

レーザー誘起高配向結晶ラインの TEM 観察による 準安定結晶 BiBO_3 (II) の結晶構造解析

Crystal Structure Determination of Metastable BiBO_3 (II) Using TEM Observation for Highly Oriented Crystal Line Fabricated by Laser-irradiation

長岡技科大 [○]篠崎 健二, 橋本 和貴, 本間 剛, 小松 高行

Nagaoka Univ. Tech, [○]Kenji Shinozaki, Kazutaka Hashimoto, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

E-mail: kshinozaki@mst.nagaokaut.ac.jp

BiBO_3 (II) 結晶は Bi_2O_3 - B_2O_3 系ガラスを熱処理結晶化することにより得られる準安定相であり、極めて優れた二次光非線形性を示す。 BiBO_3 (II) 結晶はガラスの結晶化によってのみ合成が報告されており、結晶構造解析手段が限定されてしまうことなどから結晶構造は明らかにされていない。本研究室で開発されたレーザー誘起結晶化法では、母材となる Sm^{3+} などを添加したガラスに cw Yb:YVO₄ レーザー ($\lambda=1064\text{nm}$)を照射することで、局所的に光吸収と非輻射緩和させ、位置選択的に結晶化を誘起できる。また、このレーザーを走査すると走査方向に結晶が成長し、結晶ラインが得られる。本研究では、 BiBO_3 (II) の結晶構造解析のための試料としてこの高配向結晶ラインに着目し、TEM 観察による結晶構造決定を試みた。

$5\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $5\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $35\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $55\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス上にレーザー誘起結晶化法を用いて高配向の結晶ラインを作製した。この高配向結晶ラインを FIB により直交三方向から試料を切り出し薄片化した試料を TEM 観察し、得られた電子線回折パターンを解析することで結晶構造を調査した。得られた三方向からの電子線回折パターンを Fig. 1 に示す。電子線回折パターンのスポットは結晶の逆格子点に対応している。図より直交関係にあるスポットが確認されたが、その直交方向からの観察では 90° の成分は存在せず、 103° の関係にスポットが現れた。格子点の角度関係は $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、 $\beta\neq 90^\circ$ or 120° となるので、 BiBO_3 (II) は単斜晶系と推定できる。回折パターンの消滅則などから空間群を決定し、格子定数を算出した。また、SingleCrystal (CrystalMaker Ltd.) を用いたシミュレーションから結果の妥当性を確認した。これらの詳細は当日説明する。このように、結晶構造決定の新しいアプローチとして、レーザー誘起結晶化法と TEM 観察を組合せた手法を提案した。

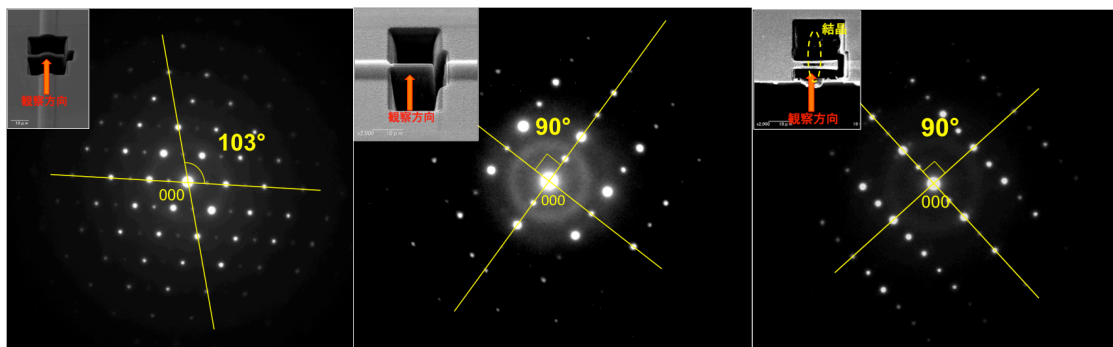


Fig. 1. Electron diffraction patterns observed from three mutually perpendicular directions using TEM. TEM samples were fabricated using a focused Ga-ion beam (FIB).