電子材料と結晶化学

大阪大学 桐 山 良 一

Ryôiti KIRIYAMA : Electronic Materials and Crystal Chemistry.

A historical review is given of the results obtained in the field of electronic materials connected with crystal chemistry. Semimetals and compound semiconductors have been developed on the basis of practical use of natural minerals. The concept of crystal chemistry, such as isomorphy, morphotropy or polymorphic transformation, and also epitaxial or topotaxial phenomenon were applied to the preparation of new crystalline materials. Many excellent models of optical, dielectric and magnetic materials were found in nature. High performance electronic materials have been newly discovered by suitable application of crystal chemistry. [J. Crys. Soc. Japan. 25, 93 (1983).]

1. はじめに

今世紀の技術革新の例にいつも半導体の応用, 特にケイ素(シリコン)の実用化が挙げられる。水晶腕時計の普及は水晶発振子とケイ素を主体とするIC技術の巧みな応用例である。電子材料, 特に固体電子素子に用いられる結晶材料の新規開発に結晶化学が役立ったことは常識となっている^{1,2)}。本稿は電子材料と結晶化学の関係を歴史的に回顧し, 現状を展望した随想である。歴史的発見については参考のために人名, 年度を記した³⁾。構造については成書を参照されたい⁴⁻⁶⁾。

2. 半 導 体

ケイ素の発見は古い(Berzelius 1823), 実用は帯域溶融法による大量精製技術確立以後である(Keck 1953)。化合物半導体の電子材料応用は鉱石検波器に始まりこれも古い話である。

2.1 単体半導体(半金属)

ケイ素, ゲルマニウム, アンチモン, ビスマス, セレン, テルル, ヨウ素, それにホウ素などは半金属と呼ばれる一群の元素である。金属結晶と異なり, 配位数の小さい結晶構造の半導体である。ケイ素, ゲルマニウム, ビスマスは融解に際し体積収縮する。この現象が帯域溶融法に適用された。

Sn(灰) - Ge - Si - C(ダイヤモンド) IV族のダイヤモンド型同形結晶が半導体を論ずる基礎となる。金属スズ(白スズ)の構造は典型金属と異なる。正方単位胞の体中心のSn原子の配位は $4+2+8$ の計14配位である。近い4はダイヤモンドの配位, 遠くまで数えた14は体心立方格子の配位数に等しい。ケイ素とゲルマニウムの高圧形は金属スズの構造をとるので, この特異な構造は半金属の特徴と理解できる。

第1図 ダイヤモンドの結晶構造。破線は単位胞を示す。

第2図 金属スズ(白スズ)の結晶構造。

三次元巨大分子のダイヤモンド型平等格子から不等原子間距離の構造型が導かれる。二次元層状のアンチモン、ビスマス、一次元鎖状のセレン、テルル二原子分子のヨウ素などの半金属の結晶化学は今世紀半ば以降に体系化されるようになった^{7,8)}。

鉱石検波器に方鉛鉱 PbS 、黄鉄鉱 FeS_2 、黄銅鉱 CuFeS_2 が用いられたのは非オーム性接触の現象の発見に由来する。 PbS は岩塩型で同形の SrS の単位胞とはほぼ等大である。光と電気の性質の相違の解釈として、 PbS は純イオン性の $\text{Pb}^{2+}\text{S}^{2-}$ 結合でなく $\text{Pb}^+(6s^2)(6p^1)\text{S}^-(3s^2)(3p^5)$ の p オービタルの 90° 結合を含む混成が採用されている。テルルの鎖間近接とビスマスの層間近接による立方ポロニウム型単純立方格子への移行は半導体結晶化学の基礎であり、 PbS の副格子は原子を区別しないと単純立方格子であることと相俟って、単体と化合物の移行関係の理解を助ける (von Hippel 1948; de Boer 1948)。

半金属どうしの化合物は電気抵抗が大きく熱伝導が悪いから熱電素子材料になる。テルルビスマス鉱組成の Bi_2Te_3 や PbTe は古くから知られている。規則置換 PbTe 型の TlBiTe_2 ($R\bar{3}m$) は熱電能の大きい新物質である⁹⁾。

