

Cz 法による無気泡 Ti:Al₂O₃ 単結晶の育成

原		慎	一
小	玉	展	宏
内	藤	由	香
小	田	清	志
竹	林	忠	夫

Growth of bubble free Ti:Al₂O₃ single crystals by the Czochralski method

Shin-ichi HARA
Nobuhiro KODAMA
Yuka NAITOH
Seiji ODA
Tadao TAKEBAYASHI

Behavior and mechanism of the bubble incorporation have been studied for Ti:Al₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method. Bubble incorporation was closely dependent on the shapes of crystal/melt interface and the kinds of growth atmosphere. Crystals with a nearly flat interface were free from bubbles regardless of the kinds of growth atmosphere and, by using a helium atmosphere, bubble-free crystals were obtained irrespective of the shapes of interface. It was suggested by ESCA studies that the bubbles in crystals were attributable to gaseous decomposition products from Al₂O₃, such as AlO, O₂ and Al₂O.

1. 緒 言

チタンドープサファイア (Ti:Al₂O₃) 単結晶は、700~1100 nm の近赤外域における波長可変レーザー¹⁾材料として魅力的な結晶である。Ti:Al₂O₃ 結晶を発振媒質とする波長可変レーザーは広帯域の可変幅をもつことから、分光計測、医療、光化学の分野での応用が期待される。

すでに幾つか Ar レーザー励起による Ti:Al₂O₃ レーザーが実用化されている。しかしながら、未だ効率、寿命、サイズ等の問題があり、将来、半導体レーザーを励起光源とした小型、高性能全固体化レーザーの実現が期待されている。高性能レーザーの開発のためには、発振媒質である Ti:Al₂O₃ 単結晶に、次に述べる光学的高品質化が必要とされる。すなわち、

- (1) 無気泡化 (光散乱源フリー)
- (2) 低屈折率変動 ($\Delta n \leq 10^{-5}$)
- (3) 高光学性能指数
(FOM ≥ 200 , Ti³⁺ に価数制御²⁾)

の結晶育成である。

これまで、著者の一人は結晶の吸収係数の P_{O₂} 依存性を調べ、光学性能指数の低下の原因および Ti³⁺ イオン生成のための価数制御法³⁾ を報告した。

今回、結晶育成法としてチョクラルスキー (CZ) 法を用い、光学的高品質 Ti:Al₂O₃ 単結晶の育成を行った。その結果、屈折率変動 Δn が 10⁻⁵ 程度に抑制された無気泡単結晶を得た^{4),5)}。得られた Ti:Al₂O₃ 単結晶で銅蒸気レーザー励起によりパルス発振を確認した⁶⁾。本報告では、無気泡化に関する結果を述べる。

CZ 法により育成された高融点酸化物単結晶には光学

欠陥となる気泡が取り込まれ易いことが知られているがその成因は不明な点が多い。宮澤⁷⁾と小林⁸⁾は Pb_5GeO_{11} および TeO_2 について気泡混入挙動を融液対流の観点から考察している。我々は、 $Ti:Al_2O_3$ 単結晶においても、光学欠陥である気泡が取り込まれ易く、気泡分布と育成条件に相関があることを見出した。

本研究では、無気泡化の育成条件の確立を目的として、気泡混入の固液界面形状、育成雰囲気依存性を明らかにし、それに基づいて無気泡 $Ti:Al_2O_3$ 単結晶を育成した結果を報告する。

2. 実験

(1) 結晶育成

本研究ではチタンドープサファイア ($Ti:Al_2O_3$) およびアルドープサファイア (Al_2O_3) 単結晶の育成を行った。

$Ti:Al_2O_3$ および Al_2O_3 単結晶の育成は CZ (Czochralski) 法を採用し、Fig. 1 に示した高周波誘導加熱方式の引上げ装置を用いて行った。

出発原料は、純度 5N の Al_2O_3 粉末あるいはベルヌーイ法によって合成された Al_2O_3 単結晶ブロック、さらに Ti をドープする場合は純度 5N の TiO_2 粉末を使用し、ルツボには内径 47 mm、深さ 48.5 mm、板厚 1.5 mm のイリジウム製のものを用いた。

$Ti:Al_2O_3$ 単結晶の育成は 1~3 mol% の TiO_2 と Al_2O_3 単結晶ブロックとの混合物あるいは TiO_2 と Al_2O_3 混合粉末の焼結体、一方、 Al_2O_3 単結晶の育成は、 Al_2O_3 ブロック、または焼結体を原料として用い、ルツボへ充填、融解、保持した後、種結晶を回転させながら引上げることによって育成した。

原料の融解保持の際、融液の均一性を高めるために、融液温度を融点より約 $10^\circ C$ 高くし、8~16時間、融液を保持した。融液の温度はイリジウムルツボの底に Ir-Ir (Rh30%) 熱電対を接触させ测温した。引上げる結晶の直径制御は、重量センサーにより、育成中の結晶の重量を測定し、重量増加率が一定になるように高周波のパワーを制御することにより行った。

結晶の育成条件を Table 1 に示す。結晶の引上げ方位 $[110]$, $[\bar{1}10]$ 、引き上げ速度 0.3~1.0 mm/h、結晶回転速度 4~80 rpm、育成雰囲気は N_2 , Ar の不活性雰囲気, $Ar+H_2$ (0.1~0.5 vol%), $He+H_2$ (0.5~1.0 vol%) の還元雰囲気, $He+O_2$ (0.5%) の種々の条件で結晶を育成した。

