(日本化学会誌, 1978, (7), p. 940~944)

引き上げ法による $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶育成における ネオジムの実効偏析係数

(1977 年 11 月 5 日 受理)

白木 健一・桑野 泰彦*

引き上げ法によって育成した Nd を含有する $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 単結晶中の Nd の含有量を知ることをおもな目的として、蛍光 X 線分析により Nd の YAG 結晶中および原料融液中の濃度を測定し、また結晶中の Nd 濃度に対する光吸収係数を測定した。つづいて種々の濃度の Nd を含有した YAG 結晶 6 本を順次に育成し、この試料について、光吸収測定を行なってさきに求めた光吸収係数を用い Nd 濃度を求めた。同時に蛍光 X 線分析によって求めた結晶中および原料中 Nd 濃度の比を実効偏析係数として 6 本の結晶中の Nd 濃度を計算で求めた。

光吸収測定から求めた Nd 濃度と計算で求めた Nd 濃度は良好な一致を示し、用いた実効偏析係数値 $k_{\text{eff}} = 0.21$ は、実験を行なった結晶中の Nd 濃度 0.1~1.3 atom% の範囲内では正しい値であると考えられる。

1 緒 言

Nd^{3+} イオンを 1 原子パーセント (1 atom%) 程度まで含有する $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (イットリウムアルミニウムガーネット, 以下 YAG と略記する) 通称 Nd:YAG 単結晶は、固体レーザー発振材料の中でも効率が高く、光学的品質の点でも良好なものが得られており、この結晶を発振素子として用いた種々のレーザー応用装置が開発されつつある。

レーザー発振素子としての性能、たとえば発振に必要とする最少入力エネルギーの値 (発振しきい値エネルギー) や発振出力を左右する重要な結晶の特性の一つは含有される Nd の濃度である¹⁾。現在レーザー装置に用いられる高品質の Nd:YAG 結晶はすべて、引き上げ法によって毎時 1 mm 以下の微小な引き上げ速度で育成されている。育成結晶中の Nd 濃度を制御するには Nd の正確な実効偏析係数値を知って原料中および育成結晶中の Nd 濃度を算出する必要がある。

YAG 結晶に Nd を含有させる場合、Nd は結晶中の Y の位置に置換して入ることが知られている。そこで結晶中の Nd 濃度を表わすのに重量パーセント (wt%) とならんで、Y の中の何個が Nd に置換されているかを示す原子パーセント (atom%) が使われる。したがって Nd 1 atom% 含有 YAG 結晶は組成として、 $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に対応する。重量パーセント (C_w) と原子パーセント (C_{AT}) との換算式はつぎのとおりである。

$$C_w = 3 \text{ Nd 原子量} \times 100 / \left[\left(1 - \frac{C_{\text{AT}}}{100} \right) (\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \text{ 分子量}) + \frac{C_{\text{AT}}}{100} (\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \text{ 分子量}) \right]$$

ところで実際には $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ という化合物は存在せず、 Nd_2O_3

と Al_2O_3 の間の化合物は、1:1 の NdAlO_3 が存在するのみである²⁾。これは Nd^{3+} のイオン半径が 6 配位の場合で 1.12 Å と Y^{3+} の場合の 1.02 Å にくらべてやや大きく、ランタノイド族希土類 R の中でアルミニウムガーネット ($\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) を構成するのはイオン半径 1.06 Å 以下のものにすぎているからである³⁾。

$\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ という物質が存在しないために YAG と NdAG 間の平衡状態図は描くことができず、通常の二元系固溶体の場合のような偏析という考え方がなり立つかどうか明らかでない。YAG 結晶中に 1 atom% 以上の Nd を含有させようとすると、たとえば引き上げ法による単結晶育成では、1 mm/hr 以下の速度で引き上げ育成する必要があり、育成速度が大きい場合、および育成速度をいくら小さくしても 1.5 atom% 以上を含有させようとすると結晶内に Nd を主成分とした析出物が生ずる⁴⁾。また YAG 中の Nd^{3+} イオンの常磁性共鳴線幅の測定から、結晶中 0.1 atom% 程度までの Nd 濃度では結晶内の Nd 原子周囲のひずみは小さいが、1 atom% 程度になるとひずみが大きくなることが知られている⁵⁾。

