

希土類ガーネットに  
関する研究

1 9 9 3

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第76号

# 目 次

1. 研究の概要及び構成 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 概 要 .....	1
1.3 研究グループ構成員 .....	2
1.4 結晶成長研究会 .....	2
1.5 執筆分担 .....	3
2. 光学結晶としての希土類ガーネット結晶 .....	4
2.1 結晶構造と組成 .....	4
2.2 光学結晶としての特徴 .....	6
2.3 結晶育成における問題 .....	7
3. レーザー用新ガーネット結晶の探索 .....	10
3.1 $V^{4+}$ 添加 YAG .....	10
3.2 $Cr^{4+}$ 添加 GGG .....	13
4. ガーネット融液の過冷却と核形成 .....	19
4.1 従来の研究と本研究の目的 .....	19
4.2 実験法 .....	19
4.3 GGG における過冷却と準安定相の固化 .....	19
4.4 NdGG における過冷却と準安定相の固化 .....	20
4.5 臨界保持時間に対する説明 .....	21
5. GGG 結晶の光吸収と不純物効果 .....	22
5.1 価数の異なる陽イオンの添加と結晶育成 .....	22
5.2 不純物添加 GGG 結晶の分光透過率 .....	24
6. 結晶育成技術の展開 .....	27
6.1 メルト支持板を用いた酸化物単結晶育成法 .....	27
6.2 不定比組成制御を目的とした二重るつぼ引上げ法 .....	31
6.3 ゴルージュ法による $LiNbO_3$ 薄膜の合成 .....	36
6.4 高圧下における結晶成長 .....	40
6.5 「ふわっと 92」における F Z 法結晶育成実験 .....	49

7. 結晶化学に関する基礎研究 .....	52
7.1 LiNbO <sub>3</sub> の欠陥構造 .....	52
7.2 アンモニウム β-アルミナの合成と結晶化学 .....	59
8. 結晶評価技術 .....	69
8.1 電子顕微鏡分解能向上とその効果 .....	69
8.2 X線トポグラフ法によるFZ法単結晶評価 .....	73
9. 残された問題と将来の展望 .....	81
10. 研究結果 .....	82
10.1 論文発表 .....	82
10.2 特許出願 .....	83
10.3 表彰 .....	83

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告は、第13研究グループが、昭和63年4月から平成5年3月まで行なった、土類ガーネットに関する研究の概要である。

## 1.2 概 要

本研究は単結晶光学材料としての希土類ガーネットの基礎的な問題のいくつかに焦点をあて、その解明を試みたものである。光学材料の内でも、主としてレーザー発振用新規結晶の探索を視野に入れたつもりである。特に近来の波長可変固体レーザーの発展は注目すべきものがあり、我々の探索もその一環と位置づけられる。新材料の探索はリスクが大きい。本研究の結果も、必ずしも幸運なものであったとは言い難い。しかし研究を通して材料の本質的な特徴が明らかになり、今後の展開において有効となる知識の蓄積ができたと言って良いであろう。

本研究の特徴は、下に述べるように、材料の周辺特性にも研究を広げたことである。その中から今後の光学用酸化物結晶開拓の道筋が見えて来た。これは我々自身の今後の研究展開に有効であるばかりでなく、その道筋を外部にも提案することができた。今後興味ある展開が期待される場所である。

本報告では初めに希土類ガーネット単結晶材料の近年の展開をダイジェストとしてまとめた。特にレーザー発振用結晶としての展開に焦点を当てた。しかし他にも導波路やエピタキシー用基板などに展開が図られている。一方で光損傷などの問題も残されており、カラーセンターの問題は相変わらず暗中模索の状態である。かなり以前より部分的に知られていた融液の大きな過冷却の興味ある問題は殆ど手つかずの状態である。この様な状況の中で膨大な種類に昇る様々なガーネット種を系統的にまとめる努力もなされていることが述べてある。

続いて本研究で試みた2種の波長可変レーザー結晶の候補、 $V^{4+}$ 添加YAG及び $Cr^{4+}$ 添加GGGに関する実験結果を記述した。残念ながら、これまでの研究結果では有効なレーザー結晶になる見通しは得られていない。しかし、期待通りにならない理由がこの研究から抽出でき、それは新しい材料設計に生かされる筈

である。

それに引き続き、GGG及びNdGGの融液の大きな過冷却現象について詳しく調べた結果を述べた。この研究では、従来言われていた「臨界加熱温度」など存在しないことを明らかにし、恐らく最近の核形成理論によって説明できる現象であろうことを結論した。

さらにガーネット結晶で問題となるカラーセンターについて、重要な原因であろうと思われる不純物の効果を系統的に調べるための実験を行なった。カラーセンターは結晶内部の様々な点欠陥に起因していると言われ、今回の実験的研究により明らかになることは、極めて限られたものになる、と承知して初めたことであるが、予想以上に再現性のある結果が得られている。これについて記述してある。

本研究における結晶合成は集光式FZ法により行なったが、結晶成長の技術と科学の展開は重要な課題であり、本研究の期間を通じて高度化の努力を傾けた。これについて一章を充てた。不定比組成の制御と融帯落下の防止を目的としてFZ法への支持板導入を行ない、さらにこの原理を応用した二重つば法により組成制御をしつつ結晶の大型化を可能にした。また将来への課題である高品質薄膜単結晶を安価に合成する技術への挑戦は当初より目指していたが、ゾルーゲル法により展開の糸口が見え始めた。一方、成長結晶の形態の制御因子を探るために有用な手法として高圧を利用した結晶成長技術があり、この手法の特徴の明確化・高度化を行ない、結晶形態変化の条件を追跡して結晶形態学への寄与を行なうことができた。ところで、宇宙時代の幕開けと共に微小重力環境を利用した材料研究が可能になってきたが、FZ法による多成分酸化物結晶の育成に関して、幸いスペースシャトルを利用した材料実験の一翼を担うことができた。この貴重な実験結果もこの項に加えた。

単結晶材料の開発において、重要な要素となり得るのが、結晶欠陥の結晶化学的な研究である。このような研究を一つの章にまとめた。ここに述べた $LiNbO_3$ の欠陥構造とアンモニウム $\beta$ -アルミナの結晶化学は、材料特性を十分に引き出す上で貴重な情報を与えるものである。

最後に結晶評価技術として、高分解能電子顕微鏡お

よびX線トポグラフに関する研究の結果を付記した。電子顕微鏡は1.0 Åの解像力を実現し、材料研究に新しい局面を展開し初めた。その有用性について述べた。また最近のX線トポグラフ技術を利用した単結晶評価の実験結果も加えてある。

### 1.3 研究グループ構成員

希土類ガーネット ( $X_3M_2Y_3O_{12}$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

#### 第13研究グループ 昭和63年4月発足

##### 総合研究官

木村 茂行 (昭和63年4月～平成5年3月)

##### 主任研究官

本間 茂 (昭和63年4月～平成5年3月)

北村 健二 (昭和63年4月～平成5年3月)

松井 良夫 (昭和63年4月～平成5年3月)

竹川 俊二 (平成2年4月～平成5年3月)

井伊 伸夫 (昭和63年4月～平成5年3月)

沢田 勉 (昭和63年4月～平成5年3月)

(平成2年1月 主任研究官)

##### 客員研究官

小松 啓 (昭和63年4月～平成5年3月)

金丸 文一 (昭和63年4月～平成5年3月)

黒田登志男 (昭和63年4月～平成2年3月)

寺嶋 一高 (平成4年4月～平成5年3月)

##### ドイツ学術交流会派遣研究員

M. Goebbels (昭和63年4月～平成元年9月)

##### STAフェロー

S. A. Markgraf (平成2年10月～平成3年9月)

J. K. Yamamoto (平成2年10月～平成3年9月)

##### 科学技術特別研究員

寺部 一弥 (平成4年10月～5年3月)

### 1.4 結晶成長研究会

#### 第48回 昭和63年11月25日

議題 「高温超電導体の電顕による研究」

出席者 H. W. Zandbergen (オランダ, ライデン大学)

#### 第49回 平成元年6月21日

議題 「オックスフォード大学における半導体の高分解能電顕法による研究の現状」

出席者 J. L. Hutchison (英国オックスフォード大学)

#### 第50回 平成元年8月30日

議題 「レーザー用酸化物単結晶の合成研究」

出席者 E. V. Zharikov (ソ連科学アカデミー一般物理研究所)

#### 第51回 平成元年11月14日

議題 「融液構造と結晶成長」

出席者 小松 啓 (東北大学)

早稲田嘉夫 (東北大学)

福田 承生 (東北大学)

武居 文彦 (東京大学)

黒田登志雄 (北海道大学)

金丸 文一 (大阪大学)

佐々木孝友 (大阪大学)

重松 公司 (岩手大学)

鶴木 博海 (電子技術総合研究所)

岡 邦彦 (電子技術総合研究所)

日比谷孟俊 (日本電気(株))

水木純一郎 (日本電気(株))

寺嶋 一高 (株東芝)

安斎 裕 (三井金属鉱業(株))

#### 第52回 平成2年6月20日

議題 「ゼオライトの結晶化学—最近の動向—」

出席者 J. M. Newsam (米国エクソン・リサーチ アンド エンジニアリング)

#### 第53回 平成2年9月18日

議題 「レーザー用ガーネット結晶の育成」

出席者 M. I. Timoshechkin (ソ連科学アカデミー一般物理研究所)

#### 第54回 平成3年2月7日

議題 「酸化物薄膜結晶の育成法と結晶特性

出席者 平野 眞一 (名古屋大学)

山根 久典 (東北大学)

斉藤 徳良 (日本ソーダ)

玉田 仁志 (ソニー(株))

金丸 文一 (大阪大学)

小松 啓 (東北大学)

武居 文彦 (東京大学)

小川 恵一 (金属材料技術研究所)

奥田 高士 (電子技術総合研究所)

鎌田 修 (職業訓練大学校)

寺嶋 一高 (新技術事業団)

時崎 栄治 (新技術事業団)

山沢 和人 (TDK(株))

河田 真伸 (日鉄鉱業(株))

#### 第55回 平成3年2月20日

議題 「酸化物誘電体材料の新展開」

- 出席者 A. S. Bhalla (米国ペンシルバニア州立大学)  
 第56回 平成3年8月8日  
 議題「ソウル国立大学における材料研究」  
 出席者 Han-Il Yoo (韓国ソウル国立大学)  
 Jong-Kyu Yoon (韓国ソウル国立大学)
- 第57回 平成4年1月22日  
 議題「光学単結晶材料の展望」  
 出席者 久間 和生 (三菱電機(株))  
 宮沢信太郎 (NTT(株))  
 勝亦 徹 (東洋大学)
- 第58回 平成4年2月27日  
 議題「Si単結晶；融液に関する諸問題」  
 出席者 田中 正博 (新日鉄(株))  
 降屋 久 (三菱マテリアル(株))  
 山本 勝弘 (東芝セラミクス(株))  
 干川 圭吾 (東北大学)  
 今井 正人 (小松電子金属(株))  
 渡辺 匡人 (日本電気(株))
- 第59回 平成4年9月25日  
 議題 “Phase Equilibria in the System  $Ga_2O_3$ - $Gd_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$  and Growth and Characterization of Mg- and Si-Doped Gadolinium-Gallium-Garnet Single Crystals”  
 出席者 Matthias Goebbels (独アーヘン工科大学)
- 第61回 平成5年2月9日
- 議題「Si単結晶；融液からの成長と導入された結晶欠陥」  
 出席者 山岸 浩利 (信越半導体)  
 篠山 誠二 (新日鉄)  
 高須新一郎 (SEM I)  
 原 明人 (富士通)  
 千川 純一 (姫路工大)  
 和田 一実 (NTT)

### 1.5 執筆分担

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。ただし、研究内容はいうまでもなく執筆者以外の研究構成員の寄与を含んでいる。担当区分は次の通りである。

1. 木村
2. 木村
3. 木村, 北村, Markgraf
4. 木村, Goebbels, Markgraf, 沢田
5. 木村, Goebbels
6. 1, 6. 2 北村, Yamamoto
6. 3 寺部
6. 4 沢田
6. 5 竹川
7. 井伊
8. 1 松井
8. 2 本間
9. 木村
10. 木村

## 2. 光学結晶としての希土類ガーネット結晶

### 2.1 結晶構造と組成

希土類ガーネットは基本化学式  $X_3M_2Y_3O_{12}$  を持ち、単位格子当たり化学式の8倍に相当する原子を含む、立方晶系に属する結晶を形成する。空間群は  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ ) である。この構造を明快に図示するのは難しい。Menzer<sup>1)</sup> は構造解析の結果として単位格子の中の原子の配列を図2.1のように表した。一方、Novak<sup>2)</sup> は、単位格子の一部分であるが、陽イオンを結ぶ酸素イオンの配置を表すために図2.2のような図を提供した。

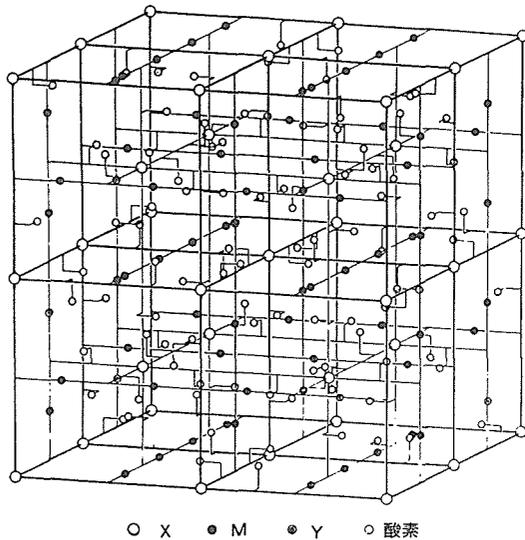


図2.1 Menzer<sup>1)</sup> によるガーネットの単位格子内の原子の配列図

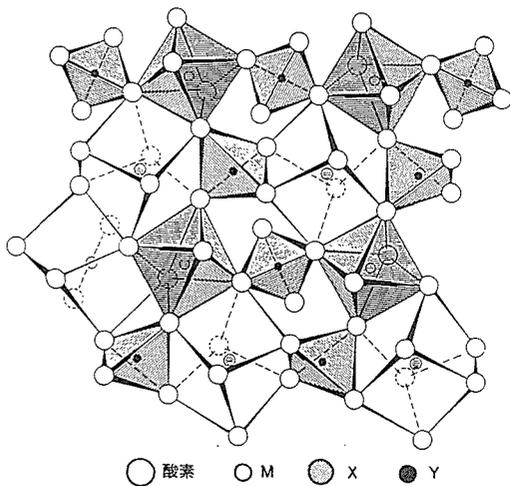


図2.2 Novakら<sup>2)</sup> によるガーネットの単位格子内の一部分の図。3種の陽イオンサイト同志の結合関係を明らかにするための<100>方向からの俯瞰図

単位格子には陽イオン64個、酸素イオン96個が含まれることになる。この内、陽イオンは3種の配位数の格子点(サイト)に分配されるが、どのサイトに入るかを決定付ける最大の因子はイオン半径である。

化学式  $X_3M_2Y_3O_{12}$  は3種の異なる配位数の陽イオンのサイトを数量的に示す形になっている。Xは一般に希土類、あるいはこれらに相当するイオン半径を持つ陽イオンを代表するものであるが、配位する酸素の数は8個である。MはAl, Ga, Feなどで代表される中間的なイオン半径を持つ元素であり、配位する酸素イオンの数は6個である。Yはさらにイオン半径の小さな陽イオンであり、配位する酸素イオンの数は4個である。結晶学的には一般にXは{c}サイト、Mは[a]サイト、Yは(d)サイトに位置する、と表示される。{c}, [a], (d)、それぞれのサイトに入り得る陽イオン種はGeller<sup>3)</sup>の分類によれば、表2.1の通りである。

{c}サイトの周りの酸素イオンは立方体の頂点に配置する形を取るが、この立方体は図2.3<sup>4)</sup>に示すように少し振れている。磁性希土類イオンを含むガーネット結晶の構造中では、このサイトは6種に分かれる。

[a]サイトの周りの酸素イオンは立方体の面の中心に配置する形となる。いわゆる八面体(オクタヘド

表2.1 {c}, [a], (d)、それぞれのサイトに入り得る陽イオン種<sup>3)</sup>。

{c}	[a]	(d)
Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	R <sup>3+</sup> (R = Dy-Lu)	Ti <sup>4+</sup>
Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
Zn <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	Ge <sup>4+</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
Y <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup> , V <sup>3+</sup>	V <sup>5+</sup>
R <sup>3+</sup> (R: 希土類)	Nb <sup>5+</sup> , Ta <sup>5+</sup>	P <sup>5+</sup>
Zr <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>
Hf <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Bi <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Ru <sup>4+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>

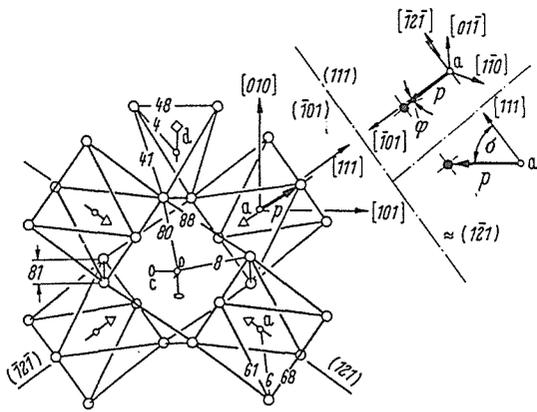


図2.3 {c}サイトとその周囲の状況<sup>4)</sup>

ロン)配置である。このサイトは、図2.3からも理解されるように、単位格子内で2種類の異なる方向を持つ。この立方体の稜の方向とガーネット結晶の[111]方向とは、2種類共、本来約55度の角度をなす形となるが、実際はオクタヘドロンが[111]方向に引き伸ばされて歪んでおり、その大きさは構成イオン種に依存する。これは3d電子を持つ遷移金属イオンをレーザー活性イオンとして導入する時、重要な問題となる。

(d)サイトの周りの酸素イオンは立方体の頂点を交互に半分だけ占める形に配置している。いわゆる四面体(テトラヘドロン)配置である。このサイトの立方体の稜はガーネット結晶の結晶軸と平行であるが、3本の主軸のいずれか一つの方に引き伸ばされたテトラヘドロンでも、主軸の周りに回転を受けるので、2種類のサイトに分かれる。これは[a]サイトの場合と同様、3dイオンをレーザー活性イオンとして導入する時、重要な問題となる。

多くの陽イオン種が構成イオンとなり得ることは、複雑な組成のガーネットの形成が可能であることを意味する。そこで重要となるのが格子定数である。これまでに極めて多くのガーネット結晶について格子定数の測定が行なわれた結果、次のような予測式が提案されている<sup>4)</sup>。

$$a_0 = b_1 + b_2 r^{\text{III}} + b_3 r^{\text{VI}} + b_4 r^{\text{IV}} + b_5 r^{\text{III}} \cdot r^{\text{VI}} + b_6 r^{\text{III}} \cdot r^{\text{IV}}$$

ここで $r^{\text{III}}$ 、 $r^{\text{VI}}$ 、 $r^{\text{IV}}$ はそれぞれの配位数のサイトのShanonら<sup>9)</sup>によるイオン半径、 $b_1 \sim b_6$ は以下に示す定数である。

$$\begin{aligned} b_1 &= 7.02954 \\ b_2 &= 3.31277 \\ b_3 &= 2.49398 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_4 &= 3.34124 \\ b_5 &= -0.87758 \\ b_6 &= -1.38777 \end{aligned}$$

また固溶体ガーネットに関しては、例えば $(X_{3-x}X'_x)(M_{2-m}M'_m)(Y_{3-y}Y'_y)O_{12}$ の組成の場合、 $r^{\text{III}}$ 、 $r^{\text{VI}}$ 、 $r^{\text{IV}}$ をそれぞれ次のように置き変える。

$$\begin{aligned} r^{\text{III}} &= r^{\text{III}}_X + x/3(r^{\text{III}}_{X'} - r^{\text{III}}_X) \\ r^{\text{VI}} &= r^{\text{VI}}_M + m/2(r^{\text{VI}}_{M'} - r^{\text{VI}}_M) \\ r^{\text{IV}} &= r^{\text{IV}}_Y + y/3(r^{\text{IV}}_{Y'} - r^{\text{IV}}_Y) \end{aligned}$$

最も良く知られている希土類ガーネットはYAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )、GGG( $Gd_3Ga_5O_{12}$ )、及びYIG( $Y_3Fe_5O_{12}$ )である。これらの結晶では[a]サイトの陽イオンと(c)サイトのそれは共通であり、同じ元素が2種類の配位数を持つ。YAGとGGGは一致溶融(コングループメント溶融)する化合物で、これらを含む $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系<sup>9)</sup>及び $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ 系<sup>7)</sup>の状態図は図2.4及び図2.5に示す通りである。これに対して、YIGを初めとする鉄ガーネットは分解溶融(インコングループメント溶融)する。 $Y_2O_3-Fe_2O_3$ 系<sup>9)</sup>の状態図を図2.6に示した。

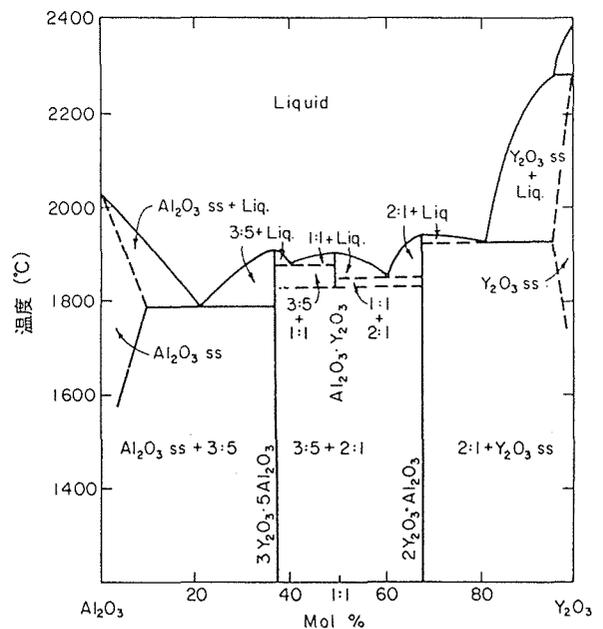


図2.4  $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系の状態図<sup>9)</sup>

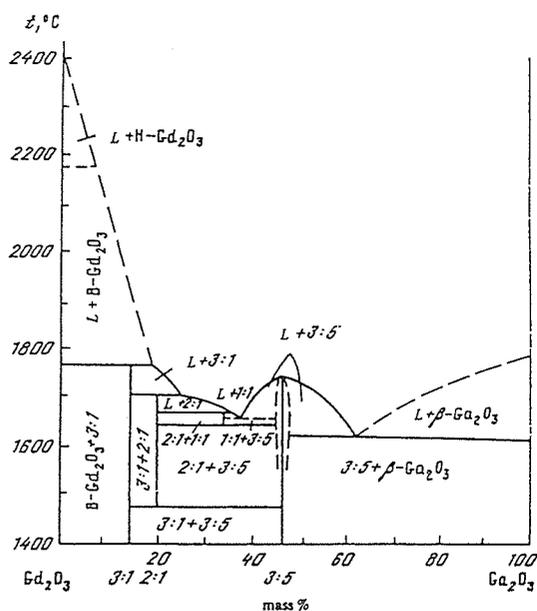


図 2.5 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図<sup>7)</sup>

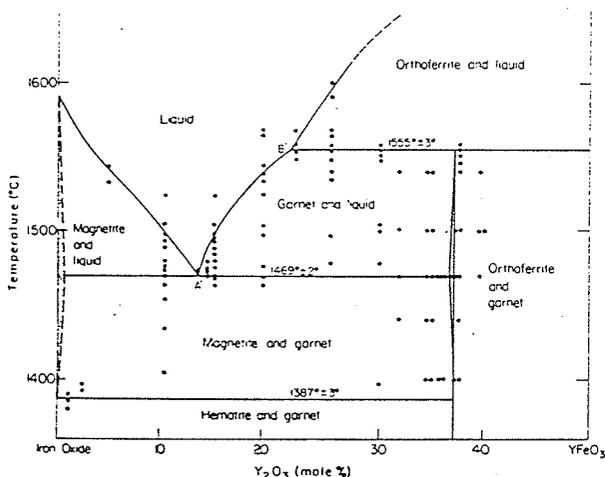


図 2.6 空気中の酸化鉄-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図<sup>8)</sup>

## 2.2 光学結晶としての特徴

Al ガーネットの材料としての主な用途は固体レーザー用である。硬度が高く（モース硬度 8.5）、熱伝導率が良好であり、光学的に等方体であることから、Nd<sup>3+</sup>を活性イオンとしたレーザーの媒質として使用されるようになって久しい。しかし1980年代に入り、固体レーザーの新しい展開<sup>9)</sup>が始まると共に、Er, Ho, Th, などの活性イオンを導入したレーザー結晶が開発された<sup>10-12)</sup>。これらは基本的には Nd<sup>3+</sup>: YAG の場合と同様に YAG の物理的な特徴を利用したものである。

従来の固体レーザーは、ランプで励起して大出力を実現するのが主流であった。その観点で一時期増感イオンの効果が追求され、Cr<sup>3+</sup>を添加したNd<sup>3+</sup>レーザーの実用化が試みられた。このCr<sup>3+</sup>はガーネット構造

の [ a ] サイトに入る。このCr<sup>3+</sup>にランプエネルギーを吸収させ、Cr<sup>3+</sup>の蛍光帯がNd<sup>3+</sup>の吸収帯に重なるようにして、エネルギーの授受を行なわせ、効果的にレーザーエネルギーを大きくする試みである。ところがYAGの [ a ] サイトは小さく、後述の菅野-田辺ダイヤグラムでは結晶場の強度が大きすぎて、Cr<sup>3+</sup>の蛍光帯がNd<sup>3+</sup>の吸収帯に期待ほど重ならない。そこで [ a ] サイトを大きくしてCr<sup>3+</sup>の結晶場を小さくし、蛍光帯を長波長側にシフトさせる努力がなされた。YSAG (Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) や YSGG (Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) はそうした試みの中で研究された<sup>13, 14)</sup>。

一方、次章で述べるように、アレキサンドライトの発表を契機に、1980年代は波長可変固体レーザーの探索熱が急速に高まり、ガーネットの [ a ] サイトへのCr<sup>3+</sup>の導入が調べられた。菅野-田辺ダイヤグラムの示すところによれば、できるだけ結晶場の弱いサイトへのCr<sup>3+</sup>の導入が好ましい結果を与える筈である。そこで、 [ a ] サイトの大きなガーネットが研究対象となった。つまり格子定数の大きなガーネット結晶である。Huber ら<sup>13)</sup>は YGG, GGG, YSGG, GSGG, LLGG 等を調べ、図 2.7 に示すような蛍光スペクトルのシフトを観測した。またレーザー発振の実験も行っている。表 2.2 に Huber らが明かにした、これらの結晶の分光学的パラメーターを示す。

これらの結晶は主にガリウムガーネットであり、レーザーとして利用する時、問題となるのはカラーセンター

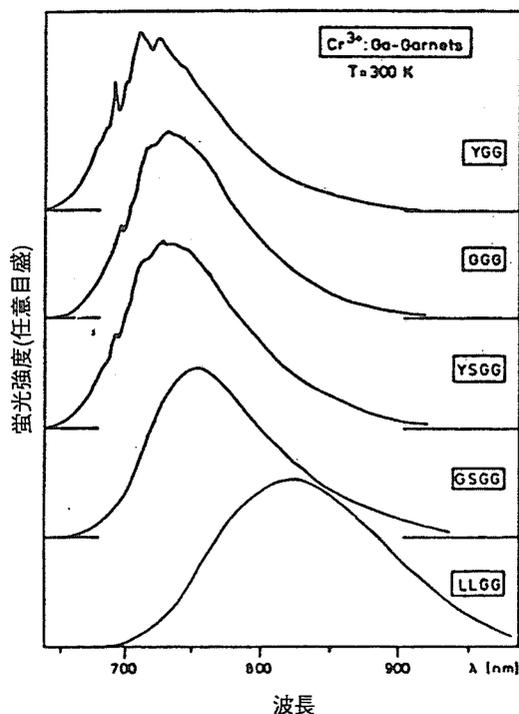


図 2.7 Ga ガーネットにおける蛍光スペクトルのシフト

表 2.2 各種ガーネット結晶中の  $\text{Cr}^{3+}$  の分光学的パラメーター

媒質結晶	TGG	GGG	YSGG	GSGG	LLGG
蛍光寿命 ( $\mu\text{s}$ )	241	159	139	115	68
$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	656	645	650	658	651
$Dq/B$	2.30	2.28	2.27	2.20	2.07
$\lambda_0$ [nm]	730	745	750	770	850
$a_0$ [nm]	1.2280	1.2383	1.2459	1.2567	1.2458

YGG :  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$   
 YSGG :  $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$   
 GSGG :  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

である。第5章でも新しい研究の結果を記述するが、グリーンより短波長の光を含むランプで励起する結晶としてはほとんど実用性がない、と言って過言でない。これらの波長可変レーザー結晶は、今日ランプ励起では使用されていない。代わりにレーザーダイオードを励起光源として用いる手法<sup>16)</sup>が急速に進展しており、ガリウムガーネットがレーザー結晶として用いられるとすれば、この手法によるものであろうと考えられる。

一方 Fe を含むガーネットは軟磁性材料の一つであり、主な用途はファラデー効果を利用した光通信用のアイソレーターと磁界センサーである<sup>15)</sup>。前述の分解溶融特性により結晶を引上法で合成することは困難であり、バルク結晶は FZ 法、薄板状結晶は液相エピタキシー法により作る。バルク結晶としては良好な温度特性のために  $1.55 \mu\text{m}$  の光通信用アイソレーターに使われる。しかし今日ではアイソレーターは大部分が薄板状結晶を利用する。 $(\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  が Bi を含まない場合に比べて、非常に大きなファラデー効果を示すことを利用するためである。エピタキシーのための基板材料としては GGG が従来使われて来たが、結晶の特性を制御するために各種の置換元素を導入する必要があるが、GGG より大きな格子定数を持つ NdGG ( $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) や  $(\text{Gd}, \text{Ca})_3(\text{Ga}, \text{Mg}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$  が一部使われるようになった。 $(\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  は x 値に限界があるが、イオンビームスパッタリングを用いると x を大きくすることができる<sup>16)</sup>。しかし、格子定数が大きくなるので、基板としてはこれに対応できる結晶が要求される。そのために前出の GSGG ( $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ) や GSLG ( $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Lu}_3\text{O}_{12}$ ) あるいは Gd-In-Ga ガーネットなどが利用の対象として考えられている。我々はレーザー結晶の探索の途上、格子定数の大きなガーネットを調べ、新しい基板結晶として LLGG 結晶を提案している<sup>17)</sup>。これらの格子定数の大きなガーネット結晶を表 2.3 に示す。

### 2.3 結晶育成における問題

Al 及び Ga のガーネットは融液から引上法により育成する。光学結晶として、育成上二つの問題がある。一つは界面に現われるファセットであり、もう一つはストイキオメトリーである。

ガーネット結晶の成長界面には  $\{110\}$  面と  $\{211\}$  面がファセットとして現われる。これらの面を伴って成長した領域はそれより外側に比較して希土類イオンに富んだ組成になる傾向があり<sup>18)</sup>、屈折率にも差が生じる。また二つの領域の境界に沿って歪み場が存在し、これが結晶中の屈折率不均質を招く。この様な観点から、レーザーなどへの利用に際しては、ファセットを伴って成長した領域を避けるのが一般的である。

ファセットは界面の形状と結晶方位との関係で現われる。図 2.8<sup>19)</sup> に示すように、 $\langle 111 \rangle$  及び  $\langle 100 \rangle$  それぞれの方向に成長した結晶の界面が球面で近似できると仮定すると、 $\{211\}$  面がファセットとして現われる最低の凸度 (突出高さ / 結晶半径) はそれぞれ 0.17, 0.32 となる。これよりさらに凸度が大きくなると  $\{110\}$  が現われるが、そのための最低凸度はそれぞれ 0.32, 0.41 となる。

成長界面の凸度は、結晶育成時の回転等の条件にも左右されるが、結晶の熱伝導率が最大の要素になっている。一般に Al ガーネットは熱伝導率が大きく、結晶育成時の成長界面の凸度も大きい。従って凸度を抑制してファセットの出現を避けることは困難である。そこで、逆に凸度を大きくし、円錐状の界面を作って、ファセットを先端に集合させる手法が一般的に採られている。これに対し、Ga ガーネットは熱伝導率がそれほど大きくないので凸度は育成条件により制御できる。そのために平板状の大型レーザー素子などの利用には、Ga ガーネットを使用せざるを得ないことがある。

もう一つの問題であるストイキオメトリーについて

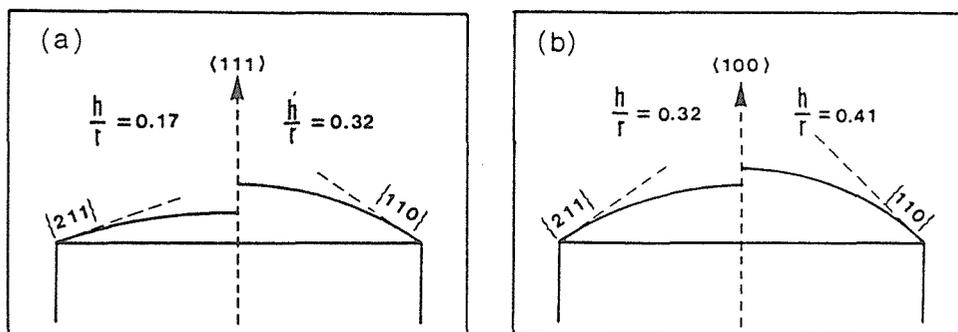


図2.8  $\langle 111 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ それぞれの方向に成長した結晶の界面を球面で近似した場合の $\{211\}$ 面及び $\{110\}$ 面がファセットとして現われる最低の凸度(突出高さ/結晶半径)。

は、成長縞との関連で注意が必要である。一般に化学量論比組成と一致溶液組成は異なる。 $R_3Al_5O_{12}$ 組成のガーネットではその差は比較的小さいが、 $R_3Ga_5O_{12}$ 組成の場合は無視できない。GGGの一致熔融組成は $Gd_{3.05}Ga_{4.95}O_{12}$ であると言われている。

組成に幅のある結晶を育成する時、結晶組成は育成条件、特に成長速度に依存して変化する。融液の組成は一定であっても、成長界面で成分の偏析が起こる。Burtonら<sup>20)</sup>によれば、その変化は次式に従う。

$$K_{\text{eff}} = k_0 / \{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v \delta / D)\} \quad (2.1)$$

ここで $K_{\text{eff}}$ は実効偏析係数、 $k_0$ は界面での偏析係数(実質的に平衡偏析係数と同じと見做されることが多い)、 $v$ は成長速度、 $\delta$ は拡散境界層の厚さ、 $D$ は拡散係数である。 $k_0$ が1なら成長速度に依存した組成変動はない筈であるから、一致熔融組成を原料として使用することは不可欠であるが、実際にはファセットの問題でも述べたように、ファセットの領域とその外側では取り込む成分比率が異なる。従って(2.1)式は結晶全体として成り立つのではなく、ファセットの領域とその外側ではそれぞれ別の $k_0$ を持つ(2.1)式を考える必要がある。結晶全体としてコングルーエント組成が決定できても、ファセット内部は希土類に富み、その外側は希土類に乏しい組成の結晶が育成されるならば、この「コングルーエント組成」そのものが成長速度に依存することになり、これまで信じられてきた、「コングルーエント組成を使用すれば組成変動による成長縞はできない」と言うことが事実とは言えないと言う結果になる。

以上のような問題を抱えたガーネット結晶の育成においては、成長縞の回避には安定した条件の下で成長させることが基本的に重要である。

鉄ガーネットは分解溶解化合物であるため、引上法

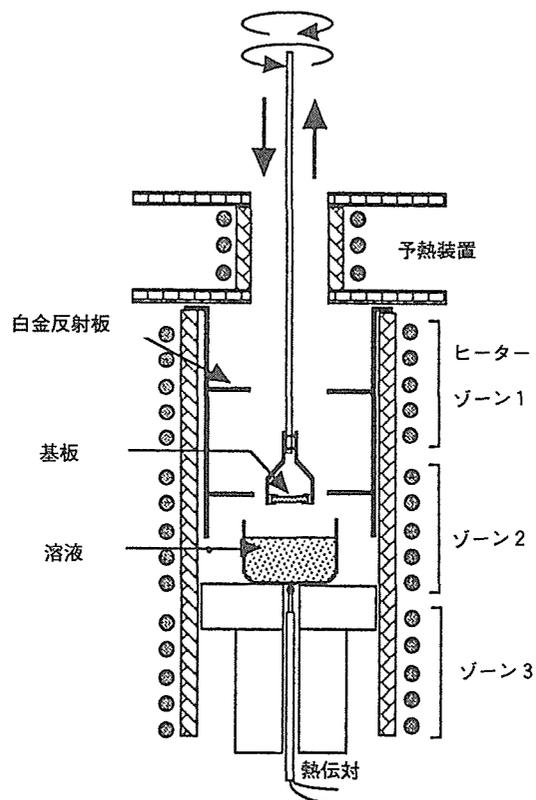


図2.9 液相エピタキシー法により薄板状鉄ガーネット結晶を育成する装置の模式図

による結晶育成が困難である。鉄ガーネットのFZ法による結晶育成については我々がすでに15年程以前に基本技術の確立<sup>21)</sup>を行なっているが、企業化が行なわれた後も大口径化が進んでいない。結果として結晶のコストダウンができず材料としての価値が下がり、液相エピタキシー法による薄板状結晶に譲った形になっている。

液相エピタキシー法による薄板状鉄ガーネットの結晶合成は図2.9に示すような装置を用いて行なう。素子として要求される条件は添加元素の種類と量で制御しているのが実情であるが、それらの添加元素の結晶への取り込みはフラックス温度や基板回転速度などの

育成条件によって左右される。そのために、結晶の育成に先立ち、育成条件と組成の関係は丹念な予備実験により明らかにする。しかし利用される素子の厚さが100~300  $\mu\text{m}$ なので、1回育成するとフラックスの組成が変化し、予備実験で得た知見は修正を必要とすることになる。このような事情から、液相エピタキシーによる組成再現性のある鉄ガーネットの育成は容易ではなく、組成を新しくすることはかなりの労力を伴う作業となる。

光学結晶としてのガーネット結晶は合成技術の上で以上のような様々な問題があり、それぞれの現場で抜本的な問題の解決が求められている。

### 参考文献

- 1) G. Menzer, Z. Kristallogr. **69** (1928) 300.
- 2) G. A. Novak and G. V. Gibbs, Am. Mineralog. **56** (1971) 791.
- 3) S. Geller, Z. Kristallogr., **125** (1967) 1.
- 4) W. Tolksdorf, Landolt-Borenstein New Series/12a pp. 4 Springer-Verlag Berlin (1978).
- 5) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B26** (1970) 1046.
- 6) 野口哲男, 水野正雄, 工業化学雑誌, **70** (1967) 839.
- 7) J. Nicholas, J. Coutures, J. P. Coiutures and B. Boudot, J. solid State Chem. **52** (1984) 101.
- 8) H. J. Van Hook, J. Amer. Ceram. Soc. **44** (1961) 208.
- 9) R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron. **QE-21** (1985) 1567.
- 10) Kh. S. Bagdasarov, V. I. Zhekov, V. A. Lobachev, T. M. Murina and A. M. Prokhorov, Sov. J. Quant. Electron. **13** (1983) 262.
- 11) B. M. Antipenko, V. A. Buchenkov, A. S. Glebov, T. I. Kiseleva, A. A. Nikitichev and V. A. Pismennyi, Opt. Spectrosc. (Russ.) **64** (1988) 772.
- 12) Tso Yee Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich, IEEE J. Quantum Electron. **QE-24** (1988) 924.
- 13) G. Huber and K. Petermann, Tunable solid state Lasers, pp. 11, Eds. P. Hammerling, A. B. Budgor and A. Pinto, Springer Verlag, Berlin, 1985.
- 14) 佐々木孝友, オプトロニクス 9 [12] (1990) 55.
- 15) Shigeyuki Kimura and Kenji Kitamura, J. Ceram. Soc. Japan, **101** (1993) 22.
- 16) T. Okuda, H. Minemoto and S. Ishizuka, J. Magn. Soc. Jpn., **11** (1987) Suppl. No. S1, 401.
- 17) 宮沢靖人, 特許出願, 昭63-279081.
- 18) H. L. Glass, Mat. Res. Bull., **7** (1972) 1087.
- 19) S. Kimura, K. Kitamura and I. Shindo, J. Crystal Growth, **65** (1983) 543.
- 20) J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1987, 1991.
- 21) 無機材質研究所研究報告書第18号「イットリウムガーネットに関する研究」(1978).

### 3. レーザー用新ガーネット結晶の探索

#### 3.1 V<sup>4+</sup> 添加 YAG

##### 3.1.1 八面体配位格子の d1 イオンのレーザー

1982年に新しい波長可変固体レーザー結晶としてチタンサファイア (Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が現われた<sup>1)</sup>。これは 3d 軌道の電子準位をレーザー発光に利用した固体レーザー結晶としては、Cr<sup>3+</sup> を用いたアレキサンドライト (Cr<sup>3+</sup>:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2)</sup> について 2 番目の実用材料である。Cr<sup>3+</sup> は 3d 軌道に 3 個の電子が存在し、これらに共通の電子構造を形成する。この電子構造は、結晶格子の振動モードを結合した、いわゆる電子振動準位を含むものとなっており、そのために吸光も蛍光もブロードバンドになっている。3d 軌道の電子構造については、配位子場の関数として、既に古くから明らかにされており、菅野-田辺ダイヤグラムとして知られているところである<sup>3)</sup>。

一般に複数の d 電子を含むイオンについては複雑な電子準位の交錯が起こり、結晶場の強度により様々に変化する。図 3.1 は 3d 軌道に 3 個の電子が存在するイオンの菅野-田辺ダイヤグラムである。縦軸がエネルギーレベル、横軸が結晶場の強度にそれぞれ対応する。結晶場の強度によりエネルギー順位の相互関係が変化することが示されている。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が緑色の結晶で

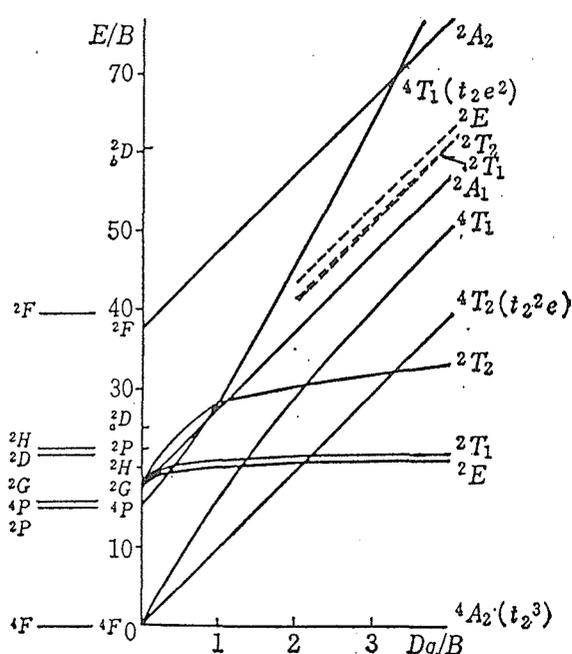


図 3.1 3d 軌道に 3 個の電子を持つイオンの菅野-田辺ダイヤグラム<sup>3)</sup>

あるのに、これを少量含む Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が赤色であることは良く知られているが、このようなエネルギー順位の相互関係の変化が Cr<sup>3+</sup> を導入した結晶の色を変化させる要因となっている。

アレキサンドライトは、それまでレーザー結晶の条件とされていた、「波長幅の小さな鋭い発光スペクトルを持つ活性イオン」と言う概念を打ち破るもので、ブロードバンドの蛍光帯を利用したものであった。レーザー発振はいわゆる「誘導放出」による発光現象であり、発光波長帯の中にある波長をもつ光が、活性イオンの反転分布により励起状態となっている結晶の中を通過すれば、その光と同じ波長の光を放出する。ブロードバンドでも結晶内部や端面での損失を十分補い得る強度の発光があれば、レーザー発振は起こる。これを実用材料として始めて実現したのがアレキサンドライトである。これによって 701~818nm という、発表当時 (1978年) としては驚異的な波長可変域を持つ固体レーザーが実用化された。

しかし、冒頭に述べたチタンサファイアは 720~1300nm というほとんど 1 オクターブに近い波長可変域を持つことが見い出され<sup>4)</sup>、今日では従来固体レーザーとして最も重要とされてきた Nd:YAG と並びレーザー材料として確固たる地位を築いている。チタンサファイアは Ti<sup>3+</sup> を活性イオンとしている。このイオンは 3d 電子を 1 個だけしか持たない。そのために Ti<sup>3+</sup> のエネルギー準位図は図 3.1 よりずっと単純なものになり、基本的に <sup>2</sup>E<sub>g</sub> と <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> だけになる。これを配位座標図として図 3.2 に示す<sup>5)</sup>。この単純さによりレーザー用結晶の活性イオンとして、可視域近傍の光が関与する範囲では励起準位が実質的に一つだけであるために、ポンピングにおける励起効率の低下の原因となる励起準位からの光吸収が存在しない、と言う特徴を持っている。

異なる媒質結晶への Ti<sup>3+</sup> の添加により、結晶場の違いによるエネルギー準位図の変化が期待される。これにより異なる波長可変域の実現が可能になるかも知れない。Ti<sup>3+</sup> を添加したサファイア以外の結晶をレーザーとして用いる試みはいくつかあるが、実用レベルで成功したのはクリソベリル (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) だけ<sup>6)</sup> であり、YAlO<sub>3</sub> に添加してレーザー発振に成功した、と

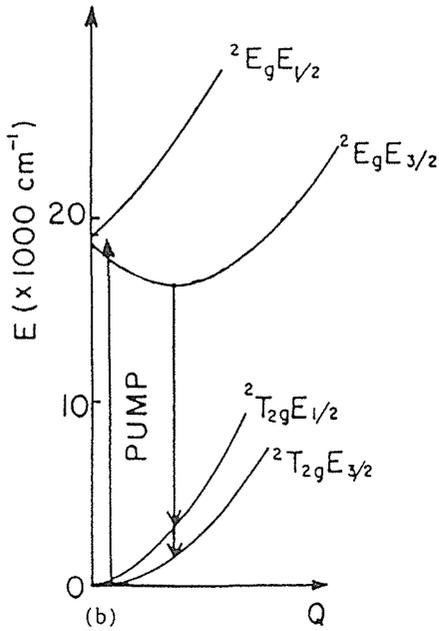


図3.2 3d軌道に1個の電子を持つイオンのエネルギー図。  
電子が1個だけのため、単純になっている。

言う報告があるものの、実用化への期待は薄い。

3d電子1個を持つイオンは $Ti^{3+}$ に限らない。 $Sc^{2+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Cr^{5+}$ ,  $Mn^{6+}$ ,  $Fe^{7+}$ などが考えられるが、比較的取り扱いが容易と思われるものは多くない。 $Sc^{2+}$ は実験室での実現が容易ではない。しかし $V^{4+}$ は比較的容易に実現できる。他のイオンもやはり容易ではない。

$V^{4+}$ は $Ti^{3+}$ に比べてイオン半径が小さい。従って同じ結晶場でも $Ti^{3+}$ の場合より影響が小さい。即ち励起準位と基底準位の差が小さくなる可能性があり、チタンサファイアよりも長い波長領域で波長可変レーザーになる可能性がある。そこで本研究ではYAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ )に $V^{4+}$ を添加した結晶を作成し、その光学的性質を調べた。

### 3.1.2 FZ法によるV添加YAGの合成

結晶合成は集光式FZ法を用いて行なった。YAGの融点は約2000°Cであり、ハロゲンランプを加熱源として用いた装置では結晶合成が困難であることから、キセノンアークランプを加熱源とした装置を利用した。装置の構造を模式的に図3.3に示す。

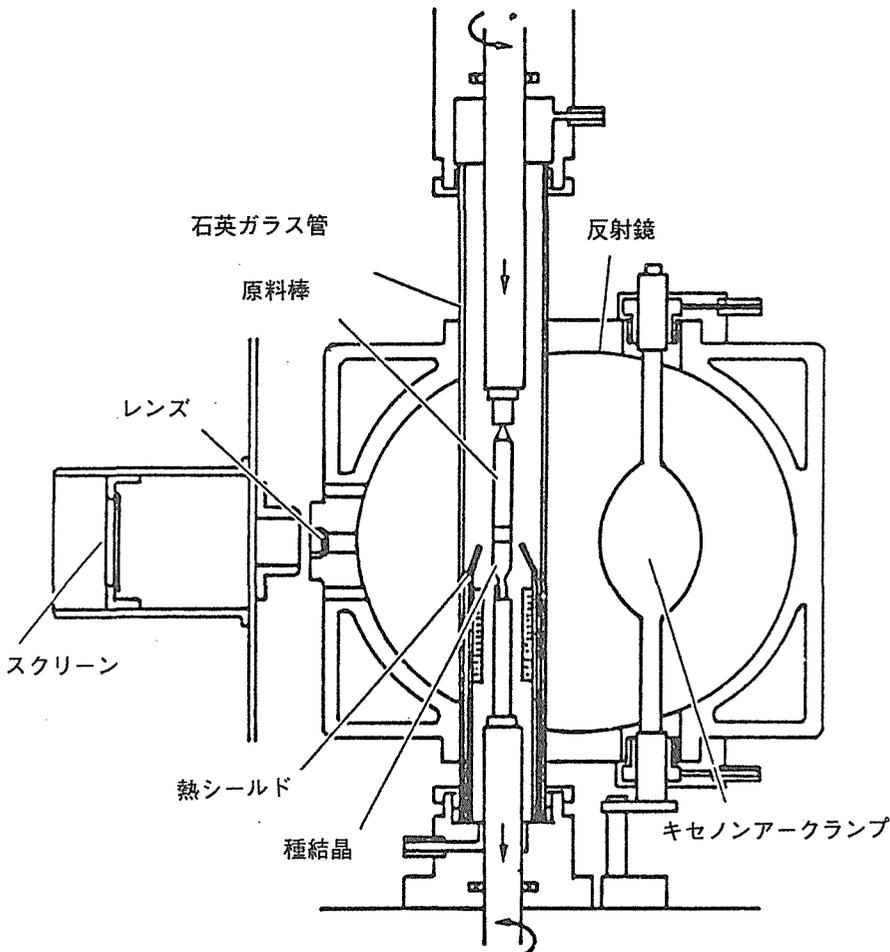


図3.3 キセノンアークランプを加熱光源としたFZ単結晶育成装置の模式図

原料は純度 99.999% の  $Y_2O_3$  (信越化学製), 99.99% の  $Al_2O_3$  および  $MgO$  (住友化学製), および 99.9% の  $V_2O_5$  (和光純薬製) の粉末を用いた。結晶組成として  $Y_3(Al_{4.90}Mg_{0.05}V_{0.05})O_{12+x}$  になるように原料を取秤・混合し, 直径約 7 mm の棒状に加圧・成型して, 1800°C, 炭酸ガスと水素の混合ガス中で焼結した。混合比は 2 : 1 とした。焼結後は美しい青緑色を呈した。これを原料とし, 添加物のない YAG を種結晶 (成長方位は  $\langle 100 \rangle$ ) として単結晶合成を行なった。V の価数が 4+ になる条件を探するために, 結晶成長雰囲気としては炭酸ガスを主成分としつつ, 一定量の一酸化炭素を混入 ( $CO/CO_2 = 0.3$ ) した。得られた結晶は青緑色透明であったが, 一酸化炭素混入の少ない炭酸ガス雰囲気下で育成したのものには, 黄緑色を呈する場合があった。得られた結晶の一例を図 3.4 に示す。割れのない結晶を得ることは困難であった。

