

希土類ペンタフオスフェイトの結晶成長

小林洋志*・田中省作*・石脇将男*・中村彰男**・笹倉 博*

(1978年5月31日受理)

Crystal Growth of Rare-Earth Pentaphosphates.

by

Hiroshi KOBAYASHI*, Shosaku TANAKA*, Masao ISHIWAKI*,
Akio NAKAMURA**, and Hiroshi SASAKURA*

(Received May 31, 1978)

Abstract

The crystal growth conditions and some optical properties for neodymium pentaphosphate crystals ($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$) have been studied.

The size, shape and quality of crystals are much affected by crystal growth conditions. The optically high quality crystals are obtained from phosphoric acid solution of the weight concentration ratio of 40 : 1 of H_3PO_4 and Nd_2O_3 at the temperature of about 500°C in saturated water-vapour pressure. The crystals obtained are 2~4 mm in size, and 0.4~1 mm in thickness, and their shapes are hexagonal plates.

The absorption coefficient is intensive to crystal growth conditions, being nearly 13.1 cm^{-1} at 514.5 nm excitation of Ar Laser. The emission peaks are $0.89\ \mu\text{m}$ and $1.05\ \mu\text{m}$ with linewidth of about 10 nm. The lifetime is slightly affected by crystal growth temperature. The lifetime measured are $120\ \mu\text{s}$ and $100\ \mu\text{s}$ respectively, for growth temperature of 550°C and 500°C .

1. はじめに

最近、レーザの発達とともに光通信が注目されつつある。この光通信は、レーザ、または、発光ダイオードを光源とし、伝送路には、光ファイバを用いるもので、次のような特長を有している。(1)低損失である。(1 dB/km) (2)広帯域である。(3)曲げやすい。(4)断面積が小さい。(1本あたり直径 $100\ \mu\text{m}$ 程度) (5)軽量である。(6)電磁誘導の影響を受けない。(7)漏話がなく秘話性が高い。(8)資源が豊富である。また、光源の波長には、光フ

ァイバの低損失域である $0.85\ \mu\text{m}$ か、 $1.05\ \mu\text{m}$ 付近が適当とされるが、この条件を満足する光源として、GaAlAs 系半導体レーザ ($\approx 0.9\ \mu\text{m}$) と、 Nd^{3+} 系固体レーザ ($\approx 1.05\ \mu\text{m}$) が有望視されている。

この Nd^{3+} 系固体レーザの一つである Nd : YAG を光通信用光源として用いることが以前から検討されてきたが、Nd : YAG は、ガーネット型結晶 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) における Y^{3+} の一部を Nd^{3+} で置換したもので、そのイオン濃度が $1.39 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ と低いため、ポンピン

* 電子工学科 Department of Electronics

** 現在、静岡大学工学部 Present Address : The Faculty of Engineering, Shizuoka University.

グ光の吸収効率が低いという欠点があった。吸収効率を上げるためには、 Nd^{3+} 濃度を上げることが考えられるが、この高濃度化に対しては、 $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ 間相互作用による蛍光の濃度消光のため限界があった。

この困難に対して、母体結晶の改良化の方向で、1972年 Danielmeyer と Weber によって報告されたネオディミウムペンタフオスフェイト ($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$) は、効率のよい固体レーザー材料である。 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ は、 Nd^{3+} が、その直接構成元素であるという画期的な特長を有しており、その構造が、 $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$ 基によって Nd^{3+} が囲まれる状態であるため、 $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ 間相互作用が抑えられ、 Nd^{3+} 濃度が、 $3.96 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ と、 $\text{Nd} : \text{YAG}$ の約30倍も高いにもかかわらず、蛍光の濃度消光が著しく小さい。このため、発振しきい値が低く、小型化が容易であり、現在、光通信用レーザー材料として注目されている。

われわれは、この $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶に着目し、結晶成長を試みた。 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶は、溶液内反応法により比較的容易に得られ、その形状は、ひし形、または、六角形の1~10mm平方程度の板状であるが、結晶をレーザー発振に用いるためには、光学的均一性が重要である。そこで、われわれは、良質で大型の $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶を得るため、結晶の成長に影響を与えると考えられる H_3PO_4 と Nd_2O_3 の混合濃度比、結晶成長温度、および溶液上の水蒸気圧をパラメータとして、最適成長条件を検討したので報告する。

