

# 最近の技術から

## BaTiO<sub>3</sub> と位相共役 (I) — 単結晶育成

鶴木 博海・岡 邦彦

電子技術総合研究所 〒305 つくば市梅園 1-1-4

### 1. はじめに

位相共役波を発生させる非線形媒質として結晶を利用した例がいくつか報告されている。そのうち最も効率の高いものの一つとして、強誘電体としてよく知られたチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) があげられているようである。数ある圧電性結晶のなかで BaTiO<sub>3</sub> が最良とされている理由は筆者らにはまだよくのみこめていないところであるが、編集委員会からの求めに従うことにし、簡単に単結晶の育成法を説明する。

BaTiO<sub>3</sub> が強誘電性をもつ化合物としてはじめて知られるようになったのは第二次大戦中のことである<sup>1)</sup>。以後強誘電体として最も広く研究が行なわれてきている。キュリー点の 120°C 以上の常誘電相は立方相で、典型的なペロブスカイト型構造をしている。強誘電相は三つの相があるが、室温では正方相、自発分極は正方軸に平行であり、その大きさは 0.25 C/cm<sup>2</sup> (25°C) である。静誘電率は  $\epsilon_s \sim 3500$ ,  $\epsilon_c \sim 200$ , 屈折率は 514.5 nm の光に対し、 $n_a \sim 2.49$ ,  $n_c \sim 2.43$  (いずれも室温) となっている。

### 2. 単結晶育成技術

BaTiO<sub>3</sub> の単結晶育成は早くから行なわれており、フラックス (KF, BaCl<sub>2</sub> 等) 法によって比較的良質の結晶が簡単に得られ<sup>2)</sup> 多くの実験に供されてきた。しかしこの方法では、バタフライ型と呼ばれる特徴のある一辺 10 mm 程度の三角形で厚さが最大 0.4 mm 程度のものに限られていた。大型の単結晶のひきあげは 1965 年に米国の Linz<sup>3,4)</sup> によってはじめて行なわれた。その方法は通常、包晶化合物 (peritectic compound) と呼ばれる物質の結晶成長に適用される方法である。

ある物質を化学量論的な組成比で混合し、加熱、融解したのち、冷却、固化したとき、同じ組成の固体が得られる場合、この融液を congruent melt と呼ぶ (一致溶解などと訳されている)。反対に全く異なった組成比の化合物ができる場合、incongruent であるといわれてい

る。包晶化合物のような、一定の温度以上に加熱すると分解溶解するような物質はもとより incongruent である。このような化合物の結晶成長は、その物質を別の融剤に混合、溶解し、包晶温度以下で析出させ結晶化させる方法をとる。融剤としては別種の化合物を使用することが多いが、当の物質の組成のうちどれかを過剰に与えて融剤とすることもある。

BaTiO<sub>3</sub> は実は congruent な物質であり、(融点 ~ 1700°C) ひきあげ法 (チョクラルスキー法) で大型結晶を成長させることは可能である。ところがこの物質は例外的に、融点直下で形成される固相が六方晶になり、しかも低温域に至るまで相転移を起こさない。その事情は図 1 に示した相平衡図にみることができる<sup>5)</sup>。立方晶の BaTiO<sub>3</sub> はおよそ 1460°C 以下の温度で合成されたときだけ実現する。Linz は通常のひきあげ法に使われる装置を使って TiO<sub>2</sub> を過剰に混合した溶液を徐冷させて、立方晶の BaTiO<sub>3</sub> を析出させて上から降ろした種子結晶 (シード) を成長させる方法をとった。この方法は top seeded solution growth (TSSG) 法—溶液ひきあげ法—と呼ばれている。この方法で比較的大型の結晶が育成されるので、位相共役に使用される単結晶はもっぱらこの育成法によって作られている。しかし成長速度は極端に遅く、育成温度も ~1400°C でかなり技術的に難しくな