### 3.1.3 V 添加 YAG の光学的特徴

育成した結晶を成長方向に平行に  $\{100\}$  面が出るように切断し, 厚さ 1 mm の試料とし, 両面を光学研磨

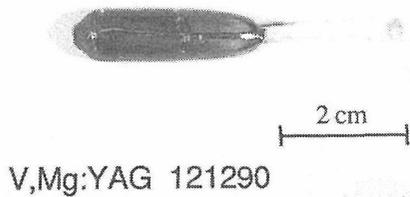


図 3.4 FZ 法で育成した V 添加 YAG 単結晶の一例

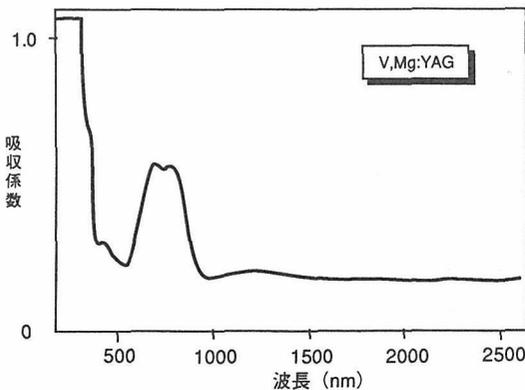


図 3.5 育成したままの V 添加 YAG の光吸収特性。1800°C, 4 時間の  $H_2/CO_2$  (1 及び 1/3) の雰囲気中での焼鈍で変化しなかった。

した。育成したままの結晶を日立分光光度計 U-3400 を用いて測定した光吸収特性を図 3.5 に示す。

結晶の中の V は 3+ あるいは 5+ の価数を呈する可能性がある。前者は 3d 電子 2 個が局在する場合であるが, 典型は図 3.6 に示すようなものである。また,  $V^{5+}$  は吸収端が 450 nm 付近まで及んでいる形の吸光特性を示すことが知られている。一方, 3d 電子 1 個だけのイオンの例である  $Ti^{3+}:Al_2O_3$  の吸光特性を蛍光特性と共に図 3.7 に示す<sup>7)</sup>。これらの比較から, 図 3.5 の吸収特性は恐らく 4+ の価数には該当するものと思われる。

念のため育成した結晶を高温で焼鈍し, 吸収特性の変化を調べた。1800°C, 4 時間の焼鈍で,  $H_2/CO_2$  が 1 及び 1/3 の雰囲気では図 3.5 に本質的な変化は見られなかった。従って図 3.5 の特性は純粋に近い  $V^{4+}$  の吸収特性であると思われる。

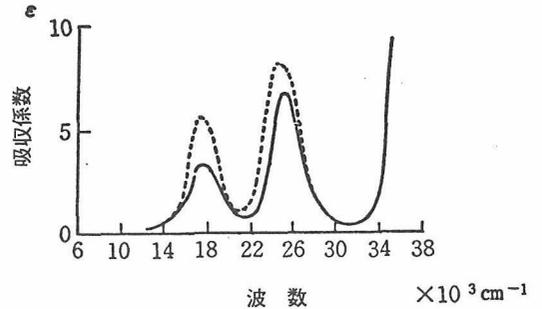


図 3.6 3d 電子 2 個を含む遷移金属イオンの光吸収特性

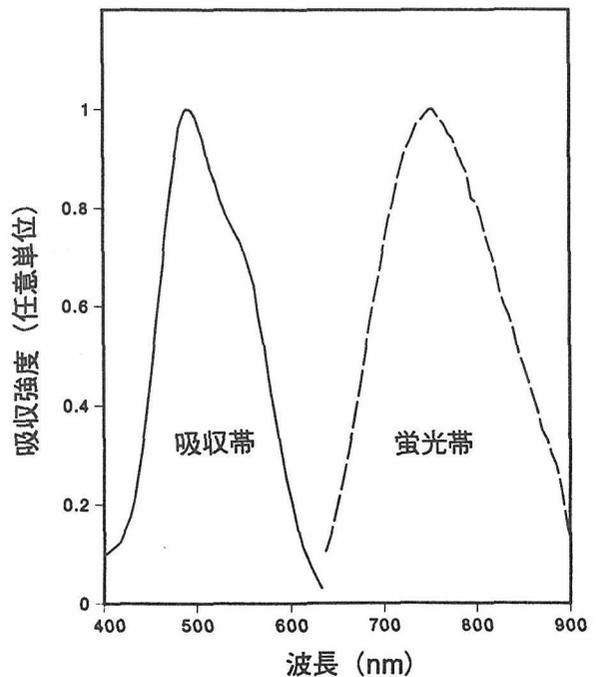


図 3.7  $Ti^{3+}:Al_2O_3$  の光吸収および蛍光特性

$V^{4+}$ :YAGでは、 $Ti^{3+}$ : $Al_2O_3$ の場合(図3.7)に比較して明らかに吸収帯の長波長シフトが見られる。これは予想した通りである。予想される蛍光波長域は1200~1300nmであるが、この領域に $Ti^{3+}$ : $Al_2O_3$ の場合と同様の寄生吸収がわずかに見られる。

問題は蛍光特性である。励起光源としてハロゲンランプを用い、PbS検出器を使用して蛍光を調べた。しかしながら700~2500nmの範囲で蛍光は検出されなかった。

蛍光測定のために、 $CuSO_4$  フィルターを使用したHg-Xeランプによる励起と、1200nm以下ではあるが感度の高いフォルトマルの使用も考慮した。しかしレーザー材料の探索と言う観点からは、微弱な蛍光の測定は意味がないと考えられる。

蛍光が観察されない理由については明かでない。一つの解釈としては、活性イオンの配位座標を考慮することによって説明されるかも知れない。イオンが格子振動の重心から変位すると、基底状態も励起状態もエネルギー準位が変化する。これらは2次曲線で近似されるが、図3.8(a)に示すような関係が一般的である。しかし結晶場の強さによっては同図(b)のような関係になり、発光をせずに励起状態が緩和されてしまう。これが正しいとすれば、ガーネットの八面体の格子点と $V^{4+}$ の組み合わせは、強い蛍光を実現するためには好ましくないものであった、と言える。ちなみに $Al^{3+}$ と $V^{4+}$ の八面体格子点でのイオン半径はそれぞれ0.535Åと0.58Åである。 $Ti^{3+}$ のそれが0.67Åであることを考えると、結晶場が弱すぎる可能性が考

えられる。

### 3.2 $Cr^{4+}$ 添加 GGG

#### 3.2.1 四面体配位格子の d 2 イオンのレーザー

1985年に山岸ら<sup>8)</sup>はアレキサンドライトを置き換える波長可変レーザー用結晶として $Cr^{3+}$ : $Mg_2SiO_4$ 結晶の研究を行なった。これはフォルステライト( $Mg_2SiO_4$ )がアレキサンドライトの母結晶であるクリソベリル( $BeAl_2O_4$ )と同じ結晶構造を持っていたからであり、これによって毒性が心配されるベリリウムの使用を避けることを期待したのである。しかし、研究の途上、試料提供を受けた米国のPetricevic<sup>9)</sup>らは波長1.2 $\mu m$ 近傍に予想しなかった発光帯があるのを発見し、この比較的幅の広い波長帯でレーザー発振が可能であることを実証した。近赤外波長可変レーザーの登場である。その後クロムフォルステライトレーザーは発展を遂げ、最近では1.130~1.367 $\mu m$ の範囲で波長可変となっている<sup>10)</sup>。

当初この蛍光を示す活性イオンの正体は不明であった。しかし研究の進展につれて、これが四面体配位を持つSiを置き換えた $Cr^{4+}$ によることが判明した<sup>11)</sup>。図3.9に四面体配位の格子における $Cr^{4+}$ の菅野一田辺ダイヤグラム<sup>12)</sup>を示す。また発表されている光吸収特性と蛍光特性は図3.10のようなものである<sup>13)</sup>。

このようなことが明かになるにつれて、他の媒質結晶への $Cr^{4+}$ の導入が図られるようになり、1989年頃から $Cr^{4+}$ レーザーの探索ラッシュが起こった。しかし四面体の配位の陽イオンを持つ媒質結晶は比較的限

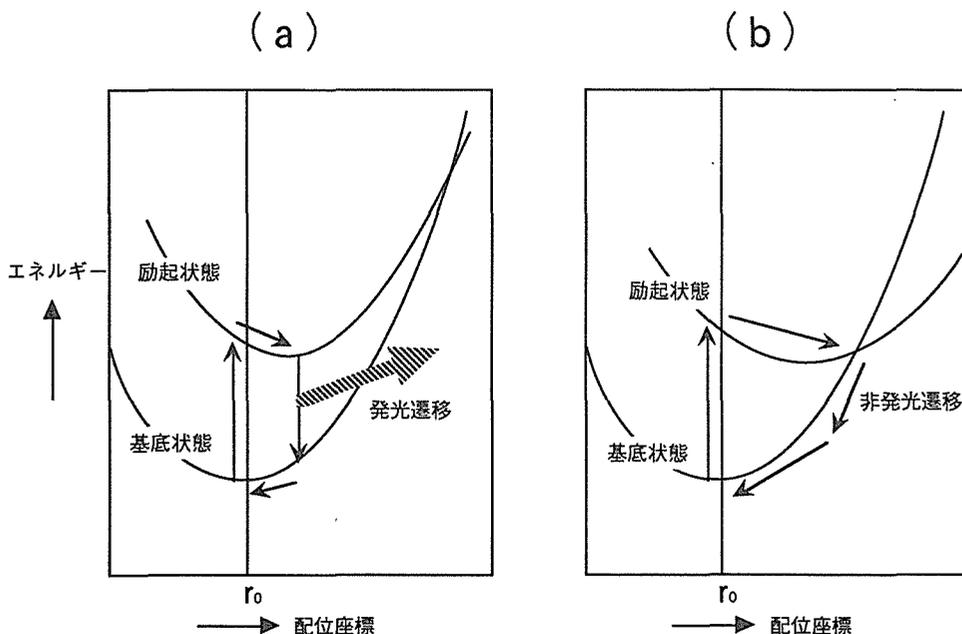


図3.8 d電子を1個持つイオンのエネルギー座標図  
(a)は一般的な場合、(b)は上準位及び下準位の二次曲線が比較的低いエネルギーで交差する場合。

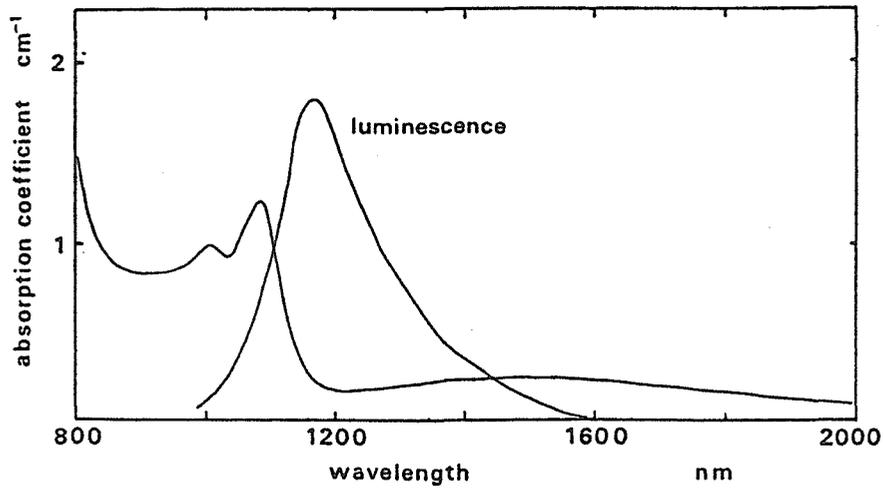


図3.10 四面体配位の格子におけるCr<sup>4+</sup>の光吸収特性と蛍光特性<sup>13)</sup>

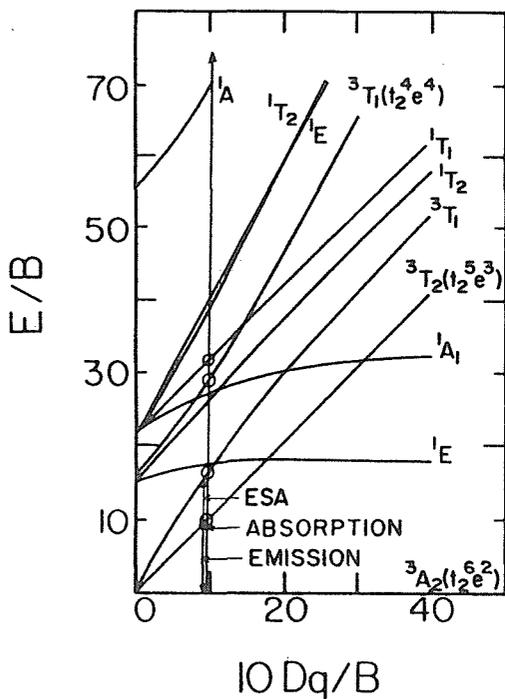


図3.9 四面体配位の格子におけるCr<sup>4+</sup>の菅野-田辺ダイヤグラム<sup>12)</sup>

られており、成功が伝えられているものは一部に限られている。これまでに各種のアルミン酸塩やケイ酸塩が試みられている<sup>14,15,16)</sup>。また3d電子2個のイオンとしてMn<sup>5+</sup>をバナジン酸塩などに導入した試みもなされている<sup>17,18)</sup>。

ところでガーネット結晶は四面体配位の陽イオンを持っており、組成を選択することによりある範囲で四面体配位のサイズを変化させることができる。フォルステライトの四面体サイズは比較的小さい、即ち結晶場が強い。より大きな四面体サイズにすれば、波長可変域が長波長側にシフトし、光通信に使用する波長域に重複する波長域のレーザーの実現が予想される。実

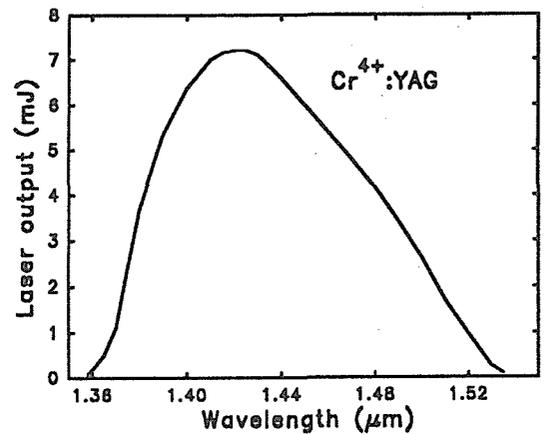


図3.11 YAGにCr<sup>4+</sup>を導入した結晶におけるレーザー発振実験例<sup>19,20)</sup>

際、YAGにCr<sup>4+</sup>を導入する試みは既になされており<sup>19,20)</sup>、図3.11に示すようなレーザー発振実験が行なわれていて、波長帯が長波長側にシフトしている。本研究ではさらに長波長側にシフトした発光帯を期待して、GGG(Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)にCr<sup>4+</sup>の導入を図り、光吸収及び蛍光特性を測定することにした。

Cr<sup>4+</sup>は価数があるままではGGG結晶に適合しない。そこでCr<sup>4+</sup>と同量のCa<sup>2+</sup>を添加して適合させることとした。

### 3.2.2 結晶合成

GGGの融点は約1740℃で、通常はIrるつぼを使用したCZ法で単結晶を育成する。Irるつぼを使用した場合、Irの酸化を防止するために、育成雰囲気における酸素濃度を制限する。この研究では、Cr<sup>4+</sup>の添加を目的としており、酸素濃度の高い雰囲気での育成も可能にするため、集光加熱式フローティングゾーン法で結晶育成を行なった。

Cr及びCaを同時に添加する場合には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末をボールミルで混合し、原料粉末を得た。結晶組成は、Crイオンが四面体配位サイトを置換し、Caイオンが十二面体配位サイトを置換すると想定して次の化学式であらわせる。



準備した原料組成は共添加のもので  $x = y = 0.005$ 、 $0.01$ 、 $0.02$ 、の3種類、Crのみ添加のもの  $x = 0.01$  ( $y = 0$ )、Caのみ添加のもの  $y = 0.01$  ( $x = 0$ ) 計5種類である。ここで、上式ではGGGの一致溶融組成は $\text{Gd}_{3.03}\text{Ga}_{4.97}\text{O}_{12}$ とし<sup>21)</sup>、六面体配位サイトの一部がGdイオンによって占められる事を考慮している。

調合し、混合した原料粉末は $1000^\circ\text{C}$ で約1日仮焼し再び粉碎した後、ゴム製の袋に詰め、 $2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ の静水圧をかけ棒状に成形する。成形した棒は約 $1650^\circ\text{C}$ で、酸素ガスを流しながら焼結した。図3.12に以上のプロセスから得た焼結棒を示してある。Crだけを添加した焼結原料棒は、淡い緑色を示し、Caだけを添加したものは無色であった。これに対し、CrとCaを共添加した焼結棒は濃度によりわずかな差が認められるものの、いずれも濃い褐色を示している。

作成した焼結原料棒を用い、集光加熱FZ法の常法に従い結晶育成を行なった。種結晶には無添加のGGGを用い、育成方位は $\langle 111 \rangle$ とした。育成速度は $0.5 \sim 1 \text{ mm/h}$ とし、上下軸は互いに逆方向に $20 \sim 40 \text{ rpm}$ で回転させた。育成雰囲気としては、酸素ガスを毎分約2リットルの量で流した。

図3.13に育成されたCr、Ca共添加の結晶(a)とCrだけを添加した結晶(b)が示されている。結晶のサイズは $6 \sim 7 \text{ mm}$ 径、 $5 \sim 7 \text{ cm}$ 長で、原料棒と同様に共添加の結晶は、濃い褐色を、Cr添加の結晶は緑色を示している。図でも分かるように、共添加のものは割れない単結晶を育成できたが、Cr添加のものはある程度の長さを越えたところで割れが発生した。

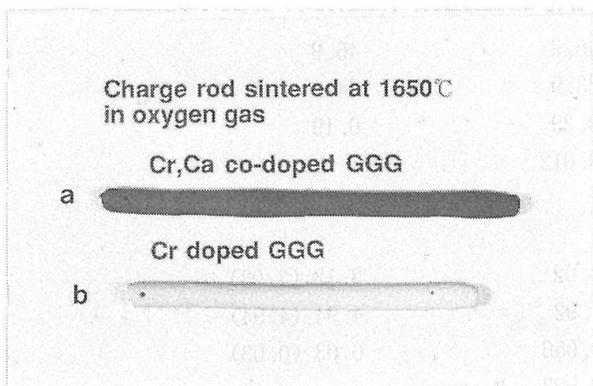


図3.12 原料焼結棒の比較  
(a) Cr, Ca共添加, (b) Crのみ添加

Ca添加の結晶は、 $1 \text{ cm}$ 以上の長さで単結晶化することは困難であったが、結晶の色はほとんど無色透明であった。

育成された結晶の一部は、育成方位に平行で中心線を通るような研磨片に加工し、固液界面の形状、添加成分の濃度分布を調べた。成長固液界面の形状は、研磨片を熱リン酸でエッチングし、成長縞の曲線から推察した。その結果、成長固液界面の形状は、共添加の場合著しく融液側に凸となっており、Crのみ添加の場合には反対に深い凹となっている事が認められた。図3.14に成長縞から推定した成長固液界面の形状比較を示している。Crのみ添加の場合、界面形状が融液に対し深い凹になるため、中心部と周縁部で添加成

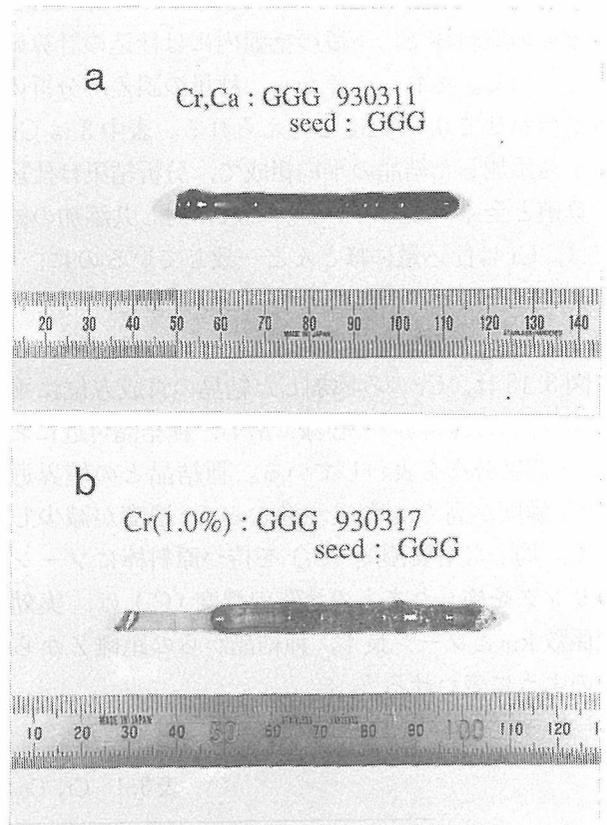


図3.13 集光加熱FZ法で育成されたCr, Ca共添加(a)とCrのみ添加(b)GGG単結晶

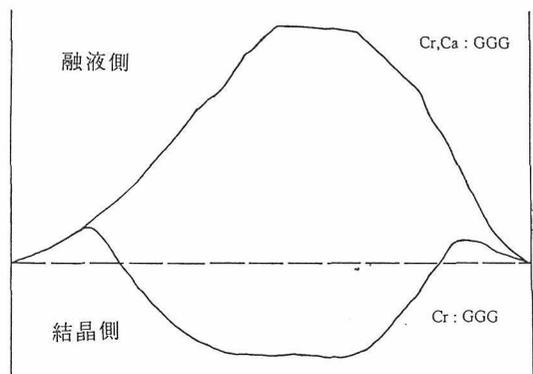


図3.14 Cr, Ca共添加(a)とCrのみ添加(b)における成長固液界面の形状比較

分濃度が異なり、また中心部に欠陥が濃集して割れが発生しやすくなっている。

### 3.2.3 育成結晶の特徴

#### (イ) 組成

育成された結晶の平均組成を求めるため、化学分析法で定量分析を行なった。結晶を化学分析する場合には、種結晶より2~3cmの部分を取り出して試料としている。Gd, Gaについてはキレート滴定法を、Cr, CaについてはICP発光分光分析法を採用した。また、Cr添加成分の濃度分布はEPMA法で測定した。

表3.1の上段に化学分析の結果を示している。下段は、陽イオン欠損がないと仮定し、陽イオンの合計を8とした場合の原子比である。表中1はCr, Ca 2%共添加の原料棒で、下段の括弧内には仕込の計算値を示している。それらの差から、秤量の誤差、分析の誤差は合わせて0.01程度と考えられる。表中3はCrのみ1%添加した結晶の平均組成で、分析結果は仕込の計算値と全く一致している。これに対し共添加の結晶では、Crは仕込量にほとんど一致しているのに、Caは仕込量の20分の1程度の少量しか取り込まれていない(CaOとして100~200重量ppm)。

図3.15は、Crのみ添加した結晶の育成方位に平行に切り出した試料の中心線に沿い、種結晶付近におけるCr濃度分布を表わしている。種結晶との境界近くでCr濃度が高く、育成が進むとCr濃度が減少していく。均一な溶質濃度(C<sub>0</sub>)を持つ原料棒にゾーンレベリングを施したあとの溶質の濃度(C<sub>s</sub>)は、実効分配係数k<sub>eff</sub>とゾーン長l、種結晶からの距離Zから次式のように表わせる<sup>22)</sup>。

$$C_s/C_0 = 1 - (1 - k_{eff}) \exp(-k_{eff} \cdot Z/l)$$

図中の破線はk<sub>eff</sub>を8と仮定した時の計算値で、実際

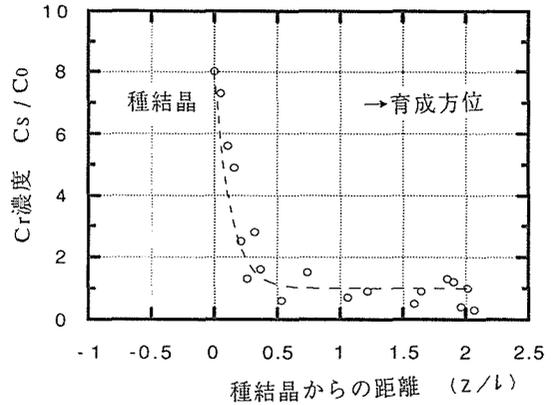


図3.15 Crのみ添加した結晶の、育成方位に沿った方向のCr濃度分布。破線はk<sub>eff</sub>を8とした計算値。

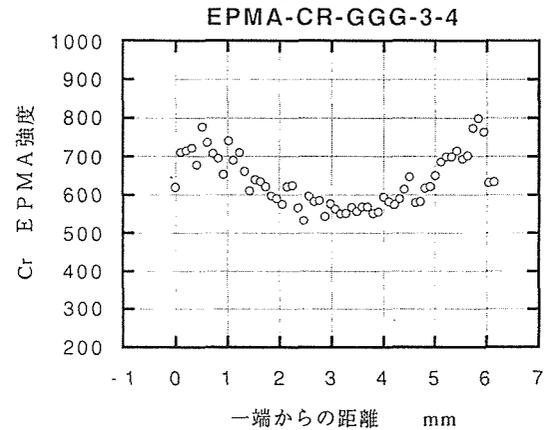


図3.16 Crのみ添加した結晶の、育成方位の垂直方向におけるCr濃度分布

表3.1 Cr, Ca添加GGGの組成分析結果

	1 2%共添加 原料	2 2%共添加 結晶	3 1%Cr添加 結晶
Gd wt %	46.2	46.9	46.9
Gd wt %	34.1	33.9	34.1
Gd wt %	0.32	0.29	0.19
Gd wt %	0.29	0.012	
Atom ratio Σ cation = 8.00			
Gd	2.95 (2.97)	3.02	3.13 (3.03)
Ga	4.91 (4.91)	4.92	4.94 (4.94)
Cr	0.065 (0.06)	0.056	0.03 (0.03)
Ca	0.072 (0.06)	0.003	

( ) 内数字は仕込計算値

の濃度分布はその計算値に近い。図 3.16 は種結晶から 15mm の個所における、育成方位と垂直な方向に沿った Cr の濃度分布である。中心部の Cr 濃度が低く、周縁部で高くなっている。これは成長固液界面の形状を反映しており、共添加の結晶では、これほど中心と周縁部での差は現われない。

(ロ) 光学的特徴

育成した結晶は、育成方位に垂直な板状の研磨片(厚さ 0.3~1 mm)とし、光透過率の比較を行なった。図 3.17 は、Cr のみ 1% 添加結晶、Ca のみ 1% 添加結晶、Cr, Ca 1% 共添加の結晶の透過率波長依存性(波長 200~1200nm)を表わしている。ここで添加量は原料棒への仕込量であり、結晶中では Ca 濃度はきわめて微量である。にもかかわらず、共添加結晶の吸収は、各成分それぞれ別に添加した結晶の吸収とは明かに異なる。Cr のみ添加の場合には、波長 450nm と 650nm 付近に顕著な吸収を示し、これらは報告されている GGG 中の Cr 3 価の吸収ピークと考えられる<sup>23)</sup>。

Ca のみ添加の結晶では、やや結晶性も悪く、添加濃度もかなり微量であるので、400nm 付近に吸収が認められるが、それ以外にはっきりとした吸収ピークは現われていない。

これに対し、Cr, Ca 共添加の結晶では、800nm 付近まで吸収端がすそをひいたような強い吸収が認められる。Cr あるいは Ca のみ添加の結晶では観察されない 800nm 付近、あるいは 1000nm 付近に吸収がみら

れる。YAG に 4 価の Cr を添加した場合にも 1000nm 付近に吸収が現われることは報告されており<sup>24)</sup>、この結晶中においても Cr 4 価の存在が可能性として考えられる。

3.2.4 議 論

固液界面の形状が、Cr のみ添加の場合と、Cr, Ca 共添加の場合とは、著しく異なっていた。Cr のみ添加の結晶は緑色を示すが、近赤外より長波長側には吸収がなく、加熱光に対しては透明に近い。これに対し、共添加の結晶では近赤外まで強い吸収が現われる。透明な結晶では固液界面が凹になりやすく、加熱光を充分吸収する結晶では凸になる<sup>25)</sup>という一般的な傾向とよく一致している。

一方、共添加した場合、なぜ濃い褐色を示すかという事は、きわめて興味深い。Cr だけあるいは Ca だけの添加では、このような褐色は示さない。一つの可能性は、四価の Cr と Ca が隣りあう四面体配位サイトと十二面体配位サイトにそれぞれ置換した場合に現われる吸収と考えられる。Ca の結晶中の濃度が 100~200ppm と微量であるので、この四価の Cr と Ca の対も高密度で存在しているとは考えられないが、不純物濃度の 100ppm は吸収特性に影響を及ぼす量として充分である。

共添加結晶を、酸素ガス中あるいは窒素ガス中で育成しても、褐色を示す特徴は変わらず、4 価の Cr 濃

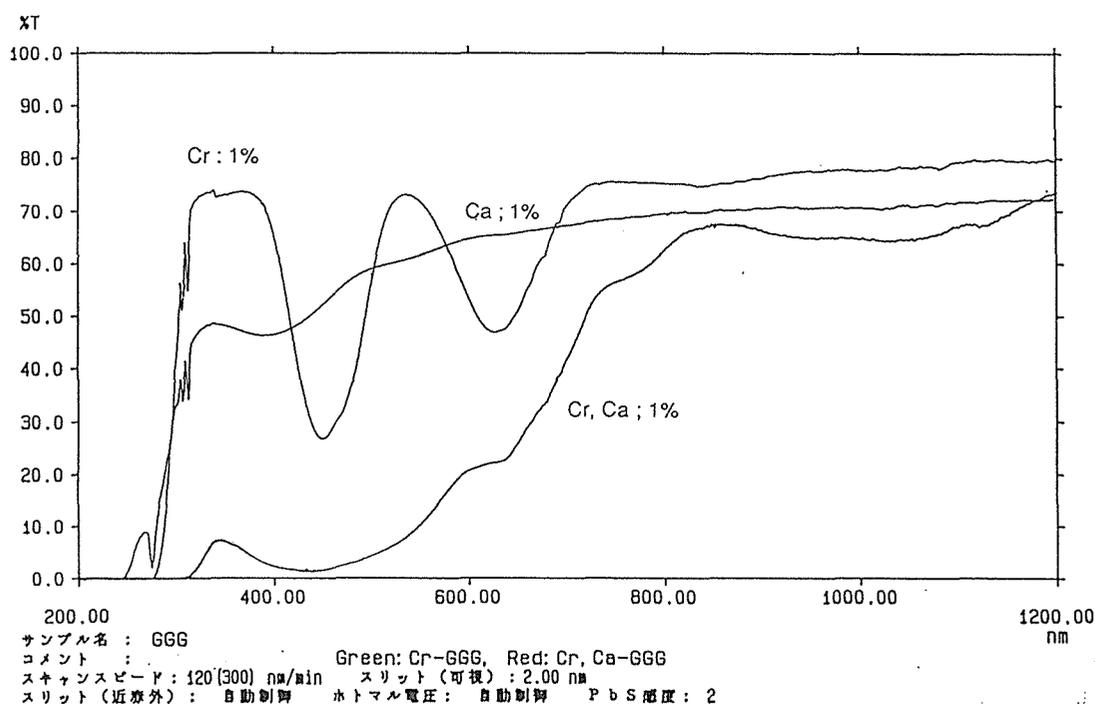


図 3.17 Cr, Ca, Cr + Ca 添加 GGG 結晶の透過率比較。% は仕込量。結晶なかの Ca 濃度は、仕込量の 20 分の 1 程度。

度は育成雰囲気よりも共添加する2価のCa濃度に依存していると考えられる。したがって、Caの偏析係数を主として考慮し、Caを高濃度で添加することにより4価のCr濃度を制御できると予想される。しかし、現実には、偏析係数のきわめて小さい成分を高濃度に添加して、良質な単結晶を育成することは困難を伴う。

#### (ハ) 蛍光特性と今後の問題

前節で述べたV添加YAGと同様、励起光源としてハロゲンランプを用い、PbS検出器を使用して蛍光を調べた。しかしながらやはり700~2500nmの範囲で蛍光は検出されなかった。

Cr<sup>4+</sup>の蛍光特性と結晶場の関係については、Ti<sup>3+</sup>よりもさらに不明な点が多い。最近Jiaら<sup>26)</sup>はレーザー特性を示すCr<sup>4+</sup>の結晶場について調べ、比較的弱い場合には非放射遷移の確率が増し、蛍光が小さくなることを推測している。Cr<sup>4+</sup>:GGGの場合には残念ながらJiaらの推測が当たっている場合である可能性が高い。

Cr<sup>4+</sup>のレーザーに関する新結晶の探索は、ケイ酸塩など、小さなイオンの4面体配位サイトを持つ結晶への導入がより大きな可能性を示唆している。既にもじめにも述べたように、このような考え方で世界的な競争が現在進められており、幾つかの新波長可変固体レーザーの出現が予想される。

#### 参考文献

- 1) P. F. Moulton, Optics News, Nov/Dec. (1982) 9.
- 2) J. C. Walling, O. G. Peterson, H. P. Jessen, F. C. Morris and E. W. O'Dell, IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 1302.
- 3) 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」裳華房 (1969).
- 4) A. Sanchez, R. E. Fahey, A. J. Strauss and P. L. Aggarwal, Opt. Lett. **11** (1986) 363.
- 5) P. Albers, E. Stark, and G. Huber, J. Opt. Soc. Am. **B3** (1986) 134.
- 6) Y. Segawa, A. Sugimoto, P. H. Kim, S. Namba, K. Yamagishi, Y. Anzai and Y. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L291.
- 7) P. F. Moulton, "Tunable Solid State Lasers" Eds. P. Hammerling, A. B. Budgor, and A. Pinto, pp. 4, Springer-Verlag, New York (1985).
- 8) 山岸喜代志, 安斎裕, 山口靖英, 杉本晶子, 清水肇, 守矢一男, 瀬川勇三郎, 金弼鉉, 難波進, 「大出力波長可変レーザー及びレーザープロセッシング技術に関する研究」第I期成果報告書 p.29 科学技術庁研究開発局 (1988).
- 9) V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano, K. Yamagishi, H. Anzai, and Y. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1040.
- 10) V. G. Brishevskii, M. V. Korzhik, A. E. Kimaev, M. G. Livshitz, V. B. Pavlenko, M. L. Meilman, and B. I. Minkov, Zh. Prikl. Spektrosk. **53** (1990) 7.
- 11) Weiyi Jia, Huimin Liu, S. Jaffe, and W. M. Yen, Pys. Rev. **B43** (1991).
- 12) V. Petricevic, A. Seas, and R. R. Alfano, OSA Proceedings of Advance Solid State Lasers, vol. **6** (1990) 73.
- 13) Yasuhide Yamaguchi, Kiyoshi Yamagishi, Akiko Sugimoto, and Yukio Nobe, OSA Proceedings of Advanced Solid State Lasers, vol. **10** (1991) 52.
- 14) Toomas H. Allik, Bruce H. T. Chai and Larry D. Merkle, OSA Proceedings of Advanced Solid State Lasers, vol. **10** (1991) 84.
- 15) M. H. Garret, V. H. Chan, H. P. Jessen, M. H. Whitmore, A. Sacra, D. J. Singel, and D. J. Simkin, OSA Proceedings of Advanced Solid State Lasers, vol. **10** (1991) 76.
- 16) S. Kueck, K. Petermann, U. Pohlmann, G. Huber and T. Shoenherr, Technical Digest of Advance Solid State Lasers, ATuE6, Optical Society of America (1993) 252.
- 17) J. A. Capobianco, C. Cormier, R. Moncorge, H. Manaa, and M. Bettinelli, Appl. Phys. Lett. **60** (1991) 163.
- 18) Larry D. Markle, Horacio R. Verdun, and Bruce McIntosh, Technical Digest of Advance Solid State Lasers, ATuD6, Optical Society of America (1993) 233.
- 19) Weiyi Jia, Hergen Eilers, W. M. Dennis, and W. M. Yen, Technical Digest of Advance Solid State Lasers, MB1, Optical Society of America (1992).
- 20) P. M. W. French, N. H. Rizvi, J. R. Taylor, and A. V. Shestakov, Technical Digest of Advance Solid State Lasers, ATuD5, Optical Society of America (1993) 230.
- 21) H. Makino, S. Nakamura, K. Matumi, Japan. J. Appl. Phys. **15** (1976) 415.
- 22) W. G. Pfann: "Zone Melting" 2nd ed. (Krieger, N. Y., 1978).
- 23) B. Struve, G. Huber: Appl. Phys. **B36** (1985) 195.
- 24) A. Sugimoto, Japan. J. Appl. Phys., **28** (1991) 5234.
- 25) K. Kitamura, S. Kimura and K. Watanabe, J. Crystal Growth **57** (1982) 475.
- 26) Weiyi Jia, Brian M. Tissue, Lizhu Lu, Kurt R. Hoffman, and William M. Yen, OSA Proceedings of Advanced Solid State Lasers, vol. **10** (1991) 87.

## 4. ガーネット融液の過冷却と核形成

### 4.1 従来の研究と本研究の目的

希土類ガーネット結晶の融液は、ある臨界温度以上まで加熱することにより、大きな過冷却を示し、結晶化により下の反応式に従って準安定状態の固相、即ちペロブスカイト相 ( $\text{RAlO}_3$ ,  $\text{RGaO}_3$ ) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  との混合物が生じると報告されている。



このような挙動については、YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) の場合 Cockanye and Lent<sup>1)</sup> が臨界温度が融点より10°C高いと報告し、Caslavskyら<sup>2)</sup> は60°C高いと述べている。Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の場合は融点よりわずかに高いだけであるとの報告があり<sup>3)</sup>、GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) と SmGG ( $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) の場合は共に70°C程度高いと報告<sup>4, 5)</sup> されている。

本研究は融点が1740°Cと言われるGGGを実験の対象として、ガーネットの融液における臨界加熱現象を研究することを目的としたもので、下に述べる理由によりNdGG(今回の実験で融点が1550°Cであることを明かにした)についても調べた。

### 4.2 実験法

化学量論比のGGGおよびNdGGは純度99.999%のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(三菱マテリアル)と純度99.99%のGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>または同純度のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(信越化学)との混合により作成した。測定に用いたるつばは外径8mm、長さ30mm、肉厚0.2mmでGGGの実験ではPt80%/Rh20%の合金製、NdGGの場合は同合金製および純白金製の両方を、それぞれ用いた。融解、融液保持、および冷却は均熱帯長4cmのモリブデン炉を使用して行なった。温度は、図4.1に示すように、Pt80/Rh20-Pt40/Rh60の熱伝対を直接融液に浸して測定した。結晶化温度は融液温度のレコーダー上での変動により検出した。用いた熱伝対は白金の融点(1772°C)とパラジウムの融点(1554°C)で標定した。測定の温度精度は±3°Cと算定された。固化した結晶相はX線粉末回析法により同定した。

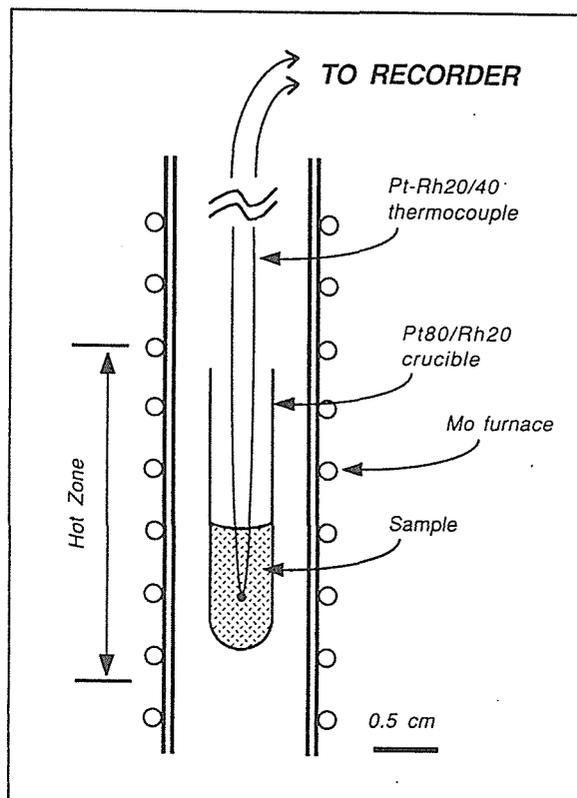


図4.1 ガーネット融液の過冷却現象を測定するための形状と熱電対の設定状態

### 4.3 GGGにおける過冷却と準安定相の固化<sup>6)</sup>

GGGの融液(約1g)を融点より20~100°C上の温度に加熱し、様々な保持時間の後に冷却した。冷却速度は25°C/分を標準とし、必要に応じて様々に変化させた。GGGを用いた実験の結果、報告されていたガーネット相の晶出が見られなくなるための臨界加熱温度(融点の上約70°C)の存在は観測されず、代わりに融点より20~40°C上でも保持時間さえ十分ならばガーネット相の晶出は起こらなくなることが明らかになった。図4.2に融液状態での保持時間と過冷却の大きさとの関係を示す。図は融点の20°C上の温度に保持した場合の結果であって、この温度での臨界保持時間は2分半程度であることが分かる。またこの時間内に冷却すると過冷却は最大25°C程度であるが、この時間以上経過すると一挙に過冷却が進む。そして晶出する結晶相はGdGaO<sub>3</sub>+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせとなる。保持時間が長くなった場合の晶出は準安定な状態図に従うと

言われており<sup>9)</sup>、図4.3のような状態図が提案されている。今回の実験結果もこれに従うように見えるが、X線粉末回析法により検出された  $Ga_2O_3$  の量は非常に少なく、時には検出できないこともあった。

図4.2においてAおよびBと示した点は、出発物質として単結晶を砕いた砂状の出発原料を用いた実験の結果である。臨界保持時間が明らかに長くなっており、

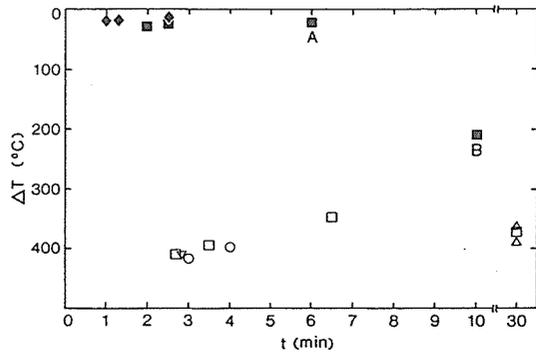


図4.2 GGGの融液状態での保持時間と過冷却の大きさとの関係。析出固相がGGGであったものは黒抜き、 $GdGaO_3$ であったものは白抜きで示してある。出発原料の種類と冷却速度の違いにより測定点の形を様々に変えて表した。それぞれ、□はGGG, 25°C/分, ○はGGG, 330°C/分, △は仮焼しない原料混合粉末, 25°C/分, ◇は $GdGaO_3 + \beta - Ga_2O_3$ , 25°C/分, ▽は $GdGaO_3 + \beta - Ga_2O_3$ , 330°C/分, である。例外的な挙動を示すA及びBは原料に砕いたGGG単結晶を用いた場である。

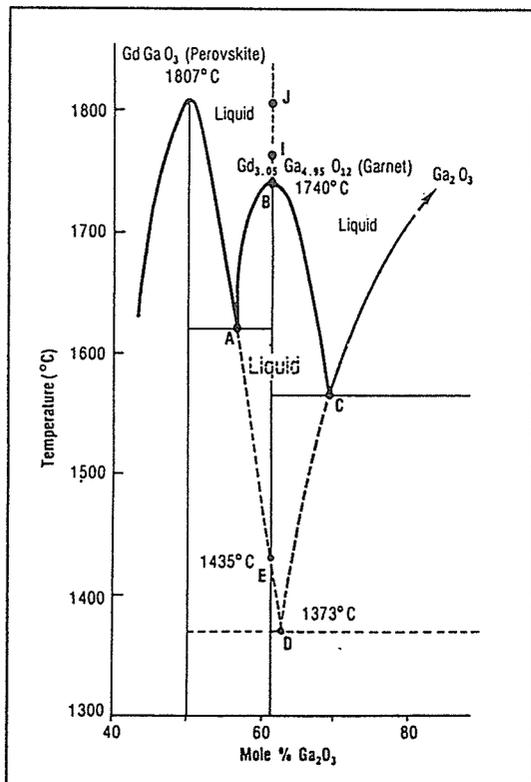


図4.3  $Gd_2O_3 - Ga_2O_3$ 系の、準安定状態も含めた状態図<sup>9)</sup>

また保持時間と共に過冷却も増大している。

#### 4.4 NdGGにおける過冷却と準安定相の固化<sup>7)</sup>

GGGにおける臨界保持時間は短かすぎて、実験が容易ではない。融液中の何らかの緩和現象がガーネット相晶出を妨げるのであるとすれば、緩和現象は温度上昇と共に速くなる性質のものであるから、融点の低いガーネット種を実験に用いれば、もっとゆっくりした現象変化が追跡できる筈である。NdGGはこの目的には最適である。

NdGGを用いた実験では、予想に近い結果が得られた。図4.4に結果をまとめた。臨界保持時間は約6時間となっている。保持温度は融点より20°C上である。つぼの材質の影響を知るために、前述のように白金ロジウム合金と純白金とを用いたが、結果に差は見られなかった。図4.4を見て気がつく点は時間と共に過冷却度が増大するという一般的な傾向である。これはガーネット相の晶出にもペロブスカイト相のそれにも当てはまる。

NdGGの単結晶を砕いて出発原料とした場合も、やはり図4.4と同様の結果を得たが、臨界保持時間は33時間前後となった。図4.4の実験に用いた出発原料はあらかじめ1400°Cで仮焼したものであるが、仮焼せずに出発原料として用いると臨界保持時間は約40分に短縮した。

これらを総合すると、原料におけるガーネット構造の広がりや度合いとでも言うべきものが、融解後の融液の特性に影響を及ぼしていると考えざるを得ない。

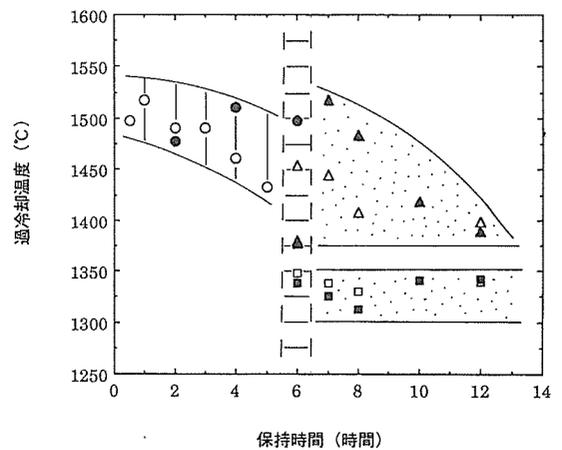


図4.4 NdGGの融液状態での保持時間と過冷却の大きさとの関係。臨界加熱時間が約6時間となっている。黒抜きは白金ロジウムをつぼを、白抜きは白金をつぼをそれぞれ用いた実験の結果である。○と●はNdGGの析出点を、△と▲はNdGaO<sub>3</sub>の析出点を、□と■はNdGaO<sub>3</sub> +  $\beta - Ga_2O_3$ の共融点を、それぞれ表す。冷却速度はいずれも25°C/分。

### 4.5 臨界保持時間に対する説明

本研究において見られた晶出結晶の保持時間依存性の説明をするために、いくつかの仮説を立てた。これらは以下の通りである。

- 1 核形成が律速となっている現象である。
- 2 均一核発生である（容器の壁が核発生を左右していない）。
- 3 Ishihara らの核形成理論が適用できる。
- 4 臨界核形成に要するエネルギー  $\Delta G^*$  が融液保持時間と共に増大する。

Ishihara ら<sup>8)</sup> は、ある組成の融液が冷却すると、その組成に対応する固相の  $\Delta G^*$  は図 4.5 に示すような変化を示すことを示し、もし同じ組成の準安定固相が存在した場合には、この相の  $\Delta G^*$  が異なる温度で安定相と同様な形を取り、その結果二つの  $\Delta G^*$  曲線は交差することを指摘した。従って、何らかの理由で融液の過冷却がこの交差温度以下に達すると、安定相より準安定相の方が容易に晶出する、と言うのである。

これをガーネット融液に当てはめ、核発生が  $\Delta G^* = kT$  の近傍で起こると考えると、図 4.6 のような状況が想定される。曲線 1 はガーネット相の保持時間初期の  $\Delta G^*$  であり、曲線 2 は十分な保持時間を経た後のそれである。曲線 3 はペロブスカイト相の保持時間初期の  $\Delta G^*$  であり、曲線 4 は十分な保持時間を経た後のそれである。保持時間が短い場合は曲線 1 が  $\Delta G^* = kT$  に到達する温度は高く、ペロブスカイトが晶出する機会はない。しかし時間と共にガーネットの  $\Delta G^*$  曲線がペロブスカイトのそれと交差する点の  $\Delta G^*$  値は増大し、ついにある時点で交差点での  $\Delta G^*$  が  $kT$

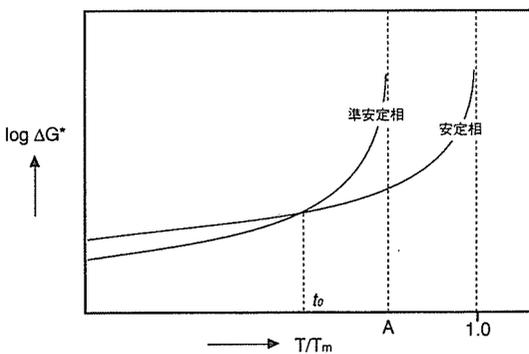


図 4.5 過冷却融液から準安定相が析出する状況の説明するための臨界核生成自由エネルギー ( $\Delta G^*$ ) の温度依存性の比較<sup>7)</sup>。二つの  $\Delta G^*$  曲線は交点を持つのが一般的である、とされる。

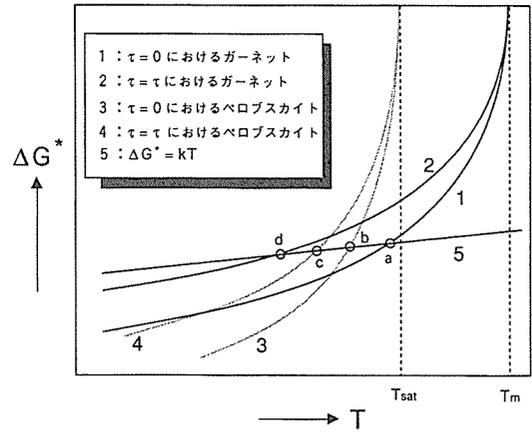


図 4.6 ガーネットの過冷却現象を説明するために想定した臨界核生成自由エネルギー ( $\Delta G^*$ ) の温度及び時間に依存した変化と、二つの曲線の交点の移動。詳細は本文を参照。

に等しくなると、ガーネットとペロブスカイトの晶出確率は同等となる。この時点以後はペロブスカイトの  $\Delta G^*$  曲線が  $\Delta G^* = kT$  に到達する温度がガーネットのそれよりも高くなる。即ち曲線 2 と曲線 4 の関係になる。従って、交差点での  $\Delta G^*$  が  $kT$  に等しくなるまでの時間が臨界保持時間である、と考えられる。図 4.6 を基にすると、ガーネットやペロブスカイトの晶出温度が時間と共に降下する実験事実が説明できる。

$\Delta G^*$  が時間と共に変化する機構は不明である。恐らく融液の構造に関連したことであることは間違いなさそうである。今後の研究に期待すべき点である。

### 参考文献

- 1) B. Cockayne and B. Lent, J. Crystal Growth **46** (1979) 371.
- 2) J. L. Caslavsky and D. J. Viechnicki, J. Mater. Sci. **15** (1980) 1709.
- 3) R. Gilissen, A. J. Flipot and R. Lecocq, J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 274.
- 4) M. A. DiGuseppe and S. Soled J. Sol. State Chem. **30** (1979) 203.
- 5) M. A. DiGuseppe, S. L. Soled, W. M. Wenner and J. E. Macur, J. Crystal Growth **49** (1980) 746.
- 6) M. Goebbels, S. Kimura and T. Sawada, J. Crystal Growth **106** (1990) 712.
- 7) S. A. Markgraf, S. Kimura, T. Sawada and M. Goebbels, 投稿中.
- 8) K. N. Ishihara, M. Maeda and P. H. shingu, Acta Metall. **33** (1985) 2113.

