

ニオブ酸バリウム・ナトリウム に関する研究

1991

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第67号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 執筆分担	2
2. BNN-BNRN ($\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Ba}_3\text{NaRNb}_{10}\text{O}_{30}$,R; 希土類元素) 系の熱分析による強誘電体相転移の研究	3
2.1 はじめに	3
2.2 BNN-BNGdN系 (Gd: カドリニウム元素) の熱分析による強誘電体相転移の研究	3
2.2.1 BNN-BNGdN焼結体の試料作成	3
2.2.2 室温のX線回折測定	3
2.2.3 視差熱測定 (DSC)	5
2.2.4 高温のX線回折の測定	6
2.2.5 体積変化に関する考察	7
2.3 BNN-BNLaN系 (La; ランタニウム元素) の熱分析による強誘電体相転移の研究	8
2.3.1 BNN-BNLaN系固溶体の試料作成	8
2.3.2 BNN-BNLaN系固溶体の室温のX線観察	8
2.3.3 BNN-BNLaN系固溶体の格子定数の温度依存性	8
2.3.4 BNN-BNLaN系固溶体のDSCによる観察	9
2.3.5 おわりに	11
3. Cz法によるBNN($\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)単結晶の育成の研究	13
3.1 はじめに	13
3.2 BNN単結晶育成	13
3.2.1 ストイキオメトリックメルトからのBNN単結晶の育成	13
3.2.2 BNN-BNLaN系メルトからの単結晶の育成	13
3.2.3 BNN-BNGN系メルトからの単結晶育成	14

3.2.4	BNN-BNNdN系メルトからの単結晶育成	14
3.3	誘電率の測定	15
3.4	おわりに	15
4.	BNN系単結晶のSHG特性の研究	16
4.1	はじめに	16
4.2	顕微鏡観察	16
4.2.1	マイクロツイン	16
4.2.2	マイクロ・ツインの除去	17
4.2.3	BNN, BNLN, BNGNのSHG測定および考察	17
	①SHG測定, ②phase matching temperature, ③変換効率	
5.	BNN-BNRN系固溶体の研究	24
5.1	はじめに	24
5.2	BNN-BNRN系固溶体の研究	24
5.2.1	BNN-BNLaN系固溶体のX線回折による構造の研究, 誘電特性, 半導体特性の研究	24
5.2.2	BNNdN(Ba ₃ NaNdNb ₁₀ O ₃₀)のX線による構造の研究, 誘電特性及び 半導体特性の研究	25
5.3	おわりに	29
6.	機能性セラミックスの粒界の評価	33
6.1	粒界構造のモデル	33
6.1.1	モワレパターンからの出発	33
6.1.2	粒界構造の特徴と機能	34
6.2	粒界特性のシミュレーション—Diffusion Model—	36
6.2.1	計算方法	37
6.2.2	計算結果	37
6.3	チタン酸ストロンチウムの粒界	39
6.3.1	構造と組成	41
6.3.2	複素インピーダンス	46
6.3.3	容量過渡分光	47

6.3.4	トンネル分光	50
6.4	セラミックス粒界のまとめ	55
7.	チョクラスキー法による酸化物単結晶の育成	57
7.1	チョクラスキー法による $Gd_3Lu_2Ga_3O_{12}$ 単結晶の育成	57
7.2	チョクラスキー法による Al_2O_3 の単結晶の育成	59
7.3	チョクラスキー法による $LaMgAl_{11}O_{19}$ 単結晶の育成	62
8.	KTiPO ₅ のSHG特性に関する研究	68
8.1	はじめに	68
8.2	研究内容	69
8.2.1	KTP粉末の合成法	69
8.2.2	KTP単結晶の製造	69
8.2.3	TSSG法によるKTP単結晶の育成と評価	70
9.	Ca-PO ₄ 系ゲルとPHとの関係	74
9.1	序	74
9.2	溶液の調整	74
9.3	混合順と経過	74
9.3.1	水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下直後	74
9.3.2	燐酸水溶液中へ、水酸化カルシウムを滴下直後	74
9.3.3	水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下室温下49日後	74
9.3.4	水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下49°C下26日後	74
9.4	考 察	75
10.	BNN薄膜の研究	76
10.1	はじめに	76
10.2	アモルファスBNN薄膜の合成と光学特性	76
10.2.1	アモルファスBNN薄膜の合成	76
10.2.2	光学的性質	76
10.2.3	問 題 点	78
10.3	BNN配向性薄膜	79

10.3.1 サブストレイトの問題	79
10.3.2 BNN配向性薄膜の生成	81
10.3.3 BNN配向性薄膜の組成	83
11. 残された問題と将来の展望	85
12. 研究成果	86

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

昭61年4月から平成3年3月に亘って、第10研究グループは『ニオブ酸バリウム・ナトリウム』というグループ名で $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ (BNN), 及びその関連物質について研究をおこなった。

BNNは電気光学物質として非常に有用な物質であるが、その大形で良質な単結晶ができにくいために、基礎および応用両面での研究が遅れていた。つまり、強誘電体相転移温度(580°C)での体積変化のため結晶育成の過程で亀裂が入ってしまい電気光学結晶、及び、圧電体としての基礎的、応用的研究がおくれている。

本研究においては、このようなBNNの持っている潜在的特性を引き出すために、亀裂のないBNN単結晶の育成研究を主目的にし、安定化ジルコニアと同様な発想から、BNNと同類のタングステン・ブロンズ構造をもつ物質、BNRN($Ba_3NaRNb_{10}O_{30}$, R; 希土類元素)を選び、これらが結晶育成過程で転移温度を通過するとき異常な体積変化がおきない性質を利用して、BNN-BNRN系固溶体の相転移の研究を熱体積変化の観点から研究し、次にその結果から注入する希土類元素を選定し、単結晶育成のための固溶体組成をきめ、目的の単結晶育成に成功した。また、育成に成功した単結晶のSHG(second harmonic generation)の研究を行った。更に、この研究を通してBNN-BNRN(R; La, Nd, Y)系セラミックはこれらのX線による構造の研究を行った結果、全組成領域に於いて固溶可能であることを確かめ、それらの系の物質の誘電特性の研究を行った。また、これらの組成全域に亘って、還元によって半導体になることを発見した。また、光ICおよび圧電材料を目的にして、BNN薄膜の育成を試みその性質の研究を行った。

1.2 研究概要

各章に述べられている事の概要を以下に示す。

①BNN-BNRN系の強誘電体相転移における体

積変化の研究; BNNは前述したように強誘電体相転移温度において、大きな体積変化のため亀裂が生ずる。そのような欠点を取り除くために、強誘電相転移で体積変化のない同型の物質BNRNを加えた系、つまり、BNN-BNRN系固溶体の相転移温度に於ける体積変化の研究を熱分析によって行った。実際に扱った物質はBNN-BNLaN, BNN-BNGdNで、いずれもBNLaN, 及びBNGdNを増やしていくと体積変化は少なくなり、ついには消滅することが明らかになった。

②Cz法によるBNN単結晶の育成;

前述したように、BNNは転移温度を通過する時亀裂が生ずるのが欠点とされているが、その欠点を解決して、この物質の潜在能力を引き出すことが本研究の目的である。本研究に於いては、強誘電体相転移に於いても異常な体積変化が起こらないBNRN(R; 希土類元素)との固溶系からの単結晶育成を行った。実際に育成に成功した結晶の種類はBNN-BNLaN, BNN-BNGdN, BNN-BNNDnNの組成から育成したもので、いずれも亀裂のない良質な単結晶が得られた。

③BNN系単結晶のSHG特性の研究

BNN, BNGdN, BNLaN, BNNDnNの単結晶のa, b軸方向のSHG特性を測定した。測定にはYAG; Ndレーザ(continuous wave, 1.06 μ m, ~25W)を用い、Qスイッチをかけて、パワーを増幅して試料にあてた。測定の結果ストイキオメトリックのBNNに比べ、ランタニド元素を含んだBNNは明らかにSHGの変換効率は大きくなることが分かった。

④BNN-BNRN系のX線回折による構造の研究、誘電特性の研究、および半導体特性の研究。

BNNとBNRNをエンド・メンバーとする固溶系とBNRN(R; 希土類元素)とは窒素雰囲気中で焼くと可成り導電性のよい半導体になることが分かった。本研究に於いては、これらの物質のX線回折による構造の研究、誘電特性の研究、及び半導体特性の研究等を行った。

⑤BNN薄膜の研究

配向性のBNN薄膜を育成する最初の段階として、無色透明なアモルファス薄膜をSiO₂/Siウエーハーと結晶化ガラス上に生成することに成功した。rf-スパッタリング法を適用し、K.G. Barracloughによってコングルエントと考えられている組成のターゲットを使用した。プリズム・カップリング法により薄膜上のいろいろな位置で屈折率と膜厚を測定し、それぞれ約2.35, 1.93 μ mであり、屈折率は単結晶のそれと殆ど同じであった。

また、次の段階で配向性薄膜の生成を試み、stainless steelとSiウエーハー上にBNNの配向性薄膜の生成に成功した。スパッタリング・ターゲットとしてコングルエント組成よりもNb₂O₅の過剰の組成のものを使用した。

1.3 研究グループ構成員

ニオブ酸バリウム・ナトリウム (Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。第10研究グループ 昭61年4月発足

総合研究官 島津 正司 (61年4月～平成2年3月)

総合研究官 瀬高 信雄 (平成2年4月～3年3

月)

主任研究官 月岡 正至 (昭和61年4月～平成3年3月)

広田 和士 (平成2年4月～3年3月)

塩田 勝 (同上)

宮沢 靖人 (61年4月～平成3年3月)

村松 国孝 (61年4月～平成3年3月)

田中 順三 (61年4月～平成3年3月)

森 泰道 (61年4月～平成3年3月)

1.4 執筆分担

各章の担当区分は下記の通りである。

第1章 月岡 正至 第7章 宮沢 靖人

第2章 月岡 正至 第8章 村松 国孝

第3章 月岡 正至 第9章 塩田 勝

第4章 月岡 正至 第10章 月岡 正至

第5章 月岡 正至 第11章 月岡 正至

第6章 田中 順三 第12章 月岡 正至

2. BNN-BNRN ($Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_3NaRNb_{10}O_{30}$, R; 希土類元素) 系の熱分析による強誘電体相転移の研究

2.1 はじめに

BNNはタングステン・ブロンズ構造を持っており¹⁾, よく知られた強誘電体¹⁸⁾, 及び非線形光学物質である(表2.1)。しかし, この物質の高品質な単結晶も薄膜も現在までのところ出来ていないのでオプト・エレクトロニクス方面の応用はなされていない。良質な単結晶を造るのに最も大きな障害は結晶の育成過程で高温から冷やして来るとき, この物質の転移温度付近(520~590°C)でc軸方向の熱膨張率が異常な変化をすることに拠っている⁴⁾。つまり, この温度を通過するとき, 結晶にクラックがはいる。また, 300°C以下の転移^{2),3)}(tetragonalからorthorhombicへの)でマイクロ・ツインが生ずることによって, 結晶の品質を劣化させている。

Mukherjeeら¹⁴⁾はBNNのBaやNaにGdが置き換わることによって, この顕著な熱膨張率の変化を解消し得る事を報告した。本研究ではBNN-BNGdN系固溶体, およびBNN-BNLaN系固溶体において強誘電体相転移における体積変化のGd, 及びLaの効果をDSCとX線回折によって研究した。

2.2 BNN-BNGdN系の熱分析による強誘電体相転移の研究

2.2.1 BNN-BNGdN焼結体の試料作成

BNN-BNGdN系の12種類の焼結体試料を作成した。(表2.2)。これらの組成は $Ba_{3+x}Na_{1+x}Gd_{1-x}Nb_{10}O_{30}$ ($1 \geq x \geq 0$)。Nb/O=10/30。原料物質はBaCO₃, Na₂CO₃, (Shoowa-Kagaku-Koogyo Co.), Gd₂O₃ (Rare Metallic Co.), Nb₂O₅ (Hermann-Stark Co.)等の粉末が用いられ, その純度は99.99%であった。これらの原料粉末はよく混合攪はんされ, 150kg・cm⁻²の圧力下で16mm径のペレットに成型された。そして, これらは空气中で1150°Cで2時間加熱され焼結された。試料の均一性を持たせるために, このような試行は3~5回繰り返された。

2.2.2 室温のX線回折測定

ストイキオメトリックBNN粉末のX線回折測定を行い, その結果を図2.1に示す。ミラー指数(hkl)は疑似正方晶形として指定された¹⁷⁾。図2.2はBNN-BNGN系のX線回折パターンを示している。BNGNの増加に伴い(002), (240), と(042), (060)のダブルレットはそれぞれ単一ピー

表2.1 ニオブ酸バリウムナトリウム(BNN)のphase¹⁾⁻¹³⁾

	Phase				
	IV	III	INC	II	I
State	ferroelec. paraelastic	ferroelec.		ferroelastic ferroelastic	paraelec. paraelastic
Crystal system	tetragonal	orthorhombic		tetragonal	tetragonal
Space group	P4bm (No. 100)	Cmm2 (No. 35)		P4bm (No. 100)	P4/mbm (No. 127)
Point group	4mm	mm2		4mm	4/mmm
Symmetry	noncentro.	noncentro.		noncentro.	centro.
Trans. temp (°C) (about)		-163	250	284	570
Phase transition			(INC) ferroelastic-trans.	(INC)	ferroelec.-trans.

INC: incommensurate phase (transition).

Trans. temp.: phase transition temperature.

表2.2 測定試料

Sample	Composition	Atomic ratio			
		Ba	Na	Gd	Gd/(Ba+Na)(%)
BNN	Ba ₄ Na ₃ Nb ₁₀ O ₃₀	4.0	2.0	0.0	0.00
B9G1	0.9molBNN + 0.1molBNGN	3.9	1.9	0.1	1.72
B8G2	0.8 + 0.2	3.8	1.8	0.2	3.57
B7G3	0.7 + 0.3	3.7	1.7	0.3	5.55
B6G4	0.6 + 0.4	3.6	1.6	0.4	7.69
B5G5	0.5 + 0.5	3.5	1.5	0.5	10.00
B4G6	0.4 + 0.6	3.4	1.4	0.6	12.50
B3G7	0.3 + 0.7	3.3	1.3	0.7	15.21
B2G8	0.2 + 0.8	3.2	1.2	0.8	18.18
B1G9	0.1 + 0.9	3.1	1.1	0.9	21.42
BNGN	Ba ₃ NaGdNb ₁₀ O ₃₀	3.0	1.0	1.0	25.00

General formula: $x\text{BNN} \cdot (1-x)\text{BNGN}$, or $\text{Ba}_{3+x}\text{Na}_{1+x}\text{Gd}_{1-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ($1 \geq x \geq 0$).

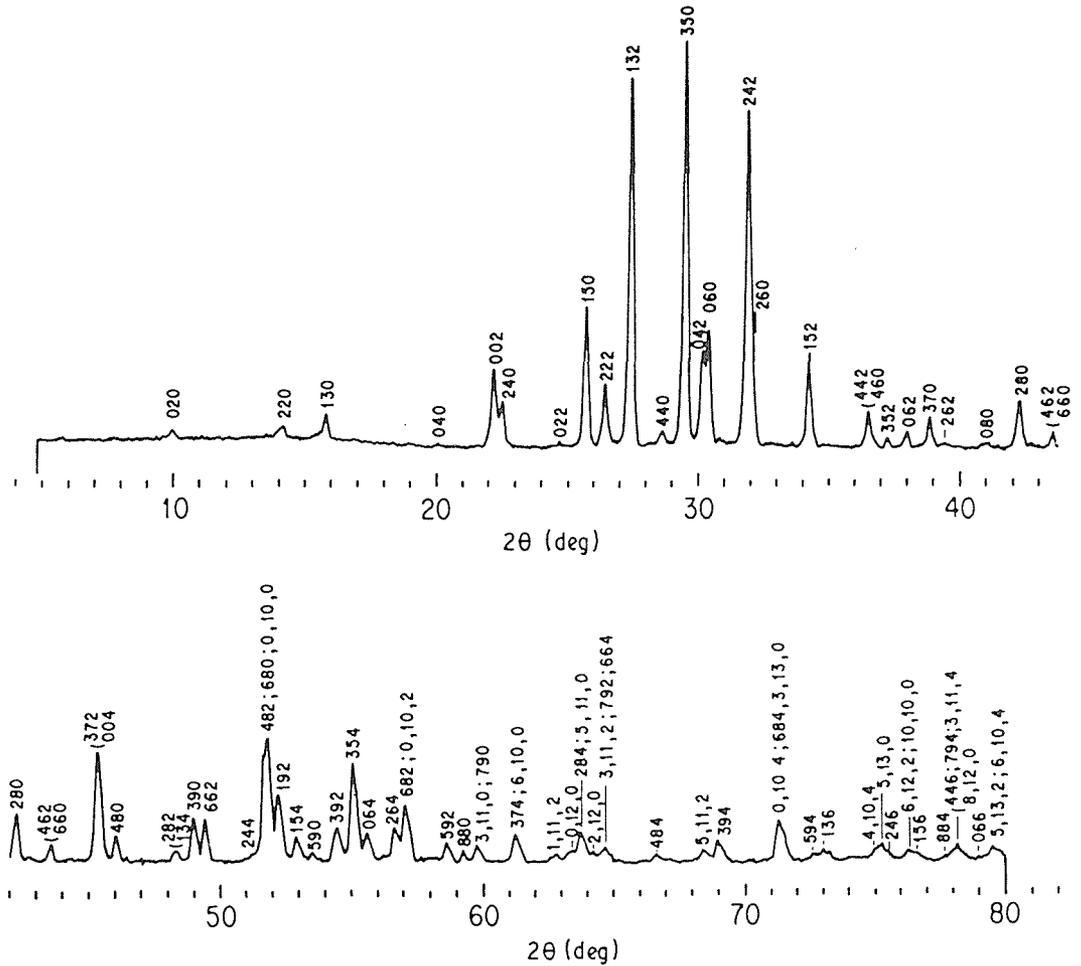


図2.1 ストイキオメトリックBa₄Na₂Nb₁₀O₃₀ (BNN-S)のX線粉末回折パターン

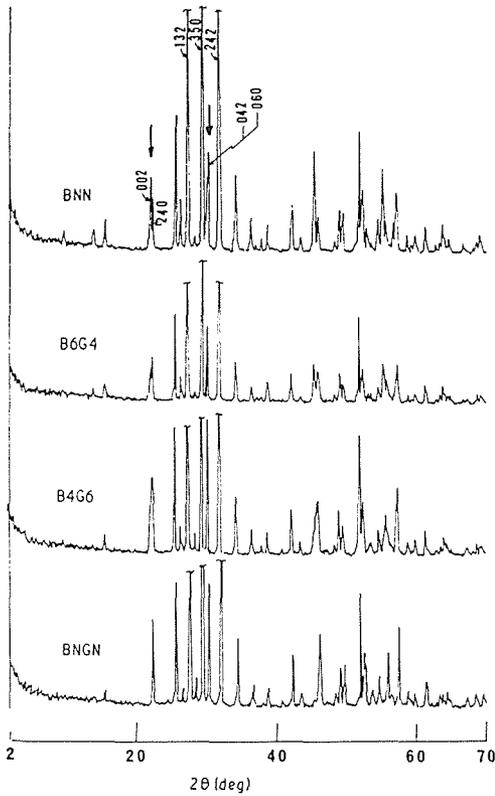


図2.2 BNN-BNGN系のX線粉末回折パターン

クになる。従って、 $d(002)=d(240)$, $d(042)=d(060)$ より、 $a=5^{1/2}c$ 。図2.3はBNN-BNGNのユニット・セルの体積と格子定数の変化を表している。これによると、Gdの量が増加するとc軸は減少し、a軸は僅かに増加する。BNNからB4G6の領域においてc軸の減少は明らかである。タングステン・ブロンズ構造¹⁾において、5角形トンネル・サイトはBa²⁺が占め、4角形トンネル・サイトはNa⁺, Gd³⁺が占める。ShannonとPrewitt¹⁶⁾によれば、イオン半径はそれぞれBa²⁺; 0.136nm, Na⁺; 0.102nm, Gd³⁺; 0.0938nmである。そして、これらのイオンの単位ユニット中の配位数はそれぞれ4, 4, 4であるが、BNN-BNGN固溶体の配位数は4とは異なる。しかし、イオン半径は同程度である。従って、Gd³⁺は5角サイトよりも4角サイトに置換される。NbO₆ octahedraによる構成はab軸を含む面で強力に結合し、a, b軸長はGd/(Ba+Na)が違っていても大きな変化なしに、保持される。一方、空のトンネルに平行なc軸長はこの比の変化に容易に影響される。Gd³⁺は最小のイオン半径を持っているので、c軸はGd/(Ba+Na)の増加により小さく

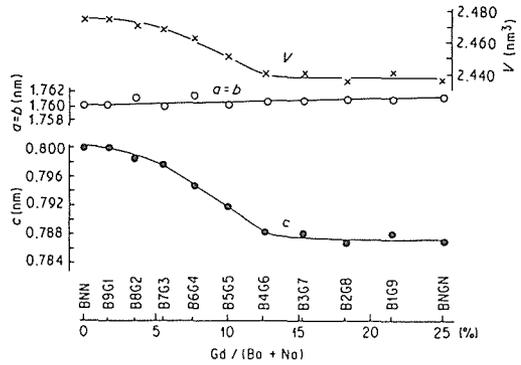


図2.3 BNN-BNGN系の室温に於ける格子定数 (a, c) の変化と単位胞の体積 (V)

表2.3 DSC測定条件

Temperature sensor	K(CA)-type thermocouple
DSC range	1 mcalsec ⁻¹
Reference	<i>x</i> -Al ₂ O ₃
Heating rate	10°C min ⁻¹
Chart speed	5mm min ⁻¹
Atmosphere	N ₂ gas flow
Sample holder	Pt pan (5mm diameter, 2.5mm high)

成っていく。この強誘電体相転移に於ける熱体積変化はGdの少ない試料とGdの多い試料とでは多少異なっている。そして、その境界はB4G6である。

2.2.3 視差熱測定 (DSC)

強誘電体相転移温度 (T_c) でのDSCの吸熱peakがその温度での体積変化を反映していると仮定して、DSC測定がおこなわれた。この熱力学的考察は後程おこなわれる。また、DSCの条件は表2.3に、DSCカーブは図2.4に示されている。試料の量は多少異なるが、表2.4に示されている。吸熱peakの面積 (A_c) とpeak temperature (T_c) とがGdの量の増加によって減少することはデータから明らかである。このpeakはGdの多い試料、B4G6, BNGNに於いて観測されない。peakが消失する境界 (B4G6) は室温でのc軸の変化の境界と一致する (図2.3)。DSC peak area (A_c) は transition enthalpy (ΔH_c) に相当する。ここで、ΔH_c = kA_c (k; conversion factor)。quartzの transition enthalpy は573°Cで0.174kcal・mol⁻¹¹⁵⁾。BNN-BNGNの ΔH_c は quartzの area peak と比較することにより

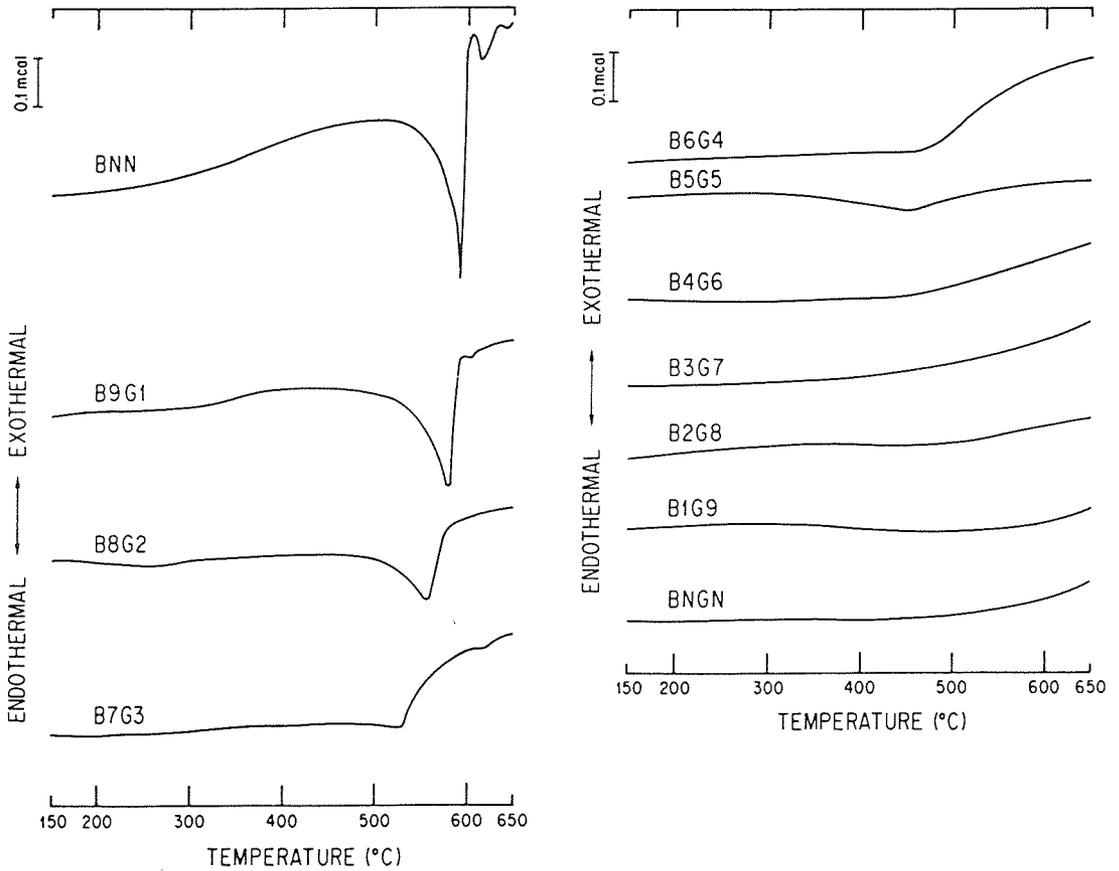


図2.4 BNN-BNGN固溶体のDSC曲線

表2.4 強誘電体相転移のエンタルピー (ΔH_c)

Sample	Weight (mg)	Temp. T_c (°C)	Peak area, A_c (mm ²)	Enthalpy, ΔH_c (kcal mol ⁻¹)
BNN	95.79	587	2246.464	2.674
B9G1	88.23	572	1117.536	1.444
B8G2	89.64	554	673.619	0.857
B7G3	96.51	528		
B6G4	98.54	465		
B5G5	96.80	452		
B4G6	95.96			
B3G7	96.66			
B2G8	92.33			
B1G9	95.20			
BNGN	97.40	20[8]		

The others could not be measured

The enthalpy of the phase transition of low-to-high-form quartz at 573°C is 0.174 kcal mol⁻¹ [15]

Weight: sample weight.

T_c : temperature of ferroelectric transition.

A_c : endothermal peak area at T_c .

ΔH_c : enthalpy of the phase transition at T_c .

計算される。図2.4のpeak areaの決定は難しいが、 A_c と ΔH_c の近似値を表2.4に示す。この結果はGdとGd/(Ba+Na)の増加により T_c と ΔH_c が減少することを示している。つまり、ここでは ΔH_c が大きいほどunit cellの変化 (at T_c) は大きいことを示している。

2.2.4 高温のX線回折の測定

強誘電体相転移でのDSCの異常変化の大きさが体積変化の大きさを反映しているという仮定を確認するために、格子定数の温度変化を測定した。格子定数 $a=b, c$ がX線回折のデータから計算された(図2.5, 2.6)。試料の組成による a, b 軸の変化ははっきりしないが、 c 軸のそれは明確に観測された。400°C~600°Cでの $\Delta c/c$ または $\Delta v/v$ (熱収縮)はGdの増加に従って小さくなる。この事実は ΔH_c の変化に関係しており、従ってDSC peak面積が T_c でのユニット・セルの体積変化を反映しているという仮定を肯定している。

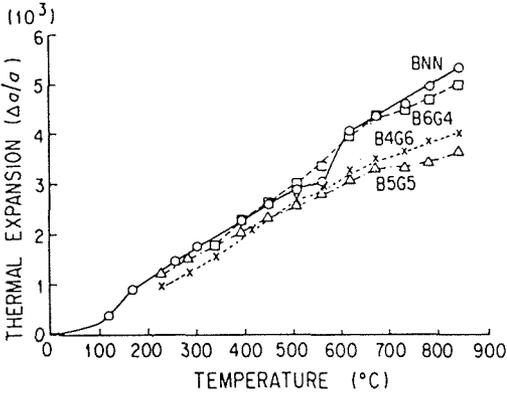


図2.5 BNN-BNGN固溶体の熱膨張率 (測定は高温 X線回析で行なわれた)

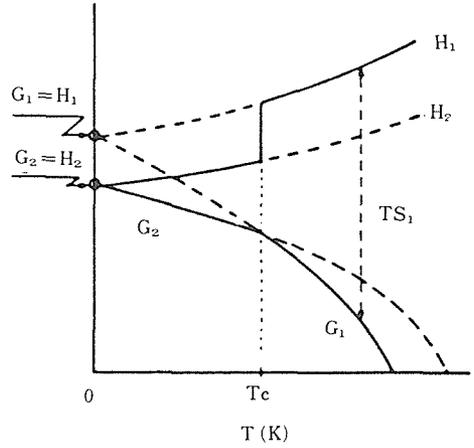


図2.7 相転移の熱力学的関係モデル

$$\Delta H_c = T_c \Delta S_c,$$

$$(\Delta H = H_1 - H_2, \Delta S = S_1 - S_2) \quad (3)$$

$$\Delta S_c \neq 0 \quad (4)$$

$\Delta S_c \neq 0$ の相転移を一次の相転移という。この場合 $\Delta H_c \neq 0$ 。多くの強誘電体相転移は displacive type に属する。強誘電体相転移の ΔH_c は体積変化、ドメイン変化等のいろいろな要素によって生ずる。DSC測定に於いては、吸熱peakの面積 (A_c) はエンタルピーに対応している ($\Delta H_c = kA_c$)。1相と2相との体積変化が大ききとき、 ΔH_c の大きさは体積変化に同程度である。エントロピーつまり G-curve の温度勾配は T_c ですどく変化するとき、鋭いDSC吸熱peakは大きな面積をもって現れる。peakが消失するときは T_c で $S_1 = S_2$ であることを示している。このような相転移は高次の相転移と考えられる。

Ballmanら⁴⁾が報告したように、 T_c でのBNNの体積変化は大きく、これはc軸長の大きな変化によると考えられる。

本研究の場合は、各試料の体積変化の比較は興味がある。つまり、DSCのpeak面積は体積変化の大きさの目安になりうるからである。凡ての試料はタングステン・ブロンズ型でありBa, Na, Gd, Nb, Oから成っている。Nb/Oは10/30に一定にたもたれ、Ba/Na/Gdは試料によって異なっている。従って、DSC indicator methodは T_c での体積変化にとって、有効である。NbO₆ octahedraからなる構成はab軸を含む面で強力に結合しており、 T_c に於いても切断されない。従って、 T_c での

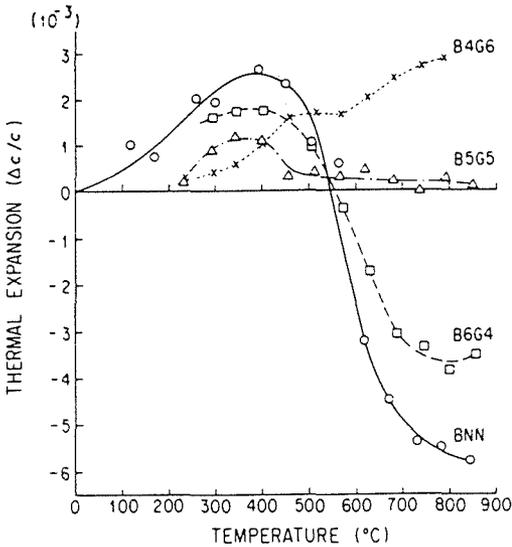


図2.6 BNN-BNGN系固溶体のc軸の熱膨張率

2.2.5 体積変化に関する考察

ここでは、相転移温度でのユニット・セルの体積変化とDSCのpeak面積の対応に関する問題を取り上げる。相転移の熱力学的相関は図2.7に示されている。suffix 1は高温相, suffix 2は低温相を示している。以下にGibbsのfree energyの式を示す。

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S, (H = E + PV) \quad (2)$$

G: ギブスの自由エネルギー, H enthalpy, T絶対温度, Sエントロピー, E内部エネルギー, P圧力, V体積。転移がcriticalであれば、 $G_1 = G_2$ (at T_c),

a 軸の変化は比較的小さい。一方、c 軸に平行なオープン・トンネルはBa, Na, Gdで占められている。Gd³⁺電子配列は[Xe]4f⁷であり、lone pair electronの存在を示している。従って、Gd-Oのbondの強さはBa-O, またはNa-Oのそれよりも強いと考えられる。従って、Gd-Oのbond強度はBa-O, Na-Oのそれよりも強いと考えられる。おそらく、それが原因でT_cでの体積変化が押さえられると思われる。このような考察から、他のランタニド・イオンもT_cでの体積変化を押さえするのに有効であると考えられる。なぜなら、それらのイオンは同程度のイオン半径を持っているからである。

2.3 BNN-BNLaN系のDSCによる強誘電体相転移の研究

BNN-BNGNと同様、T_cでの体積変化を押さえる目的で、BNN-BNLaN²¹⁾系の試料についてX線 powder diffractionの測定²²⁾、及びDSC解析を行った。

2.3.1 BNN-BNLaN系固溶体の試料作成

BNN-BNLaN系の焼結体試料を作成した。それらの試料を表2.5に示す。この系の一般式は以下のように表示される。Ba_{3+1.22x}Na_{1+0.44x}La_{1-x}Nb_{10+0.12x}O_{30+0.24x}^{19),20)}, (1 ≥ X ≥ 0)。原料物質はBaCO₃, Na₂CO₃, La₂CO₃, Nb₂O₅で、それらの純度は99.99W%であった。前者2つはShoowa Kagaku Koogyo Co., 3番目はRare Metallic

Co., 最後はHermann Stark Coであった。まず、エンド・メンバーのBNNとBNLaNを合成し、その後目的の組成に混合した。均一に混合した後、200kg/cm²の圧力で16mm径のディスクに成型した。このディスクは750°C, 6時間で焼いた後、砕いて粉末にし、再びプレス成型して、1170°C, 12単時間の熱処理を行った。

2.3.2 BNN-BNLaN系固溶体の室温のX線観察

各試料のX線パウダー回折の実験結果は図2.8に示す。各パターンは非常によく似ており、表2.6のように指数づけされ得る。この実験結果はこの系は全域固溶であり、凡てタングステン・ブロンズ構造をとっていることを示している。格子定数の組成変化は図2.9に示す。これらのパラメーターは互いに重複しない390個と662個のpeakを用いて決定された。99.99%のSi powderが標準物質として用いられた。図2.9に見られるようにa軸はLa/(Ba+Na+La)の増加によって徐々に増加し、c軸は明らかに減少する。

2.3.3 BNN-BNLaN系固溶体の格子定数の温度依存性

格子定数の熱膨張(Δl/l; l = a or c)が高温のX線回折装置を用いて行われた。図2.10に示されているように、Laの温度が大きくなると、T_cにおいて、c軸の変化は小さくなるが、a軸のそれは変わらない。そして、B5L5またはB4L6付近ではc

表2.5 BNN(-B)-BNLN系試料

Sample name	Composition Mol. ratio			Atomic Ratio			
	BNN-B	BNLN	Ba ²⁺	Na ⁺	La ³⁺	O ²⁻	La/(Ba+Na+La) %
BNN-B	1.0	0	4.17	.42	0	29.88	0
B9L1	0.9	0.1	4.05	1.38	0.10	29.89	1.81
B8L2	0.8	0.2	3.93	1.34	0.2	29.90	3.66
B7L3	0.7	0.3	3.82	1.30	0.30	29.92	5.54
B6L4	0.6	0.4	3.705	1.255	0.397	29.928	7.41
B5L5	0.5	0.5	3.588	1.213	0.497	29.940	9.38
B4L6	0.4	0.6	3.471	1.171	0.597	29.952	11.40
B3L7	0.3	0.7	3.35	1.13	0.70	29.965	13.51
B2L8	0.2	0.8	3.24	1.08	0.80	29.98	15.63
B1L9	0.1	0.9	3.12	1.04	0.90	29.99	17.79
BNLN	0	1.0	3.00	1.00	30.00	20.00	

Atomic ratios are presented by setting that of Nb⁵⁺ = 10. BNN-B: Ba_{4.22}Na_{1.44}Nb_{10.12}O_{30.24} (synthesized sample). BNLN: Ba₃NaLaNb₁₀O₃₀ (synthesized sample).

表2.6 B5L5のX線粉末回析パターン²³⁾

<i>hkl</i>	<i>d</i> (obs) (Å)	<i>d</i> (calc) (Å)	Δd (Å)	2θ (obs) (deg)	2θ (calc) (deg)	$\Delta(2\theta)$ (deg)
020	*	8.815			10.03	
220	6.249	6.233	0.016	14.16	14.20	-0.04
130	5.583	5.575	0.008	15.86	15.88	-0.02
040	*	4.408			20.13	
002	3.983	3.969	0.014	22.30	22.38	-0.08
240	3.948	3.942	0.006	22.50	22.54	-0.04
022	*	3.619			24.58	
150	3.460	3.458	0.002	25.72	25.74	-0.02
222	3.353	3.348	0.005	26.56	26.60	-0.04
132	3.233	3.233	0.000	27.56	27.56	0.00
440	3.120	3.117	0.003	28.58	28.62	-0.04
350	3.025	3.024	0.001	29.50	29.52	-0.02
042	}	2.949			30.28	
060	2.941	2.938	0.003	30.36	30.39	-0.03
242	2.792	2.797	-0.005	32.02	31.97	0.05
260	}	2.788			32.08	
152	2.606	2.607	-0.001	34.38	34.37	0.01
442	2.450	2.451	-0.001	36.64	36.63	0.01
460	}	2.445			36.73	
352	2.405	2.405	0.000	37.36	37.36	0.00
062	2.362	2.362	0.000	38.06	38.07	-0.01
370	2.316	2.315	0.001	38.84	38.87	-0.03
262	*	2.281			39.47	
080	2.205	2.204	0.001	40.88	40.92	-0.04
280	2.139	2.138	0.001	42.20	42.24	-0.04
462	}	2.082			43.44	
660	2.076	2.078	-0.002	43.54	43.52	0.02
570	*	2.050			44.15	
372	2.002	2.000	0.002	45.24	45.31	-0.07
004	1.991	1.985	0.006	45.50	45.68	-0.13
480	1.972	1.971	0.001	45.98	46.01	-0.03
082	*	1.927			47.13	
224	*	1.891			48.08	
282	1.882	1.882	0.000	48.32	48.31	0.01
134	}	1.870			48.66	
390	1.858	1.858	0.000	48.96	48.97	-0.01
662	1.840	1.841	-0.001	49.48	49.47	0.01
244	*	1.773			51.51	
482	1.764	1.762	0.002	51.76	51.83	-0.07
680	}}	1.763	0.001	}}	51.81	-0.05
0100	}}	}}	}}	}}	}}	}}
192	1.748	1.748	0.000	52.28	52.29	-0.01
154	1.725	1.721	0.004	53.04	53.17	-0.13
590	1.713	1.712	0.001	53.42	53.46	-0.04
392	1.683	1.683	0.000	54.46	54.47	-0.01
444	}	1.674			54.79	
354	1.663	1.659	0.004	55.16	55.33	-0.17
064	1.648	1.645	0.003	55.70	55.86	-0.16
264	1.620	1.617	0.003	56.78	56.91	-0.13
682	1.612	1.611	0.001	57.08	57.12	-0.04
0102	}}	}}	}}	}}	}}	}}
592	1.573	1.572	0.001	58.64	58.67	-0.03
880	1.557	1.558	-0.001	59.28	59.25	0.03

 Δd : $d(\text{obs.}) - d(\text{calc.})$. $\Delta(2\theta)$: $2\theta(\text{obs.}) - 2\theta(\text{calc.})$.

*: not detectable or very weak peak.

}: overlapped peaks.

表2.7 DSC観測条件

Samples	(see Table I)
Powder size	<200 mesh
Reference material	α -Al ₂ O ₃ (36.21mg)
Thermocouple	type K (chromel-alumel)
Heating rate	10°C·min ⁻¹
Range	0.5mcal·s ⁻¹ (full scale)
Chart speed	5mm·min ⁻¹
Sample pan	Pt pan, 5×2.5 ^H (mm)
Atmosphere	N ₂ gas flow
Start temperature	50°C
Stop temperature	650°C

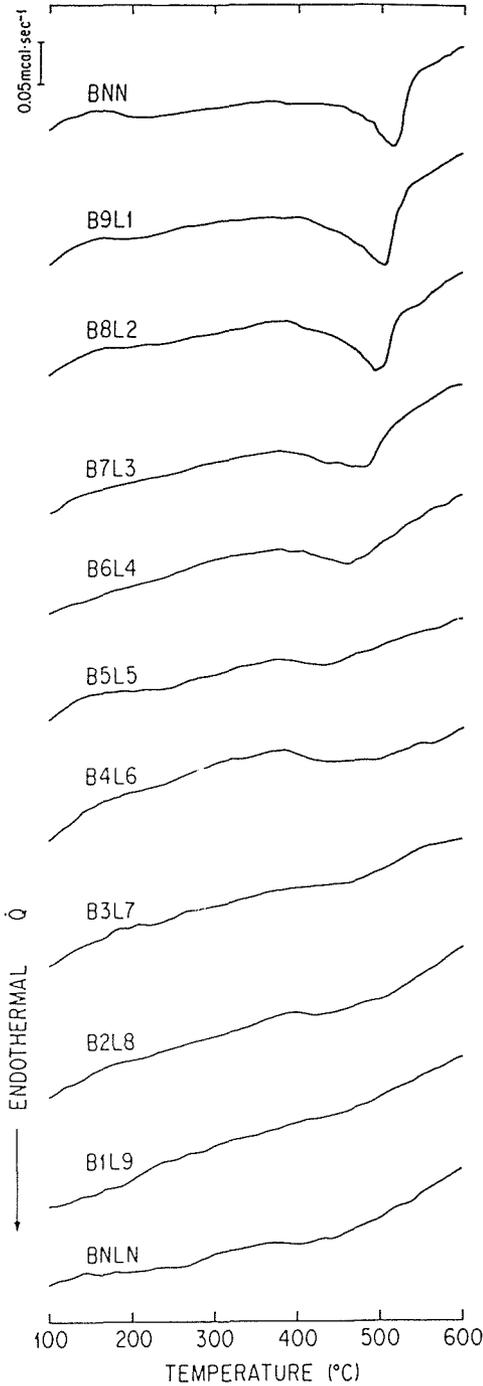


図2.11 BNN(B)-BNLaNの視光熱測定

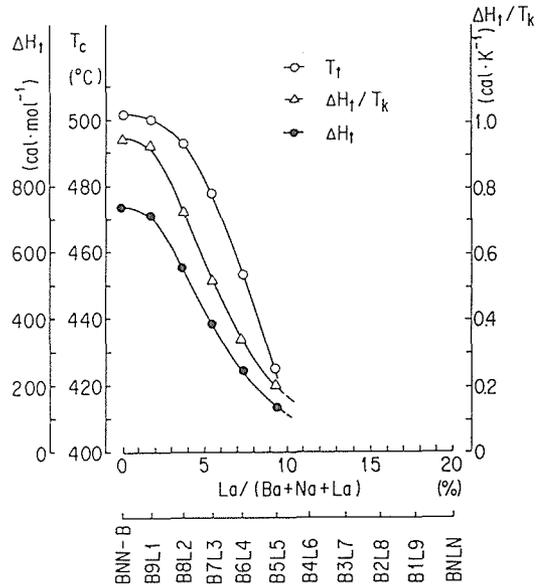


図2.12 BNN·BNLaN固溶体の相転移エンタルピー (H₁) と転移温度(T_t) の組成 (La/(13a+Na+La)) 変化

の多い組成において零になることを意味している。このように、DSCによる観察はBNNやそれと同類の物質の相転移での体積変化を研究するのに有効である。

2.3.5 おわりに

X線回折測定とDSCによる観察によってBNN·BNLaN系が全組成領域に互り固溶体になり、タングステン・ブロンズ構造をとることがわかった。また、強誘電体相転移での体積変化はLaの増加に伴って減少することが分かった。そして、これらの実験結果はBNN単結晶の育成に有用な情報を与えている。

表2.8 DSC観測データ

Sample name	Sample weight (mg)	peak temp.		Peak area (mm ²)	Enthalpy ΔH_1 (cal \cdot mol ⁻¹)	$\Delta H_1/K$ (cal \cdot mol ⁻¹ \cdot K ⁻¹)
		T_c (°C)	T_K (K)			
BNN-B	63.54	513	786.16	1360.665	737	0.937
B9L1	76.25	501	774.16	1577.237	710	0.917
B8L2	80.13	493	766.16	1310.901	550	0.718
B7L3	81.68	478	751.16	917.681	384	0.511
B6L4	91.65	453	726.16	653.578	244	0.336
B5L5	91.58	425	698.16	365.721	136	0.195
B4L6	89.90					
B3L7	75.52					
B2L8	77.97					
B1L9	71.81					
BNLN	76.17					

Transition enthalpy of quartz (at 573°C): 0.174 kcal \cdot mol⁻¹.

1 mol quartz (SiO₂): 60.0843 g.

ΔH_1 : transition enthalpy of sample (1 mol.).

K: absolute temperature (0°C=273.16K).

T_1 : transition temperature (T_c or T_K).

参考文献

- P.B. JAMIESON, S.C. ABRAHAMS and J.L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4352.
- L.G. VAN UITERT, J.J. RUBIN and W.A. BONNER, *IEEE J. Quant. Elect.* **QE4** (1968) 622.
- A.W. VERE *et al.*, *J. Mater. Sci.* **4** (1969) 1075.
- A.A. BALLMAN, J.R. CARRUTHERS and H.M. O'BRYAN Jr, *J. Cryst. Growth* **6** (1970) 184.
- S. SINGH, D.A. DRAEGERT and J.E. GEUSIC, *Phys. Rev.* **B2** (1970) 2709.
- T. YAMADA, H. IWASAKI and N. NIIZEKI, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 4141.
- J.S. ABELL *et al.*, *J. Mater. Sci.* **6** (1971) 1084.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Ferroelectrics and Related Substances" III/16 (Springer-Verlag, 1981) p. 179.
- C. MANOLIKAS, *Ferroelectrics* **34** (1981) 235.
- J. SCHNECK and F. DENOYER, *Phys. Rev.* **B23** (1981) 383.
- J. SCHNECK *et al.*, *ibid.* **B25** (1982) 1766.
- J. SCHNECK, G. CALVARIN and J.M. KIAT, *Amer. Phys. Soc. (Rapid Commun.)* (1984) 1476.
- Y. UESU *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1167.
- J.L. MUKHERJEE *et al.*, *J. Solid State Chem.* **24** (1978) 163.
- M.W. CHASE Jr *et al.*, "JANAF Thermochemical Tables", 3rd Edn, Part II, Vol. 14, Suppl. I (National Bureau of Standards, Washington, 1985).
- R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25** (1969) 925.
- M. SHIMAZU, *et al.*, *Powder Diffraction (to be published 1990)*.
- Landolt-Börnstein (Editors): *Ferroelectrics and Related Substances III/16* (Springer-Verlag, 1981) p. 179.
- K.G. Barraclough and I.R. Harris: *J. Mater. Sci.* **4** (1970) 389.
- P.B. Jamieson, S.C. Abraham and J.L. Bernstein: *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4352.
- J. Iwasaki: *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 251.
- M. Shimazu, Y. Kubota, T. Wada and S. Tsutsumi: to be published in *Powder Diffraction* **5**(3) (1990).
- C.R. Hubbard: *Nat. Bur. Standards Certificate, Standard Reference Material 640a* (Feb. 19, 1982).

