ガーネットの不均一性に伴う光弾性効果*

北 村 健 二**

Photoelastic Effect Associated with Inhomogeneities in Garnet Single Crystals*

Kenji KITAMURA**

Abstract

The stress-birefringence which is caused by imperfections in single crystals of synthetic rare-earth garnets has been observed and analysed by means of polarizing microscopy using a Brace-Köhler compensator and the Sénarmont's method using a He-Ne laser. The stress-birefringence associated with the inhomogeneities in the garnet crystal can be divided into three types according to the origins. One is associated with growth striations, another with facets and the other with dislocations and inclusions. In this study, the features of stress-birefringence of the three types are briefly described. It is demonstrated that measuring the value of the birefringence (Δn) and the vibration directions of polarized rays (X' , Z') is important to characterize such defects. Besides the validity as the characterization method, such a photoelastic study is helpful to understand the environment during crystal growth.

1. はじめに

応力複屈折の現象は Brewster が 1816 年に発表して以来、重要な物理現象として古くから研究されてきた。今世紀に入ってから、応力解析法として広く応用されてきたが、その過程で理研の辻二郎先生が先駆的な仕事を成された事は言うまでもない。¹⁾

戦後、シリコン等の単結晶の応用に伴って、単結晶中の欠陥により生じる応力複屈折の解析も試みられた。²⁾ しかしシリコンのように可視領域で不透明に近い試料では、赤外線による観察に頼らねばならず、解像力からしても応用は限られている。

1960 年後半、希土類ガーネット単結晶の広い分野に渡る応用が注目されてから、応力複屈折を基にした単結晶の評価も盛んに行われてきた。³⁾ ガーネットは、本来光学的等方性である事、鉄ガーネット以外は可視領域で透明に近い事、適当に硬く試料作製が容易である事など、応力複屈折を観察するのに理想的な性質を持っている。更に、Burgers ベクトルが大きい為に、一転位のもたら

* 1983年6月7日 日本鉱物学会年会シンポジウム(神戸市)において講演

** 科学技術庁 無機材質研究所

す歪も大きく、応力複屈折として検出できる事も重要な要素である。特に YIG 薄膜用基板として応用されている GGG 中の転位、包有物に伴った応力複屈折の観察は、IBM の Matthews 他によって精力的に行われた。⁴⁾

更に YAG がレーザー発振素子として、又 YIG が光通信用アイソレーター素子として、光学的な応用が注目され、単結晶中の屈折率変動、複屈折などが素子としての質を示すパラメーターとなってきた。対象とする屈折率変動、複屈折の大きさ (Δn) も $10^{-5} \sim 10^{-6}$ と小さくなっている。このような小さな Δn は、成長縞やファセットに伴って現われてくる。従って、単に無転位化だけでなく、成長縞やファセットの除去は結晶育成上の重要な課題となっている。

そのような背景から、ここでは、希土類ガーネット単結晶中の応力複屈折の観察・測定法について記述し、前述したように、ガーネット単結晶中の重要な欠陥と見なされる、成長縞、ファセット、転位・包有物に伴って応力複屈折がどのように観察されるか、又、それが結晶成長過程とどのように関連しているかを簡単に記したい。

2. 複屈折の観察・測定法

マクロな複屈折像は、2枚の偏光板をクロス的位置にし、その間に試料（薄片状）を置いて光を通せば観察できる（図3参照）。このきわめて簡単な操作である事が、評価法として大変に重要な意味を持っている。特に GGG 等の基板素子では、非破壊で個々の製品について、欠陥の全体的な分布が確認できる点は、他の方法ではまねが出来ない。

ミクロな複屈折像は、消光比の良い偏光顕微鏡を使用すれば観察できる。ここでは、レクチファイヤー偏光顕微鏡（日本光学）を使用している。この顕微鏡は、水銀ランプを使用しフィルターを通して単色光を用いている事、レクチファイヤーレンズを使用して消光比を良くしている事と、Brace-Köhler コンペンセーターを装着している事などが特徴である。

複屈折の定量法には、その大きさと精度によって、数多くの手法がある。ここでは2種類の方法を使用している。第1には上述した偏光顕微鏡で、Brace-Köhler コンペンセーターの回転角から測定する方法である。使用した光学系では、厚さ1mmの試料で、 3×10^{-5} から 10^{-6} の複屈折が測定できる（100 μm の試料では 3×10^{-4} から 10^{-5} になる）。第2の方法としては Sénarmont の方法を応用してある。特にこの方法では、絞った He-Ne レーザー光（波長：633 nm）を使用して、複屈折を点分析に近い状態で測定している。特に精度を良くする為に、アナライザーの回転を、パルスモーターで行い（0.005度まで測定）透過光は、パワーメーターで測定している。この方法では、厚さ1mmの試料で 10^{-4} から 10^{-7} の複屈折が測定できる。両方法とも、前記したような、 10^{-5} から 10^{-6} の複屈折を対象とする測定に適している。（詳しくは文献5,6を参照されたい。）

