

ノート

成分蒸発を伴う FZ 育成における Nd:YVO₄ 単結晶の形状制御

田中 功*, Dal Hoy Kwon, 長尾雅則, 綿打敏司

山梨大学大学院医学工学総合研究部附属クリスタル科学研究センター
400-8511 山梨県甲府市宮前町 7-32Shape Control of Nd:YVO₄ Single Crystals by FZ Growth with Component Vaporization

Isao TANAKA*, Dal Hoy KWON, Masanori NAGAO, Satoshi WATAUCHI

Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, 7-32 Miyame, Kofu, Yamanashi 400-8511

Received October 13, 2009; E-mail: itanaka@yamanashi.ac.jp

Nd-doped YVO₄ (Nd:YVO₄) single crystals were grown along the *a*-axis by the anisotropic heating floating zone (AHFZ) method. The aspect ratio (*c/a*-axis diameter, D_c/D_a) of the grown crystals had a positive and sensitive relationship to the lamp power ratio (lamp power parallel to the *c*-axis / lamp power parallel to the *a*-axis, P_c/P_a). Evaporation of vanadium oxide from the melt has an effect on the growth speed along the radius direction for AHFZ growth of Nd:YVO₄. A high evaporation of vanadium oxide from the molten zone enhanced a constitutional supercooling in the melt. As the results, the growth speed increased with increasing temperature.

Key Words: YVO₄, Anisotropic Heating Floating Zone Method, AHFZ, Anisotropic Growth Rate, Vaporization

1. はじめに

引き上げ法やフローティングゾーン (FZ) 法などの融液からの結晶成長において、育成結晶の側面に晶癖が現れることがある。晶癖が大きく発達すると、育成結晶の断面形状が楕円形になり大口径の単結晶の育成が困難になる。特に、FZ 法においては、育成結晶の上端で熔融帯を形成させたいうえで結晶を回転させるために、育成結晶に強い晶癖が現れると、熔融帯が不安定になりやすく、融液が晶癖面にたれるということがしばしば起こる。晶癖は、その晶癖に垂直な結晶方位の成長速度が他の結晶方位の成長速度に比べて小さいことにより結晶面が発達して生じる。このような晶癖を抑制する方法として、我々は、非等方加熱 FZ (Anisotropic Heating Floating Zone; AHFZ) 法を考案して、超伝導関連物質の CuGeO₃ や Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ の単結晶育成において晶癖を抑制することに成功している [1]。AHFZ 法では、Fig.1 に示すように、対角に位置する 2 つのハロゲンランプ (以降、ランプ対と称する) の電力をもう 1 つのランプ対の電力とは独立して制御できる四楕円型赤外線集光加熱炉を用いる。そして、その原理は、たとえば [010] に育成したときに [100] に対して垂直に強い晶癖が現れる場合、[100] からの加熱温度を [001] に比べて低くすることによって [100] の成長速度が相対的に増加するので結晶形状が円柱状に近づくということである。

本研究で取り扱う Nd:YVO₄ 単結晶は、LD 励起固体レーザー発振材料として優れた特性を有しており、レーザー顕微鏡などのグリーンレーザーに应用されている [2-5]。YVO₄ は、正方晶系 ($a = 7.1192 \text{ \AA}$, $c = 6.2898 \text{ \AA}$) であり、その単結晶の育成において、 $\langle 100 \rangle$ に育成すると $\langle 001 \rangle$ に平行な強い晶癖が現れて扁平状になり、大型化が困難になっている。本報では、AHFZ 法により Nd:YVO₄ 単結晶の育成を行ったとこ

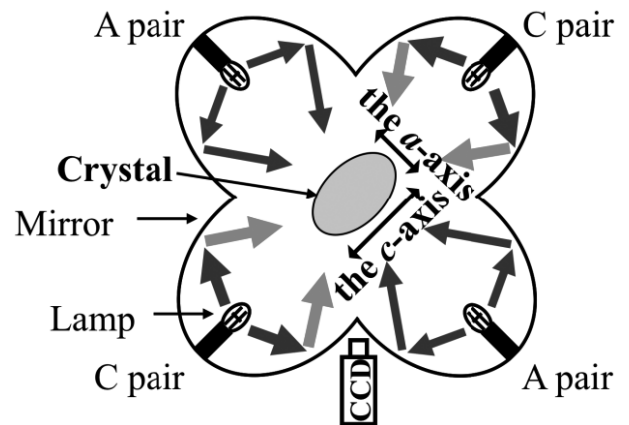


Fig.1 Schematic illustration of anisotropic heating floating zone apparatus from above.

