高強度レーザーのための
セラミックレーザー材料および非線形光学結晶
に関する研究

2011 年 1 月

藤 岡 加 奈

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学レーザーエネルギー学研究センターに於いて行った高強度レーザーのためのセラミックレーザー材料および非線形光学結晶に関する研究の成果をまとめたものである。

幅広い学術及び産業分野において高パルスエネルギーと高繰り返し動作を両立できる高出力パルスレーザーの開発が望まれている。そのため、レーザー材料には適度に小さい誘導放出断面積（$2\sim7\times10^{-20}$ cm^2）、高い熱耐力、大素子製作可能性が望まれる。従来から固体レーザー用活性元素には主に Nd などの希土類元素が用いられているが、Nd では大きな量子欠損に起因して発生する多量の熱が平均出力やビーム品質に制限を与えている。近年、Nd 系材料に代わる材料として準 3 準位系である Yb 系材料が注目を集めている。Yb:YAG は半導体レーザー（LD）の温度変化に伴う動作波長変化に対応できる広い吸収帯域幅を持っている。量子欠損が小さいために発生熱が少なく、大きな平均出力やビーム品質の向上が可能である。また、YAG セラミックでは、透光性セラミック製作技術の進歩によって大型のものが得られるようになり、理想的なレーザー媒質である。本論文では YAG 透光性セラミックの製造方法の開発と各種希土類元素をドープした新規セラミック材料の評価法の確立に関する成果をまとめた。

一方、重水素化非線形光学結晶 KD*P は広い帯域で位相整合条件を満たし、大口径素子の製作が可能であるため、光パラメトリックチャープパルス増幅（OPCPA）を用いた高ピーク出力化のため重要な光学材料である。本論文では、非線形光学結晶 KDP、KD*P の大型化に必要な高速育成と自動育成技術の開発、重水素化率の異なる KD*P 結晶の育成技術の開発を行った結果を示す。

第 1 章は緒論であり、高強度レーザー開発の現状と、その関連技術であるセラミックレーザー材料および非線形光学結晶の開発に関する現状と問題点について述べ、本研究の意義を明らかにした。

第 2 章では、レーザー媒質 YAG の透光性セラミック化について述べた。セラミックの透明化の原理を述べ、液相（溶液）法による材料粉体の製作条件、湿式成形におけるスラリー製作条件、焼結条件がセラミックの透光性に与える影響を明らかにした。

第 3 章では、希土類元素添加 YAG セラミックとして Yb:YAG の製作について述べた。添加濃度の異なる Yb:YAG を製作し、Yb の偏析や価数制御などを調べた。また、希土類元素添加 YAG セラミックと無添加 YAG セラミックの接合試験の結果もあわせて示した。

第 4 章では、新規セラミックレーザー材料の吸収・発光特性は最終焼結前の前駆セラミック粉体を用いて探索可能であることを示した。ゾルゲル法で製作したセラミック粉体が焼結後の透光性セラミックと同様の特性を示すことを実証した。太陽光励起レーザー媒質 Cr/Nd:YAG 等の新規 YAG 材料特性の定性的理解と相対的比較が可能なことを評価法の実例として示した。

第 5 章では、非線形光学結晶 KDP の高速育成とその自動化の原理について述べた。結晶育成溶液中の溶質クラスター（溶質分子の集合体）を熱や音波エネルギーで破壊することで高過飽和度を達成できることを提案した。そして、従来の育成方法に比べ 10 倍以上の育成速度を実証し、得られた結晶の特性を評価した。

第 6 章では、部分重水素化 KDP 結晶（pKD*P）の育成において、広範囲の重水素化率にわたり育成溶液と育成結晶間の重水素の分配、結晶内の重水素の偏析を明らかにした。また、任意の重水素化率を有する pKD*P 結晶を育成するための溶液条件に関する実用的データベースを示した。

第 7 章は結論であり、得られた結果をまとめ、本論文の総括を行った。

目次

第1章 緒論

近年のレーザー基盤技術の向上によって、高繰り返し高平均出力のパルスレーザーや超短パルス高強度レーザーが開発され、産業分野はもとより、エネルギー分野、基礎科学の研究にも応用され大きな成果が得られている。産業応用としては、EUV(Extreme Ultra-Violet)リソグラフィー[1, 2]などの微細加工や表面改質（フラットパネルディスプレイのアニーリングやレーザーピーニング）、エネルギー応用としてはレーザー核融合炉用ドライバーレーザー、学術分野では宇宙物理学、高エネルギー物理学、レーザー加速、単一原子分子の観測と操作、超高圧物性など様々な研究が行われている[3-8]。また医療分野においても、癌の検査技術や治療技術の向上が期待できる準単色 X 線の発生や粒子線加速器にレーザーを用いる研究が行われている[9-12]。

上記の多様な応用に使われるレーザー装置に共通するものとして光学材料・素子があり、レーザー性能を決定する主たる要因であることから、それらの開発は極めて重要である。そこで本研究では、次世代高強度レーザーの開発に必要な光学材料に関して、新しいレーザー材料と超広帯域非線形光学結晶に着目した開発を行った。レーザー材料については、高出力・高ビーム品質化に有用な透明セラミックの製作技術の開発を行い、非線形光学結晶に関しては超短パルス高強度化のための部分重水素化 KDP（pKD*P、KDP : $KH_{2x}D_{2(1-x)}PO_4$）結晶の育成技術の開発を行った。

大口径・大出力レーザー材料には、適切な誘導放出断面積を有すること、熱耐力が高いこと、口径の大きな素子を製作できることなどの条件が望まれる。図 1.1 は各種レーザー材料の熱ショックパラメーターと誘導放出断面積を示しており、図中に灰色で示した領域（誘導放出断面積 $= 2〜7\times10^{-20}$ cm^2、熱ショックパラメーター $> 10^2$ W/m）が将来の商業用レーザー核融合炉用レーザードライバーに必要とされている [13]。コンパクトで強励起が可能とするには熱ショックパラメーターが高いほどよく、下限はレーザー媒質への必要投入エネルギーにおける熱破壊で決まる。エネルギー抽出効率の観点からは、誘導放出断面積の下限はレーザー材料のレーザー損傷閾値で決まる。一方、誘導放出断面積の上限は増幅器の横方向に発生する寄生発振の閾値で制限されている。また、図 1.1 には示されていないが、強励起に伴うレーザー媒質中での発熱を抑えるには活性媒質の量子欠損が小さいことが必要であり、また母材の熱伝導率が高いことが要求される。

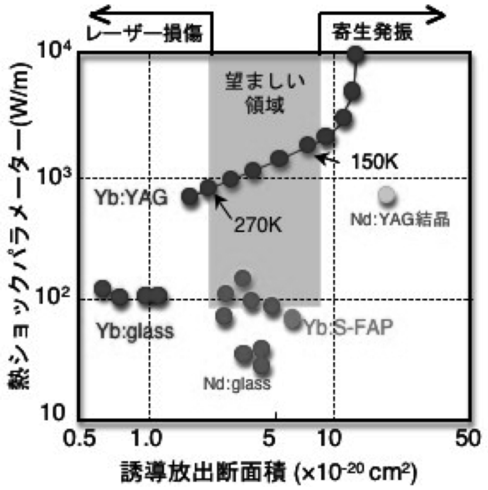


図 1.1　レーザー材料の誘導放出断面と熱ショックパラメーター

従来より、固体レーザー媒質として使用されてきた Nd（ネオジウム）系の材料で、この領域に入るものはなく、新しい材料開発が必要である。最近、半導体レーザーによる強励起が可能になったことで注目を集めている Yb（イットリビウム）系の材料は、冷却することによって誘導放出断面積を任意に制御することができ、図 1.1 に示す必要条件範囲に入る。また、Nd 系の材料では、量子欠損が 30 %と大きく、多量の熱がレーザー媒質内に蓄積されるため、レーザー媒質内に熱勾配が生じ、熱レンズ効果による波面の歪みがビーム強度分布の擾乱と集光特性の劣化を引き起こし、さらに熱応力に起因する直線偏光の損失の増加（偏光解消）が発生し、平均出力やビーム品質に制限を与えている。これに対して、Yb 系材料の量子欠損は約 10 %であるため平均出力やビーム品質の向上が期待できる。

また、一般に結晶性の材料は冷却することによって熱伝導率が上昇するので、常温時に比べて熱ショックパラメーター向上するという特長がある。したがって、Yb 系の結晶材料は Nd 系のガラス又は結晶材料に比べて優れた特性を持つことが分かる。しかしながら、パルス出力の増大にはレーザー媒質の大型化が不可欠であるが、母材である YAG や YLF 等の単結晶では、光学的品質の優れた大型素子を得ることが困難である。そのため、結晶を透光性セラミックに置き換えることが望まれる。

透光性セラミックは、1950 年代後半に Coble 博士により、セラミック中の残留気孔を減少させ微構造を制御することで、セラミックに光透過機能を持たせることが可能であることが発見され、アルミナセラミックにおいて光透過が可能であることが実証された[14]。これを契機に、多種多様な材料において透光性セラミック化の研究が行われ、レーザー材料としての透光性セラミックは 1966 年に $Dy:CaF_2$[15]、1973 年に $Nd:Y_2O_3$[16]のレーザー発振が報告されている。しかし、セラミックの光学品質（特に散乱の抑制）が不十分であったため、そのレーザー特性は単結晶に比べ遥かに劣っていた。その後のセラミック製造法の開発により品質は飛躍的に向上し、YAG セラミックに関する開発は 1980 年代にフィリップスリサーチ[17]や旧科学技術庁無機材質研究所（現（独）物質材料研究機構）[18]によって重点的に行われ、現在では単結晶とほぼ遜色のないものが得られるようになっている[19-22]。しかし、市販されている製品には性能のばらつきがあり、未だ改良の余地があると考えられるが、技術開発がコマーシャルベースで進んで来たため詳細な製作条件や製造過程の物理が明らかにされていない。

本論文では、透光性セラミック YAG の製作において、詳細な製作条件や物理を明らかにすることを目的とする。それらを明らかにすることは学術上大きな意義があり、さらに進んだ技術開発につながる可能性があることや産業応用に大きく寄与するものと考えられる。特に、高強度レーザー開発の観点から、均質で大型なセラミック製作を目指し、液相（溶液）法による材料粉体の製作条件、湿式成形におけるスラリー製作条件、焼結条件がセラミックの透光性に与える影響を明らかにし、高品質の YAG セラミックレーザー材料を製作するための基礎的なデータを蓄積した。また、Yb:YAG セラミックについては Yb 添加に特有な製作条件を明らかにするとともに、多様な活性元素の添加の可能性を示し、それらの性能評価に関する独自の方法も確立した。

一方、ペタワット（PW）レーザーに代表されるように、超短パルス高強度レーザーの開発は世界的に激しい競争が行われている。この分野でのさらなる短パルス化（ピコ秒からフェムト秒へ）と超高強度化（ペタワットからエクサワットへ）のためには光パラメトリックチャープパルス増幅

（OPCPA; Optical Parametric Chirp Pulse Amplification）が極めて有効であり、広い増幅帯域幅に加えて、単一パスで大きな増幅利得、高いコントラスト（先行プリパルスの抑制）を得ることができる。さらに、増幅媒質である非線形光学結晶中でエネルギーが励起光からシグナル光へ直接変換されるため、結晶中に熱の蓄積がなく、高繰り返し化が容易になる。

一般的に非線形光学結晶としては、広い帯域幅において位相整合条件を満たし、非線形定数の大きい BBO（β-Barium Borate: β-BaB_2O_4）や LBO（Lithium Triborate: LiB_3O_5）が用いられているが、結晶育成上の問題により大型の素子が得られず 2ー3 cm が限界である。KDP（KH_2PO_4）および KD*P（KD_2PO_4）は近赤外域の OPCPA において比較的広い帯域幅において位相整合条件を満たし、大型結晶の育成が可能であるが、非線形光学定数が小さいため、高い利得が得られ難いといった欠点があった。しかし、励起光源の高強度化により、KDP および KD*P（重水素化 KDP）を用いても高い利得が得られるようになり、これらの使用が見直されている。さらに、KDP と KD*P では、波長 1200nm 以上における位相整合角度が互いに逆方向に変化するので、これらの結晶を適切な割合で混ぜ合わせることができれば、極めて広い OPCPA 増幅帯域を得ることが可能となる。このような部分重水素化 pKD*P 結晶に対して、屈折率の分散特性を重水素化率で調整すると、図 1.2 に示すように重水素化率が 60 %では 527 nm 光励起において 500 nm にも及ぶ広い帯域で増幅が可能であることが示されている。また、実際に重水素化率 13 %の pKD*P 結晶を用い、近赤外領域の信号光の増幅波長帯域幅として 250 nm 以上を達成したことも報告されている[23]。

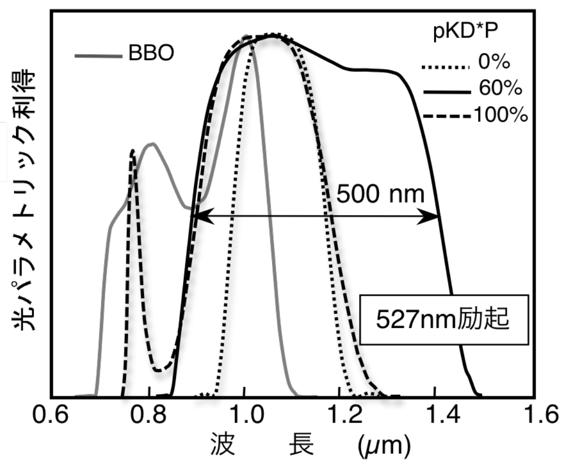


図 1.2　pKD*P 結晶による光パラメトリック増幅利得のシミュレーション結果 [24]

KDP、KD*P は低温育成可能な水溶性結晶で均質性に優れ、大型結晶の育成が可能で、古くから育成に関する研究が行われてきた[25-27]。大型化に関しては、1990 年、大阪大学の佐々木孝友教授らが 40 cm にも及ぶ大型の結晶育成に成功した[28]。高速育成に関しては、1980 年代からロシアで先駆的に研究が進められ[29-35]、20ー50 mm/day に及ぶ高速成長が達成された。1990 年に入ってその高速育成技術はモスクワ大学の Zaitseva 博士によって米国ローレンスリバモア研究所に導入され、核融合レーザー用として 50 cm 級結晶が 20 mm/day で育成された[36, 37]。また、KDP 結晶の自動育成は 1985 年 P. F. Bordui らによって初めて報告されている[38, 39]。育成温度領域は 31℃から 41℃の範囲であり大型結晶育成のためには温度領域が狭いため、その後、山梨大学霜村攻教授らによって温度領域の拡

大が試みられた[40, 41]。

　大型化に伴って増大する結晶育時間やコストを低減し、なおかつ高品位の結晶を得るために、本研究では高速育成技術と自動育成技術の融合を目指して、高速化と自動化に必要な基礎データを蓄積しデータベース化することを目的とした。また、学術的には、高速育成の原理、特に溶液中のクラスター分子の破壊による高過飽和度達成に関して分子論的に考察を加え、実験的にその妥当性を実証した。高速育成技術では、さらに新たなクラスター破壊の手法を提案し、達成しうる過飽和領域を拡大した。

　自動育成では、制御温度領域を育成開始温度 90℃から終了温度 20℃の広範囲に拡大し、過飽和度を一定に制御し、高品質な結晶を育成するための自動育成システムを構築した。これらの技術は水溶液法で育成されるあらゆる結晶育成に適用可能であり、実際に他分野で使われる結晶（圧電結晶や X 線分光結晶）の製作にも有効であった。

　また、部分重水素化 pKD*P 結晶の育成は、従来、高置換率の KD*P 結晶はポッケルスセルや波長変換結晶として古くから用いられており、その結晶成長や特性評価の報告は多数あるが[42-44]、低置換率の pKD*P 結晶についての報告例は少ない。そのため、低置換率の pKD*P 結晶の育成に関する基礎データの収集を行った。

参考文献

[1] 宮永憲明：O plus E **28** (2006) 1256.

[2] 有我達也、遠藤彰：O plus E **28** (2006) 1263.

[3] 阪部周二、他：原子力学会誌 **43** (2001) 996.

[4] A. Andreev, et al.: Quantum Electron. **31** (2001) 941.

[5] T. Tajima and G. Mourou: Pjys. Rev. Spec. Topics Accelerators Beams **5** (2002) 031301.

[6] K. Ledingham, et al.: Science **300** (2003) 1107.

[7] 渡辺俊太郎、足立俊輔：応用物理 **76** (2007) 115.

[8] 鍋川康夫、緑川克美：応用物理 **76** (2007) 133.

[9] J. Pignol, at al.: Int. J. Radiation Oncology Biol. Pys. **55** (2003) 1082.

[10] 山田聡：日本物理学会誌 **61** (2006) 401.

[11] 田村守：光による医学診断（共立出版）.

[12] レーザーハンドブック第二版（オーム社）39 章.

[13] 時田茂樹　博士論文 (2006)

[14] R.L.Coble : J. Appl. Phys. **32** (1961) 787.

[15] Z. J. Kiss and R. J. Pressey: Appl. Opt. **5**, (1966) 1474.

[16] C. Greskovich, and K. N. Wood:Am. Ceram. Soc. Bull., 52,5, 473 (1973).

[17] C. A. M. Mulder, and G. de With: Solid State Ionics, 16, 81 (1985).

[18] M. Sekita, H.Haneda, T.Yanagitani, and S.Shirasaki: J. Appl. Phys. 67 (1) January, 453 (1990).

[19] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida: J. Am. Ceram. Soc. 78, 1033 (1995).

[20] T. Taira, A. Ikesue and K. Yoshida: OSA TOPS Vol.19 Advanced Solid State Lasers, 430 (1998).

[21] J. Lu, J. Song, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. Kudryashov: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1048.

[22] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akimiya, and A. A. Kaminskii: J. Alloy. Compounds, 341, 220-225 (2002).

[23] K. Ogawa, K. Sueda, Y. Akahane, M. Aoyama, K. Tsuji, K. Fujioka, T. Kanabe, K. Yamakawa and N. Miyanaga: Optics Express **17** (2009) 7744.

[24] 椿本孝治, 2010, 私信.

[25] G. M. Loiacono: Act Electronica 18 (1975) 241.

[26] C. Belouet and W.T. Stacy: J. Crystal Growth, **44** (1978) 315.

[27] J. W. Mullin and A. Amatavivadhana: Journal of Applied Chemistry**17** (1967) 151.

[28] T. Sasaki and A. Yokotani: J. Crystal Growth, **99** (1990) 820.

[29] V. I. Bespalov, V. I. Bredikhin, and S. P. Kuznetsov: Sov. J. Quant. Electron., **9** (1982) 2343.

[30] A. T. Amandosov, Z. S. Pashina and L. N. Rashkovich: Sov. J. Quant. Electron., 13 (1983) 271.

[31] V. I. Bespalov, V. I. Bredikhin, V. Ershov and L. A. Lavrov: J. Crystal Growth, **82** (1987) 776.

[32] N. P. Zaitseva, I. L. Smolsky and L. N. Rashkovich: Sov. Phys. Crystallogr., 36 (1991) 113.

[33] I. L. Smolsky, N. P. Zaitseva and S. V. Bogatyreva: J. Crystal Growth, **166** (1995) 228.

[34] N. P. Zaitseva and L. N. Rashkovich: J. Crystal Growth, **102** (1990) 793.

[35] N. P. Zaitseva, F. Sh. Ganikhanov and V. B. Sobolev: SPIE, **1402** (1990) 223.

[36] N. P. Zaitseva, J. DeYoreo, M. Dehaven and L. Atherton: J. Crystal Growth, **180** (1997) 255.

[37] N. P. Zaitseva, J. DeYoreo, M. Dehaven and H. R. Speat: SPIE, **3047** (1997) 404.

[38] P. F. Bordui and G. M. Loiacono: J. Crystal Growth, **67** (1984) 168.

[39] P. F. Bordui, S. P. Herko and G. Kostecky: J. Crystal Growth, **72** (1985) 756.

[40] 霜村攻、鈴木雅巳：電子情報通信学会論文誌 J75-C-II No.2 (1992) 327.

[41] 霜村攻、鈴木雅巳：第 38 回応用物理関係連合講演会 31p-ZL-13 (1991)

[42] M. Broyer, J. Chevaleyre, G. Delacretaz and L. Woste: Appl. Phys. B, **35** (1984) 31.

[43] W. Melle and R. Galler: Phys. Stat. Sol. (a), **58**(1980)165

[44] M. D. Skeldon, M. S Jin, D. J. Smith and S. T. Bui: SPIE Soild State Lasers II, **1410** (1991) 117.

第2章 透光性YAGセラミックレーザー媒質

2.1 はじめに

高強度レーザー開発において、レーザーの大出力化とビーム品質の改良のためにレーザー材料に求められる条件として、誘導放出断面積が 2～7×10^{-20} cm^2 で量子欠損が低いこと、また、熱耐力が高く、口径の大きな素子を製作できることが望まれている。従来、高出力固体レーザー媒質としてレーザー活性イオンを添加したガラスもしくは YAG（Yttrium Aluminum Garnet : $Y_2Al_5O_{12}$）単結晶が主に用いられてきた。しかし、一般にガラスや単結晶では光学的品質の優れた大型素子を得ることが困難である。それは母材中のレーザー活性イオンの濃度分布を均一にすることが困難であることや[1~3]、チョクラルスキー法によって製作される単結晶には結晶内部に光学的不均一層（ファセットやコア）が存在することが原因である[4~7]。

これらの問題を解決しうる新材料として、YAG 結晶に限らず多種の結晶において透光性セラミックの開発が半世紀近くにわたって行われてきた[8-12]（第 1 章参照）。現在では、ワールドラボ株式会社の池末明生氏や神島化学株式会社によって単結晶とほぼ遜色のないものが得られるようになり[13~16]、神島化学株式会社によって製品化されるまでになった。池末氏による製法は固相法乾式成形により、神島化学株式会社による製法は液相法湿式成形によるもので、それぞれが世界的にも先行技術となっている。しかしながら、技術開発がコマーシャルベースで進んで来たために、詳細な製作条件や物理が明らかにされていない。そのため、一般的な透光性セラミックの開発はそれほど活発ではなく、最近になって研究室レベルの報告もされるようにはなってきたが、そのほとんどは製作プロセスが簡便な固相法乾式成形による製法で行われている。

大口径で均質なレーザー材料としての透明セラミック材料において添加元素の均一性の確保が最も重要である。そのために、筆者はこの均一性は液相法湿式成形による製法によって実現できるものであると考え、溶相法により材料を製作し、スリップキャスト法により湿式で成形体を製作するセラミック製作の詳細な製作条件や物理を明らかすることを目指して研究に着手した。

本章の目的は、透光性セラミック YAG の製作における添加元素の均一添加の観点から、液相法湿式成形の詳細な条件や透明化の物理機構を明らかにすることである。このことは、透明セラミック製作における一般的手法につながるものとして学術的意義があり、さらに進んだ技術開発や他分野ならびに産業応用に大きく寄与するものと考えられる。以下に、YAG 結晶の特性と一般的な単結晶製造時の問題点を述べ、次いで液相法による材料粉体の製作条件、湿式成形におけるスラリー製作条件、焼結条件がセラミックの透光性に与える影響を明らかにし、それらを高品質のセラミックレーザー材料を製作するための基礎的なデータとしてまとめた。

2.2 YAG 結晶の特性

YAG 結晶はアルミニウム（Al）、イットリウム（Y）と酸素（O）で構成されたガーネット結晶である。ガーネット（garnet）は和名ではザクロ石とよばれ、空間群 Ia3d に属し立方晶系で、一般式 $A_3B_5O_{12}$ で総称される $A_3(B')_2(B'')_3O_{12}$ の単位格子が 8 個含まれている。YAG の場合、A はイットリウムイオン、B', B''はアルミニウムイオンで占められる[17]。活性イオン（発光イオン）を添加する場合、ほとんどの活性イオンは A のサイトのイットリウムイオンと置き換えられる。YAG 結晶の単位格子を図 2.1 に示す。●はイットリウムイオン、

●はアルミニウムイオン、○は酸素イオンを示す。イットリウムイオンは 24 個の酸素で囲まれた 12 面体 8 配位、アルミニウムイオンは 16 個の酸素で囲まれた 4 面体 4 配位と 24 個の酸素で囲まれた 8 面体 6 配位のサイトを占めている。4 面体と 8 面体はそれぞれ 2 つもしくは 6 つの 12 面体と陵を共有しており 12 面体は 2 つの 4 面体、4 つの 8 面体、4 つの 12 面体と陵を共有している。陵共有によって交互に結合した 4 面体と 12 面体は互いに垂直な 3 つの a 軸に平行に連なっている。さらに、4 面体と 8 面体は互いにすべての頂点を共有することによって交互に結合しており、これが図 2.2 に示すガーネットの密な三次元フレームワークを形成している[18]。YAG の場合、イットリウム、アルミニウムイオンのイオン半径の関係（表 2.1[19]）から、イオン周囲の結晶場は大きく歪んでいないので ordered crystal と称される。

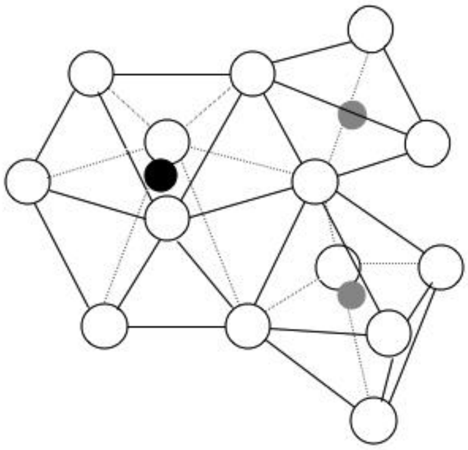


図 2.1　YAG 結晶の単位格子
●：イットリウム
●：アルミニウム
○：酸素

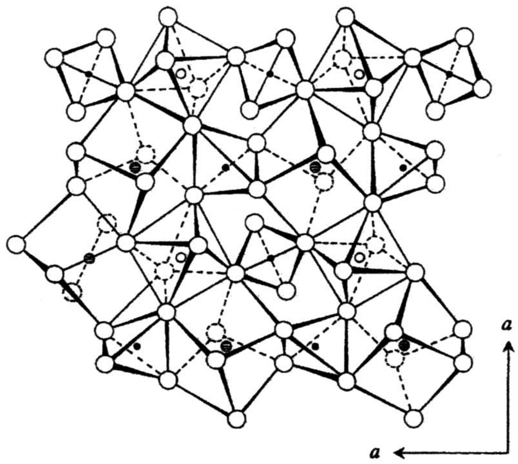


図 2.2　ガーネット構造

表 2.1　イオン半径と配位数 [19]

元素	イオン半径 [Å]	配位数
Y^{3+}	0.900	8
Al^{3+}	0.39	4
Al^{3+}	0.535	6

通常、YAG 結晶は酸化イットリウムと酸化アルミニウムを混合して育成されるが、そのイットリウムとアルミニウムの混合比（化学量論比）が３：５から外れると、表 2.2 に示すような特性を持つ同素体 YAP（Yttrium Aluminum Perovskite : $YAlO_3$）、YAM（Yttrium Aluminum Monoclinic : $Y_4Al_2O_9$）が析出する[20-22]。YAM、YAP の析出は単結晶育成ではクラックや転位の原因になり、YAM、YAP の析出のない YAG 単相での育成を行う必要がある。図 2.3 に示した酸化イットリウムと酸化アルミニウムの相図から化学量論比、温度の厳密な管理が重要であることが理解できる [21,22]。

表 2.2　YAG 同素体の特性 [21,22]

	分子式	結晶系	融点[℃]	比重[g/cc]
YAG	$Y_3Al_5O_{12}$	立方晶	1970	4.55
YAM	$Y_4Al_2O_9$	単斜晶	1930	4.52
YAP	$YAlO_3$	ペロブスカイト	1870	5.35

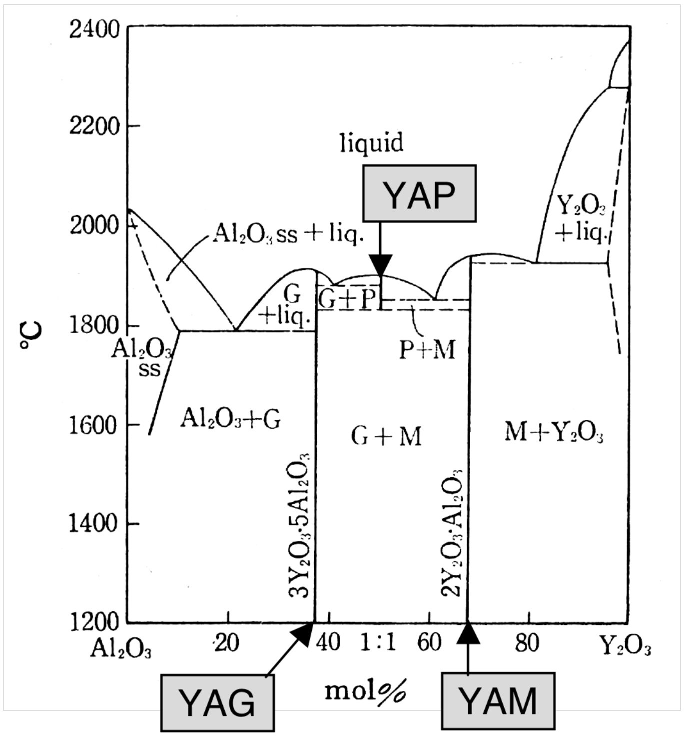


図 2.3　$Y_2O_3-Al_2O_3$ 系相図 [20]
G は YAG、M は YAM、 P は YAP を示す。

YAG 結晶の基本的な物理特性を表 2.3 に示す[23]。数値は、25℃における値である。YAG 結晶は可視領域から赤外領域まで透明波長領域が広く優れた光学特性を持つため、レンズ、レーザー結晶、シンチレーター、フォトルミネッセンス蛍光体などに使用されてきた。ガラス材料に比べて硬度も高く耐熱性に優れている上に、耐酸性もしくは耐アルカリ性に優れているため、ガラス材料では不向きな用途、例えば耐熱光学窓や放電灯用ランプ、赤外線用窓など特殊な環境で使用される透光性材料としても用いられてきた。また、最近では、半導体製造装置用耐プラズマ部材、サファイヤ代替窓材としての使用も検討されている。

表 2.3　YAG 結晶の物理特性 [23]

	格子定数	12.00 Å
	比重	4.55 g/cm^3
機械的性質	ビッカース硬度	14.5 Gpa
	破壊靭性値	1.8 MPam$^{1/2}$
	弾性率	280 MPa
熱的性質	比熱	0.11〜 0.14 cal/g・K
	熱伝導率	0.13 W/cm・K
	熱拡散	0.046 cm^2/s
	熱膨張係数	8.2x10^{-6}/K [100]
		7.7x10^{-6}/K [110]
		7.8x10^{-6}/K [111]
光学的性質	透過領域	240〜6000 nm
	理論透過率	84 %
	屈折率	1.8293 @633nm
		1.8169 @1064nm
	屈折率温度依存性 dn/dT @ 633nm*	7.3〜9.8 x10^{-6} /K

＊1.0 ml%Nd:YAG

2.3 単結晶 YAG の育成方法と問題点

単結晶 YAG の育成方法としては、融液および溶媒から析出成長させるほとんどすべての方法が試みられてきたが、工業的に生産される単結晶は引き上げ法（CZ 法：Czochralski Method）により育成されている[24~27]。CZ 法による YAG 単結晶育成装置の構造の例を図 2.4 に示す[28]。装置は原料を溶融させ高温度に保つ加熱炉と種結晶を引き上げる引き上げ軸の駆動部から構成されている。加熱炉内におかれたイリジウム坩堝は高周波コイルで誘導加熱される。イリジウム坩堝内で機械的に混合した酸化イットリウム、酸化アルミニウムと添加活性イオン酸化物の高純度粉体（99.99 %程度）を溶融し、種結晶をその融液表面に接触させ、回転させながら上昇させる。この方法により、図 2.5 に示したような単結晶が育成され, その直径はφ45 mm－φ125 mm 程度、長さは 75 mm－300 mm 程度である[29]。育成速度は添加する活性イオンによって大きく異なり、Nd イオンを添加する場合は、0.5－1.0 mm/時間程度である。

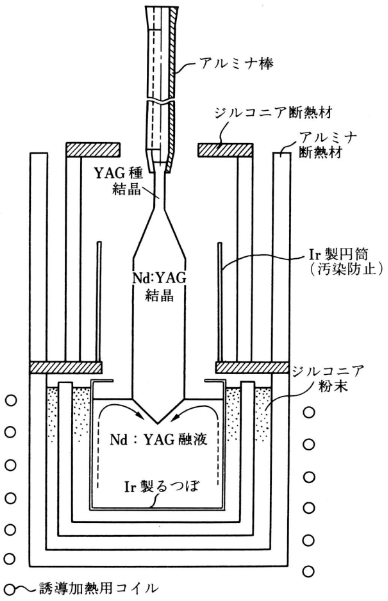


図 2.4　CZ 法による YAG
単結晶育成装置の構造 [28]

図 2.5　CZ 法によって育成された
YAG 単結晶 [28]

単結晶 YAG においてレーザー媒質として問題となる点は、屈折率の不均一と複屈折の発生である。これらの最大の原因は、結晶成長界面に生じるファセットによるもので、ファセット内外の成長メカニズムの差異による格子定数差であるとされている[30]。結晶中心部のコアによる屈折率の不均一と、複屈折の発生を図 2.6 に示す。

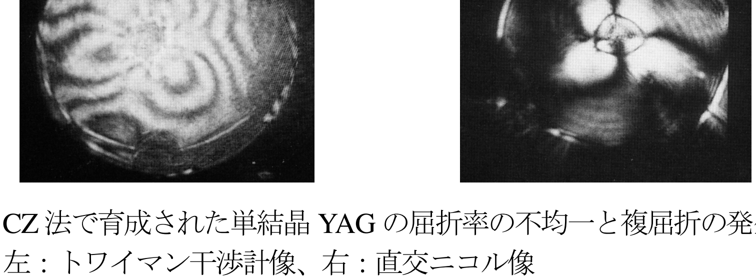


図 2.6　CZ 法で育成された単結晶 YAG の屈折率の不均一と複屈折の発生 [28]
左：トワイマン干渉計像、右：直交ニコル像

その他に問題となるのは、活性イオン（発光イオン）の結晶に取り込まれる割合が育成融液中のそれと異なるため、育成の始めと終わりでは結晶中の活性イオン濃度が異なることによる、活性イオンの偏析である。レーザー媒質に用いる場合に YAG 結晶に添加する活性イオンは多くが希土類元素であり、Y イオンと置換される。この時の偏析係数は、図 2.7 に示すように報告されている[31]。偏析係数 k は、式(2.1)で定義されている。

$$C_{\mathrm{x}} = kC_0(1-g)(k-1) \qquad (2.1)$$

ここで、C_{x} は結晶中の活性イオンの濃度、C_0 は融液中の活性イオン初期濃度、g は結晶化し融液の割合を示す。置換するイオン半径が Y イオンに近いほど大きく、離れるほど小さくなる。ネオジウム（Nd）イオンでは偏析係数が 0.2 と小さいため[31-33]、成長界面の融液側には高い Nd イオン濃度を持つ融液が拡散層として存在し、この領域の熱的、組成的な揺らぎや変動が結晶への Nd イオンの取り込み量の変動を起こし品質を低下させる[2, 3]。

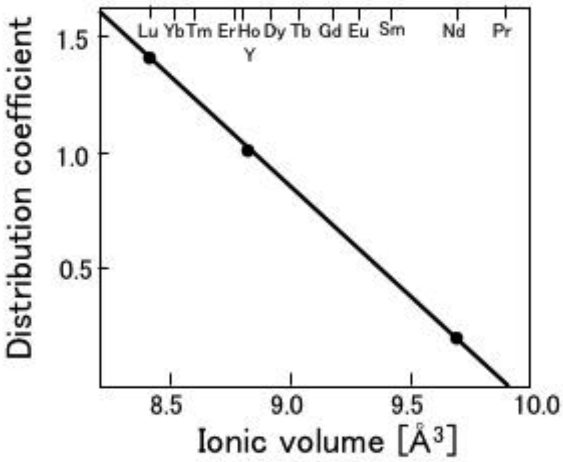


図 2.7　YAG 単結晶中での活性イオンの偏析係数 [32]

2.4 セラミックとは

セラミック（Ceramic）の語源は、粘土を焼き固めたものを意味するギリシャ語のKeramos（ケラモス）であり、セラミックのルーツは土器から始まる「焼きもの」である。もともとは陶磁器を一般的にセラミックと呼んでいたが、最近は耐火物、ガラス、セメントを含む非金属・無機材料を指して使用されることが多く、「成形，焼成などの工程を経て得られる非金属無機材料をいう。」と定義されている[17]。

セラミック製品は、硬くて耐熱性、耐食性、電気絶縁性などに優れており、特に機械的、電気的、磁気的、光学的、化学的、生化学的に優れた性能を持つ磁器は、「ファインセラミック」「ニューセラミック」「アドバンスドセラミック」などとよばれている。ファインセラミックは、高純度に精製した天然原料や、化学的プロセスにより合成した人工原料、天然には存在しない化合物などを使い、成形、切削、焼成、研削など精密に制御された複雑な工程のもと製造される。そのため、高度な寸法精度、かつ高機能を備えた高付加価値製品を得ることができる。JIS R 1600（ファインセラミックス関連用語）では、ファインセラミックを『目的の機能を十分に発現させるため、化学組成、微細組織、形状および製造工程を精密に制御して製造したもの

で、主として非金属の無機物質から成るセラミックス』と定義している。今日では半導体や自動車、情報通信、産業機械、医療などさまざまな分野で使用されている。本論文の研究課題である透光性YAGセラミックもこの分類に属する。表2.4に代表的なファインセラミックの例を示す。

表 2.4　ファインセラミックの種類

分野		種類
オプトセラミック	透光性材料	$Al_5Y_3O_{12}$　Y_2O_3　ZrO_2　CaF_2　$MgAl_2O_4$
エレクトニクスセラミック	絶縁、誘電、圧電、半導体、永久磁石、磁気記録材料など	Al_2O_3　AlN　$BaTiO_3$　$Pb(Zr,Ti)O_3$　$M^{2+}O \cdot Fe_2O_3$
エンジニアリングセラミック	耐摩耗、切削、耐熱材料など	Al_2O_3　ZrO_2　SiC　Si_3N_4　$MgO \cdot SiO_2$
バイオセラミック	人工骨、人工歯根材料など	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$　$Ca_3(PO_4)_2$　Al_2O_3　ZrO_2　TiO_2
超伝導セラミック	超電導線材、素子など	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

オプトセラミックである透光性セラミックは、表2.4中に示すそれぞれの単結晶にとって代わるものとして、様々な分野で注目を集めている。以下に注目される由縁である透光性セラミックのメリットをあげる。

1. 光学的特性が単結晶とほとんど同じである。
2. 熱的、機械的特性は単結晶より優れている。
3. 焼結したものが均一であるため、単結晶育成の引き上げ法の場合に生じる構造不整コアの様な使用不可能な部分がなく、大きな材料が製作できる。
4. 材料粉末の微細化と均一化によって、単結晶成長に比べ数百度低い温度で製作が可能である。
5. 製作時間が単結晶育成に比べ短時間である。
6. 所望の形状のものが製作できる。
7. 比較的安価に大量生産ができる。
8. 高濃度の活性イオン添加が可能である。
9. 添加された活性イオンの分布が均一である。
10. 単結晶では不可能な活性イオンを添加出来る。（例えば、Cr:YAG等）
11. 異なる発光元素を添加したセラミックの接合などによる複合化が可能である。

レーザー分野においては、上記の1ー3、8ー11が特に重要で、単結晶を上回る性能を実証されているものもある[13~16]。その他、高屈折・高分散レンズ、シンチレーター、光アイソレータなどの様々な光学分野への技術展開も始まっている。

2.5 セラミック中での光散乱と透明化の原理 [34]

大部分のセラミックは結晶粒子が集まった多結晶体であり、この多結晶体の構造（粒子、粒子間の界面である粒界、気孔、および不純物）がセラミックの品質を左右する。このうちセラミックの透光性を決める光学的性質は、セラミックの組成（不均一組成、析出物、不純物）や組織（気孔、結晶粒、表面組織、粒界、粒界層とそれらの形状）であり、特に光吸収、光散乱に強く影響を与える。

図 2.8 に光がセラミック中を伝搬する様子を模式的に示す。(I)は研磨精度などによる表面粗さやマクロな

欠陥による光損失、(Ⅱ)は気孔や析出物、(Ⅲ)は粒界や粒内に異相として存在する粒界相による散乱を示している。その他、(Ⅳ)のように物質が光学的異方性を持つ場合の粒界での屈折や多重反射、複屈折などがある。

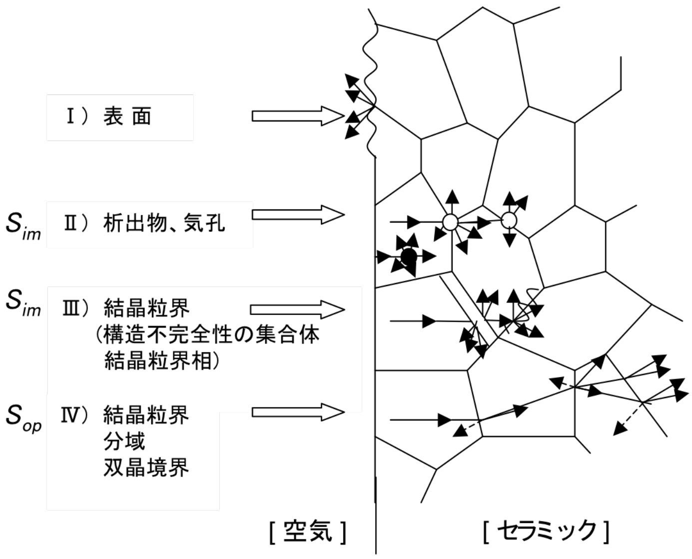


図 2.8　透光性セラミック中の光散乱の模式図 [34]

セラミック中の光の伝播に関しては、近似的に Lambert-Beer の法則をあてはめて、次のように示される。図 2.9 のように、厚み t 、反射率 R の物質に強度 I_0 の光が入射した場合、多重反射を考慮すると、透過光強度 I は、式(2.2)にしたがって減衰する。ここで、β は媒質の減衰係数、α_0 は焼結体を構成する結晶内での電子遷移に基づく固有の吸収係数、α_{Sim} と α_{Sop} は散乱係数であり、α_{Sim} は図 2.8 中の(Ⅰ)(Ⅱ)に、α_{Sop} は(Ⅳ)にあたる。

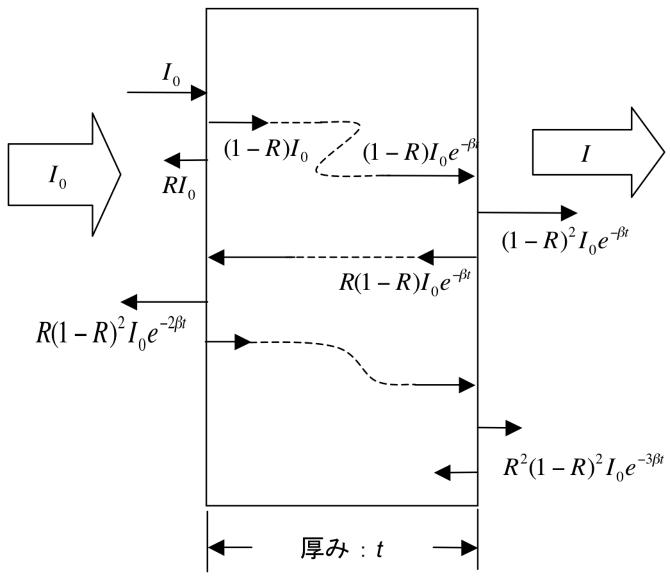


図 2.9　媒質中の光の透過および界面での多重反射 [34]　（媒質と空気の界面での光散乱がない場合）

$$I = I_0(1-R)^2 e^{-\beta t}(1 + R^2 e^{-2\beta t} + R^4 e^{-4\beta t} + \cdots) \tag{2.2}$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2}{1-R^2 e^{-2\beta t}} e^{-\beta t} \tag{2.3}$$

$$\beta = \alpha_0 + \alpha_{\mathrm{Sim}} + \alpha_{\mathrm{Sop}} \tag{2.4}$$

高い透光性を有するセラミックはβ を小さくすることで得られる。α_0 は物質固有の吸収を表すものであるから、所望の光の波長域では固有吸収のない物質を選定することが前提となるが、高純度の原材料を使用することや、原材料の混合、粉砕時に容器などからの不純物が混入しないように注意を払うことも重要である。また、材料に蒸気圧の高い物質を含む場合は、焼結時の蒸発による組成変化にも注意を払う必要がある。

セラミックの透明化プロセスではα_{Sim}の値を減少させることが重要であり、そのための条件は、焼結体中の気孔や析出物の量を低減し、異常粒成長を抑制しつつ適度に結晶粒を成長させて粒界の数を減らすことである。この気孔を減少させるためには、原料となる粉末中に気孔を含まないことや拡散長の短い微細な粉末を用いることが望ましい。また、一次粒子（単位粒子：粉末を構成する最も小さな粒子）が凝集状態でないことも重要である。一次粒子が凝集すると空隙が取り囲まれた状態になり、成形体中に大きな空隙を形成する。そして、焼結は気孔を低減する上で最も重要な過程であり、制御パラメータは、焼結温度、時間、雰囲気、圧力、グレイン成長を促進するための添加物などである。

α_{Sop}に関しては、光学的に異方性のある材料で問題となる。光学異方性をもつセラミックの場合、粒界で起こる複屈折による光の拡散現象を抑制するために、異常粒成長を抑制しつつ適度に結晶粒を成長させて粒界の数を少なくすることも一つの方法である。本研究では、YAG 結晶が立方晶で等方性であるため、この項の検討は省略することが出来る。

2.6 透光性セラミックの製作プロセス

一般的にセラミックの製作プロセスは①原料粉末の調整、②成形、③脱脂、④焼結の 4 つに大別される。これは透光性セラミックにおいても同様であるが、各プロセスに透光性を得るためのノウハウが集積されている。

①の原料粉末の調整には、従来から工業的に広く行われているセラミックの構成金属の酸化物や炭酸塩等の化合物粉体を用いる固相法と、多種の液相から化学的プロセスによって得られた粉体を用いる方法がある。いずれの方法においても重要なポイントは、高純度で不純物の混入や他相の析出が無いこと、成形時に材料粒子の充填率を上げるために、粒子の形状が適度に微細でありサイズが揃っていることなどがあげられる。

②の成形の過程は、焼結前に所望の形状にする過程であり、方式として乾式成形と湿式成形がある。何れの方式においても均質で充填密度の高い成形体を製作することが肝要であり、成形体が不均質な場合は焼結体の透光性、強度等の特性の低下のみならず、焼結後の変形や割れの発生を引き起こす。

③の脱脂は、④の焼結の前工程で成形時に用いた有機分散剤や有機バインダーを除去するために行われる。それらが残留する状態で焼結を行うと焼結途中で割れや気泡等の欠陥を生成する要因となるため、添加した物質に適した脱脂工程を選択することが必要である。

④焼結の工程を経て粉体がセラミック化する。焼結過程では融点以下の温度に保持するが、このとき充填した粒子の接触部分が結合しながらが移動して融合することによって系全体の表面エネルギーを減少させる作用が働く。このようにして緻密化が進む。

2.6.1 材料粉体の調整

2.6.1.1 材料粉体の条件

セラミックの特性は、セラミックの微視から巨視にわたる焼結微構造に強く依存するため、材料粉体の粒子の大きさ、粒度分布、形態などの制御は重要である。透光性の高いセラミックを焼結するために材料粉体に必要な条件は、充填性や焼結性の優れた微粒子を用いることが必要である。それには、凝集が少なく、粒径が小さな球形の単分散粒子が望ましい。また、このような粉体を用いるとセラミック焼結時の焼結温度の低下も可能である。粉体の大きさが 100 nm 以下である場合、粒子の比表面積が大きくなり表面自由エネルギーが大きく互いの反発力が増すため、最密充填することが困難である。また、大小の粒子が混在すると最密充填しにくいために焼結時に空隙が残りやすく、焼結中に大きな粒子が小さな粒子を取り込んで異常粒成長が起こる。粒子が異常成長すると粒子内に残った閉気孔が粒界まで移動するのに時間がかかり、気孔の消滅が困難になり透光性の低下を招く。

また、副生成物が生成しないことも重要で、そのためには、第一に純度の高い試薬を用いて材料粉体を準備する必要がある。一般的には 99.99 %以上の高純度試薬を用いることが望ましいとされている。試薬の不純物は副生成物の出現のみならず、焼結体に望まぬ吸収をもたらし品質を低下させる。また、粉体の製作段階で化学組成比がずれると組成比の異なる相が析出し、焼結段階でも粒界での析出物となり透光性を下げる原因となるため注意を払う必要がある。原料に原子の価数が変わりやすい金属酸化物を含む場合も要注意であり、このような場合、金属／酸素のモル比が整数から外れた非化学量論性化合物となりやすい。不定比量は酸素分圧と温度によって決まるため、焼結時の高温で生じた欠陥が室温に戻したときに残ることが多い。

2.6.1.2　材料粉体の造粒法 [35~40]

セラミック焼結用粉体には、固体中の原子、分子を引き離し粗粒を微粒子化する Break-down 法と原子やイオンから固体粉体を製造する Build-up 法がある。Build-up 法には、固相法、液相法、気相法があり、液相中で合成された微粒子では凝集状態である場合が多く、このような場合、凝集粒子の粉砕機を用いることによる分散も必要となり、Build-up 法と Break-down 法の二つの方法をお互いに有効に生かし、目的とする微粒子を製造することも多い。透光性セラミック製作用粉体の製作は、ほとんどの場合が Build-up 法のうち固相法、液相法で行われているので、ここではそれに限って述べる。Break-down 法など一般的な解説は巻末の付録 1 に記載した。

2.6.1.2.1　固相法

固相法は構成金属の酸化物あるいは炭酸塩を混合、粉砕、焼結する方法であり、操作性、生産性がよく、古くから工業的に広く行われてきた方法である。化学量論比に従い調合したそれぞれの粉体を乳鉢やボールミルなどを用いて微細化、均一混合した後、高温度で熱処理することによって金属イオンの内部拡散を進行させる。この場合、均一混合といっても粉体を機械的に混合するだけであり分子レベルで混合されているわけではない。また、粒子に数ミクロン以上のサイズのものが含まれている場合や粒子径にばらつきがある場合には、未反応材料が残留すること、その未反応物がすでに反応した生成物と反応し副生成物が析出することがある。YAG をモデルにすると、理想的に材料粉体が均一混合された場合は反応式(2.5)のように副生成物の析出がなく YAG のみが生成される。しかし、混合が均一でなく一部に材料の混合比の偏りが生じると反応式(2.6)、(2.7)のように同素体を析出することになる。また、未反応材料が残留した場合も反応式(2.8)、(2.9)のように他相の析出が起こると考えられる。

$$5\,Al_2O_3 + 3\,Y_2O_3 \rightarrow 2\,Y_3Al_5O_{12} \tag{2.5}$$

$$Al_2O_3 + Y_2O_3 \rightarrow 2\,YAlO_3 \tag{2.6}$$

$$5\,Al_2O_3 + 2\,Y_2O_3 \rightarrow Y_4Al_2O_9 \tag{2.7}$$

$$2\,Y_3Al_5O_{12} + 2\,Y_2O_3 \rightarrow 10\,YAlO_3 \tag{2.8}$$

$$2\,Y_3Al_5O_{12} + 7\,Y_2O_3 \rightarrow 5\,Y_4Al_2O_9 \tag{2.9}$$

固相反応では粒子の接触界面では迅速に反応が起こるが、さらに反応が進行するためには金属イオンが固相中を拡散していかなくてはならない。しかし、その金属イオンの固相中の拡散速度が小さいために上記のような副生成物の析出が起こる。この現象を避ける目的で、高温度での熱処理を行い金属イオンの拡散速度を促し、さらにボールミルなどによる粉砕を行うことを繰り返す。しかし、高温度での熱処理においては蒸気圧の高い元素の蒸発による組成比のズレが生じ、粉砕時にはメディアからの不純物混入が避けられない。

2.6.1.2.2 液相法

液相法には、溶質を変化させずに溶媒を除去する脱溶媒方法と、溶質を溶解度の小さな分子に化学変化させて沈殿させる沈殿生成法がある。沈殿生成法の特徴は、組成の制御が容易で複合酸化物の合成ができること、微量成分の添加が容易なことであり、レーザー材料を目的とする透光性セラミック YAG の材料粉体製作に適した方法である。本章で後述する透光性セラミック焼結用粉体の製作に用いた共沈法と４章で蛍光特性評価用粉体の製作に用いたゾルゲル法について述べる。

(a) 共沈法

材料の沈殿の条件は、その溶解度積によって定まる。複数の金属イオンを含む水溶液の場合、濃度が溶解度積に達しない成分も他の成分と一緒に沈殿することがあり、これを共沈とよび、それぞれの沈殿を別々に沈殿合成したものを混合するより均質なものが得られる。共沈法には材料溶液に沈殿剤を添加する Normal-strike 法と、沈殿剤に材料溶液を添加する Reverse-strike 法がある。

(b) ゾルゲル法

ゾルゲル法による粉体の製作は以下の三段階を経て得られる。まず、金属の有機もしくは無機化合物を溶媒に溶解し、溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進ませて、直径 1～100 nm のコロイド粒子が分散した懸濁液であるゾルを生成する。そのゾル中の粒子間に濃縮や重合反応によって架橋構造を形成させ、この網目構造中に溶媒を保持したまま流動性を失った寒天状のゲルに固化する。次いでゲルの加熱によって微粉体を製作する。構成金属イオンを原子レベルで均一に分散できることが大きな特徴であるが、沈殿がゲル状であるため、水洗、濾過が困難である。このゾルゲル法は、コロイド法、無機高分子ゲル法、有機高分子ゲル法に大別できる。

コロイド法は、出発原料に 1～100 nm のコロイドを使用し、これを液相中に分散させた流動性ゾルをゲル化させる方法で、コロイド粒子間の水素結合や静電気的相互作用をゾルの pH などを調整してゲル化を制御することができる。

無機高分子ゲル法は、金属アルコキシド、有機金属化合物もしくは無機塩などを適当な溶媒に溶解させ、

加水分解、重縮合反応により、無機高分子のネットワークを形成させてゲルを得る。金属アルコキシド $M(OR)_n$（M：金属, R：アルキル基）の反応例を以下に示す。金属アルコキシド $M(OR)_n$ を加水分解し、水酸化物を沈殿させる。その後、脱水や脱アルコール反応によって重縮合が起こりゲル化する。加水分解の段階では触媒として HCl や HNO_3、CH_3COOH などの酸が用いられるが、触媒の種類や量など加水分解の条件を選択することで粒子径が数 nm から数十 nm の組成均一の単酸化物、複合酸化物の凝集粒子を得ることもできる。

加水分解

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + ROH$$

$$M(OR)_{n-1}(OH) + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-2}(OH)_2 + ROH$$

重縮合反応

脱水反応　$M(OR)_{n-1}(OH) + M(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow {}_{n-1}(RO)M\text{-}O\text{-}M(RO)_{n-1} + H_2O$

脱アルコール反応　$M(OR)_n + M(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow {}_{n-1}(RO)M\text{-}O\text{-}M(RO)_{n-1} + ROH$

2.6.2 成形 [36,37]

成形は原料粉体を所望の形状にする工程である。不均質な成形体は焼結体の特性の劣化や焼結時の変形、割れを招くことが知られており、十分注意を払う必要がある。一般に、成形体の密度が大きいほど得られる焼結体の密度は高く、焼結による体積収縮率も小さくなり製品の寸法精度がよくなる。成形の方法には大別して乾式成形と湿式成形がある。乾式成形は最も一般的に行われている方法で、鋼などを材質とする金型に原料粉体を詰め、プランジャーやパンチで加圧してディスク、直方体、板など単純な形状のものを成形する。一方、湿式成形は粉体を溶媒に懸濁させ、適当に流動性を持たせた泥漿であるスラリーなどを用いる方法で、ある程度は複雑な形状の成形が可能である。しかし、形状とサイズの影響が大きく、特に大型の成形体では乾燥や脱脂が大変難しい。

2.6.2.1 乾式成形

(a) 一軸加圧成形法

一軸加圧成形法は最も簡便な成型法である。通常、金型に原料粉体を詰め一方向に圧力をかけて成形する。金型は、原料粉末の硬度によって摩耗の少ない超硬合金や焼き入れ鋼のものを用いる。しかし、この方法では一方向から加圧するため成形体の上下で密度ムラが生じる。加圧時に金型の壁面で摩擦が生じるため圧力分布が発生し、成形体の直径に対する高さの比が増加すると、成形体密度の低下とムラが生じる[41]。このように生じた密度の低下やムラは、焼結体の透光性の低下や焼結時の亀裂、割れの原因となる。また乾燥粉末のみであると成形性が悪いときは、加圧と同時に脱気を行ったり、水、セルロース、アルコールなどの成形助剤を加えることもある。

(b) 冷間静水圧力加圧成形法

冷間静水圧力加圧成形法（CIP 成形法）は、あらかじめ一軸加圧成形などで所望の形状にした成形体をフィルムやゴムなどの袋に入れ真空封入し、これを水や油などの液体と一緒に圧力容器に入れて、液全体に静水

圧を印加して成形する方法である。圧力は数百 MPa までかけることができ、一軸加圧成形よりも均質で緻密な成形体を得ることができる。この方法を用いて、YAG では YAG 結晶に対する理論密度比で 50 %の成形体が得られる事が報告されている[42]。

2.6.2.2　湿式成形

湿式成形法のうち本研究で用いたスリップキャスト法について述べる。その他の主な方法は付録２に記載した。

(a)　スラリーの調整

湿式成形ではスラリーの特性が重要である。スラリー中の粒子の分散が良すぎるとより大きな粒子が沈降しやすく構造に不均一が生じる。そのため、粒子間にある程度の引力が残るようにやや粘度の高いスラリーを設計する必要がある。そのためには分散媒や添加物のなど効果も期待できるが、ある程度濃厚なスラリーを調整することでも効果があると思われる。しかし、スラリーが濃厚になり過ぎると粒子が連続してネットワークを形成する傾向が強くなり緻密な成形体が得られなくなる。また、粒子の連続したネットワーク構造はボールミル処理時には、粉体に衝撃力が伝わり難くなり、結局のところ粉砕効率が下がるというマイナス効果を生む。

そのために一般的には、様々の添加剤が添加される。添加剤は焼結助剤とも呼ばれ、有機物である場合がほとんどであり、低い温度の仮焼き過程（脱脂）で容易に分解し除去されることが望まれる。表 2.5 に代表的な焼結助剤の種類と添加の目的を示す。

表 2.5　焼結助剤の種類と添加の目的

焼結助剤	種類	目的
分散剤	ポリアクリル酸塩 ポリカルボン酸塩　など	原料粉体の分散
バインダー	ポリビニルアルコール でんぷん パラフィン　など	成形体に強度を持たせる
可塑剤	グリセリン ポリエチレングリコール フタル酸エステル　など	可塑性の制御 （押し出し成形）
潤滑剤	ステアリン酸　など	粒子間の摩擦の低減

上記の焼結助剤の中で、分散剤は緻密な成形体を製作するために添加される高分子重合体である。一般的に液体に微粒子を混合すると粒子間引力によって凝集した集合体を形成するが、高分子である分散剤が粒子表面に吸着し、粒子間の接近を立体的に妨げることで凝集した集合体を分散する。

原材料である微粒子は可塑性を欠くため、スラリーを石膏に流し成形体を乾燥する工程で収縮中にクラックを生じる。バインダーは、粒子に可塑性を付与し、成形対乾燥中のクラック発生を防止する目的で添加される。これらの助剤の量や種類は原料粉体の種類や粒度、スラリーの濃度や pH によって変化する。

その他に焼結性を向上させるために、SiO_2、MgO などを焼結助剤として使用することも多い。これらの焼結助剤は結晶粒成長を抑えて気孔の消滅を容易にし、焼結体の高密度化を促進する。焼結するセラミックよりも融点の低い焼結助剤を用い液相焼結を行い粒界にアモルファスとして偏析するなどして高密度化を促進する。温度を上げていく過程で焼結助剤のみが融解してセラミック粒子間で液相となり、セラミック粒子同

士を引き付けて隙間を埋めることで緻密化を促進する。ただし、焼結助剤とセラミックが固溶してしまうと、他相を析出してしまい緻密化しない[43-62]。

特に助剤としての SiO_2 の効果は本研究には重要である。その理由の一つは、添加による透光性向上の効果である。Si^{4+} は YAG 分子の Al の４配位のサイトに置換される[63]。このとき、Si は４価、Al は3価であるため、その電位差によって YAG 内部に陽イオン欠陥が生じる。この陽イオン欠陥によってイオン拡散が促進され、気孔の排除が可能となる。もう一つの理由は、YAG へのネオジウム(Nd)イオンの固溶を容易にする効果である。単結晶では 1.0 mol%以上の Nd イオンは添加できないとされているが、Si 添加によりセラミックでは 7.2 mol%の Nd が光学的に均一な状態で添加できる。Nd 添加に伴う YAG 格子の膨張を Si によって抑制できるとも報告されている[42]。このような効果は、Y イオンよりイオン半径の大きなものを添加する（YAG 格子の膨張をともなう）場合にも有効であることが期待できる。しかし、一方では、Si 添加による電荷の不均衡が紫外線や X 線の照射によるソラリゼーションの生じやすさに影響している可能性も報告されている[64]。

(b) スリップキャスト法

スリップキャスト成形法は、目的形状をもった鋳型にスラリーを流し込み分散媒を鋳型に吸収させることで原料を鋳型に着肉させ成形する方法で、鋳込み成形法とも呼ばれる。伝統的セラミックの成形法として用いられてきた方法であるが、ファインセラミックの複雑形状品や大型部品を成形する方法として多く用いられている。用途に応じて鋳型には石膏、樹脂、金属などが用いられる[65]。石膏は微細な針状結晶が相互に絡み合ったもので、残留する水分が微細な毛管気孔を作っており、毛管吸引力によってスラリー中の溶媒を吸収する。また、図 2.10 に示すように鋳型の中にスラリーを満たし、着肉後に型から余分のスラリーを排出し中空の成形体を製作する排泥鋳込み成形と、型に流し込んだスラリーが全て使用され、緻密な成形体が得られる固形鋳込み成形の 2 種類がある。

固形鋳込み成形のスリップキャスト法で、YAG では YAG 結晶に対する理論密度比で 62 %の成形体が得られる事が報告されている[64]。

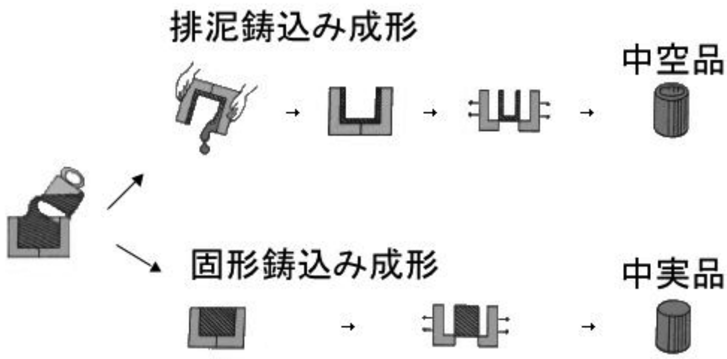


図 2.10　排泥鋳込み成形と固形鋳込み成形

2.6.3 脱脂

脱脂は焼結の前工程であり、熱分解あるいは酸化によって成形時に用いた助剤を除去する行程である。脱脂が不十分で助剤が残留すると、セラミック焼結途中で割れや欠陥を生じる原因となる。また、一般的に有機系の添加剤の熱分解は 100℃～500℃で起こるが、急激に分解するとガスの発生により製品に膨れやクラッ

クが生じるため、脱脂挙動の把握は重要である。このため、あらかじめ助剤の熱分解曲線を測定し、結果に応じて低温度でゆっくり脱脂することが望ましい。

2.6.4 焼結

脱脂処理の後、成形体は焼結によって最終的に透明体になる。焼結の方法には普通焼結と加圧焼結法とがある。普通焼結法は、高温炉の中に成形体を入れて焼結する方法であり、多くのセラミック焼結に利用されている。焼結条件は、セラミックの透光性に大きな影響を与えるため、焼結する試料に応じた適切な温度や時間の制御、雰囲気の調整が重要である。雰囲気は大気、酸素、窒素、水素、真空などで行われる。炉の発熱体も雰囲気と温度により、炭素、タングステン、モリブデン、タンタル、白金など種々の選択肢がある。また、発熱体による赤外線輻射で試料の温度を上げるのではなく、加熱電源の周波数により放射電界の変化を利用するマイクロ波加熱や、平行電極間の電界を利用する高周波誘電加熱を利用し、試料自身を発熱させて短時間で高速焼結する方法もある。加圧焼結法に関しては、巻末の付録３に記載した。

2.7 セラミックの焼結理論

焼結は、融点より低い温度で加熱することによって粉体粒子が結合して収縮・緻密化し焼き固まる現象であり、粉体の表面自由エネルギーと焼結体の粒界の界面エネルギーの差を駆動力として物質移動が生じ、粒子が結合して表面積を減少させて緻密化していく熱力学的過程である。本研究のYAGセラミック焼結のように通常は固相焼結が用いられるが、これとは別に液相焼結の方法もある。液相焼結では、材料粉体よりも融点の低い助剤を添加して焼結時に液相状態を生じさせるが、粒子間の物質移動、気孔の変化による緻密化の他に固液間の濡れ性と溶解度が大きく影響し、適当な条件では密度の高い焼結体が得られる。

2.7.1 焼結の駆動力と物質移動

粉末が単に集合した状態では表面エネルギーの総和は最小ではなく、熱力学的に非平衡状態にある。加熱処理をすると、表面積が減少して表面エネルギーを減少させるように物質移動が起こり、粉体粒子同士の結合が起こる。このように、粉体の持つ余分の表面エネルギーが駆動力となって焼結が進む。図 2.11 に示すような曲面では、表面エネルギーを γ とすると、平面に比べて矢印で示す方向に余分の垂直圧 ΔP が働く。この ΔP の大きさは表面エネルギーを γ とすると次式で表される。

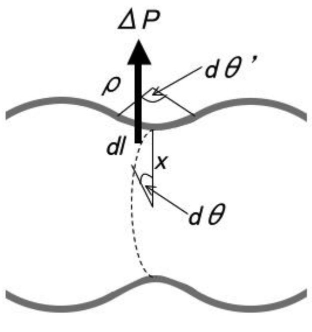


図2.11　曲がった表面における
焼結の駆動力 [34]

$$\Delta P = 2\left\{\gamma dl sin\left(\theta/2\right) - \gamma dl sin\left(\theta'/2\right)\right\} \Big/ (dl)^2$$

$$\cong \gamma\left(1/x - 1/\rho\right) \approx -\gamma/\rho \qquad (x \rangle\rangle \rho) \tag{2.10}$$

ここで、粒子系 1 mol の体積を V、余分の自由エネルギー ΔF は次式で与えられる。

$$\Delta F = \Delta PV \tag{2.11}$$

ここでどのような形で物質移動が起こるのかについて、局所的な表面エネルギーの分布を考えると、凹面では $\Delta P<0$ であるから $\Delta F<0$、凸面では $\Delta P>0$ であるから $\Delta F>0$ となる。したがって、表面エネルギーの高い凸面から低い凹面へ物質移動が起こる。

焼結過程における粒子―粒子の接触部における物質移動の機構は図 2.12 に示すように、蒸発－凝縮、拡散、溶解－析出、流動に大別され、詳細には７通りの機構がある。

蒸発－凝縮機は、図 2.12 中の(6)にあたり、平面に比べ凸面の蒸気圧は高く凹面の蒸気圧は低いので、物質は凸面で蒸発してネックである凹面に凝縮する。この蒸気圧の差が蒸発－凝縮機構による焼結の駆動力になる。拡散機構は、同図の(1)～(5)にあたり、駆動力は凸面とネックにおける気孔の濃度差である。気孔の発生する場所は凹面と粒子内の転位であり、凸面では気孔濃度が小さい。このため、凹面と粒子内の転位は気孔のわき出し口と呼ばれ、凸面、粒界、転位は気孔の吸い込み口とよばれる。このわき出し口と吸い込み口の組み合わせによって、表面拡散、体積拡散、粒界拡散に分けられる。

一方、流動機構では粒子表面における圧力差が作用している。粒子の凸面では粒子の中心に向かう垂直圧が、凹面では外に向かう垂直圧が働く。物質が流動性を有する場合、この圧力差によって凸面から凹面に流動によって物質が輸送され焼結が進む。また、多相系の材料では、焼結過程で液相が関与することがある。例えば、二相系において焼結温度が両相の融点の中間にある場合は低融点の相は液相になる。焼結初期では、固相を濡らす液相の介在によって粒子が滑って緻密な配列状態をとることができる。次に、粒子の凸面から液相に溶け出した物質が凹面に析出する。これが、図の(7)にあたる溶解－析出機構による緻密化の段階である。

実際の焼結では、多くの場合いくつかの機構が混ざり合って起こるが、個々の機構の重要度は材料によって異なり、セラミックの場合は拡散機構が主である。表面拡散、粒界拡散、体積拡散の順に活性化エネルギー（物質移動に必要なエネルギー）は大きくなり、温度による影響が大きい。

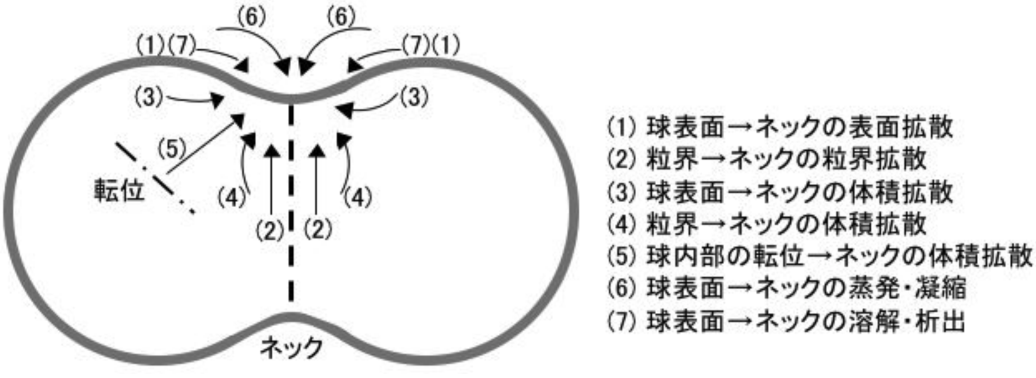
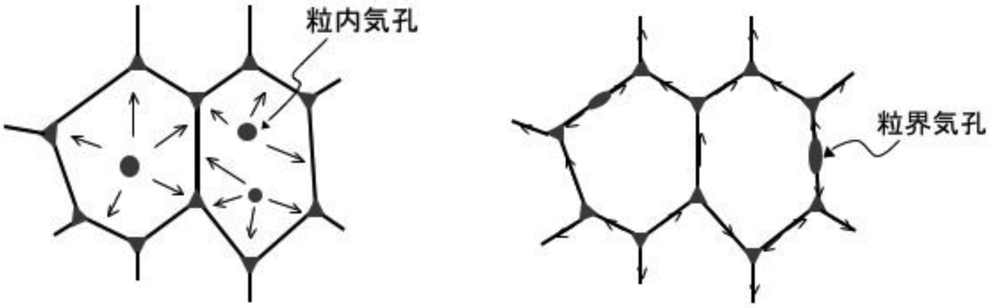


図 2.12　焼結における物質移動経路 [34]

2.7.2 気孔の変化による緻密化

焼結体中の気孔は空格子点の集合体とみなせるので、焼結体の緻密化は空格子点の拡散に大きな影響を受ける。空格子点の拡散の模式図を図 2.13 に示す。図中の矢印は拡散による物質移動にともない気孔が移動していく方向を示している。(a) は結晶粒内の気孔が結晶粒界に向かって体積拡散し粒界に吸い込まれる場合であり、(b) は粒界に存在する空格子点・気孔が粒界に沿って拡散して系外に出る場合である。(a) の気孔の消滅速度は拡散経路が短いほど大きく、一般的に体積拡散の方が粒界拡散より速度が遅いので (a) の消滅速度が律速となり、事実上、粒内気孔は消滅しないことがほとんどである。従って、残留する気孔を減少させるには、粒径を小さくし拡散距離を短くすることが必要である。



(a)粒内に残留した気孔の拡散　　　(b)粒界上にある気孔の拡散
図 2.13　空格子点の拡散による気孔の消滅 [35]

しかし、粒界上にある気孔でも、粒成長によって気孔径が増加することがある。図 2.14 に示すように、３つの大きな粒子とそれらに囲まれた小さな粒子との間の気孔の場合、矢印の方向に粒界が移動するのと同時に気孔も移動する。粒界の移動が進み中央の粒子が消滅すると（粒成長が起こると)、３つの気孔が合一し１つの大きな気孔となる。粒界拡散や体積拡散による気孔径の減少速度よりも気孔の合一速度のほうが大きければ、つまり、緻密化速度が小さいときに粒成長が起これば気孔径は粒径に比例して大きくなる。

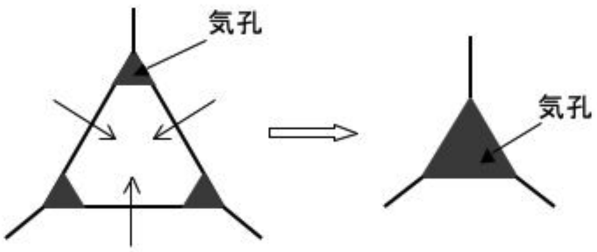


図 2.14　粒成長に伴う合一による気孔の成長 [37]

2.7.3 焼結理論

焼結現象の理論的な取扱いは、1945年 のFrenkeの粘性流動に端を発する[66]。1949年にKuczynskiはさらに蒸発一凝着、表面拡散、体積拡散などの機構を検討し、二つの球の間に形成されるネックの成長過程を解析した[67]。また、実際に二球モデルを用いて実験し、焼結理論の基礎を確立した。1958年にはCobleによって粒界拡散の機構が付加された[68]。1962年には、体積拡散の場合に二つの拡散流束のあることがIchinoseとKuczynskiによって実験的に示された[69]。ここでは、焼結過程を初期段階、中間段階、終期段階の三段階に分

けて説明したCobleの焼結理論を示す。

(a)　初期段階

初期段階は粒子接触点に物質が移動して結合部（ネック）が形成し、結合した粒子間に結晶粒界が形成される。ネック部が成長して太くなり互いに衝突するまでの過程を焼結の初期段階という。ネック成長には物質移動が必要であり、その機構には蒸発・凝縮（蒸気圧の高い凸部から低い凹部へ）、表面拡散、体積拡散（拡散経路が結晶内部、格子欠陥が媒介）、粒界拡散、塑性流動、粘性流動が考えられるが、低温でのネック成長では他に比べて活性化エネルギーが小さい表面拡散が主となる。物質移動が表面拡散によって起こるときにはネックは大きくなるが粒子間の距離は変化せず、成形体の外形変化はない。よって焼結初期に達成される焼結体の密度は低い。

また、焼結の初期段階ではネックの成長に伴い粒子の再配列が起こり、気孔の大きさに影響を与える。粒子の再配列は、成形体中の不規則な充填の結果生じるものであるが、原料粉体の粒子のサイズが小さすぎることでも起こる。このような場合、粒子の再配列の結果として大きな空隙が形成され、これが気孔のもととなりセラミックの透明化を妨げる。

(b)　中期段階

初期から中期にかけて焼結体の大幅な収縮と緻密化が起る。中期段階の初めの焼結体中には、最初から成形体中に存在した、あるいは粒子の再配列によって生じた大きな気孔、4 つの粒子で囲まれた粒子の頂点にある気孔、および 3 つの粒子で囲まれた粒界に沿った気孔が存在し、これらは粒界を通して互いに連結している。中期段階の焼結では、粒界拡散や体積拡散によって粒界から物質が気孔表面へ供給され、気孔は収縮する。物質移動が体積拡散や粒界拡散などの機構で起こるときには、粒子の中心は互いに接近し成形体が収縮し、焼結体の密度は高くなる。また、気孔表面でも曲率の小さい場所から大きい場所へ表面拡散や蒸発凝縮によって物質が移動し、気孔の形が変化する。外部につながっている気孔を開気孔、焼結体内部に孤立している気孔を閉気孔といい、気孔が閉気孔になるまでが中期段階である。

(c)　後期段階

後期段階では閉気孔が球形化し、粒界や粒内に分散し、収縮・消滅しあるものは成長し、結晶粒が定常的に成長する。後期段階の緻密化は、閉気孔の収縮によって起こる。これは、物質が粒界から気孔表面へ粒界拡散あるいは体積拡散によって供給されることによる。しかし、中期段階までで非常に大きな気孔ができてしまった場合は、気孔を取り囲む粒子の数が増えるので、気孔はむしろ膨張してしまう傾向にある事も報告されている[37]。

2.8 湿式法による透光性 YAG セラミックの製作

2.8.1 透光性セラミックの評価方法

透光性セラミック製作においてはたくさんの評価項目があり、それらの評価対象と評価に用いた分析装置を併せて表 2.6 に示す。なお、それぞれの装置の測定原理、特徴は巻末の付録 4 に記載した。

表 2.6　透光性セラミックの評価評価に用いた分析装置

評価対象	評価法	メーカー	機種
材料粉体、焼結体の組成比	ICP発光分析	セイコーインスツル株式会社	SPS7800
焼結体の組成比	蛍光X線分析装置	株式会社リガク	ZSX100e
材料粉体の粒子径や分散状態	レーザー回折/散乱式粒度分布計	堀場製作所	LA920
他相析出の有無や結晶化度	粉末X線回折測定	株式会社リガク	RINT2500HF+/PC L Type
焼結助剤の除去の確認	示差熱・熱重量測定	島津製作所	DTG60
焼結体の収縮度	寸法計測		
焼結体の吸収スペクトル	吸収スペクトル測定	日立製作所	U-4100
グレインサイズ 粒界析出物や残留気孔	共焦点レーザー顕微鏡	オリンパス株式会社	OLS1200
材料粉体の形状、サイズ	走査電子顕微鏡	日本電子株式会社	JSM-7400F
グレイン内、粒界の組成	エネルギー分散形X線分光	日本電子株式会社	JED-2300

2.8.2 透光性 YAG セラミックの製作プロセス

本研究では、材料粉体の製作には液相法、成形には湿式法を用いた。製作プロセスは図 2.15 の左列に示すように、大きく分けて材料粉体の製作、成形、脱脂、焼結の４段階に分かれる。材料粉体の製作は、合成した前駆体を焼成し酸化物粉体（YAG）とする。これ以降、この過程を一次焼結とよぶ。成形過程では、一次焼結で得られた YAG 粉体を焼結助剤と共に溶媒（エタノール）に分散し、スラリーを製作する。このスラリーを石膏型に流し込み、YAG 粉末が高密度充填した成形体を製作する。脱脂過程では、成形体から役割を終えた助剤を除去するために加熱処理を行う。各プロセスには図 2.15 の右列に示したようなセラミックの透光性に影響を及ぼす因子が多数存在し、個々に最適化が必要である。

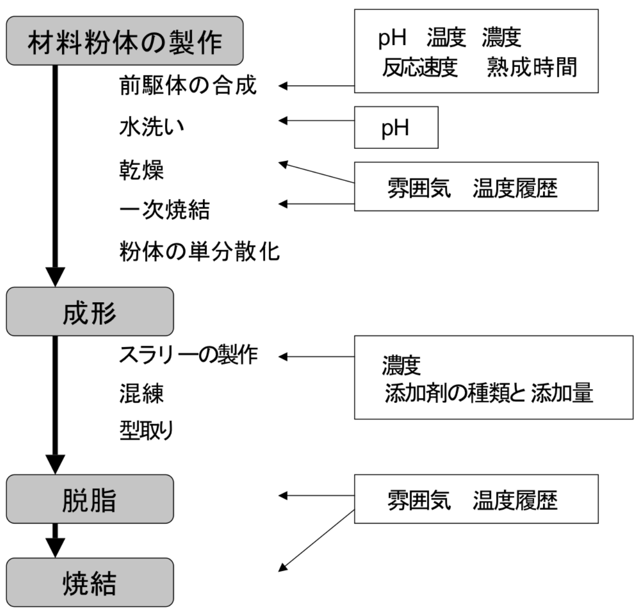


図 2.15　透光性 YAG セラミックの製作プロセス（左側の流れ）と透光性に影響を及ぼす主な因子（右側の白抜き枠内）

2.8.3 共沈法による YAG 前駆体の合成

透光性の高いセラミックをスリップキャスト法で真空焼結するためには、YAG を対象としない特許も含めて総合的に判断すると、粒子径が 200 ～ 300 nm 程度の単分散の材料粉末が望ましいと考えられる[70-73]。本研究では、液相法で合成した前駆体を一次焼結して材料粉体を製作するので、材料粉体の性質は前駆体の性質に依存すると予測されるが、どのような条件の下で合成された前駆体が上記のサイズの単分散粉末になるのかは明らかでない。そこで、合成条件として、合成後の放置時間（経時変化）、沈殿剤の添加速度、沈殿助剤の添加量、および合成温度に着目し、得られた前駆体の評価を X 線回折による結晶化度と電子顕微鏡による粒状の観察により行った。前駆体粒子として最適な結晶化度の特定はできていないが、結晶化度が低いアモルファス状態では前駆体洗浄時にアモルファス内に内蔵された不純物が除去されにくいため、ある程度高い結晶化度を持つことが望ましいと思われる。

2.8.3.1 加水分解による前駆体沈殿の生成

酸性溶液であるアルミニウム（Al）とイットリウム（Y）混合水溶液にアルカリ性溶液を添加し、pH 値を上げることで加水分解を起こして Al、Y それぞれの水酸化物を沈殿させた。この時の pH 変化と加水分解に必要なアルカリ性溶液の必要量について検討した結果を以下に述べる。合成に用いた試薬、および超純水の純度、装置は巻末の資料に示す。

化学量論比に従ってイオン総量 0.35 mol/ℓの Al、Y 混合水溶液を調整し、沈殿助剤（硫酸アンモニウム：$(NH_4)_2SO_4$）を加えた後に、2.5 mol/ℓの沈殿剤（炭酸水素アンモニウム：NH_4HCO_3）水溶液を滴下し撹拌した。Al、Y 混合水溶液に$(NH_4)_2SO_4$を加えた溶液は 35℃に保たれており、pH 値は 3.76 であった。NH_4HCO_3を滴下すると直ちに沈殿が生じたが、その後沈殿はすぐに消失した。溶液の pH 値が 3.6 付近まで上昇すると沈殿は消失することがなくなった。そのときの pH 変化曲線と溶液温度の変化を図 2.16 に示す。初期の沈殿の生成は、NH_4HCO_3滴下部分が局所的に高い pH 値になったためであり、撹拌によって pH 値が均一な（低い）値になると消失したと考えられる。その後、沈殿が安定に析出するのは pH 曲線の立ち上がり部分の pH 値 3.6 と一致する。また、変曲部分の pH 値が 3.6 から 4.2 までは、過渡的に液温が下がっていることより沈殿生成は吸熱反応であることがわかる。pH 曲線には第二の変曲点があり、その立ち上がり部分の pH 値は 5.4 で、6.2 までである。この範囲では、緩やかに温度上昇がみられた。

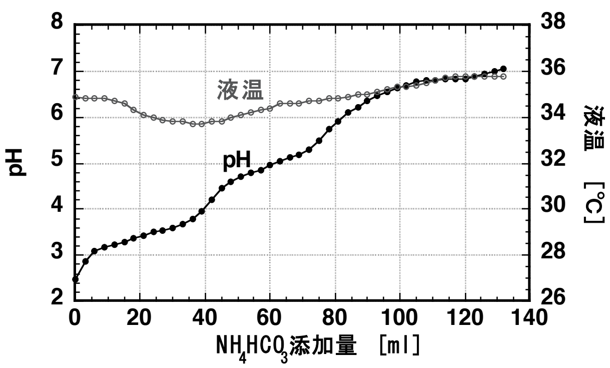
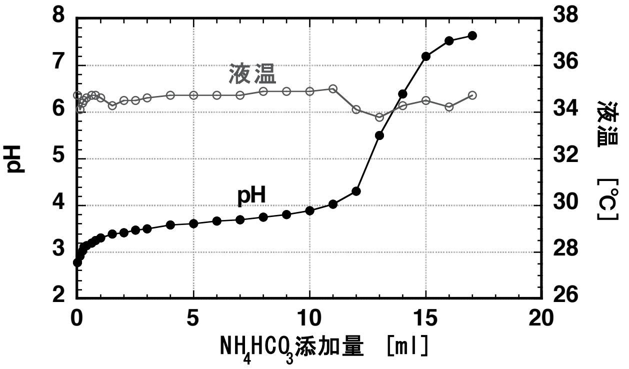


図 2.16　Al、Y 混合水溶液の NH_4HCO_3 滴下による pH 値と液温の変化

変曲点が複数存在することの理由を調べるために、Al 水溶液、Y 水溶液の個別の沈殿実験を行った。Al、Y 混合水溶液中の濃度に等しくするために、前者は 0.22 mol/ℓ、後者は 0.13 mol/ℓとし、混合水溶液と同一条件で NH_4HCO_3 滴下による pH 値と液温の変化を測定した。その結果を図 2.17 に示す。これらの結果より、Al、Y 混合水溶液での第一の pH 変曲部分では Al 成分が、第二の pH 変曲部分では Y 成分が沈殿したことが理解できる。



