



非線形光学単結晶 BBO のメルト法育成についてのコメント

佐々木孝友・麻生 英行

大阪大学工学部電気工学教室 〒565 吹田市山田丘 2-1

(1990年5月16日受付, 1990年7月12日受理)

Comment on Melt Growth of Nonlinear Optical Crystal Beta Barium Borate

Takatomo SASAKI and Hideyuki ASOH

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
2-1, Yamada-oka, Suita 565

(Received May 16, 1990; Accepted July 12, 1990)

Barium borate (BBO) crystal has a melting point of 1,095°C and a phase transition occurs at 925°C. Only low phase crystals (β -BBO) shows the second-order optical nonlinearity. Therefore till now β -BBO crystals have been grown below 925°C by a flux method. Recently, it was reported that it can be grown by a melting method at the temperature about 1,050°C above the phase transition temperature. But, at present, the mechanism to obtain the β -phase at such a high temperature is not yet understood. We could intuitively explain it by assuming that there are two different states of free energy even in the melt of BBO.

1. ま え が き

ベータ・バリウムボレート (β -BaB₂O₄ 以下略して β -BBO と記す) は第二高調波発生 (second harmonic generation: SHG) 法により波長 200 nm を切る紫外線を発生することのできる重要な非線形光学結晶である¹⁾。結晶は高温の α 相と低温の β 相の二つの構造をもち、 β 相だけが 2 次の光学的非線形性を示す²⁾。 α 相、 β 相の転移温度は 925°C であるが、結晶自身の融点は 1,095°C であるため融液 (メルト) 状態から結晶化させると α 相が析出する。この物質は固体状態では α 相から β 相への転移が起こらないため、このメルト法では β 相のものを得ることはできない。このため従来育成温度が 925°C 以下になるようにフラックスを用いて育成されてきた³⁻⁵⁾ (フラックス法^{*1)}。しかしフラックスを用いる方法は育成結晶が割れたり、フラックスの混入が起こるため良質なものを得にくいというのが現状であった。ところが 1987 年に大西は β 相の BBO を原料としてマイクロチャラルスキー (μ -CZ) 法^{*2)} により、フラックスを用いることなしにファイバーではあるが β -BBO 結晶

を育成することができるという報告を行った⁶⁾。さらに最近になって、桑野、古宇田は原材料、結晶育成条件等を克明に検討することにより、1 cm 以上の直径の β -BBO 結晶を CZ 法により直接育成することに初めて成功した^{7,8)}。しかしながら本来メルト法^{*3)} では α 相のものしかできないはずであるのに β 相のものが得られる現象について、まだ十分な理解と説明がなされていない。筆者らは相変化に対応した結晶の自由エネルギーに関し、液相でも単一のエネルギー状態をもつのではなく α 相的なものと β 相的なものの二つがあると仮定し、この現象をうまく説明できると考えた。

2. オスワルドのステップ理論

高温相である α 相と低温相である β 相をもつ物質の

*1-3) フラックス法, チョクラルスキー法, メルト法: 結晶育成時に結晶自体の溶融液を用いる方法はメルト法と呼ばれる。この溶融液に種結晶をつけ、回転させながら育成する方法はとくにチョクラルスキー法と呼ばれる。これに対し融点で分解を起こすような材料では融材 (フラックス) を混合し、融点を下げることで育成される。この方法はフラックス法と呼ばれる。

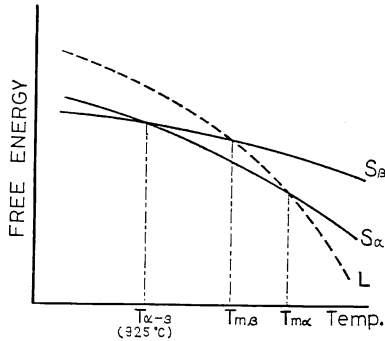


Fig. 1 Free energy of BBO crystal as a function of temperature after the reference 10).

