

単結晶融液の熱物性と光学特性

(株)オキサイド コアテクノロジー事業部

安齋 裕

Physical and Optical Properties of Molten Crystals

Anzai Yutaka

Core Technology Division, Oxide Corporation

1. はじめに

工業的に重要な単結晶の多くは、高温融液からの固化によって生産される。融液に種結晶を接触させ、同じ方位に大きな単結晶を育成する。液相は中間状態として存在し、高温の計測困難もあって、結晶評価に比べて知見が少なく、その扱いは現場のノウハウ的要素が大きかった。しかし、欠陥を制御して高品質な結晶を得るには、溶融状態の科学的な理解が必要であり、1990年代のERATO木村融液動態プロジェクト¹⁾、柿本らのSi融液シミュレーションとX線透視の対比²⁾等を契機に研究が活発化した。同年代には、NGFの「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」も実施されている。本報告では、光学用複酸化物結晶の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と LiB_3O_5 (合

わせてLBOと略す)、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (同BGO)、 LiNbO_3 (LN)の液相の熱物性と光学特性を測定法も含めて紹介する。 LiB_3O_5 は分解溶融型のため高温溶液成長であり、他は一致溶融型のため固相と同組成の融液から単結晶を育成する。本報では両者を合わせて融体と記す。

2. 単結晶の融体の熱物性

単結晶の融体の熱物性-密度、表面張力、粘性係数-を温度と組成、経時変化から調べた。これらは、融体の対流を支配する因子であり、微視的には結晶の成長単元に関係する。測定装置³⁾の概要を図1から説明する。融体(1)を満たしたルツボを抵抗加熱(3)の電気炉(6)中に保持する。三か所の熱電対(2)で温度を測り、均熱をとる。測定子(9)に作用する力 f を速度 u で移動可能なZステージ(5)に載せた電子天秤(4)で測り、物性値を計算する。炉心管(8)内は雰囲気制御され、気体の熱対流による擾乱を抑えるため遮蔽板(7)を置く。測定原理は、密度がアルキメデス法、粘性係数がストークス法とし、測定子は半

〒408-0302

山梨県北杜市武川町牧原 1747-1

TEL 0551-26-0022

FAX 0551-26-0033

E-mail: anzai@opt-oxide.com

径 R の球を用いる。表面張力はリング法を適用する。表 1 に、LBO, LN, BGO の測定結果を示した。LBO 融体の粘性流動単位、融解後の経時変化を以下に示す。

図 2 は、LBO 融体の粘性係数 η と絶対温度 T の関係のアレニウスプロットである。両者は一直線ではなく、三つの温度域（高温域、融点までの中温域、過冷却域）で傾きが変わる折れ線

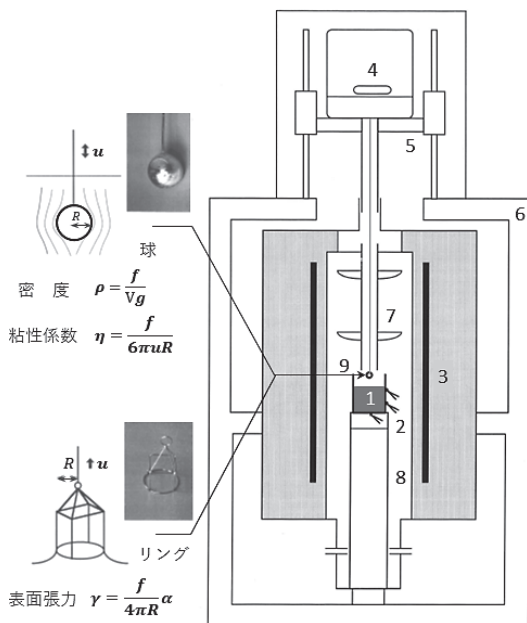


図 1 融体の熱物性測定装置の構成

関係となった。Eyring の空孔モデル⁴⁾によると η と T は(1)式の関係がある。

$$\eta = \left(\frac{hN_A}{Vm} \right) \exp \left(\frac{\Delta g}{RT} \right) \quad (1)$$

ここで、h: プランクの定数、 N_A : アボガドロ数、R: 気体定数、 Δg : 粘性流動の 1mol の活性化エネルギー、Vm: 流動単位の mol 体積、である。図 2 と(1)式から計算した粘性流動の活性化エネルギーと流動単位を表 2 に示した。LBO の過冷却液体の粘性流動単位は、結晶の単位格子に比べて遥かに大きく、多数の原子からなるクラス

