

|           |  |                 |
|-----------|--|-----------------|
| 氏名        | 艾 莉  | Alle<br>Tourlog |
| 授与学位      | 博士（工学）                                     |                 |
| 学位授与年月日   | 平成5年3月25日                                  |                 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第5条第1項                                 |                 |
| 研究科，専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科<br>(博士課程) 電気及通信工学専攻           |                 |
| 学位論文題目    | 強誘電体結晶の熱処理により生ずる分極反転<br>現象とその SAW デバイスへの応用 |                 |
| 指導教官      | 東北大学教授 中村 信良                               |                 |
| 論文審査委員    | 東北大学教授 中村 信良                               | 東北大学教授 中鉢 憲賢    |
|           | 東北大学教授 山之内和彦                               | 東北大学助教授 山田 顕    |

## 論文内容要旨

### 第1章 緒 論

3m 結晶族に属する強誘電体結晶のタンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) は、圧電性や非線形光学係数が大きく、各種の圧電デバイスや光学デバイスに広く実用されている極めて重要な材料である。最近、 $\text{LiTaO}_3$  板を安息香酸融液中でプロトン交換した後にキュリー点直下の温度で熱処理すると、 $c$  面側に自発分極反転層が形成される現象が見出され、これを利用して単分域結晶では得られない新しい機能や特徴を持つ各種の圧電デバイスや光デバイスを実現しようとする研究が活発に行われている。電界を加えずに、分極反転を起こすことができ、しかも電界印加法では形成できない層状反転分域が得られるということは実用上極めて重要な意義がある。しかし、この特異な現象のメカニズムはまだ明らかになっていない。

本研究では、 $\text{LiTaO}_3$  における分極反転現象に対するプロトン交換及び熱処理の寄与を明らかにすると共に、分極反転現象の機構のモデルとして空間電荷電界モデルを提案し、その検証を行って熱処理による分極反転機構の解明を図る。また、分極反転層を利用することにより弾性表面波 (SAW) の表面集中度や温度特性が改善でき、高性能の SAW デバイスが得られることを理論と実験により示す。

### 第2章 プロトン交換条件及び熱処理条件の反転分域への影響

プロトン交換条件及び熱処理条件の  $\text{LiTaO}_3$  Z 板における反転分域への影響について調べると共

に分極反転層厚さとプロトン交換層厚さの関係について調べた。反転層厚さはプロトン交換温度が高くなるにしたがって厚くなること、及び分極反転層が形成されるためのプロトン交換温度とプロトン交換時間には閾値が存在することを示した。

さらに、プロトン交換した試料の断面を研磨してエッチングすると、微分干渉顕微鏡でプロトン交換層が区別して観察できることを見出すと共に、この方法によりプロトン交換層厚さを測定し、プロトン交換条件が異なっても、反転層厚さはプロトン交換層の厚さとほぼ一定の関係があることを明らかにした。図1はプロトン交換時間あるいは温度を一定にした場合のプロトン交換層厚さと分極反転層厚さの関係を示したものである。

また、熱処理の昇温速度がある程度速いと、ほぼ一定の厚さの反転層が形成されるが、昇温速度が遅く、所定の処理温度に達するまでに時間がかかるとアニーリング効果により反転層はほとんど形成されないことを明らかにした。

LiTaO<sub>3</sub>における反転層形成の原因がLi<sup>+</sup>の減少にあるのではなく、結晶内に取り込まれたH<sup>+</sup>イオンによるものであることを示唆するような実験結果も得られた。

### 第3章 分極反転機構の空間電荷電界モデル

LiTaO<sub>3</sub>のプロトン交換と熱処理による分極反転機構のモデルとして、図2に示すような空間電荷電界モデルを提案した。これは、結晶内に取り込まれた過剰のH<sup>+</sup>により空間電荷層が形成され、表面の補償電荷との間に板の外側を向く電界が生じ、これにより-c面側でのみ分極が反転するという考えに基づいている。モデルから予想される通り、多分域LiTaO<sub>3</sub>のプロトン交換とキュリー点直下での熱処理により、板の両面に互いに逆方向の単分域領域が形成されることがエッチングした断面内の分域構造の観察により見出された。互いに逆方向を向いた単分域層の存在はこの板の厚み共振子レスポンスの観察からも確認された。これらの実験結果は空間電荷電界モデルの妥当性を裏付ける重要な成果である。