(2) 結晶評価

育成した $Ti:Al_2O_3$ 結晶の Ti 濃度は、アルカリ融解

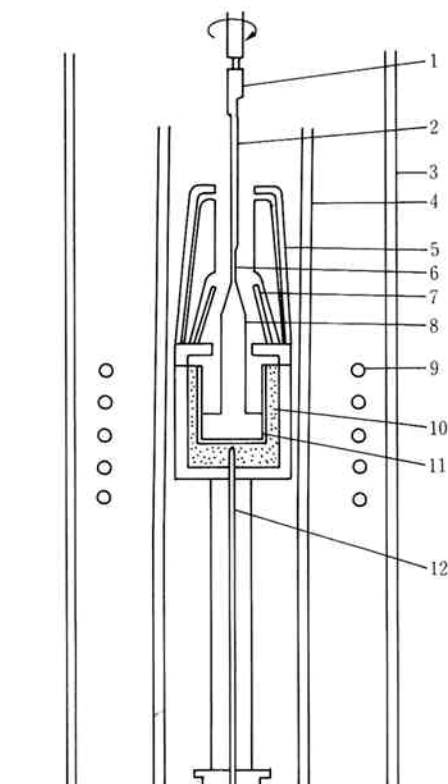


Fig. 1 Schematic diagram of pulling apparatus by RF heating.

1 pulling rod, 2 seed holder, 3 water-cooled chamber, 4 Alumina cylinder, 5 Zirconia shield, 6 seed, 7 Ir after-heater, 8 single crystal, 9 RF coil, 10 Zirconia powder, 11 Ir crucible, 12 thermocouple.

Table 1 Growth conditions

Ir crucible (mm)	47φ×48.5
Pulling rate (mm/h)	0.3~1.0
Crystal rotation rate (rpm)	4~80
Growth direction	$[110]$ $[\bar{1}10]$
Atmosphere	N_2 , Ar, $Ar-H_2$, $He-H_2$, $He-O_2$
TiO_2 concentration (mol%)	1~3

した後、ICP 発光分光分析法により分析した。

結晶内の気泡の形状、大きさおよび気泡の分布は、光学顕微鏡により観察した。気泡部の成分は、スライス加工した薄い板状結晶を試料として用い、光電子分光法 (ESCA) により解析した。

固液界面形状と気泡分布、育成条件との関連を明らかにするために固液界面形状を調べた。

Ti:Al₂O₃ 結晶の固液界面形状は、これを反映する結晶の成長縞をシュリーレン法によって観察することにより調べた。Al₂O₃ の界面形状は結晶の外形、または気泡の分布から観測した。

3. 結 果

〔気泡の混入とその分布〕

育成された単結晶において、観察される巨視的欠陥にはクラック、気泡、包含物、副粒界などがある。

CZ 法により育成した高融点酸化物には、特に気泡が取り込まれ易いことが知られている。

本実験では、Ti:Al₂O₃ および Al₂O₃ 単結晶を種々の異なる条件で育成し、育成条件と気泡混入、その分布との関連を調べた。Table 2 に、育成条件、育成した結晶の Ti 濃度、固液界面形状、および結晶内の気泡の有無、気泡分布の観察結果を示す。

Fig. 2 に He+H₂ 雰囲気中で育成した無気泡 Ti:Al₂O₃ 結晶 (No. 12) の写真を示す。結晶は直径 20 mm、直胴部の長さ 40 mm でピンク色を呈していた。

Fig. 3 に引上げ速度 1.0 mm/h, 30 rpm および 60 rpm で育成したアンドープ Al₂O₃ 結晶 (No. 1, 2) の断面光学顕微鏡写真を示す。Fig. 4 に気泡集合部の高倍率光学顕微鏡写真を示す。気泡の形状は球状、風船状または数珠状で大きさ数 10~100 μm であった。



Fig. 2 Bubble free Ti:Al₂O₃ crystal grown at a pulling rate of 0.4 mm/h and a rotation rate of 50 rpm under He-H₂ atmosphere.

Table 2 Examination of Bubbles in Ti:Al₂O₃ Crystals

Crystal No.	Titanium Concentration (atm%)	Growth Condition			Crystal/melt interface shape	Bubbles
		Pulling rate (mm/h)	Rotation rate (rpm)	Atmosphere		
1	0	1.0	30	N ₂	convex	Yes, along the central axis
2	0	1.0	60	Ar	convex (h) flat (m) concave (l)	Yes, along the central axis layered
3	0	1.0	10→30	Ar	convex < 30	Yes, along the central axis
			50		flat = 50	No
			60		concave > 60	Yes, layered, Periodically
4	0.05	1.0	10	Ar-H ₂ (0.5%)	convex	Yes, along the central axis
5	0.1	1.0	10	Ar-H ₂ (0.5%)	convex	Yes, along the central axis
6	0.05	0.3	8	Ar-H ₂ (0.1%)	convex	Yes, little, along the central axis
7	0.05	0.3	8	Ar-H ₂ (0.1%)	convex	Yes, little, growth direction [110]
8	0.15	0.3	6	Ar-H ₂ (0.5%)	convex	Yes, little, along the central axis
9	0.05	0.4	40	Ar-H ₂ (0.5%)	convex	Yes, much, layered
10	0.10	0.4	58→38	Ar-H ₂ (0.5%)	convex (h)	Yes, along the central axis, little
					flat (m)	No
					convex (l)	Yes, along the central axis
11	0.10	0.4	8	He-H ₂ (0.5%)	convex	No
12	0.10	0.4	50	He-H ₂ (1.0%)	convex	No
13	0.15	0.4	80	He-H ₂ (0.5%)	convex	No
					inversion region	Yes
					flat	No
14	0.03	0.4	8	He-O ₂ (0.5%)	convex	No