2.2 誘導ダイヤモンド型構造

ゲルマニウムと等電子構造の化合物は、誘導ダイヤモンド型の閃亜鉛鉱と同形になる (Grimm-Sommerfeld 1926)。

IV-IV	III-V	II-VI	I-VII
GeGe	GaAs	ZnSe	CuBr

III-V 化合物の組織的研究は 50 年代初期に始まったが (Welker 1950~), GaAs のキャリア注入発光 (1955), pn 接合レーザー発振 (1962), ガンダイオード発振 (1963) の発見は GaAs の実用化を促した¹⁰⁾。 GaAs や GaP の融点における 2 成分元素の蒸気圧は著しく異なる。溶融法による結晶育成技術の進歩と相俟って実用化が可能になる¹¹⁾。

発光ダイオードとして GaAs (近赤外), GaP (赤), GaN (青) の同形系列が基準となり、固溶体結晶の育成法の工夫もある¹²⁾。

II-VI 化合物, $\text{ZnX}-\text{CdX}-\text{HgX}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 系列の同形, 多形は古くは顔料の色彩の対象であった。半導体としての利用例に連続固溶体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ の赤外検知素子がある¹³⁾。

I-VII の CuCl や CuBr は無色透明の絶縁体結晶が育成可能である。対称心を欠く立方晶としてのオプトレクトロニクス材料としての用途がある。

閃亜鉛鉱およびワルツ鉱 ZnS で代表されるこれらの二化合物が三元、四元となると規則配列のため立方が正方となるものもある。黄銅鉱 CuFeS_2 を手本にした CuAlS_2 , CdGeP_2 の三元化合物には多くの同形結晶の記載がある。四元化合物にはスタンナイト $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (I

$\bar{4}2m$) やウルツ鉱の超格子の合成物 $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4(Pmn2_1)$ などがある. 多元にすると微妙な物性制御の可能性が生れる¹⁴⁾.

3. 誘電体

石英粉と硫黄粉を混ぜて型に入れ, 硫黄を融かして固めた成型体は昔の物理実験には欠かせない手軽な絶縁材料であった. また薄片にできる白雲母も絶縁材料に用いられた. 鉱物ルチル TiO_2 の大きな誘電率 ($\epsilon_f \sim 170$) も今世紀初頭に報告されている. また, 緑鉛鉱 $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ や硫酸鉛鉱 PbSO_4 などの鉛(II)のオキソ酸塩の大きな誘電率の記載もほぼ同時期に見られる. 新誘電材料の探索はこれらの鉱物を手本に進められた.

第3図 ルチルの結晶構造.

3.1 ルチルを中心として

MX_2 型イオン結晶の同形関係は Goldschmidt の結晶化学の規則にある.

CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , ThO_2 はホタル石型同形である.

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$ の最高温形はホタル石型になるが, 中温形と低温形は同形のフッ化物をもたない. IV族二酸化物の $\text{CO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ThO}_2$ の移行は分子性共有結合からイオン結合への移行系列の例である. 中間においては結合の混成が温度と圧力の条件で変動し, 多形を生ずる原因となり, また誘電分極の様相を複雑にする理由ともなる.

3d 軌道に電子のある VO_2 , CrO_2 , MnO_2 がイオン半径の類似からルチル型をとるが, d 電子の相互作用により特異な物性を呈する. VO_2 の 70 °C あたりの半導体-金属転移, CrO_2 の強磁性, MnO_2 のらせん磁性などの物性は研究者の関心を呼んだ. また, ルチルを還元処理した TiO_{2-x} は半導体となり, 色も黒く変わる.

第4図 ホタル石の結晶構造.

3.2 ペロブスカイト型化合物

高誘電率コンデンサ開発過程で, 第二次大戦中に発見された“チタン酸バリウム” BaTiO_3 は強誘電体の基礎物質である. ペロブスカイト CaTiO_3 は擬立方の斜方晶であるが ABO_3 型複酸化物の代表構造型として知られていた. BaTiO_3 の強誘電性の発見(von Hippel 1946)以後, 単結晶育成の成功とともに実験と理論が相補って急速の

第5図 ペロブスカイトの結晶構造. CaのまわりのO配位(a), およびTiのまわりのO配位(b)を示す.

