



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	FZ法による酸化物単結晶育成における酸素分圧の影響
Author(s)	樋口, 幹雄; Higuchi, Mikio; 小平, 紘平 他
Citation	日本結晶成長学会誌, 27(5), 288-292 https://doi.org/10.19009/jjacg.27.5_288
Issue Date	2000-12-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73401
Rights	著作権は日本結晶成長学会にある。
Type	journal article
File Information	jacg27.5.288.pdf



解説

小特集：バルク成長分科会特集

—結晶成長時における気液界面の物質移動と結晶に与える影響—

FZ 法による酸化物単結晶育成 における酸素分圧の影響

Effect of Oxygen Partial Pressures on the Growth of Oxide Single Crystals
by the Floating Zone Method

樋口幹雄, 小平紘平 北海道大学大学院工学研究科

Mikio Higuchi and Kohei Kodaira Graduate School of Engineering, Hokkaido University

(received for publication September 21, 2000)

This review deals with effects of oxygen partial pressures on the crystal growth of oxides containing transition elements. Rutile (TiO_2) and chromium-doped forsterite ($\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$) single crystals are successfully grown by the floating zone method. Rutile single crystals are grown under a low oxygen partial pressure of about 10^3 Pa to avoid the formation of low-angle grain boundaries. Zirconium-doping is effective to grow rutile single crystals without low-angle grain boundaries and bubble inclusions at a high growth rate of 10 mm/h under a high oxygen partial pressure of 10^5 Pa. Cr^{4+} -rich $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ single crystals are grown under a high oxygen partial pressure of $1-2 \times 10^5$ Pa, which can not be realized in the conventional Czochralski method using an iridium crucible.

§1 はじめに

集光式浮遊帯熔融法(以下 FZ 法)は育成できる結晶の口径に制限があることから、生産用として用いられている例はあまり多くなく、もっぱら研究用として利用されてきている。しかしながら、るつぼを必要としないとともに、原理的に分解溶解化合物の育成および不純物の均一なドーピングが可能であることなど、他の融液成長法にはない多くの長所を有している。とくに、るつぼが不要であることから雰囲気の自由度が大きくなり、酸化状態が雰囲気の影響を受けやすい遷移元素を含む酸化物結晶の育成には適した方法である¹⁻³⁾。

筆者らはこれまでに FZ 法を用いて種々の機能性酸化物単結晶を育成してきた。ここでは、光通信における偏光子用材料としての需要が拡大しているルチル(TiO_2)⁴⁻⁶⁾および近赤外領域における波長可変レーザー材料として注目されているクロム添加フォルステライト($\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$)^{7,8)}を例に、遷移元素を含む酸化物の結晶育成における酸素分圧の重要性について解説する。

§2 ルチル単結晶

ルチル単結晶は古くからベルヌーイ法によって育成されてきた⁹⁾が、製法上、熱歪みが残留しやすい¹⁰⁾、歩留まりよく良質な単結晶を育成するの

E-mail : hig@eng.hokudai.ac.jp

北海道大学大学院工学研究科

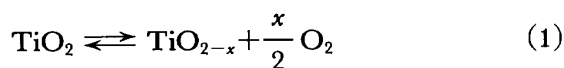
〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan

には高度な熟練を要している。これに対して、FZ法によるルチル単結晶の育成は筆者が手がけるまでほとんど行われていなかった。

ルチル結晶においてチタンは通常4価の状態にあるが、高温では次式に従って還元され酸素欠損を生じる。



TiO_{2-x} においてチタンは3価と4価の混合状態にあり、厳密には $\text{Ti}^{4+}_{1-2x}\text{Ti}^{3+}_{2x}\text{O}_{2-x}$ として表わされる。 Ti^{3+} の量は温度と酸素分圧の関数であり、温度が高いほど、また酸素分圧が低いほど多くなる。融液成長において成長温度は融点ではほぼ一義的に決定されるため、還元を抑制するためには酸素分圧を高める必要がある。実際に、ベルヌーイ法によるルチル単結晶の育成においては三重管バーナーを使用し、サファイアなどの場合よりも酸素過剰の雰囲気を用いられている¹¹⁾。筆者もこの常識に従って、当初、酸素気流中でFZ法によるルチル単結晶の育成を試みたが、Fig. 1(a)に見られるように小傾角粒界を多量に含んだ結晶が得

