

最新の技術から

Fe: LiNbO₃ 結晶の光誘起複屈折変化

嶋津正司

科学技術庁無機材質研究所 〒305 つくば市並木 1-1

LiNbO₃ (略称 LN) が光導波路や光変調などの光エレクトロニクス材料として未だに実用化されていない原因の一つが光損傷を起こすためであるといわれている。ここでいう光損傷とはレーザー照射による光誘起複屈折変化 (photoinduced birefringence change; PIBC) を指している。現今では、LN 結晶の原料はかなり高純度 (99.99% より良好) にもかかわらず、PIBC の原因が不純物によると考えられているがはたしてそうであろうか? 不純物のうちでも Fe はとくに悪質とされている。Chen 説 (1968, 1969) によれば、PIBC の原因はレーザー照射によって起こる Fe²⁺→Fe³⁺ 変化にもとづく局所的 photovoltaic effect であるとしている。すなわち、不純物準位の Fe²⁺ の電子が励起レベルに達し、それが Fe³⁺ にトラップされるというのである。

筆者^{1,2)}は Fe: LN (Fe=0.1 wt%) 結晶の PIBC の値 (δn) が酸化・還元の場合によって明らかに異なるという実験結果を得ており、PIBC の原因が単純に Fe²⁺→Fe³⁺ 機構のみによるとする考えに疑問をもっている。詳細は原著論文にゆずり、ここでは簡単に実験結果を説明する。

LN の化学組成は congruent melting 組成すなわち Li₂O/Nb₂O₅=48.6/51.4 モル比である。結晶 (光学的 1 軸結晶) を c 軸に平行に切断研磨し、アルゴンレーザービーム (波長 488 nm, 直径 1.5 mm) を研磨面 (//c) に垂直に照射して誘起される複屈折の変化量 δn を測定した。試料の酸化・還元は、空気、酸素、または水素・炭酸ガスの混合気の高温気流内で行なった。酸化還元処理を十分に行なうために試料結晶板の厚みを薄くする必要があった (418, 236, 86 μm)。Fe²⁺ の存在は光吸収スペクトルにおいて 465 nm (2.66 eV) のブロードな吸収バンドの出現によって確かめられる。Fe²⁺/Fe³⁺ 濃度比が小さくなるにつれてこの吸収バンドの強度は小さくなり、Fe³⁺ のみになると吸収バンドは完全に消失する。この吸収バンドの強度の大小によって試料の酸化度 (または還元度) を相対的に知ることができる。これはまた、試料の色とも対応する。還元試料は褐黒色であり、酸化度

が進むにつれて黄色からついに無色透明になる。

図 1 に示した試料番号を酸化度の大きいほうから列記すると (6)(5)(4)(3)(7) となる。(6) は Fe³⁺ 型、(7) は Fe²⁺ 型、(3)(4) は Fe²⁺・Fe³⁺ 共存型、(5) は Fe²⁺ をわずかに含む Fe³⁺ 型である。図にはレーザー照射中の δn (図 a) と、照射停止後の δn (図 b) が示されている。照射による δn 飽和値の大きいのは共存型であり、Fe³⁺ 型や Fe²⁺ 型では共存型よりもその値は明らかに小さい。飽和値に達するに要す照射時間は、Fe²⁺/Fe³⁺ 比の大きいほど短い傾向があり、Fe²⁺ 型では瞬時にして飽和値に達するが、Fe³⁺ 型では十数分という長い時間を要している。共存型については Chen 説を容易に理解できるが、Fe²⁺ 型や Fe³⁺ 型については Chen 説では説明しにくい。Fe³⁺ 型については、Fe³⁺→Fe⁴⁺ の励起電子が生ずるとは考えにくい。Fe²⁺ 型では Fe²⁺→Fe³⁺ になりうるが励起電子のトラップを他の Fe³⁺ site に求めることができない。事実、照射停止後に、瞬時にして $\delta n=0$ になることから、励起電子は元の Fe²⁺ site へ直ちにもどる動きをするのであろう。

照射停止後の挙動をみると (図 b)、酸化型 (Fe³⁺ 型) では δn 値がそのまま維持され、中間型 (共存型) では δn 値が漸減し、還元型 (Fe²⁺ 型) では既述のとおり、瞬時にゼロにもどる。Chen 説によってとくに説明しにくいのは Fe³⁺ 型である。 $\delta n > 0$ が Fe によらないとすると原因を他に求めなければならない; 酸素欠陥との関係はどうであろうか。結晶構造から考察すると²⁾、酸素欠陥濃度のほうが Fe 濃度よりもはるかに高いのであるから、酸素欠陥を無視するわけにいかない。