3. 主要な欠陥に伴う応力複屈折

A. 成長縞に伴う応力複屈折

結晶が融液あるいは溶液から成長する際、ほとんどの場合に於て、多かれ少なかれ、成長速度が変動を伴っていると言える。成長速度の変動は不純物の結晶への取り込み量に影響を与える。特に

変動が大きく結晶成長過程に再溶融あるいは再溶解が起るような場合（きわめて一般的に起る現象）、成長した結晶中に、化学組成の不連続的変化をもたらす。このような組成変化は結晶中に縞状となって認められ、個々の縞が成長中の一時期に於ける固液界面の形状を示している。実際に、このような成長縞は天然産ガーネット（特にスカルン産）にもよく観察され、結晶化時期に於ける成長環境変化がうかがえる。

上述のように、結晶成長中の一時期に成長条件が急変すると、すでに晶出した結晶の上に組成の異なる結晶が成長する事になる。組成が異なれば格子定数も異なるわけで、従って両者の間に格子不整が生じる。この様相は、ちょうど GGG 基板上に、格子定数の異なる YIG 単結晶膜を育成した場合に類似している。結晶の方位は継承され、境界の格子点は転位が発生しない限り共有されるから、この格子不整により弾性変形が生じる事になる。多くの場合、すでに晶出した部分（基板側）は塊状で、新しく成長した部分（薄膜側）が主に弾性変形を受ける。たとえば、格子定数の大きい組成の結晶が、すでに晶出した格子定数の小さい組成の結晶上に成長したとする。そこでは、新しく晶出した結晶が成長面に平行な方位では格子間隔を今までと同じように保とうとするから、新しく晶出した部分は圧縮応力を受けた状態と同じ事になる。この様相を図 1 A に示し、逆に格子定数の小さい組成の結晶が晶出した様相を図 1 B に示してある。

このように格子不整から応力が発生すると、そこに応力複屈折が現われる事になる。そして複屈折の大きさは、格子不整の大きさ（すなわち化学組成の違い）に比例する。ここで注目すべきは、図 1 の 2 例に於て、紙面の下から偏光を通して観察すると、 X' （速く進む偏光の振動方向）と Z' （遅く進む偏光の振動方向）が図のように異なる事である。従って、光弾性定数と弾性定数がわか

図 1：格子定数の異なる組成の結晶（薄膜側）が、それまでに晶出した結晶（基板側）上に成長した時に生じる応力。A. 格子定数の大きい結晶が成長した場合（圧縮応力）。B. 格子定数の小さい結晶が成長した場合（張力）

図2： Cr_2O_3 を添加したYAGを引き上げ法で育成した時に見られる成長縞と、それに伴う複屈折。図中白矢印は成長方向（ $\langle 111 \rangle$ ）， X' 、 Z' は偏光の振動方向を示す。

っていれば、複屈折の大きさから成長縞における格子不整の大きさ、偏光の振動方向から応力が圧縮か張力であるかが判明できる事になる。⁷⁾

実際に、 Cr_2O_3 を添加して引き上げ法で育成したYAGの成長縞に伴う複屈折像を図2に示してある。育成方位（白矢印）に平行な薄片（厚さ 0.7 mm）で、周期的に複屈折の現われているのが観察できる。強い複屈折の周期は育成中のパワー変動によるもので、偏光の振動方向（図中表示）から、成長縞に平行な方位で圧縮応力の働いている事が予想できる。実際に EPMA で測定すると、複屈折の大きさと、 Cr_2O_3 の量がよく対応している。（複屈折の大きい所で Cr_2O_3 の量が多くなっている。YAGの格子定数は Cr_2O_3 を含む程大きくなる。）

B. ファセットに伴う応力複屈折

単結晶を融液から育成する場合、成長固液界面は、ほぼ融点の等温面を反映している。しかし、界面の形状が融液に対して凸であると、ある特定の低指数面が、等温面より遅れて成長する為に平坦な面（ファセット）を形成する事がある。これは、ファセット上では2次元核生成機構による沿面成長様式で結晶が成長するのに対し、オフ・ファセット（ファセット領域以外）上では付着成長機構で結晶が成長する為と考えられている。（しかし、詳しい事は、まだ議論の対象となっている。）このような成長機構の違いは、両領域において不純物の取り込み濃度や不定比組成の違いを引き起す事になる（詳しくは文献8参照）。その結果、結晶内に歪をもたらす事になり、結晶を応用する際には、このファセットの存在が、かなり厄介な問題となっている。

