フラックス法による結晶成長の2, 3の例

Several Examples of Flux Growth

芦田 佐吉 (Sakichi Ashida)*

1. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (イットリウムアルミニウムザクロ石)

$\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系フラックス¹⁾を用いた。本実験では 200 cc の白金ルツボを用いた。電気炉は SiC 発熱体を使用した縦型管状炉を使用した。温度調節器はプログラム式を用い、熱電対の出力とプログラムの出力をバランスさせるようにスライダックを動かす方法を用いた。

200 cc の白金ルツボには Y_2O_3 : 34 g, Nd_2O_3 : 3 g, Al_2O_3 : 66 g, PbO : 79 g, PbF_2 : 221 g, B_2O_3 : 14 g を入れたが、この重量では粉体でルツボに 9 割ぐらいになる。さらに熔融すると約半分に体積が減少する。温度の上昇速度は $30\text{-}60^\circ\text{C/hr}$ で 1300°C まで上昇させ、この後 10-50 時間保った後 $1\text{-}0.4^\circ\text{C/hr}$ の冷却速度で 950°C 前後まで冷却させた。 950°C 以下は電源を切り自然冷却を行なった。冷却後電気炉からルツボを取り出し重量を測定すると加熱前に比較して 30-50% の重量が減少している。重量を測定した後温希硝酸液にルツボを入れ、フラックスを溶かし結晶を分離した。ルツボ内の結晶分布を第1図に示す。ルツボ内のフラックス表面には 1 mm またはそれ以下の細いザクロ石、コランダム²⁾の結晶が一面に晶出しているが、ほとんど全部他形結晶である。さらに本実験ではザクロ石の化学組成以上のアルミナ粉末が加えられているが、このアルミナ粉末は全部がフラックス中に溶解せず溶解度以上のアルミナはフラックス表面に凝固し、フラックスの蒸発を防いでいる。しかし、前述のように重量比にして 30-50% 減少しているためにフラックス上部の結晶の下は 5-10 mm ぐらい空間になっている。次にフラックス中の結晶分布では、フラックスの上部には 1-5 mm 程度の半自形または自形の $d(110)$ 面を主体とし、これに小さな $n(112)$ 面を加えた結晶が見られる。フラックスの中ほど、特にルツボの中心部には 10-15 mm の各陵共発

* 日立中央研究所

第1図 ルツボ内の結晶分布

第2図 ザクロ石結晶の一例

達した結晶で d (110) を主体とし、時には小さい n (112) 面の加わった結晶が見られる。さらにルツボ下部には 5 mm 前後の偏平にのびた結晶が多い。第2図にザクロ石結晶の一例を示す。

さらに本実験ではザクロ石に Nd をドーブしたが、ドーブ量は結晶成長温度と関係があり、高温でフラックス上部に成長した結晶中には少なく、晩期に晶出したフラックス下部の結晶ほど多くドーブされている。また、結晶内の鬆やフラックスの混入に関しては同様に早期に晶出した結晶ほど多く、晩期に晶出した結晶ほど良質の結晶が得られる。

2. Al_2O_3 (コランダム)

コランダム結晶はザクロ石を作った時に過剰に加えたアルミナが晶出して来るもので、一般にザクロ石単結晶の晶出が終る前後から晶出を始める。この前後関係はザクロ石単結晶の表面にコランダム単結晶がとりまくように成長すること、時にはザクロ石単結晶の表面近くの内部にコランダム単結晶がくいまれていることなどから判明する。

コランダム単結晶はほとんどの場合六角または三角板状の c (0001), r ($10\bar{1}1$), n ($22\bar{4}3$), d ($10\bar{1}2$) 面より成る単純な単結晶および双晶を示す。大きさは最大 25 mm に達する。この他にフラックス内部のルツボ壁附近には 3-7 mm ぐらいの菱面体結晶、さらに c (0001) 面と r ($10\bar{1}1$) 面の共に発達した結晶も時には見出せる。コランダム単結晶を形態的な方面より分けると、板状結晶、菱面体結晶とこれらの両方の特徴を持っている中間型結晶に分けられる。第3図に中間型結晶の一例を示す。また第4図に菱面体結晶の一例