温度に対する自由エネルギー変化は一般に Fig. 1 のように表せる⁹⁾。ここで S_α , S_β は α 相, β 相の固体の自由エネルギー曲線を, また $T_{m\alpha}$, $T_{m\beta}$ は α 相, β 相の固体の融点を示す。また $T_{\alpha-\beta}$ は β 相, α 相の転移温度である。溶融し, 液体になった物質を冷却してゆく過程を考える。図で融点 $T_{m\alpha}$ より ΔT 下の温度で固化が起こった場合, 通常は L からエネルギーの最も低い S_α の曲線に移ると考えられるが, 自由エネルギー変化が小さい準安定状態である S_β のほうへ移る場合もあるというのがオスワルドのステップ理論¹⁰⁾である。 S_β に移ったものをそのまま冷却してゆくと, $T_{\alpha-\beta}$ を通過してゆき常温で β 相の結晶つまり β -BBO が得られるというように, Fig. 1 により β -BBO が得られる理由を説明できるように思われる。

3. BBO 結晶育成実験

育成結果についてはすでに桑野らが学会で詳細な報告を行っており^{7,8)}, また他の人々からも BBO 結晶の育成について報告されている¹¹⁾。われわれの実験も含め, その主要なものをまとめると以下ようになる。

まず α 相, β 相の固体粉末を示差熱分析計⁴⁾で調べた結果を Fig. 2 に示す。これからいえることは, 以下のことである。

- 1) α 相, β 相いずれも $1,095 \pm 1^\circ\text{C}$ で溶解し, 両者の融点はほとんど同じであった ($T_{m\alpha} = T_{m\beta}$)。
- 2) 溶融した液体はいずれも転移点 $T_{\alpha-\beta}$ ($=925^\circ\text{C}$) 以下の 900°C 近辺で大きな発熱を伴い固化した。これは 200°C 以上の非常に大きな過冷却をもっていることを示す。また得られた結晶は出発材料のいかにかわら

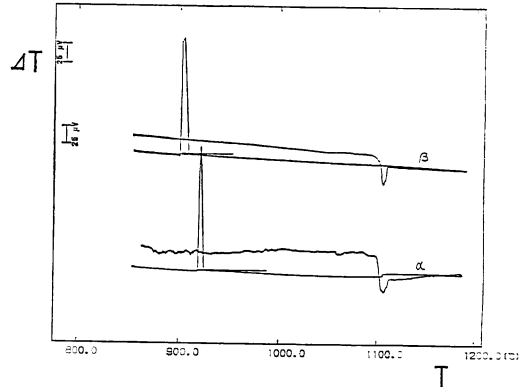


Fig. 2 Results of differential thermal analysis of BBO.

ず, ともに β 相となった。

次にチョクラスキー法を用いて直径 1 cm 程度の BBO 結晶育成を行った結果についてまとめると以下のようなになった。

3) 結晶育成温度 (固化温度) は正確にはわからないが, 融点 $1,095^\circ\text{C}$ の少し下 ($1,050^\circ\text{C}$ 前後) であった。

4) 種結晶が α 相であれば必ず α 相が晶出する。種が β 相の場合でも育成温度等のじょう乱が加わると α 相に途中で変わるか, または α 相と β 相の混在したものとなった。この場合, β 相の部分には多くのクラックが生じた。また単相であっても, 常温まで冷却したとき α 相の結晶にはほとんどクラックが入らないが β 相はきわめてクラックが入りやすい傾向がある。

5) 原料が α 相でも融液からの固化が十分な過冷却のもとで起これば β 相の固体となった。この結果は示差熱計で得られた結果 (2) と同じである。

6) β 相の単結晶粉末を α 相の結晶の安定領域である $1,050^\circ\text{C}$ で 20 時間熱処理しても常温に戻した粉末は β 相のままであった。

