

(4)-2-2 極紫外用光学単結晶部材の開発

福岡県工業技術センター化学繊維研究所 阪本尚孝

九州大学大学院総合理工学研究院 森永健次

①研究概要

新しい非線形光学材料である $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_2$ (KBBOF) の実用化を目指し、その単結晶育成方法の検討を行った。第一に熔融引き上げ法による調製に必要な不可欠な X 線回折パターンを確定するとともに、ホットサーモカップル法を用いて状態図を作成した。この結果を基礎として晶出結晶相に及ぼすフラックス組成の影響を調べ、KBBOF-フラックス系の CCT (連続冷却変態) 図より KBBOF 結晶の育成に必要な冷却条件を検討した。しかしながら、いずれの方法においても mm サイズの単結晶を育成することは困難であり、KBBOF の優れた光学特性を実用化するためには、微結晶体のまま配向分散させて適用をできる材料設計が必要であると示唆された。

②フェーズ I の取り組み (H11. 4 月~H12. 3 月)

②-1 目的及び目標

マルチメディア時代の本格的到来や光通信の急速な発展など、今後は電子技術 (エレクトロニクス) から光技術 (フォトンクス) への転換が次世代産業において重要な鍵を握るといわれている。そのなかで必要と目される材料のひとつとしてレーザー発振や極紫外光制御の可能な非線形光学材料があり、より高機能な特性を有する材料の探索が盛んに行われている。また、同時にそれらの材料を単結晶化する製造方法の探求もなされている。しかしながら、「単結晶製造は芸術である」といわれるように、その製造条件はきわめて複雑であり、工業的に再現性のよい製造方法は未だ確立していないのが現状である。

そこで本研究では、材料設計の基礎である状態図を基礎として単結晶育成に必要な条件確立を目指す。まずは従来フォトリフラクティブ材料として期待されているシレナイト系化合物を取り上げ、cm サイズの光学結晶を育成するための条件を調べた。特に優れた光学特性を有する bcc 構造の γ 相の単結晶を調製するために、時間軸を持つ状態図である TTT 図もしくは CCT 図を作成し、必要な熱環境条件について検討を行った。また、新規の光学結晶としてフッ素を含む化合物として Solov'eva ら [1] によって報告された $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_2$ (以下 KBBOF) を取り上げた。理想的な紫外光発生用非線形光学結晶には、①大きな非線形光学定数を有すること、②吸収端が短波長であること、③適当な複屈折率を有することの 3 つの条件を満足する必要がある。多くの結晶はこの条件に対し不十分な物性しか示さないが、KBBOF は表 4-2-5 に示すように BO_3 リングを基本構造にもつ Borate 系結晶であることから、これらの条件を満たし得る結晶 [2] と考えられている。また、KBBOF は YAG レーザーの 6 次高調波を発生できるという他の Borate 系結晶にはない優れた特性も確認されており、注目されている光学結晶の一つである。他方、陰イオン混合系であるため材料開発の視点からみても興味深い結晶体といえる。もちろん、この結晶の優れた特性を有効に利用するためには、単結晶を育成することが望ましい。しかし、KBBOF は 825℃で分解するためコングルエント組成での融解ができず、安定な融体を形成することができないため、単結晶を育成するには適当なフラックスが不可欠である。これまでに KBBOF 単結晶のフラックス法による育

成については報告 [1] [3] はあるものの、フラックス組成について状態図を用いた系統的な研究はなされていない。また、粉末 XRD データについても報告された報告された例はなく、KBBOF に関する研究が進展しにくい一因となっている。このことから、本研究ではまず KBBOF 多結晶体を調整し、結晶構造データをもとに XRD データの確立を図った。さらに、KBBOF 化学量論組成に種々のフラックスを添加し、その温度変化を調べることで KBBOF-フラックス系の平衡状態図および CCT 図を作成し、単結晶育成のための冷却条件について検討した。

②-2 研究方法及び結果と考察

(1) シレナイト系化合物

調査の結果、種結晶を用いたチョコラルスキー法が光学結晶育成に最も適当であると判断した。そこで、ルツボ溶融法を用いて調製したシレナイト多結晶体を種結晶とした引き上げ試料作製を行った。

多結晶を種結晶とすることで複数の方位を持った結晶が成長するが、もっとも成長速度の速い方位の結晶が優先的に成長すると考えられるため、この方法を繰り返すことによって最終的には一つの方位をもつ結晶、すなわち単結晶が得られることが期待される。この結果、多結晶を引き上げる場合においても炉内の温度分布が大きく影響するため、ルツボの原料液面から上方向への温度分布を育成装置内の自然な対流に任せることなく、意図的に制御する必要があることがわかった。この条件は単結晶育成において引き上げ棒の回転速度や引き上げ速度制御などの因子に比べて、より影響力が大きいことが明らかとなった。

そこで、シレナイト系化合物として $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ をとりあげ、ルツボ溶融法により調製した多結晶体を出発結晶とした結晶育成を試みた。引き上げ条件は、上昇速度 4~7 mm/h、結晶回転数 20~60rpm を用いた。 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ のような分解溶融化合物で高温相が目的結晶である場合は、目的結晶が高温相と融液が共存した状態から育成されるため、TTT 図や CCT 図など時間軸をもつ状態図の知見が非常に重要になる。今回求めた状態図を基礎として結晶育成を行ったが、シレナイト系では多結晶試料しか得られなかった。ただし、単相を得ることができているため、温度管理的には状態図に基づく条件設定が十分機能していることをうかがわせた。この知見をもとに、新規光学結晶である KBBOF の育成について検討を行った。

(2) KBBOF

①KBBOF 単相調製のための状態図

原料には市販試薬の K_2CO_3 (片山、99.5%)、 B_2O_3 (添川、99.9%)、 BeF_2 (添川、99%)、 BeO (添川、99.5~99.9%)、 KBF_4 (和光、99%) を用いた。所定の組成となるように秤量した原料を混合し、これを加熱溶解した後、室温まで冷却して試料を得た。ホットサーモカップル法 [4] を用いてこの試料を徐々に加熱し、顕微鏡を通して融解、蒸発などの状態変化を直接観察し、状態図を作成した。また、CCT 図を作成する場合には、試料を白金ルツボに入れて所定温度まで加熱・溶解させ、一定時間保持した後、種々の速度で室温まで冷却した。得られた結晶相を X線粉末回折法 [1] により同定した。

KBBOF 組成に配合した混合粉末を熱処理した結果、波長変換性能が認められる粉体試料を得ることができた。これについて XRD 測定を行い、その結果と結晶構造データから指数付けをしたものを KBBOF

の粉末 XRD データとした。得られた XRD プロファイルを図 4-2-10 に示す。また、この結果は表 4-2-6 に示した結晶構造構築ソフト ATOMS を用いて計算した XRD パターンと良い一致をみた。したがって、本研究では以後この XRD データを KBBOF 結晶の同定に用いることとした。

KBBOF は常圧下においてコングルエント組成の安定な融体を得ることはできないため、フラックスを用いる必要がある。そこで、KBBOF 化学量論組成が存在する $\text{KBO}_2\text{-BeF}_2\text{-BeO}_3$ 成分系について、熔融温度を測定した。その結果を図 4-2-11 に示した。均質な融体を得られたのは図中に示す斜線部のみであり、他の領域では試料は熔融せず激しく気化する様子が観察された。また、図中に示した値は液相線温度である。これより、KBBOF 結晶をコングルエント組成の融体から合成することが不可能であることが確認できた。融体を得られた領域は KBBOF 化学量論組成に対して KBO_2 が過剰な組成域であることから、フラックスとして KBO_2 を選定し、 KBBOF-KBO_2 の 2 成分系について状態図 (図 4-2-12) を作成した。図中の実線は液相線温度を、破線は気相線 (分解開始) 温度をそれぞれ示している。なお、ここで用いた KBBOF 結晶は化学量論組成となるように原料試薬を混合し、 770°C で 72hrs 焼成して得た粉末であり、XRD 測定の結果、KBBOF 単相であることを確認している。このように、 $\text{KBO}_2/\text{KBBOF}$ が 1 以上であれば安定した融体状態が得られることがわかる。しかし、その温度範囲は狭く、かつ KBBOF の分解温度である 825°C 以上であるため、KBBOF 結晶の合成には不適當であると判断することができる。

