

平成5年度
石田(實)記念財団研究助成金
研究成果報告書

プロトン交換LiTaO₃結晶における反転ドメイン
の形成とその弾性表面波デバイスへの応用

中村 僖良

東北大学 工学部 通信工学科

1994年11月

1. まえがき

強誘電体であるニオブ酸リチウム(LiNbO_3)やタンタル酸リチウム(LiTaO_3)の単結晶は、圧電性や光学非線形性が大きく、各種の圧電デバイスに広く実用されているほか、光導波路デバイス用基板としても重要である。通常は単分域化した結晶が使われているが、キュリー点が高く抗電界が大きいいため室温では電界印加による自発分極の反転は起こりにくく、このため実用上は常誘電相の圧電体と同様に扱われている。

1986年に我々は、 LiNbO_3 結晶素板をキュリー点直下の温度で熱処理すると、自発分極に関して+面で自発分極の層状の反転が生じ、この反転層が熱処理とともに成長し、最終的に分域境界が板厚の中央で止まる現象を発見した。⁽¹⁾⁻⁽³⁾ 一方、同種の LiTaO_3 結晶においては、熱処理のみでは反転が生じないが、プロトン交換後にキュリー点直下で熱処理を行なうことにより一面側に同様の反転ドメインが形成されることを見出した。⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾ なぜ外部から電界を印加せずに局所的に結晶の極性(イオン配列の極性)が反転するのか、反転層はなぜ LiNbO_3 では+面に、 LiTaO_3 では一面に形成されるのか、反転ドメイン境界はなぜ板厚の中央で止まるのかなど、この現象の機構は不明の点が多く、その解明が待たれている。

一方、反転ドメインでは、イオン配列の向きが逆になっており、結晶の X 軸の向きは元の結晶と同じであるが、 Y 軸と Z 軸は元の結晶と反対の方向を向いている。⁽⁷⁾ このことは、同じ座標系で考えれば、反転ドメインでは圧電定数、焦電定数、電気光学定数、2次非線形光学係数などが元の結晶のそれと逆符号であることを意味している。反転ドメインのこの性質を巧みに利用することにより単分域結晶では得られないような新しい機能や特性を有する各種の圧電デバイスや光学デバイスの実現が期待されている。⁽⁸⁾

本研究では、 LiTaO_3 結晶におけるドメイン反転現象について、プロトン交換条件および熱処理条件の反転層の厚さに対する影響やプロトン交換層厚さと反転層厚さの関係を実験的に明らかにしてドメインの制御法を確立するとともに、ドメイン反転の機構の解明を図る。さらに、 LiTaO_3 36° Y - X 基板に反転ドメインを形成し、その境界の持つ電界短絡効果を巧みに利用することにより、この基板に存在する横波弾性表面波(BGS波; Bleustein-Gulyaev-Shimizu wave)の表面集中度ならびに温度特性を改善し、優れた弾性表面波デバイスを実現できることを理論と実験により示す。以下にその研究成果の概略を述べる。

2. LiTaO_3 のプロトン交換と熱処理によるドメイン反転現象⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾

LiTaO_3 をキュリー点($\sim 600^\circ\text{C}$)直下で熱処理やTi拡散処理を行なっても反転層の形成は観測されない。我々は、 LiNbO_3 の熱処理によるドメイン反転には Li_2O の外拡散に起因する表面付近のLiの減少が重要な役割をしていると考えてきたが、この推測⁽²⁾が正しいとすれば、 LiTaO_3 の場合にも他の何らかの方法で表面のLiを減少させてやれ

ば、その後の熱処理により同様のドメイン反転が生じる可能性がある。そこで、表面のLiを減少させる方法として、光導波路の形成法に使われるプロトン交換法⁽⁹⁾に着目してみた。この方法は、 LiNbO_3 を安息香酸などに浸漬することにより結晶中の Li^+ を酸の中の H^+ と交換し、結晶表面に $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ なる高屈折率層を形成するものである。

単分域 LiTaO_3 結晶Z板を 220°C の安息香酸中で9時間プロトン交換した後、キュリー点直下の 590°C で熱処理を3時間行った試料の断面を図1に示す。 $-c$ 面側に厚さ約 $45\mu\text{m}$ の反転層が見られる。反転層が $-c$ 面側に形成されることは、 $+c$ 面側に形成される LiNbO_3 の場合と対照的である。

