

# 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・八代 浩二・宮本 晃男\*<sup>1</sup>

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

Ryo HAYAKAWA, Koji YATSUSHIRO and Akio Miyamoto\*<sup>1</sup>

### 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:YVO<sub>4</sub> 単結晶が注目されており、Nd:YVO<sub>4</sub> 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。そこで、これらの要因の状況について、LA-ICP-MS および XPS を用いて調べた。

結晶の育成方向に対して平行な断面試料の場合、約 0.6 at%にわたる Nd の濃度分布がみられた。育成方向に対して垂直な断面試料の場合、試料中心部分において局所的な Nd 濃度の減少が認められると伴に、酸素欠損の傾向がみられた。

### 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 レーザは医療分野におけるレーザーメスや、溶接およびマーキ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:YVO<sub>4</sub>) 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:YVO<sub>4</sub> 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<sup>1)</sup>。また、結晶中への Nd の添加が YAG の場合より容易であり、Nd<sup>3+</sup>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<sup>2) 3)</sup>。しかしながら、YVO<sub>4</sub> 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<sup>4)</sup>。そのため、Nd:YVO<sub>4</sub> 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、YVO<sub>4</sub> 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。

そこで本研究では、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伴に、その評価方法としての有効性について検証した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試験片

本実験には株式会社 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 3at%:YVO<sub>4</sub>) を用いた。Nd の添加量は 3 at%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 10 mm、長さ約 60 mm の単結晶を作製し、この結晶から LA-ICP-MS および XPS 分析用の試料として切り出し方向の異なる 2 種類の試験片を切り出した。切り出し方向は、育成方向に対して平行な方向および垂直な方向とした。

育成方向に対して平行な断面試料は、種結晶から直胴部にかけて長さ約 30 mm、厚さ約 1 mm の形状で結晶の中心を通る断面として切り出した。育成方向に対して垂直な断面試料は、直胴部から約 6 mm の育成距離に相当

\*1 (株) オキサイド

する位置から、厚さ約 1 mm の円盤状に切り出した。これらの試験片の表面は、エメリー紙および 0.3 $\mu$ m のアルミナ粉末により鏡面に仕上げた。

## 2-2 LA-ICP-MS による Nd 濃度の測定

### 2-2-1 検量線の作成

Nd 濃度の測定には、ニューウェーブリサーチ (株) 製のレーザアブレーションシステム : UP-213 とアジレント・テクノロジー (株) 製の ICP-MS : 7500cx を組み合わせた LA-ICP-MS を用いた。試料には Nd を約 1 at% および約 3 at% 添加した Nd:YVO<sub>4</sub> 単結晶 2 種類を用い、その Nd 濃度から検量線を作成した。この検量線を基にして各試料における Nd の濃度分布を調べた。

### 2-2-2 各断面試料における Nd 濃度の測定

育成方向に平行な断面試料の場合、種結晶付近を原点とし、断面の中心軸を通る育成方向の線上における Nd 濃度を測定した。1 回の測定において、レーザでアブレートされる範囲を約 1 $\times$ 1 mm とし、約 5 mm の間隔を空けながら種結晶から直胴部まで測定した。

育成方向に対して垂直な断面試料の場合、試料中心を通り直行した 2 方向の線上における Nd 濃度を測定した。この 2 方向をそれぞれ X 軸方向および Y 軸方向とする。1 回の測定において、レーザでアブレートされる範囲を約 0.4 $\times$ 0.4 mm とし、約 0.1 mm の間隔を空けながら試料中心から円周部にかけて測定した。

## 2-3 XPS による表面分析

試料には育成方向に対して垂直な断面試料を用いた。

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 Spectroscopy<sup>5)</sup> 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  $3 \times 10^{-2}$  Pa、加速電圧を 500 V、加速電流を 8.6 mA、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 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<sub>5/2</sub> 電子, V 2p<sub>3/2</sub> 電子, O 1s 電子および C 1s 電子を測定した。

また、このとき測定した Y 3d<sub>5/2</sub> 電子, V 2p<sub>3/2</sub> 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 0.2 mm とした。

## 3. 結果および考察

### 3-1 Nd 濃度分布

#### 3-1-1 育成方向に平行な断面試料の Nd 濃度分布

図 1 に育成方向に平行な断面試料の形状および Nd 濃度の測定位置を示す。Nd 濃度は図 1 で示した原点位置から濃度測定方向に沿った 6 ヶ所に対して測定した。その結果を図 2 に示す。

