

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3089418号
(P3089418)

(45)発行日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(24)登録日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 3 0 B 29/12
15/00

C 3 0 B 29/12
15/00

Z

請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-166708
(22)出願日 平成11年6月14日(1999.6.14)
審査請求日 平成11年6月14日(1999.6.14)

(73)特許権者 391012394
東北大学長
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
(72)発明者 福田 承生
宮城県仙台市泉区虹の丘2-6-7
(72)発明者 島村 清史
宮城県仙台市太白区三神峯1-3-2-302
(72)発明者 ソニア リキア バルダーキ
宮城県仙台市太白区越路13-11 アーバンヒルズM A S A - V 101号
(74)代理人 100059258
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)
審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)原料のLiF, CaF₂, AlF₃, CeF₃及びNaFの混合比がモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1~1.02(但し、1除く):1:1~1.03(但し、1除く)、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85~0.994:0.05~0.001:0.1~0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるように混合粉末フッ化物原料を準備し、

(b)10⁻⁶torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から500以上で所定の温度の範囲内の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除去し、

(c)原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液あるいは溶液表面に発生する不純物および融液あるいは溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガ

スとを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去し、

(d)得られた融液あるいは溶液から融液成長法によってフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造することを特徴とするセリウムを添加したフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項2】 フッ化物として計算しモル比で(a) LiF, CaF₂, AlF₃, CeF₃及びNaFのモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1~1.02(但し、1除く):1:1~1.03(但し、1除く)、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85~0.994:0.05~0.001:0.1~0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるを特徴とするセリウムを添加したフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化リチウムカルシウムアルミニウムにセリウムを添加した新規な単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ化物系単結晶材料は、その広範囲にわたる高い透過性、小さな結晶場、屈折率の温度係数が負であることなどの特性から、レーザー用結晶として大きな期待を集めている。しかしながら、フッ化物単結晶は作製雰囲気、作製温度、原料の純度や組成の制御等、作製を困難にする要因が多数存在する。これらの単結晶のうち、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶は紫外線領域でのレーザー発振において用いられる優れた素材の一つであるが、その作製条件は明確ではなかった。

【0003】従来、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を作製する際には、粉末原料の純度が99.999wt%（9が5つ並ぶので“5N”と呼ぶ。以下“3N”も同様）以上、或いは粉末原料中の水分量が1ppm以下でなければならないとされていた。このため、原料をゾーン精製、または乾燥フッ化水素（以下にHFとする）気流中で水分を除去する等により高純度化して単結晶を作製する方法、或いは乾燥HF中で単結晶を作製する方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は高純度のフッ化物粉末原料を使用することを必要としたり、煩雑な処理工程を必要とする。そこで、従来技術の方法よりも簡単で、かつ例えば、純度3N（99.9重量%）級程度のフッ化物粉末原料を使っても、高品質な単結晶を製造することを可能とする方法が要望されている。本発明は、このような新規なフッ化リチウムカルシウムアルミニウム（LiCAF）単結晶の製造方法およびこのような製造方法を用いて得られる新規なフッ化リチウムカルシウムアルミニウム（LiCAF）単結晶を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、全固体波長可変紫外域レーザーに有用であるCe:LiCAF単結晶の作製方法を検討した結果、(a) フッ化リチウムカルシウムアルミニウム原料の混合比をLiF、AlF側にずらし、(b) CeF₃を添加し、更に(c)これに電荷補償のためにNaFを共に添加することが有効であることを見出した。

【0006】即ち、市販のフッ化物粉末をゾーン精製または乾燥HF気流中での水分除去等の高純度化を行わなくとも、或いはHF雰囲気中で結晶作製を行わなくとも、原料の混合比を変化させることで良質なCe:LiCAF単結晶が製造できることを見出したものである。以下、本発明の内容を詳細に述べる。

【0007】即ち、本発明のセリウムを添加したフッ化

リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の製造方法は、(a)原料のLiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃及びNaFの混合比がモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1~1.02（但し、1除く）:1:1~1.03（但し、1除く）、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85~0.994:0.05~0.001:0.1~0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるように混合粉末フッ化物原料を準備し、(b)10⁻⁶torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から500~1000の範囲の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除去し、(c)原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液あるいは溶液表面に発生する不純物および融液あるいは溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガスを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去し、(d)得られた融液あるいは溶液から融液成長法によってフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造することを特徴とする。