一方、不純物ドーピングのない LN 試料 (1)(2) の δn 値は 10⁻⁶ 以下という非常に小さな値であった。一般に、LN の δn 値は 10⁻⁴ 程度といわれることが少なくないが、高純度原料を使用している現今において、10⁻⁶ と 10⁻⁴ との差が Fe などの不純物によるとは考えにくい。それとも、単結晶育成時の原料つき足しによる不純物濃度増大が原因しているのであろうか。しかし、非化学量論的組成に由来する酸素欠陥の影響の有無を検討する必

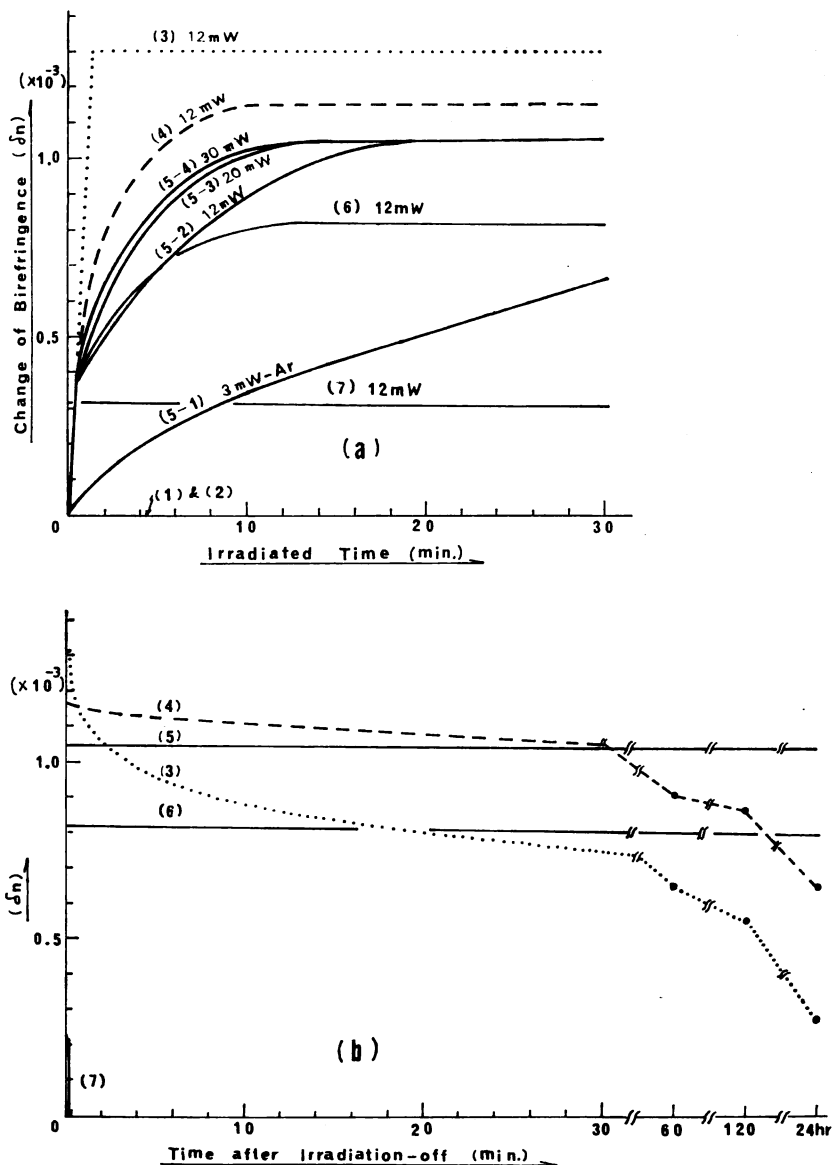


図1 Ar レーザービーム (波長 488.0 nm) 照射による Fe:LN 結晶の光誘起複屈折変化 (δn)
(a)照射中の変化, (b)照射停止後の変化

要がありそうである。

話は Fe:LN にもどるが, この PIBC は試料全面に強力紫外線を照射するか加熱するかによって消去されるといわれており, 消去可能な光記録材料という考え方があるが, 図1(a)にみるように δn の光応答が遅すぎるということ, また Fe を均一分布させることが難しいことなどの問題がある。

文 献

- 1) M. Shimazu, Y. Miyazawa, Y. Mori, Y. Uesu and J. Kobayashi: "Photoinduced birefringence change of Fe-doped lithium niobate crystal," *Proceedings of the 5th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications*, Kyoto (1985), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Suppl. 24-3(1985) pp. 80-84.
- 2) 嶋津正司, 森 泰道, 宮沢靖人, 上江洲由見, 小林謙三: "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", *鉱物学雑誌*, **17** (1985) 61-67.

(1988年10月29日受理)