進歩を遂げた。多くの“ペロブスカイト”の合成と測定の結果、種々の物性が判明した¹⁵⁾。PZTの略称の圧電材料は $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系における類質類形（モルフォトロピー）転移の発見（白根 1952；沢口 1953）を端緒に開発された。

SrTiO_3 ； NaNbO_3 ， KNbO_3 ， NaNbO_3 ， NaTaO_3 ， $\text{K}(\text{Ta}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})\text{O}_3$ ； LaAlO_3 ； KIO_3 などの“ペロブスカイト”の相転移の研究や電子材料への応用研究の報告は多い。

Ca^{2+} よりも小さい Mg^{2+} の化合物 MgTiO_3 はイルメナイト FeTiO_3 と同形の誘導コランダム $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型である。 ABO_3 型複酸化物の結晶化学は CaTiO_3 を中心に周期表の上下、前後に亘って調べられた。

LiNbO_3 と LiTaO_3 はペロブスカイト型でなく、擬イルメナイト型の極性結晶である。資料も豊富になると、ペロブスカイト型立方格子の変形と相転移あるいは類質類形の結晶化学の体系化も試みられた¹⁶⁾。

遷移元素を含む複酸化物は固溶系を利用すると混合原子価半導体になり、原子価制御（Verwey 1941）により抵抗値の調整が可能である。 $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体に La, Nb, Sb などを添加したセラミックスは粒界の効果により正特性サーミスタ（PTC）となる（Haaijman 1954）。誘電体に始まったペロブスカイト型複酸化物は半導体や抵抗体へも開発の分野が広がった。

3.3 “ブロンズ”と詰込構造

タングステンブロンズは欠損ペロブスカイト型の $\text{Na}_{1-x}\text{WO}_3$ 組成の特異な物質である。金属光沢を呈し、金属伝導性を示す。 WO_3 はペロブスカイト CaTiO_3 における骨組 $(\text{TiO}_3)_\infty$ と同じ $(\text{WO}_3)_\infty$ 骨組からなる構造で、高温では半導性を示す。単純立方格子の ReO_3 は金属伝導を示す酸化物で WO_3 とは電気性質が異なる。 ReO_3 型の骨組のあきまに統計的に Na^+ が閉じ込められた混合原子価の結晶が $\text{Na}_{1-x}\text{WO}_3$ である。詰込構造（Buerger 1954）の一種と見ることができるタングステンブロンズにはこの組成以外の物質もある。

$\text{K}_{1-x}\text{VO}_3$ は正方格子のブロンズであり同様に金属伝導を示す。しかし、同形の PbNb_2O_6 ， $\text{Ba}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ ， $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ， $\text{KPb}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ などは強誘電体に分類される定比の誘電体である。ペロブスカイト研究の周辺に発見された新しい物質の一群である。

詰込構造の例は結晶化ガラスの素材に見られる。高温石英とその詰込構造の高温ユークリプタイトとの関係、

およびシリカの多形キータイトとその詰込構造の高温正方ポジュメンとの関係、

におけるシリカ構造のあきまを占める Li^+ の役割は詰込と欠損を支配する。高温石英の負の体膨張の特性がこれらのアルミノケイ酸塩にも見られ、しかも高温形が室温でも保たれるので実用材料となる。

3.4 酸素イオン導電体——ジルコニア——

ジルコニア ZrO_2 には三形がある。最高温形はホタル石型立方で ThO_2 と同形、高温形は正方で、近くに 4、遠くに 4 の計 8 個の O 原子に Zr が囲まれる。この Zr 配位はジルコン ZrSiO_4 における配位と同じである。低温（室温）形のパデリ石は単斜で Zr の配位は 7 を数える。高温正方相から低温単斜相へ冷却すると転移に際し、膨張し、結晶は壊れる。（Zr,

