

固体レーザー用酸化物単結晶における育成技術に関する研究

早川 亮・宮本 晃男*¹

Research on Growth Technique of Oxide Single Crystal for Solid-State Laser

Ryo HAYAKAWA and Akio MIYAMOTO*¹

要 約

従来固体レーザーとして用いられているNd:YAG単結晶に代わる素材としてNd:YVO₄単結晶が注目されており、Nd:YVO₄単結晶の高品質化および生産時のコストダウンが課題となっている。レーザー特性に強く影響を及ぼす主な要因として、結晶中に添加されたNdの濃度分布、および育成後の結晶に対して行われる熱処理によって、結晶中に発生する酸素の欠損状態が挙げられる。これまでに、これらの要因の状況について、LA-ICP-MSおよびXPSを用いて調べてきた。その結果、結晶の育成方向に垂直な断面の中心部分においてNd濃度の減少および酸素欠損状態の発生が確認された。

そこで、熱処理の有無およびNdの添加濃度がおよぼす酸素欠損状況への影響をさらに調べた。しかし、両者の酸素欠損状況におよぼす影響は確認されなかった。

1. 緒 言

イットリウムとアルミニウムの複合酸化物であるイットリウム・アルミニウム・ガーネットを用いたYAGレーザーは医療分野におけるレーザーメスや、溶接およびマーケティングといった工業分野などにおいて利用されており、固体レーザー市場をほぼ独占している。

しかし、LD（レーザーダイオード）励起固体レーザーの発展に伴い、この材料に代わる素材として、ネオジウムを添加したイットリウム・バナデート単結晶（Nd:YVO₄）が注目されている。その理由として以下の点が挙げられる。まず、Nd:YVO₄はNd:YAGと比べ、レーザー発振のしきい値が低く、連続（CW）発振の効率が高い。さらに、発振出力の励起波長依存性が小さいため、励起用LDの選択や使用時の温度管理が容易である¹⁾。また、結晶中へのNdの添加がYAGの場合より容易であり、Nd³⁺イオンによる励起光の吸収率が高い。そのため発振素子として用いる際には、素子長を短くすることができ装置の小型化や発振光のモード制御の点で有利である^{2), 3)}。しかしながら、YVO₄はYAGに比べ結晶の育成が難しく、Ndを添加し易いといっても数at%以上の高濃度になった場合、その濃度分布によって光学的均一性が低下し、それに伴い蛍光寿命などにも影響が出る傾向がみられる⁴⁾。そのため、Nd:YVO₄結晶の開発において、結晶量産化におけるコストダウンやNd濃度分布

の把握と制御が課題となる。また、YVO₄結晶は短波長光の吸収を改善するために、育成後の結晶に対して酸素雰囲気中での熱処理を行うが、その際、結晶中に発生した酸素欠損によってレーザー特性が低下するといった問題の解消も課題として挙げられる。

そのため本研究では、FZ（Floating Zone）法を用いて育成したネオジウム添加イットリウム・バナデート単結晶の育成条件および育成後の熱処理条件を改善することによって単結晶の高品質化・歩留向上を目的とし、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法（LA-ICP-MS）およびX線光電子分光法（XPS）を用いて、Nd濃度分布および酸素欠損の状況を調べるとともに、その評価方法としての有効性について検証してきた。その結果から、酸素欠損状況とNd濃度の分布状況に相関がある可能性が示唆された⁵⁾。

そこで、結晶育成後に結晶に対して行われる熱処理およびNdの添加濃度がおよぼす酸素欠損状況への影響をXPSを用いて調べた。

2. 実験方法

2-1 試験片

本実験には、(株)オキサイド製のネオジウム添加イットリウム・バナデート単結晶（Nd:YVO₄）を用いた。Ndの添加量は0.1および0.2at%であり、育成にはFZ法を用いた。その際の引き上げにはc軸シードを用いた。これにより直径約5mm、長さ約60mmの単結晶を作製し、