2. 結晶成長

2-1 結晶構造

$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶は、単斜晶系に属し、普通に得られる結晶は、Fig.1に示すようなひし形、または、六角形の板状である。¹⁾ ひし形の結晶は、主に b 、 c 軸に沿って成長したものであり、六角形の結晶は、主に b 軸に沿って成長したものであるが、最も良質な結晶は、ひし形結晶が a 軸方向にも成長した平行六面体のものである。

$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の分子構造を Fig.2 (a), (b), (c) に示す。図において、1つの四面体が PO_4 原子団を示す。Fig.2 (a) は、 $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$ チェーンを b 軸方向から、また、Fig.2 (b) は、 c 軸方向から見たものである。この $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$ チェーンは、 a 軸方向に伸びており、これらのチェーンが c 軸方向に並んだものが層をなしている。 $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$ の14個の酸素原子のうち、6個はリン原子と結合しており、残る8個の酸素原子が、Fig.2(c)に示すように、ネオディミウム原子と多座配位結合していることが報告されている²⁾。

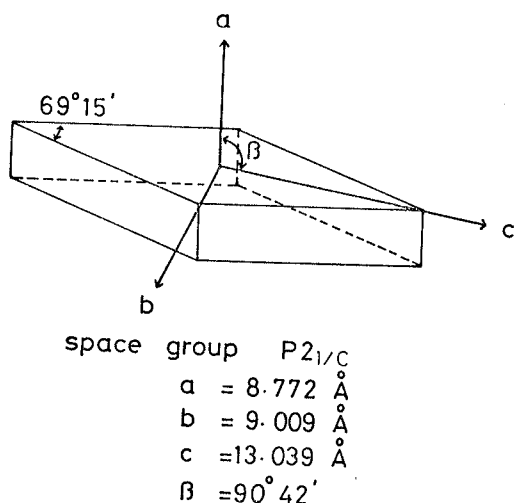


Fig.1 The crystal structure of $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ crystals.

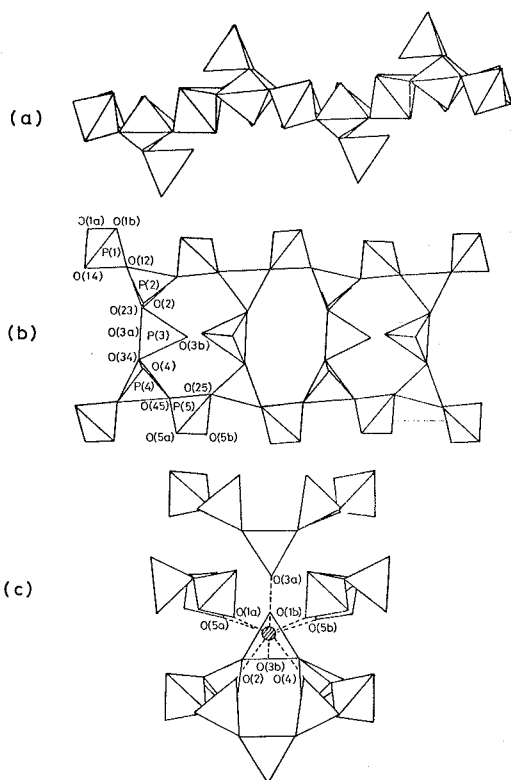
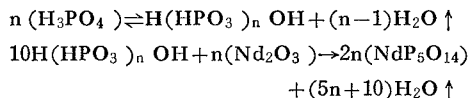


Fig.2 The perspective view of tetrahedron chain in $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ crystals :

- (a) b-axis view (down the b-axis)
- (b) c-axis view (down the c-axis)
- (c) a-axis view (down the a-axis)

