

# 光誘起屈折性結晶に関する研究

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第103号

# 目 次

1. 研究の概要および構成 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 概要 .....	1
1.3 研究構成員 .....	2
1.4 結晶成長研究会 .....	3
1.4 執筆担当 .....	4
2. シレナイト化合物の結晶構造に関する研究 .....	5
2.1 シレナイト構造研究の概観 .....	5
2.2 シレナイトの欠陥構造 .....	7
2.3 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ の結晶構造解析 .....	8
3. 無添加および添加LNの不定比と欠陥構造に関する研究 .....	11
3.1 はじめに .....	11
3.2 無添加LNの不定比と欠陥構造 .....	11
3.3 MgO添加LNの欠陥構造モデル .....	12
3.4 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 添加LNの欠陥構造モデル .....	18
4. ヘキサアルミネート系化合物の基本構造と欠陥に関する研究 .....	23
4.1 はじめに .....	23
4.2 CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系 .....	24
4.3 SrO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系 .....	27
4.4 BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系 .....	29
4.5 MgO添加による構造の変化 .....	30
5. 原料供給二重るつば法による不定比組成制御に関する研究	
CRYSTAL GROWTH OF NONSTOICHIOMETRIC OXIDE MATERIALS	
USING DOUBLE CRUCIBLE CZ METHOD .....	33
5.1 INTRODUCTION .....	33
5.2 NONSTOICHIOMETRIC NATURE OF GGG AND LN .....	33
5.3 NONSTOICHIOMETRY OF BGO AND BSO .....	36
5.4 RYSTAL GROWTH BY DOUBLE CRUCIBLE CZ METHOD .....	37
5.5 SUMMARY .....	38

6. シレナイト化合物の単結晶育成に関する研究 .....	41
6.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 関連化合物とシレナイト化合物 .....	41
6.2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -WO <sub>3</sub> 系 .....	41
6.3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO .....	45
6.4 Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> .....	46
7. 圧力制御結晶成長に関する研究 .....	49
7.1 はじめに .....	49
7.2 その場観察のための圧力セル .....	49
7.3 種結晶を用いる方法 .....	50
7.4 研究例1：樹枝状成長(高速制御性の実証) .....	50
7.5 研究例2：四塩化炭素 .....	51
7.6 おわりに .....	51
8. ゴルゲル法によるエピタキシャルLiNbO <sub>3</sub> 薄膜の合成に関する研究 .....	53
8.1 はじめに .....	53
8.2 溶液の合成と基板上へのコーティング .....	53
8.3 基板の選択と熱処理条件 .....	54
8.4 各基板上に生成したLN膜の結晶性 .....	55
8.5 各基板上に生成したLN膜中の光伝搬損失 .....	58
8.6 固相エピタキシャル成長過程 .....	59
8.7 固相エピタキシャル成長過程における基板の影響 .....	60
8.8 おわりに .....	62
9. 光機能性無機・有機複合体の合成 .....	63
9.1 レーザー色素ローダミン6Gと合成雲母テニオライトとの複合体 .....	63
9.2 光応答性層状無機・有機複合体の研究 .....	69
10. BGOの不定比とバンド間準位の変化に関する研究	
Interband transitions and nonstoichiometry in bismuth germanate crystals .....	74
10.1 INTRODUCTION .....	74
10.2 EXPERIMENTAL .....	74
10.3 RESULTS AND DISCUSSION .....	75
10.4 PROPOSED INTERBAND MODEL .....	79
10.5 CONCLUSIONS .....	80

11. BSO結晶のホログラフィー特性と融液組成に関する研究 .....	82
11.1 はじめに .....	82
11.2 BSO単結晶の育成 .....	82
11.3 測定方法および結果について .....	83
11.4 おわりに .....	90
12. ニオブ酸リチウムの不定比欠陥と光誘起屈折率特性に関する研究 .....	91
12.1 まえがき .....	91
12.2 LN不定比欠陥構造 .....	91
12.3 不定比組成と光誘起屈折率特性 .....	93
12.4 おわりに .....	95
13. 残された問題と将来への展望 .....	97
14. 研究成果 .....	98
14.1 誌上発表 .....	98
14.2 特許出願 .....	102
14.3 受賞 .....	102

## 第1章 研究の概要および構成

### 1. 1 はじめに

本書は、「光誘起屈折性結晶に関する研究」と題して平成5年4月から平成10年3月まで第13研究グループで行われた研究の報告である。

光誘起屈折性とはフォトリフラクション(Photo-refraction: 略称 PR)の翻訳であり、光の不均一照射が材質の中に屈折率の分布として記録される現象である。光誘起屈折性結晶はこのような特徴を顕著に示し、二次元情報の演算や記録など、将来の機能光学素子の素材として注目を集めてきた。これまでの光誘起屈折性結晶の利用可能な波長範囲は近赤外から可視域であるが、近年のブルー・グリーン領域でのレーザー源の小型化に伴い、可視・近紫外光に適用可能な結晶が求められている。そのような結晶として一連の酸化物があり、応用を目指した研究が進められているが、結晶の品質に基づくと考えられる問題点が多く、実用的な機能光学素子としての将来性が明確ではなかった。

本研究では、多くの問題が結晶の組成変動(特に不定比組成)に起因するためと捉え、当面可視領域での評価を想定した  $\text{Bi}_{12}[\text{Ge,Si}]_{20}\text{O}_{30}$  を中心とするいくつかの酸化物単結晶の育成条件と光誘起屈折性との関係を明らかにすることを目標としてきた。そのために、結晶の不定比組成の制御を行ない、様々な度合いの不定比性を持つ結晶の合成手法を確立し、光誘起屈折率特性と不定比欠陥の関係を調べてきた。 $\text{LiNbO}_3$ についても同様の観点で研究を進め、次期グループのテーマとして提案された定比二オプ酸リチウム・タンタル酸リチウムの研究につなぐ数多くの成果を上げることができた。

### 1. 2 概要

光誘起屈折性は1966年に  $\text{LiNbO}_3$  と  $\text{LiTaO}_3$  に関して発見されて以来、機能素子としての可能性は検討されたものの、実現性の乏しさから、利用技術よりはその本質の解明に努力が注がれた。その結果1980年までにその原理の大部分が明かにされた。1980年代に入って、デジタル技術による画像処理の将来性に問題があると見られるようになって、素子利用が本格的に検討されるようになり、今日では欧米の主な材料研究所では程度の差はあるものの、軒並み研究を進めている。

また国内でも多くの公立・民間の研究機関が開発を目指している。しかし既存材料の問題性が明らかになっているにも拘わらず、問題を掘りさげてそれを解決する研究や新しい材料を求める結晶成長の研究は極めて限られており、中国の物理学研究所を初めとする数機関、ドイツのオスナブルック大学、米スタンフォード大学を初めとする材料研究関連の大学数校、米ヒューズ研究所を初めとする民間研究機関などが主な所であった。一時期はバルク結晶の合成の困難さを背景に、束ねて利用することを想定して、ファイバー単結晶の合成研究が国内外で進められたこともある。しかし、概して、これまでの結晶育成に関する研究は、従来技術を用いて原料純度の高度化による結晶品質の向上であった。しかし、従来技術を凌駕する筈のファイバー単結晶もバルク結晶と同様結晶品質の問題を解決できていなかった。現状を打破するには新概念による結晶合成技術の展開が必要であり、目指すべき方向の一つが不定比組成に伴う欠陥密度の制御であると考えた。すでに無機材質研究所では、二重るつば法と言う単結晶の不定比組成制御技術のプロトタイプを開発しており、これを利用して合成した定比組成に極めて近い  $\text{LiNbO}_3$  の結晶が、予想外に大きな光誘起屈折性を示すことを確認していた。

フォトリフラクティブ材料の問題点としては、光誘起屈折効果の本質やその機能素子化の研究はかなり進展しているにもかかわらず、普及に到る見通しが立っていないことがある。材料である光誘起屈折性結晶の合成技術が確立されておらず、最低限の要求項目を満たすものでさえ安定した供給が望めないからである。従って中心課題は結晶成長にある。結晶に許容される欠陥の範囲を明確にする努力が極めて限られており、結晶に要求される品質を実現するための合成上の問題点は何であるか明確になされているとは言い難い。本研究を遂行するに当たっての問題認識の基本は、従来の研究に抜けていた部分、即ち結晶の不定比性が光誘起屈折性結晶の品質を左右する重要な鍵になっている、と言うものであった。そこで問題を解決するために、研究目標を3点に絞ってきた。その1は不定比組成制御に基づく単結晶合成技術の確立である。その2は不定比欠陥構造の解析と欠陥の濃度や分布が光誘起

屈折効果に与える影響を明かにすることである。その3は薄膜状光誘起屈折性単結晶や光応答性のある有機／無機複合材料の合成技術の確立である。この内、第3の点は、次世代に向けて、新しい材料形態を光機能性素子へ適用することをも提案するものであった。また、これらの柱に加え、基礎的な結晶化学、相平衡、結晶成長に関する研究も関連テーマとして遂行された。

本報告では、第2章から第4章にかけて結晶構造解析、欠陥構造解析、あるいは相平衡といった結晶化学的な研究成果を記述してある。特に、LNの不定比欠陥構造モデルに関する研究では、1992年に井伊らが提唱した「Liイオンサイト空位モデル」の正当性をより強める成果を得ている。第5章から第9章までは、単結晶育成、結晶成長、薄膜や複合材料の合成に関する研究を記述している。これらは、本グループ研究の中心的課題であったが、原料を供給する2重るつぼ法の確立、圧力制御による結晶成長の研究、また光応答性を有する無機・複合体の合成に関する研究など、世界的にも非常にオリジナルに富む課題であり、そこでも多くの成果を得ることができ、外部的にも高い評価を受けている。第10章から第12章では、育成した結晶材料の光誘起屈折率特性に関する成果をまとめている。

特に、LNにおける光誘起屈折率特性の不定比依存性を、2光波混合実験を通して初めて明らかにした。この結果は、不定比欠陥を制御することにより光誘起屈折率特性が改善される事を示したが、光誘起屈折率効果におけるそれぞれの素過程でどのような変化がおきているかを、光伝導率測定、光起電力測定などを通して明らかにしてきた。本グループ研究の提案の基本であった、材料の不定比欠陥が材料特性改善に対するキーであるという大方針は、定比組成材料の特性が明らかになるにしたがい、ますます確たるものとなり、外部からも大いに評価されてきた。また、本研究で世界的にリーダーシップがとれたことは、二重るつぼ単結晶育成法を確立し、光学特性に耐える定比組成単結晶を育成することができたからである。他の方法でも、定比組成の結晶を得る方法が提唱されてきたが、育成された結晶の品質は、我々のものを凌駕するものではなかった。従って無機材研から常に新しい知見を発信できたのも、長い蓄積をもつ単結晶育成技術開発に裏づけられている。

最後に、科学技術振興調整費総合研究「ナノスペースラボによる新材料創製に関する研究」との連携や、国際共同研究推進制度による海外の研究機関との共同

研究は本研究の遂行にあたり非常に大きな寄与をしている。これらを通し、研究所内外の多くの研究者との協力・支援なくして本成果は得られなく、改めて関係諸氏に謝意を表したい。

### 1. 3 研究構成員

第13研究グループとして平成5年4月に発足した光誘起屈折性結晶(Bi<sub>12</sub>(Ge,Si)O<sub>20</sub>)研究グループの構成員ならびに客員研究官、外来研究員は次の通りである。

#### 総合研究官

木村 茂行 (平成5年4月～平成6年10月)  
北村 健二 (平成6年11月～平成10年3月)

#### 主任研究官

本間 茂 (平成5年4月～平成9年3月)  
北村 健二 (平成5年4月～平成6年10月)  
竹川 俊二 (平成5年4月～平成10年3月)  
井伊 伸夫 (平成5年4月～平成10年3月)  
沢田 勉 (平成5年4月～平成10年3月)  
藤田 武敏 (平成8年4月～平成10年3月)  
古川 保典 (平成8年4月～平成10年3月)

#### 客員研究官

宗田 孝之 (平成5年4月～平成10年3月)  
中川 清 (平成5年4月～平成10年3月)  
鎌田 修 (平成5年4月～平成9年3月)  
宮本 明 (平成9年4月～平成10年3月)

#### 科学技術特別研究員

寺部 一矢 (平成5年4月～平成7年9月)  
金子 晋久 (平成8年10月～平成10年3月)

#### 重点研究支援協力員

寺部 一矢 (平成7年10月～平成8年3月)  
鈴木 英資 (平成8年4月～平成10年3月)

#### STA フェロー

Daniel Frankel (平成6年1月～平成7年6月)  
Yangyang Ji (平成8年3月～平成9年1月)  
Arlette Ocafrain (平成8年7月～平成10年7月)  
S. Moothy Babu (平成9年1月～平成10年3月)

#### 日韓フェロー

Bong Mo Park (平成7年12月～平成8年12月)

#### 外来研究員

平成5年4月～平成10年3月までの期間内で  
海野 貴洋 (東洋大学)  
佐藤智二郎 (東洋大学)  
樋口 貞雄 (電力中央研究所(財))  
丹羽 一夫 (日本特殊陶業(株))

畑野 秀樹 (パイオニア(株))

#### 1. 4 結晶成長研究会

光誘起屈折性結晶( $\text{Bi}_{12}(\text{Ge,Si})\text{O}_{20}$ )の研究は前述しているように、結晶成長が重要な柱となっていることから、結晶成長研究会という名称で外部から講師を招聘、あるいは第13研究グループの成果を外部に紹介する目的で次のように研究会を開催してきた。

第61回 平成5年5月12日

議 題

フォトリフラクティブ材料の欠陥と特性への影響

出席者

宗田孝之(早稲田大学), 中川 清(神戸大学),  
鎌田 修(職業能力開発大学校)

第62回 平成5年12月15日

議 題

結晶内欠陥の評価と欠陥構造モデル

出席者

藤本正之(太陽誘電(株)), 磯谷順一(図書館情報大)

第63回 平成6年1月21日

議 題

Si単結晶; 酸素の偏析係数とその決定法

出席者

野崎 正(北里大学), 阿部孝夫(信越半導体(株)),  
阿部敏雄(東芝セラミックス)

第64回 平成6年2月24日

議 題

フォトリフラクティブ材料の問題点

出席者

本多徳行(計量研究所), 八木生剛(NTT(株)),  
峯本 工(神戸大学), 久田重善(関西大学),  
中川 清(神戸大学), 宗田孝之(早稲田大学)

第65回 平成6年12月15日

議 題

酸化物薄膜結晶育成の動向

出席者

鶴見敬章(東京工業大学), 田畑 仁(大阪大学),  
竹中 正(東京理科大学),  
鎌田 修(職業能力開発大学校), 宗田孝之(早稲田大学)

第66回 平成7年2月17日

議 題

結晶成長学における in-situ 観察

出席者

小松 啓(東北大金研), 武居文彦(東大物性研),  
井上哲夫(徳島大)

第67回 平成7年6月5日

議 題

分子軌道計算による材料特性予測と結晶成長

出席者

宮田 明(東北大学), 近江靖則(東北大学),  
大橋直樹(東京工業大学), 宗田孝之(早稲田大学)

第68回 平成8年3月11日

議 題

非線形光学材料の最近の進展

出席者

P. Günter(スイス連邦工科大学, スイス),  
C. Medrano(同), 佐々木孝友(大阪大学),  
黒田和男(東京大学), 南不二雄(東京工業大学),  
和田達夫(理化学研究所), 他

第69回 平成9年3月3日

議 題

フォトリフラクティブ効果の応用と材料の問題

出席者

黒田和男(東京大学), 峯本 工(神戸大学),  
川田善正(大阪大学), 久田重善(関西大学),  
森 勇介(大阪大学), 宮澤信太郎(NTT(株)),  
八木生剛(NTT(株)), 今枝美能留(日本ガイシ(株)),  
奥山雅彦(日本特殊陶業(株)), 畑野秀樹(パイオニア(株)),  
G.Montemezzani(スイス連邦工科大学, スイス), 他

第70回 平成9年7月15日

議 題

フォトリフラクティブ効果の研究動向について

出席者

Marko Zgonik(リュブリアナ大学, スロベニア),  
中川 清(神戸大学)

第71回 平成9年10月27日

議 題

光応答材料の研究動向について

出席者

Zenon Klapyta (University of Mining & Metallurgy,  
クラコフ, ポーランド)

第72回 平成10年3月6日

議 題

光変調・波長変換デバイス材料の進展 (I)

出席者

M.M. Fejer (スタンフォード大学, 米国),  
藤原 巧 (豊田工業大学),  
鎌田 修 (職業能力開発大学校), 宮本 明 (東北大学),  
大西紀男 (電子技術総合研究所),  
板谷太郎 (電子技術総合研究所), 今岡卓也 (東海大学),  
平等拓範 (岡崎分子科学研究所), 宮澤信太郎 (NTT(株)),  
佐藤正純 (日立金属(株)), 宇田 聡 (三菱マテリアル(株)),  
城戸 剛 (東芝(株)), 山本和久 (松下電器産業(株)),  
今枝美能留 (日本ガイシ(株)), 久保田重夫 (ソニー(株)),  
福井達雄 (ソニー(株)), 田附幸一 (ソニー(株)),  
山田正裕 (ソニー(株)), 長田英次 (多木化学(株)),  
古宇田光 (日本電気(株)), 他

#### 1. 5 執筆担当

本報告はグループ員構成員の分担執筆により作成し

た。ただし、研究内容はいうまでもなく執筆者以外の  
研究構成員、外部の共同研究者等の寄与を含んでい  
る。また、各章は個別に理解できるよう、それぞれ導  
入部が記述されている。導入部において他の章と重複  
する部分があるのはそのためである。

担当区分は次の通りである。

第1章	北村
第2章	井伊, 鈴木
第3章	井伊, 宗田
第4章	井伊
第5章	北村, 古川
第6章	竹川, Babu
第7章	沢田
第8章	寺部
第9章	藤田
第10章	北村, Babu
第11章	北村
第12章	古川, 北村
第13章	北村
第14章	北村

## 第2章 シレナイト化合物の結晶構造に関する研究

### 2.1 シレナイト構造研究の概観

シレナイト (Sillenite) 構造を持ち、一般式  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  で表される Bi-M-O の酸化物二元系の化合物は、電気光学効果、音響光学効果、磁気光学効果、圧電効果、光誘起屈折率効果などを示し、光学記録素子、フォトリフラクティブ材料、電界センサー、軟X線検出シンチレーションなどの光学結晶として今後、応用が期待されている。

このような光誘起屈折率変化(フォトリフラクティブ効果)を示す材料において光励起によるキャリア生成などを経る効果では、結晶の不定比欠陥等によりその特性が強く影響されることが知られている。これらの効果の素過程を明らかにする上で、この物質の欠陥構造を決定することが必須である。現在までに、Mサイトに価数の異なるいろいろな陽イオンを含むシレナイト化合物が報告されている(第6章参照)。これによると、Mサイトをしめる陽イオンの価数は、Li, Na のような1価のものから、Mo, W などの6価のものまで広い範囲にわたっている。このようにシレナイト構造は、Mサイトにかなりいろいろな陽イオンを含むことができるが、そのうち、これまで数種類のシレナイト化合物(一般式  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ : M=Si, Ge, Ti, Pb, V, Fe, Zn, Ga)に関して結晶構造解析が行われている。これらの研究は、光機能性と欠陥構造という観点よりもむしろ、主として、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の構造を推定するという観点から研究が行われたものである。

光学結晶として特に我々の関心ある物質は、主に、BSO, BGOであらわされる Si, Ge を含むシレナイト化合物(一般式  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ : M=Si, Ge)であるが、シレナイト化合物に共通する欠陥様式があると考えられ、その意味で、各種のシレナイト化合物の欠陥構造をまとめてみることは、価値のあることであろう。この観点から、この節では、Mサイト陽イオンの価数の順に、これまで行われてきた構造、とくに欠陥構造の研究について概観する(Table 2.1)。

#### (I) Bi-Zn(+2)-O系

D. C. Craig *et al.*<sup>1)</sup>は、単結晶X線回折により解析を行い、Mサイトに5価のBiを推定している。この場合も電気的中性の条件が満たされ、化学式は、 $\text{Bi}_{12}$

$[\text{Bi}(+5)_{2/3}\text{Zn}_{1/3}]_{\text{O}_{20}}$ となるため、空孔欠陥が生じない。一方、S. F. Radaev *et al.*<sup>2)</sup>は、MサイトのBiは、3価のままであるとし、Mサイトに近接の酸素位置(O3)に空孔が生じるとしている。これは、後述するBi-Fe-O系と同様、差フーリエ法によって調べたものである。化学式は、 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{2/3}\text{Zn}_{1/3}]_{\text{O}_{19.33}\square_{0.67}}$ で表される。

#### (II) Bi-Pb(+2)-O系

A. D. Murray *et al.*<sup>3)</sup>は、粉末中性子線回折のデータをリートベルト法により解析を行い、占有率を変数として解析した結果より、Mサイトに近接の酸素位置(O3)に空孔が生じるとしている。MサイトのBiとPbの割合は、両者の散乱長が近く区別できないため、決定されていないが、全体量は、1に近い。これは、Mサイトに空孔欠陥がないことを意味している。化学式は、 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}]_{\text{O}_{19.3}\square_{0.7}}$ となる。Biを3価とし、酸素の欠陥量から推測すると、xは0.6となる。それ故、 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}]_{\text{O}_{19.3}\square_{0.7}}$ となり、同じ2価のイオンをMサイトにもつBi-Zn-O系の $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{2/3}\text{Zn}_{1/3}]_{\text{O}_{19.33}\square_{0.67}}$ ときわめて近い化学式となる。

#### (III) Bi-Ga(+3)-O系

S. F. Radaev *et al.*<sup>4)</sup>が、単結晶中性子線回折によって得た結果によると、酸素空孔が認められた。得られた化学式は、 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{0.5}\text{Ga}_{0.5}]_{\text{O}_{19.50}\square_{0.50}}$ である。

#### (IV) Bi-Fe(+3)-O系

D. C. Craig *et al.*<sup>1)</sup>は、単結晶X線回折によってBi-Fe-O系のシレナイト化合物の解析を行い、Mサイトに5価のBiを推定したモデルを提案している。この化合物は、Bi/M=12からずれるため、過剰のBiがMサイトに入っている。このモデルでは、BiとFeが同量であるため電気的中性の条件が満たされ、空孔欠陥が生じない。 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+5)_{0.50}\text{Fe}_{0.50}]_{\text{O}_{20}}$ と表すことができる。一方、単結晶中性子線回折により構造解析を行ったのが、S. F. Radaev *et al.*<sup>2)</sup>で、Mサイトに過剰なBiが3価のBiとして入り、Mサイトに近接の酸素位置(O3)に空孔が生じるとしている。これは、差フーリエ法によって酸素位置の欠陥を見出したもので

Table 2.1 Summary of the results of structure analysis and chemical formula for the sillenite compounds reported in the literatures

Literature	Method	Chemical Formula
Bi-Zn-O 系 (+2)		
D.C.Craig <i>et al.</i> <sup>1)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+5)_{2/3}\text{Zn}_{1/3}]_{\text{O}_{20}}$
S.F.Radaev <i>et al.</i> <sup>2)</sup>	Single crystal Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{2/3}\text{Zn}_{1/3}]_{\text{O}_{19.33}\square_{0.67}}$
Bi-Pb-O 系 (+2)		
A.D.Murray <i>et al.</i> <sup>3)</sup>	Powder Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}]_{\text{O}_{19.3}\square_{0.7}}$
Bi-Ga-O 系 (+3)		
S.F.Radaev <i>et al.</i> <sup>4)</sup>	Single crystal Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{0.5}\text{Ga}_{0.5}]_{\text{O}_{19.50}\square_{0.50}}$
Bi-Fe-O 系 (+3)		
D.C.Craig <i>et al.</i> <sup>1)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+5)_{0.50}\text{Fe}_{0.50}]_{\text{O}_{20}}$
S.F.Radaev <i>et al.</i> <sup>2)</sup>	Single crystal Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{0.50}\text{Fe}_{0.50}]_{\text{O}_{19.50}\square_{0.50}}$
Bi-Ti-O 系 (+4)		
Sh.M.Efendiev <i>et al.</i> <sup>5)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Ti}]_{\text{O}_{20}}$
Bi-Ge-O 系 (+4)		
S.C.Abrahams <i>et al.</i> <sup>6)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}, \square]_{\text{O}_{20}}$
C.Svensson <i>et al.</i> <sup>7)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}, \square]_{\text{O}_{20}}$
Bi-Si-O 系 (+4)		
S.C.Abrahams <i>et al.</i> <sup>8)</sup>	Single crystal X-ray diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Si}, \square]_{\text{O}_{20}}$
Bi-V-O 系 (+5)		
J.L.Soubeyroux <i>et al.</i> <sup>9)</sup>	Powder Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+5)_x\text{V}(+5)_{4/5-x}]_{\text{O}_{20}\square_{0.20}}$ , $x = 0 - 0.8$
S.F.Radaev <i>et al.</i> <sup>10)</sup>	Single crystal Neutron diffraction	$\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{0.03}\text{V}_{0.89}\square_{0.08}]_{\text{O}_{20.27}}$

ある。化学式は、 $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}(+3)_{0.50}\text{Fe}_{0.50}]_{\text{O}_{19.50}\square_{0.50}}$ となる。

#### (V) Bi-Ti(+4)-O 系

この結晶構造については、Sh. M. Efendiev *et al.*<sup>5)</sup>によって単結晶 X線回折を用いて結晶構造解析が行われているが、空孔の有無については報告がなされていない。 $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}]_{\text{O}_{20}}$ がその化学式である。

欠陥なし、また、特に、欠陥についての記載はない。また、解析に際し、占有率を変化させていないので不明である。

#### (VI) Bi-Ge(+4)-O 系, Bi-Si(+4)-O 系

Bi-Ge-O 系のシレンイト化合物は、化学式で  $\text{Bi}_{12}[\text{Ge}]_{\text{O}_{20}}$ と表され、一般に BGO と呼ばれている。S. C.

Abrahams *et al.*<sup>6)</sup>により、X線単結晶構造解析法により構造解析がなされた。C. Svensson *et al.*<sup>7)</sup>の研究は、これをさらに精密化したものであり、両者とも、 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ の M サイトの空孔を指摘している。これは、最小自乗法による解析において、占有率を変化させることによって、得られたものである。しかし、解析した試料の組成は、定比であることがわかっているので、X線による解析結果と矛盾がある。この点についての説明はなされていない。

Bi-Si-O 系のシレンイト化合物  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) の結晶構造についても、S. C. Abrahams *et al.*<sup>8)</sup>が、単結晶 X線構造解析を行っており、Si の占有率が 0.87 (8) と Si の位置に空孔があると推測している。

(VII)Bi-V(+5)-O系

この系については, J. L. Soubeyrou *et al.*<sup>9)</sup>, および S. F. Radaev *et al.*<sup>10)</sup>による研究がある。

J. L. Soubeyrou *et al.*<sup>9)</sup>は, 粉末中性子線回折により, Mサイトの空孔欠陥とMサイトの5価のBiを推定している。解析の結果に基づく化学式は,  $Bi_{12}[Bi(+5)_xV_{4.5-x}\square_{0.20}]O_{20}$ ,  $x=0-0.8$ である。一方, S. F. Radaev *et al.*<sup>10)</sup>は, 単結晶中性子線回折により, 格子間の酸素(0.27)を見出している(座標は, (0, 0.5, 0))。そのため, Mサイトの空孔欠陥は, ほとんどなくなっており, 解析結果に基づく化学式は,  $Bi_{12}[Bi(+3)_{0.03}V_{0.89}\square_{0.08}]O_{20.27}$ となる。解析の精度から考えるとMサイトに空孔はないとみなして良いであろう。J. L. Soubeyrou *et al.*<sup>9)</sup>の結果とは異なり, MサイトのBiは, 3価のままである。

2.2 シレナイトの欠陥構造

一般式  $Bi_{12}MO_{20}$  で表されるシレナイト化合物のうち, Mサイトが4価のイオンで占有され, しかも  $Bi/M=12$  の定比組成であるとき, 欠陥の問題は生じないが, Mサイトが4価以外のイオンで占有されるときには, 電気的中性の原理より何らかの欠陥構造が生じる。

各種のシレナイト化合物の概観より, シレナイトの欠陥構造について, おもに, 2つの考え方があるといえる。1つは, 酸素の位置の空孔を考えず(酸素の数を20に固定), Mサイトの空孔欠陥とMサイトの5価のBi(これは, Mサイトのイオンが+4未満の時)を仮定している J. L. Soubeyrou *et al.*<sup>9)</sup>, D. C. Craig *et al.*<sup>11)</sup>, D. C. N. Swindells<sup>12)</sup>などの考え方である。

もう1つの説は, S. F. Radaev *et al.*<sup>2,4,10)</sup>によって考えられているもので, Mサイトに5価以上のイオンが入ると, 格子間の酸素が生じ, 逆に, Mサイトに3価以下のイオンが入ると, Mサイトに近接の酸素位置(O3)に空孔が生じるとしているとするものである(Fig. 2.1)。この場合には, Mサイトの空孔欠陥は, 考える必要がなく, また, MサイトのBiは, 3価のままである。

前者を「Bi価数変動説」, 後者を「酸素欠陥説」と言うことができるであろう。

「Bi価数変動説」と「酸素欠陥説」の比較:

「Bi価数変動説」では,  $Bi_{12}MO_{20}$  においてMサイトが4価のイオンで占有された場合,  $Bi/M=12$  の定比組成になり, また, Bi-Zn-O系やBi-Pb-O系のようになり, Mサイトに入るイオンが2価の場合では,  $Bi/M=12.66/0.33$  の定比組成になり, さらにBi-Fe-O系や

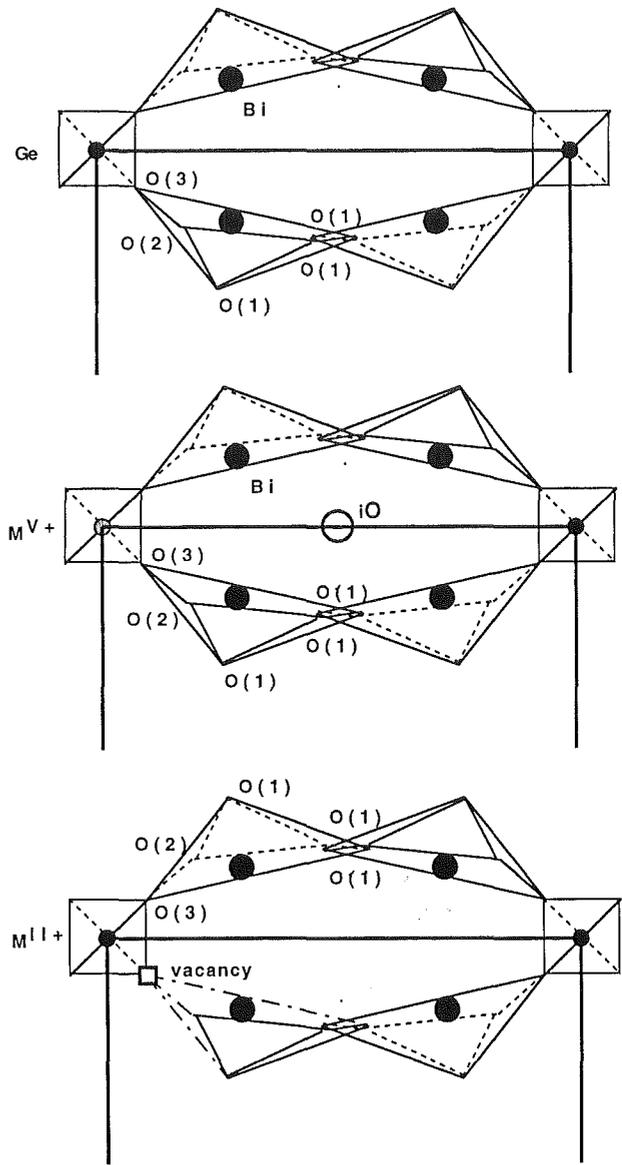
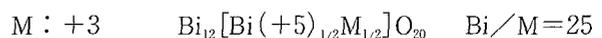
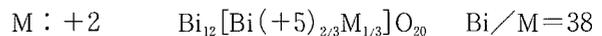
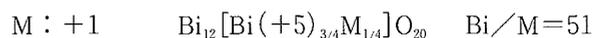


Fig. 2.1 The position of interstitial Oxygen (iO) and the Oxygen vacancy ( $\square$  vacancy) in the sillenite structure. The top figure shows the non-defect structure, middle iO, and bottom vacancy.

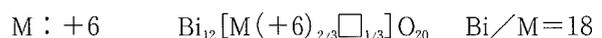
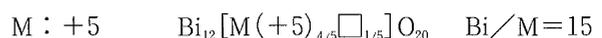
Bi-Ga-O系のように, Mサイトに入るイオンが3価の場合では,  $Bi/M=12.5/0.5$  の組成になる。Bi/M比が異なる必然性は, このモデルの方が良く説明できる。



同様に1価の場合では,

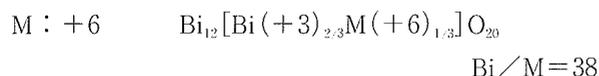
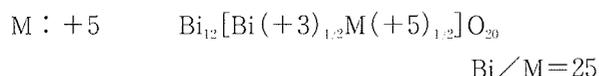


逆に, Mの価数が5価以上なら



もし, MサイトにBi(+3)が入り欠陥がなくなるとす

ると、



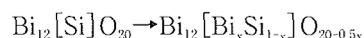
となることが予想される。

これに対し、「酸素欠陥説」では、特定の組成ではなく、固溶域をもつはずであるし、Biが過剰になってMサイトに入る理由もない。しかしながら、実験の方法や内容の観点から判断すると、「酸素欠陥説」の方が、より確からしいように思われる。このようなBiを多く含む系においては、X線回折によるデータでは、Mサイトや酸素に関する情報が、精度が極端に低くなってしまふからで、「Bi価数変動説」を支えているデータは、X線回折によるものであるからである。これに対して、単結晶中性子線回折法を使う「酸素欠陥説」のS. F. Radaevらの方法では、これらの情報が精度良く求めることができると考えられる。

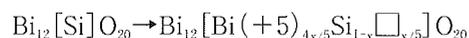
我々が問題にしているBGOやBSOは、これらのMサイトに4価以外のイオンを含むものに対し、Bi/M=12という組成をもっている。しかし、実際には、BGOやBSOは、Bi過剰側にわずかな固溶域(2000ppm以下と推定される)がある。この場合、おそらくは、Mサイトに4価以外のイオンを含むものにみられるのと同様な欠陥機構が働くものと思われる。BGOやBSOの欠陥を論じるのに、Mサイトに4価以外のイオンを含む化合物の概観を行ったのは、まさにこの推定に基づくものである。

では、これらの、欠陥のメカニズムをBGOやBSOに当てはめるとどの様になるであろうか。

「酸素欠陥説」をBGOやBSOにあてはめると、次のようになる。Mサイトに入るBiは3価と考えられているので、酸素位置に欠損が生じる。



「Bi価数変動説」を当てはめると、Mサイトの空孔欠陥が生じることになる。



BGOやBSOの基本的な結晶構造(立方晶で空間群I23)は、前述したように、すでにAbrahams *et al.*<sup>6)</sup>, Svensson *et al.*<sup>7)</sup>によって解析が行われている。それぞれの構造解析では、Geの占有率が0.90前後という結果になっており、GeやSiの位置に空孔があると推測している。しかし、試料の組成は、定比であり、また、我々が育成した結晶についても、Ge-rich及び、Bi-rich組成の融液からの結晶のどちらから引き上げ

た結晶においても、化学分析の結果、結晶中のBiとGeの存在比は12:1と化学量論組成に近く、さらに、密度、格子定数にも測定誤差を考えに入れても、差は認められなかった。

2000ppm以下のわずかな固溶域の両端の結晶を使用した場合でも、X線や中性子による構造解析では、「Bi価数変動説」に基づくMサイトの空孔欠陥もしくは、酸素欠陥を証明することは、その精度から言っても不可能である。Abrahams *et al.*<sup>6)</sup>, Svensson *et al.*<sup>7)</sup>は、Geの位置に空孔があると推測している。彼らの推定は、「酸素欠陥説」にも「Bi価数変動説」にも相当しない。確かに、「Bi価数変動説」を拡張するとMサイトの空孔欠陥が予想されるが、Geの占有率が0.90前後であるなら、「Bi価数変動説」に基づくMサイトの空孔欠陥よりも何桁も多い空孔欠陥であるので、「Bi価数変動説」のほかに、Mサイトの空孔欠陥を大量に生じるメカニズムを考えなければならない。また、彼らの解析では、組成と解析の結果に食い違いがみられる。

今回は、BGOやBSOの欠陥構造を調べる第一段階として、X線および中性子を用いて結晶構造解析を行い、解析手法について検討を行ったので、次節で報告を行う。

## 2. 3 Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>の結晶構造解析

### 2. 3. 1 X線を用いた結晶構造解析

サンプルとしてはBi-rich組成の融液から成長させたBi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>を球状(半径r=40μm)に加工したものを、理学電機の自動四軸回折計AFC-5R(Ag-Kα, λ=0.5608Å)を用いて強度測定を行った。この物質の空間群(立方晶I23)では、対称中心がないので、絶対構造を決定できるように、強度測定においては、(hki)と(h̄k̄l)の強度を測定した。Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>の格子定数や実験条件は、Table 2.2に示す。初期値としては、Abrahams *et al.*<sup>6)</sup>の結果を用いた。構造解析においては、次のような手順で行った。まず、異常分散を考慮しないかたちで最小自乗法で計算を行う。つぎに、異常分散を考慮し結晶の絶対構造を決定する。最後に、結晶中での原子の電子状態を明確にするために、中性状態の原子散乱因子、およびイオン状態の原子散乱因子を用いて構造解析を行い、各々の結果でGeの占有率をパラメータとして精密化を行った。

各々用いた原子散乱因子の組合せは次の通りである。

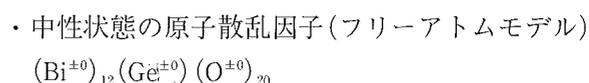


Table 2.2 Condition of single crystal X-ray diffraction data collection

wave length (Å)	0.5608
a (Å)	10.1471 (8)
V (Å <sup>3</sup> )	1044.8 (3)
$\mu$ (Ag-K $\alpha$ cm <sup>-1</sup> )	559.19
Crystal radius ( $\mu$ m)	40
Scan-type	2 $\theta$ - $\omega$
2 $\theta_{max}$ (°)	100
Number of reflections	
Measured	9332
Used(Fobs>6 $\sigma$ (Fobs))	5180
Independent	1963

Table 2.3 Final R-factors, weighted R-factors and S-values of free atomic model and ionic model

	free atomic model	ionic model
R(F)-Factor	0.0441	0.0326
wR(F)-Factor	0.0456	0.0318
S-Value	1.4671	1.0211

・イオン状態の原子散乱因子(イオンモデル)



最終的に精密化された結果, 各々の原子散乱因子モデルに対し, 得られた R 因子, wR 因子, S 値の値, および原子座標, 温度因子は Table 2.3, 及び Table 2.4 に示す。また, 得られた結晶構造は Fig. 2.2 に示す。

解析によって得られた Ge の占有率は,

- ・フリーアトムモデル 1.33(5)
- ・イオンモデル 0.98(2)

という結果となった。

二つのモデルを比較すると, R 因子, Ge の占有率, および温度因子に大きな違いが生ずることがわかる。それぞれの原子散乱因子を用いた結果として得られた R 因子では, イオンモデルの方が小さい R 因子を与える。また, 占有率, 温度因子に注目すると, フリーアトムモデルでは, 占有率が1.33(5)と物理的にありえない答えになっており, その分温度因子が2.74 (Å<sup>2</sup>)と大きくなりバランスをとっているように見え, こちらのモデルでは偽の解を示しているように見える。一方イオンモデルから得られた Ge の占有率は0.98(2), 温度因子は0.46(Å<sup>2</sup>)とこちらのモデルでは, 標準偏差を考慮すると Bi と Ge は存在比は化学量論組成で結晶中に存在しているという結果となった。

このように X 線を用いた結晶構造解析では, イオ

Table 2.4 Atomic coordinates and equivalent thermal parameters of X-ray diffraction

(a) free atomic model (b) ionic model

		x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi	24f	0.8240(3)	0.6816(3)	0.9841(3)	0.727(5)
Ge	2a	0.0	0.0	0.0	2.74(9)
O(1)	24f	0.8654(6)	0.7493(6)	0.5139(8)	0.91(8)
O(2)	8c	0.807(1)	0.807	0.807	0.88(9)
O(3)	8c	0.100(1)	0.100	0.100	1.11(9)

		x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi	24f	0.8242(2)	0.6816(2)	0.9840(2)	0.719(5)
Ge	2a	0.0	0.0	0.0	0.46(9)
O(1)	24f	0.8654(4)	0.7486(4)	0.5138(4)	0.84(8)
O(2)	8c	0.806(1)	0.806	0.806	0.81(9)
O(3)	8c	0.100(1)	0.100	0.100	1.09(9)

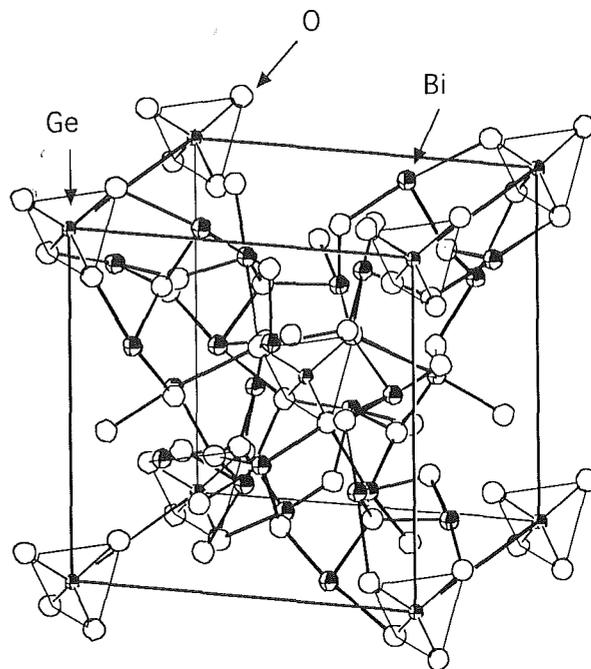


Fig. 2.2 Crystal structure of Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (Space Group I23, Z = 2)

ンの原子散乱因子のモデルを用いることにより, Bi と Ge は存在比は化学量論組成で結晶中に存在しているという結果が得られた。しかし, 今回考慮した, 原子散乱因子, 占有率, 温度因子は, 電子密度を変化させることに対応するのでパラメータとして各々相関が大変強く, 独立に求めづらいパラメータである。そのため, 原子の電子状態に依存せず, 原子核で散乱される中性子回折実験を行い, 原子の占有率を正確に求め, X 線の結果と比較検討を行うこととする。

Table 2.5 Condition of single crystal Neutron diffraction data collection

wave length (Å)	1.00529
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.0030
Crystal radius (mm)	5.5
Scan-type	$\omega$
2 $\theta$ <sub>max</sub> (°)	100
Number of reflections	
Measured	752
Used	642

### 2. 3. 2 中性子を用いた構造解析

中性子は原子核で散乱され、原子の価数、つまりイオン状態には影響されないのでX線と異なり、結晶中の原子のイオン状態と無関係に結晶構造、欠陥構造などを決定することができる。よって中性子回折実験で原子の占有率を正確に求め、X線の結果と比較検討を行うこととする。

サンプルとしてはBi-rich組成の融液から成長させたBi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>を球状(半径r=5.5mm)に加工したものをを用い、中性子回折実験は京都大学の原子炉実験所の自動四軸回折計4CND( $\lambda=1.00529$  Å)を用いて強度測定を行った。強度測定においては、(hkl)と( $\bar{h}\bar{k}l$ )の強度を測定した。解析に用いたBi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>の格子定数はX線で得られたものをを用いた。解析に用いた中性子の散乱長は、Bi: 8.5310( $\times 10^{-13}$  Å), Ge: 8.1930( $\times 10^{-13}$  Å), O: 5.8030( $\times 10^{-13}$  Å)である。実験条件は、Table 2.5に示す。

解析では、まずすべてのデータ(752個)を用いて解析を行ってみたが、等価である反射で構造因子が大きく異なるものが多い。特に反射強度が大きいものに対してその傾向が顕著であること、また、最終的に消衰効果の影響が大きいことがわかった。そこで今回は、等価反射の強度の差がそれらの平均より10%以上異なるもの(110個)を除いた642個を用いてもう一度解析を行い、その結果に対してGeの占有率をパラメータとして最終的な精密化を行った。その結果、最終的なR因子、wR因子、S値は各々、0.0458, 0.0637, 3.86となった。

最終的に得られた原子座標、および等価温度因子はTable 2.6に示す。また最終的に中性子回折実験から精密化されたGeの占有率は、1.03(2)という結果が導かれた。

Table 2.6 Atomic coordinates and equivalent thermal parameters of Neutron diffraction

		x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi	24f	0.8241(1)	0.6813(1)	0.9841(1)	1.62(5)
Ge	2a	0.0	0.0	0.0	1.44(4)
O(1)	24f	0.8650(1)	0.7487(1)	0.5146(1)	1.78(3)
O(2)	8c	0.8059(4)	0.8059	0.8059	1.80(3)
O(3)	8c	0.1005(4)	0.1005	0.1005	2.10(3)

### 2. 3. 3 まとめ

X線、および中性子回折実験の結果、今回用いたBi-richの融液から育成したBi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>については、Abrahams *et al.*<sup>6)</sup>, Svensson *et al.*<sup>7)</sup>によって報告されている、Geの位置における約10%の空孔は確認されず、我々行った化学分析の結果と一致する「結晶中のBiとGeの存在比は12:1と化学量論組成に近い」という結論が得られた。

### 参考文献

- 1) D. C. Craig and N. C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* 15, 1(1975).
- 2) S. F. Radaev, L. A. Muradyan, and V. I. Simonov, *Acta Crystallogr.* B47, 1(1991).
- 3) A. D. Murray, C. R. A. Catlow, F. Beech, and J. Drennan, *J. Solid State Chem.* 62, 290(1986).
- 4) S. F. Radaev *et al.*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 306, 624 (1989).
- 5) Sh. M. Efendiev, T. Z. Kulieva, V. A. Lomonov, M. I. Chiragov, M. Grandolfo and P. Vecchia, *Phys. Stat. Sol.* (a) 74, K17(1981).
- 6) S. C. Abrahams, P. B. Jamieson and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 47, 4034(1967).
- 7) C. Svensson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr.* B35, 2687(1979).
- 8) S. C. Abrahams, J. L. Bernstein and C. Svensson, *J. Chem. Phys.* 71, 788(1979).
- 9) J. L. Soubeyroux, M. Devalette, N. Khachani and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* 86, 59(1990).
- 10) S. F. Radaev, L. A. Muradyan, V. A. Sarin, V. N. Kanepit, A. N. Yudin, A. A. Mar'in and V. I. Simonov, *Sov. Phys. Dokl.* 34 (7), 585(1989).
- 11) D. C. N. Swindells and J. L. Gonzalez, *Acta Crystallogr.* B44, 12(1988).

## 第3章 無添加および添加 LN の不定比と欠陥構造に関する研究

### 3.1 はじめに

LiNbO<sub>3</sub>(LN)は、強誘電体の1つで、その優れた圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性のため、古くから注目されてきた<sup>1)</sup>。現在、表面弾性波素子として広く実用化されており、また、光導波路化した光学素子としても応用され様々な素子の開発研究が盛んに行なわれている。実際に育成される結晶は、Li:Nbの比が1:1からややNb側にずれており、光損傷現象、すなわち、レーザー光のような強い光をLNに照射すると屈折率が変わる現象がみられるが、MgOなどの添加によって耐光損傷性を高めている<sup>2)</sup>。このように応用や実用を目指し、多くの研究やノウハウの蓄積が行なわれてきたにもかかわらず、この化合物についての結晶化学的な研究は少なく、不定比(Li/(Li+Nb)<0.50)の機構や欠陥構造、MgO添加の欠陥構造への影響や光学特性変化の理由などについて、不明な点が多かった。また、どのような種類の第三成分を添加すればよいかなどの指針もなかった。今回の研究は、これらの欠陥構造を明らかにし、欠陥構造と光損傷現象などの光学特性との関係を明らかにすることを目的としている。これによって、望ましい特性を持つ結晶を合成する指針が得られ、よりより素子を開発する基礎になる。

前回の解散報告書ですでに、LNの構造解析に基づく、LNの不定比と欠陥構造、欠陥モデルおよび、MgO添加LNの欠陥構造モデルについて概説したが<sup>3)</sup>、それ以降の進展はこれを基本にしており、これらの理解なしでは添加LNの構造モデルを理解できないため、重複するが、最初にLNの不定比と欠陥構造、欠陥モデルおよび、MgO添加LNの欠陥構造モデルについて簡単に概観し、その後、赤外吸収法による分光学的な検討を中心にし、MgO添加LNおよびSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加LNの欠陥構造について記述することにする。

LNは、Li<sub>2</sub>O:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.50:0.50のいわゆる「化学量論(ストイキオメトリック)組成」からLi/(Li+Nb)~0.47までNb過剰側に固溶域が広がっている<sup>4)</sup>。コングルエント(一致溶融)組成はLi/(Li+Nb)~0.485で、化学量論組成ではなく、ややNb成分過剰である。Nb過剰の場合、LiとNbの価数が異なるため、空孔などの欠陥が生じる。この欠陥は、不定比のため

必然的に生じる欠陥(イントリンシックな欠陥)であり、LNの場合、その量は他の欠陥に比べて圧倒的に多い。LNの単結晶育成に工業的に使われているCZ法(チョクラルスキー法)では、結晶の固化が進むにつれ融液組成が変化しないように、このコングルエント組成を選んで育成が行なわれているため、市販のLN単結晶には不定比による欠陥が相当量含まれていることになる。

### 3.2 無添加 LN の不定比と欠陥構造

#### 3.2.1 LNの構造と欠陥モデル

LNは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に似た構造を持つ<sup>5)</sup>。空間群は三方晶系R3cで、サイトはLi, Nb, Oの3種類、LiとNbは、各々6aを占め、配位数は6である。酸素の積み重なりは、A B A B A B・・・、陽イオン層の積み重なりは、A B C A B C・・・となっており、対称中心を持たない。Nb八面体とLi八面体は、c軸方向で面共有している。この基本構造に、何らかの欠陥が入り、Nb過剰になる。

LNの欠陥構造については、これまで主に3つのモデルが提唱されている<sup>6-13)</sup>。

- (1) [Li<sub>1-2x</sub>□<sub>2x</sub>][Nb]O<sub>3-x</sub>□<sub>x</sub> 「酸素欠損モデル」
  - (2) [Li<sub>1-5x</sub>□<sub>4x</sub>Nb<sub>x</sub>][Nb]O<sub>3</sub> 「Liサイト空孔モデル」
  - (3) [Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>5x</sub>][Nb<sub>1-4x</sub>□<sub>4x</sub>]O<sub>3</sub> 「Nbサイト空孔モデル」
- (最初の[ ]内はLiサイト内の内容、次の[ ]内はNbサイト内の内容を示し、□は空孔を表わす。)Nb過剰な組成のLNほど密度が増大する<sup>14,15)</sup>が、「酸素欠損モデル」は不定比が大きくなるにつれて密度が減少していくので、正しいモデルでなく、酸素欠損はあっても主要な欠陥とはいえない。(2),(3)のモデルでは逆に密度が上昇するので、この2つのモデルのうちどちらか妥当である。両者とも単位格子あたりの分子量が全く同じなので、同じ組成では同じ密度を示す。異なる点は、空孔がLiサイトにあるかNbサイトにあるかだけの違いである。我々の研究が始まった時点では、Petersonら<sup>12)</sup>、Abrahamsら<sup>13)</sup>によって支持された「Nbサイト空孔モデル」が定説となっていた。

#### 3.2.2 LNの欠陥構造

種々の組成のLNの良質単結晶をTSFZ法(溶媒移

動浮遊帯域熔融法)や二重つぼ引き上げ法などの新しい融液成長方法<sup>16)</sup>で育成し、光学的な研究に加え結晶構造の研究試料とした。サンプルは、

1. 定比に近い組成(ST)  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=49.8:50.2$
2. コングルエント組成(CG)  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=48.5:51.5$
3. 高不定比組成(MN)  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=47.5:52.5$
4. 超不定比組成(HN)  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=47.0:53.0$

の4種類で、各々の組成は育成結晶の化学分析による。構造解析は、単結晶X線構造解析(試料は、ST, CG, HN)と粉末中性子回折データのリートベルト解析(ST, CG, MN)を併用して行なった。構造解析の観点からは2つのモデルの大きな違いは、Nbサイトの占有率とその変化にある。X線データの解析の条件(消衰効果、非調和熱振動、最小二乗法での重みなど)が、占有率に影響を及ぼすため、化学量論組成に近い組成の試料STで、LiとNbサイトの占有率が正しく求められるように解析条件の検討を行ない、同じ解析条件で、欠陥を多く含む他の試料CG, HNの解析を行なった。前述した理由で酸素欠陥を無視して、酸素の占有率は100%で固定した<sup>17)</sup>。その結果、得られた化学式は、STでは $[\text{Li}_{0.996(3)}\text{Nb}_{0.005(2)}]\text{Nb}_{0.999(3)}\text{O}_3$ 、CGでは $[\text{Li}_{0.934(4)}\text{Nb}_{0.008(2)}]\text{Nb}_{0.984(4)}\text{O}_3$ 、HNでは $[\text{Li}_{0.891(4)}\text{Nb}_{0.013(2)}]\text{Nb}_{0.992(4)}\text{O}_3$ となり、定比からずれた組成の試料CG, HNともNbサイトにほとんど空孔が見いだされず、また、Nb成分が増加してもNbサイトの占有率は変化しないことがわかった。最終的なwR値(wR-factor)は、1%程度であった。これらの結果は、定説とは異なり、Nbサイトに空孔のないモデルすなわち「Liサイト空孔モデル」を支持している。また、この結果は、粉末中性子線回折データのリートベルト解析からも裏付けられた。

我々の単結晶X線回折と粉末中性子回折の結果は、「Liサイト空孔モデル」を支持している。

### 3. 3 MgO 添加 LN の欠陥構造モデル

#### 3. 3. 1 従来のモデル

Abrahamsらのモデルでは、コングルエント組成のLNは、 $[\text{Li}_{0.951}\text{Nb}_{0.049}][\text{Nb}_{0.961}\square_{0.039}]\text{O}_3$ と表わされるが、添加されるMgイオンは、まずLiサイトのNb( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ )を置換すると考えられている。 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ を完全に置換すると、 $[\text{Li}_{0.951}\text{Mg}_{0.049}][\text{Nb}_{0.990}\square_{0.010}]\text{O}_3$ となりNbサイトの空孔の量が減少する。この組成は、MgOを4.9%添加したことに相当する。これは、MgO添加量が5-6%以上で耐光損傷性が向上するという経験的事実とよく符合するため、正しいモデルとみなされていた<sup>18-21)</sup>(以

下、A型モデルと呼ぶ)。しかしながら、添加MgOの量を変えたコングルエントLN単結晶を引き上げ、それを組成分析したドイツのGrabmaierらの結果<sup>22)</sup>と、このモデルは整合しない。Grabmaierらによると添加量3%位までは、Li/Nb比があまり変化せず、それ以降、添加量9%程度までLi/Nb比が減少していく。その後再びLi/Nb比の減少率が鈍ってくる。このような事実から、Mgの置換メカニズムは、少なくとも2回変化していることが指摘された。前者は“Threshold I”，後者は“Threshold II”と呼ばれている。

Grabmaierらは、Thresholdを説明するため、Nbサイト空孔モデルをもとにMg置換のモデルを考えた。それによると、“Threshold I”のMgO添加量3.0%までは、Mgが $\text{Nb}_{\text{Li}}$ を置換し、次に“Threshold II”のMgO添加9.0%までは、Mgが $\text{Li}_{\text{Li}}$ を置換しながら、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ をNbサイトに追い出す。“Threshold II”は $\text{Nb}_{\text{Li}}$ がすべて追い出され、しかもNbサイトの空孔がゼロになる点であるとした(A/G型モデル)。化学式は、それぞれ $[\text{Li}_{0.951}\text{Mg}_{0.030}\text{Nb}_{0.019}][\text{Nb}_{0.970}\square_{0.021}]\text{O}_3$ 、と $[\text{Li}_{0.82}\text{Mg}_{0.09}\square_{0.09}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となると考えられる。しかし、Mg=3.0%まではMgが $\text{Nb}_{\text{Li}}$ を置換しながら、それ以上では $\text{Nb}_{\text{Li}}$ が残っているにもかかわらず、どうしてLiを置き換えていくのか不明確であり、また、少量のMgO添加にもかかわらず、空孔のできるサイトが、NbサイトからLiサイトに変わるメカニズムについても十分に説明されていない。後に出たDonnerbergら<sup>23)</sup>のモデルもほとんど同じである。

#### 3. 3. 2 「Liサイト空孔モデル」に基づくMgO添加LNの欠陥構造モデル

我々が提案した無添加のLNの構造モデル「Liサイト空孔モデル」では空孔のサイトが異なるだけでなく、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ の量がAbrahamsらのモデルよりも遥かに少ない。このモデルをもとにMgO添加のLNについて構造モデルを考えると次のようになる(Fig. 3.1)。コングルエントのLNは $[\text{Li}_{0.951}\square_{0.039}\text{Nb}_{0.0098}][\text{Nb}]\text{O}_3$ で表わされる。最初にMgが $\text{Nb}_{\text{Li}}$ を置換していくのは、同様であるが、Mgのドーピング量が2.5%程度で完全に置換し、 $[\text{Li}_{0.951}\square_{0.025}\text{Mg}_{0.025}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となる。この間、Li量は変化していない。Li/Nb比は、0.942から0.951に少し変化している。これ以上のドーピングは、 $\text{Li}_{\text{Li}}$ を置換するため、空孔の量が増大していき、Li量は減少し、Li/Nb比も同様に減少していく。そして、相図のNb過剰側の固溶限界はLi/Nb~0.84である<sup>23)</sup>か

ら、この時点での化学式は、 $[\text{Li}_{0.84}\square_{0.08}\text{Mg}_{0.08}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となり、空孔量は最大となる。この組成は、MgO添加の約8%に相当する。これを越えるとNbサイトにも置換していくので、再び空孔は減少する。このモデルでは、空孔ができるサイトは常にLiサイトで変化しないし、また、Threshold組成は無理なく説明できる。Table 3.1に、MgO添加量を変えた4種類のLNにつき、育成結晶の化学分析、密度測定、格子定数測定から単位格子内の基本の化学式を求めたものを示す。またこれをもとに、陽イオンサイトの全量と陽イオンの数の差から空孔の量を求め、MgO添加量の変化に伴う空孔量の変化と我々のモデルの予想値を、Fig. 3.2に示してある。(Grabmaierら<sup>29</sup>と我々のデータをあわせてプロットしている。)よい一致を示し実験事実とも矛盾していないことがわかる。Fig. 3.3には、添加量[MgO]を[Li]/[Nb]比に対してプロットしたダイアグラムを示した。斜めの線は、 $[\text{Li}_{1-2x}\text{Mg}_x\square_x]$

MgO-content	Formula
0.0%	$[\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.01}\square_{0.04}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ Li/Nb = 0.94
3.0%	$[\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.03}\square_{0.03}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ Mg → Li
8.0%	$[\text{Li}_{0.84}\text{Mg}_{0.08}\square_{0.08}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ Li/Nb = 0.84
28%	$[\text{Li}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}][\text{Nb}_{0.931}\text{Mg}_{0.069}]\text{O}_3$

Fig. 3.1 Ideal scheme of MgO-incorporation in congruent LN (lithium niobate).

Table 3.1 Crystallographic Data of Congruent and MgO-doped Lithium Niobates.

Specimen	Composition Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Li <sub>2</sub> O : MgO (wt%)	Lattice Parameters <sup>a</sup> (Å)	Density (g cm <sup>-3</sup> )
CG	90.4 : 9.57 : 0.00	a = 5.1499(1) c = 13.8647 (4)	4.6454
MG01	90.3 : 9.56 : 0.20	a = 5.1498(4) c = 13.8652 (7)	4.6454
MG03	89.8 : 9.30 : 0.86	a = 5.1501(4) c = 13.8668 (7)	4.6419
MG05	89.6 : 9.00 : 1.21	a = 5.1507(4) c = 13.8699 (6)	4.6408
MG07	89.3 : 8.78 : 1.92	a = 5.1520(5) c = 13.8737 (7)	4.6370

<sup>a</sup> The crystal symmetry is rhombohedral, and space group is R3c. The parameters are expressed in the hexagonal system.

$[\text{Nb}_{1.0}]\text{O}_3$ の化学式の組成に対応したもので、このラインより上の領域では、ニオブサイトに、 $\text{Mg}^{2+}$ が入っている状態、下の領域では、リチウムサイトに過剰な $\text{Nb}^{5+}(\text{Nb}_{1.1}^{5+})$ が入っている状態を示している。 $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.84$ の縦線は、相図でNbの最も多い限界の組成を示している。試料の組成は、丸で示しているが、

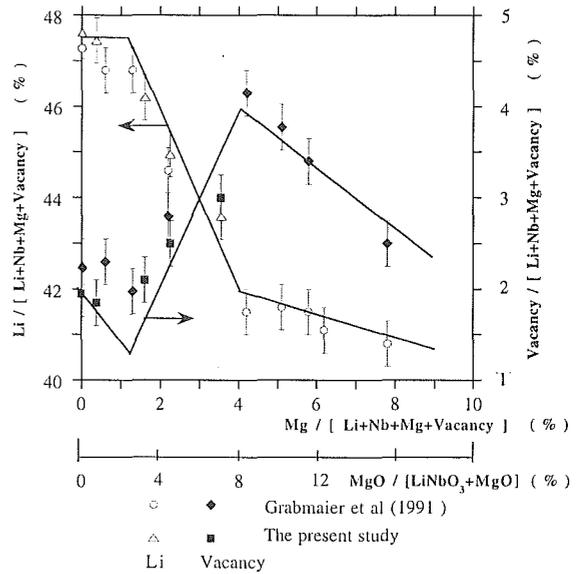
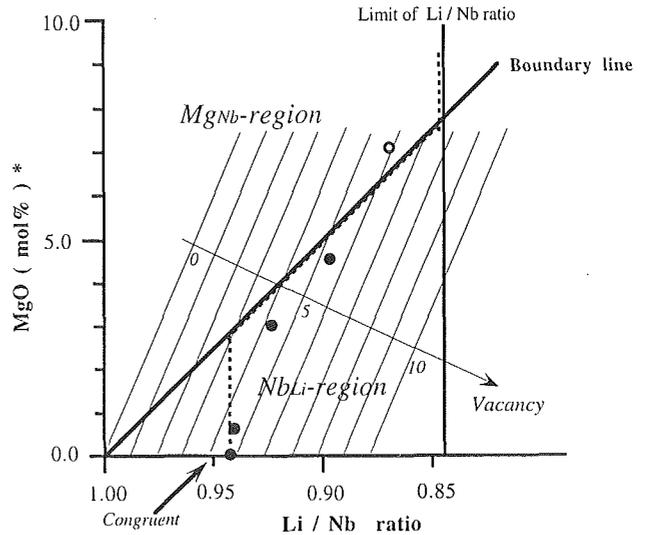


Fig. 3.2 Change of Li- and vacancy-contents by the MgO-doping into congruent lithium niobate. Solid marks correspond to vacancy, and empty ones Li.



