フラックス法による単結晶育成

Crystal Growth by Flux Method

長谷川 修三*(Shuzo Hasegawa)

1. 緒 言

フラックス (融剤) を用いる所謂フラックス法は、高融点をもつ酸化物、複合酸化物、珪酸塩その他の多くの結晶を比較的低温 (600-1300°C) で、短時間に育成できる利点があるので近年広くおこなわれるようになり、かなり大形の単結晶育成も可能となった。現在までの育成研究の大部分は磁性、誘電、エレクトロニクス材料としての利用方面に関心をもたれている結晶が大部分で例えば BaTiO₃, 稀土ガーネット, フェライト, ルビー, zincite, ルチル, エメラルド等でこれらの研究報文は極めて多数にのぼる。今後は単結晶育成のみならず、天然鉱物の相転移, 成長機構, 成因等の解明に利用する目的でもこのフラックス法を発展させる必要がある。

フラックス法は育成温度がやや高く、融体 (溶液) の粘性が高い点、相平衡の複雑さ等を除けば、原理的には所謂水溶性結晶育成法に類似している。両者とも徐冷法 (一般法), 蒸発法, 温度差法等の技術や種子を用いる回転法等が採用されている。

フラックス法の利点は先に述べたように高融点の物質を比較的低温で短時間に育成できる点のほか次のような利点がある。高温では incongruent melt する物質をより低温の安定領域で育成できる (例えば YIG, エメラルド)。また、電気炉・温度制御装置・白金ルツボ等比較的簡単な装置・操作でおこなえ、実験室的研究に適しているようである。しかし連続操作が不可能で大量の処理が困難であり、かつ再現性に乏しく工業的育成法としては未だ問題が多い。また、育成結晶中へフラックスやルツボからの不純物の混入はさけ得ないので、その品質管理上にも問題がある。

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

2. フラックス*

フラックス法をおこなうにあたり最も重要な問題はフラックスの種類を選定であるが、現在のところ個々の物質に対する最適フラックスの理論的選定法は定まっていない。溶解度の点から酸性物質には塩基性フラックス、塩基性物質には酸性フラックスを用いるのが良いという議論もあるが絶対的ではない。

今日フラックスとして用いられているものはアルカリ炭酸塩**、アルカリ弗化物、同塩化物、 PbF_2 、 PbO 、 B_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、アルカリ- MoO_3 系、アルカリ VO_3 系等でこれらを単味あるいは2成分以上の混合系として用い、その種類はきわめて多数となる。その他フラックスとして Sb_2S_3 を用いて SbSI を作る例¹⁾ も知られており、硫化物単結晶のフラックス育成法は今後期待される。

フラックスの選定は融点、揮発性、育成結晶の溶解度、比重、粘性、ルツボ、炉材に対する腐蝕性、毒性等を考慮にいれておこなう。フラックスの融点は 1000°C 以下で育成結晶と簡単な eutectic の関係にあり、かつ温度の変化による溶解度の差が大ききようなものが望ましい。揮発性は少ない方が望ましいが、蒸発法の場合にはある程度の揮発性が必要である。融体の比重は育成結晶の比重よりやや小さい方が結晶成長には都合がよい。

多成分系フラックスでは相関係は複雑となり、溶解度測定、生成結晶の判定は困難となる。実際には多くの文献や相図集 (Levin 等による *Phase diagrams for ceramists* は便利である) 等から選んだフラックスについて数回の実験を繰り返し、trial and error で最適のフラックスの種類と条件を見出す必要がある。

3. ル ツ ボ

材質はフラックス育成結晶の種類や雰囲気等によって選ぶが一般に白金ルツボを用いる。特に大形の単結晶や電気通信材料としての良質の結晶を得るために容量数 l の白金ルツボを用いた研究例があるが、一般の実験用には

* flux 又は molten salt とも呼ばれる。

** Li_2CO_3 は高温で激しく白金を侵すから白金ルツボは用いられない。

100 cc 程度が適当である。通常の化学分析に用いられる型の 30 cc 白金ルツボでも充分である。ルツボの形状も目的によって変化させ、例えば温度差法による時は長円筒形、蒸発法の場合には平底形とする。

