

JAERI-Tech
97-049



レーザー光学結晶の育成に関する研究
—(I)装置製作及び基礎試験—
(共同研究)

1997年10月

杉山 僚・安斎 裕*・桂山政道*・山崎貴史*
山岸喜代志*・貴家恒男・有澤 孝・宅間 宏

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　　日立高速印刷株式会社

レーザー光学結晶の育成に関する研究
— (I) 装置製作及び基礎試験 —
(共同研究)

日本原子力研究所関西研究所光量子科学センター
杉山 優・安斎 裕*・桂山 政道*・山崎 貴史*
山岸喜代志*・貴家 恒男・有澤 孝・宅間 宏

(1997年9月2日受理)

テーブルトップサイズの極短パルス・ペタワット級超高出力レーザーは、光量子科学研究の推進に不可欠なレーザーシステムである。このレーザー光を高い効率で安定に発振させるためには、発振媒体としてのレーザー光学結晶のポテンシャルを最大限に引き出すことが要求される。そのために我々は、従来の結晶がもつ育成上の問題点を解決し、理想的な大型結晶を育成することを目的とした共同研究を三井金属鉱業と行っている。本報告は、結晶の育成軸方向にドープ濃度が均一な Nd:YAG 結晶を育成させる装置及びバンドギャップの広い大型のフッ化物光学結晶を育成させる装置の仕様・動作試験結果並びに改良点を記述したものである。更に、YAG、Nd:YAG、YLF、及びLBO の4つの光学結晶を試作したので併せて報告する。

本報告は、三井金属鉱業㈱との共同研究の成果である。

関西研究所（東海駐在）：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 三井金属鉱業株式会社

Studies of Laser Crystal Growth
— Production of Crystal Growth Furnaces and Operating Results (1) —
(Joint Research)

Akira SUGIYAMA, Yutaka ANZAI *
Masamichi KATSURAYAMA *, Takafumi YAMAZAKI *
Kiyoshi YAMAGISHI *, Tsuneo SASUGA
Takashi ARISAWA and Hiroshi TAKUMA

Advanced Photon Research Center
(Tokai Site)

Kansai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 2, 1997)

Table top short pulse Peta-watt laser system is the most promising light source to drive studying high energy field physics in advance photon research. To achieve high efficiency laser oscillation in stable condition, it is required to pull out the best performance from laser crystals as the gain medium. Therefore, we have conducted cooperative investigation with Mitsui Mining & Smelting Co., LTD. to create large ideal laser crystals by improved growth methods which solve several problems in usual growth techniques. This report describes specifications, results of operation, and improvements in two different types of growth furnaces which make homogeneous doped concentration along growth direction of Nd:YAG laser crystal and large fluoride laser crystals with a wide band gap, respectively. It also describes the first four results of crystals such as YAG, Nd:YAG, YLF, and LBO grown by these furnaces.

Keywords: Laser Crystal, Growth Method, Nd:YAG, YLF, LBO

This report is the result of the joint research with Mitsui Mining and Smelting Co., LTD.
* Mitsui Mining & Smelting Co., LTD.

目 次

1. はじめに	1
2. 原研におけるレーザー光学結晶育成のねらい	1
3. 酸化物及びフッ化物レーザー光学結晶育成装置の仕様	3
3. 1. 2重るつぼチョクラルスキー法酸化物光学結晶育成装置	3
3. 2. フッ化物原料純度制御装置	7
3. 3. 垂直ブリッジマン法フッ化物光学結晶育成装置	9
4. 各装置の動作特性	11
4. 1. 2重るつぼチョ克拉ルスキー法酸化物光学結晶育成装置	11
4. 2. 垂直ブリッジマン法フッ化物光学結晶育成装置	14
5. 光学結晶の試作	16
5. 1. YAG 結晶の育成	16
5. 2. YLF 結晶の育成	18
5. 3. LBO 結晶の育成	20
参考文献	22

Contents

1. Introduction	1
2. Aim of Laser Crystals Growth in JAERI	1
3. Specifications of Growth Furnaces for Laser Crystals	3
3.1. Czochralski Growth Furnace with Double Crucible	3
3.2. Purification Furnace for Fluoride Low Materials	7
3.3. Vertical Bridgmann Growth Furnace of Fluoride Crystals	9
4. Operational Behavior in Two Crystal Growth Furnaces	11
4.1. Czochralski Growth Furnace with Double Crucible	11
4.2. Vertical Bridgmann Growth Furnace of Fluoride Crystals	14
5. Preexamination of Laser Crystal Growth	16
5.1. Growth of YAG Crystal	16
5.2. Growth of YLF Crystal	18
5.3. Growth of LBO Crystal	20
References	22

1. はじめに

光量子科学センターでは、極短パルス・超高ピーク出力全固体レーザーシステムを開発し、これを用いてレーザー加速の研究、極短波長レーザーの開発とその応用を推進する。光量子研究の根幹をなす極短パルス・ペタワット級超高出力レーザーシステムの開発には、高い効率でレーザー光を発振させる大型かつ高品質なレーザー結晶及び短波長にまで波長を変換する非線形結晶の研究が不可欠である。従来より使用されている結晶の長尺化・高品質化、及び優れた光学特性を有する新たな結晶の育成により、上述の高性能結晶を実現する技術開発を行う。この研究開発は、高い結晶育成技術をもつ企業と共同して行うのが効率的であり、また得られた技術は、将来の光量子光源用光学素子開発につなげることができる。

2. 原研におけるレーザー光学結晶育成のねらい

光量子科学センターでは極短パルスレーザーを用いてX線、ガンマ線の光量子を発生させ、それらの高度利用の可能性について総合的に研究することを展開している。

これまでの光量子発生源としてはX線管や放射性同位体を用いた方法があるが指向性、可干渉性、高輝度性のいずれの特性について不十分であり特性改善が要求されている。また、将来的に光量子の利用分野を拡大させるためには発生源がコンパクト・高効率であることが望まれることから光量子を発生させるための励起光源として、テーブルトップサイズの超高出力レーザーの開発が必須である。

現在、光量子科学センターにおいて開発が進められている極短パルス超高出力レーザーは、チタンサファイア光学結晶を用いた発振器、增幅器並びにこれらの励起光源であるNd³⁺:YAGレーザーシステムとCPA(Cirped Pulse Amplification)用の光学素子から構成されている。チタンサファイア光学結晶は、1982年にMoultonにより発明された結晶であり¹、700~1000nmの広いレーザー発振帯域幅を有することから、CPAによるレーザーパルス幅の圧縮にもっとも適した光学結晶である。主として、米国及び中国において結晶の育成研究が行われており最近では、514nmでの吸収係数が7cm⁻¹以上の高ドープ濃度チタンサファイア結晶の育成が進められている²。これに対して、Nd³⁺:YAGレーザー結晶は、約30年前に開発された。化学的、物理的にも安定なことから高い信頼性を示し、現在もっともポピュラーなレーザー用光学結晶として広範に用いられている。Fig. 1は、高繰り返し極短パルスサブペタワット級超高出力レーザーシステムの概念図である。このシステムに用いられるポンプレーザーの各ユニットには、長さ20cmのスラブ型Nd³⁺:YAG結晶が必要である。しかし、高融点酸化物であるこの結晶は、粘性が高くかつ融液中でのドープ濃度と結晶中でのドープ濃度の比を示す分配係数が0.17程度と小さいために光学活性イオンのNd³⁺が結晶中に

1. はじめに

光量子科学センターでは、極短パルス・超高ピーク出力全固体レーザーシステムを開発し、これを用いてレーザー加速の研究、極短波長レーザーの開発とその応用を推進する。光量子研究の根幹をなす極短パルス・ペタワット級超高出力レーザーシステムの開発には、高い効率でレーザー光を発振させる大型かつ高品質なレーザー結晶及び短波長にまで波長を変換する非線形結晶の研究が不可欠である。従来より使用されている結晶の長尺化・高品質化、及び優れた光学特性を有する新たな結晶の育成により、上述の高性能結晶を実現する技術開発を行う。この研究開発は、高い結晶育成技術をもつ企業と共同して行うのが効率的であり、また得られた技術は、将来の光量子光源用光学素子開発につなげることができる。

2. 原研におけるレーザー光学結晶育成のねらい

光量子科学センターでは極短パルスレーザーを用いてX線、ガンマ線の光量子を発生させ、それらの高度利用の可能性について総合的に研究することを展開している。

これまでの光量子発生源としてはX線管や放射性同位体を用いた方法があるが指向性、可干渉性、高輝度性のいずれの特性について不十分であり特性改善が要求されている。また、将来的に光量子の利用分野を拡大させるためには発生源がコンパクト・高効率であることが望まれることから光量子を発生させるための励起光源として、テーブルトップサイズの超高出力レーザーの開発が必須である。

現在、光量子科学センターにおいて開発が進められている極短パルス超高出力レーザーは、チタンサファイア光学結晶を用いた発振器、增幅器並びにこれらの励起光源であるNd³⁺:YAGレーザーシステムとCPA(Cirped Pulse Amplification)用の光学素子から構成されている。チタンサファイア光学結晶は、1982年にMoultonにより発明された結晶であり¹、700~1000nmの広いレーザー発振帯域幅を有することから、CPAによるレーザーパルス幅の圧縮にもっとも適した光学結晶である。主として、米国及び中国において結晶の育成研究が行われており最近では、514nmでの吸収係数が7cm⁻¹以上の高ドープ濃度チタンサファイア結晶の育成が進められている²。これに対して、Nd³⁺:YAGレーザー結晶は、約30年前に開発された。化学的、物理的にも安定なことから高い信頼性を示し、現在もっともポピュラーなレーザー用光学結晶として広範に用いられている。Fig. 1は、高繰り返し極短パルスサブペタワット級超高出力レーザーシステムの概念図である。このシステムに用いられるポンプレーザーの各ユニットには、長さ20cmのスラブ型Nd³⁺:YAG結晶が必要である。しかし、高融点酸化物であるこの結晶は、粘性が高くかつ融液中でのドープ濃度と結晶中のドープ濃度の比を示す分配係数が0.17程度と小さいために光学活性イオンのNd³⁺が結晶中に

取り込まれにくく、結晶成長が大変難しい。実効の分配係数を k_{eff} 、融液中の初期のドープ濃度を C_0 とすると固化率 g での結晶中のドープ濃度 C_s は、

$$C_s = C_0 k_{\text{eff}} (1-g)^{k_{\text{eff}}-1} \quad \dots \quad (1)$$

で表される³。通常のチョクラルスキー結晶育成法において、 C_s を $1 \pm 0.1\text{at\%}$ 以内に抑えることを想定した場合には引き上げ後の結晶プールの約20%（固化率の幅が約20%）しか利用できない。あるいは長尺の結晶を育成する場合には、その引き上げ軸方向にドープ濃度の不均一性が現れる。 $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ レーザーの結晶部プールの標準的なサイズは直径3インチであることから、直径150mmのるつぼに80%の原料チャージを行って育成すると仮定した場合、Fig. 2から中心ドープ濃度1at%，長さ約20cmの結晶両端間に0.4~0.5at%の濃度差が生じる。このような結晶をポンプレーザーシステムに用いると、軸方向の励起光吸収量に大きな差を生じ、增幅利得がレーザー光の伝播方向において不均一になるだけでなく熱の発生分布も同様に不均一になり、発振あるいは增幅レーザー光の波面及び空間モードは劣化する考えられる。

そこで、 $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ 結晶の長尺化にともなうドープ濃度の不均一性を解消する新たな育成方法として、2重構造るつぼを用いたチョクラルスキー法の研究に着手する。この方法では、融液中の初期ドープ濃度 C_0 が結晶育成中にも保存され、原料の組成比は一定に維持される。更に、るつぼ内の融液面高さも一定に保たれるので、ドープ濃度が均一になるだけでなく、融液原料の熱の対流モードも一定に保存する事が可能であることから、対流モード変化に依存した結晶成長縞（ストリエーション）の乱れを抑制し、結晶内部での光散乱による損失も減少させることができると考えられる。2重るつぼ構造による結晶のチョクラルスキー育成法は、シリコン結晶及び二オブ酸リチウム結晶の育成に適用されている。しかしながら、いづれの結晶も原料の融点は低く、高融点の酸化物結晶を対象とした育成ではこれまでのところ成功していない。この方法の最大の課題は試料の供給方法にある。対流モードを乱すことなくスムーズに追加試料を供給するためには、供給系の設計ならびに供給試料形状の最適化を行うことが必要である。

Fig. 1に示したスラブ型 $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ レーザーは、LDアレイ（半導体レーザー）によってポンプされる。 $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ 結晶は、吸収幅が $809 \pm 2\text{nm}$ と狭いために効率的な励起を行うためにはLDアレイのレーザー発振波長をこの範囲内に制限する必要がある。個々のLDの発振には個体差があるので、LDアレイを構成する場合には、各々のLDについて発振波長をチェックすることが不可欠である。発振波長が $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ 結晶の吸収帯からずれているLDについては、利用することができない。このようなLDアレイに対するタスクを軽減するために、吸収幅の大きなポンプ用レーザー結晶を育成することを目的として、フッ化物である

YLF結晶をホストマテリアルにしたレーザー結晶の開発を行う。YAG結晶と比較してYLF結晶は、熱伝導率が約1/2と低い反面、屈折率の温度依存性が負の傾きを有するために熱レンズ効果が起こらない利点を有する。更に、ほとんどの光学活性イオンを添加する事が可能なホストマテリアルであり、バンドギャップが広く特に紫外域においても高い透過率を示すことから新結晶の開発にも適していると思われる。しかし、結晶成長が難しく大型かつ高品質の結晶が得られないのが現状である。これは、結晶育成時に、原料中の水分がフッ素ガスと反応しやすいため微小な泡を取り込むインクルージョンが起りやすい事に起因する。そのため、結晶原料の水分、酸化物及び水酸化物等の不純物を除去し、原料の高純度化を結晶育成の前処理工程として新たに取り入れる。また、大型結晶の実現のために、ブリッジマン法によるYLF結晶の新たな育成法について開発を進める。

Fig. 1の極短パルス超高出力レーザー光の発振波長は赤外域であるため、非線形結晶による波長変換器で可視～紫外光領域の光に変換することが、応用研究を進める上で必要である。この非線形結晶の研究についても、レーザー光学結晶同様数多く行われており、特に紫外光発生用としてリチウムやホウ素等によって結晶が構成されているBBO(BaB_2O_4)、LBO(LiB_3O_5 , $Li_2B_4O_7$)、CLBO(Cs: LiB_3O_5)、SBBO(SrBaBO)のポレート系結晶が有望である。

3. 酸化物及びフッ化物レーザー光学結晶育成装置の仕様

3.1. 2重るつぼチョクラルスキー法酸化物光学結晶育成装置

本装置は、高周波加熱を用いたチョクラルスキー法により、高品質のレーザー結晶を引き上げるための装置である。高品質のレーザー結晶を育成するため、引き上げ炉にはるつぼ内部での高い温度安定性と高精度の結晶引き上げ機構を有することが要求される。また、試料供給制御装置には、結晶育成に消費された分の微小量の試料を精度良く自動的に供給できることが要求される。本装置は、R F高周波加熱型引き上げ炉、超安定化電源、結晶制御装置、冷凍機付冷却水循環装置及び試料供給制御装置によって構成される (Fig. 3)。

詳細仕様を以下に記す。

A. 育成炉

チエンバー

チエンバー材質	: ステンレス製
チエンバー内寸法	: 外径 700mm x 高さ 900mm
チエンバー内到達真空度	: 1×10^{-2} torr
試料供給用ポート	: 上フランジ部 (1箇所)

YLF結晶をホストマテリアルにしたレーザー結晶の開発を行う。YAG結晶と比較してYLF結晶は、熱伝導率が約1/2と低い反面、屈折率の温度依存性が負の傾きを有するために熱レンズ効果が起こらない利点を有する。更に、ほとんどの光学活性イオンを添加する事が可能なホストマテリアルであり、バンドギャップが広く特に紫外域においても高い透過率を示すことから新結晶の開発にも適していると思われる。しかし、結晶成長が難しく大型かつ高品質の結晶が得られないのが現状である。これは、結晶育成時に、原料中の水分がフッ素ガスと反応しやすいため微小な泡を取り込むインクルージョンが起りやすい事に起因する。そのため、結晶原料の水分、酸化物及び水酸化物等の不純物を除去し、原料の高純度化を結晶育成の前処理工程として新たに取り入れる。また、大型結晶の実現のために、ブリッジマン法によるYLF結晶の新たな育成法について開発を進める。

Fig. 1の極短パルス超高出力レーザー光の発振波長は赤外域であるため、非線形結晶による波長変換器で可視～紫外光領域の光に変換することが、応用研究を進める上で必要である。この非線形結晶の研究についても、レーザー光学結晶同様数多く行われており、特に紫外光発生用としてリチウムやホウ素等によって結晶が構成されているBBO(BaB_2O_4)、LBO(LiB_3O_5 , $Li_2B_4O_7$)、CLBO(Cs: LiB_3O_5)、SBBO(SrBaBO)のポレート系結晶が有望である。

3. 酸化物及びフッ化物レーザー光学結晶育成装置の仕様

3.1. 2重るつぼチョクラルスキー法酸化物光学結晶育成装置

本装置は、高周波加熱を用いたチョクラルスキー法により、高品質のレーザー結晶を引き上げるための装置である。高品質のレーザー結晶を育成するため、引き上げ炉にはるつぼ内部での高い温度安定性と高精度の結晶引き上げ機構を有することが要求される。また、試料供給制御装置には、結晶育成に消費された分の微小量の試料を精度良く自動的に供給できることが要求される。本装置は、R F高周波加熱型引き上げ炉、超安定化電源、結晶制御装置、冷凍機付冷却水循環装置及び試料供給制御装置によって構成される (Fig. 3)。

