

博士論文

マイクロ引き下げ法を用いた

透明 SrB_4O_7 結晶ファイバーの育成と評価に関する研究

Growth and characterization of transparent SrB_4O_7 crystal fibers
by the micro-pulling-down method

平成 30 年 3 月

山口大学大学院創成科学研究科 物質工学系専攻

町田貴明

目次

第1章 緒言

1.1	はじめに	1
1.2	研究背景	
1.2.1	SrB ₄ O ₇ に関する既往の研究	2
1.2.2	CZ法でのSrB ₄ O ₇ 結晶育成の問題点	10
1.2.3	結晶ファイバーの育成に関する既往の研究	13
1.2.4	融液成長における育成条件	14
1.3	本研究の目的	15
1.4	参考文献	17

第2章 SrB₄O₇の一致溶融組成の検討

2.1	はじめに	19
2.2	実験方法	19
2.3	実験結果	20
2.4	まとめ	24
2.5	参考文献	25

第3章 マイクロ引き下げ法による透明SrB₄O₇結晶ファイバーの育成条件の検討

3.1	はじめに	26
3.2	実験方法	26
3.3	SrB ₄ O ₇ 結晶ファイバーの育成	
3.3.1	引き下げ速度が育成結晶に及ぼす影響	31
3.3.2	温度勾配が育成結晶に及ぼす影響	39

3.3.3	引き下げ速度と温度勾配が育成結晶に及ぼす影響	46
3.4	まとめ	52
3.5	参考文献	54
第4章 マイクロ引き下げ法の成長挙動		
4.1	はじめに	55
4.2	実験方法	55
4.3	育成結果	56
4.4	マイクロ引き下げ法の成長挙動	60
4.4	まとめ	64
4.5	参考文献	65
第5章 SrB₄O₇結晶ファイバーの応用展開		
5.1	はじめに	66
5.2	Li ₂ B ₄ O ₇ 結晶へのQPM構造の作製検討	67
5.3	SrB ₄ O ₇ 結晶へのQPM構造の作製検討	68
5.4	実験方法	69
5.5	結果と考察	71
5.6	まとめ	79
5.7	参考文献	80
第6章 総括		
謝辞		

第1章 緒論

1.1 はじめに

超微細加工技術として、半導体リソグラフィやレーザーアブレーションなどの様々な用途に低コスト、高出力の紫外線 (UV) 光源が必要とされている。紫外光源として従来使用されてきたエキシマレーザーを代表とするガスレーザーに加えて、小型・高効率・低コスト・安全面の点から優れている全固体紫外レーザーが注目されている [1]。全固体紫外レーザーは、図 1.1 に示す様に YAG レーザー等の赤外固体レーザーと入射波長を半分にする非線形光学 (波長変換) 結晶を複数個組み合わせて、紫外線を発生するレーザーである。紫外領域の波長変換結晶には、 β -BaB₂O₄ [2]、CsLiB₆O₁₀ [3]、Li₂B₄O₇ [4]などの様々なほう酸塩結晶が使用される。さらに、深紫外領域における波長変換ほう酸塩結晶も研究されている [5]。その中でも高い非線形光学係数や光損傷閾値を持ち、報告されている波長変換結晶中で最短透過波長が 120 nm と最も短い SrB₄O₇ (SBO) に着目した。波長変換結晶として、マイクロ引き下げ (micro-pulling-down: μ -PD) 法を用いて、透明 SBO 結晶ファイバーの育成を行った。

本章では、研究背景として SBO に関する既往の研究、CZ 法での SBO 結晶育成の問題点、結晶ファイバーの育成に関する既往の研究、本研究の目的についてそれぞれ説明した。

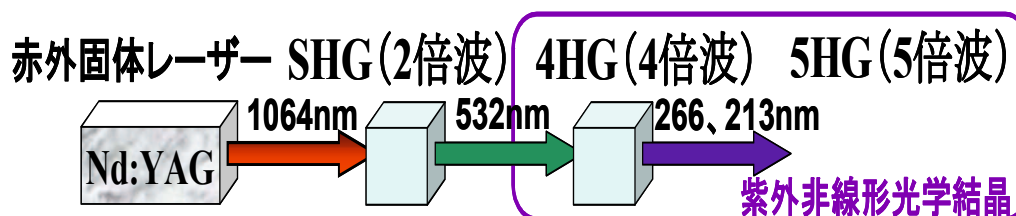


Fig. 1.1. All-solid ultraviolet laser.

1.2 研究背景

1.2.1 SrB_4O_7 に関する既往の研究

四ほう酸ストロンチウム (SrB_4O_7 (SBO)) は、非平面 (B_3O_9)⁹⁻ アニオン性基に属する有望な非線形光学ほう酸塩結晶であり、6員環中の3個のほう素原子のすべてが、図 1.2 から図 1.4 に示される隣接する酸素原子と四面体を形成する。また Sr 原子は 9 個の酸素原子で取り囲まれ、冠状のキューブ配位環境を形成する (図 1.5)。このアニオン性基は、ほう酸塩結晶で研究されて無いものの 1 つである。また Chen らは、このアニオン性基を含む結晶の報告はないと述べている [6] が、現在 SBO に加えて、 PbB_4O_7 (PBO) と EuB_4O_7 はすべてのほう素原子が四面体構造を形成すると報告されたほう酸塩結晶である [7]。

SBO の結晶構造は 1964 年に Block らや Krogh-Moe らによって報告され、 $a = 4.2392 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.724 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.447 \text{ \AA}$ の格子定数を有する斜方晶系であることが示された [8-10]。また Witzmann らや Chenot らによって図 1.6 に示す様に Sr-B₂O₃ 系状態図が報告された [11, 12]。しかし当時はその光学的应用が無かったため結晶育成の研究は十分には行われなかった。

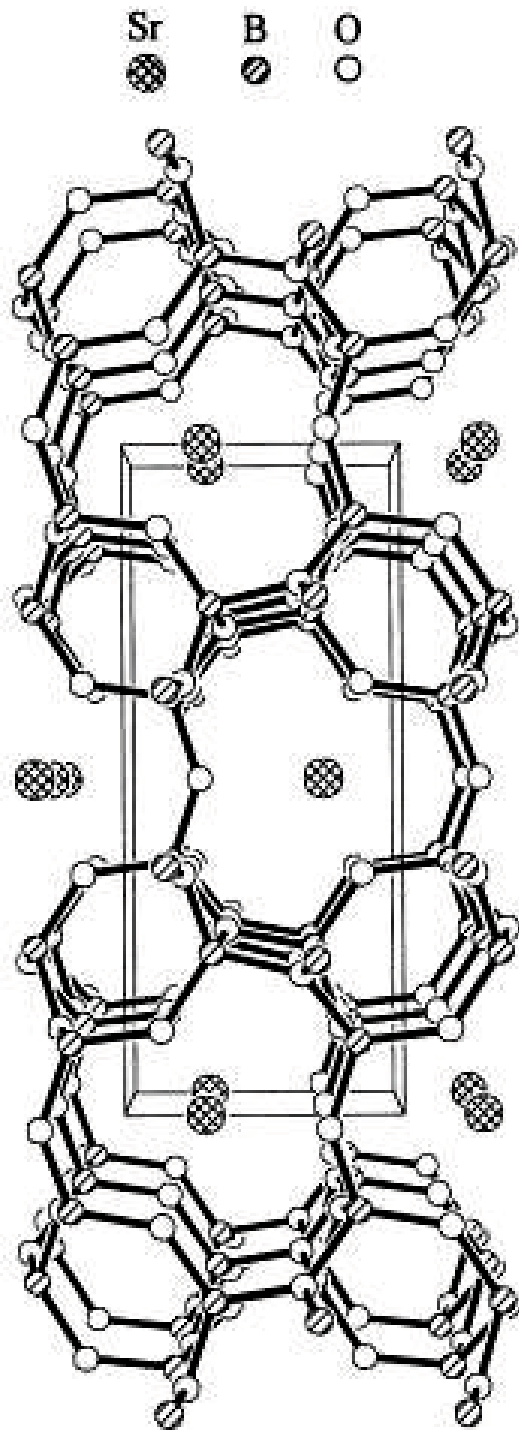


Fig. 1. 2. Polyhedral representation of strontium tetraborate along the a direction ^[15].

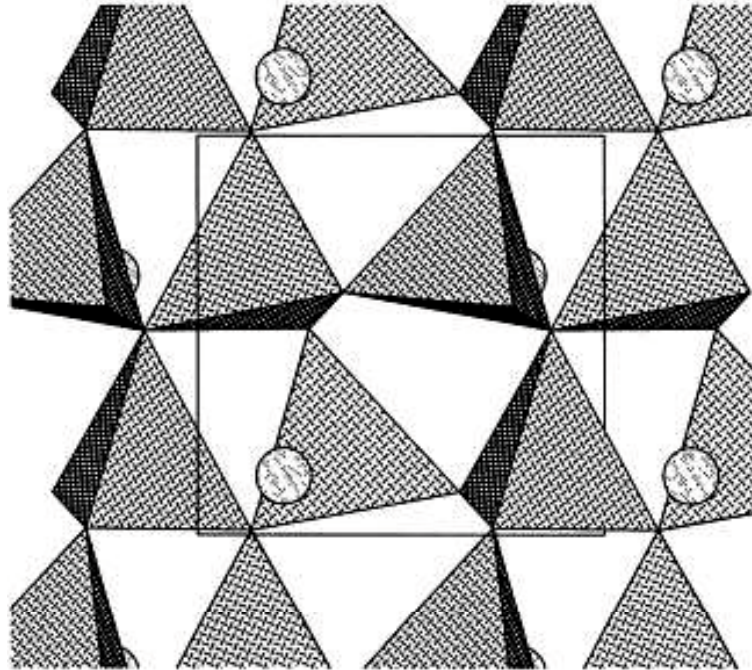


Fig. 1.3. Polyhedral representation of strontium tetraborate along the b direction ^[15].

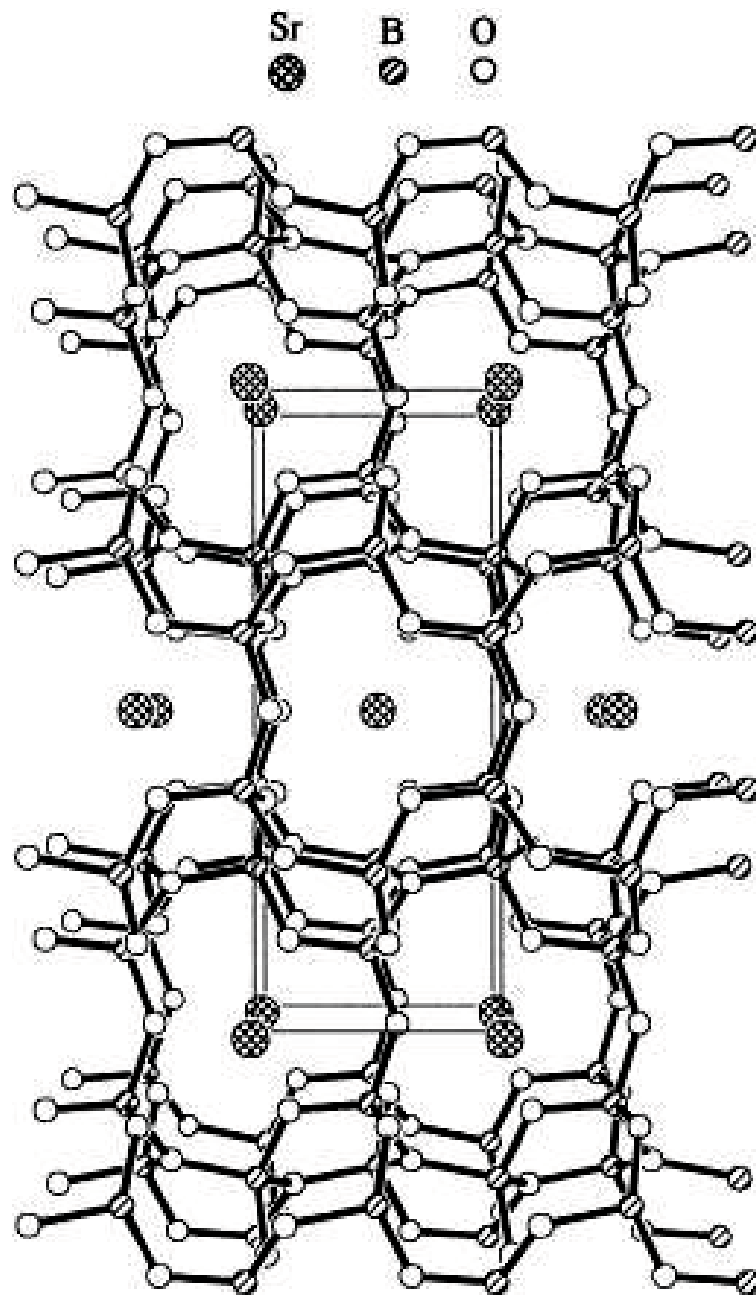


Fig. 1.4. Polyhedral representation of strontium tetraborate along the c direction ^[15].

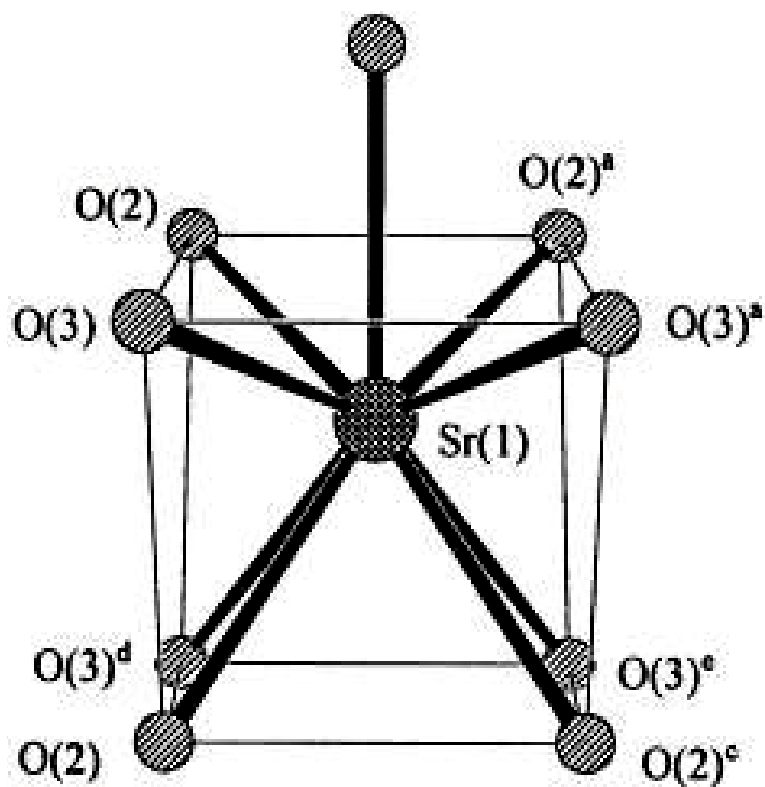


Fig. 1.5. Coordination polyhedron of strontium atom (capped cube) ^[15].

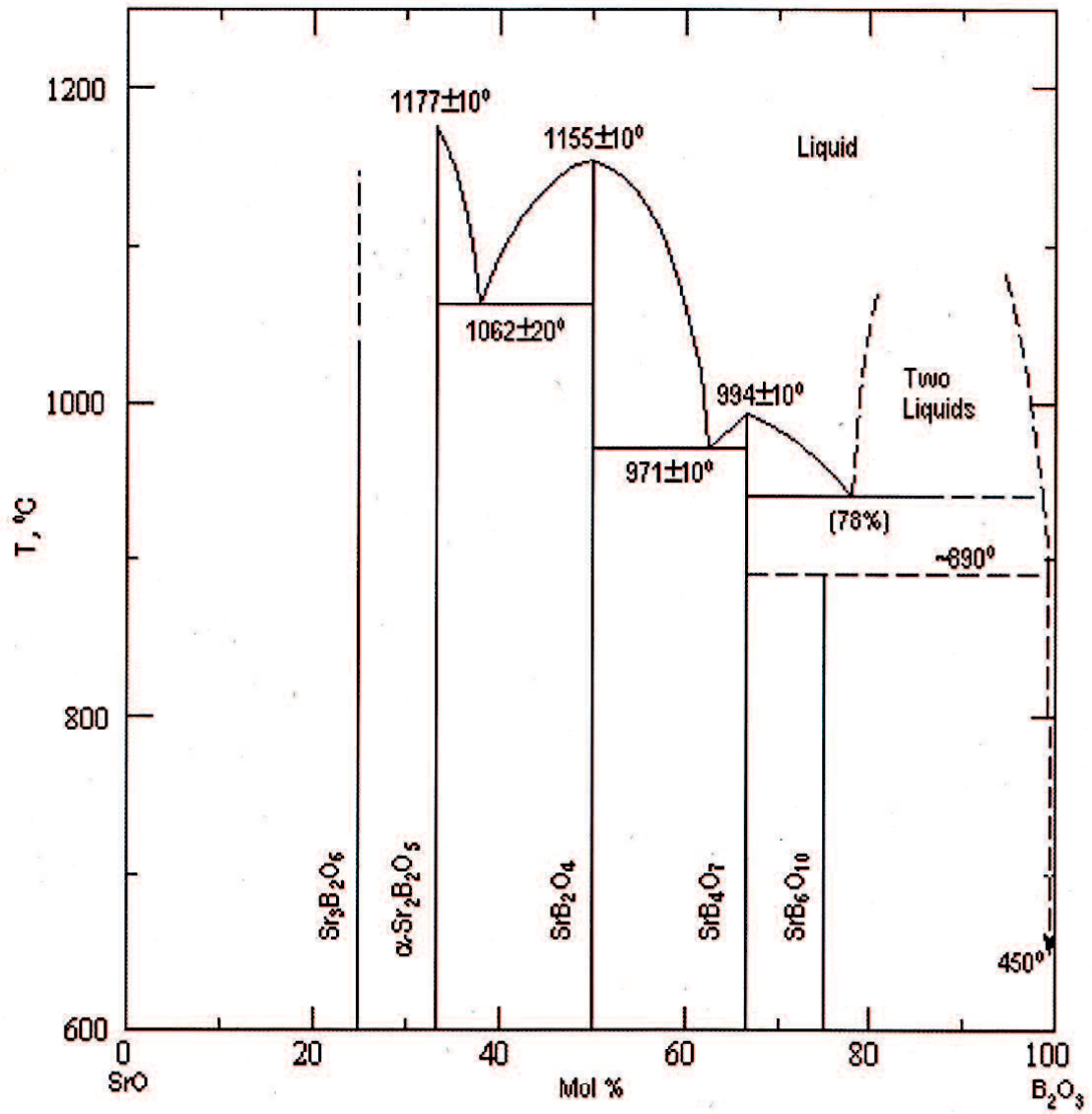


Fig. 1.6. SrO-B₂O₃ phase diagram [11].

1993年、OseledchikらによってCZ法でSBO結晶がはじめて育成された [13]。SBOは真空紫外線 (130 nm) まで延伸可能な優れた透過範囲を持ち、高い光損傷閾値、非線形光学係数、非吸湿性を有する事が報告された。またSBOは複屈折による位相整合ができない、SHGには不可能であることが報告された。

1996年、OseledchikらSBOは、位相整合は出来ないが、SHGが観察された事を報告した [14]。

2002年、Panらはキロポーラス法を用いてSBO結晶を成長させ、120nm以下の真空紫外域で吸収端を報告した [15]。光源として波長1064 nmのNd:YAGレーザーを用いて非コヒーレントSHGが観測され、緑色の光を発生した。

2004年、小松らは部分的に透明SBO結晶の育成に成功し、Petrovらはこの結晶が波長変換結晶では最短の120 nmまで透明であることを示し、波長250 nm光からの125 nm真空紫外光の発生に成功した [16]。この報告により光学応用のためドーブSBO結晶の研究も活発化した[17、18]。

その後Zaitsevらによって、CZ法により育成したSBO結晶に部分的ドメイン構造が初めて観察された [19]。さらにAleksandrovskyらによって、集片双晶を持つSBO結晶 (図1.7) を、擬似位相整合 (Quasi-phase-matching: QPM) により、変換光強度が増加できることが報告された [20]。これは集片双晶を持つSBO結晶を用いれば、真空紫外領域での高出力固体レーザーが作製出来ることを意味するので、集片双晶SBO結晶の育成が注目を集めている。しかし、QPMは透明波長領域に限りであり、またCZ法を用いて成長したSBO結晶の形態と双晶化や電子バンド構造も研究 [21、22] されているが、集片双晶の発生原因及び制御法は明らかでない。

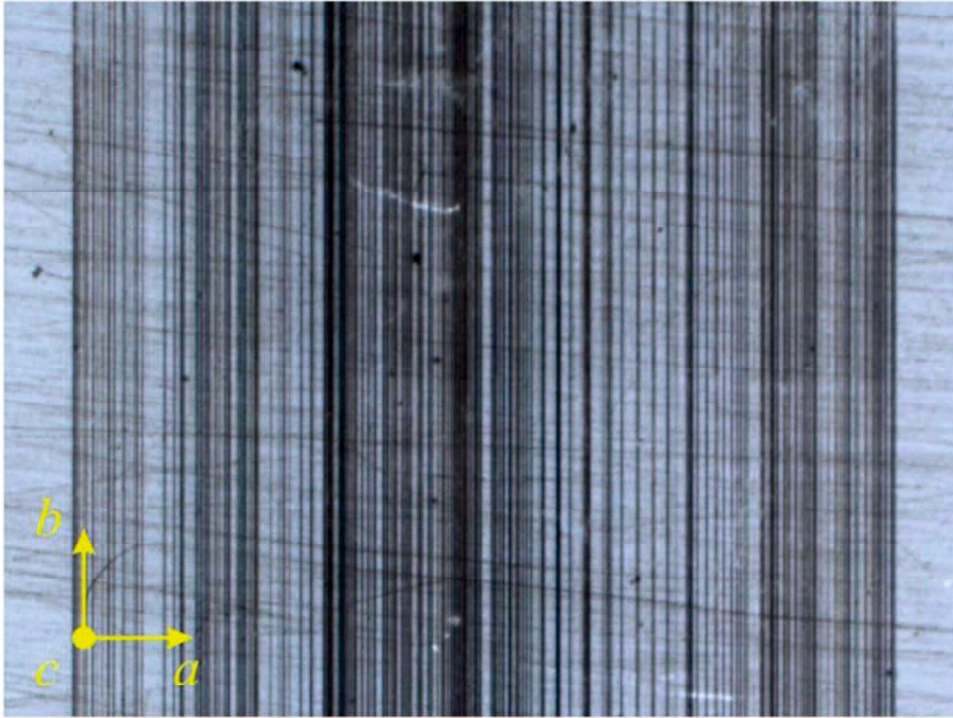


Fig. 1.7. Domain structure in strontium tetraborate visualized by etching. Crystallographic axes are shown by arrows. Thickness of structure in a direction is 1 mm ^[20].

