

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年6月2日現在

機関番号：34310  
研究種目：挑戦的萌芽研究  
研究期間：2012～2013  
課題番号：24656259  
研究課題名（和文）光散乱法を用いた非接触圧電特性評価システムの開発  
研究課題名（英文） Development of non contact piezoelectricity measurement system  
By Brillouin light scattering  
研究代表者  
松川 真美 (Mami Matsukawa)  
同志社大学・理工学部・教授  
研究者番号：60288602  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）3,100,000円、（間接経費）930,000円

## 研究成果の概要（和文）：

Brillouin 光散乱法を用いて圧電性が存在すると予想される GaN 結晶中の非接触・非破壊音速測定に成功した。Brillouin 光散乱では GHz 域の音速測定が可能であり、導電性の試料でもキャリアの影響を受けずに圧電性を評価できる可能性がある。まず、本研究ではこの手法を用いて導電性 GaN 試料の音速の温度変化係数を得ることに成功した。また、半導電性単結晶を評価したところ、縦波音速の分散が緩和挙動と似た変化を示した。音速の測定精度も、圧電に伴う音響電気効果の弱い緩和を評価可能なレベルであり、新たな計測システムを構築できた。

## 研究成果の概要（英文）：

A non contact and non destructive measurement system of longitudinal wave velocity in GaN crystals was successfully developed by using a Brillouin light scattering technique. This technique enables to measure velocities in the GHz range, where the piezoelectricity in the conductive material is expected to appear. Using this technique, we could obtain the temperature dependence of longitudinal wave velocity in the conductive GaN crystal. In addition, a velocity dispersion was found in the semi conductive GaN crystal, which was similar to the weak relaxation behavior accompanied by the piezoelectric stiffening effect.

## 研究分野：工学

## 科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

## キーワード：計測システム・光散乱

## 1. 研究開始当初の背景

現在、非鉛圧電材料の探索が活発に進められている。しかし、一般に新しく合成された未熟な圧電材料には導電性のものが多く、応力を印加しても、分極により内部電界が短絡してしまう。したがって、研究の初期段階では、基本的性質である材料の圧電性を知ることができない。しかし、たとえ導電性であっても、圧電性の発現を確認できれば、材料開発の第二段階としてドーピングや元素置換などにより材料の抵抗率を改善し、研究を進めることができる。

このような状況のもと、圧電材料開発の初期段階において、対象材料が第二段階に進む

ことができるかどうかを判断するための非接触評価システムの開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

上述のように、導電性の圧電体では、応力を印加して圧電性を評価しようとしても、内部電界が短絡してしまい評価することができない。しかし、超高周波数の弾性波を用いれば、キャリアが追従できないため、この内部電界の短絡を回避できる可能性がある[1]。そこで、本研究では、GHz 域の超高周波音速測定手法を適用し、導電性強誘電体の圧電性評価システムを開発する。本手法は導電性圧電材料中のキャリアを減らすのではなく、キ

キャリアが追従できない超高周波域で測定することにより、実質上キャリア自体の動きを止め、導電体、半導体の圧電性評価を可能にするものである。

### 3. 研究の方法

GaN や ZnO のような導電性材料ではキャリアの移動が内部電界を短絡するため、見かけの弾性率が材料の抵抗率と測定周波数に依存する（音響電気効果）。そこで、本研究では GHz 域の音速測定が可能な Brillouin 光散乱法をもちいて、この効果の非接触評価を試みた。

具体的には半導体領域の GaN 単結晶を対象に、まず c 軸方向に伝搬する縦波音速の周波数・抵抗率依存性を計算した。次に実際に抵抗率の異なる2つの試料(m面 GaN 単結晶、三菱化学製の導電性試料 ( $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ ,  $20 \times 8.0 \times 0.34 \text{ mm}^3$ ) と Kyma 製の半導電性試料 ( $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ ,  $6.0 \times 6.0 \times 0.475 \text{ mm}^3$ )) 中の縦波音速の温度分散と周波数分散を Brillouin 光散乱法により測定し、音響電気効果による音速変化の観測を行った。

### 4. 研究成果

(1) GaN 単結晶中の c 軸方向に伝搬する縦波音速の推定

GaN のような 6mm 六方晶の圧電体における c 軸方向伝搬の縦波音速は次式となる。

$$v_L^E = \left( \frac{c_{33}^E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

$$v_L^D = \left( \frac{c_{33}^D}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{c_{33}^E + e_{33}^2 / \epsilon_{33}^S}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