CaO_{2-x} や $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{2-x}$ の固溶体にする
と転移温度が下がり、室温でも立方相が
保たれる。この固溶体を利用した耐火煉
瓦“安定化ジルコニア”の発明によって
実用化された。また、この固溶体は酸素
欠損ホタル石型格子であるから、高温で
酸素イオン導電性を示す。この特性が高
温発熱体や固体電解質酸素センサの用途
をもたらした。安定化ジルコニアが手本
になって欠損ホタル石型結晶質の探索が
行われている。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 固溶系にお
ける面心立方相が高酸素イオン導電体で
ある報告も一例である¹⁷⁾。

イオン導電体はキャリアがイオンであ
るから電子材料でない。しかし、センサにしても酸素濃淡電池回路の素子として用いるので
電極接合技術が適否の鍵となる。

第6図 ジルコニアの結晶構造。

4. 焦電気結晶と圧電気結晶

極性結晶電気石の焦電気の観察記載は古い。水晶の圧電気は左右像対称の予測通りの発見
であった(Curie 1880)。電気石の圧電気と水晶の偽の焦電気もほぼ同じ頃に報告された。19
世紀末から今世紀初めにかけての Voigt, Pockels, Röntgen らの結晶物理学の理論と実験の
成果は圧電気の発見に刺戟を受けている。今日のオプトエレクトロニクス材料の要求は結晶
物理学の復活となった¹⁸⁾。

4.1 焦電気結晶

焦電気（ピロ電気）は極性結晶の特性である。天然鉱物や人造結晶の形態から極性のわか
る結晶については19世紀にすでに記載されている。数例を挙げる。

電気石 $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ $R3m$

異極鉱 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $Imm2$

フレスノアイト $\text{Ba}_2\text{TiO}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ $P4bm$

ストループ石 $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $Pmn2_1$

紅亜鉛鉱 ZnO とウルツ鉱 ZnS の天然鉱物は半導性のため良い測定値がない。ウルツ鉱型
の ZnO , CdS , AlN の配向多結晶膜の焦電気・圧電気素子の実用化も進んでいる¹⁹⁾。

フレスノアイトおよび同形の $\text{Ba}_2\text{TiO}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ と $\text{K}_2\text{VO}(\text{V}_2\text{O}_7)$ の焦電気も研究され、焦
電ガラスセラミックスもつくられた。

人造 ZnO は半導体になり易い。誘導型の LiGaO_2 は絶縁性で顕著な焦電性を示す。

水溶性の $\text{LiIO}_3(P6_3)$ や $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(P2_1)$ は育成し易い実用材料で静水圧に比例する圧
電気を生ずる性質が利用される。

BaTiO_3 の室温強誘電相は極性 ($P4mm$) である。高温常誘電相から電場冷却(ポーリング)
すると極性軸を揃えることができる。同形の PZT セラミックス (§3.2) は極性軸を揃えた
多結晶集合体であるが、製法が容易のために焦電・圧電材料としての用途が広い。

LiNbO_3 (§ 3.2) も電場冷却により極性単結晶 ($R3c$) が得られ、室温におけるオプトエレクトロニクス素子の用途がある。

4.2 圧電気結晶

圧電気 (ピエゾ電気) は極性結晶と左右像結晶に現われる。フランス人の Curie は水晶に続いて、ブドウ酒醸造に関係のある酒石酸および酒石酸塩が対称心を欠く結晶であるところに注目して多くの圧電気結晶を見つけた。中でもロッシェル塩 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の著しい圧電気は当時から関心を持たれていた。後年のロッシェル塩の強誘電性の発見 (Valasek 1921) の前後からすぐれた電気音響特性を利用する応用面も開拓された。

水晶は機械的強度の点と圧電定数の温度特性の点から見て、他に代替品は望めそうにない。量産の現状は当分続くだろう。

パラテルル石 $\alpha\text{-TeO}_2$ (正方左右像) の単結晶は超音波光偏光素子として有効である。単結晶育成の苦勞が実った例の一つである²⁰⁾。