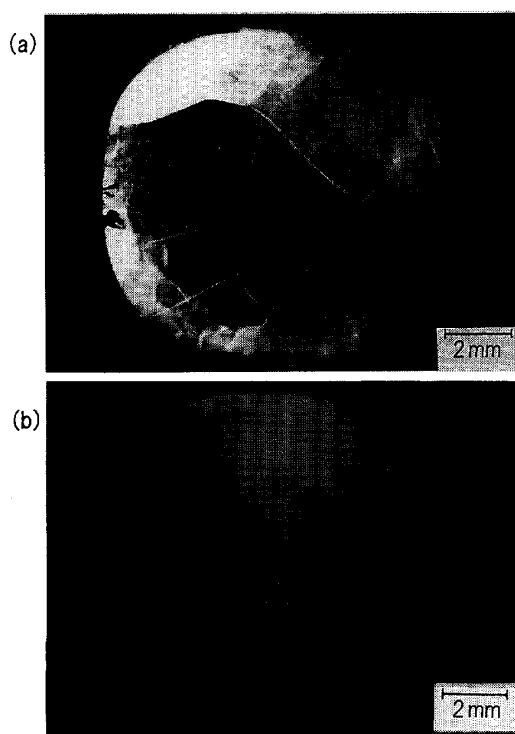


Fig. 1 Effect of oxygen partial pressure on the quality of rutile crystals grown by the floating zone method: (a) 1×10^5 Pa; (b) 1×10^3 Pa.

られるのみであった。また、酸素気流中の育成では成長速度、回転数、方位などのパラメータを変えても品質の大幅な改善はみられなかった。これに対して、 CO_2 気流中で育成を行うと、Fig. 1(b)のように周辺部にはわずかに小傾角粒界の発生が見られるものの、中央部が広く粒界フリーになった良質な結晶が得られた。 CO_2 は高温で分解し、ルチルの融点ではおよそ 10^3 Pa程度(純酸素の百分の一)の酸素分圧を発生する。これらの結果から、ルチル単結晶の育成にはむしろ低い酸素分圧の方が有利であることが明らかとなった。

小傾角粒界は固化後の高温で結晶が熱応力を受け、転位が移動・再配列すること(いわゆるポリゴニゼーション)によって生じると考えられる。そこで、転位の移動をピン留めできれば小傾角粒界の発生が抑制可能であると考え、少量の ZrO_2 の添加を試みた。 Zr^{4+} は Ti^{4+} よりも15%ほどイオン半径が大きいため、固溶体硬化が期待できる。結果として、およそ0.5 mol%程度の ZrO_2 の添加により、酸素気流中の育成でもほぼ全域にわたって粒界フリーの結晶を得ることができた。このことから、低酸素分圧で育成された場合には、多量に生成する Ti^{3+} が転位のピン留め中心として働いていると予想される。Fig. 2にその概略を示す。転位の移動・再配列による小傾角粒界の形成は T_1 以上の温度領域で起こり、それ以下では熱応力を受けても転位は容易に運動することができ

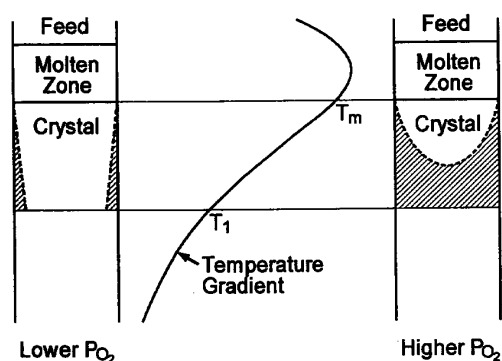


Fig. 2 Schematic diagram of the FZ growth of rutile single crystals under different oxygen partial pressures. Broke lines indicate the critical Ti^{3+} concentration to suppress the formation of low-angle grain boundaries, which are formed above T_1 .