*1 株式会社オキサイド

この結晶からXPS分析用の試料を切り出した。切り出し方向は、育成方向に対して垂直な方向とした。

これらの試験片の表面は、エメリー紙および $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末により鏡面に仕上げた。

熱処理の有無が酸素欠損状況へおよぼす影響の調査には、これらの手順によって調整したNd 0.1 at% : YVO_4 単結晶を用い、Ndの添加濃度の違いがおよぼす影響については熱処理を行ったNd 0.1 at% : YVO_4 およびNd 0.2 at% : YVO_4 単結晶を用いた。

2-2 XPSによる表面分析

表面分析には日本電子(株)製のXPS : JPS-9010TRを用いた。光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy⁶⁾に記載されている値を用いた。

まず、XPSによる表面分析を行う前に、試料表面の清浄化を目的として、熱陰極電子衝撃型(カウフマン型)イオン銃を用いてArイオンによるエッチングを行った。その際の条件は、Arの導入圧力を $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、加速電圧を500V、加速電流を8.6mA、エッチング時間を2 secとした。

試料表面の清浄化後にXPSによる表面分析を行った。X線源にはMg $K\alpha$ 線 (1253.6 eV)を用い、分析範囲は視野制限絞りをを用いて $\phi 0.2\text{mm}$ とした。また、試料のチャージアップ防止のために中和銃を用いた。その際、加速電圧を3 V、加速電流を4 mAとした。

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲0 ~ 1000 eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてY $3d_{5/2}$ 電子、V $2p_{3/2}$ 電子、O 1s電子およびC 1s電子における光電子スペクトルを測定した。

また、このとき測定したY $3d_{5/2}$ 電子、V $2p_{3/2}$ 電子およびO 1s電子の光電子スペクトルのピーク位置を基準にして、そのピーク強度から断面試料表面における各元素の結合状態の変化をマッピングにより調べた。その際、マッピングのステップ間隔は 0.2mm とした。なお、これまでに得られた結果から、Nd : YVO_4 結晶における各元素の結合状態は中心部分に比べ周辺部分の方が均一で、安定した状態である可能性が高いと考えられる⁵⁾。そのため、マッピングを行う際に基準として用いる各元素の結合状態を示すピークの位置は、試料周辺部分において光電子スペクトルの測定を行うことによって決定した。

3. 結果および考察

3-1 熱処理の有無がおよぼす酸素欠損状況への影響
結晶の育成後に行う熱処理(アニール処理)を施していないNd 0.1at% : YVO_4 結晶における、酸素欠損状況

を調べた。

ワイドレンジおよびC 1s電子について、試料表面の清浄化のために行ったエッチングの前後における光電子スペクトルの変化を図1および図2にそれぞれ示す。

2秒間のエッチングを行った結果、図1の光電子スペクトルにおいてC 1s光電子スペクトルの強度は減少し、それに伴いY 2p, Y 3dおよびV 2p光電子のスペクトルの強度が増大した。

また、図2のC 1s光電子スペクトルにおいて、エッチングを行う前のピーク位置が284.2 eVであることから、この炭素はグラファイトであり表面に付着した汚れであることが分かる。エッチングを行った後ではこのピークが消失したことから、2秒間のエッチングによって試料表面が十分に清浄化されていることが確認された。

