

平成22年5月9日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760453

研究課題名（和文） 超音波共鳴法による圧電性酸化物の弾性・圧電定数精密計測

研究課題名（英文） Measurements of elastic constants and piezoelectric coefficients by resonance ultrasound spectroscopy

研究代表者

垂水 竜一（TARUMI RYUICHI）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30362643

研究成果の概要（和文）：

本研究課題は、超音波共鳴法を用いて圧電性酸化物を中心とした固体材料の弾性定数、圧電定数およびそれらの温度依存性を精密計測するとともに、群論と格子力学に基づいた理論解析を通して、材料特性改善のための設計指針を見出すことを目的とした。主要な研究成果としては、機能性酸化物 C12A7、 $\alpha$  鉄単結晶、およびバルク金属ガラスに対する研究成果の論文発表が挙げられる。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we investigated temperature dependent elastic constants and piezoelectric coefficients of advanced ceramics and metallic materials by using resonance ultrasound spectroscopy. Experimental results are analyzed within a framework of group theoretical lattice dynamics perturbation approach. Some experimental results, obtained from C12A7, alpha-iron single crystal and bulk metallic glasses, have been published in international journals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：超音波共鳴法、弾性定数、圧電定数、精密計測、低温計測

## 1. 研究開始当初の背景

従来にない新しい機能を有した材料の開発、および既存の材料でもその特性を大きく改善させることは、鉱物資源に乏しい我が国においては極めて重要な研究課題であり、現

行の科学技術戦略においても一つの主軸として設定されている。ここで、材料の特性を十二分に引き出すためには、このような材料自体の開発と並行してその特性を精密に評価する優れた計測技術の確立が不可欠であ

り、今後積極的な展開が必須となる研究課題と考えられる。

固体材料の弾性定数と圧電定数は、材料のあらゆる力学的な特性・機能と相関を持ち、一度計測されれば恒久的に値が修正されることのない基礎物性値である。また圧電特性は、実用面においてフィルターやセンサーなど様々な現行のデバイスに利用されており、近い将来、MEMS やマイクロマシンといった超微小デバイスにおける駆動源としての利用が期待されている重要な材料特性である。ところが、これらの材料定数に関する従来の計測値は深刻なバラツキを示し、上記の超微小デバイスを精密設計する上で極めて大きな障害となっている。

研究代表者はこれまで、超音波共鳴法と呼ばれる独自の計測技術に関する研究を進めてきた。この計測手法は固体材料の共振周波数を精密に計測することで、弾性定数や圧電定数といった材料定数を逆解析的に決定する手法である。圧電性材料に対する従来の計測値が深刻なバラツキを示し、その結果、新規デバイス設計の障害を引き起こしているという現状を改善すべく、超音波共鳴法を駆使することで圧電性酸化物に対する弾性定数と圧電定数の精密計測を開始した。その結果、これまでの研究で既に、実用上最も重要な圧電体であるアルファ水晶に対する全ての独立な弾性定数および圧電定数を、5 K ~ 室温の温度範囲で精密計測することに成功した。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、上記の超音波共鳴法を利用して、実用上重要となる様々な圧電性酸化物の弾性定数と圧電定数、およびそれらの温度依存性を従来にない精度で系統的に精密計測することを目的とする。

## 3. 研究の方法

試料には、結晶方位の正確な制御のもと（結晶方位誤差  $0.1^\circ$  以内）、1 辺が約 10 mm の直方体形状へ加工した単結晶試料を用いる。計測には研究代表者がこれまで利用してきた超音波共鳴法を採用する。この手法では、単結晶試料の共振周波数から弾性定数と圧電定数を決定するため、これらの材料定数の決定精度は共振周波数の計測精度に依存する。以下に、使用した超音波計測システムについて概説する。

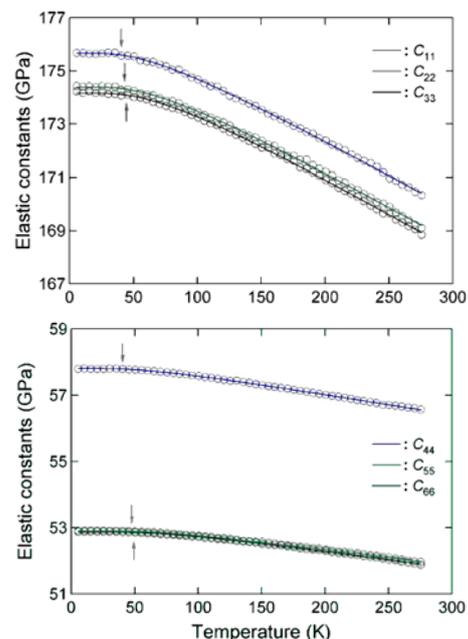
シンセサイザーより発生させた電圧信号をバイポーラアンプで増幅し、クライオスタット内に設置した 3 点支持型計測ユニットへ送る。試料より得られた電圧信号（超音波信号）は差動アンプを介して増幅後、バンドパスフィルターでノイズを除去し、デジタルオシロスコープにてアナログ/デジタル変換を

