

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656141

研究課題名（和文） 化学量論組成と調和融解組成を同時に実現する究極のニオブ酸リチウム組成

研究課題名（英文） Optimum composition of  $\text{LiNbO}_3$  that satisfies its stoichiometry and congruency

研究代表者

宇田 聡 (UDA SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

研究成果の概要（和文）：本研究ではあえて欠陥や不純物を結晶に取り込むことにより、光学特性に優れる化学量論構造と均質組成実現に有利な調和融解組成を同時に併せ持つニオブ酸リチウム ( $\text{cs-MgO}:\text{LiNbO}_3$ ) 結晶を開発した。本結晶では空格子点などの欠陥や Mg などの不純物を含めてすべての要素の活量が 1 となっている。本結晶は入射光の波長を変える波長変換素子として従来の結晶より遥かに均質で十分に大きな変換効率を持つ。

研究成果の概要（英文）：A new  $\text{LiNbO}_3$  bulk crystal ( $\text{cs-MgO}:\text{LiNbO}_3$ ) has been developed by including MgO combined with vacancy and the crystal successfully has the congruent point coincident with the stoichiometric point. Activities of all crystal-constituent elements including Mg and vacancy are unity. The  $\text{cs-MgO}:\text{LiNbO}_3$  has a much more homogeneous composition than the conventional  $\text{LiNbO}_3$  crystals and its SHG conversion efficiency is comparable to the optimum value reported.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	450,000	3,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ニオブ酸リチウム・化学量論・調和融解組成・不純物・空格子・非線形光学効果・第二高調波

## 1. 研究開始当初の背景

ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ : LN) を始め多くの酸化物では、調和融解組成 (c-LN) と化学量論組成 (s-LN) は一致しない。育成には、c-LN が良いが、結晶品質は、s-LN が良い。そこで、s-LN の育成は、目標の s-LN に対し Li に富む組成の融液から行ってきた<sup>1)</sup>。しかし、この方法には融液のわずかな温度変動により成長結晶の組成が変動してしまうという深刻

な問題がある。そこで、何らかの方法で c-LN と s-LN が一致する組成が見つければ、育成が安定かつ容易で、しかも、優れた光学的性質を持つ LN 結晶を得ることができる。しかし、LN の化学量論組成は  $[\text{Li}_2\text{O}]:[\text{Nb}_2\text{O}_5]=1:1$  の点で表されるという従来の考え方ではこの新しい組成は見つからない。

この組成を求めるには、化学量論の本質は何であるかという点を熟考し、新しい概念を

展開しなければならない。19世紀初頭にドルトンら(ドルトン、「化学の新体系」、1808)により提唱された概念では、化学量論組成は元素A、Bと酸素Oを含む化合物 $A_m B_n O_x$ がAとBと酸素Oの割合が簡単な整数比、 $m:n:x$ を持つことをいい、この概念が2世紀に渡り今日まで受け入れられてきた。この時、原子は与えられた格子点に整然と位置し、空格子点などの欠陥の存在は許されない。しかし、ここではあえて空格子点や不純物を含んだ新しい化学量論組成の展開を試みた。

## 2. 研究の目的

育成が容易でかつ品質の良い結晶を得るには、調和融解組成と化学量論組成が一致する融液からの育成が望まれる。しかし、これらの組成は多くの場合一致しない。本研究では化学量論の概念を熱力学観点から本質的に見直し、あえて不純物と格子欠陥を導入した化学量論組成を提案する。すなわち、化学量論の本質として不純物や空格子点を含むすべての物質構成要素の活量は1であることを導出する。次にこの化学量論の考え方に基づきLNの化学量論組成で調和融解点と一致する組成を実験から求める。最後にこの組成の融液からLN結晶を育成し、その光学特性を評価する。その結果、化学量論組成と調和融解組成が一致する結晶の特性の絶対的優位性を示す。