ただし、 $v_L^E$  と  $c_{33}^E$  は音響電気効果の影響を受けない縦波音速と弾性定数で、 $v_L^D$  と  $c_{33}^D$  は音響電気効果の影響を受けた縦波音速と弾性定数である。また、 $\epsilon_{33}^S$  は誘電率、 $e_{33}$  は圧電定数、 $\rho$  は質量密度である。一方、c 軸方向に伝搬する横波音速  $v_{SH}$  は次式となる。

$$v_{SH} = \left( \frac{c_{55}^E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

ただし、 $c_{55}^E$  は音響電気効果に影響されなず横波音速  $v_{SH}$  はこの効果の影響を受けない。なお、式(1)(2)から電気機械結合係数  $k_{33}$  が得られる。

$$k_{33}^2 = 1 - \left( \frac{v_L^E}{v_L^D} \right)^2, \quad (4)$$

一方、高周波領域における圧電半導体の音速はキャリアの拡散の影響を受けることが知られている。Hutson と White はこの拡散による影響を考慮した理論を提唱している[2]。この理論は音波の波長がキャリアの平均自

由行程より十分に大きい場合 ( $ql \ll 1$ :  $q$  は音波の波数、 $l$  はキャリアの平均自由行程) にのみ成立し、c 軸方向に伝搬する縦波音速が記述できる。

図 1(a-c)は  $ql \ll 1$  の条件を満たす周波数領域で c 軸方向に伝搬する縦波音速の抵抗率・周波数依存性を計算した結果である。ここでは、質量密度  $\rho$  と弾性定数  $c_{33}^E$  は HVPE 法で成長させた GaN 単結晶の報告値[3]を、誘電

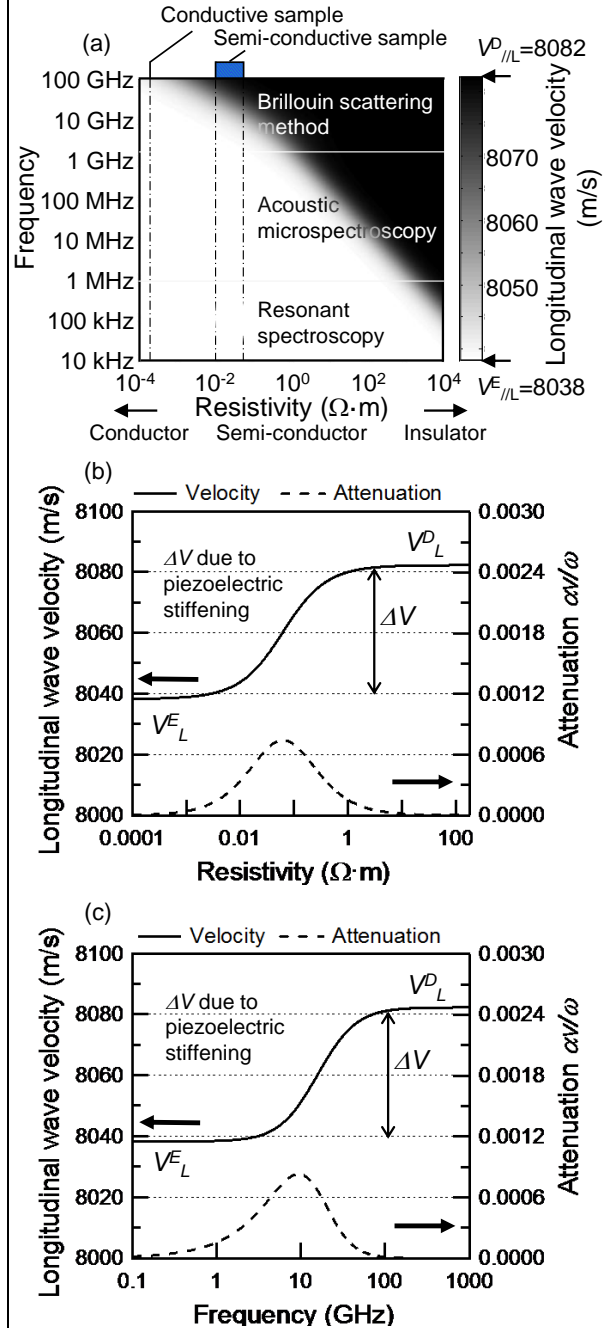


図 1 GaN 単結晶における c 軸方向に伝搬する縦波音速の推定結果  
(a)抵抗率・周波数依存性  
(b)抵抗率依存性（周波数一定）  
(c)周波数依存性（抵抗率一定）

