

タンタル酸リチウム
に関する研究

1986

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第47号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	3
1.4 電気光学結晶研究会	3
1.5 執筆分担	3
2. Cz法によるLiTaO ₃ 単結晶の育成	4
2.1 はじめに	4
2.2 LiTaO ₃ 単結晶の育成方法	4
2.3 原料の調製	6
2.4 単結晶の育成	7
2.5 巨視的欠陥の観察	8
2.6 単分域化操作	8
2.7 光学的品質の評価	8
2.8 微視的欠陥の観察	8
2.9 育成条件の洗練化	8
3. LiTaO ₃ 単結晶の直径自動制御法	9
4. LiTaO ₃ 単結晶育成上のいくつかの問題点	11
4.1 固液界面の形状について	11
4.2 結晶のねじれ現象	11
2,3,4章の参考文献	11
5. 鉄を添加したニオブ酸リチウム結晶の光誘起複屈折変化	12
5.1 はじめに	12
5.2 試料	13
5.3 光誘起複屈折変化 (PIBC) 測定法	18

5.4	PIBC測定結果と考察	21
	参考文献	28
6.	不純物を添加したニオブ酸リチウム結晶の光誘起複屈折変化	30
7.	耐放射線性無機材料	32
7.1	はじめに	32
7.2	プロトン又はデューテロンをイオン注入したTiO ₂ の電気的性質	32
8.	イルメナイト型とペロブスカイト型化合物からなる混合化合物の誘電的性質	36
8.1	はじめに	36
8.2	MgTiO ₃ -CaTiO ₃ 系のマイクロ誘電率	36
8.3	K-Li-Nb-O系とK-Li-Ta-O系の誘電的性質	40
8.4	おわりに	44
	参考文献	44
9.	混合原子価磁性半導体 (La, Ca) MnO ₃ の電気伝導機構	45
9.1	はじめに	45
9.2	試料合成とキャラクタリゼーション	45
9.3	磁化と磁化率	48
9.4	電気伝導度と熱起電力	49
9.5	磁気比熱	50
9.6	キャリアの局在化と伝導機構	50
9.7	おわりに	52
	参考文献	52
10.	残された問題と将来の展望	53
11.	研究成果	54
11.1	研究発表	54

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

昭和55年4月から昭和61年3月にわたって、第10研究グループは「タンタル酸リチウム(LiTaO₃)」と称するグループ名でLiTaO₃(LT), LiNbO₃(LN), 及び関連物質についての研究を行った。

LT, LNの単結晶はテレビ・ビデオなどの中間周波数フィルタ(表面弾性波を利用するフィルタ)のwaferとして実用化され、良質単結晶の育成が望まれていた。また、光変調素子としても利用されるが、使用中の光損傷が問題となった。一方、不純物添加を強制的に行って光損傷効果を大きくして、可逆的光記録材料としての利用が期待された。

不純物を添加しないLNでは原料の純度を高め、単結晶の育成に注意を払うことによって光損傷を可成り小さくすることができる。逆に、不純物添加によって光損傷効果を大きくして利用する場合、損傷を起させる光の波長によっても異なるが、結晶の酸化・還元の状態によって損傷現象の挙動は著しく異なる。ここで、光損傷とは複屈折の変化を意味する。

本報告においては、以上の事柄について述べるが、それ以外に次節の概要に示す事柄などについても述べる。

LTとLNは酷似した物質でイルメナイト型構造をもつ強誘電体(焦電体、圧電体でもある)である。両者の物性を表示した。融点の差異は単結晶育成のときのるつぼ(白金、イリジウム)の選択に関係し、相転移温度の差異は単ドメイン化する際の電氣的ポーリング処理の難易に関係する。LTに比べLNの方が複屈折の大きいことは電気光学的用途として後者の方が有利になることが多いことを想わせる。

LT, LNいずれの単結晶もチョクラルスキ法(Cz法)によって育成されるのが普通である(工業的にはCz法のみによっている)。筆者らもCz法によって育成した。不純物を添加しないLT, LN

の単結晶は無色透明である。

1.2 研究概要

各章に述べられることの概要を以下に示す。

単結晶育成. LT, LNの単結晶をチョクラルスキ法(Cz法)によって育成した。Cz法では相図におけるcongruent組成で単結晶育成を行うので、この組成を明らかにした。良質単結晶を育成するには幾多の点を検討し最適育成条件を見出す必要がある。そこで、結晶・融液・周辺の温度分布、温度変動、固液界面の形状、成長速度の異方性などを考慮検討し結晶の引上・回転速度の最適条件を見出して単結晶育成を行った。直径50mm、深さ50mmのるつぼを用いて、直径20mm、長さ50~70mmの単結晶を育成する場合、引上速度3~8(標準として4)mm/hr、回転速度20~40rpmである。しかし不純物添加の場合には引上速度を遅くして1~2mm/hrにする必要があった。LTについて、x軸、y軸、z軸の夫々を主軸として育成した場合、y軸育成のものが最も良質結晶であった。単結晶の直径自動制御をコンピュータで行うシステムを開発してきている。単結晶育成上の問題点を指摘し考察した。

不純物を添加したLN結晶の光誘起複屈折変化(単結晶)。Feを添加したLNについて詳細に調べた。他の不純物(V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nd)についても調べた結果を簡単に紹介する。実験的には不純物添加のLN単結晶をc軸に平行に切断研磨した平行平板試料にアルゴンレーザ(波長488nm)を照射し、その照射部におこる複屈折変化を時間軸に対して測定したものである。この変化がおこるといことはそこに光による情報を記録したことになる。強力紫外線を試料全面に照射することによって、または約200~300°Cで加熱することによって複屈折の変化は消え元の状態に戻る。すなわち可逆的光記録材料になりうるのである。複屈折の変化量は最大 1.3×10^{-3} 程度であるがホログラム的用途として期待される。複屈折変化測定に当り高精度測定装置を開発した。この変化の

表 LiTaO₃とLiNbO₃の物性の比較

LiTaO ₃		LiNbO ₃		
相	低温型	三方晶系 R3c—C _{3v} 強誘電体	低温型	三方晶系 R3c—C _{3v} 強誘電体
	高温型	三方晶系 R3c—D _{3d} 常誘電体	高温型	三方晶系 R3c—D _{3d} 常誘電体
相転移	665±5°C	相転移	1210±10°C	
融点	1650°C	融点	1253°C	
密度	7.3~7.45g・cm ⁻³	密度	4.64g・cm ⁻³ (at 4°C)	
格子定数	a _H =5.15428Å c _H =13.784Å (at 25°C)	格子定数	a _H =5.1483Å c _H =13.863Å Z=6	
屈折率	n _o =2.1774 n _e =2.1818 Δn=0.0044 (λ=632.8nm) n _o <n _e 光学的1軸正号	屈折率	n _o =2.2868 n _e =2.2030 Δn=0.0838 (λ=632.8nm, at 24.5°C) 光学的1軸負号	
誘電率	ε ₁₁ =51, ε ₃₃ =45	誘電率	ε ₁₁ =78, ε ₃₃ =32	
モース硬度	5.5~6.0	モース硬度	5	

Landolt—Börnstein III—3, III—16

挙動は試料の酸化・還元の状態によって著しく異なることを明らかにした。変化機構について従来説に疑問があり、この点を考察した。

耐放射線性無機材料の研究 (単結晶). TiO₂, KTaO₃, K(Ta, Nb)O₃などの単結晶にX線, γ線を照射し電気抵抗率を測定したがその変化は全く観測されず、半導化したTiO₂でさえ高速中性子照射によってもその抵抗率の変化は全くなく耐放射線性物質としての用途が考えられる。次にTiO₂にプロトンまたはデューテロンをイオンインプランテーション法によって注入したところ半導化した(表面が暗青色に変色する)。これらについての処理・測定結果を本文で説明する。

イルメナイト型とペロブスカイト型化合物から成る混合化合物の誘電的性質に関する研究 (焼結体, 単結晶). 両者共にABO₃の形の化学式で示される。両者を混合焼結することによって各単一体の場合にはなかった特性のあらわれることがある。一般にある化合物に異なる結晶構造をもつ化合物を添加すると、(1)一つあるいはそれ以上の固溶体を形成する、(2)二つの夫々の独立相として混在す

る、(3)第三の相を形成する、という三つの場合が考えられる。(1)あるいは(2)に相当するMgTiO₃—CaTiO₃系と、(3)に相当するLiNbO₃—KNbO₃系、LiTaO₃—KTaO₃系の誘電的性質と組織との対応を調べた。MgTiO₃に少量のCaTiO₃を添加することによってマイクロ波帯域の共振周波数の温度係数が改善される。その理由について解析した。ペロブスカイト型(KNbO₃, KTaO₃)にイルメナイト型(LiNbO₃, LiTaO₃)を添加した場合は第三相が形成され見掛上の誘電率が大きくなった。その理由について解析した。

混合原子価磁性半導体 (La, Ca) MnO₃の電気伝導機構に関する研究 (焼結体). (La_{1-x}Ca_x)MnO₃の強磁性発生の機構を明らかにする目的で磁化率, 電気伝導度, 比熱測定を行い、それから得られた磁気転移点より高温側でのキャリアの局在化状態, 電気伝導機構について考察した。なお、試料のキャラクタリゼーションを明確にすべく電子回折, X線回折測定を行った。

1.3 研究グループ構成員

タンタル酸リチウム (LiTaO₃) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第10研究グループ 昭和55年4月発足

総合研究官 嶋津正司 (55年4月～61年3月)

主任研究官 月岡正至 (58年4月～61年3月)

宮沢靖人 (55年4月～61年3月)

村松国孝 (同 上)

田中順三 (同 上)

(59年9月～60年9月渡佛)

研究員 森 泰道 (55年4月～61年3月)

客員研究官 上江洲由晃 (55年4月～61年3月)

小林信之 (55年4月～57年3月,
60年4月～61年3月)

中村哲郎 (58年4月～60年3月)

1.4 電気光学結晶研究会 (昭和54年度発足)

回	年月日	議 題	出 席 者
3	55. 5. 14	チョクラルスキ法	小林 信之 (富山大学) 小林 謙三 (早稲田大学) 南日 康夫 (筑波大学) 上江洲由晃 (早稲田大学)
4	57. 7. 22	最近のオプトエレクトロニクス材料について	藤井 義正 (電子技術総合研究所) 小林 謙三 (早稲田大学) 作道恒太郎 (筑波大学) 上江洲由晃 (早稲田大学) 小林 信之 (富山大学)
5	58. 7. 19	強誘電体における種々の相転移に関するランドウアプローチ	B.A. ストルコフ (モスクワ大学) 小林 謙三 (早稲田大学) 上江洲由晃 (早稲田大学)
6	59. 1. 19	固溶体を形成しない結晶中のイオン交換とイオン拡散	安藤 健 (九州大学) 飯尾 勝矩 (東京工業大学) 上江洲由晃 (早稲田大学) 大野 英雄 (原子力研究所) 小林 謙三 (早稲田大学) 中村 哲朗 (東京工業大学) 安井 至 (東京大学) 吉村 昌弘 (東京工業大学)
7	60. 6. 19	LiNbO ₃ の結晶成長と評価	芦田 佐吉 (日立製作所) 小林 信之 (富山大学) 武居 文彦 (分子研究所) 藤井 正義 (住友金属鉱山電子材料研究所)
8	60. 11. 26	酸化物の欠陥構造と電子材料特性	J.F. ボマール (フランスENSCI) Y-M. ベラッシュュ (日佛工業技術協会)

1.5 執筆分担

各章の担当区分は、次のとおりである。

第1章 嶋津正司

第2章 宮沢靖人

第3章 宮沢靖人

第4章 宮沢靖人

第5章 嶋津正司

第6章 嶋津正司

第7章 月岡正至

第8章 田中順三

第9章 田中順三

2. Cz法によるLiTaO₃単結晶の育成

2, 3, 4章は密接に関係する

2.1 はじめに

近年のマイクロエレクトロニクスの発展はめざましいものがあり、この進歩があらゆる分野に大きな影響を与えている。酸化物系の単結晶育成に関して考えてみても種々の新物質探索の研究が盛んに行われていた1960年代、70年代は、物性測定用の比較的小さな単結晶が育成できれば十分であった。ところが現在では、こうした新物質探索のための単結晶育成研究は下火になってきて、主としてオプトエレクトロニクスの分野に用いられる少ない種類の結晶のみが大量に生産されるようになってきた。これにともなって、結晶のサイズも必然的に大型化してきた。かつて実験室レベルで育成していた頃には、25mmφ以下の直径の結晶であったものが、現在では50~100mmφのサイズが普通に育成されるようになってきた。このような結晶径の大口徑化にともない、従来の小口径の結晶育成においては見られなかった特異な現象¹⁾も見い出されるようになり、その原因究明や対応策が施されるようになってきて、酸化物単結晶の育成技術もかなり進歩してきている。このような状況化でLiNbO₃、LiTaO₃のオプティカル・クオリ

ティの単結晶育成を目指しての実験を行ってきたので以下に報告する。

2.2 LiTaO₃単結晶の育成方法

一般に電気光学結晶は回転引き上げ法—Czochralski法(略称Cz法)、浮遊帯溶融法、カイロポラス法、水熱法、フラックス法などいろいろの方法で育成されているが、光学的均一性のすぐれた結晶を育成するには、ごく一部の例外を除いてCz法で育成するのが普通である。LiTaO₃単結晶も米国のベル研究所で1965年にLiNbO₃とともにCz法により育成された。以後20年間にわたり、主要な電気光学結晶の一つとして、結晶品質の向上と大口徑化に向けて、多くの人々によって努力が続けられてきているが、両者を満足する技術はまだ完全には確立されていない。したがってLiTaO₃のオプティカル・クオリティの大口徑結晶の育成は、現状ではかなりの困難が予想されるので、とりあえず小口径(25mmφ以下)の結晶育成から試みることにした。以下に育成方法について記す。

まず育成条件の確立であるが、良質単結晶の育成条件確定に関する系統的アプローチを古畑²⁾が流れ図の形にまとめたものを図1に示す。この流れ図にそってLiTaO₃の結晶育成の問題点を以下

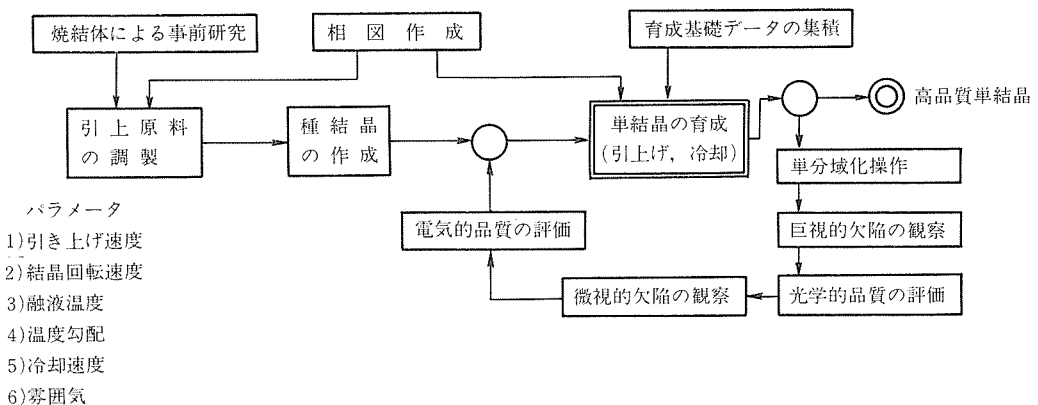


図1 単結晶育成のための系統的アプローチ

に述べる。

2.2.1 相 図

相図は結晶育成においてのもっとも重要な情報の一つである。コングルエント溶解するか否か、固溶領域が存在するかどうか、あるいは相転移の有無などの基本的な情報が得られる。ベル研で最初に LiTaO_3 が育成された時点では固溶領域は存在しないと考えられていたが、その後 LiNbO_3 に固溶領域が存在することが見い出されて、コングルエント組成と化学量論的組成にずれのあることがわかり、コングルエント組成で育成する方が良質結晶になることが確かめられてから、 LiTaO_3 でも同様に固溶領域の存在が推定されるようになった。Miyazawa et al¹⁹⁾は、キュリー温度の組成依存性を利用し、コングルエント組成が、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Ta}_2\text{O}_5) = 48.75\%$ であると結論づけた。この組成にした融液より育成した単結晶は光学的均質性が優れていると報告されている。これはコングルエント溶解組成で結晶育成を行うと、融液組成と結晶組成が等しいため、原理的には常に均質な単結晶が得られることと対応している。実際には原料に用いる LiCO_3 の灼熱減量を正確に測定することが困難であるので正確にコングルエント組成に原料を混合することは難しい。組成がずれると音速のばらつきにも影響を及ぼすので表面波フィルタにも利用できなくなる。図2に $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 50mole%付近の相図を示す。今回は、この相図をそのまま利用させてもらい、新たな相図の作成は見

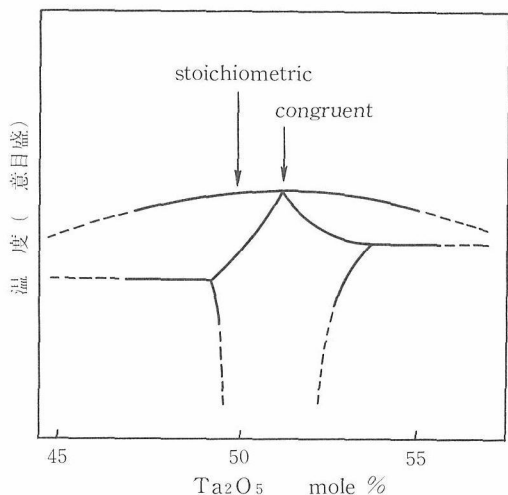


図2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ の相図¹⁹⁾

送った。

2.2.2 育成基礎データの集積

結晶成長そのものは、熱移動と物質移動によってもたらされる。したがって、これらに関連するデータをできるだけ詳しく集積する必要がある。

(1) 結晶中、結晶周辺、融液中の温度分布

LiTaO_3 は非常にクラックの入りやすい結晶である。このクラックの主要な原因は、熱歪みによるもので、この熱歪みは温度分布に依存している。結晶周辺、融液中の温度分布は重要なデータである。特に固液界面近傍の温度分布は、結晶成長に直接寄与するので、是非調べたい。この温度分布を育成中に直接観察するのは技術的困難がともなうので育成前にチェックする。

(2) 融液中および雰囲気ガス中の温度変動

固液界面の温度のふらつきは、結晶中に光学的欠陥であるストリーションの導入や、結晶径の変動や不安定化をひき起こす。これは、融液や雰囲気ガス中の対流に起因することが多いので、保温材等を工夫して、できるだけ抑制することが重要であるが、完全になくすことは困難である。

(3) 固液界面の形状

固液界面の形状は、クラック、気泡、コア、転位などの結晶欠陥と密接な関係がある。結晶回転

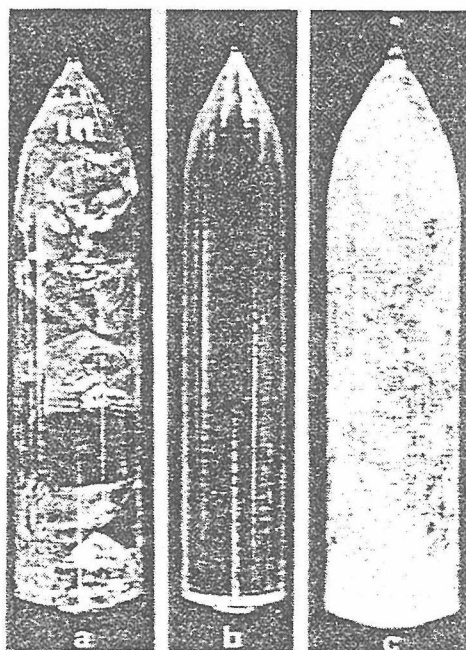


図3 結晶品質の引上方位依存性⁵⁾
(a)x軸 (b)y軸 (c)z軸

数、結晶の引上長、結晶径、固液界面近傍の温度分布等が固液界面形状にどのような影響を及ぼすかを調べることも必要となる。

(4) 成長速度の異方性

結晶の外径の不安定性、ファセットに基づくコア、リニエージ構造、クラックの入りやすさなどは、成長速度の異方性と関連がある。Brandle⁴⁾は、 LiTaO_3 をx軸、y軸、z軸の3つの異なる方位で単結晶を育成した。(図3)その結果y軸方向に引き上げた結晶が、サブグレイン・バウンダリもなく、クラックも発生し難く、高品質の結晶が育成できた。同じ条件でx軸で育成すると大きなクラックが入り、融液中の温度勾配を大きくすると、さらに小傾角境界が発生して、クラックが増大し、逆に極端に低温度勾配下では、直径制御しながら安定な育成を行うことは不可能になる。z軸方向の成長ではクラックの発生がもっとも多く、結晶の品質は最低となった。この結果より、y軸以外の成長では、良質の結晶育成は不可能に思えるが、Matsumura⁵⁾は固液界面近傍の温度勾配を

ゆるくして結晶を育成する方式を考案してx軸引き上げの大口径結晶の育成に成功した。いずれにしても、育成方位が問題にされない場合にはy軸引き上げが望ましい。

2.3 原料の調製

育成用原料の調製で最初に問題にされるのは使用する試薬の純度と含まれている不純物の種類である。不純物によっては、含有量がわずかでも結晶の品質に影響を及ぼし、結晶中にクラックが入る場合もある。光学用の LiTaO_3 を育成する場合には、高純度(99.99%~99.999%)の炭酸リチウム(LiCO_3)と五酸化タantal (Ta_2O_5)を用いる。あらかじめ灼熱減量を調べておき、コングルエント溶融の組成になるように秤量し、できるだけよく混合してからラバー・プレス(1000kg/cm²)で、るつぽにチャージしやすい形に成型してから、仮焼炉中で約1350°Cまでゆっくり昇温し数時間保持してから徐冷することにより、脱炭酸ガスと仮焼を行う。この工程で原料粉末の混合を十分行うこ

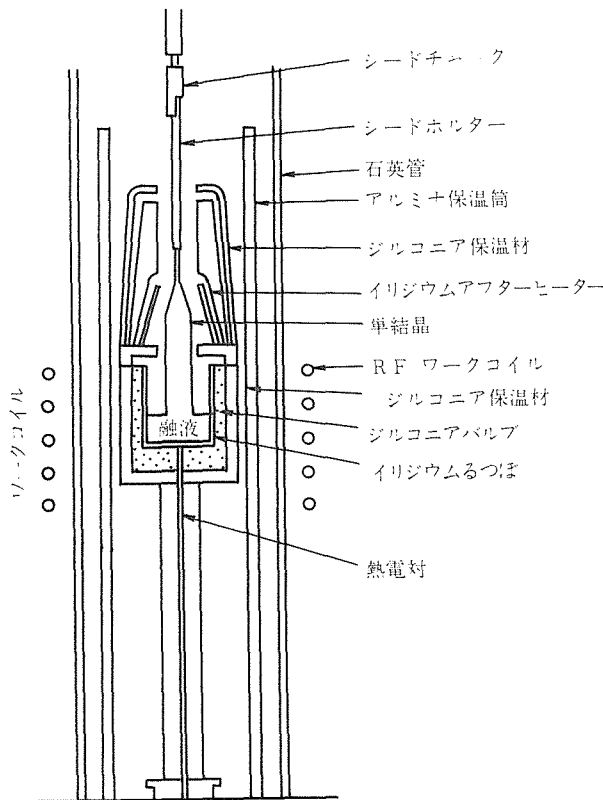


図4 成育炉の概略図

と、原料が汚染されぬよう注意することが必要である。

2.4 単結晶の育成

以上の準備を行ってから単結晶の育成に移る。LiTaO₃単結晶をCz法で育成するには、通常高周波誘導加熱が用いられる。発熱体をかねたるつぼには、イリジウムつぼか白金-ロジウムつぼが用いられるが、白金-ロジウム合金の場合には結晶中にロジウムが混入しやすく、赤褐色に着色するので光学用の用途には使用できないので、イリジウムつぼを使用せざるを得ない。イリジウムつぼの酸化防止のため雰囲気ガスとしてN₂またはArガスを炉内に流す。融液内部および引上げ単結晶が雰囲気ガスにさらされる部分の温度分布を所望の状態に保つため、つぼ上部にはイリジウム製のアフターヒータおよびジルコニア製の保温材を使用する。つぼの周囲にもジルコニア、ジルコニア粉末、アルミナ等の耐火物を充填する。この育成炉の概略図を図4に示す。高周波発振機の出力は可能な限り安定なものを使用した方がよい。ここで用いたものは、通常の定電流制御によるもので、高周波電流の変動が±0.1%以下のものである。発振方式は、最近では固体化したサイリスタ方式のものが効率の面で好まれているようであるが、ここでは旧来の真空管を発振管としたもので、出力は40kW、発振周波数は約100kHzのものである。2.3で準備した原料を、つぼ中に入れ、この発振機でつぼを加熱して、原料を溶融して、種付けの温度より数十度高めに保持して、数時間おいてから、種付け温度に下げ、安定状態になってから種付けを行う。種子結晶は所望の方位（特に理由がなければY軸）に、角柱状に切り出したものを高アルミナの保持棒に白金-ロジウム線を用いてしばりつけるが、アルミナ棒と反応しないように固着部分を白金箔で包む。この種子結晶を融液中に回転しながら2~3mm挿入し、十分なじませてから、回転させたままゆっくり引上げてゆく。その後高周波発振機の出力を調整して、首部（ネックング・ダウン）、肩部（ショルダー）を作り、続いて胴部（ボディ）の形成に入る。結晶育成中の高周波加熱出力の急激な変動や、保温耐火材の変質は、融液の温度変動をもたらす、結晶内部にストリーションや歪を生ずる原因とな

るので、できるだけ短い周期の出力変動を抑制しながら直径を制御する必要がある。現在では直径制御は自動化して行うのが普通になっているので、重量法による自動直径制御装置を開発して使用することにした。

(3.1参照)

育成パラメータとしては、1)結晶引上げ速度、2)結晶回転速度、3)つぼ回転速度、4)温度勾配、5)雰囲気ガスの圧力、流量、等が考えられる。結晶育成に適した引上げ速度は、3~8mm/hr程度である。引上げ速度が大きすぎると結晶中に気泡や析出物が発生しやすくなる。ここでは4mm/hrを標準として用いることにした。

結晶回転数は通常20~40rpm程度が普通に用いられる。回転数の選択にあたり1つ注意しなければならない点としては、流れの反転現象がある。これは結晶の回転による強制対流の強さが、自然対流の強さよりも優勢になる際に対流の流れの向きが急変して起る異常現象(4.1参照)である。この場合には、融液中の温度に振動が生じて強いストリーションを生ずる場合があるので、回転数を変えなければならない。

