

$K_yLi_{1-y}Ta_xNb_{1-x}O_3$ 結晶の XAFS を用いたトラップ解明 Studies on Trap in $K_yLi_{1-y}Ta_xNb_{1-x}O_3$ Crystals Using XAFS

豊田 誠治^a, 宮津 純^a, 前田 文彦^b, 小林 潤也^a
Seiji Toyoda^a, Jun Miyazu^a, Fumihiko Maeda^b, Junya Kobayashi^a

日本電信電話株式会社, ^aNTT フォトニクス研究所, ^bNTT 物性科学基礎研究所
^aNTT Photonics Laboratories, ^bNTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation

電気光学結晶 $K_yLi_{1-y}Ta_xNb_{1-x}O_3$ (KTN) 結晶のトラップに関する知見を得るために Ta, Nb 吸収端の XAFS を測定した。XAFS の測定結果を解析したところ、KTN 結晶の Nb および Ta の化学状態に対するトラップの影響は確認できなかった。一方、最近接の Ta-Ta および最近接の Nb-Nb に基づく XAFS 信号が弱いことがわかった。これは、KTN 結晶の Ta と Nb がクラスター的に集合しているのではなく、ランダムに配列しているためと考えられた。

キーワード： KTN 結晶、XAFS

背景と研究目的：

OCT (Optical Coherence Tomography) システムは、生体組織を良く透過する赤外光の散乱光と外部の光の干渉を利用して、非侵襲に生体組織の断層画像を高分解能で取得する最先端の医療撮影技術である。1991 年に MIT より論文が発表されて以来わずか 5 年で眼科医療の分野で実用化され急速に普及した[1]。現在では、眼科のみならず、消化器官、肺、歯、血管壁などにその利用範囲は拡大を続けている。3 次元の OCT 画像を高速に取得できればその場診断が可能となり、病理組織検査を省略することができるため、患者の負担を極端に少なくすることができる。この 3 次元の OCT システムを実現するためには、高速波長掃引光源が非常に重要となる。

近年、我々は、従来材料に比較して 1 桁以上高い特性を有する電気光学結晶 $K_yLi_{1-y}Ta_xNb_{1-x}O_3$ (KTN) を用いた光偏向器を共振器に適用し世界最速の OCT 用高速波長可変光源を実現した[2]。この KTN 光偏向器は、電極から結晶内に注入された電子がトラップサイトにトラップされた残留電荷を利用した動作原理であることがわかっている。ところが、そのトラップサイトの起源については解明されていない[3]。

今回 KTN 結晶を XAFS を用いて評価し、トラップサイトの起源を探索することを目的とする。結晶育成条件、Li 添加量や加工条件を変えて結晶内のトラップ濃度を大きく変えた KTN 結晶の XAFS を比較する。KTN 結晶のトラップサイトの起源解明は、高速波長可変光源のさらなる性能向上に寄与するとともに、KTN 結晶材料化学の進歩につながると考えている。

実験：

X 線回折の影響を防ぐため KT 結晶、 Nb_2O_5 、KTN 結晶を 10 μm 以下の粒径に粉砕した後ペレット状に成形した。KTN 結晶のトラップ濃度については光学測定を用いて別途確認した。なお、KTN 結晶は結晶系に応じて特性が異なるため、KTN 結晶が立方晶となるように 70°C 以上にサンプルを加熱して XAFS 測定を行った。なお、BL14B2 を用いて KTN 結晶の Ta-L_{III} および Nb-K 吸収端の XAFS を測定した。

結果および考察：

以下の結果はすべてスプライン領域を波数 0~11 \AA^{-1} として解析した。EXAFS 領域の振動のグラフを各図の(a)で示す。またフーリエ変換を波数 $k=3\sim 10 \text{\AA}^{-1}$ の範囲で行った結果を各図の(b)で示す。標準試料として、Ta については KT 結晶を、Nb については Nb_2O_5 を用いた。

最初に、Ta-L_{III} 吸収端の結果を図 1(a), (b)、図 2(a), (b)に示す。標準試料である KT 結晶および作製条件および Li 添加量を変えて作製してトラップ濃度が大きく異なる KTN 結晶の解析結果を示した。まず、KT 結晶において、1.6 \AA 付近の信号は最近接の Ta-O に基づくもの、3.8 \AA 付近の

信号は最近接の Ta-Ta に基づくものと考えられた。一方、作製条件および Li 添加量を変えて作製した KTN 結晶において、トラップ濃度の大小に依存する EXAFS の信号の違いは明確には観測できなかった。しかし、KT 結晶で観測された 3.8 Å 付近の最近接の Ta-Ta に基づく信号が、どの KTN 結晶でも消失しているのは大変興味深い。これは、KTN 結晶の Ta と Nb はクラスター的に配列するのではなく、Ta(Nb)のサイトをどちらかの元素が規則性なく占有し Ta の短距離秩序が失われていることによるものと考えられる。

