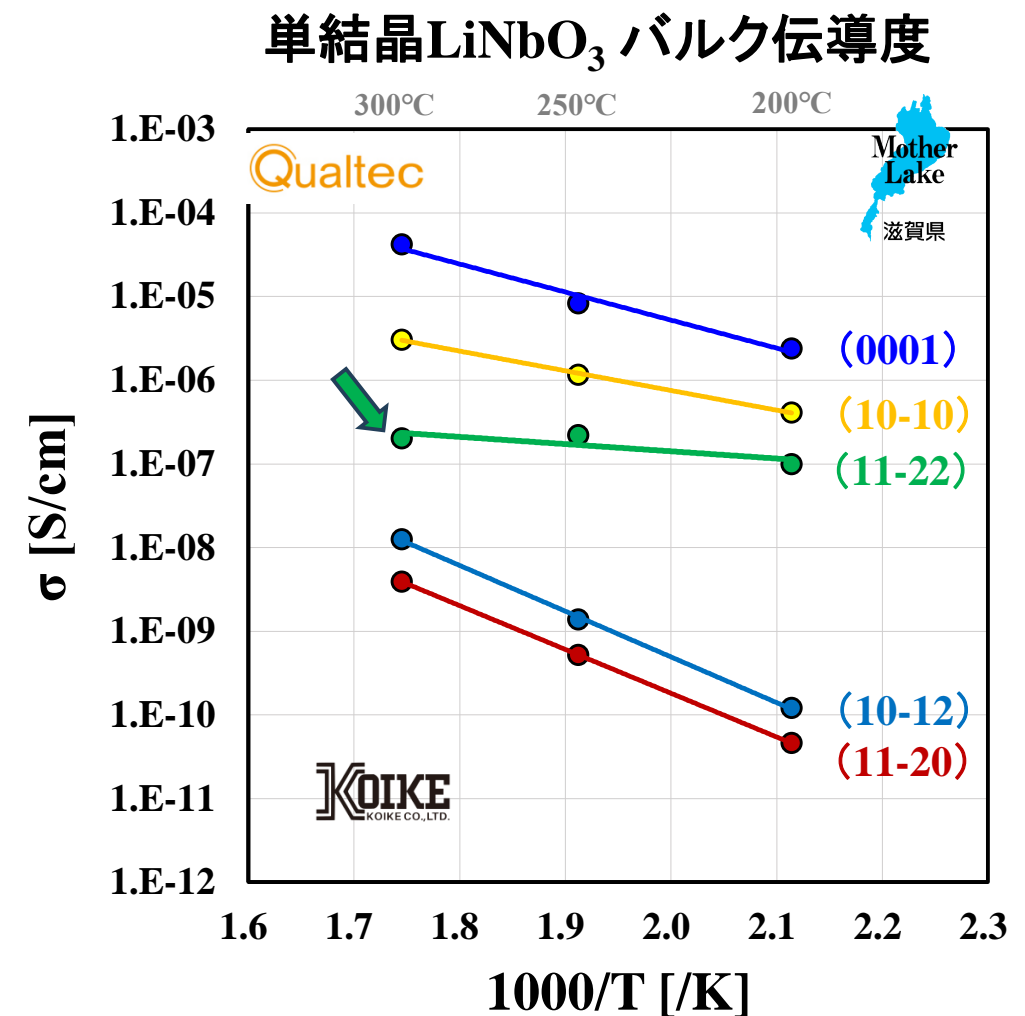


1回目の250°C昇温でもインピーダンス値はさほど低下しない！2回目も同様。

★★ (10-12)も同様の傾向 ★★

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【結果③】 全試料のアレニウスプロット ※2回目昇温時の代表データからイオン伝導度を算出