率には $\epsilon_{33}^s/\epsilon_0=10.4$  [4]を用いた。圧電定数  $e_{33}$  には第一原理によって計算された報告値  $0.63 \text{ C/m}^2$ を用いた[5]。温度は  $300 \text{ K}$  とし、キャリア移動度は三菱化学製の導電性試料におけるホール測定 (Kobelco Research Institute, Inc.) の実測値  $485 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を用いた。

## (2) Brillouin 光散乱による音響電気効果の測定

ブリュアン散乱法とは試料中のフォノンにより散乱された光の周波数シフトを測定し、GHz 域の音速を算出する手法である。本研究では、分光にタンデム型ファブリペロー干渉計 (JRS) を、光源にはアルゴンイオンレーザー (Coherent, Innova-304) を用いた。試料付近のレーザー強度は  $43 \text{ mW}$  で、レーザースポット径は  $50 \mu\text{m}$  であった。測定に際し、試料温度を加熱冷却ステージ (Linkum, LK-600PM) で調節した。また、試料面内方向の縦波音速と横波音速を同時に測定するために R $\theta$ A 散乱光学配置を採用した[6]。この散乱配置を用いて観測した GaN 単結晶 ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) の散乱スペクトルを図 2 に示す。14 GHz 付近のピークが縦波、7 GHz 付近のピークが横波による散乱を示している。これらの周波数シフトと入射レーザー光の波長から音速を測定することができる。

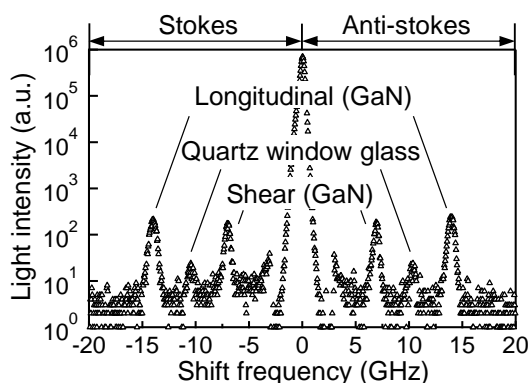


図2 半導電性 GaN 単結晶からのブリュアン散乱スペクトル ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

なお、10GHz 付近のピークは加熱冷却ステージの石英窓によるものである。

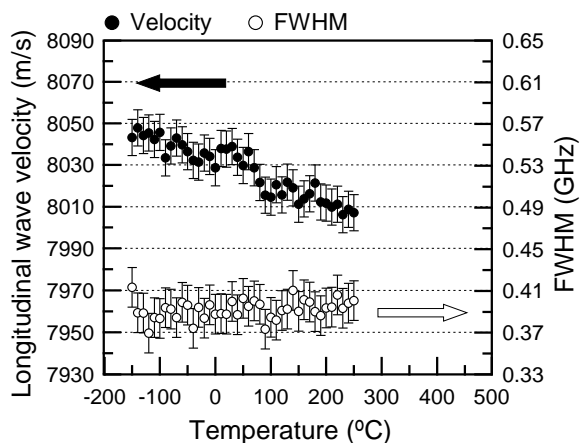
実験では各ピークを Voigt 関数でフィッティングし、周波数シフトを得た[7]。Brillouin 光散乱ピークの線幅は音波の減衰に比例するため、各ピークの半値全幅 (FWHM) の変化もフィッティング結果より求めた。

図 3 に導電性試料中の c 軸方向に伝搬する縦波音速と横波音速の温度分散を示す。これらの縦波と横波はそれぞれ  $24 \text{ GHz}$  と  $12 \text{ GHz}$  付近に観測された。試料の透明度が十分でないにも関わらず、再現性良く音速を測定することに成功した。音響電気効果の緩和による

音速変化は GaN の場合、図 1 に示すように  $0.5\%$  程度であり、本手法で十分評価可能であると考えられる。ただし、図 3 からわかるように、導電性試料中の縦波・横波音速の温度変化はほぼ線形で、緩和らしき変化はみられていない。また FWHM も変化しなかった。図 1 の推定計算結果からもわかるように、この試料はかなり抵抗率が低いため、GHz 域でも音響電気効果の影響を受けなかったものと考えられる。つまり、図 3 の音速変化は試料の弾性の温度依存性による可能性が高い。今回の測定温度範囲では、この縦波音速と横波音速の温度係数はそれぞれ  $-12.6$  と  $-6.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  となった。音響電気効果は測定できなかったものの、GaN の弾性定数の温度依存性のデータは一般に知られていないため、この値も重要であるとする。