3. Cz法による単結晶育成の研究

3.1 はじめに

BNN (ニオブ酸バリウム・ナトリウム) はよく知られた電気光学結晶で、今までに多くの研究者によって、大形で良質な単結晶育成が試みられてきた^{1)~7)}。それは前述したように幾つかの欠点を持っているからである。まず、結晶の育成過程において、強誘電体相転移温度 (580°C) で大きな体積変化を起こす為には亀裂が生じてしまうことである。また、tetragonal stateからorthorhombic stateに転移するとき (~260°C), twinが生ずる為に結晶⁹⁾の質を更に悪くしている。これらの問題は容易に解決しなかった。A.A. Ballman⁸⁾は育成結晶を非常に緩いスピードで降温することによりクラックのないBNNの単結晶を再現性よく得ることに成功したと報告している。一方、Mukherjee¹⁰⁾はGdのドーピングがBNNの熱収縮を取り除くことが出来ることを発見した。更に、島津ら¹¹⁾はBNN-BNLN系においてDSCによる体積変化の研究によって、この体積変化はBNGNやBNLNの増加によって減少することを確認した。我々はこれらの研究結果を基礎にして、BNN単結晶育成を試み、8×8×35mm~12×12×35mmのクラックのない、透明なBNN単結晶育成に成功した。また、BNN-BNLN系メルトから育成された単結晶もストイキオメトリック・メルトから育成された単結晶よりも着色の少ないクラックの少ないものが得られた。

3.2 BNN単結晶育成

3.2.1 ストイキオメトリック・メルトからのBNN単結晶育成

BNN単結晶の育成条件を確立すること、ストイキオメトリックの単結晶のSHG効果を調べるために、この組成の単結晶育成を行った。原料として99.9%のBaCO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅を用いた。所定の組成になるように十分に混合攪はんし、静

水圧 (~500kg/cm²) 下で成型して、約800°Cで10時間の熱処理を行った後、再び静水圧下で円柱状に成型 (~45φ×70mm) して、1100°Cで10時間の熱処理によって焼結体を作った。これを50φ×50mmの白金ルツボに入れ、高周波加熱方式の電気炉でメルトし、8 mm/hrの引き上げ速度で育成した。個液界面での温度勾配は~100°C/cmであった。育成された結晶は~10φ×40mmで結晶全体に亘って亀裂が認められた。

3.2.2 BNN-BNLN系メルトからの単結晶育成

BNN-BNLN系の熱分析の結果を基礎にしてBNN-BNLN系のメルトから亀裂のないBNN単結晶の育成を試み、成功した。適用したメルトは0.2~1 mol%のBNLNを含んでいる。しかし、出来た結晶はいずれもストイキオメトリックなBNNよりは品質はよいが、BNLNが多くなるにつれてc面に壁開性がでてくる。そして、ストイキオメトリックの結晶に比べてab面に広がる傾向がある。出来た単結晶のサイズは25φ×15mmであった。

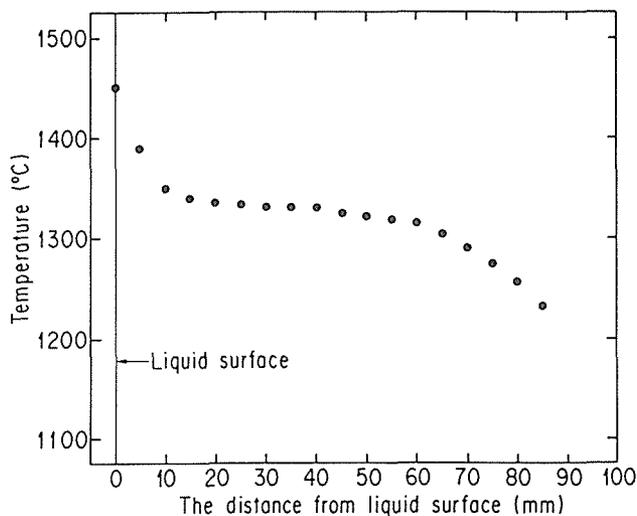


図3.1 チョクラルスキー電気炉の結晶成長方向の温度分布

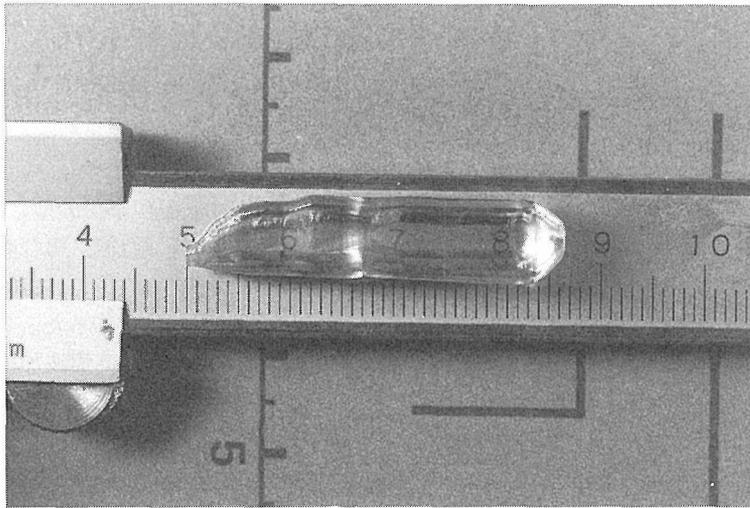


図3.2 BNN単結晶の写真

表3.1 BNN-BNGN系結体の構成元素とこのメルトから引き上げられたBNN単結晶の構成元素の比率(A行；BNN-BNGN系結体，B行；BNN単結晶)

	Ba	Nb	Na	Gd	O
A	3.998	10	1.998	0.002	30
B	4.005	10.75	1.607	0.00195	30

3.2.3 BNN-BNGN系メルトからの単結晶育成

Cz法によりBNN (99.8mol%)-BNGN (0.2mol%)の組成の熔融液から、空气中で単結晶は育成された。また、50φ×50×1.2mmの白金ルツボが用いられた。このCz電気炉の引き上げ軸方向の温度分布を図3.1に示す。成長条件を安定化させるために個液界面での大きな温度勾配が必要であり、その大きさは100°C/cmであった。固液界面から上方に離れるに従って、温度勾配は徐々に小さくなり、液面上15mmと45mmのレベルでの温度差は15°C～17°Cであった。育成された結晶はこの領域に保持され、室温まで除冷された。この温度差はA.A. Ballmanが適用した方法(50mmの間で±0.5°C/cm)とは著しく異なる。引き上げ速度は8～10mm/hr、回転速度は10～15rpmであった。育成された結晶は8×8×35mm～12×12×35mmであり、無色透明であった。育成された方法は図3.2に示される。構成元素(Ba, Nb, Gd, Na)の定量を行うため

に、ICP及びA.Aによる分析をおこなった。まず、Gdの定量には100mgのBNN単結晶の薄片を用いた。また、Ba, Nb, Naの定量には60mgを用いた。これらの試料はいずれもas-grown BNN単結晶から切り出した。これらの単結晶サンプルは高压下で130°CのHNO₃-HFの溶液に溶かして測定を行った。これらの構成元素のmolar ratioは表3.1に示されている。このデータはas-grown BNN単結晶はstarting materialよりもNaの量が可成り少ないことが分かる。それに対して、Gdは0.00195でstarting materialの0.002に非常に近い。

3.2.4 BNN-BNNdN系メルトからの単結晶育成

BNN-BNLN, BNN-BNGN系メルトからの単結晶育成と同様の効果を期待してBNN-BNNdN (Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀-Ba₃NaNdNb₁₀O₃₀)系メルトから単結晶の育成を試みた。5×5×30mmの亀裂のない無色透明の単結晶が得られた。育成された結晶のICPおよびA.Aによる分析の結果によるとstarting materialと殆ど同じ組成からなっていることがわかった。この結晶のメルトの原料を造るにあたり、BNN, およびBNNdNはそれぞれ次ぎのような方法で育成した。①Na₂CO₃とNb₂O₅とでストイキオメトリクなNaNbO₃を造り、BaCO₃とNb₂O₅とからBaNb₂O₆を造って、この2つからBa₄Na₂Nb₁₀O₃₀をつくる。②、①と同様な方法でNaNbO₃, BaNb₂O₆を造り、NdNb₃O₉をNd₂O₃とNb₂O₅とから造り、この3つからBa₃NaNdNb₁₀

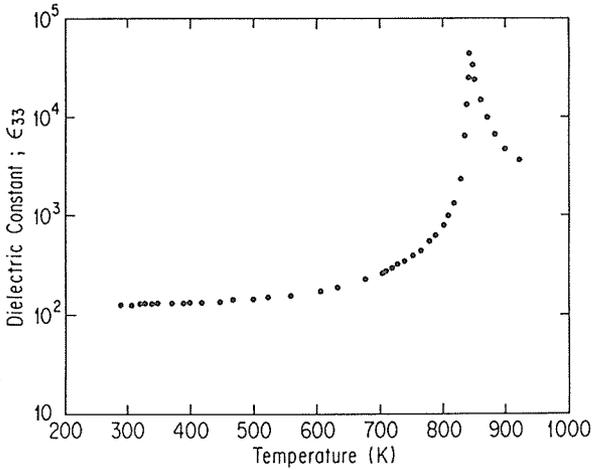


図3.3 BNN単結晶のc軸方向の誘電率(ε₃₃)

O₃₀を造る。この方法を適用するとメルトの原料の合成過程でNaを蒸発させないで済むことを発見した。

3.3 誘電率の測定

この単結晶サンプル(8×8×2.7mm)の誘電率¹²⁾の測定を室温から600°Cまでの温度領域で行った。実験は空気中でおこなわれ、測温には0.2φ×1000mmのPt-PtRh(13%)の熱電対が用いられた。実験結果は図3.3に示されている。約577°Cで誘電率は極大に達し、その大きさは10⁴のオーダーである。

3.4 おわりに

BNN-BNGN系のメルトからクラックのないBNNの単結晶の育成に成功した。ドープしたGd

が転移点での異常体積変化を押さえた結果であると思われる。また、メルトの原料を造るのに最初からBNNの組成になるように混合し焼成するのではなく、Naの蒸発を防ぐ為に、まずNaNbO₃を造ることが必要であることがわかった。

参考文献

- 1) R.C. Linares and T.R. Gurski, *Mat. Res. Bull.* **4** (1969) 663.
- 2) Claude Brehm, Jean-Yves Boniort and Pierre Margotin, *J. Cryst. Growth*, **18** (1973) 191.
- 3) S. Singh, D.A. Draeger and J.E. Geusic, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2709.
- 4) H.D. Quandt and L.R. Rothrock, *J. Cryst. Growth*. **42** (1977) 435.
- 5) A.L. Aleksandrovskii, I.I. Naumova and P. Posmykiewicz, *Cryst. Res. and Tech.* **17** (1982) 601.
- 6) K.G. Barraclough, I.R. Harris, B. Cockayne, J.G. Plant and A.W. Vere; *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 389.
- 7) A.A. Ballman, S.K. Kurtz and H. Brown, *J. Cryst. Growth* **10** (1971) 185.
- 8) A.A. Ballman, J.R. Carruthers and H.M.O. Bryman, Jr., *J. Cryst. Growth* **6** (1970) 184.
- 9) L.G. Vanuitert, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, C.D. Capio, E.F. Dearborn and W.A. Bonner, *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) 47.
- 10) Jahar L. Mukherjee, Chandra P. Khattak, Kedar P. Gupta and Franklin F.Y. Wang, *J. Solid St. Chem.*, **24** (1978) 163.
- 11) M. Shimazu, N. Mitobe, S. Kuroiwa, M. Tsukioka and S. Tsutsumi; *J. Mater. Sci.*, in press, (1989-1990).
- 12) T. Yamada, H. Iwasaki and N. Niizeki, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 4141.

4. BNN系単結晶のSHG特性の研究

4.1 はじめに

BNNはよく知られた電気光学結晶^{2),3)}で大きなSHG効果を持っている。LiNbO₃も優れたSHG物質^{3),4)}であるが、BNNはそれよりも遙かにSHG効果が大きい。ここでは育成された3種類の単結晶、ストイキオメトリックなBNN、LaドープのBNN、GdドープのBNNのSHG効果を測定した結果をのべ、その解釈を行っている。ここで扱われた試料は表4.1に示されている。

4.2 顕微鏡観察

4.2.1 マイクロツイン

BNNのマイクロツインは290°C以下で生ずる(表4.2)。それによって結晶は内部歪みを解消して安定化する。図4.1はBNNのc軸にそった投射の偏向顕微鏡写真である。この場合(001)面が研磨されている。結晶はa軸にそったクラックを持っている。この写真は2つのブロックの接合を示している。1つのブロック(L)は長さ8.3mm(c軸に沿って)、幅6mm、深さ4.3mm(a軸に沿って)である。このマイクロ・ツインは互いに交差して走っており、その方向はas-grown crystalのリッ

ジに平行、または直角であり、a、b軸の対角線方向である。Barraclough-compositionのBNNでは、疑似tetragonalとして17.623(9)Å、c軸は7.977(6)Åである。しかし、室温ではorthorhombicで

表4.1 単結晶試料⁷⁾

Sample name	Chemical composition
BNN	Barraclough composition
BN(La)N	0.986BNN・0.014BNLN, La ₂ O ₃ =0.07mol%
BN(Gd)N	0.986BNN・0.014BNGN, Gd ₂ O ₃ =0.07mol%

BNN: 4.22BaO・0.72Na₂O・5.06Nb₂O₅, or Ba_{4.22}Na_{1.44}Nb_{10.12}O_{30.24}
(Barraclough composition, congruent melting composition)⁶⁾

BNLN: Ba₃NaLaNb₁₀O₃₀

BNGN: Ba₃NaLaNb₁₀O₃₀

BNN, BNLN, BNGN, BN(La)N and BN(Gd)N have the same tungsten bronze type of structure¹⁾.

Every single crystal was grown up along the c-axis. Starting raw chemicals such as BaCO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, La₂O₃ and Gd₂O₃ are all 99.99wt% in chemical purity.

表4.2 ニオブ酸バリウム・ナトリウム (BNN) のphase^{8),9)}

Phase	IV	III	II	I
State	ferroelec.	ferroelec. (microtwin)	ferroelec. ferroelastic	paraelec.
Crystal system	tetragonal	orthorhombic	tetragonal	tetragonal
Space group	P4bm (No. 100)	Cmm2 (No. 35)	P4bm (No. 100)	P4/mbm (No. 127)
Point group	4mm	mm2	4mm	4/mmm
Symmetry	noncerntro.	noncerntro.	noncerntro.	centro.
Phase trans. temperature (°C)	(about)	-163	290 Ferroelastic transition	570 Ferroelastic transition

The existence of an incommensurate phase between 250 and 284°C has been reported recently (1981, 1982, 1984, 1988.)

References: Uitert (1968), Jamieson (1969), Vere (1969), Ballman (1970), Singh (1970), Yamada (1970), Abell (1970), LB III/16a (1981), Manolikas (1981), Schneck (1981, 1982, 1984), Uesu (1988). Refer to the references quoted in the paper of 8).

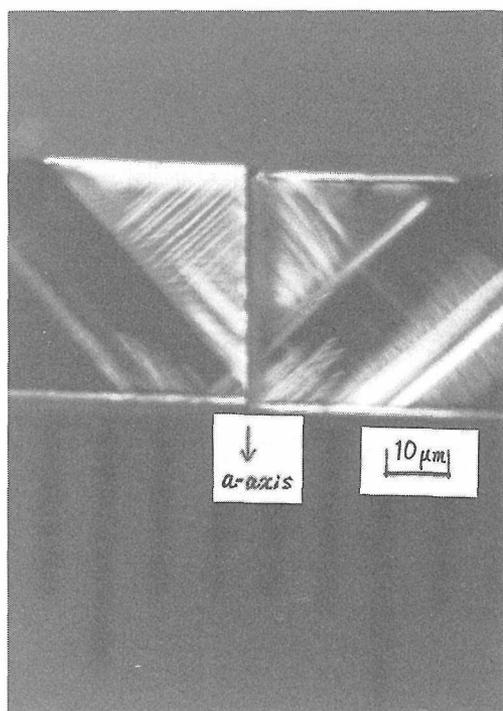


図4.1 研磨したBNN単結晶の偏光顕微鏡写真
交叉したマイクロツインが見られ、 a 軸に対して
45°をなしている。

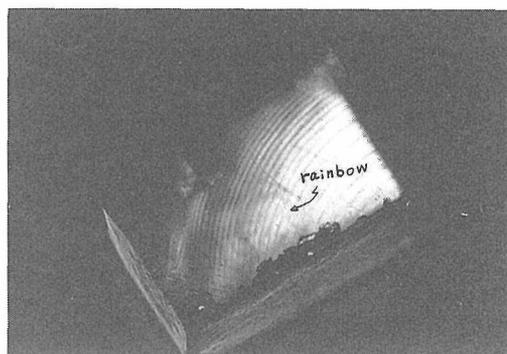


図4.2 300°CでのBNN単結晶の顕微鏡写真 (図1に
示されたのと同じ結晶)。
矢印で示された位置での虹色の年輪状リン
グ・パターンは結晶成長の過程を示している。

ある。 a 軸と延長されたマイクロ・ツイン方向との関係はX線回折とback Laue反射により決定されている。マイクロ・ツインは c 軸方向の射影に於いてのみ観測され、 a 、 b 軸射影においては観測されない。この事実はマイクロ・ツインは ab -planeに沿ってのみ生じ、そして a 、 b 軸の長さが非常に近く、構成原子の配列がorthorhombic symmetryではよく似ているので、このことは容易に理解出来

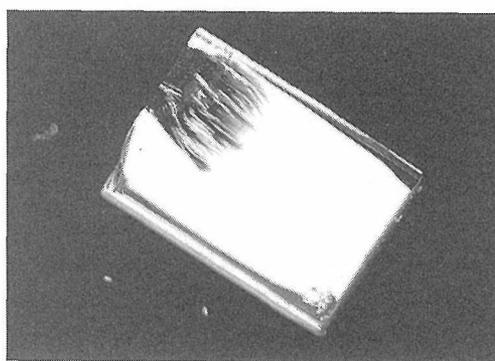


図4.3 BN(Gd)N単結晶の顕微鏡写真。結晶の大きさは
4×6×8 mm, 写真は4×6 mm面を示しており、
4 mmエッジは a 軸方向, 6 mmエッジは b 軸方
向である。

る。炉内の結晶をこの加熱過程で $\sim 290^\circ\text{C}$ で観測するとき、マイクロ・ツインは消失しはじめ、かわって虹のような色が現れ始める (図4.2)。そして更に昇温し 550°C 以上でこの虹色は消えてしまう。この現象は可逆的である。この現象は次ぎのようなことを示唆している。 290°C から 570°C では内部歪みを持っている。しかし、このような内部歪みは 570°C 以上や 290°C 以下では存在しない。

290°C 以下ではこの歪みは放出され、マイクロ・ツインを形成する。BN(La)N, BN(Gd)Nの単結晶はBNNと同じマイクロ・ツインをもっている。

4.2.2 マイクロ・ツインの除去

このマイクロ・ツインは a 軸方向に約 $50\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のストレスを加え、 300°C 位に加熱した後冷却することにより、取り除くことができる。これはVERE⁸⁾が考案した方法である。un-doped BNN単結晶はマイクロ・ツインを完全に取り除くことは出来たが、BN(La)N, BN(Gd)Nのマイクロ・ツインは完全に取り除くことは出来なかった。

4.2.3 BNN, BNLN, BNGNのSHG測定および考察

①SHG測定

光学系の配列は図4.4に示されている。He-Neレーザ(1)はYAGレーザの背後に配置されこの系を調整するために設置されている。2ワットのYAGレーザ(波長; 1064nm)が(6)と(7)の間に設置された。各光学系の透過率はHe-Ne及びYAGレーザについてあらかじめ測定された。レンズ(7), (12)を用いてQ-スイッチをかけることなく測定はおこなわれた。YAGレーザのマルチ・モードが入射

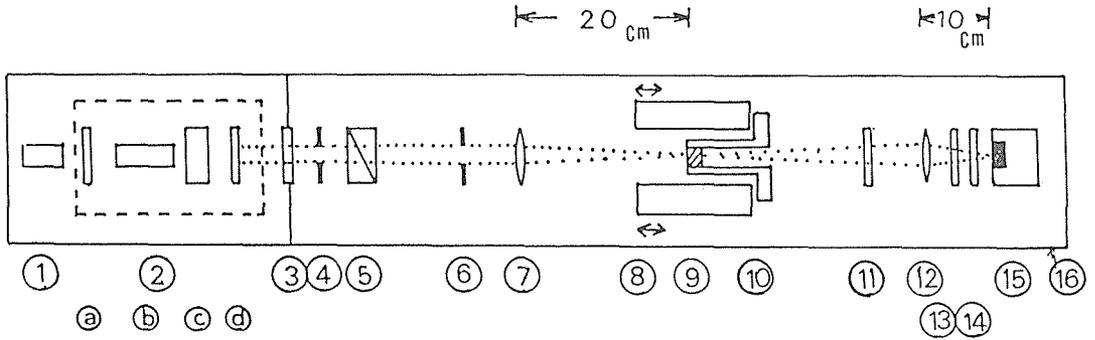


図4.4 SHGビーム強度を測定する装置のブロック・ダイアグラム

(1) He-Ne laser (2mW class), (2) Nd: YAG laser (8W, CW, 1064nm) (a) mirror (R=100%), (b) Nd: YAG rod (5mm ϕ ×74mmL), (c) Q-switch modulator (rock crystal, AO type), (d) mirror (R=97%), (3) band pass filter (T=75% for 1064nm laser, SD25-1064R, Corion Co. USA), (4) diaphragm (5mm ϕ hole), (5) polarizer (rock crystal), (6) diaphragm (5mm ϕ), (7) single lens (f=200mm, T=90% for 1064nm), (8) heater furnace for sample, (9) sample crystal, (10) sample holding tube, (11) band pass filter (T=50% for 532nm, T=0.001% for 1064nm, P10-532R, Corion), (12) single lens (f=100mm, T=90% for 532 & 1064nm), (13) glass filter (T=80.2% for 532nm, T=0.44% for 1064nm, IRA-10, Toshiba), (14) glass filter (T=79.3% for 532nm, T=0.14% for 1064nm, IRA-05, Toshiba), (15) Si detector, (16) dark box.
R: optical reflectivity. T: optical transmissivity. For example, 1064nm: wavelength of laser.

ビームとして用いられた。phase matching temperatureの測定にはKタイプの熱電対が用いられ、サンプルと接触して置かれた。偏向子(5)を通して線偏向されたYAGレーザのビームはサンプル結晶のa軸にそって伝搬する。入射レーザ波の振幅はc軸 (d_{33}) か、b軸 (d_{32}) に平行である。媒体(結晶)が光電場にさらされると、結晶中の電子は分極される。図4.5の式[2, 3]は非線形分極 $P(2\omega)$ を示している。そして、これはBNN結晶を伝搬する入射ビームの強度 $E(\omega)$ に関係している。 ϵ_0 ; 真空の誘電率, 8.85×10^{-12} Fard \cdot m $^{-1}$ (MKSA unit), d; 非線形光学係数。この非線形光学係数は圧電係数と同じ次元をもっていて、3次のテンソルで表示される(dijk)。そして、Kleinmanの法則によって、 $d_{ijk} = d_{ikj}$ となり、 d_{ijk} は $d_i(jk) = d_{im}, m; 1, \dots, 6$ 。 d_{33} と d_{32} とはゼロでないので、SHG波(周波数; 2ω)の振動方向はc軸方向であり、入射ビームの振動方向とは必ずしも一致しない。SHG測定は d_{33} , d_{32} に関しておこなわれた。 d_{32} の結果は図4.6に示されている。 d_{33} 方向のSHGは弱く、散乱した強度をもっているの、ここには示さなかった。SHGビーム(532nm)は室温でも観測された。室温から昇温していくと、いくつかの温度でphase matchingした(図4.6)。最強のピークに対応する温度はBNNでは119°C、

BN(La)Nでは120°C, BN(Gd)Nでは158°Cであった。BN(Gd)Nの強度が前者2つに比べて可成り大きい。試料のサイズは殆ど同じなので、最強のSHG強度(2.26 μ W)をもつ結晶はBN(Gd)Nで、最も小さい強度(0.14 μ W)をもつ結晶はBNNであると判定できる。つまり、LaまたはGdはSHG効果に有効な影響をもたらすと断定できる。SHG変換効率を求めるために、透過率と反射率とを測定した(表4.3)。入射ビーム(fundermental wave beam)のパワーからSHG beamパワーへの変換効率($\eta = P(2\omega)/P(\omega)$)を測定した。そして、計算値と共に表4.4に示した。

②phase matching temperature

図4.7は室温の屈折率の波長分布を示している。もし、 $n_c(2\omega)$ が2.26に等しいならば、SHGのphase matchingは生ずる。図4.8によれば、 $n_c(2\omega)$ は150°Cで2.26である。この温度の値は図4.9の測定値にほぼ一致している。 d_{32} としてz軸方向に振動しながらa軸方向に伝搬する入射ビーム(波長; 1064nm)は150°Cでx軸方向の 2ω の周波数とphase matchingしうる($n_c(2\omega) = n_a(\omega)$)。

③変換効率

実効的な変換効率(η_{eff})はfundermental wave powerとSHG wave powerとを測定すれば求めることは出来る。 $\eta_{eff} = P(2\omega)/P(\omega) = 2(\mu_0/\epsilon_0)^{3/2}$

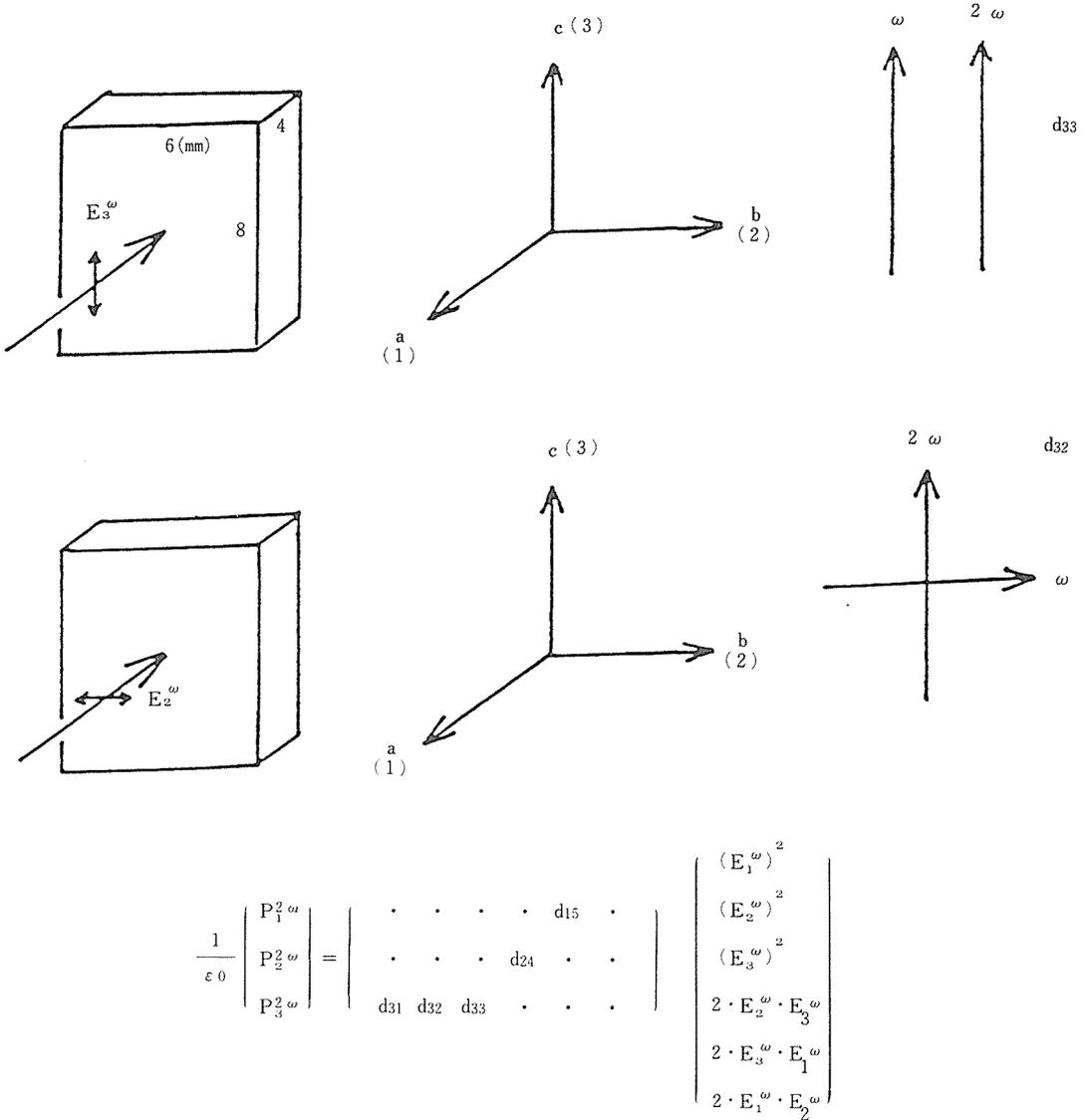


図4.5 結晶軸 (a, b, c) 間の関係。fundamental waveの振動方向 (\vec{E}^ω) とSHG waveの振動方向。
 $\omega, 2\omega$ は夫々角周波数であり、 E^ω により誘起された結晶の分極、 d は非線形光学係数、 ϵ_0 は真空の誘電率、式^{2,3)}はMKSA単位で表示されている。

$\omega^2 d^2 l^2 n^{-3} \times (P(\omega) / \pi \omega_0^2) \sin^2(\Delta k l / 2) / (\Delta k l / 2)^2$,
 ここで、 $P(\omega)$ はinput power (1064 nm laser)で
 $P(2\omega)$ はout put power (532nm), l はoptical path
 の結晶の長さ。ここで求めたeffectiveな変換効率
 に修正ファクターを掛けることによって正確な変
 換効率を求めることができる。この式から明らか
 なように、レーザ・パワーを懸げ、長い結晶を用
 いれば変換効率を大きくする事が出来るはずであ
 る。

4.3 透過率と反射率

Sample	Wavelength		
	1064nm	532nm	
BNN	(T)	70.4%	58.0%
	(R)	27.5%	28.0%
BN(Gd)N	(T)	72.7%	56.6%
	(R)	23.6%	15.8%

For example, 2.1% {=100.0-(70.4+27.5)} is the true absorption due to the BNN crystal block itself.

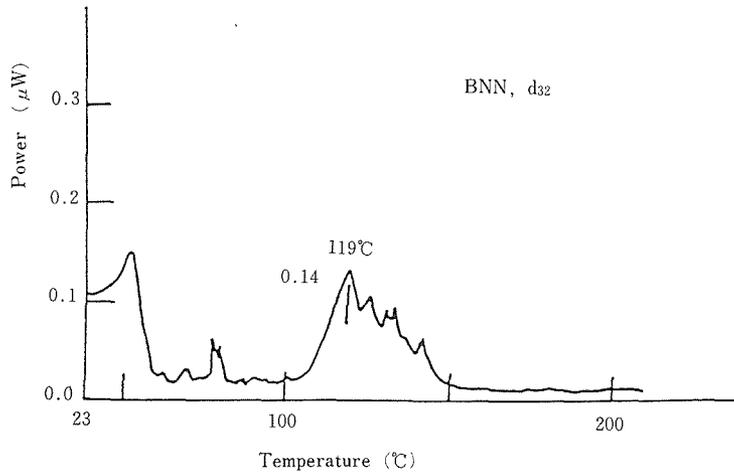


図4.6-1 BNN結晶に於けるNd;YAGレーザの温度位相整合。

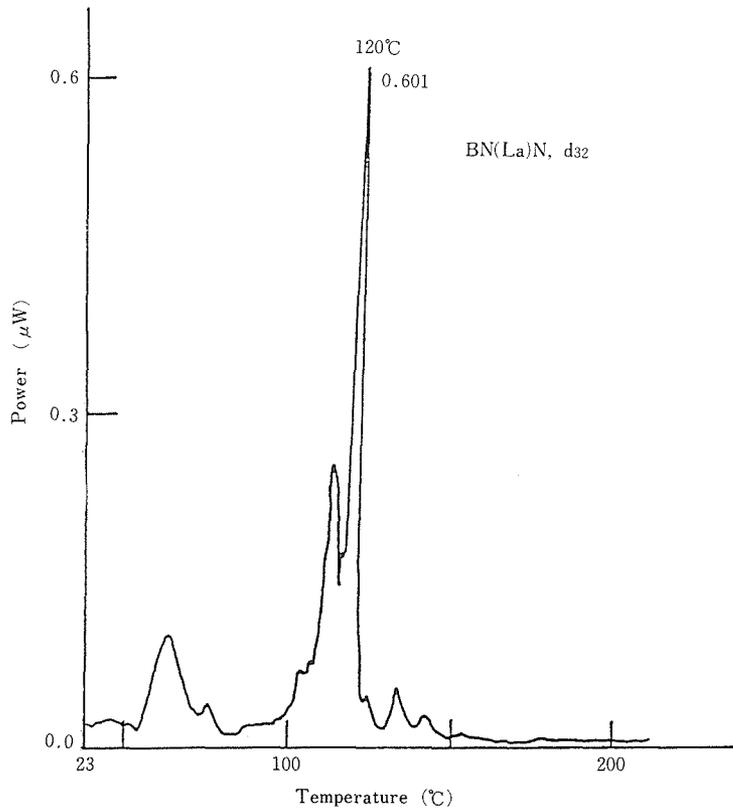


図4.6-2 BN(La)N結晶のNd;YAGレーザのSHG温度位相整合

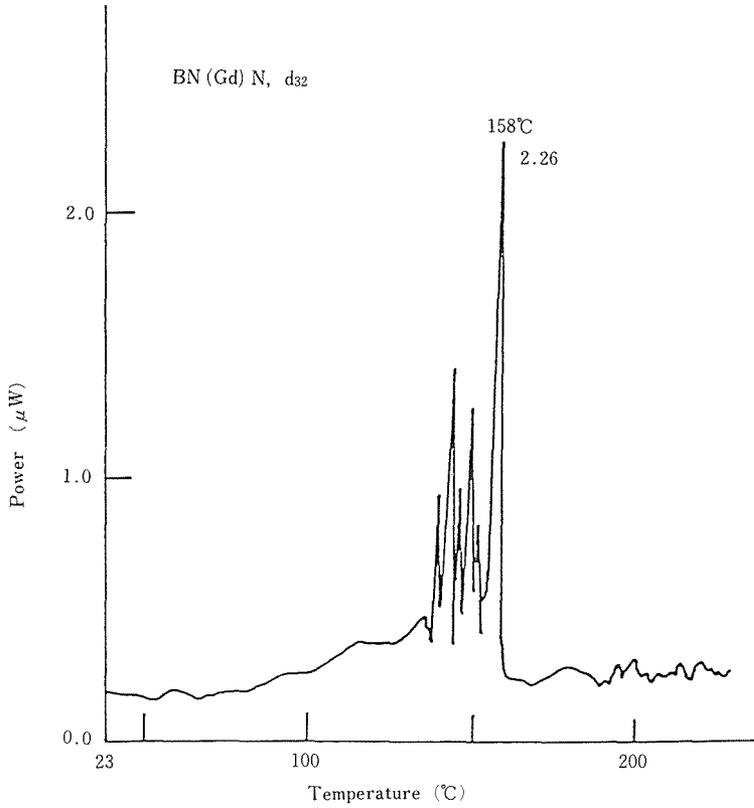


図4.6-3 BN(Gd)N結晶のNd:YAGレーザーの温度位相整合

表4.4 SHG変換効率 η ($=P^{2\omega}/P^\omega$, d_{32} に関する)

Sample	BNN	BN(La)N	BN(Gd)N
Observed value	$0.15 \times 10^{-4}\%$	$0.62 \times 10^{-4}\%$	$2.30 \times 10^{-4}\%$
Corrected value	$0.21 \times 10^{-4}\%$		$3.16 \times 10^{-4}\%$

In the observed values, the absorption of optical units are corrected. In the corrected values, for example, $0.15 \times (100.0/70.4) = 0.21$ (see Table III).

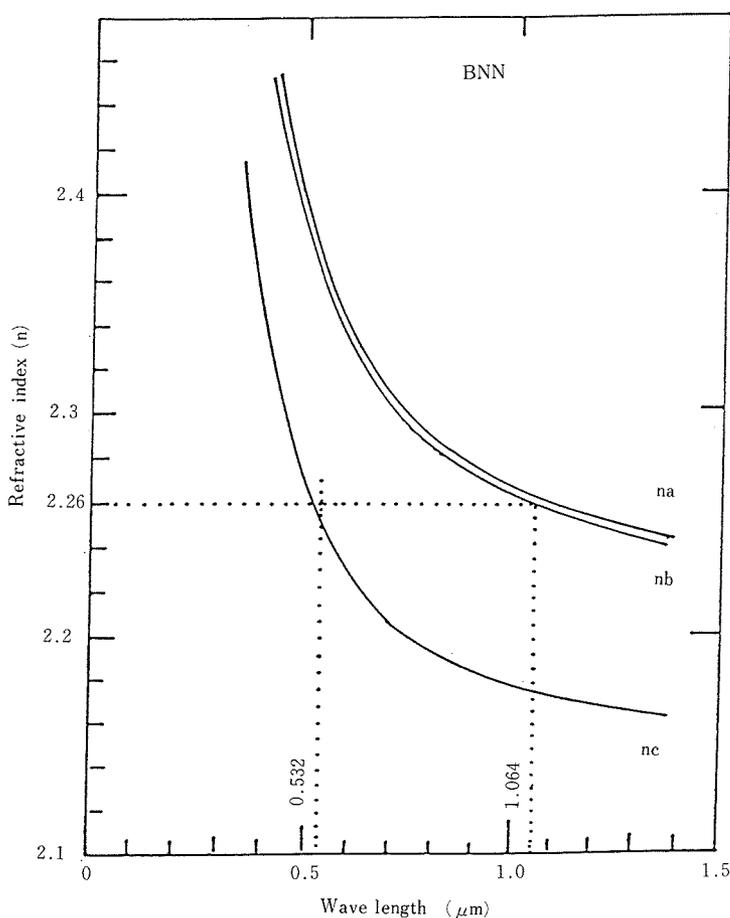


図4.7 BNNの屈折率 (n's) 分布 (波長依存性)

参考文献

- 1) P.B. Jamieson, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein: J. Chem. Phys. **50** (1969) 4352.
- 2) A. Yariv: Introduction to Optical Electronics (Holt, Rinehart & Winston, N.Y., 1985) 3rd ed., Chapt. 8.
- 3) Eds. P.G. Harper and B.S. Wherrett: Nonlinear Optics (Academic Press, London, N.Y., or San Francisco, 1977) Chapt. 2.
- 4) M. Shimazu, Y. Miyazawa, Y. Mori, Y. Uesu and J. Kobayashi: Proc. Ferroelec. (in Jpn.), Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) Suppl. 24-3, p. 80.
- 5) A.A. Ballman, J.R. Carruthers and M.M. O'bryan Jr.: J. Cryst. Growth **6** (1970) 184.
- 6) K.G. Barraclough, I.R. Harris, B. Cockayne, J.P. Plant and A.W. Vere: J. Mater. Sci. **5** (1970) 389.
- 7) M. Tsukioka, S. Kuroiwa, Y. Tanokura, M. Kobayashi, M. Shimazu and S. Tsutsumi: Modern Phys. Let. **B4** (1990) 1017.
- 8) A.W. Vere, J.P. Plant, B. Cockayne, K.G. Barraclough and I.R. Harris: J. Mater. Sci. **4** (1969) 1075.
- 9) Eds. Landolt-Bornstein: Ferroelectrics and Related Substances III/16 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, or N.Y., 1981) p. 183.
- 10) S. Singh, D.A. Draeger and J.E. Geusic: Phy. Rev. **B2** (1970) 2709.