## 5. GGG 結晶の光吸収と不純物効果

### 5.1 価数の異なる陽イオンの添加と結晶育成

GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) 結晶は3価の陽イオンより構成された酸化物であるが、価数の異なる陽イオンを少量固溶する<sup>1)</sup>。これらはGGGをレーザー結晶として用いた場合、寄生的な光吸収を引き起こす原因となるばかりでなく、ときには光損傷をも招くことがある。寄生的な光吸収の要因となる不純物の種類やそれらに基づく光吸収の発生機構に関しては、個々のレーザー結晶に関して個々の研究が一部で行なわれているが<sup>2,3,4)</sup>、系統的な研究は少ない。一方、GGG結晶の引上法による合成において、結晶がらせん状に変形して成長する現象を制御する観点からCa-SiやMg-Tiの組み合わせで不純物添加を行なっている報告<sup>5)</sup>があるが、結晶の光吸収による効果を利用したものと考えて良いであろう。

ガーネットの様に骨格が明確な結晶においては、価数の異なる陽イオンの導入は、恐らく点欠陥の形成を伴うものであることが想像される<sup>6)</sup>。この様な状況は、GGGを構成する3価の陽イオンに対して、不純物イ

オンの価数が大きいか小さいかによって、全く様相が異なると考えられる。その両者の状況を理解するために、代表的な不純物イオンとしてMgおよびSiを選び、これらを添加したGGGの単結晶を育成し、結晶成長に対する不純物の効果を成長界面に注目して観察すると共に、どの様な光学的特徴を示すか調べた。

添加量が少量であることと、集光式FZ法により結晶を育成することを考慮して、結晶原料全体に対してMgOまたはSiO<sub>2</sub>を特定量(23~430ppm)添加することとした。育成を行なったGGG結晶の添加物とその量については表5.1にリストした。2種の不純物の相殺効果を調べるために、同時添加も行なった。

単結晶の育成はキセノンアークランプを熱源とした集光式FZ法により行なった。原料は純度99.999%のGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(信越化学製)、99.999%のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(三菱マテリアル製)、99.99%のMgO(住友化学製)、および99.9%のSiO<sub>2</sub>(和光純薬製)の粉末を用いた。希望する結晶組成になるように原料を秤取・混合し、直径約8mmの棒状に加圧・成型して、1600°C、酸素ガス中

表5.1 分光透過率の不純物効果を調べるために作成したGGG単結晶

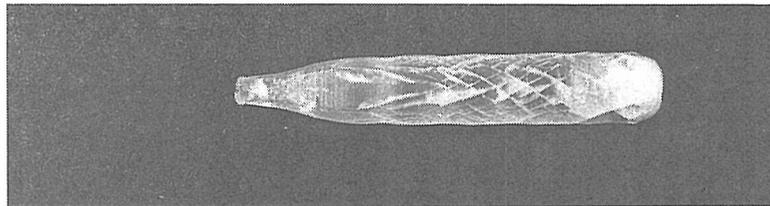
試料番号	添加不純物	添加量 (重量 ppm)	備考
GGG 890216*	SiO <sub>2</sub>	64	
GGG 890228*	MgO	60	
GGG 890307*	MgO	74	
GGG 890310*	SiO <sub>2</sub>	130	
GGG 890417*	SiO <sub>2</sub>	23	
GGG 890421*	SiO <sub>2</sub>	250	焼鈍で析出物
GGG 890427*	MgO	130	
GGG 890428*	SiO <sub>2</sub>	430	焼鈍で析出物
GGG 890509*	無添加		用いた原料の純度
	SiO <sub>2</sub>	4	
	MgO	1	
GGG 890518*	SiO <sub>2</sub>	190	
	MgO	190	実濃度 MgO 63 重量 ppm
GGG 890522*	SiO <sub>2</sub>	220	実濃度 SiO <sub>2</sub> 41 重量 ppm
	MgO	120	
GGG 890525*	SiO <sub>2</sub>	220	
	MgO	190	実濃度 MgO 42 重量 ppm
GGG 890526*	MgO	180	
GGG 890529*	MgO	320	

で焼結後は一般に無色であったが、比較的多量にMgOを添加した場合には薄い茶色を呈することがあった。これを原料とし、添加物のないGGGを種結晶（成長方位は $\langle 100 \rangle$ ）として単結晶合成を行なった。代表的な結晶を図5.1に示す。

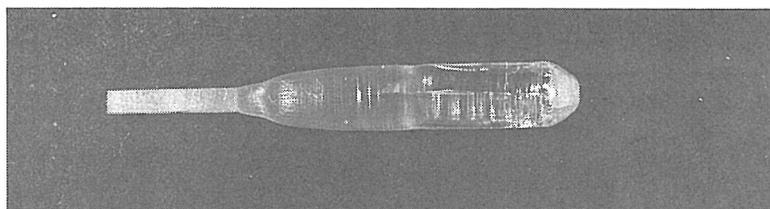
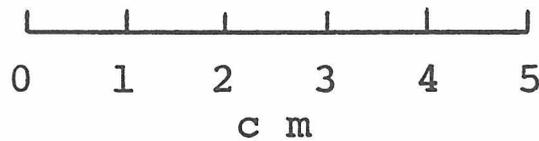
育成した結晶は、無添加の場合、割れが生じ易いことがこれまでも知られており、今回も観察されたが、

SiO<sub>2</sub>を添加した場合は割れの度合いが軽減され、MgO添加の場合には割れが殆ど生じないことが明らかになった。これは不純物の添加により結晶が硬くなったためとも考えられるが、下に述べる界面形状の変化による部分も小さくないと考えられる。

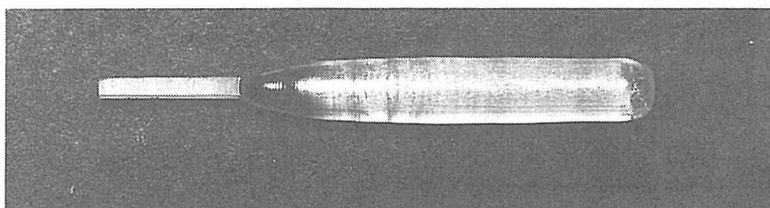
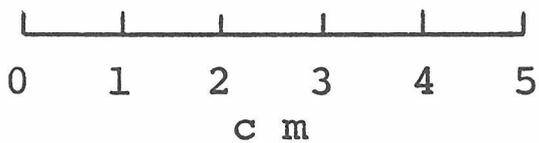
得られた結晶から、中心線を含む(110)面に平行な厚さ1mmの板（これは成長方向にも平行）を切り出



(a)



(b)



(c)

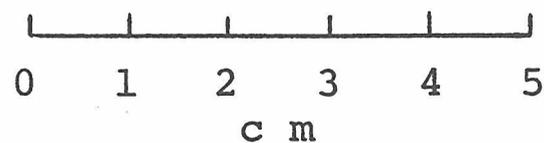


図5.1 FZ法で育成したGGG単結晶

(a) は $\langle 111 \rangle$ 方向に育成した無添加結晶。 $\{100\}$ 面に沿って割れが生じている。

(b) はSiO<sub>2</sub>添加 $\langle 100 \rangle$ 結晶。 $\{100\}$ 面の割れは少ない。

(c) はMgO添加 $\langle 100 \rangle$ 結晶。割れが見られない。

し、両面を光学研磨して、偏光顕微鏡により成長縞を観察した。これにより成長界面の形状を知ることができた。無添加の場合のGGG結晶の成長界面の形状を図5.2に示す。割合に大きな凸度(高さを半径で除したもの)が観察された。凸度は結晶の回転速度により若干変化する傾向がある。{211}面がファセットとして界面に現われている。ファセット部とその周囲との境界には大きな歪が存在することが知られており、これが結晶の縁に近い所に形成されるために結晶に割れが生じ易い結果になっているものと考えられる。SiO<sub>2</sub>を添加した結晶の成長界面の形状を図5.3に示した。この場合には凸度がかなり小さくなっており、{211}ファセットが形成される場所も、相対的に中心の方向に少し移動している。これに対しMgOを添加した結晶の成長界面は図5.4に示す通りである。凸度は無添加の場合より大きくなっており、ファセット形成部はかなり中心方向に移動している。またMgO添加の場合には結晶回転による界面形状の変化は殆ど見られなかった。

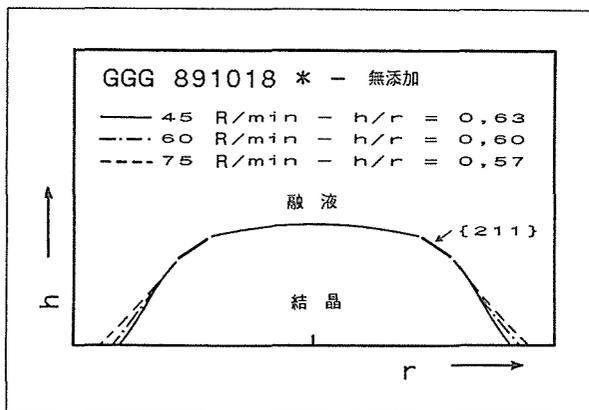


図5.2 GGG結晶の成長界面形状  
成長方向<100>

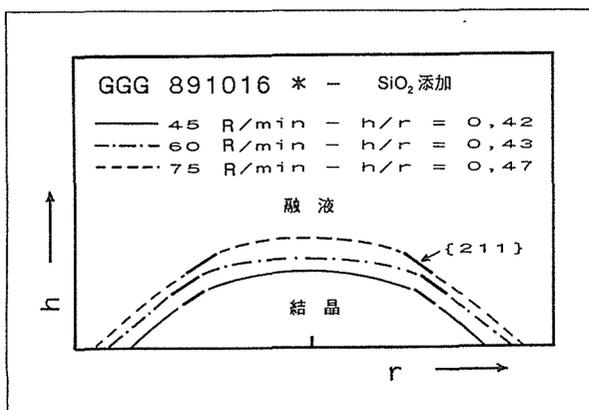


図5.3 SiO<sub>2</sub>添加GGG結晶の成長界面形状  
成長方向<100>

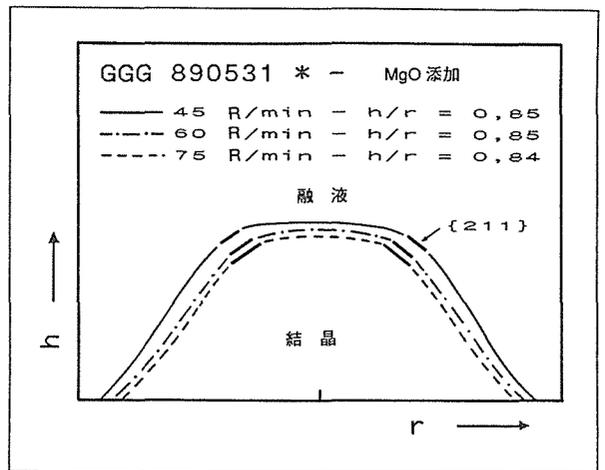


図5.4 MgO添加GGG結晶の成長界面形状  
成長方向<100>

## 5.2 不純物添加GGG結晶の分光透過率

育成した結晶を成長方向に垂直に切断して約3mm厚の試料とし、両面を光学研磨して中心部分の光吸収の波長依存性を測定した。測定には日立分光光度計U-3210を使用した。測定可能波長範囲は190-900nmである。測定に先立ち焼鈍操作を加えた。これは結晶育成後、育成中の炉内温度分布により生じたと考えられる歪を除去する目的で、ごく一般的に行なわれている操作である。焼鈍操作は1400℃で10時間かけて行なった。その際、空気、酸素、アルゴン、水素(窒素中に約10%)の4種類の雰囲気を使用した。また結晶の光吸収にはカラーセンターが関与していると考えられることから、その存在状況を強調してより多くの情報を得ることを期待し、焼鈍後の光吸収測定の後、さらに室温でキセノンアークランプによる照射を行なって、光吸収特性への影響を調べた。

図5.5は無添加のGGG結晶をアルゴン中で焼鈍した試料の光吸収特性である。37,000 cm<sup>-1</sup>近傍および32,000 cm<sup>-1</sup>近傍の吸収が特徴的である。これらの吸収帯の近傍を拡大して、焼鈍雰囲気の影響を比較したものが図5.6である。水素中の焼鈍が酸素欠損を生じて、カラーセンターを形成し光吸収を増大させるであろうことは比較的容易に想像できる。現実に37,000 cm<sup>-1</sup>付近の特徴的な3本の吸収ピークを含んだ幅広い吸収帯が現われている。しかしこれとは別に空気や酸素の場合に37,000-43,000 cm<sup>-1</sup>にわたる吸収が見られ、この吸収がアルゴンを雰囲気とした場合に最も小さいことは興味深い。なお、無添加のGGG結晶に各種雰囲気で焼鈍を加えた後ランプ照射した結晶には、いずれの場合にも24,000 cm<sup>-1</sup>に中心を持つ非常に幅広い吸収ピークの形成が見られた。一般にGGG結

晶は長時間光にさらすと薄茶色に変色するが、この吸収帯の形成に起因すると考えられる。

SiO<sub>2</sub>の添加はGGG結晶として酸素過剰になる効果を与える。図5.7に焼鈍雰囲気との比較を行なった結果を示す。無添加の結晶に存在した37,000-43,000 cm<sup>-1</sup>にわたる幅広い吸収は空気中での焼鈍では減少した。水素雰囲気の場合のみ、29,000 cm<sup>-1</sup>に中心を持つ幅広い吸収が新しく形成されている。これは無添加の場合の32,000 cm<sup>-1</sup>近傍を中心とするものに似た波数範囲をカバーするものであり、同じものであると考えられる。この吸収帯は測定の結果SiO<sub>2</sub>の添加量と共に増大することが明らかになった。また焼鈍後のランプ照射による24,000 cm<sup>-1</sup>の吸収帯形成は無添加の場合と同様であるが、これもSiO<sub>2</sub>の添加量と共に増大する傾向が見られた。

MgOの添加はGGG結晶として酸素欠損になる効果を与える。図5.8に焼鈍雰囲気との比較を行なった結果を示す。MgOの添加によって、水素雰囲気以外の焼鈍条件では37,000-43,000 cm<sup>-1</sup>の吸収帯が増大していることが観察される。この吸収はMgOの添加量

とともに増大する。興味あることは水素焼鈍の効果がこの欠陥の形成をある程度抑制していると思われることである。抑制された欠陥による光吸収はランプ照射により増大する現象が見られたことから、本質的に欠陥形成が抑制されたのではなく、水素の効果により欠陥の光吸収能が減じたと考えるべきかも知れない。水素による光吸収抑制効果はMgOの添加量とともに急激に減少する。実際MgO 180 ppm以上の添加により、他の雰囲気焼鈍した場合と差がなくなる。

興味あるもう一つの特徴は、アルゴン中で焼鈍した時の光吸収中心の生成傾向が最も少なかったことである。酸素分圧の影響以外に吸収発生の機構に関与する因子があることを示唆していると思われる。

以上の観察結果をまとめて見ると、表5.2のような結論になる。この結論を手にした結果興味をそそられることは、MgOとSiO<sub>2</sub>との同時添加によりどのような光吸収が観察されるか、と言う点である。同時添加でもSiO<sub>2</sub>が過剰に混入された場合の結果を図5.9に示す。結果はSiO<sub>2</sub>を単独で添加した場合(図5.7)と大差ない。またMgO過剰の場合の結果を図5.10

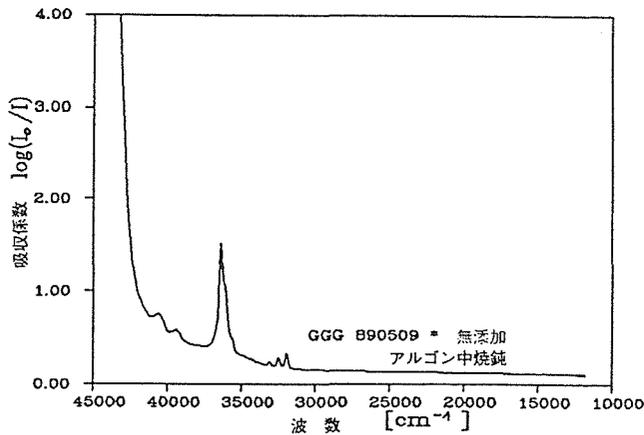


図5.5 無添加のGGG結晶をアルゴン中で焼鈍した試料の光吸収特製

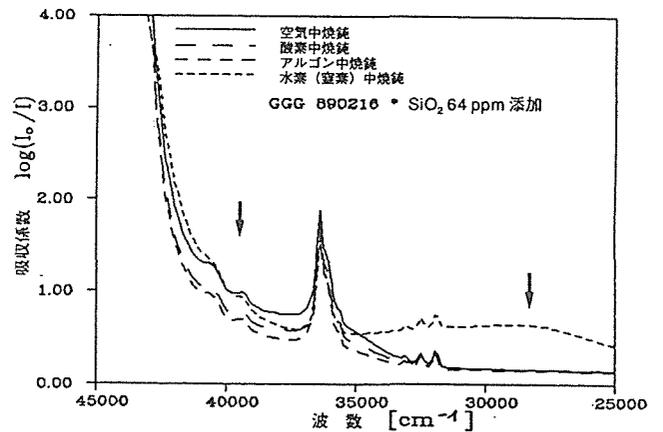


図5.7 SiO<sub>2</sub>添加GGG結晶の光吸収特製に対する焼鈍雰囲気の影響。

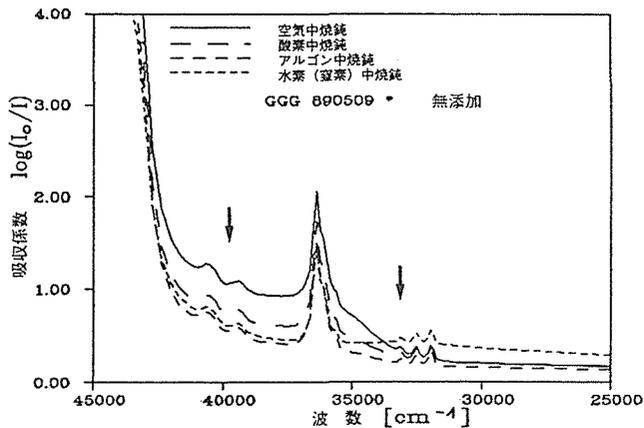


図5.6 無添加のGGG結晶の光吸収特製に対する焼鈍雰囲気の影響。吸収端近傍を拡大した。

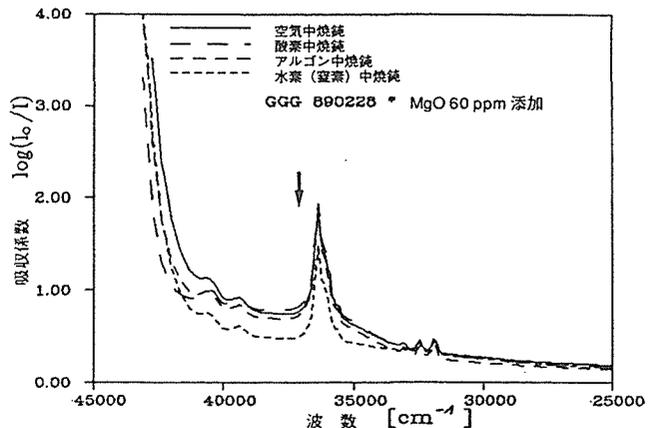


図5.8 MgO添加のGGG結晶の光吸収特製に対する焼鈍雰囲気の影響。

表 5.2 GGG 端結晶の分光透過率への SiO<sub>2</sub> および MgO の添加効果

焼鈍雰囲気	SiO <sub>2</sub> 添加 GGG	MgO 添加 GGG
水素/窒素	29,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯増大 ランプ照射で 35,000 cm <sup>-1</sup> に吸収帯	37,000-43,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯減少 ランプ照射で同上吸収帯増大
酸素	37,000-43,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯やや減少 ランプ照射で 23,000 cm <sup>-1</sup> に吸収帯増大	29,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯なし 37,000-43,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯増大
空気	37,000-43,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯やや減少 ランプ照射で 23,000 cm <sup>-1</sup> に吸収帯増大	29,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯なし 29,000 cm <sup>-1</sup> の吸収帯なし

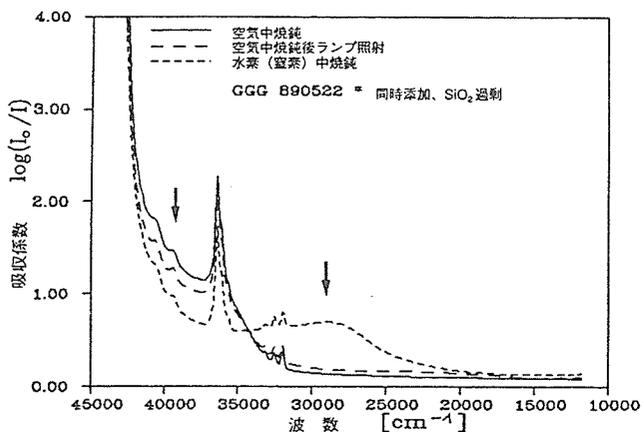


図 5.9 SiO<sub>2</sub> と MgO を同時に添加した GGG 結晶の光吸収特製に対する焼鈍雰囲気の影響。SiO<sub>2</sub> 過剰添加の場合である。

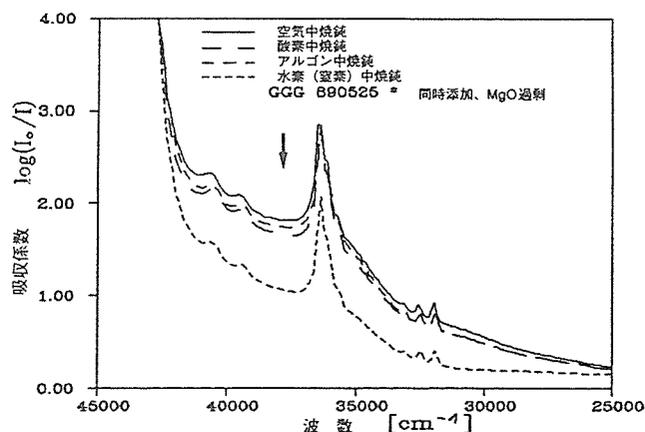


図 5.10 SiO<sub>2</sub> と MgO を同時に添加した GGG 結晶の光吸収特製に対する焼鈍雰囲気の影響。MgO 過剰添加の場合である。

に示したが、この場合も MgO 単独で添加した場合 (図 5.8) と同様である。つまりガーネット結晶において MgO と SiO<sub>2</sub> とは補償関係にあることが明らかである。

### 参考文献

- 1) W. Tolksdorf and Welz, Landolt-Boernstein **12** C.
- 2) K. Mori, Phys. Stat. Solid. (a) **42** (1977) 375.
- 3) T. Masumoto and Y. Kuwano, Japan. J. Appl. Phys. **24** (1985) 546.
- 4) J. Kvapil, B. Perner and B. Manek, Kris. Technik **10** (1975) 529.
- 5) C. D. Brandle, V. J. Fratello, A. J. Vlentino and S. E. Stokowski, J. Crystal Growth **85** (1987) 223.

## 6. 結晶育成技術の展開

### 6.1 メルト支持板を用いた酸化物単結晶育成法

#### 6.1.1 はじめに

第13研究グループでは、これまで集光加熱式フローティング・ゾーン (FZ) 法を用いて数多い種類の酸化物単結晶を育成してきた<sup>12)</sup>。本方法は、材料の構造や特性を評価する目的で実験室レベルの大きさを持つ単結晶を育成する際には簡便な手法として採用されてきた。特徴としては、容器を使用しないため容器からの汚染が防げる事、容器による育成雰囲気制限が無い事、容器と反応しやすい材料の育成を可能にする事、ゾーンレベリングの応用で特定成分を育成方向に均一添加できる事などが挙げられる。また同じくゾーンレベリングの原理を用いてイットリウム鉄ガーネット (YIG) などの分解溶融化合物も育成できる。その際、融液組成は結晶組成と異なり、特定の成分が溶媒として含まれているような組成の融液を利用したFZ法を溶媒移動浮遊帯域法 (TSFZ法) と呼んでいる<sup>3)</sup>。

しかしながら、集光加熱FZ法では溶融帯の保持は融液の表面張力だけに依存しており、ゾーン長を長くし過ぎると融液が垂れてしまう。また、わずかな振動、原料棒の不連続的な融解、原料棒と結晶の先端同志の接触などにより融液が垂れ落ちる事も頻繁に生じる。さらに、加熱光に対して透明な物質も育成が困難である。通常、透明な結晶でも融液状態では赤外光を吸収するため、一旦融解すると加熱が著しく促進され、ゾーン長の制御が難しい。同時に、固液界面の形状も凹になりやすく、中央部に欠陥が濃集しやすい<sup>4)</sup>。

以上のような問題から、なんらかの対策が望まれていたが、その一つとしてメルト支持板の利用を考案した。これは、融帯の中間位置に穴のあいた白金板を置き、原料の融解側の融液 (上方) と結晶が析出する側の融液 (下方) を隔てている。融液は上方から下方へ支持板の穴を通じて移動する。この方法を用いて、従来法では育成できなかった定比に近い組成を持った  $\text{LiNbO}_3$  と  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  単結晶育成が行なわれ、その結果についてここで述べる。

#### 6.1.2 メルト支持盤を用いた $\text{LiNbO}_3$ 単結晶育成後述するように、 $\text{LiNbO}_3$ (略称 LN) は Li/Nb

比に関して不定比性を示す。この不定比は Nb 過剰側にだけ広がっており、Li 過剰の組成は存在しない (図 6.2.3 参照)。このような場合、一致溶融組成は Nb 成分過剰側に位置し、通常 CZ 法で育成され市販されている LN も定比よりは Nb 成分過剰となっている。光学的な特性などは結晶の Li/Nb 比に強く依存している。それらの特性の不定比組成依存性あるいは、精確な結晶構造の解析にも定比に近い組成の LN 単結晶を育成する必要がある。定比に近い組成の LN は Li 成分過剰の融液と平衡共存するので、Li 成分過剰の融液から TSFZ 法で LN 単結晶を育成した。

LN 結晶を集光加熱式 FZ 法で育成する試みは、すでに報告されている<sup>5)</sup>。そこでは、十分な強度をもった原料焼結棒が作成されないため FZ 法による育成は成功していない。LN を集光加熱 FZ 法で育成する際に、困難をもたらす原因が 3 点ある。まず、LN 粉末は高温で加熱すると異常粒成長を起こし焼結がしにくい点、また焼結棒を原料棒として使用しても、融液近傍の高温域でやはり異常粒成長が起こり融解がきわめて不連続になる点、さらに透明結晶のために融液帯長を制御する事が難しい点等である。本研究では、原料粉末を長時間ボールミルで粉碎混合させ、粉末の粒を細かくし、また加熱温度も 1050 °C と低くすることで原料棒としては充分の強さをもった焼結体を得ることができた。しかし、育成中に原料棒が加熱されるために起こる異常粒成長の問題、融帯長の制御の問題などは依然残されている。

【支持板の構造】これらを克服する目的でメルト支持板を使用した。図 6.1 に集光加熱式イメージ炉中に支持板を用いた概略を示してある。図では、支持板以外に、育成された結晶が急冷されないよう、また固液界面を融液に対し凹にならないようアフターヒーターを使用している。図 6.2 は白金製支持板の構造を示している。支持板は厚さ 0.3 mm、9~14 mm 径の円盤状で、太さ 0.5 mm の白金線 4 本と溶接されている。支持板には 4~7 個の穴 (径 0.2~0.5 mm) がある。育成に際しては、この白金線に電流を通し、発熱させる。支持板では電気抵抗が低いので白金線ほど発熱せず、原料を融解する主加熱源はあくまでも集光加熱になっている。しかし、白金線に電流を通さないと、白金線から

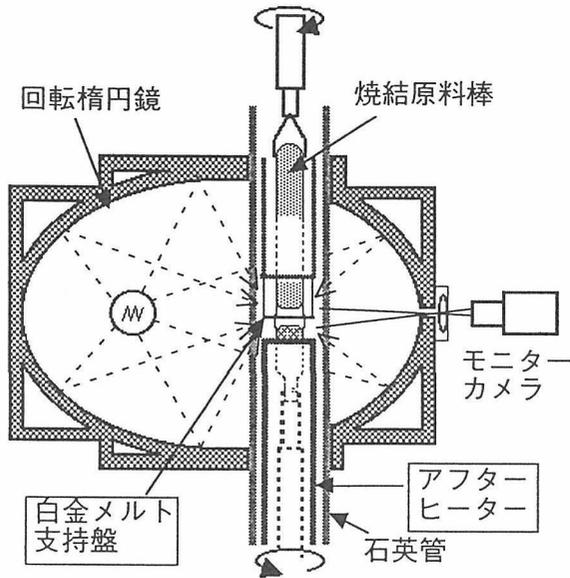


図6.1 メルト支持板とアフターヒーターを装備した集光加熱式FZ法の概略図

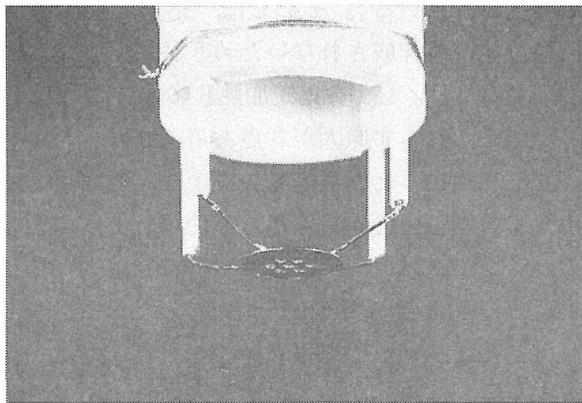


図6.2 白金製支持板の構造  
支持板は厚さ0.3ミリ、9~14ミリ径の円盤状

の熱の逃げにより融液は固化される。したがって、電流を流しても白金支持板は融液の保持に対して役に立ち、加熱源とはなっていない。

【育成手順】育成では、まず支持板を最も集光される焦点に水平に保持する。次に、TSFZを行なうための融液形成焼結ペレットを支持板の上に置く。(定比に近い組成のLNを育成する場合にはLi成分過剰融液を形成するための焼結体を用意する。)ここで、ランプ出力を上げて、焼結ペレットが融解すると、融液は支持板の穴を通じて下方に垂れ下がる。そこで、種結晶と接合し、支持板の下方で融液帯を形成する。一方、原料棒(育成する結晶と同じ組成)を支持板近くまで接近させ、その先端が融解したところで支持板に接合させ、支持板の上方にも融液帯を形成する。支持板の上下両側に適量の融液帯が形成され安定したところ

で、FZ法の常法と同様に上下シャフトを回転させながら下方に移動させ、結晶を育成する。育成速度は、一致溶融組成の場合毎時1~2mm、非一致溶融組成では毎時0.5~1mmとし、上下シャフトの回転は20~30rpmであった。雰囲気としては窒素中で育成し、育成後の徐冷は酸素ガスを流しながら行なった。

図6.3は定常状態で育成している際の支持板近傍の様子で、この方法で育成されたLN単結晶が図6.4である。育成結晶の径は支持板の径と同サイズにした時もっとも安定で、ここでは最大14ミリ径の単結晶が得られた。これは、通常の集光加熱FZ法で育成される結晶よりも一回り大きい。また、成長固液界面の形状はほとんど平坦であった。表6.1では、本方法で原料棒と融液の組成を変化させ、Li/Nb比を制御して育成したLN結晶の格子定数、キュリー温度をまとめている。また、同様の手法で、特定成分を添加したLNの単結晶も育成した。特にスカンジウムを添加したLN結晶では、耐光損傷性に優れている事が認められた<sup>6,7)</sup>。

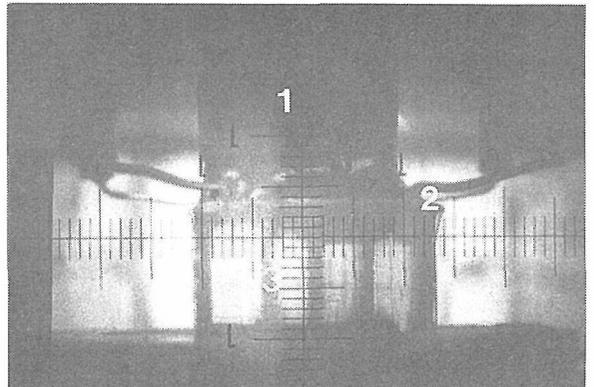


図6.3 定常状態で結晶育成している際の支持板近傍の様子

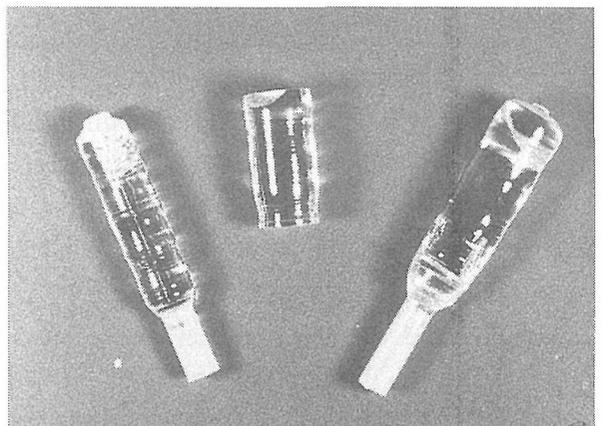


図6.4 メルト支持板を用いた方法で育成されたLN単結晶

表 6.1 育成した LN 単結晶の組成条件と物質定数例 (格子定数, キュリー温度)

試料	原料棒組成%		溶媒組成%		溶媒量 g	格子定数 (Å)		キュリー 温度 °C
	Li <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	
A (化学量論比)	50.0	50.0	60	40	0.57	5.148	13.857	1198
B (一致溶融)	48.5	51.5	不使用		—	5.150	13.865	1145
C (Nb 成分過剰)	47.0	53.0	40	60	0.57	5.153	13.874	1090

### 6.1.3 メルト支持板を用いた BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶育成

$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (略称 BBO) は、優れた非線形光学特性を有することが見いだされ、近年注目されてきた材料である<sup>8)</sup>。この材料は真空紫外域 (0.19 ミクロン) まで透明で、レーザー光に対して大きな破壊しきい値を示すことから、レーザー光の紫外域までの波長変換を高効率で行なえる機能をもっている。融点は約 1100 °C であるが、高温相 ( $\alpha$  相) と低温相 ( $\beta$  相) の転移点が約 930 °C にあり、 $\beta$  相が対象中心を持たず非線形光学活性を示す。したがって従来は、フラックス法などで結晶を育成しているが、包有物などの欠陥も多く高品質結晶は入手しにくい。

ところが、最近直接に融液から固化させても、条件によっては準安定相である  $\beta$  相が析出することが分かり、引上げ法でも  $\beta$  相の単結晶が育成できることが示された<sup>9)</sup>。このように  $\beta$  相を直接融液から育成する場合には、融液の構造とも関連しており、 $\beta$  相として結晶性の良い原料を使用する事、融液を必要以上に加熱しない事などが条件となっている<sup>9)</sup>。現実には、このような条件を遵守しても、再現性よく大型の単結晶が育成されとも限らず改善すべき点は多い。

ここでは、集光加熱式 FZ 法にメルト支持板を用いた手法を採用して BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶の育成を行なった。BBO は前述しているように、きわめて透明度の高い結晶で、従来の集光加熱 FZ 法では原料棒を融解することが不可能であった。しかし、原料の一部を支持板上に置き、ランプ出力、アフターヒーター出力、支持板への出力を上げると融解し、安定した融帯を形成することができた。

原料としては、BaCl<sub>2</sub> と H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> を共沈させ、仮焼して得た  $\beta$  相 BBC の粉末を使用した (NEC 桑野氏らの協力による)。原料棒は原料粉末を 3 kg/cm<sup>3</sup> の静水圧下で成形した後、約 900 °C で焼結して作成した。原料棒の太さは 6 ~ 8 mm であった。支持板の直径は 8 ~ 12 mm のものを使用した。育成速度は毎時 2 mm で、結晶の回転数は 10 ~ 20 rpm とした。

下方シャフトには、種結晶あるいは径 2 ~ 3 mm の白金ロッドを固定した。実験では、種結晶を用いるよりも白金ロッドを種代わりに使用した方が、多結晶化せ

ずに結晶育成が行なわれた。育成された結晶の例が図 6.5 に示されている。白金ロッドの 1 ~ 2 mm 先で単結晶化されている。単結晶として育成された結晶相は X 線回折で  $\beta$  相であることが確かめられた。また白金ロッドを使用しても結晶が育成されていく方位はほとんど一定で、a 軸に近い方位であった (図 6.6)。これは、引上げ法で白金ロッドを種結晶代わりに使用すると c 軸に沿って成長するのとは異なる傾向である。

図 6.7 は、育成された結晶に YAG レーザーからの赤外光 (波長 1.06 ミクロン) を照射したときに、結晶が緑に輝き、レーザー光の第 2 高調波が発生している事を示している。これらの結果から、メルト支持板を使用した集光加熱 FZ 法が、BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の低温相を直接融液から育成する方法として有効であることが認められた。

### 6.1.4 考察

本方法に類似した手法で、融液帯内に板状の白金ヒーター等を使用して加熱する方法がある。これは融液帯内ヒーター加熱法とも呼ばれ、白金板の電気抵抗による発熱あるいは、高周波誘導による発熱を熱源としている。この手法で T S F Z を行い通常の F Z 法よりもやや大口径の CaCO<sub>3</sub> の育成も試みられている<sup>10)</sup>。また、この方法の一変形として、原料をベルヌーイ法のように粉末の形状で供給する方法 (引き下げ法) では、CaWO<sub>4</sub> 等の育成も試みられている<sup>11)</sup>。これらの方法では、通常の F Z 法よりも融液が垂れにくくなり、直径 20 ~ 30 mm の結晶育成が可能となっている。

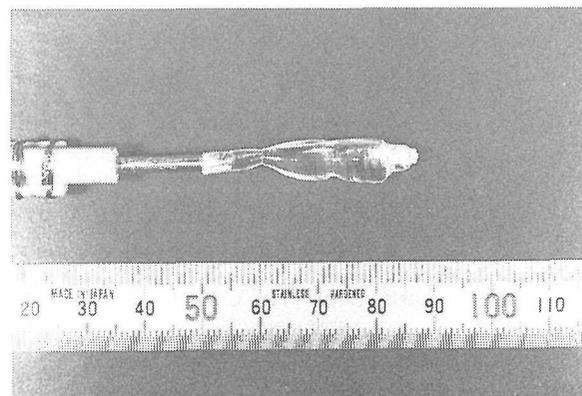


図 6.5 メルト支持板を用いた方法で育成された  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶

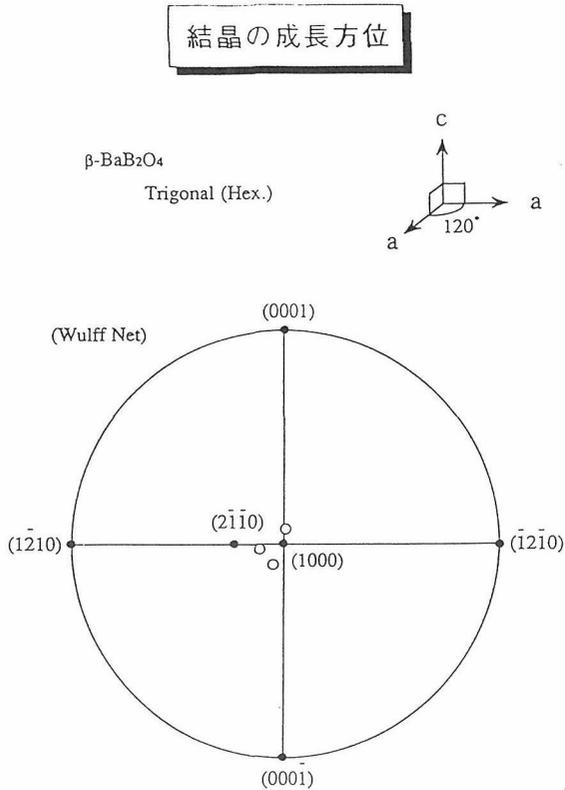


図 6.6 白金ロッドを種結晶代わりに使用した場合の結晶育成方位

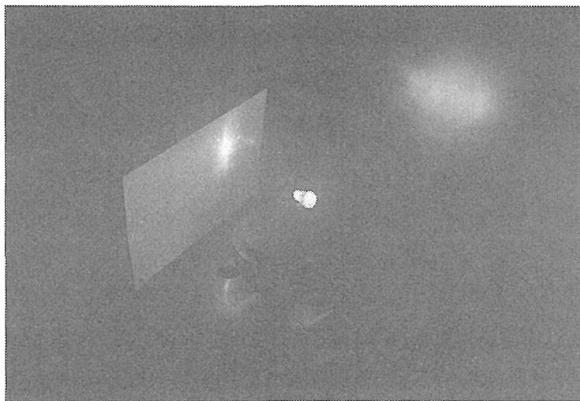


図 6.7 育成された BBO 結晶に YAG レーザーを照射し、緑色の第 2 高調波が発生している様子

本方法では、熱源はあくまでもハロゲンランプからの集光による。図 6.8 には、ランプ出力一定、アフターヒーター出力一定とした条件で、白金支持板に流す電流値を変えた時の支持板中央近傍の温度変化を測定した結果である ( $z$  は支持板からの距離)。結果は、16 A 以上でわずかに  $z = 0$  において温度が上昇するが、ほとんど変わらず、白金板は熱源でない事がわかる。

この違いは、 $BaB_2O_4$  の育成で  $\alpha$  相が析出するか  $\beta$  相が析出するかという点に影響を及ぼしている。前述したように、 $BaB_2O_4$  を引き上げる場合、長時間高温を保つと  $\alpha$  相が析出しやすくなる。高周波誘導加熱で白金板をヒーターとした場合も、育成された結晶は  $\alpha$

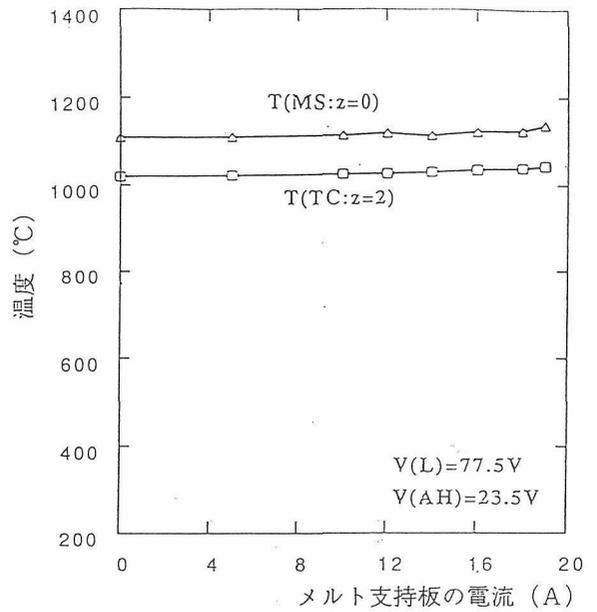


図 6.8 メルト支持板を通す電流値を変えた場合の温度変化

相と  $\beta$  相の混合になり易い。白金板自身がヒーターの役割を果たすと、ヒーターと接している部分の融液は相当高温になる。融液は白金板の小孔を通り抜けて結晶側に移動するから、一旦融点よりもかなり高温とならざるをえない。融液が高温化されることにより  $\alpha$  相が析出しやすくなると推察される。これに対し、支持板法では白金板自身はヒーターではなく、集光により加熱された周囲の融液と温度的には大差ない。また、アフターヒーターの使用などで、温度勾配も緩く設定できる。したがって、本方法では白金板をヒーターに使用する程、融液は高温とならないために  $\beta$  相だけの析出が可能となっていると考えられる。

### 引用文献

- 1) 木村茂行, 北村健二: 固体物理 55 (1986) 579.
- 2) S. Kimura, K. Kitamura: J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1440.
- 3) S. Kimura, I. Shindo: J. Crystal Growth 41 (1977) 192.
- 4) K. Kitamura, S. Kimura, K. Watanabe: J. Crystal Growth 57 (1982) 475.
- 5) S. Kawakami, E. Ishii, A. Takahashi, A. Tsuzuki, T. Sekiya, Y. Torii: Chemistry Letters, (1986) 691.
- 6) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura: J. Crystal Growth 121 (1992) 522.
- 7) J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2156.

- 8) C. Chen, G. Lin: Ann. Rev. Mater. Sci., **16** (1986) 203.
- 9) 古宇田光, 桑野泰彦: 結晶成長学会誌 **17** (1990) 269.
- 10) J. J. Brissot and C. Belin: J. Crystal Growth **8** (1971) 213.
- 11) 武居文彦, 高須新一郎, 牛島次三郎, 桜井守: 東芝レビュー **24** (1969) 1507.

## 6.2 不定比組成制御を目的とした二重つぼ引上げ法

### 6.2.1 はじめに

酸化物の不定比（ノンストイキオメトリー）は大別して2種類に分けることができる。それは、陽イオンと酸素イオンの構成比に幅がある場合（狭義での不定比）と、複酸化物に見られる2種以上の陽イオン同志の比に幅がある場合である。したがって、厳密に言えば、組成の幅に大小の差こそあれ、すべての酸化物において不定比性があると言える。多くの教科書では、前者だけを不定比とし、後者を固溶体として取り扱っている。しかし、現在応用されている多くの酸化物単結晶材料が、多成分系の中間化合物であることから、結晶成長あるいは単結晶育成と物性制御という観点では、後者の組成幅を制御する事に重要な意味がある。したがって、本章では後者の不定比だけを取り扱う。

近年、酸化物単結晶材料の不定比組成と物性の関係を制御することによって、各種望ましい物性を発現する試みが主に光学、磁気光学、その他の分野で注目されてきた。これは、結晶の原料や育成過程における高純度化が進むにつれ、従来から不純物に起因していると考えられてきたいくつかの結晶特性の変動が、不定比組成に依存していることが明かになってきたことにもよる。特に不定比が問題とされるのは、定比組成からのずれが結晶の欠陥濃度と関係している系で、わずかな組成の変化量が物性に大きく影響することが多く、組成の制御が各種素子の設計開発にとって重要となっている。また、物性への影響だけではなく、単結晶の均一性などの品質の面からも、この不定比が問題として取り上げられている<sup>1)</sup>。

ここでは、ガーネットやニオブ酸リチウムにおける不定比組成の特徴をまとめ、それを制御する目的で考案された二重つぼ引上げ法について述べる。

### 6.2.2 各材料における不定比の例

#### a. ガーネットの不定比

ガーネットは結晶系が等軸晶系に属し、一般に  $\{A\}_3[B]_2(C)_3O_{12}$  という化学式で表される。ここで  $\{$  ,

$\}$  ,  $( )$  は、それぞれ結晶構造中酸素8個に配位された12面体配位サイト、6個に配位された8面体配位サイト、4個に配位された4面体配位サイトを表しており、これらのサイトは様々な陽イオンで占められる。種々の応用に使われている希土類ガーネットでは、通常、12面体サイトを3価の希土類元素イオンが占め、残りのサイトを3価の Ga, Al, Fe イオン等が占めている。

例えば、 $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGGと略称) は磁性鉄ガーネット膜の基盤材料として使用されているが、Gdは12面体サイトを占有し、Gaは一部が8面体サイトを、残りが4面体サイトを占有している。しかし図6.9で示されている  $Gd_2O_3-Ga_2O_3$  系の相図から分かるように、融液と共存するような高温域で、GGGはある組成領域を持っている<sup>2)</sup>。この幅を持つ組成は、8面体サイトの一部がGdイオンによって占められることによる広義での不定比組成である。Gaイオンが12面体サイトを占める確立は極めて低いので、GGGの不定比組成領域は、定比組成よりもGd成分過剰側にだけ広がっている。これを化学式では、 $\{Gd\}_3[Ga_{1-x}, Gd_x]_2(Ga)_3O_{12}$  と表現でき、 $x$ の値は-0.001から+0.15まで変化すると報告されている<sup>3)</sup>。また、このようにGd成分側にだけ組成が広がっていると、一致溶融組成も化学量論組成よりもGd成分過剰側にシフトしている。GGGの一致溶融組成では $x$ は0.015程度である<sup>4)</sup>。

このような不定比は、8面体サイトにおけるGaイオンのGdによる置換によるもので、両イオンとも3価であることから酸素イオンあるいは陽イオン欠損な

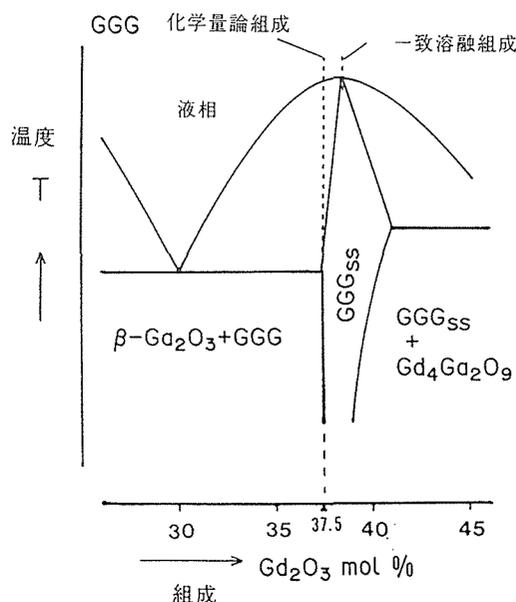


図6.9  $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ 系におけるGGG近傍の相図<sup>1)</sup>

どの欠陥は伴っていない。したがって、不定比はGGGと仮想的なガーネットである  $Gd_3Gd_2Ga_5O_{12}$  との間固溶体ととらえることもできる。しかし、この組成幅は、結晶の格子定数に大きな影響を与える。特に、GGGのように基板材料としての応用を目指した場合には、結晶育成において  $x$  の値を厳密に制御しなくてはならない。Carruthers<sup>3)</sup> らによるとGGGの格子定数  $a_0$  (nm) と定比からのずれ ( $x$ ) の関係を下式で表わしている。

$$a_0 = 1.2376 [1 + \{ (r(Gd^{3+}) / r(Ga^{3+})) - 1 \} (x / 20)]$$

ここで、 $r$  は各陽イオン半径を表わす。実際に均一な格子定数を有する単結晶を育成するには、一致溶融組成を使い、またGa成分の蒸発なども考慮にいれている。

図6.10は希土類ガーネットの8面体サイトで置換するイオンと格子定数に対する影響を示している。横軸は置換するイオンとGaやAlイオンとの半径差で、縦軸は当該サイトの1%を置換した時に、純粋あるいは定比のガーネットの格子定数差を表わしている。図中黒丸はGaやAlを添加成分としてのFeやCrで置換した例を、黒四角は12面体サイトの希土類イオンが8面体サイトを置換した例を表わしている。図では後者の不定比による格子定数への影響が、不純物等による影響よりもはるかに大きい事を表わしている。

融液から結晶を育成する限り、このような不定比は原料を高純度化しても避ける事はできない。また、単に一致溶融組成から単結晶を育成しても、不定比成分濃度(GGGでいえば8面体サイトを占めるGdイオンの濃度)は、不純物と同様に結晶の成長条件に依存している。従って成長条件が変動すれば不定比成分濃度変動は成長縞として現れ、成長機構の異なるファセッ

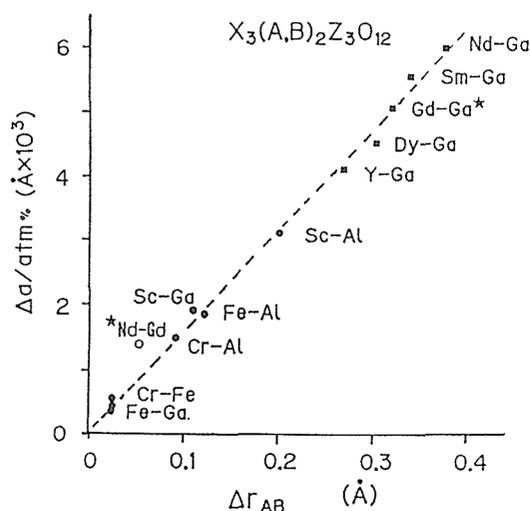


図6.10 不純物または不定比成分による希土類ガーネットの格子定数への影響

トとオフ・ファセット領域間に現われる格子不整合も、両領域における不定比成分濃度の差に原因がある<sup>1,5)</sup>。均一組成の単結晶を得るには、これらの不定比組成変動も制御しなくてはならない。