7) 材料が β 相であっても融液を過熱しすぎると育成される結晶は α 相となった。

8) 材料が α 相であれば β 相結晶をメルト法により育成することはできない。

9) 出発原料の選定がきわめて重要で, とくにストイキオメトリックな条件を満たした状態での β 相粉末がメルト法による β -BBO 結晶育成に重要である。組成ずれているような材料は α 相結晶になりやすい。

10) 選ばれた β 相の原材料を用いる限りは β 相のファイバー結晶を育成することは比較的容易であった。

11) β 相単結晶を温度を上昇させながら顕微鏡下で観察した場合, $T_{\alpha-\beta}$ を超えると明らかに寸法的変動が

⁴⁾ 示差熱分析計: 試料と基準物質を同一の熱的条件下で加熱・冷却し, 両者間に生じる温度差 ΔT を温度 T に対して記録する装置。熱の出入りを伴う融点, 相転移点などを測定することができる。

観測され、その変動率は β 相から α 相単結晶に移行したと考えられる寸法に合った。

4. 検 討

以上の実験結果を基にして、メルト法から β 相結晶が育成できるメカニズムについて考察する。

実験結果(2)または(5)からわかるようにいったん溶融した物質を静置、固化させた場合では凝固点が $T_{\alpha-\beta}$ 以下になり、しかもきわめて大きな発熱を伴うので Fig. 1 のエネルギー図でみた場合準安定状態の S_α に移ることは不可能で、常により安定な S_β に移ってしまうであろうことは予測できる。その意味では Fig. 1 は正しい。

問題は結果(1)である。実験的には $T_{m\alpha}$ と $T_{m\beta}$ がほとんど一致しているため、Fig. 1 で $T_{\alpha-\beta}$ 以上の領域に対し S_α と S_β が同一の曲線となってしまうことになる。つまり準安定状態の S_β は存在しないことになってしまう。 β 相の結晶の温度を上昇させていった場合 $T_{\alpha-\beta}$ で相変態を起こし α 相に変化し、さらに $T_{m\alpha}$ ($=T_{m\beta}$) 点で溶融するということになる。事実実験結果(11)から考えると転移点 $T_{\alpha-\beta}$ で構造再編成が起り、 β 相から α 相に変化するようみえる。しかし構造再編成が起るのなら、メルト法から得られる結晶は常に β 相であるはずだが、たいていの場合が α 相になってしまい、ある実験条件のときのみ β 相が得られる状況なので α 相から β 相、あるいは β 相から α 相への構造再編成は起こらないとしかいいようがない。ここに Fig. 1 ではこの現象が説明できない点がある。

そこで筆者等は液相での自由エネルギー曲線は Fig. 1 のような単一曲線ではなく、元の固体の履歴をもつような自由エネルギー曲線を取ると仮定した。つまり Fig. 3 に示すように α 相的な液体と β 相的な液体の自由エネルギー曲線 L_α, L_β が存在すると仮定した。Fig. 3 において初期に固体の β 相であった材料の温度を上昇させて行った場合、融点 $T_m (=1,095^\circ\text{C})$ で液体になると S_β から L_β に移る。温度を上昇させ続けると液中のクラスター構造は完全にばらばらになり、 L_α, L_β は一本の線に集束すると考える。このように仮定すると上の実験結果をうまく説明できる。

4.1 β 相結晶育成の過程

β 相結晶が育成される過程は Fig. 3 で $B \rightarrow G \rightarrow I \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow B$ で表せる。 β 相の材料から出発して温度を上昇させてゆき、融点 T_m で液体になると S_β より L_β に移る。 T_m よりあまり温度を上げない限り融液は L_β に留まることができ、再度温度を下げてゆくと L_β の過

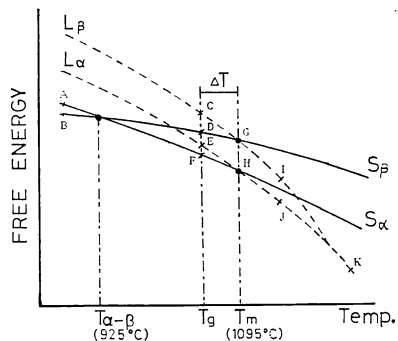


Fig. 3 Free energy of BBO crystal based on the assumption that liquid state of BBO has two different states of free energy.