引き上げ法による Nd:YAG 結晶育成における実効偏析係数に関しては二三の報告があり、Cockayne⁶⁾は 0.21 (結晶育成条件不明)、Monchamp⁷⁾は 0.18 (結晶引き上げ速度 0.6~1.6 mm/hr, 融液中 Nd 濃度は 4.4~5.7 atom%), 西村ら⁸⁾は 0.18 (結晶引き上げ速度 0.7 mm/hr, 融液中 Nd 濃度平均 5 atom%) の値が報告されている。この二つの偏析係数値をそれぞれ用いて、

- 2) S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Std. A*, 65 A, 345 (1961).
- 3) 白木健一, 応用物理, 38, 177 (1969).
- 4) K. Mori, K. Sugibuchi, K. Shiroki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11, 764 (1972).
- 5) B. Cockayne, *Phil. Mag.*, 12, 943 (1965).
- 6) R. R. Monchamp, *J. Cryst. Growth*, 11, 310 (1971).

* 日本電気株式会社中央研究所, 213 川崎市高津区宮崎

1) K. Mori, T. Masumoto, K. Shiroki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 1829 (1976).

たとえばルツボ中に 1 kg の原料をみだし、これよりつづいて 200 g の結晶を原料を追加しては育成してゆく場合、結晶内の Nd 濃度の計算値は用いる偏析係数値によって、次第にずれが大きくなり、5 本目の結晶では 20% 程度の差を生ずるようになる。

本研究は正確な実効偏析係数を求めることを目的として、まず融液内およびそれより引き上げた単結晶中の Nd 濃度を蛍光 X 線分析によって求め、この二つの濃度の比をとりあえず実効偏析係数とした。また YAG 結晶中の Nd による光吸収係数を測定し、光吸収測定により Nd 濃度を定量できるようにした。つぎに順次 6 本の Nd : YAG 単結晶を原料を追加しては育成し、結晶中 Nd 濃度 0.1~1.3 atom% のサンプルウェッファ 13 枚を作製した。このウェッファ中の Nd 濃度を光吸収測定と吸収係数を用いて測定し、またさきにとりあえず求めた偏析係数を用いて計算した。この測定値と計算値は良好な一致を示し、実験した濃度範囲内で一般の偏析の概念が成立し、さきに求めた実効偏析係数が正しいことが確かめられたので報告する。

2 試料および装置

実験に用いたすべての試料はつぎの原料を用いて作製した。
Y₂O₃ および Nd₂O₃ : 99.99% up (日本イットリウム社製)
Al₂O₃ : 99.998% (スイスアルミ社製)

2.1 検査線用試料

(Nd_xY_{1-x})₃Al₅O₁₂ の組成に対応する混合粉末で Nd 濃度 0.01, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 4.0, 6.0, 8.0 atom% の 11 種類の濃度のものを準備した。Nd₂O₃ 粉末の量は、Y₂O₃ および Al₂O₃ 粉末の量にくらべて小さいので、粉末のまま混合することとを避け、Nd₂O₃ を硝酸中に溶解して水溶液とし、種々の濃度の水溶液を用意してこれを Y₂O₃ と Al₂O₃ 混合粉末に加え Nd が均一に混ざるようにした。標準的な混合条件は Nd 硝酸水溶液 10 ml に対して Y₂O₃, Al₂O₃ 混合粉末約 15 g である。この混合物を室温で 72 時間放置して自然乾燥したのち、乳パチで粉碎し白金ルツボに入れ 1000°C、4 時間の予備焼成を行なって硝酸根を放出させた。予備焼成粉末を乳パチで混合シリジウムルツボに入れて窒素雰囲気中で 1450°C、3 時間の焼成を行ない焼結試料とした。焼結試料は清浄な布につつんで金槌で砕いたのち、乳パチで微粉砕し検査線用試料とした。

