



Title	共振超音波スペクトロスコピーを用いた機能性窒化物・酸化物の弾性特性及び圧電特性に関する研究
Author(s)	足立, 寛太
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/69606">https://doi.org/10.18910/69606</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

共振超音波スペクトロスコピーを用いた機能性  
窒化物・酸化物の弾性特性及び圧電特性に関する研究

平成 30 年 3 月

足立 寛太

共振超音波スペクトロスコピーを用いた機能性  
窒化物・酸化物の弾性特性及び圧電特性に関する研究

博士(工学)論文提出先  
大阪大学大学院基礎工学研究科

平成30年3月

足立 寛太

## Abstract

In this thesis, I studied elastic and piezoelectric properties of functional nitrides and oxides, GaN,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, using resonant ultrasound spectroscopy (RUS). Firstly, I built the antenna-transmission acoustic-resonance (ATAR) measurement system, where free vibrations of a specimen are excited and detected via piezoelectricity, to measure the complete set of elastic constants of a thin specimen at cryogenic temperatures. I measured the five independent elastic constants of GaN between 10 and 305 K using this system and determined the Debye characteristic temperature to be 636 K from the zero-temperature elastic constants. The mode Grüneisen parameter was determined from the temperature dependence of each elastic constant, which is larger along the *c* axis than along the *a* axis, displaying anisotropy in lattice anharmonicity.

Secondly, I developed a novel method for measuring piezoelectric coefficients of piezoelectric semiconductors like GaN. It determines piezoelectric coefficients from free-vibration resonance-frequency shifts at elevated temperatures caused by disappearance of apparent piezoelectricity due to the phonon-assisted hopping conduction of carriers. I measured the frequency decrements of eight vibrational modes using the laboratory-build tripod-type RUS system and determined all the three piezoelectric coefficients of GaN via inverse calculation.

Thirdly, I measured elastic constants of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the RUS/Laser technique. It can unambiguously identify resonant modes without reported values of elastic constants by measuring displacement distributions of a crystal surface through laser-Doppler interferometry and comparing them with computed distributions. Using this method, I accurately determined all the thirteen elastic constants of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which have never been reported, including calculated values.

Finally, I studied avoided crossing of mechanical resonant modes in  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. I measured resonance frequencies of  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> between 30 and 305 K using the ATAR method. Some sets of the measured frequencies showed avoided crossing, including one caused by mode coupling. Theory of linear elasticity failed to reproduce avoided crossing between resonance frequencies with different resonant modes, indicating that the avoided crossing results from non-linear coupling.

# 目次

<b>第 1 章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1 構造性材料と機能性材料 . . . . .	1
1.2 弹性特性及び圧電特性の研究意義 . . . . .	1
1.3 本論文の対象と構成 . . . . .	3
<b>第 2 章 共振超音波スペクトロスコピー</b>	<b>4</b>
2.1 はじめに . . . . .	4
2.2 弹性定数及び圧電定数の決定原理 . . . . .	4
<b>第 3 章 GaN に対する極低温弾性定数計測</b>	<b>7</b>
3.1 はじめに . . . . .	7
3.2 弹性定数の決定手法 . . . . .	7
3.3 計測装置 . . . . .	8
3.4 試料 . . . . .	9
3.5 室温から極定温における弾性定数計測 . . . . .	11
3.6 考察 . . . . .	13
<b>第 4 章 GaN に対する新たな圧電定数計測法の開発</b>	<b>22</b>
4.1 はじめに . . . . .	22
4.2 新たな圧電定数計測法 . . . . .	23
4.3 新たな圧電定数計測法を用いた GaN の圧電定数計測 . . . . .	25
<b>第 5 章 <math>\beta</math>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性特性の解明</b>	<b>31</b>
5.1 はじめに . . . . .	31
5.2 試料 . . . . .	32
5.3 RUS/LDI 法を用いた $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の弾性定数計測 . . . . .	32
<b>第 6 章 <math>\alpha</math>-TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差の研究</b>	<b>39</b>
6.1 はじめに . . . . .	39
6.2 擬交差の観測 . . . . .	40
6.3 線形弾性論による擬交差の再現 . . . . .	42
<b>第 7 章 結言</b>	<b>44</b>

## 第1章 緒言

### 1.1 構造性材料と機能性材料

石器時代の石器に始まり、鉄鋼、軽合金、プラスチック、セラミックス、半導体など、これまで様々な材料が発見・開発されてきた。これらは使用用途により構造性材料と機能性材料に大別することができる。構造性材料は荷重に対して形状・構造を保つ役割を担う材料であり、構造物の部材に使用される鉄筋コンクリートや飛行機又は車の外形に使用されるアルミニウム合金などがこれに当たる。構造性材料は力学特性の中でも特に強度が要求されるため、鉄鋼に代表される金属材料が主流であるが、繊維強化複合材料などの新材料の実用化も進んでいる。例えば、現在先進複合材料として注目を集めている炭素繊維強化プラスチックは、密度が鋼の約1/6でありながら鋼と同等以上の引張強度を有し、<sup>[1]</sup> 軽量かつ高強度の構造性材料が要求される航空宇宙産業において需要が年々拡大している。

一方、機能性材料はデバイスに特定の機能を発現させることを目的として使用される。機能性材料には、半導体材料、圧電材料、形状記憶合金、磁性材料、触媒材料、高温超伝導材料など多様な材料が該当し、応用分野も多岐に渡る。機能性材料の工学的な応用価値は高く、例えば、トランジスタやコンデンサなどの半導体素子は現代文明を支える様々な電子機器、交通や通信などの社会インフラにおいて欠かすことができない。また、高温超伝導材料は核磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging : MRI) やリニアモーターカーなどに利用され、室温超伝導材料の開発は各産業を革新的に発展させると予想されている。従って、機能性材料は各産業分野の発展及び技術革新において重要な役割を果たすため、世界中で研究開発が進んでいる。

### 1.2 弹性特性及び圧電特性の研究意義

材料の機械特性を正確に把握することは、その材料の力学的機能を存分に発揮したデバイスの設計に欠かすことができない。中でも、弾性定数と圧電定数は重要な設計パラメータとなる。例えば、携帯電話等の無線通信デバイスでは表面弾性波 (Surface Acoustic Wave : SAW) フィルタや圧電薄膜共振子 (Film Bulk Acoustic Resonator : FBAR) フィルタなどの音響フィルタが多数使用され決定的な役割を果たしている。これらのフィルタ特性は使用材料の弾性定数と圧電定数に大きく依存する。しかし、工学的に価値が高い機能性材料は合成の難しさからくる試料サイズの制約や結晶対称性の低さなどに起因して弾性定数及び圧電定数を正確に計測することが困難な場合がほとんどである。その中にはデバイスとして既に実用化されているものもあるが、設計パラメータが未知であるため性能の正確な理論予測が行えず、多大な労力と費用を投入して作成条件を調整し、デバイスとして使用可能な製造条件を見出しているにすぎない。

弾性定数は物性の根幹をなす原子間ポテンシャルと深く関わっているため、学術的にも重要である。Fig. 1.1 (a) に2体原子間ポテンシャルの一例としてレナード・ジョーンズポテンシャルを示す。0 Kにおいて原子はポテンシャルの平衡点に位置し、零点エネルギーにより振動している。有限温度では原子のエネルギーが熱エネルギーの分だけ増加し、原子間ポテンシャルの非調和性に起因して原子の平均的な位置が平衡点から移動する（赤丸）。Fig. 1.1 (a) に示すように、一般的に

温度が上昇すると格子定数も増加するため、物質は熱膨張を起こす。一方、弾性定数は原子間ポテンシャルの距離に関する2階微分に相当する量であり、ポテンシャルの曲率を反映する。一般的に格子定数が増加するほど曲率は小さくなるため、弾性定数は温度の上昇に伴い低下する。<sup>[2]</sup>しかし、原子間ポテンシャルが調和的、つまり、2次関数で表される場合は格子定数及び弾性定数の温度依存性は現れない。なぜなら、この時はFig. 1.1 (b) に示すように熱エネルギーにより原子のエネルギーが変化しても原子の平均的な位置は平衡点から移動しないためである。従って、弾性定数の温度依存性は原子間ポテンシャルの非調和性を示す重要な指標であり、その計測意義は大きい。特に、極低温域の温度依存性は重要な物性情報を含んでおり、実際にそこからは固体物理学において重要な Debye 温度と Grüneisen パラメータが求まる。Debye 温度は物質の振動特性に深く関わる物性値であり、主に比熱や融点に関係する。<sup>[3, 4]</sup>また、Grüneisen パラメータは材料の非調和性の強さを表すパラメータであり、熱膨張などに関係する。<sup>[4]</sup>

また、弾性定数の極低温計測は理論的研究においても重要な役割を果たす。物性値の計測が困難な材料に対しては第一原理計算などによる理論予測が効果的である。第一原理計算は本来一切の実験値を必要とすることなく様々な物性値を予測することができるが、実際には様々な実験的・経験的パラメータを導入する必要があり、計算結果もこれらのパラメータに大きく依存する。そのため、多くの場合、格子定数のような基礎物性値が実験値と一致するように電子の交換相關ポテンシャルの近似法やカットオフエネルギー等の計算条件が設定される。上述したように弾性定数は原子間ポテンシャルの曲率を反映するため、最適な計算条件を探索する過程において重要なとなる。つまり、格子定数(平衡点)と弾性定数(曲率)が実験値と一致する計算モデルは、実際の原子間ポテンシャルを良く再現できており、他の物性値の理論予測にも信頼性が得られる。しかし、第一原計算では0 Kでの値が求まるため、比較する実験値も0 Kでの値でなければならない。従って、極低温域における弾性定数計測は計算結果との比較上重要なとなる。

機能性材料の物性は特異なものが多々、学術的関心が高い。弾性特性も例外ではなく、これまで様々な機能性材料の特異な弾性特性が報告されている。例えば、Drymiotis らは負の熱膨張(温度の低下に伴い体積が増加する)を示す  $ZrW_2O_8$  の弾性定数を300 Kから0 Kまで温度を下げて計測し、体積が増加する一方で体積弾性率が40 %も増加することを示した。<sup>[5]</sup>また、Ledbetter らは  $TiB_2$  のせん断弾性定数の面内と面外方向における異方性が、層状構造を有するにも関わらず

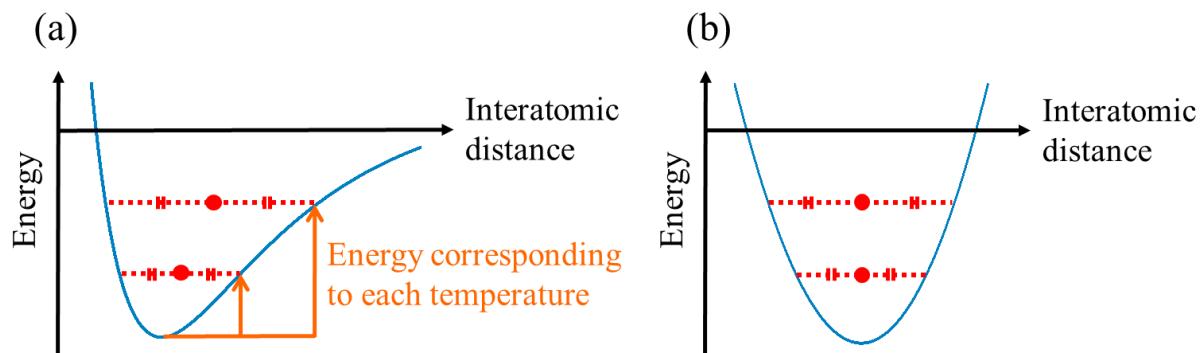


Fig. 1.1 (a) Lennard-Jones potential and (b) a harmonic potential. The red solid circles show average interatomic distance at each temperature.

非常に小さいことを報告した。<sup>[6]</sup>

### 1.3 本論文の対象と構成

以上より、機能性材料の弾性特性及び圧電特性の解明は工学的にも学術的にも重要な課題であり、その研究意義は大きい。そこで、本研究では機能性材料の中でも特に窒化物と酸化物に着目し、各機械特性の解明に取り組んだ。本研究では初めに GaN に着目した。GaN は、近年、高品質試料の作成が可能となった材料であり、<sup>[7, 8]</sup> その弾性定数<sup>[9-14]</sup> と圧電定数<sup>[14-16]</sup> はすでに報告されているが、高品質の GaN 試料の形状は薄板形状に限られることに起因して未だに十分に信頼性が高い結果は得られていない。特に、圧電定数に関してはある特定の圧電定数のみの計測に限られている。そこで、本研究では GaN に対する極低温弾性定数計測及び新たな圧電定数計測法の開発に取り組んだ。続けて、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に着目し、その弾性特性の解明を行った。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は結晶対称性が低く、結晶構造自体は 1960 年に解明されているにも関わらず、<sup>[17]</sup> 弹性定数は未だに計算値も含めて報告されていない。本研究では最後に  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> に着目した。 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> は学術的に興味深い材料であり、負のポアソン比やヤング率の強い異方性などこれまでに様々な特異な弾性特性が報告されている。<sup>[18]</sup> 本研究では新たに力学共振モード擬交差(詳細は 6.1 節)の特性やメカニズムの解明に取り組んだ。

本研究では材料の弾性特性と圧電特性を調べるために共振超音波スペクトロスコピーを利用した。そこで、本論文ではまず第 2 章で共振超音波スペクトロスコピーについて解説する。続いて、第 3 章で GaN の極定温弾性定数計測に関する研究成果を述べ、第 4 章では新たな圧電定数計測法を用いた GaN の圧電定数計測について解説する。その後、第 5 章で  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性特性に対する研究成果を述べ、第 6 章に  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差に関する研究成果をまとめる。最後に、本研究で得た成果と知見を第 7 章に示す。

## 第2章 共振超音波スペクトロスコピー

### 2.1 はじめに

弾性定数は従来、引張試験法や曲げ試験法等の静的手法や超音波パルスエコー法や共振法等の動的手法により計測されてきた。また、圧電定数も圧電体に動的な弾性定数計測法を適用することで弾性定数と共に計測されてきた。<sup>[19-24]</sup>しかし、これらの手法で独立な全ての弾性定数及び圧電定数を決定するためには、結晶方位が異なる試料を複数用意し、それぞれの試料に対して独立な計測を行い、計測により得た複雑な連立方程式を解く必要がある。この時、最低でも独立な定数(未知数)の数だけ連立方程式を得る必要があるため、結晶対称性が低い(独立な定数の数が多い)材料ほど必要な試料の数が多くなり、従来法の適用が困難となる。特に、結晶対称性が低く、かつ、試料サイズが制約される材料に対しては、結晶方位の異なる試料を従来法が適用可能なサイズで独立な全ての弾性定数と圧電定数を求めるために十分な数だけ切り出すことは難しく、計測できるのは特定の弾性定数及び圧電定数に限られる。

このように従来法の適用が困難な材料に対する有効な弾性定数計測法として共振超音波スペクトロスコピー(Resonant Ultrasound Spectroscopy: RUS)が考案された。<sup>[25-28]</sup>この手法は単一の試料から独立な全ての弾性定数を決定することが可能であり、1 mm角程度の微小試料でも計測可能であるため、<sup>[27, 28]</sup>従来法が適用困難な材料に対しても適用することが可能である。すでにRUSは様々な材料に適用され、従来法よりも測定精度が高いことが確認されている。<sup>[27, 29-33]</sup>また、OhnoによりRUSの理論は圧電体に拡張され、<sup>[34]</sup>近年、RUSによる圧電定数計測も報告されている。<sup>[14, 18, 35-38]</sup>

### 2.2 弾性定数及び圧電定数の決定原理

圧電体の自由振動の共振周波数は試料の寸法、密度、弾性定数、圧電定数によって決まる(順計算)。RUSではこの順計算を基にして逆計算により弾性定数及び圧電定数を求める。つまり、寸法と密度が既知の試料に対して共振周波数計測を行い、計測値と最も近い理論共振周波数を与える弾性定数と圧電定数の組を逆計算により求めることでこれらの定数を決定する。Fig. 2.1 (a)に一般的なRUS計測システムを示す。<sup>[27, 28]</sup>球や直方体などの規則形状を有する試料を2つの圧電トランスデューサで軽く挟み、一方に連続正弦波を印加して試料を振動させ、他方で試料の変位信号を受信する。入力する正弦波の周波数をスイープさせながら振動振幅を計測すると、駆動周波数が試料の共振周波数と一致した時に試料が共振して振動振幅が増加するため、Fig. 2.1 (b)に示すような共振スペクトルが得られる。得た共振スペクトルの各ピークにガウス関数やローレンツ関数などのピーク形状関数をフィッティングすることにより試料の自由振動の共振周波数を求めることができる。

一方で、試料の理論共振周波数を計算する。本研究では均一な直方体試料を仮定し、Ritz法により近似的に共振周波数を算出する。<sup>[25, 26, 34]</sup>Demarestは自由振動状態の弾性体に対して変分原理を適用し、

$$\delta L = 0 \quad (2.1)$$

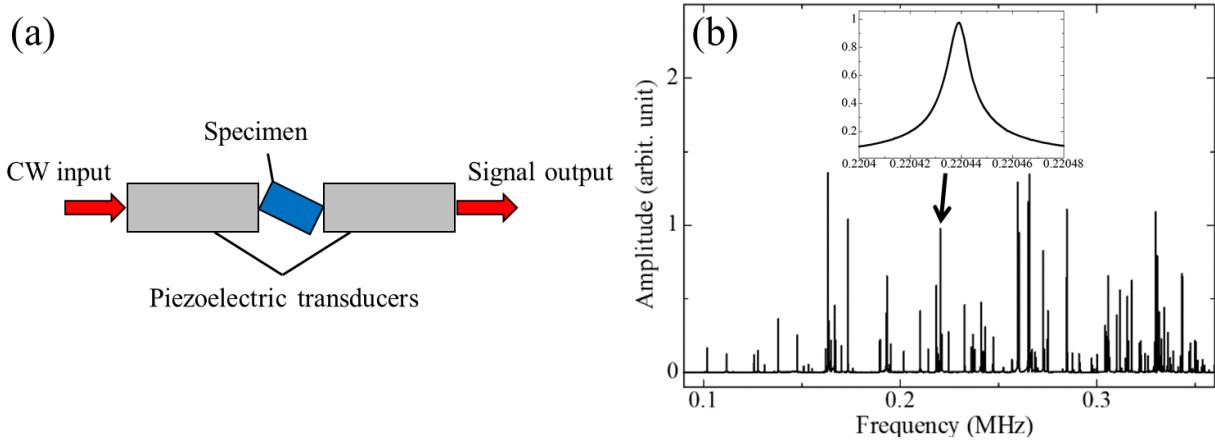


Fig. 2.1 (a) Usual setup of RUS method and (b) an example of measured resonant spectra.

を解くことで共振周波数が求まることを示した。<sup>[25]</sup> ここで,  $L$  はラグランジアンを表す. Ohno はこの理論を圧電体に拡張し, 圧電体でも同様に式 (2.1) を解くことで自由振動の共振周波数が求まることを示した。<sup>[34]</sup> 圧電体の場合, 式 (2.1) を解くことは最終的に変位分布及び静電ポテンシャルを求めるために帰着するが, 直方体試料に対しては解析解が存在しないため, Ritz 法により近似解を得る. まず, 変位と静電ポテンシャルを  $N$  個の基底関数 (既知) の線形結合で近似する.

$$u_i(x_1, x_2, x_3) = \sum_k^N a_k^i \psi_k^i(x_1, x_2, x_3) \quad (2.2)$$

$$\phi(x_1, x_2, x_3) = \sum_k^N a_k^\phi \psi_k^\phi(x_1, x_2, x_3) \quad (2.3)$$

ここで,  $x_1, x_2, x_3$  は座標軸を直方体に沿って定めたデカルト座標を表し,  $u_i, \phi, a_k, \psi_k$  はそれぞれ,  $x_i$  軸方向の変位, 静電ポテンシャル, 展開係数, 基底関数を表す. 近似した変位と静電ポテンシャル (式 (2.2) と式 (2.3)) を用いてラグランジアンを算出し, 式 (2.1) に代入することにより, 式 (2.1) は一般化固有値問題に帰着する. この時の固有値と固有ベクトルがそれぞれ共振周波数と展開係数に相当するため, 得られた一般化固有値問題を解くことにより共振周波数を算出することができる.

Ritz 法による近似精度は使用する基底関数の種類と項数に依存する. 基底関数にはべき関数, 三角関数, 球面調和関数, ルジャンドル関数などが一般に用いられるが, 良い近似解を得るためにには対象とする問題に適した基底関数を選択することが重要となる. 均一な直方体試料に対しては, 基底関数にルジャンドル関数を用いることで少ない項数でも高精度の近似解が得られることが確認されているため, <sup>[25, 26]</sup> 本研究では基底関数に正規化ルジャンドル関数を用いた:

$$\psi_k(x_1, x_2, x_3) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \bar{P}_l \left( \frac{2x_1}{L_1} \right) \bar{P}_m \left( \frac{2x_2}{L_2} \right) \bar{P}_n \left( \frac{2x_3}{L_3} \right) \quad (2.4)$$

ここで,  $\bar{P}_\lambda$  は次数  $\lambda$  の正規化ルジャンドル関数,  $L_i$  は直方体の  $x_i$  軸方向の長さを表す. また, Ritz 法により高精度の近似解を得るためにには基底関数を十分な項数用いる必要がある. しかし,

上記の手法では  $3N \times 3N$  の行列に対する固有値問題を解くことになるため、<sup>[25]</sup> 項数を多くすると計算時間も増加する。そこで、Ohno は直方体の自由振動を変位の対称性からいくつかの振動グループに分類し、振動グループ毎に個別に固有値計算を行う（行列を分割する）ことで計算時間を削減する手法を考案した。<sup>[26]</sup> 例えば、1000 個の基底関数を用いて六方晶系の直方体試料の共振周波数を計算する場合、本来は  $3000 \times 3000$  の行列の固有値を計算することになる。しかし、Table 2.1 に示すように六方晶系の直方体試料の自由振動は 8 個の振動グループに分類することができるため、<sup>[39]</sup> 振動グループ毎に固有値計算を行うと、1 回の計算で扱う行列の大きさは  $375 \times 375$  となり計算時間が大幅に減少する。ここで、 $A_g$ ,  $A_u$  はそれぞれ呼吸振動と非対称な曲げ振動、 $B_{3g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{1g}$  はそれぞれ  $x_1$  軸、 $x_2$  軸、 $x_3$  軸周りのねじり振動、 $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  はそれぞれ  $x_1$  軸、 $x_2$  軸、 $x_3$  軸周りの対称な曲げ振動を表す。また、E と O は変位  $u_i$  が  $x_i$  軸に対して偶関数 (Even : E) か奇関数 (Odd : O) かを示す。本研究では約 3000 個 ( $l + m + n \leq 24$ ) の基底関数を使用したが、この手法を用いた順計算時間は Core i5-4590, Matlab 8.6 を使用して約 10 秒であった。

RUS では弾性定数と圧電定数を変化させながら上記の手法で理論共振周波数を計算し、共振周波数の計測値と計算値の誤差が最小となる時の弾性定数と圧電定数を試料の弾性定数及び圧電定数として決定する。固体には多数の共振周波数が存在し、各共振周波数には独立な全ての弾性定数及び圧電定数が寄与する。また、各定数の貢献度は共振周波数毎に異なるため、呼吸振動やねじり振動、曲げ振動などの様々な共振モードの共振周波数を用いて逆計算を行うことで独立な全ての弾性定数と圧電定数を決定することができる。

Table 2.1 Vibrational groups of free vibrations of a hexagonal rectangular-parallelepiped specimen.