詳細仕様を以下に記す。

A. 育成炉

チエンバー

チエンバー材質	: ステンレス製
チエンバー内寸法	: 外径 700mm x 高さ 900mm
チエンバー内到達真空度	: 1×10^{-2} torr
試料供給用ポート	: 上フランジ部 (1箇所)

昇温用ヒーターポート (1P)	: 本体下側面部 (4箇所)
熱電対ポート (4P)	: 本体下側面部 (2箇所)
ワークコイル用電極ポート (1P)	: 下フランジ部 (2箇所)
るつぼ底部熱電対用ポート (6P)	: 下フランジ部 (1箇所)
ハーメチックシール、スリップリングにより、るつぼ回転中も測温が可能	
霧囲気ガスポート及びバルブ(1/4")	: 上・下フランジ部 (各1箇所)
排気用ポート (1")	: 下フランジ部 (1箇所)
炉内霧囲気	: Ar,N ₂ ,N ₂ +O ₂ 又は大気中
るつぼ架台	: 積載可能重量20 k g 以上
直径80mmまたは150mmのるつぼが装着可能	
種結晶のハンドリング	: ゲートバルブ及びガス置換機構により 加熱中でも種結晶の交換が可能
加熱コイル	
形状 (専用カレントトランス付)	: るつぼ形状に合わせて各1個
るつぼ内部の到達温度	: 2100°C
引き上げ軸動作機構部	
移動速度	: 0.05~10mm/h(安定度±0.5% F S)
回転速度	: 1~50 r p m (安定度±0.5% F S)
回転軸先端芯ぶれ	: ±100mm
早送り速度	: 50~300mm/min
移動ストローク	: 900mm (結晶引上げ時600mm)
最小ストローク	: 100mm
種結晶ホルダー	: 内径8mm
るつぼ軸回転機構部	
回転速度	: 0.2~5 r p m (安定度±0.5% F S)
回転軸先端芯ぶれ	: ±100 μ m
回転面の水平度	: ±100 μ m
ワークコイル昇降機構部	
移動速度	: 0.05~3mm/ h (安定度±0.5% F S)
早送り速度	: 50~300mm/min
移動ストローク	: 150mm

チエンバー昇降機構部

昇降ストローク	: 900mm
真空排気ユニット	
ピラニー真空計	: アルバック G P-1 S R Y
ロータリーポンプ	: 300 L/min
ガス配管部	
チエンバー部	: N ₂ の制御範囲 1~10L/min
	: O ₂ の制御範囲 10~100 c c /min
ロードセル部	: N ₂ の制御範囲 100~1000 c c /min

B. 超安定化電源

高周波発振機本体 (3相AC200V)	: 出力50kW、周波数20kHz
高周波加熱によるるつぼ温度制御	: 制御精度(高周波電流検出器出力変動) は、入力電源変動±10%に対し±0.05%

C. 結晶制御装置

PID調節器	: ユーロサーク941P
ヒーター調節器	: ユーロサーク903/ユーロサーク904P
るつぼ底温度計	: ユーロサーク760
ロードセル	
秤量範囲及び最小秤量	: 0~3 k g、10m g
不感体	: 2 × 10 ⁻⁵ % F S
回転ノイズ	: P-Pで0.05% F S (30 r p m時)
直線性	: ±0.2% F S
温度特性	: 0.05% F S / C
槽内設定温度	: 40° C ±1° C
結晶の直径制御	: ロードセルと連動した自動制御が可能

D. 冷凍機付冷却水循環装置 (3相AC200 V)

冷却能力1次水温度 (35° C以下)	: 21,160 kcal
冷却水流量	: 80L/min
冷却水出口圧力	: 2.5 k g / c m ²
イオン交換ユニット	: 内蔵型

E. 原料自動供給装置

供給ホッパー

材 質 (内面硬質クロムメッキ処理) : SUS304 鏡面仕上

容 量 : 500 g / 300 c.c.

試料分布の均一化法 : アジテーター

供給オーガスクリュー

スクリュー : 特殊鋼製1軸スクリュー

スクリューケーシング : 樹脂

スクリュー駆動部 : DCサーボアクチュエーター

昇降駆動部 : リバーシブルモーター

供給量 : 0.6g/時間 ~ 15g/時間

最小制御間隔 : 60秒/ステップ

電子天秤

測定可能範囲 : 1mg ~ 500g (1mg測定精度時)

測定精度 : 1mg

筐体

構 造 : SUS304、A5052S等による密閉構造

ガスバージ : 大気圧下でのN₂、Arガスバージ可能

サ イ ズ : 450mm x 450mm x 650mm高さ

制御部

CPU : i80486DX-33

無停電電源定格容量 : 300VA 5分間

重量測定 : 減算重量の測定

自動供給プログラム : 減算重量に基づく自動供給が可能

3.2. フッ化物原料純度制御装置

本装置は、非線形光学結晶の原料となるフッ化物原料の純度を高める為の装置である。高品質のフッ化物光学結晶を育成するためには、フッ化物原料の純度を高める必要がある。原料純度が低いと結晶の育成過程において、結晶中に微小な泡が取り込まれるインクルージョンが起こりやすくなる。高品质の結晶を育成する為には、結晶原料の不純物をHFガスを用いて処理し、通常0.1～数%含まれる水分、酸化物及び水酸化物等の不純物を0.001%以下に抑えることが要求される。その為本装置のHFガス接触部分は耐HFガス素材で構成されると共に、有毒ガスのHFガスを大量に処理できることが必要である。このためHFガス処理部での残留HFガスの発生あるいは、原料熱処理炉等からHFガスが外部へ漏洩しないような構造であると共に、万一HFガスが流出した場合には、大型の排気装置を用いて洗浄塔に吸引し、水シャワーをくぐらせることにより排ガス中のHF濃度を低下させて人体への影響が生じないように無害化することが要求される。装置は、原料熱処理炉、真空排気装置、HFガス処理部及びHFガス検知警報器によって構成される（Fig. 4）。

詳細仕様を以下に記す。

A. 原料熱処理炉

熱処理部

炉心管	: インコネル白金二重管（長さ1000mm）
ヒーター	: 卷き線式 均熱長 300mm
到達温度	: 900 °C
温度安定性	: ±1 °C
均熱帯幅	: 300mm
冷却	: 炉心管フランジ部は水冷タイプ
処理容積	: 500 cm ³ /回
PID温度制御器	: 4プログラム8ステップ（オートチューニング機能付）
過昇温防止装置	: 過昇温保護回路付

ガス流量制御部

ガスフローメーター	: Arガスの測定範囲は、0.2～10 L/min HFガスの測定範囲は、5～100 cc/min
雰囲気ガス	: Arガス及びHFガス

パージライン : N₂ガスによるHFガスパージラインを有する

架台

材質	: SUS
寸法	: 間口1800mm x 奥行き900mm x 高さ740mm
耐荷重	: 800 kg
ドラフトチャンバー	
形状	: 卓上型ドラフトチャンバー
寸法	: 間口1800mm x 奥行き750mm x 高さ1300mm
外装材質	: 冷間圧延鋼板、耐HFガス塗装施工済
内装材質	: ノンアスペスト特殊ボード、耐HFガス塗装施工済

B. 真空排気装置

到達真空度	: 10^{-5} torr 以上 (無試料無加熱時)
真空排気時間	: 1時間
ポンプ	: ロータリーポンプ及び拡散ポンプ
ピラニー真空計	: アルバック GP-2ARY
電離真空計	: アルバック GI-TL3

C. HFガス処理部

HFガス無害化処理部

処理方式	: 乾式のカートリッジフィルタ式
処理能力	: HF 100%換算で100 cc / min
処理量	: HFガス500 L
洗浄塔	
寸法	: 幅2180mm x 奥行き900mm x 高さ3325mm
材質	: PVC
循環水量	: 120 L / min
ポンプ揚程	: 8m
モーター	: 0.75 kW
排気量	: 40 m ³ / min
排気圧	: 80 mmAq
電源	: 単相200 V
除去能力	: 90% (濃度50ppm時)

D. HFガス検知警報器

HFガスポンベケース

仕 様	: HFガスポンベの密閉収納が可能である
収納本数	: 10L容器HFガスポンベ1本
機 能	: HFガス漏洩時に検知器の信号によってポンベバルブの自動的遮断及びヒーター電源の遮断が可能

HFガス検知器

検知感度	: 感度0.5ppm、警報作動値3ppm
------	----------------------

3.3. 垂直ブリッジマン法フッ化物光学結晶育成装置

本装置は、抵抗加熱によってフッ化物非線形光学結晶を作製するための装置である。結晶育成の方法にブリッジマン法を用いることで、結晶内部に成長縞のない高品質の単結晶をルツボ内で育成することが可能な装置である。フッ化物結晶を作製するために炉内部材は高い温度・化学的耐性を有することが要求される。この装置は、ブリッジマン炉、ブリッジマン炉内に配置されたるつぼを移動させるための駆動制御部、及びブリッジマン炉内の雰囲気ガス流量及び圧力をコントロールするための雰囲気ガス制御部によって構成される (Fig. 5)。詳細仕様を以下に記す。

A. ブリッジマン炉体部

炉心部

ヒーター	: グラファイトまたは金属抵抗
るつぼ	: カーボン製または白金製のるつぼが装着可能
るつぼ内到達温度	: 1500°C
るつぼ内部温度安定度	: ±1.0°C
温度検出用ポート	: ハーメチックシールのポート (1カ所)

サイリスタ部

電源容量	: 単相200VAC 75A
トランス	: 1次側 単相200V AC 90A 2次側 単相 45V AC 400A

チャンバー

材質 : ステンレス製
構造 : 密封式真空チャンバー
寸法 : 外径550mm x 高さ1300mm
チャンバー到達真空度 : 10^{-6} torr オーダー
観察用窓 : 上部1箇所

B. 駆動制御部

るつぼ移動用モーター制御部

移動速度 : 0.05 ~ 10 mm/h
移動ストローク : 202 mm
ストローク精度 : 0.1 mm以下

るつぼ早送用モーター制御部

早送り速度 : 30 ~ 300 mm/min
移動ストローク : 202 mm

プロセスコントローラー調節ユニット

: 4プログラム8ステップ

安全対策 : 過昇温保護回路付及び断水、真空度低下時に警報を
発し、かつヒーター電流の遮断が可能

C. 雰囲気ガス制御部

真空排気系

ポンプ : ロータリーポンプ及び拡散ポンプ
ピラニー真空計 : アルバック GP-2ARY
電離真空計 : アルバック GI-TL3RY

供給ガス系

マスフローメーター : N₂用 測定範囲は、0.5~5 L/min
Ar用 測定範囲は、0.5~5 L/min

4. 各装置の動作特性

4.1. 2重るつぼチョクラルスキ一法酸化物光学結晶育成装置

4.1.1. 80φ二重るつぼの昇温試験

2重るつぼの外側るつぼに原料を追加しながら育成する事によって、比較的小さなるつぼから長い結晶を引き上げることができる。シリコンなどの半導体結晶では以前より試みられてきたが、最近になって、強誘電体結晶のニオブ酸リチウム (LiNbO_3 : LN)の化学量論比での単結晶の育成が行われている⁵。このように、酸化物結晶に応用した場合には融液成分の制御が可能になる。しかし、融点が1253°CのLNの場合は白金(Pt)るつぼを用いており、さらに高い融点の酸化物結晶をイリジウム(Ir)るつぼを用いて育成した例はまだ無い。今回、導入のレーザー結晶育成装置の準備の一つとしてIr2重るつぼによる昇温試験を行った。今回使用したIr2重るつぼは外るつぼの直径80mmと内るつぼの直径50mmの組み合わせである。内るつぼには窓が切ってあり、融液の移動が可能になっている。Fig. 6にるつぼを示す。

原料としてまずフォルステライト (Mg_2SiO_4 : 融点1850°C) を用いた。これは本研究の対象であるYAGより融点が約100°C低く、るつぼのテストに適している。原料は MgO 66.0g, SiO_2 49.2gを混合し115.2gとした。溶解後、融液の量はるつぼ内容積に対して17%になる。育成装置の温度制御パラメーターが分かっていないので手動で昇温した。原料の溶解は外るつぼの高周波加熱による熱伝導で外側から始まり、内側の原料は外側の原料が完全に溶解した後に溶解し始める。内るつぼ内の原料はるつぼ底部に配置したIr/Ir-Rh熱電対による計測では融点以上であるにも拘わらず、保持時間を長くしても完全には溶解しなかった(Fig. 7)。これは内るつぼには高周波が印加されにくく、また輻射率も低い (~0.2) ので、内側原料は溶解した外側原料からの熱伝導によってのみ溶かされる。原料の量がるつぼ容量に対して少ないと熱伝導と内るつぼの冷却効果が熱平衡に達して、原料が一定量以上溶解しないと考えられる。原料の量をるつぼ内容量に対して大きくすれば原料は全て溶解すると思われる。この時加熱に要した電力は約10kWであった。フォルステライトが溶解する事が確認されたので、原料をYAGに変えて昇温試験を行った。原料は Y_2O_3 440.0g, Al_2O_3 330.3g 計770.3gとした。この量で溶解後の融液量はるつぼに対して80%になる。内るつぼの内の原料は、手動動作により、るつぼ底温度約2000°Cで完全に溶解した。この時要した電力は約12kWであった。一旦融液を固化させた後、さらに原料を追加して再度昇温した。しかし、内るつぼの先端に位置した追加原料は融点以上に長時間、保持しても溶解しなかった (Fig. 8)。これは内るつぼ先端の冷却効果のため温度が低くなることが原因であったため、再度原料をつめ直して全量を溶解させた。

4.1.2. 溫度安定性の向上

昇温試験によって、2重るつぼによる原料溶解が確認されたので引き続いで制御の安定性を調べる実験を行った。

◎実験

PID調節器 (Eurotherm製900EPC process controller type 941S、以下941S)のプログラム運転を用いて自動制御させたが、融点付近での温度を保持することができなかった。Fig. 9に高周波電力 (Process Value 以下 PV)と電力制御用サイリスタへの941Sからの出力 (Output 以下 OP)、るつぼ底温度 (temp)の時間変化を示す。PVの±1程度の変動に対してOPの変動が見られ、るつぼ底の温度はOPの変動に従って上下していることが分かる。以下にその原因と思われる箇所とそれに対する対策について述べる。

◎原因

本機の高周波電力制御方法は誘導コイルに流れる高周波電流を941Sにより監視、制御するものであり、制御信号に何らかの問題が生じていると考えられる。加熱用誘導コイルに流れる電流 (~1000A) は、電流変換器CT1によって数A程度の電流に変換される。さらに電流変換器CT2によって数十mAの電流に変換される。CT2にはトロイダルコイルが使われている。数十mAに変換された信号は、高周波ダイオードのブリッジからなる整流器によって整流される。その後、変換抵抗Rによって電圧に変換され高周波ノイズフィルターを通して、941Sに入る。CT2から高周波ノイズフィルターまでは1つの箱に納められており、これをjunction-boxと呼んでいる (Fig. 10及び11)。941Sはこの信号の変動を監視して信号が安定するように、高周波発振器に出力信号を出す。941Sのサイリスタへの出力を測定したが、これは安定していたので941Sの出力の変動が温度変動の原因とは考えにくい (Fig. 12)。

従って原因はトロイダルコイルの巻数が少ないために信号が小さくなりS/Nが低下すること、高周波ダイオードの温度ドリフト、及びアース線や信号線への誘導ノイズと考えられる。

◎対策

原因と考えられる各々の問題について以下のように対策を施した。

- ・トロイダルコイルの巻数増加
- ・温度補償型真空熱電対式高周波ダイオードへの交換
- ・アース線及び信号線のノイズシールド

4.1.3. 原料自動供給装置の供給量テスト

初期試験として、供給装置単体での基礎動作の確認試験を行った。

◎実験

実験には市販の粉末原料を用いた。

粉末を秤量器に入れ、供給パラメーターをTable 1のように決めた。供給量の制御は装置付属のプログラムを用いた。

◎結果

流量変化と総重量の変化をFig. 13に示す。各点は10分毎のデータを示す。実流量(actual feeding rate)の変動が大きいが、Fig. 14に示すように実際の投入量はほぼ一定であることが分かる。また、2nd.Periodで設定流量が5.0g/hであるのに1時間での総重量の変化が3.5gしかない。これは2nd.Periodに入ったときから流量が5.0g/hになるのではなく、2nd.Periodの最後で流量がこの値になるのである。すなわち2nd.periodが始まった時の流量は2.0g/hであり、1時間かけて流量を5.0g/hにまで変化させる。この時の流量変化の式は図から、

$$y = (5.0 - 2.0)t - 1 = 3.0t - 1 \quad \dots \quad (3)$$

y は設定流量、 t は時間を表す、これを2nd.Periodについて積分すると

$$Y = [1.5t^2 - t]^2 \quad \dots \quad (4)$$

となり、総重量の変化 Y は3.5gとなる。3rd.Periodについても同様である。

この制御プログラムは流量設定ではなく投入量の設定で運転するべきである。そうすれば、投入量を計算するときに間違えることがより少なくなる。

4.2. 垂直ブリッジマン法フッ化物光学結晶育成装置

4.2.1. 冷却水系及び電極絶縁シールドの改善

◎水冷系の漏れと対策

育成装置の立ち上げに際して、水冷系における漏れが数箇所確認された。水漏れはすべて、銅管とステンレス製継ぎ手の接合部において生じており、ろう付け接合時に銅とステンレス鋼の熱伝導率、線膨張係数の違いが原因となったものと考えられる。そこで、ステンレス製継ぎ手を真ちゅう製継ぎ手と交換した結果、継ぎ手部における水漏れの問題は解消された(Fig. 15)。

また、断水検知器の一つに割れが生じており水漏れが確認された。検知器のフレーム部がすべてプラスチック製のために、水冷管と検知器のネジ接合部において割れを生じ易い不良品であったことが割れの原因である。このため、金属フレーム型検知器と交換した。