ロッシェル塩は温度に弱いので、これに代わる圧電気結晶の探索が第二次大戦中各国で進められた。成果の中に KH_2PO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ がある (§ 4.3)。探索の手順はどうだったか。まず、Groth の“化学結晶学” 5 巻から拾い出し、育成法を検討して単結晶を得ることから始めねばならない。化合物としては低対称のオキソ酸イオンを含む結晶を周期表に従って整理すると、次のようなオキソ酸塩に圧電気結晶が多いことがわかった。亜硝酸塩 NaNO_2 , KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ハロゲン酸塩 NaClO_3 , NaBrO_3 , KBrO_3 , KIO_3 ; 亜カルコゲン酸塩 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; チオン酸塩 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{SrS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ホスホン酸塩 $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{PHO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ギ酸塩 $\text{Sr}(\text{HCO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。オキソ酸塩ばかりでなく、チオ酸塩にも淡紅銀鉱 Ag_3AsS_3 および同形の濃紅銀鉱 Ag_3SbS_3 がある。

4.3 水素結合と水分子の効果

Mitscherlich の同形の法則 (1819) の例に挙げられた KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ の結晶は KH_2PO_4 の強誘電性 (<123K) の発見 (Busch, Sherrer 1935) 以来、ロッシェル塩とともに水素結合の関与する異常誘電分極現象として関心を呼んだ。 KH_2PO_4 (KDP) と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) の室温常誘電相は対称心を欠く結晶でポッケルス効果を利用する結晶材料として利用されている。

KDP, ADP およびカーン石は ZrSiO_4 (ジルコン) の誘導構造で、正四面体 $[\text{SiO}_4]$ が $[\text{PO}_2(\text{OH})_2]$ になるかあるいは 2 種四面体を含む結晶となると対称心を失う配列となる。

ジルコン	KDP	カーン石
$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	$\text{K}[\text{PO}_2(\text{OH})_2]$	$\text{Ca}_2[\text{AsO}_4][\text{B}(\text{OH})_4]$
$I4/amd$	$I42d$	$I\bar{4}$

極性分子である水分子 H_2O は数と向きにより極性結晶の結晶水となる。前記 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はこの例である。

氷の著しい誘電分散は水分子が電場配向し易い証拠である。緩い結晶場にある水分子は温度上昇に伴い束縛から解放される。この際に誘電特性に変化のある相転移が起きる²¹⁾。

強誘電体：黄血塩 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, コールマン石 $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

反強誘電体： $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の層間の $2\text{H}_2\text{O}$ を尿素分子に置換した $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は反強誘電・常誘電転移を示さず、誘電分散も観察されない。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の室温相（常誘電相）は著しい誘電分散を示し、二次元氷の性格を帯びる。実用材料にはならないが陽子導電機構を論ずるモデルになる。

5. 旋 光 能

結晶の旋光能は原子のらせん配列に起因する。旋光能には波長分散があるので、旋光分散を利用すると分子や錯体の構造決定手段に有効である。不斉炭素原子を含む有機分子結晶の種類は多い。無機結晶では水晶、 NaClO_3 、 NaBrO_3 、炭酸グアニジニウム $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{CO}_3)$ が古くから知られた旋光能結晶である。鉱物辰砂 HgS は無機結晶で最も大きい旋光能の結晶であるが、可視の大部分を吸収するので赤色光での測定値が記載されている。らせん鎖構造のセレンは可視不透明赤外透明のため赤外旋光能結晶としての単結晶育成が試みられている。無機結晶ではコレステリック液晶のような大きな旋光能は期待できない。

旋光能は不斉原子を含む分子であれば液体でも溶液でも観察される。また、白雲母の短冊状等厚薄片のらせん状積層試料が水晶と同じような旋光能を呈した Reusch の巧妙な実験をヒントにすると、薄膜作成技術が進歩している今日、旋光能積層膜もできそうな気がする²²⁾。

水銀、タリウム、鉛、ビスマスなどの重い元素は屈折率を大きくする効果がある。

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) と $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) の同形結晶は旋光性圧電立方晶 ($I23$) である。単結晶育成可能になったので、印加電圧に応じて光の透過率が変化する特性が利用される。ビスマスは重い元素であるので NaClO_3 の 10 倍もの旋光能を呈する。

