Stockbarger 法による KCl-RbCl 系及び CsCl-RbCl 系固溶体単結晶の作製とその性質

友重竜一・久田松智昭・小玉正雄・松下 徹

熊本工業大学応用化学科, 860-0082 熊本市池田 4-22-1

Preparation of (K, Rb)Cl and (Rb, Cs)Cl Single Crystals by the Stockbarger Method and Their Properties

Ryuichi TOMOSHIGE, Tomoaki KUDAMATSU, Masao KODAMA and Toru MATSUSHITA

Department of Applied Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi 860-0082

Preparation of (K, Rb)Cl and (Rb, Cs)Cl single crystals were attempted by the Stockbarger method. These crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD) experiments, density measurements, micro Vickers hardness tests, and refractive indices measurements. In the (K, Rb)Cl system, transparent single crystals were obtained between both end members. It was confirmed from the results of the XRD experiments that these crystals formed solid solutions. The results on atomic absorption spectrometry of the (K, Rb)Cl single crystals revealed that compositional fluctuation was hardly observed in each crystal. The densities and the lattice parameters of the (K, Rb)Cl single crystals varied linearly with the composition. Also, it is suggested that there is a relationship between the refractive indices and lattice strain resulting in solid solution hardening in the (K, Rb)Cl system, because both the minimum value of the refractive indices and the maximum one of the hardness were at the same composition. On the other hand, transparent crystals were obtained within the composition range of RbCl-0 to 60 mol% CsCl and RbCl-95 to 100 mol% CsCl in the (Rb, Cs)Cl system. The solid solution hardening was observed within the composition near the end member. However, outside the composition ranges, the crystals became muddy and white. It is speculated that the white mudiness of the (Rb, Cs)Cl system crystals resulted from an appearance of two kinds of crystal grains, CsCl-rich and RbCl-rich phases, which was caused by cellular growth and the transformation of CsCl-phase from NaCl-type to CsCl-type structures during the cooling. Furthermore, it is also suggested that the transformation affected the measurement results of the density, hardness and refractive index.

[Received November 25, 1997; Accepted July 13, 1998]

Key-words: Alkali halide, Hardness, Density, Refractive index, Stockbarger method, Atomic absorption spectrometry

1. 緒 論

ハロゲン化アルカリ単結晶は光学材料, X線分光用の回折格子等に代表されるように多くの分野で使用されているが¹⁾, これらの大部分は単一成分で作られており, 固溶体についてはほとんど作製されていない。著者らは以前より二元系のハロゲン化アルカリ固溶体単結晶に着目し, その作製と諸性質について検討を行ってきた。前報では, 単結晶育成法として Bridgman 法を用いて, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 臭化ナトリウム, 臭化カリウムを原料とした二元系の固溶体単結晶を作製し, それらの諸性質について報告した²⁾。その主な結果として, 透明な固溶体単結晶は端成分に近い領域でのみ得られ, それ以外の組成では白濁化又は多結晶体となり, 透明な単結晶は作製できなかった。本研究では前報の結果を基に, 塩素イオンを共通とした KCl, RbCl, CsCl を原料に用い, 陽イオンの半径が類似した組み合わせの (K, Rb)Cl 系と (Rb, Cs)Cl 系の両系について Stockbarger 法により固溶体単結晶の作製を試みた。

2. 実験方法

実験で使用した原料は KCl (関東化学製, 純度: 99.5%), RbCl (キンダ化学製, 純度: 99%), CsCl (関東化学製, 純度: 99.8%) のいずれも特級試薬を用いた。(K, Rb)Cl と (Rb, Cs)Cl の両系単結晶育成に用いる原料の全量をそれぞれ 8 g 及び 12 g とし, 各両端成分間で 5 mol% の間隔で 21 種類の混合粉末を調製した。

原料粉末を乳鉢中で 1h, 乾式混合した後, 内径 15 mm の円

すい-円柱形の透明石英るつぽに充填し, 図 1 に示す Stockbarger 方式の成長炉に装填した。この成長炉は炉内中央に熱遮蔽板を備えており, その上下でそれぞれ高温域及び低温域に分けられ, 炉内で温度勾配を付けることが可能である。これにより結晶育成時, 及び育成後の試料冷却時の急冷を防ぐことができる。

次に, あらかじめヒーターに通電して温度を上げておいた成

Fig. 1. A schematic illustration of the experimental apparatus.