\*  $100 \times [\text{MgO}] / ([\text{MgO}] + [\text{LN}])$  in crystal

Fig. 3.3 The diagram showing MgO-content plotted against Li/Nb ratio. The specimens are plotted in the diagram as circles: The solid circles show the specimen with lower wave number of OH stretching vibration, and the empty one with higher wave number.

黒丸は、振動数 $\nu$  (OH)がシフトしていないもの、白丸は、シフトしたものである。このダイアグラムに破線で、欠陥構造モデルから予想される組成の変化をプロットした。実験結果とモデルが良く一致していることがわかる。なお、この図には、欠陥の等濃度線も図示している。

A型モデルでは、耐光損傷が向上するのは、MgO添加により空孔が減少するため(A/G型モデルではNbサイトの空孔が減少するため)であるとされたが、我々のモデルでは、Liサイトにのみ空孔は存在し、しかもMgO添加により逆に空孔の量が増えている。これは耐光損傷が向上するという事実と矛盾するよう見えるが、無添加のLNでは不定比が大きくなる(空孔が増える)ほど、光損傷が減少し、定比に近づくほど光損傷性が増すことがわかっており<sup>25,26)</sup>、「空孔の量が減れば、耐光損傷が向上する」とは、単純に言えない。

### 3. 3. 3 無添加およびMgO添加のLN中のOHの振動と欠陥構造

LiNbO<sub>3</sub>において、水素原子が、単結晶育成中もしくは高温でのポーリング操作中に、大気中の湿気から結晶構造中に入り込み、酸素に結合して水素結合を含む-O-H $\cdots$ Hの結合を形成する。無添加のLiNbO<sub>3</sub>においては、(1)O-Hの伸縮振動による赤外吸収が、3485cm<sup>-1</sup>付近にみられること、(2)対応する吸収は、c軸に対して垂直の方向に偏光されていること、(3)吸収帯の形状は、[Li]/[Nb]比に依存しているが、ピーク位置には、変化がないこと、が知られている<sup>27-30)</sup>。

一方、MgO添加のLiNbO<sub>3</sub>においては、MgOの添加量が4.5-5.0mol%を越えると、O-Hの伸縮振動による赤外吸収の振動数が、より高振動数側の3550cm<sup>-1</sup>付近に移動する<sup>31-35)</sup>。この閾値は、耐光損傷が最も大きくなるMgO添加量と一致している。これは、まさに、O-Hの伸縮振動による赤外吸収の振動数と構造の関連を調べることによって、欠陥構造と光学特性の関連を明らかにできる可能性を示している。

これまで、MgO添加のLiNbO<sub>3</sub>にさらにCr, Nd, Ti, Mn, In, Gd, Er, Tm, Sc, Y, Luを添加したものについては、O-Hの伸縮振動による赤外吸収の振動数がKovacらによって報告されている<sup>36-38)</sup>が、欠陥構造との関連については検討がなされていないし、また、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加のLiNbO<sub>3</sub>においては、系統的な研究はなかった。

今回、実験は赤外線分光によってO-Hの伸縮振動

Table 3.2 Chemical formulae of the crystals used in this work.

Sample	Chemical formulae <sup>a</sup>
ST	Li <sub>0.994</sub> Nb <sub>1.0013</sub> □ <sub>0.004</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>b</sup>
CG	Li <sub>0.951</sub> Nb <sub>1.0098</sub> □ <sub>0.039</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>b</sup>
HN	Li <sub>0.904</sub> Nb <sub>1.0192</sub> □ <sub>0.077</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>b</sup>
MG01	Li <sub>0.949</sub> Mg <sub>0.0074</sub> □ <sub>0.036</sub> Nb <sub>1.008</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>c</sup>
MG03	Li <sub>0.924</sub> Mg <sub>0.032</sub> □ <sub>0.041</sub> Nb <sub>1.003</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>c</sup>
MG05	Li <sub>0.896</sub> Mg <sub>0.045</sub> □ <sub>0.056</sub> Nb <sub>1.003</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>c</sup>
MG07	Li <sub>0.872</sub> Mg <sub>0.071</sub> □ <sub>0.060</sub> Nb <sub>0.997</sub> O <sub>3.00</sub> <sup>c</sup>
MGW5	Li <sub>0.9197</sub> Mg <sub>0.0434</sub> □ <sub>0.0382</sub> Nb <sub>0.9987</sub> O <sub>3.00</sub>

<sup>a</sup> □ denotes a vacancy.

<sup>b</sup> For chemical formulae obtained by x-ray refinement

<sup>c</sup> For the lattice constants and the density of these samples

を測定する方法で行った<sup>39)</sup>。主に無添加のLiNbO<sub>3</sub>については、定非に近い組成の試料(ST)、コングレント組成の試料(CG)、ニオブ過剰の組成の試料について、FZ法もしくは、CZ法を使った単結晶育成をおこなった。また、MgO添加のLiNbO<sub>3</sub>については、CZ法を使った単結晶育成により、各種のMgO添加量の単結晶試料を合成した(日立金属提供)。これらの試料について試料名と組成をTable 3.2に示す。組成は、湿式の化学分析法でおこない、化学式は、酸素を3として算出した。これらの試料についてHitachi I-3000赤外線分光装置を用い、室温で、3400-3600cm<sup>-1</sup>の範囲で、赤外線透過、反射を測定した。分解能は、2.0±0.5cm<sup>-1</sup>であった。吸収係数は、多重反射の補正を行って、算出した。偏光測定には、ワイヤグリッド偏光器を使用した。この場合には、透過のみ測定した。

偏光していない光を用いたときの結果を示す。Fig. 3.4(a)には、ST, CG, HNの吸収係数をプロットした。すでに知られているように吸収係数の形状は、[Li]/[Nb]比に依存しているが、ピーク位置には、大きな変化は観察ない。一方、MgO添加のLiNbO<sub>3</sub>については、Fig. 3.4(b)に示しているが、ピーク位置は、MG07, MGW5の2つの試料について高振動数側に大きくシフトしている。

赤外吸収を引き起こしているO-Hの伸縮振動の値とそれに対応するOH濃度( $n_{\text{OH}}$ )を推定するために、吸収スペクトルを、振動数 $\nu$  (OH)、強度I、半値幅Gのパラメーターを最適化して、ガウスもしくは、ローレンチアンの波形関数で分解した。これらの値は、Table 3.3にリストしている。OH濃度( $n_{\text{OH}}$ )は、それぞれのスペクトルに応じてKlauer *et al.*<sup>40)</sup>の関係式より算出した。OH濃度( $n_{\text{OH}}$ )は、せいぜい10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>のオーダーであって、LiNbO<sub>3</sub>自体の本来の欠陥濃度に比べてかなり少ない欠陥濃度であることがわかる。

Fig. 3.5に振動数 $\nu$  (OH)のNb濃度[Nb]に対する依

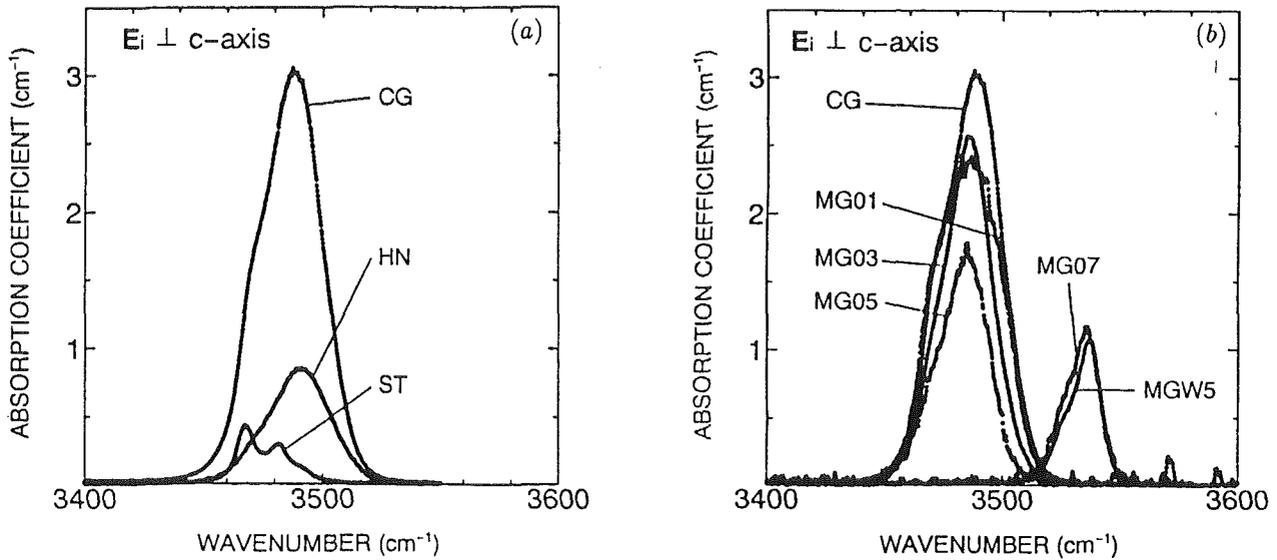


Fig. 3.4 Dependencies of the absorption coefficients due to the O-H bond stretching vibration on the frequencies  $\nu(\text{OH})$  in (a) un-doped crystals and (b) MgO-doped crystals. For the chemical formulae of samples.

Table 3.3 Values of the O-H bond-stretching vibrational frequencies  $\nu(\text{OH})$ , the intensity  $I$  and the half-width  $\Gamma$  at half-maximum for each decomposed absorption spectrum. Estimated values of the concentration  $n_{\text{OH}}$ , of hydrogen, the bond length  $R(\text{O}\cdots\text{O})$  between oxygen ions, and the O-H bond length  $r(\text{OH})$  for each decomposed absorption spectrum are also given.

Sample	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$n_{\text{OH}}$ [22] ( $\text{cm}^{-3}$ )	$R(\text{O}\cdots\text{O})$ [23] ( $\text{\AA}$ )	$r(\text{O-H})$ [23] ( $\text{\AA}$ )
ST	3460.5	5.0	0.7592	$3.793 \times 10^{16}$	2.8456	0.9896
	3467.6	3.6	2.7591	$1.378 \times 10^{17}$	2.8527	0.9890
	3474.3	4.4	2.2347	$1.161 \times 10^{17}$	2.8596	0.9884
	3481.8	4.0	1.8451	$9.214 \times 10^{16}$	2.8678	0.9878
	3490.3	5.5	1.9583	$9.977 \times 10^{16}$	2.8775	0.9870
CG	3469.5	7.0	17.0431	$8.514 \times 10^{17}$	2.8546	0.9888
	3488.4	13.5	84.6411	$4.225 \times 10^{18}$	2.8753	0.9872
HN	3470.0	9.0	4.1563	$2.076 \times 10^{17}$	2.8551	0.9888
	3491.5	14.0	24.5892	$1.228 \times 10^{18}$	2.8789	0.9869
MG01	3467.4	6.1	12.7758	$6.382 \times 10^{17}$	2.8525	0.9890
	3476.5	9.7	22.7157	$1.134 \times 10^{18}$	2.8620	0.9882
	3491.7	12.3	52.5900	$2.626 \times 10^{18}$	2.8791	0.9869
MG03	3468.2	6.8	12.5613	$6.274 \times 10^{17}$	2.8533	0.9889
	3485.2	10.9	56.3117	$2.812 \times 10^{18}$	2.8716	0.9875
	3500.7	10.1	5.2179	$2.604 \times 10^{17}$	2.8900	0.9861
MG05	3469.4	9.3	10.0975	$5.043 \times 10^{17}$	2.8545	0.9888
	3485.7	10.6	36.5581	$1.825 \times 10^{18}$	2.8722	0.9874
MG07	3526.6	5.9	10.3798	$5.177 \times 10^{17}$	2.9250	0.9839
	3536.5	5.6	11.8267	$5.897 \times 10^{17}$	2.9399	0.9830
	3546.2	2.6	0.9802	$4.886 \times 10^{16}$	2.9554	0.9822
MGW5	3528.3	7.0	6.5571	$3.270 \times 10^{17}$	2.9275	0.9837
	3536.7	5.1	4.7586	$2.372 \times 10^{17}$	2.9402	0.9830
	3538.6	5.2	7.1441	$5.563 \times 10^{17}$	2.9432	0.9829

存性が示されている。図より明らかなことは、ピークの振動数 $\nu$  (OH)は、 $[\text{Nb}] / [\text{LiNbO}_3] > 1$ もしくは、 $[\text{Nb}] / [\text{LiNbO}_3 + \text{MgO}] > 1$ の時、 $3460\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 付近にあり、 $[\text{Nb}] / [\text{LiNbO}_3 + \text{MgO}] < 1$ の時、 $3525\text{-}3550\text{cm}^{-1}$ の範囲にあることである。ピークの振動数 $\nu$  (OH)は、主に、結晶中の $[\text{Nb}]$ 濃度によって影響されていることは、MGW5とMG05の比較によっても明らかである。Fig. 3.5にみられるこのような基本的な傾向は、スペクトルの分解方法に依存していない。

偏光測定の結果は、Fig. 3.6に示した。c軸との角度とc軸に垂直方向の光の電気場の関数として、透過係数のみから、求めた。無添加のLNは、予想された関数 $\sin 2\theta$ に良く一致した。さらに、OH結合がc軸に垂直な面内にあることも再確認できた。MgO添加のLNでは、MGW5およびMG07の2つの試料について、 $\theta = 0, \pi$ 付近で関数 $\sin 2\theta$ からのズレが最も大きくなる。このズレは、OH結合の方向がc軸に垂直な面内から、ある角度 $\psi$ でずれていることを意味している。この角度 $\psi$ を推定するため、Kovac *et al.*<sup>35)</sup>の関係式を使った。ズレの角度は、MGW5において $\pm 16^\circ$ とを最大の値を示していた。測定法による精度を考えると、角度の誤差は、 $\pm 2.5^\circ$ 以内と推定される。

これらの結果から、まず、無添加のLNについて、水素結合の位置について考える。ピークの振動数 $\nu$  (OH)と水素結合を含む酸素間距離( $R(\text{O}\cdots\text{O})$ )およびOH結合( $r(\text{O-H})$ )の関係については、すでにNovac<sup>11)</sup>によって経験式が示されている。これに従い、ST, CG, HNについて( $R(\text{O}\cdots\text{O})$ )を計算したところ、 $2.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ であった。偏光特性を考えに入れると、水素結合は、c軸に垂直な酸素の層にあると考えられる。酸素の層をFig. 3.7に図示した。これより、ニオブサイトのすぐ上の酸素の三角配列が $2.870 \text{ \AA}$ であり、ピークの振動数 $\nu$  (OH)から算出した $2.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ にきわめて良く一致することがわかる。他の酸素の三角配列では、この値からずれている。このことより、水素結合は、ニオブサイトのすぐ上の酸素の三角配列にあることが推定できた。ST, CG, HNについて( $R(\text{O}\cdots\text{O})$ )は、それぞれ、 $2.870, 2.871, 2.869 \text{ \AA}$ である。不定比にかかわらず、( $R(\text{O}\cdots\text{O})$ )距離が一定であることは、ピーク位置が $[\text{Li}] / [\text{Nb}]$ 比に依存しないことと一致している。

ピークの振動数 $\nu$  (OH)のシフトは、LNの局所的な欠陥構造に関連しているはずである。「Liサイト空孔モデル」と「Nbサイト空孔モデル」の2つのモデルから、考察すると、「Liサイト空孔モデル」では、Nb

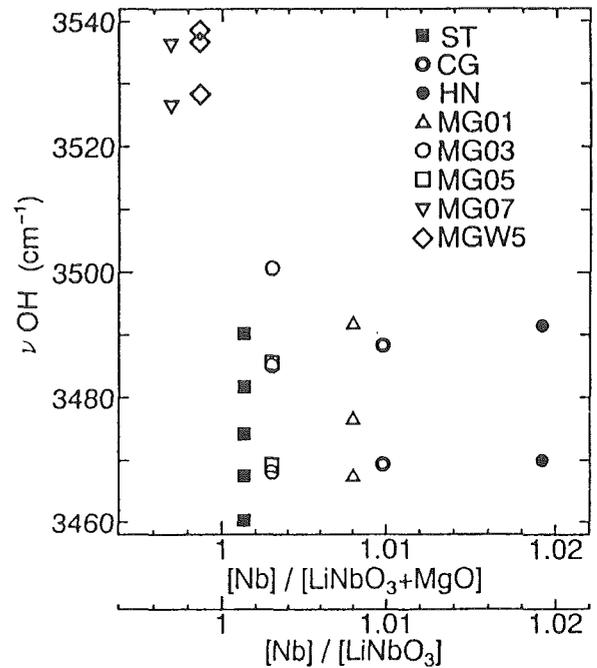


Fig. 3.5 Dependencies of the O-H bond stretching vibrational frequencies  $\nu$  (OH) for each decomposed spectrum given on  $[\text{Nb}]$  in the crystals. For the chemical formulae of samples.

サイトに空孔は生じないが、「Nbサイト空孔モデル」では、 $[\text{Li}] / [\text{Nb}]$ 比が減少するにつれ、Nbサイトに空孔は生じる。今回の実験では、ピーク位置が $[\text{Li}] / [\text{Nb}]$ 比に依存しないことや水素結合がニオブサイトのすぐ上の酸素の三角配列にあることが明らかとなったが、これらの結果は、Nbサイトに空孔は生じない「Liサイト空孔モデル」のほうがより良く説明できる。ニオブ( $\text{Nb}^{5+}$ )の酸素八面体の歪みは主にLiサイトの荷電ではなく、Nbサイトによって支配されると考えられるからである。

MgO添加のLNについては、「Nbサイト空孔モデル」にもとづくGrabmaier *et al.*<sup>22)</sup>のモデルでは、今回の実験結果は、説明できない。Mgの量が3.0mol%になるまでNbサイトの空孔を残したまま、 $\text{Mg}^{2+}$ がLiサイトのNbを置換し、次に8.0mol%になるまで $\text{Mg}^{2+}$ がLiサイトのLiを置換して、この時点でNbサイトの空孔が消失するとするモデルである。8.0mol%以上では、Liサイトに空孔を生じていく。Fig. 3.2に $[\text{Nb}] / [\text{LiNbO}_3 + \text{MgO}]$ と振動数 $\nu$  (OH)をプロットした。Grabmaier *et al.*<sup>22)</sup>のモデルでは、MgOが8.0mol%以下では、常にNbサイトに空孔が存在する。もしそのモデルが正しいなら、MgOが8.0mol%以下では、ほとんど振動数 $\nu$  (OH)や偏光特性が変化しないはずであるが、これは、MGW5およびMG07の2つの試料の結果

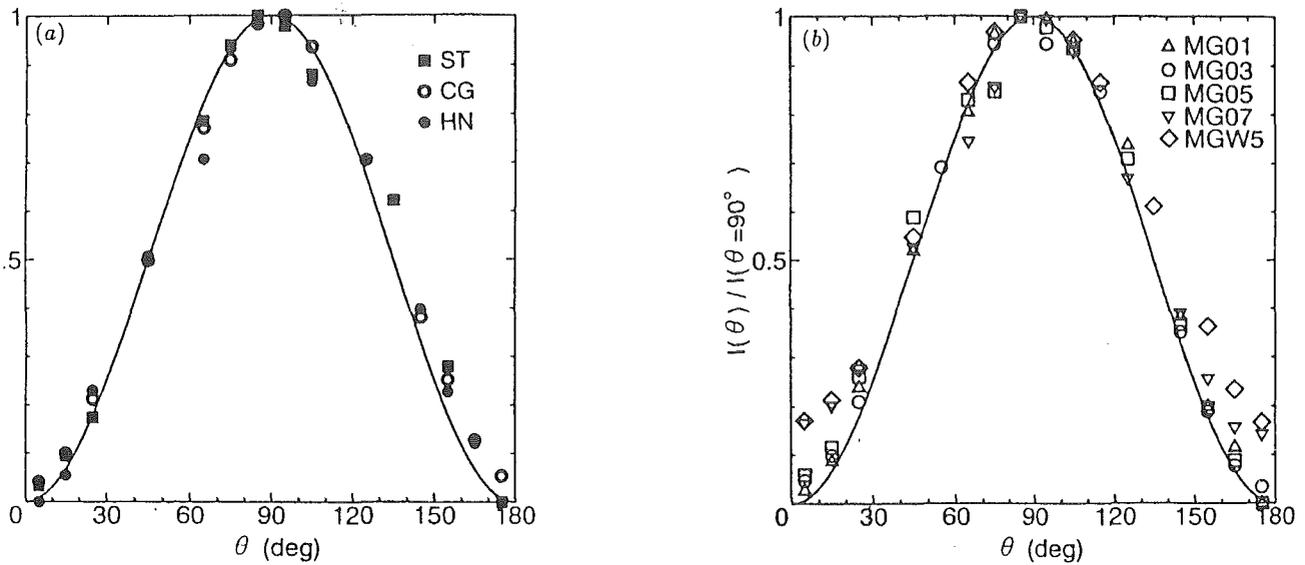


Fig. 3.6 Polarization dependencies of integrated absorption intensities estimated from the transmittance spectra for (a) undoped crystals and (b) MgO-doped crystals, where we define  $\theta$  as the angle formed by the  $c$  axis and the electric field vector of the light propagating perpendicular to the  $c$  axis. For the chemical formulae of samples.

と異なっている。

これを「Li サイト空孔モデル」で説明する。Fig. 3.5 より,  $[\text{Nb}]/[\text{LiNbO}_3+\text{MgO}] > 1$  のとき, MgO 添加の LN の振動数  $\nu(\text{OH})$  は, ほとんど CG と等しいことがわかる。この結果は, 酸素の三角配列中で R (O $\cdots$ O) および r(O-H) に有意の差がなく, Nb サイトがほとんど乱れていないことを示している。このことより,  $\text{Mg}^{2+}$  は, Nb サイトにはいるのではなく, Li サイトにはいり, 電気的中性を保持するために生じる空孔も Li サイトに生じる。偏光特性にほとんど有意のズレがない事実は, これを支持している。さらに, Fig. 3.5 から明らかなことは,  $\text{Mg}^{2+}$  が  $\text{Nb}^{5+}$  を Li サイトから追い出していることである。 $[\text{Nb}]/[\text{LiNbO}_3+\text{MgO}] < 1$  のとき振動数  $\nu(\text{OH})$  のシフトと偏光特性の変化が起こる。 $[\text{Nb}]/[\text{LiNbO}_3+\text{MgO}] < 1$  の条件とは, Li サイトの  $\text{Nb}^{5+}$  がすべてなくなり, Nb サイトの  $\text{Nb}^{5+}$  が置換されつつある状態である。これは, 電気的中性の原理から  $\text{Mg}^{2+}$  によって置換されていると考えるのが妥当である。八面体での  $\text{Nb}^{5+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  のイオン半径の違いから, OH 結合距離と結合方向に変化をもたらすことが予想される。すなわち, R(O $\cdots$ O) が長くなり, r(O-H) が短くなって, 結合は  $c$  軸に垂直な酸素の層から少し角度をもってずれることになるのであろう。残念ながら, これらの試料について構造解析がなされていないため, これを直接実証する証拠はないが, これらの推定は, Rebouta *et al.*<sup>42)</sup> による LN の

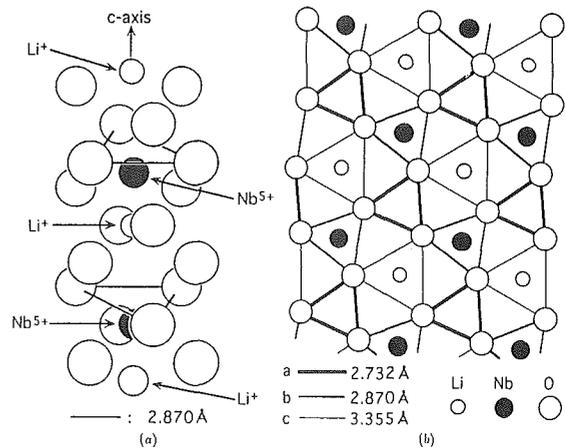


Fig. 3.7 Schematic illustration of (a) the crystal structure in  $\text{LiNbO}_3$  and (b) the oxygen plane just above  $\text{Nb}^{5+}$ . The values of the bond length given in figure are calculated from the structure analysis data for the nearly stoichiometric crystal. For the details of the structure analysis data. Note that, in (b),  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Li}^+$  are located, below and above the oxygen plane, respectively.

チャンネルリング現象のモンテカルロシミュレーションなどと良く一致している。

### 3. 4 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN の欠陥構造モデル

#### 3. 4. 1 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN の光特性

すでに述べたように、光導波路や光スイッチなど、線形・非線形特性を利用した素子として、使用されるとき、LN の低い耐光損傷性は、大きな欠点となっている。特に1  $\mu\text{m}$  以下の波長でとくにこの効果が大きいため可視光領域での利用が制限されている。5%程度の MgO 添加が有効であるが、このような高濃度の MgO 添加は、均一でサブグレインを含まない高品質単結晶を困難にする。

他の添加物では、Zn<sup>2+</sup>や Fe<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>が試みられており、Nb<sup>5+</sup>の添加(これは、実は、不定比組成の LN を作ることに相当するのであるが、)もふくめ、効果が上がることが知られている。今回、Sc<sup>3+</sup>に注目したのは、Sc<sup>3+</sup>のイオン半径が0.73 Å と、Li<sup>+</sup>のイオン半径(0.74 Å)に近い値をもち、Nb<sup>5+</sup>のイオン半径(0.64 Å)よりも大きいため、Li サイトに有効にはいると考えられること、また、分配係数が1より大きいため Nd (分配係数は、0.1)などに比べ、構造的な許容度がずっと大きいと考えられるためである。

今回の研究<sup>43-45)</sup>では、0.4, 1.0, 2.0mol%の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加した各々の LN 単結晶は、FZ 法によって育成した。融帯の低い表面張力のため、融帯は白金のサスペンダーによって支える方式を適用した。結晶育成は、窒素中で行い、アニールは、酸素中、1000°C で24時間行った。耐光損傷性は、誘導複屈折性(induced birefringence)の大きさの変化を、照射時間の関数として、測定した。<100> 方向に沿って、低出力 HeNe レーザー(0.5mW, 1.5mm 径)を照射して参照光とし、セナルモン補償法を使った。光損傷は、Ar<sup>+</sup>イオンレーザー照射(波長=488nm)によって880と330mW の出力で行った。透過 HeNe レーザー光の強度の時間変化を測定した。

Fig. 3.8に無添加の LN の誘導複屈折性(induced birefringence)の大きさの変化を、照射時間の関数として測定した結果を示した。1 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN の場合は、すぐに飽和状態になるが、0.4mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN や無添加の LN では、安定状態になるまで時間がかかる。このような2つのレーザーの強度においても1 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN は大きな耐光損傷性をもっている。ただし、2.0mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN の場合は、やや耐光損傷性が低下する。また、無添加のコングレント組成 LN では、レーザービームの歪みがみられたが、1 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN については、均一に大きさを増しただけであった。このように、1 mol%以上 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添

加した LN は、耐光損傷性が増大する。

なお、光吸収端に及ぼす Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の影響は、Fig. 3.9 に示してある。吸収端は、1 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加によって短波長側にずれているが、その大きさは、5 mol%MgO 添加の LN と同じ程度である。

#### 3. 4. 2 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 LN の OH の振動と欠陥構造

MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub>においては、MgO 添加量が4.5-5.0 mol%付近で耐光損傷が最も大きくなり、O-H の伸縮振動による赤外吸収の振動数がより高振動数側の 3550cm<sup>-1</sup>付近に移動する MgO 添加量と一致している。Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の LiNbO<sub>3</sub>においては、添加量が MgO 添加の場合よりももっと少ない量で耐光損傷が増す。Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の LiNbO<sub>3</sub>についても O-H の伸縮振動による赤外吸収の振動数がより高振動数側に移動するが、これまで O-H の伸縮振動による赤外吸収の振動数との関係について系統的な研究はない。そのため、MgO 添加と同様な実験と考察を行った<sup>46)</sup>。

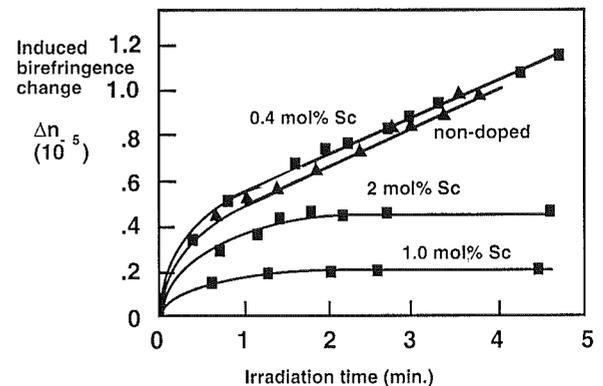


Fig. 3.8 Optical damage resistance depending on Sc doping level in congruent LN.

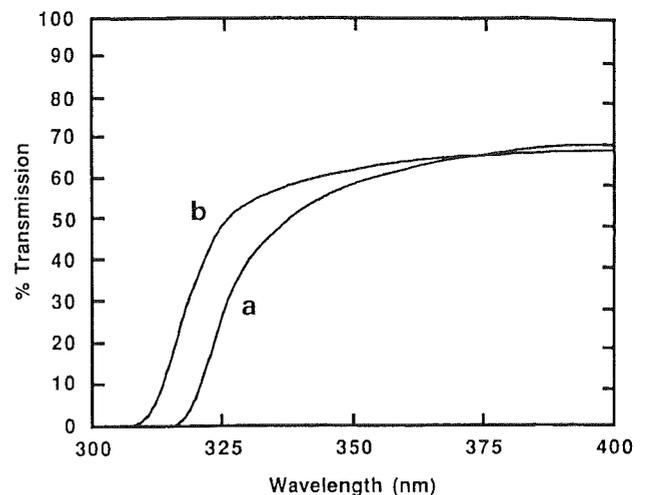


Fig. 3.9 Optical absorption spectra showing the absorption edges of (a) undoped LiNbO<sub>3</sub> and (b) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: LiNbO<sub>3</sub> single crystals.

各種の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の単結晶試料を CZ 法を使った単結晶育成により合成した。これらの試料の名称と組成を Table 3.4 に示している。組成は化学分析により決定し、Table 3.5 に示した化学式は、酸素を 3 とし、電気的中性の原理を満たすように算出した。赤外線分光に関しては、MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub> の場合と同じ方法を用いた。

無偏光の赤外光で吸収係数を測定した結果を Fig. 3.10 に示した。この図より、O-H の伸縮振動による赤外吸収の振動数が高振動数側に移動する閾値の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量があることがわかる。これは、MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub> と全く同じ現象である。試料 Sc28 および Sc32 は、この閾値 Nth の上にあることがわかる。組成分析の結果より、これは、2.5mol% に相当することがわかる。赤外吸収を引き起こしている O-H の伸縮振動の値とそれに対応する OH 濃度 ( $n_{OH}$ ) を推定するために、吸収スペクトルを、振動数  $\nu$  (OH)、強度 I、半値幅 G のパラメーターを最適化して、ガウスもしくは、ローレンツの波形関数で分解した。OH 濃度 ( $n_{OH}$ ) は、それぞれのスペクトルに応じて Klauer *et al.*<sup>40)</sup> の関係式より算出した。OH 濃度 ( $n_{OH}$ ) は、せいぜい  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  のオーダーであって、LiNbO<sub>3</sub> 自体の本来の欠陥濃度に比べてかなり少ない欠陥濃度であることがわかる。これも MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub> の場合と全く同じである。

Fig. 3.11 には、O-H の伸縮振動による赤外吸収の振

動数を結晶中のニオブ濃度 [Nb] についてプロットした。比較のため、MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub> のデータもプロットしてある。Fig. 3.11 より、MgO 添加の LiNbO<sub>3</sub> と同様、 $[\text{Nb}] / [\text{LiNbO}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3] < 1$  のとき振動数  $\nu$  (OH) が高振動数側にシフトすることが明らかである。さらに、シフトした振動数は、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 LN の場合は、 $3510 \text{cm}^{-1}$  であり、MgO 添加 LN の場合は、 $3530 \text{cm}^{-1}$  である。このことより、 $r(\text{O-H})$  の変化は、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 LN の場合、MgO 添加 LN に比べ小さいと考

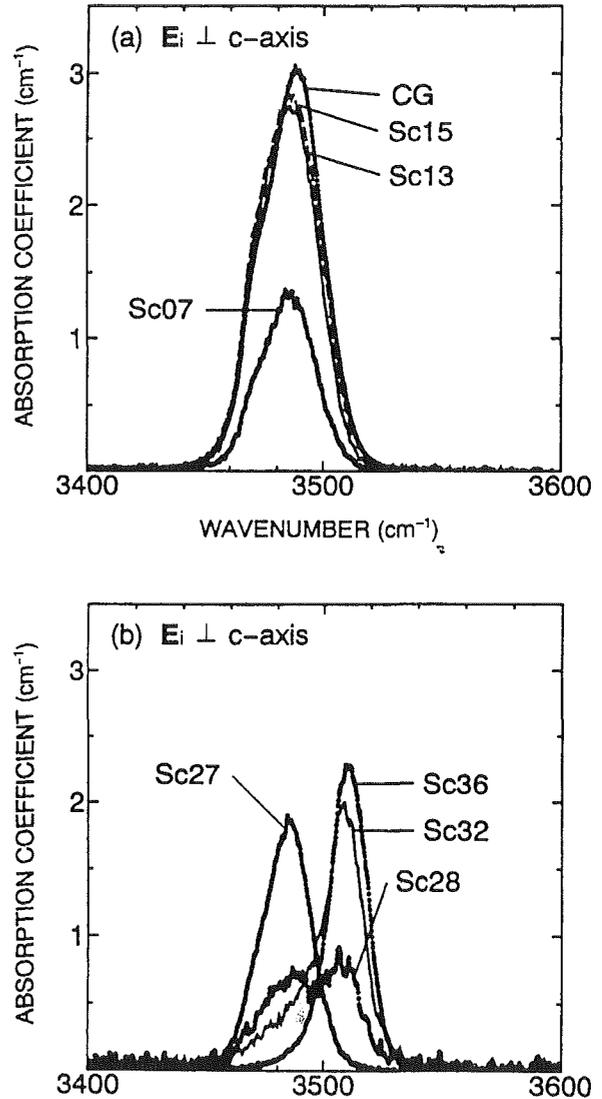


Fig. 3.10 Dependencies of the absorption coefficients due to the O-H bond-stretching vibration on the frequency  $\nu$  (OH) in (a) samples with  $[\text{Sc}] < 2.66$  mol% and (b) those with  $[\text{Sc}] > 2.66$  mol%, where the concentrations of Sc,  $[\text{Sc}]$ , are for before melting. For comparison, the absorption coefficient is also shown for a non-doped sample with congruent composition.

Table 3.4 Compositions of samples.

Sample	[Sc] <sup>a</sup> (mol%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Li <sub>2</sub> O:Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%) <sup>b</sup>
CG	0.00	90.4:9.57:0.00
Sc07	0.66	—
Sc13	1.32	—
Sc15	1.50	89.8:9.58:0.52
Sc27	2.66	—
Sc28	2.84	89.3:9.56:1.21
Sc32	3.19	89.3:9.47:1.30
Sc36	3.56	89.3:9.13:1.53

<sup>a</sup>  $100 \times \{[\text{Sc}] / ([\text{LiNbO}_3] + [\text{Sc}_2\text{O}_3])\}$ . The values are those before melting.

<sup>b</sup> The values obtained from chemical analysis.

Table 3.5 Chemical formulae of the samples. □ denotes a vacancy.

Sample	Chemical formulae
CG	$\text{Li}_{0.951} \square_{0.039} \text{Nb}_{1.0098} \text{O}_{3.00}$
Sc15	$\text{Li}_{0.943} \text{Sc}_{0.0111} \square_{0.0419} \text{Nb}_{1.004} \text{O}_{3.00}$
Sc28	$\text{Li}_{0.930} \text{Sc}_{0.0254} \square_{0.0459} \text{Nb}_{0.999} \text{O}_{3.00}$
Sc32	$\text{Li}_{0.922} \text{Sc}_{0.0274} \square_{0.0516} \text{Nb}_{0.999} \text{O}_{3.00}$
Sc36	$\text{Li}_{0.908} \text{Sc}_{0.0331} \square_{0.0609} \text{Nb}_{0.998} \text{O}_{3.00}$

えられる。

吸収強度の偏光依存については、透過の吸収から算出したものを Fig. 3.12 に示した。Fig. 3.12 には、角度  $\theta$  と入射光に伴う電場を結晶構造に重ねて図示してある。図の中の曲線は、理論的に期待される関数  $\sin^2\theta$  をプロットしたものであるすべての試料について、この理論関数よりのズレは、ほとんどなく、 $c$  軸に垂直な面内からの OH 結合方向のズレが、MgO 添加の LN の場合に比べ、小さいことを意味している。

すでに MgO 添加の LN の場合について、MgO 添加に伴う欠陥構造の変化について考察した。MgO 添加の場合と  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  添加の違いは、添加イオンの価数 ( $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Sc}^{3+}$ ) の違いにあると考え、同様な欠陥構造モデルを  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  添加に当てはめることができるであろう。

すでに述べたように、水素原子は、ニオブサイトのすぐ上の酸素の三角配置のなかに位置している。この状況は、添加物を加えた場合でも変化がないであ

う。この水素結合は、主にニオブサイトの変化に影響されると考えられる。これは、この酸素とニオブサイトの間の距離が、酸素-リチウムサイト間の距離に比べずっと短いからである。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  添加量が 2.5mol% 以下の時、振動数  $\nu(\text{OH})$  は、シフトしていない。これは、無添加のコングルメント組成の LN にくらべて、ニオブサイトに大きな変化がないことを示している。MgO 添加の場合と同様に考えると、これは、 $\text{Sc}^{3+}$  は、ニオブサイトではなく、リチウムサイトの過剰な  $\text{Nb}^{5+}$  ( $\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}}$ ) を置換し、空孔をリチウムサイトに形成しているためであると言える。 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  比を 0.94 に保っているとするなら、リチウムサイトの過剰な  $\text{Nb}^{5+}$  ( $\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}}$ ) が完全に置き換わるのは、 $[\text{Sc}]=2.0\text{mol}\%$  の時点である (Fig. 3.13)。化学式は、 $[\text{Li}_{0.94}\text{Sc}_{0.02}\square_{0.04}][\text{Nb}_{1.0}]\text{O}_3$  となる。MgO 添加の場合  $[\text{Mg}]=3.0\text{mol}\%$  であるが、この違いは、添加イオンの価数 ( $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Sc}^{3+}$ ) の違いによるものである。さらに、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を添加すると、リチウムサイトの  $\text{Li}^+$  を置換し、 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  比が相図での Nb の最も多い限界の組成まで置き換わっていく。現在、この限界の組成は明らかでないため、MgO 添加の場合のように、明確な図式を描くことができないが、これらをまとめると Table 3.3 のようになる。

Fig. 3.14 は、添加量  $[\text{Sc}]$  もしくは、 $[\text{Sc}_2\text{O}_3]$  を  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  比に対してプロットしたダイアグラムである。

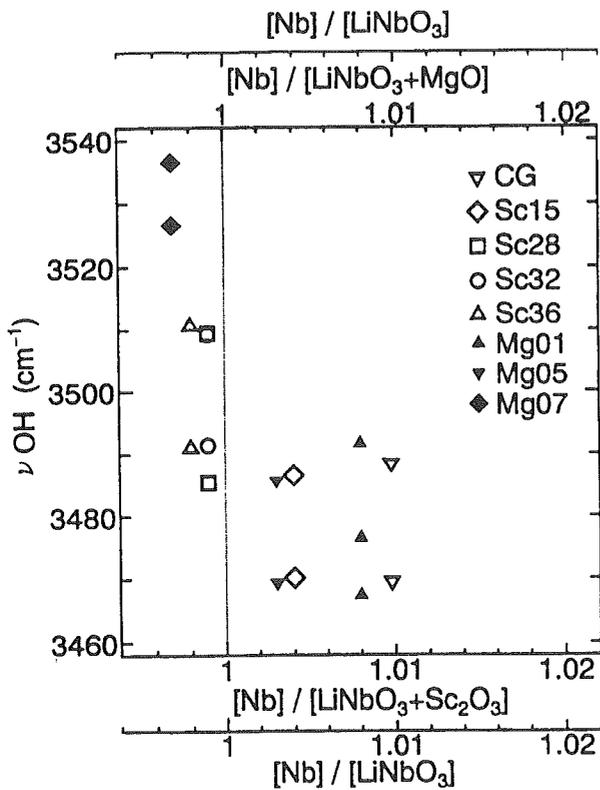


Fig. 3.11 Dependencies of the O-H bond-stretching frequencies  $\nu(\text{OH})$  for each decomposed spectrum on  $[\text{Nb}]$  in  $\text{LiNbO}_3 : \text{Sc}_2\text{O}_3$  crystals. For comparison, dependencies of  $\nu(\text{OH})$  on  $[\text{Nb}]$  in  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  crystals are also shown. The chemical formulae for Mg01, Mg05 and Mg07 are  $\text{Li}_{0.949}\text{Mg}_{0.0071}\square_{0.0036}\text{Nb}_{1.098}\text{O}_{3.00}$ ,  $\text{Li}_{0.896}\text{Mg}_{0.0145}\square_{0.056}\text{Nb}_{1.003}\text{O}_{3.00}$ , and  $\text{Li}_{0.872}\text{Mg}_{0.0071}\square_{0.069}\text{Nb}_{0.997}\text{O}_{3.00}$ , respectively.

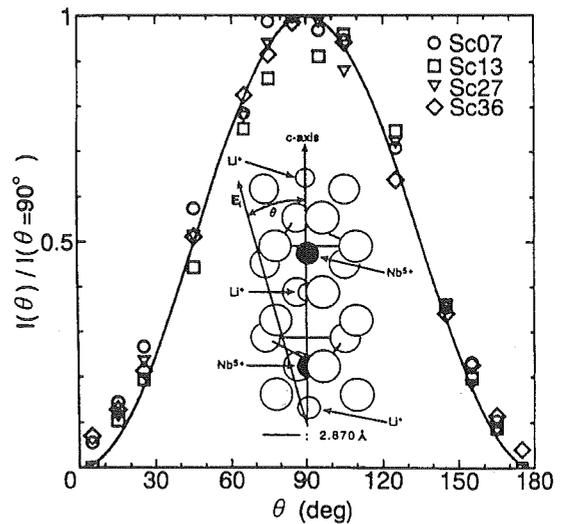


Fig. 3.12 The polarization dependence of the integrated absorption intensities estimated from the transmittance spectra for  $\text{LiNbO}_3 : \text{Sc}_2\text{O}_3$ . We define  $\theta$  as the angle formed by the  $c$ -axis and the electronic field vector  $E_i$  of the light propagation perpendicular to the  $c$ -axis as illustrated in the inset.

斜めの破線は、 $[\text{Li}_{1-3x}\text{Sc}_x\Box_{2x}][\text{Nb}_{1.0}]\text{O}_3$ の化学式の組成に対応したもので、リチウムサイトの過剰な $\text{Nb}^{5+}(\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}})$ がなく、また、ニオブサイトにまだ、 $\text{Sc}^{3+}$ が入っていない状態である。このラインより上の領域では、ニオブサイトに $\text{Sc}^{3+}(\text{Sc}^{3+}_{\text{Nb}})$ が入っている状態、このラインより下の領域では、リチウムサイトの過剰な $\text{Nb}^{5+}(\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}})$ が入っている状態を示している。太い線は、上で述べた、欠陥構造変化のモデルを図示したものであるが、相図でのNbの最も多い限界の $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比がわからないため、 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比の下限を示す縦線は、描いていない。おそらく0.9付近であろう。試料の組成は、丸で示しているが、黒丸は、振動数 $\nu(\text{OH})$ がシ

フトしていない $3480\text{cm}^{-1}$ を示し、白丸は、シフトした $3510\text{cm}^{-1}$ を示している。このダイアグラムによって、欠陥構造モデルと実験結果とが良く一致していることがわかる。Fig. 3.14には、さらに、欠陥の濃度も示してある。

添加する $\text{Sc}_2\text{O}_3$ の量を増やすと、耐光損傷性が増すことはすでに述べたとおりである。MgOの添加量より、少ない1 mol%の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ の添加量( $[\text{Sc}]=2.0\text{mol}\%$ に相当)以上で耐光損傷性が増す効果があらわれることが今回の置換モデルから予測できるが、これは、前述した「1 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 添加したLNが最も耐光損傷性が大きくなる」という誘導複屈折性(induced birefringence)の大きさの変化を測定した実験結果と良く一致している。これらのことより、「Liサイト空孔モデル」により、無添加のLNのみならず、添加した場合でもそしてさらに、添加イオンの価数を変えた場合でも、その物性を説明できることがわかる。

[Sc]	Formula
0.0%	$[\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.01}\Box_{0.04}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ Li/Nb = 0.94
2.0%	$[\text{Li}_{0.94}\text{Sc}_{0.02}\Box_{0.04}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ Sc → Li site
100x%	$[\text{Li}_{1-3x}\text{Sc}_x\Box_{2x}][\text{Nb}]\text{O}_3$ ↓ up to limit of Li/Nb ratio <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Unfortunately the value is not known yet for  $\text{LiNbO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3$ . The value for  $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$  is 0.84.

Fig. 3.13 The defect structure model of  $\text{LiNbO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

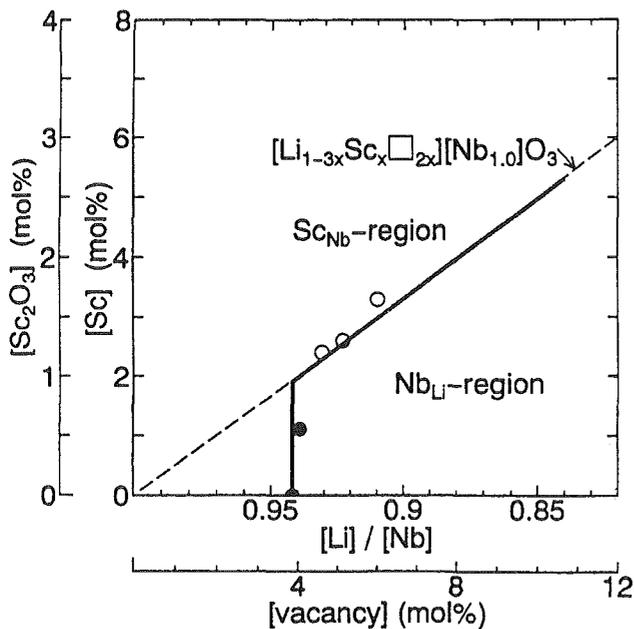


Fig. 3.14 A schematic illustration of the defect structure model of  $\text{LiNbO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3$ . For comparison experimental data are also plotted, where solid circles and open circles indicate, respectively, samples with  $\nu(\text{OH}) \approx 3480\text{cm}^{-1}$  and those with  $\nu(\text{OH}) \approx 3510\text{cm}^{-1}$ .

#### 参考文献

- 1) "Properties of Lithium Niobate" (EMIS Datareviews Ser.5), INSPEC (1989).
- 2) Gi-Guo Zhong, Jin Jian and Zhong-Kong Wu, Proc. 11 th Intern. Quantum Electronic Conf., p-631 (1980).
- 3) 無機材質研究所研究報告書第76号(1993).
- 4) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42, 1846(1971).
- 5) H. D. Megaw, Acta Cryst. A24, 583(1968).
- 6) H. Fay, W. J. Alford and H. M. Dess, Appl. Phys. Lett. 12, 89(1968).
- 7) W. Bollmann, Cryst. Res. Techn. 18, 1147(1983).
- 8) K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson and H. E. Tomaschke, J. Appl. Phys. 57, 1036(1985).
- 9) Y. Limb, K. W. Cheng and D. M. Smith, Ferroelectrics 38, 813 (1981).
- 10) D. M. Smyth, Ferroelectrics 50, 93(1983).
- 11) P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, J. Cryst. Growth 3/4, 231(1968).
- 12) G. E. Peterson and A. Carnevale, J. Chem. Phys. 56, 4848(1972).
- 13) S. C. Abrahams and P. Marsh, Acta Crystallogr. Sect. B 42, 61(1986).
- 14) R. J. Holmes and W. J. Minford, Ferroelectrics 75, 63(1987).
- 15) B. C. Grabmaier, in "Properties of Lithium Niobate" EMIS Datareviews INSPEC, 24(1989).

- 16) K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, *J. Crystal Growth* 116, 327(1992).
- 17) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, H. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, *J. Solid State Chemistry* 101, 340(1992).
- 18) W. Rossner, B. C. Grambmaier and W. Wersing, *Ferroelectrics* 93, 57(1989).
- 19) J. Koppitz, O. F. Schirmer, M. Woehlecke, A. I. Kuznetsov and B. C. Grambmaier, *Ferroelectrics* 92, 233(1989).
- 20) L. J. Hu, Y. H. Chang, I. N. Lin and S. J. Yang, *J. Crystal Growth* 114, 191(1991).
- 21) O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Woehlecke, *J. Phys. Chem. Solids* 52, 185(1991).
- 22) B. C. Grambmaier, W. Wersing and W. Koestler, *J. Crystal Growth* 110, 339(1991).
- 23) B. C. Grambmaier and F. Otto, *J. Crystal Growth* 79, 682(1986).
- 24) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow and O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* 40, 11909(1989).
- 25) Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima and M. Minakata, *J. Appl. Phys.* 72, 3250(1992).
- 26) N. B. Anghert, V. A. Pashkov and N. M. Solov'yeva, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 26, 1666(1972).
- 27) J. R. Herrington, B. Dischler, A. Raeuber and J. Schneider, *Solid State Commun.* 12, 351(1973).
- 28) L. Kovacs, V. Szalay and R. Capelletti, *Solid State Commun.* 52, 1029(1984).
- 29) Xi-qi Feng, Tian-hao Shao and Ji-zhou Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, 4145(1991).
- 30) L. Kovacs, M. Woehlecke, A. Jovanovic, K. Polgar and S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids* 52, 797(1991).
- 31) D. A. Bryan, R. Gerson, and H. E. Tomashke, *Appl. Phys. Lett.* 44, 847(1984).
- 32) D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomashke, K. L. Sweeney and L. E. Halliburton, *Opt. Eng.* 24, 138(1985).
- 33) Ma. J. de Rosendo, L. Arizmendi, J. M. Cabrera and F. Agullo-Lopez, *Solid State Commun.* 59, 499(1986).
- 34) K. Polgar, L. Kovacs, I. Foldvari and I. Cravero, *Solid State Commun.* 59, 375(1986).
- 35) L. Kovacs, K. Polgar and R. Capelletti, *Cryst. Latt. Defects Amorph. Matter.* 15, 115(1987).
- 36) L. Kovacs, I. Foldvari, I. Cravero and K. Polgar, *Phys. Lett.* 133A, 433(1988).
- 37) L. Kovacs, Zs. Szaller, I. Cravero, I. Foldvari and C. Zaldo, *J. Phys. Chem. Solids* 51, 417(1990).
- 38) L. Kovacs, L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Dilva, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, P. Siffert, J. A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Zs. Szaller and K. Polgar, *J. Phys.: Condens. Matter* 5, 781(1993).
- 39) Y. Watamabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, *J. Phys.; Condens. Matter* 7, 3627(1995).
- 40) S. Klauer, M. Wohlecke and S. Kapphan, *Phys. Rev. B* 45, 2786(1992).
- 41) A. Novac, "Structure Bonding" 18, 177(1974).
- 42) L. Rebouta, P. J. M. Smulders, D. O. Boerma, F. Agullo-Lopez, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *Phys. Rev. B* 48, 3600(1993).
- 43) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi and S. Kimura, *J. Crystal Growth* 121, 522(1992).
- 44) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2156(1992).
- 45) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, *J. Crystal Growth* 128, 920(1993).
- 46) S. Shimamura, Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, Y. Yajima, K. Kitamura, T. Yamazaki, A. Sugimoto and K. Yamagishi, *J. Phys.; Condens. Matter* 8, 6825(1996).

## 第4章 ヘキサアルミネート系化合物の基本構造と欠陥に関する研究

### 4.1 はじめに

$\beta$  アルミナ, マグネトプランバイト(以下, MP と略す)など層状の構造を持ち, 六方晶系に属する化合物は六方晶アルミン酸化合物もしくは, ヘキサアルミネート(Hexaaluminates)と呼ばれており, かなりアルミナ成分の多い組成をもっている。Na $\beta$  アルミナは, ナトリウムイオンのイオン伝導度が極端に大きいため, ナトリウム硫黄電池の隔壁として検討されてきたこともあり, もっとも良く知られている六方晶アルミン酸化合物である。六方晶アルミン酸化合物の応用はイオン伝導のみならず, 蛍光体, レーザーなどのホストとして, また放射性元素を閉じこめる母体や高温において広い表面積を保つ特性から高温燃焼触媒の担体としての応用が提案されている<sup>1,2,3)</sup>。このように六方晶アルミン酸化合物は応用への可能性を秘めた興味深い物質であり, またこのようないろいろな側面から応用研究がなされてきた。

この一群の六方晶アルミン酸化合物は, ナトリウムのような1価の陽イオンのみならず2価, 3価の陽イオンも含むことが知られている。六方晶アルミン酸化合物は, 主として $\beta$  アルミナ型(以下, 「 $\beta$  型」)やMP型及びそれに関連する構造を持っており, 基本的には, スピネルブロック(Spinel block)と呼ばれる層と伝導層(Conduction Slab)がc軸方向に積み重なった層状構造である。スピネルブロックは, Al<sup>3+</sup>とO<sup>2-</sup>イオンより成り立っており, スピネル構造の配列を持っている<sup>4)</sup>。ナトリウムのような1価の大型の陽イオンや2価, 3価の大型の陽イオンは, ふつう伝導層中に位置している。この伝導層はすき間の多い構造であり,  $\beta$  アルミナとMP構造の違いは, この伝導層の構造にある。Fig. 4.1に $\beta$  アルミナとMPの伝導層の構造を示した。

これまでこの伝導層に1価, 2価, 3価の大型の陽イオンを導入して, 相関系とその六方晶アルミン酸化合物の構造およびその構造パラメーターの変化について研究を行い, 構造を決定している要因を明らかにしてきた<sup>5-10)</sup>。構造タイプとイオン半径・価数の関連をFig. 4.2に示してある。1価の大型の陽イオンとは, アルカリ金属イオンであり, 2価のものは, アルカリ土類イオン, 3価は希土類イオンが主となっている。

これらの六方晶アルミン酸化合物のなかで特に興味深いのは, アルカリ土類酸化物とアルミナの2元系におけるヘキサアルミネートであり, すでに単結晶の構造解析で明らかにしてきたようにイオン半径に応じて $\beta$  アルミナとMP構造の2つのタイプの構造がみられる<sup>10)</sup>。CaOやSrOのようなアルカリ土類酸化物は, アルミナとの2元系においてMPや関連する層状構造を持つヘキサアルミネートを形成することが知られてい

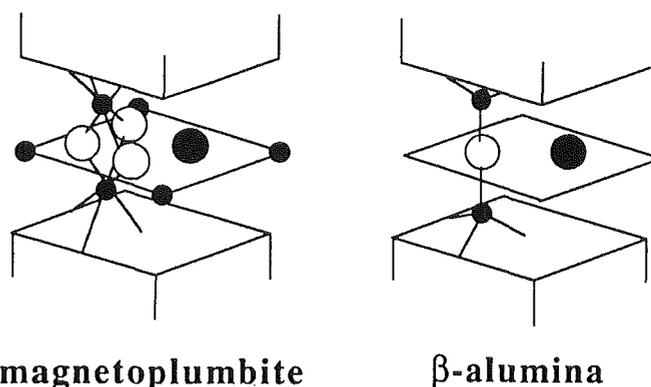


Fig. 4.1 Schematic representation of the conduction planes of the magnetoplumbite-type and of the  $\beta$ -alumina-type. Large filled circles represent the large cations, small filled circles are AL ions, and large open circles are oxygens.

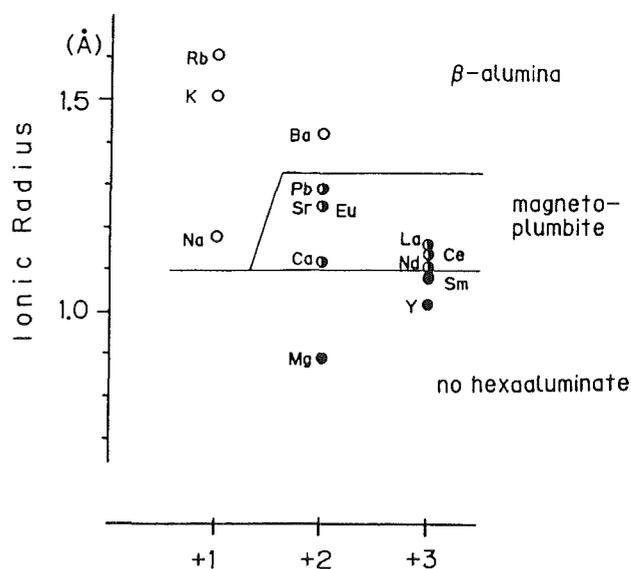


Fig. 4.2 Schematic depiction of the fields of  $\beta$ -alumina and magnetoplumbite structures for the  $MO_x-Al_2O_3$  system.

る<sup>11-13</sup>。MP型ヘキサアルミネートは、 $\text{GAl}_2\text{O}_9$ で表される。Gは、CaやSrのような大型の陽イオンである。一方、大きなイオン半径をもつBaの場合、基本的には、 $\beta$ 型の構造をとり、いろいろな欠陥を有する<sup>7-9</sup>。ちなみに、 $\beta$ 型ヘキサアルミネートは、基本的には、 $\text{GAl}_6\text{O}_{17}$ で表され、Gは伝導層の大型の陽イオンである。

このようなヘキサアルミネートに、Mgを導入すると、Mgはかなりイオン半径が小さいため、伝導層でなくスピネル層に入り、3価のAlイオンを置換する。この場合、価数が異なるので、その電荷補償のため、基本構造の欠陥や修飾が起こる可能性がある。

今回、一連のアルカリ土類酸化物とアルミナの2元系にMgOを加えた場合の基本的な構造と陽イオンとの関連およびその変化についての研究をおこなったので、成果を要約して記す。詳細については、各々の論文を参照されたい<sup>11-18</sup>。

#### 4. 2 CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系

CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 近傍でヘキサアルミネート化合物を探索したところ、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ と $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を結ぶ線上に、CAM-I( $\text{CaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ )、CAM-II( $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ )の2つの化合物を見出した<sup>11</sup>(Fig. 4.3)。CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系の化合物のうち、 $\text{CA6}$ ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ )については、報告がすでにある<sup>11,12</sup>ので、他の新しく発見したCAM-I( $\text{CaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ )、CAM-II( $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ )について単結晶育成と構造解析を行った。

結晶育成は、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MgOを所定の比率に混合した原料を1100°Cで仮焼した後、粉碎、静水圧で棒状に成形し、1700°Cで酸素中で焼結して、原料棒を作製した。結晶成長には、キセノンランプを備えた単楕円型フローティング装置(ニチデン機械)を使用した。育成速度は、2 mm/hrで、雰囲気ガスは、空気を用いた。また、構造解析は、X線解析によって行った。球状に研磨した試料は、X線4軸自動回折計(理学AFC-5)にのせ、 $\text{MoK}\alpha$ 線( $\lambda = 0.71068 \text{ \AA}$ )を使用して、強度測定を行った<sup>15</sup>。

Table 4.1にCAM-I、CAM-IIの結晶学的データ、Table 4.2, 4.3に各々、CAM-I、CAM-IIの結晶パラメーターを示した。Table 4.4は、CAM-I、CAM-IIの粉末X線データである。

Stevell and Schrama-de Pauw<sup>21</sup>は、MgがCaアルミン酸化合物に組み込まれたとき、化学式 $\text{CaMg}_x\text{Al}_{12-2x/3}\text{O}_{19}$ で表されるような、スピネル層にAlの空孔欠陥を含むMP構造の化合物が生成すると考えた。その後の

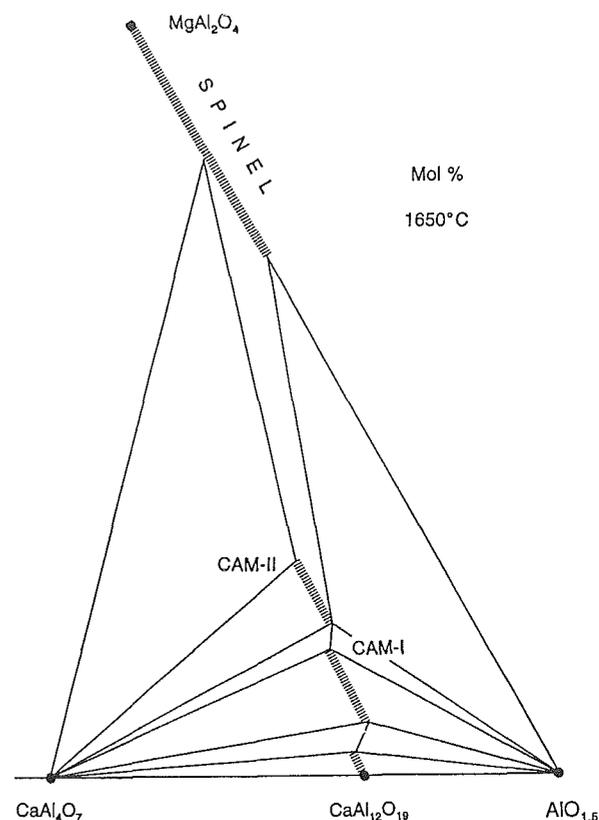


Fig. 4.3 Tie line relations in the Al-rich part of the system CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO at 1650°C. The system is subsolidus throughout.