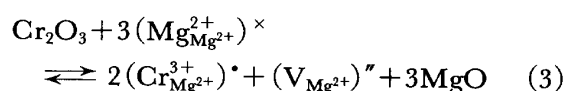
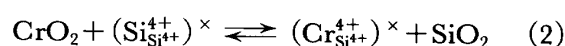
ないものとする。また、破線は小傾角粒界の発生を抑制できる Ti^{3+} の臨界濃度を示しており、この破線よりも上部では Ti^{3+} が十分に存在し小傾角粒界の形成が抑止される。したがって、小傾角粒界は破線より下の T_1 以上の領域において形成される。まず、酸素分圧が低い場合には(1)式に従って、酸素欠損の多い、すなわち Ti^{3+} の多い状態で結晶が成長する。固化後、結晶はその表面から徐々に酸素を補給して酸化されていくが、元々の成長段階での酸素欠損量が多いうに、周囲の酸素分圧が低いために結晶の中央部は広く Ti^{3+} が高濃度で残存する。 Ti^{3+} のイオン半径は Ti^{4+} よりもむしろ Zr^{4+} に近いので、 Zr^{4+} と同様、転位のピン留め中心として作用し、結果的に小傾角粒界の発生を抑制することが期待される。ただし、低酸素分圧下でも、斜線で示す表面近傍の領域では Ti^{3+} の量が不足し、小傾角粒界が生成すると考えられる。これに対して酸素分圧が高い場合には、 Ti^{3+} の量が比較的少ない状態で成長するとともに固化後の酸化も速く、 T_1 以上の温度で小傾角粒界の発生を抑制するために十分な Ti^{3+} 濃度が残存していないものと考えられる。このため、 T_1 以上の斜線部、すなわち、結晶の全域において小傾角粒界が形成される。

このように、小傾角粒界を含まないルチル単結晶の育成には雰囲気圧を 10^3 Pa 程度の低酸素分圧とすることが有効であることが明らかとなったが、このような低い酸素分圧下では結晶中に気泡が取り込まれやすく、育成速度としては 5 mm/h 程度が限界となる。一方、 ZrO_2 を添加し、酸素気流中で育成を行うと、10 mm/h の速度でも小傾角粒界はもちろん気泡も全く含まない結晶が得られる。 Ti^{3+} のルチル結晶成長時の実効分配係数は未知であるが、これを一種の不純物と考えると、融液中のその濃度は(1)式に従って酸素分圧が低下するほど増大する。このため、いわゆる組成的過冷却が生じ、気泡が取り込まれやすくなったものと考えられる。ルチル単結晶中への気泡の取込に対する酸素分圧および成長速度などの他の育成パラメータの影響の定量的な検討はまだなされておらず、今後の課題として残されている。

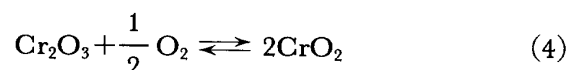
§3 Cr: Mg_2SiO_4 単結晶

Cr: Mg_2SiO_4 の近赤外領域におけるブロードな発光の中心は4面体サイトの Si^{4+} 位置を置換した Cr^{4+} とされている¹²⁾。通常 Cr^{4+} は高温であり安定ではないが、近赤外領域での発光強度を稼ぐためにはその濃度を高める必要がある。そこで、点欠陥の熱力学に基づいて結晶成長時の Cr: Mg_2SiO_4 中の Cr^{4+} 濃度の酸素分圧依存性を考えてみる。