そこで、これまで KBBOF 結晶合成 [1] [3] で報告されてきた成分である KBF_4 をフラックスとして取り上げた。本研究で得られた KBBOF-KBF_4 成分系の状態図を図 4-2-13 に示す。このように KBO_2 よりも融点が高い KBF_4 を用いるときわめて広い領域で融体状態が得られることが確認できた。また、液相線温度も KBF_4 量の増加とともに単調に低下していく傾向があり、 KBF_4 量が 60% 以上では KBBOF の分解温度以下で結晶晶出を行えるため、KBBOF 相が合成できる可能性がある。そこで、この融体から晶出する結晶相を調べるために $40\text{KBBOF}\cdot 60\text{KBF}_4$ について図 4-2-14 に示すような CCT 図を作成した。これは液相線直上の 820°C で $10^{3.26}\text{s}$ 熔融した後、種々の冷却速度で室温まで冷却したものである。これより、 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ より速い速度で冷却した場合はいかなる結晶の晶出もなく、非晶質 (ガラス) 状態となることがわかる。また、これより遅い冷却速度であれば KBBOF が初晶として晶出するとともに、 $0.01^\circ\text{C}/\text{s}$ までの冷却速度であれば KBBOF 以外の結晶は現れず、KBBOF 結晶が単相で合成できることが確認できる。なお、図中には実線で結晶化開始線を示した。これはホットサーモカップル法で試料を冷却し、凝固開始を目視で判断し、そのときの温度をプロットしたものである。冷却後の結晶が KBBOF 相のみであることから、観察される結晶も KBBOF 相であると考えられる。

②KBBOF 結晶育成

以上の結果をもとに、本研究では KBBOF 単結晶の育成を最終目的とし、そのために必要不可欠な KBBOF 単相形成についてより調製方法の探索を行った。単結晶育成方法は熔融法と溶液法、あるいは気相法などがあげられるが、実作業レベルで多くの単結晶育成に用いられている方法であるフラックス熔融法と比較的簡便で高度な技術を要しない方法である溶液法を取り上げ、KBBOF 単相を得るための調製条件について検討を行った。

(i) フラックス熔融法

出発原料として K_2CO_3 、 B_2O_3 、 BeF_2 、 BeO 、 KBF_4 を用いた。所定の組成になるように秤量、混合し、KBBOF の分解温度以下である $770^\circ C$ で 72 時間保持することで KBBOF 単相を得た。これにフラックスとして前項で求めた KBF_4 を所定量加え、 $820^\circ C$ にて溶解後、所定の速度で室温まで冷却しサンプルを得た。サンプルの構造解析は粉末 X 線回折法で行い、その結晶相同定には前項で明らかにした XRD データを用いた。

KBBOF は $825^\circ C$ で分解してしまうため、コングルエント組成での溶解時に常圧下において安定した融体を得ることはできない。そのため、フラックスを用い、分解温度以下での結晶合成をする必要がある。我々はこれまでにホットサーモカップル法 [4] を用いて KBBOF-フラックス成分の擬 2 成分系状態図を作成してきた。その結果、 KBF_4 がきわめて広い液体領域を形成することができ、しかもその温度域は全て KBBOF の分解温度以下であることを明らかにした。そこで、本研究においても KBF_4 をフラックス成分に用い、 $40KBBOF-60KBF_4$ 系について検討を行った。この組成の粉末試料を $820^\circ C$ で 30 分溶解した後、 $5^\circ C/day$ の速度で冷却した。得られたサンプルは図 4-2-15 に示すように、やや白色を帯びているが、比較的透明性のある塊状固体であった。

ただし、このサンプルは X 線回折測定の結果、KBBOF 相を含む多結晶体であることがわかった。(図 7 (1)) すなわち、超徐冷によってきわめて結晶性のいい状態にはなっているものの、初相である KBBOF 以外の結晶相も晶出してきており、単結晶化することなく多種類の結晶が混在していることが明らかとなった。この結果に基づき冷却速度を $0.01^\circ C/s$ ($=864^\circ C/day$) で冷却したところ、図 7 (2) に示すように、KBBOF 単相の結晶は得られたものの、単結晶ではなく、微結晶の集合体であることがわかった。

このように、フラックス熔融法を用いて KBBOF 結晶を合成する場合には、過剰にゆっくりとした速度での冷却は他の結晶相との混在を誘起するため好ましくない。しかし、KBBOF しか晶出しない冷却条件では KBBOF 結晶の十分な成長を進行させることはできず、微結晶の集合体になることがわかった。したがって、フラックス熔融法で KBBOF 単相を合成することは可能であるが、三次元的な単結晶サンプルを得ることは極めて困難であると判断された。

(ii) 溶液法

溶液法では前項 (i) で示した粉末焼成法により合成した KBBOF 単相を出発原料とした。各種溶媒に対し 0.2% の濃度になるように KBBOF 粉末を加え、常温条件下においてスターラーで攪拌した。所定時間攪拌した後、常温のまま静置して、溶液内の変化を観察した。また比較実験として、非線形光学結晶として利用されている LiB_3O_5 (LBO) についても同様な検討を行った。

溶液法は、溶媒中に原料を溶かし込み、溶媒の蒸発や温度による溶解度の変化を利用して、原料結晶を晶析させる方法であり、ミョウバン結晶育成などでよく知られている。したがって、熔融法で必要とされる高温域での作業を必要としないため、毒性の強いベリリウム系化合物の揮発などへの注意がいらず、取り扱い安い方法としてとらえることができる。従って、単結晶育成方法の中でも、経験的技術の蓄積量が少なくても再現性良く調製ができるため、興味深い手法といえる。

そこで、まず水系溶媒を用いて LBO の合成を試みた。比較的水溶性の高い陽イオン酸化物で構成されているため、比較試験として行ったものである。その結果、水系溶媒中でも pH の違いによって晶析す

る結晶相は大きく異なった。すなわち、酸性側ではそれぞれの水酸化物が晶出するのに対し、アルカリ側では複合化が始まり、 $pH > 12$ の条件下ではLBO結晶の晶出を確認することができた。これは水溶液中における塩基度変化に基づき、Bイオンの存在形態が徐々に(BO)陰イオン集合体になっていくためと推定される。このことを鑑み、KBBOFについて水系での溶液法を試みた。しかしながら、それぞれの陽イオン酸化物は比較的水溶性が高いと想定されたKBBOFであるが、いかなるpHの水溶液に対しても溶解度は著しく低く、良好な出発原料水溶液を得ることはできなかった。もっとも多量に溶けたと推定される中性条件下でも、わずかに投入した粉末原料量が減少した程度であった。従って、KBBOFではLBOと異なり、基本的な溶解度が極めて低く、出発原料や溶媒の種類などを工夫しなければ、溶液法で実用化可能なサイズの単結晶を得ることは極めて困難であると判断された。

以上のように、KBBOF結晶を合成する場合、熱エネルギーを利用して原子間の結合を誘起する熔融法や焼成法のような方法が容易であることがわかった。しかし、本研究では、これらの方法を用いてもKBBOF単相は得られるものの、単結晶育成には至らなかった。

②-3 成果の達成度

マルチメディア時代の本格的到来、光通信の急速な発展など、電子技術から光技術への転換が、次世代産業において重要な鍵を握ると言われている。本研究では、その技術を実用化する上で不可欠な光学材料、なかでも耐久性が高く、取り扱いが容易な無機系の材料を取り上げた。無機系光学材料は、結晶体、非晶質体ともそれぞれの特性を活かした開発が行われているが、2次高調波発生に必要な非線形光学特性を示す材料としては、現在のところ結晶体が優れた特性を示している。この2次高調波発生は、半導体リソグラフィ、超精密加工、光計測、医療など多様な分野での需要が急増している紫外レーザーの光源として注目されている現象である。しかし、BBOやLBOなどの既存の紫外光発生用非線形結晶では、その波長変換特性や結晶の生産性が十分でないという問題がある。そのため、より優れた波長変換特性を有する新規の光学結晶について、容易に結晶育成する手法を確立することが重要といえる。しかしながら、この結晶についてはX線回折データがないなど、結晶育成に必要な基礎的データが不十分であるため、単結晶の作製方法は未だに確立していない。そこで本研究では、KBBOFの結晶構造を明らかにし、X線回折パターンを推定した。また、得られたX線回折パターンをもとに状態図を作成し、KBBOFの熔融・晶出が可能なフラックス組成について検討を行った。