このようなドメイン反転に処理条件がどのように影響しているかを調べてみた。図2は LiTaO_3 Z板においてプロトン交換時間を3時間一定とした時の分極反転層の厚さと熱処理時間の関係を示したものである。熱処理が1時間以内では時間が長いほど厚くなるが、熱処理時間が1時間以上では反転層の厚さはほぼ一定で、熱処理時間は必ずしも長い必要がないことになる。次に、熱処理条件を一定としたときのプロトン交換条件依存性を調べてみた。図3は熱処理条件を一定としたときのプロトン交換時間による反転層厚さおよびプロトン交換層厚さの変化を示したものである。同様に図4はプロトン交換温度による両厚さの変化を示したものである。プロトン交換時間が長いほど、プロトン交換温度が高いほど、反転層は厚くなっている。また、反転層が形成されるためのプロトン交換時間および温度には閾値が存在することが分かる。図5は反転層とプロトン交換層の厚さの関係を示したものである。反転層はプロトン交換層厚さに比べてかなり大きい、両者にはプロトン交換条件によらない一対一の関係があることがわかる。さらに図6は昇温速度の影響を調べたもので、 590°C までの昇温に費やした時間 t_c の関数として反転層厚さをプロットしてある。反転層厚さは昇温速度に関係なくほぼ一定であるが、非常にゆっくり昇温した場合には、反転層は薄いかほとんど形成されないことがわかる。

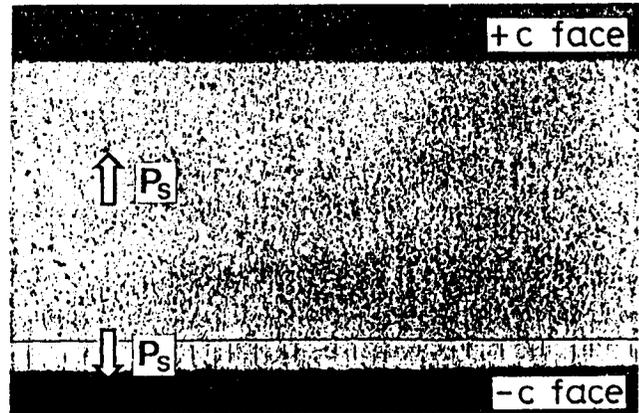


図1 プロトン交換後の熱処理により LiTaO_3 の $-c$ 面に形成された反転層 (断面写真)