ろ、結晶育成中の V₂O₅ 蒸発が結晶形状に大きく関わることがわかったので、その結果について報告する。

2. 実験

出発原料には、Y₂O₃, V₂O₅, Nd₂O₃ (いずれも純度 4 N) を用いて、それらの試薬を YVO₄ 化学量論組成より 2 または 4 mol% V₂O₅ 過剰で、Y サイトを 3 at% Nd 置換した組成に秤量した。混合原料を空气中 600 °C で 15 時間焼成し、粉碎・混合後に空气中 800 °C で 5 時間焼成した。焼成原料をラバープレス法により丸棒状に成形した後、空气中 1500 °C で 6 時間焼結したものを原料棒として用いた。単結晶育成には、対角方向の 2 組のランプ対の電力を独立して調節できる四

楕円型赤外線集光加熱炉((株)クリスタルシステム FZ-T-10000-H-III-VPS-YT)を用い、ランプ電力比 P_C/P_A (P_A と P_C はそれぞれ結晶の [100] と [001] に沿った位置にあるランプの電力) を 0.7~1.5 の範囲で変化させて酸素中で育成方向 [010] に育成速度 $15 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ で育成した。なお、結晶育成中、原料棒は 30 rpm で回転させたが、種結晶は回転させずに固定した。

3. 結果および考察

ランプ電力比 P_C/P_A を変化させて Nd:YVO₄ 単結晶を育成した。その結果、Fig.2 に示すように、ランプ電力比 P_C/P_A によって結晶形状が変化し、ランプ電力比 P_C/P_A が小さくなるにつれて結晶断面が円形に近づくことが確認できた。また、ランプ電力比 P_C/P_A と育成結晶の断面のアスペクト比 D_C/D_A (D_A と D_C はそれぞれ [100] と [001] の結晶径) の関係を、CuGeO₃ (斜方晶系; $a = 8.47 \text{ \AA}$, $b = 2.941 \text{ \AA}$, $c = 4.81 \text{ \AA}$) と Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ (斜方晶系; $a = 13.39 \text{ \AA}$, $b = 27.65 \text{ \AA}$, $c = 11.46 \text{ \AA}$) の結果と併せて Fig.3 に示す。ランプ電力比 P_C/P_A を大きくするとアスペクト比 D_C/D_A が増加する傾向が見られ、正の相関関係があることがわかった。この結果は、当初の予想に反した結果である。さらに、Fig.3 中のランプ電力比 P_C/P_A の変化量や近似線の傾きから、Nd:YVO₄ では、アスペクト比 D_C/D_A がランプ電力比 P_C/P_A に対して敏感に変化することが明らかになった。

次に、原料中の V₂O₅ 濃度を変化させて AHFZ 法により Nd:YVO₄ の結晶成長を行い、ランプ電力比 P_C/P_A とアスペクト比 D_C/D_A の関係を調べた。その結果、2 mol% V₂O₅ 過剰な原料棒と 4 mol% V₂O₅ 過剰な原料棒の場合において Fig.4 に

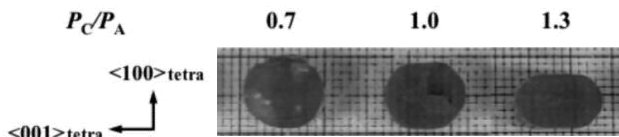


Fig.2 Cross sections of Nd:YVO₄ crystals grown at various lamp power ratios (P_C/P_A).