2.2 偏析係数測定用試料

Nd 濃度約 3.3 および 5.9 atom% の 2 種類の Nd : YAG 組成に対応する原料粉末各 1 kg を用意し、ビニール袋に入れてよく混ぜ合わせたのち、内径深さともに約 75 mm のシリジウム製ルツボに入れ窒素雰囲気中で約 1450°C、3 時間の焼成で焼結体とし、つぎに温度を上げて約 1960°C で熔融させた。ルツボの加熱は 400 KHz の高周波誘導加熱によるものである。つぎに融液のほぼ中央部に、〈111〉方向の結晶方位にはほぼ平行に切り出した断面は約 3 mm 角の種結晶の YAG 棒を毎分 40 回転で回しながら浸した。種結晶の先端と融液が十分なじんだ状態で毎時 0.6 mm の引き上げ速度で種結晶を引き上げると同時に温度を徐々に下げて種結晶の先端に結晶を析出させた。温度を下げて結晶の径を次第に太くしてゆき、約 15 mm ほどに達したとき温度を一定にたもって一様の太さの結晶を数 mm 成長させる。約 30 g ほど

7) 西村俊夫, 小見忠雄, 第 187 回電子材料専門委員会資料 (電子通信学会 1974)。

Fig.1 Pulled single crystal and successively pulled residual melt for effective segregation coefficient measurements

- 1 : Seed crystal
- 2 : Single crystal
- 3 : Rapidly solidified residual melt

Fig.2 Cut positions of samples

(a) : Cut positions of the analyzed samples for the effective segregation coefficient measurements.

- 1 : Seed crystal, 2 : Single crystal, 3 : Residual melt

(b) : Cut position of samples for optical absorption coefficient measurements.

- 4 : Regions analyzed, 5 : Water for the measurement of optical adsorption, 6 : Pulling direction

の単結晶が成長したところで引き上げ速度を 50 mm 毎時に増加させると同時に温度を下げて融液を単結晶につながった状態で固化させて引き上げ、約 3 時間ほどでルツボ内のすべての融液を固化させて取り出した。

その状態を図 1 に示す。0.6 mm 毎時で引き上げた部分は気泡、析出物などの含有物のない透明な単結晶であり、50 mm 毎時で引き上げた部分はほとんどの領域が不透明で肉眼的に見て岩石のような状態であった。この急速引き上げた部分の Nd 濃度と、単結晶部分の一番下側の領域の Nd 濃度との比が実効偏析係数である。単結晶部分の重量は全体の 3% 程度なので単結晶部分の濃度は一様とみなしてよく濃度分析の試料としては単結晶の下側部分約 20 g を用いた。急速引き上げをした不透明部分からは中心を通る厚さ約 3 mm の均一な厚みの板状試料を切り出し

Fig. 3 Cut positions of samples for the determination of Nd by optical absorption measurements.

て微粉砕し、よく混合したのち 20g ほどを取り出して分析試料とした。単結晶部分に関しても同様に微粉砕して分析試料とした。試料数は単結晶部分および急速引き上げ部分から各 2 点ずつ計 8 点である。分析試料の取り出し位置を図 2(a) に示す。

2.3 光吸収係数測定用試料

光吸収係数を測定する試料として Nd 濃度 0.3~1.3 atom% の範囲の単結晶 5 点を試料として約 10g ずつ準備した。結晶育成条件は 2.2 における場合と同様で、各試料の一部は蛍光 X 線分析用として微粉砕し、一部を厚さ 1.5 mm の板として計 5 枚切り出し吸収係数測定試料とした。試料の取り出し位置を図 2(b) に示す。試料ウェファの両面は 600, 1500, 3000 メッシュのカーボランダム研磨剤で順次研磨し、ついでアルミナ微粉末研磨剤リンデ B で鏡面仕上げを行なった。この試料面の表面粗さ計による測定では平面度は $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 程度であった。