【0008】本発明のセリウムを添加したフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶フッ化物として計算しモル比で(a) LiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃及びNaFのモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1~1.02（但し、1除く）:1:1~1.03（但し、1除く）、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85~0.994:0.05~0.001:0.1~0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるを特徴とする。

【0009】上記製造方法によって、例えば、純度3N（99.9重量%）級の混合フッ化物粉末原料を使った場合でも、従来技術の方法に比してより簡便に、高品質な単結晶を製造することが可能となる。

【0010】また、本発明のフッ化物バルク単結晶の製造方法は、不純物を除去して得た融液又は溶液からArなどの不活性ガス雰囲気中で融液成長法によってフッ化物バルク単結晶を作製することが好ましい。このようにすることによって、融液成長法によりフッ化物バルク単結晶を成長・作製する際に不純物の混入をより効果的に防止することが可能となる。

【0011】

【発明の実施の態様】以下に、本発明のフッ化物バルク単結晶の製造方法をより詳細に説明する。

(a) 混合粉末フッ化物原料の準備

原料のLiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃及びNaFの混合比がモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1~1.02（但し、1除く）:1:1~1.03（但し、1除く）、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85~0.994:0.05~0.001:0.1~0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるように混合粉末フッ化物原料を準備する。これは、原料の混合比をLiF、AlF₃側にずらし、CeF₃を添加し、更に電荷補償のためにNaFを添加することを意味する。上記条件を外れる場合透明でクラックやインクルー

ジョン等のない単結晶はできない。

【0012】(b) 粉末フッ化物原料の溶解・水分および酸素の除去

10⁻⁶torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から500～1000の範囲の所定の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除去する。

【0013】この場合、粉末フッ化物原料は所望の単結晶の組成に応じて適宜選択して用いる。粒度等も特に制限が無く当業者であれば適宜設定できる範囲内である。また、10⁻⁶torr以上の高真空とするのは水分および酸素の除去を容易とするためである10⁻⁶torr未満だと十分に水分を除去できない。

【0014】粉末フッ化物原料を室温から500以上で例えば1000の範囲内の所定の温度まで加熱し、原料中に含まれる水分・酸素を除去する。500未満であると十分な効果が望めず、また上限温度は水分・酸素の除去という観点から設定し、例えば100とする。

【0015】(c) 不純物の除去

原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液又は溶液表面に発生する不純物および融液又は溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガスを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去する。フロン系ガスであれば本工程で用いることができるが、例えばCF₄を用いることができる。またフロン系ガスと他のガス、例えばC₂H₆との混合ガスを用いることもできる。「不純物を除去するのに十分な時間」とは、例えば30分以内等とすることができる。なお、成長結晶の組成と液体の組成が等しい場合を「融液」といい、そしてない場合を「溶液」という。

【0016】(d) 融液成長法によるフッ化物バルク単結晶の製造

得られた融液あるいは溶液から融液成長法によってフッ化物バルク単結晶を製造する。

【0017】なお、得られた単結晶の相は粉末X線解析(XRD)で、またOH⁻基の存在の有無はFR-IRにより調べた。

【0018】以下に、本発明のフッ化物バルク単結晶の製造方法の好ましい実施態様を具体的に述べる。原料には、例えばCaF₂、AlF₃、LiF、BaF₂、YF₃、CeF₃、NaFなど、純度99.95%の市販のフッ化物粉末原料を上記所定の割合で使用する。これを坩堝内にスプーンなどで押し込み、そのまま単結晶作製炉内に置く。ここで10⁻⁶torr程度まで真空に引き、室温から700程度(500～1000)まで真空状態で加熱する。

【0019】ここで例えばCF₄などのフロン系ガスを単結晶作製炉に導入する。その後昇温し、粉末原料を融解し、そのまま30分、液体状態で保つ。この時、粉末原料中、或いは炉内に存在する水分などの影響により液体表面に

現れる不純物(酸化物、酸フッ化物、カーボンなど)が、フロン系ガスと反応することにより、全て消滅する。これにより不純物のない、融液(液体)が得られる。この融液(溶液)から単結晶を作製すると高品質フッ化物バルク単結晶が得られる。