1.2.2 CZ法でのSBO結晶育成の問題点

通常SBO結晶の育成は融液成長法であるCZ法で育成されるが、透明SBO結晶の育成は難しく、ほとんどが部分的に透明または白濁した結晶であった。結晶の白濁の原因は、育成結晶中に取り込まれたボイド及び原料組成と結晶組成とのずれである。ボイドは、主に水などの揮発性不純物が原因である。これら不純物は育成中に固液界面に濃集し、過飽和になり気泡が生成して育成結晶に取り込まれる事で、結晶は白濁する [17、23]。また不純物によって融液は組成的過冷却となり、セル成長が起こる。セル成長が発生すると、図 1.8 に示す様に固液界面は荒れ、その成長速度はより大きくなり、気泡を取り込みながら結晶は成長する。

セル成長の抑制する事は、透明SBO結晶を育成する上で重要である。セル成長の抑止条件は (2.1) 式で示される。

$$G/v > mC_L / D \cdot (1-k_0)/k_0 \quad (2.1)$$

G : 温度勾配、 v : 成長速度

m : 液相線を直線近似したときの勾配、 D : 不純物の液相での拡散定数

$k_0 = (C_S / C_L)$: 平衡分配係数

C_S : 固相の不純物濃度、 C_L : バルク液体の濃度 (不純物濃度)

(2.1) 式より、セル成長発生を抑止する条件を以下に示す。

1. 温度勾配 G を大きくする
2. 結晶成長速度 v を小さくする
3. 不純物濃度 C_L を小さくする

したがって、この条件を満たすように育成条件を変えることで、透明な結晶を

得ることができると考えられる。しかし CZ 法では、装置の構造上温度勾配を大きくすることは困難である。そのため育成速度も 0.1-0.3 mm/h と大変遅い速度に限定される。

また原料組成と結晶組成とのずれが不純物濃度となる。一般にほう酸塩結晶の出発材料であるほう素は吸湿性を持つため、原料作成時に水分が混入すると考えられる。また一般に一致熔融組成と化学量論組成と一致せず [24]、一致熔融組成を厳密に求めることが重要である。また原料組成が一致熔融組成であれば育成速度を速くすることも可能となる。しかし Sr-B₂O₃ 系状態図では、SBO の一致熔融組成や固溶体幅の議論はされていない [11、12]。

さらに SBO 結晶の集片双晶 QPM の形成制御は、真空紫外領域で変換光強度を強くする上で重要な課題である。しかし、QPM は透明波長領域に限りであり、また CZ 法を用いて成長した SBO 結晶の形態と双晶化や電子バンド構造も研究されているが、集片双晶の発生原因及び制御法は明らかでない [21、22]。

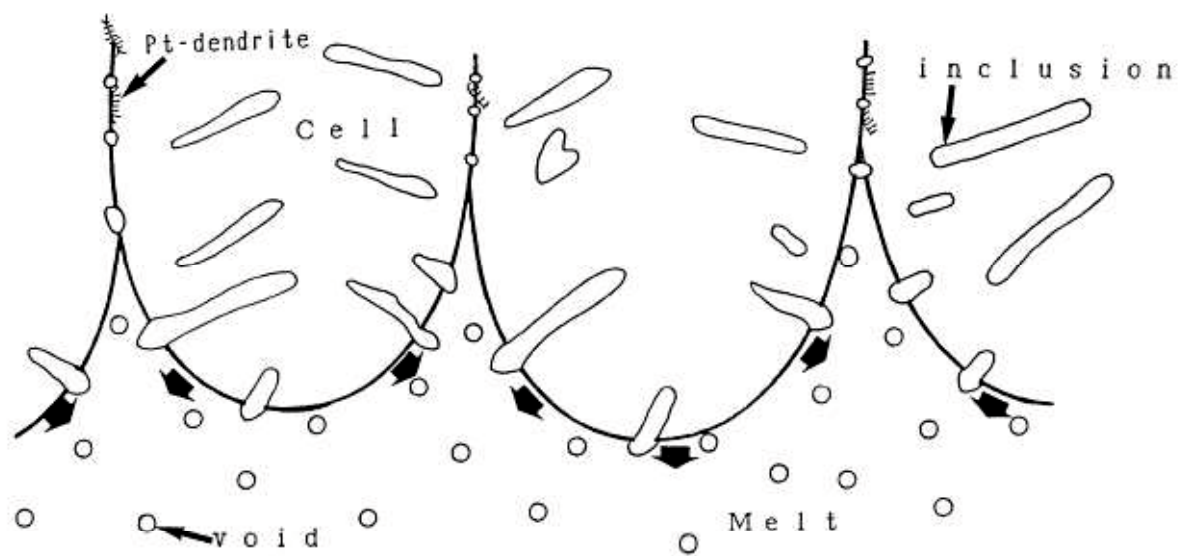


Fig. 1.8. Schematic illustration of the inter-relationship in occurrence between cells, voids, and platinum dendrites [17].

1.2.3 結晶ファイバーの育成に関する既往の研究

CZ法と同じ融液成長法として、結晶ファイバーの育成法がある。この結晶ファイバー育成法は1950年代から注目され [25]、1967年にサファイア結晶ファイバーが育成され [26]、酸化物結晶ファイバーが報告されるようになった。

1990年代からは、電総研の大西らによってマイクロチョクラルスキー (μ -CZ)法が開発された [27]。そして引き下げて結晶を育成すると結晶品質の向上が見られた。そこで結晶ファイバーの主要な育成法の一つとして白金るつぼの底部にノズルをつけて、そのノズルから結晶ファイバーを引き出すマイクロ引き下げ (micro-pulling-down: μ -PD)法が開発され、多くの酸化物結晶ファイバーが育成されている [28、29]。 μ -PD法はCZ法と比べ、温度勾配を大きく出来、育成速度を向上できる利点がある。さらに育成結晶がデバイスサイズであるため、加工ロスが少なく、すぐに活用することが出来る。また直径2mm程度の結晶ファイバーならば、非線形光学素子として十分使用可能である。

1.2.4 融液成長における育成条件

結晶成長は相転移なので、育成時に結晶化に伴って潜熱が発生する。発生した潜熱は、結晶成長時に低温側である結晶を通じて移動する。潜熱の大きさは結晶化量に比例するので、単結晶育成では発生する潜熱をスムーズに逃がすことが必要となる。固液界面での熱の移動の式は、(2.2) 式のように表される [30]。

$$L\rho v = K_S G_S - K_L G_L \quad (2.2)$$

L : 潜熱、 ρ : 密度、 v : 引き下げ速度

K_S 、 K_L : 固相、液相の熱伝導度、 G_S 、 G_L : 固相、液相の温度勾配

左辺は結晶成長に伴って固液界面で発生する熱量を表す。発生した熱量は液相側から固液界面を通り固相側へ移動する。右辺は固相中を移動する熱量と液相中を移動する熱量の差を表す。この式での変数は基本的には温度勾配と成長速度だけである。従って、 μ -PD 法による育成でも、温度勾配、育成速度 (引き下げ速度) を育成条件として考えることが出来る。

1.3 本研究の目的

現在、集片双晶を有する SBO 結晶の育成が求められている。通常 SBO 結晶の育成は融液成長法である CZ 法で育成されるが、透明 SBO 結晶の育成は難しく、ほとんどが部分的に透明または白濁した結晶であった。結晶の白濁の原因は、育成結晶中に取り込まれたボイド及び原料組成と結晶組成とのずれである。ボイドは、主に水などの揮発性不純物が原因である。これら不純物は育成中に固液界面に濃集し、過飽和になりボイドが生成して育成結晶に取り込まれる事で、結晶は白濁する [23]。しかし光学応用を考えた場合、白濁は入射光を散乱させてしまい、固体レーザーの出力低下や寿命の変動を引き起こす原因となる。また μ -PD 法は CZ 法と比べ、温度勾配を容易に大きく出来、育成速度を向上できる利点がある。さらに 1-2 mm ϕ 程度の結晶ファイバーならば、非線形光学素子として十分使用可能である。

そこで本研究では、まず μ -PD 法を用いて透明 SBO 結晶を育成するための育成条件を調べ、その育成条件を元に集片双晶を有する SBO 結晶の育成について検討した。

第 2 章では、SBO 結晶の一致熔融組成と固溶体幅の検討及び結晶ファイバーの育成について述べる。高品質 SBO 結晶の育成には一致熔融組成原料からの育成が必要である。一般に一致熔融組成は化学量論組成と一致せず [24]、一致熔融組成を厳密に求めることが重要である。また原料組成が一致熔融組成であれば育成速度を速くすることも可能となる。さらに結晶の固溶体幅も特性評価の点からも重要な物性である。しかし、Sr-B₂O₃ 系状態図では、SBO の化学量論組成については書かれているが、SBO 結晶の一致熔融組成や固溶体幅の議論はされていない [11、12]。透明高品質 SBO 結晶ファイバーを育成するために、一致熔融組成と SBO 結晶の固溶体幅を調べた。

第 3 章では、透明 SBO 結晶ファイバーの育成に及ぼす引き下げ速度の影響について述べる。ほう酸塩結晶の成長における最も深刻で一般的な問題は結晶の

白濁である。CZ 法では、成長速度を低下させると白濁の少ない透明 SBO 結晶が育成出来る事が報告されている [17]。本章では、 μ -PD 法の育成条件である引き下げ速度を変化させて結晶を育成することで、SBO 結晶ファイバーの育成に及ぼす引き下げ速度の影響について調べた。

さらに透明 SBO 結晶ファイバーの育成に及ぼす温度勾配の影響について述べる。欠陥のない SBO 結晶ファイバーを成長させるため、一般に融液成長では結晶化の潜熱の除去が律速過程である。そこでノズル近傍の温度勾配を変化させることで熱拡散を制御することに焦点を当てた。本章では、 μ -PD 法の育成条件である温度勾配を変化させて結晶を育成することで、SBO 結晶ファイバーの育成に及ぼす引き下げ速度の影響について調べた。

第 4 章では、 μ -PD 法の成長挙動について調べた。

μ -PD 法での結晶ファイバーの育成はまだその歴史が浅く、結晶育成の報告は多いが、成長メカニズムの具体的な議論はあまりされていない。一致熔融組成からずれた原料を用いて結晶を育成すれば、育成結晶中に他相が発生すると予想される。そこで高品質結晶の育成への影響を調べるため、SrO-B₂O₃ 系状態図より SBO の一致熔融組成のセラミクスと、一致熔融組成からずれたセラミクスを原料として、結晶ファイバーの育成を行った。このときの他相の析出挙動から、 μ -PD 法での成長メカニズムを推定した。

第 5 章では、SBO 結晶ファイバーの応用として、集片双晶を有する SBO 結晶ファイバーの育成検討について述べる。集片双晶を有する SBO 結晶を育成するため、 μ -PD 法で固液界面へ直流電圧で電場を印加しながら結晶を育成した。本章では、電場印加のための直流電圧を変化させ、SBO 結晶ファイバーを育成し、育成結晶ファイバーへの影響について調べた。

1.4 参考文献

- [1] H. Zhang, G. Wang, L. Guo, A. Geng, Y. Bo, D. Cui, Z. Xu, R. Li, Y. Zhu, X. Wang and C. Chen, *Appl. Phys. B*, **93**, 323-326 (2008).
- [2] C. T. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang and G. You, *Sci. Sin.*, **28**, 235-243 (1985).
- [3] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 296-298 (1995).
- [4] R. Komatsu, T. Sugawara, N. Watanabe, S. Uda and V. Petrov, *Rev. Laser Eng.*, **27**, 541-546 (1999).
- [5] Yu. S. Oseledchik, A. L. Prosvimin, A. I. Pisarevskiy, V. V. Starshenko, V. V. Osadchuk, S. P. Belokrys, N. V. Svitanko, A. S. Korol, S. A. Krikunov and A. F. Selevich, *Optical Materials*, **4**, 669-574 (1995).
- [6] C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, S. Uda, M. Yoshimura and Y. Kaneda, "Nonlinear Optical Borate Crystals: Principles and Applications", Wiley-VCH Verlag (2010).
- [7] A. Zaitsev, A. Aleksandrovskii, A. Zamkov and A. Sysoev, *Inorganic Materials*, **42** (12), 1360-1362 (2006).
- [8] S. Block, A. Perloff and C. E. Weir, *Acta Cryst.*, **17**, 314-315 (1964).
- [9] J. Krogh-Moe, *Acta Chemica Scandinavica*, **18**, 2055-2960 (1964).
- [10] A. Perloff and S. Block, *Acta Cryst.*, **20**, 274-279 (1966).
- [11] H. Witzmann and G. Herzog, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **225** (3-4), 197-208 (1964).
- [12] C. F. Chenot, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (2), 117-118 (1967).
- [13] Yu. Oseledchik, A. Prosvirnin, V. Starshenko, V. Osadchuk, A. Pisarevsky, S. Belokrys, A. Korol, N. Svitanko, T. Selevich and S. Krikunov, *Journal of Crystal Growth*, **135**, 373-376 (1994).
- [14] Yu. Oseledchik, A. Prosvirnin, A. Pisarevskiy, V. Starshenko, V. Osadchuk, V. Osadchuk, S. Belokrys, N. Svitanko, A. Korol, S. Krikunov and T. Selevich, *Optical Materials*, **4**, 669-674 (1995).
- [15] F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang and D. Shen, *Journal of Crystal Growth*, **241**,

108-114 (2002).

[16] V. Petrov, F. Noack, D. Shen, F. Pan, G. Shen, X. Wang, R. Komatsu and V. Alex, *Optics Letters*, **29** (4), 373-375 (2004).

[17] R. Komatsu, H. Kawano, Z. Oumarou, K. Shinoda and V. Petrov, *Journal of Crystal Growth*, **275**, 843-847. (2005).

[18] A. Aleksandrovsk, A. Malakhovskii, V. Zabluda, A. Zaitsev and A. Zamkov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1908-1912 (2006).

[19] A. Zaitsev, A. Aleksandrovsky, A. Vasiliev and A. Zamkov, *Journal of Crystal Growth*, **310**, 1-4 (2008).

[20] A. Aleksandrovsky, A. Vyumishev and A. Zaitsev, *Crystals*, **2** (4), 1393-1409 (2012).

[21] V. Atuchin, V. Kesler, A. Zaitsev, M. Molokeev, A. Aleksandrovsky, A. Kuzubov, and N. Ignatova, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, 085503 (2013).

[22] A. Zaitsev, N. Radionov, A. Cherepakhin, A. Vasiliev and A. Zamkov, *Journal of Crystal Growth*, **416**, 17-20 (2015).

[23] R. Komatsu and S. Uda, *J. Crystal Growth*, **33**, 433-440 (1998).

[24] Kenneth A. Jackson, "Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials, 2nd Edition", Wiley-VCH Verlag (2010).

[25] R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth*, **79**, 669-680 (1986).

[26] H. E. LaBelle and A. I. Mlavsky, *Nature*, **216**, 574-575 (1967).

[27] N. Ohnishi and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L278-L280 (1989).

[28] D. H. Yoon, P. Rudolph and T. Fukuda, *J. Crystal Growth*, **144**, 207-212 (1994).

[29] V. I. Chani, K. Shimamura and T. Fukuda, *Crystal Res. Tech.*, **34**, 519-525 (1999).

[30] M. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 663-671 (1961).

第 2 章 SrB₄O₇ の一致溶融組成の検討

2.1 はじめに

高品質 SBO 結晶の育成には一致溶融組成原料からの育成が必要である。しかし一般に一致溶融組成は化学量論組成と一致せず [1]、一致溶融組成を厳密に求めることが重要である。また原料組成が一致溶融組成であれば育成速度を速くすることも可能となる。さらに結晶の固溶体幅も特性評価の点からも重要な物性である。しかし、Sr-B₂O₃ 系状態図では、SBO の化学量論組成については書かれているが、SBO 結晶の一致溶融組成や固溶体幅の議論はされていない [2, 3]。本章では、透明高品質 SBO 結晶ファイバーを育成するために、SBO 結晶の一致溶融組成と固溶体幅を調べた。

2.2 実験方法

純度 99.9% の SrCO₃ (添川理化学製) と B₂O₃ (添川理化学製) の試薬を用いた。化学量論組成 (SrB₄O₇) から、0.1 mol% ($x = 0.004$) 毎に変化させて、 $x = 1.980$ - 2.020 の範囲の試料 (SrB_{2x}O_{3x+1}) を用意した。これらの試料はアルミナ乳鉢で粉碎、混合し、プレス機を用いて加圧成形して、空気雰囲気中で 800 °C、5 時間仮焼した。さらにこれらの試料をアルミナ乳鉢で粉碎、混合し、プレス機を用いて加圧成形して、空気雰囲気中で 850 °C、10 時間で焼結させた。まず SBO 結晶の固溶体幅の検討のため、作製した種々のセラミクスを粉末 XRD 測定し、相を同定した。次に一致溶融組成の検討のため、 $x = 1.986$ 、 2.000 、 2.004 の組成の試料から作製したセラミクスを融解して、結晶化させた。作製したそれぞれの結晶は粉末 XRD 測定し、相を同定した。また、 $x = 2.000$ (化学量論組成) の試料の高温 DSC 測定を行い、融解挙動を調べた。

2.3 結果と考察

図 2.1 に作製した各組成 x ($x=1.980$ 、 1.996 、 2.000 、 2.004 、 2.020) から焼成した $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ セラミックスの粉末 XRD 測定結果を示す。まず $x=2.000$ 未満では、主に SBO と少量の SrB_2O_4 の回折ピークが検出された (図 2.1 (a)、(b))。組成 $x=2.000$ (化学量論組成) では、SBO の回折ピークのみが検出された (図 2.1 (c))。 $x=2.000$ よりも大きくなると、主に SBO と少量の $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ の回折ピークが検出された (図 2.1 (d)、(e))。また $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ 系の相平衡図から SrB_2O_4 と $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ は、それぞれ SBO から B_2O_3 -poor 側と B_2O_3 -rich 側の相である [2、3]。このことから、 850°C での SBO の固溶体幅は、化学量論組成から ± 0.1 mol% よりも狭いと推定される。

図 2.2 に各組成 x ($x=1.996$ 、 2.000 、 2.004) の原料を融解させて作製した結晶の粉末 XRD 測定結果を示す。 $x=1.996$ では、主に SBO と少量の SrB_2O_4 の回折ピークが検出された (図 2.2 (a))。 $x=2.000$ では、SBO の回折ピークのみが検出された (図 2.2 (b))。 $x=2.004$ では、主に SBO と少量の $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ の回折ピークが検出された (図 2.2 (c))。以上のことから SBO 結晶の固溶体幅は化学量論組成を中心として ± 0.1 mol% よりも狭い。また SBO 結晶の一致熔融組成は化学量論組成と一致していることが見出された。同様にほう酸塩結晶である $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ でもその一致熔融組成が検討されており、化学量論組成と一致している。このことからほう酸塩結晶は、一致熔融組成と化学量論組成が一致しやすいと考えられる [4]。

図 2.3 に $x=2.000$ (化学量論組成) の DSC 曲線を示す。結晶は約 990°C で融解し始めた。これは $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ 系の相平衡図で示された融点 $994\pm 10^\circ\text{C}$ と一致していた [2、3]。高温 DSC 測定からも、融解ピークが 1 つしかないため、SBO 結晶の化学量論的組成 ($x=2.000$) は一致熔融組成であることが確認された。また融解ピークの面積から SBO の融解熱は 63.29 J/g であった。

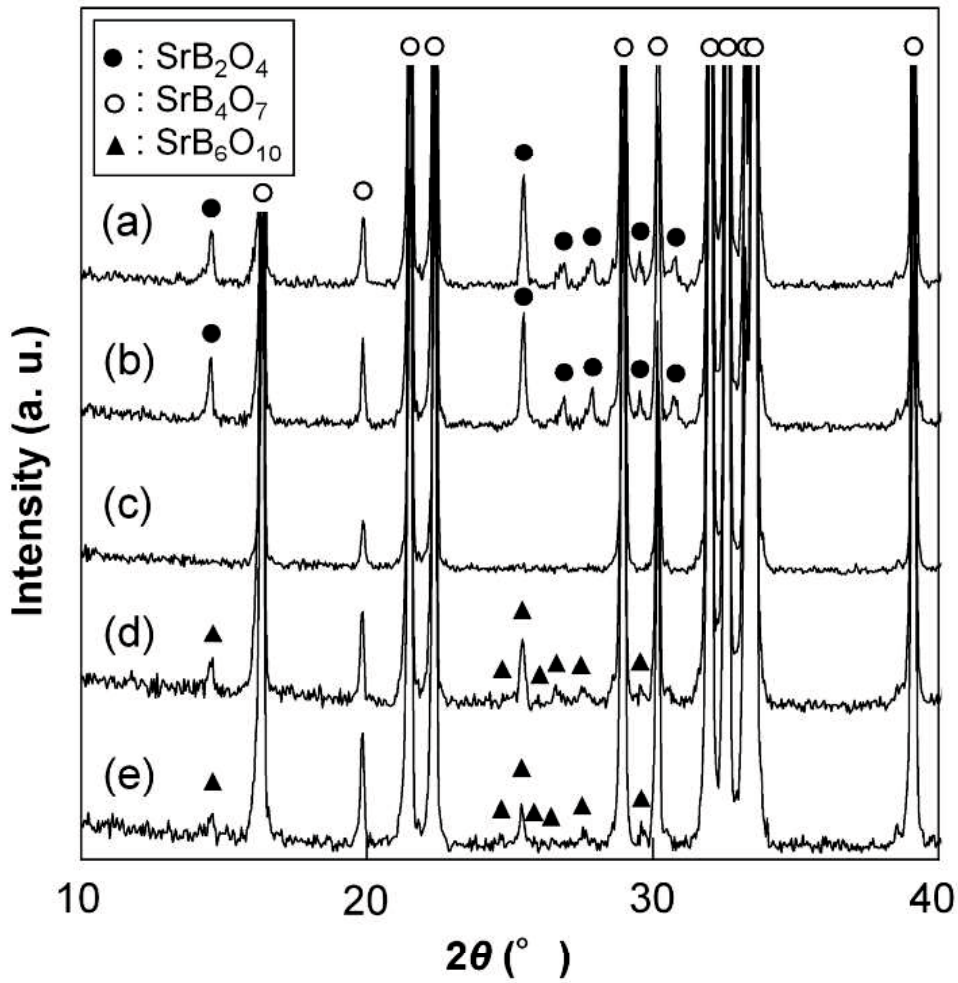


Fig. 2.1. XRD profiles of $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ ceramics fired from each composition x . (a) $x = 1.980$, (b) $x = 1.996$, (c) $x = 2.000$ (stoichiometric composition), (d) $x = 2.004$, (e) $x = 2.020$. Filled circles, open circles and filled triangles show peaks of SrB_2O_4 , SrB_4O_7 and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ crystal, respectively.