本研究では、フラックスとして KBO_2 と KBF_4 を取り上げ、検討を行った。 $KBBOF-KBO_2$ 系では安定な融体状態を得るのに80%以上のフラックスを必要とする上、液相領域が狭く熔融温度が高いため、単結晶育成には不適と判断した。一方、 $KBBOF-KBF_4$ 系では広い液相領域が確認できた。さらに $40KBBOF-60KBF_4$ についてC. C. T. 図を作成し、 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下の冷却速度でKBBOF相が晶出することを明らかにした。このように、効率的な単結晶育成を行うためには状態図を用いたフラックス選択が有効であることが示唆された。

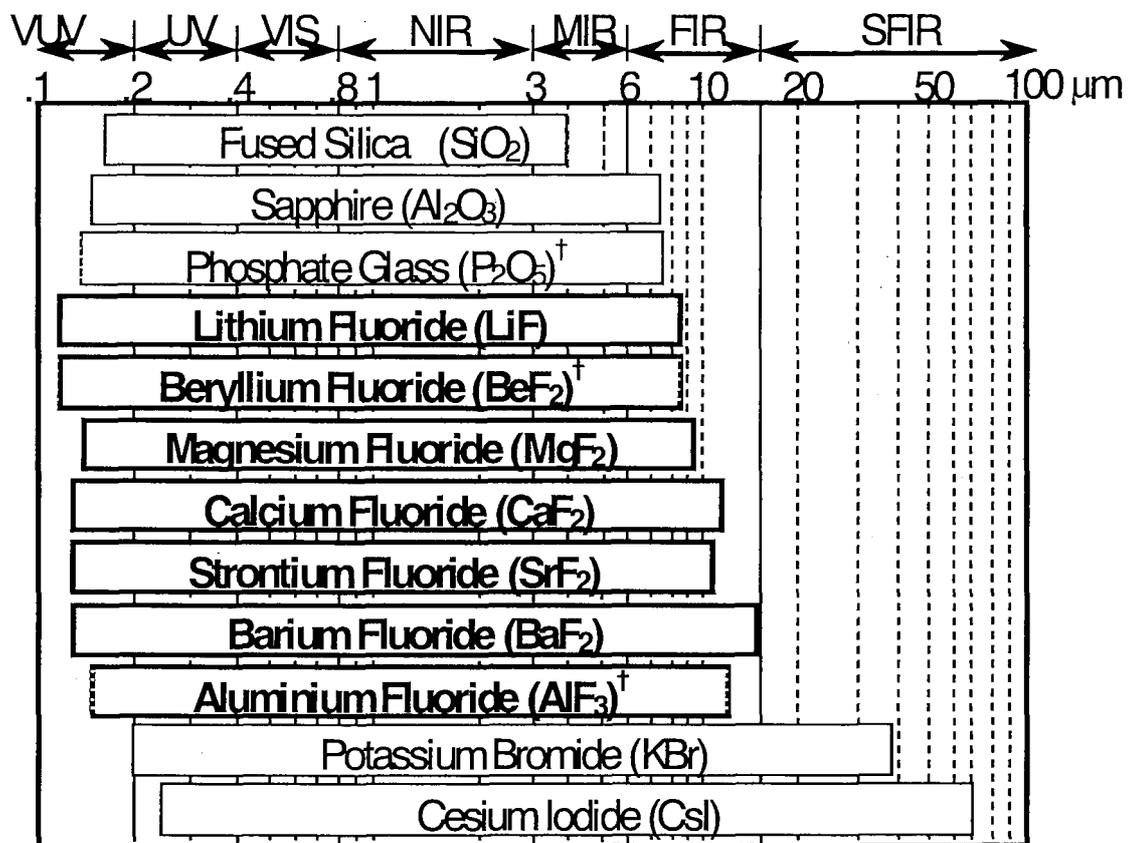
このように、融点の低い KBF_4 をフラックスとして用いることで比較的広い融体領域を得ることができ、冷却速度に関わらず簡単にKBBOF単相の合成ができることを明らかにした。また、このように、単

結晶育成などに代表される融体状態からの結晶合成において、CCTのような時間軸を有する状態図がきわめて重要であることを示した。

この結果に基づき、非線形光学材料として注目される KBBOF 結晶を調製するために多様な単結晶育成方法を用いて試作を行った。その結果、熔融法や粉末焼成法では KBBOF 単相を得ることができたが、実用化レベルの単結晶を調製することはできなかった。また、溶液法ではきわめて溶解度が低く、十分な結晶を得ることは不可能であった。このように、KBBOF 単結晶を合成することは、生来の特性である平板構造と相まって、mmサイズでの調製は困難であると示唆された。

【参考文献】

- 1) L. P. Solov'eva and V. V. Bakakin, *Sov. Phys. J. Crystallogr.*, 15 (1971), 802
- 2) L. Mei, X. Huang, Y. Wang, Q. Wu, B. Wu and C. Chen, *Z. Kristallogr.*, 210 (1995), 93.
- 3) L. Mei, C. He and C. Chen, *J. Cryst. Growth*, 132 (1993), 609.
- 4) 森永健次、中島邦彦、太田能生、熱測定、13 (1986)、90.