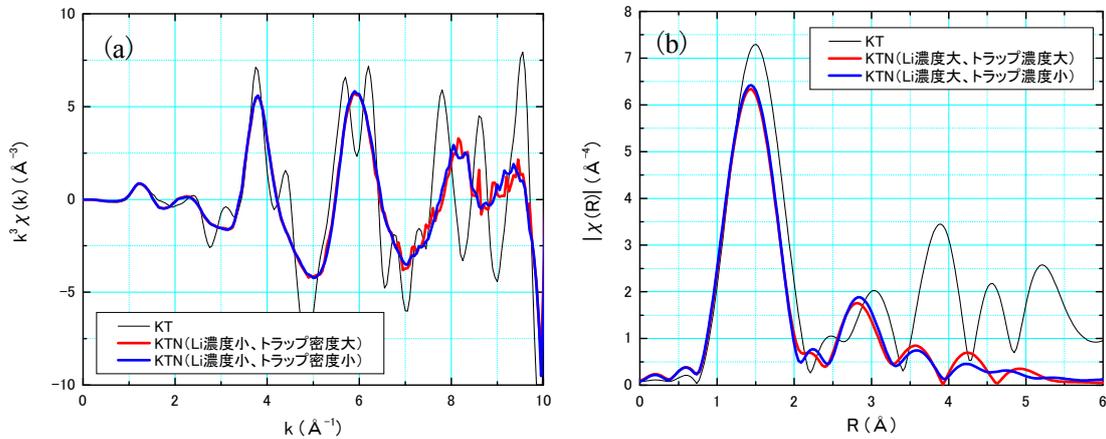


図 1. KTN 結晶 (Li 濃度小) の Ta 吸収端の(a)XAFS 振動と(b)動径構造関数(RSF) (黒線(KT 結晶)、赤線(トラップ濃度大)、青線(トラップ濃度小))

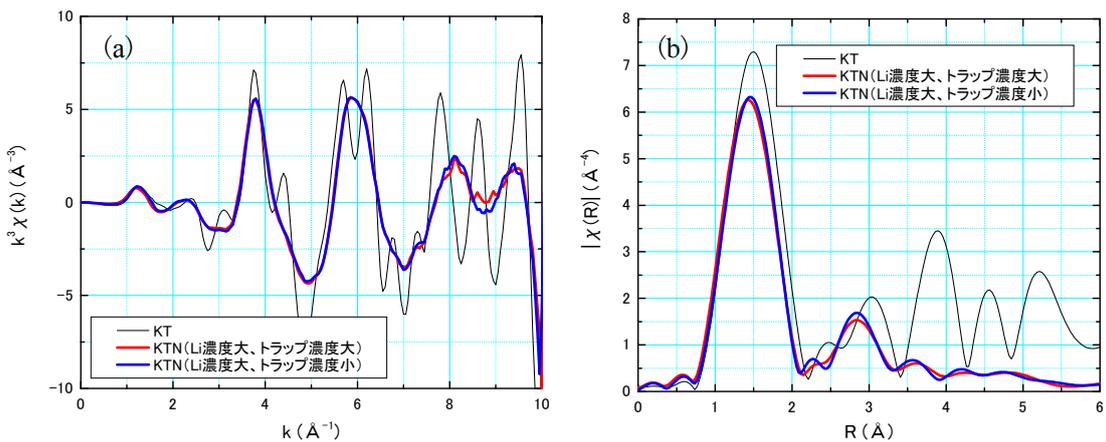


図 2. KTN 結晶 (Li 濃度大) の Ta 吸収端の(a)XAFS 振動と(b)動径構造関数(RSF) (黒線(KT 結晶)、赤線(トラップ濃度大)、青線(トラップ濃度小))

次に、Nb-K 吸収端の結果を図 3(a), (b)、図 4(a), (b)に示す。標準試料である Nb₂O₅ および作製条件および Li 添加量を変えて作製してトラップ濃度が大きく異なる KTN 結晶の解析結果を示した。まず、Nb₂O₅ において、1.5 Å 付近の信号は最近接の Nb-O に基づくもの、3.2 Å 付近の信号は最近接の Nb-Nb に基づくものと考えられた。一方、作製条件および Li 添加量を変えて作製した KTN 結晶において、トラップ濃度の大小で明確な EXAFS の信号の違いは観測できなかった。しかし、Nb₂O₅ で観測された 3.2 Å 付近に最近接の Nb-Nb に基づく信号がどの KTN 結晶でも消失しているのは大変興味深い。これは、Ta の XAFS の結果で得られたことと一致し、KTN 結晶の Ta と Nb はクラスター的に配列するのではなく、Ta(Nb)のサイトをどちらかの元素が規則性なく占有し Nb の短距離秩序が失われていることによるものと考えられる。