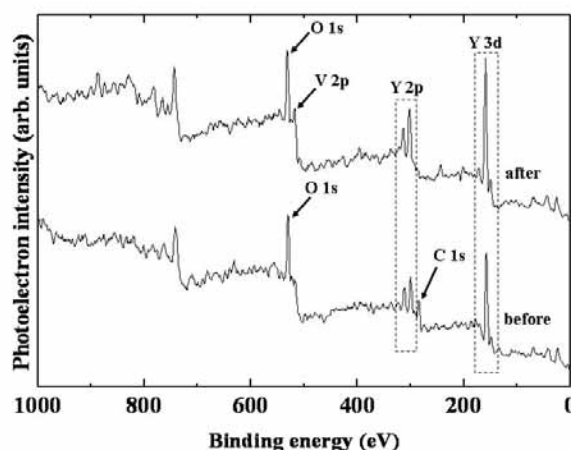


図1 未アニールNd 0.1at% : YVO_4 の光電子スペクトルのエッチングに伴う変化

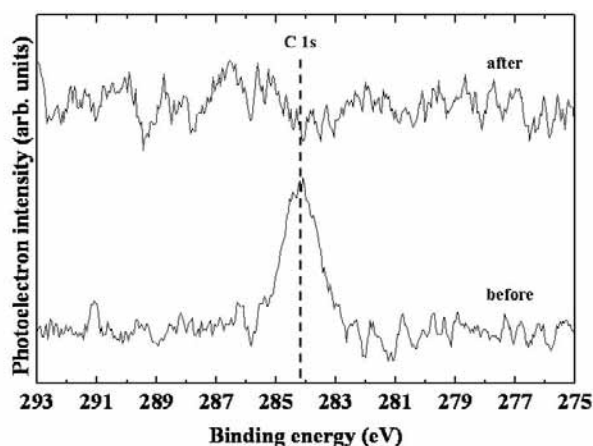


図2 未アニールNd 0.1at% : YVO_4 のC 1s光電子スペクトルのエッチングに伴う変化

図3~図5にマッピングの基準となる、Y $3d$, V $2p$ およびO 1s光電子スペクトルの測定結果を示す。

Y $3d_{5/2}$ 電子およびV $2p_{3/2}$ 電子の結合エネルギーはそれぞれ158.6 eVおよび517.0 eVであった。Handbook

of X-ray Photoelectron Spectroscopy⁶⁾において、 Y_2O_3 の場合、 $Y\ 3d_{5/2}$ 電子の結合エネルギーは157.0～158.6 eV、 V_2O_5 の場合、 $V\ 2p_{3/2}$ 電子の結合エネルギーは516.6～517.7 eVであり、 $O\ 1s$ 電子のピークも検出されている。これらのことから、イットリウムとバナジウ