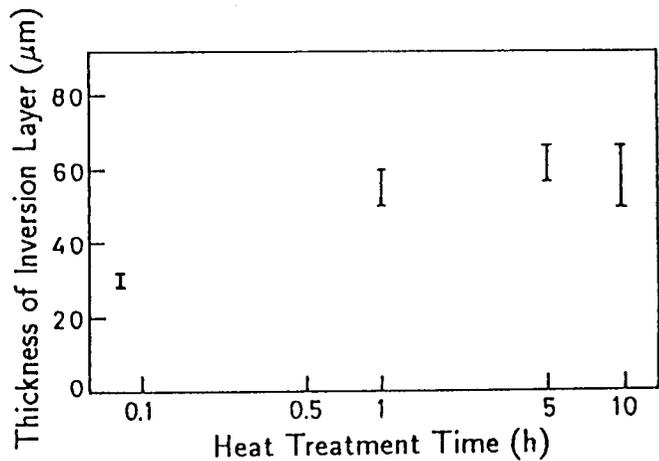


図2 反転層厚さの熱処理時間依存性

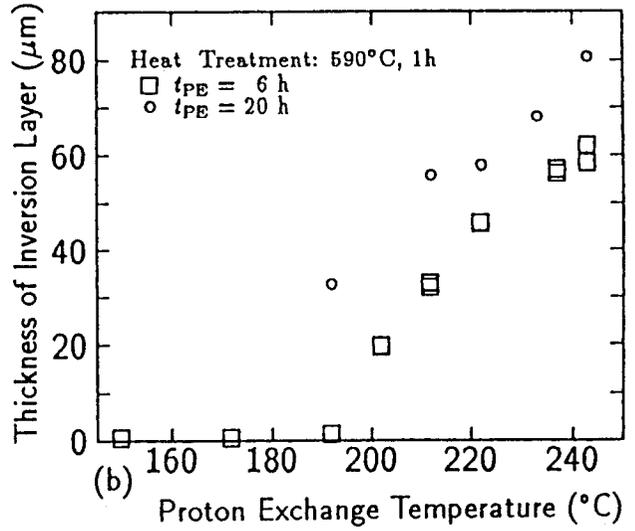
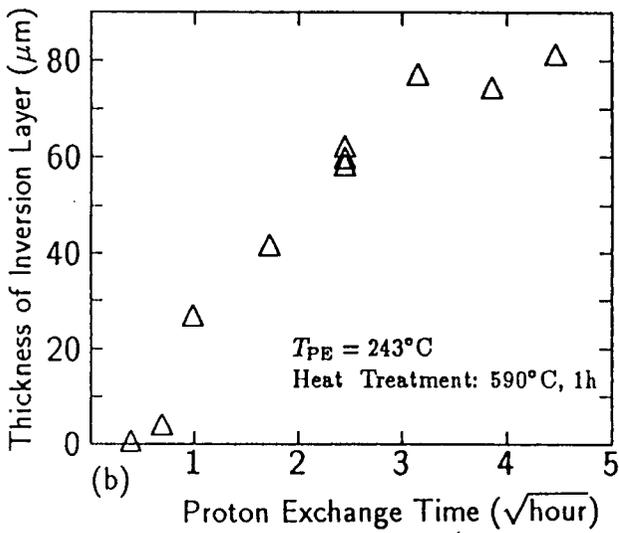
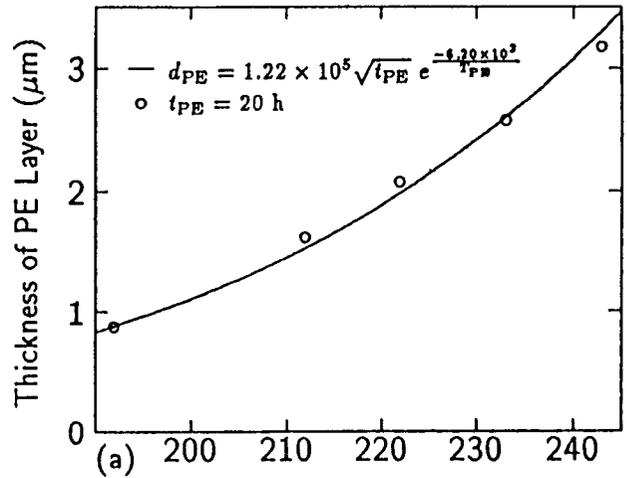
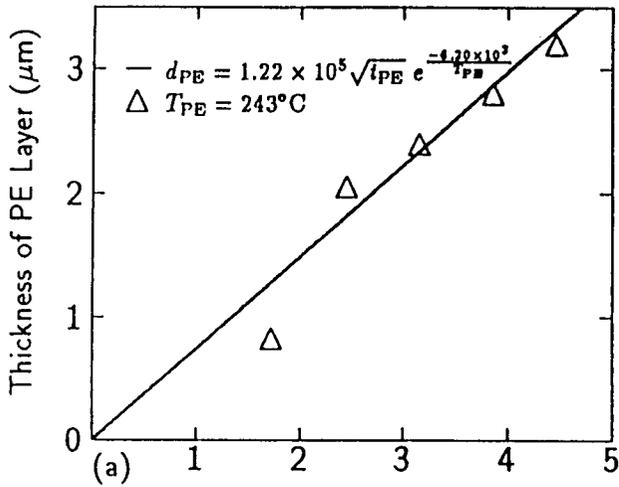