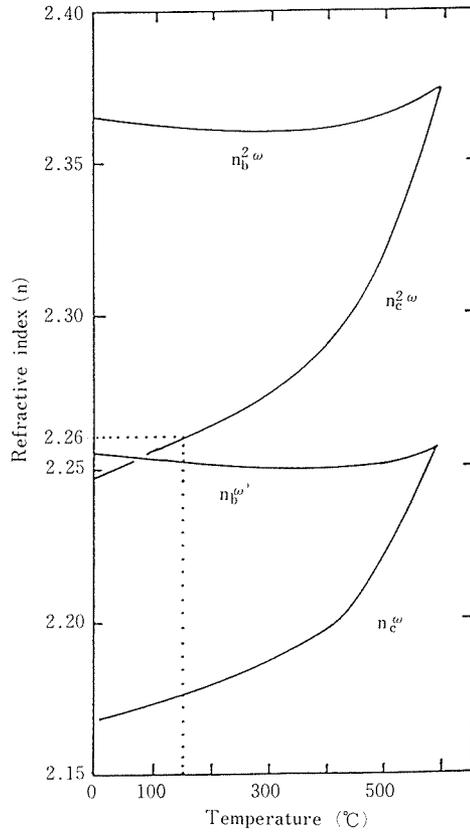


図4.8 BNNの屈折率 (n) の温度依存性¹⁰⁾

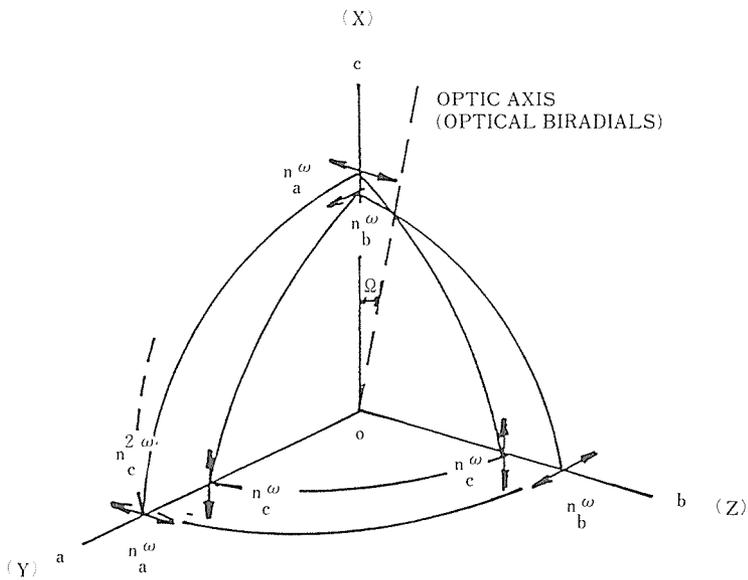


図4.9 光学2軸の屈折率surface model (orthorhombic BNNがこのmodelに相当する。このmodelは嶋津によって提出された。x, y, zは光学弾性軸。最も早い波 (最小の屈折率をもつ) の振動方向はx軸に平行であり, 最もおそい波 (最大の屈折率をもつ) の振動方向はz軸に平行である。(Biot-Fresnel's rule)。a, b, cはBNNの結晶軸。

5. BNN-BNRN系固溶体の研究

5.1 はじめに

BNN-BNRN (R; 希土類元素) 系固溶体の研究の目的は亀裂^{1,2)}の無いBNNの単結晶を育成するために、BNNのキューリー温度での体積変化を小さくする条件を探索することだった。しかし、これらの固溶体を還元雰囲気です熱処理すると半導体になることを偶然に発見した。以下、この系の固溶体のX線による構造の研究、誘電特性の研究、また、これらの固溶体を半導体化した物質の電気伝導性、熱電特性等の研究をおこなった。

5.2 BNN-BNRN系固溶体

BNN-BNLaN系, BNNdN, BNN-BNYN系固溶体のセラミック・サンプルの合成, X線による構造の研究, 誘電特性, 半導体特性などを総合的に研究した。以下その内容を述べる。

5.2.1 BNN-BNLaN系固溶体のX線回折による構造の研究, 誘電特性, 半導体特性の研究

① BNN-BNLaN系固溶体の試料作成

BaCO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, La₂O₃等の高純度の原料粉末を使用した。BNNの育成にはBaNb₂O₆とNaNbO₃を低温(800°C)で育成し、これを2:1の比率に混合し、静水圧でプレス成型して空気中で1200°Cで熱処理して造った。また, BNLaNはBaNb₂O₆, NaNbO₃, LaNb₃O₉の3元系からBa₃NaLaNb₁₀O₃₀の組成になるように混合しプレス成型して、空気中で1200°Cで熱処理して造った。これら2種類のサンプルを適当な比率に混合し、10φ×50mmの大きさにプレス成型して、空気中で1200°Cで熱処理してBNN-BNLaN系固溶体サンプルを造った。サンプルの合成条件を表5.1に示す。サンプルの焼結性は可成り良かった。合成したサンプルを以下に示す。BNN, B9L1, B8L2, B7L3, B6L4, B5L5, B4L6, B3L7, B2L8, B1L9, BNLaN。

② X線回折の測定

上記の試料についてX線回折の測定が行われた

表5.1 試料作成の条件

flowing gas	N ₂
soaking time	5h
maximum temperature	1410°C
heating rate	100°C/h
cooling rate	100°C

(図5.1)。この結果はBNN-BNLaN系が全域に亙って固溶体を形成することを示している。そして、BNNと同様タングステン・ブロンズ型であることを示している。

③ 電気抵抗の測定

上記の円柱状焼結体サンプルから長方形サンプル(4×3×10mm)を切り出し成型した。4端子法がこの抵抗測定には適用された。In-Ga-Ni合金を電極として使用した。そして、0.1φmmの白金線を電極に固定するために銀ペーストが使用された。測定はR.Tから500°Cまでと、R.Tから77Kとの2つの温度領域でおこなわれた。前者の温度領域ではPt-Pt (Rh 13%) 熱電対が、後者の温度領域ではAu (0.07at%Fe)-クロメル熱電対が温度測定に使用された。測定結果は図5.2(a), (b)に示す。このようにBNN-BNLaN系半導体は典型的な外来型半導体の特性を示しており、抵抗値も低いことが発見された。

④ ゼーベック係数の測定

BNN-BNLaN系半導体について更に知識を得るために、ゼーベック係数の測定を行った。温度測定, 温度差測定, 及び熱起電力の測定のために銅-コンスタンタン熱電対がこの測定に使用された。測定試料と金属製のサンプル・ホルダーとを電氣的に絶縁するために、ZrO₂のセラミック・プレート(12×12×3mm)をそれらの間に挟んだ。測定に用いられたサンプルは円柱状のas-grown sampleから切り出し、10φ×10mmに成型されたものである。ゼーベック係数の測定は50Kから200Kまでの温度領域で行われ、サンプルは円筒状のキャプセルに設置され、真空度~10⁻²Torrに保たれた。測定結果は図5.3(a), (b)に示されている。こ

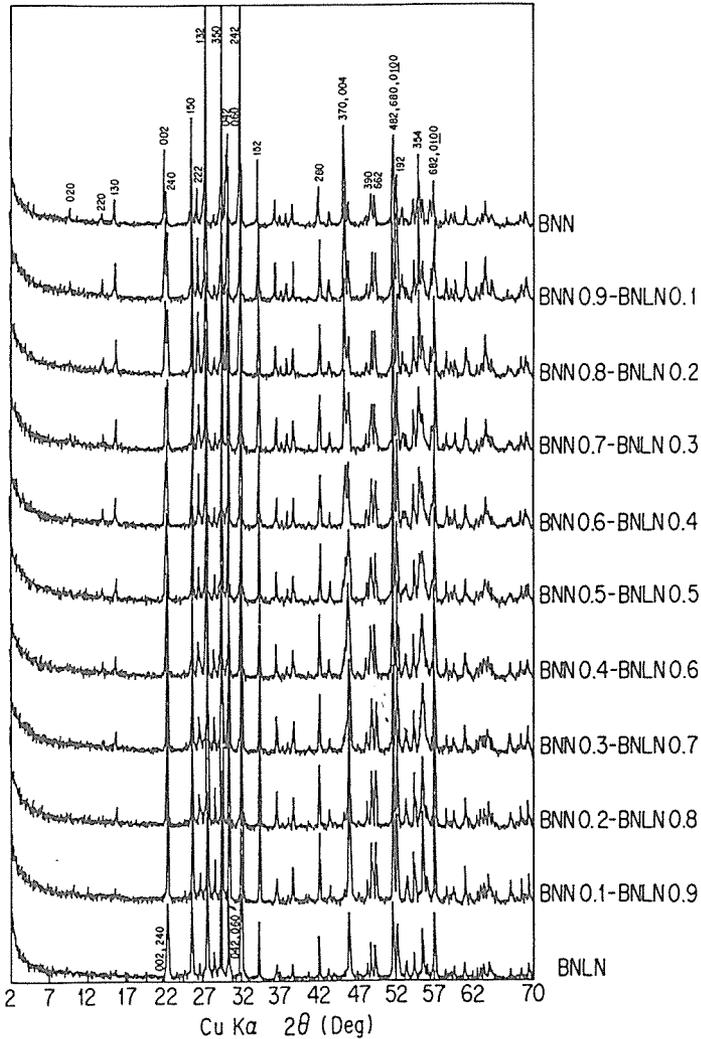


図5.1 BNN-BNLn系固溶体のX線回折パターン

の測定に於いて、著しい変化が認められた。つまり、温度を下げていくとゼーベック係数がnegativeからpositiveに変化する。この変化する温度範囲は組成によって多少違うが、大体70Kから140Kである。

5.2.2 BNNdN ($Ba_3NaNdNb_{10}O_{30}$) のX線による構造の研究, 誘電特性, 半導体特性の研究

① 試料作成

$BaCO_3$, Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 の高純度パウダーを原料にして, $Ba_3NaNdNb_{10}O_{30}$ になるように配合して,十分に混合攪はんした後, $800^\circ C$ で空气中で熱処理し,それを砕いて再び混合攪はんした後,静水圧で $10\phi \times 50mm$ に成型したのち $1200^\circ C$

で空气中で熱処理して作成される。Atomic absorption spectroscopyで分析した結果この組成は $Ba_{2.92}Na_{0.57}Nd_{0.91}Nb_{10.17}O_{30.00}$ と決定された。Naがかなり少なくなっているが,反応の過程で蒸発したものと思われる。

② BNNdNのX線のミラー指数(hkl)の同定
BNNdN powderのX線回折の測定を行った⁹⁾。その結果を図5.5と表5.3に示す。解析の結果タングステン・ブロンズ構造(図5.4)をもっていることが分った。タングステン・ブロンズ構造のBNNのX線回折による研究はJamiesonやShimazuら^{9),10)}によって行われた。BNNのX線回折パターンは図5.6と表5.5に示されている。これらの結果から明らかなようにBNNとBNNdNとのデータ

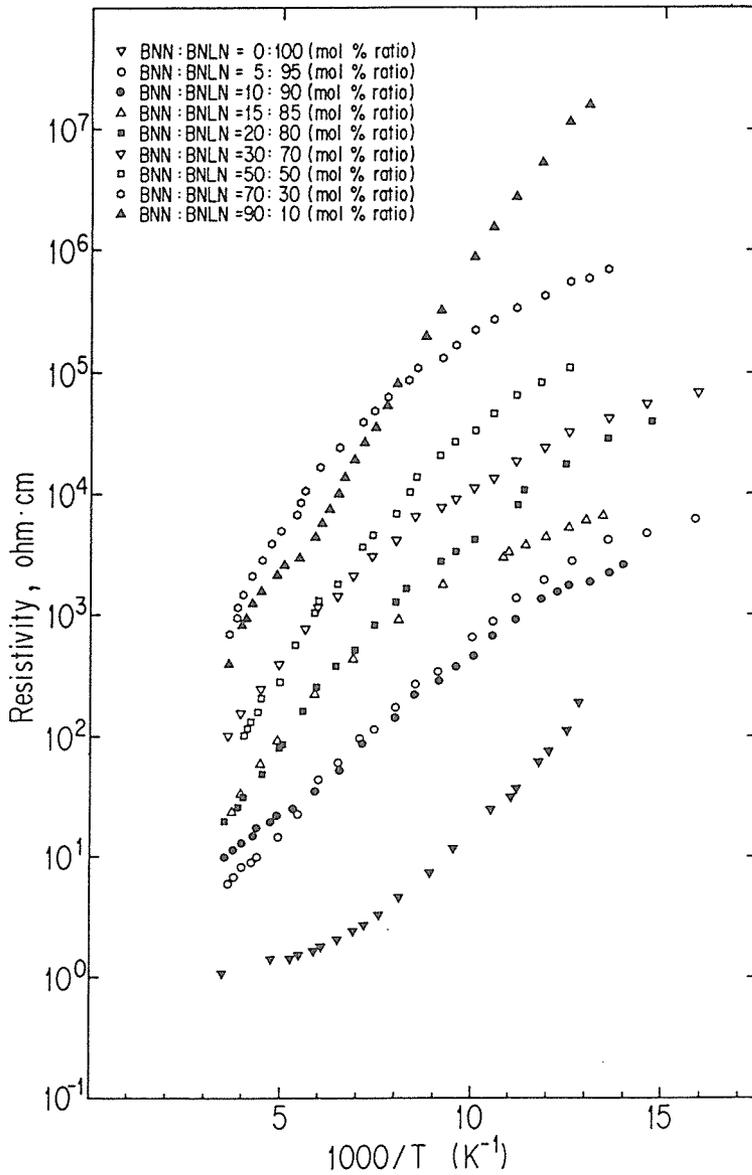


図5.2(a) BNN-BNLnN系半導体の電気抵抗率 (室温以下)

は非常に良く似ている。格子定数 ($a \sim b$, c) を計算するために3つのピークをピック・アップした。まず, (150), (152), (280) が a , c 軸を計算するのに選ばれた。この指数だけは実験値と計算値とを比較して行われた。そして更に, 2θ の高次のピーク; (192), (392), (354) を用いて a , c 軸の詳しい値を決定した。角度の位置をキャリブレイトするために, 99.999%のSiのpowderが用いられ, BNNdNの格子定数は $a \sim b = 17.6332\text{\AA}$, $c = 7.8579\text{\AA}$ と決定された。BNNdNの

(hkl) は表5.4に示されている。ここに示されている計算と測定値との一致は十分である。

③ 誘電率測定

BNNdNの誘電率の温度依存性はLFインピーダンス・アナライザーによって, 測定周波数10KHzで行われた。測定は80Kから770Kの温度領域で行われ, その結果は図5.7に示されている。誘電率は $\sim 240\text{K}$ でブロードなピーク (T_c) を示し, これは強誘電体相転移温度であると考えられる。

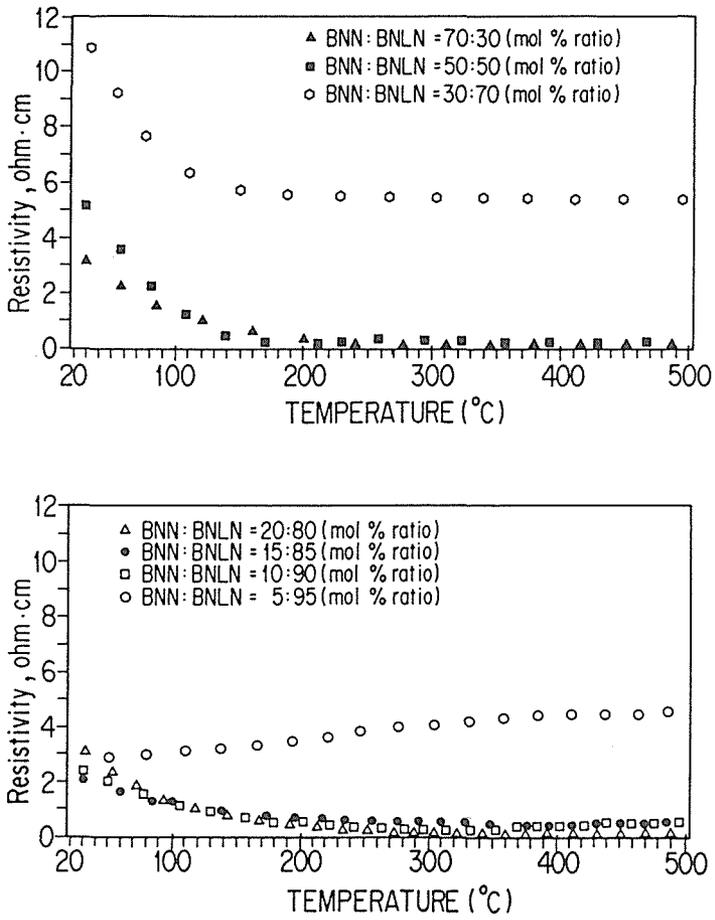


図5.2(b)

表5.2 使用した試料の化学組成

BNN	BNLaN
100 (mol%)	0 (mol%)
90 (mol%)	10 (mol%)
80 (mol%)	20 (mol%)
70 (mol%)	30 (mol%)
60 (mol%)	40 (mol%)
50 (mol%)	50 (mol%)
40 (mol%)	60 (mol%)
30 (mol%)	70 (mol%)
20 (mol%)	80 (mol%)
10 (mol%)	90 (mol%)
5 (mol%)	95 (mol%)
0 (mol%)	100 (mol%)

表5.3 定量分析によるBNNdNの組成

Element	Ba	Na	Nd	Nb	O
Before synthesis (mol%)	3.00	1.00	1.00	10.00	30.00
After synthesis (mol%)	2.92	0.57	0.91	10.17	30.00

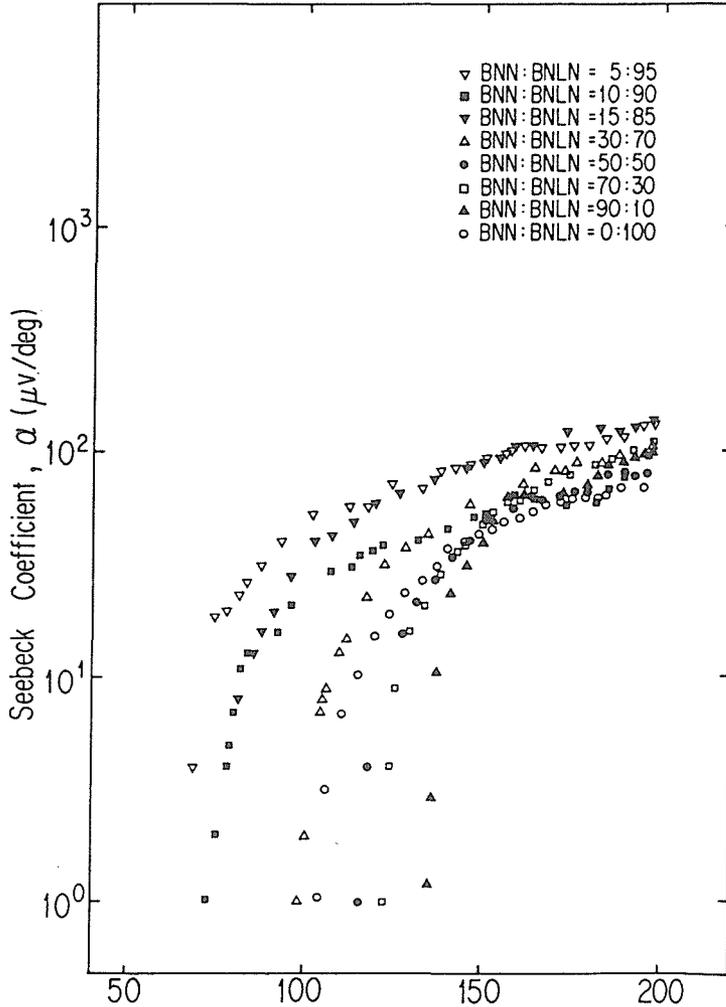


図5.3(a) BNN-BNLn系半導体のゼーベック係数 (転移点以上)

④ 電気抵抗率測定

as-grown BNNdNセラミックを N_2 ガス中で $1400^\circ C$ で熱処理することによって、半導体サンプルを造った。測定には $10 \times 5 \times 2.5 mm$ の長方形サンプルが使用された。4端子法が使用され、In-Ga-Ni alloyがohmic contactをなす為に用いられた。

(Au+0.07at%Fe)-chromel熱電対が80Kから273Kの測定に使用された。測定結果は図5.8に示す。この結果はBNNdNが典型的な外来型半導体

であることを示している。

⑤ ゼーベック係数測定

半導体BNNdNの電気伝導性について更にinformationを得るためにゼーベック係数の測定を行った。この測定に使用されたサンプルは $9.9 \times 10.8 \times 11.6 mm$ の大きさであった。ゼーベック係数測定には銅コンスタンタン熱電対が使用された。測定温度領域は80Kから273Kであった。また、サンプルは円筒状のカプセルに設置され、 $\sim 10^{-2}$

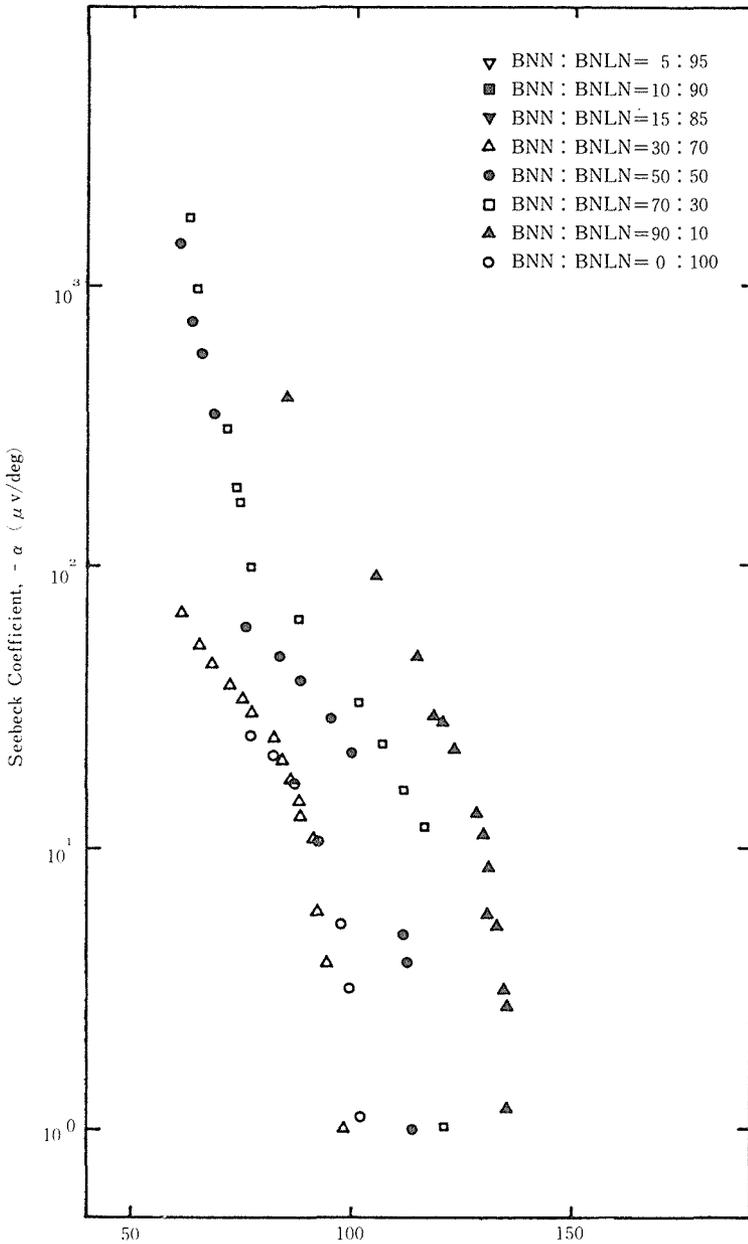


図5.3(b) BNN-BNLn系半導体のゼーベック係数 (転移点以下)

Torrの真空中に置かれた。そして、カプセルは液体窒素の中に置かれた。この測定ではサンプルの温度差は8~15Kであった。ゼーベック係数の測定結果は図5.9に示されている。そしてこの結果はBNNdN半導体がn-typeであることを示している。

5.3 おわりに

Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀-Ba₃NaLaNb₁₀O₃₀系固溶体とBa₃NaNdNb₁₀O₃₀のセラミック・サンプルの合成

に成功し、BNNと同じタングステン・ブロンズ型^{4),5),6),7)}であることが明らかになった。そして、共に伝導性のよい半導体になることが分かった。これらの半導体の伝導機構についてはまだ明らかではないが、還元雰囲気での熱処理によって半導体化した事実から酸素の欠陥が大いに関係していることは確かである。Iwasaki⁸⁾によると強誘電体相転移温度(Tc)はBa₃NaNb₁₀O₃₀(R; La, Y, Gd)に於いて希土類元素のイオン半径が減少する

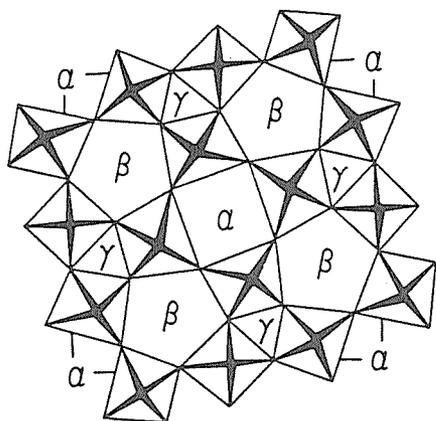


表5.4 タングステン・ブロンズの単位胞³⁾

表5.4 BNNdN の X 線回折データ ($a \approx b = 17.6332 \text{ \AA}$, $c = 7.8579 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1.540562 \text{ \AA}$)

Peak No.	hkl	d (Å) calc.	$2\theta^\circ$ calc.	$2\theta^\circ$ obs.	I/I ₁ obs.
1	130	5.5761	15.89	15.85	2
2	240	3.9429	22.55	22.56	30
3	202	3.5888	24.81	24.72	1
4	150	3.4582	25.76	25.69	36
5	222	3.3239	26.82	26.76	4
6	132	3.2118	27.78	27.70	64
7	440	3.1171	28.64	28.56	10
8	350	3.0241	29.54	29.46	88
9	600	2.9389	30.41	30.36	32
10	242	2.7831	32.16	32.07	100
11	152	2.5959	34.55	34.48	21
12	460	2.4453	36.75	36.73	5
13	370	2.3154	38.90	38.82	6
14	080	2.2041	40.94	40.86	2
15	280	2.1383	42.26	42.18	15
16	660	2.0781	43.55	43.46	4
17	372	1.9948	45.47	45.39	2
18	480	1.9715	46.04	45.97	17
19	004	1.9645	46.21	46.14	37
20	282	1.8782	48.47	48.38	5
21	390	1.8587	49.01	48.92	15
22	662	1.8370	49.63	49.54	12
23	0100	1.7633	51.85	51.78	33
24	680	1.7447	52.44	52.36	18
25	154	1.7081	53.66	53.55	6
26	392	1.6802	54.62	54.53	10
27	444	1.6620	55.27	55.18	2
28	354	1.6474	55.80	55.70	19
29	064	1.6332	56.33	56.27	4
30	0102	1.6087	57.27	57.18	27
31	592	1.5700	58.81	58.72	3
32	880	1.5586	59.29	59.18	2
33	790	1.5465	59.80	59.71	5
	3110				

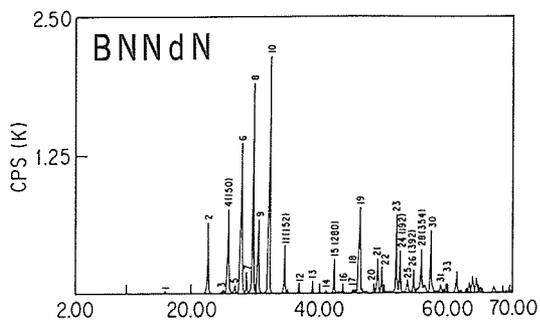


表5.5 BNNdNのX線回折パターン

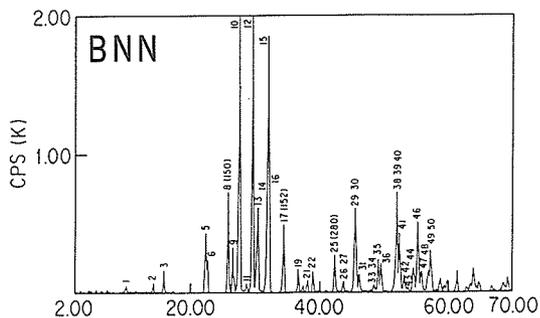


表5.6 BNNのX線回折パターン

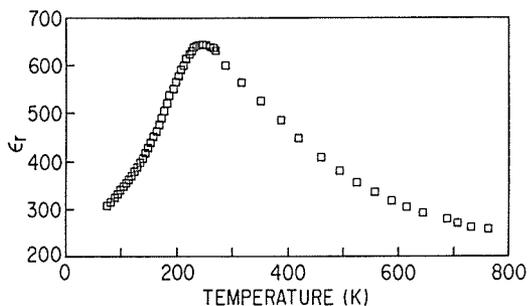


表5.7 BNNdN焼結体の誘電率 (ϵ_r) の温度変化

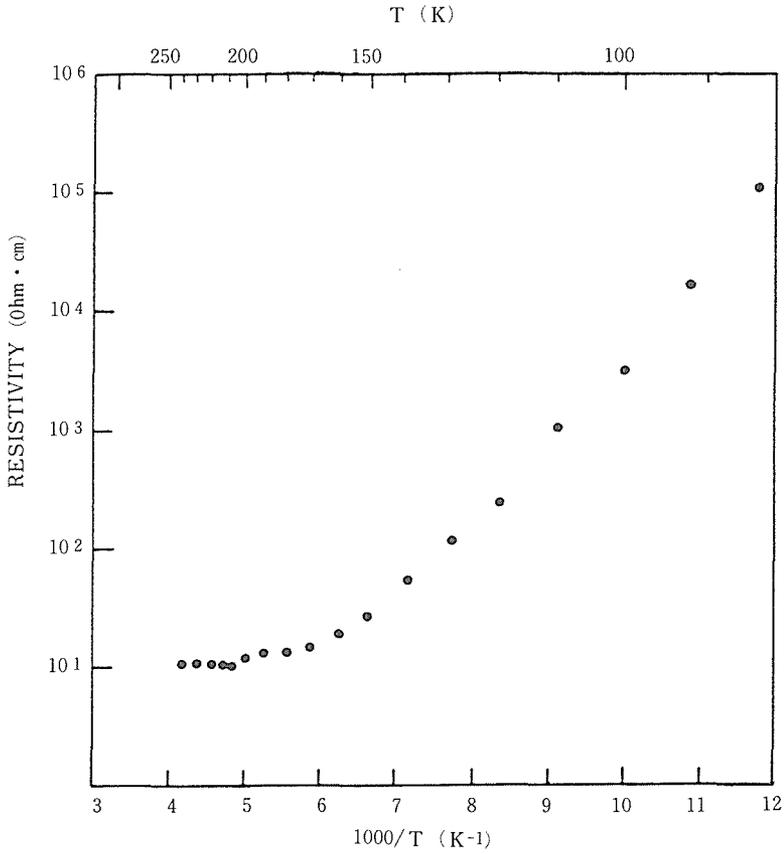


図5.8 半導体BNNdNの電気抵抗率の温度変化

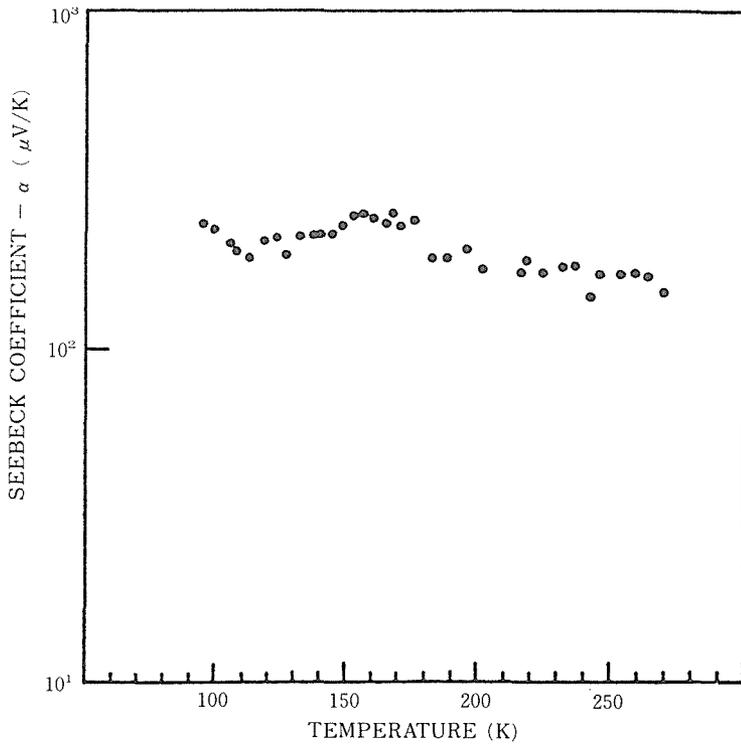


図5.9 半導体BNNdNのゼーベック係数の温度変化

表5.5 BNNのX線回折データ (a ≈ b = 17.5994 Å, c = 7.9971 Å, λ(CuK_{α1}) = 1.540598 Å(Hubbard⁹))

Peak No.	hkl	d (Å) calc.	2θ° calc.	I/I ₁ obs.
1	020	8.7997	10.04	3
2	220	6.2224	14.22	5
3	130	5.5654	15.91	8
4	040	4.3999	20.17	2
5	002	3.9986	22.21	19
6	240	3.9354	22.58	12
7	022	3.6404	24.43	1
8	150	3.4515	25.79	35
9	222	3.3639	26.48	16
10	132	3.2474	27.44	91
11	440	3.1112	28.67	5
12	350	3.0183	29.57	100
13	042	2.9592	30.18	24
14	060	2.9333	30.45	29
15	242	2.8048	31.88	83
16	260	2.7827	32.14	31
17	152	2.6128	34.29	24
18	442	2.4555	36.57	10
19	460	2.4406	36.80	3
20	352	2.4090	37.30	5
21	062	2.3651	38.01	7
22	370	2.3109	38.94	1
23	262	2.2841	39.42	1
24	080	2.1999	40.99	12
25	280	2.1343	42.31	4
26	462	2.0832	43.40	Neg.
27	660	2.0741	43.60	27
28	570	2.0459	44.24	6
29	372	2.0008	45.29	Neg.
30	004	1.9993	45.32	3
31	480	1.9677	46.09	10
32	224	1.9035	47.74	10
33	282	1.8828	48.30	2
34	134	1.8816	48.33	6
35	390	1.8552	49.07	31
36	662	1.8412	49.46	6
37	244	1.7825	51.21	6
38	482	1.7655	51.74	6
39	680	1.7600	51.90	2
40	0100	1.7600	51.91	31
41	192	1.7480	52.29	6
42	154	1.7300	52.88	6
43	590	1.7094	53.57	2
44	392	1.6829	54.48	8
45	444	1.6820	54.51	Neg.
46	354	1.6668	55.05	24
47	064	1.6520	55.58	6
48	264	1.6237	56.64	8
49	682	1.6108	57.14	8
50	0102	1.6108	57.14	14
51	592	1.5718	58.69	5
52	880	1.5556	59.36	3

Neg. : Negligibly weak.

に従って高く為っていくという実験則を提出した。

図5.10はBNNdNとBNRN (R; La, Y, Gd) との希土類イオンのイオン半径の関数としてのTcを示している。このdataはIwasakiが提供したBNRNのTc~ionic radii間の関係を肯定している。

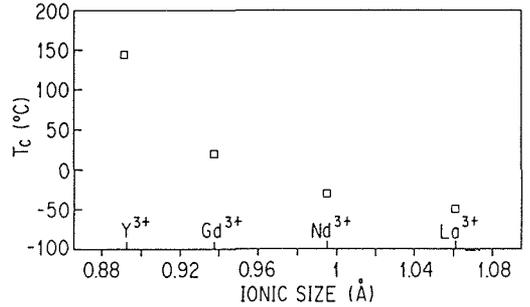


図5.10 BNNdNとBNRNのイオン半径と強誘電相転移温度(Tc)との関係(R=Y, Gd, La; 参照文献8)

参考文献

- 1) J.S. Abell, K.G. Barraclough, I.R. Harris, A.W. Vere, and B. Cockayne, *J. Math. Sci.* **6** (1971) 1084.
- 2) M. Shimazu, N. Mitobe, S. Kuroiwa, M. Tsukioka, and S. Tsutsumi, to be published in *J. Mater. Sci.* 1989.
- 3) A. Magneli, *Arkiv Kemi* **1** (1949) 213.
- 4) I.G. Ismailzade, *Sov. Phys. Crystallogr.* **8** (1963) 351.
- 5) N.N. Krainik, V.A. Isupov, M.F. Bryzhina, and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* **9** (1964) 352.
- 6) K. Masuno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19** (1964) 323.
- 7) B.A. Scott, E.A. Giess, G. Burns, and D.F. Okane, *Mater. Res. Bull.* **3** (1968) 831.
- 8) H. Iwasaki, *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 251.
- 9) P.B. Jamieson, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4352.
- 10) M. Shimazu, Y. Kubota and S. Tsutsumi, *J. Powder Diffraction* (1989).
- 11) C.R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. Certificate* (Feb. 19, 1982).

6. 機能性セラミックスの粒界の評価

粒界制御型セラミックスとしては酸化亜鉛、マンガン亜鉛フェライト、チタン酸バリウム、炭化珪素などが存在し、それぞれの特性に応じて実用デバイスの中で使用されている。例えば、チタン酸ストロンチウム系のセラミックスは、半導体セラミックコンデンサや容量性バリスタなどとして利用されている。¹⁾²⁾³⁾この系の電気特性は粒界に起因しているため、Frankenら⁴⁾と藤本ら⁵⁾は分析電子顕微鏡を用いて粒界の構造・組成を明らかにしている。また、Parkら⁶⁾は容量電圧特性の測定をもとに、粒界の電気的なモデルについて考察している。

しかし、 SrTiO_3 に限らずこれらの粒界制御型セラミックスの粒界の構造や組成がマクロな電気特性にどのように影響しているのか、あるいは粒界のミクロな機能そのものがどのようにしているのか、について十分な解明がなされているとはいえない。そこで、粒界制御型セラミックスの機能の最適化や新機能の探索を行う上で必要な構造・組成と機能性の関係を明らかにすることを目的として酸化亜鉛、マンガン亜鉛フェライト、チタン酸バリウム、炭化珪素などについてミクロ領域から調べた。

本報告では、その内から特に SrTiO_3 系セラミックスを中心に、粒界の諸特性について報告したい。⁷⁾⁸⁾⁹⁾

6.1 粒界構造のモデル

まず最初に粒界をモデル的に考えてみたい。

粒界は、同一の結晶構造をとり、結晶方位のみがお互いに異なる2つの結晶粒子の間にできた境界として定義される。そのため、粒界では結晶の周期性が多かれ少なかれ不連続になり、元素分布、電子構造、欠陥構造等が大きな影響を受ける。これらの影響は、当然のことながら結晶粒子内部にまで及び、そこにいわゆる粒界領域が形成される。粒界領域の定義は必ずしも定まっているわけではなく、粒界が単結晶に対立する概念であることから、粒界と粒界領域を区別せず、両方を含んだ意

味で粒界と呼ばれることが多い。ここでは、TEM, STEM等による観察結果¹⁰⁻¹⁴⁾をふまえて、構造の乱れがあると思われる数~数十原子層(数十ナノメートル以下)の狭い領域を粒界と呼び、粒界の影響が組成分布・空間電荷といった形で現れる、より広い領域を粒界領域と呼ぶことにする。

6.1.1 モワレパターンからの出発

粒界の構造を定性的に把握するには、二枚の単結晶の接合面を考えるとよい。図6.1に模式図を示す¹⁵⁾。これは、1つの結晶を半分に切断し、各結晶を切断面内にある1つの軸を中心にして、それぞれ角度 θ 、 $-\theta$ だけ回転し、さらに傾いた切断面を平行($\theta=0$)になるように切り取り、再び接合した時にできる粒界である。この粒界は傾角粒界(tilted boundary)と呼ばれている。回転軸として、切断面に垂直な軸を選ぶと、ねじれ粒界(twisted boundary)ができる。図は傾角粒界であるが、刃状転位(図中では \perp で示す)を導入することにより粒界における格子のミスフィットを

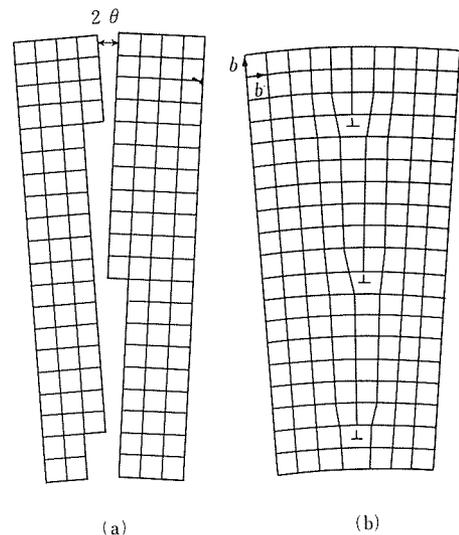


図6.1 わずかに方位をずらした2個の結晶の結合による粒界の形成。(a)結合前、(b)結合後。 b はバーガース・ベクトル。この場合、結合後の界面には刃状転位(\perp で示す)が形成される。

緩和している。

一般に、粒界を規定するためには、隣合う二つの粒子の結晶面の種類、その並進的なずれとねじれ角、及び界面上とその近傍の原子の変位などの多くのパラメーターが必要である。そのため全ての粒界の構造を、実験的・理論的に明らかにすることは非常に困難である。現状では、金属材料に対して用いられているコンピュータシミュレーションを応用することにより、比較的短周期の構造をもつ特殊な粒界についてのみ、詳細な情報が得られている¹⁶⁻¹⁹⁾。

単純立方格子における、角度 $\theta=18.4^\circ$ の傾角粒界は歪みの少ない粒界であり、その構造が詳しく調べられている²⁰⁾。図6.2にその構造を示す。このような粒界構造を調べる理論が、対立粒界理論(Coincidence Site Lattice theory)²¹⁾である。図の粒界は、モワレパターン²¹⁾から作られる。この粒界に対応するモワレパターンは、格子点5個につき1個の格子点が一致していることから、 $\Sigma 5$ 対応粒界と呼ばれている。

図6.2で、上と下の結晶に共有された格子点(○印の点)と隣接した格子点(●点)は、最近接格子点間距離が他の格子点に比べ短い。しかも、その2点はイオン結晶では同じ符号の電荷を持っている。そのため、イオン結晶においては、図のような界面は、イオン間のクーロン反発力により、エネルギー的に不安定になり、構造の再配列が起こる。

図6.3は、NaClについてシミュレーションして得られた、再配列した $\Sigma 5$ 対応粒界を示している²²⁾。粒界では、粒界面内については原子の並びに周期性を仮定できるが、粒界面に垂直な方向については周期性を仮定できない。そのため、上のシ

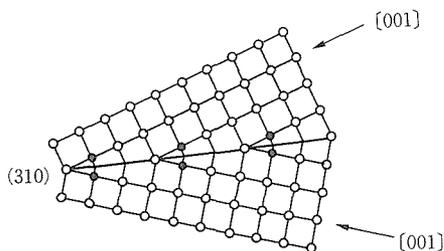


図6.2 単純立方格子における $\theta=18.4^\circ$ 傾角粒界。粒界面上の5個の格子点のうち1個が格子位置を共有している。図中●で示す格子点間の距離は他の格子点間距離に比べ短い。

ミュレーションでは、コア模型を採用している。図の結果は、イオンを変位したり、入れたり取ったりして、エネルギーを最小にするようにして得られた結果である。図からわかるように、イオン結晶の粒界は隙間の多い構造をとっている。

共有結合性化合物においては、結合に方向性があるため、粒界にダングリングボンドが存在することになり、イオン結合性化合物と同様に、隙間の多い粒界構造をとっている。これに対して、金属ではクーロン力とか結合の方向性の効果がないことから、粒界の構造は相対的に密になっていると考えられる。したがって、セラミックスの粒界の特徴は、隙間の多い構造にあるといえる。このことは、セラミックス粒界の電気特性を取り扱う時に、厳密には、Mobility edgeのようなランダム系の取扱が必要ということになり、将来そういう点に視点をおくことが必要であろう²³⁾。

図6.3に見られるような隙間構造は、セラミックス焼結体中で1次元的なチャンネルを形成し、粒界での拡散とか物質移動を促進し、格子欠陥、不純物の分布に大きく影響する。

6.1.2 粒界構造の特徴と機能

欠陥生成の原理についてNaClを例に取って考える(図6.4)。今、表面近くのNaを表面に移すと、欠陥が表面近くにできる。それが拡散して内部に欠陥を生成する。したがって、欠陥を作るエネルギーとしては、イオンを表面に移すエネルギーと移動に必要なエネルギーの和になる。同様のことがClについても言える。

図6.4のように、欠陥の生成に必要なエネルギーをエンタルピーとすると、NaのエンタルピーとClのエンタルピーの大きさは等しくない。そのため、そのどちらかの欠陥が優先的に生成される。

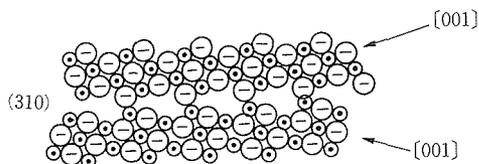
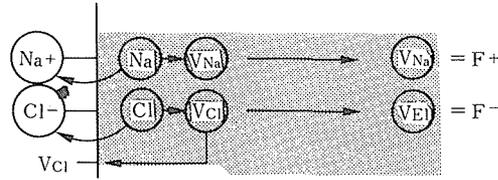


図6.3 シミュレーションによって得られたNaClの $\Sigma 5$ 対応粒界の構造。●はNa⁺、-はCl⁻を示す。図6.6.2と比べることにより、イオンの反発により、粒界がすき間の多い構造になっていることがわかる。

IV エントロピーと機能性

NaCl Surface



Helmholtzの自由エネルギー $F^+ \neq F^-$ であるため $C(VNa) \neq C(VCl)$

結晶内の電荷中性が破れる

電荷中性を保持するため空間電荷層が形成される

図6.4 NaClの欠陥生成のメカニズム

NaClの場合には、Naのエンタルピーが大きいいため、Clの欠陥が優先的に生成され、表面にはClイオンが存在し、表面近傍には欠陥の分布ができる。イオン結晶の場合、イオンは電荷を持っているから、この分布のために、表面に空間電荷層が形成される。

以上は、表面に関することであるが、同様な考察が粒界に対しても適用できる。既に述べたように、粒界は隙間の多い構造をとり粒内の構造とは違っているため、あるイオンを粒内に置か粒界に置かで、エネルギーが違うことになる。今、添加物のような微量な第2成分を考えると、エネルギーは全体として、

$$F = \int [n_+(z)H_+ + n_-(z)H_- + \rho(z)\phi(z)] dz - TS_c$$

のように表せる²⁴⁾。第1項は、不純物と欠陥を粒内から粒界に移動するのに必要なエンタルピーであり、第2項は、空間電荷層による静電エネルギーである。第3項は、組成分布にともなう構造エントロピーである。積分は、粒界から微結晶の中心まで行う。この全体のエネルギー(ヘルムホルツ・エネルギー)を最低にするような、添加物の分布が実際の粒界で実現される。

図6.5は、この自由エネルギーを解いて得られた分布である。この図は、イオン伝導を示す酸化セリウムにイットリウムを添加した系についての結果である²⁴⁾。図のように粒界ではイットリウムが増

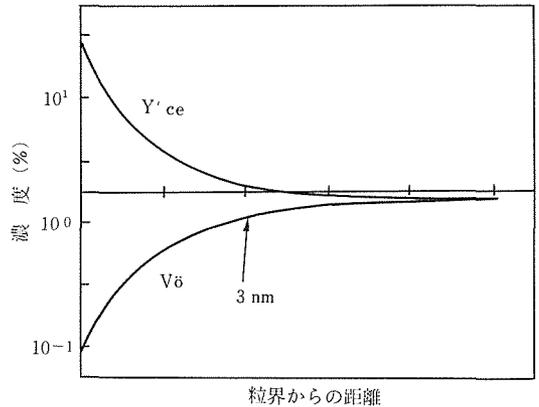


図6.5 CeO₂-Y₂O₃系の粒界近傍の組成分布。Y³⁺はCeサイトを置換したY³⁺、V_oは酸素イオン欠陥を示す。粒界域にY³⁺が濃縮している。粒界からの距離は規格化されているため、粒界から3 nmの位置を図中に示した。

加し、酸素欠陥が減少している (ppmではなく%オーダーである)。酸素欠陥が、粒内に比較して粒界で減少していることから、粒界は粒内より、より酸化状態にあることがわかる。その厚さはパラメータの選び方によるが30から50 Å程度である。このように、酸化物に比較的高濃度の第2成分を加えると、粒界の酸化還元状態が変化する。そのような粒界は酸化還元粒界、あるいはレドックス粒界と呼ぶことができる。この酸化還元粒界は、特に酸化物では重要であると予想される。それについて、実例を示して説明しよう。

図6.6は酸化亜鉛バリスタの粒界領域の組成成分

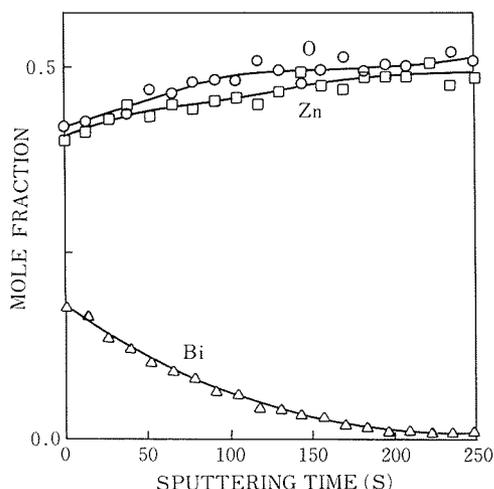


図6.6 Depth profile near grain boundary in ZnO-Bi₂O₃ varistor.

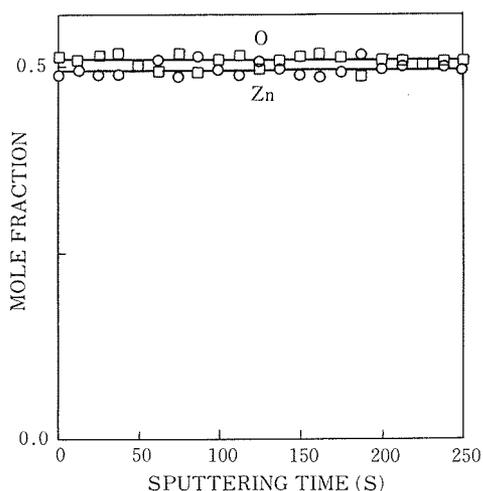


図6.7 Depth profile near grain boundary in pure ZnO ceramic.

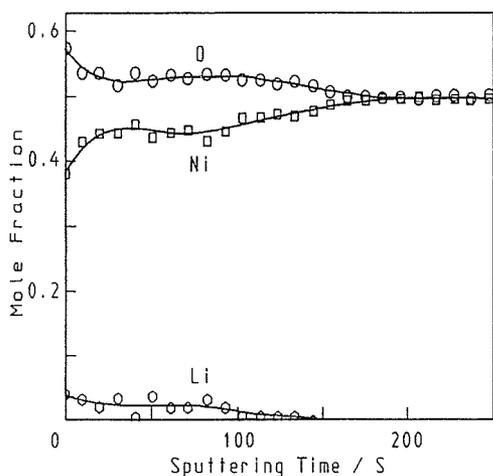


図6.8 Depth profile near grain boundary in NiO-Li₂O ceramic.