Table 4.1 Crystallographic Data of CaMg-Hexaaluminates

	CAM-I	CAM-II
Symmetry	Rhombohedral	Hexagonal
Space group	$R\bar{3}m$	$P6m2$
Cell const.	$a = 5.573(1) \text{ \AA}$ $c = 79.810(2) \text{ \AA}$ $V = 2146.5 \text{ \AA}^3$ $Z = 3$	$a = 5.590(2) \text{ \AA}$ $c = 31.288(1) \text{ \AA}$ $V = 846.8 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
Formula <sup>a</sup>	$\text{Ca}_{2.00}\text{Mg}_{1.41}\text{Al}_{28.4}\text{O}_{46}$	$\text{Ca}_{0.98}\text{Mg}_{1.31}\text{Al}_{16.5}\text{O}_{27}$
Formula (ideal)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$	$\text{Ca}_1\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
Structure type	X type	W type
Stacking <sup>b</sup>	$(M_2S)_n$	$(MS)_n$
Independent reflections	586	640
R factor	4.7%	5.7%
2 $\theta$ range	$2\theta = 3^\circ - 53^\circ$	$2\theta = 3^\circ - 70^\circ$
Data collection	$\omega$ scan	$\omega$ scan

<sup>a</sup> Experimental, by EPMA.

<sup>b</sup> Stacking elements:  $M = \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  and  $S = \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ .

Kumar and Kay<sup>19</sup>やD. J. Fay and R. V. Kumar<sup>20</sup>などの研究では $\beta$ アルミナ型や $\beta''$ アルミナ型としたりでかなりの混乱が生じていた。おそらく $\beta''$ アルミナのイオン交換によってCa  $\beta''$ アルミナが生じていたことによる誤解が原因と思われるが、Ca  $\beta''$ アルミナは高温で分解してMPになるので安定な相ではない<sup>21</sup>。

Table 4.2 The Positional and Thermal Parameters of CaMg-Hexaaluminate (CAM-I) obtained by the X-ray Single Crystal Diffraction Method

Atom	Site	positional parameters <sup>a</sup>		Thermal parameters <sup>b</sup> × 10 <sup>4</sup>					Beq <sup>c</sup>
		x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	
Ca	6c	0	0.09817(4)	164(12)	151(17)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.26
Al(1)	18h	0.16498(24)	0.05925(2)	47(12)	47(10)	17(18)	2(8)	-U <sub>13</sub>	0.39
Al(2)	18h	0.16478(24)	0.13682(2)	48(12)	58(98)	26(18)	3(9)	-U <sub>13</sub>	0.40
Al(3)	9e	1/2	0	110(16)	149(15)	1/2U <sub>22</sub>	149(16)	2U <sub>13</sub>	1.23
Al(4)	6c	0	0.02230(5)	94(15)	58(19)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.65
Al(5)	6c	0	0.36223(5)	85(14)	30(20)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.53
Al(6)	6c	0	0.29652(6)	120(15)	194(24)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.15
Al(7)	6c	0	0.25133(5)	56(14)	28(18)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.37
Al(8)	6c	0	0.43231(6)	50(15)	452(33)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.45
Al(9)	6c	0	0.21891(5)	62(14)	34(18)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.42
Al(10)	6c	0	0.17454(5)	45(13)	51(18)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.37
Al(11)	3b	0	1/2	46(18)	28(26)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.31
O(1)	18h	0.17866(55)	0.01406(6)	97(31)	151(26)	64(48)	41(21)	-U <sub>13</sub>	0.86
O(2)	18h	0.48735(52)	0.04348(6)	63(28)	108(24)	27(44)	-9(21)	-U <sub>13</sub>	0.63
O(3)	18h	0.83405(52)	0.07007(5)	85(29)	99(25)	54(46)	-22(21)	-U <sub>13</sub>	0.66
O(4)	18h	0.51437(51)	0.09804(5)	56(27)	42(24)	-21(45)	1(22)	-U <sub>13</sub>	0.57
O(5)	18h	0.83718(50)	0.12569(5)	52(25)	43(22)	6(43)	18(21)	-U <sub>13</sub>	0.45
O(6)	18h	0.48801(52)	0.15222(5)	70(29)	92(24)	54(44)	9(20)	-U <sub>13</sub>	0.54
O(7)	6c	0	0.31962(11)	100(34)	149(50)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.92
O(8)	6c	0	0.04541(11)	59(31)	88(46)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.54
O(9)	6c	0	0.40319(10)	65(31)	30(44)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.42
O(10)	6c	0	0.45877(10)						0.19
O(11)	6c	0	0.15161(11)	51(31)	76(46)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.47

a. y = 2 x.

b. The temperature factor is expressed as :

$$\exp(-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + 2hka*b*U_{12} + 2hla*c*U_{13} + 2klb*c*U_{23})). \quad U_{22} = U_{11}.$$

c.  $B_{0i} = \frac{4}{3}(\sum_j B_i \mu_i a_j) = \frac{8}{3}\pi^2(\sum_j U_{ij}).$

Table 4.3 The Positional and Thermal Parameters of CaMg-Hexaaluminate (CAM-II) obtained by the X-ray Single Crystal Diffraction Method

Atom	Site	positional parameters <sup>a</sup>		Thermal parameters <sup>b</sup> × 10 <sup>4</sup>					Beq <sup>c</sup>	
		x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>		U <sub>23</sub>
Ca	1a	0	0	162(73)	U <sub>11</sub>	248(56)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.5
Ca	1b	0	1/2	146(62)	U <sub>11</sub>	133(41)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.1
Al(1)	6n	0.1644(12)	0.09903(9)	35(44)	U <sub>11</sub>	59(12)	18(68)	6(29)	-U <sub>13</sub>	0.34
Al(2)	6n	0.5000(18)	0.24896(12)	115(16)	U <sub>11</sub>	88(10)	50(26)	18(14)	-U <sub>13</sub>	0.87
Al(3)	6n	0.8352(12)	0.40076(8)	40(43)	U <sub>11</sub>	52(11)	1(68)	-8(31)	-U <sub>13</sub>	0.42
Al(4)	2g	0	0.19150(23)							0.175(4)
Al(5)	2g	0	0.30423(26)	144(26)	U <sub>11</sub>	54(28)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.90
Al(6)	2h	1/3	0.34300(28)	169(57)	U <sub>11</sub>	116(35)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	1.2
Al(7)	2h	1/3	0.46073(24)	77(23)	U <sub>11</sub>	81(29)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.63
Al(8)	2h	2/3	0.04303(22)							0.021(4)
Al(9)	2i	2/3	0.15450(26)	5(39)	U <sub>11</sub>	111(35)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.32
Al(10)	2i	1/3	0.17647(26)	65(49)	U <sub>11</sub>	7(26)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.36
Al(11)	2i	2/3	0.32407(26)	63(51)	U <sub>11</sub>	68(31)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.51
Al(12)	2h	1/3	0.00757(33)							0.33(2)
Al(13)	2i	2/3	0.5060(11)	44(34)	U <sub>11</sub>	156(206)	1/2U <sub>22</sub>	0	0	0.64
O(1)	6n	0.8330(25)	0.07198(30)							0.791(5)
O(2)	6n	0.4862(22)	0.13922(23)							0.200(5)
O(3)	6n	0.1824(19)	0.21653(32)							0.692(5)
O(4)	6n	0.8225(20)	0.28716(26)							0.636(5)
O(5)	6n	0.5121(26)	0.35988(28)							0.934(6)
O(6)	6n	0.1637(20)	0.42960(26)							0.352(5)
O(7)	3j	0.5141(37)	0							0.987(9)
O(8)	3k	0.4855(31)	1/2							0.221(7)
O(9)	2g	0	0.1333(7)							0.622(11)
O(10)	2g	0	0.3652(7)							0.654(11)
O(11)	2h	1/3	0.0743(8)							1.00(1)
O(12)	2h	1/3	0.2872(6)							0.276(9)
O(13)	2i	2/3	0.2190(8)							0.872(12)
O(14)	2i	2/3	0.4308(7)							0.06(1)

a. y = 2 x

b. The temperature factor is expressed as :  $\exp(-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + 2hka*b*U_{12} + 2hla*c*U_{13} + 2klb*c*U_{23})).$

c.  $B_{0i} = \frac{4}{3}(\sum_j B_i \mu_i a_j) = \frac{8}{3}\pi^2(\sum_j U_{ij}).$

今回の相研究と、構造解析の結果、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系のCa六方晶アルミン酸化合物は、伝導層は、MP型であるが、構造は単純なMP構造ではなくもっと複雑であることが明らかになった。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2成分系におけるCA6すなわち、CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>はMP型で既知である。他のCAM-I, CAM-IIについては、c軸に垂直な方向からみた構造図をFig. 4.4に示す。比較のためCA6のような通常のMP型構造も示した。これよりわかることは、両者とも、スピネル層の厚みが通常のものに比較してかなり厚くなっていることで、CAM-I

については、1つおきに厚くなったスピネル層(拡大スピネル層)をもっており、三方晶系の対称性をもつために、以上に長いc軸長をもっていることがわかる。一方、CAM-IIは、すべてのスピネル層が拡大スピネル層になっており、c軸長は長いが、対称性は、六方晶を保っている。このような構造は、六方晶アルミン酸化合物では未報告ではあるが、六方晶鉄酸化合物であるフェライトについては、良く知られている<sup>22-26)</sup>。フェライトの系では、このような構造の形成を、M, S, Yの3つの構造単位がc軸方向に層状に積み重なったものとして理解し、その積み重なりの様式を記号で表す方法が一般的である(Fig. 4.5)。Sとはスピ

Table 4.4 X-Ray Powder Patterns for CAM-I and CAM-II Taken from Single Crystalline Material

CAM-I <sub>ss</sub> Ca <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>28</sub> O <sub>46</sub> Rhombohedral <i>a</i> = 5.5710(1) <i>c</i> = 79.770(12)					CAM-II <sub>ss</sub> CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> Hexagonal <i>a</i> = 5.5926(2) <i>c</i> = 31.297(14)				
<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>rel</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>rel</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
13.26	8	0	0	6	7.81	10	0	0	4
8.85	11	0	0	9	5.21	35	0	0	6
6.65	6	0	0	12	4.39	16	1	0	3
5.31	39	0	0	15	4.12	5	1	0	4
4.43	10	0	0	18	3.91	33	0	0	8
3.79	46	1	0	13	3.13	31	0	0	10
3.32	33	0	0	24	2.824	25	1	0	9
2.945	32	0	0	27	2.796	42	1	1	0
2.899	5	1	0	22	2.634	14	1	1	4
2.815	8	0	1	23	2.627	87	1	0	10
2.785	37	1	1	0	2.608	28	0	0	12
2.657	100	1	1	9	2.464	100	1	1	6
2.588	59	0	1	26	2.452	53	1	0	11
2.467	90	1	1	15	2.392	7	2	0	2
2.453	15	1	0	28	2.358	24	2	0	3
2.389	18	0	1	29	2.313	9	2	0	4
2.358	32	1	1	18	2.275	15	1	1	8
2.309	7	0	2	10	2.235	32	0	0	14
2.288	8	2	0	11	2.196	38	2	0	6
2.245	11	0	2	13	2.059	66	2	0	8
2.215	67	0	1	32	1.9872	41	2	0	9
2.171	15	0	2	16	1.9149	9	2	0	10
2.145	13	2	0	17	1.8440	6	2	0	11
2.091	18	0	2	19	1.7073	6	2	0	13
2.064	30	2	0	20	1.6198	6	2	1	9
2.045	16	0	0	39	1.6143	6	3	0	0
2.008	38	0	2	22	1.5805	46	2	0	15
1.9803	10	2	0	23	1.5646	12	0	0	20
1.9242	8	0	2	25	1.5422	21	3	0	6
1.7335	6	2	0	32	1.5392	18	2	1	11
1.6820	6	0	2	34	1.5217	38	2	0	16
1.6083	7	3	0	0	1.4657	17	2	0	17
1.5836	25	2	0	38	1.4126	13	2	0	18
1.5676	16	1	2	26	1.3982	56	2	2	0
1.5632	23	3	0	12	1.3622	20	2	0	19
1.5371	41	0	2	40	1.3144	5	2	0	20
1.5200	10	1	2	29	1.2692	5	2	0	21
1.5144	21	2	0	41	1.2345	5	3	1	10
1.4494	10	2	0	44	1.2121	6	1	0	25
1.4398	6	2	1	34	1.1179	5	0	0	28
1.3928	52	2	2	0	1.1056	5	1	1	26
1.3889	13	1	0	55					
1.3495	6	0	2	49					
1.3307	10	2	1	50					
1.2945	7	0	2	52					
1.2340	6	1	3	25					
1.2272	20	3	0	42					
1.1087	12	1	1	66					

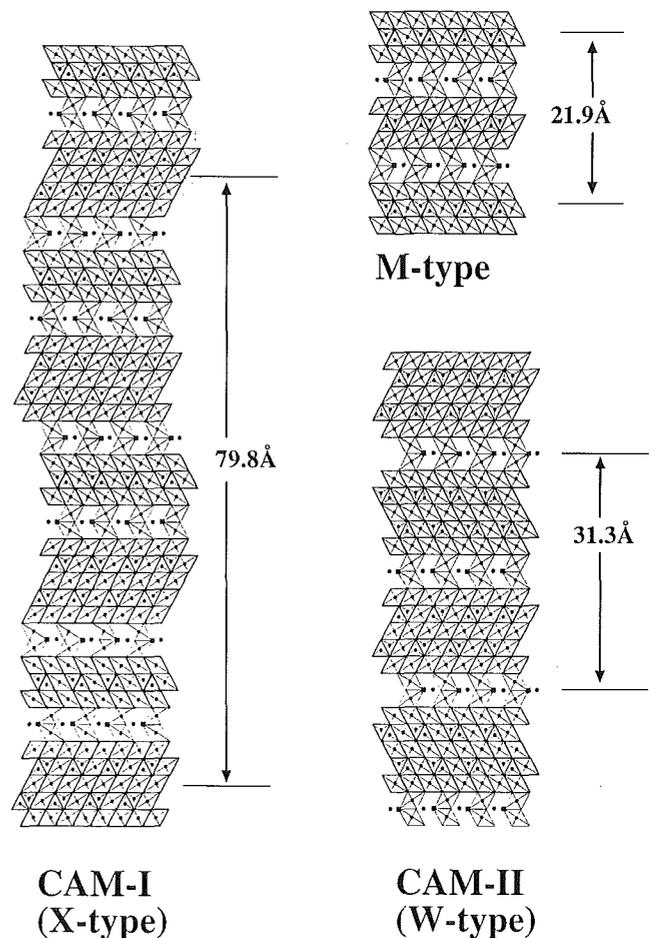


Fig. 4.4 The structure of CAM-I (X-type) and CAM-II (W-type) projected on the (110) plane. The c-axis lengths of unit cells are indicated. For reference, magnetoplumbite structure (M-type) is also shown. Filled rectangles are representing the large cations (Ca<sup>2+</sup>), and filled and open circles are Al ions. Oxygens are not shown but situated at the end of the bonds expressed in thin lines.

ネル構造をもち、 $MgAl_2O_4$ の組成をもつ単位、また、Mとは、 $GAl_2O_9$ で表される構造単位で、1つのスピネル層と大型の陽イオンGを含む伝導層をもつ構造単位である。MP構造とは、まさに、このMが単位格子中に2つ積み重なった構造である。Yの構造単位は、 $G_2Mg_2Al_{12}O_{22}$ で表され、伝導層が2重になった構造をもった特殊な構造で、今回の系では、観察されていない。これらの3つの構造単位の積み重なりの様式によりいろいろな構造が導かれるが、これまで六方晶フェライト系の化合物では、Fig. 4.5に示すように、 $MnS$ 系( $n=1, 2, 3, \dots$ , 例えば,  $MS, M_2S, M_3S$ など),  $MpYn$ 系( $p, n=1, 2, 3, \dots$ )の2系統が知られている。今回のCAM-I, CAM-IIをこの方法で表すと、前者は、 $M_2S$ で、後者はMSということが出来る。両者とも、 $MnS$ 系に属している。なお、この $M_2S$ は、従来フェライトの分野では、X-typeと呼ばれていた構造で、MSは、Y-typeと呼ばれていたものである。

なお、CAM-I, CAM-IIの組成の実際の分析値は、構造から予想される理想組成、CAM-I( $CaMgAl_{14}O_{23}$ ),

CAM-II( $CaMg_2Al_{16}O_{27}$ )から少しMgが少ない方向にずれていることが表よりわかる。相関係からもMgが少ない方向にずれていることが明らかであるが、その変化より、 $3Mg^{2+}=2Al^{3+}+Vacancy$ という欠陥によって不定比組成の固溶領域をもっていることが想定される。FZ法により得られた結晶は、最もMgが少ない固溶領域の端の組成である。

### 4.3 SrO- $Al_2O_3$ -MgO系

Caよりもイオン半径の大きいSrは $\beta$ 型であることが予測される。SrO- $Al_2O_3$ -MgO系では、すでに $SrAl_{12}O_{19}$ と $SrMgAl_{10}O_{17}$ が知られており、前者は、MP型、後者は、 $\beta$ 型の構造を持つ<sup>12,13)</sup>。SrO- $Al_2O_3$ -MgO系について、 $Al_2O_3$ の近傍の相関係をさらに詳細に調べたところ、既知の2つの化合物に加え、 $SrAl_{12}O_{19}$ (SA6)と $SrMgAl_{10}O_{17}$ (SAM-II)を結ぶ線の真ん中に、新しいヘキサアルミネート化合物であるSAM-I( $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$ )を見いだすことが出来た<sup>16)</sup>(Fig. 4.6)。これは、粉末X線パターンから、目的としているヒボナイト系化合物であることが予想された。

SAM-Iおよび-IIの構造を調べるため、CAM-I, CAM-IIと同様に、FZ法によって単結晶を育成した。これらを用いて単結晶4軸X線構造解析を行った<sup>16)</sup>が、結晶学的データをTable 4.5に、解析の結果(位置のパラメーター)を、各々、Table 4.6, 4.7に示す。

X線構造解析の結果より、SAM-IIはこれまで予想されていたように、典型的な $\beta$ 型の構造であることが

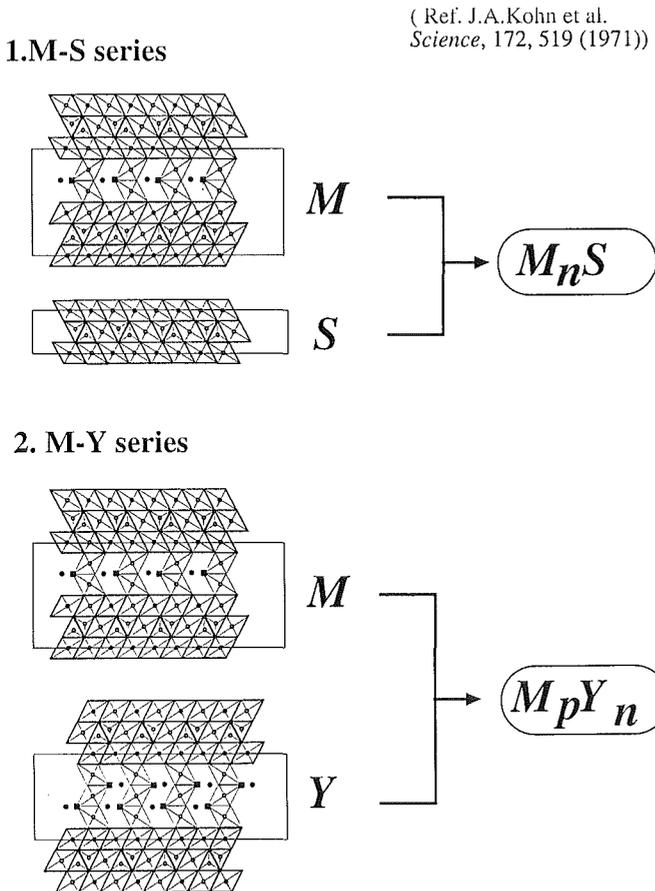


Fig. 4.5 Schematic representation of two series of polytypic compounds in magnetoplumbite structure. The marks are the same as Fig. 4.2.

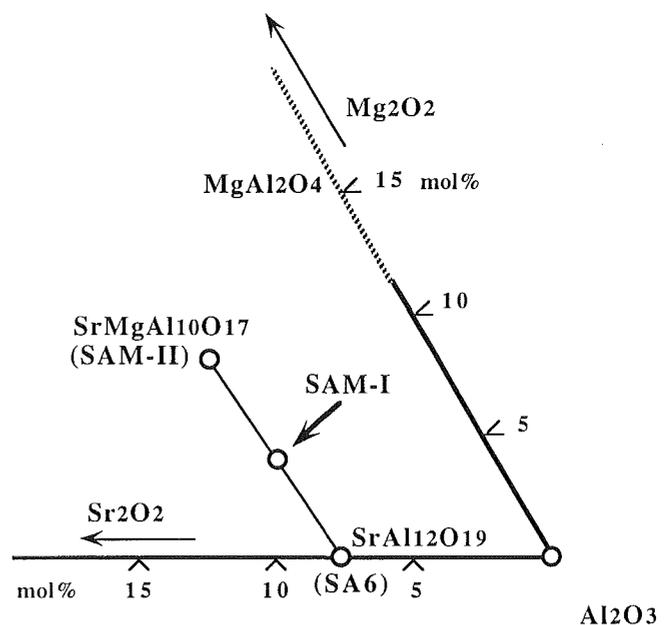


Fig. 4.6 The ternary phases SAM-I and SAM-II in the system SrO- $Al_2O_3$ -MgO.

確認された。一方、SAM-Iは $\beta$ 型の伝導層とMP型の伝導層を持ち、この2種類の伝導層がスピネル層をはさんで交互にc軸方向に積み重なった層状化合物であることがわかった。c軸に垂直に投影した構造図をFig. 4.7に、また、層状に原子配置を示した構造図をFig. 4.8に示した。このスピネル層は、正常な厚さのスピネル層である。相平衡図においてもSAM-Iは、

$\beta$ 型の伝導層を持つSAM-IIと、MP型の伝導層を持つ $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ のちょうど中間に存在していることから、この構造が理解できる。c軸長をみても、SA6は、22.00 Åで、SAM-IIは、22.399 Åであり、SAM-Iは、22.23 Åとちょうど中間の値となっている。これは、c軸長が伝導層のタイプと密接に関連しているためである<sup>10)</sup>。

Table 4.5 Crystallographic Data of Sr·Mg-Hexaaluminates

	SAM-I	SAM-II
Symmetry	Hexagonal	Hexagonal
Space Group	$P\bar{6}m2$	$P6_3/mmc$
Cell Const.	$a = 5.583(1) \text{ \AA}$ $c = 22.225(5) \text{ \AA}$ $V = 599.92 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 5.620(1) \text{ \AA}$ $c = 22.400(2) \text{ \AA}$ $V = 612.57 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
Formula <sup>a</sup>	$\text{Sr}_{1.86}\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{22.3}\text{O}_{36}$	$\text{Sr}_{0.92}\text{Mg}_{0.91}\text{Al}_{10.1}\text{O}_{17}$
Formula(Ideal)	$\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

a. Experimental. By EPMA

このような $\beta$ 型とMP型の構造単位が交互に積み重なった構造は、ナトリウムとランタンのような1価と3価の異種の陽イオンを含むヘキサアルミネート化合物に見出されているのみであり<sup>27,28)</sup>、同一イオンの場合には、これまで報告例はない。1, 3価混合のヘキサアルミネート化合物の場合、1価のイオンが $\beta$ 型の伝導層に入り、3価の希土類イオンがMP型の伝導層にはいる。部分的な構造がまさに各々が単独でとる構造を反映しており、両者ともMgの添加によって伝導層の構造が変わらないことを反映している。今回のSrの場合、やや特殊であるといえる。イオン半径は、伝導層の種類を決定する主な因子であることがわかっているが、Srの場合、ちょうど2つの構造型の境界のイオン半径を持つ。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系におい

Table 4.6 The Positional and Thermal Parameters of SAM-I

Atom	Site	Number per unit cell	Positional parameters <sup>a</sup>		Thermal parameters <sup>b</sup> × 10 <sup>4</sup>				Beq
			x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	
Sr(1)	1e	1	2/3	0	52(5)	63(8)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.44(4)
Sr(2)	3k	0.91(1)	0.3105(12)	1/2	358(64)	95(12)	305(68)	0	1.7(5)
Al(1)	6n	6	0.8316(4)	0.1405(1)	18(9)	57(8)	-2(15)	-10(9)	0.28(11)
Al(2)	6n	6	0.1667(4)	0.35540(9)	36(9)	78(9)	19(15)	25(10)	0.39(11)
Al(3)	2h	2	1/3	0.2202(2)	59(12)	114(21)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.61(9)
Al(4)	2i	2	2/3	0.2729(2)	29(10)	46(15)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.28(7)
Al(5)	2h	2	1/3	0.0589(2)	26(10)	66(17)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.31(7)
Al(6)	2i	2	2/3	0.4249(2)	42(9)	16(30)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.39(7)
Al(7)	2g	2	0	0.2478(3)	37(8)	30(14)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.28(6)
Al(8)	2g	1	0	0.0100(5)	10(16)	184(72)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.54(21)
O(1)	6n	6	0.1527(7)	0.1962(2)	33(25)	62(18)	9(37)	-22(15)	0.37(25)
O(2)	6n	6	0.8440(7)	0.2997(2)	36(23)	33(14)	10(36)	5(17)	0.31(24)
O(3)	6n	6	0.5030(8)	0.1010(2)	34(20)	42(20)	10(34)	4(20)	0.31(24)
O(4)	6n	6	0.4949(8)	0.3988(2)	40(22)	92(22)	31(36)	-8(19)	0.41(25)
O(5)	2i	2	2/3	0.1917(4)	22(19)	79(35)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.32(14)
O(6)	2h	2	1/3	0.3050(4)	41(22)	61(39)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.38(16)
O(7)	2g	2	0	0.1002(4)	34(22)	42(40)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.29(16)
O(8)	2g	2	0	0.3936(6)	37(21)	72(34)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.38(15)
O(9)	3j	3	0.1807(7)	0					0.222(6)
O(10)	3k	1	0.6359(20)	1/2					0.67(2)

a.  $y = 2x$ . b.  $U_{22} = U_{11}$ ,  $U_{23} = -U_{13}$ . The thermal temperature factor is expressed as:

$$\exp(-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})). \quad B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}(\sum_i \sum_j B_{ij}a_i a_j) = \frac{8}{3}\pi^2(\sum_i \sum_j U_{ij}).$$

ては、伝導層は、すべて基本的には、MP型であるが、これは、Caイオンが、 $\beta$ 型の伝導層を形成するほどには、十分に大きくないからである。これとは、対照的にSrは、イオン半径の大きさが、どちらの伝導層にも含まれる大きさである。このような場合、空孔の少ない構造をとってより安定化するであろうことが予想される。すなわち、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ と $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ で、前者は、MP型、後者は、 $\beta$ 型の構造である。そして、中間の組成のSAM-Iは、混成した構造を持つのである。

すでに、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系のヘキサアルミネート化合物の構造を記述するときに用いた構造単位による表記法を拡張すると、次のようになる。 $\beta$ 型の構造単位を $\beta$ (組成は、 $\text{GAl}_{11}\text{O}_{17}$ )と表すことにすると、MP型の構造単位( $\text{GAl}_{12}\text{O}_{19}$ )は、すでに述べたようにMで表されるから、SAM-Iは、 $M\beta$ となり、SAM-IIは、 $\beta\beta$ となる。SA6は、MMである。

#### 4. 4 BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系

BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系については、2成分系であるBaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の2つの化合物( $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ と $\text{Ba}_{2.33}\text{Al}_{21.33}\text{O}_{34.33}$ )<sup>7-9, 29)</sup>のほかに、これまで、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{24}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ 、 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{11}\text{O}_{25}$ <sup>1, 2)</sup>の3つの化合物が報告されていた。そのうち、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{25}$ に関してその存在と $\beta$ 型の構造であることが確認されていたが、その他の2つの化合物については、ほとんどなにも知られていなかった。今回の研究によって、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ の存在は、確認できなかったが、BAM-II( $\text{BaMg}_3\text{Al}_{11}\text{O}_{25}$ )を

見いだすことが出来た<sup>17)</sup>。相図をFig. 4.9に示した。この構造を調べるため、FZ法による単結晶育成を行い、得られた単結晶を用いてX線構造解析を行った<sup>18)</sup>。結晶学的データをTable 4.8に、解析結果をTable 4.9に示す。解析の結果、BAM-IIは $\beta$ 型の伝導層と通常のスピネル層より33%厚くなったスピネル層が交互に積み重なった層状化合物であることがあきらかとなった

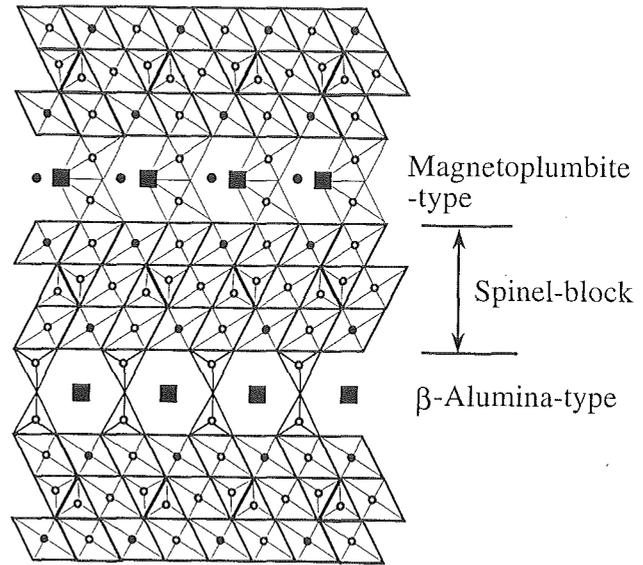


Fig. 4.7 The structure of SAM-I projected on the (110) plane. The c-axis lengths of unit cells are indicated. Filled rectangles are representing the large cations( $\text{Sr}^{2+}$ ), and filled and open circles are Al ions. Oxygens are not shown but situated at the end of the bonds expressed in thin lines.

Table 4.7 The Positional and Thermal Parameters of SAM-II

Atom	Site	Number per unit cell	Positional parameters <sup>a</sup>		Thermal parameters <sup>b</sup> × 10 <sup>4</sup>				Beq
			x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	
Sr	6h	1.84(1)	0.6891(7)	1/4	259(15)	409(35)	95(4)	0	1.88(16)
Al(1)	12k	12	0.8341(1)	0.10688(3)	47(3)	46(4)	64(3)	-1(5)	0.42(3)
Al(2)	4f	4	1/3	0.02412(7)	69(5)	U <sub>11</sub>	62(6)	0	0.53(3)
Al(3)	4f	4	1/3	0.17491(7)	54(5)	U <sub>11</sub>	29(5)	0	0.36(3)
Al(4)	2a	2	0	0	53(7)	U <sub>11</sub>	43(8)	0	0.39(5)
O(1)	12k	12	0.1537(3)	0.05222(8)	66(7)	90(12)	64(6)	-23(9)	0.56(7)
O(2)	12k	12	0.5055(3)	0.15003(7)	51(6)	50(9)	85(7)	-5(10)	0.49(7)
O(3)	4f	4	2/3	0.0596(2)	56(10)	U <sub>11</sub>	107(15)	0	0.58(7)
O(4)	4c	4	0	0.1456(2)	48(10)	U <sub>11</sub>	66(13)	0	0.43(7)
O(5)	6h	2	0.3085(24)	1/4	352(89)	155(87)	32(22)	0	1.59(49)

a.  $y = 2x$ . b.  $U_{12} = 1/2 U_{22}$ ,  $U_{13} = 1/2 U_{23}$ , The thermal temperature factor is expressed as:

$$\exp(-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + 2hka*b*U_{12} + 2hla*c*U_{13} + 2klb*c*U_{23})). \quad \text{Beq} = \frac{4}{3}(\sum_i \sum_j B_{ij}a_{ij}) = \frac{8}{3}\pi^2(\sum_i \sum_j U_{ij}).$$

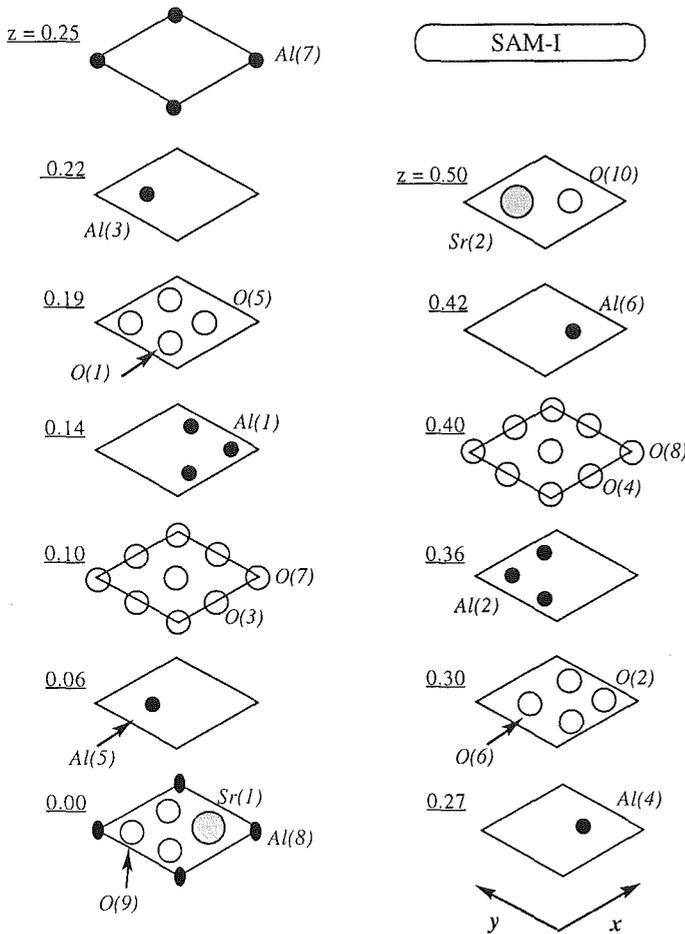


Fig. 4.8 The structure of SAM-I, shown in section-wise at various z-value. The c-axis lengths of unit cells are indicated. Large filled circles are representing the large cations ( $\text{Sr}^{2+}$ ), small filled circles are Al ions, and large open circles are oxygens.

た (Fig. 4.10)。この構造は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  系において狭い存在領域を持っている、いわゆる、 $\beta'''$  アルミナ ( $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ ) と同じである<sup>30)</sup>。同様な構造は、すでに述べた  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  系のヘキサアルミネートである CAM-II ( $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ ) にみられるが、この場合は、伝導層が MP 型であって、 $\beta'''$  アルミナや BAM-II の  $\beta$  型の伝導層とは、異なっている。

EPMA による組成分析によって、結晶は、Al-rich 側に組成がずれており、Ba が少し欠けていることがわかった。Ba の欠陥をみるために、Ba の占有率を変化させて解析を行ったところ、伝導層が1つおきに Ba の空孔欠陥を含むことがわかった。このような分布のために、 $\beta'''$  アルミナ構造の本来の空間群  $P6_3/mmc$  より対称性の落ちた  $P6m2$  になっているものと考えられる。

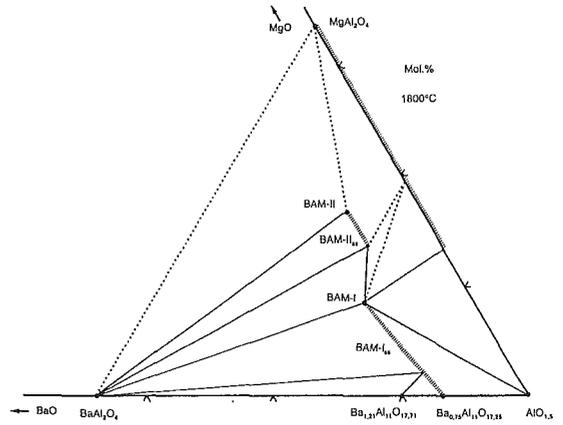


Fig. 4.9 Phase relations in the Al-rich part of the system  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  at  $1800^\circ\text{C}$ . The system is subsolidus throughout. BAM-I:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{10+4}\text{O}_{17+3x/4}$  with  $0 \leq x \leq 1$ . BAM-II:  $\text{Ba}_2\text{Mg}_{6-3y}\text{Al}_{28+2y}\square_y\text{O}_{50}$  with  $0 \leq y \leq 0.3$ . Tie lines are given in solid and dotted lines, and solid solution series are given in hatched lines.

Table 4.8 Crystallographic Data for BAM-II

Symmetry	Hexagonal
Space group	$P\bar{6}m2$
Cell const.	$a = 5.638(2) \text{ \AA}$ $c = 31.983(5) \text{ \AA}$ $V = 880.4(3) \text{ \AA}^3$ $z = 1$
Formula <sup>a</sup>	$\text{Ba}_{1.84(4)}\text{Mg}_{5.0(2)}\text{Al}_{28.8(2)}\square_y\text{O}_{50}$
Formula (ideal)	$\text{Ba}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{28}\text{O}_{50}$

<sup>a</sup> Experimental value, determined by EPMA.

#### 4. 5 MgO 添加による構造の変化

アルカリ土類酸化物とアルミナの 2 元系に MgO を加えた場合、この Mg は、伝導層中に入らず、スピネル層中の 3 価の Al イオンが 2 価の Mg イオンで置換されることになる。このとき、Al イオンと Mg イオンの価数の違いから構造に欠陥が生じたり、構造の一部が修飾される。アルカリ土類酸化物とアルミナの 2 元系に MgO を加えた場合について、これまで行った結果をまとめると構造修飾には、いくつかの型が見出される。  
タイプ1：伝導層の修飾。

スピネルブロック中の 3 価の Al イオンが 2 価の Mg イオンで置換されることによる電荷の補償のため、伝導層に欠陥を生じたり、伝導層のタイプ ( $\beta$  アルミナと MP) が変化することによって電荷補償を行う様式。

タイプ2：スピネル層の修飾。

スピネルブロック中の 3 価の Al イオンが 2 価の Mg イオンで置換されるのではなく、スピネル層にス

Table 4.9 Positional and Thermal Parameters of BAM-II

Atom	Site	Number per unit cell	Positional parameters <sup>a</sup>		Thermal parameters <sup>b</sup> ( $\times 10^4$ )				$B_{eq}^c$
			x	z	$U_{11}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	
Ba(1)	3j	0.87(1)	0.010(5)	0	288(103)	42(22)	224(115)	0	1.35(77)
Ba(2)	1b	1	0	1/2	171(10)	131(25)	0.5U <sub>11</sub>	0	1.24(9)
Al(1)	6n	6	0.1652(15)	0.1019(4)	205(28)	196(36)	113(43)	36(22)	1.56(30)
Al(2)	6n	5.73(4)	0.4984(18)	0.2505(6)	74(12)	58(12)	29(18)	23(18)	0.57(15)
Al(3)	6n	6	0.8320(9)	0.3972(3)					0.178(3)
Al(4)	2g	2	0	0.1956(7)	93(30)	90(45)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.73(20)
Al(5)	2g	1.74(5)	0	0.3072(8)	56(29)	78(47)	0.5U <sub>11</sub>	0	0.50(20)
Al(6)	2h	2	1/3	0.3417(6)					1.00(9)
Al(7)	2h	2	1/3	0.4460(4)					0.111(5)
Al(8)	2i	2	2/3	0.0525(5)	270(29)	94(54)	0.5U <sub>11</sub>	0	1.67(22)
Al(9)	2i	1.77(5)	2/3	0.1600(6)					0.372(7)
Al(10)	2h	2	1/3	0.1768(6)	92(20)	341(75)	0.5U <sub>11</sub>	0	1.38(23)
Al(11)	2i	2	2/3	0.3215(4)					0.03(1)
O(1)	6n	6	0.8396(17)	0.0718(8)					0.88(1)
O(2)	6n	6	0.4897(19)	0.1400(7)					0.55(1)
O(3)	6n	6	0.1777(16)	0.2150(7)					0.60(1)
O(4)	6n	6	0.8132(17)	0.2832(7)					0.85(1)
O(5)	6n	6	0.5166(19)	0.3564(7)					0.78(1)
O(6)	6n	6	0.1652(19)	0.4276(8)					0.57(1)
O(7)	2g	2	0	0.1318(8)					0.14(1)
O(8)	2g	2	0	0.3621(9)					0.64(2)
O(9)	2h	2	1/3	0.0758(12)					0.92(2)
O(10)	2h	2	1/3	0.2839(9)					0.24(1)
O(11)	2i	2	2/3	0.2194(10)					1.23(2)
O(12)	2i	2	2/3	0.4241(11)					0.35(2)
O(13)	1e	1	2/3	0					0.55(3)
O(14)	1d	1	1/3	1/2					0.86(3)

<sup>a</sup>  $y = 2x$ , <sup>b</sup>  $U_{22} = U_{11}$ ,  $U_{23} = -U_{13}$ . The thermal temperature factor is expressed as  $\exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$ . <sup>c</sup>  $B_{eq} = \frac{1}{3}(\sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j) = \frac{1}{3}\pi^2(\sum_i \sum_j U_{ij})$ .

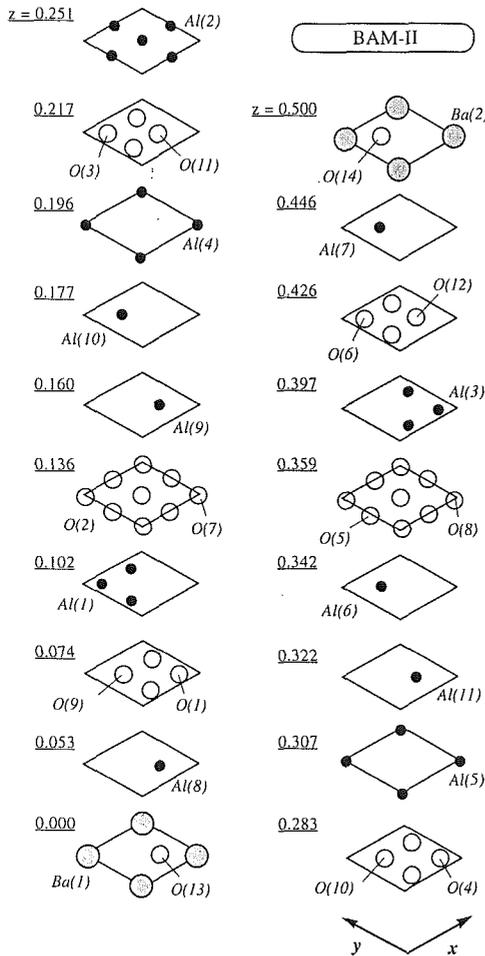


Fig. 4.10 The structure of BAM, shown in section-wise at various z-value. Large filled circles are representing the large cations ( $Ba^{2+}$ ), small filled circles are Al ions, and large open circles are oxygens.

スピネル単位 ( $Mg_{2-x}Al_{4+x}O_8$ ) が挿入され、拡大されたスピネル層となる。

伝導層のタイプ ( $\beta$  アルミナと MP) の違いだけに注目した場合、MgO 添加による構造の変化は、Fig. 4.11 に示すようなダイアグラムで表すことができる。図には、アルカリ土類酸化物のほかに 2 価の陽イオンのデータも入れてある<sup>31)</sup>。MgO 添加によって、伝導層のタイプが変化を起こさないときには、構造の他の部分に、構造修飾が起こることになるが、これは、スピネル層の修飾という様式になる。例えば、CaO- $Al_2O_3$ -MgO 系で CAM-I ( $CaMgAl_4O_{23}$ )、CAM-II ( $CaMg_2Al_6O_{27}$ ) の 2 つの化合物は、このタイプ 2 の修飾が起こっている。ここでは、アルカリ土類酸化物とアルミナの 2 元系のヘキサアルミネートである  $CaAl_{12}O_{19}$  にみられる MP 型の伝導層を変化させることなく、拡大されたスピネル層となることによって電荷補償をおこなっている。

SrO- $Al_2O_3$ -MgO 系の場合、 $SrAl_{12}O_{19}$  は MP 構造を持つことが知られている。SAM-I ( $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$ ) の場合、 $\beta$  型の伝導層と MP 型の伝導層がスピネル層をほとんど交互に積み重なった層状化合物であるので、3 価の Al イオンが 2 価の Mg イオンで置換されることによる電荷補償は、タイプ 1 で、伝導層の修飾によることがわかる。SAM-II は伝導層がすべて  $\beta$  型であり、電荷補償は、同じく伝導層の修飾によるものである。

BaO- $Al_2O_3$ -MgO 系の場合、BaO- $Al_2O_3$  系の 2 元系のヘキサアルミネートである  $Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$  では、 $\beta$  型の伝導層を持つが、MgO を添加しないうちから伝導層

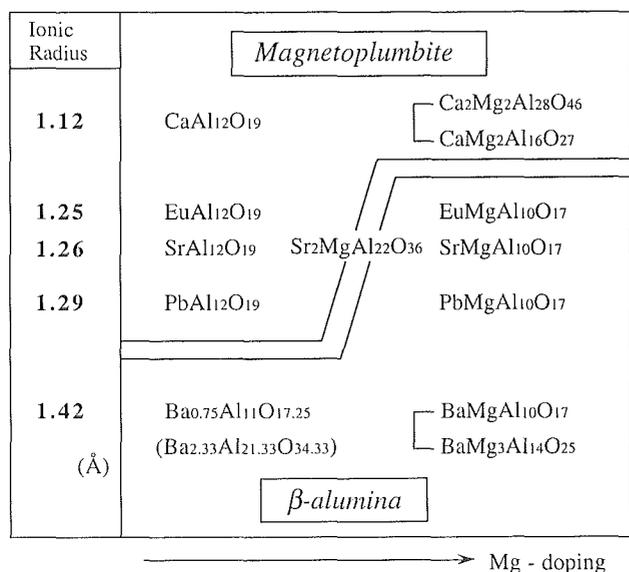


Fig. 4.11 Diagram of the structure type change in the hexaaluminates containing divalent cation by MgO doping.

に欠陥と格子間酸素を持っている。BAM-I (BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)では、このβ型の伝導層の空孔欠陥が消失する。しかし伝導層の基本的なタイプは、変化しない。さらに、MgOを添加するとBAM-II (BaMg<sub>3</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>)ができるが、BAM-IIはβ型の伝導層と通常のスピンル層より33%厚くなったスピンル層が交互に積み重なった層状化合物で、この場合は、タイプ2のスピンル層の修飾による、電荷補償であり、拡大されたスピンル層となることによって電荷補償をおこなっている。

このようにイオン半径の小さいものでは、伝導層がMP型、大きいものでは、β型となるのが基本で、Mg添加によって、スピンル層が装飾される様式をとるが、中間的なイオン半径のものでは、スピンル層の修飾よりも、伝導層のタイプを変化させて、MP型かβ型のタイプとなる様式がみられる。

#### 参考文献

- 1) J. M. P. J. Versteegen and A. L. N. Stevels, J. Lumin. 9, 406(1974).
- 2) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, J. Electrochem. Soc. 123, 691(1976).
- 3) M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, Chem. Letter. 767(1987).
- 4) C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore and D. Glick, Acta Crystallogr. Sect. B 27, 1826(1971).
- 5) N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 54, 70(1984).
- 6) N. Iyi, Z. Inoue and S. Kimura, J. Solid State Chem. 54, 123(1984).
- 7) N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 52, 66(1984).
- 8) N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 60, 41(1985).
- 9) N. Iyi, Y. Bando, S. Takekawa and Y. Kitami, J. Solid State Chem. 64, 220(1986).
- 10) N. Iyi, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 83, 8-19(1989).
- 11) K. Kato and H. Saalfeld, N. Jb. Miner. Abh. 109, 192(1968).
- 12) A. Utsunomiya, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo and H. Kojima, J. Solid State Chem. 75, 197(1988).
- 13) A. J. Lindop, C. Matthews and D. W. Goodwin, Acta Crystallogr. Sect. B 31, 2940(1975).
- 14) M. Goebbels, E. Woermann and J. Jung, J. Solid State Chemistry 120, 358(1995).
- 15) N. Iyi, M. Goebbels and Y. Matsui, J. Solid State Chemistry 120, 364(1995).
- 16) N. Iyi and M. Goebbels, J. Solid State Chemistry 122, 46(1996).
- 17) M. Goebbels, E. Woermann and S. Kimura, J. Solid State Chemistry 136, 253(1998).
- 18) N. Iyi, M. Goebbels, and S. Kimura, J. Solid State Chemistry 136, 258-262(1998).
- 19) R. V. Kumar and D. A. R. Kay, Metallurg. Trans. 16B, 107(1985).
- 20) D. J. Fay and R. V. Kumar, Scand. J. Metall. 22, 266(1993).
- 21) A. Petric, private communication(1988).
- 22) P. B. Braun, Philips Res. Rep. 12, 491(1957).
- 23) J. A. Kohn and D. W. Eckart, Z. Kristallogr. 119, S 454(1964).
- 24) R. O. Savage and A. Tauber, J. Amer. Ceram. Soc. 47, 13(1964).
- 25) J. A. Kohn, D. W. Eckart and C. F. Cook, Jr., Science 172, 519(1971).
- 26) A. Collomb, O. Abdelkader, P. Wolfers, J. C. Guitel and D. Samaras, J. Magn. Magn. Mat. 58, 247(1986).
- 27) J. P. Barret, D. Vivien and J. Thery, Mat. Res. Bull. 18, 59(1983).
- 28) A. Kahn and J. Thery, J. Solid State Chem. 64, 102(1986).
- 29) F. Haberey, G. Oehlschlegel and K. Sahl, Ber. Dt. Keram. Ges., 54, 373(1977).
- 30) M. Bettmann and L. Ternner, Inorg. Chem. 10, 1442(1971).
- 31) N. Iyi, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 85, 318(1990).

## 第5章 原料供給二重るつぼ法による不定比組成制御に関する研究

### CRYSTAL GROWTH OF NONSTOICHIOMETRIC OXIDE MATERIALS USING DOUBLE CRUCIBLE CZ METHOD

#### 5. 1 INTRODUCTION

A wide variety of oxide single crystals are of interest for use in optical applications. Most of these materials are multi-component oxides (intermediate oxide compounds) and, in a strict sense, are nonstoichiometric in the ratio of constituent cations due to defects in the crystal. (In this paper, the nonstoichiometry of intermediate oxide compounds refers to the variation in the ratio between constituent cations. Nonstoichiometry caused by change in the ratio of cations to oxygen is not considered.) For optical applications, structures and densities of the intrinsic defects substantially influence properties.

Some oxide materials used for such applications exhibit important common nature in their nonstoichiometry<sup>1,2)</sup>. In this paper, the characteristic nature of nonstoichiometric oxide materials such as  $Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$  (GGG in abbreviation),  $LiNbO_3$  (LN) and  $Bi_{12}SiO_{20}$  (BSO), and the relationship between their properties and nonstoichiometry will be briefly discussed. All show wide variations in their properties, depending on the growth conditions and melt compositions from which the crystals were grown.

The main oxide crystals commercially produced for optical applications have been grown by the Czochralski (CZ) method. Because the crystals with specific composition along the growth axis cannot be grown from an off-congruent melt in the ordinary CZ method, they have been grown intentionally from a melt of composition as close as possible to the congruent melt composition. In the conventional CZ growth, there are two main disadvantages; one is that if crystals are grown from melts of off-congruent compositions or from a melt doped with a particular component, the composition of the growing crystal varies according to the progress of the crystallization. The other disadvantage is that the melt depth changes (decreases) as the crystallization progress. This causes some significant changes in thermal conditions and melt convections during the growth<sup>3,4)</sup>, and consequently makes

growth of single crystals with high homogeneity difficult.

In order to overcome these problems in the conventional CZ method, we have developed a double crucible CZ method. The idea of using a double crucible was first proposed in the fifties in order to realize homogeneous doping of particular components in Ge and Si crystals<sup>5,6)</sup>. Such technology was not commercially utilized until recently. Now, the double crucible method is once again attracting attention as some companies are applying it to the commercial production of doped Si crystals<sup>7)</sup>. Although a similar method has been applied to single crystal growth of some oxides such as Nd-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  and LN, this technology has not yet been sufficiently developed<sup>8,9)</sup>. In this paper, some essential techniques of our double crucible CZ method and its application to single crystal growth of LN under nonstoichiometric control will be demonstrated.

#### 5. 2 NONSTOICHIOMETRIC NATURE OF GGG AND LN

Some oxide materials such as GGG, LN and  $LiTaO_3$  (LT) exhibit common behavior in their nonstoichiometry, as summarized by Carruthers<sup>1)</sup>. That is, each nonstoichiometric solid solution range only expands toward one excess component side. In the case of GGG, at high temperature, some excess Gd ions occupy the octahedral site coordinated with 6 oxygens by substituting Ga ions there. Because Ga ions hardly occupy the Gd dodecahedral sites coordinated with 8 oxygens, the GGG solid solution expands only toward the Gd component side<sup>10,11)</sup>. In the case of LN and LT, their solid solution ranges expand only toward the Nb and Ta component sides, respectively<sup>12-15)</sup>. These materials are typical oxide single crystals, commercially produced by the Czochralski method, that exhibit considerably wide nonstoichiometric solid solutions. In these case, the solid phase of the stoichiometric composition coexists

with a melt of eutectic composition and the nonstoichiometry expands toward only one component side, as schematically illustrated in Fig. 5.1. Therefore, the congruent melting composition shifts toward the excess component side of the stoichiometric composition. Table 5.1 is a generalization of a nonstoichiometric solid solution which is caused by an anti-site defect at one component site in the crystal. In this case, the compositional deviation from stoichiometry is directly caused by the density of defects. Therefore, a crystal of congruent composition contains a certain amount of defects. In the materials mentioned above, such defect densities are larger by 2 or 3 orders than ordinary impurity concentration levels.

Fig. 5.2 shows the compositional relationship between GGG garnet and the melt. Brandle et al.<sup>16)</sup> reported the dependence of GGG lattice parameters on the melt compositions. "x" in the figure (percentage of Gd ions substituting the octahedral site in GGG) was calculated from an equation given by Al-

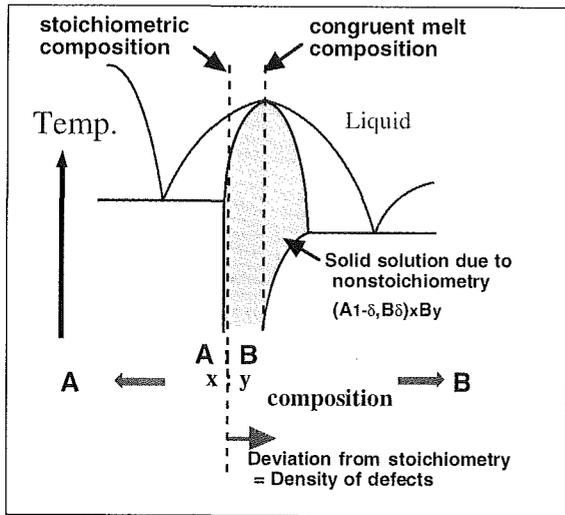


Fig. 5.1 Part of schematic phase diagram of nonstoichiometric solution expanding toward one component side associated with anti-site defects.

Table. 5.1 Nonstoichiometric solid solution range of some oxide materials.

compound	nonstoichiometric range	congruent composition
Gd <sub>3+δ</sub> Ga <sub>5-δ</sub> O <sub>12</sub>	δ = +0.30 to -0.002	δ = +0.05
Li <sub>1-5δ</sub> Nb <sub>1+δ</sub> O <sub>3</sub>	+0.031 to 0	+0.0092
Li <sub>1-5δ</sub> Ta <sub>1+δ</sub> O <sub>3</sub>	+0.025 to 0	+0.0066

after J.R.Carruthers (1975)

ibert et al.<sup>11)</sup> for the relationship between the GGG composition and lattice parameters. The plotted points are almost linear. Although there is no data for melt compositions below 35.7 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol %, it looks as if x increases proportionally with the deviation of melt composition from 30 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol %. This 30 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol % is coincident with an eutectic composition in the Ga-rich side of GGG<sup>11,17)</sup>. In the case of GGG, Gd and Ga cations are both trivalent, and this nonstoichiometric substitution does not cause other defects in the GGG crystal structure. Although the lattice parameter, which is one of the most important properties for use as a substrate material, is strongly dependent on this substitution, it is not yet clear whether this substitution influences the optical properties of GGG.

Fig. 5.3 shows the corresponding relationship for the case of LN using the previously reported com-

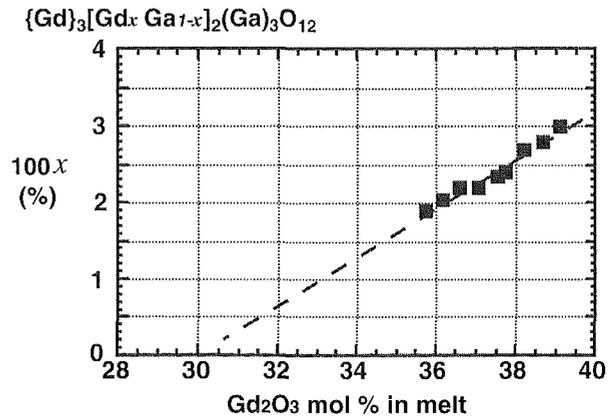


Fig. 5.2 Melt composition and Gd ion percentage at Ga octahedral site in GGG.

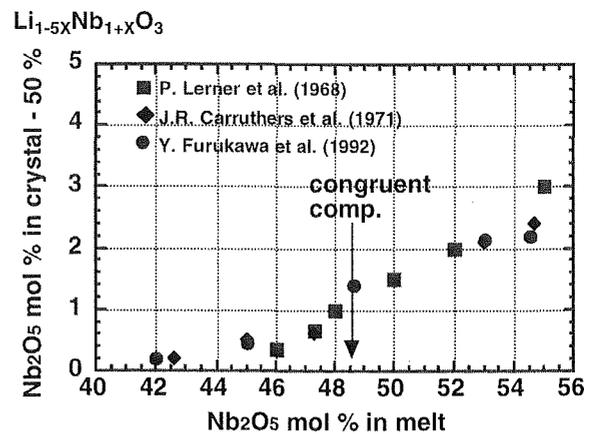
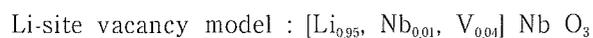
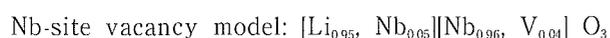


Fig. 5.3 Melt composition and deviation of crystal composition from the LN stoichiometry (excess Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentration).

positional relationships<sup>12,13,18)</sup>. The inductively coupled plasma technique (ICP-AES) and cupferron gravimetric analysis were used for determining the Li and Nb contents, respectively<sup>18)</sup>. The vertical axis represents the deviation of crystal composition from stoichiometry, which is proportional to the density of nonstoichiometric defects. Ignoring the slight scattering of the plotted points (caused by difficulties in obtaining accurate chemical analysis), a linear line fitting would intersect the horizontal axis at about 42 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mol %. This suggests that stoichiometric LN is grown from a melt of this composition and excess Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentration in LN is increasing proportionally to the increase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mol % in the melt. The congruent composition has been reported as being 47.5 ~ 47.6 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mol %<sup>13,19)</sup>.

The excess Nb ions occupying the Li ion site generate cation vacancies necessary for electric charge balance. Two possible defect structure models have been proposed to describe the cation vacancies. They are the Nb-site vacancy model<sup>20)</sup> and the Li-site vacancy model<sup>21)</sup>. In both models, LN crystals of the congruent composition contain large amount of such defects. In the first model, about 5 % of Li-ion sites are occupied by Nb ions and 4 % of Nb-ion sites are vacant. In the latter, about 1 % and 4 % of Li-ion sites are occupied by Nb ions and vacancies, respectively. They are indicated as follow;



(V stands for vacancy.)

Although, it is still being argued which model is more likely for the LN nonstoichiometry<sup>22)</sup>, it has turned out that the defect densities increase proportionally to the excess Nb concentration and in turn strongly influence the optical properties. Fig. 5.4 shows optical absorption spectra of LN crystals grown from different melt compositions. The spectra were measured by using a spectrophotometer, on c-plate samples. The Curie temperatures of the crystals, measured by DTA analysis, are indicated in the figure. Crystal composition can be estimated from the Curie temperature using the equation proposed by O'Bryan et al.<sup>19)</sup>. According to ref.<sup>19)</sup>, Sample 3 with the Curie temperature of 1143 °C was grown from the congruent

melt composition of 48.5 Li<sub>2</sub>O mol %. The other samples were grown from Li-rich melts. The Curie temperature of 1187 °C on Sample 2, grown from a melt of 57.0 Li<sub>2</sub>O mol %, corresponds to a crystal composition of 49.7 Li<sub>2</sub>O mol %. This figure clearly indicates that the absorption decreases in crystals grown from Li-rich melts. Sample 1 was grown from a melt composition of 59.5 Li<sub>2</sub>O mol %. From the compositional relationship summarized in Fig. 5.3, its crystal composition can be regarded to be very close to stoichiometric or, there is a possibility that the composition is Li-rich. Although the wavelength of the absorption edge of Sample 1 is shorter than that of Sample 2, some absorption can be observed as a shoulder between 320 and 370 nm. This absorption has also been observed in stoichiometric LN grown from a K<sub>2</sub>O doped melt<sup>23)</sup>, however, it has not yet been explained.

In addition to the absorption behavior, the optical damage resistance also strongly depends on the [Li] / [Nb] ratio in the crystal. The optical damage is the refractive indices' change under irradiation by a laser beam, resulting from the photorefractive effect of the material. According to Furukawa et al.<sup>18)</sup>, the optical damage was enhanced in LN crystals with composition close to stoichiometric. It has been reported that the optical damage can be suppressed by doping with Mg, Zn and Sc<sup>24-27)</sup>. A blue shift of the absorption edge was also observed for crystals doped with these components. It is noteworthy that the stoichiometry control and doping of particular components exhibit different effects on their optical

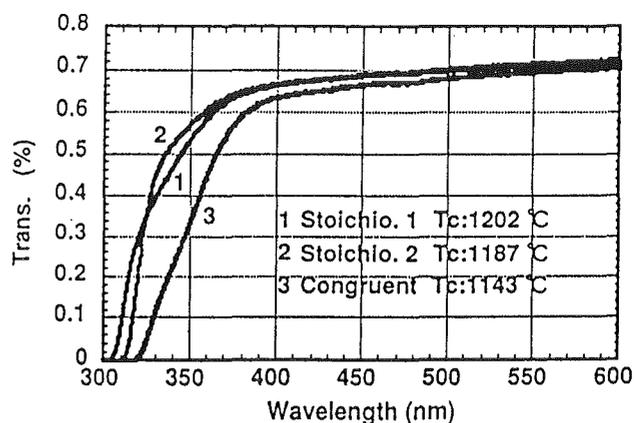


Fig. 5.4 Transmission of LN crystals grown from different melt compositions.

properties. In order to interpret these phenomena, changes in the defect structures depending on the concentration of dopant in the crystal must be clarified<sup>28)</sup>. This is one of the main future objectives in this field.