2-2 結晶作成方法

NdP₅O₁₄ 結晶は、H₃PO₄ と Nd₂O₃ を、500°C 程度で、溶液内で反応させることにより成長することが報告されている³⁾。われわれも、この方法を用いて、Fig. 3 に示すような装置を用いて NdP₅O₁₄ 結晶を成長させた。まず、内容積 30cm³ の金るつぼに、85%リン酸 (H₃PO₄) と Nd₂O₃ を混入する。これを、100°C の電気炉中に数時間置き、水分を蒸発させた後、Nd₂O₃ を完全に溶解させるため、温度を 200°C に上げ約 24 時間保つ。その後、3~7 日間 350~700°C に保つと結晶が成長する。ここで、NdP₅O₁₄ 結晶成長時の化学反応式は、次式で示される。



結晶成長後、るつぼごと熱湯中に浸して、残っているポリリン酸 (H₆P₄O₁₃) を溶解させ結晶を取り出し、アセトンで洗浄すれば NdP₅O₁₄ 結晶が得られる。

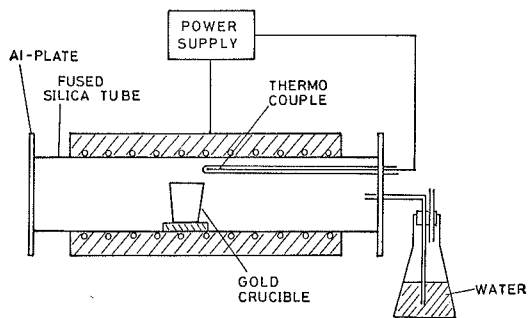


Fig. 3 Experimental setup used to grow NdP₅O₁₄ single crystals.

2-3 結晶の最適成長条件の検討

結晶成長に影響を与える条件は、いくつか考えられるが、われわれは特に、H₃PO₄ と Nd₂O₃ の濃度比、結晶成長温度、および水蒸気圧の成長条件に着目して結晶を作成した。

これらの成長条件を変えて成長させた結晶の寸法、質を、Table I に示す。また、主な成長条件で成長させた結晶を Fig. 4 (a), (b), (c) に示す。

濃度比をパラメータとした結晶作成の場合には、開放型炉を用い、結晶成長温度を 500°C と一定にし、濃度比

を変えて結晶を作成した。濃度比には 85%リン酸 (H₃PO₄) と 99.99%の Nd₂O₃ の重量比を 30:1, 40:1, 50:1, および 60:1 とした。

濃度比がどの場合も、厚さ 0.2mm 程度の薄い板状の結晶が得られるが、これは、結晶が主に b, c 軸に沿って成長するためと考えられる。また、濃度比が高くなると、結晶の形が六角形になることがわかり、濃度比は主に、結晶の b 軸方向の成長に影響を与えると考えられる。一方、a 軸方向の成長は、濃度比による影響がほとんどなく、b, c 軸方向の成長に比べて非常に遅い。結晶の質は、濃度比が低くなるほど向上するが、結晶が小型化する傾向がある。このため、結晶の大きさを考慮すると、濃度比は、40:1 が最適であると考えられる。

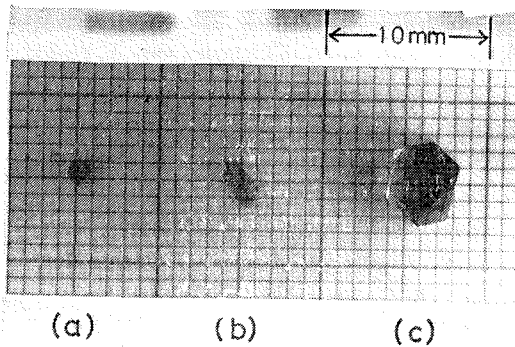
結晶成長温度をパラメータとした結晶作成の場合にも、開放型炉を用い、濃度比は、40:1 と一定にし、結晶成長温度を変えて結晶を作成した。成長温度は、450°C, 500°C, 550°C, および 600°C とした。

