

溶媒移動浮遊帯溶融法による Yb:CaGdAl₃O₇ 単結晶の育成

Growth of Yb:CaGdAl₃O₇ single crystals by the traveling-solvent floating zone method

北大院工¹, 理研² ○樋口 幹雄^{1,2}, 藤井 源¹, 鱒淵 友治¹, 小川 貴代², 和田 智之²

Hokkaido Univ.¹, RIEKN², °Mikio Higuchi^{1,2}, Gen Fujii¹, Yuji Masubuchi¹, Takayo Ogawa²,

Satoshi Wada²

E-mail: hig@eng.hokudai.ac.jp

【緒言】超短パルスレーザーは精密微細加工, 医療, 計測等へ応用されており, さらなる高強度化による応用分野の拡大が期待されている. Yb³⁺を活性イオンとした結晶は次世代の高強度超短パルスレーザー用媒質材料として有望であり, 様々なホストへの添加が試みられてきた. メリライト型構造を有する ABC₃O₇ (A = Ca, Sr; B = Y, Gd, La; C = Al, Ga) では, A²⁺と B³⁺が結晶内で同一のサイトにランダムに分布することから, Yb³⁺を添加した場合, その配位環境が多様化し, ブロードな発光帯を示すことが期待できる. 我々は種々の元素の組み合わせで Yb 添加メリライト型酸化物を合成し, いずれも超短パルスレーザー用媒質として必須であるブロードな発光帯 (950 -1150 nm) を有することを明らかにした¹⁾. 本研究では溶媒移動浮遊帯溶融 (TSFZ) 法によって, とくに発光特性が優れていた Yb:CaGdAl₃O₇ の結晶育成を試みた.

【Yb:CaGdAl₃O₇ の凝固挙動】化学量論組成の Yb:CaGdAl₃O₇ を通常の FZ 法により 2 mm/h の速度で育成をおこなったところ, 雰囲気によらず, 数 mm 成長した後, 結晶中に多量の気泡が取り込まれ白濁する現象が観察された. そこで 10 mm/h で成長させた結晶の初晶部分と最終凝固部分のそれぞれの粉末 X 線回折をおこなったところ, 初晶にはペロブスカイト相が, 最終部にはアルミン酸カルシウムの相が共存していた. この結果から Yb:CaGdAl₃O₇ は分解溶融化合物であることが判明した. 白濁の原因は多結晶原料棒に融液が浸透, 固化し, その溶融が停滞した際に溶融帯組成が共晶組成側に傾き, 組成的過冷却が生じたためと考えられる.

【TSFZ 法による結晶育成】既報の CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 擬 3 元系状態図²⁾では, 1500 °C における subsolidus の相関係のみが描かれており, CaGdAl₃O₇ の初晶領域, すなわち固相の CaGdAl₃O₇ と平衡共存できる液相組成は不明である. Fig. 1 に今回試みた Double-pass TSFZ 法の概略図を示す. 左端の図は分解溶融する化合物の量論組成の原料棒を単純に 10 mm/h 程度でゾーンパスしたもので, 初晶に異相が生成するが, 溶融帯部分は目的化合物と平衡共存できる液相となっている. 通常どおり切り離しをおこなうと, 凝固体の先端には, その溶融帯組成の凝固体が付いた状態になるので, これを 2 回目のパス, すなわち本育成

(2 mm/h 以下) のための原料棒とする. 同様の手順で作製された凝固体を種結晶として用いることにより, 平衡共存できる液相組成が未知であっても, 育成初期から目的組成の化合物の結晶が得られる. また, この方法において原料棒は溶融固化させたものであるため, 融液の浸み込みがなく, 安定した連続的な溶融が期待できるとともに, 育成中に出力を大幅に変化させる必要もない. 実際の育成結果については, 当日発表予定である.

1) 樋口 他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 (2019) 13-100.

2) E.V. Doronin et al., *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, **27** (1991) 1564.

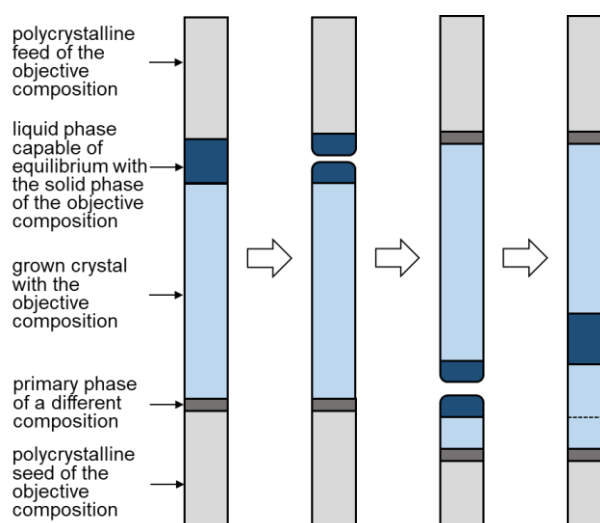


Fig. 1. Schematic diagram of the double-pass traveling-solvent floating zone method.