## 3. 研究の方法

Mgと空格子点を導入した新概念による化学量論組成線上で同時に調和融解組成となる究極のニオブ酸リチウム( $LiNbO_3$ : LN)の組成を求めた。次に、同組成の融液から結晶を育成し光学特性を評価した。実施した研究プロセスを以下に示す。

- (1) Mgを加えた3元系のLNの化学量論組成が、Liサイトの正味電荷が酸素に対して過不足無く一定になるライン、すなわち、等 $Nb_2O_5$ モル濃度の線上(図1のAライン)に存在することを熱力学的に導出する。
- (2) 最高融点を示す組成が化学量論組成の線上に存在することを実験的に求め、この点が化学量論組成=調和融解組成であることを示す。
- (3) 前方法とは独立に、結晶化起電力がゼロになる組成を求める。この組成は化学量論点=調和融解点を満足する。
- (4) 当該組成からLN単結晶を育成し、その光学特性を評価し、品質に関し、本LNの従来LN結晶に対する絶対的優位性を示す。

## 4. 研究成果

### (1) 化学量論組成の本質の見直し

図1でcs-MgO:LNは、等 $Nb_2O_5$ モル濃度を示すラインA上にある。0サイト、及び、Nb

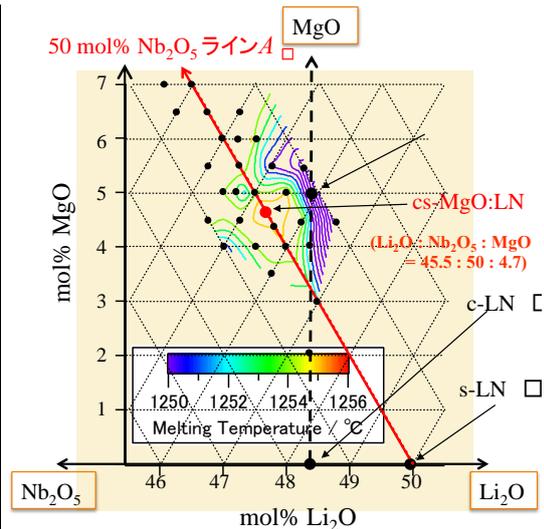


図1  $Li_2O-Nb_2O_5-MgO$  擬3元系における化学量論ライン(等 $Nb_2O_5$ 濃度ラインA)と種々のニオブ酸リチウムの組成

サイトはそれぞれ0、Nbイオンにより過不足なく占有されるため、両イオンの各サイトにおける活量は1と定義される。一方、Liサイトは複数のイオン種、及び、空格子により占有されるが、Liサイト全体としての電荷は0サイトの-6に対して+1に保たれているのでLiサイトの活量は1と見なせる。ラインA上では、Liサイトを占有するLi、Mg、及び、電荷を補償するために導入される空格子の量は可変であるため、これらの要素のLiサイトにおける化学ポテンシャルはライン上の組成に応じて変化するが、式(1)で表される化学ポテンシャルの関係は保たれる。

$$m_{LN}^{Li\ site} = p m_{Li\ site}^{Li} + q m_{Li\ site}^{Mg} + r m_{Li\ site}^{v^{Li}} \quad (1)$$

ここで、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は、Li、Mg、及び、空格子の可変量に対応している。これらの要素の活量は、適切な標準化学ポテンシャルをそれぞれ設定する<sup>2)</sup>ことにより、式(2)の関係が導きだされる。

$$a_{LN}^{Li\ site} = (a_{Li\ site}^{Li})^p (a_{Li\ site}^{Mg})^q (a_{Li\ site}^{v^{Li}})^r = 1 \quad (2)$$

式(2)は、種々の $p$ 、 $q$ 、 $r$ で成立するので、それぞれの活量の値は1となる。その結果、式(3)に示すようにLNを構成するすべての元素(不純物のMgや空格子を含む)の活量は1となる。