さらに、LiNbO<sub>3</sub>の熱処理のみにより生ずる分極反転現象に空間電荷電界モデルを適用し、その機構の説明を試みた。LiTaO<sub>3</sub>/Z板を1000°C以上の高温で熱処理した結果、モデルから予想された通り、板の両面に分極が内側向きの単分域領域が形成されることが明らかになった。

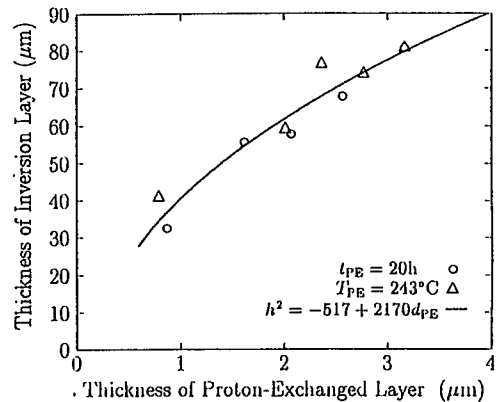


図1 分極反転層厚さとプロトン交換層厚さの関係

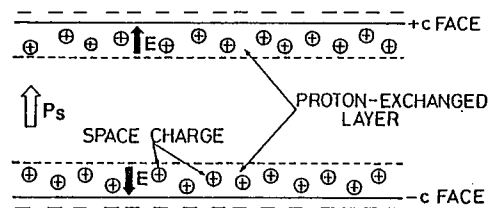


図2 分極反転機構の空間電荷電界モデル

#### 第4章 誘電分散への空間電荷の影響

プロトン交換したLiTaO<sub>3</sub>Z板について低周波での複素誘電率を600°C~800°Cの温度範囲で測定した。その測定結果を未処理板のそれと比較して図3に示す。プロトン交換した試料の誘電率は50 Hz以下では未処理板のそれより1桁程度大きい。この結果は、プロトン交換により結晶内に取り込まれたH<sup>+</sup>が低周波電界では動き得ることを意味しており、空間電荷の存在を間接的に立証するものであると考えられる。

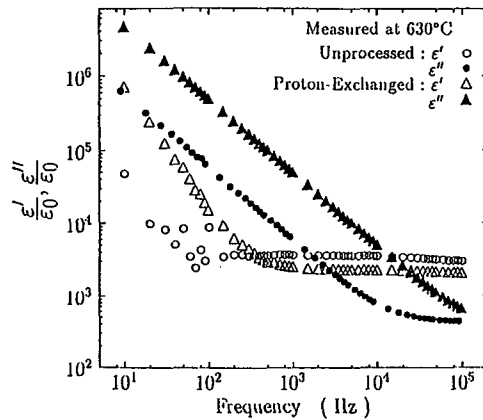


図3 プロトン交換したLiTaO<sub>3</sub>Z板及び未処理板の誘電率の周波数依存性の比較

#### 第5章 屈折率変化の測定による空間電荷電界の検出

分極反転機構の空間電荷電界モデルが正しいことを立証するには、空間電荷または電界が確かに生じているかどうかを調べる必要がある。しかし、結晶表面には通常電氣的に中和されるように補償電荷が付くので、この電界を外部から直接測定することは難しい。そこで、結晶に電界が存在すると電気光学効果により屈折率が変化することに着目した。すなわち、空間電荷電界モデルによれば+面に生ずる電界と-面に生ずる電界は互いに逆向きであるので、この電界による屈折率の変化は両面で逆になるはずである。従って、両面の屈折率に差があることを実験的に確かめれば、電界が存在することの証明になるし、またその差から電界の大きさを推定できることになる。そこで、異常光線に対する屈折率を測定した結果、プロトン交換したLiTaO<sub>3</sub>Z板の屈折率は+c面と-c面とで差があり、図2に示されたように板の外側を向く1.2~3.4×10<sup>6</sup> V/m程度の電界が存在していることが示された。この電界は分極を反転させるのに十分な値である。以上の結果は、空間電荷電界モデルが正しいことを裏付けている。

#### 第6章 分極反転層を有するLiTaO<sub>3</sub>及びLiNbO<sub>3</sub>結晶における弾性表面波の伝搬特性

分極反転層を有する圧電基板の分域境界は一種の電界短絡効果を持つことを明らかにすると共に、この電界短絡効果により弾性表面波の表面集中度や温度特性などを改善でき、性能の良いSAWデバイスが得られることを示す。このため、分極反転層を有する3m結晶の回転Y板における擬似弾性表面波の伝搬特性について数値解析を行った。