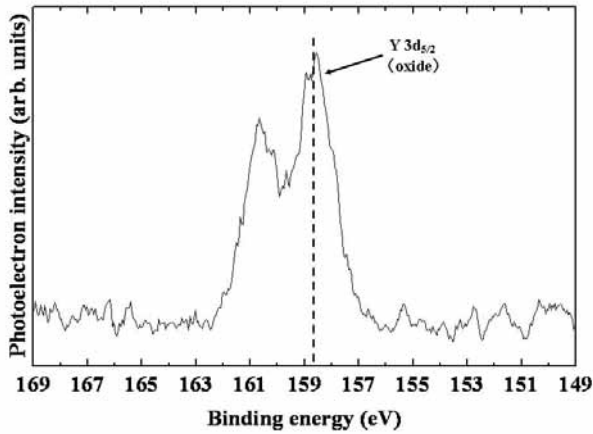


図3 未アニールNd 0.1at% : YVO_4 の試料周辺部分におけるY 3d光電子スペクトル

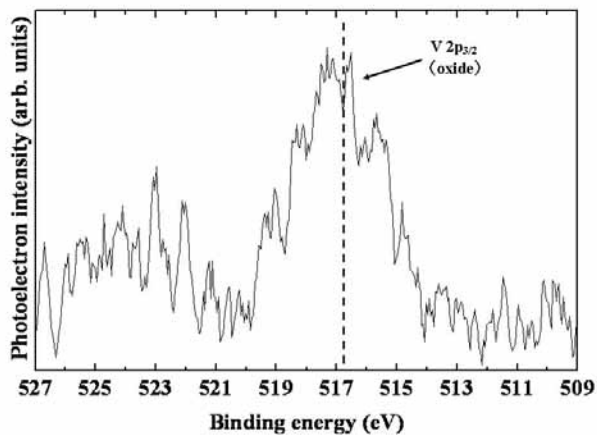


図4 未アニールNd 0.1at% : YVO_4 の試料周辺部分におけるV 2p光電子スペクトル

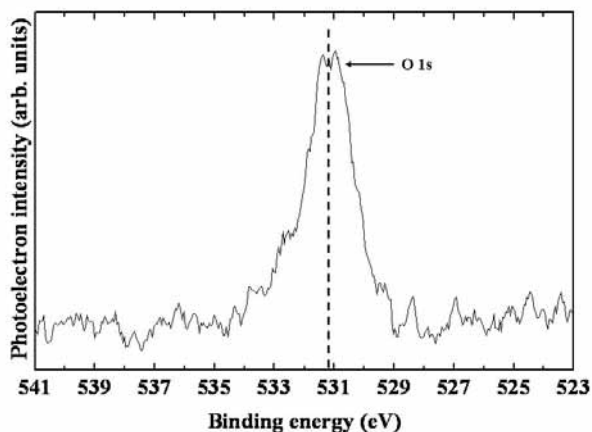


図5 未アニールNd 0.1at% : YVO_4 の試料周辺部分におけるO 1s光電子スペクトル

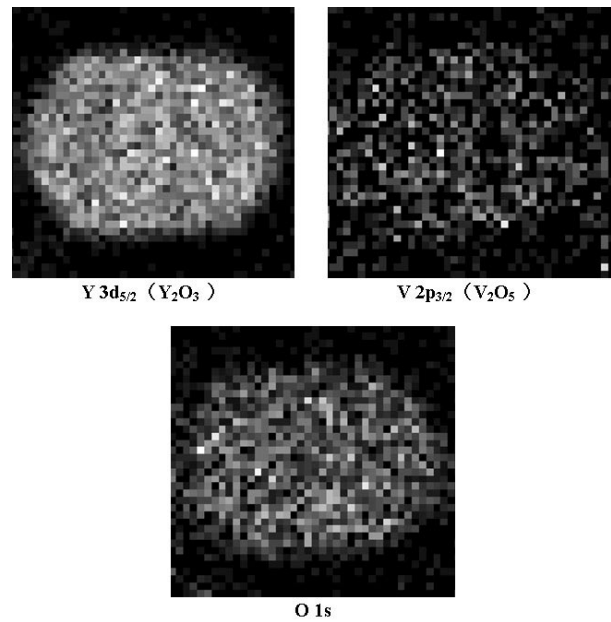


図6 $Y\ 3d_{5/2}$ 、 $V\ 2p_{3/2}$ および $O\ 1s$ 電子のピーク強度から得られた、未アニールNd 0.1at% : YVO_4 における Y_2O_3 、 V_2O_5 および酸素の分布状況

ムは共に酸化物であり、 Y_2O_3 および V_2O_5 の状態であると考えられる。未アニールNd 0.1at% : YVO_4 結晶における酸素欠損状況を評価するために、図3～図5より得られたピーク位置を基準として Y_2O_3 、 V_2O_5 および酸素の分布状況を調べた。その結果を図6に示す。

Y_2O_3 、 V_2O_5 および酸素において、各組成の濃度分布に大きな異常は見られず、Nd 3at% : YVO_4 結晶において得られた結果に相当する局所的な濃度の減少は確認できなかった⁵⁾。

次に、熱処理（アニール処理）を行ったNd 0.1at% : YVO_4 結晶における、酸素欠損状況を調べた。なお、2秒間のエッチングによる試料表面の清浄化は確認されている。