#### b. $LiNbO_3$ (ニオブ酸リチウム) の不定比

$LiNbO_3$  (略称LN) は、表面弾性波フィルタの基板材料として広く実用化されている他、近年電気光学効果あるいは非線形光学効果を利用した光デバイス材料の主力としても開発されている酸化物結晶材料である。これらの結晶の定比からのずれについては、古くはLerner<sup>6)</sup> やCarruthers<sup>7)</sup> による相図の研究、物性と不定比組成の関係においては、Peterson<sup>8)</sup> によるNMRの研究<sup>9)</sup>、O' Bryan<sup>10)</sup> によるキュリー温度の測定<sup>9)</sup> があり、更にScott<sup>10)</sup> によるラマン法を用いた研究の報告がある。比較的広い不定比による組成幅を持ち、不定比組成と物性の関係がある程度はつきりしている例である。

上記の化合物は、図6.11に示されているように  $Li_2O-Nb_2O_5$  擬二元系の中間化合物である。相図から言えることは、固相の組成領域がガーネットと同様に、どちらか一方の成分側にだけ広がっていることで、 $LiNbO_3$  ではNb成分過剰側に不定比組成が広がっている。これは高温域において過剰なNbイオンが、結晶中のLiイオンサイトを占めてしまうのに対し、LiイオンはNbイオンサイトを占める確率が低いことに起因する。この際、1価のLiイオンを5価のNbイオンが置換するため陽イオン欠損を生じて電気的中性を保っている。ここで、Liイオンサイト、あるいはNbイオンサイトのどちらかに空位ができるかは、依然議論的であり詳細は8.2章を参照されたい<sup>11-14)</sup>。一方、相図からもわかるように、一致溶融組成は化学量論組成よりもNb成分過剰側にシフトしている。単結晶を引上げ法で育成する場合、この一致溶融組成を使うが、LNではモル比  $Li_2O : Nb_2O_5$  がおよそ48.5 :

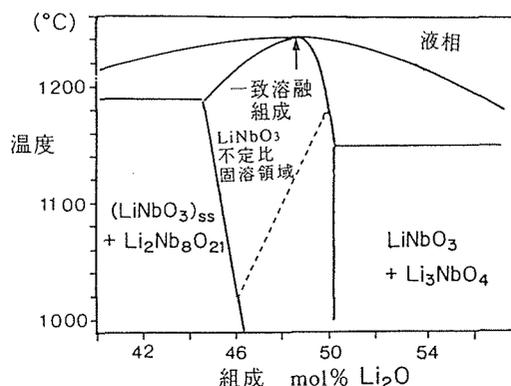


図6.11  $Li_2O-Nb_2O_5$ 系における  $LiNbO_3$  近傍の相図<sup>4)</sup>

51.5に一致溶融組成がある。この組成では、4～6%の陽イオン欠損がLiあるいはNbイオンサイトに存在していることになり、非常に高い欠陥密度を有している。しかも、この過剰なNb成分は、結晶へ取り込まれる様子あるいは特性に及ぼす影響も不純物と類似しており、結晶中の屈折率変動や光吸収の原因となっている。

### 6.2.3 不定比組成を制御する酸化物単結晶育成

不定比組成は通常高温域で広がっているため、融液から育成するような場合、析出する結晶の組成は融液組成に依存している。図6.12はLiNbO<sub>3</sub>を例に融液と結晶の組成関係を示している。ここで、一致溶融組成は曲線上の一点に過ぎない。しかし通常の引上げ法などで不定比組成を示す化合物を育成する場合、融液組成が一致溶融組成からずれていると、固化が進むにつれ結晶の組成は一致溶液組成から、より離れてしまう(図6.13参照)。

一般的に結晶特性は不定比組成に強く依存している

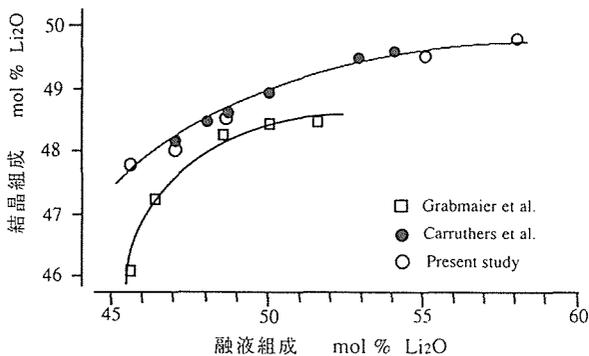


図6.12 LiNbO<sub>3</sub>単結晶育成における融液と結晶の組成関係

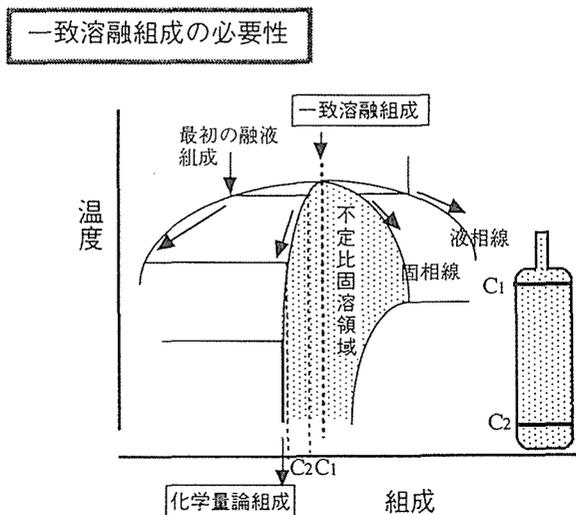
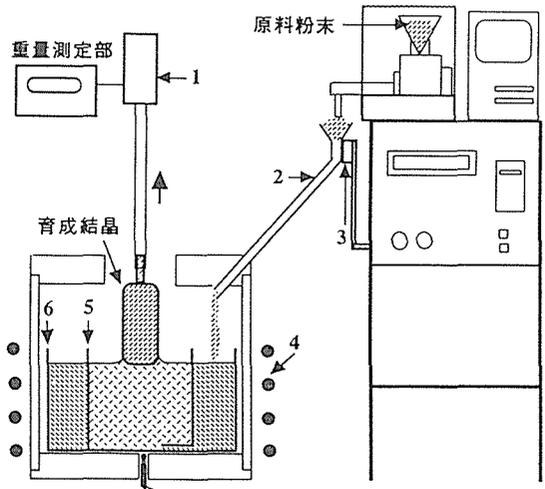


図6.13 引上げ法における非一致溶融組成からの育成と組成の変動

ので、このように生じた組成不均一は、特性の信頼性を損なう。したがって、不定比を示す化合物を融液から育成する場合には、一致溶融組成をどう見なすかが最も重要な課題となっている。

しかし前述したように、一致溶融組成ならば特性がよいとは限らず、その材料が有する幅のある特性の一つに過ぎない。応用を考慮して、不定比が形成する欠陥密度を特定の値に制御した均一組成の単結晶を必要とする場合も生じる。これには、特定の固溶体組成を持つ均一単結晶を得ると同じ方法が適用され、一つの例として二重のつぼを用いた引上げ法を考案した。その原理が図6.14に示されている。ここでは、内側のつぼの底に外側のつぼから内側に通じるパスが設けられており、内側のつぼの融液から結晶が析出した量だけ、外側のつぼに原料が供給され、外側から内側へ融液が移動するシステムとなっている。例えば、ニオブ酸リチウムにおいて化学量論に近い組成の単結晶を育成する場合には、内側のつぼの融液組成をLi成分過剰とし、外側融液を化学量論組成にする。内側のつぼの融液から化学量論比に近い結晶が析出するが、結晶化した量だけ外側のつぼに化学量論組成の粉末原料を供給する。このように結晶の析出量と原料供給量にバランスを保たせる事により、化学量論組成の大型結晶が育成できる。このような方法は、必ずしも新しいものではなく、従来より類似した方法が数多く試みられ<sup>15)</sup>、一部シリコン単結晶育成で実用化されているものの、酸化物単結晶育成では普遍的な手法には至らなかった。しかし、関連技術の開発が、かつて試みられ

2重のつぼ回転引上げ 単結晶育成装置 自動原料供給装置



1.ロードセル 2.白金管 3.ピエゾ振動器  
4.SiC発熱体 5.内側のつぼ 6.外側のつぼ

図6.14 原料の連続供給装置を備えた二重のつぼ引上げ法の概略図

た手法を再び挑戦可能とする例は多い。現在の引上げ法では、ロードセルを用いて逐次結晶の重量増をセンサーしながら育成結晶の径をプログラム自動制御する事がかなり普及して、原料供給量を設定しやすい。そこでプログラム制御しながら連続して原料粉末を供給する装置を開発した。

本研究では、直径5 cmの不定比を制御したニオブ酸リチウム単結晶を育成するため、二重のつぼとして80ミリ径45ミリ高の内側白金のつぼ、120ミリ径40ミリ高の外側白金のつぼを使用した。外側の融液が内側に流れ込むよう、内側つぼの底には径2ミリの白金チューブが溶接してあり、つぼの側壁にある穴と通じている。初期の融液を形成する場合には、内側つぼ内に、析出させたい結晶組成と平衡共存する融液組成の原料(A)を仕込み、外側には析出する結晶組成の原料(B)を仕込む。図6.15に二重のつぼと最初の原料仕込の様子を示している。

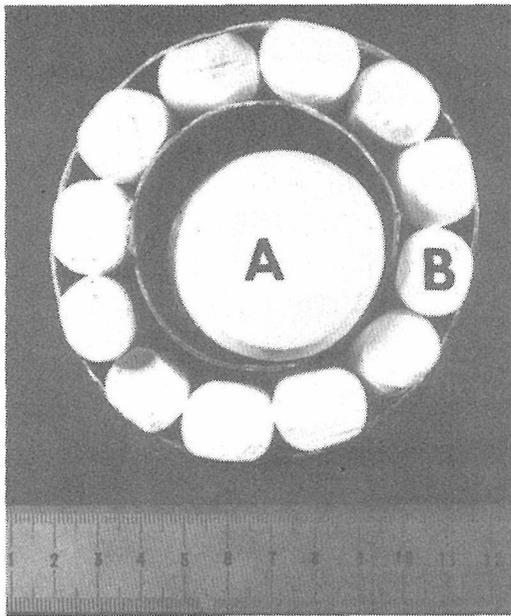


図6.15 二重のつぼ法において異なる組成の原料を二重のつぼに充填した状態

原料粉末の連続自動供給システムは、容器(ホッパー)中の原料をスクリーモーターでかき出す原理を応用している。図6.16に開発した装置の原理を示している。原料の入った容器は電子天秤上に装備し、総重量を毎秒モニターしている。スクリーモーターでかき出されて失われた重量と設定値が一致するようモーターの駆動速度が制御されている。かき出された原料粉末は白金管を通して、外側のつぼに落下させるが、その際に白金が高温になり粉末と付着することを防止するために、管はピエゾ振動器で振動している。

酸化物でしかも融液と結晶組成が異なる場合は、成長速度が遅いので、毎時供給する量も微量である。そこで、供給精度は、毎時2 gに設定して誤差が1~2%程度であることが望まれる。本研究での試作機は、粉末の状態により精度が依存している。図6.17では、1000℃で仮焼した粉末(上図)と、更に高温で粒成長させて顆粒状にした原料(下図)を供給する際の精度を比較している。仮焼した粉末では、粒径が細かく付着しやすく、供給量を毎時2 gに設定しても10分毎のサンプリングでは最大8%程度の変動がでる。(ただし、1時間平均にすれば誤差は2%以下に収まっている。)

これに対し顆粒状の原料では、10分毎のサンプリングでも変動は2%以下となっている。連続供給をスムーズに行なうためにも原料粉末の状態制御が重要である事がしめされている。

このシステムを使用し、実際に育成した化学量論組成に近いLN単結晶の例を図6.18に示している。育成炉としては抵抗加熱発熱体を使用し、育成速度は毎時0.5~0.8ミリ、回転速度は毎秒10回転以下とした。育成された結晶の直径は、約5 cmで当初の目標を達している。育成された結晶の組成は、キュリー温度と格子定数の関係から計算された。その結果、育成初期も終期においても組成はほぼ一定(キュリー温度1℃以内)で、定比にきわめて近い組成であることが確かめられた<sup>16)</sup>。

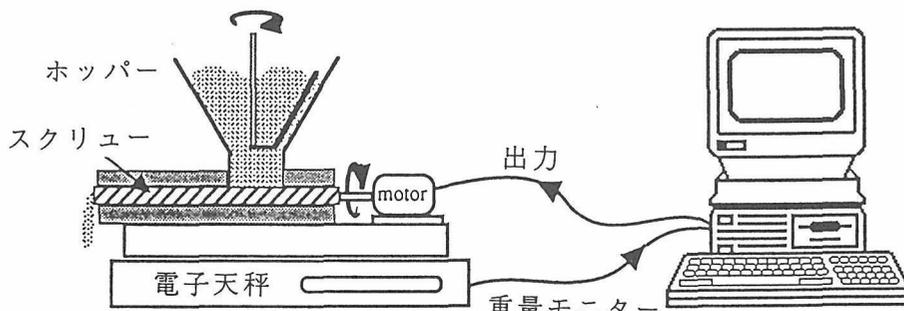


図6.16 原料自動供給システムの原理図

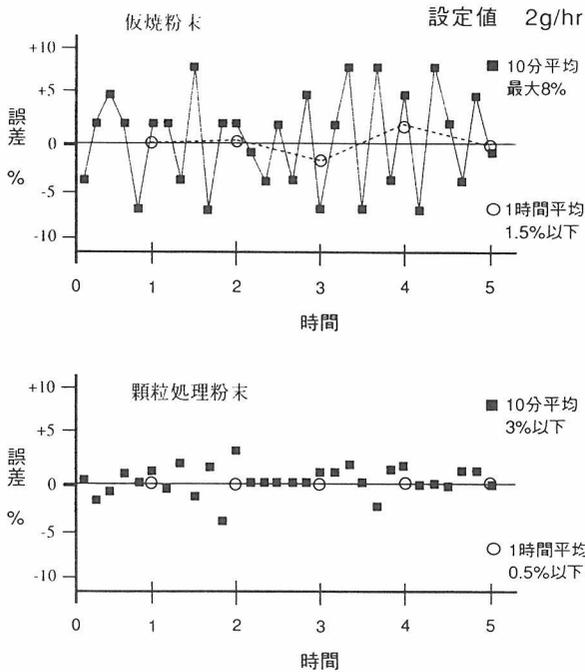


図 6.17 原料粉末の違いによる供給精度の比較

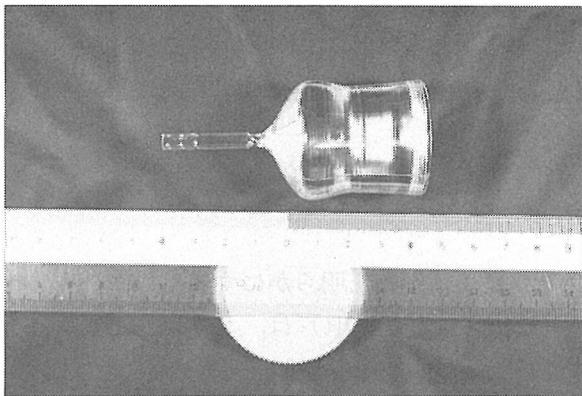


図 6.18 二重のつぼ引上げ法で不定比を制御して育成された  $\text{LiNbO}_3$

### 6.2.4 考察

二重のつぼを用いた引上げ法自身は新しいものではないが、酸化物単結晶育成での応用例はほとんど報告されていない<sup>16,17)</sup>。酸化物単結晶育成のように育成速度が遅い場合に、自動的に原料を連続供給するシステムの開発はなされていなかった。例えば、ニオブ酸リチウムの場合に不定比を制御すると、育成速度は  $0.3 \sim 0.5 \text{ mm/h}$  程度に抑えなくてはならない。実験室レベルで直径  $2 \text{ cm}$  の結晶を育成すると、供給する原材料は毎時  $1 \text{ g}$  程度になる。本研究でそのような微量の連続供給システムを構築した意義はきわめて大きい。この二重のつぼ法は、不定比組成制御だけでなく、特定成分を添加して均一組成の単結晶を育成する場合にも有効である。また、結晶化した分量だけ供給している

から、融液の深さが一定であり、大型単結晶も終始一定の温度環境で、しかも、融液の対流にも大きな変化を伴わずに育成できる。これらのことは、均一単結晶を育成する上で有利となる。

しかし、現時点ですべてが完成されているとは言えず、場合によっては供給している原料粉末が白金管に付着して供給が途絶えてしまう事もあり、これらは今後の課題となっている。

この他、ゾーンメルトやフローティングゾーンの方法に基づいた育成法も不定比組成制御に応用されているが、いずれも確立した手法にまでは至っていない。しかし、複酸化物などの特性は不定比に強く依存しており、一致溶解組成以外の均一組成単結晶が育成されれば、それだけ材料の持つ幅のある特性値から特定の特性値を選択することができる。これは不定比組成制御が、材料開発においても広い可能性を秘めていると言える。

### 参考文献

- 1) 北村健二, 沢田勉, 木村茂行: 日本結晶成長学会誌 **14** (1987) 163.
- 2) M. Allibert, C. Chatillon, J. Mareschal, F. Lissalde: J. Crystal Growth **23** (1974) 289.
- 3) J. R. Carruthers, M. Kokta, R. L. Barns, M. Grasso: J. Crystal Growth **19** (1973) 204.
- 4) H. Makino, S. Nakamura, K. Matumi: Japan. J. Appl. Phys. **15** (1976) 415.
- 5) K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura M. Higuchi: J. Crystal Growth **64** (1983) 207.
- 6) P. Lerner, C. Legra, J. P. Dumas: J. Crystal Growth **3/4** (1968) 231.
- 7) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, P. M. Bridenbaugh: J. Appl. Phys. **42** (1971) 1846.
- 8) G. E. Peterson, J. R. Carruthers: J. Solid State Chem. **1** (1969) 98.
- 9) H. M. O' Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 493.
- 10) B. A. Scott, G. Burns: J. Amer. Ceram. Soc. **55** (1972) 225.
- 11) D. M. Smyth: Ferroelectrics **50** (1983) 93.
- 12) S. C. Abrahams, P. Marsh: Acta Crystallogr. B **42**, (1986) 61.
- 13) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow: J. Phys. Chem. Solids **52** (1991) 201.
- 14) N. Iyi, K. Kitamura, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura: J. Solid State Chem. **101** (1992) 340.
- 15) J. C. Brice: "The Growth of Crystals from Liquids" (North-Holland, 1973) p. 251.

- 16) K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi: J. Crystal Growth **116** (1992) 327.  
 17) S. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa, T. Fukuda: J. Crystal Growth **119** (1992) 215.

### 6.3 ゾルーゲル法による LiNbO<sub>3</sub> 薄膜の合成 「はじめに」

LiNbO<sub>3</sub> (LN) は、表面弾性波素子及び光通信技術における光導波路材料として注目を浴びている。従来、高温の融液から引上げ法などによりバルクの結晶を作り、それを薄くカットしていた。しかしこれらの用途に使われるとき、表面のみが使われているだけであり、バルクから切り出すのは歩どまりも悪く、また基板を選べないこと、複雑な導波路のパターンが作れないこと、導波路形成には高温を必要とし拡散によって境界が明確でなくなるなどの欠点を持っている。そのため、はじめから、なるべく低温で薄膜を作成することが望ましい。

薄膜の作成法としては、いろいろな方法がある。その中でもゾルーゲル法は、ガラスや多結晶セラミックス薄膜の合成として注目を浴びており、組成の制御、低温合成などの面で特徴を持っている。近年ゾルーゲル法による LN 薄膜の合成が行われているが<sup>1-4)</sup>、いまだ良質な単結晶薄膜は得られていない。

本研究は、これらの利点を有するゾルーゲル法を用いて、エピタキシー技術による単結晶薄膜の合成を目指す。この新技法の開拓の第一段階として、適切な前駆体の合成条件ならびに生成した LN 薄膜の膜質を検討した。ここでは、はじめに合成条件を変えることにより Li, Nb イオンの分布が異なる非晶質 LN 前駆体を作成し、それらの結晶化過程から最適な前駆体の合成条件を議論する。次に、基板上に前駆体をコートして作成した LN 薄膜の膜質に及ぼす熱処理温度の影響を述べる。

#### 「前駆体の合成」

LN 前駆体を合成するために、液体 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> および粉末 LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (アルキル基 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> は R で示す) の金属アルコキッドを原料として用いた。この原料の加水分解条件などを変えることにより、Li, Nb イオンの分布が異なる非晶質 LN 前駆体を合成した。図 6.19 に、Pattern 1 から Pattern 4 までの 4 種類の前駆体の合成手順の概略図を示す。また図中に、予測される前駆体の構造を模式図で示す。

Pattern 1 の手順で合成した前駆体は、非晶質 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であり、LN 結晶化過程における Li イオンの

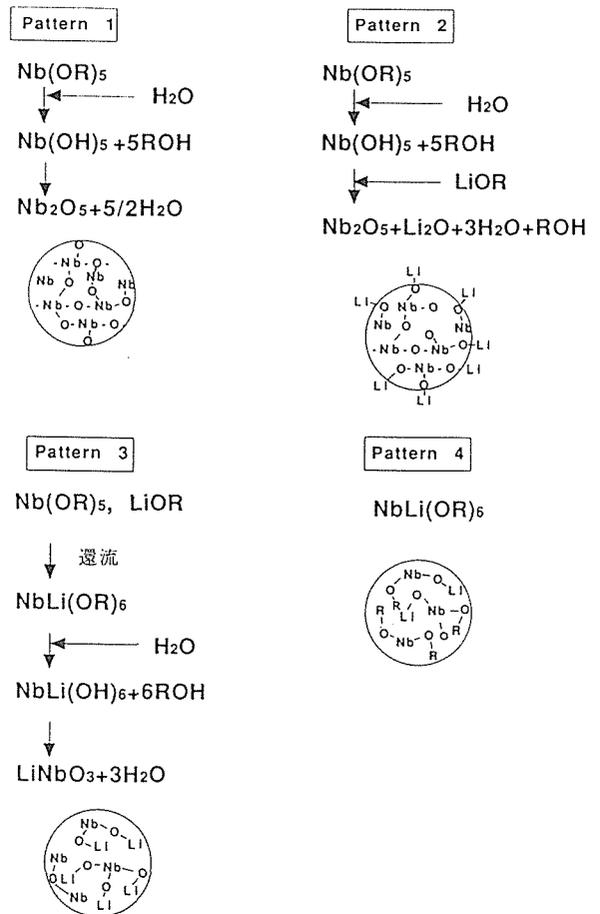


図 6.19 Pattern 1, 2, 3, 4 の前駆体の合成手順と予測される前駆体の構造

Nb-O 構造への影響を明らかにするために合成した。合成時、原料の Nb(OR)<sub>5</sub> は、エタノールで 0.2 mol/l に希釈したのち使用した。加水分解に必要な水は、エタノールで 5 wt.% に希釈してから用いた。この時加えた水の量は、Nb(OR)<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>O = 20 (モル比) であり、Nb(OR)<sub>5</sub> を完全に加水分解するのに必要な理論量の 8 倍に相当する。加水分解反応後に生成した白色の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ゾルを大気中 80°C で 5 時間乾燥することにより、ゲル状の前駆体を合成した。Pattern 2 では、はじめにエタノールで希釈した Nb(OR)<sub>5</sub> の加水分解を行なうことにより、非晶質 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> からなる白色のゾルを合成した。次に、このゾル中に、エタノールで LiOR 濃度が 0.2 mol/l になるように溶解した溶液を滴下した。加えた LiOR 量は、LN 組成 (Li/Nb = 1, モル比) になるようにした。乾燥処理により合成した前駆体は、はじめの加水分解で生成した Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微粒子のまわりに、次の加水分解で生成した Li<sub>2</sub>O が吸着した構造をしていると考えられる。Pattern 3 では、はじめに NbOR<sub>5</sub> と LiOR をエタノールで 0.1 mol/l に希釈した溶液を 24 時間、窒素中で還流することにより、ダブルアルコキッド (LiNb(OR)<sub>6</sub>) を合

成した<sup>4,5)</sup>。このダブルアルコキシド溶液を加水分解、乾燥することにより前駆体を合成した。Pattern 3では、Nb-O-Li結合を有するダブルアルコキシドから合成するため、原子オーダーでLi, Nbが均質に分散した前駆体が得られると予測される。Pattern 4では、Pattern 3で得たダブルアルコキシド溶液を加水分解せず、そのまま乾燥して前駆体を合成した。この前駆体もLi, Nbが均質に分散していると予測されるが、未反応のアルキル基を多く構造中に含んでいる。

「前駆体の結晶化過程」

図6.20は、Pattern 1～4の前駆体を大気中、5℃/minの昇温速度で示差熱分析した結果である。加水分解反応せずに残留したアルキル基の燃焼による発熱が、250℃～350℃付近で認められた。加水分解をさせず合成したPattern 4の前駆体が最も大きな発熱ピークを示したが、加水分解させて合成したpattern 2～4の前駆体からも発熱ピークが認められた。このことは、加水分解に必要な理論量の8倍もの水を添加して合成した前駆体においても、未反応のアルキル基が残留することを示す。特にLiを含まないPattern 1の前駆体は、比較的大きな発熱ピークを示し、残留アルキル基の量が多いことがわかった。Pattern 2

～4の前駆体からは、それぞれ形状の異なる発熱ピークが480℃付近に認められた。この発熱は、後述するラマン分光測定からLNの結晶化によるものであることがわかった。なかでもPattern 3の前駆体は、最も明確な発熱ピークを示した。またラマン分光測定から、Pattern 1の非晶質Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>前駆体は500℃付近でTT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成することがわかった。

上記の示差熱分析の結果より、それぞれの前駆体は異なる吸熱、発熱反応を経た後、LNならびTT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成することが明らかになった。そこで、これら前駆体の結晶化過程における短範囲構造の変化を、ラマン分光測定により調べた。図6.21, 図6.22, 図6.23, 図6.24は、それぞれPattern 1, Pattern 2, Pattern 3, Pattern 4の手順で合成した前駆体を、5℃/minの速度で200℃～500℃の各温度まで昇温したのち急冷したときのラマンスペクトルである。80℃の結果は、乾燥処理のみをした前駆体のものである。また、Nb-O結合に対応するピークを矢印で示した<sup>6,7)</sup>。

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>前駆体では、図6.21に示す様に、熱処理温度が高くなるに従い、250 cm<sup>-1</sup>および650 cm<sup>-1</sup>付近のNb-O結合に対応するピークが、高波数側にシフトするとともに、次第に明確になった。また乾燥処理(80℃)のみでは900 cm<sup>-1</sup>付近にピークを示したが、このピークは300℃の熱処理ではほとんど消失した。このことから、900 cm<sup>-1</sup>付近のピークは、Nb-OHあるいはNb-OR結合に対応するものと推定される。500℃で熱処理した前駆体は、250 cm<sup>-1</sup>付近にTT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に対応する二つのピークを示した。

Liを加えたPattern 2の前駆体からは、80℃にお

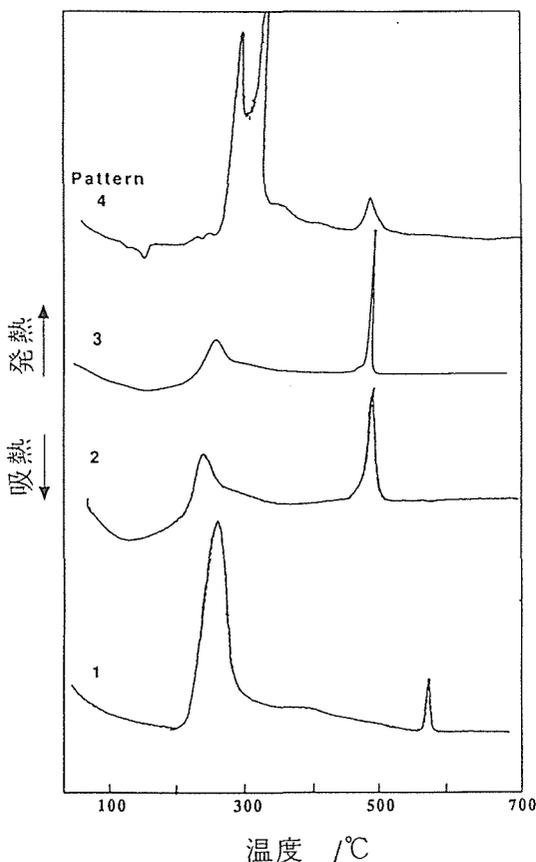


図6.20 Pattern 1, 2, 3, 4の手順で合成した前駆体の示差熱分析  
大気中、昇温速度5℃/minで測定した。

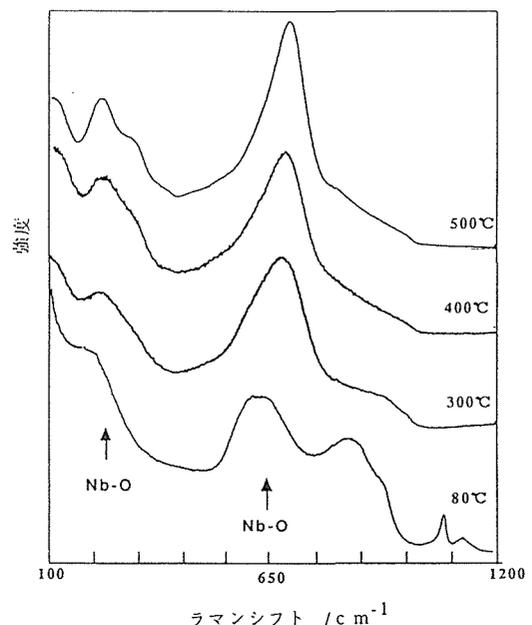


図6.21 Pattern 1の前駆体のラマンスペクトル

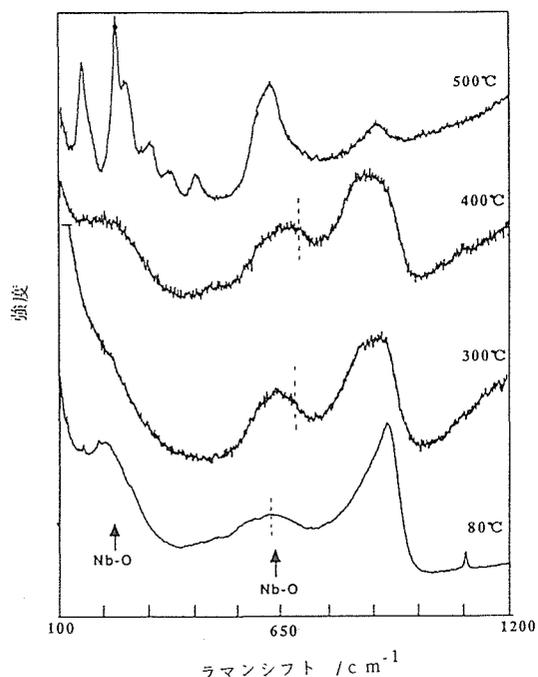


図6.22 Pattern 2の前駆体のラマンスペクトル

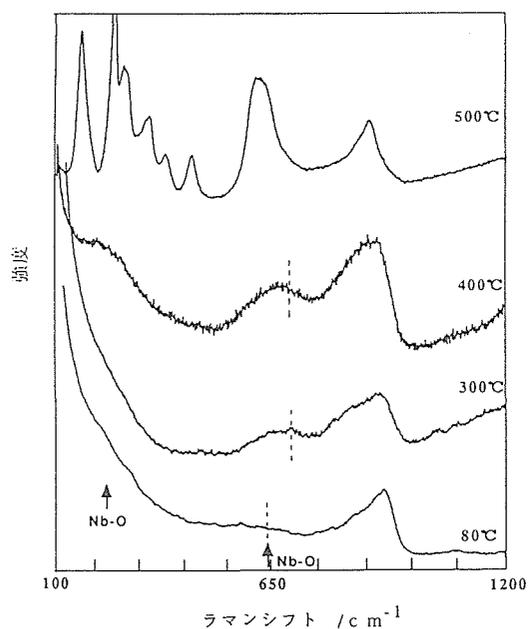


図6.23 Pattern 3の前駆体のラマンスペクトル

いてブロードであるが  $650\text{ cm}^{-1}$  付近の Nb-O 結合に対応するピークが認められたが、Pattern 3 からはこのピークが認められなかった。これは、Pattern 2 の前駆体が  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  微粒子の周りに  $\text{Li}_2\text{O}$  が吸着した構造をしているために、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  微粒子中の Nb-O 結合に対応するピークを示す。一方、Pattern 3 の前駆体では、ダブルアルコキシドから合成することにより、原子オーダーで均質に Li, Nb が分散した構造が得られ、そのため Nb-O 結合は Li イオンにより乱され、明確なピークを示さない。また Pattern 2, Pattern 3 の Nb-O 結合に対応するピークは、熱処理温度が高

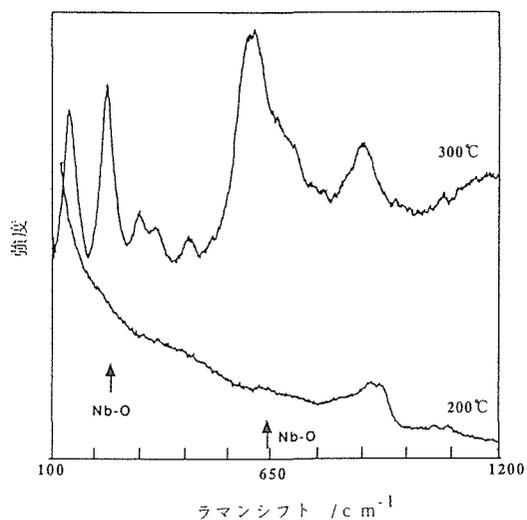


図6.24 Pattern 4の前駆体のラマンスペクトル

くなるに従い、どちらも同様に高波数側へシフトするとともに、次第に明確になった。ここで  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  前駆体の測定結果と比べると、どちらの前駆体（図中の点線は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  前駆体のピーク位置）もピークのシフト量は小さくその強度も弱かった。このことは、不均一な分布を持つ Pattern 2 の前駆体においても、 $300^\circ\text{C}$  付近から Li イオンが Nb-O 構造中へ拡散して均一になることを示している。またピークが次第にシャープになることから、熱処理温度が高くなるに従い、Li イオンを固溶した Nb-O 構造は規則化すると考えられる。 $500^\circ\text{C}$  の熱処理では、Li イオンを Nb-O 構造中に固溶したどちらの前駆体からも、LN に対応するラマンスペクトルのみが得られた。粉末 X 線回折測定からも、LN に対応する回折パターンのみが得られた。加水分解反応をさせずに合成した Pattern 4 の前駆体は、 $200^\circ\text{C}$  では Pattern 3 の前駆体と同様なスペクトルを示したが、 $300^\circ\text{C}$  では LN に対応するスペクトルを示した。この LN は、構造中に多量に存在するアルキル基が燃焼したため、Pattern 3 の前駆体に比べ低温の熱処理で生成したと考えられる。

#### 「最適な前駆体薄膜の合成条件」

基板上にエピタキシー技術を用いた単結晶薄膜を作成する場合の重要な点として、用いる前駆体の構造および前駆体と基板との密着性があげられる。前述の結果から、加水分解反応させて合成した前駆体は、前駆体中の Li, Nb の分布が不均一であっても、結晶化温度（約  $480^\circ\text{C}$ ）以下の熱処理により Li イオンが拡散して均一になり、LN だけが生成することがわかった。そのため、加水分解させて合成した前駆体から LN 薄膜を作成する場合は、前駆体の構造をあまり考慮する必要がない。ところが、エピタキシャル成長した高配

向の薄膜は、加水分解反応をしない前駆体あるいは部分的に加水分解をさせた前駆体を、基板上にコートする場合のみに得られている<sup>2-4)</sup>。この理由は、加水分解した前駆体はコロイド粒子からなるため緻密に基板上にコートできないためと、加水分解しないで合成した前駆体を用いる場合は多くの残留アルキル基が基板上的OH基と反応して基板と化学的に結合するためと考えられる。

加水分解反応をしない前駆体あるいは部分的に加水分解をさせた前駆体を用いてLN薄膜を作成する場合、LNは250℃の熱処理で生成することが知られている<sup>4)</sup>。このLNの生成温度は、前述の加水分解した前駆体のLN結晶化温度(約480℃)に比べ、200℃ほど低い。前述の示差熱分析結果から考えると、未反応のアルキル基の燃焼熱により低温の熱処理でも生成したと考えられる。この方法を用いた時、LN生成温度(約250℃)は、Li、Nbイオンが拡散して均一になるに必要な温度(300℃から480℃)よりも低い。そのためLN単一相のみを基板上に生成させるためには、はじめからLi、Nbイオンが均一に分布した前駆体を、ダブルアルコキシドから合成する必要がある。平野ら、梨本らにより、この加水分解しないあるいは部分的に加水分解を行なったダブルアルコキシドからのLNの合成が行なわれており、エピタキシャル成長したLN単一相が得られている<sup>2,3)</sup>。

#### 「LN薄膜の膜質に及ぼす熱処理温度」

Si基板上に、ダブルアルコキシドを加水分解しないで作成したLN薄膜の膜質を、SEM観察により調べた。前駆体薄膜は、前述のPattern 3の手順により合成したダブルアルコキシド溶液を用いて、ディップコーティング法により合成した。一度の引き上げ操作でSi基板上に数十ナノメートルの厚さの膜が得られ、この操作を10回繰り返してLN前駆体膜を作成した。この前駆体を、5℃/minで500℃、600℃、800℃までそれぞれ昇温した後1時間熱処理して、LN薄膜を作成した。この熱処理雰囲気は残留アルキル基の熱分解によるカーボンの析出を無くするために<sup>4)</sup>、水蒸気を含んだ酸素中で行なった。写真6.1、写真6.2、写真6.3は、それぞれ500℃、600℃、800℃で熱処理して生成したLN膜のSEM写真である。500℃の熱処理では、表面が平滑な膜が得られた。しかし、600℃では直径約100nmの結晶粒が観察され、800℃ではさらに成長した結晶粒が観察された。また、ポアは、500℃の試料では確認できなかったが、600℃、800℃の試料からは認められた。特に800℃の試料では、直

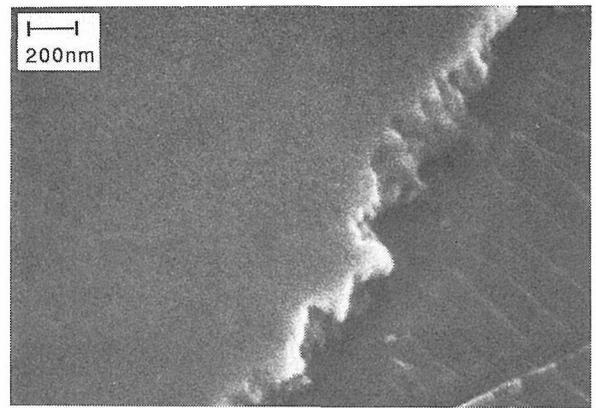


写真6.1 Pattern 3の前駆体を500℃、1時間熱処理して生成したLN膜

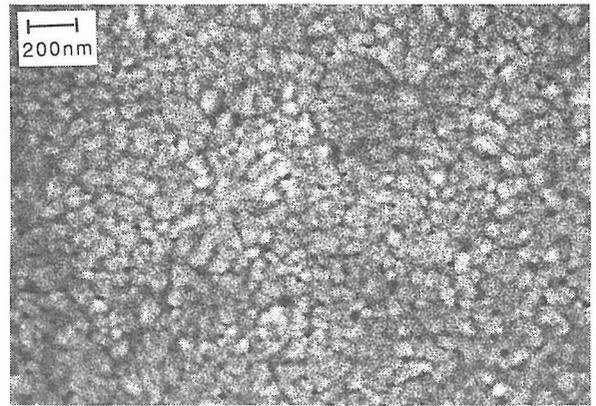


写真6.2 Pattern 3の前駆体を600℃、1時間熱処理して生成したLN膜

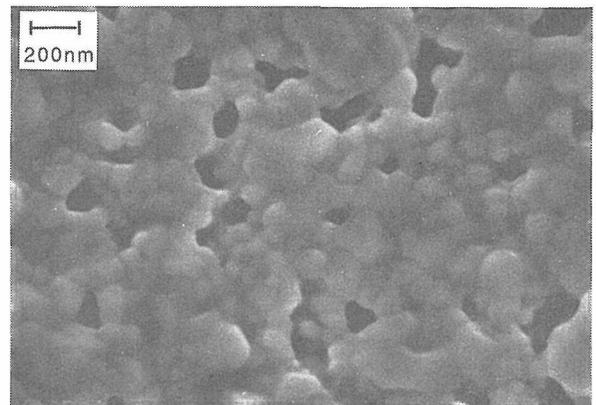


写真6.3 Pattern 3の前駆体を800℃、1時間熱処理して生成したLN膜

径約100nmのポアが観察された。この結果から、500℃で作成した薄膜は平滑であるものの、微結晶の集合体であることがわかった。サファイヤ基板を用いた場合は、エピタキシャル成長した高配向のLNが得られている<sup>3)</sup>。この場合、Si基板を用いた場合と同様に、400℃の熱処理では平滑な膜が得られるが、700℃の熱処理ではポーラスで結晶粒が観察されている<sup>4)</sup>。

生成したLN薄膜がポーラスになる主な原因は、合成に用いたダブルアルコキシド中のアルキル基の残留

である。この未反応のアルキル基が熱処理中に蒸発あるいは熱分解により気体となるため、その抜け道が膜中にポアとして形成される。また結晶粒は、エピタキシャル成長により生成した核の成長がポアにより遮られ、隣接の成長した核と接合できないために生成すると推定される。

このことから、良質な単結晶薄膜を作成するためには、残留アルキル基により生成するポアを消失させた後、LNをエピタキシャル成長させることが不可欠であると予想される。

## 参考文献

- 1) D. P. Partlow and J. Gregg, *J. Mater. Res.*, **2** (1987)595.
- 2) 平野ら, NCCG-22, 日本結晶学会誌, **18** (1991) 104.
- 3) K. Nashimoto, M. J. Chima and W. E. Rhine, *Ceram. Trans.*, **25** (1992) 371.
- 4) 加藤一美, 博士論文, 名古屋大学 (1989).
- 5) D. J. Eichorst, et al., *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 1458.
- 6) J. Jehng and I. E. Wachs, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 100.
- 7) T. Ikeya and M. Senna, *J. Non-Cryst. Solids.*, **105** (1988) 243.

## 6.4 高圧下における結晶成長

### 6.4.1 はじめに

本研究は、液相から行なう結晶成長において、従来積極的に用いられることの少なかった圧力を主たる制御変数として、結晶成長機構の研究を行なおうとするものである。これまでに、我々は圧力を制御変数として用いた結晶成長法の可能性を探るため、予備的実験を行ってきた<sup>1,2)</sup>。ここでは、圧力セルはダイヤモンド・アンビル・セル(DACと略す)を用い、結晶成長を行なうための技術的問題点の洗いだしと、方法自体の発展の可能性を調べるための試行実験がその大きな目的であった。これを受けて、本研究では、具体的な技術的解決を行ない、いくつかの水溶液からの結晶成長に実際に適用し、圧力を制御変数とした結晶成長研究の進展を見た。ここでその成果を報告すると共に、研究の過程で明らかになってきた、圧力を結晶成長の制御変数とする場合に特有の熱物性についてもまとめる。

### 6.4.2 結晶成長制御変数としての圧力

”圧力を結晶成長制御変数とする”というとき、二つの意味が込められている。ひとつは、結晶成長時の

圧力を常圧以外の圧力(ここでは、常圧よりも高い圧力)にもちきたし、結晶成長にかかわる物性の圧力による変化を期待するものであり、いわば、圧力の静的な効果を期待するものである。もうひとつは、結晶の溶解度が圧力に依存することを利用して、圧力を変化させることにより結晶成長の駆動力である過飽和度を制御しようというもので、これは、動的な圧力効果といえるだろう。後者の場合、流体中の圧力の静水圧性(パスカルの原理)と伝播速度の高速性により、高速に均一な過飽和度変化を行なうことが可能である。これは、温度を制御変数として過飽和度を操作する従来の方法と比較するとき、際立った利点となりうる。以下、水溶液系を念頭に置きながら、圧力を制御変数にする場合に特有の熱物性について述べる。

#### 6.4.2.1 使用可能な圧力範囲

結晶成長を制御するために使用可能な圧力の上限は、溶媒の固化圧力が目安になる。もっとも、溶液になっていることによって固化圧力は純粋溶媒のそれから少し変化する。幾つかの代表的な溶媒の室温における固化圧力を表6.2にまとめた。水溶液の場合は1 GPa程度が最大圧力となる。

表6.2 溶媒の室温における固化圧力<sup>3)</sup>

溶媒	固化圧力 (GPa)
水	1
エタノール	2
メタノール	3
ベンゼン	0.1
トルエン	0.8
四塩化炭素	0.2
二硫化炭素	1.3

#### 6.4.2.2 圧力と温度の伝播時間

溶液中に流れがないとき、圧力は弾性波として、温度は熱伝導により伝わり、その伝播機構が異なる。伝播距離をLとすると、圧力の伝播時間 $t_p$ は $L/c$ で与えられる。ここで、 $c$ は溶液中の音速である。温度の場合、伝播時間 $t_T$ を熱拡散の拡散長がLに等しくなる時間として見積もれば $t_T = L^2/4D$ で与えられる。ここで、 $D$ は溶液の熱拡散係数(温度伝導率)である。純粋な水に対して $t_p$ 、 $t_T$ を見積もれば、 $c = 1.5 \times 10^3$  m/s、 $D = 1.4 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/sであるので、 $L = 1$  mmのとき、 $t_p = 0.7 \times 10^{-6}$  s、 $t_T = 1.8$  sとなり、 $L = 1$  cmのとき $t_p = 7 \times 10^{-6}$  s、 $t_T = 180$  sとなる。距離が長くなれば温度の伝播時間(緩和時間)は

急速に長くなる。

### 6.4.2.3 溶解度の圧力依存性

溶解度の圧力依存性は

$$ds/dP = (v_s - v_L) / \{RT(\partial \ln(\gamma_s) / \partial s)_{P,T}\} \quad (1)$$

によって与えられる。ここで、 $s$  は溶液の濃度、 $v_s$  は結晶のモル体積、 $v_L$  は溶質の部分モル体積、 $\gamma$  は活動度係数である。分母は溶液の安定性から常に正であるので、結晶のモル体積が溶質の部分モル体積より小さい場合に、加圧により溶解度が減少する。高圧での溶解度が測定されているものはあまり多くないが、水に対する幾つかの無機塩の溶解度については、文献<sup>4,5)</sup>にまとめられている。物質によって、圧力上昇に対する溶解度の変化の方向（増加するか減少するか）が逆になるのが興味深い。一方、大雑把に言って、無極性の有機物系では、溶解度は圧力の上昇と共に減少し、その変化は水溶液系に比べてかなり大きくなる。

### 6.4.2.4 過飽和度の圧力係数

ある圧力で飽和濃度にある溶液の圧力を  $\Delta P$  だけ上昇させたときの過飽和度  $\Delta \sigma$  は

$$\Delta \sigma / \Delta P = -d \ln s / dP$$

で与えられるので、(1)式より

$$\Delta \sigma / \Delta P = (v_L - v_s) / RT \quad (2)$$

となる。ただし、ここで活動度係数  $\gamma$  の濃度依存性は無視できるとした。高圧における溶解度データがない場合でも、初期圧力を常圧とした場合の  $\Delta \sigma / \Delta P$  は、常圧の密度データを用いて、(2)式より知ることができるはずである。表6.3に、いくつかの無機塩の水溶液について、(2)式より推算した、 $\Delta \sigma / \Delta P$  の値をまとめる。 $v_L$  の算出方法については付録1に述べる。表6.3の値と、文献の実測によるデータとを比較してみると、必ずしも良い一致をしているとは言えないが、溶解度の圧力依存性についての予備的な判断には用いることができる。

### 6.4.2.5 断熱圧縮による発熱

物質の圧力を断熱的に  $\Delta P$  だけ上昇させたときの温度の上昇  $\Delta T$  は  $\Delta T = (\alpha V / C_p) T \Delta P$  で与えられる。ここに、 $\alpha$  は定圧膨脹率、 $V$  は体積、 $C_p$  はその体積を占める物体の定圧熱容量である。温度 25°C、 $\Delta P$  を 10 MPa とし、水について  $\Delta T$  を見積もると、約 0.18°C の上昇となる。エタノールの場合には主に水より定圧膨脹率が大きいことに起因して約 1.9°C と上昇量は一桁大きくなる。もっとも加圧操作に時間がかかるので、実際の温度上昇はこれよりも小幅にと

表 6.3 無機塩水溶液の過飽和度の圧力係数  
密度データより推算した25°Cにおける値。飽和溶液の密度は未飽和溶液の密度の濃度依存性<sup>6)</sup>より外挿して求めた。

無機塩	$\Delta \sigma / \Delta P$ (%/10 MPa)
AgNO <sub>3</sub>	1.4
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-8.8
CdI <sub>2</sub>	17
CsCl	3.0
CsNO <sub>3</sub>	8.5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34
HgCl <sub>2</sub>	3.9
KBr	-0.6
KBrO <sub>3</sub>	0.7
KCl	-1.6
KClO <sub>3</sub>	-2.3
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	3.1
KHCO <sub>3</sub>	1.3
KH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2.8
KI	3.4
KIO <sub>3</sub>	-2.0
KMnO <sub>4</sub>	-0.5
KNCS	2.3
KNO <sub>3</sub>	-0.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2.6
NaCl	-1.2
NaNO <sub>2</sub>	1.9
NaNO <sub>3</sub>	0.1
NH <sub>4</sub> Br	3.6
NH <sub>4</sub> Cl	2.3
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	2.8
NH <sub>4</sub> NCS	1.0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13
RbBr	2.0
RbCl	-1.3
RbI	3.6
RbNO <sub>3</sub>	6.0
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.4
TiNO <sub>3</sub>	4.1
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2.9

どまるであろうが、特に、有機溶媒を用いるときは圧力変化に伴う温度変化が無視しえない可能性に注意しなければならないであろう。

### 6.4.3 DACを用いた高圧結晶成長の方法<sup>7,8,9)</sup>

結晶成長研究において、その場観察法の持つ意義は計り知れないものがある。圧力を制御変数とした結晶成長の手法が、これまでほとんど行なわれて来なかった理由のひとつに、高圧下の結晶成長を直接観察するための技術的困難さがあったであろうことには、疑い

の余地がない。そこで我々は、近年、急速に発展してきたダイヤモンド・アンビル・セルの技術を、高压結晶成長のその場観察のために最適化し、この技術的課題を解決することを目指した。そして、その成果を水溶液からの結晶成長に適用した。

### 6.4.3.1 技術開発

#### 6.4.3.1.1 高倍率顕微鏡観察用ダイヤモンド・アンビル・セル

これまで、いろいろなタイプの DAC が開発されてきているが、結晶成長のその場観察を目的に開発されたものはなかった。そこで、既に報告したように<sup>10)</sup>、高倍率の顕微鏡観察ができるようにできるだけ顕微鏡の対物レンズが試料に迫ることができて、かつ、観察しながらスムーズに加圧操作のできる DAC を開発した。図 6.25 に DAC の図を再掲する。このセルは、倒立顕微鏡に取り付け下方より観察するように設計されている。作動距離 6 mm までの対物レンズが使用できる。しかし、ダイヤモンドを通して観察することになるので、次節に述べる工夫をしなくては、収差により良好な高倍率観察ができないことがわかった。

#### 6.4.3.1.2 窓材補正方法

一般に、平板状の光学窓材を通して対象を観察しようとするとき収差が生じる。この事情を図 6.26 を用

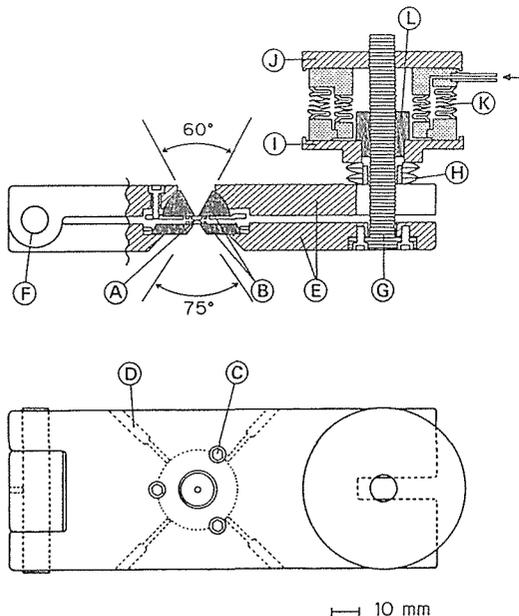


図 6.25 高倍率顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビルセル (A) ダイヤモンドアンビル, (B) 受け皿, (C) 平行度調製ネジ, (D) 水平位置調製ネジ, (E) 押し板, (F) 蝶番, (G) 支柱ネジ, (H) ベルヴィル・スプリング・ワッシャー, (I) 可動皿, (J) 上蓋, (K) ベローズ, (L) クランプ・ナット。