長炉の最上部に、原料を充填したるつぼを吊り下げ、余熱で 10 min 乾燥を行った。この操作で原料粉末の表面に吸着していた水分を除去し、結晶育成中に発生する気泡が結晶内部に残存するのを防いだ。また、乾燥処理は各種原料粉末の融点より低い温度で行っているため、原料成分の揮発等による組成変動は無視できる程度と思われる。

この乾燥処理後、炉の上部の高温域（約 800°C）まで降下させ、原料が完全に熔融したことを確認した後、るつぼを低温域まで更に降下させ、るつぼ下部（尖塔部）に自然核発生により種結晶を生成させた。その後はゆっくりとるつぼを降下させ、この種結晶を核として結晶を尖塔形に成長させた。るつぼの降下速度は前報の結果を参考にして、純粋な KCl, RbCl, CsCl は 8 mm/h, (Rb, Cs)Cl 系固溶体では 2 mm/h, (K, Rb)Cl 系固溶体では 4 mm/h とした。結晶成長終了直後、石英るつぼに密着した結晶の周囲をわずかに熔融させ、るつぼを逆さまにして結晶を取り出し、急激な温度変化を与えないように約 12h かけて徐冷し、回収した。

回収時の熔融で粗くなった単結晶の表層の部分を除去した後、粉末 X 線回折、密度、硬度及び屈折率の各種試験・測定に供した。また、(K, Rb)Cl 系結晶について原子吸光分析による K^+ イオン濃度の測定から、各結晶内の KCl 含有量を推定した。

分析は両端成分結晶と KCl-20, 40, 60, 80 mol%RbCl の計 6 種類の試料について行った。それぞれを結晶の成長方向に対して約 6 mm の厚みに 5 分割し、各部位の水溶液を調製したうえで、 K^+ イオンの濃度測定を ppm オーダーまで行い、その測定結果を用いて KCl 濃度を算出した。また、両系結晶の X 線回折（Rigaku 製；RAD-1B, 線源：Cu $K\alpha$ 線）は各組成ごとに結晶全部を粉碎して行い、固溶体の生成に伴う格子定数の変化を調べた。この測定には、(K, Rb)Cl 系では (111), (222), (420), (422) の四つの反射面を用い、また、(Rb, Cs)Cl 系では室温で両アルカリハライドの結晶構造が異なるため (RbCl: 岩塩型構造, CsCl: CsCl 型構造), RbCl 側からは (200), (220), (511) 面、そして、CsCl 側からは (110), (200), (311)

面の回折線を用いて、おのおのの格子定数を算出し、その平均値を有効数字三けたで求めた。また、各結晶について媒体に四塩化炭素 (CCl_4) を用い、アルキメデス法（測定温度：24°C）による密度測定を行った。本測定用の試料にも各組成ごとに結晶全部を使用した。

硬度試験はマイクロビッカース硬度計（島津製作所製；NT-M001）を用い、荷重 25 g, 負荷時間 15 s の条件で行った。硬度試験用試料には結晶成長方向の半分の高さで切り出した円形の面をバフ研磨で仕上げたものを用いた。その面内で 5 カ所試験を行い、その試験値の平均を硬度値とした。屈折率については前報²⁾で用いた方法と同様、結晶のへき開面上で光学顕微鏡を用いた直接透過法により測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 各種単結晶の外観