次に図 4 に半導体試料中を c 軸方向に伝搬する縦波音速と横波音速の温度分散を示す。これらの縦波と横波はそれぞれ  $14 \text{ GHz}$  と  $7 \text{ GHz}$  付近に観測された。縦波音速の測定結果では  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  と  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で緩和に似た特徴的な音速変化を示し、音響電気効果の可能性がみられた。また、半導電性試料では、図 5 のように縦波音速の周波数分散も緩和に似

(a)



(b)

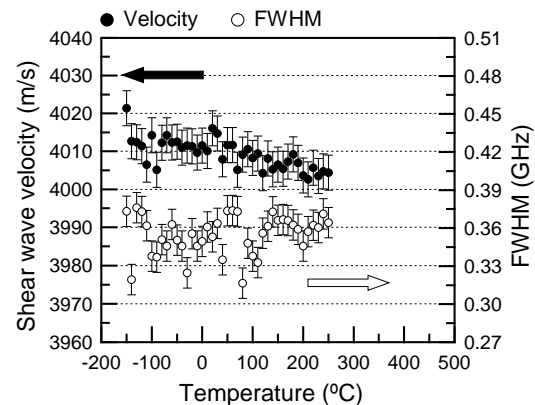


図 3 導電性単結晶中の音速と FWHM の温度分散。(a)縦波 (b)横波

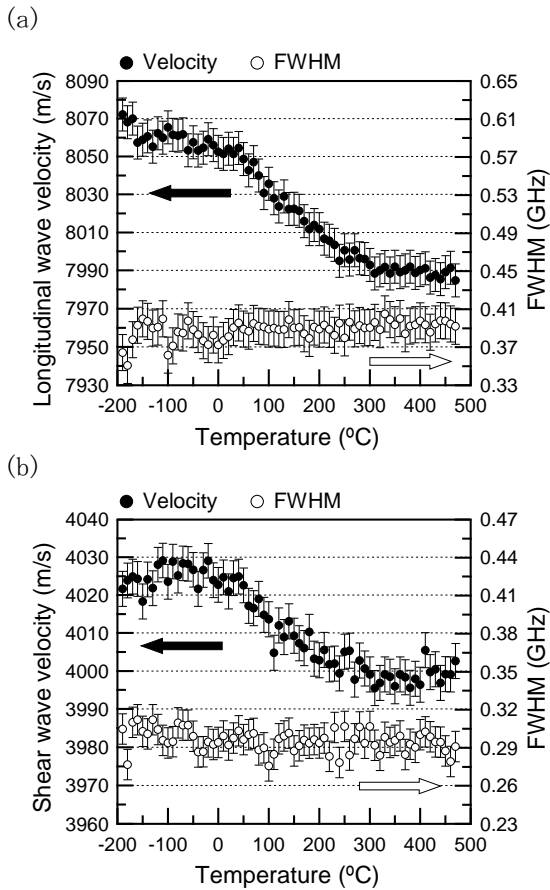


図4 半導電性単結晶中の音速と FWHM の温度分散。(a)縦波 (b)横波

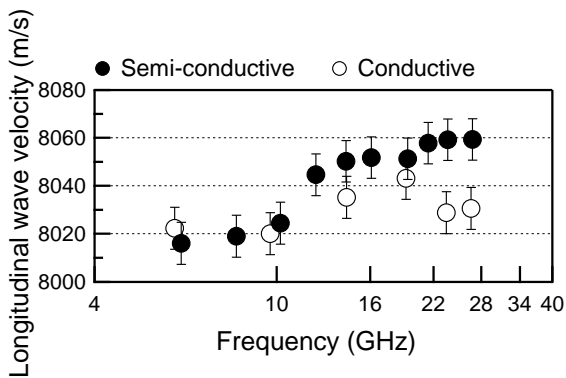


図5 導電性と半導電性の GaN 単結晶中の縦波音速の周波数分散

た音速増大を示した。しかし、光散乱ピークの FWHM には変化はみられなかった。さらに、圧電結合のないはずの横波音速も緩和に似た変化を示すなど、音響電気効果に矛盾した結果となった。そこで、この試料の組成を検討したところ厚さ方向に抵抗率の異なる層が確認された。光散乱測定では試料中の不均一性が大きく測定結果に影響を与える。従って、今回得られた半導電性試料の結果は、音響電気効果の確認には至らなかったが、こ