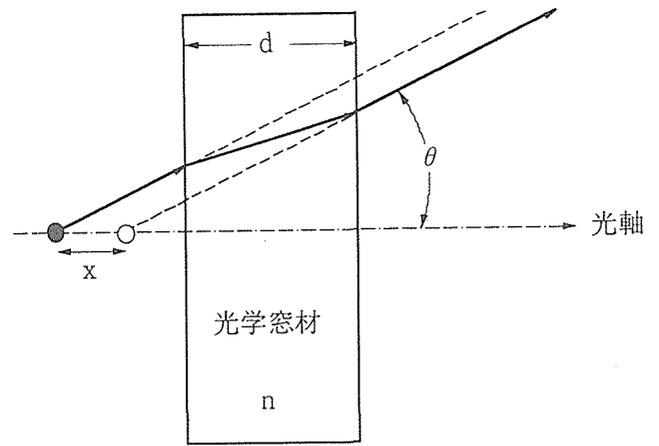


図 6.26 平板状光学窓による収差

いて説明する。

屈折率  $n$ 、厚さ  $d$  の平行平板状の光学窓を通して点光源を見ると、光軸に対して角度  $\theta$  で放射された光は、見かけ上、実際の位置よりも  $x$  だけ手前から放射されたように見える。ここで、 $x$  は、幾何光学より、

$$x = x_0 + a$$

となる。ただし、

$$x_0 = d (1 - 1/n)$$

$$a = d [1/n - \cos \theta / (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}]$$

である。 $a$  が収差にあたる。ガラスにたして収差補正された対物レンズは市販されているので、上式に基づきダイヤモンドの厚みを適当に選ぶことにより、ガラスに対して補正されたレンズをダイヤモンドに代用できることがわかった。詳しい方法は付録 2 に述べる。

#### 6.4.3.1.3 コンタミネーション対策

DAC では加圧できる試料の容積が非常に小さい (マイクロリットルからナノリットルのオーダー) ので、少量の不純物でも大きな影響を与える。汚染の原因となりうる主なものは、ガスケット、ダイヤモンド表面及び周囲の汚れ、及び圧力測定用のルビー結晶片であったので、以下のように、これらに対する対策を施した。

##### (ガスケット材の選択)

通常、DAC のガスケット材としては、インコネル、磷青銅、ステンレス等がよく用いられる。高濃度の水溶液を試料とする場合、これらの材質は多かれ少なかれ腐食され、溶液は汚染される危険がある。当初、我々もインコネルを用いていたが、表面にフレッシュな傷がある場合、溶液を汚染し、結晶成長に影響を与える可能性のあることを見出したので、ガスケット材を白金に変えた。白金は、前記の金属に比べて柔らかいの

で、ガスケットとしての耐圧性能が心配されたが、実用上、1 GPa 程度の圧力までの使用では問題なかった。

#### (試料封入方法)

通常、DAC に液体を封入する場合、圧力媒体として用いられるので、コンタミネーションにあまり配慮する必要はない。しかし、我々の場合は、溶液の汚染が結晶成長に対し本質的な影響を及ぼしうるので、従来の試料封入法を見直し、汚染の起こらないよう工夫する必要があった。詳しい方法については付録 3 に述べる。

#### (ルビー球)

従来圧力測定用のルビーとして用いられるのは、粉末状や単結晶を割って得られる不規則形状の薄片である。これらは、洗浄することが不可能、あるいは、極めて難しい。そこで、我々は、X線解析用の球状結晶試料作製に用いられる Bond 法により、ルビー単結晶を直径 0.1 mm 程度の球状に加工して用いた。この球状ルビー単結晶は純水等による超音波洗浄が容易に行なえる。

#### 6.4.3.1.6 圧力測定法

DAC 中における試料圧力は普通、ルビー蛍光スペクトルのソフト量で測定され、我々もこの方法を採用した。さて、我々が対象とする圧力範囲は上限が 1 GPa 程度であり、通常、DAC が使用される圧力領域からすると、かなり低圧の領域である。そこで、通常は問題となることの少ない、圧力測定精度の限界が問題となった。ルビー蛍光スペクトルのピーク波長の圧力依存性は

$$d\lambda/dp = +0.365 \text{ nm/GPa}$$

である。一方、温度依存性は

$$d\lambda/dT = +0.0068 \text{ nm/}^\circ\text{C}$$

である。よって、1 °C の温度誤差は 18.6 MPa の圧力誤差に相当する。すなわち、圧力測定において、基準となる常圧ルビーの温度も正確に測定しなければならない。さらに、実験室の温度変化による分光器の熱膨脹も誤差要因となってくる。我々は、圧力測定精度を上げるため、基準となる常圧ルビーを DAC の下部ダイヤモンドのテーブル面に接着し、加圧試料との温度差をなくし、蛍光スペクトルの測定は、加圧されたルビーと常圧ルビーとについて短時間に行ない、その相対差から圧力ソフト量を求めることにより、分光器特性の温度・時間変化の影響を排除した。その結果、

圧力測定精度は ±10 MPa に達した。

#### 6.4.3.1.7 その場観察実験システム

図 6.27 にシステム全体のブロック図を示す。上に述べた DAC (D) が倒立型顕微鏡 (F) のステージにのっている。加圧試料の観察は、透過光 (光源 B)、反射光のいずれも可能である。可能な顕微鏡観察法は、明視野透過光観察、透過偏光観察、明視野反射光観察、反射偏光観察、反射微分干渉観察である。観察画像は TV カメラ (Q) で捉えられ、時間、温度などのデータをスーパーインポーズして、VTR (T) で記録する。温度はダイヤモンドに直接接着した熱電対 (J) によって測定する。温度制御は、セル全体を銅製の箱に入れ、温度制御された水を循環することによって行なう。また、DAC のダイヤモンドの周りには、小型のヒーターが取り付けられており、急速な温度変化を行なう場合には、これを用いる。加圧操作はポンプ (E) の油圧が図 6.25 のベローズに伝わることにより行なう。圧力測定する場合は、顕微鏡を反射光観察に切り替え、高圧水銀ランプ (A) を励起光源として用いる。測定光は光ガイド (I) により分光器 (K) に導かれ、波長スキャンしながら光電子増倍管で強度測定する。波長 vs 強度データはパーソナル・コンピュータに読み込まれて蛍光スペクトルのピーク波長を二次曲線の最小二乗フィットにより求める。

#### 6.4.3.2 結晶成長

##### 6.4.3.2.1 ADP 結晶の微分干渉観察

上記の技術開発の目標のひとつは、高圧下における結晶成長の過程が、常圧下の結晶成長研究で従来なされている光学的観察と同様の手法をもってその場観察できるということであった。具体的には、高倍率の顕微鏡観察、偏光観察、微分干渉観察による結晶表面の微妙な凹凸構造の観察等である。上記の技術開発の結果、これらの点について一応の満足すべきレベルの成果を達成することができた。実証例として、りん酸二水素アンモニウム  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) の結晶の水溶液成長を行なった。成長ステップの発生を促すために不純物として  $\text{FeCl}_3$  を加えてある。結晶成長の方法としては、圧力を 510 MPa に固定し、温度を変化する方法をとった。尚、この系は加圧に対して溶解度が上昇した。使用した対物レンズは 16 倍、 $\text{NA} = 0.25$  である。図 6.28 は反射微分干渉法による結晶表面の観察例を示している。単純な明視野透過光観察や偏光観察では認められなかった、結晶表面の成長ステップの運動の様子が捉えられている。

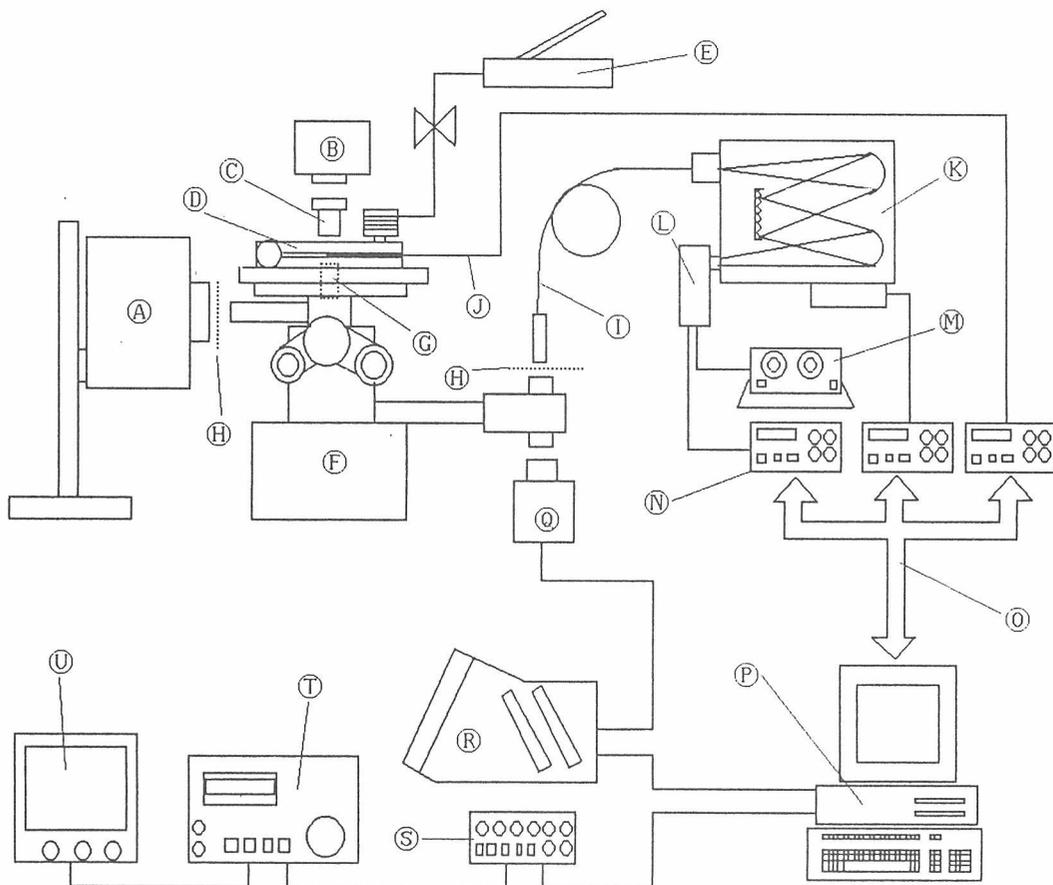


図6.27 DACを用いた高圧その場観察システム

(A) 高圧水銀ランプ, (B) ハロゲンランプ, (C) コンデンサー・レンズ, (D) ダイヤモンドアンビルセル, (E) 手押しポンプ, (F) 光学顕微鏡, (G) 対物レンズ, (H) フィルター, (I) 光ガイド, (J) 熱電対, (K) 分光器, (L) 光電子増倍管, (M) 高圧電源, (N) デジタル・マルチ・メーター, (O) GP-IBバス, (P) パーソナル・コンピューター, (Q) ビデオ・カメラ, (R) イメージ・プロセッサー, (S) ビデオ・タイマー, (T) ビデオ・テープ・レコーダー, (U) モニター。

#### 6.4.3.2.2 塩化アンモニウムのファセット成長の圧力依存性

常圧下の水溶液から成長する塩化アンモニウム結晶の成長形態は、ファセットのない樹枝状になることが広く知られている。ところが、DACを用いて種々の物質の水溶液成長を調べる過程で、高圧下において、塩化アンモニウムがバルキーなファセット成長を示すことを見出した。塩化アンモニウム結晶におけるファセット形成挙動が圧力に依存することは、結晶成長機構が圧力によって変化することを意味しており、基礎、応用の両面から考えて極めて興味深い。

まず、成長形の圧力依存性を見てみる。図6.29に比較的低圧(370 MPa)で成長する結晶を、図6.30に比較的高圧(740 MPa)で成長する結晶を示す。これらからわかるように、高圧では成長形におけるファセット形成が顕著になる。この原因を考えると、二つの可能性がある。ひとつは固液界面の原子尺度の荒

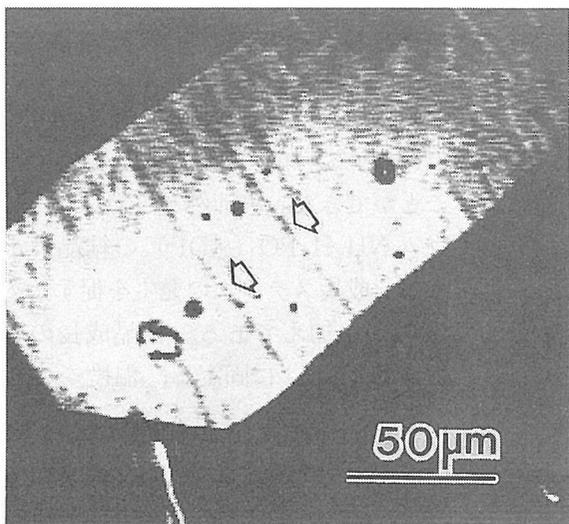


図6.28 ADP結晶の反射微分干渉観察  
圧力は510 MPa。矢印で示されているのが成長ステップ。

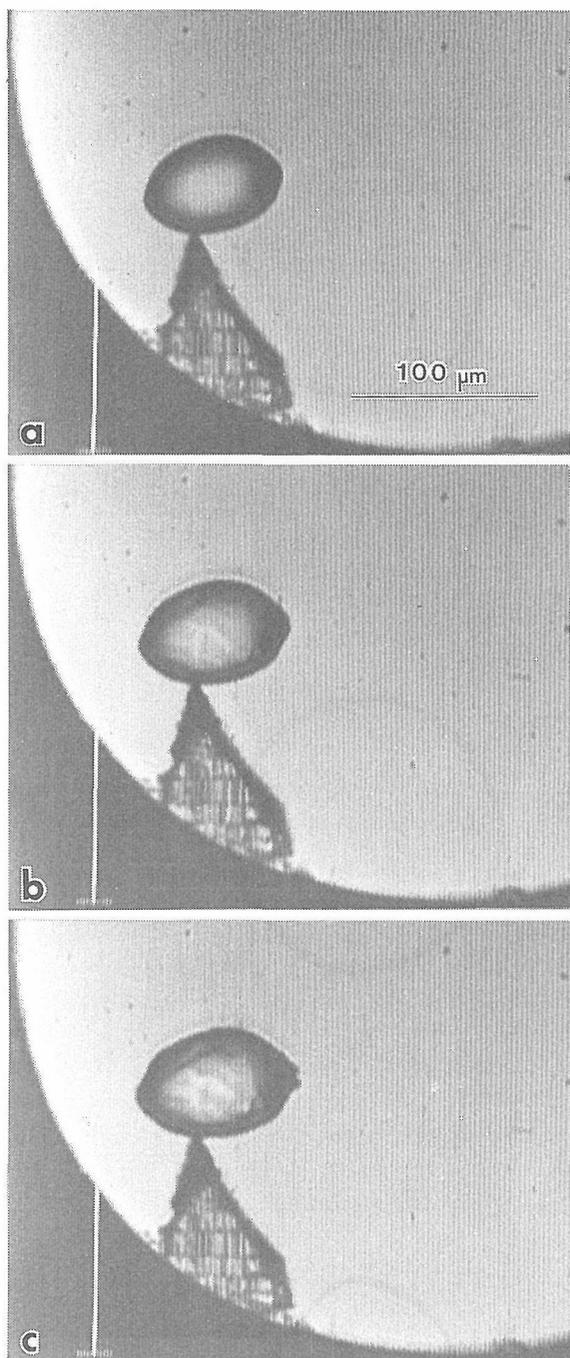


図6.29 比較的低圧 (370 MPa) で成長する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶のファセットのない成長

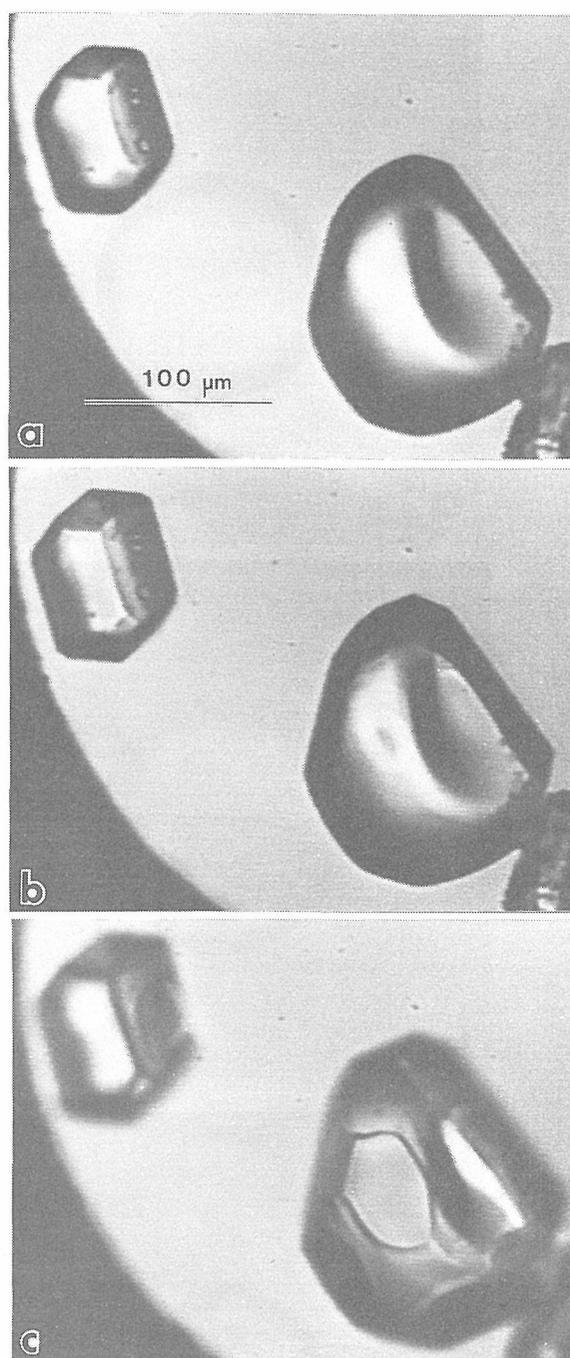


図6.30 比較的低圧 (740 MPa) で成長する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶のファセット成長

れの程度が圧力によって変化していることであり、もうひとつは、成長のカイネティクスに關与する粘性等の物性値の圧力変化である。結晶の成長形については、關係する因子が多く解析が難しい上、理論的にも十分理解されているとは言い難い。一方、平衡形については、比較的理解が進んでおり、理論的な解析の基盤が構築されてきている。上記の、高圧におけるファセット形成の顕著化についても、まず、平衡形について、現象を詳しく調べるのが、得策であろう。このような観点から、我々は、塩化アンモニウムの平衡形の圧力依存性についての実験を行なった。

図6.31 にその結果得られた、いくつかの圧力における、平衡形とみなせる結晶の形状を示す。これらの状態に達するまでの過程はおよそ次のようである。直径0.2 mmの穴を開けた厚さ0.3 mmの白金ガasketを用い前述の試料封入法により塩化アンモニウム水溶液とルビー球状結晶をDACに封入する。次に、適当な圧力まで加圧すると、結晶が自発的に核形成してくる。この時、結晶の数は複数個であることもある。これを温度一定に制御して数日おくと、結晶の数は一個に淘汰され(オストワルド・ライプニング)、形状の変化が見られなくなる。このような状態に達したのが図6.

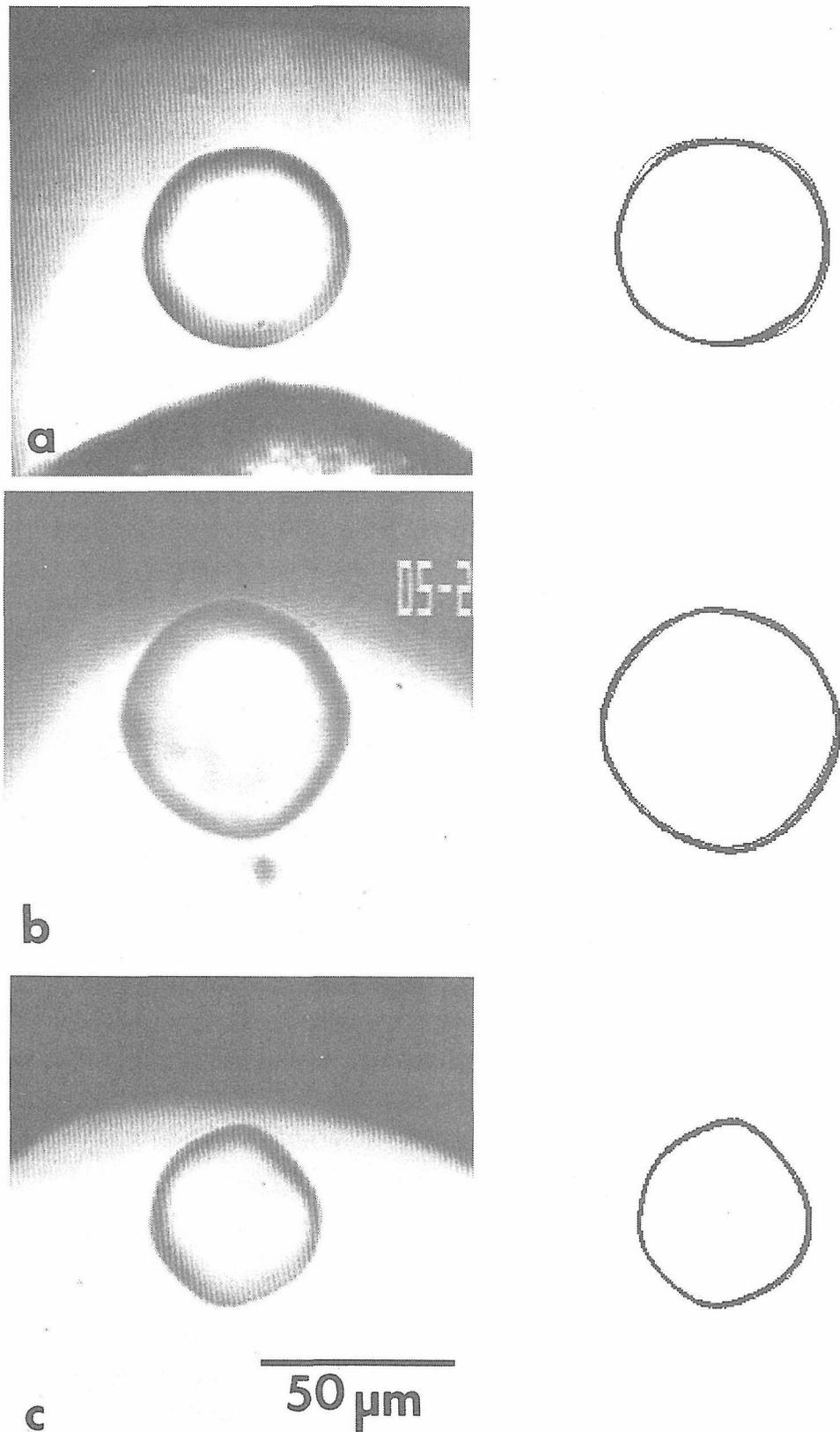


図6.31  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶の平衡形の圧力依存性  
 温度は  $25^\circ\text{C}$ 。圧力は (a) 150 MPa, (b) 620 MPa, (c) 840 MPa。

31 に示された結晶の形状である。結晶形状の変化がほとんどなくなったことを確認するために、図6.31には、48時間に渡る結晶外形の変化を、2時間おきの結晶外形を重ね書きすることで示した。これより、高

圧におけるファセット形成の顕著化が平衡形について見られることがわかる。このことは、固液界面の原子尺度の荒れの程度が圧力上昇によって減少していることを指し示している。従来、このような現象は結晶の

冷却において見出されていたが、本研究は、圧力によっても同様の現象が起こることを初めて見出したものである。

#### 6.4.4 高精度の動的圧力制御の可能性

DACは、達成圧力が高いこと、セルを小型化できること、かなりの高倍率観察が可能なこと等、大きな特長をもつ。しかし、その反面、精密な圧力変化操作や圧力の高精度の測定が難しいこと、試料の容積が小さいこと等、制約条件も多い。特に、過飽和度を、高速かつ高精度で変化させるための、動的な圧力制御をするためには、DACには限界がある。このようなDACの短所を補い、高精度の動的圧力制御を行なうため、以下に述べる、油圧方式の光学窓付き高压容器を開発した。

##### 6.4.4.1 光学窓付き高压容器

開発した高压セルは、サファイヤの光学窓をもつ油圧セルであり、試料溶液は内部セルに封入する方式にした。図6.32に高压セルの断面図を示す。内部セル方式をとることにより、実験に応じて、内部セルのみの設計を変えて多目的に使用することができる。今回作製した内部セルは、結晶成長の観察部に平坦な光学窓を有し、かつ、高压セルの作動油の圧力がスムーズに伝達される機構を有している。加圧減圧操作は油圧ポンプで行ない、圧力測定は作動油の圧力について行なう。DACと比較したときの長所は、圧力変化操作が容易であること、圧力測定精度が高い(感度1気圧、精度1%程度)こと、試料容量を大きくとれること

(mlオーダーが可能)、内部セルにいろんな細工が可能なこと等があげられる。一方、短所としては、達成圧力が低いこと(常用千気圧程度)、光学観察のための作動距離が長く(3 cm以上)高倍率観察が難しいこと等であるが、これらは、今後改良の余地がある。現在、このセルを用いたテスト実験を行なっているが、数秒から数十秒の短時間で圧力の自由な変化が可能となった。

##### 6.4.4.2 今後の展望

我々は、これまでDACを、高压結晶成長の研究のためのセルとして最適化する努力をし、その過程で明らかになってきた短所を補うために、上述の油圧方式のセルを開発するに至った。この油圧方式のセルにより、圧力の高精度制御と、大容量化への道が開けたことで、圧力を制御する結晶成長の方法が、有用物質の結晶育成法として発展する可能性が現実のものとなってきた。今後、動的な圧力制御法の研究が急速に進むものとする。一方、DACは、高压下の結晶成長の基礎的研究のためには、依然として極めて有用なものであり、その価値は、変わるものではない。今後は、それぞれの特長を生かした使い分けをして行くべきものであろう。

#### 付録1 溶質の部分モル体積 $v_L$ の算出方法

溶液の密度 vs 濃度データから、溶質の部分モル体積  $v_L$  を算出する方法を以下に述べる。今、体積  $V$  の溶液があったとして、その中に含まれる溶質のモル数を  $n$ 、水の質量を  $W_H$ 、また、溶質の分子量を  $M$  とす

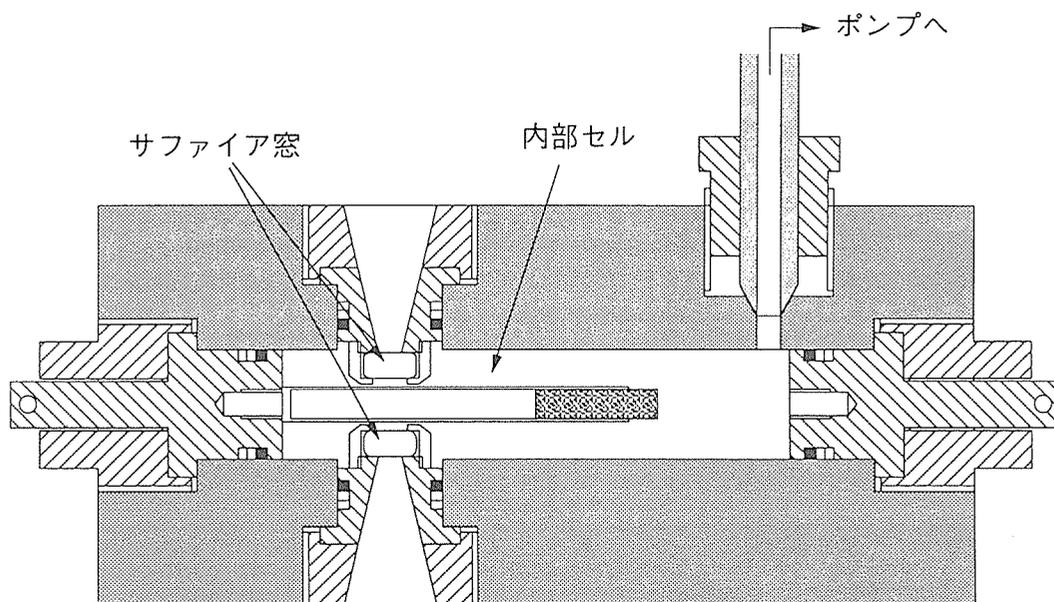


図6.32 油圧式光学窓付き高压容器

ると、この溶液の濃度（重量分率） $c$ は

$$c = nM / (nM + W_H) \quad (A-1)$$

と書ける。また、この溶液の密度 $\rho$ は

$$\rho = (nM + W_H) / V \quad (A-2)$$

と書ける。

さて、溶質の部分モル体積 $v_L$ の定義は

$$v_L = \partial V / \partial n$$

である。よって、式(A-1)と(A-2)を、変数( $V, n$ )から( $\rho, c$ )への変換とみると、

$$v_L = (M / \rho^2) [\rho - (1-c) (\partial \rho / \partial c)] \quad (A-3)$$

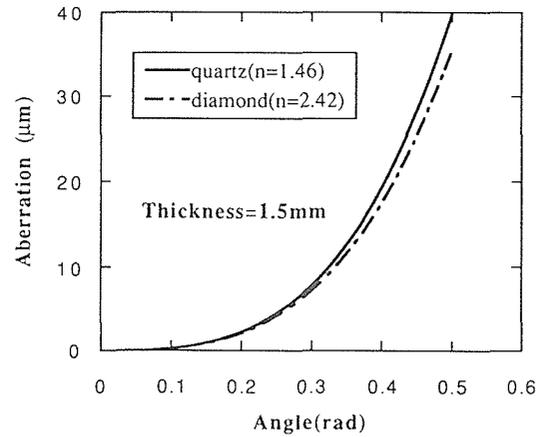
を得る。式(A-3)により、密度 vs 濃度データを基に、溶質の部分モル体積を計算することができる。

## 付録2 窓材補正方法

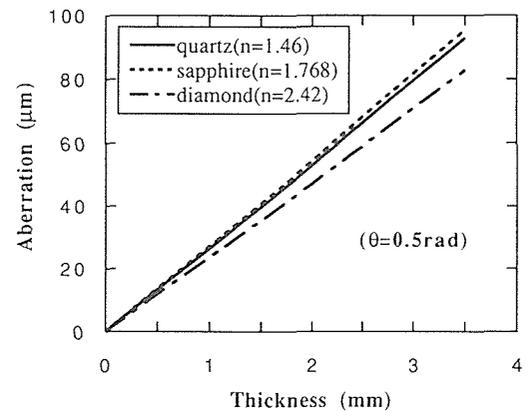
本文の6.4.3.1.2で与えた収差 $a$ は光軸方向の像のずれであった。これを、光軸に垂直な面、すなわち、観察している試料のある面内におけるずれ $a_{\perp}$ に直すと

$$a_{\perp} = d [1/n - \cos \theta / (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}] \tan \theta \quad (A-4)$$

となる。ここに、 $d$ は平板状窓材の厚さ、 $n$ はその屈折率である。この $a_{\perp}$ が対物レンズの分解能を上回れば、対物レンズ本来の性能を発揮できないことになる。図A1に石英ガラスとダイヤモンドについて式(A-4)で与えられる収差 $a_{\perp}$ を角度 $\theta$ の関数として表わした。ただし $d = 1.5 \text{ mm}$ とした。この図からわかることは、 $\theta = 0.1 \text{ rad}$  ( $NA \sim 0.1$ に相当)位までは補正の必要がないこと、 $\theta = 0.2 \text{ rad}$  ( $NA \sim 0.2$ に相当)位までは、石英ガラス用に補正したレンズでダイヤモンドについても代用できることである。しかし、角度がより大きくなってくると、石英ガラスとダイヤモンドの収差の差は大きくなっていく。従って、大きな $NA$ のレンズについては、石英ガラス用に補正したレンズでダイヤモンドについて代用できなくなる。しかし、窓材の厚さを変えてやれば、両者の収差がほぼ一致するようにはできる。この事情を示したのが図A2である。図A2には角度 $\theta = 0.5 \text{ rad}$  ( $NA \sim 0.48$ に相当)のときの収差 $a_{\perp}$ の厚さ $d$ に対する依存性を石英ガラスとダイヤモンドについて示してある。これから、例えば $d = 1.5 \text{ mm}$ の石英ガラスの示す収差は $d = 1.7 \text{ mm}$ のダイヤモンドのそれとほぼ等しいことがわかる。従って、 $d = 1.5 \text{ mm}$ の石英ガラスに対して補正されている対物レンズを用いれば $d = 1.7 \text{ mm}$ のダイヤモンドを通した収差の少ない観察ができることになる。



図A1 平板状光学窓による収差の光軸に対する角度依存性



図A2 平板状光学窓による収差の窓材厚さ依存性

## 付録3 DACへの試料の封入方法

従来、DACに液体を封入する場合、およそ次のように行っていた。まず、メタノール等で上下のダイヤモンドのキュレット部を清浄にし、下部ダイヤモンドの上に、穿孔したガスケットを穴の中心がダイヤモンドキュレット部の中心に一致するようにのせる。次に、ガスケットの穴に多めの液体を一滴落とし、上部ダイヤモンドで押さえ込み密封する。以上の手順で問題は、滴下した液体が下部ダイヤモンドとガスケットの間から染みだし、下部ダイヤモンド側面を濡らすことによって汚染される危険があること。同様に上部にあふれ出た液体が、封入時に上部ダイヤモンドの側面を濡らし、汚染の危険があることである。ダイヤモンド側面の十分な清浄化は困難であるので、我々は、溶液封入手順を次のように変更した。まず、上下のダイヤモンドのキュレット部をメタノール、及び純水で十分に清浄した後、下部ダイヤモンドの上に、穿孔したガスケットを穴の中心がダイヤモンドキュレット部の中心に一致するようにのせる。ここで一旦、上下ダイヤモンドでガスケットを挟み込み圧痕が付きガスケット面とダイヤモンドのキュレット面が密着シールされ

るまで押しつける。この状態で、下部ダイヤモンドと、ガasketの下面を接着剤で固定する。次に、上部ダイヤモンドをガasketから放し、ガasketの穴の中に、穴から溢れるぎりぎりの量だけの溶液をマイクロインジェクターで注入する。こうして、上部ダイヤモンドで押さえ込み溶液を密封する。以上の手順により、溶液はダイヤモンドキュレット部とガasketにしか接触しないので、従来の試料封入時の汚染の危険性を回避することができるようになった。

## 参考文献

- 1) T. Sawada, K. Takemura, K. Kitamura and S. Kimura: J. Crystal Growth, 88 (1988) 535.
- 2) 無機材質研究所研究報告書第56号 (1988).
- 3) 蒔田薫, 西原正男編著: 「高圧流体技術」丸善 (1992) 89.
- 4) 鈴木啓三: 「水および水溶液」共立全書 (1980).
- 5) 澤村精治: 熱物性, 7(1) (1993) 36.
- 6) 日本化学会編: 化学便覧基礎編, 改訂版, 丸善 (1984) II-7.
- 7) K. Takemura, O. Shimomura and T. Sawada: Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 3783.
- 8) 沢田勉, 竹村謙一: 日本結晶成長学会誌 16 (1989) 140.
- 9) 竹村謙一, 沢田勉: 固体物理 25 (1990) 156.
- 10) 無機材質研究所研究報告書第63号 (1990).

## 6.5 「ふわっと92」におけるFZ法単結晶育成実験

### 6.5.1 はじめに

浮遊帯域熔融法の一種である浮遊帯域溶媒移動法(TSFZ)という単結晶育成手法及び浮遊帯域徐冷法(TCFZ)という相平衡研究手法を微小重力下においてサマルスカイトに適用し、イメージ炉を使用してその単結晶を育成し、その周辺の液相の関与する領域の相平衡に関する知見を得ることを目的として実験を行なう。

浮遊帯域熔融法は、濃度分布の一様な固溶体単結晶を育成できる等適用範囲の広い、優れた単結晶育成法である。しかし、浮遊帯域熔融法では融帯自身の表面張力により融帯が保持されるため、融液の表面張力が小さい場合や比重の大きな場合に、重力の作用する環境では融帯が安定に保持できず、安定な結晶成長ができなくなり、高品質な単結晶を育成できないか、単結晶の育成そのものができなくなる。ところが無重力環境においては上記のような系の化合物の場合も、融帯を安定に保持することが可能になり、単結晶を育成す

ることが可能になる。

サマルスカイトは、含有するウランから発生する放射線の影響によりその構造が破壊されたメタミクト鉱物である。そのため、本来の構造を復元するために、液相から単結晶を育成する努力が行なわれているが、融帯に重力が影響する地上においては、融帯を安定に保持することができず、単結晶を育成することに成功しておらず、無重力環境で実験を行なう必要がある。

### 6.5.2 実験方法

サマルスカイトを合成するための試薬は次のような処理をした。CaCO<sub>3</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を反応させCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>に、UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを熱分解後、水素ガスで還元してUO<sub>2</sub>に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合ガスで還元してFeOにした。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は電気炉で十分に乾燥した。このように処理した試薬を原料として、組成がCaO:UO<sub>2</sub>:YO<sub>1.5</sub>:FeO:NbO<sub>2.5</sub>=0.24:0.20:0.84:1.56:5.04(モル比)になるように精密に秤量してから十分に混合し、静水圧プレスで直径8mm長さ140mmの棒を作成し、アルゴンガス雰囲気中で4時間焼結した。焼結した棒から2.1×2.1×40mmの棒を6本切り出し、治具に接着し、4つの側面を研磨し、正確に1.8×1.8×40mmの四角の棒6本を作成した。この棒を超音波洗浄器で洗浄後、真空容器に入れ、ロータリーポンプで引きながら数百度加熱して接着剤を蒸発させて除去し、原料棒とした。原料棒をサンプルホルダーに偏心して取り付けられた場合、上下原料棒を融解、接合するとき、原料棒の直径が著しく小さいので接合できない等の不都合を生じる可能性がある。そこで、サンプルホルダーのマコールの部分に、旋盤を用いて原料棒の最大直径より少し小さな穴を開け、原料棒の4角をサンドペーパーで削り調整しながら入れることで偏心を極力抑さえた。原料棒はマコールに無機接着剤で固定した。

上下シャフトの回転数は3rpmで一定にし、回転方向は逆方向とした。また、単結晶育成はアルゴンガス雰囲気中で行ない、ガス流量は0.1l/minとした。実験のプロファイルを図1に示す。①でイメージ炉に試料を取り付ける等の準備を行ない、②では装置が自動的にランプ電力を260Wまで上昇させる。③では、PSが試料の溶けた状態を観察しながらランプ電力を上下させ、上シャフト位置とミラー位置を調節しながら上下試料を接合し、融帯を形成する。その後、④で単結晶育成実験を行ない、⑤で相平衡実験を行なう。

④の単結晶育成実験は育成速度2mm/hで210分間行なう。ここでは、融帯の体積を一手に保つため、以

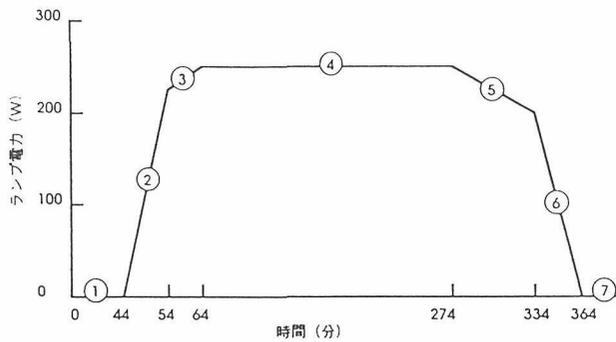


図1 実験プロファイル

下に示す基準にしたがって制御する。そのためにランプ電力，上シャフト位置を適宜制御する。L，D及びdをそれぞれ融帯の長さ，原料棒直径及び融帯直径とすると

$$1.5D > L > D, \quad d > 0.6D$$

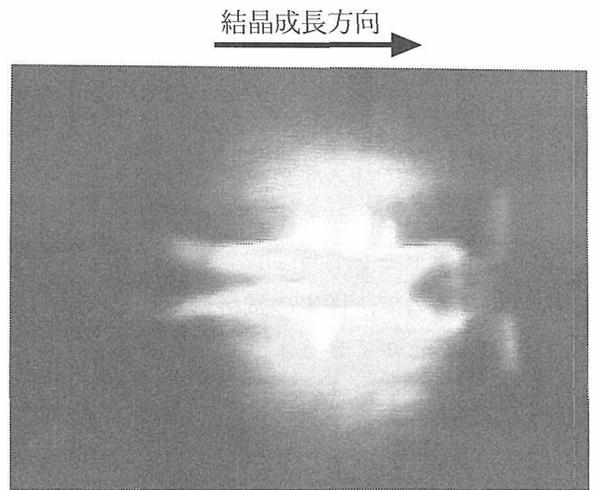
となるようにする。このように，融帯の長さの上限と下限，融帯の直径の下限を設定したのは，融帯が切れること，および上下の試料がぶつかり，折れることの無いようにするためである。

⑥になると，上シャフトは急速に上方に移動し，融帯が固化する前に切断し，試料の破片が生じるのを防ぐ。そして，ランプ電力は30分かけて徐々に0Wにする。その後，装置が冷却してから，イメージ炉内部を観察し，不都合が無い場合試料を取り出す。

実験中のランプ電力，ランプ照度，照度センサー温度，シャフト回転用モーター速度，シャフト移動用モーター速度，炉内圧力，炉内真空度，アルゴンガス流量，炉壁温度，ミラー位置，上シャフト位置，アルゴンガス圧力，各軸加速度，融帯画像などは記録し，後日，解析する。

### 6.5.3 実験結果および考察

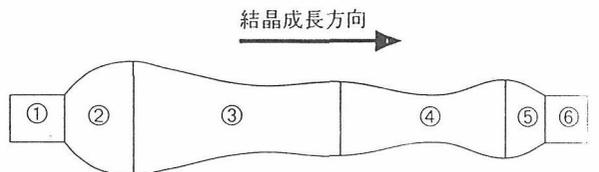
地上及び宇宙における実験の融帯の映像を図2に示す。図2で(a)，(b)はそれぞれ地上および宇宙での融帯形状であり，それぞれの形状の特徴を抽出したものが(c)，(d)である。(c)で左から，①は種結晶のかわりに使用した下シャフトの試料，②は析出した結晶，③は析出した結晶の表面を液相が被った部分，④は融液のみから成る真の融帯，⑤は原料と融液の共存部分及び⑥は上シャフトに取り付けた試料である。結晶は矢印の方向に成長する。地上における融帯の形状と，宇宙に於けるその，最大の違いは成長結晶側に存在する③の領域である。この領域に対応する部分は，宇宙での融帯には見られないかあるいは非常に小さくなっている。③の部分ではコア部分に固相と液相の共存した部分があり，その表面を液相が被い，その状態のま



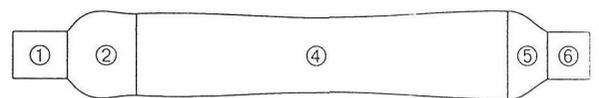
(a) 地上での融帯形状



(b) 宇宙での融帯形状



(c) 地上での融帯形状



(d) 宇宙での融帯形状

図2 融帯の形状

ま徐々に凝固していつている。目的相を析出する液相を用意しないで，分解熔融化合物の結晶を育成するには，目的相と同じ組成の原料を溶かし，最初に初晶成分を析出させ，液相を徐々に目的相を析出する液相に変化させて目的相を析出させている。そして，原料から融帯への溶解量と融帯からの結晶の析出量が平衡に達したとき，析出した結晶は単一相になり，その後単結晶になる。ところが，③の領域が存在すると，このような条件が成立しないで析出した部分は多相の混合

物となる。そのため単結晶を育成することが出来ない。宇宙での融帯には③の領域が見られない。このことは、無重力空間が浮遊帯域熔融法の適用性を著しく高めていることを示している。

融帯の形状は  $1.5D > L$  という関係で制御する予定であったが、 $2.5D = L$  で制御されていた。宇宙実験で得られた試料を図3に示す。育成した結晶の長さは8mmで直径は2.7mmであった。原料の有効直径は約2mmであるのに、育成した結晶の直径が2.7mmになっている。これは、原料側に融液が染み込み、原料棒の直径が大きくなり融帯の体積が変化するのを防ぐために上シャフトを送り込んだためである。そのため、結晶の育成速度は2mm/hであるが、上シャフトの平均の移動速度は約2.3mm/hになっていた。

地上と宇宙で育成した結晶の外観を図4に示す。(a)は地上で育成した結晶、(b)は宇宙で育成したものである。いずれも左が種結晶側である。地上で育成した結晶では、育成初期および最後に太い部分がある。最初のそれは、液相が上述の3の領域の表面を伝わり、下方に移動し、低温部分で凝固したためである。その後、融帯体積を一定にするために各種の制御を行なったが、一定にできずに、育成した結晶の直径は、著しく不均一になっている。ところが、宇宙での実験では融帯の体積を一定に保つことが容易であり、直径の均一な結晶を容易に得ることができる。このことは、融液の組成を一定に保つことが容易であることを示しており、均一な単結晶を育成しやすいことを示している。これからも、無重力環境が浮遊帯域熔融法の適用性を著しく高めていると言える。

育成した結晶を育成方向に平衡に切断、研磨した後顕微鏡で観察した結果を図5に示す。自形の発達した結晶が見られるが、育成部分は単一相にはなっていなかった。育成した結晶中の結晶相および組織の解析は現在進行中である。

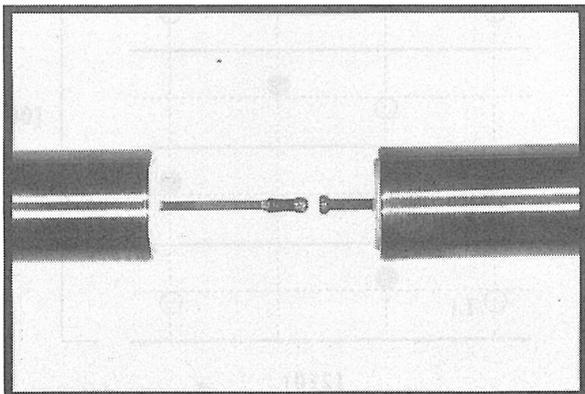
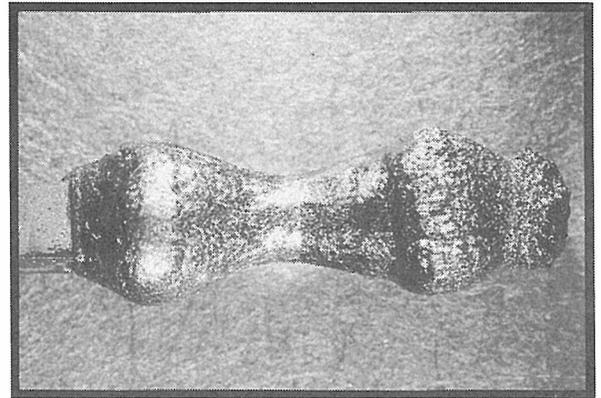
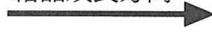
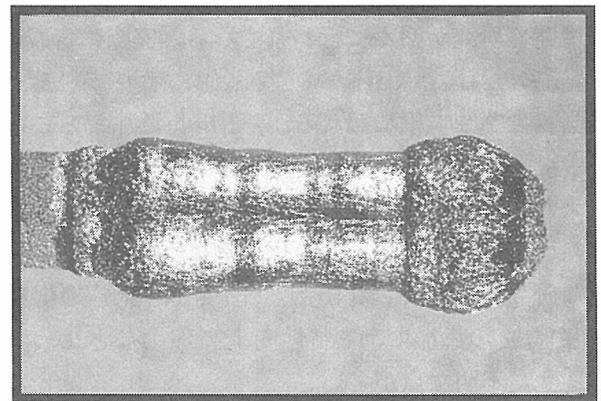


図3 宇宙で育成した結晶

結晶成長方向



(a) 地上で育成した結晶



(b) 宇宙で育成した結晶

図4 地上及び宇宙で育成した結晶

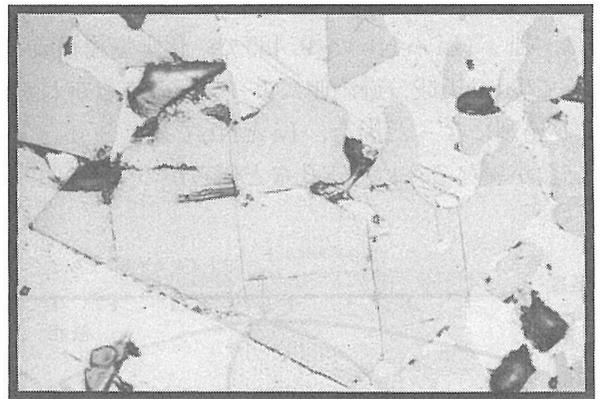


図5 宇宙で育成した結晶内部

#### 6.5.4 結論

この実験では、育成結晶側に現われる固相と液相の共存相の領域が見られず、容易に融帯の体積を一定に保つことが出来たので、直径の均一な結晶が得られた。このことから、浮遊帯域熔融法にとり無重力環境は理想的な実験環境であるといえる。

## 7. 結晶化学に関する基礎研究

### 7.1 LiNbO<sub>3</sub>の欠陥構造

#### 1. 無添加のLiNbO<sub>3</sub>の不定比と欠陥構造

##### 1-1 はじめに

LiNbO<sub>3</sub> (以下, LN と略す) は, 強誘電体の1つで, その優れた圧電特性, 電気光学特性, 非線形光学特性のため, 古くから研究が行われてきた<sup>(1)</sup>。現在, 表面弾性波素子として広く実用化されており, また, 光導波路化した光学素子としても応用され, 様々な素子の開発研究が盛んに行われている。実際に育成される結晶は, Li/Nb比がややNb側にずれているため光学特性がやや損なわれるが, Mgを添加することによって改善できる<sup>(2)</sup>など実用へのノウハウが蓄積されて来た。このように応用に向け多くの研究が行われてきたにもかかわらず, この化合物についての結晶化学的な研究は少なく, 不定比 (Li/Nb比) の機構, MgOなどの添加による特性向上の理由などについては, 今だ不明な点が多い。

図7.1にLiNbO<sub>3</sub>の相図を示した<sup>(3)</sup>。Li<sub>2</sub>O:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=50:50のいわゆる「化学量論 (ストイキオメトリック) 組成」からNb過剰側 (Li/(Li+Nb)~0.47) に固溶域が広がっており, コングルエント (一致溶融) 組成は, Li/(Li+Nb)~0.485で, 化学量論組成と異なって少しNb成分過剰側によっていることがわかる。Nbが過剰になった場合, LiとNbでは, +1, +5と価数が異なるため, 空孔など何らかの欠陥が生じる

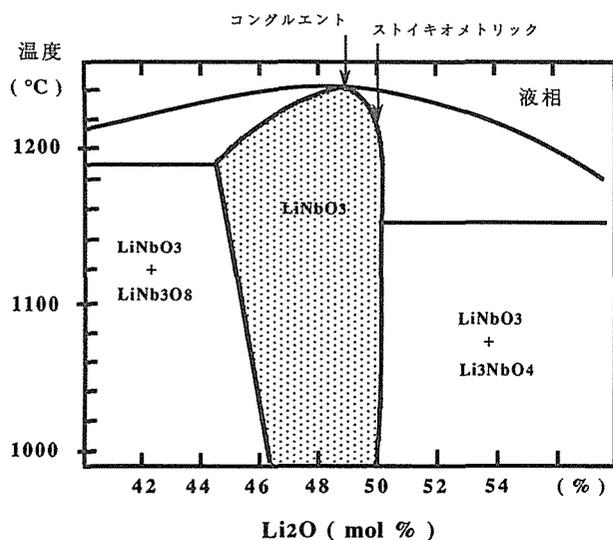


図7.1 Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系相図 (文献3)