希土類ガーネットでは、やはり融液から育成すると、成長固液界面に $\{110\}$ と $\{211\}$ 面のファセットが出現する。不純物を添加した場合に両領域において不純物濃度の違いが生じる事は言うまでもないが、不純物を添加しなくても、ファセット領域とオフ・ファセット領域では格子定数の違う事が、Cockayne 他⁹⁾によって Bond 法を用いて確認された。その原因については、今だ議論の別れる所であり、ファセットのまわりに現われる複屈折（図3）と両領域における格子定数の違いの

図3：NdGG をフローティングゾーン法で育成した時に見られるファセットに伴う複屈折。育成方位が〈111〉より少しずれているために異なるサイズの3つの {211} ファセットが現われている。

関係についても不明であった。

Cockayne 他の報告のように、両領域間で格子不整が存在すると、そこに応力が発生し、光弾性効果が現われる。図3は、NdGG をフローティングゾーン法により育成し、育成方位 (〈111〉から少し傾けてある) に垂直に切り出した薄片 (厚さ約 1 mm) を偏光で観察したものである。ファセットのまわりに現われる複屈折から、育成時に3つの {211} ファセットが存在していたと認められる。このような薄片で、観察される複屈折が両領域における格子不整がもたらす弾性変形により生じた応力複屈折と考える。すると、格子不整 ($\Delta a/a_0$) と、それによって引き起される応力複屈折 (Δn) の関係は次のような式で表わせる。(但し、ファセット領域を円形と仮定する。)

オフ・ファセット領域 ($r > r_0$)

$$\Delta n = (\sigma_t - \sigma_r) = CE(\Delta a/a_0)(r_0/r)^2 \quad (1)$$

ファセット領域内 ($r < r_0$)

$$\Delta n = (\sigma_t - \sigma_r) = 0 \quad (2)$$

ここで r_0 はファセットの半径、 r はファセットの中心からの距離、 σ_t, σ_r はそれぞれ正接、ラジアル方向に於ける応力を表わし、 C 及び E は光弾性定数と弾性定数である。(希土類ガーネットでは $CE=0.2\sim0.3$ ぐらいである。) 式から、オフ・ファセット領域では r^2 に反比例して Δn がファ

図4：ファセットの周辺に現われる応力複屈折。(横軸：ファセットからの距離。縦軸： $\Delta n/\Delta n_{\max}$) 実線はファセットの半径を変えた時に式(1)から得られる $\Delta n/\Delta n_{\max}$ 値。点線は、YAG, NdGG について、Sénarmont 法を用いて測定した $\Delta n/\Delta n_{\max}$ 値。

セットから遠ざかる程小さくなる事、又、ファセット領域では場所によらず応力が等圧的に生じる為に $(\sigma_t - \sigma_r)$ が 0 となり Δn が 0 になる事を示している。図3は、まさにそのような特徴を示している。また Δn は、 $r \rightarrow r_0$ 、すなわち両領域の境界で最も大きく、 $\Delta n_{\max} = CE(\Delta a/a_0)$ と書ける。

図4は、格子不整による弾性変形モデルから計算される値と、実際にファセットのまわりの複屈折を Sénarmont の方法で測定した値が示されている。縦軸に $\Delta n/\Delta n_{\max}$ 、横軸には両領域の境界からの距離をとっている。図には、引き上げ法により育成した YAG と、図3の NdGG の例が示されている。NdGG は試料のサイズが小さい為に計算値より小さくプロットされているが、いずれにしても、オフ・ファセット領域に現われている複屈折は、両領域の格子不整により引き起される弾性変形にのみ原因している事が確認される。(詳しい議論は文献6を参照されたい。)

このようにして、応力複屈折と格子不整の関係が明らかになると、今まで Bond 法で測定していた格子定数の違いが、 $\Delta n_{\max}$ を測定する事で予測できる事になる。実際に図3中の小さいファセットは、直径 0.8 mm 程度でこれを Bond 法で測定するのは必ずしも容易ではないが、複屈折の大きさから $(\Delta a/a_0)$ が、 $1 \sim 0.5 \times 10^{-4}$ にある事は偏光顕微鏡下ですぐにわかる。従って育成条件を変えたり、熱処理により複屈折がどのように影響されるかを観察すれば、格子不整がそれらによってどう影響されるかが推論できる。この事から格子不整の原因についても議論する事が可能である。¹⁰⁾