4.2.2. 昇温試験

ヒーターの製作後、手動にて昇温試験を行った。ヒータ電流400Aを100%とした場合の、昇温時における出力をOP値(%)とすると、ヒータ中心部における測定温度とOP値はFig. 16に示すような結果となった。使用した熱電対はR熱電対である。昇温時における水冷系、真空系に異常は確認されず、LiYF₄単結晶を育成するために必要な温度まで安定に昇温できた。

4.2.3. 炉構造と温度勾配の測定

実際の結晶育成の際に重要なパラメータとなる温度勾配の測定を行った。温度勾配を測定した炉構造は、大きく分けて2種類試みた。ヒーター周りの断熱材が2重構造のもの(F 001、F 002)と1重構造のもの(F 003A、B、C)である。

◎測定方法

- Fig. 17に示すように、R熱電対をるつぼ底から0, 40, 80, 150 mmの位置に設置する。
- るつぼをセットし、るつぼ昇降軸を上限まで上げる。
- チャンバーをセットし真空引きを行う。
- るつぼ底温度が目標とする値になるまで徐々に昇温し、温度が平衡するまで待つ。
(今回は、るつぼ底温度がLiYF₄の融点819°C以上となるまで昇温)
- 温度が平衡したことを確認後、マニュアルにてるつぼ昇降軸を一定距離降下させ、そ

の降下位置における平衡温度を測定する。

f. e.を繰り返し行う。

Table 2に測定条件をまた、F001、F002、及びF003A、B、Cについて測定した温度分布及びヒータ一下部での温度勾配の結果をFig. 18及びFig. 19に示す。この結果から、断熱材を二重にしたF001及びF002においてはYLFの成長温度近傍（819°C）で約15~20°C/cmの温度勾配が得られ、更にF003Bの炉構造を用いることによってその近傍で約30°C/cmの温度勾配が達成できることが分かった。

5. 光学結晶の試作

5.1. YAG結晶の育成

5.1.1. YAGの基本的な性質と従来の育成法

イットリウムアルミガーネット (YAG Yttrium-Aluminum Garnet: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)は、レーザー母材として用いられ、特に希土類イオンの Nd^{3+} を添加した $\text{Nd}^{3+}\text{:YAG}$ が広く使用されている。Table 3にYAGの主な性質を示す⁶。 Nd^{3+} はイオン半径が大きいため、アルミニウムガーネット構造をとることができないので、添加濃度を高くすると結晶性に悪影響が出る。そのため、1原子%程度の添加濃度の結晶が通常使われている。

育成方法として引き上げ法、引き下げ法、浮遊帯域融解法、フラックス法等が挙げられるが実用に供せられる結晶は大型結晶を育成することができる引き上げ法によってほとんど育成されている。引き上げ法 (Czochralski法: CZ法) は、るつぼに入れた原料を融解し種結晶を用いて結晶を引き上げる方法である⁷。Fig. 20に代表的なCZ法の炉構造を示す。

Nd^{3+} を添加した場合、育成速度は0.数mm/hourと非常に遅く長尺結晶の育成には融液の温度安定性が問題になる。また、結晶に取り込まれる Nd^{3+} の濃度は融液中での濃度よりかなり低い。結晶に取り込まれなかった Nd^{3+} は融液中に残り、融液中の Nd^{3+} 濃度は育成が進むにつれ大きくなる。これは、結晶に取り込まれる Nd^{3+} の濃度が融液中の濃度に比例するので結晶中の Nd^{3+} 濃度が増加していくためである。従来の育成方法において Nd^{3+} の濃度変化を小さくするためには、引き上げる結晶に対して通常より大きなるつぼを使い融液中の Nd^{3+} 濃度の変化を抑えて育成していた。これに対して2重るつぼと原料供給装置を用いる我々のシステムでは融液中の Nd^{3+} 濃度を一定に保つことが可能になると考えられる。

5.1.2. 2重るつぼの内円筒高さの検討

原料供給装置から外るつぼへの原料供給の際、融液温度低下の原因となる内るつぼへの原料の混入をさけるため、内るつぼの高さは外るつぼのそれより高くなければならない。そこで、まず内るつぼの高さが外るつぼの縁より20mm高いるつぼを作成した。原料を投入して昇温したが内るつぼの上端部に位置した原料は溶解しなかった。この時のるつぼ底温度は2000°Cを越えていた。原料が溶解しなかった原因として、

◎外るつぼによって遮蔽されているので、内るつぼには高周波電流は印加されにくい。

内るつぼは外るつぼ内の融液からの熱伝導のみで加熱される。内るつぼの先端は溶解原料に接していないので、先端部からは熱が放出されやすい。内るつぼ下部の原料が溶解しても先端部からの放熱が大きければ、ある高さの位置で平衡に達してしまい原料の溶解は起こらない。

- ◎炉の上部の保温が十分ではないために放熱が大きくなる。
- ◎高周波を印加するコイル位置が影響する。

の3つが考えられる。そこで、内るつぼの高さを低くし（外るつぼ上端から5mm高い）、炉上部の保温を改善して再度、昇温して原料の溶解を確認した。この時、溶解に要した高周波電力は約 13 kWであった。尚、原料の溶解はまず外るつぼの原料が溶けた後、内るつぼの原料が下側から溶解する。内るつぼの原料が全て溶解するのは外るつぼの原料が完全に溶解してからかなりの時間が経過した後である。

今後、実際に原料を供給するときのるつぼ高さの問題も考え併せて、保温方法と内るつぼの高さを決定したい。

5.1.3. 2重るつぼで育成したnondopeYAGの結果

高融点単結晶育成に2重るつぼ構造がどのような影響を与えるかを調べるためにまず、2重るつぼによる無添加のYAGの育成を試みた。

◎準備

- a. 外るつぼの直径80mm、内るつぼの直径50mmの2重るつぼを使用。
- b. 使用した原料はig. loss*を考慮し、

Y_2O_3 (5N) : 日本イットリウム

Al_2O_3 (5N) : 住友化学工業

を化学量論比で混合したものである。融液面の高さは外るつぼに対して約70%になる。

- c. 種結晶は Nd^{3+} :YAGの<111>を使用した。

◎育成

原料が完全に溶解するまでは半自動で制御した。完全に溶解した後、1時間程度保持した。育成はコンピュータによる完全自動制御を行った。直径制御のための電力変化量から、2重るつぼの場合、内るつぼ内部の融液の温度変化は单るつぼの場合に比較して敏感なように見られた。育成条件をTable 4に示す。

育成された結晶は無色透明な単結晶であり、ブルサイズは全長約130mm、直胴部約90mm、直径22~23mm、重量197.5gであった。原料の約30%が結晶化した。結晶の外観は<111>軸引き上げ单るつぼ製のYAGと同様に6回の対称性及び終端部中心にコアが見られる。結晶の写真をFig. 21に示す。

* ig. loss : (強熱減量ignition loss) 原料中に含まれる水分等、蒸発性の不純物の含有率。

2種類以上の原料を混合して使用する場合に、混合比を正確にするため秤量値を補正するのに用いる。強熱の前後の重量比で表す。

5.2. YLF結晶の育成

5.2.1. YLF結晶の基本的な性質と従来の育成方法

YLFは、YAGとは異なり、化学式 LiYF_4 のフッ化物の単結晶である。その結晶構造はFig. 22に示す CaWO_4 と同様のシーライト(scheelite)構造であり、Tetragonal、 $I41/a$ 、 $Z=4$ となっている。 $\text{LiF}-\text{YF}_3$ の状態平衡図(Fig. 23)では、YLFは包晶点 819°C (YF_3 : 49mol%)において分解溶融型を示している。また、 695°C (YF_3 : 19mol%)において共晶点を有している。Table 5に、YLF結晶の代表的な物性値を示す。YLFは一軸性の結晶であり、屈折率の温度係数が負値であるため熱レンズ効果が小さいという性質を有している。

次に、YLF結晶育成に関する従来の方法についてTable 6に示す。YLFの結晶育成は実験室レベルでは、チョクラルスキー(CZ)法、Top-seeded solution growth (TSSG)、ブリッジマン(VB)法による育成例があるが、現在、商業生産されているものはCZ法によるものが多い。

5.2.2. 原料組成の検討

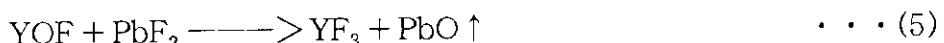
5.2.1.で述べたようにYLFは分解溶融型であり、49mol% YF_3 に包晶点をもつ。このことから、実際のYLF育成においては、YLFの化学量論組成における LiF と YF_3 のmol%混合比($\text{LiF}:\text{YF}_3=50:50$)に対して、 LiF リッチの原料混合比となる。そこで、 LiF と YF_3 のmol%混合比が50:50、51:49、52:48、54:46の4種類について結晶育成を行った(Fig. 24)。得られたそれぞれの結晶のseed: (s)、middle: (m)、top: (t)から試料を採取し(Fig. 25参照)、X線粉末回折法(XRD)によって分析した結果をTable 7に示す。

この結果から、 LiF と YF_3 のmol%混合比が $\text{LiF}:\text{YF}_3=50:50$ のときには、相平衡図からも予想されるように固化が最初に生ずるs部において YF_3 が析出していることが分かる。また、すべての混合比について共通なこととして、固化最終端部付近であるt部において LiF が析出している(共晶反応によるもの)。Fig. 26にt部の写真を示す。さらに、採取部すべてに不純物 YOF (Yttrium Oxide Fluoride)が析出していることが確認された。それぞれの結晶の縦断面を観察したところ、すべての結晶が白濁していた。しかしながら、 $\text{LiF}:\text{YF}_3=51:49$ 及び52:48の結晶が最も割れが少なく、若干であるが透明度が高かった。Fig. 27にXRDによって得られた各々のチャートを示す。

5.2.3. 白濁の原因

前述したように、原料混合比にかかわらず得られた結晶は白濁していた。結晶断面を研磨し、光学顕微鏡(Fig. 28)、走査型電子顕微鏡：SEM(Fig. 29)及び電子線マイクロプローブ：EPMA (Fig. 30)によって観察したところ、白い層状のものが無数にある程度の方向性をもって存在していた。SEM組成像から明らかに周囲とは異なるものであることが分かった。EPMAによる分析結果から、析出物は周囲に比べY(yttrium)が多く、O(oxygen)も多いことが確認された。したがってこの析出物はYOFである可能性が高い。すなわち、白濁の主たる原因として層状に析出したYOFが散乱体となっていたものと考えられる。

そこで、結晶の透明化を図るために、YOF除去のための原料処理が必要である。YOF混入の原因としては、原料からの混入および育成プロセスにおいて生じたものが考えられる。まず、原料について調べてみた。原料にはLiFと YF_3 があるが、それらをXRDによって分析した結果、 YF_3 原料中には YF_3 とYOFが検出され、LiF原料中にはLiFのみが検出された。そのため、 YF_3 原料について処理を行った。処理方法としては種々のものが考えられるが、今回は PbF_2 をスカベンジャーとして用いた。この方法は、Stockbergerによってブリッジマン法のフッ化物育成における酸素除去に有効な方法であることが示されている。不純物YOFは、以下に示す反応式により除去されると考えられる。



まず YF_3 生原料（日本イットリウム(株) 4N: 99.99%以上）に対し0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 wt% の PbF_2 を添加し、原料処理を行った。処理後の YF_3 原料をXRDによって分析を行い(Fig. 31)、YOFピークに関して比較したところ、 PbF_2 添加量の増加に伴ってピーク値は減少していた(Fig. 32)。この結果から PbF_2 を添加・処理することにより、YOFがある程度除去可能であることが分かった。

5.2.4. 温度勾配と透明化

原料処理を行った YF_3 原料を用いて、4.2.3.で述べた炉F002によってYLF結晶育成を行ったところ、XRDによるYOFピーク値は減少したもののが結晶自体は白濁した状態であった。そこで同じ条件で温度勾配の大きな炉F003Bによって再度育成を行った結果、結晶のs部、および円錐部中心には白濁した領域が見られたが広範囲にわたって透明な部分を有する結晶が得られた(Fig. 33)。XRD分析結果から、白濁部ではこれまでと同様YOFが検出されたが、透明な領域においてはYOFは検出されなかった。さらに結晶の縦断面を観察したところ、白濁した部分に結晶の成長縞(striation)が確認された(Fig. 34)。更に固液界面が凹形状を示していたことから、中心部の温度が高く外側から固化が進んだと考えられる。

5.3. LBO結晶の育成

5.3.1. LBO結晶の基本的な性質と育成法

LBO (LiB_3O_5) は、新しい非線形結晶として80年代末に中国で開発された¹⁶。紫外域の透過率が高く、破壊閾値が高いという特徴がある。ブラックス法やその変形のTSSG(Top Seeded Solution Growth) 法^{17,18}で育成されている。

LiB_3O_5 は斜方晶系で格子定数は $a=0.8446\text{nm}$, $b=0.7380\text{nm}$, $c=5.147\text{n}$ 、構造はボレートリングが三次元に連なった間にLiイオンが入っている¹⁹。B. S. Rastasyらによる $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系の相図²⁰によると LiB_3O_5 は 834°C で分解溶融する。また、 595°C で更に分解することになるが、実際に育成した結晶が分解するという報告はない。なお、この系には他に表面弹性波フィルター基板用の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ や LiBO_2 という化合物あり、これらはCZ法で育成可能である。

Table 8に LiB_3O_5 の物性値を示した。

LBOの単結晶は、最近ではTSSG法で直径30mm大の結晶が育成されている^{17,19}。S. A. Markgrafらはヒーター5段の抵抗加熱炉を用いて育成しておりその条件は¹⁷、

原料組成 ; 80mol% B_2O_3 : 20mol% Li_2O

回転数 ; 20~30rpm (ACRT: accelerated crystal rotation technique)

引き上げ速度 ; 1~2mm/day

徐冷速度 ; 0.3°C/day

である。チャージ原料の組成はこの前後のものが多いようである。Z. Shuqingらは $834\sim750^\circ\text{C}$ まで $0.2\sim2^\circ\text{C}/\text{day}$ で徐冷しながら $1\text{mm}/\text{h}$ で引き上げている¹⁹。 B_2O_3 が多いと溶液の粘性が大きくなつて育成が難しくなる。逆に Li_2O が多くなると $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が晶出する。

5.3.2. LBO結晶の育成結果

最初に育成条件を把握し、標準サンプルとseedを作ることにした。炉はチョクラルスキーラーにヒーター制御1段のシリコニット炉を組み合わせて用いた。原料組成は、90wt% B_2O_3 : 10wt% Li_2O (79.44mol% B_2O_3 : 20.56mol% Li_2O) とした。Liは富山薬品工業の4Nの $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と富山薬品工業の4Nの B_2O_3 を上記比率で秤量し混合した後チャージした。るつぼはJIS50の白金るつぼを使い、チャージ量は溶解して80%液面になるようにした。雰囲気は大気中に開放した。最初に液面温度を測った後、種結晶に交換して育成を行つた。育成結果をFig. 35に示す。

◎問題点

- a. 結晶の割れ。
- b. カットしたときに結晶に付着するフラックスが多い。
- c. 方位の定まったseedを使っていない。
- d. 4~5日以上育成するとseedが融けて結晶が落下する。
- e. 引き上げ速度（数mm/day）と徐冷速度（1~2°C/day）が小さすぎて自動化できない。

◎対策

- ・アフターヒーターをつける。
- ・方位切断したseedを使う。

ことを今後試みる予定である。XRD分析の結果、seedが溶けるのは溶液からの蒸発物の LiBO₂がseedに付着して反応するためであることがわかった。

参考文献

- 1 P.F. Moulton, IEEE J. Quant. Electron. QE-18, 1185 (1982)
- 2 P. Deng, Q. Zhang, F. Gan, N. Sarukura, Z. Liu, and Y. Segawa, Advanced Solid State Lasers, 192 (1994)
- 3 千川圭吾著，“バルク結晶成長技術”，培風館, p292 (1994)
- 4 作道恒太郎著，“固体物理”，裳華房, p24 (1995)
- 5 K. Kitamura et. al., J. Crystal Growth 116, 327 (1992)
- 6 A. A. Kaminski, "Laser Crystals", Springer-Verlag Berlin, p320 (1975)
- 7 日本結晶成長学会編，“結晶成長ハンドブック”共立出版, p514 (1995)
- 8 R. E. Thoma, C. F. Wearver, H. A. Friedman, H. Insley, L. A. Harris, and H. A. Yakel Jr, J. Phys. Chem. 65, 1096 (1961)
- 9 W. A. Shand, J. Crystal Growth 5, 143 (1969)
- 10 D. A. Jones, B. Cockayne, R. A. Clay, and P. A. Forrester, J. Crystal Growth 30, 21 (1975)
- 11 E. kowalczyk, Z. kowalczyk, K. Grasza, and T. Lukasiewicz, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 2373, 59 (1995)
- 12 R. Uhrin, R. F. Belt, and V. Rosati, J. Crystal Growth 38, 38 (1977)
- 13 B. Cockayne, J. G. Plant, and R. A. Clay, J. Crystal Growth 54, 407 (1981)
- 14 上谷地武ほか, レーザー研究 13, 64 (1985)
- 15 T. M. Pollak, R. C. Folweiler, E. P. Chicklis, J. W. Baer, A. Linz, and D. Gabbe, NBS Spec. Publ. (U. S.) 568, 127 (1980)
- 16 C. Chen et al., J. Opt. Soc. Am. B64, 616 (1989)
- 17 S. A. Markgraf et al., J. Crystal Growth 140, 343 (1994)
- 18 D. P. Shumov et al., J. Crystal Growth 144, 218 (1994)
- 19 Z. Shuqing et al., J. Crystal Growth 99, 805 (1990)
- 20 B. S. Rsasty et al., J. Am. Ceram. Soc. 41, 11 (1958)

Table 1 Supplement parameters of the auto feeding equipment for the Czochralski crystal growth furnace with double crucible.

