

表面光散乱法を用いた溶融ニオブ酸リチウムの表面張力と粘性率の測定

80022006 小林 祐介

指導教員 長坂 雄次

1. 緒 論

近年、新しい機能性材料の開発に伴い、シリコン等に代表される単結晶製造では高品質化、大口径化などのニーズが高まっている。そのため結晶を育成するプロセスにおける最適育成条件の決定がより重要となってきた。これまで、最適条件の決定には熟練者の経験によるところが大きく、新しい材料ではより多くの時間およびコストが必要となる。そのため、育成プロセスをコンピュータシミュレーションすることの重要性が大きくなっている。そのシミュレーションには単結晶材料の溶融状態における熱物性値が必要となるが、測定の難しさや腐食性の問題などから信頼性のあるデータが少ないのが現状である。そこで全く新しい原理による測定技術の開発が必要となってきた。

本研究では、現在通信機器分野等で用途が拡大しているオプトエレクトロニクス材料の一つであるニオブ酸リチウム (LiNbO₃) を測定対象とし、表面光散乱法を用いてその溶融状態における表面張力と粘性率の測定を目的としている。

また、ニオブ酸リチウムは育成雰囲気によって結晶の色が変化するなど、雰囲気依存性が大きい物質として知られている。しかし、従来のニオブ酸リチウムの熱物性値測定例からは熱物性値の雰囲気依存性を断定することは難しく、さらに本研究で用いている表面光散乱法のような非接触測定方法で雰囲気依存性を検証している研究例が他にないため、本研究では測定雰囲気を Ar ガスと Air (ドライエア) の 2 種類で行い、雰囲気依存性の検証を行うことも目的としている。

2. 測定原理

液体の表面には熱的ゆらぎに励起された、波長が数 100 μ m、振幅が数 nm 程度のリップロン (ripplon) と呼ばれる微細な表面波が存在する。図 1 に示すように、液体表面に入射光を照射するとリップロンが回折格子の役割を果たし散乱光が発生する。しかし散乱光が非常に微弱であるために、その散乱光に参照光を重ねてうなりを発生させ、これをビート信号として検知する (光ヘテロダイン法)。この信号光から得られる中心角周波数 ω_0 と半値幅 Γ をナビエ・ストークスの式と連続の式から導かれる分散関係式 (1), (2) に代入することで表面張力 σ と粘性率 η を求める。なお、 ρ は密度、 k はリップロンの波数を表す。

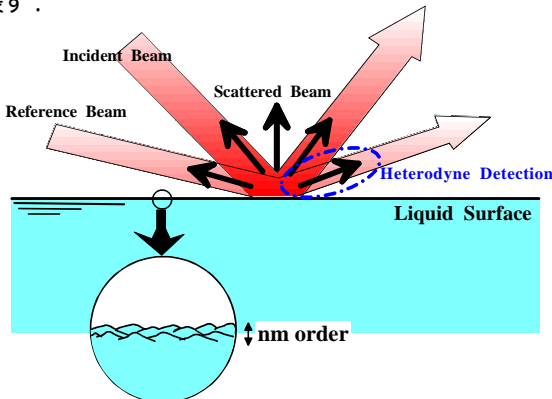


図 1 測定原理図

$$\omega_0^2 = \frac{\sigma}{\rho} k^3 \quad (1)$$

$$\Gamma = 2 \frac{\eta}{\rho} k^2 \quad (2)$$

3. 測定装置

測定装置の概略を図 2 に示す。光源には出力 35mW、波長 632.8nm の He-Ne レーザーを用いている。発射されたレーザー光は L1、ピンホール、L2 を通り、回折格子に導かれる。回折格子によって分けられた入射光 (0 次回折光) と参照光 (1 次回折光) は集光レンズ L3a, L3b によって試料液面で集光される。信号の検知には光電子増倍管 (PMT) を使用し、アンプ、フィルターを通してコンピュータで解析される。試料の加熱には赤外線イメージ炉を用い、測定中は常に気体をフローさせて内部圧力を約 20torr に保っている。また気体の種類を変更するためのバルブが設置されている。

本研究では、Ar ガス雰囲気下だけでなく Air 中での測定を可能にするために、炉の内部構造を腐食および酸化に強い白金とアルミナを材質に用いて改良を行った。図 3 に炉心内部構造の概略図を示す。試料の両側には炉からのふく射損失を減らすためラジエーションシールドが設置してある。なお、温度計測には B 型熱電対 (Pt-30%Rh, Pt-6%Rh) を 2 対使用している。