Group	Displacement	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Group	Displacement	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$A_g$	$u_1$	O	E	E	$A_u$	$u_1$	E	O	O
	$u_2$	E	O	E		$u_2$	O	E	O
	$u_3$	E	E	O		$u_3$	O	O	E
$B_{3g}$	$u_1$	O	O	O	$B_{3u}$	$u_1$	E	E	E
	$u_2$	E	E	O		$u_2$	O	O	E
	$u_3$	E	O	E		$u_3$	O	E	O
$B_{2g}$	$u_1$	E	E	O	$B_{2u}$	$u_1$	O	O	E
	$u_2$	O	O	O		$u_2$	E	E	E
	$u_3$	O	E	E		$u_3$	E	O	O
$B_{1g}$	$u_1$	E	O	E	$B_{1u}$	$u_1$	O	E	O
	$u_2$	O	E	E		$u_2$	E	O	O
	$u_3$	O	O	O		$u_3$	E	E	E

## 第3章 GaNに対する極低温弾性定数計測

### 3.1 はじめに

GaNはSiの約3倍(~3.4 eV)のバンドギャップを有する代表的なワイドバンドギャップ半導体であり、青色発光ダイオードなどの紫外領域の発光デバイスの材料として有名である。<sup>[40, 41]</sup>一方で、GaNは絶縁破壊電圧と飽和電子速度が大きいため、高出力かつ高周波パワーデバイスの材料としても価値が高い。実際に、携帯電話基地局ではGaNを用いた高電子移動度トランジスタ(High Electron Mobility Transistor: HEMT)<sup>[42-44]</sup>を電力增幅素子として実用化している。一般に、GaNはハイドライド気相成長法や有機金属気相成長法などにより作成されるが、<sup>[7, 8, 45, 46]</sup>GaNと同等な格子定数及び熱膨張係数を有する基板材料は未だに存在せず、基板材料との格子定数及び熱膨張係数の違いに起因してGaNには残留応力が生じる。残留応力はGaNの電子構造(光学スペクトル)に影響を与え、<sup>[47-50]</sup>意図的に残留応力を発生させることで発光デバイスの性能を調節することも可能である。従って、残留応力を正確に評価することは工学的に重要であるが、そのためには弾性定数が必要となる。

ウルツ鉱型結晶のGaNは空間群P6<sub>3</sub>mcに属し、独立な弾性定数を5個有する：

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}/2}{2} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

しかし、GaNは大型バルク体の合成が困難であるため、独立な全ての弾性定数を正確に計測することは容易ではない。過去に、RUS<sup>[11, 14]</sup>、ブリルアン散乱法<sup>[9, 10, 12]</sup>、表面超音波法<sup>[13]</sup>などにより室温でGaNの弾性定数計測が試みられてきたが、値は大きくばらついており信頼性に疑問が残る。例えば、 $C_{44}$ の標準偏差は10%を上回る。また、第一原理計算による理論予測<sup>[51-54]</sup>も値のばらつきが大きく、例えば、電子の交換相関ポテンシャルを同様の手法で近似した計算結果どうしを比較しても $C_{66}(= (C_{11} - C_{12})/2)$ に対して10%以上の標準偏差が生じている。特に、1.2節で述べたように、弾性定数の極低温計測は物性の解明及び信頼性の高い計算モデルの構築において重要であるが、GaNに対しては計測の困難さから未だに行われたことが無い。

本章ではOgiらが開発したアンテナ発振超音波共鳴(Antenna Transmission Acoustic Resonance: ATAR)法<sup>[55]</sup>を極低温計測用に改良して10~305 Kの温度域でGaNの弾性定数を計測し、0 Kでの値を算出する。また、得た温度依存性からDebye温度とモードGrüneisenパラメータを決定する。さらに、第一原理計算による実験結果の検証も行い、GaNに対する計算条件について議論する。

### 3.2 弾性定数の決定手法

2章で述べたように、RUSは異方性材料の独立な全ての弾性定数を高精度で計測できる優れた手法である。<sup>[26-28]</sup>RUSでは共振周波数の計測値と計算値を比較して逆計算的に弾性定数を決定

するが、高純度かつ欠陥の少ないGaN試料は厚さが400  $\mu\text{m}$ 程度の薄板形状(c軸が厚さ方向)に限られるため、<sup>[45, 56]</sup>独立な弾性定数の中で $C_{13}, C_{33}, C_{44}$ の共振周波数に対する貢献度が特に低くなる。その結果、RUSによりこれらの弾性定数を正確に決定することは難しい。(圧電薄膜で試料を挟む機構のRUS計測システムを用いれば1 mm角程度の試料の弾性定数を計測することも可能はあるが、<sup>[28]</sup>その計測システムを極低温計測に応用することは容易ではない)そこで、本研究ではATAR法を用いて薄板GaN試料の独立な全ての弾性定数を決定する手法を新たに考案した。まず初めに、板厚共振の共振周波数から面外弾性定数の $C_{33}$ と $C_{44}$ を決定する。これらの共振周波数は通常のRUSで利用する周波数帯(<1 MHz)よりも大分高い周波数帯に存在する。次に、 $C_{33}$ と $C_{44}$ を決定した値で固定し、低周波数帯(通常のRUSで利用する周波数帯)の共振周波数を用いて逆計算により面内弾性定数の $C_{11}$ ,  $C_{66}$ 及び $E_1$ を決定する。ここで、 $E_1$ は面内方向(a軸方向)のヤング率である。最後に、以上の手順で決定した弾性定数及びヤング率から $C_{13}$ を求める。

### 3.3 計測装置

#### 3.3.1 アンテナ発振超音波共鳴法

本計測では薄板試料の自由振動を励起するためにATAR法を利用した。<sup>[16, 55, 57]</sup>Fig. 3.1にATAR法の概略図を示す。まず、励起用、アース用、検出用の3本のアンテナの上に圧電体試料を設置する。励起用アンテナにバースト電圧を印加して周囲に振動電場を発生させることで、逆圧電効果により振動電場と同じ周波数で試料が振動する(Fig. 3.1 (a))。すると、振動する圧電分極により試料周辺に振動電場が発生するので、発生した振動電場を検出用アンテナにより検出する(Fig. 3.1(b))。取得した信号にフーリエ変換を施し駆動周波数成分の振幅を算出することで、試料の共振スペクトルが得られる。ATAR法では試料に自重以外の外力が作用しないため自由振動を励起することができる。また、通常のRUS計測システムでは計測が困難な高周波数帯(>10 MHz)に存在する振動モードも励起することが可能である。<sup>[55, 58, 59]</sup>

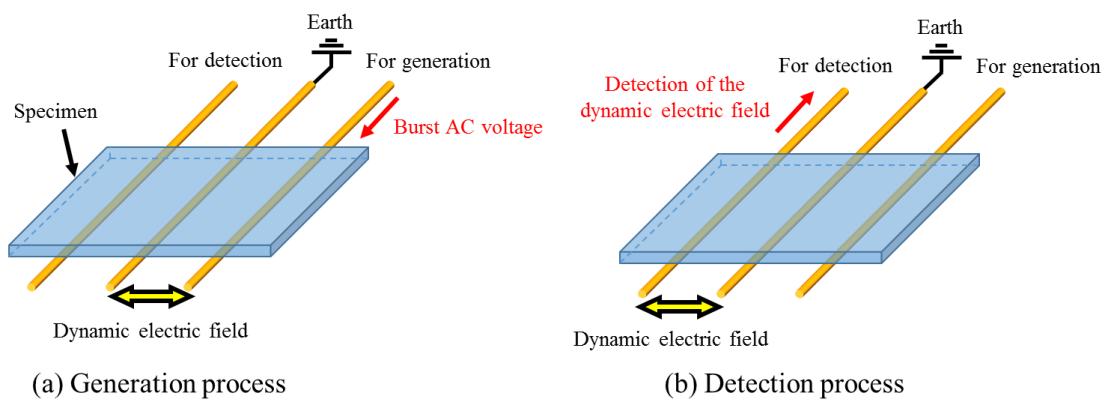


Fig. 3.1 Schematic of ATAR method. (a) Dynamic electric fields generated by applying tone-burst voltage to the generation antenna vibrate the specimen via converse piezoelectricity. (b) The detection antenna detects dynamic polarization change caused by the specimen vibration through piezoelectricity.

### 3.3.2 極低温 ATAR 計測システム

ATAR 法により室温から極低温にかけて GaN の弾性定数を計測するために、極低温 ATAR 計測システムを作成した。計測システムの概略図を Fig. 3.2 に、写真を Fig. 3.3 に示す。銅線アンテナを熱交換器の上に貼り付けてその上に試料を設置することで、銅線を介した熱伝導により試料を冷却する。冷媒には液体 He を使用し、熱交換器に内蔵された RhFe 抵抗温度計の温度が設定温度と等しくなるように熱交換器内部のヒーターの加熱量と液体 He の流量を調節することで温度を制御した。また、液体 He 輸送中の伝熱損失を防ぐために、トランスマスターーチューブの外管内をあらかじめターボ分子ポンプにより  $10^{-4}$  Pa オーダーまで真空引きした。試料の温度は試料のすぐ傍に設置した半導体温度計により計測した。また、クライオスタット内部の真空度を  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下に保ちながら計測を行い、計測中の温度のばらつきは  $\pm 0.1$  K 以下であった。

## 3.4 試料

本計測では高純度 (99.99 %) かつ高抵抗の GaN を使用した。GaN は通常キャリアが多く含むため圧電性を示さず、ATAR 法により振動を励起することができない。そこで、本計測で使用する GaN には圧電性を発現させるために、キャリアをトラップするアクセプタとして Fe イオンを約

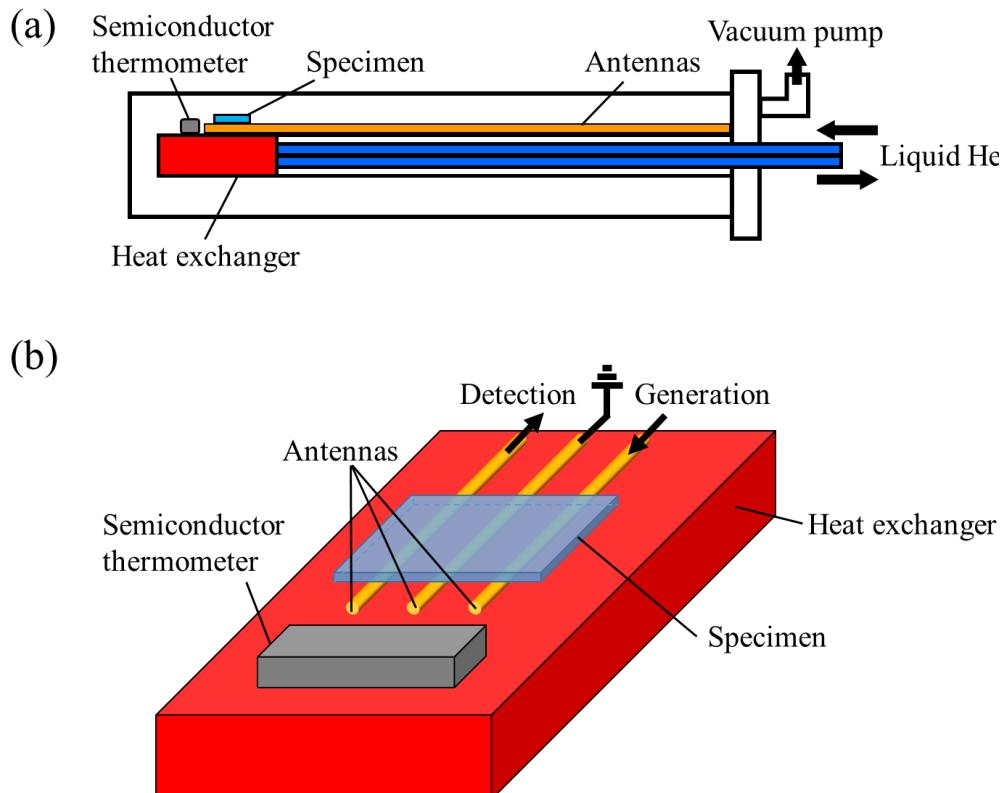


Fig. 3.2 Setup of the ATAR method for low temperatures. (a) A cross-section view, and (b) enlarged illustration near the specimen. Reprinted from [K. Adachi et al., *J. Appl. Phys.* **119**, 245111 (2016)], with the permission of AIP Publishing.

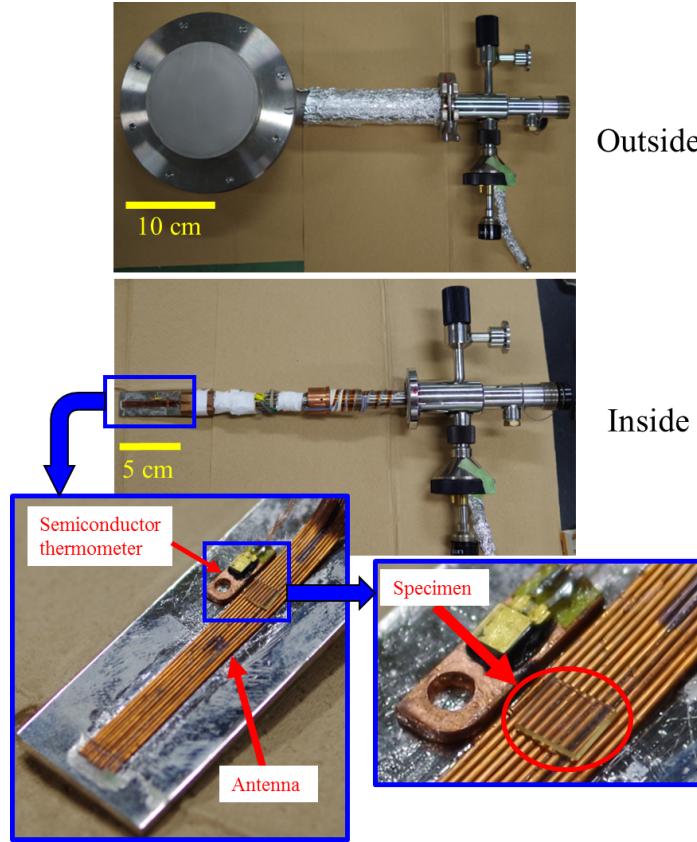


Fig. 3.3 Appearances of the laboratory-build experimental system for low-temperature ATAR measurement.

Table 3.1 The dimensions of the GaN specimens.

	$x_1$ (mm)	$x_2$ (mm)	$x_3$ (mm)
Specimen A	$3.500 \pm 0.001$	$2.994 \pm 0.001$	$0.412 \pm 0.001$
Specimen B	$3.496 \pm 0.001$	$2.995 \pm 0.001$	$0.410 \pm 0.001$
Specimen C	$3.496 \pm 0.001$	$2.996 \pm 0.001$	$0.412 \pm 0.001$

80 ppm 添加している。ただし、80 ppm という添加量は GaN に通常含まれる不純物と同程度であり、GaN 本来の機械特性に与える影響は小さい。室温での弾性定数計測のために 3 個の直方体単結晶試料 A, B, C を用意した。いずれも結晶の c 軸に垂直な面が最大面積を有する六面体である。マイクロメータで計測した室温での各試料の寸法を Table 3.1 に示す。また、Archimedes 法により計測した密度は  $6080 \text{ kg/m}^3$  であり、理論密度 ( $6085 \text{ kg/m}^3$ )<sup>[60]</sup> と 0.1 % 以下の誤差で一致した。室温から極低温における弾性定数計測には試料 A を使用し、試料寸法と密度の温度依存性は Kirchner らの報告値<sup>[60]</sup> から計算した。

### 3.5 室温から極定温における弾性定数計測

本計測で使用した試料はアスペクト比が大きいため、低周波数帯では主に曲げ及びねじり振動が観測されるが、これらの振動モードは  $C_{11}$  や  $C_{66}$  等の面内弾性定数に強く依存する。そこで、各弾性定数と圧電定数の共振周波数に対する貢献度を計算した。貢献度とはある物性値  $p$  が変化した時の共振周波数  $f$  の変化量を表したものであり、 $|p/f(\partial f/\partial p)|$  で定義され、貢献度が高い物性値ほど逆計算による決定精度が高い。本研究では、前進差分近似を使用して各定数の貢献度を算出した：

$$\frac{p f' - f}{f' p' - p} \quad (3.2)$$

ここで、 $p'$  と  $f'$  は変化後の共振周波数と物性値である。Fig. 3.4 に本計測で使用した GaN 試料における弾性定数と圧電定数の 4 MHz 以下の共振周波数に対する正規化した貢献度を示す。予想通り、面外弾性定数 ( $C_{33}, C_{44}$ ) の貢献度は面内弾性定数 ( $C_{11}, C_{66}, E_1$ ) の貢献度に比べて非常に小さく (約 100 分の 1)，低周波数帯の RUS では薄板 GaN 試料の面外弾性定数の決定精度が低いことが予想される。従って、ATAR 法により高周波数帯に存在する板厚共振を励起し、その共振周波数から直接面外弾性定数を求める。Fig. 3.5 に試料 A に対して計測した板厚共振の共振スペクトルの一例を示す。ここで、Fig. 3.5 (a) と 3.5 (b) はそれぞれ縦波及び横波の板厚共振であり、縦波は 1 次モード、横波は 3 次モードについて計測を行った。それらの波長 ( $\sim 0.8$  mm) は面内寸法 ( $\sim 3$  mm) に比べて十分小さいので平面波の板厚共振を仮定すると、 $C_{33}$  と  $C_{44}$  は以下の

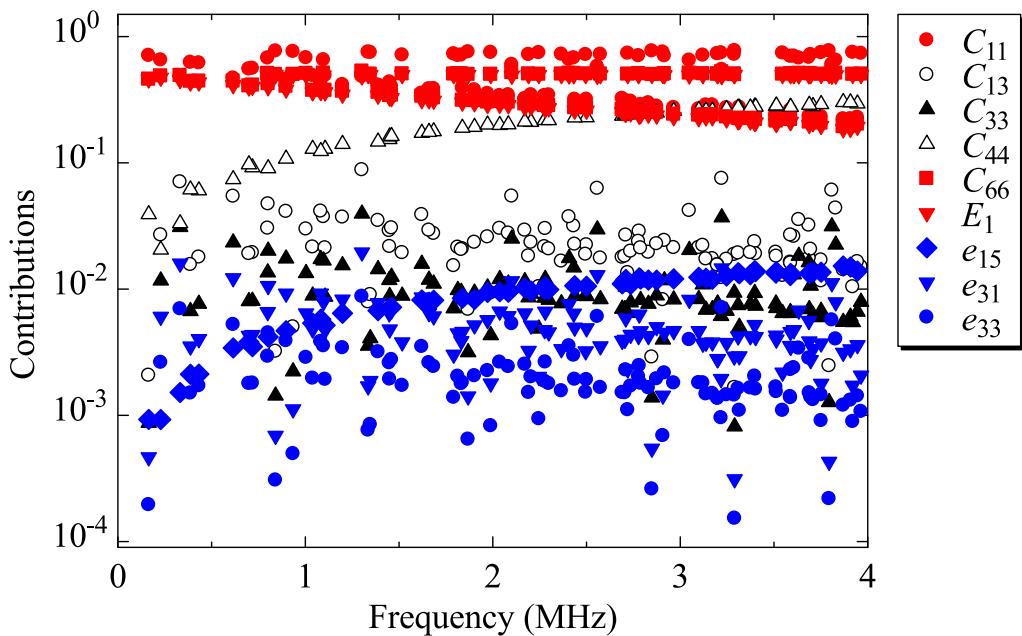


Fig. 3.4 Contributions of elastic constants and piezoelectric coefficients to free-vibration resonance frequencies calculated for a rectangular-parallelepiped GaN specimen measuring  $3.5 \times 3.0 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>. Reprinted from [K. Adachi et al., J. Appl. Phys. **119**, 245111 (2016)], with the permission of AIP Publishing.

式で与えられる。<sup>[61, 62]</sup>

$$C_{33} = \frac{4d^2 f_{L_n}^2 \rho}{n^2} - \frac{e_{33}^2}{\epsilon_{33}} \quad (3.3)$$

$$C_{44} = \frac{4d^2 f_{S_n}^2 \rho}{n^2} \quad (3.4)$$

ここで,  $d, \rho, n$  は板厚, 密度, 共振モードの次数,  $e_{33}$  と  $\epsilon_{33}$  は  $x_3$  軸方向の圧電定数と誘電率を表す. また,  $f_{L_n}$  と  $f_{S_n}$  は縦波と横波の  $n$  次の板厚共振の共振周波数である. 我々の研究グループの過去の室温での計測値 ( $C_{33} = 389.9$  GPa,  $C_{44} = 98.0$  GPa)<sup>[14]</sup> から  $f_{L_1} = 9.9$  MHz,  $f_{S_3} = 14.6$  MHz と見積もることができるが, これらは Fig. 3.5 に示した観測結果 ( $f_{L_1} = 9.9$  MHz,  $f_{S_3} = 14.7$  MHz) と良く一致している. ここで,  $e_{33}$ <sup>[63]</sup> 及び  $\epsilon_{33}$ <sup>[64]</sup> には報告値を用いた. 計測した板厚共振の共振周波数から式 (3.3) 及び式 (3.4) を用いて各温度における  $C_{33}$  と  $C_{44}$  を算出した.

Fig. 3.6 に試料 A に対して低周波数帯で計測した共振スペクトルの一例を示す. 全ての温度で 72 個の共振ピークを検出し, 全てのピークの共振モードを同定することに成功した. これらの共振周波数を用いて逆計算により各温度での  $C_{11}, C_{66}, E_1$  を決定した. Fig. 3.4 に示すように圧電定数及び誘電率の共振周波数に対する貢献度は非常に低いため (~0.1 %), ここでは圧電定数<sup>[63]</sup> と誘電率<sup>[64, 65]</sup> を固定して逆計算を行った. また, 収束後の共振周波数の計測値と計算値の二乗平均平方根 (Root Mean Square : RMS) 誤差は全ての温度で 0.4 % 以下であった. 以上の手順で決定した  $E_1$  及びその他の弾性定数から各温度における  $C_{13}$  を算出した.