	Operational time (hour)	Preset feeding rate (g/hour)	Total weight (g)	Supplement during 10 min. (g)
1 st. period	1	2.0	2.0	0.33
2 nd. period	1	5.0	5.5	0.58
3 rd. period	1	6.0	11.0	0.91

Table 2 Measurement condition of the vertical Bridgmann growth furnace for fluoride crystals. Initial temperature was measured at the bottom of a graphite crucible.

Each structure of the furnace	Initial temperature (°C)	Power (kW)	Vacuum $\times 10^{-5}$ (torr)
F001	---	3.6	3.0
F002	824.4	3.6	1.0
F003A	824.1	5.2	0.20
F003B	827.0	5.9	0.16
F003C	828.1	5.8	0.16

Table 3 Properties of YAG crystal.

Space group	Ia3d
Lattice constant (Å)	12.0
Melting point (°C)	1930±20
Molecular weight	593.59
Density (g/cm³)	4.55
Hardness (Mohs)	8.5
Hygroscopicity	none
Refractive index @ 1.06 μm	1.82
Thermal conductivity (W/(k · cm))	0.13

Table 4 The growth furnace condition of YAG crystal by the Czochralski method with double crucible.

Orientation of seed crystal	<111>
Rotational speed (rpm)	20.0
Pulling rate (mm/hour)	2.0
Operational atmosphere	N₂: 100%
Boule diameter (mm)	25
Pulling length (mm)	112

Table 5 Properties of YLF crystal. dn/dT means a change rate of the refractive index for the crystal temperature at 442 nm.

Lattice constant (Å)	a axis: 5.168 c axis: 10.74
Density (g/cm³)	3.981
Refractive index @ 1.06 μm	n₀=1.448 n_e=1.470
Thermal conductivity (W/(k · cm))	0.06
dn/dT (K⁻¹)	π : -3.0x10⁻⁶ σ : -0.8x10⁻⁶

Table 6 Usual growth methods of YLF crystal.

	Bridgmann method ^{9~11}	Czochralski method ^{12~15}
Materials treatment	• PbF ₂ scavenging • NH ₄ F	• HF gas • zone refining
Mixing ratio of materials (mol %)	LiF : YF ₃ = 52 : 48 (LiF rich)	51~53 LiF (LiF rich)
Crucible	graphite	platinum
Growth temperature (°C)	850~900	800~1000
Growth rate (mm/hour)	0.6~1.0	1.0~5.0 (20~40 rpm)
Temperature gradient (°C/cm)	25	---
Crystal diameter (mm)	20	10~100
Crystal length (mm)	70	30~100
Seed crystal	none	[100],[001]

Table 7 Results of grown YLF crystal by XRD analysis. ○ ; major component, △ ; minor component, - ; non-detected by XRD analyzer.

Mixing ratio of LiF : YF ₃ (mol %)	Sample location	LiF	YF ₃	LiYF ₄	YO _F
50:50	s	-	△	○	△
50:50	m	-	-	○	△
50:50	t	△	-	○	△
51:49	s	-	-	○	△
51:49	m	-	-	○	△
51:49	t	△	-	○	△
52:48	s	-	-	○	△
52:48	m	-	-	○	△
52:48	t	△	-	○	△
54:46	s	-	-	○	△
54:46	m	-	-	○	△
54:46	t	△	-	○	△

Table 8 Properties of LBO crystal.

Crystal structure	orthorhombic		
Space group	Pna2₁		
Lattice constant (Å)	a = 8.446 b = 7.380 c = 5.147 Z = 4		
Density (g/cm³)	2.47		
Micro hardness (kg/mm²)	Hkx = 768 Hky = 755 Hkz = 607		
Melting Point (°C)	834		
Transparency	165 ~ 3200 nm		
Refractive index	n₁ 1.064 μ m 532 nm	n₂ 1.5652 1.5789	n₃ 1.5615 1.6070 1.6065 1.6214
Optical damage threshold	> 6 GW/cm²		
Hygroscopicity	little		

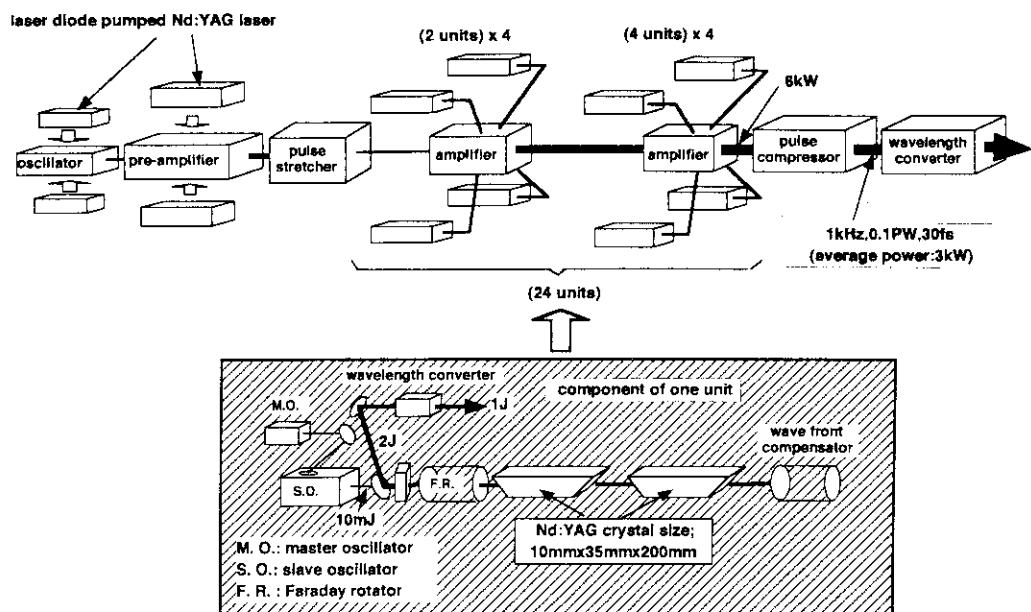


Figure 1 Conceptional layout of a high repetition rate femto-second short pulse high power laser system. 24 units of laser diode pumped Nd:YAG laser are required for Ti:sapphire laser amplifiers as pumping light source.

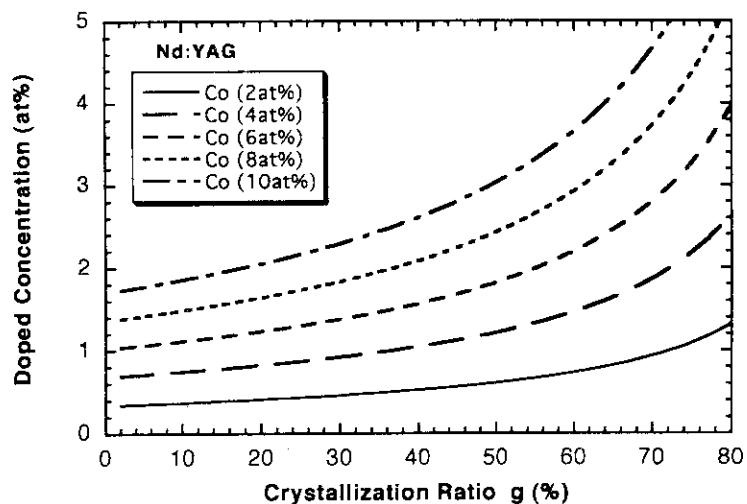


Figure 2 Difference of doped concentration inside the Nd:YAG laser crystal by a conventional Czochralski method. In calculations, a crucible of growth furnace was assumed in diameter of 150 mm. C_o shows initial doped concentration in liquid material, and g is the ratio of crystallization to whole material volume inside the crucible.

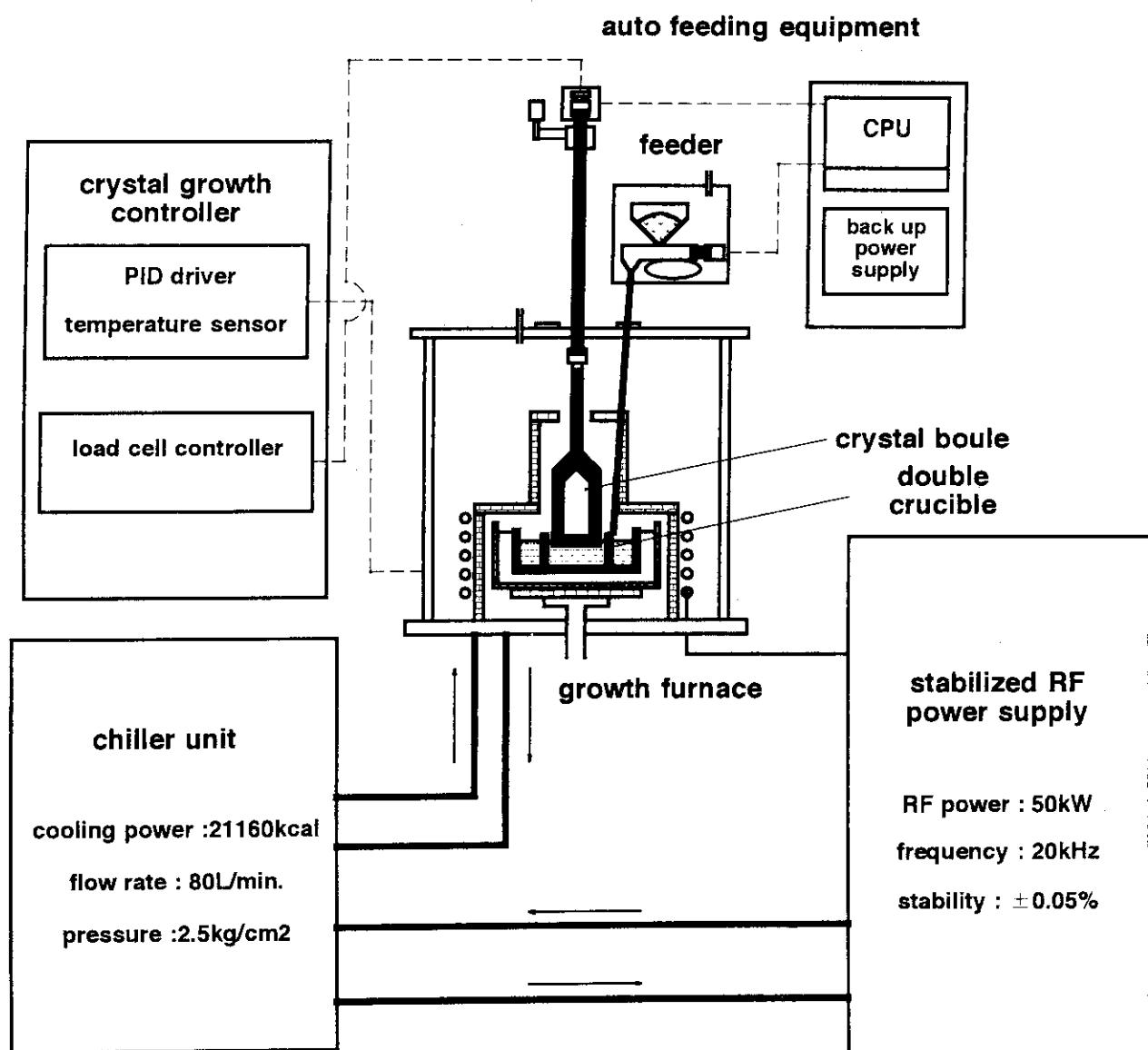


Figure 3 Layout of a developing crystal growth furnace by Czochralski method with double crucible. The system is composed by crystal growth controller, auto feeding equipment of material, stabilized RF power supply, and chiller.

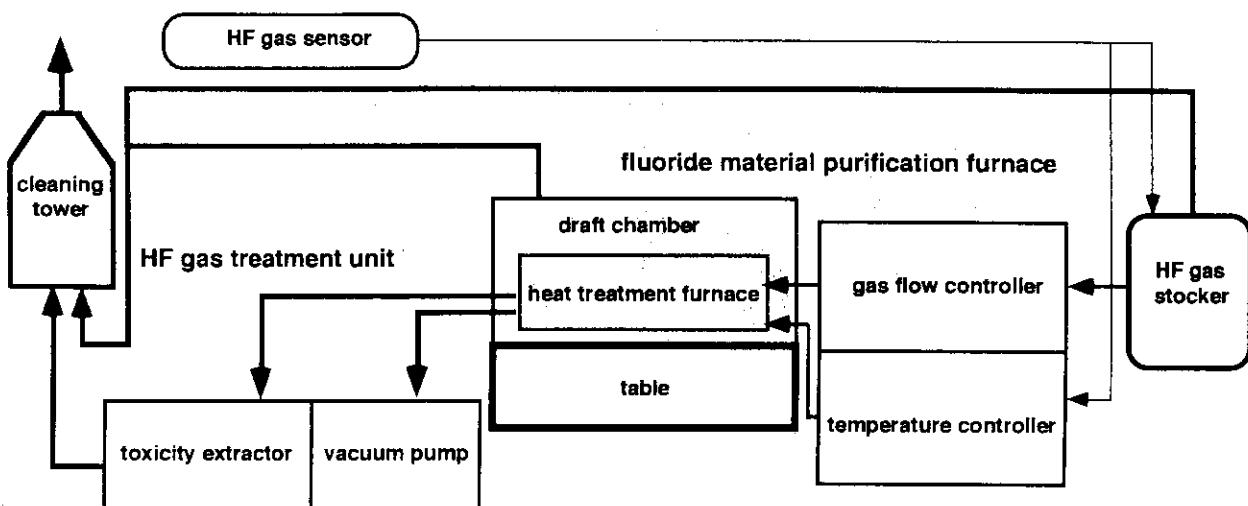


Figure 4 Layout of a fluoride material purification system. To keep safety operation, the system synchronizes with warning system of HF hazardous gas.

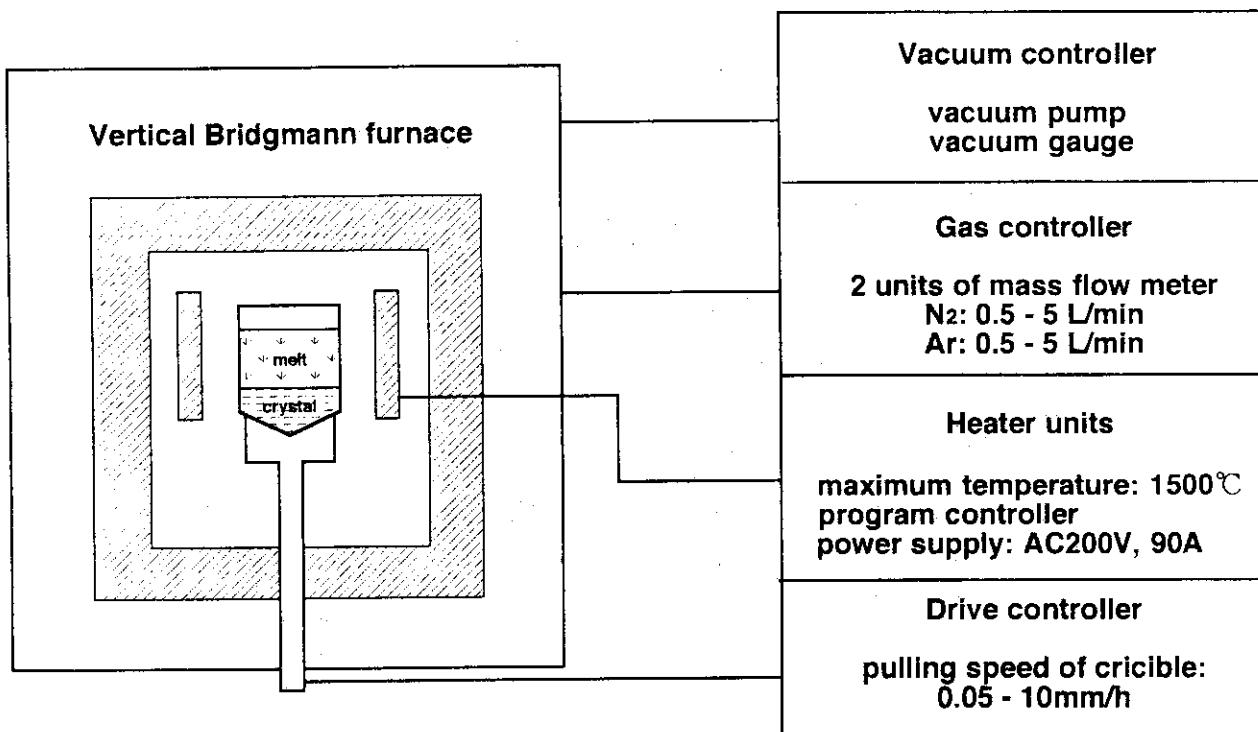


Figure 5 Layout of a vertical Bridgmann growth furnace for fluoride crystals. The furnace is simpler than Czochralski type furnace. The fluoride crystals are grown under vacuum condition in usual case.

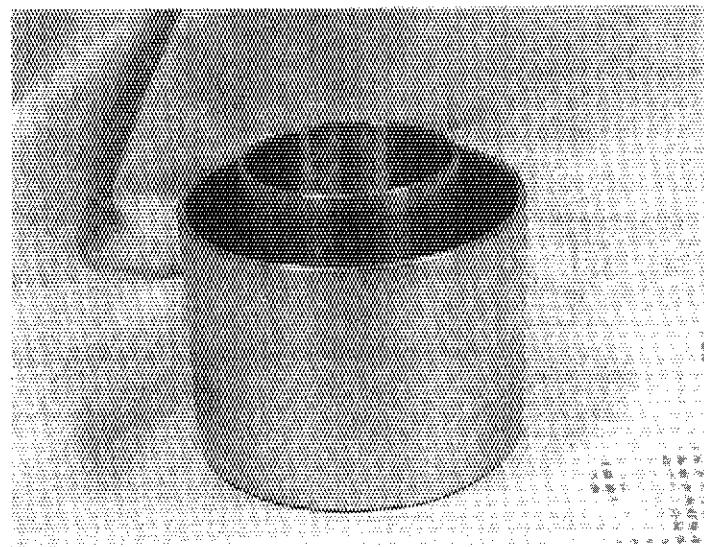


Figure 6 Photograph of the double crucible made of iridium.

