論文・Paper

融剤法による YAG 単結晶の育成

進 藤 勇・小 松 啓*

(科学技術庁, 無機材質研究所, 東北大学 金属材料研究所*)

PbO-PbF₂-B₂O₃ を融剤として用いた徐冷法による YAG 単結晶の合成について検討した。(1) 最初に PbO, PbF₂, 及び PbO-PbF₂-B₂O₃ 混合融剤に対する YAG の溶解度曲線を 800~1300°C の範囲で, 白金カプセルを使用する重量減少法により求めた。溶解度差が最大なのは, PbO-PbF₂-B₂O₃ 混合融剤の場合であるが, 収率の点では, PbO 融剤が最も有利であることが判明した。(2) そこで, PbO-PbF₂-B₂O₃ 混合融剤を用いて, YAG の育成実験を行った。その際, 白金坩堝上下に, 下部が低くなるよう, 0~15°C/cm の温度差をつけ, 1.3°, 2.6°, 5.2° および 10.4°C/h の各徐冷速度で育成実験を試みた。その結果, 良質単結晶の合成条件としては, 坩堝上下の温度差: 6°C/cm 以上, 徐冷速度: 2.6°C/h 以下, 徐冷開始温度 1300°C 以上が必要であることが判った。(3) 生成結晶のファセットは {110} が大部分であり, {211} は稀で, {211} のみで囲まれた結晶は全く生成しなかった。この傾向は, 高温での初期成長域でも同様であり, {110} が優位であった。(4) この系の融剤を用いて, YAG 結晶を合成する場合, 約 950°C 以下では, 生成結晶は再溶解するという報告があるが, 溶解度の測定結果, 850°C までの合成実験のいずれによっても, このような再溶解現象は, 見出されなかった。

(1/10/1977 受付)

Growth of YAG Single Crystals by Flux Method

Isamu SHINDO and Hiroshi KOMATSU*

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Ibaraki-ken, 300-31)
 * The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai-shi, 980

The growth of YAG single crystals by the slow cooling method using a PbO-PbF₂-B₂O₃ mixed flux was investigated.

(1) The solubilities of YAG in PbO, PbF₂ and PbO-PbF₂-B₂O₃ were determined by the weight loss method in the temperature range from 800 to 1300°C. It is shown that the PbO-PbF₂-B₂O₃ mixed flux gave the largest solubility gradient but that PbO flux gave the maximum yield of YAG crystals.

(2) The growth experiments were made at constant cooling rates of 1.3, 2.6, 5.2 and 10.4°C/h where the vertical temperature gradient along the crucible was varied from 0 to 15°C/cm. The optimum growth conditions were as follows; temperature gradient: >6°C/cm, cooling rate: <2.6°C/h and soaking temperature: >1300°C.

(3) The grown crystals composed of {110} with rare appearance of {211}. Observation of the growth sector of etched crystals revealed that {110} developed at the early stage of growth.

(4) It is reported by previous investigators that the grown crystals dissolve in this flux system below 950°C, but no significant dissolution was observed in the solubility measurements and also in the growth process by slow cooling down to 850°C.

[Received January 10, 1977]

1. 緒 言

融剤法による YAG (Yttrium Aluminum Garnet,

Y₃Al₅O₁₂) 単結晶の合成に関しては, 既にいくつかの報告があり^{1), 2)}, 約 10 l の大型白金坩堝を使用しての徐冷

法により、重量が数百グラムに達する大型単結晶の合成も行われている³⁾。しかしながら、融剤法による単結晶育成法は、一般に再現性に劣るとされており、良質の単結晶を再現性良く合成するための、基礎的な研究が要求されている。

融剤法によって単結晶を合成する場合、第一に必要なデータは、溶解度である。融剤に対する結晶の溶解度測定法には、重量減少法、結晶析出温度測定法、および、サーモグラビメトリック法等があり、これら各方法に関する測定法、利点および欠点等については、Elwell および Scheel によってまとめて紹介されている⁴⁾。ここでは、まず4種類の融剤に対する YAG の溶解度を重量減少法により測定した。なお、融剤の蒸発による悪影響を防ぐため、白金カプセルを使用した。次に、溶解度の測定結果に基づき、 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 混合融剤を用い、徐冷法による単結晶の育成実験を行った。融剤法によって、単結晶を合成する場合、坩堝内の温度分布は極めて重要な要因であり、育成結果に大きな影響を与えることが予想される。そこで、細長い白金坩堝を使用して、坩堝上下に温度差をつけて、合成実験を行い、単結晶の生成と、温度分布との相関性について検討した。