冷却領域(点線部)に入ってゆく。そこで実験結果(3)で決まるような適当な過冷却度 ΔT のもとで固化が始まるとオスワルドのステップ理論により S_β に移る。つまり β 相の固体ができ、このまま温度を下げてゆけば構造再編成することなく β -BBO が得られることになる。だが現実にはいつも容易に β 相の結晶が得られるとは限らない。そこで次にどのような条件の時に逆に α 相結晶となるのかを考察する。

4.2 α 相結晶ができる理由

ここでは種結晶を用いてチョクラルスキー法(メルト法)により結晶を育成する場合を考える。通常過冷却度 ΔT は 50°C 程度、つまり固化温度は $T_m (=1,095^\circ\text{C})$ に近く、 $T_{\alpha-\beta} (=925^\circ\text{C})$ には遠いような状態にある。 α 相結晶が析出する理由は三つに分けて考えることができる。

一つは出発条件に α 相を用いたときでこれは $A \rightarrow H \rightarrow J \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$ の過程を通るため α 相しか析出しない。これにより実験結果(8)を説明できる。

次に融液を過熱しすぎたときでこれは $B \rightarrow G \rightarrow I \rightarrow J \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$ または $B \rightarrow G \rightarrow K \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$ の過程により α 相になる。これにより実験結果(7)を説明できる。

最後に 4.1 で述べたオスワルドのステップ理論が成り立たず $B \rightarrow G \rightarrow I \rightarrow C \rightarrow F \rightarrow A$ となって α 相が析出する場合である。これは実験結果(4)に相当する。

4.3 安定に β 相結晶を得る方法

安定に β 相結晶を得る方法は 4.2 でのオスワルドのステップ理論が常に成り立つように育成することである。これには以下に考察するように二つの条件が考えられる。

① ΔT を小さくすること

一つは ΔT をできるだけ小さく、つまり T_m に近いところで育成することである。つまり $C \rightarrow D$ 間を小さ

く、D→F間を大きくするほどステップ理論は成立しやすくなる。結晶の固化点は融液の粘性や引き上げ速度、回転速度、温度分布等に支配される。ファイバーのような細い結晶では ΔT が小さくなるので容易に β 相ができると考えられる。これは実験結果(10)の説明となる。 ΔT が大きくなり $T_{\alpha-\beta}$ に近づいた状態で結晶を育成させるのでは CD 間が大きくなり、DF 間が小さくなり、さらに固化の際の発熱量が大きくなる。このため L_{β} から準安定状態の S_{β} ヘステップ遷移するよりエネルギー的に安定な S_{α} のほうに移ってしまい、 α 相ができる確率がきわめて高くなる。太い結晶では ΔT を小さくするために周囲温度を冷却し温度勾配を大きく取ればよいことになるが、こうすると結晶内の温度分布が大きくなりクラックが入りやすくなる。装置に工夫を要するところとなる。

② 純度の良い原料を用いること

実験結果(8)にあるように出発材料の選定が β 相結晶を得るためのきわめて重要な条件と指摘されている。これには二つの理由が考えられる。

一つは原材料中にごく少量の α 相粉末が混入している場合である。混入した一部の L_{α} が S_{α} に変わり、育成中の S_{β} に混入することにより結晶は α 相、 β 相の混在したものとなってクラックが入ることが考えられる。

もう一つはストイキオメトリックな成分から組成ずれを起こしているような材料を用いたときである。これはストイキオメトリックに純度が悪いときにはちょうどレーザーのエネルギー単位から類推して、 L_{β} から準安定状態の S_{β} に遷移した直後に純度の悪いことにより S_{β} はクエンチされ、基底状態の S_{α} に緩和してしまうのではないかと推測できる。