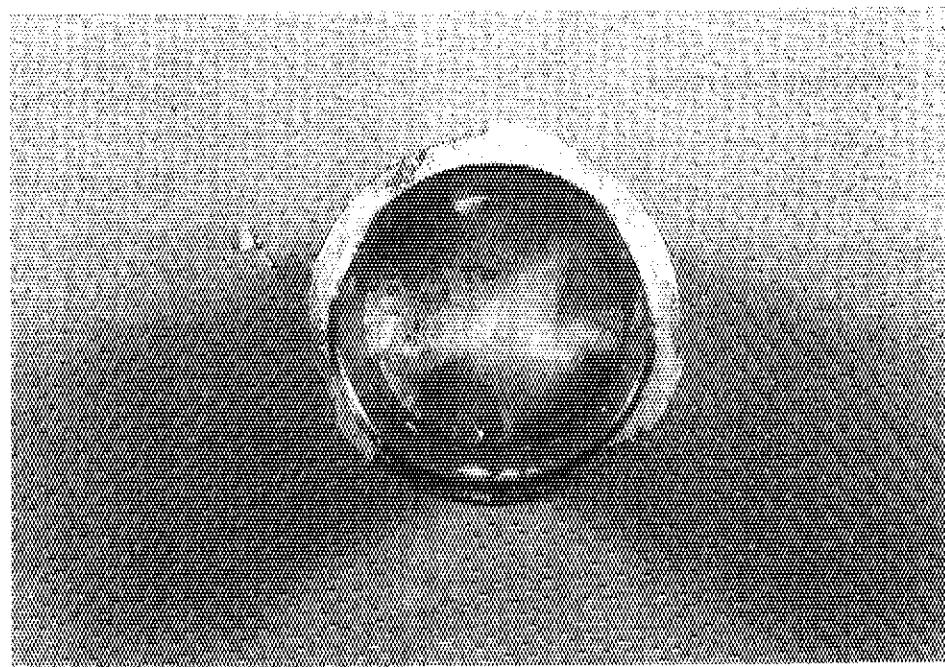


Figure 7 Non-melted Mg₂SiO₄ material inside the inner cylinder of the double crucible. Bottom temperature of the crucible was over the melting point of Mg₂SiO₄.

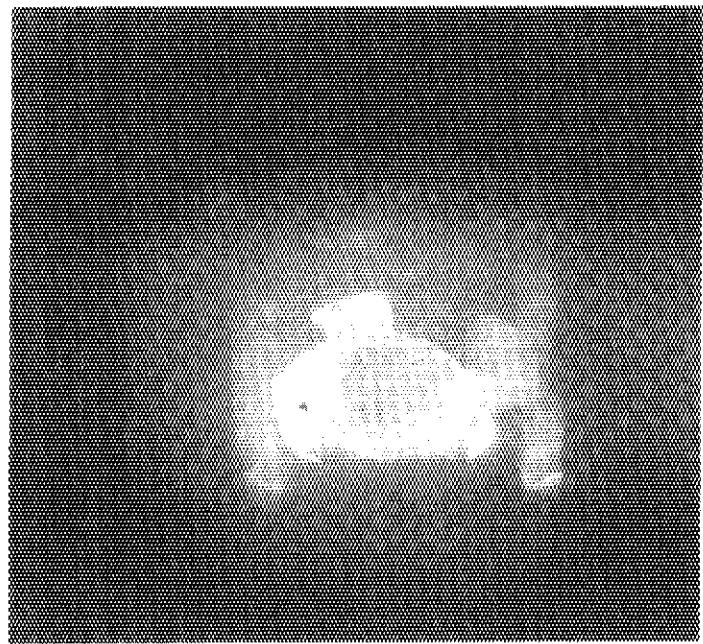


Figure 8 Raw material of YAG in the double crucible. Bottom temperature of the crucible was over the melting point of YAG. Gray pellets show the non-melting condition.

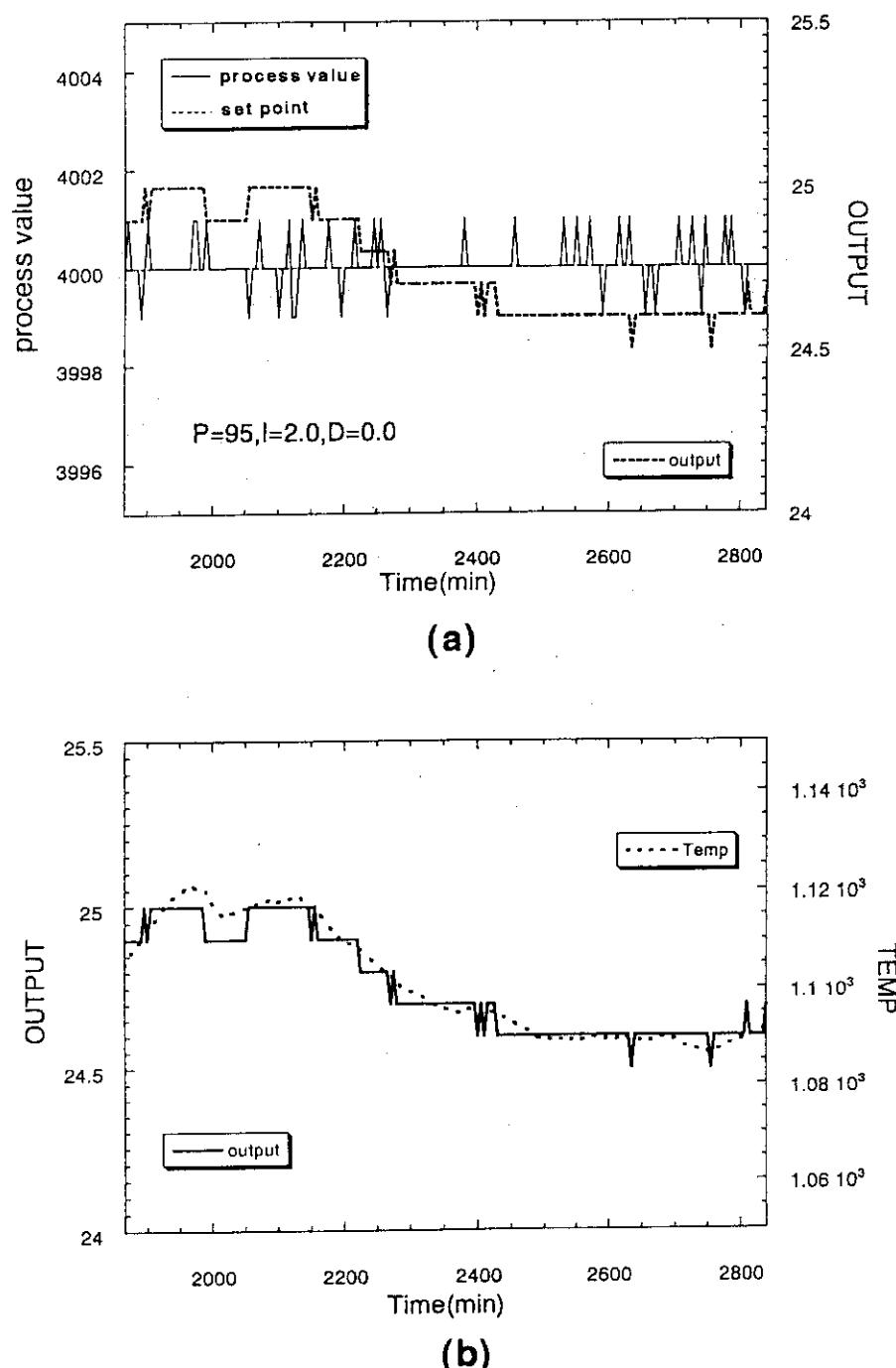


Figure 9 Fluctuations of process value and output from the process controller, 941S. (a); process value means supplied radio frequency (RF) current for the induction coil. Set point to the 941S indicated by dotted line was fixed on the line 4000 of process value. (b); the crucible temperature dependence on the output of 941S. The temperature was measured at bottom of the double crucible.

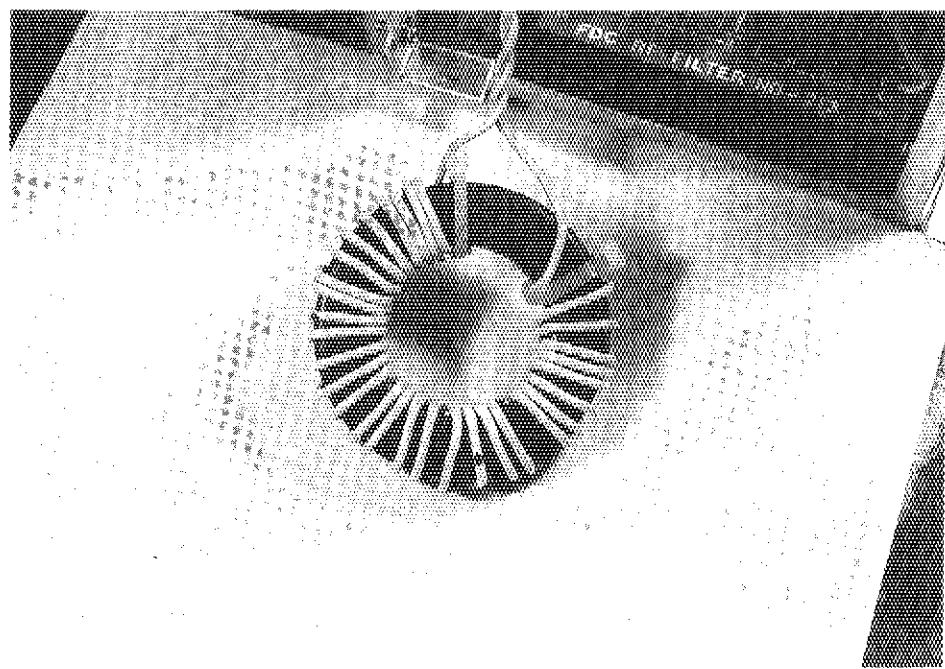


Figure 10 Photograph of the toroidal coil inside the junction-box for the RF power control. The coil has 30 turns of current wire.

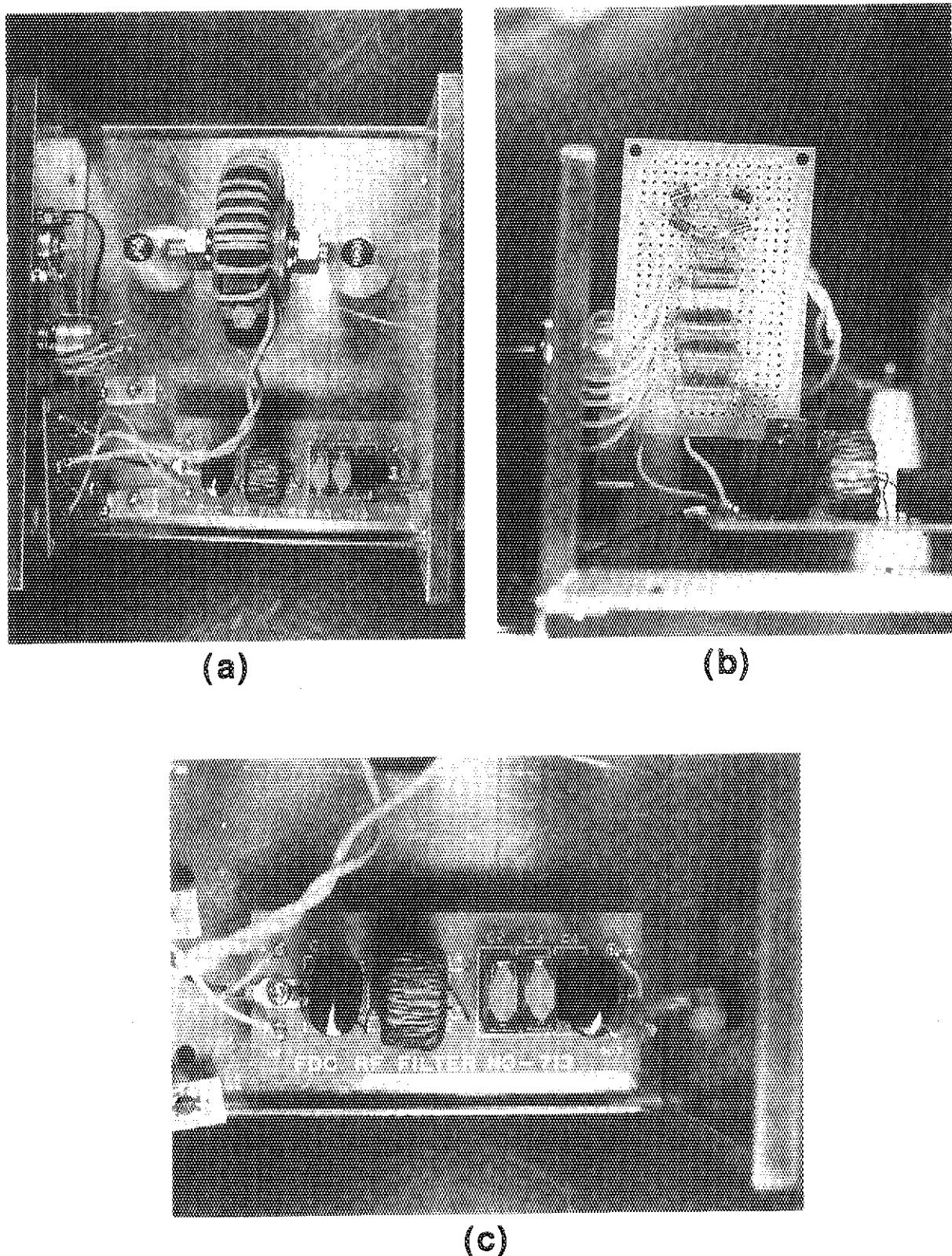


Figure 11 Photographs of the junction-box. (a); whole figure of the junction-box. (b); a set of rectification diode and the conversion resistor. (c); noise filter for the RF power source.

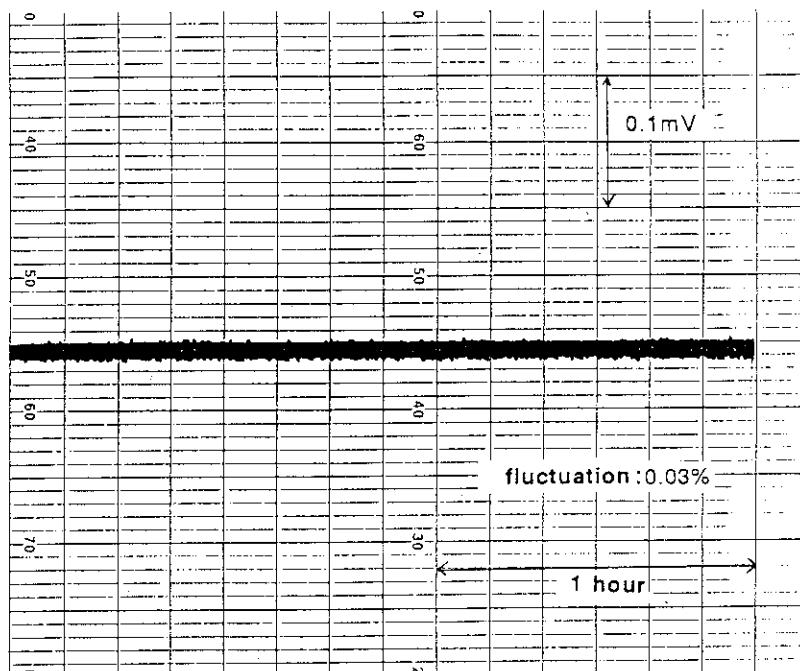


Figure 12 Fluctuation of the output from the process controller, 941S.

The fluctuation was 0.03% during 2.3-hour measurement.

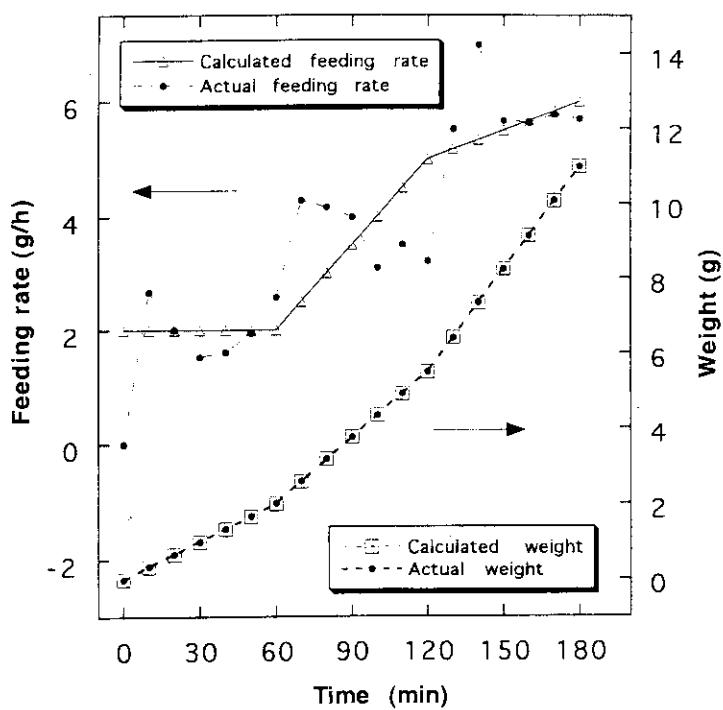


Figure 13 Feeding rates and supplement weights of the auto feeding equipment for additional crystal materials. Steepness of the calculated feeding rate in each one-hour period was determined by a comparison of the actual weight and preset feeding rate.