図3 プロトン交換層厚さ及び反転層厚さのプロトン交換時間依存性

図4 プロトン交換層厚さ及び反転層厚さのプロトン交換温度依存性

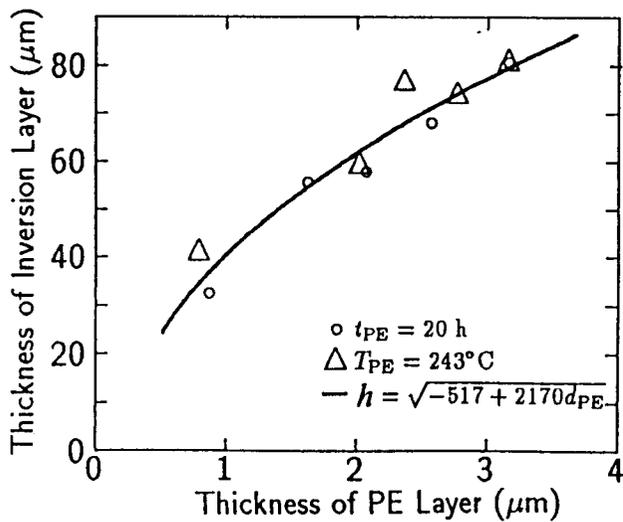


図5 プロトン交換層厚さと反転層厚さの関係

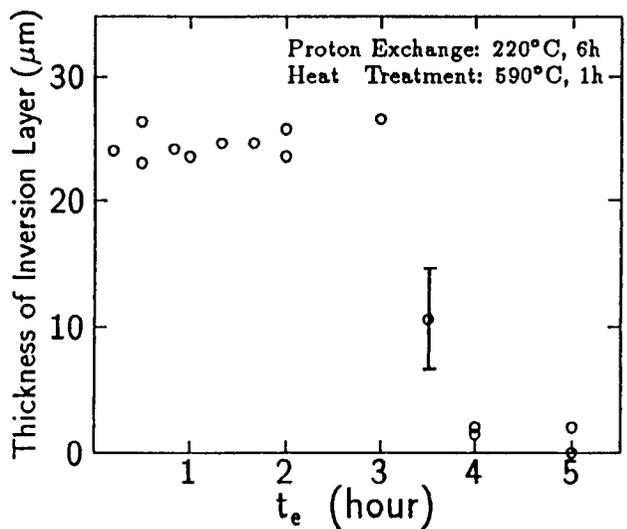


図6 反転層の熱処理昇温時間依存性

プロトン交換時にプロトン交換を防ぐマスクを用いてプロトン交換してやれば、 LiTaO_3 板でも選択的に反転層を形成することができる。(4),(10) Z板の一面にマスクとして周期的Ti-Au膜パターン(周期 $20\mu\text{m}$)を付け、安息香酸融液中 220°C で6時間プロトン交換した後、 580°C で2時間熱処理した試料の表面(-c面)の分域構造の写真を図7に示す。マスク・パターンに対応した周期的反転ドメインが形成されていることがわかる。安息香酸の代わりにりん酸やピロりん酸などの他の酸を用いてプロトン交換しても同様のドメイン反転が起こることが確かめられている。(4),(10)

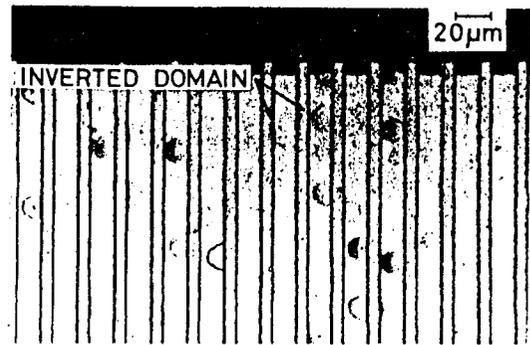


図7 LiTaO_3 の-c面に形成された周期的反転ドメイン(表面写真)

3. ドメイン反転の機構(6),(11),(12)

最近我々は、 LiTaO_3 の場合のドメイン反転の機構として、プロトンの内拡散により表面付近に空間電荷層が形成され、表面の補償電荷との間に生ずる電界で反転が起こるのではないかという着想を得た。以下にこの空間電荷電界モデルについて説明する。すなわち、 LiTaO_3 のプロトン交換を行うと、図8に示すように H^+ が内部に入り、代わりに Li^+ が外に抜けるが、このとき H^+ イオンが結晶内部に過剰に入り込むものとする。この結果、結晶の両表面の内部に正の空間電荷層が形成される。このような結晶の表面には通常正の空間電荷を補償するように負の電荷が生ずる。したがって、空間電荷層内には板の内部から外側に向く電界が生ずる。この電界は図8に示すように、+c面では自発分極 P_s と同じ向きに、-c面では P_s と反対向きになる。この結晶を抗電界が小さいキュリー点付近で熱処理すると、+c面では反転は起こらないが、-c面側では自発分極が反転することになる。

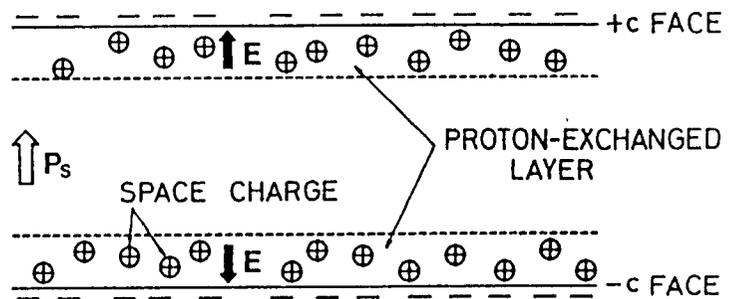


図8 プロトン交換と熱処理による反転機構の空間電荷電界モデル

この空間電荷電界モデルが正しいとすると、多分域結晶板をプロトン交換した後、熱処理した場合には、空間電荷の作る電界により+c面と-c面に分極が互いに逆向きの単分域層が形成されるはずである。そこで、多分域化した LiTaO_3 Z板を 220°C で6時間プロトン交換し、その後キュリー点直下で1時間熱処理してみた。その結果、予想通

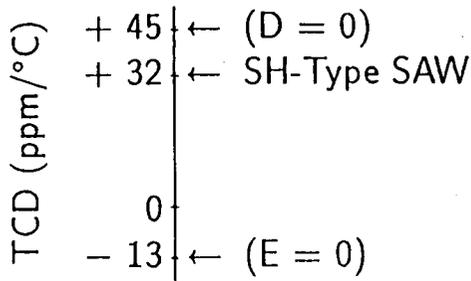


図9 LiTaO₃ 36°Y-X 基板における速い横波の遅延時間温度係数

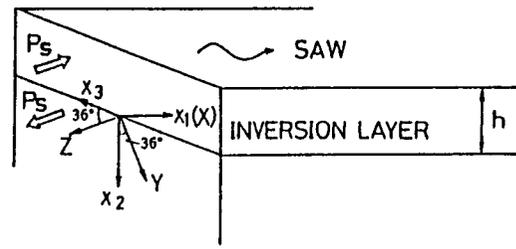


図10 反転層を有するLiTaO₃ 36°Y-X 基板

り両面に自発分極 P_s が外側を向いた互いに逆極性の単分域層が形成されていることが確認された。^{(11),(12)} この実験結果は、上述の空間電荷電界モデルの妥当性を立証するものであると言える。