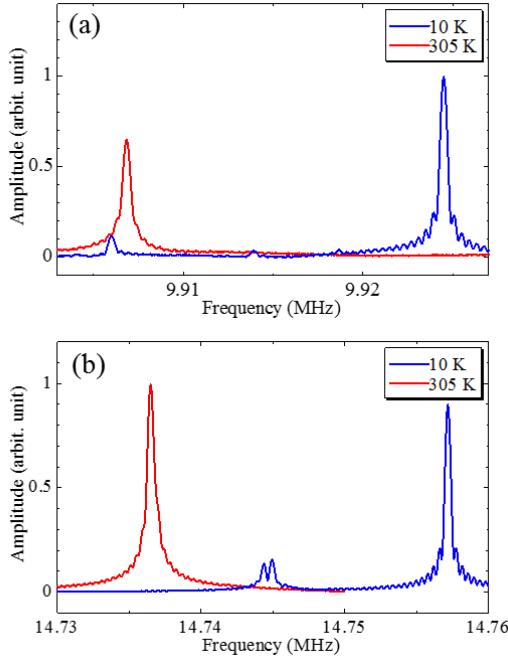


Fig. 3.5 (a) Through-thickness resonant spectra of the 1st longitudinal wave and (b) those of 3rd shear wave at 10 and 305 K.

### 3.6 考察

#### 3.6.1 室温での弾性定数

305 K における弾性定数  $C_{ij}$  とポアソン比  $\nu_{ij}$  ( $= -s_{ij}/s_{ii}$ , ここで  $s_{ij}$  は弾性コンプライアンスを表す) の試料 A, B, C の平均値を報告値<sup>[9-14]</sup> と共に Table 3.2 に示す。本計測で求めた値は近年我々の研究グループで RUS により計測した値<sup>[14]</sup> と良い一致を見せた。特に、対角成分は 2 % 以下の誤差で一致した。過去の計測ではキャリアを多く含んだサイズの大きな GaN 試料 ( $6.5 \times 2.0 \times 4.0 \text{ mm}^3$ ) を使用しているため厳密な比較はできないが、この一致は本計測の信頼性の高さを裏付ける。Table 3.2 より、GaN は室温で面内垂直弾性定数 ( $C_{11}$ ) よりも面外垂直弾性定数 ( $C_{33}$ ) の方が大きい。六方晶系である GaN は六方最密充填構造を形成するため、理想的な軸比率は  $\frac{c}{a} = 1.633$  だが、Kirchner らが報告値した GaN の格子定数<sup>[60]</sup> から計算した軸比率は  $\frac{c}{a} \approx 1.626$  である。これは、GaN が  $c$  軸方向に圧縮された構造を形成していることを示している。従って、 $a$  軸よりも  $c$  軸方向の方が原子間の結合が強くなり、 $C_{33}$  が  $C_{11}$  よりも大きくなつたと考えられる。また、ポアソン比の値もこの特徴的な構造を反映している。 $\nu_{31}$  と  $\nu_{13}$  はそれぞれ面内方向と面外方向への変形のし易さに相当するため、 $C_{11} < C_{33}$  に起因して面外方向により変形しにくい GaN では  $\nu_{13}$  よりも  $\nu_{31}$  の方が値が大きいと考えられる。

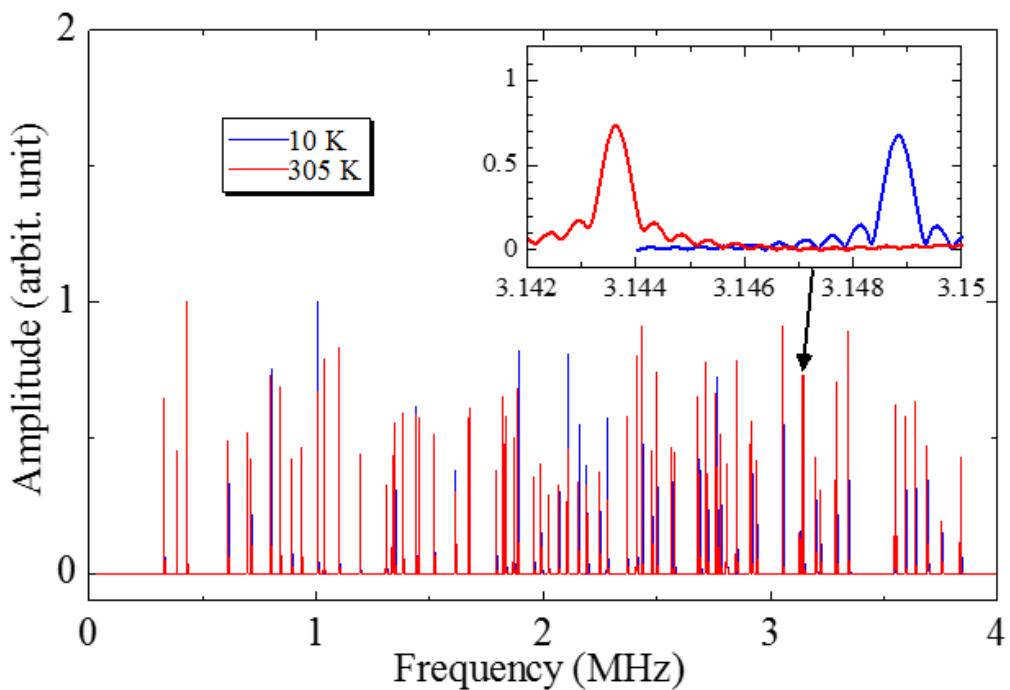


Fig. 3.6 Free-vibration resonant spectra at 10 and 305 K. Inset shows enlarged resonance peaks.

Table 3.2 Averages of elastic constants  $C_{ij}$  (GPa) and the Poisson ratio  $\nu_{ij}$  of the three specimens at 305 K and previous room-temperature measurements.

Method	$C_{11}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
This work (ATAR)	$359.7 \pm 0.2$	$104.6 \pm 0.4$	$391.8 \pm 0.1$	$99.6 \pm 0.1$	$114.9 \pm 0.1$
RUS <sup>[14]</sup>	359.4	92.0	389.9	98.0	115.1
RUS <sup>[11]</sup>	377	114	209	81.4	109
Brillouin scattering <sup>[9]</sup>	390	106	398	105	123
Brillouin scattering <sup>[10]</sup>	374	70	379	101	134
Brillouin scattering <sup>[12]</sup>	365	114	381	109	115
Surface acoustic wave <sup>[13]</sup>	370	110	390	90	113
Method	$E_1$	$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{31}$	
This work (ATAR)	$300.4 \pm 0.1$	$0.307 \pm 0.001$	$0.185 \pm 0.001$	$0.214 \pm 0.001$	
RUS <sup>[14]</sup>	303.5	0.318	0.161	0.188	
RUS <sup>[11]</sup>	284	0.311	0.376	0.212	
Brillouin scattering <sup>[9]</sup>	325	0.320	0.181	0.199	
Brillouin scattering <sup>[10]</sup>	337	0.258	0.137	0.146	
Brillouin scattering <sup>[12]</sup>	300	0.305	0.208	0.228	
Surface acoustic wave <sup>[13]</sup>	301	0.333	0.188	0.214	

### 3.6.2 室温から極低温における弾性定数の温度依存性

本計測により得た 10 ~ 305 K における弾性定数とポアソン比の温度依存性をそれぞれ Fig. 3.7 と Fig. 3.8 に示し, 室温値からの相対的な変化率を Fig. 3.9 に示す. また, 弾性定数とポアソン比の 205 ~ 305 K における温度係数を Table 3.3 に示す. 温度係数の値は面内方向と面外方向で強い異方性を示し,  $C_{33}$  の温度係数は  $C_{11}$  の温度係数よりも 34 % も大きくなった. この異方性は GaN の結晶構造から定性的に次のように理解することができる. ウルツ鉱型 GaN は Fig. 3.10 のような結晶構造を示す. Fig. 3.10 より,  $C_{11}$  には主に Ga 原子どうしの結合が寄与し,  $C_{33}$  には主に Ga 原子と N 原子の結合が寄与することが分かる. N 原子は Ga 原子よりも軽いため温度の上昇に伴い Ga 原子よりも激しく振動すると考えられるため, Ga 原子と N 原子の結合が寄与する  $C_{33}$  の方が温度変化の影響を受けやすく温度係数が大きくなつたと考えられる. この弾性定数の温度係数の異方性はポアソン比の温度依存性にも影響を与え, この異方性に起因して  $\nu_{13}$  の温度係数が  $\nu_{31}$  の温度係数よりも大きくなつた.  $\nu_{13}$  は面内方向の単軸応力状態における面外方向への変形のし易さに相当し,  $C_{33}$  の値を強く反映する. 同様に,  $\nu_{31}$  は主に  $C_{11}$  を反映する. 従つて,  $C_{33}$  が  $C_{11}$  よりも大きな温度係数を示すことに起因して,  $\nu_{13}$  の温度係数が  $\nu_{31}$  の温度係数よりも大きくなつたと考えられる. 一方で,  $\nu_{12}$  は温度変化に対して鈍感で (温度係数は他のポアソン比の約 10 分の 1), 温度の低下に伴い値がわずかに上昇したが, この挙動は異常である. なぜなら, 固体は通常温度の低下に伴い剛性が増加するため, 単軸応力状態における応力と垂直な方向への変形のし易さを反映するポアソン比は一般的に温度が低下すると減少するからである.  $\nu_{12}$

は面内方向の単軸応力状態におけるそれに垂直な面内方向への変形のし易さを反映する。この時、負荷応力は  $c$  軸方向の変形も誘発するが、 $C_{33}$  の温度係数が  $C_{11}$  の温度係数よりも大きいことに起因して、 $c$  軸方向の変形は温度の低下に伴い制限される。その結果、体積変化を最小にするために制限された分だけ面内方向の変形量が増加する。従って、温度の低下に伴う  $C_{11}$  と  $C_{33}$  の増加はそれぞれ  $\nu_{12}$  に対して反対の変化を引き起こすため ( $C_{11}$  が増加すると  $\nu_{12}$  は低下し、 $C_{33}$  が増加すると  $\nu_{12}$  は増加する)、 $\nu_{12}$  は温度が低下しても値がほとんど変化しなかったと考えられる。

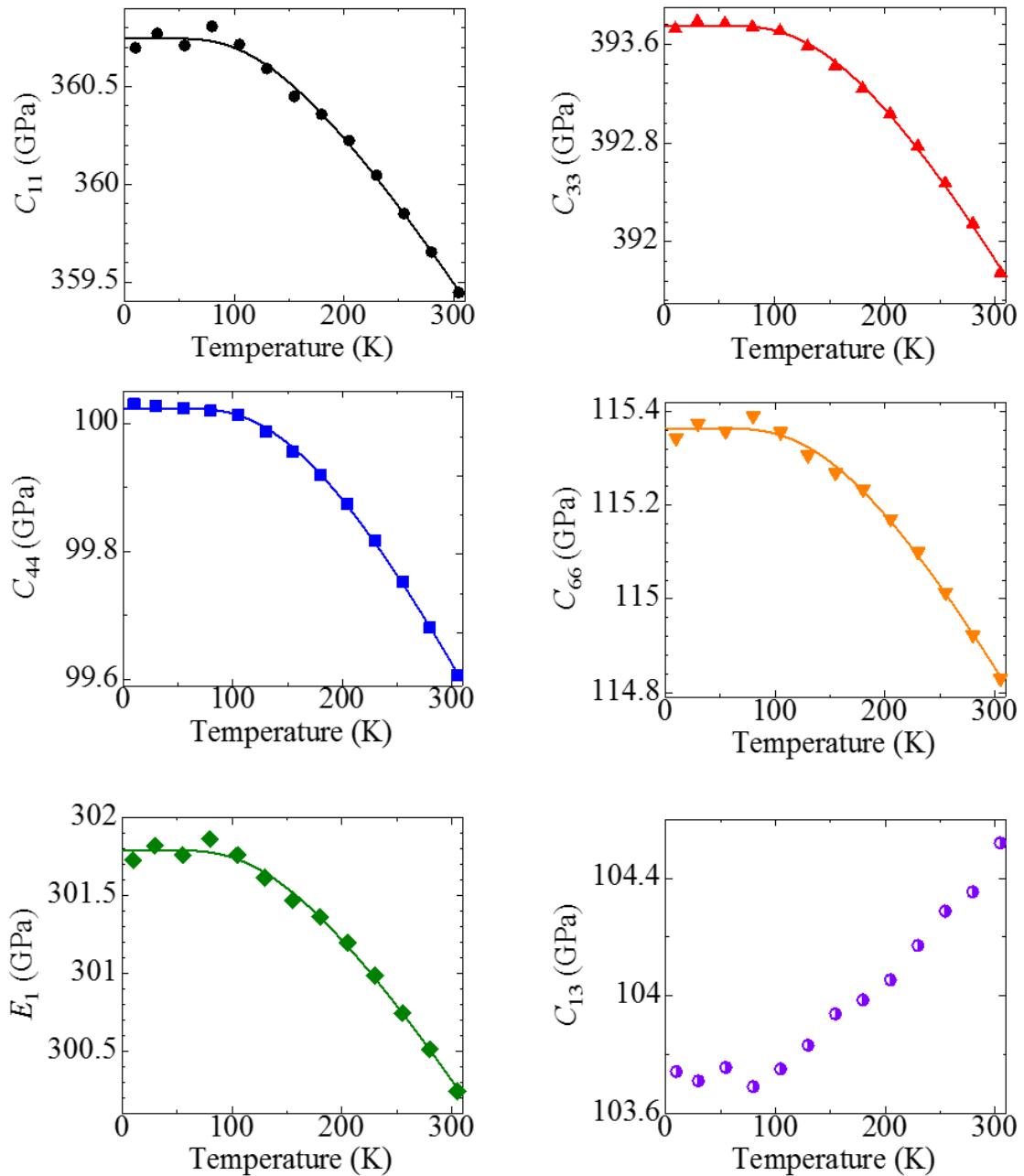


Fig. 3.7 Temperature dependences of elastic constants of wurtzite GaN between 10 and 305 K. The solid lines show the fitted theoretical curves in Eq. (3.5).

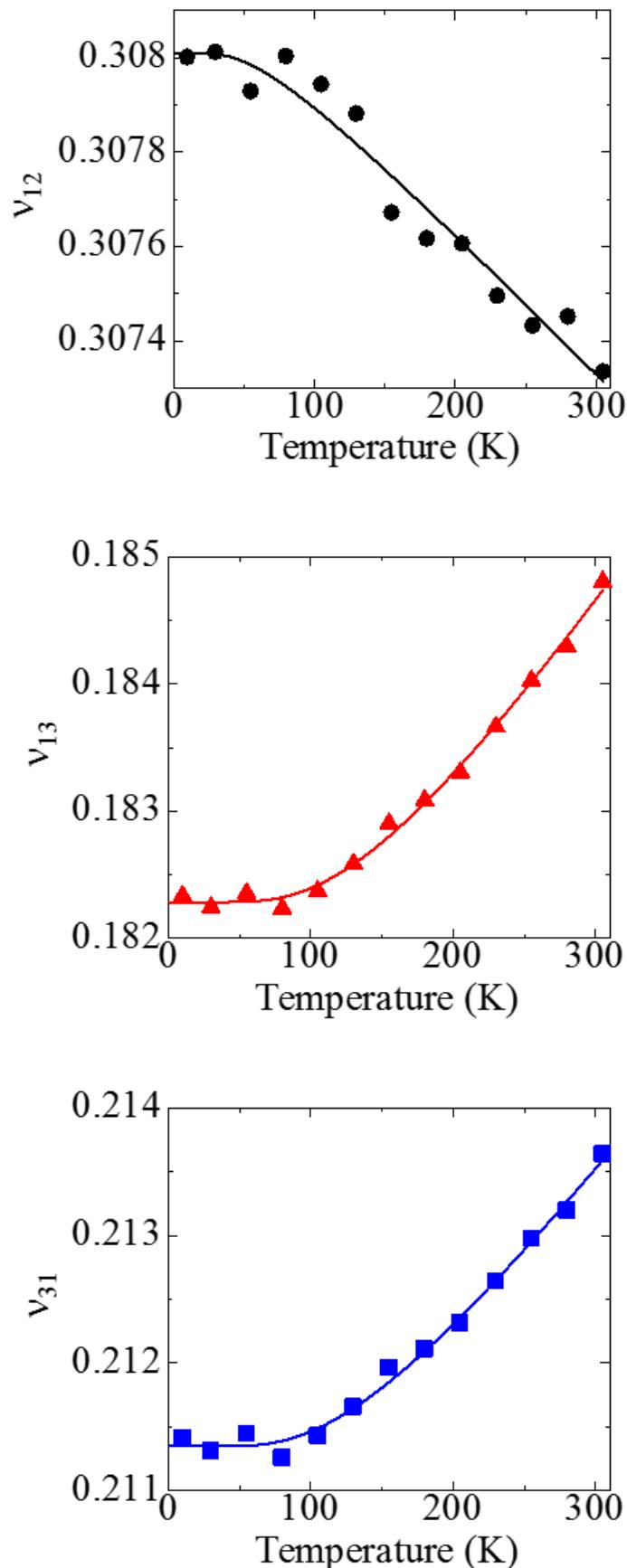


Fig. 3.8 Temperature dependences of the Poisson ratio of wurtzite GaN between 10 and 305 K.

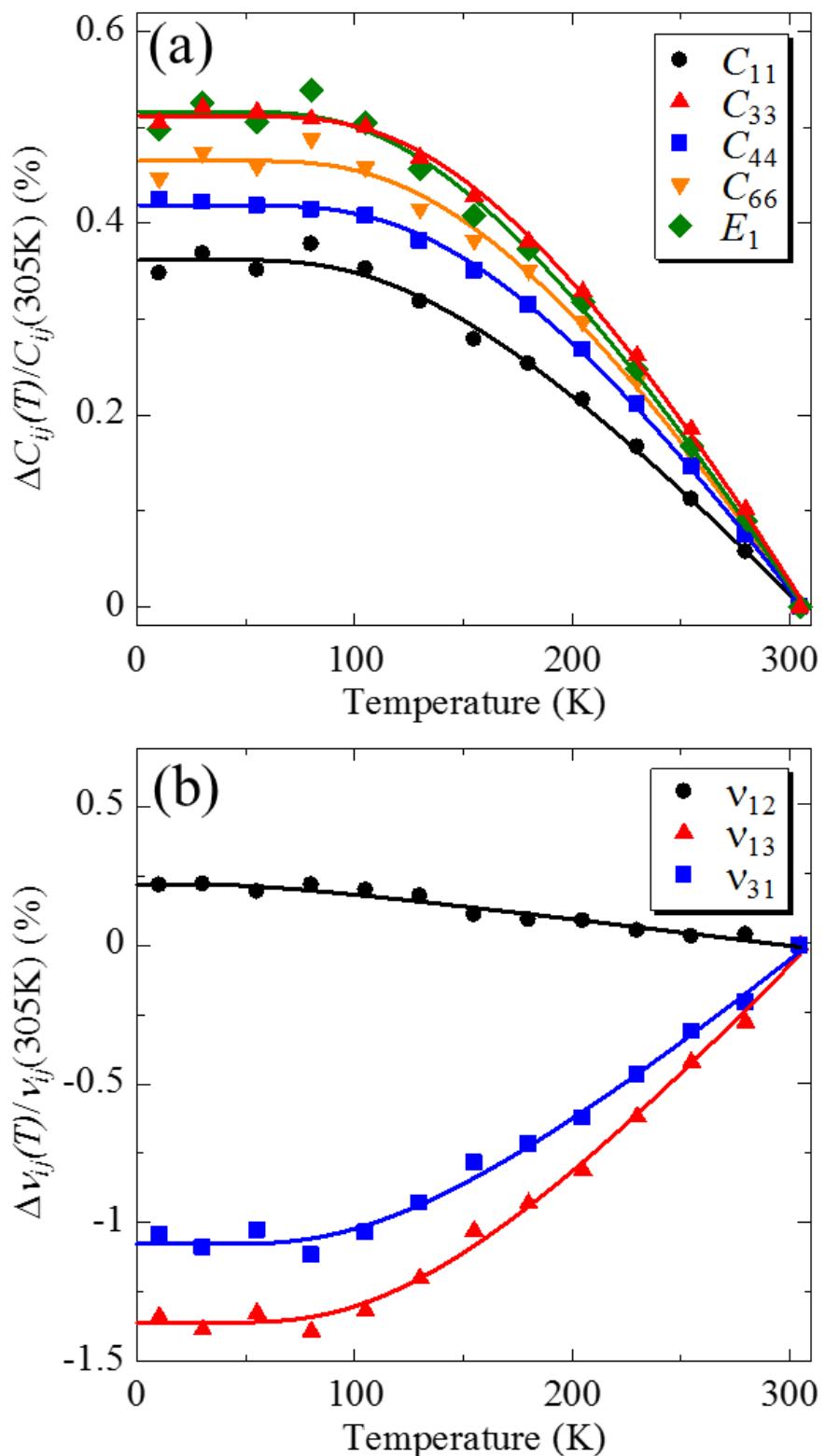


Fig. 3.9 (a) Relative changes of  $C_{ij}$  and (b)  $\nu_{ij}$  of wurtzite GaN between 10 and 305 K. The solid lines in (a) show the fitted theoretical curves in Eq. (3.5). Reprinted from [K. Adachi et al., J. Appl. Phys. **119**, 245111 (2016)], with the permission of AIP Publishing.

Table 3.3 Lattice parameters  $a$  and  $c$  (Å) of wurtzite GaN. The temperature coefficients  $|dC/dT|$  (ppm/K) are obtained from the slopes of temperature dependences between 205 and 305 K. Zero-temperature elastic constants  $C_0$  and  $\gamma_{ij}$  are determined by fitting Eq. (3.5) to measurements. The local-density-approximation (LDA) or generalized-gradient-approximation (GGA) potential was used in the *ab-initio* calculation.