<注> (11-22)の300°C測定データは50ΩTD装着し忘れのため異常値！

1. はじめに
2. 単結晶LiNbO₃
3. 交流インピーダンス測定 (予備測定)
4. 交流インピーダンス測定 (本測定)
5. **まとめ**

5. まとめ

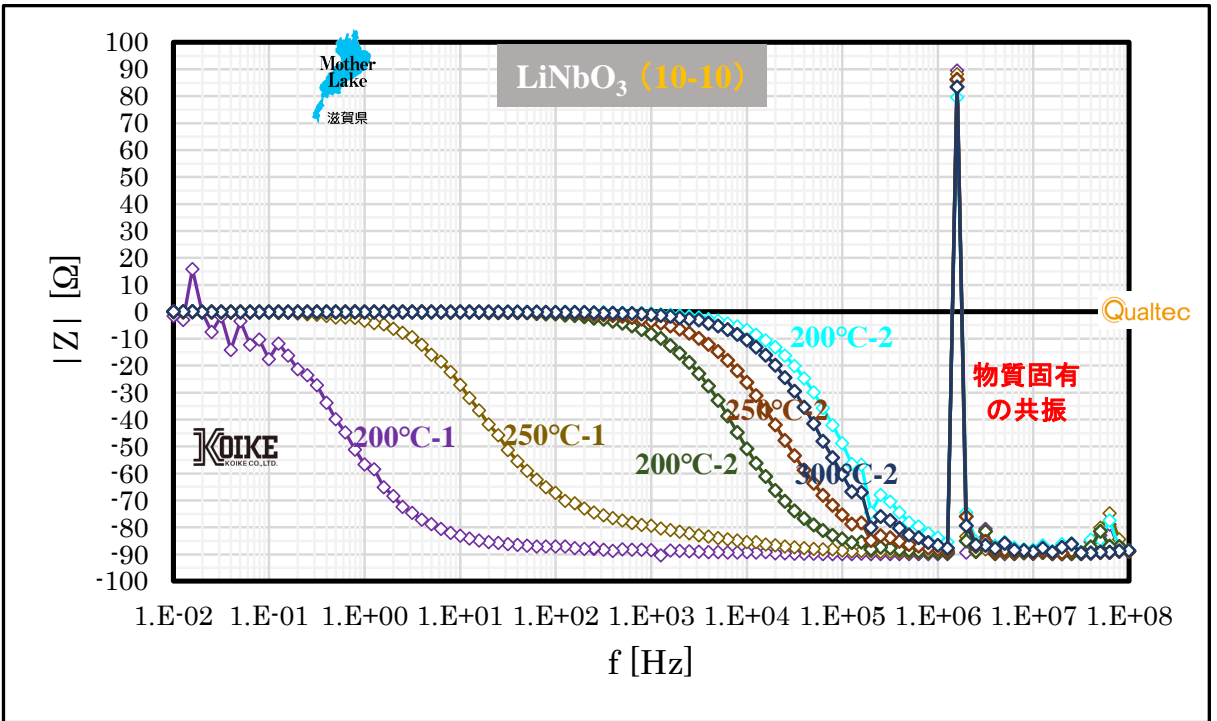
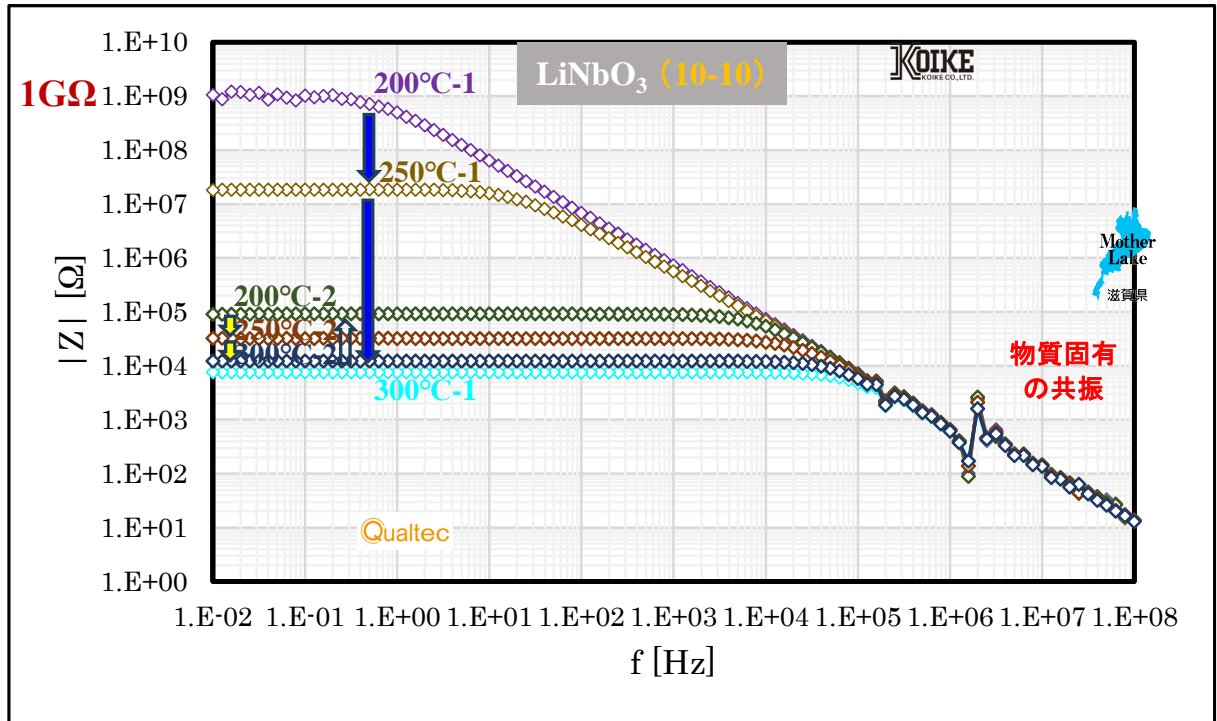
- 単結晶LiNbO₃の高精度・広帯域交流インピーダンス測定を実施し、イオン伝導度の方位依存性を示した。
- LiNbO₃には、その圧電性・焦電性・強誘電性などから電池と同様の交流インピーダンス法を適用すべき！
インピーダンスアナライザ専用機、DCブロックなど ※ポテンショスタットは使用しない。
- LiNbO₃は測定中に物質自体が変化するため、1回昇温では特性評価に不十分である。 → 2回昇温

