

タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム単結晶中の
Li、Ta、Fe の価数
Estimation of valence of Ta, Nb, Fe in lithium tantalate or lithium niobate crystals

西村 裕介, 梶ヶ谷 富男^a

Yusuke Nishimura, Tomio Kajigaya^a

住友金属鉱山株式会社

SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムは主に携帯電話向け表面弾性波 (SAW : Surface Acoustic Wave) フィルター用の基材として用いられている。タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムには焦電性抑制、基板強度向上、温度変動に対する SAW 特性変動抑制が要求されており、還元処理、ドーパントの添加による改善が図られている。本報告では①タンタル酸リチウム中の Ta の価数、②ニオブ酸リチウム中の Nb の価数、③Fe ドープタンタル酸リチウム中の Fe の価数について述べる。

キーワード： 電子材料、価数

【背景と研究目的】

タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムは主に携帯電話向け SAW フィルター用の基材として用いられている。タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムは焦電性を持つため、還元処理にて酸素空孔を形成することにより基板の抵抗を下げ、焦電性を抑制させている。一方、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムは脆性材料であるため、基板の強度向上が求められている。これまでの調査にて、タンタル酸リチウムに関しては Fe をドープすることで改善がみられることが確認されている。

ノンドープタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム結晶より切り出したウエハーは、還元処理により白色から灰色に変化する。Fe 添加タンタル酸リチウム結晶より切り出したウエハーは、還元処理により赤褐色から黄緑色に変化する。還元処理により、Ta、Nb、Fe の価数が変化している可能性があると考えられる。

本研究では XAFS 測定により下記調査を行った。

- ①還元処理前後のタンタル酸リチウム及びニオブ酸リチウム中の Ta 及び Nb の価数を調査
- ②還元処理前後の Fe ドープタンタル酸リチウム中の Fe の価数を調査

【実験】

BL14B2 ビームラインにて XAFS 測定を実施した。Ta は LIII 吸収端での透過法、Nb は K 吸収端での透過法、Fe は多素子半導体検出器をもちいた蛍光法により測定を行った。

【結果および考察】

- 1) Ta の価数

Ta の XAFS スペクトルを図 1 に示す。図中の凡例の内容は次の通りである。

Ref. Ta₂O₅ : 酸化タンタル原料 (五価、標準試料)

Undoped LT : ノンドープタンタル酸リチウム (還元処理前)

Undoped LT PF1 : ノンドープタンタル酸リチウム (還元処理後、処理条件 1)

Undoped LT PF2 : ノンドープタンタル酸リチウム (還元処理後、処理条件 2)

全ての試料について標準試料 Ta₂O₅ と吸収端、ピーク位置の良い一致が見られた。全試料ともに Ta の価数は 5 価である可能性が高いと推測される。還元処理前後で吸収端、ピーク位置に大きな変化は見られなかった。還元処理により酸素空孔が形成されると推測されるが、酸素空孔形成による Ta の価数変化はない可能性が高いことが分かった。

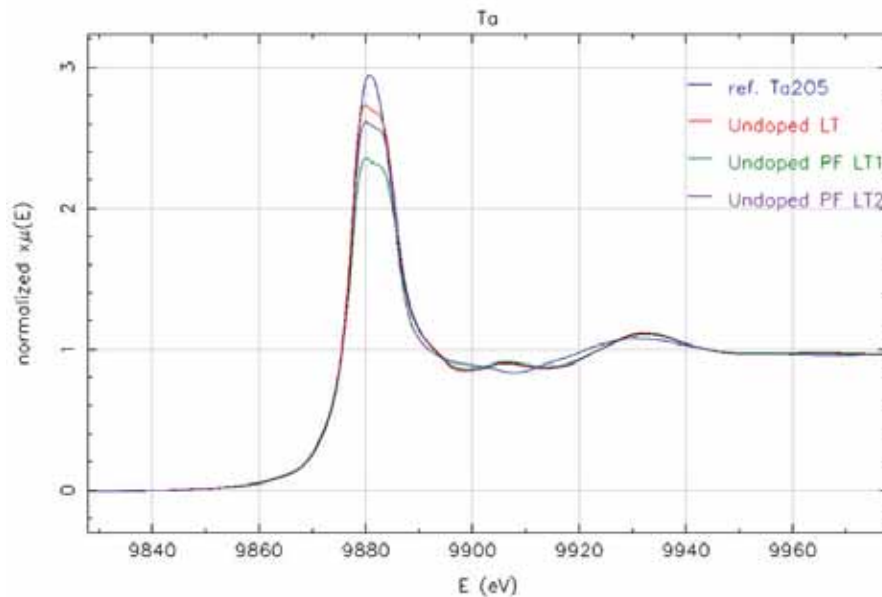


図 1 LT 基板中の Ta に関する XAFS スペクトル

2) Nb の価数

Nb の XAFS スペクトルを図 2 に示す。

図中の凡例の内容は次の通りである。

ref. Nb₂O₅ : 酸化ニオブ原料 (五価、標準試料)

ref. NbO : 酸化ニオブ原料 (四価、標準試料)

Undoped LN : ノンドープニオブ酸リチウム (還元処理前)

Undoped PF LN : ノンドープニオブ酸リチウム (還元処理後)