第3図 中間型コランダム結晶
c (0001) r (10 $\bar{1}$ 1) d (10 $\bar{1}$ 2)

第4図 菱面体結晶を示すコランダム
c (0001) r (10 $\bar{1}$ 1) d (10 $\bar{1}$ 2) n (22 $\bar{4}$ 3)

第5図 1°C/hr の冷却速度にて成長したコランダム単結晶の c 軸方向
と c 面方向の成長関係

第6図 0.5°C/hr の冷却速度にて成長したコランダム単結晶の c 軸方向と c
面方向の関係 (I: 菱面体結晶, II: 中間型結晶, III: 板状結晶)

を示す。これらの菱面体，中間型結晶はルツボの冷却速度に影響され，冷却速度が $1-0.5^{\circ}\text{C/hr}$ の場合によく見出される。第5図に 1°C/hr の冷却速度で成長した時の c 軸方向と c 面方向の成長関係を示す。第6図に 0.5°C/hr の場合を示す。図中 I は菱面体結晶，II は中間型結晶，III は板状結晶の範囲を示す。また第7図に 0.4°C/hr の場合を示す。

コランダム結晶内のフラックスの混入や鬆は一般に板状結晶に多く，大きな結晶ではやや黄色がかった色を示す結晶がある。中間型および菱面体結晶はフラックスの混入や鬆がほとんどなく，板状結晶に比較すれば良質の結晶である。

第7図 0.4°C/hr の冷却速度にて成長したコランダム単結晶の c 軸方向と c 面方向の関係

3. $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (エメラルド)

エメラルドの結晶成長には $\text{MoO}_3\text{--Li}_2\text{O}^{29}$ 系フラックスを用いた。本実験では 50 cc の白金ルツボを用い，白金線を巻いた小型のルツボ炉を使用した。温度調節器はプログラム式を用いオン—オフ制御を行なったが，温度変化を少なくするためにオフの状態では暗電流を流す方式を用いた。

フラックスとエメラルドに用いた各試薬の重量は次の通りである。 MoO_3 : 86.4 g, Al_2O_3 : 1.0 g, Li_2O : 1.7 g, SiO_2 : 3.6 g, BeO : 0.64 g, Cr_2O_3 : 0.12 g である。秤量後原料を白金ルツボに入れ，加熱溶融すると，50 cc の白金ルツボの 70–80% になる。最高温度は 960° , 1010° , 1020° , 1030° , 1040° , 1050° , 1060° , 1070° , 1100°C に保ち，この後の $2-5^{\circ}\text{C/hr}$ の冷却速度で約 800°C まで下げた。 800°C 以下は炉よりルツボを取り出し放置した。ルツボが室温に戻ってから重量を測定すると，ルツボ内の重量は少ない場合で 25%，多い場合は 85% の重量が減少している。秤量後温希硝酸液でフラックスを溶かした。

とり出した結晶の大きさはフラックス中に種子結晶を入れない場合は $0.1\text{--}1\text{ mm}$ 程度の微細な六角柱状単結晶が大量にできた。この六角柱状結晶は m ($10\bar{1}0$), c (0001) 面を主体とし、これに小さな a ($11\bar{2}0$) 面が加わった形を示す。次にこの微細な単結晶を種子結晶として用いると、 8 mm 前後まで成長させることができた。

ルツボの最高温度を 1020°C より高くすると、単結晶の成長は急激に起り、種子結晶の10倍程度まで成長する。しかし、このように成長率が大きい場合、最初に加えたエメラルドの組成と種子結晶との重量和と成長後得られたエメラルド単結晶の重量との比は10-30%に減少する。第8図にエメラルドの温度と収率の関係を示す。この第8図において、 1020°C から 1030°C の間が最も収率が良く、約65%に達する。また、この前後の温度では共に収率が減少する。この原因は 1020°C 以下ではまだ未反応物が残っているのに対して、 1020°C 以上ではエメラルドの分解が始まる。この分解はまず Al_2BeO_4 (アレキサンドル石) が晶出し、次に Be_2SiO_4 (フェナス石) が晶出する。この両者が晶出すると残りは SiO_2 のみになりエメラルドの収率が減少する。アレキサンドル石、フェナス石の結晶はエメラルドより晶出時期が早く、ルツボの壁およびエメラルド中に包含される。 SiO_2 はルツボを急冷したために低温型のリンケイ石になり、エメラルド結晶の外側をおおっている。