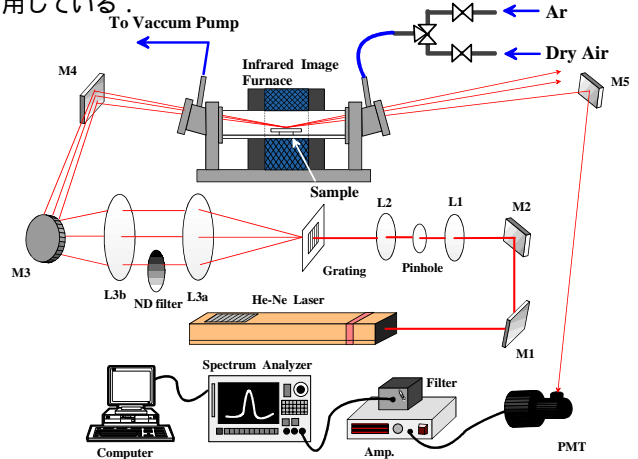


図 2 測定装置図

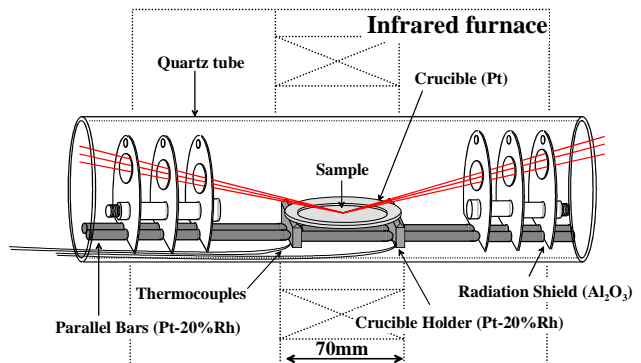


図 3 炉心内部構造

4. 測定結果および考察

4.1 表面張力

まず表面張力の測定結果を図4に示す。各雰囲気における測定結果は相関式(3)、(4)で表され、標準偏差はそれぞれ $\pm 0.7\%$ 、 $\pm 0.6\%$ であり、測定誤差は $\pm 3.1\%$ と見積もられた。なお融点(T_m)は1526Kである。

$$\sigma_{Ar} [\text{mN/m}] = 311.68 - 0.0736(T - T_m) [\text{K}] \quad (3)$$

$$\sigma_{Air} [\text{mN/m}] = 296.43 - 0.1642(T - T_m) [\text{K}] \quad (4)$$

全体的に Air 中での測定結果が Ar ガス雰囲気下での結果に比べて約10%低い値を示し、温度依存性を表す $d\sigma/dT$ は Air 中での測定結果の方が約2倍大きい結果となった。Ar ガス雰囲気下で測定した Hara[1]とは方法が異なっているが、Ar ガス雰囲気下での本測定結果と相互の測定誤差範囲内で一致している。一方 Air 中で測定を行った Tokizaki[2] Anzai[3], Chen[4]は全てリング法による測定であるが、測定結果に違いがみられる。これは使用しているリングの材質や試料の加熱方法などの違いによるものと考えられる。Air 中における本測定結果は、これら従来の測定例に比べて測定温度範囲が最も広く、また温度依存性 $d\sigma/dT$ が約2倍の大きさとなった。

4.2 粘性率

次に粘性率の測定結果を図5に示す。図5のグラフは各温度での測定結果の平均値をアレニウスプロットしたものである。各雰囲気における測定結果は相関式(5)、(6)で表される。

$$\ln \eta_{Ar} [\text{mPa}\cdot\text{s}] = 0.235 + (3.47 \times 10^3 / T[\text{K}]) \quad (5)$$

$$\ln \eta_{Air} [\text{mPa}\cdot\text{s}] = -0.379 + (4.35 \times 10^3 / T[\text{K}]) \quad (6)$$

標準偏差はそれぞれ $\pm 4.1\%$ 、 $\pm 2.9\%$ であり、測定誤差は $\pm 18\%$ と見積もられた。Ar ガス雰囲気下での測定結果は、無酸素雰囲気下で減衰振動法による測定を行った Shigematsu[5]との一致を示している。一方 Air 中で測定した Anzai[3], Ikeda[6]の結果は、本測定結果に比べて約130%~280%高い値を示し、Shigematsu[7]の測定ではさらに高い値を示す結果となっている。

LiNbO₃をはじめとする工業的に使用される酸化物結晶は、熔融状態における粘性率が数10mPa·sであることが多く、従来の測定方法の谷間にあると言われている。Anzai, Shigematsu は白金球引き上げ法, Ikeda は回転円筒法による測定を行っているが、これらの測定方法は一般的に100mPa·s以上の高粘性液体に適用される測定方法であるため、本測定結果に比べて非常に大きい結果となった原因が、