※本講演資料(PDF)は、弊社HPにて後日公開予定です。

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

基本面に直交

【結果①】 (10-10) 1回目&2回目昇温 (代表データのみ表示)



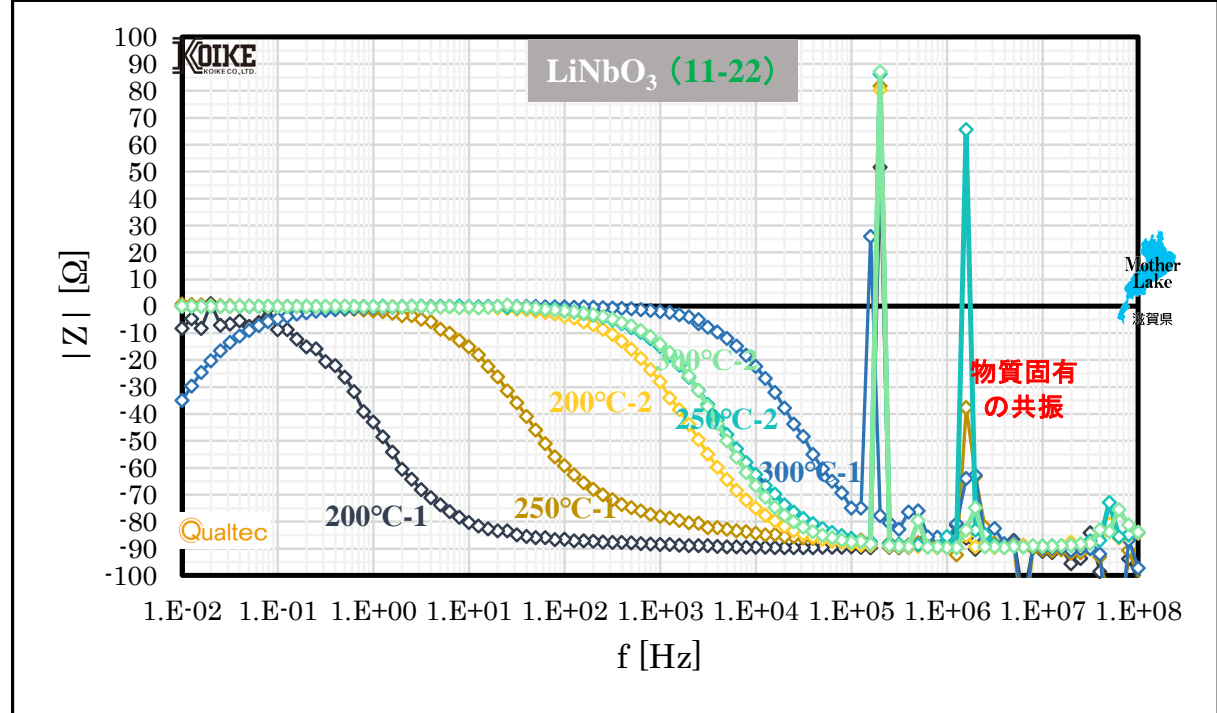
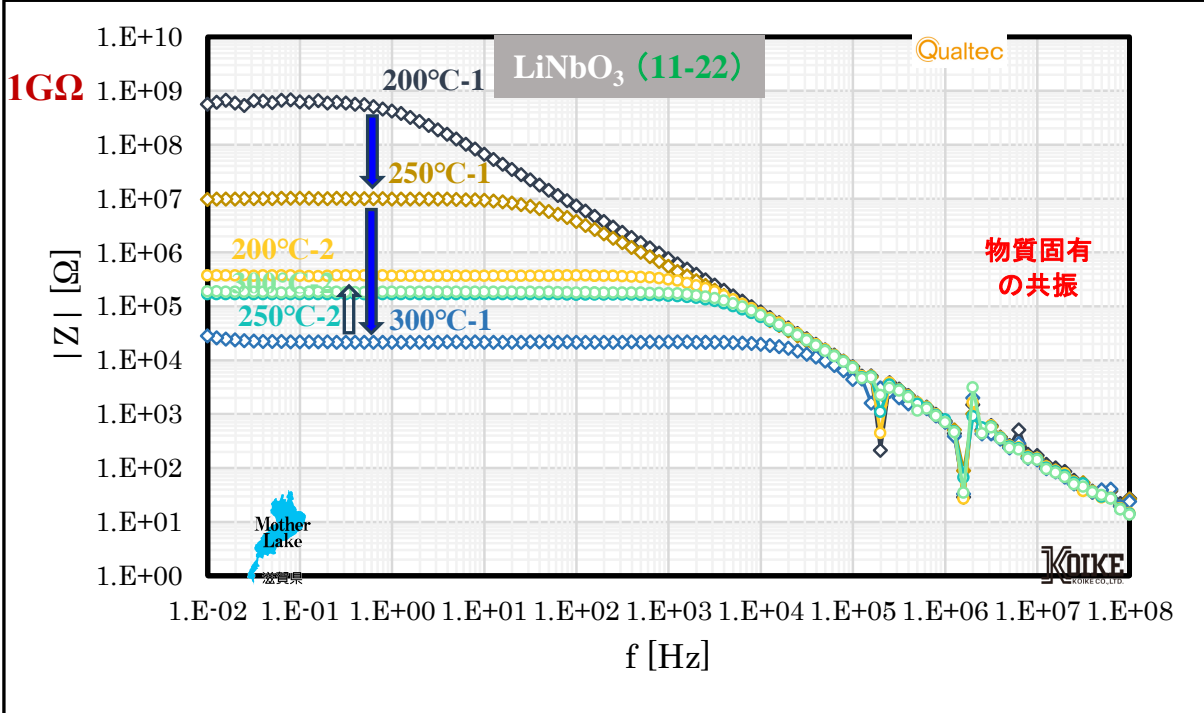
1回目の250°C昇温でインピーダンス値低下し、300°C昇温後に降温・再昇温しても元には戻らず！