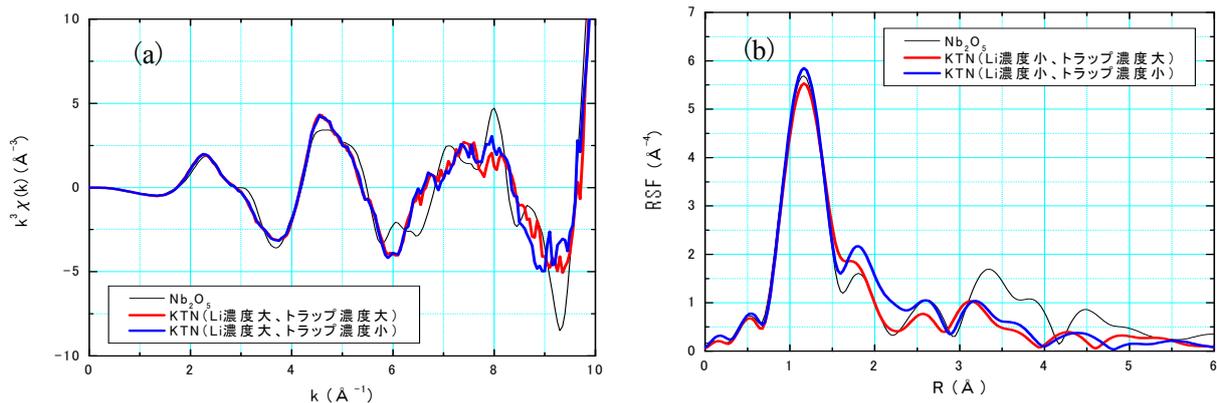


図3. KTN 結晶 (Li 濃度小) の Nb 吸収端の(a) XAFS 振動と(b)動径構造関数(RSF)
(黒線(Nb₂O₅)、赤線(トラップ濃度大)、青線(トラップ濃度小))

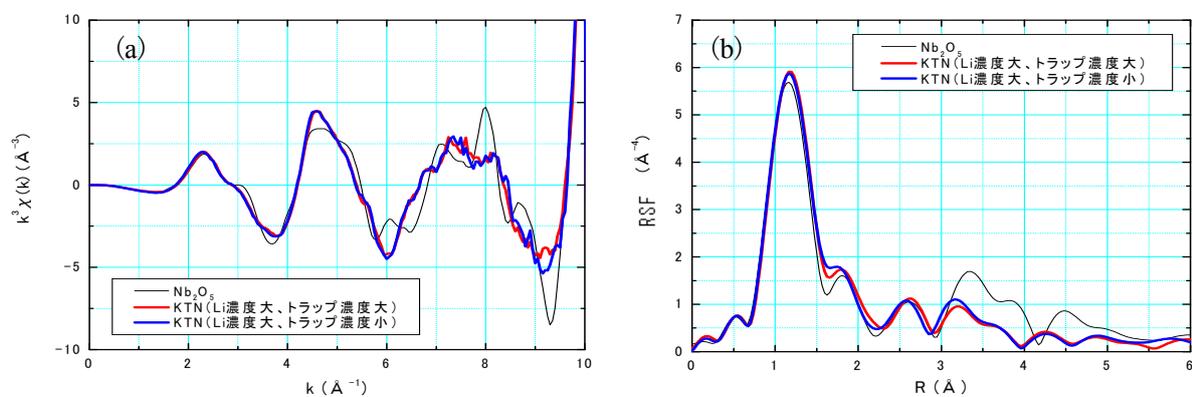


図4. KTN 結晶 (Li 濃度大) の Nb 吸収端の(a)XAFS 振動と(b)動径構造関数(RSF)
(黒線(Nb₂O₅)、赤線(トラップ濃度大)、青線(トラップ濃度小))

今後の課題：

KTN 結晶において最近接の Ta-Ta および Nb-Nb の信号が弱くなっているのは Ta および Nb がランダムに配列しているためと考えている。今後構造モデル計算によりそのランダム性などを明らかにする。

参考文献：

- [1] Huang D, et al., “Optical coherence tomography”, *Science*, **254**, 1178 (1991).
- [2] K.Nakamura, et al., “Space-charge-controlled electro-optic effect: Optical beam deflection by electro-optical effect and space-charge-controlled electrical conduction”, *J. Appl. Phys.* **104**, 013105 (2008).
- [3] J. Miyazu et al., “New beam scanning model for high-speed operation using KTa_{1-x}Nb_xO₃ Crystals”, *APEX*, **4**, Issue 11, 115101(2011).