成長温度による結晶成長の変化は、濃度比による変化と類似しており、結晶は主に b, c 軸に沿って成長し、成長温度が高くなるとともに、b 軸方向の成長が促進される。また、a 軸方向の成長は、成長温度による影響がほとんどなく、b, c 軸に比べて非常に遅い。結晶の質は、成長温度が低くなるとともに良くなるが、450°C 以下になると、粉末状となり、質も悪化する。このことから、結晶成長温度は、500°C が最適と考えられる。水蒸気圧をパラメータとした結晶作成の場合には、濃度比を、40:1、結晶成長温度を、500°C と一定にし、開放型炉、密閉型炉、および炉内に直接水滴を送り込む水滴注入型炉を用いて、種々の水蒸気圧で結晶を作成した。

結晶作成に用いた 3 種の炉の水蒸気圧は正確にはわからないが、開放型炉の場合が最も低く、水滴注入型炉の場合が最も高いと考えられる。水蒸気圧が高くなるとともに、結晶の厚さが増す傾向があるが、これは、水蒸気圧により、b, c 軸方向の成長が抑えられ、相対的に、a 軸方向の成長が促進されるためと考えられる。

これらを総合すると、結晶の最適成長条件は、濃度比が 40:1、結晶成長温度が 500°C、水蒸気圧が高い水滴注入型炉によるものであると考えられる。この条件下で得られる結晶は、大きさが 2~4 mm、厚さが 0.4~1 mm 程度の六角形の板状のもので、双晶、気泡もなく、質が良い。

Sample number	Growth time (day)	Conc. ratio	Growth temp. (°C)	Water vapor pressure	Size (mm)	Thickness (mm)	Shape	Quality	Note
1-1	7	30:1	500	low	1~5	0.2	hexagon	bad	
1-2	7	40:1	500	low	1~4	0.2	lozenge	partly good	
1-3	7	50:1	500	low	1~3	0.2	lozenge	partly good	
1-4	7	60:1	500	low	1~2	0.1	lozenge	somewhat good	
2-1	7	40:1	450	low	~1	~0.1	indefinite shape	bad	
2-2	7	40:1	500	low	1~4	0.2	lozenge	partly good	
2-3	7	40:1	550	low	1~5	0.2	lozenge	partly good	
2-4	7	40:1	600	low	1~7	0.2	hexagon	bad	
3-1	3	40:1	500	low	1~4	0.2	lozenge	partly good	Fig.4(a)
3-2	3	40:1	500	middle	2~5	0.4~1.0	hexagon	good	Fig.4(b)
3-3	3	40:1	500	high	2~10	0.5~2.0	hexagon	good	Fig.4(c)

Table I The characteristics of $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ crystals obtained at various growing conditions.Fig. 4 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ crystals obtained under three growing conditions :

- (a) 40:1, 500°C, low water-vapour pressure
- (b) 40:1, 500°C, middle water-vapour pressure
- (c) 40:1, 500°C, high water-vapour pressure.

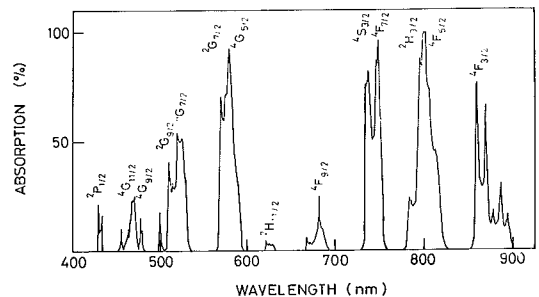
2. 吸収スペクトル, 発光スペクトル および蛍光寿命

3-1 吸収スペクトル

$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶の吸収スペクトルは, タングステンランプ光を, チョップ, 分光器 (日立 UV-VIS 型), 試

料へと通し, その透過光を, 光電子増倍管 (R376), ロックインアンプへ通し, ペンレコーダー (松下 VP-6 51A 型) で記録した。

測定した吸収スペクトルを, Fig.5 に示す。Nd³⁺ の基底準位から各エネルギー準位への遷移による線状の吸収スペクトルが観測され, アルゴンレーザによるポンピング準位である $^2\text{G}_{9/2}$ 準位への遷移 (514.5nm) の吸収係数は, 結晶成長条件による変化はなく, 約 13.1cm^{-1} であった。

Fig. 5 The absorption spectrum of $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ crystals.