† : estimated value

図4-2-1 物質の紫外から赤外域における透過窓²⁾

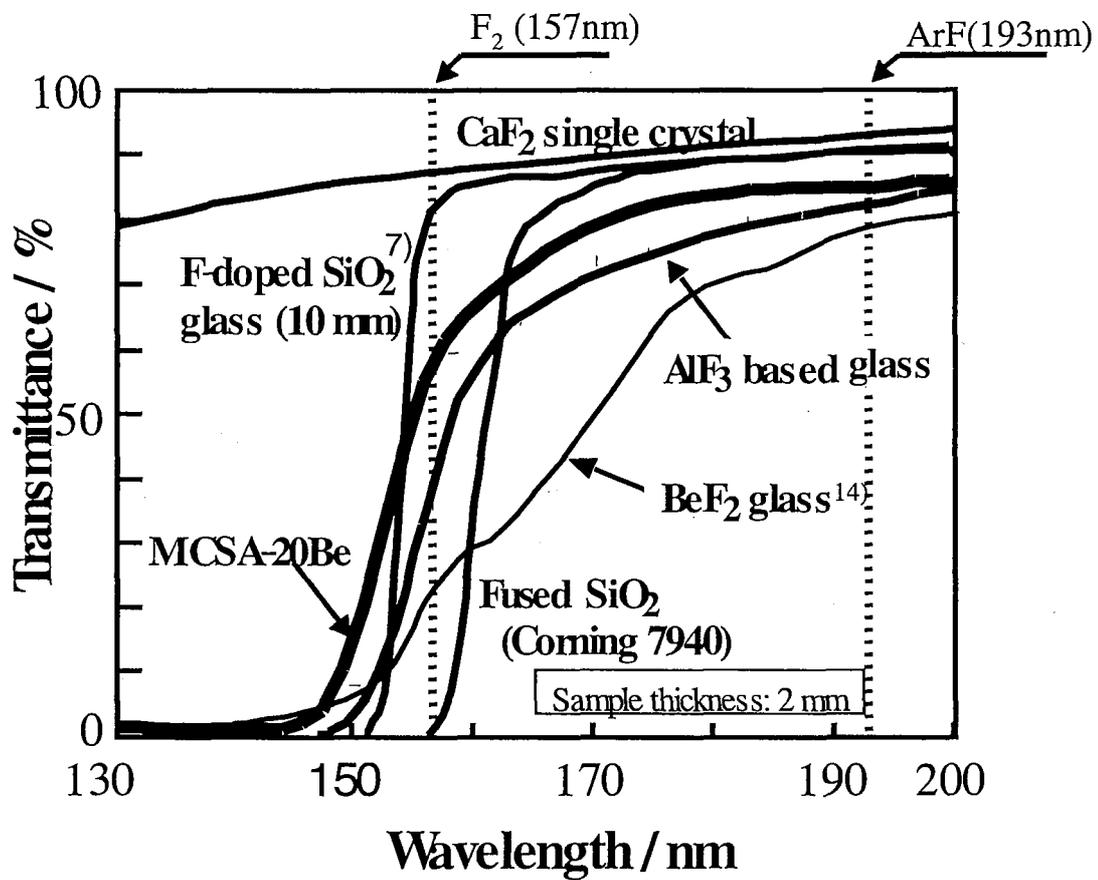


図4-2-2 CaF₂単結晶、ガラスの真空紫外透過スペクトル

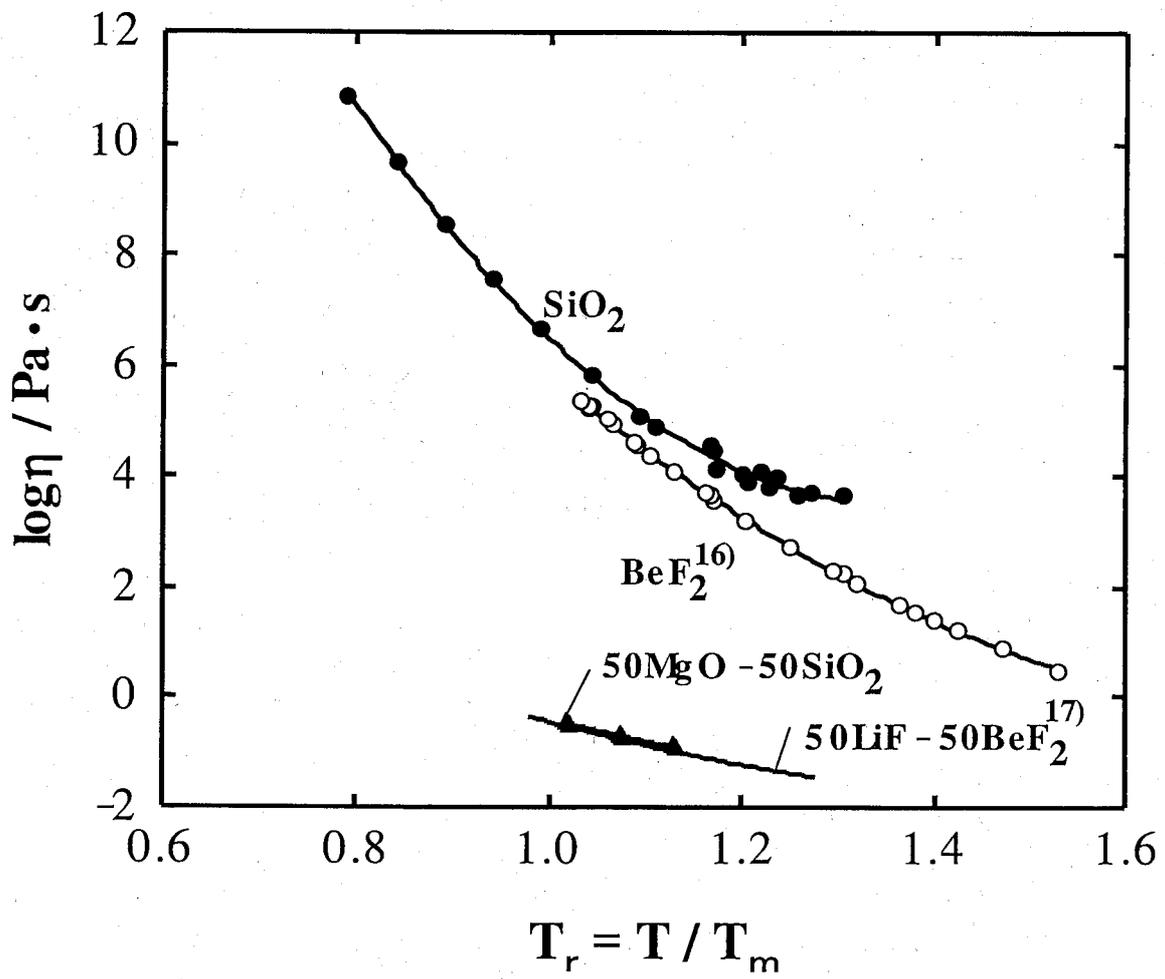


図 4-2-3 LiF-BeF₂ と MgO-SiO₂ ガラス融体の粘性

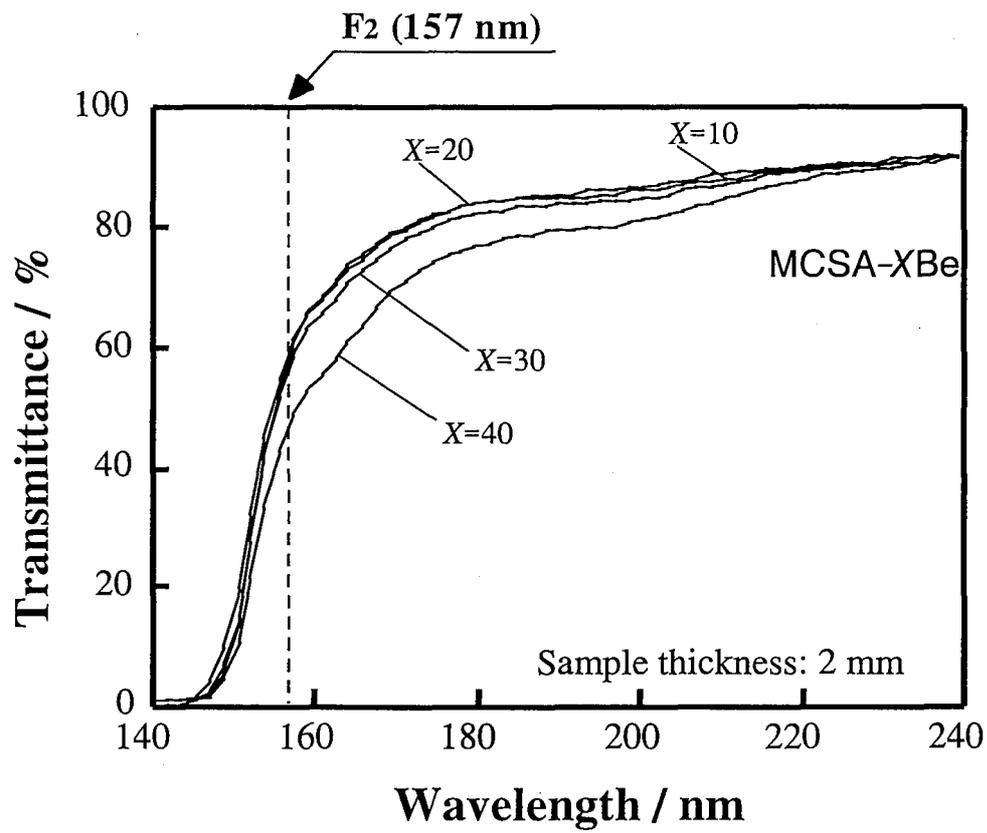


図4-2-4 MCSA-Be ガラスの真空紫外透過スペクトル

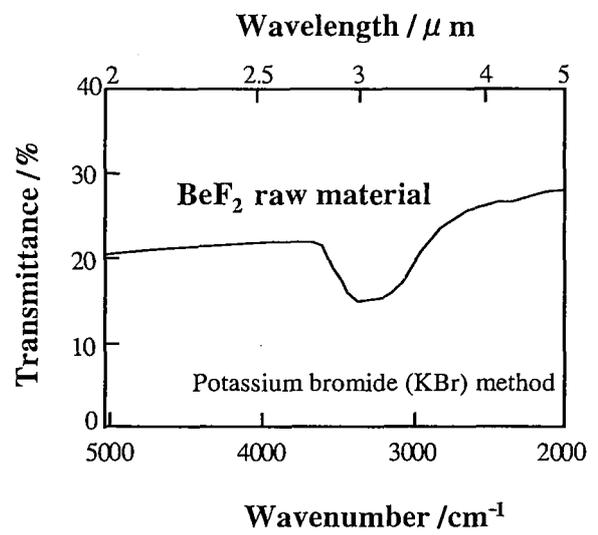
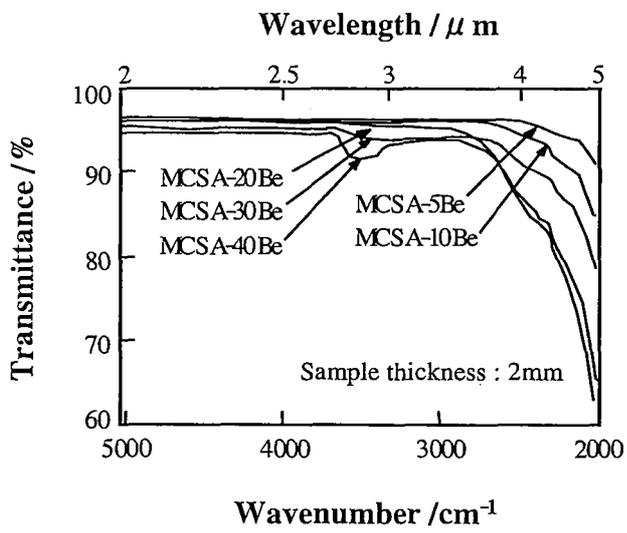


図4-2-5 赤外透過スペクトル (a) MCSA-Be ガラス、(b) BeF₂ 出発原料.