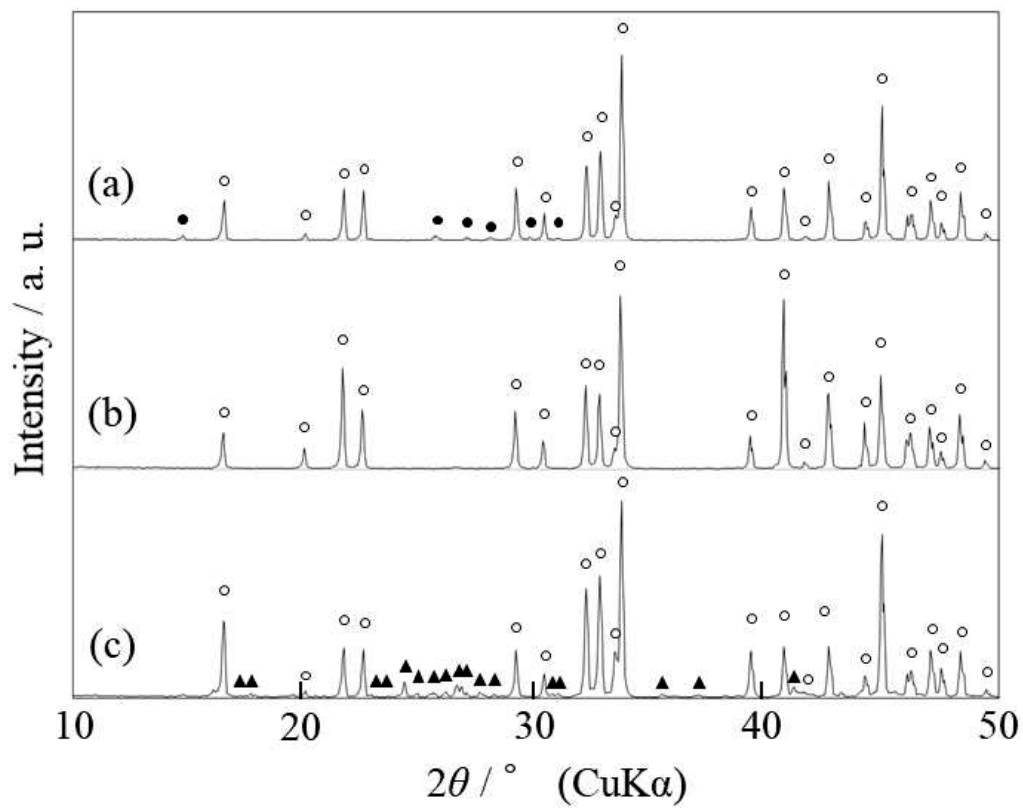


Fig. 2.2. XRD profiles of $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ crystals prepared at each composition x by cooling melt method. Filled circles, open circles and filled triangles show peaks of SrB_2O_4 , SrB_4O_7 and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ crystal. $x = 0$: stoichiometric composition. (a) $x = 1.996$, (b) $x = 2.000$, (c) $x = 2.004$.

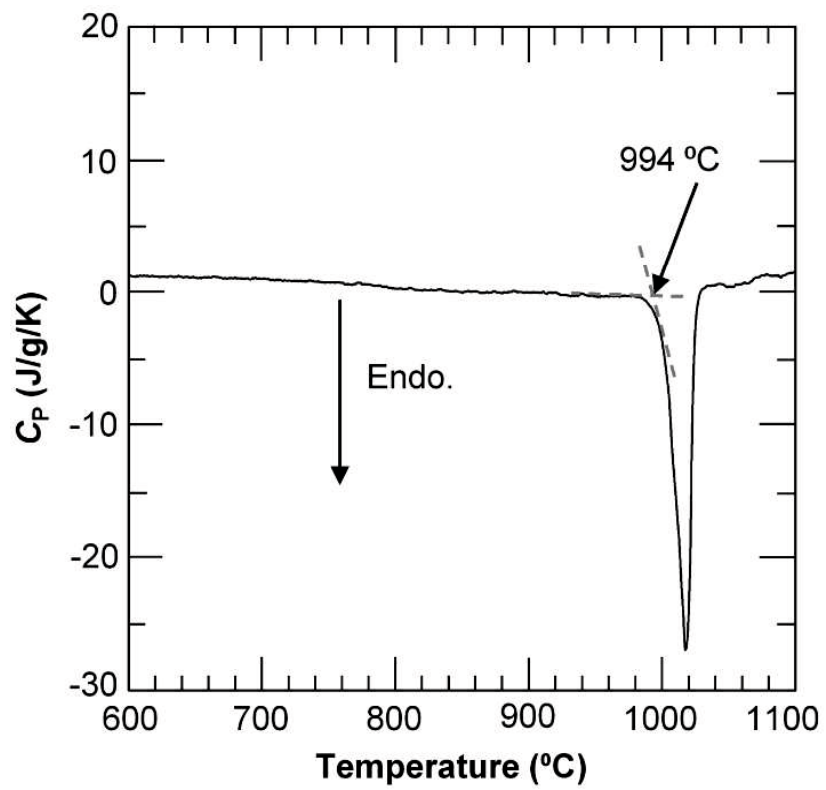


Fig. 2.3. DSC curves of SBO crystals ($x = 2.000$: stoichiometric composition).

2.4 まとめ

SBO 結晶の一致熔融組成と固溶体幅を組成の違う試料の作製、融解固化実験によって検討した。融解固化実験により SBO 結晶の一致熔融組成と化学量論組成はほとんど一致していた。また SBO 結晶の固溶体幅は狭く、化学量論組成を中心に ± 0.1 mol%以下である。また化学量論組成で作製したセラミックスの高温 DSC 測定結果から、SBO の潜熱は 63.29 J/g であることを明らかにした。

2.5 参考文献

- [1] Kenneth A. Jackson, “Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials, 2nd Edition”, Wiley-VCH Verlag (2010).
- [2] H. Witzmann and G. Herzog, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **225 (3-4)**, 197–208 (1964).
- [3] C. F. Chenot, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50 (2)**, 117-118 (1967).
- [4] S. Uda, R. Komatsu, K. Takayama, *J. Crystal Growth*, **171**, 458-462 (1997).

第3章 マイクロ引き下げ法による透明 SrB₄O₇ 結晶ファイバーの育成条件の検討

3.1 はじめに

SBO 結晶の成長における最も深刻で一般的な問題は結晶の白濁である。CZ 法では、成長速度を低下させると白濁の少ない透明 SBO 結晶が育成出来る事が報告されている [1]。本章では μ -PD 法の育成条件である引き下げ速度、温度勾配を変化させて結晶を育成し、SBO 結晶ファイバーの育成に及ぼす引き下げ速度と温度勾配の影響について調べた。

3.2 実験方法

育成に用いた μ -PD 育成装置の模式図を図 3.1 に示す。白金るつぼの周りは耐火物で覆われている。 μ -PD 炉の温度勾配 G を制御するために、るつぼ上部の耐火物の蓋の穴の直径 D_h と壁の厚さ T_w を調節した。図 3.1 (a) で示す様に熱電対 (黒と白の矢印) を SBO 結晶の代わりにノズルの下に設置した。次に熱電対を引き下げ、温度をノズルの底から距離 x で測定した (図 3.1 (b))。温度プロット (図 3.1 (c)) は、SBO 種結晶でも同様の挙動を示すと考えられる。 $x=0$ mm 付近のデータには一次関数が適合していた。るつぼの底部には高さ 2 mm、直径 0.4 mm の孔のあるノズルが設けてある (図 3.2)。このるつぼ中に、化学量論組成で作製した SBO セラミクス原料を充填し、るつぼの両端子に直流電圧を印加することで原料を溶かした。2つの R 熱電対 (白金・ロジウム 13%–白金) によりノズル近傍の温度を測定した。育成開始時の温度は 1050 °C で、また育成時には、ノズル直下の温度勾配を約 50-100 °C/mm となるように制御した。融液は表面張力によりノズル底面に保持される。ノズル底部の融液に $\langle 010 \rangle$ 方位の SBO 種結晶を接触させ、融液と種結晶を馴染ませた後、種結晶を引き下げて結晶ファイバー

を空気雰囲気中で育成した。育成時の引き下げ速度は 0.01-0.40 mm/min の範囲で行った。育成条件の制御のため、観察窓に設置した接眼レンズ (10×) から固液界面を確認した (図 3.3) 。育成した結晶ファイバーは、粉末 XRD 測定により相を同定した。また育成結晶ファイバーから薄片を作製し、偏光顕微鏡で観察した。

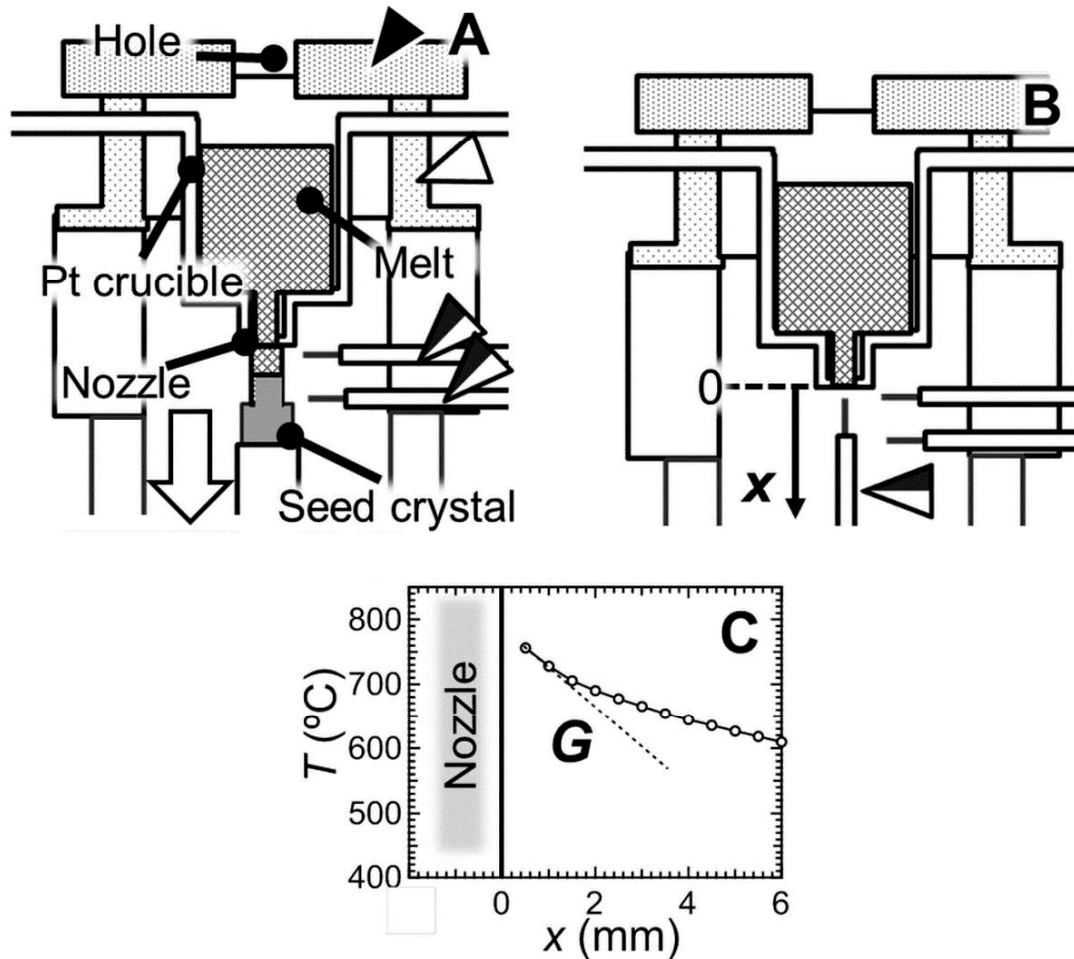


Fig. 3.1. Schematics of the μ -PD furnace.

(A) μ -PD furnace. The black arrowhead shows the lid, the white arrowhead shows the wall of the refractory materials, and the black-and-white arrowheads show the thermocouples. The white arrow indicates the pulling-down direction of the seed crystals. (B) Temperature measured just below the nozzle of the μ -PD furnace. (C) Temperature profile (open circles) for $D_h = 4$ mm and $T_w = 6$ mm (see Table 1). The solid curve is a visual guide. The black dashed line shows temperature gradient G at $x = 0.5$ mm.

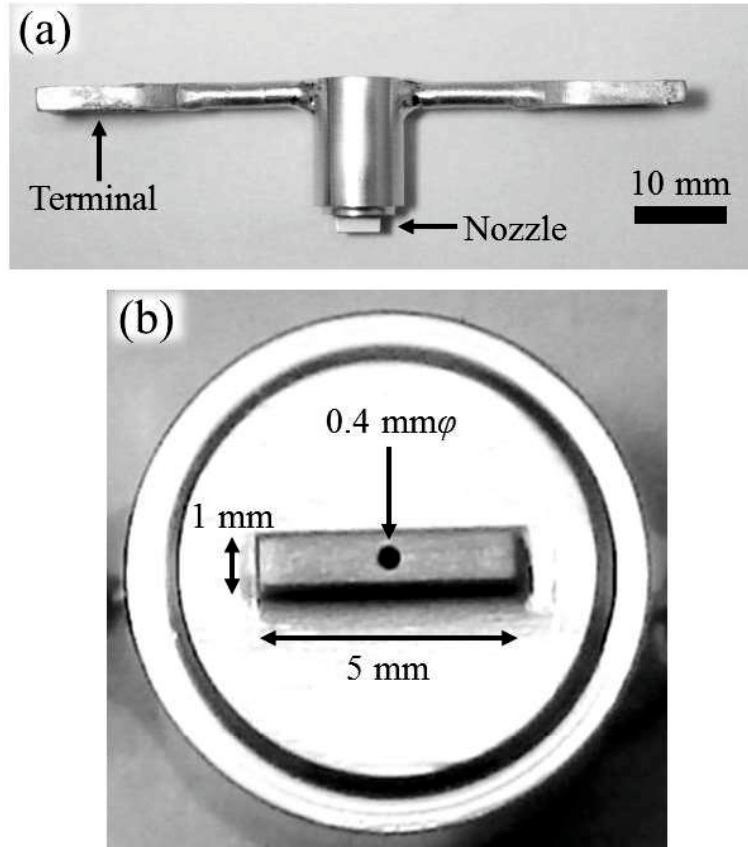


Fig. 3.2. Pt crucible with nozzle at bottom center.

(a): The crucible has two terminals and a nozzle at the bottom.

(b): The nozzle of Pt crucible (5×1 mm with a height of 2 mm).

Photograph (b) shows the photograph (a) from the bottom.

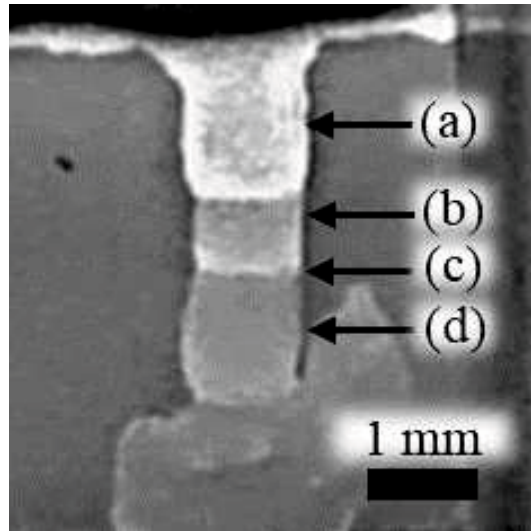


Fig. 3.3. Solid-liquid interface during the growth.

(a): the nozzle of Pt crucible, (b): melt, (c): solid-liquid interface,
(d): grown fiber-shaped crystal.

3.3 SBO 結晶ファイバーの育成

3.3.1 引き下げ速度が育成結晶に及ぼす影響

育成時のノズル直下の温度勾配を約 $70\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ となるように調節し、引き下げ速度のみを変化させて、結晶ファイバーを育成した。図 3.4 に μ -PD 法で様々な引き下げ速度で育成した SBO 結晶ファイバーを示す。図 3.4 (a) は引き下げ速度 (V_p) $0.40\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーを示し、結晶は全体的に白濁していた。一方、図 3.4 (b) は $V_p = 0.01, 0.20\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーを示す。 $V_p = 0.01\text{ mm}/\text{min}$ で成長した箇所は透明であったが、 $V_p = 0.20\text{ mm}/\text{min}$ で成長した箇所は白濁していた。これはより小さい引き下げ速度で育成した結晶ファイバーは透明となる事を示している。

図 3.5 に $V_p = 0.01, 0.02, 0.03\text{ mm}/\text{min}$ で育成した SBO 結晶ファイバーを示す。 $V_p = 0.01, 0.02\text{ mm}/\text{min}$ で育成した箇所は、透明であったが、 $V_p = 0.01, 0.02, 0.03\text{ mm}/\text{min}$ で育成した箇所は不透明であった。結晶ファイバーの端の箇所は白濁していた。この白濁は育成終了後の箇所で発生しているため、育成条件の変化が原因であると考えられる。したがって、透明 SBO 結晶ファイバーは $V_p = 0.02\text{ mm}/\text{min}$ 以下で育成できる事が明らかとなった。

図 3.6 に育成した SBO 結晶ファイバーの粉末 XRD 測定結果を示す。 $V_p = 0.01, 0.02, 0.03, 0.20\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーは、どれも SBO の回折ピークのみで SBO 単相であった。引き下げ速度の変化による育成結晶ファイバーの白濁は他相が原因ではない事が明らかとなった。

図 3.7 に育成した SBO 結晶ファイバーの偏光顕微鏡像を示す。偏光顕微鏡観察から、すべての結晶はクロスニコルで 90° 毎に消光が観察されたため、育成結晶ファイバーは単結晶である。

図 3.8 に育成 SBO 結晶ファイバーで観察されたボイドの形態を示す。 $V_p = 0.01, 0.02\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーでは、結晶内部に欠陥等は観察されず透明であった。 $V_p = 0.03\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーでは、引き下げ方向に引き伸ばされた細長い空隙 (ボイド) が観察された。 $V_p = 0.20\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーでは、球形のボイドが観察された。細長いボイドの直径は約

100 μm であり、球形のボイドの直径は 10 μm 未満であった。これらの 2 つのボイドの形態は混在しなかった。SBO 結晶ファイバーの白濁には引き下げ速度依存性があり、白濁の原因は結晶中に取り込まれたボイドである事が明らかとなった。

これらのボイドの形態は、氷で観察される空隙に類似しており、氷中の空隙の形成は、固液界面で水に溶解した空気 (O_2 及び N_2) の気化によるものである [2]。ほう酸塩結晶では、ほう酸塩熔融物中の H_2O 含量は約 1000 ppm であるため、水などの揮発性不純物が結晶ファイバーにボイドを形成する [3]。

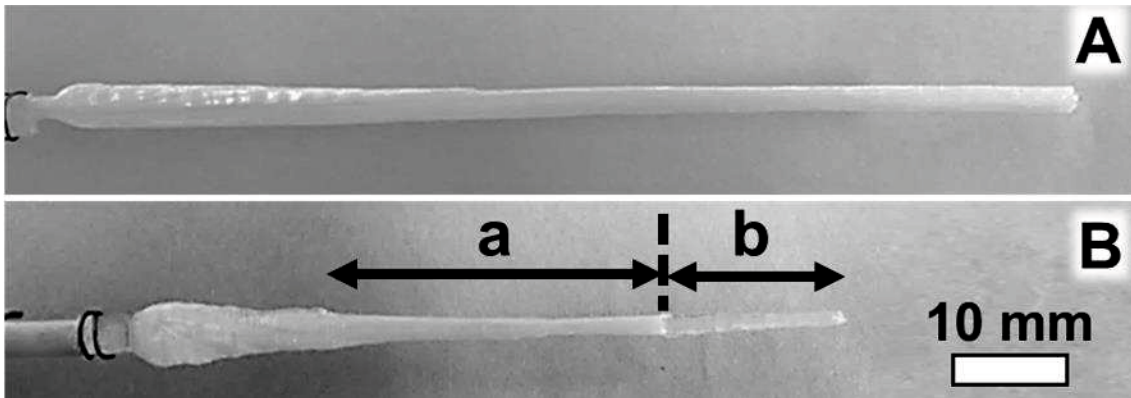


Fig. 3.4. Effects of pulling rate V_P on transparency of SBO crystals. (A) An SBO crystal fiber grown at $V_P = 0.40$ mm/min; (B) an SBO crystal fiber grown at $V_P = 0.20$ mm/min (a) and 0.01 mm/min (b).