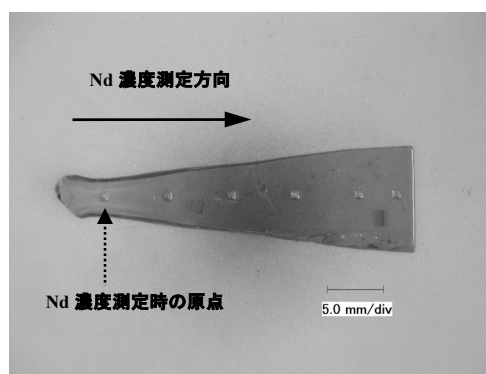


図 1 育成方向に平行な断面試料の形状および Nd 濃度測定位置

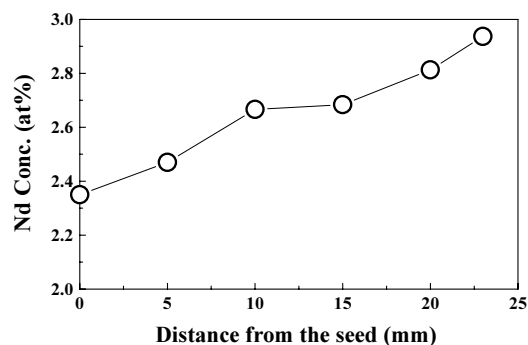


図 2 育成方向に平行な断面試料における Nd 濃度分布

Nd 濃度測定位置の原点とした種結晶付近の濃度は約 2.4 at%であった。原点から約 25 mm 離れた直胴部に相当する位置における Nd 濃度は約 2.9 at%であり、濃度差は約 0.6 at%であった。また、所定の添加濃度である 3 at%に到達するまでには、肩部に相当する約 25mm の育成距離を必要としていた。この単結晶全体の長さは約 60 mm であることから、発振素子として利用可能な

結晶は全体の半分のみとなる．そのため，肩部も利用可能として歩留りを向上させるためには育成条件の改善と最適化が非常に重要であることが確認された．

### 3-1-2 育成方向に垂直な断面試料の Nd 濃度分布

図 3 に育成方向に垂直な断面試料の形状および Nd 濃度の測定位置を示す．

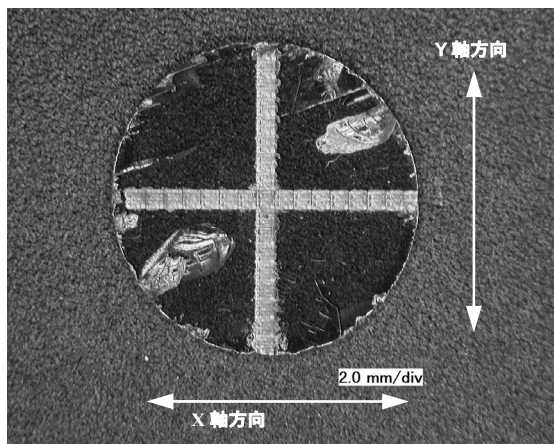


図 3 育成方向に垂直な断面試料の形状および Nd 濃度測定位置

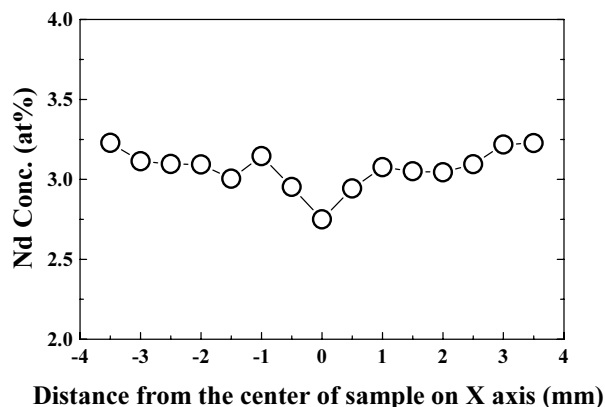


図 4 育成方向に垂直な断面試料の X 軸方向における Nd 濃度分布（直胴部から 6 mm の位置）

図 4 および図 5 に図 3 で示した X 軸方向および Y 軸方向における Nd 濃度の測定結果をそれぞれ示す．X 軸方向において Nd 濃度を測定した結果，結晶周辺部分の Nd 濃度は約 3 at% でほぼ均一に分布していた．しかし，試料中心部分における Nd 濃度は約 2.8 at% であり，結晶周辺部分と比べて低い値を示した．Y 軸方向の Nd 濃度においても結晶周辺部分は約 3 at% でほぼ均一に分布していたが，中心部分は周辺部分に比べ低い値を示し，X 軸と同様の傾向を示した．これらのことから，結晶中心部分では Nd の局所的な濃度減少が生じていることが分かった．