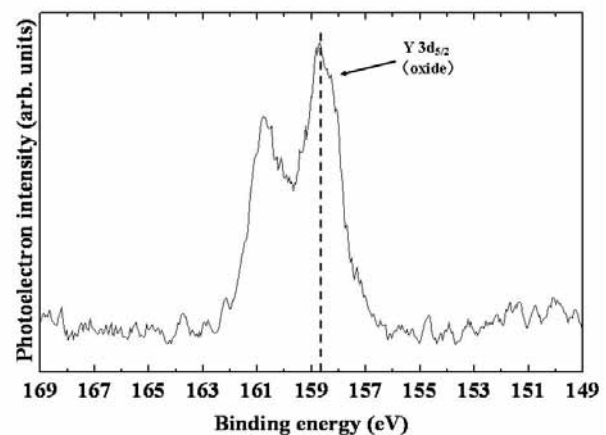


図7 アニール後のNd 0.1at% : YVO_4 の試料周辺部分におけるY 3d光電子スペクトル

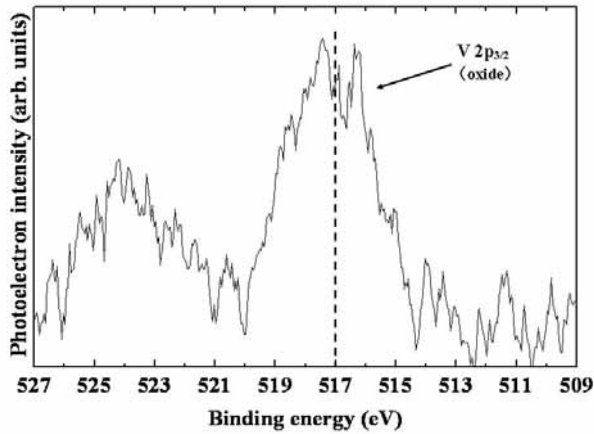


図8 アニール後のNd 0.1at% : YVO₄の試料周辺部分におけるV 2p光電子スペクトル

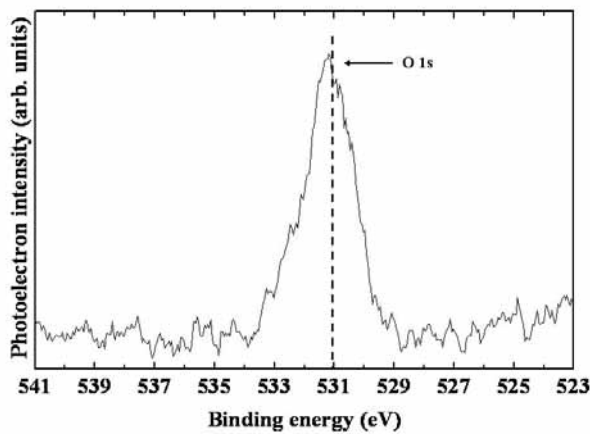


図9 アニール後のNd 0.1at% : YVO₄の試料周辺部分におけるO 1s光電子スペクトル

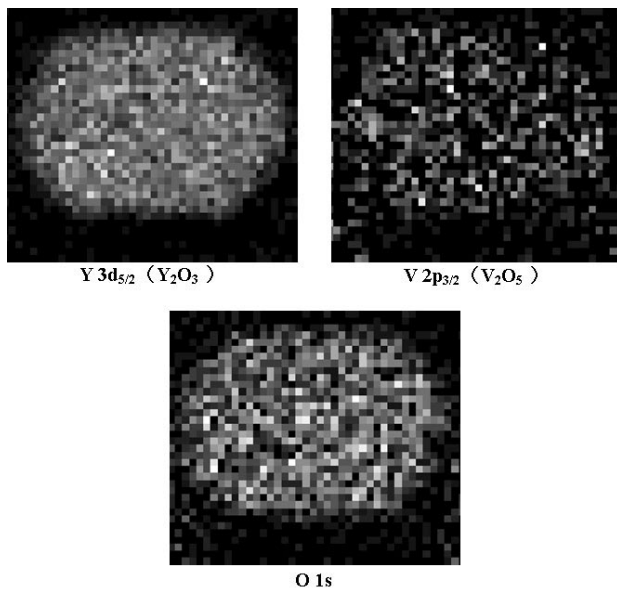


図10 Y3d_{5/2}, V2p_{3/2}およびO1s電子のピーク強度から得られたアニール後のNd 0.1at% : YVO₄におけるY₂O₃, V₂O₅および酸素の分布状況