はずである。この欠陥は, 高温で結晶中に生じる欠陥や不純物によって生じる欠陥と異なり, 組成の関数として必然的に生じる欠陥であり, LNの場合, その量は他の欠陥に比べて圧倒的に多い。LNの単結晶育成によく使われているチョクラルスキー法 (回転引き上げ法) では, 結晶の固化が進むにつれ融液の組成が変化しないように, このコングルエント組成を選んで育成が行われている。コングルエント組成LNには構造欠陥が相当量含まれ, 光学特性やデバイス作成において現われる様々な問題と欠陥濃度が密接に関係している。特性上の問題を解決するためにも, 基本となる欠陥構造そのものの解明がLNの理解に重要である。

##### 1-2 LNの構造と欠陥モデル

LNの基本構造は図7.2に示すとおりである。空間群は, 三方晶系R3<sub>c</sub>で, 酸素の積み重なりは, A B A B A B... , 陽イオン層の積み重なりは, A B C A B C... となっており, 対称中心を持たない。陽イ

##### LNの構造

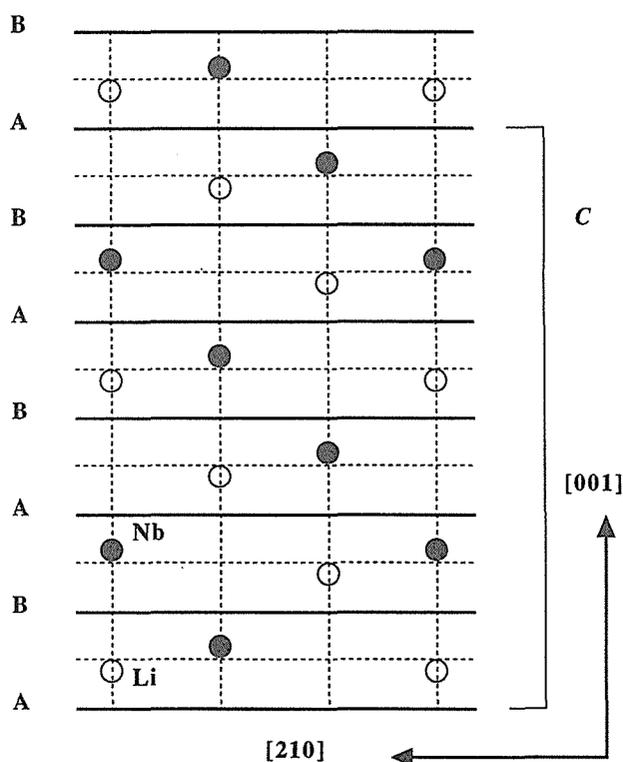


図7.2 A, Bは2種類の酸素層

オンが1種類の時は、対称中心を持った $\alpha$ -アルミナ構造となり、陽イオンが1層ごとに異なる時は、イルメナイト構造になる。キューリー温度(1200℃位)以上でLNは、高温型になるが、これは、Nbが2つの酸素層の真中に移動しLiが酸素層の中に入った、対称中心をもつ構造である(註1)。この基本構造に、何らかの欠陥が入り、Nb過剰になるわけである。

LNの欠陥構造については、これまでいくつかのモデルが提唱されている<sup>(6-13)</sup>。主なものは、

- (1)  $[\text{Li}_{1-2x} \square_{2x}][\text{Nb}] \text{O}_{3-x} \square_x$  「酸素欠損モデル」
- (2)  $[\text{Li}_{1-5x} \square_{4x} \text{Nb}_x][\text{Nb}] \text{O}_3$  「Liサイト空孔モデル」
- (3)  $[\text{Li}_{1-5x} \text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x} \square_{4x}] \text{O}_3$  「Nbサイト空孔モデル」

の3つである(ここで $\square$ は、空孔を表す)。モデル(2)、(3)はあわせて「陽イオン置換モデル」と呼ばれている。すでにNb過剰になるほど、密度が増大することが知られている<sup>(14, 15)</sup>が、Nb過剰量を変化させた単結晶を用いた我々の測定でも確認できた。図7.3に各モデルについての予想値(実線)と、測定値(●)を示した。(1)の「酸素欠損モデル」は不定比が大きくなるにつれて密度が減少していくので、正しいモデルとはいえない(少なくとも、酸素欠損は主要な欠陥とはいえない)。(2)、(3)の「陽イオン置換モデル」は逆に密度が上昇するので、結局この2つのモデルのうち的一方が正しいモデルであると思われる。両者とも、単位格子あたりの分子量が全く異なるので、同じ組成では同じ密度を示す。異なる点は、空孔がLiサイトにあるのか、Nbサイトにあるのかのみの違いとなる。「Liサイト空孔モデル」は、フランスのLernerら<sup>(11)</sup>によって直感的に考えられたモデルで、「Nbサ

イト空孔モデル」は、ベル研(アメリカ)のPetersonら<sup>(12)</sup>のNMR測定によって提案され、同じくベル研のAbrahamsら<sup>(13)</sup>の精密なX線解析によって支持されているモデルである。このベル研のモデルが現在の定説となっている。しかし、無機材研において行われた拡散の実験によると、Nbサイトに空孔のないモデルの方が実験事実をよく説明できることから、この定説に疑問が生じてきた。またDonnerbergら<sup>(14)</sup>による最近のコンピューターシミュレーションによる結晶エネルギー計算では、欠陥の相互作用を考えにいれない場合、Lernerらの「Liサイト空孔モデル」の方がはるかにエネルギー的に安定であることが示されている。(註2)

### 1-3 LNの構造解析

第三成分を添加していないLNの欠陥構造を明らかにし、ドーピング(第三成分の添加)などの効果、光損傷などについて理解を深める目的のため研究を行った。まず、化学量論比に近い組成、コングルエント組成、コングルエント組成よりももっとNb過剰な組成の(即ち不定比性の大きい組成)LNの単結晶を育成し、光学的な研究に加え、結晶構造の研究試料とした<sup>(17)</sup>。サンプルは、

- (1) 定比に近いもの : ST  
 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 49.8 : 50.2$
- (2) コングルエント組成のもの : CG  
 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 48.5 : 51.5$
- (3) 高不定比組成のもの : HN  
 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 47.0 : 53.0$

の3種類であった(註3)。構造解析は、単結晶X線構造解析と粉末中性子回折(リートベルト解析)を併用して行った。なお、これらの解析方法の性格上、問題にするのは、組成の変化を説明できるような、主な欠陥であり、%以下の微量な欠陥については、研究の範囲外である。

これらの組成について、2つのモデルによる化学式とサイトの占有率を表7.1に示している。また、試料の結晶学的データは、表7.2にまとめた。

X線データの解析の条件(消衰効果、非調和熱振動、最小二乗法での重みなど)が、占有率に影響を及ぼすため、化学量論組成に近い組成の試料STでLiとNbサイトの占有率が正しく求められるように解析条件の検討を行い、同じ解析条件で、欠陥を多く含む他の試料CG、HNの解析を行った。(詳細な解析過程については、原論文を参照されたい<sup>(18)</sup>)

その結果、不定比な試料CG、HNともNbサイトに

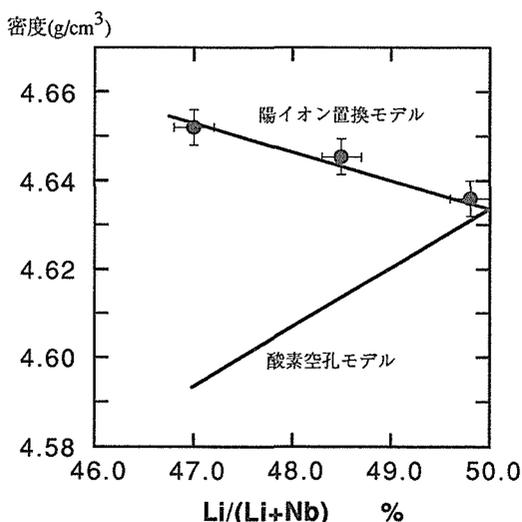


図7.3 LiNbO<sub>3</sub>の組成と密度(実線は、それぞれ、モデルに基づく予想値)

ほとんど空孔が見いだされず、また、Nb成分が増加しても占有率は変化しないことがわかった。得られた化学式は、表7.3に示した。最終的なwR値は、1%程度までさがった。これらの結果は、定説とは異なり、Nbサイトに空孔のないモデル、すなわち「Liサイト空孔モデル」を支持している。表7.4に3種類の試料の原子座標と温度因子を、表7.5に原子間距離を示した。

X線の場合、電子密度との相互作用であるから、結晶中のイオンの価数が結果に影響を及ぼすと考えられる。しかし、これを求めることはできない。一方、原子核と直接相互作用する中性子回折は電子数、価数とは無関係であるし、中性子に対するLiとNbの、中性子散乱長の差はX線ほどではないため、Liに関する情報もX線に比べ確度の高いものが得られるといえる。また、粉末法では、消衰効果がほとんどないという利

表7.1 2つの「陽イオン置換モデル」と対応する化学式

Li/(Li+Nb)	試料	化学式 <sup>a</sup>	
		Liサイト空孔モデル	Nbサイト空孔モデル
0.500	—	[Li <sub>1.0</sub> ][Nb <sub>1.0</sub> ] O <sub>3</sub>	[Li <sub>1.0</sub> ][Nb <sub>1.0</sub> ] O <sub>3</sub>
0.498	ST	[Li <sub>0.994</sub> Nb <sub>0.003</sub> □ <sub>0.004</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>	[Li <sub>0.991</sub> Nb <sub>0.006</sub> ][Nb <sub>0.996</sub> □ <sub>0.004</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>
0.485	CG	[Li <sub>0.951</sub> Nb <sub>0.008</sub> □ <sub>0.039</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>	[Li <sub>0.951</sub> Nb <sub>0.049</sub> ][Nb <sub>0.961</sub> □ <sub>0.039</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>
0.475	—	[Li <sub>0.919</sub> Nb <sub>0.0161</sub> □ <sub>0.065</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>	[Li <sub>0.919</sub> Nb <sub>0.061</sub> ][Nb <sub>0.935</sub> □ <sub>0.065</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>
0.470	HN	[Li <sub>0.904</sub> Nb <sub>0.0192</sub> □ <sub>0.077</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>	[Li <sub>0.901</sub> Nb <sub>0.036</sub> ][Nb <sub>0.923</sub> □ <sub>0.077</sub> ][Nb] O <sub>3</sub>

a. □は、空孔を表す。

表7.2 結晶学的データ

試料	ST	CG	MN	HN
組成Li/(Li+Nb)	0.498(2)	0.485(2)	0.475(2)	0.470(2)
キュリー温度 (K)	1467	1418	1376	1358
空間群	<i>R3c</i>	<i>R3c</i>	<i>R3c</i>	<i>R3c</i>
格子定数 (Å) <sup>a</sup>	<i>a</i> =5.1482(1) <i>c</i> =13.857(1)	5.1499(2) 13.864(1)	5.1515(1) 13.874(1)	5.1525(3) 13.873(1)
格子定数 (Å) <sup>b</sup>	<i>a</i> =5.1485(1) <i>c</i> =13.8581(4)	5.1499(1) 13.8647(4)	5.1523(2) 13.8728(6)	5.1525(1) 13.8722(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	318.06	318.43	318.86	318.96
<i>F</i> (000)	408.19	409.53	410.51	411.00
<i>Mr</i>	147.918	148.416	148.782	148.963
<i>Z</i>	6	6	6	6
<i>D</i> <sub>meas.</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	4.637(4)	4.645(4)	—	4.652(4)
<i>D</i> <sub>dac.</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	4.6335	4.6437	4.6489	4.6531

- a. 六方晶表示。X線粉末回折法による。  
 b. X線4軸単結晶回折法による。  
 c. 密度(実測値)は、アレキメデス法による。密度(計算値)は、単位格子体積(*V*)と「陽イオン置換モデル」による化学式から算出。

表7.3 X線構造解析によって得られたLNの化学式

試料	化学式	
	予想式 (Liサイト空孔モデル)	得られた式 <sup>a</sup>
ST	[Li <sub>0.994</sub> Nb <sub>0.003</sub> ] NbO <sub>3</sub>	[Li <sub>0.996(3)</sub> Nb <sub>0.005(2)</sub> ] Nb <sub>0.999(3)</sub> O <sub>3</sub>
CG	[Li <sub>0.951</sub> Nb <sub>0.008</sub> ] NbO <sub>3</sub>	[Li <sub>0.934(4)</sub> Nb <sub>0.008(2)</sub> ] Nb <sub>0.984(4)</sub> O <sub>3</sub>
HN	[Li <sub>0.904</sub> Nb <sub>0.0192</sub> ] NbO <sub>3</sub>	[Li <sub>0.891(4)</sub> Nb <sub>0.013(2)</sub> ] Nb <sub>0.992(4)</sub> O <sub>3</sub>

a. Li/Nb比を固定して、解析を行い得られた化学式。酸素は、3で固定。

点もあり、情報量が少ないとはいえX線の解析結果を確認するのに充分有効と考えられる。この観点から、それぞれの試料について、「陽イオン置換モデル」の

2つのモデルを仮定し粉末中性子線回折の結果のリートベルト解析を行った（第4研究グループの泉氏との共同研究、図7.4）。いずれの場合も、Nbサイトに空

表7.4 LNの原子座標と温度因子<sup>a</sup>

原子	位置	試料	原子座標			温度因子
			x	y	z	Beq <sup>b</sup>
Li	6a	ST	0	0	0.2800 (4)	1.10 (13)
		CG	0	0	0.2808 (4)	0.76 (16)
		HN	0	0	0.2815 (4)	0.51 (13)
Nb	6a	ST	0	0	0	0.297 (2)
		CG	0	0	0	0.346 (3)
		HN	0	0	0	0.419 (9)
O	18b	ST	0.0477 (1)	0.3431 (1)	0.06344 (4)	0.541 (9)
		CG	0.0482 (2)	0.3432 (2)	0.6363 (5)	0.573 (11)
		HN	0.0483 (2)	0.3429 (2)	0.6397 (6)	0.622 (15)

a. 非調和熱振動を考慮しないときの結果。

$$b. \text{Beq} = \frac{4}{3} (\sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j) = \frac{8}{3} \pi^2 (\sum_i \sum_j U_{ij}).$$

表7.5 LNの原子間距離

原子	Z座標 <sup>a</sup>	数	原子間距離 (Å)		
			ST	CG	HN
Li - O	z + 1 / 6	3	2.056 (3)	2.061 (2)	2.065 (3)
O'	z + 1 / 3	3	2.260 (5)	2.258 (4)	2.255 (5)
Nb - O	z	3	1.878 (3)	1.871 (2)	1.883 (2)
O'	z - 1 / 6	3	2.127 (3)	2.137 (2)	2.121 (3)
Li - Nb	z + 1 / 2	1	3.046 (6)	3.057 (5)	3.032 (6)
Nb'	z + 1 / 3	3	3.062 (2)	3.066 (2)	3.061 (2)
Nb''	z + 1 / 6	3	3.363 (3)	3.360 (3)	3.374 (3)

a. z座標は、LN原子座標の表のz座標に対応する。

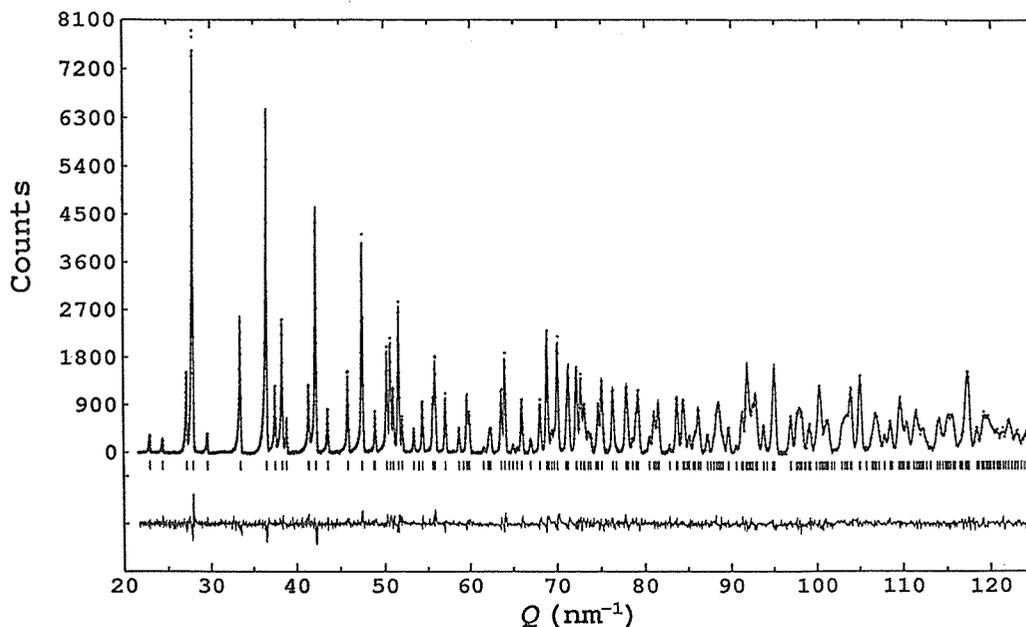


図7.4 LiNbO<sub>3</sub>のリートベルト解析。点は、中性子線回折強度、実線は、計算値。差を同スケールで下に示した。

孔のない「Liサイト空孔モデル」の方が有意に低いR値を示した。また、ベル研のモデルでは、Liサイトの温度因子が負になるなど異常な結果となり、X線解析の結果を裏付けた。

#### 1-4 結論

このように、単結晶X線解析と粉末中性子回折の結果は、「Liサイト空孔モデル」を支持しており、Abrahamらの解析結果と異なっている。結果がこのように異なった理由として、(1) Abrahamsらは、試料として定比のものとコングルエント組成のものしか使っておらず、また定比のもの解析では、占有率を変えずに行っており、コングルエント組成のもの解析に用いた条件が適切であるかどうかかわからないこと、(2) 彼らの定比組成のLNは、コングルエント組成の結晶にLiイオンを拡散したものであり、製造法が異なり、空孔の分布などに差が生じる可能性のあること、があげられる。例えば、LiがNbサイトに一部はいるような「アンチサイト」欠陥が起これば見かけ上Nbサイトに空孔があるように見えるであろう。

いずれにせよ、任意のLi/Nb比をもったLN固溶体単結晶を合成し、キャラクターゼーションを行った単結晶を結晶構造解析するという、合成、構造、物性の3つの組みあわせた方法により、これまで定説として信じられていたモデルが変わり、新たに「Liサイト空孔モデル」をLNの欠陥モデルとして提案することができた<sup>(18)</sup>。

我々が示した欠陥モデルと従来のモデルでは、空孔のサイトが異なるだけではなく、Liサイトを占める過剰なNbイオンの濃度が著しく異なる。あとでMg添加LNについて議論するが、どちらのモデルをとるかが、第三成分の添加による空孔の数の変化などを理解する上で、大きな違いとなってくる。正しい欠陥モデルにより、欠陥と物性との関係などに関し、より正しい理解ができると考えている。

#### 1-5 不定比と位置パラメーター

c軸方向に面共有しているNb八面体とLi八面体をc軸方向にほぼ垂直な方向からみたときの陽イオンの位置と、不定比の増加に伴う原子位置の変化の方向を図7.5に示した。すでに述べたように、キューリー温度以上では、Nbが2つの酸素層の中に入った、対称中心をもつ構造になるが、不定比が大きくなるとこの高温相にちかづくように原子が移動しており、不定比が大きくなるとキューリー温度が低くなることが理解できる。

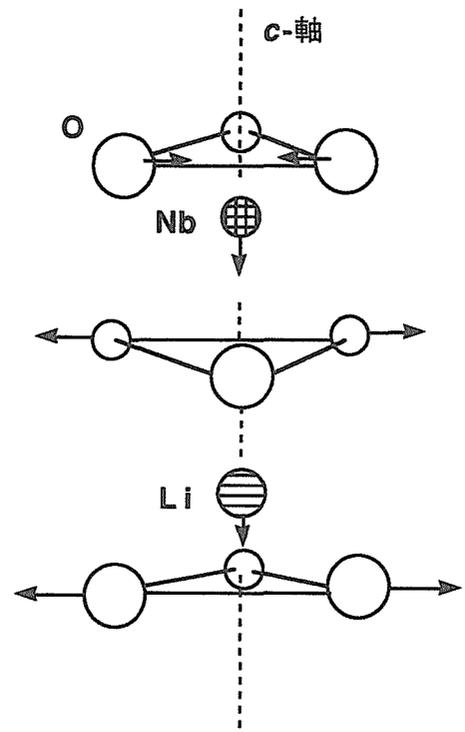


図7.5 Nb成分増加に伴うLiNbO<sub>3</sub>におけるイオンの移動。矢印は、移動方向。矢印の長さは、移動量に比例していない。

## 2. Mg - 添加 LN の欠陥構造モデル

前述したように、コングルエント組成のLNにみられる光学特性の欠陥は、数%のMgOを添加した原料から結晶を引き上げることにより、改善されることが知られている。しかし、多くの研究は、添加量(註4)や、特性の変化といった応用面に注目してのみで、欠陥構造の変化については、実質的な研究は少ない。

無添加のLNに関するAbrahamsらのモデル(「Nbサイト空孔モデル」<sup>(12)</sup>)が発表されて以来、これをもとにしてMg - 添加LiNbO<sub>3</sub>の欠陥構造が推定されている<sup>(19-22)</sup>。それによると、まず、Mgは、LiサイトのNbを置換していく。コングルエント組成のLNは、Abrahamsらのモデルでは、 $[\text{Li}_{0.951}\text{Nb}_{0.049}][\text{Nb}_{0.961}\square_{0.039}]\text{O}_3$ と表されるから、Nbを完全に置換すると、 $[\text{Li}_{0.951}\text{Mg}_{0.049}][\text{Nb}_{0.990}\square_{0.010}]\text{O}_3$ となりNbサイトの空孔の量が減少する。この組成は、Mgドーピング4.9%に相当する。それ以上に置換するとLiサイトに置換していくため、再び空孔の量が增大していく。これは、Mg添加量が数%で最も光吸収、光損傷の点で最も効果があがるという経験的な事実とよく符合するというので、正しいモデルとみなされていた(以下、A型モデルと呼ぶ)。しかしながら、添加Mgの量を変えてコングルエントLNを引き上げ、それを組成分析したドイツのGrambmaierらの研究<sup>(23)</sup>と、こ

のモデルは整合しない。Grambmaierらによると添加量2%位までは、Li/Nb比があまり変化せず、それ以降、5%程度までLi/Nb比が減少していく。その後再びLi/Nb比の減少率が鈍ってくる。このような事実から、Mgが置換していくメカニズムは、少なくとも2回変化していることが指摘された(図7.6)。前者は“Threshold I”，後者は，“Threshold II”と呼ばれている(Thresholdは「しきい値」の意)。また、組成から、空孔の量を推定し、空孔の量もむしろMg添加が数%で最も増大すると推定された。これを説明するため、Grambmaierらは、Abrahamsらのモデル( $[\text{Li}_{0.951}\text{Nb}_{0.049}][\text{Nb}_{0.961}\square_{0.039}]\text{O}_3$ )をもとに、Mg置換のモデルを考えた。それによると、“Threshold I”のMg=3.0%までは、MgがLiサイトのNbを置換し、次に“Threshold II”のMg=9.0%までは、MgがLiサイトのLiを置換しながら、LiサイトのNbをNbサイトに追い出す。“Threshold II”はLiサイトのNbがすべて追い出され、しかもNbサイトの空孔がゼロになる点であるとした(A/G型モデル)。化学式は、それぞれ $[\text{Li}_{0.951}\text{Mg}_{0.030}\text{Nb}_{0.019}][\text{Nb}_{0.979}\square_{0.021}]\text{O}_3$ と $[\text{Li}_{0.82}\text{Mg}_{0.09}\square_{0.09}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となると考えられる。しかし、問題は、どうしてMg=3.0%までは、MgがLiサイトのNbを置換しながら、それ以上では、LiサイトにNbが残っているにもかかわらず、どうしてLiを置き換えていくのか、根拠が十分ではなく、モデルから必然的に出て来た数値とはいえない。後に出たDonnerbergら<sup>(16)</sup>のモデルもほとんど同じものである。Abrahamsらのモデルをもとにしているかぎり、“Threshold I”が説明できないし、また、少量のMg添加にもかかわらず、

空孔のできるサイトが、NbサイトからLiサイトに変わるメカニズムについても十分に説明されていない。

我々が提案したMg無添加のLNの構造モデル「Liサイト空孔モデル」をもとにMg添加のLNについて構造モデルを考えるとどうなるであろうか(図7.6における実線参照)。このモデルでは、コングルメントのLNは $[\text{Li}_{0.951}\square_{0.039}\text{Nb}_{0.0098}][\text{Nb}]\text{O}_3$ で表される。最初にMgはLiサイトのNbを置換していくのは、同様であるが、Mgのドーピング量が2.5%程度で完全に置換してしまい、 $[\text{Li}_{0.951}\square_{0.025}\text{Mg}_{0.025}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となる。この間、Li量は変化しておらず、実際とよくあっている。これ以上のドーピングは、Liサイトに置換していくため、空孔の量が増大していき、Li量は減少していく。そして、相図のNb過剰側の限界であるLi/Nb比=0.85以下にならないとすると、この時点での化学式は、 $[\text{Li}_{0.84}\square_{0.08}\text{Mg}_{0.08}][\text{Nb}]\text{O}_3$ となり、空孔量は最大となる。この組成は、Mgドーピング8%に相当する。これを越えるとNbサイトにも置換していくので、再び空孔は減少する。このモデルでは、まったく空孔のできるサイトが変化していないし、また、Thresholdの組成は、むりなく説明できる。

このモデルを組成分析によって検証してみた。Mgドーピング1%、3%、5%、9%(原料組成)の試料につき、組成分析、密度計算、格子定数測定を行い、「価数に変化がない」と仮定し、電気的中性の原理から単位格子内の基本の化学式を求めた(表7.6, 註6)。またこれをもとに、陽イオンサイトの全量2.0からLi, Mg, Nbの量を差し引きすることによって空孔の量を求め、Mg添加量の変化に伴う空孔量の変化と、2つのモデル(我々のモデルとA型モデル)の予想値を、図7.7に示した。組成のデータだけによって2つのモデルを比較したが、明らかに我々のモデルがよい一致を示している。ただし、A/G型モデルはこの変化にあうように作っているのだから、我々のモデルと区別がつかない。空孔がどのサイトにあるのか知る手段がな

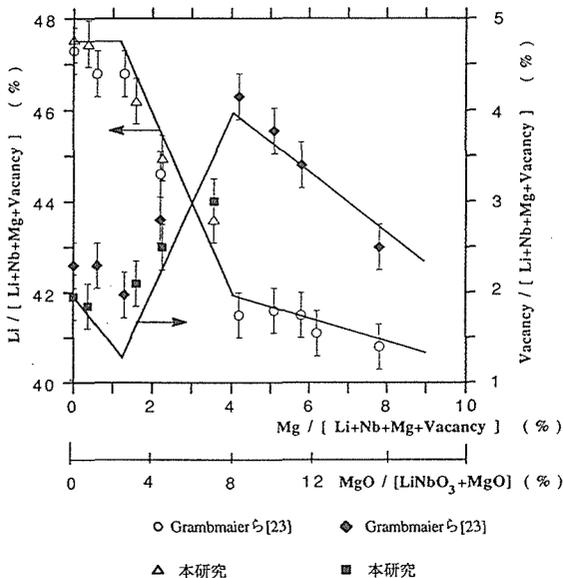


図7.6 Mg添加LiNbO<sub>3</sub>におけるMg量とLi成分、空孔の量の変化。

表7.6 Mg添加LNの化学式

試料	化学式 <sup>a</sup>
CG	$\text{Li}_{0.951}\square_{0.039}\text{Nb}_{0.010}\text{O}_{3.00}$
MG 01	$\text{Li}_{0.949}\text{Mg}_{0.0074}\square_{0.036}\text{Nb}_{1.010}\text{O}_{3.00}$
MG 03	$\text{Li}_{0.924}\text{Mg}_{0.032}\square_{0.041}\text{Nb}_{1.003}\text{O}_{3.00}$
MG 05	$\text{Li}_{0.896}\text{Mg}_{0.045}\square_{0.056}\text{Nb}_{1.003}\text{O}_{3.00}$
MG 09	$\text{Li}_{0.872}\text{Mg}_{0.071}\square_{0.060}\text{Nb}_{0.997}\text{O}_{3.00}$

a. 化学組成、格子定数、密度から算出した。  
□は、空孔を表す。陽イオンサイトの総数2.0から、陽イオンの量を差し引きしたものを空孔の量とした。

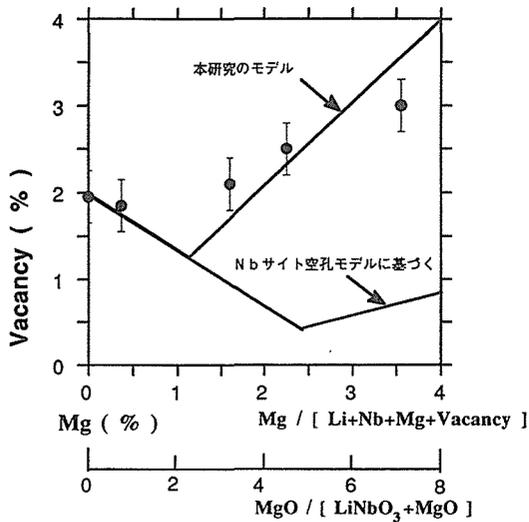


図7.7 Mg添加LiNbO<sub>3</sub>におけるMg量と空孔の量の変化。実線は各々、モデルによる予想値。

いかぎり、この2つは区別できない。(図7.6にGrambmaierら<sup>(23)</sup>と我々のデータをあわせてプロットした。)

A/G型モデルではThreshold IIにおいて、Nbサイトには空孔がないとしている。我々が前節で示したようにコングルエントのLNの空孔は、Liサイトにのみあるとするモデルが正しいならば、Mg添加によって途中の段階でNbサイトに空孔が生じるとは考え難い。つまり、無添加のLNについて「Nbサイト空孔モデル」をとるならば、Mg添加のものについては、「A/G型モデル」をとらざるをえないし、無添加のLNについて「Liサイト空孔モデル」をとるならば、Mg添加のものについては、われわれのモデルをとらざるをえないということになる。

AbrahamsらのLNモデルに基づくモデル(A型モデル)では、光損傷が最も軽減されるのは、Mgドーピングにより空孔が減少するため(特にNbサイトの空孔)であるとされたが、我々のモデルでは、逆にMgドーピングにより空孔の量が増えている。これは光損傷が減少するという事実と矛盾するよう見えるが、そうではない。無添加のLNについて不定比と光損傷の関係を調べてみると、不定比が大きくなる(空孔が増える)ほど、光損傷が減少するのである。空孔の量が減れば、光損傷が減り、光学特性が向上するという仮定が今まで無意識的に用いられて来たが、構造モデルを欠陥の量が減少することと、結晶の性質が改善されることを単純に結び付けることはできないし、またそれから構造モデルを想定したりすることも危険である。構造と性質の関連はそう単純ではないのである。

現在、構造解析のデータを積みさらに検証を行っている。

## 参考文献

- 1) 例えば“Properties of Lithium Niobate” (EMIS Datareviews Ser. 5), INSPEC, 24 (1989).
- 2) Gi-Guo Zhong, Jin Jian and Zhong-Kong Wu, Prioc. 11 th Intern. Quantum Electronic Conf., p - 631 (1980).
- 3) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, and P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys., **42**, 1846 (1971).
- 4) H. D. Megaw, Acta Cryst. **A24**, 583 (1968).
- 5) 近桂一郎, 固体物理 **16**, 199 (1981).
- 6) H. Fay, W. J. Aiford and H. M. Dess, Appl. Phys. Lett. **12**, 89 (1968).
- 7) W. Bollmann, Cryst. Res. Techn. **18**, 1147 (1983).
- 8) K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson and H. E. Tomaschke, J. Appl. Phys., **57**, 1036 (1985).
- 9) Y. Limb, K. W. Cheng and D. M. Smith, Ferroelectrics **38**, 813 (1981).
- 10) D. M. Smyth, Ferroelectrics **50**, 93 (1983).
- 11) P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, J. Cryst. Growth **3/4**, 231 (1968).
- 12) G. E. Peterson, and A. Carnevale, J. Chem. Phys. **56**, 4848 (1972).
- 13) S. C. Abrahams and P. Marsh, Acta Crystallogr. Sect. **B 42**, 61 (1986).
- 14) R. J. Holmes and W. J. Minford, Ferroelectrics **75**, 63 (1987).
- 15) B. C. Grabmaier, in “Properties of Lithium Niobate” (EMIS Datareviews) INSPEC, 24 (1989).
- 16) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow and O. F. Schirmer, Phys. Rev. **B 40**, 11909 (1989).
- 17) K. Kitamura, T. Hayashi, H. Haneda, N. Iyi, and S. Kimura to be published in J. Crystal Growth.
- 18) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, H. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, J. Solid State Chemistry **101**, 340 (1992).
- 19) W. Rossner, B. C. Grabmaier and W. Wersing, Ferroelectrics **93**, 57 (1989).
- 20) J. Koppitz, O. F. Schirmer, and M. Woehlecke, A. I. Kuznetsov, and B. C. Grabmaier, Ferroelectrics **92**, 233 (1989).
- 21) L. J. Hu, Y. H. Chang, I. N. Lin, and S. J. Yang, J. Crystal Growth **114**, 191 (1991).
- 22) O. F. Schirmer, O. Thiemann, and M. Woehlecke, J. Phys. Chem. Solids **52**, 185 (1991).
- 23) B. C. Grabmaier, W. Weesing, and W. Koestler, J. Crystal Growth **110**, 339 (1991).

註

- 1) 実はこの構造は、炭酸カルシウム構造であり、ペロブスカイト構造が歪んだものである。これらは、 $ABO_3$ の化学式を持つペロブスカイト類縁化合物として理解できる<sup>(4, 5)</sup>。
- 2) Donnerbergらは、彼ら自身のエネルギー計算にもかかわらず、「欠陥がクラスターを作ることによってこのエネルギー差は逆転する」という定性的な議論だけで「Nbサイト空孔モデル」を支持している。
- 3) 実際に使用した試料は、4種類であった。中性子回折に使用した高不定比組成の試料は、HNの $Li_2O : Nb_2O_5 = 47.0 : 53.0$ ではなく、 $Li_2O : Nb_2O_5 = 47.5 : 52.5$ 程度であった。詳しくは、原報<sup>(8)</sup>を参照されたい。
- 4) LNに他の酸化物を添加するときのドーピング量の表わし方には、いくつかの方法がある。計算の仕方によって、表示される数値が2倍になったり、半分になったりするので、どの計算式を使って議論しているかに、留意する必要がある。論文によってまちまちであるし、明記されていない場合もある。また添加する元素の電荷によっても異なるので注意しなければならない。

(1) ドーピング元素が2価の場合

2価の元素をMとすると、原料の酸化物の化学式はMOである。

モル比  $[M] / ([LiNbO_3] + [M])$  で添加量を示し「n%」と表わしたとすると、モル比  $[MO] / ([LiNbO_3] + [MO])$  では「n%」で同じ数値となるが、モル比  $[M] / ([Li] + [Nb] + M)$  という表記では、「0.5n%」となる。またモル比  $[MO] / ([Li_2O] + [Nb_2O_5] + [MO])$  という表記では、「n%」である。育成したLNの化学式が  $[Li_xM_x \square_z Nb_{2-(x+y+z)}] O_3$  の場合、 $[MO] / ([LiNbO_3] + [MO])$  という表記でLNを表わすと、ほぼ、100x%がそれに対応する。

(2) ドーピング元素が3価の場合

3価の元素をTとすると、原料の酸化物の化学式は $T_2O_3$ である。

モル比  $[T_2O_3] / ([LiNbO_3] + [T_2O_3])$  で添加量を示し「m%」と表わしたとすると、 $[T] / ([LiNbO_3] + [T])$  では「2.0m%」となり、モル比  $[T] / ([Li] + [Nb] + [T])$  という表記では、「m%」となる。

また、モル比  $[T_2O_3] / ([Li_2O] + [Nb_2O_5] + [T_2O_3])$  という表記では、「m%」となる。育成したLNの化学式が  $[Li_xM_x \square_z Nb_{2-(x+y+z)}] O_3$  の場合、 $[T_2O_3] / ([LiNbO_3] + [T_2O_3])$  という表記でLNを表わすと、ほぼ50x%がそれに対応する。

- 5) 単位格子中の基本化学式を求めるには、LNの場合2通り方法があるといえる。1つは、化学分析の結果から求める方法で、もう1つは、化学分析、密度測定、格子定数測定から導く方法である。

(1) 化学分析の結果から求める方法・・・

化学分析によってわかるのは、元素の比である。こ

れだけでは、単位格子中の基本単位 ( $Z = 1$ ) の化学式はわからないが、酸化物の場合、元素の価数と酸素の数を仮定することによって計算することができるようになる。LNの場合、元素の価数を  $Li = +1$ ,  $Mg = +2$ ,  $Nb = +5$  と仮定し、酸素欠陥がないものとする(すなわち3.0に固定する) ことにより、これら陽イオンの数を求めることができる。そして、陽イオンサイトの数は2.0であるので、2.0から陽イオンの数を引けば、空孔の数も算出できる。Grambmaierらの方法は、このやり方に基づいている。

〈例〉MgO5%添加原料から作ったLNの結晶の化学分析結果は、重量%で、 $Li_2O = 9.00\%$ ,  $MgO = 1.21\%$ ,  $Nb_2O_5 = 89.6\%$ であった。陽イオンのモル比は、 $Nb : Li : Mg = 22.457 : 20.066 : 1.000$ となる。価数を、 $Li = +1$ ,  $Mg = +2$ ,  $Nb = +5$  と仮定し、酸素の数を計算し、これが3.0になるように陽イオン元素の数を求めると、 $[Li_{0.896}Mg_{0.045}Nb_{1.003}] O_3$  が得られる。また、陽イオンサイトの数は全部で2であるので、 $2.0 - (0.896 + 0.045 + 1.003) = 0.056$  となり、これは、陽イオンサイトの空孔欠陥の量が5.6%であることを示している。

(2) 化学分析、密度測定、格子定数測定から導く方法・・・

格子定数から求めた単位格子体積に、密度とアボガドロ数をかけ、単位格子中の化学式の数 ( $Z$ ) で割れば、分子量が出る。陽イオン原子の比率が化学分析からわかっているので、元素の価数だけを仮定して、元素比で割り振れば、化学式が算出できる。我々のやり方はこの方法に基づいている。

〈例〉MgO5%添加原料から作ったLNの結晶の単位格子体積は、 $318.67 \text{ \AA}^3$  で、密度は  $4.6408 \text{ g/cm}^3$  であった。これらの積に、アボガドロ数を掛け、 $Z (= 6)$  でわると、分子量  $148.435 \text{ g/mol}$  が得られる。化学分析結果は、重量%で、 $Li_2O 9.00\%$ ,  $MgO 1.21\%$ ,  $Nb_2O_5 89.6\%$  であった。陽イオンのモル比は、 $Nb : Li : Mg = 22.457 : 20.066 : 1.000$  となる。価数を、 $Li = +1$ ,  $Mg = +2$ ,  $Nb = +5$  と仮定し、酸素の数を計算し、分子量が、 $148.435 \text{ g/mol}$  となるように分子式を求めると  $[Li_{0.896}Mg_{0.045}Nb_{1.003}] O_{3.00}$  が得られた。また、陽イオンサイトの数は全部で2つあるので、 $2.0 - (0.896 + 0.045 + 1.003) = 0.056$  となり、これは、陽イオンサイトの空孔欠陥の量が5.6%であることを示している。結局、 $[Li_{0.896}Mg_{0.045} \square_{0.056} Nb_{1.003}] O_{3.00}$  が求める分子式である。この式は、(1)で求めたものとまったく一致しており、(1)の「酸素の欠陥」を考えないとする仮定が、LNの場合、成り立つことを示している。

7.2 アンモニウム β-アルミナの合成と結晶化学

β-アルミナ化合物 (図7.8参照) とその類縁化合物であるβ''-アルミナはそのイオン伝導度、また熱

安定性から超イオン伝導体として期待されている<sup>(1)</sup>。陽イオンとして、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) が導入された場合、プロトン伝導性を示すため、実用的な面からもまた学問的な面からも興味深い。

今回の研究では、アンモニウム  $\beta$ -アルミナとアンモニウム  $\beta''$ -アルミナをとりあげ、アンモニウム  $\beta$ -アルミナについては、イオン交換反応と、結晶化学、熱的性質について調べ、アンモニウム  $\beta''$ -アルミナについては、その高いプロトン伝導性のため、実用化への第1歩として、割れのない良質な焼結体を合成する方法の研究を行った。

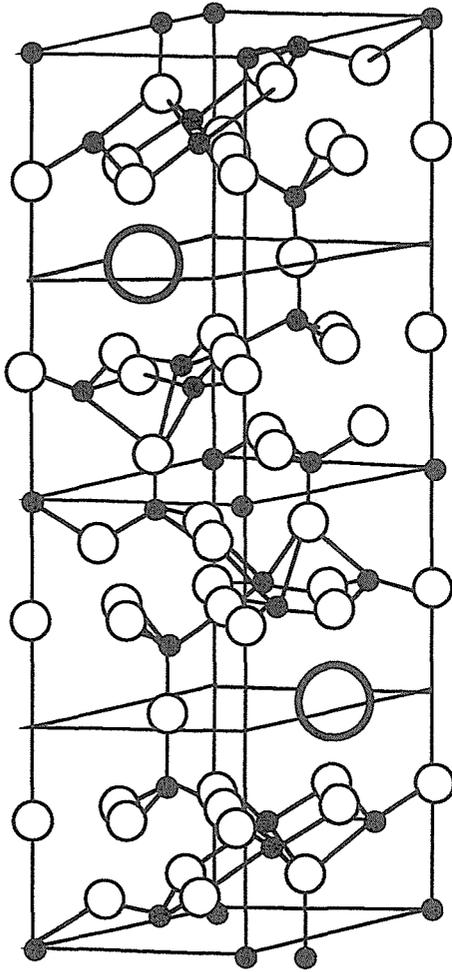


図7.8  $\beta$ -アルミナの構造。白丸(大)は、大型陽イオン、白丸(小)は、酸素、黒丸はアルミニウム。

## 1. アンモニウム $\beta$ -アルミナ

### 1-1 $\beta$ -アルミナの $\text{NH}_4^+$ イオン交換反応と不定比性

アンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ )  $\beta$ -アルミナは、その高いプロトン伝導性から注目されている化合物の1つである。一般に、アンモニウム  $\beta$ -アルミナは、 $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$   $\beta$ -アルミナを  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (硝酸アンモニウム) 融液中、 $200-210^\circ\text{C}$  でイオン交換することによって合

成されている<sup>(2,3)</sup>。得られたアンモニウム  $\beta$ -アルミナは  $(\text{NH}_4^+)_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$  ( $x=0.2-0.3$ ) の組成を持ち<sup>(4)</sup>。前駆体である  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$   $\beta$ -アルミナの不定比組成をそのまま保っていることが知られている。構造解析の結果では、過剰な  $\text{NH}_4^+$  イオンは伝導層に存在しており、過剰の陽イオン電荷を補償するための格子間酸素と Al のフレンケル欠陥も確認されている<sup>(5-7)</sup>。

ところで、Al だけでなく Ga においても  $\beta$ -アルミナ構造を持った化合物ができ (以下、 $\beta$ -ガレートとする)、おなじように不定比組成を持っている  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$   $\beta$ -ガレートの  $\text{NH}_4^+$  イオン交換によって  $\text{NH}_4^+$   $\beta$ -ガレートが得られることが知られている。しかし、井川ら<sup>(8,9)</sup>は、 $\beta$ -ガレートにおいてはイオン交換中に過剰の  $\text{NH}_4^+$  イオンが失われて、定比 (ストイキオメトリック) の  $\text{NH}_4^+$   $\beta$ -ガレート ( $(\text{NH}_4)\text{Ga}_{11}\text{O}_{17}$ ) が得られること、そして  $\beta$ -アルミナ系についても同様の反応が起こる可能性があることを示唆した。

このように、 $\beta$ -アルミナの  $\text{NH}_4^+$  イオン交換やそれによって得られる  $\text{NH}_4^+$   $\beta$ -アルミナについて、まだ十分解明されていない点が多かった。予備実験の結果、イオン交換を行うときの結晶の大きさが結果に影響を及ぼしているらしいことがわかったのでこれらの点について、明らかにし、 $\text{NH}_4^+$  イオン交換反応、得られた  $\text{NH}_4^+$   $\beta$ -アルミナの構造について知見を得るために、実験を行った。

### 実験

サイズの影響を明らかにするために、2種類の大きさの  $\text{K}^+$   $\beta$ -アルミナを用意した。1つは、 $100\ \mu\text{m}$ 、もう1つは、 $500\ \mu\text{m}$  である。(イオン伝導は c 軸に垂直な面で起こるので、これらのサイズは c 軸に垂直な方向の大きさである。もう1つの方向の長さは十分に長くした。) 出発物質の  $\text{K}^+$   $\beta$ -アルミナは、化学式  $\text{Na}_{1.20}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.1}$  であることを確認した  $\text{Na}^+$   $\beta$ -アルミナから、 $\text{K}^+$  イオン交換によって得られたもので、反応の進み具合については、ダミーの試料の断面の EPM A 組成分析によってモニターした。このようにして得られた試料を加工して上記の2種類の大きさの試料とし、 $\text{NH}_4^+$  イオン交換を行った。 $\text{NH}_4^+$  イオン交換は、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (硝酸アンモニウム) 融液中、 $210^\circ\text{C}$  で行った。 $500\ \mu\text{m}$  の試料では、3日後で10%程の  $\text{K}^+$  イオンが残っていたが、7日後にはすべての  $\text{K}^+$  イオンは  $\text{NH}_4^+$  イオンに交換されていた。このようにして、2種類の試料につき、8週間まで随時、試料を取り出し、X線4軸自動回折計でデータを収集し、格子定数を算出した。これは、不定比によって c 軸の長さが敏感に

影響されるため、一般に過剰のイオンが減少することによって、c軸長は減少する。

結果

図7.9にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換中のc軸長の変化を示した。500 μmの試料では、ほとんどc軸長に変化はなかったが、100 μmの試料では、4週間ほどで22.84 Åまで減少し、8週間まではほぼその値を維持した。これは、100 μmの試料では、K<sup>+</sup>イオンがNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンに置換した後、過剰のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが分解していき、4週間で定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナに変化し、8週間までその構造を維持したものと思われる。その根拠は以下の2つである。(1) 過剰な陽イオンが減少することによってc軸長が減少することが知られており、しかも、変化後のc軸長が定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナのもの(後述)と一致したため、また(2) 4週間後の100 μm試料について、構造解析を行い、差フーリエ合成で、不定比なβ-アルミナに特徴的な過剰NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンやAlフレンケル欠陥が消失していることがわかったため(図7.10)である。

これらのことにより、不定比なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、210℃の温度で不安定であること、また分解の速度は、試料のサイズによって大きく異なることが明らかとなった。

分解によってできた定比の化合物は、もとの化合物と結晶学的な関係を保持しているので、この分解反応はトポタクティックな分解反応の特殊な例と考えることができる。EPMAで窒素をモニターして、分解中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの断面を走査したところ、周辺のN濃度は低いことがわかったが、これは、分解がc面に垂直な表面から進み、過剰なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが格子間酸素イオンと共に表面に向かって、拡散していくこ

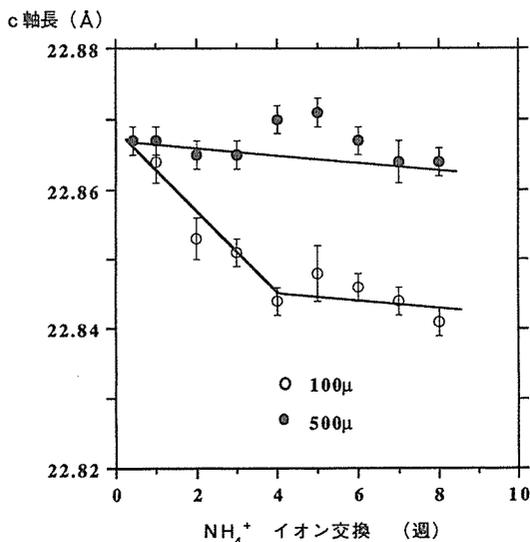


図7.9 2種類の大きさの試料のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換によるc軸長変化。

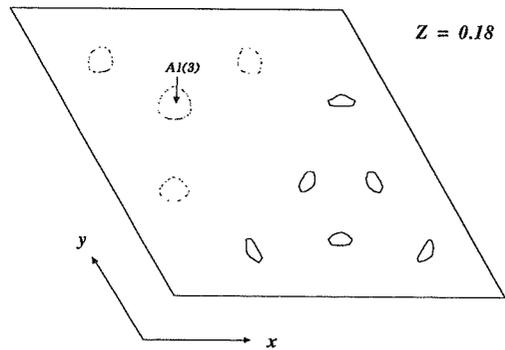


図7.11 100 μm試料のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換4週間後のz = 0.18の差フーリエ図(等高線は、0.2 e Å<sup>-3</sup>ごと、実践は、正、点線は負。ゼロ等高線は、描いていない)。

とを示している。分解によって生じた定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ相はイオン伝導性が低いので、分解は反応層を通過する物質移動が律速段階になるものと思われる。このタイプの分解反応は、放物線則  $\alpha^2 = kt/x^2$  (ここでαは分解率、xは結晶の厚みの半分、tは時間) に従うことが知られている<sup>(10)</sup>。図では、500 μmの試料の分解が遅いが、これは、試料内の不均一性とサンプリングのばらつきによるものと思われる。

これまで定比のβ-アルミナを合成する方法として2つの方法があげられている。1つはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナを500℃で熱処理すること<sup>(6)</sup>、もう1つは、Ag<sup>+</sup>β-アルミナを還元すること<sup>(11)</sup>である。どちらの方法も、反応条件が厳しいので、我々の見出したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub>融液中での長時間の処理もそれらに並ぶ新しい方法とすることができよう。また、従来NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、前駆β-アルミナの不定比性をそのまま継承するとされていたが、我々の結果は、このことがいつも成立するとは限らないことを示している<sup>(12)</sup>。

1-2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの構造

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、Na<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>β-アルミナをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>でイオン交換することによって合成されていることはすでに述べた通りである。IRなどの研究<sup>(4,13)</sup>により、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナの場合<sup>(14-16)</sup>と異なり、水やヒドロニウムイオン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)を含まず、前駆体であるNa<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>β-アルミナの不定比組成をそのまま保ち、(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>1+x</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17+x/2</sub> (x=0.2-0.3)の組成を持つことが知られている。この化合物については、すでにColombanら<sup>(6)</sup>Newsamら<sup>(6)</sup>によって構造解析が行われている。彼らの結果は、おたがいにほぼ一致しており、過剰な

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが伝導層に存在し、Alのフレンケル欠陥や電荷のバランスを取るための格子間酸素の存在が明らかになっている。彼らの結果をまとめると、(1) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、水(H<sub>2</sub>O)やヒドロニウムイオン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)を構造中に含まないこと、(2) 出発物の不定比性は、イオン交換後も保たれており、(NH<sub>4</sub>)<sub>1+x</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17+x/2</sub> (x=0.2-0.3)の組成を持つこと、の2点あげられる。

しかし前述したように、不定比なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナは、210℃程度のイオン交換反応温度で不安定であり、また分解の速度は、試料のサイズによって大きく異なる。そのため、正確にキャラクタリゼーションを行った試料で構造を解析しないかぎり、その学問的な価値は減少してしまう。

今回、Na<sup>+</sup>β-アルミナ→K<sup>+</sup>β-アルミナ→NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの経路でイオン交換を行い、前節で述べたように最後のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換の条件を変えることにより、2種類のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナを合成し、構造解析を行った。合成したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの量は、NH<sub>3</sub>としてKjeldahl法で求めた。また、前駆体のK<sup>+</sup>イオンやNa<sup>+</sup>イオンの残留の有無は、原子吸光法で確認した(詳しい反応条件やキャラクタリゼーション法については、原論文<sup>(7)</sup>参照)。このようにして得られた試料の1つは20%NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン過剰のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ、もう1種類の試料は、過剰なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのないNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナであることがわかった。以下、前者をNH-1.2、後者をNH-1.0と称することにする。この2種類の試料の結晶学的データを表7.7に示した。

#### 不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの構造

NH-1.2について通常の方法にしたがって構造解析を行った。異方性温度因子で解析した最終的なR値は3.4%となった。得られた原子座標の値を表7.8に

示す。図7.11は、格子間Alが存在するz=0.18の差フーリエ図である。

不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナについては、すでにColombanら<sup>(6)</sup>やNewsamら<sup>(6)</sup>によって構造解析が行われている。彼らの結果は、おたがいにほぼ一致しているが、過剰のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン伝導層のどの場所にあるのかについて、不一致がみられる。ColombanらはaBRサイト(0, 0, 1/4)に存在するとしているが、NewsamらmOサイトにあるとしている(図7.12参照)。我々の結果でもaBRサイトにNを認めることができず、後者に近い結果が得られた。

前駆体の陽イオンの種類によってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの分布が異なるかどうかをみるため、Na<sup>+</sup>β-アルミナから直接、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換によって得られたNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナについても、構造解析を行ったが、K<sup>+</sup>β-アルミナからのものと有意の差は認められなかった。

#### 定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの構造

過剰なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのないNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ(試料NH-1.0)について通常の方法にしたがって構造解析を行った。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのNの位置は、BRサイト

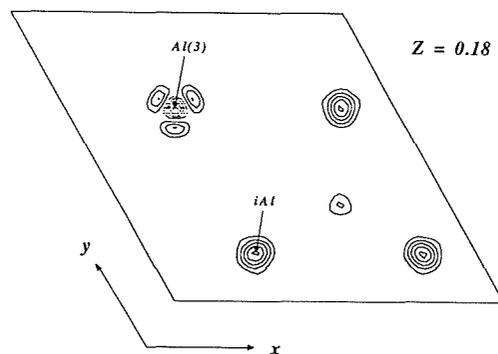


図7.11 NH1.2のz=0.18の差フーリエ図(等高線は、 $-0.4e\text{\AA}^{-3}$ ごと、実線は、正、点線は負。ゼロ等高線は、描いていない。iAlは格子間のアルミニウム)。

表7.7 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの結晶学的データ

	NH-1.2	NH-1.0
化学式:	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.2</sub> Al <sub>11.0</sub> O <sub>17.1</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Al <sub>11.0</sub> O <sub>17.0</sub>
結晶系:	六方晶	六方晶
空間群:	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
格子定数:	<i>a</i> = 5.5980 (2) Å <i>c</i> = 22.876 (1) Å	5.5983 (2) Å 22.843 (1) Å
	<i>V</i> = 620.83 (5) Å <sup>3</sup> <i>Z</i> = 2	620.02 (5) Å <sup>3</sup> 2
	<i>D</i> <sub>calc</sub> = 3.17 g/cm <sup>3</sup>	3.14 g/cm <sup>3</sup>

(2/3, 1/3, 1/4) であった。差フーリエ法で残余の電子密度をみたところ、BRサイトの周辺の12jサイトにやや高いピークがみられた。これは、すでにNewsamらがNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのHに相当するとした位置であったので、最終的な解析では、占有率をNの2倍にして固定し、解析を行った。異方性温度因子で解析した最終的なR値は2.9%となった。原子座標の値を表7.9に、z = 0.18断面での差フーリエ図を、図7.13に示す。

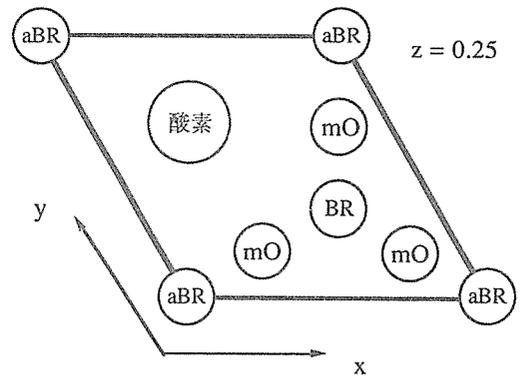


図7.12 β-アルミナの伝導層中のサイトの名称

表7.9 NH - 1.2の原子座標と温度因子<sup>a</sup>.