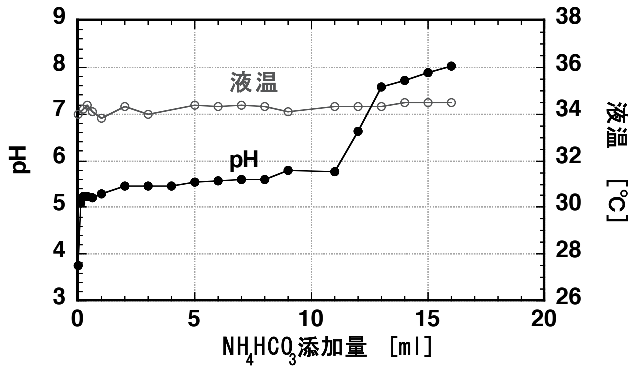


図 2.17　Al 水溶液（上）と Y 水溶液（下）の NH_4HCO_3 滴下による pH 値と液温の変化

金属化合物の水溶液では、通常、図 2.18 に示すように、pH 値が上昇すると溶存できる金属イオン濃度は指数関数的に減少し、金属水酸化物が生成する。図中の n は金属イオン M の価数を示しており、pM^{n+}は金属イオン濃度$[M^{n+}]$と下式(2.12)の関係にある。

$$pM^{n+} = -\log[M^{n+}] \qquad (2.12)$$

3 価の金属では pH 値が 3 以下では沈殿は生じ難いことを示している。

Al の場合は、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ などの化合物を水に溶かすと、$[Al(OH_2)_6]^{3+}$という水和物の形で水に溶ける。この段階では、アルミニウムは Al^{3+}イオンとして溶液に溶けている。一般的に、pH が約 4 以下では、溶けている時間が長く固化まで数日は必要である。しかし、溶液の pH が 4 を超えると、$[Al(OH_2)_6]^{3+}$の溶媒への溶解度が極めて小さくなり、水酸化物の沈殿が生じる。実験の結果とよく一致する。

一方、希土類元素イオンは、pH 値が 5 以下ではほとんど加水分解が起こらず、図 2.19 に示すように Y を除き、軽希土類元素、重希土類元素 、スカンジウムの順に低い pH 値で沈殿しやすくなる[74-77]。

このように、加水分解の容易さは水和したイオンの大きさの順になり[78-81]、Y の場合も図 2.17 右図の実験結果とほぼ一致する。

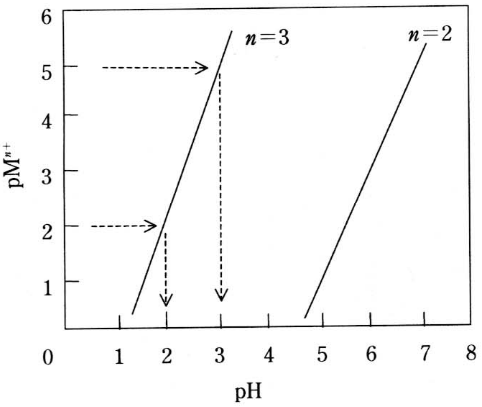


図 2.18　金属水酸化物の溶存金属イオン濃度（$pM^{n+}= -\log[M^{n+}]$）と pH の関係 [38]

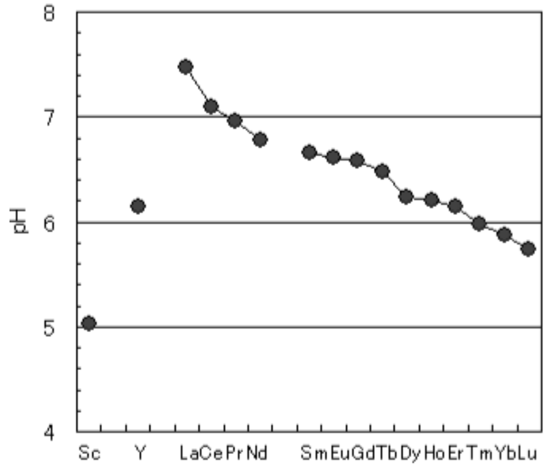


図 2.19　希土類元素が加水分解し始める pH 値

しかし、ここで気をつけるべきことは、Al は両性元素であるということである。両性元素は強酸・強塩基のどちらとも反応し、生成した酸化物や水酸化物も弱い酸・塩基の両方の性質をもち，塩基・酸のどちらとも反応する。したがって、Al は、アルカリに対し一旦は水酸化アルミの沈殿を作るが、過剰にアルカリを加えることにより、次式(2.13)のような反応を通して溶ける可能性がある。

$$Al(OH)_3 \rightarrow HAlO_2^- + H^+ \qquad (2.13)$$

したがって、図 2.20 に示すように水酸化物の生成と溶解のラインの交点付近が水酸化物の最も安定に存在する pH 値であり、アルミニウムの場合は 5〜6 である。

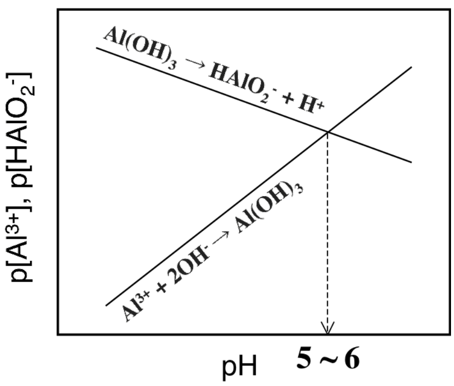


図 2.20　Al の水酸化物沈殿における Al^{3+}と $HAlO^-$濃度と pH との関係

合成方法は、共沈現象を利用しているが、Al、Y 混合水溶液に Y の pH 変曲値 6.2（図 2.17 左）まで NH_4HCO_3 水溶液を添加した場合、反応式(2.13)による $Al(OH)_3$ の溶解の有無を確認した。NH_4HCO_3 水溶液を pH 値が 6.2 になるまで添加して得られた沈殿中の Al イオンと Y イオンの濃度を調べた。沈

殿は適切な方法（詳細は後述）で水洗い、乾燥した後、0.4 mg を希硝酸（2.0×10^{-4} mol/ℓ）に溶解し、ICP 発光分析装置で Al イオンと Y イオンの濃度を測定した。結果を表 2.7 に示す。測定値より Al イオンと Y イオンのモル濃度比を算出したところ、沈殿剤添加終了時の pH 値が 6.2 のときに化学量論比である 3：5 であり、$Al(OH)_3$ の溶解が起こっていないことが確認できた。

表 2.7　ICP 分析による前駆体中の Al イオンと Y イオンのモル濃度

	ICP測定値 [ppm]		Y=5とした時のモル比	
	Al	Y	Al	Y
pH6.2で反応を終了した前駆体	3.98 ×100（希釈率）	3.95 ×200（希釈率）	3.01	5.0

2.8.3.2 前駆体沈殿の水洗い

前駆体を乾燥する前にカウンターイオンなどを除去するため、沈殿の水洗いを行う。水洗いの方法としては濾過が簡便であるが、通常のフィルターを用いた濾過では、目詰まりが容易に起こり分離できなかった。また、圧搾機などの使用は効果があると思われるが、工業用のものがほとんどで研究室での使用には適さない。そのため、遠心分離機を用いて沈殿と溶液（上澄み液）に分離し、上澄み液を超純水に交換し、ホモジナイザーで沈降した粒子の分散を行い洗浄する作業を繰り返し、カウンターイオンの濃度を徐々に下げる方法をとった。

水洗い時の pH 値管理と、それに関連して沈殿剤添加量に関して調べた結果を示す。Al、Y 混合水溶液は化学量論比に従ってイオン総量 0.35 mol/ℓになるように調整し、沈殿助剤として 0.7 mol/g・YAG の $(NH_4)_2SO_4$ を加え、沈殿剤（NH_4HCO_3）の濃度は 2.5 mol/ℓとした。この組み合わせを便宜上基本とし、これ以降は基本溶液とよぶ。基本溶液で沈殿剤添加終了時の pH 値が 6.2、7.0、8.1 の沈殿の水洗いを行った。水洗いは、リンス液中のイオン濃度が伝導率で 1.5 μS/cm 以下になるまで繰り返し行った。3000 rpm（1710 g）、10 分で遠心分離し、上澄み液を超純水に交換し、沈降した沈殿をホモジナイザー（20000 rpm で 1 分間）で分散した。上澄み液のイオン濃度は DST 計を用いて測定した。

図 2.21 はリンス溶液のイオン濃度が 1.5 μS/cm 以下になるまでの水洗いの回数とそのときのリンス溶液の pH 値を示した図である。洗浄 1 回には、5 g の YAG に対して超純水が 225 mℓ使用されている。①は pH 値が 6.2、②は 7.0、③は 8.1 のもの、④は①に水洗い直前にアンモニア水を加えて pH 値を 7.2 に調整したものの結果である。

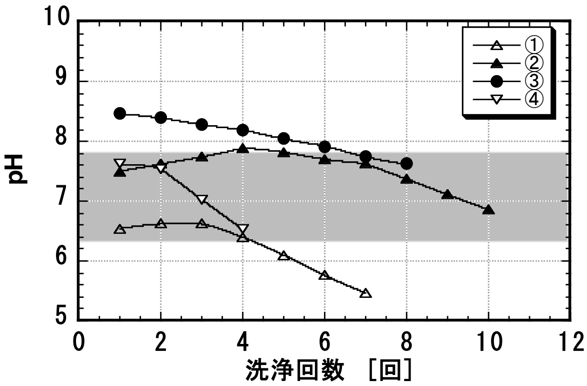


図 2.21　水洗いによるリンス溶液の pH 値変化

図中に示した灰色の領域（pH 6.3 ~ 7.8）に入っている点では遠心分離（1710 g、10 分）によって沈殿をリンス液と分離することができたが、それ以外の点では、遠心分離の条件を変えても分離できなかった。また、灰色の領域に入っていても、沈殿剤を多量に添加した pH 値の高い②は、上澄み液のイオン濃度がなかなか下がらず、水洗いに大量の超純水が必要であった。これらのサンプルについて、灰色の領域より高 pH 領域、低 pH 領域で粒子を分離できなかったリンス液 25 g に硝酸を加えて粒子を溶解し、その組成を ICP 発光分析装置で調べた。結果を表 2.8 に示す。

表 2.8　ICP 分析による白濁溶液中の Al、Y 含有量の測定結果

白濁した領域	ICP測定値 [ppm]		Y=5とした時のモル濃度比	
	Y	Al	Y	Al
低pH領域 （6.02）	89.7	15.6	8.7	5
高pH領域 （8.28）	4.3	46.6	0.1	5
YAGの理想比（化学量論比）			3.0	5

得られた結果をモル濃度比に換算し、Al を 5 とすると、低 pH 側では Y が 8.7、高 pH 側では Y は 0.1 で、YAG の理想比 3 から大きくずれていることが分かった。pH の低い領域では Y 成分が、pH の高い領域で Al 成分の分離が困難である。これらの現象は Y、Al 水酸化物のゼータ電位に起因すると考えられる。ゼータ電位の絶対値が大きい pH 領域では、粒子は容易に凝集するが、ゼータ電位がゼロになる等電点では、粒子間の反発力が最大となる[82]。図 2.22 に Y、Al 水酸化物のゼータ電位の予測図を示す。灰色の領域より低い pH 領域には Y 水酸化物の等電点があり Y 水酸化物粒子間の反発力が最大となる。粒子同士の反発力が遠心力より大きくなり分離が困難になる。そのため、リンス液に多くの Y イオンが検出された。一方、灰色の領域より高い pH 領域では、Al 水酸化物で同様の現象が起こると予測できる。そして、水洗い時にリンス液が白濁しない領域は pH6.3 ~ 7.8 であり、この領域で Y、Al 水酸化物の両方のゼータ電位の絶対値が大きくなると考察される。

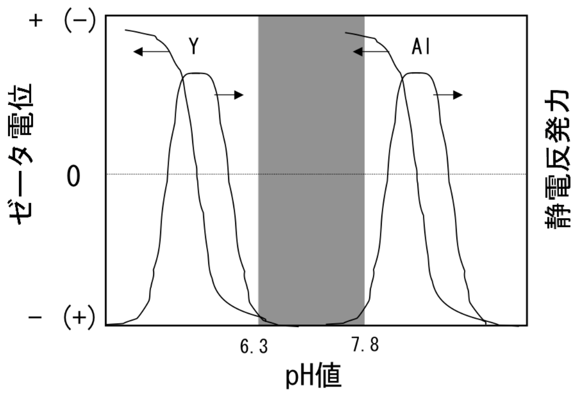


図 2.22　Y、Al 水酸化物のゼータ電位の予測図

以上のように、Al 成分、Y 成分のどちらか一方が選択的に分離できずにリンス液とともに流出してしまうと、水洗い後の沈殿の化学量論比が理想比からずれてしまう。①と④を比較すると水洗い直前の pH 調整は有効であることがわかる。また、②より沈殿剤を多量に添加して pH 値を 7.0 にまで上げ

ると水洗いに大量の純水が必要であることがわかる。これに比べ、水洗い直前に pH 調整を行い pH 値 7.2 にしたもの（④）は、初期 pH 値が高いにも拘わらず、少量の純水で洗浄が可能である。

以上の結果から、pH 値 6.2 で沈殿剤の添加を終了し、水洗い直前に pH 値を 7.2 程度に調整することが望ましいと考えられる。

2.8.3.3 前駆体沈殿の経時変化

沈殿剤 NH_4HCO_3 の滴下終了後の前駆体沈殿の経時変化を調べた。基本溶液で pH 値が 6.2 になるまで 2 ml/min の速度で沈殿剤を滴下し攪拌した。滴下終了後、１日、２日、３日、７日間 35℃で攪拌し続けた沈殿を水洗いし、乾燥した。沈殿剤の滴下終了後の攪拌期間を以降、熟成と呼ぶ。乾燥して得られた粉体の SEM 像を図 2.23 に、X 線回折パターンを図 2.24 に示す。SEM 観察の倍率はいずれも同じである。１日目の粒子は、一次粒子の粒子径のほとんどが 50 nm～80 nm であった。２日以上になると、100 nm を越える粒子が見られるようになり、それ以降は大きな変化はなかった。

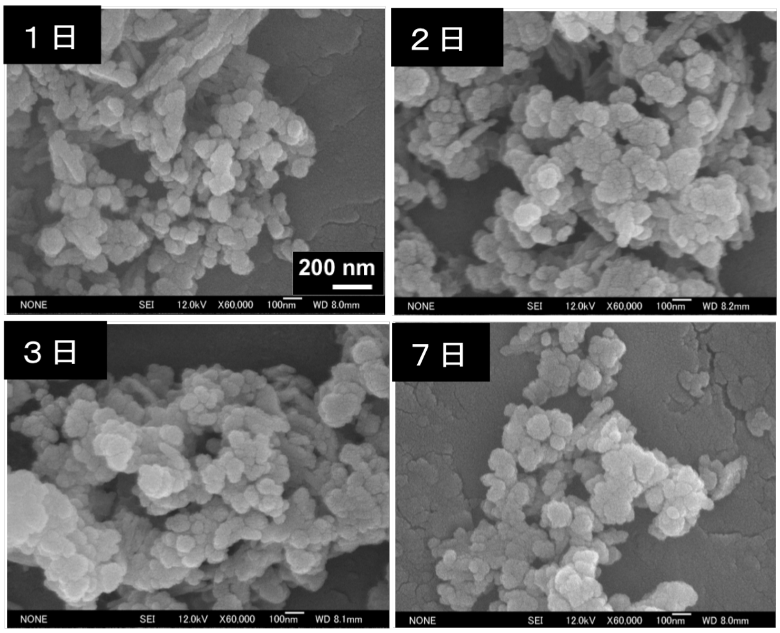


図 2.23　合成後の熟成時間による前駆体粒子の電子顕微鏡による観察

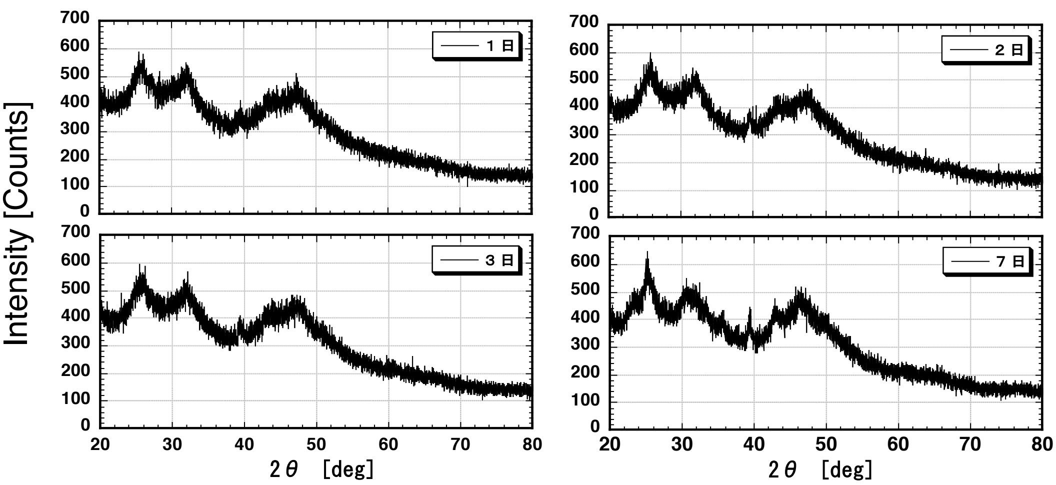


図 2.24　合成後の熟成時間による前駆体粒子の X 線回折パターンの変化

X 線回折測定では Cu-Kα線（50 kV, 200 mA）を用い、角度測定範囲(2θ)は 20ー80°、サンプリング間隔は 0.01°、スキャン速度は 3.0°/min で行った。いずれのパターンもブロードで粉体がアモルファス状態に近く結晶化度は低いが、沈殿後、長時間熟成すると 2θ角が 25°、39°、43°のピークが顕著になり結晶化度が上がっていることを示している。

以上の結果より、合成後に長時間熟成することで、粒子径やその分布への影響は少ない状態で不純物の少ない前駆体が得られることが期待できる。

2.8.3.4 前駆体生成時の沈殿剤添加速度

次に、前駆体生成時の沈殿剤添加速度の影響を調べた。基本溶液を用いて、pH 値が 6.2 になるまでに必要な量 90 mℓの沈殿剤を 1mℓ/min、3 mℓ/min で添加した場合と極短時間に混合した場合の合成より３日間熟成した前駆体を水洗いし、乾燥した。

前駆体の SEM 像を図 2.25 に、X 線回折パターンを図 3.26 に示す。観察した倍率は 3 枚とも同じである。

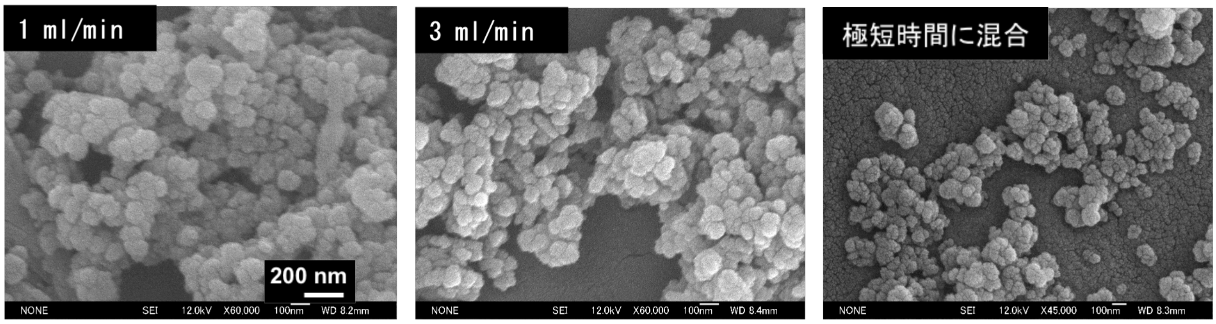


図 2.25　沈殿剤添加速度の異なる前駆体粒子の電子顕微鏡による観察

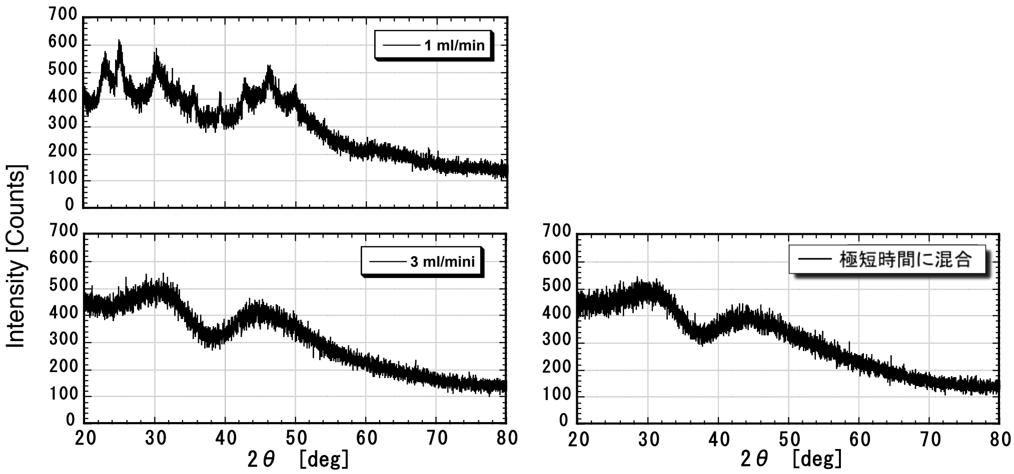


図 2.26　沈殿剤添加速度の違いによる前駆体粒子の X 線回折パターンの変化

沈殿剤を極短時間に混合して得られた粉体の一次粒子の粒子径は小さく 50 nm 以下のものが多数見られた。添加速度 1 mℓ/min、3 mℓ/min の粉体は、それよりは粒子径が大きく 100 nm を越える粒子も観察された。そして、添加速度 1 mℓ/min の粉体では、50 nm 以下の小さな粒子は殆ど観察されなかった。X 線回折パターンからは、沈殿剤の添加速度が遅いほど結晶化度が高いことが分かった。

2.8.3.5 前駆体生成時の温度

前駆体生成時の液温の影響を調べた。基本溶液を用いて、pH 値が 6.2 になるまで 2 mℓ/min の速度で滴下し３日間熟成した。この間の操作を 15 ℃、35 ℃、50 ℃でそれぞれ行った。合成時の pH 値の変化を図 2.27 に、水洗い時のリンス溶液の pH 値変化を図 2.28 に示す。

Al 水酸化物の生成する pH 値が低い領域では、合成温度が低いと pH 値が高くなりその変化率が少なかったが、Y 水酸化物の沈殿する pH 値が高い領域では、温度によるそれらの変化は少なかった。Al イオンは Y イオンに比べ、加水分解時に反応熱の変化が顕著であることより（図 2.16、図 2.17）、温度の影響を受け易いと考えられる。沈殿の水洗いに関しては、15 ℃ではリンス液の pH 変化は少なく、水洗い回数が増えた。

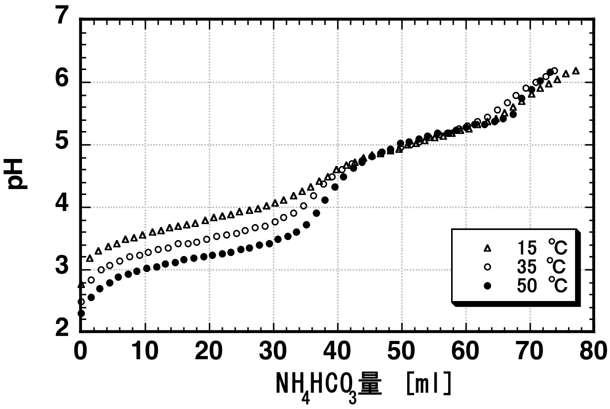


図 2.27　合成温度によって異なる合成時の pH 値変化

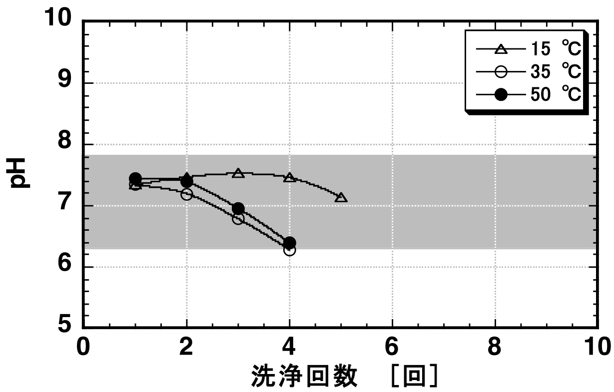


図 2.28　合成温度によって異なる沈殿水洗い時のリンス溶液 pH 値変化

乾燥した前駆体の SEM 像と X 線回折パターンをそれぞれ図 2.29、図 2.30 に示す。電子顕微鏡で観察した倍率は 3 枚ともに同じである。

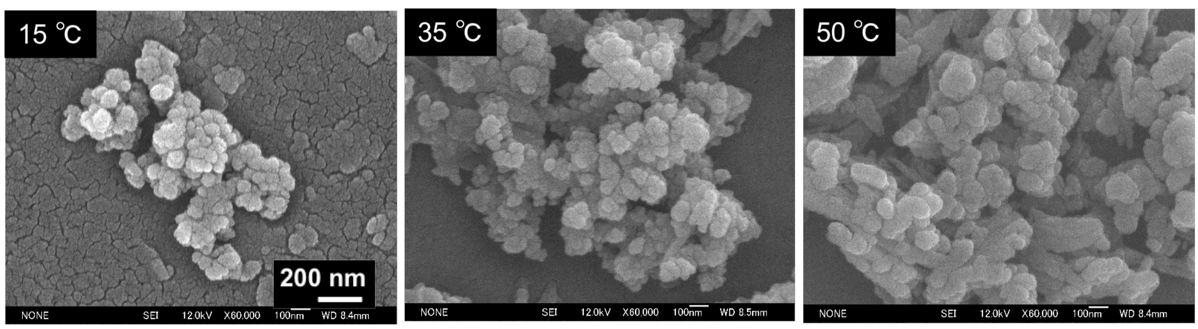


図 2.29　異なる温度で合成した前駆体粒子の SEM 像

一次粒子の粒子径は、15 ℃では 50 ~ 80 nm、35 ℃では 100 nm 程度のもが現れ、50 ℃ではほとんどが 100 nm 以上であり、温度が高いほど大きくなる傾向があった。特に、35 ℃から 50 ℃の間の変化は大きかった。　X 線回折パターンの変化から、温度が高いほど結晶化度が高いことがわかった。合成温度が低い場合に沈殿の水洗いの回数が増えたことは、X 線回折パターンの結果より沈殿の結晶化度が低くアモルファス状態であることで理解できる。

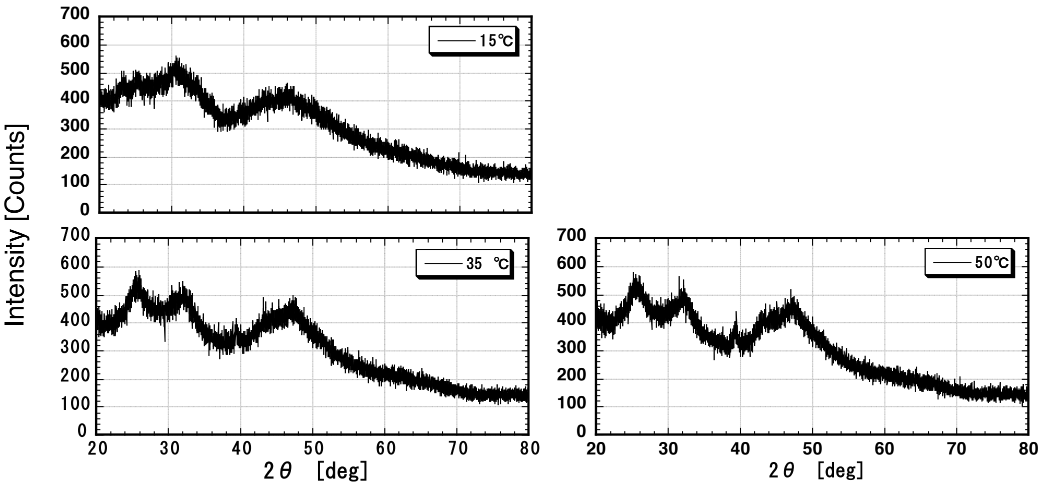


図 2.30　異なる温度で合成した前駆体粒子の X 線回折パターン

2.8.3.6 前駆体生成時の沈殿助剤の添加量

一方、沈殿助剤$(NH_4)_2SO_4$についてSO_4^{2-}の添加効果の詳細は不明であるが、Fe や Y の加水分解に影響を与えるという報告例がある[83-85]。基本溶液の Al、Y 混合水溶液に添加する沈殿助剤の量を合成する YAG 1 g に対して 0、0.35、0.70、1.40 mol の割合になるように添加した。それぞれの溶液に、pH 値が 6.2 になるまで 2 mℓ/min の速度で沈殿剤 90 mℓを滴下しながら攪拌した。合成時の pH 変化を図 2.31 に示す。沈殿助剤を添加した場合は、沈殿剤の滴下速度に拘わらず 90 mℓ添加した付近で pH 値が 6.2 になった。これに対して、沈殿助剤を添加しなかった場合（図 2.31 ▲）は pH 値の上昇が遅く、沈殿剤を 90 mℓ添加し終わった時点の pH 値は 4.5 であった。ただし、そのまま３日間熟成すると pH 値は 6.2 に上昇していた。

沈殿の水洗い時のリンス溶液の pH 値の変を示したグラフを図 2.32 に示す。

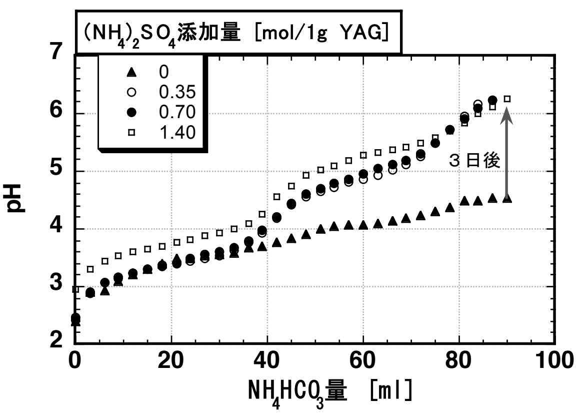


図 2.31　沈殿助剤の添加量が異なる場合の合成時の pH 変化

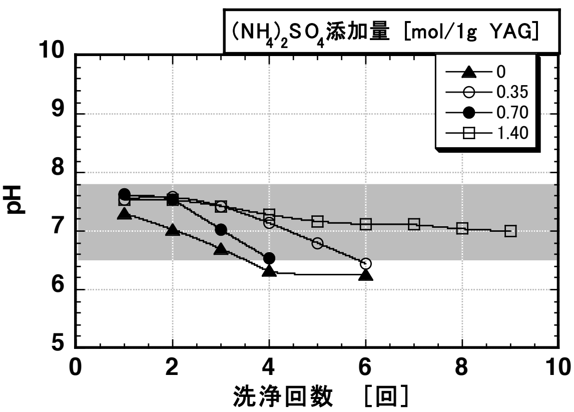


図 2.32　沈殿助剤の添加量が異なる場合の水洗い時のリンス溶液の pH 変化

沈殿助剤を添加しなかった場合（図 2.32 ▲）は、2.8.3.2 目で述べた pH 領域中にあっても沈殿とリンス液を分離することができなかった。また逆に沈殿助剤を多量に加えたものは（図 2.33 □）、リンス溶

液中のイオン濃度が下がらず水洗い回数が増えた。

乾燥した前駆体の SEM 像を図 2.33 に、X 線回折パターンを図 2.34 に示す。沈殿助剤を添加しなかったものは水洗いができなかったので、X 線回折パターン測定からは除外した。電子顕微鏡で観察した倍率は 4 枚とも同じである。沈殿助剤を添加しないと一次粒子の粒子径が非常に小さく 50 nm 以下のものがほとんどであるが、沈殿助剤の添加量にともなって粒子径は大きくなり、沈殿助剤$(NH_4)_2SO_4$が 1.40 mol の場合にはほとんどの粒子が 100 nm 以上であった。沈殿助剤を添加しなかった場合に水洗い時で沈殿とリンス液が分離できなかったのは、粒子径が小さいことが原因であると思われる。

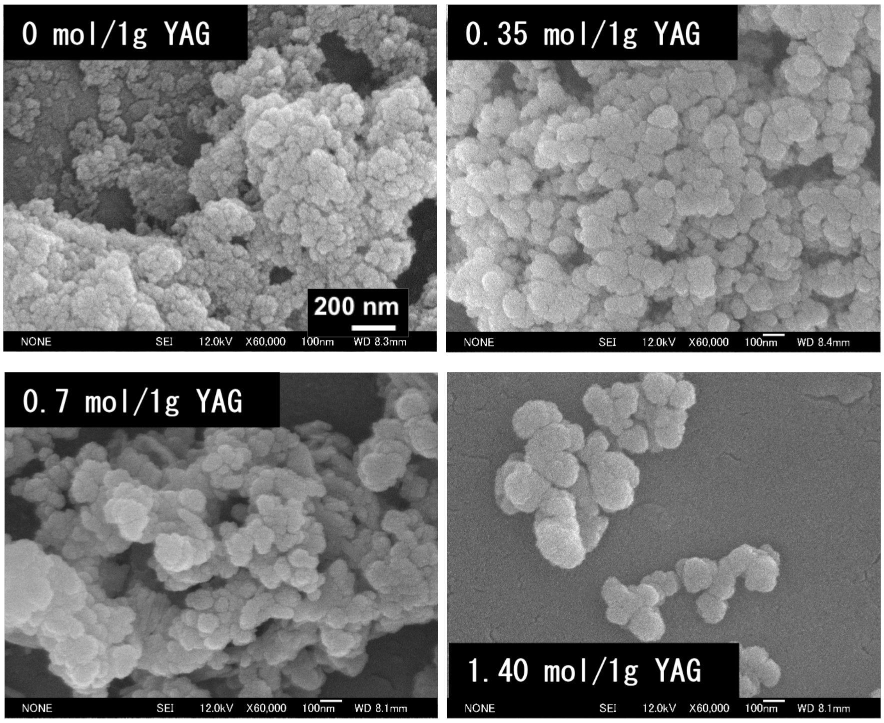


図 2.33　$(NH_4)_2SO_4$ 添加量の違いによる粒子径の変化

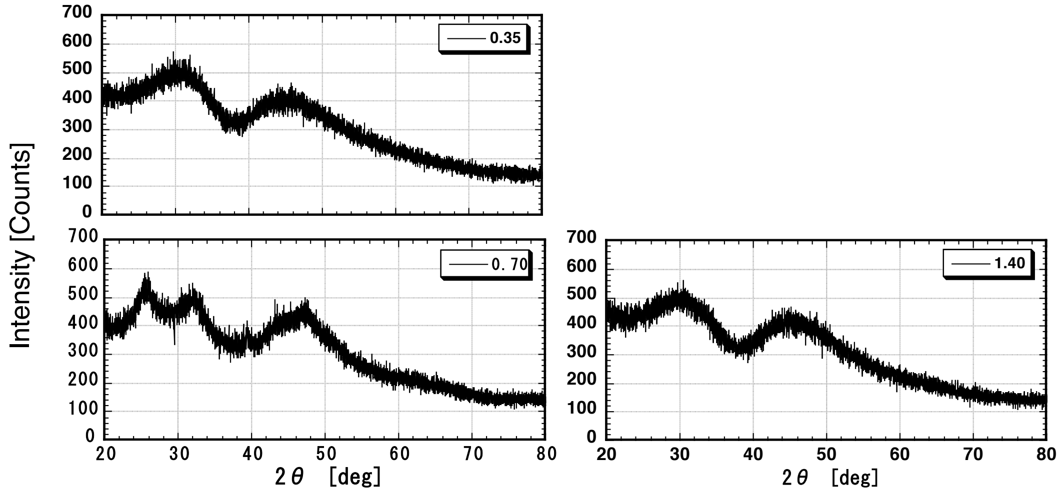


図 2.34　$(NH_4)_2SO_4$ 添加量の違いによる X 線回折パターンの変化

X 線回折パターンの結果より、沈殿助剤が少ない場合、多い場合は結晶化度が低いことが分かった。先に述べた合成温度と沈殿剤の添加速度依存性のデータでは、粒子径が大きくなるとより結晶の進んだ X 線回折パターンを示したが、この場合は必ずしもそうではなく、沈殿助剤の量には最適値があることを示唆している。

以上の結果より、$(NH_4)_2SO_4$ には加水分解速度を抑制する効果があるため[86]、ある添加量までは結晶化度を上げることになるが、それ以上に添加すると沈殿粒子内にマイクロ孔が生じて結晶化度の低い大きな粒子を生成すると推測される[83]。上記の結果から、$(NH_4)_2SO_4$ 沈殿助剤の添加量は YAG 1 g に対して 0.70 mol の割合が適当であることがわかった。

2.8.3.7 前駆体合成条件のまとめ

合成条件による前駆体粒子の変化を表 2.9 にまとめることができ、次のように結論できる。

- 合成後の熟成時間依存性：粒子径は熟成時間にあまり依らないが、熟成時間が長いほど結晶化度高くなる。
- 合成速度依存性：合成速度が遅いと粒子径が大きくなり、結晶化度も高い。
- 合成温度依存性：温度が高いと粒子径が大きくなり、結晶化度も高い。
- 沈殿助剤$(NH_4)_2SO_4$ の効果：添加量の最適値は YAG 1 g に対して 0.70 mol の割合である。

なお、最終的に必要なのは YAG 粒子であるため、次節に述べるように、これらの前駆体を一次焼結した後の粒子の特性が重要である。

表 2.9　合成条件による前駆体粒子の粒子径、結晶化度の変化

		合成後の熟成時間	合成速度		合成温度 [℃]		$(NH_4)_2SO_4$ 添加量 [mol/1g YAG]	
		長い（7日）	1mℓ/min	極短時間に混合	15	50	0.35	1.40
前駆体	粒子径	中	大	小	小	大	小	大
	結晶化度	高	高	低	低	中	低	低

2.8.3.8 前駆体の一次焼結による YAG 粒子の製作

前駆体粒子を一次焼結し YAG 粒子粉体を製作する。この YAG 粒子の性質は、一次焼結の焼結温度、昇温速度、焼結時間によって異なると考えられる。

まず、焼結温度による粉体の YAG 結晶化度の変化を X 線回折測定によって調べた。この実験には、沈殿助剤を 0.7 mol/g・YAG 添加して合成した前駆体（2.8.3.7 参照）を用い、900℃ー1400℃ま、で 100℃おきに焼結温度を変えた。焼結には、管状型炭化硅素電気炉を用いた。焼結雰囲気は大気、焼結温度保持時間は 4 時間、昇温速度は 150℃/h に固定した。

回折パターン測定は、X 線源は CuK α、電子ビーム強度は 50 kV / 300 mA で、回折角度 2 θ ＝20～40°の走査範囲において、スキャン速度 4.000°/min、サンプリング間隔 0.010°で行った。測定結果を図 2.35 に示す。1000℃までは明確な回折ピークが現れず粉体はアモルファス状態であり、1000℃で

回折ピークが現れ結晶化が始まったことがわかる。それ以降、温度の上昇に伴い回折ピークの強度が高くなった。また、1100℃までは、図中に＊印で示した YAM の回折ピークが YAG の回折ピークとともに存在したが[87, 88]、それ以上では YAG のピークのみになった。

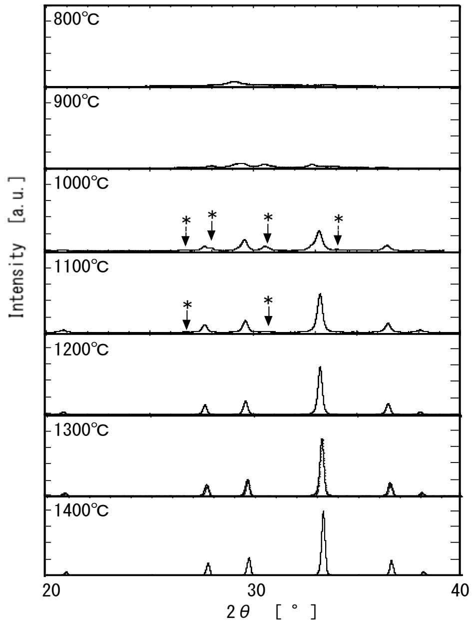


図 2.35 焼結温度による X 線回折パターンの変化

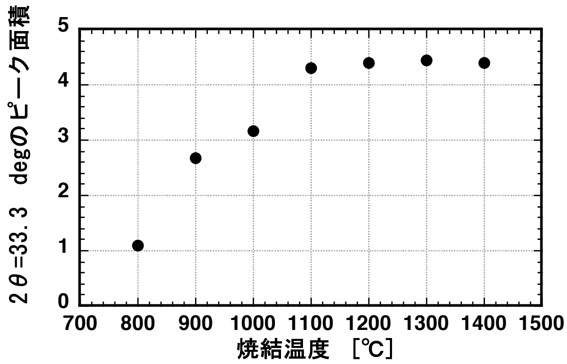


図 2.36　焼結温度よる 2θ＝33.3°の
ピーク面積の変化

結晶化度の評価のために回折パターンの 2θ＝33.3°のピーク面積を算出し、焼結温度に対してプロットした結果を図2.36に示す。1100℃までは焼結温度が高くなるとピーク面積値は増加したが、1100℃以上では、一定になった。この結果から、次の工程である最終的な焼結に用いる YAG 粉体は、高い結晶化度が得られる 1100 ℃以上が望ましいと考えられる。しかし、不用意に温度が高いと粒子の成長が進み結晶面や角が現われて成形体の充填密度を下げることや､粒子同士の融着の懸念があるため、前駆体粒子の焼結温度は、1100 ℃、もしくは 1200 ℃が適当であると考えられる。

次に、一次焼結した粒子の結晶化度の焼結時間依存性を調べた。用いた前駆体は合成速度（沈殿剤の添加速度）1mℓ/min で得られたもの（2.8.3.4 目参照）であり、一次焼結条件は、1100 ℃、1200 ℃の２種類の焼結温度、100 ℃/h、300 ℃/h の 2 種類の昇温速度、1 時間、2 時間、4 時間の３種類の焼結時間の組み合わせとした。YAG 粒子の結晶化度の評価は、X 線回折パターンにおける 2θ＝ 33.3°のピーク面積を用いた。また、粒子径、融着の様子は電子顕微鏡で観察した。

X 線回折パターンより算出した 2θ＝ 33.3°のピーク面積を表 2.10 に示す。得られた数値に大きな差はなかったが、1100 ℃、1200 ℃ともに昇温速度に関係なく焼結時間が長くなるとピーク面積（結晶化度）は大きくなった。

表 2.10　X 線回折パターンより算出した 2θ＝33.3°のピーク面積

1100℃		焼結時間 [h]		
		1	2	4
昇温速度 [℃/h]	100	4.0	4.3	4.4
	300	4.0	－	4.4

1200℃		焼結時間 [h]		
		1	2	4
昇温速度 [℃/h]	100	4.4	4.6	－
	300	4.4	－	4.5

SEM 像を図 2.37 に示す。観察した倍率はすべて同じである。写真の配置は表 2.10 のそれに合わせてある。1200 ℃と 1100 ℃を比較した場合、全体的に 1200 ℃で焼結した粒子が大きかった。また、どちらの温度においても、焼結時間が長くなると粒子径は大きくなった。さらに、昇温速度が早い方が、凝集はしているが粒子間の境界線が明瞭であるため粒子同士の融着は軽いと思われる。

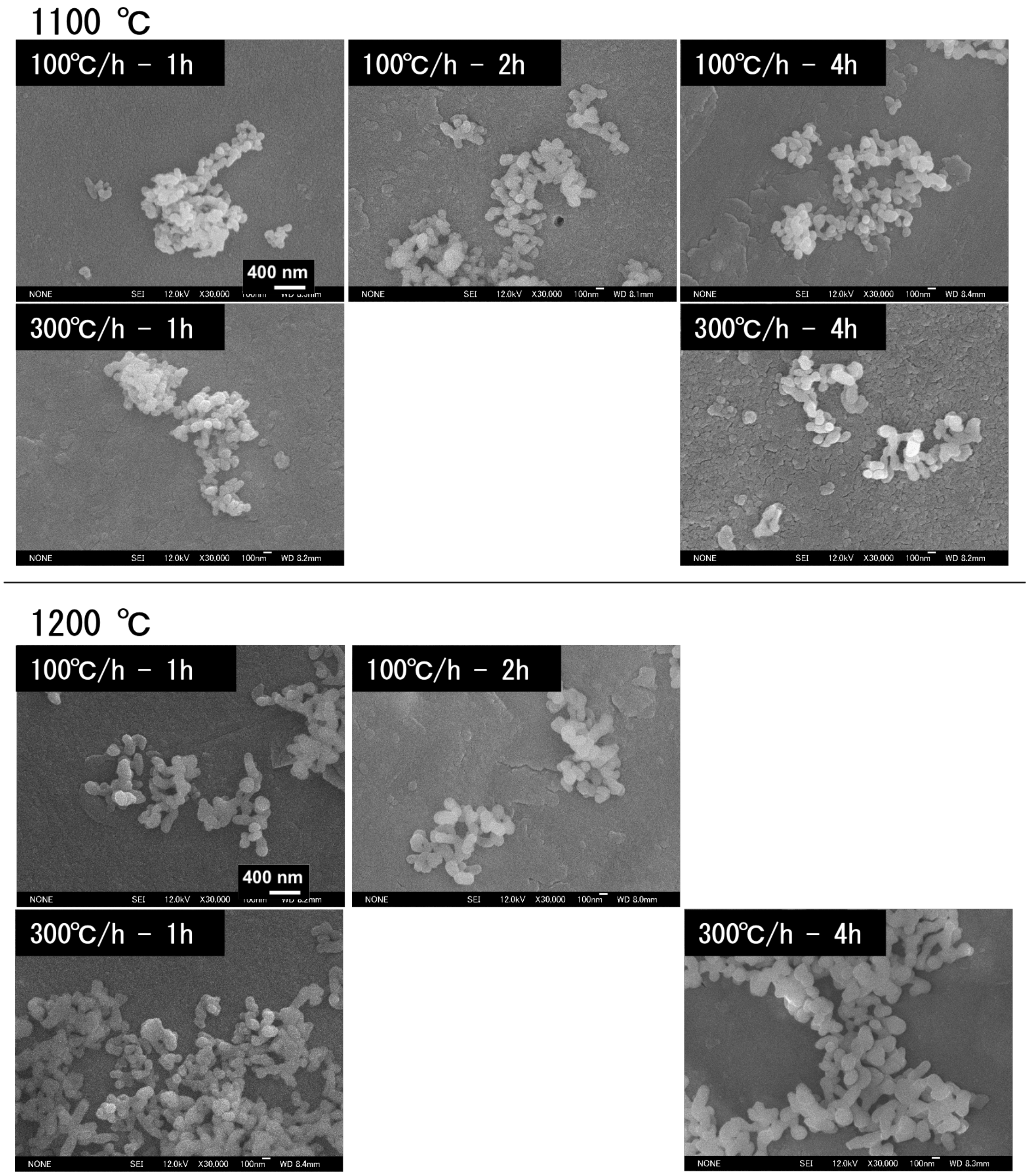


図 2.37　焼結条件による YAG 粉体の粒状変化

以上の結果から、図 2.36 に示す結晶化度が飽和値にあり、粒子径が 100ー200 nm で融着の度合いが少ないものが次の工程に適していると判断すると、一次焼結の最適条件は焼結温度 1200 ℃、昇温速度 300 ℃/h、焼結時間 1 時間と考えられる。

次は、上記の一次焼結条件と表 2.11 に示した前駆体粒子の合成条件の最適な組み合わせを明らかにする必要がある。表 2.9 に示した合成条件で製作した前駆体を一次焼結し、それぞれの YAG 粒子の粒

子径、融着の様子を SEM によって観察した。また、結晶化度の評価は、X 線回折パターンの $2\theta = 33.3°$ におけるピーク面積を用いた。まず SEM 像を図 2.38 に示す。観察した倍率はすべて同じである。

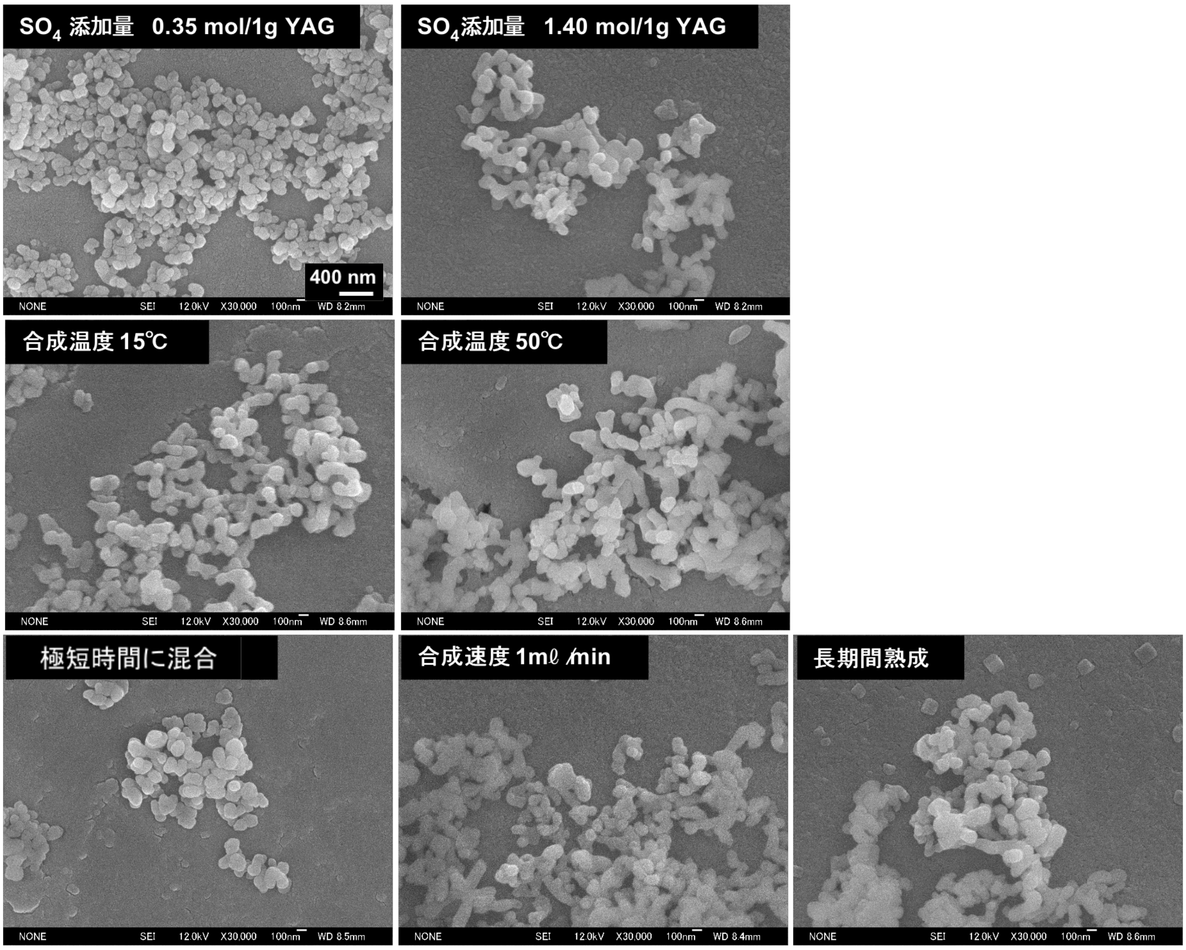


図 2.38　焼結温度 1200 ℃、昇温速度 300 ℃/h、焼結時間が 1 時間で焼結された各種粒子 SEM 像。前駆体の合成条件は表 2.9 に準ずる。

粒子間の境界線が明瞭で粒子同士の融着が軽いと思われる粒子は、SO_4 添加量が 0.35mol /g・YAG のものと極短時間に沈殿剤を混合したものであった。他のものは一次粒子が 2〜3 個融着した形状をしており、その境界線も殆ど観察されないほどに強く融着していた。また、粒子径は、SO_4 添加量が 0.35mol /g・YAG のものと極短時間に沈殿剤を混合したものは比較的良く揃っており、粒子サイズは前者が約 100 nm、後者は約 150 nm であったこれら粒子サイズと融着の度合いは、X 線回折パターンのピーク面積（結晶化度の指標）とともに表 2.11 に示した。この表から明らかなように、SO_4 添加量が 0.35mol /g・YAG の場合と沈殿剤を極短時間に混合した場合は、結晶化度も良好であることが分かる。一方、SO_4 添加量が 1.40mol /g・YAG のもの、合成温度が 50 ℃のもの、合成後長期の熟成を行ったものは、結晶化度が低かった。これらは、X 線回折パターンの詳細図（図 2.39）に示すように、YAM 相が析出していることが原因であり、これら３種類の前駆体に関しては、さらに高温度での焼結、もしくは長時間の焼結が必要であると思われる。しかし、そのような処理は更なる粒子の粗大化、融着を招くため、透光性セラミック焼結用の YAG 粉体としては不向きであると考えられる。

表 2.11　前駆体粒子の合成条件による粒状変化と一次焼結後の YAG 粒子の粒状変化

		合成後の保持時間	合成速度		合成温度 [℃]		$(NH_4)_2SO_4$ 添加量 [mol/1g YAG]	
		長い(7日)	1mℓ/min	極短時間に混合	15	50	0.35	1.40
前駆体	粒子径	中	大	小	小	大	小	大
	結晶化度	高	高	低	低	中	低	低
↓一次焼結 (1200℃ 1時間)								
YAG粒子	粒子径 [nm]	150~200	100~200	150	100~200	100~200	100	100~200
	融着	強	強	弱	強	強	弱	強
	結晶化度	3.3	4.4	4.5	4.4	3.0	4.0	4.5

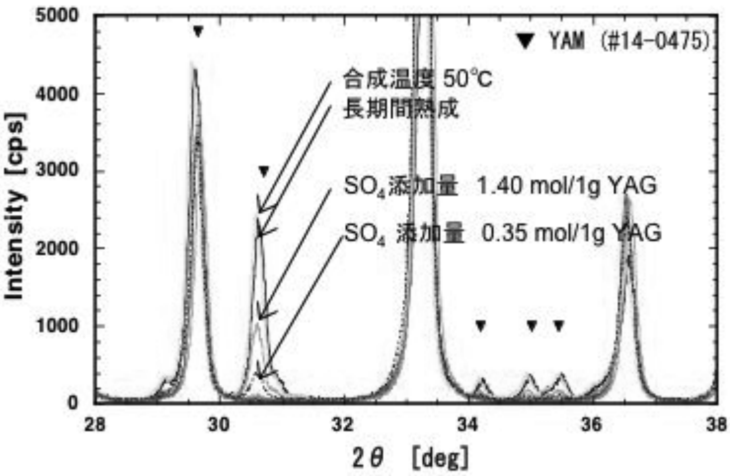


図 2.39　各種粉体の X 線回折パターンの一部拡大図

2.8.3.9 YAG 粉体製作条件のまとめ

YAG 前駆体の共沈法による合成から一次焼結による YAG 粒子製作までの最適条件を明らかにした。合成時に最も注意すべき点は、pH 管理である。合成時および前駆体沈殿の水洗い時の pH によって、沈殿する Y 水酸化物粒子と Al 水酸化物粒子のゼータ電位が変化し、粒子の分散性を変化させる。特に、それぞれのゼータ電位がゼロになる pH（等電点）付近では粒子の反発力が最大となるため、分散性の高い方の粒子が水洗い時にリンス液に分散してしまい、結果として Y と Al の化学量論比が崩れ、透光性の高いセラミックを焼結することができない。以上の実験結果から、合成終了時の pH は 6.2 前後、沈殿水洗い前には pH を 7.2 前後に調節することが望ましい。

沈殿剤 NH_4HCO_3 の添加速度は速い方が良い。極短時間に添加することによって最適な pH 値に早く到達して均質な沈殿物が得られ、その後、長時間の熟成によって粒子を成長させることができる。また、合成時の温度が高い場合、沈殿助剤$(NH_4)_2SO_4$ の添加量が多い場合は、沈殿粒子は大きく成長するが結晶化度は低く、形骸化した粒子になる傾向がある。したがって、沈殿助剤の添加量は 0.70 mol/g・YAG が最適であることがわかった。さらに、合成温度は 15 ℃より高く 50 ℃より低い範囲が望ましい。

前駆体の一次焼結では、焼結温度と焼結時間が重要であり、昇温速度は焼結粒子の粒状にあまり影

響を与えない。焼結温度は、X 線回折による結晶化度の測定結果より 1100℃ー1200℃が最適であり、長時間の焼結は粒子間の融着を進めるために好ましくないが、逆に焼結時間を短くし過ぎると結晶化度が上がらない。そのため、焼結温度 1200 ℃、焼結時間 1 時間が最適条件であると結論できる。

2.8.4 成形体製作過程が焼結体に及ぼす影響

2.8.4.1 成形体製作プロセス

本研究ではスリップキャスト法で成形体の製作を行った。スリップキャスト法の工程は、スラリーの製作、混練、型取り、脱脂からなる。以下にスラリー、成形体の製作手順を示す。用いた試薬、材料、装置などは巻末の資料に記載した。なお、製作条件の一部は、神島化学株式会社の特許[89]を参考にしている。

① エタノールに材料 YAG 粉体と YAG 粉体に対して 2.0 wt%の分散剤と焼結助剤 SiO_2（コロイダルシリカ）を加え、20 分間超音波洗浄機（800 W 28 kHz, 40 kHz 同時発振）で分散処理をする。
② 超音波で解砕できなかった粗粒子をメッシュ 200（75 μm）のポリビン篩で濾し取る。
③ ジェットミルを用いて凝集解離処理を行う。（付録１，６参照）
④ スラリーを濃縮する。
⑤ 濃縮したスラリー、バインダー、ナイロンボール（11 mmφ、200 個）をナイロンポット（全容量 0.86 ℓ）に入れ、ナイロンポットをボールミル回転架台上で回転速度 75 rpm で 1 日処理する。
⑥ 脱気処理したスラリーを石膏板（300×300×30 mm）上のシリコンゴム製の型に流し込み、3 日間静置する。
⑦ 成形体をマッフル炉で 2 ℓm/min の酸素気流中で加熱し、添加した助剤の除去（脱脂）を行う。

以上の工程の中で、焼結体の透光性に大きく影響を与えると考えられるスラリー濃度、SiO_2 の添加量について最適条件を調べた。また、YAG 粉体の化学量論比が焼結体の透光性に与える影響についても調べた。

2.8.4.2 焼結体の評価方法

焼結体の透過率測定とグレインの観察を行った。透過率測定は、焼結体の両端面を鏡面研磨したサンプルを用いて分光光度計で行った。グレインの観察は、焼結体を 1270℃で 2ー10 時間の熱アニール処理によって可視化して行った。焼結体内部のグレインに比べ、研磨端面に位置するグレインは片側に拘束がなく自由度が高く、自由エネルギーの低い安定形に近づこうとするため、熱アニールによって図 2.40 のように粒界が際立ってくる（可視化される）。グレインを共焦点レーザー顕微鏡によって観察し、図 2.40 に示すように対角線を横切る粒子数から平均的グレインサイズを複数の画像より算出した。

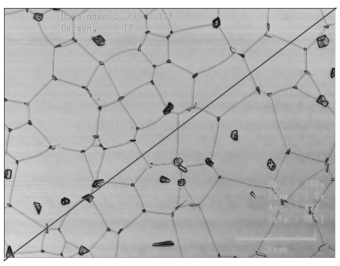


図 2.40　熱アニールによって可視化されたグレイン

2.8.4.3 スラリー濃度

スラリー濃度が焼結体の透光性に与える影響を調べた。実験には活性イオン種としてセリウム（Ce）を選択し、1 mol%の Ce:YAG 粉体を用いた。Ce の選択理由は、Ce は希土類のうちのランタノイドでは二番目に質量が小さく、Ce^{3+}のイオン半径（1.14 Å [90]）は置換する Y^{3+}のイオン半径（1.02 Å [90]）よりも大きいからである。添加元素としては、セラミック製作の難易度は高いと予測される。調整したスラリー濃度は、固形成分比で 62.8 %、54.3 %、49.2 %の三種類である。焼結助剤は YAG に対して 0.2 wt%添加した。図 2.41 にスラリーを型に流し込んだ状態の写真（上段）と３日後に型から外した成形体の写真（下段）を示す。

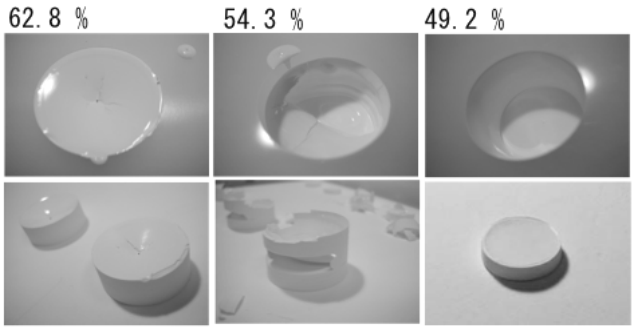


図 2.41　スラリーを型に流し込んだ状態（上段）と型から外した成形体（下段）

何れの濃度の場合も型一杯にスラリーを流し込んだ。49.2 %のスラリーは型に付着することなく底面の石膏にエタノールが吸収され下段に示すような形の整った成形体ができた。しかし、スラリー濃度が 62.8 %、54.3 %ではスラリー液面からのエタノール蒸発によって型の内壁面への付着が起こり、液面近傍での乾燥体と石膏にエタノールが吸収されることによる乾燥体に二分した。62.8 %の成形体は、成形体の上部が空洞であった。

次に、それぞれの成形体を脱脂、焼結した。62.8 %、54.3 %の成形体については、上部は取り除き、石膏にエタノールが吸収されることで形成された部分を脱脂、焼結した。焼結は、タングステン炉を用い、焼結温度：1750℃、焼結時間：10 時間、昇温速度：100℃/h、温度降下：自然温度降下、焼結雰囲気：真空度 10^{-3} Pa の条件で行った。得られた焼結体の透過率測定の結果を図 2.42 に示す。スラリー濃度 54.3 %、49.2 %で製作したものには目視で確認できるような気泡は見られなかった。一方、濃度 62.8 %で製作した焼結体は目視で確認できる程度の小さな気泡が多数あったが、他の２種類より透過率は高かった。なお、500 nm 以下の大きな吸収は Ce イオンによる吸収バンドである。

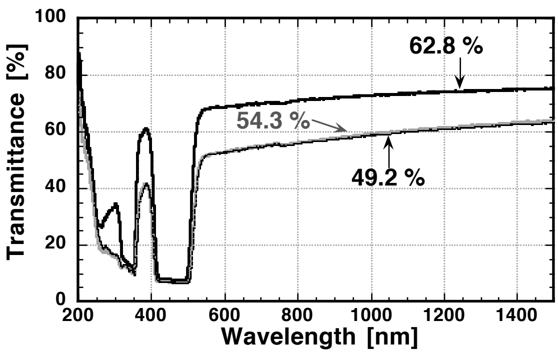


図 2.42　異なるスラリー濃度で製作した焼結体の透過スペクトル

各焼結体の熱アニール（1270 ℃、2 時間）によって可視化されたグレインのレーザー顕微鏡像を図 2.43 に示す。いずれのサンプルもグレインサイズは 10 μm 前後であり、差は見られなかった。全体に分布している小さな黒い点（気孔）の数もいずれのサンプルも同じ程度であった。濃度の高いスラリーから成形体を製作する際に、スラリー液面からのエタノール蒸発による固化速度よりも石膏へのエタノールの吸収速度を高くする工夫と、高濃度で高粘度のスラリーを型に流し込んだ後に脱気することができれば、更に透光性の高い焼結体が得られると思われる。

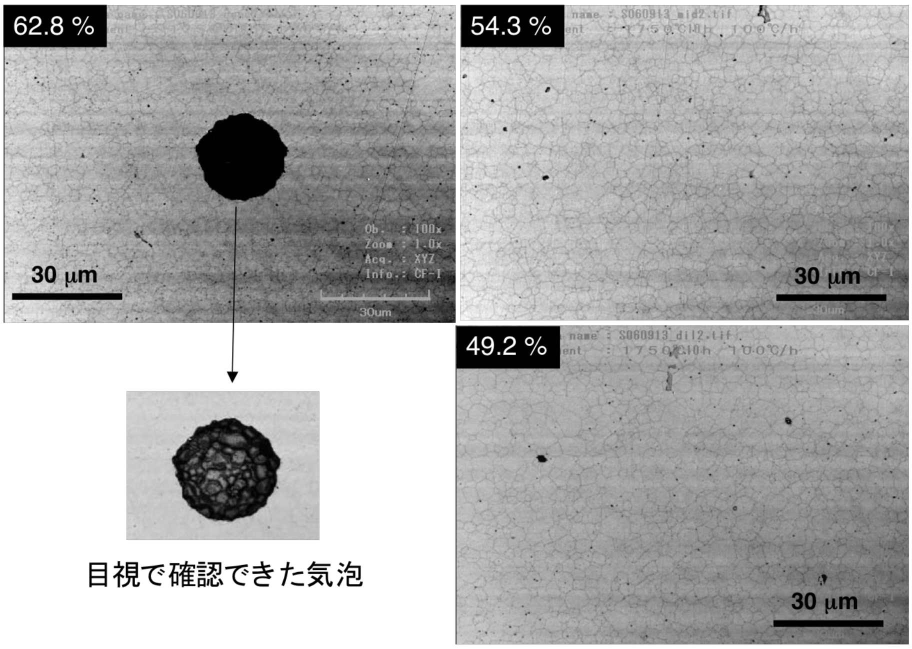


図 2.43　異なるスラリー濃度で製作した焼結体のグレイン

2.8.4.4 焼結助剤の添加量

焼結助剤 SiO_2 が YAG セラミック焼結体の透光性に与える影響を調べた。ここでも、同じく 1 mol% Ce:YAG 粉体を用いた。SiO_2 を YAG に対して 0.2 wt%、0.4 wt%添加して製作した成形体と添加しないものを焼結した。焼結条件は、上記2.8.4.3目と同じである。得られた焼結体の透過スペクトルは、図 2.44 に示すように SiO_2 添加量に強く依存し、SiO_2 が 0.2 wt%のものが最も透過率が高く、続いて 0.4 wt% 、0 wt%の順で、0 wt%のものはほとんど透光性がなかった。

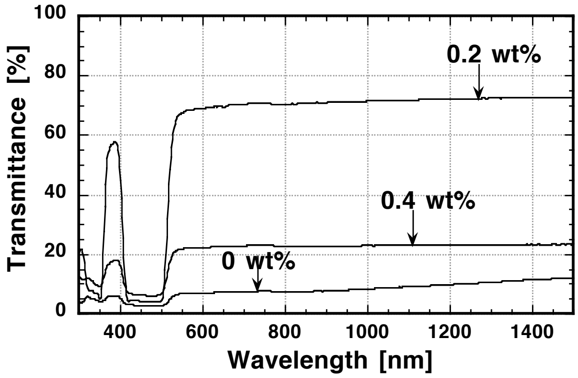


図 2.44　異なる SiO_2 濃度で製作した焼結体の透過スペクトル

熱アニール（1270 ℃、2 時間）によって可視化されたグレインのレーザー顕微鏡像を図 2.45 に示す。グレインサイズは、SiO_2の添加量が増加すると大きくなり、添加量が 0 wt%のときは 5一20 µm、0.2 wt%のときは 10一30 µm、0.4 wt%のときは 10一40 µm であった。黒い点（気孔）の数には大きな変化はなかった。この結果からは、SiO_2 添加によりイオン拡散が促進された結果、グレインの成長は促進されたが、気孔の減少にまでは至っていないことが分かった。また、SiO_2 の添加量が多くなると透過率が低下する理由としては、SiO_2 による固溶相が他相として析出した可能性や、YAG 格子の歪み（格子の収縮）などが考えられるが、グレインの観察からは他相に該当するようなものは認められないため、格子の歪みによる可能性が高い。これらの結果から、SiO_2 添加量は YAG に対して 0.2 wt%程度が適当であることがわかった。

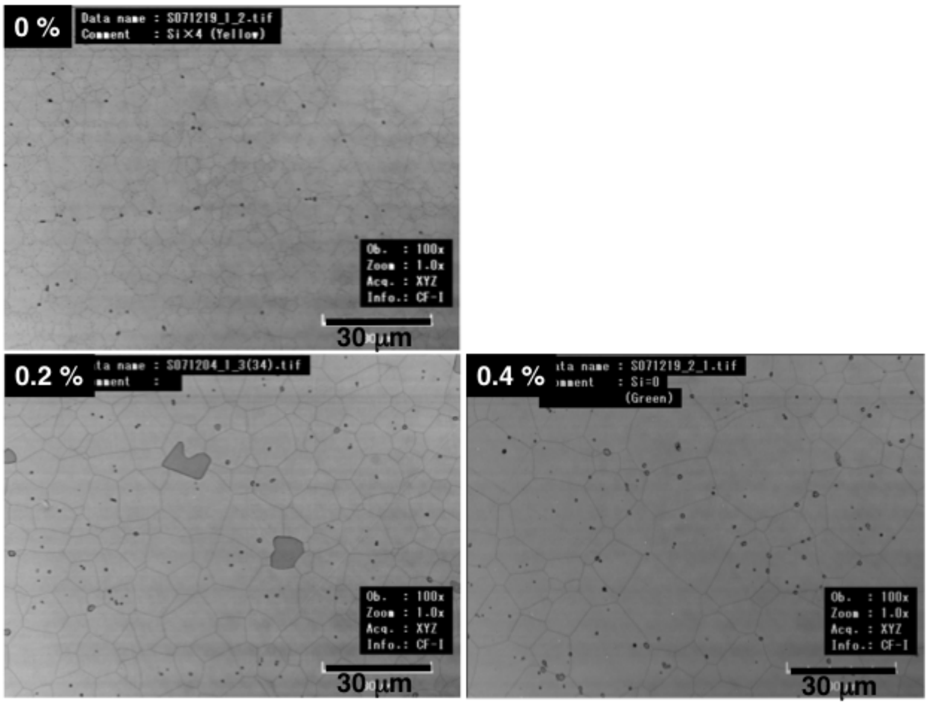


図 2.45　異なる焼結助剤量で製作したセラミックのグレイン

2.8.4.5 材料粉体の化学量論比

材料粉体組成の化学量論比が焼結体の透光性に与える影響を調べた。実験には無添加 YAG と 1 mol% Ce:YAG だけでなく、ランタノイドの周期表の中で Ce からもっとも離れた位置に近いイットリビウム（Yb）も選択し、10 mol% Yb:YAG のものも用いた。Ce^{3+}、Yb^{3+}のどちらも Y のサイトに置換するが、YAG にドープされる希土類元素のうち Yb^{3+}のイオン半径（0.99 Å）は Y のイオン半径に最も近く、Y より少し小さい [90]。

それぞれのサンプルについて、Al、Y、Yb、Ce の前駆体合成時に試薬調合比を調整し、Al の多い領域から Y（あるいは Y と Ce の合計、または Y と Yb の合計）の多い領域まで化学量論比のずれた粉体を製作した。焼結条件は、2.8.4.3目と同じである。

焼結体の透過スペクトルの測定結果を図 2.46 に示す。Yb:YAG の 900一1000 nm の吸収は Yb^{3+}イオンによる吸収バンドである。図中の数値は、Al のモル濃度を「５」とした時の Y のモル濃度比を表しており、図 2.3 に示した相図の横軸の値と対比させると、2.9 が 36.25 mol%、3.1 が 38.75 mol%になる。

いずれの場合も Y の比が３からずれると極端に透過率が低くなった。活性イオンによる吸収を避けて評価するために波長 1200nm での透過率を図 2.47 にプロットした。横軸は Al が「５」とした時の Y のモル濃度比である。添加元素による差異は小さく、Y の比が３からずれるとともに透過率が低くなり、特に Y が過多である場合に透過率の低下が顕著であった。

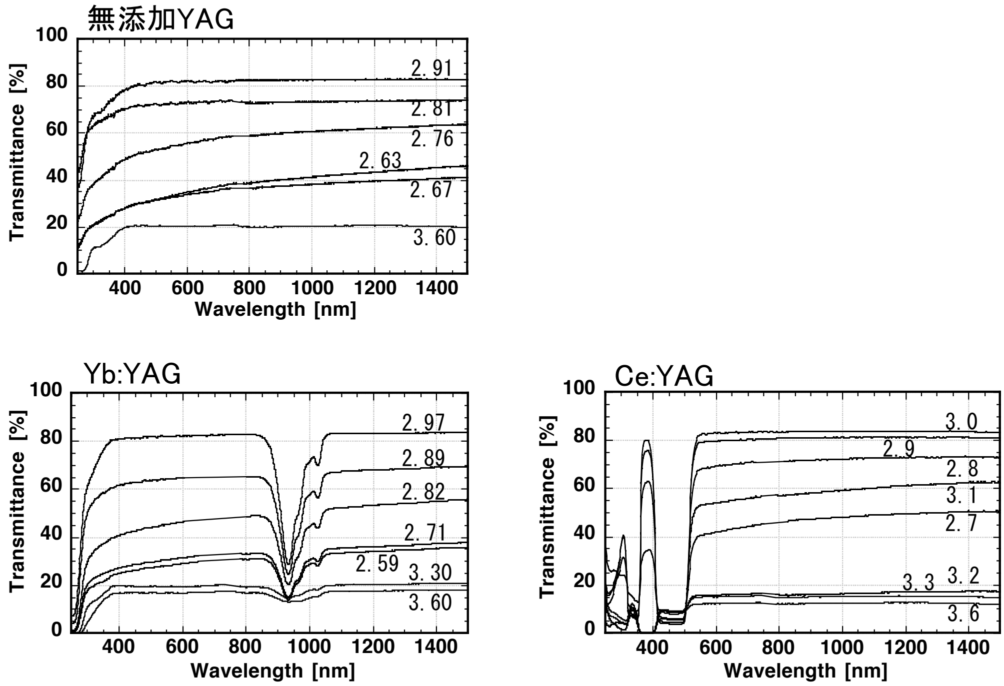


図 2.46　Y:Al のモル比を変えて製作した無添加 YAG、
10 mol%Yb:YAG、1 mol%Ce:YAG の透過スペクトル

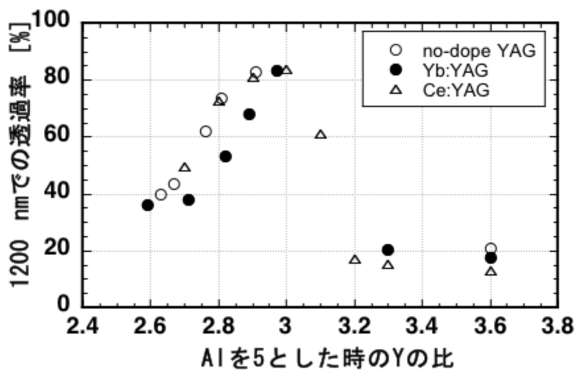


図 2.47　Y:Al のモル比を変えて製作した無添加 YAG、
10 mol%Yb:YAG、1 mol%Ce:YAG の透過スペクトル

Ce:YAG のサンプルを用いて、熱アニール処理後のグレインをレーザー顕微鏡で観察した。Y の比が 2.7ー3.0（Al の多い領域）の結果を図 2.48 に示す。平均的なグレインのサイズは大差がないが、Y の比が少なくなると、Y の比が 3.0 の時には見られなかった反射率の低い（写真上で黒く見える）大粒のグレインの数が増えてくる。一方、Y の比が 3.1ー3.6（Y の多い領域）の場合は図 2.49 に示すように、Y の比が大きくなるとグレインのサイズは小さくなった。また、Al が多い場合とは異なり、粒界に黒く見える不純物が析出しており、Y の比が 3.2 でその数が急激に増加している。さらに、Y の

比が 3.3 になると白く見える細かなグレインが現れ、Y の比が 3.6 ではその数が多くなり粒界に析出した黒く見える不純物は減少した。

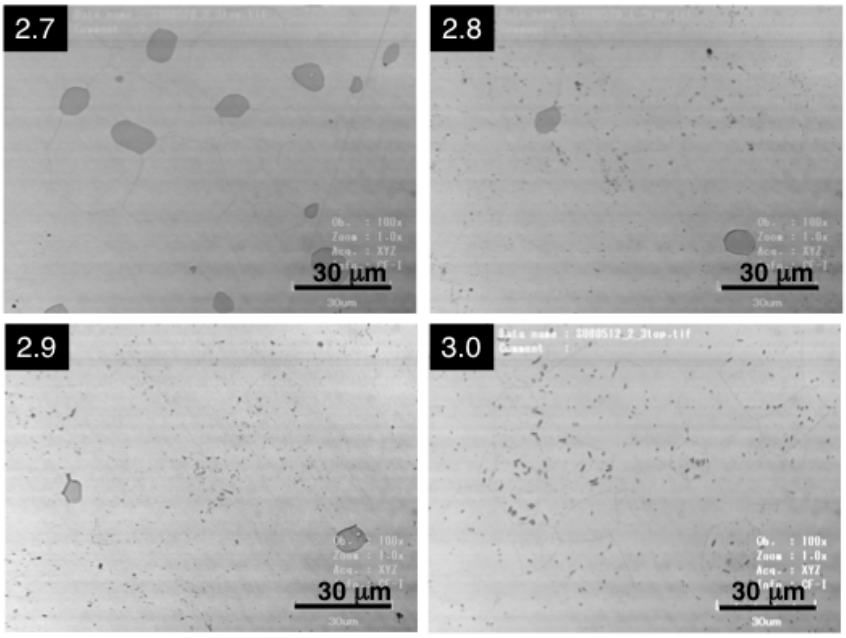


図 2.48　Al の比が高い焼結体のグレイン

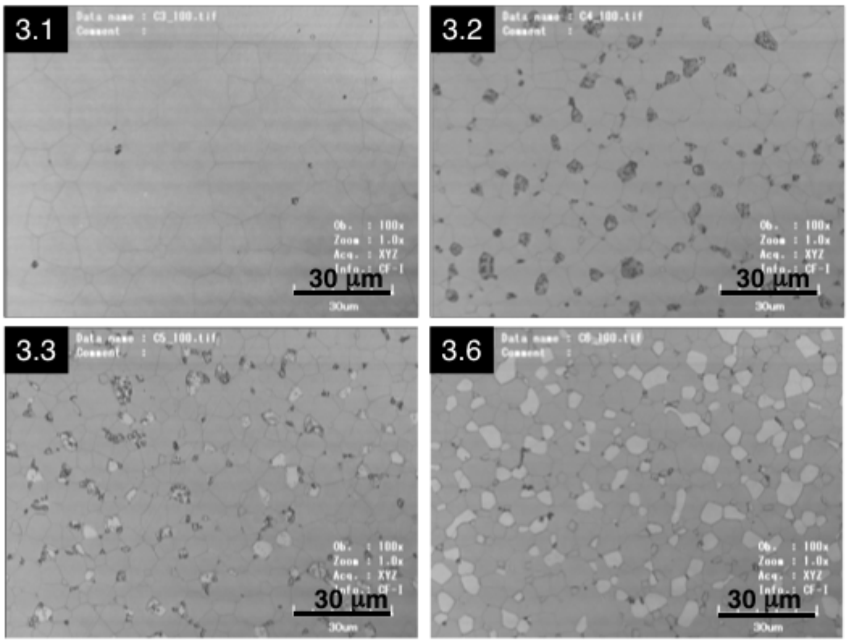


図 2.49　Y の比が高い焼結体のグレイン

レーザー顕微鏡で観察された反射率の異なるグレインと粒界に現れた析出物を SEM-EDX で元素分析を行った。他相の確認であれば、一般的には X 線回折法による分析が行われるが、YAG と YAP の回折ピークがほとんど同じパターンを示し分離不可能なこと、析出物が微量で X 線回折ピークとして検出できないために、ここでは SEM-EDX によった。

サンプルとして、Y の比が 2.8 のもの、Y の比が 3.3 のものを用いた。図 2.50 に Y の比が 2.8（Al

の比が高い場合）の測定結果、図 2.51 に Y の比が 3.3（Y の比が高い）場合の測定結果を示す。両図ともに、画像の右上の IMG は SEM 像であり、その他は各々Al、Y、Si、Ce 元素の特性 X 線の強度分布を示し、赤色ほど強度が強い。測定サンプルは、帯電防止のため、約 15 nm の厚さの白金をコートし、加速電圧 20 kV、エミッション電流 10 μA、照射電流 2×10^{-9} A の条件で測定した。

元素マッピングによって、Al の比が高い場合にレーザー顕微鏡で観察された反射率の異なる黒くみえるグレイン部分は、Al が多く、Y が少ないことが顕著に示された。また、Al の多い部分には Si も Ce も他の部分に比べ少ないこともわかった。一方、Al の比が高い場合に観察された析出物は、電子顕微鏡で拡大して観察すると、結晶面を持つ析出物の集合体であることが分かった。元素マッピングの結果、析出物には Y が多く、Al が少ないことがわかった。また、Al の少ない部分には、Si が他の部分に比べて多いことも分かった。

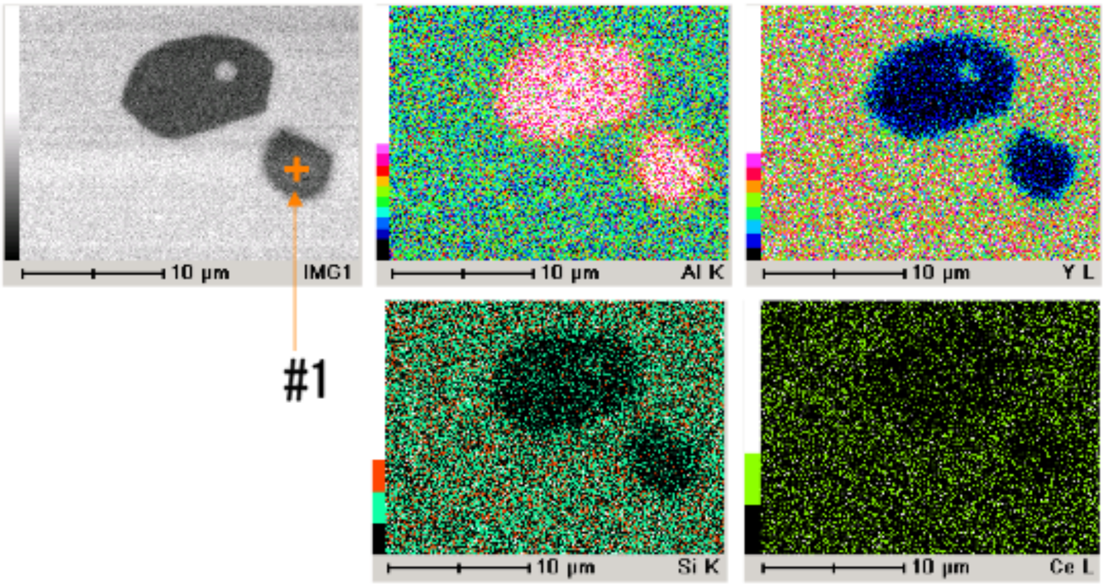


図 2.50　Al の比が高い場合に現れたグレインの SEM-EDX 測定による元素マッピング

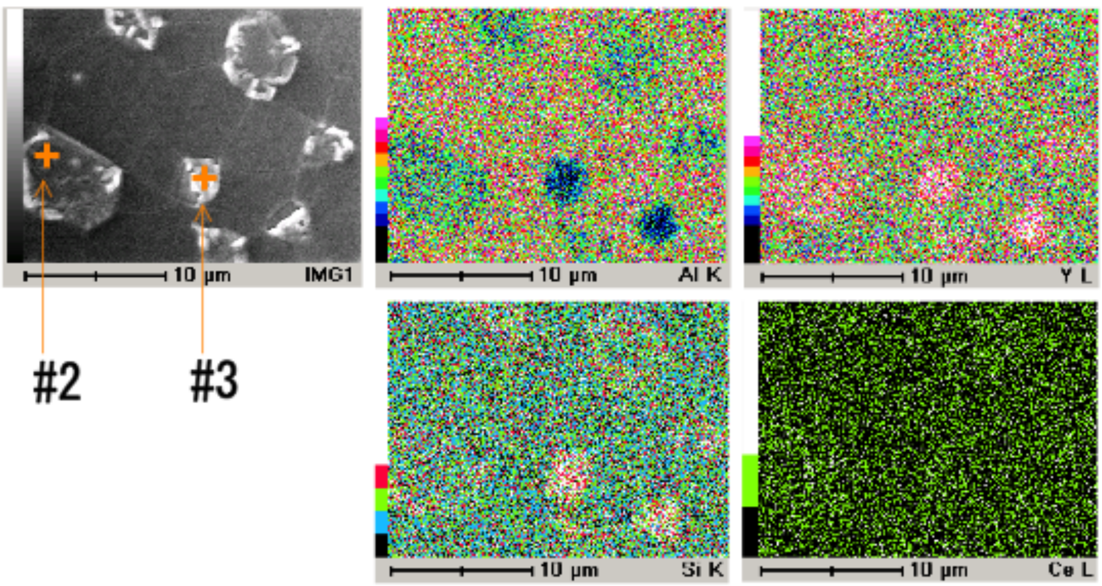


図 2.51　Al の比が高い場合に現れた析出物の SEM-EDX 測定による元素マッピング

図 2.50、図 2.51 の SEM 像に「＋」で示した部分（#1ー3）の定量点分析を行った。測定結果より Al と Y のモル濃度を算出し Al を「５」として、Y の比を計算した結果を表 2.11 に示す。#1 には Y が存在せず Al のみでアルミナが析出していることがわかった。また、#2 は、Al と Y の比がほぼ等しく YAP 相であり、#3 は Si を多く含む他相であるか、もしくは YAM 相であると思われる。これらの結果と図 2.3 に示した Al_2O_3-Y_2O_3 系の相図を比較すると、Al の多い部分（#1）は、相図に示されている通りの結果であるが、Y の多い部分（#2、#3）は相図とは異なる結果であった。セラミックの焼結は 1750 ℃で行ったが、相図では YAP の析出は 1800 ℃以上であり、助剤 Si を添加して焼結するセラミックと単結晶による差異であることが予測できる。また、アルミナは YAG、YAP、YAM に比べ Ce、Si を固溶しにくいことが明らかとなった。