$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ は $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ 組成のゲルマン酸塩で特異な電気光特性を示す²³⁾。177°C 以下の強誘電相では電場の向きにより右旋左旋の向きが変わる。構造解析の結果はリン灰石型に分類される。

$\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	$\text{Pb}_{10}\square_2(\text{GeO}_4)_2(\text{Ge}_2\text{O}_7)_2$	$\text{Ca}_4\text{Pb}_6\text{Cl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$
$P6_3/m$	$P\bar{6}$ (近似)	$P6_3/m$
緑鉛鉱	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$	nasonite
四面体数 6	$2+2 \times 2=6$	$2 \times 3=6$

6. 磁 性 体

磁鉄鉱 Fe_3O_4 、マグネトプランバイト（磁鉛鉱） $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、磁硫鉄鉱 Fe_{1-x}S などの磁性鉱物は古くから知られていたが、磁性材料の開発は 1930 年以降である。

6.1 スピネル型磁性体

スピネル MgAl_2O_4 の構造解析の結果 (H. Bragg 1915 ; 西川 1915), 同形の磁鉄鉱 Fe_3O_4 は $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ と推定された。しかし、2 種陽イオンの配列と金属に近い電子伝導の解釈は後年まで待たねばならなかった。

$\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) のスピネル型同形磁性体が“フェライト”と呼ばれて合成されて以後 (Forestier 1928), OP 磁石とオキシイドコアの焼結フェライトの発明 (加藤, 武井 1930) を端緒に実用化が進んだ。

人造ゲーサイト（針鉄鉱） $\alpha\text{-FeOOH}$ の針状微結晶を還元して Fe_3O_4 にし、さらにこれを酸化するとトポタキシーにより、形骸を保ったまま陽イオン欠損スピネル型の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にな

る。録音テープ用磁性材料の発明である (Camras 1947)。平行して、Verwey のスピネル格子におけるイオン席分布 (1947)、Néel のフェリ磁性の理論 (1948) の発表があり、50 年代の磁性研究の大躍進となる。

マグネトプランバイト $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ はスピネルブロックが六方軸に周期配列する異方性磁性体である。 Pb^{2+} と Ba^{2+} の同形例は多い。人造の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 焼結体を磁場冷却によりつくった永久磁石は広い用途がある。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶は内部磁場が大きく、マイクロ波損失が少ないのでミリ波領域の電子材料として期待が持てる。同形置換により種々の周波数に適する材料が得られる可能性を含む。

磁性材料におけるフェライトの結晶化学は誘電材料におけるペロブスカイトの結晶化学とともに複酸化物の結晶化学の二大分野となった。同形の限界、固溶の可能性、類質類形を推定するに有効な実用イオン半径表の提案もあった (Geller 1957; Shannon, Prewitt 1969)。

6.2 ガーネット型磁性体

ガーネット (ザクロ石) は多種元素組成のケイ酸塩鉱物の同形結晶群の総称である。天然鉱物はほとんど同形固溶体である。宝石と研磨材の用途はあるが電子材料にはならなかった。同形のアルミン酸塩がレーザーホストに、フェライトが磁気バブルになったので、ガーネットの結晶化学が話題にのぼって来た。

グロッシュュラ	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
YIG	$\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$
GGG	$\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

YAG は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 組成の“ガーネット”である。造岩鉱物の固溶系の端成分としての合成が最初の記載である (Yoder, Keith 1951)。YIG は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のフェライトガーネットである。6 配位と 4 配位の Fe^{3+} が規則配列するガーネット構造に注目して磁性研究の試料として合成された (Bertaut ら 1956)。

YIG 単結晶はメーザ発振や磁気光学効果を利用する材料に利用される。 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (GIG) も YIG と同じように光通信用結晶素子の用途がある。

GGG の (111) 面を基板にして、ランタノイド固溶ガーネット、例えば $(\text{Sm}, \text{Tm}, \text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Fe}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ をエピタキシーさせた磁気バブルメモリ素子は実用の域に達している²⁰⁾。ガーネット磁気バブルは構造結晶化学と反応結晶化学を巧みに応用した最近の成果である。