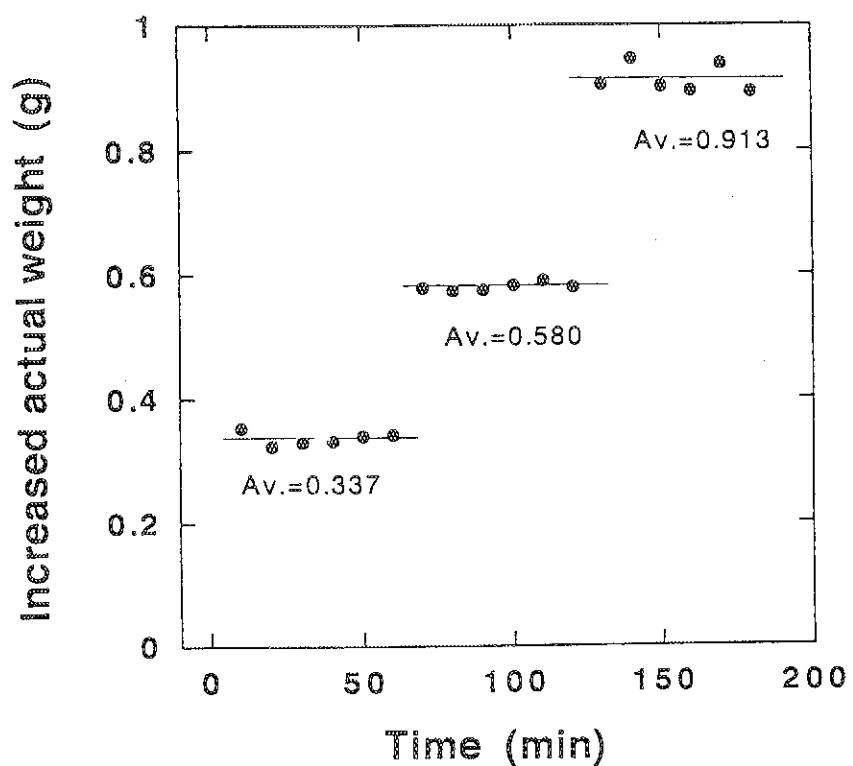


Figure 14 Increased actual weight by the auto feeding equipment.

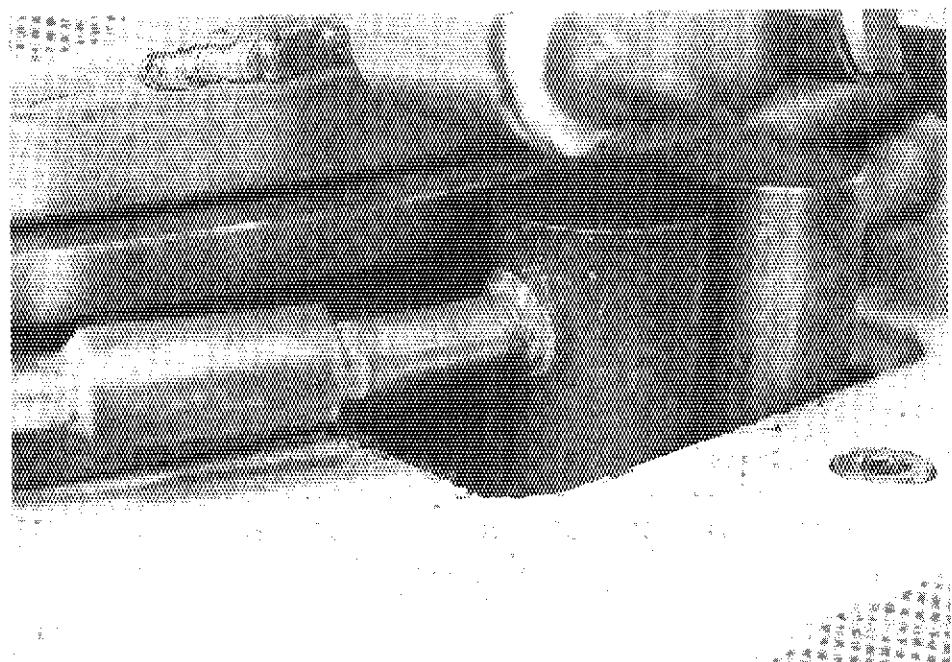


Figure 15 Photograph of improved joints of water supply for the vertical
Bridgmann crystal growth furnace.

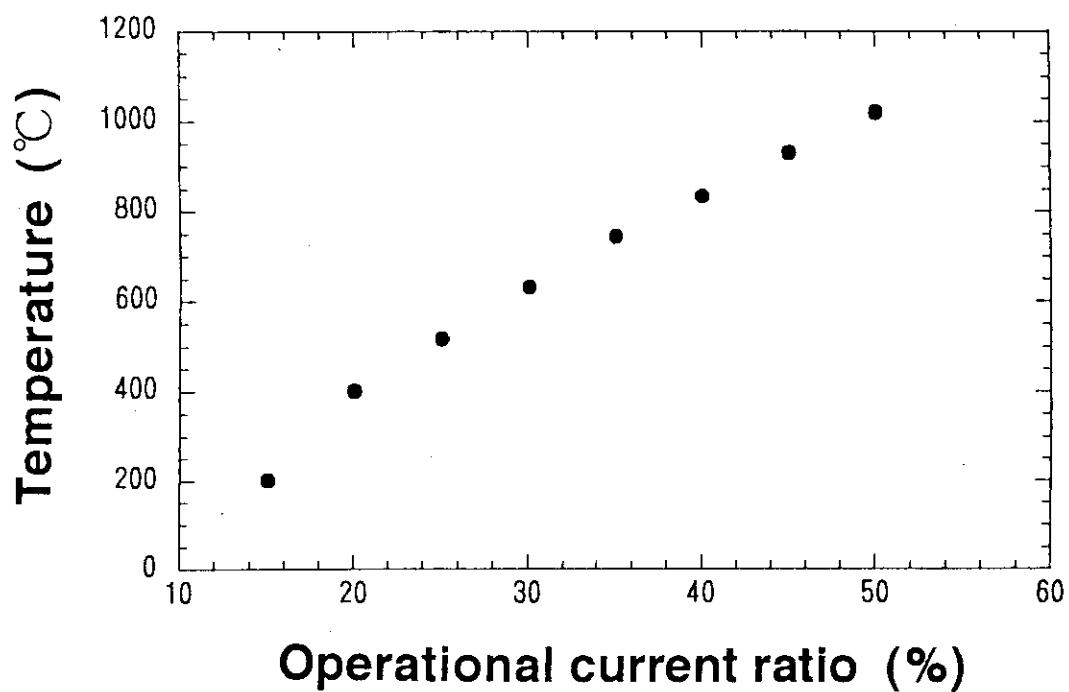


Figure 16 Center temperature of the heater as a function of operational current ratio. 100% ratio means to flow 400 A current into the heater.

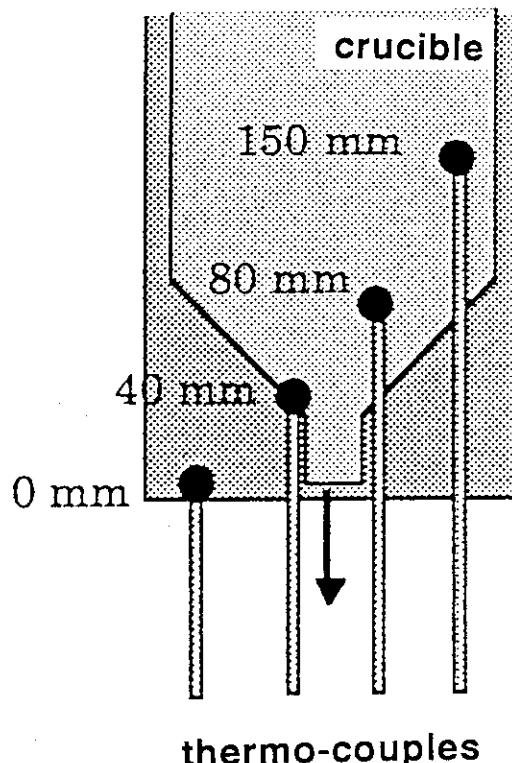
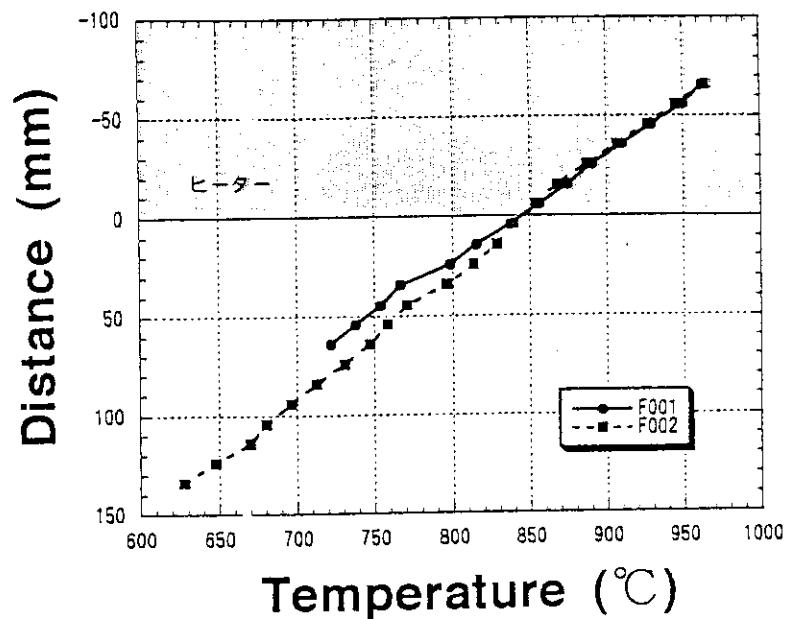
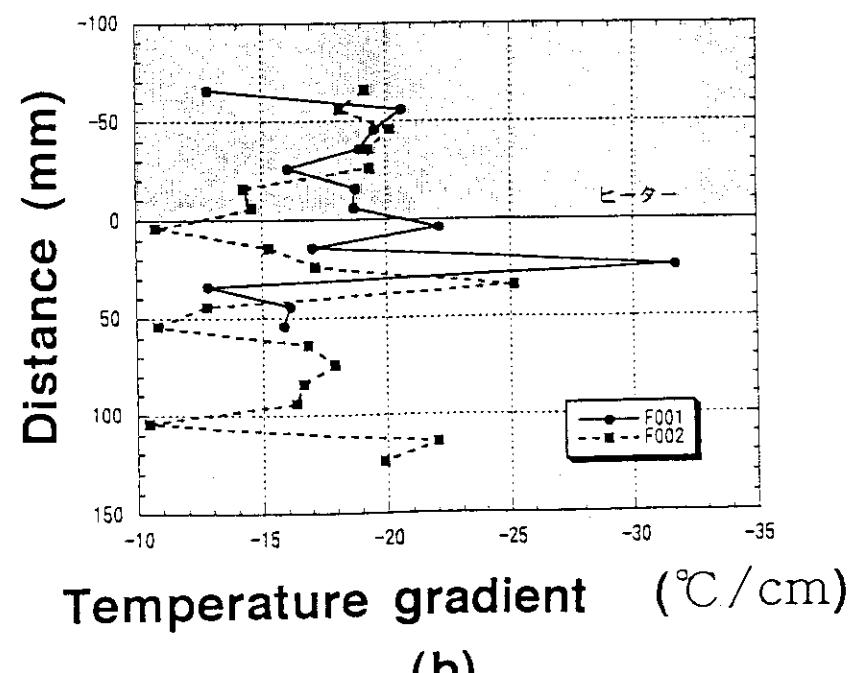


Figure 17 Location for thermo-couples inside a graphite crucible in the measurements of temperature steepness.

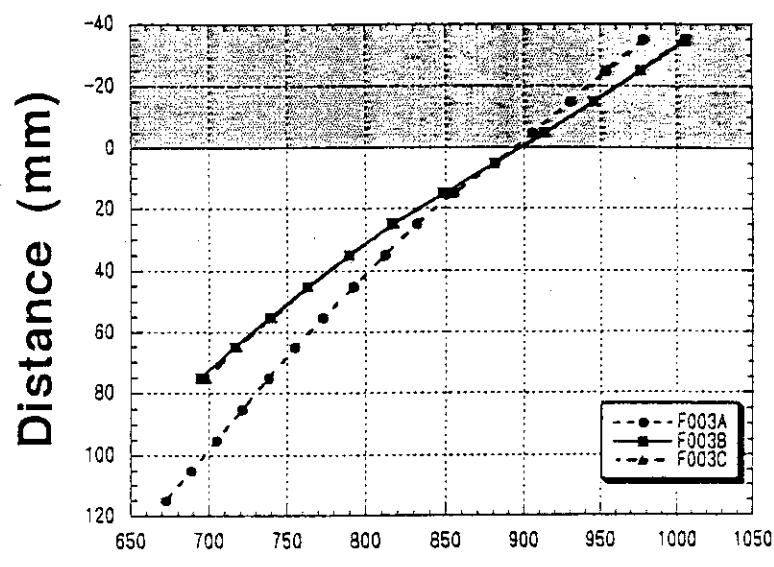


(a)

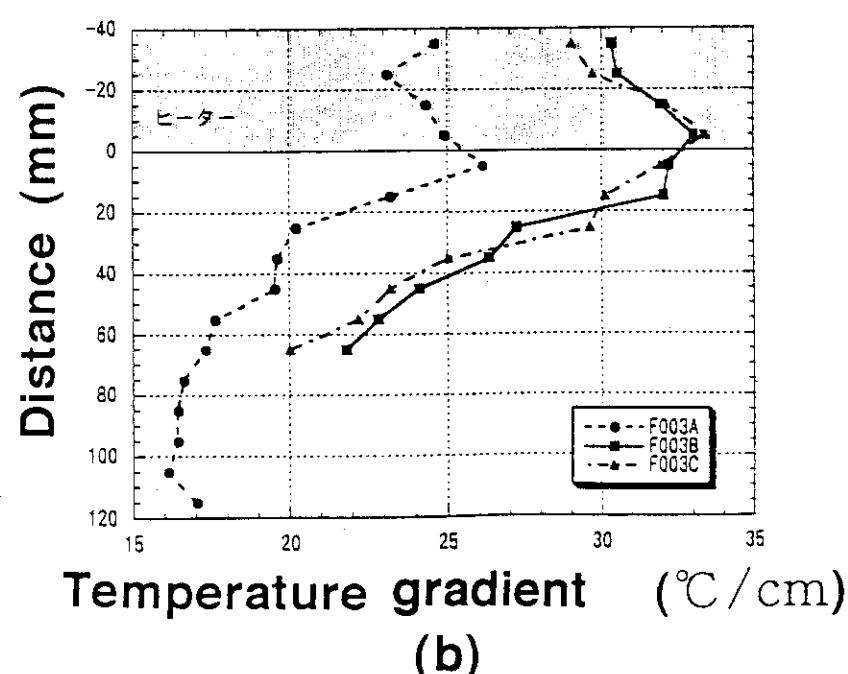


(b)

Figure 18 Results of the crucible temperature and the temperature gradient in F001 and F002 conditions. Distance means a relative length from bottom of the heater to bottom of the crucible. (a); bottom temperature of the crucible. (b); measured temperature gradient.



(a)



(b)

Figure 19 Results of the crucible temperature and the temperature gradient in F003 conditions. (a); bottom temperature of the crucible. (b); measured temperature gradient.

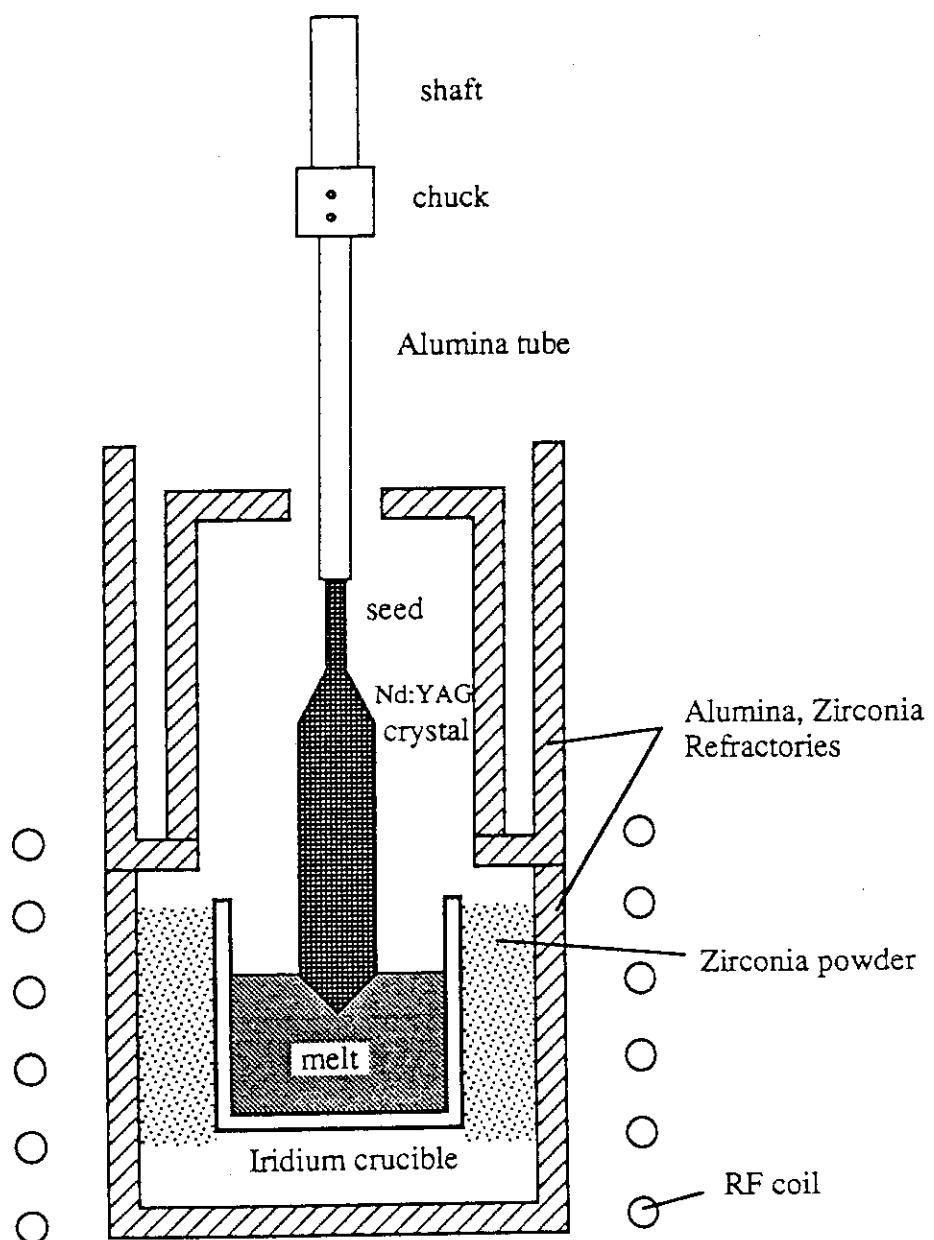


Figure 20 Schematic illustration of a Czochralski crystal growth furnace.