布を示す^{25,26}。この図は、オージェ電子分光のディーププロファイルの結果である。粒子の径は約10 μm である。オージェ電子分光法で用いた1次電子ビームの径が0.5 μm であるから、1つの粒界の局所的な領域を分析していることになる。

粒内ではZnOだからZnとOはほぼ1対1になっている。粒界近くでは、ZnもOも減少している。一方、Biは粒界に偏析している。粒内に行くにしたがって、Biは減少し、内部では殆どゼロになる。Bi偏析層の厚さは、およそ20~50 \AA であり、図6.5の結果とほぼ一致している。

図で特徴的なのは、粒内で1対1のZnとOが粒界でも1対1であることである。これは、粒界ではZnに対するOはあるが、Biに対するOが減少していることを示唆している。分析の精度から言って粒界は還元状態にあると言える。Biを添加しない、純粋なZnOセラミックスの粒界を見ると、図6.7のように、ZnとOはまっすぐで、粒界は還元状態にはないことがわかる。したがって、Biがあるかないかによって粒界の酸化還元状態が決まり、粒界の電気的特性に影響を与えたと考えられる。

次に、図6.8はNiOセラミックスの粒界のオージェ電子分光の測定結果を示す。^{25,26}この試料では、半導体化するために、Liが添加されているが、そのLiが粒界に偏析していることが分かる。粒内では、NiとOは1対1になっている。ZnOと違う点は、Oが粒界近くでは減少せずに増加している点である。Oは0.5より大きく、NiとLiをたした値より大きい値を示している。このことは、NiOの粒界が酸化状態にあることを示している。したがって、NiOの粒界は、ZnOとは逆の分布を示している。

オージェ電子分光で分析する限り粒界は添加物によって酸化還元状態が変化するように見える。酸化物系のセラミックスでは、酸素が過剰か、不足かによって電気伝導は著しく変化するため、粒界の電気的機能要素を制御しようとするとき、粒界の酸化還元状態を制御する必要があることになる。したがって、今後さらに、酸化還元粒界~レドックス粒界と電気的機能の関係を調べていく必要があるだろう。

6.2 粒界特性のシミュレーション —Diffusion Model—

酸化亜鉛やチタン酸ストロンチウム系のバリス

タ特性は結晶粒界に二重ショットキー型のポテンシャルバリアが形成されたために発現すると考えられている。キャリアがこの粒界バリアを伝導する機能としては、① Thermoionic Emission Modelと② Diffusion Modelの二つのモデルが考えられる。酸化亜鉛バリスタでは①のモデルに近い機構で伝導が起きていると考えられる。しかし、チタン酸ストロンチウムバリスタではどちらのモデルが成立しているか明らかにされていない。

①のThermoionic Emission Modelについてはすでにシミュレーションが行われている²⁷⁾が、②のDiffusion Modelについては行われていない。このため、Diffusion Modelによって電流-電圧特性や容量-電圧特性、さらに障壁高さ、ドナー濃度、界面準位密度などを計算した。その際、粒界準位のエネルギー的な広がりや密度をパラメータとして物性量の変化をシミュレーションした。²⁸⁾

6.2.1 計算方法

Diffusion Modelでは、電流は

$$J = ne\mu E + \mu kT \frac{dn}{dx}$$

で与えられる。ここで、 J ：電流密度、 n ：キャリア濃度、 μ ：電子移動度、 k ：ボルツマン定数、 E ：電界強度である。キャリア濃度 n は

$$n = N_c \exp \left\{ \frac{E_c - E_f}{kT} \right\}$$

である。 N_c 、 E_c は伝導帯の底の有効密度とエネルギーであり、 E_f はフェルミエネルギーである。この二つの式を組み合わせることにより E_f の位置変化が求まる。すなわち、

$$E_f(x) = kT \ln \left[1 + \frac{1}{\mu kT N_c} \int_{d_L}^x \exp \left\{ \frac{E_c(x)}{kT} \right\} dx \right]$$

となる。ここで、 d_L は空間電荷層の左端の座標である。 E_c の位置変化はPoisson方程式と連立し、数値計算を行うことによって求められる。Poisson方程式は

$$\frac{d}{dx} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0}$$

で与えられる。ここで、

$$\rho(x) = e \sum_{\nu=0}^n N_{\nu} [\Theta(x + x_{L\nu}) - \Theta(x - x_{R\nu})] - Q_i \delta(x)$$

である。 Θ 、 δ はそれぞれheaviside step関数とDiracのdelta関数である。

$E_c(x)$ と $\Phi(x)$ は

$$E_c(x) = e\Phi(x) + E_g$$

の関係にある。 E_g はフェルミエネルギーと伝導帯の底とのエネルギー差である。また、粒界準位の状態密度としては

$$N_i(E) = N_{i0} [\Theta(E_i + \Delta E_i + E) - \Theta(E_i - \Delta E_i + E)]$$

を用い、粒界準位がエネルギー的に広がっていること ($\Delta E_i \neq 0$) を仮定して計算を行った。

以上の式ではパラメータが独立ではないため、結果がSelf-consistentな値に収束するまで計算を繰り返す必要がある。

6.2.2 計算結果

図6.9, 6.10にバリア高さ Φ 、粒界の電荷 Q_i 、容量 C 、および伝導度 $\sigma (=J/E)$ の粒界準位密度 N_s に対する依存性を示す。図は電圧を印加していない時の結果である。また、計算に用いたパラメータは $SrTiO_3$ に対応する値である。図のように粒界準位密度 $1.8 \times 10^{14}/cm^2$ を境にし低濃度側と高濃度側で ΔE_i が変化したときの振る舞いが逆転している。つまり、高濃度側では粒界準位のエネルギー的な広がり ΔE_i が大きいかほど、バリア高さ Φ は高くなり容量 C 、伝導度 σ ともに減少している。低濃度側ではその逆になっている。

C-V特性の解析から粒界準位密度 N_s を見積ると、実際の材料の N_s は低濃度側に相当すると考えられる。また、ICTSの結果から $SrTiO_3$ の粒界準位はエネルギー的に広がっていると考えられる。

(この点が、 $SrTiO_3$ の粒界が ZnO や SiC と大きく違っている点である)。 ΔE_i は粒界の構造的な乱れに関係していると予想されるから、図の結果は構造的な乱れが小さくなればなるほど粒界のエネルギーバリアが大きくなることを示している。その結果として、粒界の伝導度が減少すると考えられる。その際、電気容量も減少するが、その相対的な変化は伝導度よりはるかに小さい。粒界層コンデンサーでは伝導度が小さく電気容量が大きいデバイスが求められていることから、デバイスとしては粒界の構造の乱れを小さくし、伝導度を減少する方が有利であると考えられる。

図6.11～図6.14に、バリア高さ Φ 、粒界の電荷 Q_i 、容量 C 、および電流密度 J の印加電圧依存性を示す。図6.11, 6.12は $N_s = 1.5 \times 10^{14}/cm^2$ 、図6.13, 6.14は $N_s = 1 \times 10^{14}/cm^2$ に対して計算した

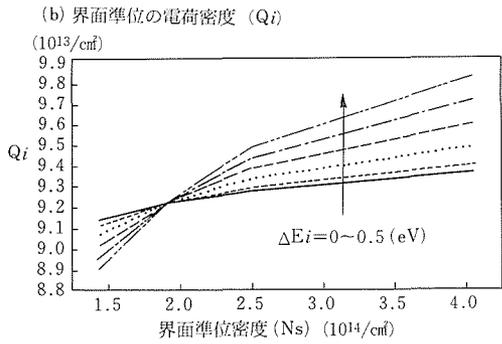
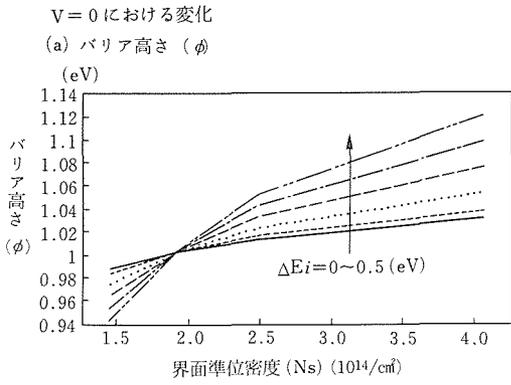


図6.9 SrTiO₃のバリア高さと界面の電荷密度 (シミュレーション)

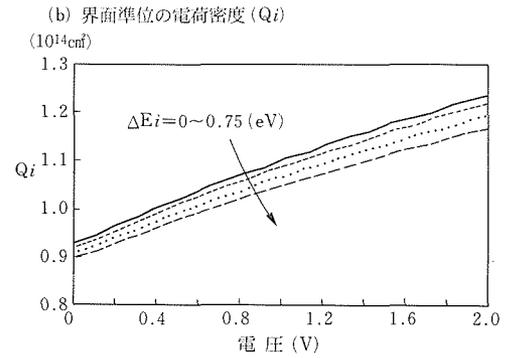
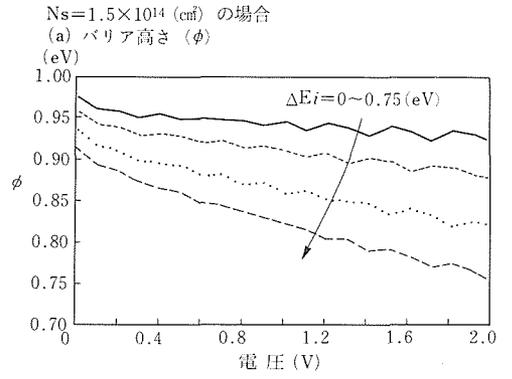


図6.11 電圧依存性(1)

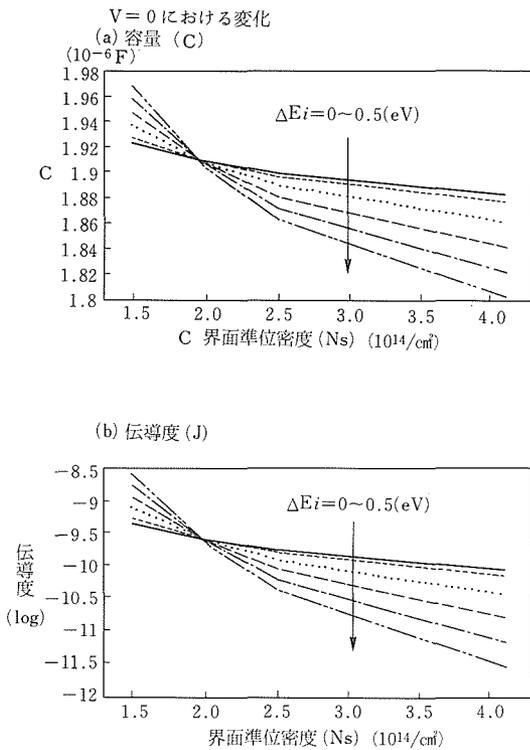


図6.10 SrTiO₃の容量と伝導度

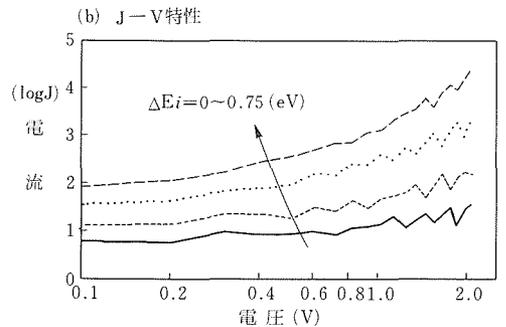
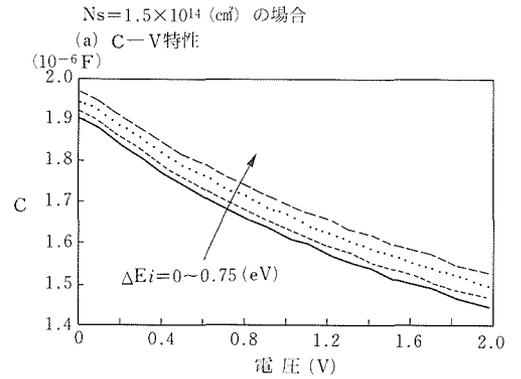


図6.12 電圧依存性(2)

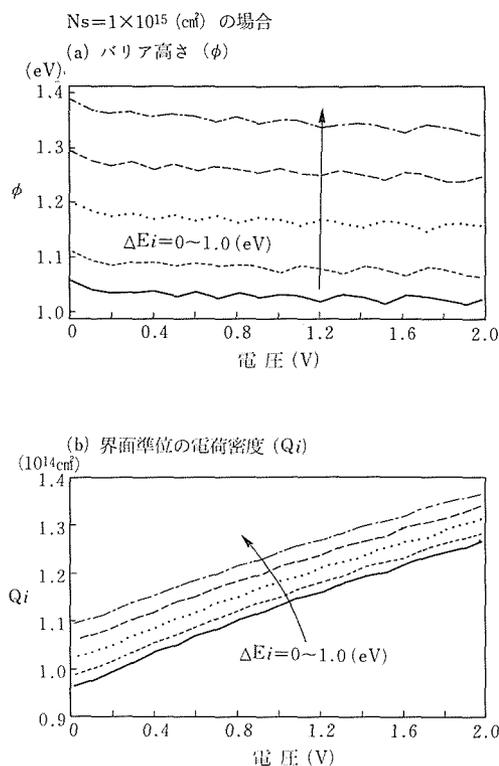


図6.13 電圧依存性(3)

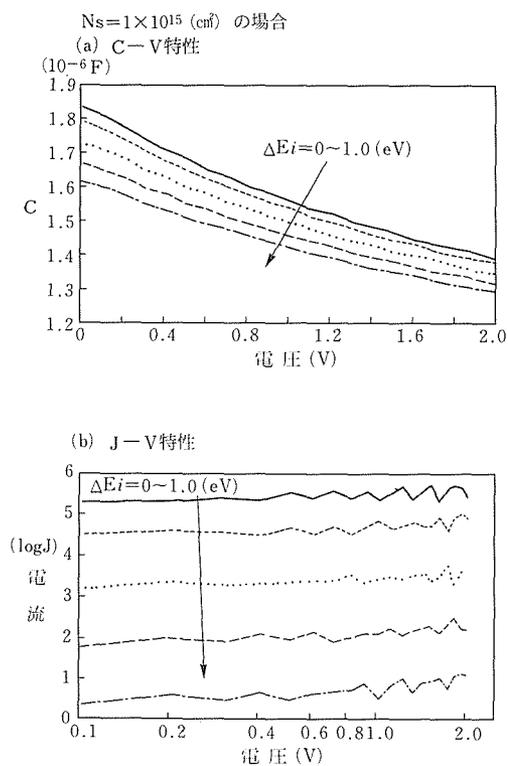


図6.14 電圧依存性(4)

結果である。図のように、 Φ と J の電圧依存性は粒界の準位密度が少し減少しただけで小さくなることがわかる。このことは、バリスタ特性を考えた場合、 N_s の制御が重要であることを示唆している。

Diffusion Modelで粒界の特性をシミュレーションした。粒界制御型セラミックスを制御しようとする、粒界準位の密度やエネルギー的な広がりやを制御することがデバイス特性に関係することが予測された。SrTiO₃系の粒界の伝導機構(特に空間電荷層の伝導機構)が① Thermoionic Emission Modelと② Diffusion Modelのどちらによっているかは上記の計算結果から明確にできなかったが、図6.12のC-V, J-V特性と測定結果を比較するとDiffusion Modelが成立している可能性は大きいと推測される。

6.3 チタン酸ストロンチウムの粒界

SrTiO₃系セラミックスの粒界はいろいろな手法を用いて研究がなされている^{4,5,6})。粒界の構造に関しては、高分解能透過型電子顕微鏡やX線光電子分光などにより調べられ、第2相が粒界に存在することが明らかにされている^{4,5})。電気伝導特性に関しては電流電圧特性や抵抗の温度変化測定が行なわれており、粒界拡散物質と電気伝導機構の関係がいろいろなエネルギーバンドを仮定して説明されている³)。

しかし、SrTiO₃系セラミックスにおいて添加物が粒界特性に与える効果の解明は現在必ずしも十分ではない。このことは、本系の添加成分が複雑であるとともに、プロセス制御によって特性が微妙に変化するという構造敏感性を反映している。

ここでは、典型的なSrTiO₃系セラミックスについて、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型オージェ電子分光分析器(μ AES)、および2次イオン質量分析器(SIMS)を用いて粒界あるいは粒界領域の組成分布を複合的に調べた結果と電子伝導について報告する。^{7,8,9})

【試料作製】

出発原料としてSrCO₃、TiO₂、Nb₂O₅(フルウチ化学)、MnCO₃(和光純薬)を用いた。これらの原料をSrCO₃(1.00mol)+TiO₂(1.009mol)+Nb₂O₅(0.0005mol)+MnCO₃(0.005mol)の割合で割合し、その混合粉末をエタノールに懸濁させナイ

ロンボールミル中で20時間粉碎混合した。混合した試料をアルミナるつぼに入れ1100°Cで5時間仮焼した後、エタノールを媒体としてナイロンボールミル中で20時間粉碎し微粉化した。これに成形助剤PVAを水溶液として2 wt.%添加し、めのう乳鉢で混合した。さらに180MPaの圧力で直径10mmの円盤状ペレットに成形した。このペレットを大気中900°Cで脱脂した後、10% H_2 を含むArガス中、1525°Cで6時間還元焼成した。得られた焼結体の両面に Bi_2O_3 を塗布した試料と塗布していない試料を大気中、1150°Cで30分酸化焼成した。この際の冷却速度は100°C/hrであった。 Bi_2O_3 は有機バインダーを用いてペースト状(Bi_2O_3 , 15wt.%)にし、スクリーン印刷法により片面1mgずつ塗布した。

【測定方法】

□電子特性と電子顕微鏡

作製した試料の電流電圧特性を直流法で測定するとともに、容量電圧(C-V)特性をインピーダンスアナライザ(YHP 4192A)を用いて室温で測定した。電極にはインジウム・ガリウム合金を用いた。

焼結体のホール係数はVan der Pauw法により自動計測装置(東陽テクニカ, RESITEST8200)で測定した。測定磁場は1 Tであった。

ICTSは周波数100kHzで室温から200°Cの間で容量計(三和無線, M415 II)を用いて測定した。バイアス電圧はかけず、電圧10V, 幅10sのパルス

を印加して測定した。

粒界の構造は透過型電子顕微鏡(日本電子製 JEM-4000FX)を用いて観察した。観察用試料は、酸化焼成した試料を厚さ100 μm 程度に研磨し、さらに20 μm 程度までディンプリングした後、Arイオンでイオンシニングして作製した。

□走査型オージェ電子分光

粒界の主成分元素の分析は μ AESを用いて調べた。試料は、Biを添加した試料と添加しない試料について行った。

オージェ電子スペクトルの測定は、一次電子線の励起電圧が5KV, ビーム径が0.5 μm の条件で、破断した面について行なった。深さ方向の成分分布は、Arイオンでエッチングしながら一定の時間間隔でオージェ電子スペクトルを繰り返し測定することによって求めた。エッチングの速度はおおよそ0.1~0.2nm/sであった。

□2次イオン質量分析

添加成分及び微量な不純物イオンの分布状態は、2次イオン質量分析器(SIMS, CAMECA IMS 4F)によって調べた。測定試料は、表面を鏡面研磨しPtをスパッタして作製した。

1次イオンには2~10nAの電流をもつ Cs^+ イオンを使用した。1次イオン径は10 μm であり、測定は100 \times 100 μm^2 の領域で行った。この条件では、エッチング速度はおおよそ0.05~0.2nm/sであった。検出する2次イオン種としては、各元素に酸素が一個ついた負分子イオンを用い(たとえば TiO^- な

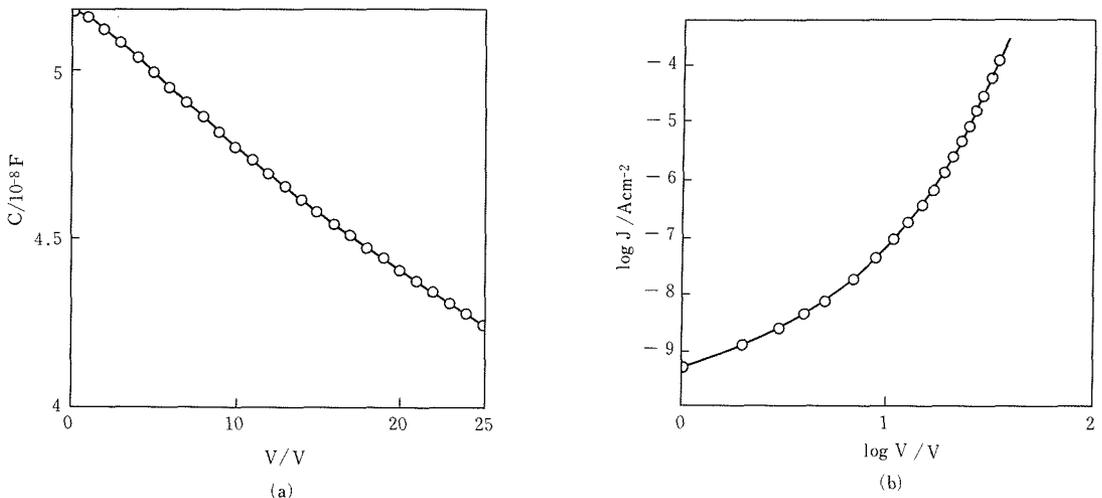


図6.15 C-V characteristics of doped $SrTiO_3$ ceramics.

ど), 妨害イオンの有無は, 高質量分解モード ($M/dM=6000$) で測定した質量スペクトルによって確認した。1次イオンによる帯電防止のために, 垂直入射型の電子銃を使用した。面分布像は, チャンネルプレート後段におかれたデジタル面検出器 (Resistive Anode encodor, C. Evans, Co., USA) によって測定した。

6.3.1 構造と組成

【電子特性と粒界の構造】

作製した試料が, 粒界層コンデンサーあるいは容量性バリスタとして動作することを, C-V特性と電流電圧特性を測定して明らかにした。図6.15にJ-V特性並びにC-V特性を示す。見かけの誘電率は1kHzにおいて80,000程度であった。またバリスタの性能指数である α 値は3~6であった。C-V特性は容量が電圧とともに減少することを示しており, 粒界に空間電荷層が形成されていることを示唆している。還元焼成した試料のホール係数

の測定結果から電子がキャリアであり, その濃度は $9.5 \times 10^{24}/m^3$ であることが分かった。

TEMで観察された粒界構造を図6.16に示す。図に見られるように, 粒界はいくつかの領域から成り立っている。すなわち, 白く見える粒内の領域 [I], 粒子間部分で見られるハーフトーンの中間領域 [II], さらに中間領域 [II] のほぼ中央部にある黒い粒界領域 [III] の3種類の領域である。図6.16で観測された粒界構造はFranken⁴⁾によって報告された結果とほぼ一致している。彼によれば, 領域 [II] はBiが存在する拡散層であり, 領域 [III] は $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ からできている第2相である。

電子線回折パターンより3重点は非晶質であることが確認された。また, 領域 [III] でも非晶質に由来するハローが観測され, Frankenの結果と同様に, 領域 [III] が非晶質である可能性を示唆している。図6.16のように領域 [III] の厚さは約20nmであった。

【粒界の主成分の分布】

オージェ電子分光の測定は破断した試料面について行った。走査型電子顕微鏡による観察によれば, 破断面には, 粒界で破断した面と粒内で破断した面の2つが観察された。試料の平均粒径は約 $100\mu m$ であったが, オージェ電子励起用の電子ビームの径が $0.5\mu m$ であることから, オージェ電子分光では個々の結晶粒子の局所部分を測定していることになる。

図6.17と6.18に, それぞれ粒内と粒界で破断を

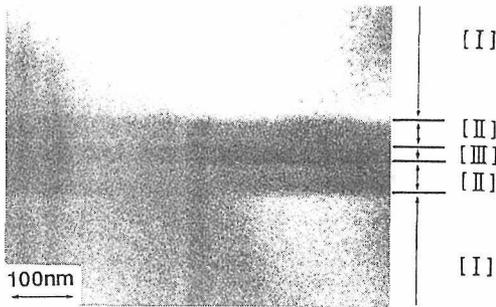


図6.16 TEM image of the grain boundary of doped $SrTiO_3$ ceramics.

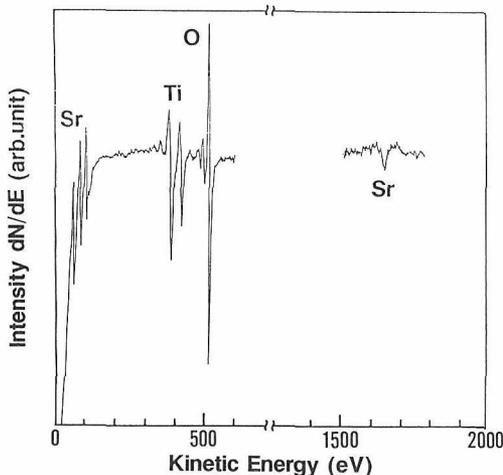


図6.17 Auger spectrum of the grain of doped $SrTiO_3$ ceramics.

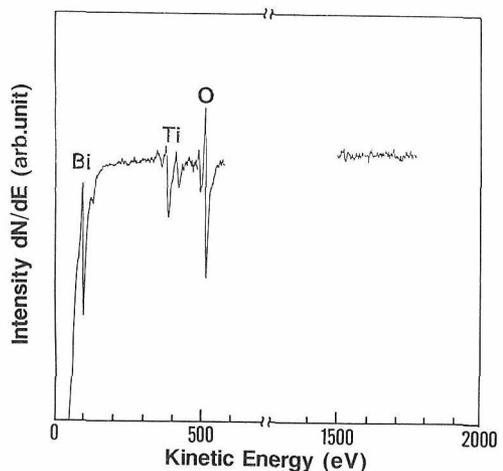


図6.18 Auger spectrum of the grain boundary of doped $SrTiO_3$ ceramics.

した面のオージェ電子スペクトルを示す。図の横軸はオージェ電子の運動エネルギーであり、縦軸はオージェ信号の微分強度を示す。図のように、破断面ではいくつかのオージェ信号が観測された。

粒内で破断した面では、図6.17のように3種類の元素が観測された。低エネルギーから、65~110eVで観測されるピークがSrのMNN遷移による信号で、380~450eVに観測されるピークがTiのLMM遷移、450~550eVに観測されるピークが酸素のKLL遷移による信号である。粒内で破断していることから、図6.18の信号はSrTiO₃そのものの信号であり、そのピーク強度からSr、TiおよびOのオージェ感度因子を求めた。

一方、図6.18のように、粒界で破断した面のスペクトルは粒内で破断した面のスペクトルとは違っている。特に低エネルギー側で両者に大きな違いがみられる。図では100eV付近に強いピークが観測されるが、これが添加したBiのNVV遷移による信号である。この結果から、粒界にはBiが偏析していることがわかる。このBiの信号の増加に対して、Srのピークは減少し、Biの低エネルギー側にわずかにショルダーが観測される。このことは、Srがこの部分ではわずかしか存在していないことを示唆している。

図6.18で観測された領域は、図6.16で観測された領域 [III] に対応していると考えられる。それぞれの元素の感度因子を用いて組成比を求めると、領域 [III] の主成分のモル比はおよそBi : Ti : O = 2 : 2 : 7であった。計算に用いたBiの感度因子はBi₂O₃より求めた。この組成比から、領域 [III] は粒内とは成分の違う第2相であることがわかる。しかし、上述したように、Srのオージェ信号がわずかながら観測されることから、第2相は若干量のSrを含んでいると考えられる。

Franken⁴⁾は分析電子顕微鏡を用いて、領域 [III] の組成がSr₂Bi₄Ti₅O₁₈であることを示した。それに対し、 μ -AESの結果は粒界にSrの含有量が少ない別な相が存在している可能性を示している。ピスマス系の強誘電相としては、Frankenが提示しているSr₂Bi₄Ti₅O₁₈の他にSrBi₄Ti₄O₁₅やBi₄Ti₃O₁₂²⁹⁾が知られており、第2相が非晶質である可能性を考えると、その相が微量のSrを含むBi : Ti : O = 2 : 2 : 7の比を持つ相であるという μ AESの結果は妥当のように思える。

一般に、Nbは100~200eVに、またMnは500~650eVにオージェ信号を示す。しかし、それらの信号強度は装置の検出限界以下であり、出発原料に添加したNbとMnは粒内、粒界ともに観測されなかった。

図6.19は、粒界破断した別の面のディプスプロファイルを示す。図の横軸はエッチングの経過時間、縦軸は感度因子で規格化したモル分率を示している。図の左端には図6.18から求めた組成比を示してある。このディプスファイルからわかるように、粒界近傍では場所により組成が変動している。Srの量は粒界に近づくにしたがって減少するが、BiとOは逆に増加していることがわかる。エッチング時間から考えると、組成が変動している層の厚さは粗く見積っておよそ5 nm程度であった。

図6.19では、エッチング時間が約30秒のところでBiの濃度がゼロになっているが、これはBiとSrのオージェ信号が重なって2つのピークを完全に分離することが不可能であることからきている。しかし、2分間エッチングしても、60~110eVに観測されるスペクトルがSrに固有なスペクトルと形が違うことから、かなりの深さまで、Biが存在していることを示している。エッチング時間から推察して、Biが存在する領域の厚さは15nmよりかなり大きいと考えられる。この値は、Franken⁴⁾が示した拡散相の厚さより小さいが、Biの偏折がみられることから、オージェ電子分光で観測された組成変動領域が、領域 [III] に対応していると考えられる。

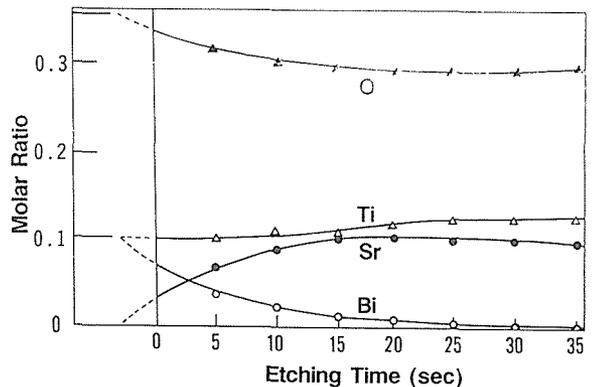


図6.19 Elementary distributions of the grain boundary of doped SrTiO₃ ceramics.

【微量成分の分布】

機能性セラミックスでは、添加成分や極微量な不純物が特性に微妙な影響を与える。そこで、添加成分と存在する可能性がある不純物の分布をSIMSを用いて測定した。測定結果から、粒内と粒界に様々な元素が分布していることがわかった。

図6.20と21に、Biを添加した試料のBiとMnの分布像をそれぞれ示す。Biは、図6.20のように粒界にのみ存在していて、粒内には全く存在していない。これに対し、図6.21に示すように、Mnは粒内の至るところに存在し、逆に粒界では減少していることがわかる。Mnの減少の仕方は緩やかであり、SIMSの分解能から考えて、Mnが減少している領域の幅は広い(1~2 μm のオーダー)と考えられる。

Biを拡散しなかった試料では、粒界でMnが減少する現象はほとんど観測されなかった。Mnが

SrTiO₃中ではアクセプタとして働くと予想されることから、Mnによるドナー濃度の補償は粒界近傍で小さいと考えられる。また、ドナーに関係する添加物Nbは、いずれの場合も粒内、粒界にほぼ均一に分布していた。

さらに不純物として、Al, Si, Ca, K, Naなどの元素が検出された。その内のCaの分布像を図6.22に示す。図6.21と図6.22を比較するとわかるように、CaはBiが存在している粒界には常に存在している。

Naを除く不純物元素の多くは、試料の所々に点在する異相に多く偏析していることが確認された。異相は、図6.20~22では中央部付近に観測される。一方、AlとSiは、粒界で観測されたが、多くの場合、この2つのイオンは共存していた。Kは、異相の部分に集中して存在していた。Naは粒内と粒界とを問わず広く分布しているのが特徴であった。

Biを拡散しなかった試料では、不純物としてのBiは観測されなかった。Mnを除くほかの元素、Al, Si, K, Naについては、Biを添加した試料とほぼ同様の分布をしていた。

【組成分布と伝導機構】

図6.15のC-V特性からわかるように、電気容量はバイアス電圧の増加とともに減少する。このことは、Fujimotoら³⁰⁾が報告しているように、粒界に空間電荷層が存在していることを示していて、粒界に二重障壁が形成されている可能性を示唆している。

TEMと μAES の測定結果から、粒界には第2相が存在していて、その組成はSrを多少含有する

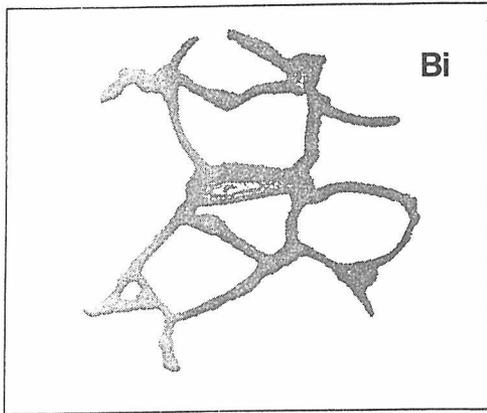


図6.20 SIMS image of Bi ions from doped SrTiO₃ ceramics.

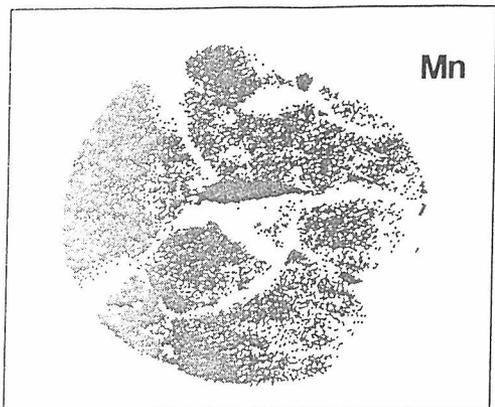


図6.21 SIMS image of Mn ions from doped SrTiO₃ ceramics.

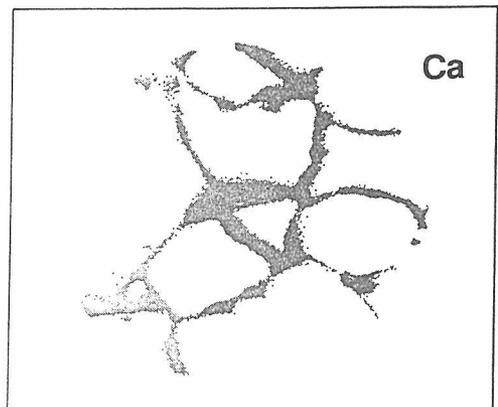


図6.22 SIMS image of Ca ions from doped SrTiO₃ ceramics.

Bi₂Ti₂O₇ (あるいはBi₄Ti₄O₁₄) である可能性を示した。また、SIMSの結果から、この第2相が常にCaを微量含有していることを示した。Bi-Ti-O系の多くの物質が絶縁体であるという電気特性³¹⁾から考えて、領域 [III] が絶縁体である可能性は大きいと予想される。粒界の微細構造と電気伝導機構の結びつきを考えると、SrTiO₃セラミックスの粒界の電気伝導ではPoole-Frenkel伝導とショットキー型の二重障壁による伝導の2つの機構が考えられる。一般にガラス中の電気伝導はPoole-Frenkel伝導であることが多く³²⁾、本系で第2相がBi₂Ti₂O₇+Sr/Caからなる非晶質である可能性が高いことから、第2相中の伝導機構がPoole-Frenkel伝導によっている可能性は大きいと考えられる。

【粒界第2相の伝導特性】

静電容量が電圧に依存することから、粒界の電氣的なモデルとしては基本的に半導体-絶縁体-半導体 (SIS) 型の電子構造が予想される。図6.23に電圧を印加した後のエネルギーダイアグラムを示す。空間電荷層の障壁の高さは ϕ で与えられ、印加した電圧をVとすると、このVは粒界の前段にかかる V_f 、粒界第二相にかかる V_i 、粒界の後段にかかる V_r に分けられる。粒界第二相の厚みは d_i 、誘電率は ϵ_i で示した。また、 $\beta F_i^{1/2}$ は粒界第二相中の鏡像力による電圧降下であり、 q は電荷素量、 F_i は電界強度、また β は鏡像力による電圧降下の大きさを表わしている。図中 ΔE_i (eV) は伝導帯の底から測定した粒界準位のエネルギー位置である。

図6.24にICTSの測定結果から得られた電子の

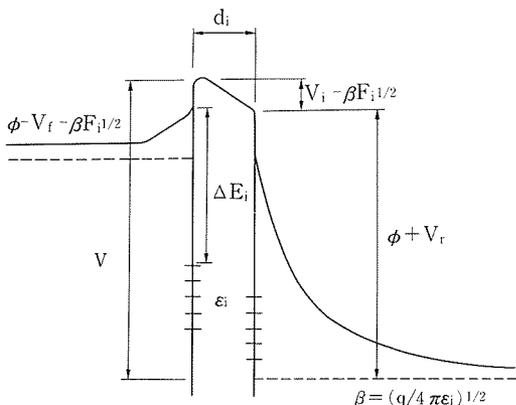


図6.23 SrTiO₃-Biの粒界モデル

熱放出時定数 τ のアーレニウスプロットを示す。この時定数は、C-t特性のバイアス依存性から、粒界準位に捕獲された電子の熱放出に対応していることがわかった^{33,34)}。したがって、図6.24の直線の傾きから、 ΔE_i が求められ、Biを添加した試料については $\Delta E_i = 0.9\text{eV}$ であった。SrTiO₃が縮退半導体であることを考慮すると、障壁の高さ $q\phi$ は 0.9eV であると考えられる。

粒界第2相の電氣的特性を評価するため、粒界第2相の抵抗が高い場合と低い場合に分けてC-V特性を解析した。

(1) 粒界第2相の抵抗が高い場合

図6.23において、粒界第2相にかかる電圧は、金属-絶縁体-半導体 (MIS) デバイスと同様な近似で求められる。一般に、順バイアス方向にかかる電圧は、逆バイアス方向にかかる電圧に比べて非常に小さいため無視できる。絶縁体 (粒界第2相) に電圧をかけるとその両側に電荷が誘起されるが、その時の単位面積当りの Q_i はガウスの法則により、電界強度 F_i と粒界第2相の誘電率 ϵ_i を用いて $Q_i = \epsilon_i F_i$ と表せる。したがって、電界強度は電荷中性の条件から

$$F_i = (qN_d W_r - qN_s) / \epsilon_i$$

で与えられる。ここで、 N_d と N_s はそれぞれドナー密度と粒界準位密度である。また W_r は逆バイアス方向の空間電荷層の厚みである。この電界強度に粒界第2相の厚み d_i をかけると、粒界にかかる電圧 V_i が求まる。 W_r はポアソン方程式から求まるか

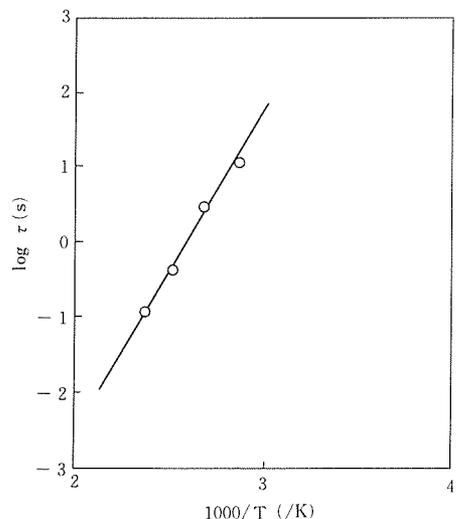


図6.24 ICTSの緩和時間のアーレニウスプロット

ら、次式より V_1 を求めることが出来る。

$$V_1 = F_1 \cdot d_1$$

$$= \frac{\epsilon_s N_d d_1}{\epsilon_1 N_s + \epsilon_s N_d d_1} V$$

ショットキー効果による $F_1^{1/2}\beta$ (ここで $\beta = (q/4\pi\epsilon_1)^{1/2}$) の障壁の減少が生じる³⁵⁾ため、実際に粒界第2相にかかる電圧は、 $V_1 - F_1^{1/2}\beta$ となる。

等価回路で考えると、粒界の容量は順バイアス方向の空間電荷層 (C_1)、粒界第2相 (C_i) 及び逆バイアス方向の空間電荷層 (C_r) の三つの容量の直列回路として表せる。したがって、 $(1/C - 1/C_1 - 1/C_i)^2$ を $V - V_1$ に対してプロットすると、 N_d 、 N_s 、 $q\phi$ を求めることができる^{6,36,37)}。図6.25に $1/C^2 - V$ プロットの例を示す。横軸と縦軸の値はSEM観察から得られた平均粒径 $100\mu\text{m}$ を用いて、一粒界あたりの値に換算されている。図の計算結果は、粒界第2相の厚みとしてTEM観察の結果 ($d_i = 20\text{nm}$) を用い、誘電率 ϵ_1 としてはBi系の酸化物強誘電体の典型的な値である150を用いたときの結果である。

図6.25から $N_d = 8.4 \times 10^{24}/\text{m}^3$ 、 $N_s = 2.4 \times 10^{18}/\text{m}^3$ 、および $e\phi = 7\text{eV}$ が求まる。ここで得られた N_d の値はホール係数測定から求めた値 $9.5 \times 10^{24}/\text{m}^3$ に近い。しかし $e\phi$ の値に関しては、 7eV であり、 SrTiO_3 のバンドギャップよりかなり大きな値になっている。

パラメータをいろいろと変えて計算しても $q\phi$ が妥当な値を示さないことから、上述のような粒界第2相の抵抗が高くそこに電子移動が無いとするモデルは、 SrTiO_3 系コンデンサのモデルとして適当でないと考えられる。

(2) 粒界第2相の抵抗が低い場合

次に粒界第2相の抵抗が低く、印加電圧は逆バイアス方向の空間電荷層にだけかかるモデルについて検討した。

この場合、粒界第2相の容量の寄与を無視すると、 $C - V$ 特性が説明できなくなるので、粒界第二相にかかる電圧は無視できるが、容量の寄与は無視できないことを仮定した。この時のエネルギーダイアグラムを図6.26に示す。先のモデルと同様に粒界の容量が三つの容量成分の直列回路で表わせることを考慮して、容量の電圧依存性を $1/C^2 - V$ プロットすると、 N_d 、 N_s 、 $q\phi$ は各々 $9.0 \times 10^{24}/\text{m}^3$ 、 $1.0 \times 10^{18}/\text{m}^3$ 、 1.2eV となる。この N_d の値はホール

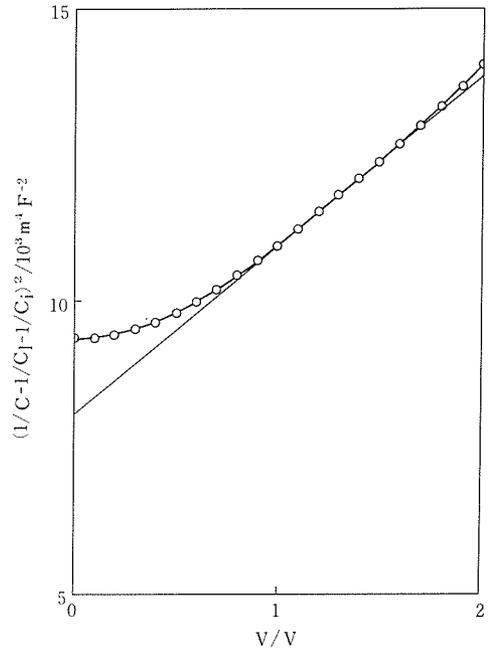


図6.25 $1/C^2 - V$ プロット

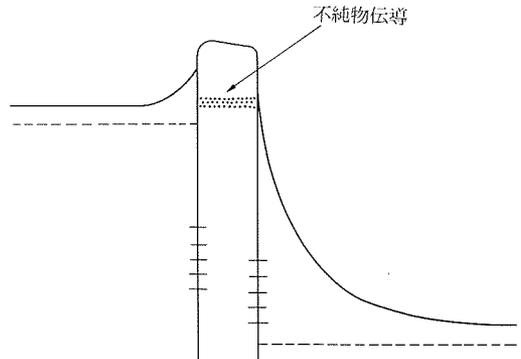


図6.26 不純物伝導があることを除いて図6.23に同じ

係数測定から求めたキャリア密度 $9.5 \times 10^{24}/\text{m}^3$ と非常に近い。また障壁の高さ $q\phi$ もICTSから評価した界面準位のエネルギー深さ 0.9eV と比較して妥当な値である。

このように粒界第2相に殆ど電圧がかからない後者のモデルがより妥当な結果を与える理由は次のように考えられる。すなわち粒界に存在する第2相は抵抗が高いと考えられるが、この粒界第2相に、なんらかの伝導パスが生じ、その伝導パスを通して電子が移動するために、粒界第2相の抵抗が空間電荷層の抵抗に比べて相対的に小さくなったと考えられる。SIMSの結果では、粒界には

Caなどの不純物イオンが観測されており、これらの不純物によって粒界第2相中に伝導パスが形成されている等の可能性が考えられる。

以上のように、SrTiO₃系セラミックスの粒界の電子伝導は、第2相でのPoole-Frenkel伝導とその周囲に形成されたショットキー型の二重障壁による伝導が組合わさった機構である可能性が大きいと推測される。Poole-Frenkel伝導では、不純物の効果が重要であるが、SIMSと μ AESの結果を考えると、そのような不純物として微量なCaとかSrイオンなどが考えられる。それらが、BiあるいはTiサイトを置換して、粒界第2相中にクーロンポテンシャル場を形成していると推定される。

【ま と め】

SrTiO₃系のコンデンサーやバリスター材料について粒界あるいは粒界領域の組成分布を透過型電子顕微鏡 (TEM)、2次イオン質量分析器 (SIMS)、および走査型オージェ電子分光分析装置 (μ AES) を用いて複合的に調べた。また、典型的なSrTiO₃系セラミックコンデンサについて、J-V特性、C-V特性、およびホール係数とICTSの測定を行い、粒界構造に関する知見とともに、粒界第2相の伝導特性について考察を行った。

TEMによれば粒界には第2相からなる領域 [III] とその周囲の領域 [II] の2つがあることがわかった。それぞれの厚さとして20nmが観測された。 μ AESによる粒界部の元素分析により、粒界の第2相 [III] の組成はおおよそBi:Ti:O = 2:2:7のモル比であり、それに微量のSrが加わった成分であると考えられた。また、粒界近傍の [II] の領域ではSrが減少していること、またBiとOは逆に増加していることが見いだされた。この [II] の領域は分析電子顕微鏡から示されたBiの拡散層に対応していると考えられた。

Biを添加した試料についてSIMSを用いて分析した。その結果は、Biが粒界にのみ存在していること、また、Mnは粒内に多く存在し粒界では減少していることを示していた。さらに不純物として検出された元素の中で、特にCaは常にBiと粒界で共存していること、NaとNbはほぼ均一に分布していることを見いだした。

さらに、容量の電圧依存性を半導体—絶縁体—半導体モデルによって解析し、ドナー密度 N_d 、界面準位密度 N_s 、障壁高さ $q\phi$ を求めた。その結

果、粒界第2相に電圧はかからないが粒界第2相からの容量の寄与はあるとするモデルを用いて計算した N_d と $q\phi$ の値が、ホール係数測定から求めた N_d ($=9.5 \times 10^{24}/\text{m}^3$) とICTSの測定から評価した $q\phi$ ($=0.9\text{eV}$) に近く、このモデルによりC-V特性を説明することができることを示した。

以上のような粒界の組成分布に関する知見をもとに、粒界の微細構造と電気伝導機構を結びつけて、粒界の伝導機構について推察した。今後、不純物を制御した試料を作製し、さらに電気伝導特性と添加物や不純物との関係を明らかにすることがSrTiO₃系の伝導機構を解明するのに必要と思われる。

6.3.2 複素インピーダンス

ここでは、SrTiO₃-Bi系材料の高温における電子物性の温度変化と複素インピーダンスの電圧依存性を測定し粒界電子構造について報告する。^{38,39)}

【実験】

試料は前述と同様な方法で処理して試料とした。電気特性の測定は、Impedance Analyzer (YHP, 4192A)、およびFrequency Response Analyzer (NF, 5050) を用いて行った。測定用電極としてAuをスパッタした。

【結果】

SrTiO₃-Bi系の電流電圧 (I-V) 特性は、 $T = 500^\circ\text{C}$ 以上でも非線形性を示した。図6.27にI-V特性のpre-breakdown領域の電流 ($V = 5\text{V}$ 印加時) のArrhenius Plotを示す。これから得られた活性化エネルギーは $\Delta E = 0.95\text{eV}$ であった。この値は他の方法 (ICTS, C-V特性) を用いて評価した障壁高さ $\phi = 0.8 \sim 1\text{eV}$ とほぼ一致している。

本系では電気容量、抵抗に周波数分散が観測される。 250°C 以上の温度で複素インピーダンスの測定をすると図6.28のように、中心が実数軸からずれた円弧が観測される。しかし、この円弧は歪んでおり複数の円弧からできていると考えられる。したがって、R-C等価回路を仮定し、 $Z^{-1} = \Sigma R^{-1} + (j\omega)^m C$ による最小2乗法を用いて円弧の分離をこころみた。図のように二個の円弧に分離できた。この二つの円弧はSrTiO₃-Bi系の粒界が多層構造とする前述の結果と一致している。さらにbias電圧を変えて測定すると、2つの円弧の電圧依存性に違いがみられる。図6.29~31に $T = 250^\circ\text{C}$ におけ

るbias電圧を変えた時の結果を示す。図から、高周波側の円弧はbias電圧によって抵抗があまり変化しないのに対し低周波側では大きく変化していることがわかる。抵抗変化の大きい円弧が粒界領域の電荷空乏層に、抵抗変化の小さい円弧が絶縁層ライクな層に対応していることが示唆される。

6.3.3 容量過渡分光

ICTS (等温過渡容量分光法) は α -SiやGaAsなどの半導体のトラップ準位を解明するのに有用であることが報告されている⁴⁰⁾。したがって、ICTSはセラミックスのエネルギー準位を知るために利用できると考えられる。しかし、現在までにZnO以外の材料についてICTSは応用されていない。そこで、SrTiO₃バリスターにICTSを適用することを試み、粒界準位に起因する信号を検出した。^{34,41)}

ここでは、SrTiO₃にBi(A)またはBiとNa(B)を添

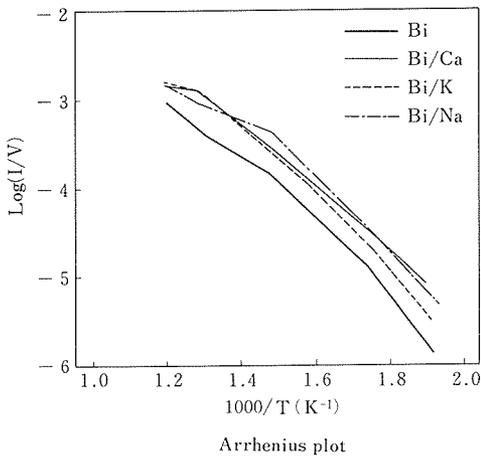


図6.27 高温伝導度のアーレニウスプロット

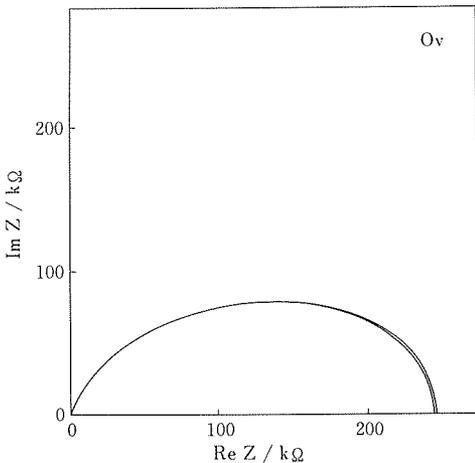


図6.28 複素インピーダンスプロット

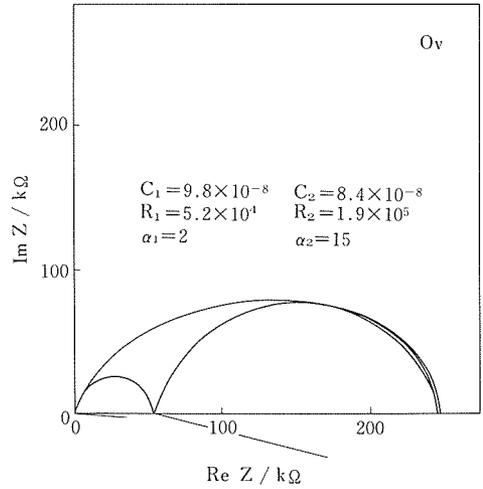


図6.29 複素インピーダンス (Z_1 - Z_1) の電圧依存性

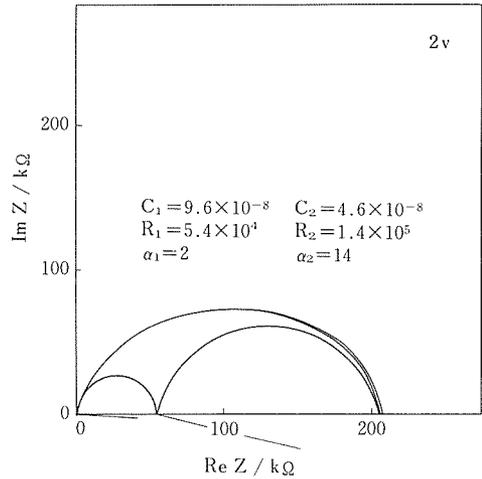


図6.30 Z_1 - Z_1 の電圧依存性

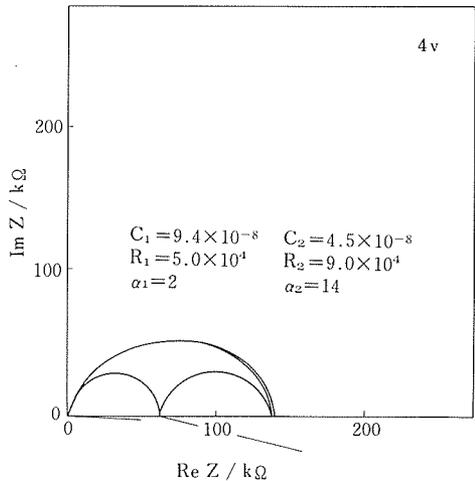


図6.31 Z_1 - Z_1 の電圧依存性

加した試料と無添加の試料(C)のICTSの結果について報告する。

【実験】

C-V, C-t特性の測定は三和無線製ICTSシステム (M-415 II) で行った。バイアス電圧 0~-10V, パルス電圧 0~10V, パルス幅 1 μ s~10s で, パルス電圧が 0 ボルトになった瞬間から 1 ms ~100sの間で対数時間的に測定を行った。測定温度領域は270~480Kであった。

【結果と考察】

図6.32に試料Aについて, バイアス 0 と-10V でパルス電圧を与えた後の容量の時間変化を測定した結果を示す。バイアスが-10Vの時には容量は減少し, 0Vの時には増加している。このことから, それぞれの容量変化は図6.33に示すように界面準位の電子捕獲, 放出に由来することがわかった。すなわち, 電子の捕獲によって電子空乏層が広がり, 容量は減少するし, 逆に, 電子が放出されると空乏層は狭くなり容量は増加すると考えら

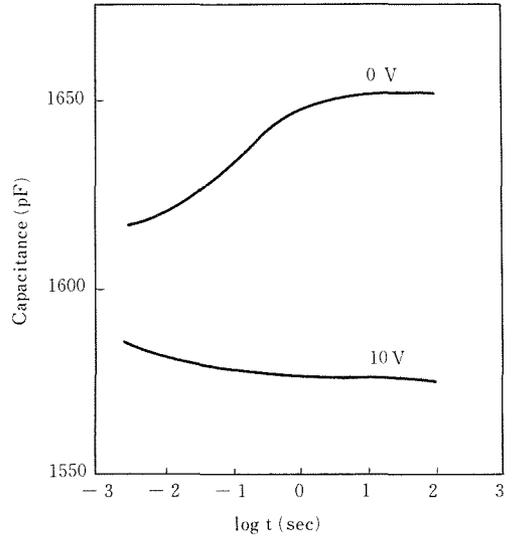


図6.32 バイアスON, OFFでのST:Biの容量の時間変化

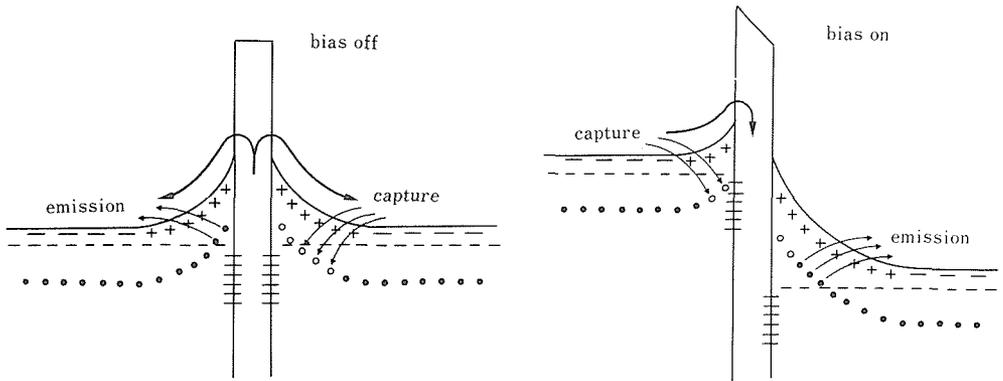


図6.33 電圧パルス除去後の電子の動き

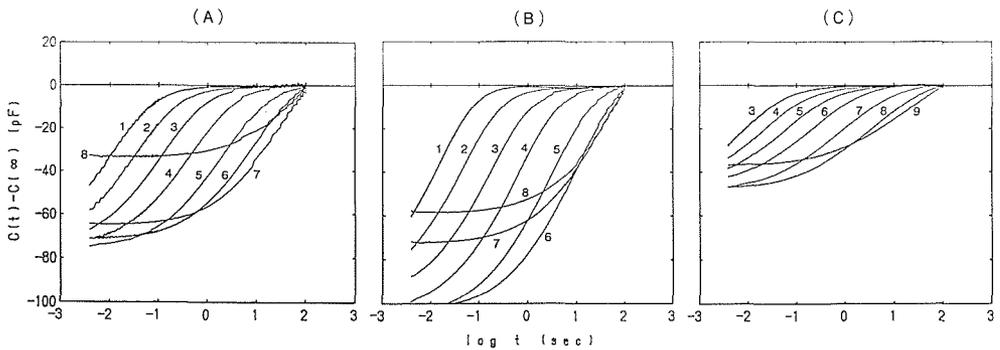


図6.34 温度によるC-tの変化

- 1) 437K, 2) 448K, 3) 423K, 4) 398K, 5) 373K,
- 6) 348K, 7) 323K, 8) 298K, 9) 273K

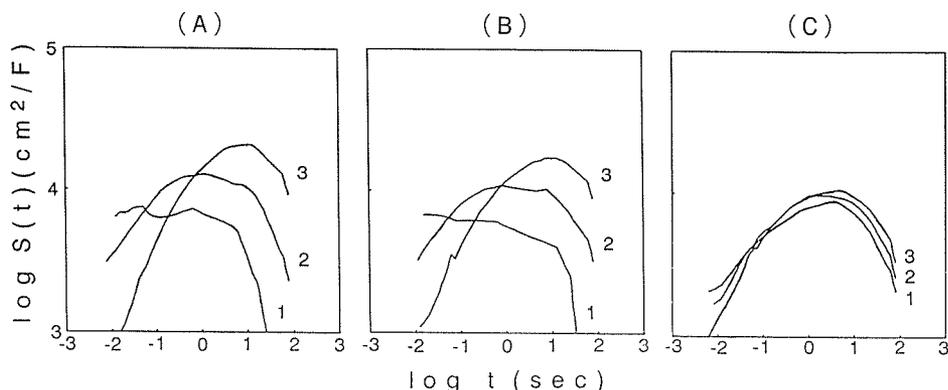


図6.35 パルス時間によるS(t)の変化
1) 1ms, 2) 100ms, 3) 10s

れる。図6.34に様々な温度における試料A, B, Cの容量の時間変化を示す。温度が高いほど容量の変化は速い時間で起きている。また、少なくとも300K以下ではパルス電圧印加の100秒後でさえ変化の途中であった。このことは、室温付近でのC-V測定は、履歴現象のため正しい結果を与えないことを示している。

これらの容量変化が界面準位に由来することから、 $S(t) = td(1/C(t) - 1/C(\infty))/dt$ として、試料A, B, Cについて、様々なパルス幅によるS(t)の変化を図6.35に示す。この時、S(t)が最大値を持つ時間 τ は界面準位からの電子放出の時定数を示し、 $S(\tau)$ は界面準位の密度に比例する。図から試料Aではパルス幅を短くするにつれて時定数が短くなり、シグナルがブロードになっている。試料Bでも同様の現象を示したが、試料Cのシグナルはパルス幅には依存しなかった。このような現象は温度が低いときにはっきりと現れる。高温側では各試料ともパルス幅によってシグナルの形状はほとんど変化しなかった。このことは、Biを添加した試料においては、低温ではより浅い準位への捕獲過程が関係していることを示唆している。Biを添加すると粒界領域に偏析することが知られているが、偏析したBiが浅い準位の形成に関係していると予想される。このように、温度によりシグナルの挙動が変化していることから、電子の捕獲過程は複雑であることがわかる。

一方、パルス時間が十分に長い時でもシグナルの幅は計算値よりも広がっていた。その幅は、ZnOで得られたICTSシグナルよりも広がっているこ

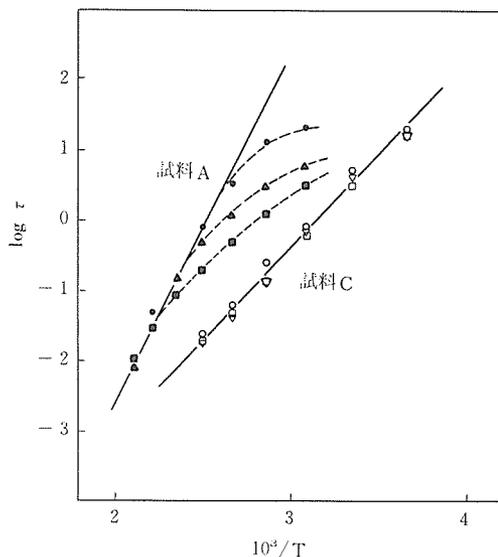


図6.36 S(τ)のArrheniusプロット
パルス幅：○10s △1s □100ms ▽1ms

とがわかった。STの粒界の構造がZnOよりも乱れていることから、粒界の乱れが界面準位の広がりに起因していると考えられる。

図6.36には $S(\tau)$ のアレニウスプロットを示す。図から、バリアの高度は、試料Aでは0.86eV、試料Bでは0.81eVと近い値を示したが、試料Cでは0.53eVと低い値を示した。したがって、Bi偏析層がバリアを高くしていると考えられる。このことはBiが界面準位の密度を増加することに関係していると思われる。

また、ICTSシグナルの高度、 $S(t)_{max}$ 、は $N_s/\epsilon N_D$ に比例する。粒界層の容量は $1/C = 1/C_{d1} + 1/C_i$ の関係から得られることにより、各試料におけ

るC-Vの差は、 N_s や N_D に関連している C_{d1} よりも、むしろ C_i の違いに起因していると考えられる。

6.3.4 トンネル分光

BinnigとRohrer⁴¹⁾によって原子像が観察されて以来、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の研究が広く世界で精力的になされている。現在、STMはさまざまなバリエーションを生みだし、トンネル電流の電圧依存性を測定するトンネル分光法⁴²⁾や原子による引力・反発力を測定する原子間力顕微鏡⁴³⁾などがすでに実用段階に入っている。

本論文では、トンネル分光法が電子セラミックスの研究に利用できることを確かめるため、半導体化した $SrTiO_3$ 焼結体についてトンネル分光、すなわちトンネル電流の電圧特性 (トンネルI-V特性) を測定した。トンネル分光の測定は空気中と真空中で行ったが、空気中の測定は再現性と安定性に劣っていた。その原因として、セラミックスがイオン結晶であり表面吸着が大きいことなどがあげられる。空気中で測定した結果と真空中で熱処理した後のトンネル分光の変化、および表面状態と吸着について報告する。^{44,45,46)}

【実験】

試料としては、表面を鏡面研磨し、2%弗酸水溶液で20秒間エッチング、さらに水とアセトンで洗浄、乾燥したものを用いた。試料表面の分析はマイクロオージェ電子分光法で行った。

トンネル分光は超高真空仕様の走査型トンネル顕微鏡 (ユニソク(株)USM301型) を用いて測定した。試料の粗動はX、Y軸方向についてはマニピュレータで、Z軸方向についてはステップモーターで行った。探針はピエゾ素子に固定されていて、アトミックオーダーでZ軸方向およびX、Y軸方向の微動をおこなった。探針では接触したときに曲がりにくいものとして機械研磨した高速鋼の針を用いた。測定は空気中と 10^{-7} Torrの真空中で、熱処理する前後について室温で測定した。電圧の掃引は -5 Vから $+5$ Vに $+5$ Vから -5 Vまでを1秒間で連続して行った。熱処理は試料ホルダーを外部から操作し、上部についているタングステンヒータによって行った。熱処理の条件は、真空度 10^{-7} Torr、温度 400°C で1分間行った。

【空気中のトンネル分光】

図6.37 a と b に熱処理をしていない試料について空気中で測定した分光特性を示す。電圧の符号は

試料側を基準にした符号である。

分光特性は非線形であり、ある電圧($-V_2$, V_1)でトンネル電流が急激に立ち上がる。 V_1 と V_2 は高電圧側から外挿して求めた。図6.37 a はマイナス側で電流が立ち上がる電圧 V_2 がプラス側で立ち上がる電圧 V_1 より大きい場合 ($V_2 > V_1$) の結果である。図6.37 b はそれとは逆で $V_1 > V_2$ の場合の結果を示している。図6.37 a と b は同じ試料の少し離れた場所 (数nm) の測定結果である。図bのような特性は図aほど多くはないがかなりの頻度で観測された。このようにトンネル分光の特性が場所によって変化する現象は熱処理しない試料の特徴であった。

表面層のオージェ電子分光の測定結果を図6.38に示す。Sr、TiおよびOの他に炭素が検出される。この炭素は洗浄液として使ったアセトンあるいは二酸化炭素のような化合物が表面に吸着した結果観測されると思われる。炭素および酸素の信

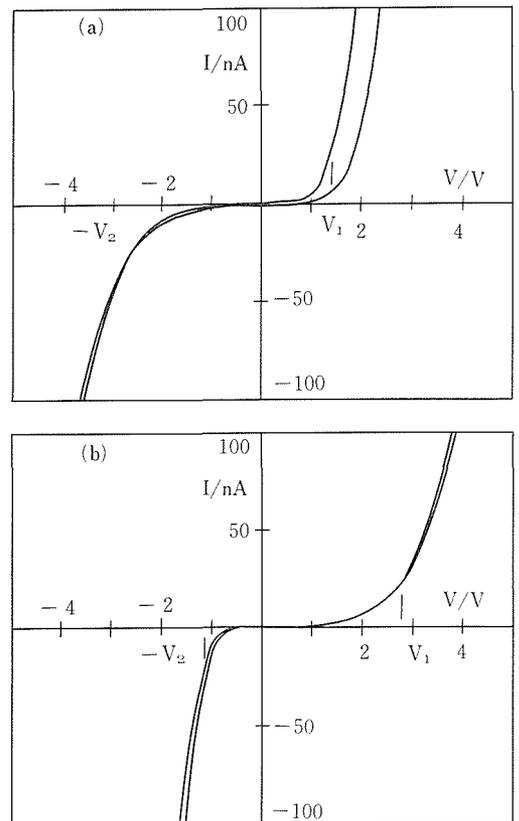


図6.37 Tunneling current-voltage characteristics of $SrTiO_3$ surface, measured in the air before thermal treatment.
(a) $V_1 < V_2$ and (b) $V_1 > V_2$

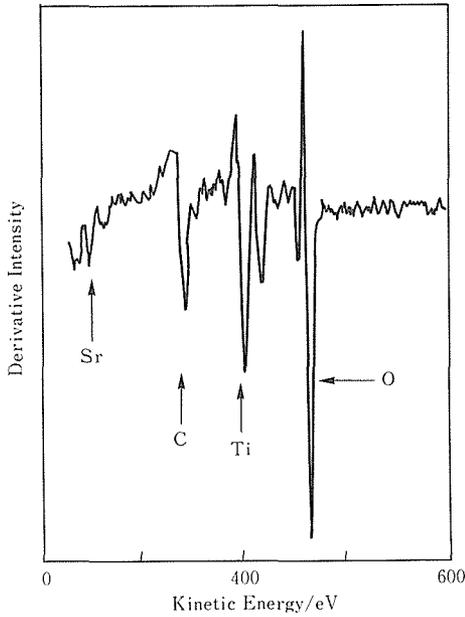


図6.38 Auger electron spectroscopy of SrTiO₃ surface.

号強度はTiあるいはSrの強度に対して場所によって変化する。このことは炭素化合物あるいは水といった吸着物の量が場所によって変化するを意味している。

【真空中のトンネル分光】

真空中で熱処理した試料のトンネル分光を、①探針を試料に押しつける前(トンネル状態)、②押し付けた時(接触状態)、③再び引き離れた後(トンネル状態)の3つの状態で測定した。

□探針を表面に押しつける前の特性

探針が試料に接触する直前の位置で測定した結果を図6.39に示す。真空熱処理した後の試料ではトンネル分光の特性は場所によってあまり変化しなくなり、マイナス側の立ち上がり電圧 V_2 がプラス側の立ち上がり電圧 V_1 より大きかった。図ではわずかにヒステリシスが観測されるが、立ち上がり電圧は $V_2 \sim 2.6V$ 、および $V_1 \sim 1.1V$ であった。

□探針を表面に押しつけた時の特性

探針を図6.39からさらに試料に近づけた時のI-V特性を図6.40に示す。探針は試料に接触している。0.5V以下の低電圧側ではI-V特性はオーミックであるが、電圧が高いところでは非線形になる。電流は同じ電圧でもトンネル電流に比べて大きくなっている。I-V特性が非線形になるのは電極や粒子の特性を反映していると思われる。

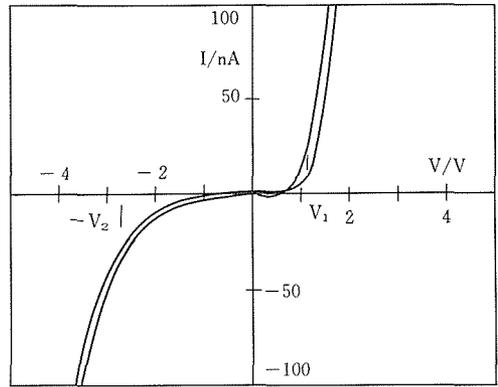


図6.39 Tunneling current-voltage characteristics of SrTiO₃ surface, measured in a vacuum after thermal treatment.

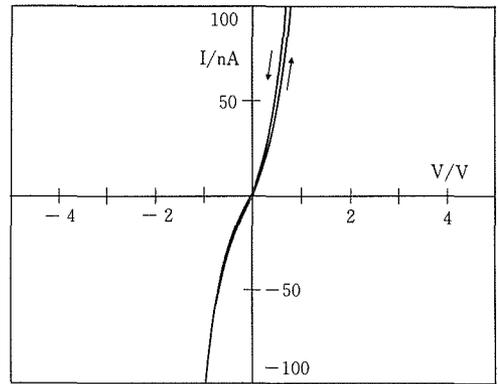


図6.40 Current-voltage characteristics of SrTiO₃ measured in a vacuum after thermal treatment. The tip is in contact with the surface.

□探針を離れた後の特性

図6.41 a と b は探針と試料を再び離して測定した結果である。図のように分光特性は大きなヒステリシスを示す。たとえば図6.41 a の場合、電流は点P1から出発して、マイナス電圧側では①に沿って変化するが、原点P2で②に移る。電圧を下げると電流はP3から③に沿って減少する。点P4で電流量は一旦減少するが、点P5から再び上昇し始め点P6に至る。再度電圧をかけていくと、電流は最初と同じ点P1から変化する。図 a の場合、点P4の電圧は測定を繰り返してもほとんど変化せず、値は $V \sim -0.5V$ であった。

ヒステリシスの様子は場所によって微妙に変化する。それをいくつかの測定点についてまとめた結果が図6.41 b である。いずれの結果も軌跡①と③は、探針を接触して測定した図6.40の結果と一

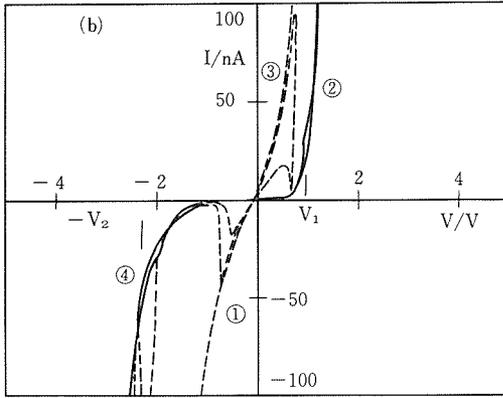
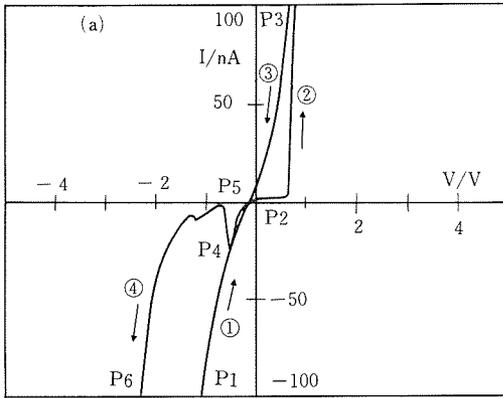


図6.41 Tunneling current-voltage characteristics of SrTiO₃ surface, measured in a vacuum after thermal treatment. Surface is pushed by the tip to eliminate surface secondary phase. (a) typical case. (b) superimposed current-voltage characteristics: solid lines show tunneling current and broken lines are supposed to show transient regions between tunneling and ohmic currents caused by movement of ion on the surface.

致している。

図6.41 b で跳びが起きる電圧は正負を問わず $V = \pm (0.5 \sim 0.9) V$ の間にありほぼ一定している。図から、図6.40に相当する部分と跳びの部分を除くと実線のようなになる。電流が立ち上がる電圧は一定していてプラス側で $V_1 \sim 1.0V$ 、マイナス側で $V_2 \sim 2.3V$ であった。

【考察】

以上のようなトンネル分光の結果をもとに SrTiO₃セラミックスの表面状態について考察する。

□熱処理しない時の表面電子状態

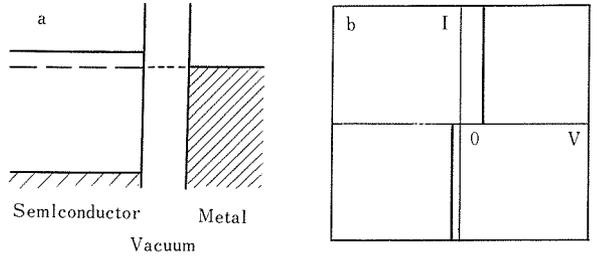


図6.42 Band structure and tunneling current-voltage characteristics, which suggests no acceptor level on the surface.

図6.37 a と b に見られるように未処理試料のトンネル分光は $V_2 > V_1$ である場合と、逆に $V_1 > V_2$ である場合が観測された。このことは図6.38の吸着している炭素あるいは酸素化合物の濃度が場所によって変化することに対応していると考えられる。

SrTiO₃は n 型の縮退半導体であるので、ドナー準位とフェルミ準位は kT のオーダー ($\Delta < \sim kT$) で伝導帯の底と一致している。したがって、表面にアクセプタ準位がない場合には、バンド構造は図6.42 a のようになっている。探針と試料の間に電圧がかかっていないときには、図のように試料のフェルミ準位は金属 (探針) のフェルミ準位と一致している。縮退半導体であるので試料の表面部分には伝導電子が存在しているものと推定される。

試料にプラスの電圧をかけた場合、トンネル電流は探針金属のフェルミ準位が試料の伝導帯より上にきた時に流れるから、電圧が $V = +\Delta (V)$ 以上になるとトンネル電流が流れるようになる。逆に試料にマイナスの電圧をかけた場合、試料の伝導帯は探針のフェルミ準位より常に上にあるからほとんど $V = 0 (V)$ の電圧でトンネル電流は流れ始める。したがって、図6.42 b のような I-V 特性が予想される。この特性は図6.37 a および b の結果とは一致していない。

次に、表面にアクセプタ準位 (表面準位) が存在する場合を考える。図6.43 a にバンド構造を示す。表面準位の密度を N_s/cm^2 、ドナー濃度を N_d/cm^3 とおくと、表面から $d = N_s/N_d (cm)$ の厚さに空間電荷層が形成される。その時のポテンシャルバリアの高さを $\phi = eV_1$ とおく。ショットキーモデルを仮定するとバリアの高さは $\phi \sim N_s^2/N_d$ に比例する。一般に $\phi \gg kT$ であるから、伝導電子は試

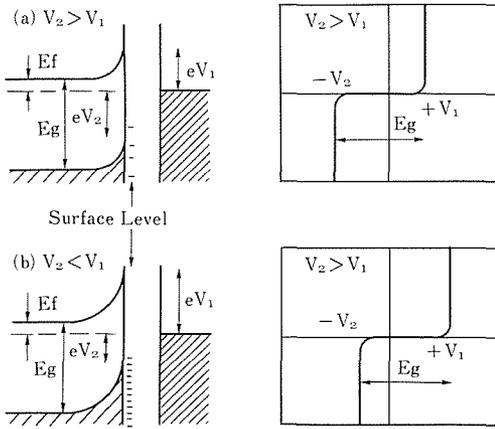


図6.43 Band structure and tunneling current-voltage characteristics, suggesting existence of acceptor levels on the surface. (a) density of the acceptor levels is small ($V_1 < V_2$) and (b) it is increased ($V_1 > V_2$)

料の表面に存在しない。

このように表面準位が存在する場合には分光特性は図6.43 aの右図のようになるはずである。最初に、試料にプラスの電圧をかけた場合を考えると、印加した電圧が小さい場合には、探針のフェルミ準位の位置は試料の禁制帯の中にあるためトンネル電流は流れない。試料表面の伝導帯はフェルミ準位より eV_1 だけ上にあるから、トンネル電流は V_1 ボルトの電圧を印加して始めて流れるようになる。次に、マイナスの電圧をかけた場合を考えると、表面に伝導電子が存在していないため、 $V = -(E_g - V_1)$ ボルトの電圧をかけ、充满帯のトップと探針のフェルミ準位が一致して始めてトンネル電流が流れるようになる。 E_g はバンドギャップである。したがって、マイナス側の立ち上がり電圧は $V_2 = E_g - V_1$ となる。電子のフェルミディラック分布が影響する温度域とか、バンド構造にテールがあるような場合にはI-V特性は図6.43 aの右図のように低電圧側で尾を引くはずである。

表面準位の密度が図6.43 aよりさらに大きくなると、 V_1 はさらに大きくなり、バリアの高さが $\phi = eV_1 > E_g/2$ になった時 V_1 と V_2 は逆転し図6.43 bのように $V_1 > V_2$ となる。このような時には図6.43 bの右図のように電流電圧特性は見かけ上P型半導体のように振舞う。

以上のように表面にアクセプタ準位を仮定する

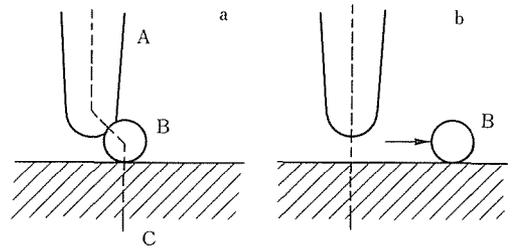


図6.44 A model of movement of an ion on sample surface.

- (a) ohmic current flows via an ion between a tip and surface.
- (b) tunneling current flows since the ion is away from the tip.

と、図6.37 aのようにn型半導体の振舞い ($V_2 > V_1$) をする表面と図6.37 bのようにP型半導体の振舞い ($V_1 > V_2$) をする表面が同一試料で観測されることを説明できる。すなわち、熱処理しない試料の表面にはアクセプタ準位が存在し、しかもその密度が場所によって変化していると考えられる。ショットキーモデルでは表面のポテンシャルバリアの高さは $\phi \sim N_s^2$ に比例するから、アクセプタ準位の密度が少し変化してもバリアの高さは大きく変化する。例えば N_s が $\sqrt{2}$ 倍変化すると ϕ (したがって V_1) は2倍になるというように変化する。

次節で示すように、真空中で熱処理すると場所によるトンネル分光の変化は著しく小さくなる。このことと図6.38のオージェ電子分光の結果を合わせて考えると、未処理試料の表面には吸着が起きていてアクセプタ準位の密度が吸着の大小によって変化すると結論される。SrTiO₃の場合、熱処理前にはアクセプタ密度の大きいP型的な振舞いをする表面が観測されることからアクセプタ密度は吸着とともに大きくなると考えられる。

セラミックスを用いたガスセンサーが表面吸着を利用していることを考えると、以上の結果はトンネル分光法が吸着とセンサー特性の関係を評価する有効な手段になりうることを示している。

□真空熱処理後の表面電子状態

真空中で熱処理した試料では熱処理をしていない試料と違って、 V_1 と V_2 は場所によらずほぼ $V_1 < V_2$ であった。このことから、熱処理によって表面に吸着していた分子が脱離したか、あるいは吸着状態が均一になったと考えられる。

図6.39のトンネル分光から熱処理後の表面のバンド構造が推定される。電流がプラス側で立ち上がる電圧 ($V_1 \sim 1.1\text{V}$) がフェルミ準位と伝導帯の底とのエネルギー差に対応し、マイナス側で立ち上がる電圧 ($V_2 \sim 2.6\text{V}$) がフェルミ準位と充満帯とのエネルギー差に対応している。したがって、熱処理後の表面のバンドギャップは $E_g \sim 3.7\text{eV}$ 程度であると推定される。このバンドギャップは SrTiO_3 に期待される値 ($E_g \sim 3.4\text{eV}^{(7)}$) より少し大きく、表面に別の相が存在する可能性を示唆している。

□表面より深い層の電子状態

探針で試料を突いた後の表面では図6.41 a のようなトンネル分光のヒステリシスが観測される。このヒステリシスは電圧をかけた時、イオンあるいは電荷を持った原子集団が表面上を動くことに関係しているものと推定される。たとえば図 a の場合、電圧をかけると点P3と点P6ではイオンが探針と試料の間に引き寄せられ、図6.44 a のようになると予想される。このような時には、電流はイオンを通して流れるためトンネル電流ではなくオーミック電流となる。これが図6.41 a の①と③が図6.40の特性と一致している理由であると考えられる。しかし、電圧が変化して点P2と点P4にきた時にはイオンは電場によって反発され探針の近くから離れる。そのため図6.44 b のような状態になる。この状態では、試料と探針の間に間隙ができ電流はトンネル効果によって流れるようになる。したがって、図6.41 a の②と④がトンネル特性に対応していると考えられる。

ヒステリシスは場所によらずほとんどどこでも観測される。ヒステリシスの様子は場所によって少しづつ異なっているが、イオンの移動が起きると思われる電圧 (図6.41 b の点線の跳びに相当する電圧) は正負を問わず $V = \pm (0.5 \sim 0.9)\text{V}$ の間にありほぼ一定している。このことから、移動するイオン (あるいは電荷を持った原子集団) は試料表面に固有な成分であると思われる。図6.41 のようなヒステリシスが探針を押しつけた後で観測されることから、探針を押しつけることによって表面層のイオンが探針・試料間から除かれ、部分的に取り残されたイオンが動くと考えられる。

以上の考察から、図6.41 b の実線はイオンが接近したときと接近しつつあるときの特性を除いた

最表面層より少し内部のトンネル分光特性であると考えられる。図6.41 b から新たに表れた表面のバンドギャップが推定される。伝導帯はフェルミ準位の上 $eV_1 \sim 1.0\text{eV}$ にあり、充満帯はフェルミ準位の下 $eV_2 \sim 2.3\text{eV}$ にある。したがって、バンドギャップは $E_g \sim 3.3\text{eV}$ と評価される。この値は SrTiO_3 のバンドギャップ ($E_g = 3.4\text{eV}$) とほぼ一致しており、図6.42 b の実線が SrTiO_3 に固有なトンネル分光特性であることを示唆している。この場合にも SrTiO_3 が n 型の縮退半導体であることを考慮すると、探針で押しつけた後の表面にも空間電荷層が形成されていると考えられる。その高さは $\phi \sim eV_1 \sim 1.0\text{eV}$ である。このように表面にポテンシャルバリアが形成されやすい特徴は、表面と粒界という違いはあるものの、 SrTiO_3 セラミックスの粒界でバリスタ特性が起きやすいという事実と無関係ではないように思われる。

また、探針で表面を押すとそこに SrTiO_3 に固有な性質が表れる現象は、前節で述べた最表面に別の相が存在する可能性を支持している。探針を約 2nm おしつけると固有な面が表れることから、最表面層の厚さは 2nm 以下であると推定される。このように第2相が表面に存在することは添加物が表面に偏析していることに関係していると考えられる。

【ま と め】

SrTiO_3 セラミックスの表面状態をオージェ電子分光法とトンネル分光法によって調べた。オージェ電子分光から表面には炭素あるいは酸素の化合物が不均一に吸着していることを、また、トンネル分光から特性が真空中で熱処理する前と後で大きく変化することを示した。熱処理前はトンネル電流の流れ始める電圧が場所によって変化し、トンネル電流が吸着に影響されていることを示した。しかし、真空熱処理した試料では場所によって分光特性はほとんど変化せず吸着による空間的な変動が小さくなったと考えられた。

以上の結果を、表面アクセプタ準位に起因した空間電荷層を仮定して説明した。また、表面には 2nm 以下の第2相が形成されている可能性を示した。

以上のようにトンネル分光法では電流電圧特性の変化から表面の電子状態を知ることができる。そのため、トンネル分光法は物理吸着や化学吸着

の状態の評価, ガスセンサーの評価, あるいは添加物の表面析出過程の評価法として有効である。今後はさらに探針先端や試料の表面状態などについての実験的な究明やトンネル電流の理論的な解釈についての検討を進めて, セラミックス研究への利用法を確立していく必要があると考えられる。

6.4 セラミックス粒界のまとめ

セラミックスの粒界の組成分布と特性について評価した。評価の方法としては, 顕微鏡的手法, 分光学的手法, さらには電気的評価手法を中心に行った。

材料科学の中で材料設計・シミュレーションの果たす役割は大きく, 例えば新しいLSIを開発する場合, シミュレーションを行うことによって開発に要する時間は3分の1程度になっている。したがって, セラミックスの粒界の構造・組成と機能性の関係, さらにはプロセス制御と構造・組成の関係をマイクロ領域から解明し, 部分的にでもシミュレーションを可能にすることの意義は大きいといえる。

粒界は表面と違って, 試料内部に存在するため評価方法がかなり限定される。したがって, より有効に粒界評価に利用する手法の開拓, あるいは複合評価装置の開発などが今後必要とされよう。複合評価法としては, ①顕微鏡的手法と分光学的手法との複合一例えば, 新しいものとしてはトンネル分光法, 従来のものとしてはオージェ電子分光法, 2次イオン質量分光法など, ②顕微鏡的手法と電気的評価法の複合一例えば電子線誘起電流法, 電子線誘起過渡容量法など, ③分光学的手法と電気的評価法の複合一例えば容量過渡分光法などといった手法をさらに積極的に粒界の評価に適用することが必要とされよう。

参考文献

- 1) M. Kumagai and M. Nagano, "New Development of Multi Component Substrate", Proceedings of The Fifth International Microelectronics Conference, p22 (1988)
- 2) H. Yamamoto, T. Ogasawara, T. Nakamura, Y. Watanabe and S. Fujiwara, *Seramikkusu-Ronbunshi*, **97** (7), 7069 (1989)
- 3) S. Waku and A. Yamaji, *Electrical Communications Laboratories Technical Journal*, **18**, 277-95

- (1969)
- 4) P.E.C. Franken, M.P.A. Vieggers and A.P. Gehring, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 687-90 (1981)
- 5) M. Fujimoto and W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (4), 169-73 (1981)
- 6) H.D. Park and D.A. Payne, *Advances in Ceramics*, **7**, 242, The American Ceramic Soc. (1981)
- 7) 柴垣茂樹, 田中順三, 他, 日本セラミックス協会1990年会 (神戸)
- 8) K. Ito, S. Shibagaki, J. Tanaka, H. Haneda, S. Hishita, M. Yokoyama, Y. Bando and S. Shirasaki, *セラミックス論文誌*, **98** (8), 831-35 (1990)
伊藤憲治, 田中順三, 他, 日本セラミックス協会1990年会 (神戸)
伊藤憲治, 田中順三, 他, 日本セラミックス協会1990年秋のシンポ (金沢)
伊藤憲治, 田中順三, 他, 第6回分析電顕討論会 (1990年9月, 東京)
伊藤憲治, 田中順三, 他, 第29回セラミックス基礎科学討論会 (1991年1月, 長岡)
- 9) C. Akita, M. Fujimoto, K. Ito, S. Shibagaki, H. Okushi H. Haneda and J. Tanaka (to be published)
秋田千芳, 田中順三, 他, 第10回電子材料研究討論会 (1990年10月, 東京)
秋田千芳, 田中順三, 他, 第29回セラミックス基礎科学討論会 (1991年1月, 長岡)
- 10) W.D. Kingery, T. Mitamura and J.B. Van der Sande: *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 1766.
- 11) S. Horiuchi and M. Mitomo: *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 2543.
- 12) P.E.C. Franken and W.T. Stacy: *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 315.
- 13) F.J.A. den Broeder and P.E.C. Franken: *Advances in Ceramics*, ed. L.M. Levinson (American Ceramic Society, Ohio, 1891) Vol. 1, p. 494.
- 14) 守吉佑介, 松井良夫, 関川喜三: *セラミックス16* (1981) 432.
- 15) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics* (John Wiley and Sons, New York, 1976) 2nd ed., p. 188, 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑之, 北沢宏一, 植松敬三 (共訳): *セラミックス材料科学入門* (内田老鶴圃新社, 1980) p. 181.
- 16) H. Gleiter and B. Chalmers: *High-Angle Grain Boundaries* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- 17) *Grain Boundaries and Interface*, ed. P. Chaudhari and J.W. Matthews (North-Holland, Amsterdam, 1972)
- 18) *The Nature and Behavior of Grain Boundaries*, ed. H. Hu (Plenum Press, New York, 1972).
- 19) *Grain Boundary Structure and Properties*, ed. G.A. Chadwick and D.A. Smith (Academic Press, New

- York, 1976).
- 20) W.D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 1.
 - 21) W.B. Bollmann: Crystal Defects and Crystalline Interfaces (Springer-Verlag, New York, 1970).
 - 22) D.M. Duffy and P.W. Tasker: Philos. Mag. **A50** (1984) 143.
 - 23) 物質・材料の極微小領域における素機能の計測・評価・制御技術に関する調査：昭和63年度科学技術庁委託調査研究報告 (1989).
 - 24) 田中順三他, 分析電子顕微鏡討論会資料 (1988) p. 20.
 - 25) 田中順三, Proc. Internat. Conf. **IIB. Mater.**, (1989, Peris)
 - 26) 田中順三他, Col. Phys., **51**, C1 (1990) 1055.
 - 27) G. Blatter and F. Greuter, Phys. Rev., **33** (1986) 3952.
 - 28) 佐藤恵二, 田中順三, 他, 第29回セラミックス基礎科学討論会 (1991年1月, 長岡)
 - 29) E.C. Subbaro, J. Chem. Phys., **34** (1961) 695.
 - 30) Fujimoto, Private Communication
 - 31) L.G. Van Uitert and L. Egerton, J. Appl. Phys., **32** (1961) 959.
 - 32) J.L. Barton, J. Noncryst. Solids, **4** (1970) 220.
 - 33) 柴垣茂樹, 田中順三, 他, 日本セラミックス協会1990年会 (神戸)
 - 34) 秋田千芳, 田中順三, 他, 第10回電子材料研究討論会 (1990年10月, 東京)
 - 35) S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons (1981), pp. 245-254
 - 36) Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda and Ikuo Nagasawa, Japan. J. appl. phys. **16**, 1361-1368 (1977)
 - 37) Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda and Ikuo Nagasawa, J. Appl. Phys. **50**, 4475-4476 (1976)
 - 38) 伊藤憲治, 田中順三, 他, 第6回分析電顕討論会 (1990年9月, 東京)
 - 39) 伊藤憲治, 田中順三, 他, 第29回セラミックス基礎科学討論会 (1991年1月, 長岡)
 - 40) 大串秀世, 電子技術総合研究所報告書第867号 (昭和61年)
 - 41) 秋田千芳, 田中順三, 他, 第29回セラミックス基礎科学討論会 (1991年1月, 長岡)
 - 42) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett., **30** (1983) 120
 - 43) Ph. Avouris and R. Wolkow, Phys. Rev. **39B** (1989) 5091-5100.
S. Gould, Pittsburg Conference Final Program, (1989 Atlanta).
 - 44) T. Oshio, J. Tanaka, et al., Internat. Conf. STM (1989年8月, 大洗)
 - 45) 田中順三, 日本セラミックス協会誌, **97** (1989) 1164.
 - 46) T. Oshio, J. Tanaka, et al., J. Vac. Sci. Tech. A, **8** (1990) 455.
 - 47) W.S. Baer, J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967) 677.

7. チョクラルスキー法による各種酸化物単結晶の育成

7.1 チョクラルスキー法による $Gd_3Lu_2Ga_3O_{12}$ 単結晶の育成

7.1.1 はじめに

最近の高度情報化社会においては、情報の処理、貯蔵、伝達の高性能化、高信頼化のため光通信技術の重要性が増大してきている。この光通信システムを支えるものは、半導体レーザー、光ファイバー、光検出器および信号増幅器等無数にある。それらのなかには磁気光学効果を利用した光アイソレーター等の磁気光学素子や光熱磁気記録の媒体に用いられるもの等がある¹⁾。磁気光学素子においては、高性能化とともに、光集積回路に組み込むための集積化技術に重要な役割を果たす薄膜化が今後の技術の主流になって発展していくであろう。

現在実用化されている磁気光学素子材料としては、ほとんど希土類鉄ガーネット ($R_3Fe_5O_{12}$, R は希土類金属元素およびイットリウムを表す) 系だけである。素子の高性能化のためより大きな磁気光学効果を示す物質の探索研究が進められてきた結果として、 $R_3Fe_5O_{12}$ の R をビスマス (Bi) で置換することにより、代表的な磁気光学効果であるファラデー回転 (θ_F , 単位は deg/cm) が著しく増加することが見出されており、その増加率は、化学式当たり 1 原子の Bi 置換により、 -2.1×10^4 deg/cm にも達し、いかに Bi を多量に置換するかに努力が払われてきた。しかしながら、大きなイオン半径を持つ Bi で置換すると格子定数が急激に大きくなるため、化学式当たり 2 原子以上の Bi で置換した物質はガーネット構造で無くなるという問題が発生する。この Bi 置換量の限界をこえる試みとして、工業技術院電子技術総合研究所の奥田主任研究官等は、非熱平衡的合成方法の反応性イオンビームスパッタ堆積 (Reactive Ion Beam Sputter-deposition) 法を応用した²⁾。この方法により、 $R_3Fe_5O_{12}$ への従来の熱平衡的合成法の限界をこえた Bi 多量置換が可能となり、R を完全に置換した $Bi_3Fe_5O_{12}$ (ビスマス鉄ガーネット, BIG)

の合成を可能にした³⁾。BIG は、室温で波長 633nm において、 θ_F が -6.4×10^4 deg/cm という巨大なファラデー回転を示すことが認められている。

薄膜形成法で、良質な単結晶膜を合成するには、その基板単結晶の存在が重要になってくる。BIG は、もともと熱平衡状態で存在しない物質なので、バルクの結晶を基板として使う、ホモエピタキシャル法は、不可能である。同じ物質が基板として使用できない場合に、代替の基板に要求される条件は以下のようなものである。

- (1) 成長させる薄膜単結晶と結晶構造が全く同じか、少なくとも極めて近似している。
- (2) 格子定数が等しいか、極めて近いこと。
- (3) 熱膨張係数が等しいか、極めて近いこと。
- (4) 基板と膜とがなじみやすいこと。

以上のような条件を全て満足するような基板が入手できる場合は極めて希であるので、なるべく近いものを探すことになる。BIG を RIBS 法で育成する際に、我々は GSGG⁴⁾⁵⁾ ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$) の研究中であったので、電総研から基板を求められ、GSGG の基板を提供したが格子定数が 1.256nm で、BIG の格子定数 1.262nm とはかなり異なり、理想的なものではなかった。そこで、なるべく理想的な基板結晶の育成を目的に本研究をはじめた。

7.1.2 GLGG 単結晶の育成⁶⁾

ガーネット構造で格子定数が 1.262nm 近傍の既存の物質を探索しても見付けることができず、最も近いもので、GSGG の 1.256nm があり、BIG よりも格子定数の大きいものでは、LLGG ($La_3Lu_2Ga_3O_{12}$) の約 1.299nm が存在する。従って、この間の適当な格子定数のガーネットを得るには、適当な原子を置換するか、4 成分系にするかしかない。4 成分系では、パラメータが多すぎて、最適組成を決めるのが難しいので、3 成分系を試みることにした。先ず、GSGG と LLGG の中間の格子定数のものという制約から、GLGG ($Gd_3Lu_2Ga_3O_{12}$) を考え試みた。この 3 成分系において、ガーネット相が存在するかどうか調べたところ、単一相のガーネットとして存在することが、集光式 FZ 法に

より溶融固化した結果確かめられた。そこでこのFZ法で、種々の組成でGLGG単結晶の育成を試みた結果、かなり広い組成範囲でガーネット単相の結晶が得られた。格子定数は1.26nm近傍で目的とするものに極めて近かった。しかしながら、得られた結晶は、クラックが混入したり、無数の大小の気泡が入ったりで満足すべきものではなかった。得られた結晶のトップとテール部を化学分析したが、仕込み組成と大きな隔たり（トップとテールの間でも）があり、コングルエント溶融組成とはかけ離れていた。FZ法で組成を変化させて結晶を育成して、最も良い結晶の育成のできる条件を探索する実験を繰り返した。いずれの条件でも、融液と結晶の組成はかなり異なり、コングルエント溶融組成を見出すことはできなかった。また、気泡やクラックのない結晶を得ることもできなかった。FZ法により得られた結晶において、比較的気泡の少ない結晶が得られた組成は、 $Gd_{3.0}Lu_{1.6}Ga_{3.4}O_{12}$ であった。

チョクラルスキー (Cz) 法により、FZ法により得られた比較的良好な結晶の組成で単結晶の引き上げを試みた。るつぼとしては、イリジウム製の物を用い、サイズとしては、酸化ルテチウム (Lu_2O_3) が非常に高価であることより、 $40\phi \times 40h \times 1.5tmm^3$ とした。引き上げられた結晶は、ガーネット相の無色透明であったが、結晶中には、無数の気泡が残存していた。結晶の格子定数は、1.26nmであった。また、融点は、約2000Kであった。さらに、仕込み組成および育成条件を変えて育成を行なったが、気泡やクラックを取り除くことはできなかった。

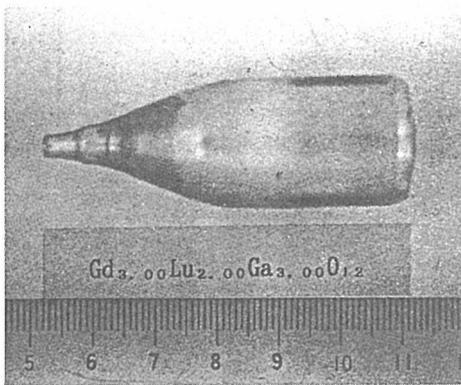


図7.1.1 $Gd_{3.0}Lu_{2.0}Ga_{3.0}O_{12}$ から引き上げたGLGG単結晶

最終的に出発点に戻り、育成条件の検討を行なった。先ず組成は、ストイキオメトリ ($Gd_{3.0}Lu_{2.0}Ga_{3.0}O_{12}$)とした。引き上げ速度は、セル成長が極めて起こりやすいことより、0.5mm/hrと低目に設定した。結晶回転数は40rpm、るつぼサイズは $50\phi \times 50h \times 1.5tmm^3$ とした。また、結晶が非常に割れやすいことより、温度勾配を小さくする為に、イリジウム製のアフターヒーターをるつぼの上に置いた。上記の育成条件で高周波加熱（周波数100kHz）で溶融して、引き上げ方位〈111〉で、約60mm結晶を引き上げた。図7.1.1に引き上げられた結晶の写真を示す。得られた結晶は無色透明でクラックも気泡の発生も認められなかった。

7.1.3 BIG薄膜用基板としての評価⁹⁾

得られた結晶を引き上げ軸に垂直な面 (111) で、厚み1mm以下に切断研磨し、BIG薄膜用基板を

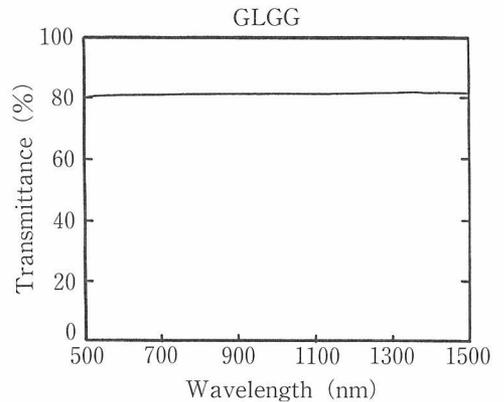


図7.1.2 GLGG単結晶の光透過特性

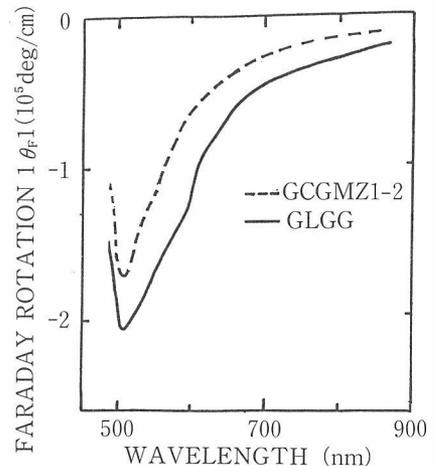


図7.1.3 BIG薄膜のファラデー回転スペクトル
実線：GLGG基板；破線：GCGMZ基板

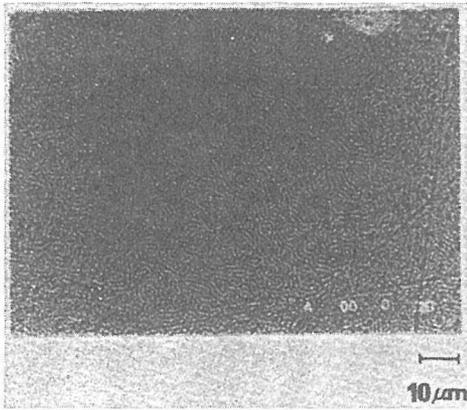


図7.1.4 BIG薄膜の磁気パターン

作製した。この基板をクロスニコルス法で観察したところ、消光が極めて不完全で、セル成長も観察された。この結果は、BIG薄膜の光アイソレータ用基板としては不完全であることを示唆している。図7.1.2に基板の光透過特性を測定した結果を示す。波長500～1500nm範囲において、完全に吸収のないことが認められた。この結果は、近赤外から可視領域での光通信に使用できる可能性を示している。X線回析の結果、ガーネット単一相で格子定数は、1.26～1.27nmであった。基板に、RIBS法によりBIG膜を成長させて、ファラデー回転と波長の関係を測定した結果を図7.1.3に示す。比較の為に、現在用いられているGCGMZ1-2基板を用いた結果を破線で示す。明らかに、全ての波長範囲でGLGGのファラデー回転能がかなり上回っていることが認められる。図7.1.4にGLGG基板上に成長したBIG膜の磁気パターンを示す。また、基板と膜の密着性に関しては、GLGG、GSGGおよびGCGMZと比較すると、GLGGが最も良く、簡単に剥がれないことおよび育成薄膜にクラックを生じさせないことが認められている。これらの結果は、高品質のGLGG基板が得られれば、BIGの特性が向上することおよびBIG薄膜の実用化を示唆している。

7.1.4 まとめ

以上の結果より、GLGG単結晶はBIG薄膜用基板として有望であることが認められる。しかし、まだ結晶の歪みが大きく実用にならない。GLGGは育成が極めて困難な結晶であるので、結晶品質を向上させるには、かなりの困難が予想される。

参考文献

- 1) 坪井泰住, 日比谷猛俊: 磁気光学の最前線 (講談社, 東京, 1989)
- 2) T. Okuda et al. J. Mag. Soc. 11, suppl. No. S1 (1987) 179.
- 3) T. Okuda et al. Extended Abstract of ICCG-9, Sendai, August, 1989.
- 4) 宮沢靖人, No417応用電子物性分科会・第88回結晶工学分科会研究報告 (1987) 73.
- 5) V.J. Fratello et al: J. Crystal Growth. 80 (1987) 26.
- 6) Y. Miyazawa et al. Extended Abstract of ICCG-9, Sendai, August, 1989.
- 7) 高橋 勉他: 第13回日本応用磁気学会講演概要集, 22PG-7 (1989).

7.2 チョクラルスキー法による Al_2O_3 単結晶の育成

7.2.1 はじめに

固体レーザーを始めとする光学用途に用いられる酸化物単結晶の多くは、Cz法により育成されている。その理由は、育成される結晶の品質、結晶径およびコスト等を総合的に判断すると、Cz法が他の手法に比べて優れているためであると考えられる。

ところで、酸化物単結晶を育成するにあたっては、光散乱の原因となる欠陥の発生を抑制する必要がある。このような欠陥のうち、Cz法における気泡は、引上げ速度あるいは結晶回転数が大きすぎるとき、融液の流れが不安定なとき、固体界面の形状が急に変化したときなどに発生しやすいことが経験的に知られているが、その発生機構に不明な点が多く、したがって、根本的な対策が確立されていない状況にある。そこで本研究では、高融点酸化物の1つである Al_2O_3 について、気泡発生に及ぼす育成雰囲気および添加物の影響を中心に検討を加えたので報告する。

7.2.2 単結晶育成装置

Al_2O_3 単結晶の育成は、全て高周波誘導加熱によるCz法により行った。発熱体を兼ねたるつぼには、主にイリジウムつぼ ($50\phi \times 50h \times 1.5t\text{mm}^3$) を用いた。また、モリブデンつぼの可能性についても検討した。高周波発振機の出力は40kW、発振周波数は100kHzである。また、胴部の結晶径は、重量法による自動制御法により制御した。図7.2.1に、本研究で使用した耐火物の構成を示す。

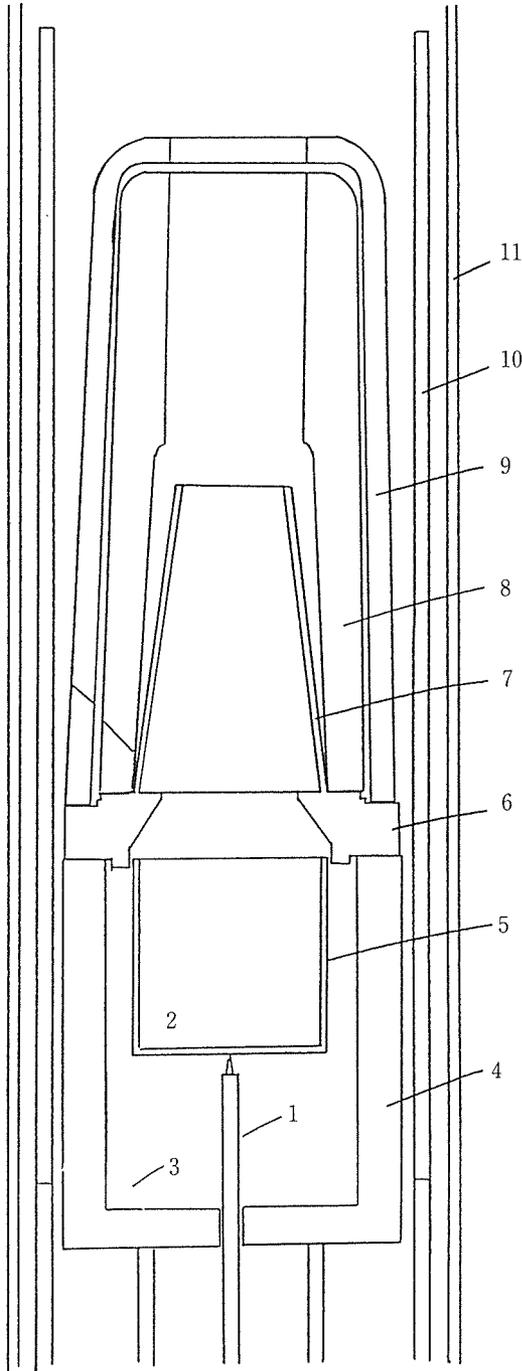


図7.2.1 耐火物の構成

- | | |
|-------------------------|-------------|
| 1. 熱電対 | 7. アフターヒーター |
| 2. 原料 | 8. 内部保温筒 |
| 3. ZrO ₂ パブル | 9. 外部保温筒 |
| 4. 耐火るつぼ | 10. KM管 |
| 5. Irるつぼ | 11. 石英管 |
| 6. アッパーシールド | |

7.2.3 単結晶の育成

1) 純粋なAl₂O₃

原料には純度5NのAl₂O₃ (住友化学製) を用い、4 ton/cm²の圧力で成型した後、イリジウムるつぼに充填した。充填量は、熔融した時の液面の高さがイリジウムるつぼの上端から3~4mmになる量を目安とした。融液の温度は、るつぼ底に設置したIr-40%Rh/Ir熱電対により測定した温度をモニターとして制御した。熔融後、6~12hrソーキングした後、種結晶を挿入した。種結晶には、FZ法により育成したAl₂O₃単結晶(4φ×60mmℓ)を用いた。種結晶は、イリジウム製のシードホルダーにピン止めし、アルミナ管を介してシードチャックに保持した。種結晶は、所定速度で回転させながら約30minそのまま保持し、融液と十分なじませた後、引上げを開始した。6~8hrかけて首部(ネッキングダウン)および肩部(ショルダー)を形成した後、重量法による自動制御法により直胴部を形成した。引上げ重量は、るつぼ充填量の約1/2とした。

なお、結晶育成条件は、下記の通り、種結晶回転数、引上げ速度および引上げ方位を固定し、育成雰囲気のみを変化させ、その影響を検討した。

- 種結晶回転数：20rpm
- 引上げ速度：4 mm/hr
- 育成方位：c軸
- 育成雰囲気：N₂+1.5%O₂ 2 ℓ/min
N₂+20%H₂

2) Ti, Fe: Al₂O₃の育成

気泡発生に及ぼす添加物の影響を検討するため、Al₂O₃にTiO₂およびFe₂O₃をそれぞれ0.25wt%, 1.00wt%加えたクラックルを原料として育成を行った。原料組成以外の結晶育成条件は、前記の通りである。

3) モルブデンるつぼを用いたAl₂O₃単結晶の育成

イリジウムるつぼに代わるるつぼ材として、モルブデンるつぼの可能性を検討した。モルブデンるつぼの場合、育成雰囲気としてN₂を用いると、高温でるつぼの窒化が考えられるため、育成雰囲気ガスとしてArをベースとし、下記に示す通り、H₂の流量比を変化させて単結晶育成を試みた。

- 種結晶回転数：20rpm
- 引上げ速度：4 mm/hr

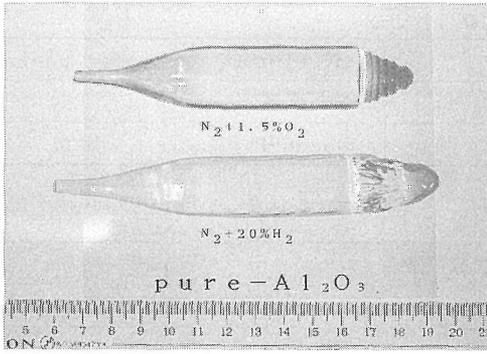


図7.2.2 結晶外観写真 (純粋な Al_2O_3)



図7.2.3 結晶外観写真 (Ti, Fe : Al_2O_3)

- ・育成方位 : c 軸
- ・育成雰囲気 : Ar 2 l/min
Ar+10% H_2
Ar+20% H_2

7.2.4 結果および考察

1) 気泡発生に及ぼす育成雰囲気および添加物の影響

図7.2.2に、酸化雰囲気 ($N_2+1.5\%O_2$) および還元雰囲気 ($N_2+20\%H_2$) で育成した純粋な Al_2O_3 単結晶の外観写真を示す。いずれの場合も、クラックの無い無色透明な結晶が得られた。また、肉眼で確認できる気泡は存在しなかった。すなわち、純粋な Al_2O_3 単結晶の場合、本研究の育成条件においては気泡発生に及ぼす育成雰囲気の影響は小さいといえる。

一方、図7.2.3に、酸化雰囲気および還元雰囲気 で育成したTi, Fe : Al_2O_3 単結晶の外観写真を示す。還元雰囲気 で育成した結晶は、薄いピンク色を呈しているのに対し、酸化雰囲気 で育成した結晶は、濃い青色を呈している。色の違いは、結晶内に固溶したTiおよびFeの量ならびにその原子価が育成雰囲気によって異なるためであると考え

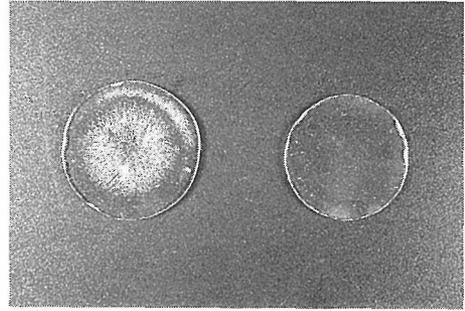


図7.2.4 結晶断面の観察例
(左：酸化雰囲気 右：還元雰囲気)

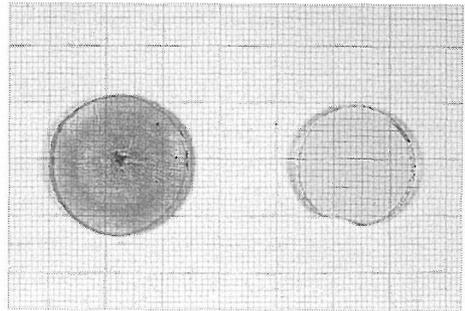


図7.2.5 結晶断面の観察例
(左：酸化雰囲気 右：還元雰囲気)

られる。一方、気泡の有無に関しては、還元雰囲気 で育成した結晶では肉眼で確認できる気泡は存在していないのに対し、酸化雰囲気 で育成した結晶では、結晶全体にわたり、気泡が無数に存在している。図7.2.4および図7.2.5は、育成方向に垂直に切断した断面の写真である。この写真からも、還元雰囲気 で育成した結晶は、均一な組織であるのに対し、酸化雰囲気 で育成した結晶では、気泡および色のむらが存在していることがわかる。

Al_2O_3 単結晶育成における気泡発生メカニズムとして、大別して下記の2つのモデルが考えられる。

- (1) 高温での Al_2O_3 の分解生成物の過飽和による気泡の核形成および成長
- (2) 組成的過冷却によるセル成長 (添加物を含む場合)

これらのモデルのうち、(1)に対する育成雰囲気の影響としては、育成雰囲気による Al_2O_3 分解反応速度の変化あるいは融液の流れの変化に伴う過飽和度の変化が考えられる。しかし、純粋な Al_2O_3 単結晶の育成において、酸化雰囲気および還元雰囲気のいずれの場合にも気泡が発生しなかったこ

とから、本研究の育成条件においては、 Al_2O_3 分解生成物の過飽和度の育成雰囲気依存性は小さいと考えられる。

一方、(2)に対する育成雰囲気の影響としては、TiおよびFeの原子価の変化に伴う過冷却度の差を考慮する必要がある。すなわち、TiおよびFeは、酸素分圧によって、各々 $\text{Ti}^{4+} \sim \text{Ti}^{2+}$ 、 Fe^{3+} および Fe^{2+} と原子価が変化する。したがって、 Al_2O_3 への固溶量が原子価によって異なる場合には、育成雰囲気によって過冷却度が異なることになる。表7.2.1は、ICP発光分光分析によって測定した結晶の組成から求めたTiおよびFeの実効偏析係数である。

この結果より、TiおよびFeの実効偏析係数は育成雰囲気に依存することが明らかとなった。TiおよびFeともに、3価が安定と考えられる雰囲気において、その実効偏析係数が大きくなる傾向を示している。これは、3価以外の陽イオンがAl格子点に置換するためには、酸素副格子に格子欠陥が導入される必要があることに起因すると考えられる。

実効偏析係数が育成雰囲気に依存するということは、過冷却度が育成雰囲気によって変化することを意味する。本研究の育成条件において、融液の組成的過冷却に対し、Tiの寄与が大きいと仮定すれば、酸化雰囲気におけるTiの実効偏析係数が還元雰囲気よりも小さいことから、酸化雰囲気では組成的過冷却が大きくなり、セル成長が生じやすい状況が起こりうるということが定性的には説明できる。今後は、Tiのみを添加した系で上記の推論の正当性を確認していく予定である。

2) モリブデンるつぼを用いた Al_2O_3 単結晶の育成

Arをベースガスとして H_2 流量比を変化させて育成を行ったところ、表7.2.2の結果が得られた。この結果から H_2 流量比を約20%以上に増大させることにより、モリブデンるつぼを用いた Al_2O_3 単結晶の育成が可能であることがわかった。モリブデンるつぼは、イリジウムるつぼに比べ安価であることから、結晶の用途によっては、モリブデンるつぼを用いたほうがコスト的に有利であるといえる。一方、るつぼ材としての安定性の面では、イリジウムの方が優れていることから、固体レーザーなど、高純度で高品質の結晶が要求される場

表7.2.1 TiおよびFeの実効偏析係数

	$\text{N}_2+1.5\%\text{O}_2$	$\text{N}_2+20\%\text{H}_2$
Ti	0.07	0.14
Fe	0.01	<0.01

表7.2.2 モリブデンるつぼを用いた Al_2O_3 単結晶育成結果

育成雰囲気	育成結果
Ar	るつぼ破損のため育成不可能。
Ar+10% H_2	育成可能であるが、融液上にモリブデンが認められた。
Ar+20% H_2	育成可能。

合には、イリジウムるつぼを用いる必要があると考えられる。

7.2.5 結 論

Cz法による Al_2O_3 単結晶の育成について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 純粋な Al_2O_3 単結晶の育成において、気泡発生に対する育成雰囲気の影響は小さい。
- (2) Ti, Fe : Al_2O_3 単結晶の場合、還元雰囲気においては、気泡のない淡いピンク色の結晶が得られた。一方、酸化雰囲気においては、気泡を無数に含む濃い青色の結晶が得られた。
- (3) TiおよびFeの実効偏析係数は、育成雰囲気に依存する。
- (4) モリブデンるつぼを用いた Al_2O_3 単結晶の育成では、雰囲気の H_2 流量比を約20%以上にすることが必要である。

7.3 チョクラルスキー法による $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 単結晶の育成

7.3.1 はじめに

Al_2O_3 - La_2O_3 - MgO 系に関しては、図7.3.1に示すようにBrisi¹⁾らにより1400°Cにおいて相関係が示されており、Magnetoplumbite型構造を持つ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMAと呼ぶ)の存在が知られている。

Magnetoplumbite関連構造を持つアルミン酸化化合物結晶は、効率の良い蛍光材料として利用されてきた。その構造的特徴のひとつは希土類イオンの入る格子点が離れていることである。そのため、ストイキオメトリックレーザーと称される一群のレーザー結晶の場合に似た高効率蛍光が得られ

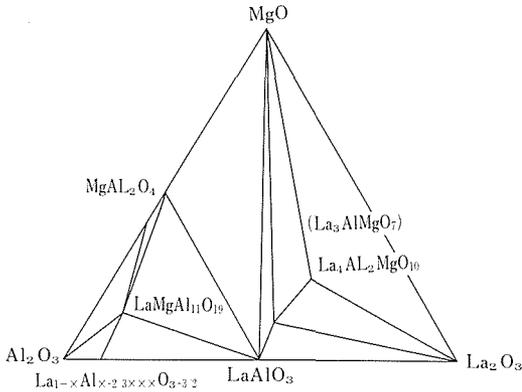


図7.3.1 $Al_2O_3-La_2O_3-MgO$ 系の相図。Brisiら¹³⁾による。

るものと考えられる。Ndのような活性イオンが波長の短い光を吸収し、波長の長い光を放出するのが蛍光であるが、吸収した光のエネルギーが光の放出に至る前の結晶中で失われる度合いにより、蛍光の効率が変わってくる。吸収した光のエネルギーが光の放出に関与しないで失われる過程を非放射過程と呼んでいるが、この非放射過程の大きさを示す目安としては活性イオンが光を放出する時定数（蛍光寿命と称される）が用いられている。非放射過程にはいろいろな機構があるが、結晶内の活性イオン相互の距離にも依存することが知られている。

LMAは、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) より優れたNdレーザーの媒質結晶として1980年にKahn⁹⁾等により提案された。活性イオンとしてはNdはLaやYの格子点に導入されるのであるが、同じNdでも蛍光の様子が異なる。それぞれにNdが導入されたときの蛍光寿命を図7.3.2に示す。図7.3.2の比較より明らかのように、LMA中ではYAG中よりも大きなNd濃度になるまで、蛍光寿命が短くならない。蛍光寿命が活性イオンの濃度増加により短くなる現象を濃度消光と呼んでいるが、LMAでは濃度消光の限界がYAGの約2.5倍である。蛍光効率はレーザーとして利用するときの発振効率に直接結びついているが、この蛍光効率は活性イオンの濃度に比例する。したがって、単純な計算では、Nd:LMAはNd:YAGの約2.5倍の効率を持つレーザーとして利用できる可能性があるといえる。

Nd:LMAの特徴は、濃度消光限界が大きいことに加え、1.05と1.08 μm の両波長で、ある一定幅

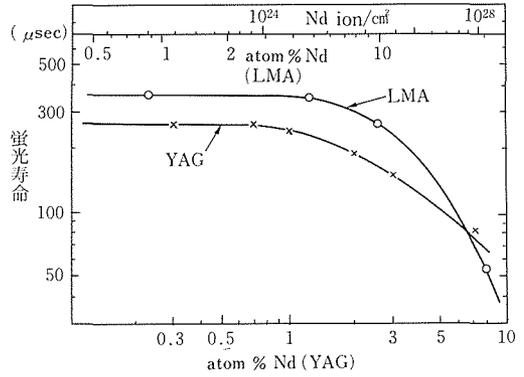


図7.3.2 Ndを導入したLMAとYAGとの蛍光寿命の比較、atom%表示は希土類イオンを基準にしたもの。正確な比較は結晶中の単位体積あたりのNdの濃度で行なう必要がある。

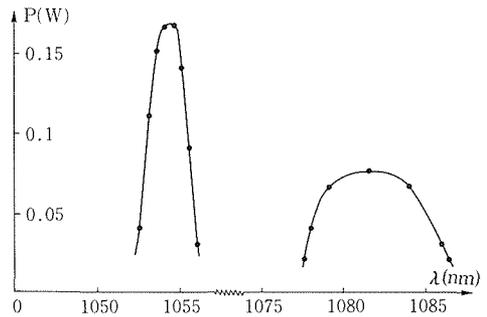


図7.3.3 Nd:LMAのレーザー発振における同調特性、発振装置内の同調素子を調節することにより、ふたつの波長可変域が現われる。

の可変波長域を持った発振をするということである。Scheerer等は、可変波長域を調べ、図7.3.3に示すような同調特性を得ている。1.05 μm 帯のピークは1054nmにあり、これはガラスレーザー増幅器と一致する波長なので、大出力レーザーシステムの初段として利用が進んでいるNd:LiYF₄より好ましい材料であるといえる。また、吸収スペクトルの幅が、Nd:YAGの3倍以上であることより、発振波長の値がある範囲に散らばる傾向を持つレーザーダイオードを励起源として利用しようとする場合、レーザーダイオードの発振波長を狭い範囲に指定しなくとも良いこと、および、励起装置のなかにダイオード冷却装置が必要なく、励起光の波長に余裕を与えることより、Nd:LMAは有望な材料といえる。

7.3.2 単結晶育成

単結晶育成については、Kahn²⁾等により、ベルヌーイ法、FZ法およびCz法等により試みられ、現在、フランスのC. Wyon³⁾等のグループが最も高品質大型単結晶の育成に成功している。高品質大型単結晶を育成する上で、コングルメント組成が、重要視されるが、Abrahams⁴⁾等はLaMgAl₁₁O₁₉を出発組成としてCz法により単結晶を育成し、化学分析を行ったところ、La_{0.95}Mg_{1.00}Al_{11.05}O₁₉を得ており、これがコングルメント組成であろうと報告している。また、木村⁵⁾等はFZ法による固溶体の研究よりコングルメント組成が、La_{0.904}Mg_{0.459}Al_{11.452}O₁₉であると報告している。以上のように、大型単結晶育成においては、コングルメント組成が重要であるが、その組成が明確でないのが現状である。

以上の点より、高品質大型単結晶育成に関して種々の組成(Ndドーブ)に関してCz法により、結晶育成を試みた。育成結晶に関しては、結晶の観察、化学組成分析、偏光による結晶品質の分析およびレーザ発振に関して検討を行なった。

7.3.3 単結晶育成結果

1) 育成用原料および材料組成

育成用原料としては、三井金属鉱業(株)製酸化ランタン(La₂O₃:純度99.99%)、宇部興産(株)製酸化マグネシウム(MgO:純度99.9%以上)、住友化学(株)製酸化アルミニウム(Al₂O₃:純度99.99%)および信越化学(株)製酸化ネオジム(Nd₂O₃:純度99.99%)を用いた。原料は全て、1000°C、12時間以上で灼熱減量を測定し、目的の組成になるよう秤量混合した。その後、ラバーにつめ、CIPにより成形加工した後、1300°C、12時間以上保持し焼結を行なったものを、育成用材料として用いた。酸化ネオジムドーブ量は、10atm%一定とし、良質単結晶が得られた後、20atm%に関して検討を行なった。育成用材料重量は、50φ×50h×1.5mm³るつぽに95%程度充填できるように、255gとした。材料組成に関しては、以下の表に示す組成に関して検討を行なった。

2) 単結晶育成条件

表7.3.1~2に示した組成に関して、100kHz、60kWの高周波を用いて以下の表に示す条件下で、Cz法により単結晶組成を行なった。

るつぽとしては、白金るつぽ、白金ロジウムる

表7.3.1 材料組成 —酸化ネオジムドーブ量10atm%—

La 0.837	Nd 0.093	Mg 0.615	Al 11.327	O 19
La 0.855	Nd 0.095	Mg 0.820	Al 11.170	O 19
La 0.900	Nd 0.100	Mg 1.000	Al 11.000	O 19

表7.3.2 材料組成 —酸化ネオジムドーブ量20atm%—

La 0.8000	Nd 0.2000	Mg 1.0000	Al 11.000	O 19
La 0.7232	Nd 0.1808	Mg 0.4590	Al 11.452	O 19

表7.3.3 LMA単結晶育成条件

るつぽ	Ir: 50φ×50h×1.5mm ³
アフターヒータ	Ir: 50φ×30φ×80h×1.5mm ³
シード	LMA a-axic(<100>)
シード引き上げ速度	2.0~0.5mm/hr
シード回転	40~10rpm
育成雰囲気	N ₂ +1.5vol%O ₂ (2.0ℓ/min)

つぽ等がCz法においてはよく使われているが、アルミナ系材料であり、高融点化合物であるのでイリジウム製るつぽとした。また、固液界面での温度勾配を小さくする目的で、イリジウム製アフターヒータを用いた。シードとしては、c面が非常に強い劈開面であることより、LMAのa軸とした。シード引き上げ速度としては、コングルメント組成であれば、大きい引き上げ速度で高品質単結晶引き上げが可能であるが、その組成が見当たらないこと、および、酸化ネオジムの実効分配係数が小さいことが予想されたので、低速での引き上げを行なった。シード回転数としては、育成結晶がファセットを持つことが見出されたので、直胴制御の点から、低速回転での育成を行なった。育成雰囲気としては、るつぽの劣化(酸化物生成)を防ぐ目的で窒素雰囲気とした。また、窒素雰囲気としても育成中蒸発物はさほど観察されなかった。

3) 育成単結晶

るつぽ下に取り付けた熱電対(Ir-40%Rh/Ir)での、融液が得られた温度測定結果より、LMAの融点は、約1910°Cであることが認められた。

育成した結晶の例を図7.3.4、図7.3.5および図7.3.6に示す。図7.3.4は材料組成としてLa_{0.855}Nd_{0.095}Mg_{0.820}Al_{11.170}O₁₉より育成した結果であり、図7.3.5は材料組成としてLa_{0.900}Nd_{0.100}Mg_{1.000}Al_{11.000}O₁₉より育成した結晶であり、および、図7.3.6は、材料組成としてLa_{0.8000}Nd_{0.2000}Mg_{1.0000}

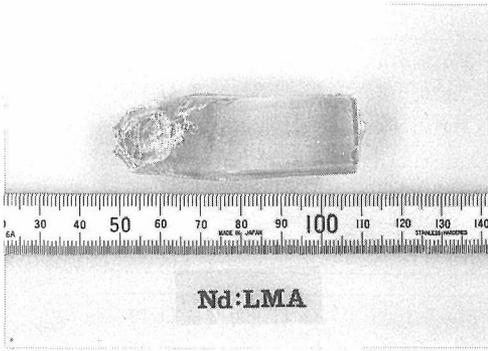


図7.3.4 Nd:LMA単結晶

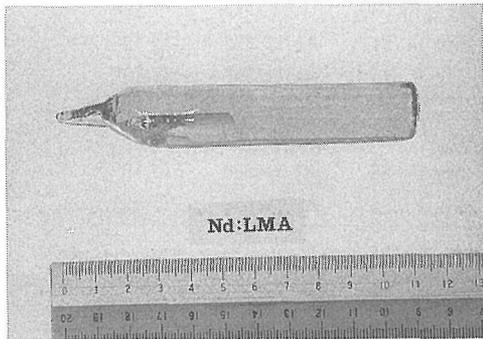


図7.3.5 Nd:LMA単結晶

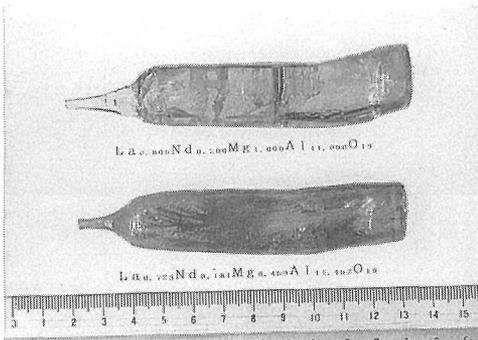


図7.3.6 Nd:LMA単結晶

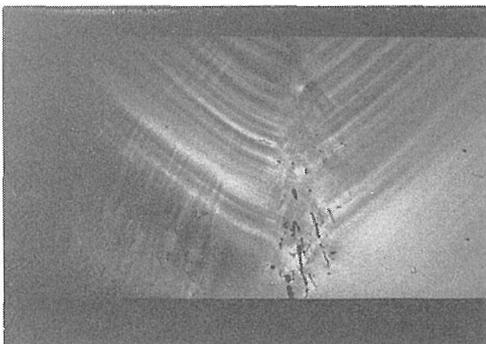


図7.3.7 偏光観察例

$\text{Al}_{11.000}\text{O}_{19}$ および $\text{La}_{0.7232}\text{Nd}_{0.1808}\text{Mg}_{0.4590}\text{Al}_{11.452}\text{O}_{19}$ より育成した結晶である。図より、結晶はピンク色をした透明結晶であることが認められた。また、酸化ネオジム量を多くすることにより色が濃くなることが認められた。

育成した結晶の観察結果より、引き上げ軸に垂直にクラックが認められた。すなわち、c面が強い劈開面であることが認められた。また、引き上げ組成として木村等が報告しているコングルエント組成においては、結晶全体に、クラックが認められた。しかしながら、Abrahams等がコングルエント組成と報告している組成およびストキオメトリ組成で育成した結晶においては、クラックは認められたが、強い劈開によるものと考えられる。また、育成条件として、回転数を上げると、結晶側面に、強いファセットが出現し結晶は扁平になり、直胴制御が困難になるが、クラックが入りにくくなることが認められた。逆に、回転数を小さくすると、育成結晶は、真円に近くなり直胴制御がしやすくなるが、育成結晶においては、高速回転より、クラックが入りやすくなることも認められた。

4) 化学分析結果

引き上げ結晶での組成に関して育成材料組成と育成結晶のトップ部およびテール部に関して化学分析を行ない、組成に関して検討を行なった結果を表7.3.4に示す。また、同時にNdの分配係数についても検討を行なった。分析方法としては、試料をめのうで粉碎し炭酸ナトリウムとほう酸で溶解後、ランタンとアルミニウムはキレート滴定法、マグネシウムは原子吸光法、および、ネオジムはICP発光分光分析法で定量した。また、酸素量は、化学式において19一定と仮定して求めた。

化学分析結果より化学式の検討を行なった結果、Abrahams等がコングルエント組成と報告している組成での引き上げ結果が、結晶引き上げ量が材料重量の約30%程度であるが、最も材料組成と結晶組成の差が小さかった。また、ネオジムの実効分配係数は、約0.6であることが、全ての結晶において認められた。

5) 偏光観察結果

育成結晶においてクラック発生が少なかった $\text{La}_{0.855}\text{Nd}_{0.095}\text{Mg}_{0.820}\text{Al}_{11.170}\text{O}_{19}$ より育成した結晶、および、 $\text{La}_{0.900}\text{Nd}_{0.100}\text{Mg}_{1.000}\text{Al}_{11.000}\text{O}_{19}$ より育成し

表7.3.4 化学分析結果

材料組成	La 0.837	Nd 0.093	Mg 0.615	Al 11.327	O 19
結晶トップ部	La 0.822	Nd 0.059	Mg 0.578	Al 11.401	O 19
結晶テール部	La 0.820	Nd 0.068	Mg 0.582	Al 11.391	O 19
材料組成	La 0.855	Nd 0.095	Mg 0.820	Al 11.170	O 19
結晶トップ部	La 0.847	Nd 0.064	Mg 0.704	Al 11.287	O 19
結晶テール部	La 0.847	Nd 0.061	Mg 0.704	Al 11.289	O 19
材料組成	La 0.900	Nd 0.100	Mg 0.1000	Al 11.000	O 19
結晶トップ部	La 0.886	Nd 0.052	Mg 0.770	Al 11.216	O 19
結晶テール部	La 0.890	Nd 0.058	Mg 0.810	Al 11.179	O 19
材料組成	La 0.8000	Nd 0.2000	Mg 1.00000	Al 11.0000	O 19
結晶トップ部	La 0.834	Nd 0.116	Mg 0.781	Al 11.322	O 19
結晶テール部	La 0.818	Nd 0.137	Mg 0.815	Al 11.297	O 19
材料組成	La 0.7232	Nd 0.1808	Mg 0.4590	Al 11.452	O 19
結晶トップ部	La 0.559	Nd 0.096	Mg 0.388	Al 11.886	O 19
結晶テール部	La 0.737	Nd 0.135	Mg 0.495	Al 11.658	O 19

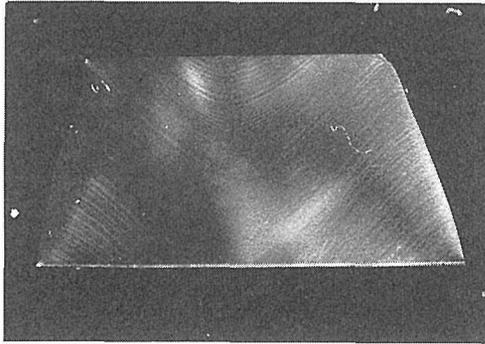


図7.3.8 偏光観察例

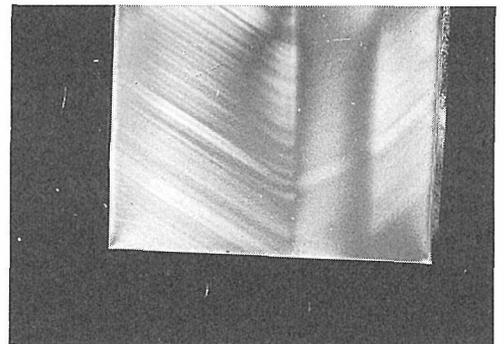


図7.3.9 レーザ発振した結晶の偏光観察結果

た結晶のトップ部を、引き上げ軸と平行な断面に切断研磨後、偏光観察を行なった結果を図7.3.7および図7.3.8に示す。

図7.3.7はAbrahams等がコングルエント組成と報告している組成での引き上げ効果であり、図7.3.8はストイキオメトリ組成での引き上げ結果である。両組成から引き上げた結果においては、非常に強いストリエーションが認められた。また、図7.3.7においては、セル成長している様子が認められたが、ストイキオメトリ組成から引き上げた結晶においては、セル成長は認められなかった。

6) レーザ発振結果⁶⁾

レーザ発振テストは、Abrahams等がコングルエント組成と報告している組成で引き上げた結晶

およびストイキオメトリ組成で引き上げた結晶等に関して行なった結果、ストイキオメトリ組成で引き上げた結晶においてのみ発振可能であった。発振に用いた結晶の偏光観察結果を図7.3.9に示す。レーザ発振が可能であった結晶においては、強いストリエーションが認められており、同時に結晶中心部にコアが認められていた。

7.3.4 まとめ

本研究の結果以下のようなことが認められた。

- (1) LMAの融点は、約1910°Cであった。
- (2) c面に劈開面が存在していた。
- (3) 引き上げ組成に関しては化学分析の結果、 $\text{La}_{0.855}\text{Nd}_{0.095}\text{Mg}_{0.820}\text{Al}_{11.170}\text{O}_{19}$ 組成が材料組成と結晶組成間にずれがなくコングルエント

組成に近いものと考えられたが、組成的過冷却相が認められた。ストイキオメトリ組成からの引き上げに関しては、組成的過冷却相は認められなかった。

- (4) Ndの実効分配係数は、約0.6であった。
- (5) 強いストリエーションが認められた。
- (6) レーザ発振する結晶の育成が可能であった。

以上のことが本研究において見出された。また、我々は、LMAのコングルエント組成を見出すことが出来なかったが、C. Wyon⁷⁾等は、コングルエント組成を見出しており、クラックフリー、コアフリーのレーザ結晶の育成に成功している。

参考文献

- 1) C. Brisi, F. Abbattista and M. Vallino, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. **17**, 331 (1980).
- 2) A. Kahn, A.M. Lejus, M. Madsac, J. Therry and D. Vivien, J. Appy. Phys. **52**, 6864 (1981).
- 3) C. Wyon, J.J. Aubert and Y. Grange, J. Crystal Growth, **99**, 845 (1990).
- 4) S.C. Abrahams, P. Marsh and C.D. Brandle, J. Chem. Phys. **86**, 4221 (1987).
- 5) 無機材質研究所研究報告書第56号 (1988).
- 6) 横谷篤志, 佐々木考友, 中井貞雄, 宮沢靖人, 山岸喜代志,
- 7) C. Wyon, Private cominication. (1989).