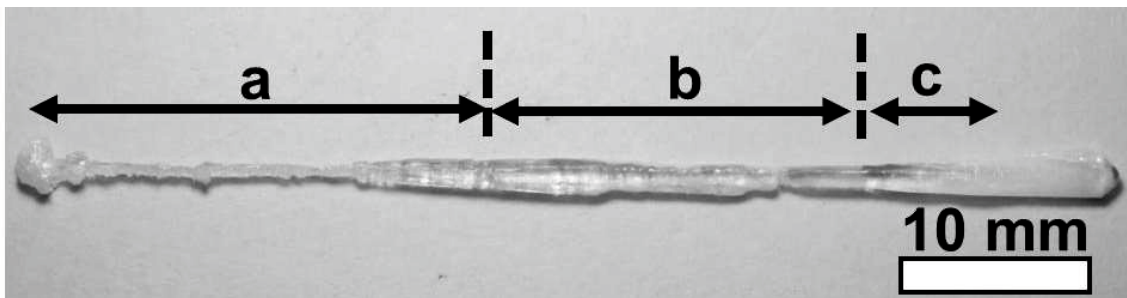


Fig. 3.5. An SBO crystal fiber grown at slower pulling rate compared with Fig. 3.4. The SBO crystal in sections a, b, and c were grown at pulling rates of $V_P = 0.03$, 0.02, and 0.01 mm/min, respectively.

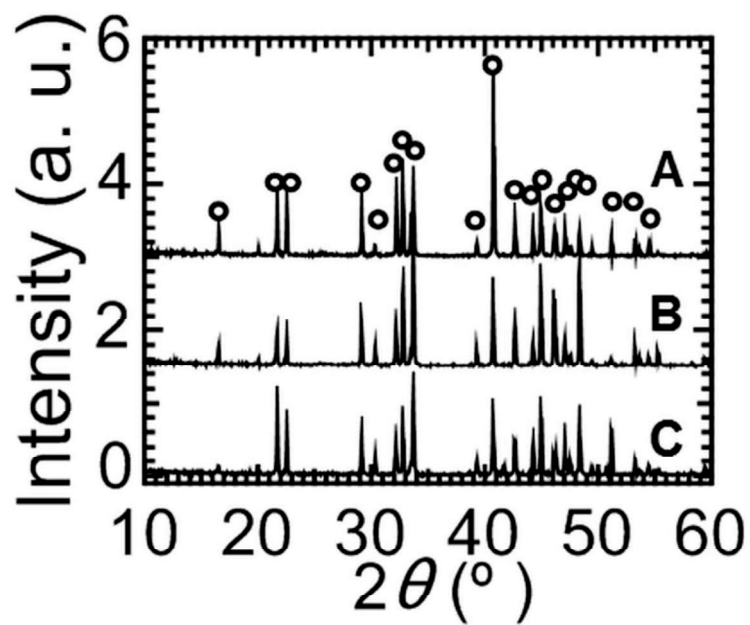


Fig. 3.6. X-ray powder diffraction patterns of transparent and cloudy SBO crystal fibers. (A) Transparent SBO crystals grown at $V_P = 0.01$ mm/min; (B) transparent SBO crystals grown at $V_P = 0.10$ mm/min; (C) starting material (SBO crystals). Open circles show SBO crystal peaks.

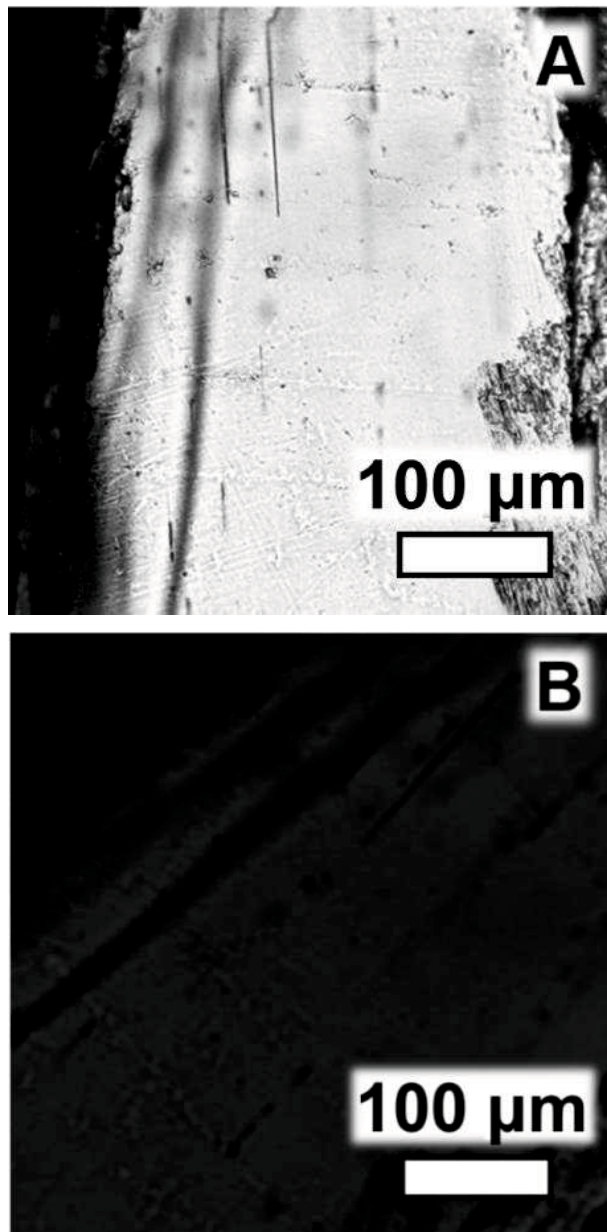


Fig. 3.7. Polarized microscope images of an SBO crystal fiber grown at $V_p = 0.20$ mm/min. In B, the same SBO crystal as in A was rotated by 45° .

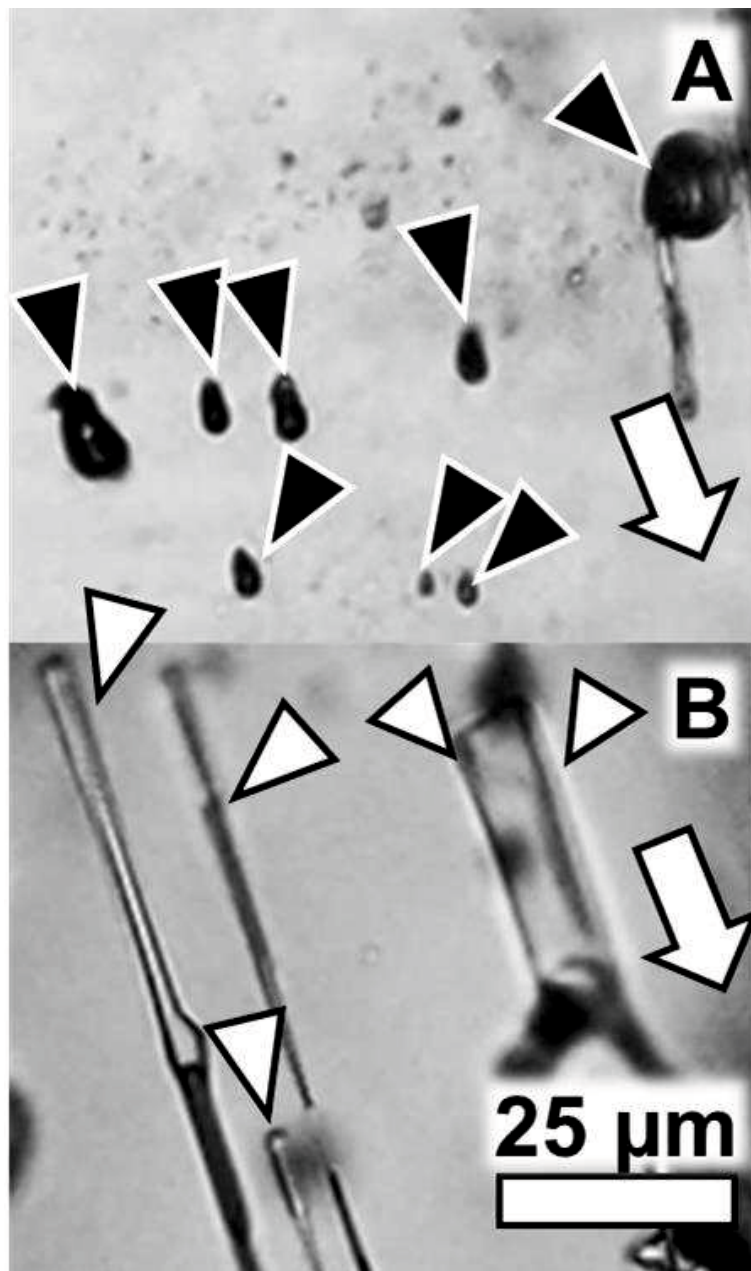


Fig. 3.8. Microscope images of void morphologies. (A) spherical voids; (B) elongated voids observed in an SBO crystal fiber grown at $V_P = 0.01$ mm/min. (A) and (B) show different parts of the same fiber. White arrows indicate the pulling-down direction. Black and white arrowheads show spherical and elongated voids, respectively.

SBO 結晶ファイバーの白濁には引き下げ速度依存性があり、白濁の原因は結晶中に取り込まれたボイドであった。そこで結晶中へのボイドの取り込みについて、氷中に取り込まれた気泡の形成メカニズムから考察した。

図 3.9 にボイドの形成メカニズムの模式図を示す。結晶成長時、固液界面近傍で揮発性不純物は濃集され、ボイドを形成する。このときボイドは浮力によって一定速度 (V_C) で上方に移動し、界面も成長速度 (V_G) で移動する。

$V_G < V_C$ の場合、ボイドは界面に追いつかないため、結晶中へとボイドは取り込まれない (図 3.9(b))。そのため透明結晶ファイバーが成長する。これは、より小さい育成速度で透明結晶ファイバーが得られるという実験結果を裏付けている。

一方 $V_G > V_C$ の場合、界面はボイドに追いつき、成長している結晶ファイバーに直ちに組み込まれる (図 3.9 (c))。したがってボイドの形態は球状となる。また $V_G \doteq V_C$ の場合、界面にはボイドが残存し、成長中の結晶ファイバーの一部組み込まれている (図 3.9 (d))。最終的に、成長方向に平行な細長いボイドが形成される。したがって、これらの 2 種類のボイドの形態は混在しない。

SBO 結晶の光学応用を考えた場合、結晶中のボイドは散乱体となる。そのため高品質 SBO 結晶ファイバーの育成のため、より小さい引き下げ速度でボイドの混入を抑制し、透明 SBO 結晶ファイバーの育成が重要であると結論づけられる。

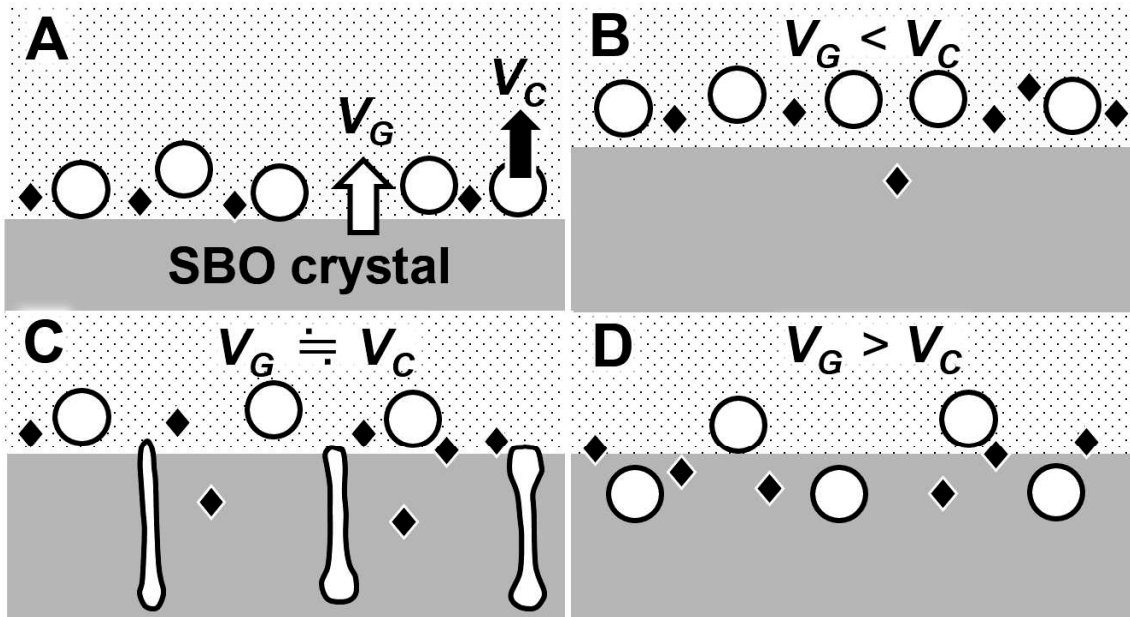


Fig. 3.9. Schematic drawings of the void formation mechanism. (A)–(D) Cross-sectional view of growing SBO crystals. (A) Voids appear on a growing SBO crystal. Circles and diamonds indicate voids and impurities, respectively. White and black arrows correspond to the directions of crystal growth (the opposite of pulling-down direction) and escape of voids. V_G : growth rate; V_C : constant rate of voids. (B)–(D) Two modes of inclusion occurrence. Growth conditions: (B) $V_G < V_C$; (C) $V_G \doteq V_C$; (D) $V_G > V_C$.

3.3.2 温度勾配が育成結晶に及ぼす影響

育成時の温度勾配が育成結晶に及ぼす影響を調べるため、炉構造を調節してノズル直下の温度勾配を変化させ、引き下げ速度 0.02 mm/min で結晶の育成を行った。表 3.1 にノズル近傍の温度勾配 G と μ -PD 炉の構造 (D_h と T_w の値) の関係を示す。

Table 3.1. Temperature gradient near the nozzle and structure of the μ -PD furnace.

Diameter D_h of a hole (mm)	Thickness T_w of wall(mm)	Temperature gradient G (°C/mm)
7	6	104
7	3	98
4	6	81
none	6	56

図 3.10 に μ -PD 法で様々な G 値で育成した SBO 結晶ファイバーを示し、SBO 結晶の形態を視覚的に決定した。図 4.3 (a) は $G=97.8$ 、 104.4 °C/mm で育成した結晶ファイバーを示し、結晶は不規則で白濁していた。一方、図 3.10 (b) は $G=81$ °C/mm で育成した結晶ファイバーを示し、結晶は不規則であったが透明となった。また図 3.10 (c) は $G=56$ °C/mm で育成した結晶ファイバーを示し、結晶径は安定しており透明であった。これは小さい温度勾配で育成することで、形の安定した透明結晶ファイバーを育成できることを示している。また $G=97.8$ 、 81 、 56 mm/min で育成した結晶ファイバーは、どれも SBO の回折ピークのみで SBO 単相であった。温度勾配の変化による育成結晶ファイバーの白濁は他相が原因ではない事が明らかとなった。

図 3.11 に育成結晶ファイバーの表面の形態を示す。SBO 結晶ファイバーは空隙 (ボイド) を含んでいた (図 3.11 (a))。ほう酸塩熔融物は、揮発性不純物として約 1000 ppm の H_2O を含んでおり、これらのボイドは H_2O の取り込みによって形成された [2-4]。また温度勾配とは無関係に成長縞が観察された。一般的に成長速度の周期的変化のために成長縞は現れる [5、6]。これらから SBO 結晶の

平均成長速度 (V_G) は、育成条件の下で周期的に変動するが、SBO 結晶の平均 V_G は引き下げ速度に対応していると考えられる。また図 3.11 (a)、(b)は、成長縞間の距離 (L_{st}) に対する温度勾配の効果を示し、 $G = 56 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ での L_{st} は $G = 81 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ での L_{st} よりも長い。

図 3.12 に温度勾配に対する成長縞間の L_{st} の依存性を示す。 L_{st} の誤差は、標準偏差に対応していた。この結果から、SBO 結晶を μ -PD 法で育成するとき、 G が SBO 結晶の振動成長を支配することを実証している。つまり温度勾配が大きい場合、成長縞の間隔が小さいことから、成長速度の変動が大きくなる。一方、温度勾配が小さい場合、成長縞の間隔が大きいことから、成長速度の変動が小さくなっていることが推定される。

図 3.13 に育成 SBO 結晶ファイバーで観察されたボイドの形態を示す。温度勾配に無関係に、引き下げ方向に引き延ばされたボイドが観察された。 V_G は育成条件下でのボイドの浮遊速度 (V_C) と同じであったため、3.3.1 で示した様に細長いボイドが混入した。また温度勾配が減少するにつれて、細長い空隙の数は減少した。 $G = 104 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ で育成した SBO 結晶ファイバーでは、樹枝状のボイドが観察されたが、その発生原因は判っていない (図 3.13 (a))。 $G = 81 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ では、SBO 結晶中に細長いボイドが周期的に含まれていた (図 3.13 (b))。引き下げ方向に周期的なボイドとボイドの距離は約 $10 \mu\text{m}$ であり、これは L_{st} (図 3.12) に対応していた。この結果は、ボイドの取り込みが振動成長によって誘導されたことを示している。 $G = 56 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ では、SBO 結晶は球状および細長いボイドを含んでいた (図 3.13 (c))。また G が小さくなるにつれて、引き下げ方向へのボイドの占有率が小さくなった。これらの結果は、完全に透明な SBO 結晶を得るためには、低 G での SBO 結晶の成長が不可欠であることを示唆している。

潜熱除去に関連して、SBO 結晶の振動成長における G の役割を検討した。結晶化の潜熱の除去は、融液成長における律速過程である。この成長系では、SBO 結晶は結晶成長と潜熱の除去とを交互に行うため、振動成長が起こっている。これは、図 3.12 の結果を説明しているように、潜熱の除去が G の増加に伴って増加するため、振動周期が減少することを示唆している。つまり温度勾配が大きい ($104 \text{ }^\circ\text{C/mm}$) 場合、結晶の成長速度の変動は多くなり、結晶形状が不安定で大量

の気泡を取り込みながら結晶成長する。温度勾配が小さい ($56\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) 場合、結晶の成長速度の変動は少なくなり、結晶形状が安定し、ファイバー形状の透明な結晶が育成できる。また高品質 SBO 結晶ファイバーの育成のため、より小さい温度勾配でボイドの混入を抑制する事が、透明 SBO 結晶ファイバーの育成が重要であると結論づけられる。

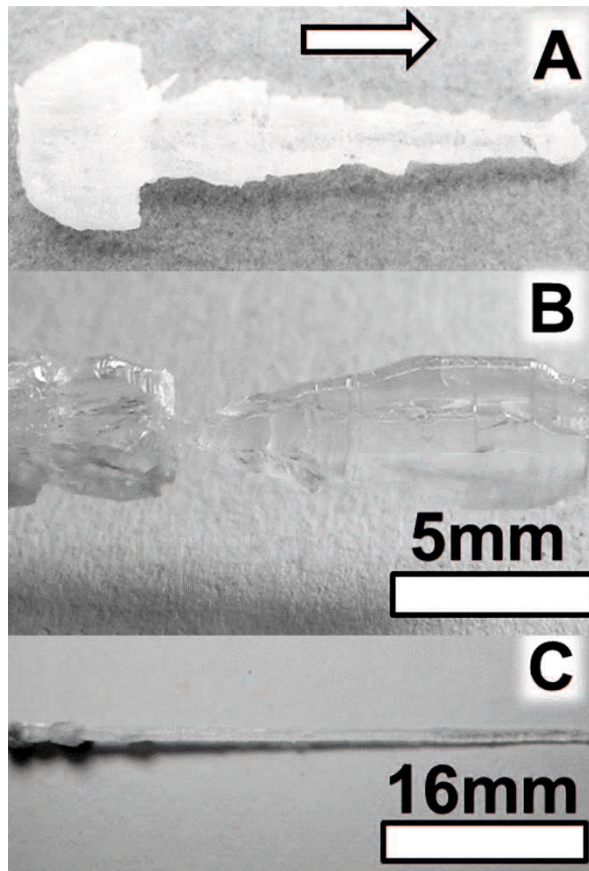


Fig. 3.10. Effects of temperature gradient G on the external shape and transparency of SBO crystals. $G =$ (A) $98\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, (B) $81\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, and (C) $56\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. The white arrow indicates the pulling-down direction. The scale bar in (B) also applies to (A).