(h) in head part of crystal

(m) in middle part of crystal

(l) in lower part of crystal

(c) calculated as a function of melt depth

growth directions are [110] except for No. 7 [110]

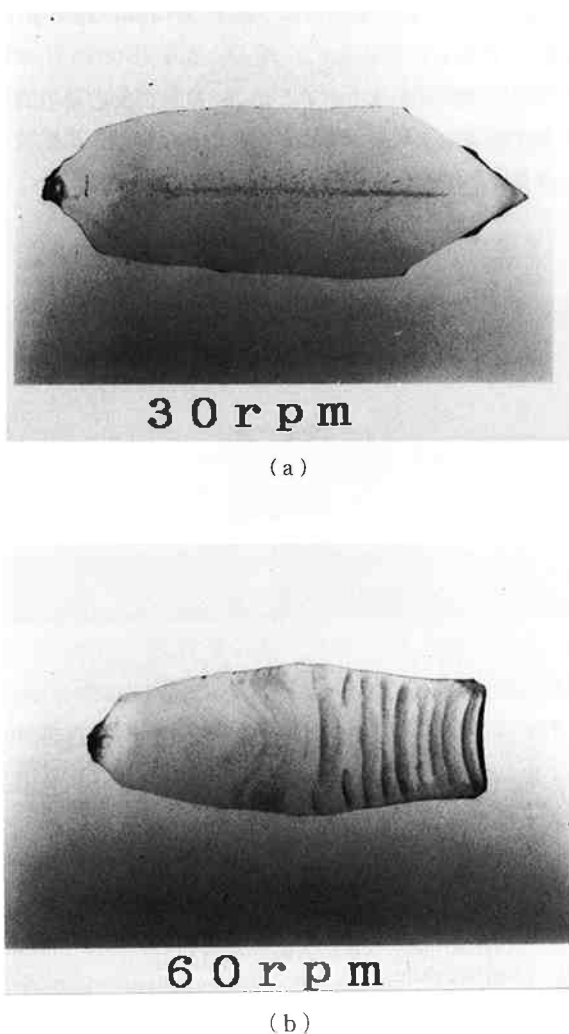


Fig. 3 Longitudinal cross section of undoped Al_2O_3 crystals. The crystal rotation rates were (a) 30 rpm and (b) 60 rpm.

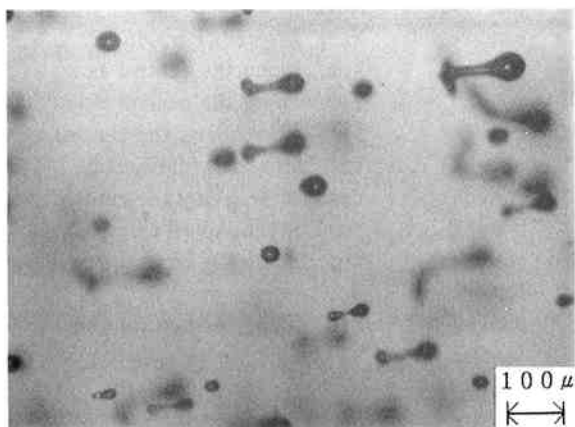


Fig. 4 Higher magnification photomicrograph of section of crystal with bubbles.

次に気泡介在の育成条件, Ti 濃度, 育成方位, 引上げ速度, 結晶回転速度および雰囲気依存性について得ら

れた結果を述べる。

(1) Ti 濃度と気泡介在

気泡の原因の一つとして, 溶存ガスの取り込みが挙げられる。これはガス拡散を規定する融液の粘性に依存し, 粘性は不純物, この結晶では Ti ドープ量によって変化すると考えられる。

Table 2 に示した結果から分かるように, 引上げ速度 1 mm/h, N_2 または $\text{Ar}+\text{H}_2$ 雰囲気 で育成した異なる Ti 濃度, アンドープ (No. 1), 0.05 atm% (No. 4), 0.1 atm% (No. 5) の結晶中の気泡は, Fig. 3(a) に示したアンドープ Al_2O_3 結晶 (No. 1) の断面光学写真に見られるように, いずれも結晶の中心軸に沿って混入, また一部径全体に分散しており, 混入量に明確な差は認められなかった。

また, 引上げ速度 0.3 mm/h で育成した Ti 0.05 atm% (No. 6), 0.15 atm% (No. 8) の 2 種類の結晶においても, 引上げ方向に沿って中心軸付近に, C面に平行に僅か存在しており, 分布, 混入量には差がみられなかった。

これらの結果から, 気泡の混入は, Ti ドープ量, 0~0.15 atm% では Ti 濃度に依存しないことが分かった。

(2) 育成方位と気泡介在

育成方位が異なると固液界面の荒さが異なり, 気泡の取り込みが異なることが考えられる。この見地から, 気泡介在の育成方位依存性を検討した。

育成方位が $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ と異なる 2 つの結晶を比較すると, Table 2 の No. 6 と No. 7 に見られるように, 育成方位による気泡の分布には有意な差はみられず, 気泡は育成方位に依存しない。

(3) 引上げ速度と気泡介在

気泡の取り込み量の引き上げ速度依存性を Table 2 の結果から検討する。 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 雰囲気, Ti 0.05 atm% で, 引上げ速度が各々, 1.0 mm/h (No. 4), 0.4 mm/h (No. 9), 0.3 mm/h (No. 6) の結晶を比較すると, 引上げ速度 0.03 mm/h, 0.04 mm/h で育成された結晶では, 引上げ速度 1.0 mm/h で育成された結晶に比べ気泡存在量はかなり少なく, 結晶の中心軸付近で, C面に平行に僅かに混入していたことが分かった。