4. 弾性表面波伝搬特性に与える分極反転層の効果⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾

弾性表面波共振子やフィルタなどの弾性表面波デバイスに用いる圧電基板としては、電気機械結合係数が大きく温度特性が優れていることが要求されている。以前本研究代表者らは、LiTaO₃ 36° Y-X 基板に横波弾性表面波 (BGS波) が存在し、この波の電気機械結合係数 K^2 が約4.7%と大きく、遅延時間温度係数TCDが32ppm/°Cと比較的小さいことを見出した。⁽¹³⁾ 現在、この基板は優れた弾性表面波デバイス用基板として広く実用されている。このようなLiTaO₃ 36° 回転Y板の一面に反転ドメインが形成された場合を考えると、ドメイン境界の持つ電界接線成分短絡効果⁽¹⁴⁾により横波弾性表面波のエネルギー表面集中度が改善され、加えて遅延時間温度係数がさらに小さくなることが予想される。

LiTaO₃ 36° 回転Y板では、横波表面波に相当する速い横波 (Z'軸方向の変位を持ちX軸方向に伝搬する横波) の遅延時間温度係数TCDは次式により計算できる。

$$\text{TCD} = \alpha_{11} - \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad (1)$$

$$= -2.05 \times 10^{-6} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{c_{33}^D} \cdot \frac{\partial c_{33}^D}{\partial T} \quad (2)$$

ここで、 α_{11} は波の伝搬方向の線膨張係数、 v は位相速度、 c_{33}^D はD一定での弾性定数である。 $-(1/c_{33}^D)(\partial c_{33}^D / \partial T)$ は94.6ppm/°Cであるので、図9に示したようにTCDは約45.3ppm/°Cとなる。これは自由表面の場合のSH表面波のTCDにほぼ等しい。もし結晶内部で波の電界が完全に短絡されたとすると、速い横波のTCDは式(2)の c_{33}^D を c_{33}^E で置き換えた式で与えられる。 $-(1/c_{33}^E) \cdot (\partial c_{33}^E / \partial T)$ は-21.7ppm/°CであるのでこのときのTCDは図9に示したように約-12ppm/°Cとなる。つまり、電界が短絡された状態の方が温度特性が良くなる。短絡表面の場合のSHタイプ弾性表面波のTCDが32ppm/°Cと自由表面のそれよりも小さいのは、表面で電界が短絡されるこの効果によるものである。⁽¹³⁾

この基板に反転層が形成された場合を考えると、ドメイン境界の両側で弾性波の歪により発生する電界は互いに逆向きであるが、境界の両側では電界の接線成分は連続でなければならないので、ドメイン境界は電界接線成分を短絡するような効果を有している。従って、図10のような反転層を有する36°Y-X基板では、表面の電極による電界短絡効果と分域境界の持つ電界短絡効果により、表面波の温度特性が改善されることが予想される。

5. SAW伝搬特性の解析^{(17),(18)}

5.1 位相速度及び電気機械結合係数

前節で予測した反転層による温度特性改善の効果を確かめるため、図10のようにLiTaO₃ 回転Y板上に厚さ h の反転層が形成されている構造を考え、表面が電氣的にメタライズされた場合（短絡表面）とフリーの場合（自由表面）について伝搬特性の解析を行った。

LiTaO₃ 36°回転Y板のSHタイプ表面波の位相速度の $h\lambda$ 依存性を図11(a)に示す。 $h\lambda$ が大きくなるに従って、位相速度は減少し、自由表面の場合の位相速度 v_f と短絡表面の位相速度 v_m はそれぞれ $h\lambda$ が1.1と1.9の付近で極小値を取る。速度が下がるのは分域境界の電界接線成分短絡効果による。さらに、 $h\lambda$ が大きくなると、位相速度は増大し、 $h\lambda \rightarrow \infty$ の極限では分域境界にエネルギーが集中した境界波の速度4112 m/sに漸近する。この境界波の速度は反転層がない場合の短絡表面のSHタイプ表面波速度と同じである。また、短絡表面の場合には2次モードが存在し、 $h\lambda \rightarrow \infty$ の極限で位相速度がやはり4112 m/sに漸近する。 $h\lambda$ が十分大きいところでの1次と2次のモードは、表面($x_2 = h$)に集中したSH表面波と分域境界($x_2 = 0$)に集中したSH境界波とが結合した波であると解釈される。両者の結合は、反転層が厚くなって表面と分域境界が離れる