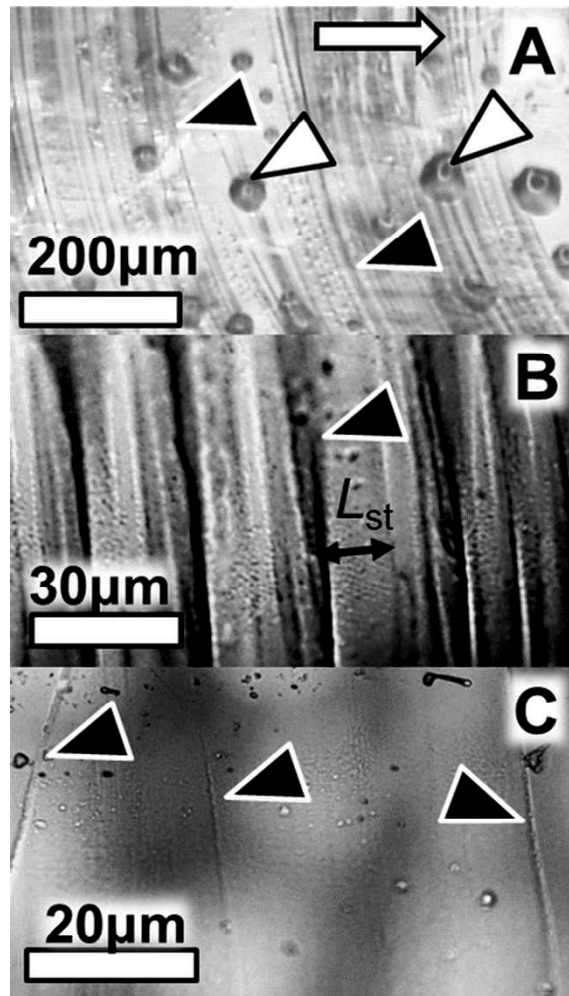


Fig. 3.11. Micrographs of striations on SBO crystal surfaces at temperature gradient $G =$ (A and B) $81\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ and (C) $56\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. (A) and (B) are stereomicroscope and optical microscope images, respectively. The white arrow shows the pulling-down direction. The black-and-white arrowheads show striations and voids, respectively. L_{st} corresponds to the distance between striations.

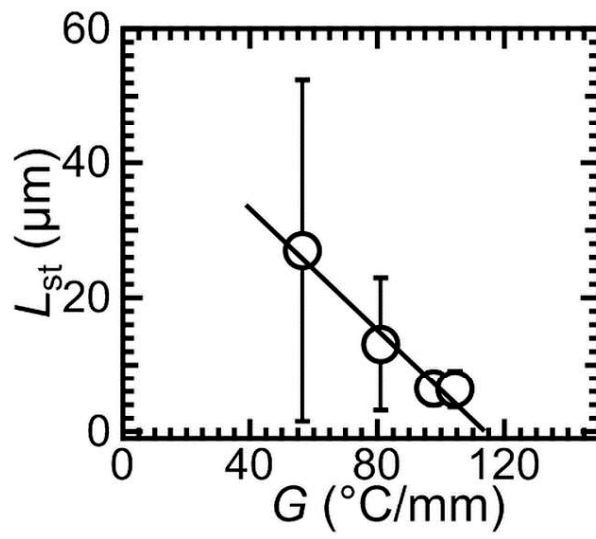


Fig. 3.12. Effects of temperature gradient G on the distance between striations, L_{st} .

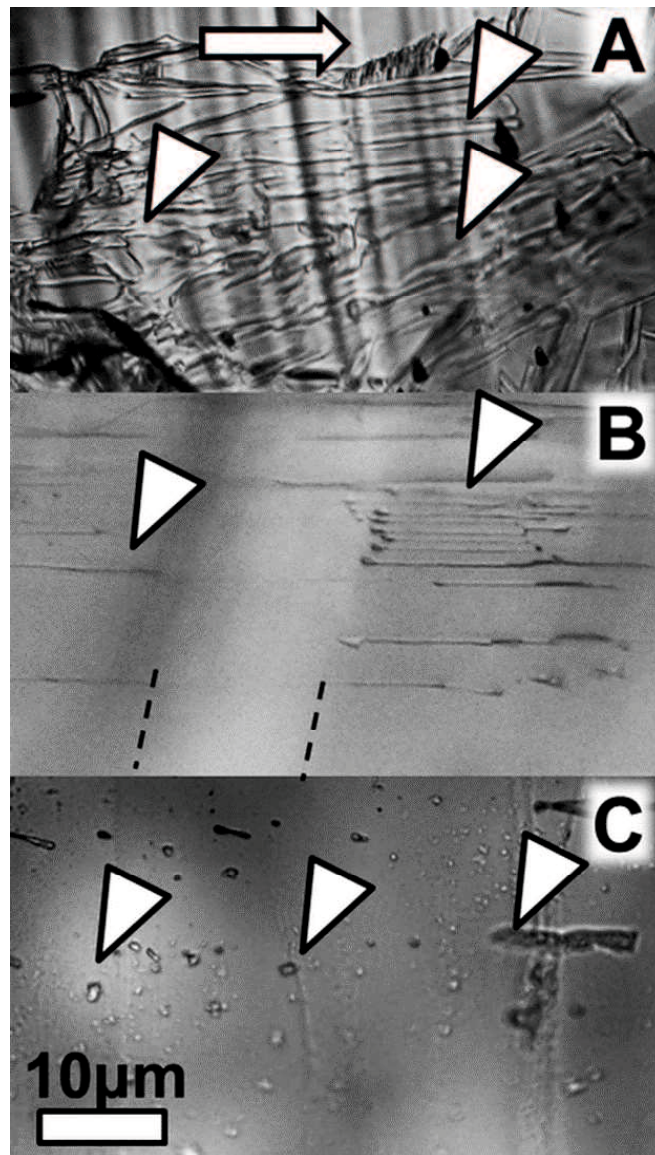


Fig. 3.13. Effects of temperature gradient G on the formation of elongated voids (white arrowheads) in SBO crystals. $G =$ (A) $98\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, (B) $81\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, and (C) $56\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. The white arrow indicates the pulling-down direction.

3.3.3 引き下げ速度と温度勾配が育成結晶に及ぼす影響

育成時の引き下げ速度と温度勾配が育成結晶に及ぼす影響を調べるため、炉構造を調節してノズル直下の温度勾配を $96\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ に調節した。また引き下げ速度 $0.01\text{-}0.04\text{ mm}/\text{min}$ の範囲を $0.01\text{ mm}/\text{min}$ 毎に変化させながら結晶ファイバーを育成した。図 3.14 に $\mu\text{-PD}$ 法で育成した SBO 結晶ファイバーを示す。図 3.14 (a) は引き下げ速度 (V_P) $0.01\text{-}0.04\text{ mm}/\text{min}$ で育成した結晶ファイバーを示し、育成中のノズル直下の温度勾配 (G) は $96\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ である。 $V_P=0.02$ 、 0.03 、 $0.04\text{ mm}/\text{min}$ では、育成結晶ファイバーは不透明で、結晶径の変動が大きかった。 $V_P=0.01\text{ mm}/\text{min}$ では、育成結晶ファイバーは結晶径の変動は小さかった。このことから透明結晶の育成には引き下げ速度依存性が有ることを実証している。

続いて育成中のノズル直下の温度勾配を $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ で、 $V_P=0.02$ 、 $0.03\text{ mm}/\text{min}$ で結晶ファイバーを育成した。図 3.14 (b) に育成した結晶ファイバーを示す。 $V_P=0.03\text{ mm}/\text{min}$ では、育成結晶ファイバーは不透明であった。 $V_P=0.02\text{ mm}/\text{min}$ では、育成結晶ファイバーは透明であった。引き下げ速度を変化させた箇所では結晶径の大きな縮小が見られたが、それ以外では結晶径の変動は小さかった。

図 3.15 に原料の化学量論組成から作製したセラミクス、育成結晶ファイバー、育成終了後のろつぼ中の残液の粉末 XRD 測定結果を示す。すべての試料から SBO の回折ピークだけが検出されたため、育成結晶ファイバーは SBO の単相であった。

育成結晶ファイバーはクロスニコルで均一な消光が観察されたため、育成した SBO 結晶ファイバーは単結晶である。またガラスの様な他相の混入は見られなかった。透明及び不透明結晶は単結晶であった。育成結晶の不透明化の要因は結晶中に取り込まれたボイドである。ボイドは融液中の水などの揮発性不純物の濃集により固液界面で発生し、結晶に取り込まれた部分は不透明化した。引き下げ速度を小さくする事、温度勾配を小さくする事で結晶中へのボイドの取り込みを抑制でき、その時には透明結晶が育成できる [4, 7]。育成中の温度勾配を $96\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ から $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と小さくした事で、引き下げ速度 $0.01\text{ mm}/\text{min}$ から 0.02

mm/min でも結晶径の変動が小さい透明ファイバー状結晶の育成ができた。

さらに図 3.14 に示した様に引き下げ速度を小さくすると育成結晶ファイバーの結晶径は急激に小さくなり、その後安定する。この現象について考察した。

結晶成長時の固液界面に垂直方向の熱収支の式は (5.1) 式で表される [8]。

$$L\rho v = K_S G_S - K_L G_L \quad (5.1)$$

L : 潜熱、 ρ : 密度、 v : 引き下げ速度

K_S 、 K_L : 固相、液相の熱伝導度、 G_S 、 G_L : 固相、液相の温度勾配

左辺は結晶成長に伴って固液界面で発生する熱量を表す。発生した熱量は液相側から固液界面を通り固相側へ移動する。右辺は固相中を移動する熱量と液相中を移動する熱量の差を表す。(5.1) 式が成立するには固液界面の変動が無いことが必要で、本研究の育成実験でも固液界面の位置の変動は無く、(5.1) 式は成立していると考えられる。(5.1) 式によると潜熱の量により、各相の温度勾配は変化する。しかし固相の温度勾配 G_S はヒーター内部の耐火物の配置を変えて得られる温度勾配と同じである [7]。したがって育成中は液相の温度勾配だけが変化する。

引き下げ速度と結晶径の関係を図 3.16 に示す。引き下げ速度 v を小さくすると、それに伴い結晶化により発生する熱 $L\rho v$ は減少する。このとき G_S は一定であるため、(5.1) 式を満たすように液相側の固液界面に対して垂直方向の温度勾配 G_L は大きくなる。SBO と同じほう酸塩化合物である $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融液の固液界面近傍での垂直方向と水平方向の温度勾配は相関すると報告 [9]されており、SBO 融液でも同様な温度分布が生じていると考えられる。以上のことから、引き下げ速度 v が小さくなると下がると、液相の水平方向の温度勾配も大きくなり、その結果水平方向への結晶成長は抑制されるため、結晶径は小さくなると考えられる。また G_L の変化は、引き下げ速度と比べて速いので、図 3.14 に示したように結晶径は急激に小さくなり、その後一定の径になると考えられる。

本研究では引き下げ速度 0.01 mm/min で透明 SBO 結晶ファイバーは育成でき、

さらにノズル近傍の温度勾配を小さくしたことで、引き下げ速度 0.02 mm/min でも結晶径の安定した透明ファイバー状 SBO 結晶の育成に成功した。また結晶の不透明化をもたらすボイドの混入は、引き下げ速度を小さくする事、温度勾配を小さくする事で抑制できるので、本研究で得られた育成条件は結晶径の安定した透明 SBO 結晶ファイバーの育成の最適条件に近いと考えられる。また育成 SBO 結晶ファイバーは直径 2 mm 程度であり、レーザーによる評価を行うのに十分可能な径である。

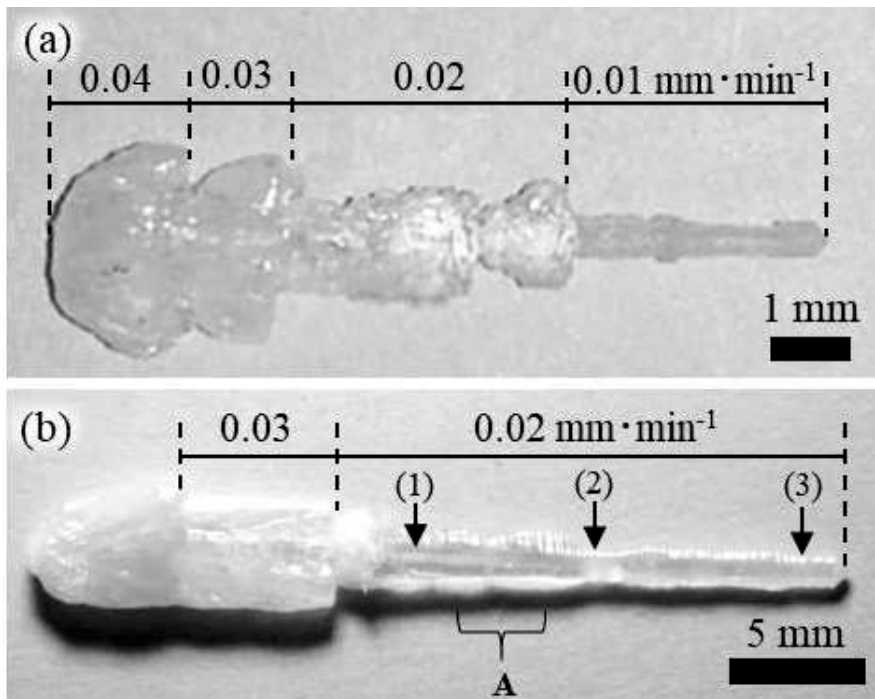


Fig. 3.14. As-grown crystal fibers at various pulling down rate and temperature gradient. (a): Pulling-down rate was from 0.01 to 0.04 mm/min at a 96 °C/mm. (b) : Pulling-down rate was from 0.02 to 0.03 mm/min at a 60 °C/mm. Part A was observed with a polarization microscope.

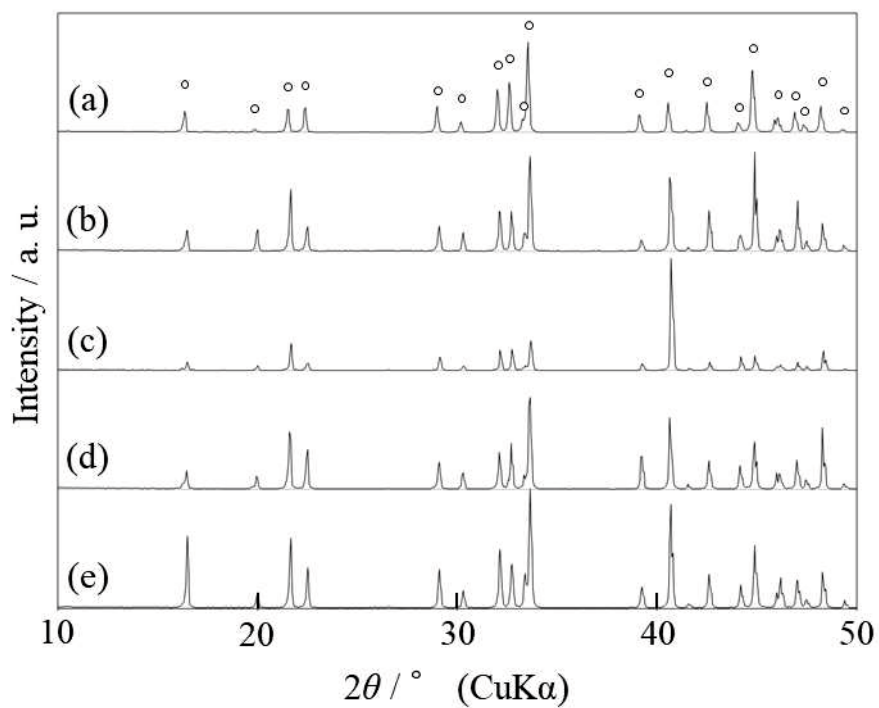


Fig. 3.15. XRD patterns of starting material, three parts of grown crystal fiber (Fig. 5.1 (b)) and residue melt in the crucible. Open circles show peaks of SrB_4O_7 crystal. (a): starting material, (b): part (1), (c): part (2), (d): part (3), (e): residue melt.

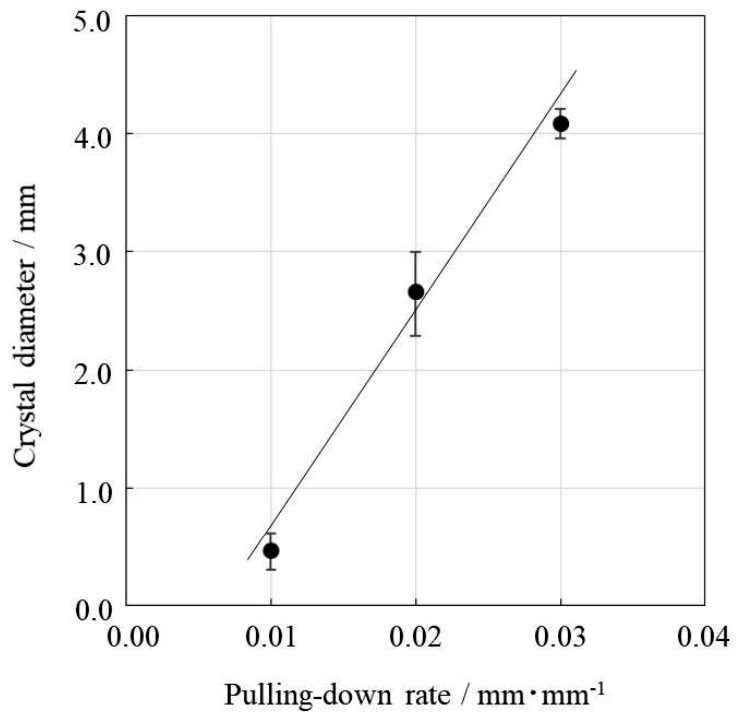


Fig. 3.16. Relationship between crystal diameters and pulling-down rates.