融液中および、結晶中の温度勾配を小さくすると結晶の受ける熱応力が小さくなり、クラックが入り難くなるが、こんどは結晶径が不安定になりやすく、安定した結晶を成長させることが困難になる⁹⁾。従って、この両方の間に適切な温度勾配領域が存在することになる。通常用いられる固液界面直下の温度勾配は、30~100°C/cm程度である。

光学用の高品質結晶では、前にも述べたが、あまり大きなサイズのものを育成する技術は、まだ確立されていない。20mmφ×70mmℓ程度が限界である。育成技術の進展にともないもっと大きくすることは可能であろう。

また現在の技術では、たとえコングルエント溶解組成でチャージしても、LiTaO₃やLiNbO₃の大口径結晶をチャージ量全部引き上げることは困難である。多くの場合結晶は途中からねじれたり、曲ったりする。特に低温度勾配下で大きなサイズの結晶を引上げる場合に顕著になる。この主要原因は、融液中の温度分布の非円筒対称性と考えられている。この対策については後述する(4.2)。

育成した結晶の写真を図5、典型的育成条件を

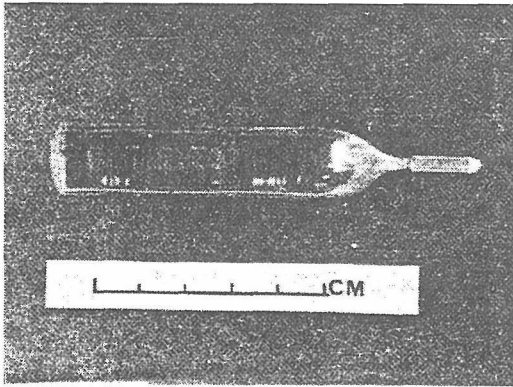


図5 LiTaO₃単結晶例

表1に示す。

2.5 巨視的欠陥の観察

前節のようにして得られた結晶は、先ずクラック、着色、結晶のねじれ、偏析等をよく観察し、写真に撮ったり、記録したりする。LiTaO₃の育成にイリジウムつぼを使用する場合には、不活性ガスの雰囲気下で成長させなければならないので、どうしても酸素vacancyが生じやすく、結晶は淡いかった色に着色している。この結晶を再加熱して1300°C位からアニールすると無色透明となるが、ロジウムが入りこんで着色した結晶は色が消えない。またこのアニーリングは結晶中の残留歪みを除去する効果もあるので望ましい。

2.6 単分域化操作

LiTaO₃は強誘電体であり、多分域構造をとるので、このままでは光学用途に使えないので単分域化する必要がある。それにはLiTaO₃のキューリー点(約650°C)近傍まで加熱し、電場をかけてから冷却すればよい。電極剤として、白金、銀-パラジウム等を用いる。

2.7 光学的品質の評価

単結晶を切断研磨して平行板にしてから透過率、消光比、光散乱、屈折率の不均一性(ストリーション、セル構造)等を調べる。また表面波フィルターなどの用途では音速の測定も品質評価の良い基準となり得る。

表1 LiTaO₃の結晶特性¹⁰⁾

用途	光変調素子, 焦電素子
LiTaO ₃ 結晶(単一分域化)の結晶常数	
キューリー温度	620°C
密度	7.3g/cm ³
硬度	5.5(モース)
結晶対称性	菱面体晶系
格子定数	空間群C _{3v} ⁶ -R3C a _R = 5.474 Å a = 56'10' (六法晶系表示では a _H = 5.1543 Å c _H = 13.784 Å)
屈折率	n ₀ = 2.175 n ₆ = 2.180 (632.8nmの測定値)
誘電率	E ₃₃ = 46 E ₁₁ = 53
一次電気光学係数	r ₃₃ = 9.17 × 10 ⁻⁷ cm/stat-Volt r ₁₁ = 2.1 × 10 ⁻⁷ cm/stat-Volt 1.007r ₃₃ -r ₁₃ = 7.1 × 10 ⁻⁷ cm/stat-Volt

2.8 微視的欠陥の観察

2.7の評価を終了した結晶はX線トポグラフ等で転位や、サブグレイン・バウンダリ、その他の微小欠陥を調べるのがよい。ただ現状では、LiTaO₃, LiNbO₃等の転位密度は相当高く、また低転位化の努力もあまりなされていない。この転位密度がどの程度光学特性に効いてくるのかは今後の研究に待たなければならない。

2.9 育成条件の洗練化

以上のような評価結果を単結晶育成にフィードバックして、育成パラメータを少しずつ変化させて、結晶品質の向上する方向を探していくことにより、最適な育成条件に収束させていく。この育成→評価→育成のフィードバックループの繰返しだが、廻り道のようにも高品質結晶育成の常道である。ただしこの方法では、最適育成条件を探すまでには多大の労力と時間を要するので、必ずしも最適条件まで到達できるとは限らない。

3. LiTaO_3 単結晶の直径自動制御法

Cz法による単結晶の育成は、数ある結晶成長法の中でも成長速度がかなり速い方にランクされている。それでも一本の結晶を育成するのに数日から2週間を要する場合もある長時間のプロセスである。その全行程を観察しながら制御やデータ集録を行うのは大変である。そこで省力化がはかられてきて、直径の制御は、現在では自動直径制御法を用いるのが普通になってきている。酸化物単結晶の場合の直径自動制御には、1)結晶もしくはるつぼ重量法、2)光学法の2つの方法が実用化されている。しかし、現在一般に使用されているのは1)の結晶重量法である。この方法を採用して十年以上結晶を育成してきたので、少し改良して LiTaO_3 の育成に用いることにした。当初は、アナログ方式で制御してきたが、現在はデジタル制御の時代なのでDDC (direct digital control) を行うことにした。さいわいマイクロエレクトロニクスの急速な進展により、高性能のパーソナル・

コンピュータが安価に入手できる時代になったので、これを利用することにした。制御装置の概略図を図6に示す。

制御装置の基本部分は、引上げ結晶の単位時間当りの重量変化を検出して、結晶の断面積を算出し、所定の断面積で成長するように高周波発振機の実出力を制御する簡な単ループのフィード・バック制御である。引上げ速度、結晶回転速度は、直接ステッピング・モーターで制御することも考えたが、結局はD/A変換器に発生させた直流電圧を直流サーボモーターに加えることで制御する方式に落ち着いた。引上げ長は、ロータリー・エンコーダーからのパルスを計数して算出する方式で $10\mu\text{m}$ の分解能を有している。そのほか、温度、引上げ速度、結晶回転速度などのデータは、各センサーを通して直流電圧に変換したものをスキャナーで切り換えてデジタル電圧計で読み取るようにした。

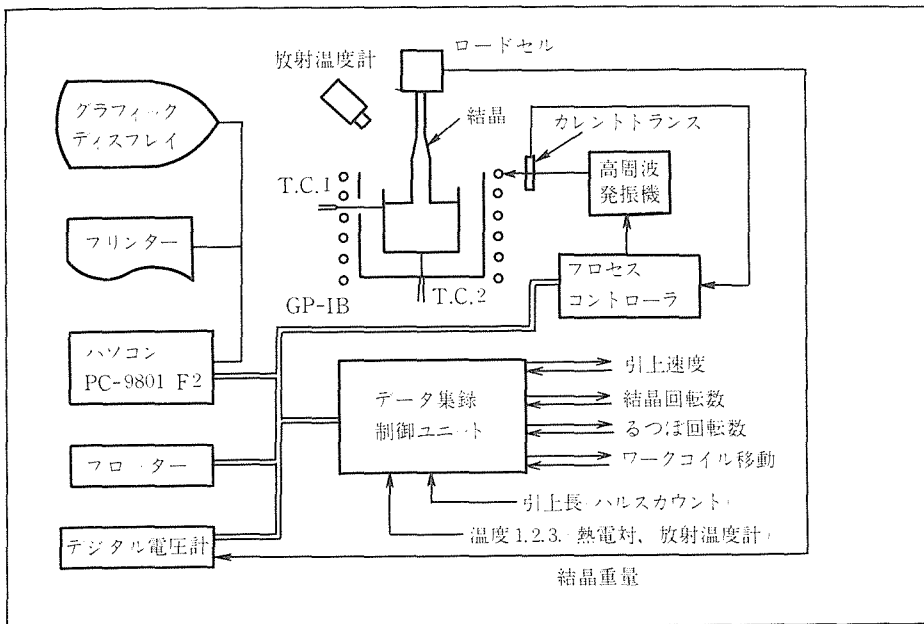


図6 結晶自動引き上げ装置の構成

パソコンを計測制御用に利用する場合に、外界の現象を各種センサーを通して電圧や周波数に変換したものを、パソコン側にデジタル信号として伝送するインターフェースが必ず必要になる。この際、汎用性をもたせるには、できるだけ標準規格のものを採用するのがよい。ここではIEEE-488 (GP-IB) を用い、それが使用できない場合にのみRS-232C規格を採用した。それが図6のシステムである。このハードウェアを動かすソフトウェアであるが、用いたパソコンの上に搭載できる標準オペレーティングシステムがMS-DOSであったので、このOSの上で動くC言語で大部分のプログラムを書き、全体をいくつかの関数モジュールに細分化し、主プログラムから呼び出す形式にした。この結果、プログラムが読みやすくなり、保守しやすくなった。GP-IBのドライバプログラムはアセンブ語を併用している。結晶の直径制御のためのアルゴリズムは古典的なPID制御方式を採用した。比較的単純な単一ループの

フィード・バック・システムであったので、この程度のもので一応うまく動作したが、もう少し複雑な装置になり、多変数の制御を行いたい場合には、これでは間に合わなくなる。所定の時間内に多変数の制御を行うには、高速のCPUを用い、実時間多重タスクのOS (例えばiRMX-86) などを使用する必要がある。また制御のアルゴリズムも現代制御論による状態変数フィード・バック法¹⁾を採用すればよいと思われる。現在、前述のシステムにiRMX-86オペレーティング・システムとハイブリッドC言語を搭載して、状態変数フィード・バック法によるプログラムの開発を進めている。また液面降下速度に連動させてワークコイルの移動を行うことにより熱的環境の変化を制御する効果がある。現在つば回転は酸化物単結晶育成にはほとんど用いられていないが固液界面の形状制御、回転によるストリーションの減少等に利用できると思われる。

4. LiTaO₃単結晶育成上のいくつかの問題点

4.1 固液界面の形状について

固液界面の形状は、融液中の温度分布によって支配されるが、酸化物のような一般的にプランドル数の大きな融体では、この温度分布は融液中の流れによって大きな影響を受ける。結晶に与える回転の速度と結晶の直径が融液中の強制対流の強さを決め、これと融液中の密度差によって生じる自然対流の強さとの兼ね合いで、酸化物特有の流れの反転による固液界面形状の急変現象が起きることがよく知られている。LiTaO₃では、この急変現象の報告はないが、結晶径を大きくしていくと、流れの反転する近傍で、るつぼに接触させた熱電対の出力電圧の規則的な振動が観測された。またこの領域では、結晶外径にも強い縞模様が表れた。これは融液の温度変動によるストリエーションである。このストリエーションを無くすには結晶回転速度を大きくするか小さくすればよい。回転速度を大きくすると固液界面は融液に対して凹状になり、回転速度を小さくすると界面形状は融液に対して凸状となる。界面形状が融液に対して凹状の方が気泡が入り難いという報告がある⁽⁶⁾。強制対流を優勢（界面形状が凹）にして結晶を育成すると、低温度勾配の場合には結晶径の制御が困難になる場合が多く、結晶のねじれも発生しやすくなる。従って一般には、界面形状が融液に対してやや凸状にして引上げるのがよいと思われる。この界面形状をほぼ一定に保つには、育成中に結晶回転速度を徐々に小さくして行く操作が必要に

なってくる。

4.2 結晶のねじれ現象

LiTaO₃やLiNbO₃等の酸化物結晶育成中に、結晶の外形が円柱状からずれ曲がれ、長靴型やらせん状になる⁽⁷⁾場合がよくあり、融液全部を引上げることは大変難しい。Kobayashi⁽⁸⁾は、その成長条件を調査して、融液中の流れが強制対流が優勢の場合に発生しており、るつぼ中の温度分布の非円筒対称性による形状不安定であると推定した。したがって、るつぼ周囲の熱環境をできるだけ円筒対称に近づけ、回転速度を小さくするか、結晶径を小さくして、自然対流が優勢な領域で結晶を育成すればよい。こうすると前項にも関連している自然対流と強制対流が共存する場合に幅広い過冷却領域が融液表面上の結晶と融液の境界にできて、直径制御が困難になる現象⁽⁹⁾も避けることができよう。

参考文献

- 1) 小林信之, 日本結晶成長学会誌, 9, 1 (1982)
- 2) 古畑芳男, 日本結晶成長学会誌, 3, 1 (1976)
- 3) S. Miyazawa, H. Iwasaki, J. Cryst Growth, 10, 76 (1971)
- 4) C. D. Brandle, D. C. Miller, J. Cryst. Growth 24—25, 432 (1974)
- 5) S. Matsumura, J. Cryst. Growth, 51, 41 (1981)
- 6) S. Miyazawa, J. Cryst Growth, 49, 515 (1980)
- 7) 宮沢靖人, 固体物理, 17, 217 (1982)
- 8) 小林信之, 応用物理, 51, 1206 (1982)
- 9) N. Kobayashi, J. Cryst Growth, 55, 339 (1981)

5. 鉄を添加したニオブ酸リチウム結晶の光誘起 複屈折変化^{51, 52)}

5.1 はじめに

ニオブ酸リチウム (LiNbO_3 ; 略号LN)⁴¹⁾は、当初、光変調素子(結晶)として利用されたが、使用中に光損傷(optical damage)を生じ問題であるとされた。現在工業的に利用されているのは congruent組成LN単結晶であり、テレビ・ビデオの中間周波数フィルタ(表面波フィルタ)のwaferとして利用されているのみであり、光学的には未だ実用化されていない。1960年代後半に、Bell Telephone Lab. (USA)の研究グループによってLNに関し種々の観点から精力的に研究が行われた^{1-5,7-10)}。すなわち、単結晶育成、結晶構造解析、LNの固溶領域、その領域内での組成変化に伴うCurie温度の変化(Li_2O 含有比の大きい方がCurie温度が高い)、ならびに光損傷などである。そのグループの1人であるF.S. Chen (1968, 1969)^{8,11)}は光損傷が屈折率変化として現われることを明らかにし^{b)}、その現象がホログラフィック光メモリ記録材料に適する可能性のあることを示した(彼が示したのは2次元ホログラムである)。当時のLN単結晶の化学的純度は現在のそれに比べ劣っていたと推定される。屈折率変化が明確におこる要因として不純物(Feなど)の介在が必要であることは現在では明らかにされている。しかし、不純物がなければLN結晶は屈折率変化を全く生じないか否かは明らかにされていない。Chen

以後、多くの研究者によってLNの屈折率変化に関する研究がなされてきているが、それらについて、武藤・岡本(1975)²⁸⁾、吉野・犬石、(1975)⁴⁹⁾、Fridkin(1979)⁴⁸⁾、および三橋・島田(1980)⁴²⁾などによる総説がある。

LNの光誘起複屈折変化(photoinduced birefringence change; PIBC)の機構については、Chen説、Glass説などがある。Chen(1968)はその変化を光電流の結晶空間変調にもとづく電気光学効果(分極変化による屈折率変化)としており、Glassら(1974, 1975)^{27,29)}は焦電体の不純物近傍における局所的非対称性にもとづくbulk photovoltaic effectであるとしている。しかし、これらの説は不十分であるとする批判もあり、統一的一致した結論には達していない^{40,44,45,46,48)}。Chen説にしてもGlass説にしても光電流の存在を前提にしている点では共通しており、分極変化に伴って屈折率変化がおこることは至極当然のことであろう。しかし、その光電導度は $10^{-12} \sim 10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ という小さな値であり、その起電力は $10^3 \sim 10^5 \text{V}$ という極めて大きな値であってLNのバンドギャップ(約4eV)を遙かに越える大きな起電力である。この現象は半導体のp-n接合面で見られるphotovoltaic effectとは本質的に異なるものであって、LNのバルク自身(前述の局所的非対称性)によるものであり、Glassらは“bulk photovoltaic effect”と名づけた。

a) LiNbO_3 は化学量論的組成であるが、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相図におけるcongruent melting組成は非化学量論的組成($\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 48.6/51.4$ モル比)であり、更にこの組成の近傍に固溶領域をもつ。略号LNはこれらの組成を含めた代表的記号として用いられている。LNは室温において：強誘電体、三方晶系 $C_{3v}-R3c$ (点群3m)、イルメナイト型構造、光学的1軸負号結晶；理想構造モデルではLiまたはNbを中心とする酸素8面体(6配位)が面を共有してc軸方向に積み重なっているが、その重なりは中心イオンでいうとLi-Nb-空-Li-Nb-空の順序になっている；実際の構造ではNbは6配位イオンとみてよいがLiは3配位イオンと見做される。congruent組成のLN：融点 $1250^\circ \sim 1270^\circ\text{C}$ 、Curie温度 $1210^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ 。(文献4, 5, 19)

b) Chenは次のことがらをも明らかにしている。照射光(レーザー)をc軸に平行に入射させたときは屈折率変化がおこらないで、c軸に垂直に入射させたときに屈折率変化が最も明らかにあらわれる。レーザービームを結晶板の局所に照射したときに照射部に屈折率変化を生じるが、全面照射の場合には変化がおこらない。この変化について、常光屈折率は不変であり、異常光屈折率のみが変化し、結果として複屈折変化がおこる。この変化を消去するには、結晶を約 170°C 以上に加熱するか、結晶板全面を強力紫外線で照射すればよい。

本研究では、PIBCの機構を解明する以前に、試料の酸化・還元の状態によって複屈折変化の挙動が非常に異なるという実験的事実を示すことを目的とする。従来、この点を明らかにすることなく機構を論ずるものが多いようである。

本研究の特徴は次の諸点にある。(1) 光照射によるPIBCを時間に対し連続的に測定記録できる高精度測定装置(原理はセナルモン法)を試作した⁹⁾。(2) PIBC測定に供する試料について、単結晶のドメイン乱れの部分を切断除去するなどの注意を払った。(3) 試料の酸化・還元状態によってPIBCの挙動が著しく異なることを明らかにした。(4) LN (undoped) ではPIBCの値は小さく(10⁻⁶以下)無視できる程度であった:酸化LNは光変調素子に利用できるのではないかと思われる。(5) 照射によって生じたPIBCの大きさが照射停止後もそのまま長時間維持できるようなLN:Fe(酸化処理)試料を作ることができた:これは無色透明(または帯淡黄色)でホログラフィック記録材料として役立つ可能性があると思われる。(6) PIBCの機構につき、LN:Feの酸化・還元状態によって、優位に立つ機構の種類が異なるのではないかという疑問を生じた。

5.2 試料

光誘起複屈折変化(PIBC)測定試料は以下の各項に示す点に留意し作製した。

5.2.1 原料と調合

単結晶はCz(Czochralski)法によって育成された。原料試薬はLi₂CO₃、Nb₂O₅、およびFe₂O₃であり、いずれも化学純度99.99 wt%である(Table 2)⁹⁾。Li₂O-Nb₂O₅系相図¹⁹⁾によれば、congruent組成のLNはLi₂O/Nb₂O₅=0.486/0.514モル比であり、その近傍に固溶領域がある。Fe添加の有無にかかわらず、単結晶育成の原料はこの比を保つように調合された(Table 2)⁹⁾。

Table 1 Molar ratio of Fe-doped lithium niobate. Fe = 0.1wt%.

Li ₂ O	0.486	0.48534228
Nb ₂ O ₅	0.514	0.51330438
Fe ₂ O ₃	0.00135517	0.00135334
Total	1.00135517	1

The molar ratio of Li₂O to Nb₂O₅ in the congruent melting of lithium niobate is 0.486 to 0.514.

Table 2 Starting materials for the growth of single crystals LN (undoped) and LN:Fe.

Chemical reagents	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ C ₅	Fe ₂ O ₃
Manufactory	Honjo	Herman C.	Koojundo
Co.	Chemical, Japan	Stark, Germany	Chemical, Japan
Purity (Weight %)	99.99	99.99	99.99
Molar ratio	0.486	0.514	0.0013552

5.2.2 化学式

Congruent組成のLNは非化学量論的組成でもあり、実際に育成された結晶の酸素の定量分析は難かしいので、真の化学式または構造式を示すことは困難である。ここでは或る種の仮定をおいて化学式を推論するにとどめる。LN中のNbが構造的にすべてNb-siteのみを占めて満席にすると仮定すると(註a)、化学式はLi_{1/2}Nb⁵⁺O_x²⁻ (k=0.945525, x=2.972762)となり、Li-siteとO-siteに点欠陥が存在することになる⁹⁾。

一方、LN:Feの場合、FeがLi-site、Nb-siteのいずれを占めるかについて異論があるが⁹⁾、大方の見方に従ってFeはLi-siteを占めると仮定する^{9,14,20,43)}。ここで、LNの基本構造を変えることなくFeを添加しうる上限濃度を見積ってみる。そのためには化学式上で酸素欠損のないFe³⁺または

c) 日本分光工業株式会社および神津精機株式会社が製作。

d) 純度が99.99%以下では表面波フィルタ(LN)または光学結晶としては不適であるといわれている。

e) 化学量論的組成(Li₂O/Nb₂O₅=0.5/0.5)の原料でCz育成を行うと、育成中の結晶はひび割れてしまう。原料に含まれる水分の秤定を行っておく必要があるが、Li₂CO₃では熱天秤測定であらわれる減量温度(400°~500°C以上)よりも低温において脱炭酸ガス分解の生じているおそれがあるので注意する必要がある。

f) LNにdislocationのあること(10³本/mm)は実証されているが、点欠陥についての実証報告はなく、その欠陥モデルの提案があるにすぎない¹²⁾。粉末ピクノメータ法によって点欠陥を推論することは、その測定精度からいって不可能であった。

g) イオン半径からのみの考察では、FeはLi-siteまたはNb-siteのいずれにも入りうるであろう。Nb⁵⁺(VI)=0.78 Å, Li⁺(VI)=0.74, Li⁺(IV)=0.59, Fe³⁺(VI, low spin)=0.55, Fe²⁺(VI, I.S.)=0.61, S(Shannon)⁵⁰⁾。

Table 3 Experimental conditions for the growth of single crystals, LN (undoped) and LN : Fe, by Czochralski technique.

Crucible (circular cylinder)	Pure Pt, 50 ϕ , 50h, 1.5t (mm)
After-heater (circular truncated cone)	Pure Pt, 35 ϕ , 55 ϕ , 50h (mm)
Temperature on surface of the melt during growth	1300°C in air
Size of seed crystal	4, 4, 70 (length) (mm)
Rates of pulling up and rotation for crystal growth	(LN) : 4 mm/hr, 40rpm (LN : Fe) : 2 mm/hr, 30 rpm
Melting temperature	(LN) : 1250 °C
Annealing temperature	1050°C, 56 hr, in air
Rates of heating up and cooling down in annealing	100°C/hr in both
Size and color of the boule of as-grown crystal	20 ϕ , 60-70 (length) (mm), (LN) : colorless transparent, (LN : Fe) : brownish black or reddish black

Fe²⁺の添加量を計算すればよい (Li₂O/Nb₂O₅ = 0.486/0.514の比は維持させる)。すなわち, Li_kFe_yNbO₃の形をとるものとする。このとき, 化学式はそれぞれ, Li_kFe_y³⁺Nb⁵⁺O₃^{z-} ($k=0.945525$, $y=0.0181583$) および Li_kFe_z²⁺Nb⁵⁺O₃^{z-} (k = 同前, $z=0.0272375$) となる。これ以上のFe添加量では構造がLN型を保ち難く, (LN : Fe) + Fe₂O₃ (or FeO) などの混相になるおそれがある。FeはFe³⁺やFe²⁺の形でLN内に入ると想像されるが, いずれの原子価をとるかは不明であるから, 安全な上限として $Y=0.0181583$ をとればよい。この上限に対応するFe濃度は約0.68wt%である¹⁾。

本研究では, LN : FeのFe添加濃度が0.1wt%になるように原料調合した (Tables 1,2)。実際に, 単結晶のX線回折像を調べた結果, LNの基本構造を維持していることがわかった。Fe=0.1wt%に関する化学式はLi_kFe_pNb⁵⁺O_q^{z-} (k = 同前, $p=0.002636$, $q=2.976716$ (Fe³⁺), $q=2.975399$ (Fe²⁺)) となる。Feの分布濃度は平均して単位格子約380個に1個の割合でFeが存在することになる。Li-siteの点欠陥は単位格子約19個に1個であり, O-siteの点欠陥は単位格子約125個に1個の割合である。Feの濃度はLi-siteやO-siteの欠陥濃度よりも遙かに低い。このことはPIBCの機構を考えるときに, Feの存在のみで論ずることの危険性を思わせる。

5.2.3 単結晶育成

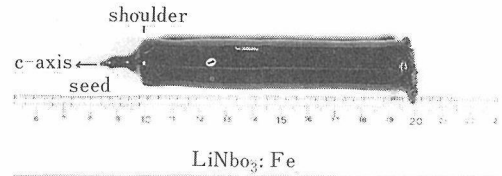


Fig. 1 Single crystal LN : Fe grown by Cz technique.