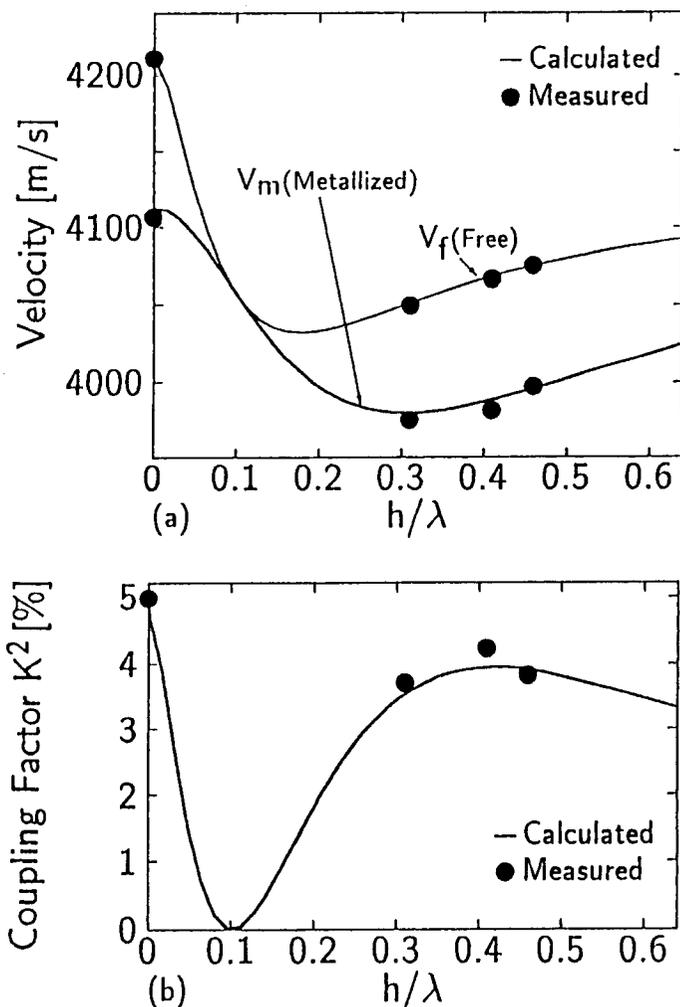


図11 反転層を有するLiTaO₃ 36°Y-X基板SHタイプ弾性表面波の位相速度および電気機械結合係数。

(a)位相速度 (b)電気機械結合係数 K^2

ほど弱くなる。 $h\lambda \rightarrow \infty$ では結合は0となり、実質的には表面波と境界波が独立に存在すると考えてよい。このようなことから、3次以上のモードは存在しない。一方、自由表面の場合には、 $h=0$ のときの波は実質的に表面に集中しないバルク横波で、境界波とは結合しないため、2次以上のモードは存在しない。

電気機械結合係数 K^2 は位相速度から次式によって求められる。

$$K^2 = 2 \times \frac{v_f - v_m}{v_f} \quad (3)$$

K^2 の $h\lambda$ による変化を図11(b)に示す。 $h\lambda$ が増加するに伴って、 K^2 はいったん0まで減少した後、 $h\lambda = 0.41$ で $K^2 = 3.9$ の極大値になり、その後単調に減少していく。

5.2 変位及び電位の分布

x_1 方向に伝搬する波の変位と電位 ϕ の深さ方向分布の例を図12に示す。反転分域境界 ($x_2 = 0$) より下では変位振幅は急速に減衰しており、反転領域に良く集中するようになることが分かる。特に、自由表面のSHタイプ表面波の集中度は、反転層のない場合には非常に悪いのに対して、反転層がある場合にはかなり良くなる。

5.3 遅延時間温度係数(TCD)

反転層を有するLiTaO₃ 36°回転Y板におけるSHタイプ弾性表面波の遅延時間温度係数(TCD)を計算した結果を図13に示す。TCDの反転層厚さ h による変化は位相速度のそれと似た様相を示している。即ち、 $h\lambda$ が大きくなるにしたがってTCDは減少し、自由表面の場合 $h\lambda = 0.14$ で極小値19.3ppm/°Cをとり、短絡表面の場合には $h\lambda = 0.24$ で極小値14ppm/°Cをとる。いずれの場合も、反転層がない場合の32ppm/°Cに比べてかなり小さくなっており、温度特性が改善されることが分かる。