図7～図9にマッピングの基準となる、Y 3d, V 2pおよびO 1s光電子スペクトルの測定結果を示す。

Y 3d_{5/2}電子およびV 2p_{3/2}電子の結合エネルギーはそれぞれ158.6 eVおよび517.2 eVであった。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy⁶⁾において、Y₂O₃の場合、Y 3d_{5/2}電子の結合エネルギーは157.0～158.6 eV、V₂O₅の場合、V 2p_{3/2}電子の結合エネルギーは516.6～517.7 eVであり、O1s電子のピークも検出されている。これらのことから、イットリウムとバナジウムは共に酸化物であり、Y₂O₃およびV₂O₅の状態であると考えられる。図7～図9より得られたピーク位置を基準としてY₂O₃, V₂O₅および酸素の分布状況を調べた。その結果を図10に示す。

Y₂O₃, V₂O₅および酸素において、各組成の濃度分布に大きな異常は見られず、Nd 3at% : YVO₄結晶において得られた結果に相当する局所的な濃度の減少は確認できなかった⁵⁾。

図6に示した未アニール結晶におけるマッピング結果と比較すると、酸素の結合状態に大きな違いは見られず、Nd 0.1at% : YVO₄結晶において、育成後に行われる熱処理の酸素欠損状況におよぼす影響は確認されなかった。

3-2 酸素欠損状況におよぼすNdの添加濃度変化の影響

熱処理を行ったNd 0.1at% : YVO₄およびNd 0.2at% : YVO₄結晶を用いて、Ndの添加濃度の違いが酸素欠損状況へおよぼす影響を調べた。なお、両試料において、2秒間のエッチングによる試料表面の清浄化は確認されている。