2.4 単結晶試料

Nd 濃度 0.65 atom% の原料粉末 1 kg を用意し、レーザー素子用として Nd:YAG 単結晶を毎時 0.6 mm の引き上げ速度、種結晶回転速度 40 rpm で育成した。育成方法、条件などは偏析係数測定用の単結晶試料の場合と同じである。結晶は所定の長さまで引き上げ育成した時点で急速に引き上げて融液より切りはなし、そのまま 5 時間ほど室温で冷却した。結晶の直径は 20~25 mm、長さは約 70 mm で、種結晶に近い部分および先端側から光吸収係数測定用試料と同様に厚さ 1.5 mm の鏡面研磨ウェファー各 1 枚を作製した。試料の取り出し位置を図 3 に示す。

ルツボ内に残った原料に対しては育成した結晶と等重量の Nd:YAG 組成の原料粉末を加えてふたたび溶融させ、この融液から単結晶の育成を行なった。加える原料中の Nd 濃度は、育成結晶中の Nd 濃度が 0.1% 前後前回よりも高くなるように計算した。このようにして結晶育成と原料補充をくり返して合計 6 本の Nd:YAG 単結晶を育成した。各結晶からはさきに述べたとおり 2 枚ずつの研磨ウェファー試料を作製した。

2.5 装置

実験に用いた装置はつぎのとおりである。

蛍光 X 線分析装置：理学電機社製 IKF 3 型

分光光度計：パリアン社製 CARY 14 型

3 実験および結果

3.1 検量線および実効偏析係数の決定

検量線用試料中の Nd 濃度と X 線強度との間には図 4 に示す

ように良好な直線関係が見いだされた。この検量線を用いて偏析係数測定用試料の分析を行なった結果を表 1 に示す⁸⁾。表中において試料 I は原料中 3.3 atom% の試料を、試料 II は原料中 5.9 atom% の試料を表わす。試料 I, II の各分析結果は良好な一致を示し、これらの値から実効偏析係数 K_{eff} はつぎのようになる。

$$K_{\text{eff}, I} = \frac{I-A, \text{ or } I-B}{I-C, \text{ or } I-D} = 0.209 \approx 0.21$$

$$K_{\text{eff}, II} = \frac{II-A, \text{ or } II-B}{II-C, \text{ or } II-D} = 0.198 \approx 0.20$$

$K_{\text{eff}, I}$ と $K_{\text{eff}, II}$ の平均をとって、

$$K_{\text{eff}} = 0.205 \approx 0.21$$

すなわち実効偏析係数としては引き上げ速度毎時 0.6 mm の条件で 0.21 である。

3.2 光吸収係数の測定

光吸収係数測定試料として作製した 5 点の研磨ウェファーについて光吸収係数を測定した。Nd を含まない YAG 結晶では可視波長領域に光吸収は認められないが、Nd を含有した YAG 結晶では、遷移元素である Nd 特有の線幅のせまい吸収スペクトルが観測されており、これによって結晶は淡紫色を呈している。特定の吸収波長の吸収強度は含有する Nd の濃度に対応するものと考えられる。YAG 結晶中の Nd による吸収は可視全域にわたっており、とくに強い吸収ピークは 5889 Å のもので、つぎに強い吸収ピーク 7848 Å の倍以上の強度をもっている。したがって Nd 濃度を知るための吸収係数測定には 5889 Å の波長をえらんだ。試料の支持には 8 mm × 4 mm の小窓をあけたアルミニウム板を

Table 1 Fluorescent X-ray analysis of pulled crystals and residual melts for Nd

Sample	Specimen	Nd concentration (atom%)
I	A (Crystal part)	0.69
	B (Crystal part)	0.69
	C (Residual melt part)	3.3
	D (Residual melt part)	3.3
II	A (Crystal part)	1.16
	B (Crystal part)	1.16
	C (Residual melt part)	5.85
	D (Residual melt part)	5.85