3.4 まとめ

育成条件である引き下げ速度と温度勾配に着目し、 μ -PD 法で透明 SBO 結晶ファイバーの育成を検討した。

はじめに引き下げ速度を変化させて SBO 結晶ファイバーを育成し、引き下げ速度の変化の影響について調べた。育成 SBO 結晶ファイバーの白濁には引き下げ速度依存性がある事が明らかとなった。引き下げ速度 0.02 mm/min 以下で育成した場合、育成 SBO 結晶ファイバーは透明であった。また白濁の原因は結晶中に取り込まれたボイドであった。さらに V_G と V_C の関係に基づいて、SBO 結晶ファイバー中にボイドが取り込まれるメカニズムを検討した。 $V_G < V_C$ の場合、界面はボイドを捕捉できないため、透明結晶ファイバーが成長した。 $V_G > V_C$ の場合、ボイドは界面で捕捉され、成長中の結晶ファイバーに直ちに組み込まれるため、ボイドは球状となった。 $V_G \simeq V_C$ の場合、ボイドは界面に残っており、一部が結晶ファイバーに取り込まれていた。その後、成長方向に平行な細長いボイドが形成された。これらの結果から、より小さい引き下げ速度でボイドの混入を抑制する事が、より高品質な SBO 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。

ノズル近傍の温度勾配を変化させて SBO 結晶ファイバーを育成し、温度勾配の変化の影響について調べた。異なる G で成長した SBO 結晶ファイバーの外形や表面を光学顕微鏡で観察した。小さい G (56 °C/mm) では SBO 結晶ファイバーが得られ、小さい G で SBO 結晶を成長させることは、成長縞とボイドのない SBO 結晶を得るために重要である事が明らかとなった。さらに、潜熱除去と関連した SBO 結晶の振動成長に及ぼす G の影響を検討した。温度勾配が大きい場合、結晶の成長速度の変動は多くなり、結晶形状が不安定で大量の気泡を取り込みながら結晶成長する。温度勾配が小さい (56 °C/mm) 場合、結晶の成長速度の変動は少なくなり、結晶形状が安定し、ファイバー形状の透明な結晶が育成できる。これらの結果から、より小さい G でボイドの混入を抑制する事が、より高品質な SBO 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。

μ -PD 法により育成した SBO 結晶は、白金ノズル近傍の温度勾配を小さくし同

時に引き下げ速度を小さくする (0.02 mm/min) ことで、径の安定した透明 SBO 結晶ファイバーが育成できる事を明らかにした。引き下げ速度を小さくする事で結晶径も小さく事を、固液界面での熱収支の式から考察した。一般に μ -PD 法の育成速度は、CZ 法のそれと比べ 10 倍以上速く、単位時間及び単位面積当たり発生する潜熱も 10 倍以上多い。しかし結晶 (固体) 側の温度勾配を大きくすれば育成結晶が割れるため、 μ -PD 法では熱収支を満たすために、液相の温度勾配が緩やかになり、発生する潜熱を結晶に伝搬させることで結晶成長が進行する。従って μ -PD 法での結晶成長は、CZ 法よりも潜熱排除過程の影響を受けやすいと考えられる。これらの結果から、より小さい引き下げ速度、より小さい温度勾配でボイドの混入を抑制する事と安定した結晶径が、より高品質な SBO 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。

3.5 参考文献

- [1] R. Komatsu, H. Kawano, Z. Oumar, K. Shinoda and V. Petrov, *Journal of Crystal Growth*, **275**, 843-847. (2005).
- [2] Ya. E. Geguin and A. S. Dzuba, *J. Crystal Growth*, **52**, 337-344 (1981).
- [3] R. Komatsu and S. Uda, *Materials Research Bulletin*, **33**, 433-440 (1998).
- [4] T. Machida, S. Inaba, M. Ueda, H. Asakawa and R. Komatsu, *Trans Mater. Res. Soc. Jpn.*, **42**, 65-68 (2017).
- [5] M. O. Kliya, *Kristallografiya*, **13**, 667 (1968).
- [6] A. A. Chernov, “Modern Crystallography III: Crystal Growth”, Springer, Berlin (1984).
- [7] S. Inaba, T. Machida, H. Asakawa and R. Komatsu, *Trans Mater. Res. Soc. Jpn.*, **42** (5), 123-126 (2017).
- [8] M. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (9), 663-671 (1961).
- [9] 小松隆一, “大口径四ほう酸リチウム単結晶の育成と評価”, 博士論文, 東北大学 (1996).

第4章 マイクロ引き下げ法の成長挙動

4.1 はじめに

マイクロ引き下げ法 (μ -PD 法) での結晶ファイバーの育成はまだその歴史が浅く、結晶育成の報告は多いが、成長メカニズムの具体的な議論はあまりされていない。一致溶解組成からずれた原料を用いて結晶を育成すれば、育成結晶中に他相が発生すると予想される。そこで高品質結晶の育成への影響を調べるため、SrO-B₂O₃ 系状態図 [1、2] より SBO の一致溶解組成のセラミクスと、一致溶解組成から SrO 側に 0.1 mol%、B₂O₃ 側に 0.1 mol% ずらしたセラミクスを原料として、結晶ファイバーの育成を行った。このときの他相の析出挙動から、 μ -PD 法での成長メカニズムを推定した。

4.2 実験方法

育成に用いた μ -PD 育成装置の模式図を図 3.1 に示す。るつぼ中に、作製した原料 (SBO の化学量論組成のセラミクス、化学量論組成から SrO 側に 0.1 mol%、B₂O₃ 側に 0.1 mol% ずれたセラミクス) を充填し、るつぼの両端子に直流電圧を印加することで原料を溶かした。2 つの R 熱電対 (白金・ロジウム 13 % - 白金) によりノズル近傍の温度を測定した。育成開始時の温度は 1050 °C で、また育成時には、ノズル直下の温度勾配を約 50-60 °C/mm となるように制御した。融液は表面張力によりノズル底面に保持される。ノズル底部の融液に <010> 方位の SBO 種結晶を接触させ、融液と種結晶を馴染ませた後、種結晶を引き下げて結晶ファイバーを空気雰囲気中で育成した。育成時の引き下げ速度は 0.02 mm/min で行った。育成条件の制御のため、観察窓に設置した接眼レンズ (10×) から固液界面を確認した。育成した結晶ファイバーは、粉末 XRD 測定により相を同定した。また育成結晶ファイバーから薄片を作製し、偏光顕微鏡で観察した。

4.3 育成結果

図 4.1 に μ -PD 法で育成した $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ 結晶ファイバーを示す。図 4.1 (a)、(b)、(c)は、それぞれ $x=1.996$ 、 2.000 、 2.004 の出発材料から育成した結晶ファイバーを示す。 $x=2.000$ (化学量論組成) では、結晶表面は平坦で、透明な結晶ファイバーが育成された (図 4.1 (b))。一方、 $x=1.996$ 、 2.004 では、結晶表面には微少な凹凸があり、光の乱反射によって、結晶ファイバーは不透明に見えた (図 4.1 (a)、(c))。また結晶表面には、段 (図 4.1 (a)) や引き下げ方向へ曲がった突起物 (図 4.1 (c)) が観察された。

図 4.2 に育成した $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ 結晶ファイバーの粉末 XRD 測定結果を示す。 $x=2.000$ (化学量論組成) では、育成結晶ファイバーは、図 4.2 (b)で示した b-1、b-2、b-3 のどの箇所でも SBO の回折ピークのみで SBO 単相であった。一方、 $x=1.996$ では、SBO と少量の SrB_2O_4 相の回折ピークが見られた。また、 $x=2.004$ では、SBO と少量の $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 相の回折ピークが見られた。

図 4.3 に育成結晶ファイバーの側面の形態を示す。樹脂の収縮により、結晶ファイバーと樹脂との間に隙間が見られた。 $x=2.000$ (化学量論組成) では、結晶表面は滑らかであった。一方、 $x=1.996$ 、 2.004 では、結晶表面は、段や引き下げ方向へ曲がった突起物が観察された (図 4.3 (a)、(c))。また偏光顕微鏡観察から、すべての結晶はクロスニコルで 90° 毎に消光が観察されたため、育成結晶ファイバーは単結晶である。しかし EDX 測定結果から結晶表面の段や突起は SBO とは別の相 (SrB_2O_4 、 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$) で構成されており、他相の析出によって段や突起が生成したと考えられる。また図 4.3 (c)では突起からクラックが生じていた。これは表面の突起物によって、歪みを導入したためだと考えられる。

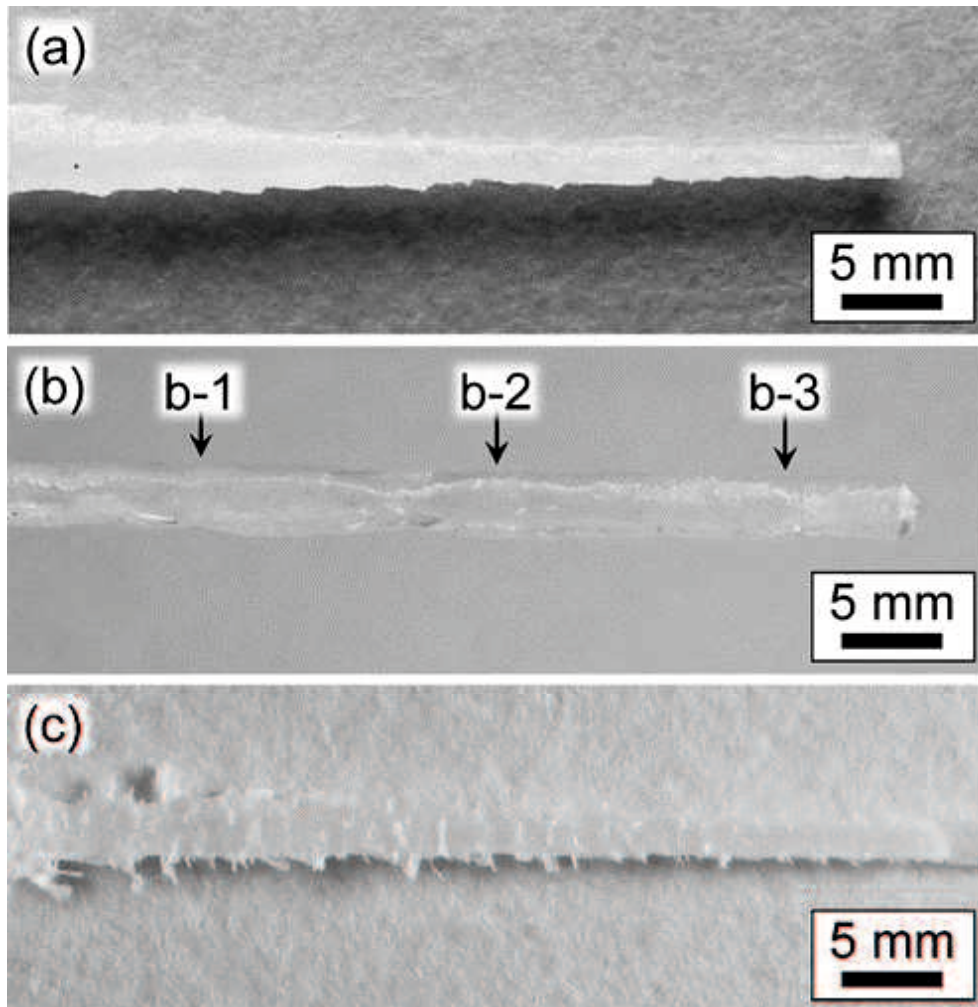


Fig. 4.1. $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ crystal fibers grown from each composition x .
(a) $x = 1.996$, (b) $x = 2.000$ (stoichiometric composition), (c) $x = 2.004$.

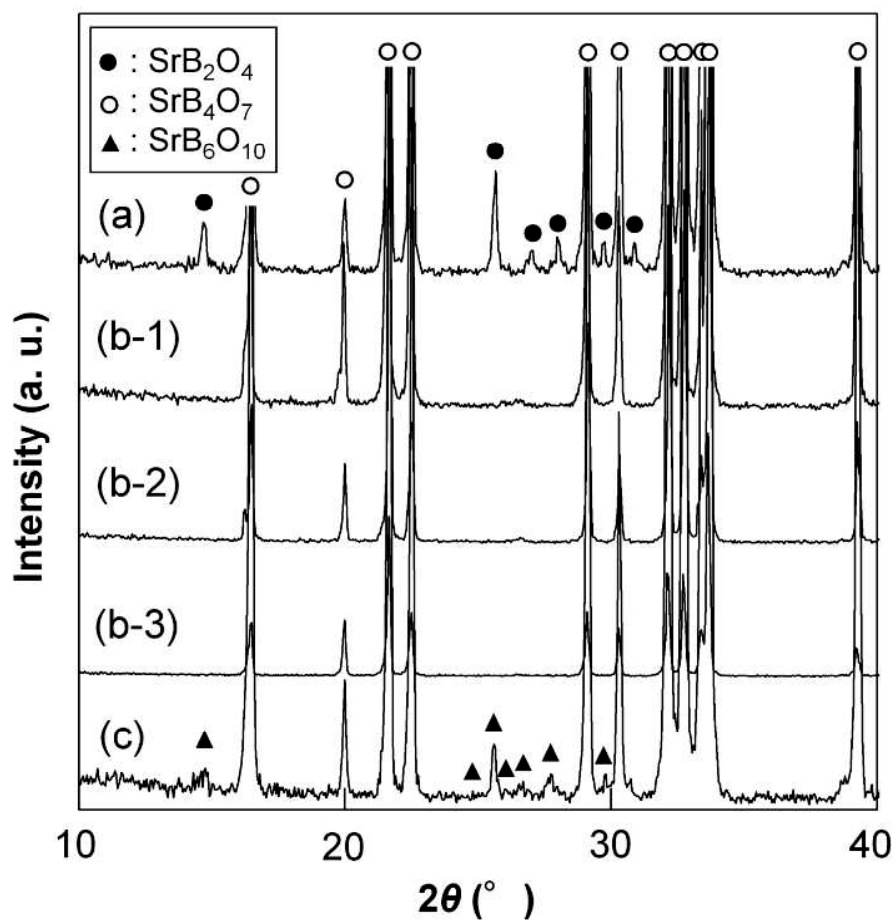


Fig. 4.2. XRD profiles of $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ crystal fibers (Fig. 4.1) grown from each composition x . (a): $x = 1.996$, (b-1), (b-2) and (b-3): $x = 2.000$ (stoichiometric composition), (c): $x = 2.004$. Filled circles, open circles and filled triangles show peaks of SrB_2O_4 , SrB_4O_7 and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ crystal, respectively.

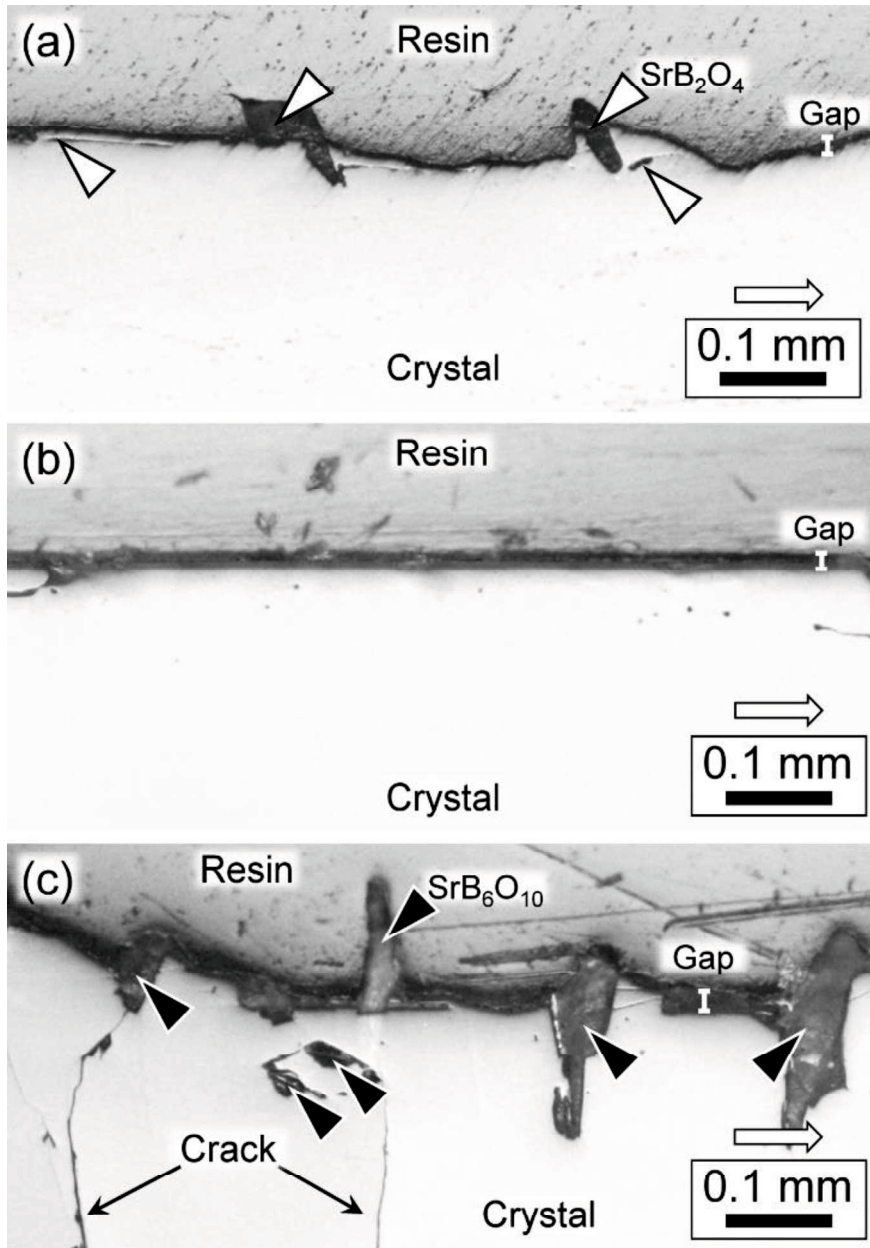


Fig. 4.3. Polarized microscope photo-image of thin section of $\text{SrB}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ crystal fibers grown from each composition x . (a) $x = 1.996$, (b) $x = 2.000$ (stoichiometric composition), (c) $x = 2.004$. White arrows indicate the pulling-down direction. White and black arrowheads show SrB_2O_4 and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, respectively. There were gaps between the crystal and the resin to cover the grown fiber because of the contraction of resin.

4.4 マイクロ引き下げ法の成長挙動

化学量論組成からずれた原料から育成した育成結晶ファイバーは、結晶表面には微小な凹凸があり、周期的な径の減少による段差と突起が観察された。そこで結晶表面での形態変化を、組成的過冷却と SBO 以外の成分の分配から考察した。

図 3.10 に結晶表面の形態変化メカニズムの模式図を示す。結晶成長時、化学量論組成からずれた原料では、固液界面近傍の融液には SBO 以外の成分が不純物として濃集する。このとき固液界面に対して水平方向への温度勾配があるため、融液内では高温部から低温部への流れが発生する [3, 4]。そのためこれらの不純物は、水平方向の流れによって固液界面中央部から周辺部 (縁) へと運ばれる。また融液の上側はノズルがあるため高温で、固液界面のある下側が低温となるため、融液中に対流は発生しにくく、不純物は融液中に拡散しにくい [5, 6]。そこで図 4.4 (a) で示すように、これらの不純物は固液界面の縁でより濃集するため、縁の固液界面前方の融液の温度は、組成的過冷却の状態になっていると考えられる [7-9]。このため融液の微小な温度変動により、結晶成長速度の変動によって、結晶表面では微少な凹凸ができる (図 4.5 (b))。この凹凸が光の乱反射の原因となり、結晶ファイバーは不透明となると考えられる。

固液界面のリムでは急激に結晶成長するため、結晶径は大きくなる。また縁では不純物がより濃集される (図 4.4 (b))。そのため固液界面の縁はより温度の低い外側へと急激な結晶成長するので、結晶径は大きくなる。このとき融液の縁では濃集していた不純物の分配が起こり、縁の固液界面上では SBO と SBO 以外の相が共析する (図 4.4 (c))。さらに結晶成長が進み他相が析出した径の減少による段差と突起が形成される (図 4.4 (d))。このような急激な結晶成長により、結晶上部の融液体積は減少するので結晶径は縮小される。その後、融液はノズルからは一定量で供給されているので、結晶上部の融液体積は一定量へと戻る。そして結晶成長の進行により、固液界面の縁ではまた不純物が濃集していき、再び組成的過冷却による急激な結晶成長が起こる。この一連の繰り返しにより、結晶表面では図 4.1 (a) と (c) で見られた周期的な径の縮小や突起が形成される。この

ような表面での形態変化は一致熔融組成からずれた場合に起こることが LiNbO_3 でも報告されている [10-13]。また育成条件は同じであったが、2 つのタイプの結晶表面変化が現れた。この表面変化の違いは、融液組成の違いによる粘性などの特性変化であると考えられる。以上より組成的過冷却と SBO 以外の成分の分配から、結晶表面で起こった形態変化を説明することが出来る。

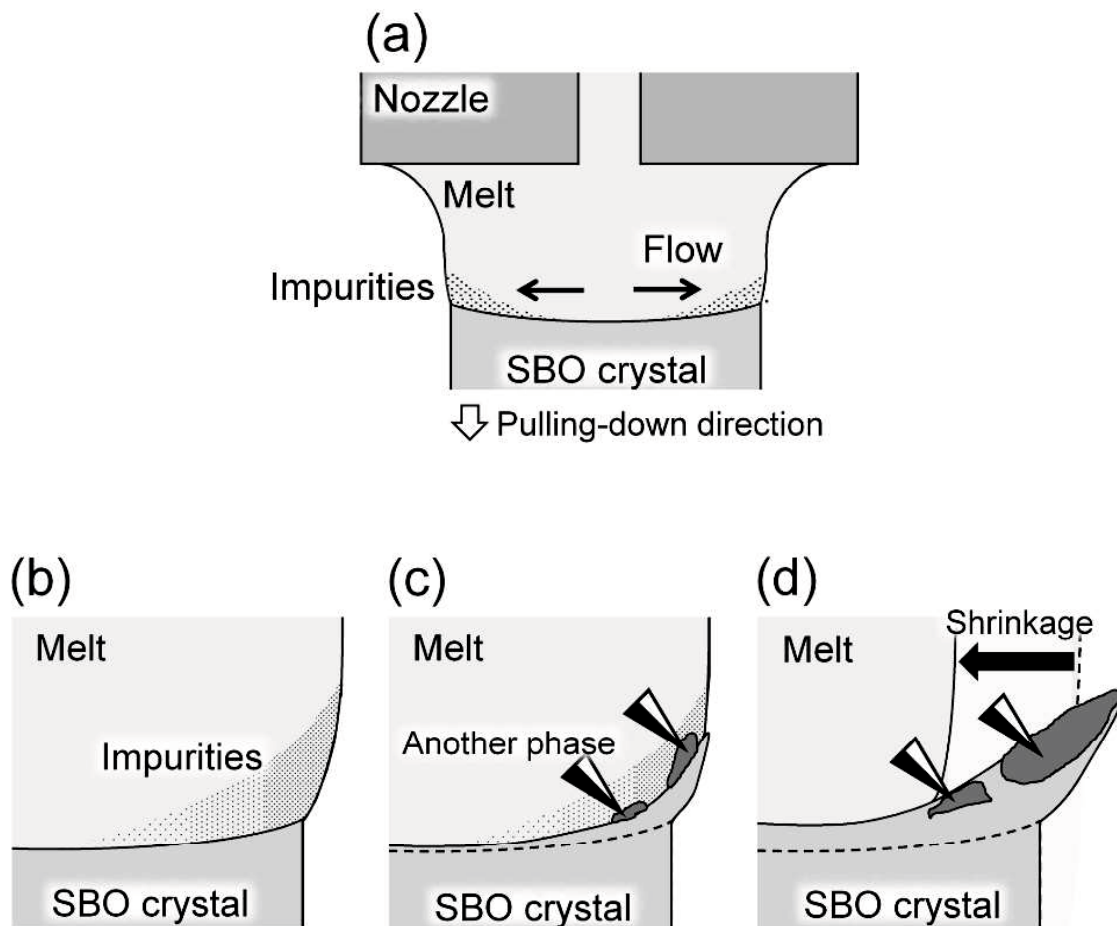


Fig. 4.4. Schematic drawings of the morphological-change mechanism on the crystal surface. (a) concentration of impurities by flow, (b) concentration of impurities at rim of solid-liquid interface, (c) SBO crystal grew rapidly at rim of solid-liquid interface and another phases were precipitated on the solid-liquid interface, (d) formation of edge including SBO and another phase and shrinkage of melt volume. Thin black arrows show flow. White arrow indicates the pulling-down direction. White and black arrowheads show another phase. Bold black arrow shows shrinkage of melt volume due to rapid crystal growth.