### 5. 3 NONSTOICHIOMETRY OF BGO AND BSO

In the case of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) and BSO (they are isomorphic and have quite similar phase relationships in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  pseudo-binary systems, respectively), the nonstoichiometric solid solution ranges are considerably narrow compared with LN and GGG. Fig. 5.5 shows part of a schematic phase diagram in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  system reported by Tissot et al.<sup>29)</sup>. So far, it has been almost impossible to detect any differences in the chemical compositions of BGO single crystals by conventional analytical methods. However, from the dependence of some properties of BSO crystals on the melt compositions, the existence of the nonstoichiometric solid solution has been recognized<sup>30,31)</sup>. Although it has been speculated that the main nonstoichiometric defect in BSO and BGO is likely caused by excess Bi ions in the crystal, the solid solution ranges and the detailed defect structure have not yet been clarified<sup>32)</sup>.

In order to clarify the variation in properties of BGO due to the nonstoichiometry, we grew some single crystals of BGO by the Czochralski method from different melt compositions, indicated in Fig. 5.5. Oxide powders,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9999% pure) and  $\text{GeO}_2$  (99.999% pure), were used as starting materials. 700 g of mixture in the ratios indicated in the figure were melted in a platinum crucible of 50 mm diameter and 50 mm height. Crystals less than 100 g weight were grown along the  $\langle 100 \rangle$  direction using an automatic diameter control. The as-grown crystals exhibited obvious differences in their colors; from reddish brown crystal grown from the Bi-rich (8  $\text{GeO}_2$  mol %) melt, to pale yellow grown from the Ge-rich melt (24  $\text{GeO}_2$  mol %). Fig. 5.6a shows their absorption spectra near the absorption edge wavelength, which were calculated from the transmission spectra of plane-parallel polished specimens cut off from the off-facet regions of the crystals. It can be seen from Fig. 5.6a that the BGO absorption strongly depends on the melt composition from which the crystal was

grown. Fig. 5.6b shows the absorption coefficients at particular wavelengths depending on the melt compositions. It can be considered that the absorption coefficient at a particular wavelength is proportional to the density of the related absorption center in the crystal. In the figure, it can be seen that the plotted points are indicating two groups of fitting lines. On the Ge-rich side, these lines converge on the horizontal axis (where the absorption coefficient = 0) approximately at melt composition of 30  $\text{GeO}_2$  mol %. This composition is coincident with the eutectic composition previously reported<sup>29)</sup>. The other group of fitted lines on the Bi-rich side converge to a different melt composition. This fact represents the difference in relationships between the slopes of liquidus and solidus lines for the different sides.

Besides the relationship between the absorption and melt compositions, it has been reported<sup>33)</sup> that an

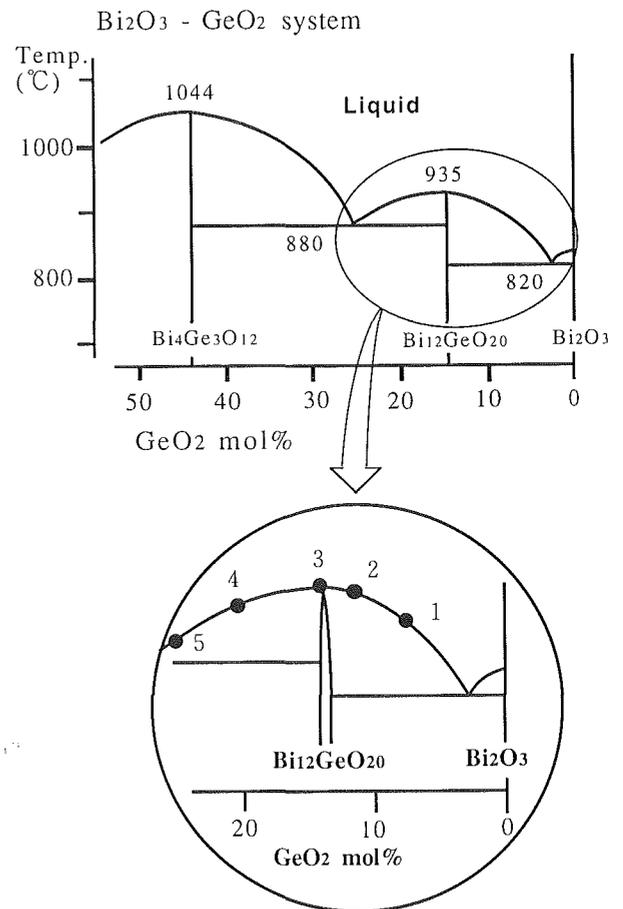


Fig. 5.5 Part of the schematic phase diagram in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  system. BGO crystals were grown from the melts with the following compositions.  $\text{GeO}_2$  mol % 1:8%, 2:12%, 3:14.3%, 4:20%, 5:24%

increase in growth rate causes an increase in absorption. Also, the absorption in the facet region (core) of the crystal was obviously increased. These facts suggest that the absorption is resulting from the defects caused by excess Bi ions, and that such ions are incorporated into crystals from the melts in the same manner as impurities.

In the case of BSO, the relationships between the melt composition and photorefractive properties were investigated by Garrett<sup>34)</sup> and Hisada et al.<sup>35)</sup>

According to Hisada et al.<sup>35)</sup>, a BSO crystal grown from a Si-rich melt exhibited a smaller absorption coefficient and larger two-wave coupling gain coefficient in the diffusion regime (a parameter related to the photorefractive effect) than a crystal grown from a stoichiometric melt. On the other hand, it has been reported that the absorption of BSO crystals doped with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was decreased in the same way as that of BSO grown from a Si-rich melt<sup>36)</sup>. However, Al-doped BSO exhibited a smaller two-wave

coupling gain coefficient than pure BSO<sup>35)</sup>. This means that stoichiometric control of BSO crystal by controlling the melt composition and Al-doping into the crystal have different effects on the photorefractive properties.

#### 5. 4 CRYSTAL GROWTH BY DOUBLE CRUCIBLE CZ METHOD

As mentioned above, some single crystal materials exhibit considerably wide variations in their properties, especially optical properties, by changing the melt compositions from which the crystals are grown. In the conventional CZ growth, however, there are some disadvantages when a crystal is grown from an off-congruent melt. If single crystals with high quality and high homogeneity can be grown from the off-congruent composition melt, the optimum composition could be chosen from the wide selections for particular applications.

We have developed a double crucible Czochralski method equipped with an automatic powder supply system in order to realize the growth of high quality single crystals from the off-congruent melt. For example, this method has been applied to growth of stoichiometric LN crystals (the stoichiometric crystals in Fig. 5.4 were grown by this method). Stoichiometric LN can be grown from the Li-rich (about 58  $\text{Li}_2\text{O}$  mol %) melt as shown in Fig. 5.3. A schematic diagram of the double crucible CZ method is shown in Fig. 5.7. In this method, an ordinary CZ furnace equipped with a radio frequency generator was used. The Pt crucible had a double structure which divided the melt into two parts. The inner crucible was a platinum cylinder (100 mm diameter) placed on the bottom of the outer crucible (140 mm diameter, 70 mm height). The outer melt could enter the inner crucible through the small gap between the bottom of the outer crucible and the inner cylinder. In order to grow stoichiometric LN crystals, the compositions of the inner melt and outer one should be kept Li-rich and stoichiometric, respectively. The weight of the growing crystal was monitored by a load cell. LN stoichiometric powder was supplied to the outer melt at the same rate as the weight increase of the growing crystal by an automatic powder supply

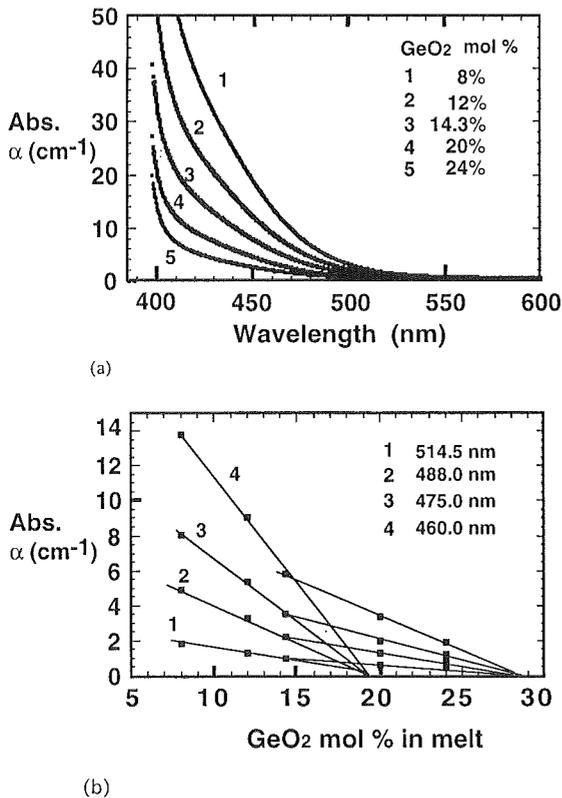


Fig. 5.6 BGO optical properties depending on  $\text{GeO}_2$  concentrations in the melts,  
 (a) Absorption near the absorption edge wavelength,  
 (b) Absorption and  $\text{GeO}_2$  concentrations at particular wavelengths

system attached on the chamber of the CZ furnace (see Fig. 5.8). In this supply system, calcined stoichiometric LN powder was placed in a holding container (hopper). The powder was delivered from the bottom of this container by a cork-screw-like mechanism. The weight of the holding container including the powder was monitored every second by an electronic balance. The weight decrease of the powder in the hopper per certain period was calculated and adjusted to the supply rate by automatically modifying the rotation rate of the cork-screw mechanism. The supply rate was also automatically set from the calculation of the weight increase of growing crystal during a certain period (for example, 10 minutes). Fig. 5.9 shows the weight increase of the

growing crystal at a rate of 3.5 g/h monitored by the load cell and the supplied powder weight (decrease of powder weight in the container). The latter is plotted at an offset of 10 g to its real value because otherwise it is superimposed on the former in the figure. It can be seen that the supply rate was changing to follow even the smallest variation in the weight increase rate monitored by the load cell. This means that the automatic system was working well. Fig. 5.10 shows an example of LN single crystal grown by this method. The maximum size of stoichiometric LN grown so far, using this system, was 5.5 mm diameter, 140 mm long and about 850 g weight. The difference in the Curie temperatures through the crystal (from neck to tail) was about 1 °C.

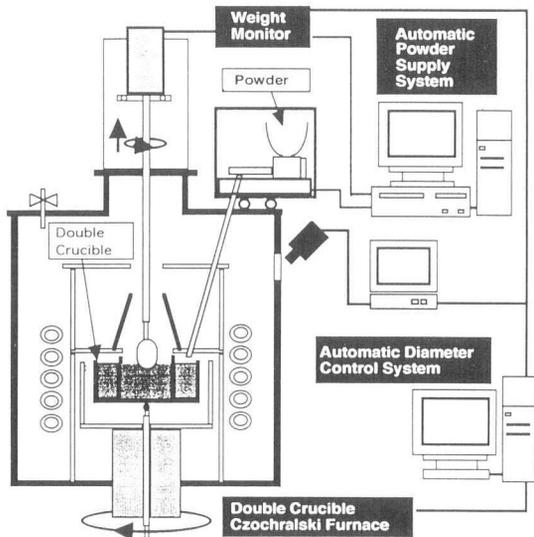


Fig. 5.7 Diagram of double crucible CZ method with full automatic powder supply system.

### 5. 5 SUMMARY

There are numerous kinds of single crystals which received given attention as possible materials

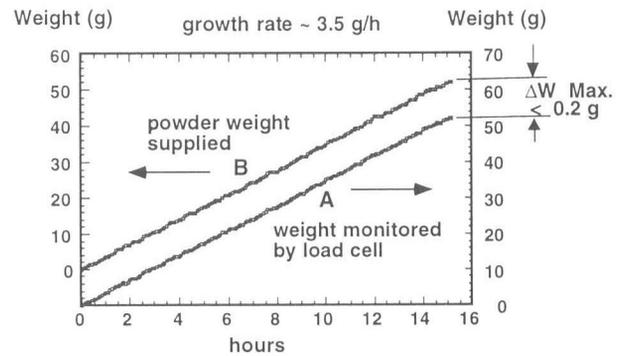


Fig. 5.9 Increasing weight of growing crystal (A) monitored by the load cell and weight of powder supplied from the container to the crucible (B).

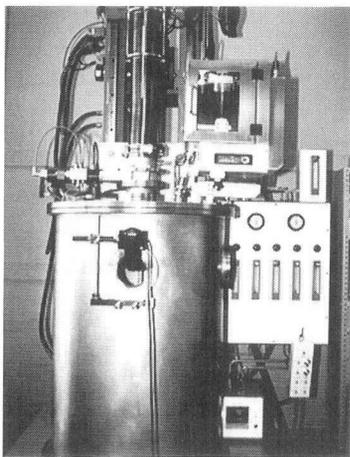


Fig. 5.8 CZ furnace equipped with automatic powder supply system.

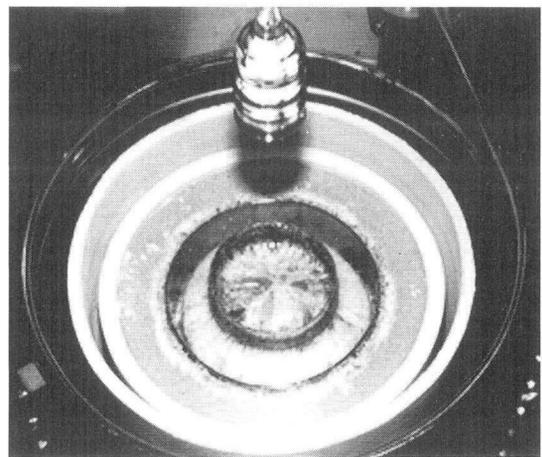


Fig. 5.10 LN single crystal pulled from double crucible under nonstoichiometry control.

for their applications in various fields. However, the materials commercially produced are extremely limited, and most are grown by the ordinary CZ method from the congruent melts.

It has been demonstrated that some multi-component oxide single crystals, used for optical applications, exhibit wide variations in optical properties associated with the nonstoichiometry of the constituent cations. Such properties were strongly dependent on the ratios of the constituent components in the melts from which the crystals were grown. If high quality single crystals can be grown from the melts of off-congruent compositions, the optimum properties for particular applications would be able to be chosen from the wide variation. However, some difficulties still exist in growth of high quality single crystals from off-congruent composition melts.

Some breakthroughs to grow single crystals with high quality and high homogeneity from off-congruent composition melts are still required. We have developed a double crucible Czochralski method as one possibility. In this method, the melt was divided into two parts by a double structure crucible. The crystal was grown from the inner melt, and a powder with the same composition of the growing crystal was supplied to the outer melt continuously and smoothly at the rate of weight increase of the growing crystal. This rate was automatically controlled to match the weight increase monitored by a load cell. As an example, LN single crystals with composition close to stoichiometric were successfully grown from a Li-rich melt using this method.

#### REFERENCES

- 1) J. R. Carruthers, "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 5, ed. by N. B. Hannay, Plenum Press New York, p.383 (1975).
- 2) K. Kitamura, T. Sawada and S. Kimura, *J. Japn. Assoc. Crystal Growth* 14, 163-171 (1987).
- 3) D. T. J. Hurle, "Crystal Growth and materials", vol.2, eds. E. Kaldis and H.J. Scheel, North-Holland, Amsterdam, p.550 (1977).
- 4) J. R. Carruthers, "Crystal Growth: A tutorial Approach", eds. W. Bardsley, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, p.157 (1979).
- 5) W. F. Leverton, *J. Appl. Phys.* 29, 1241-1245 (1958).
- 6) J. C. Brice, "The Growth of Crystals from the Melt", North-Holland, Amsterdam, p.153 (1965).
- 7) M. Kojima, Y. Yamashita and H. Hirano, *Toshiba Review* 43, 829-832 (1988).
- 8) K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, *J. Crystal Growth* 116, 327-332 (1992).
- 9) S. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 119, 215-220 (1992).
- 10) J. R. Carruthers, M. Kokta, R. L. Barns and M. Grasso, *J. Crystal Growth* 19, 204-208 (1973).
- 11) M. Allibert, C. Chatillon, J. Mareschal and F. Lissalde, *J. Crystal Growth* 23, 289-294 (1974).
- 12) P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, *J. Crystal Growth* 3/4, 231-235 (1968).
- 13) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* 42, 1846-1851 (1971).
- 14) R. L. Barns and J. R. Carruthers, *J. Appl. Crystallogr.* 3, 395-399 (1970).
- 15) S. Miyazawa and H. Iwasaki, *J. Crystal Growth* 10, 276-278 (1971).
- 16) C. D. Brandle, D. C. Miller and J. W. Nielsen, *J. Crystal Growth* 12, 195-200 (1972).
- 17) K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori and S. Kimura, *J. Crystal Growth* 64, 207-216 (1983).
- 18) Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima and M. Minakata, *J. Appl. Phys.* 72, 3250-3254 (1992).
- 19) H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle, *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 493-496 (1985).
- 20) S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Cryst.* B42, 61-68 (1986).
- 21) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, *J. Solid State Chemistry* 101, 340-352 (1992).
- 22) H. J. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow and O. F. Schirmer, *Phys. Rev.* B40, 11, 909-916 (1989).
- 23) G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb and M. Wohlecke, *Appl. Phys. A* 56, 103-108 (1993).
- 24) D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.* 44, 847-849 (1984).
- 25) Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, *J. Crystal Growth* 99, 832-836 (1990).
- 26) T. R. Volk, V. I. Pryalkin and N. M. Rubinina, *Opt. Lett.* 15, 996-998 (1990).
- 27) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa

- and M. Sato, *J. Crystal Growth* 128, 920-923 (1993).
- 28) N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, *J. Solid State Chemistry* (in press)
- 29) P. Tissot and H. Lartigue, *Thermochemica Acta* 127, 377-383 (1988).
- 30) O. F. Hill and J. C. Brice, *J. Mater. Sci.* 9, 1252-1254 (1974).
- 31) J. C. Brice, M. J. Hight, O. F. Hill and P. A. C. Whiffin, *Philips Tech. Rev.* 37, 250-262 (1977).
- 32) R. Oberschmid, *Phys. Stat. Sol. (a)* 89, 263-270 (1985).
- 33) K. Kitamura, Y. Miyazawa and Y. Ohsugi, *J. Crystal Growth* (to be submitted).
- 34) M. H. Garrett, *J. Opt. Soc. Am. B* 8, 78-87 (1991).
- 35) S. Hisada, K. Kitamura, T. Minemoto and T. Fujita, *Proceedings of Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics*, NIRIM, Tsukuba, 294-296 (1994).
- 36) B. C. Gramaier and R. Oberschmid, *Phys. stat. sol. (a)* 96, 199-210 (1986).

## 第6章 シレナイト化合物の単結晶育成に関する研究

### 6.1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>関連化合物とシレナイト化合物

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は低温で単斜晶系の  $\alpha$ -type, 729°Cから fcc の  $\delta$ -type になり, 824°Cで溶融することが知られている。また, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を冷却して行くと, 650°Cで  $\beta$ -type になり, さらに, 639°Cで  $\gamma$ -type になる。 $\beta$ -と  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は準安定相である<sup>1)</sup>,  $\delta$ -と  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は螢石型の構造で, 25%の酸素が欠損している。 $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は欠損した酸素位置がオーダーしており, 正方晶系の化合物である。 $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は欠損した酸素位置がディスオーダーした fcc の化合物であり, 非常に優れた酸素イオンの伝導体であることが知られ, 適当な不純物を添加することで, 低温安定相を合成できることから優れた酸素イオン伝導体を求めて, 探索研究の対象となってきた。

また,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は bcc の化合物である。フォトリフレクティブ効果を持つことからその方面の研究対象となってきた。 $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はビスマス単独の酸化物では準安定相であるが, 他の元素を導入することで安定相として合成される。この化合物はシレナイトとも呼ばれ, Bi<sub>24</sub>M<sub>2</sub>O<sub>10</sub>の一般式で表され, Biは7配位を, Mは4配位のサイトを占める。式のMの位置に非常に多種の陽イオンを導入することができる。M位置を占める元素(以下Mと呼ぶ)をTable 6.1<sup>1-85)</sup>にまとめて次ページに示す。表の行と列の見出しにはMの価数が1<sup>+</sup>~6<sup>+</sup>迄順番に記載してある。表の左上から右下にかけての対角線上にあるカラムの数字はBiとMの酸化物だけでシレナイトを形成したときのBi/Mの比を示している。“-”が記入されているところは, BiとMの酸化物だけの化合物が報告されていないことを示す。対角線の左側下のカラムにある2/1などは, Mのサイトを2種類の元素(M1, M2)が占めるときのMの中での元素の割合(M1/M2)を示す。左の数字が左見出しの対応する元素(M1), 右の数字が上見出しの対応する元素(M2)の量になる。この場合のBiとMの比は, 一部の例外を除いて12/1であり, Mの価数の総和は4の倍数になる。組成の報告がないものについては“?”で示してある。最下行にはMが4配位のときのイオン半径を記載してある。報告されてない場合は“-”が記入してある。

Biと1種類の陽イオン(M)から構成される化合物に

ついて考えると, M<sup>n+</sup>のnが4の場合は定比(12/1)の化合物になり, それ以外では不定比の化合物になる。n≠4では, Bi/Mの比は, Cd, Pb, B, Mn<sup>3+</sup>の場合を除いて, どれも大きくなっており, MサイトにBiが入るか, または, Mサイトの元素が欠損することが予想される。Mが4価以外でもBi/Mが12と示されているものがあるが, これらは組成分析された結果ではなく, 習慣的に12と表現している場合, あるいは, 適当な欠陥モデルを想定し, それから導き出される数値を当てはめている場合があり, 単純に表中の数値を信頼することはできない。

不定比のシレナイト化合物の欠陥構造を説明するためのモデルが何種類か提案されている。n<4の場合は, チャージをバランスさせるためにBi<sup>3+</sup>がMサイトに入るモデルとMサイトのBi<sup>3+</sup>と, M<sup>n+</sup>に対応した量の酸素がMサイトに隣接する4個の酸素の何れかが欠損するモデルが提案されている。また, n>4の場合はMサイトの陽イオンが欠損するモデルと, M<sup>n+</sup>による過剰の電荷に対応した量の酸素が格子間に導入されるとするモデルが提案されている。これらの欠陥構造については2章に詳しく掲載されている。

Table 6.1を作成するに当たり参考にした文献をTable 6.2, 6.3にまとめた。Table 6.2には擬2成分系のシレナイト化合物について, Table 6.3には擬3成分系のシレナイト化合物についてまとめた。Table 6.3で, 文献番号をカラムに記入しきれない場合は, a)~h)の記号をつけ欄外に記載した。

### 6.2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>系

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>系で報告されているシレナイト化合物はBi<sub>14</sub>WO<sub>24</sub>の組成である<sup>9, 81)</sup>。また, この系に関してはいくつかの報告がある<sup>85-88)</sup>。S. N. Hodaら<sup>86)</sup>によると, ビスマス過剰側にはBi<sub>14</sub>WO<sub>24</sub>, Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>の2つの化合物が存在し, 前者は正方晶の結晶である。後者はfccの結晶で, かなりの固溶領域を持つ。また, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>とBi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>の間に共晶点は存在しないことが報告されている。一方, E. L. Speranskaya<sup>85)</sup>によると, Bi<sub>12</sub>WO<sub>21</sub>とBi<sub>12</sub>W<sub>2</sub>O<sub>24</sub>が存在し, 前者は固溶体で, 770°C以上で分解し, Bi<sub>12</sub>W<sub>2</sub>O<sub>24</sub>と $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に分解する。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>とBi<sub>12</sub>W<sub>2</sub>O<sub>24</sub>の間には共晶点が存在することを報告している。

Table 6.1 Sillenite structure compounds in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_1\text{O}_{y1}\text{-M}_2\text{O}_{z2}$

I										II										III										IV										V				VI								
Li	Na	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg	Pb	Cr	Mn	Fe	Co	B	Al	Ga	In	Tl	Bi	Ti	Si	Ge	Mn	Ru	Ir	V	Mn	P	As	Mo	W															
Li	51																																																			
Na																																																				
Be																																																				
Mg																																																				
Ca																																																				
Sr																																																				
Ba																																																				
Mn																																																				
Co								12																																												
Ni																																																				
Cu																																																				
Zn											38																																									
Cd												12																																								
Sn																																																				
Hg																																																				
Pb																																																				
Cr																	38																																			
Mn																		1																																		
Fe																			25																																	
Co																				25																																
B																																																				
Al																																																				
Ga																																																				
In																																																				
Tl																																																				
Bi																																																				
Ti																																																				
Si																																																				
Ge																																																				
Mn																																																				
Ru																																																				
Ru																																																				
Ir																																																				
V		3/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	3/7	2/1	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	25																				
Mn		3/1								2/1	?	2/1	2/1	2/1	2/1	?	1/1	1/1	1/1	?	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1																					
P		3/1	2/1							2/1		2/1	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1			13.9																		
As		3/1																																																		
Mo																																																				
W																																																				
Li	Na	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg	Pb	Cr	Mn	Fe	Co	B	Al	Ga	In	Tl	Bi	Ti	Si	Ge	Mn	Ru	Ir	V	Mn	P	As	Mo	W															
0.76	0.99	0.27	0.57	-	-	-	0.66	0.58	0.55	0.57	0.6	0.76	-	0.96	0.98	-	-	0.49	-	0.11	0.39	0.47	0.62	0.75	-	0.42	0.26	0.39	0.39	0.62	-	0.955	0.33	0.17	0.335	0.41	0.42															

両者の報告を総合すると、共通点として、「 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  ~  $\text{Bi}_{12}\text{W}_2\text{O}_{24}$  付近に固溶体 (I 相) が存在する」、「 $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  ~  $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$  付近に化合物 (II 相) が存在する」の 2 点がある。はっきりとした相違点として、「 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  と I 相の間に共晶点が存在する (又は、しない)」「II 相は高温で分解する」の 2 点がある。両者とも、シレナイト化合物の存在を報告していない。

「W-シレナイトは存在するか否か?」「共晶点は存在するか否か?」「固溶体の組成範囲は?」に注目して研究を進めた。

固溶体及び共晶点の存在の確認は、種々の組成で単結晶育成実験を繰り返し、実験終了時に融帯を徐冷しつつ切断した試料を作成する。試料の最初に析出部分の組成分析と原料組成を用いて液相線と固相線の情報を得た。また、徐冷した部分を解析することで共晶点に関する情報も得た。また、育成した単結晶の光透過

率、光伝導度も測定した。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  は(株)レアメタリック製 99.9%、 $\text{WO}_3$  は三津和化学薬品(株)製 99.9% を使用した。それぞれを必要量秤量後、エタノール中で十分に混合後、 $850^\circ\text{C}$  で 12 時間空气中で反応させ、粉碎し、 $5\phi$  のゴムチューブに充填し、 $2\text{ t/cm}^2$  の圧力で成形後、酸素中  $880^\circ\text{C}$  12 時間焼結して原料とした。単結晶の育成は日電機械製 SC-3 型赤外線集光式浮遊帯域溶融装置を使用し、育成速度は  $2\text{ mm/h}$  で、雰囲気として  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  を  $220\text{ cm/min}$  流しながら育成した。育成終了時に、育成した結晶と原料棒を上下反対方向に  $2\text{ mm/h}$  で移動させ、ランプ出力を徐々に下げて溶融帯を切り放した。切り放した試料は軸に平行に切断・研磨し、融液から析出した結晶相の組成を JEOL JXA-8600MX EPMA で行い、析出相の組成範囲を決定した。光の透過率は HITACHI U-350 分光光度計で測定した。光伝導性は、 $5 \times 5 \times 1\text{ mm}$  の両面研磨版を作成し、10W のハロゲンランプを光源にして、(株)アドバンテックの超高抵抗/微小電流計 R8340 を用いて測定した。

Table 6.4 に示す組成の単結晶の育成を試みた。ピスマスの組成が 6.4 以上の組成ではクラックフリーの

Table 6.2 Referred Literatures in Table 6.1 (1)

	M	Bi/M	Literature Number
I	Li	51	59
	Na	51	59
II	Co	12	65
	Zn	38	2,12,16,17,20,21,25,29,35,36,42,44,50,56,60,62,68,74,75,76,80,82
	Cd	12	42,48,83
	Pb	12	2,3,39,68,76
III	Cr	38	34,54,56
	Mn	1	41,56
	Fe	25	2,3,11,16,20,21,29,35,38,41,46,49,50,56,57,62,73,80
	Co	25	41,57
	B	12	2,80
	Al	25	2,3,79,80,84
	Ga	25	2,12,16,17,28,29,35,49,56,57,62,63,68,73,77,79,80,82
	In	24	72
	Tl	25	3,13,56,80
	Bi	15	1,2,15,29
	IV	Ti	12
Si		12	2,3,4,5,6,56,78
Ge		12	2,4,5,56,78
Mn		12	10,29,34,35
Ru		12	61,64
Ir		12	7,58
V	V	25	19,24,27,29,35,51,56,85
	P	13.9	2,23,27,29,35,51,52,56,71,77,79,80
	As	14.4	14,27,51,56,85
VI	Mo	14	18
	W	14	9,85

Table 6.4 The composition of single crystal in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$

Sample Name	Composition
BW0950828	$\text{Bi}_{5.7}\text{WO}_{11.5}$
BW0950824	$\text{Bi}_{6.1}\text{WO}_{12.2}$
BW0950820	$\text{Bi}_{6.4}\text{WO}_{12.6}$
BW0950818	$\text{Bi}_{6.7}\text{WO}_{13.0}$
BW0950617	$\text{Bi}_{7.0}\text{WO}_{13.5}$
BW0950822	$\text{Bi}_{7.3}\text{WO}_{14.0}$
BW0950825	$\text{Bi}_{8.1}\text{WO}_{15.1}$
BW0950921	$\text{Bi}_{9.0}\text{WO}_{16.5}$
BW0951005	$\text{W}_{12.0}\text{WO}_{21.0}$

Table 6.3 Referred Literatures in Table 6.1 (2)

	I		II													III							
	Li	Na	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg	Pb	Mn	Fe	Co	B	Al	Ga	In
V	V	33,82	55	55	55	55	55	55	55	55	55	12,55	55	55		55	55	c)	57	55,56	55,56	d)	55,56
	Mn		a)									83	47	83				47	29,83	e)	29	47	
	P	59	59	55	55				55		55		b)	55		55	55	f)		g)	h)	56,79	56,79
	As	59	59									62											62
VI	Mo								53	53		53	53			53	53	53		53	53	53	53
	W								53	53		53	53			53	53	53		53	53	53	53

a) 33,47,83

b) 55,56,62

c) 43,55,56,57

d) 55,56,57

e) 29,79,83

f) 8,16,43,45

g) 66,56,77

h) 56,66,67,77,79,83

結晶が得られたが、6.1以下の組成では育成中に育成した結晶にクラックが入り、折れて育成できなくなることがあった。このような結晶でも、結晶が析出直後には、クラックフリーの結晶と同様のファセットを示していること、及びEPMAの組成分析では均一な組成分布を示していることから、単結晶として析出後、何らかの原因でひびが入り育成ができなくなっているものと思われる。育成した結晶の一例を Fig. 6.1に示す。結晶は黄色がかった茶色・透明で、直径は5~6 mmで長さが60mm程度の大きさである。図の結晶はファセットのために多少扁平になっている。また、徐冷して切り離した試料をカットした試料を Fig. 6.2に示す。

BWO950825を切り放した試料の組成分析の結果を Fig. 6.3に示す。図の position = 0 の位置が育成した結晶側にあり、position = 7.2の位置が切り放した試料の先端になる。position = 5 まで育成し、その後徐々に冷却した。析出した結晶の組成は固相線に沿って、徐々に変化しながら、最終的にはタンゲステンの少ない組成になっている。この結晶の組成は  $\text{Bi}_{8.1}\text{WO}_{15.2}$  であり、分析結果と良く一致している。徐冷した部分は  $\text{Bi}/\text{M}=8.1$  から14位まで連続的に変化して、それから組成の飛びが出ている。この試料より高温では、 $\text{Bi}_{8.1}\text{WO}_{15.1}$  から  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  位までの組成範囲を持つ固溶体が存在することが予測される。他の単結晶の育成結果を

総合すると、 $\text{Bi}_{5.7}\text{WO}_{7.3}$  から  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  の組成を持つ固溶体が存在するものと思われる。

$\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  の組成で固相合成した化合物は S. N. Hoda らの報告と一致しており、W-シレナイトとはならなかった。同化合物を求めて、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の多い領域で合成実験を繰り返したが、W-シレナイトを合成することはできなかった。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  と I 相の間に、共晶点が存在するか否かを確認するため、 $\text{Bi}_4\text{WO}_9$  の組成で結晶育成後徐冷した試料を分析した結果を Fig. 6.4に示す。Position = 22.5 ~ 24.5 は結晶育成した部分で、22 ~ 22.5 の部分が徐冷した部分である。結晶育成部分では均一であった組成が、徐冷部分では不均一になり、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  が析出している。この様な析出の仕方は、試料の組成が I 相と共晶点の間にあるとき可能になる。従って、I 相と  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の間に共晶点が存在する。

BWO950617の光の透過率を測定した結果を Fig. 6.5

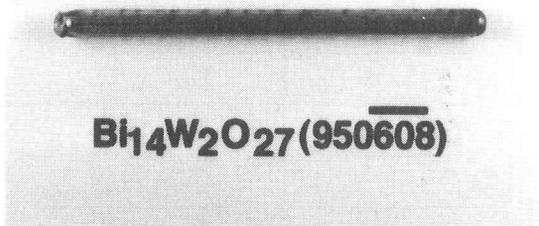


Fig. 6.1 Single crystal of  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  grown by the FZ method

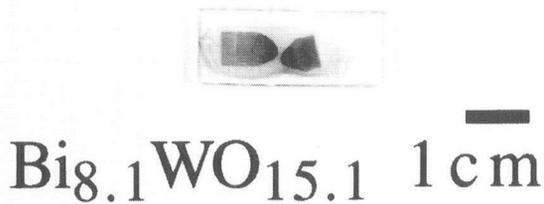


Fig. 6.2 The cross section of the sample cooled slow at the end of crystal growth

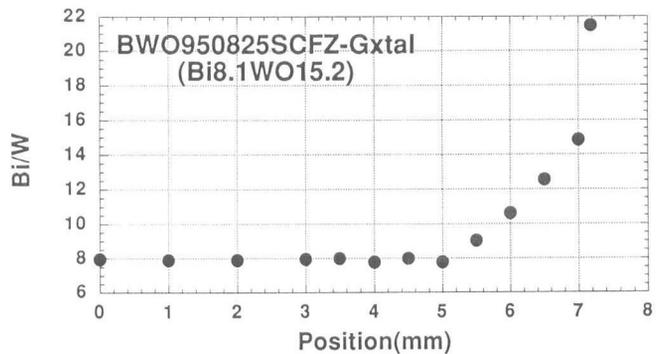


Fig. 6.3 The distribution of the ratio of Bi/W in the single crystal  $\text{Bi}_{8.1}\text{WO}_{15.2}$

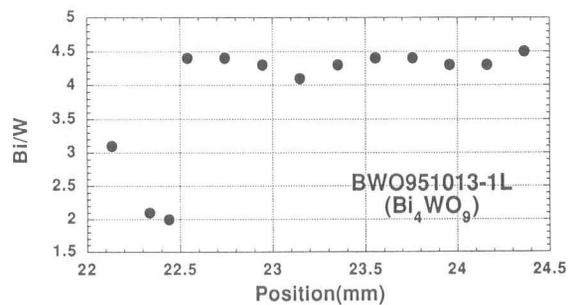


Fig. 6.4 The distribution of the ratio of Bi/W in the solidified body  $\text{Bi}_4\text{WO}_9$

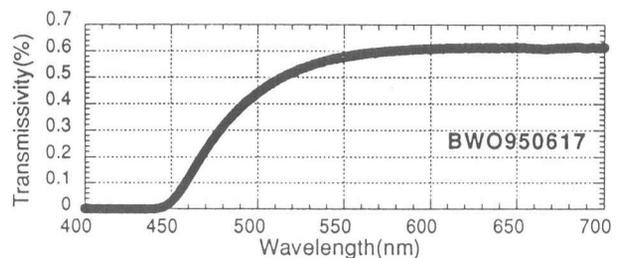


Fig. 6.5 Absorption spectra of  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$

に示す。図に示すように、 $\text{Bi}_{7.0}\text{WO}_{13.5}$ の吸収端は438nmであり、BGOより45nm長波長側によっている。また、BWO950617の光を照射していないときの抵抗値は250GΩであり、光を照射して10分後に抵抗値は120GΩとなった。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ と固溶体 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ の間に共晶点が存在することを明らかにした。

$\text{Bi}_{5.7}\text{WO}_{12.6}$ から $\text{Bi}_{7.3}\text{WO}_{14.0}$ の間の組成の単結晶を育成した。

W-シレンイトを合成することはできなかった。

$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ はわずかに光伝導性を示す(250/120GR)。

$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ の光透過率を測定した。吸収端は438nmであった。

$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ は体心格子をもつ正方晶系の結晶で、格子定数は2.511, 1.1223nmであった。

### 6. 3 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PbO

$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{23}$ は E. M. Levin ら<sup>2)</sup>や B. Aurivillius ら<sup>3)</sup>により報告されている。この単結晶を育成するために Table 6.5 に示す組成で、CZ 炉を用いて、単結晶育成実験を行った。溶液組成の Bi/Pb が12と24のとき、Pb-シレンイトの単結晶を育成できた。そのときの結晶組成は Bi/Pb でそれぞれ、21.1と46.5であった。分析は、EPMA とキレート滴定法によった。それ以外の組成では、Pb-シレンイトと  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の混合物となっていた。Bi/Pb が46.5の結晶の場合、その両側に  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  が存在する奇妙な関係が得られた。

育成した結晶を Fig. 6.6 に示す。また、その内部を Fig. 6.7 に示す。結晶は黄褐色透明であり、内部に無数のクラックが存在した。Pb-シレンイトは高温においては、 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  関連のフルオライト型の結晶であることが A. D. Murray ら<sup>39)</sup>により報告されている。彼らの報告は  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$  についての解析結果であるが、その結果が、今回育成した結晶に当てはめることができるなら、このクラックは相転移に伴い生成したかもしれない。

育成した結晶を不定比シレンイトの構造モデルに当てはめてみる。育成した結晶の組成はそれぞれ、 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.41}\text{Pb}_{0.59}\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.73}\text{Pb}_{0.27}\text{O}_x$  となる。2章にならって、 $\text{Bi}^{5+}$  が生成するモデルを価数変動説、酸素が欠損するモデルを酸素欠損モデルと呼ぶことにする。もし、価数変動説を採用すると、チャージのバランスを取るために、 $\text{Bi}^{3+}_{12}\text{Bi}^{5+}_{0.67}\text{Pb}^{2+}_{0.33}\text{O}_{20}$  となる。すると Bi/Pb は38 となり、得られた結晶の21.1または、46.5とかなりずれることになる。このモデルの性質から、Bi と Pb の間での固溶はなくなるはずであるが、実際に得られた結果を説明できない。一方、酸素欠陥モデルでは価数変動説のように Bi/Pb が定比になる必要もなく(固溶



BiPbO-960501 1cm

Fig. 6.6 Single crystal of  $\text{Bi}_{46.5}\text{PbO}_{70.75}$  grown by CZ technique

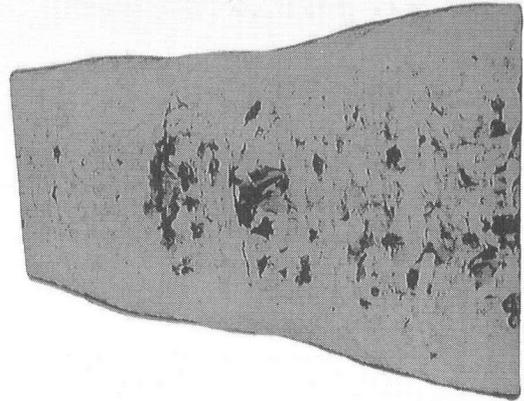


Fig. 6.7 The cross section of  $\text{Bi}_{46.5}\text{PbO}_{70.75}$  single crystal

Table 6.5 The composition attempted to grow Pb-sillenite

No.	Bi/Pb ratio of solution	Precipitated phases	Bi/Pb ratio of sillenite
1	12	sillenite	21.1
2	18	sillenite, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	-
3	22	sillenite, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	-
4	23	sillenite, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	-
5	24	sillenite	46.5
6	26	sillenite, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	-

しても問題ない)今回の結果を説明し易い。酸素欠損モデルで今回の結果を表現してみると、 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.41}\text{Pb}_{0.59}\text{O}_{19.2}$ または、 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.73}\text{Pb}_{0.27}\text{O}_{19.4}$ となる。この場合、4配位のサイトを囲む酸素の40%あるいは30%が欠損することになる。これはかなり大きな数値である。

この結晶の光透過率を測定した結果をFig. 6.8に示す。

$\text{Bi}/\text{Pb}=46.5$ の結晶の格子定数は $1.02616\text{nm}$ で、E. M. Levinら<sup>2)</sup>の値と良く一致していた。

#### 6. 4 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ に微量の元素を添加し、透過率、光伝導率を測定した。添加元素はLi, Na, K, Mg, B, Al, Ga, Cr, Zr, Sn, Nb, Wであり、それぞれ添加量は0.1, 1, 2, 5, 10%である。添加元素と量をTable 6.6に示す。また、育成多結晶の一部をFig. 6.9に示す。各種物性については現在測定中である。

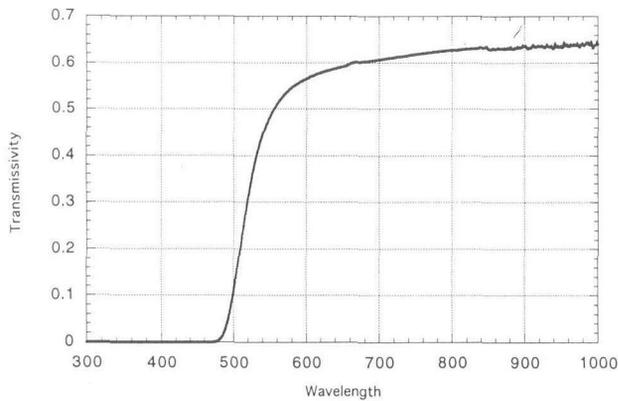


Fig. 6.8 Absorption spectra of  $\text{Bi}_{46}\text{PbO}_{70.75}$

Table 6.6 Doped element and its concentration in BSO single crystal

dopant	concentration of dopant [wt%]				
	0.1%	1%	2%	5%	10%
$\text{Li}_2\text{O}$	+	+	+	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	+	+	+	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	+	+	+	-	-
$\text{MgO}$	+	+	+	+	+
$\text{B}_2\text{O}_3$	+	+	+	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	+	+	+	-	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	+	+	+	-	-
$\text{CrO}_2$	-	+	-	-	+
$\text{ZrO}_2$	+	+	+	+	-
$\text{SnO}_2$	+	+	+	-	-
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	+	+	+	+	-
$\text{WO}_3$	+	+	-	+	+

#### 参考文献

- 1) E. M. Levin and R. S. Roth, J. Res. NBS 68 A (2), 189(1963).
- 2) E. M. Levin and R. S. Roth, J. Res. NBS 68 A (2), 199(1963).
- 3) B. Aurivillius and L. G. Sillen, Nature 155, 305(1945).
- 4) V. I. Burkov, Yu. F. Kargin, V. V. Volkov, A. Ya. Vasil'ev and N. Yu. Zubovich, Neorg. Mater. 30 (12), 1552(1994).
- 5) V. Tassev, G. Diankov and M. Gospodinov, Mater. Res. Bull., 30 (10), 1263(1995).
- 6) A. V. Egorysheva, V. I. Burkov, Yu. F. Kargin and V. V. Volkov, Inorg. Mater. (Transl. of Neorg. Mater.), 31 (8), 998 (1995).
- 7) I. S. Shaplygin and N. V. Varlamov, Neorg. Mater., 30 (11), 1478(1994).
- 8) V. I. Burkov, Yu. F. Kargin, L. T. Burkova, V. V. Volkov, A. Ya. Vasil'ev and N. Yu. Zubovich, Inorg. Mater. (Transl. of Neorg. Mater.), 31 (6), 719(1995).
- 9) F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc., 26 (6), 407(1995).
- 10) U. Delicat, S. F. Radaev, M. Troemel, P. Behrens, Y. F. Kargin and A. A. Mar'in, J. Solid State Chem. 110, 66(1994).
- 11) D. Senulienė and G. Babonas, Phys. Status Solidi B, 180 (2), 541(1993).
- 12) V. V. Volkov, A. V. Egorysheva and V. M. Skorikov, Neorg. Mater. 29, 652(1993).
- 13) Yu. F. Kargin, A. A. Mar'kin and V. M. Skorikov, Neorg. Mater. 29, 381(1993).
- 14) A. Watanabe, S. Takenouchi, P. Conflant, J. P. Wignacourt, M. Drache and J. C. Boivin, J. Solid State Chem. 103, 57 (1993).

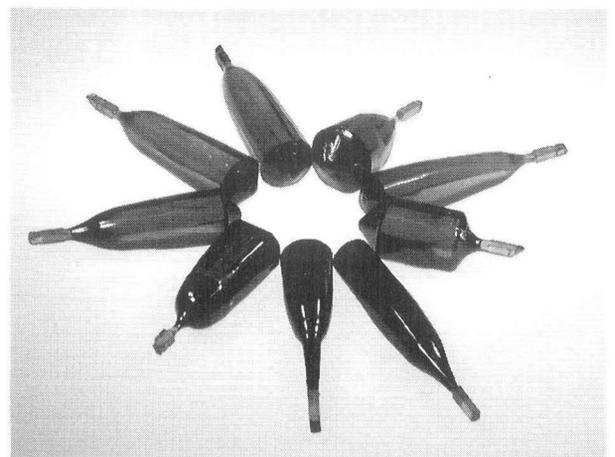


Fig. 6.9 Doped BSO single crystals grow by CZ technique

- 15) S. F. Radaev, V. I. Simonov and Yu. F. Kargin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B48 (5), 604 (1992).
- 16) S. F. Radaev, V. I. Simonov, Yu. F. Kargin and V. M. Skorikov, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29, 383 (1992).
- 17) G. S. Suleimenova and V. M. Skorikov, *Thermochim. Acta* 196, 203 (1992).
- 18) F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95, 10763 (1991).
- 19) F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, H. Eckert and D. A. Jefferson, *J. Solid State Chem.* 90, 194 (1991).
- 20) S. F. Radaev, L. A. Muradyan and V. I. Simonov, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B47 (1), 1 (1991).
- 21) S. F. Radaev, L. A. Muradyan, Yu. F. Kargin, V. V. Volkov, V. A. Sarin, E. E. Rider and V. I. Simonov, *Kristallografiya* 35, 1126 (1990).
- 22) A. V. Khomich, Yu. F. Kargin, P. I. Petrov and V. M. Skorikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 26, 1914 (1990).
- 23) A. Watanabe, H. Kodama and S. Takenouchi, *J. Solid State Chem.* 85, 76 (1990).
- 24) J. L. Soubeyroux, M. Devalette, N. Khachani and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* 86, 59 (1990).
- 25) V. V. Volkov, Yu. F. Kargin, N. I. Nelyapina and V. M. Skorikov, *Zh. Neorg. Khim.* 34 (12), 3131 (1989).
- 26) A. N. Yudin, E. A. Pobedimskaya, L. E. Terent'eva, I. V. Petrova, L. N. Kaplunnik and G. V. Malakhova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 25 (10), 1715 (1989).
- 27) H. S. Horowitz, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski and M. E. Leonowicz, *Solid State Ionics*, 32-33 (Pt. 2), 678 (1989).
- 28) S. F. Radaev, L. A. Muradyan, Yu. F. Kargin, V. A. Sarin, E. E. Rider, V. I. Simonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 306 (3), 624 [Crystallogr.] (1989).
- 29) A. N. Yudin, L. N. Kaplunnik, A. A. Mar'in, E. A. Pobedimskaya and L. E. Terent'eva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 25 (2), 313 (1989).
- 30) A. V. Khomich, A. B. Dubrovski, A. A. Mar'in, P. I. Perov, S. V. Fedotov and A. N. Yudin, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 50 (2), 327 (1989).
- 31) I. I. Prosychev and I. S. Shaplygin, *Zh. Neorg. Khim.* 33 (8), 2099 (1988).
- 32) G. S. Vasil'eva, A. V. Kosov, A. G. Sizykh and A. V. Sorokin, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 45 (4), 683 (1986).
- 33) D. Speer and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 542, 153 (1986).
- 34) A. B. Dubovskii, A. A. Mar'in, G. A. Sidorenko and A. A. Fotchenkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 22 (11), 1874 (1986).
- 35) A. N. Yudin, A. A. Mar'in and V. S. Balitskii, *Kristallografiya* 31 (5), 1039 (1986).
- 36) S. Yu. Davydov and E. I. Leonov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 28 (8), 2368 (1986).
- 37) N. Khachani, M. Devalette and P. Hagemuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533, 93 (1986).
- 38) C. E. Infante and B. Carrasco, *Mater. Lett.* 4 (4), 194 (1986).
- 39) A. D. Murray, C. R. A. Catlow, F. Beech and J. Drennan, *J. Solid State Chem.* 62 (3), 290 (1986).
- 40) G. Babonas and D. Senuliene, *Liet. Fiz. Rinkinys* 26 (1), 48 (1986).
- 41) A. Ramanan and J. Gopalakrishnan, *Indian J. Chem., Sect. A*, 24A (7), 594 (1985).
- 42) S. D. Kirik, V. A. Kutvitskii and T. I. Koryagina, *Zh. Strukt. Khim.* 26 (4), 90 (1985).
- 43) I. S. Zakharov, P. A. Petukhov, V. M. Skorikov, M. G. Kisteneva and Y. F. Kargin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 28 (6), 85 (1985).
- 44) V. V. Mechev, A. A. Andreev, B. T. Melekh, S. D. Kirik, Y. I. Filin, A. F. Shimanskii, T. I. Koryagina and O. N. Ustalova, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 58 (3), 478 (1985).
- 45) I. S. Zakharov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 27 (4), 1062 (1985).
- 46) G. Babonas, E. Leonov, I. Muminov, V. Orlov, V. Petrikov and D. Senuliene, *Liet. Fiz. Rinkinys* 24 (3), 90 (1984).
- 47) M. Devalette, N. Khachani, G. Meunier and P. Hagemuller, *Mater. Lett.* 2 (4B), 318 (1984).
- 48) A. Jager and D. Kolar, *J. Solid State Chem.* 53 (1), 35 (1984).
- 49) A. V. Khomich, M. G. Ermakov, P. I. Perov and V. V. Kucha, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 57 (3), 387 (1984).
- 50) L. N. Kaplunnik, L. E. Terent'eva, E. A. Pobedimskaya and L. V. Petushkova, *Deposited Doc. VINITI* 23, 6348 (1982).
- 51) M. Devalette, G. Meunier, J. P. Manaud and P. Hagemuller, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. 2*, 296 (3), 189 (1983).
- 52) V. V. Volkov, L. A. Zhareb, Y. F. Kargin, V. M. Skorikov and I. V. Tananaev, *Zh. Neorg. Khim.* 28 (4), 1002 (1983).
- 53) Y. F. Kargin, N. I. Nelyapina and V. M. Skorikov, *Zh. Neorg. Khim.* 28 (2), 303 (1983).
- 54) I. D. Zhitomirskii, S. V. Fedotov, N. E. Skorokhodov, A. A. Bush, A. A. Mar'in and Y. N. Venetsev, *Zh. Neorg. Khim.* 28 (4), 1006 (1983).
- 55) Y. F. Kargin, N. I. Nelyapina, A. A. Mar'in and V. M.

- Skorikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 19 (2), 278 (1983).
- 56) Yu. F. Kargin, A. A. Mar'in and V. M. Skorikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 18 (10), 1605 (1982).
- 57) J. M. Dance, M. Devalette, C. Mazeau and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 17 (4), 473 (1982).
- 58) I. S. Shaplygin, I. I. Prosychev and I. I. Lazarev, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (12), 3338 (1981).
- 59) M. Devalette, C. Mazeau, G. Meunier and P. Hagenmuller, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. 2*, 292 (20), 1375 (1981).
- 60) V. M. Skorikov, P. F. Rza-Zade, Y. F. Kargin and F. F. Dzhahaladdinov, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (7), 1904 (1981).
- 61) I. I. Prosychev, V. B. Lazarev and I. S. Shaplygin, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (7), 1877 (1981).
- 62) M. Devalette, G. Meunier, C. Mazeau, A. Morell and P. Hagenmuller, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* 291 (11), 251 (1980).
- 63) V. M. Skorikov, P. F. Rza-Zade, Y. F. Kargin and F. F. Dzhahaladdinov, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (4), 1070 (1981).
- 64) M. B. Varfolomeev, A. S. Mironova, Y. S. Shorikov, N. D. Koldashov and V. L. Sbitnev, *Zh. Neorg. Khim.* 25 (11), 3154 (1980).
- 65) A. Rozaj-Brvar, M. Trontelj and D. Kolar, *J. Less-Common Met.* 68 (1), 7 (1979).
- 66) A. A. Maier, L. P. Fomchenkov, V. A. Lomonov and N. G. Gorashchenko, *Rost Krist.* 12, 162 (1977).
- 67) V. M. Skorikov, Y. F. Kargin and L. A. Zhareb, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 14 (11), 2032 (1978).
- 68) R. J. Betsch and W. B. White, *Spectrochim. Acta, Part A* 34A (5), 505 (1978).
- 69) T. I. Koryagina, V. A. Kutvitskii, V. M. Skorikov, A. V. Kosov and O. N. Ustalova, *Zh. Neorg. Khim.* 22 (4), 1052 (1977).
- 70) T. I. Koryagina, V. A. Kutvitskii, V. M. Skorikov, A. V. Kosov and O. N. Ustalova, *Zh. Neorg. Khim.* 22 (3), 773 (1977).
- 71) V. S. Kurazhkovskaya, *Kristallografiya* 21 (6), 1240 (1976).
- 72) V. P. Romanov and M. B. Varfolomeev, *Zh. Neorg. Khim.* 21 (10), 2635 (1976).
- 73) A. A. Maier, L. P. Fomchenkov, N. G. Gorashchenko and N. A. Gracheva, *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* 82, 85 (1974).
- 74) A. V. Kosov, V. A. Kutvitskii, V. M. Skorikov, O. N. Ustalova and T. I. Koryagina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 12 (3), 466 (1976).
- 75) T. M. Bruton, O. F. Hill, P. A. C. Whiffin and J. C. Brice, *J. Cryst. Growth* 32 (1), 27 (1976).
- 76) R. J. Betsch and W. B. White, *U. S. NTIS, AD-A Rep. No. 008494*, 28 pp. Avail.: NTIS From: Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) 1975, 75 (12), 188 (1974).
- 77) L. P. Fomchenkov, A. A. Maier and V. A. Lomonov, *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* 72, 98 (1973).
- 78) T. M. Bruton, J. C. Brice, O. F. Hill and P. A. C. Whiffin, *J. Cryst. Growth* 23 (1), 21 (1974).
- 79) L. P. Fomchenkov, A. A. Maier, V. A. Lomonov, *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* 72, 98 (1973).
- 80) V. N. Batog, V. I. Pakhomov, G. M. Safronov and P. M. Fedorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 9 (9), 1576 (1973).
- 81) A. A. Ballman, H. Brown, P. K. Tien and R. J. Martin, *J. Cryst. Growth* 20 (3), 251 (1973).
- 82) V. A. Kizel, V. I. Burkov, Y. I. Krasilov, N. L. Kozlova, G. M. Safronov and V. N. Batog, *Opt. Spektrosk.* 34 (6), 1165 (1973).
- 83) D. Speer and M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* 542, 153 (1986).
- 84) V. S. Surnina and B. N. Litvin, *Kristallografiya* 15 (3), 604 (1970).
- 85) V. N. Naumov, D. N. Pachadzhyanov and T. I. Burichenko, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR* 13 (7), 38 (1970).
- 86) E. L. Spreranskaya, *Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 6 (1), 149 (1970).
- 87) S. N. Hoda and L. L. Y. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 323 (1974).
- 88) A. Watanabe, N. Ishizawa and M. Kato, *J. Solid State Chem.* 60, 252 (1985).
- 89) W. Zhou, *J. Solid State Chem.* 108, 381 (1994).

## 第7章 圧力制御結晶成長に関する研究

### 7.1 はじめに

液相からの単結晶育成においては、通常、温度の変化で過冷却度を制御し結晶成長を駆動することが多い。一方、温度と並んで主要な熱力学変数である圧力の変化によっても、結晶成長を駆動することが、原理的には可能である。つまり、結晶の融点や溶解度の圧力変化を利用して、過冷却状態や過飽和状態を作るわけである。

もし、圧力を操作変数として結晶成長を制御することを考えるなら、温度制御による場合にはなかったいくつかの顕著な特性がある。即ち、圧力は温度に比べて伝達が速く、均一性が容易に確保されるので、これを利用した、新たな単結晶育成法が可能になるかも知れない。この様な着眼から、我々は、圧力変化を単結晶育成に用いる方法を検討してきた。当初、ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験から開始し、そして、より圧力制御性の高い油圧セルのプロトタイプを試作し、圧力制御結晶成長法のための装置と技術の開発を進めてきた<sup>1)</sup>。その成果を受けて、過去5年間で、その場観察を行いながら圧力制御結晶成長を行うための技術の一応の完成を見ることができ、また、それを具体的なモデル物質へ適用した研究を行った。ここでは、その成果の要点について述べる。

### 7.2 その場観察のための圧力セル

単結晶育成のための圧力制御法を検討するに当たって、我々は、圧力下で成長する結晶のその場観察を行うことが有効であると考え、そのための圧力セルの開発を行った。その様な目的に叶う圧力セルは、観察用の光学窓を有する油圧セルである。円筒状の加圧室に二つの光学窓を持つ単純な構造の、第一号の油圧セルを試作し、テスト実験することで、いくつかの実用上の問題点が明らかになった。その主なものは、たとえば、試料のセッティングや交換の時に作動油がこぼれて、観察窓や装置周辺部、実験者の手などが汚れることである。また、高圧配管の剛性やセルの重量のため、試料の交換や光学系に対するセルのアライメントが、非常に労力を要する作業になってしまう。この様な問題は、油圧を用いた高圧実験には、往々にして見られることであり、実験者泣かせとなっている。この

様な問題は、一見本質的な問題でないようだが、実際的には実験の成否を左右するものであり、我々は、これを解決すべくセルの設計を考えた。その結果、最終的に到達したのが Fig. 7.1に示す回転式光学圧力セル<sup>2)</sup>である。これは、圧力セルを固定した土台や高圧配管を移動させることなく、高圧セルの姿勢のみを回転し得るようにしたもので、高圧セルが鉛直に立った状態で試料の交換を行い、水平状態にして試料の観察を行う。通常、圧力セルを水平にした状態で、長作動距離を持つ顕微鏡で上部より試料観察を行うが、一旦、顕微鏡に対するセルの位置決めを行ったら、試料交換しても、その位置が狂わない。また、試料交換は、圧力セルを鉛直に立てて行うので、作動油がこぼれて周囲を汚すことがない。この圧力セルを用いて、多数回の実験が効率的に行えるようになった。また、アライメントが狂わないので、光干渉計のようなデリケートな光学系を用いた試料観察が容易に行えるようになり、結晶周辺の濃度分布の測定等のより進んだ観察測定が可能になった。圧力セルの材質は析出硬化型のステンレス鋼 SUS630(硬度 HRC~50)、窓の材質はサファイア単結晶(基板面がC面に一致)であり、常用圧力の最大値は200MPaである。試料は、内部セルに封入して圧力セル内にセットする。Fig. 7.2に、最も簡単な構造の内部セルを示す。光学的な観察が可能なガラス部と、作動油の圧力を試料に伝えるためのスポイト部

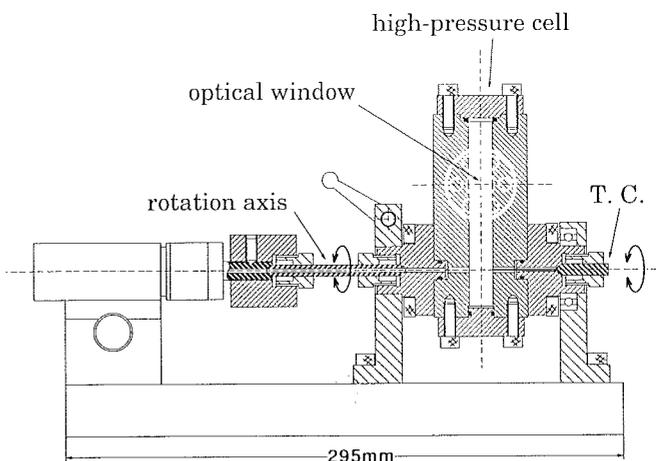


Fig. 7.1 A rotatable optical pressure cell. Samples for observation experiments are set in innercells shown in Fig. 7.2 and 7.3.

(ゴムチューブ等の柔軟な材質からなる)からなっている。このほか、実験の目的に応じて、種々の構造の内部セルをつくって使用する。次節で、種結晶を用いる場合の内部セルを紹介する。

### 7. 3 種結晶を用いる方法<sup>3)</sup>

単結晶の育成や成長過程の調査を行おうとするとき、固定された種結晶から結晶成長する状況をつくる必要があるとなってくる。高压セル中で種結晶を用いた結晶育成を行おうとするとき、一番問題になるのは、種結晶の状態の維持である。つまり、種結晶を含んだ試料のセッティングから加圧して結晶成長を行うまでの待ち時間に、種結晶が溶液と接触して溶解、あるいは、成長をしてしまう可能性がある。これをどのように防ぎ、意図的に結晶成長を開始することができるようにするかが、最大の課題であった。

Fig. 7.3にこのためのひとつの解決策として、溶液からの結晶成長を想定して考案した内部セルの模式図を示す。その要点は次の通りである。この内部セルは結晶が成長するための成長セル部と柔軟なゴムチューブの溶液溜めからなり、両者は細管で連結されている。準備段階では成長セル部には溶液が無く、空気等の気体で満たしておき、溶液は溶液溜めにのみ入れておく。細管部は溶液に対して濡れの悪い材質(例えば水溶液に対してはテフロン)の物を使い、溶液溜めの溶液が表面張力のため成長セル部に流入しないよう

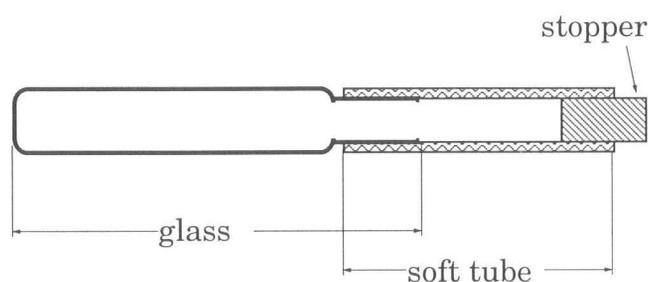


Fig. 7.2 An innercell with the simplest structure. The soft tube can transmit outer pressure to the specimen.

