BiSbO₄ 単 結 晶 の 気 相 成 長

伊 藤 滋・小平 紘平・綱 島 群・松 下 徹

(北海道大学 工学部 応用化学科)

Vapor Growth of BiSbO₄ Single Crystals

By

Shigeru ITO, Kohei KODAIRA, Atsumu TSUNASHIMA and Toru MATSUSHITA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Single crystals of BiSbO₄ were grown by heating the mixtures of Sb₂O₃ and Bi₂O₃ at 900–1200°C for 320 minutes in a Tamman tube. Obtained crystals were colorless and transparent having maximum size of 1 mm in width and 14 mm in length. Yields of the crystals increased linearly with reaction time and reached finally to about 70%.

According to the mass spectrum analysis for the vapor species evolved from the mixtures under growing conditions, the vapor species were Sb₄O₆, Bi, Bi₂ and BiO. Therefore, it is concluded that these vapor species react with oxygen in air to produce BiSbO₄ single crystals.

The growth direction of the crystals was along the *a*-axis. The lattice constants of the crystals obtained from the mixtures of stoichiometric composition were as follows,

$$a=5.45, \text{ \AA}, b=4.87, \text{ \AA}, c=11.8, \text{ \AA}, \beta=101.0^\circ.$$

The elemental analysis for the crystals indicated that Bi/Sb in the crystals reduced with the decrease of Bi₂O₃/Sb₂O₃ in the mixtures. Thus, Bi³⁺ sites in the BiSbO₄ may be partly substituted by Sb³⁺ under the presence of excess Sb₂O₃ in the mixtures. The density of the crystals obtained from the mixtures of stoichiometric composition was 8.41 g/cm³ in accordance with theoretical value, 8.49 g/cm³.

[Received January 6, 1975]

1. 緒 言

Bi-Sb-O 系の化合物には BiSbO₄ が知られているだけで、この系に関する研究はほとんどない。この BiSbO₄ は 1951 年に Aurivillius によって合成並びにその構造解析がなされた¹⁾。この化合物は単斜晶系に属しており、Sb³⁺ は 2 つの最近接の O²⁻ とそれより少し離れた 4 つの O²⁻ の計 6 つによって、また Bi³⁺ は 4 つの最近接の O²⁻ とそれより少し離れた 4 つの O²⁻ の計 8 つによって、それぞれ囲まれている。しかし、その配位のされ方はかなり歪んだものとなっている。この歪みの原因の一つには Bi³⁺ イオンの不完全な外殻電子構造 (inert 6*s* electron pair) が考えられている。このような構造を持ったイオンは同時に非常に高い電子分極率を持っている²⁾ので、BiSbO₄ は高い誘電率を示すことが期待される。

Bi₂O₃ および Sb₂O₃ に関して、Bi₂O₃ はこのままでは気化しにくい、金属ビスマスの形ならば高温でかなりの蒸気圧 (1000°C で約 1 Torr.) を持っており^{3)~5)}一方、Sb₂O₃ は高温において非常に気化しやすく (1000°C

で約 100 Torr.)⁶⁾、同時に酸化されやすい物質でもある⁷⁾。このような性質を利用して、Bi₂O₃ と Sb₂O₃ の混合物をタンマン管中で加熱することにより、気相から BiSbO₄ の単結晶が得られたので、その生成条件と生成状態、および Bi-Sb-O 系の気体種の質量スペクトルの測定等から、その成長過程を検討した。さらに、得られた結晶の 2, 3 の性質についても調べた。

2. 実 験

原料としては Sb₂O₃ (関東化学製：純度 95%) と Bi₂O₃ (キシダ化学製：純度 99%) を主に BiSbO₄ に対する量論比 (以下、特にことわらない限り、この組成の原料を用いて実験を行った) で混合したものを用いた。この原料をアルミナ質タンマン管 (内径 12 mm, 長さ 105 mm) に 8 g 入れ、磁製の蓋をして、あらかじめ所定の温度 (900, 1000, 1100, 1200°C) に保持しておいた電気炉中に、図-1 に示すように上部を 5 mm 程炉外に出して挿入して加熱した。10~480 分後、タンマン管内に生成した結晶を取り出して、その重量を測定し、収

Fig. 1. Experimental arrangement suitable for the growth of BiSbO_4 single crystals.