		$C_{11}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$E_1$
Meas.	$ dC/dT $ (this work)	21.7	42.6	32.8	26.9	29.9	31.7
	$C_0$ (this work, 0 K)	360.7	103.7*	393.8	100.1	115.4	301.8
	$\gamma_{ij}$ (this work)	1.22	-	1.80	0.65	0.76	1.42
Calc.	LDA (this work)	369	117	402	92	107	292
	GGA (this work)	328	95	354	86	100	268
	LDA <sup>[51]</sup>	396	100	392	91	126	333
	LDA <sup>[52]</sup>	350	104	376	101	115	295
	LDA <sup>[53]</sup>	334	99	372	86	101	271
	GGA <sup>[54]</sup>	329	80	357	91	110	284
	$ dC/dT $ , LDA(this work)	47.1	94.7	52.5	9.9	16.7	26.7
	$ dC/dT $ , GGA(this work)	49.5	97.9	52.9	12.7	19.8	30.7
		$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{31}$	a	c	
Meas.	$ dC/dT $ (this work)	7.64	78.5	60.3			
	$\nu_0$ (this work, 0 K)	0.308	0.182	0.211			
				Ref. <sup>[60]</sup>	3.188	5.183	
Calc.	LDA (this work)	0.358	0.187	0.224	3.187	5.185	
	GGA (this work)	0.338	0.177	0.208	3.249	5.283	
	LDA <sup>[51]</sup>	0.320	0.174	0.185	3.17	5.13	
	LDA <sup>[52]</sup>	0.284	0.198	0.221	3.210	5.237	
	LDA <sup>[53]</sup>	0.343	0.175	0.212	3.232	5.268	
	GGA <sup>[54]</sup>	0.293	0.158	0.183	3.233	5.228	
	$ dC/dT $ , LDA(this work)	38.1	20.9	35.0			
	$ dC/dT $ , GGA(this work)	43.1	23.0	35.2			

\* average of measurements between 10 and 105 K

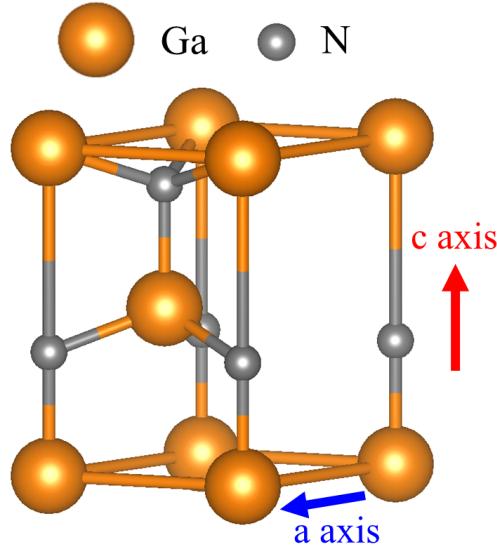


Fig. 3.10 Crystal structure of wurtzite GaN.

### 3.6.3 0 K での弾性定数とモード Grüneisen パラメータ

低温側の弾性定数の温度依存性は Einstein の振動モデルを用いて以下の式で表現される<sup>[2]</sup> :

$$C(T) = C_0 - \frac{s}{e^{\Theta_E/T} - 1} \quad (3.5)$$

ここで,  $C(T)$  は温度  $T$  での弾性定数,  $C_0$  は 0 K での弾性定数,  $\Theta_E$  は有効 Einstein 温度を表す. フィッティングパラメータ  $s$  は

$$s = \frac{3k\gamma_{ij}(\gamma_{ij} + 1)\Theta_E}{V_a} \quad (3.6)$$

という関係式でモード Grüneisen パラメータ  $\gamma_{ij}$  と関係付けられる.<sup>[66]</sup> そこで, 式 (3.5) を計測した弾性定数の温度依存性にフィッティングすることにより, 各弾性定数の 0 K での値及びモード Grüneisen パラメータを算出した. また, ポアソン比の温度依存性に対しても式 (3.5) の形の関数でフィッティングを行い 0 K での値を算出した. フィッティング結果を Fig. 3.7 と Fig. 3.8 に示し, 求めた値を Table 3.3 にまとめる. ここで,  $C_{13}$  の温度依存性は式 (3.5) に従わなかったため, 10 ~ 105 K の値の平均値を 0 K での値とした. Table 3.3 より,  $a$  軸方向よりも  $c$  軸方向の方がモード Grüneisen パラメータの値が大きくなつたが ( $\gamma_{33} > \gamma_{11}$ ), これは格子振動の非調和性に異方性が存在することを意味している ( $a$  軸方向よりも  $c$  軸方向の方が非調和性が強い).

### 3.6.4 Debye 温度

前小節で決定した各弾性定数の 0 K での値から以下の関係式<sup>[67]</sup> を用いて Debye 温度  $\Theta_D$  を算出する.

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left( \frac{3q}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.7)$$

ここで,  $h$  と  $q$  は Planck 定数及び分子中の原子数であり, 平均音速  $v_m$  は等方体近似を用いて 0 K での弾性定数から得られる. ここでは, 等方体近似として Hill 近似<sup>[68]</sup> を使用した. 本研究で

はGaNのDebye温度を $\Theta_D = 636\text{ K}$ と決定した。低温計測から求めたGaNのDebye温度の報告値は一つだけ存在し、そこでは $\Theta_D \approx 600\text{ K}$ と報告されている。<sup>[69]</sup>しかし、その値は量子効果が表れない77 Kまでの屈折率の温度依存性から推定した値であるため、実験的に決定した0 Kでの弾性定数から求めた本研究の値の方が信頼性は高いと考える。

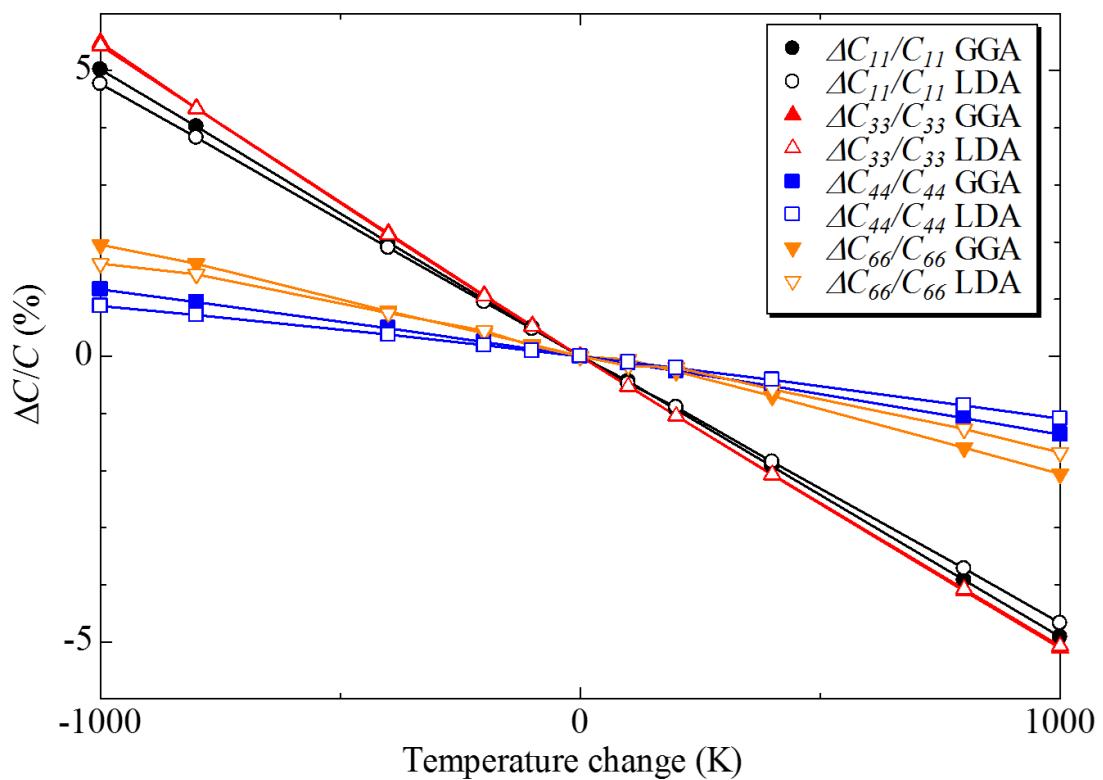
### 3.6.5 第一原理計算

第一原理計算によりGaNの弾性定数を計算し計測結果と比較した。本研究では計算パッケージにVASP(the Vienna *ab-initio* simulation package)<sup>[70]</sup>を使用し、密度汎関数法を用いた。また、電子の交換相関ポテンシャルには局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)<sup>[71]</sup>ポテンシャルと一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)<sup>[72]</sup>ポテンシャルを用いた。k点メッシュと平面波のカットオフエネルギーはそれぞれ $10 \times 10 \times 10$ と1300 eVとした。まず初めに、体積、形状、原子位置を変化させながら単位胞の全エネルギーと内部応力が最小となる条件を求め、基底状態における格子定数と構造を決定した。続いて、単位胞に±1 %以下のひずみを与えることで様々な変形を加え、その時の系全体のエネルギー変化を計算することにより得られるエネルギーとひずみの関係式に2次関数をフィッティングすることで各弾性定数を算出した。<sup>[73-75]</sup>系全体のエネルギーは高次の弾性項を無視すると以下の式で与えられる。<sup>[76]</sup>

$$E(V, S) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_I \tau_I S_I + \frac{1}{2} \sum_{I,J} C_{IJ} S_I S_J \right) \quad (3.8)$$

ここで、 $V, V_0, \tau, S$ はそれぞれ単位胞の体積、基底状態での単位胞の体積、残留応力、工学ひずみである。従って、縦軸を系全体のエネルギー変化、横軸を与えたひずみとして計算結果を記述し、それに対して2次関数をフィッティングした時の2次係数から弾性定数が求まる。本研究では、各変形で内部原子は緩和させながら系全体のエネルギー計算を行った。<sup>[73-75]</sup>計算した格子定数と弾性定数を報告値<sup>[51-54]</sup>と共にTable 3.3に示す。格子定数と弾性定数の両方に対してLDAポテンシャルを用いた計算結果が実験値と良く一致しており(誤差は格子定数で0.04 %以下、弾性定数の対角成分で8 %以下)，第一原理計算によるウルツ鉱型GaNの物性の理論予測にはGGAポテンシャルよりもLDAポテンシャルを使用した方が信頼性の高い結果が得られることが明らかとなった。

続いて、弾性定数の温度依存性を見積もった。まず、基底状態から単位胞の体積を変化させることで熱膨張に起因する格子定数の変化を再現する。ここでは、Kirchnerらが報告している200 ~ 600 Kにおける格子定数の温度依存性<sup>[60]</sup>から算出した熱膨張係数( $a$ 軸と $c$ 軸方向にそれぞれ7.1 ppm/K, 2.9 ppm/K)を用いて、仮定した温度変化に相当する体積変化を計算した。温度変化は±1000 Kを仮定して、先ほどと同様に±1 %のひずみを加えて各温度における弾性定数の値を計算した。計算結果をFig. 3.11に示し、計算結果から求めた理論温度係数をTable 3.3に示す。理論温度係数の値はLDAポテンシャルとGGAポテンシャルの間であまり差異はなく、さらに、どちらのポテンシャルを用いた計算でも温度係数の異方性を再現できており( $|dC_{33}/dT| > |dC_{11}/dT|$ )、本研究の計測結果をサポートする計算結果が得られた。弾性定数の温度係数はモードGrüneisenパラメータに比例するため、<sup>[66]</sup>本計測で観測した弾性定数の温度係数の異方性はモードGrüneisenパラメータの異方性( $\gamma_{33} > \gamma_{11}$ )に起因する。

Fig. 3.11 Temperature dependences of elastic constants calculated by the *ab-initio* calculation.

## 第4章 GaNに対する新たな圧電定数計測法の開発

### 4.1 はじめに

近年, GaN型HEMTを用いたモノリシック集積回路の構成要素の一つとして, GaN型音響フィルタが研究されている。実際に, 共振周波数が6.3 GHz( $Q$ 値 $\approx 1100$ )のFBARフィルタ<sup>[77]</sup>や5.6 GHz帯で使用可能なSAWフィルタ<sup>[78]</sup>などが作成された。また, GaNは優れた耐熱性と放射線耐性を示すことから上記のデバイスは高温環境及び極限環境での使用が期待されている。圧電体の共振周波数と音速は弾性定数だけでなく圧電定数にも依存するため, GaNの圧電定数は音響フィルタの重要な設計パラメータとなる。また, GaNの圧電性はHEMTでも重要な役割を担う。HEMTの基本的な構造をFig. 4.1に示す。<sup>[79]</sup> AlGaNとGaNの格子定数の不整合に起因するひずみによりGaNが圧電分極することで, エピタキシャル界面に2次元電子ガスと呼ばれる高濃度の電子ガス層が形成される。GaN型HEMTはこの2次元電子ガス層を電流の経路として利用することで高速かつ大量の電子輸送を実現しているため,<sup>[80-82]</sup> GaNの圧電定数はHEMTの設計・改良において重要である。

点群6mmに属するGaNの圧電定数マトリクスは以下となり, 独立な圧電定数を3個有する。

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

高品質のGaN試料は厚さが約400  $\mu\text{m}$ の薄板形状に限られるため, 結晶方位の異なる試料が複数必要となる超音波パルスエコー法<sup>[20, 21]</sup>や共振法<sup>[22-24]</sup>などの従来法では独立な全ての圧電定数を計測することはできない。近年, 圧電定数はRUSを用いて单一の試料から決定されるが,<sup>[14, 18, 35-38]</sup> 圧電定数の共振周波数に対する貢献度は試料寸法と密度に比べて非常に小さいため, RUSにより圧電定数を精度良く決定するためには共振周波数, 寸法, 密度の厳密な計測が必要と

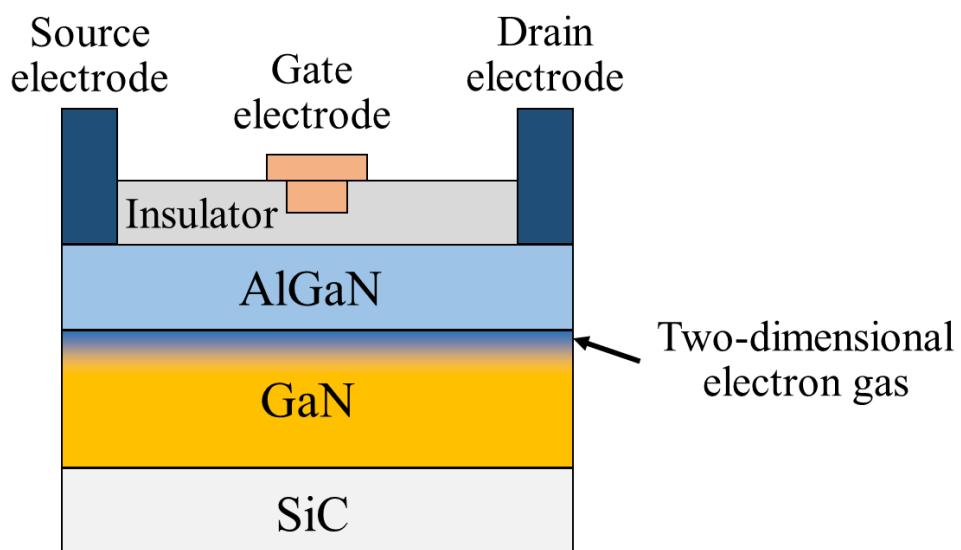


Fig. 4.1 Cross-section view of a conventional GaN-based HEMT.

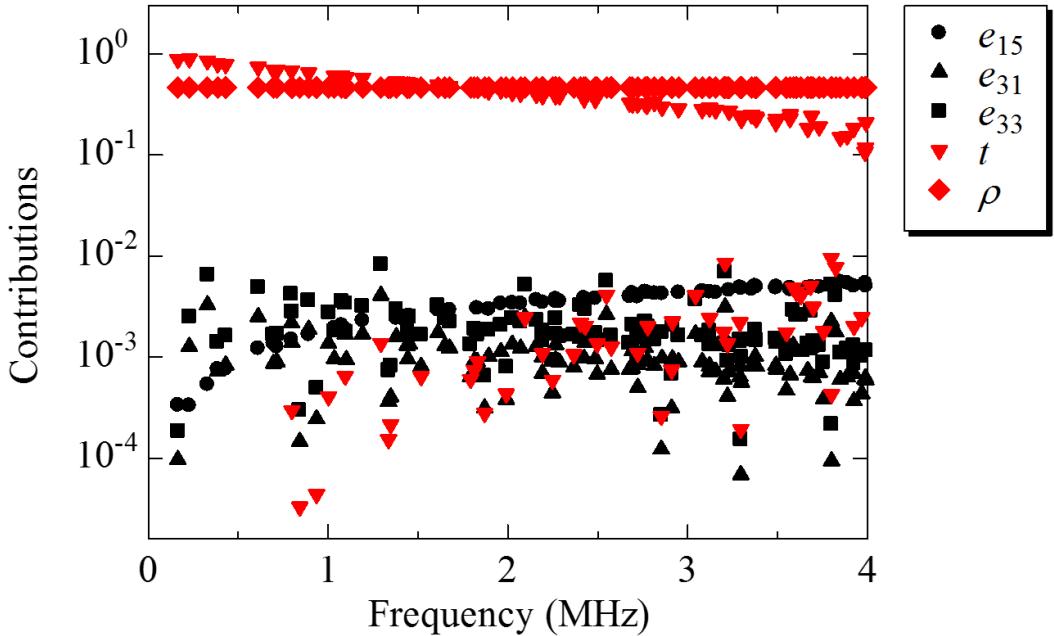


Fig. 4.2 Normalized contributions of piezoelectric coefficients  $e_{ij}$ , thickness  $t$  (length along the  $c$  axis), and mass density  $\rho$  to resonance frequencies calculated for a rectangular-parallelepiped GaN specimen. The specimen dimensions are 2.990 mm, 3.494 mm, and 0.410 mm (The  $c$  axis is parallel to 0.4-mm side), and the mass density is  $6080 \text{ kg/m}^3$ .

なる。<sup>[18, 83]</sup>Fig. 4.2 に示すように、試料寸法と密度の共振周波数に対する貢献度は圧電定数の約100倍であり、例えば、厚さ  $400 \mu\text{m}$  の薄板 GaN 試料の圧電定数を 10 % 以下の誤差で決定するためには板厚と密度をそれぞれ  $400 \text{ nm}$ ,  $6 \text{ kg/m}^3$  以下の計測誤差 (0.1 % の計測誤差) で計測する必要がある。従って、既存の手法で GaN の圧電定数を正確に計測することは難しく、計測値はほとんど存在しない。Guy らは静的計測により計測した圧電歪定数  $d_{33}$  から  $e_{33}$  を決定した。<sup>[15]</sup>Nakamura らは RUS を用いて GaN の全ての圧電定数を計測したが、その計測で使用された試料はキャリア濃度が高く ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )、圧電性をほとんど示さないため、圧電定数はかなり低く見積もられている。<sup>[14]</sup> また、Ogi らは RUS を用いて单一の共振周波数から  $e_{15}$  のみを概算した。<sup>[16]</sup> 従って、GaN の独立な全ての圧電定数の正確な計測は未達成である。そこで、本章ではキャリアのホッピング伝導に起因する圧電性消失現象を利用した新たな圧電定数計測法を考案し、GaN の全ての圧電定数を正確に計測する。

## 4.2 新たな圧電定数計測法

### 4.2.1 計測原理

GaN は本来キャリアを多く含むため、高抵抗 GaN では Fe イオンなどの深準位アクセプタを添加することでキャリアをトラップする。<sup>[84]</sup> 高抵抗 GaN 中のキャリア伝導は主にトラップされたキャリアがフォノン振動のエネルギーを利用してサイト間をホッピングすることにより生じる (ホッピング伝導)。<sup>[85]</sup> ホッピング伝導は熱活性化現象であり、ホッピングレートは温度上昇に伴い高

くなる。一方で、ホッピング伝導は機械的振動に伴う周期的な圧電分極変化でも誘発されるため、温度上昇に伴いホッピングレートが機械的振動の周波数と一致した時ホッピング伝導は増進される。この時、音響エネルギーの一部がキャリアの移動に消費されるため、内部摩擦がピークを示す。<sup>[86]</sup> ピーク温度よりも高い温度域では、キャリア伝導の速度が圧電分極変化の周期よりも速くなるため見かけ上圧電性が消失する。その結果、圧電硬化の消失が起こり共振周波数が低下する。この時の共振周波数変化  $\Delta f$  と内部摩擦  $Q^{-1}$  は Debye 型緩和モデル<sup>[87]</sup> により記述される：

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta_M}{2} \times \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.2)$$

$$Q^{-1} = \Delta_M \times \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.3)$$

$$\Delta_M = \frac{e^2}{C\epsilon} \quad (4.4)$$

ここで、 $\Delta_M$  は緩和強度であり、 $e$ 、 $C$ 、 $\epsilon$  はそれぞれ振動モードを規定する有効圧電定数、有効弾性定数、有効誘電率である（有効定数は独立な成分の組合せで表現される）。また、 $\omega$  と  $\tau$  は角振動数とホッピング伝導の緩和時間とを表す。 $\tau$  はボルツマン因子に反比例するため ( $\tau = A \exp(E/kT)$ )、 $A, E, k, T$  はそれぞれ比例定数、活性化エネルギー、ボルツマン定数、温度を表す）、 $\Delta f$  と  $Q^{-1}$  は温度の関数となる。Fig. 4.3 に適当なパラメータを用いて計算した共振周波数変化と内部摩擦の温度依存性を示す。このように、内部摩擦は  $\omega\tau = 1$  の時にピークを示し、ピーク温度を境にして見かけの圧電性の消失に起因した共振周波数変化が生じる。固体には多数の共振モードが存在し、各々固有の  $\Delta_M$  を有しており、それらは Ritz 法を用いて正確に計算することができる。GaN

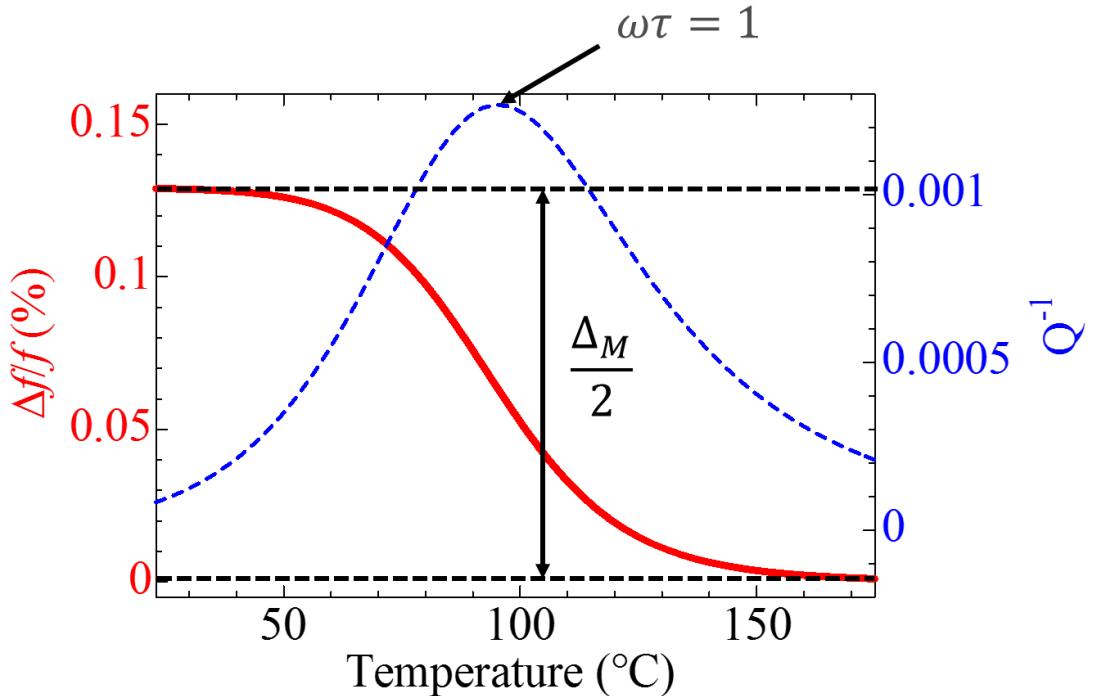


Fig. 4.3 The resonance-frequency change  $\Delta f$  and corresponding internal friction  $Q^{-1}$  versus temperature calculated using Eqs. (4.2) and (4.3).