(K, Rb)Cl 系単結晶は全組成域で透明な結晶が得られた（図 2），特に KCl-0~20 mol%RbCl, 及び KCl-55~100 mol%RbCl の端成分に近い領域では、結晶内にクラックのない単結晶が得られた。しかしながら、それ以外の組成域では添加量の増加とともにクラックの数が徐々に多くなる傾向が見られた。一方、(Rb, Cs)Cl 系では RbCl-0~60 mol%CsCl 及び RbCl-95~100 mol%CsCl の組成域では透明な結晶が得られたものの（図 3），結晶内のクラックの数は (K, Rb)Cl 系結晶と同様に添加量が増すにつれて多くなった。また、RbCl-65~90 mol%CsCl の組成域では白濁化する傾向も見られた。

ところで、前報では NaCl, KCl, NaBr, KBr のうちいずれか二つを組み合わせ、 K^+ と Na^+ の両陽イオンによるイオン半径比が及ぼす影響について考察した。その結果、このときのイオン半径比、 r_{K^+}/r_{Na^+} はおよそ 1.35 であり、この大きな半径比がクラックの発生や白濁化の原因と結論づけた。この結果を基に、本実験ではそれよりも小さな半径比を持つ組み合わせで単結晶の作製を試みたが、結果として (Rb, Cs)Cl 系における Rb^+ イオン（イオン半径：0.149 nm）³⁾ と Cs^+ イオン（イオン半径：0.170 nm）³⁾ の半径比、 $r_{Rb^+}/r_{Cs^+} \approx 1.14$, 及び (Rb, K)

Fig. 2. Outer views of (K, Rb)Cl single crystals: (a) RbCl, (b) -20 mol%KCl, (c) 40 mol%KCl, (d) 60 mol%KCl, (e) 80 mol%KCl and (f) KCl.

Fig. 3. Outer views of (Rb, Cs)Cl crystals: (a) CsCl, (b) 20 mol%RbCl, (c) 40 mol%RbCl, (d) 60 mol%RbCl, (e) 80 mol%RbCl and (f) RbCl.

Table 1. Measured and Reference Values for Various Physical Properties of KCl, RbCl and CsCl Single Crystals

	Lattice Parameter/ 10^{-1}nm		Density/ $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$		Refractive index	
	Measured	Reference	Measured	Reference	Measured	Reference
KCl	6.300	6.293	1.987	1.989	1.4916	1.4904
RbCl	6.601	6.540	2.801	2.800	1.4951	1.4936
CsCl	4.118	4.123	3.976	3.980	1.6225	1.6439

Cl における K^+ (イオン半径: 0.138 nm)³⁾ と Rb^+ のイオン半径比 $r_{\text{Rb}^+}/r_{\text{K}^+} \approx 1.08$ でも、透明で、白濁化やクラックが生じない単結晶を全域で得るには大きすぎるとされる。

また、(Rb, Cs)Cl 系結晶における、クラックの発生や白濁化の原因としては結晶成長時のるつぼ降下速度の影響も考えられる。すなわち、本実験でのるつぼ降下速度 (2 mm/s) が比較的速く、結晶成長時にセル成長が起こり、結晶を白濁化させたと考えられる。このセル成長はゆっくりとした速度で結晶成長させることで防ぐことが可能であるが、今回の装置では 2 mm/s より遅い速度にすることができなかったため、結晶の透明度に対するるつぼの降下速度依存性については明らかにすることはできなかった。

3.2 KCl, RbCl 及び CsCl 端成分単結晶

各端成分結晶に対する格子定数、密度、屈折率の測定結果を表 1 に示した。これらの測定値は表 1 中に記した文献値^{4)~7)} とほぼ一致しており、気泡などを内在せずに光学的性質にほとんど影響を与えることのない結晶であることが分かる。

3.3 (K, Rb)Cl 系及び (Rb, Cs)Cl 系結晶

3.3.1 格子定数の変化

粉末 X 線回折の結果から求めた両系結晶の格子定数の変化を図 4 に示す。(K, Rb)Cl 系 (図 4 (a)) では全組成域で添加量に対してほぼ直線的に格子定数が変化し、Vegard 則を満足していた。また、本系状態図 (図 5 (a))⁸⁾ が全率固溶型を示していることと考え合わせると、得られた単結晶は全組成域で固