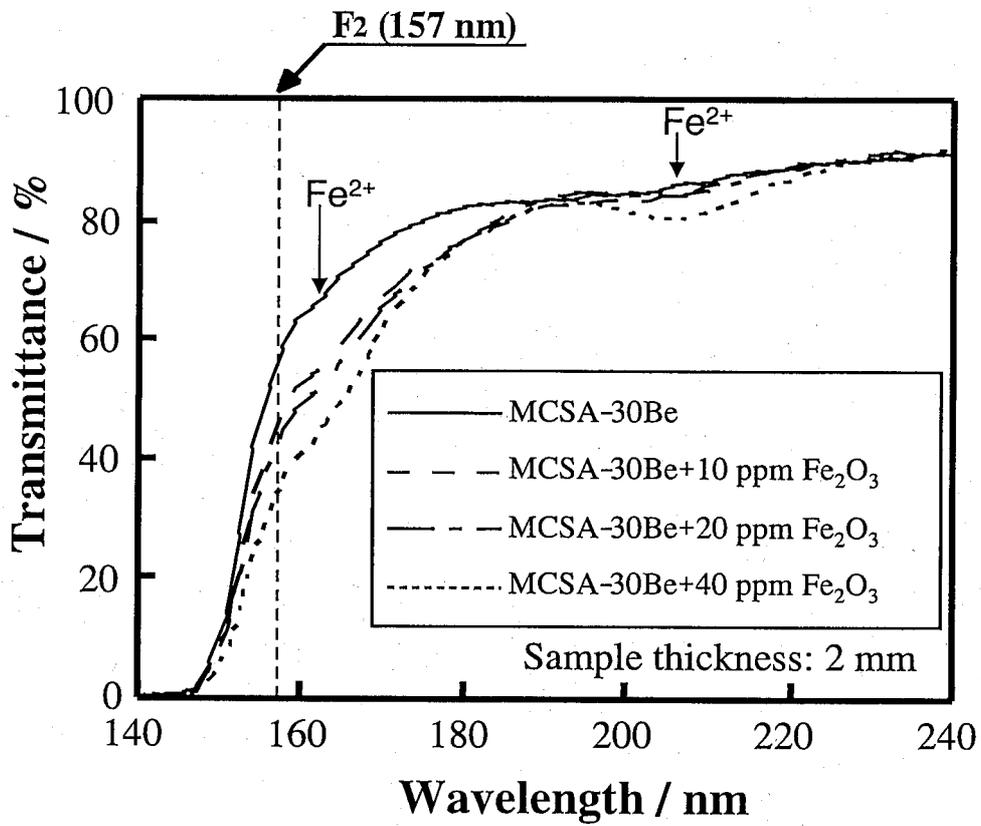


図 4-2-6 真空紫外透過スペクトルに及ぼすFe₂O₃含有量の影響

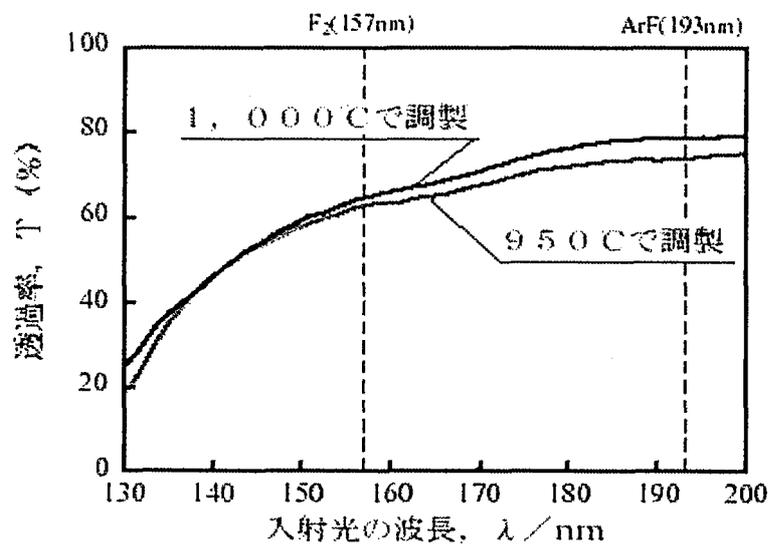


図4-2-7 LiF結晶の真空紫外透過スペクトル

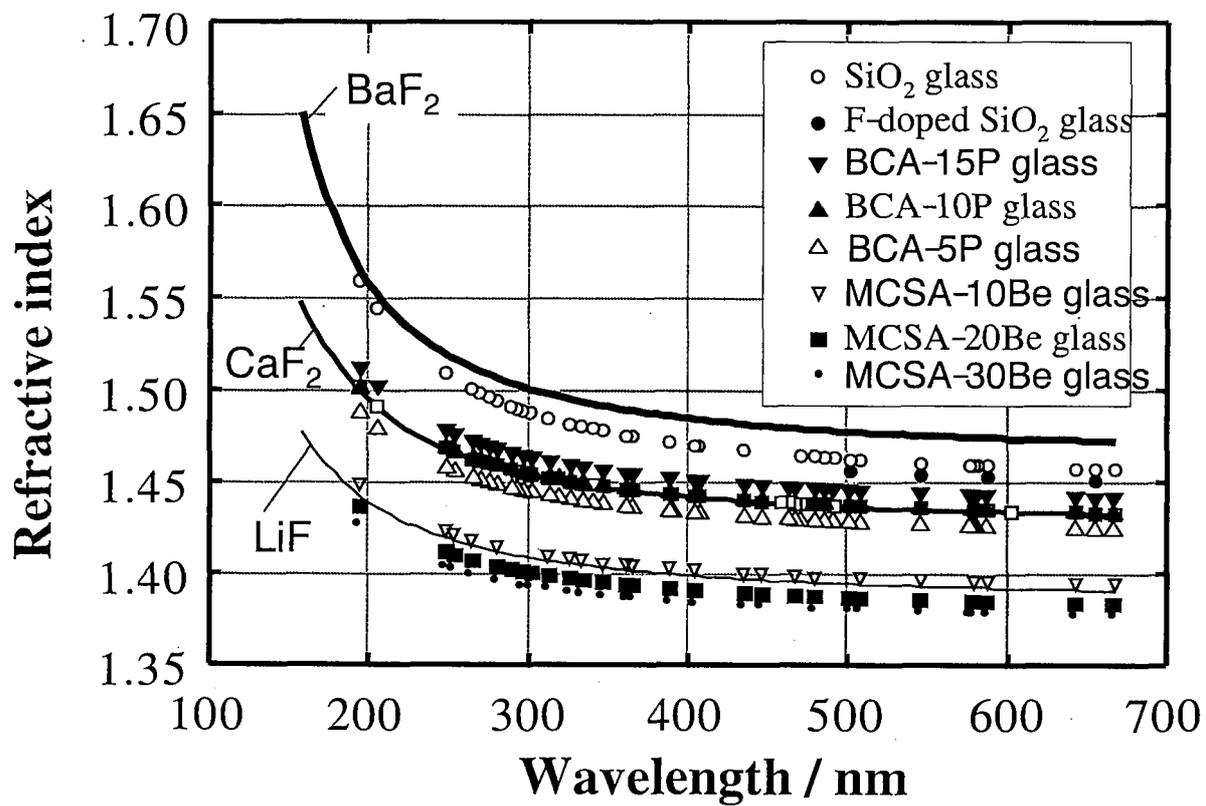


図4-2-8 単結晶とガラスの屈折率波長分散特性

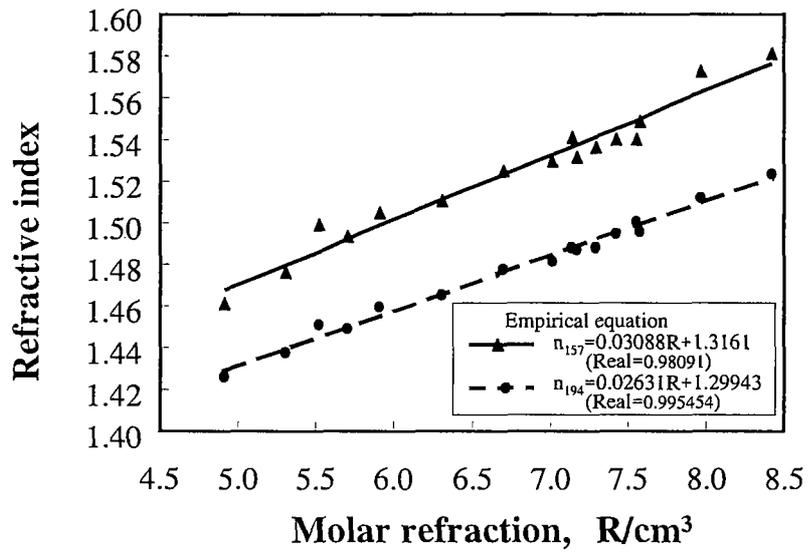


図9 フッ化物ガラスの157 nm, 194 nmにおける屈折率とモル屈折の関係

表4-2-1 フッ化物単結晶の特性³⁾

| Properties | LiF | MgF ₂ | CaF ₂ | SrF ₂ | BaF ₂ |
|---|----------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Crystal structure | cubic (NaCl type) | rutile | cubic (CaF ₂ type) | cubic (CaF ₂ type) | cubic (CaF ₂ type) |
| Density (g/cm ³) | 2.46 | 3.18 | 3.18 | 4.24 | 4.89 |
| Melting point (°C) | 848 | 1255 | 1395 | 1473 | 1355 |
| TEC*(°C ⁻¹ ×10 ⁻⁷) | 370 | c:137 ⊥ c:84.8 | 240 | — | 181 |
| Sw** (g/100g) | 0.28 | 0.0002 | 0.0017 | 0.011 | 0.17 |

* TEC : Thermal expansion coefficient

** Sw : Water solubility

表4-2-2 SiO₂ ガラスと BeF₂ ガラスの特性¹³⁾

| Characteristics | SiO ₂ glass | BeF ₂ glass |
|---|---|--|
| Ionic radius (Å) | Si ⁴⁺ :0.41, O ²⁻ :1.40 | Be ²⁺ :0.31, F ⁻ :1.36 |
| Unit structure | Tetrahedron | Tetrahedron |
| Melting point (°C) | 1713 | 545 |
| Glass transition temperature (°C) | 1100 | 250 |
| TEC* (10 ⁻⁷ × °C ⁻¹) | 5.5 | 68 |
| Vickers hardness (kg/ cm ²) | 900 | 200 |
| Young's modulus (GPa) | 9.2 | 3.9 |
| Sw**(wt% loss/h) | 0.001 | 3.9 |
| Toxicity | Nontoxic | Toxic |

* TEC : Thermal expansion coefficient

** Sw : Water solubility

表4-2-3 単結晶とガラスの194nmと157nmにおける屈折率と波長分散係数

| Sample name | n_{194} | n_{157} | $dn/d\lambda_{157}$ ($\times 10^{-3}nm^{-1}$) |
|--------------------|-----------|------------|--|
| Single crystals | | | |
| BaF ₂ * | 1.54275 | 1.626690 | -4.376 |
| SrF ₂ * | 1.542910 | 1.575583 | -3.056 |
| CaF ₂ * | 1.509655 | 1.559279 | -2.06 |
| LiF | 1.442720 | 1.479010** | -1.45 |
| Glasses | | | |
| SiO ₂ | 1.55904 | 1.64052** | -3.55 |
| BCA-15P | 1.51181 | 1.57277** | -2.47 |
| BCA-10P | 1.50037 | 1.54031** | -1.661 |