の3個の独立な圧電定数の $\Delta_M$ に対する貢献度は共振モード毎に異なるため、様々な共振モードの共振周波数変化( $\Delta_M/2$ )を計測し計算値と比較することで、逆計算的に全ての圧電定数を決定することができる。この時の共振周波数変化は試料の圧電性のみに依存するため、この手法では4.2.2節に示す通り試料寸法や密度の厳密な計測は不要となる。従って、本手法は従来法とは異なりGaNのような微小試料に対しても圧電定数を正確に計測することが可能である。

#### 4.2.2 試料寸法及び密度の計測誤差による圧電定数の決定誤差

新たに考案した計測法により試料寸法と密度の計測誤差の影響を受けることなく圧電定数を決定可能であることを確認するために、意図的に寸法と密度を変化させた時の圧電定数の決定誤差を計算した。初めに、 $e_{15} = -0.38 \text{ C/m}^2$ ,  $e_{31} = -0.45 \text{ C/m}^2$ ,  $e_{33} = 0.83 \text{ C/m}^2$ を真値として仮定し、圧電性消失時( $e_{ij} = 0$ )の共振周波数変化を計算した(計測値に相当する)。その後、寸法及び密度を10%変化させて共振周波数変化を計算し、先に計算した(計測した)共振周波数変化と比較してそれらの誤差が最小になる圧電定数の組を逆計算により決定した。得た値と真値の誤差をTable 4.1にまとめる。誤差は最大でも16 ppmであり、これは新たに考案した手法では試料寸法と密度の計測誤差の影響をほとんど受けることなく圧電定数を決定可能であることを意味する。

### 4.3 新たな圧電定数計測法を用いたGaNの圧電定数計測

#### 4.3.1 高温用RUS計測システム

高温で様々な共振モードの共振周波数と内部摩擦を計測するために、Fig. 4.4 (a)に示すような3点支持型RUS<sup>[18, 35, 37]</sup>計測システムを自作した。Fig. 4.4 (b)に計測システムの写真を示す。試料は2本の針状石英ガラス棒と1本の針状熱電対による3点支持により支持する。試料の温度は針状熱電対により直接計測し、振動の励起と検出は石英ガラス棒に取り付けた棒状圧電トランスデューサにより行う。また、試料は自作の円筒状ヒーターにより加熱する。この手法では試料に自重以外の外力が作用せず音響結合材も不要なため、自由振動の共振周波数を計測できる。さらに、この音響的非接触状態は内部摩擦の正確な計測も可能とする。<sup>[88]</sup>従来の接触法では接触部から試料の振動エネルギーが漏れてしまうため、見かけの内部摩擦が上昇する。Fig. 4.4 (c)にGaNに対して室温で計測した共振スペクトルの一例を示す。多数の共振ピークを鮮明に観測することができる。この中から圧電定数の貢献度が大きく他のピークと重複していない共振ピークを8本選択し、逆計算によりGaNの独立な3個の圧電定数を決定するために使用した。

Table 4.1 Errors (ppm) in the resultant  $e_{ij}$  arising from measurement errors in specimen dimensions  $\Delta d$  and/or mass density  $\Delta \rho$ .

Error source	$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$
$\Delta d$ (10 %)	0	4	10
$\Delta \rho$ (10 %)	0	4	10
$\Delta d$ (10 %) and $\Delta \rho$ (10 %)	0	7	16

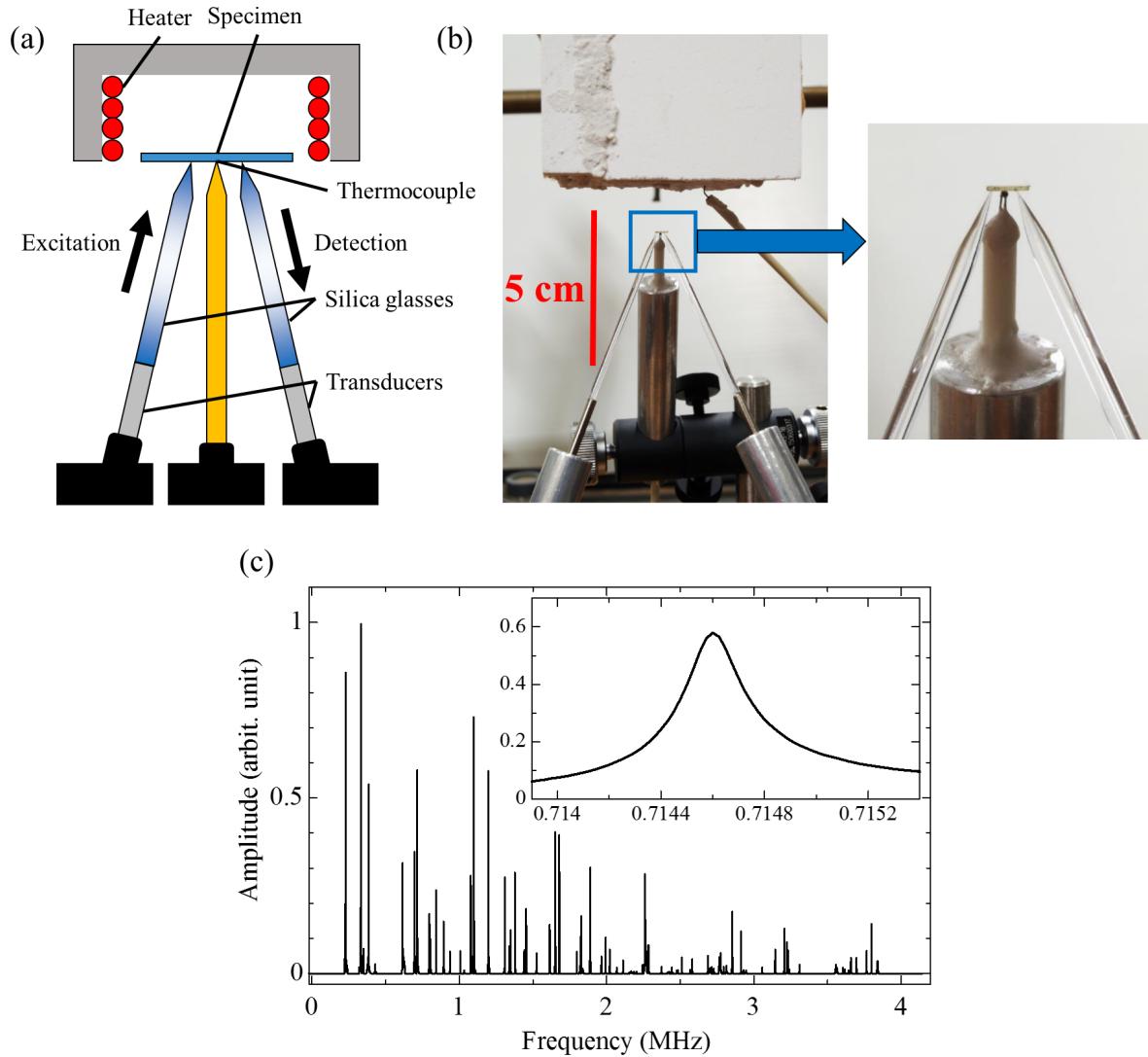
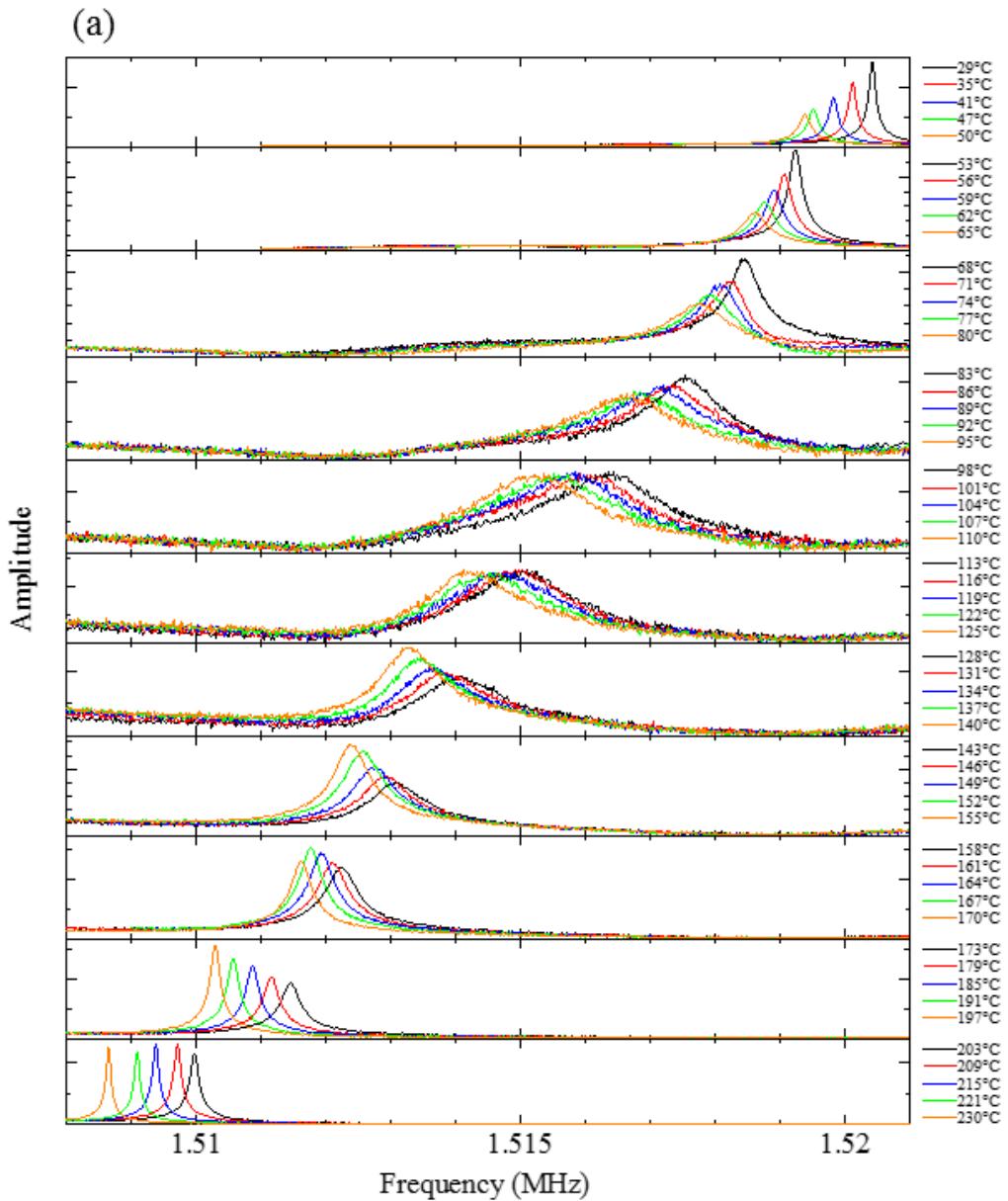


Fig. 4.4 (a) Measurement setup and (b) appearances of the high-temperature RUS method. (c) Resonant spectra of GaN measured by the measurement system at room temperature. The inset enlarges a resonant peak.

### 4.3.2 室温から高温における共振スペクトル

Fig. 4.5 (a) に  $B_{1g}$  グループの 2 次モード ( $B_{1g-2}$ ) の共振スペクトルの温度依存性を示す。温度が上昇するにつれて共振周波数は低下していくが、共振ピークは一旦ブロードになった後再び鋭くなっている。これは計測した温度域に内部摩擦の極大値が存在することを意味する。Fig. 4.5 (b) にこの共振モードの共振周波数変化を示す。固体の剛性は温度が上がると低下するため、共振周波数は通常温度上昇に伴い線形的に低下する。Fig. 4.5 (b) より、実際に 80 °C 以下では共振周波数は線形的に低下するが、約 110 °C で急激な落ちが生じ、150 °C 以上の温度域で再び線形的に低下している。低温域と高温域の傾きが等しい線形的な低下は温度変化に起因する通常の周波数変化に相当する。そこで、計測した共振周波数の温度依存性から温度変化に起因する周波数変

化を差し引くと Fig. 4.5 (c) のようになり、温度変化とは別の原因に起因する周波数変化が生じていることが分かる。また、この時の内部摩擦の温度依存性も Fig. 4.5 (c) に合わせて示す。内部摩擦は約 110 °C でピークを示した。本計測で観測した共振周波数と内部摩擦の挙動はキャリアのホッピング伝導に起因する緩和現象に一致する、つまり、これらの挙動は (4.2)~(4.4) 式を用いて表現することが可能である。そこで、 $\Delta_M, E, A$  をフィッティングパラメータとして (4.2) 式を計測した周波数変化率にフィッティングした。フィッティング結果を Fig. 4.5 (c) に実線として示す。フィッティング曲線は計測結果と良く一致しており、さらに、同じパラメータを用いて (4.3) 式から算出した内部摩擦の理論変化も計測結果と素晴らしい一致を見せており (Fig. 4.5 (c) の点線)，これらは今回観測した周波数変化がキャリアのホッピング伝導に起因することを示す。



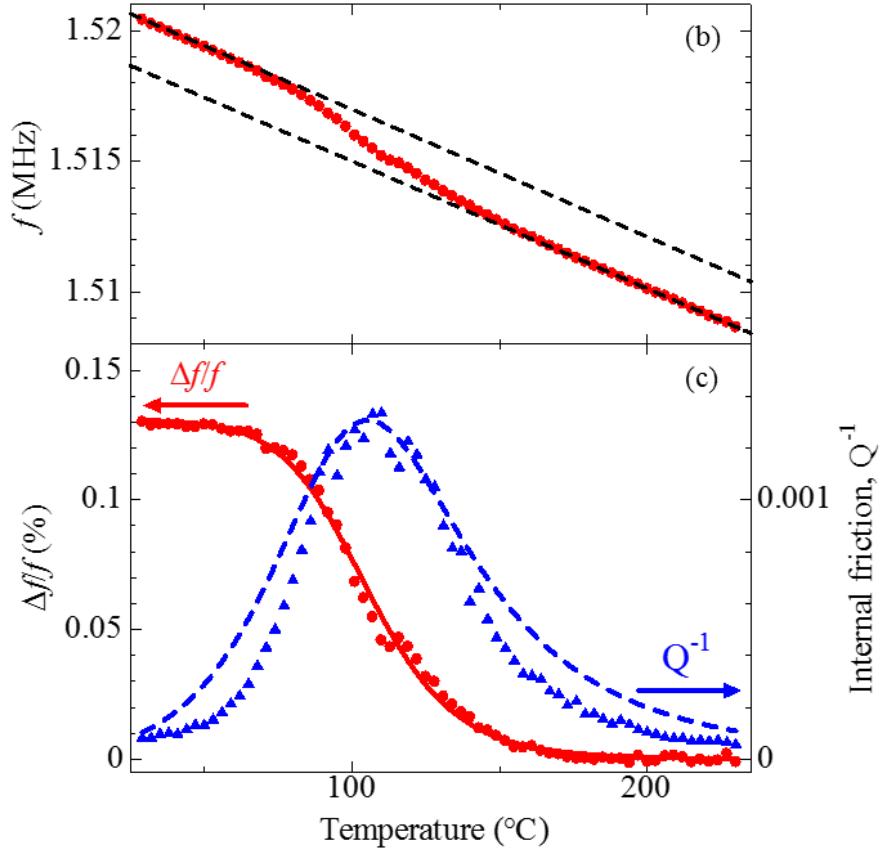


Fig. 4.5 (a) Temperature behavior of resonant spectra of  $B_{1g}$ -2 mode and (b) the corresponding resonance-frequency change versus temperature. The broken lines represent usual temperature dependences of the resonance frequency. (c) The baseline-subtracted fractional frequency change and corresponding internal friction. The solid lines show fitted theoretical curves in Eqs. (4.2) and (4.3), where the parameters are determined by fitting them to the measured frequency change.

#### 4.3.3 圧電定数の決定

本計測では3.4節で述べた直方体GaN試料A, B, Cを使用して、各試料毎に8個の共振モードに対して共振周波数変化を計測し、独立な3個の圧電定数を逆計算により決定した。ここで、共振周波数変化の計算値は非圧電状態( $e_{ij} = 0$ )からの理論共振周波数の変化量とした。また、逆計算における圧電定数の初期値には第一原理計算による報告値<sup>[63]</sup>を使用し、弾性定数と誘電率はそれぞれ本研究で決定した値<sup>[89]</sup>と報告値<sup>[64, 65]</sup>を用いた。Fig. 4.6 (a)に計測結果の一例をフィッティング曲線と共に示し、収束後の共振周波数変化の計測値と計算値の相関関係をFig. 4.6 (b)に示す。尚、収束後の計測値と計算値間のRMS誤差は約8%であった。Fig. 4.6 (a)に示すようにキャリアのホッピング伝導に起因する見かけの圧電性の消失に伴う共振周波数変化は110°C付近で生じるため、本手法で求めた圧電定数は約110°Cにおける値である。しかし、高いDebye温度(636K)を示すことからGaNは熱的安定性が高いため、<sup>[89]</sup>室温と110°Cにおける圧電定

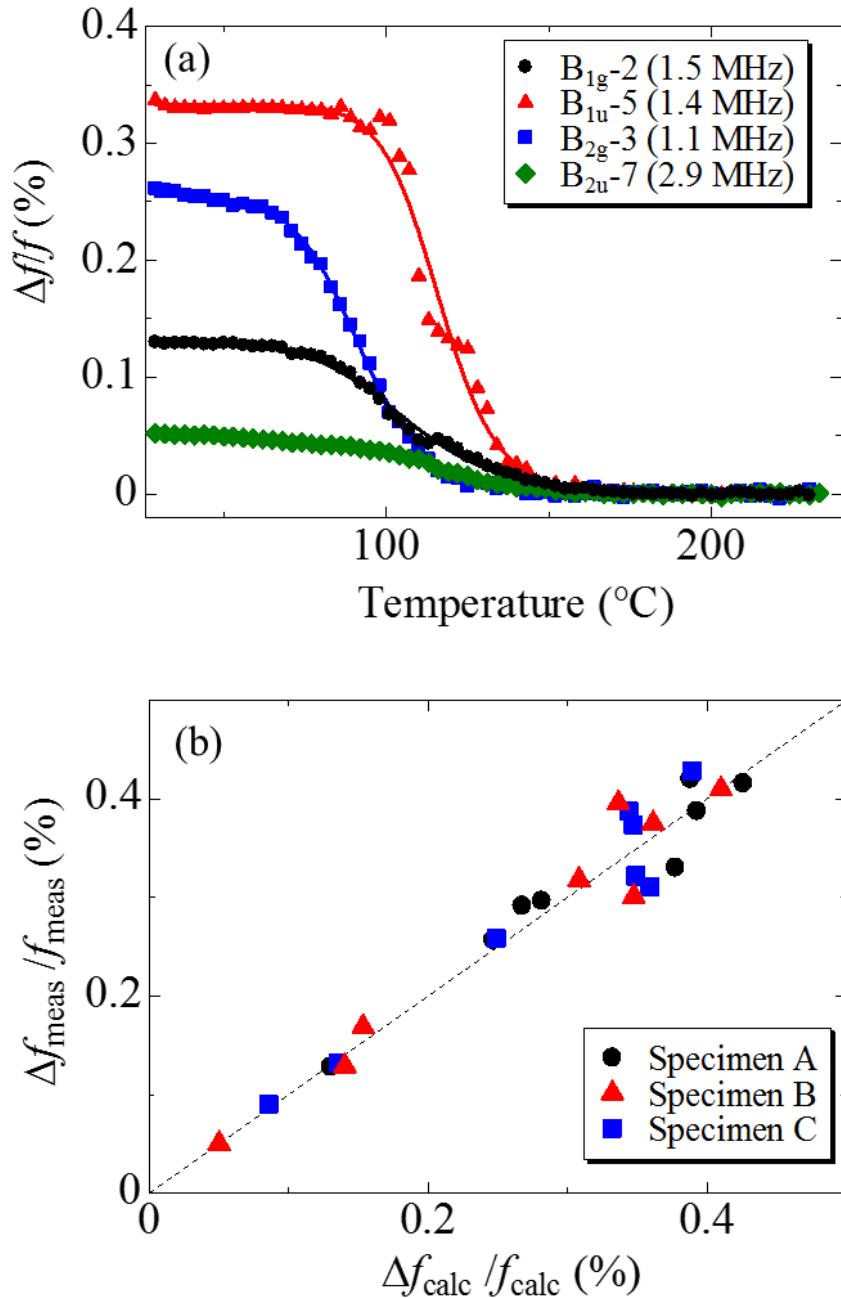


Fig. 4.6 (a) Temperature behaviors of some resonant modes. The solid lines show the fitting curves of Eq. (4.2). The mode denotations follow Mochizuki.<sup>[39]</sup> (b) Correlation between the measured and calculated frequency shifts after convergence for the three specimens.