7. 発光材料

電子のエネルギー準位間遷移による発光を利用する材料も広い意味の電子材料である。発光固体材料のうち、レーザー結晶と蛍光体結晶が結晶化学と密接な関係にある。

7.1 レーザー

Cr^{3+} を固溶したコランダムがルビーである。ピンク色のルビーを用いたレーザー発光の成功 (Maiman 1960) は固体レーザーの開発を促した。 Cr^{3+} は宝石の色の原因となる。エメラルドやアレキサンドライトなどの人造宝石がつくられたがレーザーとしては適当でなかった。 Nd^{3+} を含むガラスレーザーの発光は赤外であるが第二高調波をとれば可視光が得られる。固体レーザーに Nd^{3+} を含む結晶が求められた。YAG (§ 6.2) をホストとする Nd-YAG レー

ザーの出現である。固溶体 $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$ におけるよりも Nd^{3+} の濃度を高め、しかもイオン間相互作用が生じない程度離れている構造の結晶が望ましい。

リン酸塩レーザーはこの要求に応じてつくられたものである。

ウルトラリン酸塩の NdP_3O_{14} , $(Sc, Nd)P_3O_{14}$ の結晶にはじまり, $M^+Nd(PO_3)_4$ ($M^+=Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) のアルカリネオジムメタリン酸塩の結晶が育成され、レーザー特性や構造もわかって来た²⁰⁾。

$LiNd(PO_3)_4$ と $NaNd(PO_3)_4$ のメタリン酸イオンは四員くりかえしのらせん鎖であるが、 $RbNd[P_4O_{12}]$ には四員環がある。 $CsNd(PO_3)_4$ には八員くりかえしのらせん鎖メタリン酸イオンを含む相と $[P_4O_{12}]$ 環状メタリン酸イオンを含む相の二形がある²⁴⁾。新物質探索を契機にポリリン酸イオンの縮合形式の資料が追加された。その結果はリン酸塩ガラスの構造推定に役立つ資料でもある。

7.2 蛍光体

蛍光体の歴史は西洋ではボロニアの石 ($BaS:Ld$) の自然光長残光蛍光体に遡ることになる。熱ルミネッセンスはホタル石、硬石膏、方解石などのカルシウムを主成分とする鉱物について古くから観察されていた。熱ルミネッセンスは再現不可能であるが、多くの場合、ランタノイドが固溶していることがわかった。今世紀になると粒子線観測用の ZnS を主体とするスピンスリスコープの発明がある (Crooks 1903)。蛍光灯やテレビジョンの普及は高性能蛍光体の探索に拍車をかけた。

初期の蛍光灯は青、緑、赤3色の組み合わせで白色を得た。 $CaWO_4$ (灰重石) の青、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (ケイ酸亜鉛鉱) の緑、 $Cd_2B_2O_5:Mn^{2+}$ (ピナキオライト型) の赤の組み合わせが一例である。リン灰石型のハロリン酸カルシウムに付活剤を添加した白色蛍光体 $Ca_5(Cl, F)(PO_4)_3:Sb^{3+}, Mn^{2+}$ の発明 (1942) 以来、これが最も普及している。

種々の用途に応じて、発光色を異にする多種多様の蛍光体の需要がある。付活剤の添加の難易、遷移金属あるいはランタノイドイオンの結晶格子におけるイオン原子価は蛍光体の発光特性を支配する。新物質は天然鉱物を手本にして展開され、すぐれた特性の多くの蛍光体がつくられつつある²⁵⁾。他方、蛍光体結晶を特定方位の薄片結晶に成長させ発光効率や演色効果をあげる工夫も進んでいる。

灰重石 $CaWO_4$ やテツマンガ重石 $(Fe, Mn)WO_4$ と同形の $MgWO_4$ は W 原子の自己付活により、 γ 線、X 線、紫外線照射で青色発光する。X 線の増感紙や鉱石探査のミネラルライトはこの視象の応用である。X 線増感紙用蛍光体として $BaSO_4:Eu$, $La_2O_2S:Tb$, $LaOBr:Tb$ などの新材料も市販されているが、安定性の点では $CaWO_4$ の方がすぐれている。