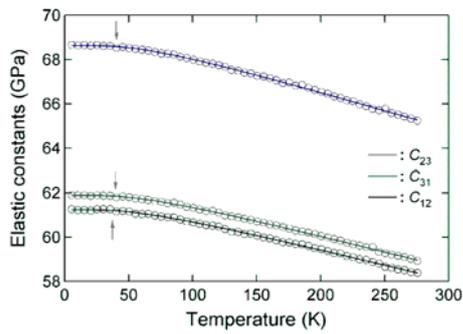
行う。得られたデータにフーリエ変換を施し、その振幅を出力信号としてコンピュータに記憶する。以上の操作を約 100 kHz ~ 2 MHz まで 1 Hz 刻みで行うことにより、試料の持つ共振周波数を  $10^{-6}$  オーダーの精度で決定することができる。計測装置は全て GPIB 接続されており、制御用コンピュータに組み込んだ自作のプログラムにより全自動での計測を実現している。また、3 点支持型計測ユニットと試料は He ガスを冷媒としたクライオスタット内に設置されているため、4 K ~ 室温の温度範囲において、0.1 K の誤差で温度制御を行うことが可能である。

## 4. 研究成果

### (1) C12A7 結晶の計測結果

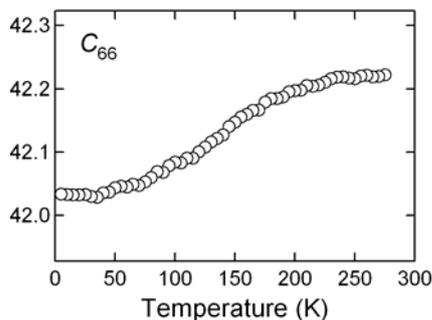
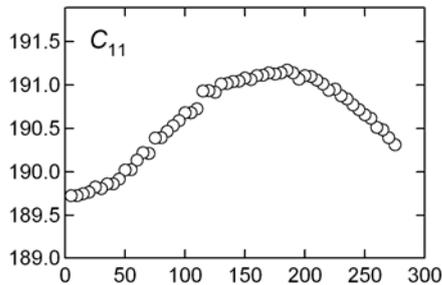
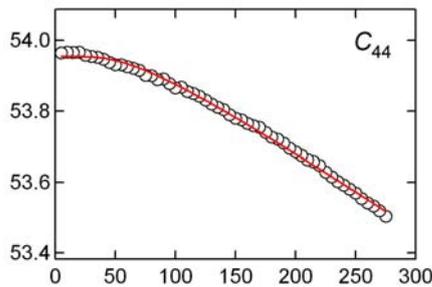
5K から室温の温度領域において、C12A7 単結晶の弾性定数計測に成功した。下図に C12A7 単結晶より得られた弾性定数の温度依存性を示す。斜方晶の対称性を仮定し、9 個の独立な弾性定数成分について計測を行った結果、図に示すように、計測した全温度域にわたって弾性定数は明確な正方晶系の対称性を有することが明らかとなった。この結果は、C12A7 結晶のケージ内に存在する酸素イオンがランダムにケージを占有しているのではなく、特定の規則配置を持つことを意味している。すなわち、酸素イオンは C12A7 結晶の対称性を破っており、その取りえる構造は点群  $D_{2d}$  もしくは点群  $S_4$  の何れかであると結論できた。





(2) ランガサイトの計測結果

5K から室温の温度領域において、ランガサイト単結晶の全ての弾性定数、および圧電定数を計測することに成功した。下図に得られた弾性定数の温度依存性の一例を示す。

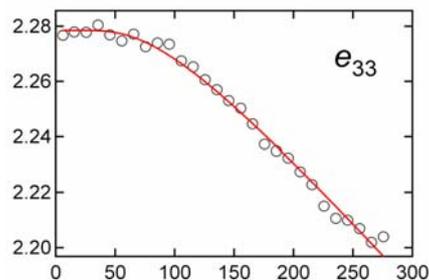
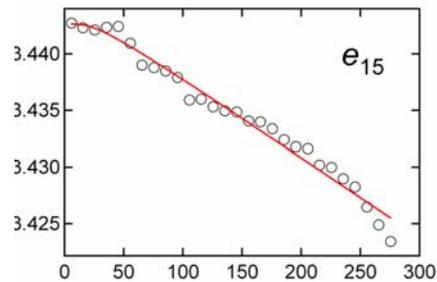