これらの結果より, $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶への気泡混入は引上げ速度が遅くなれば少なくなることが確認された。また $\text{Ar}+\text{H}_2$ 育成雰囲気, 結晶回転速度, 界面形状凸で育成する場合, 気泡混入を抑制するためには, 引上げ速度は 0.4 mm/h 以下にする必要がある事が示唆された。

〔4〕 結晶回転速度と気泡介在

(1) 育成雰囲気ガスが N₂, Ar, Ar+H₂ 雰囲気の場合, Ti:Al₂O₃ 及び Al₂O₃ 共に, 結晶回転速度を変えることによって取り込まれる気泡の分布が異なり, 次のことが認められる。

1) 結晶回転速度 10 rpm (No. 4.5) また 30 rpm (No. 1) で育成した結晶には, いずれも Fig. 3 (No. 1) に示した光学断面写真に見られるように, 気泡は結晶の中心軸に集中している。結晶回転速度が 40 rpm (No. 9) になると径全体に広がり, また周期性が現れてくる。

2) 結晶回転速度が 60 rpm (No. 2) に増大すると, Fig. 3(b) に示した光学断面写真 (No. 2) に見られるように, 結晶の上部では 10 rpm, 30 rpm の結晶と同様に, 気泡は中心軸に沿って混入し, 中央部, 下部では周期的な層状の気泡混入が観察された。

(2) He+H₂ 雰囲気中で育成した場合, 成長界面が安定した結晶には結晶回転速度に依存せず気泡の混入はみられない。

〔5〕 雰囲気ガスと気泡介在

雰囲気ガス種の熱伝導率の違いによる成長界面の温度勾配の差による組成的過冷却の程度, また原料分解ガスの酸素分圧依存性に着目し,

- (1) 気泡混入の雰囲気ガス種依存性,
- (2) 不活性あるいは還元性雰囲気での気泡混入の差異,
- (3) 酸化あるいは還元性雰囲気での気泡混入の差異を調べた。その結果, 次のことが分かった。

キャリアガスとして N₂, Ar, を用いて, 育成した結晶を比較すると,

1) N₂ および Ar 雰囲気, 引上げ速度 1.0 mm/h, 結晶回転速度 30 rpm で育成した結晶 (No. 1 と No. 3 の上部) ではともに気泡は結晶の中心軸に沿って混入しており, N₂ あるいは Ar 雰囲気による差異はない。

2) 雰囲気が Ar あるいは Ar+H₂, 引上げ速度 1.0 mm/h, 結晶回転速度 10 rpm, Ti 濃度 0, 0.05, 0.1 atm% で育成した結晶 (No. 1 の先端部, No. 4, No. 5) においても, いずれも気泡は中心軸に存在しており差異は認められない。

キャリアガスとして, Ar あるいは He を用い H₂ を混合し還元雰囲気とした場合を比較すると,

3) Ar+H₂ 雰囲気, 引上げ速度 0.3 mm/h, 結晶回転速度 8, 6 rpm で育成した結晶 (No. 6, 7, 8) では気泡は僅かではあるが中心軸に存在している。一方,

He+H₂ 雰囲気では, 同一回転速度 (No. 11) で育成した結晶には気泡が存在しない。

4) Ar+H₂ 雰囲気では気泡は回転速度に依存するが, He+H₂ 雰囲気ではどの回転速度 (No. 11, 12, 13) でも界面が安定した領域では気泡混入が無い (反転領域では存在)。

5) キャリアガスに He を用いた場合, He+H₂ (No. 11), He+O₂ (No. 14) の結果から, 雰囲気の酸化性, 還元性にかかわらず無気泡である。

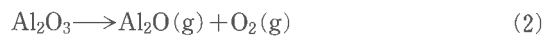
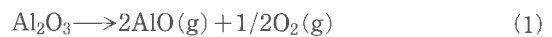
4. 考 察

〔1〕 気泡の成因

本実験では, 気泡混入は還元雰囲気あるいは不活性雰囲気中で育成した結晶にみられることから, 気泡の成因は融液の平衡酸素分圧と雰囲気中の酸素分圧の非平衡により生じる分解固溶ガスの界面への吸着, 取り込みによる可能性が高い。

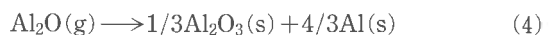
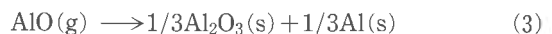
Al-Al₂O₃ 系の相図⁹⁾より, Al₂O₃ は融点近傍の高温では次の (1), (2) 式に示した分解反応による AlO, Al₂O, O₂ ガスが発生し, 融液中に溶解する。これらの溶解ガスが界面で過飽和となり, 気泡として結晶に取り込まれる可能性が考えられる。

Al₂O₃ 分解反応



AlO, Al₂O ガスが結晶に取り込まれると, 冷却過程で, (3), (4) 式に示した不均化反応により, Al₂O₃ と Al になる。

不均化反応



気泡部の表面に Al が存在すれば気泡の成因は, 蒸気圧大きさ (AlO > O₂ > Al₂O) を考え合わせると, 過飽和分解ガス AlO, Al₂O₃, O₂ の取り込みによることが示唆される。

光電子分光法 (ESCA) により気泡集合部表面を分析した。Fig. 5 に ESCA プロファイルを示した。プロファイルをみると, 気泡部表面では, Al₂O₃ と同時に, 75.8 eV の付近に Al に起因する AlO_x の存在が認められる。一方, 正常部の結晶表面では, Al によるピークは見られなかった。

この結果は, 先程述べた AlO, Al₂O, O₂ への分解, 分解ガス取り込み, その不均化反応を支持する。

従って, 気泡の成因は Al₂O₃ の分解によって生じた

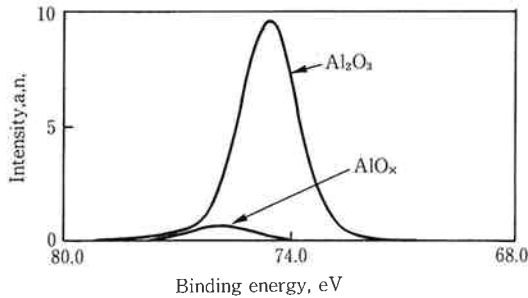


Fig. 5 ESCA profile of bubble containing part.