| BCA-5P | 1.48745 | 1.54134** | -2.19 |
| MCSA-10Be | 1.44845 | 1.49287** | -1.82 |
| MCSA-20Be | 1.43693 | 1.47652** | -1.60 |
| MCSA-30Be | 1.42602 | 1.46108** | -1.42 |

* : Ref (21)

** : Estimated value

表4-2-4 フッ化物ガラスの組成パラメータRm

| MF _x | Rm(cm ³ /mol) |
|-----------------------------------|--------------------------|
| BeF ₂ | 2.390 |
| MgF ₂ | 4.710 |
| CaF ₂ | 5.911 |
| SrF ₂ | 7.135 |
| BaF ₂ | 9.393 |
| AlF ₃ | 6.176 |
| YF ₃ | 12.399 |
| Al(PO ₃) ₃ | 31.619 |

表 4-2-5 非線形光学結晶の光学特性

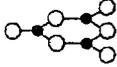
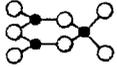
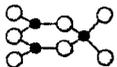
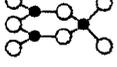
| Crystal | Point group | Transparency range (nm) | SHG coefficient (pm/V) | Shortest SHG wavelength (nm) | Melting temperature (°C) | Borate ring ● B ○ O |
|---|---|-------------------------|---|------------------------------|--------------------------|---|
| β -BaB ₂ O ₄ (BBO) | R3c | 190~3300 | d ₁₁ = 1.844 | 205 | 1105 |  B ₃ O ₆ |
| LiB ₃ O ₅ (LBO) | Pna2 ₁ | 160~2600 | d ₃₁ = 0.94 d ₃₂ = 1.13 d ₃₃ = 0.256 | 277 | 834 |  B ₃ O ₇ |
| CsB ₃ O ₅ (CBO) | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | 170~3000 | d ₁₄ = 0.863 | ~270 | 842 |  B ₃ O ₇ |
| KBe ₂ BO ₃ F ₂ (KBBF) | R32 | 155~ | d ₁₁ = 0.8 | 185 | 825 |  BO ₃ |
| Sr ₂ Be ₂ BO ₇ (SBBO) | P6 ₃ | 155~3800 | d ₁₅ = ~2 | 200 | ~1500 |  BO ₃ |
| CsLiB ₆ O ₁₀ (CLBO) | $\bar{1}42d$ | 180~2750 | d ₃₆ = 0.95 | 236 | 848 |  B ₃ O ₇ |

表 4-2-6 KBBOFのX線回折データ

| 2 θ | Intensity | hkl |
|------------|-----------|--------|
| 14.16 | 4.0 | 0 0 3 |
| 23.18 | 17.2 | 0 1 0 |
| 23.66 | 29.2 | 0 1 1 |
| 28.55 | 100.0 | 0 0 6 |
| 30.09 | 54.7 | 0 1 4 |
| 40.72 | 23.2 | 0 0 1 |
| 41.02 | 13.6 | 1 1 1 |
| 41.08 | 17.7 | 1 1 2 |
| 43.32 | 28.3 | 1 1 3 |
| 45.32 | 7.2 | 1 0 8 |
| 47.64 | 5.6 | 2 0 1 |
| 51.45 | 10.9 | 2 0 4 |
| 54.44 | 8.1 | 1 0 10 |
| 59.29 | 5.6 | 1 0 11 |