4. 電気炉および温度調節

一般に SiC 発熱体堅型管状炉が用いられている。箱型のマッフル炉を用いて数個の実験を同時におこなうこともできるが温度分布が一様でない。

フラックス蒸気による炉心管等の腐蝕を防ぐため白金ルツボの外側に Al_2O_3 あるいは ZrO_2 ルツボを用い、中間を Al_2O_3 粉末で充填するのがよい。第1図は筆者等の用いている電気炉の一例である。

第1図 フラックス法用電気炉の一例

適当な温度調節装置を用いて、昇温・徐冷速度、soaking の温度・時間等の所謂温度プログラミングをおこなう。

5. 育成技術

他の結晶育成法と同様フラックス法においても、操作方法によっていくつかに分類できる。以下それらの主なものについて述べる。

a) 徐冷法

一般に用いられているものでこの操作は次の如くである。よく混和したフラックスと原料の混合物の適量を白金ルツボ中に装填し、緊密に蓋をして電気炉中で加熱する。一般に昇温速度は最初は $200\text{--}300^\circ\text{C/hr}$ でよいが、融点付近では少時一定温度に保ったり、昇温速度を小さくする等の操作が必要である。Liquidus の $50\text{--}100^\circ\text{C}$ 上部の一定温度に 4-10 時間程度保持 (soaking) して完全な均質熔融体とした後、適当な冷却速度 (一般に $1\text{--}10^\circ\text{C/hr}$) で所定温度まで徐冷し、電源を切って放冷する。フラックスの固化によって結晶に歪みが生じ易い場合には、固化しない前にルツボを傾けて融液のみを

第2図 ルツボ傾斜のできる電気炉の一例
(佐々木, 原図)

流し出す方法もある。第2図は炉内でルツボを傾けられるように設計した電気炉の一例である(佐々木²⁾)。

徐冷法は装置、操作が簡単なので、多くの結晶について広く用いられフラックス法の基礎といふべきものである。

b) ルツボ引上げ引下げ法

炉内の中央部を高温にしその上下に温度勾配をつけ、ルツボを徐々に上下することによって徐冷法と同様な効果をもたらすことができる。

この場合引き上げによってルツボ上部から晶出がおこなわれ、引き下げ法によっては下部から晶出がおこなわれる。Sasaki 等³⁾はこの方法によって BaTiO_3 の育成を試みている。

c) 蒸発法および気相法

フラックスは高温では多少の揮発性をもっているから、長時間 soaking すると当然その一部は揮散し、ルツボ上部は過飽和となって結晶化がおこる。特にこの揮発性を利用して、一定温度においてフラックスのみを蒸散せしめて結晶を析出させるのがこのフラックス蒸発法である。

又、フラックスの揮散に伴って原料の一部が気化して、ルツボの蓋等の冷部に晶出することを利用したのがフラックス気相法である。対馬⁴⁾はこれらの方法によって、 PbF_2 又は PbO-PbF_2 をフラックスとして多くの酸化物、複合酸化物の結晶を得ている。

d) 温度差法

細長いルツボを用い、その上部と下部に温度差をつけ、下底に原料をおき、対流によって上部の低温部に結晶を析出させる方法である。回転種子結晶を用い、対流制御板によって成長率を調節すれば、良質な大形の結晶を得ることができる。第3図は Laudise 等⁵⁾による YIG 単結晶育成装置である。

この方法の特殊の用例として Finch 等⁶⁾による ThSiO_4 の相転移温度に関する研究がある。Tetragonal ThSiO_4 (thorite) $\rightarrow$ monoclinic ThSiO_4 (huttonite) の転移温度は固相状態では従来判然としていなかった。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot$

第3図 種子廻転温度差電気炉
(Laudise, 原図)

第4図 ThSiO_4 相転移決定に用いた育成ルツボ (Pt 製)
(Finch et. al. 原図)

A: 結晶成長域,
B: 原料 ($\text{ThO}_2 + \text{SiO}_2$)
S: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 - \text{ThSiO}_4$ 融体
T: thermocouple

2WO_4 をフラックスとして上部温度が $1225 \pm 10^\circ\text{C}$ 以下の場合には上部に thorite 単結晶が析出し、それ以上の場合には huttonite が晶出することを確かめ、両者の転移点を $1225 \pm 10^\circ\text{C}$ とした (第4図)。

e) 特殊法

Wolf 等⁷⁾ は第5図に示したような装置を用い、zone melting refining 法の原理をフラックス法に応用して長さ 2 cm 大の ZnO 単結晶を育成した。即ち、内部の白金カプセル下部に ZnO 種結晶をおき、その上部に PbF_2 フラックス層、最上部に原料 ZnO を装填、加熱部を 900°C に保持、container を 3.5 mm/day の速度で降下させ、flux zone を徐々に上部に移動させて種子結晶を成長させた。