溶体を形成していると思われる。

一方、(Rb, Cs)Cl 系の X 線回折チャートにおいて、RbCl-15~85 mol%CsCl の組成範囲で RbCl 及び CsCl の両回折ピークが共存していたので、図 4 (b) には RbCl と CsCl の両端成分からの両者の格子定数の変化を示した。RbCl 端成分側から RbCl-30 mol%CsCl の組成までの格子定数の変化は CsCl の添加量増大に伴い値が大きくなった。

また、CsCl 端成分から RbCl の添加量が 10 mol% になるまで、値は次第に小さくなる傾向が見られた。更に、組成が RbCl-65 mol%CsCl に至るまで、格子定数に細かな変動が見られたが、添加量のさらなる増大に伴いその変動はほとんど収まった。

図 5 (b) に示す本系状態図⁹⁾ から推測したとき、液相線より下では固溶体が広範囲に生成すると思われたが、本実験結果からは両端成分に近い組成域においてのみ固溶体を形成することができ、それ以外の組成では固溶は起こっていないと考えられる。一方、同図には、約 451°C において CsCl 端成分から RbCl 含有量が約 15 mol% 付近の組成にかけて相変態が生じるように示されている。すなわち、CsCl は 450°C より上の温度で RbCl と同じ岩塩型結晶構造であり、その温度以下では CsCl 型構造となる。3.1 節で述べたように、CsCl 結晶内には異種イオンの Rb^+ イオンが固溶していると考えられるが、RbCl の添加量が 10 mol% より少ない組成では相変態が生じて、結晶内にクラックが発生することはなかった。この結果は CsCl

Fig. 4. Variation in lattice parameters of (a) (K, Rb)Cl and (b) (Rb, Cs)Cl crystals.

Fig. 5. Phase diagrams of (a) KCl-RbCl and (b) RbCl-CsCl systems.

の相変態で生じる格子ひずみがクラックの生成にほとんど影響を及ぼさないことを示唆している。

しかしながら、RbCl の添加量が 20 mol% 以上になると、温度低下とともに岩塩型から CsCl 型へと相変態する CsCl-rich 相と、相変態に関与しない RbCl 単相の 2 相が共存し多結晶体になると考えられ、結果として相変態時にその両結晶間で不整合状態が生じ、白濁化やクラックが生じたと考えられる。以上のような要因のため、(Rb, Cs)Cl 系では中間組成域における単結晶の作製は極めて困難であった。

3.3.2 (K, Rb)Cl 系単結晶の組成分析

(K, Rb)Cl 系単結晶について行った原子吸光分析による KCl 濃度の測定結果を図 6 に示す。各組成において一つの単

Fig. 6. Variation in KCl content in (K, Rb)Cl crystals.

結晶を結晶成長方向に 5 分割し、組成分析したところ、各部位の KCl の濃度分布に若干のばらつきが見られたものの、一つの結晶全体から得られる平均濃度分析値は原料調製時の KCl と RbCl の組成比とはほぼ一致した。このことから結晶育成中に初期組成からの変動、例えば各種成分の揮発のようなものはほとんど生じないことが分かった。また、各組成における初晶と最後に凝固した結晶の間で組成変化が通常観察されるはずであるが、今回の実験結果からはその明確な傾向を見いだすことはできなかった。

3.3.3 密度測定及び硬度試験結果

両系結晶の密度値の変化を図 7 に示す。図 7 (a) 中には、 Rb^+ 、 K^+ 及び Cl^- の各イオン半径を 0.149 nm, 0.138 nm, 及

Fig. 7. Variation in density of (a) (K, Rb)Cl and (b) (Rb, Cs)Cl crystals.