$$\lambda = 1.5405 / \text{\AA}$$

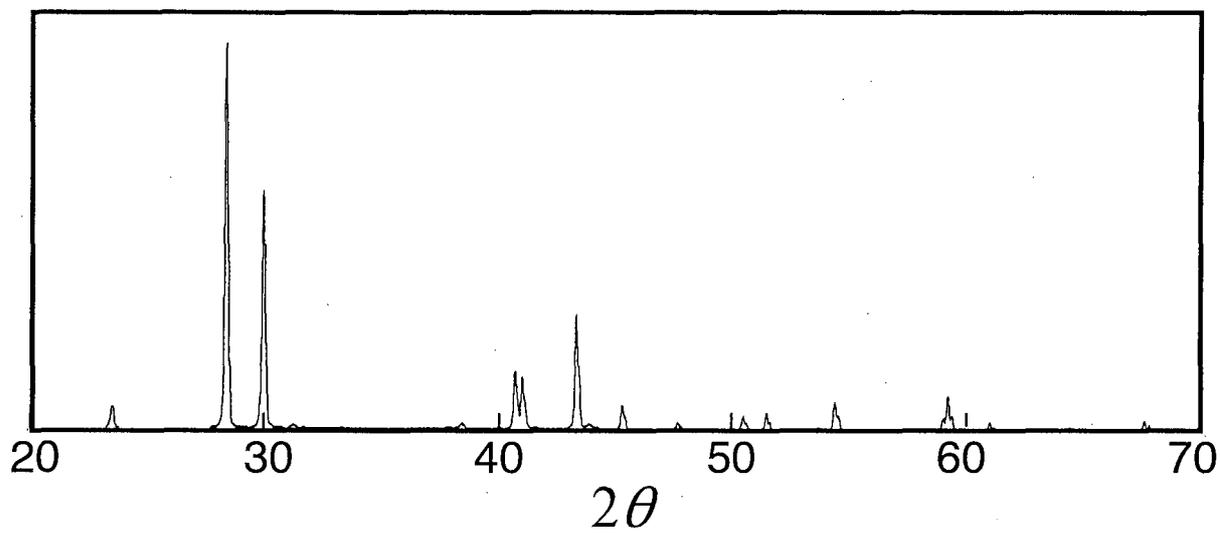


図 4-2-10 KBOF結晶のXRDプロファイル

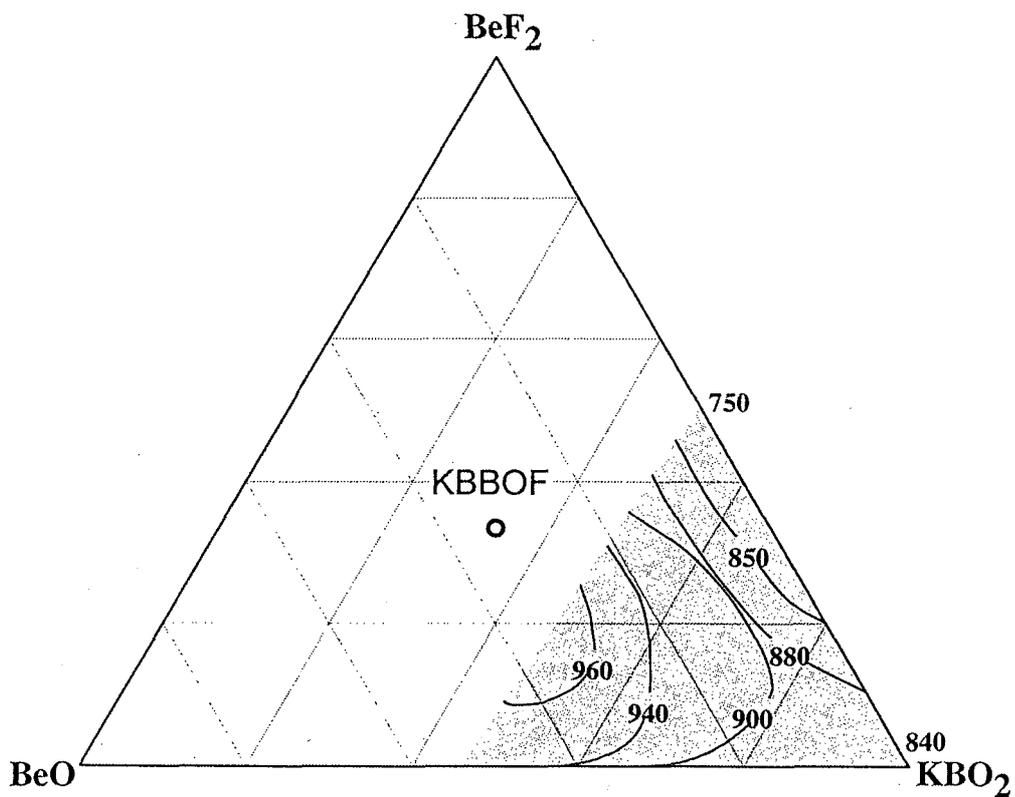


図 4-2-11 BeO-BeF₂-KBO₂系の液相線温度

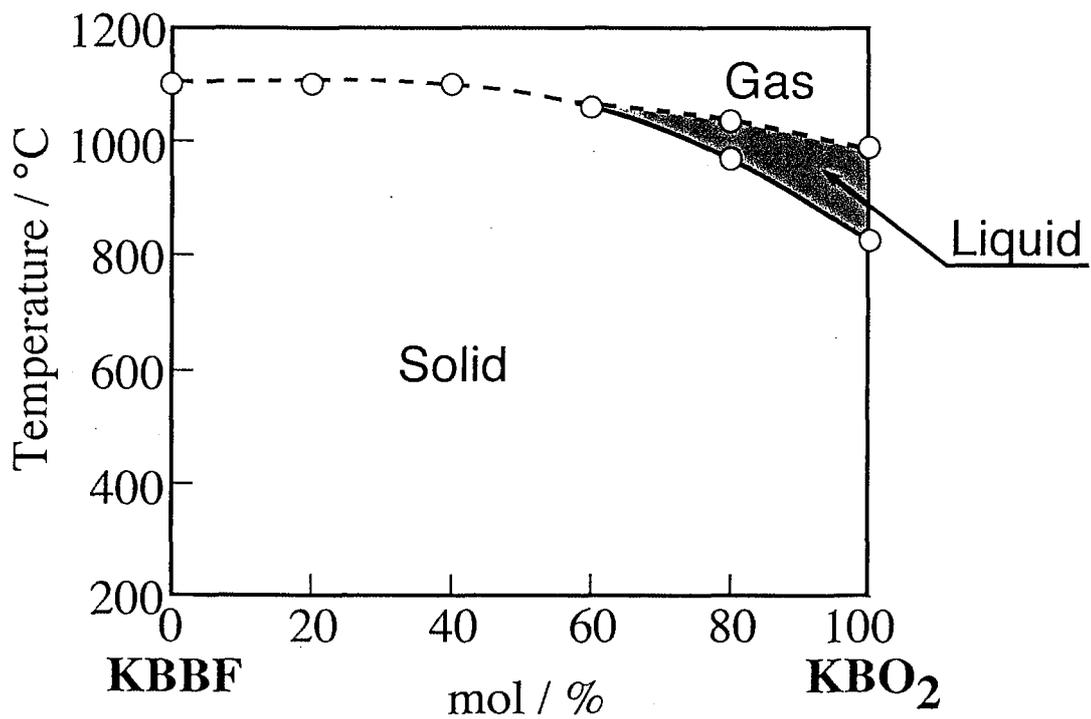


图 4-2-12 KBBOF-KBO₂系状态图

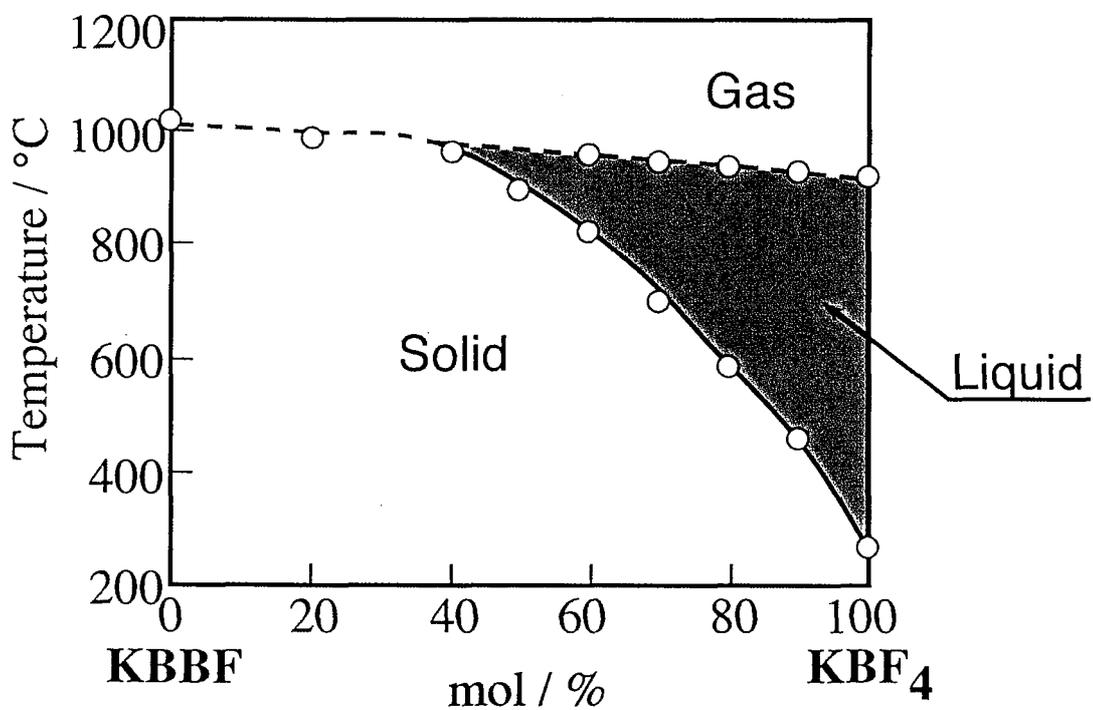