数の値に有意な差異は無いと考えられる。代表的な圧電体である水晶<sup>[24]</sup> とリチウムナイオベート<sup>[22]</sup> の圧電定数と弾性定数の温度係数が同程度であることから、GaNの圧電定数の温度係数も本研究で計測した弾性定数の温度係数 (10 ppm/°C オーダー)<sup>[89]</sup> と同程度だと仮定すると、室温と 110 °C での圧電定数の差異は 0.1 % 以下である。

本研究で求めた 3 個の GaN 試料の圧電定数の平均値を報告値と共に Table 4.2 に示す。  
<sup>[14–16, 53, 63, 90, 91]</sup> 本研究の  $e_{33}$  は Guy らの値と良く一致した。Guy らは  $c$  軸方向に電場を加えた時

Table 4.2 Piezoelectric coefficients  $e_{ij}$  (C/m<sup>2</sup>) of wurtzite GaN. LDA, GGA, or the screened hybrid functional of Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE) was used in the *ab-initio* calculation

		$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$
	This work	$-0.22 \pm 0.02$	$-0.14 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.05$
	Guy et al. [15]		(-0.55)	1.12
Meas.	Nakamura et al. [14]	0.10	0.17	0.29
	Ogi et al. [16]	$-0.332 \pm 0.03$		
	LDA [53]		-0.45	0.76
	LDA [63]	-0.38	-0.45	0.83
	LDA [90]*		-0.49	0.73
Calc.	LDA [91]		-0.44	0.86
	GGA [91]		-0.34	0.67
	HSE [92]*		-0.55	1.02

\* a research group led by D. Vanderbilt calculated them

の試料表面の面外方向の変位を計測することにより圧電歪定数  $d_{33}$  を求め、その値から  $e_{33}$  を算出しているため、値の信頼性は高い。一方で、Nakamura らが計測した  $e_{33}$  は本研究の値よりもかなり低いが、彼らはキャリアを多く含んだ試料を使用しているため、圧電定数を過小評価していると考えられる。また、第一原理計算では  $e_{33}$  を実験値よりも低く見積もっている。<sup>[53, 63, 90–92]</sup> まず初めに、Vanderbilt が率いる研究グループが計算結果を報告し、<sup>[90]</sup> 続いて、その結果をサポートするような計算結果が報告された。<sup>[53, 63, 91]</sup> しかし、近年、Vanderbilt が率いる研究グループが計算結果を修正し、<sup>[92]</sup> 修正された  $e_{33}$  の値は過去の値よりも約 40 % も増加して実験値に近づいている。 $e_{31}$  に関しては Guy らの値と大きく異なるが、Guy らは  $d_{31}$  を計測せずに  $d_{31} = -\frac{1}{2}d_{33}$  という不合理な仮定を用いて  $d_{31}$  を推定しているため、Guy らの  $e_{31}$  の値には信頼性はない。しかし、計算値は全て Guy らの結果をサポートしており、Vanderbilt が率いる研究グループに関しては Guy らと全く同じ値に計算値を修正している。<sup>[92]</sup> 従って、それらの計算値は信頼性に疑問が残る。近年、 $e_{15}$  の実験値が報告されたが、<sup>[16]</sup> そこでは単一の共振周波数変化から  $e_{15}$  以外の圧電定数を信頼性が低い計算値で固定して概算しているため、値の決定精度は低い、さらに、第一原理計算により  $e_{15}$  を算出することは難しく、計算値はほとんど存在しない。以上より、計測原理の観点から本研究で決定した値が最も信頼性が高く、本研究で初めて GaN の独立な全ての圧電定数を正確に計測することに成功したといえる。

## 第5章 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性特性の解明

### 5.1 はじめに

パワーデバイスはその使用用途から性能の向上が様々な電子機器の省エネルギー化に直結するため、現在、現行材料の Si の特性を凌駕する新たな材料を用いたパワーデバイスに関する研究が盛んに行われている。まず、注目を集めたのが GaN と SiC であり、それぞれ HEMT<sup>[42-44]</sup> と金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor : MOSFET)<sup>[93, 94]</sup> として実用化された。そして、近年、新たなパワーデバイス材料として  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が注目を集めている。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は半導体の中でダイヤモンドに次ぐ 2 番目に高いバンドギャップ (4.8~4.9 eV) を有する材料であり、GaN の約 2.5 倍の絶縁破壊電圧を示す。<sup>[95]</sup> この高い絶縁破壊電圧が  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のパワーデバイス材料としての長所である。一般に、材料のパワーデバイスへの適性度は Baliga 指数<sup>[96]</sup> により示されるが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Baliga 指数は GaN の約 4 倍である。<sup>[95]</sup> また、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はコスト競争力の面でも GaN と SiC を上回る。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Si と同様に大型バルク単結晶を融液成長法で作成可能であるため、<sup>[97, 98]</sup> 低コスト・低エネルギーで単結晶基板を大量生産することができる。GaN と SiC はバルク単結晶の作成に気相成長法を要することを考慮すると、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のコスト競争力の高さは非常に価値が高い。以上の理由から、現在、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型パワーデバイスに関する研究開発が活発に行われている。<sup>[99-102]</sup> そこで、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の物性研究も進んでいるが、<sup>[103-106]</sup> 未だに重要な基礎物性である弾性特性が明らかになっておらず、弾性定数の値は計算値も含めて報告されていない。

单斜晶系の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は空間群 C2/m に属し、以下に示す 13 個の独立な弾性定数を有する。

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は結晶対称性が低いため全ての弾性定数を計測することは容易ではない。例えば、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の全ての弾性定数を超音波パルスエコー法や共振法などにより決定するためには、様々な結晶方位の試料に対して計測を行い、少なくとも 13 個の独立な連立方程式を解く必要がある。しかし、大型バルク単結晶が作成可能であることを考慮しても、13 個の連立方程式を得るのに十分な数の試料を切り出すことは困難である。近年、Isaak らは RUS を用いて单斜晶系材料の全ての弾性定数を計測した。<sup>[32]</sup> RUS により信頼性の高い値を得るために重要なことは共振モードの同定を正確に行い、共振周波数の計測値と計算値を正しい対応で比較することである。この時、あらかじめ真値に近い”良い”初期値を用意しておく必要がある。一般に、共振モードの同定は用意した弾性定数の初期値を用いて計算した理論共振周波数 (対応する共振モードが既知) と計測値を比較することにより行われる。しかし、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は弾性定数の報告値が存在しないため、”良い”初期値を用意することが難しく、通常の RUS では弾性定数を正確に計測することが困難である。そこで、本研究では Ogi らが開発した RUS/LDI(Laser-Doppler Interferometry) 法<sup>[18, 35, 37]</sup> を利用する。RUS/LDI 法はレーザードップラー干渉計により計測した試料表面の変位分布と理論

変位分布の比較によりモード同定を行うため、弾性定数の報告値が存在しない（”良い”初期値が用意できない）材料に対しても正確に共振モードを同定することができる。本章では RUS/LDI 法により室温で Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の独立な全ての弾性定数を正確に計測する。

## 5.2 試料

本計測では Fig. 5.1 に示す手順で作成した 3 個の直方体試料 A,B,C を使用した。まず、*b* 軸に垂直に 1 対の面を切り出す。続いて、*c* 軸に垂直に 1 対の面を切り出す。最後に、切り出した 2 組の面に垂直に 1 対の面を切り出す。本研究では弾性定数の主軸を作成した直方体に沿って定めた (Fig. 5.1 の  $x_1, x_2, x_3$ )。ここで、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は *a* 軸と *c* 軸のなす角度が 90° ではなく約 103.7° であるため、<sup>[17]</sup>*a* 軸と  $x_1$  軸の方向は異なる。マイクロメータで計測した室温での各試料の寸法を Table 5.1 に示す。また、密度は計測した寸法と質量から算出し、3 個の試料の平均値 5709 kg/m<sup>3</sup> を使用した。尚、理論密度 (5940 kg/m<sup>3</sup>)<sup>[17]</sup> との誤差は約 3.8 % であった。

## 5.3 RUS/LDI 法を用いた $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性定数計測

本計測では Fig. 5.2 に示す 3 点支持型 RUS/LDI 計測システムを使用した。試料は 3 本の針状圧電トランスデューサによる 3 点支持により支持する。3 本の内 2 本のトランスデューサを振動の励起と検出に使用し、残りの 1 本は保持棒として使用する。3 点支持型 RUS では自重以外の外力が作用しない自由振動状態で試料の共振周波数を計測することができるため、理論共振周波数との厳密な比較が可能となり、逆計算による弾性定数の決定精度が高まる。Fig. 5.3 にこの計測システムを用いて計測した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する共振スペクトルの一例を示す。試料 A に対しては設置面を  $x_2x_3$  面で固定して 1 回だけ計測を行った。試料 B と試料 C に対しては設置面を変えて計測を行い ( $x_1x_2$  面,  $x_2x_3$  面,  $x_1x_3$  面), 各設置面ごとに 3 回ずつ計測を行った。試料 A,B,C に

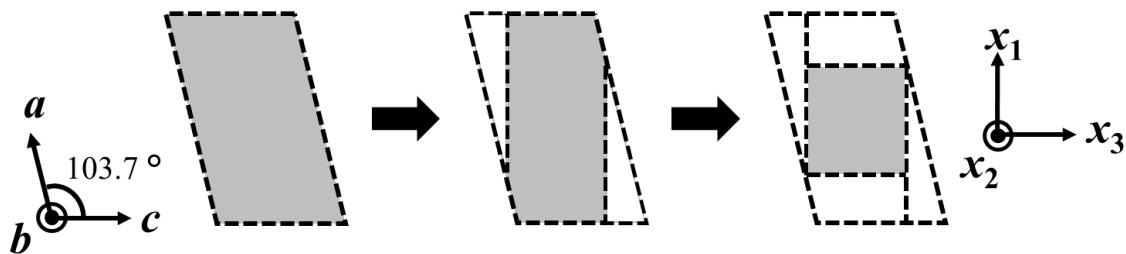


Fig. 5.1 Procedure of making the rectangular-parallelepiped specimens.

Table 5.1 The dimensions of the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens.

	$x_1$ (mm)	$x_2$ (mm)	$x_3$ (mm)
Specimen A	$3.021 \pm 0.001$	$5.438 \pm 0.001$	$3.469 \pm 0.001$
Specimen B	$3.449 \pm 0.001$	$4.454 \pm 0.001$	$3.778 \pm 0.001$
Specimen C	$3.872 \pm 0.001$	$4.676 \pm 0.001$	$3.661 \pm 0.001$

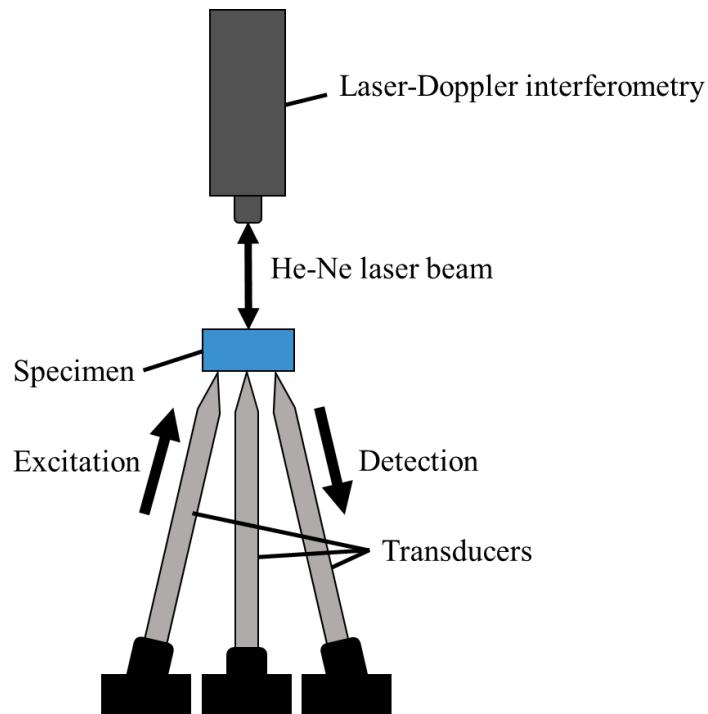


Fig. 5.2 Measurement setup of the RUS/LDI method.

対してそれぞれ 127 本, 152 本, 136 本の共振ピークを検出した。

続いて, レーザードップラー干渉計により共振モードの同定を行った. まず, 透明な材料である  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はレーザー光を反射しないため, 試料表面に Al を約 100 nm 製膜した. 製膜による共振周波数の変化は約 0.03 % と小さく, 共振モードの同定及び逆計算の決定精度には影響を与えない. 製膜後, 以下の手順で共振モードの同定を行った. 初めに, 共振状態の試料表面に He-Ne レーザーを照射する. そして, ドップラー干渉計より反射光の周波数シフトを検出し, 照射部の面外方向の変位速度を取得する. レーザーの照射位置は可変であるため, 表面全体をスキャンすることで面外方向の変位速度分布を得る. 共振は単振動であり最大速度が最大変位に比例するため, 計測により得た試料表面の速度分布から変位分布(面外方向)が求まる. 一方で, 共振時の直方体試料の変位分布を式(2.2)から計算する. 各共振モード毎に独自の変位分布を示すため, 計測により得た変位分布を理論変位分布と比較することで共振モードを同定することができる. Fig. 5.4 に試料 A に対して計測した変位分布と理論変位分布の比較結果の一例を示す. ここで, 理論変位分布を算出するため 3.6.5 節と同じ計算方法及び計算条件で第一原理計算により  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性定数を計算した. 格子定数と弾性定数の計算結果を Table 5.2 に示す. LDA ポテンシャルを用いた格子定数の計算値の方が実験値と良く一致しているため, 本計測では LDA ポテンシャルを用いて計算した弾性定数を使用して理論変位分布を算出した. ただし, 変位分布のパターンは弾性定数の値にほとんど依存しないため, <sup>[35]</sup>LDA ポテンシャルと GGA ポテンシャルのどちらの計算値を用いてもほぼ同じ変位分布が得られる. Fig. 5.4 より, 計測した変位分布は理論変位分布と非常に良く一致しており, 単斜晶系材料に対してもレーザードップラー干渉計を用いた変位分布の比較により共振モードを正確に同定することが可能であることが分かる. そこで, 変位分布の比較により試料 A に対して合計 42 個の共振ピークの共振モードを同定し, それらの共振周波

Table 5.2 Lattice parameters  $a$ ,  $b$ , and  $c$  (Å) and elastic constants  $C_{ij}$  (GPa) of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. LDA or GGA potential was used in the *ab-initio* calculation.

	Specimen A	Specimen B	Specimen C	Average	LDA	GGA	Meas. <sup>[17]</sup>
$a$					12.20	12.51	12.23±0.02
$b$					3.04	3.10	3.04±0.01
$c$					5.81	5.92	5.80±0.01
$C_{11}$	240.7	240.8	246.9	242.8±2.9	219	204	
$C_{22}$	349.1	341.3	340.9	343.8±3.8	365	324	
$C_{33}$	345.0	350.9	346.3	347.4±2.5	344	305	
$C_{44}$	48.1	47.8	47.7	47.8±0.2	54	45	
$C_{55}$	87.9	88.9	89.1	88.6±0.5	76	73	
$C_{66}$	103.5	104.6	103.8	104.0±0.5	99	93	
$C_{12}$	128.2	128.3	128.4	128.3±0.1	127	116	
$C_{13}$	160.4	158.0	161.6	160.0±1.5	169	139	
$C_{23}$	72.0	72.7	68.0	70.9±2.1	106	78	
$C_{15}$	-1.68	-1.59	-1.58	-1.62±0.05	-1.4	-1.3	
$C_{25}$	0.36	0.35	0.35	0.36±0.01	3.5	2.1	
$C_{35}$	0.97	1.00	0.93	0.97±0.03	18	17	
$C_{46}$	5.89	4.64	6.25	5.59±0.69	13	7.8	

数を用いて逆計算により弾性定数を概算した ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の独立な弾性定数の数は 13 個であるため, 13 本以上の共振周波数を用いれば理論的には逆計算により値を決定することができる). その後, 概算した値から計算した理論共振周波数と計測値を比較することにより試料 A のその他の共振ピークのモード同定を行った. 最終的に 115 本の共振ピークの共振モードを同定することに成功し, それらの共振周波数を用いて逆計算により試料 A の弾性定数を決定した. また, 試料 B と試料 C に対しては試料 A の弾性定数を用いて共振周波数の比較により共振モード同定を行い, それぞれ 148 本と 126 本の共振ピークを用いて逆計算を行った. 収束後の共振周波数の実験値と計算値の RMS 誤差は各試料で 0.4 % 以下であった.

本計測で決定した弾性定数を Table 5.2 に示す. また, Fig. 5.5 に試料 B における弾性定数の 2 MHz 以下の共振周波数に対する正規化した貢献度を示す. Fig. 5.5 より, 対角成分と  $C_{12}, C_{13}$  は共振周波数に対する貢献度が高いため, これらの定数は逆計算による決定精度が高いと考えられる. 実際に, 本計測で決定したこれらの弾性定数の値は LDA ポテンシャルを用いた計算値と良く一致している. LDA ポテンシャルを用いた計算では格子定数も実験値に近い値が得られており, これは  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の物性の理論予測では LDA ポテンシャルの使用が好ましいことを示唆している. また, 共振周波数に対する貢献度が高い弾性定数は異なる試料間における値のばらつきが小さく, 本計測で使用した 3 個の試料間の誤差は 1.2 % 以下であった. これらは本計測の信頼性の高さを裏付ける結果である.

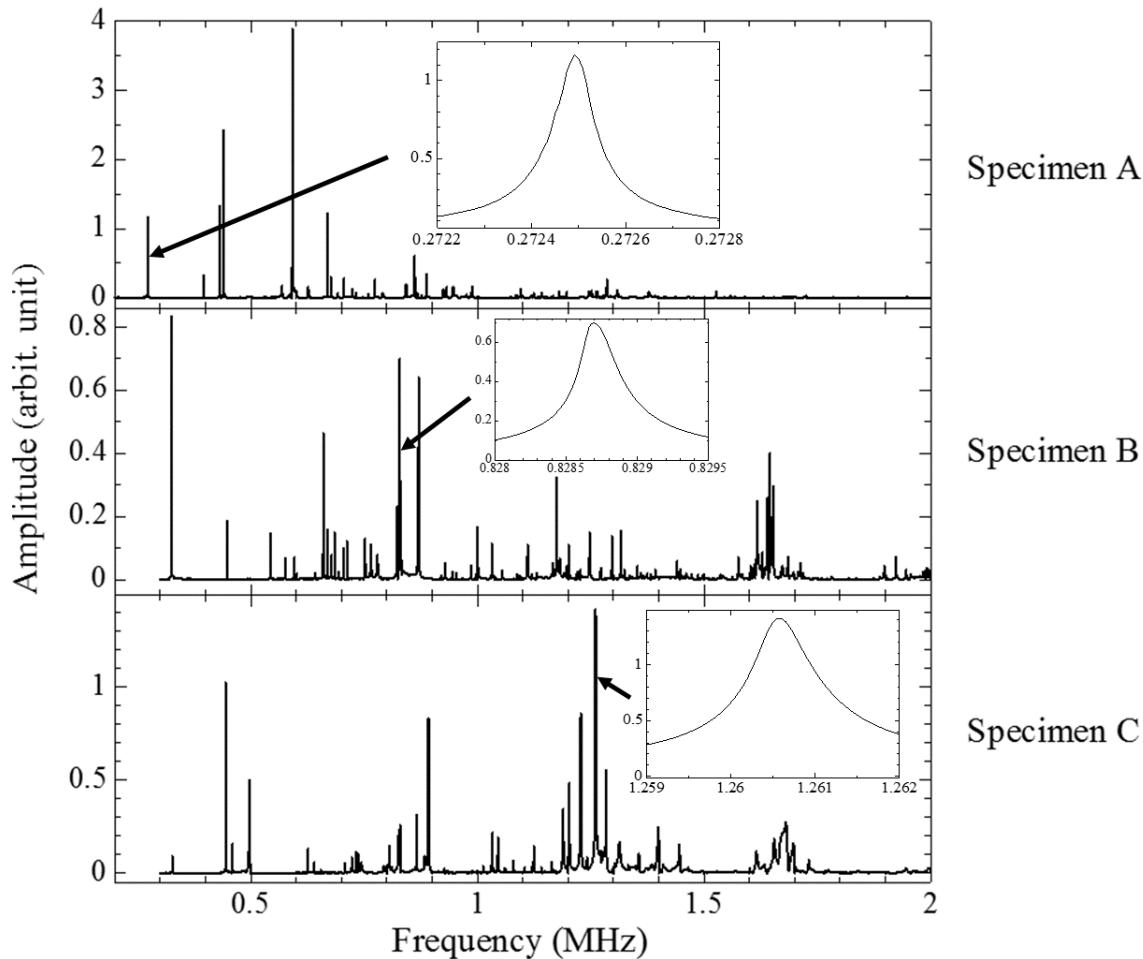


Fig. 5.3 Resonant spectra of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured by the tripod-type RUS/LDI method. The insets enlarge resonant peaks.

Table 5.2 より、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は垂直弾性定数に顕著な異方性 ( $C_{11} < C_{22}, C_{33}$ ) が存在する。これは  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の原子間結合の結合方向に起因すると考える。Fig. 5.6 に  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造を示し、Fig. 5.7 に各断面への投影図を示す。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ga 原子 1 個と O 原子 4 個からなる四面体と Ga 原子 1 個と O 原子 6 個からなる八面体がそれぞれ O 原子を介して繋がっており、四面体または八面体を構成する原子間の結合が結合力が強い原子間結合となる(図中の棒)。Fig. 5.7 より、 $x_2$  及び  $x_3$  軸方向には強い原子間結合が途切れずに並んでいるが、 $x_1$  軸方向には原子間結合が途中で途切れており、この方向の変形には原子間結合の曲げが発生すると考えられる。従って、 $x_2$  及び  $x_3$  軸方向に比べて  $x_1$  軸方向は原子間の結合力が弱くなり、 $x_1$  軸方向の原子間の結合力を直接反映する  $C_{11}$  も有意に低くなると考えられる。また、実験値と計算値の両方で  $C_{15}$  が負となつたが、これは  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $a$  軸と  $c$  軸が直交していないことに起因する。 $a$  軸と  $c$  軸が直交していないため、 $x_2$  軸に垂直な断面を考えると Fig. 5.7 (a) に示すように  $x_1$  軸に対して  $a$  軸が傾いている。この時、試料を  $x_1$  軸方向に引っ張ると  $a$  軸と  $x_1$  軸のなす角が小さくなる(せん断角が小さくなる)方向に負のせん断ひずみが発生すると考えられる。その結果、 $C_{15}$  が負の値となる。

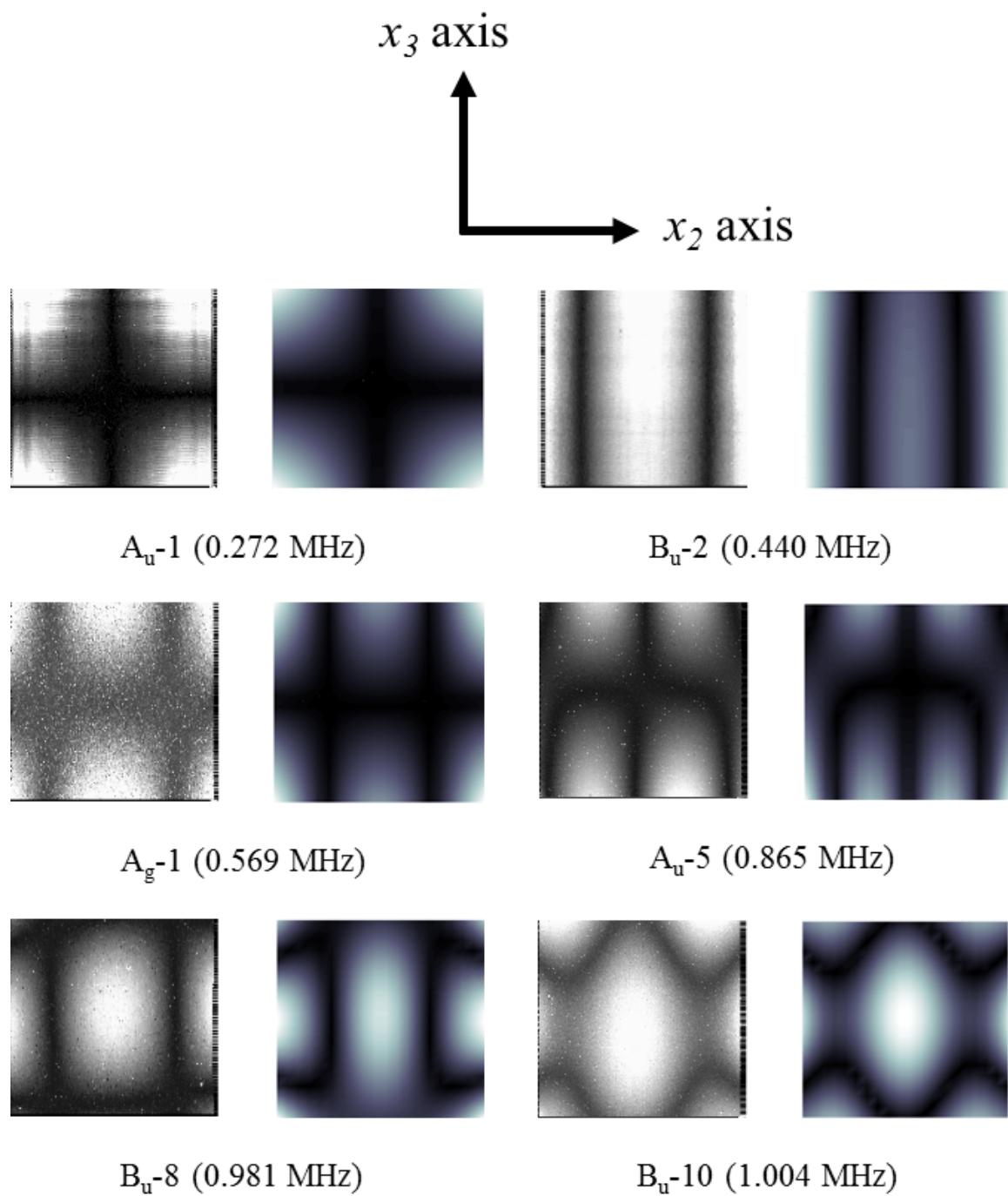


Fig. 5.4 Examples of measured (left) and calculated (right) displacement contributions for the specimen A. The bright and dark zones represent antinode and node, respectively. The values in parentheses below the drawings indicate measured resonance frequencies.