分極反転層を有するLiTaO<sub>3</sub> 35° 回転Y板におけるSH型擬似弾性表面波の伝搬減衰は波長 $\lambda$ と反転層厚さ $h$ の積、 $kh$ によって周期的に0になることを示した。また、反転層の存在により、位相速度は低下し、波の表面への集中度はかなり良くなることを示した。また、ラブ波の場合と異なり、短絡表面の場合1次と2次のモードのみが、自由表面の場合1次のモードのみが存在し、 $kh$ が大きくなってもそれ以上の高次モードは現われないことを明らかにした。

LiTaO<sub>3</sub> 35° 回転 Y 板における SH 型弾性表面波の温度特性は図 4 に示すように反転層の存在によりかなり改善されることを理論と実験により示した。遅延時間温度係数の最小値は短絡表面の場合 14ppm/°C, 自由表面の場合 19.3ppm/°C であり, 温度特性の優れた SAW デバイスの実現可能である。

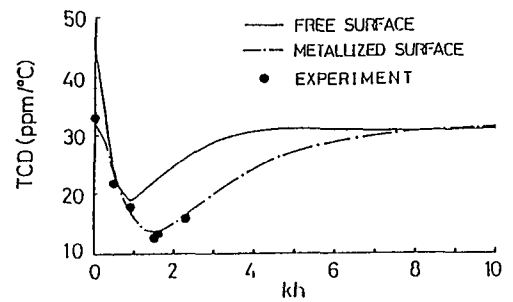


図 4 分極反転層を有する LiTaO<sub>3</sub> 35° 回転 Y 板における SH 型弾性表面波の遅延時間温度係数

## 第 7 章 結 論

LiTaO<sub>3</sub> における分極反転現象に対するプロトン交換及び熱処理の寄与を明らかにすると共に,

反転機能の空間電荷電界モデルを提案し, これを立証する実験を行って, 分極反転現象の機構の解明を図った。また, 分極反転層境界の電界接線成分短絡効果を利用することにより弾性表面波の表面集中度や温度特性が改善でき, 高性能の SAW デバイスが得られることを理論と実験により示した。本研究の成果は, 反転分域を利用した各種の圧電デバイスや擬似位相整合 2 次高調波光発生デバイスの開発研究の基礎になる重要な成果であると考えられる。

## 審査結果の要旨

最近、タンタル酸リチウム結晶をプロトン交換後キュリー点直下で熱処理すると $-c$ 面で自発分極が層状に反転する現象が見出され、各種圧電デバイスや光SHGへの応用が期待されている。しかし、電界を印加せずに結晶の極性が反転する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た。著者は、この分極反転の特性を調べ、機構の新しいモデルの提案と実験的検証を行って現象の解明を図るとともに、分極反転層を利用して優れた弾性表面波基板を実現した。本論文はその成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は緒論である。第2章では、分極反転におけるプロトン交換及び熱処理条件の影響を調べ、反転層とプロトン交換層の厚さの間に一定の関係があること、反転層が形成されるプロトン交換温度及び時間に閾値が存在すること、熱処理昇温速度が遅いとアニーリング効果により反転層はほとんど形成されないこと、などを明らかにしている。

第3章では、分極反転機構のモデルとして、結晶内に取り込まれた $H^+$ により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により反転が起こるとする空間電荷電界モデルを提案し、これにより現象がよく説明できることを示した。次いで、モデルから予想される通り、多分域結晶ではプロトン交換と熱処理により板の両面に逆極性の単分域層が形成されることを示した。これはモデルの妥当性を裏付ける重要な成果である。

第4章では、複素誘電率の測定から、プロトン交換した試料は著しい低周波誘電分散を示し、誘電率の値は未処理試料のそれより1桁程度大きくなることを明らかにした。この実験結果は低周波電界で動きうるイオンが結晶中に存在することを示唆している。

第5章では、プロトン交換した板の両面に互いに逆向きの電界が存在すると、電気光学効果を介して $+c$ 面と $-c$ 面の異常光屈折率に差が生ずることに着目し、この差を光導波特性から求めた。これにより、両表面には抗電界を越える逆向きの電界が存在することを示した。これは、空間電荷電界モデルの妥当性を立証するもので、その意義は大きい。

第6章では、反転層を有する $LiTaO_3$  35° 回転Y板上を伝搬するSH型弾性表面波について解析と実験を行い、反転層境界の電界短絡効果により温度特性の優れた弾性表面波デバイスが実現可能であることを示した。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、プロトン交換した $LiTaO_3$ 結晶の熱処理により生じる分極反転現象の特性と機構を解明し、反転分域を利用して優れた特性のSAWデバイス用基板を開発したもので、通信工学ならびに誘電体工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。