又、三田⁸⁾ は孔を開けた隔壁を石英ルツボ中におき、その上部に原料 ZnS 、下部に KCl フラックスをおいてこれを熔融し、ルツボ下底に wurtzite の針状結晶を得ている。

従来単結晶育成が困難であった方解石が、最近第6図に示したような装置

第5図 Traveling solvent zone
法による ZnO 結晶育成装
置 (Wolf et. al. 原図),
H: ヒーター, LM: 下降装
置

第6図 Calcite 単結晶育成炉
(Nester et. al. 原図)

でフラックス法により育成されたのは注目に値する (J. F. Nester, J. B. Schroeder⁹⁾)。即ち、金ルツボ中に $\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ (1: 1) を装填, CO_2 ガス導入下において 800°C に加熱後 $0.5\text{--}1.0^\circ\text{C/hr}$ の冷却速度で 650°C まで冷却して透明な方解石の単結晶を得た。

6. Flux からの結晶の抽出

冷却後フラックス融塊から育成結晶のみを完全にとり出すことはかなり困難な場合が多い。一般に結晶を侵さないでフラックスのみを溶解するような溶媒を用いて化学的処理によって結晶を抽出する。例えば $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--BaTiO}_3$ の場合は温水又は希酸処理で, $\text{PbF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ の場合は温希 HNO_3 処理で, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3\text{--TiO}_2$ の場合は HNO_3 と NH_4OH の交互処理又は NaOH 溶液処理で抽出可能である。

生成結晶が酸, アルカリに弱い場合 (例えば $\text{PbF}_2\text{--ZnO}$) は化学的処理が困難で, このような場合は機械的にとり出さざるを得ない。即ち, 白金ルツボの外壁を小ハンマーでたたき融塊をルツボからはずし, さらにこれを割って結晶を取り出す。この方法では生成結晶に機械的歪みがいったり, 劈開

によって結晶を破壊するおそれがある。

酸に弱く、劈開の強い方解石のような場合の結晶摘出は極めて困難で、Nester 等⁹⁾ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 飽和溶液を用い室温で4週間攪拌して Li_2CO_3 フラックスを溶出している。

いずれの場合にせよフラックスが固化しない前にルツボから融液の大部分を流出させると、後の処理が容易となる。

7. 生成結晶

結晶成長がルツボのどの部分でおこなわれるかは、結晶の種類、フラックスの種類、育成条件等によって異なる。特に融液と結晶の比重の差は大きな影響をもつ。例えば PbF_2 をフラックスとして、 ZnO を育成した場合 (大原, 長谷川, 菅井¹⁰⁾) ZnO 結晶はルツボ上部に成長する。又第7図は $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系フラックスを用いてルチルを育成し、融液の大部分を流出させたところであるが、長柱状ルチルが底部から上部にむかって成長していることを示す。

第7図 ルツボ下底から成長したルチル

生成結晶の晶癖もフラックスの種類、実験条件によって異なる。例えば $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (Berkas et al., 1965; Anikin et al., 1965¹¹⁾) および筆者等

のおこなった (長谷川, 菅井¹²⁾), $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{V}_2\text{O}_5$ 系, $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{MoO}_3$ 系フラックスを用いてのルチル育成実験についていえば, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系以外では全て c 軸方向に伸びた針状晶である。さらに $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系においては、実験条件を同一にしてその成分比をかえることにより、針状晶から柱状、粒状と晶癖をかえることができる。例えば $\text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ が1.0の場合は針状, 1.5では柱状, 1.75では短柱状となり, 2.25では粒状晶となる。この関係を示したのが第8図である。この場合の実験条件は同一で次の如くである。育成温度範囲: $1250^\circ-800^\circ\text{C}$ (以下放冷), soaking 時間: 1250°C , 5時間, 冷却速度: 7°C/hr , 30 ml 白金ルツボ使用。結晶の色も上記成分比によって変化し, MoO_3 が増すにつれて 淡黄色透明から青黒色不透明