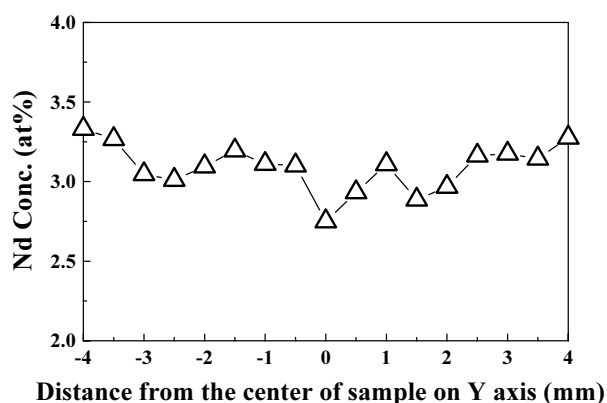


図 5 育成方向に垂直な断面試料の Y 軸方向における Nd 濃度分布（直胴部から 6 mm の位置）

### 3-1-3 育成方向に垂直な断面試料における酸素欠損状況

図 4 および図 5 に示した結果より，Nd 3at%:YVO<sub>4</sub> 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．そのため光電子スペクトルの測定は，試料周辺部分において行った．

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 6 および図 7 にそれぞれ示す．

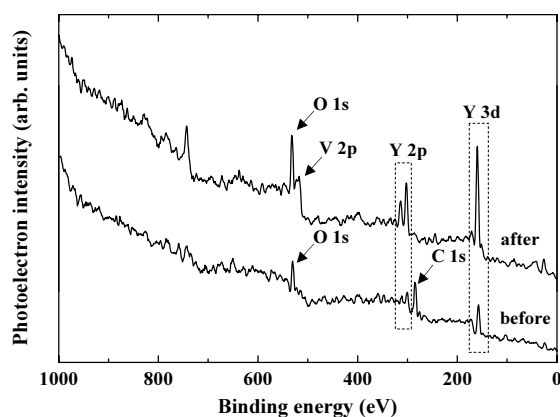


図 6 Nd 3at%:YVO<sub>4</sub> の光電子スペクトルのエッチングに伴う変化

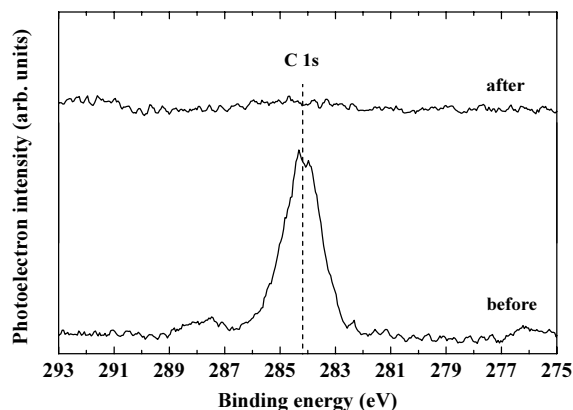


図 7 C 1s 光電子スペクトルのエッチングに伴う変化

2 秒間のエッチングを行った結果、図 6 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。図 7 の C 1s 光電子スペクトルのピーク位置が 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の汚れであることが分かる。エッチング後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たことが確認された。

図 8～図 10 に 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<sub>5/2</sub> 電子および V 2p<sub>3/2</sub> 電子の結合エネルギーはそれぞれ 158.6 eV および 516.1 eV であり、O 1s 電子のピークも検出されていることから、イットリウムとバナジウムは共に酸化物であり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の状態であると考えられる。Nd 3at%:YVO<sub>4</sub> 結晶における酸素欠損状況を評価するために、図 8～図 10 より得られたピーク位置を基準として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および酸素の分布状況を調べた。その結果を図 11 に示す。