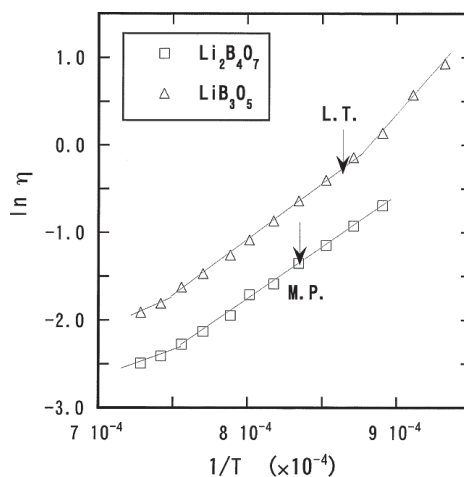


図 2 LBO 融体の粘性係数 μ の温度変化

表 1 複酸化物熔融体の融点近傍の熱物性値

組成	融点 ℃	密度 10 ³ kg/m ³	膨張率 10 ⁴ /K	表面張力 N/m	粘性係数 mPa·s
Li ₂ B ₄ O ₇	917	1.95	2.2	0.195	280
LiB ₃ O ₅	880*	1.97	2.0	0.157	800
LiNbO ₃	1253	3.63	1.6	0.297	40
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	1045	6.53	0.88	0.233	30**
Bi ₁₂ Ge ₂₀	930	8.13	1.20	0.209	16.5**

* 分解熔融温度

**BGO の粘性係数は Shigematsu et al⁵⁾

表 2 LBO の粘性流動の活性化エネルギー (Δg) と流動単位

熔融液温度 (℃)	Δg (kJ/mol)		流動単位 (nm ³)	
	Li ₂ B ₄ O ₇	LiB ₃ O ₅	Li ₂ B ₄ O ₇	LiB ₃ O ₅
1050 ~ 1100	65	80	0.0024	0.0050
860 ~ 1050	99	106	0.055	0.055
800 ~ 860	—	154	—	8.4

ターの存在が示唆される。

次に、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶の融解後の密度と粘性係数の時間変化を図3に示す。どちらも時間経過に従って減少する。詳細は不明だが、融解直後は結晶に近い密な原子集団が微視的に残り、それが半日程度の時間スケールで、均一でバラバラな液体構造に分解する緩和現象の可能性がある。製造現場では、融解直後から育成を始める多結晶化や亜粒界が入り易い結晶があるため、融点よりも $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 高い温度で融液を一定時間保持してから育成するノウハウがある(ソーキングと称する)。図3の緩和現象は、ソーキングを熱物性測定から説明する結果と考えられる。

3. 単結晶の融体の光学特性

LBO, LN, BGO の融体の光学特性評価系を組み立て、透過率、垂直反射率、ラマン散乱を測り、吸収と屈折率を算出した。本報では主に透過率を紹介する。

光学結晶の多くは、可視光に対して透明である。集光加熱浮遊帯域(FZ)法の結晶育成では、融け始めの加熱出力と溶融帯の維持出力が、大きく変わることがあり、融体の光吸収が結晶と異なるためと考えられる。ルツボを用いた単結晶育成でも、融液表面の対流パターンしか見えない場合と融液内部まで透ける場合がある。

透過率は、入射光から固液界面の反射、液中の吸収、液中の散乱、を減じた強度となる。単結晶を溶融した液体は、粉体原料の溶融と違って気泡や異物を殆ど含まないと推測される。散乱損失が僅かならば、界面の反射は別途測定可能なので、透過率から吸収特性が求まる。

熱輻射の影響を減らすために、レーザーの単色性と直進性を利用した。Ar レーザー(波長 458nm , 476nm , 488nm , 525nm) と He-Ne レーザー(波長 633nm) を用い、紫～赤の5波長の透過率を測定した。室温用のガラスセルは、融体と反応して使用できない。そのため、融体の相対する二面を平行に露出させる必要がある。

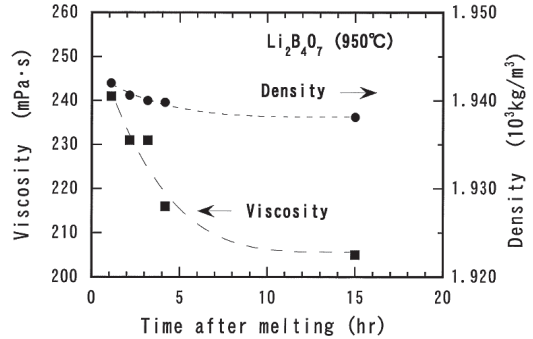


図3 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶融解後の密度と粘性係数の経時変化

融体と濡れない板材には、静滴法の表面張力測定に準じて、板上に液滴を保持する。水平方向から液滴にレーザーを通して透過強度を測る。逆に、濡れが良い板材は、中央に小穴の開いた皿を作り、小穴に液膜を表面張力で維持し、レーザーを垂直に通す。LBOは、カーボン板を使った水平配置、LNとBGOは白金皿を使った垂直配置とした。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の透過率を室温から $1380\text{ }^\circ\text{C}$ の融液まで昇温しながら測定した。 458nm の透過率と融解前後の試料写真を図4に示す。透過率は、融解後に約10%低下するが、昇温を続けると融解前とほぼ同じ値に戻る。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融液は、可視