原子	位置	単位胞中の数	座標 <sup>b</sup>		$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$	B
			x	z					
N(1)	2d	1.79(9)	2/3	1/4	188(21)	$\beta_{11}$	33(8)	0	
N(2)	6h	0.87(11)	0.909(3)	1/4					1.2(4)
Al(1)	12k	11.49(9)	0.8322(1)	0.10450(4)	40(2)	33(2)	20(1)	-1(4)	
Al(2)	4f	4	1/3	0.02454(6)	28(2)	$\beta_{11}$	16(2)	0	
Al(3)	4f	4	1/3	0.17448(7)	59(2)	$\beta_{11}$	13(2)	0	
Al(4)	2a	2	0	0	36(3)	$\beta_{11}$	12(2)	0	
Al(5)	12k	0.44(4)	0.839(3)	0.1757(8)					0.19(26)
O(1)	12k	12	0.1570(2)	0.04928(7)	54(3)	33(4)	20(2)	-5(6)	
O(2)	12k	12	0.5019(3)	0.14427(7)	41(3)	44(4)	35(2)	8(7)	
O(3)	4f	4	2/3	0.0547(2)	47(4)	$\beta_{11}$	19(3)	0	
O(4)	4e	4	0	0.1400(1)	38(4)	$\beta_{11}$	20(3)	0	
O(5)	6h	2	0.326(4)	1/4	139(17)	357(112)	17(5)	0	
O(6)	6h	0.18(7)	0.584(7)	1/4					0.23(71)

a. 異方性温度因子の式:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .  $\beta_{12} = \beta_{22}/2$ ;  $\beta_{13} = \beta_{23}/2$ .

b.  $y = 2x$  (Hを除く)

表7.9 NH - 1.0の原子座標と温度因子<sup>a</sup>.

原子	位置	単位胞中の数	座標 <sup>b</sup>			$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$	B
			x	z	y					
N	2d	2.01(4)	2/3	1/4	182(16)	$\beta_{11}$	35(7)	0		
Al(1)	12k	12	0.83254(8)	0.10538(2)	32(2)	29(2)	20(1)	3(4)		
Al(2)	4f	4	1/3	0.02487(4)	28(2)	$\beta_{11}$	12(1)	0		
Al(3)	4f	4	1/3	0.17487(5)	33(2)	$\beta_{11}$	13(1)	0		
Al(4)	2a	2	0	0	31(3)	$\beta_{11}$	13(2)	0		
O(1)	12k	12	0.1569(2)	0.04919(5)	41(3)	35(5)	15(1)	-2(7)		
O(2)	12k	12	0.5013(2)	0.14384(5)	33(3)	39(5)	22(1)	19(8)		
O(3)	4f	4	2/3	0.05478(9)	42(5)	$\beta_{11}$	16(3)	0		
O(4)	4e	4	0	0.1397(1)	32(5)	$\beta_{11}$	23(3)	0		
O(5)	2c	2	1/3	1/4	134(10)	$\beta_{11}$	8(4)	0		
H	12j	4.02	0.6 <sup>c</sup>	0.178(20)	1/4					1.0 <sup>c</sup>

a. 異方性温度因子の式:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .  $\beta_{12} = \beta_{22}/2$ ;  $\beta_{13} = \beta_{23}/2$ .

b.  $y = 2x$  (Hを除く)

c. 固定。

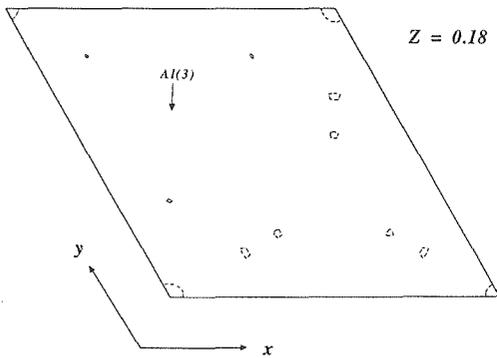


図7.13 NH-1.0の $z=0.18$ の差フーリエ図(等高線は、 $0.2e\text{\AA}^{-3}$ ごと、実線は、正、点線は負。ゼロ等高線は、描いていない。)

1-3.  $\text{NH}_4^+$ β-アルミナの熱的性質

$\text{NH}_4^+$ β-アルミナの熱測定結果

NH-1.0について熱分析(TGA/DTA)を行った。過剰な $\text{NH}_4^+$ イオンを有するNH-1.2については、重量減少は、3つの段階で起こっている(図7.14)。(1) 0.79% (170-350°C), (2) 2.80% (350-600°C), (3) 1.48% (750-1000°C)である。第1, 第2段階は、連続的で一部、重なり合っているが、傾きの変化である程度の区別はできる。また、発熱は4点で認められ、それぞれ280(少し), 380, 790, 1060°Cであった。これらの発熱反応は、乾燥窒素中でも変化がなかった。

一方、定比の $\text{NH}_4^+$ β-アルミナである試料NH-1.0については、重量減少は、2つの段階のみで起こり(図7.15), (1) 2.82% (300-550°C), (2) 1.44% (740-1000°C), であった。発熱反応は365, 770, 1070°Cの3点で認められた。

従来の研究とその問題点

約30%過剰な $\text{NH}_4^+$ イオンを有する不定比の $\text{NH}_4^+$ β-アルミナについてすでにNewsamら<sup>(6)</sup>が同様な分解

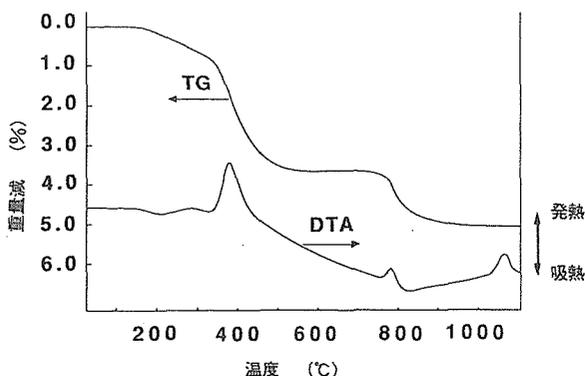


図7.14 NH-1.2のDTA/TGA。

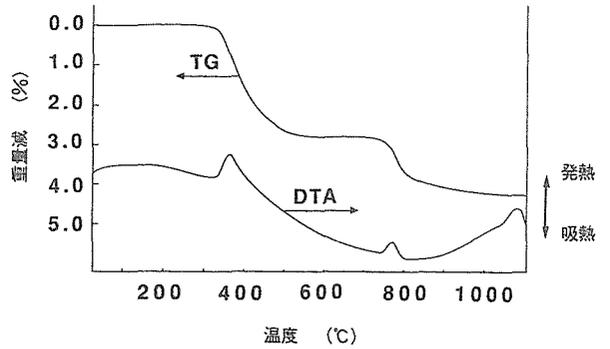


図7.15 NH-1.0のDTA/TGA。

プロセスを報告している。彼らによると熱分解は3つの段階より成り立っている。1つ目は、250-350°Cで0.83%, 2番目は、350-580°Cの2.82%, 3番目は、580-1000°Cの1.64%である。全体の重量損失は、5.29%となる。この結果は、我々の結果とよく一致している。

彼らの解釈によれば、まず第1段階で、 $(\text{NH}_4)_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.15}$ から過剰な $\text{NH}_3$ が放出され、350°Cで $(\text{NH}_4)_{1.0}\text{H}_{0.25}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.125}$ になり、第2段階では、さらに $\text{NH}_3$ が放出されて、 $\text{H}^+$ (プロトン)を残す。格子間酸素は、初めは、保たれているが、第2段階の終わりに近づくにつれ、減少していく。そして、420°Cでの発熱は、 $\text{NH}_4^+$ イオンの伝導層中での再配列のためであるとされている。

彼らの解釈の根拠は、次の点にある。(1) 定比組成の $\text{NH}_4^+$ β-アルミナは、c軸長が22.66 Å程度で、不定比な $\text{NH}_4^+$ β-アルミナよりずっと短い。(2) 格子間酸素は、570°Cくらいまで存在している。報告によれば、c軸長は第1段階の前では、22.87 Å, 第2段階の初めでは、22.86 Å, 終わり(580°Cぐらい)では、22.66 Åである。第2段階のc軸長が彼らの考える定比の $\text{NH}_4^+$ β-アルミナのc軸長よりもずっと長いことから、格子間酸素は、570°Cくらいまで存在していると考えたのである。

しかしながら、これらの根拠は、誤りである。前節で明らかになったように、定比の $\text{NH}_4^+$ β-アルミナのc軸長は、22.66 Åではなく、22.84 Åであり、不定比なもののc軸長22.87 Åより少し短い程度である。彼らの解釈は、第2段階の終わりではじめて格子間のイオンが無くなり、定比組成になるという誤った仮定によっているため、不自然なものになっているのである。

$\text{NH}_4^+$ β-アルミナの熱分解過程 - 実験結果と解釈

$\text{NH}_4^+$ β-アルミナの分解過程を明らかにするため、

NH-1.2 (20% NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン過剰のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ)を熱処理した結晶の構造解析と高温粉末X線回折を行った。構造解析は、NH-1.2を100-200 μmの大きさにし、毎分2℃の速さで昇温して、370℃の温度に30分保持した後室温まで冷却したサンプルについて行った。c軸長は、22.851 Åで、通常の最小自乗法による解析の後、最終的なR値は2.5%になった。格子間Alは、出発物のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナに比べて1/5余りに激減していた。差フーリエ図を図7.16に示したが、熱分解の第1段階ですでに格子間イオンが激減していることがわかる。

一方、高温粉末X線回折により格子定数の変化を観測した(図7.17)。第1段階に入るまでは、c軸が22.88 Åまで増大している(おそらく熱膨脹のため)が、第1段階において、22.845 Åに減少している。第2段階ではc = 22.63 Åのものとしてc = 22.84 Åの2つの

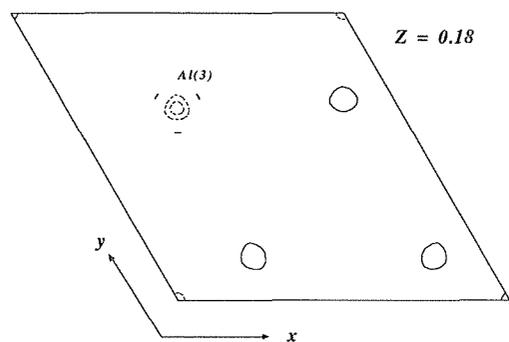


図7.16 NH-1.2を370℃処理した後のz = 0.18の差フーリエ図(等高線は、0.2e Å<sup>-3</sup>ごと、実践は、正、点線は負。ゼロ等高線は、描いていない。)

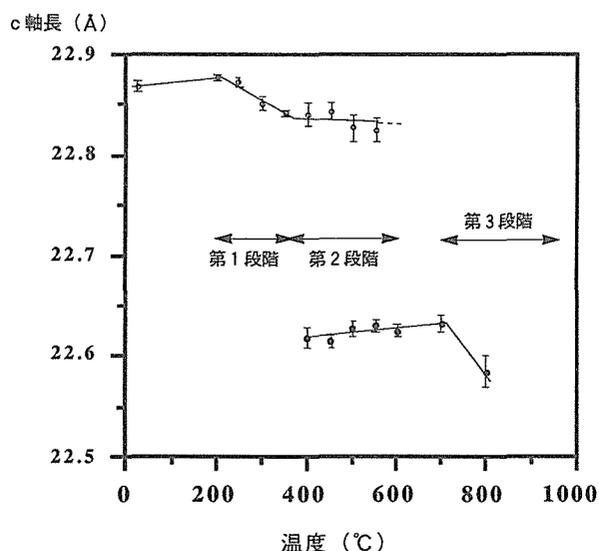


図7.17 NH-1.2の温度変化によるc軸長変化。

β-アルミナが共存しており、第2段階中、昇温につれて、c = 22.84 Åが減少する。第3段階では、c = 22.63 Åのβ-アルミナのc軸長が減少していき、900℃を越えるとβ-アルミナ相は認められなくなった。

これらのデータにより、熱分解の各段階での反応が推定できる。まず、第1段階は不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナが、過剰なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを格子間の酸素を伴って放出し、定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ((NH<sub>4</sub>)<sub>1.0</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>)に変化する段階であろう。これは、以下の理由からである。(1) 定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナにおいては、不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの熱分解の第1段階に相当する部分を欠いている点、(2) 不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの熱分解の第1段階の終わりで、c軸長が、定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナのc軸長22.84 Åと一致している点、(3) 前述したように、単結晶で調べても、不定比の証拠である格子間Alが激減している点。次に第2段階は、その重量減少量から、NH<sub>3</sub>の放出による、H<sup>+</sup>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>への変化と考えられる。段階2での2種類のβ-アルミナとは、(NH<sub>4</sub>)<sub>1.0</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>(c軸長22.87 Å)とH<sup>+</sup>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>(c軸長22.66 Å)で、この2つのβ-アルミナは、不混和のドメインを作っているものと思われる。

不定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナの熱分解を要約すると、以下ようになる。

(1) 第1段階。温度200-350℃。過剰のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは、格子間酸素と共に除去され、定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ((NH<sub>4</sub>)<sub>1.0</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>)になる。c軸長の変化は、22.87から22.84 Åである。

(2) 第2段階。温度350-600℃。定比のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β-アルミナ((NH<sub>4</sub>)<sub>1.0</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>)からNH<sub>3</sub>が放出され、HAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>になる。HAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>のc軸長は22.66 Å程度である。2つのβ-アルミナは不混和で固溶体を作らない。高温になるにつれ、HAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>の割合が増大する。

(3) 第3段階。温度700-1000℃。HAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>が分解してβ-アルミナ構造を失い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化する段階である。

この解釈によると、第1段階では、0.88%、第2段階では、2.57%、第3段階では、1.82%の重量減が期待される。これらの値は、観測値とあっていると見えるであろう。

## 2. アンモニウム β''-アルミナ

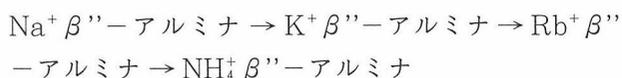
はじめに

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナは、β''-アルミナ化合物の1つで、250℃位まで安定で、高いプロトン伝導性を示

すことが知られている（室温で $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ）<sup>(15)</sup>。多くの固体プロトン伝導体は、 $100^\circ\text{C}$ 以下で水を失って、分解することが多い<sup>(17)</sup>ので、 $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナは中温度領域で有望なプロトン伝導体として、期待されている。

この化合物は、通常、 $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$  $\beta''$ -アルミナを $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3$ 融液中、 $200^\circ\text{C}$ 程度でイオン交換することによって得られている。単結晶については、このイオン交換は、うまくいく<sup>(14)</sup>が、焼結体においては、激しく割れてしまうため、割れの無い焼結体は得られていない。これは、イオン半径の小さな $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ をイオン半径の大きな $\text{NH}_4^+$ イオンが置換する時c軸方向のみ伸び、異方的歪みが生じて割れを発生させるためである。実用に耐えうる焼結体を作るのが今回の研究の目的である。

イオン交換による歪みを和らげる方法の1つは、高温条件で行うことである。高温により、粒界での歪みを緩和することができるため、割れの無い $\text{K} \beta''$ -アルミナ焼結体を製造するのに用いられている<sup>(18,19)</sup>。しかし、 $\text{NH}_4^+$ イオン交換については、 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ も $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナ自体も $250^\circ\text{C}$ 以上では分解してしまうため、この方法は使えない。もう1つの方法は、 $\text{NH}_4^+$ イオンとほぼ同じイオン半径を持つ $\beta''$ -アルミナ化合物を、前駆体として用いることである。一般的な1価の陽イオン半径は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、それぞれ $0.95$ 、 $1.33$ 、 $1.48$ 、 $1.48 \text{ \AA}$ である<sup>(20)</sup>。 $\text{Rb}^+$ イオンが $\text{NH}_4^+$ イオンに近いイオン半径を持っているので、今回の研究では、 $\text{Rb} \beta''$ -アルミナを前駆体として用いた。なお、 $\text{Rb}$ の前駆体は、すでに井川ら<sup>(21,22)</sup>により $\text{NH}_4^+ \beta''$ -ガレートを合成するのに使われている。今回のイオン交換のプロセスは、次のようなものである。



### 実験

前駆体である $\text{Na} \beta''$ -アルミナは、通常の焼結体で合成した。出発物質は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で、割合は、重量比で、 $2.23 : 0.44 : 11.97$ とした<sup>(23)</sup>。これを混合し、仮焼してから、加圧形成し、 $1670^\circ\text{C}$ 位で焼結を行った。 $\text{Na} \beta''$ -アルミナを合成するとき、多少 $\beta$ -アルミナも混じってくるが、この試料は、 $\beta$ -アルミナは約15%の含有率であった。また、微量の $\text{NaAlO}_2$ も認められた。このペレットを $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物中で部分的に $\text{K}^+$ イオン交換してから、 $\text{KCl}$ 融液上で気相イオン交換を行った。 $\text{Rb} \beta''$ -アルミナへの交換も同様な方法を用いた。このようにして得ら

れた $\text{Rb} \beta''$ -アルミナを使い、 $200^\circ\text{C}$ の $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ 融液中で $\text{NH}_4^+$ イオン交換を行った。試料によってばらつきはあったが、ほぼ、7-10日で完全に置換した。詳しい実験条件は、原報<sup>(16)</sup>を参照されたい。

### 結果と議論

以上のようにして得られた $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナ焼結体は、割れが無く、透明感があった。いくつかの例では、イオン交換中に割れてしまうことがあった。また、割れない場合でも微小な割れが焼結体に生じていることもあったが、割れにそって、褐色に変色しているので容易に検知できた。

$\text{Rb} \beta''$ -アルミナと $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナの破断面のSEM写真を図7.18に示す。 $\text{Rb} \beta''$ -アルミナの場合は、粒内破壊が起こっているが、 $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナの場合、粒間破壊に変化しており、イオン交換によって、粒界の強度が低下したことを示している。粒界に多孔質な相が観測されたことから、これは、 $\text{NaAlO}_2$ などの粒界相がイオン交換中に脆い相に変化し、粒界の強度を減少させたためと考えられる。このような粒間の破壊は、前駆体である $\text{Na} \beta''$ -アルミナの品質をあげることによって、軽減できるであろう。

合成した $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナの $\text{NH}_3$ 含有率は、化学分析の結果、 $3.62 \pm 0.04\%$ であった。また、残留し

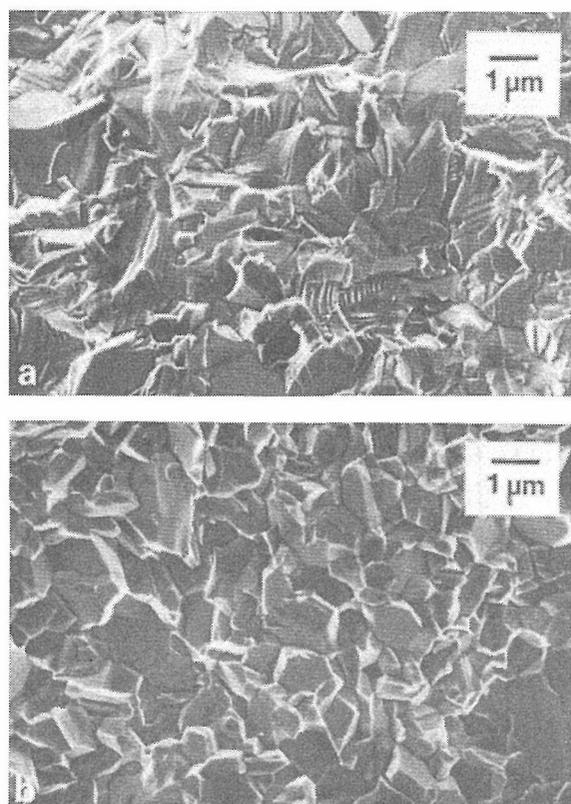
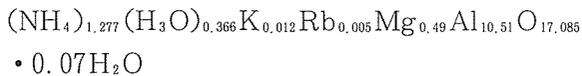


図7.18 (a)  $\text{Rb} \beta''$ -アルミナの破断面のSEM像  
(b)  $\text{NH}_4^+ \beta''$ -アルミナの破断面のSEM像

ているRb, Kは, 0.08重量%程度, また, Naは, 検出されなかった。同試料の熱分析(TGA/DTA)を行った結果, 重量減は, 4つの段階に分けることができた。(1) 50-100°C, 0.21%, (2) 140-300°C, 0.95%, (3) 300-400°C, 3.80%, (4) 430-860°C, 2.43%。最初の重量減は, 吸着水と思われる。発熱反応は, 300-400°Cに見られ第3段階に相当している。これは, 化学分析によって得られたNH<sub>3</sub>の量に一致していることから, NH<sub>3</sub>の放出によるものであると考えられる。発熱反応は, NH<sub>3</sub>の空気による酸化反応のためである。伝導層中には, プロトン(H<sup>+</sup>)が残る。第2段階は, おそらく, 伝導層中に存在するヒドロニウムイオン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)であろう。取り込まれるヒドロニウムイオンの量には, 一致が見られないものの, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換中にH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンが伝導層に取り込まれることについてはすでに報告がある<sup>(14,15,24)</sup>。Farringtonら<sup>(15)</sup>は, これをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の分解によってできたH<sub>2</sub>Oが取り込まれたためとした。第4段階は, 残ったプロトンが構造中の酸素と共にH<sub>2</sub>Oになって放出され, 伝導層がつぶれる反応に相当する。

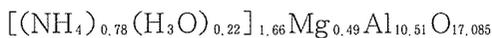
これらの推測やデータからNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナの化学式を推定するとことも可能となる。MgとAlの比が変わらず, 両者あわせて, 11.0になるようにする, (2) 第1段階の重量減を, 表面の吸着水とする, ならば化学式は,



となる。これに基づく重量減は, 0.21, 1.10, 3.62, 2.46%である。Naβ''-アルミナからRbβ''-アルミナに変化したときの重量変化から, 次の化学式が推定できる。



ここでも, MgとAlをあわせて, 11.0になるようにした。これら2つの化学式は, 求め方が異なるにもかかわらず, よく一致している。まとめると今回のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナ試料の理想式は,



とすることができる。

得られたNH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナ焼結体のイオン伝導度は, 交流インピーダンス法で求めた。その結果, 全体の伝導度は,  $3.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , 粒内の伝導度は,  $1.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。これは, Farringtonらの結果<sup>(15)</sup>ともよくあっている(Colombanら<sup>(25)</sup>はもっと低い値を報告している。)

これらの結果は, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>β''-アルミナが高いイオン伝導体であること, また, Rbβ''-アルミナを経るこ

とによって, 割れの無い焼結体を作ることが可能であることを示している。

## 参考文献

- 1) A. Hooper, B. C. Tofield and C. F. Sampson, in "Fast Ion Transport in Solids" (Vashishita, Mundy, Shenoy, eds.), Elsevier North Holland, Amsterdam, p 409 (1979).
- 2) Y. F. Y. Yao and J. T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2453 (1967).
- 3) Ph. Colomban, J. P. Boilot, P. Chagnon and G. Guilloateau, Bull. Soc. Fr. Céram. **119**, 3 (1978).
- 4) B. C. Tofield, J. M. Newsam and A. Hooper, Solid State Ionics **5**, 249 (1981).
- 5) Ph. Colomban, J. P. Boilot, A. Kahn, and G. Lucazeau, Nouv. J. Chim. **2**, 21 (1978).
- 6) J. M. Newsam, A. K. Cheetham and B. C. Tofield, Solid State Ionics **8**, 133 (1983).
- 7) N. Iyi, Y. Yajima and S. Kimura, J. Solid State Chemistry. **92**, 578 (1991).
- 8) H. Ikawa, T. Tsurumi, M. Ishimori, K. Urabe, and S. Udagawa, J. Solid State Chemistry **60**, 51 (1985).
- 9) H. Ikawa, T. Tsurumi, K. Urabe and S. Udagawa, Solid State Ionics **20**, 1 (1986).
- 10) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. N. Achar, J. Amer. Ceram. Soc., **49**, 379 (1966).
- 11) B. C. Tofield, A. J. Jacobson, W. A. England, P. J. Clarke and M. W. Thomas, J. Solid State Chemistry **30**, 1 (1979).
- 12) N. Iyi, Y. Yajima and S. Kimura, J. Solid State Chemistry. **93**, 246 (1991).
- 13) Ph. Colomban and A. Novak, Solid State Ionics **5**, 241 (1981).
- 14) J. O. Thomas and G. C. Farrington, Acta Cryst. **B 39**, 227 (1983).
- 15) G. C. Farrington and J. L. Briant, in "Fast Ion Transport in Solids" (Vashishita, Mundy, Shenoy, eds.), Elsevier North Holland Amsterdam, p 395 (1979).
- 16) N. Iyi, A. Grzymek and P. S. Nicholson, Solid State Ionics. **37**, 11 (1989).
- 17) M. G. Shilton and A. T. Howe, Mat. Res. Bull. **12**, 701 (1977).
- 18) G. J. Tennenhouse, U. S. Patent **3**, 446, 677 (1969).
- 19) G. M. Crosbie and G. J. Tennenhouse, J. Am. Ceram. Soc. **65**, 187 (1982).
- 20) L. Pauling, The nature of chemical bond, 3rd Ed. (Cornell University Press, Ithaca, NY 1960).
- 21) H. Ikawa, T. Ohashi, M. Ishimori, T. Tsurumi, K. Urabe and S. Udagawa, in: High tech ceramics, ed. P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1987).

- 22) T. Tsurumi, H. Ikawa, M. Ishimori, K. Urabe and S. Udagawa, *Solid State Ionics* **21**, 31 (1986).
- 23) Yin Sheng, B. Cobbleck and P. S. Nicholson, *Solid State Ionics* **27**,233 (1988).
- 24) K. G. Frase, J. O. Thomas, A. R. McGhie and G. C. Farrington, *J. Solid State Chem.* **62**, 297 (1986).
- 25) Ph. Colomban and A. Novac in : *Solid State Protonic Conductors I*, eds. by J. B. Goodenough, J. Jensen and M. Kleitz (Odense University Press, Odense, 1980) p. 153.

## 8. 結晶評価技術

### 8.1 電子顕微鏡の分解能向上とその効果

#### 8.1.1 はじめに

高分解能電子顕微鏡によるセラミックスの構造解析は、(1) 原子配列を直接画像として見る事が出来る、(2) 試料として必ずしも単結晶を要しない、(3) ナノスケールの微小領域の構造解析が出来る等、他の構造解析手法にはない多くの利点を有している<sup>1-5)</sup>。従来我々は1975年度に導入したH-1250型超高压電子顕微鏡(日立: 粒子分解能2 Å)を高分解能電顕法の主力武器としてきたが、十数年に及ぶ使用により装置の老朽化が目だってきた。幸い、1988年度に開始された「超電導研究マルチコアプロジェクト」(構造解析コア)において、新たな超高分解能超高压電子顕微鏡の導入が認められ、1990年3月にH-1500型超高分解能超高压電子顕微鏡(日立: 粒子分解能1 Å)として導入されるに到った<sup>6-10)</sup>。(図8.1参照)。本装置は現段階で世界最高性能(分解能)を有する透過型電子顕微鏡である。本稿ではH-1500の基本性能と、いくつかの典型的な応用例につき極く簡単に報告する。より詳細については、いずれマルチコアプロジェクトの報告書に述べられることになる。

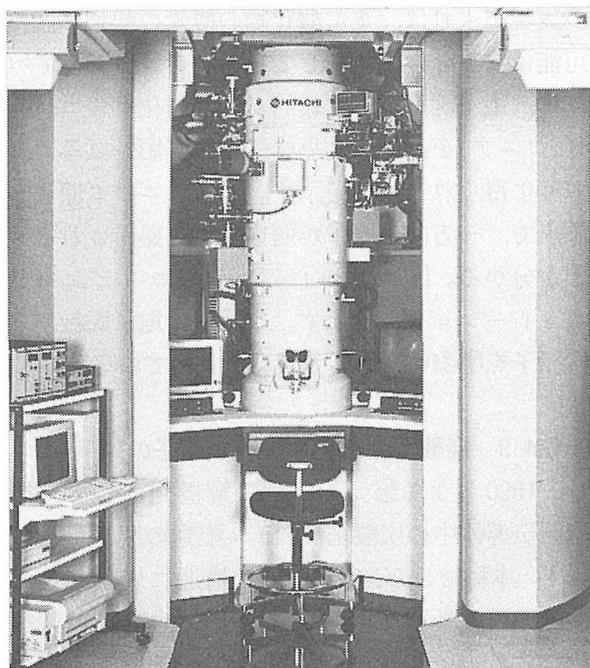


図8.1 超高分解能超高压電子顕微鏡(H-1500)の外観(レンズ系と操作系)

#### 8.1.2 基本性能

新超高压電子顕微鏡(H-1500)の基本的な性能と特徴は次の通りである。

- a 最高加速電圧は1300 kVで、以下1000から400 kVの広い範囲で使用可能である。
- b 1300 kVにて粒子分解能1 Åと世界最高性能を実現した。更に1000 kVでは1.2 Å、800 kVでは1.4 Åの分解能を有する。
- c 室温での高分解能観察(トップエントリー式、±25°傾斜)の他、極低温冷却(サイドエントリー式、約20 Kまで)が可能である。
- d TVシステムにより高分解能電顕像のCRT上での直接観察とビデオへの動的記録ができる。またTVシステムから入力された画像のオンライン処理や電顕像のシミュレーションが出来る。
- e オイルフリーの清浄真空排気システムを採用しており、観察に伴う試料汚染がない。
- f つり下げ式除震システムにより、外部振動条件の悪い昼間でも高分解能像観察が可能である。

#### 8.1.3 装置の主な特徴

高压系においては、新しい試みとして加速管や分割抵抗等の直流部をエポキシ樹脂製の特殊タンク(インナータンク)の中に収める、「2重タンク」方式を採用した。これにより、CW回路やフィルターコンデンサー等の交流部からの電磁氣的誘導効果が抑制され、 $3 \times 10^{-7}$ /minの電圧安定性(1300 kV)を実現した。高压タンク内部の絶縁ガスとしては従来フロン12系が用いられてきたが、H-1500においては六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)が採用されている。

電子銃には単結晶LaB<sub>6</sub>が用いられ、6個まで真空を破ることなく交換することが可能である。電子銃からのイオン照射による試料損傷を防止するため、加速管の直下で電子線経路を振らせ、直進するイオンビームを遮断するよう設計されている。

レンズ系で最も重要な対物レンズのポールピースは、室温の高分解能観察用のトップエントリーホルダーと、低温観察用のサイドエントリーホルダーの両者が共通して使用できるよう設計されている。各電圧における主な性能パラメータを表1に示す。なおレンズ系の水

表 8.1 H-1500 の各電圧での性能パラメータ

加速電圧 (kV)	波長 ( $\lambda$ ) (Å)	Cs (mm)	Cc (mm)	シェルトワー 条件 (Å)	粒子分解能 (Å)
1300	0.0071	1.85	3.42	430 (under)	1.04
1000	0.0087	2.07	2.97	500 (under)	1.25
800	0.0102	2.20	2.66	570 (under)	1.43
600	0.0125	2.84	2.32	720 (under)	1.78
400	0.0164	2.35	2.21	750 (under)	2.08

冷システムも大幅に改良され、電源投入後約15分でレンズ系の温度はほぼ定常状態で安定する。

真空排気系は油拡散ポンプの使用を避け、完全オイルフリー型となっている。加速管は1000 (liter/sec) のスパッタイオンポンプ (SIP) で排気され真空度はおよそ  $8 \times 10^{-7}$  Pa である。一方レンズ系の排気は500 (liter/sec) の SIP と 420 (liter/sec) のターボ分子ポンプ (TMP: 磁気浮上型) により同時排気され、試料室近傍の真空度はおよそ  $5 \times 10^{-6}$  Pa である。カメラ室の排気や試料の予備排気等にも全て TMP が用いられている。試料の極く近傍には液体窒素で冷却されたコールドトラップが用意されているが、通常はこれを用いなくとも観察中の試料の汚染はほとんど見られない。

TVシステムはセリウムをドープした YAG 蛍光体と CCD カメラをファイバーオプティクスで連結したもので、米国 Gatan 社のシステムを採用している。画像処理システムは Apollo DN 3500 型ワークステーションをベースとして、これに電顕像の画像処理ソフト (SEMPER 6; 米国ケンブリッジ大学の W. O. Saxton が開発) と像シミュレーションソフト (NUMIS: 米国ノースウェスタン大学の L. D. Marks が開発) が搭載されている。このほかにマッキントッシュによる画像取り込みと画像シミュレーションシステム<sup>11)</sup> も用意されている。

#### 8.1.4 応用例

##### 8.1.4.1 シリコン原子像の観察

周知のごとくシリコンはダイヤモンド型構造を有し、その 110 投影を図 8.2 (a) に示す。ダンベル状に上下に連なる 2 つのシリコン原子は約 1.3 Å の距離を有するため、従来これを個々の黒い点として観察するのは不可能であった。このため従来はやや厚い部分でフォーカス条件を構造像観察のための最適条件からずらすことによって、白い点として観察するのが通常のやり方であった (いわゆる “White atom image”)。これに対して今回我々は、加速電圧 1300 kV にてシリコン

の観察を行なった。図 8.2 (b) は得られた写真の一例である。個々のシリコン原子の位置が黒点で再現されていることが分かる (“Black atom image”)。コンピューターシミュレーションの結果も図 8.2 (c) に示されている。本写真はシリコン原子を黒点列として捉えた世界でも初めての写真である。

##### 8.1.4.2 ジルコニアの酸素原子の観察

分解能 1 Å の実現によりもたらされると期待される一つの結果として、酸素や炭素などの軽元素の配列の直接観察が挙げられる。一般に軽元素は電子線の散乱能が極めて低いために、高分解能電顕像においてコントラストがほとんどつかない。しかしながら電顕像の分解能が大幅に向上すれば、金属元素のコントラスト分布曲線が鋭くなり、またバックグラウンドノイズが低減することにより、軽元素からの極く弱いコントラストも検出可能となると期待される。実際我々はいくつかのモデルケースについてコンピューターシミュレーションを行なった結果、およそ 1.2 Å より良い点分解能が実現出来れば、主な酸化物の酸素の配列が直接観察可能になるとの予測をしていた。これを実証すべく我々は、電子線照射に比較的安定な酸化ジルコニウム (ジルコニア) を選び、結晶構造像の撮影を試みた。図 8.3 (a) に得られた結果を示す。ジルコニウム原子が強い黒点で、一方酸素原子が弱い黒点で撮影されていることが分かる。図 8.3 (b) に対応するコンピューターシミュレーション像を示す。本写真は電子顕微鏡像で酸素原子を明瞭に撮影した世界で初めての写真である。

##### 8.1.4.3 炭酸塩超伝導体の炭素原子の観察

H-1500 による軽元素配列の解析例として、炭酸塩型超伝導体中の炭酸基 ( $\text{CO}_3$ ) 配列の観察が挙げられる<sup>12)</sup>。本稿では YBCO (123) 構造に炭酸基を導入した超伝導体 ( $\text{Y, Ca})\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.5}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{O}_y$  の観察例を紹介する<sup>13)</sup>。本結晶は基本構造は斜方晶あるいは正方晶の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  型であるが、 $h0l$  電子線解析像に衛星反射が観測される。この反射は  $0kl$  には観測さ

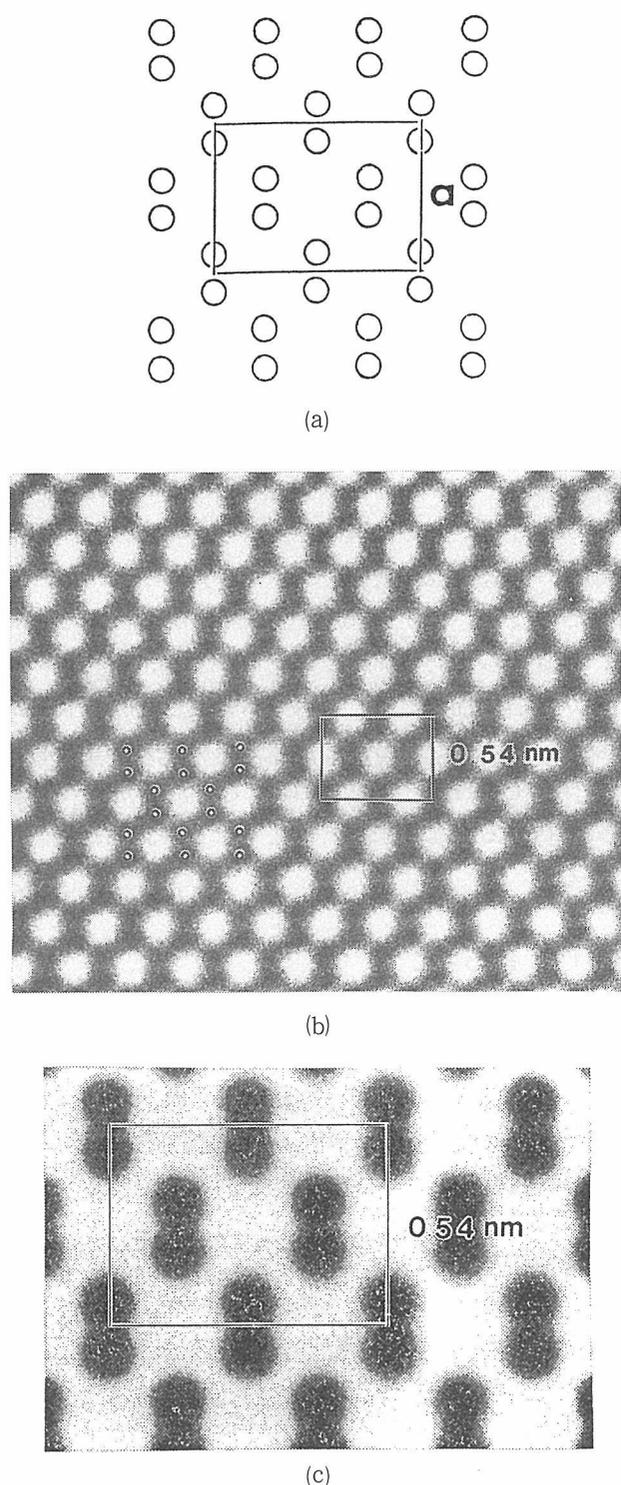


図8.2 シリコンの(a)110 投影モデル、(b)高分解能電顕像(1300 kV)と(c)コンピューターシミュレーション像  
シリコン原子位置が黒点列で観察されている。

れず、従って  $a = 2a_0$ ,  $b = b_0$  &  $c = 2c_0$  の斜方晶(B底心)に属する超構造を形成していると考えられる( $a_0$ ,  $b_0$  &  $c_0$  は123構造の単位胞)。1000 kVで撮影されたb軸投影の高分解能電顕像を図8.4(a)に示すが、[CuO]面に相当する原子列に特徴的な白いコントラストが観察される。このようなコントラストは123そのものの電顕像では見られず、従ってこれが

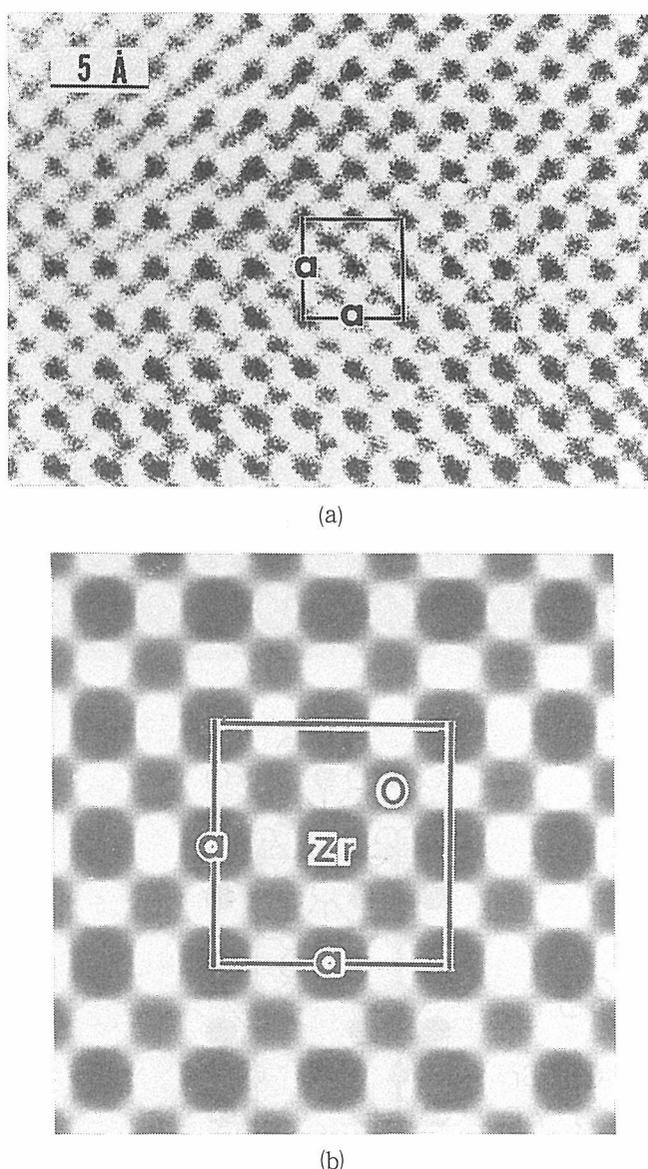
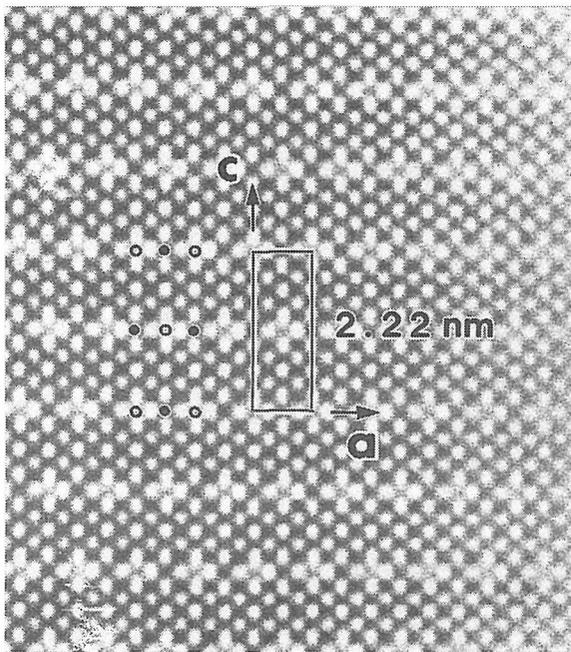
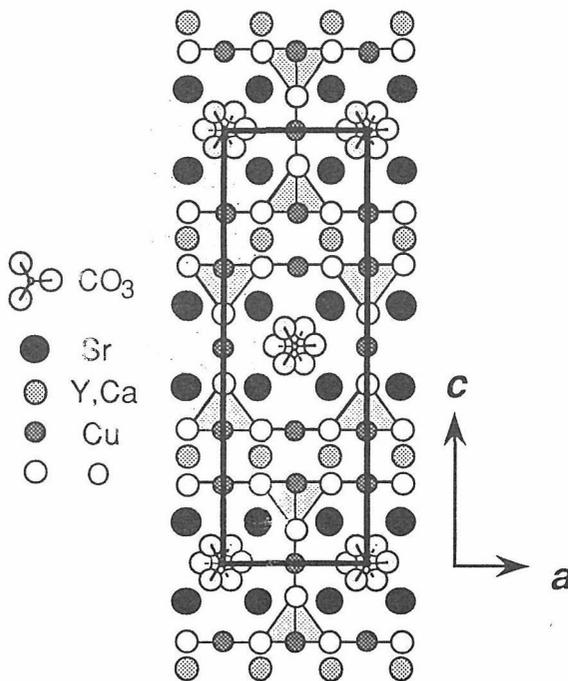


図8.3 ジルコニアの(a)高分解能電顕像(1000 kV)と(b)コンピューターシミュレーション像  
酸素原子位置が明瞭に観察される。

軽元素からなる炭酸基による置換サイトであると考えられる。即ち各[CuO]面において銅サイトはa軸方向に添って一つ置きに炭酸基で置換されているのに対し、b軸方向に添っては銅(あるいは炭酸基)が連続的に連なっているものと考えられる。またc軸方向に隣り合う[CuO]面においては、炭酸基の置換位置はa軸に添って半周期ずれていることから分かる。電顕像におけるこのような諸特徴より、本結晶は図8.4(b)に示すような結晶構造を有しているものと考えられる。このようにして、炭酸塩型超伝導体中の炭酸基の配列を高分解能電顕法により直接観察することが出来た。炭酸基を含む超伝導体は最近の最もホットな話題の一つであるが、その構造解明、即ち軽元素配列の解明に、H-1500が大いに有効であることが実証された。



(a)



(b)

図 8.4 123型炭酸塩超伝導体  
(Y, Ca)Sr<sub>2</sub>Cu<sub>2.5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> の (a) 高分解能電顕像 (1000 kV) 及び (b) 構造モデル。(a) の写真中、黒点が銅、白点が炭素位置に対応する。

#### 8.1.4.4 動的観察

結晶構造解析の目的にとっては電子線による試料損傷は極力避ける必要があるが、その一方で電子線照射による構造変化過程を詳細に調べることにより、試料の耐久性や劣化機構に関する有用なデータを得ることが出来る<sup>14)</sup>。我々は種々の超電導セラミックス材料について、電子線照射損傷過程を、動的に原子レベルで調べている<sup>15-18)</sup>。特に今回導入した超高分解能超高压

電子顕微鏡では、高分解能像をビデオで連続記録することが可能であり、これまでに数々の興味あるデータが得られている。ここではその一例として、鉛を含むビスマス系 2212 型超伝導体の変調構造が電子線照射によって変化する過程を捉えたデータを紹介する。我々が、1988 年に初めて報告したように<sup>19-25)</sup>、ビスマス系超伝導体は大きな周期的格子歪みを伴った「変調構造」をもつが、ビスマスの一部 (20%前後) を鉛で置換すると変調構造が変化し、変調周期が長くなると共に格子歪み量が減少する。このような鉛をドーピングした 2212 型超伝導体を 800 kV の電子線で照射しつつ、高分解能像をビデオに記録し、そこから 3 コマを選んでデジタル化したのが図 8.5 (a) から (c) である。観察初期 (a) では、変調は極めて弱く格子歪みはほとんど観察されない。しかし (b), (c) と照射が進行すると共に、周期的な黒いコントラストが現われ、縦方向の格子線が左右に揺れる等、ビスマス系超伝導体に特徴的な変調構造が現われる。以上の観察結果は、電子線照射に伴って、[BiO] 面に含まれていた鉛が徐々に結晶外へ抜けることによると考えられるが詳細は検討中である。

#### 8.1.5 終わりに

超高分解能超高压電子顕微鏡による 1 Å 分解能の実現で、軽元素を始めこれまで観察が困難であった構造要素が見えるようになった。また電子線照射損傷機構についても原子レベルでかつ動的に捉えられるようになった。これによって酸化物超伝導体を始めとするセラミックス材料の構造解析の精度と信頼性が、飛躍的に向上した。

#### 参考文献

- 1) 松井良夫, 表面科学, **10**, 719 (1989).
- 2) 松井良夫, 日本結晶学会誌, **31**, 56 (1989).
- 3) 松井良夫, 電子情報通信学会誌, **71**, 56 (1988).
- 4) 松井良夫, 「薄膜材料の測定評価」(技術情報協会) 第 9 章, 216 (1991).
- 5) 松井良夫, 「ファインセラミックス評価手法調査研究報告書」(ファインセラミックスセンター) 第 2 章, p 21, (1992).
- 6) Matsui, Y., Horiuchi, S., Bando, Y., Kitami, Y., Yokoyama, M., Suehara, S., Matsui, I., and Katsuta, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L64 (1991).
- 7) Matsui, Y., Horiuchi, S., Bando, Y., Kitami, Y., Yokoyama, M., Suehara, S., Matsui, I., and Katsuta, T.: *Ultramicroscopy* **39**, 8 (1991).
- 8) Horiuchi, S., Matsui, Y., Kitami, Y., Yokoyama,

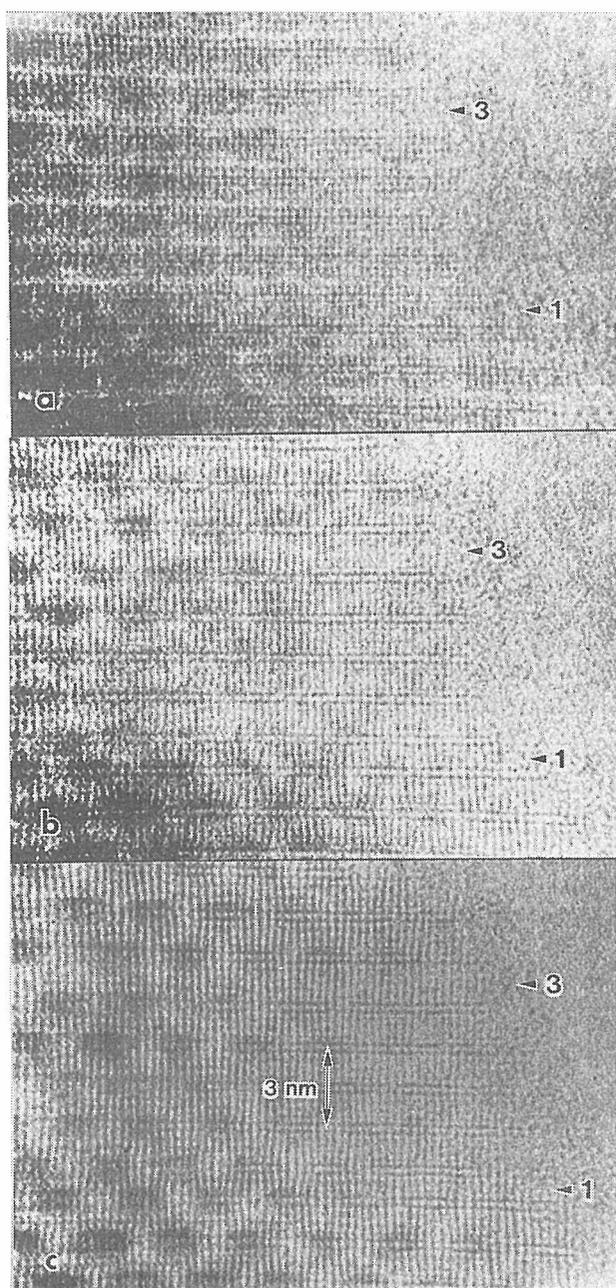


図8.5 鉛ドーパの2212型ビスマス系超伝導体の電子線照射による変調構造変化過程の高分解能電顕観察(800 kV)  
TVシステムでビデオ記録の後、画像処理システムによりデジタル化したもの。なお数字の1と3は各々銅1層と3層の面欠陥を示す。

M., Suehara, S., Wu, X. J., Matsui, I., and Katsuta, T.: *Ultramicroscopy* **39**, 231 (1991).

