不純物添加したニオブ酸リチウムの 融点およびキュリー温度に与える酸素欠陥の影響

Effect of oxygen defect on melting point and Curie point of impurity-doped lithium niobate

東北大金研 〇小山 千尋, 野澤 純, 岡田 純平, 宇田 聡

Institute for Materials Research, Tohoku University

°Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Junpei Okada, Satoshi Uda

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

はじめに ニオブ酸リチウム (LiNbO3:LN) は、表面弾性波素子の基板や非線形光学素子に利用さ れる強誘電体結晶である。LN は、不純物濃度や Li/Nb 比を変えることで、非線形光学特性やキュ リー温度が大きく変化する。この変化は、Liサイトに1mol%のオーダーで存在する点欠陥(NbLi) の濃度変化が寄与している^{1,2)}。一方、Oサイトにも点欠陥(酸素欠陥)は存在しており、Nb_{Li}と 同様に物性特性を変化させ得るはずである。しかしながら、酸素欠陥(Vo)濃度は、Nbu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 Vo 濃度は変化しないと考 えられてきた¹⁾。本研究では、FeやCeなど複数の価数をとる元素を用いて Vo濃度を変化させる 事を考えた。Feや Ceの酸化物は、酸化還元エネルギーが小さく、高温下では雰囲気によってカ チオンの価数が変化し、酸化物中の酸素濃度は増減する。従って、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れば電荷補償のために Vo が形成されはずである。Vo 濃度を 自在に変化させられれば LN の材料特性を制御する新しい要素となる。本発表では、価数が変化 する不純物を添加した LN を還元雰囲気下で熱処理し、Voが形成可能かどうか検証する。また Vo の形成により基礎的な物性値である融点(Tm)とキュリー温度(Tc)の変化が可能か検証する。 **実験と結果** 一致溶融組成の LN に不純物(MgO, Fe₂O₃, TiO₂, CeO₂)を 0 – 12 mol% 添加した焼結 体を用いて、Ar 雰囲気下で還元熱処理した。電子天秤により還元熱処理前後の重量を測定し、示 差熱量測定から T_cと T_mを決定した。図 1 (a) に Fe₂O₃ 添加した LN の熱処理の前(青)と後(赤) の重量測定の結果を示す。Vo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 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質量と一致した。 また、試料を、空気中で加熱すると還元処理前の質量まで増加した。従って、不純物の価数が変 化する際に LN が電気的中性を保つために、結晶中の Vo が増減していると考えられる。CeO2 添 加したLNにおいても、同様にVoの分だけ質量は増減したが、Fe2O3やCeO2に比べて還元エネル ギーの大きな MgO や TiO2 では変化しなかった。図1(b) に Fe 添加量に対する熱処理前後の T_c の測定結果を示す。還元熱処理することで Tc は増加し、酸化処理することで減少した。CeO2 添加 した LN においても、同様に T_c は増減したが、MgOや TiO₂では変化しなかった。また T_m 測定に おいて、 Fe_2O_3 添加した LN は還元熱処理することで T_m が増加し(図1(c))、MgO 添加した LN においては、変化しなかった。以上の結果より還元エネルギーの低い酸化物を LN に添加し、還 元熱処理することで Voの形成が可能であることを示した。また Voの形成により LNの基礎的な 物性値であるキュリー温度や融点が変化することが示唆された。



Fig.1 Weight (a), Curie point (b) and Melting point (c) of Fe-doped LN before (blue) and after reduction (red) as a function of Fe concentration.

参考文献

1) T. Volk et al., Lithium Niobate Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching (Springer, Berlin, 2008).

2) C. Koyama, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, J. Am. Ceram. Soc. in press (DOI: 10.1111/jace.14701)