【0020】単結晶の製造方法には種々あるが、例えば引き上げ法では以下のように行う。融液の温度は各化合物の融点近辺に保ち、種結晶を1～50rpmで回転させながら0.1～10mm/hの速度で引き上げることによって、結晶中に気泡やスキヤツタリングセンターなどのない、透明な高品質単結晶が得られる。他の単結晶の製造方法としては、ブリッジマン法等が考えられる。

【0021】

【実施例1】純度3NのLiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃、NaF市販粉末原料をモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1.02:1:1.03、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.985:0.005:0.01となるように秤量し、それらを混合せずに坩堝内に充填した。原料の全重量は140gであった。そのまま単結晶作製炉内に坩堝を置き、10⁻⁶torr程度まで真空に引き、そのまま約700程度まで真空状態で加熱した。

【0022】ここでCF₄ガスを単結晶作製炉に導入した。その後、昇温し、粉末原料を融解し、そのまま30分、液体状態で保つ。この時、液体表面に現れた不純物が、CF₄ガスと反応することにより、全て消滅した。液体に種結晶を接触させ、c軸方向に引き上げ速度1mm/h、回転数15rpmで引き上げ単結晶を作製した。作製した単結晶は、直径約20mm、長さ約80mmで、気泡、クラック、スキヤツタリングセンターなどの無い、透明な高品質Ce:LiCAF単結晶であった。結晶内にはレーザー特性の劣化をもたらすOH⁻の存在は一切観察されなかった。

【0023】

【比較例1】純度5NのLiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃、NaF市販粉末原料をモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1:1:1、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.985:0.005:0.01となるように秤量し、坩堝内に充填した。その後上記実施例と同様にして結晶を作製したところ、多量の不純物が結晶表面に付着した多結晶体が得られ、レーザー用試料に加工できるような単結晶は得られなかった。

【要約】

【課題】高品質のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶単結晶を製造する。

【解決手段】(a)原料のLiF、CaF₂、AlF₃、CeF₃及びNaFの混合比がモル比でLiF:(CaF₂+CeF₃+NaF):AlF₃=1～1.02:1:1～1.03、かつCaF₂:CeF₃:NaF=0.85～0.994:0.05～0.001:0.1～0.005となり、かつNaFの濃度が常にCeF₃の濃度のモル比で2倍となるように混合粉末フッ化物原料を準備し、(b)高真空中で、例えば500以上で1000の範囲内の温度まで加熱、融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、表面を含む融液あるいは溶液内の不純物と、十分な時間反

応させて不純物を除去し、融液成長法によってフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造することを

特徴とするセリウムを添加したフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の製造方法。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平11 - 130594 (J P , A)
 K . Shimamura et al . , " Growth and characterization of Ce - doped LiCaAlF 下6 single crystals " , Journal of Crystal Growth , Vol . 197 , No . 4 , 1 . Mar . 1999 , pp . 896 - 900
 V . K . Castillo et al . , " Progress in the crystal growth of Ce : colquiriite s " , Journal of Crystal Growth , Vol . 174 , Nos . 1 - 4 , Apr . 1997 , pp . 337 - 341
 島村 清史 他 , " 高性能LD励起固体レーザー応用新単結晶材料の開発 " , レーザー研シンポジウム ' 99共同研究成果報告書 , 1999年3月 , pp . 107 - 108
 Z . Liu et al . , " High - Pulse - Energy , All - Solid - State , Ultraviolet Laser Oscillator Using Large Czochralski - Growth Ce : LiCAF Crystal " , Japanese Journal of Applied Physics , Vol . 37 , part 2 , No . 11A , 1 . Nov . 1998 , pp . L 1318 - 1319
 R . C . Pastor , " Crystal growth of metal fluorides for CO 下2 laser operation 1 . The necessity of the RAP approach " , Journal of Crystal Growth , Vol . 200 , Nos . 3 - 4 , Mar . 1999 , pp . 510 - 514

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 C30B 1/00 - 35/00
 CA (STN)
 REGISTRY (STN)
 特許ファイル (PATOLIS)
 JICSTファイル (JOIS)