Cz法によってLNおよびLN : Feの単結晶を育成した (Table 3, Fig. 1)。種子結晶 (LN) の方位はc軸である。ADC (自動直径制御装置) により直径約20mmの結晶を育成した。Fe添加の場合は無添加の場合に比べ引上速度を遅くしないと育成中の結晶がひび割れた。育成中の雰囲気は自然流を伴う大気であったが, as-grown単結晶の色はLNが無色透明, LN : Feが褐黒色であった。as-grown LN : Fe単結晶丸棒 (boule) を大気流中・1000°C・7日間加熱処理したが, その褐黒色が褪せて見えることはなかった¹⁾。しかし, 薄板を同様に加熱処理すると明らかに褪色がみられ (褐黒色から帯淡黄色または無色へと変化した), 結晶内への酸素の拡散距離に限界のあることがわかる。薄板の厚さと色の変化との関係から, この限界距

h) $y [\text{Fe}] \times 100 / \{k [\text{Li}] + y [\text{Fe}] + [\text{Nb}] + 3 [\text{O}]\} \approx 0.68\text{wt}\%$, [] は原子量。

i) 褐黒色はLN : Feが還元状態 (Fe²⁺) であることを意味する (光吸収スペクトルとの対応)²⁰⁾。

離は約250ミクロン程度と思われる。このことは後で詳述する。

5.2.4 単結晶のドメイン構造の乱れ

LNのドメイン構造についてはNiizekiら(1967)^{6,18)}が詳細に報告している。本研究では、ドメイン構造乱れ自身を観察するのが目的ではなく、その乱れの部分を切断除去するのが目的である。乱れないLNおよびLN:Feのドメインはc軸に平行である。c軸に垂直な輪切り面をHF/HNO₃(1/2容)混液中で数分間加熱腐蝕するとき、+c(001)面は腐蝕され難く、-c(001)面は腐蝕され易いので、ドメインの分極の正負を判定できる。

単結晶の乱れの集中する部分は2つある。1つは結晶外周部で厚さ約1mm以下の表皮層であり、他の1つは種子結晶近傍の部分である。両者共にポーリングを行う場合に結晶のひび割れの原因となり、またPIBC測定試料として不適の部分であって、予め除去しておくべき部分である。前者(表皮)は育成引上中に結晶の外周部が内部よりも急冷されるために内部とは異質のものとして生ずる(蝕像によって容易に表皮をみることができる)。この表皮現象はLNに限ったことでなく他の物質についてもCz法育成結晶において一般的にみられる現象である。後者(種子結晶近傍)のドメイン構造乱れは結晶成長中の固液界面の対流や

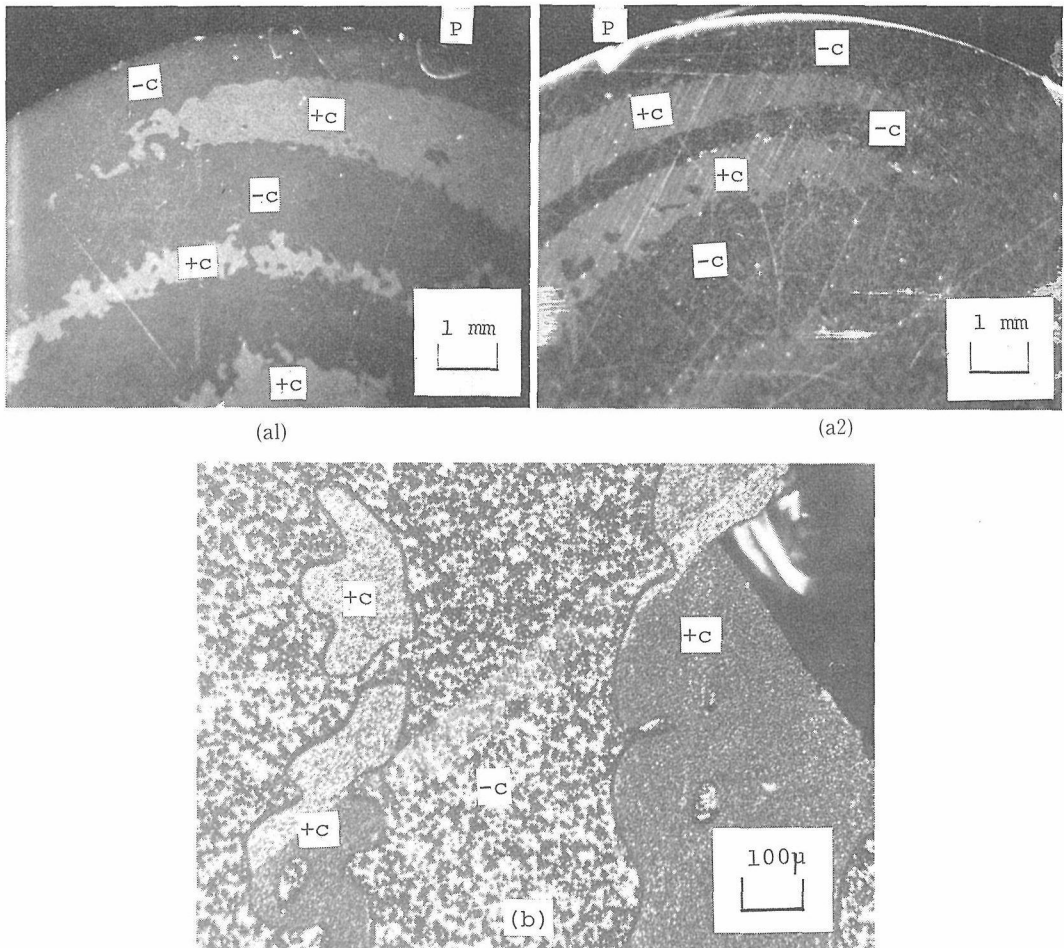


Fig. 2 Optical reflection micrographs of the etched surface in a thin section (1 mm thick) of the LN:Fe crystal. The section was cut at the 10mm level from shoulder along c-axis. The c-axis is perpendicular to this sheet. The mark P is an identical location related with front and rear surfaces.

結晶化が定常状態に達していないために生じるものであり、LNに特有な現象ではなく強誘電体全般にみられる。この乱れは、筆者らの結晶では肩から成長軸方向に沿って15~20mmに及んでいた。このことは、結晶丸棒 (boule) を肩の部分より順次輪切りにしてその面の蝕像を観察することによって判断できる。Fig. 2は肩から10mm離れた位置の輪切面の蝕像 (反射顕微鏡写真) である。同図a1とa2とは厚さ1mmの輪切り円板の表裏である。点Pは表裏対応同一点を示す。表裏での+cと-cとの対応が全くないことからドメインが乱れていることがわかる。同図bは蝕像を拡大したもの

であり、+c部は腐蝕されず凸丘をなしており、-c部は腐蝕されて凹地となり一面に三角錐丘の散在していることがわかる。一方、Fig 3は肩から20mm離れた輪切り面の蝕像であり、全面にわたって一様な蝕像となっておりドメイン乱れのないことがわかる。このポーリングの結果は、Fig. 4のように、表は全面+cであり裏は全面-cとなっていて単一ドメイン化されていることがわかる。ポーリング電圧 (D.C.) は数V~十数V/cmであり、Curie温度直下に保って一晚中電圧印加して単一ドメイン化した。

5.2.5 PIBC測定試料

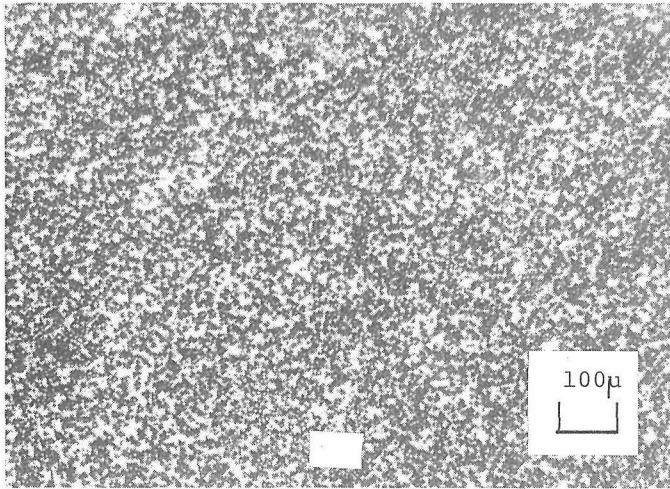


Fig. 3 Optical reflection micrograph of the etched surface in a section of the LN : Fe crystal. The section was cut at the 20 mm level from shoulder.

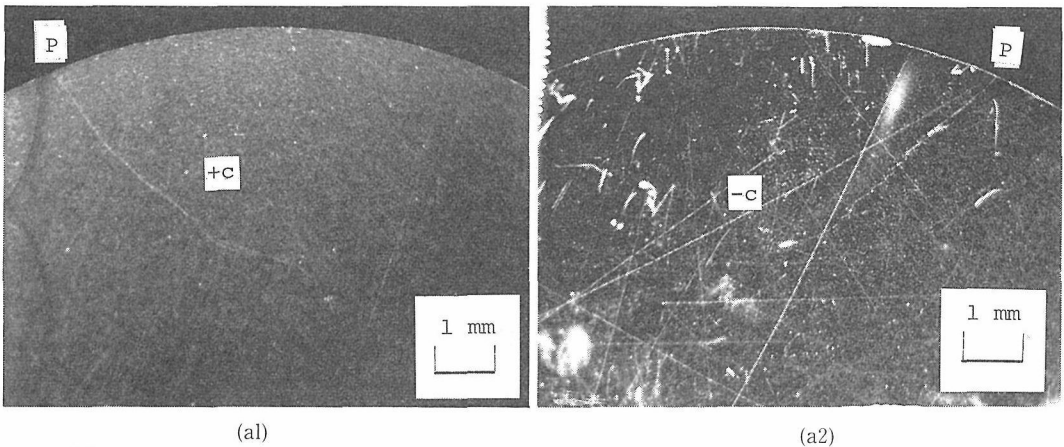


Fig. 4 Optical reflection micrographs of the etched surface in the 20 mm level section (1 mm thick) of the LN : Fe crystal after electric poling treatment. The micrographs show that this section has single domain in the whole area.

Table 4 Samples for the measurement of photoinduced birefringence change.

Sample No. (boule No.)	Remarks	Thickness of thin section plate
1 (82-0)	LN (undoped), colorless transparent.	236 (μm),//
2 (82-0)	LN (undoped), black color. This sample is the same plate as No. 1, but it was reduced in the flowing mixed gas of H_2/CO_2 (=10/10 volume ratio) at 1000 °C for 24 hr.	236
3 (82-1)	LN : Fe ④ as-grown, brown color.	418, // (100)
4 (82-1)	LN : Fe ③ yellow color. This is the same plate as No. 3, but it was insufficiently oxidized in the flowing mixed gas of H_2/CO_2 (=1/20) at 1000 °C for 24 hr.	418
5 (82-1)	LN : Fe ② slightly yellowish color. This is the same plate as No. 4, but it was oxidized in air at 1000 °C for 56 hr.	418
6 (82-1)	LN : Fe ① colorless transparent. This is the plate polished into 86 μm from 418 μm (No. 5), and then it was more oxidized in air at 1000 °C for 56 hr.	86
7 (82-1)	LN : Fe ⑤ black color. This is the same plate as No. 6, but it was reduced in the flowing mixed gas of H_2/CO_2 (10/10) at 1000°C for 24 hr.	86

Oxidation degree : ①>②>③>④>⑤ (⑤ : the most reduced sample)

註 b に述べた理由により、c 軸に平行に切断研磨した平行平板結晶を PIBC 測定試料とした (Table 4)。試料板の厚み (d) の測定誤差は $\pm 0.5 \mu\text{m}$ である。表に示したように $d=236 \mu\text{m}$, $d=418$, および $d=86$ であり、平板面は c 軸に平行な (100) 面である。切断方向は背面反射 X 線ラウエ法によって定めた。後節で述べるように、 d の大きい方が複屈折測定計算誤差は小さくなるが、酸化・還元処理を行うこと (2.3 参照), および有色試料に対する測定光 (He-Ne レーザ) の透光度の関係から d を小さくした。酸化・還元が試料内部まで一様に行われるためには $d < 500 \mu\text{m}$ にする必要があった。

LN : Fe に関しては全く同一の結晶板を試料として繰り返し用いた (不純物濃度分布の不均質を

おそれたからである)。すなわち、Table 4 において、No. 3 (as-grown) から No. 7 への順序で PIBC 測定実験を行った。各測定とも終了後に表に示すような 1000°C 処理を行っているので Ar レーザによる光損傷が試料に残ることなく消去されている (註 b)。No. 6 は No. 5 を研磨によって $d=418 \mu\text{m}$ から $d=86 \mu\text{m}$ へと薄くしたものであり、酸化を完全にすることに心掛けた。

Fig. 5 は試料結晶板の透光度 (transmittance) T を、Fig. 6 は吸光度 (absorption) A を示す^{j)}。図中の曲線番号は Table 4 の試料番号に一致する。Fig. 5 において、No. 4 試料の曲線を省略したが、曲線(3)(5)の中間に位置する。いずれの曲線も、正確には、 $\lambda=310 \text{ nm}$ (4.00eV) において $T=0$ に達しており、この吸収端の値 (4.00eV) はバンド

j) Recording spectrophotometer の光源の分光は格子によらずプリズムによっているので、試料への入射光は非偏光である見做してよい。 $T=I/I_0$, $A=\log(1/T)$, Fig. 5 はすべて $d=418 \mu\text{m}$ に換算された値である。
 $I/I_0=\exp(-\alpha \cdot d)$ によって $d=418$ の T 値に換算した。

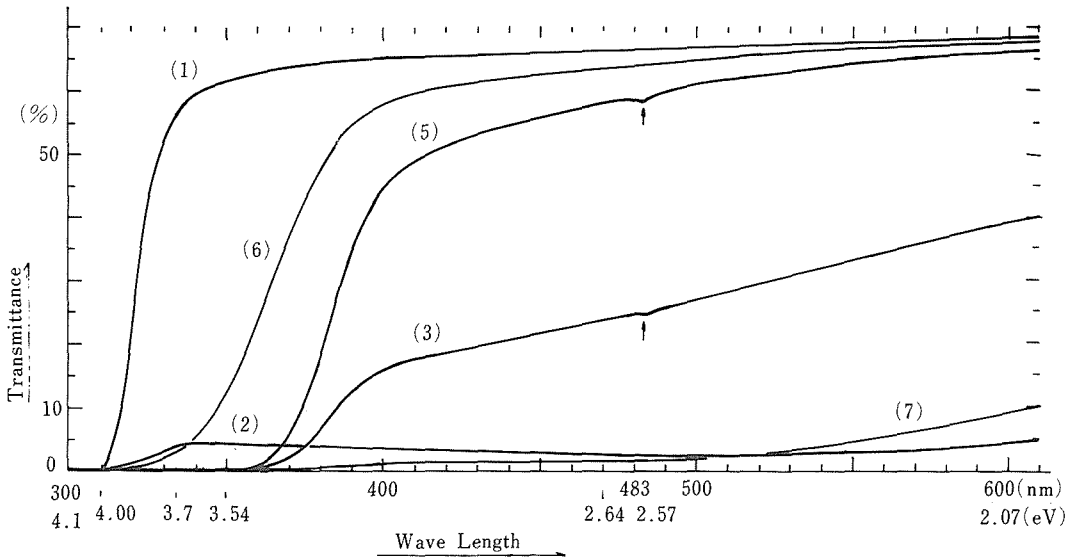


Fig. 5 Optical transmittance curves of LN and LN : Fe recorded with a spectrophotometer. The numbers noted on Curves correspond to the sample No. in Table 4.

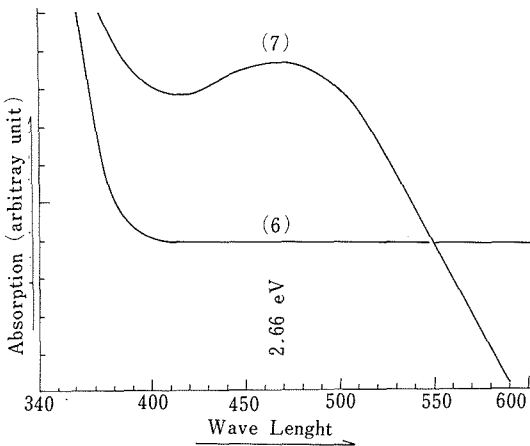


Fig. 6 Optical absorption curves of LN : Fe with a spectrophotometer. The numbers curves correspond to the sample No. in Table 4.

移動する。このことによって、酸化度・還元度の大きさを相対的に知ることができる^{k)}。Table 4において、酸化度の大きい方から還元度の大きい方へ向けて試料を並べると、LN : Fe① (No. 6), ② (No. 5), ③ (No. 4), ④ (No. 3), ⑤ (No. 7) の順序になる。Fig. 6において、曲線(6)は最も酸化された試料であり、曲線(7)は最も還元された試料である。465nm (2.66eV) 近傍に広がるブロードな吸収バンドはFe²⁺d_e (不純物準位) からNbde (conduction band) への電子励起遷移 (intervalence transfer) であるといわれている²⁰⁾。この吸収バンドは酸化が進むにつれて消失し、曲線(6)のようになる^{l)}。

5.3 光誘起復屈折変化 (PIBC) 測定法

5.3.1 PIBC測定装置

既報 (上江洲・小林)⁴⁷⁾の装置をPIBC測定の目的に合うように改造した。その概要をFig. 7に示す。光源は2種類あって、He-Neレーザー (2mW

構造における間接遷移ギャップに相当する^{17,24,25,26,36)}。4.0eVからの曲線の立上りは還元処理が進むにつれて長波長側 (低エネルギー側) へ

k) 立上り曲線は不純物Fe準位, valence band上端のバンド構造, conduction band下端のバンド構造などを反映しており, 立上り曲線延長上の直線が横軸を切る値を以てFe準位を定めうるものではない。LN : Feの不純物Fe準位はconduction band下端より下0.62eVにあるともいわれている²⁰⁾。またFe²⁺よりFe³⁺の方が深い不純物準位にあるともいわれている^{14,46)}。

l) 酸化・還元により, LN : FeのFeはFe³⁺, Fe³⁺+Fe²⁺, Fe²⁺の状態をとると一般にいられているが (Fe²⁺はhigh spin)⁴³⁾, 筆者らの試料では積然としない点がある (ESRスペクトル), この点については他の機会に報告する。

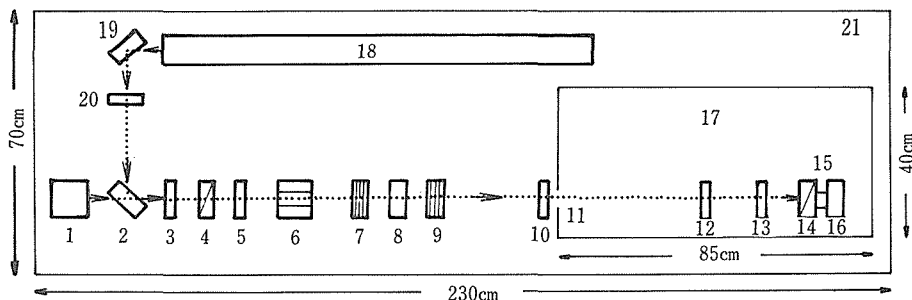


Fig. 7 Block diagram of the apparatus for measuring the photoinduced birefringence change (PIBC).

The diameter of Ar-laser beam on sample is 1.5 mm. (1) He-Ne laser (632.8 nm); (2) beam splitter; (3) shutter; (4) polarizer (calcite); (5) diaphragm with 1.5mm ϕ hole; (6) Faraday cell ($\pm 0.6^\circ$ oscillation, 370 Hz); (7) & (9) quarter-wave plates for the ray with 632.8nm wave length; (8) sample (single crystal plate); (10) (11) (12) & (13) diaphragms with 4 mm ϕ , 7 ϕ , 7 ϕ , & 15 ϕ hole respectively; (14) automatically rotatory analyzer controlled with microcomputer (1.6 $^\circ$ /sec response speed); (15) interference filter (632.8nm ray can be transmitted while 488.0 nm ray is cut off); (16) photomultiplier; (17) digital indicator of analyzer angle (0.001 $^\circ$ in minimum), chart recorder, and microcomputer; (18) Ar laser (488.0 nm); (19) mirror; (20) shutter; (21) flat surface desk of iron casting.

級、波長632.8nm) 1とArレーザ (2 w級、波長488.0nm) 18とであり、前者は複屈折変化測定用光源、後者はその変化を誘起するための光源である^{m)}。測定原理はセナルモン (sénarmont) 法ⁿ⁾によっているが、測定精度を高めるために光学的零位対象角振動方式をとっている。すなわち、セナルモン法は、原理的には、光源以外に4-8-9-14のみの配列でよいが、その振動方式を採るために更に6-7-16-17の追加が必要となる。自動回転検光子14の読取角度精度は0.001 $^\circ$ であり、デジタル表示と共にアナログ表示(チャート紙上の記録)もできる。光電子倍增管16の直前の干渉フィルタ15はHe-Ne波長光のみを透過しAr波長光を遮断する^{o)}。両レーザビームは全く同一の光路を経て試料結晶板8に垂直に入射する^{p)}。7, 9はHe-Ne波長に対する1/4波長板 (1/4 λ 板) である。ファラデーセル (F.C.) 6によって入射直線偏光

の方位Eを振動 ($\pm 0.6^\circ$, 370 Hz) させるので7が必要になる。すなわち、7が存在しない場合は時々刻々においてEと試料c軸とが45 $^\circ$ からずれる ($45^\circ \pm 0.6^\circ$) ので9の透過光は楕円偏光になる時刻がある (セナルモン法の目的に反す)。しかし、(7)が存在すればEが振動しても9の透過光は常に直線偏光になる。このことは光学的ポアンカレ (Poincaré) 球上の作図を考察すれば理解できる⁴⁷⁾。6, 7を併置することがこの装置の特徴であり高精度を得られる理由である。光学素子の軸方向についてももう少し説明する。

Fig. 8のように、光学素子の配列に[I][II]の2通りを考えることができる。図中でF軸は進相軸、S軸は遅相軸を示す。試料のF軸はLNの場合c軸方向に一致する。再三述べたように、セナルモン法ではEと試料のFまたはSとは45 $^\circ$ をなすようにしなければならない。図中には光学素子透

m) He-Neレーザ (2mW) によって、大部分の試料は複屈折変化を生じないが、試料No. 4 (Table 4) では長時間照射によって僅かにその変化を生じる。
 n) セナルモン法では入射直線偏光の電気ベクトルEに対して試料のc軸を45 $^\circ$ 傾けておく。
 o) 干渉フィルタは長時間(約1年間)使用しているうちに損傷を生じArレーザをも透過してしまうので、新品と交換する必要がある。
 p) 試料直前にピンホールマスクをおくとピンホールによる回折を生じ目的の安定したデータが得られないので、直前の密着マスクの使用を避けるべきである。

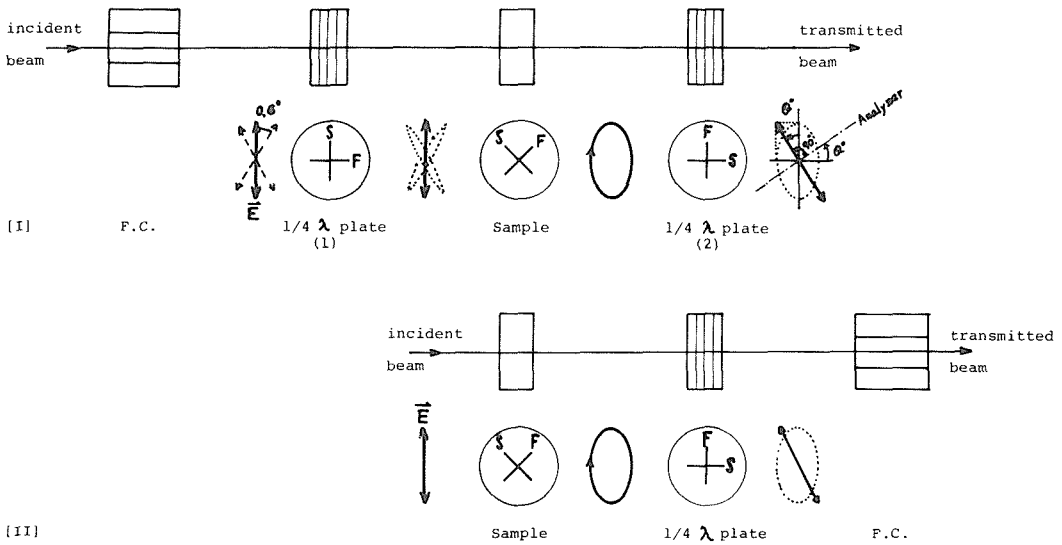


Fig. 8 Alignment of the optical parts.
 [I] Faraday cell (F.C.) - $\lambda/4$ plate-sample- $\lambda/4$ plate ;
 [II] sample- $\lambda/4$ plate-F.C.
 The F and S denote the "Fast axis" and the "Slow axis" of sample and $\lambda/4$ plates respectively. The E denotes the oscillation vector of incident lineally polarized ray. The E crosses at 45° angle to the F or S of sample.

