

Ar 雰囲気下での熱処理による不純物添加したニオブ酸リチウムの酸素欠陥の形成

Oxygen defect formation of impurity-doped lithium niobate by Ar-annealing

東北大 金属材料研究所, °小山 千尋, 野澤 純, 藤原 航三, 宇田 聡

Institute for Materials Research, Tohoku University

°Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda

E-mail: c.koyama@imr.tohoku.ac.jp

はじめに ニオブ酸リチウム ($\text{LiNbO}_3\text{:LN}$) は、波長変換素子の基板等に用いられる非線形光学結晶である。LN は、不純物濃度や Li/Nb 比を変えることで、光学特性を大きく変化させることができる。この光学特性の変化の一因として、Li サイトに mol% のオーダーで存在する点欠陥 (Nb_{Li}) の濃度変化が考えられる¹⁾。一方、O サイトにも点欠陥 (酸素欠陥) は存在し、同様に光学特性に影響を与え得る。しかしながら、酸素欠陥濃度は、 Nb_{Li} 濃度に比べて非常に小さく (< ppm mol%)、不純物濃度や Li/Nb 比を変えても酸素欠陥濃度は変化しないと考えられてきた¹⁾。それに対し本研究では、Fe や Ce など複数の価数を取り得る元素の添加によって酸素欠陥濃度を変化させる事を考えた。Fe や Ce の酸化物は、高温下では雰囲気によってカチオンの価数が変化し、その酸素濃度は増減する。そのためそれらを不純物として LN に添加し、LN 結晶内で価数を変化させることができれば、酸素欠陥が形成され、LN の光学特性を制御する新しい要素となり得ると考えた。本発表では、不純物添加した LN を還元雰囲気下で熱処理し、酸素欠陥が形成可能かどうか検証する。

実験と結果 試料は、一致熔融組成の LN に不純物 (Co_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) を 0–6 mol% 添加した焼結体を用いた。試料 (80 mg) を Ar 雰囲気下、1100 °C で 1 時間保持し、還元熱処理の前と後の格子定数と重量を測定した (図 1)。図 1 青点線は熱処理前、赤点線は熱処理後の Fe_2O_3 を添加した LN の a 軸の格子定数の測定結果を示す。2 mol% 付近で傾きの変化が見られ、 Nb_{Li} 濃度が 0 になる Fe 添加濃度に対応した²⁾。また格子定数は、還元熱処理することで増加する。この増加は、3 価から 2 価への Fe の価数変化に伴うイオン半径の増加あるいは、酸素欠陥(空孔)の形成に起因すると考えられる。図 2 に熱処理の前(青)と後(赤)の質量の測定結果を示す。酸素欠陥の形成が、不純物が 3 価から 2 価へ還元された際の電荷補償により生じたとして、形成された酸素欠陥を含む LN の質量を計算すると(赤点線)、実験より得られた熱処理後の試料の質量と一致した。また、質量減少した試料を、空気中で加熱すると減少前の質量まで増加した。従って、不純物の価数が増変する際に LN が電気的中性を保つために、結晶中の酸素量が増減していることが示された。同様に CeO_2 添加した LN においても格子定数、重量は増減したが、 Co_2O_3 や TiO_2 では変化しなかった。これは、添加不純物の酸化還元エネルギーの大きさの違いが寄与していると考えられる。以上より、 Fe_2O_3 あるいは CeO_2 添加した LN を還元熱処理することで、酸素欠陥が形成可能であることを明らかにした。

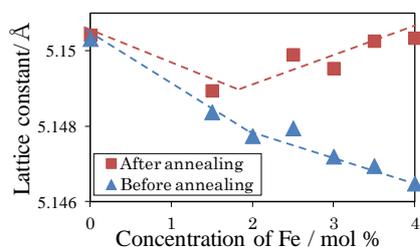


図 1 Fe 添加濃度に対する LN の格子定数

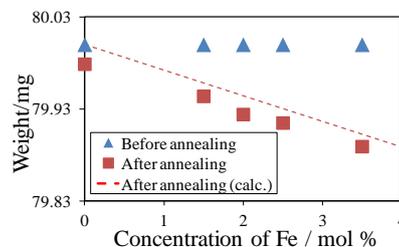


図 2 Fe 添加濃度に対する LN の重量

参考文献

- 1) T. Volk and M. Wöhlecke, *Lithium Niobate Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008).
- 2) C. Koyama, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, and S. Uda, *J. Appl. Phys.* **117**, 014102 (2015).