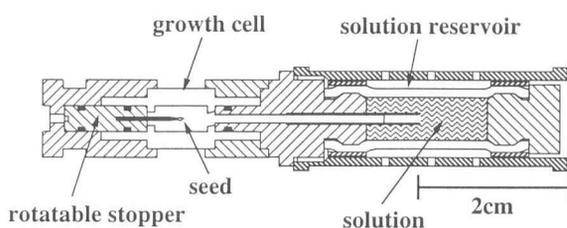


Fig. 7.3 An innercell where single crystal growth can be attained from a fixed seed crystal.

にする。成長セル部内には、別途用意した種結晶を、適当な方位を向かせて針の先端に接着剤で固定した状態で配置する。この様に準備した内部セルを、高压セルの加圧室に装着し実験にとりかかる。最初の加圧操作を行うまで、種結晶は溶液に接触しないので、上述のように、準備段階で溶解したり成長してしまうことがない。そして、圧力セルに圧力をかけていくと、溶液溜めが変形して溶液が成長セル部に押し出されて、成長セル部の気体は圧縮されて体積が小さくなっていき、ついには種結晶が溶液と接触し結晶成長が開始する。

### 7. 4 研究例1：樹枝状成長(高速制御性の実証)<sup>4)</sup>

圧力変化を利用した結晶育成法がもつ最もユニークな点は、その高速制御性である。そこで、溶液からの結晶成長の中で、最も成長速度の速い成長様式である樹枝状成長を行う物質系をモデルにとり、その成長速度の圧力による高速制御を実証する実験を行った。樹枝状成長する物質系としては水溶液から成長する塩化アンモニウム結晶をとりあげた。内部セルは前節で述べたタイプのもを用い、種結晶にはピーカー中に用意した過飽和水溶液から析出させた塩化アンモニウムの樹枝状単結晶(最長部分の長さが約0.5mm)を用いた。Fig. 7.4に圧力下で成長している樹枝状単結晶の

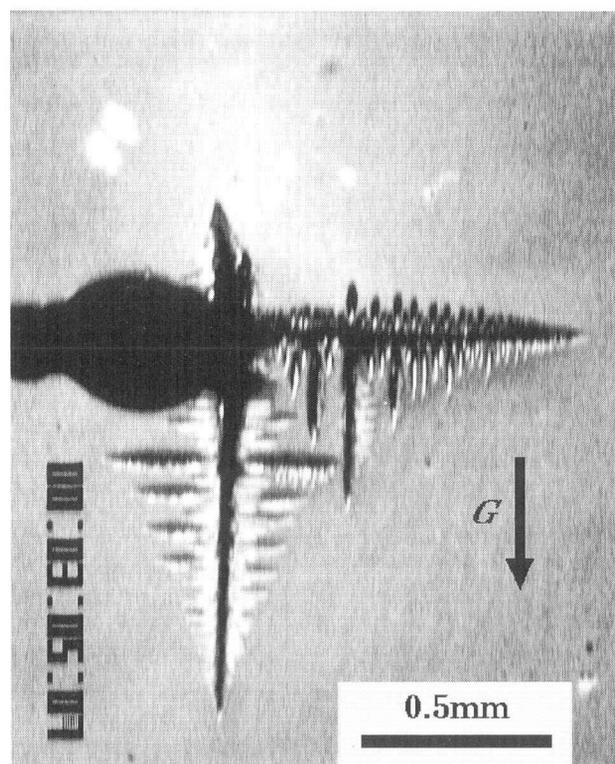


Fig. 7.4 A single dendrite of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  growing from the aqueous solution at 77.7MPa and 28.5°C.

写真を示す。また、Fig. 7.5に圧力パターンと結晶の長さ (Fig. 7.4の水平に右方向へのびる主枝について) の時間変化を示す。結晶の長さのグラフの傾きが成長速度を与える。これより、圧力の急激な変化により結晶の成長速度がすばやく変化させられていることがわかるであろう。

## 7. 5 研究例 2：四塩化炭素

前節では水溶液成長系に圧力制御法を適用した場合を述べたが、今度は、融液成長系に対する適用例として、四塩化炭素の成長について紹介する。四塩化炭素は常温・常圧下では液体であるが、130MPaの圧力で固化し(結晶系は rhombohedral, 格子定数=1.424nm,  $\alpha=90$ 度,  $Z=21$ )<sup>5)</sup>, 融液からの結晶成長を行うことができることが知られている<sup>6)</sup>。この様な融液成長系については、残念ながら、固定した種結晶から結晶成長させることに成功していない。ここでは、一旦加圧により固化させた試料を、注意深く減圧して部分的に種結晶となるような小結晶を残して他を融解し、すばやく圧力を上げて結晶成長させるという方法で成長過程を観察している。この様な方法で、ある程度のサイズの単結晶を得ることが可能である。

四塩化炭素の結晶は、成長を駆動する圧力変化量(平衡圧力からの増分)に依存して、コンパクトなファセット成長から樹枝状成長にいたる変化に富んだ成長様式の観察がひとつの物質で可能であることがわかった。Fig. 7.6に代表的な成長形の写真を示す。結晶の成長形のこの様な変化が如何なる機構に支配されているかを明らかにすることは、結晶成長学の中心的問題

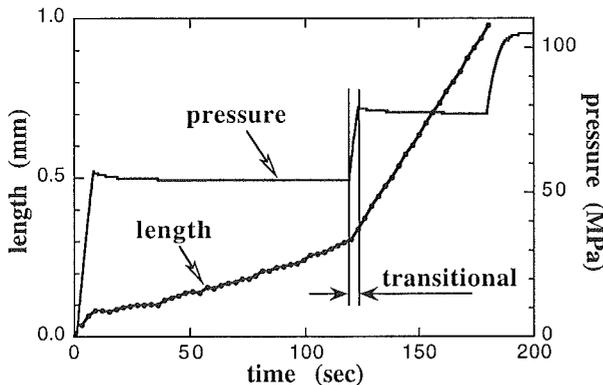


Fig. 7.5 Response of dendritic growth velocity to a pressure jump. "Length" is for the horizontal main arm in Fig. 7.4, whose slope gives the tip growth velocity. The tip growth velocity sharply changes in the transitional region of the pressure jump.

のひとつである。同一物質について、極めて制御性の良い圧力というパラメータで、この様な問題を実験的に研究できるわけであり、今後の発展が期待しうると考えている。

## 7. 6 おわりに

単結晶育成法として圧力制御法を利用するとき、最終的に育成した結晶を回収しなければならない。ここで示した二つの例では、いずれも加圧状態で結晶化し、圧力を下げると結晶が溶けてしまうので、このままでは結晶が回収できない。従って、実用に際しては、常温常圧下で固体状態をとる試料を、昇温して解かしてから加圧により単結晶育成し、試料回収の時には降温するとか、あるいは、溶液成長系では加圧状態で残留溶液を抜き取ってから減圧するような工夫が必要である。なお、水溶液から成長する電解質の結晶成長においては、減圧により溶解度が増大し、結晶が成長する物質が少なからず存在する。この様な物質では、容易に結晶を回収することが可能である。

ある物質の単結晶を育成しようとするとき、従来の温度制御による方法と、ここで述べた圧力制御法のいずれの方法でも適用できる場合、圧力制御法はどのような利点があるであろうか。既に述べたように、圧力制御法の特長は、高速に結晶成長の駆動力を変化しうることである。これを利用して、例えば、ひとつの単結晶の中に部分的に異なる駆動力の条件で成長させた領域を作るような、いわば、結晶のパターニングができる可能性がある。結晶の特性は成長条件によって変化しうるので、ひとつの単結晶の中に異なる特性の部分を作製するようなことが、液相からの結晶育成においてシャープになしうる可能性がある。その他にも、成長の駆動力を瞬時に変化させうる利点を利用して、これまでの方法では不可能な新しい応用があり得るのではないだろうか。

ここで述べた圧力制御法は、樹枝状結晶成長機構の研究のための短時間の微小重力実験に適用された。ここでは、容易に均一性が確保され、かつ、高速に成長駆動力を変化しうる圧力制御法の利点がフルに活用され、地上では難しい、対流を抑えた条件下における樹枝状成長が実現され、成長機構解明に貢献する成果が得られた<sup>7,8)</sup>。圧力制御法は、この様な、結晶成長の基礎的研究にも有力な方法である。

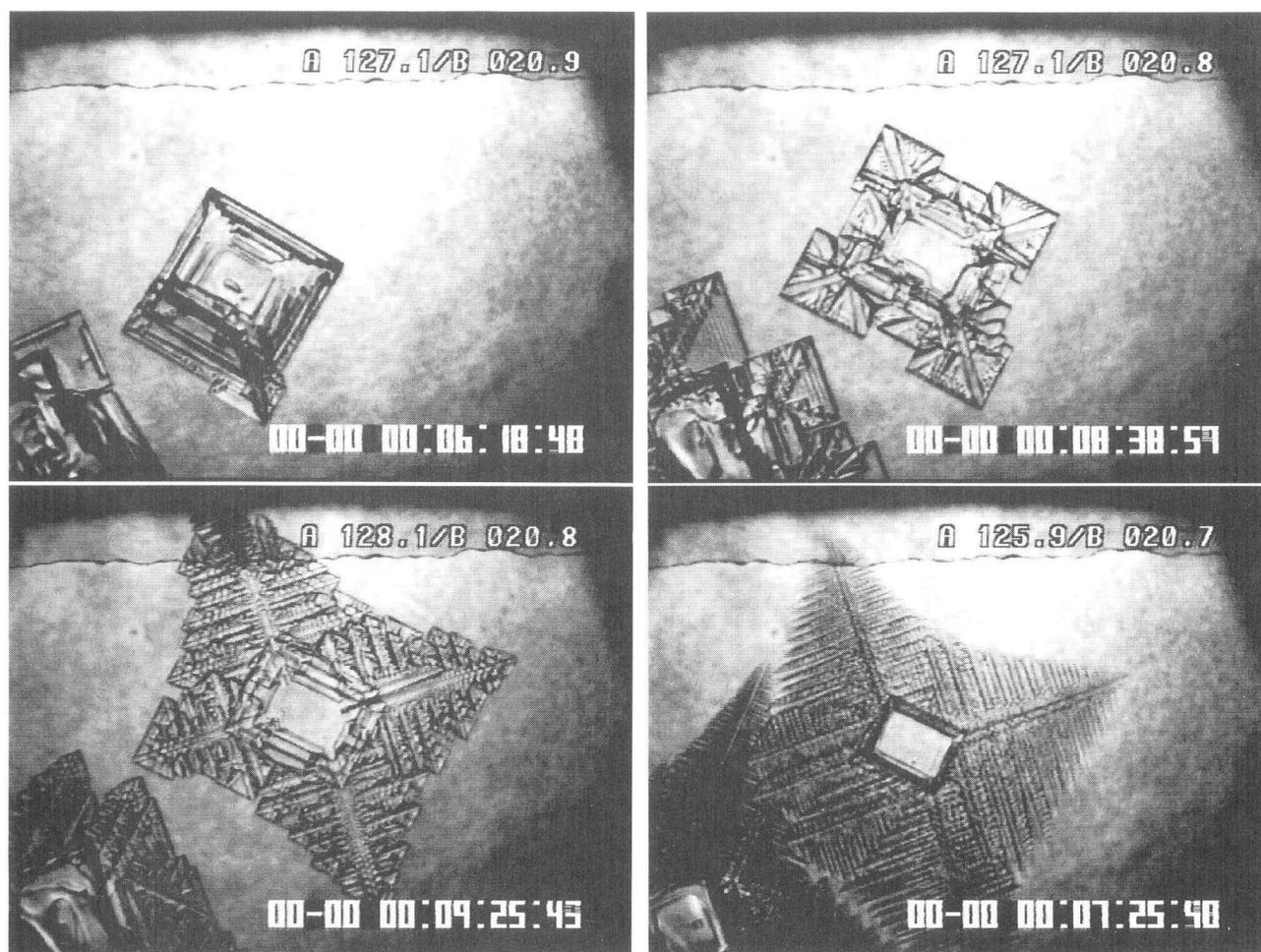


Fig. 7.6 Growth morphology of  $\text{CCl}_4$  crystals in its own melt. The growth temperature is about  $21^\circ\text{C}$  and pressure is about 130MPa. The morphology depends on the excess pressure in terms of the equilibrium pressure. Details rest for future works.

#### 参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第76号
- 2) 沢田 勉, 増田安次, 竹村謙一, 特開平8-61501号
- 3) 沢田 勉, 竹村謙一, 井伊伸夫, 特許第2500367号
- 4) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, *J. Cryst. Growth*, 158, 328(1996).
- 5) C. E. Weir, G. J. Piermarini, S. Block, *J. Chem. Phys.*, 50, 2089 (1969).
- 6) 八木健彦, 日本結晶成長学会誌, Vol. 8, No. 3&4, 166 (1981).
- 7) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, *J. Cryst. Growth*, 191, 225 (1998).
- 8) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, *Phys. Rev. E* 51, R3854 (1995).

## 第8章 ゾルーゲル法によるエピタキシャル LiNbO<sub>3</sub>薄膜の合成に関する研究

### 8.1 はじめに

酸化物結晶 LiNbO<sub>3</sub> (略称 LN) は、表面弾性波フィルタの基板材料として広く実用化されているほか、その優れた電気光学および非線形光学効果を利用した光機能素子の材料としても注目されている。近年、これら表面弾性波フィルタや光機能素子を含めた光あるいは電子デバイスは、ますます小型で高機能であることが要求されている。そのため微細構造や組成制御、複合化などにより高機能化した薄膜作製の研究が盛んである。しかも実用化のためには、この薄膜がエネルギー消費の少ないプロセスで安価に大量生産されることが望まれている。

薄膜の作製法としては、いろいろな方法がある。その中でもゾルーゲル法は、機能性ガラスやセラミックス薄膜や超微粒子の有力な合成法の一つとして知られており、組成の制御、微視的構造の制御、低温合成、高い生産性、安価な設備など優れた特徴を持っている<sup>1,2)</sup>。もしこれらの長所を持ったゾルーゲル法により、従来の薄膜作製法である真空蒸着法や液相エピタキシー法などに匹敵する良質な薄膜が作製することができれば、今まで以上に、機能性薄膜を実用的に作製することが可能になる。近年、ゾルーゲル法による LN などの機能性薄膜の作製が、平野らにより<sup>3-6)</sup>、試みられているが、いまだ良質な単結晶薄膜は得られていない。

本研究は、ゾルーゲル法を用いた固相エピタキシー技術による、良質なエピタキシャル LN 薄膜の合成を目指す。この新技法の開拓するための重要な点は、溶液の合成条件、基板へのコーティング条件、基板の選択、前駆体膜の熱処理条件、作製した薄膜の結晶性とその光学的性質の評価、さらに固相エピタキシャル成長過程の解明である。ここでは、これらの点に関して、実験結果をもとに述べて行く。尚、溶液の合成条件とコーティング条件については、以前の報告書<sup>7)</sup>で一部述べているため、その部分に関しては簡単に記述する。

### 8.2 溶液の合成と基板上へのコーティング<sup>8)</sup>

エピタキシャル膜を得るためには、前駆体膜が基板と密接に接合していること、さらに均一組成の前駆体膜を作製して LN 結晶のみを結晶化させることが必要

である。これら条件を満たす溶液の合成を、以前の報告書<sup>7)</sup>、平野ら<sup>3,4)</sup>および梨本ら<sup>6)</sup>の報告をもとに検討し、Fig. 8.1に示す手順で行った。

前駆体膜を作製するための溶液合成には、金属アルコキシドであるペンタエトキシニオブ(Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>)及びエトキシリチウム(LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)を原料として用いた。ペンタエトキシニオブとエトキシリチウムを脱水したエタノールを用いて0.3mol/lに希釈し、この溶液を24時間、窒素ガス中で環流してダブルアルコキシド(LiNb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>)を合成した。このダブルアルコキシドは、Li金属とNb金属が酸素を介して結合した構造を持っており<sup>9)</sup>、この溶液を用いることにより均一な組成分布を持つLN前駆体膜を作製することができる。このダブルアルコキシド溶液を、スピコート法により基板上に塗布して、前駆体膜を作製した。スピコート操作は、窒素ガスを流した低温度のグローブボックス内で回転数約2000rpmで行い、膜厚が約200nmになるまで5回程度繰り返した。この場合、一回コートする毎に200℃のホットプレート上でアニール処理を行った。

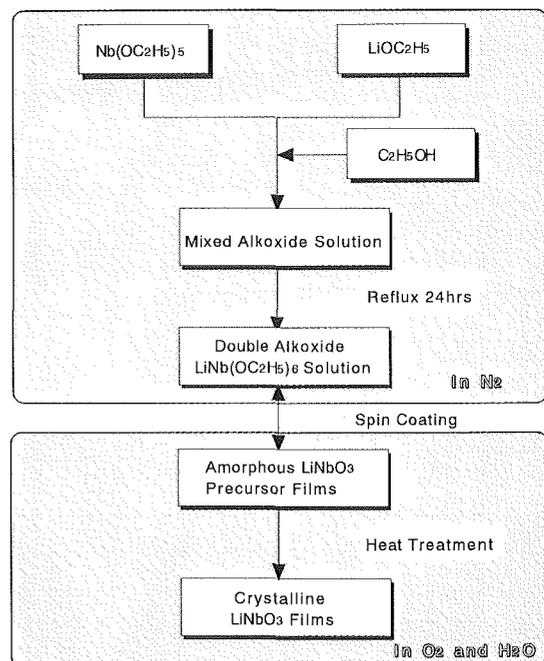


Fig. 8.1 Flow chart for preparing LN films.

### 8. 3 基板の選択と熱処理条件<sup>10,11)</sup>

真空蒸着法などの従来の薄膜作製法では、基板は膜と類似の構造を持ち、さらに格子定数および熱膨張係数の値が似ていることが、良質なエピタキシャル膜を得る上で重要である。そこで本実験では、(100)-Si, (0001)-サファイア, (0001)-LiTaO<sub>3</sub>, (0001)-5%MgO-doped LN の各結晶を基板として選んだ。Fig. 8.2にこれら結晶の各種データを示す。サファイア, LiTaO<sub>3</sub>, MgO-doped LN 結晶の酸素原子の充填構造は LN 結晶と等しく、金属原子の占有場所もほぼ同じであるが、それぞれの原子間距離が異なるため格子不整合が生じている。格子不整合は、サファイア, LiTaO<sub>3</sub>, MgO-doped LN の順に小さくなる。鏡面研磨したこれらの結晶を、ベンゼンとアセトンの混合液、希塩酸水溶液、蒸留水中でそれぞれ超音波洗浄した後、約

	Lattice constant (Å)		$\Delta d/d$ (%)		$\Delta L(500-RT)/L$ (%)	
	a	c	a	c	a	c
LiNbO <sub>3</sub> (stoichiometric)	5.147	13.856			0.90	0.19
Si	5.430		5.21		0.18	
5% MgO doped LiNbO <sub>3</sub>	5.150	13.869	-0.06	-0.10	unknown	unknown
LiTaO <sub>3</sub>	5.154	13.784	-0.13	0.52	0.95	-0.06
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.758	12.990	8.18	6.67	0.34	0.40

Fig. 8.2 Lattice constants and thermal expansion percentages of LN, Si, MgO-doped LN, LiTaO<sub>3</sub> and sapphire, respectively. Values  $\Delta d/d$  and  $\Delta L(500-RT)/L$  show the lattice mismatch with LN and thermal expansion percentage from room temperature to 500°C, respectively.

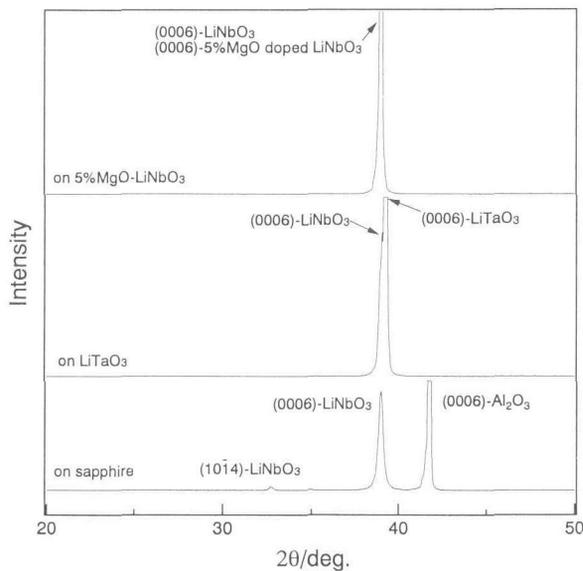


Fig. 8.3 X-ray diffraction patterns of LN films after heat treatment at 500°C on sapphire, LiTaO<sub>3</sub> and MgO-doped LN.

200°Cでアニール処理して基板とした。合成したLN前駆体は非晶質であり、これを完全に結晶化させるためには500°C以上の熱処理が必要であることが明らかになっている<sup>7,8)</sup>。そこで、各基板上に得た前駆体膜を500°Cで30分間熱処理して、LN膜を作製した。この時、膜中の有機物が加水分解あるいは熱分解しやすいように、酸素ガスと水蒸気雰囲気で行った。生成膜のx線回折分析より、Si基板上では無配向の多結晶体のLN膜が生成することがわかった。次に、LN結晶と同じ結晶構造を持つ、各基板上に生成した膜のx線回折結果をFig. 8.3に示す。サファイア基板上で他の方位のLN結晶が僅かに生成するものの、これら基板上では基板と同じ方位にLN膜は成長している。尚、図中ではLiTaO<sub>3</sub>とMgO-doped LN基板上の膜の回折ピークは、格子格子ミスマッチが小さいため基板のピークと重なっている。配向成長した膜の断面写真の一例をFig. 8.4に示す。サファイア, LiTaO<sub>3</sub>, MgO-doped LN基板上のLN膜は、密接に基板と接合しており、大きな孔の生成が無い均質な膜である。また膜表面も平滑であり、原子間顕微鏡による表面荒さ測定によれば、荒さは5nm以下である。Fig. 8.5, Fig. 8.6は、二次イオン質量分析法による、LiTaO<sub>3</sub>およびMgO-doped LN基板と膜との金属イオンの相互拡散を示す。500°Cの熱処理により、Mg, Nb, Ta金属イオンの拡散がおこっており、その中でイオン半径の小さな二価Mgイオンが最も速く拡散している。サファイア基板上でも同様に金属イオンの相互拡散が認められるが、どの基板上でも光導波路などの利用に不適切な程の相互拡散ではないと思われる。

さらに熱処理温度を上げて650°C, 30分間の熱処理を行った。生成した膜のx線回折測定では、500°Cで

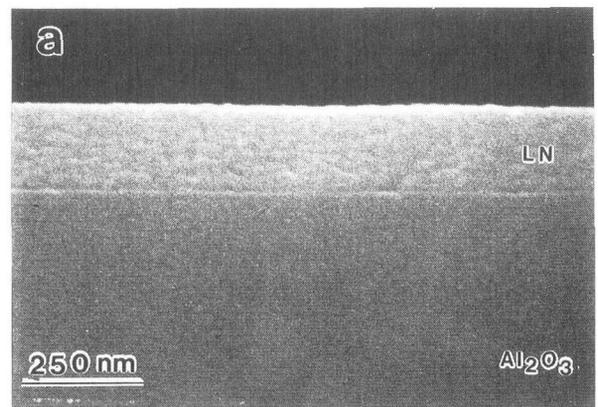


Fig. 8.4 The cross-sectional scanning electron micrograph of LN film after heat treatment at 500°C on sapphire.

熱処理して作製した膜と同じ結果が得られた。しかし、膜の形態は Fig. 8.7(a) (b) (c)に示すように変わる。基板との格子不整合が最も小さな MgO-doped LN 基板上の膜表面の形態は変化しないが、格子不整合が大きくなるに従い表面の荒さが増加する。特に、サファイア基板上では著しい結晶粒成長が起きている。またすべて基板上で、基板と膜の間に広範囲に金属イオンの相互拡散が起こっており、光導波路として利用

するには不適切である。

これらの結果から、ゾルゲル法によりエピタキシャル LN 薄膜を作製するためには、膜と類似の構造を持つサファイア、LiTaO<sub>3</sub>あるいは MgO-doped LN 結晶を基板に用い、しかも500℃で30分程度の熱処理することが適当であると思われる。

#### 8. 4 各基板上に生成した LN 膜の結晶性<sup>11,12)</sup>

サファイア、LiTaO<sub>3</sub>および MgO-doped LN 基板上で、500℃で30分間の熱処理により作製した配向膜の

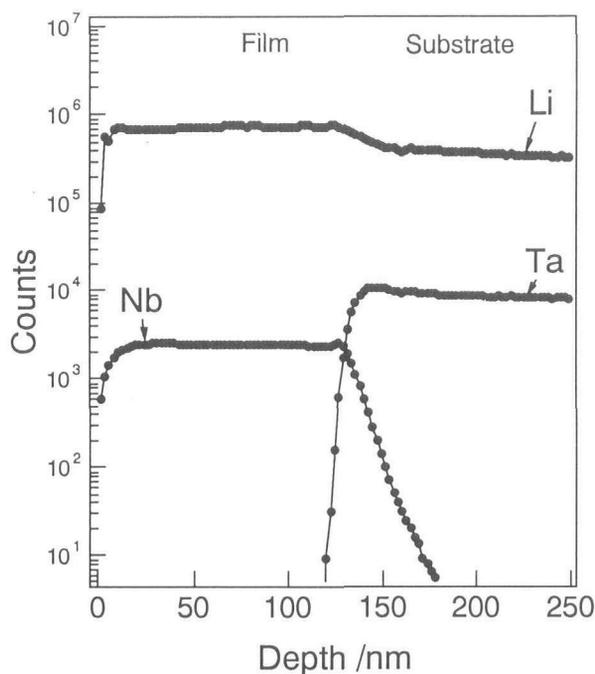


Fig. 8.5 Secondary ion mass spectroscopy profile of LN film on LiTaO<sub>3</sub>.

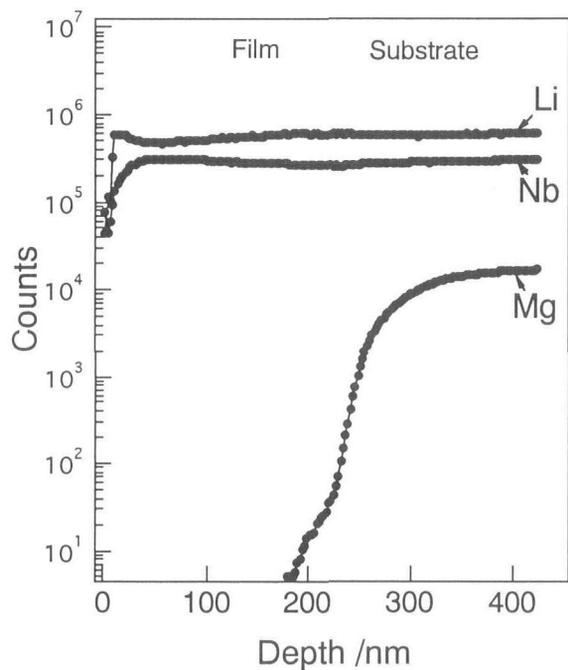


Fig. 8.6 Secondary ion mass spectroscopy profile of LN film on MgO-doped LN.

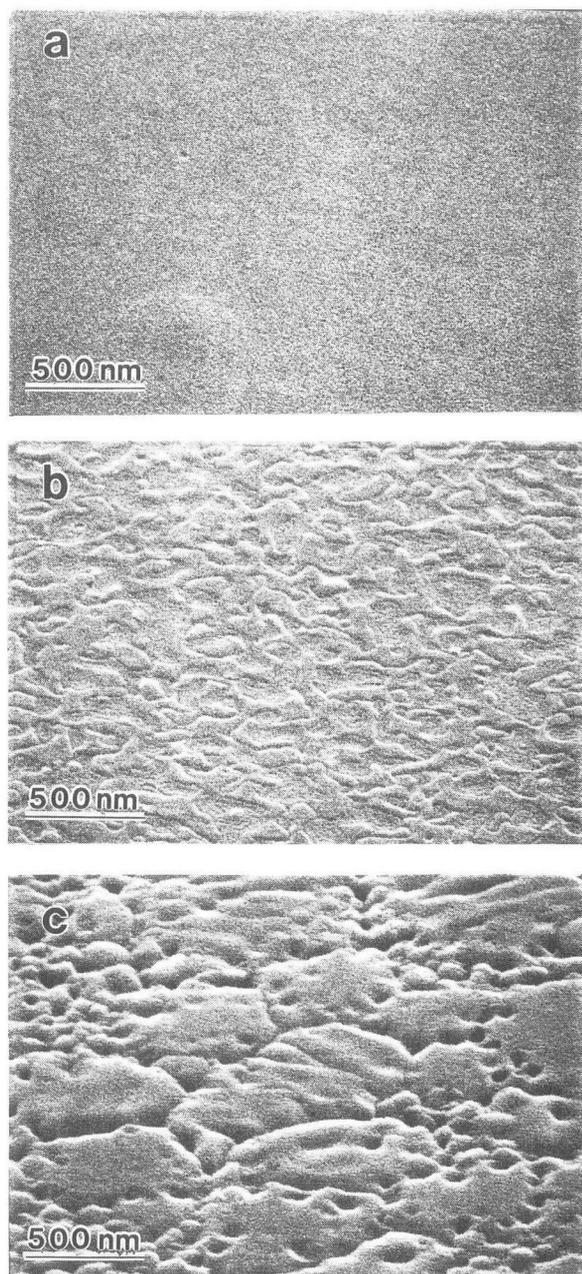


Fig. 8.7 Scanning electron micrographs of LN films after heat treatment at 650°C on (a) MgO-doped LN (b) LiTaO<sub>3</sub> (c) sapphire, respectively.

結晶性を精密に調べるため、二結晶法によるロックンク曲線測定および透過電子顕微鏡観察を行った。Fig. 8.8は、それぞれの基板とその上に生成した膜のロックンク曲線の半値幅を示す。格子不整合が大きなサファイア基板上に生成した膜は、単結晶基板の半値幅の値と比べると非常に大きな値を示し、結晶性が悪いことがわかる。一方、格子不整合が小さなLiTaO<sub>3</sub>あるいはMgO-doped LN基板上に生成した膜は、単結晶基板の値に近い半値幅の値を示し、結晶性の優れた配向膜である。

透過電子顕微鏡を用いて、これら膜中の結晶構造および欠陥構造を直接観察した。観察用試料は以下の手順で作製した。サファイア、LiTaO<sub>3</sub>及びMgO-doped LN基板上に500℃、30分間の熱処理により作製した膜を、超音波ディスクカッターを用いて、各基板ごとそれぞれ6個に切り出した。これら切り出した6個の内の2枚を、膜面を合わせてエポキシ樹脂で接着した。残りの4枚をこの接着した小片の両側に2枚ずつ接着した。この両側の4枚は、切断及び研磨時に試料が壊れないための補強材である。120℃で60分間の熱処理の後、この小片を500mmの厚さで断面にスライスした。切り出した薄板試料を、厚さ約15mmになるまで機械研磨およびディンプル加工した。最後に、イオンビームシニング装置を用いてスパッタリングを行い、観察用試料とした。この時、イオンビームによる試料結晶の損傷を出来る限り防ぐため、液体窒素で試料を冷却しながらスパッタリングを行った。また、サファイア基板などでは基板とLN膜のスパッタリング速度が異なるため、試料回転速度をコントロールして、それらのスパッタリング速度が同じになるようにした。透過電子顕微鏡観察は、加速電圧200keVの条件で行った。

Fig. 8.9(a)(b)は、格子不整合の大きなサファイア基板上に生成したLN膜で、異なる場所の断面像である。(0112)格子面に対応する縞が基板と膜との界面を連続に横切っており、LN膜がエピタキシャル成長し

Substrates	Values of FWHM ( $\omega$ /sec.)	
	LiNbO <sub>3</sub> films	Substrates
sapphire	1458.0	25.2
LiTaO <sub>3</sub>	150.0	26.0
5% MgO doped LiNbO <sub>3</sub>	118.8	26.9

Fig. 8.8 Values of x-ray rocking curve measurements for LN film and the substrates.

ていることがわかる。また比較的広い範囲からの電子回折パターン(Fig. 8.10)も、LN膜が基板と同じ方位に成長していることを示している。この回折パターンでは、サファイア基板とLN膜との格子定数の違いが大きいので、回折スポットにずれが生じている。この大きな格子不整合のため、膜と基板の界面(Fig. 8.9(a))では、およそ5nmの周期で格子縞にミスフィットが生じている。この間隔は、格子不整合による弾性歪がすべて緩和されたと仮定して計算した格子ミスフィット間隔 $D = d_1 d_2 / (d_1 - d_2)$ であり、 $d_1(0112) - LN = 0.375\text{nm}$ 、 $d_2(0112) - \text{sapphire} = 0.348\text{nm}$ である。

他の欠陥構造として、微細な孔の生成がLN膜中に認められる(Fig. 8.9(a))。これは、試料の加熱時において、残留した有機物の分解あるいは結晶粒の同士の合体により生成すると考えられる。さらに、基板と双晶関係を示す方位に成長したLN結晶粒が観察される(Fig. 8.9(b))。この構造は、Fig. 8.9(a)に示すLN結

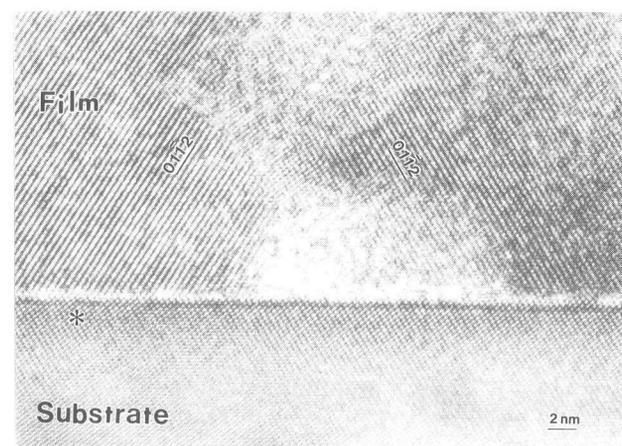
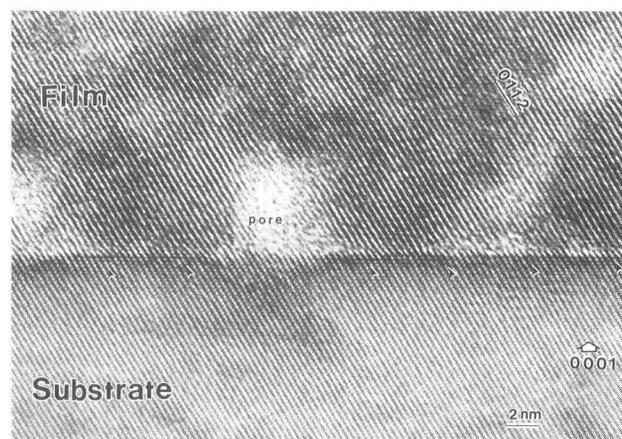


Fig. 8.9 A cross-sectional HRTEM image of LN film on sapphire after heat treatment at 500℃. Triangular and (\*) notes indicate misfit dislocations and twin relational structure, respectively.

晶をサファイア基板上で  $c$  軸を軸として  $60^\circ$  回転して得られる。しかし汎用の X 線回折測定 (Fig. 8.3) では、この双晶関係の構造も  $c$  軸方向に配向しているために確認できない。Fig. 8.10 の電子線回折パターンにおいて、弱いスポット (三角印で示す) が多く観察される。この過剰のスポットは、この双晶関係の LN 結晶粒が膜中に生成しているために生じている。つぎに、膜表面方向から結晶構造を観察するため、基板をすべてスパッタリングして LN 膜だけにした試料を作製した。この表面に対して垂直方向 ( $0001$ ) から電子ビームを照射して、膜の表面付近構造を観察した (Fig. 8.11 (a))。ここで、 $(11\bar{2}0)$  面に対応する縞をより明確にするため、コンピュータにより画像処理した (Fig. 8.11 (b))。膜中に LN の結晶粒界が確認できる。この結晶粒界を挟んで、 $(11\bar{2}0)$  格子面は連続に繋がっているが約  $3^\circ$  の傾きあり、しかも所々に格子ミスフィットが発生している。これは、二つの結晶粒が傾いて接合しているために格子歪が生じ、その歪を緩和するために発生したと考えられる。これらの観察から、格子不整合の大きなサファイア基板上に用いた場合には、エピタキシャル成長するものの、膜中には多くの欠陥構造が生じている LN 膜が得られる。

一方、格子不整合の小さな MgO-doped LN 基板上

に生成した LN 膜の断面像を Fig. 8.12 に示す。Fig. 8.13 は、界面付近の電子回折パターンを示す。サファイア基板上の LN 膜と同様に、この基板上でも  $(011\bar{2})$  格子面に対応する縞が界面を挟んで連続に走っており、LN 膜がエピタキシャル成長している。また電子回折パターンも、LN 膜が基板と同じ方位で成長していること示している。尚、基板と LN 膜の格子不整合が非常に小さいため、基板と膜にそれぞれ対応する回折スポットの分離は観察されない。残留有機物の分解などで生成する微細な孔は、この膜中にも含まれている。

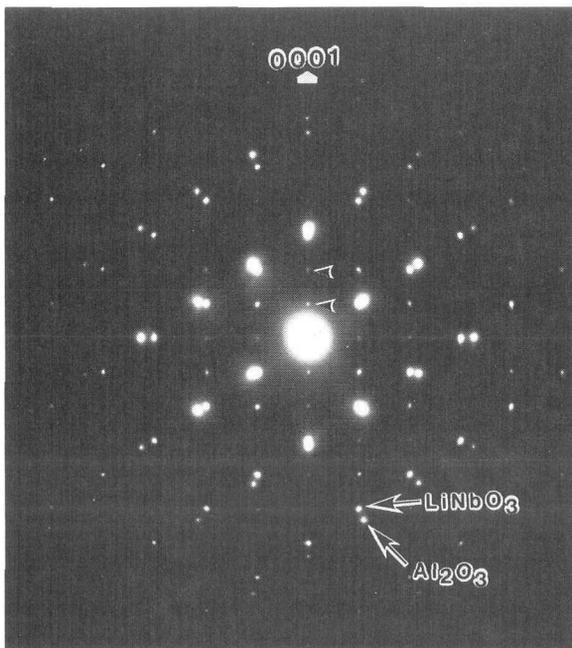


Fig. 8.10 Selected area diffraction pattern of the interface between LN film and sapphire substrate after heat treatment at  $500^\circ\text{C}$ . Triangular notes indicate weak reflections due to the twin relational structure.

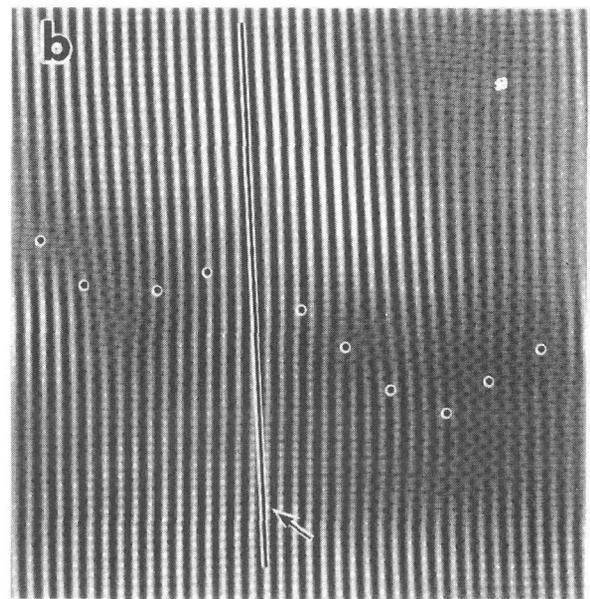
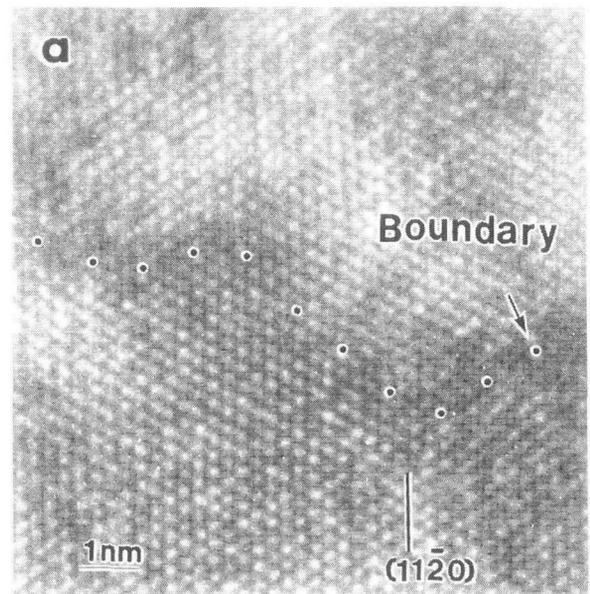


Fig. 8.11 (a) HRTEM image of the grain boundary in LN film. (b) The filtered image by Fourier transformation method, which enhances the  $(11\bar{2}0)$  lattice plane. An arrow shows the misorientation between crystalline LN grains.

しかし、サファイア基板上的LN膜内で観察された多くの格子ミスフィットや双晶関係の結晶粒の成長は、MgO-doped LN 基板上的LN膜では認められない。LiTaO<sub>3</sub>基板上に生成したLN膜の観察においても、MgO-doped LN 基板上的と同様な結果が得られる。これらの観察から、格子不整合の小さな基板を用いた場合には、欠陥構造の少ない良質なエピタキシャルLN膜が得られる。

8. 5 各基板上に生成したLN膜中の光伝搬損失<sup>12)</sup>

半導体レーザー光を、ルチルプリズムを用いてLN膜にカップリングさせると、膜中をレーザー光が導波し

て、ストリーク状に明るく観察される。導波による散乱光の減衰を、光ファイバーを用いて集光した後、光検出器で測定した。この減衰分布の値を用いて、間接的に膜中の導波光の伝搬損失を計算することが出来る。伝搬損失 $\alpha$ は $10\log(I/I_0)/DL$ で表される。この時、 $I$ =測定点の散乱強度、 $I_0$ =測定開始点の散乱強度、 $DL$ =開始点から測定点までの距離である。サファイアおよびMgO-doped LN基板上で作成したLN膜中の散乱光の減衰分布をFig. 8.14に示す。この減衰分布から、格子不整合の小さなMgO-doped LN基板上的LN膜の光伝搬損失値は3.5dB/cmと計算される。この値は格子不整合の大きなサファイア基板上的LN膜の値7.0dB/cmに比べ減少しており、光導波性が良くなっている。前述のX線回折および透過電子顕微鏡観察によると、MgO-doped LN基板上的LN膜は、サファイア上の膜に比べ、欠陥構造が少なく良質なLN結晶である。この結晶性の改善が、光導波性が良くなった原因と考えられる。従来の薄膜作製法で得たLN膜の光伝搬損失値と比較してみる。サファイア基板上に高周波スパッタリング法で作製した場合は5dB/cm<sup>13)</sup>、サファイア基板上にMOCVD法で作製した場合は2dB/cm<sup>14)</sup>、MgO-doped LN基板上に液相エピタキシー法で作製した場合は<1dB/cm<sup>15)</sup>の膜が得られている。ゾルゲル法で作製したLN膜は、これら従来法で作製した膜に匹敵する光導波性を示してい

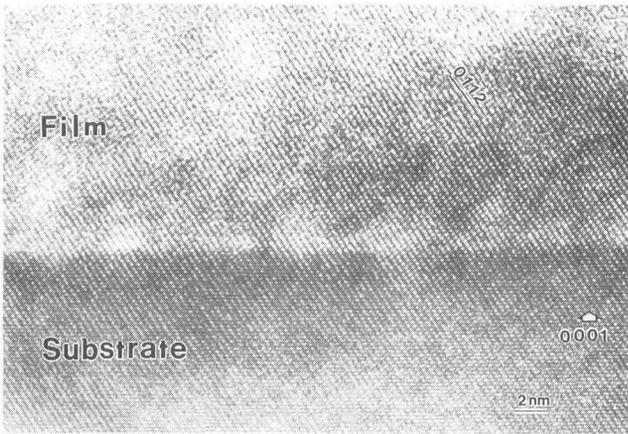


Fig. 8.12 A cross-sectional HRTEM image of LN film on LiTaO<sub>3</sub> after heat treatment at 500°C.

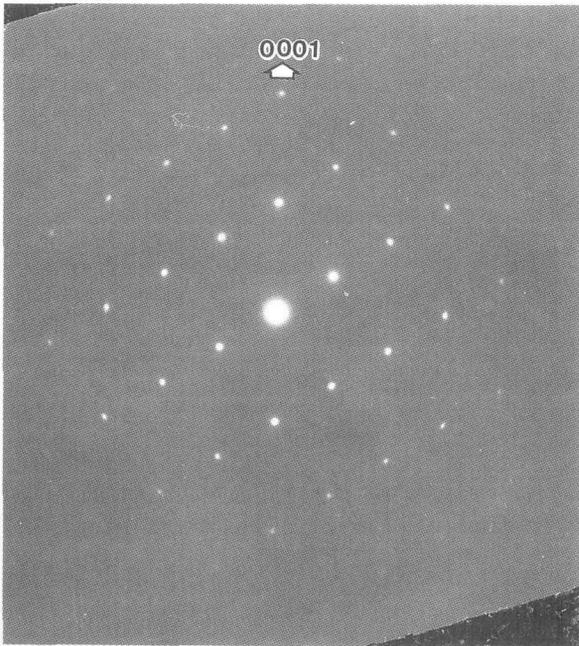


Fig. 8.13 Selected area diffraction pattern of the interface between LN film and LiTaO<sub>3</sub> substrate after heat treatment at 500°C.

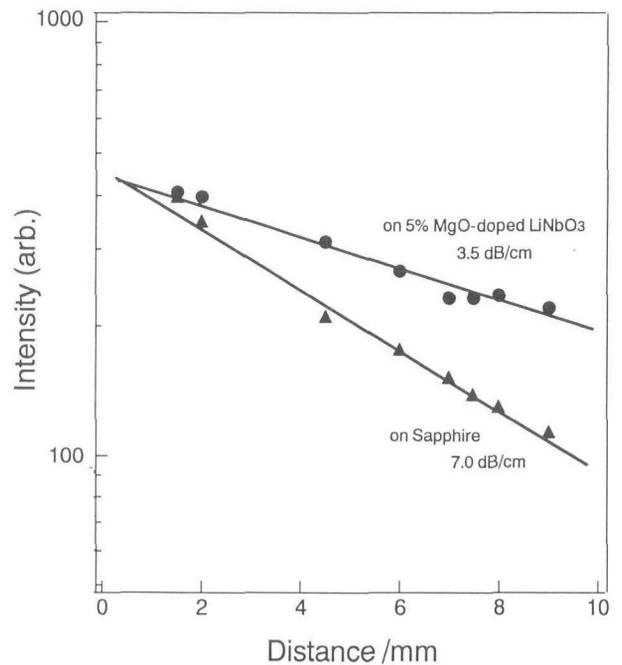


Fig. 8.14 Optical scattering distributions in LN films prepared by heat treatment at 500°C on sapphire and MgO-doped LN, respectively.

る。若干、ゾルーゲル法で作製した膜の光伝搬損失値が大きいのは、膜中に含まれている微細な孔による影響が原因の一つと考えられる。

## 8. 6 固相エピタキシャル成長過程<sup>6)</sup>

前駆体膜からの結晶化過程を、透過電子顕微鏡観察から明らかにする。示差熱分析結果から、非晶質前駆体の結晶化は300℃付近から始まり、500℃付近の温度で完全にLN結晶へ結晶化することがわかっている<sup>7,8)</sup>。そこでサファイア基板を例にとり、この基板上で250℃あるいは380℃の熱処理により生成した膜の構造を観察した。Fig. 8.15は、250℃で熱処理して作製した膜の断面像である。膜は、非晶質で微細な孔など無く緻密であり、基板と密接に接合している。380℃で熱処理して一部を結晶化させた膜の暗視野像を Fig. 8.16に示す。この像は、(0112)の回折スポットを選んで得ている。非晶質の膜中に約200~300nm 間隔で結晶粒が生成している。これらの結晶粒は、基板と同じ方



Fig. 8.15 A cross-sectional HRTEM image of the amorphous precursor film on sapphire after heat treatment at 250°C.

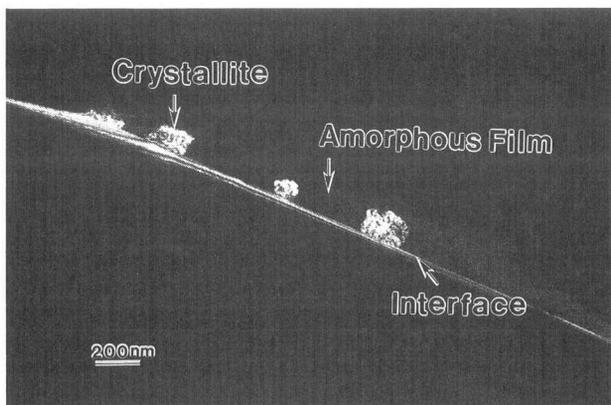


Fig. 8.16 A cross-sectional dark-field image of the partially crystallized LN film on sapphire after heat treatment at 380°C.

位に成長しており、エピタキシャル成長している。この膜の高分解観察(Fig. 8.17)では、LN核の生成が基板と膜の界面上に観察される。核中にある縞は、LN結晶の(1014)格子面に対応しており、サファイア基板の(1014)格子面に対応する縞と平行に走っている。このことから、核も基板とエピタキシーに生成している。

さらに、高温用透過電子顕微鏡を用いて、結晶化過程をその場観察した。サファイア基板上的前駆体膜を加熱装置付きの試料ホルダーに入れて、温度を徐々に上げながら観測した。Fig. 8.18(a)から(f)は、同じ場所であり、温度上昇に伴い結晶化が進んでいる。はじめの Fig. 8.18(a)では、膜は非晶質である。尚、膜中の白点は試料の研磨時の傷と思われる。温度が上昇した Fig. 8.18(b)では、逆ピラミッド形状(詳細は次節で述べる)に成長した結晶粒が生成する。さらに結晶化が進むと、これら結晶粒が成長して互いに合体して、LN膜が生成している。

これらの電子顕微鏡観察により、サファイア基板上のLN膜の結晶化は、結晶核が基板と膜の界面上にエピタキシーに生成し、これが成長して結晶粒になり、さらに成長して互いに合体することにより、エピタキシャルLN膜が生成することがわかる。基板と膜の界面上で、はじめに核が生成する理由は、以下の様に考えられる。熱力学によれば、膜中の核生成過程は、化学的な駆動力、生成核の表面エネルギー、膜中の温度勾配に依存する。ここで界面エネルギーは、核発生の抑止項として働く。ダブルアルコキド溶液から作製したLN膜は組成が均質で薄く緻密であるため、結晶化時における膜中の温度勾配は無く、しかも化学的な

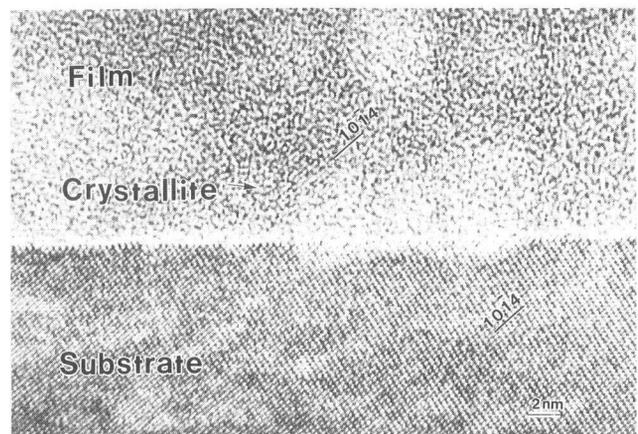


Fig. 8.17 A HRTEM image of nucleation LN in the amorphous film on sapphire after heat treatment at 380°C. This film is the same as that of Fig. 8.16.

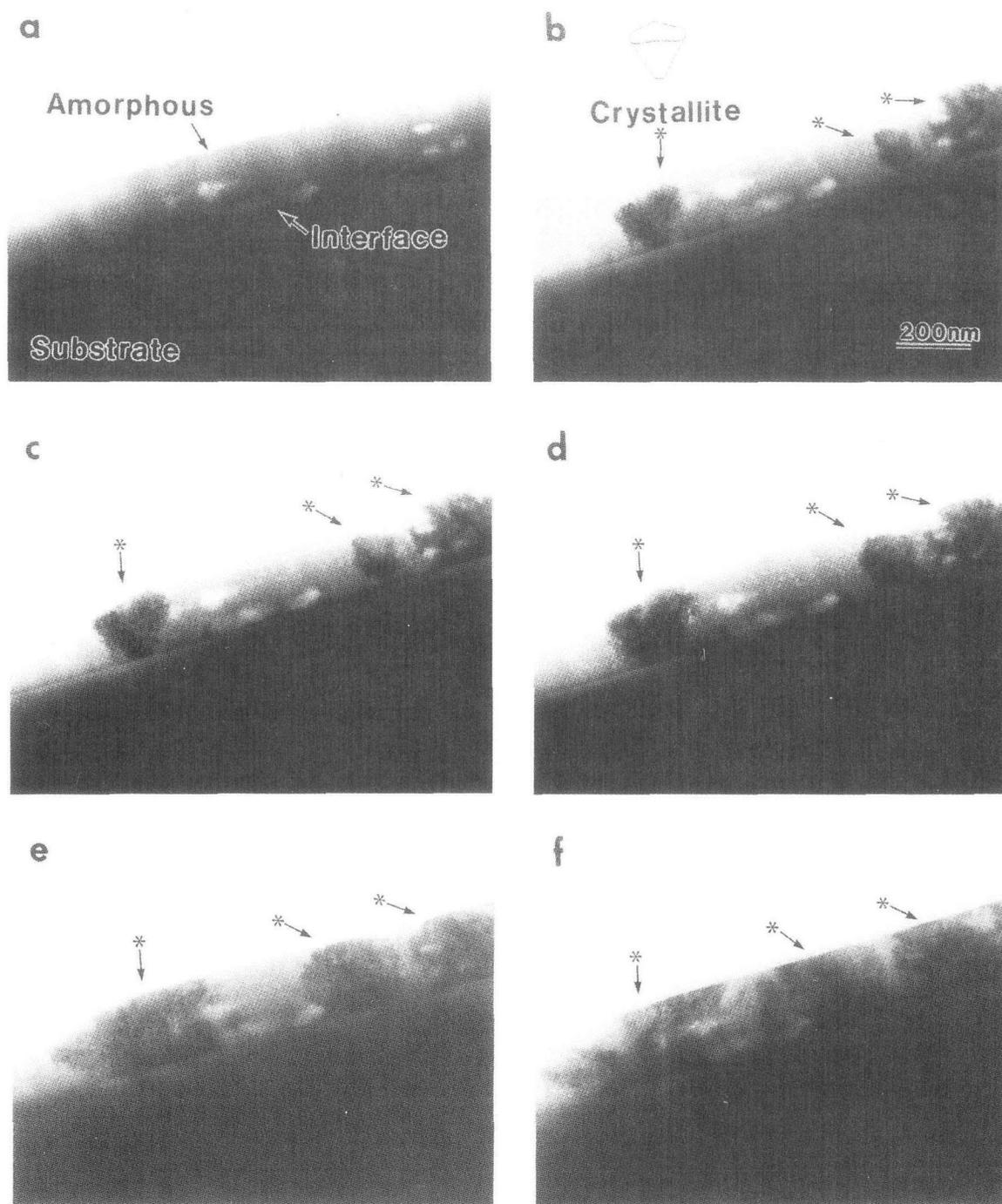


Fig. 8.18 Cross-sectional bright-field in site TEM images of LN films on sapphire during heating. Temperature of the heat treatment gradually raised in order of (a-f). Notes (\*) indicate crystalline LN. The shape of crystallite LN is shown by the out line (Fig. 8.18-b).

駆動力は一定である。そのため結晶核は、表面エネルギーを下げる基板と膜の界面上で、優先的に不均一核生成する。特に、LN膜と類似な結晶構造を持った基板を使用しているため、エピタキシーに核生成することにより、核の表面エネルギーを著しく低下することができる。

### 8. 7 固相エピタキシャル成長過程における基板の影響<sup>16)</sup>

格子不整合の大きなサファイア基板と格子不整合の小さな MgO-doped LN 基板を用いた場合、エピタキシャル成長過程にどのような違いが生じるか、透過電子顕微鏡観察から明らかにする。

Fig. 8.18(a-f)で示すサファイア基板上の結晶粒の成長過程を詳しく見ると、はじめに結晶粒は基板と膜

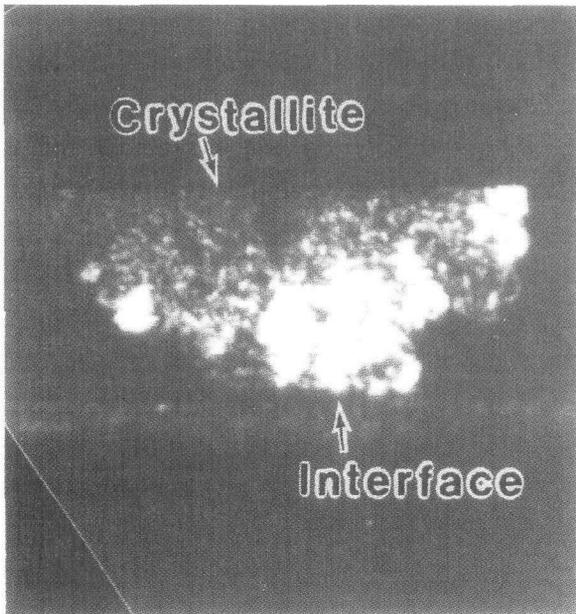


Fig. 8.19 A dark-field image of crystallite LN formed on sapphire. The film was obtained after heat treatment at 380°C in an atmosphere of water vapor and oxygen gas using a furnace.

の界面から表面に向かって放射上に成長している。このような成長は、電気炉中380°Cで作製した Fig. 8.15の膜中においても観察される (Fig. 8.19)。この結晶粒の形状は、原子間顕微鏡観察の結果などから、逆ピラミッド状の形をしていると思われる (Fig. 8.18 (b) に示す)。さらに熱処理温度を上げると、この結晶粒が、膜と基板との界面に平行な方向にも成長して、直方体状の形を持つようになる (Fig. 8.18 (c-e))。この時、新たな核発生はほとんど起こらない。そして、さらに高温では、さらに成長した結晶粒同士が合体して LN 膜を形成する (Fig. 8.18 (f))。

一方、格子不整合の小さな MgO-doped LN 基板上の結晶化過程を、同様に、透過電子顕微鏡中で温度を上げながら観察した。Fig. 8.20は一部結晶化した膜の暗視野像である。サファイア基板上と同じように、LN 結晶は基板と膜の界面からエピタキシャル成長している。しかし、核の発生数と結晶粒の形状が異なっている。サファイア基板上ではおよそ数百 nm ごとの間隔で核が発生するが、MgO-doped LN 基板上ではおよそ数十 nm ごとの間隔で多くの核が発生している。また、成長初期の結晶粒は、サファイア基板上では逆ピラミッド状の形であるが、MgO-doped LN 基板上に山状の形 (Fig. 8.21) である。

基板によりエピタキシャル成長過程が異なる原因は以下のように考えられる。LN 結晶が不均一核生成す

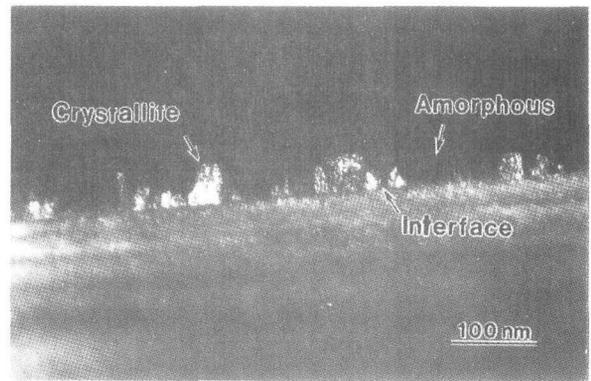


Fig. 8.20 A dark-field in situ image of partially crystallized LN film on MgO-doped LN.

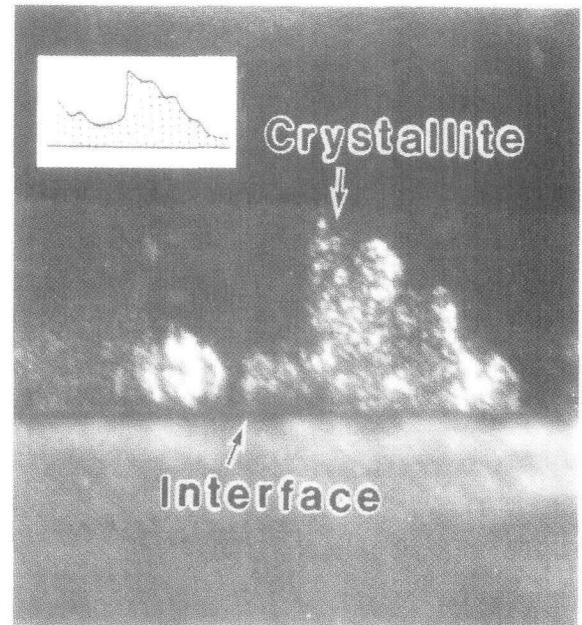


Fig. 8.21 A dark-field in situ image of crystallite LN formed on MgO-doped LN. This film is the same as that of Fig. 8.20. The shape of the crystallite is shown by the outline.