び 0.181 nm^3)とし、また、Rb, K, Clの原子量としてそれぞれ85.47 g, 39.10 g, 35.45 gを用い¹⁰⁾、理想的な結晶構造を仮定したときの各組成における理論密度の値を実線で示した。格子定数の結果(図4(a))と同様に、密度値も添加量に対して直線的に変化し、計算による理論密度とはほぼ同じ値を示した。X線回折の結果において未固溶物質が検出されていないことから、この結果は陽イオンの置換が組成の変化に対して連続的に行われていることを示唆している。

一方、(Rb, Cs)Cl系ではRbCl-95 mol%CsClとRbCl-70 mol%CsClで傾きが変わっている。このRbCl-95 mol%CsClの組成は、図4(b)に示したように、格子定数の値がRbCl量の増大とともに緩やかに小さくなっているRbCl-100~90 mol%CsClの組成範囲内にあり、また、RbCl-70 mol%CsClは図3(b)にあるように試料の白濁化が著しい組成域に相当する。前述のように、本系ではお互いわずかに固溶したRbClとCsClの両結晶が共存していることが示唆されていることから、両端成分からの緩やかな密度変化はその組成域内で固溶が良好に行われていることを反映したものと考えられる。また、RbCl添加量が5 mol%から30 mol%にかけての急激な密度低下は次に述べる硬度試験の結果と考え合わせると、CsClの相変態に起因することが強く示唆され、次のように理解される。

まず、計算で求めたCsCl結晶の岩塩型構造(格子定数: $7.094 \times 10^{-1} \text{ nm}$)¹¹⁾での密度は約 3.13 Mg/m^3 であり、CsCl型構造での理論密度は 3.98 Mg/m^3 である¹²⁾。相変態中に物質量は変化しないので密度値の変化はその体積に影響し、CsCl結晶の高温から低温への変態では体積収縮を伴う。前述のように、本系は2相混合状態にあり、高温では密着している両相

の結晶粒も、CsCl-rich相の変態に伴う体積収縮で両者の結晶粒界でひずみを生じ、その影響が大きい場合はマイクロクラックに至ると考えられる。このことより、RbCl-95~70 mol%CsCl組成域で急激な結晶の密度低下を招き、白濁化が生じたものと推察される。

次に、図8に両系結晶の硬度値の変化を示す。(K, Rb)Cl系の硬度は(図8(a))両端成分側から添加量の増大とともに上昇する傾向が認められた。また、格子定数の測定結果(図4(a))より固溶体の生成が確認されていることから、この硬度の上昇は異種陽イオンの置換に伴う結晶格子のひずみによって引き起こされた固溶硬化であることが分かる。

また、(Rb, Cs)Cl系(図8(b))においては、RbCl及びCsCl端成分近傍で固溶硬化が生じた。しかしながら、CsClに対するRbCl添加量が5~10 mol%の間では極端に低下し、更にその組成からRbCl添加量が35 mol%の組成域にかけてはやや急な硬度上昇を示した。また、RbCl-65~60 mol%CsCl付近にかけて、緩やかな硬度値の上昇が見られた。この結果と図4(b)の格子定数の結果から、CsClに対するRbClの添加量が5~10 mol%間に固溶限界があると考えられる。

ところで、CsClが高温から低温へ相変態する際、Cs-Cl間の結合距離が 0.347 nm から 0.356 nm へ伸びるとされている¹³⁾。本系結晶のCsCl-5~10 mol%RbCl組成域では、 Cs^+ イオンより小さなイオン半径の Rb^+ イオンを固溶していると考えられるが、(Cs, Rb)-Cl間の平均結合距離も伸びると予想される。このイオン間距離の伸長及び前に述べた結晶粒界で生じるひずみにより、硬度値に影響が及んでいるとも考えられる。また、10 mol%以上のRbClを添加すると、2相混合状態とな

Fig. 8. Variation in micro Vickers hardness of (a) (K, Rb)Cl and (b) (Rb, Cs)Cl crystals.

Fig. 9. Variation in refractive index of (a) (K, Rb)Cl and (b) (Rb, Cs)Cl crystals.