全ての試料について標準試料とスペクトルの良い一致は見られなかった。還元処理前後で吸収端、ピーク位置に殆ど変化は見られなかった。還元処理により酸素空孔が形成されると推測されるが、酸素空孔形成による Nb の価数変化はない可能性が高いことが分かった。

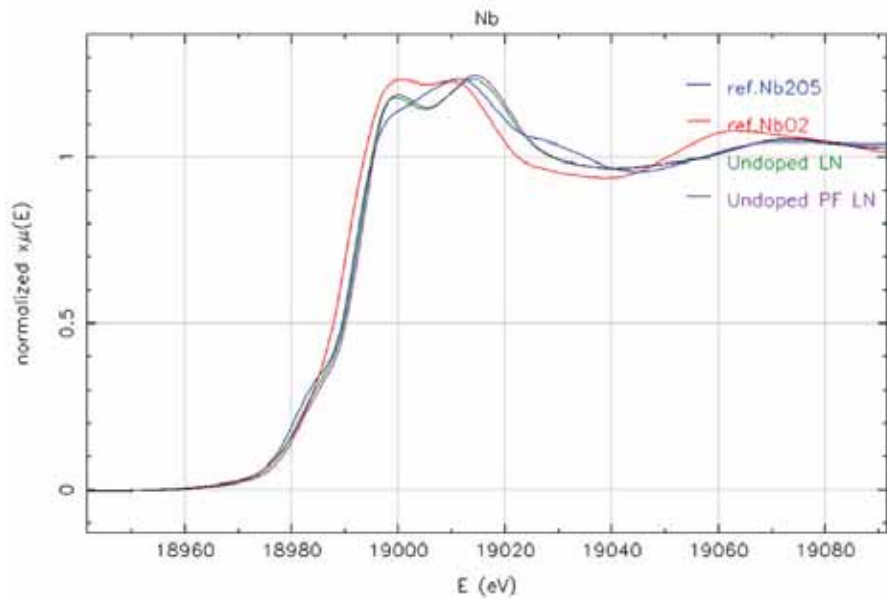


図2 LN基板中のNbに関するXAFSスペクトル

3) Feの価数

FeのXAFSスペクトルを図3に示す。

図中の凡例の内容は次の通りである。

ref. Fe₂O₃ : 酸化鉄 (三価、標準試料)

ref. FeO : 酸化鉄 (二価、標準試料)

Fe doped LT : Feドーパタンタル酸リチウム (還元処理前)

Fe doped PF LT : Feドーパタンタル酸リチウム (還元処理後)

還元処理前後のスペクトルを比較すると、還元処理後の方が吸収端、ピーク位置が低エネルギー側に若干シフトしている。従って還元処理によりFeの価数が3価から2価に変化している可能性があることが分かった。

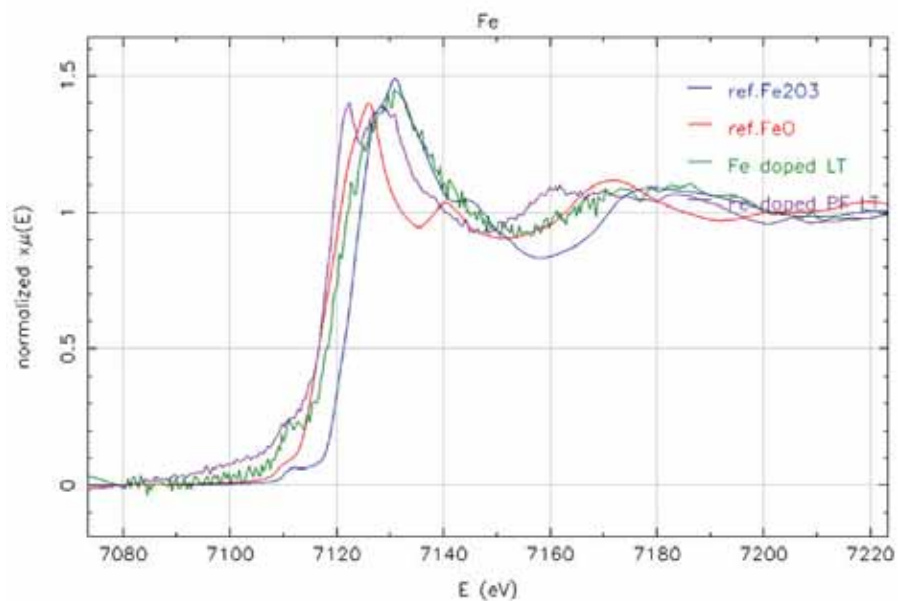


図3 LT基板中のFeに関するXAFSスペクトル

【結論】

タンタル酸リチウム及びニオブ酸リチウム中の Ta、Nb、Fe の価数について XAFS を用いて調査を行った。Ta、Nb は還元処理前後での価数の変化は見られなかった。タンタル酸リチウム中の Fe は還元処理前後で価数が 3 価から 2 価に変化している可能性があることが分かった。

【今後の課題】

低濃度 Fe doped LT 中の Fe 及び Rh doped LN 中の Rh に関する XAFS スペクトルについては十分な強度が得られず、精度の高いデータを得ることが出来なかった。高濃度品を用いた XAFS 測定を実施すれば、還元処理前後の価数変化及び結晶構造変化の調査が可能と考えられる。