表 2.12　定量点分析結果より算出された Al と Y のモル比

	#1	#2	#3
Al	5	5	5
Y	0	5.7	15.7

2.8.4.6 まとめ

１）スラリー濃度依存性

濃度の高いスラリーから成形体を製作すると、透光性の高い焼結体が得られることがわかった。濃度の高いスラリーでは、スラリー液面からのエタノール蒸発による固化速度が速いため、それより速く石膏にエタノールを吸収させる工夫や、スラリーを型に流し込んだ後に脱気することで、さらに透光性の高い焼結体が得られると思われる。

２）SiO_2 助剤の効果

SiO_2 添加によってグレインサイズの制御ができたが、気孔の減少までの効果は得られなかった。気孔を除去し、さらに透光性を高くするためには、他の製作条件の最適が必要である。焼結温度：1750℃、焼結時間：10 時間、昇温速度 100 ℃/h では、SiO_2 添加量が YAG に対して 0.2 wt%近傍で最も透光性の高い焼結体が得られた。このときのグレインサイズは 10 ~ 30 μm であった。

３）化学量論比依存性

化学量論比からのずれの効果については、Y の過多に敏感であることがわかった。また、SiO_2 を添加して焼結するセラミックと単結晶では、相図に差異がある可能性を示した。

2.8.5 脱脂

成形体の脱脂に関しては、本研究で用いた添加剤の除去には、昇温速度 100 ℃/h で 500 ℃、10 時間の処理が必要であることを示差熱（DTA）・熱重量（TGA）測定と実際に焼結によって明らかにした。詳細な検討結果は巻末の付録 7 に記載した。

2.8.6 焼結条件が焼結体に及ぼす影響

2.8.6.1 焼結雰囲気

焼結雰囲気が焼結体に及ぼす影響に関して、YAG の高温高真空焼結で問題となるのは、Al イオンの昇華と酸素欠陥によるダークニングであることを明らかにした。Al イオンの昇華の防止、ダークニングの軽減には、VTE（Vapor Transport Equilibration：蒸気輸送エピタキシャル）法を用いて焼結を行うことが有効であることも明らかにした。詳細な検討結果は、同じく巻末の付録８に記載した。

2.8.6.2 焼結温度

脱脂処理を行った成形体の焼結による体積変化とグレインの変化を調べた。昇温速度を 100℃/h で一定とし、温度 1100 ℃、1200 ℃、1300 ℃、1400 ℃、1500 ℃で 30 分保持し、その後自然温度降下させた。焼結前後のサンプルの厚みと直径を採寸し焼結による体積収縮率を以下のように求めた。

体積収縮率 [%] = 焼結後の体積／焼結前の体積　×　100

体積収縮率の焼結温度依存性を図 2.52 に丸印 (○) でプロットした。収縮は、1100 ℃までは起こらず、1400 ℃までは比較的ゆっくりと一定の割合で進み、1400 ℃から 1500 ℃の間では急激に進んだ。そして、それ以降の変化は非常に小さかった。この体積収縮の様子は粒子の成長に起因すると考えられるので、それぞれの焼結体の表面を電子顕微鏡（SEM）で観察し、図 2.53 の結果を得た。観察した倍率はすべて同じである。

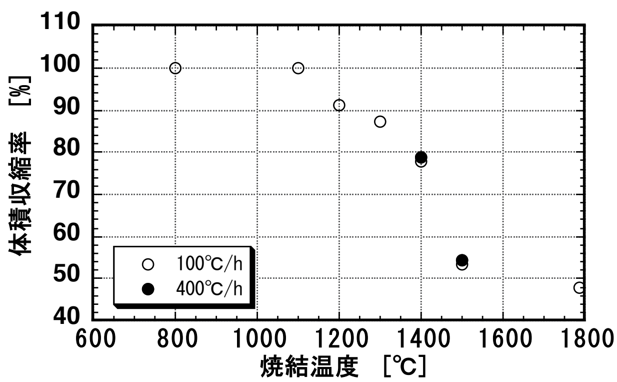


図 2.52　焼結温度に対する焼結体の収縮度の変化

1100 ℃では、あまり粒子の成長が起こっている様子はなかった。1200 ℃、1300 ℃では、粒子同士の癒着が起こって小さな隙間が減り、大きな隙間が増えた。1400 ℃では、さらに粒子同士の癒着が進み、大きな空隙の面積が増加した。さらに焼結温度を上げて 1500 ℃になると、粒子間の隙間が減少し緻密な構造となり、癒着した粒子はグレインに変化していた。しかし、グレインのサイズは小さく 1 μm 以上のものはなかった。

以上の結果より、1100 ℃から 1400 ℃までは、いわゆる焼結過程の初期段階にあたり、粒子同士の癒着が起こり、この癒着部分の面積がしだいに増加する頸部成長が起こっていると思われる。収縮が急激に進んだ 1400 ℃から 1600 ℃までは、中期段階であり、前段階で形成されたチャネル状の空隙がしだいに狭くなり粒子の成長が顕著に起こる。そして、1600 ℃以上は終期段階であり、多面体化した粒子の角の部分や粒内に残った気孔の消滅によってさらに緻密化が進むと思われる。

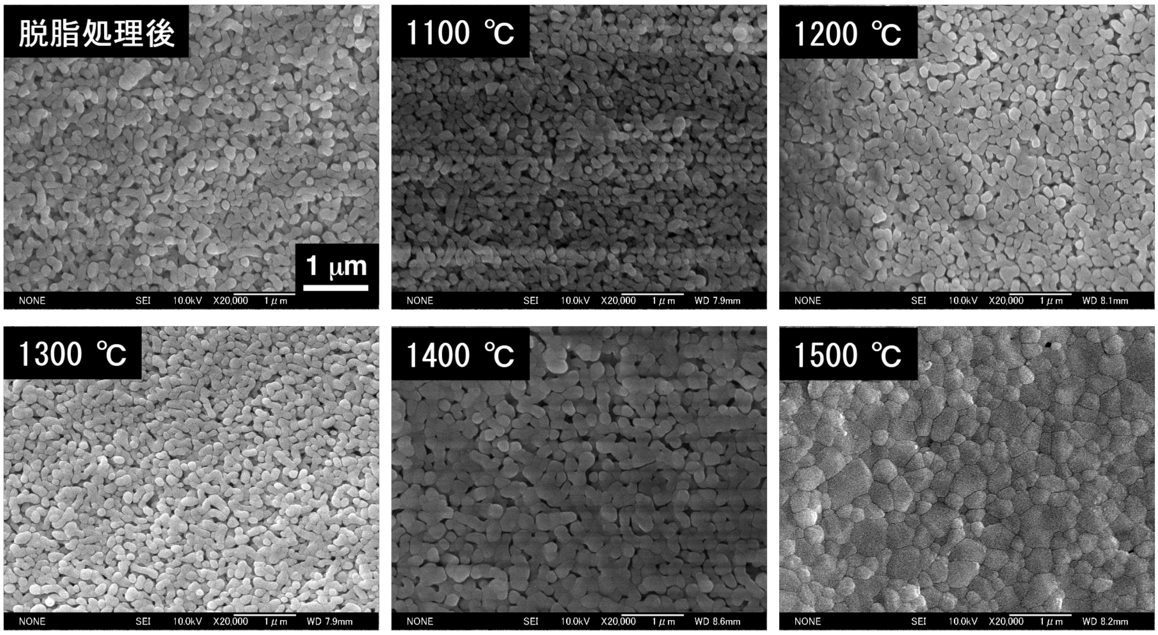


図 2.53　焼結温度による粒子成長の様子（昇温速度 100℃/h）

次に、昇温速度を 400 ℃/h に変化させ、1400 ℃、1500 ℃の温度で焼結を行った。ことき の体積収縮率を図 2.52 に黒丸印（●）でプロットした。また、電子顕微鏡による焼結体表面の粒子の成長を観察結果を図 2.52 に示す。これらの図から明らかなように、1400 ℃、1500 ℃ともに 100 ℃/h の場合と比べて大きな差異は認められなかった。

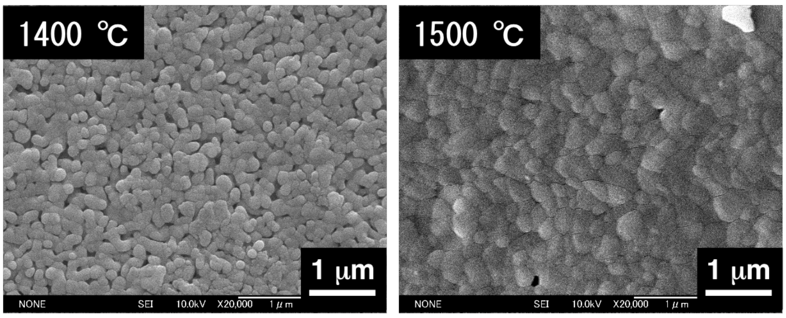


図 2.54　焼結温度による粒子成長の様子（昇温速度 400℃/h）

以上の結果より、焼結の中期段階までは、体積収縮率および粒子の成長は昇温速度に影響されないことが明らかになった。製作時間の短縮、製作コストの低減を考慮すると、少なくとも 1500 ℃までは、400 ℃/h の急速昇温をしても問題はない。

2.8.6.3 昇温速度

焼結終期段階での昇温速度の焼結体に与える影響を検証した。焼結温度を 1750 ℃、焼結保持時間を 20 時間、温度降下は自然温度降下の条件を固定し、室温から 1750℃までの昇温速度を 50℃/h、100℃/h、300℃/h に設定した。上記2.8.6.2の結果から、1500 ℃までは昇温速度の影響を受けないことが明らかにされているため、ここで得られる結果に差異があれば 1500 ℃以降の昇温速度によるものと考えても問題ない。

焼結した 1.0 mol%Ce:YAG セラミックの透過スペクトルを図 2.55 に示す。この図から昇温速度が遅いほど焼結体の透光性が高いことが分かる。この現象を微視的に調べるために、熱アニールした焼結体表面のグレインをレーザー顕微鏡により観察した結果を図 2.56 に示す。50 ℃/h のサンプルの表面に黒い点が多数存在するが、これほど大きな異物が多数存在すれば図 2.57 に示すような高い透過率は得られないことと、研磨傷に沿って直線上に並ぶものがあることより、グレイン観察のための熱アニール以降に表面に付着、もしくは出現したものであると思われる。また、300 ℃/h のサンプルには、小さな黒い点が多数存在していた。これらは、昇温速度が速いために、本来ならば粒界の移動中に境界を通って外に排出される気泡が取り残されたものと考えられる。これらの黒い点を除き 3 枚の写真で特徴的なことは、昇温速度が遅いほどグレインサイズが大きくなっていることである。

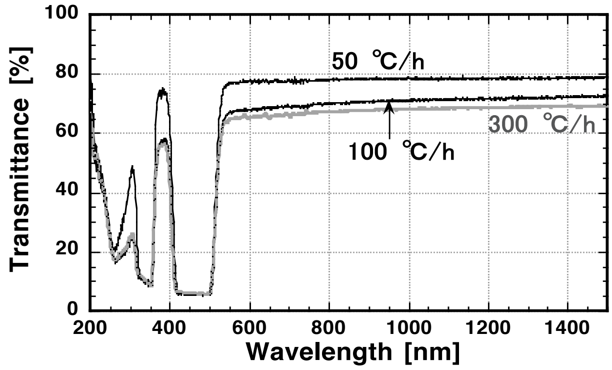


図 2.55　昇温速度を変えて焼結した Ce:YAG セラミックの透過スペクトル

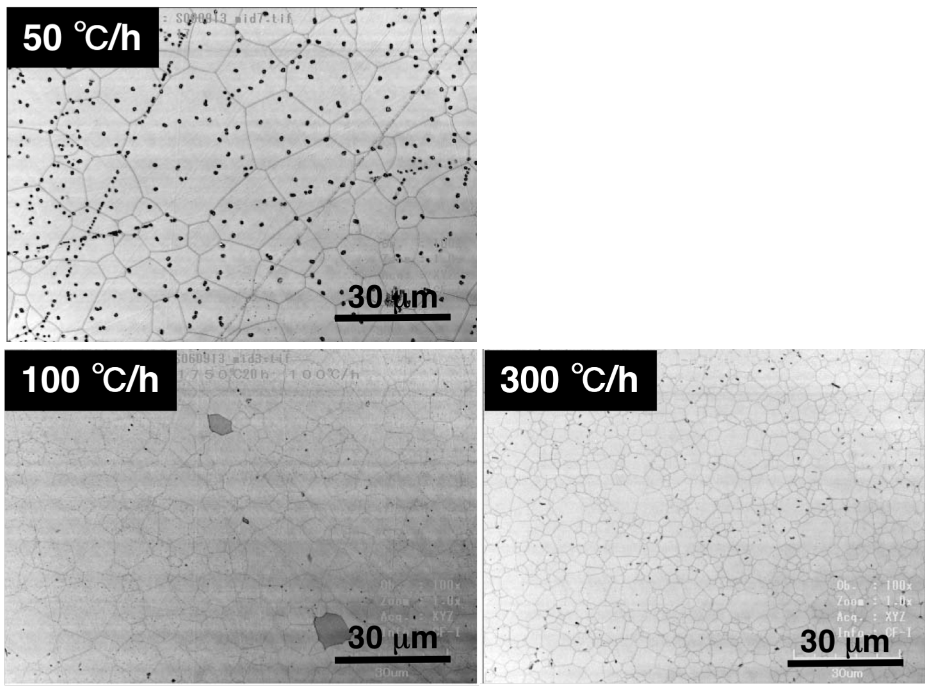


図 2.56　昇温速度を変えて焼結した Ce:YAG セラミックのグレイン

図 2.57(a)に昇温速度に対する 1200 nm における透過率を、(b)に昇温速度に対する焼結したセラミックのグレイン平均サイズをプロットした。これから明らかなように、透過率およびグレインサイズの昇温速度依存性には明確な相関がある。

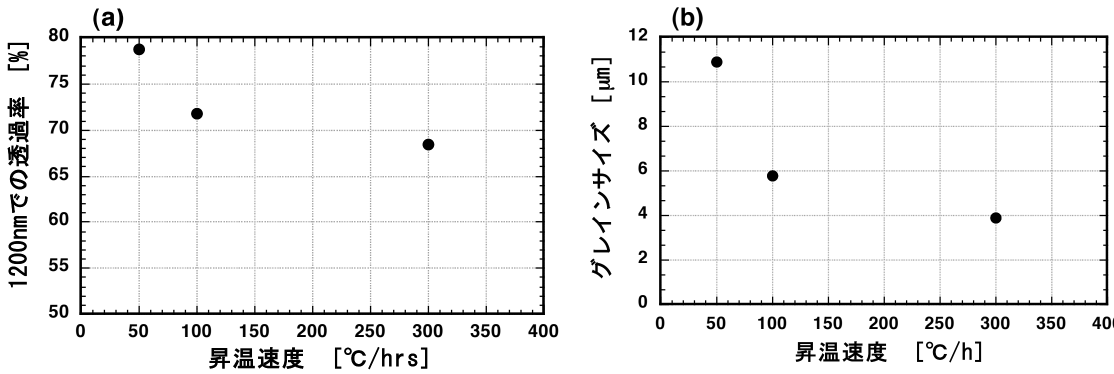


図 2.57　昇温速度に対する 1200 nm における透過率(a)と平均グレインサイズ(b)

2.8.6.4 焼結時間

ここでは、焼結時間（焼結温度 1750 ℃での保持時間）の影響を検証した。なお、焼結時間の影響が出やすいように、透明性がそれほど高くない昇温速度として 100℃/h を選択し、温度降下は自然降下とした。焼結時間は、5 時間、10 時間、20 時間、40 時間であり、サンプルには同じく 1.0 mol%Ce:YAG を用いた。

焼結したセラミックの透過スペクトルは図 2.58 に示すとおりであり、焼結時間が長いほど焼結体の透光性は高かった。フレネル反射損失は YAG の屈折率 n_{1200nm}=1.815 より算出すると両面で 16.1 %であるから、理論限界透過率は 83.9%である。したがって、焼結時間 40 時間において理論限界透過率が得られたことがわかる。40 時間で焼結したサンプルの写真を図 2.59 に示す。

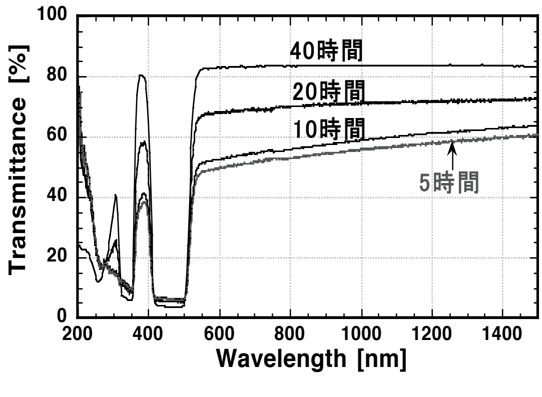


図 2.58　焼結時間を変えて焼結した Ce:YAG セラミックの透過スペクトル

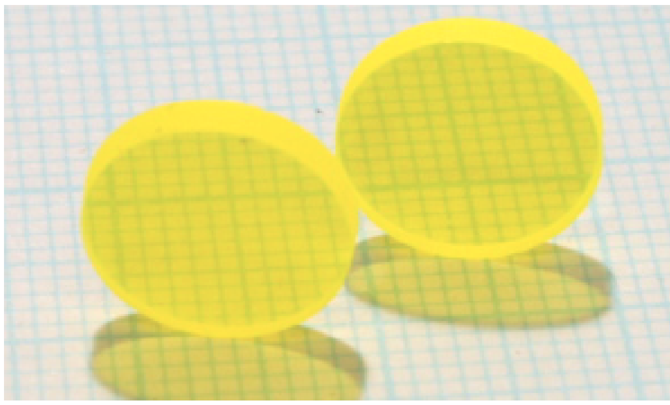


図 2.59　40 時間の焼結で得られた理論透過率に達した 1.0 mol%Ce:YAG セラミック

それぞれのレーザー顕微鏡によるグレイン観察の結果を図 2.60 に示す。グレインサイズは焼結時間とともに大きくなり、40 時間では 10ー30μm に成長している。また、焼結時間 5 時間のサンプルに多数みられる気孔も焼結時間が長くなるにともなって減少し、40 時間ではほとんどの気孔が消滅した。焼結時間の延長はグレインサイズの拡大のみならず、気孔の減少にも大きな効果があることが明らかとなった。

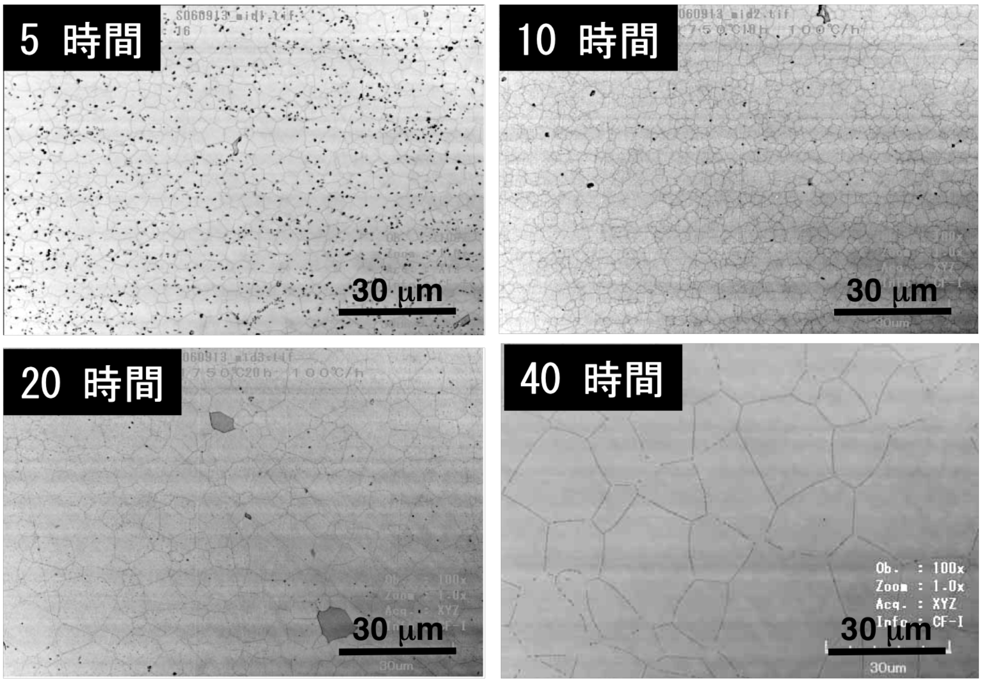


図 2.60　焼結時間を変えて焼結した Ce:YAG セラミックのグレイン

これらの測定結果より、図 2.61(a)に焼結時間に対する 1200 nm における透過率を、同図(b)に焼結時間に対する平均グレインサイズをプロットした。透過率は焼結時間に対して線形に向上し、グレインサイズは 5 時間の場合を除いて同じく焼結時間に対して線形に上昇している。

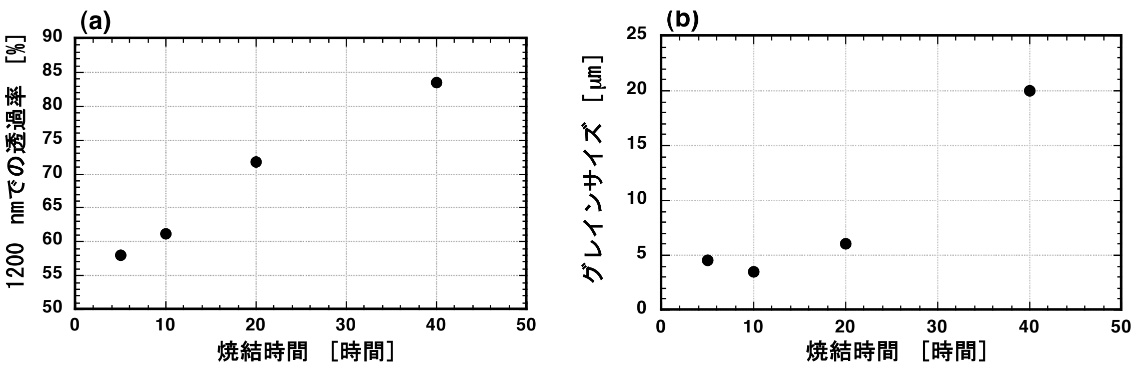


図 2.61　焼結時間に対する 1200 nm における透過率(a)と平均グレインサイズ(b)

2.8.6.5 まとめ

焼結体の収縮率と粒子成長の観察から、焼結過程は３つの段階、すなわち初期段階（1100 ℃ー1400 ℃)、中期段階（1400 ℃ー1600 ℃)、および終期段階（1600 ℃以上）を経ることが推測できる。中期段階までは、体積収縮率、粒子成長ともに昇温速度の影響を受けることがないので、製作時間の短縮、製作コストの削減を考慮し、少なくとも 1500 ℃までは急速昇温をしても問題ないと結論づけられる。

昇温速度および焼結時間を変化させて得られたセラミックについて、グレインサイズと透過率の相

関関係は図 2.62 のようにプロットでき、グレインサイズが大きいほど透光性が高いことが分かった。これは粒界が散乱発生の主な原因になっていることを示唆している。また、プロット点を焼結時間でグループ分けし、昇温速度の遅さを矢印で表してある。焼結時間が短い（5ー10 時間）場合は、昇温速度の影響が顕著には現れるほどには結晶成長が進まず、グレインが小さく気孔が多数残留しているために透光性が悪い。焼結時間が 20 時間のグループでは昇温速度依存性が顕著であり、昇温速度が遅い（結果的に 1500℃ー1750℃の高温の時間が長くなる）とグレインが大きく成長し、透過率が高くなったが気孔の消滅には焼結時間が不足している。焼結時間を 40 時間にまで伸ばすことによって理論透過率 83.9 %に達する焼結体が得られ、グレインが 10ー30 μ m に成長するとともに気孔もほとんど消滅した。このように、高い透光性を得るには焼結時間の延長が効果的であると結論できる。

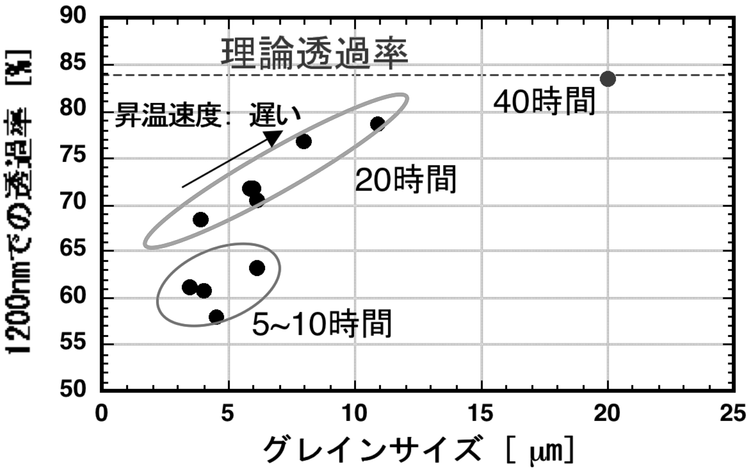


図 2.62　焼結条件によって変化する
セラミックのグレインサイズと透光性の関係

参考文献

[1] G. Zhao, J. Si, X. Xu, J. Xu, H. Song, and Y. Zhou: J. Crystal Growth **252** (2003) 355.

[2]斉藤誠一 ： 人工鉱物討論会 (1983) B20.

[3] H. Hayakawa, M. Umino, H. Mori and Y. Fujii : Jpn. J. Appl. Phys. **24, 8** (1985)L614.

[4] P. Yang, P.Deng, Z. Yin, and Y. Tian: J. Crystal Growth **218** (2000) 87.

[5] C. Belouet: J. Crystal Growth **15** (1972) 188.

[6]北村健二　宮沢靖人　森泰道　木村茂行　樋口幹雄:日本結晶成長学会誌 **10**(1) (1983) 126.

[7]本間茂　宮沢靖人　森泰道:日本結晶成長学会誌 **4**(3) (1977) 89.

[8] R.L.Coble : J. Appl. Phys. **32** (1961) 787.

[9] Z. J. Kiss and R. J. Pressey: Appl. Opt. **5**, (1966) 1474.

[10] C. Greskovich, and K. N. Wood:Am. Ceram. Soc. Bull., 52,5, 473 (1973).

[11] C. A. M. Mulder, and G. de With: Solid State Ionics, 16, 81 (1985).

[12] M. Sekita, H.Haneda, T.Yanagitani, and S.Shirasaki: J. Appl. Phys. 67 (1) January, 453 (1990).

[13] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida: J. Am. Ceram. Soc. 78, 1033 (1995).

[14] T. Taira, A. Ikesue and K. Yoshida: OSA TOPS Vol.19 Advanced Solid State Lasers, 430 (1998).

[15] J. Lu, J. Song, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. Kudryashov: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1048.

[16] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akimiya, and A. A. Kaminskii: J. Alloy. Compounds, 341, 220-225 (2002).

[17] 長倉三郎　井口洋夫　江沢洋　岩村秀　佐藤文隆　久保亮五　編“岩波理化学辞典 第5版” (1998).

[18]中塚晃彦：岩石鉱物科学 **31** (2002) 25-36.

[19] R. D. Shannon : Acta Cryst. **A 32** (1976) 751.

[20]野口哲男、水野正雄：工業化学雑誌 70 (1967) 834.

[21] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, andB. Lent: J. Mater. Sci., **9**[4] (1974) 527.

[22] N. J. Hess, G. D. Maupin, L. A. Chick, D. S. Sunberg, D. E. McCreedy, and T. R. Armstrong: J. Mater. Sci., **29**[7] (1994) 1873.

[23] A. A. Kaminskii : “Laser Crystals” Springer-Verlag (1990)

[24] K. Kitamura, S. Kimura, M. Higuchi, T. Oshikiri, and H. Komatsu: J. Crystal Growth **69** (1984) 537.

[25] A. Sugimoto, Y. Nobe, and K. Yamagishi: J. Crystal Growth **140** (1994) 349.

[26] K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura, and M. Higuchi: J. Crystal Growth 64 (1983) 207.

[27] Qiang Xiao and Jeffrey J. Derby : J. Crystal Growth **139** (1994) 147.

[28] 日本結晶成長学会編、”結晶成長ハンドブック” 共立出版 (1995).

[29] 福田承生 監、”バルク単結晶の最新技術と応用開発” シーエムシー出版 (2006).

[30] K. Kitamura, S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori, and O. Kamada: J. Crystal Growth **62**, 2 (1983) 351.

[31] Roch R. Monchamp: J. Crystal Growth 11,3 (1971) 310.

[32] Roger F Belt, Richard C Puttbach, and Donald A Lepore: J. Crystal Growth **13-14** (1972) 268.

[33]白木健一　桑野泰彦: 日本化学会誌 1978,7 (1978) 940.

[34]柳田博明　編“セラミックの化学”丸善 (1998).

[35]宮内克己、戸田堯三　編、“オプトセラミック”技報堂 (1984).

[36]白崎信一 加藤昭夫 編、“セラミクス材料プロセス” オーム社 (1987).

[37]山口喬 柳田博明　編、“セラミックプロセシング”技報堂 (1987).

[38]掛川一幸 山村博 植松敬三 守吉祐介 門間英毅 松田元秀 著、”機能性セラミック化学” 朝倉書店 (2004)

[39] M.Stockenhuber, H. Mayer, and J. A. Lercher: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 1185.

[40] Hutchins, G. H. Maher and S. D. Ross: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987) 681.

[41]長尾高明: 粉体工学会誌 **16** (1979) 460.

[42] 池末明生 博士論文(1996)

[43] E.B. Slamovich, F.F. Lange: J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 2498.

[44] Yukun Li, Shengming Zhou,, Hui Lin, Xiaorui Hou, Wenjie Li, Hao Teng, Tingting Jia: Journal of Alloys and Compounds **502** (2010) 225.

[45] G. De With: Philips J. Res. **42** (1987) 119.

[46] A. Ikesue, K. Kamata: J. Ceram. Soc. Jpn. **103** (1995) 489.

[47] G. De With, H.J.A. van Dijk: Mater. Res. Bull. **19** (1984) 1669.

[48] J.W. Vrolijk, G.A. Willems, R. Metselaar: J. Eur. Ceram. Soc **6** (1990) 47.

[49] S.K. Mohapatra, F.A. Kroger: J. Am. Ceram. Soc. **60** (1977) 381.

[50] P.J. Jorgensen, J.H. Westbrook: J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 332.

[51] A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshita: J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 1921.

[52] J. Li, Y.S. Wu, Y.B. Pan, W.B. Liu, L.P. Huang, J.K. Guo: Opt. Mater. **31** (2008) 6.

[53] S. Kochawattana, A. Stevenson, S.H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, D. John, V.K. Castillo, G.J. Quarles, G.L. Messing: J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 1527.

[54] S.H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J.Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo: J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 1945.

[55] A.Maitre,C.Salle,R.Boulesteix,J.F.Baumard,Y.Rabinovitch: J.Am.Ceram.Soc. **91** (2008) 406.

[56] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weiland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky: Z. Metallkd. **92** (2001) 1083.

[57] O. Miller, D.E. Rase: J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 653.

[58] I. Yamashita, H. Nagayama, K. Tsukuma: J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 2611.

[59] R. Apetz, M.P.B. van Bruggen, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 480.

[60] R.Boulesteix,A.Maitre,J.F.Baumard,Y.Rabinovitch,C.Salle,S.Weber,M.Kilo: J. Eur. Ceram. Soc. **29** (2009) 2517.

[61] F.R. Boyd, J.L. England, B.T.C. Davis: J. Geophys. Res **69** (1964) 2101.

[62] S. H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing: J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 1945.

[63] K. N. Nassau: *"Synthetic garnets"*, Lapidary Journal, April (1971) 100.

[64] 八木秀喜 博士論文 (2006)

[65] Y. Taeg, S. Fujino, and K. Morinaga Science and Technology of Advanced Mterials, **3** (2002) 297.

[66] J. Frenkel: J. Phys. U.S.S.R., **9** (1945), 392.

[67] G. G. Kuczynski: Trans. AIME, **185** (1949), 169.

[68] R. L. Coble: J. Am. Cer. Soc., **41** (1958), 55.

[69] H. Ichinose and G. G. Kuczynski: Acta Met., **10** (1962), 209.

[70] 八木秀喜、山崎裕生、久保仁高、「純度アルミナセラミックス及びその製造方法」：特許出願 2000-4744.

[71] 八木秀喜、柳谷高公、「透光性酸化スカンジウム焼結体及びその製造方法」：特許出願 2001-320813.

[72] 柳谷高公、山崎裕生、八木秀喜、鎌倉高広、「透光性酸化マグネシウム焼結体及びその製造方法」：特許出願 2006-78790.

[73] 八木秀喜、柳谷高公、「透光性希土類酸化物焼結体及びその製造方法」：特許出願 2002-180701.

[74] N. E. Topp: 希土類元素の化学　(1974)　化学同人

[75] 松本和子: 希土類元素の化学　(2008)　朝倉書店

[76] 鈴木康雄: 希土類の話　(1998)　裳華房

[77] Y. Suzuki, T. Nagayama, M. Sekine, A. Mizuno and K. Yamaguchi: J. Less-Common Metals, **126** (1986) 351.

[78] T. Moeller, H. E. Kremers: J. Phys. Chem., **48** (1944) 395.

[79] T. Moeller,: J. Phys. Chem., **50** (1946) 242.

[80] T. Moeller, N. Fogel; J. Amer. Chem. Soc., **73** (1951) 4481.

[81] G. Biedermann, L. Ciavatta,: Acta. Chem. Scand., **15** (1961) 1347.

[82] スラリーの安定化技術と調整事例： (2008) 東京・情報機構

[83] K. Kandori, T. Shigetomi and T. Ishikawa: Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects, **232** (2004) 19.

[84] Yukun Li, Shengming Zhou, Hui Lin, Xiaorui Hou, Wenjie Li, Hao Teng, Tingting Jia: J. Alloys Compd. **502** (2010) 225.

[85] Tadao Sugimoto, Mohammad M. Khan and Atsushi Muramatsu: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **70** (1993) 167.

[86] 冨田恒之、小林亮、垣花眞人：未来科学 **5** (2005) 37.

[87] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #33-0040.

[88] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #14-0475.

[89] 柳谷高公、八木秀喜、山崎裕生「イットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法」：特許出願平8-274165.

[90] Y.Q.Jia, J.Solid State Chem., **95**(1991)184.

第3章 希土類元素添加 YAG セラミックの製作

3.1 はじめに

本章では、第２章で得られた透光性セラミック YAG の製作条件や焼結温度によるグレイン成長に関する考察をもとに、２種類の希土類元素添加 YAG セラミックのレーザー材料について検討を行った。１つは、低熱負荷が特長であり将来の高出力レーザー用媒質として期待されるイットリビウム（Yb）添加 YAG（Yb:YAG）セラミックであり、2 つ目はレーザー発振器や増幅器構成に多様性をもたらす無添加 YAG と希土類元素添加 YAG を接合したコンポジットセラミックである。

Yb:YAG は、高出力レーザー用媒質として、Nd 系材料に代わるものとして有望である。YAG 中へ希土類元素を添加する場合、活性イオンごとにそのイオン半径や価数安定性などの性質は様々であり、セラミック製作の条件に影響を及ぼす。そのため、Yb 添加に特有な YAG セラミック製作条件を明らかにする必要があるが、Nd:YAG セラミックに比べて開発の歴史が浅いこともあり、Yb^{2+}と Yb^{3+}の価数制御や高濃度添加における特性など明らかにすべき点が多い。

一方、コンポジットセラミックについては、高濃度の希土類元素を添加した薄型レーザー媒質を無添加セラミックと接合することによって効率的な冷却を可能とするなど、レーザー特性の改善に有用である [1, 2]。薄型の高濃度希土類元素添加セラミックの機械的支持層として無添加セラミックを接合したもの、寄生発振抑制用吸収体として異なるイオンをド添加したセラミックの接合[3]など、その他、多数のコンポジット YAG セラミックを用いたレーザー実験が報告されている[4-12]。また、コンポジット技術を用いて、一度の焼結では不可能な大型の（特に分厚い）セラミックの製作も可能である。これらのコンポジット技術は、従来から行われているガラスや単結晶など光学材料のオプティカルコンタクト法[13, 14]とは異なり、レーザー媒体のように熱的歪みがかかる場合でも剥離しないような強固な接合である。強固な接合を実現するための熱処理によって、接合境界でのイオン拡散距離が長く数μm－数十μm であることも特長のひとつである。しかし、コンポジット技術の幅広い応用を可能とするためにも、接合境界でのイオン拡散距離を数μm から数十μm の広範囲にわたって制御可能である事が望ましく、それによって界面でのイオン拡散を制御した濃度傾斜材料や種類の異なる材料を接合するヘテロコンポジットなどの新しい接合材料の開発が期待できる。そのためには、接合界面での物理現象を明らかにすることが必要である。本研究では、接合境界でのイオン拡散距離が短い（サブμm）と考えられる Ar 高速原子ビーム（Ar-FAB）によるドライエッチング法[15, 16]を用いて、無添加 YAG と Nd:YAG の接合試験を行い界面の評価を行った。

3.2 Yb:YAG セラミック

3.2.1 エネルギー準位

Yb:YAG のレーザー材料としての特性を従来から一般的に用いられてきた Nd:YAG と比較する。Nd^{3+}イオンは、$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$の吸収遷移(808 nm)と $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$のレーザー遷移(1064 nm)による 4 準位系であり（図 3.1(a)）、これらのエネルギー準位構造は複雑で励起状態吸収(ESA: Excited-State Absorption)が存在するため励起効率が下がる。一方、Yb^{3+}イオンのエネルギー準位構造は、基底状態 $^2F_{7/2}$と励起

状態 $^2F_{5/2}$ のみで構成されているため（図 3.1(b)）、ESA、エネルギー移動アップコンバージョン及びクロス緩和などの複雑な過程を原理的には無視することができる。それぞれの準位には結晶場により $^2F_{7/2}$ 準位に４つ、シュタルク分裂により $^2F_{5/2}$ 準位に３つの副準位があり、この副準位によりレーザー動作が行われる。しかし、室温では、常に $^2F_{7/2}$ 準位内のレーザー下準位となる副準位すべてに熱的に励起された原子が分布し、Yb^{3+} イオンは準 3 準位系と呼ばれる。そのために反転分布が形成されにくく、またレーザー下準位の原子分布によりレーザー光の再吸収が生じ、利得

が著しく低下してしまう。そのため、発振にはレーザー下準位に分布している原子を上準位へ励起し吸収飽和を起こさせる必要があり、4 準位レーザーに比べて、強い励起密度が必要である。

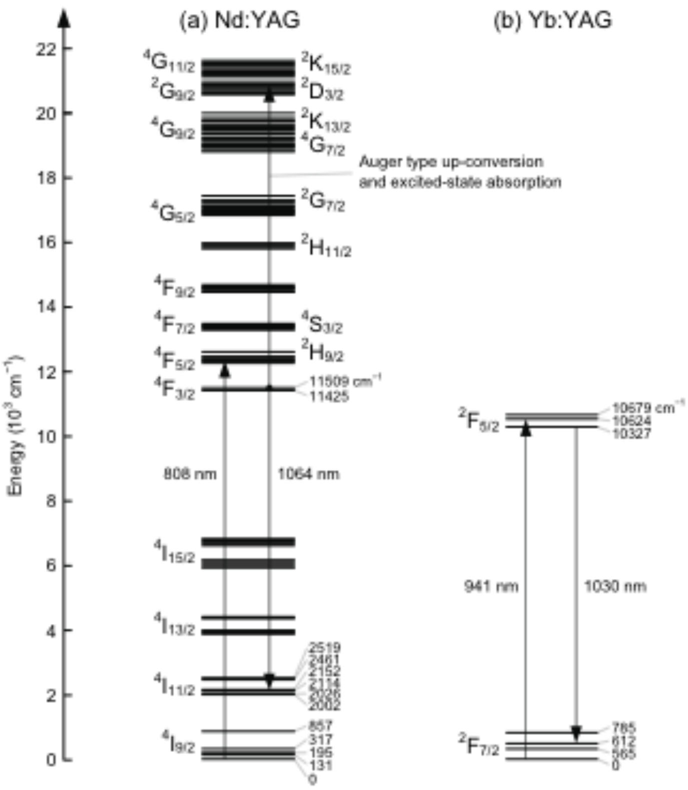


図 3.1　Nd:YAG と Yb:YAG のエネルギー準位図 [17]

しかし、図 3.2 に示すように 100 K 以下に冷却することにより、$^2F_{7/2}$ 準位内の高エネルギー側において複数の副準位分布数が減少し、吸収飽和が不要となる。また、エネルギーレベル的には 4 準位レーザーと同等となり励起条件の緩和、利得の向上が期待できる。さらに、YAG 結晶の熱伝導率は温度 70K の低温では 103 mW/K であり、室温時の 13 mW/K に比べて 1 桁近く向上するという利点も得られる[18-21]。

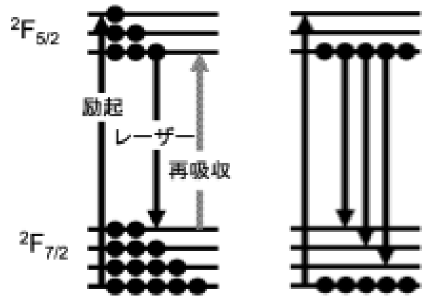


図 3.2　Yb 系固体材料のエネルギー準位と温度による原子分布の変化

3.2.2 吸収、発光特性

室温での 25 mol%Yb:YAG セラミックと 0.7 mol%Nd:YAG セラミック、および冷却時（<100 K）の 25 mol%Yb:YAG セラミックの吸収、発光特性を表 3.1 に示す。

表 3.1　Yb:YAG、冷却 Yb:YAG、Nd:YAG の吸収、発光特性 [22,23]

		25 mol%Yb:YAG		0.7 mol%Nd:YAG
		室温	<100K	室温
励起ピーク波長	nm	941	941	808
吸収幅	nm	>10	>10	~1
蛍光ピーク波長	nm	1030.5	1029.4	1064
蛍光幅	nm	~10	1.3	0.45
誘導放出断面積	cm^2	0.22×10^{-19}	1.5×10^{-19}	2.8×10^{-19}
蛍光寿命	ms	(1.2)	0.8	0.23

室温での Yb:YAG の誘導放出断面積は 0.22×10^{-19} cm^2 であるが、冷却によって 1.5×10^{-19} cm^2 になり、Nd:YAG の誘導放出断面積 2.8×10^{-19} cm^2 と同等になる。吸収、蛍光スペクトルピーク波長から Yb:YAG の量子欠損は 9%であり、Nd:YAG の 24%に比べて 1/3 近くに減少する。さらに、励起状態吸収がないために原子量子効率が高く、高効率なレーザー発振が可能である。これに付随して、熱発生量は Nd:YAG に比べて 1/3～1/4 と小さくなり、レーザー媒質内に蓄積される熱が少ないため、Nd:YAG では問題とされる熱レンズや熱複屈折（偏光解消損失）が軽減される。また、熱として失われるエネルギーが少ないことは、高効率動作の可能性を示している。しかし、励起波長と蛍光波長が広い波長域にわたって重なっているため、レーザー下準位からの再吸収が問題となる。図 3.3 に 295 K と 77 K における吸収、蛍光スペクトルを示す。295 K で存在する蛍光ピーク波長での再吸収は 77 K に冷却することによって大幅に低減できることがわかる。また、誘導放出断面積はピーク値で 7 倍に増加し、飽和フルーエンスも低減されることから高効率なエネルギー引き出し動作が期待できる[24]。

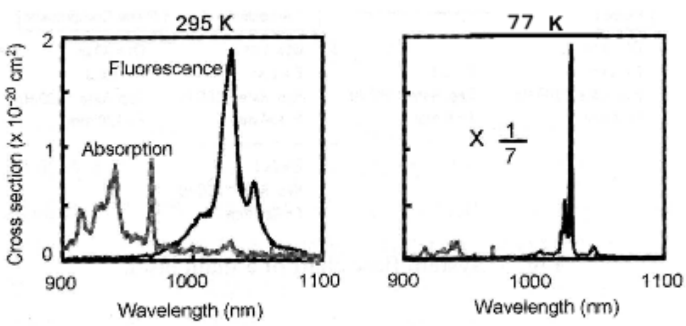


図 3.3　295 K と 77 K にける Yb:YAG の吸収、蛍光スペクトル

スペクトル幅に関しても、Yb:YAG の蛍光スペクトルは 10 nm 程度と広いためにサブ ps の超短パルス光の発生・増幅が可能である。一方、941 nm の吸収帯は冷却によって若干狭くなるが、励起用半導体レーザー（InGaAs：940nm）の発振スペクトル幅の個体差、温度、出力パワーなどによる波長のシフトに比べて十分に広い吸収スペクトル幅を持つため、効率よく励起することができる。Yb:YAG の蛍光寿命は室温では一部の蛍光が再吸収されるため見かけの寿命は 1.2 ms と長くなる[25]。冷却する

ことによって本来の寿命 0.8 ms になるが[19]、Nd:YAG に比べて 3 倍程度長いためにエネルギー蓄積の点で有利であり、高出力パルス増幅にとって利点となる。

その他、Yb:YAG 結晶では Yb^{3+}（1.02Å）と母材の YAG の Y^{3+}のイオン半径（0.99Å）が近いために[26]、Yb^{3+}イオンを高濃度に添加しても、濃度消光が起こり難い。そのため、高濃度添加が可能であり増幅器のコンパクト化につながる。

3.2.3 10 mol%Yb:YAG セラミックの製作

Yb^{3+}ドープ量が 10 mol%の Yb:YAG セラミックの製作を行った。2 章で述べた共沈法によって前駆体を合成した。まず、Yb^{3+}イオンが Al^{3+}、Y^{3+}と同じ pH 領域で加水分解するかどうかを確かめるために、Yb^{3+}イオンの加水分解 pH 値を測定した。その結果を図 3.4 に示す。Yb^{3+}イオンの加水分解 pH 値は Y^{3+}のイオンのそれ（図 2.17）とほとんど等しく、Al^{3+}、Y^{3+}混合水溶液に添加し加水分解が可能であることが確認できた。

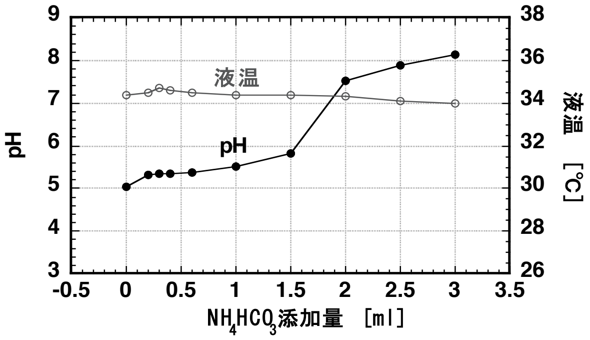


図 3.4　Yb^{3+}イオンの加水分解 pH 曲線

Al^{3+}、Y^{3+}混合水溶液に化学量論比に従って、Yb^{3+}濃度が Y^{3+}に対して 10 mol%になるように添加した。25 g の Yb:YAG 粉体が得られるように、全イオン量が 0.35 mol/ℓの溶液を準備した。沈殿助剤 $((HN_4)_2SO_4)$は、0.7 mol/ g・YAG の割合で加えた。2.5 mol/ℓの沈殿剤 NH_4HCO_3 水溶液を 5 mℓ/min の速度で溶液の pH 値が 6.2 になるまで（480 mℓ）滴下し、3 日間撹拌した。その間の液度は 35 ℃に制御した。その後、沈殿の水洗いを行い乾燥、一次焼結を行った。一次焼結は、1200 ℃で 2 時間、昇温速度 100 ℃/h で行った。得られた YAG 粉体の X 線回折パターンを図 3.5 に示す。主な回折パターンは、●で示した YAG 結晶の回折パターン[27]と一致したが、▼で示した位置には、同素体である YAM（$Y_4Al_2O_9$）の回折ピーク[28]が微弱ではあるが認められた。図 2.35 に示したように YAM は結晶化が進めば消失するもので化学量論比のズレによって出現したものではない。

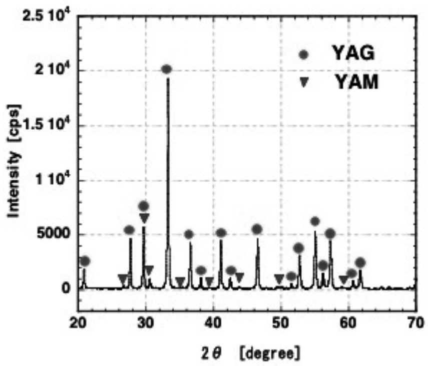


図 3.5　10 mol%Yb:YAG 粉体の X 線回折パターン

得られた YAG 粉体を用いてスラリーを製作した。YAG 粉体と YAG 粉体に対して 2.0 wt%の分散剤、0.2 w%のコロイダルシリカをエタノールに分散した。スラリー濃度は固形成分 16.7 w%に調整した。そして、湿式ジェットミルを用いてスラリーの凝集解離処理を行った。150 MPa で 20 回処理を行った後の粒子分散状態のレーザー回折／散乱式粒度分布径計を用いた測定結果を図 3.6 に示す。

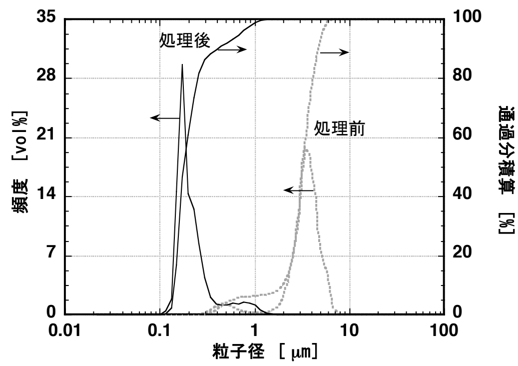


図 3.6　ジェットミルを用いた粒子凝集解離処理の結果

凝集解離処理を行ったスラリーを固形成分 53.3 w%に濃縮し、バインダーと一緒にボールミルに入れ回転数 75 rpm で 1 日処理した。処理後、脱気処理を行ったスラリーを石膏板の上においたゴム型に流し込み、3 日間静置した。ゴム型から外した成形体を脱脂処理した後、焼結を行った。脱脂条件は 500 ℃で 10 時間（昇温速度 100 ℃/h）、焼結条件は 1750 ℃、40 時間（昇温速度 100 ℃/h）真空度 10^{-3} Pa である。焼結体の写真を図 3.7 に示す。焼結は高温、高真空下で行う必要があるため、Yb^{3+}が Yb^{2+}に価数変化し、濃い緑色に着色していた。

図 3.7　真空焼結によって得られた 10 mol%Yb:YAG

3.2.4 Yb イオンの価数制御

本研究における YAG セラミックの焼結は、高温、高真空で行う。酸化物である YAG では還元反応が起こり、結晶内に酸素欠陥を生じ、酸素欠陥は添加元素である Yb イオンの価数変化、すなわち 3 価から 2 価への変化でチャージバランスをとる。Yb^{2+}は図 3.8 に示すように 4f5d 軌道に縮重したエネルギー準位を持つため、図 3.9 の透過スペクトルに見られるように可視域にブロードな吸収を持つ。また、スペクトルには Yb^{3+}の吸収も見られるため、全ての Yb イオンが 2 価に変化してしまったわけではなく、Yb^{3+}と Yb^{2+}の混在状態であることが分かる。Yb^{3+}と Yb^{2+}が混在すると、図 3.8 に示すように 2 個の励起状態 Yb^{3+}から 1 個の非励起状態 Yb^{2+}に共同エネルギー移動（Cooperative energy transfer）がおこるため、Yb^{3+}の強い消光が起こる[29]。そのため、Yb^{2+}を Yb^{3+}に戻す必要がある。

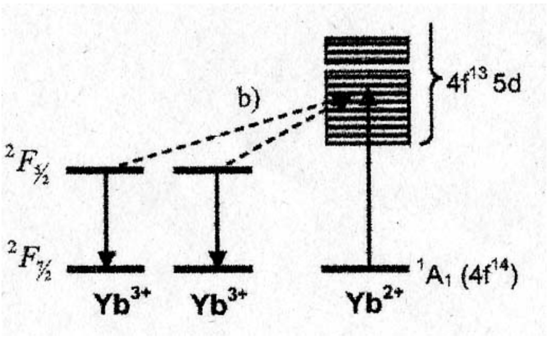


図 3.8　Yb^{3+}と Yb^{2+}間のエネルギー移動

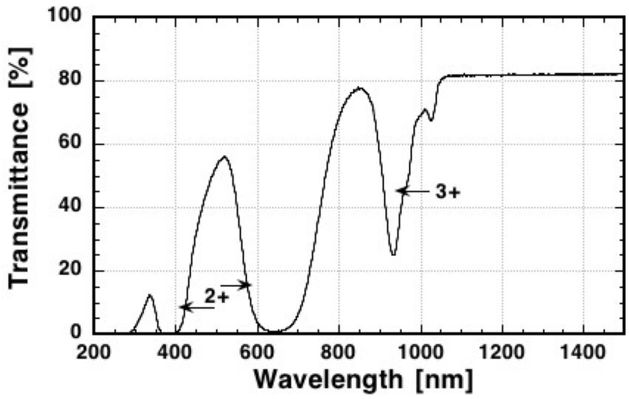


図 3.9　Yb^{2+}が生じた Yb:YAG の透過スペクトル

Yb^{3+}に価数を戻すためには、大気中での熱アニールにより酸化することが効果的である。熱アニールの効果は、温度と時間の関数であることは容易に予測できるが、必要以上に高温（1450℃）にすると、価数は 3 価に戻って無色にはなるが透光性が低下した。熱アニール後に透光性が低下したセラミックの透過スペクトルを図 3.10 に示す。図中の灰色の線は熱アニール前の透過スペクトル（図 3.9）であり、破線は波長 1100nm での透過率を基準として Yb^{2+}が無い場合の透過スペクトルを予測したものである。Yb:YAG では、価数が 3 価に戻れば、800 nm 以下の波長領域には吸収はなく、図 3.10 に破線で示したように 800 nm 以下で紫外吸収端の影響を受ける 400 nm 辺りまでは、熱アニール前の Yb:YAG の波長 1100 nm 以上の透過率に等しいはずでる。しかし、矢印（↓）で示したように透過率が 7~8%低下した。

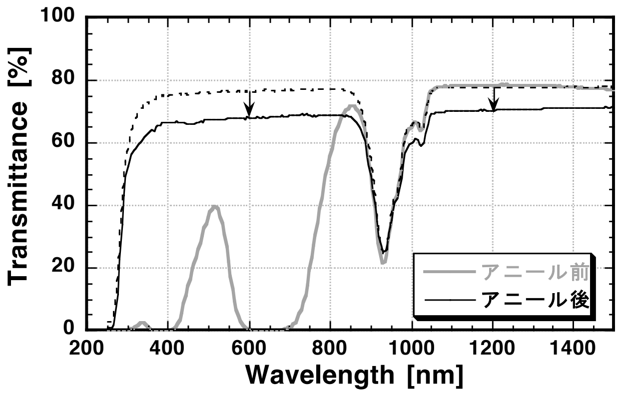


図 3.10　熱アニールによって透光性が低下した
Yb:YAG セラミックの透過スペクトル

熱アニールによって透過率が低下した原因は検討中であるが、セラミックの透光性を下げることなく Yb イオンの価数を 3 価に戻すためには、熱アニールの最適条件を詳細に調べる必要がある。

実験は、図 3.7 に示したセラミックと同じロットで製作、焼結されたサンプルを大気中で表 3.2 に示す温度、時間の組み合わせでアニールし、吸収スペクトルを測定するとともに 941 nm 光によって励起した 1030 nm における蛍光強度を蛍光分光器を用いて測定した。熱アニール後の写真を図 3.11 に示す。熱アニールが不十分（1250℃、20 時間）であると、セラミックの中央に緑色の部分が残り、目視でも Yb^{2+}が存在すると判断できた。

表 3.2　熱アニール条件

		時間 [h]		
		10	20	30
温度 [℃]	1250		#1	#2
	1350		#3	#4
	1400	#5	#6	
	1450	#7		

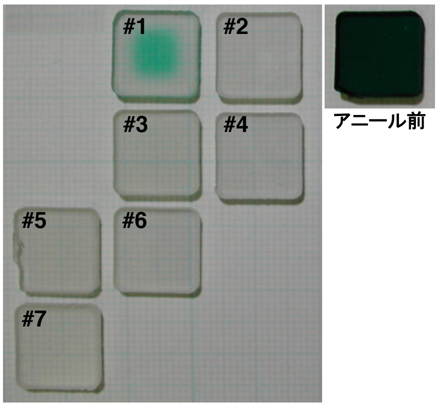


図 3.11　条件の異なる熱アニール後のセラミック

図 3.12 に吸収スペクトルの熱アニール温度依存性と熱アニール時間依存性を示す。吸収スペクトルは入射光側に 5 mm のマスクをかけて、サンプルの中央部分を測定した。熱アニール温度が高くなるほど、また熱アニール時間が長くなるほど、Yb^{2+}の吸収が減っている。Yb^{2+}量の尺度として Yb^{2+}の吸収ピーク波長 620 nm での吸光度を、透光性の尺度として Yb:YAG の発振波長である 1030 nm での吸光度をそれぞれ無添加 YAG の値との差を表 3.3 にまとめて示した。サンプルの厚みは、全て 2.5 mm である。また、1030 nm における蛍光強度も一緒に示した。

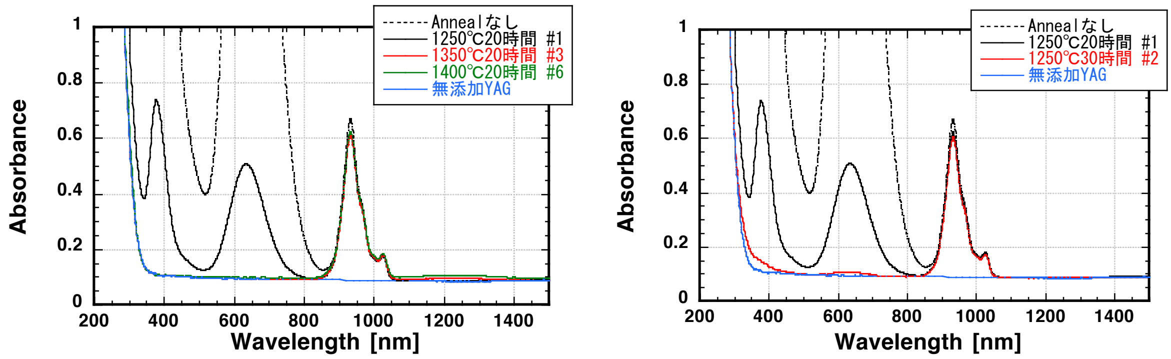


図 3.12　熱アニール条件による吸収スペクトルの変化
（左：温度依存性、右：時間依存性）

表 3.3　熱アニール条件による吸収と蛍光強度の変化

		Anneal なし	1250℃ 20時間 #1	1250℃ 30時間 #2	1350℃ 20時間 #3	1350℃ 30時間 #4	1400℃ 10時間 #5	1400℃ 20時間 #6	1450℃ 10時間 #7
無添加YAGとの吸光度差	@1030	0.082	0.078	0.075	**0.080**	0.087	0.080	0.087	0.085
	@620	3.27	0.398	0.014	**0**	0.007	0.101	0.006	0.004
蛍光強度 1030nm @941nm [a.u.]		2.1	19.2	21.0	**22.0**	20.2	20.4	20.5	20.0

表 3.3 より、1350℃では、20 時間で 620nm の吸収は殆ど無く、1030 nm の吸収も増加しておらず、また蛍光強度は上記の熱アニール条件の中で最高値 (22.0) を示すことが分かる。これに対して、1250℃では 30 時間処理しても 620 nm の吸収が残り、蛍光強度も最高値に達しなかった。しかし、熱アニー

ル温度が高ければ良いというわけではなく、1350℃の場合 30 時間にすると 620 nm の吸収には変化がなったが、1030 nm の吸収が増加し、それとともに蛍光強度は弱くなった。さらに温度を上げて 1400℃とすると、熱アニール時間が長くなるにつれて 620 nm の吸収は殆ど無くなるが、1030 nm の吸収が増え、結果として 10 時間、20 時間いずれも蛍光強度は 20 程度であった。1450℃も同様に Yb^{2+}に起因する吸収の減少には効果的であるものの、1030 nm の吸収と蛍光強度は良好ではない。結論として、2 価になった Yb イオンを 3 価に戻す熱アニールは、1350℃、20 時間が最適条件である。この最適条件は、セラミックの大きさ、Yb イオンの添加量によって変化すると予測されるため、今後それらに関しても検討してゆく必要がある。

3.2.5 10 mol%Yb:YAG の特性評価

1350℃、20 時間で熱アニールした 10 mol%Yb:YAG セラミックの室温での光学特性を調べた。熱アニール前後の写真と透過スペクトルをそれぞれ図 3.13 と図 3.14 に示す。図 3.14 から明らかなように、透光性を低下させることなく Yb^{2+}を Yb^{3+}に酸化することに成功した。

図 3.13　熱アニール前（左）と後（右）の Yb:YAG セラミック
10.4 mm$^{\phi}$ × 2.2 mm^{t}

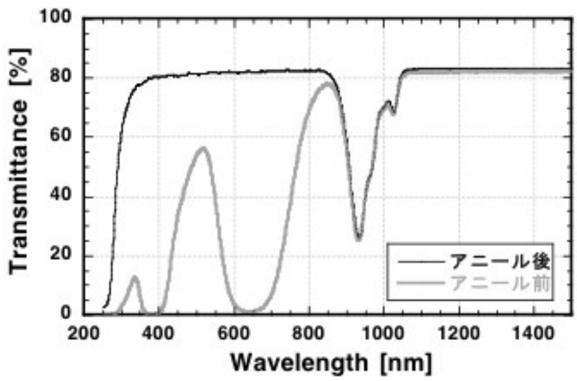


図 3.14　熱アニール前と後の Yb:YAG セラミックの透過スペクトル

次に、941 nm 光で励起した場合の蛍光スペクトルと 1030 nm 蛍光の励起スペクトルを Yb:YAG 結晶（Scientific Materials Corp.: ϕ10.0 × 2.3 mm）と比較して図 3.15 に示す。蛍光スペクトルと励起スペクトルは結晶とセラミックではよく一致しており、異なるところがほとんどなかった。このセラミックを約 77 K に冷却し発振実験を行ったところ、レーザー動作の確認ができた。

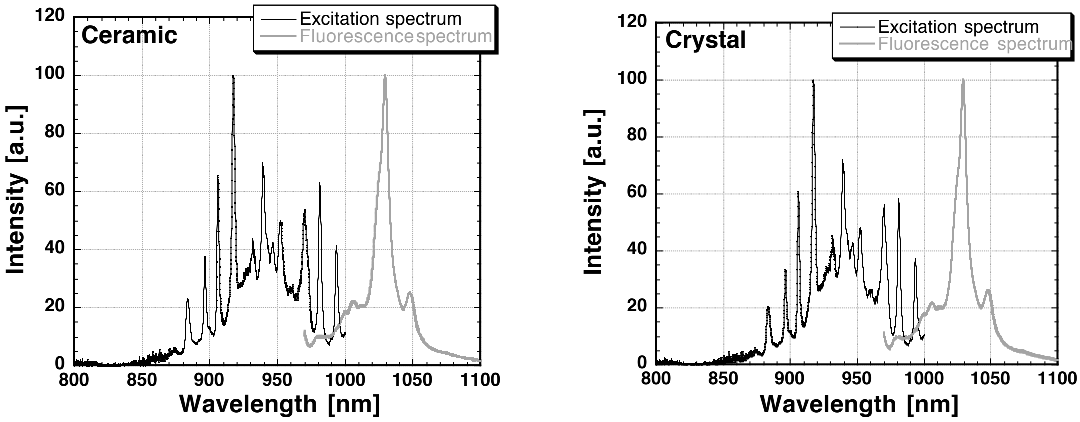


図 3.15　Yb:YAG セラミック（左）と Yb:YAG 結晶（右）の蛍光・励起スペクトル

3.2.6　高濃度ドープ Yb:YAG セラミックの特性評価

3.2.3 項に示した条件で Yb ドープ量が 20 mol%の Yb:YAG セラミックを製作した。比較のため 5 mol%、10 mol%のものも製作した。得られたセラミックの写真を図 3.16 に示す。

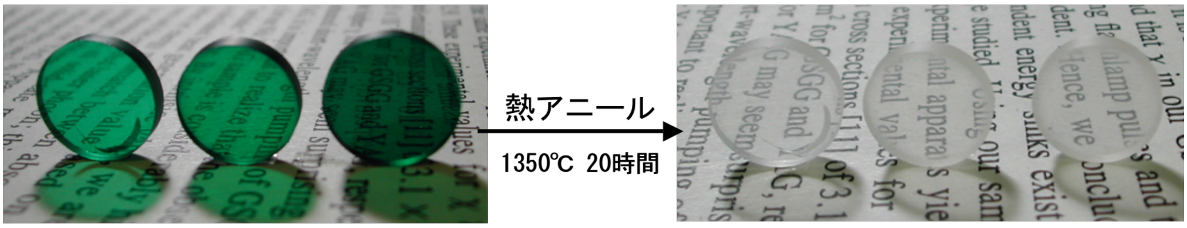


図 3.16　Yb:YAG セラミック
熱アニール前後ともに左から 5 mol%、10 mol%、20 mol%

製作したセラミック中に Yb イオンが所望の濃度でドープされているかを調べた。Yb:YAG を高圧分解装置で特級リン酸（濃度 85.0 %以上：キシダ化学株式会社）に溶解し、ICP 発光分析装置で Y イオンと Yb イオンの濃度を測定した。

ICP 発光分析の結果より、セラミック中の Y イオンに対する Yb イオンのモル濃度比を求め、材料粉体合成時に調整した Y イオンに対する Yb イオンのモル濃度比である 5 mol%、10 mol%、20 mol%と比較し、分配係数を求めた。分配係数は、以下のように定義した。

分配係数 ＝ セラミック中の Yb モル濃度比 ／ 合成調整時の Yb モル濃度比

ICP 発光分析の試料前処理条件、測定結果、分配係数算出結果を表 3.4 にまとめて示す。いずれの濃度の場合も、分配係数のズレは 1 %以下であり、合成時に調整した Yb イオンは、合成時の流出や焼結中の昇華などがなく、すべてセラミック中にドープされたと判断できる。

表 3.4　ICP 発光分析の試料前処理条件、測定結果と偏析係数の算出結果

	サンプル濃度 mg/10 mℓH_3PO_4	熱分解条件	ICP測定結果 ppm		モル濃度換算 mol		Yb 分配係数
			Y	Yb	Y	Yb	
5 mol%	35.3	200℃ 24h	5.834	0.604	0.0656	0.00349	1.0098
10 mol%	33.8	200℃ 24h	5.571	1.204	0.0621	0.00696	1.0083
20 mol%	34.4	200℃ 24h	5.798	2.846	0.0652	0.01645	1.0069

次に、20 mol%Yb:YAG について、粒界内での Yb イオンの偏析の有無を SEM-EDX によって調べた。添加元素の偏析は、Ce:YAG では粒界に Ce イオンが分配するという報告がある[30]。測定サンプルは、帯電防止のため、約 15 nm の厚さで Pt をコートし、加速電圧 22 kV、エミッション電流 10 mA、照射電流 3×10^{-9} A の条件で測定した。また、Yb の特性 X 線の最強線は Mα（1.521 keV）であるが Al イオンの最強線 Kα（1.486 keV）との分離が不可能なため、Yb は Lα 線（7.414 keV）を用いて分析した。Yb 元素マッピングの結果を図 3.17 に示す。不均一な分布を示す部分はなく、Yb イオンは、20 mol%

と高濃度であっても均一に分布していることがわかった。

測定の分解能に関して、X 線の発生の深さを Castaing の式 (3.1)で検討した。X 線の発生の深さ Z_m [μm]は与えられる。

$$Z_{\mathrm{m}} = 0.033\left(E_0^{1.7} - E_{\mathrm{C}}^{1.7}\right)\frac{A}{\rho Z} \qquad (3.1)$$

E_C は元素の特性 X 線を発生するために必要な臨界励起電圧 [kV]、E_0 は電子の加速電圧 [kV]、A は平均原子量、Z は平均原子番号、ρ は平均密度 [g/cm^3]を表す。Z_m はおよそ 2.0μm と見積もられ、X 線発生の広がりも同程度で、粒界サイズが 30 μm 程度あるため、分解能は充分であると考えられる。

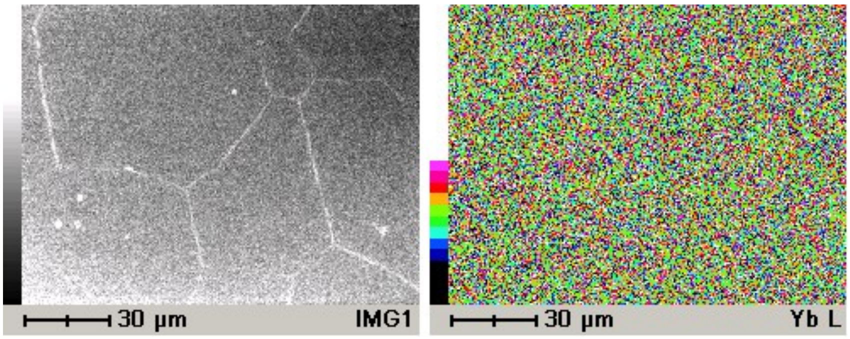


図 3.17　20 mol%Yb:YAG 粒界内の SEM-EDX による Yb 元素マッピング

3.3 Nd:YAG と無添加 YAG の接合セラミック

3.3.1 光学材料の接合技術

ガラスや単結晶などの光学材料の接合は、従来よりオプティカルコンタクト法によって行われてきた[13 14]。オプティカルコンタクト法は、光学部材の精密研磨された面同士を、接着剤等の媒体を介さず直接に圧着して接合する方法である。内部に存在する分子は周りの分子と引合い安定しているが、精密研磨された表面上の分子は、表面上に引合う力が作用していないため活性面になる。活性化された表面に存在する分子を互いにコンタクトすると、表面の分子に相互作用が働き内部の分子のように安定した状態になる。オプティカルコンタクト製品は、接着剤等の媒体を介さないため、接着剤が透過しない紫外域及び赤外域で使用する光学素子やレーザー光を利用する分析装置などで広く利用されている。しかし、基板表面の分子間力により接合されているため、強度には限界があり物理的、熱的な外力が加わると剥離する場合がある。そのため、熱的外力のかかる高出力レーザー媒体などへの適用は困難である。

オプティカルコンタクト法における強度に対する問題を解決する方法として直接接合法が開発された[31-33]。この直接接合法では，活性化した接合表面同士を常温で重ね合わせて、加熱処理し強固な結合にする。表面の活性化の方法には、化学処理によって表面を親水化する方法やイオンビームやプラズマなどによるスパッタエッチングによって表面の原子の結合手を活性化させる法がある。Si (silicon)、GaAs (gallium arsenide)、InP (indium phosphide) などの半導体同種およびこれら相互の異種材

料、単結晶酸化物、金属、また異種材料接合としては金属／セラミクス等の接合が行われている。

3.3.2 既存の YAG セラミック接合技術

報告されている YAG セラミックの接合は[34-39]、大きく分けると図 3.18 に示す 2 通りである。製法 1 は、液相法で製作した焼結体を張り合わせ焼結する方法である[34]。用いる焼結体は 1400 ℃で真空焼結し相対密度が理論密度の 85ー90 %程度のもで、接合面をλ/10（λ=633 nm）平面度で研磨し張り合わせる。その後、通常のセラミック焼結と同じ条件で焼結する。接合面の粒子が成長し一体化されるため、既存の低温拡散接合によるものと比較してその接合強度は高く、接合による光学特性の劣化はない。また、焼結接合時のイオン拡散は、Nd:YAG と無添加 YAG の接合セラミックでは、Nd^{3+} イオンの無添加 YAG への拡散距離は 17.7 μm であり、単結晶の拡散接合品と比較して約 5 倍の拡散距離をとることが報告されている[34]。

一方、製法 2 は、固相法によるコンポジット技術であり、接合の範疇からは少し外れるものである[35]。コンポジットする材料粉体をそれぞれニュートンプレス機で加圧成形し、それらを重ねて冷間静水圧加圧装置（CIP）で加圧成形する。その後は、通常のセラミック焼結と同じ条件で焼結する。この方法では、濃度の異なる Nd:YAG を多層重ねて mm オーダーの大きな濃度勾配をつけたセラミックの製作が行われている。

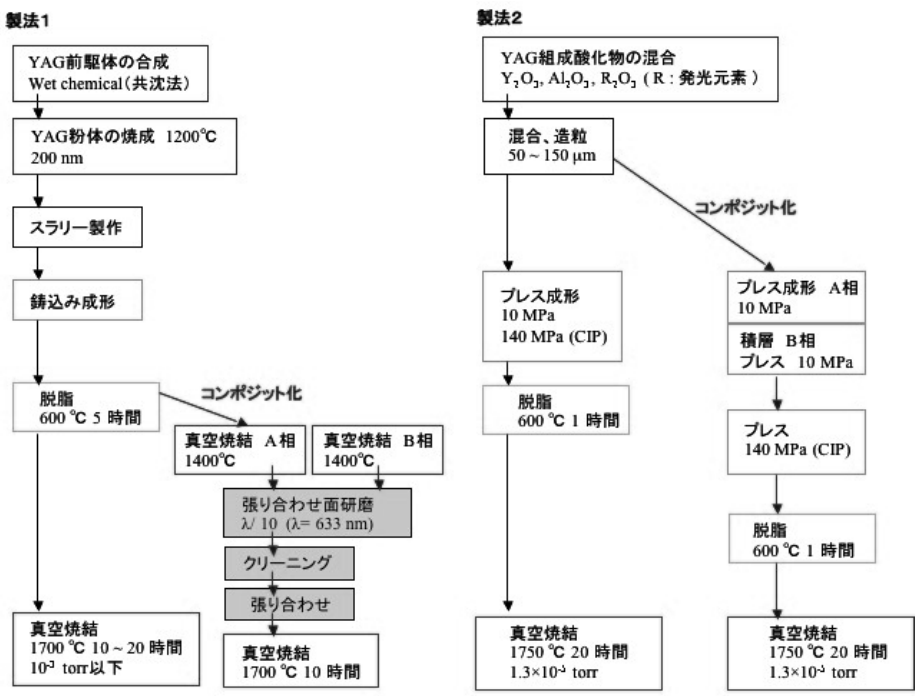


図 3.18　既存の YAG セラミックの接合方法

3.3.3 Ar 高速原子ビーム照射直接接合法によるセラミック YAG 接合実験

3.3.3.1 Ar 高速原子ビーム照射直接接合

本研究では、接合界面でのイオン拡散距離など界面状態を目的に応じて自由に制御するため、原子レベルで接合する直接接合法と焼結拡散接合（図 3.18：製法 1）を組み合わせた方法を検討した。接合するサンプルとして、焼結が完了したセラミックを重ねて比較的低温度で加熱もしくはセラミック

焼結時と同等に高温で熱処理する方法と、焼結が完了していない焼結体を重ねてセラミック焼結時と同等に高温で焼結する方法を検討している。ここでは、前者の方法で得られた結果を示す。

接合前の表面活性過程にAr高速原子ビーム（Ar-FAB）によるドライエッチング法を用いた[15, 16]。図3.19にAr-FAB照射装置（アユミ工業株式会社）の構造図を示す。

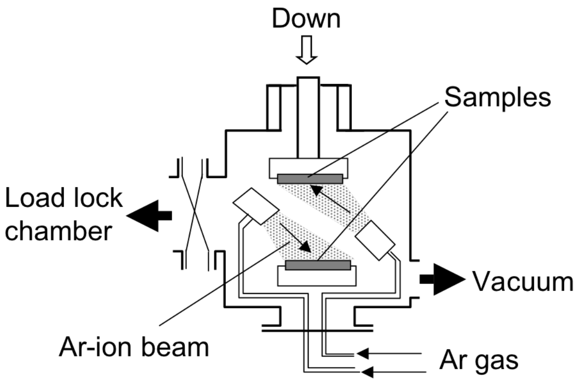


図 3.19　Ar-FAB 照射装置の構造図

真空（1.3×10^{-3} Torr）チャンバー内に接合するサンプルを上下に配置し、それぞれに Ar-FAB を照射する。照射後、上部に配置したサンプルを降下し下部のサンプルとコンタクトする。必要に応じ、加重をかけることが出来る構造になっている。真空中でのこの方法では、接合面の初期研磨精度、Ar-FAB 照射条件、張り合わせ後の過熱処理条件の調整によって接合強度や境界面でのイオン拡散の状態を制御できると考えられる。

試験には焼結が完了した 1.0 mol%Nd:YAG セラミック（神島化学株式会社製）と無添加 YAG セラミック（神島化学株式会社）を 3 組（A, B, C,）準備した。いずれのサンプルもサイズは直径 17.6 mm、厚さ 3.5 mm のディスク形状で接合面は高精度研磨、反対面は観察用に鏡面研磨した。サンプル接合面の反射波面は干渉計（Zygo 社 GPI™LC）で計測し、表面の滑らかさは表面粗さ計（Zygo 社 NewView™5000）で計測した。それらの結果を表 3.5 に示す。測定波長は 633 nm である。

表 3.5　接合面の反射波面と表面粗さ

	無添加YAG		Nd:YAG		前処理
	反射波面 PV値 [Wave]	表面粗さ PV値 [Å]	反射波面 PV値 [Wave]	表面粗さ PV値 [Å]	
A	0.064	29.5	0.078	29.9	エタノールで洗浄
B	0.112	25.0	0.115	15.4	エタノールで洗浄
C	0.142	27.5	0.152	22.6	エタノールで洗浄

Ar-FAB 照射条件、コンタクトの条件、過熱処理条件は、接合面の表面状態が接合に与える影響を調べるために全て同じにした。加速電圧 1 kV で発生した Ar^+イオンビームを 5 分照射したのち、真空チャンバー内で 0.07 MPa の加重で 5 分コンタクトした。その後、チャンバーよりコンタクトしたサンプルを取り出し、バイスを用い 5 kgf·cm で締結した状態で、1100 ℃にて 5 時間真空中（真空度 2×10^{-3} Pa）で熱処理した。接合したサンプルの写真を図 3.20 に示す。いずれのサンプルも人力程度では剥離する

ことはなく、ニュートンリングなども観察されなかったため、大きな非接触部分などはないと思われる。ただし、A のサンプルの矢印で示した黒い部分は接合過程で紛れ込んだ繊維状の不純物である。

図 3.20　接合したサンプルの写真

3.3.3.2 接合サンプルの評価

(a) 透過スペクトル測定

接合サンプルの透過スペクトル測定結果を図 3.21 に示す。サンプルの中央部直径 5 mm の部分を測定した。また、参照に接合前の Nd:YAG と無添加 YAG の透過スペクトルも示す。サンプル C は接合前の Nd:YAG、無添加 YAG に比べ、全波長域において透過率が低く、短波長になるほど透過率の低下の程度は大きかった。サンプル A、B は、長波長域では Nd:YAG、無添加 YAG と同等の透過率を持つが、700 nm 以下では短波長域に行くほど、透過率の低下の程度は大きかった。特に 350 nm 以下の低下は著しかった。サンプル C の透過率が低かった原因は、接合面に不純物の含まれているサンプル A より透過率が低いことより、接合面に問題があるのではなく、熱処理などの過程で表面状態が他のサンプルより悪くなったためと考えられる。短波長側での透過率の低下は、接合界面での散乱レベルを表していると思われる。

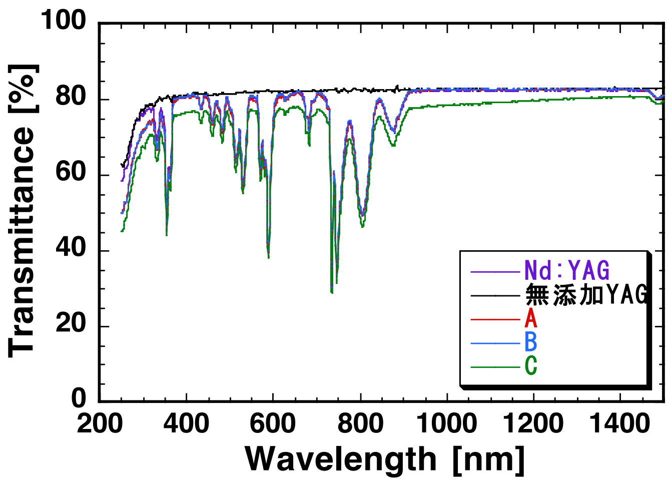


図 3.21　接合サンプルの透過スペクトル

(b) 透過波面計測

接合サンプルの干渉計（Zygo社GPI^{TM}LC）を用いた透過波面計測の結果を表3.6に示す。測定波長は633 nmである。接合サンプルの計測値は、研磨面の粗さによる歪み、結晶内部の不均一性、接合によって生じた歪みの3つを内包するため、接合によって生じた歪みのみを知るためには、厚さの異なるサ

ンプルの透過波面計測を行うなど詳細な検査しなくてはならない。しかし、この結果を見る限り、接合によって計測値が明らかに増加したのはサンプルCのみで、他のサンプルは測定精度範囲内の変化であったと思われる。

表 3.6　接合サンプルの透過波面計測結果

	接合前 [Wave]		接合後 [Wave]
	無添加YAG	Nd:YAG	
A	0.126	0.109	0.233
B	0.111	0.109	0.195
C	0.110	0.224	0.391

(c) 散乱計測

光コヒーレンストモグラフィー（OTC: Optical Coherence Tomography）を用いて接合界面の散乱の計測を行った。OCT は広帯域光を光源とし低コヒーレンス光干渉を利用した光断層計測技術であり、眼科など医療分野で用いられることが多い[40, 41]。測定には Thorlab 社 SS-OCT を用いた。

測定結果を図 3.22 に示す。サンプル A は不純物の混入によって界面の接合状態が他のサンプルとは異なるため、界面での反射あるいは散乱が強く、干渉強度が強くなった。サンプル B と C はどちらも干渉強度は弱く界面での散乱は少ないと予測される。B と C を比較すると、B がより干渉強度が弱く、透過率、透過波面の結果とも一致し、サンプル B の接合状態が最も良いと判断できる。OCT による散乱計測によって 3 つのサンプルの比較は可能であったが、Z 軸方向の測定精度が 5.85 μm であり、もう少し精度の高い計測をすることが望ましい。

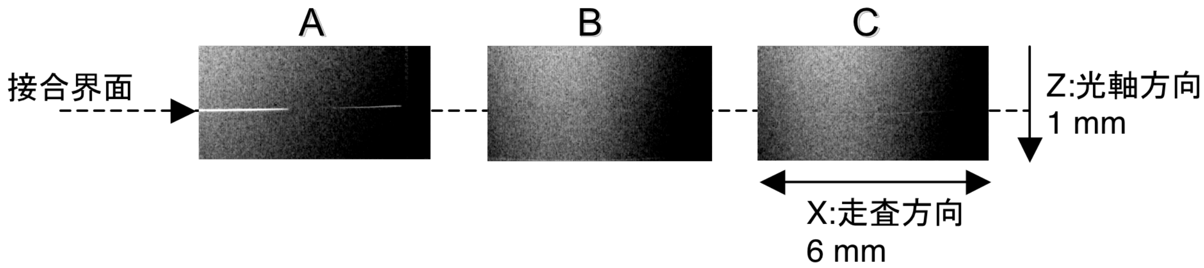


図 3.22　光コヒーレンストモグラフィーによる接合界面の散乱計測結果

レーザートモグラフィー(Mitsui:MO-421)は光学散乱によって結晶中のマイクロ欠陥を非破壊で検査する方法の一つであり、測定最小分解能 0.4μm 以下で、OCT の 10 倍以上の分解能を持つ[15, 16]。

レーザートモグラフィーを用いて、最も接合界面の散乱が少なかったサンプル B の散乱計測行った。サンプルは接合面に対して垂直にカットし、カット面をλ（633 nm）以下の鏡面研磨をした。レーザー光を接合面に垂直に入射し、研磨したカット面からの散乱光を、CCD カメラを通して光学顕微鏡で観察した。得られたトモグラフィー像を図 3.23 に示す。OCT に比べて接合界面での散乱が明瞭に観察された。散乱は接合面に沿って一様ではなく、グレインの平均サイズよりも細かな領域からの散乱がうかがえる。散乱強度の定量評価を含めて、接合界面の光学特性の詳細な評価は今後の課題である。

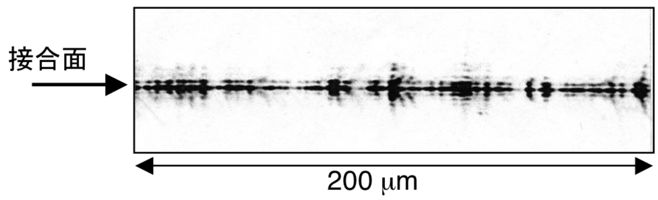


図 3.23　レーザートモグラフィーによる接合界面における散乱の観察

(d) 接合境界の粒界観察

接合界面の状態を電子顕微鏡を用いて観察した。接合サンプル B を接合面に対して垂直にカットしたものを 2 つ準備し、カット面をλ（λ=633nm）以下の精度で鏡面研磨した。一方は、研磨面に導電処理として白金を蒸着し研磨表面の観察を行い、他方は、1270℃で 10 時間熱アニールした後、白金を蒸着し粒界の観察を行った。それぞれの結果を図 3.24 に示す。熱アニール処理によって粒界を際立たせない場合は、10,000 倍の高倍率で観察しても同図左にように粒界は識別できないほどに良好な多結晶体となっているが、接合境界は判別でき、その幅は 1ー2nm 程度であった。粒界に関しては、境界面が完全な直線ではないが、互いに相手側に成長して進出してはいなかった。そのため、強固な接合には至っていないと予測できる。また、グレインの観察では、境界より右側が Nd:YAG で無添加 YAG に比べ、グレインサイズがかなり大きいことがわかった。最終段階の熱処理条件によって、接合面における粒界の様子の変化と接合強度、散乱の相関関係を見いだすことは今後の課題であり、境界でグレイン成長が進む場合に、グレインサイズの違いがどのように影響するのかは非常に興味深い。

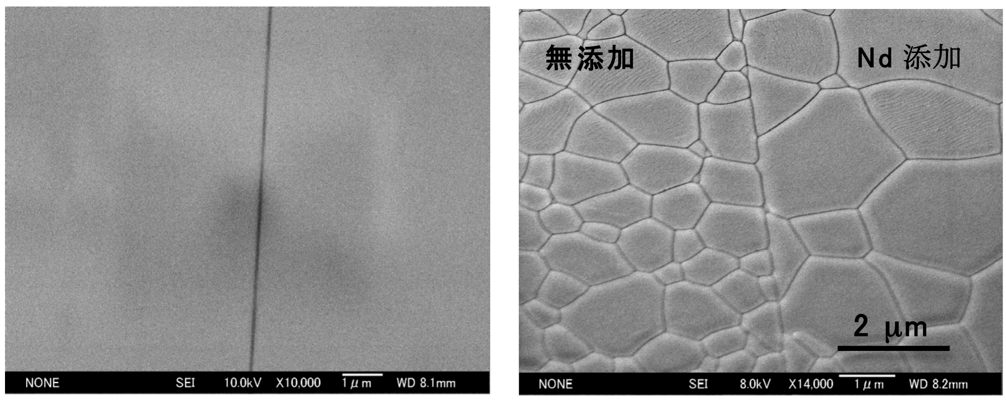


図 3.24　電子顕微鏡による接合界面の観察
（左：研磨のみ、右：研磨後に熱アニールした表面）

(e) 接合境界でのイオン拡散

接合界面での Nd^{3+}イオンの無添加 YAG への拡散距離を、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（FE-EPMA）を用いて、線分析モードにより接合境界に対して垂直方向に測定した。測定に用いた装置は、JXA-8500F（日本電子株式会社）で、加速電圧 15 kV、照射電流 2.0×10^{-7} A、プローブ径 40 nm、測定間隔 40 nm で、Nd イオンの Lα線の強度を分光結晶 LiF（フッ化リチウム） を用いて測定した。結果は図 3.25 に示すように、5 μm 程度の拡散領域を持つという結果が得られた。プローブ径は 40 nm であるが、式 (3.1)で与えられる X 線の発生の深さを考慮に入れると分析領域は

およそ 0.73 μ m と見積もられ、この値を考慮しても拡散領域はほぼ 5 μ m であると考えられる。グレインサイズが 5 μ m 以上で粒界の相互侵入もないが、Nd イオンのみが濃度差によって 5 μ m 拡散した。

図 3.18 の製法 1（仮焼きで接合）の場合の文献[34]によると、100 μ m にわたって Nd が拡散している（図 3.26）。この文献ではでは三次元顕微鏡レーザーラマン分光装置を用いてイオン拡散を評価しているが、それに比較すると本研究の接合における拡散距離は非常に短く、本研究の特長である。焼結温度を上げ粒界成長が進むと拡散距離は伸びると考えられるが、その実証と拡散距離の制御の可能性は今後の研究課題としたい。

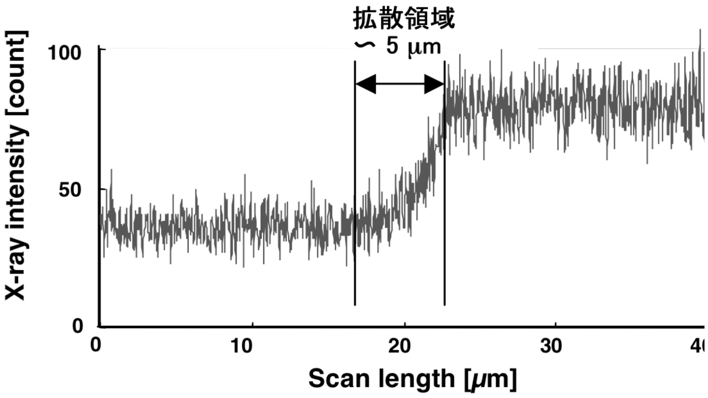


図 3.25　FE-EPMA による Nd イオンの拡散測定結果

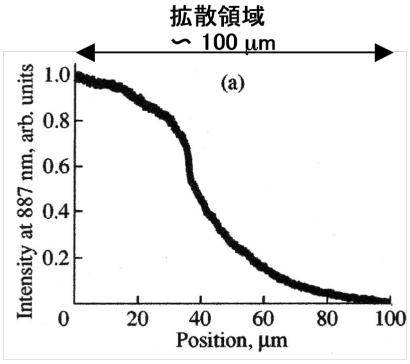


図 3.26　仮焼きで接合した場合の拡散の様子 [34]

3.3 まとめ

10 mol%Yb:YAG セラミックを製作し、その蛍光スペクトル、励起スペクトルが単結晶と変わりがないことを確かめた。また、レーザー発振実験を行いレーザー動作を確認した。

焼結時に 2 価になった Yb イオンを熱アニールで 3 価に戻す際に、温度の最適化が重要であり、透過率を下げることのないようにするには 1350℃、20 時間が最適条件であることを見いだした。

極めて高濃度の Yb ドープが可能であるかを調べるために 20 mol%の Yb:YAG セラミックを製作し、製作時に添加した Yb イオン全量がセラミック内にドープされていることとセラミック内で Yb イオンの偏析がないことを確認した。

市販品の Nd:YAG と無添加 YAG の接合試験を行った。接合表面の前処理に Ar 高速原子ビーム照射法を用いた。接合面の平面度が良いほど接合状態が良く、0.04 λ（λ = 633 nm）の表面状態の差が接合状態に影響を与えることが分かった。Nd イオンの拡散距離は 5 μ m 以下であり、他の報告例に比べ非常に短いことも分かった。今後は、Ar 高速原子ビーム照射と熱処理温度をパラメータとして試験を重ね、セラミックグレイン内あるいは粒界におけるイオン拡散の物理を明らかにし、同時に機械的、熱的強度の試験も行っていく予定である。

参考文献

[1] H. Furuse, J. Kawanaka, K. Takeshita, N. Miyanaga, T. Saiki, K. Imasaki, M. Fujita, and S. Ishii: Optics

Letters. **34** (2009) 3439.