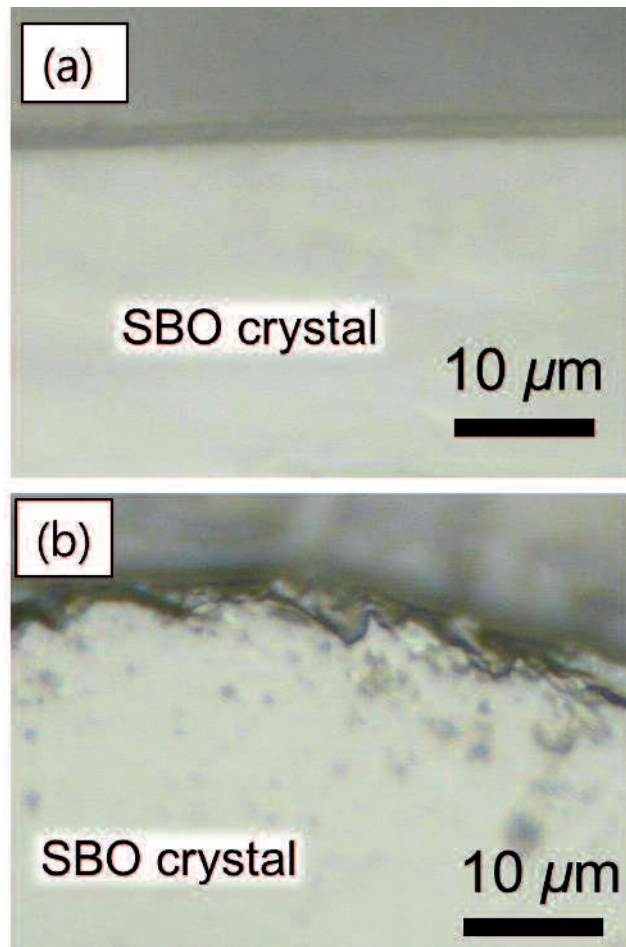


Fig. 4.5. Polarized microscope photo-image of SrB_{2x}O_{3x+1} crystal fibers grown from each composition x . (a) $x = 1.996$, (b) $x = 2.000$ (stoichiometric composition).

4.5 まとめ

化学量論組成の原料を用いて、 μ -PD 法により表面が滑らかで透明 SBO 結晶ファイバーが育成できた。一方、化学量論組成からずれた原料からは、表面に段や突起のある不透明結晶ファイバーが成長する事が明らかとなった。これらの結果から、化学量論組成で表面に突起の無い透明結晶ファイバーを育成することが、より高品質な SBO 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。また融液の中心から縁への流れによって不純物は融液の縁で濃集し、このとき融液の縁は組成的過冷却状態となり、結晶表面では急激な結晶成長が起こることを説明した。さらに結晶表面の微少な凹凸と、段や突起の生成について、組成的過冷却と SBO 以外の成分の分配から考察した。そして μ -PD 法での一致溶解組成からのずれによる結晶表面での他相が出てくる結晶成長メカニズムのモデルを提唱した。

4.6 参考文献

- [1] H. Witzmann and G. Herzog, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **225 (3-4)**, 197–208 (1964).
- [2] C. F. Chenot, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50 (2)**, 117-118 (1967).
- [3] M. Smith and S.H Davis. *J. Fluid Mech.*, **132**, 119-144 (1983).
- [4] H. C. Kuhlmann, “Springer Tracts in Modern Physics”, Springer, Berlin (1999).
- [5] T. A. Kinney, D. E. Bornside, R. A. Brown and K. M. Kim, *J. Crystal Growth*, **126**, 413-434 (1993).
- [6] T. A. Kinney and R. A. Brown, *J. Crystal Growth*, **132**, 551-574 (1993).
- [7] J. W. Rutter and B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, **31**, 15 (1953).
- [8] B. Chalmers, *Trans. AIME*, **200**, 519 (1956).
- [9] B. Chalmers, “Principles of Solidifications”, John Wiley and Sons, Inc. (1964).
- [10] A. Yokohima, B. M. Epelbaum, K. Hasegawa, S. D. Durbin and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **205**, 305 (1999).
- [11] A. V. Tatarchenko, “Shaped crystal growth”, Kluwer, Dordrecht, (1964).
- [12] J. Surek, *Appl. Phys.*, **47**, 4384 (1976).
- [13] T. Fukuda, P. Rudolph and S. Uda, “Fiber Crystal Growth from the Melt”, *Advances in Materials Research*, Springer (1964).

第5章 SrB₄O₇結晶ファイバーの応用展開

5.1 はじめに

紫外レーザー光は優れた集光性、高いフォトンエネルギーを利用し、機械材料・構造体等のマクロ加工、電子産業分野での機能性構造体のマイクロ加工、半導体リソグラフィ用光源、物質表面改質、超微細加工、紫外線造形、レーザーアブレーション、レーザー治療やDNA解析などの医療分野、等多くの分野での応用が検討されている。近年半導体分野では、著しい集積回路の小型化に伴い、より高出力の紫外線レーザーとして、真空紫外光源が必要とされている。現在、真空紫外光源としてはエキシマレーザーが主流となっている。しかし、エキシマレーザーは、ArやFといった有毒ガスを用いており、装置の大型化とメンテナンスコストがかかるだけでなく、レーザーとしての品質が低く、エネルギー変換効率も低いといった問題がある。

そこでYAGレーザー等の赤外波長域の固体レーザーと入射波長を半分にする非線形光学(波長変換)結晶を複数個組み合わせることで、様々なコヒーレント紫外光の発生が可能となる全固体紫外レーザー [1] が注目されているため、新しい産業用の紫外光源としても注目を集めている。全固体紫外レーザーは省電力・省スペース、長寿命、安価な維持費といった固体レーザーの特長を活かせるため、新しい産業用光源として大きな期待が寄せられている。さらに紫外光源の出力特性や装置寿命は波長変換結晶に大きく依存するため、新材料探索が精力的に続けられている。

理想的な紫外光発生用波長変換結晶となるためには、①大きな非線形光学定数、②短い吸収端、③適度な複屈折率、をもつことが条件となる。さらに実用化には、①～③に加えて、④結晶の育成が容易、⑤機械的・化学的・熱的に安定、ということが重要となる [2]。これらの条件を満たす材料としてほう酸塩結晶が上げられる。紫外領域の波長変換結晶としては、 β -BaB₂O₄ [3]、CsLiB₆O₁₀ [4]、Li₂B₄O₇ [5]などの様々なほう酸塩結晶が使用される。また、KBe₂BO₃F₂ [6]、Sr₂Be₂B₂O₇ [7]、K₂Al₂B₂O₇ [8]など、真空紫外光発生が期待される新結晶も見いだ

されているが、これらは結晶育成が難しく、波長変換特性については十分な評価が行われていない。一方 SrB_4O_7 (SBO) 結晶は波長変換結晶では最短の 120 nm まで透明で、波長 250 nm 光からの 125 nm 真空紫外光の発生に成功 [9]しているので、真空紫外領域における波長変換結晶として有望視されている。

しかし SBO 結晶は、複屈折率が小さく、角度位相整合ができないため、変換光強度を強くすることができないといった問題を抱えている。しかし SBO 結晶を CZ 法での育成中に集片双晶が発生することが報告 [10]され、その集片双晶を用いることで波長変換光強度が増幅できる擬似位相整合 (Quasi-phase-matching: QPM) [11] が可能であることが明らかになった。しかしその集片双晶の発生・制御方法は明らかになっていない。

5.2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶への QPM 構造の作製検討

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶などの紫外域で透明なほう酸塩結晶は常誘電体であるため、電解ポーリングを用いた QPM 構造の作製が不可能である。宇田らは、CZ 法を用いて融液からの結晶成長の際に、成長界面へ電場印加することで人為的に双晶を形成し QPM 構造を作製する手法を提案した [12]。その実験から LB4 結晶に生じる双晶が、周期的双晶構造が高効率な QPM 構造として利用できることを明らかにした。さらに前田らは、 μ -PD 法で LB4 結晶を育成し、結晶中に作製した双晶界面について考察し、育成した結晶の双晶界面から白金線で再融解させることで周期双晶の作製に成功している [13、14]。しかしこれらの方法でも周期双晶構造が安定しない問題や、紫外光まで波長変換出来る QPM 構造の作製は困難となっている。

5.3 SrB₄O₇ 結晶への QPM 構造の作製検討

μ -PD 法での透明 SBO 結晶ファイバー育成を応用して集片双晶を有する結晶ファイバーの育成について検討した。そこで宇田らの CZ 法での育成のように、 μ -PD 法での融液に電圧印加とその極性を切り替える方法を検討した (図 5.1)。まず電源装置から白金線を種結晶側とするつぼ内の融液に浸す。そして電圧印加し、電圧の切替えて極性の向きを反転させながら結晶を育成することで、結晶中に育成方向に垂直な集片双晶が作製できるのでは無いかと考えた。集片双晶を有する SBO 結晶の育成の基礎研究として、外部電場印加によって μ -PD 法で双晶を有する SBO 結晶の育成を検討した。

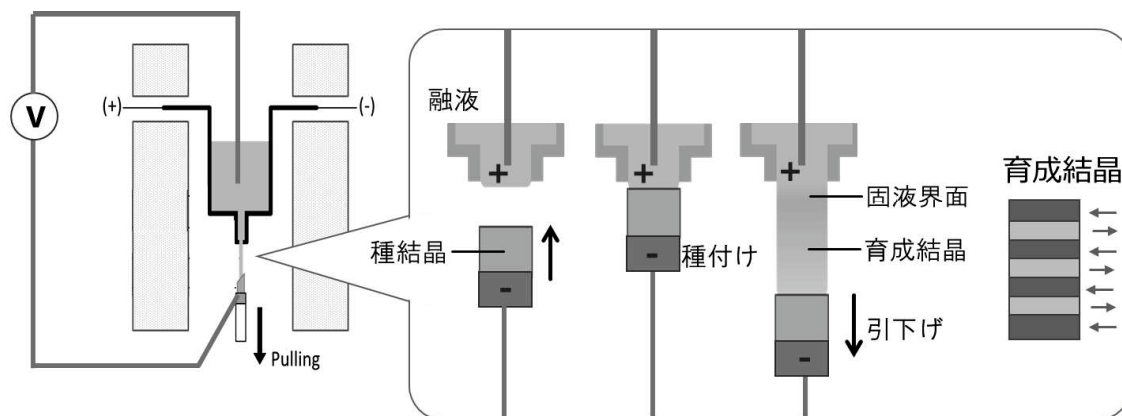


Fig. 5.1. μ -PD 育成装置と印加電圧の切り替えにより想像される集片双晶を有する結晶の模式図

5.4 実験方法

育成に用いた μ -PD 育成装置の模式図を図 5.2 に示す。このるつぼ中に、化学量論組成で作製した SBO セラミクス原料を充填し、るつぼの両端子に直流電圧を印加することで原料を溶かした。このとき上から電場印加用の白金線をるつぼ内の融液に浸した。2つの R 熱電対 (白金・ロジウム 13%–白金) によりノズル近傍の温度を測定した。育成開始時の温度は 1050 °C で、また育成時には、ノズル直下の温度勾配を約 60 °C/mm となるように制御した。融液は表面張力によりノズル底面に保持される。ノズル底部の融液に <010> 方位の SBO 種結晶を接触させ、融液と種結晶を馴染ませた後、種結晶を引き下げて結晶ファイバーを空気雰囲気中で育成した。種結晶には電場印加用の白金板が巻き付けてある。育成時の引き下げ速度は 0.02 mm/min で行った。育成が安定したら、白金線に直流電圧によって、電場印加を行った。直流電圧は 0.1-1.0 kV で行い、30 分毎に電極の+側と-側を切り替えた。育成条件の制御のため、観察窓に設置した接眼レンズ (10×) から固液界面を確認した。育成した結晶ファイバーは、粉末 XRD 測定により相を同定した。また育成結晶から薄片を作製し、偏光顕微鏡で観察した。

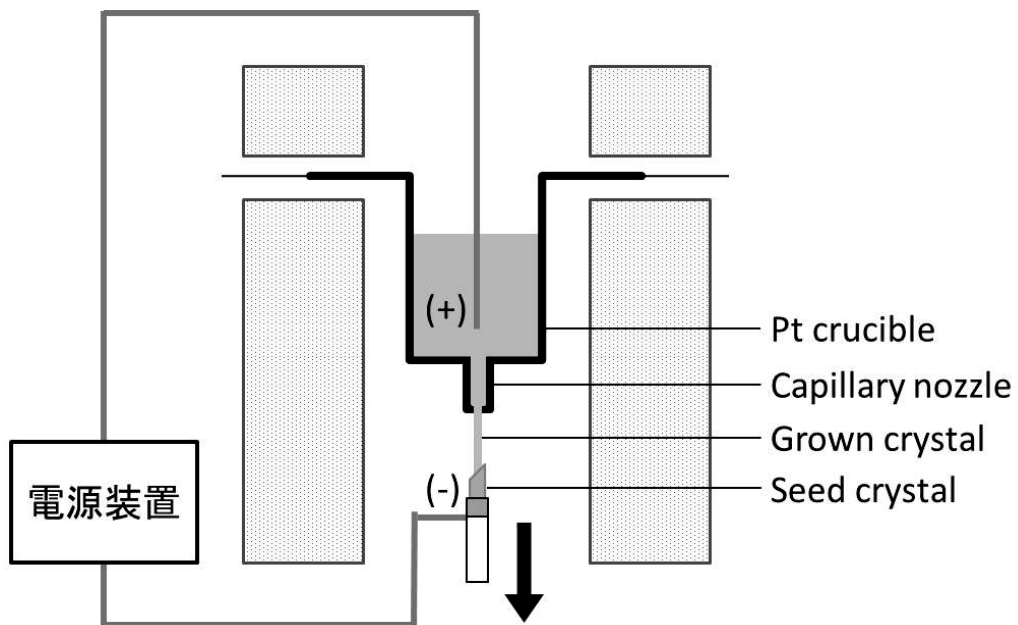


Fig. 5.2. Schematic illustration of the μ -PD furnace.

5.5 結果と考察

図 5.3 に 0.4 kV 印加で育成した SBO 結晶を示す。育成結晶の形状は歪で、印加の影響によるものだと考えられる。さらに図 5.4 に育成結晶の偏光顕微鏡像を示す。結晶中には大量のクラックが観察された。また育成結晶は種結晶に接触させた箇所から、育成方向に平行な消光をクロスニコルから観察できた。このことから育成方向に平行な双晶を持つ SBO 結晶が育成された。しかし育成方向に平行な双晶は結晶径の縮小に伴い消失し、育成後半での結晶は単結晶となっていた。

図 5.5 に 0.5 kV 印加で育成した SBO 結晶を示す。育成結晶の形状は歪であった。さらに図 5.6 に育成結晶の偏光顕微鏡像を示す。結晶中には大量のクラックが観察された。0.5 kV 印加での育成結晶は、0.4 kV 印加での育成結晶よりも明瞭な双晶となっていた。印加電圧を大きくすることで、SBO 結晶中に双晶を作製しやすいと考えられる。

図 5.7 に 1.0 kV 印加で育成した SBO 結晶を示す。育成結晶の形状は 0.4、0.5kV 印加のものよりも安定していた。さらに図 5.8 に結晶の偏光顕微鏡像を示す。0.4、0.5kV 印加での育成結晶よりもクラックは少なくなっていた。また育成結晶は種結晶に接触させた箇所から、育成方向に放射状に成長した双晶が観察された。

印加して SBO 結晶を育成することで、育成結晶の形状に変化が現れた。また育成方向に平行な双晶が育成結晶中にできることが確認できた。さらに印加電圧を大きくすることで、双晶の形状が変化する傾向がみられた。

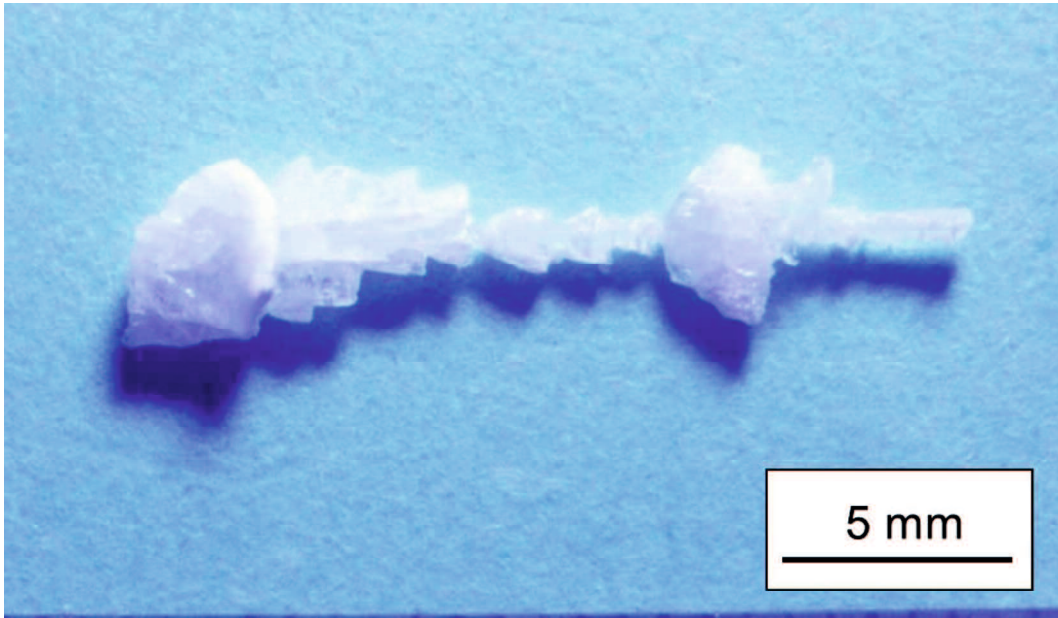


Fig. 5.3. Grown SBO crystal (0.4 kV).

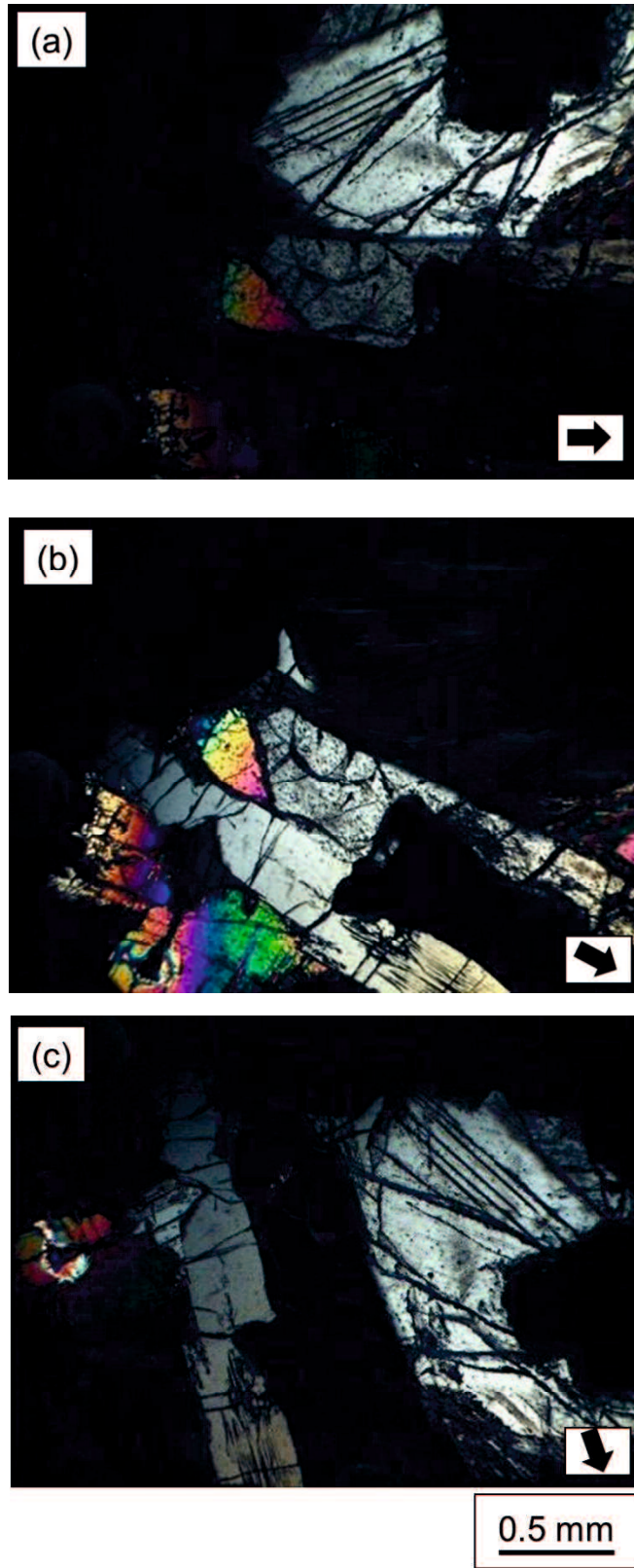


Fig. 5.4. Polarized microscope images of grown SBO crystal (0.4 kV).