Fig. 4 Fluorescent X-ray intensity of NdK_α line vs. Nd concentration in Nd:YAG

8) 表中の分析値の精度は $\pm 4\%$ である。

Table 2 Optical absorption coefficients of Nd:YAG crystals at 5889 Å

Nd concentration in crystal (atom%)	Absorption coefficient (mm ⁻¹ ·atom% ⁻¹)
0.34	0.98
0.59	0.97
0.81	0.99
1.27	0.95

即ち、この窓の寸法より大きい試料ならば測定できるようにした。

分光光度計による測定量は光学密度 P であって、試料に対する入射光強度を I_0 、試料を透過した光の強度を I とすると、

$$P = \log(I_0/I)$$

で表わされる。

つぎに試料表面を通過するときの光の反射率を R 、5889 Å の波長の光に対する Nd 単位濃度あたり、単位光路長あたりの吸収係数を k 、試料中の Nd 濃度を N 、試料厚さを X とすると

$$I = I_0 R \exp\{-(kNX)\}$$

なわち、つぎの関係がある。

$$\ln(I/I_0) = \ln R - kNX$$

書きかえると、

$$2.30(P + \log R) = kNX$$

既述した光学密度 P について反射率 R の補正¹⁰⁾を行なって 2.30 掛けると kNX が求まる。 N には吸収測定試料近傍の結晶の蛍光 X 線分析値を用い、 X には試料厚さの実測値を用いれば吸収係数が求まる。

表 2 に測定結果を示す。吸収係数としては五つの値の平均をとって、 $k=0.97 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{atom}\%^{-1}$ が 5889 Å の波長に対する値である。

3.3 単結晶試料中の Nd 濃度計算と測定

単結晶試料中の Nd 濃度に関して種結晶側の部分と先端部分の実効偏析係数 $K_{\text{eff}}=0.21$ を用いて計算し、また研磨ウェハについて光吸収係数 $k=0.97 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{atom}\%^{-1}$ を用いて測定値から算出した。

引き上げ法による単結晶中の偏析成分の濃度 C_s は、原料の全量を 1 としたときの引き上げた結晶の割合を x 、初めの原料中の偏析成分の濃度を C_m とすると、つぎのように表わされる。

$$C_s = K_{\text{eff}} \cdot C_m \cdot (1-x)^{K_{\text{eff}}-1}$$

この式にしたがって結晶中の Nd 濃度を $x=0$ (種結晶付近) および $x=1$ (結晶全重量/原料全重量 (結晶先端部分)) について計算した結果を表 3 に示す。

単結晶試料から作製した鏡面研磨ウェハについて分光光

Table 3 Concentrations of Nd in Nd:YAG crystals calculated by segregation coefficient and found by optical absorption measurements

Sample No.	Solidified part (X)	Nd _{opt. abs.} (atom%)	Nd _{calc.} (atom%)
93A ^{a)}	0	0.13	0.13
93B	0.173	0.15	0.15
94A	0	0.35	0.34
94B	0.179	0.38	0.40
95A	0	0.57	0.55
95B	0.079	0.59	0.59
96A	0	0.66	0.67
96B	0.119	0.75	0.74
97A	0	0.75	0.70
97B	0.171	0.85	0.81
98A	0	1.12	1.17
98B	0.099	1.20	1.27
99A	0	1.25	1.27

a) See Fig. 3 for samples A and B.