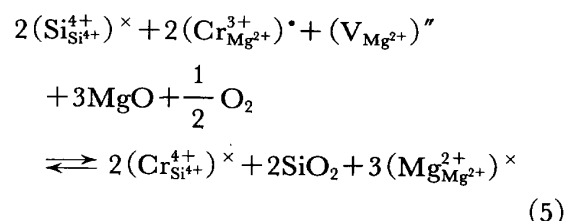
まず、4価と3価の酸化クロムはそれぞれ次のように Mg_2SiO_4 中に取り込まれる。



ここで、 $(Si_{Si^{4+}}^{4+})^{\times}$ と $(Cr_{Si^{4+}}^{4+})^{\times}$ はそれぞれ正規の Si^{4+} サイト中の Si^{4+} と Si^{4+} サイト中の Cr^{4+} を表わす。両者とも余分な電荷のないことは上付きの $\times$ によって示される。一方、 Cr^{3+} が Mg^{2+} サイトに入ると、一つの正電荷をもつ $(Cr_{Mg^{2+}}^{3+})^{\bullet}$ と二つの負電荷をもつ Mg 空格子点 $(V_{Mg^{2+}})^{\prime\prime}$ が発生する。 CrO_2 と Cr_2O_3 間には次の平衡が成り立つ。



(2)–(4)式を組み合わせると次式が導かれる。



電気的中性の条件から余分な電荷をもつ欠陥の濃度は次のように関連付けられる。

$$[(Cr_{Mg^{2+}}^{3+})^{\bullet}] = 2[(V_{Mg^{2+}})^{\prime\prime}] \quad (6)$$

(5)式に対する平衡定数は以下のようにになる。

$$\begin{aligned} K_5 = & [(Cr_{Si^{4+}}^{4+})^{\times}]^2 a_{SiO_2}^2 [(Mg_{Mg^{2+}}^{2+})^{\times}]^3 \\ & \times \{[(Si_{Si^{4+}}^{4+})^{\times}]^2 [(Cr_{Mg^{2+}}^{3+})^{\bullet}]^2 [(V_{Mg^{2+}})^{\prime\prime}]\} \\ & \times a_{MgO}^3 \sqrt{a_{O_2}} \}^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで a_{O_2} は酸素分圧に密接に関連付けられる酸素の活量である(すなわち、 $a_{O_2} = P_{O_2}/P^0$; $P^0 = 1$ bar)。 Mg_2SiO_4 中の Si^{4+} と Mg^{2+} の濃度は実質的

に一定であるとともに, SiO_2 と MgO の活量はそれほど大きく変化しないので(7)式は次のように簡略化される.

$$K_3' = \frac{[\text{Cr}_{\text{Si}^{4+}}^{4+}]^2 \times \{[(\text{Cr}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+})^*]^2 [\text{V}_{\text{Mg}^{2+}}]^{-1} \times \sqrt{a_{\text{O}_2}}\}^{-1}}{\quad} \quad (8)$$

(6)式の電気的中性の条件を利用すると, $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 比に関して次の関係が成り立つ.

$$[(\text{Cr}_{\text{Si}^{4+}}^{4+})^*]^2 [(\text{Cr}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+})^*]^3 \propto \sqrt{a_{\text{O}_2}} \quad (9)$$

全クロムイオン中で4価の状態で存在するクロムイオンの割合を X で表わすと, (9)式は以下のように書き換えられる.

$$X^2/(1-X)^3 \propto \sqrt{a_{\text{O}_2}} \quad (10)$$

いまここで $a_{\text{O}_2}(0.5)$ を全クロムイオン中の半分が Cr^{4+} となる(すなわち, $X=0.5$)酸素分圧と定義すると, (10)式は次のようになる.

$$0.5^2/0.5^3 = K \sqrt{a_{\text{O}_2}(0.5)} \quad (11)$$

最終的に, $a_{\text{O}_2}(0.5)$ で規格化された酸素の活量の関数として X は次式で与えられる.

$$X^2/(1-X)^3 = 2 \sqrt{a_{\text{O}_2}/a_{\text{O}_2}(0.5)} \quad (12)$$

この式に基づいて酸素の活量と $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 中の Cr^{4+} 濃度の関係を表わしたのが **Fig. 3** である. この関係は任意の温度で成り立ち, 当然, Mg_2SiO_4 の融点においても適用される. したがって, Cr^{4+} 濃度を高めるためには, できるだけ高い酸素分圧下で結晶育成を行う必要がある.