YAG 結晶は、透明である故に、結晶内部に包有されている欠陥を観察し易く、又、モース硬度 8.5 と硬いので、as-grown 表面の状態を保持することが比較的容易である。そこで、生成した単結晶について、各種の光学顕微鏡を使用して、表面構造、および内部欠陥に関する観察を行った。高須は⁵⁾、YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 結晶を PbO-PbF_2 融剤から合成した場合の単結晶のファセットについて、高温部での生成は、{211} が主であり、温度の下降につれて、{110} が主となると報告している。本実験の YAG の場合について、結晶の生成温度とファセットの相関性について検討した。

2. 実験

2.1 溶解度測定

PbO 、 PbF_2 、 B_2O_3 および $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 混合融剤に対する YAG の溶解度を測定した。測定は、白金カプセルを使用した重量減少法によって行った。測定に使用した結晶は、引上法および融剤法によって合成されたものを使用した。重量既知の YAG 単結晶約 100 mg と上記融剤 100~200 mg とを一端を熔封した白金カプセル (径 4 mm, 高さ 40 mm, 肉厚 0.2 mm) 中に、800°C で溶かし込んでから、他端を熔封し、密封カプセルを作製した。カプセルは所定の測定温度に 24 時間保持した後、急冷して、残った YAG 結晶を分離し、熱硝酸で洗浄後、重量減少を測定して、溶解度を算出した。測定温度は、800°C から 100°C ごとに 1300°C まで変化させ、保持時間は、系が平衡に達する時間を測定し、

その2倍とした。溶解度の測定は、1箇所の測定点について2回行い、平均値を測定値とした。

2.2 単結晶の育成

育成に使用した融剤の組成は、前述の溶解度測定結果から、最も溶解度差の大きい組成; $\text{PbO} : \text{PbF}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 43 : 53 : 4$ (wt%) のものを使用した。出発原料の組成は、次の通りである。 $\text{Y}_2\text{O}_3 : 40$ g, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 35$ g, $\text{PbO} : 170$ g, $\text{PbF}_2 : 210$ g, $\text{B}_2\text{O}_3 : 15$ g。

この組成は、後述するように、YAG のストイキオメトリーよりも、 Al_2O_3 の割合が多くなっている。出発原料の純度は、 Al_2O_3 および Y_2O_3 が 99.9% のもの、他は、試薬特級を使用した。使用した白金坩堝は、径 40 mm, 高さ 70 mm, 肉厚 0.4 mm, 内容積 100 ml のものである。坩堝を細長くしてあるのは坩堝上部、中部および下部それぞれに生成する結晶の生成位置による相違および坩堝上下につけた温度差の影響を判り易くするためである。原料は、炭化珪素発熱体電気炉中に、セットした白金坩堝中に全量を 1000°C で溶かし込んでから、温度を 1300°C まで上昇させ、24 時間保持後、下部が上部より低くなるよう、坩堝上下に 0~100°C の温度差をつけ、850°C まで徐冷後、坩堝を系外に取り出し、残存する熔融物を流し出した。測温は、坩堝上部の蓋の部分および低部に熱電対を接触させて行った。徐冷速度は、1.3°, 2.6°, 5.2° および、10.4°C/h と変化させ、育成を行った。又、育成途中での生成状態を調べるために、1100°C および 1000°C で熔融物を流し出し、結晶の分布、晶相、晶癖の変化等について検討した。生成した結晶は、熱硝酸で洗滌し、暗視野顕微鏡、微分干渉顕微鏡等、各種光学顕微鏡による観察を行った。又、得られた結晶を任意の方向に切断して研磨し、220°C の熱燐酸により、0~5 分間エッチングを行い、ストリーション、包有物、成長セクターに関する観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 溶解度

図1に、重量減少法による溶解度測定結果を示す。この結果から、1300~800°C までの温度差による溶解度差の最も大きいのは、 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 混合融剤の場合であるが、収率としては、800°C での溶解量の小さい PbO 融剤の場合が、最も良いことが判明した。

又、 PbF_2 融剤の場合、溶解量の絶対量は大きい、溶解度差が殆んどなく、結晶育成には不適である。一方 B_2O_3 融剤の場合には、高温で透明なガラスを形成してしまうので、溶解度は算出しなかった。

YAG の $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系融剤に対する溶解度は、既に Timofeeva らにより報告された例がある⁶⁾。

Timofeeva らは、結晶化温度測定法を用いて、 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 混合融剤に対する溶解度を

Fig. 1. Solubility of YAG in (a) PbF_2 ; (b) $0.43 \text{ PbO} : 0.53 \text{ PbF}_2 : 0.04 \text{ B}_2\text{O}_3$; (c) PbO .