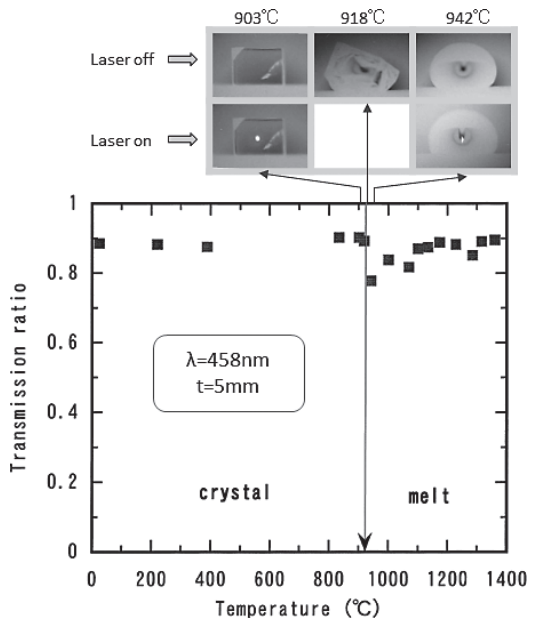


図4 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の 458nm 透過率の温度変化

波長域では殆ど吸収が無いことが分かった。

LN は、1000 °C から融点までの結晶は、短波長側から吸収が増大し、融解直前には赤色光のみが僅かに透過する。しかし、融液になると透過率が向上した。測定した一致溶融する LN の正確な組成式は、 $\text{Li}_{0.945}\text{Nb}_1\text{O}_3$ であり、アンチサイトや空孔などの点欠陥を多く含む。高温の結晶は、バンド間に形成される欠陥準位の光吸収が生じるが、融解によって欠陥準位が消えて透過率が向上すると推測される。

BGO の融液は、可視光を大部分吸収した。表からは EXAFS 解析によって BGO の融液は、Ge-O 四面体は保たれるが、Bi - O 結合が弱いことを示した⁶⁾。融液中の Bi と O は、結晶に比べて低エネルギーで電荷移動が生じるため、結晶では透過する可視光が吸収されると思われる。

以上のように、融解前後の吸収は、複酸化物の構成元素によって大きく異なった。波長依存の測定は、高温の結晶と融体の物性研究において、バンド構造の推定手段となり得ることが示された。一方、結晶育成の観点では、結晶の割れや曲がりに影響する熱輸送、特に融点近傍の液相と固相の輻射伝熱の解析に有用なデータを与える。

垂直反射率 R_{\perp} は、容器に保持した液相の自由表面にレーザーを照射して測定した。屈折率 n は、(2)式から算出した。

$$R_{\perp} = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (2)$$

ラマン散乱は、レーザーを液面に斜め入射し、検出器側に励起光を除く光学系を付加して測定した。結晶の鋭いラマンピークが、融解によって大きく広がり、ガラス融体と類似の形を示す。融体のラマン散乱は、ガラス分野で詳しく研究されており、本誌にも報告^{7), 8)}があるので割愛する。

4. まとめ

高品質な単結晶育成に資するため、溶融状態の評価を目的とした熱物性測定装置を作製し、LBO, LN, BGO の融体の密度、粘性係数、表面張力を測定した。熱物性値の温度依存と組成依存は、融液対流計算、炉設計などに必要な基礎データを与える。LBO の融解後の緩和現象を確認し、過冷却液体中には大きなクラスターの存在が示唆された。融体の光学特性を測定した。溶融前後の透過率は、組成によって挙動が異なり、バンド構造推定に役立つと考えられる。

参考文献

- 1) 木村茂行：日本結晶成長学会誌 **23** (1996) 311
- 2) 柿本浩一：日本物理学会誌 **52** (1997) 90
- 3) Y. Anzai et al, J. Crystal Growth **134** (1993) 227
- 4) G. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" McGraw-Hill, New York, 1941 chap. IX
- 5) K. Shigematsu et al, J. Crystal Growth **137** (1994) 509
- 6) 表和彦, 早稲田嘉夫：応用物理 **63** (1994) 717
- 7) 矢野哲司, 前原輝敬, 柴田修一：NEW GLASS **19** (2004) 25
- 8) 藤野茂：NEW GLASS **24** (2009) 27