磁場印加による酸化物ガラス融液の挙動

南川弘行・高橋紘一郎*・宮沢靖人*

(株)オハラ, 229-1186 相模原市小山 1-15-30

*無機材質研究所, 305-0044 つくば市並木 1-1

Flow of Oxide Glass Melts in High Magnetic Field

Hiroyuki MINAMIKAWA, Koichiro TAKAHASHI* and Yasuto MIYAZAWA*

OHARA Inc., 1-15-30, Oyama, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-1186

*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

Flow behavior of five kinds of glass melts upon application of a strong vertical magnetic field up to 2T have been studied. In the case of glasses containing glass network former (NWF) such as $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ systems, no convection-current changes was observed. On the other hand, in the case of a glass ($27\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 56\text{PbO}\cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$) without a typical NWF a pattern of large vortex current was observed in the range of 0.2 to 2T. This phenomenon may be applied both to develop a new non-contact mixing technique in glass melting for elimination of bubbles and glass defects such as streaks, and for obtaining better homogeneity of compositions. The relation between the change of convection current caused by the magnetic field and the structure of glass melts is discussed in detail.

[Received May 20, 1998; Accepted September 11, 1998]

Key-words : Glass melting, Magnetic field, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ system, Non-contact mixing, Convection current, Spoke pattern, Vortex current

1. はじめに

現在, Si や GaAs などの半導体単結晶の育成には, その融液に磁場を印加しながら引き上げる方法が広く用いられている。その理由は, 金属や半導体のような電気伝導性の高い融液に磁場を印加すると Lorentz 力が働き, 融液の対流が抑制され, 育成結晶の高品質化が図られるからである。

一方, 酸化物単結晶については酸化物融液が電気伝導性に乏しいためその効果が期待できないものと考えられていた。しかし, 宮沢らは磁場印加酸化物引き上げ装置を試作し, LiNbO_3 及び TiO_2 融液で磁場印加効果を調べた。その結果, 融液対流の抑制効果は観測されず, むしろ対流の増速現象を見いだした¹⁾。

そこで, 同じ酸化物融液である酸化物ガラス融液においても同様の対流が起これば, いまだガラス製造工程で種々の問題を抱えているガラス融液のかくはんになんたな方法が見いだせるのではないかと考えた。よって酸化物ガラス融液について磁場印加実験を試み, その挙動を調べてみることにした。

2. 実験方法

使用した装置は磁場切り替え型の超伝導磁石を用いた磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置である(図1)。磁場は垂直磁場, 水平磁場, カスプ磁場が切り替えられるが, 今回は垂直磁場のみを使用した。最大磁場強度は 2 T (テスラ) で約 0.2 T/min で磁場を印加していった。また, 加熱炉は通常の単結晶引き上げ装置と同様, 高周波加熱炉を用いた。試料は $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラス(表1)と $27\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 56\text{PbO}\cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスの 5 種を選択した。原料は各酸化物を用いた。これらを所望の組成に摩砕混合し, 溶融後, 流し出してカレットを作製した。このカレットを直径 50 mmφ, 高さ 50 mm, 厚さ 1.5 mm の白金のつぼ中で再溶融し, 磁場を 0~2 T の範囲で印加した。この間, 融液を観察するために表面の流れを真上から CCD カメラでモニターし VTR に録画した。測温はつぼの底に熱電対の先端を接触させて行っ

Fig. 1. Magnet portion of the MCZ system.

た。単結晶融液での経験から, 対流に変化があるとするつぼ底温度に変化があることが分かっている¹⁾。そこで, ガラス融液の場合でもつぼ底温度を対流変化の指標とした。

3. 実験結果

一般にガラス融液の粘性は高いため, 仮に磁場による融液対流の駆動力が弱いと, その効果が粘度によって阻止される可能性がある。磁場による渦巻き状の流れが観察された LiNbO_3 融液の粘性は融点付近で約 1 P (ポアズ) 程度であるため²⁾, なるべく融解温度でこの値に近い値を持った低粘性ガラスを選択した。すなわち, 代表的なガラスネットワークフォーマー

Table 1. Composition (mass%) of the Glasses Containing NWF Used in the Experiments

	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	TiO ₂ -SiO ₂	Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅	La ₂ O ₃ -GeO ₂
SiO ₂	8.3	27.6	4.0	1.5
B ₂ O ₃	37.9	4.1	2.0	11.5
P ₂ O ₅			20.0	
GeO ₂				12.0
La ₂ O ₃	30.6	2.1		36.7
ZrO ₂	5.7	5.1		0.5
TiO ₂		11.0	10.0	6.5
Ta ₂ O ₅				12.8
Nb ₂ O ₅		22.9	45.0	18.5
ZnO	7.5			
CaO	10.4	2.9		
SrO		6.3		
BaO		10.5		
Li ₂ O		6.2		
Na ₂ O		1.0	8.8	
K ₂ O			10.0	