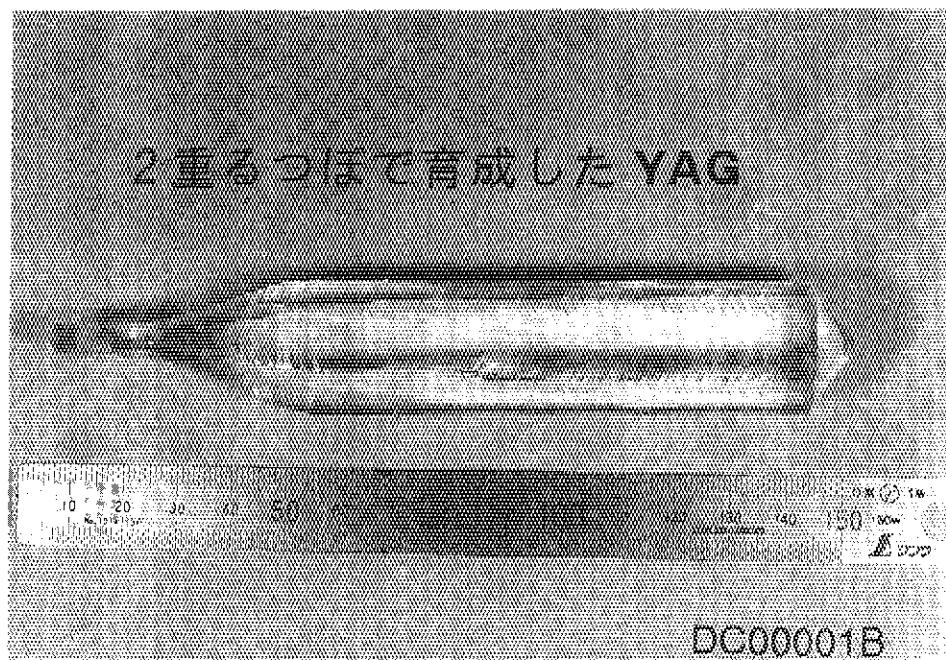


Figure 21 Photograph of YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) crystal grown by the double crucible of the Czochralski furnace.

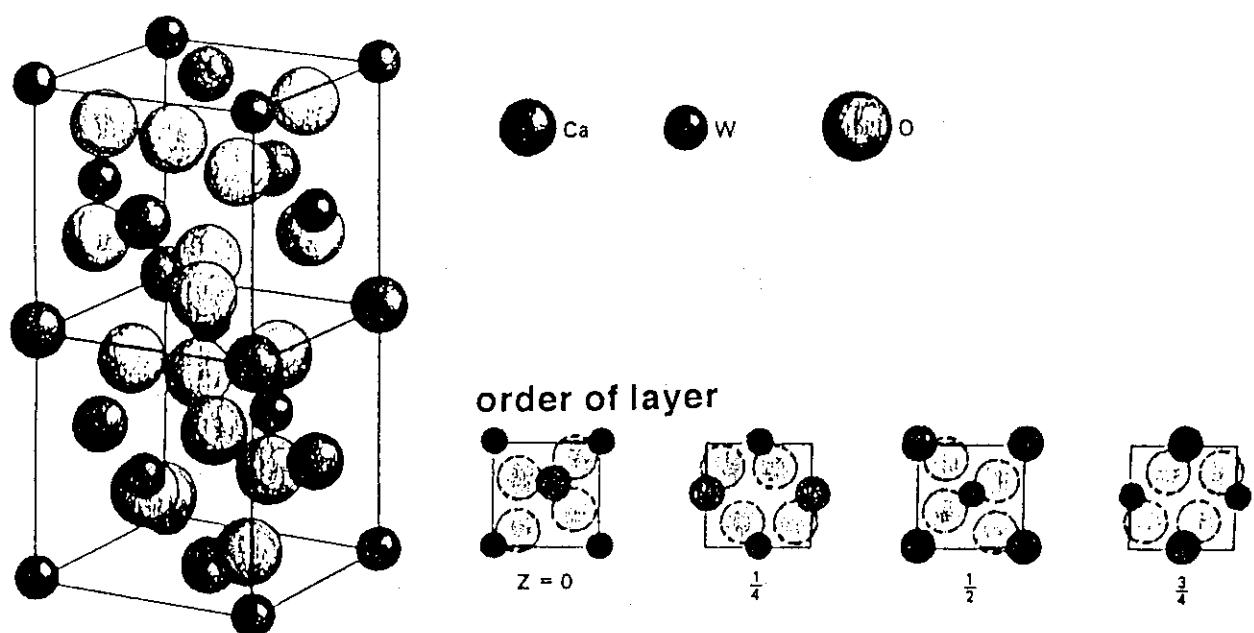


Figure 22 Crystal structure of YLF (LiYF_4).

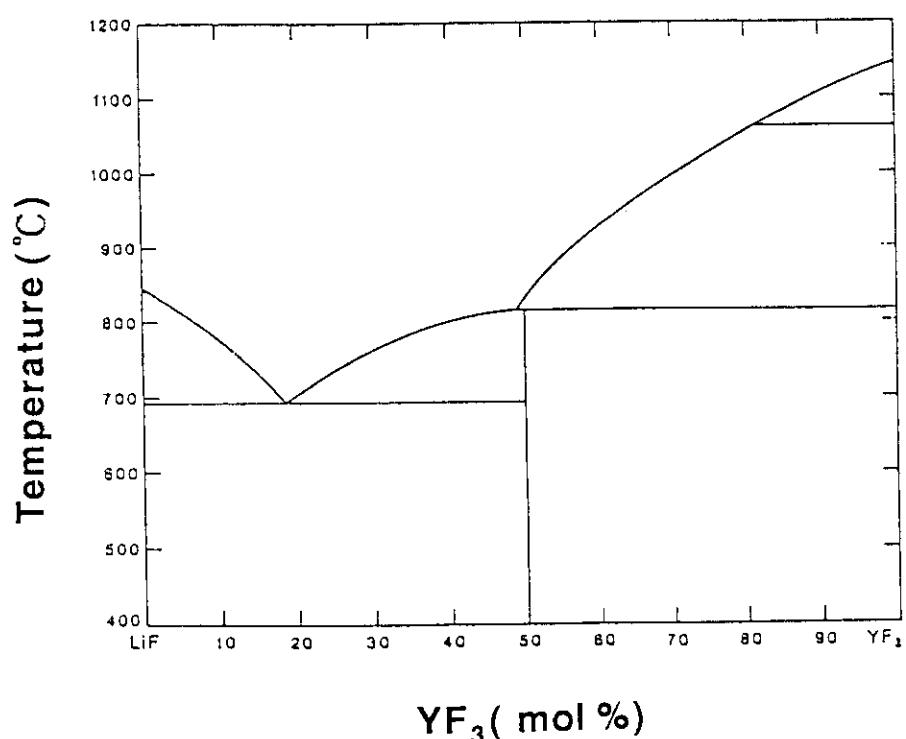


Figure 23 Phase diagram of $\text{LiF} - \text{YF}_3$.

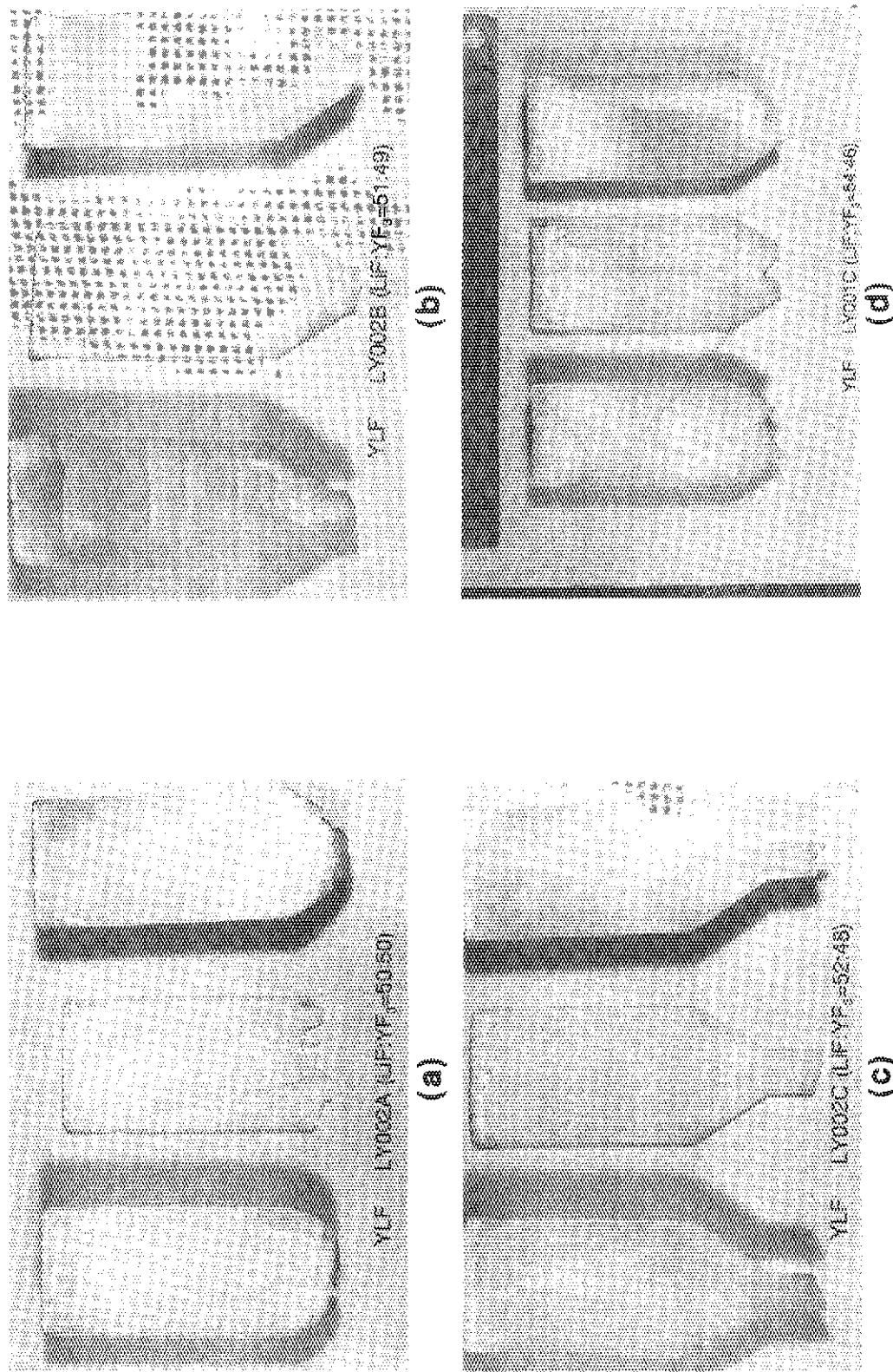


Figure 24 Photographs of YLF crystal grown by the vertical Bridgmann method. (a)~(d) show the crystals of different mixing ratio of raw materials in mol %.

YLF crystal boule

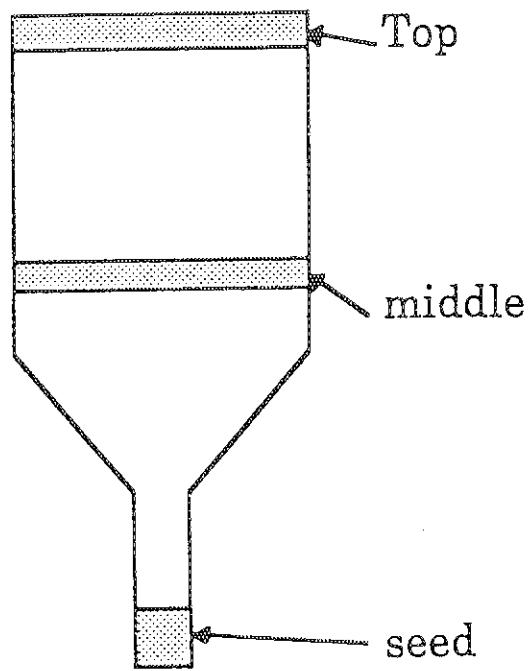


Figure 25 Location of the extracted YLF samples.

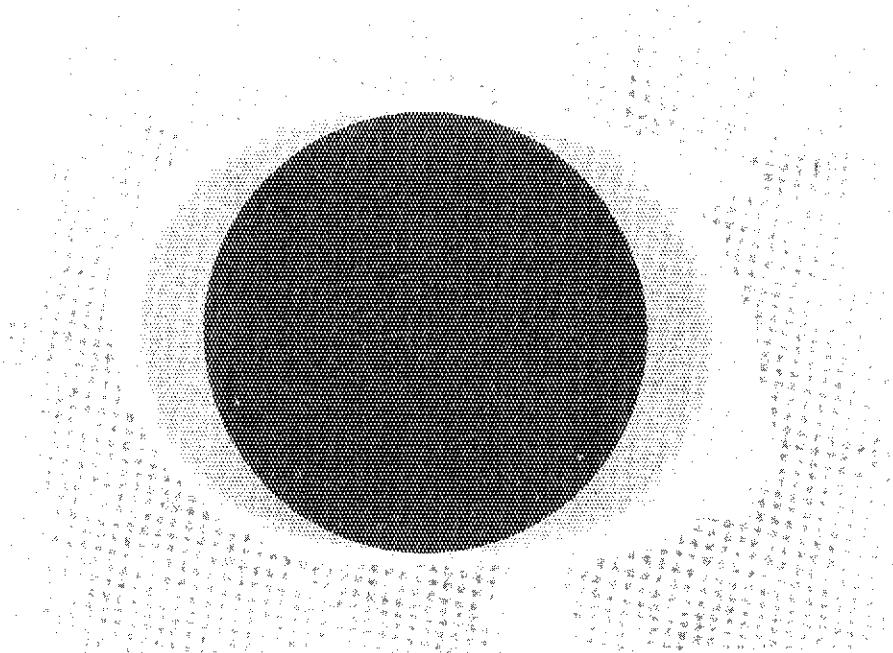


Figure 26 Photograph of the YLF sample from top of the crystal boule.

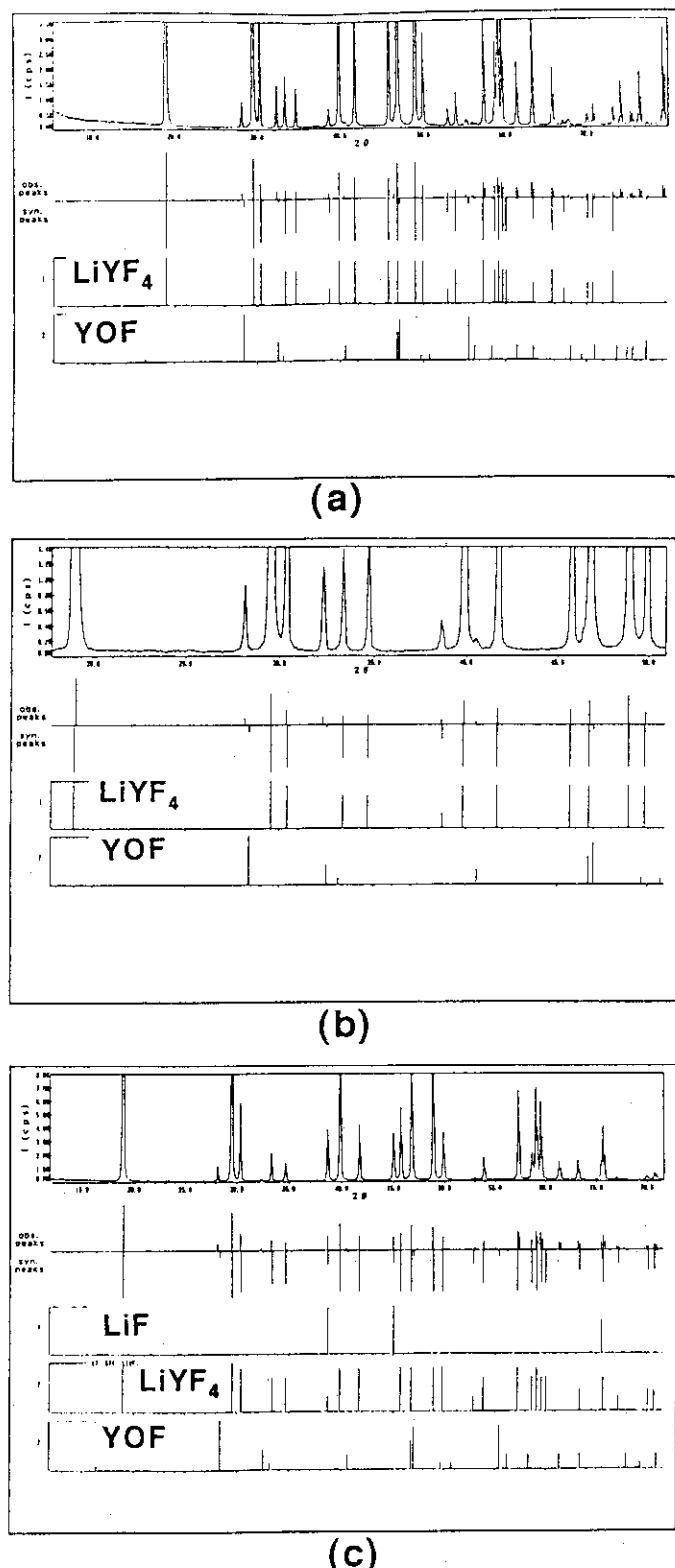


Figure 27 Results of the XRD analyzer of YLF. The measured YLF was grown in the contents of $\text{LiF} : \text{YF}_3 = 52 : 48$ in mol %. Samples were extracted from seed area (a), middle area (b), and top area (c) in Fig. 25, respectively.