★★ (0001), (11-22)も同様の傾向 ★★

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【結果①】 (11-22) 1回目&2回目昇温 (代表データのみ表示)

<注>300°C-2測定データは50ΩTD装着し忘れのため異常値!

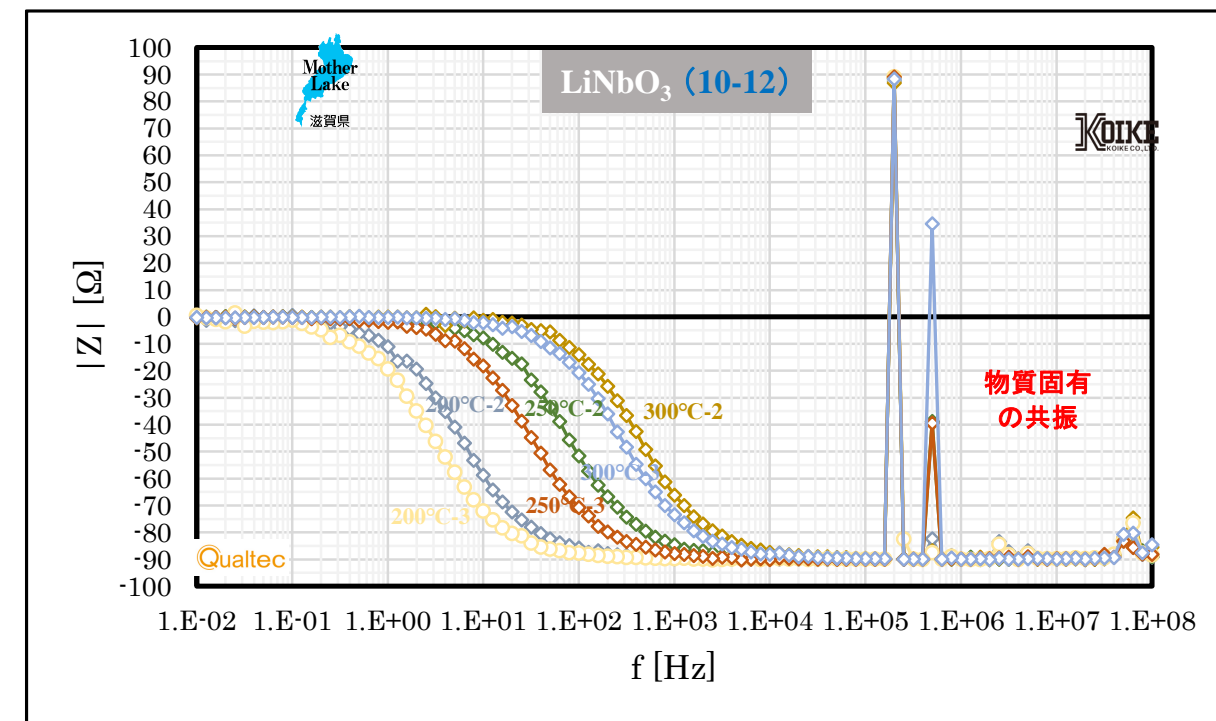
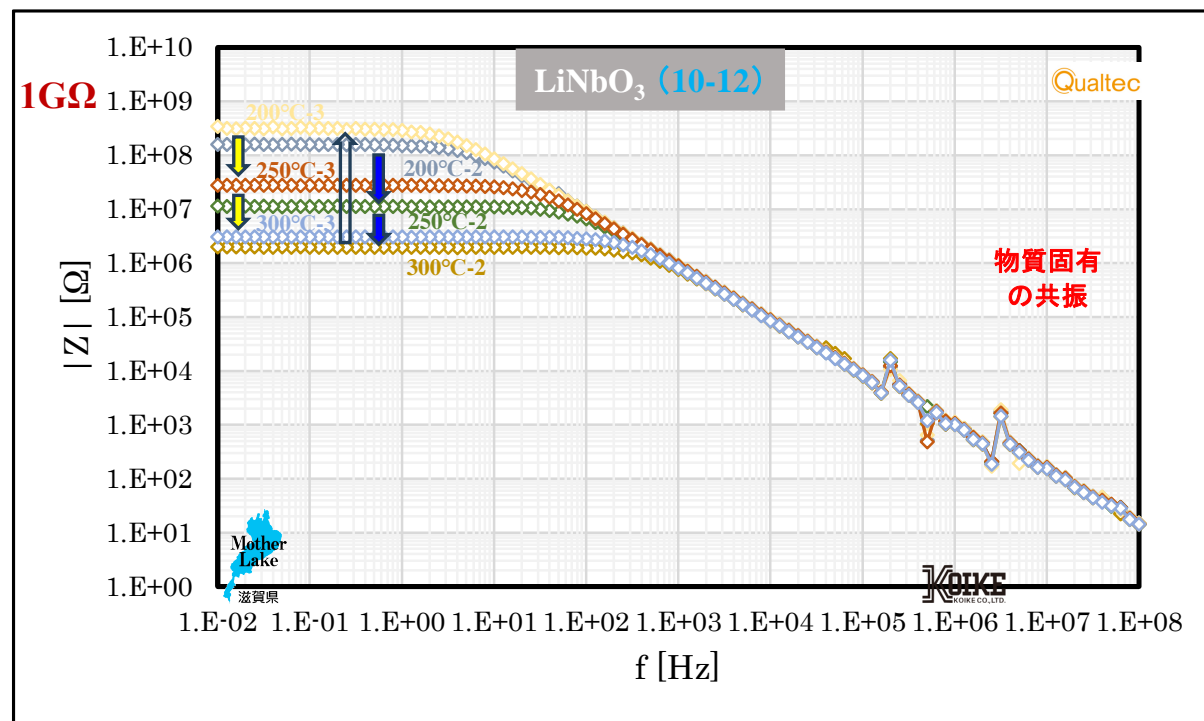


1回目の250°C昇温でインピーダンス値低下し、300°C昇温後に降温・再昇温しても元には戻らず!

★★ (0001), (10-10)も同様の傾向 ★★

4. 交流インピーダンス測定 (本測定)

【結果②】 (10-12) 1回目&2回目昇温 (代表データのみ表示)



1回目の250°C昇温でもインピーダンス値はさほど低下しない！2回目の同様。

★★ (11-20)も同様の傾向 ★★