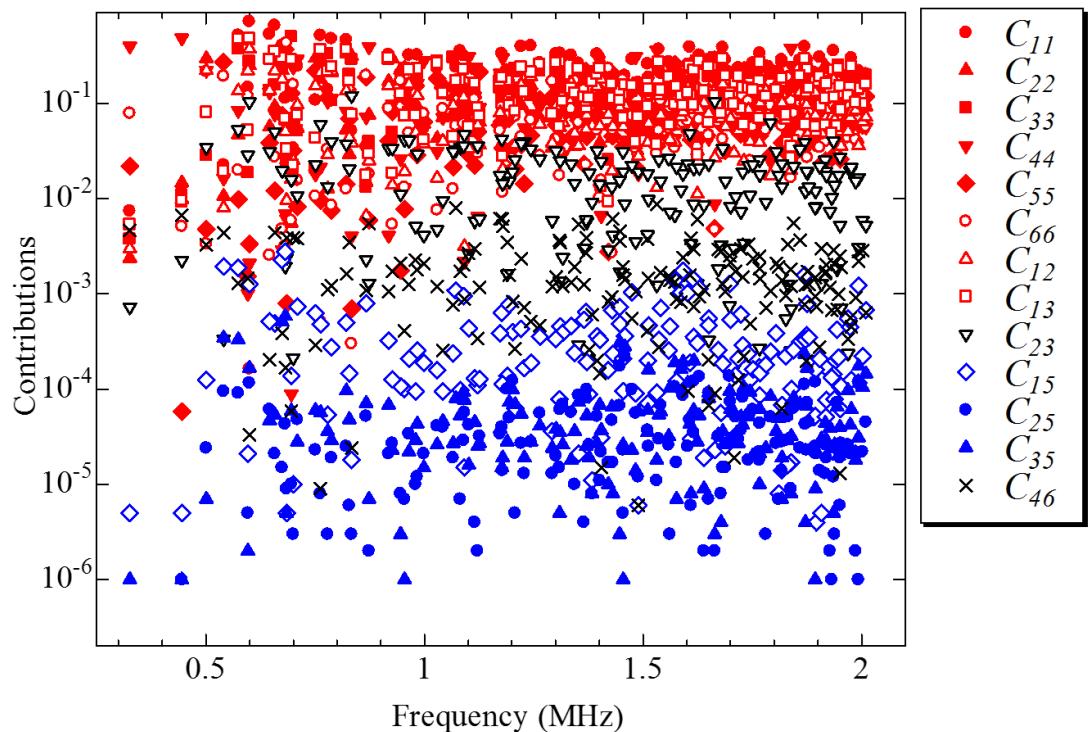


Fig. 5.5 Normalized contributions of the elastic constants to resonance frequencies calculated for the specimen B.

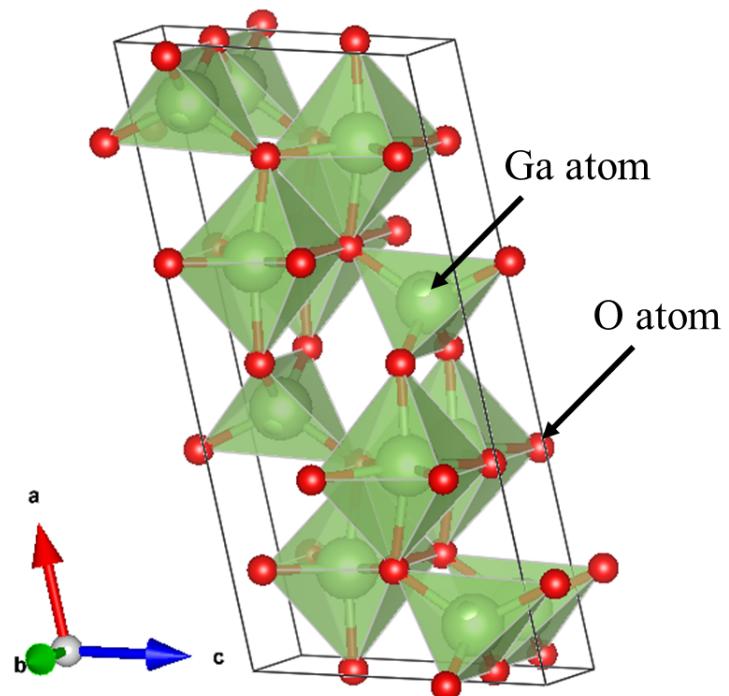


Fig. 5.6 Crystallographic structure in the conventional unit cell of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

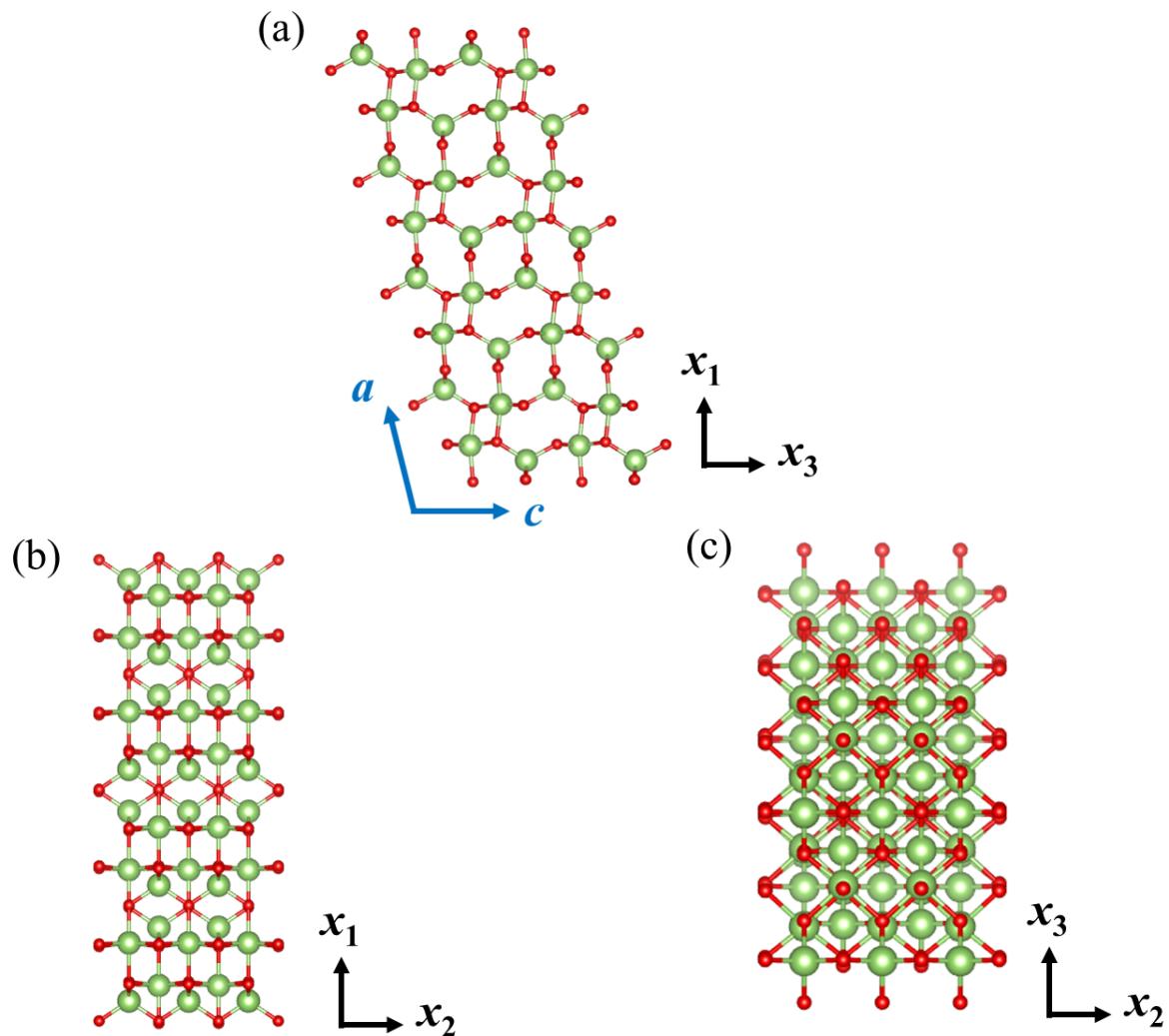


Fig. 5.7 Lattice projections on the (a)  $x_1 - x_3$  plane, (b)  $x_1 - x_2$  plane, and (c)  $x_2 - x_3$  plane of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 第6章 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差の研究

### 6.1 はじめに

$\alpha$ -TeO<sub>2</sub> は優れた音響光学材料であり,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> を用いた音響光学結晶変調器は多くの光学系で利用されている。また,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> は特異な弾性特性を数多く示すため学術的関心も高い。例えば, Ogi らは室温で  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の弾性定数を計測してヤング率が  $\langle 100 \rangle$  方向と  $\langle 001 \rangle$  方向で 11 倍も異なることや負のポアソン比を示すことなどを報告した。<sup>[18]</sup> また, Ledbetter らは 10 ~ 300 K の温度域で弾性定数計測を行い, 対角せん断弾性定数 ( $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ) が温度低下に伴い 5 % も低下することを報告した。<sup>[107]</sup> このように  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の弾性特性は学術的に興味深い。本研究では新たに  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差に着目する。

擬交差は単純なばね質点系においても見られる現象である。まず, Fig. 6.1 (a) のように 2 つの質点 A, B がばねにより両端の壁に繋がっている系を考える。ここで,  $m_A$ ,  $m_B$  は質点 A と質点 B の質量を表し,  $k_A$ ,  $k_B$  はそれぞれ質点 A または質点 B に繋がっているばねのばね定数を表す。各質点の共振周波数  $\omega_A^0$ ,  $\omega_B^0$  は以下の式で与えられる。

$$\omega_A^0 = \sqrt{\frac{k_A}{m_A}} \quad (6.1)$$

$$\omega_B^0 = \sqrt{\frac{k_B}{m_B}} \quad (6.2)$$

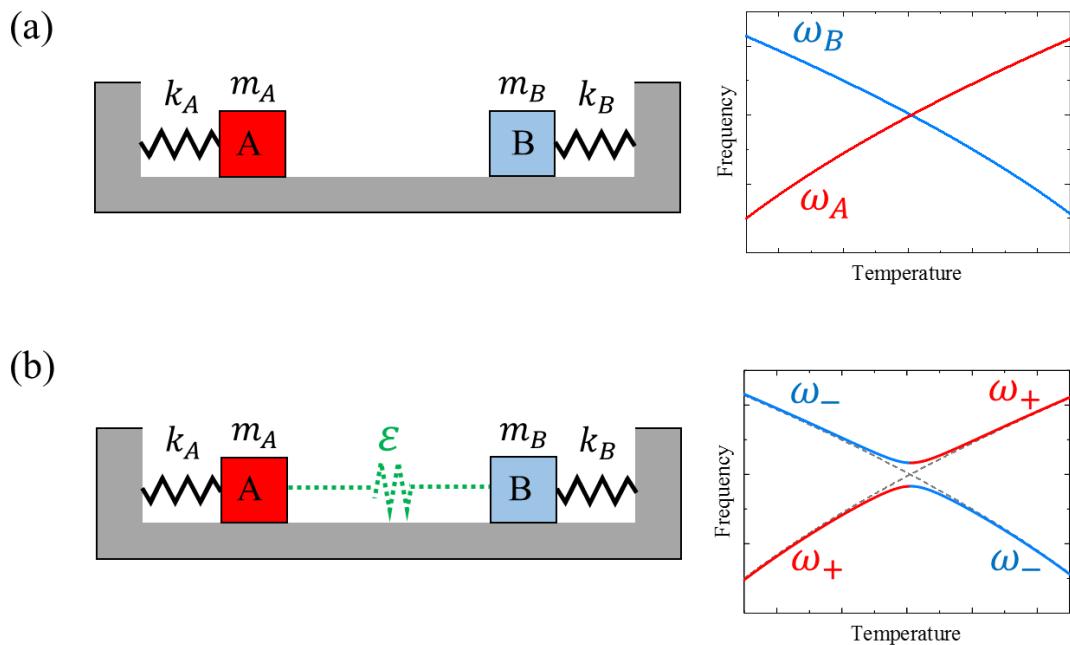


Fig. 6.1 Spring-mass systems consisting of two oscillators and springs in the (a) absence or (b) presence of coupling between the oscillators. The insets show temperature dependence of the oscillator frequencies of the systems.

ここで,  $k_A$  が正の温度依存性,  $k_B$  が負の温度依存性を示すとき, 各共振周波数の温度依存性は Fig. 6.1 (a) の右図のようになり, ある温度で共振周波数が交差する. 次に, 2つの質点をばね定数  $\varepsilon$  ( $\varepsilon \ll k_A, k_B$ ) のばねでカップリングさせた場合を考える (Fig. 6.1 (b)). この時, 系の共振周波数は以下の式で与えられる. <sup>[108]</sup>

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \omega_A^2 + \omega_B^2 \pm \sqrt{(\omega_A^2 - \omega_B^2)^2 + 4\Gamma^2 \omega_A \omega_B} \right\} \quad (6.3)$$

$$\Gamma = \varepsilon \sqrt{\frac{1}{(k_A + \varepsilon)(k_B + \varepsilon)}} \quad (6.4)$$

ここで,  $\omega_A = \sqrt{(k_A + \varepsilon)/m_A}$ ,  $\omega_B = \sqrt{(k_B + \varepsilon)/m_B}$  である. この時, 各共振周波数の温度依存性を求めるに Fig. 6.1 (b) の右図のようになり, 2つの共振周波数はある一定以上は近づくことができず, 最も近づいた点で隙間を飛び越えて入れ替わる. これが擬交差と呼ばれる現象である. 本研究では共振超音波スペクトロスコピーを用いて単結晶  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の多数の共振周波数の温度依存性を計測し, 特定の組の周波数の温度依存性が擬交差を示すことを見出した (力学共振モード擬交差). 擬交差は化学反応過程では典型的な現象であり, そこでは Landau-Zener 効果として知られているが, <sup>[109, 110]</sup> 力学的擬交差はまだ十分に理解されていない. 今後, 固体物理学の分野でも様々な物性値で擬交差が観測されると予測されるため, 力学共振モード擬交差のメカニズムの解明は学術的に重要である. さらに, 力学共振モード擬交差のギャップが持つ物性情報も興味深い. 擬交差のギャップは擬交差を特徴付ける重要なパラメータであり, Landau-Zener 効果では非断熱性の度合いを表すことが分かっているが, <sup>[109]</sup> 力学共振モード擬交差のギャップの物理的意味は不明である. 力学共振モード擬交差のギャップが持つ物性情報を明らかにすれば, そのギャップが新たな力学指標に成り得る. 以上より, 本章では  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差の特性を調べる.

## 6.2 擬交差の観測

本研究ではまず Fig. 3.2 に示した自作の極低温 ATAR 計測システムを用いて 30~305 K の温度域で共振周波数計測を行った. 本計測では単結晶  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> を使用し, 7.355 mm × 8.274 mm × 9.343 mm の直方体形状に切り出した. 3組の切り出し面はそれぞれ [100], [010], [001] 方向に垂直である. また, Archimedes 法により計測した密度は 5984 kg/m<sup>3</sup> であり, これは理論密度 (6023 kg/m<sup>3</sup>)<sup>[107]</sup> よりも約 0.6 % 低い. Fig. 6.2 (a) に計測した共振スペクトルの一例を示し, Fig. 6.2 (b) に観測した全ての共振周波数の室温からの変化率を示す. Fig. 6.2 (b) より, 正の温度依存性を示す共振周波数と負の温度依存性を示す共振周波数が混在しており, 温度の低下に伴い多くの共振周波数が交差した. 一方で, ある特定の共振周波数の組では擬交差が生じたため, それらを抜き出してより詳細に温度依存性を計測した. 計測結果を Fig. 6.3 に示す. 尚, Fig. 6.3 に示したグラフの縦軸は共振周波数が最も近づいたときの低周波側の共振周波数で正規化した値である. 305 K 以上の温度で擬交差を生じる共振周波数の組に対しては, Fig. 4.4 (a) に示した自作の高温用 3 点支持型 RUS 計測システムを用いて共振周波数計測を行った. Fig. 6.3 より, 各組で擬交差が生じており, 擬交差が生じる温度は共振モード毎に異なることが分かった.

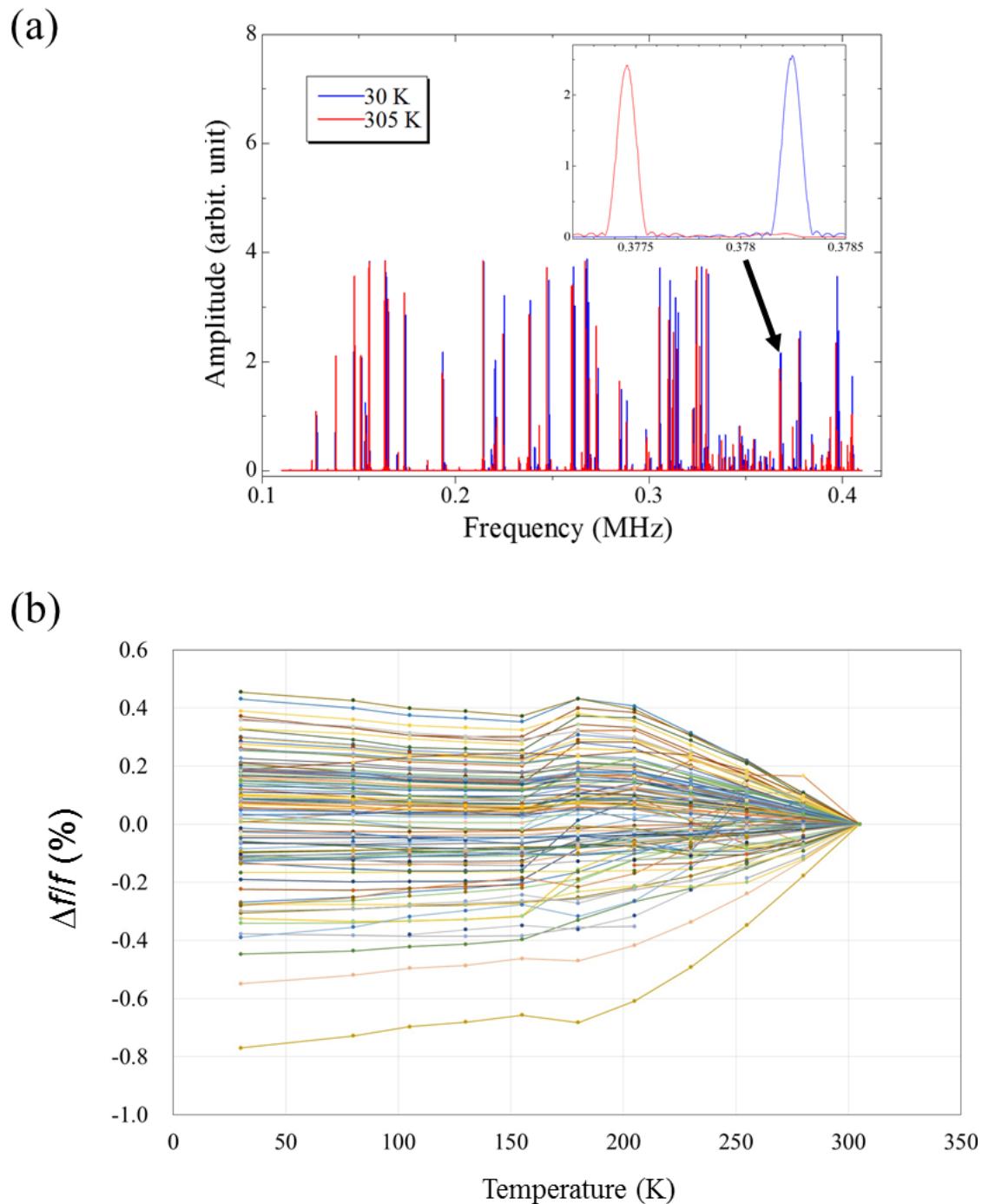


Fig. 6.2 (a) Resonant spectra at 30 and 305 K measured by the laboratory-build ATAR measurement system. Inset shows enlarged resonance peaks. (b) Relative changes of the measured resonance frequencies between 30 and 305 K.