るとき、基板との格子不整合が小さいほど、核生成の抑止項である核の界面エネルギーは減少する。そのため、格子不整合の小さな MgO-doped LN 基板上では、サファイア基板上に比べて、同じ温度では核発生頻度が大きくなる。さらにサファイア基板上では、温度を上げて新たに核発生が起こらず、そのかわりに生成核の成長が進んでいる。そのため、サファイア基板上での核発生の数は、MgO-doped LN に比べ少なくなる。生成した結晶粒の成長において、格子不整合の大きなサファイア基板上では、結晶粒が膜と基板の界面に沿って成長すれば、より大きな弾性歪を生じることになる。このため、界面方向の成長速度が表面方向の成長速度に比べ著しく遅くなる。その結果、結晶粒

の形が逆ピラミッド状になる。熱処理温度が上昇すると、歪みによる成長阻害を克服して界面方向にも成長することが出来るようになり、結晶粒は直方体状の形になる。一方、格子不整合の小さな MgO-doped LN 基板上では、粒成長に伴い生じる弾性歪が小さいので、結晶粒ははじめから界面方向にも表面方向にも成長することが出来る、そのため結晶粒の形が山状になる。

## 8. 8 おわりに

ゾルーゲル法を用いた固相エピタキシー技術を新たに開拓し、従来の気相法で作製した膜質に匹敵するエピタキシャル LN 薄膜の合成することができた。また、非晶質前駆体膜からの固相エピタキシャル成長過程を透過電子顕微鏡を用いて解明した。本法により、良質なエピタキシャル LN 薄膜を作製する上で重要な点は、均一組成の前駆体膜の合成、基板と前駆体膜の密接な接合、類似構造を持ち格子不整合の小さい基板の選択である。この LN 膜作製のための固相エピタキシー技術は、他のエピタキシャル結晶膜の作製にも応用することができる。しかし多成分系の結晶膜あるいは原料に用いる金属アルコキシドの種類によっては、溶液内などの化学反応の制御が難しくなる。この場合には、それぞれの金属アルコキシド性質をよく理解して、最適な合成条件を注意深く検討する必要がある。

## 参考文献

1) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, (1988).

- 2) 作花済夫, “ゾルーゲル法の応用”, アグネ承風社, (1997).
- 3) S. Hirano and K. Kato, *Adv. Ceram. Mater.* 3, 503(1988).
- 4) S. Hirano and K. Kato, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 538(1988).
- 5) D. P. Partlow and J. Gregg, *J. Mater. Res.* 2, 595(1987).
- 6) K. Nashimoto, M. J. Chima, P. C. McIntyre and W. E. Rhine, *J. Mater. Res.* 10, 1779(1995).
- 7) 寺部一弥, 無機材質研究所研究報告書, 第76号, p36 (1993).
- 8) K. Terabe, N. Iyi and S. Kimura, *J. Mater. Sci.* 30, 1993(1995).
- 9) D. J. Eichorst, D. A. Payne, S. R. Wilson and K. E. Howard *Inorg. Chem.* 29, 1458(1990).
- 10) K. Terabe, I. Sakaguchi, H. Suematsu, K. Kitamura, Y. Matsui and S. Kimura, *Proceeding of IEEE 9th International Symp. on the Application of Ferroelectrics*, at Penn State Univ., 270 (1994).
- 11) K. Terabe, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, *J. Mater. Res.* 10, 1779(1995).
- 12) K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, *J. Mater. Res.* 11, 3152(1996).
- 13) S. Schwyn, H. W. Lehmann and R. Widmer, *J. Appl. Phys.* 72, 1154(1992).
- 14) Z. Lu, R. Hiskes, S. A. DiCarolis, R. K. Route, R. S. Feigelson, F. Leplingard and J. E. Fouquet, *J. Mater. Res.* 9, 2258(1994).
- 15) A. Yamada, H. tamada and M. Saitoh, *J. Cryst. Growth* 132, 48(1993).
- 16) K. Terabe, K. Kurashima, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, *J. Cryst. Growth* 179, 577 (1997).

## 第9章 光機能性無機・有機複合体の合成

### 9.1 レーザー色素ローダミン6Gと合成雲母テニオライトとの複合体

#### 9.1.1 はじめに

有用な性質があるにもかかわらず熱的安定性に劣るため実用性に欠ける有機物を、熱により安定で層間に有機物を取り込むことのできる二次元の層状無機物と組み合わせた複合体により耐熱性を増すことは実用的に重要である。このような背景で、有機分子として代表的なレーザー用色素のローダミン6G ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) (以下、R6Gと記す)を、層状化合物としては、不純物が少なく組成が明確であり、陽イオン交換容量(CEC)が他の類似化合物に比べ非常に大きい(約160meq/100g)合成雲母の一種、Liテニオライト ( $LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$ )を用いた。2次元層状構造の合成雲母の層間にR6Gを包接させ、より耐熱性の高い雲母によりローダミンの熱安定性を向上させようとするものである。

また、R6Gと雲母類似の粘土などの2次元層状化合物との包接複合体についてはいくつかの報告があるが、包接状態のR6Gの構造については不明瞭のままであった<sup>1,3)</sup>。一方、本研究によれば、層間にR6Gがない場合のテニオライトの底面間隔は12.3Åであるが、このようなテニオライトにR6Gを包接させると22Åに変化する。この22Åの底面間隔は広範な[R6G:テニオライト]組成比に対し一定であった。この結果は20-21Åの底面間隔の複合体は狭い組成比で存在し、しかも、R6G組成比の増加に従って底面間隔が徐々に増加するという従来の報告<sup>4)</sup>とは異なる。従って、本研究の目的はR6Gの熱安定性の増加の他、こ

のような特異な挙動を示すR6G・テニオライト複合体中のR6Gの配位状態を明らかにすることである。本研究では分子の形状がローダミンと類似の色素、オキサジン4 (以下Ox4)の複合体も作成し構造解析に供した。

#### 9.1.2 実験

##### (1) 試料

R6GのホストのLiテニオライトフィルムは以下の方法で作成した。溶融法で作成されたNaテニオライト ( $NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2$ ) (トピー工業製)のNaイオンを80℃のLiCl水溶液中で2時間攪拌しLiイオンと交換した。過剰のClイオンは水洗を繰り返し除去する。その後、沈降分別により300nmメジアン粒子を分別した。酢酸アンモニウム吸着法<sup>5)</sup>で測定した陽イオン交換容量(CEC)は157±9 meq/100gであった。この懸濁液をガラス板上に滴下し風乾させフィルムを作成する。R6GとOx4 ( $C_{18}H_{22}N_3O_5ClO_4$ )はレーザー染料クラスの純度の試薬(Lambda Physik)を精製せずに使用した。Fig. 9.1に示したように両者の構造式は分子の長軸方向(図の左右方向)で全く同一であるので、2種の染料の複合体の構造の比較は、これら染料分子の層間での配位状態の推定に有効である。

##### (2) 有機分子のLiテニオライトへの包接

Liテニオライト(以下Li-TNと記す)・染料複合体の作成は水溶液中でのイオン交換反応により行った。Fig. 9.1に示すように、それぞれの染料分子で対イオ

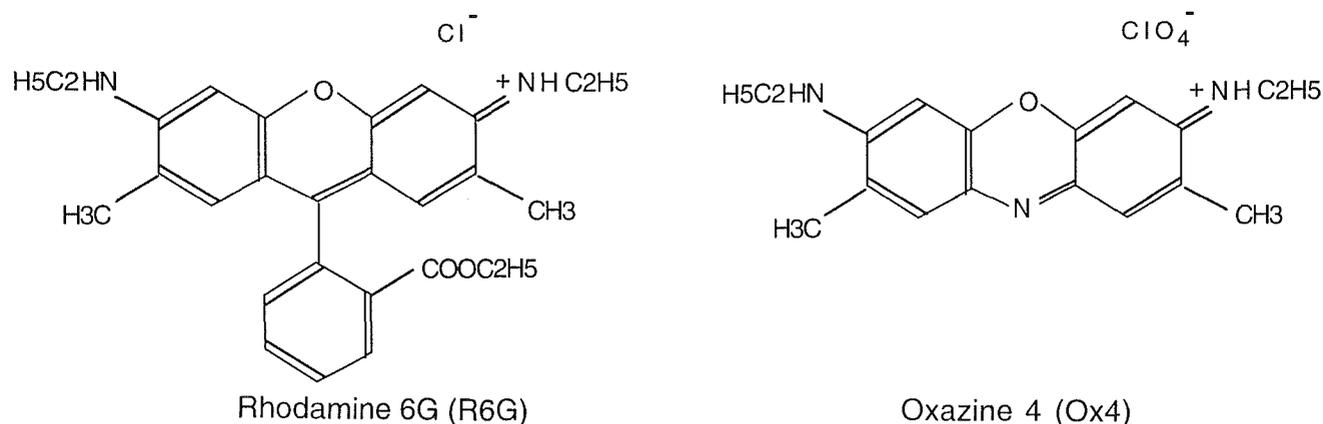


Fig. 9.1 The chemical formulae of rhodamine 6G and oxazine 4.

ンを除いた本体はカチオン型であるので水に溶解する。染料の水溶液に Li-TN フィルムを入れカチオン型染料とホスト層間の交換性カチオン,  $\text{Li}^+$  を交換させる。交換反応は, テフロンの内容容器とステンレス製の外容器が組になった密閉可能な分解反応容器を用いた。反応温度は  $80^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  とし, 反応時間は 48 時間を標準とした。このようなシステムでの反応時の圧力はそれぞれの温度に対応する自生圧となる。

### (3) TN・染料複合体の特性付け

粉末 X-線回折測定は, 試料ホルダーが常に水平に保たれるゴニオメーターを備えた RINT2000 (理学電機) により  $30^\circ\text{C}$ , 相対湿度 20% の一定条件下でおこなった。線源はモノクロメーターを通した  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた。

赤外線吸収スペクトルの測定はパーキン・エルマー社製の 1600FT-IR 装置によりおこなった。全体のセットアップを Fig. 9.2 に示す。試料に照射される入射光は線偏光しており偏光角  $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$  の各値で測定をおこなった。フィルム状の試料は入射光に対し  $30^\circ$  傾け, この角度は固定した。この測定系で  $\theta = 0^\circ$  の場合入射光はフィルム状試料の面に平行な成分と垂直成分の 2 つの成分に分けられる。試料はホルダー面に平行に配向するのでこの偏光の角度では試料中でも入射光は同様な 2 つの成分に分けられる。これに対し  $\theta = 90^\circ$  では試料と平行な成分のみである。

線偏光の方向を変えた赤外線吸収の測定により R6G と O<sub>x</sub>4 のヘテロ環が, 試料面に対し平行か垂直かの判断が下せる。即ち, もしヘテロ環が試料面に対し垂直に配位しているならヘテロ環の面に対し平行な赤外活性モードによる吸収は  $\theta = 0^\circ$  で最大,  $\theta = 90^\circ$  で最小となる。これに対し, ヘテロ環が試料面に対し平行に配位する場合はこのモードの偏光角度依存性はないはずである。

熱重量分析法 (TG) および, 示差熱分析法 (DTA) 測定は TAS-200 熱分析器 (理学電機) により行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を標準として約 5-8 mg の試料を秤量し  $10\text{K}/\text{min}$  の昇温速度で  $1000^\circ\text{C}$  までの測定を行った。

複合体中の R6G の量は LECO 社の RW-12 型自動炭素分析器で測定した。TG による  $1000^\circ\text{C}$  での重量減のデータは, 炭素分析の結果のチェックにも用いた。

### (4) 一次元構造データの精密化

$l=10$  までの  $00l$  反射の積分強度を最小自乗法による 1 次元フーリエ解析の入力データとした。測定した試料の組成はモル比で,  $\text{TN}:\text{R6G}:\text{H}_2\text{O}=1:0.45:2.6$  である。観測強度は, ランダム・ローレンス偏光因子により補正した。最小自乗およびフーリエ合成に用いる構造中の雲母部分の出発パラメーターは単結晶構造解析により得られた K テニオライトの精密化した値<sup>6)</sup> を用いた。R6G 分子部分の原子位置は有機物中の理想的な炭素間距離のデータに基づいて計算した。原子散

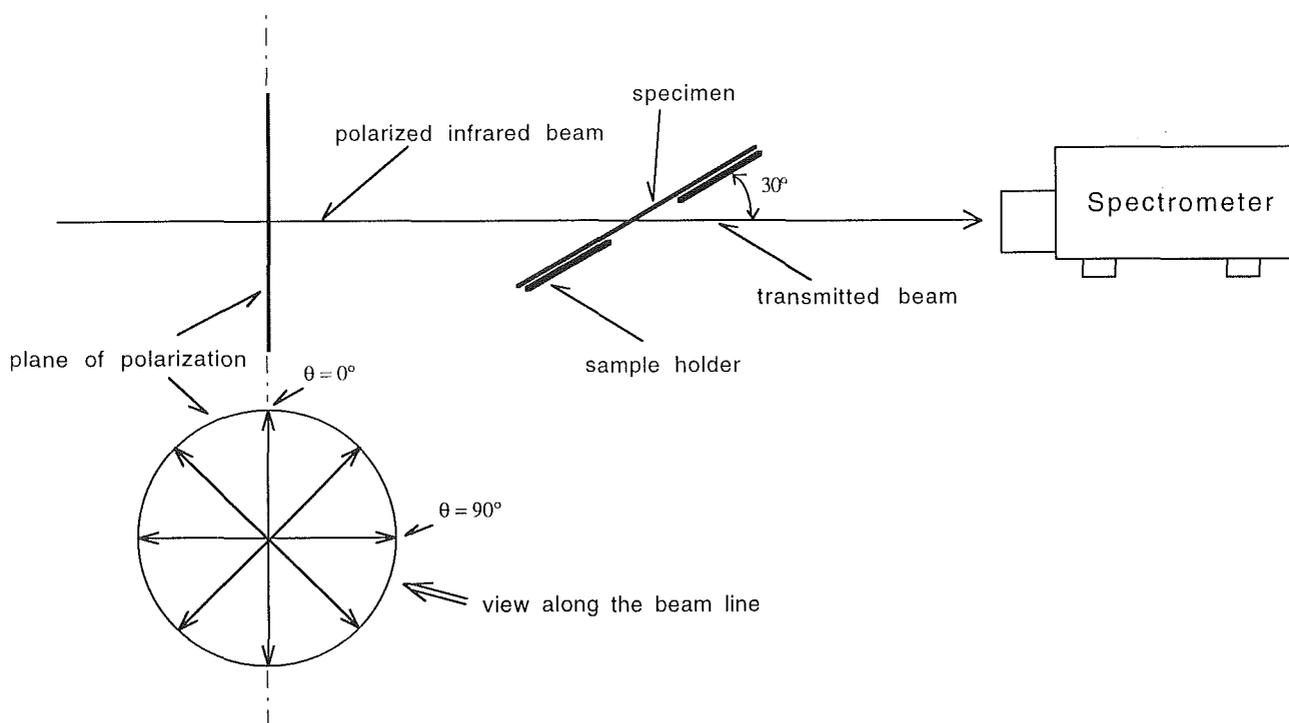


Fig. 9.2 The scheme of polarized infrared absorption measurement.

乱因子は Ibes & Hamilton の数値<sup>7)</sup>を用い、水素はそれが結合している炭素あるいは窒素に含めて計算した。層間の Li は、その散乱因子が小さいので無視した。最小自乗は次の 2 種のモデルについて行った。

①垂直モデル, Fig. 9.3左端に示すように R6G 分子複素環の最も長い軸(Fig. 9.1の左右方向)がホストのシリケート面に垂直。フェニル基のオルト位置炭素に結合したエトキシル・カルボニル基の 2 つの可能な配置の統計的な分布は図中で“1/2”と示した。精密化では層間の R6G 分子数, フェニル基の複素環に対する回転角, エトキシル・カルボニル基の位置を変化させた。

②水平モデル, Fig. 9.3中央, 右端に示したように R6G 分子複素環の最長軸はホストシリケートの ab 面に平行に 3 層重なる。即ち, 中心から外れた 2 つの R6G 分子と中心の 1 つの R6G 分子からなる。中心外の R6G 分子では, エトキシル・カルボニル基が層間の中心方向に伸びるもの (type I) と外側を向くもの (type II) の 2 種の分子状態を考慮した。精密化では 2 種の R6G 分子の割合と中心外の R6G 分子位置のパラメーターを変化させた。

精密化は Marquardt の計算法に基づいて発展した非線形プログラム<sup>8)</sup>により行った。フーリエ合成は, 改良型の RSSFR-5 プログラムによった。2 次元電子密度図は最大エントロピー法<sup>9)</sup>で求めた。精密化計算では TN 部分の温度因子は  $2.0 \text{ \AA}$  に固定し, R6G 部分の C, N, O 原子の温度因子は文献<sup>10)</sup>に従い  $10.0 \text{ \AA}$  とした。層間に包接されている 2.6 モルの水分子はシリケート (TN) ab 面の表面酸素から  $2.7 \text{ \AA}$  の位置に置いた後, 変化させた。この位置は Li-TN の解析から求め

られたもので, O-H...O の水素結合の長さとも一致する。

### 9. 1. 3 結果

R6G/TN 比に関わらず R6G-TN 複合体の底面間隔 ( $d(001)$ ) は  $21.7\text{--}22.2 \text{ \AA}$  とほぼ一定である。Fig. 9.4 に  $105\text{--}100^\circ\text{C}$  で作成した試料の X 線回折図を示す。同図では上に示した試料ほど R6G 含有量が多い (Table 9.1)。最下段のパターンでは未反応の Li-TN に対応する  $12.7 \text{ \AA}$  のサブピークがある。ピーク高さより未反応の Li-TN の R6G-TN 複合体に対する比は 0.27 と推定される。試料のパターンは全て 001 反射であることからこれら試料は ab 面が X-線試料ホルダー面に平行に配向している。22 複合体は出発の R6G 対 TN

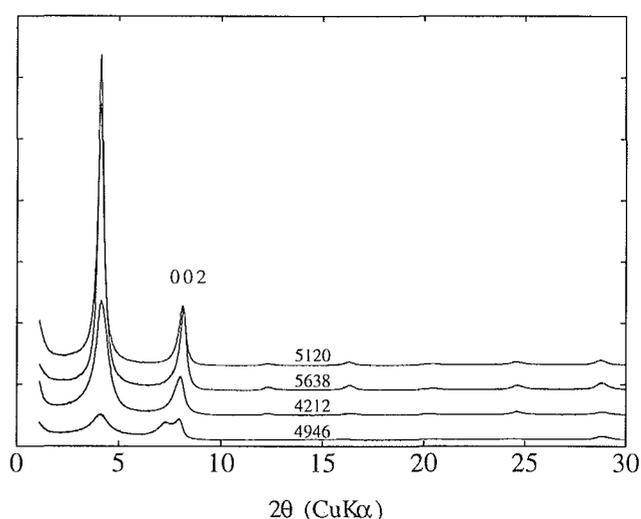
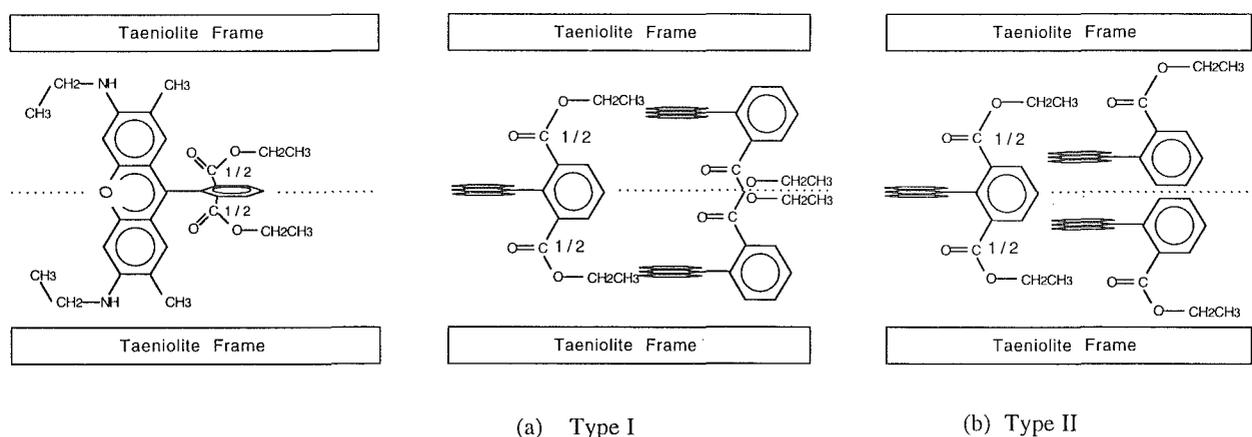


Fig. 9.4 The XRD patterns of rhodamine 6G-taeniolite with the variation of rhodamine 6G content of the composite.



#### Vertical model

Fig.-9.3 The intercalation model for the Fourier analyses. The notation 1/2 indicates the statistical distribution of two possible directions of ethoxy carbonyl group.

#### Parallel model

の重量比で0.08-8.0について存在する。R6Gの包接の程度は底面反射の数とピークの幅で判断した。最良の条件では底面反射数は12でその幅(FWHM)は $2\theta$ で $0.2^\circ$ であった。120℃で作成したOx4-TN複合体でも同様のX-線回折図が得られた。

赤外線吸収スペクトルでは数本のバンドが線偏光角度 $\theta$ の増加に伴い強度が小さくなる(Fig. 9.5)。これらのうち1517, 1537, 1621 $\text{cm}^{-1}$ は複素環自身の振動モードに帰属された。同様に帰属されたバンドの $\theta$ 依存性がOx4-TN複合体でも認められた。

Fig. 9.6に典型的な2.2nm複合体のDTA-TGパターンを示す。約345℃と800-900℃の2本の発熱ピークが特徴的で、重量減もこれに対応している。345℃の発熱はR6Gの分解によるもので800-900℃の大きなピー

Table 9.1 Composition of the R6G-taeniolite composite

specimen	weight loss (wt%)	R6G content (wt%)	Li content (wt%)	H2O content (wt%)	R6G/TN (mole ratio)	basal spacing (Å)
(LiTN)	16.5	0	1.6	16.5	0.0	12.27
4946	20	6	1.5	14.8	0.086	21.79 12.3
4212	31	17	1.3	13.7	0.22	21.73
5638	34.5	26	1.2	8.0	0.33	21.81
5120	40	33	1.1	6.4	0.46	21.89

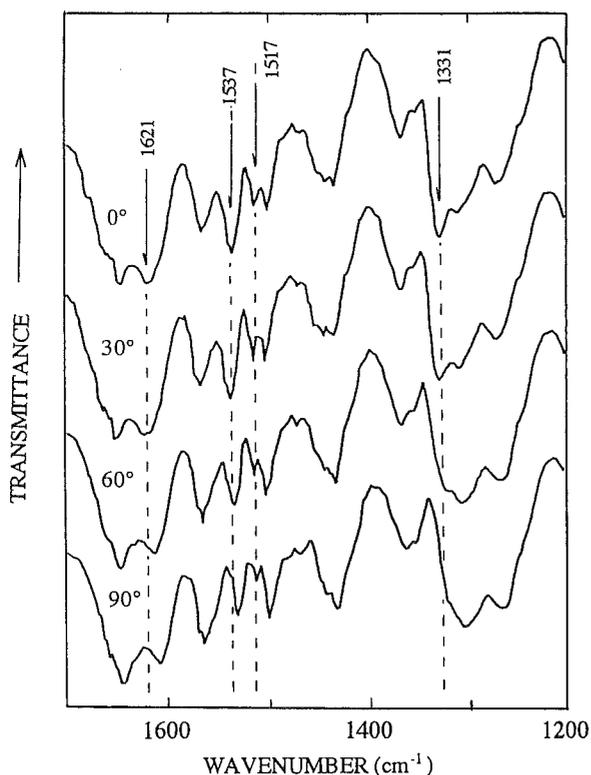


Fig. 9.5 The change in FTIR spectra of rhodamine 6G-taeniolite with variation of polarization angle of incident beam ( $\theta$ ).

クはR6G分解生成物の酸化による。

熱分析および炭素分析により求めた代表的な組成データを底面間隔と共にTable 9.1に示す。重量減は1000℃でのTGデータにより、R6G含量は炭素分析により求めた。水の含量は層間からのR6Gの逃散は $R6G^+ + 1/2O^-$ の形で起こり重量減の他の寄与は水によるとして計算した。この仮定では200℃までの重量減は水によるもの、より高温での減量はR6Gの逃散とそれに伴う酸素の減少によるとした。試料番号4946では共存するLi-TNは標準のLi-TNと同じ量の水を層間に含むと仮定した。また、層間のLi量はLiとR6Gの交換が1:1で起こると仮定して計算された。

それぞれのモデルで得られたR-値をTable 9.2に示す。垂直包接モデルのR-値が水平モデルに比べ遙かに小さい。垂直配位モデルについて得られた観測強度( $I_o$ )、観測構造因子( $F_o$ )と構造因子の計算値( $F_c$ )をTable 9.3に示す。同じ垂直モデルによる位置パラメーターと占有率をTable 9.4に示す。表中の括弧内の数値は最下位の桁での誤差である。

#### 9. 1. 4 検討

R6Gのサイズ(Fig. 9.7)と観測事実、 $d(001)$ が $22\text{Å}$ を考慮するとTN層間でのR6Gの配位には2つの可能性が考えられた。即ち、(1)3つのR6Gが複素環

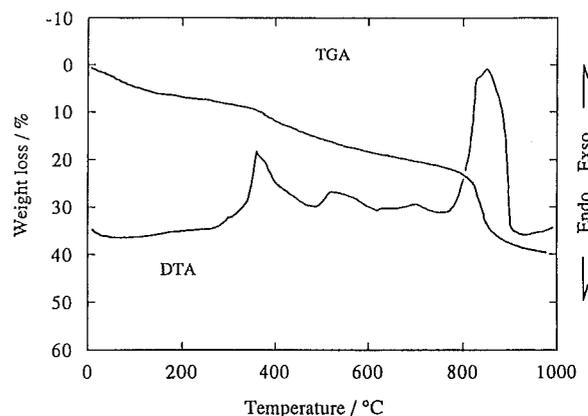


Fig. 9.6 DTA-TG curves of the 22 Å composite (specimen no. 5120).

Table 9.2 Reliability Factors for the Three Structure Models

	Parallel Models		Vertical Model
	Type I <sup>a</sup>	Type II <sup>b</sup>	
R-factor	0.195	0.218	0.012

a. Ethoxy carbonyl group is directed outwards  
b. Ethoxy carbonyl group is directed inwards

Table 9.3 Intensities, and Observed and Calculated Structure Factors for the Vertical Model of Rhodamine-Taeniolite Complex

$h k l$	$I_o$	$ F_o $	$F_c$
0 0 1	100	74.67	74.73
0 0 2	34.4	87.24	86.96
0 0 3	1.644	29.47	-28.13
0 0 4	2.86	51.33	-53.15
0 0 5	2.26	58.02	-56.75
0 0 6	3.46	86.94	86.76
0 0 7	5.44	129.08	128.32
0 0 8	1.22	70.65	71.93
0 0 9	1.20	79.89	-81.16
0 0 10	1.15	88.80	-88.24

Table 9.4 Positional parameters of R6G-taeniolite complex refined by using the "Vertical Model"

Atomic Positions ( $\text{\AA}$ )	Atoms
0	1 Li, 2 Mg
0.932(7)	2 F
1.490(8)	4 O
2.804(6)	4 Si
3.544(9)	6 O
.....	
5.74(2)	2.4 H <sub>2</sub> O
.....	
6.144	1.1 ( CH <sub>3</sub> , NH, CH <sub>2</sub> )
7.344	1.1 ( CH <sub>3</sub> , C, C )
8.32(2)	1.1 ( 0.5 ( O, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) )
8.544	1.1 ( CH, CH )
9.744	1.1 ( C, C, 0.5C )
10.07(2)	1.1 ( C, CH )
10.944	1.1 ( 0.5 ( O, C, C, CH ) )

\* Estimated errors indicate the parameters varied during the refinement. Thermal parameter  $2.0\text{\AA}^2$  was used for the atoms of taeniolite frame, and  $10.0\text{\AA}^2$  for those of R6G and water.

(xanthene ring)をホストの ab 面に平行に配列する「平行型モデル」(2)複素環の最長軸が ab 面に垂直に配列する「垂直型モデル」, このモデルでは複素環の両端の窒素原子はホスト ab 面にかなり近い。既に述べたように2つのモデルについてパラメーターの精密化を行った。

垂直モデルは以下の3つの理由で支持される。(1) R6G分子の形状が長方形と仮定すると ab 面を覆う面積は垂直モデルで  $74\text{\AA}^2$ , 水平モデルで  $139\text{\AA}^2$  であるので (Fig. 9.7) R6G/TN 比の 0.086 から 0.46 への変化に伴い垂直モデルで ab 面の被覆率は 0.27 から 1.44 へ, 水平モデルでは 0.5 から 2.7 へ変わる。この計算に必要なホストの格子常数 a, b は K-TN の値を用いた。被覆率の変化から層間の R6G 分子の増加に伴い, 水平包接モデルでは R6G 分子は単分子層から 2 分子層へ包接状態を変えねばならないが, 垂直包接モデルでは R6G の全ての割合について単分子層を保ちうる。これは,

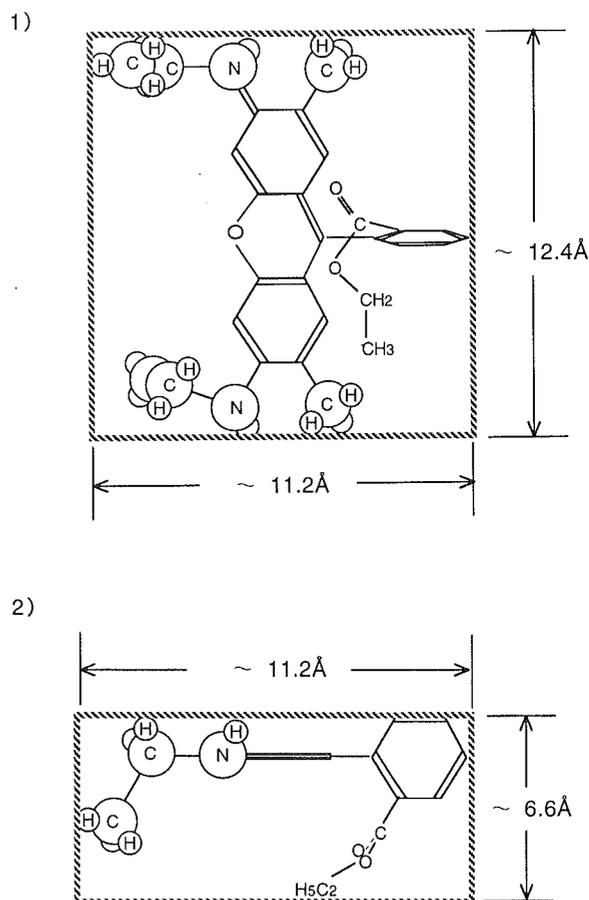


Fig. 9.7 The configuration of rhodamine 6G in the gallery of a taeniolite:

- 1) A vertical view with respect to the xanthene ring,
- 2) A projection along the longest axis of the xanthene ring.

22 Åの底面間隔が全てのR6G含量の範囲で存在する事実と一致する。(2) Table 9.2に示すように一次元フーリエの結果は2つの水平配位に比べ垂直配位モデルの信頼性因子の収束が桁違いに小さい。フーリエと差フーリエの結果を得られた垂直配位モデルと共に Fig. 9.8に示す。差フーリエは全領域で小さく本配位モデルの信頼度の高さを示している。ホストの雲母部分の原子位置は単結晶解析の結果<sup>9)</sup>と一致した。(3) 赤外線吸収スペクトルの1331, 1517, 1537, 1621 $\text{cm}^{-1}$ は、入射光の偏光角の変化に対し垂直配位で期待される角度依存性を示した。しかし、これだけではab面に垂直な面内でのR6Gの回転角を特定できない。4つのバンドの内1517, 1537, 1621 $\text{cm}^{-1}$ は複素環内振動モードに帰属され1331 $\text{cm}^{-1}$ は芳香性の2級アミンAR-NHRの伸縮振動に帰属された。1621 $\text{cm}^{-1}$ についてはN-Hの面内変角と変形モードの寄与も考えられる。これらバンドの吸収は偏光角 $\theta = 0^\circ$ で最大、 $\theta = 90^\circ$ で最小となる。同様な変化がOx4-TNでも認められた。もし、R6GやOx4の複素環の面がホストab面

に平行なら吸収の角度変化はほとんどない筈である。

複合体中のR6Gのサイズの推定には窒素原子に結合するエチル基が複素環の側へ曲がる立体配置(Fig. 9.7)を仮定した。この構造では窒素原子がR6G分子の外部環境と接する。最長軸の長さは12.4 Åでホストの厚みと合わせると22 Å (Fig. 9.8)となり実測値とも一致する。この構造ではプラスに荷電した窒素原子が負電荷を帯びたホスト層間の表面と接することが可能なので大きなクーロン力を生じ垂直配位を安定化させる。22 Åの底面間隔は水平配位のR6Gが3層重なっても実現するがR6Gのトリマーの存在は否定されている<sup>9)</sup>。

21 Åの底面間隔のR6G粘土複合体はモンモリロナイト、ラポナイトでそれぞれ21.0 Å, 21.3 Åと報告されている<sup>10)</sup>。この底面間隔からこれら複合体中でもR6Gは垂直に配位していると推定されるが、この面間隔を生ずる、「ゲスト/ホスト」モル比の範囲は本研究の場合と比べ狭い。しかも、ゲストの比率の増加に伴い底面間隔は14 Åから21 Åへ徐々に変化する。これ

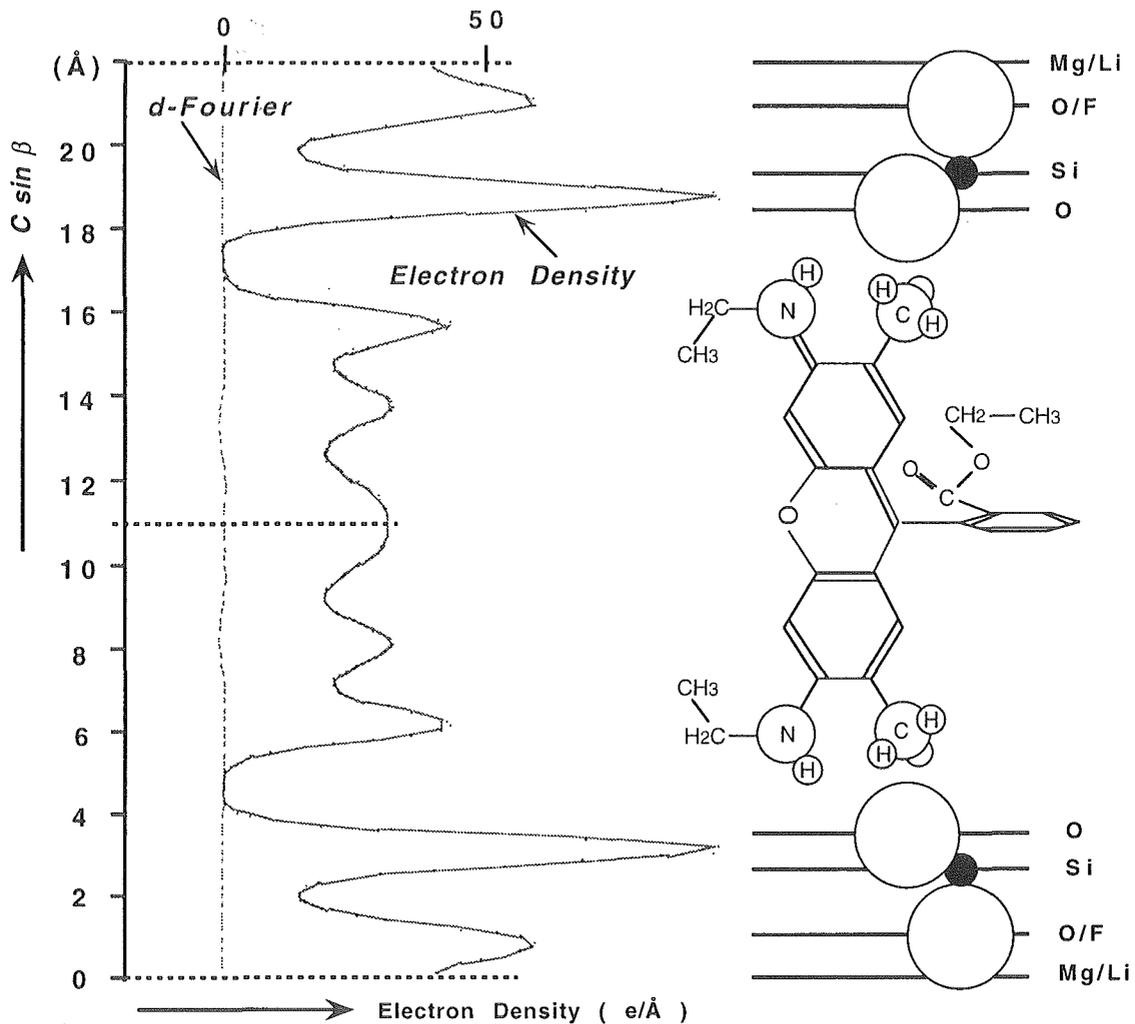


Fig. 9.8 The orientation of rhodamine 6G derived by Fourier analyses.

に対し本研究の組み合わせではホスト Li-TN のシリケート層の負電荷の値が大きいため垂直配位の安定性が増大したと考えられる。Li-TN の陽イオン交換容量(CEC)が $157 \pm 9$  meq/100g であるのに対し、他の関連する研究で用いられたホストの CEC は71-115 meq/100g である<sup>1-3,12)</sup>。大きな CEC は大きな負電荷をゲストが包接するシリケート層に生ずる。

有用な性質があるが耐熱性に劣る有機物を無機物で挟んで保護し熱安定性を増大するという本来の目的については複合体中の R6G の分解温度は DTA 測定より 370°C である (Fig. 9.6)。R6G 単独の測定では 345°C であったので 25°C の耐熱性の向上に成功した。同図中の 800-900°C の大きな発熱ピークは Li-TN 単独では観測されず R6G の分解生成物の酸化によるものと推定される。

### 9. 1. 5 結論

イオン交換法による R6G の Li-TN への包接により底面間隔が 22 Å の複合体を得た。複合体中の R6G はホストの ab 面に垂直に配位することが確認された。「ゲスト/ホスト」のモル比で少なくとも 0.06-0.46 の範囲で 22 Å の複合体は安定であるが、これは他の層状無機ホストと R6G の類似の複合体に比べ存在範囲が広い。垂直配位の安定性は他のホストに比べ負に大きく荷電したホスト ab 面と R6G 両端の正に荷電した窒素原子との大きなクーロン力による。即ち、配位を決める要因はホストの電荷およびゲスト分子の形状と電荷分布であると結論できる。従って、配位状態の制御は両者の組み合わせ・設計である程度可能である。

また、ホスト層間に包接した R6G の熱安定性は 25°C 向上し有機物の無機物による熱的な保護が可能ながことが証明された。

## 9. 2 光応答性層状無機・有機複合体の研究

### 9. 2. 1 はじめに

アゾベンゼンは染料として広く使われてきたアゾ染料の基本的な部分を有する最も基本的で、構造の簡単な化合物である。この化合物から比較的容易に多くの誘導体が合成できる。同化合物および、多くの誘導体は、紫外線、すなわち、可視光に比べ高エネルギーの照射により大きな構造変化を起こすので、これを利用した光制御可能な有用な化合物、材料を作成する目的の研究も多く行われている。溶液中で孤立した分子では紫外線照射による特定イオンの捕捉に成功し<sup>13)</sup>、アゾベンゼン側鎖を持つ高分子の単分子膜では照射前後

の分子の面積が 3 倍程度伸縮することが示された<sup>14)</sup>。しかしこれより大きなスケールの場合には、光照射による変化が観測されない、あるいはアゾベンゼン(あるいは側鎖を含む誘導体)の光異性化による形状変化と構造体全体の変化に対応関係が認められないなどの問題点があった<sup>15-16)</sup>。対応関係が認められる系(有機高分子)では、0.3% 以下の小さな長さの変化に留まっていた<sup>17)</sup>。層状無機物との複合体では、1 例を除き光応答性は確認されず、またその場合もアゾベンゼン分子の構造変化との関係が明確でなかった<sup>18-20)</sup>。

このような状況を受け我々は、前項の研究により、ゲスト有機分子の配向性をホストの選択により制御できることが分かったため、配向制御性を利用することにより高機能な光機能性材料の開発をめざし、無機・有機複合体の合成研究を行った。当面の目標は、光照射によりサイズを変化する複合体の開発とした。光機能性を示す有機物としてはアゾベンゼンまたはその誘導体に限定した。アゾベンゼンは光異性化に伴い分子の形状が大きく変化し長軸の長さはトランス型の 1.2 nm がシス型では 0.74 nm に縮む (Fig. 9.9)。また、無機ホストには組成が明瞭で不純物が少ない合成雲母を前項に引き続き用いた。包接の方法は、ホストを親油化し親油性のアゾベンゼン類を包接させる方法と、ローダミン 6G と同様にイオン交換性の官能基を持つアゾベンゼン誘導体を合成してイオン交換によりホストに包接させる方法の、2 つの方針を立てまず親油化したホストについての実験を試みた。

### 9. 2. 2 実験

#### (1) 試料

光機能性の有機分子として市販のアゾベンゼン(メルク社製：以下 AzBz)を精製せずそのまま用いた。親

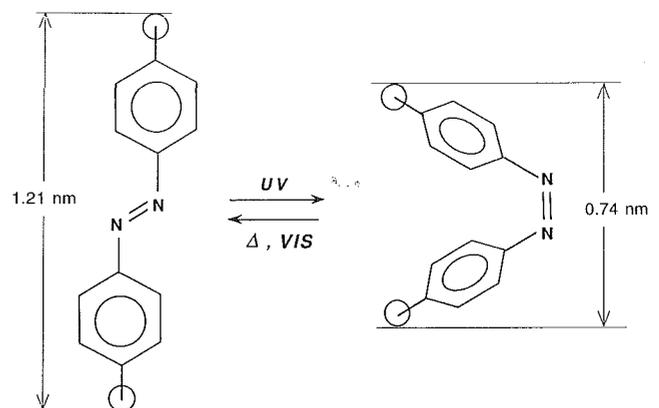


Fig. 9.9 Isomorphous transformation in Azobenzene showing long axis dimension.

油性ホストは、親水性の合成雲母、四珪素雲母 ( $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ; トピー工業, 以下 TSM) の層間に水溶液中のイオン交換によりオクタデシル・アンモニウムイオンを導入して作成したものをを用いた。親油性の四珪素雲母(以下, o-TSM)の CHN 分析の結果, TSM に対するアンモニウム分子の比率は, 0.51であった。SEM 観察によれば o-TSM は外径が10-100  $\mu\text{m}$  の板状である。

## (2) 包接方法

包接実験はステンレススチール製の外筒とテフロン内容器により構成される気密保持が可能な分解反応容器(三愛科学製)により行った。テフロン内容器に所定量の o-TSM を入れ, そこに小型シャーレに AzBz を秤量して入れ両者の直接の接触をさせた。AzBz と o-TSM の重量比は0.1-0.4の範囲で変えた。分解容器は100°Cに保持された恒温槽に1-5日入れた。なお, AzBz の融点は68°Cであるのでこの反応温度では液体状態であり, 気化した後ホストに包接する。

## (3) 複合体の特性付け

生成した複合体の X線測定は単色光化した CuK $\alpha$  を用いた RINT 2000(理学電機)により, また湿度の影響を調べる目的では RINT 2000S(理学電機)により行った。測定範囲および走査速度はそれぞれ  $2\theta = 1.5-10^\circ$ ,  $1^\circ/\text{min}$  である。湿度は相対湿度で30-85%の範囲で変化させた。

SEM 観察は JSM-5800(JEOL)により行った。試料はカーボンテープ上に固定した後, 白金蒸着した。

複合体の吸収スペクトルは反射法で測定した。光源は50W ハロゲンランプで試料表面からの反射光は SPEX 1702モノクロメーターに集光し HTV R-928型光電増倍管にて測定した。

アズベンゼンをトランス型からシス型へ変換させるため, 100W 高圧水銀灯(東芝)の光をバンドパスフィルター(365nm: ケンコー)を通した紫外線を5cmの距離から X線測定用のガラス板に詰めた試料に1時間照射した。試料の温度上昇を避けるためガラス板の背面は20°Cに冷却した。

## 9. 2. 3 結果と検討

### (1) 包接反応

機械的な磨砕・混合による固体間反応による親油性ホストへのアズベンゼン類の包接が報告されている<sup>19,20)</sup>。今回の o-TSM と AzBz についてこの方法を試みたと

ころ X線パターンで判断する限りピークの線幅が十分狭い複合体は得られなかった。従って我々はこれとは異なった方法を模索した結果, 新しい方法, 気相包接法によれば良質の複合体を得られることを見いだした。

AzBz/o-TSM の重量比が0.25より小さな場合2日間の反応でガラスシャーレ中の AzBz は全てなくなり, 最初白色だった o-TSM は黄~橙色になる。1日では全ての AzBz を蒸発させるのに不十分である。より AzBz の比率が高い場合には反応の完了には4, 5日の反応時間が必要である。

SEM 観察では包接反応前後の粒子の形状に変化は認められず10-100  $\mu\text{m}$  径の板状粒子である。

AzBz/o-TSM=0.2から作成した複合体中の AzBz 含有量は CHN 元素分析によれば23wt%であった。この複合体とホストの o-TSM の X線パターンを Fig. 9.10 に示す。AzBz の包接により底面間隔( $d(001)$ )は2.34から3.68nm に増加する。この増加は AzBz の包接によるものだが, 吸収スペクトルのピークは380-382nm であり, AzBz がホストの層間でもトランス状態であることを示す<sup>18-20)</sup>(Fig. 9.11)。これは室温下ではトランス型がシス型より安定性が高いこととも一致する。なお, トランス型のシス型に対する安定性は包接反応を行った高温ではさらに増大する。

AzBz を包接した複合体の底面間隔の増加が1.34nmであったのでホスト層間での AzBz の配向は Fig. 9.12 に示したような垂直配向を仮定した。ちなみにトランス型 AzBz の長軸方向の長さは1.20nm であり底面間隔の増加とほぼ等しい。またこの配向モデルでは AzBz の出発重量比に対し複合体の底面間隔が余り変化しない事実(Fig. 9.13)とも符合する。このような現象は親水性テニオライトへの R6G の垂直包接と同様である。

### (2) 複合体の光応答性

複合体の光応答は底面間隔の変化により観測した。X線測定用のガラス板に AzBz/o-TSM=0.2から作成した複合体を充填し, 60分間紫外線を照射した直後に X線測定を行った(Fig. 9.10b)。照射前の複合体(Fig. 9.10a)と比べ全ての底面反射ピーク(001)が高角側に移動する。この移動は0.17nm の底面間隔の収縮に対応する。引き続きこの試料を2日間室温で保持した後, 50°Cで1時間保持すると X線パターンは Fig. 9.10c のように変化し底面間隔は0.15nm 回復し元に戻る。底面間隔の伸縮は少なくとも15回観測され(Fig. 9.14)こ

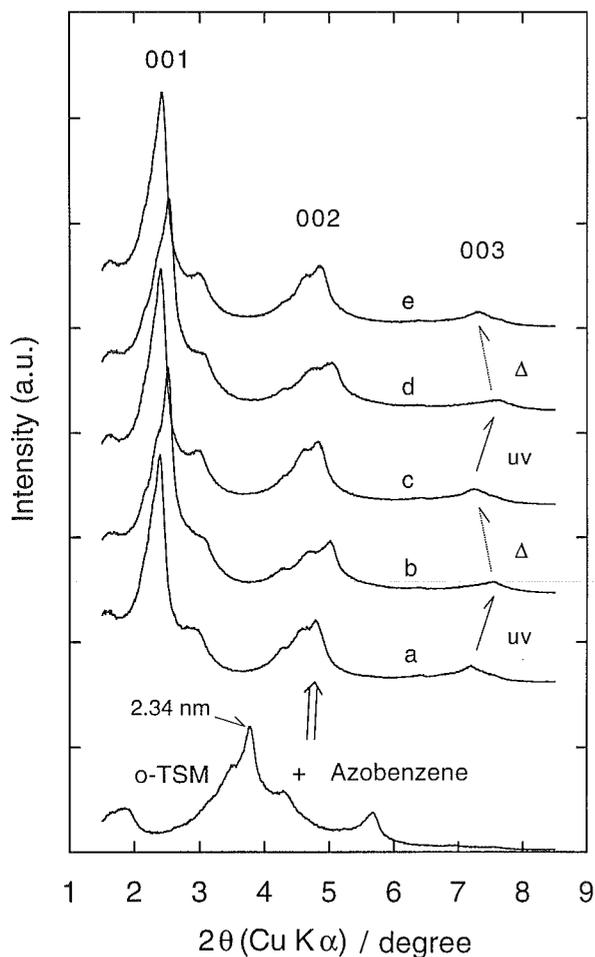


Fig. 9.10 The variation in the XRD pattern of organophilic mica (o-TSM) (a), and its complex with azobenzene. Pattern b shows the azobenzene intercalated organophilic mica before uv irradiation. Pattern c was recorded just after uv irradiation with a 365 nm band pass filter for 60 min. Recovery of three peaks is shown in pattern c, after two days storage under normal conditions followed by 60 min heating at 50°C. The same treatment was undertaken before recording patterns d and e.

の変化が可逆的であることが示された。伸縮の繰り返しにより底面間隔が少しずつ小さくなる傾向があるが開放系での50°Cの熱処理でのAzBzの層間からの逃散によるものと推定されるが詳細は未確認である。

AzBzの出発重量比が0.1-0.4から作成した複合体の中で、0.2-0.3からの複合体について光応答性が確認された。

シス型への異性化率は吸収スペクトルの変化により推定できる。380-382nmの吸収の最大値(Fig. 9.11)は類似の無機層状化合物中のトランス型アゾベンゼン誘導体の値と一致している<sup>18-20)</sup>。紫外線照射によるピーク強度の減少は80分以上の照射では認められず35%が最大である(Fig. 9.11b)。この値はトランス型とシス型との差0.47nmに対する紫外線照射による底面間隔の減少(0.17nm)の割合が37%であることと一致する。

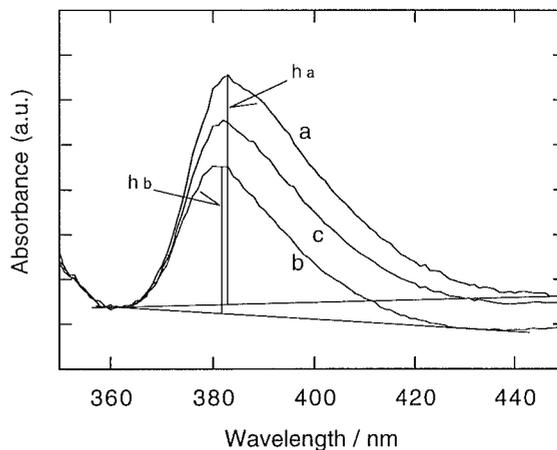


Fig. 9.11 Absorption spectrum of the azobenzene-organophilic mica (o-TSM). Spectra are measured by the reflection method. The curves a, b, c denote the spectrum before uv radiation, after uv irradiation for 80min., and after being held in darkness for 2 days, respectively. ha is the height of a and hb is that of b. The degree of isomerization to cis form is calculated as  $(h_a - h_b) / h_a$ .

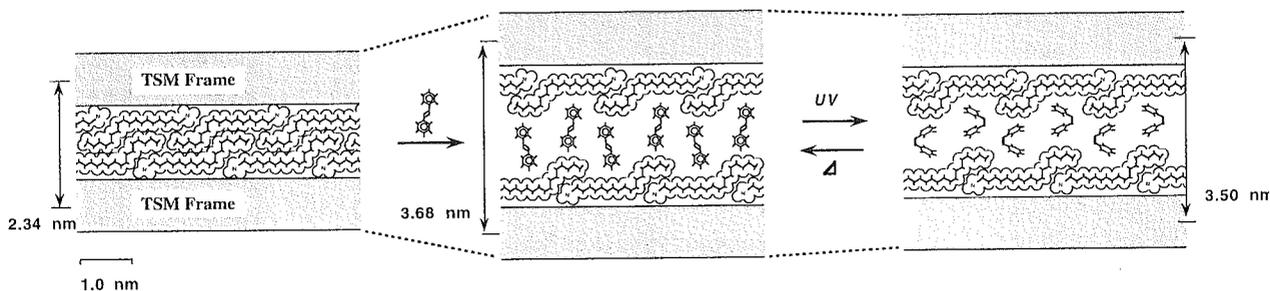


Fig. 9.12 A model of the azobenzene-organophilic-mica complex, and its response to the uv-irradiation.

複合体の底面間隔に影響を与える可能性があると考えられる、可視光・温度・湿度等の因子についても検討したが、非可逆的か、可逆的であっても非常に小さなものであった。例えば、前二者では変化は非可逆的で0.05nm以下であり、可逆的变化を生ずる湿度では相対湿度30%と85%の差が±0.02nmであった。紫外線照射と組み合わせたX線測定を行った50-80%の湿度条件では±0.01nmが湿度による影響と推定される。

### (3) 底面間隔変化の機構

AzBz 誘導体を層状無機化合物に包接させた例ではスペクトル上ではトランスからシスへの転移が観測されるにもかかわらず、この異性化に関係づけられるような底面間隔の変化は認められなかった<sup>18-20)</sup>。底面間隔の変化が認められた場合でも、紫外線照射による0.1nmの増加であり<sup>20)</sup>、誘導体のシス型への異性化と関係づけることは困難であった。本研究では光応答性を見出しただけでなく、それが可逆的であることを確認した。組成分析から計算されるAzBzの包接量を考慮した複合体ではAzBzは垂直に配位する(Fig. 9.12)。本研究の組み合わせで光応答性が発現した理由は、(1)多量の(ホスト雲母に対し66モル%以上)AzBzが垂直に包接したこと、(2)気相包接法のため“不純物”が少なく構造のストレスも固体間反応法に比べ小さい、ことによると推定される。現在までの予備的な実験によれば類似の親油性合成雲母でも、o-TSMと同様のC18直鎖アンモニウムイオンを包接させたLi-TNではAzBzは垂直配位せず光応答性もない。これは、AzBzの配位および複合体の光応答性は親油性ホスト雲母の構造に関係することを示唆している。

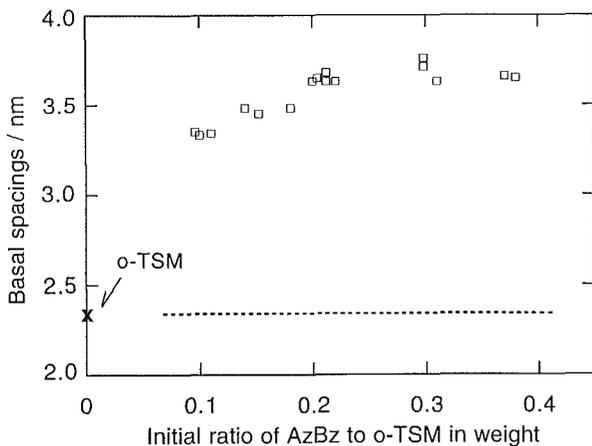


Fig. 9.13 The variation in the basal spacings of the azobenzene-mica complex due to the initial loading of azobenzene.

底面間隔から o-TSM の構造は擬三層構造<sup>22)</sup>を仮定した。この仮定は分析値から計算されるアンモニウムイオンが雲母の層間を被覆する割合が2.5であることと調和する。但し、用いた親油性雲母の分析から求められたアンモニウムイオンの雲母に対するモル比は0.51である。

擬三層構造は2分子層型とパラフィン型の中間の構造で、層間に凹凸が周期的に分布する<sup>22)</sup>。しかも推定される凹部のサイズ約0.76×0.45nmは、トランス型AzBzの垂直配位に好都合な大きさで0.51nm幅のベンゼン環が入り込むことが可能である(Fig. 9.12)。この幾何学的条件がAzBzの垂直配位を助けていると推測している。これに対し、トランス型AzBzの長さは1.2nmであり凹部のサイズより大きく水平配位はできない。また、2分子層型とパラフィン型親油性雲母の層間は擬3層構造に比べ凹凸が少なく垂直配位しにくいと考えられる。

### 9. 2. 4 結論

擬三層構造の親油性雲母に気相包接法でAzBzを包接させた複合体は可逆的な光応答性を示した。ホストの構造、X線回折の結果から結論されるAzBzが垂直配位した複合体モデルは、AzBzの紫外線照射による異性化が複合体の底面間隔変化を起こしたことを合理

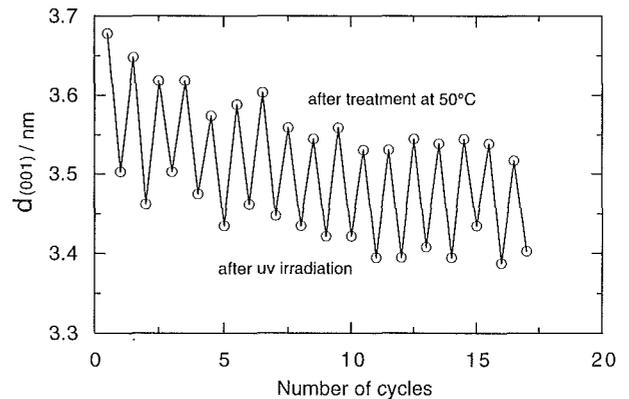


Fig. 9.14 The reversible change in basal spacings of the azobenzene-mica complex. Basal spacings are equal to  $d(001)$ . Bottom points were measured just after uv irradiation, and upper points are after heat treatment at 50°C. Reproducibility of the data is  $\pm 0.03$ nm. Linear fitting of the upper and bottom points gives;  $d(001)$  (nm) =  $3.638 - 0.0081x$  (cycle),  $r = 0.896$  and  $d(001)$  (nm) =  $3.491 - 0.0063x$  (cycle),  $r = 0.861$ , respectively.

的に説明できる。分子の異性化というミクロな変化がマクロな系の変化と直接関連づけられるものは無機・有機複合体では初めてである。また、4%の変化率はポリマーフィルムでのこれまで最大の変化率と比べ10倍以上大きく画期的である。

参考文献

- 1) Endo, T., T. Sato, and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids*. 47, 799(1986).
- 2) Endo, T., N. Nakada, T. Sato, and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids*. 49, 1423(1988).
- 3) Tapia Estevez, M. J., F. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, I. Lopez Arbeloa, and R. A. Schoonheydt, *Clay Miner.* 29, 105 (1994).
- 4) Lopez Arbeloa, F., I. Llona Gonzalez, P. Ruiz Ojeda, and I. Lopez Arbeloa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 78, 989(1982).
- 5) Schollenberger, C. J., and R. N. Simon, *Soil Sci.* 59, 13(1946).
- 6) Toraya, H., S. Iwai, and F. Marumo, *Z. Kristallogr.* 146, 73(1977).
- 7) Ibers, J. A., and W. C. Hamilton, "International Tables for X-ray Crystallography, Vol 4.", Birmingham: Kynoch Press, 366pp.(1974).
- 8) Bevington, P. R. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York: McGraw-Hill, 336pp.(1969).
- 9) Sakata, M., and M. Takata, Electron density distribution from powder diffraction experiment. *Nippon Kesshou Gakkaishi (Japanese Journal of Crystallography)*, 34, 100(1992).
- 10) Reynolds, Jr., R. C., An X-ray Study of an ethylene glycol-montmorillonite complex. *Am. Mineral.* 50, 990(1965).
- 11) Grauer, Z., D. Avnir, and S. Yariv, *Can. J. Chem.* 62, 1889(1984).
- 12) McBride, M. B., *Clays and Clay Miner.* 33, 510(1985).
- 13) M. Blank, L. M. Soo, N. H. Wassermann, and B. F. Erlanger, *Science* 214, 7(1981).
- 14) T. Seki, and T. Tamaki, *Chem. Lett.* 1993 1739(1993).
- 15) M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* 94, 27(1990).
- 16) G. S. Kumar, and D. C. Neckers, *Chem. Rev.* 89, 1915(1989).
- 17) E. Merian, *Text. Res. J.* 36, 612(1966).
- 18) M. Ogawa, *Chem. Mater.* 8, 1347(1996).
- 19) M., Ogawa, H. Kimura, K. Kuroda, and C. Kato, *Clay Science* 10, 57(1996).
- 20) M., Ogawa, K. Fujii, K. Kuroda, and C. Kato, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 233, 89(1991).
- 21) T. Fujita, N. Iyi, T. Kosugi, A. Ando, T. Deguchi and T. Sota, *Clays and Clay Miner.* 45, 77(1997).
- 22) G. Lagaly, M. Fernandez Gonzalez, and A. Weiss, *Clay Miner.* 11, 173(1976).

## 第10章 BGO の不定比とバンド間準位の変化に関する研究

### Interband transitions and nonstoichiometry in bismuth germanate crystals

#### 10. 1 INTRODUCTION

Sillenite type crystals  $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$  (Me = Si, Ge, Ti) have potential use in photorefractive applications on account of their speed and optical quality. Recently, much attention has been paid to optical and photo-induced properties of these materials and hence on the photorefractive phenomena<sup>1-3)</sup>. Interband states in these materials play a major role on the photorefractive effect and its performance. These interband states and hence the photorefractive effect can be modified in these crystals either by selective doping or by non-stoichiometric crystal growth<sup>4)</sup>. Impurities and defects play a major role on the difference in properties of these materials prepared at different laboratories with different techniques<sup>5-7)</sup>. The nature of impurity and intrinsic defect local centers, which are responsible for the optical absorption shoulder and the high photosensitivity of BMO crystals in the range 2.4 to 3.25 eV, has been extensively debated<sup>8-13)</sup>. The local centers were attributed to be M vacancies ( $V_M$ ) or associated centers ( $V_M V_O$ )<sup>2-</sup> in the form of complexes consisting of  $V_M$  and oxygen vacancies  $V_O$ , or the local centers in the form of ( $\text{Bi}^{3+}_M + \text{h}^+_O$ ) complexes where the excess  $\text{Bi}^{3+}$  atoms occupy M ion sites, trapping a hole  $\text{h}^+_O$  (localized in one of the sites of an oxygen tetrahedron), or a local center in the form of  $\text{Bi}^{3+}_M$  and  $\text{Bi}^{5+}_M$  ions, which occupy M ions sites in a 1:1 ratio (on the average, a charge of 4+ per M cation site). Though there were many models available in the literature for the non-stoichiometric defects in BGO and BSO, almost all of them speculate excess Bi ions, antisite Bi, Me-vacancy or O-vacancy as the possible reasons. Irrespective of the nature of local centers reported, the data from electrical, optical, photoelectric and thermal activation process indicate a complicated structure of local energy states in the band gap of these crystals.

BGO crystals can be grown from a wide range of melt composition in respect to  $[\text{Ge}] / [\text{Bi}]$  ratio. According to the phase diagram of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

studied by P. Tissot and H. Lartigue<sup>14)</sup>, BGO solid solution coexist stably with the liquid phase whose composition is in a range roughly from 2 to 30  $\text{GeO}_2$  mol %. In the present work, BGO single crystals were grown with different melt compositions covering almost the range where BGO crystals can be grown successfully, their properties were studied to analyze the details of the defect structure and the transport properties. A detailed study of dark and photoconductivity by direct and holographic methods, dielectric behaviour by inductance methods and luminescence by emission spectra were carried out in order to clarify the interband structure for BGO depending on intrinsic defect densities. Reliable correlation between defects and the energy levels in the band gap will provide a tool to tailor the material (defect) properties for determining the real scheme of electronic transitions and hence the photorefractive phenomena.