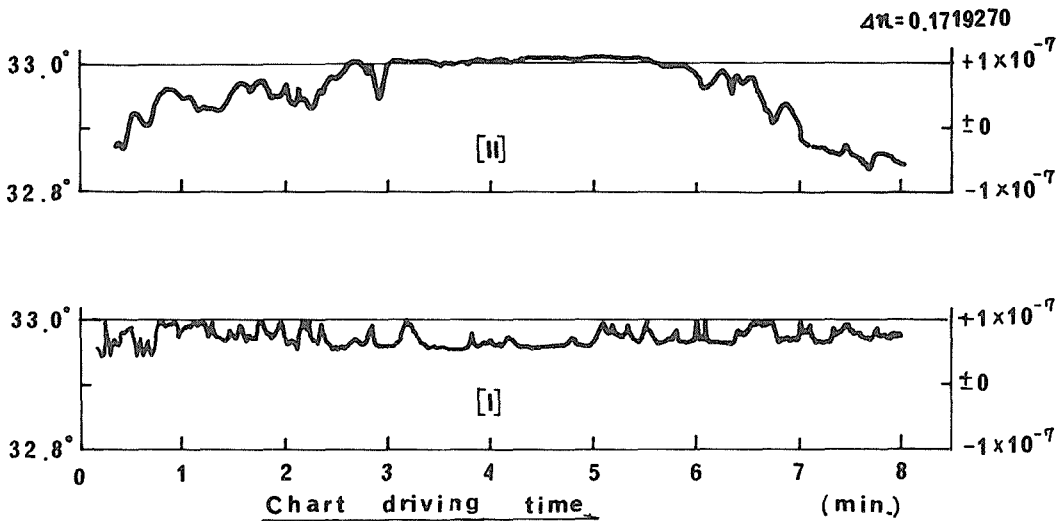


Fig. 9 Fluctuation of the value of birefringence.
 The sample is a calcite with the thickness of 3.074mm

過後の偏光状態も描いてある。これらは光を迎える方向からみた場合として描かれている。[I]はFig. 7と同じ配列である。[II]は試料前の $\lambda/4$ 板を取り除き、“(試料) - ($\lambda/4$ 板) - (F.C.)”の配列になっている。偏光子、検光子、および $\lambda/4$ 板の結晶材質はいずれも方解石 (CaCO_3) であ

り、前2者はグラン・トンプソン (Glan-Thompson) プリズムである。これらの光学素子は (He-Ne, Ar) レーザの長時間照射によっても光損傷を生じなかった。

[I][II]方式による測定結果をFig. 9に示す。試料として光学用方解石を用いた。ここではAr

レーザー照射を行わない。横軸はHe—Ne測定光照射時間である。左縦軸は検光子の回転角度であり、右縦軸はそれに対応する複屈折 Δn である(5.3.2参照)。 $[I]$ では回転検光子の静止角度が速かに安定する(この場合、 Δn の測定精度は 0.5×10^{-7} である)。 $[II]$ では静止点が定まらず、図示した曲線が周期的に繰り返される。光学系のF., S軸が正しい方位から僅かに狂っている場合には、 $[II]$ ではF., C.の直前で直線偏光にならず僅かに楕円偏光になるので、暗黒位をなす検光子の位置を見出し難く不安定曲線を描くことになるが、 $[I]$ では入射側において直線偏光Eを振動させているので後方 $1/4\lambda$ 板透過光において直線偏光になる瞬間があり、そのときの位置を検光子は探し当てるので安定曲線を描くことになると考えられる。Fig. 9の結果から、 $[I]$ の方が $[II]$ よりも良い配列であることがわかる。

5.3.2 複屈折変化の計算式

セナルモン法の原理から次式が導かれる

$$\text{位相差} = 2N\pi + 2\theta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot d, \quad (1)$$

$$\Delta n = (180^\circ N + \theta^\circ) \frac{\lambda}{180^\circ \cdot d} \quad (2)$$

$$\delta n = \frac{\lambda}{180^\circ \cdot d} \cdot \Delta \theta^\circ \quad (3)$$

Δn : 複屈折 (LN, LN:Feでは $\Delta n = n_o - n_e$, $\Delta n > 0$)

N: 整数

λ : 測定用入射光の波長 (He—Ne, $\lambda = 632.8$ nm)

θ : 試料による検光子の回転角度 (直交ニコル状態において $\theta = 0$ とする)

θ_1 : Arレーザー照射前の検光子の角度

θ_2 : Arレーザー照射後の検光子の角度

$\Delta \theta = \theta_2 - \theta_1$, $|\Delta \theta| < 180^\circ$ の場合に(3)式が成立する。

d : 試料結晶板の厚さ

$\delta n (= \Delta n_2 - \Delta n_1)$: Arレーザー照射による複屈折の変化量 (LN, LN:Feでは $\delta n \geq 0$)

本研究では δn が求められれば十分であり、 Δn

値は不明であっても差支えない⁹⁾。筆者らの試料の場合、 $|\Delta \theta| < 180^\circ$ であるので(3)式が成立する。LN, LN:Feでは、Arレーザー照射によって常光屈折率 n_o は変化せず、異常光屈折率 n_e のみが減少することが知られているので¹¹⁾、 $\delta n (= \Delta n_2 - \Delta n_1) > 0$ となる。光誘起現象なしに試料を加熱する(昇温させる)と実験的に明らかに $\delta n < 0$ となる。

上式からわかるように、 d の精度が δn (または Δn)の精度に影響を与え、 d の大きい方が δn の精度は高い。しかし、試料を酸化・還元しなければならないので d を数百ミクロンという薄板にしなければならないならなかった(Table 4)。従って、試料を高精度平行平板に研磨する必要があった。

5.4 PIBC測定結果と考察

5.4.1 測定結果

Table 4の試料につきArレーザー照射によるPIBCを測定した結果をFig. 10に示す。Fig. 10(a)は照射中の δn 、(b)は照射停止後の δn に関する挙動を示す曲線である。曲線に付した数字番号は試料No(Table 4)である。mW数は試料直前でのArレーザービーム(直径約1.5mm)のパワー(P)である。曲線(5-1)~(5-4)は全く同一の試料(No.5)についてPの値を異にした場合の δn の挙動である⁷⁾。

図(a)の添付図曲線(5-1)(5-3)はArレーザー照射開始時の現象を拡大図として示したものである。最初に δn が僅かに減少して負の値となるのは照射に伴う昇温のためと思われるが、直ちにPIBC量($\delta n > 0$)が凌駕するので曲線は上昇し $\delta n > 0$ となる。添付図(5-2, 5-3, 5-4)は δn が平衡に達した時点で照射をON—OFFしたときの δn の挙動を示す。OFF時に δn が僅かに増大するのは、試料が照射昇温から室温へ降温するためと思われる。このON—OFFに対応する δn の変化の応答は非常に速い。これはビームの照射面積が小さく(径約1.5mm)試料全体に比べて発熱量が小さいのでOFFと同時にその熱量が逸散するためと思われる(試料結晶板の寸法は約 $15 \times 10 \text{mm}^2$ であり、試料

q) Δn のおおよその値が予めわかっているならば、(2)式を用いて正確な Δn 値を求めることができる。 Δn 値が全く不明の場合には、入射光の波長を種々変化させて Δn を求める方法がある(説明略)。

r) 各測定終了毎にTable 4に記した加熱処理を行い光損傷を消去し、次の測定試料とした。

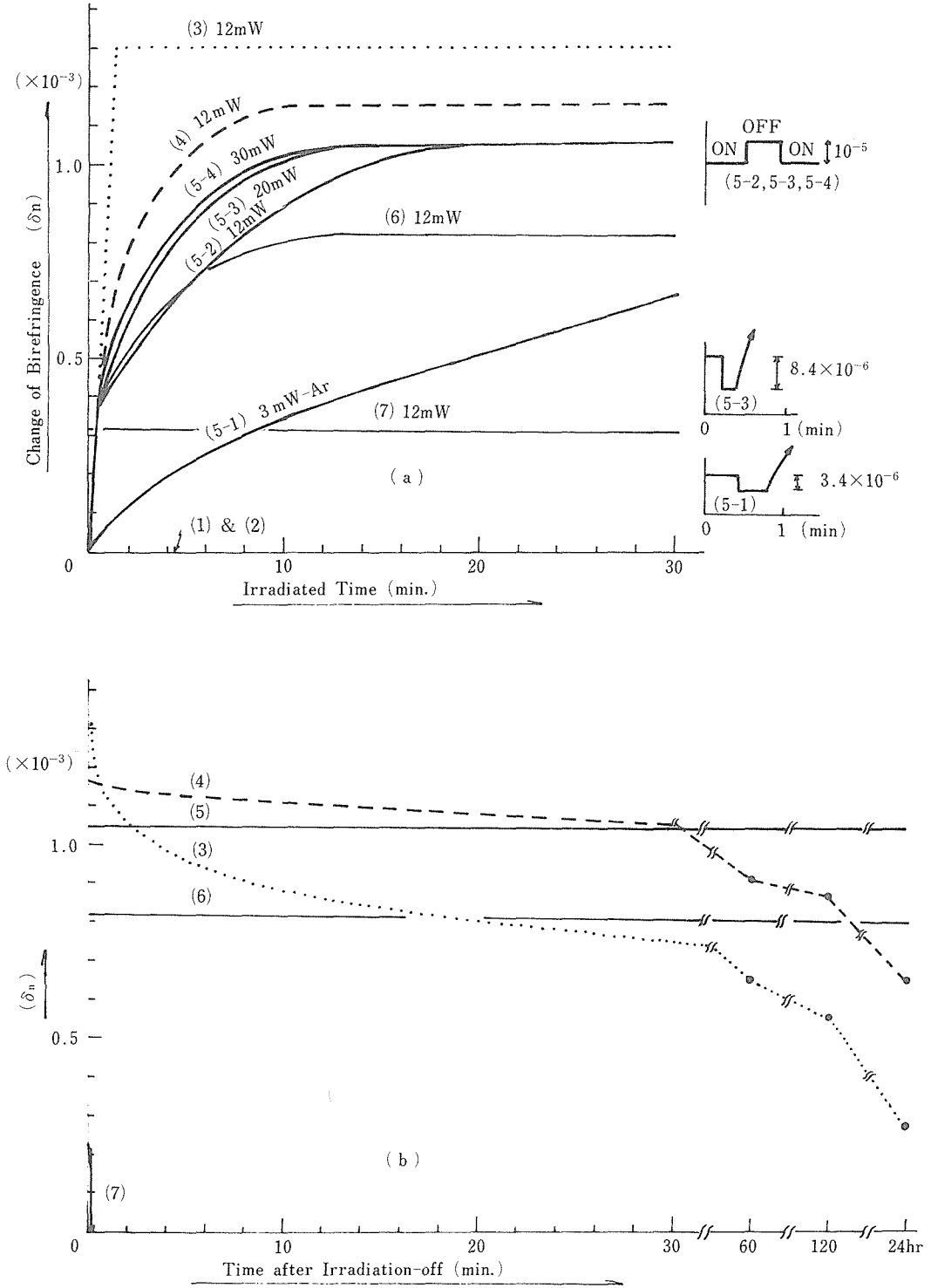


Fig. 10 Photoinduced birefringence change (PIBC) of LN : Fe irradiated with Ar-laser beam (488.0nm).

(a) In the irradiation ; (b) after stopping the irradiation.

試料5はArレーザーパワーに関係なく飽和値が一致したが、酸化・還元の状態によっては一致しないものもありmWの大きいほど δn_0 が大になるものもある。

Table 5 Photoinduced birefringence change, δn , in LN : Fe

Sample No.	d (μm)	P (mW)	Irradiation —ON		Irradiation —OFF
			δn_0	speed to δn_0	δn_0
(3) LN : Fe ④	418	12	largest	fast	gradually decrease
(4) LN : Fe ③	418	12			slowly decrease
(5-2) LN : Fe ②	418	12		slow	unchanged
(6) LN : Fe ①	86	12			unchanged
(7) LN : Fe ⑤	86	12	smallest	instant.	instantaneously zero
(5-1) LN : Fe ②	418	3	The values of δn_0 are equal to one another.	slowest	unchanged
(5-2) LN : Fe ②	418	12		unchanged	
(5-3) LN : Fe ②	418	20		unchanged	
(5-4) LN : Fe ②	418	30		fastest	unchanged

$d(\mu\text{m})$: thickness of sample plate. P(mW) : power of Ar-laser irradiation (488.0 nm).
 δn_0 : ultimately saturated value of δn on the Ar-laser irradiation.

ホルダの材質は金属である)。ここで、OFF直後の δn 値を平衡値として読み取った (ON—OFFによる δn 値の差は図示したように非常に小さいので無視しても差支えない)。Fig. 10を要約してTable 5に示した。 d (μm) は試料結晶板の厚さ、P (mW) はArレーザ照射パワー、そして δn_0 は δn の飽和平衡値である。

Fig. 10から次の事柄がわかる。

(i) LNは酸化・還元の如何にかかわらず、照射による δn は非常に小さい($\delta n < 10^{-6}$)。これは光損傷を無視してよい大きさではないかと思われる。

以下はLN : Feに関することがらである。

(ii) 試料の酸化・還元の状態によってPIBC (δn)の挙動は明らかに異なるが、 δn はおおよそ $1.5 \times 10^{-3} > \delta n > 10^{-4}$ の値をとる。

(iii) P=一定の場合、 δn_0 が最大になるのは最酸化試料 (No. 6) でもなければ最還元試料 (No. 7) でもなく、中間状態の試料 (No. 3, LN : Fe④, as-grown, 多少還元状態) である。 δn_0 に達する速度は還元試料の方が酸化試料よりも速い。最還元試料では照射によって瞬時に δn_0 に達する。照射停止後も δn_0 値が変化せず長時間維持されるのは酸化試料 (No. 6, No. 5) であり、一方、還元度が大きいほど速かに $\delta n = 0$ の方向へと戻る。最還元試料では照射停止によって瞬時に $\delta n = 0$ となる。

(iv) d =一定の場合、試料No. 5ではPの大きいほど δn_0 に達する速度は速いが、P=20 (mW) とP=30とでは大差がない。試料No. 5では最終到達の δn_0 値は等しくPに依存しない。

(v) $d < 500$ (μm) では、 d 値の差異は δn の挙動に余り影響を与えない (この実験結果はFig. 10に示してない)。

5.4.2 考察

(i) LNの δn は非常に小さくPIBCは無視できる程度と思われる。従って、LNが本質的にPIBCを生じる物質であるのかどうか疑問である。純度が高く良質結晶であれば非化学量論的組成である (congruent組成の) LNであってもPIBCは殆んど生じないといえるのかも知れない。従って光変調素子としての利用の可能性があろう。

(ii) LNの δn_0 は非常に小さく、LN : Feのそれは明らかに大きいから、PIBC機構に不純物Feが関与していることは明らかである。

(iii) 試料No. 5 (酸化試料) は僅かに黄色を帯びているが殆んど無色透明の結晶であり、 δn_0 値が照射停止後もそのまま長時間維持されることからホログラフィック光記録材料として役立つ可能性がある (記録の消去法は註b)。実際にはFeを均一に分布させる単結晶育成技術確立の問題が残されている。

(iv) Glass理論^{27,29,48)}によれば、 δn_0 値はPの大きいほど大であるべきであるが、試料No. 5ではPに依存せず δn_0 値は殆んど等しい。また彼の理論によれば、照射停止後に δn が指数関数的に減少すべきであるが、試料No. 5・No. 6では減衰がみられない (24hr以上の経過に対しては不明である)。これら理論との矛盾を今後検討する必要がある。

(v) 酸化試料 (No. 5, No. 6) では δn_0 値が照射停

止後も変化せず維持され、還元試料(No. 3, No. 7)では照射停止によって δno 値は維持されずに減衰するという事は、酸化状態と還元状態とによってPIBC機構に差異があることを意味する。従来扱われてきたLN:Fe試料は十分に酸化または還元されたものでなく、一般に試料No. 3やNo. 4に相当するものであり、中間状態の試料についての機構が論じられているに過ぎないと思われる。酸化・還元によってFeが明らかに Fe^{3+} と Fe^{2+} の状態をとるとすれば、この中間状態というのはLN中に Fe^{3+} と Fe^{2+} とが共存することを意味し、一方、試料No. 6はLN: Fe^{3+} 、試料No. 7はLN: Fe^{2+} の形で記すことができよう。これらの場合、当然のことながら酸素欠損濃度に差異を生じ、PIBC機構にはFeの原子価のみでなく酸素欠損も密に関係するのではないかと想像される。というのは、2.2節で論じたようにFe=0.1wt%の濃度は酸素欠損濃度よりも低いのであるから。

従来説ではPIBC機構の主体は $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (光照射)によるとしている:すなわち、 Fe^{2+} の不純物準位はconduction bandの下端より下0.62 eVにあり²⁰⁾、Arレーザー(2.54eV)によって Fe^{2+} の電子1個はconduction bandへ励起され、LN:Feの分極の方向に従ってその励起電子が光電流として流れ非照射部のところでトラップされることによるとしている。

この Fe^{2+} は電子を失ったから Fe^{3+} となり Fe^{2+} 準位よりも深い準位となる^{14,46)}。光照射が停止すると母体が焦電体であることから元の分極状態へ戻ろうとし、トラップされた電子は元照射部へ戻って全体的に平衡を保とうとする。戻った電子が元照射部の Fe^{3+} 準位に落ちればこの Fe^{3+} は Fe^{2+} となる。この光電流平均自由速度が遅いのはLN:Feが殆んど絶縁体であるからである。すなわち、励起電子は照射部から非照射部へ直接に移動するのではなく、照射部内の Fe^{3+} にトラップされこれが Fe^{2+} 準位となって再び励起されるというプロセスを何回も繰り返して電子は非照射部に達すると考えられるからである。この機構によれば Fe^{2+} と Fe^{3+} とが共存することがPIBCにとって都合のよいことになろう。

還元試料では Fe^{2+} 量が Fe^{3+} 量に比べ多いので、励起電子濃度は大となりトラップ濃度は小となる。従って、 δno に達する速度も相対的に速く、 δno 値

も大になると考えられる。しかし、十分に還元された試料では Fe^{2+} のみとなり Fe^{3+} がないので、励起電子はトラップ位置を失い、照射中は励起状態のままにしている:このように考えると、 δno に達する速度は速いが δno 値は小さいことの説明が付き、照射停止と同時に $\delta n = 0$ に戻ることも理解される。酸素欠損濃度が高いことは電子移動の抵抗を小さくすることにもなる。

一方、酸化試料では Fe^{2+} 量が少なく Fe^{3+} 量が多いので、移動電子濃度が小さいので移動頻度速度がおそい。従って、相対的に δno 値も余り大でなく δno に達する速度も遅いことが理解される。では、照射停止後に δno 値が変化しないのは何故かという問題が残る。

以上は想像にすぎず、今後の実験的検証を要す。いずれにせよ酸化・還元状態の差異によるPIBCの機構には差異があるように思われる。

5.4.3 電気光学的考察

まず、結晶内の光電流の状況を考えてみる。Fig. 11はその様子をモデル的に示したものである。LNのc軸側端面に電極を付け直流電圧を印加しc軸に垂直に光(レーザー)を照射する(註b参照)。図で領域Iは照射部、領域IIは非照射部である。(文献、53参照)、ここで、

E_1 : 光照射前の電場 (の強さ)

E_1 : 領域Iでの光誘起電荷による電場

E_2 : 領域IIでの光照射影響を受けることによる電場

J_1 : 領域Iでの電流

J_2 : 領域IIでの電流

$k \cdot \alpha \cdot I$: 光誘起起電力による光電流 (Glass 提唱)^{27,29)}, $k = J / \alpha I$, k (Amp · cm / Watt), I は光のパワー, α は係数

q_1 : 領域I, IIの境界で発生する光誘起電荷密度

q_2 : 結晶端面で発生する電荷密度

ϵ = 誘電率

δ_a : 暗電導度 (光照射前)

δ_p : 光電導度 (光照射による)

とする。光照射前の状態では $J_1 = J_2 = 0$, $E_1 = E_2 = 0$, $E_i \neq 0$ である。光照射によって領域Iで更に電場 E_1 を生じ、それに伴って領域IIに電場 E_2 を生じる。Fig. 11を参照して次の諸式が導かれる、

$$J_i = k\alpha I + (\delta_a + \delta_p) (E_i + E_1), \quad (4)$$

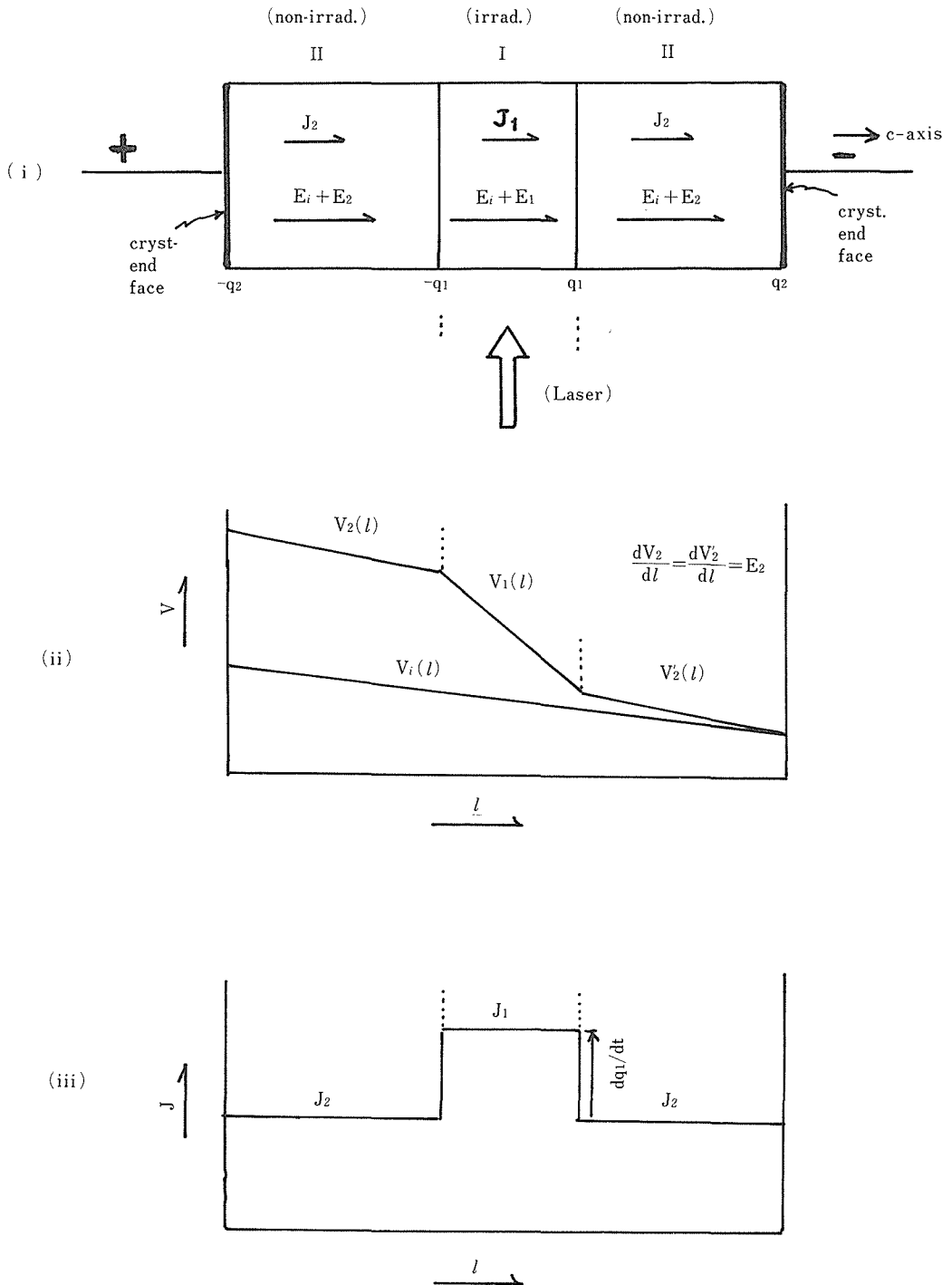


Fig. 11 Illustration of photo-electric field

$$J_2 = \delta_a (E_1 + E_2), \quad (5)$$

$$dq_1 / dt = J_1 - J_2, \quad (t: \text{時間}), \quad (6)$$

$$dq_2 / dt = J_2, \quad (7)$$

ガウスの法則により,

$$q_1 = \epsilon \{ (E_1 + E_1) - (E_1 + E_2) \}, \\ = \epsilon (E_1 - E_2), \quad (8)$$

$$q_2 = \epsilon (E_1 + E_2), \quad (9)$$

ここで、領域 I と II における ϵ の値を一定と仮定する (光照射によって屈折率は変化するのであるから ϵ は一定でないが、変化量が小さいことから近似的に ϵ を一定と仮定してみる。この点は後に矛盾を生じるかも知れないが)。スカラー量で考えれば $q = \epsilon E$ となるから、 $J = dq/dt = \epsilon \cdot (dE/dt)$ である。 E_1 を求めてみる。まず、

$$J_1 - J_2 = dq_1 / dt \\ = \epsilon \cdot dE_1 / dt - \epsilon \cdot dE_2 / dt, \quad (6, 8 \text{ 式}), \quad (10)$$

$$J_2 = dq_2 / dt \\ = \epsilon \cdot dE_1 / dt + \epsilon \cdot dE_2 / dt, \quad (7, 9 \text{ 式}), \quad (11)$$

(10)+(11)式により、

$$J_1 = \epsilon \cdot dE_1 / dt + \epsilon \cdot dE_1 / dt, \\ (E_i = \text{const.}), \\ = \epsilon \cdot dE_1 / dt, \quad (12)$$

(12)に(4)を代入して、

$$\epsilon \cdot dE_1 / dt = \kappa \alpha I + (\delta_a + \delta_p) (E_1 + E_1), \quad (13)$$

(13)式は線形一階微分方程式である。 $t = 0$ (光照射

前)において $E_1 = 0$ であるから、 E_1 の解は、

$$E_1 = \{ E_i + \kappa \alpha I / (\delta_a + \delta_p) \} \{ 1 - e^{-(\delta_a + \delta_p) t / \epsilon} \}, \quad (14)$$

となる。ここで、 $E_1 \geq 0$ である。 $t \rightarrow \infty$ のときの E_1 を $E_1(\infty)$ で示すと、(14)式により、

$$E_1(\infty) = E_i + \kappa \alpha I / (\delta_a + \delta_p), \quad (15)$$

となる。ここで、照射光のパワー (ワット) が一定のとき $E_1(\infty)$ は一定値をとる^{s)}。また、 I 値が変化すれば $E_1(\infty)$ は I の 1 次関数になる。 $E_1(\infty)$ すなわち E_1 が飽和値に達した時点で光照射を停止すると(14)式において時間項に関し $\delta_p = 0$ となるから、光停止後の E_1 を $E_1(\text{off})$ であらわすと、

$$E_1(\text{off}) = E_1(\infty) - \{ E_i + \kappa \alpha I \\ / (\delta_a + \delta_p) \} \{ 1 - e^{-\delta_a t / \epsilon} \}, \\ = \{ E_i + \kappa \alpha I / (\delta_a + \delta_p) \} \cdot e^{-\delta_a t / \epsilon}, \\ = E_1(\infty) \cdot e^{-\delta_a t / \epsilon}, \quad (16)$$

となる。

Fig. 12(i)に示すように、照射中の光パワーが大きいほど飽和値に達する時間は短かく、飽和値は大きい。同(ii)図に示すように、光照射停止後は、 $E_1(\infty) = \text{定数}$ であるから曲線の減衰挙動は $eXP(-\beta t)$ に依存する ($\beta \equiv \delta_a \cdot t$)。従って

$$E_1(\text{off}) / E_1'(\text{off}) = E_1(\infty) / E_1'(\infty), \\ = a / b = \text{const.}, \quad (17)$$

となる。すなわち、任意時間での曲線の値の比は常に一定である。

以上により、光照射による時間に対する結晶電場の変化を理論的に導いたが、Fig. 10の実験では

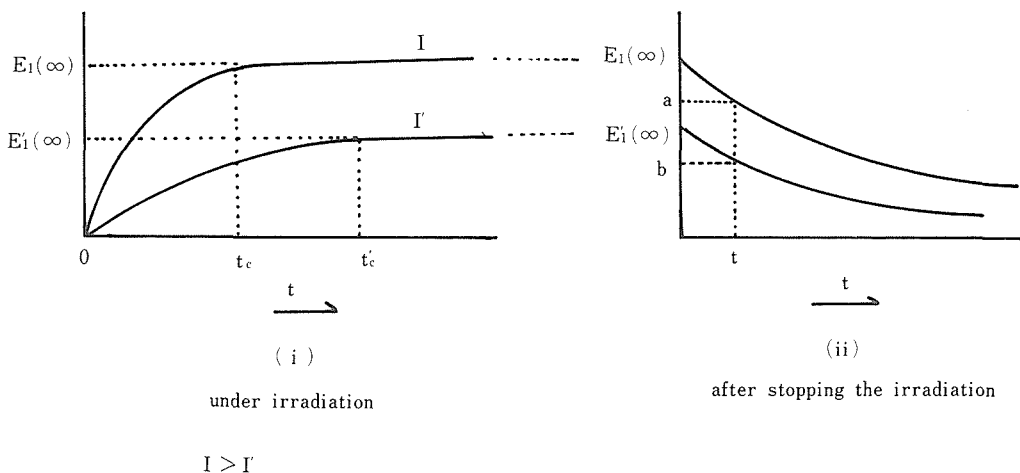


Fig. 12 Dependence of photo-induced electric field on the laser power (theory)

s) I が或る範囲内の値であれば、同一試料・同一方位に関して $\delta_p = \text{一定}$ と考えてよからう。

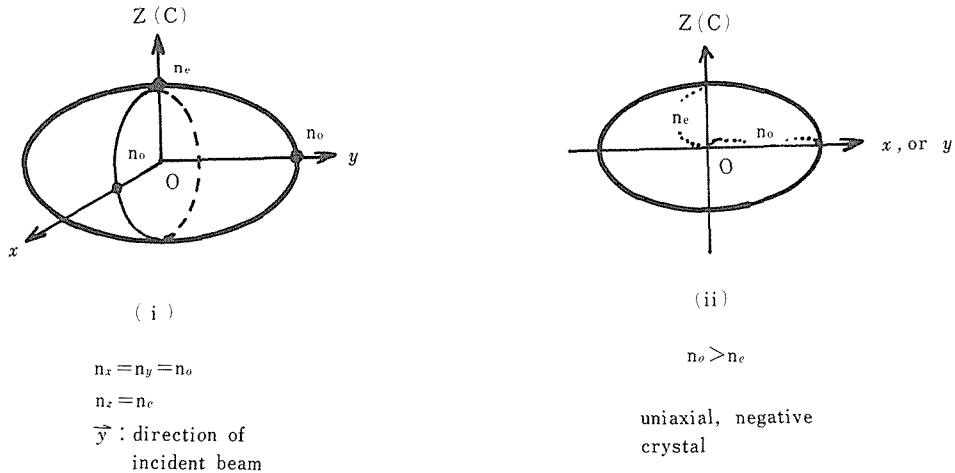


Fig. 13 Optical indicatrix

複屈折の変化としてとらえているので、次に複屈折による表現式を導く。

LNは光学的1軸負号結晶である。Fig. 13にLNの屈折率楕円体(indicatrix)⁹⁾を示す。光はz軸(c軸に一致)に垂直方向に入射する。その方向はxy軸面上のどの方向であっても差支えないが、いま便宜上y軸方向に光が入射すると仮定する。試料結晶板は光束に垂直におかれるから、屈折率はy軸に垂直で原点Oを通る切断面(楕円)の長短軸の長さによって示される。それは同図(ii)に示すとうりである。ここで、

n_o : 常光屈折率

n_e : 異常光屈折率

である。すなわち、y軸方向に進む光は結晶内でx方向に振動する光(その屈折率が n_o)とz軸方向に振動する光(その屈折率が n_e)との2成分に分解して考えることができる。成分光の振動方向は光の波面法線(ここではy軸方向)に対して垂直であり、またその成分光の振動方向は互いに直交する(ここでは、異常光の振動方向がc軸方向、常光の振動方向がc軸に垂直)。