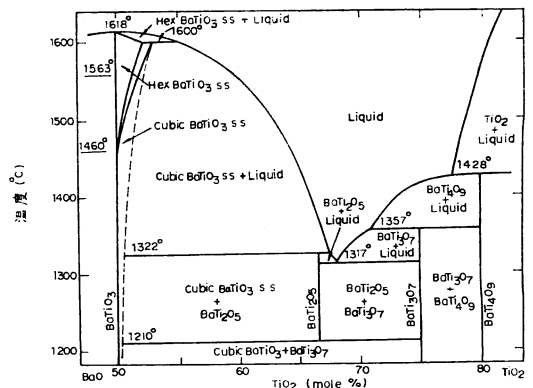


図 1 BaO-TiO<sub>2</sub> 系の相平衡図<sup>5)</sup>

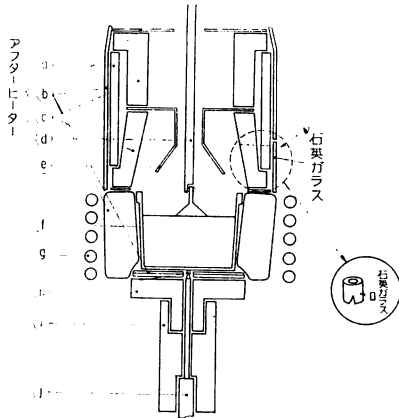


図 2 誘導加熱方式の結晶育成炉

a: アルミナリング, b: ファイバーフラックス, c: アルミナ保温筒, d: 白金棒, e: 白金反射板, f: 白金つぼ, g: 水冷高周波加熱コイル, h: 熱電対, i: りつば支持台, j: ステンレスシャフト



図 3 BaTiO<sub>3</sub> 単結晶

ること、結晶に転移温度通過の際クラックが入りやすい等の難点があって、結晶育成の報告は少ない<sup>3,4,6,7)</sup>。

### 3. 実際の育成の例

以下に実際にわれわれの試みた育成例を示す。

出発原料は相図から、現実的な値として BaO が 35 mol%, TiO<sub>2</sub> が 65 mol% に選ぶ。これらを混合して一度 1200°C で焼成したものを使用した。

実際の育成にあたって重要な要素となるものに融液直上の温度勾配がある。融液に適当な温度勾配がついており、シードが接する融液中央表面が最低温度であれば、結晶はそこに析出し成長する。温度勾配がついてないと、結晶成長速度は遅くなり結晶育成は難しくなる。温度勾配がつきすぎると、育成終了時に融液から離すときに熱ショックが入りやすかったり、徐冷中に結晶自身に

温度差を生じクラックが生じやすくなったりする。結晶育成装置には温度勾配のつきにくい抵抗加熱方式と、つきすぎる高周波誘導加熱方式があるので、それぞれ工夫して融液直上の温度勾配が 40°C/cm 程度、融液上 10~50 mm ではそれ以下に抑えるのが望ましい。

図 2 はわれわれの使用している単結晶育成装置である。出発原料を融解した後、シードづけを行ない、融液をゆっくり降温させて結晶育成を開始する。初回の育成には薄いバタフライ型結晶を白金線で縛りつけてシードとした。溶液ひきあげ法ではシードづけがうまくいったかどうかは短時間ではわからない。シードづけの温度が高すぎるとシードは溶けてしまい、低すぎると融液の固まったものがシードについてしまい、所期の結晶が得られない。シードづけは BaTiO<sub>3</sub> の結晶成長では最も困難な問題であるが、シードづけ最適温度を見つけるために各人各様の工夫がなされている。テスト用結晶片を落として融けきるまでの時間や<sup>8)</sup> 昇温させて融ける温度<sup>9)</sup> をみて目安にしている。

われわれの成長例では空気雰囲気中で、シードづけ後の融液降温速度 0.5~2°C/h, シードひきあげ速度 0.3 mm/h, 回転速度 50~60 rpm で、成長終了後の白金つぼ降温速度は 50~100°C/h であった。

育成させた単結晶は、口径 55 mm, 高さ 40 mm の白金つぼに 280 g ほど充填して、60 時間の育成時間で図 3 のような長さ 10 mm, 直径 15~35 mm, 重量 12~25 g の大きさのものが得られている。みかけは淡黄色で透明であり、成長方向によって異なった晶癖が現れる。キュリー温度はフラックス法による結晶より常に 10°C ほど高い 129~133°C を示した。

### 文 献

- 1) F. Jona and G. Shirane: *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Oxford, 1962).
- 2) J.P. Remeika: *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 940.
- 3) A. Linz, V. Belruss and C.S. Naiman: *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 60C.
- 4) V. Belruss, J. Kalnajs and A. Linz: *Mater. Res. Bull.*, **6** (1971) 899.
- 5) D.E. Rase and R. Roy: *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1955) 110.
- 6) 岡 邦彦, 鶴木博海: 電総研集報, **39** (1975) 853.
- 7) P.G. Schunemann, D.A. Temple, R.S. Hathcock, H.L. Tuller, H.P. Jenssen, D.R. Gabbe and C. Warde: *J. Opt. Soc. Am. B*, **5** (1988) 1685.
- 8) S.H. Wemple: MIT Lab. Electr. Tech. Rep. (1964) 425.
- 9) J.J. Hurst and A. Linz: *Mater. Res. Bull.*, **6** (1971) 163.

(1988年11月1日受理)