弾性定数  $C_{44}$  (および  $C_{14}$ ) は、上図に示すように温度低下とともに単調な増加を示したが、 $C_{11}$  (および  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ) は約 200K までは単調増加するものの、200K より低温では緩やかに減少することが分かる。一方、 $C_{66}$  (および圧電定数  $e_{11}$ ) は、図に示すように温

度低下とともに単調な減少を示すことが明らかとなった。従って、ランガサイトの弾性・圧電定数の温度依存性は、温度低下に伴う (i) 単調増加、(ii) 200K を境とした増加と減少、(iii) 単調減少の 3 タイプに分類されることが明らかとなった。さらに、本来独立な物性値であるはずの弾性率  $C_{66}$  と圧電定数  $e_{11}$  の間には極めて強い正の相関関係が見出された。これらの結果を群論と格子力学の摂動展開法を用いて理論解析した結果、タイプ(ii)の温度依存性は熱収縮によりユニットセル内で生じる A1 対称性の内部ひずみモードが、またタイプ(iii)の温度依存性と弾性率  $C_{66}$  と圧電定数  $e_{11}$  間の強い相関関係は E 対称性の内部ひずみモードに起因した結果として説明する事ができた。

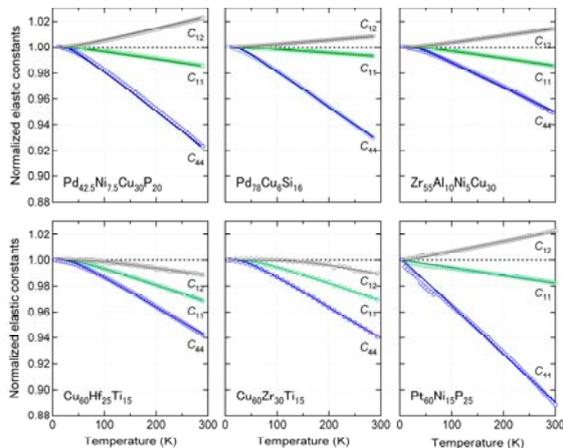
(3) リチウムナイオベイトの計測結果

5K から室温の温度領域において、リチウムナイオベイト単結晶の全ての弾性定数、および圧電定数を計測することに成功した。リチウムナイオベイトは、温度の低下とともに全ての弾性定数および圧電定数が単調に増加するという極めて一般的な傾向を示したが、下図に示すように、圧電定数  $e_{15}$  (および  $e_{22}$ ) は低温度域における圧電定数の上昇が直線的であったのに対して、 $e_{33}$  (および  $e_{31}$ ) は約 100K 近傍でこの上昇率が緩慢となる、量子力学的なゼロ点振動効果が顕著に認められた。群論と格子力学の摂動展開法を用いた理論解析の結果、両者の相違は熱収縮に伴ってユニットセル内で生じる E 対称性の内部ひずみモードに起因することが明らかとなった。



(4) バルク金属ガラスの計測結果

圧電性酸化物の計測と並行して、先端金属材料であるバルク金属ガラスの低温域における弾性定数計測を行った。以下に得られた結果を示す。計測は、Pd系、Zr系、Cu系の3系統の金属ガラスに対して実施し、計測温度範囲は5K~室温とした。以下に計測結果を示す。



Material	Temp.(K)	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	B	ν	Θ <sub>D</sub>
Pd <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16</sub>	5.6	278.8	224.6	27.3	242.4	0.45	235
	300	276.3	226.9	24.7	243.3	0.45	(224)
Pd <sub>42.5</sub> Ni <sub>7.5</sub> Cu <sub>30</sub> P <sub>20</sub>	10.0	213.8	134.7	39.6	161.0	0.39	293
	300	210.8	137.7	36.5	162.1	0.40	(282)
Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub>	5.6	155.9	86.8	34.6	109.8	0.38	286
	300	152.6	87.9	32.3	109.5	0.37	(282)
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>	5.0	179.0	103.3	37.8	128.6	0.37	302
	300	169.7	102.1	33.8	124.6	0.38	(286)
Cu <sub>60</sub> Hf <sub>25</sub> Ti <sub>15</sub>	5.0	181.3	102.0	39.7	128.4	0.36	274
	300	177.5	102.7	37.4	127.6	0.37	(266)

図と表より明らかなように、バルク金属ガラスの弾性的性質は互いに類似していることが確認された。結晶性金属材料との大きな相違点としては、バルク金属ガラスが比較的大きなポアソン比を有する事が挙げられる。特に、Pd系で見られたポアソン比0.45は、等方弾性体の持つ熱力学的上限値0.5と極めて近い。この性質は、液体構造を凍結したバルク金属ガラスの持つ非晶質構造に起因したものであると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

① S. W. Kim, R. Tarumi, H. Iwasaki, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, 査読有, Thermal conductivity and Seebeck coefficient of 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electride with a cage structure, Physical Review B, vol. 80, p.075201 (2009).