測定している。しかしながら、この方法は、蒸発による融剤組成および融剤量の変動が、測定結果に悪影響を与え、しかも過冷却現象による結晶析出温度への影響が無視出来ないとされている⁴⁾。一方、Elwell ら⁷⁾は、YAG の $\text{BaO}-\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 混合融剤に対する溶解度をサーモグラビメトリック法 (Thermo-gravimetric method) によって測定している。しかしながら、彼らも指摘しているように、このサーモグラビメトリック法による測定法の場合には、測定系を完全に閉じることが出来ないで、蒸発により、測定値が不確かなものとなる。しかるに、重量減少法は、密封したカプセルを使用するので、融剤の蒸発を抑えることが出来、しかも急冷した溶融物を分析することにより、系の相図を得ることも可能であり、特にこの系の場合の PbF_2 の如き蒸発の激しい融剤を含む系の場合には、有効である。重量減少法によって、溶解度を測定する際の要点は、実験終了後、急冷した融剤と残った未溶解結晶との分離が正確にされる点にある。したがって、溶解度測定に使用する結晶は、包有物等、不純物の少ない、又、粒界をもたない単結晶であることが望ましく、この点が単結晶を必要としない、他の方法に劣るとされている。しかしながら、本実験の場合のように、原料の単結晶が得られ易い物質の場合には、融剤の蒸発を抑え得るという点で、本質的に他の方法に優っている。一方、Van Uitert らは⁸⁾、YAG 結晶をこの系の融剤から徐冷法により育成した場合、YIG の場合と同様約 950°C 以下では再溶解を生じ、収率が悪くなると報告している。しかるに、本実験の溶解度測定結果ならびに、実験終了後の結晶の表面構造の観察から、このような再溶解はないことが明らかとなった。

3.2 単結晶の生成

坩堝上下の温度差を 0、すなわち、電気炉の等温帯にセットして徐冷すると、結晶は坩堝上部の融剤の表面付近にのみ生成し、しかも互いに交差、接合しており、単一の自形を示す結晶を取り出すことは困難であった。坩

堝上下の温度差を拡げて、 40°C ($6^\circ\text{C}/\text{cm}$) とすると、結晶は坩堝内壁全域に生成するようになる。

この場合でも、融剤の表面には、ガラス状物質が生成しており、このガラス状物質から下方に、互いに接合した結晶が生成していた。又、単一の自形を有する良質結晶の収量は良くなかった。坩堝上下の温度差を 70°C ($10^\circ\text{C}/\text{cm}$) 以上にすると、結晶は、坩堝中部から、下部に生成するようになり、結晶の個数が少ない時は、重量が 1 個 $10\sim 12\text{ g}$ に達する結晶も得られた。

徐冷速度は、 1.3° 、 2.6° 、 5.2° および $10.4^\circ\text{C}/\text{h}$ の各場合について、それぞれ育成実験を行った。徐冷速度を変化させても、生成結晶の収量、分布には、余り明確な差異は認められなかったが、 $5.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上の徐冷速度で育成した結晶は、融剤を含むと思われる包有物が多く認められ、これら包有物を全く含まない結晶は、少なかったが、 $2.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の徐冷速度で育成したものは、これらの包有物を含まない、無色透明な単結晶が生成した。結晶は、坩堝壁に付着して生成するか、又は、上部の融液の表面に、互いに接合した状態で生成し、融剤中に浮かんた状態で生成した結晶は認められなかった。

$\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融剤から、YAG 結晶を育成する場合、徐冷開始前の保持温度、保持時間は、実験の再現性を向上させ、結晶の収率を上げるためには、重要な要因である。すなわち、本実験の場合のように、 PbO の如き比重の大きい融剤を使用すると、他の成分、例えば、 B_2O_3 、 Al_2O_3 の如き、 PbO に比して、比重の小さい成分は、坩堝上部に浮き、ガラス状物質を形成する。