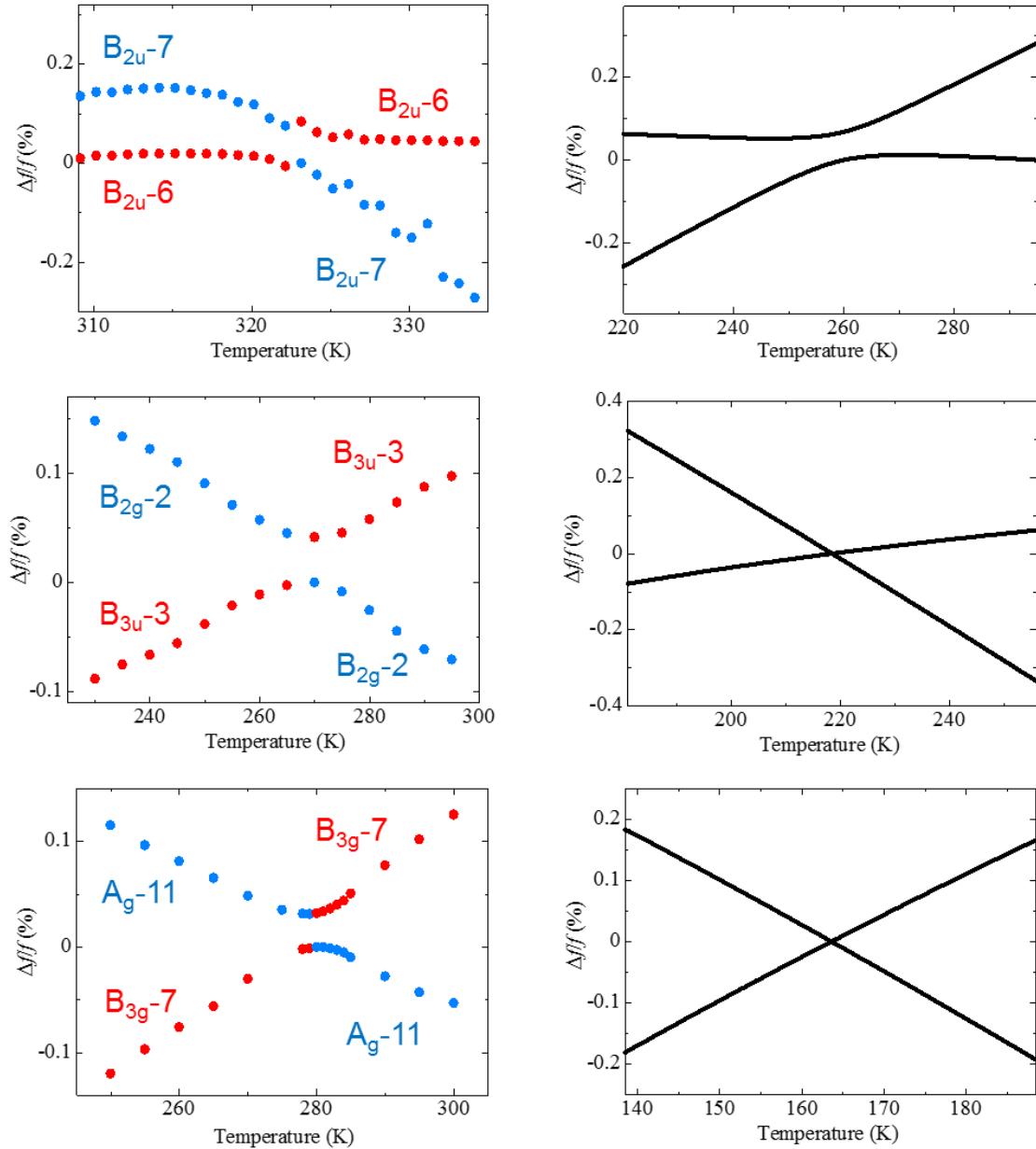


Fig. 6.3 Measured (left) and calculated (right) temperature behaviors of the resonance frequencies showing avoided crossing.

### 6.3 線形弾性論による擬交差の再現

共振周波数の温度依存性は 2.2 節で述べた線形弾性論を用いて弾性定数と寸法の温度依存性から理論的に再現することができる。そこで、報告されている  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の弾性定数の温度依存性<sup>[107]</sup> 及び格子定数の温度依存性<sup>[111, 112]</sup> を用いて各温度での弾性定数、寸法、密度を算出し、線形弾性論により擬交差を示す共振周波数の組の温度依存性を再現した。計算結果を Fig. 6.3 に示す。Fig. 6.3 より、理論的に B<sub>2u</sub>-6 と B<sub>2u</sub>-7 の擬交差を再現することに成功した。さらに、理論擬交差のギャップの大きさは 0.062 % であり、実験値 (0.068 %) に近い値が得られた。一方で、他の

共振モードの組 ( $B_{2g}$ -2 と  $B_{3u}$ -3,  $B_{3g}$ -7 と  $A_g$ -11) に対しては、理論共振周波数が完全に交差してしまい擬交差を再現することができなかった。これは共振モードの対称性の組合せの違いに起因する。線形弾性論で擬交差が再現できる組は共振モードの対称性が  $B_{2u}$  グループで等しいため、この組の擬交差はモードカップリングに起因する擬交差であると考えられる。一方で、線形弾性論で擬交差が再現できない組は共振モードの対称性が  $B_{2g}$  と  $B_{3u}$  グループ,  $B_{3g}$  と  $A_g$  グループのように異なる。つまり、本来独立である共振周波数どうしが何らかの効果によりカップリングすることで擬交差が生じたことになる。特に、これらの擬交差は線形弾性論で再現できないことから、非線形効果に起因するカップリングであることが示唆される。そこで、本研究では異なる共振モード間のカップリングメカニズムとして3次以上の高次の弾性定数に着目した。しかし、高次の弾性定数により独立な共振モードどうしがカップリングするような様々なかね質点系モデルを考え理論的に擬交差を再現することを試みたが、再現には至らなかった。従って、異なる共振モード間のカップリングメカニズムの解明には、弾性特性だけでなく圧電性や誘電率などの非線形効果も考慮する必要があると考えられる。

## 第7章 結言

本研究では以下の成果を得た。

- GaN に対して 10~305 K で弾性定数計測を行い, 0 K での弾性定数を決定した。得た値を第一原理計算による計算値と比較して, 第一原理計算による GaN の物性の理論予測では GGA ポテンシャルよりも LDA ポテンシャルを用いた方が信頼性が高い結果が得られることを明らかにした。これは, GaN に対する計算モデルの確立に貢献する重要な成果である。
- 計測により得た 0 K での弾性定数から GaN の Debye 温度を 636 K と決定した。GaN の Debye 温度に関しては 77 K までの屈折率の温度依存性から推定した報告値が唯一存在したが, より信頼性の高い値を得ることに成功した。
- 室温から極低温における弾性定数の温度依存性から GaN の各弾性定数のモード Grüneisen パラメータを求めた。その結果, GaN は格子振動の非調和性に異方性が存在し,  $a$  軸方向よりも  $c$  軸方向の方が非調和性が強いことを解明した。
- キャリアのホッピング伝導に起因する圧電性消失現象を利用した新たな圧電定数計測法を開発し, GaN の独立な全ての圧電定数の正確な計測に初めて成功した。本手法は従来法の適用が困難な様々な微小圧電半導体に対する有効な圧電定数計測法に成り得るため, 半導体デバイスの研究開発に大きく貢献する。
- RUS/LDI 法を用いて  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の独立な全ての弾性定数を初めて計測した。本研究で決定した値が  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性定数に対する唯一の報告値となるため, この成果は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する理論的研究において重要となる。また,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は垂直弾性定数に顕著な異方性 ( $C_{11} < C_{22}, C_{33}$ ) が存在することが明らかとなった。
- $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> の力学共振モード擬交差を実験的に観測することに成功した。また, 異なる共振モード間でも擬交差が生じることを見出し, それらの擬交差は線形弾性論では再現できないことを明らかにした。これは, 異なる共振モード間の擬交差は非線形効果によるカップリングに起因することを示唆する。

以上より, 本研究では RUS を用いて種々の機能性窒化物・酸化物の弾性特性及び圧電特性を解明した。本研究の成果は RUS の応用力の高さと弾性特性及び圧電特性の研究における RUS の高い有用性を改めて示すものである。さらに, 本研究で確立した計測システムは工学的に価値が高い他の機能性材料に対しても適用可能であるため, 本研究が今後の物性研究及びデバイス開発にもたらす恩恵は大きい。

## 参考文献

- [1] A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater.* **276/277**, 1 (2000).
- [2] Y. P. Varshni, *Phys. Rev. B* **2**, 3952 (1970).
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 2004).
- [4] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
- [5] F. R. Drymiotis, H. Ledbetter, J. B. Betts, T. Kimura, J. C. Lashley, A. Migliori, A. P. Ramirez, G. R. Kowach, and J. V. Duijn, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 025502 (2004).
- [6] H. Ledbetter and T. Tanaka, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **114**, 333 (2009).
- [7] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989).
- [8] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [9] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996).
- [10] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *Physica B* **219-220**, 547 (1996).
- [11] R. B. Schwarz, K. Khachaturyan, and E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1122 (1997).
- [12] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, and S. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 241 (1997).
- [13] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, and G. Fischerauer, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2400 (1998).
- [14] N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao, *J. Appl. Phys.* **111**, 013509 (2012).
- [15] I. L. Guy, S. Muensit, and E. M. Goldys, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4133 (1999).
- [16] H. Ogi, Y. Tsutsui, N. Nakamura, A. Nagakubo, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 091901 (2015).
- [17] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
- [18] H. Ogi, M. Fukunaga, M. Hirao, and H. Ledbetter, *Phys. Rev. B* **69**, 024104 (2004).
- [19] R. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. B* **63**, 577 (1950).
- [20] I. Koga, M. Aruga, and Y. Yoshinaka, *Phys. Rev.* **109**, 1467 (1958).
- [21] R. Bechmann, *Phys. Rev.* **110**, 1060 (1958).
- [22] R. T. Smith and F. S. Welsh, *J. Appl. Phys.* **42**, 2219 (1971).
- [23] A. B. Ilyaei, B. S. Umarov, L. A. Shabanova, and M. F. Dubovik, *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, K109 (1986).
- [24] J. Kushibiki, I. Takanaga, and S. Nishiyama, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **49**, 125 (2002).
- [25] H. H. Demarest Jr, *J. Acoust. Soc. Am.* **49**, 768 (1971).
- [26] I. Ohno, *J. Phys. Earth* **24**, 355 (1976).
- [27] A. Migliori, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. M. Bell, M. Lei, Z. Fisk, and R. G. Leisure,

- Physica B **183**, 1 (1993).
- [28] J. Maynard, Physics Today **49**, 26 (1996).
- [29] Y. Sumino, M. Kumazawa, O. Nishizawa, and W. Pluschkell, J. Phys. Earth **28**, 475 (1980).
- [30] M. Lei, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. M. Bell, J. D. Thompson, A. Migliori, U. M. Welp, and B. W. Veal, Phys. Rev. B **47**, 6154 (1993).
- [31] H. Ledbetter, C. Fortunko, and P. Heyliger, J. Appl. Phys. **78**, 1542 (1995).
- [32] D. G. Isaak and I. Ohno, Phys. Chem. Minerals **30**, 430 (2003).
- [33] P. Heyliger, H. Ledbetter, and S. Kim, J. Acoust. Soc. Am. **114**, 644 (2003).
- [34] I. Ohno, Phys. Chem. Minerals **17**, 371 (1990).
- [35] H. Ogi, K. Sato, T. Asada, and M. Hirao, J. Acoust. Soc. Am. **112**, 2553 (2002).
- [36] H. Ogi, Y. Kawasaki, M. Hirao, and H. Ledbetter, J. Appl. Phys. **92**, 2451 (2002).
- [37] H. Ogi, N. Nakamura, K. Sato, M. Hirao, and S. Uda, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **50**, 553 (2003).
- [38] C. S. Pandey and J. Schreuer, J. Appl. Phys. **111**, 013516 (2012).
- [39] E. Mochizuki, J. Phys. Earth **35**, 159 (1987).
- [40] J. C. Johnson, H. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang, and R. J. Saykally, Nature Materials **1**, 106 (2002).
- [41] I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 9001 (2006).
- [42] M. A. Khan, A. Bhattacharai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett. **63**, 1214 (1993).
- [43] H. Xing, S. Keller, Y. Wu, L. McCarthy, I. P. Smorchkova, D. Buttari, R. Coffie, D. S. Green, G. Parish, S. Heikman, L. Shen, N. Zhang, J. J. Xu, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 7139 (2001).
- [44] R. P. Vaudo, X. Xu, A. Salant, J. Malcarne, and G. R. Brandes, Phys. Stat. Sol. (a) **200**, 18 (2003).
- [45] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Take moto, K. Uematsu, T. Hirao, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L140 (2001).
- [46] S. Heikman, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **81**, 439 (2002).
- [47] B. Gil, O. Briot, and R. L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
- [48] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **69**, 4188 (1996).
- [49] S. L. Chuang and C. S. Chang, Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996).
- [50] B. Jogai, Phys. Rev. B **57**, 2382 (1998).
- [51] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310 (1996).
- [52] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, J. Appl. Phys. **84**, 4951 (1998).
- [53] Y. Duan, J. Li, S. Li, and J. Xia, J. Appl. Phys. **103**, 023705 (2008).
- [54] Z. Usman, C. Cao, W. S. Khan, T. Mahmood, S. Hussain, and G. Nabi, J. Phys. Chem.

- A **115**, 14502 (2011).
- [55] H. Ogi, K. Motohisa, T. Matsumoto, K. Hatanaka, and M. Hirao, Anal. Chem. **78**, 6903 (2006).
- [56] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **61**, 2688 (1992).
- [57] H. Ogi, H. Niho, and M. Hirao, Appl. Phys. Lett. **88**, 141110 (2006).
- [58] H. Ogi, Y. Fukunishi, T. Omori, K. Hatanaka, M. Hirao, and M. Nishiyama, Anal. Chem. **80**, 5494 (2008).
- [59] H. Ogi, T. Yanagida, M. Hirao, and M. Nishiyama, Biosen. Bioelectron. **26**, 4819 (2011).
- [60] V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel, J. Z. Domagala, and M. Leszczynski, Appl. Phys. Lett. **77**, 1434 (2000).
- [61] B. A. Auld, *Acoustic Field and Waves in Solids* (Wiley, New York, 1973).
- [62] 平尾 雅彦, 音と波の力学 (岩波書店, 東京, 2013).
- [63] K. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L358 (2006).
- [64] D. D. Manchon, Jr., A. S. Barker, Jr., P. J. Dean, and R. B. Zetterstrom, Solid State Commun. **8**, 1227 (1970).
- [65] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).
- [66] H. Ledbetter, Phys. Stat. Sol. (b) **181**, 81 (1994).
- [67] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 909 (1963).
- [68] 荻 博次, 弹性力学 (共立出版, 東京, 2011).
- [69] E. Ejder, Phys. Stat. Sol. (a) **6**, 445 (1971).
- [70] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [71] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [73] H. Tanei, K. Tanigaki, K. Kusakabe, H. Ogi, N. Nakamura, and M. Hirao, Appl. Phys. Lett. **94**, 041914 (2009).
- [74] K. Tanigaki, H. Ogi, H. Sumiya, K. Kusakabe, N. Nakamura, M. Hirao, and H. Ledbetter, Nat. Commun. **4**, 2343 (2013).
- [75] A. Nagakubo, H. Ogi, H. Sumiya, K. Kusakabe, and M. Hirao, Appl. Phys. Lett. **102**, 241909 (2013).
- [76] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **51**, 17431 (1995).
- [77] A. Müller, D. Neculoiu, G. Konstantinidis, A. Stavrinidis, D. Vasilache, A. Cismaru, M. Danila, M. Dragoman, G. Deligeorgis, and K. Tsagaraki, IEEE Electron Device Lett. **30**, 799 (2009).
- [78] A. Müller, D. Neculoiu, G. Konstantinidis, G. Deligeorgis, A. Dinescu, A. Stavrinidis, A. Cismaru, M. Dragoman, and A. Stefanescu, IEEE Electron Device Lett. **31**, 1398 (2010).
- [79] T. Kikkawa, K. Joshin, and M. Kanamura, FUJITSU Sci. Tech. J. **48**, 40 (2012).
- [80] M. Shur, B. Gelmont, and M. A. Khan, J. Electron. Mater. **25**, 777 (1996).

- [81] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 250 (2000).
- [82] R. Gaska, M. S. Shur, A. D. Bykhovski, J. W. Yang, M. A. Khan, V. V. Kaminski, and S. M. Soloviov, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3956 (2000).
- [83] H. Ogi, T. Ohmori, N. Nakamura, and M. Hirao, *J. Appl. Phys.* **100**, 053511 (2006).
- [84] B. Monemar and O. Lagerstedt, *J. Appl. Phys.* **50**, 6480 (1979).
- [85] D. C. Look, D. C. Reynolds, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **80**, 2960 (1996).
- [86] A. R. Hutson and D. L. White, *J. Appl. Phys.* **33**, 40 (1962).
- [87] P. Debye, *Polar Molecules* (Dover Publications, New York, 1929).
- [88] H. Ogi, H. Ledbetter, S. Kim, and M. Hirao, *J. Acoust. Soc. Am.* **106**, 660 (1999).
- [89] K. Adachi, H. Ogi, A. Nagakubo, N. Nakamura, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *J. Appl. Phys.* **119**, 245111 (2016).
- [90] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
- [91] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64**, 045208 (2001).
- [92] C. E. Dreyer, A. Janotti, C. G. V. Walle, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. X* **6**, 021038 (2016).
- [93] M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 645 (1993).
- [94] M. Furuhashi, S. Tomohisa, T. Kuroiwa, and S. Yamakawa, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 034003 (2016).
- [95] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 013504 (2012).
- [96] B. J. Baliga, *J. Appl. Phys.* **53**, 1759 (1982).
- [97] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, *J. Cryst. Growth* **270**, 420 (2004).
- [98] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8506 (2008).
- [99] S. L. Wang, J. W. Yu, P. C. Yeh, H. W. Kuo, L. H. Peng, A. A. Fedyanin, E. D. Mishina, and A. S. Sigov, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 063506 (2012).
- [100] J. W. Yu, P. C. Yeh, S. L. Wang, Y. R. Wu, M. H. Mao, H. H. Lin, and L. H. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 183501 (2012).
- [101] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 034001 (2016).
- [102] S. Krishnamoorthy, Z. Xia, S. Bajaj, M. Brenner, and S. Rajan, *Appl. Phys. Express* **10**, 051102 (2017).
- [103] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142106 (2010).
- [104] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi,

- Appl. Phys. Exp. **8**, 035502 (2012).
- [105] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, and T. Honda, Appl. Phys. Lett. **103**, 041910 (2013).
- [106] Z. Guo, A. Verma, X. Wu, F. Sun, A. Hickman, T. Masui, A. Kuramata, M. Higashiwaki, D. Jena, and T. Luo, Appl. Phys. Lett. **106**, 111909 (2015).
- [107] H. Ledbetter, R. G. Leisure, A. Migliori, J. Betts, and H. Ogi, J. Appl. Phys. **96**, 6201 (2004).
- [108] L. Novotny, Am. J. Phys. **78**, 1199 (2010).
- [109] J. R. Rubbmark, M. M. Kash, M. G. Littman, and D. Kleppner, Phys. Rev. A **23**, 3107 (1981).
- [110] R. Khomeriki and S. Flach, Phys. Rev. Lett. **116**, 245301 (2016).
- [111] G. K. White, S. J. Collocott, and J. G. Collins, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 7715 (1990).
- [112] Y. Ohmachi and N. Uchida, J. Appl. Phys. **6**, 2307 (1970).

## 謝辞

本研究は様々な方の手厚い協力のもと成り立っており、協力して頂いた全ての方へ感謝します。昨年度ご退官されました平尾雅彦名誉教授には報告会等で研究に対する重要なコメントを頂いたり、博士号を取得する上で心構えを説いて頂きました。私が博士後期課程への進学を決心したのは間違いなく平尾研究室に配属されたおかげです。本当にありがとうございました。大阪大学大学院工学研究科の荻博次教授には本研究について直接的に指導して頂きました。研究室配属後の4年間荻先生に研究指導をして頂けたのは本当に幸運でした。荻先生には数え切れないほど多くのことをご教授して頂きましたが、その全てが今後研究者の道を歩む上でかけがえのない財産です。本当にありがとうございました。当研究室の中村暢伴助教からは授業の進め方及び教え方について多くのことを学びました。TAとして中村先生の授業を間近で見ることができ、非常に勉強になりました。本当にありがとうございました。以上の御三方には研究生活を送る上で本当にお世話になりました。今後は私も先生方と同じ学生を指導する立場になりますが、先生方のような素晴らしい教員になれるように日々精進したいと思います。平尾研のOBである京都大学化学研究所の長久保白特別研究員、シスメックス株式会社の中島吉太郎さんにも非常にお世話になりました。お二人はスプリンターコースで博士の学位を取得された貴重な先輩であり、学位審査に関する相談に丁寧に対応して頂き感謝しております。本当にありがとうございました。事務の戸田牧子さんには商品発注や出張報告などの様々な事務処理を迅速に行って頂きました。戸田さんのおかげで研究を円滑に行うことができました。本当にありがとうございました。

博士論文の作成に当たりましては小林秀敏教授、田中正夫教授、尾方成信教授、荻博次教授にお世話になりました。先生方には論分の査読を引き受けて頂き、丁寧に査読して頂きました。先生方のおかげで本論文は博士論文として恥ずかしくないものに仕上げることができたと自負しています。本当にありがとうございました。

本研究で使用したGaN試料は大阪大学大学院工学研究科の森勇介教授に提供して頂きました。また、森研究室の吉村政志教授、今出完准教授には本論分の主論文の共著者を引き受けて頂きました。そして、本研究で使用した $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料は産業技術総合研究所の渡邊幸志様、伊藤利充様、尾崎康子様に提供して頂きました。皆様の全面的な協力のもと、本研究は成り立っています。心より感謝申し上げます。

最後に、自分をここまで育ててくれた両親に心より感謝致します。何不自由なく大学に通わせてくれて僕は本当に幸せ者でした。この恩は将来必ず返します。本当にありがとうございました。

## 発表論文目録

### 学術論文

- (1) K. Nakajima, H. Ogi, K. Adachi, K. Noi, M. Hirao, H. Yagi, and Y. Goto  
“Nucleus factory on cavitation bubble for amyloid  $\beta$  fibril”  
Sci. Rep. **6**, 22015 (2016).
- (2) K. Adachi, H. Ogi, A. Nagakubo, N. Nakamura, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori  
“Elastic constants of GaN between 10 and 305 K”  
J. Appl. Phys. **119**, 245111 (2016).
- (3) K. Adachi, H. Ogi, A. Nagakubo, N. Nakamura, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori  
“Piezoelectric coefficients of GaN determined by hopping conduction of carriers”  
Appl. Phys. Lett. **109**, 182108 (2016).
- (4) S. Tsuboi, K. Adachi, A. Nagakubo, and H. Ogi  
“Theoretical study on elastic properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  by *ab-initio* calculation”  
Jpn. J. Appl. Phys. (2018) in press.

### 学会論文

- (1) K. Adachi, K. Nakajima, K. Noi, H. Yagi, Y. Goto, H. Ogi, and M. Hirao  
“Frequency dependence of ultrasonically accelerated fibrillation phenomenon of Alzheimer-disease peptides”  
*Proceedings of The 35th Symposium on Ultrasonic Electronics* (2014).
- (2) K. Adachi, H. Ogi, A. Nagakubo, N. Nakamura, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori  
“Monitoring of carrier dynamics in GaN during disappearance of piezoelectricity by resonant ultrasound spectroscopy”  
*Proceedings of The 37th Symposium on Ultrasonic Electronics* (2016).
- (3) K. Adachi, H. Ogi, N. Nakamura, H. Watanabe, T. Ito, Y. Ozaki,  
“Application of resonant ultrasound spectroscopy to  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ”  
*Proceedings of The 38th Symposium on Ultrasonic Electronics* (2017).