Nd 0.2at% : YVO₄結晶において、図11～図13にマッピングの基準となる、Y 3d, V 2pおよびO 1s光電子スペクトルの測定結果を示す。

Y₂O₃, V₂O₅および酸素において、各組成の濃度分布に大きな異常は見られず、Nd 3at% : YVO₄結晶におい

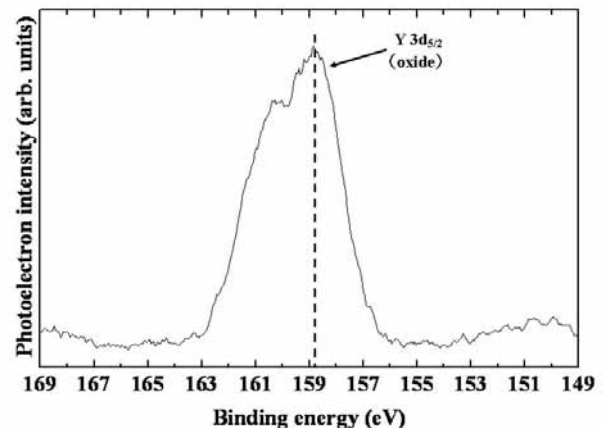


図11 アニール後のNd 0.2at% : YVO₄の試料周辺部分におけるY 3d光電子スペクトル

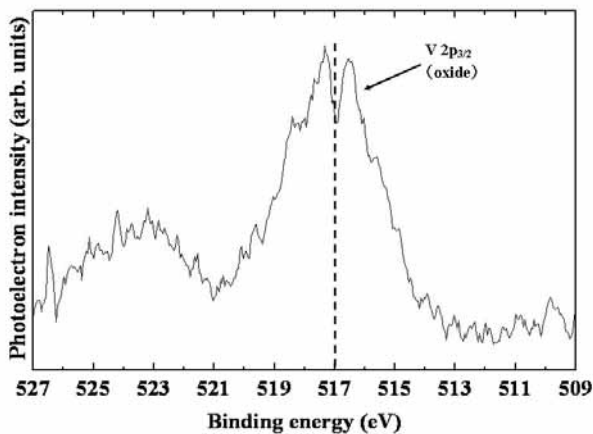


図12 アニール後のNd 0.2at% : YVO₄の試料周辺部分におけるV 2p光電子スペクトル

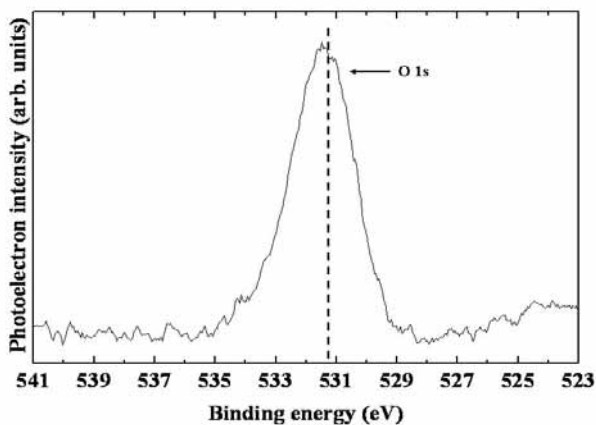


図13 アニール後のNd 0.2at% : YVO₄の試料周辺部分におけるO 1s光電子スペクトル

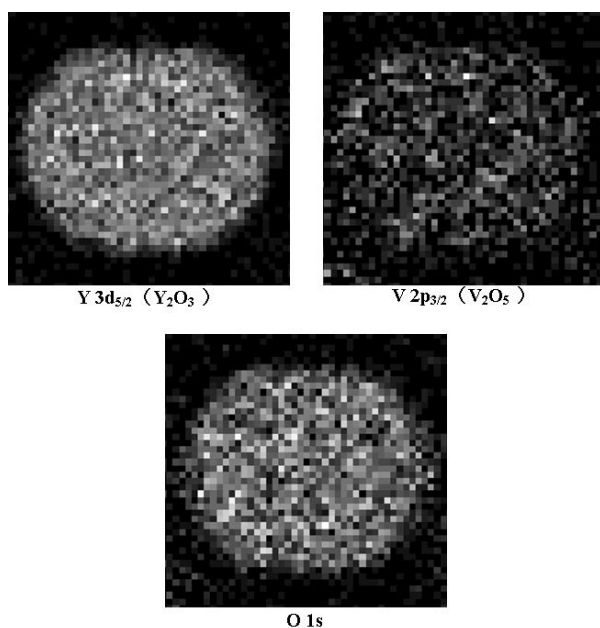


図14 Y3d_{5/2}, V2p_{3/2}およびO1s電子のピーク強度から得られたアニール後のNd 0.2at% : YVO₄におけるY₂O₃, V₂O₅および酸素の分布状況

て得られた結果に相当する局所的な濃度の減少は確認できなかった⁵⁾。

図10に示したアニール後のNd 0.1at% : YVO₄結晶におけるマッピング結果と比較すると、酸素の結合状態に大きな違いは見られず、Ndの添加濃度の違いがおよぼす酸素欠損状況への影響は確認されなかった。

3-3 酸素欠損状況の発生プロセス

本研究で用いたNd 0.1at% : YVO₄およびNd 0.2at% : YVO₄結晶において、熱処理の有無およびNdの添加濃度の違いがおよぼす酸素欠損状況への影響を確認することはできなかった。しかし、Nd 3at% : YVO₄結晶では、酸素欠損の傾向が確認されており、結晶中の酸素欠損状態にある位置とNdの濃度が減少している部分がほぼ一致している。このことは、酸素欠損状態の発生とNd濃度の局所的な減少による分布異常に、相関があることを示唆している。このときのNd濃度の減少量は添加量3at%に対して約0.2at%であり、その減少率は約6.7%に過ぎず、今回用いた試料においても同様にNd濃度が減少した場合、その減少量は、添加量0.1at%および0.2at%に対してそれぞれ0.0067at%および0.0013at%であり非常に微量な変化となる。このNd濃度の変化によって酸素欠損が発生すると仮定した場合、今回の分析において酸素欠損状況が観測されなかった原因は、Nd濃度と共に変化する酸素濃度の変化量が微量であったためであると考えられる。