AlO, Al₂O, O₂ の界面での過飽和, 吸着, 結晶相への取り込みによることが示唆された。

(2) 気泡と固液界面形状

固液界面形状は融液の対流モードを規定する要因の一つである結晶回転速度に依存する。従って, 気泡の混入は界面形状に依存すると考えられる。

固液界面形状はシュリーレン法による結晶中の成長縞の観察により調べた。Fig. 6 に Ar+H₂ 雰囲気, 40 rpm, 0.4 mm/h で育成した結晶 (No. 9) のシュリーレン法による成長縞写真 (a) と He+H₂ 雰囲気, 50 rpm, 0.4 mm/h の結晶の成長縞写真 (b) を示す。界面形状を表す成長縞はいずれも融液側に凸である。

Fig. 7 に Ar または Ar-H₂, および He-H₂ 雰囲気下で育成した結晶における気泡混入の固液界面形状および結晶回転速度依存性を示す。

固液界面形状を示すパラメーターとして, Fig. 7(a) に示したような量 H/D を定義する。 $+H/D$ は凸状界面を, $-H/D$ は凹状界面を示す。キャリアガスに Ar または He のどちらを用いても, 結晶回転速度の増加に伴い, 界面形状は凸からフラット ($H/D=0$) を経て凹に反転している。

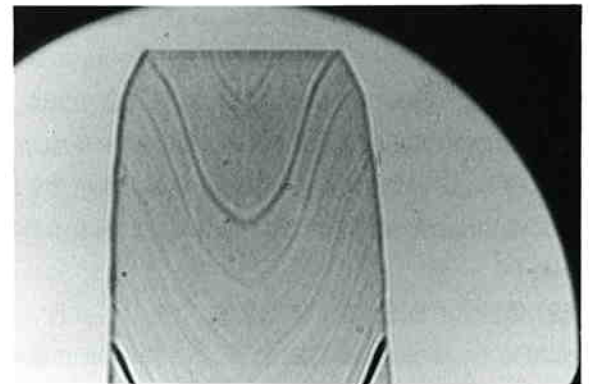
Ar または Ar-H₂ 雰囲気下で育成した結晶は 10~40 rpm では界面は凸で, 凸度 $H/D=0.76$ では気泡は中心軸に沿って c 面に平行に混入, $H/D=0.61$ では Fig. 6(a) の写真で観察されるように気泡は界面全体に広がっていた。 $H/D=0$ フラット界面では無気泡結晶が得られた。 $H/D=-0.11$ の凹状界面では再び気泡が層状で周期的に混入していた。この気泡の周期性は, 界面付近でのガスの過飽和-気泡形成, 取り込み-平衡飽和-過飽和の繰り返し過程の結果と考えられる。

He-H₂ 雰囲気の結晶は Ar-H₂ 雰囲気のものと同様に比較すると, 同一回転速度では H/D が大きく, フラット界面になる回転速度が大きいことが分かった。

これは, He の熱伝導率が 34.31×10^{-5} cal/sec·cm·°C と Ar の熱伝導率 3.88×10^{-5}



(a)



(b)

Fig. 6 Growth striations of Ti:Al₂O₃ observed by Schlieren method.

(a) crystal is grown at a rotation rate of 40 rpm under Ar-H₂ atmosphere, (b) at a rotation rate of 50 rpm under He-H₂ atmosphere.

cal/sec·cm·°C より 8 倍以上大きいことから, Ar の場合に比べて融液の表面から放熱しやすく, 融液の深さ方向の温度勾配が大きくなることによって, 自然対流が強くなる結果によると考えられる。

気泡は H/D の大きさ, すなわち界面の凸度あるいはフラット界面形状にかかわらず存在していないことが分かった。

(3) 気泡と融液対流

界面形状は先に述べたように融液の対流のモード及び強さで決まるので, この見地から〔2〕の結果, 即ち界面形状と気泡分布の結果を対流の様相から考察する。

サファイアの固液界面とそのときの融液内の対流及び温度場は軸対称, 定常状態の仮定のもとで Navier-Stokes 方程式, 連続の方程式及びエネルギー方程式を有限要素法を用いて解くことにより求めた。