Chen説^{8,11)}によれば照射光によって結晶内に発生する電場の方向はc軸(z軸)方向であるから(註b), $E_x = E_y = 0, E_z \neq 0$ である。このときのLNの電気光学効果は(ここで、新たな電場発生前の屈折率を n_o, n_e とし、電場発生後の屈折率を n_x, n_z

とする)、

$$\begin{aligned} n_x &= n_o - n_o^3 \cdot \gamma_{13} \cdot E_z / 2, \\ n_z &= n_e - n_e^3 \cdot \gamma_{33} \cdot E_z / 2, \end{aligned} \quad (18)$$

であらわされる(数式の誘導略)。上式右辺の第2項は電場発生によってあらわれる項である。z軸方向に外部電場を加えれば(18式の形になることは当然であるが、外部電場なしにy軸方向に光束を照射した場合にLN結晶内のFeの電子励起によってc軸(z軸)方向に電場を生じるとするChen説^{8,11)}を受け入れるとすれば、やはり(18式)が成立しなければならない。γはテンソル量であり1次の電気光学係数(ポッケルス係数)である。LNに関して、

$$\begin{aligned} n_o &= 2,286, \\ n_e &= 2,200, \\ \gamma_{13} &= 8.6 \times 10^{-10} \text{ (cm/V)}, \\ \gamma_{33} &= 30.8 \times 10^{-10} \text{ (cm/V)}, \end{aligned} \quad (19)$$

が知られている⁵⁴⁾。(18)(19)式から、

$$(n_x - n_z) = (n_o - n_e) - (n_o^3 \cdot \gamma_{13} - n_e^3 \cdot \gamma_{33}) \times E_z / 2, \quad (20)$$

を得る。光照射前と照射中における複屈折の変化分を δn で示すと、

$$\begin{aligned} \delta n &= (n_x - n_z) - (n_o - n_e), \\ &= -(n_o^3 \cdot \gamma_{13} - n_e^3 \cdot \gamma_{33}) E_z / 2, \\ &= 1.13 \times 10^{-8} E_z, \quad (\delta n \geq 0), \end{aligned} \quad (21)$$

となる。ここで、 E_z (V/cm) は(4)~(17)式での E_1 を

t) 屈折率楕円体と屈折率曲面とは表現の意味が異なる。

指す。結局、 δn は E_z ($\equiv E_1$) に比例するから、複屈折変化 δn の表現によっても、定性的にFig. 12と同様な形の曲線になる (Fig. 12において、 E_1 の代りに δn とおけばよい)。以上がChen説、Glass説を受け入れた場合に導かれる理論的結論である (途中、 ϵ = 一定の近似仮定をおいたが)。

ところが、Fig. 10とFig. 12とを比較すると明らかな矛盾がある。Fig. 10 (実験結果) によれば、酸化還元状態の等しい同一試料(LN: Fe)に対しては照射光のパワーが変化しても到達する飽和 δn 値 (δn_0) は等しい。しかし、Fig. 12 (理論) によれば、光パワーの大きいほど δn_0 値は大きくなければならない。この点は明らかに理論と実験結果に矛盾のあることを示しており、今後の検討が必要である。

謝辞 本報告を行うに当り結晶評価に関し本間茂主任研究官に、電子挙動に関し梅原雅捷主任研究官に御助言いただいたことを深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Nassau, K., Levinstein, H. J. and Loiacono, G. M.: Appl. Phys. Lett. **6**, 228 (1965).
- 2) Ditto: J. Phys. Chem. Solids **27**, 983 (1966).
- 3) Ditto: *ibid.* **27**, 989 (1966).
- 4) Abrahams, S. C., Reddy, J. M. and Bernstein, J. L.: *ibid.* **27**, 997 (1966).
- 5) Abrahams, S. C., Hamilton, W. C. and Reddy, J. M.: *ibid.* **27**, 1013 (1966).
- 6) Niizeki, N., Yamada, T. and Toyoda, M.: Jpn. J. Appl. Phys. **6**, 318 (1967).
- 7) Bergman, J. G., Askin, A., Ballman, A. A., Dziedzic, J. M., Levinstein, H. J. and Smith, R. G.: Appl. Phys. Lett. **12**, 92 (1968).
- 8) Chen, F. S.: *ibid.* **13**, 223 (1968).
- 9) DiDomenico, M. Jr. and Wemple, S. H.: J. Appl. Phys. **40**, 720 (1969).
- 10) Wemple, S. H. and DiDomenico, M. Jr: *ibid.* **40**, 735 (1969).
- 11) Chen, F. S.: *ibid.* **40**, 3389 (1969).
- 12) Nassau, K. and Lines, M. E.: *ibid.* **41**, 533 (1970).
- 13) Carruthers, J. R., Peterson, G. E. and Grasso, M.: *ibid.* **42**, 1846 (1971).
- 14) Peterson, G. E., Glass, A. M. and Negran, T. J.: Appl. Phys. Lett. **19**, 130 (1971).
- 15) Amodei, J. J. and Staebler, D. L.: RCA Rev. **33**, 71 (1972, March).
- 16) Phillips, W., Amodei, J. J. and Staebler, D. L.: *ibid.* **33**, 94 (1972, March).
- 17) Hordvik, A. and Schlossberg, H.: Appl. Phys. Lett. **20**, 197 (1972).
- 18) Sugii, K., Iwasaki, H., Miyazawa, S. and Niizeki, N.: J. Cryst. Growth **18**, 159 (1973).
- 19) Bridenbaugh, P. M.: *ibid.* **19**, 45 (1973).
- 20) Clark, M. G., Disalvo, F. J., Glass, A. M. and Peterson, G. E.: J. Chem. Phys. **59**, 6209 (1973).
- 21) Svaasand, L. O., Eriksrud, M., Nakken, G. and Grande, A. P.: J. Cryst. Growth **22**, 230 (1974).
- 22) Dischler, B., Herrington, J. R., R uber, A. and Kurz, H.: Solid State Commun. **14**, 1233 (1974).
- 23) Staebler, D. L. and Philips, W.: Appl. Opt. **13**, 788 (1974).
- 24) Redifield, D. and Burke, W. J.: J. Appl. Phys. **45**, 4566 (1974).
- 25) Kase, S. and Ohi, K.: Ferroelectrics **8**, 419 (1974).
- 26) von Rinde, D., Auston, D. H., Glass, A. M. and Rodgers, K. F.: Solid State Phys. **14**, 137 (1974).
- 27) Glass, A. M., von der Linde, D. and Negran, T. J.: Appl. Phys. Lett. **25**, 233 (1974).
- 28) 武藤勝俊・岡本栄知: 応用物理**44**, 87 (1975).
- 29) Glass, A. M., von der Linde, D., Auston, D. H. and Negran, T. J.: J. Electron. Mater. **4**, 915 (1975).
- 30) Parsons, R., Cornish, W. D. and Young, L.: Appl. Phys. Lett. **27**, 654 (1975).
- 31) Fridkin, V. M., Kochev, K. D., Kusminov, Yu. S., Verkhovskaya, K. A. and Volk, T. R.: Phys. Status Solidi **a 33**, K137 (1976).
- 32) Kurz, H., Krätzig, E., Keune, W., Engelman, H., Gonser, U., Dischler, B. and Räuber, A.: Appl. Phys. **12**, 355 (1977).
- 33) Fridkin, V. M.: *ibid.* **13**, 357 (1977).
- 34) Fridkin, V. M., Porov, B. N. and Verkhovskaya, K. A.: Phys. Status Solidi **a 39**, 193 (1977).
- 35) Ballmann, W.: *ibid.* **40**, 83 (1977).
- 36) Kam, K-S., Henkel, J. H. and Hwang, H-C.: J. Chem. Phys. **69**, 1949 (1978).
- 37) Kr tzig, E.: Ferroelectrics **21**, 635 (1978).
- 38) Vladimirtsev, Y. V., Golenischev-Kutuzov, V. A., Migachev, S. A. and Shamukov, N. A.: *ibid.* **22**, 653 (1978).
- 39) Shvartz, K. K., Augustov, P. A., Ozols, A. O. and Popelis, A. K.: *ibid.* **22**, 655 (1978).
- 40) Schirmer, O. F. and von der Linde, D.: Appl. Phys. Lett. **33**, 35 (1978).
- 41) Wood, V. E., Hartman, N. F. and Verber, C. M.: Ferroelectrics **27**, 237 (1980).

- 42) 三橋慶喜・島田潤一：電子通信学会誌 **63**, 339 (1980).
- 43) Date, S. K., Joag, P. S., Engelmann, H., Keune, W. and Gonser, U.: *Ferroelectrics* **31**, 5 (1981).
- 44) von Baltz, R.: *ibid.* **35**, 131 (1981).
- 45) Fridkin, V. M., Grekov, A. A. and Rodin, A. I: *ibid.* **43**, 99 (1982); Proceedings of the Fourth Symposium on Ferroelectric-Semiconductors, Rostov-on Don, USSR, June 3-5, 1981: Many papers on Lithium Niobate are involved in the Journal **43** (3/4) (1982).
- 46) Krätzig, E. and Orłowski, R.: *Ferroelectrics*, **27**, 241 (1980).
- 47) Uesu, Y., Hosokawa, T. and Kobayashi, J.: *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Fiz.* **41**, 522 (1977).
- 48) Fridkin, V. M.: "Photoferroelectrics" Springer-Verlag. (1979).
- 49) 吉野勝美・犬石嘉雄：固体物理 **13**, 98 (1975).
- 50) Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969); **B26**, 1046 (1970).
- 51) 嶋津正司・森 泰道・宮沢靖人・上江洲由晃・小林謙三：鉱物学雑誌, **17**, 61 (1985).
- 52) Shimazu, M., Miyazawa, Y., Mori, Y., Uesu, Y., and Kobayashi, J.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, S 80 (1985).
- 53) 吉野勝美・犬石嘉雄：固体物理, **13**(11), 98 (1975).
- 54) 小川智哉：“結晶物理工学”, P. 228 (裳華房 昭 51).

6. 不純物を添加したニオブ酸リチウム結晶の光誘起複屈折変化

前章では不純物としてFeのみを添加 (Fe=0.1 wt%) した場合の光誘起複屈折変化 (PIBC) について述べた。本章では, Fig. 1 に示すように, Fe以外の不純物1種類を添加した場合, またはFeと他の不純物との2種類を添加した場合のPIBCについて述べる。原料のモル比はTable 1 に示すとおりである。前章でFe=0.1wt%(すなわち, $Fe_2O_3=0.135517$ モル比) としたが, ここでも添加不純物のモル比を等しく一定に保った。2種類添加の場合は, 例えばCo+Feに関しては $CoO=0.271034$, $Fe_2O_3=0.135517$ モル比で添加した。このモル比は $Li_2O+Nb_2O_5=100$ モルとしての比率である。

試料はいずれも(100)面に切り出して研磨した平行平板結晶(厚さ150~200 μ m)である。いずれ

の試料も電氣的ポーリング処理を行っていないが, 種子結晶部より離れた良質部分を切り出してPIBC測定用試料とした。同一試料板を酸化・還元した5段階の状態のものについてPIBCを測定した。処理方法は以下のとおりである。

- ①最酸化状態: O_2 ガス流中, 1025 $^{\circ}C$, 6hr処理
- ②酸化状態: 空气中, 1025 $^{\circ}C$, 6hr処理

Table 1 Molar ratio of starting materials

Li_2O	Nb_2O_5	$R^{3+}O_3$ or $R_2^{3+}O_5$
48.6	51.4	0.135517
Li_2O	Nb_2O_5	$R^{2+}O$ or $R^{++}O_2$
48.6	51.4	0.271034

Li_2O from Li_2CO_3

Every material is 99.99% in purity.

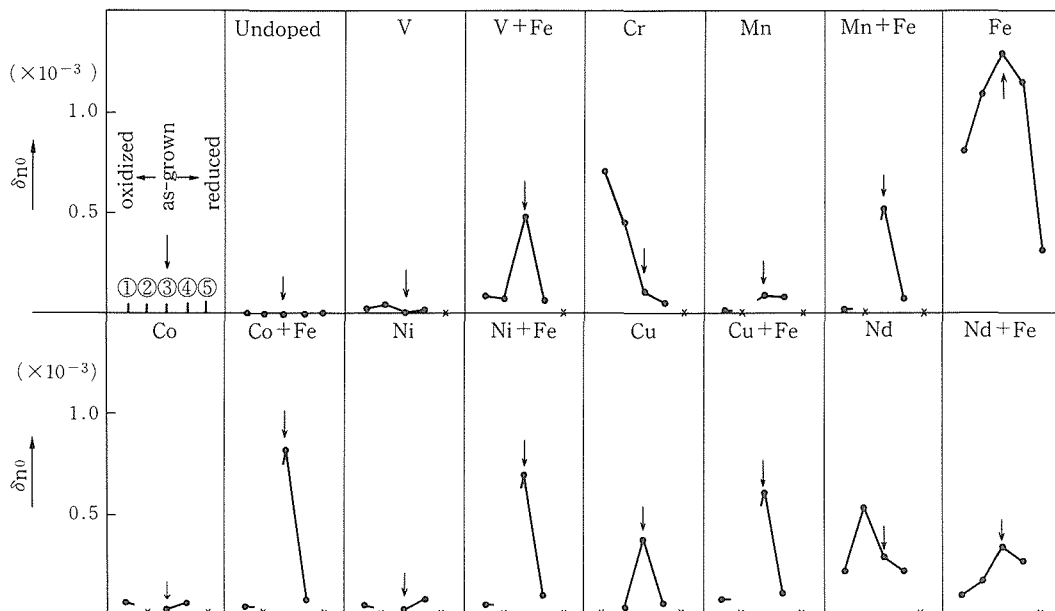


図1 各種不純物を添加したLN結晶の光誘起複屈折変化 (δn_0)
X印は測定データのないことを示す。誘起光波長488nm, レーザパワー1.3W/cm 2 , レーザビーム径約1.5mm.

- ③as-grown : 育成結晶のまま (育成は大気中で行ったが, 結晶はやや還元状態になった)
- ④還元状態 : $\text{H}_2/\text{CO}_2=10/200$ 容積比の混合ガス流中, 1025°C , 6 hr処理
- ⑤最還元状態 : $\text{H}_2/\text{CO}_2=10/10$ 容積比の混合ガス流中, 1025°C , 6 hr処理

①から⑤に向って還元状態が進んでいる。 H_2 のみで処理すると結晶が分解してLNの構造が崩壊する恐れがあるので, 最還元処理を H_2/CO_2 混合ガスによって行った。

PIBCの測定法は前章と全く同じである。Fig. 1にはPIBCの飽和値 δn_0 のみを示した。 δn_0 の最

も大きいのは不純物としてFeを添加した場合であり, 単一種不純物ではFeにまさるものはない。Feに次ぐものはCr, 次にNd, Cuであり, 他は変化効果が小さい。Feを含む混合不純物では, Feのみの効果のあらわれるものが多いが, NdではFe混合によって逆に変化効果が弱められている。Feではas-grown状態, すなわち酸化・還元の間状態 ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) において δn_0 が最大になるが, Crでは最酸化状態において δn_0 が最大となった。光吸収スペクトルを調べると, LN中のFeは約465 nmに吸収があり, Crは約475nmに吸収がある。変化はこの吸収に関係があると思われる。詳細は他の機会に報告する。

7. 耐放射線性無機材料の研究

7.1 はじめに

遷移元素を含む酸化物の中にはいろいろな機能材料が多く、その性質も多岐にわたっている。例えば、磁性体、強誘電体、半導体、電気光学結晶、圧電体、焦電体、金属的物質などがあげられる。

しかも、これらの酸化物は最近の研究によると、X線、 γ 線、中性子線などの放射線に侵されにくいということが分ってきている。例えば、我々の研究によると、半導体化したTiO₂、KTaO₃、K(Ta,Nb)O₃などはX線(35kV, 16mA, 10時間)や γ 線(1×10⁸レントゲン)の照射によって、電気抵抗率の変化は全くなく、また、TiO₂半導体は高速中性子の照射(1×10¹⁶dose/cm²)によっても、電気抵抗率の変化は全くなかった。(Fig. 1)(この電気抵抗率の測定は日本原子力研究所・東海研究所のJRR-4号炉の実験室で行なわれた。)

また、上記の物質とLiTaO₃、LiNbO₃、SrTiO₃等は上述の強度のX線や γ 線に対してもカラーセンターの生成などはおこらない。

このように、これらの酸化物が各種の放射線に侵されにくい性質を利用して、これらの物質を「耐

放射線性機能材料」として応用出来ないかという問題が提出される。

この問題を取り扱うには中性子による実験を行うのが直接的であるが、実際に中性子による実験は「放射化」という困難な問題があるので、むしろ、イオンビームの照射によって、中性子照射のシミュレーションを行うことによってこの研究を行うことにした。なお、イオンビームの照射は破壊の効果という点で、中性子照射よりもまさっているのが有用である。

従って、ここではイオンビームによる「酸化物の性質の変化」の研究の一つとして、TiO₂にプロトン又はデューテロンを照射した実験の結果がまとまったので報告する。

7.2 プロトン又はデューテロンをイオン注入したTiO₂の電気的性質

7.2.1 緒 論

最近TiO₂、ZnO等の誘電体酸化物がオプトエレクトロニック物質として注目されている。これらの多くは不純物や欠陥の導入によって半導体化する。この方法にはいろいろあるが、最近、イオンインプランテーションによるイオン注入が注目されている。今まで、菅原らによるSrTiO₃にMn又はCrをイオン注入して半導体化した例がある。

本研究に於て、TiO₂にプロトン又はデューテロンをイオン注入したことによって半導体化に成功した。従って、本論ではこれらプロトン又はデューテロンをTiO₂単結晶に注入したプロセスと、注入して生じたTiO₂表面上の半導体薄膜の電気的性質が取り扱われている。

7.2.2 実験経過と結果

1) プロトン、デューテロン、³He⁺イオンのイオン注入

10×10×1.5mm³の3個のTiO₂単結晶がこの照射実験に用いられた。照射はこれらの単結晶の(001)面(10×10mm²)に行なわれ、各イオンのエネルギーは1 MeVである。各照射イオンの照射量はTable 1に示す。

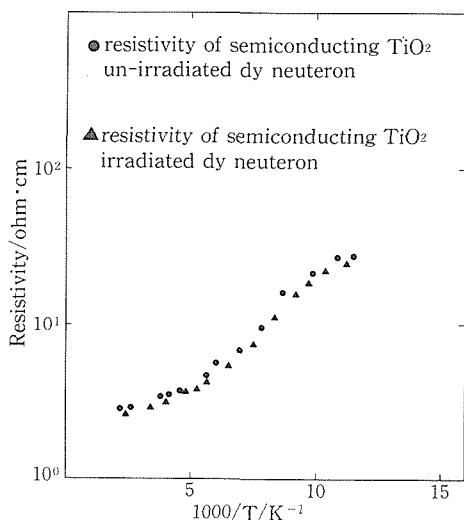


Fig. 1

Table 1. The typical dose of each ion

ion	the typical dose of each ion	incident energy
proton	$2.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	1 MeV
deuteron	$2.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	1 MeV
$^3\text{He}^+$	$1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	1 MeV

このイオン照射中は熱を持ち易いので、それを防止するために、液体窒素で冷却し、試料の温度を約 -100°C に保った。照射後サンプルの性質を安定させるために、高温のヘリウムガス中で熱処理(230°C , 2 hrs)した。

本研究で用いられた TiO_2 試料はNAKAZUMI Earth Crystal Corporationから入手したものから調達し、また、イオン照射に用いた加速器は2 MeV Van de Graaff Generatorである。

このイオン注入の結果、プロトンとデューテロンを照射した試料がその表面が暗青色に変色し、その部分が半導体化した。しかし、 $^3\text{He}^+$ を照射した試料には何ら著しい変化はみられなかった。

従って、これら半導体化した TiO_2 サンプルの電氣的性質を調べるために、これらの半導体薄膜の電気抵抗と熱起電能を測定した。

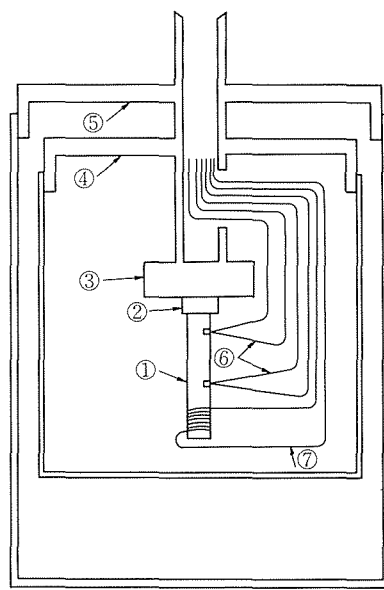
2) ゼーベック係数測定

電気伝導性のタイプを知るために、ゼーベック係数を測定した。測定にはよく知られた「Conventional heat flow method」が適用された。その測定装置の概略をFig. 2, 3に示す。

測定の結果、プロトン注入の TiO_2 サンプルのSeebeck係数は $-122 \mu\text{V}/\text{deg}$ (室温)、デューテロン注入の TiO_2 サンプルのSeebeck係数は $-350 \mu\text{V}/\text{deg}$ (室温)であることが分った。そして、このSeebeck係数の符号から、このイオン注入によって生成された半導体薄膜のチャージキャリアーは電子であることが判明した。

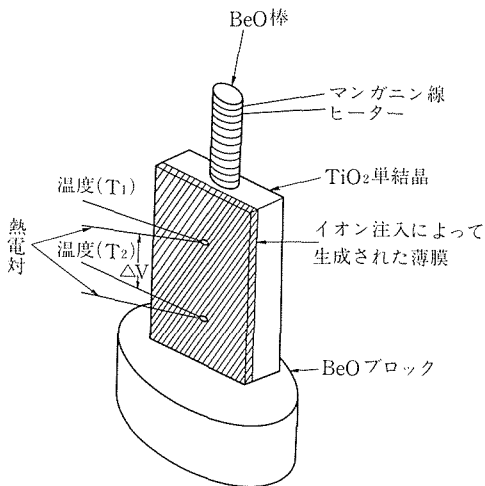
3) 電気抵抗測定

プロトン又はデューテロン照射の TiO_2 サンプルの TiO_2 サンプルの電気抵抗の温度変化の測定を液体窒素温度から約500Kまでの温度範囲で行った。その電気抵抗測定の概略図はFig. 4のように、2端子法で測定は行なわれた。そして、オーミックコンタクト電極を作るためにIn-Ga-Ni alloyが用いられた。高温に於いてこの半導体薄膜が変質しないようにHeガス中で測定は行なわれ



- ① 測定サンプル
- ② BeOセラミックプレート
- ③ 銅ブロック
- ④ 内部カプセル
- ⑤ 外部カプセル
- ⑥ AuCo-Cu 熱電対
- ⑦ マンガンヒーター

Fig. 2 Seebeck 係数と thermal conductivity の測定装置



$$\alpha (\text{熱起電能}) = \Delta V / (T_1 - T_2) \mu\text{V}/\text{deg}$$

$$\alpha = \frac{k}{q} \left(T + \frac{1}{2} + \zeta n \frac{N_c}{N} \right) \text{ (マックスウェル・ボルツマン分布)}$$

$$\alpha = \frac{k}{q} \left(T/3 + \frac{1}{2} \right) \pi^2 \frac{kT}{5} \text{ (フェルミディラック分布)}$$

($q = \pm e$ (e : 電子の電荷))

Fig. 3 プロトン照射半導体薄膜

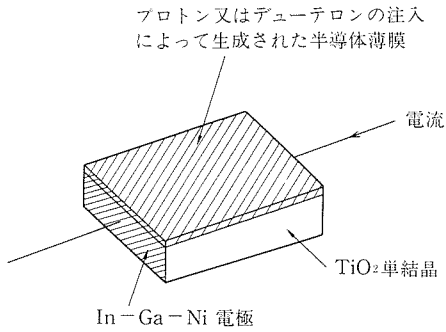


Fig. 4 2端子法による半導体薄膜の電気抵抗測定方法

た。

実験結果は (Fig 5, 6) に示す。Fig. 6はプロトン又はデューテロンを注入したTiO₂は400°Cから500°Cにかけて、指数関数的に変化していることを示している。

R (抵抗) $\propto \exp(-\Delta E/2kT)$ ΔE : 活性化エネルギー

この測定結果から、注入されたプロトン又はデューテロンはTiO₂単結晶の中でドナーを形成しており、そのドナーレベルは伝導帯下約0.16eVであることが判明した。

この注入したプロトンやデューテロンがこのTiO₂単結晶のどこのサイトに入っているかが問題になるところだが、Tiサイトに置換していると考えるのは非常にむずかしい。なぜなら、もし、Tiサイトに置換して入っているならば、これらの注入されたイオンはアクセプターとして働くはずである。しかし、実験データはこれらの注入イオンがドナーとして働くことを示している。従って、これらのイオンがinterstitial siteに入っていると仮定するとドナーとして働くことは当然ありうると考えられる。実際に、Hydrogen modelを適用して、ドナーレベルを計算してみると、

$$E_n = -13.6 (m^*_c/m_c) \epsilon^2 n \text{ (eV)}$$

ここで、 $n = 1$ 、 $\epsilon = 8.4$ (TiO₂の光学的誘電率)、

$m^*_c/m_c = 0.84$ とすると、 $E_1 = 0.15\text{eV}$ という実験値とよく一致した値が得られる。

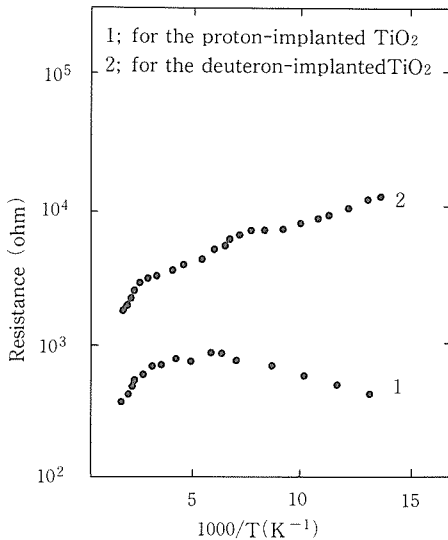


Fig. 5 (a) The electrical resistance of the proton- or the deuterium-implanted TiO₂ at temperatures from 70k to 500k

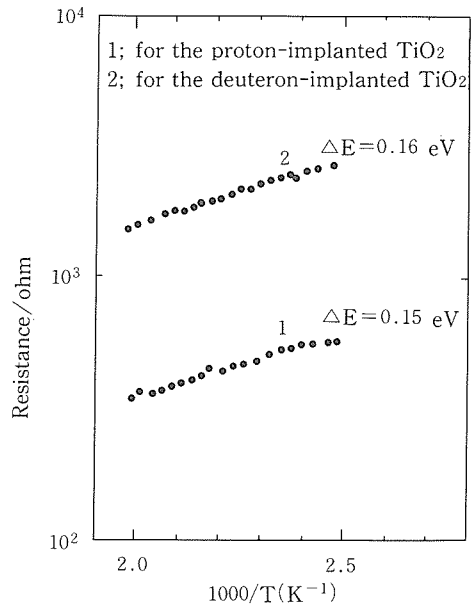


Fig. 6 (b) Electrical resistance of the proton- or the deuterium-implanted TiO₂ at temperatures from 400 to 500 K.