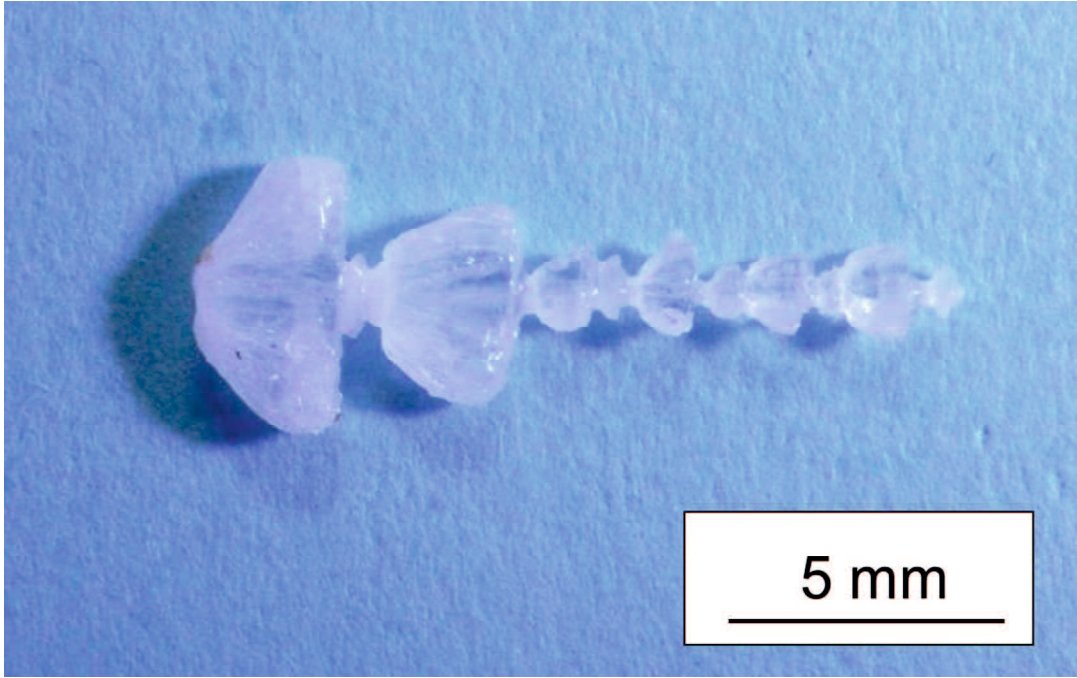


Fig. 5.5. Grown SBO crystal (0.5 kV).

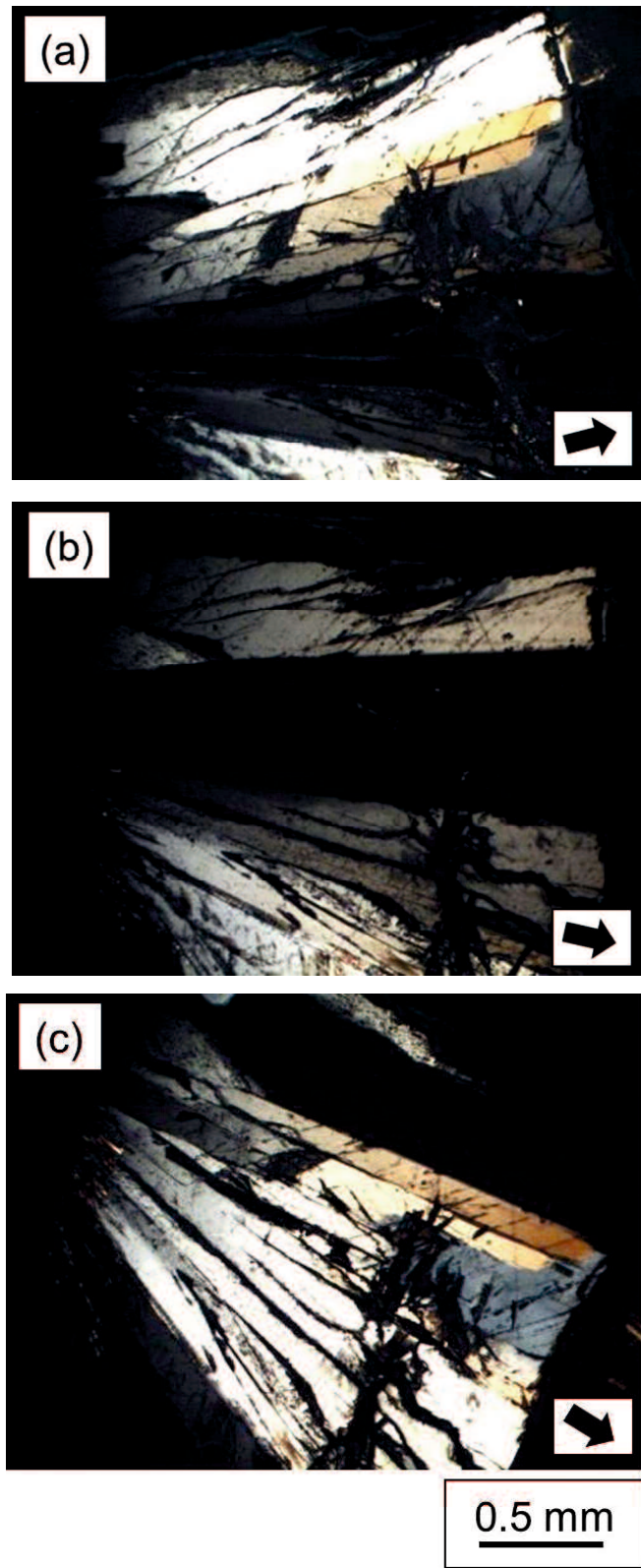


Fig. 5.6. Polarized microscope images of grown SBO crystal (0.5 kV).

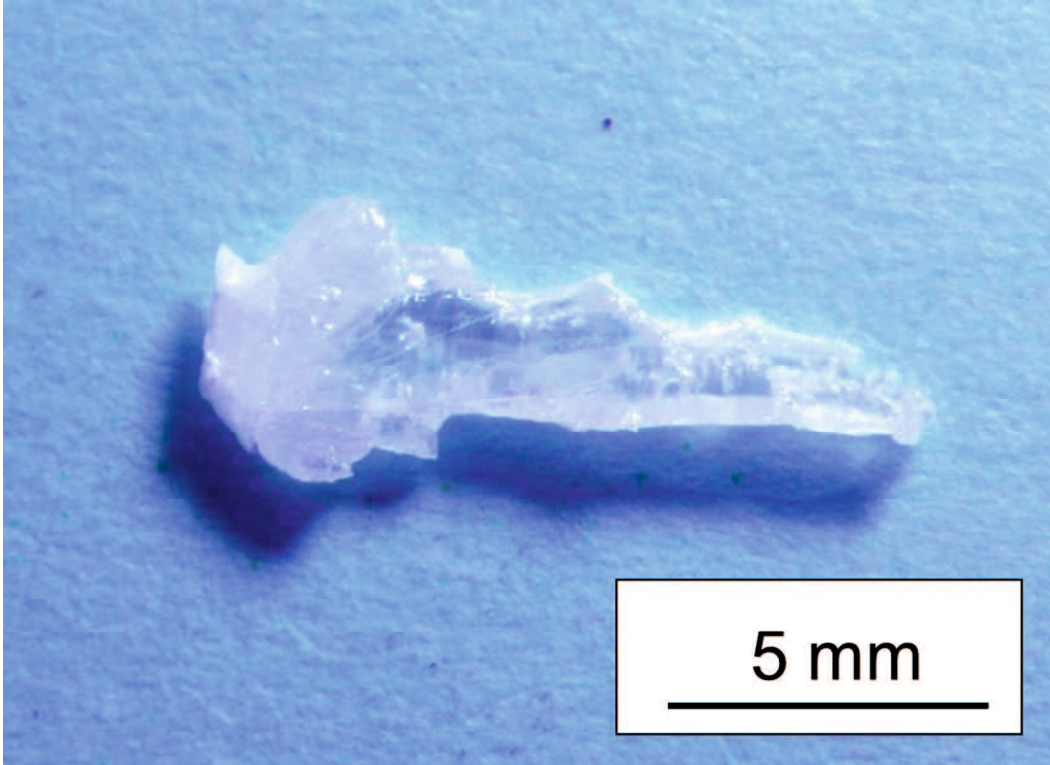


Fig. 5.7. Grown SBO crystal (1.0 kV).

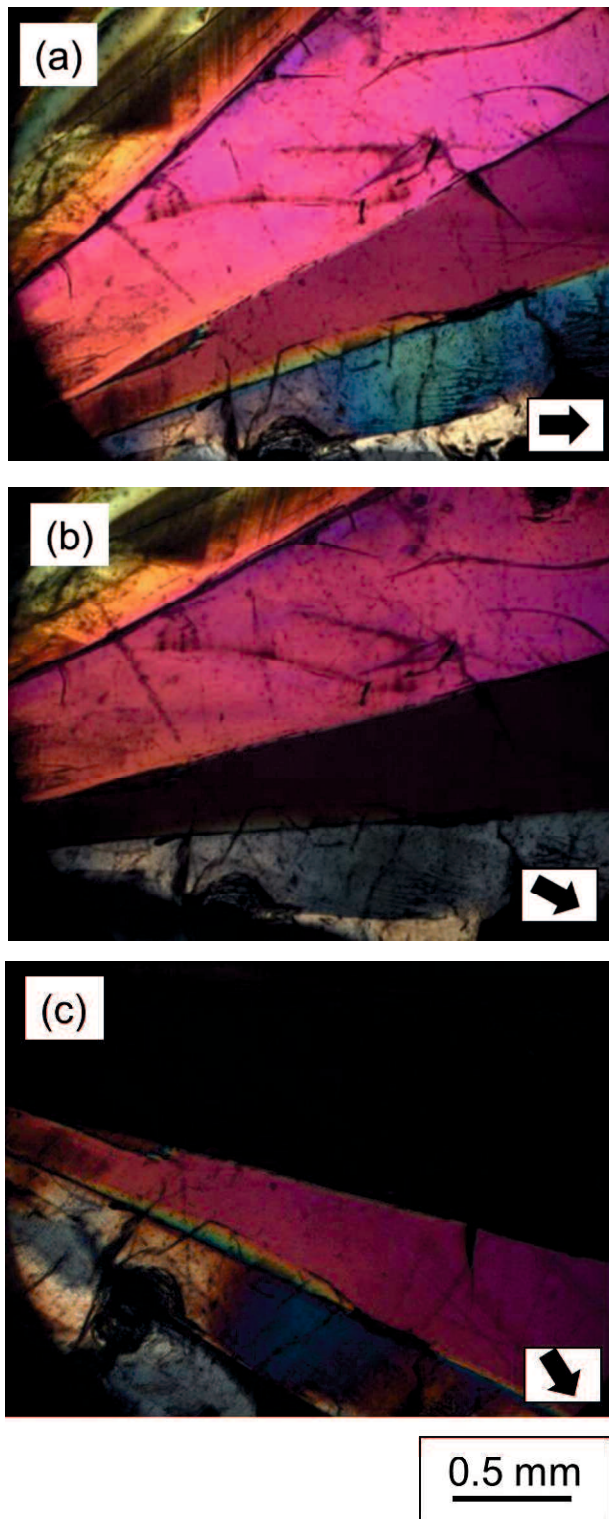


Fig. 5.8. Polarized microscope images of grown SBO crystal (1.0 kV).

印加電圧の大きさに関わらず、結晶中の双晶はいずれも種結晶近傍で顕著に表れ、育成方向へと平行に成長していた。通常、種結晶を融液と接触させたとき、種結晶と融液の温度差によって熱ショックで高密度の転位が発生する。CZ 法や μ -PD 法では、ネッキング (種絞り) によって結晶径を絞ることで転位密度は減少していき、最終的に転位は結晶から抜けていく [15、16]。しかし種結晶に印加をした場合、種結晶と融液の温度差によって熱ショックで発生した高密度の転位は、種結晶の分極によって電場方向に制御されていると考えられる。そのため印加しながら結晶を成長させると、転位は印加無しで育成したときよりも結晶から抜けにくく、それぞれが引き下げ方向にそのまま成長していく。また CZ 法で育成された双晶をもつ SBO 結晶の双晶面は (100) に対して平行に発生していた [10]。そのため SBO 結晶中の双晶は b 軸と平行に生成されやすいと予想される。今回の実験では $\langle 010 \rangle$ 方位の SBO 種結晶を用いているおり、さらに電場印加によって固液界面の状態が変化したため、 b 軸方向に平行な双晶が発生すると考えられる。しかし具体的な SBO 結晶中の双晶発生メカニズムはまだ明らかではなく、今後更なる検討が必要な課題である。

また 5.3 で予想したような育成方向に垂直な双晶を結晶中に作製するには、 $\langle 100 \rangle$ 方位の SBO 種結晶を用いることで、極性の切り替え毎に結晶中に双晶を作製できるのではないかと考えられる。

5.6 まとめ

SBO 結晶の応用展開の一つである集片双晶を内包する SBO 結晶の育成を検討した。育成中に電場を印加し、育成 SBO 結晶に及ぼす影響を調べた。融液から固液界面へ電場を印加しながら結晶を育成することで、育成結晶の外形に変化が起きた。また偏光顕微鏡で観察した結果、育成結晶中に双晶の可能性のある方位の違いが観察された。QPM 構造作製のための足掛かりとなる双晶をもつ SBO 結晶の育成を可能とした。今後は、印加電圧を大きくし、 $\langle 100 \rangle$ 方位の SBO 種結晶を用いての結晶の育成を検討する。

5.7 参考文献

- [1] H. Zhang, G. Wang, L. Guo, A. Geng, Y. Bo, D. Cui, Z. Xu, R. Li, Y. Zhu, X. Wang and C. Chen, *Appl. Phys. B*, **93**, 323-326 (2008).
- [2] 福田承生, 干川圭吾: 現代エレクトロニクスを支える 単結晶成長技術, 培風館 (1999) 279.
- [3] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, G. You, R. Li and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, 616 (1989).
- [4] T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, S. Watanabe, Y. Mori and S. Nakai, *Digest of Advanced Solid State Lasers Conf.*, Jan. 30-Feb. 2, Memphis, WD3, p.270 (1995)
- [5] J. D. Garrett, M. N. Iyer and J. E. Greedan, *J. Crystal Growth*, **41**, 225 (1977).
- [6] L. Mei, Y. Wang, C. Chen and B. Wu, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7014 (1993)
- [7] C. Chen, B. Wu, Y. Wang, W. Zeng and L. Yu, *Tech. Digest of QEELS'95*, QWA7, p.105 (1995).
- [8] Z. G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. K. Yap, Y. Mori and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1093 (1998).
- [9] V. Petrov, F. Noack, D. Shen, F. Pan, G. Shen, X. Wang, R. Komatsu and V. Alex, *Optics Letters*, **29**, 373-375 (2004).
- [10] A. Zaitsev, A. Aleksandrovsky, A. Vasiliev and A. Zamkov, *Journal of Crystal Growth*, **310**, 1-4 (2008).
- [11] A. Aleksandrovsky, A. Vyumishev and A. Zaitsev, *Crystals*, **2 (4)**, 1393-1409 (2012).
- [12] 国立大学法人東北大学, 疑似位相整合結晶の製造方法, 特開 2006-215075, 2006-08-17.
- [13] K. Maeda, K. Fujiwara, J. Nozawa, H. Koizumi and S. Uda, *J. Crystal Growth*, **311**, 78-82 (2011).
- [14] K. Maeda, S. Uda, K. Fujiwara, J. Nozawa, H. Koizumi, S. Sato, Y. Kozawa and T. Nakamura, *Applied Physics Express*, **6**, Art. No. 015501 (2013).
- [15] X. Huang, T. Taishi, I. Yonenaga and K. Hoshikawa, *Japanese Journal of Applied*

Physics, **39**, 1115-1117 (2000).

[16] X. Huang, T. Sato, M. Nakanishi, T. Taishi and K. Hoshikawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**, 1489-1491 (2003).

第6章 総括

集片双晶を有し透明な SBO 結晶の育成は、真空紫外光発生の波長変換結晶への応用として期待されている。CZ 法での SBO 結晶育成は、育成時間が長い事、育成結晶の白濁、電場印加による集片双晶の作製が困難であるなど問題があった。そこで μ -PD 法を用いて、透明 SBO 結晶ファイバーの育成を試みた。さらに μ -PD 法を用いて、電場印加による集片双晶を有する SBO 結晶ファイバーの育成を試みた。得られた結論の概要を以下に示す。

第2章では SBO 結晶の一致熔融組成と固溶体幅を調べた。融解固化実験により、SBO 結晶の一致熔融組成と化学量論組成はほとんど一致していた。また SBO 結晶の固溶体幅は狭く化学量論組成を中心に ± 0.1 mol%以下である。SBO の潜熱は 63.29 J/g であることを明らかにした。

第3章では、透明 SBO 結晶ファイバーの育成のため、育成条件である引き下げ速度と温度勾配の変化が、SBO 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。 μ -PD 法での結晶成長は、CZ 法よりも潜熱排除過程の影響を受けやすいと考えられる。結晶径の安定した透明結晶ファイバーの育成は、結晶成長速度の変動を少なくすることが重要である。そのためには、より小さい引き下げ速度 (0.02 mm/min)、より小さい温度勾配 (56 °C/mm) でボイドの混入を抑制する事と安定した結晶径が、より高品質な SBO 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。

第4章では、 μ -PD 法の成長挙動を調べた。 μ -PD 法での一致熔融組成からのずれた原料を用いて結晶ファイバーを育成した。育成した結晶ファイバーの表面には突起が観察され、突起は SBO と SrB_2O_4 および $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ の相で構成されていた。突起の形成は組成的過冷却によって引き起こされ、組成的過冷却は固液界面での不純物の濃集によるものである。 μ -PD 法では、固液界面の中心からの融液の流れにより、端部の不純物濃度が中央部よりも濃くなる。界面からの中心部か

ら端部へのこの不純物の濃集は、CZ 法によって成長させた SBO 結晶中には観察されなかった表面上の突起および他の相を生じる。その結晶成長メカニズムのモデルを提唱した。

第 5 章では、集片双晶を内包する SBO 結晶の育成のため、育成中に電場を印加し、育成 SBO 結晶に及ぼす影響を調べた。融液から固液界面へ電場を印加しながら結晶を育成することで、育成結晶の外形や表面の成長縞に変化が起き、電圧印加により双晶をもつ SBO 結晶の育成に成功した。

以上のことから、CZ 法では透明育成が困難な結晶や SBO と同じようなほう酸塩結晶でも μ -PD 法で作製できるようになる。さらに QPM 構造作製のための足掛かりとなる双晶をもつ SBO 結晶の育成を可能とした。 μ -PD 法を用いることで、結晶育成のさらなる応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行しまとめるに当たり、山口大学大学院創成科学研究科物質工学系専攻教授小松隆一先生には、研究方針、実験方法、実験結果の解釈等につきまして多くのご指導とご教鞭を賜りました。心より厚くお礼申し上げます。

審査を引き受けていただき、又論文内容について多くの有意義なご意見と適切な助言を頂きました同専攻教授の笠谷和男先生、酒多善久先生、中山雅晴先生、並びに、同専攻助教の麻川明俊先生には厚くお礼申し上げます。

本実験の遂行に当たり、上田真紀さん、稲葉祥君、濱田悠生君とは共同で研究を進め、多くの刺激と示唆を得ることができました。結晶の研磨や観察では、北風嵐先生に多くのご助言を頂きました。また高温 DSC 測定では、畝田廣志君に日夜協力して頂きました。心よりお礼申し上げます。

研究生活でお世話になりました結晶工学研究室同期の津々浦亮君、那須章仁君、村井一貴君をはじめ多くの学生諸氏に心からお礼申し上げます。

最後に、山口大学で勉学に励むに当たり多くの支援をくださった両親にお礼申し上げます。