[2] J. Kawanakaa, Y. Takeuchia, A. Yoshidaa, S. J. Pearcea, R. Yasuharaa, T. Kawashima and H. Kan: Laser Physics **20** (2010) 1079.

[3] T. Denis, S. Hahn, S. Mebben, R. Wilhelm, C. Kolleck, J. Neumann and D. Kracht: Applied Optics, **49** (2010) 811.

[4] D. Kracht, M. Frede, R. Wilhelm andC. Fallnich: Optics Express, **13**[16] (2005) 6212.

[5] H. F. Li, D. G. Xu, Y. Yang, Y. Y. Wang, R. Zhou, T. L. Zhang, X. Zhao, P. Wang andJ. Q. Yao: Chinese Physics Letters, **22**[10] (2005) 2565.

[6] M. Tsunekane and T. Taira: Optics Letters, **31**[13] (2006) 2003.

[7] M. Tsunekane and T. Taira: Japanese Journal of Applied Physics Part 2, **44**[37-41] (2005) L1164.

[8] H. Yagi, K. Takaichi, K. Hwada, K. Ueda, andT. Yanagitani: Japanese Journal of Applied Physics Part 2 **45**[4-7] (2006) L207.

[9] J. Dong, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, andA. A. Kaminskii: Applied Physics Letters, **90**[19] (2007) 3.

[10] D. Kracht, D. Freiburg, R. Wilhelm, M. Frede, andC. Fallnich: Optics Express, **14**[7] (2006) 2690.

[11] M. Tsunekane and T. Taira: Applied Physics Letters, **90**[12] (2007) 3.

[12] D. G. Xu, Y. Y. Wang, H. F. Li, J. Q. Yao, andY. H. Tsang: Optics Express, **15**[7] (2007) 3991.

[13] 特開 2001-279495

[14] 特願 2003-67462

[15] A. Sugiyama and Y. Nara: Ceramics International **31** (2005) 1085.

[16] A. Sugiyama, H. Fukuyama, M. Katsumata and Y. Okada: Proc. SPIE **4944** (2002) 361.

[17] 時田茂樹　博士論文 (2006)

[18] D. N. Nikogosyan: Properties of Optical and Laser-Related Materials Handbook (John Wiley ＆ Sons, Chichester, 1997).

[19] F. D. Patel, E. C. Honea, J. Speth, S. A. Payne, R. Hutcheson, and R. Equaii: J. Quant. Electron. **37** (2001) 135.

[20] G. A. Slak and D. W. Oliver: Phys. Rev. B **4** (1971) 592.

[21] R. Wynne, J. L. Daneu, and T. Y. Fan: Appl. Opt. **38** (1999) 3282.

[22] L. D. DeLoach, et al.: IEEE J. Quantum Electron. **29** (1993) 1179.

[23] W. Koechner: Solid-State Laser Engneering, 5th rev. and updated ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1999)

[24] 河仲準二、吉田陽、安原亮、川嶋利幸、菅博文：レーザー研究 **36** (2008) 549.

[25] D. S. Sumida, T. Y. Fan: Opt. Lett. **19** (1994) 1343.

[26] Handbook of Chem.& Phys., 79th Edition

[27] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #33-0040.

[28] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #14-0475.

[29] N. Martyuyuk, D. Fagundes-Peter, and K. Petermann: Phys. Stat. Sol. (c) 4 No.3 (2007) 1040.

[30] W. Zhao, S. Anghel, C. Mans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Q. Feng, Y. B. Pan V. Chani and A.

Yoshikawa: Opt. Matr. (2010) in press

[31] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung and T. Suga: Appl. Phys. Lett. **68**, (1996) 2222.

[32] H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda and T. Suga: Appl. Phys. Lett. **74**, (1999) 2387

[33] R. Stengl, T. Tan and U. Gosele: Japanese Journal of Applied Physics　**28** (1989) 1735.

[34] H. Yagi, K. Takaichi, K. Ueda, Y. Yamasaki, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, Laser Phys, **15** (2005) 1338.

[35] Y. Sato, A. Ikesue andT. Taira, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, **13**[**3**] (2007) 838.

[36] A. Ikesue and Y. L. Aung:　Journal of the American Ceramic Society, **89**[6] (2006) 1936.

[37] J. Li, Y. S. Wu, Y. B. Pan, W. B. Liu, L. P. Huang, andJ. K. Guo: International Journal of Applied Ceramic Technology, **5**[4] (2008) 360.

[38] S. Ochiai, S. Ikeda, S. Iwamoto, J. J. Sha, H. Okuda, Y. Waku, N. Nakagawa, A. Mitani, M. Sato, andT. Ishikawa: Journal of the European Ceramic Society, **28**[12] (2008) 2309.

[39] J. J. Sha, S. Ochiai, H. Okuda, Y. Waku, N. Nakagawa, A. Mitani, M. Sato, andT. Ishikawa: Journal of the European Ceramic Society, **28**[12] (2008) 2319.

[40] M. Ohmi, K. Nohara, Y. Ueda, T. Fuji and M. Harun：Jpn. J. Appl. Phys., 44, No. 26 (2005) L854.

[41] M. Ohmi and M. Haruna: Opt. Rev. 10 No.5 (2003) 478.

第4章 新規レーザー材料のセラミック粉体による特性評価

4．1 はじめに

透光性セラミックの製造過程は、第 2 章で述べたように材料粉末の合成から成形、脱脂、焼結と透光性セラミックを得るまでに多数の過程を経る必要がある。その各過程において、材料に特有な製作条件が存在する。そして、同じホスト材料でも活性元素を変えただけで最適な製作条件が変わる場合が多く、新規材料で良好なバルク体を得るには長い開発期間が必要である。また、光学材料では、微量の不純物が特性を変えることがあり、不純物の混入には細心の注意を払う必要がある。異なる元素が添加された新規の材料を製作する場合、合成容器や炉における不純物混入が懸念されるが、試作段階から新規材料ごとに設備投資を行うことは非効率である。従って、バルク材料としての最終焼結前の粉体の段階でセラミックの光学特性を評価することができれば、材料探索としては極めて有意義である。

粉末製造過程は、原材料の選定、前駆体合成、前駆体の洗浄、乾燥、焼結、微粉化などからなる。前駆体の合成方法は主に液相法で行われ、共沈法、均質沈殿法、ゾルゲル法、逆ミセル法など様々な方法が提案され報告例も多い[1-7]。前駆体から製作された酸化物粉体の形態や粒径分布といった特性は前駆体の合成方法に大きく依存する。そこで、各合成手法により得られる粉体のレーザー材料としての特性（蛍光スペクトル、励起スペクトル、蛍光寿命など）と、最終的なバルク光学セラミックのそれを比較し、バルク光学セラミックの評価に代替するものとして、どの粉体合成方法でどのような条件で製作したものが適切かを知ることは、高機能光学セラミックを開発する上で重要である。

本章では、ゾルゲル法と共沈法(Reverse-strike 法、Normal-strike 法)によって合成された無添加 YAG、Cr:YAG、Nd:YAG 粉末の結晶性を粉末 X 線回折測定により評価する。その結果、ゾルゲル法によって製作された粉体の蛍光特性が、最終的な光学セラミックの蛍光特性と良く一致することを初めて明らかにした。また、新規材料である C/rNd:YAG と Ce/Cr/Nd:YAG に関して、ゾルゲル法で製作したセラミック粉体を用いた設計、評価についても述べる。

4.2 ゾルゲル法で製作されたセラミック粉体の特性 [8,9]

4.2.1 サンプル粉体の製作

無添加 YAG、Cr:YAG、Nd:YAG 粉末をゾルゲル法、共沈法 Reverse-strike 法、共沈法 Normal-strike 法の三種類の方法で製作した製作したサンプルのリストを表 4.1 に示す。表中の「SG」はゾルゲル法、「N」は共沈法 Normal-strike 法、「R」は共沈法 Reverse-strike 法を示す。Cr^{3+}イオンは Al^{3+}イオンとのサイトに置換するため、Cr^{3+}添加濃度（mol%）は Al^{3+}のモル濃度に対する Cr^{3+}のモル濃度の比を意味する。また、Nd^{3+}イオンは Y^{3+}イオンのサイトに置換するため、Nd^{3+}添加濃度は Y^{3+}のモル濃度に対する Nd^{3+}のモル濃度の比を意味する。そして、蛍光特性を比較するために単結晶 Nd:YAG（Ⅱ-Ⅵ Japan 社）とセラミック Nd:YAG（神島化学株式会社）を使用した。以下に、それぞれの粉体の製作方法を示す。

表 4.1　測定用粉体サンプルリスト

サンプル番号	YAG中の濃度 [mol%]		製作方法
	Nd	Cr	
結晶化度と粒子径分布の評価			
1	0.0	0.0	SG
2	0.0	0.0	N
3	0.0	0.0	R
各種粉体の蛍光特性評価（Cr:YAG）			
4	0.0	0.5	SG, N, R
5	0.0	1.0	
6	0.0	2.0	
7	0.0	3.0	
8	0.0	4.0	
9	0.0	5.0	
10	0.0	6.0	
粉体、単結晶、セラミックスの蛍光特性比較　（Nd:YAG）			
11	0.6	0.0	SG
12 (standard)	0.6	0.0	セラミックス（神島化学）
13 (standard)	0.6	0.0	単結晶　（II-VI社）

(a) ゾルゲル法

化学量論比にしたがって $Al(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_3$ と無水 2ープロパノール混合液と $Y(CH_3COO)_3$ 水溶液を準備し、80℃に加熱した $Y(CH_3COO)_3$ 水溶液に $Al(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_3$ と無水 2ープロパノール混合液を滴下し、攪拌した。$Al(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_3$ と水の比はモル比で 1 : 100 に調整した。得られた乾燥ゲルをメノウの乳鉢、乳棒を用いて粉砕した後、一次焼結した。一次焼結は、焼結温度まで 150℃/時間の速度で昇温し、目的の温度で 4 時間保持した後に自然温度降下させた。一次焼結温度は、900℃から 1400℃まで 100℃毎に変化させた。

(b) Normal-strike 法

化学量論比に従って調整した(Al, Y, Cr)混合水溶液に沈殿剤 NH_4HCO_3 を添加して得られた YAG 前駆体をアルミナ製乳鉢、乳棒を用いて粉砕し一次焼結した。一次焼結は、ゾルゲル法と同じ条件で行った。（製法の詳細は 2.8.3 項を参照）

(c) Reverse-strike 法

Normal-strike 法では、(Al, Y, Cr)混合水溶液に沈殿剤を添加するが、Reverse-strike 法では沈殿剤に(Al, Y, Cr)混合水溶液を添加する。その後の操作は前述の Normal-strike 法の場合と同じである。

4.2.2 ゾルゲル法で製作されたセラミック粉体の特性評価

粉体の結晶化度の評価は、X 線回折測定装置を用いて行った。測定条件は、X 線の線源は CuKα、

強度は 50 kV / 300 mA で、走査範囲は回折角度 2θ＝20.000～40.000°、スキャン速度 4.000°/min、サンプリング幅 0.010°で行った。

粉体の粒子径分布はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。また、粒子の形状は走査電子顕微鏡を用いて観察した。

粉体中の Nd^{3+}イオンおよび Cr^{3+}イオン添加濃度は、粉体とリン酸を耐圧容器内で加圧分解した溶液を ICP 発光によって測定した。また、蛍光スペクトル、蛍光強度、蛍光寿命などの蛍光特性は、高分解能蛍光分光を用いて、測定波長間隔は 1 nm（スキャン速度は 200 nm/min）で測定した。蛍光特性評価用サンプルは、粉体 0.5 g を 1.0 w%ポリビニルアルコール水溶液 1 ml に均一に懸濁し、その懸濁液 0.2 ml をスライドガラスに塗布し乾燥させたものを用いた。

4.2.2.1 X 線回折パターンによる結晶化度の評価

ゾルゲル法、共沈法 Reverse-strike 法、共沈法 Normal-strike 法の三種類の方法で製作した無添加 YAG 粉体（表 4.1 サンプル１～３）の焼結温度による X 線回折パターンの変化を図 4.1 の(a)から(c)にそれぞれ示す。ゾルゲル法で製作された粉体（表 4.1 サンプル１）の場合、800℃で YAG の回折ピークが現れていることより、すでに結晶化が始まっていることが分かる。また、1400℃までのいずれの焼結温度でも他相の析出は認められず、YAG の回折ピークと非常に良く一致し[10]、YAG 単一相であることがわかった。一方、Normal-strike 法(表 4.1 サンプル２) 、Reverse-strike 法(表 4.1 サンプル３)の場合は、どちらも 1000℃までは明確な回折ピークが現れず、粉体はアモルファス状態であり、1000℃以上で回折ピークが現れ結晶化が進んでいることがわかる。Normal-strike 法では 1100℃まで、図中に＊印で示した YAM の回折ピークが YAG の回折ピークとともに存在した[11]。また、Reverse-strike 法の場合は 1400℃まで全てパターンに YAG の回折ピークとともに YAM の回折ピークが現れた。

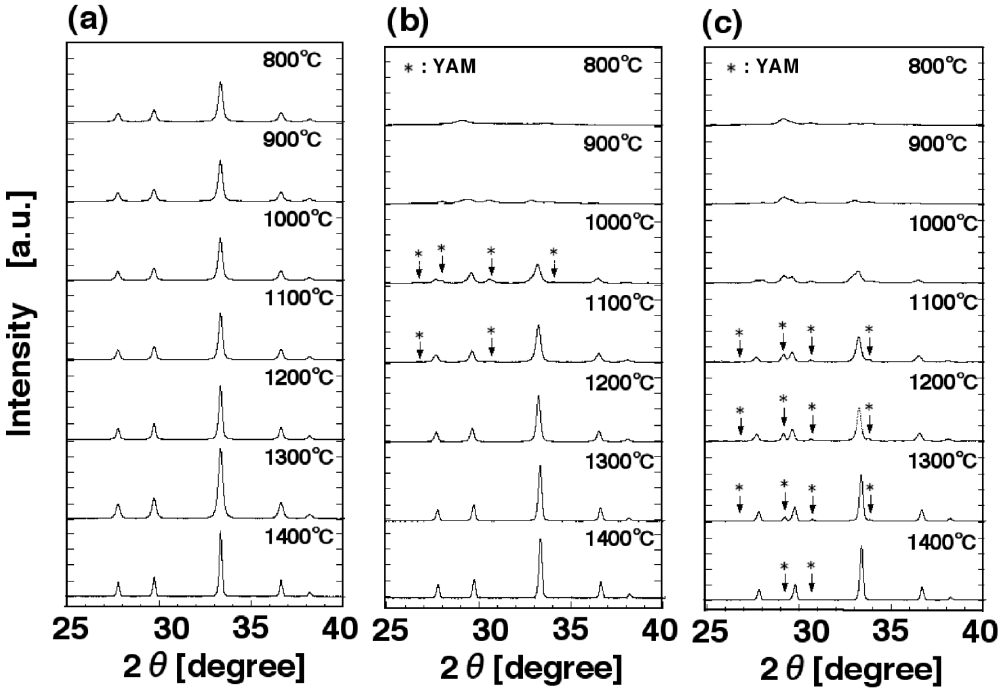


図 4.1　粉体の X 線回折パターンの焼結温度による変化
(a)ゾルゲル法、(b) Normal-strike 法、(c) Reverse-strike 法

図 4.1 のすべての回折パターンの YAG 結晶の回折メインピーク（$2\theta=33.3°$）のピーク面積を焼結温度に対してプロットした結果を図 4.2 に示す。ゾルゲル法で合成された粉末は、焼結温度が低くい場合でも高い値を示し、900℃から 1400℃まで、ほぼ一定で、その値は 4.4 であった。Normal-strike 法の場合は、1100℃までは焼結温度が高くなるとピーク面積値は増加したが、1100℃以上では、ゾルゲル法の場合と同様の一定値 4.4 になった。Reverse-strike 法 の場合は、焼結温度が高くなるとピーク面積値は増加したが、1100℃以上でも増加し続け、ゾルゲル法や Normal-strike 法が達した一定値には 1400℃でも到達しなかった。

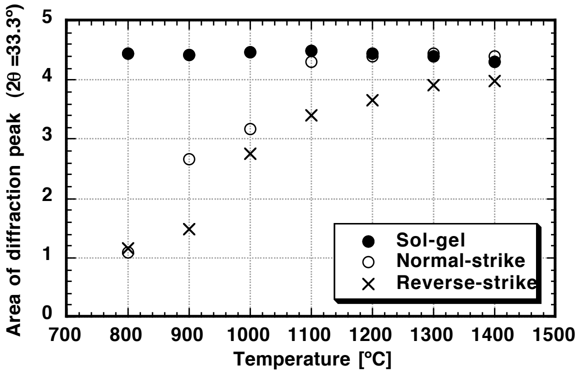


図 4.2　焼結温度による YAG 回折ピーク面積の変化

この結果より、後述の蛍光特性評価用粉体の焼結温度は、ゾルゲル法は 1100℃、Normal-strike 法は 1200℃に定めた。Reverse-strike 法に関しては、1400℃以上では YAM 相の析出のない状態になると思われるが、セラミックの焼結温度が 1800℃程度で、その温度に近づくことは利便性に欠くため、粉体の高温での焼結は行わなかった。そして、Normal-strike 法に合わせ 1200℃に決定した。

4.2.2.2 粒子径分布測定と電子顕微鏡像による評価

1100℃で焼結したゾルゲル法で合成した粉体と、1200℃で焼結した Normal-strike 法、Reverse-strike 法で合成した粉体の粒子径分布測定結果を図4.3 に示す。ゾルゲル法で製作した粉体の粒子形分布は、図 4.3 の太い実線で示すようにおよそ 1 μm から８ μm までのブロードな単分散であった。一方、Normal-strike 法（細い実線）、Reverse-strike 法(破線)の場合は、二つの大きなピークに分かれた。それぞれのピーク中心は、Normal-strike 法は約 0.2 μm と約 1.5 μm、Reverse-strike 法は約 0.2 μm と約 2 μm であった。

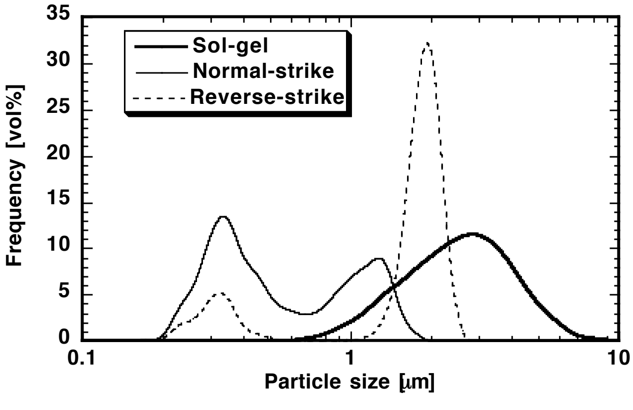


図 4.3　粉体の粒子径分布

次に粉体粒子の電子顕微鏡像を図 4.4 に示す。(a)はゾルゲル法で合成した粉体、(b)は、Normal-strike 法で合成した粉体、(c) Reverse-strike 法で合成した粉体である。そして、それぞれ、1 は 500 倍に拡大した一次焼結粉体、2 は 30,000 倍に拡大した一次焼結粉体、3 は 150,000 倍に拡大した前駆体粒子の像である。

ゾルゲル法で合成した粉体(図 4.4(a1))に関しては、形状は角張っており、サイズは 10 μm を超える粒子も少なくないが、粒度分布計で測定された結果に近いとみなせる。500 倍で観察した一つの粒子をさらに倍率を上げて 30,000 倍(図 4.4(a2))で観察すると、緻密に密接した多結晶構造が現れ、一次粒子がすでに成長を始めセラミック化していることが分かった。一方、Normal-strike 法、Reverse-strike 法の場合は、低倍率ではゾルゲル法の粉体に比べ、粒子径は小さく形状は球や楕円がほとんどで角張ったものは見られなかった。それぞれ、倍率を上げた 30,000 倍での観察では、いずれの方法でも一次粒子は長径が約 0.2 μm、短径が約 0.05 μm のピーナツ状の形であることがわかった。この結果は、粒度分布測定の結果と一致しており、粒度分布測定で観察された二つのピークのうち、小さいほうのピーク（約 0.2 μm）は一次粒子が分散したもの、大きいほうのピーク（1.5 μm～2.0 μm）は一次粒子が凝集して形成された二次粒子を捉えた結果である。Normal-strike 法と Reverse-strike 法の差はほとんどないが、わずか Reverse-strike 法の粒子が小さかった。

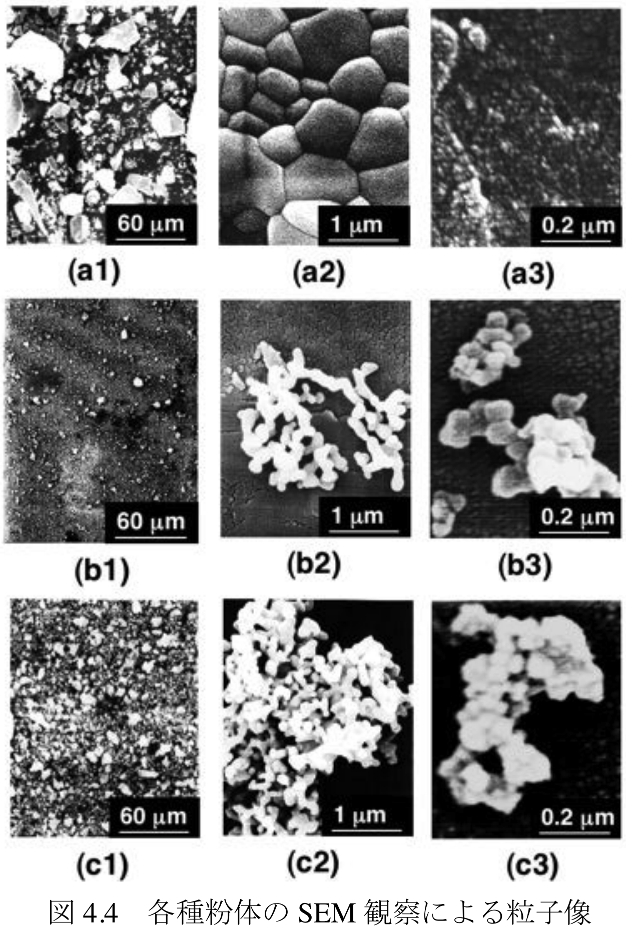


図 4.4　各種粉体の SEM 観察による粒子像

このようにゾルゲル法と Normal-strike 法、Reverse-strike 法で、粉末粒子の形状が大きく異なる理由は、ゾルゲル法で合成した場合、はじめに沈殿する前駆体の粒子径は非常に小さく図 4.4(a3)に示すように数nmから 10 nm であるためである。前駆体粒子が小さいと粒子間の凝集が強固になり[12]、また、

その後のゲル化の過程でネットワーク構造を形成するため、さらに粒子間の凝集が強固になる。そのため、一次焼結前に行う粉砕で、一次粒子に解離することは困難で、粉砕は粒子の解離ではなく凝集体の破砕になり、粒子は角張った形状になる。また、微粒子であるため、低い焼結温度で凝集粒子間の粒子成長が始まったものと思われる。一方、Normal-strike 法、Reverse-strike 法の前駆体粒子の粒径は、図 4.4(b3)(c3)に示すように 20 nm から 30 nm でゾルゲル法の粒子径より大きく、凝集力も弱い。そのため、乳鉢を用いた粉砕で、ゾルゲル法の粉体に比べ容易に粒子間の凝集を解離でき、一部は一次粒子に解離したと思われる。

4.2.2.3 粉体製法による蛍光発光特性の比較計測

発光元素として Cr を添加した Cr:YAG 粉体について、蛍光強度の Cr イオン濃度依存性をそれぞれの粉体（表 4.1 サンプル 4-10）で比較した結果を図 4.5 に示す。励起波長と蛍光波長は各々590 nm、708 nm である。いずれの粉体も傾向は同じで、Cr 添加濃度が増加すると共に蛍光強度は増加して添加濃度が 3 %で最高に達し、それ以上の濃度では減少した。Cr イオンの濃度消光現象である。蛍光強度は、ゾルゲル法で製作したものが全ての濃度において最も強く、次いで Normal-strike 法、Reverse-strike 法の順であった。ゾルゲル法で製作した粉体が最も強い蛍光強度を示す理由は、他の方法に比べて粉体内で粒子成長（結晶化）が進み高い結晶性をもち、YAG 相以外の他相（YAM）の析出がないためであると思われる。

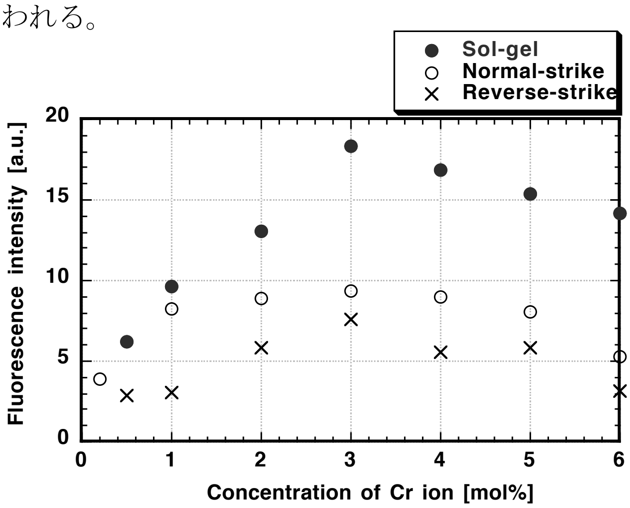


図 4.5　Cr:YAG 粉体の 590 nm 光励起による
波長 708 nm での発光強度の Cr イオン濃度依存性

4.2.2.4 粉体と単結晶の蛍光発光特性の比較

上記のように無添加 YAG 粉体の特性及び Cr 添加 YAG 粉体について、ゾルゲル法で製作する場合に発光体としてもっとも良好な結果が得られた。そこで、Nd 添加に関してゾルゲル法で製作された YAG 粉体（表 4.1 サンプル 11）とセラミック YAG（表 4.1 サンプル 12)、単結晶 YAG（表 4.1 サンプル 13）の蛍光特性の比較を行った。サンプルはいずれも 0.6 mol%-Nd:YAG であり、波長 808 nm の光励起による発光スペクトル、波長 1064 nm の発光強度、蛍光寿命、および波長 1064 nm の発光の励起スペクトルの測定を行った。測定サンプルには、励起光の照射面積が各サンプルに対して等しくなるようにマスクをかけた。また、セラミック、単結晶は直径 10 mm、厚み 1.7 mm のものを用いたが、

透過した励起光の戻りがないようにサンプルの背面に黒色のチップを密着させた。

図 4.6 に、粉体(a)、セラミック(b)、単結晶(c)の 808 nm 光励起による Nd^{3+}イオンの蛍光発光スペクトルを示す。また、図 4.7 には粉体(a)、セラミック(b)、単結晶(c)の 1064 nm 発光の励起スペクトルを示す。セラミックと単結晶に関しては、既に報告されている通り、それぞれの発光スペクトル、励起スペクトルは非常に良く一致した[13-15]。粉体の発光スペクトル、励起スペクトルは、セラミック、単結晶に比べ、わずかにスペクトル幅が広い結果であったが、Nd^{3+}イオンのような比較的微細なスペクトル構造を持つ元素の場合でも、ピーク位置の特定やその分解能はセラミック化、単結晶化したときの定性的な評価が出来る程度のものであることが確認できた。

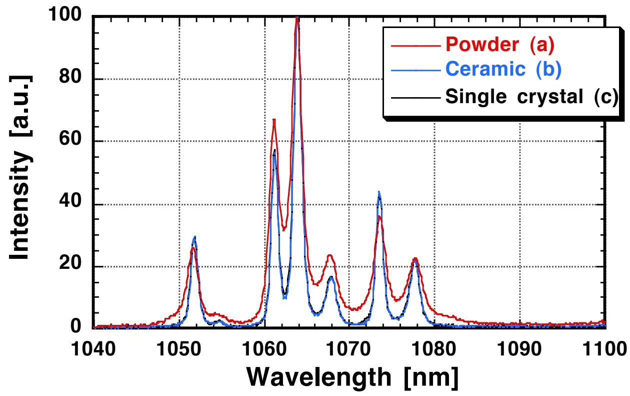


図 4.6　808 nm 光励起による Nd^{3+}イオンの 1064 nm での蛍光発光スペクトル (a)粉体、(b)セラミック、(c)単結晶

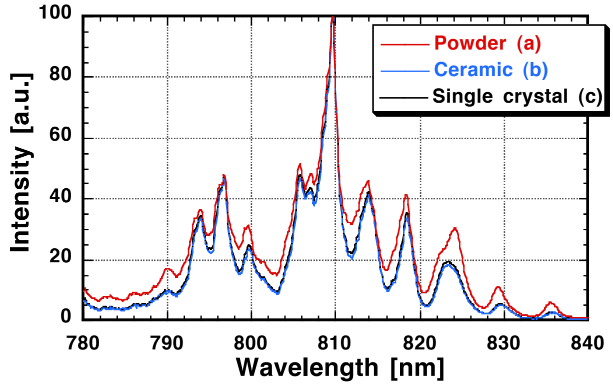


図 4.7　Nd^{3+}イオンの 1064 nm 発光の励起スペクトル (a)粉体、(b)セラミック、(c)単結晶

表 4.2 に 808 nm 光励起による Nd^{3+}イオンの 1064 nm での発光強度と蛍光寿命の測定結果を示す。測定器の性能により、発光強度の絶対値評価は困難であるが、サンプル間の相対評価には問題ない。単結晶の発光強度を 1 とすると、ゾルゲル法で製作された粉体は 0.96、セラミックは 0.94 であり、非常に近い値を示すことが確認できた。また、蛍光寿命もゾルゲル法で製作された粉体が 244 μsec、セラミックは 237 μsec、単結晶は 229 μsec と非常に近い値を示した。これらの結果より、粉体を用いて、セラミック化、単結晶化したときの定量的な評価も出来る事が確認できた。

表 4.2　808 nm 光励起による Nd^{3+}イオンの 1064 nm での発光強度と蛍光寿命

	蛍光強度 [a.u.]	蛍光寿命 [μs]
粉体	0.96	244
セラミック	0.94	237
単結晶	1	229

ゾルゲル法、共沈法 (Reverse-strike 法、Normal-strike 法)を用いて YAG 粉体を製作し、その結晶性、Cr^{3+}、Nd^{3+}ドープにおける分光特性を評価した。ゾルゲル法によって製作された粉体は高い結晶性を持ち結晶系が粒子外形に現れるため、バルク結晶体の性能を忠実に模擬できる可能性を示しており、光学セラミックの性能模擬試料として利用できるものと考えられる。また、粉体自体として耐熱性蛍光体などへの応用拡張性も考えられる。

4.3 紫外･可視光励起レーザー材料 Cr/Nd:YAG の特性評価 [16]

4.3.1 目的

Nd:YAGレーザー材料は量子効率の高い高性能固体レーザー材料として、多くの分野で使用されているが、励起吸収特性は結晶固有の狭帯吸収性で制限されている。ランプ励起の場合は、連続スペクトルをもつ光源を励起に用いるので、励起効率が悪く、余分な発熱も多くなりレーザー媒質に熱歪みが生じることが問題となる。Nd:GSGG（Gadolinium Scandium Gallium Garnet: $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$）、Nd:YSGG（Yttrium Scandium Gallium Garnet: $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$）結晶などにおいては、近紫外および可視域にブロードで強い吸収を持つCr^{3+}イオンを増感剤として共ドープすることで励起効率を上げる試みがなされている[17-20]。しかし、YAG結晶の場合、Cr^{3+} イオンをドープすると、高品質な単結晶の製作が困難なため、単結晶へCr^{3+}イオンドープした報告は数少ない[21-23]。近年、透光性セラミック製作の研究が盛んに行われ、Cr^{3+}イオンをドープしたYAGセラミックが工業的に使用に耐える品質のものが得られるようになり、紫外・可視光励起レーザーの分野での研究が進んでいる[24-28]。

特に宇宙空間で太陽光をレーザーに変換し、地上の発電プラントに伝送するレーザー宇宙エネルギー利用システムでは、クリーンなエネルギーを 24 時間供給することを目指している。この場合、Cr/Nd:YAG セラミックが太陽光の広帯域スペクトルの利用にも対応できるため、宇宙空間から地上までのエネルギー伝送用太陽光励起固体レーザー材料としての研究が盛んに行われている[29-35]。また、セラミック化によって、単結晶では困難であった大型化や元素の高濃度添加が可能になったことで更に期待は大きくなっている。

本章ではゾルゲル法で製作したセラミック粉体を用い[8, 9]、Cr/Nd:YAG のレーザー効率がもっとも高くなるドープ元素の濃度最適化をするとともに、Cr^{3+}イオンドープ量の 10 mol%におよぶ高濃度領域での蛍光特性を明らかにし、そのエネルギー遷移についての考察をする。

4.3.2 セラミック粉体の製作

Cr^{3+}イオン濃度を変えた Cr:YAG、Cr/Nd:YAG、Nd:YAG 粉体をゾルゲル法によって製作し、Cr^{3+}イオン及び Nd^{3+}イオンの添加濃度を次のようにした。Cr^{3+}添加濃度（mol%）は Al^{3+}イオンのモル濃度に対する Cr^{3+}イオンのモル濃度の比、Nd^{3+}添加濃度は Y^{3+}イオンのモル濃度に対する Nd^{3+}イオンのモル濃度の比を意味する。

1) Cr:YAG ; $[Cr^{3+}]$ = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 mol%
2) Cr/Nd:YAG ; $[Nd^{3+}]$ = 1.0 mol%, $[Cr^{3+}]$ = 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0 mol%
3) Nd:YAG ; $[Nd^{3+}]$ = 1.0 mol%

セラミック粉体の製作は、4.2節に示した通りである。

4.3.3 蛍光特性の評価

Cr^{3+}イオンをNd:YAGに共添加することによる1064 nm発光の励起スペクトルの変化を確認した。図4.8(a)にCr(3.0 mol%)/Nd(1.0 mol%):YAG、(b)にNd(1.0 mol%):YAGの1064 nm発光の励起スペクトルを示す。Cr/Nd:YAG粉体の励起スペクトルは、Nd:YAGの励起スペクトルにCr^{3+}イオンの吸収に由来する440 nm（$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$）と590 nm（$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$）を中心とするブロードなピークを加えた波形になっており、

図4.9のCr^{3+}イオンとNd^{3+}イオンのエネルギー準位図に示したようなエネルギー遷移が起こっていることがわかる[22, 36]。

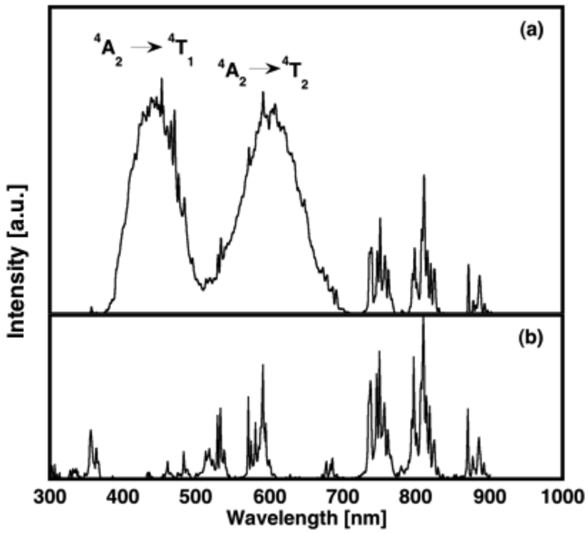


図 4.8　1064 nm 発光の励起スペクトル
(a) Cr(3.0 mol%)/Nd(1.0 mol%):YAG、(b)Nd(1.0 mol%):YAG

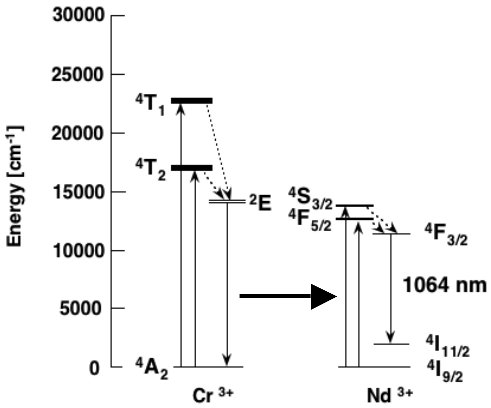


図 4.9　Cr^{3+}イオンと Nd^{3+}イオンのエネルギー準位図

次に励起波長を(a)440 nm(Cr^{3+}:$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$)、(b)590 nm($Cr^{3+}$:$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$)、(c)808 nm ($Nd^{3+}$:$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$)とし、Cr(3.0 mol%)/Nd(1.0 mol%):YAG 粉体の発光スペクトルと、(d)808 nm で励起した Nd(1.0 mol%):YAG 粉体の発光スペクトルを図 4.10 に示す。各サンプルの質量は同じとし、励起光のパワーも３つの波長で一定としたので、縦軸の差から発光強度の相対比較が可能である。Cr(3.0 mol%)/Nd(1.0 mol%):YAG の蛍光スペクトルは励起帯によらず、900 nm、1060 nm、1300 nm（$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$、$^4I_{11/2}$、$^4I_{13/2}$） にピークを持ち、Nd(1.0 mol%):YAG 粉体の発光スペクトルと類似している。図 4.10(a)(b)に観測された 600 nm ー850 nm における微弱な信号は Cr^{3+}イオンの発光によるものと考えられるが、共添加した Cr^{3+}イオンは 1064 nm における Nd^{3+}イオンの発光スペクトルに影響を与えないことがわかる。また、蛍光強度は 440 nm 励起(図 4.10(a))の場合が最も強く、図 4.10(d)に比べおよそ３倍の発光強度を得た。これら結果から、440 nm 光 ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$) と 590 nm 光($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$)の吸収によって励起された Cr^{3+}イオンの 14000cm^{-1} 付近の準安定のエネルギー状態から、電気双極子等を通して効率的に Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移が行われていると判断できる。

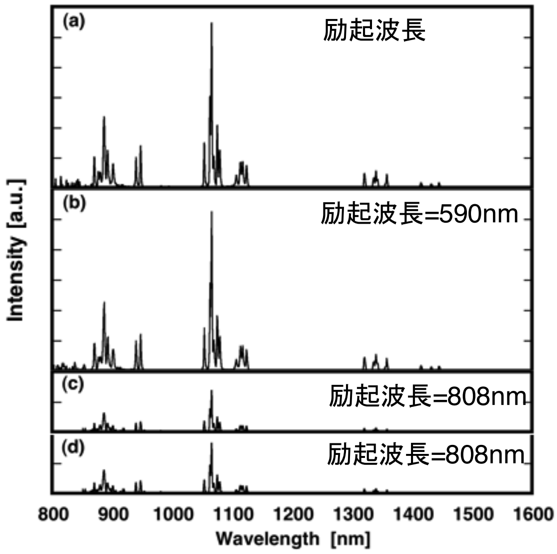


図 4.10　Cr(3.0 mol%)/Nd(1.0 mol%):YAG 粉体(a)ー(c)と
Nd(1.0 mol%):YAG 粉体(d)の発光スペクトル

図 4.11 は Cr:YAG 粉体を 440 nm 光により励起し、708 nm における発光強度の Cr^{3+}イオンドープ濃度依存性を示したものである。Cr^{3+}イオンのみをドープした場合、発光強度は Cr^{3+}イオンドープ濃度が 3mol%において最大となった。したがって、この程度の濃度において濃度消光が顕著になるものと推測される。また、Cr:YAG 粉体における Cr^{3+}の寿命の Cr^{3+}イオンドープ濃度依存性の実験データを図 4.12 に示す。濃度消光の起こらない低濃度（0.1 mol%）では 1.8ms と非常に長い。電気双極子遷移により quenching sites へ導かれることにより生じる濃度消光は、次式(4.1)で示される[37, 38]。

$$\tau_{Cr} = \frac{\tau_{Cr0}}{1+(C_{Cr}/C_{Cr0})^2} \tag{4.1}$$

ここで、τ_{Cr}は濃度に依存する ^{2}E state の蛍光寿命、 τ_{Cr0}は濃度消光の起こらないとき（Cr^{3+}イオンが低濃度のとき）の蛍光寿命、 C_{Cr} は Cr^{3+}イオン濃度、 C_{Cr0} はτ_{Cr0}の値が半分になるときの Cr^{3+}イオン濃度を示す。図 4.12 の Cr:YAG の蛍光寿命の濃度依存性を式(4.1)でフィッティングすると実線のようになり、C_{Cr0}は 4.5 mol%と求まった。

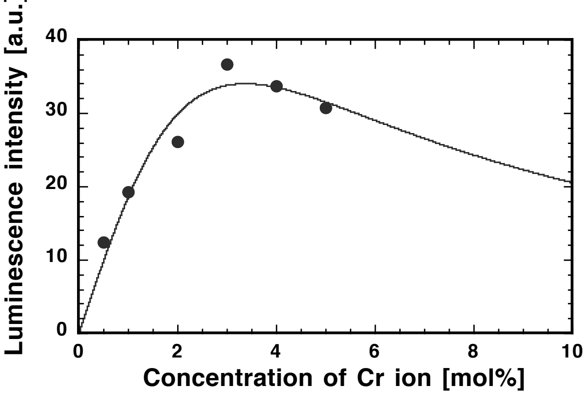


図 4.11　Cr:YAG 粉体の 708 nm における
発光強度の Cr^{3+}イオン濃度依存性

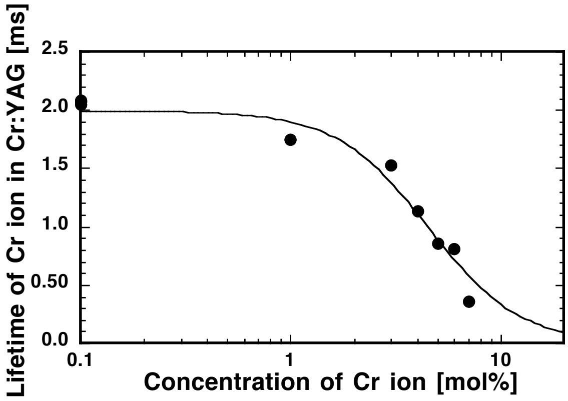


図 4.12　Cr:YAG 粉体における
Cr^{3+}イオンの寿命の Cr^{3+}濃度依存性

次に、Cr を Nd:YAG に共添加した場合の効果を調べるために、Cr/Nd:YAG 粉体（Nd 濃度はすべて 1.0 mol%）を 440 nm で励起した場合の Nd および Cr の発光強度の Cr 濃度依存性を調べた。その結果を図 4.13 に示す。●は 1064 nm（Nd^{3+}:$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$）、○は 885nm（$Nd^{3+}$:$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$）、△は 708 nm($Cr^{3+}$:$^2E\rightarrow{}^4A_2$)の発光強度に対応する実験値であり、実線と点線は後述の式(4.2)を用いたフィッティングである。Nd の 1064 nm 及び、885nm における発光強度は、Cr^{3+}イオンドープ濃度が 5.0 mol%までは濃度とともに増加し、6.0 mol%を超えると飽和または減少の傾向にある。Nd 発光の Cr 濃度依存性は図 4.11 と極めて似通っており、さらに Cr そのものの発光が Cr 濃度増大とともに減少している。このことから Cr^{3+}から Nd^{3+}へのエネルギー移譲が効果的に行われていることが分かる。さらに、発光強度が最高値になる Cr^{3+}イオン濃度が Cr:YAG 中では 3.0mol%であったのに対し、Cr/Nd:YAG 中では 6.0mol%まで増加していることは、Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移が効率よくおこっているため、Cr^{3+}イオンが高濃度でも失活しにくくなっているものと推測される。また、708 nm における Cr の発光強度は、Cr^{3+}濃度が 0.7 mol%に達するまで増加した後、徐々に減少した。これより、Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー移譲が起こり出すのは、Cr-Nd 間距離が Cr-Cr 間距離と同程度になった場合と考えられる。

上記のように、Cr^{3+}イオンからNd^{3+}イオンへのエネルギー移乗が極めて効果的に起こることが明らかとなったが、もう一つの興味はNd^{3+}イオンの蛍光寿命がCr^{3+}イオン濃度に対してどのように変化するかである。図4.14に、Cr/Nd:YAG粉末（Nd濃度はすべて1.0 mol%）に関して、$^4F_{3/2}$レベルのNd^{3+}イオンの実効的蛍光寿命測定した結果を示す。励起はCr^{3+}イオンの吸収ピークである波長440 nmで行った。Cr^{3+}イオン濃度が1.0 mol%までの低濃度添加領域におけるNd^{3+}の蛍光寿命は420ー440 μsであるが、Cr^{3+}濃度がそれ以上では実効的蛍光寿命は短くなった。Nd:YAG中のNd^{3+}イオンの蛍光寿命は約244 μsであるが、Cr/Nd:YAG中での実効的蛍光寿命は約420 μsまで延長された。これは、Nd^{3+}イオンの励起状態に寿命の長いCr^{3+}イオンからエネルギーが供給されるためと考えられる。また、実効的に式(4.1)を代用して、寿命が半値となる濃度$C_{Nd/Cr0}$を求めると8.2 mol%であった。

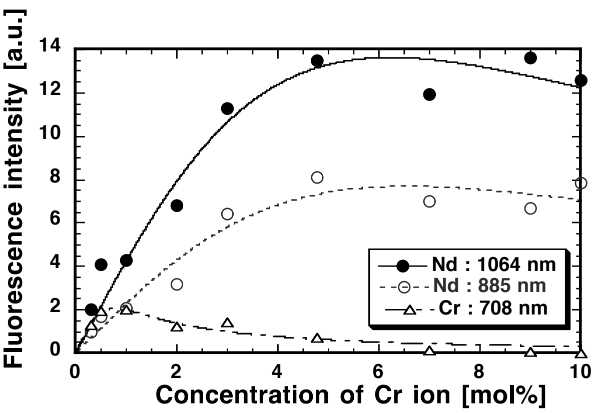


図 4.13　Cr/Nd:YAG 粉体の 1064 nm、885nm における発光強度の Cr^{3+}イオン濃度依性（励起波長=440nm）

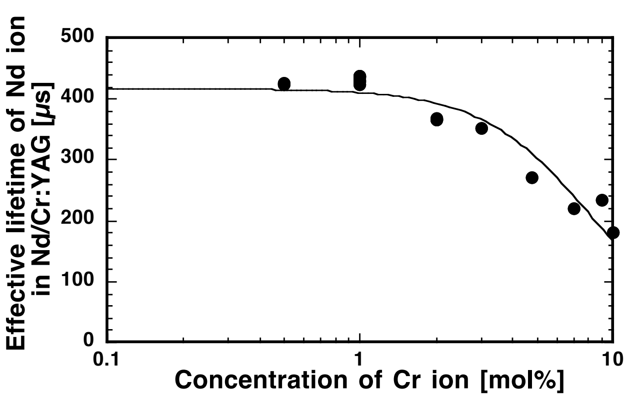


図 4.14　Cr/Nd:YAG における Nd^{3+}イオンの実効的蛍光寿命の Cr^{3+}イオン濃度依存性

4.3.4 エネルギー遷移の考察

以上に示したように、Cr/Nd:YAG において Cr^{3+}添加による増感効果が得られていることは明らかで

ある。注目すべきは、Cr/Nd:YAG における Nd^{3+}イオンの発光においても当然 Cr^{3+}イオン自体の濃度消光の影響を受けるはずであるが、Cr:YAG の場合よりも蛍光強度のピークが高濃度側にシフトしていることである。ここでは Cr^{3+}イオンを介した Nd^{3+}イオンの準安定レベル $^4F_{3/2}$ の数密度の増加と、その Cr^{3+}イオン濃度依存性について考察する。

Nd^{3+}イオンと Cr^{3+}イオンの間は、電気双極子相互作用（electric dipole-dipole interaction）により、エネルギーの授受が行われ、Cr^{3+}が sensitizer として働き、Nd^{3+}が activator として働くモデルが提唱されている[22, 37, 39]。蛍光体と増感材の相互作用は異種元素間の直接結合（波動関数の重なり）によるものや非輻射的に結合するものと、輻射を媒介とした間接結合に分けられる。前者ではイオン間や周辺格子との量子力学的相互作用が重要であり、分子動力学的なシミュレーション解析が有効である。後者ではそれぞれの準位間遷移を輻射と吸収の結合係数で表現することで、レート方程式表現で解析可能である。ここでは Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移確率を P_{da} と定義して、レート方程式によって Nd^{3+}イオン(^2E)と Cr^{3+}イオン($^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$)間のエネルギー遷移を解析する。

図 4.15 中の物理量 N、R および A は各々分布数密度、励起速度係数および遷移確率を表す。また、それらの物理量の添え字 Cr と Nd は各々Cr^{3+}と Nd^{3+}を表し、数字 0ー3 は対象とする準位を表し、低エネルギーから 0, 1, 2, 3 としたものである。したがって、数密度 N_{Cr2} は Cr^{3+}($^4T_1$)、N_{Cr1} は Cr^{3+}(^2E)、N_{Cr0} は Cr^{3+}($^4A_2$)、N_{Nd3} は Nd^{3+}($^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$)、N_{Nd2} は Nd^{3+}($^4F_{3/2}$)、N_{Nd1} は Nd^{3+} ($^4I_{11/2}$)、N_{Nd0} は Nd^{3+}($^4I_{3/2}$)にそれぞれ相当する。ここで、外部光源による Nd^{3+}の基底状態からの励起はないものとして解析する（R_{Nd03}=0）。また、N_{Nd2} の変化に関しては、$^4F_{3/2}$ から ^4I に遷移する 4 種類の分岐（$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4I_{13/2}$、$^4I_{11/2}$、$^4I_{9/2}$）の内で $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4I_{13/2}$ に相当する分は全体の 10%程度であるため、ここで述べる定性的な議論には影響が小さいので無視する。

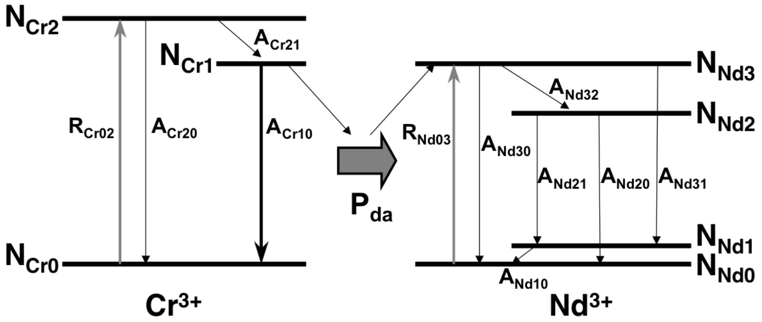


図 4.15　Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移モデル

以上のことから、Cr^{3+}と Nd^{3+}の着目する準位の数密度に関するレート方程式を立て、Nd^{3+}イオンの準安定レベル $^4F_{3/2}$ の数密度 N_{Nd2} の Cr^{3+}イオン濃度 C_{Cr} 依存性が式(4.2)の様になることを導いた。（式の導出の詳細は、巻末の付録 9 に記載した。）また、$C_{Cr0}/C_{Cr0}\beta<1$ より Cr^{3+}イオンの濃度消光の制限値である濃度よりも高い濃度でもこの増感効果が効くことが解る。

$$N_{Nd2} = \frac{k' C_{Cr} N_{CrT}}{1 + (C_{Cr} / C_{Cr0}\beta)^2} \tag{4.2}$$

$$\because k' = \frac{k}{A_{\mathrm{Nd}21} + A_{\mathrm{Nd}20}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}} + A_{\mathrm{Cr}10}} \tag{4.3}$$

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{A_{\mathrm{Cr}10}}{P_{\mathrm{da}} + A_{\mathrm{Cr}10}} < 1 \tag{4.4}$$

ここで、N_{CrT} は Cr^{3+}の総数、C_{Cr0} は Cr^{3+}イオンの濃度消光が起こる濃度である。k'は比例係数 k と Nd^{3+}($^4F_{3/2}$)準位からの遷移確率 A_{Nd21}、A_{Nd20} と Cr^{3+}(^2E)準位からの遷移確率 A_{Cr10} より式(4.3)で表され、β は Cr^{3+}(^2E)準位からの遷移確率の総量 $A_{Cr10}+P_{da}$ に対する A_{Cr10} の比を用いて式(4.4)のように表される。式(4.2)を用いてフィッティングをかけたものを図 4.13 に示している。

Cr^{3+}イオン高濃度ドープの Cr/Nd:YAG の蛍光特性をゾルゲル法で製作した粉体によって明らかにした。Nd^{3+}イオン濃度が 1.0 mol%の場合、Cr^{3+}イオン濃度が約 6.5 mol%で、440 nm 励起による 1064　nm の発光強度は最大となり、その値は、Cr^{3+}イオンをドープしない場合の 1 mol%Nd:YAG の 808 nm 光励起による場合の約 5 倍であった。また、Nd^{3+}イオンへの Cr^{3+}イオンからのエネルギー遷移は非常に効率よく起こり、Cr/Nd:YAG においては、Cr^{3+}イオンの濃度消光現象が緩和され、Cr:YAG の場合より濃度消光の起こる濃度が高濃度側にシフトすることを、実験的・理論的に示した。Cr^{3+}イオンを高濃度ドープした高品質の透光性セラミックの製作技術は開発中であるが、この技術が確立し、濃度最適化した高品質のセラミックが得ることができれば、紫外可視光励起の Nd:YAG レーザーの効率は飛躍的に改善されると期待できる。

4.4 マルチドープレーザー材料 Ce/Cr/Nd:YAG の特性評価 [40]

4.4.1 目的

4.3節では、ゾルゲル法で製作した粉体の蛍光特性を評価することで、Cr/Nd:YAG 中で増感剤として共添加した Cr^{3+}イオンから効率よく Nd^{3+}イオンにエネルギー移譲することを示した。本節では、さらに紫外・可視光による励起効率を上げるため、太陽光スペクトルのうち Cr/Nd:YAG の励起に未だ利用されていない紫外・可視域（特に 300 ~ 500 nm）に着目し、この波長域に吸収を持ち、かつ Nd^{3+}イオンへエネルギー移譲が可能な新たな元素を添加したセラミック YAG 材料の開発を行った結果を示す。

4.4.2 マルチドープ元素の選定

共添加する元素に望まれる条件は以下の通りである。

① YAG に添加可能である。（元素の価数、配位数、イオン半径などで決まる）

② 紫外･可視波長域に吸収を持ち、Nd:YAG もしくは Cr:YAG の励起スペクトル付近で発光する。（Nd^{3+}イオンにエネルギー移動が可能である。）

③ Nd^{3+}イオンの発光波長である 1 μm 付近に吸収がない。

④ 人、環境に無害である。

この 4 つの条件を満たす元素の候補として Ti^{3+}, Co^{2+}, Ce^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}, V^{3+}を選択した。①の条件を決定

するのは、主に添加元素のイオン半径、価数と配位数である。ほとんどの場合は、Nd^{3+}イオンのように Y^{3+}イオンのサイトに置換される。YAG 構造では Y^{3+}イオンは、配位数が８、イオン半径が 0.900 Å である。しかし、Cr^{3+}イオンのように Al^{3+}のサイトに置換するものもある。この場合の Al^{3+}イオンの配位数は６で、イオン半径は 0.535 Å である。候補に選んだ６元素の配位数とイオン半径を表 4.3 に示す [41]。Ce^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}イオンは Y^{3+}のサイトに置換し、V^{3+}イオンと Ti^{3+}イオンは、Cr^{3+}イオンと同様に Al^{3+}イオンのサイトに置換が可能であることことがわかる。また、Co^{2+}イオンの場合は、Al^{3+}イオンの４配位のサイトに置換することが可能であるが、価数が Al^{3+}イオンとは異なるため、価数制御が必要である。

表 4.3 配位数とイオン半径

元素	V^{3+}	Ti^{3+}	Co^{2+}	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Pr^{3+}
配位数	6	6	4	8	8	8
イオン半径 [Å]	0.64	0.67	0.58	1.01	0.947	0.997

4.4.2.1 サンプル粉体の製作

Ti^{3+}, Co^{2+}, Ce^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}, V^{3+}を単独で YAG に添加した粉体を製作した。粉体の製作方法は、4.2 節に示した通りであるが、価数制御が必要な Co^{2+}:YAG の合成には価数制御剤として 15.5% $Zr(CH_3COO)_4$ 酢酸溶液を用いた。添加元素はすべて $Y(CH_3COO)_3$ 水溶液中に溶解した。前駆体の焼結は、価数制御のために酸素雰囲気で行い、V^{3+}:YAG と Ti^{3+}:YAG は焼結時に価数が変わりやすいため、焼結後に還元雰囲気で熱アニール（1100 ℃）を行った。製作に用いた試薬、製作条件は表 4.4 に示す。

表 4.4　合成に用いた試薬と焼結雰囲気

添加元素	添加量 [mol%]	価数制御元素	試薬	焼結雰囲気
Co	1.0	Zr^{4+}	Cobalt(II) acetate tetrahydrate 98+ % Sigma-Aldrich Co.	O_2
V	1.0/3.0	なし	Vanadium(III) chloride 99.5 % 和光純薬工業株式会社	大気 Ar (anneal)
Ti	1.0/3.0	なし	24 % Titanium(III) chloride solution キシダ化学株式会社	大気 Ar + H_2 (9:1) (anneal)
Pr	1.0/3.0	なし	Praseodymium acetate dihydrate 99.9 % 三津和化学薬品株式会社	大気
Ce	1.0	なし	Cerium(III) acetate monohydrate 99.99 % 関東化学株式会社	大気
Eu	1.0/3.0	なし	Europium(III) acetate hydrate 99.9 % Acros Organics	大気
Dy	1.0/3.0	なし	Dysprosium(III) acetate tetrahydrate 99.9 % 三津和化学薬品株式会社	大気

4.4.2.2 吸収特性

吸収スペクトルの測定は、サンプルが粉体であり光を透過しないため、積分球を用いた分光光度計 U-4100(HITACHI)により行った。測定波長範囲は 300ー1300 nm、スキャン速度は 300 nm/min、スリット幅は 700 nm までは 1.0 nm、それより長波長領域は自動調節モードで測定した。蛍光スペクトル、励起スペクトルの測定は、日本分光高分解能蛍光分光装置 SS-25 を用いた。測定間隔は 1 nm、スキャン速度は 200 nm/min で測定した。

それぞれの元素を YAG に添加した粉体サンプルの吸収スペクトルの測定結果を図 4.16 に示す。ベースライン較正は同様に製作した無添加 YAG の粉体を用いた。また、Co^{2+}:YAG と Ce^{2+}:YAG は、1

mol%の添加で吸収が測定できたが、他のものは 3 mol% 添加したものの結果である。Co^{2+}:YAG は 1064 nm 付近に吸収があり、目的に不適当であると判断した。他の 5 元素 Ti^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}, V^{3+}を添加した YAG は、1064 nm 付近に吸収がなく、紫外・可視領域に吸収があり、添加元素として使用できる可能性がある。それぞれ吸収が観察された波長は、Eu^{3+}:YAG は 350〜400 nm 、Pr^{3+}:YAG は 430〜500 nm と 570〜620 nm、Ti^{3+}:YAG は 300〜400 nm、V^{3+}:YAG は 300〜500 nm と 600〜900 nm、Ce^{3+}:YAG は 300〜500 nm であった。特に、Ce^{3+}に関しては、スペクトル幅広く、他の元素が 3 mol% 添加されているのに比べ、1 mol%の添加量にも拘わらず強い吸収が観察された。

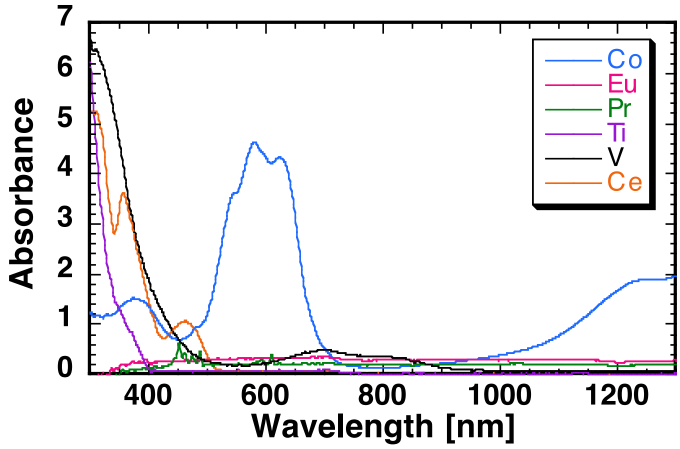


図 4.16　様々な元素を添加した YAG 粉体の吸収スペクトル

4.4.2.3 蛍光特性

紫外・可視領域に吸収があったサンプルに関して、吸収のあった波長領域の光を励起光として発光の有無を調べた。元素の添加濃度は、濃度消光の影響が少ない 1.0 mol%にそろえた。Ti^{3+}:YAG, V^{3+}:YAG は、900 nm より短波長領域では発光は観測されなかった。一方、Ce^{3+}:YAG は 360 nm と 460 nm、Pr^{3+}:YAG は 300 nm と 454 nm、Eu^{3+}:YAG は 395 nm で励起した時、紫外・可視領域に発光が観測された。図 4.17 に発光が観測された 3 種類のサンプルの励起スペクトル（灰色の実線）と発光スペクトル（黒実線）を示す。

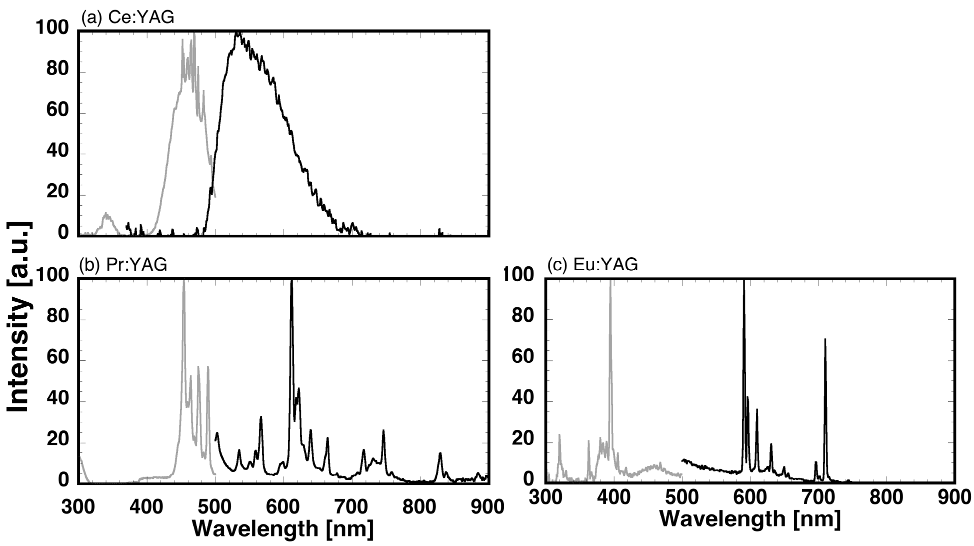


図 4.17　Ce:YAG、Pr:YAG、Eu:YAG 粉体の発光、励起スペクトル

Ce^{3+}:YAG は 544 nm をピークとするブロードな発光が観測され、Pr^{3+}:YAG は 612 nm で、Eu^{3+}:YAG は 591 nm と 710 nm で発光が観察された。最も微弱であった Eu^{3+}:YAG を基準に 1 として発光スペクトルのピーク強度を比較すると、Ce^{3+}:YAG は 45 倍、Pr^{3+}:YAG は 12 倍であった。いずれの元素の発光も Cr/Nd:YAG の励起スペクトルと重なる部分があるためエネルギー遷移の可能性はあると思われるが、励起スペクトル幅の広さと発光強度を考慮し、増感剤としての有用性が高いのは Ce^{3+}であると判断した。

以上の結果より、Ce^{3+}イオンは、YAG に添加可能であり、1 µm 付近に吸収がなく、紫外・可視波長域に吸収を持つため Cr^{3+}もしくは Nd^{3+}イオンにエネルギー移譲する可能性があることがわかった。また、人、環境に対しても甚大な毒性、危険性は報告されていない[42]。

4.4.3 Ce/Cr/Nd:YAG の添加元素濃度の最適化

4.4.3.1 サンプル粉体の製作

測定用粉体のリストを表 4.5 に示す。粉体の製作方法、蛍光測定用サンプルの製作方法は４.２節に示した通りである。以下の本文中の元素記号直後のカッコ内の数値は各元素の添加濃度を示し、Ce^{3+}イオンの場合は、YAG 中の Y^{3+}イオンに対するモル濃度の割合を示す。

表 4.5 製作した Ce/Cr/Nd:YAG 粉体のリスト

		Concentration of additives [mol%]					
Sample ID		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
	Cr	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	3.0
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
	Cr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.5
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
	Cr	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	3.0
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
	Cr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	3.0

		Concentration of additives [mol%]					
Sample ID		5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
	Cr	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	3.0
		6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6
	Cr	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	3.0
		7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	
	Cr	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
	Nd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	Ce	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	

4.4.3.2 励起、発光スペクトルの測定

蛍光特性の測定は４.２節に示した通りであるが、Ce:YAG 中の Ce^{3+}イオンの蛍光寿命測定は、Ce^{3+}イオンの蛍光寿命が nsec オーダーで非常に短いため、Nd:YAG レーザーの３倍高調波光(355 nm)を用いて測定した。レーザーの出力は 250 mW、繰返し速度は 10 Hz、パルス幅は 3 nsec で、検知器に、InGaAs のピンダイオードを用いて、530 nm での発光の減衰過程をオシロスコープで観測した。Ce/Cr/Nd:YAG、Cr/Nd:YAG の蛍光特性を定性的に比較した。Ce(0.9)/Cr(0.3)/Nd(1.0):YAG と Cr(0.3)/Nd(1.0):YAG の 1064 nm 発光の励起スペクトルを図 4.18 に示す。それぞれの添加元素の濃度はスペクトル変化が顕著に現われる濃度を任意に選んだ。また、各スペクトルは 808 nm のピークで規格化されている。Cr/Nd:YAG は Nd:YAG の励起スペクトルに 380~520 nm ($^4T_1 \rightarrow {}^2E$)と 520~700 nm ($^4T_2 \rightarrow {}^2E$)の二つのブロードなバンドが加わったスペクトル波形であるが（図 4.8(a)）[36]、Ce^{3+}イオンが添加された Ce/Cr/Nd:YAG では、

380~520 nm の相対的な強度が増大し、そのバンドのピークが 440 nm から 470 nm に移行した。また、350 nm 付近の Nd^{3+}イオンによる複数のピークに代わり、励起効率は低いものの 320~360 nm にブロードなピークが現われた。それぞれ Ce^{3+}イオンの基底準位 $^2F_{5/2}$ から 5d へのエネルギー遷移に由来するものである[43]。この結果から Ce^{3+}イオンが Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移に関与していることは明らかである。そして、Ce/Cr/Nd:YAG では紫外・可視域のスペクトル面積が増大し、図中に定性的に示したな太陽光スペクトルを励起光としてより効率良く利用可能であることも分かった。

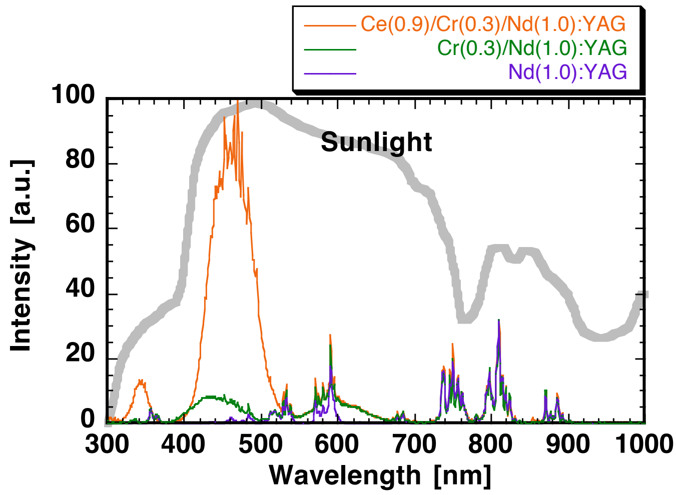


図 4.18　Ce/Cr/Nd:YAG と Cr/Nd:YAG の 1064 nm 発光の励起スペクトル

同濃度の Ce/Cr/Nd:YAG と Nd(1.0):YAG をそれぞれ 470 nm、808 nm で励起した発光スペクトルを図 4.19 に示す。Cr/Nd:YAG と Nd:YAG の発光スペクトルが一致することは図 4.19 に示したが、Ce/Cr/Nd:YAG と Nd:YAG の発光スペクトルもほとんど同一であった。そして、1064 nm での発光相対強度は、808 nm で励起した場合の Nd:YAG を 1 とすると、440 nm 励起の Cr/Nd:YAG が 1.6、490 nm 励起の Ce/Cr/Nd:YAG が 10.4 であった。

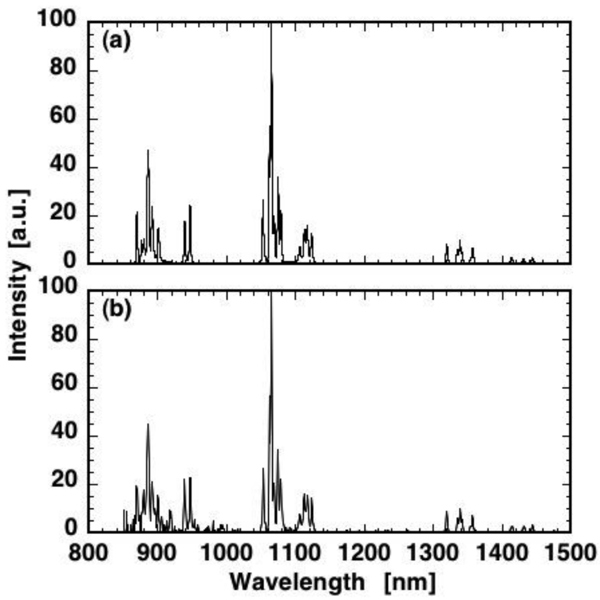


図 4.19　Ce/Cr/Nd:YAG(a)と Nd(1.0):YAG(b)の発光スペクトル

4.4.3.3 励起効率の濃度依存性

図4. 20はCe/Cr/Nd:YAGの励起スペクトルのCe^{3+}濃度依存性を示しており、図4. 20(a)はCr(0.3)/Nd(1.0)、図4. 20(b)はCr(4.0)/Nd(1.0)に異なる濃度のCe^{3+}を添加した場合である。また、図4. 21はCr^{3+}濃度依存性を示しており、図4. 21(a)はCe(0.3)/Nd(1.0)、図4. 21(b)はCe(1.5)/Nd(1.0) に異なる濃度のCr^{3+}を添加した場合である。いずれのスペクトルも、700 nmより長波長領域のNd^{3+}イオンに由来する励起スペクトルに変化はなかった。Cr^{3+}濃度が低い（0.3 mol%）場合（図4. 20(a)）は、Ce^{3+}添加濃度が増加していくと、Ce^{3+}イオンに由来する320~360 nmと380~520 nmのピーク強度が増加し、Ce^{3+}濃度が1.2mol%（2-4）以上では減少した。しかし、Cr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度は変化しなかった。一方、Cr^{3+}濃度が高い（4.0 mol%）場合（図4. 20(b)）、Ce^{3+}添加濃度が増加すると、Cr^{3+}濃度は一定であるにも関わらず、Cr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度も3380~520 nmのピークと同様に増加した。

次にCe^{3+}濃度が一定の場合は、図4. 21(a)(b)に示すようにCr^{3+}添加濃度が増加すると、Cr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度は増加するが、Ce^{3+}由来の380~520 nmのピーク強度は僅かに減少した。これは、図4. 8(a)に示すようにCr^{3+}イオンに由来する520~700 nmと380~520 nmのピーク強度がほぼ同等であるため、Cr^{3+}添加量の増加によって両ピークの強度が同様に増加するであろうという予測と反する結果であった。また、320~360 nmのピーク強度も減少した。これらの現象はCe^{3+}濃度が低い（0.3 mol%）場合（図4. 21(a)）でも高い（1.5 mol%）場合（図4. 21(b)）でも同様であった。

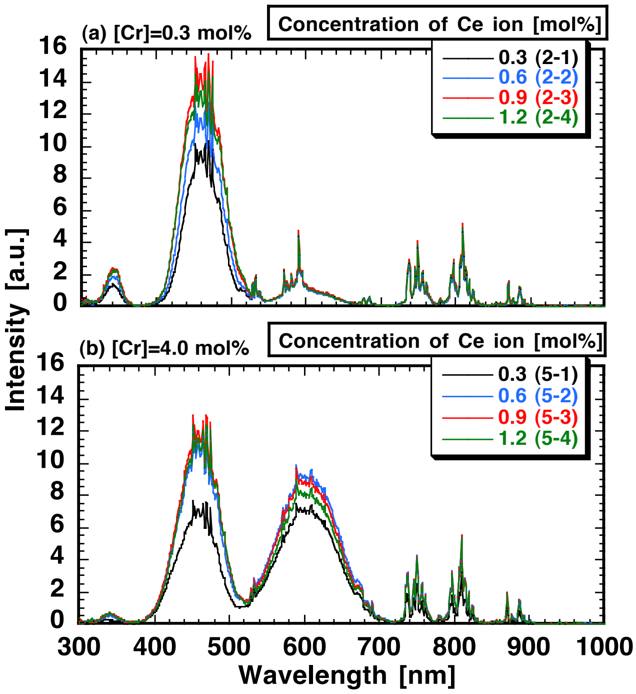


図 4.20　Ce/Cr/Nd:YAG の
励起スペクトルの Ce^{3+}濃度依存性

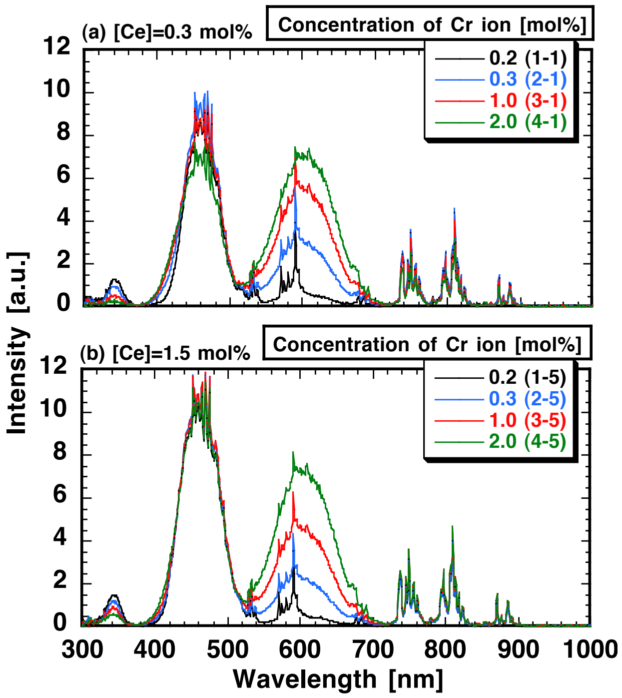


図 4.21　Ce/Cr/Nd:YAG の
励起スペクトルの Ce^{3+}濃度依存性

図4.20、図4.21の結果から、添加元素濃度が変わると励起スペクトル波形が大きき変化することが分かる。太陽光やフラッシュランプで励起する場合、300 nmから1000 nmまでの全波長の光が励起に寄与するため、この波長域の励起スペクトル面積は太陽光やフラッシュランプなどによる広帯域光励起

における励起効率を比較する指標となり得る。そこで表4.7に示した各粉体の1064 nm発光に対する300 nmから1000 nmまでの励起スペクトル面積を算出し、Cr^{3+}イオン濃度とCe^{3+}イオン濃度によって三次元表示すると図4.22に示すような分布となる。この図から、Nd^{3+}イオン濃度が1.0 mol%である場合のスペクトル面積は、Ce^{3+}イオン濃度が0.9 mol%、Cr^{3+}イオン濃度が6.0~8.0 mol%のときに最大であることがわかった。

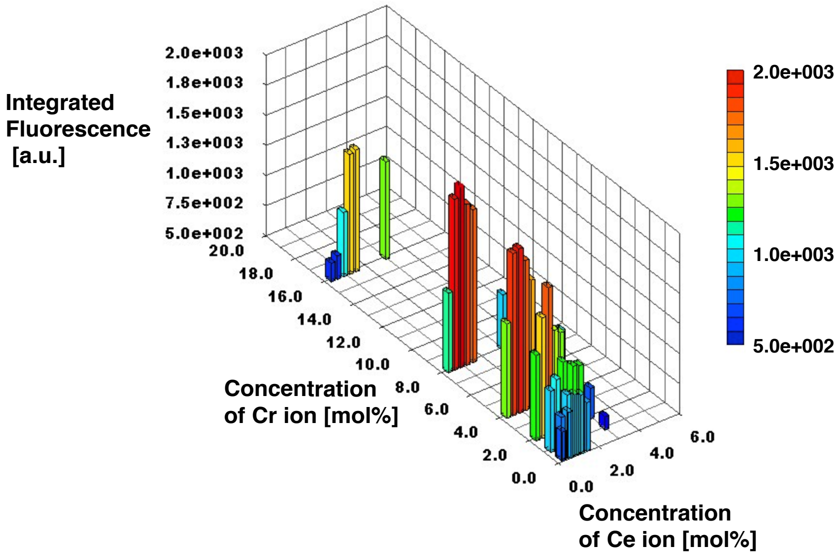


図 4.22　励起スペクトル面積の最適 Cr^{3+}イオン、Ce^{3+}イオン濃度

スペクトル面積のCr^{3+}イオン、Ce^{3+}イオン濃度依存性を詳しく解析するために、図4.22のY-ZとX-Zの関係を図4.23(a)(b)にそれぞれ示した。Cr^{3+}イオン、Ce^{3+}イオンいずれの場合も、添加濃度を上げるとスペクトル面積は増加するが、ある濃度を境に減少し始めた。蛍光強度Iが励起スペクトル面積に比例すると仮定すると、図4.23(a)(b)のデータ点は、蛍光寿命の元素間距離の6乗則から導かれた下記の式と良く一致した[16]。

$$I = a_{\mathrm{Nd}} + \alpha \frac{C}{1+\left(C/C_0\right)^2} \tag{4.5}$$

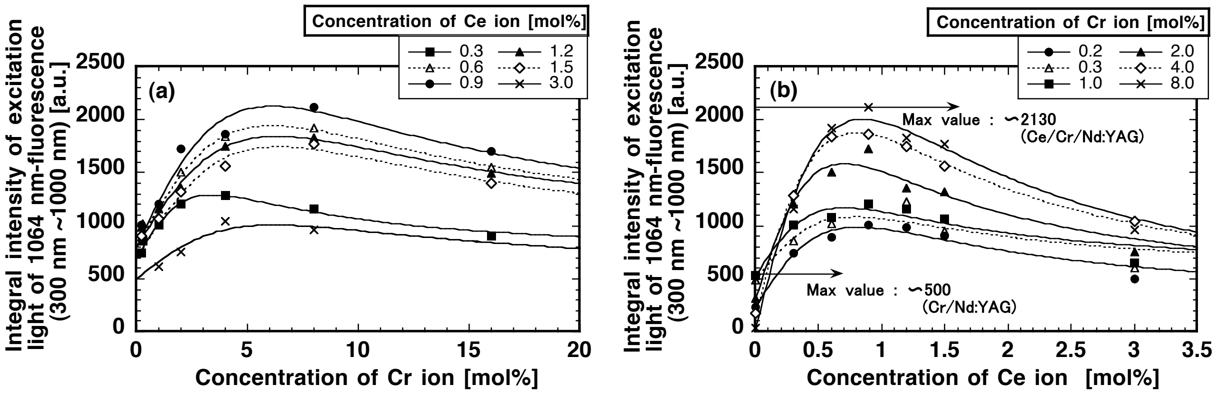


図 4.23　励起スペクトル面積の Cr^{3+}イオン、Ce^{3+}イオン濃度依存性

図 4.23(a)の場合、a_{Nd}は Cr^{3+}濃度が 0 のとき（Ce/Nd:YAG）の蛍光強度（定数）、α は定数、C は Cr^{3+}イオン濃度、C_oは Cr^{3+}イオンの濃度消光パラメーターであり蛍光寿命が初期値の半分になる臨界濃度を表す。また、図 4.23(b)の場合は、a_{Nd}は Ce^{3+}イオン濃度が 0 のとき（Cr/Nd:YAG）の蛍光強度（定数）、C は Ce^{3+}イオン濃度であり、C_oは Ce^{3+}の濃度消光パラメーターである。スペクトル面積は、共存するイオンの濃度によって異なり、Nd^{3+}イオン濃度が 1.0 mol%である場合、図 4.23(b)に示したように Ce^{3+}イオン濃度が 0.9 mol%、Cr^{3+}イオン濃度が 6.0~8.0 mol%であるときに最大であり、 Ce^{3+}イオンを添加しない場合の最適濃度 Nd1.0 mol、Cr0.3 mol%と比較して 4.3 倍であった。