### (2) 融点測定

示差熱分析により求めたcs-MgO:LN周辺の融点分布を等温線で図1に示す。等温線分布は液相面を表す。最高融点は、cs-MgO:LN組成に一致し、この組成が調和融解点であることを示す。すなわち、調和融解点は化学量論組成線上にある。このことは、cs-MgO:LNは、化学量論構造と調和融解組成を同時に併せ

持つニオブ酸リチウムであることを示す。ここでは、MgO を第3成分として加えた結果、化学量論組成と調和融解組成の一致が見られたが、ZnO を第3成分とした時には、調和融解点は存在するものの、化学量論組成線であるライン A 上には載らない。化学量論構造と調和融解組成の一致が可能になるには、添加不純物が融液において完全にイオン化するか、または、ほとんどイオン化しないかのどちらかであり、ある程度イオン化するような不純物の場合は、化学量論組成と調和融解組成の一致は保障されないことが熱力学的に証明される。MgO は前者であり、ZnO は後者であると考えられる。

### (3) 結晶化起電力による化学量論点 = 調和融解点組成の探索

cs-MgO:LN が、化学量論構造と調和融解組成を同時に持つことを融液化学種が示す特異な偏析現象により明らかにした。酸化物融液中には複数のイオン種が存在している。融液中の各イオン種は、各々の平衡分配係数に従って固相へ分配され、意外にもたとえ調和融解組成の融液であっても結晶成長中にイオン種の偏析が生じる<sup>3)</sup>。全てのイオン種の平衡分配係数が1となる特別な場合を除いては、図2に示すように拡散層において正イオンと負イオンの正味の濃度差が生じる。例えば負イオンが正イオンより多く界面に偏析しているために総電荷としては正味負の電荷が界面融液に存在すると、界面を挟んで結晶側には正味の正の電荷が発生する。この界面電荷の分布により固液界面には図2下に示すように電位分布が生じる。これを結晶化起電力(c-EMF)と呼ぶ<sup>4)</sup>。融液からのLNの成長において結晶化に伴う起電力を測定し、この値が0となる組成を求める。この組成では全てのイオン種で偏析係数=1となり、こ

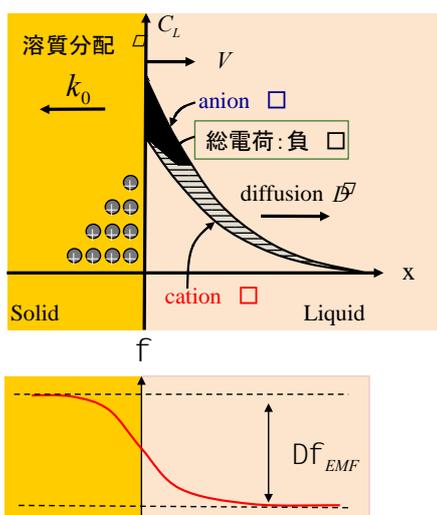


図2 イオン種偏析による結晶化起電力の発生

れらの化学種の活量は1となる<sup>2)</sup>。すなわちこの組成は化学量論組成である。しかも、偏析係数=1なので同時に液相の組成と固相の組成が等しい調和融解組成となる。測定の結果、cs-MgO:LNの組成としてLi<sub>2</sub>O:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MgO = 45.30:50.00:4.70 が求められた。