率を求めた。

その他に、この原料混合物から BiSbO_4 単結晶が生成する場合、次式に示すように酸素を吸収するので、気化

した原料がタンマン管外に散逸しないものとして、結晶生成前後の重量変化をこの吸収酸素量とみなし、これと収率との関係を調べた。

また、原料熔融体中の反応生成物を調べるため、結晶生成途中にタンマン管を炉外に取り出して急冷した原料について、粉末X線回折を行った。

結晶生成時における気相成分を調べるため、北辰電機製 Time of Flight 型質量分析計を用いて、500~1100°C の温度範囲で加熱した原料から生成する気体種を 30 eV の電子でイオン化して分析を行った。この場合、 Bi_2O_3 と Sb_2O_3 の等モル混合物をアルミナ焼結体製の容器(内径 6 mm, 高さ 10 mm) に入れ、これをモリブデン製 Knudsen cell に入れて測定を行った。

生成結晶については、 $\text{Cu K}\alpha_1$ 線を用い、半導体用シリコンを内部標準として、粉末X線回折を行い、(200), (020), (008), (116) 面の回折線からその格子定数を求めた。また、生成結晶の長さの方向を回転軸としたX線振動写真、およびワイセンベルグ写真からその成長方向の結晶方位を決定した。

次に、生成結晶に NaOH を加えて熔融後冷却固化し、これを稀塩酸に溶かして、原子吸光法によりアンチモン量を求めた。さらに、生成結晶の粉末を黒鉛粉末で希釈して試料とし、東芝製 14 MeV 中性子発生装置を用いた放射化分析法により酸素量を求めた。さらに得られた分析結果を用い、残量をすべてビスマスとみなして、結晶の組成式を求めた。

生成結晶の密度は、 0.03 mm^3 の銅線で結晶を吊し、ヘキサクロル 1-3 ブタジエンを比重液として用い、島津製 RMB-50 V 型電気天秤を用いて、Cabri⁹⁾ の方法によって求めた。

3. 結果並びに考察

3.1 BiSbO_4 単結晶の生成

得られた結晶は図-2 に示すように、無色透明の針状、

Fig. 2. BiSbO_4 crystals grown from the mixture of stoichiometric composition at 1000°C for 320 minutes.

Fig. 3. Growing crystals in a Tamman tube.

または棒状晶で、最大長さ 14 mm, 幅約 1 mm のものが得られた。また、代表的な結晶生成状態を図-3 に示す。これからも明らかなように、結晶はタンマン管の底から 2.5~3 cm の位置に管壁より中心に向かって生成し、原料部と離れていた。したがって、これらの結晶は原料が何らかの形で気化し、気相成長したものと考えられる。生成した結晶は BiSbO_4 のみで、それ以外の結晶は検出されなかった。

原料混合物を 900~1200°C の温度で 320 分間加熱した場合の結晶の収率は図-4 に示すように 1000°C, 並びに 1100°C で最高となっていた。そこで、1000°C で加熱した場合の加熱時間に対する結晶の収率を求めると、図-5 に示すようになった。収率は時間と共に直線的に増加し、最終的には最大およそ 70% で一定となり、それ以上は増加しなかった。一方、原料がすべて BiSbO_4

Fig. 4. Dependence of growth temperature on yields of BiSbO_4 crystals.

Fig. 5. Dependence of time on yields of BiSbO_4 crystals grown at 1000°C .

Fig. 6. Time dependence on percentage of oxidation.

となるのに必要な酸素量に対する酸素吸収量の割合を酸素吸収率として、これと生成時間との関係を加熱温度 1000°C の場合について求めて図-6に示す。図のように酸素吸収率は時間と共に直線的に増加し、320分以降は一定となって、図-5の時間と結晶の収率の関係と類似の関係となったので、この結晶は原料から生成した気体がタンマン管外から流入する空気中の酸素と反応して生

成するものと考えられる。

3.2 原料から生成した気体種、および結晶の生成過程

原料酸化物の中では、 Sb_2O_3 は高温で気化しやすいが、 Bi_2O_3 は Sb_2O_3 よりかなり気化しにくい。質量分析の結果によると、原料物質から生成する主な気体種は表-1に示すように、 Bi 、 Bi_2 、 BiO (これらの中では Bi 量

Table 1. Vapor species detected by mass spectrum analysis.

Sb_4O_6 , Bi , Bi_2 , BiO , BiSb_3O_6 (trace), $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (trace)

が多く、 Bi_2 と BiO は比較的少量であった)、および Sb_4O_6 であり、その他に微量の BiSb_3O_6 、 $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ も検出された。したがって、アンチモン成分は主として Sb_4O_6 の形で、ビスマス成分は主として金属の形で気化するものと考えられる。なお、結晶生成途中の原料熔融体の急冷固化物に対するX線回折の結果、原料中には金属ビスマスが生成していたので、この金属ビスマスが気化したものと考えられる。金属ビスマスの生成理由に関しては、明らかではないが、高温で酸化されやすい Sb_2O_3 の他にビスマスを還元すると思われる物質のないことから、原料熔融体中ではアンチモンが酸化し、ビスマスが還元される反応がかなりの程度で起っているものと推測される。さらに、 Sb^{5+} を含んだ酸化物気体の知られていないことから、上記の反応が実際に起こることにより、結晶生成に適当なビスマスおよび Sb_4O_6 の蒸気圧が得られるものと考えられる。