4.4.3.4 Nd^{3+}イオンの実効的蛍光寿命

Ce^{3+}イオンを共添加したことによる Nd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命を調べるために、励起スペクトル面積が最大であった Ce(0.9)/Cr(8.0)/Nd(1.0):YAG について、470 nm 励起による 1064 nm 蛍光の寿命の測定を行った。蛍光寿命は 200 μsec と求まった。比較のために、表 4.6 に Nd(0.1):YAG、Nd(1.0):YAG、Cr(0.1):YAG、Ce(0.1):YAG、Cr(0.3)/Nd(1.0):YAG の蛍光寿命の測定結果を示す。Cr^{3+}イオンの蛍光寿命が長いため、Cr(0.3)/Nd(1.0):YAG では Cr^{3+}イオンのエネルギーリザーバー効果が出て、実効的な Nd^{3+}イオンの蛍光寿命は 410 μsec まで延長されたが[16]、もともと蛍光寿命の短い Ce^{3+}イオンの場合その効果は期待できず Cr^{3+}の濃度消光に強い濃度範囲の Ce(0.9)/Cr(8.0)/Nd(1.0):YAG では蛍光寿命延長効果は全く認められなかった。

表 4.6　Nd^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{3+}の蛍光寿命

Material	Excitation [nm]	Emission [nm]	Original lifetime	Effective lifetime
Nd(0.1):YAG	808	1064	240 μsec	
Nd(1.0):YAG	808	1064	220 μsec	
Cr(0.1):YAG	440	708	2 msec	
Ce(0.1):YAG	470	540	68 nsec	
Cr(0.3)/Nd(1.0):YAG	440	1064		410 μsec
Ce(0.9)/Cr(8.0)/Nd(1.0):YAG	470	1064		200 μsec

4.4.4 エネルギー遷移の考察

4.4.4.1 Nd^{3+}イオンの実効的蛍光寿命の Cr^{3+}, Ce^{3+}濃度依存性

イオン間のエネルギー移譲の考察のために、各粉体の 470 nm 光で励起した場合の 1064 nm における Nd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命を測定し、Cr^{3+}、Ce^{3+}の各濃度との関係を調べた。図 4. 24(a)に Ce^{3+}濃度依存性、図 4. 24(b)に Cr^{3+}濃度依存性を示す。図 4. 24(a) において、式(4.5)を変形した式(4.6)を用いると、どの Cr^{3+}濃度の場合でも次式と良くフィッティングできる[16]。

$$\tau(C) = \tau_x + \frac{\tau_0}{1+(C/C_0)^2} \tag{4.6}$$

τ_xは、Ce^{3+}濃度が0のとき(Cr/Nd:YAG)の蛍光寿命（定数）、τ_oはCe^{3+}濃度が極めて薄い場合の蛍光寿命、CはCe^{3+}濃度、C_oはCe^{3+}の濃度消光パラメーターである。Cr^{3+}濃度が0.3 mol%以下の場合、Ce/Nd:YAGの蛍光寿命に一致した。Ce^{3+}イオンによる濃度消光が起こるまでのNd^{3+}の実効的蛍光寿命は220 μsecで、図4. 25(a)に示すようにNd^{3+}単体でその濃度が 1 mol%のNd:YAGの蛍光寿命に等しかった。しかし、Cr^{3+}濃度が増加すると、Nd^{3+}の実効的蛍光寿命は全体的に増加し、Cr^{3+}濃度が2.0 mol%以上では全体にNd^{3+}の実効的蛍光寿命が減少した。

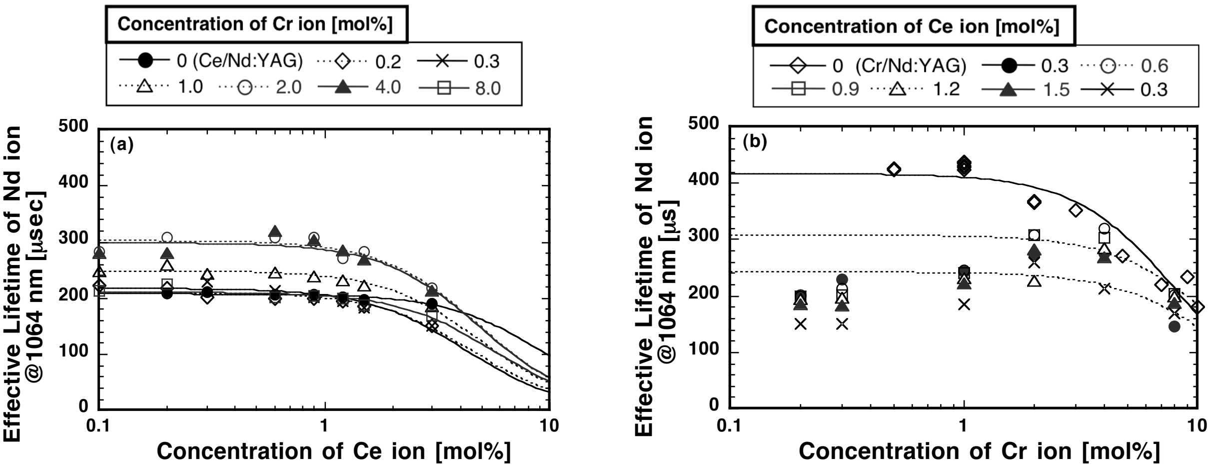


図 4.24　470nm 励起時の Nd^{3+}イオンの実効蛍光寿命の Cr^{3+}, Ce^{3+}濃度依存性

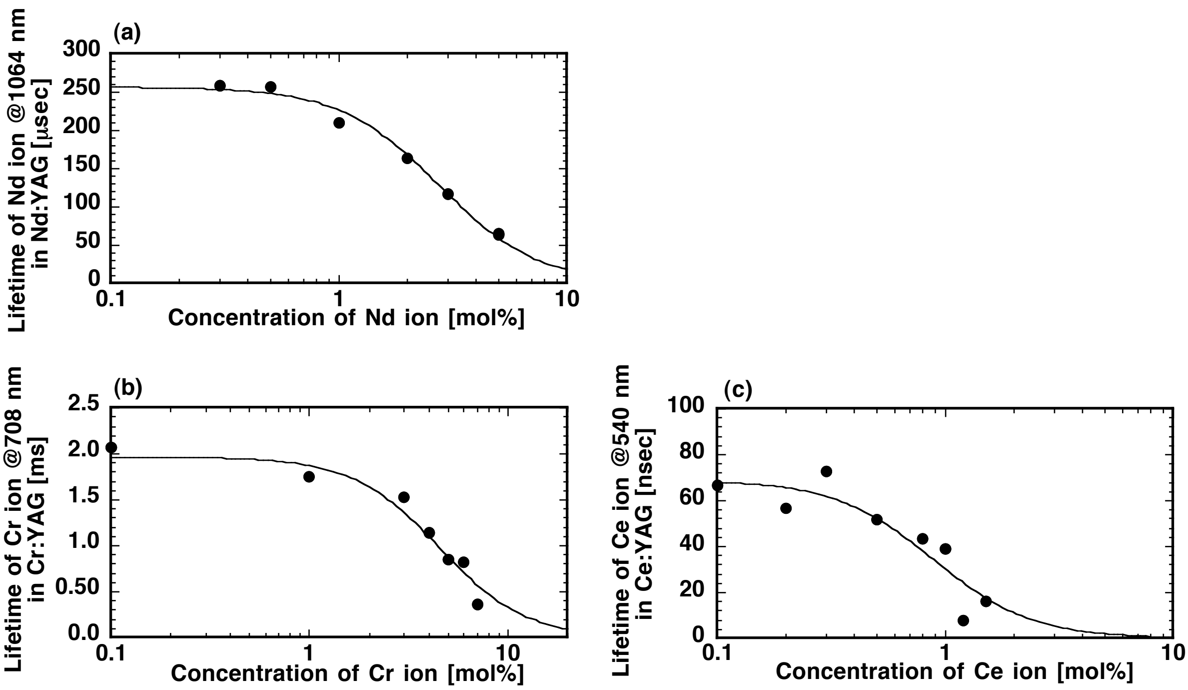


図 4.25　独立した Nd^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{3+}の蛍光寿命の濃度消光

一方、図4. 24(b)に示したCr^{3+}濃度依存性に関しては、Ce^{3+}濃度が0 mol%(Cr/Nd:YAG)場合は式(4.6)でよくフィッティングすることができるものの、Ce^{3+}添加によって Cr^{3+}の低濃度側でフィッティング精度が悪くなっている。図 4. 25 は Nd^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{3+}単体での蛍光寿命のその濃度依存性を示す図である。Cr^{3+}、Ce^{3+}に関しては、後述で引用する。

次に、Ce^{3+}からNd^{3+}へのエネルギー遷移にCr^{3+}が関与しているか否かを確認するために、Cr^{3+}の吸収がなくCe^{3+}の吸収のみがある 344 nm 光で励起した場合の 1064 nm におけるNd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命の計測を行った。Cr^{3+}濃度が 1 mol%以上のサンプルの測定結果を図 4. 26 に示す。図中の実線はCr^{3+}濃度が 0 mol%すなわち Ce/Nd:YAG のNd^{3+}イオンの実効的蛍光寿命のCe^{3+}濃度による変化を示す。Ce^{3+}濃度が 3.0 mol%以下ではプロットされた点は全てラインより上にあり、Nd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命が Cr^{3+}添加によって若干延長されたことが確認できた。

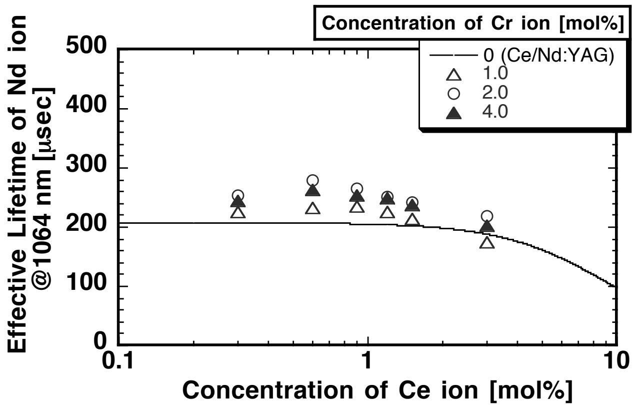


図 4.26　Cr^{3+}の吸収のない 344 nm 光で励起した場合のNd^{3+}イオンの実効蛍光寿命

4.4.4.2 考察

Ce/Cr/Nd:YAG と Cr/Nd:YAG の 1064 nm 発光の励起スペクトル（図 4. 18）の比較によって確認された 380~520 nm ($^4T_1 \rightarrow {}^2E$)のブロードバンドの相対的強度の増加とそのピーク位置のシフト、320~360 nm におけるブロードなピークの出現は、図 4. 17(a)に示す Ce:YAG の励起スペクトルと一致し、それぞれCe^{3+}イオンの基底準位$^2F_{5/2}$ から 5d へのエネルギー遷移に由来するものである[43]。この結果からCe^{3+}がNd^{3+}へのエネルギー移譲に関与していることは明らかである。ここでCe^{3+}からNd^{3+}へのエネルギー遷移過程を図 4. 27 に示した $Ce^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$（黒矢印）、$Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$（グレー矢印）、$Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$（縞矢印）の3つのルートに分けて考察する。

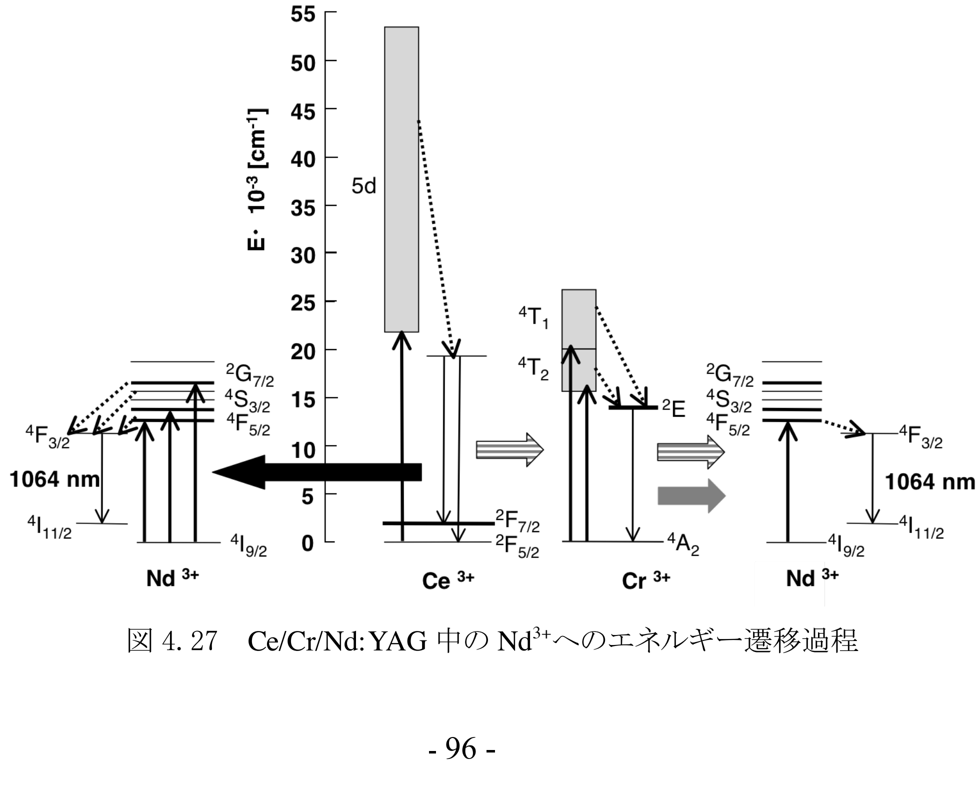


図 4. 27　Ce/Cr/Nd:YAG 中のNd^{3+}へのエネルギー遷移過程

[Ce^{3+}→Nd^{3+}]

Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移にCe^{3+}→Nd^{3+}のルートが存在することを示唆する実験結果と考察は以下の通りである。

① 励起スペクトルの添加元素濃度依存性

Cr^{3+}濃度が低い（0.3 mol%）場合(図4. 20(a))、Ce^{3+}添加濃度が増加するとCe^{3+}イオンに由来する320~360 nmと380~520 nmのピーク強度は増加するがCr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度は変化しなかった。この結果より、Cr^{3+}濃度が低い場合は、520 nm以下の光はほとんどがCe^{3+}に吸収され、Cr^{3+}を介さず直接Nd^{3+}にエネルギーが受け渡される（Ce^{3+}→Nd^{3+}）と予測される。

② 470 nm で励起した実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命に関して

Cr^{3+}濃度が 0.3 mo%以下の場合(図 4. 24(a))、Ce^{3+}濃度の増加によって濃度消光が起こるまでの実効的なNd^{3+}の蛍光寿命は約 220 μsec で Nd(1.0):YAG における Nd^{3+}の蛍光寿命(図 4.25(a))に等しかった。

Cr/Nd:YAGの場合、Cr^{3+}の蛍光寿命が図4. 25(b)に示すように非常に長いため、エネルギー遷移にCr^{3+}が介在することによって実効的なNd^{3+}の蛍光寿命は図4. 24(b)中の実線で示すように最大で420 μsecに延長される[16]。しかし、Ce^{3+}の蛍光寿命は図4. 25(c)に示すように非常に短いため、Ce^{3+}→Nd^{3+}の場合の実効的な蛍光寿命はNd^{3+}イオンの蛍光寿命で律速される。エネルギー遷移にCr^{3+}が介在していれば、実効的なNd^{3+}の蛍光寿命は延長されるはずであるが、Cr^{3+}濃度が低い場合は、Nd(1.0):YAGのNdの蛍光寿命に等しかった。従ってCe^{3+}に吸収されたエネルギーはCr^{3+}を媒介とせず、Nd^{3+}に移譲していると判断できる。

[Cr^{3+}→Nd^{3+}]

Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移にCr^{3+}が介在することを示唆する実験結果と考察は以下の通りである。

① 励起スペクトルの添加元素濃度依存性

Cr^{3+}濃度が高い（4.0 mol%）場合(図4. 20(b))、Ce^{3+}添加濃度が増加すると、Cr^{3+}濃度は一定であるにも拘わらず、Cr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度も320~360 nmや380~520 nmのピークと同様に増加した。また、Ce^{3+}濃度が一定の場合はCe^{3+}濃度に拘わらず（0.3 mol% (図4. 21(a))、1.5 mol%(図4. 21(b))、Cr^{3+}添加濃度が増加するとCr^{3+}イオンに由来する520~700 nmのピーク強度は増加したが、380~520 nmと320~360 nmのピーク強度は減少した。このように共存するCr^{3+}濃度が増加すると、励起スペクトルがCr/Nd:YAGの励起スペクトルに近づいた。これはCr^{3+}濃度が高い場合、エネルギー移譲のうちCr^{3+}→Nd^{3+}が占める割合が増えることを示している。

② 470 nm で励起した実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命に関して

図 4. 24(a)では Cr^{3+}濃度が 1.0 mol%以上の場合、実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命はどの Ce 濃度においても増加した。これは式(4.6)右辺の一項目$\tau_{(CrNd)}$の比が増加するためであり、エネルギー遷移に Cr^{3+}が媒介するようになったことを示している。しかしながら、蛍光寿命が Cr/Nd:YAG（図 4. 24(b)中の実線）のように 420 μsec にまで延長されることがなかったため、Ce^{3+}→Nd^{3+}のルートも存在すると判断できる。470nm 帯励起では Ce^{3+}の吸収が強く、濃度の低い Cr^{3+}では効果が出ない。また、Cr^{3+}濃度が 2.0 mol%以上で実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命が一度増加した後に減少したのは Cr^{3+}の濃度消光のためである[16]。

Cr^{3+}濃度依存性に関しては図 4. 24(b)に示すように、Cr^{3+}濃度が 1.0 mol%以下では Ce^{3+}濃度に拘わらず式(4.6)の予測値よりも低い値をとった。しかし、Cr^{3+}濃度が 1.0 mol%より高くなると実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命は増加し式(4.6)の予測値に近くなった。式(4.6)でフィッティングすることができなかったのは、Cr^{3+}濃度が 1

mol%以下では励起光の殆どが Ce^{3+}に吸収されて Cr^{3+}から Nd^{3+}へのエネルギー遷移が起こらないため実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命は延長されることなくNd(1.0):YAG の Nd^{3+}の蛍光寿命に等しく、1 mol%以上では徐々に Cr^{3+}が励起されてエネルギー遷移に Cr^{3+}が介在するようになり実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命は延長されるという二種類のエネルギー遷移の状態を含んでいるからである。

[Ce^{3+}→Cr^{3+}→Nd^{3+}]

では、Ce^{3+}と Cr^{3+}の間にはエネルギーの受け渡しがあるのだろうか？ それは、Cr^{3+}の吸収がない 344 nm で励起した場合の実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命が本来の Nd^{3+}の蛍光寿命より延長されか否かで判断できる。図 4. 26 に示すように、344 nm で励起した実効的な Nd^{3+}の蛍光寿命が若干延びるという結果が得られ、エネルギー遷移に Ce^{3+}→Cr^{3+}→Nd^{3+}のルートがあることの可能性が示された。しかし、図 4. 26 にプロットされた値を図 4. 24(a)の Cr^{3+}濃度が等しい場合（Ce 濃度：1.0 mol%（△）、2.0 mol%（○）、4.0 mol%（▲））と比較すると、344 nm 光で励起した場合の 1064 nm における Nd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命は 470 nm 光で励起した場合よりも低い値であった。従って、470 nm 励起の場合は、別途 Cr^{3+}→Nd^{3+}でもエネルギー遷移が起こっていると判断できる。

ソルゲル法によって製作された粉体を用いて、Cr/Nd:YAG の紫外・可視光による励起効率を上げる第２の増感剤として Ce^{3+}イオンが有効であることを示し、Ce/Cr/Nd:YAG の蛍光特性の評価と、励起効率を最大にする添加元素の最適濃度を決定した。Nd^{3+}濃度が 1.0 mol%である場合、Ce^{3+}濃度が 0.9 mol%、Cr^{3+}濃度が 6.0~8.0 mol%であるとき励起効率は最大（励起スペクトル積分面積が最大）になり、Ce^{3+}イオンを添加しない場合の最適濃度 Nd1.0 mol、Cr0.3 mol%の Cr/Nd:YAG に比べて、励起光のスペクトルが 300~1000nm でフラットであれば 4.3 倍の効率改善を見込むことができる。上記濃度での 1064 nm における Nd^{3+}の実効的な蛍光寿命は、約 200 μsec であった。また、Ce には紫外線照射による色中心発生を防止するという付加価値も期待できる。

また、励起スペクトルとNd^{3+}イオンの実効的な蛍光寿命の添加元素の濃度依存性を調べ、3元素間のエネルギー遷移を考察した。Cr^{3+}濃度が低い場合（0.3 mo%以下）は、Cr^{3+}を媒介せず、520 nm以下の光はほとんどがCe^{3+}に吸収され、直接Nd^{3+}にエネルギーが受け渡される（Ce^{3+}→Nd^{3+}）。そして、Cr^{3+}濃度が増加（1.0 mol%以上）すると、Ce^{3+}→Cr^{3+}→Nd^{3+}とCr^{3+}→Nd^{3+}のルートでのエネルギー遷移が加わり、Cr^{3+}濃度が増加するに伴ってCr^{3+}→Nd^{3+}が占める割合が増えることを明らかにした。

4.5 まとめ

ゾルゲル法によって製作された粉体は、バルク結晶体の性能を忠実に模擬できる可能性を示しており、酸化物バルク光学セラミックの性能模擬試料として利用できるものと考えられる。また、粉体自体として耐熱性蛍光体などへの応用拡張性も考えられる。

そして、この粉体を用いる評価方法によって、紫外・可視光励起固体レーザー用材料として Cr/Nd:YAG および Ce/Cr/Nd:YAG の蛍光特性の評価と励起効率を最大にする添加元素の濃度最適化を行い、それぞれの元素間でのエネルギー遷移に関しても考察を行った。

参考文献

[1] R.V.Kamat, K. T. Pillai, V. N. Vaidya, and D. D. Sood: Materials Chemistry and Physics 46 (1996) 67.

[2] T.Takamori and L. D. David: American Ceramic Society Bulletin, 65 (9) (1986) 1282.

[3] P. Apte, H. Burke, and H. Pickup: Journal of Materials Research 7 (3) (1992) 706.

[4] T.Yanagitani, H. Yagi, and M. Ichikawa; Japanese Patent, H10-101333 (1998)

[5] T.Yanagitani, H. Yagi, and H. Yamazaki; Japanese Patent, H10-101411 (1998)

[6] Y.Iida, A. Towata, T. Tsugoshi, and M. Furukawa: Vibrational Spectroscopy 19 (1999) 399.

[7] G. Gowda:,Journal of Materials Science Letters 5 (1986) 1029-1032.

[8] 藤岡加奈, 佐伯拓, 本越伸二, 藤本靖, 中塚正大 : レーザー研究 **35** No.6 (2007) 393.

[9] K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakastuka: Ceram. Int. **35** (2009) 2393.

[10] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #33-0040.

[11] International Center for Diffraction Data (ICDD) card #14-0475.

[12] A. Katelnikovas and A. Kareiva: Materials Letters 62 (2008) 1655.

[13] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K. Ueda, and A. A. Kaminskii: Optical Materials 29 (2007) 1258.

[14] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, and T. Yanagitani: Applied Physics B: Lasers and Optics, 71 (4) (2000) 469.

[15] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii: Applied Physics Letters, 77 (2000) 3707.

[16] K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y Fujimoto, H. Fujita, M. Nakastuka: J. Lumin. **130** (2010) 455.

[17] D. Pruss, G. Huber, A. Beimowski, V. V. Laptev, I. A. Shcherbakov and Y. V. Zharikov, Appl. Phys. B **28** (1982) 355.

[18] Reed E., IEEE J. Quantum Electron. **QE-21 [10]** (1985) 1625.

[19] J. A. Caird, M. D. Shinn, T. A. Kirchoff, L. K. Smith, and R. E. Wilder, Appl. Opt. **25 [23]** (1986) 4294.

[20] Shcherbakov I.A., IEEE J. Quantum Electron. **QE-24 [6]** (1988) 979.

[21] Z. J. Kiss and R. C. Duncan, Appl. Phys. Lett, **5 [10]** (1964) 200.

[22] P. Hong and X. X. Zhang, C. W. Struck, and B. Di Bartolo, J. Appl. Phys. **78 [7]** (1995) 4659.

[23] M. J. Taylor : Pro. Phys. Soc. **90** (1967) 48.

[24] A. Ikesue, K. Kamate, and K. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc., **78[9]** (1995) 2545.

[25] Jiang LI, Yusong WU, Yubai PAN, Wenbin LIU, Yong ZHU, and Jingkun GUO, J. Ceram. Soc. Jpn., **116 [4]** (2008) 572.

[26] H. Yagi, K. Takaichi, K. Ueda, T. Yanagitani, andA. A. Kaminskii, Opt. Mater., **29**[**4**] (2006) 392.

[27] H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys., **45**[**1A**] (2006) 133.

[28] H. Yagi, K. Takaichi, K. Hwada, K. Ueda, T.Yanagitani : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **45** (2006) 207.

[29] T. Saiki, K. Imasaki, S. Motokoshi, C. Yamanaka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and Y. Izawa, Opt. Commun., **268**[**1**] (2006) 155.

[30] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, Y. Izawa, and C. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **47**[**10**] (2008) 7896.

[31] T. Saiki, K. Funahashi, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, Opt. Commun., **282**[**4**] (2009) 614.

[32] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, M. Nakatsuka, C. Yamanaka, K. Fujioka, andH. Fujita, Opt. Commun., **282**[**5**] (2009) 936.

[33] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, H. Fujita, M. Nakatsuka, andC. Yamanaka, Opt. Commun., **280**[**7**] (2009) 1358.

[34] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, H. Fujita, M. Nakatsuka, andC. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **46**[**1**] (2007) 156.

[35] T. Saiki, K. Imasaki , S. Motokoshi, N. Uchida, H. Fujita, M. Nakastuka, Y. Izawa, C. Yamanaka : The review of Laser Engineering **34** (2006) 374. (In Japanese)

[36] Y.R. Shen, K.L. Bray, Phys. Rev. B 56 (17) (1997) 10882.

[37] D. L. Dexter and J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**[**6**] (1954) 1063.

[38] K. Maeda, N. Wada, M. Umino, M. Abe, Y. Takada, N. Nakano, H. Kuroda, Jpn. J.Appl. Phys. 23 (10) (1984) L759.

[39] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., **21**[**5**] (1953) 836.

[40] 藤岡加奈, 中塚正大, 佐伯拓, 本越伸二, 今崎一夫, 藤本靖, 藤田尚徳: レーザー研究 **34**, 1 (2010) 207.

[41] R. D. Shannon : Acta Cryst. **A 32** (1976) 751.

[42]"TOXICOLOGICAL REVIEW of Cerium Oxide and Cerium Compounds": EPA/635/R-08/002F WWW.epa.gov/iris

[43] Yongjun Dong, Guoqing Zhou, Jun Xua, Guangjun Zhao, Fenglian Su, Liangbi Su, Guobin Zhang, Danhong Zhang, Hongjun Li, JiLiang Si; Mat.Res.Bull. 41 (2006) 1959.

第5章 非線形光学結晶 KDP の高速自動育成

5.1 はじめに

本章で述べる KDP 結晶の高速自動育成法は高速育成技術と自動育成技術を融合したものであり、結晶特性の信頼性の向上とともにコスト低減に果たす役割が大きく、長い育成期間と人手による成長速度の管理による従来の方法に比べて多くの優位性をもっている。

第１には、レーザー核融合研究のような大口径ビームの波長変換が必要な分野では、高速育成法による大型の非線形光学結晶の育成は必須の課題となる。さらに核融合研究に限らず、KDP 以外の多様な水溶性結晶を用いた新規な光学素子の開発にも適用できることが期待される。

第２の特徴は雑菌の問題の低減である。雑菌は結晶中に取り込まれるため、安定で均質な結晶育成を妨げるが、育成時間がかかるほど母液中の雑菌発生が問題となる。雑菌発生に要する時間より早く育成が完了するため、殺菌のための液中での紫外線照射は設備が複雑であり[1-5]効果にも制限があるため、雑菌が発生、繁殖するよりも早く育成を完了することが極めて効果的である。

第３の特徴としては、育成期間の短縮による製造コストの低減があげられる。光学結晶の製造コストは結晶自体の育成コストと、研磨・蒸着などの表面処理コストからなる。必要な結晶が大型化するにつれて、人件費は育成期間にほぼ比例して増大し、歩留まりを含む品質管理のコストは急激に増大する。

第４の特徴は結晶品質の向上である。自動育成では過飽和度を一定に制御することが可能であり、過飽和度のゆらぎによる結晶品質の低下が抑制できる。

本章で以下に述べる高速自動育成の技術は、溶液成長で育成されるすべての結晶育成に適用可能であると考えられ、産業応用への寄与が可能である。

5.2 溶液成長における結晶成長理論 [6]

結晶成長は無秩序から秩序への相転移である。この場合の無秩序とは、結晶が成長するための母液に存在し結晶に取り込まれる原子の状態を意味しており、秩序とは結晶を意味する。無秩序と表現される結晶を取り巻く環境は、蒸気・溶液・融液と様々であり、結晶成長機構はそれぞれの環境相に対応して議論される。気相成長では、結晶中に比べて環境相の原子密度はかなり低く、溶液成長においても成長単位である溶質原子の密度は、ほとんどの場合は低い。一方、融液成長では、環境相の密度が結晶相の密度と同程度に高い。そのため、気相、溶液相は希薄環境相、融液相は濃厚環境相と分類されている。また、溶液成長では、溶液中の溶質分子の体積拡散過程と、溶液中の溶質分子が結晶に移る脱溶媒和過程を考慮する必要がある。

以下に、本研究で行った溶液成長における KDP 結晶高速育成の原理の理解を深めるために、結晶の溶液成長の基礎となる溶解度、核形成、結晶成長の駆動力、結晶成長機構に関して述べる。

5.2.1 溶解度 [7]

溶質が一定量の溶媒に溶ける限界量を溶解度といい、限界量の溶質を溶解した溶液を飽和溶液とい

う。物質の溶解度は溶液温度や圧力に依存するが、多くの場合には正の温度関数で式(5.1)のように書き表すことができる。ΔH_{soln}は溶解熱 [J/mol]、Rは気体定数である。Cは溶質のモル分率で表した飽和濃度でありで、添字はそれぞれ溶液温度T_1、T_2 [K]での値を示す。図5.1は、溶液の溶解度（C_1、C_2）と温度（T_1、T_2）の関係を示す。溶解度曲線より下部は未飽和で、安定な状態である。一方、溶解度曲線より上側は、飽和溶液を冷却した過飽和状態（過冷却状態ともいう）で、溶液から結晶が成長する不安定な領域である。溶液中では、溶質は分子、イオン、イオンの微少な集合体（クラスター）として存在していおり、過飽和度が高くなると、これらがさらに集合して安定な結晶核となる。しかし、実際には飽和溶液の温度を下げても、すぐには結晶（溶質）の析出は起こらない。溶解度曲線とは別に、結晶核を発生する溶液の温度と濃度を結んだ曲線が存在し、それを過飽和曲線という。溶解度曲線と過飽和曲線に挟まれた領域は、準安定領域と呼ばれ、実質的な核発生は起こらない（または無視できる）。そして、溶液濃度C_1の溶液が温度T_2の時に結晶核が発生した場合の過飽和度σは式(5.2)で定義される。

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H_{soln}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \qquad (T_1 > T_2) \qquad (5.1)$$

$$\sigma = \left(C_1 - C_2\right)/C_2 \qquad (5.2)$$

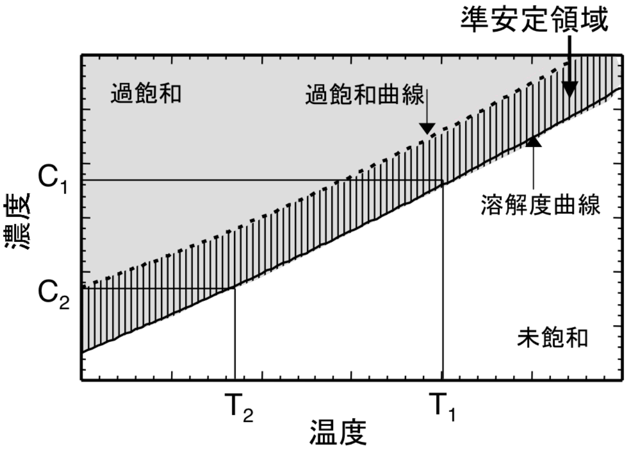


図 5.1　溶解度曲線と溶液の状態

5.2.2 核形成 [8-12]

準安定領域では、体系のわずかな変化によって自由エネルギーが上昇してしまう。そこに外部から核となる微結晶を導入すれば、直ちに結晶化が進行する。また、飽和溶液内に存在する不純物や器壁が核となり結晶化が進む場合もあり、これらを不均一核生成とよぶ。それに対し、熱運動のために生じた「熱ゆらぎ」によって自発的に結晶核が生じる場合があり、これを均一核生成とよぶ。

通常、水溶性結晶のイオン化率はそれほど高くないものが多く、イオン化するとしても分子単位に集合しやすく、水中でも分子として存在していると仮定して良い[13, 14]。飽和濃度以上の水溶液中でも分子は集合する性格を有し、クラスターを形成しながら成長していると考えられる[15]。このクラスターの取り扱いとしては、自発的に結晶核が生じる場合の均一核生成と同様で問題はない。ここでは、高速育成の最も重要なポイントである過飽和溶液中のクラスターの成長による核生成を理解するため、均一核生成に限って述べる。

均一核生成で結晶核が生成される場合、準安定な溶液状態から安定な結晶状態に移行するため、負の自由エネルギー変化を伴う。しかし、結晶核が生じると、結晶核と溶液との間に界面が生じ、その界面の形成には必ず正の自由エネルギー変化を伴う。結晶核形成に伴う自由エネルギーの変化の符号

は、これらの競合によって決まる。この結晶核形成の自由エネルギー変化 δG は、非圧縮性の凝集相である場合、結晶の異方性を無視して半径 R の球形の核を仮定すると式(5.3)のように書き表すことができ、過飽和状態では図 5.2 のようになる。

$$\delta G(R) = -\frac{4\pi}{3}\Delta\mu n_S R^3 + 4\pi\alpha R^2 \qquad (5.3)$$

$$\Delta\mu = \mu_l(T_l, P_l) - \mu_S(T_l, P_l) \qquad (5.4)$$

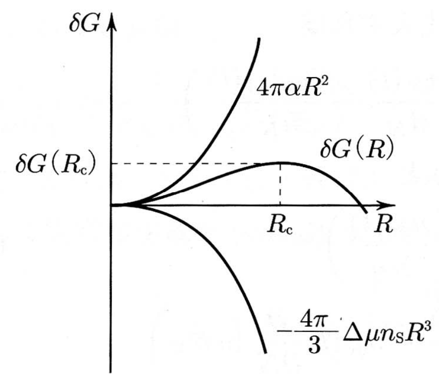


図 5.2　核の半径 R の関数としての核生成自由エネルギー [7]

ここでは、$\Delta\mu$ は溶液相の化学ポテンシャル μ_l と液相中の温度、圧力のもとにあるバルクの核形成相の化学ポテンシャル μ_s の差（結晶化の駆動力）である。n_S は固体中の原子数密度、α は固液界面（核と溶液の界面）の界面自由エネルギーである。$\Delta\mu$ に関しては、核が非常に小さい場合は界面の影響がその中心部にまで及び普通の意味での圧力の定義ができないため $\mu_S(T_l, P_l)$ で表わされる。式(5.3)の第一項は結晶化による自由エネルギーの低下を意味し、第二項は核の成長により表面積が拡大するための表面自由エネルギーの不利（過剰）を意味する。核の半径が小さい間は、第二項の表面自由エネルギーの増大が第一項目の結晶化による自由エネルギーの低下を上回るため、δG は過剰となる。その結果、エネルギーの低い方向に移行し、核のサイズは減少し結晶化は起こらない。しかし、核が何らかの原因によってある半径（臨界核半径、図 5.2 の R_c）以上に成長すると、結晶化による自由エネルギーの低下が表面自由エネルギーの不利を上回る。その場合は R が大きくなった方がエネルギーは低く安定であるため、結晶化が進み微結晶として溶液中に析出する。

半径 R をその半径の球に含まれる原子数 N で表すと、核の自由エネルギー変化 $\delta G(N)$は次式のようになる。

$$\delta G(N) = -N\Delta\mu + 4\pi\left(\frac{3N}{4\pi n_S}\right)^{2/3}\alpha \qquad (5.5)$$

また、臨界核半径は式(5.3)で $\delta G(R)$が最大値となる半径であるから、次式のように求められる。

$$R_c = \frac{2\alpha}{n_S\Delta\mu} \qquad (5.6)$$

したがって、臨界核半径での自由エネルギーは次式で計算できる。

$$\delta G\left(N_c\right) = \frac{16\pi}{3}\frac{\alpha^3}{n_S^2\left(\Delta\mu\right)^2} \tag{5.7}$$

上式で、N_c は臨界核の半径の球に含まれる原子数である。

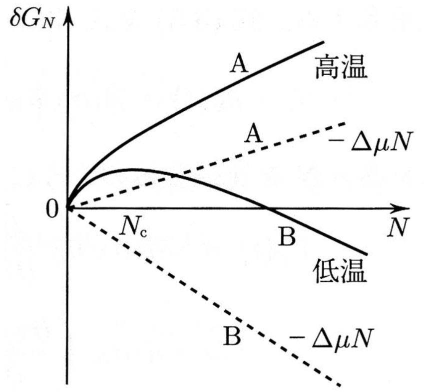


図 5.3　核の粒子数 N の関数としての
核生成自由エネルギー [7]

式(5.5)で、$\delta G(N)$は未飽和（高温、$\Delta\mu < 0$）の状態では、図 5.3 の実線 A のように単調に増加するが、過飽和（低温、$\Delta\mu > 0$）の状態では実線 B のようになる。これから、表面での原子の流入と流出が釣り合うときの核に含まれる原子数を（図 5.3 の）N_c を求めると式(5.8)を得る。したがって、図 5.3 中に示すように、核の原子数が N_c より少ないと結晶は溶解し、多いと成長し微結晶として析出する。

$$N_c = \frac{32\pi}{3}\frac{\alpha^3}{n_S^2\left(\Delta\mu\right)^3} \tag{5.8}$$

5.2.3 臨界核形成遅延時間

臨界核 n*が出現する過渡的現象の解析から、Kashchiev は臨界核形成率として次式を得ている[16]。

$$I\left(n^*, t\right) = I_s\left[1 + 2\sum_m (-1)^m \exp\left(-m^2 t/\tau\right)\right], \qquad \left(m = 1 - \infty\right) \tag{5.9}$$

ここで I_s は定常解としての成長速度である。 τ は現象論的時定数であり、次式で見積もられている。

$$\tau = -24 k_B T_{n^*} \Big/ (\pi^2 k_{n^*} \Delta G') = 4 \Big/ \left(\pi 3 k_{n^*} Z^2\right) \tag{5.10}$$

k_B はボルツマン定数、T は絶対温度、ΔG は、結晶相の分子あたりの Gibbs の自由エネルギー、’k_{n*}は臨界核の成長確率で、Z は Zeldovich 因子である。分子の集合から臨界核へと成長し、微結晶として析出可能な全クラスターの数の時間変化 $\chi(n^*,t)$ は、式(5.9)を時間積分して得られる解析的な近似式を用

いて式(5.11)のように表される。この関係を図 5.4 に示した。クラスターなしの初期状態からは $\Delta t\ (n^*) = (\pi^2 \tau / 6)$ だけ遅れて臨界核が発生し始めることが判る。これを臨界核形成遅延時間という。

遅延時間は、初期クラスター分布に強く依存する。一般的に溶質を溶媒に溶かした状態では、溶解潜熱がクラスターをすべて解離するには不足しているため、多くのクラスターを含んでいると考えて良い。従って過熱法による初期クラスターの破壊は、遅延時間を延長することとなり、温度降下時の雑晶発生に至る過飽和状態の準安定領域を拡大するものと考えられる。

$$\chi\left(n^*,t\right) = I_S\left(t - \pi^2\tau/6\right) \qquad (5.11)$$

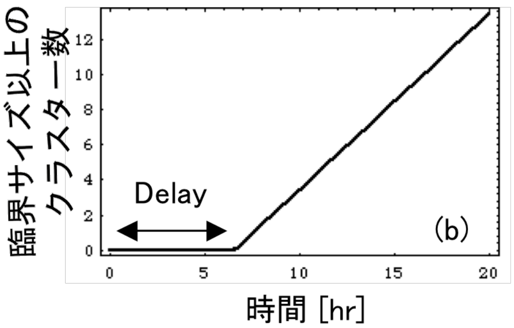


図 5.4　臨界サイズ以上のクラスター数の時間による変化よる変化

5.2.4 結晶成長の駆動力 [6, 7]

結晶成長の駆動力を定義するとき、核形成の段階では、環境相と結晶相との間に生じる界面エネルギーの寄与を考慮する必要があるが、ある程度大きくなった結晶では（種子結晶を用いる場合など）、界面エネルギーの寄与を無視することができる。そのため、結晶成長の駆動力は環境相である溶液相の化学ポテンシャル $\mu_l\left(T_l,P_l\right)$ と結晶相の化学ポテンシャル $\mu_S\left(T_l,P_S\right)$ の差 $\Delta\mu$ となる。

$$\Delta\mu = \mu_l\left(T_l,P_l\right) - \mu_S\left(T_l,P_S\right) \qquad (5.12)$$

化学ポテンシャルの差は自由エネルギーの差であり、結晶成長現象においては系の自由エネルギー変化は過飽和度の解消によるので、過飽和溶液濃度を C_s、同じ温度での飽和濃度を C とすると、自由エネルギー変化量 $\Delta\mu$ は以下のように書き表すことができる。

$$\Delta\mu = RT\left(\ln C - \ln C_S\right) = RT \ln \frac{C}{C_S} \qquad (5.13)$$

上記と式(5.1)との関連および式(5.2)より以下のように変形できるので、結晶成長の駆動力は過飽和度 σ によるものであることが導かれる。

$$\Delta\mu = RT\ln\left(1+\sigma\right) \approx RT\sigma \qquad (\sigma \ll 1) \qquad (5.14)$$

5.2.5 結晶成長機構 [6, 8-11]

結晶成長機構は、気相成長、溶液成長、融液成長に分けて論じられるが、KDP 結晶育成溶液のよう

な希薄溶液中での溶液成長の場合は、気相成長とほぼ同じモデルで説明が可能である。気相成長と異なるのは、濃厚溶液の場合に結晶表面での溶質濃度分布が重要なことであり、溶質の溶液中での拡散過程が律速となることがある点である。また、溶媒和した溶質が脱離する脱溶媒和の過程も考慮に入れる必要がある。溶液成長は、結晶表面に単位分子（原子）が組み込まれることで進むが、成長している結晶面の状態によって、その成長機構は異なる。表 5.1 に示すように荒れた面と平坦な面で二つに大きく区別される。また、平坦な面での沿面成長の場合、ステップ供給の機構によって、結晶成長速度と結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ の関係が異なることが知られている。以下に荒れた面と平坦な面、それぞれでの結晶成長速度と結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ の関係について述べる。

表 5.1　結晶成長機構の分類

結晶面の状態			
荒れた面	付着成長モード	一様成長	
平坦な面	沿面成長モード	二次元核成長	単核成長
			多核成長
			バース･アンド･スプレッド
			渦巻成長（BCF 理論）

5.2.5.1　結晶成長表面

1927 年に Kossel は、図 5.5 に示すような単純立方格子でできたモデル結晶（Kossel crystal）を用い、(100)や(001)、(010)面を格子が完全に敷き詰められているという意味で完全面、(111)面を格子のオーダーで凹凸ができているという意味で不完全面と呼び、完全面での層状成長機構を理論的に考察した[6]。成長単位を格子と同じサイズの立方体と仮定すると、不完全面(111)では、成長単位が吸着して界面が一様に前進するが､完全面ではそのような成長は起こらない｡実際に成長条件下にある完全面は、図 5.5 とは異なり図 5.6 に示すように、大部分は「テラス」と呼ばれる平坦な完全面であるが、単位分子（原子）だけ高さが異なる部分である「ステップ」と、それに沿って存在する一単位分子（原子）の折れ曲がり場所である「キンク」が存在する。その他、「吸着原子」やそれらが集まった「島」、テラスから原子が抜けてしまった「空孔」など、いろいろな構造が存在する。

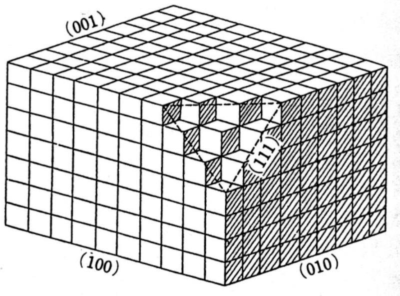


図 5.5　コッセル結晶 [17]

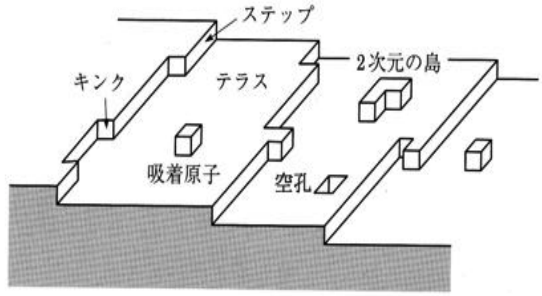


図 5.6　結晶表面の構造

結晶成長面を「荒れた面」と「平坦な面」で分類することもできる。荒れた面には、図 5.5 に示した(111)面のような幾何学的な荒れと、結晶表面に熱的な付着原子の島が多数発生するラフニング転

移によるものがある。平坦な面は原子レベルで平坦な面（ファセット）であり、図 5.6 に示すテラスに相当する。テラス上にあるステップは、ステップの長さあたりの自由エネルギー（自由エネルギー線密度）をもち、その自由エネルギーの値は温度とステップの平均的な方位（結晶の異方性）によって変わる。温度が上昇して熱ゆらぎが発生すると、この自由エネルギーが零になり結晶面がある原子層に束縛されなくなり、結果として平坦な結晶面（ファセット面）に多数の島ができ荒れた面となる。

結晶成長機構は成長面の状態によって異なり、荒れた面では付着成長、平坦な面では沿面成長である。以下にそれぞれの成長機構について述べる。

5.2.5.2 付着成長

結晶表面が原子レベルで凹凸の多い荒れた面である場合、成長速度は、表面への入射原子数 J_+と表面から脱離する原子数 J_-との差し引きで決まる。成長速度を V、原子一個あたりの体積を Ω とすると、成長速度は以下のように与えられる。

$$V = \Omega\left(J_+ - J_-\right) \tag{5.15}$$

溶液濃度が C の溶媒中での入射原子の熱振動数をν、溶液中の溶質分子が結晶に移るには脱溶媒が必要で、その脱溶媒和エネルギーを E_{des} とすると、入射確率が統計力学に従って$\nu e^{-E_{des}/k_B T}$ と表されるため、成長表面に入射する原子数は以下のようになる。

$$J_+ = C\nu e^{-E_{des}/k_B T} \tag{5.16}$$

一方、表面から脱離する原子数 J_- は温度だけの関数であるので、原子の出入りの釣り合っている飽和濃度 C_S での入射原子数と置き換えることができる。

$$J_- = C_S \nu e^{-E_{des}/k_B T} \tag{5.17}$$

式(5.15)より

$$V = \Omega\nu e^{-E_{des}/k_B T}\left(C - C_S\right) \tag{5.18}$$

であり、さらに式(5.1)(5.2)より次式を得る。

$$V \approx K\frac{\Delta\mu}{RT} \tag{5.19}$$

$$K = C_S \Omega \nu e^{-E_{des}/k_B T} \tag{5.20}$$

このように、成長速度は結晶の駆動力 $\Delta\mu$、すなわち過飽和度比例する。

5.2.5.3 沿面成長

次に、平坦な面での成長を結晶表面の周りの溶液相と関連づけて述べる。溶液中の種子結晶表面付近は図 5.7 に示すような環境にあり、種子結晶表面では溶質分子は析出と溶解の平衡状態にある。表面から分子衝突の平均自由行程距離程度の厚さの溶液は、完全な飽和状態にある。そこから溶液方向には拡散距離に依存した遷移層が形成され、遷移層内では溶質濃度勾配がある。この濃度勾配が溶質分子を結晶表面に送り込む駆動力となり、析出成分の溶質は結晶表面に向かって拡散する。

拡散によって種子結晶表面に到達した分子は結晶表面に沿って拡散し、自身が持つ運動エネルギーが吸着エネルギーより大きい場合には再び溶液層に戻り、小さい場合には結晶表面に吸着する。テラスに吸着した分子は結晶と 1 面の結合で結びつき吸着原子となるが、結合が小さいので容易に表面から脱離することも、テラス上を移動することもできる。テラス上を移動した場合、分子がステップに吸着されると結晶と 2 面の結合を作るのでエネルギー的に安定する。さらに分子がキンクまで移動すれば､結晶との間には 3 面の結合が形成され最も安定な状態となり､結晶の一部となることができる。結晶に組み込まれた際に分子の運動エネルギーの大部分は結晶表面での熱（潜熱）の発生という形で失い安定化する。そして、キンクであった部分はステップに沿って 1 分子分成長したことになり、キンクがステップに沿って順次成長する。これを沿面成長、もしくは層状成長という[17, 18]。図には溶質分子のクラスター破壊の概念も示したが、これは筆者の提案するモデルであり、従来の結晶成長の概念にはない。

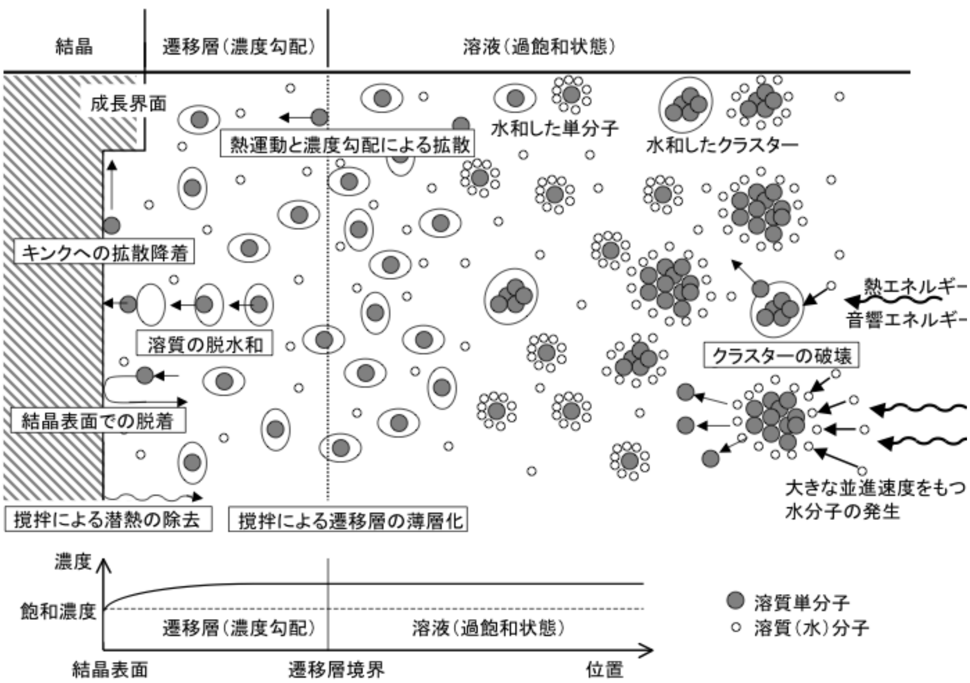


図 5.7　結晶表面での溶液濃度と溶質分子移動モデル

ステップが結晶端に達し完全面になると、その上に二次元的な島状の核が形成され、成長層の出発点になる。二次元核形成には、図 5. 8 に示すような 3 つの機構が考えられる。まず、一つの結晶面上では二次元核は一つだけ形成される単核成長がある。次に、一つの結晶面上で同時多発的に二次元核が形成されるが、既存の核の上には新しい二次元核は形成されないと仮定した多核成長である。三つ

目は、既存の成長中の核の上に二次元核が形成することを許容したバース・アンド・スプレッドモデルである。

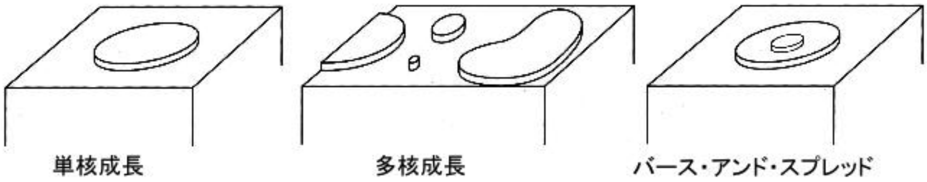


図 5.8　二次元核形成の３つのモデル

　これらの二次元核形成では、テラス（ファセット面）で現れたり消えたりする島の大きさξは、以下のように表される。

$$\xi \sim k_B T/\beta \qquad (5.21)$$

βはステップの持つ単位長さあたりの自由エネルギーである。この島を半径 R の円板であると仮定するとテラス上で二次元核が生成する時の自由エネルギーの変化は、以下のように書き表すことができる。

$$\Delta G = -\frac{\pi R^2}{\Omega}\Delta\mu + 2\pi R\beta \qquad (5.22)$$

ここでΩは一分子の面積で、第一項は結晶化による自由エネルギーの低下、第二項は島の周りを囲むステップの自由エネルギーである。この関数を図に示すと図 5.9 のようになり、テラス上の島の半径がΔG の最大になる R_cを越えなくては、成長は起こらないことを示している。R_cは式(5.23)のように表される。

$$R_C = \frac{\Omega\beta}{\Delta\mu} \qquad (5.23)$$

R_cの時、ΔG は最大で以下のように表される。

$$\Delta G_C = \pi\frac{\Omega\beta^2}{\Delta\mu} \qquad (5.24)$$

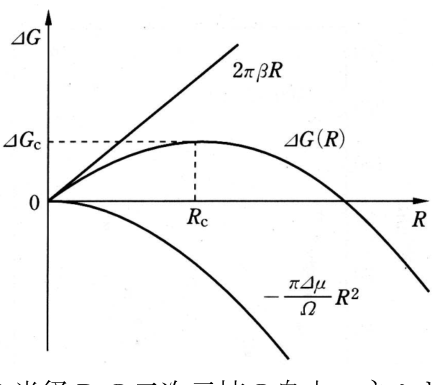


図 5.9 半径 R の二次元核の自由エネルギー [8]

しかし、実際に存在する島はξ程度の微小なもので、溶液の過飽和度を上げて結晶成長駆動力$\Delta\mu$を大きくすると、R_C、ΔG_Cは小さくなる。R_Cがξと同程度にまで大きくなると、熱ゆらぎによって$R \approx R_C$の島（二次元核）が出現する可能性が出てくる。この関係を成長速度 V と駆動力$\Delta\mu$で考えると、図 5.10 に示すように、$\Delta\mu$が小さいときは、結晶は成長しない。$\Delta\mu$が大きくなって二次元核が生成されるようになると、成長速度は$\Delta\mu$とともに増大する。そして、$\Delta\mu$が十分に大きくなると、熱的にたくさんの二次元核が生まれて荒れた面になるため、成長速度は原点を通る直線に近づく。

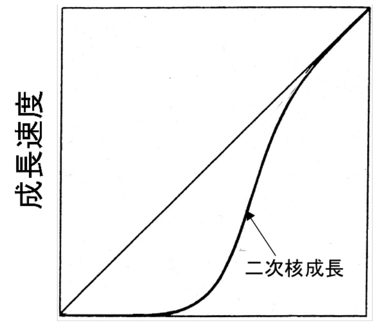


図 5.10　二次元核成長における駆動力と成長速度の関係

5.2.5.4 渦巻成長

W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank は、二次元核発生に必要な駆動力以下では結晶成長が起こらないとする沿面成長理論と実際の実験の間で大きな食い違いがあることを示した。実際には低過飽和の状態でも結晶成長は起こり、らせん転位が成長の活性中心になり、この転位が結晶表面に顔を出している限り、少しでも過飽和状態であれば成長は進行することを解析した。これは BCF 理論とよばれ、渦巻成長理論の出発点となっている[19]。

らせん転位を持つ結晶は、図 5.11 の１に示すようにらせん転位に沿ってステップが走っている。このステップの断面に原子が取り込まれステップが前進し結晶成長するが、ステップの一端が転位で止められているため同図の２ー６のようにステップは転位中心の周りに巻き付いていき、渦巻状のステップとなる。ステップは渦巻きながらどんどん長くなることができ、一層成長するとステップがなくなってしまう二次元核形成に比べて成長速度が速い。

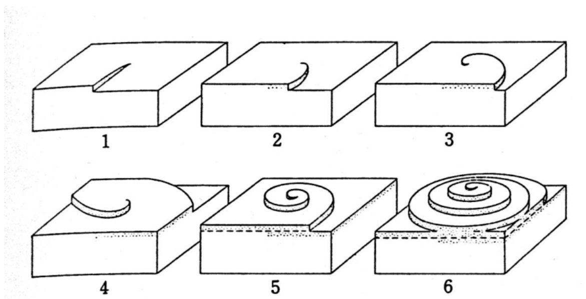


図 5.11　渦巻成長のプロセス [6]

渦巻成長でのステップの前進速度 v は駆動力 $\Delta\mu$ に比例していると考えられるが、ステップが曲率半径 R で湾曲しているため、結晶の異方性を無視すれば、ステップ張力 $-\beta/R$ で引き戻される。この張力に一分子の面積 Ω をかけて一分子あたりの化学ポテンシャルに直すと、前進速度は式(5.25)で表すことができる。

$$v = K_S\left(\Delta\mu - \Omega\frac{\beta}{R}\right) = K_S\Delta\mu\left(1 - \frac{R_C}{R}\right) \tag{5.25}$$

ここで、K_S はステップのカイネティクス係数であり、R_C は前進可能な最小の半径である。この式は、ステップ（その曲率半径 R_C）が長くなった分だけエネルギー的に不利になり、実効的にΔ μ が減ることを表している。らせんの中心から離れたところでは、$R>>R_C$ であるために二項目は無視できる。また、ステップ間隔を l とすると、面の成長速度は、

$$V = \frac{a}{l}v = K_S\frac{a}{l}\Delta\mu \qquad (5.26)$$

となり、間隔 l を進むために時間 l/v かかり、時間 l/v が経つと結晶は一原子分だけ高くなる。式(5.25)とステップに異方性がないと仮定し計算されたステップ間隔 $l \fallingdotseq 19R_C$ より[20]、式(5.26)は以下のように書き換えられる。

$$V \approx K_S\frac{a}{19R_C}\Delta\mu = \frac{1}{19}K_S\frac{a}{\Omega\beta}(\Delta\mu)^2 \qquad (5.26)$$

5.2.5.5 Back-force effect [21]

Cabrera と Coleman らによると、らせんの中心近傍における表面付着分子の濃度は、その近くのステップが分子を取り込んでいることの影響を受けて、表面上にステップが存在しない場合、あるいはスッテプから十分はなれた場所での濃度よりも低くなっている。このようならせん中心の過飽和度の低下に伴い、うずまきステップの間隔が広がり、成長速度が低下する。これを Back-force effect という。

5.3 溶液成長による結晶育成技術 [6, 22]

成長理論では、溶液成長のうち、フラックス法などの高温育成と低温育成の区別はほとんどない。しかし、育成技術において原理的には同じであっても、扱う温度領域が大きく異なるために、育成装置や管理方法が大きく異なる。ここでは本研究が低温育成であるため、それに限って代表的な育成技術を述べる。

大きく分けて温度降下法、恒温循環法、恒温溶液濃縮法がある。温度降下法は溶液の温度を過飽和度より下げ、かつ過飽和度を一定に保ちながら結晶を成長させる方法である。恒温循環法は溶質を連続的に追加・供給する方法で、大きな結晶を作り得る利点がある。恒温溶液濃縮法は、溶媒を蒸発や電気分解で除去して過飽和状態にする方法と、イオンの電気泳動を利用して溶質の濃度を上げる方法である。KDP 結晶の育成は、これらのほとんどの方法で試験されているが、温度降下法以外の方法では様々な困難が生じ、結局のところは従来からのシンプルな方法である温度降下法で育成が行われることが一般的である。本研究もこの温度降下法を採用した。

温度降下法、恒温循環法、恒温溶液濃縮法の代表的な育成方法の紹介を巻末に付録 10 として添付した。

5.4 KDP 結晶の特性

KDP（KH_2PO_4）は、リン酸二水素カリウム（ Potassium dihydrogen phosphate）の略称で、水溶性のイオン結晶であり、ロッシェル塩の次に発見された強誘電性圧電結晶である。キュリー温度が122 Kであり、キュリー温度以下の強誘電相では斜方晶系（点群：mm2、空間群：Fdd2）に属し、キュリー温度以上の常誘電相では正方晶系（点群： $\bar{4}$m2、空間群：F$\bar{4}$d2）に属する[23, 24]。キュリー温度が非常に低温であるため、正方晶系の常誘電体として広く知られ使用されている。ここでは、正方晶系の常誘電体としてのKDP結晶の主な特性を示す。

KDP結晶のAs-grown形は、図5.12に示すように、(101)面からなるピラミッド面と(100)面からなり、結晶軸 a、b、c は直交している。格子定数aとbは等しく7.4521 Å、cは6.974 Åである[25]。結晶構造は、図5.13に示すようにPO_4^{2-}イオンとH^+イオン、K^+イオンで構成されており[26]、図5.14に示すように、プリズム面ではマイナス電荷、ピラミッド面ではプラス電荷をわずかに帯びている。

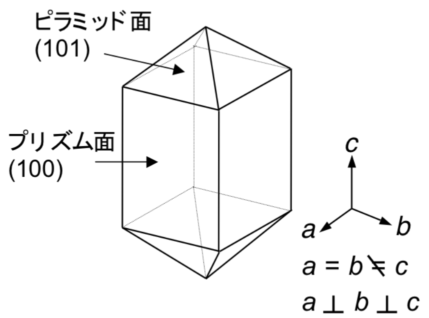


図 5.12　KDP 結晶の As-grown 形

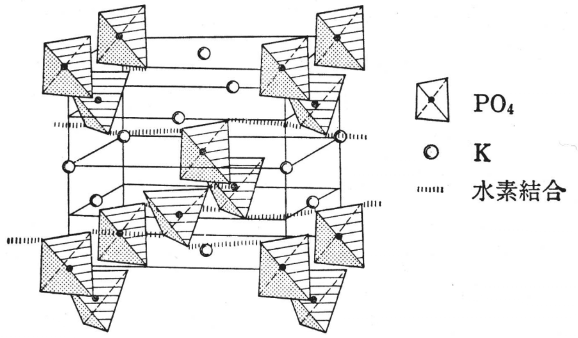


図 5.13　KDP 結晶の構造

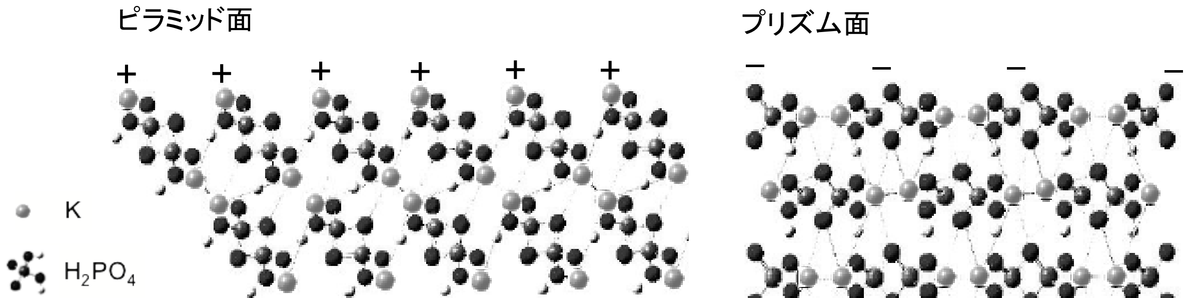


図 5.14　KDP 結晶表面の帯電の様子

レーザー波長変換素子としての KDP 結晶の特徴は、以下の４点である。

① 非線形光学定数が大きい。

② 近赤外から紫外にわたる広い波長領域の光に対して透明である。

③ レーザーの耐損傷性が高い。

④ 単結晶の大型化技術が確立されている[27]。（図5.15参照）

具体的な特性数値を表5.2 に示す。表には、KDP分子中の水素を重水素に置換した同位体結晶である重水素化KDP（KD*P）結晶の特性も示した。KDP結晶の1064 nmの二倍高調波発生（Type II）にお

ける非線形光学定数はKD*P結晶の非線形光学定数より大きく、二倍高調波発生には有利なため、一般的な波長変換にはKDP結晶が用いられている。KD*P結晶は、近赤外領域での吸収係数がKDP結晶に対して一桁以上小さく、熱によるレーザー損傷に強いため、高平均出力、高繰り返しパルスレーザーの波長変換素子として使用されている。また、KD*P結晶では、電気光学定数 r_{63} がKDP結晶の二倍以上大きく、キュリー温度もKDP結晶より室温に近いため、光スイッチとしてのポッケルスセルに用いられている。

図 5.15　温度降下法により育成された大型 KDP 結晶の写真

表 5.2　KDP、KD*P 結晶の特性　[27-29]

		KDP	pKD*P	KD*P
分子式		KH_2PO4	$KH_{2(1-X)}D_{2X}PO4$	KD_2PO4
結晶系		斜方晶系（強誘電相） ー 正方晶（常誘電相） ー 単斜晶 ↑＊ 453 K		
＊キュリー温度 [K]		122	重水化率による	213
格子定数 [Å]	a (=b)	7.43		7.47
	c	6.97		6.98
屈折率（@1.064 µm）	n_0	1.4938		1.4948
	n_e	1.4599		1.4554
透明領域 [µm]		0.18 〜 1.5		0.18 〜 1.7
吸収係数 (@1.05 µm) [cm^{-1}]		0.05		0.003
非線形光学定数 d_{36}（@1.064 µm Type II）[pm/V]		0.38		0.35
レーザー損傷閾値（@1.05 µm/1ns） [J/cm^2]		5 〜 10		10 〜 15
電気光電定数 [pm/V]	r_{41}	8.8		8.8
	r_{63}	10.3		25
半波長電圧（@ 1 µm） [kV]		7.2		3.6

5.5 KDP 結晶の溶解度

KDP、KD*P 結晶は、正方晶と単斜晶とが存在可能な二晶系の結晶であるが、非線形光学特性を示し波長変換材料として使用可能であるのは正方晶のみである。正方晶と単斜晶では溶解度が異なり、結晶育成時の成長速度制御において最も重要なポイントである。正方晶と単斜晶の溶解度曲線は、ある温度（溶解度相平衡転移点）で交差しており、その溶解度相平衡転移点を境に析出し易い晶系が変わる。図 5.16 に KDP、99.8 %KD*P の溶解度曲線を示す。横軸は温度、縦軸は溶解度である。99.8 %KD*P

結晶の場合は溶解度相平衡転移点が約 35 ℃で、それより高温側では正方晶より単斜晶の方が析出し易く、それより低い温度領域では正方晶が析出し易い。一方、KDP では溶解度相平衡転移点が 100 ℃以上であり[30]、それ以下の温度領域では正方晶が析出し易いため、一般的には KDP の溶解度は図 5.16 に示すように正方晶のみ示されることがほとんどである。温度降下法によって KDP 結晶を育成する場合には、50°C〜30°Cで育成を行うことが一般的である。これに対して、99.8 %KD*P 結晶の場合、この温度領域では正方晶より単斜晶の方が析出し易く、成長速度を上げるために正方晶の過飽和度を上げると、単斜晶の過飽和度がより大きくなり単斜晶の雑晶が析出してしまう。一旦、このの雑晶が析出すると、正方晶より単斜晶に対する過飽和度が大きいため単斜晶がより大きく成長してしまう。そのため、重水素化率の高い KD*P 結晶の育成は 30 °C以下で行い、冷却機能を備えた温度制御システムが必要になる。また、低温度領域では溶解度の変化率が低いため、成長速度を上げるために大量の育成溶液を準備しなくてはならない。このような育成の難しさより KD*P 結晶では、図 5.15 に示す KDP 結晶のような大型の結晶は得られていない。なお、溶解度相平衡転移点は図 5.17 に示すように重水素化率によって変化し、重水素化率が 80 %以下では 70 ℃以上になるため、上記のような育成の困難さは重水素化率 80 %以下では発生しない[30, 31]。

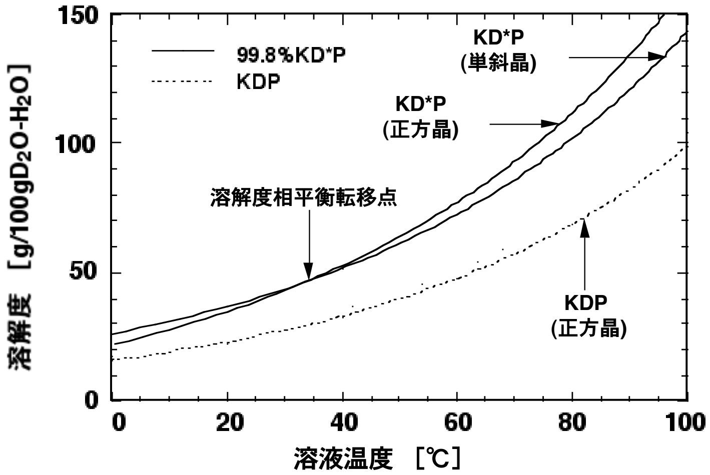


図 5.16　KDP、KD*P の溶解度曲線

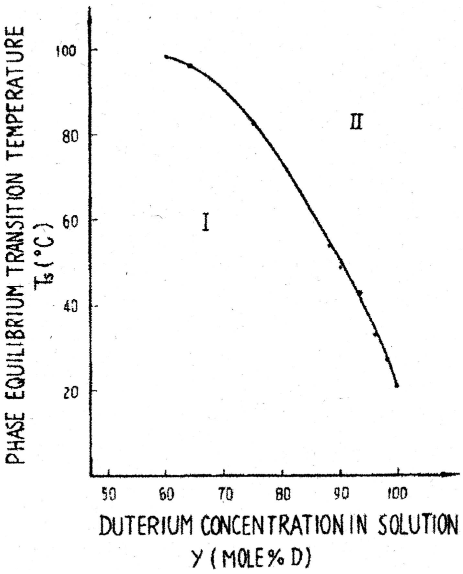


図 5.17　重水素化率による溶解度相平衡転移点の変化 [30]
Ⅰ：正方晶が析出し易い
Ⅱ：単斜晶が析出し易い

5.6 高速育成技術の開発

5.6.1 高速成長における結晶成長機構

高速育成の必須条件は「高過飽和度を達成しつつ、雑晶発生を抑制する」ことである。これは、従来の結晶成長の常識からすると相反する条件を同時に満たさなければならないことを意味する。この条件が高速育成にいかに寄与するかを、溶液成長における結晶成長の原理より考察し、結晶高速成の条件とともに5.2.5.3目に示した図 5.7 を用いて解説する。

先ず、溶液成長における結晶の高速成長の条件は、以下の 5 点である。

① 固液間の遷移層（濃度勾配層）を薄くする。

② 結晶化によって発生する潜熱を除去する。

③ 初期溶液内のクラスターの破壊により高過飽和度を実現する。

④ クリーンな環境で育成を行う。

⑤ 臨界核形成時間内で育成を行う。

条件①「固液間の遷移層（濃度勾配層）を薄くする。」

遷移層の濃度勾配が溶質分子を結晶表面に送り込む駆動力となるため、結晶を高速で成長させるためには、遷移層を薄くし、濃度勾配を大きくすることが必要である。遷移層の厚さ δ は溶液中の溶質分子の拡散係数 D、溶液の粘性 η 、溶液の流速 ν を用いて以下のように表すことができる[32]。

$$\delta \cong \frac{D^{1/3}\eta^{1/6}}{\nu^{1/2}} \tag{5.28}$$

式(5.28)より、溶液の撹拌速度 ν が遷移層の厚さ δ を薄くする大きな要因となることがわかる。強力な撹拌は、拡散係数 D に強く依存しない薄い遷移層を形成し、濃度勾配を大きくすることが出来る。その結果、結晶表面への溶質分子の拡散による溶質供給速度が大きくなり、結晶成長速度が速くなる。

条件②「結晶化によって発生する潜熱を除去する。」

種子結晶表面に到達した単分子が結晶表面に吸着した時に発生する潜熱を素早く除去し、結晶表面付近の過飽和度低下を抑制することが望ましい。そのためには溶液を強力に撹拌させる必要がある。

以上の条件①、②より、高速成長には母液の高速撹拌が必要であることが理解できる。しかし、従来の結晶成長では、可能な限り外乱が加わることを避け静置した状態を保たなくてはならないとされおり、この母液の高速撹拌は従来の結晶成長の常識とは相反する。静置した状態で育成を行わなくてはならないとされていた理由は、外乱が加わることによって、母液中での雑晶析出を避けるためである。種子結晶以外の微結晶（雑晶）が発生すると溶質が無駄に消費され、種子結晶の育成が阻害されるためである。

雑晶発生の抑制には、育成溶液の過飽和度を低くする方が有利であるが、一方では、育成速度は溶質の過飽和度の関数であり、一般的に成長速度は結晶面特有の過飽和度依存性を示し、現象論としては過飽和度のべき乗に比例する。従って高速育成には「高過飽和度を達成しつつ、雑晶発生を抑制する」という、相反する条件を満たすことが必要となる。これを実現するために必要な条件が次に述べる③、④である。

条件③「初期溶液内のクラスターの破壊により高過飽和度を実現する。」

母液の温度が低下し溶液が未飽和から過飽和状態となると、初期的に大きなクラスターの存在する条件では、結晶核とし発生する臨界核サイズのクラスターの生成も容易であり、雑晶が発生し易くな

る。このような状態では、高い過飽和度の達成は困難である。したがって、育成初期の段階で、溶液中の結晶分子クラスターを破壊しておくことが、高速育成の必要条件であることが分かる。

条件④「クリーンな環境で育成を行う。」

雑晶の核となるのは結晶核だけでなく、外部から混入したダストなども核になり得る。ダストなどの混入のないクリーンな環境での育成溶液、種子結晶、育成容器の準備だけでなく、結晶成長中にダストなどが混入することない密閉式の育成容器を用いて育成することが必要である。

条件⑤「臨界核形成時間内で育成を行う。」

過飽和溶液中での雑晶の発生は、5.2.2項で述べたように分子集団からの核形成に関する動的特性から理解できる。核形成には一定の時間を要し、その時間は溶液の初期状態に依存する。そのため、溶解度曲線の上部に存在する雑晶が発生しない準安定領域（図 5.1）は、溶液温度降下速度に依存するといえる。高速温度降下は過渡的に準安定状態を拡大することとなるので、種結晶から最終結晶サイズへの育成に必要な時間内で雑晶発生を抑制できる最適温度降下速度が存在すると考えられる。

5.6.2 クラスター解離による高過飽和度の達成 [33]

通常、水溶性結晶のイオン化率はそれほど高くないものが多く、イオン化したとしても分子単位に集合しやすく、水中でも分子として存在していると仮定して良い[13, 14]。これらの分子は、飽和濃度以上の水溶液中でも集合する性質を有し、微小なクラスターを形成し、成長と解離を繰り返していると考えられる[15]。そのため、溶液の温度を数度飽和温度以上にしただけの溶液では、溶質は多数の分子が結合したクラスター状態として存在すると考えられる[34]。高過飽和度を達成するためには、結晶核になり得るクラスターを分解して単分子化する必要がある。クラスターを分解するには、外部からエネルギーを与える必要があり、その方法として、熱・音響（超音波）エネルギーなどが考えられる。以下に、KD*P の重水溶液について、熱と音響（超音波）エネルギーによる高過飽和度達成の実験結果を示す。

5.6.2.1 過熱法による高過飽和度達成の実証実験

水溶性結晶を温度降下法で育成する際には、育成母液を準備しなければならない。通常は飽和温度を決定し、溶解度で決まる材料粉末を秤量して適正な量の溶媒に溶解する。この時の液温度は当然ながら飽和温度以上に設定するが、溶解するだけならば液温度は飽和温度よりも数度程度高く保ち、それ以上に高くすることはない。育成母液を長時間、飽和温度より高温度で加熱すること過熱法とよぶが、この方法により達成可能な最高過飽和度の過熱温度依存性、過熱時間依存性を調べた。図 5.18 に示すように、飽和温度 T_s で飽和濃度 C_s の試験溶液を調整した後、T_s より ΔT だけ高い温度に時間 t_h の間保温した。溶液過熱の後、温度を T_s 以下に降下させ、過飽和状態とした場合の雑晶発生温度 T_f を測定した。過飽和度 σ は式(5.2)を用い、飽和濃度として試験溶液の濃度（C_S）と雑晶が析出した温度での飽和濃度（C_f）を当てはめ、%表示した。

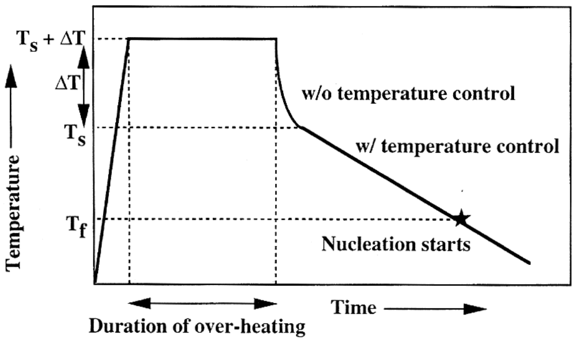


図 5.18　過熱実験における過熱温度、過熱時間および過飽和度の意味

実験を行った溶液は重水素化 KDP（KD*P）溶液で、99.9%重水（アイソテック社）と特級五酸化二リン、特級炭酸カリウムから合成し、0.1 μm のセルロースタイプメンブレンフィルターを通したものを用いた。飽和温度（濃度）は、小さな自然形の結晶を長時間試験溶液に浸け、結晶（特にとがった角の部分）が溶けるか成長するかで判断し、333 K (72.3 g/100g D_2O)であることを確認した。pH 値は 4.2（natural pH）のほか、特級 85%リン酸と特級水酸化カリウムを用いてそれぞれ 3.2 と 5.2 に調整したものを準備した。これらの溶液 2000 cc をガラス製密閉容器に入れ、テフロン製撹拌羽根を用い 100 rpm で撹拌した。

まず、過熱温度依存性の試験では、過熱時間 t_h は 18 時間に固定し、1.7 K/hour で温度を降下し、雑晶の析出する温度を調べた。雑晶の析出はビデオ観察と雑晶析出に伴う潜熱発生による溶液の急激な温度変化点より決定した。また、自発的に結晶核が生じる均一核生成のみの雑晶析出を観察するため、実験に用いた容器などの洗浄、乾燥、組み立ては、すべてクラス 100 のクリーンルーム内で行った。得られた最大過飽和度の過熱温度依存性を図 5.19 に示す。測定されたデータは次の経験式で示すことができる。σ_o は過熱をしていない時の達成可能な過飽和度、σ_m は過熱によって達成可能な追加的過飽和度、ΔT は過熱温度である。過熱温度 ΔT の増加に対して飽和する曲線になった。

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_m \exp\left(-k_1 \Delta T^{-2}\right) \qquad (5.29)$$

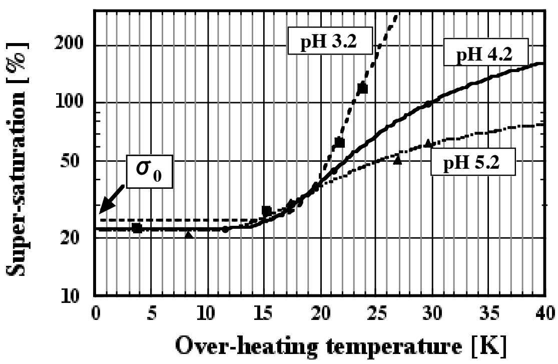


図 5.19　過熱処理によって得られる過飽和度

過熱温度が 15 K 以下では過熱処理の効果が得られず、過熱処理をしていない時に達成可能な過飽和度 21.5 %に等しかった。そして、σ_m と定数 k_1 は溶液の pH 値に依存し、σ_m は pH 値に比例し、k_1 は pH

値の 0.27 乗に比例した。本実験では、pH 値が 3.2 の KD*P 溶液で高い過飽和度が得られ、達成した最高過飽和度は過熱温度 23 K、過熱時間 18 時間の条件の下で 120 %であった。pH 効果に関しては、水素イオンが核と溶液の界面張力を低減するように働くため、水素イオン濃度の高い低い pH 状態の方が核を容易に分解できるのではないかと推測できる。

次に、過熱効果の過熱時間依存性を検討した。pH4.2 の KD*P 溶液を過熱温度は 25 K一定にし、過熱時間を変えて過飽和度を調べた。その他の条件は温度依存性を調べたときと同じにした。結果を図 5.20 に示す。過熱時間が長いほど過飽和度は高くなり、この条件では、6 時間程度で上昇が飽和した。過飽和度は過熱温度と過熱時間の関数であり、必要に応じて温度と時間を調整することが可能である。例えば、大型の結晶を育成する場合は、温度降下による溶質の析出量を増やすために飽和温度の高い高濃度溶液を用いるが、過熱温度が高いと溶液が沸点に達してしまい、装置改造の必要や操作の煩雑さが生じ好ましくない。このような場合は、過熱温度を低くして過熱時間を長くすれば良い。その他、有機結晶の育成では溶液温度を高温すると物質の分解が起こることがあるが、そのような場合にも過熱温度を低くして、過熱時間を長くすれば良い。

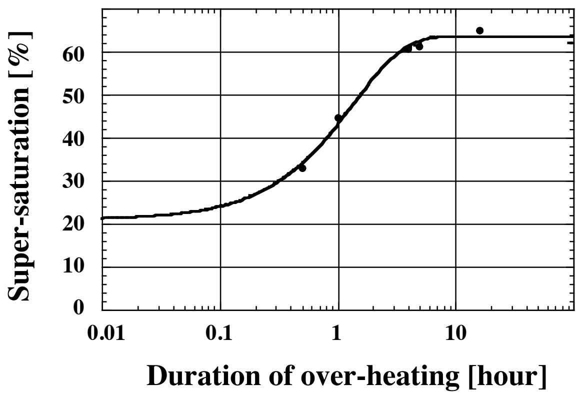


図 5.20　過熱効果によって得られる過飽和度の過熱時間依存性

5.6.2.2 超音波エネルギー印加による高過飽和度達成の実証実験

先に述べたように、高温度で過熱処理ができないような場合には、熱エネルギーの他にクラスターを解離する方法を考えなくてはならない。筆者は、一つの方法として超音波エネルギーによるクラスター解離の方法を提案した。以下に超音波エネルギー印加により高い過飽和度が達成できることを実証した実験結果を示す。