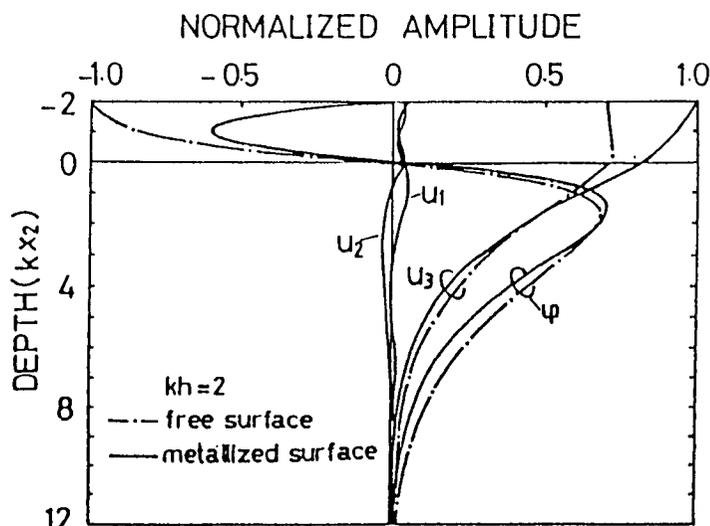


図12 反転層を有するLiTaO₃ 36°回転Y板におけるSHタイプ弾性表面波の変位及び電位の深さ方向分布。 $kh = 2$ ($h\lambda = 0.32$)

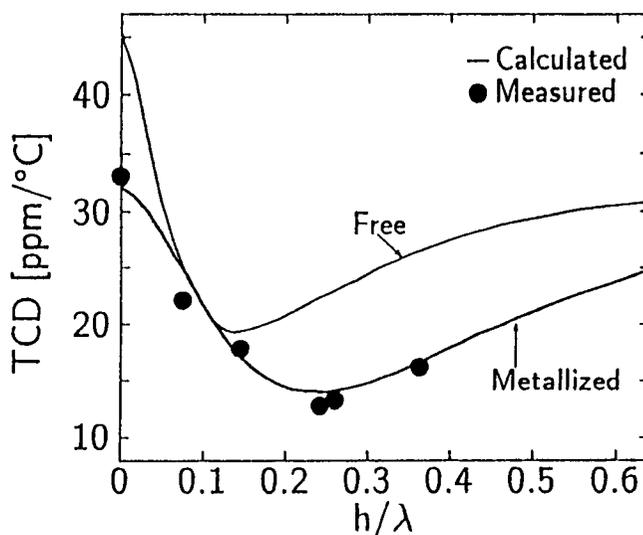


図13 反転層を有するLiTaO₃ 36°Y-X基板SH表面波の遅延時間温度係数の h/λ 依存性。

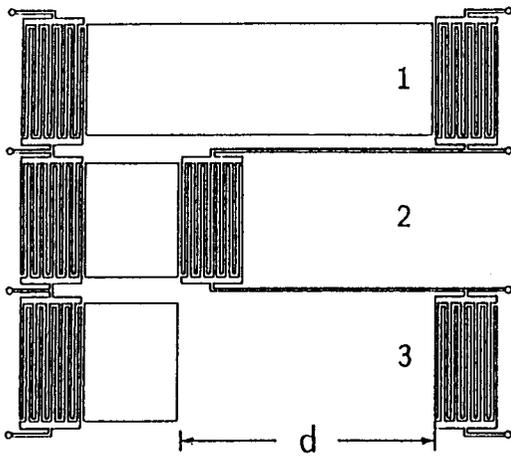


図14 位相速度測定用コムフィルタのパターン

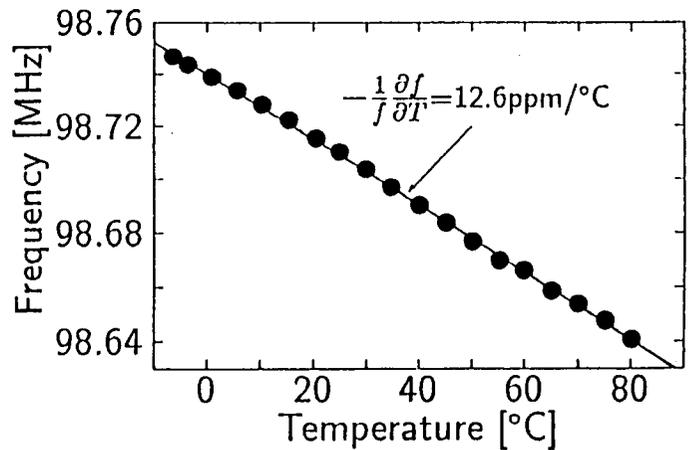


図15 SH表面波の周波数温度特性 ($\lambda_0=39\mu\text{m}$, $h/\lambda_0=0.24$)

6. 伝搬特性の測定^{(15),(16)}

6.1 位相速度及び電気機械結合係数

基板としては一面を鏡面研磨した厚さ0.5mmのLiTaO₃ 36°回転Y板を用い、これをプロトン交換した後、熱処理することにより一面に反転層を形成した。位相速度の測定法としては、高精度な方法として知られているコムフィルタを使用する方法を採用した。⁽¹⁹⁾ 自由表面と短絡表面の位相速度を測定するために、図14に示すような平行コムフィルタのパターンを用い、送受IDT 1と2により短絡表面の位相速度を、送受IDT 2と3により自由表面の位相速度を測定した。

