



|                  |                                                                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | FZ法によるルチル単結晶の育成に対する微量不純物の添加効果                                                                                       |
| Author(s)        | 樋口, 幹雄; 小平, 紘平                                                                                                      |
| Description      | 28pA6                                                                                                               |
| Citation         | 日本結晶成長学会誌, 19(1), 17<br><a href="https://doi.org/10.19009/jjacg.19.1_17">https://doi.org/10.19009/jjacg.19.1_17</a> |
| Issue Date       | 1992-06-25                                                                                                          |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/73405">https://hdl.handle.net/2115/73405</a>                                   |
| Rights           | 著作権は日本結晶成長学会にある。                                                                                                    |
| Type             | conference paper                                                                                                    |
| File Information | jacg19.1.17.pdf                                                                                                     |



(北大工) ○樋口幹雄・小平紘平

ルチル ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶を融液から直接育成する場合、小傾角粒界の発生と、高温での還元による着色が問題となる。前者は屈折率変動を、後者は光透過率の低下をまねき、いずれもルチルを光学材料として利用する際の大きな障害となる。これまでに我々は、FZ法によりルチルを育成する場合、小傾角粒界の発生を抑制するためには  $\text{ZrO}_2$  の添加が、脱色のための酸化熱処理時間の短縮には  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  の添加が、それぞれ有効であることを明らかにしてきた<sup>1) 2)</sup>。ここでは、新たに少量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合の結果を紹介するとともに、これらの不純物がルチル結晶中で果たす役割について議論する。

ルチル結晶に発生する小傾角粒界において結晶方位のずれは高々  $1^\circ$  程度である。このような粒界は刃状転位の規則的な配列により構成されていると考えるのが妥当であろう。融液から育成したある種の金属結晶中にも、いわゆる lineage 構造としてこの種の欠陥の存在が知られている。黒田らはその発生機構に関して、高温で不規則に分布していた転位が冷却中に結晶が熱応力を受けることで移動、再配列をするポリゴン化であると考察している<sup>3)</sup>。ところで、金属結晶において大きさの異なった不純物を導入することにより転位の移動が抑制されることは、固溶体硬化の現象としてよく知られている。ルチルは典型的なイオン結晶であるが、この考え方を適用すれば、適当な不純物の添加によって転位をピン留めし、小傾角粒界の発生を抑制できる可能性がある。すでに報告したように  $\text{Ti}^{4+}$  よりもイオン半径の大きい  $\text{Zr}^{4+}$  を 0.5at% 程度添加することにより、小傾角粒界をまったく含まないルチル単結晶が得られている。刃状転位の周囲の歪みの状態を考えると、大きいイオンだけでなく小さいイオンも同様に転位のピン留め効果をもつことが期待される。実際に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 0.4at% 添加した結晶は、無添加の結晶と比べて小傾角粒界がかなり減少している (図1)。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はルチルに対する固溶量が少ないため、添加量をより多くすると結晶周辺部において第2相の析出が観察された。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加により小傾角粒界の発生が抑制されるだけでなく、  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  の場合と同様に as-grown 状態で透明な結晶を得ることができる (図2)。純粋なルチルの着色原因は還元による  $\text{Ti}^{3+}$  の生成にある。また、その脱色工程に長時間を要するのは、結晶内部への酸素供給が、熱処理初期に形成された表面近傍の酸素欠損のない  $\text{TiO}_2$  層における拡散に律速されるためである。これに対して  $\text{Al}^{3+}$  のように  $\text{Ti}^{4+}$  よりも原子価の小さいイオンを添加すると、電荷補償の要請から酸素空格子点を生成し、これを介して酸素拡散が促進されるものと考えられる。低原子価イオンの添加によって生成した酸素空格子点は酸化熱処理によって消滅しないが、  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などを添加された安定化  $\text{ZrO}_2$  と同様にルチルにおいて着色原因とはならず、本来の色調である淡黄色透明の結晶が得られる。

1) 樋口、鷹羽、小平; NCCG-21 (1990) 27aA10.      2) 樋口、小平; NCCG-22 (1991) 28aA11.

3) 黒田、大川; 固体物理 7 (1972) 425.

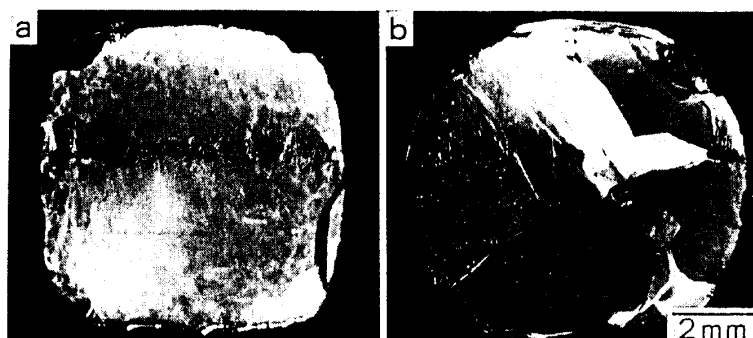


図1. 偏光顕微鏡写真

a :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加、b : 無添加

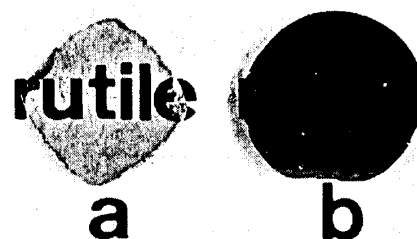


図2. as-grown状態での色調の差異

a :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加、b :  $\text{ZrO}_2$  添加