NWF: Glass network former

(NWF) を含有する4種のガラス (La₂O₃-B₂O₃, TiO₂-SiO₂, Nb₂O₅-P₂O₅, La₂O₃-GeO₂ 系ガラス), 及び NWF を含まない Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃ 系ガラス (Bi₂O₃:PbO:Ga₂O₃=27:56:17, モル比) の合計5種である. まず4種の代表的な NWF を含有したガラス試料をそれぞれ融解温度まで昇温した. このとき, ガラス融液表面の対流を観察したところ, La₂O₃-B₂O₃ 系, La₂O₃-GeO₂ 系ガラス融液は融液表面が光ってしまい, 観察が困難であった. しかし TiO₂-SiO₂ 系 (図2), Nb₂O₅-P₂O₅ 系ガラス融液は, 明瞭なスポークパターンを示し, 対流が非常に観察しやすくなっていた. 熱電対で测温しているるつば底温度の安定を待って, 各融液に磁場を印加していった. その結果を表2に示す.

実験の結果, TiO₂-SiO₂ 系, Nb₂O₅-P₂O₅ 系ガラス融液に関しては目視でほとんど変化が観察されず, 最大磁場2Tを印加してもガラス融液の渦巻き状の対流を観察することはできなかった. 目視では観察困難であった La₂O₃-B₂O₃ 系, La₂O₃-

Fig. 2. Spoke pattern of the glass melt of TiO₂-SiO₂ system.

GeO₂ 系ガラス融液については対流の変化をるつば底温度によって確認しようと試みたが, 磁場を印加していても変化することはなかった. よって, この結果から今回実験を行った代表的な NWF を含んだガラス融液についてはいずれも磁場による対流の変化を確認することはできなかった.

一方, 27Bi₂O₃·56PbO·17Ga₂O₃ ガラスは赤外透過用ガラスとして開発され³⁾, 最近では高い非線形光学効果を持つガラスとして報告されている⁴⁾. このガラスの特徴は上に挙げた代表的な NWF の含有なしで安定なガラスを形成する. このガラスについても先の実験同様, 融解温度での融液表面の観察を行ったところ, 鮮明なスポークパターンを観察することができた (図3(a)). るつば底温度が一定になった後, 磁場を印加していった. その結果を表3に示す.

(a)

(b)

Fig. 3. Flow pattern in 27Bi₂O₃·56PbO·17Ga₂O₃ glass melt. (a) Magnetic field=0 T, (b) magnetic field=2.0 T.

Table 2. Magnetic Field Effects in Glass Melts Containing NWF

Glass system	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	TiO ₂ -SiO ₂	Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅	La ₂ O ₃ -GeO ₂
Working temp.(°C)	1350	1400	1250	1320
Viscosity(p)	about 1.1	about 1.3	about 1.2	about 0.7
CC change by MF	difficult to observe	almost no change	almost no change	difficult to observe
Change of T _b	no change	no change	no change	no change

CC: Convection current, MF: Magnetic field, T_b: Temperature at the bottom of the crucible

Table 3. Magnetic Field Effects in a Glass Melt without NWF

Composition(mol%)	27Bi ₂ O ₃ ·56PbO·17Ga ₂ O ₃
Working temp.(°C)	1160
Viscosity(p)	about 0.7
CC change by MF	clear vortex pattern observed
Change of T _b	Temperature increase of 20°C at the maximum

Fig. 4. The relationship between the intensity of applied magnetic field and temperature change at the bottom of the crucible in the system of $27\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 56\text{PbO} \cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$. ($\Delta T = T_H - T_0$; $H = 0 - 2.0 \text{ T}$)

印加磁場 0.2 T あたりから融液の中心部に変化が起こり、印加磁場強度の増加とともに渦巻き状の流れを形成していくのが観察された (図 3 (b)). そして、最大磁場 2 T 付近では中心対称性のよい大きな渦巻き状の流れになっていた。つば底温度も磁場印加とともに変化し、最大 20°C ほどの上昇が確認され (図 4), 中心対称性がよくなるとともにつば底温度も下降していった。この結果、この渦巻き状の流れはつば底にまで及んでいることも分かった。また、磁場強度を下げていくと渦巻き状の流れの回転速度は減少していき、磁場強度に対して可逆的であることも確認された。なおこのガラスは実験終了後、約 5h で室温まで冷却したが、実験前と同様失透のない赤褐色を帯びた透明なガラス状態を保っていた。