この研究で得られた結論はプロトン又はデューテロンを TiO_2 に照射すると TiO_2 表面にn型の半導体薄膜が生成される。そして、そのドナーは H^+ 又は D^+ である。ということである。

イオン注入によって TiO_2 を半導体化出来たことから、今後更にいろいろな種類のイオンを照射

したP型半導体薄膜を作ることを試みる。つまり、 TiO_2 にP-n接合を作ることに成功すれば、 TiO_2 は通常の半導体よりもはるかにバンドギャップが大きいので、($\sim 2.9\text{eV}$)短波の発光ダイオードが実現する可能性があるからである。

8. イルメナイト型とペロブスカイト型化合物からなる混合化合物の誘電的性質に関する研究

8.1 はじめに

イルメナイト型化合物とペロブスカイト型化合物はともに ABO_3 (A, B = 陽イオン) という化学式で示されるが、結晶構造が異なりそれぞれ特有な誘電的性質をもっている。これらの物質は単独で強誘電体、焦電体、圧電体材料として用いられるが組み合わせることによって別の特性を示すようになる。

一般にある化合物に異なる結晶構造をもつ別の化合物を添加すると、(1)一つあるいはそれ以上の固溶体を形成する、(2)二つの独立相として存在する、(3)第三相を形成する、という三つの場合が考えられる。本章では、(1)あるいは(2)に相当する $MgTiO_3$ — $CaTiO_3$ 系と(3)に相当する $LiNbO_3$ — $KNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ — $KTaO_3$ 系の誘電的性質について述べる。

8.2 $MgTiO_3$ — $CaTiO_3$ 系のマイクロ波誘電率

マイクロ波帯の誘電体は、共振器の小型・高性能化を目的とした誘電体共振器を始めとして各種マイクロ波デバイスに応用されようとしている¹⁾。しかし、マイクロ波帯域誘電体には材料としての多くの厳しい条件が課せられており、中でも実用化されるためには、誘電率が高いこと ($\epsilon > 20$)、誘電損失が低いこと ($Q > 7000$)、さらには共振周波数の温度係数が低いこと ($\eta_r \sim 0 \pm 2 \text{ ppm/deg}$) の三条件が満たされる必要がある。現在までに、このような条件を満たすものとしていくつかの材料が開発研究されてきている²⁻⁶⁾が、ここで述べる $MgTiO_3$ もまた、そのような材料の一つである^{7,8)}。

$MgTiO_3$ の共振周波数の温度依存性は $\eta_r \sim 60 \text{ ppm/deg}$ と相当大きく、この材料を実用化するときの最大の難点となっている。しかし、近年この難

点も少量の $CaTiO_3$ を添加する方法によって $\eta_r \sim \text{数ppm/deg}$ とかなり改善されてきている。

本節では $CaTiO_3$ を4 mol%添加した $MgTiO_3$ の焼結体と、帯溶融法で育成した同組成の単結晶について各構成元素の分布を調べ、 $CaTiO_3$ の分布の仕方を明らかにする。また、得られた分析結果と誘電率の組成依存性からこの系の電気応答を表わす等価回路を決め、組成の分布と誘電特性の関係を明らかにする。^{9,10)}

8.2.1 試料合成と測定方法

結晶の育成は集光FZ法で行った。得られた($Mg_{0.96}Ca_{0.04}$) TiO_3 結晶を第1図に示す。一部に酸素欠損による紫色を呈しているが、直径8 mm長さ50 mmの透明結晶であった。また、同組成の焼結体試料は、組成分布が均一になるよう原料の粉碎・混合をとくに入念に行って合成した。

試料中のMg, Ca, Tiの平均的な組成の分析はEDTA滴定、原子吸光、沈殿法で、また微少部分の分析は走査型電子顕微鏡 (SEM) と電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて行った。試料中に生成した化合物の結晶構造は粉末X線回折法で同定した。

誘電率の測定はLCRメータを用いて周波数100 KHz、室温で行った。電極としてインジウム・ガリウムアマルガムを使用した。

8.2.2 結晶のキャラクタリゼーション

結晶の粉末X線回折を成長方向に沿って何点かとり、結晶の成長段階で出現した相の同定を行った。その結果、全体として四つの型の結晶構造、イルメナイト ($MgTiO_3$) 型、スピネル (Mg_2TiO_4) 型、擬ブルカイト ($MgTi_2O_5$) 型、ペロブスカイト ($CaTiO_3$) 型¹¹⁾の化合物が確認された。それらは結晶内でつぎのように分布している。(1) 種結晶側1 cm以内 (第1図: D) では $MgTiO_3$ 型化合物と Mg_2TiO_4 型化合物がほぼ等量生成してい

* 共振周波数の温度係数 η_r と比誘電率の温度係数 η_s の関係は、 $\eta_r = -1/2\eta_s - \alpha$ である。ここで、 α は試料の線膨脹率である。

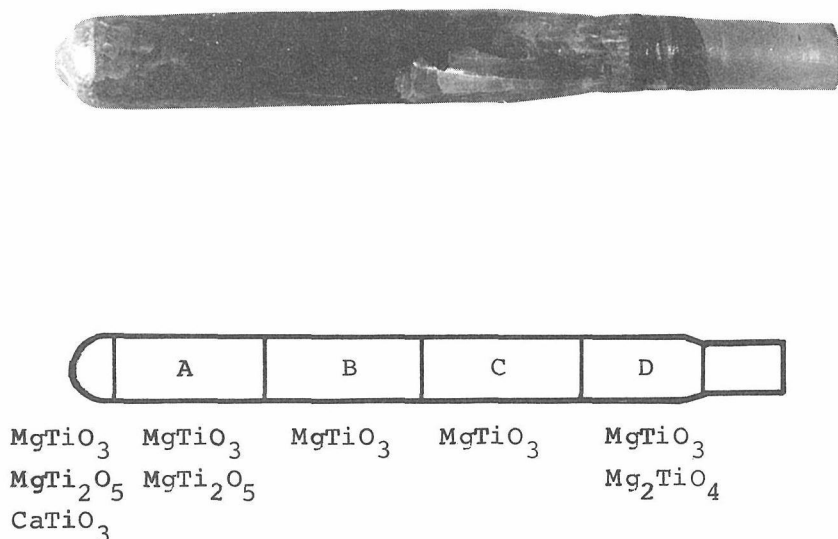


Fig.1 Single crystal grown by the FZ method (above) and compounds identified by the powdered X-ray diffraction method (below.)

る。(2)溶融帯側1cm以内(同図:A)では、ほとんどがMgTiO₃型化合物であり、わずかに(6%程度)MgTi₂O₅型化合物が生成している。(3)上記二つの中間部分(同図:B, C)ではMgTiO₃型化合物だけが生成している。(4)溶融帯部分では、MgTiO₃, MgTi₂O₅, CaTiO₃型化合物が生成しており、その相対比は1:0.3:0.2であった。

このような相の出現の仕方は、Roufら¹²⁾によって報告されたMgO—CaO—TiO₂系の相図から期待されるものと一致している。化学分析の結果は、結晶中央部分の組成がMg=19.1, Ca=1.20, Ti=39.8wt%であり、出発原料の組成(Mg=19.3, Ca=1.33, Ti=39.8wt%)にきわめて近いことを示している。

中央部分BとCにおけるCaTiO₃の微視的分布を調べるために、SEMとEPMAを用いて分析した。第2図にSEMの組成像とMg, Caの線分析の結果を示す。結晶はおもに二つの領域からできているが、大部分は暗い領域aであり、成長方向に沿ってわずかに島状に白く光る領域bが分布している。この二つの領域aとbの正確な組成を明らかにするために4成分Mg, Ca, Ti, Oの定量分析をEPMAを利用して行なった。結果を第1表に示す。領域a, bの分析結果はそれぞれ、MgTiO₃, CaTiO₃の計算結果とほぼ一致している。各領域の組成をさらに詳しく調べると、MgTiO₃(領域a)

には、CaTiO₃が極く微量(0.2wt%程度)、CaTiO₃(領域b)にはMgTiO₃が1.4wt%程度固溶していることがわかる。これは、Roufらの相図には示されていないMgTiO₃あるいはCaTiO₃の近傍に固溶域が存在していることを示している。しかし、この二つの固溶領域は非常に狭く、その上粉末X線回折から求めた格子定数は固溶していないものの格子定数にほとんど一致していることから、MgTiO₃とCaTiO₃の誘電的性質は、上記程度の固溶ではほとんど影響を受けないと考えられる。したがって、本系は両化合物が事実上相互に独立した相として存在している複合誘電体材料(2組からなる誘電コンポジット)であると結論される。

第3図に4mol%のCaTiO₃を添加したMgTiO₃焼結体のSEM組成像を示す。第2図単結晶中の領域bと第3図の焼結体中の結晶粒bとは大きさ・形は異なるが、両者のMgとCaの線分析

Table I. Analysis of single crystal by EPMA. MT and CT indicate calculated values for MgTiO₃ and CaTiO₃, respectively.

	Mg(wt%)	Ca(wt%)	Ti(wt%)	O(wt%)
a	20.15	0.06	40.85	40.53
b	0.29	29.77	34.81	32.81
MT	20.22	—	39.85	39.93
CT	—	29.48	35.23	35.30

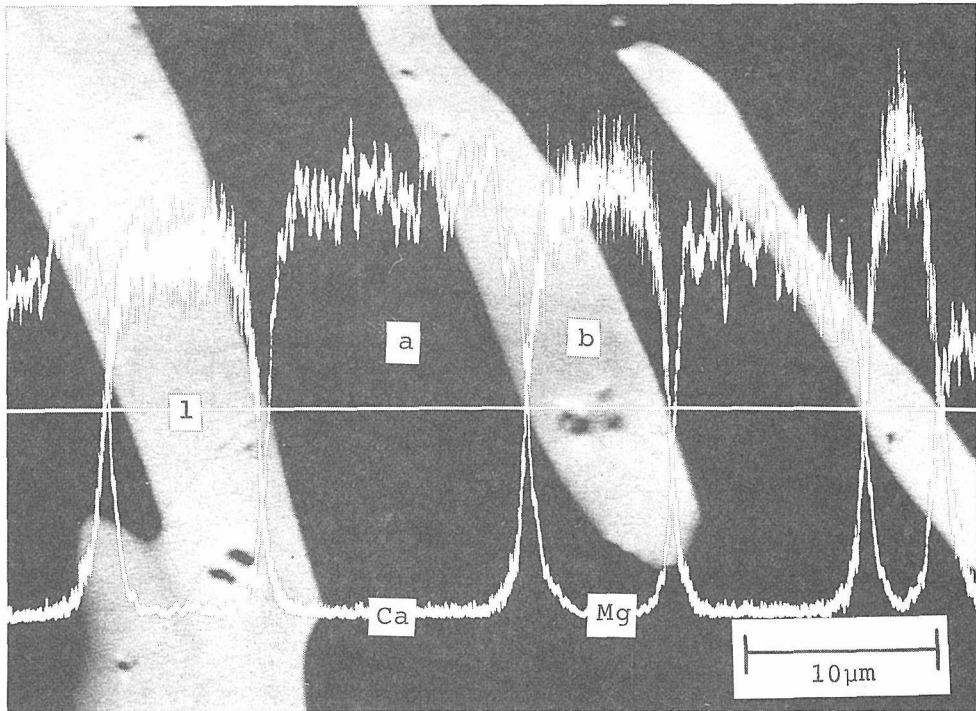


Fig.2 Composition-image and line analysis of the middle part in the single crystal of MgTiO₃-CaTiO₃ by SEM.
Line analysis was taken along a line 1 ; the curves denoted by Mg and Ca show the intensity variation of scattered characteristic X-ray for Mg and Ca ions, respectively.

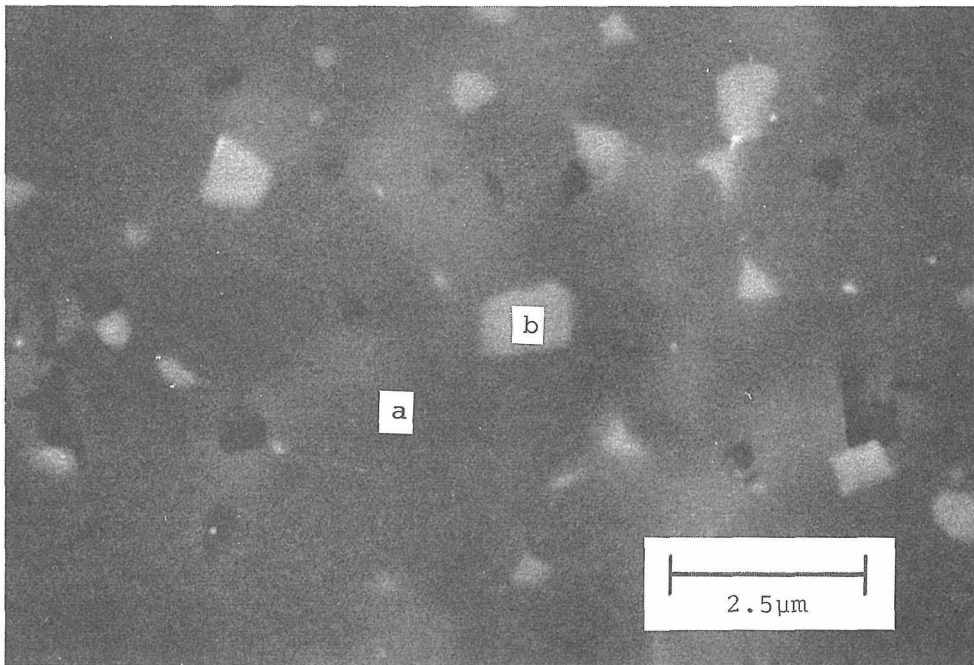


Fig.3 Composition-image of the sintered specimen, 0.96 MgTiO₃•0.04 CaTiO₃ by SEM.
There exist two domains, dark one (a) and light one (b). Black domains are pores.

の結果は大よそ一致していて、CaTiO₃の分布が両者で定性的に同じであることを示している。

8.2.3 混合体誘電率の温度係数

前節で、0.96MgTiO₃-0.04CaTiO₃の単結晶と焼結体中のCaTiO₃の分布について明らかにしたが、ここではその誘電的特性の等価回路を求める。

本系では二つの化合物はほとんど固溶せず独立な相として存在しているから、系全体の誘電率 ϵ はMgTiO₃とCaTiO₃そのものの誘電率を適当に組み合わせることによって表わせる。両化合物はともに誘電体であり、 $\omega C \gg 1/R$, $1/\omega L$ (ω : マイクロ波角振動数)と仮定できるから、系の抵抗RとインダクタンスLの効果は近似的に無視できる。したがって、前述のMgTiO₃中のCaTiO₃の分布と矛盾せず、しかも本系にもっとも妥当な等価回路は第4図のように表わせる。以下、この回路を実際にMgTiO₃-CaTiO₃系に適用し、その成否を調べる。

簡単な計算により、系全体の誘電率 ϵ はつぎのように表わすことができる。

$$\epsilon/\epsilon_1 = 1 + \frac{y(1-r)}{1-y^{1/3}(1-r)}$$

ここで、 $r = \epsilon_2/\epsilon_1$ であり、 ϵ_1 , ϵ_2 はそれぞれMgTiO₃, CaTiO₃の誘電率である。 y は全体積の中でCaTiO₃の体積が占める割合であり、CaTiO₃のモル濃度比 x にほぼ等しい。式(9.1)に $\epsilon_1 = 17.3$, $\epsilon_2 = 16.9$, $r = 0.109$ の各値を代入し、系全体の ϵ の組成依存性を計算すると第5図のようになる。図には、焼結体試料の測定結果($x = 0.04$: $\epsilon = 17.7$, $x = 0.00$: $\epsilon = 17.0$)、いままでに報告されている実験結果、さらに混合系によく使われる経験式(2)を用いた計算結果も示してある。

$$\ln \epsilon / \epsilon_1 = -y \ln r \tag{2}$$

経験式(2)は本系の実験値の振舞を定性的に説明しているが、実験値との一致は必ずしも十分とはいえない。これに対して、式(1)を用いた計算結果は第5図に示されるように実験値とかなりよく一致している。したがって、第4図に示された等価回路は、MgTiO₃-CaTiO₃系(ただし、 $x, y \ll 1$)の誘電率の組成依存性をよく近似しているといえる。

つぎに、この等価回路を用いて比誘電率の温度係数が0になるようなMgTiO₃とCaTiO₃の混合比を評価する。式(1)の対数を取り、温度について

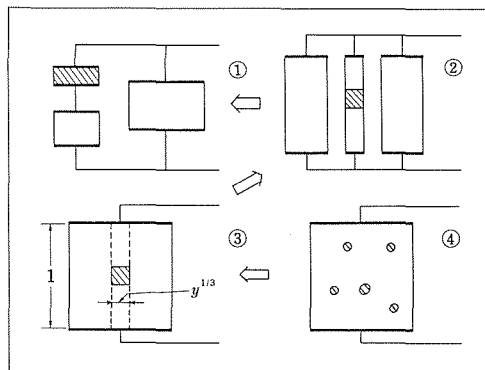


Fig. 4 Equivalent electric circuit (1) for the system of MgTiO₃-CaTiO₃ and dielectric composites (2~4) corresponding approximately to the circuit.

Hatched parts indicate CaTiO₃, white ones MgTiO₃ and black ones electrodes. y denotes a ratio of the volume of CaTiO₃ in the total volume.

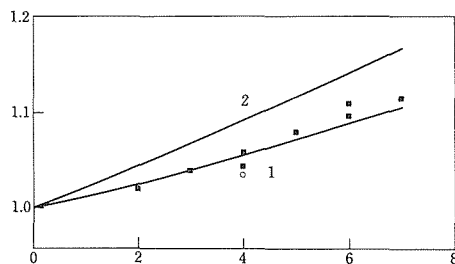


Fig. 5 Composition-dependence of dielectric constant in the system MgTiO₃-CaTiO₃.

Dielectric constants are normalized with respect to that of MgTiO₃ (ϵ_1).

Data ■ and ○ show experimental results reported for some ceramic specimens and for the present specimens, respectively.

Notation 1 and 2 indicate the respective results calculated from equations (9.1) and (9.2) described in the text.

微分すると

$$\eta_s \equiv \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \eta_{s1} + \frac{yr(\eta_{s2} - \eta_{s1})}{\{1 - y^{1/3}(1-r)\} \{1 + (y - y^{1/3})(1-r)\}} \tag{3}$$

が得られる。ここで、 $\eta_{s1} = (1/\epsilon_i) \cdot (\partial\epsilon_i/\partial T)$ ($i = 1, 2$) である。文献によれば $\eta_{s2}/\eta_{s1} \sim -40$ であるから、 $\eta_s = 0$ になる y を求めると $y \sim 9\%$ となる。一方、従来報告されている実験値は、共振周波数の温度係数 η が 0 になる組成値 x で、文献によれば $x \sim 4-6\%$ である。 y を計算するのに用いた値が線膨張係数 α を考慮していない比誘電率の温度係数 η_s であることを考えると、この y と x の一致はかなり満足すべきものであるといえる。さきの ϵ の組成依存性の一致に加えて、この η の実験値と計算値の一致は、第 4 図の等価回路が ϵ の組成依存性のみならず温度依存性をもよく近似していることを示している。

8.2.4 MgTiO₃—CaTiO₃系の誘電的性質のまとめ

以上のことから、MgTiO₃—CaTiO₃系の誘電特性について、つぎのような結論を得る。

MgTiO₃に少量のCaTiO₃を添加することによってマイクロ波帯域の共振周波数の温度係数 η が改善される。これは $\eta \sim 0$ の固溶体が生成するためではなく、逆符号の η をもつ CaTiO₃ と MgTiO₃ が混合系内で独立した相として存在してある組成で相補的に η を 0 にするためである。この MgTiO₃—CaTiO₃系の解析から得られた等価回路は、イルメナイト型化合物—ペロブスカイト型化合物系を始めとしてその他多くの固溶しない複合誘電体材料に適用できるものと期待される。

8.3 K—Li—Nb—O系とK—Li—Ta—O系の誘電的性質

KNbO₃とKTaO₃に少量のLiNbO₃とLiTaO₃を添加すると誘電率が見掛け上増加する。一方KNbO₃とLiNbO₃の電気機械結合定数の温度係数は互いに反対の符号をもっている。前節で考察したMgTiO₃とCaTiO₃のマイクロ波域誘電率の場合の類推から、第3相の形成が起こらないならば本系でも電気機械結合の温度係数を小さくすることが可能であると考えられる。しかし、KNb(Ta)O₃とLiNb(Ta)O₃の場合には中間域に第3相が形成されるため前節の類推を適用することができない。中間域で形成される第3相化合物の代表的なものは、化学式K₃Li₂Nb(Ta)₅O₁₅(KLN, KLT)で表わせる“イオンが完全に満たされた”化合物である。この化合物についてはVan Uitert等¹³⁾と

Fukuda¹⁴⁾によって非線型光学素子、表面波デバイス材料として研究されている。しかも、この安比化合物の周りにはK, LiあるいはNb(Ta)が部分的に欠けたタングステン・ブロンズ様不定比固溶域が存在しており事情はより複雑になる。KNb(Ta)O₃にLiNb(Ta)O₃を添加していった時に形成される第3相はそのような不定比化合物であると考えられるので、本節では誘電率増加に関連してその物理的性質について考察する。

本系の誘電率は特異な周波数分散を示すが、その起源を明らかにするため誘電率の周波数分散、核磁気共鳴(NMR)を測定した。その結果それがLiイオンのイオン伝導によっていることを明らかにした。^{15), 16)}

8.3.1 実験方法

出発原料として99.9%のK₂CO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅を用いた。予備加熱した後、ニオブ系はK₃LiNb₆O₁₇(KLN2)、タンタル系はK₃LiTa₆O₁₇(KLT2)になるように秤量し、十分混合してそれぞれ960°C, 1200°Cで仮焼した。混合・仮焼のプロセスを3度行った後直径10mm厚さ2mmのディスクに成型焼結した。またこれに近い組成(K_{3.5}Li_{1.5}Nb₅O₁₅)をもつ単結晶を引き上げ法で育成し、直径5mm長さ30mmの透明結晶を得た。

試料の格子定数はCuK α 線を用いた粉末X線回折法で決定した。

誘電率と誘電ロスは、電極として白金ペースト、金スパッター膜を用いて周波数; 30Hz~1MHz, 温度; 525K~1000Kで行った。得られた結果を複素インピーダンスに変換した。

NMRの測定はパルス法を用いて、周波数; 31MHz, 温度; 300K~900Kで行った。横緩和時間は自由誘起減衰(FID)曲線から、縦緩和時間は180°パルスと90°パルスの時間間隔を変えることによって求めた。

8.3.2 結晶構造

第6図に完全に満たされたKLN, KLTのタングステン・ブロンズ様構造を示す。¹³⁾¹⁴⁾この構造は、NbO₆, TaO₆八面体がコーナーを共有して三次元的に組み合わさってできている。そのab面内には酸素イオン三一、四一、五一員環が存在し、C軸方向に平行な三一、四一、五一角形のチャンネルを形成する。三つの型のチャンネルは第1図でC₁, A₁, A₂で示されているが、それぞれLi⁺, K⁺, K⁺

によって占有されている。酸素イオンの径を $r_o = 1.4\text{\AA}$ とすると各チャンネルの最小部の径は $r_{tri} \sim 0.2\text{\AA}$, $r_{tetra} \sim 0.6\text{\AA}$, $r_{penta} \sim 1.0\text{\AA}$ となる。一方、3角形チャンネルと5角形チャンネルの間には四個の酸素で囲まれたトンネルが存在しその径は $r_{tunnel} \sim 0.6\text{\AA}$ である。これに対して Li^+ , K^+ イオンの径は $r_{\text{Li}} = 0.59 \sim 0.74\text{\AA}$, $r_{\text{K}} = 1.38 \sim 1.60\text{\AA}$ であり¹⁷⁾, 両イオンの径はそれぞれが占有するチャンネル径に比べてかなり大きい値を持っている。

測定に用いたKLN2, KLT2の格子定数は

KLN2: $a = b = 12.58\text{\AA}$, $c = 3.967\text{\AA}$, 空間群 P_{4bm}

KLT2: $a \approx b = 17.80\text{\AA}$, $c = 3.99\text{\AA}$, 空間群 C_{mmm}

であり、完全に満たされた構造をもつKLN, KLTの粉末パターンにほとんど一致している。このように構造の基本骨格はKLN, KLTと一致しているが、KLN2, KLT2ではCサイトの Li^+ の53%, A_1, A_2 サイトの K^+ の17%が空になっている。このチャンネルと空サイトの存在は本系でイオンが動くことを示唆する。

8.3.3 イオン伝導度¹⁶⁾¹⁷⁾

第7図にKLN2とKLT2のインピーダンス・プロットの一例を示す。図には複素インピーダンスの虚数部 X が実数部 R に対してプロットしてある。測定データは原点を通る円弧を描く。この円弧の中心は実数軸から角度 α 傾いた直線上にある。傾斜角 α は温度に伝らず一定であり、KLN2では $\alpha = 11^\circ$, KLT2では $\alpha = 19^\circ (\pm 1^\circ)$ である。このような複素インピーダンスの振舞いはイオン伝導体の典型的な電気応答であり、本系がイオン伝導体であることを示している。

一般にイオン伝導を示す焼結体のインピーダンス・プロットでは幾つかの円弧が観測され、それぞれ結晶粒子内、粒界、電極界面の電氣的性質を反映している。第7図の円弧がそのどれに対応しているかを調べるために単結晶について同様の測定を行った。その結果この円弧が結晶粒子内の挙動に対応していることを明らかにした。直流イオン伝導度は円弧が実数軸と交差する点 R_0 から求めることができる。第8図に焼結体のイオン伝導度の温度依存性を結晶の結果とともに示す。結晶のイオン伝導度は焼結体よりかなり小さい値を示しているがその活性化エネルギーはほとんど一致

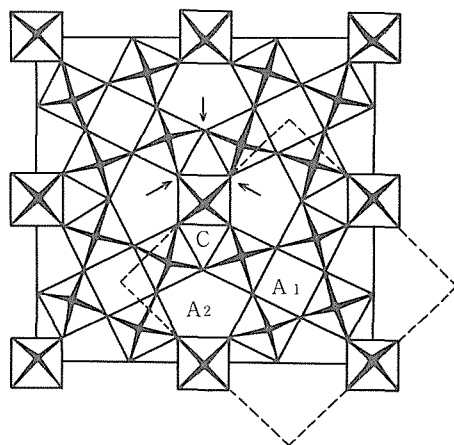


Fig.6 Schematic projection of orthorhombic tungsten bronze-like structure on (001) plane, with related tetragonal cell shown in dashed outline. A_1 - and A_2 -sites are occupied by K^+ ions and C-sites by Li^+ ions. Niobium or tantalum ion positions are at centers of octahedra and oxygen ion positions at corners of octahedra. Arrows indicate interchannel holes.