#### 10. 2 EXPERIMENTAL

BGO single crystals were grown by Czochralski method, with starting materials  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9999% pure) and  $\text{GeO}_2$  (99.999% pure). They were mixed in proper ratios (8, 12, 14.3, 20, 24  $\text{GeO}_2$  mol %) to have 700 g mixture for each run. They were melted in the platinum crucible of 50 mm diameter and 50 mm height. Before growth, the melt was stirred well by a platinum rod to homogenize the melt. Crystals weighing around 100 g were grown at a pulling rate of 0.3 ~ 0.5 mm/h along the  $\langle 100 \rangle$  direction using an automatic diameter controlled growth chamber. The grown crystals were cut from the off-facet regions and polished in form of  $\{110\}$ -plates with required dimensions for measurements. However, optical absorption studies were performed on the  $\{100\}$ -plates.

The optical absorption coefficient at room temperature was obtained from transmission measurements made with a Hitachi U3200 spectrophotometer, in the wavelength range between 350 and 700 nm.

The incident light was not polarized.

Dark and photoconductivity was measured in a gap cell geometry using top surface electrodes ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) separated by 0.2 mm gap. The specimen thickness was 2 mm. Aluminum electrodes were used for ohmic I-V characteristics in the dark and under illumination. Shimizu Tungsten lamp source with monochromator and filters were used for illuminating the surface. The current, voltage measurements were made with Hewlett Packard HP 4140 B PA meter/DC voltage generator. Photocurrent measurements were made for the different crystals with the same geometry, uniform illumination and as a function of applied field. Since the area of electrode contact and the illumination area of the sample including the contact part are not exactly measurable, the directly measured values are qualitative rather than quantitative.

Two beam coupling experiments are potential tool for determining transport properties by optical means. The method has been effectively used to find out the mobility of the carriers and related transport properties in BSO<sup>15-17)</sup>. Coupling experiments were attempted for BGO and the experiments were carried out with selective sources writing (green) and signal (red) beams to evaluate the conductivity values. A laser diode pumped frequency doubled Nd:YAG laser operating at 532 nm (green) and He-Ne laser of 633 nm (red) with optical components were used in the experimental arrangement. Intensity of the beams has been varied and the lowest fluence is selected for evaluating properties in dark. Light induced decay values were measured at selected homogeneous erasure intensity values and care has been taken to avoid influence of writing or signal beam during decay. Decay time constants were calculated in diffusion region without any external bias to the crystal. And the conductivity is determined from the relation with the decay time constant,

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 / \tau \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the conductivity,  $\tau$  is the decay time constant,  $\epsilon$  is the static dielectric constant and  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space.

Conductivity determination by two beam coupling experiments require an idea of dielectric

constant of the material. Hence, dielectric measurements were made with Hewlett Packard 4192 A LF Impedance Analyser and Keithley 195A Electrometer using the specially designed high temperature Gold coated quartz furnace with sample holder. Measurements were carried out in vacuum, from room temperature to 523 K, and in the frequency range  $10^2$  Hz to  $10^7$  Hz. The real and imaginary part of impedance values for various frequency values at particular temperature were recorded in the computer coupled with the impedance analyzer. Complex capacitance values are calculated from

$$Z^*(\omega) = 1 / i \omega C^*(\omega) \quad (2)$$

where  $Z^*(\omega)$  is the complex impedance,  $\omega$  is the angular frequency and  $C^*(\omega)$  is the complex capacitance. Complex dielectric constant values are evaluated using the common expression

$$\epsilon = C d / A \epsilon_0 \quad (3)$$

where  $\epsilon$  is the dielectric constant, C the capacitance, d the thickness of the sample, A the area of the electrode in contact and  $\epsilon_0$  permittivity of free space respectively.

Photoluminescence measurements were made with the sample mounted on a cold finger of the liquid nitrogen cryostat and HeCd laser excitation operating at 325 nm. The signals were detected with imaging microscope system using a cooled CCD detector (Renishaw) and the data were stored in a PC. Luminescence measurements were made at room temperature and 80 K with liquid nitrogen cooling. Emission spectrum was recorded from 350 nm to 700 nm for each measurement temperatures.

## 10. 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 10. 3. 1 VARIATION IN ABSORPTION ON STOICHIOMETRY

The color of the as grown samples differed from reddish brown for the bismuth rich (8 GeO<sub>2</sub> mol %) to pale yellow for germanium rich (24 GeO<sub>2</sub> mol %) melt composition. The optical absorption spectra of the crystals determined along (100) faces are as shown in Fig. 10.1. The absorption strongly depends on the melt composition from which the BGO crystal was grown. Bismuth rich (in the melt) crystals have strong absorption than the germanium rich

(in the melt) BGO crystals, and the increase is directly proportional to the bismuth composition in the melt. The absorption coefficients at particular wavelengths for different melt compositions were calculated and are shown in Table 10.1. In the table, the results of chemical analysis ( $\text{GeO}_2$  wt % in crystal) and lattice constants are also demonstrated. It suggests that the absorption near the absorption edge wavelength depends strongly on the melt compositions although no difference can be detected in chemical analysis and lattice constant measured by the conventional methods.

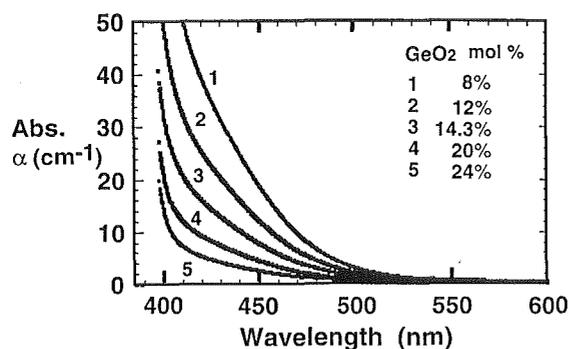


Fig. 10.1 Absorption coefficient of the BGO crystals grown from different  $[\text{Ge}]/[\text{Bi}]$  ratios in the melt.  
1)8, 2)12, 3)14.3, 4)20 and 5)24  $\text{GeO}_2$  mol % in the melt respectively.

It can be considered that the absorption coefficient at particular wavelength is proportional to the density of the related absorption center in the crystal. However, the density difference does not appear as detectable difference in chemical composition.

### 10. 3. 2 I-V CHARACTERISTICS

Dark and photoconductivity results for pure and doped BGO, reported in the literature<sup>8-10, 18-20)</sup> present p-type conductivity in the dark for the pure crystals and the electrons as majority carriers in light. Selective investigation on photoconductivity with intensity of illumination, temperature, spectral distribution etc., in the literature indicate, impurity conduction, hopping mechanism and peaks in the spectral distribution due to donor levels in the band structure for these crystals. Current-voltage characteristics of the BGO crystals in dark at room temperature is as shown in Fig. 10.2. Dark conductivity of the BGO crystals increase markedly on germanium rich melt composition. Dark current values for bismuth rich melt grown crystals are lower than 10-15  $\text{A}/\text{cm}^2$ , well below the detection limit of the instrument. Since the dark current values measured for all the samples are low, although comparable close to the

Table 10.1 Comparison of composition, lattice constant and absorption in BGO crystals grown from the melts of different  $[\text{Ge}]/[\text{Bi}]$  ratios

GeO <sub>2</sub> mol % in melt	GeO <sub>2</sub> wt % in crystal*	Lattice constant (nm)**	Absorption coefficient (cm <sup>-1</sup> )		
			1 : 600 nm	532 nm	488 nm
8	3.57	1.01457(2)	0.53	1.05	4.91
12	3.67		0.42	0.81	3.33
14.3	3.63	1.01456(2)	0.38	0.65	2.25
20	3.69		0.25	0.40	1.28
24	3.56	1.01456(2)	0.17	0.32	0.85

\*  $\text{GeO}_2$  concentration in the crystal was analyzed by the ICP spectrometry method

\*\* Lattice constants were calculated from selected 20 peaks in the range of  $2\theta$  larger than 60 degrees by X-ray powder diffractometry.

detection limit, the results have been discussed qualitatively rather than quantitatively.

Current-voltage characteristics of the BGO crystals under illumination is shown in Fig. 10.3. Non-stoichiometry in the melt composition either bismuth rich or germanium rich results in quenching of the photoconductivity. The slope of the response ( $g$ ) which is the indirect measure of recombination processes indicates strong recombination in bismuth rich melt grown crystals and hence lower values of photoconductivity. Bismuth rich melt grown crystals may have higher concentration of bismuth ions occupying antisites, increasing the density of donors in the interband, resulting donor centers in addition to acceptor centers close to the valence band comprising the absorption centers. As a charged impurity they can influence the electron-phonon interaction, leading to recombination centers (or traps) of the photo excited carriers<sup>21</sup>. This situation is characteristic for strongly doped semiconductors with an exponentially decreasing density of states of charge

carriers. On the other hand, germanium rich melt increases only the density of acceptor centers, since dark conductivity is of p-type, this results in more free carriers and in the process of hopping conduction with the impurity centers, increases the dark current response<sup>18</sup>.

The spectral dependence of the photo current is depicted in Fig. 10.4. The differences in the photoconductive properties of these crystals are not entirely due to variation in their absorption coefficients, the highest photo conductive crystal have lower absorption at the incident illumination. The variations in the photo conductive properties are clearly dependent on the significant variations in the value of the mobility life time product of the excited photocarriers, i.e. on the trap density or the defects in these crystals<sup>6</sup>. The position of the 2.4-2.6 eV maximum corresponding to donor level in the band is affected neither by the germanium excess nor by bismuth excess melt composition. This indicates that in all of these crystals, the nature of absorption centers responsible for photoinduced phenomena is the same. But the density of the centers is affected by both germanium excess and bismuth excess melt composition.

Crystals grown from germanium rich melt have better photo response in the long wavelength region (above 600 nm). This may be due to the trap filled situation with sufficient energy at this wavelength at room temperature. Hence, higher photocurrent (conductivity) in the trap filled photocurrent excitation spectrum<sup>22</sup>.

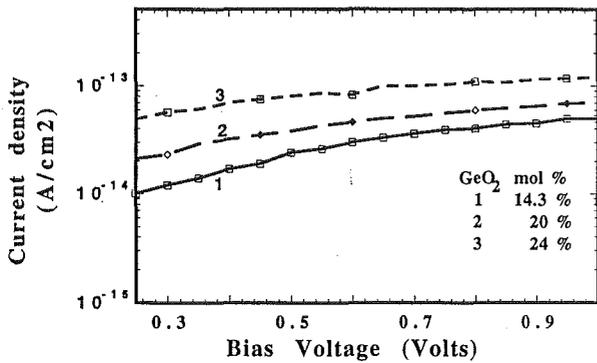


Fig. 10.2 I-V characteristics of the BGO crystals in dark at room temperature.  
1) 14.3, 2) 20 and 3) 24 GeO<sub>2</sub> mol % in the melt respectively.

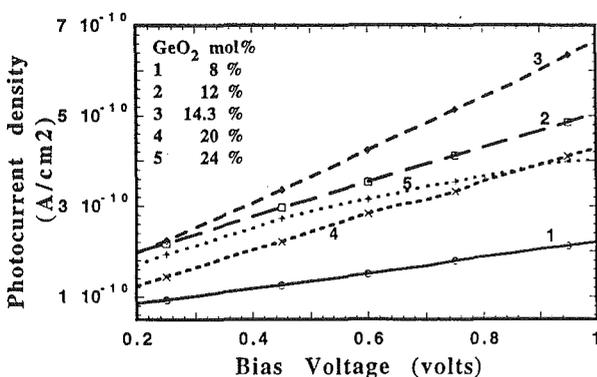


Fig. 10.3 I-V characteristics of the BGO crystals under illumination at room temperature.

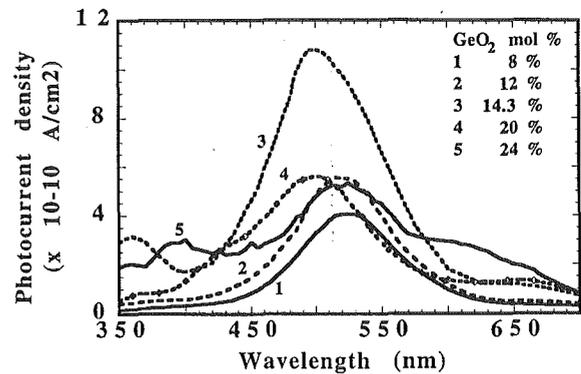


Fig. 10.4 Spectral dependence of the photo current for the BGO crystals at room temperature.

### 10. 3. 3 CONDUCTIVITY BY HOLOGRAPHIC METHOD

Actual defect structure of BGO crystals has not yet been conclusively studied. The number of defects in these crystals are large and the band gap contour is highly complicated. Hence variety of experimental techniques has to be tried for complete characterization of the problem. Since the conductivity by direct methods with gap cell geometry provide only qualitative picture of the actual conduction and transition mechanisms, two beam coupling methods were applied to find the quantitative conductivity values. Two beam coupling experiments were made with these crystals, using green light (532 nm wavelength) as writing beam and red laser (633 nm) as signal beam. The grating spacing is fixed around 5-7 micrometers, as a compromise between the condition that it is longer than diffusion length and Debye screening length and is not too large to have nominal diffraction efficiency. Decay time constants were calculated under dark as well as under illumination at different intensities of homogeneous green light. The plot of decay time constants for non-stoichiometric BGO crystals at various intensity of green light erasures are shown in Fig. 10.5. Fast decay is observed for 8 mol %  $\text{GeO}_2$  melt grown BGO crystals and the decay is slowest in germanium rich melt grown crystals. Holographic grating experiments were performed only for 8, 12, 14.3 and 20 mol %  $\text{GeO}_2$  melt grown BGO crystals. It was difficult to have

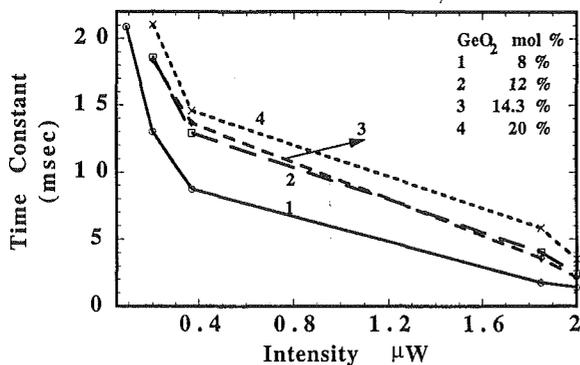


Fig. 10.5 Decay time constants (in milli seconds) at various intensity of green light erasures measured for the BGO crystals. Intensity of writing and signal beams were kept constant and was at their lowest fluence.

proper beam coupling in 24 mol %  $\text{GeO}_2$  melt grown BGO due to large scattering of light and grating experiments become complicated. But the scattering has only marginal effects during absorption measurements.

Calculation of conductivity values from decay time constant require the values of dielectric constant of the material. Though it can be assumed to be the same for all BGO crystals, in actual reality it differs very much with non-stoichiometric melt composition. Dielectric constant for the samples were obtained through measurement of impedance (real and imaginary part) at different temperatures for various frequency values. Dielectric constant variation for different melt compositions of the BGO crystals at room temperature for different frequencies is shown in Fig. 10.6. Dielectric constant decreases for non-stoichiometric melt compositions and has the highest value at stoichiometric melt composition grown crystals. Temperature dependence of real part of complex dielectric constant reveals shifting of dielectric relaxation region toward lower temperatures for bismuth rich melt grown crystals.

Conductivity of the crystals determined with the measured dielectric constants and decay time constants for different light intensities is depicted in Fig. 10.7. Increase of conductivity with intensity is almost linear. Comparison of conductivity values obtained with direct method and two beam coupling method indicate, in both experiments the values of non-stoichiometric BGO crystals decreases with similar trend and stoichiometric one has higher value.

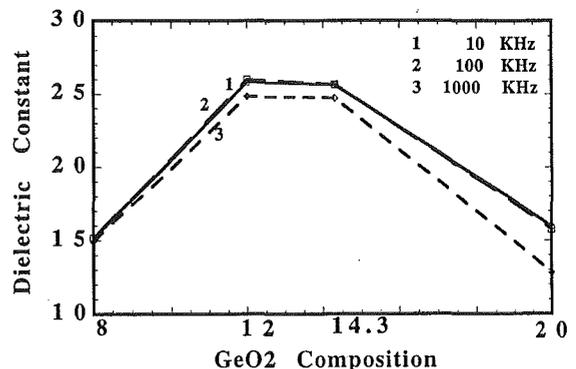


Fig. 10.6 Composition dependence of dielectric constants for the BGO crystals observed at various frequencies at room temperature.

### 10. 3. 4 STOICHIOMETRY DEPENDENT LUMINESCENCE

Photoluminescence measurements were carried out at 293 K, then upto 80 K, emission spectra of the BGO crystals at 80 K is presented in Fig. 10.8. A broad structureless emission band peaking approximately at 2.9 eV was observed for crystals grown with 14.3, 20 and 24 mol %  $\text{GeO}_2$  in the melt composition. This 2.9 eV blue emission band observed<sup>9,23,24)</sup> previously has been assigned to deep electronic donor level in the band gap originating from the antisite defect structure. The red emission band more intense at 1.9 eV, in addition to weak 2.9 eV blue emission band was observed only for bismuth excess (8 mol %  $\text{GeO}_2$ ) melt composition. Though the origin of these bands has not been conclusively determined, the 2.9 eV band has been attributed to  $\text{Bi}^{3+}$  transitions and self trapped excitons<sup>21-26)</sup> and the recom-

bination at traps originating from excess bismuth defect structure and the low temperature photoinduced absorption may be responsible for the red 1.9 eV band. The strength of the 2.9 eV blue emission band decreases as the bismuth concentration in the melt is increased, i.e. the donor density in the crystal is increased. This is similar to the result that electron irradiation decreases the luminescence intensity<sup>27)</sup>. This can be attributed to different recombination rates associated with excess charge carriers, consequently changing the intensity of emission band.

### 10. 4 PROPOSED INTERBAND MODEL

Based on the absorption, conductivity, dielectric and luminescence results, the following interband model schematically shown in Fig. 10.9 is proposed. There will be shallow levels in the band at around 0.3-0.5, donor centers at around 2.0-2.2 and acceptor centers at around 3.0-3.2 eV respectively. This model is analogous to the charge compensation mechanism proposed by Oberschmid<sup>8)</sup> and the assumption that  $\text{Bi}_M^{3+}$  and  $\text{Bi}_M^{5+}$  antisite defects exist in equal amounts, with the complex hole trap  $\text{Bi}_M^{3+} - h^+$ . On illumination, carriers will be excited from the valence band to the conduction band and radiatively recombines at acceptor centers around 3.0-3.2 eV through emission at 2.9 eV. Increasing bismuth concentration, increases the density of complex defects  $\text{Bi}_M^{3+} - h^+$ , the donor density, hence increases the absorption coefficient and the photoconductivity. Correspondingly the intensity of emission band at 2.9 eV decreases due to different recombination rates.

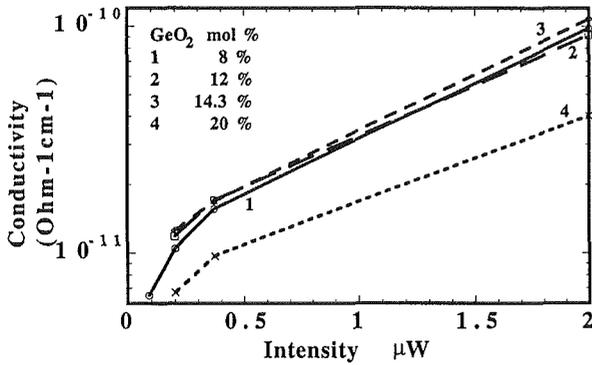


Fig. 10.7 Photoconductivity of the BGO crystals at different intensities of green light, determined by holographic method incorporating the measured dielectric constant values.

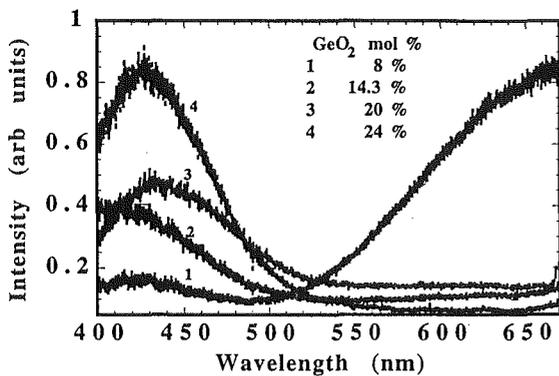


Fig. 10.8 Luminescence emission spectra of the BGO crystals at 80 K. Excitation was HeCd laser operating at 325 nm (more than the band gap of the crystal).

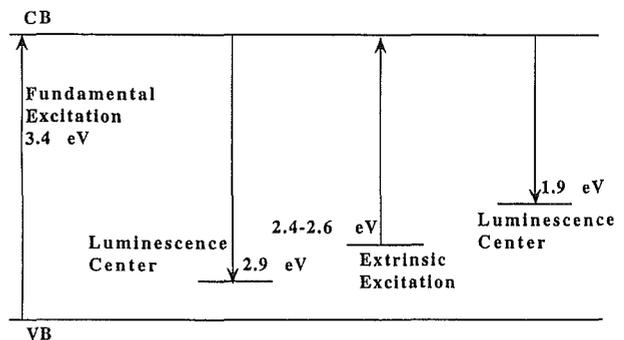


Fig. 10.9 Schematic diagram of the interband transitions in BGO crystals, highlighting the prominent excitation and emission phenomena.

Further increase in bismuth concentration, lead to higher density of complex defect centers ( $\text{Bi}_M^{3+} - \text{h}^+$ ), in addition to  $\text{Bi}_M^{3+}$  and  $\text{Bi}_M^{3+}$  singlets and the absorption increases extensively. Now, illumination leads to excess excited carriers in the conduction band, due to enhanced carrier density in the donor level, but the photoconductivity decreases due to different fast recombination route, probably through emission at 1.9 eV by radiative recombination in the donor centers. Though, there will be acceptor and donor centers in all the non-stoichiometric BGO samples, the density of donor centers in 14.3, 20 and 24 mol %  $\text{GeO}_2$  melt grown may be negligibly low, hence the recombination rate at acceptor centers dominate. However, for 12 and 8 mol %  $\text{GeO}_2$  melt grown samples the density of donor centers are sufficient enough to make fast recombination at these centers. The same model will substantiate the high absorption in bismuth rich melt grown crystals due to high density of complex defect centers, which act as the optical absorption centers. Thus the luminescence at 2.9 eV and at 1.9 eV may be assigned due to acceptor and donor centers of bismuth respectively. This model is well supported by the luminescence results of the space processed congruent BGO samples<sup>28)</sup>, which display broad emission band at about 2.8 eV upto 4.2 K. The band at 1.8 eV was not observed even when increasing the sensitivity in the region, this may be attributed to better stoichiometry and low density of defects, hence negligible donor centers and related recombination in space grown congruent samples.

## 10. 5 CONCLUSIONS

Non-stoichiometric BGO single crystals (8, 12, 14.3, 20 and 24 mol %  $\text{GeO}_2$  in the melt) were grown. Bismuth rich melt grown crystals have strong absorption than germanium rich melt grown crystals. Germanium rich crystals have better conductivity in dark and photoconductivity is quenched for both bismuth and germanium rich melt grown crystals. Spectral distribution of photoconductivity values indicate strong broad peak at around 2.4 to 2.6 eV due to donor levels for all the compositions. Luminescence emission spectra for the crystals indicate only blue emission in germanium rich melt grown crys-

tals and additional intense red emission in bismuth rich melt grown crystals. A three level interband transition with shallow traps, acceptor centers and donor centers has been proposed to explain the optical and luminescence results. Holographic two beam coupling experiments demonstrate fast decay for bismuth rich and slowest decay for germanium rich melt grown crystals. Dielectric constant of the non-stoichiometric melt grown crystals decrease markedly compared to stoichiometric ones. This can be attributed to different dielectric relaxation mechanisms and different temperature dependence.

Photorefractive phenomena in these materials are due to photoexcitation and trapping in the interband. Germanium excess melt grown have low trap density, and bismuth excess melt grown have large trap density, consequently, stoichiometric melt grown have the efficient excitation and trapping, as the better candidate.

## LIST OF REFERENCES

- 1) P. Gunther and J. P. Huignard, Eds., Photorefractive Materials and their applications, Vol. I and II (Springer, Berlin, 1988).
- 2) E. Ochoa, L. Hesselink and J. W. Goodman, Appl. Opt., 24, 1826 (1985).
- 3) L. Solymar, D. J. Webb and A. Grunnet-Jepsen, Eds. The Physics and Applications of Photorefractive Materials, (Oxford University Press, New York, 1996).
- 4) M. H. Garrett, J. Opt. Soc. Am. B 8 78 (1991).
- 5) F. P. Strohkendl, P. Tayebati and R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys., 66, 6024 (1989).
- 6) J. P. Herriau, D. Rojas, J. P. Huignard, J. M. Bassat and J. C. Launay, Ferroelectrics, 75, 271 (1987).
- 7) J. Larkin, M. Harris, J. Emery Cormier and A. Armington, J. Cryst. Growth, 128, 871 (1993).
- 8) S. L. Hou, R. B. Lauer and R. E. Aldrich, J. Appl. Phys., 44, 2652 (1973).
- 9) B. C. Grabmaier and R. Oberschmid, Phys. Stat. Sol. (a), 96, 199 (1986).
- 10) R. Oberschmid, Phys. Stat. sol. (a), 89, 657 (1985).
- 11) R. Oberschmid, Phys. Stat. Sol. (a), 89, 263 (1985).
- 12) D. Nesheva, Z. Aneva and Z. Levi, J. Phys. Chem. Solids, 56, 241 (1995).

- 13) T. V. Panchenko, V. Kh. Kostyuk and S. Yu. Kopylova, Phys. Solid State, **38**, 84 (1996).
- 14) P. Tissot and H. Lartigue, Thermochimica Acta, **127**, 377 (1988).
- 15) P. Tayebati, J. Appl. Phys., **70**, 4082 (1991).
- 16) J. P. Partanen, J. M. C. Jonathan and R. W. Hellwarth, Appl. Phys. Lett., **57**, 2404 (1990).
- 17) I. Biaggio, R. W. Hellwarth and J. P. Partanen, Physical Review Letters, **78**, 891 (1997).
- 18) V. P. Avramenko, L. P. Klimenko, A. Yu. Kudzin and G. Kh. Sokolyanskii, Sov. Phys. Solid State **19**, 702 (1977).
- 19) A. T. Anistratov, A. V. Vorob'ev, Yu. N. Grekhov and N. G. Malyshevskii, Sov. Phys. Solid. State **22**, 1086 (1980).
- 20) B. Kh. Kostyuk, A. Yu. Kudzin and G. Kh. Sokolyanskii, Sov. Phys. Solid State, **22**, 1429 (1980).
- 21) V. P. Zenchenko and E. P. Sinyavskii, Sov. Phys. Solid State **22**, 2168 (1980).
- 22) R. B. Lauer, J. Appl. Phys. **45**, 1794 (1974).
- 23) R. B. Lauer, Applied Physics Letters **17**, 178 (1970).
- 24) R. B. Lauer, J. Appl. Phys. **42**, 2147 (1971).
- 25) R. Moncourge, B. Jacquier and G. Boulon, J. Lumin. **14**, 337 (1976).
- 26) M. J. Weber and R. R. Monchamp, J. Appl. Phys. **44**, 5495 (1973).
- 27) Sh. M. Effendiev, V. G. Darvishov, E. R. Mustafaev and V. E. Bagiev, Phys. stat. Sol. (a), **143**, 413 (1994).
- 28) N. Maffei, D. H. H. Quon, J. Aota, T. T. Chen, J. Mccaffrey and S. Charbonneau, J. Crystal Growth **181**, 382 (1997).

## 第11章 BSO 結晶のホログラフィー特性と融液組成に関する研究

### 11. 1 はじめに

近年, LN, SBN, KN, BSO といった多くの無機フォトリフラクティブ結晶が開発され, 実時間ホログラフィー記録, 2 光波混合, 位相共役波発生, 画像情報処理など, ダイナミックなホログラムを使った興味ある応用研究がなされている。これらの結晶のフォトリフラクティブ性能に関しては, それぞれ一長一短がある。BSO ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ) 結晶の長所は, 20mm 角ないし 40mm 角の大きなサイズの光学的に高品質な単結晶がえられること。応答速度がチタン酸バリウムなどに比べてかなり速く, ミリ秒オーダーで動作可能であること。素子の安定性を阻害する自然複屈折がないことなどである。一方, 短所としては, 電気光学係数がかなり小さく, 高い回折効率や結合ゲインが得られないことである。また, 強い旋光性をもち, 性能の低下や光学アライメントの難しさを生じさせる。

これらを克服するために, ひとつは, 結晶の使用条件を最適化して, より高い性能を引き出すことが考えられる。高電圧を印加したり, 結晶厚を最適にしたり, 偏光特性を調整することなどである。いまひとつは, 結晶を育成するときの条件を制御することによって, 結晶自体の性能を向上させることが考えられる。

従来報告されている  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  擬二成分系の相平衡図から, BSO の不定比固溶領域は極めて狭く, 融液の組成が変化しても結晶組成に大きな影響は与えないと思われる。J. C. Brice ら<sup>1)</sup>によれば, 融液の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mol.% を 10 から 14 に変化させても遅い成長速度で育成された単結晶の組成は, 11.77 から 12.05 までのわずかな変化しか示さないことが報告されている(ここで, あえて遅い成長速度と断わったのは, ファイバー結晶などを  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  成分過剰の融液から急峻な温度勾配下で速い速度で結晶を成長させると, 準安定的に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  濃度の高い BSO が得られる。本報告で用いられた BSO は, 回転引き上げ法で, しかもかなり遅い速度で育成されている)。

それにも拘わらず, 結晶育成条件によって光学特性にかなりのバラツキを生じることが知られている<sup>2)</sup>。しかしながら, はっきりとした傾向は, 依然把握されていない。また,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの添加による影響も報告されている<sup>3)</sup>が, 回折効率等への影響ははっきりとし

ない。そこで, 融液組成をあえて大幅に変えて育成した BSO 単結晶を用い, 光導電率の測定やホログラム回折効率測定より, フォトリフラクティブ効果に関するパラメータを調べ, 融液組成の変化が, それらのパラメータをどのように変化させるか調べた。特に, 本報告では以下の項目に関する測定結果について報告し議論する。

- 1) 結晶方位の決定
- 2) 屈折率, 吸収係数の測定
- 3) 電気光学効果の測定
- 4) 定常状態での印加電界に対する回折効率の測定
- 5) 均一照明時の印加電界に対する光電流の測定
- 6) 2 光波混合ゲインによる光誘起屈折パラメータの測定

### 11. 2 BSO 単結晶の育成

Table 11.1 のような大幅に組成の異なる 4 種類の融液から, 回転引き上げ法で結晶を育成した。サンプル 1 は, 融液組成の  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  が 6 : 1, いわゆるストイキオメトリ融液から育成した結晶(従来市販されている BSO と同様), サンプル 2 は, 融液組成の  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  が 4 : 1, と Si 成分過剰の融液から育成した結晶, サンプル 3 は, ストイキオメトリ融液に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した融液(添加量:  $[\text{Al}] / ([\text{Bi}] + [\text{Si}] + [\text{Al}]) = 0.05$ ) から育成した結晶, サンプル 4 は, サンプル 2 の融液にサンプル 3 と同様に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した融液から育成した結晶である。ここで,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料粉末は, 純度 5N 以上のものを使用した。それぞれの結晶は, 引き上げ速度毎時 0.5mm とし, 約 900g の融液から 80~100g の結晶を育成した。育成した結晶から, 育成方位  $\langle 100 \rangle$  に平行で (110) 面を持った板状研磨試料 ( $10 \times 10 \times 2$  mm) を得た(ただし, 結晶中コアと呼ばれる部分は避けている)。

Table 11.1 Samples of BSO single crystals grown from the different melt composition

Sample No.	$\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	Doped	Remarks
No. 1	6 : 1	—	Stoichiometric
No. 2	4 : 1	—	Si rich
No. 3	6 : 1	Al 0.05	No. 1 + Al
No. 4	4 : 1	Al 0.05	No. 2 + Al

Rate of addition  $\text{Al}_2\text{O}_3 = [\text{Al}] / ([\text{Bi}] + [\text{Si}] + [\text{Al}])$

### 11. 3 測定方法および結果について

#### 11. 3. 1 結晶方位の決定について

結晶方位は、(110)面を光の入射面とし、(110)の法線方向に平行な電界を発生させ、結晶内部に形成される干涉縞の格子ベクトルがこの電界に平行になるような方向で、以下の実験を行う。その方位を決定する方法として、各サンプルに、電極をつけずに、物体光、参照光を空間周波数約700本/mmで照射し、拡散による空間電界でホログラムを記録した。再生入射光の偏光方向を回転させて、その回折光が、0になるようであれば、干涉縞の格子ベクトルは(110)面の法線に直交しており、0にならなければ、平行になっている。

#### 11. 3. 2 屈折率、吸収係数の測定

##### (1) 測定方法

結晶は平行平板になっており、有効数字3桁位で求められればよいので、別に測定用の結晶加工をする必要のない、顕微鏡による像の浮き上がりにより測定するデュードシュルヌ法を用い、屈折率の波長依存性を調べた。顕微鏡の照明系には分解能2nmのモノクロメータを用い、また、焦点あわせ機構にダイヤルゲージを取り付けて、結晶を挿入したときと挿入しないときの焦点位置の差より、各波長での屈折率を測定した。また、同時に結晶下面と上面に合焦させ、結晶厚を測定した。

吸収係数の算出には、当初、He-Ne、Arレーザー光を用いて、その透過率測定から計算したが、結晶裏面反射光間で、荒い干涉縞を生じ、正確な測定が望めない。そこで、島津分光光度計(UV-120-01)を用い、700nmから380nmまで5nm間隔に透過率を測定した。吸収係数の算出には、干涉効果のない場合の裏面多重反射の効果を検討した次式を用いた。

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha D}}{1-R^2 e^{-2\alpha D}} \quad R = \frac{|n_0 - 1|^2}{|n_0 + 1|^2} \quad (11.1)$$

ここで、 $T$ :透過率、 $R$ :反射率、 $\alpha$ :吸収係数、 $D$ :結晶厚さ、 $n_0$ :屈折率である。

##### (2) 測定結果

Fig. 11.1に屈折率測定の結果がしめされている。波長が短くなるにつれて屈折率は漸増する。700nmの長波長端、450nmの短波長端では、値のばらつきが大きくなっているが、これは視感度の低下によるものと考えられる。全体として各結晶で大きな違いはないように思われる。

次に Fig. 11.2で吸収スペクトルの比較を示す。500nm付近から No. 1の通常育成の結晶とその他のものとの間に差が生じ、488nmでの吸収係数は、約4.1/cmに対し、1~2.1/cmの値になり、Si過剰、Al添加により透明度が増している。

#### 11. 3. 3 電気光学効果の測定

##### (1) 測定方法

結晶の(110)面に銀ペーストで電極をつくり、高絶縁液を満たした光学セルに封入した。電極に高電界を印加し、弱いHe-Neレーザー光束を偏光板で直線偏光させ、セルに垂直入射させる。出射した光を回転偏光板に入れ、その強度を回転角に対して光検出器で測定し、楕円偏光の楕円率を求める。まず、入射光の偏光方向、印加電界を調節して、円偏光になる値をサーチし、その後、電界値を変化させその依存性を調べる。

##### (2) 測定結果

この測定は、電気光学係数が結晶によってあまり変化しないものと考え、その値より得られる円偏光させるに必要な電界の理論値と比較し、電界が正しく印加されているかを知ろうとしたもので、Fig. 11.3にその

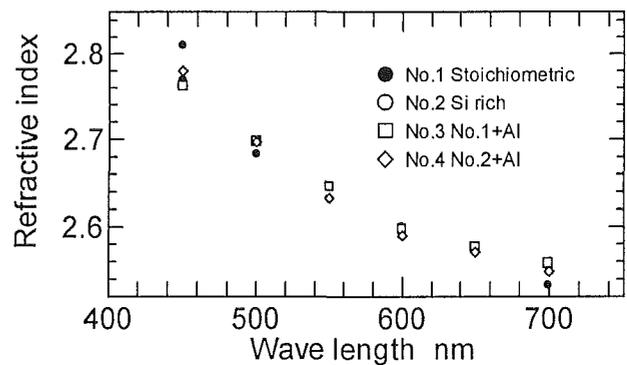


Fig. 11.1 Refractive index vs wave length

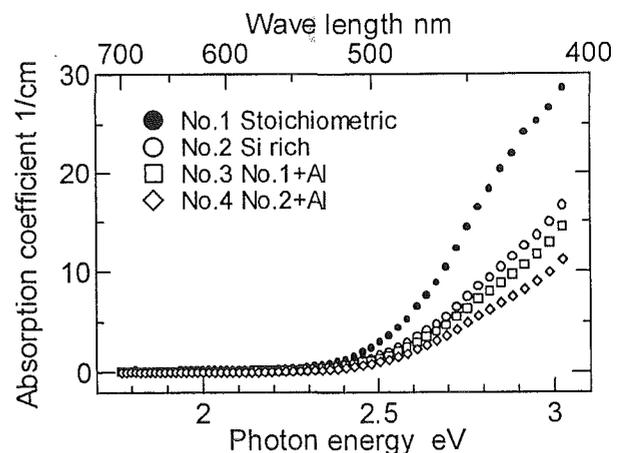


Fig. 11.2 Absorption spectra of BSO

結果を示す。縦軸は楕円偏光の楕円率で、1のところ  
が円偏光を生じる点である。実線は、電界の印加ロス  
がないものとして、電気光学係数  $r_{41}$  の値を

No. 1(930603)  $\rightarrow 3.7 \times 10^{-12} \text{m/V}$

No. 2(930615)  $\rightarrow 4.2 \times 10^{-12}$

No. 3(930718)  $\rightarrow 4.1 \times 10^{-12}$

No. 4(931116)  $\rightarrow 3.9 \times 10^{-12}$

としたときの理論値である。後の回折効率理論値の  
フィッティングと合わせて考えると、その差がそのま  
ま印加ロスと考えることはできず、電気光学係数  $r_{41}$   
の値が結晶によってすこし異なっているものと考えら  
れ、また、電界の印加ロスも光電流の流れるホログラ  
ム記録時には大きく作用するように思われる。

### 11. 3. 4 定常状態での印加電界に対する回折効 率の測定

こうした光誘起屈折性結晶へのホログラム記録機構  
は、普通、Kukhtarev 等<sup>9)</sup>によるバンド輸送モデルに  
よって説明されており、BSO 結晶の場合、キャリア  
の大勢を電子が占めると考えられているので、電子に  
よる単一キャリアのバンド輸送モデルを用いる。

Kukhtarev 等はこのバンド輸送プロセスを以下の式  
で記述した。

イオン化されるドナーのレート方程式

$$\frac{\partial N_D^+}{\partial t} = (\beta + sl)(N_D - N_D^+) - \gamma n N_D^+ \quad (11.2)$$

導電帯中の電子の数についての連続の式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial N_D^+}{\partial t} - \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (11.3)$$

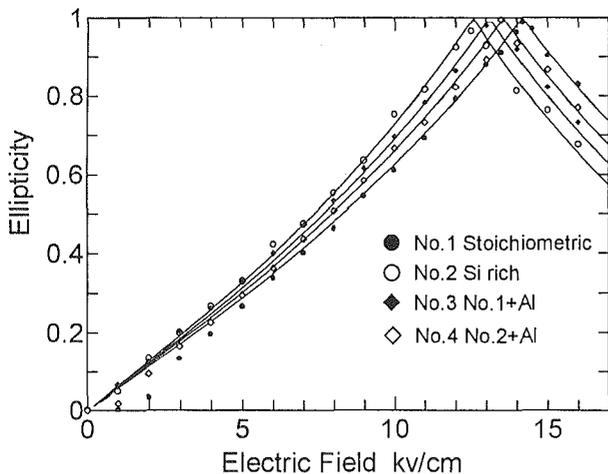


Fig. 11.3 Electro-optical Effect of 4 BSO samples

結晶両端面に流れる電流の式

$$\mathbf{j} = e \mu n \mathbf{E} - k_B T \mu \nabla n \quad (11.4)$$

結晶内に生じる全電荷により発生する電界を求めるポ  
アッソンの式

$$\nabla \cdot (\epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}) = -e(n + N_A - N_D^+) \quad (11.5)$$

ここで、 $N_D$  はドナーの数密度、 $N_D^+$  はイオン化した  
ドナーの数密度(トラップ密度)、 $N_A$  はアクセプター  
の数密度(暗状態では  $N_D^+$  と等しく、その電荷を中和し  
ている。そのためこの  $N_A$  の密度が、トラップ密度の  
上限となる。通常、フォトリフラクティブな測定で求  
められるのは  $N_A(1 - N_A/N_D)$  で、BSO の場合、 $N_D \gg$   
 $N_A$  とすることができ、 $N_A$  の測定と考えることができ  
る。)、 $n$  は電子の数密度、 $\beta$  は熱による励起率、 $s$  は  
光励起断面積、 $I$  は光パワー密度、 $\gamma$  は再結合定数、 $j$   
は電流、 $e$  は電子の電荷、 $\mu$  は移動度、 $E$  は電界、 $k_B$   
はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\epsilon$  は結晶の比誘電  
率、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。

この系に干渉縞を照射し、励起される電子の分布、  
および誘起される空間電界分布を正弦波分布と仮定  
し、電子の再結合時間が格子の生成時間に比べて十分  
短いとする近似を用いると、空間電界  $E_{sc}$  は、次式で  
与えられる。

書き込み時

$$E_{sc} = -\frac{m(E_0 - iE_D)}{A} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A}{B\tau_M} t\right) \right\} \quad (11.6)$$

定常状態では

$$E_{sc} = -\frac{m(E_0 - iE_D)}{A} = -\frac{m(E_0 - iE_D)}{1 + \frac{E_D}{E_q} - \frac{E_0}{E_q} i} \quad (11.7)$$

消去時、初期空間電界を  $E_{sc}(0)$  とすると、

$$E_{sc} = E_{sc}(0) \exp\left(-\frac{A}{B\tau_M} t\right) \quad (11.8)$$

また、 $\phi$  はその格子の元の干渉縞からの位相シフト  
を表し、書き込み、消去過程では、時間的に変化する。

$$\tan \phi = \left(\frac{E_D}{E_0}\right) \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q}\right) \quad (11.9)$$

ここで係数 A, B は、

$$\frac{E_D}{E_q} - \frac{E_0}{E_q} i + 1 = A, \quad \frac{\tau_{di}}{\tau_M} - \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0}{E_q} i = B \quad (11.10)$$

ここで、 $m$  は干渉縞変調度、 $\tau_M$  は特性緩和時間(この値について Valley 等<sup>5)</sup>は  $\tau_M = 80 \tau_{di}$  の値を用いている。)、 $E_0$  は印加電界である。また、 $E_D$  は拡散電界、 $E_q$  は蓄積可能な最大量の正負の電荷を格子間隔だけ離れたときに得られる最大の空間電界で次式で与えられる。

$$E_D = \frac{k_g T k_g}{e}$$

$$E_q = \frac{e \gamma N_a n_0}{\epsilon \epsilon_0 k_g (\beta + s I_0 + \gamma n_0)} = \frac{e N_a}{\epsilon \epsilon_0 k_g} \left(1 - \frac{N_a}{N_D}\right)$$

$$\approx \frac{e N_a}{\epsilon \epsilon_0 k_g} \quad (N_a \ll N_D) \quad (11.11)$$

ここで、 $T$  は絶対温度、 $k_g$  は格子ベクトルである。 $\tau_{di}$  は、誘電緩和時間で次式で与えられる。

$$\tau_{di} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \gamma N_a}{e \mu s I_0 (N_D - N_a)} = \frac{\epsilon \epsilon_0 h \nu}{e \mu \tau \alpha_w \phi_p I_0} \quad (11.12)$$

ここで、 $\tau$  は再結合時間、 $\alpha_w$  は記録光に対する吸収係数、 $\phi_p$  は光誘起屈折効果に対する量子効率、 $I_0$  は平均記録光強度、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は記録光振動数である。

こうした空間電界による位相型ホログラムに固有偏光方向をもった再生光をブラッグ角で入射させたとき、その回折光は次の結合波方程式を解くことにより求められる。ここで  $R$  は、再生光波の  $z$  方向振幅、 $S$  は、回折光波の  $z$  方向振幅を表すものとする

$$\frac{\partial R}{\partial z} = -\frac{\alpha_R}{2 \cos \theta} R - \frac{i}{4 \cos \theta} \frac{2 \pi}{\lambda_0} n_0^3 r_{41} E_{sc}(z, t) S$$

$$\frac{\partial S}{\partial z} = -\frac{\alpha_R}{2 \cos \theta} S - \frac{i}{4 \cos \theta} \frac{2 \pi}{\lambda_0} n_0^3 r_{41} E_{sc}(z, t) R$$

初期条件は、結晶前面  $z = 0$  で、再生光振幅  $R(0) = 1$  回折光振幅  $S(0) = 0$  として計算を行う。

定常状態の回折効率、結晶内  $z$  方向のどの点でも、空間電界は、飽和点に達するので、 $z, t$  に依存せず、解析的に解くことができ、結晶厚さ  $D$  の点での回折光強度は、次式で求められる。

$$\eta = \exp\left(-\frac{\alpha_R D}{\cos \theta}\right) \sin^2\left(\frac{\pi r_{41} n_0^3 D E_{sc}}{2 \lambda_0 \cos \theta}\right) \quad (11.13)$$

ここで、 $r_{41}$  は電気光学係数、 $n_0$  は結晶の屈折率、 $\alpha_R$  は

再生光に対する吸収係数、 $\lambda_0$  は再生光波長、 $\theta$  はブラッグ再生入射角、 $D$  は結晶厚さである。

定常状態での印加電界に対する回折効率の測定では、トラップ密度の上限である  $N_a$  の値を求めるため、定常状態の回折効率を印加電界に対して測定する。その値に(11.9)(11.11)(11.13)式を用いた理論値をあてはめて推定する。

### (1) 測定方法

本測定には Fig. 11.4 のような回折効率測定光学配置を用いた。このとき(110)面の両端に付けた電極に印加された電圧によって、この面の法線方向に平行な電界(数 kV/cm)を発生させ、結晶表面からその内部に形成される干渉縞がこの電界に直交するように、すなわち、格子ベクトルが平行になるように 514.5nm の Ar イオンレーザー光を二分し、BSO 結晶の(110)面の法線に等角度、等強度で、入射させ、100本/mm の空間周波数の干渉縞を記録させる。再生は、He-Ne レーザビームを逆方向から BSO 結晶に入射させ、入射光強度と入射角を変えて再生したときの回折光の強度を測定し、その比より回折効率を求める。ホログラム記録過程で同時に回折光をモニターし、飽和に達するまで、十分露光して、最大強度になった時点で、露光を終え、再生入射角を変えて、回折効率を測定しピーク値を得る。この測定をひとつの電界に対して繰り返し、その電界で得られる回折効率の最大値を求める。これを電界を 1 kv/cm から 16kv/cm まで測定し、その実験値に(11.9)(11.11)(11.13)式の理論曲線をトラップ密度  $N_a$ 、電気光学係数  $r_{41}$ 、バイアス量と考えた印加電界の低下量を変えて計算し、フィットするようにそれらの値を推定した。その際、読みだし光の表面反射率、回折光の結晶内面での反射率を考慮している。

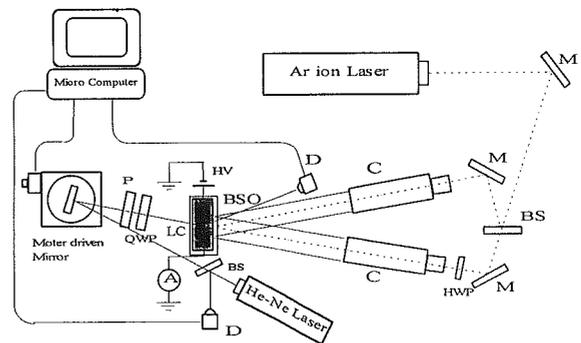


Fig. 11.4 Optical arrangement for measurement of diffraction efficiency and photo-current C: collimator D: detector HWP: 1/2 wave plate QWP: 1/4 wave plate P: polarizer A: amperemeter

(2) 測定結果

Fig. 11.5は、514.5nmの光で空間周波数100本/mmでホログラムを記録し、定常状態の回折効率の最大値を印加電界に対してプロットしたものである。測定値はこのプロット以下にいくつかあるが、最大値とその次の値を図には示している。ふつういまままで使用して

いた3mm厚の住友電工製や日本ガイシ製の結晶の場合、10kv/cmで約10%程度の値となり、回折効率はほぼ厚さの二乗で作用するので、2mm厚の換算で4.4%ぐらいになる。

Fig. 11.6~Fig. 11.9は、先の方法で理論曲線を、トラップ密度  $N_t$ 、電気光学係数  $r_{31}$  と干渉縞照射時の印加電界ロスを仮定してあてはめて推定した。Table 11.2に各結晶について示す。幅を土で示したが、このような仮定の上での幅のため、厳密な測定精度とはいえないが、ほぼこの範囲でフィットしている。またこの値から計算される値として、比誘電率  $\epsilon$  を50として、最大空間電界  $E_q$  とデバイ遮蔽長  $l_D$  を求めた。

デバイ遮蔽長は次式で計算した。

$$l_D = \sqrt{\frac{4\pi^2 \epsilon \epsilon_0 k_B T}{e^2 N_t}} \quad (11.14)$$

ホログラフィー記録特性として回折効率が高かったのは、No. 2のSi過剰融液からの結晶で、十数%の値が得られている。有効トラップ密度の推定値も通常育成のもの1.8倍という値になっている。有効トラップ密度の増加は回折効率の増大につながる。Al添加

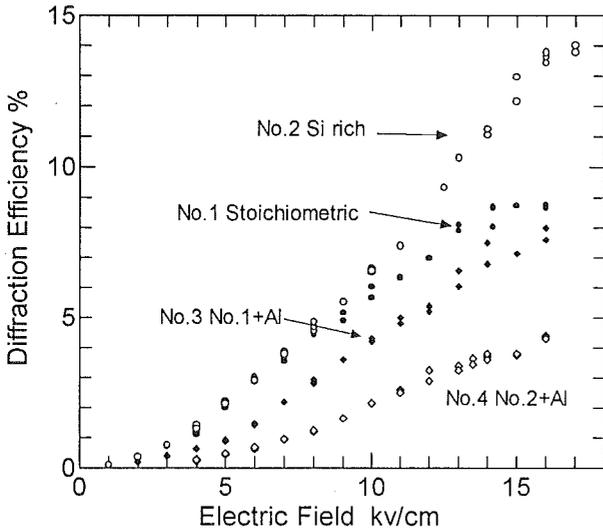


Fig. 11.5 Diffraction efficiency of 4 BSO samples

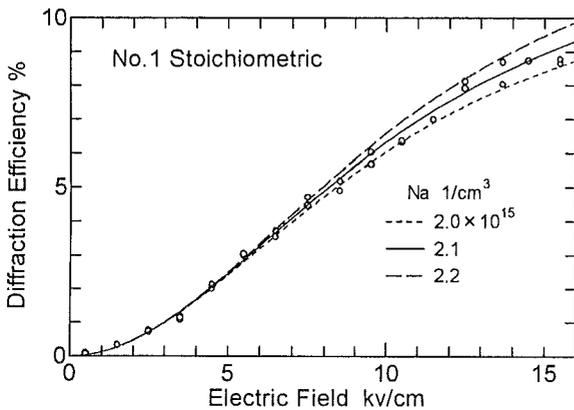


Fig. 11.6 Estimation of Trap Density of No. 1 sample

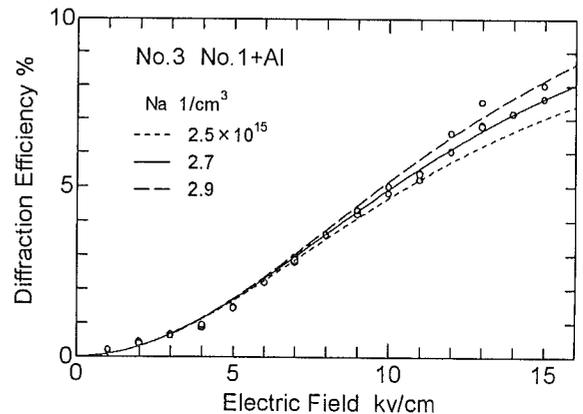


Fig. 11.8 Estimation of Trap Density of No. 3 sample

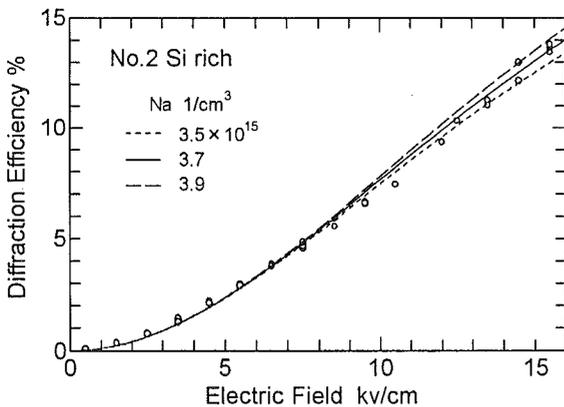


Fig. 11.7 Estimation of Trap Density of No. 2 sample

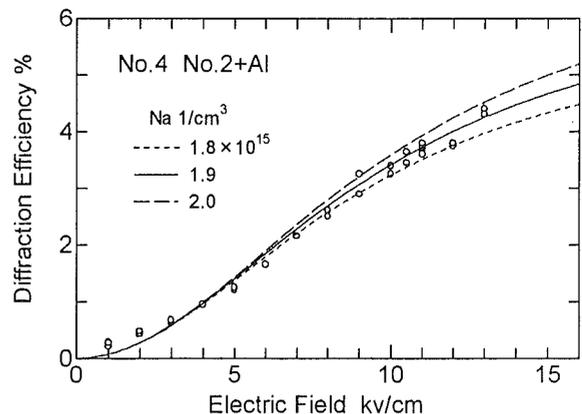


Fig. 11.9 Estimation of Trap Density of No. 4 sample

の結晶では、低い回折効率を示し、その他のパラメータの推定値(電気光学係数, 損失電界)も低い性能を示している。

### 11. 3. 5 均一照明時の印加電界に対する光電流の測定

#### (1) 測定方法

先と同じように高絶縁性の液浸セルにBSOを入れ、電界を印加して、均一な514.5nmおよび488nmの光束を照射し、高圧電源との回路のグランド側に入れたピコアンペアメータを使って、印加電界に対して光電流を測定した。照射光強度として、50, 100, 200  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の3種類の値について測定したが、ほぼ比例して光電流が増大し、各結晶間に顕著な相違は見られなかった。ここでは、100  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度で2波長についての結果を示す。

#### (2) 測定結果

Fig. 11.10は、均一な514.5nmの光を照射したときの印加電界に対する単位断面積当たりの光電流を示す。また、Fig. 11.11は、488nmの光を照射したときの結果を示す。実線は、直線回帰をしたもので、この傾き  $A_s$  から、表面反射、結晶奥行き方向の照射光強度の減衰を考慮して、次式で  $\phi_p \mu \tau$  値を計算した。

$$\phi_p \mu \tau = \frac{J}{E_0} \frac{h\nu}{eI_0} \frac{d(1-Re^{-\alpha d})}{(1-R)(1-e^{-\alpha d})} \quad (11.15)$$

この値からそれぞれ次式を使って、次の諸量を算出した。ドリフト長は、 $\mu \tau$  値に印加電界を乗ずればよいので示していない。

$$\text{拡散長} \quad L_D = \sqrt{\frac{\mu \tau k_B T}{e}} \quad (11.16)$$

$$\text{光導電率} \quad \sigma_i = \frac{\alpha \phi_p e \mu \tau I_0}{h\nu} \quad (11.17)$$

$$\text{照明時の抵抗率} \quad \rho = \frac{1}{\sigma_i} \quad (11.18)$$

誘電緩和時間は(11.12)式による

Fig. 11.11の波長488nmの光による光電流の結果は、Fig. 11.10の514.5nmの場合に対して、傾きにして、No. 1 Stoichiometricで2倍、No. 2 Si richで3倍、No. 3 No. 1+Al dopedで3.8倍、No. 4 No. 2+Al dopedで2.7倍の増加を示している。No. 3が特異な変化を示すが、その他は波長514.5nmの場合と傾向は変わらない結果となっている。

No. 4の光電流は大きく、また光照射後、時間とともに低下し、安定しない。ここでは、初期の値をプロットした。この結晶面には、絶縁液に浸けているに

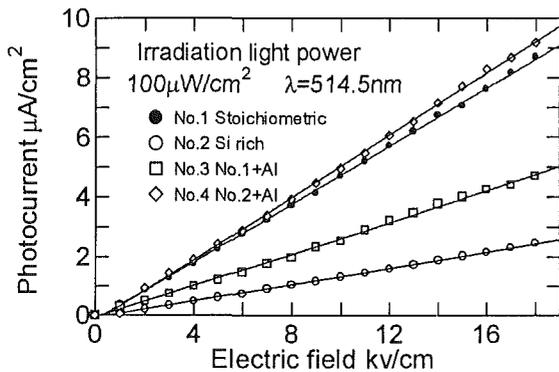


Fig. 11.10 Photocurrent vs Electric field at wave length 515nm

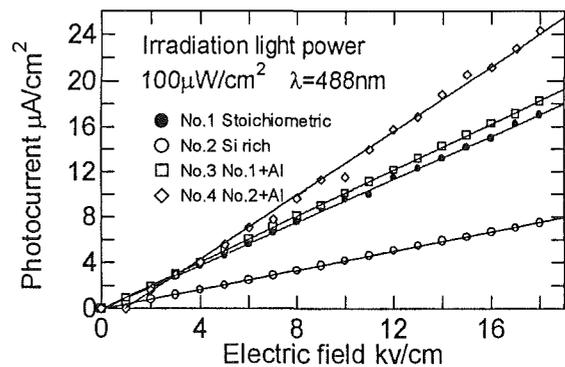


Fig. 11.11 Photocurrent vs Electric field at wave length 488nm

Table 11.2 Photorefractive parameters estimated from measurement of diffraction efficiency

Photorefractive parameters	Sample No.			
	No.1 Stoichiometric	No.2 Si rich	No.3 No.1+Al	No.4 No.2+Al
Trap density $1/\text{cm}^3 \times 10^{15}$	2.1±0.1	3.7±0.2	2.7±0.2	1.9±0.1
Electro-optic coefficient $\text{m}/\text{v} \times 10^{-12}$	5.0	4.7	4.1	3.9
Applied electric field loss $\text{kv}/\text{cm}$	0.5	0.5	1.0	3.0
Limiting space charge field $\text{kv}/\text{cm}$	12.1	21.3	15.6	10.9
Debye screening length $\mu\text{m}$	1.2	0.9	1.0	1.2

もかわらず、縁面放電と思われる痕が観察される。

Table 11.3は、Fig. 11.10, Fig. 11.11の傾き  $J/E_0$  より求められる  $\mu\tau$  の値から計算される諸量を示す。表中の  $\phi_g$  は、514.5nmでの量子効率、 $\phi_b$  は、488.0nmでの量子効率を示す。 $\mu\tau$  は波長に対して一定と考えられるから、2つの波長での比をとると、2波長間の量子効率の比  $\phi_g/\phi_b$  が得られる。488nmの量子効率は、ほぼ1と考えられるから、この比は、各結晶の514.5nmでの量子効率を示すと考えられる。

S. L. Hou 等の文献<sup>2)</sup>では、UVパルス光の照射により測定した  $\mu\tau$  値として、 $8.5 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、また、R. Grousson 等の文献<sup>5)</sup>では、CW光の照射により、空間電界の時間変化を偏光測定から求めて、 $\mu\tau$  値を算出し、 $5.2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}$  の値を得ている。この違いは、当文献で述べている理由として、Filled Trapの状態をBSOを動作させているからという説明がされている。この値に対し、我々のStoichiometricのNo. 1では、 $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}$  で約2倍、No. 2では、 $4.8 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}$  とほぼ同程度の値になっている。

光導電率の値は、照射光強度  $1 \text{ W/cm}^2$  のときの値を示し、誘電緩和時間は、照射光強度  $1 \text{ mW/cm}^2$  のときの値を示す。光電流は、StoichiometricのNo. 1とSi rich+AlのNo. 4の結晶が非常に良く流れ、最も回折効率の高いSi richのNo. 2は低い値を示している。

光電流が大きいとジュール熱の発生による絶縁液の対流を生じさせ、光路を乱し、高電界での回折効率の値が変動しやすい。No. 1とNo. 4では、 $\mu\tau$  値が3倍ほど異なっており、これは吸収係数の違いからくるものと思われる。また、最も回折効率の高いNo. 2の誘電緩和時間は、3 msecと他の2倍から3倍長く、これは吸収係数と $\mu\tau$ の積が低いことからきている。

Fig. 11.12は、(11.18)式で与えられる抵抗率を波長に対してプロットしたものである。この場合、量子効率が1と考えられる488nmでの $\mu\tau$  値を用い、また、その波長で  $100 \mu\text{W/cm}^2$  の光パワー密度のときのフォトン数をどの波長でも一定に与えたとして、Fig. 11.2の吸収係数を使って、計算したものである。

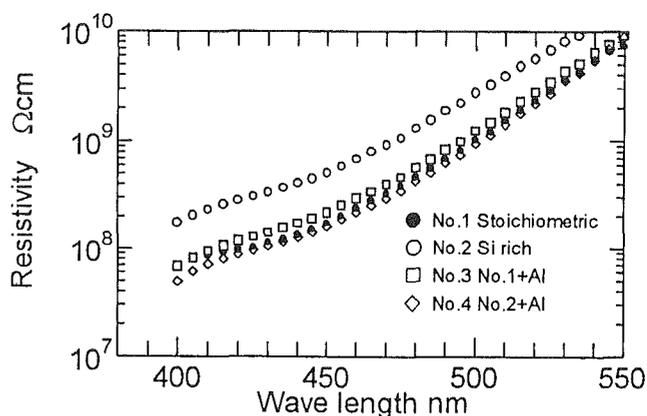


Fig. 11.12 Resistivity vs wave length

Table 11.3  $\mu\tau$  値から計算される諸量(2波長での測定による結果)