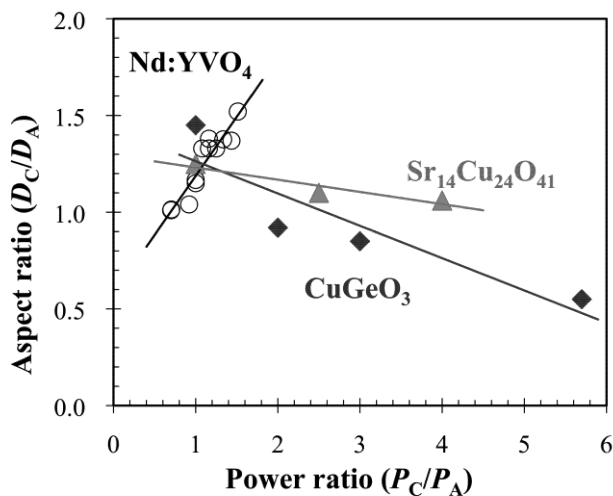


Fig.3 Comparison of aspect ratio for Nd:YVO₄, CuGeO₃ and Sr₁₄Cu₂₄O₄₁[1,6]. The composition of Nd:YVO₄ feeds was 4 mol% V₂O₅ greater than the stoichiometric composition.

示す関係が得られた。いずれの濃度の場合も正の相関関係があったが、4 mol% V₂O₅ 過剰原料の方がアスペクト比 D_C/D_A が小さくなる傾向が見られた。このことは、原料中の V₂O₅ 濃度が高いほど Nd:YVO₄ 単結晶の扁平度が小さくなることを示唆している。Fig.5 には、結晶育成後の石英管の様子を示す。石英管内で赤外線集光部以外の上下側が黄色に曇っており、これは結晶育成中に熔融帯から蒸発した V₂O₅ が石英管内面に付着したものである。4 mol% V₂O₅ 過剰原料の方が V₂O₅ の蒸発が激しくなる傾向があった。

等方加熱条件 $P_C/P_A=1.0$ ($P_A = P_C \approx 2.0 \text{ kW}$) に比べて、非等方加熱条件におけるランプ電力は、ランプ電力比 $P_C/P_A = 0.70$ では $P_A \approx 2.4 \text{ kW}$ と $P_C \approx 1.7 \text{ kW}$, ランプ電力比 $P_C/P_A = 1.35$ では $P_A \approx 1.7 \text{ kW}$ と $P_C \approx 2.3 \text{ kW}$ であり、熔融帯の高温側の加熱温度は融点より 100 °C 以上も高いことが推測される。さらに、YVO₄ の融点は、1825 °C であり、CuGeO₃ (融点

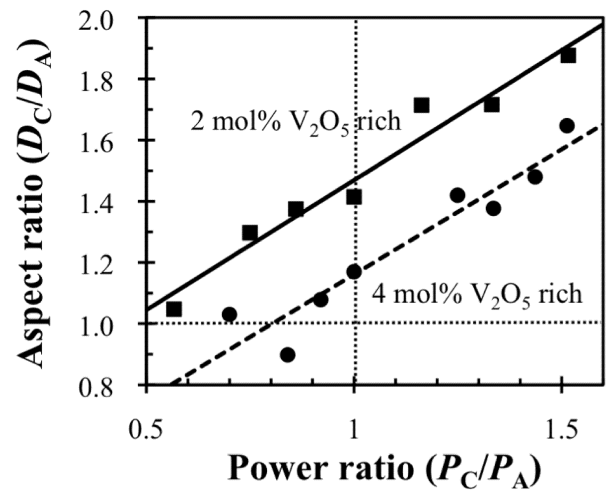


Fig.4 Aspect ratio of Nd:YVO₄ crystals grown using 2 and 4 mol% V₂O₅-rich feeds.