また, 固液界面形状は固液界面温度=融点という境界

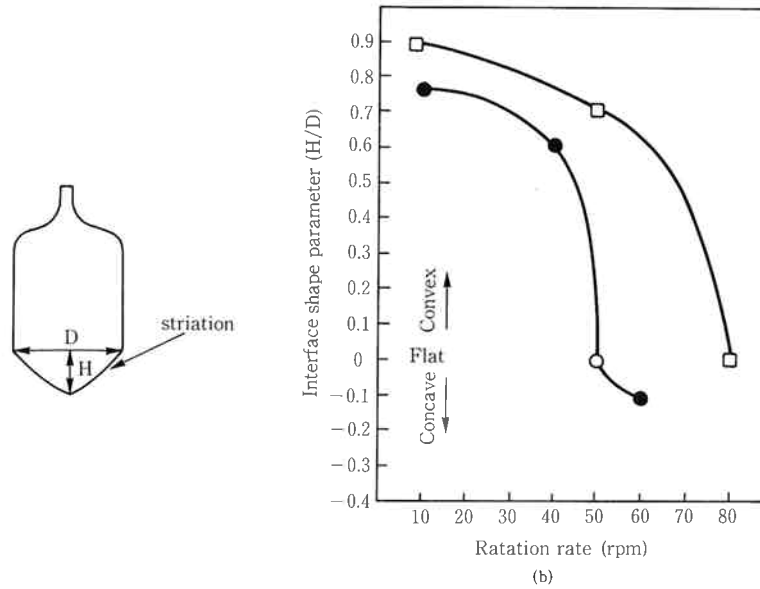


Fig. 7 Incorporation of bubbles as a function of crystal/melt interface shape parameter (H/D) and crystal rotation rate: crystal with bubbles (●) and crystal without bubbles (○) under $Ar-H_2$ atmosphere, and crystal without bubbles (□) under $He-H_2$ atmosphere.

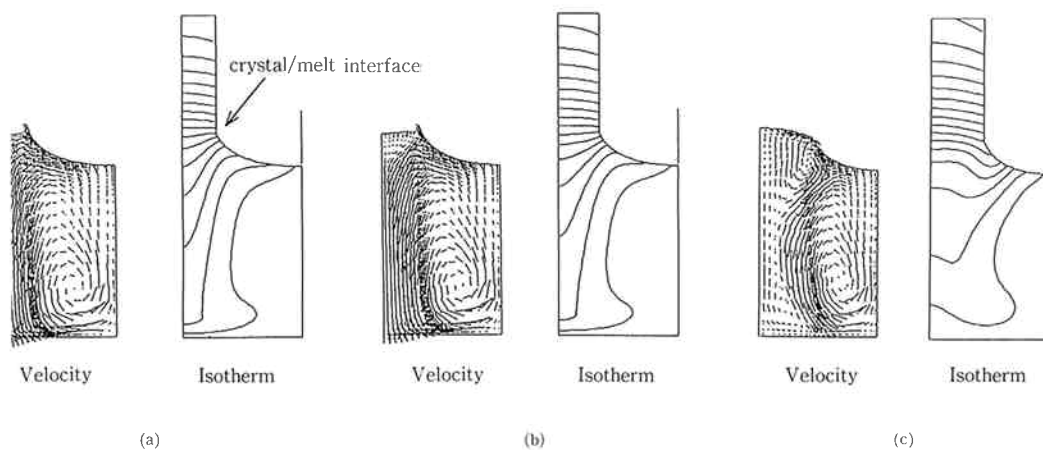


Fig. 8 Flow pattern and temperature distribution in the melt and the crystal: Crystal/melt interface shapes are convex (a), flat (b) and concave (c).

条件から求めた。Fig. 8 に凸状界面、フラット界面および凹状界面の各々の融液対流パターンおよび融液と結晶内の温度分布を示す。(a) は融液の速度ベクトルで矢印は流れの方向を表し、長さは流速を表している。(b) は融液と結晶内の等温線を表している。

この結果から、 N_2 , Ar , $Ar-H_2$ 雰囲気下での結晶の気泡分布の界面形状依存性は以下のように説明できると考えられる。

1) 凸状固液界面の場合

流れは自然対流支配であり、ガス過飽和な融液が流

れに沿って結晶中心軸に集中することによって、気泡が中心軸付近の界面から取り込まれると考えられる。

凸度 (H/D) が大きいと過飽和領域が小さくなることにより、気泡の混入が少なくなると考えられる。

2) フラット固液界面の場合

界面直下にガス過飽和な融液を運ぶと思われる自然対流が界面から離れた所から沈み込んでいる事によると思われる。界面直下の強制対流より自然対流の流速が大きくまたその差が大きいため、界面付近の溶存ガスが速度の大きい自然対流に移動し、界面から逃げる

ためと考えられる。

3) 凹状固液界面の場合

強制対流が支配的かつ、強制対流が界面の下の領域でのみ回転しており、自由表面に逃げていないことから、ガス過飽和な融液が強制対流界面下の領域に分散して存在していることによると考えられる。

〔4〕 界面形状制御

界面がフラットになると気泡が混入しないという結果から、無気泡化のために、界面形状に着目し、育成中、界面をフラットに保ったまま結晶を上げることを試みた。固液界面形状は融液の対流のモードによって決まることから、界面を育成中フラットに保つために、制御パラメーターとして、融液の深さに対する結晶回転速度を次のように計算した。即ち、回転速度を育成中変化させ、固液界面がフラットになった時の実験結果 (No. 3) から、界面がフラットの時、融液の自然対流の駆動力を表すグラシホフ数(1)と強制対流の駆動力を表すレイノルズ数(2)および自然対流と強制対流が釣り合うという条件から導かれる関係式(3)より計算した。

自然対流の駆動力を表すグラシホフ数: Gr は

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot d^3}{\nu^3} \quad (1)$$

強制対流の駆動力を表すレイノルズ数: Re は

$$Re = \frac{2\pi \cdot r_c \cdot (R - r_c) \cdot \omega}{\nu} \quad (2)$$

自然対流と強制対流が釣り合う条件で界面がフラットになると仮定すると

$$Re = C \cdot Gr^{1/2} \quad \text{である} \quad (3)$$

ここで、 R : ルツボ半径 (23.5 mm)

r_c : 結晶の半径 (8.64 mm)

β : 融液の熱膨張率 ($3.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)