(4) 直径 22 mm、長さ 40 mm の Z 軸方位の cs-MgO:LiNbO<sub>3</sub> 単結晶を引き上げ法により育成した。固化率は 25% である。単分極化処理を施した後、結晶の中央部から、X、Y、Z の方位で 5 mm×5 mm×5 mm のブロックを切り出した。X 面を鏡面研磨したテストプレートを作製し、二次非線形光学効果の測定に供した。また、市販の化学量論組成 (s-LN)、調和融解組成 (c-LN)、調和融解組成に 5 mol% の MgO を加えた組成 (5MgO:LN) のニオブ酸リチウム単結晶から同様のテストプレートを作製した。Q-スイッチ Nd:YAG (1064nm) レーザーの 3 倍波で励起された光パラメトリック発振器を使用し、800-1200 nm の赤外領域で連続波長可変レーザー光を得た。ニオブ酸リチウムの非線形光学定数、d<sub>31</sub> を利用して非臨界位相整合による第二高調波発生 (SHG) の評価を行った。入射波長を連続的に変えると、ある波長において位相整合条件が達成され、第二高調波が発生する。発生した第二高調波の波長、及び、強度を記録することで、各組成における変換効率、位相整合波長を評価した<sup>5)</sup>。

各ニオブ酸リチウムにおいて、基本波の強度と第二高調波の強度から変換効率を算出した。従来、知られている通り s-LN や 5MgO:LN の変換効率は高く、c-LN は低い。一方、cs-MgO:LN の変換効率は、s-LN や 5MgO:LN に匹敵する。位相整合波長は、結晶の組成に敏感である。図3に各々のニオブ酸リチウムの X 面における位相整合波長分布を示す。測定範囲は、4mm×4mm で 25 点のデータで波長分布を示した。おおよその位相整合波長は、1040 nm (cs-MgO:LN)、1072 nm (c-LN)、1030 nm (5MgO:LN)、996 nm (s-LN) である。cs-MgO:LN の組成均質性は、これらの結晶の中でずば抜けて高く<sup>5)</sup>、イオン種を含むすべての化学種の平衡偏析係数が1であることに起因していると考えられる。c-LN も調和融解組成であるので、良い均質性を示すが、5MgO:LN は不均質である。s-LN は二重ルツボ法により育成しているが、成長方向 (Z 方向) に組成ずれが起きていることが明瞭にわかる。

19 世紀初頭のダルトンによる化学量論の概念の本質を見直し、化学量論構造と調和融解組成を同時に有する cs-MgO:LN を開発した。これは、融液と結晶に存在するあらゆる化学種の活量が1となることで実現することを熱力学解析及び、界面電位測定実験から解説した。同結晶は、優れた組成均質性と優れた波

