学位論文題名

Growth and Characterization of REVO₄ (RE = Y, Gd) Single Crystals by the Floating Zone Method.

(浮遊帯溶融法による REVO4 (RE = Y, Gd) 単結晶の育成とその特性)

学位論文内容の要旨

近年、単結晶材料は時計やテレビ、コンピューター、携帯電話など多くの電子機器に使用されており、現今のエレクトロニクス産業には欠かせないものへと成長している。とりわけ光エレクトロニクス技術を用いた情報通信のめざましい発展は、レーザー材料の進歩によるところが大きい。レーザーはその発明以来、光通信や情報記録はもちろん、医療用レーザーメス、建設用測量器機などその利用範囲を急速に拡大してきている技術の一つであり、数多くの単結晶材料がこの技術に適用されてきた。

現在、代表的なレーザー材料として Nd:YAG が知られているが、1980 年代後半からランプ励起方式に代わって半導体レーザーが主要な励起源として装置の小型化に寄与するようになってからは、新たなレーザー材料としてネオジム添加イットリウムバナデイト(Nd:YVO4)単結晶が期待されるようになってきた。またネオジムを添加したガドリニウムバナデイト(Nd:GdVO4)は高い熱伝導性を示すことから高出力レーザー材料として Nd:YVO4 とともに期待されている。これらの材料を用いることで Nd:YAG レーザーよりもはるかに優れた発振特性を示すことが報告されている。しかしながら結晶を構成するバナジウムイオンは様々な価数を取り得るうえ、原料となる酸化バナジウムは高い蒸気圧を示すことから結晶育成中に組成変動が起こり易い。加えて Nd:YVO4 はおよそ 1800℃という高融点を持つ。このため代表的な結晶育成法である引き上げ法では、るつぼの保全のために低酸素分圧下での育成を余儀なくされることから高品質結晶育成が困難とされている。

本研究では、るつぼを必要とせず、育成中の雰囲気を任意に設定可能な集光式浮遊帯溶融(FZ) 法を用い、Nd:YVO4および Nd:GdVO4 単結晶を育成し、高品質結晶育成条件の検討をおこなった。 FZ 法は大口径の結晶育成には不向きであるため、これれらの結晶育成に関してはほとんど報告されてこなかった。しかしながらレーザー材料として大口径であることはそれほど重要ではなく、とくにマイクロチップレーザーの場合、数ミリ角の大きさがあれば十分である。この方法では所望の口径で結晶育成できることから加工工程を短縮できる可能性もある。本研究中では育成した Nd:GdVO4 単結晶のレーザー発振特性についても調査した。

第一章では序論として、本研究に至る過程を述べている。

第二章では FZ 法により Nd:YVO4 単結晶を育成し、育成結晶の口径と転位密度との関係を明らかにした。この中で結晶口径の細径化にともなう転位密度の低減を確認した。加えて口径 3mm と 4mm との間に転位密度がおよそ一桁ほど変化する境界径の存在が確認できた。口径 3mm の結晶では種付け時に発した転位が育成の進行にともない自発的かつ急速に減少するのに対して、口径 4mm 以上の結晶では転位はそのまま残っていた。これは FZ 法の特徴の一つである、急峻な温度 勾配によってもたらされる熱歪みに由来する現象であることが示唆された。

第三章では Nd:YVO4 単結晶育成に関して、育成速度および Nd の添加量が育成結晶の品質に及ぼす影響について記述した。育成速度 10-25mm/h、Nd 添加量 2-10at%の条件で不純物混入やクラックのない高品質単結晶を育成することができた。これまでの報告から、引き上げ法による育成では育成速度 5mm/h 以下、Nd 添加量 3at%までが単結晶の得られる限界であることを考慮すると、本研究の結果は工業的にも十分に成り立つ可能性があることを表している。

第四章では Nd:GdVO4 単結晶育成を様々な条件でおこない、高品質結晶育成条件の検討をおこなった。これまで FZ 法によるこの単結晶の育成報告例はなく、本研究が初めてのものである。育成速度 10-30mm/h、Nd 添加量 2-15at%という条件下で不純物、クラックなどのない高品質単結晶が得られた。さらに、低転位密度結晶を得るための条件を検討したところ、結晶径 3mm 以下で、育成速度 10-25mm/h、Nd 添加量 2-10at%で転位密度は<10⁵cm⁻²となった。この条件では結晶中に小傾角粒界は存在せず、実用的な低転位密度単結晶であるといえる。また、転位密度は一度低減されると育成速度の影響をほとんど受けないことも確認されたため、30mm/h 以上の高速度育成でも低転位密度単結晶を得られる可能性が示された。