そこで, 酸素分圧を $1-2 \times 10^5$ Pa として FZ 法により $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶の育成をおこなった. Mg_2SiO_4 の融点は約 1890°C と非常に高く, 引き上げ法ではイリジウムるつぼの使用が必須であり, その酸化を防ぐために, このような高い酸素分圧の雰囲気を用いることはできない. FZ 法により高い酸素分圧下で育成された $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶は全体的には青紫色を示し, 透明度の高いものであった. これを各結晶軸に対して平行に直方体を切り出したところ, a 軸に平行方向では青色, b 軸方向では紫色, さらに c 軸方向では青緑色に見える典型的な多色性を示した. この結晶は可視領域に 550 nm, 650 nm および 750 nm を中心とする3つの吸収帯を有しており, 各結晶軸に沿ってそれぞれ組合せの異なる2つの吸収が起こ

る. すなわち, a, b および c 軸に沿って, それぞれ 550 nm と 650 nm, 550 nm と 750 nm および 650 nm と 750 nm に吸収が現れる. これがこの結晶における多色性の原因となっている.

高酸素分圧下で育成された $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶の可視から近赤外領域にかけての発光スペクトルを引き上げ法によって育成された市販の結晶のそれと比較して **Fig. 4** に示す. いずれの結晶もおおよそ 900 nm と 1150 nm を中心としたブロードな発光スペクトルを示し, それぞれ前者が Cr^{3+} , 後者が Cr^{4+} によるものとされている. FZ 法により育成された結晶の発光スペクトルでは明らか

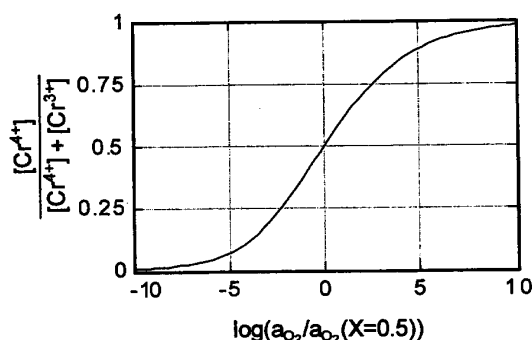


Fig. 3 Result of a model calculation on the oxygen activity dependence of the fraction of the chromium ions that occur as Cr^{4+} ions in solid $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ close to its melting temperature.

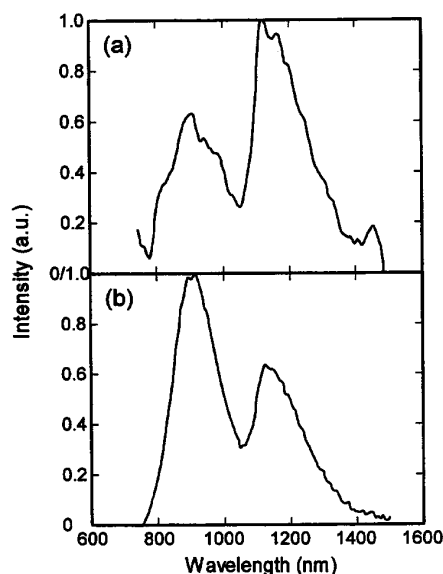


Fig. 4 Emission spectra of $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ single crystals grown by different techniques: (a) floating-zone-grown crystal; (b) commercially available, Czochralski-grown crystal.