C. 転位・包有物に伴う応力複屈折

転位・包有物に伴う応力複屈折については、前述したように、多くの報告があり、それらによってどのような複屈折像が生じるか解析されている。又、転位の Burgers ベクトルの方位も知る事ができる。

図5：引き上げ法で育成した NdGG 中に見られるヘリカル転位と成長縞に伴う複屈折。図中 X' , Z' は成長縞に伴う複屈折の振動方向。 P_1 , P_2 はポーライザー、アナライザーの方向を示す。(結晶は下方へ成長)

ここでは、前述した偏光顕微鏡を使って実際にどのように観察されるかを示そう。レクチファイヤー顕微鏡の特徴の一つは、Brace-Köhler コンペンセーターを使って、複屈折像にリターデーションを加減して、よりコントラストをつける事ができる所にある。

図5は、引き上げ法により育成した NdGG の薄片（厚さ 0.7 mm）を観察したもので、ヘリカル転位と成長縞に伴う複屈折が見える。このヘリカル転位は、刃状成分をもたせぬ転位が結晶成長後の冷却過程でヘリカルになったものと考えられる。が、よく注目するとヘリカルの直径と成長縞に伴う複屈折の間に関連のある事がわかる。成長縞に伴う複屈折は、すでに述べたように偏光の振動方向から、成長縞に平行な方向で圧縮応力の生じている事を示している。すなわち、そこでは不純物濃度が高いか、不定比組成によって格子定数の大きい組成になっていると予想される。そしてそのような所で、ヘリカル転位の直径が大きく発達している。

このように、欠陥に伴った複屈折の大きさ、偏光の振動方向を測定すると、種々の情報をとらえる事ができる。同じように欠陥を観察する方法として二結晶法を用いたX線トポグラフィがある。この方法は格子回折に基づいており、格子歪などをきわめて鮮明にとらえる事が出来る。¹¹⁾（もちろん光学的異方性結晶に応用される事は言うまでもない。）それに対して応力複屈折法は、コントラストはつきにくい、応力分布をそのまま反映している事が特徴となっている。

4. 結 語

ここでは、人工的に育成した希土類ガーネット中に見られる応力複屈折を原因別にまとめた。第一は成長縞に伴う応力複屈折で、これは結晶が非定常状態で成長した時に生じる組成の不均一性による原因がある。第二は、ファセットに伴うもので、これはたとえ定常状態で結晶が成長しても、成長

機構の違う領域が隣り合うと、その両領域間に組成の違いが生じる為に起こる。この事は溶液から結晶が成長した場合でも、違う位指数面が隣り合っただけでも両面で不純物の取り込み量が違えば、境界で歪が生じる可能性を示している。第三は、転位・包有物の存在によって生じる歪が原因で起こる応力複屈折で、これらの欠陥は、結晶成長の過程で種々の原因から導入されるものである。

このように応力複屈折を結晶成長に関連してとらえると、天然産ガーネットでも同じような原因による応力複屈折も存在するはずである。実際に和田峠産のパイラルスパイトガーネットなども、0.5 mm 位の厚い片で観察すると、いろいろな原因による複屈折が見られ、結晶成長の様子を知る上で重要な情報が得られると思われる(予稿集写真参照)。ただし、これら弾性変形による複屈折は、試料片の大きさ、厚さ、割れなどの状態を鋭敏に反映している事を考慮しなければならない。

研究の遂行にあたり、東北大学の砂川一郎教授、小松 啓教授に数多く助言いただいた事を感謝します。

文 献

- 1) たとえば 辻 二郎 (1926) 理研報告 5 362.
- 2) Bullough, R. (1958) Phys. Rev. **110** 620-623.
- 3) Prescott, M. J. and J. Basterfield (1967) J. Material Sci. **2** 583-588.
- 4) Matthews, J. W., E. Klokholm and J. S. Plaskett (1975) Phys. Stat. Sol. (a) **28** 95-105.
- 5) 結晶光学：応用物理学会光学懇話会編 (1975) 森北出版
- 6) Kitamura, K., S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori and O. Kamada (1983) J. Crystal Growth **62** 351-359
- 7) Kitamura, K. and H. Komatsu (1978) Kristall und Technik **13** 811-816.
- 8) Brice, J. C. (1973) The Growth of Crystals from Liquids. North-Holland Co..
- 9) Cockayne, B. J., M. Roslington and A. W. Vere (1973) J. Material. Sci. **8** 382-384.
- 10) Kitamura, K., S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori and M. Higuchi, J. Crystal Growth 印刷中.
- 11) Stacy, W. T. (1974) J. Crystal Growth **24/25** 137-143.