图 4-2-13 KBBOF-KBF₄系状态图

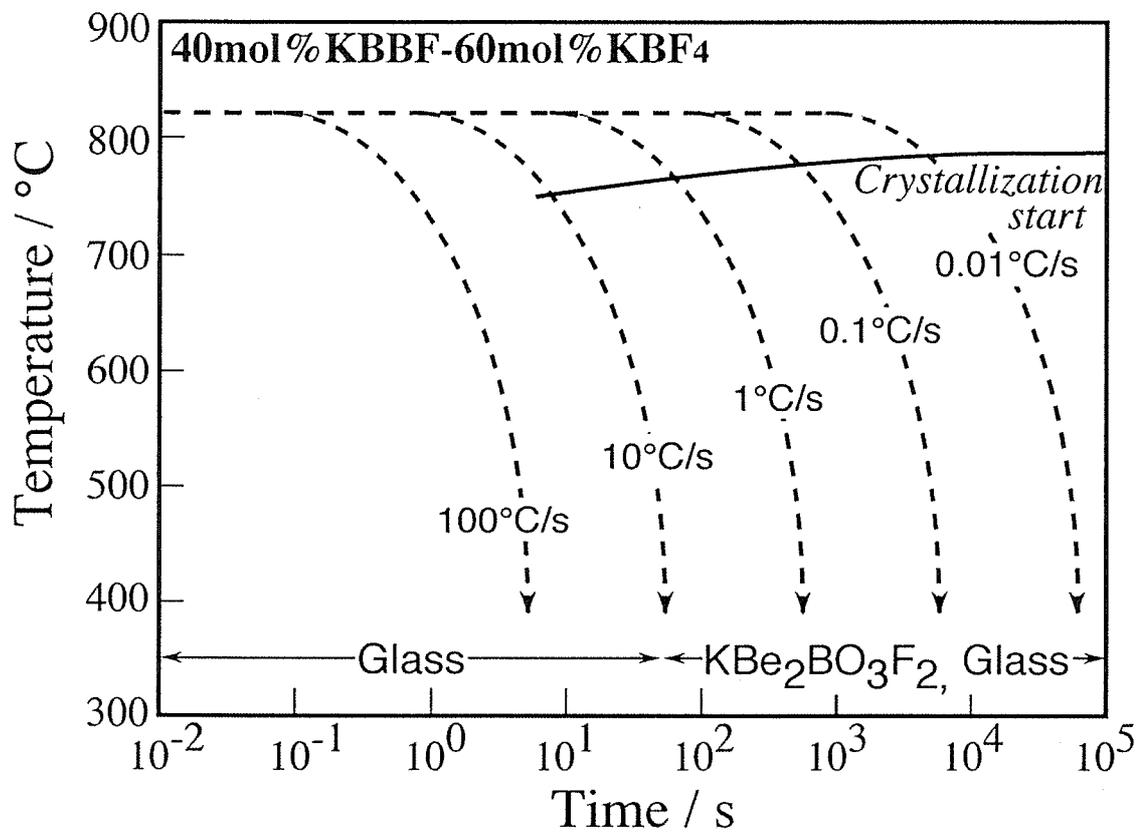


図 4-2-14 40KBBOF-60KBF₄のCCT図

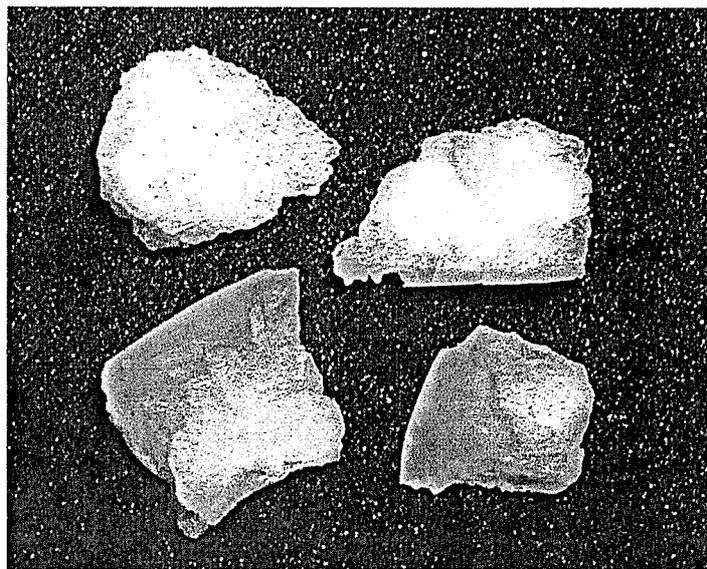


図 4-2-15 フラックス溶融法によるKBBOF合成サンプル (冷却速度: 5°C/day)

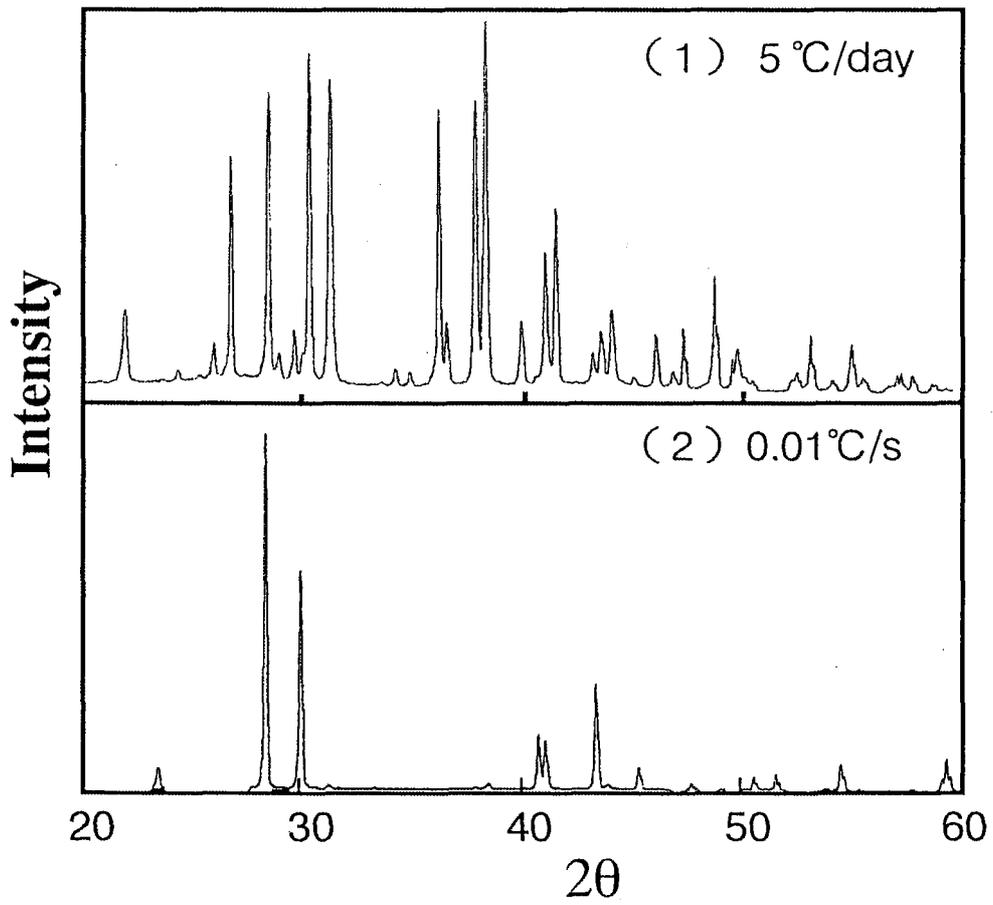


図 4-2-16 フラックス溶融法によるKBBOF結晶のXRDプロファイル