に Cr^{4+} による発光の強度が Cr^{3+} のものよりも大きくなっているのに対して、引き上げ法による結晶ではその強度比が逆転している。この発光スペクトルからは、直接、結晶中の Cr^{4+} 濃度ならびに $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ の濃度比を決定することはできない。しかしながら、少なくとも FZ 法により高い酸素分圧下で育成された $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶は引き上げ法によって育成されたものよりも高い $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ の濃度比をもっていることが推察される。引き上げ法ではイリジウムるつぼの酸化を防ぐために FZ 法よりも 2 桁ほど低い酸素分圧下で育成されている¹³⁾ことを考慮すると、Fig. 3 の曲線において 10^3 – 10^5 Pa という酸素分圧は Cr^{4+} 濃度の変化のかなり急峻な位置にあるものと考えられる。

§4 おわりに

FZ 法によるルチルおよび $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶の育成を例に、遷移元素を含む酸化物結晶の育成において雰囲気としての酸素分圧を制御することがいかに重要であるかを概説した。これらの結晶はいずれも高融点であるため、引き上げ法などではイリジウムるつぼの使用が必須であり、高い酸素分圧が結晶成長にどのような影響を及ぼすかを検討することは困難である。したがって、本稿で例として取り扱った結晶に対する結果は、るつぼが不要な FZ 法ならではのものである。

蒸発しやすい成分を含む酸化物結晶を育成する場合の雰囲気ガスの流量およびその酸素分圧と蒸発量との関係や、熔融帯中に取り込まれる気泡（これは FZ 法による結晶育成ではかなりの問題となる）と雰囲気ガスとの関係など、FZ 法による結晶育成において明らかにしていかなければなら

ない課題はまだ数多く残されている。FZ 法は装置の初期投資に多少コストがかかるが、ランニングコスト自体は安価であるとともに、他の融液成長にはない利点を多くもった方法である。この方法を利用した結晶育成の研究がより活発になることを期待する。

謝辞 本稿で取り扱ったルチル単結晶に関する多くは無機材質研究所木村茂行所長ならびに株式会社トーキン細川忠利氏との共同研究によるものであり、 $\text{Cr: Mg}_2\text{SiO}_4$ 単結晶に関しては米国 Cornell 大学 R. Dieckmann 教授との共同研究によるものである。各氏からは多くの貴重なご意見を賜りました。ここに感謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura: Mater. Res. Bull., **11** (1976) 637.
- 2) H. Takei: J. Crystal Growth, **43** (1978) 463.
- 3) T.-L. Tsai, S. A. Markgraf, M. Higuchi and R. Dieckmann: J. Crystal Growth, **169** (1996) 764.
- 4) M. Higuchi, T. Hosokawa and S. Kimura: J. Crystal Growth, **112** (1991) 354.
- 5) M. Higuchi and K. Kodaira: J. Crystal Growth, **123** (1992) 495.
- 6) M. Higuchi, K. Hatta, J. Takahashi, K. Kodaira, H. Kaneda and J. Saito: J. Crystal Growth, **208** (2000) 501.
- 7) M. Higuchi, R. F. Geray, R. Dieckmann, D. G. Park, J. M. Burlitch, D. B. Barber and C. R. Pollock: J. Crystal Growth, **148** (1995) 140.
- 8) J. L. Mass, J. M. Burlitch, S. A. Markgraf, M. Higuchi, R. Dieckmann, D. B. Barber and C. R. Pollock: J. Crystal Growth, **165** (1996) 250.
- 9) 中住譲秀: セラミックス, **3** (1968) 731.
- 10) Y. Nakazumi, K. Suzuki and T. Yajima: J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962) 1806.
- 11) C. H. Moore: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs., **184** (1949) 194.
- 12) V. Petricevic, S. K. Gayen, and R. R. Alfano: Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 2590.
- 13) Y. Yamaguchi, K. Yamagishi and Y. Nobe: OSA Proc. on Advanced Solid State Lasers, (1991) 52.