Fig. 5 Correspondence between Nd concentrations calculated by effective segregation coefficient ($K_{\text{eff}}=0.21$ and 0.18) and measured by optical absorption

●: $K_{\text{eff}}=0.21$, △: $K_{\text{eff}}=0.18$

度計により、吸収係数測定と同じ条件で光学密度 P を測定し、試料ウェハの厚さ X と光吸収係数 $k=0.97 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{atom}\%^{-1}$ の値を用いてウェハ中の Nd 濃度を算出した。その結果を同じく表 3 に示す。図 5 に二つの Nd 濃度の対応を示す。比較のために偏析係数 0.18 を用いて計算した場合についても図中に示す。

図中において偏析係数 0.21 から算出した Nd 濃度と、光吸収により測定した Nd 濃度はほぼ良好な一致を示している。

4 結 言

引き上げ法によって育成される Nd:YAG 単結晶中の Nd の実効偏析係数を蛍光 X 線分析によって決定し $0.205 \approx 0.21$ の値を得た。

単結晶中の Nd 濃度を光吸収測定によって定量することを目的として YAG 結晶中の Nd による吸収の中でもっとも強い 5889 Å の吸収波長に対する光吸収係数を測定し Nd 0.1~1.3 atom% の範囲で $0.97 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{atom}\%^{-1}$ の値を得た。

Nd 濃度 1.3 atom% までの種々の Nd 濃度のレーザー素子用 YAG 単結晶 6 本を育成し、求めた実効偏析係数を用いて結晶中

9) 不完全殻である 4f 電子軌道のうち、分光的に名づけられた $^4I_{9/2}$ (基底状態) より $^2G_{7/2}$ 単位への遷移の一つに対応する。

10) R は 1 より小さい値であるから $\log R$ は負数である。実際には吸収ピーク波長の P の値から、その近くの波長領域の Nd による吸収のないところの $P (= \log R)$ を差し引いた値が $P + \log R$ である。

の Nd 濃度を計算し、また光吸収測定によっても Nd 濃度を定量した。この二つの Nd 濃度の値は良好な一致を示し、実効偏析係数値の正しいこと、光吸収測定による Nd 濃度定量法の正確なことを確かめた。

光吸収測定による YAG 単結晶中の Nd 濃度の定量では試料として寸法 10 mm×5 mm×1.5 mm のもので十分であり、重量にして約 0.4 g ですみ、蛍光 X 線分析に要する量の 1/10 以下で

ある。このように少量の分析試料でしかも粉碎処理を行なうことなく定量できる点は、YAG のように硬い (Mohse 硬度=8) 結晶を分析するのに有利な方法と考えられる。

本研究をまとめるにあたって御支援いただいた当社河村 力研究課長、単結晶育成を担当された斎藤誠一氏、光吸収測定に協力された小林弘志氏に感謝いたします。

An Effective Neodimium Segregation Coefficient in Neodimium-doped Yttrium-Aluminum-Garnet Crystal Growth by Pulling Method

Ken-ichi SHIROKI and Yasuhiko KUWANO

Central Research Laboratories, Nippon Electric Co., Ltd. ;
Miyazaki, Takatsu-ku, Kawasaki-shi 213 Japan

Effective Nd segregation coefficient in the Nd:YAG (Nd-doped $Y_3Al_5O_{12}$) crystal growth by pulling method was determined precisely over 0~1.3 atom% Nd concentration range at a 0.6 mm hr⁻¹ growth rate. Two Nd:YAG crystals (~20 g) were grown from a large melt (~1 kg). Neodymium concentrations in the crystals and residual melts were estimated by fluorescent X-ray analysis, and a value of 0.21 was obtained as the effective segregation coefficient. Next, the optical absorption coefficient of Nd:YAG crystal at 5889 Å absorption peak was measured in order to analyze a small specimen for Nd by optical absorption measurements. The optical absorption coefficient of 0.97 mm⁻¹·atom%⁻¹ was determined in this way.

The Nd concentrations, calculated by the segregation coefficient, agreed well with those obtained by optical absorption measurements at 5889 Å for six successively grown Nd:YAG crystals. Therefore, the obtained segregation coefficient, 0.21, was confirmed as a reliable value for the Nd:YAG crystal growth by the pulling method.