- 9) 松井良夫, 堀内繁雄, 北見喜三, 横山政人, 板東義雄, 末原茂, 松井功, 勝田禎治, : 表面科学, **12**, 157 (1991).
- 10) 松井良夫, 堀内繁雄, 電子顕微鏡, **27**, 181 (1992).
- 11) 松井良夫, 日本結晶学会誌, **34**, 260 (1992).
- 12) 松井良夫, 化学 **47**, 492 (1992).
- 13) J. Akimitsu, M. Uehara, H. Nakata, K. Tomimoto, S. Miyazaki, H. Yamane, K. Kinoshita & Y. Matsui, *Physica C*, **201**, 320 (1992).

- 14) 松井良夫, 柳澤佳寿美, 表面科学, **13**, 436 (1992).
- 15) Y. Matsui, K. Yanagisawa & N. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1375 (1991).
- 16) Y. Matsui & K. Yanagisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L29 (1992).
- 17) Y. Matsui & K. Yanagisawa, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **235**, 635 (1992).
- 18) Y. Matsui, K. Yanagisawa & S. Horiuchi, *Electron Microscopy 1992*, vol. **2**, p 11 (1992).
- 19) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka & S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L361 (1988).
- 20) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka & S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L372 (1988).
- 21) 松井良夫, 小野晃, 朝倉健太郎, 金属, **58**, 96, (1988).
- 22) 松井良夫, 表面, **27**, 51 (1989).
- 23) 松井良夫, 日本結晶学会誌, **31**, 8 (1989).
- 24) Y. Matsui & S. Horiuchi, "Studies of High-Temperature Superconductors" (Eds. A Narlikar), Nova Science Publishers, vol. **5**, p 243 (1990).
- 25) 松井良夫, 柳澤佳寿美, 日本結晶学会誌, **34**, 316(1992).

## 8.2 X線トポグラフ法によるF Z法単結晶評価 (YB<sub>66</sub>結晶を主として)

### 8.2.1 はじめに

X線TVトポグラフシステムを用いて, F Z (フローティング・ゾーン) 法で育成した単結晶について調べた結果について報告する。

一般的に良く知られているように, F Z法単結晶の育成は, CZ (チョクラルスキー) 法育成単結晶に比べて, 装置の機構, 構造に起因するその育成条件のコントロールの難しさから言っても, 再現性良く良質大型単結晶を育成する事は困難である。別な表現をすれば, CZ法が使えないような高融点化合物, あるいは合成し難い組成をもつ化合物単結晶の育成にF Z法が使われているから……, とも言えるであろう。

また育成された結晶の組成原子のそれぞれの原子番号も大きな物が多く, その結晶構造もより複雑なものになっている。したがって結晶構造に関するキャラクターゼーションについては, 透明結晶はともかく, 不透明結晶になると結晶内部の情報を得る為の非破壊の一般的な研究手法は利用でき難くなる。わずかに残された手段の一つであるX線による手法も, 試料のX線吸収係数が大きくなるので, より困難になる場合が多く, 報文は決しておおくない。

この度, 新しく設置したX線TVカメラシステムを使用して得た幾つかの結果と, 従来のラング法との比較も加え報告する。

## 8.2.2 試料について

ここで実験に使用した試料は、大谷、田中等により高圧ガス容器内でF Z法を用い育成された高融点化合物単結晶 (TiC, LaB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>等) であり、その製法、組成、結晶性等の詳細に付いては既にいくつかの製法等についての論文<sup>1)~4)</sup>が発表されているのでそれらを参照されたい。

ここで、主に研究の対象にした希土類六十六ホウ化物の一つであるYB<sub>6</sub>単結晶は、1~2 keVのエネルギー領域に於ける貴重な分光結晶の一つとして注目されているものである。

現在、当研究所の特別研究テーマの一つとして、アメリカのスタンフォード大学と共同実験を実施して居るが、そのための分光結晶グレードの単結晶育成の目標は一応達成しており、今後は分光結晶としての実用化へ向けて幾つかの問題点を解決すべく努力中である。YB<sub>6</sub>の分光結晶への応用は、1~2 keV領域でのY原子による吸収がなく、結晶系は立方晶系に属し、格子定数が23.4オングストロームと大きく( $d_{(400)} = 5.86$ オングストローム)、しかも耐熱性に富むことを利用したものである。しかしながら、実用化寸前のYB<sub>6</sub>の単結晶においてすら、物性特性に付いて数例の報告があるにすぎない。まして単結晶の結晶性に付いてはまったく判らなかつた。

しかし、分光結晶として実験で使用中に、実験データの測定値にバラツキが大きく出過ぎて、信頼できるデータを取れない事が問題となるようになり、結晶のキャラクタリゼーションがどうしても必要になった。

試料は主に〔100〕,〔110〕に平行に切り出した種結晶から育成した単結晶を用いた。

## 8.2.3 実験と結果

YB<sub>6</sub>試料はY(イットリウム)の原子番号が39とそれほど大きくはないが、一般的によく使われているAg(銀), Mo(モリブデン), ターゲット等の波長領域とK吸収端が重なり、質量吸収係数が大きくなって使うことができない。しかし原子番号42のNb(ニオブ)ターゲットを利用することにより、K $\alpha$ X線の吸収を小さくする事ができるので、ある程度よい写真を撮ることができる。

参考までに表8.2にYB<sub>6</sub>の各ターゲットのK $\alpha_1$ 線に対する線吸収係数( $\mu$ )と、 $\mu \times t = 1$ となる $t$ の値(コントラストの良い写真が撮れる為の条件と言われている試料の厚さ)を示す。

望ましい試料の厚さは、表8.2に示すとうりであるが、実際に用いた試料の厚さは、試料片の用途と、研

表8.2  $\mu \times t = 1$ になる $t$ (ミリ)の値

	YB <sub>6</sub>	
	$\mu$	$t$ (ミリ)
NbK $\alpha_1$	4.8	0.209
MoK $\alpha_1$	28.0	0.035
AgK $\alpha_1$	16.0	0.064

磨の難しさの兼ね合いから、約1.0mmのものを用いたので、 $\mu \times t$ の値は約4.8であり、あまり好い条件ではないがやむを得なかつた。

図8.6に示した写真は、YB<sub>6</sub>単結晶のセクションパターン(一種の断層写真)である。この写真はとりあえず結晶のおよその良否を判定するために、TVカメラのモニター像からビデオプリンターで処理したものである。便宜上、この段階では高度な分解能の画像は不必要なので、特によくないままで観察している。写真では結晶の微小な回転角 $\omega$ を1.5分ずつ連続的に変えながら、結晶の同じ位置での解折像がどう変化するかを調べたものである。左端写真の下部に、像の一部が現れてから、右に行くに従い次第に像の全体がほぼ見えるようになって、その後再び、右端の写真で下部の解折像が消えるまでの、約8分の角度幅にわたって連続的な像の変化がよく分かる。

従来のラングカメラを用いてトポグラフを撮ろうとすると、ディテクター等の強度変化だけを頼りにしながら試料のセッティングをすることになる。しかし、この試料のように結晶性があまり良くない場合には、従来の実験経験から、YB<sub>6</sub>結晶による解折像の幅の広がり通常よりも大きいことに気づくと共に、K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$ , X線のピークの分離が非常に悪く、それぞれの像を独立に分離して確認出来ぬ事から、結晶が良くないであろうと言う事を推測するにとどまる。

写真のセクションパターンの中に、ここで見られるような結晶の構造に関するその場観察の情報を直接認知しながら実験できる事は、このTVカメラシステムの大きな長所として指摘される。しかし上述のいずれかのセクション・パターンの位置を選んでトラヴァース・パターン(結晶内の欠陥等を平面上に投影した結晶の全体像)を撮るためにセットをしたとしても、撮れる写真は、セクション・パターンで見ていた結晶内部の像が平均化されて消えてしまっている場合があることに注意を要する。だから両パターンを相補的に併用する事が大切である。

次に〔001〕成長のYB<sub>6</sub>結晶からa軸に平行に切り出した試料の典型的な(400), (004)面の回折トラヴァース・トポグラフを図8.7, 図8.8に示す。

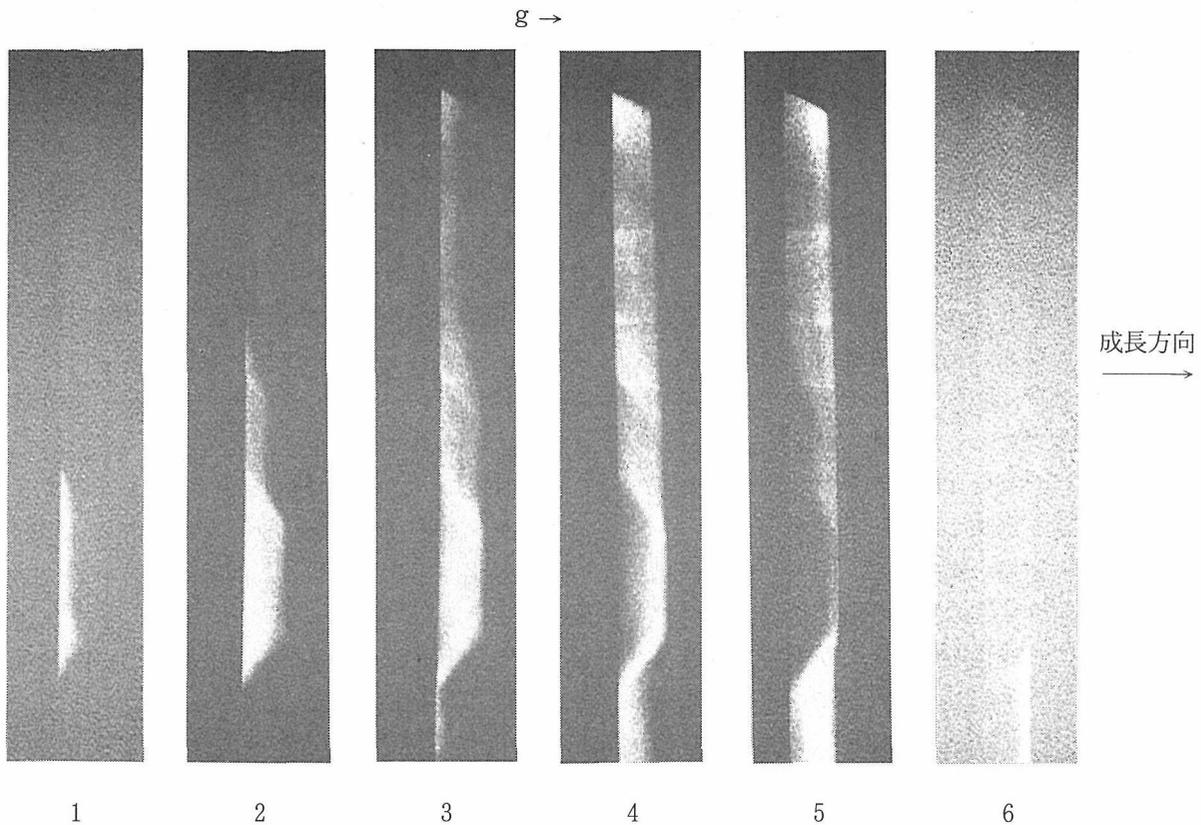


図8.6 YB<sub>60</sub>単結晶のセクション・トポグラフ

結晶性の良否を判定する為に、結晶の位置を変えず回転角 $\omega$ を1.5分ずつ連続的に変化させて撮った(004)連続トポグラフ。左端の像が現れて、次第に全体像が現われ、右端で像が完全に消えるまで、およそ8分の回転角度幅にわたって観察された。各写真に、内部構造を反映したパターンが現れていることに注意。(g → は回折ベクトルの方向を表している)

写真は比較して見やすいように、ポジとネガの両方をならべて示してある。

写真から認められるようにこの結晶は、縦長方向にほぼ平行な幾つかの縦長帯状領域にわけられ、大雑把に言うところ、中心部：Aと、左、右部：B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>の三領域からなっている。

この事は、円柱状に育成した単結晶を垂直断面で切ってみると、結晶が中心円柱部：A（コアと呼ぶ）と、その周囲を取り巻いているホッパー状の円筒部B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>（断面だから二分されてるが、立体的には一体である）、からなっていることを意味している。

またよく注意してみると、この円柱部の直径が成長に連れ結晶上部に行くにしたがって大きくなり、各領域の境界線部は結晶外形に達したところで消えて居る。

さらに細かく観察すると、写真の左B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>に在る結晶外側に当たる領域部分に、見え隠れして見る事の出来る楔状の小領域が幾つかあることに気づく。これは結晶育成中に固液界面の形状が、上に凸になるようにコントロールをして、結晶欠陥を徐々に結晶外に導き出すテクニックを利用している効果に因り生じた

ものである。しかも、導き出された欠陥等が、A、Bの境界面に相当する領域に、多く集積したために結晶方位のずれが大きくなり、回折条件を満たしたり満たされなかったりするようになってしまったからだと理解される。

また結晶コア部とその外側の部分の結晶学的な方位の違いを、回折ピークのずれから求めると十数分から数十分であることが推定された。また同じ試料でもコアの左側と右側の領域では、相対的には数十分以上の違いが測定された。この写真ではコア部で、トラヴァース・トポグラフをセットしたので、左右の領域の回折強度がほぼ等しく撮れて居る。しかしシリコンなどの高品質結晶に比べると、結晶性が悪いためにその事が幸いしてか？結晶方位が十数分のオーダーで異なっているにも拘らず、全体像が記録されて居るのであろう。しかし、部分的に、回折を殆ど起こしてない部分も幾つかあることにも気が付く。

図8.7と図8.8では、X線の回折ベクトルg→を図示したように、(100)面と(001)面に垂直にとつてあるが、図8.7ではコアの外側では、コアの領域よ

りもX線回折強度が弱く、図8.8では図8.7よりも各領域に亘ってほぼ一樣な写真になっている。また各領域の境界線がポジ写真で明確に認識できる事から、その部分に欠陥等が面状に集積して居ると考えられる。

図8.9には [110] 成長の結晶から切り出した試料の (400) トポグラフを示す。

この写真はモニターTVから直接処理した為に絵も悪いが、コアの領域部分の回折像が見えて居るだけで、コアの外側の領域は図8.7、図8.8のようには殆ど見えていない。しかしながら結晶性が本当に良ければ、コアの両側にも図8.7、図8.8のようなコア領域外Bの回折像が見えるはずであり、見えないと言う事はコア領域外の領域では、完全に回折の条件から外れた方位を取っていることを意味している。

これは、[100] 成長結晶の場合より、[100] 成長結晶の方が成長時に対象性などの影響を強く受けて、コア領域以外の各領域での成長方位のぶれが大きくなり、回折条件から大きく外れてしまった為であると考えら

れる。(図8.9の写真の倍率が図8.7、図8.8よりも拡大されていて大きく見えているが実際の結晶はほぼ同じ大きさである。)

コア領域に見られる回折パターンも図8.7、8.8の場合とはかなり異なって見えている。

次に、他の試料結晶で、結晶の育成中の軸回転の影響を受け、結晶格子自体が同心円状に捩じれの格子歪みを受けていると思われる写真を図8.10に示す。図8.6と同様に結晶軸 $\omega$ の角度を僅か6分程の幅を動かす間に、セクション・パターンが左から右までの様に連続的に変化している。しかも完全結晶であれば、セクション・パターンの全体が回折条件を満たしていることになるので、縦長で矩形のパターンが観察されるはずだが、ここで現れたパターンは、形は不定形で、角度の変化に連れて変わり、曲線的に波打ちながら変化をしている。

このような事実から格子の捩じれ歪みの存在を考えるのが妥当であると考えている。

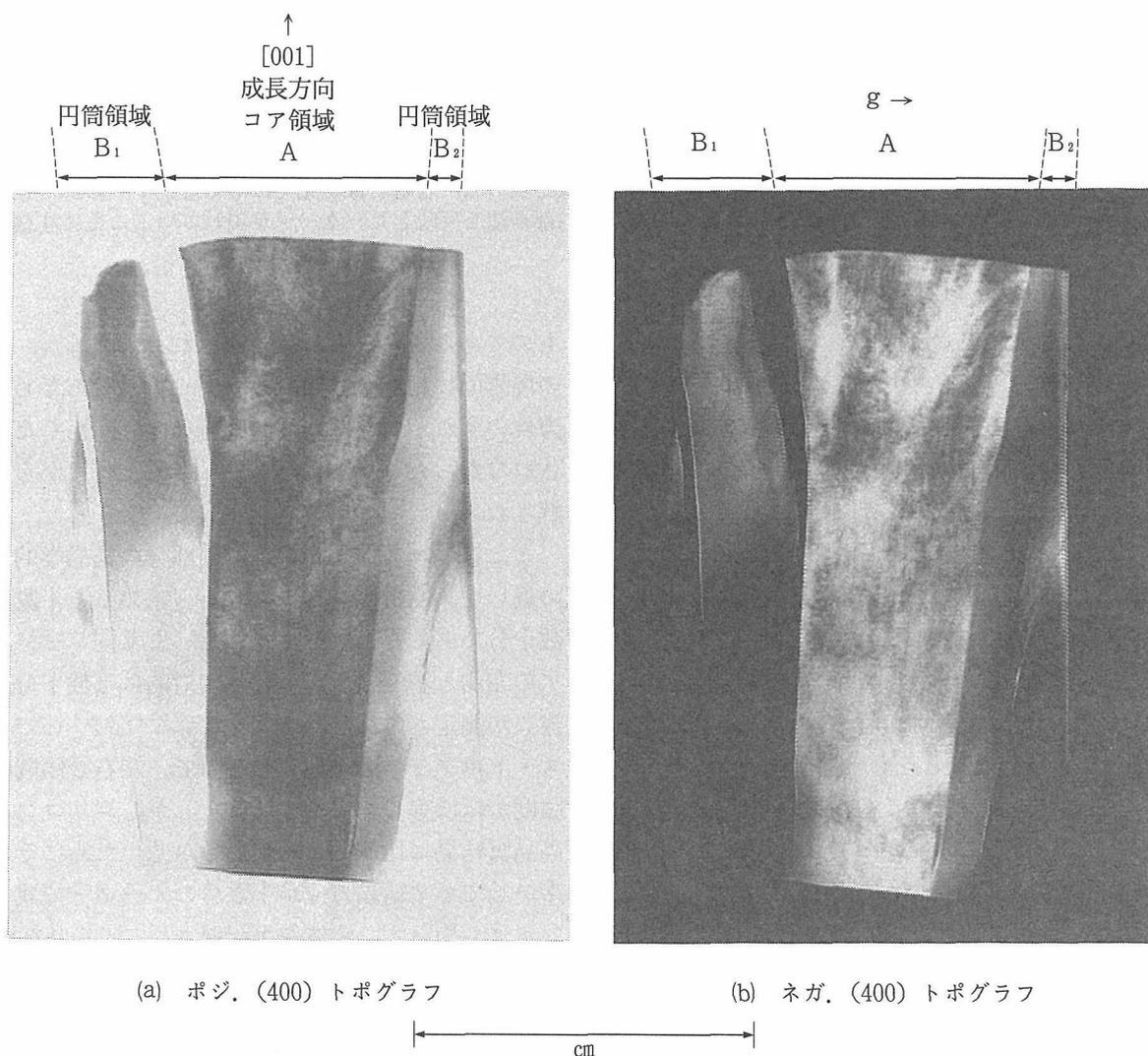


図8.7 (400) トラヴェース・トポグラフを(a), (b)に、ポジとネガで示す。特徴からA, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>の三領域に分ける。gは回折ベクトルの方向

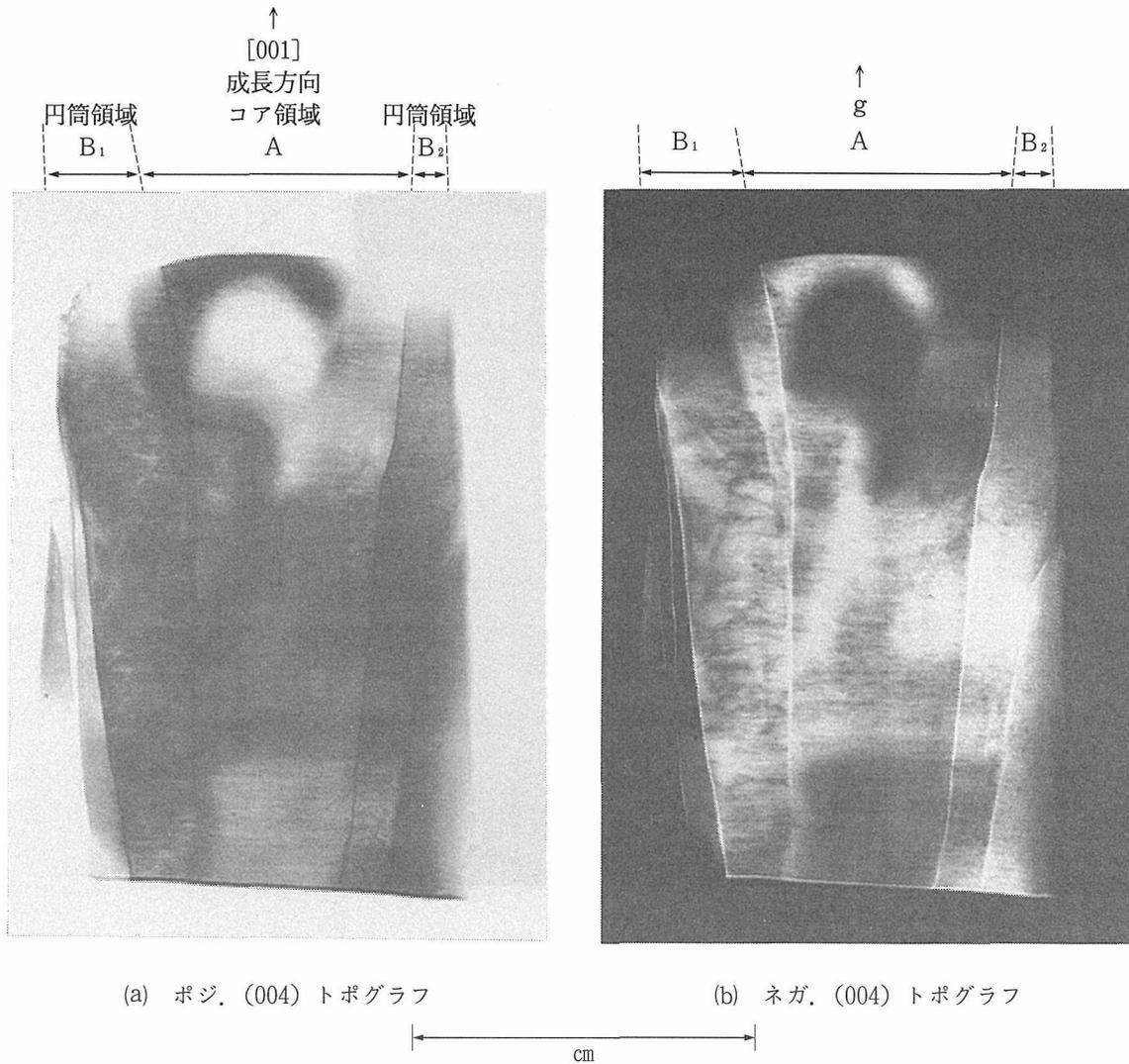


図8.8 (400) トラヴァース・トポグラフを(a), (b)にポジとネガで示す。  
 図8.7に比べ、AとB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>のコントラストが生じていない。  
 また像が消えたり、現れたりしてる領域部分がある点に注意。

以上が、YB<sub>66</sub>単結晶を調べた特徴的な結果である。  
 次に、他に調べたFZ法育成結晶の参考例の一つとして、TiC単結晶の典型的な回折パターンを図8.11、図8.12に示す。

試料は[110]成長TiC結晶をつかい、成長軸に平行と、垂直に切り出した二つの試料の(200)回折写真である。

TiC結晶の特徴は写真からも明らかのように、微小結晶粒(subgrain crystal)を最小構成単位(大きさは数百ミクロン以下)として、それらが数個から数十個合体して、更にひとつうへの構成単位である小粒結晶体(grain crystal)を作り、その小粒結晶体の集合体から単結晶は構成されて居る。微小結晶粒の結晶学方位は角度にして数秒から分程度まで、小粒結晶体は数分から十数分の程度のバラツキがあるが、単結晶母体の方位とは1度以内の精度で一致している。小

粒結晶体で結晶方位の揃った幾つかが成長方向に縦長にならんでいるために成長軸にほぼ平行に卓越した粒境界が生じているのが認められた。

#### 8.2.4 まとめ

以上の結果を纏めると以下のようなことが言える。

1) FZ法で育成された単結晶は、CZ法で育成された結晶よりも、一般的に言えば良くないので、結晶のキャラクタリゼーションが難しいとされるが、TV・システムをうまく使うことにより、その場観察で初めて可能となる(成長時に於ける結晶学的な)種々の情報が得られることが判った。自分が今、どのような反射情報を得ながら実験をしているかと言う事を認識しながら実験できると言う事は、強度の測定だけを手掛かりに写真をセットしていたときに比べると、まさに“百聞は一見に如かず”の譬え以上におおきなメリッ

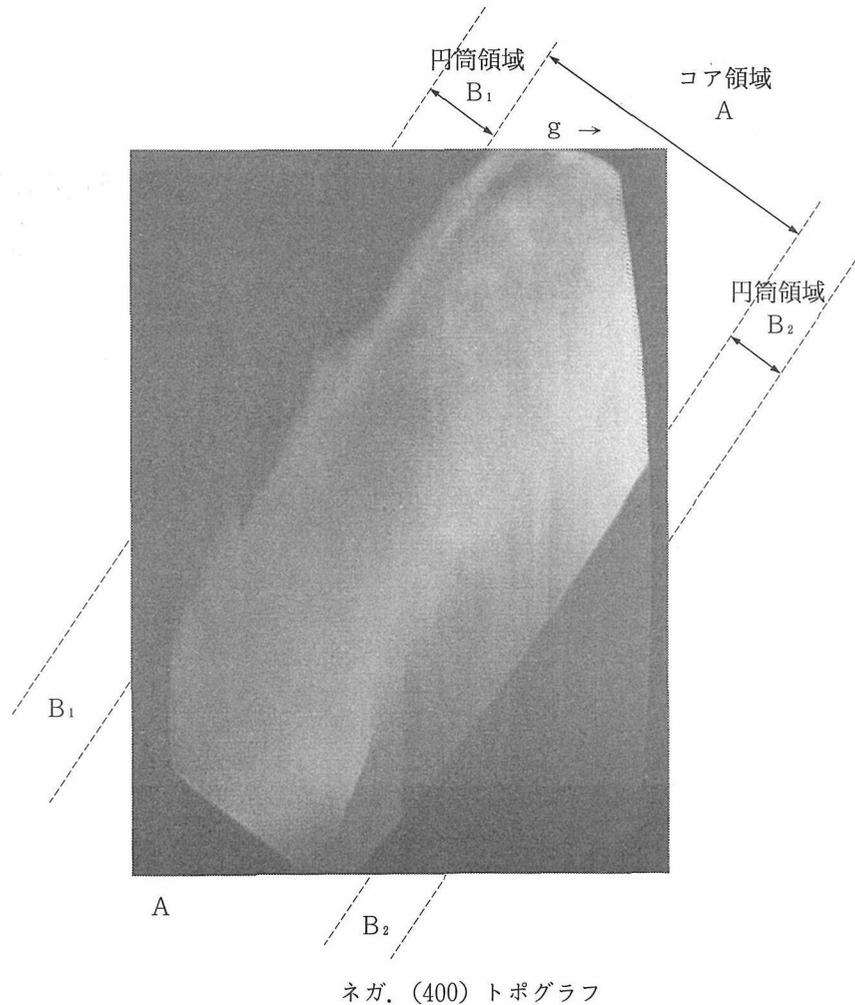


図8.9 [110]成長結晶試料の(400)トラヴァース・トポグラフ  
この写真では、A領域以外の、 $B_1$ 、 $B_2$ 領域が完全に現れていない。

トがある。それは、暗箱の中から取り出すまでまったく何が出てくるか判らなかつたものが、かなりの確率で、出てくるものを推測できるようになった事(先の見える実験)を意味する。完全結晶を扱っていた時は、ディスロケーションや積層欠陥などのみに目を向けていて、今回扱ったような、広範囲に亘って存在する欠陥だらけの結晶は決して扱いやすいものではなかつた。だが、その結晶の成長機構に目を向けて、TV・システムをキャラクターゼーションに利用すれば、かなり強力な武器になることが判明した。この装置は本来、シリコンの研究用に開発されたものであり、ICの加工などでウェファー試料に生じた反りや撓みを予め測定し、そのデータをコンピューターに入力してやれば、トラヴァース写真を撮る際に、結晶の反射角からの外れを自動的に角度補正しながらスキャンすることが出来る機構を持っている。この機構をうまく逆に利用して、パターンの変化に注目し、その位置、角度を讀取り、アナログ量をデジタル化する事で、ある

程度定量的な実験が出来る事に気付く。現時点ではまだ完全ではないが、 $YB_{66}$ のような完全に近い実用性の高い結晶のキャラクターゼーションに、装置の精度から、角度で千分の一度、結晶位置で千分の一センチの精度で実験データを得る事ができることは、結晶育成中の成長条件の解析などに、貴重なデータとして役立つに違いない。

2) 結晶成長中にできていると考えざるを得ない、結晶格子の微小な振じれが発生する原因としては、

- a) 育成結晶と原料焼結体の軸回転
- b) 育成中の固液界面の形状
- c) ファセッテドグロウス(或いはセルラーグロウス)
- d) 結晶固化の際の熱歪み

の四つが考えられるが、これらの相互の影響で出来るのではないかと考えている。

3) この研究のきっかけになった  $YB_{66}$  を分光結晶として実用に供するには、[100]成長結晶コアの部分から成長軸に平行に切り出して、使用に際しては成長軸

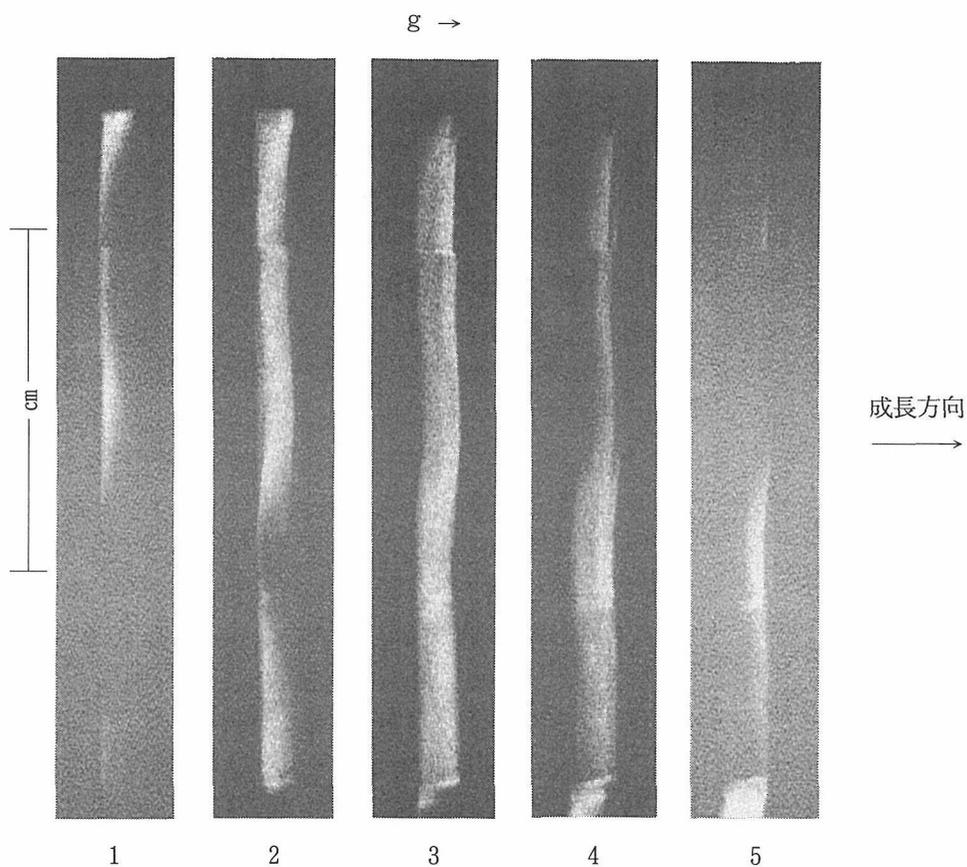
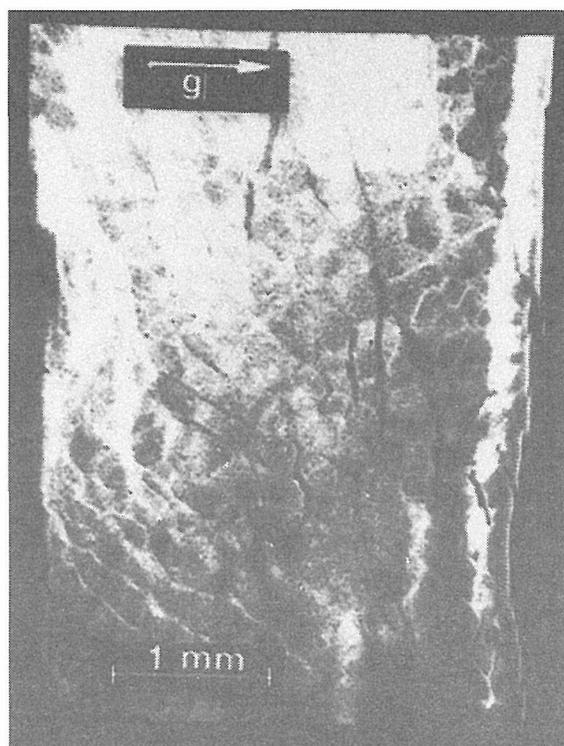
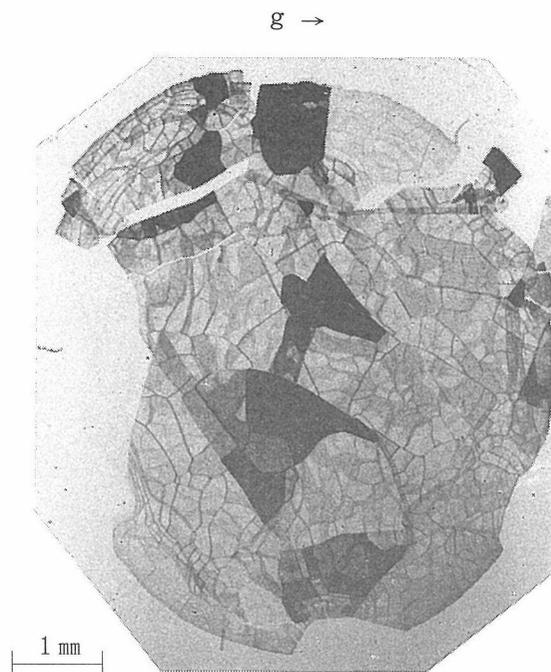


図8.10 振じれの格子歪みを受けた、と考えられる (004) セクション・パターン連続写真  
結晶回転軸を約8分回転する間の像の変化を示す。  
像が曲線的に波打ちながら変化している。



(200) トポグラフ (ネガ)

図8.11 TiC 結晶の (200) トポグラフ  
(成長軸に平行に切り出した試料)



(200) トポグラフ

図8.12 TiC 結晶の (200) トポグラフ  
(成長軸に垂直に切り出した試料)

に平行になるようにX線ビームを入射させて使うのが、その結晶構造から考えてベストな利用法であると判断して居る。

4) FZ法結晶では、結晶の完全性が良くないので、他の結晶(Si, SiO<sub>2</sub>など)で観察された、ディスロケーション、積層欠陥等についてはまだ観察して居ないが、試料をもっと薄く研磨していけばこのような結晶でも、その存在を確認できるであろう。

5) 結晶の良質化については、今後の実験データを基礎にして、育成条件のコントロールに改良を重ねれば、まだまだ良くする余地は十分にある。

6) TiCに関しては、参考として例示したのでここではこれ以上触れないが、YB<sub>66</sub>との結晶組織の違いの原因に、約800°Cからの育成温度の違いが大きな影響を与えて居ると考えざるを得ない。

今後の研究課題としては、1)の点に最もウエイトを懸けた研究を進展させたいと考えている。結晶成長時に生ずるミクロな欠陥(ディスロケーション等)よりは、当分の間、マクロな欠陥(既述の微小な結晶方位の部分的なブレ、結晶格子の振じれや撓み)で、あまり今まで解析されなかった中間的な欠陥分野の研究が不可欠なのではないだろうか。これが「あまり良くない結晶である」の一言で、顧みられなかった結晶の

キャラクターゼーションの分野に分け入る、半定量性のある実験の第一歩になるかもしれない。

X線の尺度で結晶の良否を論ずるあまり、ここで使った試料の品質が悪いかのような印象を受けられるかもしれないが、一言弁明をさせて頂けるなら、あくまでもX線の尺度での話であって、これらの結晶は、まだ他のところでは育成もできないか、出来ていたとしても遜色あるわけではなく、むしろ実在する結晶としては最良のものである事を付記しておく。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Otani, S. Hommma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **61**, 1 (1983).
- 2) 大谷茂樹  
燃焼合成の科学(榊 ティ・アイ・シー) 120~128
- 3) S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Alloys and Compounds, **179**, 201 (1982).
- 4) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **73**, 31 (1985).
- 5) 田中高穂  
セラミックス, **28**, 221 (1993).
- 6) Y. Kamimura, T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **128**, 429 (1993).

## 9. 残された問題と将来の展望

今回の波長可変レーザー結晶の探索は、期待した結果には至らなかった。レーザー結晶の探索にあたって、弱い結晶場における非放射遷移についての下調べが十分でなかった可能性が高い。さらにまた、補償イオンの導入が問題を複雑にしている。研究はさらに結晶場を強くする方向に実験を進める必要がある。これによって、結晶場強度と蛍光強度との関係を確立することが必要と思われる。

$V^{4+}$ の結晶場をYAGより強くすることは、ガーネット結晶を用いる限り絶望的である。しかし $Cr^{4+}$ の結晶場強度を上げることは、今回の探索対象がGGGであったので、Alガーネットを利用することにより可能である。実際YAGに $Cr^{4+}$ の導入を行ない、波長可変レーザーが実現している。他のAlガーネットを利用することにより波長可変域の異なるレーザー結晶の実現が展望できる。

ガーネット融液の過冷却現象は、実際何が起きているのか、今回の実験だけでは理解困難である。今回は一定しない文献の情報を実験的に整理し、これまでの混乱を収束させたと言う意義がある。しかし融液の性質が時間と共に変化するのであれば、当然密度や粘性係数などの物理特性も変化すると思われる。その測定は今後の問題である。融液の物理特性の測定は困難な作業を伴うため、文献情報も限られている。融液の研究はその意味でも寄与が大きい。

ガーネットのカラーセンターについての系統的な研究はこれまで殆どない。今回の研究は系統的な研究の第一歩である。今回の研究では、偏析係数が単独添加と同時添加では異なる筈であるが、その値を決定することはできなかった。今後の問題である。また、カラーセンターは静的に存在するものだけとは限らない。光を照射した時またはその後の短時間だけ生じることもある。これらのことと添加元素との関係は今後の研究課題である。

添加元素によるカラーセンターは結晶成長にも明らかな影響を与えていることが今回の研究で明らかになった。成長界面の変化である。上手に利用すれば、結晶合成技術の改善につながる可能性が指摘される。

微小光学用ガーネットの薄板結晶については今回あまり進展がなかった。世の中の現状は $LiNbO_3$  (LN)の導波路を用いた素子が最も実用に近いと見られている。そのために、今回の研究期間にガーネット薄板よりはLNを調べるのが緊急課題となり、これを少し推進せざるを得ない状況が生じていた。6章や7章でLNに関する研究が述べられているのはこのためである。LNには大きな不定比と言う問題があったが、この不定比に伴う結晶の欠陥構造を明確にしたのが今回の成果である。ガーネットにも不定比の度合いはずっと小さいが同様の問題がある。LNでの問題解決の手法は、そのままガーネットにも利用可能と考えられる。

バルク結晶の不定比性の制御には成果があった。これは汎用性の大きな技術であると考えられる。さらに発展させるためには、まだ技術的に整備しなくてはならない点がいくつかある。その一つは、異なる組成の融液の混合である。また効率的かつ安定した原料供給の手法の確立も必要である。これらは重要な課題として、すでに鋭意進められている。今後、様々な組成の結晶に適用されることになるであろう。

最後に本研究の推進にあたってご指導、ご協力を頂いた小松啓（東北大）、金丸文一（阪大）、故黒田登志男（北大）、の諸先生、寺嶋一高（榊東芝）博士、その他各種の面でご指導頂いた研究会メンバーの諸先生に厚く御礼を申し上げます。また共同研究や研究協力などに多大なご好意を賜りました日立金属(株)、三井金属鉱業(株)、日本電気(株)、三菱重工業(株)、(株)神戸製鋼所、東光電気(株)、ソニー(株)の各社に感謝の意を表します。

## 10. 研究成果

## 10.1 論文発表

- 木村茂行, “最近の固体レーザーの発展について” レーザー技術研究会報 No.31 (1988) 2.
- 沢田 勉, 竹村謙一, 北村健二, 木村茂行, “Crystal Growth by Pressure Control Using a Diamond Anvil Cell” *J. Crystal Growth* **88** (1988) 535.
- 松井良夫, “電子顕微鏡の現状と将来 —超伝導酸化物の研究を中心として—” *電子情報通信学会誌* **71** (1988) 68.
- N. Iyi, A. Grzymek and P.S. Nicholson, “Preparation of Polycrystalline  $\text{NH}^{4+}$   $\beta$ -Alumina” *Solid State Ion.* **37** (1989) 11.
- N. Iyi, S. Takekawa and S. Kimura, “Crystal Chemistry of Hexaaluminates:  $\beta$ -Alumina and Magetoplumbite Structures” *J. Solid State Chem.* **83** (1989) 8.
- 沢田 勉, 竹村謙一, “ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた圧力下結晶成長のその場観察技術と適用例” *日本結晶成長学会誌* **16** (1989) 36.
- K. Takemura, O. Shimomura and T. Sawada, “A Diamond Anvil Cell of Advanced Microscopic Observations and its Application to the Study of Crystal Growth under Pressure” *Rev. Scientific Inst.* **60** (1989) 3783.
- 竹村謙一, 沢田 勉, “高圧下における水溶液からの結晶成長” *固体物理* **25** (1990) 16.
- 松井良夫, “ニューセラミックスの機能と微細組織 —透過電顕観察を中心として—” *日本結晶成長学会誌* **31** (1989) 56.
- Y. Kanke, E. Muromachi, K. Kato and Y. Matui, “Phase Equilibrium Study of the System  $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  at 923K” *J. Solid State Chem.* **89** (1990) 130.
- N. Kimizuka, H. Mouri, Y. Matsui and K. Shiratori, “Homologous Compounds,  $\text{InFeO}_3$  ( $\text{ZnO}$ ) $_m$  ( $m = 1 - 9$ )” *J. Solid State Chem.* **74** (1988) 98.
- 松井良夫, “高分解能電子顕微鏡法” *表面科学* **10** (1989) 103.
- N. Iyi, S. Takekawa and S. Kimura, “Refinement of the Structure of Lead Hexaaluminate ( $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ )” *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 318.
- M. Goebbels, S. Kimura and T. Sawada, “Anomalous Behaviour in the Crystallization from Supercooled Garnet Melt in the System  $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ .” *J. Crystal Growth* **106** (1990) 712.
- J. Iida, N. Kimizuka and S. Takekawa, “Single Crystal Growth of  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LuFeCoO}_4$  and  $\text{YbFeMgO}_4$  by the Floating Zone Method” *J. Crystal Growth* **102** (1990) 398.
- J. Fujimori, T. Chiba, N. Kimizuka, S. Kimura, T. Akahane, F. Minami, K. Shiratori, M. Taniguchi, S. Ogawa and S. Kan, “Electronic Structure of  $\text{MnO}$ ” *Physical Review* **B42** (1990) 7580.
- 沢田 勉, 竹村謙一, “圧力下の結晶成長” *バウンダリー* **25** (1989) 16.
- 木村茂行, “単結晶育成と酸素欠陥” *セラミックス* **25** (1990) 1060.
- 木村茂行, “融液の挙動と結晶成長” *結晶成長学会誌* **17** (1990) 264.
- K. Sugiyama, K. Nomura, Y. Waseda, P. Andonov, S. Kimura, and K. Shigematsu, “The Local Ordering of Molten  $\text{LiNbO}_3$  by X-ray Diffraction” *Z. Naturforsch.* **45a** (1990) 1325.
- 松井良夫, “第12回国際電子顕微鏡学会議 (ICEM XII) 報告” *表面科学* **12** (1991) 57.
- N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, H. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, “Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Composition” *J. Solid State Chem.* **101** (1992) 340.
- N. Iyi, Y. Yajima and S. Kimura, “Structure of Stoichiometric and Nonstoichiometric  $\text{NH}^{4+}$   $\beta$ -Alumina Compounds and Their Thermal

- Properties" *J. Solid State Chem.* **92** (1991) 578.
- N. Iyi, Y. Yajima and S. Kimura "Compositional change in  $\text{NH}^{4+}$   $\beta$ -alumina during  $\text{NH}^{4+}$  ion exchange" *J. Solid State Chem.* **93** (1991) 246.
- 田中英彦, 竹川俊二, 堤 正幸, "高温で SiC-TiN 混合粉末に起こる SiC の 6H $\rightarrow$ 3C 転移" *日本セラミックス協会学術論文誌* **99** (1991) 376.
- H. Tanaka, S. Takekawa and M. Tsusumi, "6H $\rightarrow$ 3C Transformation in SiC-TiN Powder Mixture at High Temperature" *J. Ceram. Soc. Japan, Int. Edition* **99** (1991) 363.
- K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, "Stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system" *J. Crystal Growth* **116** (1992) 327.
- J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, and S. Kimura, " $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  grown by the float zone method" *J. Crystal Growth* **128** (1992) 920.
- Y. Kanke, K. Kato, E. Muromachi, S. Takekawa and Y. Uchida, "Synthesis and magnetic property of  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ " *J. Solid State Chem.* **60** (1991) 3510.
- J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, "Increased optical damage resistance in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ " *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2156.
- Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura and M. Minakata, "Optical damage resistance and crystal quality of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals with various [Li]/[Nb] ratios" *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 346.
- 堀内繁雄, 松井良夫, "ジルコニア結晶内の酸素原子の超高分解能電子顕微鏡による直接観察" *日本結晶学会誌* **33** (1991) 346.
- 堀内繁雄, 松井良夫, "超高分解能電子顕微鏡で酸素原子を見る" *金属* **62** [3] (1992) 5.
- Shigeyuki Kimura and Kenji Kitamura, "Floating Zone Crystal Growth and Phase Equilibria: A Review" *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1440-46.
- Shigeyuki Kimura and Kenji Kitamura, "Growth of Oxide Crystals for Optical Applications" *J. Ceram. Soc. Japan* **101** (1993) 22.
- Joyce K. Yamamoto, Kenji Kitamura, Nobuo Iyi, Shigeyuki Kimura, Yasunori Furukawa and Masayoshi Sato, "Growth and characterization of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ " *J. Crystal Growth* **128** (1993) 920-23.
- S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Preparation of Neodymium-substituted  $\text{LaB}_6$  single crystals by the floating zone method" *J. Alloys and Compounds* **179** (1992) 201.
- S. Otani, S. Homma, Y. Yajima and Y. Ishizawa, "Preparation of  $\text{LaB}_6$  single crystals from a boron-rich molten zone by the floating zone method" *J. Crystal Growth*, **126** (1993) 466.
- Hajime Haneda, Joyce K. Yamamoto, Kenji Kitamura and Shigeyuki Kimura, "Diffusion of Aluminium, Scandium and Gallium Ions into Lithium Niobate Single Crystals" *J. Ceram. soc. Japan*, **101** (1993) 121.

## 10.2 特許出願

- 出願日 昭和63年6月22日  
出願番号 昭63-153998  
発明の名称 「 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶」  
発明者 北村健二, 木村茂行, 沢田 勉
- 出願日 昭和63年6月22日  
出願番号 昭63-153999  
発明の名称 「 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 単結晶」  
発明者 北村健二, 木村茂行, 沢田 勉
- 出願日 昭和63年11月4日  
出願番号 昭63-279081  
発明の名称 「ガドリニウムルテチウムガリウムガーネット結晶」  
発明者 宮沢靖人, 木村茂行, 小玉展宏
- 出願日 平成4年3月24日  
出願番号 平4-96985  
発明の名称 「光誘起屈折率を制御したスカンジウム添加ニオブ酸リチウム」  
発明者 北村健二, 井伊伸夫, 木村茂行, ジョイス山本

## 10.3 表彰

松井良夫 平成元年5月19日

科学技術庁長官表彰 業績表彰第1号

「高分解能電子顕微鏡による新たな観察方法を創出し超伝導物質の結晶構造及びその発生機構解明を行ない超伝導材料開発に貢献した」

松井良夫 平成4年4月1日

(社)日本金属学会 金属組織写真賞

「高温超伝導体 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ ) の酸素原子の直

接観察」

北村健二 平成4年5月19日

科学技術庁長官表彰 業績表彰第2号

「原料を自動供給する二重るつぼ回転引き上げ法を開発して、不定比組成を制御した大型単結晶合成技術を確立し、光学用材料開発の進展に貢献した。」

---

発行日 平成5年11月25日

無機材質研究所研究報告書第76号

希土類ガーネットに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---