② 垂水竜一, 査読無し, 共鳴超音波スペクトロスコピー法による圧電性酸化物の力学物性評価, 超音波 TECHNO, 第21巻, 第6号, pp.82-86 (2009).

③ 垂水竜一, 査読無し, 共鳴超音波スペクトロスコピー-音色で探る固体材料の力学と物性-, まてりあ (日本金属学会誌「新進気鋭」) vol. 48, No. 8, pp. 420-423 (2009).

④ R. Tarumi, K. Shiraishi and M. Hirao, High temperature elastic constants of α-Fe single crystal studied by electromagnetic acoustic resonance, 査読有, ISIJ International, vol. 49, pp.1432-1435 (2009).

⑤ 垂水竜一, 葉山宜敬, 平尾雅彦, 査読有, 電磁超音波共鳴法を用いたPd基およびZr基バルク金属ガラスの高温弾性定数評価, 材料 Vol. 58, No. 3, pp.209-214 (2009).

⑥ 垂水竜一, 平尾雅彦, 査読無し, バルク金属ガラスの弾性定数とその温度依存性, 超音波 TECHNO, 第21巻, 第1号 pp.70-74 (2009).

⑦ R. Tarumi, N. Hayama, M. Hirao, H. Kimura and A. Inoue, 査読有, Elastic properties of Pd-based bulk metallic glasses studied by ultrasound spectroscopy, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 3807 (2008).

⑧ 佐久間亮, 垂水竜一, 平尾雅彦, 市坪哲, 松原英一郎, 才田淳治, 査読有, 分子動力学-Voronoi多面体分割法を用いたガラス転移現象の統計解析, 日本金属学会誌第72巻 第3号 pp.158-162, (2008).

⑨ R. Tarumi, Y. Kawasaki, H. Ogi, M. Hirao and T. Kagayama, 査読有, Pressure dependent shear modulus of polycrystalline Al studied by electromagnetic acoustic resonance, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 1763 (2008).

[学会発表] (計8件)

① Ryuichi Tarumi, Resonance Ultrasound Spectroscopy –acoustic resonance of solids and its application to materials science-, Solid Mechanics and Materials Engineering Seminar, University of Oxford, 8st February 2010 (Invited).

② 松久朋弘, 渋谷陽二, 垂水竜一, 共鳴超音波スペクトロスコピー法によるLiTaO<sub>3</sub>の弾性・圧電定数評価, 日本機械学会関西学生会平成20年度学生員卒業研究発表講演会, 2009年3月15日.

③ R. Tarumi, H. Ogi and M. Hirao, Elastic and piezoelectric constants of α-SiO<sub>2</sub> and La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> -RUS measurements and group theoretical analysis-, International congress on ultrasonics (ICU2009), 11-17

- January, 2009 Santiago, Chile (Invited).
- ④ 山本昌孝, 垂水竜一, 平尾雅彦, 平野正浩, 金聖雄, 細野秀雄, Elastic constants of C12A7 single crystals studied by resonance ultrasound spectroscopy, 第29回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム (2008年11月11日~13日).
  - ⑤ 林勇気, 垂水竜一, 平尾雅彦, Elastic and piezoelectric coefficients of LiNbO3 single crystal - RUS measurement and group theoretical analysis -, 第29回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム (2008年11月11日~13日).
  - ⑥ 垂水竜一, 共鳴超音波スペクトロスコピー -音色で探る固体力学-, 東京工業大学精研談話会 2008年10月15日 (依頼公演).
  - ⑦ Ryuichi Tarumi, MD simulation on glass transition in Lennard-Jones system, 熊本大学工学部マテリアル工学科特別講演会 2008年9月26日 (依頼公演).
  - ⑧ 垂水竜一, Lennard-Jones系ガラスの分子動力学計算 -局所密度ゆらぎとその表現法-, 日本材料学会 分子動力学部門・バルク金属ガラス部門 合同講演会, 2008年9月4日 (依頼講演).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

垂水 竜一 (TARUMI RYUICHI)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30362643

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし