

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360002

研究課題名(和文) 化学量論の本質により化学量論点と調和融解点を一致させたタンタル酸リチウムの創成

研究課題名(英文) Growth of a new lithium tantalate that is stoichiometric with congruent composition by employing the extended concept of stoichiometry

研究代表者

宇田 聡 (UDA, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：化学量論の本質を見直し、MgOドーピングにより化学量論組成と調和融解点が一致する新しいタンタル酸リチウム、cs-MgO:LT (Ta₂O₅ : Li₂O : MgO = 50.0 : 40.8 : 9.2)を開発した。この組成の融液から単結晶を引き上げ法により育成し、キュリー点及び、屈折率変動にて育成結晶の均質性を評価した。その結果、cs-MgO:LTが非常に優れた均質性を持ち、調和融解成長する結晶であることがわかった。本結晶は、不純物や、空格子欠陥を含む新しい化学量論組成の概念の展開の上に創成したものであるが、高出力の緑色光源素子として、超小型プロジェクタなどに利用できるであろう。

研究成果の概要(英文)：By employing a new concept of stoichiometry of a material where the activity of any constituent element could be unity, we developed a new lithium tantalate with MgO doping, cs-MgO:LT (Li₂O: Ta₂O₅: MgO = 40.8:50.0:9.2), that is stoichiometric and coincident with the congruent composition. Because of this coincidence, cs-MgO:LT does not yield crystallization electromotive force and does not show segregation during growth even for ionic species. A bulk crystal was grown from the melt of the cs-MgO:LT composition via the Czochralski (CZ) method, and it showed excellent compositional homogeneity, which was proved by the constant distribution of the Curie temperature throughout the crystal.

研究分野：結晶成長

キーワード：タンタル酸リチウム 化学量論 調和融解組成 結晶化起電力 波長変換 自由度

1. 研究開始当初の背景

タンタル酸リチウム (LT) 単結晶はニオブ酸リチウム (LN) 単結晶に比べ光損傷に強く、構造上 2 倍近く大きな熱伝導率が期待できるので高強度の変換光でも発熱の影響が小さく、LN の 2 倍以上の高出力緑色光が安定して得られると考えられる。しかし、LT 結晶には化学量論点(s-LT)と調和融解点(c-LT)は一致しないという深刻な問題がある。光学特性には、アンチサイト欠陥の無い化学量論組成が良いが、育成には、均質組成結晶が容易に得られる調和融解組成が良い。現状、s-LT の育成は二重ルツボ法により s-LT 組成の原料を連続チャージしながら行われている。しかし、この方法には融液のわずかな温度変動により結晶の組成が変動するという重大な問題がある。そこで、何らかの方法で s-LT と c-LT を一致させれば、優れた光学的特性 (高出力) を持ち、かつ、育成が容易で均質な LT 結晶が得られる。すなわち、新型 LT の開発はこの究極組成を求めることにある。しかし、LT の化学量論組成は、 $[\text{Li}_2\text{O}]:[\text{Ta}_2\text{O}_5]=1:1$ の点で存在するという従来の化学量論の捉え方では新しい組成は見つからない。

そこで、本研究では化学量論の本質を検討し、化学量論組成の存在を点から線へ拡張し最適 LT 組成を求める。ドルトンが「化学の新体系、1808」で提唱した「化合物を構成する元素間の割合は簡単な整数比となる」という定比組成の概念が今日まで受け入れられ、原子は格子点に整然と位置し欠陥は許されない。酸化物は、酸素や陽イオンや欠陥が位置する複数のサイトから成る。我々は、『酸化物の化学量論の本質は、酸素で飽和した酸素サイトの存在のもとにすべての構成要素の活量が 1 となることである』という明快な概念を展開した (Uda, *J. Cryst. Growth*, 2008)。ここでは元素、不純物、欠陥の各要素が必ず一つのサイトにのみ存在すれば、化学量論物質は、空格子点や不純物を含んでも良い (Kimura, Uda, *J. Cryst. Growth*, 2009)。その結果、化学量論組成の存在は点から線に拡張され、化学量論と調和融解が一致する組成が求まる可能性が増大する。

2. 研究の目的

本研究では、超小型プロジェクタなどの緑色レーザー光源として現状の 2 倍以上の高出力ビームを波長変換により発生する根本的に新しい LT 結晶を開発する。ここでは、化学量論の本質の理解の基にあえて不純物や空格子点などの欠陥を結晶内に積極的に導入し、化学量論組成の存在を点から線へ拡張する。これより通常は決して一致することがない LT の化学量論点と調和融解点一致する究極の組成が求まる。本組成による結晶育成では結晶と融液中のすべての原子、不純物、空格子の活量が 1 となる。この組成を利用して出力低下や光損傷の原因となる組成揺らぎやアンチサイト欠陥のない全く新し

いタイプのタンタル酸リチウム結晶を作製する。

3. 研究の方法

(1)融点分布から最高融点を示す調和融解点を求める⇒cs-MgO:LT 決定法①:本プロセスでは、融点分布の解析から cs-MgO:LT 組成を決定する。cs-MgO:LT の存在が期待される 2-10mol% MgO の組成範囲で焼結体試料を作製し、2000°C まで測定可能な高温仕様の示差熱分析(DTA)により融点分布マップを作成する。その結果、最高融点(〜1700°C)、すなわち調和融解点が、化学量論である 50mol%-Ta₂O₅ 線上に存在すれば良い。こうして調和融解点と化学量論点一致する cs-MgO:LT 組成が求まる。

(2)イオン偏析が存在しない LT 組成を求める⇒cs-MgO:LT 決定法②:本プロセスでは、前プロセス(1)とは独立に熱力学的視点から 50mol%-Ta₂O₅ 線上に cs-MgO:LT 組成を求める。結晶成長に伴いイオン種が融液界面に偏析すると結晶化起電力が発生する。この起電力はイオン種の活量を反映し、その大きさは融液組成に依存する。特に、起電力がゼロとなる組成では全ての化学種は偏析せずにスムーズに固相に取り込まれ、これらの平衡分配係数は 1 となる。この組成が調和融解組成である。この時、固相・液相のすべての要素 (Li, Ta, Mg, O, 空格子点) の活量は 1 となり、結晶は、同時に化学量論組成を持つ。こうして起電力がゼロとなる組成では、調和融解と化学量論が同時に成立し、cs-MgO:LT 組成が 50mol%-Ta₂O₅ 線上で求まる。

(3)cs-MgO:LT 単結晶の引き上げ育成:プロセス(1)、(2)で求めた cs-MgO:LT 組成の融液から LT 単結晶 (直径 25mm、結晶長 50mm) を引き上げ法により育成する。育成方位は、最大の非線形光学定数、 d_{33} (→最大変換効率) が利用できる X 軸方位を選ぶ。LN に比べ育成温度が高いため融液には Li の蒸発に見合う過剰の Li₂O 成分を入れる。また、比較用に現在使用されている MgO を添加した LN 結晶も育成する。また、比較用の s-LT 結晶、MgO 添加の s-LT 結晶は、代表者の研究室では育成できないので市販品を購入する。これらの結晶に対し光学評価用として X 面を鏡面研磨した X カット・ブロックを作製する。

(4)cs-MgO:LT の均質性評価と高輝度波長変換緑色光の発生:育成した cs-MgO:LT 結晶が比較用結晶に対して優れた組成均質性と高い緑色光変換効率 (高輝度緑色光発光) を持つことを示す。特に、現在プロジェクタに使用されている MgO 添加の LN 結晶に対し、cs-MgO:LT 結晶による緑色光の出力強度が 2 倍以上であることを示す。

①育成結晶の上・中・下部のキュリー温度を測定する。組成に敏感であるキュリー温度の差異が結晶全体に渡り 0.2°C 以下 ($\Delta\text{Li}_2\text{O}<0.02 \text{ mol}\%$) であるデータを取得し、cs-MgO:LT 結晶の優れた組成均質性を示す。

②LTは波長変換時に基本波(Nd:YAGレーザー光)と変換波(緑色光)の位相を整合させる必要がある。そのために擬位相整合(QPM)構造と呼ばれる周期的に誘電分極方位を反転(+cと-c)させた構造を結晶内に作製する。周期は、おおよそ8 μm である。

③作製したサンプルに対し、Nd:YAGレーザー光(赤外光、1064nm)を基本波として用い、波長変換により第2高調波(緑色光、532nm)を発生させる。出力強度をパワーメータで測定する。また、光損傷(→複屈折変化)が生じる入射光強度の閾値を測定する。その結果、cs-MgO:LT結晶の出力強度が比較用結晶に比べ大きいこと、特に、MgO添加のLN結晶の2倍以上あること、更に、光損傷の閾値が比較用結晶に対して大きいことを示す。

(5) (4)の優れた結果は、化学量論の本質の理解を基に「化学量論と調和融解の組成が一致する究極の組成」から創成されたcs-MgO:LT結晶で初めて実現することをもって結論とする。

4. 研究成果

(1)融点分布から最高融点を示す調和融解点を求める：

Ta₂O₅=50mol%ライン近傍の組成における焼結体原料を作製し、高温熱示差熱分析により融点測定を行った。測定結果から得られる融点分布図を図1に示す。Ta₂O₅=50mol%ライン上の9.2mol%MgOを添加した組成点(Ta₂O₅:Li₂O:MgO=50.0:40.8:9.2)において融点が極大となり、この組成が3成分系における調和融解組成であることが分かった。また、この組成点は化学量論組成線上の組成であることから、この組成が調和融解組成と化学量論組成を満たすcs-MgO:LT組成である。

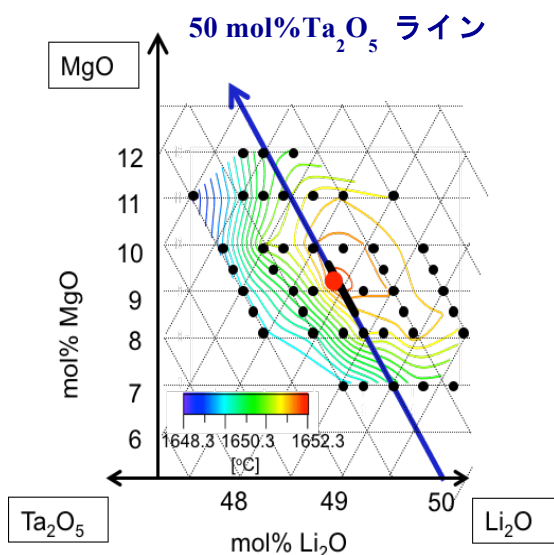


図1 MgO添加LTにおける融点分布図

(2)イオン偏析が存在しないLT組成を求める：

酸化物単結晶の結晶成長において、酸化物溶液中には複数のイオン種が存在しており、それぞれのイオン種は固有の平衡分配係数を持って結晶中に取り込まれている。そのため、イオンに偏析が生じている場合($k_{ion} \neq 1$)、固液界面における陽イオンおよび陰イオン濃度の違いから電位差が生じることになる。これを結晶化起電力と呼ぶ。しかしながら、実際測定した電位差はイオン種の偏析による結晶化起電力だけでなく、ゼーベック効果による熱起電力との2つの内部電場に起因していることが明らかになっている。とりわけ μ -PD法による成長では、温度勾配が大きいのでゼーベック効果による電場が顕著となる。そこで真の結晶化起電力は、温度勾配が0 K/cmの状態を求める必要がある。前項(1)にて明らかにしたcs-MgO:LT組成およびc-LT組成における結晶化起電力を図2に示す。温度勾配が0 K/cmにおけるc-LTの結晶化起電力は $\Delta\phi_{EMF} \neq 0$ であり、イオン種の偏析が生じていることが分かる。一方で、cs-MgO:LTにおける結晶化起電力は温度勾配が0 K/cmのとき $\Delta\phi_{EMF} = 0$ となり、全てのイオン種が偏析されることなく結晶中に取り込まれていることを示している。この結果から今回明らかにしたcs-MgO:LT組成は調和融解組成であり、化学量論組成を満たす組成である。

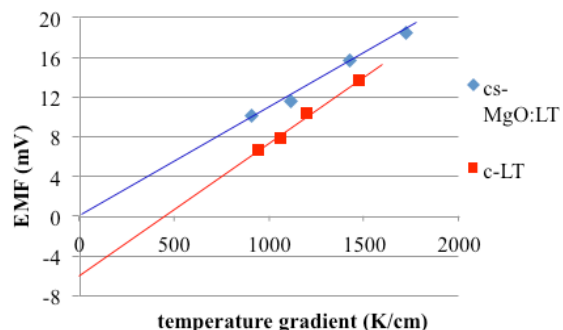


図2 温度勾配に対する結晶化起電力の測定結果

(3) cs-MgO:LT単結晶の引き上げ育成：

調和融解組成における結晶育成はバルク成分の偏析がないため、容易に行うことができる。一方で、不定比酸化物の定比組成における結晶は、光学的特性に優れるが、育成は偏析が生じるため、従来の育成方法では均一な組成を保って結晶を育成するのは困難である。我々の開発したcs-MgO:LT結晶は、調和融解組成と定比構造を同時に満たすので、結晶を構成する全てのイオン種の偏析が生じないため、優れた光学特性を持つことが期待できるとともに、結晶育成の観点からも均一性の高い結晶が容易に育成できることが期待できる。

cs-MgO:LT組成の焼結体原料をイリジウム

るつぼ(内径 37.8 mm、高さ 38.5 mm)に 236 g (95vol%)充填し、単結晶引き上げ装置(テクノサーチ製)を用いて CZ 法により単結晶の育成を行った。液面上部の温度勾配は、50 °C/cm である。るつぼの上部にはイリジウム製のアフターヒーターを設置し、種結晶の引き上げ速度は 2.0 mm/h、軸の回転速度は 15 rpm、1% 酸素混合アルゴン雰囲気中で行った。c 軸方向に引き上げを行い、3.1×3.1 mm に切り出した c-LT 組成の LT 結晶を種結晶として用いた。育成した結晶 (図 3) の結晶径は約 23 mm で結晶の固化率は 66.7%であった。従来の CZ 法により容易に結晶が育成できることから、MgO 添加による LT の結晶性への悪影響はないと考えられる。

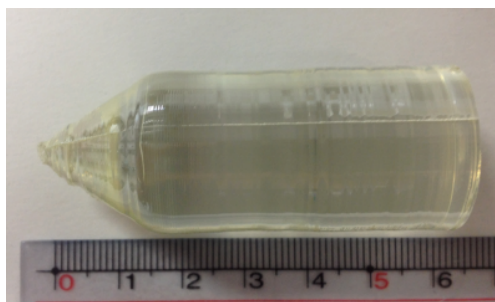


図 3 CZ 法により c 軸方向に引き上げた cs-MgO:LT バルク単結晶

(4) cs-MgO:LT の均質性評価：

結晶の育成において組成の均一性は極めて重要な要素である。キュリー温度は組成に依存したパラメータであり、キュリー温度が変化しないほど組成均一性のとれた結晶であると言える。そこで、育成した cs-MgO:LT 組成のバルク単結晶の各部位におけるキュリー温度を図 4 に示す。cs-MgO:LT 組成のバルク単結晶中におけるキュリー点の差は 0.4 °C であり、極めて組成均一性が高い。また、残渣のキュリー温度の差も極めて小さく、今回明らかにした cs-MgO:LT の組成が調和融解組成であることがわかる。

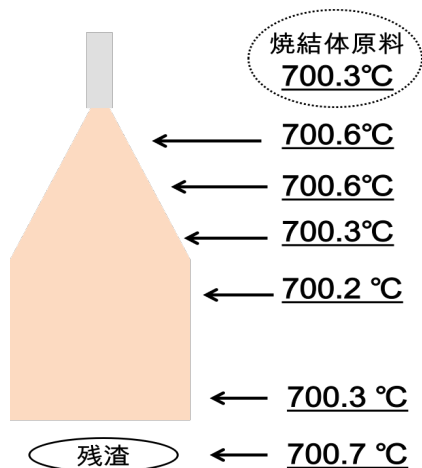


図 4 育成した cs-MgO:LT バルク単結晶の各部位におけるキュリー温度

また、Nd:YAG レーザー光の第 2 高調波発生分布による均質性の評価は行わずに結晶内の屈折率変動を測定した。屈折率は、2.2 程度で、その変動は、装置の分解能の 10^{-4} 以下であった。この結果も cs-MgO:LT が非常に優れた均質性を持ち、調和融解成長する結晶であることを示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Shunsuke Fujii, Satoshi Uda, Kensaku Maeda, Jun Nozawa, Haruhiko Koizumi, Kozo Fujiwara, Tomio Kajigaya, Growth of congruent-melting lithium tantalate crystal with stoichiometric structure by MgO doping, Journal of Crystal Growth, 査読有, 383, 2013, 63-66
DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2013.08.020

[学会発表] (計 14 件)

- ① 宇田 聡、調和融解組成と化学量論組成を一致させたニオブ酸リチウムとタンタル酸リチウムの開発、科学技術振興会誘電体研究委員会第 136 回委員会講演会、2014 年 11 月 14 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区)
- ② 宇田 聡、酸化物単結晶成長における自由度の考え方とその応用、第 44 回結晶成長国内会議、2014 年 11 月 7 日、学習院創立百周年記念会館 (東京都豊島区)
- ③ Satoshi Uda, Extended concept of stoichiometry for oxide materials, E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014 年 5 月 26 日、リール(フランス)
- ④ 宇田 聡、結晶サイトの自由度と新しい化学量論の概念による結晶の融液成長、第 43 回結晶成長国内会議、2013 年 11 月 6 日、長野市生涯学習センター (長野県長野市)
- ⑤ 宇田 聡、結晶サイトの自由度と新しい化学量論の概念によるバルク結晶成長、日本学術振興会第 161 委員会第 83 回研究会、2013 年 10 月 11 日、学習院創立百周年記念会館 (東京都豊島区)
- ⑥ Satoshi Uda, The effect of an external electric field on phase equilibria, nucleation and growth, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 2013 年 8 月 15 日、ワルシャワ (ポーランド)
- ⑦ 宇田 聡、化学量論の新しい概念と結晶構造の自由度、第 30 回無機・分析化学コロキウム、2013 年 5 月 31 日、東北大学川渡共同セミナーセンター (宮城県大崎市)
- ⑧ 宇田 聡、結晶サイトの自由度と新しい化学量論の概念によるバルク結晶成長、資源・素材学会 平成 25 年度春季大会、2013 年 3 月 30 日、千葉工業大学津田沼キャンパス (千葉県習志野市)

- ⑨ Satoshi Uda, Mg-doped lithium niobate and lithium tantalate crystal with stoichiometric structure grown from the congruent melt, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2012年12月13日, オランダ (アメリカ)
- ⑩ S. Fujii, K. Maeda, J. Nozawa, K. Fujiwara, S. Uda, Growth of congruent lithium tantalate that has stoichiometric structure by MgO doping, Summit of Materials Science: SMS2012, 2012年11月29日, 東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)
- ⑪ S. Uda, H. Kimura, S. Fujii, Growth of Mg-doped lithium niobate and lithium tantalate crystals with stoichiometric composition coincident with congruent point, Summit of Materials Science: SMS2012, 2012年11月28日, 東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)
- ⑫ 藤井俊輔、前田健作、野澤純、藤原航三、宇田聡、不純物添加による定比構造を持つ調和融解タンタル酸リチウムの開発、第42回結晶成長国内会議、2012年11月10日、九州大学筑紫キャンパス (福岡県春日市)
- ⑬ 宇田聡、酸化物単結晶における構成元素、アンチサイト欠陥、空格子欠陥の存在様式、第42回結晶成長国内会議、2012年11月10日、九州大学筑紫キャンパス (福岡県春日市)
- ⑭ 藤井俊輔、前田健作、野澤純、藤原航三、宇田聡、MgOの添加による定比構造を持つ調和融解タンタル酸リチウムの開発、第36回結晶成長討論会、2012年9月27日、国民宿舎虹の松原ホテル (佐賀県唐津市)

[図書] (計1件)

- ① Satoshi Uda, Elsevier B.V., Handbook of Crystal Growth, Second Edition, Vol. IA, 2014, 594 (175-214)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：タンタル酸リチウム単結晶の製造方法及びタンタル酸リチウム単結晶

発明者：宇田聡、梶ヶ谷富男

権利者：住友金属鉱山株式会社、国立大学法人東北大学

種類：特許

番号：特願 2012—217495

出願年月日：2012年9月28日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp>

(1)研究代表者

宇田 聡 (UDA, SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

(2)研究分担者

庄司 一郎 (SHOJI, ICHIRO)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90272385

(3)連携研究者

小泉 晴比古 (HARUHIKO, KOIZUMI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10451626

(4)研究協力者

前田 健作 (KENSAKU, MAEDA)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40634564