ν : 動粘性係数 ($8.29 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

g : 重力加速度

ΔT : 結晶-ルツボ間の温度差

d : 融液の深さ

ω : 結晶回転速度

C : 比例定数

これらのパラメーターの座標系は Fig. 9 に示すようにとられている。

Ar-H₂ 雰囲気中で Ti:Al₂O₃ を育成する場合、育成中の結晶回転速度変化は次のように計算した。

回転速度を変化させ育成した Al₂O₃ 結晶 (No. 3) の、界面がフラットになったときの融液の深さ、回転速度から、 $C \cdot \Delta T^{1/2}$ を求めた。この値を用い、融液の深さ d

に対する結晶回転速度 ω の変化を計算した結果を Fig. 10 に示した。この計算結果に基づき、結晶回転速度を変化させ、Ar-H₂ 雰囲気、0.4 mm/h で育成した結晶 (No. 10) の断面のシュリーレン写真を Fig. 11 に示す。

結晶の成長縞を観察すると、結晶の肩の部分は界面が凸になるように育成したので、中心軸付近に気泡が存在している。

計算結果に基づきフラットになるように回転速度を融液の深さに対して変化させた直胴上部は、気泡の混入を避けることができ、界面フラット制御による無気泡化に成功した。

直胴の下部が凸状界面になっているのは、結晶-ルツボ間の温度差 ΔT を一定と仮定して計算した結果によると考えられる。実際は融液の深さの減少に従い、 ΔT は小さくなるので、回転速度は融液の深さが減少するにしたがって、Fig. 10 の曲線よりさらに緩やかに減少すると考えられる。結晶回転速度の変化をさらに正確に計算するには、 ΔT の変化を考慮する必要がある。比較のために、Fig. 12 に、He-H₂ 雰囲気、直胴部から回転速度 80 rpm 一定で、フラット界面をもつ結晶を育成した結晶 (No. 13) 断面のシュリーレン写真を示す。結晶の肩部は凸状界面をもっているが、直胴部ではフラットに近い界面形状に変化している。結晶回転速度一定で、フラットに保たれている結果からも、融液の深さに対する結晶回転速度変化には、 ΔT 変化の寄与が大きいと考

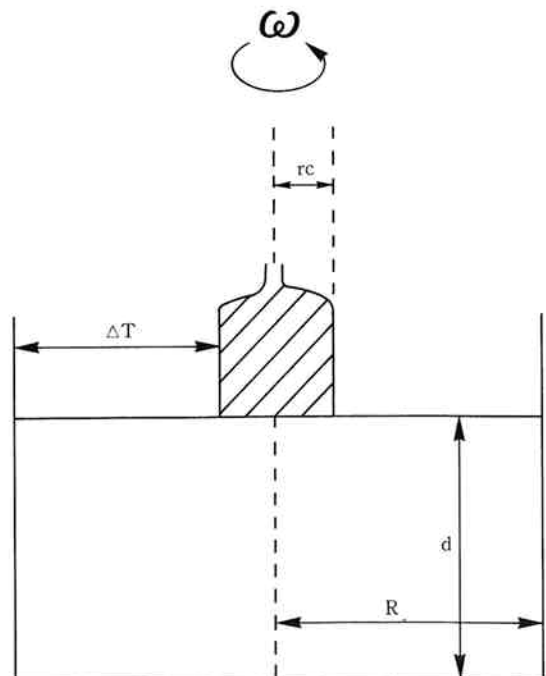


Fig. 9 Coordinate system.

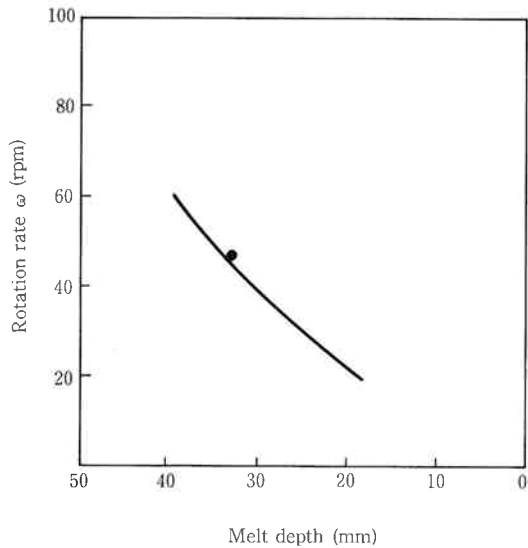


Fig. 10 Variation of rotation rate with melt depth to keep the interface flat. Solid line: calculated, (●): observed.

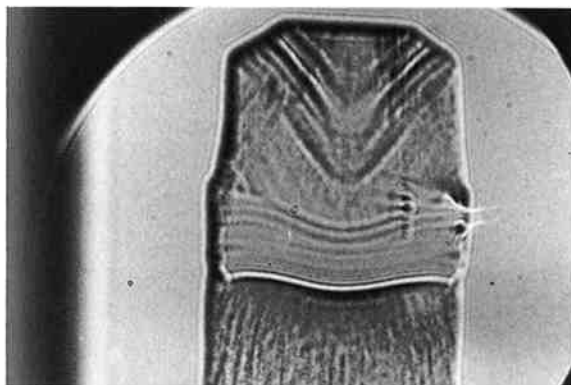


Fig. 11 Growth striations of Ti:Al₂O₃ grown at a calculated rotation rate under Ar-H₂ atmosphere.