そこで、Nd濃度の変化によって酸素欠損が発生すると仮定した場合、酸素欠損状態の発生プロセスは、Nd酸化物の結晶中心部分からの移動およびイットリウム、バナジウム、ネोजウムにおける酸化物標準生成ギブズエネルギーΔGを考慮に入れることで次のように考えることができる。各元素の酸化物におけるΔGは、Y₂O₃ : -1727 kJ/mol, VO : -906 kJ/mol, V₂O₃ : -1253 kJ/mol, VO₂ : -1448 kJ/mol, V₂O₅ : -1440 kJ/mol, Nd₂O₃ : -1721 kJ/molである^{7), 8)}。

まず、アニール処理などによって、Nd濃度の減少が発生する際、Ndはイットリウムの置換型として結晶中に存在しており、Nd₂O₃とY₂O₃のΔG値がほぼ等しいことからNd酸化物は分解することなく、Nd₂O₃の状態で結晶中を拡散すると考えられる。そのため、イットリウム周辺の酸素濃度が減少し、Y酸化物が還元される。しかし、イットリウムのΔGはバナジウムのいかなる酸化物に対しても絶対値が大きく、バナジウムよりも酸化物を形成し易い。そこで、イットリウムはV酸化物を還元することによってY₂O₃を形成する。その結果、結晶中のNd濃度が減少した部分において、酸素欠損状態が発生することになる。

この酸素欠損発生プロセスは、酸素欠損部分においてバナジウムだけが金属状態に近いバナジウムと酸化物であるVOの状態に変化していた結果とも一致する⁵⁾。

以上のことから、酸素欠損状態の発生はNdの添加濃度変化と相関があり、酸素欠損状態の程度はNd濃度に依存していると考えられる。

4. 結 言

FZ (Floating Zone) 法を用いて育成したネオジウム添加イットリウム・バナデート単結晶 (Nd 0.1at% : YVO₄およびNd 0.2at% : YVO₄) において、結晶育成後に行う熱処理の有無およびNd添加濃度の変化が酸素欠損状況におよぼす影響について、X線光電子分光法 (XPS) を用いて評価したところ、以下の結果を得た。

- (1) 熱処理の有無に関わらず、両試料とも酸素欠損の傾向は観測されず、本研究で用いた試料のNd濃度範囲において、結晶育成後に行われる熱処理が酸素欠損状況におよぼす影響は確認されなかった。
- (2) Ndを0.1at%および0.2at%添加した試料において、酸素の結合状態に大きな違いはなく、両試料とも酸素欠損の傾向は観測されず、Nd添加濃度の変化が酸素欠損状況におよぼす影響は確認されなかった。

以上の結果から、本研究で用いた0.1at%～0.2at%程度のNd濃度範囲においては、結晶育成後に行われる熱処理およびNd添加濃度の変化がおよぼす酸素欠損状況への影響はわずかであり、ほとんど無いことが分かった。

参考文献

- 1) R. A. Fields, M. Birnbaum and C. L. Fincher : High efficient diode-pumped Nd-crystal lasers, CLEO Digest, FL-4 (1987) : Appl. Phys. Lett. , Vol.51, p.57 (1989)
- 2) 永本, 中塚, 内藤, 他 : LD 励起 Nd : YVO₄レーザー, レーザー研究, Vol.18, No.8, p.639 (1990)
- 3) 小島, 佐々木, 中井, 桑野 : LD励起マイクロチップ固体レーザー, レーザー研究, Vol.18, No.8, p.646 (1990)
- 4) レーザー学会編 : 第1版 先端レーザーテクノロジー, 日経技術図書株式会社, p.137 (1992)
- 5) 早川 亮, 他 : 山梨県工業技術センター研究報告, No.23, p.98 (2009)
- 6) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. G. E. Muilenberg) , Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)

- 7) 日本化学会編 : 第5版 化学便覧, 丸善株式会社, p.574 (1956)
- 8) 日本化学会編 : 第1版 化学便覧 基礎編II, 丸善株式会社, p.829 (1966)