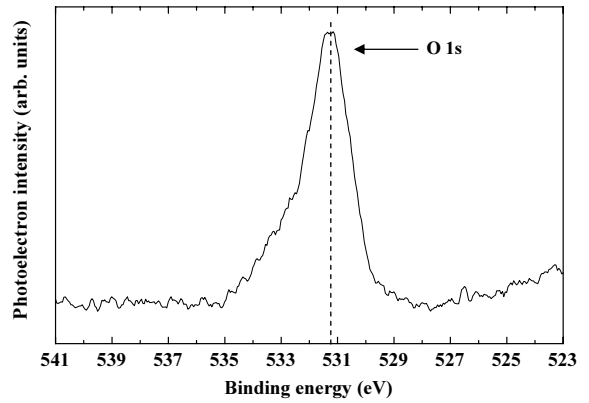


図 10 試料周辺部分における O 1s 光電子スペクトル

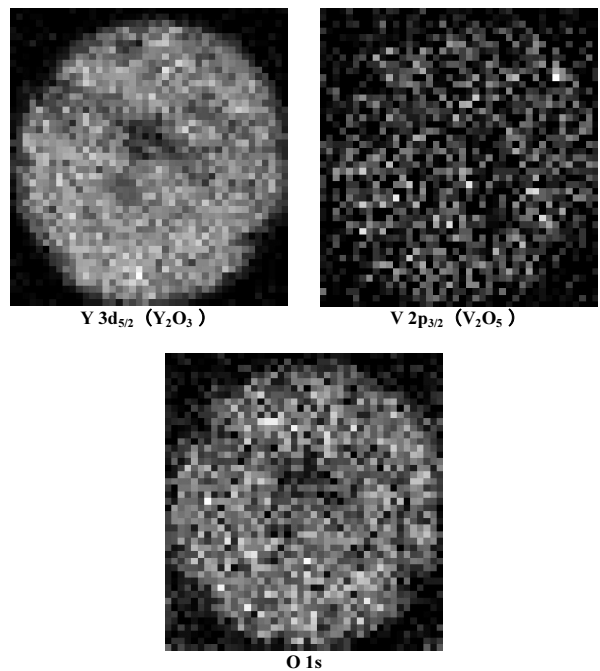


図 11 Y 3d<sub>5/2</sub>, V 2p<sub>3/2</sub> および O 1s 電子のピーク強度から得られた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および酸素の分布状況