したがって、保持温度は、 1300°C 以上が必要で、これが 1250°C 以下の場合には、YAG 成分がこのガラス状物質に含まれたままとなり、結晶の収量は悪くなる。しかるに、保持温度を上昇させすぎると、融剤の蒸発が激しくなり、融剤組成の変化と、融剤量の減少をもたらす。本実験の場合には、融剤表面は、ガラス状物質で覆われており、これが融剤の蒸発を抑えている。このガラス状物質の組成は、化学分析により、次のような値を示した。 $(\text{PbO}+\text{PbF}_2) : 52.2\%$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : 7.4\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 34.4\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 : 6.9\%$ (wt%) であった。この組成は、初めの出発物質の組成よりも、 B_2O_3 および、 Al_2O_3 の割合が多くなっており、Van Uitert⁸⁾ らが報告しているように、 Al_2O_3 を含む初期生成物が融剤の蒸発を抑えているとしている事実と一致する。このように、 Al_2O_3 は、融剤表面に形成されるガラス状物質中により多く取り込まれるので、初めの出発物質の組成については、YAG のストイキオメトリーよりも Al_2O_3 の多い組成にしてある。

3.3 キャラクタリゼーション

得られた結晶の代表的なものを図 2 に示す。生成した大部分の結晶の表面には、成長丘が認められ、又、こ

Fig. 2. YAG single crystal of the form {110} grown from PbO-PbF₂-B₂O₃ flux in a 100 ml crucible (scale in mm).

Fig. 3. Polished and etched section of YAG. Etching conditions : etchant; H₃PO₄, temperature; 220°C, time; 5 min. (differential interference contrast)

Fig. 4. Magnified view of etched section of YAG. Etching conditions : etchant; H₃PO₄, temperature; 220°C, time; 10 min. (differential interference contrast).

れら成長丘には、大小2種類あることが認められたが、これについては、既に報告した⁹⁾。しかるに、1.3°C/hの徐冷速度で育成した結晶の中には、これら成長丘の全く認められないものも生成した。結晶内部には、暗視野顕微鏡下での観察から、線状欠陥⁹⁾、点状欠陥¹⁰⁾等の欠陥が認められたが、特に、調節温度の“ゆれ”が1°Cを超えた場合には、点状欠陥が多くなり、全体が薄く曇って見える。調節温度の“ゆれ”を0.5°C以下に抑えたと、これら欠陥の極めて少ない結晶が得られた。

生成結晶のファセットは、大部分が {110} のみであ

り、{211} は、わずかに認められたが、{211} のみで囲まれた結晶は得られなかった。この傾向は、育成途中の1100°C、および1000°Cで熔融物を流し出して、この時までに生成した結晶を観察した場合も同様であった。次に、坩堝上下の温度差40°C、2.6°C/hの徐冷速度で850°Cまで徐冷中、1150°C、1050°Cで調節温度を5°C下げて、得られた結晶について、成長面（この場合は{110}面）に垂直に、かつ、結晶の成長方向に平行に切断し、切断面を研磨後、熱燐酸を用いて、220°Cで5分間、エッチングして得られた切断面を図3に示す。この図から判るように、エッチングによって、成長時の固液界面を反映するとみられる成長縞と、成長セクターを観察することが出来る。成長縞は、温度を急激に変動させた所では、強く、太く観察され、タイムマークともなっている。この成長縞は、図4にみられるように、真直ぐでなく、ゆるく曲っている所もあり、成長過程では、高指数面が存在したことを暗示している。

この結晶の外形は、{110}のファセットのみで囲まれた結晶であるが、内部には、{211}の成長セクターが存在し、成長過程では、{211}のファセットが存在したことを示している。この{211}のセクターは、成長の初期段階から存在したのではなく、途中で発生したものが次第に大きくなり、次いで再び消滅している。

いずれにしても、高須がYIGの育成の場合に報告しているような³⁾、高温部での成長は、{211}が主であり、温度の下降につれて、{110}が主となるとしている傾向は、本実験の場合には、認められなかった。又、この写真からも、950°C付近以下での再溶解現象は、認められない。

5. 総 括

(1) YAGのPbO、PbF₂、及びPbO-PbF₂-B₂O₃混合融剤に対する溶解度を800~1300°Cの範囲で、白金カプセルを用いる重量減少法によって測定し、溶解度曲線を得た。溶解度差が最大なのは、PbO-PbF₂-B₂O₃混合融剤の場合であるが、収率としては、残存溶解量の少ない、PbO単独融剤が優れていると判断される。