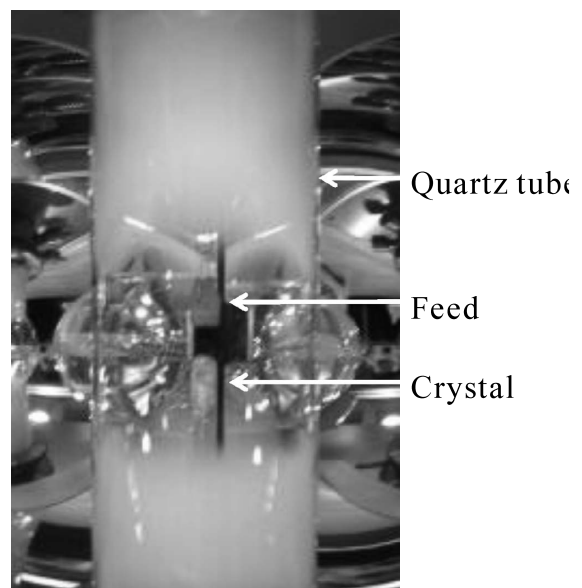


Fig.5 Quartz tube after growth of Nd:YVO₄ single crystals using 2 mol% V₂O₅-rich feed.

1173 °C)や $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (包晶温度 975 °C) に比べてはるかに高いことから, Nd:YVO₄ 単結晶の AHFZ 育成においては V₂O₅ 成分の蒸発が結晶形状に影響を及ぼしていると考えられ, その成長機構としては溶液成長で考える必要がある。一般に蒸発法による溶液成長では, 溶液温度が高いほど蒸発成分の蒸発量が増加することにより過飽和度が増大し, それに伴って成長速度も増加する。すなわち, Nd:YVO₄ 単結晶の AHFZ 育成では, ランプ電力 P_A が高いほど熔融帯からの V₂O₅ 成分の蒸発が激しく組成的過冷却が起こりやすくなるために [100] の成長速度が増加して [100] の結晶径 D_A も増大したと考えられる。その結果, 非等方加熱による V₂O₅ 蒸発量の違いから, ランプ電力比 P_C/P_A とアスペクト比 D_C/D_A に正の相関関係があったと考えられる。また, ランプの集光特性により結晶径が小さいほど集光度が高く温度も上昇するために, V₂O₅ 成分の蒸発が激しくなり成長速度が増大する。そのため, ランプ電力比 $P_C/P_A = 1.0$ において, 原料中の V₂O₅ 濃度が高いほど V₂O₅ 成分の蒸発量が成長速度に敏感に影響を与え, アスペクト比 D_C/D_A が小さくなったと考えられる。

4. まとめ

AHFZ 法により Nd:YVO₄ 単結晶を育成し, 次の知見を得た。

- (1) Nd:YVO₄ 育成結晶のアスペクト比 D_C/D_A は, ランプ電力比 P_C/P_A と正の相関関係にあり, CuGeO₃ や $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ とは逆の相関関係であった。
- (2) Nd:YVO₄ 育成結晶のアスペクト比 D_C/D_A は, CuGeO₃ や $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に比べてランプ電力比 P_C/P_A に対して敏感に変化した。
- (3) 原料中の V₂O₅ 濃度を増加させると, アスペクト比 D_C/D_A が相対的に小さくなる傾向があった。
- (4) Nd:YVO₄ の AHFZ 育成では, 熔融帯からの V₂O₅ 成分の蒸発に伴って起こる組成的過冷却が径方向の結晶成長速度を増大させていると考えられる。

References

- 1) S. Watauchi, M. Wakihara, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **2001**, 229, 423.
- 2) J. R. O'connor, *Appl. Phys. Lett.*, **1966**, 9, 407.
- 3) M. Bass, *IEEE J. Quantum Electron*, **1975**, QE-11, 938.
- 4) A. W. Tucker, M. Birnbaum, C. L. Fincher, J. W. Erler, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 4907.
- 5) R. A. Fields, M. Birnbaum, C. L. Fincher, *Appl. Phys. Lett.*, **1981**, 51, 1885.
- 6) D. H. Kwon, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **2009**, 311, 4535.