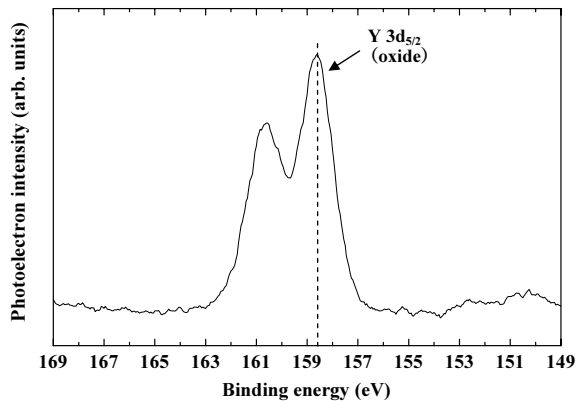


図 8 試料周辺部分における Y 3d 光電子スペクトル

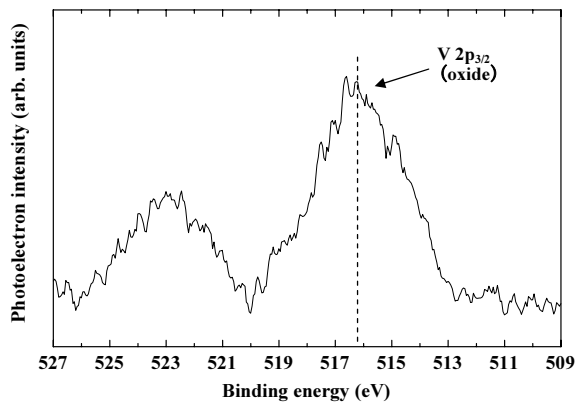


図 9 試料周辺部分における V 2p 光電子スペクトル

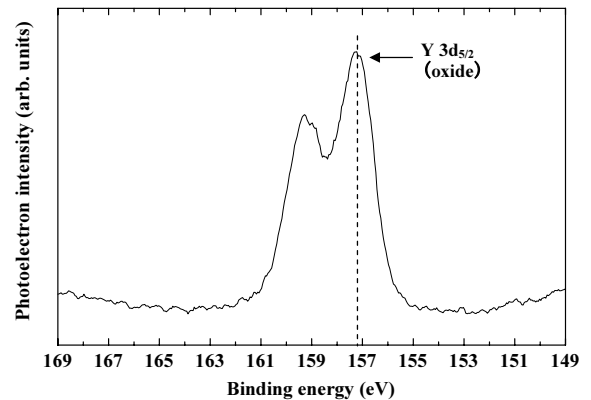


図 12 試料中心部分における Y 3d 光電子スペクトル

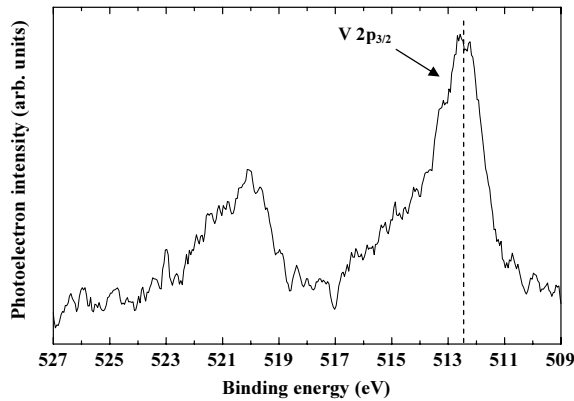


図 13 試料中心部分における V 2p 光電子スペクトル

$Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$  および酸素において共に試料中心部分の濃度が他の部分に比べ低くなっている。このことから結晶中心部分において酸素欠損の傾向があることが分かった。そこで、中心部分における各元素の結合状態を調べるために、中心部分の Y 3d および V 2p 光電子スペクトルを測定した。その結果を図 12 および図 13 に示す。

Y 3d 光電子スペクトルのピーク位置から、Y  $3d_{5/2}$  電子の結合エネルギーは、試料周辺部分において測定した値 (158.6 eV) より低い 157.2 eV であったが、この値からイットリウムは酸化物である  $Y_2O_3$  の状態であると考えられる。このことから、図 11 において  $Y_2O_3$  の濃度が減少したのは、Y  $3d_{5/2}$  電子の結合状態が試料周辺部分に比べ低エネルギー側へシフトしたためであると考えられる。バナジウムにおいては、V 2p 光電子スペクトルのピークにショルダーがみられることから、2 種類の結合状態が存在していると考えられる。そこで、V 2p 光電子スペクトルのピーク分離を行った。その結果を図 14 に示す。

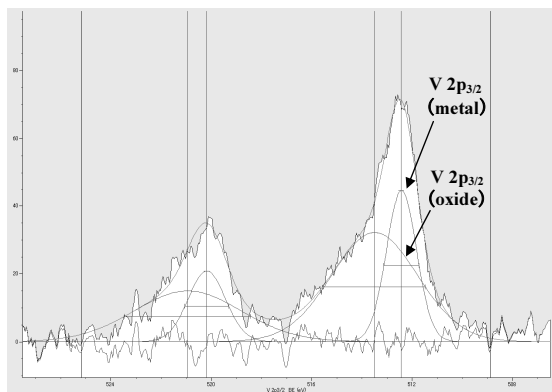


図 14 試料中心部分における V 2p 光電子スペクトルのピーク分離結果

ピーク分離の結果、V  $2p_{3/2}$  電子は結合エネルギーが 512.4 eV および 513.5 eV の 2 種類のピークから形成されており、結合エネルギーからそれぞれ酸素濃度が低く金

属に近い状態と、酸化物である VO の状態であると考えられる。図 11 において試料中心部分の  $V_2O_5$  および酸素の濃度が減少したのは、バナジウムが酸素欠損によって酸化物状態から金属に近い状態へ変化したためであると考えられる。

これらの結果から、XPS による表面分析を行うことによって、酸化物単結晶における酸素欠損状況の把握が可能であることが分かった。

#### 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 ( $Nd\ 3at\%:YVO_4$ ) 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 の濃度分布および酸素欠損の状況を調べると共に、その評価方法としての有効性について検証したところ、以下の結果を得た。

- (1) 育成方向に対して平行な断面試料における Nd の濃度分布を調べた結果、添加元素が所定の濃度 (3 at%) に到達するまでに約 25 mm の育成距離を要し、その濃度差は約 0.6 at% であった。
- (2) 育成方向に対して垂直な断面試料における Nd の濃度分布を、X 軸方向および Y 軸方向において調べた結果、両方向とも結晶中心部分において局所的な濃度減少が生じていた。
- (3) 育成方向に対して垂直な断面試料を用いて酸素欠損の状況を調べた結果、結晶中心部分において酸素欠損の傾向がみられた。その原因は、酸素濃度の減少によりバナジウムが酸化物状態から金属に近い状態へ変化したためであることが分かった。

以上の結果から、Nd 3at%:YVO<sub>4</sub> 単結晶における育成条件および育成後の熱処理条件の改善・最適化が必要であり、単結晶の材料評価に対して、本研究で行った LA-ICP-MS および XPS を用いた測定が有効であることが分かった。

#### 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:YVO<sub>4</sub> 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) 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)