(2) 白金坩堝上下に、下部が低くなるように、0~15°C/cmの温度差をつけ、1.3°、2.6°、5.2°及び10.4°C/hの各徐冷速度で育成実験を行い、結晶の生成と坩堝内温度分布、徐冷速度との相関性について検討した。良質単結晶の育成には、保持時間を1300°C以上とし、坩堝上下の温度差を6°C/cm以上つけ、2.6°C/h以下の徐冷速度で、調節温度の“ゆれ”を出来る限り少なくしながら徐冷することが必要である。

(3) 生成結晶のファセットは{110}が大部分で{211}は少なく、{211}のみで囲まれた結晶は得られなかった。生成結晶の成長セクターを熱燐酸を用いるエッ

チング法により観察したところ、高温での初期成長域でもこの傾向は同様であり、{110} が優位であることが判明した。

(4) この系の融剤を用いて、YAG 結晶を育成する場合、約 950°C 以下では、生成結晶が再溶解するという報告があるが、溶解度の測定結果、850°C までの徐冷法による育成実験のいずれによっても、このような再溶解現象はないことが確認された。

謝 辞 本実験を進めるに当り、当無機材質研究所、宮沢靖人、本間 茂、北村健二の各氏には、討論に参加して頂き、有益な助言を戴きました。なお、化学分析は、矢島祥行、小林美智子両氏によるものであります。記して深謝致します。

文 献

- 1) R.A. Lefever, J.W. Torpy and A.B. Chase, *J. Appl. Phys.*, **32**, 962 (1961).

- 2) R.C. Liners, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 119 (1962).
- 3) W.H. Grodkiewicz, E.F. Dearborn and L.G. Van Uitert, "Crystal Growth" Pergamon Press, New York (1967) p. 441.
- 4) D. Elwell and H.J. Scheel, "Crystal Growth from High-Temperature Solutions" Acad. Press, London (1975) p. 113.
- 5) S. Takasu, *Toshiba Review*, **17**, 1 (1962).
- 6) V.A. Timofeeva and I. Kvapil, *Kristallografiya*, **11**, 289 (1966), Translated to *Soviet Physics Crystallography*, **11**, 263 (1966).
- 7) P. Capper and D. Elwell, *J. Cryst. Growth*, **26**, 65 (1974).
- 8) L.G. Van Uitert, G. Zyzdik, W.H. Grodkiewicz and W.A. Bonner, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 473 (1975).
- 9) H. Komatsu, S. Homma, S. Kimura, Y. Miyazawa and I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 633 (1974).
- 10) I. Shindo and H. Komatsu, to be published.

論文・Paper

Na₂O-GeO₂ 系ガラスの電気伝導と誘電緩和

南 努・藤川 信儀・田中 雅美
(大阪府立大学 工学部)

Na₂O-GeO₂ 系ガラスの電気伝導と誘電的性質を、Na₂O 含量が 3~27 mol% の範囲で組成の関数として調べ、つぎのような結果を得た。7 mol% Na₂O の組成近傍で伝導度は極小となり、平均の誘電緩和時間と伝導や緩和の活性化エネルギーは極大を示した。伝導と緩和の活性化エネルギーは実験精度内でよく一致しており、この活性化エネルギーを、アンダーソンとスチュアートの方法に従って弾性歪エネルギーと静電エネルギーとに分けて解析した。その結果、前者は Na₂O が 10 mol% 近傍までかなり急激に増大して以後漸減するが、後者は単調に減少することがわかった。そして弾性歪エネルギーに見られる極大が、電気的性質の組成依存性に現われる“異常性”に支配的に寄与しているものと結論した。また Na₂O 添加に伴う六配位ゲルマニウム GeO₆ 構造単位の形成は、ナトリウムイオンの移動に対して歪エネルギーの顕著な増加をもたらすものと推論した。

(2/9/1977 受付)

Electric Conduction and Dielectric Relaxation in Na₂O-GeO₂ Glasses

Tsutomu MINAMI, Nobuyoshi FUJIKAWA and Masami TANAKA

(Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture, Sakai-shi, 591)

Electric and dielectric properties of Na₂O-GeO₂ glasses were investigated as a function of composition in the range of 3~27 mol% Na₂O. The conductivity showed the minimum at about 7 mol% Na₂O, and the average dielectric relaxation time and the activation energies for conduction and relaxation showed the maximum at the same composition. The activation energies, which agreed within the experimental accuracy (± 0.5 kcal/mol), were analyzed on the basis of the Anderson-Stuart method; the energies were divided into the elastic strain energy and the electrostatic energy. The strain energy increased sharply