り、両結晶粒間でマイクロクラックが導入され、硬度が低下したと推察される。

3.3.4 屈折率の測定結果

両系結晶の屈折率の測定結果を図 9 に示す。両者とも程度の差はあるものの、両端成分からの添加量の増大とともに、屈折率が低下する傾向が見られた。

(K, Rb)Cl 系では KCl-30 mol% RbCl 付近で最小値を示し、また、図 8 (a)にあるように、この組成で硬度が最大値を示したことを考え合わせると、固溶硬化の原因である結晶格子内のひずみが屈折率の値に影響を及ぼしていることが考えられる。このような屈折率低下の傾向は、前報の KBr-KCl 系、NaBr-NaCl 系の固溶体単結晶における結果と同様であり²⁾、(K, Rb)Cl 系結晶においても硬度値と屈折率との間に相関関係があることが示された。

一方、(Rb, Cs)Cl 系結晶の RbCl-60~95 mol% CsCl 組成域では、多結晶体であるために結晶粒界で破壊が生じて、平滑なへき開面が得られなかったこと、そして結晶の白濁化のため測定できなかった。測定可能であった RbCl 端成分から RbCl-25 mol% CsCl の組成域では、屈折率が徐々に低くなる傾向を示し、硬度値とも相関があるよう思われたが、これが (K, Rb)Cl と同種のものであるかは明らかにできなかった。

4. 結 論

(K, Rb)Cl 系及び (Rb, Cs)Cl 系固溶体単結晶の作製を Stockbarger 法を用いて試みた。本研究で得られた結果を以下に示す。

(1) 両系の端成分の単結晶の格子定数、密度、屈折率の各測定値は文献値とほぼ一致し、緻密で、光学的性質にほとんど影響を及ぼさない結晶であった。

(2) (K, Rb)Cl 系単結晶は全組成域で透明であり、両端成分に近い組成ではクラックのない単結晶が得られた。また、原子吸光分析の結果より、結晶成長中の明らかな組成変動は見られなかった。また、格子定数は添加量とともにほぼ直線的に変化し Vegard の法則を満足しており、密度値も組成に対して直

線関係を示した。更に、両端成分側からの固溶硬化の現象も確認された。

(3) (Rb, Cs)Cl 系では、両端成分及び RbCl-5~60 mol% CsCl の組成域においてクラックの少ない結晶が得られ、それ以外の組成では CsCl の相変態や、るつぼ降下速度の影響のため、結晶が白濁化した。また、格子定数、密度及び硬度の試験結果から、RbCl-0~25 mol% CsCl と CsCl-0~10 mol% RbCl 付近の組成まで固溶が可能であることが示唆された。

(4) 両系結晶、特に (K, Rb)Cl 系単結晶において、屈折率が添加量の増大とともに小さくなる顕著な傾向があり、結晶内の格子ひずみの増大との関連が、本実験においても示唆された。

文 献

- 1) 山本美喜雄, “結晶工学ハンドブック”, 共立出版 (1990) pp. 855-62.
- 2) 友重竜一, 剣菱 準, 小玉正雄, 松下 徹, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 828-32 (1995).
- 3) 日本セラミックス協会編, “セラミックス辞典”, 丸善 (1997) p. 788.
- 4) 化学大事典編集委員会, “化学大事典 1”, 共立出版 (1962) p. 1028.
- 5) 化学大事典編集委員会, “化学大事典 1”, 共立出版 (1962) p. 1082.
- 6) 化学大事典編集委員会, “化学大事典 1”, 共立出版 (1962) p. 1044.
- 7) A. N. Winchell, “The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances of Artificial Minerals,” Chapman & Hall, London (1931) pp. 161-62.
- 8) E. M. Levin, C. R. Rubbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1,” Ed. by M. K. Reser, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1964) p. 376.
- 9) E. M. Levin, C. R. Rubbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1,” Ed. by M. K. Reser, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1964) p. 370.
- 10) 日本金属学会編, “金属データブック”, 丸善 (1993) p. 1.
- 11) Powder Diffraction File, 4-463, JCPDS (1974) p. 516.
- 12) Powder Diffraction File, 5-607, JCPDS (1974) p. 649.
- 13) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋編, “岩波理化学辞典, 第 4 版”, 岩波書店 (1987) p. 154.