過熱処理中の KD*P 溶液（pH4.2）に超音波を印加する実験を行った。3 種類の過熱温度（25 K、10 K、5 K）対して、周波数 25 kHz の 800 W の超音波を印加し、その印加時間を変えて達成しうる過飽和度を調べた。結果を図 5.21 に示す。過熱温度 25 K の超音波なし（●）と超音波印加（□）を比較すると、最高過飽和度に達する時間が超音波を印加するとおよそ 4 時間短縮された。測定データは式(5.30)でよくフィティングできた。t は処理時間、ΔT は過熱温度、σ_m 最高過飽和度、σ_0 は処理を施さなかった場合の過飽和度である。また、τ は過飽和度の上昇が飽和する時定数であり、その逆数は重水中の微結晶が溶解する速度係数を表している。

$$\sigma(t) = \sigma_m(\Delta T)\left[1 - \exp\left(-t/\tau\right)\right] + \sigma_0 \tag{5.30}$$

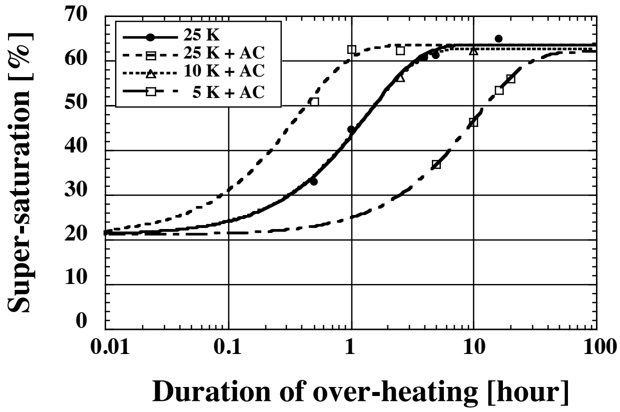


図 5.21　超音波印加によって得られる過飽和度の過熱温度、過熱時間依存性
AC は超音波印加を意味する。

超音波を印加し異なる過熱温度（24 K、22 K、21K）で得られた過飽和度の過熱時間依存性を、別途、超音波印加無しの同条件で得られた過飽和度の過熱時間依存性と比較した。過飽和時定数の逆数（溶質の溶解速度係数）を過熱温度に対してプロットした図を図 5.22 に示す。超音波の印加の有無にかかわらず、時定数の逆数（溶質の溶解速度係数）は過熱温度 ΔT に比例して増加し、その傾きはほぼ同じである。また、超音波の印加がある場合とない場合のシフト分が超音波印加による効果を示しており、実験に用いた超音波エネルギーの効果は熱エネルギー14 K 分に相当することが分かった。実験に用いた超音波周波数は投入パワーとしては少なく、長時間の印加でも溶液温度を 1 ℃程度上昇させるにすぎず、また上記の実験では、育成溶液温度は一定になるように制御されている。したがって、超音波エネルギーが水に吸収されるとしても、クラスターの破壊は超音波エネルギーに起因する熱的効果ではないと考えられる。一方、水分子と溶質分子の衝突頻度は相当多いので、超音波から大きなエネルギーを受け取った水分子が､溶媒系で熱緩和する前に溶質のクラスター分子と頻繁に衝突する。その際のクラスターへのエネルギー輸送効率は高いとも考えられる。さらに溶質分子に直接吸収された超音波エネルギーがクラスター分子の解離エネルギーを越えると、単一分子がクラスターから離脱する可能性もある。

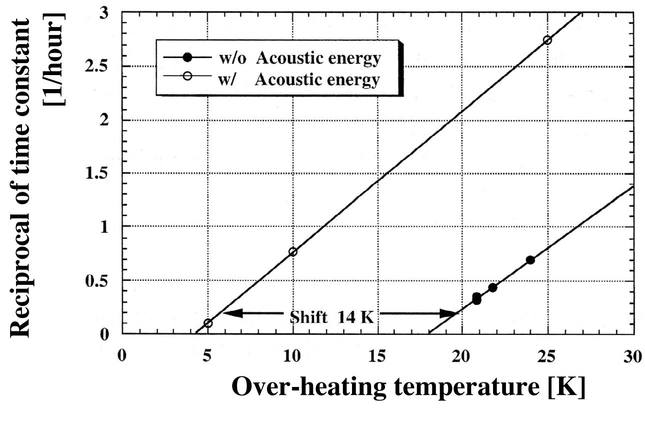


図 5.22　達成過飽和度の過熱時間依存性から推定された
溶解速度の過熱温度依存

一般に超音波の吸収は、媒質の化学平衡定数が圧力変化によって変り、新しい平衡状態に緩和するのに有限の時間がかかることに起因している。気体や液体では断熱膨張または断熱圧縮時に温度が上下する。ミクロに見ると、まず分子の並進運動エネルギーが変化し、それが回転と振動のエネルギー（熱エネルギーでの励起準位）に移行していく。これを分子的吸収というが、その分子的機構の詳細は良く判っていない[35]。分子励起の初期で、並進エネルギーが励起されている間はクラスター破壊衝突効果として有効に働くと予想できる。

5.6.3 KDP 結晶の高速育成

過熱法を用い、温度降下法で KDP 結晶の高速育成を行った。育成槽は、二重構造であり、外槽は温度コントロール用のセンサーとヒーター、撹拌用プロペラで構成されている。外槽の水温をコントロールすることで育成槽である内槽の温度調整を行なった。容量 2ℓのガラス製育成用内槽中に種結晶の他に温度モニターのためのセンサーを取り付けた。撹拌軸には磁気シールを用いて密封度を向上させ、温度安定性を上げ、不純物混入を避けた。育成溶液は過熱法の効果が高い pH 値 3.2 に調整し、飽和温度 72.5 °Cのものを 2.3 ℓ準備した。0.1 μm のフィルターを通した後、過熱温度 28.5 °C、過熱時間 5 時間の処理を行った。種子結晶は 8 × 8 × 8 mm（ a 軸 × b 軸 × c 軸 ）の小型の As-grown 結晶を用いた。結晶回転速度は 100 rpm で 40 秒毎に反転させた。温度降下は、過飽和度が 10 %になる温度から行い、温度降下速度は、結晶が 50 mm/day の速度で成長が可能な溶質（KDP）析出量を計算した結果を温度制御機に設定した。図 5.23 に、ビデオモニターにより撮影された結晶成長の様子を示す。

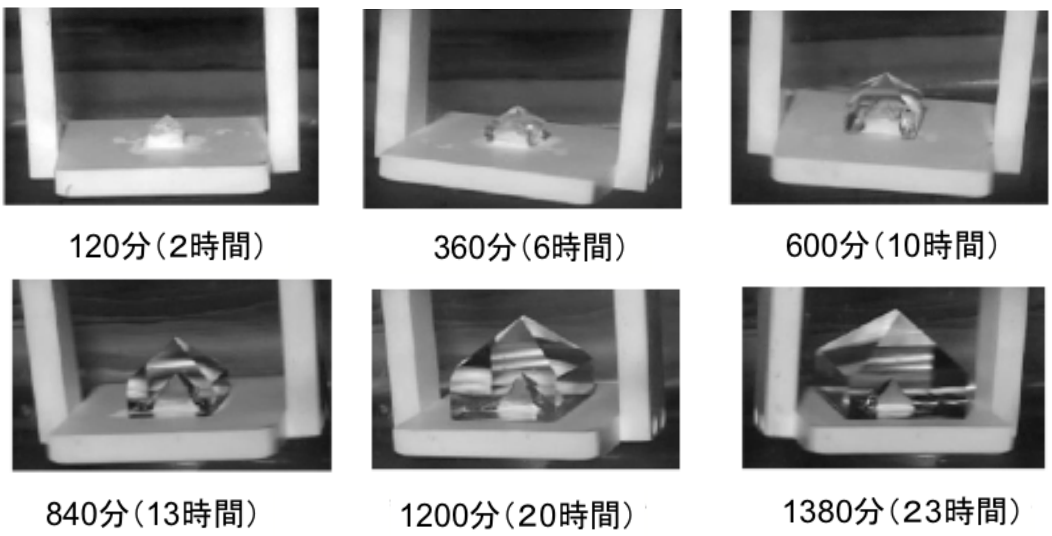


図 5.23 ビデオモニターにより撮影された結晶成長の様子

育成された結晶（図 5.24 中央）の大きさは 62 × 62 × 40 mm であった。a 軸方向の成長率は平均 24 mm/day、c 軸方向の成長率は平均 33 mm/day であった。また、8 ℓの育成溶液を用いて 87 × 91 × 90 mm の結晶が得られている（図 5.24 右）。

最も高速度で成長した例は、図 5.25 に示す 52 × 52 × 31 mm の結晶で、a 軸方向の成長率は平均 45 mm/day、c 軸方向の成長率は平均 53 mm/day であった。育成条件は、飽和温度 80.0 °C、過熱温度 20.5 °C、

過熱時間 10 時間、過飽和度 25 %、温度降下速度 70 mm/day 相当、その他は上記と同様であった。

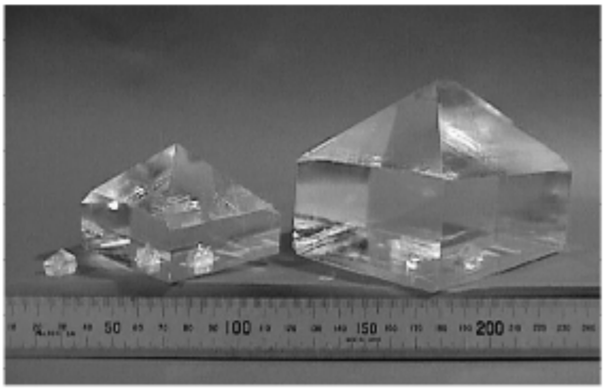


図 5.24　高速成長した KDP 結晶
左：種子結晶 8 × 8 × 8 mm
中央：62 × 62 × 40 mm
右：87 × 91 × 90 mm

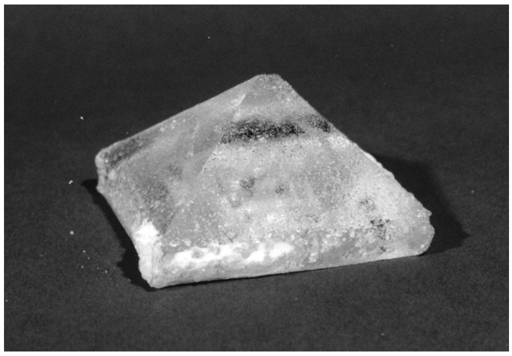
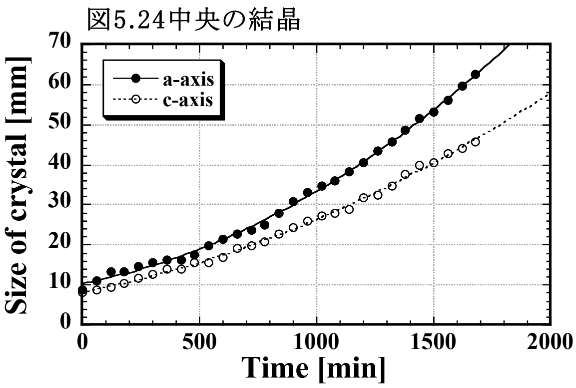


図 5.25　53 mm/day で高速成長した KDP 結晶　52 × 52 × 31 mm
育成終了直前に析出した雑晶が表面に付着している。

育成中の結晶サイズの変化を図 5.26 に示す。図 5.24 中央の結晶は a 軸、b 軸ともに成長が進むにつれて結晶サイズの増加率（成長速度）が上昇し、図 5.25 の結晶の a 軸はほぼ一定の速度で成長し、b 軸は成長が進むにつれて成長速度がわずか減少した。



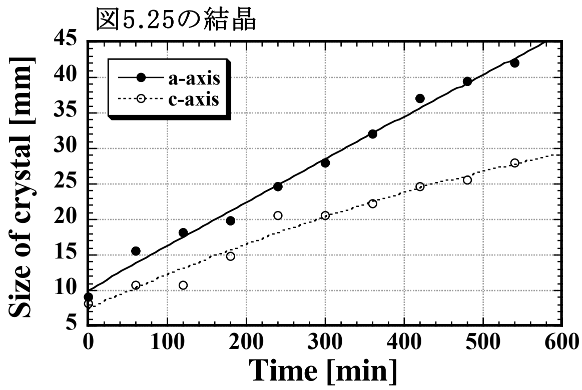


図 5.26　高速育成中の時間にともなう結晶サイズの変化

結晶成長中に計測された雑晶が発生していない溶液の過飽和度を図 5.27 の KDP 結晶の溶解度図にデータ点として示した。先ず、従来の育成と比較する。従来の育成では図中に示したように温度は 50℃以下、過飽和度が数%の領域で行われているが、それに比べ高速育成は温度が 50ー67 ℃、過飽和度 10ー30 %の高温度高過飽和領域で行われている。また、実行された準安定領域は、破線で示した報告されている準安定領域[36]よりもさらに高過飽和度側に拡大された。

高速育成の過飽和度と成長速度を考察する。図 5.24 中央の結晶に関して、過飽和度 10 %から育成を始め、結晶が 50 mm/day の速度で成長するように温度降下速度をプログラムしたが、実際には 50 mm/day の一定速度で成長することはなく、時間とともに次第に成長速度が上昇し、平均で 30 mm/day であった。その結果、結晶化できなかった溶質が母液の過飽和度を上げ、育成終了時には 25 %程度になっていた。また、図 5.25 の結晶も、過飽和度 25 %から育成を始め、結晶が 70 mm/day の速度で成長するように温度降下速度をプログラムしたが、実際には 70 mm/day で成長することはなく、時間と

ともに母液の過飽和度が上がり、育成開始から９時間の時点で雑晶が析出した。雑晶析出直前の過飽和度がおよそ 28 %程度であった。

均質な結晶を育成するためには、成長速度のゆらぎがないように管理する必要がある。成長速度が過飽和度に依存することより過飽和度を一定に制御いた育成を実現しなくてはならない。過飽和度を一定に自動制御する育成システムの開発は5.6節で詳しく述べる。

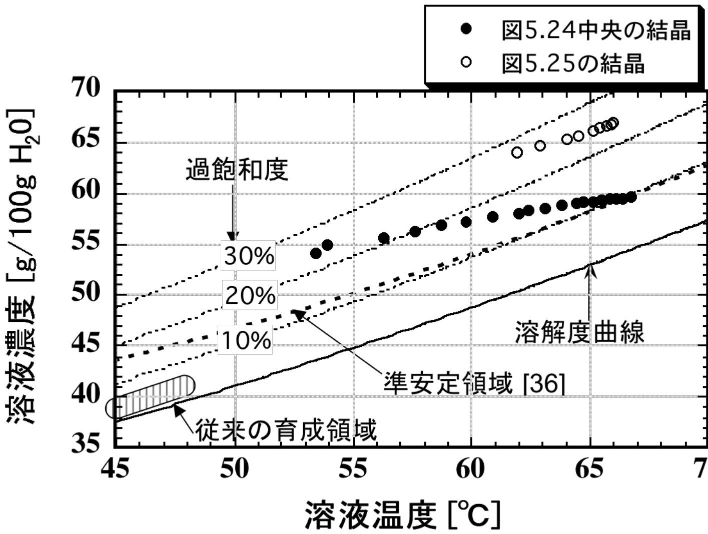


図 5.27　KDP の溶解度曲線と育成中に測定された過飽和度

次に高速育成の成長機構を過飽和度と成長速度の関係より考察する。育成中の母液の過飽和度に対して結晶 c 軸の成長速度をプロットした結果を図 5.28 に示す。図中のシンボル（△）は上記の育成（図 5.22 中央）時のもで、（○）は同条件で別途行った育成の結果である。図中の過飽和度が 10 %以下の部分に示したデータ（●）は、報告されている結果で[37]、渦巻成長を示唆しているが Rmax の直線（付着成長による成長速度）に漸近するところまでは表せていなかい。本研究で得られた高過飽和領域でのデータは報告されているデータの延長上によく整合し、報告例を含めた 15 %までの過飽和度と成長速度の関係は5.2.5.4目に示した渦巻成長機構を示している。しかし、過飽和度が 15 %以上では成長速度が低下し、次第に Rmax の直線から外れが大きくなった。この現象は、5.2.5.5目に示した”Back-force effect”による結果であると考えられる[21]。

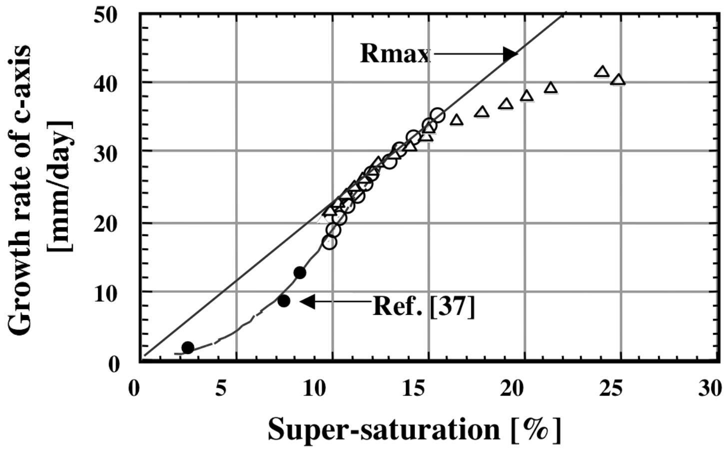


図 5.28 高速育成時の過飽和度と成長速度の関係

5.6.4 高速育成 KDP 結晶の特性評価 [38]

高速育成法で得られた KDP 結晶の光学特性を調べ、従来法（成長速度：〜 2 mm/day）で得られた結晶の特性と比較した。評価は透過特性、高調波発生特性、耐レーザー損傷閾性について行った。テストサンプルは、図 5.29 に示すように、高速育成結晶は図 5.24 に示した 6 cm 級結晶の種子結晶のすぐ上の部分から 62 ×62×10 mm の板状に Z カット（結晶軸 c 軸に垂直にカット）で切り出した。従来法の結晶は 40 cm 級結晶のピラミッド部分の先端から 50×50×10 mm の板状に Z カットで切り出した。切り出したサンプル結晶の c 軸に垂直な二面を研磨した。

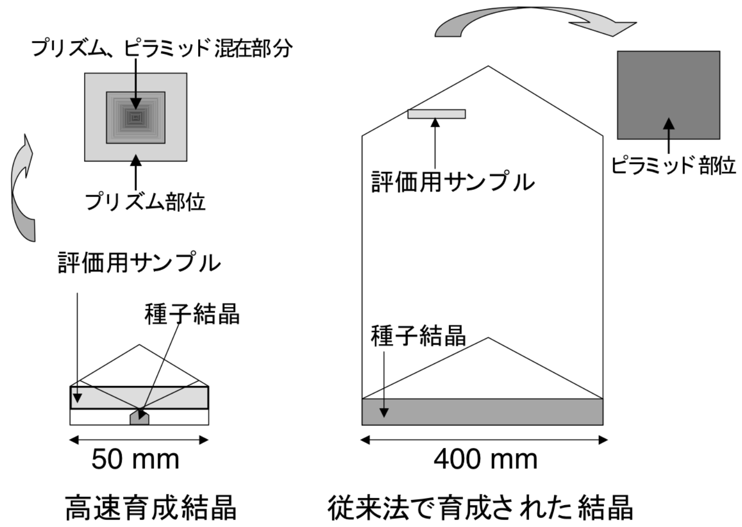


図 5.29　特性評価サンプルの切り出し位置

一般的にバルク結晶からの素子の切り出しは、種子結晶の付近は転位が多く品質的に劣るため、できる限り種子結晶から離れた場所より行われる。しかし、高速育成結晶はサイズ的な制限と、プリズム部分とピラミッド部分での差異を検討するため、種子結晶の直上部分を選んだ。そのため、図 2.29 に示すようにサンプルの周縁部分（薄い灰色）の部分はプリズム部分のみで、それより内側はプリズム部分とピラミッド部分が含まれており、中央に行くほどピラッミド部分を含む割合が増加する。また、従来法の結晶は素子切り出しの歩留まりを上げるため、Al イオンや Cr イオンを添加しプリズム部分の成長を抑制している[39, 40]。そのため、プリズム部分はほとんど成長しない。本研究で使用した従来法の結晶サンプルは、ピラミッド部分のみからなる。

このように準備されたサンプルを用いて、透過特性、第二高調波発生、耐レーザー損傷閾値に関して評価を行った。評価は全て同一サンプルで行った。

5.6.4.1 透過特性

透過スペクトルを測定した結果を図 5.30 に示した。入射光側に 5 mm のマスクをかけて測定を行った。従来法の中心部分 (a)の透明領域が 350 nm 以上であるのに比べ、高速育成結晶の中心部分 (b)が 400 nm 以上、周辺部分 (c) が 450 nm 以上と紫外領域に吸収がみられた。最も吸収の大きかった 285 nm での吸収係数は、従来法のピラミッド部分(a)が 0.02 cm^{-1} にたいし、高速育成法のピラミッド部分(b)が 0.05 cm^{-1}、プリズム部分(c)が 0.94 cm^{-1} であった。また、950ー1250 nm の近赤外領域においても、高速育成結晶にはプリズム部分とピラミッド部分の差は見られなかったが、従来法のものに比べ微か

な吸収の増加が見られた。高速育成結晶の 1064 nm での吸収係数は 0.058 cm^{-1} で従来法の 0.049 cm^{-1} より 20%大きかった。赤外領域の吸収のわずかな増加に関しては、高速育成法では成長速度が速いため、水分子が結晶格子中に取り込まれ易く、OH 基の振動モードによって赤外領域の吸収が増加したことが原因と推量される。

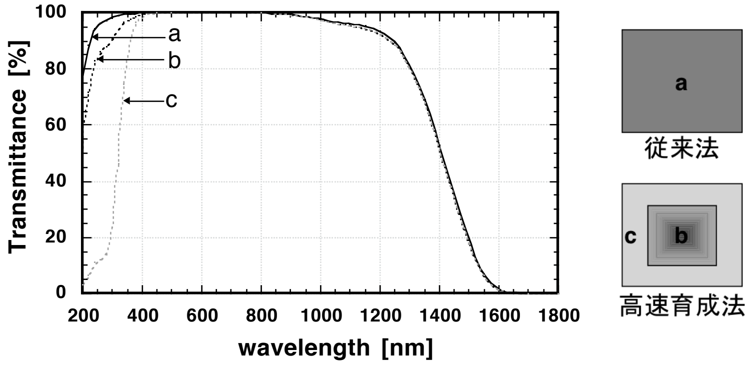


図 5.30　KDP 結晶の透過スペクトル
グラフ中の a、b、c は右図に示す測定位置に相当する。

高速育成結晶には、紫外領域の透過率に中心部分と周辺部分で大きな差が認められたため、結晶内の吸収分布を調べた。入射光スポット径はマスクをかけて 3 mm にした。図 5.31 に示すように切り出したサンプルのライン A からライン J に沿って 285 nm での透過率を図 5.32 に示した。透過率が低い部分は結晶のプリズム部分を多く含む部分と一致しており、結晶内で透過率の不均一を生じさせている原因は、プリズム部分の吸収であることが明らかになった。

高速育成結晶のプリズム部分の吸収係数が特に大きいことは、陽イオン不純物の取り込みに原因があると考えられる。図 5.14 に示したように KDP 結晶のプリズム部分はマイナスの電荷を帯びており、陽イオンを吸着しやすい性質を持つ。そのため、結晶中の不純物取り込み量と紫外領域の吸収の関係を調べた。

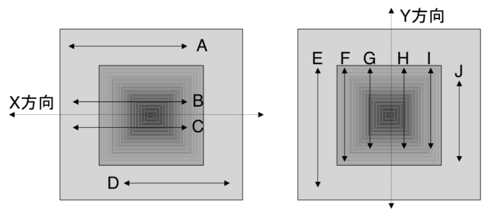


図 5.31　透過率分布測定の位置（図 5.29 と対応）

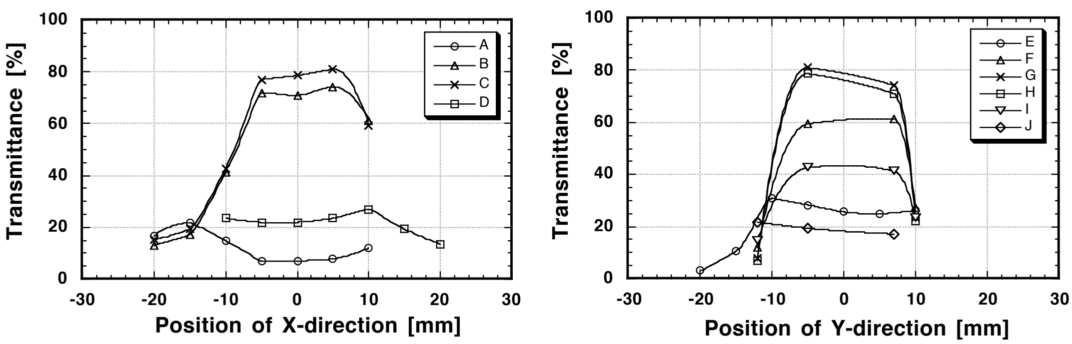


図 5.32　結晶内での 285 nm における透過率分布

pH4 の母液で育成した従来法 KDP 結晶と、pH4 と pH3 の母液で高速育成によって得られた KDP 結晶のそれぞれのプリズム部分、ピラミッド部分の紫外・可視領域の吸収スペクトルを測定し、同部位の結晶中に含まれる金属イオン量を ICP(Inductively Coupled Plasma) 発光分析で測定した。高速育成結晶のテストサンプルはプリズム、ピラミッド部分の混在する部分は避け、プリズムと表記されたサンプルはプリズム部分のみから成る。ピラミッド部分に関しても同様である。吸収スペクトル測定結果を図 5.33 に、結晶中の金属イオン量を表 5.3 示す。図と表中の(a)ー(g)の記号は一致している。また、KDP 中の金属イオンの ICP の測定では、KDP サンプルを純水に溶解して測定するが、その際、KDP 濃度が高いと試料導入部分で KDP が析出してしまう。サンプルの希釈率を上げ測定を行うため、検出限界値が大きく表される。

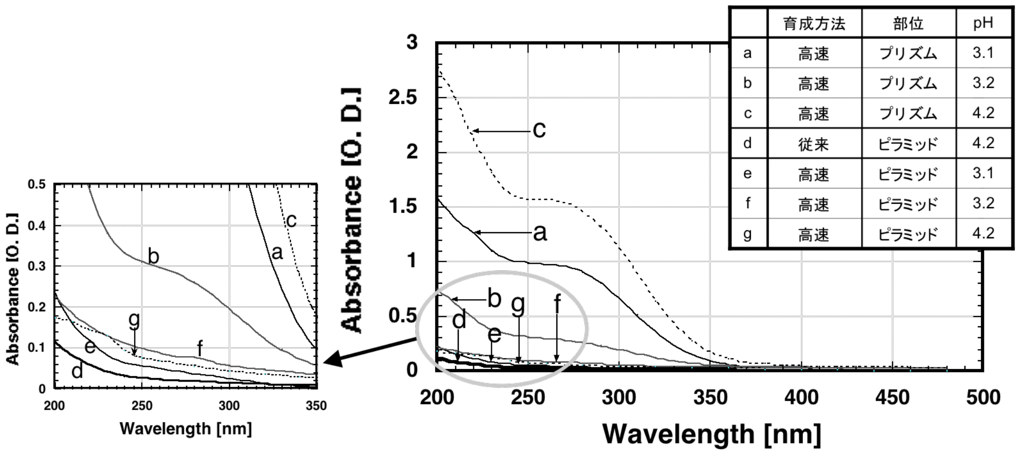


図 5.33　KDP 結晶の可視・紫外領域の吸収スペクトル

表 5.3　KDP 結晶中の金属イオン量

図5.30の表記	サンプル	育成時のpH	イオン含有量 [ppm]			
			Fe	Al	Cr	Na
	KDP材料		0.4	0.3	0.2	110
	添加元素（従来法のみ）		—	3.5	0.7	—
	純水		<0.01	<0.005	<0.05	0.12
プリズム部分						
—	従来	4.2	<1.0	0.82	5.7	2.4
a	高速1	3.1	3.9	<0.50	<5.0	0.77
b	高速2	3.2	<1.0	2.9	<5.0	0.21
c	高速3	4.2	8.5	1.5	<5.0	2.6
ピラミッド部分						
d	従来	4.2	<1.0	<0.50	<5.0	2.2
e	高速1	3.1	<1.0	<0.50	<5.0	0.66
f	高速2	3.2	<1.0	<0.50	<5.0	1.8
g	高速3	4.2	<1.0	<0.50	<5.0	1.6

結晶中の金属イオン量に関しては、すべてのサンプルに数 ppm の Na イオンが含まれていた。これは KDP 材料に 110 ppm もの Na イオンが含まれていたことによるが、Na イオンは紫外領域の吸収には影響を及ぼさないのでここでは問題にしない。ピラミッド部分には育成方法を問わず、検出限界以

上の金属イオンは取り込まれていなかった。プリズム部分には育成方法を問わず、Fe イオン、Al イオン、Cr イオンが数 ppm 取り込まれていた。従来法のプリズム部分には Al イオン、Cr イオンが合計 6.5 ppm 含まれていた。これは、従来法では、a、b 軸方向の成長を抑制し、c 軸方向にのみ結晶を成長させるために Al イオン、Cr イオンを添加しているである。添加量は、育成母液に対して、Al イオンが 0.7 ppm、Cr イオンが 3.5 ppm 程度で、プリズム表面にイオンが吸着し成長を止める。従来法の結晶のプリズム部分はこのように成長を抑制されているため、吸収を測定するサイズのサンプルが切り出せず、吸収の測定は行わなかった。高速育成結晶では、従来法のようにイオンを添加することはしないが、プリズム部分には多量の Al イオン、Fe イオンが含まれており、その総量が pH3 の母液で育成された結晶では 3.9ppm、2.9 ppm、pH4 では 10 ppm であった。育成溶液の酸性度、イオン種によって、結晶中に取り込まれる易さが異なることを示唆しているが、今回の結果からは、紫外領域の吸収は Fe イオンの取り込み量によって決まる傾向がみられた。また、KDP 原材料中に含まれていた金属イオン量より結晶プリズム部分に取り込まれた量の方が多いことより、金属不純物は選択的に結晶のプリズム部分に凝集する傾向があることが分かった。ピラミッド部分には、どの結晶にも検出限界以上の金属イオンは取り込まれていなかったが、紫外領域の吸収スペクトルを比較すると、スペクトルには各サンプル間でわずかな違いが認められた。この違いは検出限界以下の金属イオンの取り込み量の差によるものか、成長速度に起因する格子欠陥、各種吸収センター、転移などから生じるものかは明らかでない。プリズム部分に関しては、Al イオン、Fe イオンの合計量が多い順に紫外吸収も大きかった。以上より、高速育成結晶のプリズム部分の吸収の増加は KDP 材料中より取り込まれた金属イオンが原因であると結論づけることができる。紫外領域の吸収が大きい結晶は三倍高調波以上の高調波発生用では問題であるが、結晶育成に高純度の材料を用いることで吸収のない結晶が育成可能であると思われるである。また、プリズム部分の成長を抑制しピラミッド部分の拡大を図るため、a、b 軸成長の機械的抑制[41, 42]、ピラミッド部分のみに育成溶液を供給する溶液撹拌方法も効果的であると思われる。

5.6.4.2 SHG 特性

第二高調波光 SHG (Second Harmonic Generation) 発生実験を波長 1053 nm Nd:YLF レーザーを用いて行い、非線形光学特性の評価を行った。サンプル結晶は TypeⅡの角度でレーザーが入射するよう配置した。レーザーのスポット径は 1.6 mm でサンプルの中央を横切る直線上を 10 mm 間隔で 5 点測定した。測定結果より非線形光学定数 d_{36}、角度許容半値幅 $\Delta\theta_{1/2}$、位相整合角 θ_{pm} を求めた。非線形光学定数 d_{36} は波長変換効率より算出した[43]。結果を表 5.4 に示した。

示した文献値のうち、非線形光学定数 d_{36}、角度許容半値幅 $\Delta\theta_{1/2}$ は 1064 nm Nd:YAG による数値で

表 5.4 第二高調波光 SHG 発生の実験結果

		従来法で育成した結晶	高速育成した結晶	文献値	
非線形光学定数 d_{36}	[pm/V]	0.435 ± 0.017	0.446 ± 0.016	0.38	ref.[28]
$\Delta\theta_{1/2}$	[mrad・cm]	1.37	1.40	2.1	ref.[28]
θ_{pm}	[degree]	―――	59° ± 7"	58.9240°	ref.[44]

あるが、これらの特性は波長に大きく依存しないため、1053 nm と 1064 nm でほとんど違いはない。非線形光学定数 d_{36}、角度許容半値幅 $\Delta\theta_{1/2}$ の値はともに従来法で育成した結晶と高速育成結晶の間で差はなかった。文献値との差は測定系の誤差によるものと思われる。高速育成結晶の位相整合角 θ_{pm} は文献値とよく一致していた。以上をもって、高速育成結晶は従来法の結晶と同様の非線形光学特性を持つと判断した。

5.6.4.3 耐レーザー損傷閾値

耐レーザー損傷閾値を求める実験は波長 1064 nm、パルス幅 1 ns のシングルパルス Nd:YAG レーザーを用いて行った。レーザービームを焦点距離 35 mm の集光レンズでサンプルの研磨表面より c 軸方向に 5mm の位置に集光した。レーザーの強度は偏光子と l/2 板を用い調節した。ショット毎に照射位置を変えて行なった。結果は、従来法の耐レーザー損傷閾値は 15.6±2.3 J/cm^2、高速育成結晶はピラッミド部分が 1.8±1.4 J/cm^2、プリズム部分が 4.3±1.4 J/cm^2 で、高速育成結晶の耐レーザー損傷閾値はかなり低いことがわかった。

5.6.4.4 熱アニールによる特性の改善

従来法で育成された KDP 結晶において、熱アニール法による結晶の構造的な歪みの解消により耐レーザー損傷閾値が改善されることが報告されている[45-47]。高速育成で結晶内部に発生した構造的歪が耐レーザー損傷閾値の低下に関与する可能性を考慮し、光学歪みの検査とアニールによる特性変化を検討した。

耐レーザー損傷閾値の測定に用いたサンプルを電気炉中で加熱、除冷した。KDP 結晶の正方晶/単斜晶の相転移点は 453 K であるので、熱アニールはそれより低い 428 K と 448 K で行った。結晶構造が変わる相転移点の直下の温度では、結晶構造の歪みを解消できるほど、結晶格子は熱的に活性化された状態にあると思われる。サンプルの温度上昇と温度降下はサンプルにクラックが発生しないように 8 K/hour で制御した。アニール後に先の測定と同条件で行った耐レーザー損傷閾値の変化を図 5.34 に示した。

428 K で 5 時間、448 K で 48 時間の熱アニールは高速育成結晶のピラミッド部分の耐レーザー損傷閾値を 9.2 J/cm^2、プリズム部分を 15.6 J/cm^2 に改善した。さらに 448 K で 5 時間の熱アニールを加え

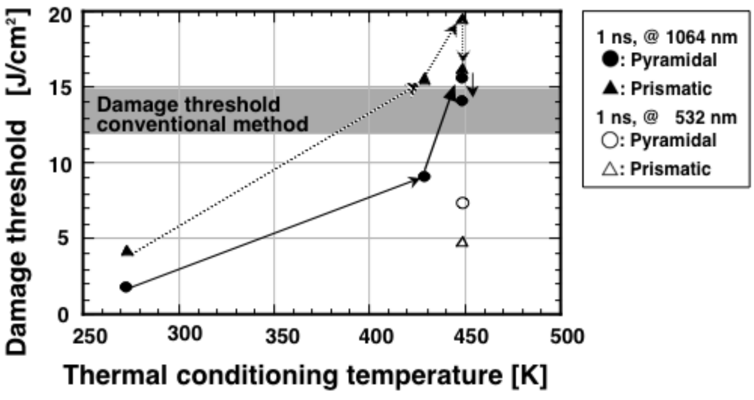


図 5.34　熱アニールによる耐レーザー損傷閾値の改善

ると、ピラミッド部分は 15.6 J/cm^2、プリズム部分は 19.6 J/cm^{2}に上昇した。しかし、さらに 448K で 48 時間のアニールを加えると、逆に閾値は、ピラミッド部分が 14.1 J/cm^2、プリズム部分が 16.3 J/cm^{2}に減少した。熱アニール法により高速育成結晶のレーザー損傷閾値を従来法の結晶と同レベル、またはそれ以上に改善できた。これは熱エネルギーによる結晶中不純物（無機物、有機物、水）の拡散、排出や構造欠陥の修復が生じるためと考えられる。

熱アニール前後の吸収係数と光学歪の変化を調べた。吸収係数の測定結果を表 5.5 に示す。熱アニール後の 1064 nm と 285 nm における吸収係数の変化は認められなかった。熱アニールによっては結晶中に取り込まれた金属イオンの拡散、排出は起こっていないと思われる。近赤外領域の吸収係数の変化は測定誤差範囲内であった可能性があるため、OH 基に関しては更に高精度な測定方法を検討する余地があると思われる。

表 5.5　高速育成結晶の熱アニール前後での吸収係数の変化

			従来法	高速育成法	
				アニール前	アニール後
吸収係数 [cm^{-1}]	@ 1064 nm	プリズム	―――	0.058	0.061
		ピラミッド	0.049	0.058	0.053
	@ 285 nm	プリズム	―――	0.94	0.92
		ピラミッド	0.02	0.05	0.05
レーザー損傷閾値 [J/cm^2] @ 1064 nm, 1 ns (1 on 1)		プリズム	15.6 ± 2.3	4.3 ± 1.4	17.5 ± 2.5
		ピラミッド	―――	1.8 ± 1.4	14.4 ± 1.2

次に、結晶内部の光学歪を観察した。He-Ne レーザービーム中に偏光方向が直交した 2 枚の偏光板を置いてクロスニコルを構成し、その間にサンプルを置いた。結晶中の歪による透過光の強度分布を CCD カメラ上に結像させた。結果を図 5.35 に示す。従来法の結晶の像は内部歪なく均一で、高速育成結晶には歪の分布が観測できた。高速育成結晶中の歪は Z カット面（結晶軸 c 軸に垂直にカット）を対角線で四分割した形に見られ、更に強い歪みが結晶の中心を通る十字の位置に存在する。Z カット面を対角線で四分割する歪は従来法で結晶を育成した場合にもキャッピングのすぐ上の部分には見られるもので、今回の従来法結晶で観測されなかったのはサンプルがキャッピングから離れたピラミッド部分からカットされたためと思われる。

熱アニール処理後は、Z カット面を対角線で四分割する歪はほとんど解消され、結晶の中心を通る

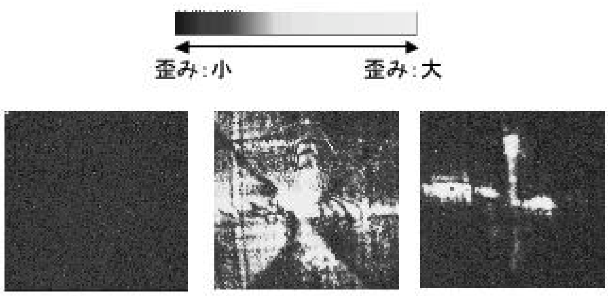


図 5.35　クロスニコル法による結晶内歪みの観察結果
(左) 従来法で育成された結晶 (中央) 高速育成法で育成された結晶
（右）熱アニール後の高速育成法で育成された結晶

十字の位置に存在する歪もわずかになった。このような内部歪は転移などの構造欠陥や不純物による格子欠陥により引き起こされると考えられている[48, 49]。高速育成の場合、過飽和度が高いため不純物の取り込みや格子欠陥などが多く、その結果、大きな歪が生じたと考えられる。そして、熱アニールには、歪の解消により構造上の欠陥を修復する効果があり、結果的に歪の解消がレーザー耐力の改善に現れたと思われる。

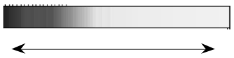
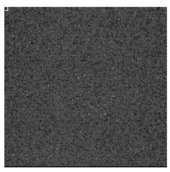
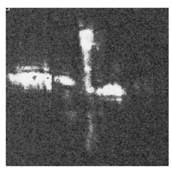
5.6.4.5 特性評価のまとめ

以上の評価の結果を表 5.6 にまとめて示す。高速育成法の KDP 結晶が従来法によって育成された結晶と大きく異なる点は、プリズム部分の紫外波長領域の吸収とレーザー損傷閾値である。

プリズム部分の吸収は、高速育成結晶がプリズム部分の成長を伴うために生じるが、従来の育成方法でもこの現象は起こり、高速育成法特有であるとは言い切れない。そして、育成に用いる材料を高純度化することで回避できるため、特には問題にならない。

レーザー損傷閾値が高速育成結晶において低かったことは、構造的な歪みが原因と見られたが、熱アニールによって、その大部分は修復された。歪みの修復によって、レーザー損傷閾値は従来法の結晶と同等、もしくはそれ以上に改善された。歪みの程度はサンプルを切り出した位置によるところが大きいと思われる。

表 5.6　高速育成法と従来法で育成された KDP 結晶の特性評価のまとめ

			従来法で育成したKDP結晶	高速法育成したKDP結晶	
				熱アニール前	熱アニール後
吸収係数　[cm^{-1}]	@ 1064 nm	プリズム	—	0.058	0.061
		ピラミッド	0.049	0.058	0.053
	@ 285 nm	プリズム	—	0.94	0.92
		ピラミッド	0.02	0.05	0.05
非線形光学定数 d_{36}　(@ 1053 nm)　[pm/V]			0.435±0.17	0.446±0.16	—
位相整合角許容幅 HWHM (Type II)　[μrad]			1366	1400±155	—
位相整合角　θpm　[degree]			59°	59°±7"	—
レーザー損傷閾値 [J/cm^2] @ 1064 nm, 1 ns (1 on 1)		プリズム	15.6±2.3	4.3±1.4	17.5±2.5
		ピラミッド	—	1.8±1.4	14.4±1.2
光学歪み（クロスニコル像）  歪み：小　歪み：大					

5.6.5 種々の結晶の高速育成

5.6.5.1 赤外センサー用焦電結晶 dLATGS [50, 51]

TGS (Tri-Gycine Sulphate, $(H_2NCH_2COOH)_3\ H_2SO_4$)系の結晶は大きな焦電係数を持ち、$LiNbO_3$など高温育成系の焦電性結晶と競合している。そのうち dLATGS は、グリシンをアラニン(L-α-Alanine, $CH_2CH_8NH_2)COOH$)に置換し、更に水素を重水素に置換したもので、大きな内部バイアスが得られ、赤外検知器などに利用する上で高い安定性が得られ、赤外検知器などに利用する上で高い安定性が実

現できる。[52-56]。

基礎データである溶解度曲線を測定し（付録 11,参照）、10%dLATGS の高速育成を行った。10%アラニンを添加した TGS 水溶液（飽和温度 63.4℃）を準備し過熱温度 22℃の前処理をした。種結晶は自然成長の小結晶で、温度降下率 0.2ー1.3℃/日の場合、6 日間で図 5.36 に示す 70×60×60mm の単結晶が平均成長率 4×8×2mm/日(40g/日)で得られた。育成条件は最適化していないが、従来の報告例に比べると約 30 倍の高速度で育成ができた[57, 58]。

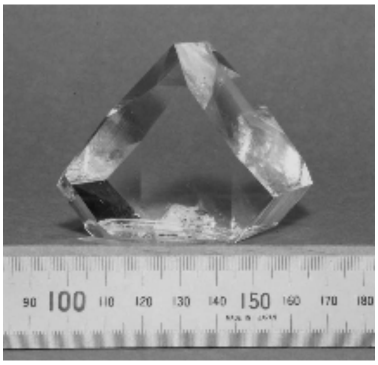


図 5.36　高速育成で得られた 10%dLATGS 結晶

評価として焦電素子のデバイス化で重要な内部バイアス値の空間的分布とキュリー温度を調べた。サンプルは、結晶 b 軸に垂直に 1 mm の厚さでスライスし、表面に金電極を 3 mm φ で 25 個、裏面は全面蒸着した（図 5.37）。内部バイアス値は、各点での電束密度対電界のヒステリシスプープを測定し、ループの電界軸シフト量から求めた。図 5.38 に LATGS 結晶の成長速度に対して各点で計測された内部バイアス値をプロットした。内部バイアス値は結晶の成長速度に比例して増加し、空間的分布も高速になるほど大きくなった。しかし、6 mm/day 程度の高速育成結晶では使用上問題になるような内部バイアス値の空間的分布は認められなかった。内部バイアス値が成長速度とともに増加したのは、結晶中へのアラニンの取り込み量が増加したためで、内部バイアス値はアラニン初期濃度だけではなく、育成速度によって変化することが明確になった。また、10%dLATGS 結晶のキュリー温度は、従来、報告されている値 60 ℃に対して[53]、2.8 mm/day のサンプルが 57.8 ℃、3.0 mm/day のサンプルが 59.2 ℃、4.2 mm/day のサンプルが 59.4 ℃と大差はなく十分使用に耐えるものであった。

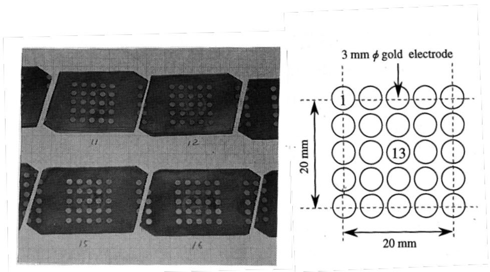


図 5.37　焦電特性テスト用の
サンプル結晶

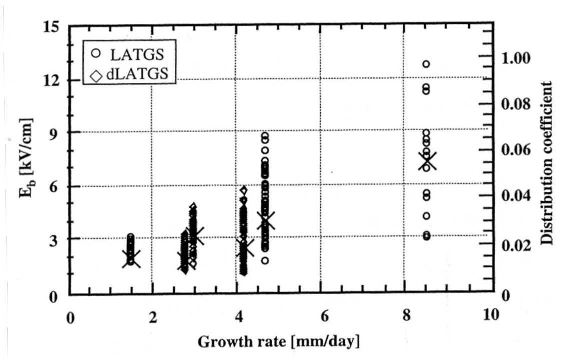


図 5.38　結晶成長速度と内部バイアス値、
アラニン取り込み量の関係
×は平均値を示す。

5.6.5.2 X 線分光結晶 KAP [59]

KAP (Potassium Acid Phthaiate, C_6H_4COOHCOOK)は、格子定数 a=0.6561 nm, b=0.960 nm, c=1.3315 nm で、劈開面(010)、空間群 *P21ab*、ラウエ対称グループは *mmm* に属する、波長 0.23〜2.54 nm の軟 X 線に対する反射決像結晶の一つである[60-63]。

基礎データである溶解度曲線を測定し（付録 11, 参照)、高速育成を行った。飽和温度 55.1℃、過熱温度 20℃、過熱時間 22 時間の前処理を行ない、7 日間で図 5.39 に示すような 87×47×46 mm の単結晶が平均成長率 5.1×5.7×2.8 mm/日(27.7 g/日)で得られた。育成条件の最適化で成長率は更に大きくできる可能性がある。劈開面(001)に対して Mo-Kα 線(波長 0.071 nm)と Cu-Kα 線(0.154 nm)の２種類のＸ線を用いた反射型Ｘ線トポグラフなどで結晶表面の評価をし、Ｘ線回折用の 7cm 級結晶として使用できると判定された。

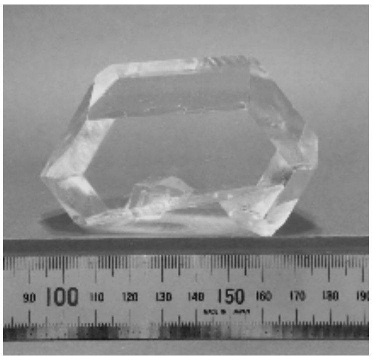


図 5.39　高速育成で得られた KAP 結晶

これまでに試験した高速育成の試験結果を従来の育成速度の報告例と比較して表 5.7 にまとめて示す。 有機系結晶は、無機結晶である KDP ほど成長速度が速くない。これは、過熱温度に制限があり高過飽和度が得られないことよりも、筆者の経験から推測すると、本質的に有機系結晶は結晶成長が難しいことによるところが大きいと思われる。

表 5.7 高速育成の試験結果と従来の育成速度の報告例との比較

Crystal	Growth rate		References
	[mm/day]	[g/day]	
KDP	2 ~ 3		[64]
	15		[65]
	12 ~ 24		[66]
	40 ~ 50		[67]
	54		本研究 [33]
TGS	6 × 8 × 2	24	本研究 [50]
LATGS		0.1 ~ 0.2	[57]
		0.2 ~ 0.3	[58]
	6 × 6 × 4	32	本研究 [50]
dLATGS		1.4	[68]
	4 × 8 × 2	40	本研究 [50]
KAP	0.15 × 0.1 × 0.04		[69]
	5.1 × 5.7 × 2.8	27.7	本研究 [59]

5.7 自動育成技術の開発

均質な KDP 結晶を育成するには過飽和度を一定に制御してゆらぎの少ない成長速度で育成する必要がある。その手法として、育成中の母液濃度の測定し、液温をコントロールすることで過飽和度を一定に制御する方法が有効である。濃度算出や育成温度の制御を行う必要があるが、人がその作業を行うことは多大な努力を必要とし、人件費および管理費の高騰などの点からも好ましくない。そのため、濃度算出や温度設定などの過飽和度制御にコンピューターを用い自動で育成を行うシステムの開発を行った。育成中の濃度変化を正確に計測するため、溶液の濃度と導電率、温度の関係を詳細に調べた。計測したデータを計算し、結果を育成にリアルタイムで反映させるためのプログラムを作成した。開発ツールとしては、Visual Basic を用いた。そして、高速育成技術と融合し自動制御での KDP 結晶の育成を行った。

5.7.1 自動育成の原理

ある時点での溶液の過飽和度の算出には、実際の溶液濃度とその時点の温度での溶解度が必要である。ここでは、実際の溶液濃度が溶液の電気伝導度より求めることができることを示す。

イオン性の水溶性結晶の母液濃度は溶液の電気伝導度によって決定することが可能である。電気伝導度 Λ は液中のキャリア濃度を N、電荷を e、移動度を μ とすると、以下のように表すことができる。

$$\Lambda_S = eN\mu \qquad (5.31)$$

KDP は三価の酸であるため、水中では下記にように三段階に電離している可能性がある。

$$KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^- \qquad (5.32)$$
$$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \qquad (5.33)$$
$$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-} \qquad (5.34)$$

(5.33) (5.34)の解離定数は、それぞれ 6.2×10^{-8}、4.8×10^{-13} と非常に小さく解離は殆どしておらず、解離は(5.32)の段階のみであると考えられる[70]。そのため、KDP 水溶液の電気伝導度は、

$$\Lambda_S = e\left(\left[K^+\right]\mu_K + \left[H_2PO_4^-\right]\mu_{H_2PO_4^-}\right) \qquad (5.35)$$

となる。水中でのイオン移動度の詳細、特に温度依存性は不明であるが、分子の大きさと溶媒和の寄与が大きいと思われる。イオン濃度 $[K^+]$、 $[H_2PO_4^-]$は (5.32)の解離定数と KDP 濃度の積で決まる。解離定数が定まると電気伝導度は KDP 濃度に比例し、濃度が一定の場合の電気伝導度の温度依存性は解離定数の温度依存性を反映していることとなる。

ここで、導電率と濃度の関係式である Onsager の式(5.36)を導入し、溶液濃度と導電率を関係つける[71, 72]。Λ は当量伝導率、Λ_0 は固有伝導率、C_m は濃度[mol/ℓ]である。

$$\Lambda = \Lambda_0 - X \cdot C_m^{0.5} \qquad (5.36)$$

また、X は、誘電率 ε 、粘性 η 、温度 T を用いて以下のように定義される。

$$X = \left[\frac{5.776 \times 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{58.0}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta} \right] \sqrt{2} \qquad (5.37)$$

測定される伝導率は比伝導率 Λ_s であり、当量伝導率とのの関係は、

$$\Lambda = \Lambda_S \times 10^3 / C_m \qquad (5.38)$$

で表され、濃度 C_m は、濃度 S [g/100gH_2O]に換算すると

$$C_m = (S/136.1) \times 10 \times \Delta V \qquad (5.39)$$

となる。ここで、136.1 は KDP の分子量であり、ΔV は体積変化率である。式(5.36) (5.37) (5.38)より、測定される比伝導率 Λ_s と溶液濃度 S の関係は、以下の式で表すことができる。

$$\Lambda_S = f_1 \cdot S - f_2 \cdot S^{1.5} \qquad (5.40)$$

$$\because f_1 = \frac{\Lambda_0 \cdot \Delta V}{136.1 \times 10^2} \qquad f_2 = \frac{X \cdot \Delta V}{136.1 \times 10^2}$$

比伝導率の計測値から式(5.40)を用いて濃度を算出するにたには、f_1, f_2 を知る必要がある。f_1, f_2 は温度の関数であるため、温度と f_1, f_2 の関係を明らかにしておくことで、温度と比伝導率から溶液濃度が決定できる。溶液の電気伝導度と温度に加え pH 値を考慮に入れた自動育成の報告例があるが[37, 73]、化学式(5.33) (5.34)の解離定数が小さく、温度変化が広範囲にわたらない限り pH 値の変化は極めて少なく、濃度を決定する上では考慮に入れる必要はないと判断した。

5.7.2 濃度−伝導率の計測

ここでは f_1,f_2 を求めるため、濃度 32.0、36.0、40.0、 44.0、 48.0 g/100g・H_2O の KDP 溶液を作成し、それぞれの比伝導率の温度特性を計測した。KDP 原料（特級 御幣島化学株式会社）は超純水を用いた再結晶法によりイオン性不純物の除去に努め、溶解後には 0.1μm のセルローースタイプメンブレンフィルターを用いた濾過処理によってダストなどの不純物除去を行った。初期クラスターを破壊するために、計測前に溶液の過熱温度 28.5 K、過熱時間 5 時間の過熱処理を実施した。温度計測にはチノの DP1350 を、比伝導率の計測には堀場製作所のカスタニーACT 導電率メーターES-12 を使用した。

比伝導率の温度特性を図 5.40 に示す。

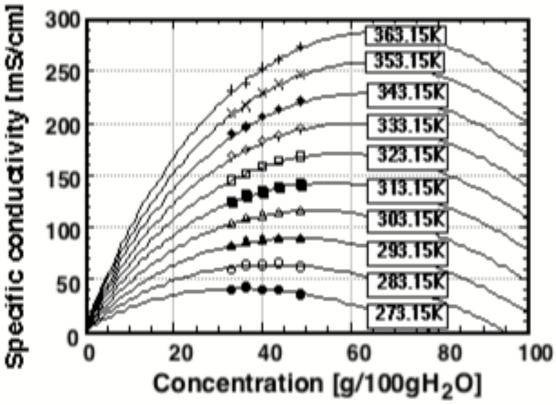


図 5.40　KDP 溶液の電気伝導度の温度特性

式(5.39)によるフィティングより、それぞれの温度でのフィティングパラメーター f_1, f_2 を求め、図 5.41 にプロットした。

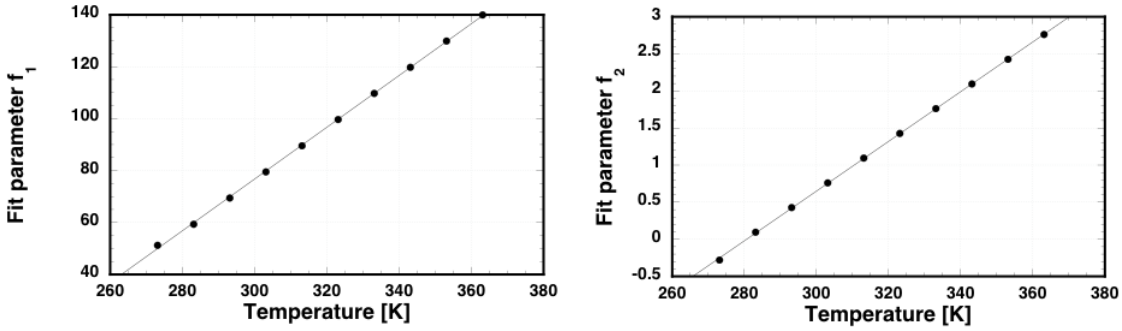


図 5.41　フィティングパラメーター f_1, f_2 の温度依存性

フィティングパラメーター f_1, f_2 は温度に対して非常に高い線形性を示したため、データベースとしては表形式を取らず、p_1, p_2, q_1, q_2 をパラメーターとして計算した。算出した値を表 5.8 に示す。

$$f_1 = p_1 \cdot T + q_1 \qquad (5.41)$$
$$f_2 = p_2 \cdot T + q_2 \qquad (5.42)$$

表 5.8　温度、比伝導率より濃度を算出するためのパラメーター

p_1	p_2	q_1	q_2
0.997	0.0336	-222.45	-9.42

ある時点での溶液の過飽和度の算出には、実際の溶液濃度とその時点の温度での溶解度が必要である。育成溶液の pH 値が 3.2、4.2、5.2 の時の溶解度の温度依存性を計測した。結果を図 5.42 に示す。温度 T の時の溶解度 C_T は次の式で表される。R は気体定数、C_o は溶解係数[g/100g.H_2O]、ΔE は活性化エネルギー [kJ/mol]である。

$$C_T = C_0 \exp\left(-\Delta E/RT\right) \tag{5.43}$$

KDP の溶解度の温度依存性は上記関数のフィッティング相関係数が 99.9%以上であるため、データベースとしては表形式を取らず C_o と ΔE をパラメーターとして計算した。pH 値が 3.2、4.2、5.2 の時の C_o と ΔE を表 5.9 に示す。

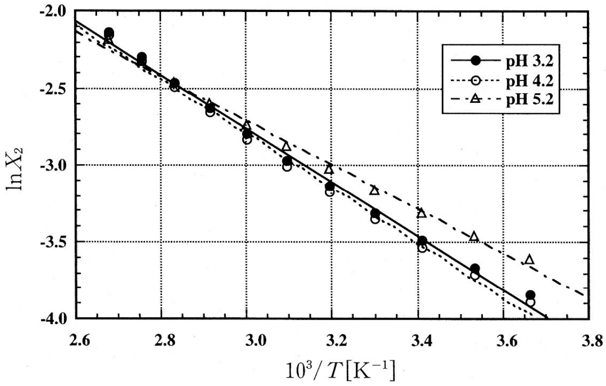


図 5.42　KDP 溶解度の温度依存性

表 5.9　KDP 結晶の溶解度パラメーター

	溶解係数 C_0	活性化エネルギー E_S
	[g/100g H_2O]	[kJ/mol]
pH 3.2	12.8 × 10^3	15.6
pH 4.2	13.0 × 10^3	15.9
pH 5.2	6.77 × 10^3	12.8

5.7.3 KDP 結晶の自動高速育成

過熱法による KDP 結晶の高速育成を自動システムを用いてを行った。育成槽は、図 5.43 に示すように、二重構造であり、外槽は温度コントロール用のセンサーとヒーター、撹拌用プロペラで構成されている。外槽の水温をコントロールすることで育成槽である内槽の温度調整を行なった。容量 2ℓのガラス製育成用内槽中に種結晶の他に温度モニターのためのセンサーと導電率計測用のプローブを取り付けた。撹拌軸には磁気シールを用いて密封度を向上させ、温度安定性を上げ、不純物混入を避けた。育成溶液は過熱法の効果が高い pH 値 3 に調整し、飽和温度 72.5 °Cのものを 2.3 ℓ準備した。0.1 µm のフィルターを通した後、過熱温度 28.5 °C、過熱時間 5 時間の処理を行った。種子結晶は 8 × 8 × 8 mm（a 軸 × b 軸 × c 軸）の小型の As-grown 結晶を用いた。結晶回転速度は 100 rpm で 40 秒毎に反転させた。過飽和度が 10%一定になるように設定し育成を行った。

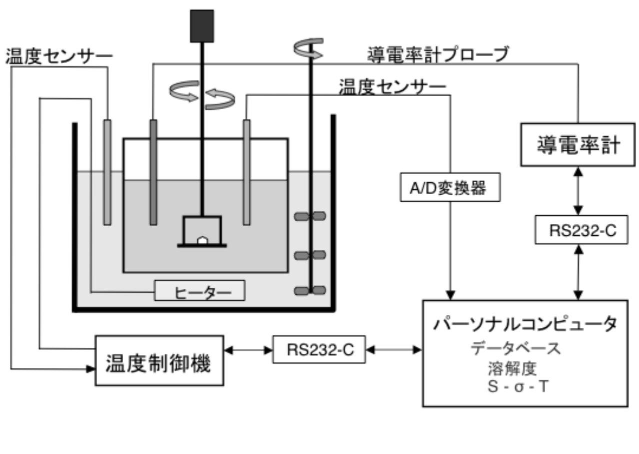


図 5.43　KDP 結晶の高速自動育成装置

図 5.44 に約１日の自動育成中にモニターした溶液の濃度（測定値）、過飽和度（計算値）と温度（測定値）の時間変化を示す。

時間経過の初期３時間は指定した過飽和度に制御するため急速な温度降下が自動的に実行されている。この時間は溶液全体の温度時定数に相当していると思われる。その後、過飽和度はほぼ一定に保たれており、電気伝導度の監視による過飽和度の計算管理ルーチンは適正に働いていることが分かる。濃度は結晶育成による溶質の消費に伴ってゆっくりと低下している。約 24 時間（1,460 分）程度経過後の急速な変化は、監視ビデオにより溶液中に微雑晶が生じ始めた点と一致することが確認できた。雑晶発生による濃度の急速な低下に伴って、過飽和度保持プログラムは急速な温度降下を指示している。一時的に過飽和度は回復し始めるが、更に他の雑晶の発生（2 回目の濃度の急速な変化）によって濃度の低下が著しい。この時点では、結晶のサイズは 6 cm で目的のサイズに達していた。高速な温度変化に対して、温度制御系は全溶液系の熱時定数の制限から正しく働くことは出来ない。表示された全期間を通じての過飽和度（濃度）の揺らぎは、計測された電気伝導度の計測揺らぎ（4%程度）をそのまま表現しており、系の温度変化率から見てこのような高速の変化は電気的雑音とみなせる。

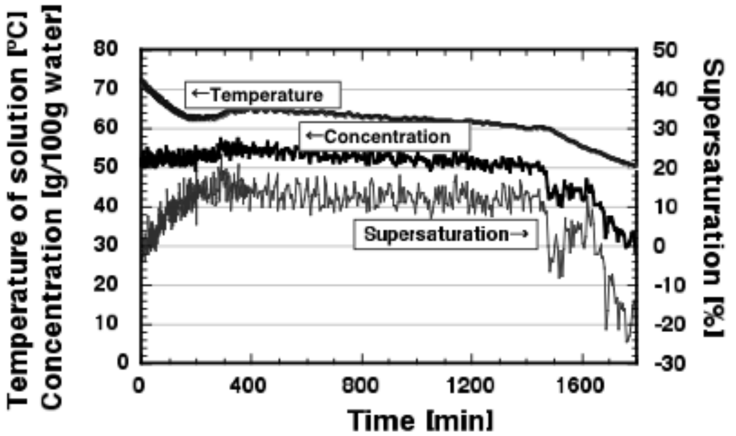


図 5.44　自動育成中の溶液の濃度（測定値）、
過飽和度（計算値）、温度（測定値）の時間変化

図 5.45 に育成中の結晶サイズの変化を示した。図 5.44 で示した過飽和度が一定に保たれている育成開始後およそ 500 分（8.3 時間）から雑晶が発生するまでの期間は成長速度がほぼ一定に保たれており、a 軸の成長速度は 13 mm/day、b 軸の成長速度は 17 mm/day であった。図 5.26 に示した温度降下率を手計算により設定した場合とは異なり成長速度が一定に制御されていることが分かる。

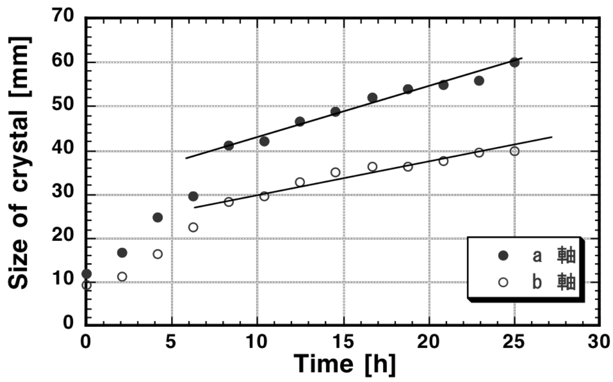


図 5.45　自動育成中の結晶成長の様子

得られた結晶を図 5.46 に示す。結晶表面、特にピラピッド部分に見られる白い部分は、育成終了直前に析出した雑晶が堆積したものである。

図 5.46　自動育成で得られた KDP 結晶（66×60×40 mm）

従来の自動育成技術は、ほとんどが過飽和と成長速度の関係を求めるような基礎データ収集に利用されていた。育成された結晶のサイズも 5×5×14 mm 程度で実用的な育成技術までは確立されていなかった。本研究では、溶液の濃度計測範囲を広げ、高速育成技術との融合したことで、66×60×40 mm の結晶がほぼ 1 日で育成でき、実用レベルの技術に至った。この技術は、育成溶液の濃度が温度と電気伝導率で決定できるイオン性の結晶には適応できるため、産業応用分野への適用範囲も広いと思われる。

高速育成の適応が可能であることを5.5.5項で示した LATGS、KAP 結晶に関しても育成溶液の濃度が温度と電気伝導率で決定できることを確認し、自動化に必要なパラメーターを求めた。結果は巻末に付録 11 に添付した。

5.8 まとめ

育成溶液の過熱処理によって 120%もの大きな過飽和度が安定に達成できることを実証した。過熱温度が高いほど、また過熱時間が長いほど高い過飽和度が得られることを示した。また、超音波の印加が高過飽和度達成に有効であることも新たに示した。

育成溶液の過熱処理によって、過飽和度 10 %ー25 %で 62 × 62 × 40 mm の KDP 結晶を平均成長速度は a 軸 24 mm/day 、c 軸 30 mm/day で高速育成に成功した実例を示した。また、育成溶液の過飽和度が 25 %ー28 %では、平均成長速度は a 軸 45 mm/day、c 軸 53 mm/day にも達することを実証した。

高速育成された KDP 結晶の第二高調波特性（非線形光学定数、位相整合許容幅、位相整合角）は従来法で育成された結晶と同等であることを示した。高速育成された KDP 結晶には構造的不均が発生し、レーザー損傷閾値がピラッミド部分では 1.8±1.4 J/cm^2、プリズム部分では 4.3±1.4 J/cm^2（ともに波長 1064 nm、パルス幅 1 ns）であった。しかし、448 K で 53 時間の熱アニールによって、従来法で育成された結晶と同等もしくはそれ以上のレーザー損傷閾値（ピラミッド部分 15.6 J/cm^2、プリズム部分 19.6 J/cm^2）にまで改善されることを示した。

育成溶液の濃度、温度、導電率の関係をデータベース化し、コンピュータ制御によって過飽和度を

10%に保持した状態で高速自動育成に成功した。育成された結晶のサイズは 66 × 60 × 40 mm であり、平均成長速度としては a 軸 13 mm/day、c 軸 17 mm/day を達成した。

これらの成果によって、非線形光学光学結晶 KDP、KD*P を従来の育成方法に比べ 10 倍以上の速度での高速育成と自動育成を可能にした。また、この高速育成技術は TGS（Tri-Gycine Sulphate）系、KAP（Potassium Acid Phthaiate）結晶などへの適用が可能であることも示した。

参考文献

[1] 藤岡加奈、横谷篤至、西田裕紀、佐々木孝友、山中龍彦、山中千代衛 : レーザー研究, **15**, No.1 (1987) 32.

[2] A. Yokotani, K. Fujioka, Y. Nishida, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka: J. Crystal Growth, **85** (1987) 1196.

[3] A. Yokotani, Y. Nishida, K. Fujioka, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka: J. Appl. Phys. **61**, (1987) 4696.

[4] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, Y. Nishida, T. Yamanaka, and C. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) pp. L1767.

[5] 藤岡加奈、横谷篤至、佐々木孝友、中井貞男：応用物理, **16**, No.12 (1988) 828.

[6] 日本結晶成長学会編：結晶成長ハンドブック, 共立出版 (1995).

[7] 佐藤清隆編：溶液からの結晶成長, 共立出版（2002）

[8] 上羽牧夫編：結晶成長のしくみを探る, 共立出版（2002）

[9] 上羽牧夫：結晶成長のダイナミクスとパターン形成， 培風館（2008）

[10] 西永頌：結晶成長の基礎， 培風館（1997）

[11] 齋藤幸夫：結晶成長， 裳華房（2002）

[12] 中江秀雄：結晶成長と凝固， アグネ承風社（1998）

[13] T. Ogawa: Progress in Crystal Growth and Characterization, **25** (1993) 51.

[14] 小川智哉、土田一夫: 日本結晶成長学会誌, **21** (1994) S477.

[15] R. Becker and W. Doring: Ann. Physik, **34** (1935) 719.

[16] D. Kashchiev: Surface Science, **18** (1969) 389.

[17] W. Cossel: Naturwissenschaften, **18** (1930) 901.

[18] I. N. Stranski: Z. Physik. Chem., **136** (1928) 259.

[19] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank: Phil. Trans. **A243** (1951) 299.

[20] N. Cabrera and M. M. Levine: Phil. Mag. (Ser.8) **1** (1956) 450.

[21] N. Cabrera and R. V. Coleman: *"The Art and Sicience of Growing Crystals"* J. J. Gilman Wiley, New York (1963).

[22] 干川圭吾：バルク結晶成長技術， 培風館（1994）

[23] G. Busch and P. Scherrer: Naturwiss. **23** (1935) 737.

[24] J. C. Slater: J. Chem. Phys. **9** (1941) 16

[25] Z. Tun, R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, and R.F. D. Stansfild: J. Phys. C.:Solis State Phys. **21** (1988) 245.
[26] J.West: Zeitschrift für Kristallographie, 74 (1930) 306.
[27] T. Sasaki and A. Yokotani: J. Crystal Growth, **99** (1990) 820.
[28] 佐々木孝友：レーザー研究, **27** No.5 (1999) 373.
[29] Unioriental Optics Co., Ltd. 結晶カタログ.
[30] J. Min-hun, F. Chang-shui, Y. Xi-ling, W. Min, Z. Tao-hohg and G. Zhang-shou: J. Crystal Growth, **53** (1981) 283.
[31] C. Belouet, M. Monnier: J. Crystal Growth, **30** (1975) 151.
[32] L. N. Rashkovich; "*KDP-family single crystals*", IOP Publishing Ltd. (1991).
[33] M. Nakatsuka, K. Fujioka, T. Kanabe and H. Fujita: J.Crystal Growth, **171** (1997) 531.
[34] R. Becker and W. Döring: “Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen”, Ann.Physik **24** (1935) 719.
[35] 長倉三郎　井口洋夫　江沢洋　岩村秀　佐藤文隆　久保亮五　編“岩波理化学辞典 第 5 版”(1998).
[36] N. P. Zaitseva, I. L. Smolsky and L. N. Rashkovich: Sov. Phys. Crystallogr., 36 (1991) 113.
[37] 霜村攻、鈴木雅巳：第 38 回応用物理関係連合講演会 31p-ZL-13 (1991)
[38] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, and M. Nakatsuka: J.Crystal Growth, **181** (1997) 265.
[39] B. Dam and W. J. P. van Enckevort: J. Crystal Growth, 69　(1984) 306.
[40] J. W. Noon and B. Dam: J. Crystal Growth, 76　(1986) 243.
[41] V.I.Bespalov, V.I.Bredikhin, V.P.Ershov, V.V.Zil'berberg, V.I.Katsman and S.Yu.Potapenko: SPIE.　2633 (1995) 732.
[42] E. A. D. White, J. D. C. Wood and V. M. Wood: J. Crystal Growth, 32 (1976) 149.
[43] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering5th Revised and Updated Edition*, Springer (2002) 585.
[44] D. A. Roberts; Applied Optics **35** No.24 (1996) 4677.
[45] J. E. Swain, S. E. Stokowski and D. Milam: Appl. Phys. Letters. 41 (1982) 12.
[46] F. Rainer, L. J. Atherton and J. J. De Yoreo: SPIE. 1848 (1992) 46.
[47] Yang Sun, Chengfu Li and Hui Gong: SPIE. 1848 (1992) 574.
[48] I. Kovacs and L. Zsoldos: Dislocations and Plastic Deformation　(Pergammon, 1973) 34.
[49] C. Belouet, E. Dunia and J. F. Petroff:　J. Crystal Growth, 29 (1975) 109.
[50] 藤岡加奈，中塚正大，小林潤也，高倉敬志郎，岸原弘之：電気学会論文誌 E, **120-E** No.6 (2000) 306.
[51] 中塚正大，藤岡加奈，金辺忠，吉井光良，畠中浩之，喜多純一：特開平 10-130087.
[52] 飯島賢治：鉱物学会誌 **19**, 2 (1989) 55.
[53] B. Brezine and F. Smuthy: Czech. J. Phys. **B18** (1968) 393.
[54] E. T. Keve: Philips Technical Review **35, 9** (1975) 247.
[55] E. T. Liu and D. Long: Proceeding of LEEE, **60**, 11 (1978) 14.
[56] 喜多純一、岸原弘之、小林潤也：島津評論 **51**, 3・4 (1995) 205.
[57] N. Nakatani : JJAP, **30**, No.5 (1991) 1024.

[58] N. Nakatani : JJAP, **29**, No.10 (1990) 2038.

[59] 中塚正大，藤岡加奈: 日本結晶成長学会誌 **26**, No.3 (1999) 94.

[60] Y. Okaya: Acta. Cryst. **19** (1965) 879.

[61] Q. Zhao, J. Chen, and Y. Huang: 物理学報, **32** (1983) 294.

[62] R. L. Blank and W. D. Wick: Rev. Sci. Instrum., **44** (1973) 985.

[63] Q. Zhao and Y. Huang: 人工晶体学報, **19** (1990) 294.

[64] A. Yokotani, H. Koide, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka: J. Crystal Growth, **67** (1984) 627.

[65] J. F. Cooper and M. F. Singleton: LLNL Tech. Rept., (1985) LCRL-91795

[66] V. I. Bespalov, V. I. Bredikhin, and S. P. Kuznetsov: Sov. J. Quant. Electron., **9** (1982) 2343.

[67] N. P. Zaitseva, L. N. Rashkovich, and S. V. Bogatyreva: J. Crystal Growth, **148** (1995) 276.

[68] B. Brezina and M. Havrankova: Cryst. Res. Technol., **20**, No.6 (1985) 787

[69] G. Bohm and K. Ulmer: Z. Angew. Physik **29** (1970) 287.

[70] Bjerrum, J., et al. Stability Constants, Chemical Society, London, (1958).

[71] L. Omsager: J. Am. Chem. Soc., **58** (8) (1936) 1486.

[72] J. E. Coates and E. G. Taylor: J. Chem. Soc., (1936) 1245.

[73] 霜村攻、鈴木雅巳：電子情報通信学会論文誌 J75-C-II No.2 (1992) 327.