4. 考 察

磁場印加による酸化物ガラス融液の挙動について実験を行った。代表的な NWF を含んだガラスの融液について実験を試みたが、磁場による対流の変化を観察することはできなかった。粘性に関していえば先に示したように極力粘性の低いものに抑え、単結晶融液とはほぼ同等のものを選択したので、粘性がその原因とは考えられない。また、組成においてもこれまで磁場によって渦巻き状の流れが観察された単結晶の組成を参考に、 TiO_2 や Nb_2O_5 , La_2O_3 を多量に含んだ組成を選択したにもかかわらず、これらガラスの融液は磁場による融液対流の変化を示さなかった。そこでこれら要因以外に考えられるガラス融液と単結晶融液の違いを考えなければならない。考えられる大きな相違の一つに固体状態時の構造が挙げられる。ガラスは一般に液体の状態を保ったまま流動性を失って固体になったものと考えられている。よって、ガラス融液は固体同様ネットワークを組んだ状態で結合力が弱まっただけの構造になっているものと思われる。事実、高温ラマン測定により $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系固体ガラスの構造とその融液の構造が粗く類似した構造をもっていることが報告されており⁵⁾、このことから、ガラス融液が磁場による融液対流の変化を示さなかったのは、融液がガラスと同様のネットワーク構造を保持しており、各構成元素が独立したイオンとして振る舞うことができない構造を取ってい

るためではないかと考えられた。より微視的にいうならば、ガラス融液中では、金属イオンと NWF とでクラスターを形成しており、クラスター同士の結合は弱いので、対流等の流れが起きる。電気化学的に見ると、金属イオンが NWF に取り囲まれることにより、その有効電荷は減少し、NWF が存在しない場合に比べて金属イオンは低電荷となり、磁場との相互作用は低下する。したがって単結晶融液と異なって、ガラス融液の場合には、磁場による対流の変化が生じなかったものと考えられる。

一方、 $27\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 56\text{PbO} \cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラス融液においては、磁場による大きな渦巻き状の流れが観察された。これはガラスではあるが代表的な NWF を含まず、融液は NWF による強い結合を持ったネットワーク構造がないことにより、融液中の構造単位 サイズが小さいため、ガラス融液でも、より結晶融液に近い状態で融液構造が存在できたためではないかと考える。また、仮にネットワーク構造を形成していても、このような系のガラスは屈折率が極めて高く ($n_d \geq 2.0$)⁴⁾、分極性が大きい。したがって、イオンの振る舞いが可能となり、単結晶融液と同じように磁場による融液の渦巻き状の流れが起きたのではないかとということが考えられる。

最近、高温超伝導酸化物を利用した強磁場発生装置が開発され、容易に強磁場が得られる状況になってきている。NWF を含むガラス融液においても 2 T 以上の強磁場に対しては、かくはん効果が現れる可能性もある。これは、今後の意義ある課題である。

5. 結 論

5 種類のガラス融液について垂直方向に強磁場 (2 T) を印加し、その挙動を調べた。

(1) 代表的なガラスネットワークフォーマー (NWF) を含む $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系, $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系, $\text{La}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系ガラスの融液について磁場を印加したが、磁場による融液の対流変化は観察されなかった。

(2) 代表的な NWF を含まない $27\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 56\text{PbO} \cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラス融液について磁場印加による大きな渦巻き状の対流が観察され、ガラス融液の非接触かくはん作用が十分にあった。このことは、磁場印加効果によりガラス融液を非接触でかくはんする新しい脱泡方法、脈理の除去方法並びに簡便なガラスの均質化法を提供するものと考えられる。

(3) 磁場印加によるガラス融液の対流変化は、融液構造に起因するものと考えられる。ただし、磁場によるガラス融液の挙動については実験例が極めて少なく、現段階でその機構を明確にすることは難しい。

文 献

- 1) Y. Miyazawa, S. Morita and H. Sekiwa, *J. Cryst. Growth*, **166**, 286–90 (1996).
- 2) K. Shigematsu, Y. Anzai and S. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1988–96 (1987).
- 3) W. H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 119–23 (1986).
- 4) I. Kang, T. D. Krauss, F. W. Wise, B. G. Aitken and N. F. Borrelli, *J. Opt. Soc. Am.*, **B12**(11), 2053–59 (1995).
- 5) 岩本信也, 梅咲則正, 樋高宏昭, 平尾一之, 曾我直弘, 窯協, **94**, 856–62 (1986).