えられる。

(5) 雰囲気の効果

Fig. 7 に示したように、キャリアガスによって、気泡混入の様相が異なる結果、すなわちキャリアガスに N₂, Ar を用いた雰囲気では凸状界面で気泡が混入するが、He を用いた場合には、界面気泡の混入がない^(4),5) という、気泡の雰囲気依存性は次の理由が考えられる。

N₂, Ar, He, H₂, O₂ 雰囲気ガスを用いた場合、ガスの熱伝導率が異なるため上げ装置炉内の熱的環境が異なってくる。ガスの熱伝導率を Table 3 に載せた。

He の熱伝導率は $34.31 \times 10^{-5} \text{ cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}$, Ar は、 $3.88 \times 10^{-5} \text{ cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}$, N₂ は $5.81 \times 10^{-5} \text{ cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}$ であり、He の熱伝導率は Ar に比べて

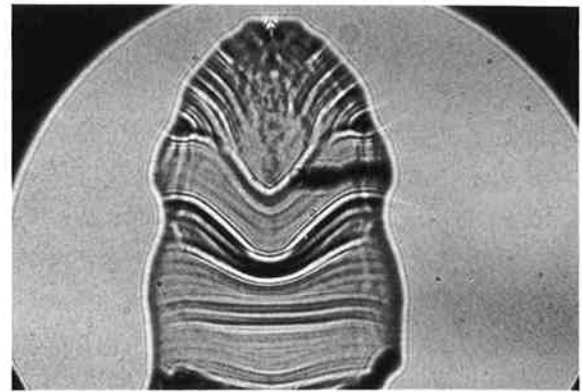


Fig. 12 Growth striations of Ti:Al₂O₃ grown at a rotation rate of 80 rpm under He-H₂ atmosphere.

Table 3 Thermal conductivities of gases

Gas	Thermal conductivity (10 ⁻⁵ cal/sec·cm·°C)
He	34.31
H ₂	41.81
Ar	3.88
N ₂	5.81
O ₂	5.70

約 8 倍、N₂ に比べて約 6 倍大きい。このため、He をキャリアガスに用いた場合、融液、結晶から放熱が大きく、育成固液界面に垂直な温度勾配がきつくなる。これは He 雰囲気の場合、界面の凸度、H/D が大きい結果からも支持される。

育成界面の温度勾配が大きくなることにより、组成的過冷却が減少し、気泡の原因となる组成的過冷却によるセル成長¹⁰⁾ を起こさないためと考えられる。キャリアガスが He では酸化、還元雰囲気にかかわらず気泡混入はみられないが、Ti³⁺ の価数制御のために還元雰囲気 (Po₂ 制御) にする必要がある。

これから、無気泡化および Ti の価数を制御するためには、キャリアガスに、熱伝導率の大きい He を用い、H₂, あるいは H₂-CO₂, H₂-H₂O, CO-CO₂ を混合し還元雰囲気にすると良いことが示唆される。

5. 要 約

Cz 法によるレーザー用 Ti:Al₂O₃ 結晶の育成において、光散乱源となる気泡の成因および混入機構と育成条件との関連を調べた。その結果、次のことを明らかにした。

- (1) 気泡混入分布は育成中の結晶/融液の固液界面の形状および育成雰囲気ガス種に依存する。

- (2) 固液界面形状がフラットである結晶は、育成雰囲気ガス種にかかわらず無気泡である。
- (3) 育成雰囲気に He ガスを用いると、Ar, N₂ の場合と異なり、固液界面形状にかかわらず無気泡結晶が得られる。
- (4) 気泡の成因は光電子分光法 (ESCA) による解析より、Al₂O₃ の分解ガス、AlO, O₂, Al₂O に起因することが示唆された。

以上、Cz 法による結晶育成において、気泡介在を抑制する条件を見出し、それに基づき無気泡 Ti:Al₂O₃ 単結晶を得ることが出来た。

6. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、有益な助言また御指導を頂きました東北大学金属材料研究所・福田承生教授、岡野泰則博士に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) P. F. Moulton; J. Opt. Am. B3 (1986) 125
- 2) P. F. Aggarwal, A. Sanchez, M. M. Stuppi, R. E. Fahey, A. J. Strauss, W. R. Rapoport and C. P. Khattak; J. Quantum Electronics 24 (1988) 1003
- 3) S. Kimura, N. Kodama and K. Kitamura; Topical meeting on Tunable Solid State Lasers, Technical Digest Ser., 20 (1987) 53
- 4) 小玉, 原, 内藤, 奥西, 岩掘, 上田, 岡野, 福田; 第39回応用物理学関連連合講演会 (1991)
- 5) 小玉; パルク成長分科会第9回研究会 (1991)
- 6) A. Okunishi, N. Kodama and Y. Ueda; Research Reports of Kochi Medical School Liberal Arts, 6 (1990) 41
- 7) S. Miyazawa; J. Crystal Growth 49 (1980) 515
- 8) N. Kobayashi; J. Crystal Growth 54 (1981) 414
- 9) L. Brewer and A. W. Searcy; J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5313
- 10) K. Wada and K. Hoshikawa; Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 449



著 者
氏名 原 慎 一
Shinichi HARA
入社 昭和62年3月16日
所属 新材料研究所
第一研究室



著 者
氏名 小 玉 展 宏
Nobuhiro KODAMA
入社 昭和59年4月2日
所属 新材料研究所
第1研究室



著 者
氏名 内 藤 由 香
Yuka NAITOH
入社 平成2年3月16日
所属 新材料研究所
第1研究室



著 者
氏名 小 田 清 志
Seiji ODA
入社 昭和61年4月1日
所属 新材料研究所
第一研究室



著 者

氏名 竹 林 忠 夫

Tadao TAKABAYASHI

入社 昭和44年 4 月 1 日

所属 研究本部

新材料研究所

第 1 研究室長