第五章では結晶径 3mm、育成速度 25mm/h で育成した Nd:GdVO4 単結晶を用い、それらのレーザー発振特性に関する記述をした。Nd 添加量 5at%の結晶の(001)面に垂直に励起光を入射することで吸収一発振エネルギー変換効率 49%という優れた特性を示し、Nd 添加量 10at%でも変換効率 40%でレーザー発振が可能であった。これらの値は従来報告されているものに匹敵する。吸収係数の大きい(100)面に入射することおよび Nd 添加量、レーザー発生装置の最適化により、さらに高効率での発振が期待できる。これまでレーザー発振特性の報告は引き上げ法によって育成された Nd 添加量 3at%程度までの結晶についてのみであったため、今回の結果は今後のレーザー材料開発に新たな方向性を示すものとなり得る。

第六章は本論文の総括であり、FZ 法による $REVO_4$ (RE=Y, Gd) 単結晶育成の有効性を示している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平 副 査 教 授 嶋田志 朗 杳 副 教 授 金 野 英 隆 副 杳 教 授 吉川信一

学位論文題名

Growth and Characterization of REVO₄ (RE = Y, Gd) Single Crystals by the Floating Zone Method.

(浮遊帯溶融法による REVO₄ (RE = Y, Gd) 単結晶の育成とその特性)

単結晶材料はテレビ、コンピューター、携帯電話など多くの電子機器に使用されており、エレクトロニクス産業には欠かせないものとなっている。レーザーは、光通信や医療用レーザーメスなどその利用範囲を急速に拡大してきており、これにも数多くの単結晶材料が利用されてきている。

現在、半導体レーザーが主要な励起源として寄与するようになってからは、新たなレーザー材料としてネオジム添加イットリウムバナデイト(Nd:YVO4)単結晶が期待されるようになってきた。また、Nd:GdVO4も高い熱伝導性を示すことから高出力レーザー材料として期待されている。しかし、これらは結晶を構成するバナジウムイオンが様々な原子価を取るうえ、原料となる酸化バナジウムは高い蒸気圧を示すことから結晶育成中に組成変動が起こり易い。このため、代表的な結晶育成法である引き上げ法では、るつぼの保全のために低酸素分圧下での育成を余儀なくされており、高品質単結晶育成は困難とされている。一方、集光式浮遊帯溶融法(FZ法)では大口径の結晶育成が困難であるが、この方法ではレーザーに用いる所望の口径で結晶育成できることから、加工工程を短縮できる利点もある。しかし、FZ法によるこれらの単結晶育成に関しては、これまでほとんど報告されていない。

本論文は、るつぼを必要としない、育成中の雰囲気を任意に設定可能なFZ法を用い、 $Nd:YVO_4$ および $Nd:GdVO_4$ 単結晶を育成し、高品質結晶育成条件の検討をおこなっている。また、 $Nd:GdVO_4$ 単結晶についてはレーザー発振特性も評価している。その主な成果はつぎのように要約される。

FZ法により $Nd:YVO_4$ 単結晶を育成し、育成結晶の口径の細径化とともに転位密度の低減を明らかにした。この中で口径3mmと4mmとの間に転位密度がおよそ一桁ほど変化する境界径の存在が確認できた。これはFZ法の特徴の一つである、急峻な温

度勾配によってもたらされる熱歪みに由来する現象であることを明らかにしている。また、この結晶の育成速度10~25mm/h、Nd添加量2-10at%の条件で不純物混入やクラックのない高品質単結晶を育成することを見出している。引き上げ法による育成では育成速度5mm/h以下、Nd添加量3at%までが高品質単結晶の得られる限界であることを考慮すると、本研究の結果は工業的にも十分に成り立つ可能性があることを示唆している。

Nd:GdVO₄単結晶育成についても様々な条件でおこない、高品質結晶育成条件の検討をおこなっている。これまでFZ法によるこの単結晶の育成例はなく、低転位密度結晶 (<10⁵cm⁻²) は、結晶径3mm以下、育成速度10~25mm/h、Nd添加量2-10at%で得られている。この条件では結晶中に小傾角粒界は存在しないため、実用的な低転位密度単結晶であるといえる。また、転位密度は結晶育成中に低減されると、その後は育成速度の影響をほとんど受けないことも確認しており、30mm/h以上の高速度育成でも低転位密度単結晶を得られる可能性を明らかにしている。

レーザー発振特性は、結晶径3mmのNd:GdVO4単結晶を用い、(001)面に垂直に励起光を入射して測定しておる。その結果、Nd添加量5at%で吸収発振エネルギー変換効率49%の優れた特性を示し、10at%でも変換効率40%でレーザー発振が可能であった。これらは吸収係数の大きい(100)面に入射することおよびNd添加量、レーザー発生装置の最適化によってさらに高効率での発振が期待できる。これまでレーザー発振特性の報告はNd添加量3at%程度までの結晶であったが、本研究の結果は今後のレーザー材料開発に高濃度添加という新たな方向性を示すことを示唆している。

これを要するに、著者は、新しいレーザー用単結晶に関して有用な知見を得たものであり、エレクトロニクス材料の分野に対して貢献するところ大である。よって 著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。