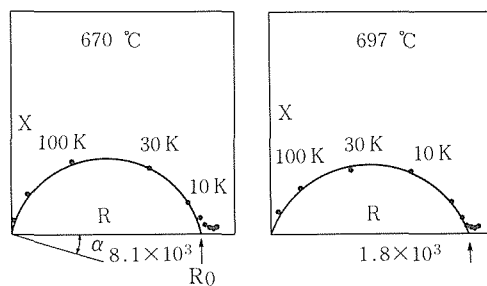


Fig.7 Impedance plots of $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$ (left) and $\text{K}_3\text{LiTa}_6\text{O}_{17}$ (right) with ionically blocking electrodes. Values given outside the figures represent bulk ionic dc resistivities in $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ and values given inside the figures represent resistive frequencies in Hz.

している。各々の物質の活性化エネルギー E_G を第2表に示す。

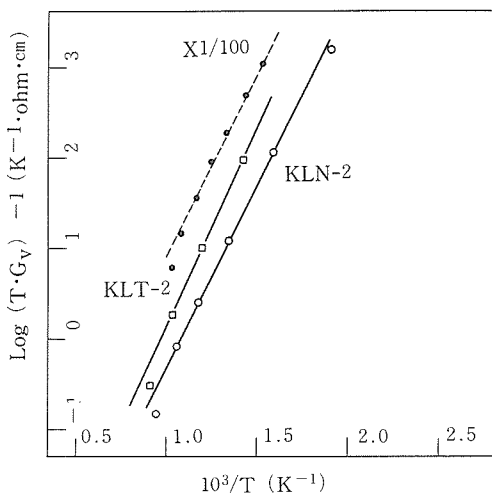


Fig.8 Plot of $\log (T \cdot G_v)^{-1}$ vs. $1000/T$ for $K_3LiNb_6O_{17}$ (KLN-2) and $K_3LiTa_6O_{17}$ (KLT-2). Ionic dc-resistivities G_v^{-1} are obtained from frequency dispersion of complex impedances. Broken line indicates ionic resistivities of single crystal sample $K_{3.5}Li_{1.5}Nb_5O_{15}$ measured by applying ac-electric field perpendicular to c -axis.

8.3.4 7Li イオンのNMR緩和時間¹⁶⁾

第9図にKLN2の 7Li イオンのNMR吸収曲線を示す。室温で曲線の形状はガウス型である。

第10図, 第11図にそれぞれKLN2, KLT2の縦緩和時間 (T_1) と横緩和時間 (T_2) の温度依存性を示す。緩和時間の温度依存性は温度 T_i (KLN2: $T_i=550K$, KLT2: $T_i=650K$)前後で変化し T_i より下でほぼ一定, T_i より上で活性化エネルギーを

Table II. Activation energies E and attempt frequency ν_0 of $K_3LiNb_6O_{17}$ (KLN-2) and $K_3LiTa_6O_{17}$ (KL-2). E_{a1} is estimated from longitudinal relaxation time of 7Li NMR, E_{a2} from transverse relaxation time and E_c from ionic conductance.

	E_{a1} (eV)	E_{a2} (eV)	E_c (eV)	ν_0 (Hz)
KLN-2	0.29	0.22	0.70	2.1×10^7
KLT-2	0.33	0.13	0.81	7.8×10^6

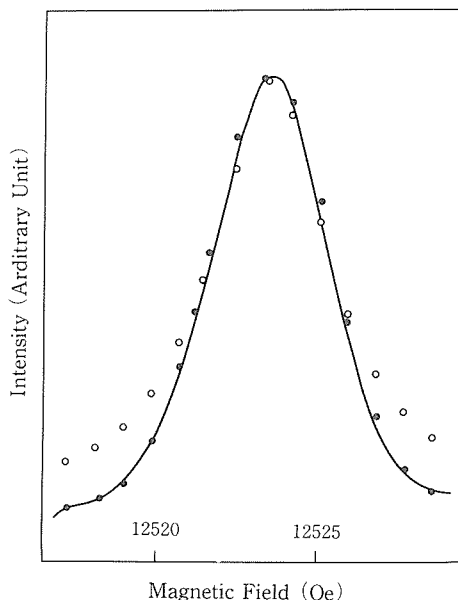


Fig.9 Line-shape of 7Li NMR in $K_3LiNb_6O_{17}$ at room temperature. Marks ∇ and \circ indicate results calculated for Gaussian type and Lorentzian type, respectively. The Gaussian type fits the experimental result fairly well, suggesting that relaxation is due to dipole interaction with surrounding ions.

持って変化する。 T_1 , T_2 の活性化エネルギーを E_{a1} , E_{a2} とすると結果は第2表のようになる。

温度 T_i 以下の緩和は不動格子点間, とりわけ大きい磁気双極子モーメントをもつLi-Li, Li-Nb (Ta)間の双極子相互作用によっている。第9図の吸収曲線がガウス型であることより, 二次モーメントが求まり, KLT2とKLN2の比は $M_2(KLT2)/M_2(KLN2)=6.6$ (室温)となる。一方, 二次モーメントの理論式は

$$M_2 = A \gamma_0^2 \hbar^2 \sum_{j,K} r_{jK}^2 I_j (I_j + 1) / r_{jK}^6 \quad (4)$$

で与えられる。ここで γ_0 はLiイオン, γ_j はj-イオン $C_j=Nb, Ta, Li$ の磁気モーメント, \hbar はディラック定数, r_{jK} はLiとそれを取り囲むj種のK番目のイオンとの間の距離, Aは定数である。式(4)に値を代入すると $M_2(KLT2)/M_2(KLN2)=8.0$ を得る。この値は実験値とほぼ一致している。こ

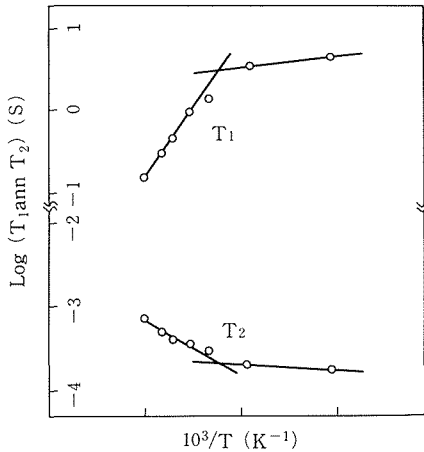


Fig.10 Longitudinal (T_1 ; above) and transverse (T_2 ; below) relaxation times of Li-NMR in $K_3LiNb_6O_{17}$ vs. $1000/T$. T_1 denotes temperature where relaxation mechanism changes.

のことから T_1 以下の温度でLiイオンの緩和はNb, Taイオンとの双極子相互作用によっており, その割合が95%以上を占めることがわかる。

この物質がイオン伝導を示すことから, T_1 以上のLiイオンの緩和は伝導イオンによる動的過程によっていると考えられる。 T_1 以上で緩和時間が活性化型であることより, イオンがホッピングする試行頻度 ν はアーレニウス型であり

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_a/kT) \quad (5)$$

と与えられる。 ν_0 は試行頻度因子である。BPP理論によれば, ν_0 はNMRの横緩和時間より求められる。結果を第2表に示す。

8.3.5 イオン伝導機構

第2表より次のことがわかる。

(i)緩和時間の活性化エネルギー E_{a1} , E_{a2} はイオン伝導度の活性化エネルギー E_G より $1/2 \sim 1/4$ 程度小さい。

(ii)試行頻度因子 ν_0 は光学フォノンの周波数 $10^{11} \sim 10^{12} \text{SEC}^{-1}$ よりはるかに小さい。

多くの場合, NMRで観測される活性化エネルギー E_a はイオン伝導から求まる活性化エネルギー E_G と一致するが, 今の場合(i)のように異なっている。それゆえ, NMRで観測されたLiイオンの動きはイオン輸送に対応しない短距離運動で

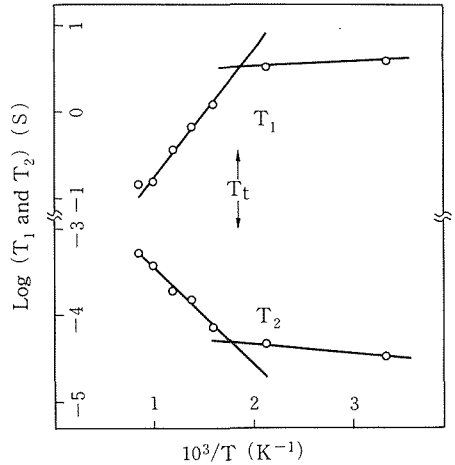


Fig.11 Longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxation times vs. $1000/T$ for Li-NMR in $K_3LiTa_6O_{17}$.

あると考えられる。このことは(ii)の頻度因子 ν_0 が予想される値よりはるかに小さいこととも関連している。

結晶構造的な観点—— K^+ イオンの径 r_k がチャネルの径 r_{tunnel} , r_{tetra} , r_{penta} よりかなり大きいことから, 動くことのできるイオンは Li^+ であると考えられる。しかし, Li^+ のイオン径 r_{Li} は r_{tet} に比較して相当大きい値をもっており, Li^+ イオンはチャネルCと A_2 の間にあるトンネルを通して動いていると考えられる。このチャネル間の動きがNMRで観測された動きに対応していると思われる。しかし, K^+ イオンの占有する A_2 チャネルは径が大きく, 径の小さい Li^+ イオンは不安定であるため, 長距離を動くにはより大きい障壁をこえる必要がある。その結果イオン伝導度の活性化エネルギーがNMRの緩和時間の活性化エネルギーより大きくなると考えられる。

8.3.6 $KNbO_3-LiNbO_3$, $KTaO_3-LiTaO_3$ 系の誘電的性質のまとめ

ペロブスカイト型誘電体 $KNbO_3$, $KTaO_3$ にイルメナイト型誘電体を添加していくと不定比化合物である第3相が形成され見掛け上の誘電率が大きくなる。この誘電率の増加は第3相のイオン伝導によるイオンの分極効果によっていると結論される。この不定比化合物のイオン伝導の存在は, 定比化合物である $K_3Li_2Nb(Ta)_5O_{15}$ を非線型光

学素子，表面波デハイス材料として用いる時にも影響を与えることが予想される。

8.4 おわりに

以上，イルメナイト型化合物とペロブスカイト型化合物からなる混合化合物， MgTiO_3 — CaTiO_3 ， $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ — $\text{KNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ 系の誘電的性質について考察した。イルメナイト型とペロブスカイト型の2つの化合物群は実に多種多様な誘電体を含んでおり，複合材料として無限とも言える組み合わせが可能である。それを利用して既に誘電体コンポジットが開発されているが，今後ともその重要性は益々大きくなるものと期待される。

参考文献

- 1) たとえば，深沢敦司，佐藤拓朗，“エレクトロニクス・セラミックス”，学献社（1979年春号）p.39.
- 2) T. Makono, A. Hashima, IEEE Trans., MTT-27, 633 (1979).
- 3) S. Nomura, K. Toyama, K. Kaneta, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L 624 (1982).
- 4) 脇野喜久雄，田村 博，窯協，88, 475 (1980).
- 5) H. Abe, Y. Takayama, A. Higashisaki, H. Takamizawa, IEEE Trans., MTT-26, 156 (1978).
- 6) K. Wakino, H. Tamura, ibid., MTT-23, 63 (1975).
- 7) 田村 博，特許公報，昭和 54-138008.
- 8) W. E. Courtney, IEEE Trans., MTT-18, 476 (1970).
- 9) 田中順三，長田英次，坂内英典，提 正幸，月岡正至，野村昭一郎，日本化学会誌 1983, 1728 (1983).
- 10) E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutsumi and E. Bannai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3173 (1983).
- 11) R. W. C. Wykoff, “Crystal Structure”, Interscience Publishers, New York, London (1965) Vol. 3, Chap. 8.
- 12) M. A. Rouf, A. H. Cooper., and H. B. Bell, Trans. Brit. Ceram. Soc., 68, 265 (1969).
- 13) L. G. Van Viter, H. J. Leveinstein, J. J. Rubins, C. D. Capiro, E. F. Dearborn and W. A. Bonner, Mater. Res. Bull., 3, 47 (1968).
- 14) T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 9, 599 (1970).
- 15) J. Tanaka, M. Tsukioka, E. Bannai, M. Shimazu and S. Ehara, J. Mater. Sci. ett., 1, 133 (1982).
- 16) J. Tanaka, Y. Onoda, M. Tsukioka, M. Shimazu and S. Ehara, Jpn. J. Appl. Phys., 21, 451 (1982).
- 17) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta. Crystallogr., B25, 925 (1969).

9. 混合原子価磁性半導体(La,Ca)MnO₃の電気伝導機構

9.1 はじめに

(La_{1-x}Ca_x)MnO₃系の伝導現象はVon SantenとJonker¹⁾によって1950年に始めて研究されxの増加にともなって電気伝導性が活性化型半導体から金属的になることが見出された。一方それより少し遅れてWollanとKoehler²⁾は中性子回折により磁気構造を決定しLaMnO₃はAタイプの反強磁性体であるがCaMnO₃濃度の増加とともに強磁性体になることを明らかにした。この二つの実験は電気伝導性と磁氣的性質との間に相関関係があることを示している。

De Gennes³⁾はこの電氣的・磁氣的性質の相関関係を説明するために自由電子による二重交換相互作用を仮定し、キャリア濃度の増加にともなって磁氣的性質が反強磁性・弱強磁性・強磁性と変化することを理論的に示した。彼のモデルは(La_{1-x}Ca_x)MnO₃系の電気伝導性と磁氣的性質の関係あるいは強磁性発生のメカニズムをよく説明しているが、同系列の鉄族酸化物(LaMO₃; M=Mn, Fe, Co, Niなど)で電子相関が重要な役割をはたしていることを考えると自由電子を仮定することには多分に問題があると言わざるを得ない。しかしこの金属的な二重交換相互作用の考えはその後Manitova大学の研究グループ⁴⁾、KuboとOhata⁵⁾によってより厳密に解析され(La_{1-x}Pb_x)MnO₃の実験結果と比較されている。

本系の強磁性発生の起源を説明する立場として二重交換相互作用の他にもう一つ別の流れがある。Jonker⁶⁾はxの増加にともなう強磁性の出現が自由電子の存在によるのではなくJahn-Teller効果による結晶構造の変化の結果であるとしている。彼は(La_{1-x}Ca_x)MnO₃と同じ電子構造をもつLa(Mn_{1-x}Cr_x)O₃の磁性を研究しxの増加にともなって結晶構造が変化し反強磁性体から強磁性体の変化が起きることを示している。

Goodenough⁷⁾は以上の二つの立場とは少し異

なる中間的色彩の立場をとりJahn-Teller効果による構造変化と広い意味での二重交換相互作用の二つでこの系の伝導、磁性を説明しようとしている。

本章では組成分布の均一な単斜相(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃の磁化、磁化率、電気伝導度、比熱の測定結果とそれから得られた磁気転移点より高温側でのキャリアの局在化状態、電気伝導機構について述べる。⁸⁾⁻¹³⁾

9.2 試料合成とキャラクターゼーション

9.2.1 試料の作製⁸⁾

共沈法を用いて組成分布の均一な試料を合成した。出発原料を(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃になるように秤量した後塩酸で溶解し急激に炭酸ナトリウム水溶液を混合することによって共沈物を得た。得られた共沈物を十分水洗いし乾燥後空气中700°Cで1時間反応させた。第1表に最終生成物の組成分析結果を示す。微量のナトリウムイオンの混入が見られるが得られた化合物が目的の組成になっていることがわかる。

また共沈法で合成した試料(CP-20)の諸性質と比較するため通常の固相反応で同一組成の試料(SR-20)を合成した。

Table 1. Chemical analysis of (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃.
★Values calculated from the chemical formula, (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃.

Ions	Wt. %	
La	49.6	(50.0)*
Ca	3.6	(3.7)*
Mn	24.5	(24.7)*
Na	0.28	(0.0)*

Table 2. Extinction rule of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ prepared by the wet method.
Reflections in the above column disappear when equations in the below column are odd.

hkl	okl	hol	hko	hoo	oko	ool
$h+k$	k	h,l	$h+k$	h	k	l

9.2.2 電子線回折の結果⁹⁾

第1図に共沈法で合成したCP-20の電子線回折の一例を示す。回折パターンから決定された削減則は第2表のようになる。この削減則からCP-20の属する空間群が単斜晶系 C_c 或いは $C_{2/m}$ であることがわかる。また逆格子単位ベクトルの長さから求められた格子定数 $a \sim b \sim c \sim 7.73\text{\AA}$ は単位格子が八個のペロブスカイト・サブセルからできていることを示している。

9.2.3 粉末X線回折の結果^{8,9)}

X線回折の測定は77K~300Kの温度範囲で行った。第3表に室温で測定した結果を示す。こ

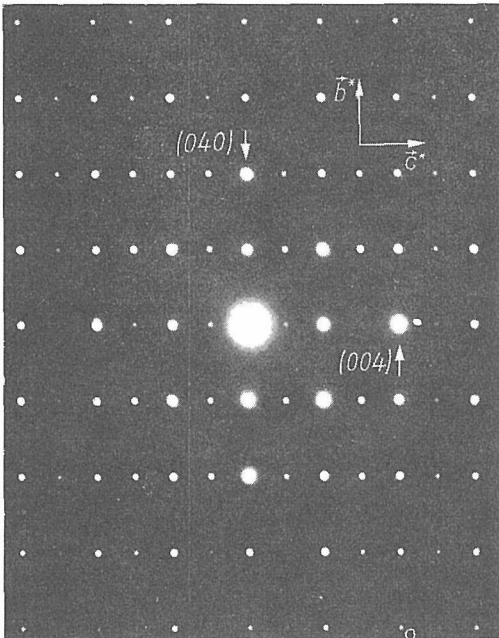


Fig. 1. Electron diffraction pattern of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ prepared by the wet method taken with accelerating voltage of 1000 kV. Reflections (00ℓ) with $\ell = 2n + 1$ are dynamical ones and primarily forbidden.

Table 3. X-ray diffraction of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$.

a) Miller index of perovskite subcell.
b) Miller index of monoclinic cell containing eight perovskite subcells.
c) d-value calculated by $a=c=7.759\text{\AA}$, $b=7.745\text{\AA}$ and $\beta=90.3^\circ$.
d) Normalized intensity.

H	K	L ^{a)}	h	k	l ^{b)}	d(obsd)	d(calcd) ^{c)}	I ^{d)}
1	0	0	0	0	2	3.88	3.880	9
			0	2	0	3.87	3.873	7
			0	2	1	3.46	3.465	1
1	1	0	-2	0	2	2.751	2.751	35
			0	2	2	2.740	2.741	100
			2	0	2	2.736	2.736	67
			-1	1	3	2.339	2.343	2
			-1	3	1		2.337	
1	1	1	1	1	3		2.336	
			1	3	1		2.335	
			-2	2	2	2.242	2.243	14
1	1	1	2	2	2	2.234	2.235	10
			0	0	4	1.940	1.940	27
2	0	0	0	4	0	1.935	1.936	25
			-2	0	4	1.733	1.739	3
2	1	0	0	2	4		1.734	
			0	4	2		1.733	
			2	0	4		1.731	
2	1	1	-2	2	4	1.586	1.586	17
			-2	4	2	1.583	1.583	28
			4	2	2	1.580	1.581	14
2	2	0	2	4	2		1.581	
			-4	0	4	1.375	1.375	3
			0	4	4	1.370	1.370	13
2	2	0	4	0	4	1.367	1.368	8
			-4	2	4	1.295	1.296	1
			-2	4	4		1.294	
2	2	1	0	0	6	1.292	1.293	2
			0	6	0		1.291	
			2	4	4		1.291	
3	0	0	4	2	4		1.290	
			-2	0	6	1.229	1.229	3
			0	2	6	1.226	1.227	7
3	1	0	2	0	6	1.224	1.225	5
			0	6	2		1.225	
			-2	2	6	1.169	1.171	2
3	1	1	-2	6	2		1.169	
			2	2	6		1.168	
			2	6	2		1.167	
2	2	2	-4	4	4	1.122	1.121	2
			4	4	4	1.119	1.117	3

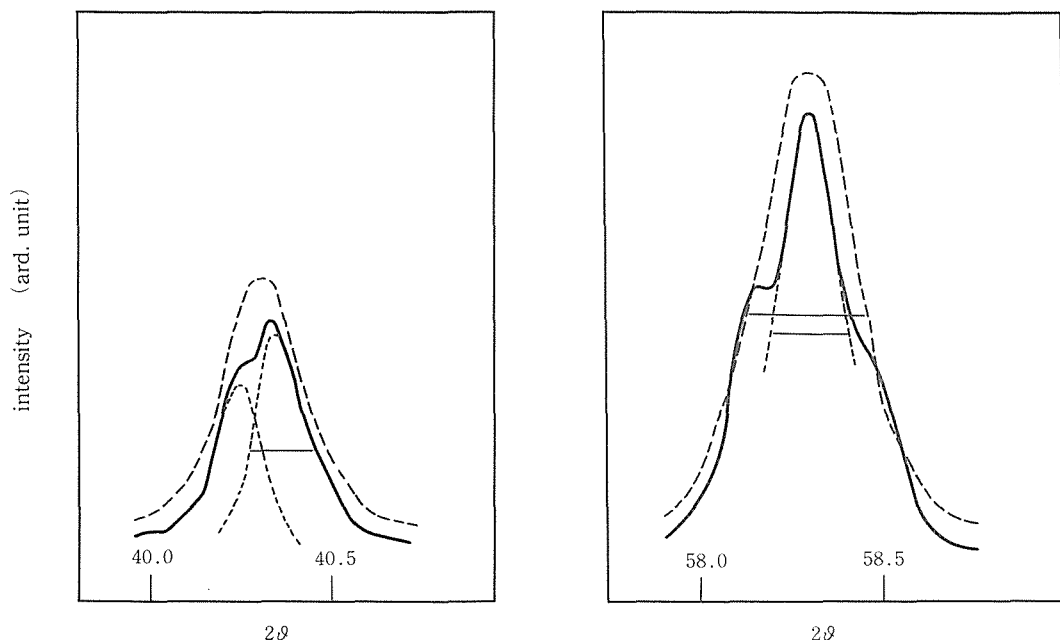


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ with $cuK\alpha$ radiation. Left; (111), right (211). Solid lines show results for CP-20 and broken lines those for SR-20.

の結果は77Kまでほとんど変化せず上記測定温度領域では構造変化がないことを示している。第2図に $CuK\alpha$ 線で観測したペロブスカイト・サブセルの(111), (211)反射の回折プロフィールを示す。CP-20の回折線(実験)は分裂しているがSR-20の回折線(破線)は単一ピークである。このことよりSR-20の単位格子は格子定数 $a = b = c = 7.735\text{\AA}$ をもつ立方晶と結論できる。これに対しCP-20の単位格子は電子線回折の結果と一致していて単斜晶系に属し格子定数が $a = c = 7.759\text{\AA}$, $b = 7.745\text{\AA}$, $\beta = 90.3^\circ$ と求まる。

第2図に示されるようにX線回折の半価幅はCP-20で $\Delta \sim 0.18^\circ$, SR-20で $\Delta \sim 0.29^\circ - 0.33^\circ$ である。一般に回折幅の生ずる原因は試料内に存在する組成分布の不均一性内部歪などに帰因するがここでは組成分布の不均一性に注目してその大きさを評価する。Braggの法則を反射角について微分すると

$$\delta d/d \cdot \sin\theta + \delta\theta \cdot \cos\theta = 0 \quad (1)$$

となる。ここで θ はBragg角、 d は面間隔である。 $\delta\theta = \Delta$ とにおいて、 $\Delta \cos\theta$ を $\sin\theta$ に対してプロットすると格子定数の揺らぎ $\Delta d/d$ が求まる。第3図

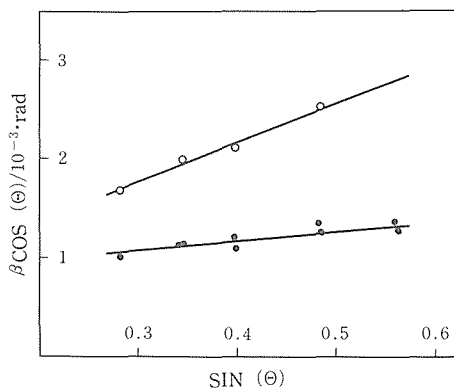


Fig. 3. $\Delta \cos\theta$ vs. $\sin\theta$ in X-ray diffraction of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$. Marks ■ represent results for a sample prepared by the wet method and □ for that done by the dry method.