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
結晶厚さ cm		0.208	0.2085	0.208	0.2085
吸収係数 1/cm		1.271	0.794	0.590	0.439
屈折率		2.669	2.669	2.683	2.678
波長	$\phi_g \mu\tau \text{ cm}^2/\text{V}$	1.1E-05	4.8E-06	1.2E-05	3.1E-05
	514.5nm	拡散長 $\mu\text{m}$	5.3	3.5	5.5
光導電率 $1/\Omega\text{cm}$		5.9E-06	1.6E-06	2.9E-06	5.6E-06
誘電緩和時間 msec		0.8	3.1	1.7	0.9
量子効率 $\phi_g/\phi_b$		1.07	0.71	0.63	0.96
吸収係数 1/cm		3.908	2.165	1.781	1.377
屈折率		2.705	2.714	2.713	2.717
波長	$\phi_b \mu\tau \text{ cm}^2/\text{V}$	1.0E-05	6.7E-06	1.9E-05	3.2E-05
	488.0nm	拡散長 $\mu\text{m}$	5.1	4.1	6.9
光導電率 $1/\Omega\text{cm}$		1.6E-05	5.7E-06	1.3E-05	1.7E-05
誘電緩和時間 msec		0.3	0.9	0.4	0.3

\* 光導電率は、照射光強度  $1 \text{ W/cm}^2$  とした時の値

\*\* 誘電緩和時間は、照射光強度  $1 \text{ mW/cm}^2$  としたときの値

### 11. 3. 6 2光波混合ゲインによる光誘起屈折パラメータの測定

#### (1) 測定方法

2光波混合の実験は、Fig. 11.13のような光学配置を用いて有効ゲインを測定した。波長514.5nmのArイオンレーザ光を二分し、結晶の(110)面の法線に等角度 $\theta$ で入射させ、格子ベクトルの方向が $\langle 001 \rangle$ 軸と平行になるように、2度から40度の範囲で変化させて干渉縞を記録した。信号光とポンプ光は偏光板と1/4波長板により円偏光にし、2光波の強度比は、1/14に設定した。ポンプ光をシャッターで断続し、信号光の強度 $I_s$ を光電子増倍管で測定した。

それよりポンプ光のない場合の信号光強度に対して、ポンプ光を入れたときの信号光強度の比から有効ゲイン $\gamma$ を求め、ポンプ光の減衰を無視できるとして、ゲイン $\Gamma (= \ln \gamma \cos \theta / d)$  ( $d$ : 結晶厚さ)を得た。ここでは、単一キャリアバンド輸送モデルを用いて、得られた実験結果のゲインにフィッティングすることにより、試料結晶のフォトリフレクティブパラメータを推定した。

実験より得られる有効ゲイン $\gamma$ は次式で求められる。

$$\gamma = \frac{I_s(\text{with pump})}{I_s(\text{without pump})} = \exp(\Gamma L) \quad (11.19)$$

一方、バンド輸送モデル(単一キャリア)による拡散2光波混合ゲイン $\Gamma$ は、次式で与えられる。

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda \cos \theta} n_{11} (1 + \sin^2 \theta) n_0^3 \frac{k_x T}{e} \frac{k_x}{(1 + \frac{k_x^2}{k_D^2})} \quad (11.20)$$

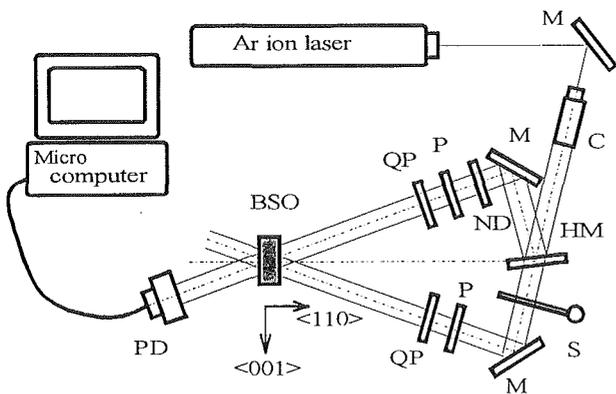


Fig. 11.13 Optical setup for measurement of effective gain coefficient of two wave coupling  
C: collimator PD: photo-detector QP: 1/4 wave plate P: polarizer ND: ND filter S: shutter HM: half mirror

$$k_D^2 = \frac{e^2 N_a}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \quad (11.21)$$

$I_s$ : 信号光強度,  $L$ : 作用長,  $\theta$ : 入射角,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度,  $N_a$ : トラップ密度,  $k_D$ : デバイ遮蔽ベクトル

#### (2) 測定結果

Fig. 11.14に格子間隔に対して測定されたゲイン係数のグラフを示す。ゲイン値が最大になる格子間隔が1~1.4 $\mu\text{m}$ ぐらいにあり、回折効率が高かったNo. 2のSi richの結晶がこの場合も高い値を示す。Fig. 11.15に格子ベクトルの二乗とゲイン係数のそれぞれ対数を軸としてグラフを書き直し、(11.20)(11.21)式によるバンド輸送理論曲線をあてはめたものを示す。これより、トラップ密度が推定され、各々図中のような $10^{15} \text{cm}^{-3}$ オーダーの値が得られた。Si richの結晶が高い値を示し、Al dopeの結晶は値が下がっている。この手法は、格子間隔を変える必要があるため、光学系のセッティングに手数がかかるが、回折効率測定によるパラメータ推定の方法よりも測定値の安定度は高い。今後、さらに、Valleyによる2キャリアバンド輸送モデル<sup>7)</sup>とその解析手法<sup>8)</sup>を用いて、その測定精度を上げる必要があると考える。

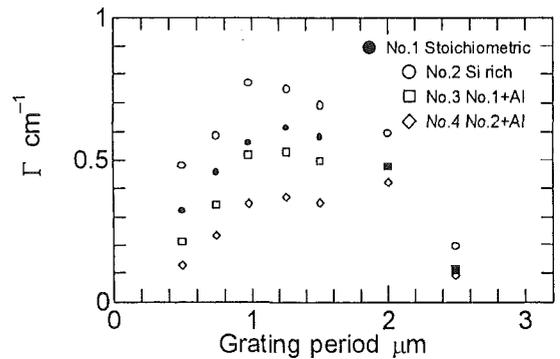


Fig. 11.14 Two-beam coupling gain in diffusion regime

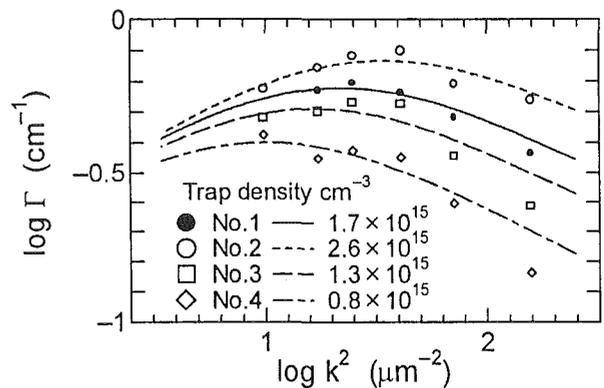


Fig. 11.15 Estimation of trap density from gain

## 11. 4 おわりに

Table 11.2および11.3に示されている、波長488nmでの吸収係数、 $\phi \mu \tau$ 、波長488nm、光強度 $100 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ で照明したときの抵抗率、514.5nmでの誘電緩和時間、回折効率、ゲイン係数、回折効率より求めたトラップ密度を各結晶について比較して次のようなことが言える。

ストイキオメトリの結晶 No. 1は、Si vacancy によるといわれる2.6eVからの吸収の肩があり、Si rich および、Al 添加していく程その肩が消え透明になり、Si vacancy 量が低下するのではと考えられる。一方、フォトカレントの測定から、No. 1のStoichiometric 結晶では、Si vacancy のドナーから多くの電子が励起され、すばやくトラップを満たし、後は結晶回路系に大きな電流を流しているものと考えられる。

単位電界あたりのキャリア移動量を示す $\mu \tau$ のグラフは、量子効率 $\phi = 1$  (488nm のとき)、さらに $\mu$ 一定と考えると、導電帯中のキャリアの寿命の長短を示すと考えられ、トラップ密度と反比例の関係にあるので、Table 11.2のトラップ量の大小と対応しているように思われる。No. 4の結晶の $\mu \tau$ が特に大きいのはホールの寄与ではないかと考えている。Al をドーピングした場合、ホールの源となると考えられ、それがトラップレベルの作用を阻害し、また、導電帯中の電子の寿命あるいは、移動度を高めているため、電流量が増加するのではないかと推測される。

Table 11.3の回折効率とゲインの数値は、各結晶間の大小関係はよく一致しており、どちらの測定法も妥当な結果が得られているものと考えられる。

結局、融液をSi 過剰にしたり、Al をドーピングすることが、BSO バンド構造においてSi vacancy によるドナーを変化させているものと考えられるが、Photoref-

ractive 効果の原因である2.25eV, 1.30eVのルミネッセンスセンター、およびアクセプタセンターにどのように影響をあたえているか、これらの測定結果だけでは明確に理解することはできないのが実状である。

さらに光誘起屈折パラメータについて、2 キャリアバンド輸送モデル等を用いて、より確度の高い値を求め、ルミネッセンスセンターおよびアクセプタセンターの物理的手法による観測などとの対比によって明らかにする必要があると考えられる。

## 謝辞

本章の研究に関しては、計測および報告の作成において関西大学久田重善助手に多大の協力をおおき、深く感謝します。また、神戸大学峯本 工教授、日本ガイシ大杉幸久氏にアドバイスを申し協力いただいた事を感謝いたします。

## 参考文献

- 1) J. C. Brice, M. J. Hight, O. F. Hill, and P. A. C. Whiffin, Philips tech. Rev., 37, 250(1977).
- 2) 久田重善, 藤田武良: 平成2年度科学研究費研究成果報告書(研究課題番号01550079)p.17
- 3) S. L. Hou, R. B. Lauer and R. E. Aldrich, J. Appl. Phys. 44, 2652(1973).
- 4) N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii, Ferroelectrics 22, 949(1979).
- 5) G. C. Valley, J. Opt. Soc. Am. B, 1, 868(1984).
- 6) R. Grousson, M. Henry and S. Mallick, J. Appl. Phys., 56, 224 (1984).
- 7) G. C. Valley, J. Appl. Phys., 59, 3363(1986).
- 8) M. B. Klein and G. C. Valley, J. Appl. Phys., 57, 4901(1985).

## 第12章 ニオブ酸リチウムの不定比欠陥と光誘起屈折率特性に関する研究

### 12. 1 まえがき

LiNbO<sub>3</sub> (略称 LN) 単結晶は主として表面弾性波素子用基板材として使用されており、すでに単結晶育成における大型化が進み、3インチ径のウェファーが手頃な価格で入手できる。良質で大型の単結晶が得られる事も利点として、電気光学効果あるいは非線形光学効果を利用した光変調素子や光周波数変換素子としての応用も開発されている。ここでは、レーザー光を照射することにより起こる光誘起屈折率変化を光損傷とよび有害な現象として問題にしている。一方この LN の光誘起屈折率変化(フォトリフラクティブ効果)を積極的に利用して、光・光増幅、高速・大容量ホログラムメモリへの応用も、新たな周辺技術の開発にともなって実用化へ向けて注目されている。

フォトリフラクティブ(PRと略称)効果の素過程として、光励起によるキャリアの生成、キャリアの輸送、暗部におけるキャリアの再結合などを経るため、結晶中の各種欠陥の密度や構造、マクロな結晶品位に特性が強く影響される。例えば、LNのPR効果を抑制あるいは増大させる要素として、結晶中のLi/Nb比、効果を抑制するMg等の添加濃度、逆に増大させるFe等の添加濃度およびFe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比、さらに酸素欠損濃度、プロトン濃度、強誘電体分域構造、光散乱等多数ある。むしろ多数あるがために、再現性の高い特性評価を困難にさえしている面があるが、逆に、特性が種々の要素に鋭敏であることは、それらを制御することにより大幅な特性の改善も期待できる。これらの中で、結晶中のLi/Nb比やMg等の添加濃度とPR効果の関係は、不定比欠陥構造という材料の基本的性質に係わっているにもかかわらず依然不明な点が多い。

不定比欠陥構造とPR特性の関係を調べる上で大きな問題は、不定比組成を制御しながらPR特性を十分評価しうる単結晶を育成することが非常に難しいことにある。通常の単結晶育成法では、析出する結晶と融液が同じ組成(一致溶融組成)になるような条件で育成する。しかし、LNの不定比欠陥密度を制御して、定比に近い組成の単結晶を育成するためには、Li成分過剰側の共晶点に近い組成の融液から育成しなくてはならない。このような融液から通常のチョクラルスキー法(CZ法)で結晶化を進めると、融液組成はすぐ

に共晶点に達し、育成を継続することはできない。したがって、原料を供給するなどのなんらかの工夫が必要となる。このような背景から、第5章で報告されている二重るつばを用いた単結晶育成法が開発された。

ここでは、二重るつばを用いた単結晶育成法を活用して不定比の異なるLN単結晶を育成し、LNの結晶組成とPR特性の関係等に関して得られた結果を中心に報告する。

### 12. 2 LN 不定比欠陥構造

LNは融点近くで、比較的幅の広い不定比組成を示す。これは過剰NbイオンがLN結晶中のLiイオンサイトを占有しanti-site defect(2つの陽イオンだけを考慮するのであえてこの言葉を使用)を形成するためである。これに対し、過剰のLiイオンが結晶中に取り込まれる確率は非常に低いため、不定比組成領域がNb成分過剰側にだけ広がっていることがLi<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>擬二成分系相図上に示される<sup>1)</sup>(Fig. 12.1参照)。このように、一方の過剰成分側に不定比固溶領域が広がる場合、通常の融液育成で利用する一致溶融組成(congruent melt composition)は、定比組成(stoichiometric composition)から過剰成分側にシフトしている。育成時における一致溶融組成は育成条件によっても若干異

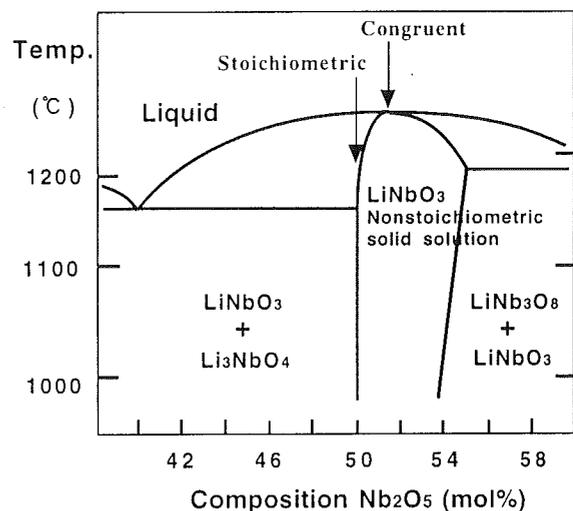


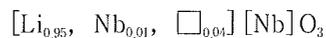
Fig. 12.1 Schematic phase diagram in Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-binary system indicating wide nonstoichiometric solid solution of LiNbO<sub>3</sub>.

なるが、現在市販されている単結晶の  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$  比は48.5:51.5~48.6:51.4の範囲にある。Fig. 12.2では融液組成とそこから育成される結晶組成の関係を示しているが<sup>2,3)</sup>、一致溶融組成はその中の一点にあたる。

このようなLiイオンサイトを占める過剰Nbイオンの存在は、電気的な中性を保つため陽イオン欠損を伴う。今までに、どちらの陽イオンサイトに空位が生じるかで2つのモデルが提案されている。一つは、Liイオンサイトに空位が生じるモデルで、Lernerらが不定比組成を相図で明かにした際に考えている<sup>1)</sup>。しかしこれは憶測の段階で、解析に基づいたものではなかった。これに対し、AbrahamsらのATT Bellグループが中心となり結晶構造解析からNbイオンサイトに空位が形成されるモデルが提案され、近年の定説となった<sup>4)</sup>。両モデルの違いがFig. 12.3に示されてい

るが、空位サイトの違いに伴い以下の点において大きな差が現われる。まず、結晶中の過剰Nb成分が増加する(組成がより定比組成から離れる)に従い、前者ではNbイオンサイトの占有率が変化せず常に1であるのに対し、後者ではその占有率は減少する。さらに、両者ではanti-site defectの濃度が著しく異なる。例えば、およその一致溶融組成を両者で比較すると、前者ではLiイオンサイトのNbイオンは僅か1%で、さらに同サイトの4%が空位となるが、後者ではLiイオンサイトの5%がNbイオンで占められ、Nbイオンサイトの4%が空位となる。これは次式のように表せる。

Liイオンサイト空位モデルによる一致溶融組成



Nbイオンサイト空位モデルによる一致溶融組成



ここで□は空位をあらわす。

しかし、後者のモデルには材料の持つ性質から大きな疑問が残る。たとえば、LNを材料として使用する場合、熱処理時におけるLi成分のout diffusionの問題はよく知られている。このように動きやすいLiイオンサイトが常に充たされ、空孔を形成するエネルギーの大きい<sup>5)</sup>Nbイオンサイトに空位ができるのは不自然である。Abrahamsらの解析における問題は、解析に用いた試料にもある。一致溶融組成と定比組成の2種類の結晶を用いているが、後者の試料は一致溶融組成結晶をLi成分過剰の粉末中で拡散処理したものである。そこで我々は、定比に近い組成、一致溶融組成さらにNb成分過剰の単結晶を育成し、単結晶X線構造解析と粉末中性子回折データのリートベルト解析を併用し、Nbサイトの占有率変化を求めた。(詳細な解析過程については文献6を参照されたい。)その結果では、Nbイオンサイトに空位はほとんど見い出されず、Nb成分濃度が増加してもNbイオンサイトの占有率は変化しないことがわかり、「Liイオンサイト空位モデル」を支持する結果となった。最近になり、このモデルを支持する結果がいくつか報告されている<sup>7-9)</sup>。

上記の不定比欠陥構造モデルの違いは、特定成分を添加した場合に欠陥の構造や密度がどのように推移するかという点で大きな食い違いが生じる。例えば、光損傷を抑制する手段としてMgO成分の添加が有効であることはよく知られているが、抑制効果が現われるためには一致溶融組成に5 mol%以上のMgO添加が必要とされる<sup>10)</sup>。Mgイオンを添加した場合、まず最初にLiイオンサイトのNbイオンが選択的にMgイオン

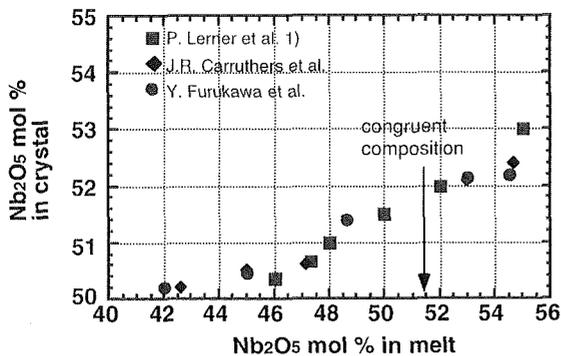


Fig. 12.2 Compositional relationship between melts and crystals grown from them.

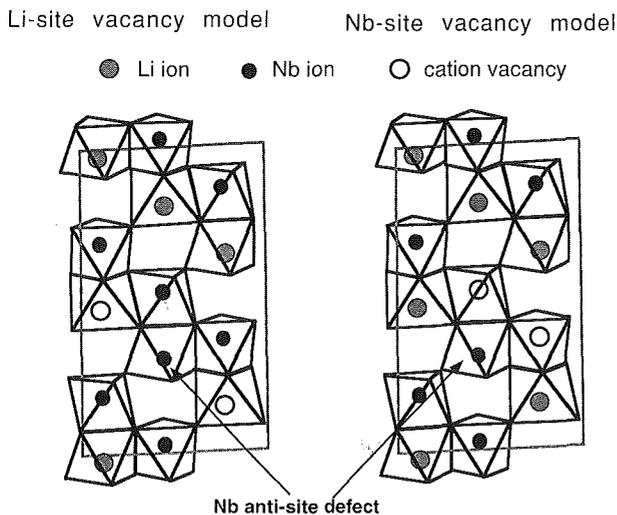


Fig. 12.3 Difference in LN nonstoichiometry structure between "Li-site vacancy model" and "Nb-site vacancy model". Figure is showing only cation's positions which are octahedrally coordinated with oxygen ions.

に置換されると推定されている。Abrahams らの Nb イオンサイト空位モデルでは、一致溶融組成で生じる 5% の anti-site defect 濃度と 5 mol% の MgO 添加が数値的に奇妙に一致する。仮に、このモデルで Li イオンサイトの Nb イオンがおおかた Mg イオンに置換されると、Nb イオンサイトの空位密度は 1/4 に減少する。これに対し、Li イオンサイト空位モデルでは、一致溶融組成で anti-site defect 濃度が 1% しか存在しないため、5 mol% もの MgO を添加すると前モデルとは逆に Li イオンサイトの空位密度が増加してしまう。Fig. 12.4 では結晶の化学組成分析から求めた MgO の添加濃度と空位密度の変化を示しているが、Li イオンサイト空位モデルで考えられる MgO 添加量と欠陥構造変化が一致している<sup>11)</sup>。すなわち、Stage I では 1% の anti-site defect が Mg に置換されるため、空位密度が減少する。それ以上の濃度で MgO を添加すると Li が置換され空位密度が増加する (Stage II)。Li/Nb 比が固溶限界に達すると Li/Nb 比が一定に保たれ両イオンサイトで Mg による置換がおこるため再び空位密度が減少する (Stage III)。このような欠陥構造の推移は、OH 伸縮振動による赤外域での吸収ピーク波長が MgO の添加濃度により不連続に変化することも説明することができる<sup>13)</sup>。結局、光損傷を抑制するために MgO 5 mol% の添加により、空位密度は一致溶融組成よりも大きくなっている可能性もあり、また、Nb イオンサイトの Nb イオンが Mg イオンに置換され始めると考えられる。

### 12. 3 不定比組成と光誘起屈折率特性

結晶中の Li/Nb 比が光損傷すなわち PR 効果にどう影響するかが、本題の中心である。古川らが二重

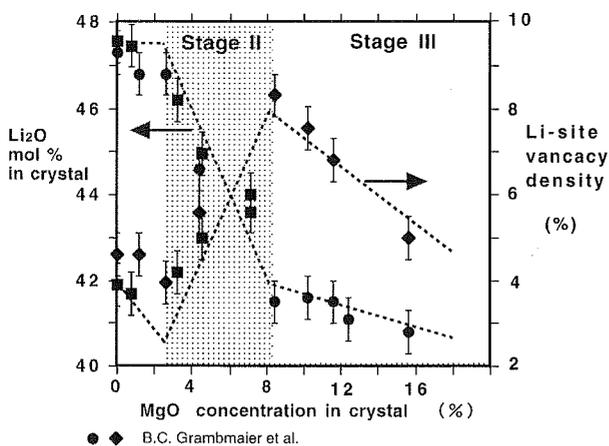


Fig. 12.4 Relationship between MgO dopant concentration and vancacy density in  $\text{LiNbO}_3$  based on "Li-site vacancy model".

つばを用いて育成した LN 単結晶から得られた、結晶中の Li 濃度と光誘起屈折率変化の関係を Fig. 12.5 に示してある<sup>9)</sup>。ここでは、結晶組成が定比組成に近くほど屈折率変化すなわちフォトリフレクティブ効果が大きくなり、逆に不定比による空位密度が増大するほど光誘起屈折率変化が抑制されること示している。同様の結果はすでに Anghert らによっても指摘されていた<sup>14)</sup>。この結果は注目し値する。「光損傷」という negative な意味あいから、これまた negative な響きをもつ「欠陥」の密度が増せば損傷が助長しそうであるが、不定比欠陥密度に関しては逆である。ただし、我々が育成できる定比に近い組成の結晶でも、不定比欠陥密度は一致溶融組成結晶よりも 1 桁低い程度であり、不純物のレベル(多くても  $10^{17}/\text{cm}^3$  程度)に較べれば、依然ほかに高い欠陥密度(少なくとも  $10^{19}/\text{cm}^3$  程度)を有している。

不定比による空位密度が増大するほど光誘起屈折率変化が抑制されるという結論は、前述した高濃度で MgO 添加すると光損傷が抑制されるという傾向と整合性がある。すなわち、Li イオンサイト空位モデルでは 5 mol% の高濃度で MgO 添加すると Li イオンサイトの空位密度が増加する事を示した。このように、光励起によるキャリア生成に直接関係しない添加成分では、添加することにより陽イオン空位密度を増大させるか、または Nb イオンサイトを Mg 等で置換しはじめると光損傷が抑制できると考えている。これは、ZnO を高濃度で添加すると MgO 添加と同様に耐光損傷性が増す<sup>15)</sup>という傾向とも矛盾しない。また、3 価の Sc イオン等を添加すれば、低濃度で空位密度を増加することができ光損傷を抑制できると考えられ、実

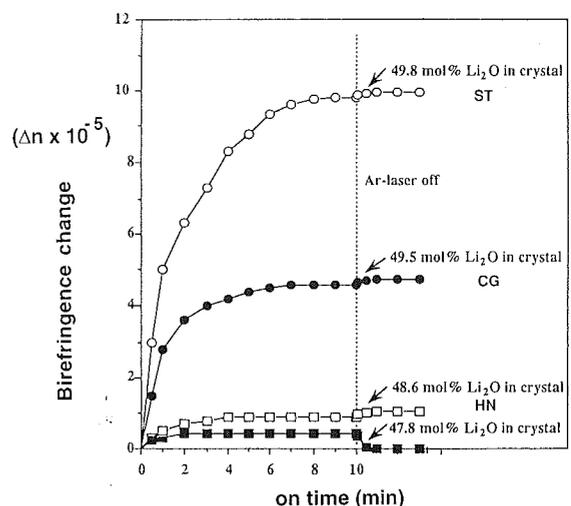


Fig. 12.5 Photo-induced birefringence change (Optical damage) depending on LN nonstoichiometry.

際に耐光損傷性に優れた Sc 添加 LN 単結晶が得られている<sup>16,17)</sup>。

しかし、最近 Malovichko らは一致溶融組成融液に K<sub>2</sub>O を添加して、K<sub>2</sub>O をほとんど含まない定比に近い組成の LN 結晶を育成し、光誘起屈折率変化(光損傷)を測定している<sup>18)</sup>。ここでは光誘起屈折率変化が光強度に依存しており、光強度が大きくなると定比組成結晶ではフォトリフレクティブ効果は低いレベルで飽和する。これに対し、一致溶融組成結晶は弱い光では変化しないが、光強度が強くなる定比組成結晶よりもかなり大きな変化を示す(Fig. 12.6)。ただし、図では一致溶融組成結晶の光誘起屈折率変化が、光強度の増加に対して飽和しそうになく、やや奇異である。

最近、我々はこれらの傾向を PR 特性として確認するために、二光波混合実験から組成や育成法、熱処理法の異なる LN 試料の結合係数を求めた<sup>19)</sup>。計測の原理図を Fig. 12.7 に示しているが、二光波混合の原理および計測についての詳細は他書を参考にされたい<sup>20)</sup>。

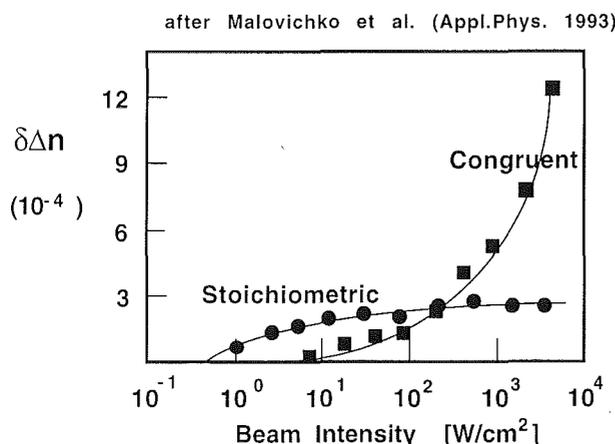


Fig. 12.6 Photo-induced birefringence change and beam intensity in the stoichiometric samples grown from K<sub>2</sub>O doped flux (Ref. 18).

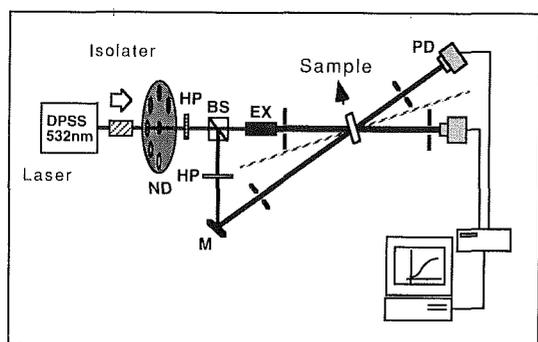


Fig. 12.7 Schematic set-up of two-wave mixing experiments in this study.

二光波混合では入射した信号光とポンプ光が結晶中で干渉縞を形成し、それぞれの空間的な光強度変化に対応した空間電場が形成される。これにより、結晶の電気光学効果から屈折率格子が形成され、両入射光に Bragg 回折が起こる。ポンプ光の Bragg 回折は、信号光の透過光と重なり、信号透過光は増幅される。実験では半導体励起 YAG レーザーの 2 倍波(波長532nm)を用いている。信号光とポンプ光の強度比は 1 : 100 として結合係数(g)は次のように求めた。

$$g = (1/Z) \times \ln((IP_0/IS_0) \times (IS/IP))$$

ここで Z は試料の厚さ(cm)、IP<sub>0</sub>と IS<sub>0</sub>は入射ポンプ光と入射信号光強度、IS は結晶を透過し増幅された最大信号光強度、IP は結晶を透過し回折で減衰されたポンプ光強度を表わす。

結果は、Fig. 12.8 にグラフとして示した。図中、CLN は一致溶融組成(キュリー温度：~1140℃)、SLN は Li 成分過剰の融液から育成した定比に近い組成(同温度：1200℃)、KLN は K<sub>2</sub>O を添加した融液から育成した定比に近い組成(同温度：1197℃)の LN を表わす。結果では、無添加および Fe を添加した定比組成結晶が非常に高い結合係数を示している。ポンプ光強度は 4.3W/cm<sup>2</sup>で、Malovichko らが屈折率変化を計測している強度の中でも弱く、無添加一致溶融組成の LN ではほとんど回折効果は現われない。Fe を添加した定比組成結晶の結合係数は 27/cm に達し、従来報告されている値(5-20)よりもはるかに大きい<sup>21)</sup>。(ここで 20 と 27 では雲泥の差がある。たとえば、厚さ 2 mm の試料を用いると、結合係数 27/cm ではポンプ光の 70% が Bragg 回折して信号光を増幅するが、結合係数

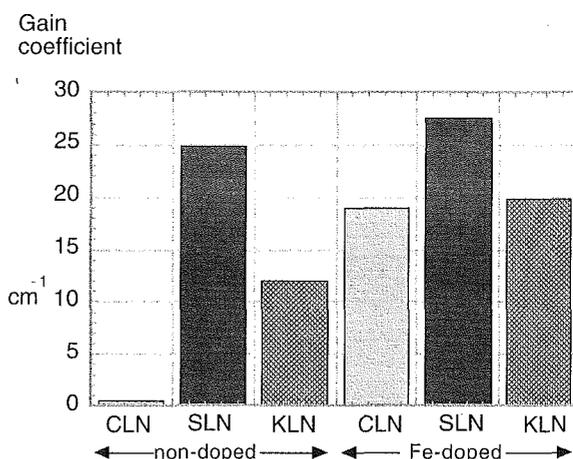


Fig. 12.8 Material dependence of two-wave mixing diffraction gain coefficient in two-wave mixing experiment. Fe dopant concentrations are 100~300 wt ppm.

20/cmではポンプ光の35%程度しか回折しない。)また、いままで報告されているSBNやBaTiO<sub>3</sub>と比較しても、その値は同等ないし大きい。K<sub>2</sub>Oを添加した融液から育成した定比に近い組成のLNでは、大きな結合係数を示さないが、結晶中に多数の散乱体が存在し、顕著なビームファニングが観察されるため材料固有の結合係数を計測しているとは言えなかった。

Furukawaらは、無添加およびMgOを添加した結晶中のLiイオンサイト空位密度と、二光波混合における消去時間の関係(Fig. 12.9参照)を求めている。ここではLiイオンサイトの空位密度が大きくなると消去時間も短くなる結果が得られている<sup>22)</sup>。また、無添加LNにおける消去時間と光強度の反比例関係、温度に依存した回折格子の消去過程から、Liイオンサイトの空位により価電子帯近くにアクセプターレベルが形成される仮説をたてている。価電子帯の電子がこのレベルまで励起され、ホールがフォトキャリアとして価電子帯中を移動する。電子と正孔が同時に存在すると、拡散によるPR効果について両者の寄与は逆向きのため<sup>23)</sup>、正孔が存在することによりPR特性は小さくなるとも考察できる。しかし、Liイオンサイトの空位の存在あるいは他の欠陥との相互作用によって、どのようにアクセプターレベルが形成されるか明らかではなく、プロトンの影響、酸素欠損の影響などすべてを解釈するのは現時点では非常に難しい。

尚、最近の研究では、素過程の電気光学効果、光伝導率、光起電力効果などを組成のことなる単結晶を比較しながら検討している。特に、MgOを添加すると

光伝導率が大きいため、光損傷が抑えられると考えられていたが、無添加の定比結晶は光伝導率が大きくなっているのに光損傷は大きくでる。したがって、光伝導だけで説明するわけにはいかない。ところが光起電力効果を計測すると、無添加の定比結晶では効果が大幅に増大している。これに対し、MgOを添加したLNでは光起電力効果が著しく減少している。このことから、光損傷を制御するキーは光起電力効果にあると思われる。MgOを多量に添加し、NbイオンサイトのNbがMgなどに置換されると光起電力効果が大幅に抑制される機構が働くために光損傷が抑えられると解釈すると欠陥密度との傾向が説明できる<sup>24)</sup>。

## 12.4 おわりに

本章では、LNの不定比組成がPR特性に強く影響しており、不定比組成制御が特性改善のキーであることを強調してきた。酸化物PR結晶はすべて多成分系の中間化合物で、融液から高温下で育成する場合、すべての化合物に不定比の問題が存在すると言える。いままで他の特性では問題にならなくても、PR特性のように欠陥に敏感な材料では、わずかな量の不定比欠陥でも特性を左右する要素となりうる。不定比組成領域が非常に狭いと考えられているBi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>(略称BSO)でも、融液のBi/Si比を変えると吸収特性も著しく変動し、PR特性にも影響を与えている<sup>25, 26)</sup>。このように特性の変化が不定比欠陥の影響であるとわかってきても、実際に欠陥がどのような高次構造(たとえばLNの不定比のように高濃度のNb anti-site defectと陽イオン空位が相互作用を持たずに分布しているとは考えにくく、なんらかのクラスターを形成している可能性は十分ある。)をもっているか、また欠陥構造が電子構造にどう影響しているかなどほとんどわからず、今後解明すべき課題が多い。

## 参考文献

- 1) P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, *J. Crystal Growth* 3/4, 231 (1968).
- 2) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* 42, 184 (1971).
- 3) Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima and M. Minakata, *J. Appl. Phys.* 72, 3250 (1992).
- 4) S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr.* B42, 61 (1986).
- 5) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Caltow and O. F.

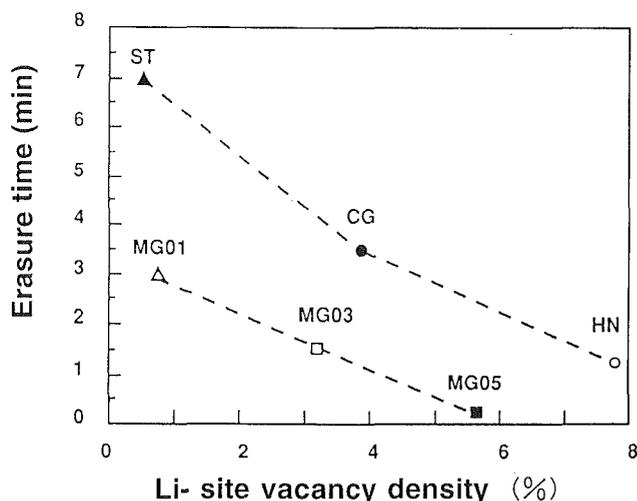


Fig. 12.9 Li-vacancy density and erasure time of grating built by two-wave mixing. ST: non-doped stoichiometric CG: non-doped congruent HN: non-doped Nb excess Mg: MgO dopant concentration (mol%)

- Scirmer, Phys. Rev. B40-11, 909(1989).
- 6) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, J. Solid State Chemistry 101, 340 (1992).
- 7) S. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4373(1993).
- 8) A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham and R. H. Jarman, J. Appl. Phys. 74, 3080(1993).
- 9) N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger and E. Born, J. Phys. Chem. Solids. 55, 145(1994).
- 10) Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, J. Crystal Growth 99, 832(1990).
- 11) N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, J. Solid State Chemistry 118, 148(1995).
- 12) B. C. Grammaier, W. Wersing and W. Koestler, J. Crystal Growth 110, 339(1991).
- 13) Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, J. Phys. Condens. Matter 7, 3627(1995).
- 14) N. B. Anghert, V. A. Pashkov and N. M. Solov'yeva, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 26, 1666(1972).
- 15) T. R. Volk, V. I. Pryalkin and N. M. Rubinina, Opt. Lett. 15, 996(1990).
- 16) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, Appl. Phys. Lett. 61, 2156(1992).
- 17) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, J. Crystal Growth 128, 920(1993).
- 18) G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb and M. Wohlecke, Appl. Phys. A 56, 103(1993).
- 19) K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Guenter, J. Appl. Phys. 82, 1006(1997).
- 20) 例 えば “Photorefractive Materials and Their Application I” Eds. P. Günter and J.-P. Huignard Eds. in Topics in Applied Physics V. 62, Springer-Verlag, Berlin, (1987). “フォトリフレクティブ非線形光学” P. Yeh 著, 富田康生・北山研一訳 丸善-WILEY (1995).
- 21) Y. Furukawa, K. Kitamura, Y. Ji, G. Montemezzani, M. Zgonik, C. Medrano and P. Guenter, Opti. Lett. 22, 501(1997).
- 22) Y. Furukawa, M. Sato, M. C. Bashaw, M. M. Fejer, N. Iyi and K. Kitamura, Jpn. J. Appl. Phys. 35,2740(1996).
- 23) M. B. Klein and G. C. Valley, J. Appl. Phys. 57, 4901(1985).
- 24) K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, S. Yamaji, T. Tanaka and H. Hatano, “Improved properties of stoichiometric LN for holographic data storage material”, SPIE vol. 3291, 115 (1998).
- 25) M. H. Garrett, J. Opt. Soc. Am. B 8, 78(1991).
- 26) S. Hisada, K. Kitamura, T. Minemoto and T. Fujita, Proceedings of Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, NIRIM, Tsukuba, 294(1994).

## 第13章 残された問題と将来への展望

グループの開始時期には、フォトリフラクティブ効果に関する専門的な知識は研究所内において極めて不十分であったが、スイス連邦工科大学をはじめ多くの所外研究機関との共同研究を通じて実験のノウハウなどを修得し、単結晶育成ヘフィードバックをかけながら材料の開発を進めることができた。材料の不定比欠陥が材料特性改善に対するキーであるという大方針は、定比組成材料の特性が明らかになるにしたがい、ますます確たるものとなり、外部からも大いに評価されてきた。また、本研究で世界的にリーダーシップがとれたことは、二重るつば単結晶育成法を確立し、光学特性に耐える定比単結晶を育成することができたからである。他の方法でも、定比組成の結晶を得る方法が提唱されてきたが、育成された結晶の品質は、本研究で得られたものを凌駕するものではなかった。従って無機材研から常に新しい知見を発振できたのも、長い蓄積をもつ単結晶育成技術開発に裏づけられている。

全体の成果としては、目標としていた以上のものが得られたと確信できるが、材料の種類においては、LN・LTに最も多くの成果がえられ、BGOやBSOで新しい用途を切り開く材料開発が十分おこなわれなかったと反省される。最も大きな問題は、それらの物質において組成の変動を定量できる分析方法がなかった点にある。不定比の組成幅が広いといわれるニオブ酸リチウムにおいても、一致溶融組成と定比組成の違いは化学分析である程度知る事ができる。キュリー温度と併用すると、一致溶融組成がどのあたりであるかは比較的容易に推測できる。しかし、定比組成に近づく程、欠陥密度を見積もることは難しくなる。現在のところ、欠陥密度はキュリー温度の低下(定比組成ニ

オブ酸リチウムのキュリー温度との差)に比例すると仮定している。我々が育成したニオブ酸リチウムの中で最も高いキュリー温度は、1200℃であった。真に定比組成のキュリー温度が1202℃であるか1204℃であるかで、見積もる欠陥密度は2倍になる。また、いくつか異なる欠陥種が存在すると、定比近くの組成を評価するのは非常に難しい。BGOやBSOでは、ますます組成を明らかにしたり、欠陥密度を定量することが難しい。育成された結晶の特性の再現性を悪くしている要因のひとつはここにあり、組成軸の確立が今後も重要な課題となる。

不定比欠陥の構造に関しては、多くの知見が得られたものの、アンチサイト欠陥と空位欠陥が複合してどのような二次的構造を形成しているかに関しては、はっきりした事はほとんど明らかにされていない。欠陥密度が大きくなると光伝導度などが低下する傾向が、BGOでもLNでも観察されたが、これに関係して、複合欠陥が形成するバンド間準位や伝導機構の変化などの解明は、今後の展開に託さざるを得ない。このように、不定比欠陥について鮮明化された問題は、次期グループテーマである定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムの中で取り組む。

最後に、本研究の推進にあたってご指導、ご協力をいただいた峯本工(神戸大)、黒田和男(東京大)、久田重善(関西大)の諸先生、大串秀世(電総研)博士、その他、様々な面でご指導いただいた研究会に参加された諸先生に厚く御礼申し上げます。また、共同研究や研究協力などに多大な好意を賜りました日立金属(株)、三井金属鉱業(株)、日本ガイシ(株)、日本特殊陶業(株)、パイオニア(株)各社に感謝の意を表します。

## 第14章 研究成果

## 14. 1 誌上発表

## (1) オリジナル

- Y. Anzai, S. Kimura, T. Sawada, T. Rudolph and K. Shigematsu, "Measurement of density, viscosity and surface tension of molten lithium niobate", *J. Crystal Growth* 134, 227(1993).
- Y. Anzai, K. Terashima and S. Kimura, "Physical properties of molten lithium niobate", *J. Crystal Growth* 134, 235(1993).
- P. Andonov, S. Kimura and T. Sawada, "Clustering in the  $\text{LiNbO}_3$  melt", *J. Non-Cryst. Solids* 156-158, 783-786(1993).
- P. Andonov, P. Chieux, and S. Kimura, "A local order study of molten  $\text{LiNbO}_3$  by neutron diffraction", *J. Phys. Condens. Matter* 5, 4865-4876(1993).
- P. Andonov, P. Chieux, S. Kimura and Y. Waseda, "Local Order Refinement in Liquid Lithium Niobate Using a Two Radiation Method (X-rays and Neutrons)", *Z. Naturforsch.* 48a, 955-964(1993).
- Y. Anzai, S. Kimura, T. Sawada, T. Rudolph and K. Shigematsu, "Measurement of density, viscosity and surface tension of molten lithium niobate", *J. Crystal Growth* 134, 227-234(1993).
- S. Takeda and S. Kimura, "High Temperature Calorimetric Investigation of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ", *High temp. Mater. Processes* 12, 175-180(1993).
- Y. Anzai, K. Terashima and S. Kimura, "Physical properties of molten lithium niobate", *J. Crystal Growth* 134, 235-239(1993).
- J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, "Growth and characterization of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ ", *J. Crystal Growth* 128, 920(1993).
- H. Haneda, J. Y. Yamamoto, K. Kitamura and S. Kimura, "Diffusion of Aluminium, Scandium and Gallium Ions into Lithium Niobate Single Crystals", *J. Ceram. Soc. Jap.* 101, 121(1993).
- S. Kimura and K. Kitamura, "Growth of Oxide Crystals for Optical Applications", *J. Ceram. Soc. Jap.* 101, 22(1993).
- S. Otani, S. Homma, Y. Yajima and Y. Ishizawa, "Preparation of  $\text{LaB}_6$  single crystals from boron-rich molten one by the floating zone method" *J. Crystal Growth* 126, 466(1993).
- S. Otani S. Hommam and Y. Ishizawa, "Preparation of  $\text{LaB}_6$  single crystals by the floating zone method" *J. Alloys and Compounds.* 193, 286(1993).
- T. Kobayashi, S. Takekawa, K. Shigematsu, N. Iwaki, H. Skairi, H. Takahara and M. Aono, "Structural qualities of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting crystals grown by a floating-zone method in different conditions as evaluated with Rutherford back scattering spectroscopy", *RIKEN Rev.* 2, 23(1993).
- 井伊伸夫, 北村健二, "LiNbO<sub>3</sub>の不定比性と欠陥構造", *日本結晶学会誌*, 35, 404(1993).
- 田中英彦, 井伊伸夫, "粉末X線回折図形によるSiC多形含有量の簡単な計算方法", *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 1313(1993).
- 武田 進, 木村茂行, 杉山和正, 早稲田嘉夫, "BBO融体のX線構造解析", *日本結晶成長学会誌*, 20, 27-30(1993).
- S. A. Markgraf, S. Kimura, T. Sawada and M. Goebels, "Metastable crystallization of  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  melts: effect of time and temperature", *J. Crystal Growth* 135, 253(1994).
- S. Yamazaki, F. Marumo, K. Tanaka, H. Morikawa, N. Kodama, K. Kitamura and Y. Miyazawa, "A Structural Study of Facet and Off-facet Parts of Rare-Earth Garnet,  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{La}_3\text{Lu}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ", *J. Solid State Chemistry* 108, 94(1994).
- S. Takano, E. Kita, K. Siratori, K. Kohn, S. Kimura and A. Tasaki, "Magnetolectric Effect of Yttrium Iron Garnet (YIG) at Low temperature", *Ferroelectrics*, 161, 73(1994).
- S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Preparation of  $(\text{La}, \text{Ge})\text{B}_6$  single crystals by the traveling solvent floating zone method", *JJAP Series* 10, 114-117(1994).
- K. Terabe, I. Sakaguchi, H. Suematsu, K. Kitamura, Y.

- Matsui and S. Kimura, "Preparation of Epitaxial  $\text{LiNbO}_3$  Films by the Sol-gel Method", Proceeding of 9th International Symp. on the Applications of Ferroelectrics, the Penn State University, 439(1994).
- K. Kitamura, N. Iyi and S. Kimura, "Composition Control in Crystal Growth of Photorefractive Crystals", Proceedings of JAPAN-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba, 107-109(1994).
- K. Terabe, Y. Matsui, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "Processing and Characterization of Epitaxial  $\text{LiNbO}_3$  Films by the Sol-gel Method", Proceeding of Japan-U.S. workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba, 270-273(1994).
- S. Hisada, K. Kitamura, T. Minemoto and T. Fujita, "Melt composition dependence of photorefractive properties of BSO single crystals" Proceedings of JAPAN-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba, 294-296(1994).
- Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "A Correlation between Defect Structures and  $n\text{OH}$  in  $\text{LiNbO}_3\text{:Sc}_2\text{O}_3$ ", Proceedings of JAPAN-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba, 281-283(1994).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, T. Hasegawa, T. Koizumi and S. Takekawa, "Crystal structure and effects of Fe doping of a non-superconducting phase (B-phase) in the Bi-Sr-Cu-O system", Physica C 222, 184(1994).
- K. Ichimura, K. Nomura and S. Takekawa, "STM Study of Anisotropic Superconducting Gap of Bi-Based Oxides", Physica C 235-240, 1825(1994).
- S. Imoto, S. Kimura, Y. Anzai and Y. Kuwano, "Physical Properties of the  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  melt" J. Crystal Growth 135, 279-284(1994).
- K. Shigematsu, Y. Anzai, K. Omote and S. Kimura, "Thermal Properties of Molten Bismuth Germanates", J. Crystal Growth, 137, 509-515(1994).
- N. Yoshimoto and S. Kimura, "Thermal Treatment Effects of Molten  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  on Crystallization and Transformation", J. Crystal Growth 144, 229-235(1994).
- 竹川俊二, "重力環境におけるサマルスカイトの単結晶育成", 日本結晶成長学会誌, 21, 460(1994).
- 沢田 勉, 日産自動車(株), 宇宙開発事業団, "高圧付加にともなう溶液からの結晶成長実験", TR-IA ロケット微小重力実験3号機実験成果報告, 宇宙開発事業団, 135-216(1994).
- N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, "Defect Structure Model of  $\text{MgO}$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ ", J. Solid State Chemistry 118, 148(1995).
- Y. Watamabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "Defect structures deduced from the behavior of  $n\text{OH}$  in  $\text{LiNbO}_3$ ", J. Phys; Condens.Matter 7, 3627(1995).
- K. Terabe, N. Iyi and S. Kimura, "Structural Developments during heating in  $\text{LiNbO}_3$  precursors synthesized by the sol-gel method", J. Mater. Sci. Vol. 30, 1993-1998(1995).
- K. Terabe, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "Effect of Substrates on the Crystallinity and Morphology of sol-gel derived epitaxial  $\text{LiNbO}_3$  films", J. Mater. Res., Vol. 10, No.7, 1779(1995).
- N. Iyi, M. Goebbels and Y. Matsui, "The Al-rich Part of the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , part II: Structure Refinement of two new Magnetoplumbite-related phases", Journal of Solid State Chemistry 120, 364(1995).
- H. Kito, S. Ishida, M. Suzuki, A. Akimitsu, S. Takekawa and K. Shiratori, "Ultrasonic Investigation of a Two-Dimensional Triangular Lattice Ferromagnet,  $\text{ErFe}_2\text{O}_4$  Single Crystal", J. Phys. Soc. Japan, 64, 2149(1995).
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, "Diffusion field around a dendrite growing under microgravity", Phys. Rev. E 51, R3834(1995).
- K. Terabe, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "Characterization of sol-gel derived  $\text{LiNbO}_3$  films by the sol-gel method", Proceeding of the 2nd NIRIM International Symposium on Advanced Materials, Tsukuba, 139(1995).
- K. Terabe, A. Gruverman, K. Kurashima, Y. Matsui, N. Iyi, and K. Kitamura, "Formation Behaviors of epitaxial  $\text{LiNbO}_3$  films by the sol-gel method", Proceeding of the 12nd Japan-Korea Seminar on Ceramics, Tsukuba, 228(1995).
- K. Ichimura, K. Suzuki, K. Nomura and S. Takekawa,

- "Precise STM Spectroscopy on the Superconducting Phase of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ", *J. Phys.:condens. Matter* 7, L545(1995).
- A. Fujiwara, Y. Koike, T. Noji, Y. Saito, T. Nishizaki, N. Kobayashi, A. Yamanaka, S. Takekawa and F. Minami, "Changes of the dimensionality and  $T_c$  through the iodine intercalation and oxidation in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  single crystals", *Phys. Rev. B* 52, (21) 15598(1995).
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, "Dynamic pressure- control for solution growth and its microgravity application", *J. Cryst. Growth*, 158, 328(1996).
- Y. Furukawa, M. Sato, M. C. Bashaw, M. M. Fejer, N. Iyi and K. Kitamura, "Investigation of increased photorefractive damage resistance in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals by two wave mixing measurements", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(1996).
- S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Preparation of  $(\text{La}, \text{Ce})\text{B}_6$  single crystals by the floating zone method", *Proc. 11th Int. Sympo. Bronn, Borides and Related Compounds*, Tsukuba(1996).
- N. Iyi and M. Goebbels, "Crystal Structure of the new Magnetoplumbite-related Compound in the system  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ", *J. Solid State Chemistry* 122, 46 (1996).
- S. Shimamura, Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, Y. Yajima and K. Kitamura, "Defect structure model of  $\text{LiNbO}_3\text{:Sc}_2\text{O}_3$ ", *J.Phys. Condens. Matter* 8, 6828 (1996).
- K. Kitamura, N. Iyi and J. Tanaka, "Defect control in Crystal Growth of Photorefractive Materials", *Proceedings of the Third International Conference on Intelligent Materials*, Ed. P. F. Goblin and J. Tatibouet, SPIE vol. 2779, 823(1996).
- K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, "TEM observation and optical property of sol-gel derived  $\text{LiNbO}_3$  films", *J. Mater. Res.* vol. 11, 3152(1996).
- T. Koide, T. Shidara, K. Yamaguchi, A. Fujimori, H. Fukutani, N. Kimizuka and S. Kimura, "Core-level magnetic circular dichroism in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ", *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 78, 275-278(1996).
- Y. Furukawa, K. Kitamura, Y. Ji, G. Montemezzani, M. Zgonik, C. Medrano and P. Guenter, "Photorefractive properties of iron-doped stoichiometric lithium niobate", *Opti. Lett.* 22, 501(1997).
- K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Guenter, "Photorefractive effect of  $\text{LiNbO}_3$  enhanced by stoichiometry control", *J. Appl. Phys.* 82, 1006(1997).
- K. Kitamura, Y. Furukawa and N. Iyi, "Progress in single crystal growth of  $\text{LiNbO}_3$  using double crucible Czochralski method", *Ferroelectrics* 202, 21-28(1997).
- K. Nakagawa, K. Arita, K. Kitamura and T. Minemoto, "Intensity dependence of phase shift in photorefractive gratings", *Ferroelectrics* 202, 249-256(1997).
- M. Maruyama, Y. Kishimoto and T. Sawada, "Optical study of roughening transition on ice Ih (1010) plane under pressure", *J. Cryst. Growth* 172, 521 (1997).
- K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki and M. Koyama, "High definition microscopy of pressure-induced  $\text{NaCl-CsCl}$  transition in  $\text{RbCl}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L142(1997).
- T. Fujita, N. Iyi, T. Kosugi, A. Ando, T. Deguchi and T. Sota, "Intercalation characteristics of rhodamine 6G in fluor-taeniolite", *Orientation in the gallery, Clays and Clay Minerals* 45, 77-84(1997).
- K. Terabe, K. Kurashima, A. Gruverman, Y. Matui, N. Iyi and K. Kitamura, "Transmission electron microscope study on epitaxial growth behaviors of sol-gel derived  $\text{LiNbO}_3$  films", *J. Crystal Growth* 179, 577-584(1997).
- B. M. Park, K. Kitamura, Y. Furukawa and Y. Ji, "Relation between mechanical twinning and cracking in stoichiometric lithium niobate single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2689-2692(1997).
- B. M. Park, K. Kitamura, K. Terabe, Y. Furukawa, Y. Ji and E. Suzuki, "Mechanical twinning in stoichiometric lithium niobate single crystals", *J. Crystal Growth* 180, 101-104(1997).
- B. M. Park, K. Kitamura, K. Terabe, Y. Furukawa, "A model structure of the mechanical atwin in stoichiometric lithium niobate single crystal", *Phil. Mag. Lett.* 77, 17-21(1998).
- V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K.

- Kitamura, "The role of nonstoichiometry in 180 domain switching of  $\text{LiNbO}_3$ ", Appl. Phys. Lett. 72, 1981(1998).
- H. Kito, S. Ikeda, S. Takekawa, H. Abe and H. Kitazawa, "Identification of the new intermetallic compounds  $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$  and  $\text{Y}_1\text{Ni}_1\text{B}_1\text{C}_1$ ; related homologous series  $(\text{LnC})_m(\text{B-Ni}_2\text{-B})_n$ ", Physica C 291, 332(1997).
- K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Guenter, "Amplification in two-wave mixing enhanced by  $\text{LiNbO}_3$  stoichiometry control", 1997 OSA Technical Digest Series, vol. 11 Conference edition (CLEO'97) 121 (1997).
- Y. Furukawa, K. Kitamura, Y. Ji, P. Bernasconi, G. Montemezzani and P. Guenter, "Photorefractive properties in  $\text{Rh:LiNbO}_3$  in the ultraviolet and visible wavelength", 1997 OSA Technical Digest Series, vol. 11 Conference edition (CLEO'97) 120 (1997).
- K. Kitamura and Y. Furukawa, "Stoichiometric lithium niobate: the merits and demerits for holographic data storage material", Proceedings of 1997 Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects and Devices (PR'97), JSAP, OSA, 82(1997).
- Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Matsumura, P. Bernasconi, G. Montemezzani and P. Guenter, "Photorefractive effects in  $\text{Rh:LiNbO}_3$  at ultraviolet and visible wavelengths", Proceedings of 1997 Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects and Devices (PR'97) JSAP, OSA, 153(1997).
- M. H. Garrett, I. Mnushkina, Y. Furukawa, K. Kitamura, L. E. Hallibarton, N. C. Giles and S. D. Setzler, "Photorefractive Properties of Iron Doped Congruent Lithium Niobate and Iron-Doped  $\text{K}_2\text{O}$  Flux Grown Stoichiometric Lithium Niobate", Proceedings of 1997 Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects and Devices (PR'97) JSAP, OSA, 295(1997).
- K. Nakagawa, K. Arita, K. Kitamura and T. Minemoto, "Comparison of Photorefractive Response in BSO crystals with Different Absorption", Proceedings of 1997 Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects and Devices (PR'97) JSAP, OSA, 419(1997).
- N. Iyi, M. Goebbels and S. Kimura, "The Al-rich Part of the System  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , Part II: Crystal Structure of the b-Alumina-related Compound,  $\text{Ba}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{28}\text{O}_{50}$ ", J. Solid State Chemistry 136, 258(1998).
- K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, S. Yamaji, T. Tanaka and H. Hatano, "Improved properties of stoichiometric LN for holographic data storage material", SPIE vol. 3891, 115-119(1998).
- T. Fujita, N. Iyi and Z. Klapayta, "Preparation of azobenzene-mica complex and its photoresponse to ultra violet irradiation", Mat. Res. Bull., 33, 1693-1701(1998).
- T. Fujiwara, M. Takahashi, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura, "Comparison of Electro-Optic Effect between Stoichiometric and Congruent  $\text{LiNbO}_3$ ", Electro. Lett.(1998). (to be submitted)
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, "Effect of gravity on a free dendrite of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  grown by dynamic pressure-control", J. Cryst. Growth 191, 225(1998).
- Y. Suzuki, T. Sawada, S. Miyashita and H. Komatsu, "In situ measurements of the solubility of crystals under high pressure by an interferometric method", Rev. Sci. Instrum. 69, 2720(1998).
- T. Deguchi, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi and T. Fujita, "Intercalation Characteristics of Rhodamine 6G in Fluor-Taeniolite Part II: Infrared Spectroscopy", submitted to Clays and Clay Min.(1998). (to be submitted)
- 沢田 勉, 重松公司, 森田知二, 川崎和憲, "圧力制御結晶成長における温度・圧力・流れ特性に対する微小重力効果", パラボリック・フライト, vol.16, No. 3, 33-42(1997).
- (2) レビュー
- 北村健二, "単結晶中の欠陥を探る", 工業調査会, ナノスペースの不思議な世界, 60(1997).
- 沢田 勉, "圧力制御の高速性を利用した結晶成長の微小重力実験", 高圧力の科学と技術, 第6巻, 第3号, 148(1997).
- 寺部一弥, "ゾルーゲル法による薄膜の合成", まてりあ(日本金属学会会報) 3, 656(1994).
- 北村健二, "融液成長法", バルク結晶成長技術, 干川圭吾編著, 培風館, p.304-324(1994).
- K. Kitamura: "Crystal Growth of Nonstoichiometric

- Oxide Materials Using Double Crucible CZ Method” Ceramic Transactions V. 60, R. K. Pandey and Ruyan Guo (Eds.), pp.37-52, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio(1995).
- 北村健二, “ゾーンメルト法” 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会編, 共立出版, p.276(1995).
- 佐藤幸治, 北村健二, “ストイキオメトリーと物性制御—酸化物—”, 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会編, 共立出版, p.853(1995).
- 井伊伸夫, “密度測定”, 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会編, 共立出版, p.925(1995).
- 沢田 勉, 竹村謙一, “高圧下における結晶成長”, 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会編, 共立出版, p.1070(1995).
- 北村健二, 古川保典, 井伊伸夫, “LiNbO<sub>3</sub>の不定比欠陥と光学特性”, 応用物理, 65, p.93(1996).
- 北村健二, 古川保典, 井伊伸夫, “定比組成ニオブ酸リチウム単結晶について”, セラミックス, 32, p.384(1997).
- 14. 2 特許出願**
- 特願平5-20679号「 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の製造法」北村健二, 羽生和隆, 木村茂行
- 特願平5-352372号「波長可変レーザー単結晶」木村茂行, 北村健二
- 特願平5-261556号「光学素子用スカンジウム添加ニオブ酸リチウム単結晶」北村健二, 井伊伸夫, 木村茂行
- 特願平5-243571号「ニオブ酸リチウム単結晶および当該結晶を用いた発振器」北村健二, 木村茂行, ジョイス山本, 井伊伸夫, 杉岡晶子, 山岸喜代志
- 特願平5-271259号「高圧下における溶液からの結晶育成方法と装置」沢田 勉, 竹村謙一, 井伊伸夫
- 特願平5-337364号「高圧溶液結晶成長方法および高圧溶液結晶成長セル」依田真一, 中村富久, 鮫島浩人, 沢田 勉, 村松祥二, 友部俊之
- 特願平6-217987号「高圧容器」沢田 勉, 増田安次, 竹村謙一
- 特願平7-330832号「ダイヤモンドアンビルセル」沢田 勉, 竹村謙一, 宇宙開発事業団, (財)宇宙環境利用推進センター, 岩手大学, 日産自動車(株)
- 特願平8-216580号「鉄添加ニオブ酸リチウム単結晶およびその熱処理方法および当該単結晶を含むホログラム応用素子」北村健二, 古川保典, 井伊伸夫, 木村茂行
- 特願平8-216584号「光誘起屈折率特性を改善したニオブ酸リチウム単結晶およびその製造方法およびニオブ酸リチウム単結晶を含む光増幅装置」北村健二, 古川保典, 井伊伸夫, 木村茂行
- 米国特許申請 UA08/778273「Iron-doped lithium niobate single crystal, method for heat treatment thereof and hologram-application element containing the single crystals」北村健二, 古川保典, 井伊伸夫, 木村茂行
- 特願平9-280465号「ストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶, その製造方法および光素子」古川保典, 北村健二
- 特願平9-280466号「セリウム添加ニオブ酸リチウム単結晶, その製造方法および光素子」古川保典, 北村健二
- 14. 3 受賞**
- 北村健二, 井伊伸夫, ジョイス山本, 木村茂行, 日本結晶成長学会論文賞, 平成6年8月
- 沢田 勉, 竹村謙一, 「微小重力下における圧力制御結晶成長に関する研究」, 業績表彰(科学技術庁長官表彰), 平成7年5月
- 北村健二, 井伊伸夫, 木村茂行, 「光学素子用スカンジウム添加ニオブ酸リチウム単結晶」, 注目発明(科学技術庁長官表彰), 平成8年4月
- 沢田 勉, 増田安次, 竹村謙一, 「高圧容器」, 注目発明(科学技術庁長官表彰), 平成9年4月

---

発行日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第103号  
光誘起屈折性結晶に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---