の効果の評価に十分な音速測定精度が得られたことが確認できた。

### (3) まとめ

導電性の異なる 2 つの GaN 単結晶中の縦波・横波の音速分散を測定した。

まず、導電性の異なる GaN 単結晶中を c 軸方向に伝搬する縦波音速の周波数・抵抗率依存性を検討し、理論計算によりその関係を推定した。

次に、Brillouin 光散乱法を用いて導電性、半導電性の GaN 単結晶中の音速測定を実験的に行い、この光散乱測定で音響電気効果に伴う緩和の計測に十分な音速測定精度が得られることを確認した。そして、実際に導電性試料の音速の温度係数を得ることに成功した。また、半導電性単結晶では、縦波音速の温度分散が音響電気効果による緩和とみられる変化を示した。ただし横波の音速分散や FWHM の測定結果から、この変化が緩和であると確定できなかった。これは用いた試料の不均一性による可能性も考えられる。しかし、本システムでは音速や FWHM の変化を高い精度で計測でき、均一な半導電性試料の場合は、音響電気効果による緩和が評価可能であると考えられる。

### 文献

- [1] B. A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Wiley, New York, 1973, 296-307.
- [2] A. R. Hutson and D. L. White, Elastic wave propagation in piezoelectric semiconductors, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1, 1962, pp. 40-47.
- [3] Y. Ohashi and J. Kushibiki, Characterization of acoustic properties for GaN single crystal by the ultrasonic microspectroscopy technology, *Proc. Symp. Ultrason. Elect.*, vol. 32, 2011, pp. 51-52.
- [4] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN, *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 2, 1973, pp. 743-750.
- [5] K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 9, 1998, pp. 4951-4958.
- [6] J. K. Krüger, J. Embs, J. Brierley, and R. Jiménez, A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and opto-acoustic properties: application to polymers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, 1998, pp. 1913-1917.
- [7] K. Shintani, T. Yanagitani, M. Matsukawa, and T. Otani, Non-destructive evaluation of thin ZnO shear wave transducer by Brillouin scattering, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, vol. 3,

2004, pp. 1864-1867.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. H. Ichihashi, T. Yanagitani, S. Takayanagi, M. Kawabe and M. Matsukawa, Gigahertz acoustic wave velocities measurement in GaN single crystals considering acousto-electric effect, Reviewed, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Contr., accepted.

2. T. Yanagitani, and M. Suzuki, Enhanced piezoelectricity in YbGaN films near phase boundary, Appl. Phys. Lett., Reviewed, vol. 104 no. 23, 2014, pp. 082911-1–082911-4.  
DOI: 10.1063/1.4866969

3. H. Sano, T. Yanagitani, S. Takayanagi, T. Sugimoto, M. Matsukawa, High-performance Brillouin spectroscopy of phonons induced by a piezoelectric thin film with a coaxial microwave resonator, Reviewed, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Contr. (Letter), vol. 60, no. 5 2013, pp. 873–876.  
DOI: 10.1109/TUFFC.2013.2643

4. T. Sugimoto, T. Yanagitani, S. Takayanagi, M. Matsukawa, “Fast hypersonic velocity measurement by Brillouin scattering from induced phonons” Abstract reviewed, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 2012, pp. 2187–2190.  
DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0546

[学会発表] (計 5 件)

1. 鈴木雅視, 柳谷隆彦, イオンビーム照射成膜によるc 軸垂直配向希土類GaN 薄膜の形成, 第61 回応用物理学会春季学術講演会、開催日2014年3月17日.

2. 市橋隼人, 柳谷隆彦, 高柳真司, 松川真美, 音響電気効果を考慮したGaN 単結晶のGHz 域音速の温度・周波数分散測定, 圧電材料・デバイスシンポジウム2014, 2014年1月29日～1月30日.

3. H. Ichihashi, T. Sugimoto, T. Yanagitani, S. Takayanagi, M. Matsukawa, Shear and longitudinal GHz elastic properties in GaN single crystals determined by Brillouin scattering method, IEEE 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium IEEE 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, July, 21-25, 2013.

4. M. Suzuki, T. Yanagitani, Enhancement of

electromechanical coupling  $kt$  in rare earth doped c-axis oriented GaN films, IEEE 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium IEEE 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, July, 21-25, 2013.

5. T. Sugimoto, T. Yanagitani, S. Takayanagi, M. Matsukawa, Fast hypersonic velocity measurement by Brillouin scattering from induced phonons, 2012 IEEE International Ultrason. Symp. October 9, 2012.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松川 真美 (MATSUKAWA, Mami)  
同志社大学・理工学部・教授  
研究者番号 : 60288602

### (2)研究分担者

柳谷 隆彦 (YANAGITANI, Takahiko)  
名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教  
研究者番号 : 10450652