本実験ではドーブ材として Cr をを添加しているが、この Cr はエメラルド中にドーブされるよりもアレキサンドル石にドーブされ易く、アレキサンドル石が晶出するとエメラルドの色が淡くなる。第9図にエメラルド中に

第8図 エメラルドの温度と収率の関係

第9図 エメラルド中の Cr の量と温度

ドーブされる Cr の量と温度との関係を示す。エメラルド中にドーブされる量は結晶の収率とよく一致し、 1020°C 以下では減少し、さらに 1020°C 以上でもドーブ量が減少する。

4. VO_2

VO_2 の結晶は V_2O_5 を還元して得ることができる³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。本実験では高さ 25 mm 、巾 25 mm 、長さ 150 mm の白金ボートを用い、このボート中に約 60 g の V_2O_5 を入れた。使用した電気炉は横型で、炉芯管には 36 mm 径、長さ 1000 mm の透明石英管を用いた。炉内温度を 1100°C に保ち N_2 、 Ar ガスを流した。 Ar ガスは実験中 100 cc/min の量を流し、 N_2 ガスは最初 20 cc/min を流し、24 時間ごとに流量を 2 倍にし、 $2000\text{--}4000\text{ cc/min}$ になるとその後は一定流量にした。加熱日数は 7 日から 10 日間で、 V_2O_5 の 90% 以上が VO_2 に還元される。

V_2O_5 は融点が 690°C であるが、 VO_2 は融点が 1967°C であるから、 1100°C では VO_2 は固体で、さらに比重が V_2O_5 より大きいので、白金ボートの底部に沈み、ボートの温度の低い端部に集まり、しだいに大きな塊状結晶になる。 V_2O_5 がしだいに還元されると最後にはボートの中央部で結晶化が進み、針状または柱状の結晶になる。還元後は $50\text{--}100^{\circ}\text{C/hr}$ の冷却速度で室温まで冷却した。この後炭酸ソーダ水溶液を VO_2 の変態点以下の温度 (VO_2 は約 68°C 、ドーブ材の種類、量によって変化する。) に保って白金ボート内に残っていると思われる V_2O_5 を溶かした。塊状結晶は最大 10 mm 、針状結晶は 70 mm 程度の結晶が得られた。ドーブの方法は V_2O_5 にドーブ材を加える方法、できた結晶にドーブ材を加え真空加熱する方法があるが、後者の場合は Ti 、 Mo 、 W 、 Ge 、 Nb などの比較的ドーブされ易い物質のみである。前者の場合は W 、 Mo 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ge 、 Sn 、 Ta 、 Nb 、 Ti などについて行なった。

参 考 文 献

- 1) L. G. Van Uitert, W. H. Grodkiewicz and E. F. Dearborn: Growth of large optical-quality yttrium and rare-earth aluminium garnets, J. Am. Cer. Soc. 48 105-108 (1965)
- 2) R. A. Lefever, A. B. Chase and L. E. Sobon: Synthetic emerald. Am. Min.

47, 1450-1453 (1962)

- 3) 佐々木 宏: 二酸化バナジウム単結晶の新育成法, 24-26, 第9回人工鉱物討論会, 講演要旨集 (1964)
- 4) H. Sasaki and A. Watanabe: A new growing method for VO_2 single crystals. J. Phys. Soc. Japan 19, 1748 (1964)
- 5) 芦田佐吉: VO_2 の結晶成長及び結晶変態, 日本物理学会講演予稿集, 2, 1 (1965)
- 6) 芦田佐吉: VO_2 の結晶成長, 第10回, 人工鉱物討論会講演予稿集, 1 (1965)

〔質 疑〕

佐々木: dope して VO_2 結晶を育成する場合 system が還元されにくくなるというのはどんな dopant の場合でもという意味か。

芦田: dope され易い dopant であれば多少その傾向がある。とくに WO_3 を dope すると VO_2 の間に V_2O_5 が脈状に入り VO_2 の成長をさまたげている。