に $\Delta \cos\theta - \sin\theta$ のプロットを示す。Jonker⁶⁾によれば本系ではVegard則

$$d = d_0 + \gamma \cdot x \quad (2)$$

が成立する。ここで d_0 は $LaMnO_3$ の格子定数、 γ は

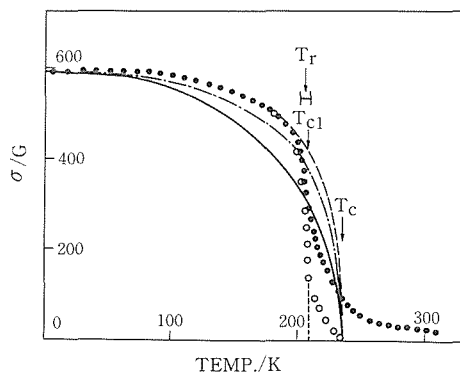


Fig. 4. Magnetization of a monoclinic phase of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$. Marks, ● and ○, denote magnetization under $H_e = 11.16 \text{ KOe}$ and spontaneous magnetization, respectively. Lines, — and - - are respectively results calculated by Brillouin function and by a double-exchange mechanism with $T_c = 236 \text{ K}$ is a curve traced smoothly to agree for experimental results in the low temperature region and to become zero at T_c . T_r , T_{c1} show a temperature where the resistivity varies rapidly.

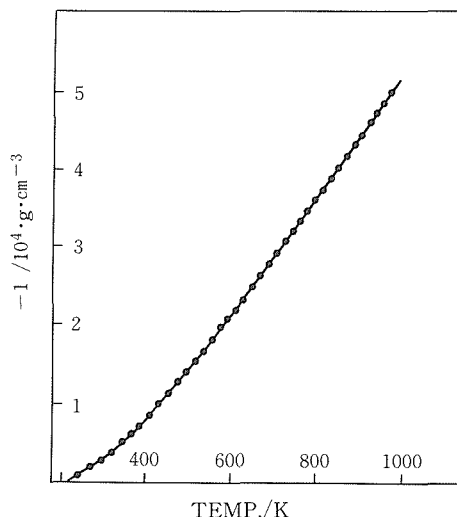


Fig. 5. Reciprocal susceptibility of a monoclinic phase of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ versus temperature. Diamagnetic susceptibilities of La^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{7+} and O^{2-} ions are compensated. The solid line shows a result calculated under an assumption of the formation of magnetic molecule, C_4-Mn^{4+} .

定数で $\gamma = -0.18$ である。よって組成分布の揺ぎの大きさ δx が求まり $\delta x(\text{CP-20}) = 1.7 \times 10^{-2}$, $\delta x(\text{SR-20}) = 8.2 \times 10^{-2}$ となる。この結果から共沈法で合成した試料の局所的な組成変動は通常の固相反応で合成した試料の $1/4 \sim 1/5$ であることがわかる。このCP-20の組成分布の均一性が後述する磁気的性質、電気的性質の挙動をシャープにする原因であると考えられる。

9.3 磁化と磁化率¹⁰⁾

自発磁化、磁化率を温度；4.2–700Kの範囲で測定した。測定はファラデー法を用い試料を磁場中冷却して行った。標準試料（ニッケル粉末）を用いて実験値を補正しさらに得られた結果から La^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{7+} , O^{2-} イオンの反磁性の寄与を差し引いた。

第4図にCP-20の $H = 11.16 \text{ KOe}$ での磁化と自発磁化を示す。図には二重交換相互作用⁹⁾(DEM)と分子場近似(Brillouin関数；BF)の計算結果も

示してある。固相反応で合成した立方晶SR-20の磁化はDEMとBFの計算結果の間に位置している。単斜晶CP-20の自発磁化は80K位迄はほとんど一定であるが温度の上昇に伴い170Kまでは比較的徐々に次いで $T_r = 190 \sim 220 \text{ K}$ の温度領域で急激に減少する。この自発磁化が急激に減少する部分を外挿すると漸近転移点として $T_{c1} = 208 \text{ K}$ が求まる。しかし実際に自発磁化が消失する強磁性キュリー点は $T_c = 236 \text{ K}$ であり $T_{c1} < T < T_c$ の温度域ではわずかながら自発磁化が残存している。CP-20の自発磁化を0K迄外挿する磁化モーメントとして $\mu_{\text{exp}} = 3.72 \mu_B$ を得る。 Mn^{3+} ($S = 2$) と Mn^{4+} ($S = 3/2$) が強磁性的に配列しているとする磁気モーメントは $\mu_{\text{calc}} = 3.80 \mu_B$ となる。実験値 μ_{exp} はこの値の98%である。

CP-20の磁化率 χ を第5図に示す。Curie-Weiss則に従えば χ^{-1} は $(T - \theta)$ に比例して変化するはずであるが本系の場合全温度領域で $(T - \theta)^{1.31}$ に比例している。ここで θ は常磁性キュリー温度で $\theta = 214 \text{ K}$ である。Heisenberg模型から予想される臨界指数は1.33であり実験的に求

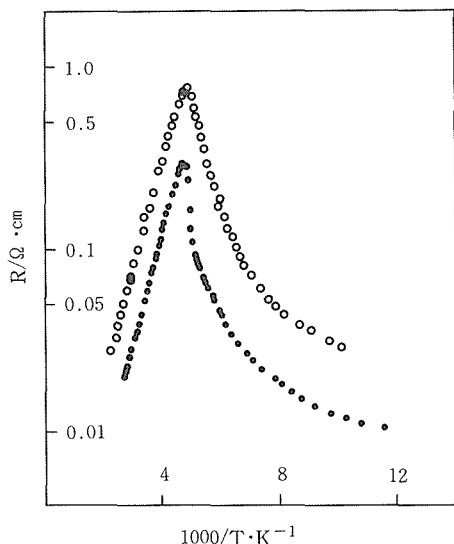


Fig. 6. Resistivities of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$. Marks, ● and □, denote respectively results of monoclinic and cubic phases. The former varies rapidly at $T=T_r$.

められた指数1.31にほぼ一致している。しかし Heisenbergの臨界現象が臨界点 T_c の極く近傍でのみ成立するのに対し $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ の実験式は $T=\theta\sim 4\theta$ 広い範囲で成立しており本系の温度依存性を臨界現象として解釈することは出来ない。

第6図の曲線の傾きより有効ボーア磁子数 P_m が評価できる。例えば、 P_m の値は $T=273K$ で $P_m=7.1$ 、 $T=873K$ で $P_m=4.9$ である。 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンが相互に独立している状態($0.8Mn^{3+}+0.2Mn^{4+}$)を仮定すると有効磁子数は $P_m=4.71$ となる。この値は $T=873K$ で観測される値とほぼ一致している。しかし $T=273K$ で観測される値はこの値よりはるかに大きい。この理由については9-6節で改めて考察する。

9.4 電気伝導度^{9,10)}と熱起電力^{9,11)}

電気抵抗率の温度依存性を四端子法で測定した。結果を第6図に示す。CP-20とSR-20の電気伝導度の振舞いはおおよそ同じであるが $T\sim T_r$ 付近ではかなり異なっている。前者は $T\sim T_r$ で抵抗率が2~3倍大きくなる跳びを示すが後者ではそれが見られない。このCP-20の抵抗率の急激な跳びは磁化の急激な減少に対応して $T\sim T_r$ で

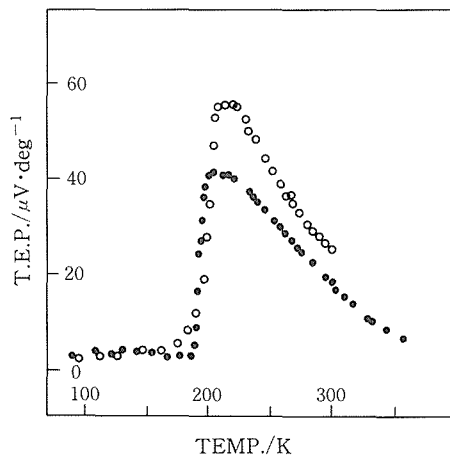


Fig. 7. Thermoelectric Power of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ vs. temperature. ■: sample with monoclinic phase and ○: sample with cubic phase.

殆かも構造一次転移が起きていることを示唆するように見える。しかし9-2節で述べたように $T\sim T_r$ 前後で格子定数の変化は観測されずX線的には構造転移は見い出されなかった。この転移の次数については次節でふれる。

熱起電力の測定を定常熱流法で行った。第7図にその結果を示す。熱起電力の符号は常に正であり本系の多数キャリアがホールであることを示している。熱起電力の振舞いもまた転移点近傍で急激に変化するがここでもやはり変化の仕方はCP-20の方がSR-20よりはるかに急であることがわかる。

転移点上下の電気抵抗率と熱起電力の結果は一致していて低温側では温度とともにわずかに増加する金属的振舞いを、高温側では温度とともに大きく減少する活性化型半導体の振舞いを示す。この二つの結果と前節の磁化の結果から伝導に関して次のようにまとめることができる。

- ① $T < T_r$ では長距離の磁気秩序が存在していてホールは非局在化しており伝導は金属的である。
 - ② $T \sim T_r$ で磁気秩序が失われそれと同時にホールが局在化して金属-半導体転移が起きる。
 - ③ $T > T_r$ では局在化の結果としてホールはホッピング機構で動き伝導は活性化型となる。
- このように磁気秩序が存在するか否かで電気伝

導機構が著しく変化するのが本系の特徴となっている。

9.5 磁気比熱¹²⁾

CP-20の比熱をレーザー・フラッシュ法を用いて100~300Kの間で測定した。結果を第8図に示す。比熱は180K以下と220K以上の温度で単純に増加するが200K前後で異常を示す。ピーク温度 $T=206\text{K}$ が磁気転移温度と一致することからこの異常比熱は磁気比熱であると考えられる。

磁気比熱を除いた部分はデバイ模型と良く一致していてデバイ温度 $\theta_D=528\text{K}$ が求まる。また磁気比熱に相当する部分から転移エントロピーが $\Delta S=0.45\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ と評価できる。

磁気比熱は分子場近似を用いると

$$C_m = -NJzS^2 \cdot \frac{d(M/M_0)^2}{dT} \quad (3)$$

で与えられる。ここで N はアボガドロ数、 J は磁気相互作用定数、 z は配位数、 M/M_0 は規格化された磁化である。磁化は第4図に与えられているから $S=2$ 、 $z=6$ とおいて $J=8\text{cal/mol}$ が得られる。この値を用いて磁気比熱を計算すると第8図実線のようなになる。実験値との一致は充分良く $T=208\text{K}$ の転移が純粋な磁気転移であることを示している。それ故にこの転移は結晶構造の変化を伴わない電子・磁気構造の変化(二次転移)であると考えられる。

一方磁気比熱のピークの高さは $\Delta C=4.2R$ ($R=2\text{cal/mol}$)と求まる。単純な分子場近似が $\Delta C=2.3R$ ($S=2$ の場合)、二重交換相互作用⁹⁾が $\Delta C=4.8R$ を予測することから今の場合二重交換相互作用に近い磁気相互作用が成立していると考えられる。このことは第4図でDEMがBFより実験値に近いことから予想される。

9.6 キャリアの局在化と伝導機構^{9,10)}

ホールは $T=T_r$ で局在化すると述べたが本節ではこれまで述べた実験結果をもとにホールの局在化状態について述べる。

9-3節で述べたように $T=273\text{K}$ の有効磁子数は $P_m=7.1$ であり Mn^{3+} あるいは Mn^{4+} イオンから予想される値よりはるかに大きい。このことは $T>T_c$ で Mn^{3+} あるいは Mn^{4+} より大きいスピンを

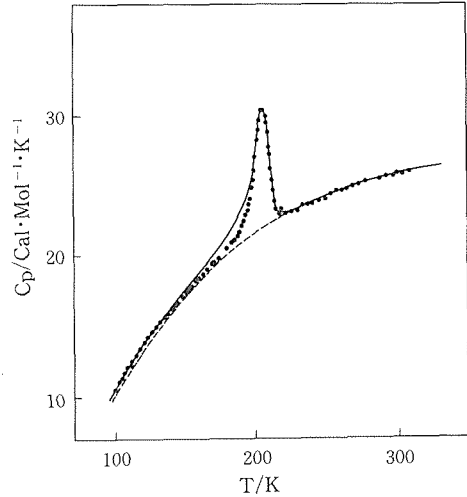


Fig. 8. Heat capacity of monoclinic $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$. The broken line indicates a lattice heat capacity calculated by Debye model, and the solid line a summation of the lattice heat capacity and a magnetic heat capacity estimated from experimental results of spontaneous magnetization.

もつ磁気分子が存在していることを示唆している。ここではそのような磁気分子として n 個の Mn^{3+} イオン ($S=2$) と一個のホールからなる磁気的な複合体を考える。それらの間には二重交換相互作用のような強い磁気相互作用が存在していて全体が $S=2n-1/2$ のスピンを持つ一つの分子のように振舞うとする。(以下磁気分子を $C_n-\text{Mn}^{4+}$ と表す。)

ペロブスカイト型構造においては対称性を考えて(100)方向の二個の Mn^{3+} イオンからなる $C_2-\text{Mn}^{4+}$ 、(111)面内の三個の Mn^{3+} イオンからなる $C_3-\text{Mn}^{4+}$ 、(100)面内の四個の Mn^{3+} イオンからなる $C_4-\text{Mn}^{4+}$ 、ペロブスカイト・サブセルの頂点に位置する八個の Mn^{3+} イオンからなる $C_8-\text{Mn}^{4+}$ などが考えられる。 $n=4$ の場合には $0.2C_4-\text{Mn}^{4+}+0.2\text{Mn}^{3+}$ であるから有効磁子数 P_m は $P_m=7.46$ となる。この値は $T=273\text{K}$ の実験値 $P_m=7.1$ に極めて近く今の場合 $n=4$ を持つ磁気分子を仮定することが最も妥当であると考えられる。

さて磁気分子 $C_4-\text{Mn}^{4+}$ とその構成員が磁気的にばらばらになった状態 $4\text{Mn}^{3+}+\oplus$ (\oplus =ホール)

とは平衡状態であると考えられるがここでは二つの状態が Boltzmann 分布していると仮定する。その時二つの状態は第 9 図のようなエネルギー・ダイアグラムで表せる。C₄-Mn⁴⁺ のモル比を X₀, 4Mn³⁺+⊕ のモル比を X₁ とすると電荷のバランスからホールのモル比は

$$X_0 + X_1 = 0.2 \quad (4)$$

となる。二つのレベルの状態密度の比を A とおくと X₀ と X₁ が Boltzmann 分布していることから

$$X_1/X_0 = A \cdot \exp(-E/kT) \quad (5)$$

という関係が成立する。また系が平衡状態にある時の有効磁子数は

$$(P_m/g)^2 = S_2(S_2 + 1) \cdot (1 - X_1 - 3X_0) + S_1(S_1 + 1)X_1 + S_0(S_0 + 1)X_0 \quad (6)$$

と表せる。ここで S₀ は C₄-Mn⁴⁺ のスピンで S₀ = 15/2, S₁ は Mn⁴⁺ のスピンで S₁ = 3/2, S₂ は Mn³⁺ のスピンで S = 2 である。(4~6)式より磁化率が計算できる。第 5 図に A = 30, E = 0.12eV と置いて計算した結果を示す。結果は実験値と良く一致している。この一致だけからでは上述のような簡単なモデルが本系に成立していることを断言することは出来ないが少なくとも局在化したホールが強い磁気相互作用を通して磁気複合体を形成しうる可能性を支持している。本系において Ca²⁺ は La³⁺ と比較して相対的に負に帯電しているからホールはそのクーロンポテンシャルの影響によって磁気不純物状態あるいはマグネティック・ポラロン状態¹⁴⁾を形成して局在化していると考えられる。

二つのレベル C₄-Mn⁴⁺ と 4Mn³⁺+⊕ の間のエネルギー差 E = 0.12eV は第 7 図の電気抵抗率から求められる活性化エネルギー E_r = 0.13eV にほとんど一致している。この一致は次のような伝導機構を示唆する。ホールは C₄-Mn⁴⁺ 状態にあっても 4Mn³⁺+⊕ 状態にあってもいずれにしろ局在化しており、ホールが格子中を動くためには第 10 図のように C₄-Mn⁴⁺ → 4Mn³⁺+⊕ → C₄-Mn⁴⁺ と変化する必要がある。一方二つの状態 C₄-Mn⁴⁺ と 4Mn³⁺+⊕ はマイクロには詳細平衡状態にあり常に熱的に活性化されて変動している。電場をかけた場合、ホールはこの二つの状態を交互に行き来して電場方向に沿ってあたかもホッピング伝導の如く移動する。これが二つのエネルギー E と E_r が一

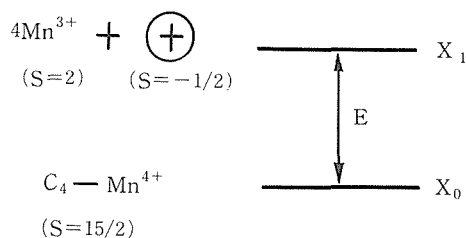


Fig. 9. Energy diagram of a hole in paramagnetic region. S and X respectively denote spin and molar fraction, and a mark, +, represents the hole.

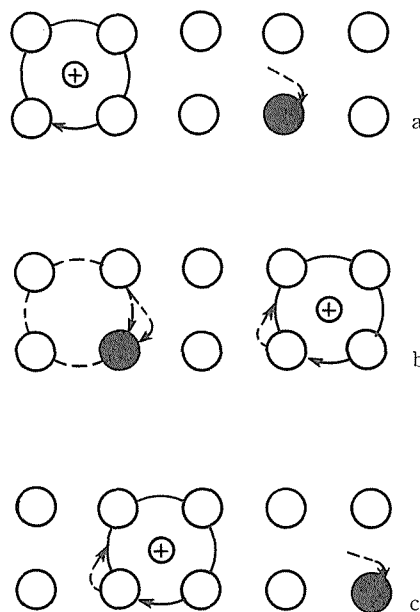


Fig.10. Schematic model of hopping conduction. a) A hole (left) forms a spin molecule with four Mn³⁺ ions; b) the spin molecule decomposes by thermal activation; c) the hole forms again a spin molecule at another site. τ is a time for the hopping to occur. ○ Mn³⁺ ion, ● Mn⁴⁺ ion, ⊕ hole.

致している理由と考えられる。

このように比較的簡単な模型を用いて本系のホールの局在化状態、電気伝導機構を説明した。今後その詳細を明らかにするためには光伝導度測定などの詳しい光学的測定が必要であると考えられる。

9.7 おわりに

本章では共沈法によって組織変動をできる限りおさえた試料($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$) MnO_3 の磁氣的性質、電気伝導度、比熱の測定結果およびそれから得られた $T > T_c$ のキャリアの振舞いについて述べた。この組成の化合物では他の組成と比較して磁気転移、金属—半導体転移が特に顕著に見られるが本試料ではその転移に関連して従来見出しなかつた次のような興味ある現象を観測した。すなわち

- ① T_c 付近で自発磁化が著しく急激に減少する。
- ② 電気抵抗率が T_c 近傍で跳びを示す。
- ③ T_c 付近で大きい磁気比熱が存在する。
- ④ 磁気率がCurrie—Weiss側からはずれた温度依存性をもつ。

の四つである。このように T_c 近傍で転移現象がきわめてシャープに観測されたのは組成分布の均一な試料を用いた結果と考えられる。このことはまた試料合成法として共沈法を用いることの固体物性研究への有用性を示している。

以上のような測定結果をもとに($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x$) MnO_3 系に関する新しいキャリアの局在化状態・電気伝導機構を提案した。

参考文献

- 1) J.H. Von Santen and G.H. Jonker, *Physica*, 16, 337 (1950)
- 2) E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.*, 100, 545 (1955)
- 3) P.G. DeGennes, *Phys. Rev.*, 118, 141 (1960)
- 4) C.W. Searle and S.T. Wang, *Can. J. Phys.*, 48, 2023 (1970)
- 5) K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 33, 21 (1970)
- 6) G.H. Jonker, *Physica*, 22, 707 (1956)
- 7) J.B. Goodenough, "New Developments in Semiconductor", Noordhoff Int. Pub. Co., Leyden (1973) Chap. 2, P131.
- 8) J. Tanaka, K. Takahashi, Y. Yajima and M. Tsukioka, *Phys. Lett.*, 1982, 1847 (1982)
- 9) J. Tanaka, K. Takahashi, K. Yukino and S. Horiuchi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 80, 621 (1983)
- 10) J. Tanaka, H. Nozaki, S. Horiuchi and M. Tsukioka, *J. Phys. Lett.*, 44, L129 (1983)
- 11) J. Tanaka, M. Umehata, S. Tamura, M. Tsukioka and S. Ehara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51, 1236 (1982)
- 12) J. Tanaka, and T. Mitsuhashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53, 24 (1984)
- 13) J. Tanaka, E. Bannai, M. Tsutsumi and M. Tsukioka, *J. Cryst. Growth*, 60, 191 (1982)
- 14) A. Yanase and T. Kasuya, *J. Appl. Phys.*, 39, 430 (1968)

10. 残された問題と将来の展望

各章毎に問題と展望は記述されているが、 LiNbO_3 結晶の光誘起複屈折変化、従って可逆的光記録材料についていえば、 $\text{Fe}:\text{LN}$ の酸化状態結晶が最も有望であることが明らかにされた現在、ホログラムの実験を行って実用化できるかどうかを確めることである。また、不純物を添加しない

高純度良質結晶の複屈折変化（光損傷）は無視できるほど小さいので、光変調材料に使用できる可能性が大であり、各用途別の実際の実験を行い、長時間使用に対して光損傷が問題にならないかどうかを確かめる必要がある。

11. 研 究 成 果

11.1 研究発表

発表論文

- 1) J. Tanaka, I. Shindo, and M. Tsukioka: "Electron Spin Resonance of Cu^{2+} and Ni^{3+} in Mg_2TiO_4 ", J. Phys. Soc. Jpn., **49**(1), 120 (1980).
- 2) H. Monma, J. Tanaka, and S. Ueno: "Thermal Behavior of " H_2O " in Nonstoichiometric Hydroxy- and Fluor-apatites", Gypsum and Lime, No. 165, 16 (1980).
- 3) M. Shimazu and K. Muramatsu: "The Crystallo-chemical Properties of Complex Bismuth Oxides with Layered Structure (Part 1)", Yogyo-Kyokai-Shi, **89**(7), 26 (1981).
- 4) J. Tanaka, M. Tsukioka, E. Bannai, M. Shimazu, and S. Ehara: "Ionic conduction in $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$ ", J. Materials Sci. LETTERS, **1**, 133 (1982).
- 5) M. Shimazu: "Dielectric Anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ at Low Temperature", J. Mineral. Soc. Jpn., **15**(4), 217 (1982).
- 6) J. Tanaka, Y. Onoda, M. Tsukioka, M. Shimazu, and S. Ehara: "The NMR Study of Li Ion Motion in $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$ and $\text{K}_3\text{LiTa}_6\text{O}_{17}$ ", Jpn. j. Appl. Phys., **21**(3), 451 (1982).
- 7) J. Tanaka, E. Bannai, M. Tsutsumi, and M. Tsukioka: "Crystal Growth of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ by the TSFZ Method", J. Cryst. Growth., **60**(1), 191 (1982).
- 8) J. Tanaka, M. Umehara, S. Tamura, M. Tsukioka, and S. Ehara: "Study on Electric Resistivity and Thermoelectric Power in $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3-x}$ ", J. Phys. Soc. Jpn., **51**(4), 1236 (1982).
- 9) Hashimoto, Hayashi, Nakajima, Mizuno, Uematsu, Muramatsu, Shioda, Shimazu: "Morphology of ZnO Crystals Grown in Molten Hydrous Alkali Solutions", J. Cryst. Growth **60**, 159 (1982).
- 10) M. Sekita, N. Ishii, Y. Miyazawa: "Raman Scattering in $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ", Phy. Stat. Sol., (b) (1982).
- 11) 宮沢靖人, "マイクロコンピュータを用いた酸化物単結晶の自動引上" 固体物理17 (1982)
- 12) J. Tanaka, K. Takahashi, K. Yukino, and S. Horiuchi: "Electrical Conduction of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ with Homogeneous Ionic Distribution", Phys. Stat. Sol., (a) **80**, 621 (1983).
- 13) J. Tanaka: "Electrical Conductivities of Single Crystals of $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ", Jpn J. Appl. Phys., **22**(10), 1628 (1983).
- 14) J. Tanaka, E. Nagata, E. Bannai, M. Tsutsumi, M. Tsukioka, and S. Nomura: "Relation between Distribution of Constituents and Dielectric Properties in Microwave Dielectric Materials $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ", Che. Soc. Jpn., No.12, 1728 (1983).
- 15) J. Tanaka, H. Nozaki, S. Horiuchi et M. Tsukioka: "Etude expérimentale du comportement magnétique du $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ préparé la méthode de co-précipitation", J. Physique-LETTRES, **44**, L-129 (1983).
- 16) E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutsumi, and E. Bannai: "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ System", Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 3173 (1983).
- 17) K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura, M. Higuchi: "Origin of Difference in Lattice Spacings between On- and Off-facet regions of Rare-earth Garnets Grown from Thin Melt", J. Cryst. Growth, **64**, 20 (1983).

- 18) J. Tanaka and T. Mitsuhashi: "Magnetic Heat Capacity of Monoclinic ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$)", J. phys. Soc. Jpn., **53**(1) 24 (1984).
- 19) 羽田 肇, 宮沢靖人, 白崎信一 "Oxygen Diffusion in Single Crystal Yttrium Aluminum Garnet" J. Cryst. Growth, **68**, 581 (1984)
- 20) 宮沢靖人 "LiTaO₃単結晶育成技術" オプトテクノロジーと高機能材料, シーエムシー 221p (1985)
- 21) 宮沢靖人 "単結晶引き上げ装置の制御" 応用物理学, 第54巻 第3号 (1985) 218
- 22) M. Shimazu, Y. Mori, Y. Miyazawa, Y. Uesu, and J. Kobayashi: "Photoinduced Birefringence Change of Fe-doped Lithium Niobate Crystal", J. Mineral. Soc. Jpn., **17**(2), 61 (1985).
- 23) M. Shimazu, Y. Miyazawa, Y. Mori, Y. Uesu, and J. Kobayashi: "Ditto", Jpn. J. Appl. Phys., **24**, S24-3, 80 (1985).
- 24) M. Tsukioka, E. Nagata, S. Ehara, J. Tanaka: "On optical absorption of semiconducting KTN", Jpn. J. Appl. Phys., **25**(6), 918 (1986).
- 25) M. Tsukioka: "Electrical properties of proton or deuteron implanted TiO₂", Proc. 10th Sympos. Ion Sources and Ion-Assisted Technology, p. 593 (June 2nd-4th, 1986).

発行日 昭和61年11月28日

無機材質研究所研究報告書第47号

タンタル酸リチウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