以上のことが不安定性の原因に関して考えられる。結晶育成時にはチョクラスキー法で種結晶を回転させるが、このときの回転、振動による機械的じょう乱では S_{β} から S_{α} への遷移は起こらないようである。

4.4 構造再編成の問題

以上のように Fig. 3 を用いることにより、ほぼ現象を説明できるように思われるが、実験結果(11)についてはまだ疑問が残る。 β 相結晶は $T_{\alpha-\beta}$ を超えると明らかに寸法の変動が観測されるというのである。これに対しては β 相が $T_{\alpha-\beta}$ を越すと β' 相になるという仮定を置かざるを得ない。この β' 相は構造的には α 相に近いが、依然として β 相的な固体であり、 α 相そのものとは異なるものである。したがって Fig. 3 においては $T_{\alpha-\beta}$ 以上の温度では β を β' と読み替える必要があることに

なる。この β' 相は $T_{\alpha-\beta}$ 以上では構造的に α 相に近く、常温に冷却される途中の $T_{\alpha-\beta}$ で構造再編成を経て β 相になる。このため β 相結晶はクラックが入りやすいと思われる。一方、 α 相結晶は $T_{\alpha-\beta}$ の前後で構造再編成を生じないためクラックが入りにくい。

5. あとがき

BBO はきわめて過冷却の大きい材料で結晶成長に際しては特異な性質を示す。この材料に対して熔融状態で L_{α} 相と L_{β} 相の2種が存在すると仮定することにより諸々の実験結果をうまく説明できた。これらの仮定を証明するには今後融液状態での構造を調べてゆく必要がある。しかしながらこのように大きな過冷却を示す材料が固体から液体になった直後に完全に均質に溶けた状態になるとは思われぬ。むしろ溶ける直前の固体の性格を残していると考えてもおかしくないと思われる。この現象はまた過渡的つまり時間の関数になっているかもしれない。

この論文をかくにあたり、きわめて有益な討論と示唆をいただいた日本電気(株)の桑野泰彦氏、古宇田光氏、電子総合技術研究所の大西紀男氏、住友金属鉱山(株)の神月靖氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐々木孝友：“非線形波長変換素子”，レーザー研究，17 (1989) 804-814.
- 2) C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You: "A new-type ultraviolet SHG crystal— β -BBO," SCIENTIA SINICA (series B), 28 (1985) 235-243.
- 3) A. Jiang, F. Cheng, Q. Lin, Z. Cheng and Z. Yong: "Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate," J. Cryst. Growth 79 (1986) 963-969.
- 4) R. S. Feigelson, R. J. Raymakers and R. K. Route: "Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding," J. Cryst. Growth, 97 (1989) 352-366.
- 5) K. L. Chen, W. Bosenberg, F. W. Wise, I. A. Walsley and C. L. Tang: "Measurement of ultrashort optical pulses with β -BaB₂O₄," Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 519-521.
- 6) 大西紀男：“ β -BaB₂O₄ 単結晶の育成”，1987年春季応用物理学会 31a-Z-4”， β -BaB₂O₄ 単結晶ファイバーの育成”，1987年春季応用物理学会 31a-Z-5 (1987).
- 7) 伊東勝久，丸茂文幸，森川日出貴，桑野泰彦：日本セラミック協会年會予稿集 (1985) p. 95.
- 8) 古宇田光，桑野泰彦：“ β -BaB₂O₄ の CZ 育成と SHG 評価”，応用物理学会結晶工学分科会第 93 回研究会テキスト (1990) pp. 47-54.
- 9) 新宮秀夫，石原慶一：“準安定平衡状態図”，日本金属学会会報，25 (1986) 16-23.
- 10) W. Ostwald: "Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper," Z. Phys. Chem., 22 (1897) 289-330.
- 11) 神月 靖，伊東雅宏：“非線形光学材料 β -BaB₂O₄(BBO)”，固体物理，25 (1990) 406-409.