反転層のない($h=0$)場合と反転層の厚さ h が19.6 μm の場合の位相速度の測定値を理論値と比較して図11(a)に示す。横軸は波長 λ で規格化した分極反転層の厚さである。自由表面と短絡表面の位相速度の測定値は理論値とほぼ等しくなっている。

この位相速度の測定値から求めた電気機械結合係数 K^2 の値を、理論値と比較して図11(b)に示す。電気機械結合係数もほぼ理論値に近い値になっている。

6.2 温度特性測定結果

遅延時間温度係数は自由表面の場合より短絡表面の方が小さいので、実験は後者についてのみ行った。IDTとしては、対数が5.5対のものを用いた。コンピュータで温度チャンバーの温度を制御しながら、ネットワークアナライザにより伝達特性を測定し、IDTの中心周波数付近で位相が0になる周波数について温度依存性を測った。図15に、 $h/\lambda_0=0.24$ の場合の周波数温度特性を示す。この図から、TCDを求めると12.6ppm/°Cとなり、理論値の13.9ppm/°Cにかなり近い値になっている。パターンと反転層の厚さを変えて、同じようにいくつかの h/λ_0 に対してTCDを測定した。これらの測定値を理論値と比較して図13に示す。実験値は理論値とかなりよく合っており、予想通り温度特性がかなり改善されることが分かる。

7. おわりに

本研究では、 LiTaO_3 結晶のプロトン交換と熱処理により生ずる分極反転現象について、処理条件依存性などを実験的に明らかにしてドメインの制御法を確立し、ドメイン反転の機構の解明を図るとともに、反転層を利用することにより温度特性の優れた弾性表面波デバイス用基板を実現することを目的に研究を行った。その結果、反転層は、プロトン交換時間が長いほど、またはプロトン交換温度が高いほど厚くなること、熱処理が1時間以内では時間が長いほど厚くなるが、熱処理時間が1時間以上では反転層の厚さはほぼ一定であること、また昇温速度が速いと比較的厚い反転層が形成されるが、昇温速度がある程度以上遅いと反転層はほとんど形成されないこと、などを明らかにした。

また、 LiTaO_3 36°Y-X基板に分極反転層を形成することにより、横波弾性表面波の位相速度が低下し、波の表面への集中度が良くなると共に、遅延時間温度係数をかなり小さく（最小値12.6ppm/°C）できることを理論解析と実験により明らかにした。

以上のように、現在広く実用されている基板に反転層を形成することにより、さらに優れた特性を実現できることから、各種の弾性表面波デバイスへの応用が期待される。

最後に、本研究に対しご援助いただいた石田(實)記念財団に謝意を表したい。

参考文献:

- (1) 中村、安藤、清水: 第15回EMシンポジウム予稿集, p.29 (1986).
- (2) K. Nakamura, H. Ando and H. Shimizu: *Appl. Phys. Lett.* **50**, p.1413 (1987).
- (3) K. Nakamura and H. Shimizu: *Proc. 1989 IEEE Ultrason. Symp.*, p.309.
- (4) 中村、安藤、細矢、清水: 信学会超音波研究会資料 US87-37, p.17 (1987).
- (5) K. Nakamura and H. Shimizu: *Appl. Phys. Lett.* **56**, p.1535(1990).
- (6) K. Nakamura, M. Hosoya and A. Tourlog: *J. Appl. Phys.* **73**, p.1390 (1993).
- (7) N. Niizeki, T. Yamada, and H. Toyoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, p.318 (1967).
- (8) K. Nakamura: *J. Appl. Phys.* **31**, Suppl. 30-1, p.9 (1992).
- (9) J. L. Jackel, C. E. Rice, and J. J. Veselka: *Appl. Phys. Lett.* **41**, p.607 (1982).
- (10) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: *Appl. Phys. Lett.* **58**, p.2732 (1991).
- (11) 艾莉、中村: 電子情報通信学会超音波研究会資料 US91-49, p.15 (1991).
- (12) A. Tourlog and K. Nakamura: *Appl. Phys. Lett.* **63**, p.2065 (1993).
- (13) K. Nakamura, M. Kazumi, and H. Shimizu: *Proc. 1977 IEEE Ultrasonics Symp.*, p.819 (1977).
- (14) 中村、艾莉、清水: 日本音響学会講演集, p.695 (1988. 3).
- (15) 艾莉、中村: 電子情報通信学会超音波研究会資料 US93-49, p.1 (1993).
- (16) K. Nakamura and A. Tourlog, *IEEE Trans. UFFC* **41**, (1994).
- (17) A. Tourlog, K. Nakamura, and H. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, Suppl. 30-1, p.159(1991).
- (18) A. Tourlog, K. Nakamura, and H. Shimizu: *Proc. 14th Int. Congress on Acoust.* **2**, C7-6 (1992).
- (19) M. Hirabayashi, T. Yamasaki and Y. Komatsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5B, p.2355 (1993).