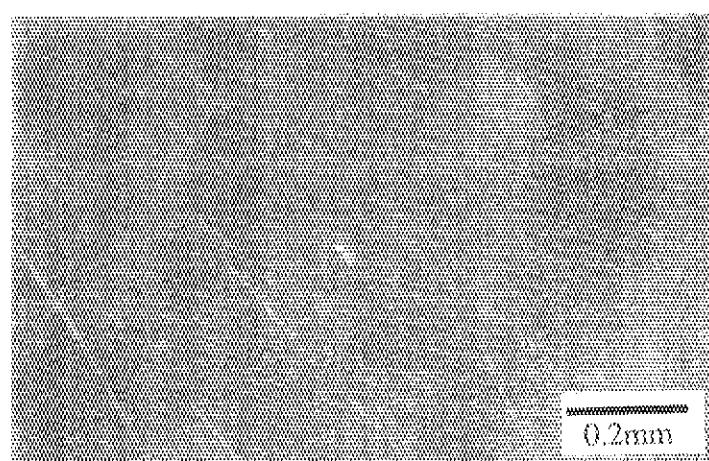


Figure 28 Photograph of a cloudiness portion of YLF by an optical microscope.

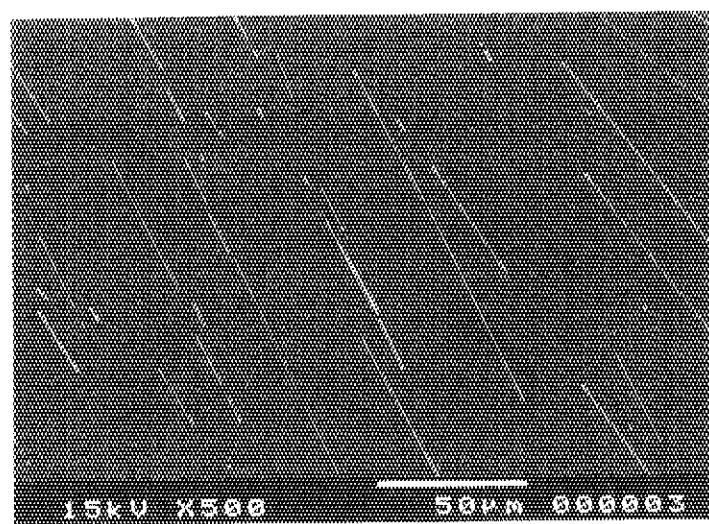


Figure 29 Photograph of a cloudiness portion of YLF by SEM.

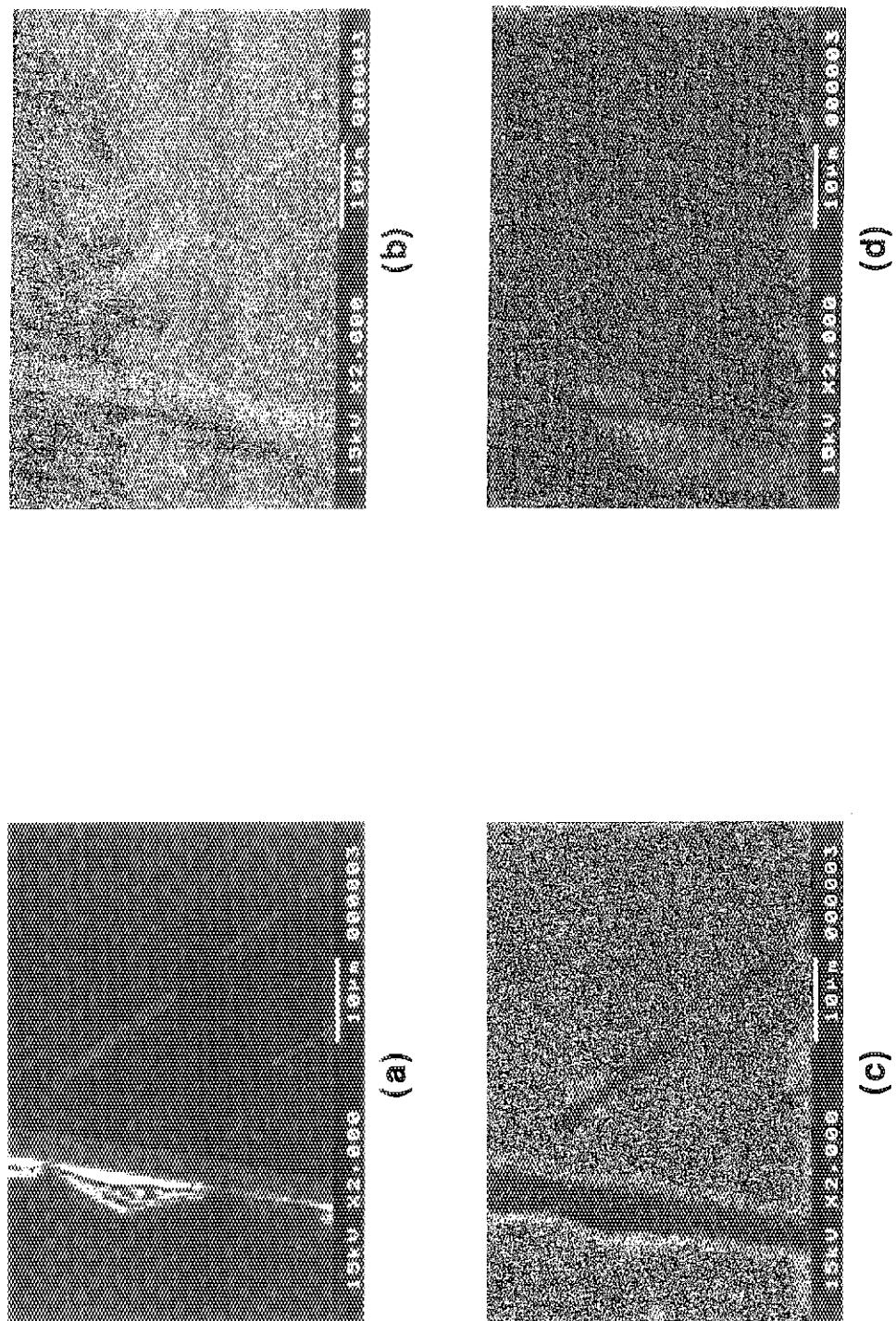


Figure 30 Photographs of a cloudiness portion of YLF by SEM and EPMA.
These were taken in the same area. (a); was taken by SEM. (b);
was measured by EPMA tuned in Y (yttrium) element. (c); was
tuned in F (fluorine). (d); was tuned in O (oxygen).

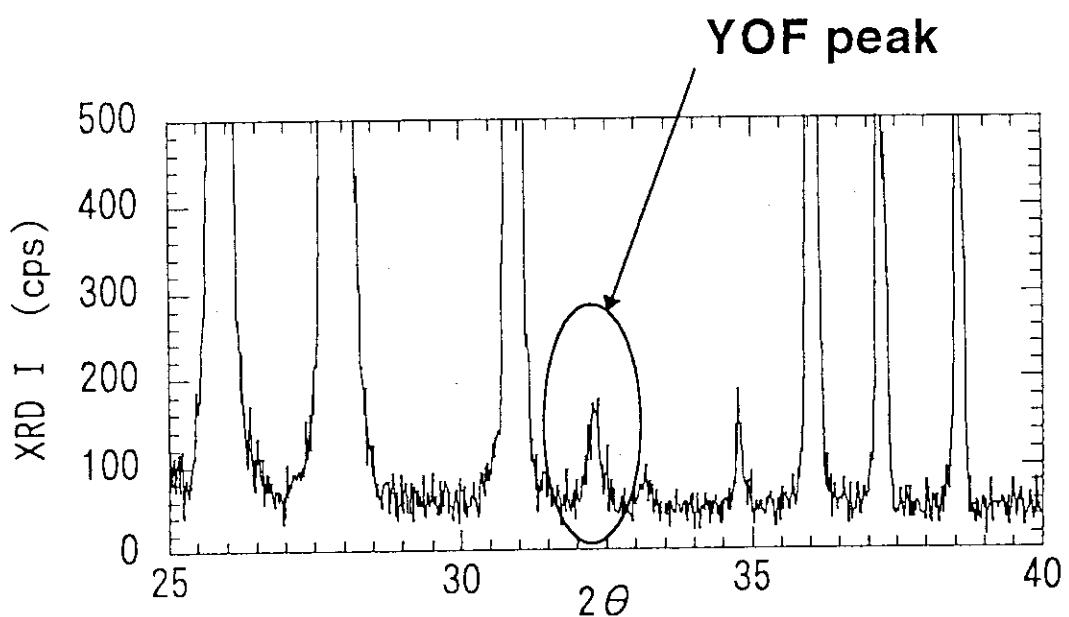


Figure 31 Result of XRD analyzer after the material treatment.

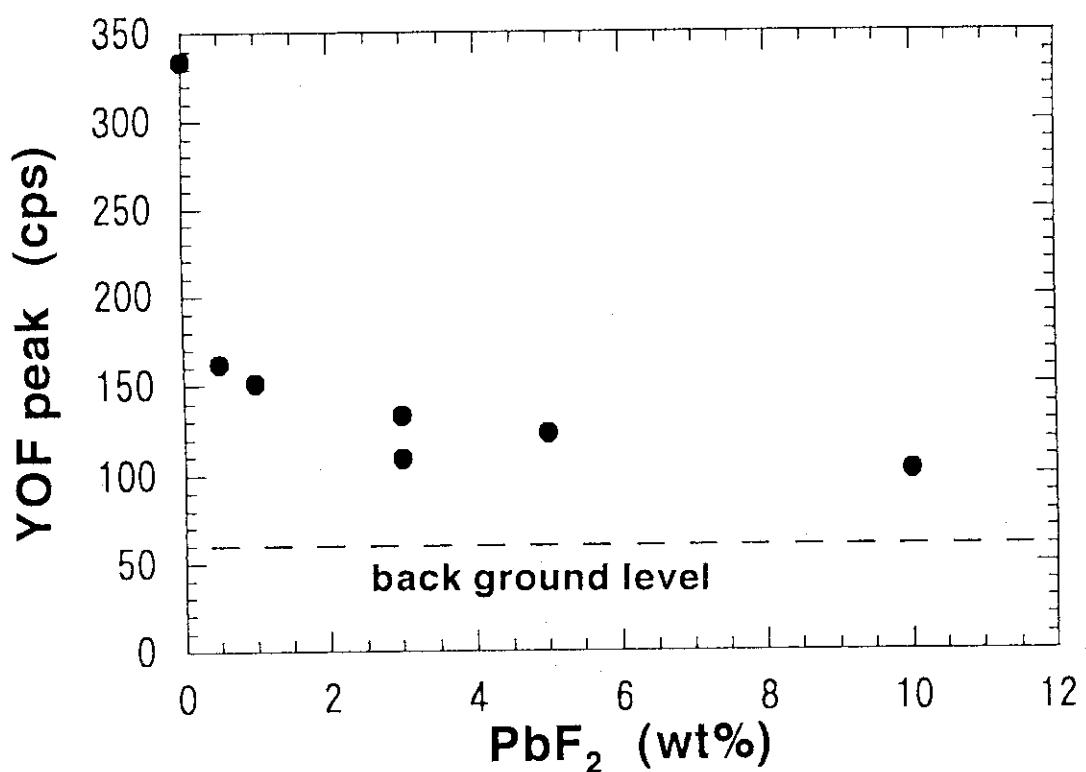


Figure 32 Reduction of YOF by chemical reaction with a scavenger PbF_2 .

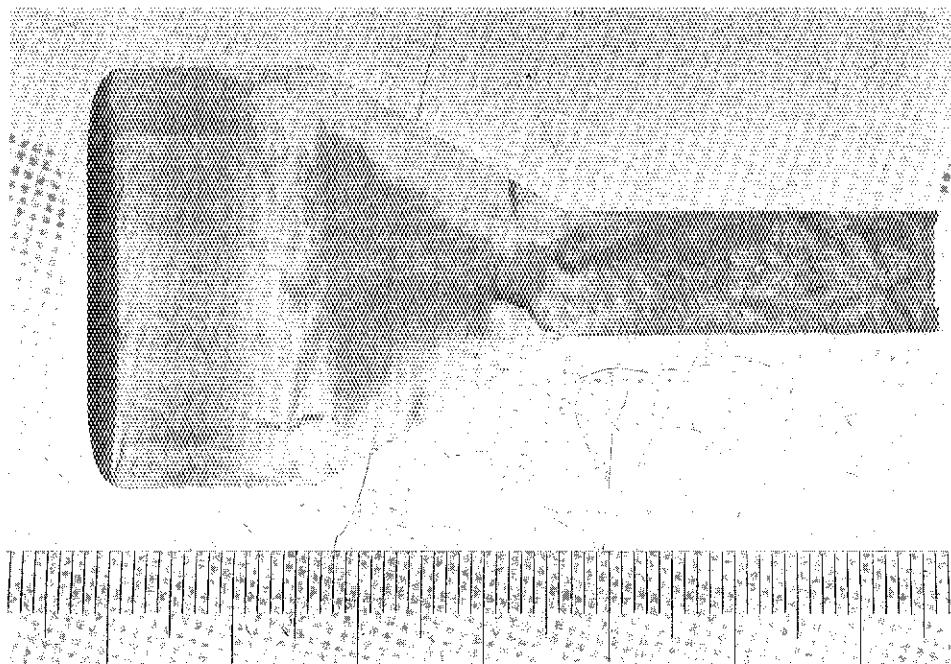


Figure 33 Photograph of YLF crystal using the improved growth technique.

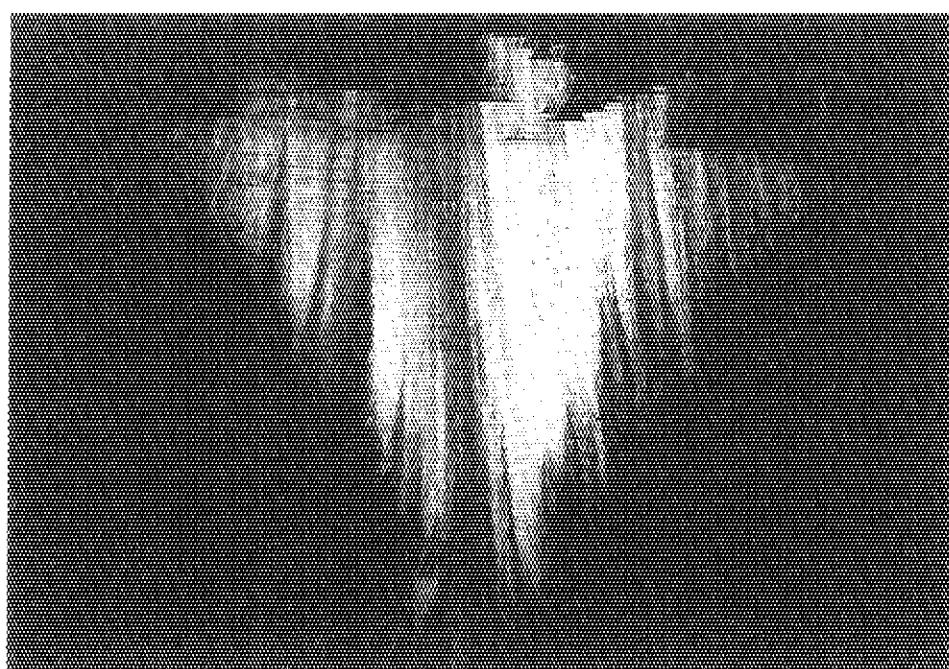


Figure 34 Observation of striation inside YLF crystal.

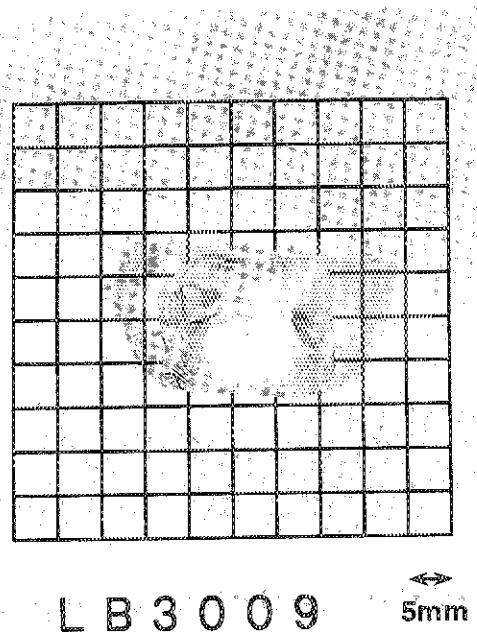


Figure 35 Photograph of LBO (LiB_3O_5) crystal by a top seeded solution growth (TSSG) method.