第6章　部分重水素化 KDP 結晶(pKD*P)の育成

6.1　はじめに

非線形光学結晶 KDP（KH_2PO_4）あるいはその分子中の水素を同位体の重水素に置換した重水素化 KDP（KD*P）はともに大型化が可能であり、レーザー核融合用レーザーの波長変換やポッケルスセルに用いられている。また、核融合レーザーでは、燃料ターゲットへの照射一様性向上のために広帯域化（ガラスレーザーの基本波で数 nm 程度の波長幅）が必要であり[1]、その２倍高調波、３倍高調波変換における効率低下が問題となる。これを解決する方法として、基本波のスペクトル角度分散を Type-II KDP の位相整合角度の波長依存性に一致させる手法が用いられている[1, 2]。これに対して、２倍高調波変換の波長許容幅を改善するために、KDP 結晶と KD*P 結晶の混晶、すなわち部分重水素化 pKD*P（partially deuterated KDP: pKD*P）を利用する方法 [3] が提案されている。スペクトル角度分散やそれを拡張した手法は、近年非同軸光パラメトリック増幅 [4] として超広帯域数サイクルフェムト秒レーザーパルスの発生に用いられている[5]。この場合、非線形光学結晶としてもっぱら用いられているのは非線形光学定数の大きな BBO（β-BaB_2O_4）や LBO（LiB_3O_5）である。しかしながら、これら BBO、LBO 結晶の問題は、大型化が困難であり 3cm×3cm 程度が現状技術の限界である。

pKD*P 結晶は KDP、KD*P 結晶の混晶であり、その特性は KDP、KD*P 結晶の特性（表 5.2）を基準とし重水素化率によって変化する。pKD*P 結晶では任意の重水素化率を持った結晶を育成できるため、目的に応じて必要な特性を引き出すことが可能であり、今後、超高強度レーザーの開発において極めて有用であると期待される。本研究では、今までに報告例のない広範囲の重水素化率において pKD*P 結晶の育成に関する基礎データの収集を行った。

6.2　広帯域2倍高調波変換と非同軸光パラメトリック過程における位相整合の原理

KDP および KD*P 結晶中での常光線に対する屈折率（n_o）と異常光線に対する屈折率（n_e）は次のようなセルマイヤーの式で与えられる。

KDP:

$$n_o^2 = 2.259276 + 0.01008956/(\lambda^2 - 0.012942625) + 13.005522\lambda^2/(\lambda^2 - 400) \tag{6.1}$$

$$n_e^2 = 2.132668 + 0.008637494/(\lambda^2 - 0.012281043) + 3.2279924\lambda^2/(\lambda^2 - 400) \tag{6.2}$$

KD*P

$$n_o^2 = 1.9575544 + 0.2901391/(\lambda^2 - 0.0281399) - 0.02824391\lambda^2 + 0.004977826\lambda^4 \tag{6.3}$$

$$n_e^2 = 1.5005779 + 0.6276034/(\lambda^2 - 0.0131558) - 0.01054063\lambda^2 + 0.002243821\lambda^4 \tag{6.4}$$

ここで、λ は μm 単位での波長である。pKD*P 結晶の線形電気感受率 n^2-1 が重水素化率 x（モル割合）に線形的に依存すると仮定すると、混晶の屈折率 $n_{pKD*P}(x)$は次式(6.5)で与えられる[3]。

$$n_{\mathrm{pKD^*P}}(x)^2 = x\, n_{\mathrm{KD^*P}}{}^2 + (1-x)\, n_{\mathrm{KDP}}{}^2 \tag{6.5}$$

式(6.5)を用いて、pKD*P における近赤外域における Type-I ２倍高調波変換の位相整合角の波長依存性を求めることができる。位相整合とは、図 6.1 の左に示すように結晶中での複屈折を利用して基本波の波数（$k_\omega = 2\pi/(\lambda_\omega / n_{\mathrm{o}\omega})$，$\lambda_\omega$は真空中での波長）と２倍高調波の波数（$k_{2\omega} = 2\pi/(\lambda_{2\omega} / n_{\mathrm{e}2\omega})$）の間に次式で示す関係を満足させることである。

$$k_{2\omega} = k_\omega + k_\omega \quad \left(i.e.\ \frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}/n_{\mathrm{e}2\omega}} = \frac{2\pi}{\lambda_\omega/n_{\mathrm{o}\omega}} + \frac{2\pi}{\lambda_\omega/n_{\mathrm{o}\omega}} \right) \tag{6.6}$$

２倍高調波変換では$\lambda_\omega = 2\lambda_{2\omega}$であるため、基本波の常光線の屈折率と２倍高調波の異常光線の屈折率が等しいこと（$n_{\mathrm{o}\omega} = n_{\mathrm{e}2\omega}$）が位相整合条件となる。この条件は結晶中を進むレーザー光の進行方向と結晶の光学軸（c 軸）とのなす角度を最適化することによって得られ、そのときの c 軸とのなす角度を位相整合角と呼ぶ。Type I KDP と重水化率の高い pKD*P の位相整合条件は、図 6.1 の右に示すように近赤外において右上がりと右下がりの逆の波長依存性があるのが特徴である。したがって、重水素化率を最適化することによって広範囲の波長域で位相整合角度がほぼ一定となり、中心波長 1053nm のガラスレーザーの広帯域２倍高調波変換に有効であることが分かる[3]。同様に、Type-I KDP、KD*P および低置換率（15.7, 30%）の pKD*P について、中心波長 1053nm に対して２倍高調波変換の位相整合をとった場合、変換効率の波長依存性は図 6.2 のようになる[6]。このように、10 数%の重水素化率によって 60nm 程度の広帯域２倍高調波変換が可能となる。

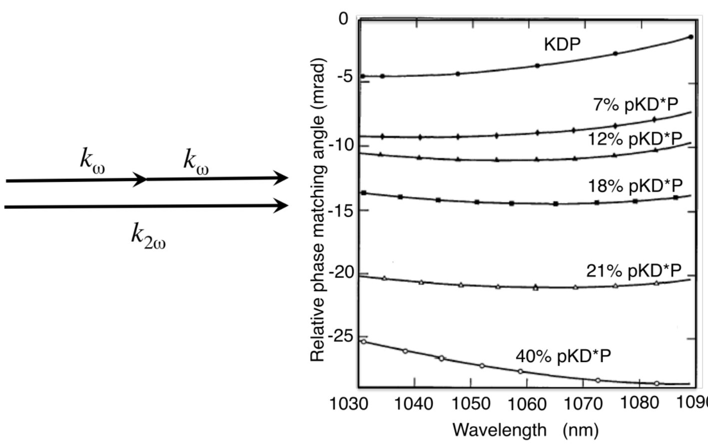


図 6.1　２倍高調波変換における位相整合の概念(左)と pKD*P の位相整合角の重水素化率依存性（右 [3]）

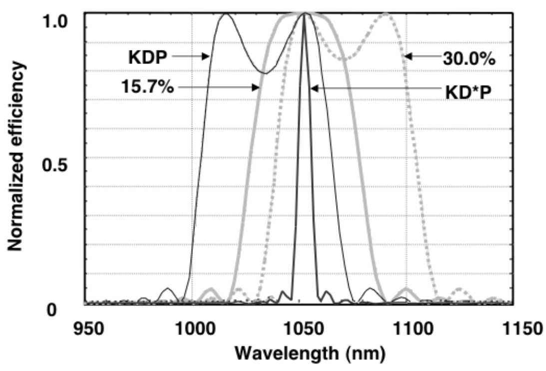


図 6.2　KD*P, KDP, 低置換率 pKD*P 結晶の SHG 波長幅許容幅のシミュレーション結果

一方、非同軸光パラメトリック過程における位相整合は、図 6.1 の左図における３光波の波数を図 6.3 の右図のようにベクトル化することで説明される。ここで、添え字の p、s、i はそれぞれ励起光、信号光、アイドラーを示し、励起光と信号光が結晶中でなす角度 a は交差角度とよばれ

る。短波長である励起光から信号光がエネルギーを受け取って増幅される時に、それらのエネルギー差に相当する周波数のアイドラー光が励起光や信号光とは異なる方向に発生する。したがって、交差角度を最適化することによって超広帯域の信号光に対してベクトル位相整合が可能となる。特に、ガラスレーザーの２倍高調波を励起光とし、波長 1000nm 帯でパラメトリック増幅を行う（近縮退の）場合は、図 6.1 や図 6.2 の２倍高調波変換の逆過程に近いため、pKD*P が超広帯域化に極めて有効であることが推測される。このような観点から、波長 527nm を励起源とする非同軸光パラメトリック増幅を考えると、位相整合角度の波長依存性は図 6.3 のように求められ[6]、また、増幅利得を波長の関数として表したのが第１章の図 1.2 である。このように、60 %の重水素化率において 500 nm にも及ぶ広い増幅帯域が可能であり、核融合レーザーのような大口径ガラスレーザーの２倍高調波を励起光として用いると、kJ 級のフェムト秒レーザーが可能となる。また、ガラスレーザーと波長が異なる他のレーザー（例えば、Yb:YAG セラミックなど）を用いる場合は、重水素化率の値を変化させることで対応可能である。なお、図 1.2 の場合の交差角度は 0.4°であり、図 6.3 と異なるのは計算に用いた結晶の屈折率分散のデータが若干異なるためであるが、得られる増幅帯域幅には影響しない。

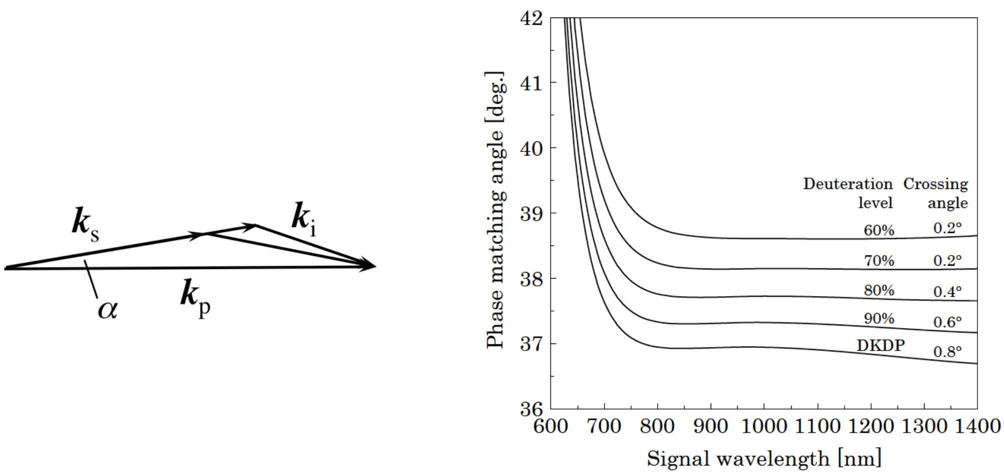


図 6.3　非同軸光パラメトリック過程におけるベクトル位相整合（左）と励起光波長 527nm の場合の光パラメトリック増幅の位相整合角度の信号光波長　依存性（右）。
交差角度は信号光と励起光の間の角度の最適値である。

6.3 育成母液と結晶中の重水素分配係数

KD*P 結晶育成の場合、調整した育成母液の重水素化率とその溶液から成長した結晶の重水素化率が一致しないことが報告されている[7]。しかし、この重水素の分配についての報告は高重水素化率領域のみであり､低重水素化率の領域はこれまで低重水素化 pKD*P 結晶の有用性が認識されていなかったために報告例はない。pKD*P 結晶では、重水素化率によって光学特性が変化するため､特定の重水素化率を持つ pKD*P 結晶を育成するためには､育成母液の重水素化率の制御は重要である。

6.3.1 赤外分光法による重水化率の測定

育成母液、結晶の重水素化率を正確に測定することは重要である。重水素化率の測定方法には、いろいろな報告例があるが[8-13]、本研究では、波長 1.67 μm における OH 基の赤外吸収を測定する方法を用いた。（詳細は付録 12 を参照）波長 1.67 μm における吸収は KDP 中に含まれる水素の量に比例して増加する。その値が KDP 濃度の影響受けることが考えられるため、KDP と KD*P の総量を 0.5042 g、0.8066 g、0.8066 g にし、KDP と KD*P の比を変えて水素量を調整し、波長 1.67 μm における吸収を測定した。結果を図 6.4 に示す。KDP 濃度に関係なくデータは一つの直線状に分布し、pKD*P 中に含まれる水素イオン量測定の較正値として用いることが可能であると分かった。この較正によって結晶中の水素イオン量と精密に測定した結晶重量より、重水素化率が±0.7 %の精度で決定できることを確認した。

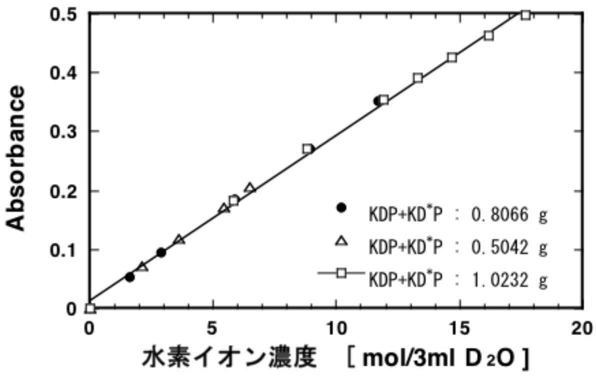


図 6.4　pKD*P 結晶中に含まれる水素イオンによる 1.67μm での吸収変化

6.3.2 重水素化率測定用 pKD*P 結晶の製作

育成母液の重水素化率と、それより成長する結晶中への重水素の分配を明らかにするため、種々の重水素化率の育成母液を調整し、それより析出する結晶の重水素化率を測定した。低重水素化率領域であるため、育成母液は KDP 粉末（特級：御幣島化学株式会社)、純水（比抵抗値>13 MΩ/cm)、重水（99.8%：ISOTEC 社）を用いて調整した。重水素化率は、母液調整に用いた KDP 粉末、純水、重水のそれぞれの重量より水素と重水素の濃度を算出して決定した。ここで、重水素化率は式(6.7)のように定義した。[D]は重水素のモル濃度、[H]は水素のモル濃度である。

$$\text{重水素化率 [\%]} = [D] / ([D] + [H]) \times 100 \qquad (6.7)$$

飽和温度が 40°C で重水素化率が 5.0%、10.0%、14.5%、21.2%、24.6%、29.4%、41.8%、44.9%、48.2%、57.6%、69.1%の 11 通りの溶液を準備した。それぞれの溶液 300 ㎖をガラス製の 500 ㎖三角フラスコに移し、栓をして室温 28°C の部屋で静置し、自然温度降下させた。約 5 時間後にフラスコの底部に数個の結晶が析出した。このうち正確な重量が測定できるように比較的大きい透明な結晶を選んで取り出し、結晶の重水素化率を側定した。

また、析出結晶の重水素化率は析出時の温度や過飽和度により変化することも考えられる。そのため、飽和温度が 44°C と 64°C で、重水素化率が 30.0%、50.0%、80.0%の育成母液をそれぞれ

調整した。300 mℓをガラス製の 500 mℓ三角フラスコに移し栓をして静置した状態で過飽和度を上げるため、結晶が析出しないよう 1°C/day で温度降下させた。そして温度が飽和温度より 5°C下がったところ（過飽和温度 5°C)、10°C下がったところ（過飽和温度 10°C)、20°C下がったところ（過飽和温度 20°C)、30°C下がったところ（過飽和温度 30°C）で温度降下を止め、温度を一定に保ち結晶を析出させた。これらからも正確な重量が測定できるように透明な結晶を選んで取り出し、重水素化率を側定した。以上の条件では、析出した結晶重量に対して母液中に溶解している溶質の質量は 3.3〜18.7 倍である。

6.3.3 結晶中の重水素分配係数

育成母液の重水素化率とその溶液から成長した結晶の重水素化率の測定結果を図 6.5 に示す。横軸は育成母液の重水素化率、縦軸は析出した結晶の重水素化率である。図中の直線は溶液中とそれより析出する結晶中の重水素の割合が等しい場合を示すが、析出する結晶の重水素化率は育成母液の重水素化率より小さかった。これは水素と重水素の結晶格子への組み込まれ易さに差があるためだと推測される。重水素化率 90%以上については C.Belouet らのデータ[7]もあわせて図 6.5 に示したが、彼らのデータも筆者が初めて明らかにした重水素化率 80 %以下の計測データ線上にあり、一致した。

図 6.6 は、横軸を育成母液の重水素化率、縦軸を重水素の分配係数　(Distribution coefficient)で示したものである。分配係数 k_s とは、育成母液の重水素がどの程度結晶に含まれたかを示すもので、式(6.8)で表される。X_s は結晶の重水素化率、X_l は育成母液の重水素化率である。

$$k_s \quad = \quad X_s \,/\, X_l \qquad (6.8)$$

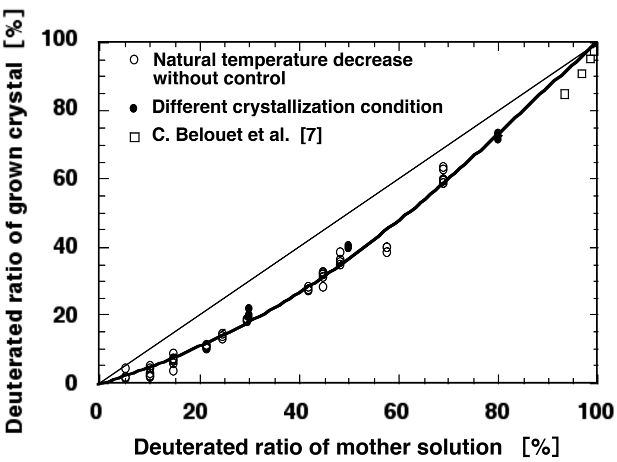


図 6.5　育成母液とそれより析出した結晶の重水素化率の関係

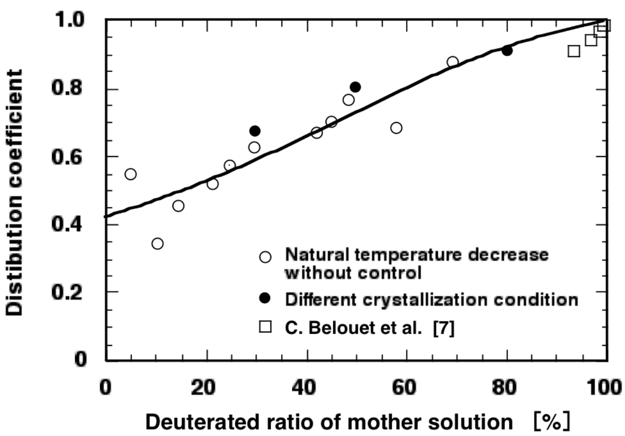


図 6.6　育成母液の重水素化率に対する結晶中の重水素の分配係数

育成母液の飽和温度、および成長時の過飽和温度を変えたときに析出する結晶の重水素化率についての結果を図 6.7 に示す。横軸は結晶を育成したときの育成母液の過飽和温度、縦軸は育成した結晶

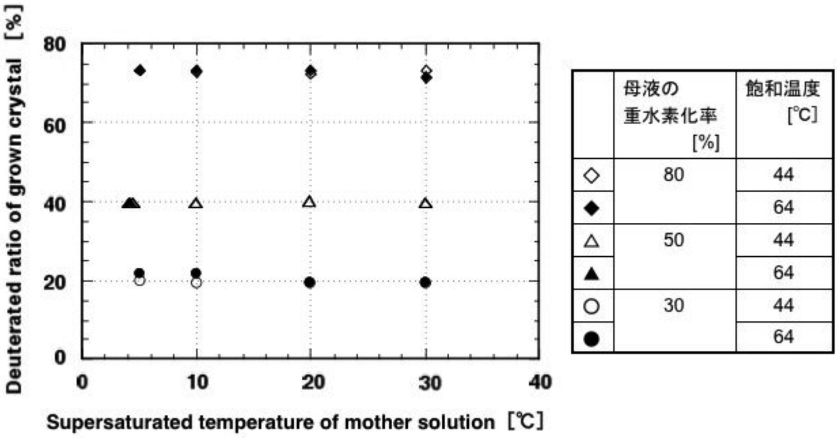


図 6.7　育成母液の飽和温度、および過飽和温度による結晶の重水素化率への影響

の重水素置換率を示す。また、四角形（◇、◆）は母液の重水素化率が 80 %、三角形（△、▲）は 50 %、丸（○、●）は 30 %のデータである。そのうち白抜きの印は母液の飽和温度が 44 ℃、黒塗りのものは 64 ℃のデータである。結晶の重水素化率は成長した時の育成溶液の過飽和温度や育成温度の影響は受けないことが分かる。これらの結果は、図 6.5、図 6.6 に「Different crystallization condition」として記号●でプロットした。また、自然核生成で得られた結晶の重水素編析と種結晶を用いて育成した結晶の重水素編析は同等であることも分かった。

6.3.4 重水素分配係数に関する考察

育成母液とそれより成長する結晶中の重水素の分配係数が、どの重水素化率の領域においても、育成母液の重水素化置換率より小さくなる理由は、重水素による速度論的同位体効果と幾何学的同位体効果であると考えられる。速度論的同位体効果について、重水素は水素より質量が大きいため、水素に比べ拡散や反応速度が 1/18ー1/22 になることが報告されている[14, 15]。拡散速度が遅くなると、環境相である育成溶液と結晶の界面で原子や分子が結晶相に組み込まれる界面成長の速さや、育成溶液から界面への原子、分子の拡散が遅くなる。その結果、重水素の方が水素よりも結晶に取り込まれ難くなり、偏析が生じやすいと考えられる。また、幾何学的同位体効果では、水素結合において水素を重水素に置換することによって原子間距離や角度といった幾何学的なパラメータに変化が現れることが知られている[14]。この効果により重水素が KDP 結晶格子に入ると、PO_4−H−PO_4 の結合に歪みが生じ[7, 16]、結晶化に不利が生じていることも考えられる。

ここでは、図6.6で、X_1が100 %近傍では、k_sは極めて１に近く、0 %の近傍では、0.4であることに注目して、幾何学的同位体効果に基づき以下のモデルを立てた。水溶液中での溶媒のイオン化率は低く、既に分子構造もしくはクラスター構造を保っている可能性が高く、図6.7は、結晶面がKDP様結晶でも溶液中のKD*P分子はある程度（0.4程度）析出できるが、溶液中のKDP分子はKD*P様結晶では析出しにくいことを示している。従って　KDP分子とKD*P分子の結晶面上での挙動は以下のようであると推測できる。

溶液中の固液界面における拡散過程は重水素化過程を律速しないと仮定し、育成母液中のKDP分子やKD*P分子が固体上のキンクに入る時､その分子が結晶として固定される過程を以下の４種

に分ける。育成母液の重水素化率をP_l、結晶の重水素化率をP_sとする。P_l、P_sはいずれも[D] / ([D] + [H])で100 %表示ではない。

① KDP分子がKDP結晶面に飛び込めば　完全に結晶化（分配係数=1）する。この過程が起こる確率は、$(1 - P_l)(1 - P_s)$ に比例する。

② KDP分子がKD*P結晶面に飛び込めば　分配係数= A で結晶化する。この過程が起こる確率は、$A(1 - P_l)P_s$ に比例する。

③ KD*P分子がKD*P結晶面に飛び込めば　完全に結晶化（分配係数=1）する。この過程が起こる確率は、P_lP_s に比例する。

④ KD*P分子がKDP結晶面に飛び込めば　分配係数= B で結晶化する。この過程が起こる確率は、$BP_l(1 - P_s)$ に比例する。

結晶の重水素化率は、式(6.7) で表されるので、③④の和を①ー④全和で割ったものである。これをP_sに関して解くと

$$P_s = \frac{-\left[1-2P_l(1-B)\right]+\sqrt{\left[1-2P_l(1-B)\right]^2+4\left[(2-A-B)P_l-(1-A)BP_l\right]}}{2\left[(1-A)(P_l-1)+(1-B)P_l\right]} \qquad (6.9)$$

となり、図6.6のフィッティングデータからはA=1.3、B=0.4であった。この式(6.9)が母液の重水素化率から育成された結晶の重水素化率を導くものである。図6.6のグラフの横軸はP_lの%表示で、縦軸はP_s/ P_lを示しているので上式をP_lで割って計算して示した。

分配係数データは、結晶の重水素化率を一定に保つために、育成溶液の過飽和度を制御する高速自動育成制御プロセスに不可欠のものであり、育成技術上極めて価値の高いものである。今後モデル化して高速育成制御ソフトに組み込んで用いることになる。

分配係数が温度、過飽和度によって変化しないのは、水素と重水素のそれぞれの特性の温度による変化が相似的な関係を保っているためと思われる。

6.4 結晶内重水素の分布

育成母液と成長する結晶の間に重水素置換率の偏析が生じることや、育成母液と種子結晶の重水素置換率が異なることなどから、成長した結晶内で重水素置換率が分布する可能性が考えられる。そのような重水素置換率の分布の有無を調べるため重水素置換率 20.1％の結晶を育成し、結晶内の重水素置換率分布を調べた。サンプル結晶の育成は、温度降下率を制御した温度降下法で行なった。重水素置換率 30.7 ％の育成溶液 1 ℓに重水素置換率 20.1 ％の種子結晶を 2 個（A : 7 × 5 × 2 mm、B : 5 × 14 × 2 mm）使用し、25 日間育成した。得られた結晶は不純物取り込みやクラックなどのない良好なもので、サイズは、A : 15 × 15 × 35 mm、B : 27 × 27 × 35mm であった。育成した結晶を図 6.8 に示すように、種子結晶の影響を受けやすいと思われる種子結晶の上部を約 5mm ごとに c 軸に沿って切り出し、それぞれの結晶片の重水素置換率を赤外分光法で測定した。

結果を図 6.8 に数値で示す。

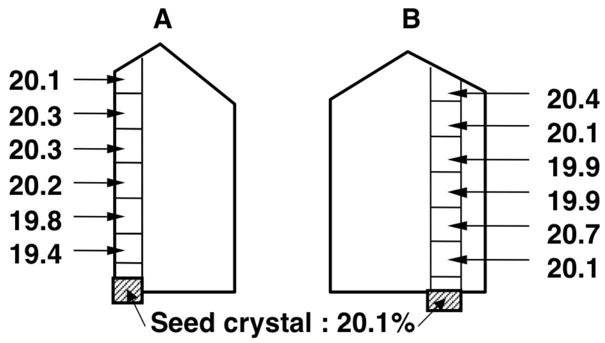


図 6.8　結晶内の重水素置換率の分布

A、B の結晶ともに重水素置換率は 19.4 ％ ～ 20.7 ％であり、測定値のばらつきは測定誤差（± 0.7 %）範囲内に入っており、育成した結晶内の c 軸方向には重水素置換率の分布はないと判断できた。また、重水素は母液と異なる比率で結晶に分配されるため、育成終了時の育成母液の重水素置換率は調整初期のものとは変化しているはずである。この変化量を算出した結果、育成後の母液中の重水素化率の増加は 0.08 ％であった。育成母液中の溶質量が結晶として析出した量の 3.3 倍で十分多いため変化量は少なかった。

6.5　10cm 級 pKD*P 結晶の育成

6.5.1　pKD*P 結晶の溶解度

波長 1053nm レーザーの２倍高調波変換において広帯域化が期待される重水素置換率が 13%の pKD*P 結晶を育成するため、溶解度曲線を求めた。 J. Min-hun らによれば、正方晶と単斜晶の溶解度相平衡転移点は重水素化率によって変化し、重水素置換率が 13%であれば溶解度相平衡転移点は 100°C辺りまで上昇すると報告されており[17]、通常の育成は 60°Cから 30°Cの間で行なうため単斜晶析出の影響はほとんどないと思われる。そのため溶解度曲線の測定は正方晶のみ行なった。

4 種類の濃度（飽和濃度）の異なる 13 %pKD*P を析出し得る重水素化率 23 %の溶液を調整した。それぞれの濃度は、蒸発皿に秤量した 23 %重水素化率溶液を入れ、蒸発皿を加熱し溶媒を蒸発除去し残った溶質である 13 %pKD*P の重量を測定することで決定した。種々異なった濃度の溶液の温度一定に保った中に 5 ㎜角程度の正方晶単結晶を投入後 20 分で、投入した結晶を取り出し実体顕微鏡で結晶の変化（特にとがった角の部分）を観察した。結晶が成長する溶液温度と溶解する溶液温度の境の温度を飽和温度とした。結果を図 6.9 に丸印（○）で示した。13 %pKD*P 結晶の溶解度曲線は KDP 結晶よりほんのわずか高飽和側にシフトしており､温度による変化率も KDP 結晶とほとんど同等であった。13 %pKD*P 結晶は、KDP 結晶同様に育成し易いものと推察された。重水素化率の高い結晶を育成する場合、溶解度相平衡転移点が低くなり育成温度領域に入るが、加熱処理を十分に行い高速で育成をすれば、雑晶析出までに育成を終えることが可能であると思われる。

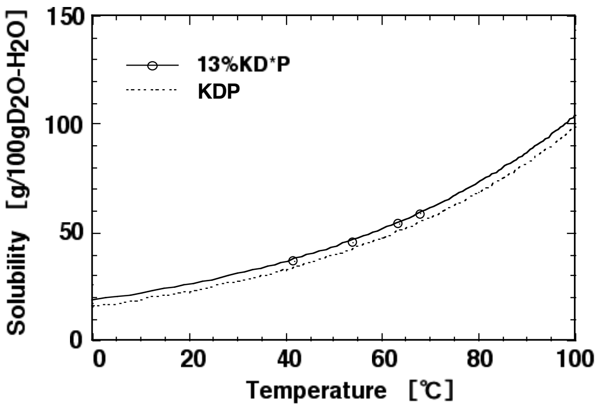


図 6.9　13 %pKD*P 結晶の溶解度曲線

6.5.2 pKD*P 結晶溶解度のデータベース

様々な重水素化率の pKD*P 結晶の育成に対応できるように、広範囲の重水素化率 pKD*P の溶解度のデータベース化を行った。得られたデータは付録 11 に記載した。

6.5.3 pKD*P 結晶の育成

10cm 級 13 %pKD*P 結晶の育成槽の構造を図 6.10 に示す。内槽（育成槽）と外槽（温度制御槽）の二重構造であり、外槽は温度コントロール用のセンサーとヒーター、撹拌用プロペラで構成され、外槽の水温をコントロール（株式会社チノ DP350）することで育成槽である内槽の温度調整を行なった。内槽は、容量 12ℓのガラス容器で、種子結晶の他に温度モニターのためのセンサーと溶液撹拌のための補助プロペラを取り付けた。育成中に空気中の水素と重水素が交換することの防ぐため、撹拌軸の部分には磁気シールユニット（リガク株式会社）を用いた。

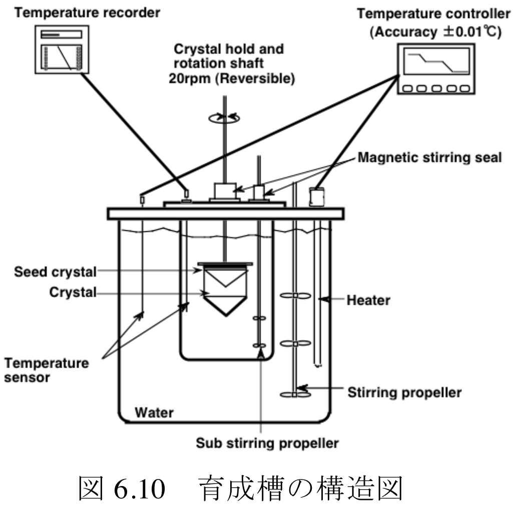


図 6.10　育成槽の構造図

育成溶液の重水素化率は重水素化率 13％の結晶が成長し得る 23％（図 6.5）に調整し、飽和温度が 58.8 °Cのものを 9 ℓ準備した。種子結晶は、重水素化率 13％で断面 9.0 × 9.0 cm の Z カット（c 軸に垂直にカット）板を用いた。

育成方法は温度降下法で、温度降下率は成長速度が 2 mm/day になるように制御した。約 40 日で図 6.11 に示すような良好な単結晶が得られた。結晶サイズは 9.0 × 9.2 × 11.1 cm、平均成長率は 2.2 mm/day であった。育成後期に発生した透明の雑晶の重水素化率を赤外分光法で測定したところ、重水素化率は 13.3 ± 0.7 ％であり、目的の重水素化率を達成していた。育成母液中の溶質量が結晶として析出した量の 3.4 倍で十分多いため結晶中の重水素の分布はないと考えられる。

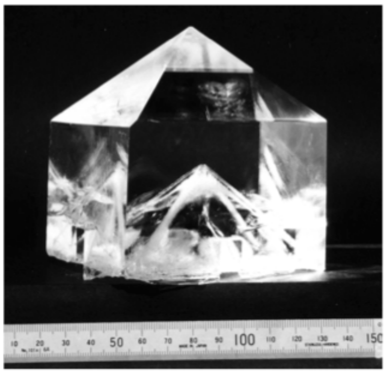


図 6.11　重水素化率 13%pKD*P 結晶（9.0 × 9.2 × 11.1 cm）

6.6 まとめ

部分重水素化 pKD*P 結晶について、低重水素化率から高重水素化率の広い範囲にわたって分配係数を求め、以下のことを明らかにした。

1．成長する結晶は種子結晶の有無に関わらず、育成溶液の重水素化率により決まる。
2．結晶中の重水素の分配係数は、育成溶液の重水素化率の低下に伴い小さくなる。
3．結晶中の重水素の分配係数は、育成母液の濃度および過飽和度には依存しない。

また、重水素化率の異なる pKD*P 結晶の溶解度を測定し、必要とする重水素化率を持った結晶を誤差 ±1 %以内で育成することを可能にした。

これらの基礎データに基づき、10cm 級 13%pKD*P 結晶の育成を行なった。育成日数 40 日で、9.0 × 9.2 × 11.1 cm の良好な単結晶を育成できた。平均成長速度は、2.2 mm/day であった。育成条件および成長の様子は KDP 結晶とほぼ同じであった。また、育成した結晶内の重水素化率の分布は測定誤差 ± 0.7 ％の範囲内で一定であることも明らかにした。

本章で得られた重水素化の分配係数や溶解度のデータは、結晶の重水素化率を一定に保つために、育成溶液の過飽和度を制御する高速自動育成制御プロセスに不可欠のものである。高速育成制御ソフトに組み込ることで、あらゆる重水素化率の pKD*P の育成が、高速自動育成制御で育成できる見通しを得た。

参考文献

[1] S. Skupsky, *et al*., J. Appl. Phys., **66** (1989) 3456.

[2] G. Miyaji, *et al*., Opt. Lett., **27**, No.9 (2002) 725.

[3] M. S. Webb, D. Eimerl, and S. P. Velsko, J. Opt. Soc. Am. B, **9**, No.7 (1992) 1118.

[4] A. Baltuˇska, T. Fuji, and T. Kobayashi, Opt. Lett. **27** (2002) 306.

[5] K. Ogawa, K. Sueda, Y. Akahane, M. Aoyama, K. Tsuji, K. Fujioka, T. Kanabe, K. Yamakawa, and N. Miyanaga, Opt. Epp. **17**, No.10 (2009) 7744.

[6] 藤岡加奈、松尾悟志、金辺忠、中塚正大：日本結晶成長学会誌 **22** (1995) 43.

[7] C. Belouet, M. Monnier: J. Crystal Growth, **30** (1975) 151.

[8] S. Akahoshi, T. Fukami, Y. Matsumoto and K. Hukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **23,** No.7 (1984) 943.

[9] G. M. Loacono: Ferroelectrics, **5** (1973) 101.

[10] G. M. Loacono, J. F. Balascio and W. Osborne: Appl. Phys. Lett. , **24,** No.10 (1974) 455.

[11] M. Havrankova and B. Brezina: Kristall und Technik, **9,** No.1 (1974) 87.

[12] G. You-jia and P. Guo-ying: Chinese Journal of Chromatography, **4,** No.3 (1986) 155.

[13] L. A. Dmitrenko and V. V. Korolikhin: Kristallografiya, **20,** No.2 (1975) 4.

[14] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Chem. Phys, Lett*. **389** (2004) 236.

[15] T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys*.**314** (2005).231

[16] Z. Tun, R. J. Nelmes, W. F. Kuhs and R. F. D. Stansfield: J. Phys. C:Solid State Phys. 21 (1988) 245.

[17] J. Min-hun, F. Chang-shui, Y. Pi-ling, W. Min, Z. Tao-hohg and G. Zhang-shou: J. Crystal Growth, **53** (1981) 283.

第7章 結 論

本研究では、高出力レーザーに不可欠なレーザー材料に関して YAG セラミック KDP、および部分重水素化 KDP の製作技術と高性能化技術の開発を行った。これらの研究で得られた成果を章ごとに以下にまとめる。

第2章

液相法湿式成形による YAG セラミックの製作において、材料粉体とスラリーの製作条件および焼結条件がセラミックの透光性に与える影響を明らかにし、理論透過率に達する高い透光性をもつ YAG セラミックの製作を可能にした。製作過程における新しい知見は以下のとおりである。

１）YAG 前駆体沈殿である Y 水酸化物粒子、Al 水酸化物粒子の水洗い時の pH 調整が重要であることを見出した。それぞれの等電点付近になると粒子とリンス液の分離が困難になって Y と Al の化学両論比が崩れるため、セラミックの透光性を下げる。そのため、合成終了時の pH は 6.2 前後、沈殿水洗い前には pH を 7.2 前後に調節することが望ましいことを示した。

２）沈殿剤の最適量を極短時間で添加することによって pH の変化を最小にとどめ、一様な沈殿物を得ることができる。その後、熟成時間を調整することで、所望のサイズをもつ一様な粒子の製作が可能であることを示した。

３）合成時の温度と沈殿助剤 $(HN_4)_2SO_4$ の添加量の組み合わせに関して最適化を図った。温度が高く沈殿助剤が多い場合は、沈殿粒子は大きく成長するが結晶化度は低く、形骸化した粒子になることを明らかにした。最適条件として、合成温度は 15 ℃より高く 50 ℃より低い領域がよく、沈殿助剤の添加量は 0.70 mol/g・YAG 程度が望ましいことを示した。

４）前駆体の一次焼結では、昇温速度は焼結粒子の粒状にあまり影響がなく、低温度・短時間の焼結では結晶化度が低く、長時間の焼結によって粒子間の融着が進むことを明らかにした。そして、1200 ℃で 1 時間の焼結が最適であることを示した。

５）成形体の製作については、固形成分 63 %程度の高濃度スラリーを用いると透光性の高い焼結体が得られることを示した。

６）最後の工程である高温焼結に関しては、焼結後のグレインサイズを SiO_2 添加によって制御ができ、添加量が YAG に対して 0.2 wt%の時に透光性の高いセラミックが得られることを示した。

７）焼結体の収縮率測定と粒子成長の観察から、焼結中期段階にあたる 1600 ℃までは収縮率、粒子成長ともに昇温速度の影響を受けないことを示した。

８）1500 ℃以上の焼結終期段階では、昇温速度の影響が大きく、昇温速度が遅いほど高い透光性が得られることを示した。そして、透光性の向上にはセラミックのグレインサイズを大きく成長させることが有効であり、昇温後の 1750℃での保持時間を長くしてグレインを成長させることによってさらに透光性は高くなり、併せてこのグレインの成長よりは気孔の減少が際立つことを示した。

以上の１）ー８）ようにセラミック製作の全工程における条件を最適化し、その結果より、平均粒子径 200 nm の YAG 粉体を用いてスリップキャスト法で成形体を製作し、昇温速度 100 ℃/h、焼結温度 1750℃、焼結時間 40 時間、真空度 10^{-3} Pa で焼結したセラミックはグレインサイズが 10 ~ 30 μm で

あり気孔も少ないことを示した。このような方法により、理論透過率 83.9 %（波長 1200 nm）に達する Yb:YAG、Ce:YAG、無添加 YAG の製作を可能とした。

第3章

希土類元素 Yb を添加した Yb:YAG セラミックを製作し、光学特性の評価と Yb イオンの価数制御や偏析を調べた。また、高速 Ar 原子ビーム照射による直接接合法を用いて市販の希土類元素添加 YAG セラミックと無添加 YAG セラミックの接合試験を行い、コンポジット接合面の状態を評価した。得られた知見は以下のとおりである。

１）理論透過率に達する高い透光性を持つ 10 mol%Yb:YAG セラミックを製作した。その蛍光スペクトルと励起スペクトルが単結晶と変わりがないこと、レーザー動作が可能であることを示した。

２）焼結時に価数変化した Yb^{2+}イオンを熱アニールによって Yb^{3+}イオンに戻す際に、必要以上に温度を上げると透光性が低下することを明らかにし、透過率を下げることなく価数制御できる最適条件（1350℃、20 時間）を明らかにした。

３）5 mol%、10 mol%、20 mol% の高濃度 Yb 添加 YAG セラミックを製作し、添加した Yb イオンのほぼ全量がセラミック中で所定のサイトに置換されていることを示した。また、20 mol%Yb:YAG に関しても、セラミック内に Yb イオンの偏析がないことを示した。

４）Nd:YAG セラミックと無添加 YAG セラミックのコンポジット化に関して、接合する面の研磨の平面度が良いほど接合の状態が良く、0.04λ（λ= 633 nm）の表面粗さの差が接合状態に影響を与えることを示した。また、Nd イオンの拡散距離は 5 μm 以下であり、他の報告例に比べ非常に短いことを示した。この拡散距離は接合面のグレインの融合距離に比べて十分に大きいことから、接合後の熱処理によって拡散距離の調節が可能であることを示すものと考えられる。

以上のように、Yb 元素の低濃度から高濃度の広範囲にわたって Yb の偏析が無い状態で価数制御が可能になった。また、セラミック接合によるコンポジットセラミック製作では、接合界面でのイオン拡散距離の調節ができる可能性が高く、様々な接合状態の実現ができると期待される。

第4章

新規レーザー材料を設計するために有効な手法としてセラミック粉体を用いることを提案し、ゾルゲル法によるセラミック粉体の有用性を述べた。得られた知見は以下のとおりである。

１）ゾルゲル法で製作したセラミック粉体がバルクセラミックとほぼ同一の吸収・発光特性を示すことを実証した。

２）この手法を用いて、YAG 単結晶では添加が困難な Cr 元素に着目し、太陽光励起レーザー媒質としての Cr/Nd:YAG や Ce/Cr/Nd:YAG 等の新規 YAG セラミック材料について、特性の定性的理解と相対的比較が可能なことを実証し、評価の実例を示した。

以上より、バルク YAG セラミック製作の複雑な工程を経ることなく新規レーザー材料の設計が可能になった。本技術を用いて、太陽光励起レーザー用の新規材料の開発に寄与することができたともに、今後この評価方法は多様なレーザーセラミック材料、シンチレーター、蛍光材料の開発に極めて有用であると考えられる。

第5章

非線形光学結晶 KDP、KD*P の高速育成と自動化に必要な基礎データを収集した。そして、従来の育成方法に比べ 10 倍以上の速度での KDP 結晶育成を実証し、得られた結晶の特性を評価した。

１）育成溶液の過熱処理によって 120%もの大きな過飽和度が安定に達成できることを実証した。

２）得られる過飽和度は過熱処理の温度と時間に依存し、過熱温度が高いほど、また過熱時間が長いほど高い過飽和度が得られることを示した。また、超音波の印加が高過飽和度達成に有効であることも新たに示した。高温耐性のない溶媒に適用できる。

３）育成溶液の過熱処理によって、過飽和度 10 %ー25 %で KDP 結晶の高速育成に成功した実例を示した。育成された結晶のサイズは 62 × 62 × 40 mm で、平均成長速度は a 軸 24 mm/day 、c 軸 30 mm/day であった。また、育成溶液の過飽和度が 25 %ー28 %では、平均成長速度は a 軸 45 mm/day、c 軸 53 mm/day にも達することを実証した。

４）高速育成された KDP 結晶の諸特性（非線形光学定数、位相整合許容幅、位相整合角）は従来法で育成された結晶と同等であることを示した。また、高速育成結晶のプリズム部分には、育成母液中の金属不純物が 13 ppm 以上取り込まれており、紫外領域に透過率の低下が見られ、波長 285 nm では吸収係数が 0.94 cm^{-1} であることを明らかにした。

５）高速育成された KDP 結晶には構造的不均が発生し、レーザー損傷閾値がピラッミド部分では 1.8 ±1.4 J/cm^2、プリズム部分では 4.3±1.4 J/cm^2（ともに波長 1064 nm、パルス幅 1 ns）であった。しかし、448 K で 53 時間の熱アニールによって、従来法で育成された結晶と同等もしくはそれ以上のレーザー損傷閾値（ピラミッド部分 15.6 J/cm^2、プリズム部分 19.6 J/cm^2）にまで改善されることを示した。

６）育成溶液の濃度、温度、導電率の関係をデータベース化し、コンピュータ制御によって過飽和度を 10%に保持した状態で高速自動育成に成功した。育成された結晶のサイズは 66 × 60 × 40 mm であり、平均成長速度としては a 軸 13 mm/day、c 軸 17 mm/day を達成した。

７）この高速育成技術は TGS（Tri-Gycine Sulphate）系、KAP（Potassium Acid Phthaiate）結晶などへの適用が可能であることを示した。これらは産業分野での応用例である。

これらの成果によって、非線形光学結晶 KDP、KD*P を従来の育成方法に比べ 10 倍以上の速度での高速育成と自動育成を可能にした。この高速育成技術は赤外検出器用 TGS 系結晶に適用され、産業技術としても有用である。

第6章

任意の重水素化率を有する部分重水素化 KDP 結晶（pKD*P）を育成するため、所望の重水素化率に対する育成条件を明らかにした。得られた知見は以下のとおりである。

１）部分重水素化 pKD*P 結晶について重水素化率全領域について分配係数を求め、成長する結晶は種結晶の有無に関わらず、育成溶液の重水素化率により決まり、結晶中の重水素の分配係数は、育成母液の濃度および過飽和度には依存しないことを明らかにした。

２）育成した結晶内の重水素化率の分布は測定誤差 ±0.7 %の範囲内で一定であることを示した。３）重水素化率 13.0 %を目標として、重水素化率 13.3±0.7 %の良好な単結晶育成ができた。サイズは

9.0 × 9.2 × 11.1 cm、平均成長速度は c 軸 2.2 mm/day であった。

以上より、任意の重水素化率をもつ大型の pKD*P 結晶の育成が可能になった。

以上の研究によって、Yb:YAG セラミックをはじめとする高性能のレーザー材料、非線形光学結晶 KDP や pKD*P などの大型結晶の高速自動製作が可能となった。これらのレーザー材料よって、さらなる高性能の高強度固体レーザーを実現できる見通しが得られた。また、本研究の成果は、学術、産業、エネルギーなどの幅広い分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。

謝　辞

本研究の遂行に際し、終始懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました藤田尚徳准教授、中塚正大名誉教授に深厚なる謝意を表します。

本研究は、レーザー技術推進センターに在籍し大阪大学レーザーエネルギー学研究センターで行われたものであり、素晴らしい活動の場を御提供下さいました山中千代衛名誉教授、中井貞雄名誉教授、山中龍彦名誉教授、井澤靖和名誉教授（現レーザー技術推進センター長）、三間圀興名誉教授、疇地 宏教授の歴代センター長に深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、多くの御指導、御助言を戴きました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻の高井重昌教授、伊瀬敏史教授、谷野哲三教授、舟木 剛教授に深厚なる謝意を表しますとともに、本論文の専門的内容に関し熱心にご指導を戴きました同専攻の吉村政志准教授ならびに大阪大学レーザーエネルギー学研究センター白神宏之教授に深く感謝いたします。また、研究方法につきまして細かなご指導を戴きました佐々木孝友名誉教授ならびに福井大学金邊 忠准教授に深く感謝いたします。

本研究を通じて直接多くの御指導、御鞭撻を戴いた大阪大学レーザーエネルギー学研究センター宮永憲明教授、實野孝久特任教授、河仲準二准教授、藤本 靖助教、吉田英次技術専門職員に深厚なる謝意を表します。また、御指導、御助言を戴きました兒玉了祐教授、乗松孝好教授、西村博明教授、中井光男教授、椿本孝治助教、末田敬一特任講師、徳村啓雨博士（日本製鋼所）、岡田 大博士（日本原子力研究開発機構）栗田隆史研究員（浜松フォトニクス）、漆原新治技術専門職員、福田優子技術専門職員、北村寿男技術専門職員、森尾 登技術専門職員、川崎鉄次技術専門職員、ならびに日本アドバンストテクノロジー株式会社坂本高保氏、松尾悟志氏、松尾秀昭氏に心より感謝いたします。また、様々な形で御協力戴いた大阪大学レーザーエネルギー学研究センターならびにレーザー技術推進センターの職員の方々に深く感謝いたします。

多くの共同研究におきまして、太陽光励起セラミックレーザー材料に関しましてはレーザー技術研究所本越伸二博士ならびに関西大学佐伯 拓准教授に、セラミックシンチレーターに関しましては東北大学笹尾眞實子教授ならびに核融合科学研究所西浦正樹助教に、青色 LED 励起白色光源用セラミックに関しましては京都大学田部勢津久教授に、セラミックの接合に関しましては日本原子力研究開発機構杉山 僚博士に御指導戴きました。ここに心より感謝いたします。また、共同研究を通じて多くの優秀な学生とともに研究を行う機会を与えて下さいました近畿大学中野人志教授、吉田 実准教授に心より感謝いたします。

赤外センサー結晶の高速育成に関する共同研究におきましては、研究および特許取得に株式会社島津製作所小林潤也氏、畠中浩之氏、高倉敬志郎氏、岸原弘之氏、吉井光良氏、喜多純一氏に大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、度々のセラミック焼結のお願いを快く引き受けて下さいました信越石英株式会社佐藤龍弘氏、瀬川徹氏に心より感謝致しますとともに、苦労の多いセラミックス製作をともに行い、多くの議論、激励を戴いた京都大学西浦聖太郎君をはじめ多くの卒業生の皆様に感謝いたします。

業績目録

誌上発表　筆頭 10 件

[1] 藤岡加奈, 横谷篤志, 佐々木孝友, 山中龍彦, 山中千代衛, “KDP 単結晶における溶液内の菌による結晶成長への影響”, レーザー研究 **15**, 1 (1987) 32-37.

[2] 藤岡加奈, 横谷篤志,佐々木孝友, 中井貞男, “有機結晶 LAP 内への雑菌取り込み量のリムラステストによる測定”, 応用物理 **58**, 10 (1989) 1524-1527.

[3] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 中塚正大, “部分重水素置換 KDP 結晶の育成”, 日本結晶成長学会誌 **22**, No.1 (1995) 43-48.

[4] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, and M. Nakatsuka", Optical Properties of Rapidly Grown KDP Crystal Improved by Thermal Conditioning", J. Crystal Growth, **181** (1997) 265-271.

[5] 藤岡加奈, 菅真人, 中塚正大, “非線形光学結晶 KDP の高速自動育成”, : レーザー研究 **26**, No.3 (1998) 244-250.

[6] 藤岡加奈, 中塚正大, 小林潤也, 高倉敬志郎, 岸原弘之, "高速育成した重水素化 L-アラニンドープ・トリグリシン硫酸の焦電特性の評価", 電気学会論文誌 E, **120-E** No.6 (2000) 306-309.

[7] 藤岡加奈, 佐伯拓, 本越伸二, 藤本靖, 中塚正大, “ゾルゲル製作粉体によるドープ YAG セラミックスの蛍光特性評価”, レーザー研究 **35** No.6 (2007) 393-397.

[8] K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y. Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakatsuka, ”Pre-evaluation method for the spectroscopic properties of YAG bulk materials by sol-gel synthetic YAG powder”, Ceram. Int. **35** (2009) 2393-2399.

[9] 藤岡加奈, 中塚正大, 佐伯拓, 本越伸二, 今崎一夫, 藤本靖, 藤田尚徳, “太陽光励起レーザー用 Ce/Cr/Nd:YAG 材料の蛍光特性評価” : レーザー研究 **34**, 1 (2010) 207-212.

[10] K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y Fujimoto, H. Fujita, M. Nakastuka, “Luminescence properties of highly Cr co-doped Nd:YAGpowder produced by sol–gel method”, J. Lumin. **130** (2010) 455-459.

誌上発表　共著 23 件

[1] A. Yokotani, Y. Nishida, K. Fujioka, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka, “A chromogenic Limulus Test for Detection of Microbes that Decreases the Laser Damage Threshold of Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals by Ultraviolet Irradiation”, J. Appl. Phys. **61** 9 (1987) 4696.

[2] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, Y. Nishida, T. Yamanaka, and C. Yamanaka, “Influence of Bacteria in a Potassium Dihydrogen Phosphate Solution on the Growth Habit of Crystals”, Japan J. Appl. Phys. **26** 11 (1987) L1767.

[3] A. Yokotani, K. Fujioka, Y. Nishida, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka, “Formation of Macroscopic Hillocks on the Prismatic Face of KDP Crysatals due to Microbes in the Solution”, J. Crystal Growth, **85** (1987) 549.

[4] 佐々木孝友, 横谷篤志, 西田裕紀, 藤岡加奈, 吉田國雄, 山中龍彦, 中井貞男, 山中千代衛, “大出力レーザー用波長変換結晶 KDP のレーザー損傷しきい値の向上” 応用物理 **57** 8 (1988) 1196.

[5] 佐々木孝友, 藤岡加奈, 横谷篤志, 山中龍彦, 中井貞男, “有機非線形光学結晶 DLAP の育成と光高調波発生” レーザー研究 **16** No.12 (1988) 858.

[6] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Fujioka, and S. Nakai, “Growth and Characterization of Deuterated L-Arginine Phosphate Monohydrate, A New Nonlinear Crystal for Efficient Harmonic Generation of Fusion Experiment Lasers” J. Crystal Growth, **99** (1990) 815.

[7] K. Kondo, H. Goda, K. Takemoto, H. Aso, T. Sasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, and K. Yoshida, “Micro- and scopic Second-order Non-linear Optical Properties of Fulvence Compounds”, J. Mater. Chem. **2** (10) (1992) 1097.

[8] M. Nakatsuka, K. Fujioka, T. Kanabe and H. Fujita, "Rapid Growth over 50 mm/day of Water-soluble KDP Crystal", J. Crystal Growth **171**(1997) 531-537.

[9] 中塚正大, 藤岡加奈, "パワーフォトニクス応用水溶性結晶の高速育成" 日本結晶成長学会誌 **26**, No.3 (1999) 94-106.

[10] M. Nakatsuka, H. Yoshida, Y. Fujimoto, K. Fujioka and H. Fujita, "Recent Topics in Engineering for Solid-State Peak-Power Lasers in repetitive operation", Journal of the Korean Physical Society **43** No.4 (2003) 607.

[11] M. Nishiura, N. Kubo, T. Hirouchi, T. Ido, T. Nagasaka,T. Mutoh, S. Matsuyama, M. Isobe, A. Okamoto, K. Shinto, S. Kitajima, M. Sasao, M. Nakatsuka, K. Fujioka, “Characterization of Scintillators for Lost Alpha Diagnostics on burning plasma experiments” Rev. Sci. Instrum. **77** (2006) 10E720.

[12] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Effective Fluorescence Lifetime and Stimulated Emission Cross-section of Nd /Cr:YAG ceramics under CW Lamplight pumping", Jpn. J. Appl. Phys. **47** No.10 (2008) 7896.

[13] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka, "Preparation and optical properties of transparent Ce:YAG ceramics for high power white LED," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **1** (2009) 012031.

[14] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Two-pass Amplification of CW Laser by Nd/Cr:YAG Ceramic Active mirror under Lamp Light Pumping", Opt. Comm. **282** No.5 (2009) 936.

[15] T. Saiki, K. Funahashi, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Temperature characteristics of small signal gain for Nd/Cr:YAG ceramic lasers", Opt. Comm. **282** No.4 (2009) 614.

[16] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Laser pulses amplified by Nd/Cr:YAG ceramic amplifier using lamp and solar light source", Opt. Comm. **282** No.7 (2009) 1358.

[17] 佐伯拓、本越伸二、今崎一夫、藤岡加奈、藤田尚徳、中塚正大、山中千代衛、"200W級擬似太陽光直接励起Nd/Cr:YAGセラミックレーザーの開発"、レーザー研究 **37** No.5 (2009) 374.

[18] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Highly-Repeated Laser Pulses Amplified by Nd/Cr:YAG Ceramic Amplifier under CW Arc-lamp Light

Pumping", Opt. Comm. **282** No.8 (2009) 2556.

[19] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, H.Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka, "Nd^{3+}- and C^{3+}- -Doped Yttrium Aluminum Garnet Ceramic Pulse Laser Using Cr^{4+}- -Doped Yttrium Aluminum Garnet Crystal Passive Q-Switch", Jpn. J. Appl. Phys. **48** No.1 (2009) 122501.

[20] T. Hirouchi, M. Nishiura, T. Nagasaka, T. Ido, M. Sasao, K. Fujioka, M. Isobe, and T. Mutoh, “Effect of ion beam and neutron irradiations on the luminescence of polycrystalline Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics” Journal of Nuclear Materials **386-388** (2009) 1049.

[21] M. Nishiura, T. Nagasaka, K. Fujioka, Y. Fujimoto, T. Tanaka, T. Ido, S. Yamaomoto, S. Kashiwa, M. Sasao, LHD experiment group, “Development and irradiation test of lost alpha detection system for ITER” Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 10D313.

[22] 多田尚史, 本越伸二, 本田能之, 實野孝久, 藤岡加奈, 吉田実, "Ce:YAG セラミックスにおける光学特性の温度依存性", レーザー研究, **38** (2010) 382.

[23] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, "Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED," Optical Materials, vol. In Press, Corrected Proof.

紀要論文 13 件

[1] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, and M. Nakatsuka, “Basic technology for rapid growth of KDP and KD*P crystals”, Annual Progress Report 1995, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (1996)

[2] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, and M. Nakatsuka, “Qualities of the rapidly grown KDP crystals”, Annual Progress Report 1995, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (1996)

[3] K. Fujioka and M. Nakatsuka, “Application of rapid growth method of water-soluble crystal to pyroelectric Triglycine Sulphate” Annual Progress Report 1996, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (1997)

[4] K. Fujioka and M. Nakatsuka**,** ” Characterization of rapidly grown L-Alanine doped TGS for pyroelectric device” Annual Progress Report 1997, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (1998)

[5] K. Fujioka, T. Kanabe, and M. Nakatsuka Automatic rapid growth of water-soluble KDP crystal Annual Progress Report 1998, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (1999)

[6] K. Fujioka, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka Control of Direction and Growth Rate of KDP Crystal Annual Progress Report 1999, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2000)

[7] K. Fujioka and M. Nakatsuka Micro periodic structure in rapidly grown KDP crystal observed by laser beam diffraction Annual Progress Report 2000, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2001)

[8] K. Fujioka, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka Synthesis of Ceramic YAG Precursor by Sol-gel Method Annual Progress Report 2001, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2002)

[9] K. Fujioka, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka, “Fluorescence Properties of Doped Ceramic YAG Powder Prepared by Sol-gel Method” Annual Progress Report 2002, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2003)

[10] K. Fujioka, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, and O. Yamada, “Characteristics of YAG Powder for Production

of Transparent Ceramics YAG" Annual Progress Report 2003, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2004)

[11] K. Fujioka, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka, "Production of Transparent Ceramic Cr;Nd:YAG" Annual Progress Report 2004, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2005)

[12] K. Fujioka, Y. Fujimoto, S. Motokoshi, and M. Nakatsuka, "Multi-elements co-doped YAG ceramics for lasers excited by UV-light component" Annual Progress Report 2005, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2007)

[13] K. Fujioka, Y. Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakatsuka, "Transparent impurity doped ceramic YAG; fabrication, properties and applications" Annual Progress Report 2007, Institute of Laser Engineering, Osaka University, March (2008)

国際学会報告　登壇 2 件

[1] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, and M. Nakatsuka, "Basic Technology of Fast Growing for Normal and Partially Deuterated KDP Crystals", First Annual International Conference on Solid State Laser for Application to Inertial Confinement Fusion, 31 May -2 June 1995, Monterey, USA. Proceedings of First Annual International Conference on Solid State Laser for Application to Inertial Confinement Fusion, pp.292-299.

[2] K. Fujioka, Y. Fujimoto, S. Motokoshi, H. Fujita, and M. Nakatsuka, "Pre-evaluation method for the spectroscopic properties of YAG bulk materials by sol-gel synthetic powder", Int'l Congress on Ceramics (ICC2010), 14-18 November 2010, Osaka, Japan. Proceedings of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 4 pages. (submitted).

国際学会報告　共著 16 件

[1] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, H. Kitamura, T. Yamanaka, and C. Yamanaka, "Large KDP Frequency Conversion Crystal Growth by Modified Electrodialysis Method", Tech. Digest of Conf. on Laser and Electro-Optics (CLEO'85), 1985.

[2] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, T. Yamanaka, and S. Nakai, "Synthesis and Second Harmonic Generation of Deuterated L-Arginine Phophate Monohydrate Crystals", Int'1 Sympo. on Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors, 1988.

[3] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, T. Yamanaka, K. Yoshida, and S. Nakai, "Second Harmonic Generation and Laser Damage Threshold of Deuterated L-Arginine Phophate Monohydrate Crystal", Sympo. on Laser Induced Damage in Optical Materials, 1988.

[4] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Fujioka, and S. Nakai, "Growth and Characterization of Deuterated L-Arginine Phophate Monohydrate, A New Nonlinear Crystal for Efficient Harmonic Generation of Experiment Lasers", 9th Int'1 Conf. on Crystal Growth, 1989.

[5] M. Nakatsuka, K. Fujioka, and H. Fujita, "Rapid Growth of Water-Soluble Crystal, KDP for Nonlinear Optics", The First Asian Pacific Laser Symposium '98, April 1998, Jeju Korea.

[6] M. Nishiura, N. Kubo, T. Hirouchi, T. Ido, T. Nagasaka,T. Mutoh, S. Matsuyama, M. Isobe, A. Okamoto, K. Shinto,S. Kitajima, M. Sasao, M. Nakatsuka, K. Fujioka, “Characterization of Scintillators for Lost Alpha Diagnostics on burning plasma experiments”, The 16th topical conference on high temperature plasma diagnostics, 7-12 May 2006, Williamsburg Virginia USA.

[7] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, Y. Izawa and C. Yamanaka, "Oscillation Property of Rod-Type Nd/Cr:YAG Ceramic Lasers with Quasi-Solar Pumping", CLEO/QELS 2007, 10 May 2007, Baltimore Convention Center, Baltimore, MD.

[8] T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, Y. Izawa and C. Yamanaka, "Oscillation Property of Rod-Type Nd/Cr:YAG Ceramic Lasers with Quasi-Solar Pumping", IFSA 2007, 14 September 2007, Kobe Convention Center, Kobe, Japan.

[9] T. Hirouchi, M. Nishiura, T. Nagasaka, T. Ido, M. Sasao, K. Fujioka, M. Isobe, and T. Mutoh, “Neutron and gamma ray irradiation to polycrystalline ceramics”, 13th International Conference on Fusion Reactor Materials, 10-14 December 2007, Nice, France.

[10] M. Nishiura, T. Hirouchi, T. Ido, T. Nagasaka, M. Isobe, T. Mutoh, C. Carrander, M. Sasao, K. Fujioka, M. Nakatsuka, “Development of scintillator lost alpha detector for ITER”, 14th International Tokamak Physics Activities(ITPA) diagnostics, 14-18 April 2008, Lausanne, Switzerland.

[11] M. Nishiura, M. Isobe, S. Yamamoto, T. Tokuzawa, T. Mutoh, H. Funaba, K. Saito, T. Seki, S. Murakami, M. Osakabe, F. Watanabe, K. Toi, T. Ido, T. Nagasaka, K. Fujioka, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, T. Hirouchi, M. Sasao, LHD experimental group, “Fast-ion transport during repetitive burst phenomena of Toroidal Alfvén Eigenmodes in the Large Helical Device”, In proceedings of 22nd IAEA fusion energy conference, 6-12 October 2008, Geneva, Switzerland.

[12] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, S. Fujimoto, "Preparation and Optical Properties of Transparent Ce:YAG Ceramics for High Power White LED", AAO-28, IUMRS-ICA2008 Int'l Conf., 10,11 December 2008, Nagoya, Japan.

[13] M. Nishiura, T. Nagasaka, T. Tanaka, T. Ido, S. Kashiwa, M. Sasao, M. Shikama, M. Narui, K. Fujioka, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, T. Ueda, S. Yamamoto, “Neutron irradiation effect on scintillator materials and gamma ray detectors”, International Workshop on Fusion Product Diagnostics(IWFP2009), 18-20 October 2009, Chita, Japan.

[14] M. Nishiura, T. Nagasaka, K. Fujioka, Y. Fujimoto, T. Tanaka, T. Ido, S. Yamaomoto, S. Kashiwa, M. Sasao, LHD experiment group, “Development and irradiation test of lost alpha detection system for ITER” 18th Topical Conference on High-Temperature Plasma Diagnostics, 16-20 May, 2010, Wildwood, New Jersey, USA.

[15] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto, "Preparation and Optical Properties of Transparent Ce^{3+}:GdYAG Ceramic Phosphors for White LED ", Int'l Congress on Ceramics (ICC2010), 14-18 November 2010, Osaka, Japan.

[16] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto, "Transparent Ce3^{+}:GdYAG ceramic phosphors for white LED", Optical Components and Materials VII SPIE Photonics West, 25 January 2011,

San Francisco, USA.

国内学会報告 15 件

[1] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 中塚正大, 中井貞男, “低重水素化率 KD*P 結晶の育成”第 54 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学, 1993 年秋季

[2] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 中塚正大, 中井貞男, “KDP, KD*P 結晶の高速育成 -過飽和度と成長率の関係”, 第 41 回応用物理学会関係連合講演会, 明治大学理工学部, 1994 年 春季

[3] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 中塚正大, “KDP 結晶の 50mm/day 高速育成”第 56 回応用物理学会学術講演会, 金沢工業大学, 1995 年 秋季

[4] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 藤田尚徳, 中塚正大, “高速育成 KDP 結晶の光学特性”, 第 43 回応用物理学会関係連合講演会, 金沢工業大学, 1996 年 春季

[5] 藤岡加奈, 松尾悟志, 金辺忠, 藤田尚徳, 中塚正大, “KDP 結晶の高速育成技術の開発”, レーザー学会学術講演会第 16 回年次大会, 横浜国際貿易センター, 1996 年 1 月

[6] 藤岡加奈, 中塚正大, 小林潤也, 高倉敬志郎, 岸原弘之, “水溶性結晶の高速育成”, 第28 回結晶成長学会国内会議, 北海道大学, 1997 年 7 月

[7] 藤岡加奈, 中塚正大, 小林潤也, 高倉敬志郎, 岸原弘之, “水溶性有機結晶 dLATGS の高速育成”第 58 回応用物理学会学術講演会, 秋田大学, 1997 年 秋季

[8] 藤岡加奈, 中塚正大, “KDP 結晶の高速育成における核生成” 第 29 回結晶成長学会国内会議, 静岡大学, 1998 年 7 月

[9] 藤岡加奈, 中塚正大, “水溶性結晶の成長速度の制御” 第 29 回結晶成長学会国内会議, 九州大学筑紫キャンパス, 1998 年 7 月

[10] 藤岡加奈, 森尾登, 中塚正大, “高速育成 KDP 結晶の光学特性評価”, 第 61 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2000 年 秋季

[11] 藤岡加奈, 新井雄次, 藤本靖, 中山斌義, 中塚正大, “ソルゲル法により合成された Doped YAG 粉末の蛍光特性”, レーザー学会学術講演会第 22 回年次大会, 大阪国際交流センター, 2002 年 1 月

[12] 藤岡加奈, 藤本靖, 中塚正大, “Cr;Nd コドープ多結晶 YAG 前駆体の蛍光特性”第 32 回結晶成長学会国内会議, 信州大学, 2002 年 7 月

[13] 藤岡加奈, 藤本靖, 中塚正大, “多元コドープ・セラミック YAG 粉末の蛍光特性”レーザー学会学術講演会第 23 回年次大会, アクトシティ浜松コングレスセンター, 2003 年 1 月

[14] 藤岡加奈, 藤本靖, 藤田尚徳, 中塚正大, 森秀夫, 佐伯拓, 本越伸二, 今崎一夫, “太陽光励起レーザー用セラミックス粉体の蛍光特性評価”, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007 年 秋季

[15] 藤岡加奈, 藤本靖, 藤田尚徳, 中塚正大, 森秀夫, 佐伯拓, 本越伸二, 今崎一夫, “紫外・可視光励起レーザー用 Cr/Nd/Ce:YAG のセラミックス粉体による蛍光特性評価”, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 北九州国際会議場, 2008 年 9 月

研究会 2 件

[1] <u>藤岡加奈</u>, 松尾悟志, 金辺忠, 佐々木孝友, 中塚正大, 中井貞男, "レーザー核融合用 KDP、KD*P 結晶の大型結晶育成技術の開発", 核融合科学研究所技術研究会,土岐セラトピア, 1994 年 3 月 23-24 日

[2] <u>藤岡加奈</u>, 本越伸二, 中塚正大, 藤本靖, 藤田尚徳, "Ce 共添加 Nd/Cr:YAG 材料の開発", レーザー学会第 401 回研究会「高機能材料とその応用」, 5, 千里ライフサイエンスセンター, 2010 年 7 月 16 日

特許 3 件

[1] 山中千代衛, 佐々木孝友, 山中龍彦, <u>藤岡加奈</u>, 井上靖彦, 松田公昭,「燐酸塩水溶液の精製方法」特開昭 61-201611

[2] 山中千代衛, 佐々木孝友, 山中龍彦, <u>藤岡加奈</u>,「燐酸塩水溶液の精製法」特開昭 61-205610

[3] 中塚正大, <u>藤岡加奈</u>, 金辺忠, 吉井光良, 畠中浩之, 喜多純一,「水溶性結晶の高速育成方法」特開平 10-130087

資料　本研究で用いた試薬、装置

第2章で用いた試薬、装置

合成に用いた試薬と純水

試薬名	化学式	用途	純度	製造メーカー
硝酸イットリウム	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	主原料	99.99 %	関東化学株式会社
硝酸アルミニウム	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	主原料	99.9 %	和光純薬工業株式会社
硝酸セリウム	$Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$	添加元素	99.99 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
硝酸イッテルビウム	$Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	添加元素	99.999 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
炭酸水素アンモニウム	NH_4HCO_3	沈殿剤	99.0 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
硫酸アンモニウム	$(NH_4)_2SO_4$	沈殿助剤	99.5 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
25%アンモニア水	NH_3	pHの調整	精密分析用	和光純薬工業株式会社
エタノール	CH_3OH	溶媒置換	99.5 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
超純水	H_2O	溶媒 沈殿の洗浄	> 13 MΩ/cm （比抵抗値）	

合成に用いた装置

装置	機種	メーカー
ホモジナイザー	本体：NS-51 ジェネレータ：NS-20	ヒスコトロン
遠心分離機	5310	久保田商会
DST計	Conductivity & Dissolved Solids Tester DIST2	HANNA instruments
pHメーター	HM-30V	東亜電波工業株式会社
真空定温乾燥器	VOS-300SD	EYELA

スラリーの製作に用いた試薬、材料

	主成分	品名	メーカー
分散媒		99.5 % エタノール	シグマアルドリッチ ジャパン株式会社
焼結助剤 SiO_2		AEROSIL 50	日本アエロジル株式会社
分散剤	分岐カルボン酸共重合物 の部分エステル	フローレンG-700	共栄化学株式会社
バインダー	ポリビニルブチラール	エスレックBL-1	積水化学工業株式会社
石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	二水石膏	ノリタケジプサム

スラリーの製作に用いた装置

装置	機種	メーカー
超音波洗浄機	HZ380	アズワン株式会社
卓上ボールミル回転架台	V-1ML	入江商会
湿式ジェットミル	ナノマイザーYSNM-2000AR	吉田機械興行株式会社
真空デシケータ		TOP
ロータリーポンプ	DA-30D	ULVAC

[SiO_2]

焼結助剤に用いたSiO_2粉体の粒子径分布は図1に示すように比較的幅広い粒子径の分布を持つシングルピークで、粒子径は0.2〜1.0 μmである。しかし、電子顕微鏡による粒子像観察の結果では強く凝集した粒子はほとんどなかった。

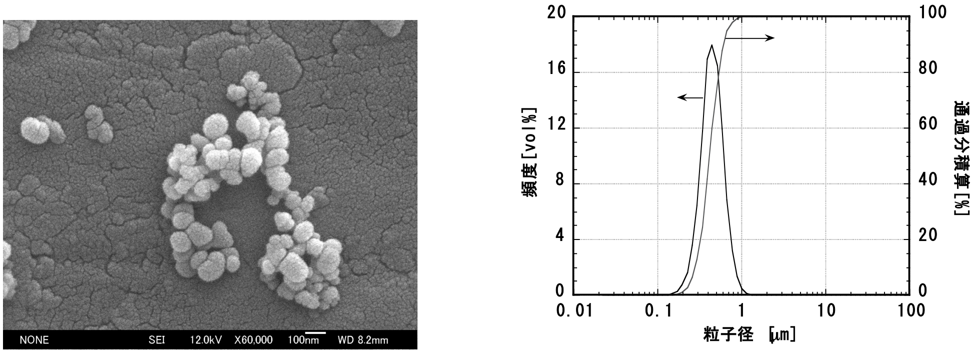


図1　助剤SiO2粉体の粒子SEM像（左）と粒子径分布（右）

[分散剤]

分散剤は、緻密な成形体を製作するため、スラリーに添加される高分子重合体である。一般的に液体に微粒子を混合すると粒子間引力によって凝集した集合体を形成するが、高分子である分散剤が粒子表面に吸着し、粒子間の接近を立体的に妨げることで、凝集した集合体を分散する。添加量には最適値があるが、本研究では一律にYAGに対して2.0 wt% 添加した。

[バインダー]

バインダーは粒子に可塑性を付与し、成形体乾燥中のクラック発生を防止する目的で添加される。原材料である微粒子は可塑性を欠くため、スラリーを石膏に流し成形体を乾燥する工程で収縮に対しクラックを生じる。添加量には最適値があるが、本研究では一律にYAGに対して0.5 wt%添加した。

[石膏]

石膏は微細な針状結晶が相互に絡み合ったもので、残留する水分の部分が微細な毛管気孔となっており、毛管吸引力によってスラリー中のエタノールを吸収する。本研究では、図2に示すように300×300×30 mmの石膏板の上にシリコンゴム製の型を載せ、そこにスラリーを流し込み成形をおこなった。

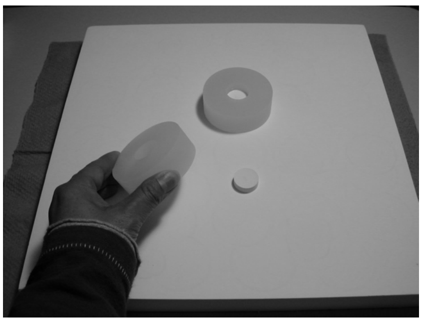


図2　石膏板とシリコンゴム製の型による成形

[超音波洗浄機]

超音波洗浄機は、粒子の弱い凝集を解離するために用いた。エタノールを分散媒として、SiO_2（コロイダルシリカ）と YAG 粉体を混合したスラリーに超音波洗浄機で分散処理をし、弱く凝集した粗大集合粒子を解砕した。

粒子の強い凝集の解離する微粒化処理には、湿式ジェットミルを用いた（付録 1 参照）。

[ナイロンボール、ナイロンポット]

ナイロンボール（11 mm φ、200 個）、ナイロンポット（全容量 0.86 ℓ）は、軽い凝集の乖離とスラリーとバインダーの混合を目的に使用した。

[真空デシケーター]

ボールミルで処理したスラリーには気泡が含まれるため、脱気処理が必要である。脱気は図 3 に示すようにビーカーに移したスラリーを真空デシケーター内で撹拌しながら 30 分間ロータリーポンプで減圧（- 0.08 MPa）した。

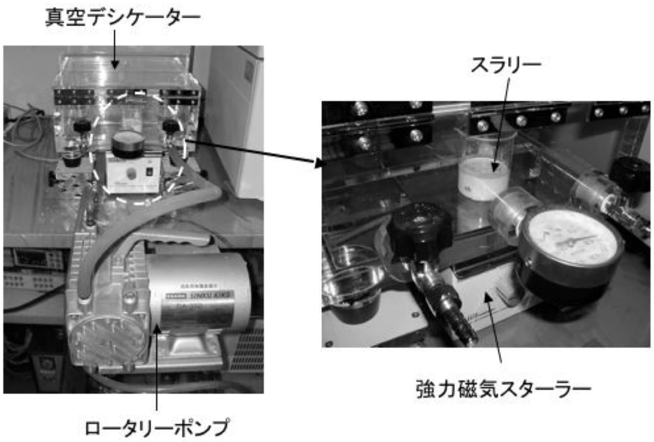


図 3　スラリーの脱気

セラミック製作に用いた電気炉

炉	メーカー	用途	最高温度 [℃]	炉内雰囲気	ヒーター	炉壁	炉内寸法 W×D×H [mm]	所在
マッフル炉 ETR-11K	いすゞ 製作所	脱脂	1150	大気 O_2	カンタル線	セラミック ファイバー	120×190×90	大阪大学 レーザーエネルギー学 研究センター
卓上陶芸電気炉 NHK-170	日陶化学 株式会社	前駆体 の焼結	1300	大気	カンタル線	セラミック ファイバー	170×170×150	大阪大学 レーザーエネルギー学 研究センター
管状型炭化硅素電気 炉MTS16635	モトヤマ	アニール	1600	大気 真空 N_2	炭化硅素	アルミナ	60φ×350	大阪大学 レーザーエネルギー学 研究センター
高温真空炉 FD15×15×15-1Z2-22	ネムス 株式会社	セラミックス の焼結	2200	真空 N_2、Ar N_2+H_2 $Ar+H_2$	タングステン	タングステン	150×150×150	大阪大学 レーザーエネルギー学 研究センター
タングステン炉 FD-40×40	ネムス 株式会社	セラミックス の焼結	2000	真空 N_2、Ar	タングステン	タングステン	400×400×400	信越石英株式会社

第2章で用いた装置

[精密試料研磨装置 MA-200D（ムサシノ電子株式会社）]

研磨は、粒度#200 のダイヤモンド焼き付けホイールで粗削り後、銅盤とダイヤモンドスラリー（3μm）で一時間研磨し、その後、さらに錫鉛盤とダイヤモンドスラリー（1μm）で一時間研磨した。

[高圧分解装置 DAB2（株式会社アクタック）]

高圧分解は、図 4 に示すような構造の高圧分解装置 DAB2（株式会社アクタック）のテフロン製ライナー中にリン酸と Yb:YAG を入れ、高圧分解装置を 200℃で 24 時間加熱した。内部が高圧高温になるため、YAG のような難溶物質も溶解することができる。

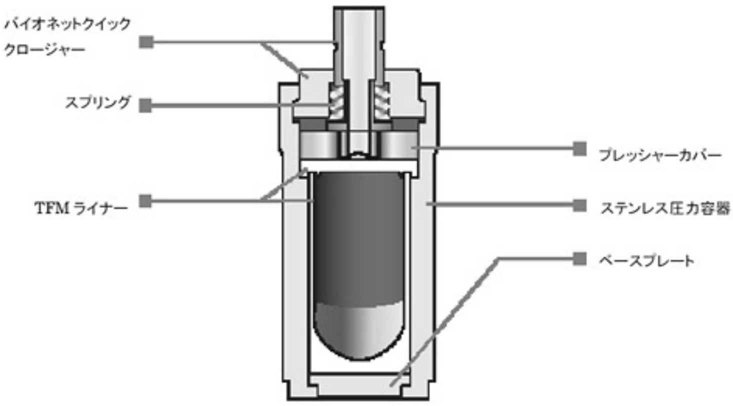


図 4　高圧分解装置 DAB2 構造の（株式会社アクタックカタログ）

第4章で用いた試薬

ゾルゲル法による合成に用いた試薬

試薬名	化学式	用途	純度	製造メーカー
アルミニウム トリ-sec-ブトキシド	97 % Al(O-sec-C_4H_9)$_3$	主原料	――――	アルドリッチ社
酢酸イットリウム	$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	主原料	99.99 %	関東化学株式会社
酢酸ネオジウム	$Nd(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$	添加元素	99.9 %	アルドリッチ社
酢酸クロム	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$	添加元素	99.5 %	高純度化学株式会社
酢酸セリウム	$Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	添加元素	99.99 %	関東化学株式会社
2-プロパノール（脱水）	$(CH_3)_2CHOH$	溶媒	99.7 %	関東化学株式会社
超純水	H_2O	溶媒	> 13 MΩ/cm（比抵抗値）	

Normal-strike 法、Reverse-strike 法による合成に用いた試薬

試薬名	化学式	用途	純度	製造メーカー
硝酸イットリウム	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	主原料	99.99 %	関東化学株式会社
硝酸アルミニウム	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	主原料	99.9 %	和光純薬工業株式会社
硝酸ネオジウム	$Nd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	添加元素	99.99 %	アルドリッチ社
硝酸クロム	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	添加元素	99.99+ %	アルドリッチ社
炭酸水素アンモニウム	NH_4HCO_3	沈殿剤	99.0 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
硫酸アンモニウム	$(NH_4)_2SO_4$	沈殿（結晶化）促進剤	99.5 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
25%アンモニア水	NH_3	pHの調整	精密分析用	和光純薬工業株式会社
エタノール	CH_3OH	溶媒置換	99.5 %	シグマアルドリッチジャパン株式会社
超純水	H_2O	溶媒 沈殿の洗浄	> 13 MΩ/cm （比抵抗値）	

付録1　材料粉体の造粒法 [1-4]

セラミック焼結用粉体には、図 1.1 に示すように固体中の原子、分子を引き離し粗粒を微粒子化する Break-down 法と原子、イオンから固体粉体を製造する Build-up 法がある。ここでは、論文本編に記載しなかった方法を示す。

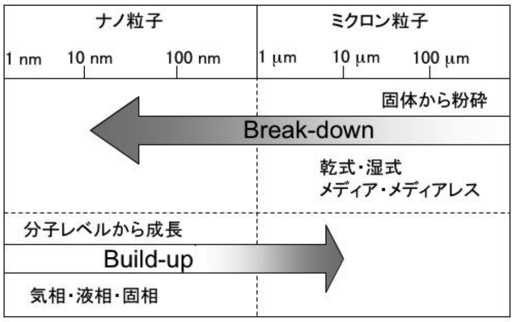


図 1.1　粉体製作法の２つのアプローチ

1.1 Break-down 法

Break-down 法の代表的な方法は機械的粉砕である。機械的粉砕で粉体は体積粉砕と表面粉砕される。前者は衝撃力によって粉砕される場合で図 1.2(a)に示す粒子径分布のように微粉砕にまではいたらない。一方、表面粉砕では摩擦によって粒子の表面から微細な粉体が生成される。この場合、図 1.2(b)に示すように粒子径分布は超微細と微細の２山になり、繰り返し粉砕を行うことで超微細粉体が得られる。

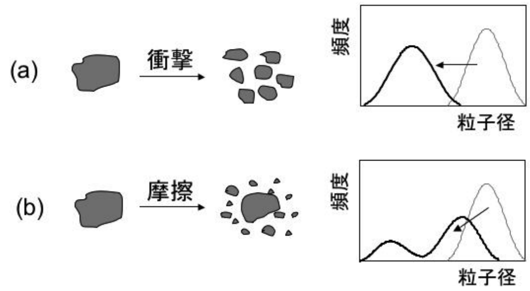


図 1.2　体積粉砕と表面粉砕

機械的粉砕では数 μm 以下の粒子に粉砕することは困難であるとされていたが、最近の粉砕機の進歩によって、粒子径が数十 nm に至る微粒化が可能になっている。機械的粉砕では、粉砕にボールやローターなどのメディアを用いる方法とメディアを用いずに粒子同士を衝突させる方法がある。図 1.3 に粉砕方法とその粉砕能力をまとめた。

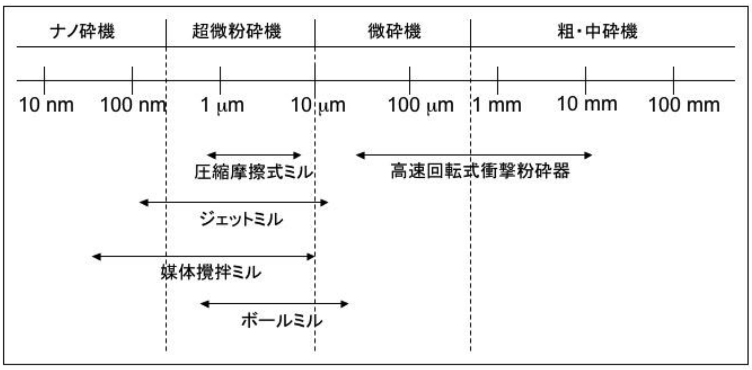


図 1.3　粉砕方法と粉砕能力

(a)　メディアを用いる粉砕

メディアを用いる粉砕で最も広く使用されている方法はボールミルによる粉砕である。この方法では、粉体をボールや溶媒などとともに円筒状のポットに入れ回転させ、落下するボールの衝撃力や、ボール間のせん断力や摩擦力によって粉体粒子を粉砕する。ボールミルのポットの回転をより有効な衝撃力を与える動きに改良した振動ミル、CF(Centrifugal Fluidized)ミルや遊星ミルなどもある。

ボールを用いず、ハンマー、ピン、ブレードなどがついたローターを高速回転することによって粉体を粉砕する高速回転式衝撃粉砕機もある。主に乾式で連続的に運転されるが、粉砕は主に衝撃力で体積粉砕であるため微粉砕の効率的な生成は期待できない。

また、超微粉の生成に効果のある摩擦力による粉砕を行う圧縮摩擦式ミル（オングミル）もあり、回転速度が異なる粉砕室と粉砕チップの間隙で粉体が圧縮されると同時に強い摩擦が行われ、主に粒子同士の摩擦によって粒子表面から超微粒子が得られる。

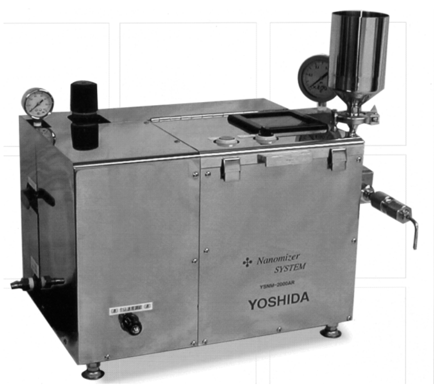
ボールミルと高速回転式衝撃粉砕機を組み合わせた方式に媒体攪拌ミルがある。円筒容器に直径数十 nm から数 mm のビーズを充填し、充填ビーズを強制的に攪拌しビーズ間に作用する剪断力によって粒子を微細化する。ビーズを攪拌する方法によってピンタイプ、ディスクタイプ、アンニューラタイプなどに大別される。

上記のいずれの方法にせよメディアを用いる方法では、YAG のように処理する粉体の高度が高い場合、処理粉体がメディアを傷つけ、メディアからコンタミが発生するため不適切である。

(b)　メディアを用いない粉砕

メディアを用いない粉砕には、圧縮空気などによるジェット気流を用いて材料粒子を加速させ、粒子同士の衝突により粉砕するジェットミルがある。材料粒子を溶媒に懸濁させたスラリーを用いる湿式もある。

本研究では湿式ジェットミル（エア駆動式超微粒化卓上実験機　ナノマイザーYSNM-2000AR：吉田機械興行株式会社）を用いた。湿式ジェットミルは、スラリー化した粒子を微粒化する装置で、図 1.4 に示すようにプランジャで最大 200 MPa の圧力で押し出し加速された粒子がジェネレータ内で 2 つに分岐され、分岐されたそれぞれが対向衝突する構造になっている。衝突の際の衝撃で粒子を微粒化する。処理圧力や処理時間の調整によって一次粒子を破壊することなく、凝集を解くことが出来る。また、メディアレスのためコンタミがないことが大きなメリットである。



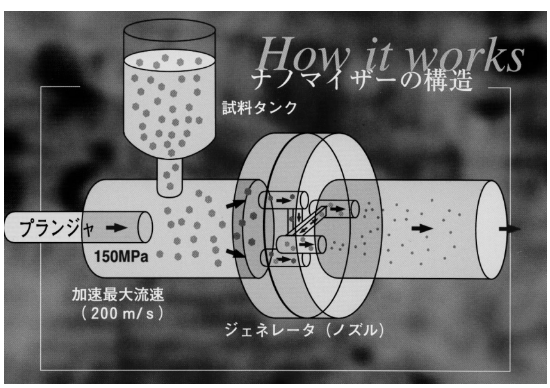


図 1.4　ナノマイザーYSNM-2000AR の写真（左）と構造図（右）[5]

1.2 Build-up 法

1.2.1 液相法

液相法には、溶質を変化させずに溶媒を除去する脱溶媒方法と、溶質を溶解度の小さな分子種に化学変化させて沈殿させる沈殿生成法がある。
脱溶媒法は、主に物理化学的に過飽和状態をつくりだし、溶質を析出させる。粉体の形態や粒度調整に重点が置かれており、均一な組成で球状の粒度のそろった粉末になりやすいのが特徴である。具体的には飽和に達した溶液をノズルから小さな液滴にして噴霧、固化して粉末を作る噴霧乾燥法、溶液を高温の不混和液体（ケロセンなど）中へ噴霧して溶媒を速やかに蒸発させる熱ケロセン法や溶媒を固化させる凍結乾燥法などがある。また、溶液混合による溶解度低下を利用する液体乾燥法、エマルジョン法なども ある。高融点物質においては原料を高温プラズマ中に投入して液化した後に固化して微粉化するプラズマジェット方式がとられている。

沈殿生成法は、易溶解性金属化合物を沈殿剤と反応、加水分解、酸化還元させ難溶性化合物に変え、これを粉体として析出させる方法である。難溶性物質は水和物、水酸化物、沈殿剤依存する各種の塩として得られ、その状態で利用されることもあるが、多くの場合は熱分解によって酸化物として利用される。２種類以上の金属塩の混合溶液から同時に沈殿を得る共沈法、外部から沈殿剤を加えない均一沈殿法、金属の有機もしくは無機化合物溶液中で化合物を加水分解・重縮合反応を進ませてゾルをゲルとし固化し、ゲルを加熱処理し粉体を製作するゾルゲル法、電解法、シュウ酸、酒石酸、クエン酸などのキレート剤を用いて数種の金属を含む化合物の状態で沈殿させる化学沈殿法などがある[6, 7]。

均質沈殿法

共沈法では外部から沈殿剤を加えるのに対し、均質沈殿法ではあらかじめ沈殿剤としての作用を徐々に発現する反応溶液を加えておく。局所的な不均一が生じにくいため、均質が沈殿を得ることが出来る。尿素加水分解法やエステル加水分解法は代表的な方法で以下のように反応させる。

$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_3$ ：70～90℃以上で進行

$RCOOR' + 3H_2O \rightarrow RCOOH + R'OH$ ：酸やアルカリの存在で進行

得られる沈殿は高純度であり、反応条件によって数 nm 領域からの粒子径制御が可能で、粒子径のそろった分散性の良い粒子が得ることが出来る。しかしながら、反応条件が高温、高圧で実験の安全性に危惧するところがある場合が多く、生産性が低いことも難点である。

1.2.2 気相法

気相からの粉体の合成は、真空中や不活性ガス中で、高温に加熱し蒸発させた原料を凝集させ微粒子を合成する蒸気濃縮法と、化合物原料や反応活性なガスを用いることによって各種の化合物を合成する気相反応法がある。気相法で得られる粉体の特徴は、生成条件の制御によって、粒子径分布の狭い数 nm までの微粒粉体が容易に得られること、気相では物質濃度が低いため生成粒子の凝集が少

ないこと、直接合成が困難な炭化物、窒化物、ホウ化物などの非酸化物系の微粒子が雰囲気の制御で容易に得られることである。また、気相反応では液相や固相に比べ、密度は低いものを加熱するうえ、急冷急加熱操作が困難であるため高周波誘導過熱、プラズマ、レーザーなどが加熱に用いられることも特徴のひとつである。

(a) 蒸気濃縮法

蒸発金属源を不活性ガス中で抵抗加熱、高周波熱、プラズマ加熱などで蒸発させるガス中蒸発法では、Be, Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Ag, Cd, In, Sn, Te, Au, Pb, Bi などの数ナノから 0.1 mm の金属超微粒子が得られている。生成金属粒子の粒子径は金属源の温度と不活性ガスの種類および圧力で制御でき、金属源の温度を一定に保つことで粒子径をそろえることが可能である。ガス中蒸発法以外に電子ビーム法、水素プラズマ法、アーク法、流動油面上真空蒸発法などがある。流動油面上真空蒸発法にいたっては平均粒子径がおよそ 30 Å で粒子径分布の狭い超微粒子が得られている。

(b) 気相反応法

気相反応法は炭化物、窒化物など非酸化物系の合成に適しており、電気炉法、化学炎法、プラズマ法などがある。また、酸化物系の複合粒子の合成には高周波プラズマ中に金属塩水溶液を噴霧して分解蒸発させるスプレーICP 法がある。これらの方法では解離した分子種とその濃度、核生成機構などや、加熱方法などにより生成する粉体を制御することができる。

参考文献

[1] 宮内克己、戸田堯三　編、“オプトセラミック”技報堂 (1984).
[2] 白崎信一 加藤昭夫 編、“セラミクス材料プロセス” オーム社 (1987).
[3] 山口喬 柳田博明　編、“セラミックプロセシング”技報堂 (1987).
[4] 掛川一幸 山村博 植松敬三 守吉祐介 門間英毅 松田元秀 著、”機能性セラミック化学” 朝倉書店 (2004)
[5] 吉田機械興行株式会社　ナノマイザーYSNM-2000AR カタログ
[6] M.Stockenhuber, H. Mayer, and J. A. Lercher: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 1185.
[7] Hutchins, G. H. Maher and S. D. Ross: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987) 681.