長変換特性を示す。

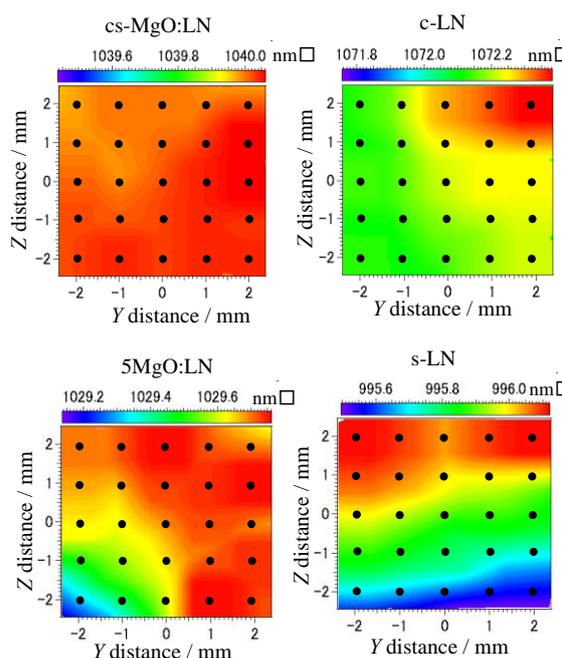


図3 種々のLNの位相整合波長の分布

#### 参考文献

- 1) K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, T. Hayashi, *J. Cryst. Growth*, **116** (1992) 327.
- 2) S. Uda, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3864.
- 3) S. Koh, S. Uda, M. Nishida, X. Huang, *J. Cryst. Growth* **297** (2006) 247.
- 4) S. Uda and W.A. Tiller, *J. Cryst. Growth* **121** (1992) 93.
- 5) H. Kimura, T. Taniuchi, S. Iida, S. Uda, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 3425.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ①宇田聡、木村博充、化学量論組成と調和融解組成を一致させた不純物添加ニオブ酸リチウムについて、(独)日本学術振興会弾性波素子技術第150委員会第122回研究会資料、査読無、2011、27-32
- ②宇田聡、化学量論組成と調和融解組成を一致させたMgドープLNの開発 -ドルトンの化学量論の概念の一新-、セラミックス、査読無、46、2011、651-656
- ③宇田聡、理想的な構造と組成均一性をもつ

緑色発光用ニオブ酸リチウム単結晶の開発、機能材料、査読無、31、2011、11-18

- ④H. Kimura, T. Taniuchi, S. Iida, S. Uda, Bulk crystal growth of congruent MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal with stoichiometric structure and its second-harmonic-generation properties, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, 312, 2010, 3425-3427

[学会発表] (計11件)

- ①宇田聡、元素の活量から見たMgドープニオブ酸リチウム結晶の組成構成について、2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、東京
- ②宇田聡、化学量論の本質の見直しにより開発した化学量論組成と調和融解組成が一致するMg:LiNbO<sub>3</sub>結晶、応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会 研究会「非線形光学50年 その基礎と材料・デバイスおよび応用」、2011年12月10日、軽井沢
- ③宇田聡、飯田慎太郎、小山千尋、前田健作、化学量論組成と調和融解組成が一致するMgドープニオブ酸リチウム単結晶のイオン種偏析現象、第41回結晶成長国内会議、2011年11月3日、つくば
- ④宇田聡、木村博充、化学量論組成と調和融解組成を一致させた不純物添加ニオブ酸リチウムについて、日本学術振興会 弾性波素子技術第150委員会 第122回研究会、2011年10月5日、仙台
- ⑤飯田慎太郎、前田健作、宇田聡、結晶成長時において結晶化起電力がゼロになるニオブ酸リチウムの組成、構造、及び溶質偏析について、2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、2011年9月1日、山形
- ⑥S. Uda, S. Iida, K. Maeda、Mg-doped lithium niobate with stoichiometric structure grown from the congruent melt, The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2011年8月1日、モントレイ、アメリカ合衆国
- ⑦S. Uda, H. Kimura、Partitioning of melt species of congruent-stoichiometric matching lithium niobate by doping MgO, 7th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 2011年6月29日、アルガーブ、ポルトガル
- ⑧宇田聡、調和融解組成と化学量論組成を一致させたMgドープLNの開発、日本結晶成長学会バルク成長分科会 第81回研究会、平成22年10月29日、つくば
- ⑨宇田聡、木村博充、一致溶融組成と化学量論組成を同時に満足するニオブ酸リチウム単結晶の育成、日本金属学会 2010年秋期(第147回)大会、平成22年9月27日、札

幌

⑩木村博充、小泉晴比古、杉山和正、谷内哲夫、宇田聡、MgO 添加により化学量論組成と調和融解組成を一致させたニオブ酸リチウムバルク単結晶の SHG 特性、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、平成 22 年 9 月 14 日、長崎

⑪S. Uda, H. Kimura, T. Taniuchi, Growth of congruent MgO-doped  $\text{LiNbO}_3$  bulk crystal with stoichiometric structure, The 16th International Conference on Crystal Growth, 平成 22 年 8 月 10 日, 北京、中国

[図書] (計 1 件)

①宇田聡、株式会社テクノプラザ、セラミックスデータブック 2010/11、2010、155-158

[その他]

ホームページ等

<http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宇田 聡 (UDA SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

谷内 哲夫 (TANIUCHI TETSUO)

東北大学・学際科学国際高等研究センター

・教授

研究者番号：80260446

野澤 純 (NOZAWA JUN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60569317