8. KTiPO_5 のSHG特性に関する研究

8.1 はじめに

レーザーの発明を発端として、光ファイバーが工業的に実用化されるに至り、レーザーは光通信、光情報集収、光情報処理、機械工作（レーザー切断）、および、生体医学（レーザーメスなど）など広い分野にわたって今や我々の実生活に重要且つ欠くべからざるものになった。

その利用の実際及び将来構想は広範囲に及び、第一章に解説があるので、ここでは紹介することをさし控えたい。

レーザー光（赤外、可視、紫外）であり、電波や電流におけるような電磁雑音に悩まされる心配がない。またレーザーは位相の揃った光であるが故に、SHG効果その他の多くの有用な現象をもたらす。レーザーには発生（発振）の物態によって、ガスレーザー、固体（結晶）、レーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、及び色素レーザーがある。半導体レーザーはその波長範囲を広げてきたが短波長域に欠けており、またレーザーパワーが可成り小さい。ガスレーザーにはアルゴンレーザー（緑、青）のように短波長で比較的パワーの大きいものもある。しかし、ガスレーザーはQスイッチ固体レーザーよりもパワーが遙かに小さく、波長ピークの鋭さ（ピーク半値幅）や安定性が劣る。またパワーの大きいガスレーザー共振器の占める空間容積は可成り大きい。

そこで固体レーザーが好ましいのであるが、現在のところ、固体レーザーには波長の長い（近赤外、可視赤）ものしかなく波長の短いものが実用化されていない。

結局パワーの大きい短波長レーザーでしかも波長ピークが鋭く且つ安定性のよいものがない。これらを満たし得るものとしてSHG結晶（SHG効果については、前章で述べられている。）必要とされる。しかしその良質単結晶（寸法 $10 \times 10 \times 1 \sim 20^L$ mm程度）が得られないままなのが現状である。すなわち、SHG変換効率の大きい良質単結晶が早急に必要とされている。

SHG結晶は上述のように短波長レーザーをとり出すことができるばかりでなく、基本波とSHG波は同一光路上を伝搬するという長所がある。例えば赤外レーザーを使用目的とする場合、このレーザーは肉眼には見えないので危険であるばかりでなく照射目的位置を定め難い。しかし、SHG結晶を用いれば、赤外レーザー光と同時に可視レーザー光（緑、青）をも出射させることができるので、危険防止と同時に照射位置を正しく定めうる。また二つの波長が共存するという事は二つの情報を同時に伝送できることに対応する。

レーザー波長が短いことの長所はいくつかある。例えば、受光素子が光電子増倍管であると、その量子効率短波長域（青色付近）で最も高い。従って、短波長での伝送損失の小さいガラスファイバーを用いれば遠方でもレーザーを受光できる。また短波長であることの長所は、長波光よりも波長の「ゆらぎ」が小さいので波長ピークが鋭くなる。例えば、医療手術におけるように微小部にレーザーを集束させなければならないときは波長の短い方がよい。眼球網膜はく離の手術では青色レーザーを用いる。網膜はく離の手術用レーザーとしては、アルゴン・イオンレーザーが用いられている。

アルゴン・イオンレーザーは波長が $0.488 \mu\text{m}$ 、 $0.5145 \mu\text{m}$ である青と緑の光の連続発振を行ない、出力数ワットくらいのものが普及している。上記の発振スペクトルは水分による吸収は弱いですが、血液など赤色組織には強く吸収される。レーザーは前眼房、瞳孔、水晶体などの眼透光体を素通りして、これらに損傷を与えることなく、眼底の手術に適している。しかしながら、アルゴン・イオンレーザーの安定性、集光性、及び形態的に大きいことなど問題点が多々ある。

KTiPO_5 (KTP) は非線形光学定数が $d_{\text{eff}} = 7 \times 10^{-12} \text{m/V}$ と大きく、またレーザー損傷しきい値の高さ、角度許容幅や温度許容幅の広さ、そして化学的安定性などの上からNdドープYAGレーザー用の現在最も理想的なSHG用結晶と考えられて

いる。これまでにタイプIIの位相整合を用いた外部共振器タイプで変換効率として60% (入力250MW/cm²) が得られている。しかしKTPは融解と同時に分解してしまうため結晶育成は容易ではなく、従来、水熱合成法¹⁾により結晶育成が行なわれていた。この方法では高温(650°C) 高圧(1700気圧)の下で育成する²⁾ため大型装置が必要であり、また育成に50日間という長時間を要し、30×10×10mm³程度のものしか得られておらず、大型結晶の育成が困難とされていた。近年フラックス法による育成の報告^{3,4,5)}がなされKTPの大型単結晶育成が期待されている。

我々はK₂WO₄-WO₃系フラックスを発見⁶⁾することでKTP単結晶を1気圧の下で、徐冷法でまず育成し後にトップシーディング法により育成をはかり、可能であることを報告⁷⁾し、その結晶性、SHG特性の評価を行った。

8.2 研究内容

8.2.1 KTP粉末の合成法⁸⁾

KTP単結晶を得るためには、予めKTPの粉末を合成しておくことが必要である。KTPの合成は、構成元素のK, Ti, Pの化合物を所定の割合で混合し、これを焙焼することにより容易に行うことができる。ところがこれらの化合物の秤量精度を確かめるべく種々の原料化合物について熱天秤により熱測定したところ、150~200°Cで減量の認められるものが数多くあった。この温度領域での減量はその化合物が水分を吸着していることを意味する。このような水分を含有する化合物を合成してもその組成の正確さは保証し得ない。

KTPの組成の変動は得られる単結晶の組成を変動させることになり、一定の性能を保証する上で支障がある。

メタリン酸カリウム無水物(KPO₃)の熱測定により150~200°Cの温度でほとんど減量しないことを見出した。それ故、KPO₃とTiO₂を等モルとなるように秤量、混合し、900°C以上で焙焼することによってKTP粉末を得ることができた。

焙焼温度は900~950°Cが適当である。900°C以下ならば未反応物の存在、950°C以上ならば、生成されたKTiPO₅のリン酸根が部分分解して蒸散するためである。

粉碎、混合焙焼を何回か繰返し行ない、得られ

た粉末をX線回折法で調べたところ、KTP以外のピークは全く認められなかった。

8.2.2 KTP単結晶の製造⁶⁾

KTP単結晶を得るために、考え得る種々のフラックスについて検討した結果、K₂MO₄ [MはW, Mo, Cr及びSから選ばれる少なくとも一種である] で表わされる化合物をフラックスとして用いればよいことを見出した。

表8.1に行なった実験条件を表にまとめてある。これらのフラックスの中ではK₂WO₄が最も好ましい。また、K₂MO₄フラックスにMO₃, KPO₃を添加することはKTP単結晶を安定に育成する上で好ましい。即ち、K₂MO₄だけのフラックスの場合、均一熔融するために1100°C程度の温度に保持する時間が長くなったり、この温度が幾分高くなると黒色板状の結晶も析出することがあるが、MO₃, KPO₃を添加すると、上記保持時間が長くないと共に、黒色板状結晶の析出を抑制できるからである。この黒色板状結晶の組成は明らかではないが、KTPの部分分解生成物が核になって形成されていると考えられる。従って、MO₃はKTPのリン酸根の蒸散により過剰となるKをK₂MO₄に戻すように作用し、KPO₃は不足したリン酸根を補充するように作用するものと推測される。

KTP粉末とフラックスの混合割合は、KTPを全体の15モル%以上、好ましくは20モル%以上とするのが望ましい。KTP粉末の割合が少な過ぎると単結晶の収率が低く、効率的でないからである。

KTP粉末とフラックスを混合し、白金ルツボ(50ml)中で熔融し均熱にした後徐冷していき、停止温度で徐冷を停止し、この温度でルツボを電

表8.1

	Flux	KTP mol%	Isothermal Temp (°C)	cooling Time (h)	stop rate (°C/h)	Temp (°C)
1	K ₂ MoO ₄	10	1100	20	8	890
2	K ₂ SO ₄	10	1100	17	4	900
3	K ₂ CrO ₄	10	1100	16	8	800
4	K ₂ Cr ₂ O ₇	10	500	4	8	300
5	K ₂ WO ₄ +WO ₃	33	930	17	16	800
6	K ₂ WO ₄ +WO ₃	33	1100	24	2.8	750
7	K ₂ WO ₄ +WO ₃	33	1100	24	8	590
8	K ₂ WO ₄ +WO ₃	10	1100	45	8	300

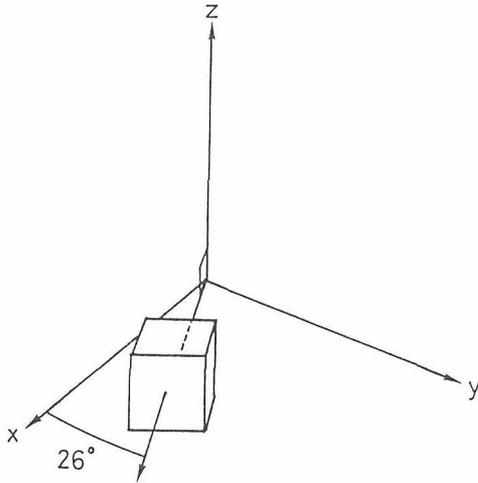


図8.1 KTPの切り出し角度，極座標表示で $\theta=90^\circ$
 $\phi=26^\circ$

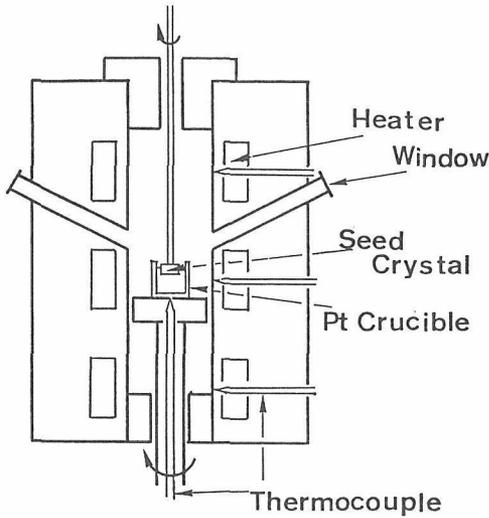


図8.2 TSSG法育成炉

気炉から取り出し，放冷後フラックスを温水で溶かし出し，育成結晶を回収した。実験No.1～3では針状のKTP単結晶が得られた。これはKTPの含有率が低く，又徐冷停止温度が高過ぎたためと思われる。

実験No.4～8では何れも透明結晶が得られ，寸法は10～15mm大の粒状であった。

尚，実験No.4では黒色板状結晶がルツボ内壁に付着していたが，実験No.7では黒色結晶の析出はほとんど認められなかった。

得られた結晶のうち良質のものと思われる一つを選びKTP結晶の結晶性およびSHG変換効率を評価した。

表8.2 育成条件

フラックス/(KPO ₃ +TiO ₃)	= 1～5 (モル比)
フラックス K ₂ WO ₄ /WO ₃	= 20～50 (モル比)
ルツボ回転速度	0～30rpm
種子結晶回転速度	20～50rpm
ルツボ	Pt 70mm (φ)×75mm (h)
育成温度	800～950°C
徐冷速度	0.1～0.5°C/h
種子結晶方位	[001], [010]
育成雰囲気	空気

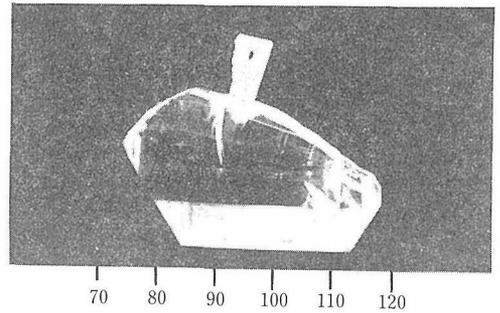


図8.3 KTP単結晶

選び出された結晶の大きさは6×6×7mm³の透明結晶体であった。これを図8.1に示すようなタイプIIの位相整合するようにワイヤソーを用いて切り出し光学研磨をおこなった。その面の偏光顕微鏡観察で消光位のずれが約2°である双晶となっていることが確認された。そのためであろうが，Nd:YAGレーザーによるSHGを測定してみると，出力の弱い緑色光しか得られなかった。より良い結晶が待たれる結果となった。

その解決方法として次に述べるトップ・シーディング法(TSSG法)での結晶の育成をはかった。

8.2.3 TSSG法によるKTP単結晶の育成と評価

KTP育成にはKTP原料としてKPO₃とTiO₂をフラックスとしてK₂WO₄とWO₃を用いた。これらを1気圧の下で1000°Cに加熱溶解させ，過飽和状態で冷却させた種子結晶を用いるTSSG法により結晶育成を行った。TSSG法を用いると種子結晶を引上げることで大型化の可能性がありまた種子結晶の方位を変える事で成長方位の制御が可能になると考えられる。

図8.2に用いたTSSG法で育成する為の3ゾー

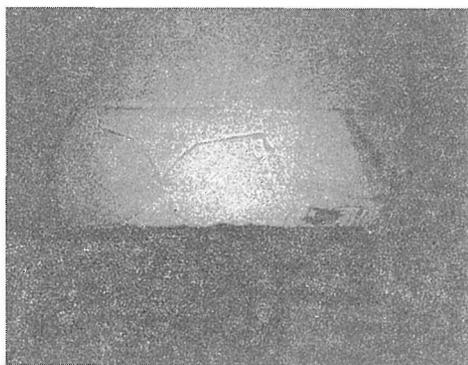


図8.4 平行ビーム法による観察

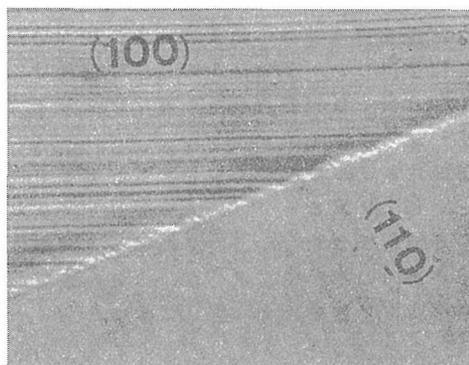


図8.6 偏光顕微鏡によるバウンダリーの観察

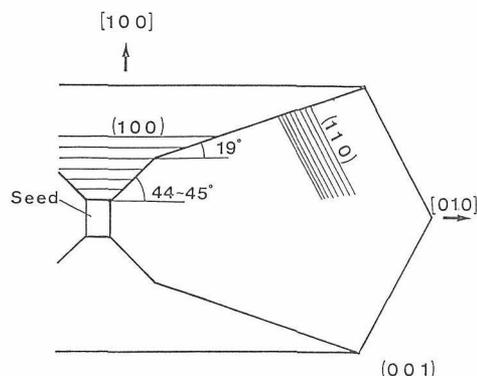


図8.5 (001)に見られるグロースセクターとバウンダリー

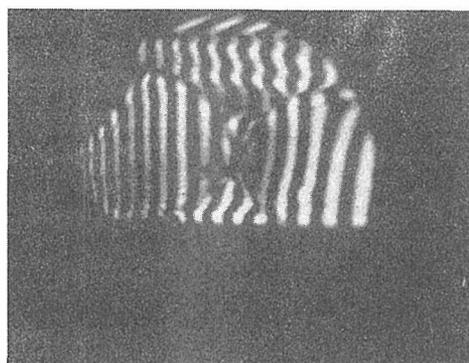


図8.7 トワイマングリーン干渉像による屈折率変動の観察

ン抵抗加熱炉を示す。この炉を用いて表8.2に示す育成条件で実験を行なった。

結晶性評価として偏光顕微鏡観察, 単色光($\lambda = 0.543\mu\text{m}$)を用いた平行ビーム法観察で結晶内の欠陥を観察した。同時に, SHG用結晶として用いる場合問題になる屈折率の不均一性をHe-Neレーザーを用いたトワイマングリーン干渉像により測定した。

また, 結晶より(100), (010)を入射面とした頂角 25° の直角プリズムを切り出し, 最小偏角法にて屈折率の測定を行なった。

SHG特性としては平均出力3W, ビーム径2mmのNdドーブYAGレーザーを用いて位相整合角度許容幅及び温度許容幅を測定した。

育成した結晶の一例を図8.3に示す。これは[001]に種子づけを行ったものである。水熱合法に比べ成長速度が速く10日間で $30 \times 20 \times 12\text{mm}^3$ の結晶が得られた。結晶は自然面に囲まれた成長をしている。

種子結晶直下の(001)プレートを切り出し(001)から平行ビーム法で観察した結果を図8.4に示す。結晶内にはフラックス法によって育成された結晶特有のグロースセクターバウンダリーがみられる。このバウンダリーは(100)方向に成長するグロースセクターと(110)面方向に成長するグロースセクターとの間に生ずるものである。バウンダリーは成長初期ではb軸より $44^\circ \sim 45^\circ$ の角をなして伸びているが, 途中よりb軸より 19° の角をなして伸びている。これを図8.5に示す。バウンダリーの角度が変化していることから, 育成中に(100)方向と(110)方向の成長速度の比が変化したと考えられる。また, メルト表面には, ルツボの径方向に中央とルツボ壁との間に 4°C の温度差があり, (100)方向と(110)方向とでは, (100)方向に成長する方が過飽和度が大きいと考えられる。

バウンダリーの部分を(001)より偏光顕微鏡で

表8.3 KTPの屈折率

	1.064 μm	0.532 μm
n_x	1.739 \pm 0.001	1.779 \pm 0.001
n_y	1.747 \pm 0.001	1.791 \pm 0.001
n_z	1.831 \pm 0.002	1.890 \pm 0.002

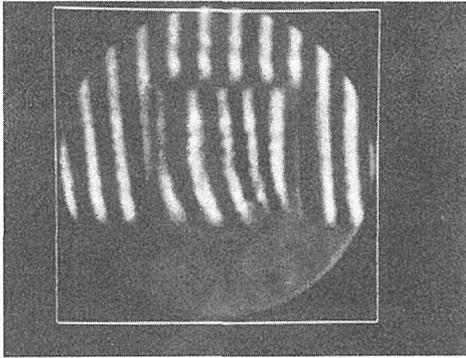


図8.8 SHG測定用サンプルのトワイマングリーン干渉像

観察すると図8.6のように(100)方向に垂直に並んだ成長縞と(110)方向に垂直に並んだ成長縞とが積なり合う形でステップ状にバウンダリーが見られる。(100)方向に垂直なもの、5~10 μm の間隔ではっきりと観察できる。

一方(110)方向に垂直なものは、間隔も細かく明確でなくなっている。(100)方向への成長が不安定であり、過飽和度が大きいことを示している。

次に同じサンプルのトワイマングリーン干渉像を、図8.7に示す。バウンダリーの所で干渉縞が急に曲がっているのがわかる。この部分では $\Delta n = 3.2 \times 10^{-4}$ また縞の強く現われている(100)方向に成長するセクターでも $\Delta n = 3.2 \times 10^{-4}$ の屈折率の不均在が観測される。

一方(110)方向に成長するセクターでは $\Delta n = 5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 程度の変動でこれからも(100)方向に成長するセクターが不安定な成長をしていることがわかる。

(110)方向に成長するセクターより切り出すことで $\Delta n = 1.0 \times 10^{-4}$ に変動を抑えることができる。

次に、屈折率の測定結果を表8.3に示す。 $\lambda = 1.064\mu\text{m}$, $\lambda = 0.532\mu\text{m}$ の値を示す。測定誤差は $\Delta n = 2 \times 10^{-3}$ と大きい、原因はプリズムの加工精度にあると考えている。

SHG特性評価をする為に3.1 \times 3.2 \times 4.6mmのタイプIIの位相整合をするようなサンプルを育成結

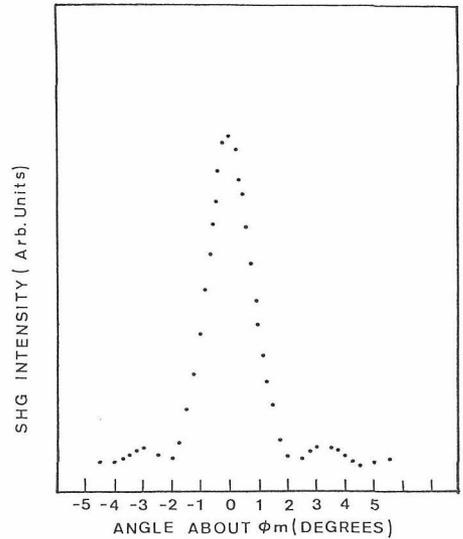


図8.9 SH光強度の角度依存性 ($\Delta\phi$)

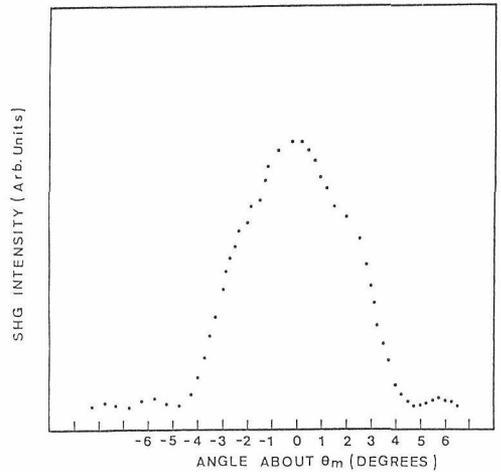


図8.10 SH光強度の角度依存性 ($\Delta\theta$)

晶の屈折率変動の少ない部分より切り出した。サンプルの屈折率変動は $\Delta n = 1.0 \times 10^{-4}$ であった。図8.8にトワイマングリーン干渉像を示す。

このサンプルを用いて位相整合許容幅を測定した。

KTPは $\theta = 23^\circ \pm 0.5^\circ$, $\theta = 90^\circ$ で位相整合が可能である為に ϕ 方向の許容幅と θ 方向の許容幅を求めた。

SH光強度の ϕ , θ の角度依存性を図8.9, 図8.10に示す。 ϕ 方向では、SH光強度が $\Delta\phi = 2.2^\circ$ で最小になり角度許容幅として、 $\Delta\phi \cdot L = 1.0\text{-cm}$, θ 方向では $\Delta\theta = 4.6^\circ$ で最小になり、 $\Delta\theta \cdot L^{1/2} = 3.1\text{-}$

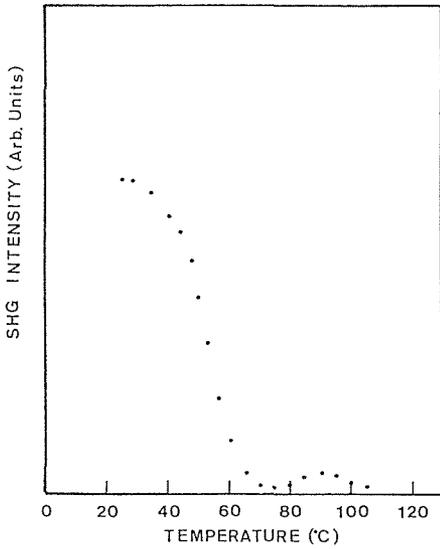


図8.11 SH光強度の温度依存性

cm^{1/2}と求まった。

タイプIIはノンクリティカルな位相整合である為に $\Delta\theta \cdot L^{1/2}$ が大きな値となっている。

次に温度許容幅の測定結果を図8.11に示す。

SH光強度は室温(23°C)で最大となっていて、75°Cで最小になっている。温度許容幅として $\Delta T = 52^\circ\text{C}$, $\Delta T \cdot L = 24^\circ\text{C}\text{-cm}$ と求まった。

まとめてみると、①TSSG法がKTP単結晶を育成し大型化を行い $30 \times 20 \times 12\text{mm}^3$ の結晶が得られた。

② 結晶内部にはフラックス法特有のグロースセクターバウンダリーが観察された。

③ (110)方向に成長するグロースセクターから切り出されたサンプルの屈折率変動は $\Delta n = 1.0 \times 10^{-4}$ であり、従来の $1/4$ に低減することができた。

④ 位相整合角度許容幅として

$$\Delta\phi \cdot L = 1.0^\circ\text{-cm}$$

$$\Delta\theta \cdot L^{1/2} = 3.1^\circ\text{-cm}^{1/2}$$

温度許容幅として、

$$\Delta T \cdot L = 24^\circ\text{C}\text{-cm}$$

が得られ、既存ものと同程度の値となった。

これらの結果をふまえ、より高品質なKTP結晶を育成を行ないたい。

参考文献

- 1) F.C. Zumsteg et al., J. Appl. Phys., **47** (1976) 4980
- 2) 佐々木孝友, レーザ研究 **14** (1986) 923
- 3) T.E. Gier, U.S. Patent No. 4231838 (1980)
- 4) J.C. Jacco et al., J. Crystal Growth **70** (1984) 484
- 5) A.A. Ballman et al., J. Crystal Growth **75** (1986) 390
- 6) 村松国孝ら日本国特許, 平3-7639
- 7) 岸本ら, 第6回ファイバセンサワークショップ, WOFS6-14 (1988)
- 8) 村松国孝ら日本国特許出願公開, 昭63-40713

9. Ca-PO₄系ゲルとPHの関係

9.1 序

燐酸水溶液と水酸化カルシウム水溶液を混合させると、最初に沈澱ゲルが生成し、時間経過につれて安定化が進む。ゲルの性質は共存する水素イオン濃度から推測される。水素イオン濃度と混合成分比の関係を測定した。それを以下に記述する。

9.2 溶液の調整

水酸化カルシウム水溶液は炭酸カルシウム（日本石灰工業社製）を窒素気流中で約950°Cに保持し、これを放冷後、脱炭酸をした蒸留水に入れ、溶解後0.45μフィルターで漏過して用いた。燐酸水溶液は市販特級品を水で稀釈した。両溶液の濃度はそれぞれ、EDTA標準溶液と水酸化ナトリウム標準溶液を用いて予め決定しておいた。

9.3 混合順と経過

9.3.1 水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下直後

20.00mL—19.58mM—水酸化カルシウム水溶液を撈はんし、その中に20.12mM—燐酸水溶液を一滴づつビューレットから滴下した。沈澱は滴下開始後直ちに生成が始まり、PHガラス電極の表示は数秒後ほぼ一定状態となった。50CC容三角フラスコを使用し、magnetic stirrerを用いた。

二度同実験を行ったが、その間にPH=7近傍で僅かの差があった、その理由はゲルの生成状態の差によるものと考えられる。その一つを図9.1に示す。

9.3.2 燐酸水溶液中へ、水酸化カルシウムを滴下直後

50.30mM—8.00mLの燐酸水溶液を撈はんし、その中に19.58mM—水酸化カルシウム水溶液を一滴づつビューレットから滴下した。Ca/P<1/2の領域ではPH表示は毎滴下数秒後に安定した。沈澱はCa/P=1/2, PH=4近傍から残存し始め、PH表示はCa/P=1/2~1/1の領域で安定する迄に数分間を要した、>1/1より大となると短時間で

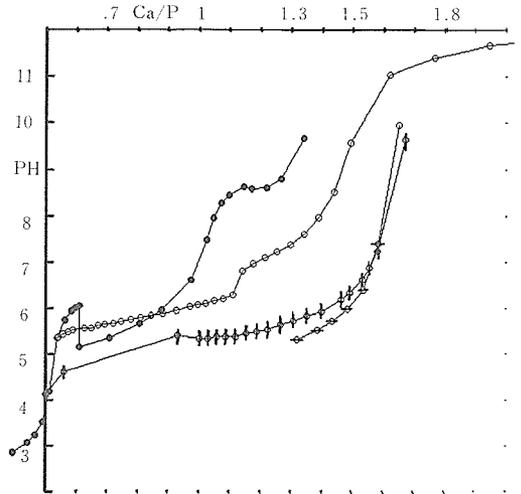


図9.1 CaとPの混合原子比対PHの関係

- : 50.30mM—8.00mL—H3PO4に19.58mM—Ca(OH)₂を少量づつ加えた直後、室温下撈はんしながら
- : 19.58mM—20.00mL—Ca(OH)₂に20.12mM—H3PO4を少量づつ加えた直後、室温下撈はんしながら
- ⊕ : 19.58mM—400mL—Ca(OH)₂に100.9mM—H3PO4を少量づつ、室温下撈はんしながら加え、室温下49日後
- : 18.11mM—400mL—Ca(OH)₂に100.9mM—H3PO4を少量づつ、室温下撈はんしながら加え、49°C下26日後

安定化する様になる。安定した値を採用した。それらを図9.1に示す。

9.3.3 水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下室温下49日後

500CC容ガラス瓶に19.58mM—400mL水酸化カルシウム溶液を入れ、撈はんしながらその中に100.9mM—(47~70mL)—燐酸溶液をビューレットから少量づつ滴下した。Ca/P比に応じた燐酸量を加えた。室温下に置き時々振り混ぜ、49日後に水素イオン濃度を測定した。それを図9.1に示す。

9.3.4 水酸化カルシウム水溶液中へ、燐酸を滴下49°C下26日後

500CC容ガラス瓶に18.11mM—400mL水酸化カルシウム溶液を入れ、撈はんしながらその中に100.9mM—燐酸溶液をビューレットから少量づつ滴下した。Ca/P比に応じた燐酸量を加えた。49°Cの恒温水槽中に置き時々振り混ぜ、26日後に

水素イオン濃度を測定した。それらを図9.1に示す。

9.4 考 察

ゲルの状態の不安定さを、生成条件、即ち滴下順、時間経過による共存溶液の水素イオン濃度の違いで示した。Ca/P=1.57の生成物はPH7を示し、この近辺では成分比の僅かの差による酸性度の違いは大である。磷酸が液相から固相へ移行する変化の一端が見られた。

水溶液中の全磷酸はPHに応じて、錯イオン形

のP04(3-), HP04(2-), H2P04(1-), H3P04の比率が変化する。固相中の水素の量比はCa/P比及び結晶系によって制約を受ける。その水素は磷酸由来のものである。両原料溶液の滴下順にかかわらず、共存溶液は時間経過につれて酸性方向に変化することが示された。酸性側で生成した即ち磷酸溶液に水酸化カルシウム水溶液を滴下して製したものが固相中に不安定に組込まれる水素量が大であることが示された。固相中の磷酸形から見れば、液中で水素を含んでいたものが固相に移ってから徐々に放出すると考えられる。

10. BNN薄膜の研究

10.1 はじめに

BNNは優れた電気光学物質であり、また圧電体でもある。この潜在的特性を薄膜によって引き出すことがこの研究の目的である。本研究においては、アモルファスBNN薄膜と配向性BNN薄膜が含まれる。従来、この種の誘電体薄膜はTi拡散の LiNbO_3 、 Ta_2O_5 と Nb_2O_5 等が実用化の方向で研究が進められている。しかし、BNNの良質の薄膜が出来れば、光IC、圧電薄膜として有望であり、我々はR.Fスパッタリング法によりBNN薄膜の育成を試み、その光導波路特性を研究した。そして更にこの薄膜の配向性の研究もおこなった。

10.2 アモルファスBNN薄膜の合成と光学特性

10.2.1 アモルファスBNN薄膜の合成

マグネトロンR.Fスパッタリング法によってBNNのアモルファス薄膜の合成を行った。vacuum chamberは20cm径、高さ21.2cmであった。サブストレイトはNi-Crヒータを内蔵したactive electrode (anode) 上に設置された。congruent steel plateはanodeと平行に5cm隔てて設置された。chamberは最初 7×10^{-7} Torr以下の真空度に

され、anodeは $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度に加熱された。Arと O_2 との混合ガスがリーク・バルブから導入され、 10^{-3} Torrに保持された。 $80\phi \times 5$ mmの円盤状の焼結体をground electrodeに設置した。このターゲットは Na_2CO_3 (8 mol%), BaCO_3 (43mol%), Nb_2O_5 (49mol%)の混合粉末を加圧成型し 1270°C で焼結して造った。この組成はJ.R. Carruthers¹⁾が congruent組成と考えている組成である。薄膜の生成は200W、13.56MHzで行われた。 $50 \times 50 \times 0.5$ mmのシリカガラス・プレートがサブストレイトとして用いられた。生成された薄膜は無色透明で、X線回折の結果アモルファス状態であることが分かった(図10.1(a))。この薄膜の組成を調べるためには、この薄膜を空気中で 900°C に急熱して結晶化した。そして、この結晶化薄膜のX線回折測定を行った。その結果を図10.1(b)にしめす。このX線回折パターンはこの薄膜が大部分BNNから²⁾成り、しかし他の物質も僅かに含んでいることが示している。

10.2.2 光学的性質

as-grownのアモルファス薄膜の膜厚と屈折率を prism coupling technique³⁾によって室温で行った。GGGプリズムとHe-Neレーザ(波長632.8nm)が用いられた。実験結果は表10.1に示す。こ

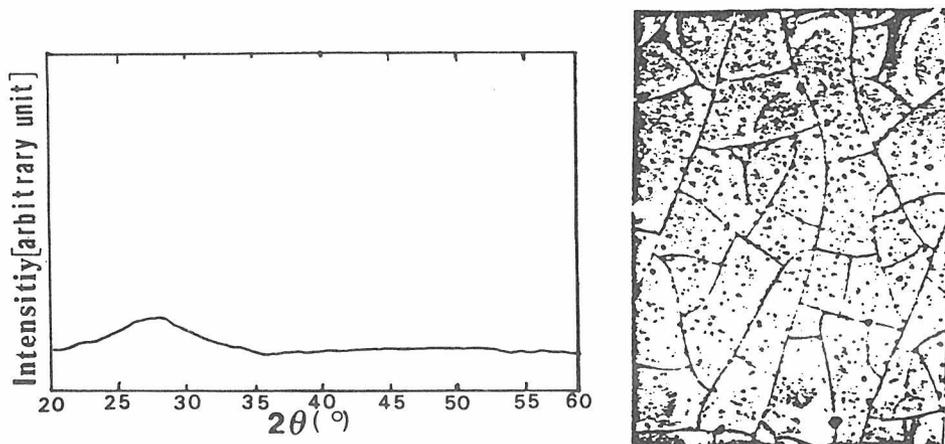


図10.1 (a)as-grown BNN薄膜のX線回折パターンと顕微鏡写真

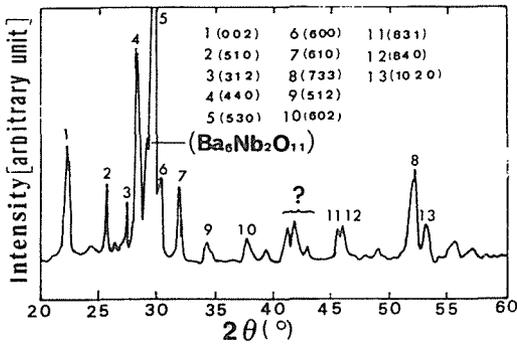


図10.1 (b)空气中で900°Cに急加熱して結晶化したBNN薄膜のX線パターン

これらのBNN薄膜は屈折率は2.11から2.16であるがこれはBNN単結晶の2.25~2.33⁴⁾と比べると少し小さい。

このアモルファス薄膜の光伝搬損失をプリズム・スライド法⁵⁾によって測定した。測定に使用したサンプル2個でシリカガラス・プレート(50×50×0.5mm)上に生成された物を使用した。2つのルチル・プリズム、He-Neレーザを使用した。一つのサンプルは6つ以上のTEモードがマッチングし、他方は11のTEモードがマッチングした。実験結果は10g₁₀P~Lが表示されており、図10.2(a),

表10.1 BNN薄膜の屈折率、膜厚、サブストレイト

Sample No	Refractive index (standard deviation)	Thickness of thin-films (standard deviation)	Substrate of thin-film
BNN-02	2.1391 (0.00%)	1.7952 (0.48%)	silica glass plate
BNN-03	2.1274 (0.01%)	2.3192 (3.50%)	silica glass plate
BNN-07	2.1103 (0.03%)	2.9918 (11.94%)	Aluminium plate
BNN-08	2.1662 (0.00%)	4.1409 (3.84%)	silica glass plate

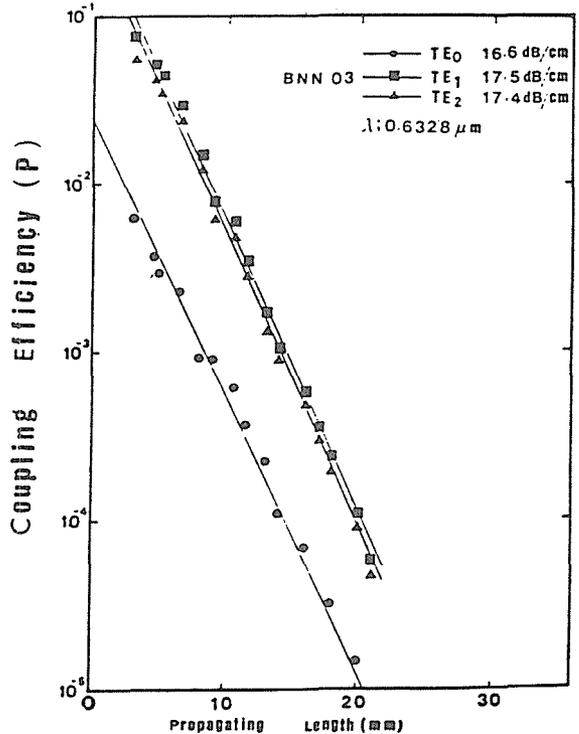
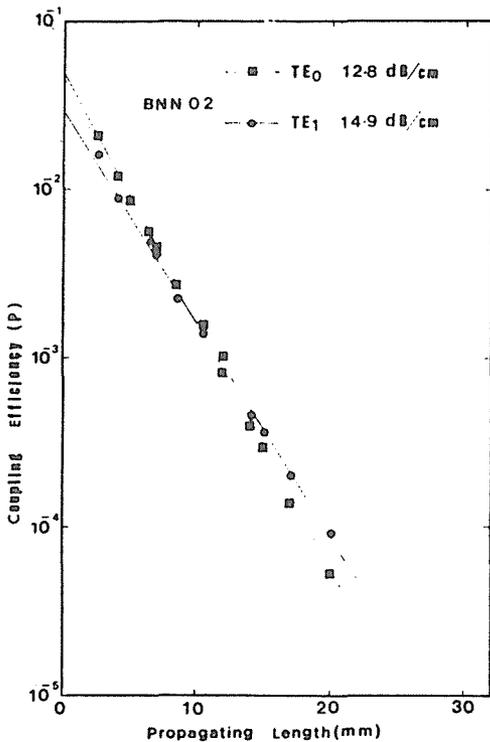


図10.2 (a), (b)BNN薄膜のLog₁₀PとLとの関係 (試料; BNN02, BNN03)

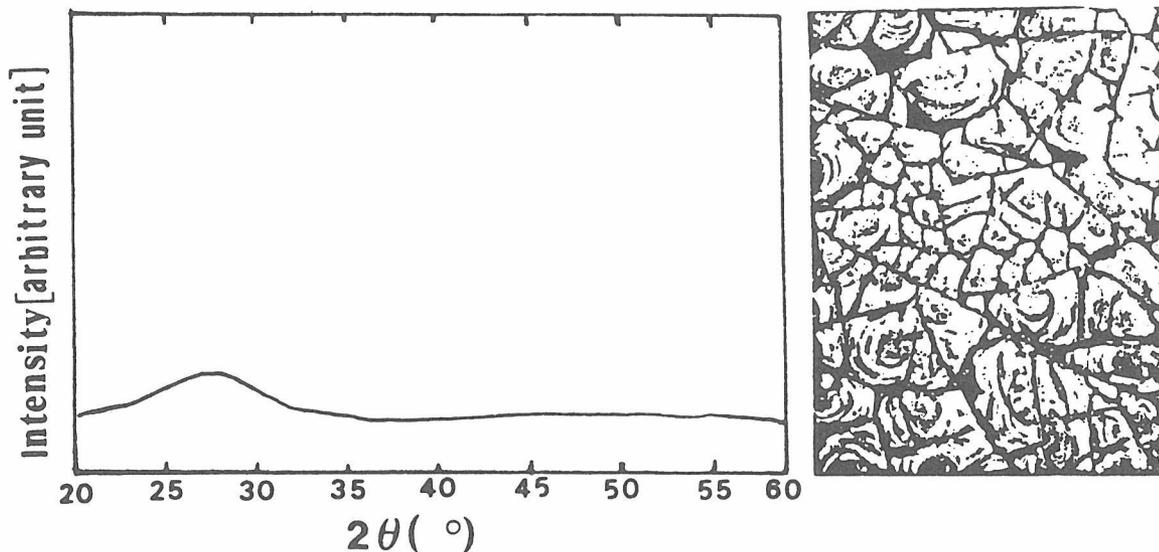


図10.3 (a)

output prismから出る光の強度との比である。Lはpropagation lengthで薄膜上inputとoutputがそれぞれcoupleする点の距離である。この実験結果はこれらのアモルファスBNN薄膜は12.8~17.5dB/cmという大きい光伝搬損失を持っており、これはLiNbO₃のそれ (~0.1dB/cm) ⁹⁾に比べて光伝搬特性は悪い。

10.2.3 問題点

この薄膜が低品質であること理由はBNN薄膜とサブストレイトとの熱膨張率の差、ターゲット (BNNセラミック・プレート) の硬度等を挙げることが出来る。

また我々の最終目的は光ICに適用できるよう

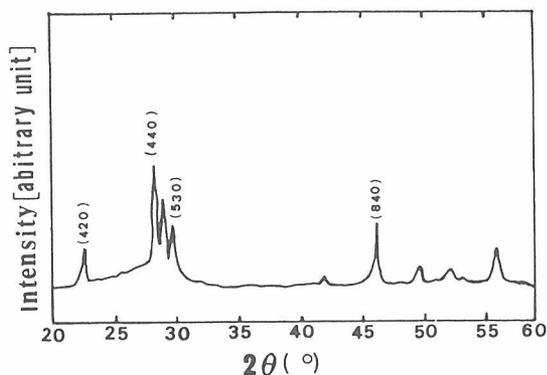


図10.3 (b)650°Cで熱処理したBNN薄膜のX線回折パターン

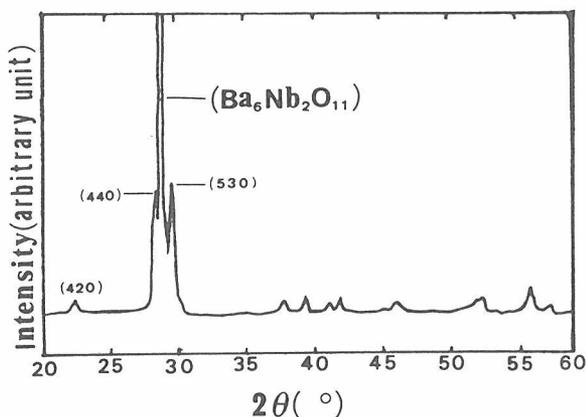


図10.3 (c)700°Cで熱処理したBNN薄膜の顕微鏡写真とX線回折パターン

(b)に示されている。ここで、Pはcoupling efficiencyで入射プリズムに入った光の強度に対する
なBNNの単結晶薄膜である。この目的を遂行するために、次のような実験を試みた。(i)シリカガ

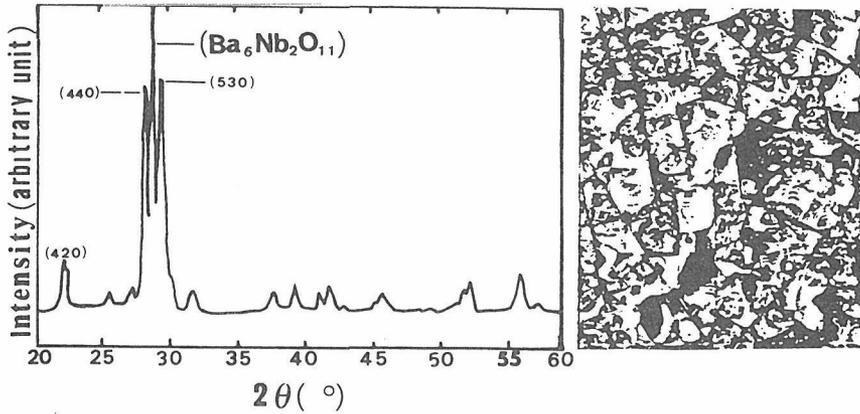


図10.3 (d)900°Cで熱処理したBNN薄膜のX線回折パターンと顕微鏡写真

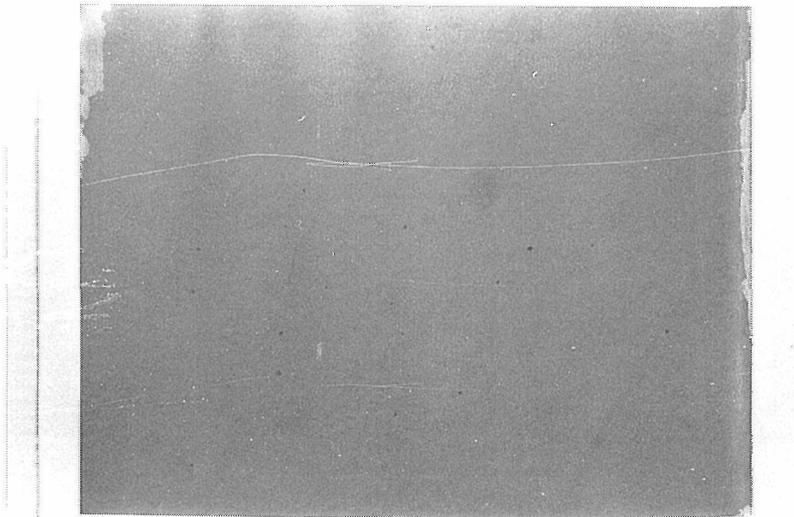


図10.4 鏡面研磨したシリコンウェーハ上にスパッタされたアモルファスBNN薄膜の顕微鏡写真

ラス上に生成されたアモルファス薄膜をいろいろな温度で熱処理し、各条件での薄膜のX線回折の測定と顕微鏡観察をおこなった。(ii)熱膨張率の異なる幾つかのサブストレイト上にアモルファス薄膜を生成した*。まず、(i)の結果は図10.3(a), (b), (c), (d)に示されている。これらの結果によるとBNN薄膜は650°Cで結晶化しはじめ、更に700°C以上になると配向性([530]軸方向配向又は[440]軸方向配向)をもつようになる。また、同時にBa₆Nb₂O₁₁のような別の物質が生成される。また、加熱していくにつれてグレイン・グロースによって薄膜が失透し、またクラックも入る。これはBNN薄膜とサブストレイトとの熱膨張率の差によるものと理解される。

10.3 BNN配向性薄膜

10.3.1 サブストレイトの問題

亀裂のないBNN薄膜を生成するために、BNNと熱膨張率の近いサブストレイトを選んで、まずアモルファスの薄膜生成を行った。サブストレイトとして鏡面研磨したSiO₂/Siウェーハ、結晶化ガラス、研磨したステンレス・プレート、研磨してないSiウェーハが用いられた。これらの面に生成された薄膜は図10.4、図10.6(a), (b), (c)に示されている。また、このアモルファス薄膜のX線回折の結果を図10.5に示す。いずれも無色透明の薄膜であった。生成条件は表10.2に示される。また、スパッタリング・ターゲットの組成はCar-

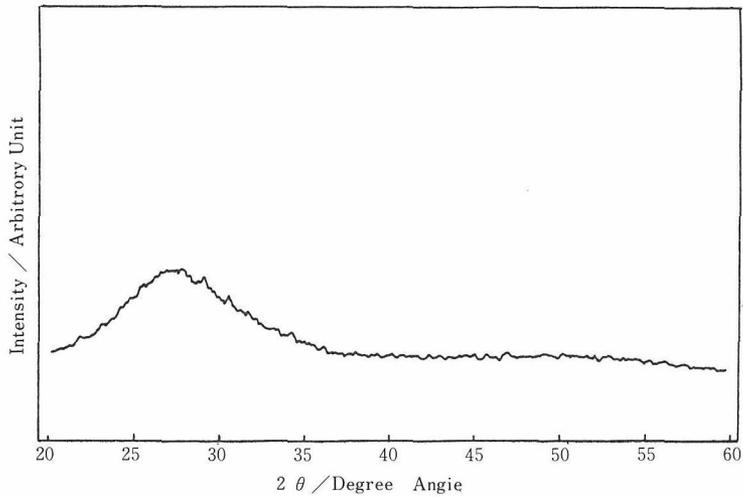


図10.5 as-grown BNN薄膜のX線回折パターン

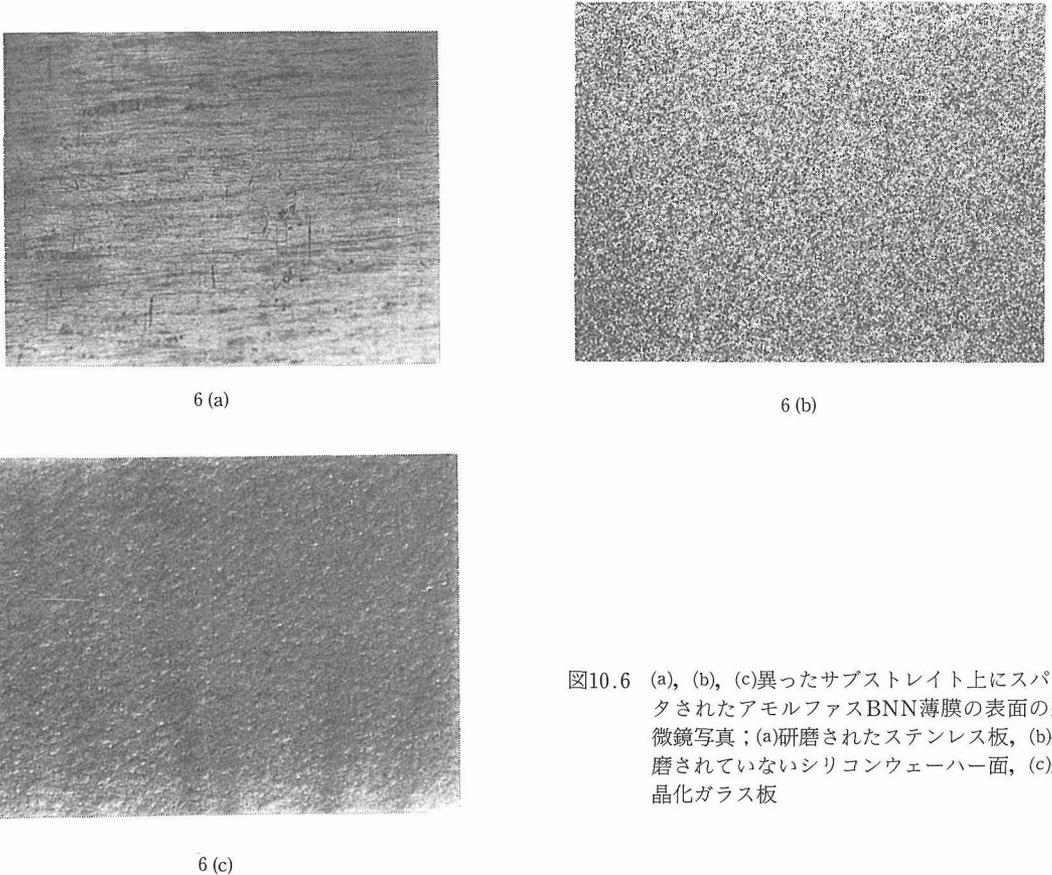


図10.6 (a), (b), (c)異ったサブストレイト上にスパッタされたアモルファスBNN薄膜の表面の顕微鏡写真；(a)研磨されたステンレス板, (b)研磨されていないシリコンウェーハー面, (c)結晶化ガラス板