3-2 発光スペクトル

NdP₅O₁₄ 結晶の発光スペクトルは、水銀ランプ光 (365nm) を、試料、チョップペへと通し、その蛍光を、分光器、光電子増倍管、ロックインアンプへ通し、ペンレコーダーで記録した。

測定した発光スペクトルを、Fig.6 に示す。Nd³⁺ の ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1.05 μ m) , ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (0.89 μ m) の遷移による発光スペクトルが観測され、半値幅は、約 10nm であった。前者の ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ の遷移による発光が、通常レーザー発振に用いられるものである。

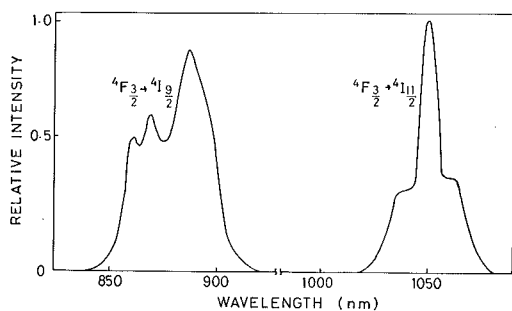


Fig. 6 The emission spectrum of NdP₅O₁₄ crystals; excitation wavelength: 365nm (Hg lamp).

3-3 蛍光寿命

NdP₅O₁₄ 結晶の蛍光寿命は、窒素分子レーザー (337.1 nm) で試料を励起し、その蛍光 (1.05 μ m) を、分光器、光電子増倍管へと通し、シンクロスコープに表示させることにより測定した。

その結果、蛍光寿命は、濃度比および水蒸気圧による影響はほとんどみられず、結晶成長温度により変化することがわかった。成長温度が 550°C の場合の蛍光寿命は、120 μ sec, 500°C の場合の蛍光寿命は、100 μ sec であった。NdP₅O₁₄ 結晶の 1.05 μ m の蛍光寿命は、最大 120 μ sec であることが報告されており^{3~5)}、今回得られた結果は、これとよく一致している。成長温度により蛍光寿命が変化する原因としては、低い成長温度下では、

結晶中に水素原子が残留し、P-O-H結合が、赤外光を格子振動として吸収するためと考えられる。

4. おわりに

成長条件として、濃度比、結晶成長温度、および水蒸気圧を変化させてNdP₅O₁₄ 結晶を作成し、吸収スペクトル、発光スペクトル、および蛍光寿命を測定した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) NdP₅O₁₄ 結晶の最適成長条件は、H₃PO₄ 対 Nd₂O₃ の濃度比が 40:1, 結晶成長温度が500°C, 水蒸気圧は、水滴注入型炉によるものであり、この条件下で得られる結晶は、大きさが 2~4 mm, 厚さが 0.4~1 mm程度の六角形の板状のもので、質も良い。

(2) 吸収係数は、結晶成長条件に影響されず、アルゴンレーザー (514.5nm) 励起の場合、13.1cm⁻¹であった。

(3) 発光スペクトルは、0.89 μ m, 1.05 μ m に観測され、半値幅は、それぞれ、約10nm であった。

(4) 蛍光寿命 (1.05 μ m) は、3種の結晶成長条件のうち、結晶成長温度によってのみ影響され、成長温度が 550°C の場合の蛍光寿命は、120 μ sec, 500°C の場合は、100 μ secと変化することがわかった。

参考文献

- (1) H. Schulz, K. H. Thiemann and J. Fenner : Mat. Res. Bull. **9** (1974) 1525.
- (2) B.C. Tofield, H.P. Weber and T.C. Damen : Mat. Res. Bull. **9** (1974) 435.
- (3) H. G. Danielmeyer, H. P. Weber : IEEE. J. Quantum Electron. **QE-8** (1972) 805.
- (4) H. P. Weber, J. C. Damen, H. G. Danielmeyer and B. C. Tofield : Appl. Phys. Letters **22** (1973) 534.
- (5) S. R. Chinn, J. W. Pierce and H. Heckscher : IEEE. J. Quantum Electron. **QE-11** (1975) 747.