以上のことから、本実験における BiSbO_4 単結晶の生成過程としては、図-7に示すように、まず原料の熔融体中から、 Sb_4O_6 、 Bi 、 Bi_2 、 BiO 等の気体種が生成し、次にこれらと空気中の酸素とが反応して、結晶が生成したものと考えられる。

一方、上述の質量分析の結果によると、気体種として

Fig. 7. Formation process of BiSbO_4 crystals.

BiSb_3O_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ も検出されているので、これらが空気中の酸素と反応して BiSbO_4 を生成する過程も一応考えられる。しかし、 BiSb_3O_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ の検出量は微量であったので、これらの気体種はこれらと類似の分子式を持つ気体種 $\text{Sb}_{4-x}\text{As}_x\text{O}_6$ ($x=1, 2, 3, 4$)⁹⁾ ほどには生成しにくいものと考えられる。したがって、これらの気体種が酸化して BiSbO_4 が生成するとしても、その寄与はきわめて小さいものと考えられる。

3.3 生成結晶の性質

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3=1$ の原料混合物から生成した結晶の格子定数は、 $a=5.45$ Å, $b=4.87$ Å, $c=11.8$ Å, $\beta=101.0^\circ$ となり、Aurivillius の報告した値¹⁾と良く一致した。また結晶の成長方向は $\langle 100 \rangle$ 方向であった。この結晶の元素分析の結果は、Sb : 31.54 wt%, O : 6.30 wt% となったので、これから結晶の組成式を求めると、 $\text{Bi}_{0.98}\text{Sb}_{1.02}\text{O}_4$ となった。また、同様にして、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3=1/3$ の原料から生成した結晶の組成式は $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{1.24}\text{O}_4$ となり、生成結晶中の Bi/Sb は原料混合物中の Bi_2O_3 と Sb_2O_3 の比によって変化した。ビスマスとアンチモンは周期律表上同族であり、 Sb^{3+} は Bi^{3+} よりイオン半径が小さいので、 BiSbO_4 中の Bi^{3+} の位置に

は Sb^{3+} が容易に置換し得るものと考えられる。そこで原料組成を変化した場合、これから生成した結晶の格子定数を求めると、図-8 に示すように原料中の Sb_2O_3 量が増加すると共に、格子定数 a , b は減少する傾向を示した。

また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3=1$ の原料から生成した結晶を完全に BiSbO_4 組成であると仮定して、格子定数から求めた理論密度は 8.49 g/cm^3 であったが、生成結晶に対して得られた実測密度は 8.41 g/cm^3 となって、ほぼ近い値となった。

4. 総 括

1) Bi_2O_3 と Sb_2O_3 の混合物をタンマン管中で加熱することにより、気相から BiSbO_4 の単結晶が得られた。

2) 原料から生成する気体を質量分析すると、 Sb_2O_6 , Bi, Bi_2 , BiO が認められたので、これらの気体と空気中の酸素が反応して結晶が生成する過程が推測された。

3) 結晶の成長方向は $\langle 100 \rangle$ であった。原料中の $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 値を変化させると、生成結晶の格子定数、元素分析値が変化したので、格子内で Bi^{3+} 位置への Sb^{3+} の置換が在在するものと考えた。

おわりに、質量分析計の使用に際しては本学理学部・新明正弘氏に、また放射化分析を行うに際しては北海道工業開発試験所・長谷川義久氏、吉田諒一氏にそれぞれ大変お世話になった。ここに厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Aurivillius, *Arkiv F. Kemi.* **3**, 153-61 (1951).
- 2) L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **12**, 3815-19 (1959).
- 3) D.R. Stull, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 540-50 (1947).
- 4) A.T. Aldred and J.N. Pratt, *J. Chem. Phys.* **38**, 1085-87 (1963).
- 5) Jang H. Kim and Andrew Cosgarea Jr., *J. Chem. Phys.* **44**, 806-09 (1966).
- 6) W.B. Hincke, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3869-77 (1930).
- 7) W.L. Wanmaker and M.L. Verheyke, *Philips Research Repts.* **11**, 1-18 (1956).
- 8) L.J. Cabri, *Amer. Miner.* **54**, 539-48 (1969).
- 9) J.H. Norman and H.G. Staley, *J. Chem. Phys.* **41**, 1503-04 (1964).

(1/6/1975 受付)

Fig. 8. Composition dependence of starting mixtures on lattice constants of single crystals grown at 1000°C.