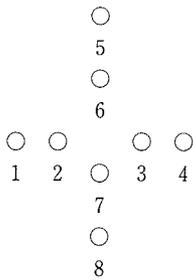
ruthersのそれではなく、K.G. Barracloughの組成を適用した。Prism-coupler法によるこれらのBNN薄膜の膜厚の測定を行ったが、測定に成功したのは鏡面研磨したSiO₂/Siウェーハーと結晶化ガラス・プレート上に生成された薄膜だけだっ

た。その測定結果は表10.3.4に示されている。屈折率の大きさは2.4程度で膜厚もほぼ一定していた。これらのアモルファス薄膜の顕微鏡写真の結果はグレイン・グロースは観測されなかった。

表10.2 アモルファスBnn薄膜生成の条件

Atmosphere	Ar+O ₂
The flow rates of mixing gas	20 : 20 (cc/min)
Atmospheric pressure in a sputtering process	1 × 10 ⁻² Torr
Applied R.F. power	100Watts
Distance between electrodes	110mm
Growth velocity of film	0.21μm/hr
Temperature of substrate	300°C

表10.3 SiO₂/Siサブストレイト上にスパッタされたBNN薄膜の屈折率, 膜厚 (数字は測定位置を示している)



Position	N	SD(%)	Thickness(μ)	SD(%)
1	2.3927	0.00	0.9476	0.20
2	2.3894	0.00	0.9568	0.11
3	2.3890	0.00	0.9877	0.19
4	2.3918	0.00	0.9921	0.24
5	2.4067	0.00	1.0755	0.39
6	2.3980	0.00	1.0410	0.06
7	2.3891	0.00	0.9743	0.21
8	2.3832	0.00	0.8893	0.06

表10.4 結晶化ガラス

Position	Refractive Index	Thickness of thin-film
1	2.2935(SD=0.08%)	2.5668(SD=0.73%)
2	2.3055(SD=0.07%)	2.8287(SD=0.46%)
3	2.3421(SD=0.04%)	2.9122(SD=0.3%)

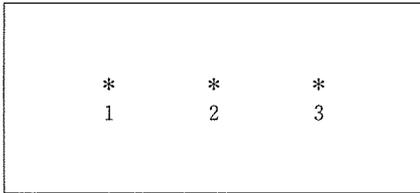


表10.5 結晶質BNN薄膜の育成条件

Atmosphere	Ar + O ₂
The flow quantity of mixing gas	5.0 : 5.0(CC/min)
Atmospheric pressure in a sputtering process	5 × 10 ⁻³ Torr
Applied R.F. power	400Watts
Distance between electrodes	60mm
Growing velocity of film	1.01μm/hr
Temperature of substrate	500°C

10.3.2 BNNの配向性薄膜の生成

R.Fスパッタリング法によって配向性のBNN薄膜の生成をおこなった。この実験からBNN薄膜は500°C以上で結晶化することが確認された。耐熱性のあるサブストレイトが使用された。スパッタリング条件を表10.5に示す。

配向性を増すために、スパッタリング・ターゲット

の化学組成をNb過剰にすることを考えた。図10.7(a), (b), (c)はターゲットの組成をNb₂O₅-richに変えていった時に薄膜の配向性がどう変わるかを調べたdataである。この場合サブストレイトとしてSiO₂/Siとステンレス・スチール・プレートが用いられた。

つぎに、配向性とプラズマ・センターからの距

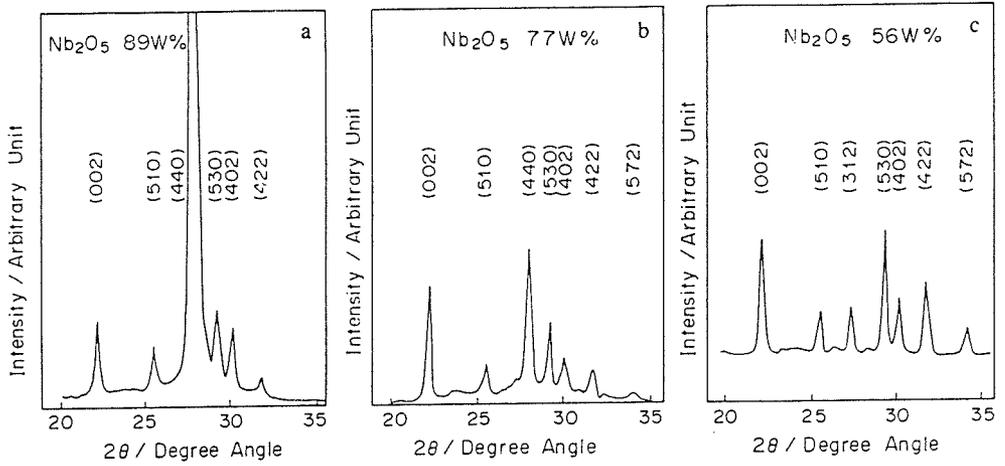


図10.7 Nb_2O_5 の増加によるBNN薄膜のX線パターンの変化；(a) Nb_2O_5 89%，(b) Nb_2O_5 77%，(c) Nb_2O_5 56%

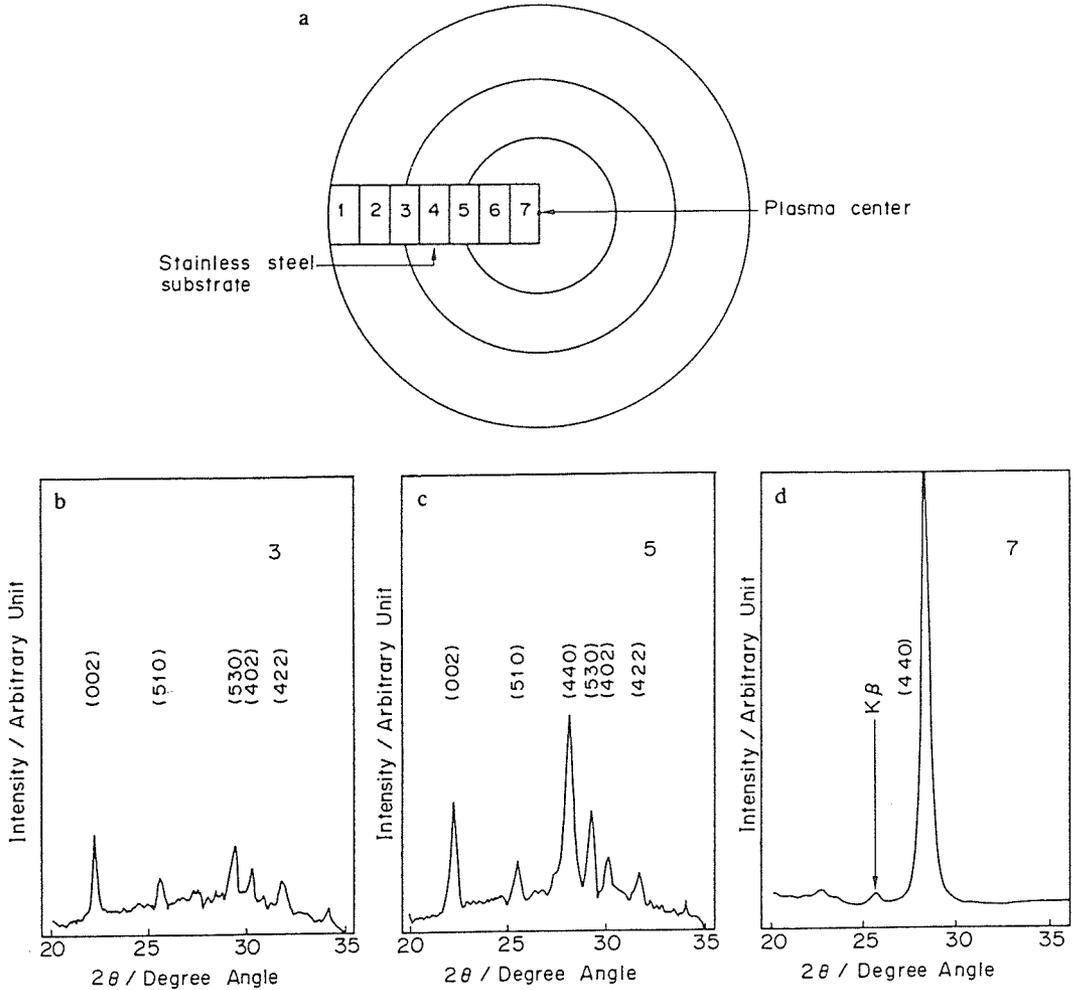


図10.8 プラズマセンターとステンレスサブストレイトとの位置関係，及びプラズマセンターからの距離による配向性の変化；(a)この実験の見取り図，(b)位置3，(c)位置5，(d)位置7に相当する。

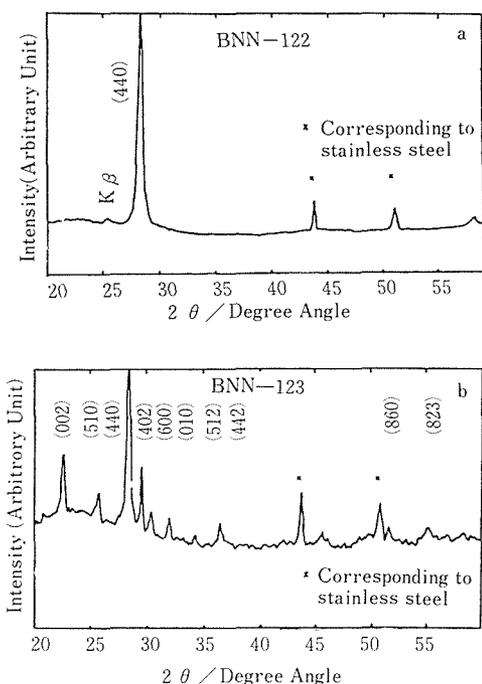


図10.9 同一ターゲットを用いて、異った雰囲気中で生成されたBNN薄膜のX線回折パターン：(a) Ar : O₂ = 90 : 10, (b) Ar : O₂ = 50 : 50 (volume% raito)。

サブストレイトと薄膜との間の光のlossが大きいために測定出来なかった。

10.3.3 配向性薄膜の組成

Nb₂O₅-richなターゲットを用いて stainless steel substrateとSiO₂/Siウェーハー上にBNN薄膜の育成に成功した。しかし、観測された強いpeakはNb₂O₅の(200) peakかBNNの(440) peakのいずれであるか区別出来ない。Nb₂O₅-richなターゲットを用いているので特にそのように考えられる。このpeakを決定するために、この配向性薄膜の定量分析(蛍光X線, ICP, 原子吸光法)を行った。その実験結果は図10.9(a), (b)と表10.6に示されている。この実験に使用したサンプルの生成条件はターゲットの組成を含めて殆ど同じで、ただ雰囲気条件のみが異なっている。つまり、(a)Ar : O₂ = 90 : 10, (b)Ar : O₂ = 50 : 50。(b)に示されたようにこれらの薄膜はタングステン・ブロンズ構造をもつBNNであるといえる。また、蛍光X線, ICP, 原子吸光法等による分析の結果もこれらの薄膜はBa, Na, Nbを含んでいることを示している。

表10.6 結晶質BNN薄膜の化学組成 (分析方法：蛍光X線, ICP, 原子吸光)

Sample No	The flow quantity of mixing gas	Weight % or weight ratio of respective elements	Methods of Analysis
BNN-99	Ar : O ₂ = 50 : 50(cc/MIN)	BaO 5.79	ICP
		Nb ₂ O ₅ 93.0	ICP
		Na ₂ O 1.28	A.A
BNN-122	Ar : O ₂ = 90 : 10(cc/MIN)	Ba/Nd 0.051	F-X ray
		Na/Nb 0.018	F-X ray
BNN-123	Ar : O ₂ = 50 : 50(cc/MIN)	Ba/Nb 0.051	F-X ray
		Na/Nb 0.018	F-X ray

ICP=Induced Coupled Radio Frequency Plasma

A.A=Atomic absorption method

F-X ray=Fluorescent X-ray

離との関係を調べた。この実験ではNb-richターゲット (Nb₂O₅89%) を、また、stainless steel substrate (30×100mm) 使用した。その実験の概略図が図10.8(a)に示されている。図10.8(b), (c), (d)はプラズマ・センターからの距離によって配向性がどのように変わるかを示している。この実験結果はこの薄膜はc軸方向に配向していることを示している。この薄膜の屈折率、膜厚はステンレス・

参考文献

- 1) J.R. Carruthers and M. Grasso: Mat. Res. Bull. Vol. 4, p. 413, (1969)
- 2) J.S. Abell, I.R. Harris and B. Cockayne: J. Mat. Sci. Vol. 8, p. 667, (1973)
- 3) P.K. Tien, R. Ulrich and R.J. Martin: Appl. Phys. Letter., Vol. 14, p. 291, (1969)

- 4) T. Yamada H. Iwasaki and N. Niizeki: *J. Appl. Phys.* Vol. 14, (1970)
- 5) P.K. Tien, G. Smolinsky and R.J. Martin: *Appl. Opt.* Vol. 11, p. 637 (1972)
- 6) M. Minakata, S. Saito, M. Shibata and S. Miyazawa: *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, p. 4677 (1978)
- 7) R.C. Linares and T.R. Gurski, *Mat. Res. Bull.* **4** (1969) 663-670.
- 8) Claude Brehm, Jean-Yves Boniort and Pierre Margotin, *J. Cryst. Growth* **18** (1973) 191-195.
- 9) S. Singh, D.A. Draegert and J.E. Geusic, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2709-2724.
- 10) J.E. Geusic, H.J. Levinstein, S. Singh, R.G. Smith and L.G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **12** (1968) 306-307.
- 11) S.K. Kurtz and T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.
- 12) R.G. Smith, J.E. Geusic, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, S. Singh and L.G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **12** (1968) 308-310.
- 13) H.D. Quandt and L.R. Rothrock *J. Cryst. Growth* **42** (1977) 435-439.
- 14) A.L. Aleksandrovskii, I.I. Naumova and P. Posmykiewicz, *Cryst. Res. and Tech.* **17** (1982) 601-607.
- 15) K.G. Barraclough, I.R. Harris, B. Cockayne, J.G. Plant and A.W. Vere; *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 389-393.
- 16) A.A. Ballman, S.K. Kurtz and H. Brown, *J. Cryst. Growth* **10** (1971) 185-189.
- 17) A.A. Ballman, J.R. Carruthers and H.M. O' Bryman, Jr., *J. Cryst. Growth* **6** (1970) 184.
- 18) *J. Mat. Sco.* **6** (1971) 1084-1092.
- 19) Li Qi and Feng Duan, *Sci. Sinica* **24** (1981) 332-341.
- 20) M. Tsukioka, T. Mashio, M. Shimazu, T. Kasanami and K. Wakino, *Proc. 11th Symp. on ISIAT87*, Tokyo, 1987, 415-420.
- 21) S. Dutta, H.E. Jackson and J.T. Boyd, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 3873-3875.
- 22) R.K. Watts, M. de Wit and W.C. Holton, *Appl. Opt.* **13** (1974) 2329.
- 23) S. Zembutsu, S Fukunishi, *Appl. Opt.* **18** (1979) 393.
- 24) D.P. Gia Russo and C.S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 229-231.
- 25) S. Dutta and M.E. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **39** (1981) 206.
- 26) D.H. Hensler, J.D. Culhbert, R.J. Martin and P.K. Tien, *Appl. Opt.* **10** (1971) 1037.
- 27) R.L. Aagard, *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 605.
- 28) S. Dutta, H.E. Jackson, J.T. Boyd, D.L. Davis and F.S. Hickernell; *IEEE J. Quantum Electron.* **4** (1982) 800.
- 29) M. Tsukioka, T. Mashio, M. Shimazu, T. Kasanami and K. Wakino, *Proc. 11th Symp. on ISIAT*, Tokyo, 1987.

11. 残された問題と将来の展望

本研究は優れた非線形光学結晶であるBNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)を取り上げ、亀裂のない良質な単結晶の育成を第1目標にして系統的な研究を勧めてきた。そしてBNN-BNRN (R ; La, Gd)のメルトからの単結晶引き上げによってその目的を果たすことは出来た。またSHG (second harmonic generation) 特性も予期に反してストイキオメトリックなBNNよりも上記の組成から育成された結晶は遙かに優れていることが明らかになった。また更に新しい発見として、BNN-BNRN (R ; rare earth element) 系固溶体は可成り抵抗の低い半導体に成ることである。それからBNNの無色透明なアモルファス薄膜の生成に成功した。また、スパッタリング・ターゲットの組成を変えることにより、配向性薄膜の育成に成功した。しかし、この一連の研究を通して、新しく発展させるべき問題が数多くあると考えられる。まず、単結晶の件であるが、温度勾配と長い均熱部を炉内に設定することが必要でそのような特性をもった電気炉の開発が課題である。またドーパントとしてGd, La, Ndだけでなく、その他の希土類元素を

適用することも考えることが望ましい。

また、この研究を通して発見されたBNN-BNRN (希土類元素) 系固溶体の半導体の伝導機構についても究明し、その応用面も発展させる必要がある。

またBNN薄膜に関してであるが、現在のところ光IC等の応用に持っていける可能性は少ない。しかし、配向性があることから圧電薄膜としての可能性は期待できる。

またこの薄膜の研究を通じてsputteringによって得られたアモルファスBNN薄膜は約400°Cで結晶化することが確かめられた。この現象からヒントを得て、BNNの透明焼結体を造ることを課題にしたい。つまりアモルファスBNNの微粉末は薄膜と同様、低温でもchemicalに活性であり、HIPを用いればBNNの転移温度(この温度で亀裂が入る)以下でBNNの透明セラミックを合成できる可能性がある。応用を考えればこの課題は非常に重要であり、性能のよいSHG素子が工業ベースで生産出来る可能性がある。

12. 研究 成 果

〔研究発表〕

(講演)

宮沢靖人, 高橋隆雄, 関田正実, 森 泰道, 北村健二, 木村茂行 “Cz法によるGSGG単結晶の育成” 第33回応用物理学関係連合講演会 昭和61年4月。

宮沢靖人, 北村健二, 本間 茂 “Cz法によるGSGG単結晶の固液界面の挙動” 第18回結晶成長国内会議 昭和61年8月。

宮沢靖人, 関田正実, 阪上 晃, 森 泰道, 木村茂行 “Gz法によるLLGG:Cr³⁺単結晶の育成” 第47回応用物理学学会学術講演会 昭和61年10月。

宮沢靖人 “波長可変固体レーザ用酸化物単結晶(Cr³⁺:GSGG, Cr³⁺:LLGG)” No417応用電子物性分科会・第88回結晶工学分科会 昭和62年1月。

(講演)

服部武志, 江原 襄, 田中順三, 村松国孝, 月岡正至, 嶋津正司 “Bi₄Ti₃O₁₂単結晶の誘電特性とラマン散乱” 応用物理学学会秋期年会 (於北大) 昭和61年9月。

田中順三, P. Abelard, J.F. Baumard “CeO₂・Y₂O₃の粒界酸素イオン伝導:非線形電流電圧特性” 固体イオニクス討論会 (於東大) 昭和61年10月。

田中順三, 他, “単結晶Bi₄Ti₃O₁₂のラマン分光” 応用物理学学会 (昭和61年9月, 北大)

田中順三, 藤本正之, 月岡正至, 白崎信一 “SrTiO₃接合結晶の電子線誘起電流像” 窯業基礎討論会 (於大阪) 昭和62年1月。

赤石 実, 山岡信夫, 田中順三, 大沢俊一, 福長脩 “低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成” 高压討論会 (於札幌) 昭和61年10月。

赤石 実, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩, “低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成” 第1回ダイヤモンドシンポジウム (昭和61年11月東京)

〔研究発表〕

(口頭)

田中順三, P. Abelard, J.F. Baumard, “Proprietes Electroniques Nonlineaire d'un Conducteur Ionique, CeO₂-Y₂O₃”, Reunion Annuelle du Groupe Jointes Intergranulaires et Interphases dans les Materiaux, France, 1986.

田中順三, P. Abelard, J.F. Baumard, “CeO₂-Y₂O₃の粒界酸素イオン伝導:非線形電流電圧特性”, 第13回固体イオニクス討論会 (昭和61年10月, 東京)。菱田俊一, 田中順三, 白崎信一, “酸化亜鉛バリスタの粒界の構造”, 窯業協会年会 (昭和62年5月, 名古屋)。

赤石 実, 山岡信夫, 大沢俊一, 田中順三, 福長脩, “Synthesis of Sintered Diamond with High Hard and Its Properties”, '87 Internat. Symp. Exhib. Sci. Tech. Sintering. (昭和62年, 東京)。

三島 修, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩, “cBNの超高压下でのpn接合ダイオード作製とその高温特性”, 第48回応用物理学学会 (昭和62年3月, 名古屋)。

田中順三, P. Abelard, J.F. Baumard, “Nonlinear Electrical Behavior of Grain Boundaries by Complex Impedance Measurements”, Internat. Conf. Solid State Ionics, USA, 1987.

田中順三, 他, “酸化亜鉛バリスタの粒界のEBIC像”, 第3回分析電子顕微鏡討論会 (昭和62年9月, 東京)。

三島 修, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩, “cBNの単結晶の育成 (II):pn接合ダイオード作製”, 第28回高压討論会 (昭和62年12月, 神戸)。

三島 修, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩, “cBNの単結晶の育成 (II):pn接合ダイオード作製”, 第2回ダイヤモンドシンポジウム (昭和62年12月, 東京)。

赤石 実, 田中順三, 山岡信夫, 大沢俊一, 福長

- 脩, "Synthesis of Sintered Diamond with High Electrical Resistivities and Hardness", '3rd Internat. Congr. Sci. Hard Mater., (昭和62年11月, パハマ)。
- 江良 皓, 三島 脩, 和田芳樹, 田中順三, 山岡信夫, "cBNpn接合の発光特性", 第35会応用物理学会 (昭和63年3月, 東京)。
- 三島 脩, 江良 皓, 田中順三, 山岡信夫, "超高压下作製のcBNのpn型ダイオード: 青色域の固体発生素子", 第35会応用物理学会 (昭和63年3月, 東京)。
- 江良 皓, 三島 脩, 和田芳樹, 田中順三, 山岡信夫, "立方晶 (Zincblende) 窒化ほう素 (CBN) pn接合による紫外線LED", エレクトロルミネッセンス国内ワークショップ (昭和63年4月, 東京)。
- 江良 皓, 三島 脩, 和田芳樹, 田中順三, 山岡信夫, "CBN紫外発光ダイオード", 電気化学会・蛍光体同学会講演会 (昭和63年4月, 東京)。
- 板東義雄, 木島 剛, 田中順三, 泉富士夫, 北見喜三, 横山政人, "400KV高分解能分析電著による超電導酸化物 (Bi-Ca-Sr-Cu-o) の組成と構造解析", 第44回日本電子顕微鏡学会学術講演会 (昭和63年, 仙台)。
- 小塩高文, 江原 襄, 酒井義之, 田中順三, 内田吉茂, 室町英治, 長村俊彦, "伝導性セラミックスの走査型トンネル顕微鏡による観察", 第35回応用物理学会 (昭和63年, 3月東京)。
- 菱田俊一, 田中順三, 白崎信一, "酸化亜鉛バリスタの粒界特性", 日本セラミックス協会年会 (昭和63年5月, 東京)。
- 三島 脩, 山岡信夫, 福長 脩, 田中順三, 江良皓, "Cubic born nitride pn junction diode made at high pressure as a temperature diode and an ultraviolet LED", 第1回ニューダイヤモンド国際会議 (昭和63年, 東京)。
- 江良 皓, 三島 脩, 和田芳樹, 田中順三, 山岡信夫, "Ultraviolet Light-Emitting Diode of Cubic Boron Nitride", エレクトロルミネッセンスに関する第4回国際研究集会 (昭和63年10月, 鳥取)。
- 田中順三, 菱田俊一, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, "酸化亜鉛バリスター粒界の組成分布", 第4回分析電子顕微鏡討論会 (昭和63年8月, 東京)。
- 菱田俊一, 田中順三, 寺尾雅樹, "Br₂O₃-ZnO系の電気伝導度", 日本セラミックス協会・第1回秋季シンポジウム (昭和63年9月, 長岡)。
- 田中順三, 菱田俊一, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, "酸化亜鉛バリスタの粒界の組成分布", 第8回電子材料研究討論会 (昭和63年10月, 東京)。
- 小塩高文, 田中順三, 小野 晃, 長村俊彦, 麦島昭夫, 林 徹, 酒井義之, 江原 襄, 片岡照栄, "伝導性セラミックスのSTSによる観察", 第49回応用物理学会・学術講演会 (昭和63年10, 富山)。
- 三島 脩, 江良 皓, 田中順三, 山岡信夫, "CBNpnダイオードの紫外線LED動作: 高压下作製オプトエレクトロニクス素子", 第29回高压討論会 (昭和63年, 11月, 藤沢)。

〔研究発表〕

(講演)

月岡正至, T. Mashio, M. Shimazu, T. Kasanami and K. Wakino, "THE PROPERTIES OF AMORPHOUS Ba₂NaNb₅O₁₅ THIN-FILM FOR LIGHT WAVE-GUIDE"第11回イオン工学シンポジウム (於東京) 1987年6月3日。

宮沢靖人, 河津康一, 小玉展宏, "Cz法によるTi³⁺:GSAG単結晶の育成"第48回応用物理学会学術講演会 昭和62年10月。

宮沢靖人, 河津康一, 木村茂行, "Cz法によるNd³⁺:LMA単結晶の育成"第35回応用物理学会関係連合講演会 昭和63年3月。

宮沢靖人, 河津康一, 小玉展宏, 木村茂行, "Cz法によるGSGG単結晶の固液界面の挙動"第19回結晶成長国内会議 昭和62年7月。

(講演)

嶋津正司, 松田 宏, 中村浩三, 宮沢靖人, 上江州由晃, 小林語三, "Ndを添加したGd₃Ga₅O₁₂ガーネットの成長過程における歪について"第35回応用物理学会関係連合講演会 (於東京) 昭和63年3月。

(講演)

宮沢靖人, 埴田眞一, 戸嶋博昭, 福田承生 "Cz法によるNd:LMA単結晶の育成(2)"第36回応用

- 物理学関係連合講演会 (1989年4月)。
- 宮沢靖人, 戸嶋博昭, 埴田眞一“Cz法によるGLGG単結晶の育成”同上。
- 小林正信, 町田 博, 三浦恒雄, 福田承生, 宮沢靖人Cz法によるSrTiO₃単結晶作成の問題点”同上。
- 小林正信, 町田 博, 三浦恒雄, 福田承生, 宮沢靖人“Optical PumpingによるCe:Gd₂SiO₅の光的性質”同上。
- 宮沢靖人, 戸嶋博昭, 埴田眞一, 福田承生“Cz法によるGLGG単結晶の育成(2)”第50回応用物理学関係連合講演会 (1989年9月)。
- 高橋 勉, 今泉伸夫, 奥田高士, 戸嶋博昭, 宮沢靖人“反応性イオンビームスパッタ法によるピスマス鉄ガーネット膜の磁気光学特性”第13回応用磁気学会講演会 (1989年11月)。
- 宮沢靖人, 戸嶋博昭, 埴田眞一, Kodama N“The Growth of GLGG Single Crystals by Czochralski Method,”第9回結晶成長国際会議 (1989年8月)。
- 田中順三, 白崎眞一, 羽田 肇, 近藤秀信, “チタン散バリウムPTCRの粒界の電気特性”, 第27回セラミックス基礎討論会 (平成元年1月, 東京)。
- 羽田 肇, 田中順三, 三橋武夫, 白崎信一, 金明, 朴 順子, “(La·Sr)MO₃の高温電気特性”第27回セラミックス基礎討論会 (平成元年1月, 東京)。
- 羽田 肇, 田中順三, 渡辺明男, 菱田俊一, 白崎信一, “Mn-ZnフェライトなかのCa, Si添加物の役割”第27回セラミックス基礎討論会 (平成元年1月, 東京)。
- 田中順三, 羽田 肇, 白崎信一, “P型半導体NiOの粒界の組成分布”, 第27回セラミックス基礎討論会 (平成元年1月, 東京)。
- 田中順三, 菱田俊一, 羽田 肇, 大串秀世, 白崎信一, “酸化亜鉛バリスタの局在準位”, 第27回セラミックス基礎討論会 (平成元年1月, 東京)。
- 佐藤恵二, 田中順三, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, “酸化亜鉛バリスタのオージェ電子分光”, セラミックス協会年会 (平成元年5月, 東京)。
- 羽田 肇, 白崎信一, 渡辺明男, 田中順三, “Dependence oxygen self-diffusion in Mn-Zn ferrite on oxygen partial pressure (Mn-Zn ferrite 中の酸素拡散の酸素分圧)”, 第7回固体電解質国際会議, (平成元年, 箱根)。
- 田中順三, 小塩高文, 長村俊彦, 神薊安彦, 酒井善行, 江原 襄, “Tunneling Spectroscopy of Conductive Ceramics”, 第4回走査型トンネル顕微鏡/電子分光国際会議, (平成元年7月, 茨城県)。
- 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, 白崎信一, “Scanning Auger Microprobe Investigations of Grain Boundary Segregation in Some Electroceramics”, International Congress on Intergranular and Interphase Boundaries Materials, (平成元年9月, フランス)。
- 佐藤恵二, 田中順三, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, “酸化亜鉛バリスタのC-V特性と添加物の効果”, 第9回電子材料研究討論会, (平成元年9月, 東京)。
- 田中順三, “粒界関型セラミックスの素機能”, 素機能シンポジウム, (平成元年10月, 東京)。
- 大橋直樹, 田中順三, 福長 脩, “Carrier density of La₂CuO₄ type compounds”, 固体イオニクス国際会議サテライトミーティング, (平成元年11月, 東京)。
- 田中順三, “素機能は機能の最小単位”, ナノコンポジット機能材料調査研究会, (平成元年11月)。
- 佐藤恵二, 高橋 守, 田中順三, 飯田豊志, “アルミニウム陽極酸化皮膜のオージェ電子分光”, 第6回ARSコンファレンス (トピックス講演), (平成元年11月)。
- 羽田 肇, 田中順三, 加茂睦和, 白崎信一, “酸化物セラミックス中の酸素粒界拡散”, 第28回セラミックス基礎科学討論会, (平成2年1月, 福岡)。
- 白崎信一, 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, 佐藤恵二, “ZnO系バリスタ障壁生成機構”, 第28回セラミックス基礎科学討論会, (平成2年1月, 福岡)。
- 吉本 護, 田中順三, 鯉沼秀臣, 田部勢津久, 曾我直弘, “(En, La)-Ce-Cu-O系超伝導体のキャリア特性とメスバウアースペクトル”, 応用物理学学会学術講演会, (平成2年3月, 埼玉)。

- 柴垣茂樹, 田中順三ら, “SrTiO₃セラミックス粒界特性(1)”, セラミックス協会1990年会, 平成2年5月(神戸)。
- 伊藤憲治, 柴垣茂樹, 菱田俊一, 羽田 肇, 田中順三, 白崎信一, “SrTiO₃系セラミックスの粒界特性(2)”, 日本セラミックス協会1990年年会, (平成2年5月, 神戸)。
- 田中順三, “機能材料セラミックスの粒界の問題点”, 第15回マドバンスセラミックス講演会, (平成2年6月, 東京)。
- 田中順三, “機能性セラミックスの粒界とマイクロ機能”, 新素材セミナー, (平成2年7月, 東京)。
- 田中順三, “セラミックス粒界マイクロ機能”, 新材料創製討論会, (平成2年9月, 広島)。
- 伊藤憲治, 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, 白崎信一, 板東義雄, 横山政人, 柴垣茂樹, 秋田千芳, “SrTiO₃系セラミックスの粒界特性”, 第6回分析電子顕微鏡討論会, (平成2年9月, 東京)。
- 伊藤憲治, 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, 白崎信一, 柴垣茂樹, 秋田千芳, “SrTiO₃研究セラミックスの粒界特性(3)”, 第3回秋季シンポジウム, (平成2年9月, 金沢)。
- 柴垣茂樹, 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, 白崎信一, 伊藤憲治, “MgTiO₃系の焼結とその性質”, セラミックス協会第3回秋季シンポジウム, (平成2年9月, 金沢)。
- 秋田千芳, 田中順三ら, “C-V, C-t特性によるSrTiO₃粒界の評価”, 第10回電子材料研究討論会, 平成2年10月(東工大)。
- 広田和士, 田中順三, “カルシウム欠損水酸アパタイトと金属複合”, 日本バイオマテリアル学会大会, (平成2年10月, つくば)。
- 三橋武文, 佐々木高義, 田中順三, 羽田 肇, 藤本良規, 大橋直樹, “BC₂Nのプロセッシングと熱的性質” 第26回熱測定討論会, (平成2年11月, 福岡)。
- 白崎信一, 田中順三, 羽田 肇, 菱田俊一, “Formation Mech. of Potential Barrier of ZnO Varistor”, The 5th VS. -Japan Seminar on Dielectric/Physoelect-Ceramics, (平成2年12月, 京都)。
- 田中順三, “インテリジェントセラミックス”, 第2回インテリジェントフォーラム”, 平成2年11月(東京女子医大)。
- 柴垣茂樹, 田中順三ら, “MgTiO₃の焼結とその性質”, 第1回固体の反応討論会, 平成2年11月(慶応大)。
- 佐藤恵二, 田中順三ら, “バリスタのC-V特性とJ-V特性”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 秋田千芳, 田中順三ら, “ICTSによるSrTiO₃バリスタの界面準位の研究”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 伊藤憲治, 田中順三ら, “SrTiO₃バリスタの電子物性の温度依存性”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 羽田 肇, 田中順三ら, “チタン酸ストロンチウム中へのBiイオンの打ち込み”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 高橋 恒, 田中順三ら, “SrTiO₃セラミックスの高温誘電特性”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 柴垣茂樹, 田中順三ら, “MgTiO₃の焼結と性質”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 菱田俊一, 田中順三ら, “酸化亜鉛バリスタの導電特性”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年1月(長岡)。
- 田中 滋, 田中順三ら, “光ICTSによるBeO添加SiCセラミックスの粒界準位の評価”, 第38回応用物理学関係連合講演会, 平成3年1月(長岡)。
- 大橋直樹, 井川 博, 福長 修, 田中順三, “Sr4V3010-dの電磁記的特性”, 第38回応用物理学関係連合講演会, 平成3年3月(東海大)。
- 大橋直樹, 井川 博, 福長 修, 田中順三, “T*型超伝導体の物性のランタニド依存”, 第38回応用物理学関係連合講演会, 平成3年3月(東海大)。
- 高橋 恒, 田中順三ら, “SrTiO₃セラミックスの高温誘電特性”, 第29回セラミックス基礎討論会, 平成3年3月(東海大)。
- (投稿)
- 江原 襄, 服部武志, 田中順三, 村松国孝, 月岡正至, 嶋津正司 “Raman Spectroscopy and Dielectric Anomaly of Bi₄Ti₃O₁₂” Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1749 (1986)。

(投稿)

宮沢靖人 “カドリニウム・スカンジウム・ガリウム・ガーネット (GSGG)” 光エレクトロニクス材料マニュアル オプトエレクトロニクス社. p. 435 (1986).

(投稿)

月岡正至, T. Mashio, M. Shimazu, T. Kasanami and K. Wakino, “THE PROPERTIES OF AMORPHOUS $Ba^2Nb_5O_{15}$ THIN-FILM FOR LIGHT WAVE-GUIDE”. 第11回イオン工学シンポジウム; Proc. 11th Sympo. on ISIAT87 (Tokyo), p. 415 (1987).

岸本俊樹, 町田克己, 村松国孝, 嶋津正司, 藤井義正, “TSSG法による $KTiPO_4$ 単結晶の育成とその応用” 応用物理学会・光ファイバセンサ研究会; 6th Workshop on Optical Fiber Sensors January 13, 14, 1988, Japan Society of Applied Physics, p. 97 (1988).

岸本俊樹, 今村国安, 町田克己, 藤井義正, 村松国孝, 嶋津正司, “TSSG法による $KTiPO_4$ 単結晶の育成と評価” 電子情報通信学会 (1988) OQE88-44, p. 51~56.

(投稿)

月岡正至, 増尾 翼, 嶋津正司, 中村 武 “Film Fabrication and optical properties of Amorphous thin-film of modified BNN system” MODERN PHYSICS LETTERS B25 387 (1989).

月岡正至, 増尾 翼, 嶋津正司, 中村 武 “Preferable orientation of cry stalline thin-film of modified BNN system” MODERN PHYSICS LETTERS B3 465 (1989).

(投稿)

嶋津正司, 松田 宏, 中村浩三, 宮沢靖人, 小林 謙三, 上江州由晃 “Ndを添加した $Gd_3Ga_5O_{12}$ ガーネットの結晶成長過程における歪について” 鉱物学雑誌, 18, 291 (1988).

嶋津正司 “Fe: $LiNbO_3$ 結晶の光誘起複屈折変化” 工学, 18, (3), 150 (1989).

(投稿)

嶋津正司, 田野倉保雄, 堤 貞夫, “X-Ray Diffraction and Dielectric Studies on the $K_2BiNb_5O_{15}$ - $K_2LaNb_5O_{15}$ System” Japan. J. Appl. Phys., 28, (10), pp. 1877-1881 (1989).

嶋津正司, 久保田能徳, 和田 壽, 堤 貞夫, “X-Ray Powder Diffraction Study on the Tungsten Bronze Yype of Barium Sodium Nibates” Powder Diffraction (in press) (1989-1990).

嶋津正司, 水戸部伸治, 黒岩慎一郎, 月岡正至, 堤 貞夫, “Effect of Gd Content on the Thermal Volume Change of $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_3NaGdNb_{10}O_{30}$ Solid Solutions at Ferroelectric Phase Transition Temperature” J. Mater. Sci. (in press) (1989-1990).

嶋津正司, 新谷浩一, 黒岩慎一郎, 月岡正至, 堤 貞夫, “Effect of Gd Lantent on the Thermal Volume Change of $Ba_{4.22}Na_{1.4}304Nb_{10.12}O_{30.24}$ - $Ba_3NaLaNb_{10}O_{30}$ Solid Solutions At Ferroelectric Transition Temperature” Japan. J. Appl. Phys. (to be published) (1989-1990).

月岡正至, 黒岩慎一郎, 田野倉保雄, 嶋津正司, 小林美智子, 堤 貞夫, “Growth of Uncracked BNN Crystals” Modene Phys. Letters B (to be published) (1990).

月岡正至, 田野倉保雄, 嶋津正司, 黒岩慎一郎, 堤 貞夫, “Electrical Conducting and Thermo-electric Properties of $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_3NaLaNb_{10}O_{30}$ System” Modern Pys. Letters B (in press) (1990).

関田 実, 宮沢靖人, 赤羽隆史, 千葉利信 “Optical Studies of Ce-doped Gd_2SiO_5 Single Crystals” J. Appl. Phys., 66, 373 (1989).

〔研究発表〕

(投稿)

月岡正至, 長岡英次, 江原 襄, 田中順三, “An Optical Absorptin in Semiconducting $KTa_{0.87}Nb_{0.13}O_3$ ”, JPN. J. Appl. Phys., 25 (1986) 918.

江原 襄, 服部武志, 田中順三, 月岡正至, 村松国孝, 嶋津正司, “Raman Spectroscopy and Dielectric Anomaly of $Bi_4Ti_3O_{12}$ ”, Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 1749.

明石 實, 山岡信夫, 大沢俊一, 田中順三, 福長脩, “Synthesis of sintered Diamond with High Electrical Resistivity and Hardness”, J. Amer. Ceram. Soc., 70 (1987) C237.

- 三島 修, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩, “High Temperature Cubic Boron Nitride p-n Junction Diode Made Under High Pressure”, *Science*, 238 (1987) 181.
- 田中順三, “新しい評価方法によるセラミックス粒界の観察—電子セラミックスのEBICの応用—”, *F.C. Report.*, 5 (1987) 244.
- パトリス・ドード, 田中順三, 渡辺昭輝, “Electrical Characterization of Phase Transition in Yttrium Doped Bismuth Oxide, $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, 25 (1987) 177.
- 野崎浩司, 田中順三, 荃田研爾, “Oxygen-Sensitive Resistivity of La_2CuO_4 at High Temperature”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987) L1881.
- 田中順三, J. F. Baumard, P. Abelard, “Non-linear Electrical Properties of Grain Boundaries in an Oxygen-Ion Conductor ($\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 637.
- 木島 剛, 田中順三, 板東義雄, 小野田みつこ, 泉富士夫, “Identification of a High-Tc Superconducting phase in the Bi-Sr-La-Cu-O system”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L369.
- 木島 剛, 田中順三, 板東義雄, “Superconductivity in the Bi-Sr-La-Cu-O system”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L1035.
- 三島 修, 江良 皓, 田中順三, 山岡信夫, “Ultra-violet light-emitting diode of cubic boron nitride pn junction made at high pressure”, *Applied Physics Letters*, 53 (1988) 962.
- 藤本正之, 田中順三, 白崎信一, “Planar Faults and Grain Boundary Precipitation in Non-Stoichiometric (SrCa) TiO_3 Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 1162.
- 田中順三, “セラミックス粒界と素機能”, *材料の機能と計測評価技術 (Elementary functions of materials)*, (1988) 36.
- 江良 皓, 三島 修, 和田芳樹, 田中順三, 山岡信夫, “Ultra-violet light-emitting diode of cubic boron nitride pn junction”, 第1回EL国際研究集会論大集, 38 (1989) 386.
- 明石 實, 山岡信夫, 田中順三, 大沢俊一, 福長脩, “Synthesis of Sintered Diamond with a High Electrical Resistivity and High Hardness”, *Materials Sci and Engineering A*, 105/106 (1988) 517.
- 板東義雄, 木島 剛, 北見喜三, 田中順三, 泉富士夫, 横山政人, “Structure and Composition Analysis of High-Tc Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Oxide by High-Resolution Analytical Electron Microscope”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L358.
- 明石 實, 山岡信夫, 田中順三, 大沢俊一, 福長脩, “Synthesis of Sintered Diamond with High Hardness and its Properties”, *Proceedings of the International Symposium for the Science of Sintering Symposium*, 1 (1988) 545.
- 金 明喆, 朴 順子, 羽田 肇, 渡辺明男, 田中順三, 白崎信一, “Hot Pressing of Perovskite LaNiO_3 ”, *日本セラミックス協会 学術論文誌*, 97 (1989) 1129.
- 金 明喆, 朴 順子, 羽田 肇, 田中順三, 三橋武丈, 白崎信一, “Self-diffusion of Oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Materials Science Letters*, 9 (1990) 102.
- 千 正男, 岡井 敏, 田中順三, 野崎浩司, 太田正恒, 松永正久, “Preparation and Physical Properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_{2.2}\text{-Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_g$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr and Nd, } X\leq 0.25$)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) L1131.
- 田中順三, “機能の最小単位を探る……素機能—セラミックスの粒界—”, *New Ceramics*, 2 (1989) 90.
- 近藤秀信, 田中順三, 羽田 肇, 白崎信一, “ニオブ散バリウム半導体のPTC特性と粒界の組成分布”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97 (1989) 1245.
- 佐藤恵二, 田中順三, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, “酸化亜鉛バリスタのC-V特性の添加物の役割”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97 (1989) 1228.
- 田中順三, 長村俊彦, 藤本正之, 江原 襄, “トンネル分光法による SrTiO_3 セラミックス表面の観察”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97 (1989) 1164.
- 田中順三, “セラミックス界面の電子構造”, *セラミックス*, 24 (1989) 1157.
- 菱田俊一, 羽田 肇, 田中順三, “機能性セラミッ

- クスの粒界とマイクロ機能”, 応用物理, 59(1990) 301。
- 田中順三, 小野 晃ら, “Tunneling Spectroscopy of Conduction Ceramics”, J. Vac. Sci. Tech. A, 8 (1990) 455.
- 三島 修, 山岡信夫, 福長 脩, 田中順三, “Cubic boron nitride pn junction made at high pressure as a high temperature diode and an ultraviolet LED”, Sci. Tech. New Diamond, (1990) 297.
- 田中順三ら, “Scanning Auger Microscope Investigation of Grain Boundary Segregation in Some Electroceramics” Colloque de Phys., 51 (1990) 1055.
- 田中順三ら, “Observation of SrTiO₃ Ceramic Surface by Tunneling Spectroscopy”, J. Ceram. Soc. Jpn., 97 (1989) 1156.
- 田中順三ら, “PTC Effect and Elementary Distribution near the Grain Boundary in a BaTiO₃ Semiconductor”, J. Ceram. Soc. Jpn., 97 (1989) 1242.
- 田中順三ら, “Capacitance-Voltage Characteristics of ZnO Varistors and the Role of Dopants”, J. Ceram. Soc. Jpn., 97 (1989) 1225.
- 田中順三, 羽田 肇, “複合材料設計”, インテリジェントマテリアル, P66 (CMC, 1989)。
- 田中順三, 菱田俊一, “セラミックス粒界の素機能”, セラミックスデータブック, (1990) 53。
- 佐分淑樹, 田中順三, 他 “BaTiO₃系PTC素子の酸素拡散係数”, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98 (1990) 510。
- 伊藤憲治, 田中順三, 他 “SrTiO₃セラミックスの粒界の組成分布”, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98 (1990) 831。
- 田中順三, 菱田俊一, 大串秀世, “Deep Levels near the Grain Boundary in a Zinc Oxide Varistor: Energy Change due to Electrical Degradation” 値 J. Amer. Ceram. Soc., 73 (1990) 1425.
- 大橋直樹, 井川 博, 福長 修, 田中順三, “Structural Features and Electrical Properties of (Ln_{1-x-y}Ln'_xSr_y)₂CuO_{4-d} T*-phase Compounds”, Physica C, 166 (1990) 465.
(特許)
- 村松国孝, 藤井義正, 嶋津正司, 本間 茂, 塩田 勝, 堤 正幸, 森 泰道 “リン酸チタン・カリウム単結晶の製造方法” (申請完了)
- 村松国孝, 嶋津正司, 塩田 勝, 本間 茂, 藤井義正 “リン酸チタン・カリウム粉末の合成法” (申請完了)
(特許)
- 月岡正至, 後藤博仁, 吉岡 浩, “年輪型反射電気炉と加熱冷却制御方法” (申請完了)
- 月岡正至, 後藤博仁, 吉岡 浩, “多段反射型電気炉” (申請完了)

発行日 平成3年11月27日

無機材質研究所研究報告書第67号
ニオブ酸バリウム・ナトリウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