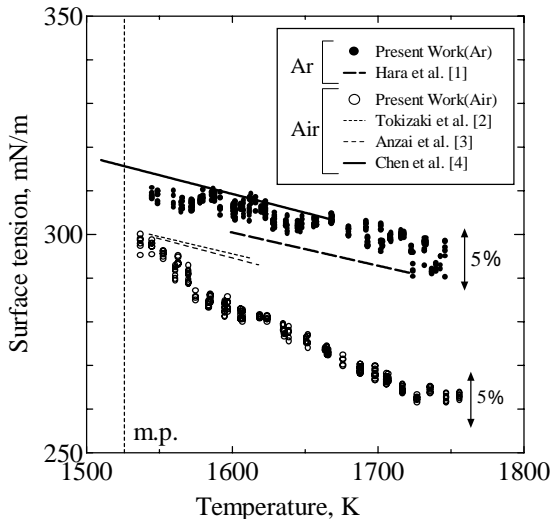


図4 表面張力の測定結果

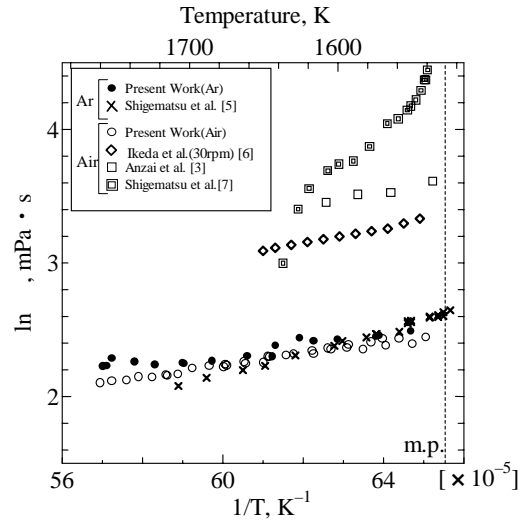


図5 粘性率の測定結果

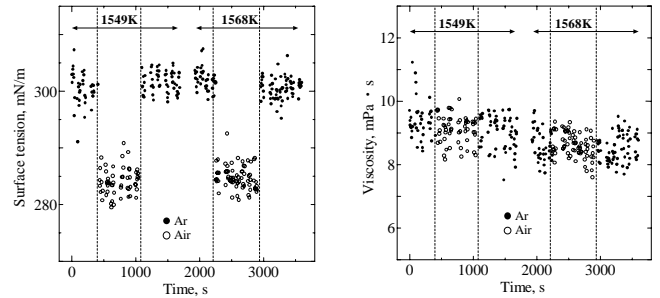


図6 表面張力と粘性率の動的変化

測定方法による限界である可能性は十分に考えられる。

これに対して、本研究で用いた表面光散乱法は、試料の物性によって測定範囲が変動するが、LiNbO₃の表面張力や密度に近い熱物性値をもつ物質であれば、約200mPa·sまで測定が可能であることから、数10mPa·sの粘性率を持つ物質の測定に非常に適しているといえる。

4.3 雰囲気依存の動的測定(可逆性)

図6は温度を一定に保った状態で雰囲気を変更し、表面張力と粘性率の動的変化をそれぞれ時系列で表したものである。図6における点線が雰囲気を変更した時間であり、この結果をみると表面張力は雰囲気を変更した瞬間に値が大きく変化しているのに対して、粘性率では大きな変化がみられなかった。さらに表面張力は雰囲気を Ar ガスから Air に変更し、再び Ar ガスに戻してもほぼ同じ値に戻っていることから、雰囲気による可逆性も確認できたといえる。

5. 結言

- 1 熔融 LiNbO₃の表面張力と粘性率を Ar ガス雰囲気下と Air 雰囲気下で 1756K まで測定し、特に Air 中での粘性率の結果と従来の測定結果との大きな違いが明らかになった。
- 2 表面光散乱法によって初めて表面張力の雰囲気による動的変化およびその可逆性を示した。

参考文献

- [1] S. Hara *et al.*, *J. Japan Inst. Metals*, **53** (1989), 1148.
- [2] E. Tokizaki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **123** (1992), 121.
- [3] Y. Anzai *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **134** (1993), 227.
- [4] X. Chen *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **204** (1999), 163.
- [5] K. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L582.
- [6] J. A. S. Ikeda *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **92** (1988), 271.
- [7] K. Shigematsu, *Japan. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1988.