付録2　湿式成形法

スリップキャスト法以外の代表的な湿式成形法を示す。

(a) ドクターブレード法

ドクターブレード法とは、スリップキャスト成形法で用いるような低粘度スラリーをドクターブレードと呼ばれる鋭い刃を用いて一定の厚みでフィルム上に成形する方法である。図 2 に示す。セラミ

ック基板や積層コンデンサーなどの電子部品用の薄い試料の成形に適している。成形体の厚さは、ドクターブレードの高さ、スラリーの粘度、フィルムの送り速度などで決まり、数十 mm から 1 mm 程度まで調節することができる。

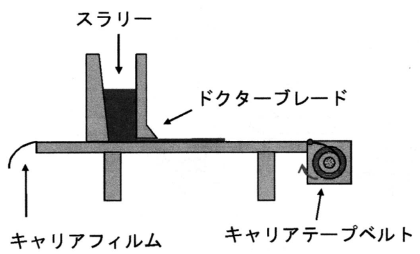


図 2　ドクターブレード法の概略図

(b) 押し出し成形法

押し出し成形法は粉体に溶媒や焼結助剤を加えてスラリーよりは粘性の高い粘土のような可塑体を、金口から一方向に押し出して成形体とする方法である。触媒担体のハニカムや、やや厚めの電子回路基板などがこの方法によって製作されている。

(c) 射出成形法

射出成形法は、原料粉体と樹脂などの熱可塑剤の混練物を加熱溶融して流動性を持たせたものを、適当な形状を有する型の中に射出して充填し、冷却して成形体を得る方法である。この方法は工程が単純で複雑形状で高精度寸法の成形体が製作できることが特徴で、ターボチャージャーローターや歯車などがこの方法で製作されている。

付録3　加圧焼結法

酸化物セラミックの大半は普通焼結法により、理論密度の 95%程度まで比較的容易に緻密化するがそれ以上は難しいとされている。その主な原因は、焼結が進むと粉末粒子の持つ表面自由エネルギーと焼結体の粒界の界面エネルギーの差が少なくなることと、気孔が閉気孔として残留し、その中のガスが系外に放出され難くなるからである。加圧焼結法は、圧力を加えることで物質移動を促進したり、拡散を促進することで残留した閉気孔を消滅させる焼結法である。

一般的な方法はホットプレス法とよばれる。普通焼結法における成形と焼結の二段階の操作を一度に行う方法で、黒鉛、アルミナ、炭化ケイ素などの型に試料粉末を詰め、油圧プレス機などにより一軸加圧をしながら高温に加熱する。普通焼結法に比べると、コストが高い、複雑な形状を作りにくい、量産に乏しいなどの欠点はあるが、緻密化の温度を大幅に下げ、理論密度に短時間で近づけることが

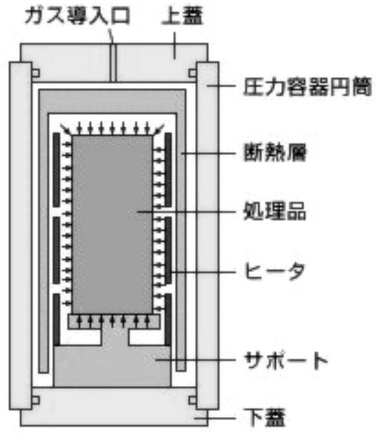


図 3　HIP 装置の概略図（神戸製鋼 KOBELCO）

できるという非常に大きな利点がある。

熱間静水圧加圧法（HIP 法）はその物質の融点の 60～80％の比較的低温度で加熱、加圧することで粒成長を押さえながら気孔を強制的に追い出し高密度化する焼結方法である。一般的には、普通焼結法で予備焼結した試料を HIP 処理することで理論密度の焼結体を得ることが可能である。図 3 は HIP 装置の概略図である。

付録4　本研究で用いた分析装置の原理、特長

１．ICP 発光分析法

ICP（Inductively Coupled Plasma：高周波誘導結合プラズマ）発光分析は、高周波誘導結合プラズマを光源とした発光分析法である。溶液試料中の微量元素の検出に適した装置である。石英ガラス製の放電管（トーチ）に巻きつけた誘導コイルに高周波電流を流すことで誘導電場を発生し、そこにアルゴンガスを導入してプラズマ状態とする。図 4.1 に装置の構成図を示す。発生したプラズマは高い電子密度と高温（10000K）を持ち、ネブライザなどで霧状にした溶液試料をこのアルゴンプラズマ中に導入すると、溶液中に存在していた金属元素、半金属元素は、6000～7000℃の熱で原子化されるとともに励起される。その後、基底状態に戻るときに各元素固有の波長の光を放出する。放出された光の波長と強度から元素の定性、および定量が可能である。検出下限は大半の元素に対して 10ppb 以下測定可能で、原子吸光法で困難とされている Zr、Ta、希土類、P、B などの元素も容易に分析できる。また、化学的干渉やイオン化干渉が少ないため、高マトリックス試料の分析も可能である。

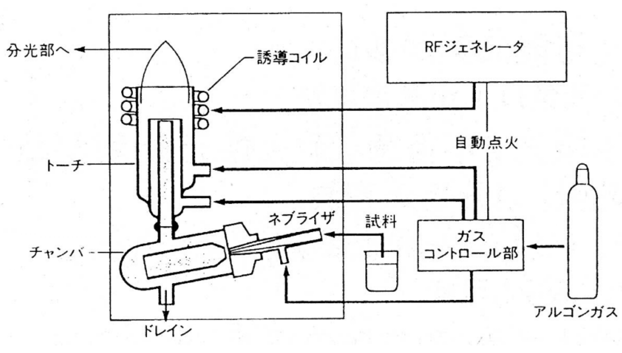


図 4.1　ICP 測定装置の構成

２．レーザー回折／散乱式粒度分布計

レーザー回折・散乱式粒度分析計は、サブミクロン領域から mm 程度の粒子径サイズの測定に用いられる。測定原理は、粒子に光を照射した時、光と粒子の相互作用には以下の 4 つがあり、各粒子径により散乱される散乱光量とパターンが異なることを利用している。

1. 粒子の輪郭での回折(フラウンホーファー回折)
2. 粒子の内側と外側両表面での反射
3. 分散媒と粒子の間の界面で起こる屈折
4. 粒子内部での光の吸収

レーザー光を粒子（ミクロンオーダー）に照射した場合、粒子径が大きな場合は全方向に散乱があり、その散乱光強度は強く、特に前方の散乱光強度が強いのが特徴であるが、粒子径が小さくなるに伴い、全体的に散乱光強度が弱くなり、狭い角度の前方散乱光が減る。粒子径が nm～μm のオーダーになると、図 4.2 に示すように、散乱強度は非常に小さくなり、また粒子径は小さくなるほど散乱光はより後方に散乱するようになり前方散乱光のパターン変化が減少する。一方、側方および後方の散乱光の散乱パターンが粒子径によってやや異なることから、粒子をすべて球形で均質と仮定して Mie 散乱理論を用いて解析する。

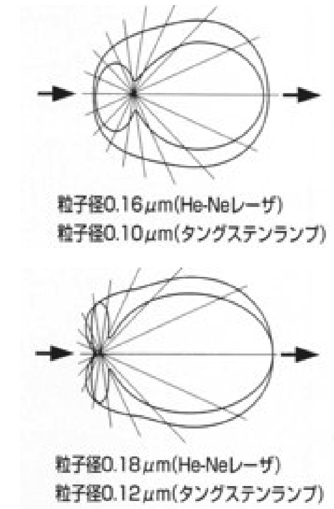


図 4.2　微小粒子径による散乱の変化 [1]

３． 粉末Ｘ線回折

X 線回折法は、サンプルに対して X 線を照射することによっておこる回折という現象を利用し、結晶の構造－格子定数、原子配置、原子振動、電荷分布など－を解析する手法である。原子が規則的に並んだ結晶に X 線が入射すると、特定の方向で強い X 線が観察される、回折現象を生じる。それは、図 4.3 に示すように A、B それぞれの位置で散乱される X 線の光路差が、X 線の波長の整数倍になっていると、波の位相が一致するため、波の振幅が大きくなる Bragg の回折条件で説明される。下式は Bragg の回折条件式である。

$$2d\sin\theta = \lambda$$

d は面間隔、θ は X 線の入射角度、λ は X 線の波長を表す。物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから、X 線回折では化合物の種類を調べることができる。また、結晶の大きさ(結晶の秩序性)、材料中に存在する結晶の方位の分布状態(結晶配向)、結晶に掛かる残留応力の評価を行うこともできる。

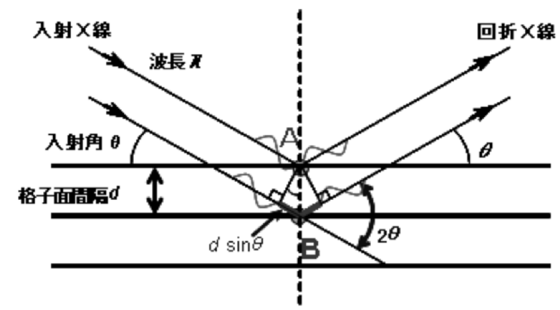


図 4.3　Bragg 回折 [2]

４． 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は、X 線を物質に照射し発生する固有X線（蛍光 X 線）を利用する方法である。その蛍光 X 線とは、照射した X 線が物質構成原子の内殻電子を外殻にはじき出し、空いた空間（空孔）に外殻電子に落ちてくる時、余ったエネルギーが電磁場として放射されたものである。その蛍光 X 線の発生図

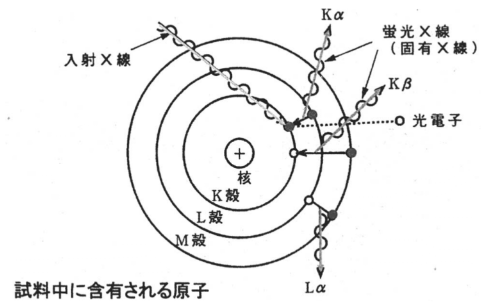


図 4.4　蛍光 X 線の発生

を図 4.4 に示す。これら、蛍光 X 線は、元素固有のエネルギーを持っているので、そのエネルギーからモズレー則により定性分析が、そのエネルギーの X 線強度（光子の数）から定量が可能になる。蛍光 X 線分析装置は、波長分散型（Wave Length-dispersive X-ray Spectroscopy; WDX）とエネルギー分散型（Energy-dispersive X-ray Spectroscopy; EDX）に大別される。WDX は、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶によって分光し、ゴニオメータを用いて計測するもので装置が大型化になる。一方、EDX は検出器自体のエネルギー分解能が優れているため分散系が不要になり装置が小型になる。

５． 示差熱・熱重量測定

示差熱分析（DTA: Differential Thermal Analysis）は試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法である。温度変化に伴う、相転移や融解熱、反応熱を検出することができる。

熱重量分析（TG: Thermo Gravimetry）は、試料の温度を一定のプログラムによって変化または保持させながら、試料の質量を温度または時間の関数として測定する方法である。図 4.5 に示差熱・熱重量測定の概略図を示す。

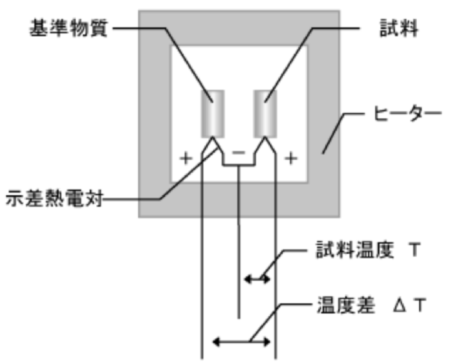


図 4.5　示差熱・熱重量測定の概略図

６． 共焦点レーザー顕微鏡

一般的な光学顕微鏡の結像光学系と共焦点光学系を図 4.6 に示す。通常の光学顕微鏡では、決められた領域を均一に照明するが、共焦点光学系においては点光源から出射した光は、対物レンズによりサンプルの 1 点に集光するように照射する。点光源として、レーザー光を使用し、強い光を 1 点に集光させるため、サンプルを均一に照明する通常の光学顕微鏡に比べ、周辺からの不要な散乱光がなく、コントラストの高い像が得られる。次にサンプルの表面にて反射された光は同じ光路を戻り、ビームスプリッタにより分離されて、ピンホール上に集光される。この光学系では焦点以外からの反射光は、ほとんどがピンホールでカットされ、焦点位置のみの情報が得られる。共焦点光学系では光軸方向のみの情報しか得られないため、画像化するにために共振型ガルバノミラーを用いたレーザー走査方式で光軸に直交する二次元走査を行う。レーザー光を二次元走査し、かつサンプルと対物レンズを相対的に移動しながら、画像上の画素ごと

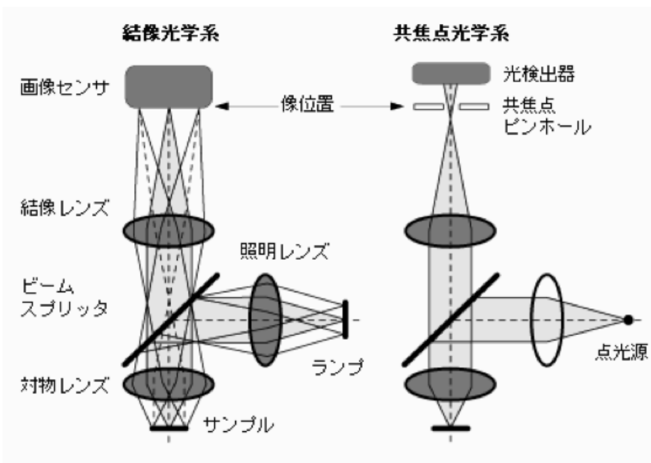


図 4.6 光学顕微鏡の結像光学系と共焦点光学系

に最も明るくなった輝度値を保存すると、段差のあるサンプルのすべての高さ位置に焦点のあった画像が得られる。

７． 走査電子顕微鏡 SEM-EDS

電子プローブが照射された部分からは、二次電子、反射電子、特性 X 線、光など種々の信号が、試料の形態、試料物質の密度、あるいは試料に含まれる元素に応じて放出される。走査電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）では、電子銃で発生した電子線を２段ないし数段の電子レンズで細く絞り、偏向コイルの磁界により偏向して試料表面をX，Yの２方向に走査させる。試料から放出された二次電子は検出器に印加された加速電圧の正の電位に引かれて検出器に捕捉され画像を作る。二次電子は電子プローブが試料表面に入射する際の角度によって発生強度が変わるために試料表面の微細な凹凸を二次電子の強弱として検出し表すことができる。図 4.7 に SEM 装置の概略図を示す。試料から放出された特性 X 線を用いて、試料に含まれる元素の定性および定量分析を行うことができる。エネルギー分散法 (EDS ： Energy Dispersive Spectroscopy)は、特性 X 線を Si (Li)半導体検出器(リチウムを拡散したシリコン半導体)で検出し、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔対を半導体中に作り、電気信号を発生させ、増幅、アナログデジタル変換後、多重波高分析器を用いて識別することにより、X 線スペクトルを得て、そのピークエネルギーから元素の同定、そのピークの高さから定量分析する方法である。分析元素範囲は B～U で、全元素範囲の同時分析ができ、分析時のプローブ電流が小さくて済むため、試料ダメージが少なく、微小領域の分析に優れるなどの特長がある。

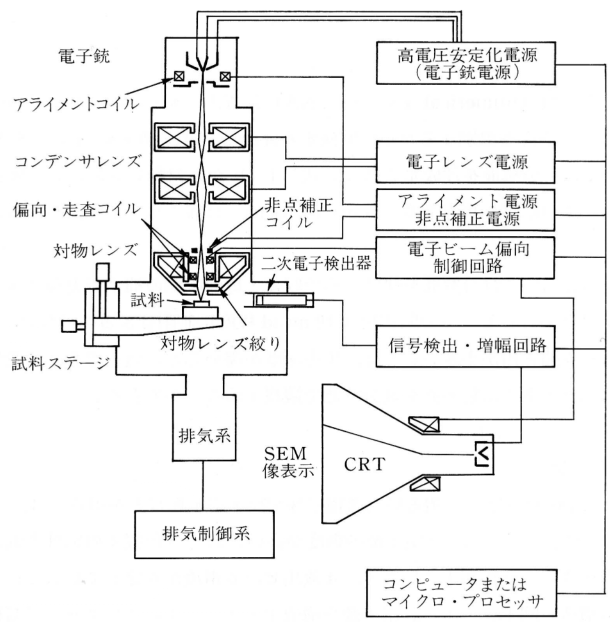


図 4.7 SEM 装置の概略図 [3]

８． 電界放出型電子線マイクロアナライザ

電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）は WDS（波長分散型 X 線検出）を搭載しており、試料表面から発生した特性 X 線の波長から元素を特定し、その強度から含有量を測定する。WDS では Bragg の回折条件（$n\lambda = 2d\sin\theta$）を満たすように、試料表面、分光結晶、X線検出器が、ローランド円周上に配置されている。１種類の分光結晶では、全元素の分析はできないため、通常、一つの装置に複数の分光素子が使用されている。同じく特性 X 線を検出するために EDX（エネルギー分散型 X 線検出）があるが、EDS ではエネルギー分解能が約 130 eV であるのに比べ、WDS では約 10 eV である。また、元素の検出限界が EDS では約 0.2 %であるのに対し WDS では約 0.01 %である。

９． 光コヒーレンストモグラフィー

装置はThorlab社SS-OCTでありその構成図を図4.8に示す[4, 5]。光源にはハロゲンランプを用い、光源からのビームを、ビームスプリッタで二つに分割し、ビームスプリッタを透過した方の光は、試料の表面に至り､内部に浸入して屈折率の異なる境界や散乱物があるとそこで反射あるいは散乱する。反射あるいは散乱して戻った光は、ビームスプリッタで今度は反射され、物体光となって光検知器に至る。ビームスプリッタを反射した方の光は参照ミラー面で反射され、ビームスプリッタを今度は透過し、先の物体光と重ね合わせの原理によって互いに干渉しながら光検知器に至る。このとき、物体光の経路長（ビームスプリッタで分岐されてから再び出会うまでの経路の長さ）が参照光の経路長と等しくなった場合（経路長の差がゼロ）に、二つの波の間で強め合いが生じる。そのため光検知器が受ける光の干渉強度が経路長の差がゼロでない場合よりも大きくなる。このような測定を参照ミラーの位置毎に行い、かつ、サンプルを入射光軸と垂直に二次元で走査すれば、サンプル内部の層構造（屈折率の境界）を三次元的に表示することができる。

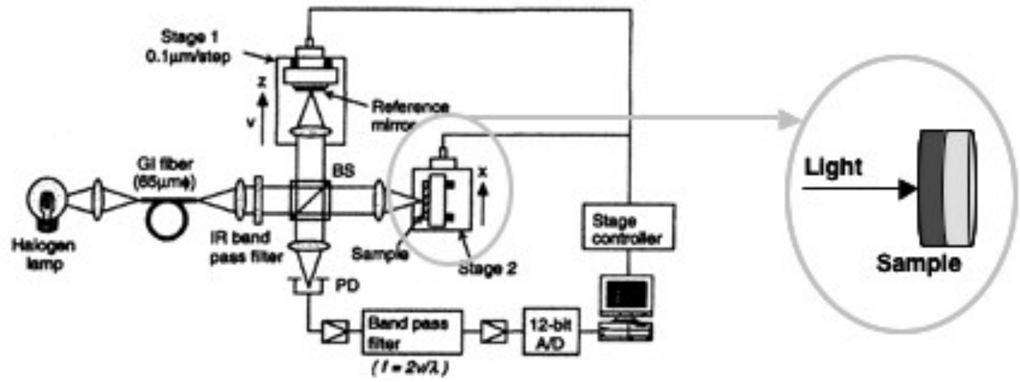


図4.8　光コヒーレンストモグラフィーの装置構成図

１０． レーザートモグラフィー

図4.9はレーザートモグラフィー(Mitsui:MO-421)を用いた光学散乱計測装置のレイアウト図である[6, 7]。測定最小分解能0.4μm以下であり、OCTの10倍以上の分解能である。レーザートモグラフィーは光学散乱によって結晶中のマイクロ欠陥を非破壊で検査する方法の一つである。光学ユニットとデータ解析装置で構成されており、光学ユニットでは、三次元可動ステージに載せたサンプルにプローブレーザー光を照射する。プローブレーザー光には、10μmに集光された90 mWのCW Nd:YAGの二倍高調波（λ=532 nm）を用いる。サンプル内の欠陥によって発生した光散乱を垂直方向からCCDカメラをとおして光学顕微鏡で観察する。CCDカメラと光学顕微鏡の間には蛍光の影響をカット

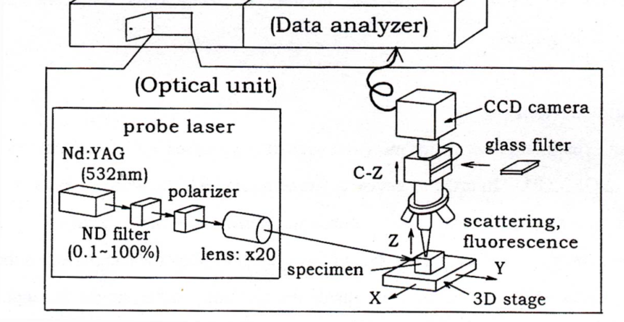


図4.9　レーザートモグラフィーを用いた
光学散乱計測装置のレイアウト図　[6, 7]

するための色ガラスフィルターが入っている。ステージのX方向の移動と同期して得られたシグナルは、X位置とセットでデータ解析装置に送られ、そこで蓄積されたデータから視野内のマイクロ欠陥の全体像が切り出される。

参考文献

[1] 堀場製作所　レーザー散乱・回折式粒子径分布測定装置 LA920 カタログ

[2] 株式会社理学　X線回折ハンドブック

[3] 日本電子顕微鏡学会関東支部編：走査電子顕微鏡, 共立出版 (2000)

[4] M. Ohmi, K. Nohara, Y. Ueda, T. Fuji and M. Harun：Jpn. J. Appl. Phys., 44, No. 26 (2005) L854.

[5] M. Ohmi and M. Haruna: Opt. Rev. 10 No.5 (2003) 478.

[6] A. Sugiyama and Y. Nara: Ceramics International **31** (2005) 1085.

[7] A. Sugiyama, H. Fukuyama, M. Katsumata and Y. Okada: Proc. SPIE **4944** (2002) 361.

付録5 前駆体沈殿の粒子径の分布を決める要素

加水分解による沈殿の生成は一種の結晶核の生成であるため、晶積過程の結晶粒子サイズの制御の理論が適用できる[1]。合成槽内は完全混合状態（溶液温度と濃度が同一で、結晶粒子群の分散状態、粒子径分布が同一であること。）であると仮定する。また、装置内の現象は、過飽和度を推進力とする主に二次核発生と結晶成長のみとし、発生する結晶核の大きさは最終製品群の大きさに比べ十分に小さいく0とみなせるとする。そのような仮定のもとでは、L [m] 付近の結晶粒子の分布密度関数 n(L) [個/m^4]は以下のように表すことができ､完全混合状態の過飽和溶液の滞留時間の分布を反映している。

$$n(L) = n(0)\exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) = \frac{B}{G}\exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \tag{5.1}$$

ここで、G は結晶粒子の代表径の成長速度[m/s] $(= dL/d\theta)$、B は核発生速度[個/m^3]、τ は沈殿剤の平均滞留時間 [s]を示している。また、τ は、Q_F は供給速度 [m^3/s]、V を装置容積 [m^3]を用いて以下のように表すことが出来る。

$$\tau = V/Q_F \tag{5.2}$$

供給された瞬時に大きさ0の核が発生したとして、その多くはすぐに排出されてしまうが、長い間滞在している粒子は大きな結晶粒子なる。そのため、過飽和溶液の滞留時間の分布が粒子径の分布を生む要因の一つになる。

また、オストワルド熟成によって粒子径分布が変化する。粒子サイズがμm オーダーからその数分

の一程度のいろいろな粒子径の存在する溶液では、過飽和度を下げると、大きな粒子にとっては過飽和状態でも、小さな粒子にとっては未飽和であることが起こりうる。この場合、小さな粒子は溶解し、大きな粒子は成長し続ける。これがオストワルド熟成といわれる現象である。オストワルド熟成の結果、平均粒子径は大きいほうにシフトする。
粒径 L の結晶粒子の溶解度（飽和濃度）を $x(L)$、十分に大きな粒子の溶解度（飽和濃度）を $x(\infty)$ とすると、以下のように表すことが出来る。

$$\frac{x(L)}{x(\infty)} = \exp\left(\frac{4\gamma M}{RT\rho_s L}\right) \tag{5.3}$$

ここで、γ は結晶粒子と溶液の表面エネルギー（表面張力）[J/m^2]、M は分子量、ρ_s は結晶の密度 [kg/m^3]、T は温度 [K]である。
　以上より、沈殿粒子径の分布を決める要素には、合成量のスケール、撹拌、沈殿剤の供給速度、温度などを上げることが出来ると考えられる。
参考文献

[1] 佐藤清隆編：溶液からの結晶成長, 共立出版（2002）

付録6　粉体の分散処理

　湿式ジェットミルを用い YAG 粒子の凝集解離テストを行った。試料は、エタノール 250 mℓに YAG 粉体 50 g と分散剤 1.0 g 加え、超音波洗浄機（800 W 28 kHz, 40 kHz 同時発振）で 20 分間の分散処理を行い、粗粒子をメッシュ 200 のポリビン篩で濾し取ったスラリーを用いた。ナノマイザーの押し出し圧力を 200 MPa 一定にし、分散処理を 1、3、5、10 回行ったスラリーと処理前のスラリーの粒子径分布をレーザー回折／散乱式粒度分布計を用い測定した。結果を図 6.1(a)に示す。処理前のスラリー中には 1ー200 µm の広範囲にわたる粒子径を持った粒子が計測された。1 回の処理で、5 µm を越える大きな粒子は無くなり、分布のピークが 0.3 µm と 3 µm の二つになった。更に処理回数を増やすと、3 µm から 2 µm にシフトしたピークは減少し、0.3 µm のピークが増加した。この結果より、処理前のスラリーで計測された粒子径分布は 0.3 µm の一次粒子が多数凝集して大きな粒子として計測された結果であると思われる。また、処理前と 10 回処理後の粒子を電子顕微鏡で観察した。図 6.2 にそれぞれの SEM 像を示す。処理前(a)は 0.2ー0.6 µm の粒子が癒着し大きな粒子を形成していることがわかる。一方、処理後(b)は 0.2ー0.6 µm の粒子が一つずつ独立して分散している。この結果は、粒子径分布測定の結果と一致し、ナノマイザーによる分散処理が粒子の凝集解離に効果的であることを示している。しかし、処理が過ぎると図 6.1(b)に示すように一次粒子の破壊が起こり 0.3 µm 以下にピークが現れる。

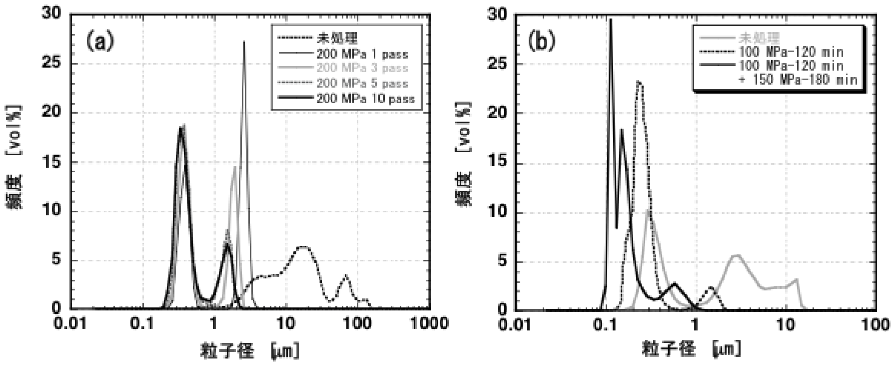


図 6.1 ナノマイザーで分散処理をしたスラリーの粒子径分布測定結果

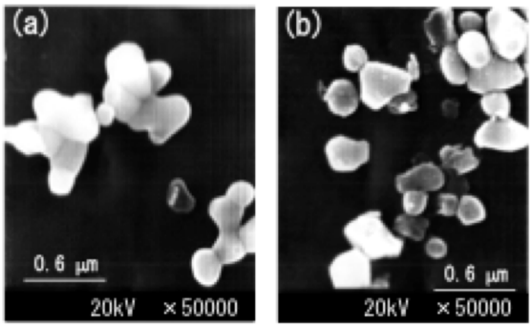


図 6.2 ナノマイザーで分散処理をしたスラリー中粒子の SEM 像

付録7 成形体の脱脂が焼結体に及ぼす影響

成形体製作の段階で、原料粉体の流動性を改善し、精密な形状を維持するために有機バインダーを添加する。バインダーは焼結に先立ち、除去する必要がある。バインダーの除去（脱脂）処理を行わずに焼結した例を図 7.1 に示す。焼結処理は、電気炉はタングステン炉を用い、焼結温度：1785℃、焼結時間：40 時間、昇温速度：100℃/h、温度降下：自然温度降下、焼結雰囲気：真空（10^{-3} Pa）の条件でおこなった。透光性は全くなく、中央部が膨らんでいた。有機バインダーが分解する際に発生したガスが原因であると思われる。

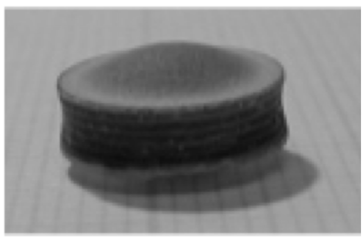


図 7.1 脱脂処理を行わずに焼結した例（No-dope YAG）

脱脂の条件を調べるために、成形体の熱分析を行った。成形体を乳鉢で細かくすり潰した 37.24 mg の粉体を白金製のセルに入れ、示差熱（DTA）・熱重量（TGA）測定を行った。温度条件は、で 1000 ℃

まで 5 ℃/min の速度で昇温した。合成空気を 200 mℓ/min 流した。結果を図 7.2 に示す。DTA 測定で、200 ℃から 400 ℃にかけて二つの発熱ピークが検出された。二つのピークはバインダーの分解によるものか、試料に含まれるもう一つの有機物である分散剤の分解によるピーク、それぞれに当たるのかは不明であるが、TGA の結果も考え合わせ、試料中の有機物は 500 ℃までに分解が終了することが分かった。

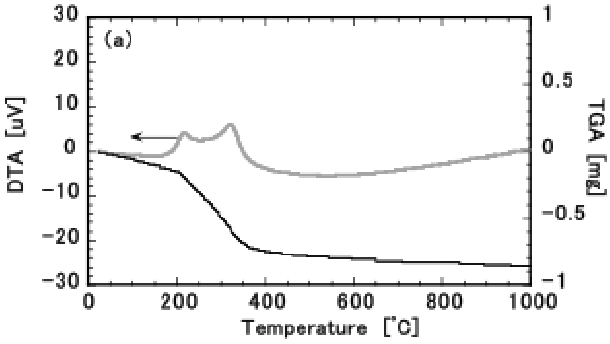


図 7.2　バインダーの熱分解の様子

熱分析の結果、脱脂温度は 500 ℃に決めた。脱脂過程で昇温速度が速いと有機物の急激な分解が起こり、ふくれやクラックの原因になる。また、処理時間が短いと分解が不十分で残留するものが生じる可能性がある。そのため、昇温速度を 10 ℃/h、50 ℃/h、100 ℃/h、脱脂時間を 10 時間、50 時間、100 時間で脱脂処理を行った。また、脱脂は 20 mℓ/min の酸素ガス気流中で行った。表 7 に脱脂処理の条件を示す。

表 7　脱脂条件

		保持時間 [h]		
		10	50	100
昇温速度 [°C/h]	10	A-1	B-1	C-1
	50	A-2	B-2	C-2
	100	A-3	B-3	C-3

表 7 に示したうち、短時間で処理を終えた A-3 と最も処理に時間のかかった C-1 と脱脂前の成形体表面の SEM 像を図 7.3 に示す。脱脂前に比べ、少し焼きしまった様子がうかがえるが、A-3、C-1 には異なる点が観察されなかった。

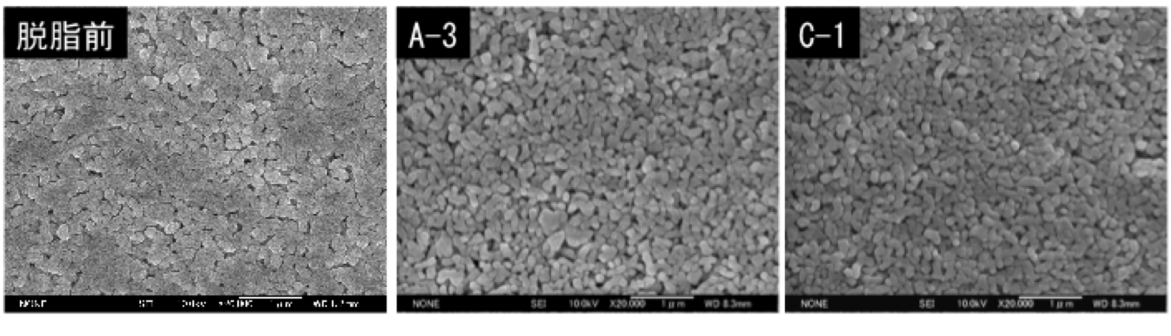


図 7. 3　脱脂前後の成形体表面の SEM 像

A-3 を乳鉢で細かくすり潰し 36.58 mg を図 7.2 と同じ条件で熱分析を行った。結果を図 7.4 に示す。200 ℃から 400 ℃にかけて二つの発熱ピークは観測されず、殆どの有機物は除去されていると予測できる。

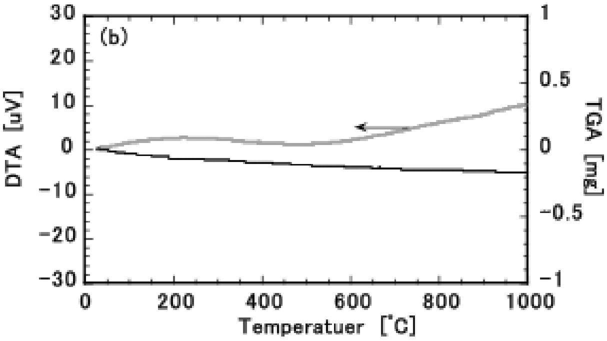


図 7.4　脱脂処理 A-3 の熱分析結果

表 7.に示した条件で脱脂処理したものを実際に焼結し、焼結体の両端面を鏡面研磨し、透過率測定を行った。焼結は、図 7.1 に示した焼結例の場合と同じ条件で行った。結果を図 7.5 に示す。

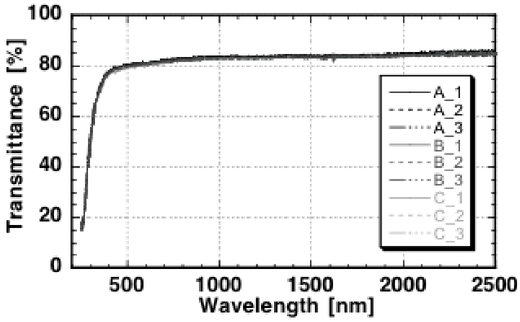


図 7. 5　脱脂条件の異なる焼結体の透過率

透過率測定の結果、全てのサンプルは殆ど同じ透過特性を示しており、本研究に用いた有機バインダーおよび分散剤の除去は、昇温速度 100 ℃/h で 500 ℃、10 時間の処理で用いた有機バインダーおよび分散剤の除去は可能である。また、短時間で処理を終えた A-3 と最も処理に時間のかかった C-1 の焼結体を熱アニールし、レーザー顕微鏡でグレイン観察も行ったが、グレインの様子にも大きな差異は認められなかった（図 7.6）。

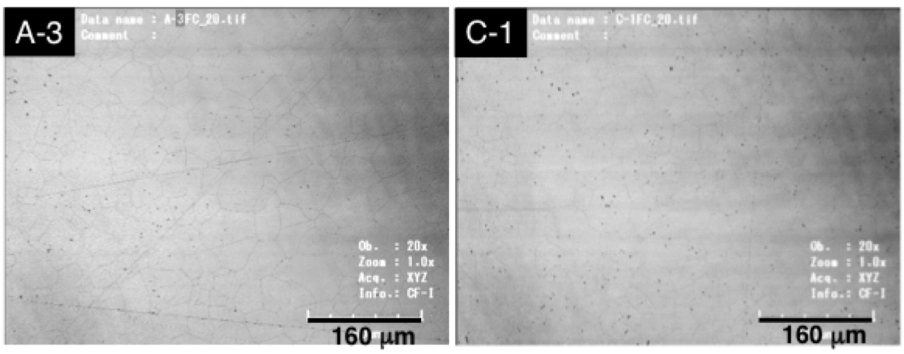


図 7. 6　処理時間が最短(A-3)と最長の(C-1)の焼結体のグレイン

付録8　焼結雰囲気が焼結体に及ぼす影響

一般的にセラミックの焼結では、材料粉体の粒子径によって最適な焼結雰囲気は、大気圧、加圧、減圧と異なる。さらに大気圧の場合は、目的に応じた種類のガスが使用される。YAG セラミックの場合も同様であると考えられる。粒子径 100 nm から 200 nm の YAG 粉体を用いて透光性セラミックを焼結する場合の焼結雰囲気に関して得られた知見を示す。

焼結に使用した炉は、タングステン炉 FD-40×40（ネムス株式会社）とタングステン炉 FD-40×40（ネムス株式会社）である。同じタングステン炉ではあるが、図 8.1 に示すように容積と、最高到達真空度が FD-40×40 が 10^{-3} Pa であるのに対し FD15×15×15-172-22 は 10^{-4} Pa であることが異なる点である。

図 8.1　セラミック焼結用電気炉の内部の写真

両方の炉にアルミナ製のセッターを入れ、その上に無添加 YAG の成形体を載せ焼結を行った。焼結は、焼結温度：1785℃、焼結時間：40 時間、昇温速度：100℃/h、温度降下：自然温度降下、焼結雰囲気：真空の条件で行った。研磨した焼結体の透過率測定結果を図 8.2 に示す。

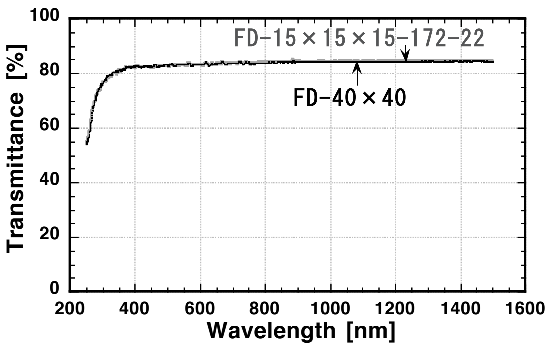


図 8.2　電気炉 FD-40×40 と FD15×15×15-172-22 で焼結した
セラミックの透過スペクトル

いずれの炉で焼結したセラミックも透過スペクトルは、等しく同等の品質のもが焼結できた。しかし、焼結を繰り返すと、FD15×15×15-172-22 の内壁は白い付着物による汚染が激しかった。FD15×15×15-172-22 は、1600℃以上の温度は放射温度計により管理しているため、炉内の放射温度計用ターゲッ

トが汚染されると、正しい温度制御が出来なくなる。炉内の汚染は、致命的である。炉内の汚染の原因は、セッターに用いたアルミナ材からの昇華物と考えられる。高温度、高真空でのアルミナからの蒸発種は図 8.3 に示すように報告されており[1]、焼結温度、真空度を考慮すると昇華した Al や AlO が炉内に付着したと思われる。電気炉 FD15×15×15-172-22 は、到達真空度が FD-40×40 より一桁高く、よりの Al や AlO の昇華がより進んだと思われる。また、炉内容積に占めるセッターの割合が大きいため、汚染の度合いが大きかった。焼結時には、セッターの選定、炉内容積の考慮も重要である。

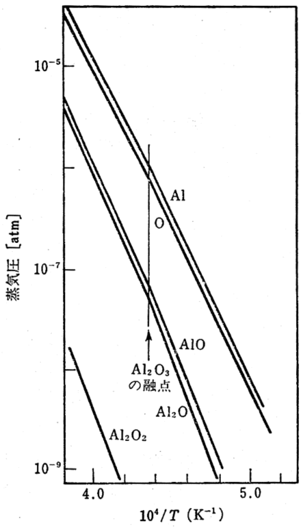


図 8.3　Al_2O_3 の蒸発種［1］

上記の現象のため、アルミナのセッターを用いずにタングステン製のセッターを用いて電気炉 FD15×15×15-172-22 で焼結を行った。条件は上記と同じであるが、焼結した無添加 YAG セラミックは図 8.4 に示すように黒く着色した。また、裏と表では様子が異なり、一面は黒みが強く光沢があったが、多面は光沢がなくポーラスな質感であった。

図 8.4　黒く着色した No dope YAG セラミック

図 8.5 に示すようにサンプルの配置を変えて焼結した。焼結したセラミックを図 8.6 に示す。図 8.5 と図 8.6 中の記号は対応している。

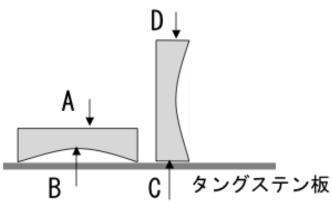


図 8.5　焼結時のサンプル配置

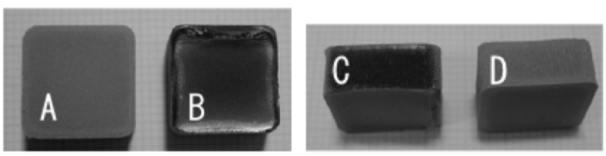


図 8.6　焼結時の配置による焼結体の違い

タングステン製のセッターに接していた部分（B、C）は黒みが強く光沢があったが、セッターに接していない部分（A、D）は光沢がなくポーラスな質感であった。A 面と B 面の組成の確認するため、蛍光 X 線装置でそれぞれの面を Al、Y、O 元素の含有量を測定した。結果を表 8.1 に示す。測定装置の精度の問題で、化学量論比通りの結果は得られないが、明らかに A 面は Al の含有量が少ないことが分かった。A 面、D 面の光沢がなくポーラスな質感は Al の昇華で組成比が変化し透光性が失われたためであると思われる。Al_2O_3 で起こる Al の昇華が YAG でも起こることが分かった。従来、単結晶 YAG は真空雰囲気で育成が行われることが少ないため、この結果は新しい知見であると思われる。

表 8.1　焼結体表面の蛍光 X 線装置による元素分析結果

		A	B（タングステンに接していた面）
組成比 [wt%]	O	25.5	34.9
	Al	0.0413	18.1
	Y	74.5	47.0

Al が昇華し透光性が失われた部分は表面より 1 mm 程度で、その部分を取り除くと A 面のような光沢のある面が現われた。A 面表面より 1 mm 削ったサンプルの両面を鏡面研磨した焼結体の分光光度計で測定した透過スペクトルを図 8.7 に黒色の線で示す。黒く着色はしているが透光性は認められた。特定の波長に吸収があるのではなく、広い波長領域にわたって透過率が長波長から短波長に向かってゆっくりと減少していた。このような透過率の減少は、不純物の混入などによる吸収とは異なり、物質の構造的な変化によるものと思われる。今回の焼結では、セッターに接していない面の表面からの Al の昇華と、黒色に着色するダークニングの二つの問題があることが明らかになった。

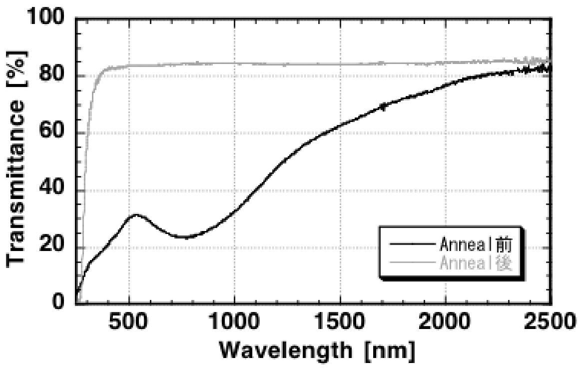


図 8.7　焼結で着色した無添加 YAG の透過スペクトルとアニールによる着色が消えた透過スペクトル

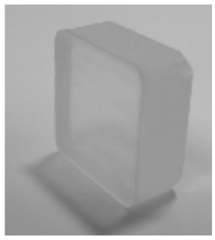


図 8.8　熱アニールによって着色が消えたセラミック

一般的に酸化物を高温度、高真空で焼結すると、還元反応が生じる。ダークニングは、その結果、生じた酸素欠陥であると思われる[2]。酸素欠陥は大気中で熱アニールすることで回復が期待できるため、ダークニングした焼結体を大気中で 1270 ℃で 4 時間アニールした。図 8.8 に示すように着色は消失した。透過スペクトル測定の結果、広い波長域にわたって存在した吸収も全て無くなっていた（図 8.7 の灰色線）。

一方、セッターに接していない面の表面からの Al の昇華は、厚みのあるセラミックの製作が容易でないことを考慮すると、Al の昇華による失透部分は得られるセラミックの厚みが更に薄くなるため、対処法を考案する必要性は高い。そのため、表面より Al の昇華の起こらない焼結条件を探した。焼結条件（焼結温度：1785 ℃、焼結時間：30 時間、昇温速度：100℃/時間）は固定して、焼結雰囲気を変えた。表 8.2 に条件を示す。#1 は高真空（4×10^{-4} Pa）、#2 と#3 はそれぞれ Ar ガスと N_2 ガスを用いて真空度を 1×10^{-3} Pa に調整し、 #5 と#6 はそれぞれ Ar ガスと N_2 ガスを用いて真空度を 8×10^{-3} Pa に調整した。#7 は Ar 雰囲気の大気圧で焼結した。大気圧と 8×10^{-3} Pa の間の低真空は炉の機能上、テストすることが出来なかった。また、#4 は、$LiNbO_3$ 結晶などの育成で行われている VTE（Vapor Transport Equilibration：蒸気輸送エピタキシャル）法を用いた[3-5]。アルミナ坩堝に入れた無添加 YAG 粉末（信越化学工業株式会社）にサンプルを埋めて焼結した。

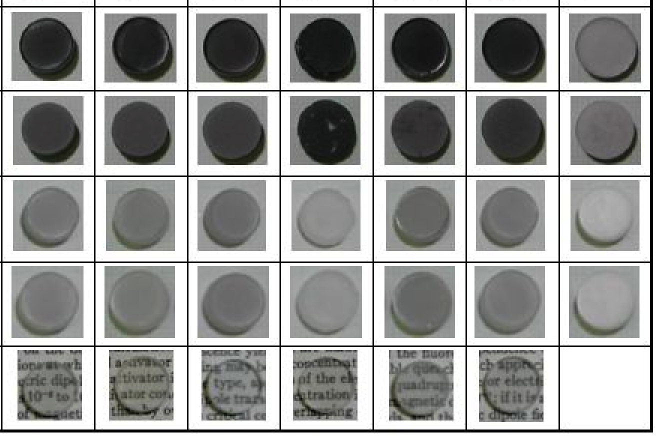
表 8.2　テストした焼結雰囲気

		真空度調整ガス			
		-	合成空気 VTE	Ar	N_2
真空度 [Pa]	4×10^{-4}	#1	-	-	-
	1×10^{-3}	-	#4	#2	#3
	8×10^{-3}	-	-	#5	#6
	大気圧	-	-	#7	-

焼結したセラミックの写真を表 8.3 に示す。#7 はダークニングの度合いは低かったが、全く透光性が得られなかった。#1 から#6 の条件では、ダークニングは回避できなかった。そして、表面より Al が昇華する現象も#4 を除いては、全てのサンプルにみられた。

表 8.4　雰囲気条件：#1 から#7 で焼結したセラミック

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
焼結後 W板に接していた面							
焼結後 W板に接していなかった面							
1100℃30時間アニール タングステンに接していた面							
1200℃30時間アニール タングステンに接していた面							
研磨後							



それぞれのサンプル（#7 は透光性が得られなかったので以降のテストに関し対象外とした。）の表裏の元素組成を蛍光 X 線分析によって測定した。結果を表 8.4 に示す。表記上、タングステン板に接していた面を「A」、その反対側を「B」と表した。何れのサンプルも A 面では極端な Al 量の減少はな

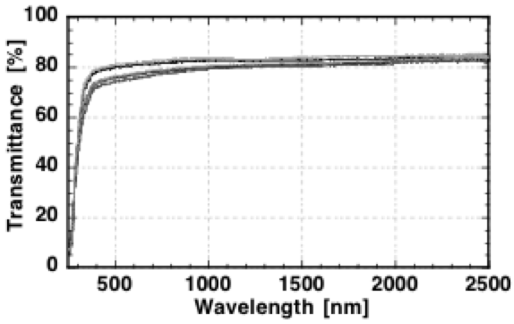
く、測定精度が数%であることを考慮すると、殆ど同じ値であると判断できる。また、B 面に関しては、#4 以外のものは、高真空で焼結した#1 と同程度に Al 量が極端に少なかった。#4 には A 面、B 面の差はなかった。

表 8.4　焼結雰囲気を変えた焼結体表面の蛍光 X 線装置による元素分析結果

		#1		#2		#3		#4		#6	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
組成比 [mol%]	O	35.8	24.1	35.3	24.2	36.0	24.5	34.2	33.8	35.6	24.7
	Al	18.5	0.0274	18.4	0.0213	19.0	0.0430	18.5	17.9	18.5	0.0413
	Y	45.7	52.7	46.2	75.8	45.1	75.4	47.3	48.3	45.9	74.5

次に、各サンプルに対する熱アニールの効果を比較した。まず、大気中で 1100 ℃で 30 時間アニールした。結果を表 8.4 に示す。いずれもダークニングの度合いが低くなった。#4 は、他に比べ効果が高かった。さらに、大気中で 1200 ℃で 30 時間アニールしたが、殆ど 1100 ℃で 30 時間のアニールから改善は見られなかった。図 8.7、図 8.8 で示したように大気中で 1270 ℃で 4 時間のアニールでは、ダークニングが解消されことより、ダークニングの熱アニールによる消失は時間より、温度が支配的で、1200 ℃から 1300 ℃の間に最適な温度が存在すると予測できる。

大気中で 1200 ℃で 30 時間アニールしたサンプルを研磨し、透過スペクトルの測定を行った。サンプルの厚さは全て同じ 2.4 mm に合わせた。結果を図 8.9 に示す。また、レーザー顕微鏡による粒界の観察結果を図 8.10 に示す。#4 は 1100 nm から 1400 nm にかけて弱い吸収があるが、高い透光性が得られた。粒界内に小さな黒い点がある粒界があることが 1100 nm から 1400 nm の吸収の原因であることが予測できるが、原因の特定はできていない。しかし、他の条件に比べ、ダークニングの軽減、Al 昇華の防止に効果的であることが分かった。



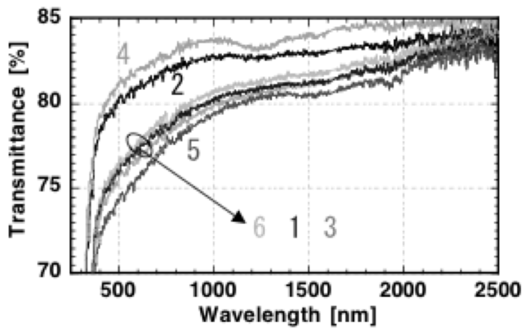


図 8.9　焼結雰囲気を変えた焼結体の透過スペクトル

他のサンプルの差を透過スペクトルと、粒界の様子から、以下のように考察した。#3 と#6 は、粒界の観察で黒い点が多数みられ N_2 ガスによる何らかの化合物が析出した可能性が考えられる。これらは透光性も低く、さらに高温度でのアニールによっても透過率の改善は望めないと思われる。一方、#2 の透過率が良いことと粒界観察で異質なものが観察されなかったことより、Ar ガスでは、N_2 ガスの場合に予測されるような化合物の生成はないと思われる。#5 では、真空度が低いため、#2 ほど高い透光性が得られなかったと思われる。

以上より、YAG セラミックの焼結には、VTE 法が有効であり、真空度は 10^{-3} Pa 以上、真空度調整用のガスは合成空気もしくは Ar ガスが良いことが分かった。

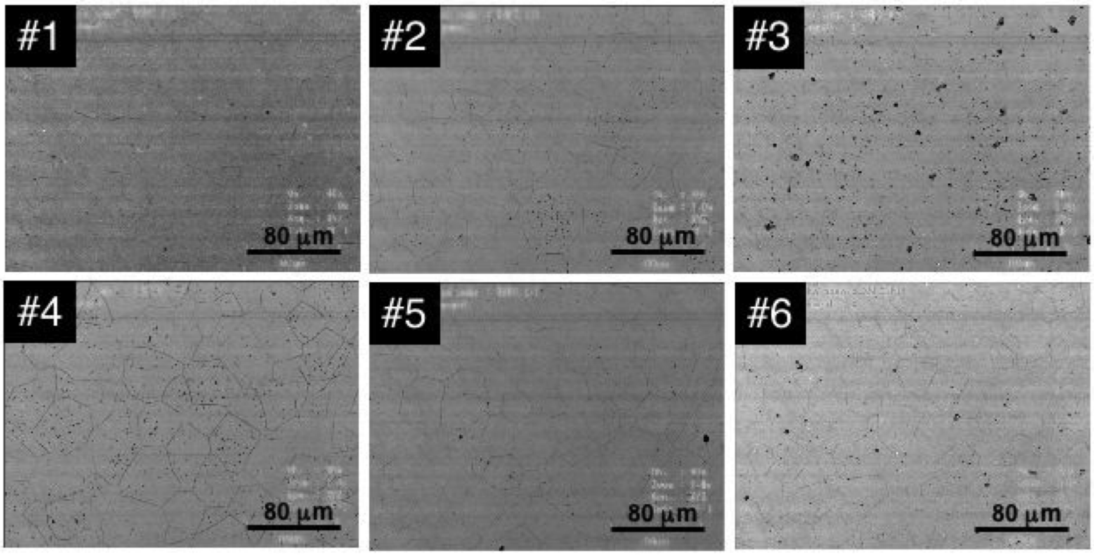


図 8.10　焼結雰囲気を変えた焼結体表面のグレイン観察

参考文献

[1] 日本化学会編：固体の関与する無機反応 東京大学出版会 (1975).

[2] 千川圭吾編著：バルク結晶成長技術 培風館 (1994).

[3] A. Gröne and S. Kapphan: Journal of Physics and Chemistry of Solids, **56** (1995) 687.

[4] Delong Zhang, Xiaojun Chen, Yufang Wang, Dengsong Zhu, Bo Wu, Guoxiang Lan: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63 (2002)345.

[5] Xinan Liang, Xu Xuewu, Chong Tow-Chong, Yuan Shaoning, Yu Fengliang, Tay Yong Soon: Journal of Crystal Growth, **260** (2004) 143.

付録9　Cr/Nd:YAG における Cr–Nd 間のエネルギー遷移の考察

Cr/Nd:YAG における Nd^{3+}イオンの発光においても当然 Cr^{3+}イオン自体の濃度消光の影響を受けるはずであるが、Cr:YAG の場合よりも蛍光強度のピークが高濃度側にシフトしていることである。ここでは Cr^{3+}イオンを介した Nd^{3+}イオンの準安定レベル $^4F_{3/2}$ の数密度の増加と、その Cr^{3+}イオン濃度依存性について考察する。

Nd^{3+}イオンと Cr^{3+}イオンの間は、電気双極子相互作用（electric dipole-dipole interaction）により、エネルギーの授受が行われ、Cr^{3+}が sensitizer として働き、Nd^{3+}が activator として働くモデルが提唱されている[1-3]。蛍光体と増感材の相互作用は異種元素間の直接結合（波動関数の重なり）によるものや非輻射的に結合するものと、輻射を媒介とした間接結合に分けられる。前者ではイオン間や周辺格子

との量子力学的相互作用が重要であり、分子動力学的なシミュレーション解析が有効である。後者ではそれぞれの準位間遷移を輻射と吸収の結合係数で表現することで、レート方程式表現で解析可能である。ここでは Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移確率を P_{da} と定義して、レート方程式によって Nd^{3+}イオン(^2E)と Cr^{3+}イオン($^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$)間のエネルギー遷移を解析する。

具体的な Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移モデルは図 9.1 に示されるような形で表される。物理量 N、R および A は各々分布数密度、励起速度係数および遷移確率を表す。また、それらの物理量の添え字 Cr と Nd は各々Cr^{3+}と Nd^{3+}を表し、数字 0ー3 は対象とする準位を表し、低エネルギーから 0, 1, 2, 3 としたものである。したがって、数密度 N_{C2} は Cr^{3+}($^4T_1$)、N_{C1} は Cr^{3+}(^2E)、N_{C0} は Cr^{3+}($^4A_2$)、N_{N3} は Nd^{3+}($^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$)、N_{N2} は Nd^{3+}($^4F_{3/2}$)、N_{N1} は Nd^{3+} ($^4I_{11/2}$)、N_{N0} は Nd^{3+}($^4I_{3/2}$)にそれぞれ相当する。ここで、外部光源による Nd^{3+}の基底状態からの励起はないものとして解析する（R_{N03}=0）。また、N_{N2} の変化に関しては、$^4F_{3/2}$ から ^4I に遷移する 4 種類の分岐 ($^4F_{3/2}$→$^4I_{15/2}$、$^4I_{13/2}$、$^4I_{11/2}$、$^4I_{9/2}$) の内で $^4F_{3/2}$→$^4I_{15/2}$、$^4I_{13/2}$ に相当する分は全体の 10%程度であるため、ここで述べる定性的な議論には影響が小さいので無視する。

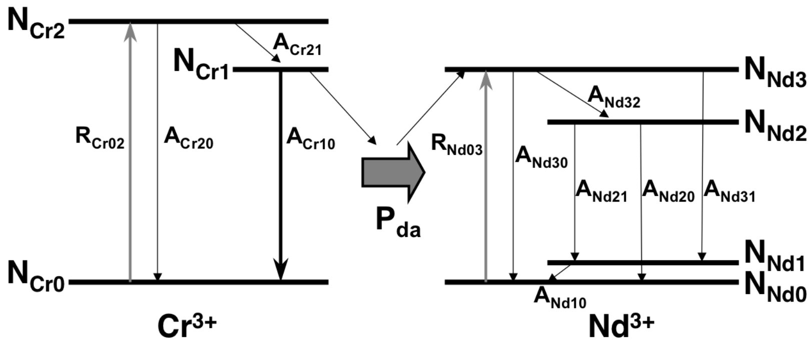


図 9　Cr^{3+}イオンから Nd^{3+}イオンへのエネルギー遷移モデル

以上のことから、Cr^{3+}と Nd^{3+}の着目する準位の数密度に関するレート方程式を立てる。まず Cr^{3+}の系においては、A_{C21}>>A_{C20} とすると、以下のように表すことができる。ここで、N_{CrT} は Cr^{3+}の総数を示す。

$$\frac{dN_{Cr2}}{dt} = R_{Cr02}N_{Cr0} - A_{Cr21}N_{Cr2} \tag{9.1}$$

$$\frac{dN_{Cr1}}{dt} = -(A_{Cr10} + P_{da})N_{Cr1} + A_{Cr21}N_{Cr2}$$
$$N_{CrT} = N_{Cr0} + N_{Cr1} + N_{Cr2} \tag{9.2}$$

次に Nd^{3+}の系においては、A_{N32}>>A_{N31}、A_{N32}>>A_{N30}（よって N_{N3}≈N_{N2}）、A_{N21}≈A_{N20} と近似すると、以下のように表すことができる。N_{NT} は Nd^{3+}の総数を示す。

$$
\begin{aligned}
&\frac{dN_{\mathrm{Nd3}}}{dt} = P_{\mathrm{da}}N_{\mathrm{Cr1}} - A_{\mathrm{Nd32}}N_{\mathrm{Nd3}} \\
&\frac{dN_{\mathrm{Nd2}}}{dt} = -(A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}})N_{\mathrm{Nd2}} + A_{\mathrm{Nd32}}N_{\mathrm{Nd3}} \\
&\frac{dN_{\mathrm{Nd1}}}{dt} = -A_{\mathrm{Nd10}}N_{\mathrm{Nd1}} + A_{\mathrm{Nd21}}N_{\mathrm{Nd2}} \\
&N_{\mathrm{NdT}} = N_{\mathrm{Nd0}} + N_{\mathrm{Nd1}} + N_{\mathrm{Nd2}} + N_{\mathrm{Nd3}}
\end{aligned}
\tag{9.3}
$$

さて、電気双極子相互作用によるエネルギー遷移確率 $P_{\mathrm{da}}(\mathrm{R})$は下記のように表される[1]。

$$
P_{\mathrm{da}}(R) = \frac{C^{(n)}}{R^n} \tag{9.4}
$$

ここでRはドナーとアクセプターの距離であり、$C^{(n)}$は microscopic interaction parameterと呼ばれ、ドナーとアクセプターの距離が1 cmの時の単位時間あたりの遷移確率である。nは、相互作用がdipole-dipole、dipole-quadrupole、quadrupole-quadrupoleの場合、それぞれ 6、8、10である。$Cr^{3+}(^2E)$から$Nd^{3+}(^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2})$へのエネルギー移乗の場合は、 $n = 6$である。

定常状態においては、

$$
\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Cr0}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Cr1}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Cr2}}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{9.5}
$$

$$
\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Nd0}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Nd1}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Nd2}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Nd3}}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{9.6}
$$

さてここで、最も知りたいのは N_{N2} の定常値であるから

$$
\begin{aligned}
N_{\mathrm{Nd2}} &= \frac{A_{\mathrm{Nd.2}}}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}}N_{\mathrm{Nd3}} = \frac{P_{\mathrm{da}}}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}}N_{\mathrm{Cr1}} \\
&= \frac{P_{\mathrm{da}}}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}}\frac{R_{\mathrm{Cr02}}}{A_{\mathrm{Cr10}} + P_{\mathrm{da}}}N_{\mathrm{Cr0}}
\end{aligned}
\tag{9.7}
$$

蛍光分光程度の弱励起においては R_{Cr02} は非常に小さいので、$\mathrm{N_{C0}} \approx \mathrm{N_{CrT}}$ と考えられ、 式(9.7)は以下のように書き直すことができる。

$$
N_{\mathrm{Nd2}} = \frac{P_{\mathrm{da}}}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}}\frac{R_{\mathrm{Cr02}}}{A_{\mathrm{Cr10}} + P_{\mathrm{da}}}N_{\mathrm{CrT}} \tag{9.10}
$$

ここで、Cr-Cr 間の濃度消光に関する量子効率を考えると、A_{Cr10} は A^*_{Cr10} となり、次式で示される。

$$A^*_{C10} = A_{C10}/\eta = A_{C10}/(\frac{1}{1+(C_{Cr}/C_{Cr0})^2}) = A_{C10}(1+(C_{Cr}/C_{Cr0})^2) \tag{9.11}$$

上式で、C_{Cr} および C_{Cr0} は各々Cr^{3+}イオン濃度、Cr^{3+}イオンの濃度消光が起こる濃度である。したがって、(4.10)式は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} N_{N2} &= \frac{1}{A_{\mathrm{Nd21}}+A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{R_{\mathrm{Cr02}}}{1+A^*_{\mathrm{Cr10}}/P_{\mathrm{da}}} N_{\mathrm{CrT}} \\ &= \frac{1}{A_{\mathrm{Nd21}}+A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}}+A_{\mathrm{Cr10}}} \frac{R_{\mathrm{Cr02}}N_{\mathrm{CrT}}}{1+\frac{A_{\mathrm{Cr10}}}{P_{\mathrm{da}}+A_{\mathrm{Cr10}}}(C_{\mathrm{Cr}}/C_{\mathrm{Cr0}})^2} \\ &= \frac{1}{A_{\mathrm{Nd21}}+A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}}+A_{\mathrm{Cr10}}} \frac{R_{\mathrm{Cr02}}N_{\mathrm{CrT}}}{1+\frac{1}{\beta^2}(C_{\mathrm{Cr}}/C_{\mathrm{Cr0}})^2} \\ &= \frac{1}{A_{\mathrm{Nd21}}+A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}}+A_{\mathrm{Cr10}}} \frac{R_{\mathrm{Cr02}}N_{\mathrm{CrT}}}{1+(C_{\mathrm{Cr}}/C_{\mathrm{Cr0}}\beta)^2} \end{aligned} \tag{9.12}$$

ここで、β は N_{Cr1} 準位からの遷移確率の総量 $A_{\mathrm{Cr10}}+P_{\mathrm{da}}$ に対する A_{Cr10} の比を用いて、次式で与えられる。

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{A_{\mathrm{Cr10}}}{P_{\mathrm{da}}+A_{\mathrm{Cr10}}} < 1 \tag{9.13}$$

本実験では、エネルギー遷移に関与する励起イオン数は非常に少なく（$N_{\mathrm{Cr1}} \ll N_{\mathrm{Cr0}}$）、$N_{\mathrm{Cr1}}$はおよそ 10^{14} /cm^{3}程度と考えられる。 Nd^{3+}イオンの数密度は 1.40×10^{20} /cm^{3}と考えられるので、非常に数少ない励起 Cr^{3+}イオンが多数の Nd^{3+}イオンに関与しているとことになり、P_{da}は、 Nd–Ndイオン間距離で制限されていると仮定できる。そのため、 P_{da}はCr^{3+}イオン濃度には依存せず一定値として扱うことができる。

次に、励起率 R_{Cr02} と Cr^{3+}イオン濃度の関係を考える。測定に用いたサンプルは粉体を薄くシート状に固めたものであり、その厚さは十分薄いので吸収パワーは厚さ方向に一定であると仮定すると、R_{Cr02} は Cr^{3+}イオン濃度に比例するので以下のように表すことができる。

$$R_{C02} = kC_{Cr} \qquad (k\ \text{は比例係数}) \tag{9.14}$$

となり、N_{N2} は次式に様になる。

$$N_{\mathrm{Nd2}} = \frac{1}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}} + A_{\mathrm{Cr10}}} \frac{kC_{\mathrm{Cr}}N_{\mathrm{CrT}}}{1 + (C_{\mathrm{Cr}}/C_{\mathrm{Cr0}}\beta)^2}$$
$$= \frac{k' C_{\mathrm{Cr}}N_{\mathrm{CrT}}}{1 + (C_{\mathrm{Cr}}/C_{\mathrm{Cr0}}\beta)^2} \qquad (9.15)$$

ここで、

$$k' = \frac{k}{A_{\mathrm{Nd21}} + A_{\mathrm{Nd20}}} \frac{P_{\mathrm{da}}}{P_{\mathrm{da}} + A_{\mathrm{Cr10}}} \qquad (9.16)$$

である。

以上のように、Cr^{3+}イオンの添加により Nd^{3+}イオンの増感作用が起こるが、$C_{Cr0}/C_{Cr0}\beta<1$ より Cr^{3+}イオンの濃度消光の制限値である濃度よりも高い濃度でもこの増感効果が聞くことが解る。

参考文献

[1] P. Hong and X. X. Zhang, C. W. Struck, and B. Di Bartolo, J. Appl. Phys. **78 [7]** (1995) 4659.

[2] D. L. Dexter and J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**[**6**] (1954) 1063.

[3] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., **21**[**5**] (1953) 836.

付録１０　低温溶液法による結晶育成技術

１．　温度降下法 [1, 2]

この方法では、原料を追加することができないため、育成の準備段階で、最終的に必要とされる結晶を十分成長させるだけの原料を含む溶液を準備する必要がある。温度降下法には静置法、反転回転法、溶液撹拌法、育成槽動揺法がある。

静置法では、飽和溶液中に種子結晶を糸などで吊り下げたり、溶液中に置いた状態で温度を降下させる最も単純な方法である。

反転回転法は、結晶を回転往復させることによって、溶液の撹拌を行う。結晶を回転軸に対し同軸上にとりつける方法と図 10. 1 に示すように撹拌系の種子ホルダーに取り付け回転させるホールデン法がある[3]。ホールデン法は、数 cm 以上の結晶を育成するのに昔から用いられている方法で、水槽（外槽）は投げ込みヒーターなどで加熱し、水槽の温度が均一になるようにプロペラや撹拌機などを用いる。外槽の水温は、プログラマブル温度コントローラなどで制御する。

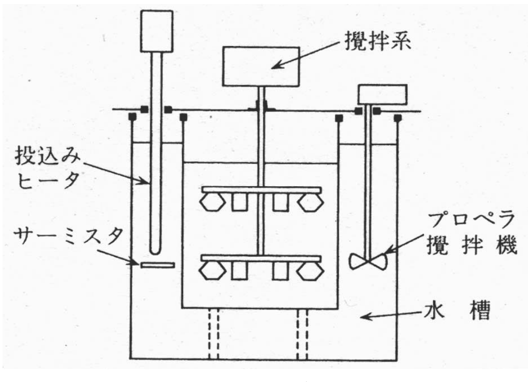


図 10. 1　Holden の育成装置 [2]

溶液撹拌法は、育成槽の底部に種子結晶を固

定し、種子結晶の上部より母液を吹き付ける方法である。吹き付ける方法として、プロペラで流れを作り出す方法と、ポンプなどを用いてジェット流を作り出す方法がある。

育成槽動揺法は、母液を均一化するため、育成槽をシーソ様の台に乗せ、上下に揺動しながら結晶を育成する。

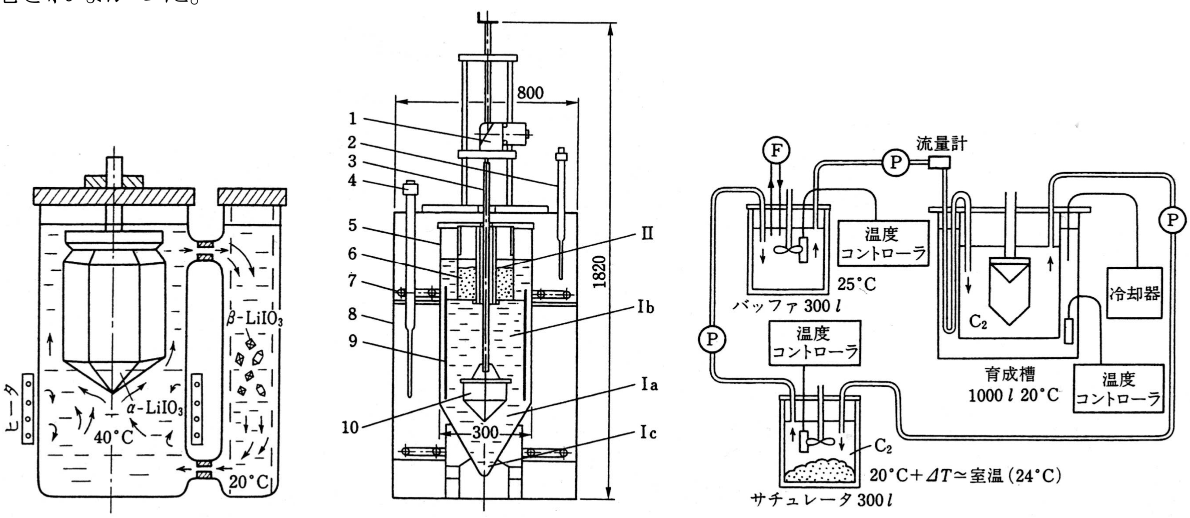
２． 恒温循環法

溶質を輸送させる機構によって、温度勾配法、濃度対流法、高温循環法に細分される。

温度勾配法は、一つの育成槽において、下部が高温になるように温度勾配をつけ原料結晶を置く。上部に種子結晶を吊るす。下部で次第に溶解した原料結晶は、自然対流によって上昇する溶質分子によって上部に取り付けられた種子結晶に達し、種子結晶上で析出する。NaCl のように温度による溶解度の差が少ない材料や $LiIO_3$ のような温度負の温度係数を持つ結晶は、図 10.2(a)に示すような二つの槽を用いる方法で育成が行われている [4]。結晶育成槽の中央部にはヒーターがあり、ここで液温を高温に保たれている。右側の付属槽は、低温に保たれており原料結晶がはいっている。自然対流によって溶液は循環し、育成槽内に養分が運び込まれる。

濃度勾配法は、図 10.2(b)に示すような縦に長い一つの育成槽を用い、育成槽の中間に多孔質の隔壁を設け、下部に種子結晶(10)、上部に原料結晶(6)を置いて加熱する[5]。上部で作られた高濃度の溶液は重力で下部に移動し、種子結晶上に析出する。結晶の成長に伴い結晶を上方向に移動させれば、長尺の結晶成長が可能である。

高温循環法は、育成槽、飽和槽（サチュレータ）、加熱槽（バッファ）の三槽からなり三槽法とも呼ばれる[6, 7]。装置の概念図を図 10.2(c)に示す。原材料を入れた槽（サチュレータ）で飽和溶液を作り、これをやや高温に保った槽（バッファ）に送る。ここで材料を完全に溶解した後、低温に保った結晶育成槽に送り込み、結晶育成を行う。結晶育成槽の溶液は飽和槽（サチュレータ）に戻り循環する。図は KDP 結晶育成の三槽法の構成図であるが、実際には各槽をつなぐチューブ内で結晶が析出し実用化されなかった。



(a) (b) (c)

図 10.2 恒温循環法の育成装置
(a) 温度勾配法：二槽式温度勾配法育成槽 [4]
(b) 濃度対流法：一槽式温度勾配法育成槽 [5]
(c) 高温循環法：三槽法育成装置図 [7]

３．　恒温溶液濃縮法

恒温溶液濃縮法には、蒸発法、電気分解法、電気透析法などがある。温度一定の成長条件で結晶が得られるため、結晶に歪みを含まないことが特長である。

蒸発法は、溶液から溶媒を蒸発させて、溶液を濃縮する。溶解度の温度係数が負の場合や、正でも係数が小さな溶質の結晶育成に適用される。

電気分解法は、育成槽の底部に陽極、母液の上部に陰極を配置し、電気分解によって溶媒である水を水素ガスと酸素ガスにし除去する方法である[8]。溶液の濃度を厳密に制御できることがこの方法の特長である。

電気透析法は、図 10.3 に示すような陰イオン交換膜（α 膜）と陽イオン交換膜（β 膜）で仕切られた A, B, C, D, E の５室からなる育成槽を用いる[9, 10]。図は KDP 結晶による電気透析法を示しており、B 槽、D 槽に原料である KDP を入れ、A 槽に陽極、E 槽に陰極を挿入し、直電流を印加する。α 膜からは陰イオン $H_2PO_4^-$、β 膜からは陽イオン K^+ が結晶育成槽である C 槽に入り、種子結晶が成長する。実際には、$H_2PO_4^-$ と K^+ の輸率が異なるため、育成中に各槽の pH 値が変化し溶解度をさせるため、制御が難しく実用化には向かないと結論づけられた。

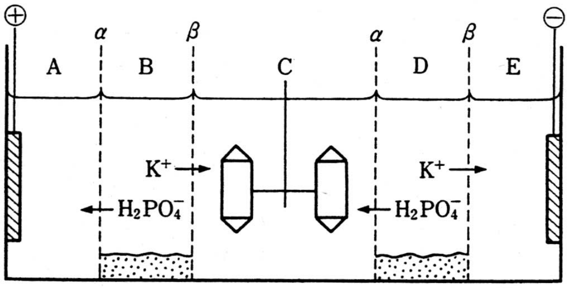


図 10.3　電気透析法育成装置図 [10]

参考文献

[1] 日本結晶成長学会編：結晶成長ハンドブック, 共立出版 (1995).

[2] 干川圭吾：バルク結晶成長技術, 培風館（1994）

[3] A. N. Holden: Disc. Farad. Soc., **5** (1949) 312.

[4] K. I. Avdienko, B. I. Kidyarov and D. V. Sheloput: J. Crystal Growth, **42** (1977) 228.

[5] I. A. Batyreva, V. I. Bespalov, V. I. Bredikhin, G. L. Galushkina, V. P. Ershov, V. I. Katsman, S. P. Kuznetsov, L. A. Lavrov, M. A. Novikov and N. R. Shvetsova: J. Crystal Growth, **52** (1981) 832.

[6] A. C. Walker and G. T. Cohman: AIEE Trans. **67** (1948) 67.

[7] T. Sasaki and A. Yokotani: J. Crystal Growth, **99** (1990) 820.

[8] L. M. Rouse and E. D. White: J. Crystal Growth, **34** (1976) 173.

[9] 霜村攻　他：電子通信学会・光・量子エレクトロニクス研究会資料 **OQD 82-42** (1982) 1.

[10] A. Yokotani, H. Koide, T. Sasaki, T. Yamanaka, and C. Yamanaka: J. Crystal Growth, **67** (1984) 627.

付録１１　自動育成に必要なパラメーターの収集

１．　LATGS 結晶

基礎データである溶解度曲線と溶液温度、濃度と導電率の関係を調べた。溶解度曲線を図 11.1 に、得られた溶解度パラメーターを表 11.1 に示す。物質略称前のパーセントはアラニンの置換率を示している。また、濃度と導電率の関係より得られたフィッティングパラメーターf_1，f_2 の温度依存性のグラフを図 11.2 に、フィッティングパラメーターp_1，p_2，q_1，q_2 を表 11.2 に示す。

表 11.1　LATGS 系結晶の溶解度パラメーター

	溶解係数 C_0	活性化エネルギー E_S
	[g/100g H_2O]	[kJ/mol]
10%dLATGS	15.5 × 10^3	15.9
10%LATGS	19.1 × 10^3	16.5
20%dLATGS	16.8 × 10^3	15.7

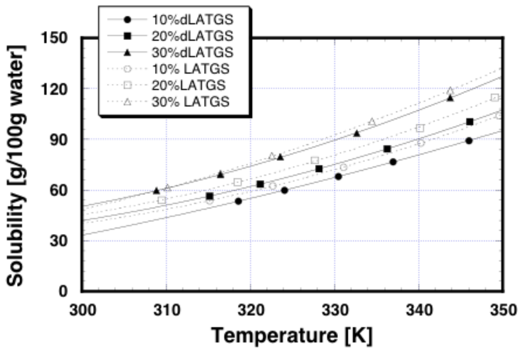


図 11.1　LATGS 系結晶の溶解度曲線

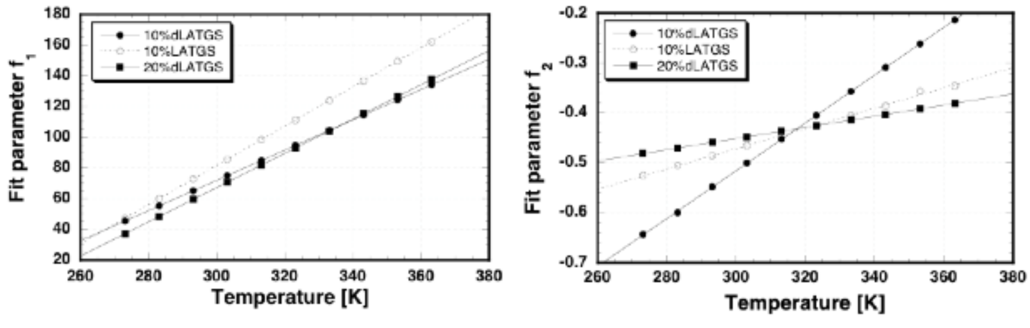


図 11.2　LATGS 系結晶のフィッティングパラメーター f_1、f_2 の温度依存性

表 11.2　LATGS 系結晶のフィッティングパラメーター p_1　p_2　q_1　q_2

	p_1	p_2	q_1	q_2
10%dLATGS	0.985	0.00478	-223.7	-1.953
10%LATGS	1.278	0.00203	-301.9	-1.081
20%dLATGS	1.115	0.00112	-267.4	-0.788

２． KAP 結晶

基礎データである溶解度曲線と溶液温度、濃度と導電率の関係を調べた。溶解度曲線を図 11.3 に、得られた溶解度パラメータを表 11.3 に示す。物質略称前のパーセントはアラニンの置換率を示している。また、濃度と導電率の関係より得られたフィッティングパラメータ f_1、 f_2の温度依存性のグラフを図 11.4 に、フィッティングパラメータ p_1、 p_2 、q_1、 q_2を表 11.4 に示す。

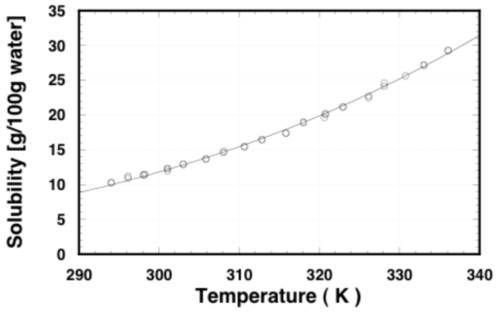


図 11.3 KAP 結晶の溶解度曲線

表 11.3 KAP 結晶の溶解度パラメーター

	溶解係数 C_0	活性化エネルギー E_S
	[g/100g H_2O]	[kJ/mol]
KAP	49.1×10^3	20.4

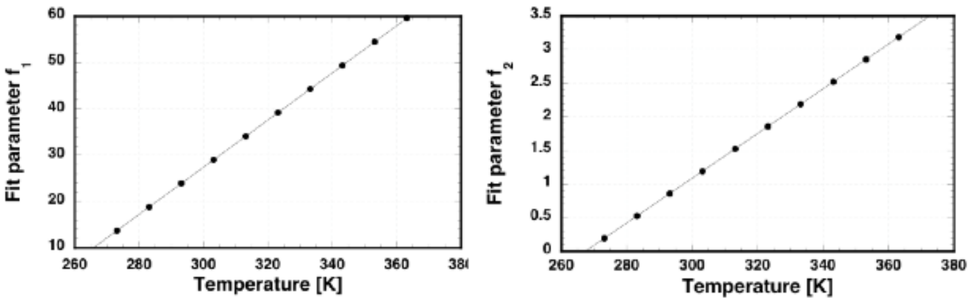


図 11.4 KAP 結晶のフィッティングパラメーター f_1、 f_2の温度依存性

表 11.4 KAP 結晶のフィッティングパラメーター p_1 p_2 q_1 q_2

	p_1	p_2	q_1	q_2
KAP	0.509	0.00333	-125.4	-8.890

付録12 赤外分光法による重水化率の測定

重水素化率の測定方法には、いろいろな報告例がある[1-6]。本研究では、OH 基の赤外吸収を測定する方法を用いた。図 12 に 99.9 %重水（ISOTEC 社）3 mℓに純水(2~6)と KDP(7~11)を加えた場合の 1.1 μm から 1.8 μm までの吸収スペクトル変化を示す。赤外分光装置は JIR-WINSPEC30（日本電子データム株式会社）を用いた。重水に純水や KDP を加えたことで、吸収が増加している。また増加量は、加えた量に比例して増加した。増加量は加えた純水や KDP 中に含まれる H の量を示している。

精密に秤量した KDP、KD*P 結晶を重水に溶解し、その溶液の吸収を変化量の大きかった波長 1.67 μm で測定した。

	添加量		備考
1	0		
2	H_2O [μℓ]	40	
3		80	
4		120	
5		160	スケール：0〜1.0
6		200	スケール：0〜1.0
7	KDP [g]	0.1097	
8		0.1996	
9		0.3983	
10		0.6021	
11		0.7985	

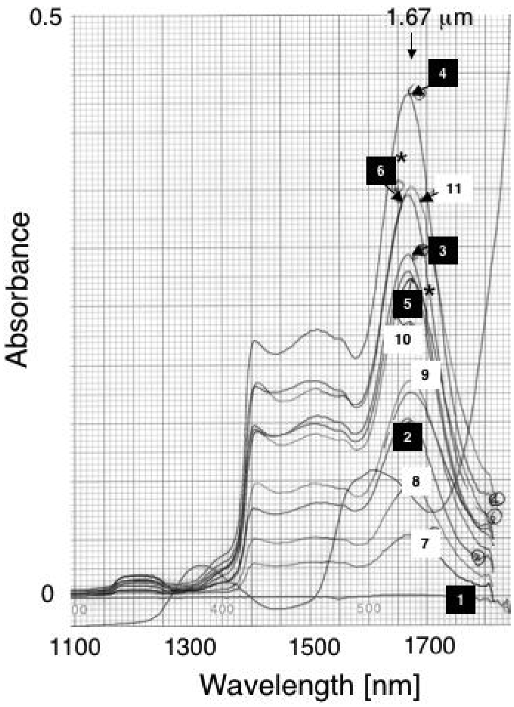


図 12　重水に純水、KDP 結晶を溶解したときの近赤外スペクトルの変化

参考文献

[1] S. Akahoshi, T. Fukami, Y. Matsumoto and K. Hukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **23,** No.7 (1984) 943.

[2] G. M. Loacono: Ferroelectrics, **5** (1973) 101.

[3] G. M. Loacono, J. F. Balascio and W. Osborne: Appl. Phys. Lett. , **24,** No.10 (1974) 455.

[4] M. Havrankova and B. Brezina: Kristall und Technik, **9,** No.1 (1974) 87.

[5] G. You-jia and X. Guo-ying: Chinese Journal of Chromatography, **4,** No.3 (1986) 155.

[6] L. A. Dmitrenko and V. V. Korolikhin: Kristallografiya, **20,** No.2 (1975) 4.

付録13　pKD*P 結晶溶解度のデータベース

様々な重水素化率の pKD*P 結晶の育成に対応できるように、重水素化率が 13 ％、99.8 ％の正方晶の溶解度と KDP の溶解度より、pKD*P 結晶の溶解度のデータベース化が可能であるかどうかを検討した。６章に示した図 6.10 に示す溶解度曲線より 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃の溶解度を読み取り、重水素化率に対してプロットした。図 13.1 に示すようにプロットした点を温度で結ぶと、式(6.8)ー(6.12)に示す線形回帰式で非常に良いフィッティングができる。ここで、x、y は各々重水素化率、溶解度であり、R はフィッティング相関係数である。このようにして、重水素化率が 60 %、70 %、80 %にたいして、各温度の回帰線上の溶解度の値を読み取って温度に対してプロットすると図 13.2 が得ら

れる。

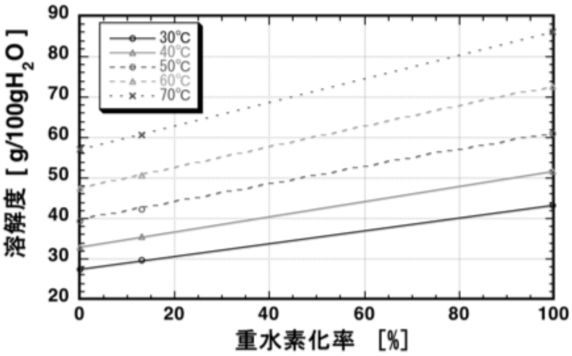
30 ℃：$y = 27.457 + 0.15984x$　R= 0.99997　(13.1)

40 ℃：$y = 32.938 + 0.18605x$　R= 0.99999　(13.2)

50 ℃：$y = 39.542 + 0.21607x$　R= 0.99999　(13.3)

60 ℃：$y = 47.521 + 0.25032x$　R= 1　(13.4)

70 ℃：$y = 57.068 + 0.28985x$　R= 1　(13.5)



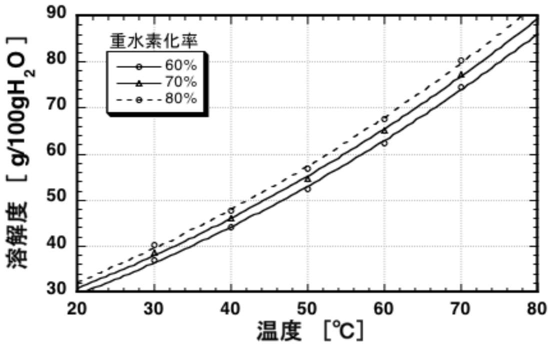


図 13.1　重水素化率による溶解度の変化　　図 13.2　重水素化率 60 %、70 %、80 %の溶解度曲線

プロットしたデータから溶解度を温度の関数として表すと次のようになる。ここで、x、y は各々重水素化率、溶解度であり、R はフィッティング相関係数である。

60 %:　$y = 1.6012\times10^4\exp\left(-1844.4/\left(273+x\right)\right)$　R=0.9935　(13.6)

70 %:　$y = 1.6027\times10^4\exp\left(-1831.6/\left(273+x\right)\right)$　R=0.99938　(13.7)

80 %:　$y = 1.6248\times10^4\exp\left(-1823.7/\left(273+x\right)\right)$　R=0.99934　(13.8)

以上のデータ解析より、広範囲の重水素化率 pKD*P の溶解度を求めることが可能である。