第8図 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス配合比 ($\text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}=n$) の変化によるルチル結晶の晶相変化。A: $n=1.25$, B: $n=1.50$, C: $n=1.75$, D: $n=2.25$

明となる。又、 $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスを用いると特異な淡赤色透明の針状、板状晶がえられ、(110) の双晶がきわめてよく発達する。

フラックス法による育成結晶の欠点の一つは骸晶を作り易く、flux inclusion を含むことが多いことである。温度制御、核発生制御がよくおこなわれ、良質な単結晶が得られても、フラックスやルツボ材質からの不純物の混入はさけられないで、電気的その他精密な諸特性に影響をおよぼす。しかし doping はかなり良くおこなわれる利点がある。例えば緑柱石、コランダム中に割合簡単に Cr^{3+} を dope させてエメラルド、ルビーとすることができる。

育成結晶の種類によっては (例えば $\text{ZnO}-\text{PbF}_2$) 結晶表面に不規則ないし規則性のある特異の模様が生ずることがある。これはフラックス固化による impression mark で、結晶固有の pattern ではない。

8. 結 語

フラックス法による単結晶育成法は、電気材料、磁性材料、宝石用等その利用価値によって近年その技術が急速に進歩した。適当な育成条件と大形ルツボの使用によって2,3の結晶についてはその利用開発が進められている。

フラックス法は装置、操作が割合かんたんであり、原理的にはマグマからの結晶晶出と相通ずるものがあるから、天然における結晶生成機構・条件、相転移、不純物の **doping** 等の解明に利用でき、地質学、岩石学、鉱物学の一研究方法としても発展させる必要があろう。

文 献

- 1) Mori, T. and Tamura, H. (1964): J. Phys. Soc. Japan, 19, 1247.
- 2) 佐々木 宏 (1966): 日本物理学会編, 単結晶育成法, 227.
- 3) Sasaki, H. and Kurokawa, E. (1965): J. Am. Cer. Soc., 48, 171.
- 4) Tsushima, K. (1966): J. Appl. Phys., 37, 443.
- 5) Laudise, R. A. (1963): *The Art and Science of Growing Crystals* (J. J. Gilman, edit.), 252.
- 6) Finch, C. B., Harris, L. A. and Clark, G. W. (1964): Am. Min., 49, 782.
- 7) Wolf, G. A. and LaBelle, H. E. Jr. (1966): J. Am. Cer. Soc., 48, 441.
- 8) Mita, Y. (1961, 1962): J. Phys. Soc. Japan, 16, 1484, 17, 784.
- 9) Nester, J. F. and Schroeder, J. B. (1967): Am. Min., 52, 276.
- 10) 大原儀作・長谷川修三・菅井徳行 (1966): 東北大学電通談話会記録, 35, 106.
- 11) Berkes, J. S. et. al. (1965): J. Appl. Phys., 36, 3276; Anikin, I. N. et al. (1965): Soviet Phys. Cryst., 10, 172.
- 12) Sugai, T., Hasegawa, S. and Ohara, G. (1967): Japan, J. Appl. Phys., 9, 901.

〔質 疑〕

小泉: 方解石単結晶育成実験の紹介があったが、その時の CO_2 ガスの圧力はいくらか。

長谷川: CO_2 ガスは装置内の一方から流し入れ一方から出している。1 気圧とみられる。

湊: 白金ルツボを用いた場合、結晶およびフラックス中に溶解する白金の量はいくらぐらいか。

長谷川：直接測定したことはない。

高須：YIG の場合 *ppm* の order で入る場合がある。とくに Rh は入り易い。

晶相の変化はフラックスの種類よりも、むしろ晶出温度、晶出速度によって左右されるのではあるまいか。フラックスの差は晶出温度、impurity として晶出結晶に入るかどうかで定まるのではあるまいか。

長谷川：晶相の変化の要因について簡単な結論を出した訳ではないが、我々のルチルの場合では同一実験条件で、フラックスの成分比をかえることにより晶相をかなりコントロールできたということである。

片山：ルチルの双晶の発達の過程は V 字形から中が埋まっていくのが実際に追跡されたか。結晶相はルチルのみか。

長谷川：V 字形から中が埋まっていく、所謂凹入角効果である。TiO₂ の結晶相はルチルだけである。