X 線カウンターには $NaI:Tl$ 結晶が普及している。これより蛍光出力は小さいが残光時間が極めて短かい特性のある $Bi_4(GeO_4)_3$ (BGO)* が γ 線や X 線の測定用に実用材料となって来た²⁶⁾。この結晶の手本は鉱物ユーリタイト $Bi_4(SiO_4)_3$ で、X 線解析の初期に構造のわかったものである (Mentzel 1931)。 $BiPb_3(PO_4)_3$, $BiPb_3(AsO_4)_3$ および $Ca_3Ld(PO_4)_3$ ($Ld=La-Gd$) が同形である。

8. 失敗の副産物

結晶質の合成法は種々の化学操作の組み合わせである。単結晶は純相の凝固で育成できる

* BGO は $Bi_{12}GeO_{20}$ の略称でもある (§5)。

ものもあるが、フラックス法に頼る例も少なくない。

8.1 予期しない物質の生成

フラックス法は融点よりも低い温度の結晶育成という利点がある。ペロブスカイト CaTiO_3 を CaCl_2 フラックスから人造した記載が19世紀末にある。 BaTiO_3 の最初の単結晶は BaCl_2 フラックスからつくられた。

ランタノイドのタングステン酸塩を NaCl フラックスでつくろうとして失敗した報告がある。生成結晶は灰重石型の $\text{CeNa}(\text{WO}_4)_2$ であった。ところで、この結晶と同形の結晶にランタノイドをドーピングした $\text{LaNa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ が赤外可視変換用結晶となることがわかって (Angel 1973), 改めて失敗の実験が見直された。

ゲルマン酸塩ガーネット $\text{Ca}_3\text{Ld}_2(\text{GeO}_4)_8$ を得る目的で B_2O_3 - PbO フラックスを用いたところ、立方晶 ($F\bar{4}3m$) ではあるがガーネット ($Ia\bar{3}d$) でない新物質ができた²⁷⁾。化学分析は $\text{Ca}_3\text{Er}_3\text{Ge}_2\text{BO}_{18}$ で、構造解析の結果は半世紀前に解析された *sulfohalite* $\text{Na}_6\text{ClF}(\text{SO}_4)_2$ (Pabst 1934 ; Watanabé 1934) と同じ原理の構造であることがわかった。

Cl 席を四面体の (BO_4) が占めるので $Fm\bar{3}m$ が $F\bar{4}3m$ になる。

現在では化学分析技術も構造解析技術も進んでいるので、新物質ができれば、目的物でなくとも構造解析しておくところかで役に立つことがあろう。

8.2 不純物が主成分である例

アルミナの多形に分類されていた β アルミナは純相でなく、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ に近い組成の化合物であることは構造解析の結論であった (L. Bragg 1931)。

酸化ビスマス Bi_2O_3 の多形は古い課題であるが、未解決の問題が残っている。古く γ 相とされていた立方相は実はるつぼのケイ素を抱きこんだ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 組成の化合物と判明したのは大分以前のことであった (Aurivillius, Sillén 1945)。この物質が旋光能を利用する実用材料となり (§5), 同形の $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ とともに単結晶が市販されるようになったのは最近のことである²⁸⁾。

おわりに

電子材料も結晶化学もどちらも膨大な資料がある。総合解説とはおこがましい次第であるが、新しい電子材料探索に結晶化学が役に立ちそうだという風潮を垣間見た談話と思って一読いただければ幸いである。

文 献

- 1) R. E. Newnham : *Structure-Property Relations*, Springer, Berlin (1975).
- 2) 桐山良一 : 固体構造化学 共立出版 (1978).
- 3) 城阪俊吉 : エレクトロニクスを中心とした年代別科学技術史 日刊工業新聞社 (1978).
- 4) 桐山良一, 桐山秀子 : 構造無機化学 I (第3版) (1979); II (第3版) (1981) 共立出版.
- 5) 桐山良一 : 構造無機化学 III (第2版) 共立出版 (1978) 一鉱物の構造記載一.
- 6) International Union of Crystallography 編 : *Structure Reports* 各巻, Utrecht (1951—).
- 7) H. Krebs : *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*, McGraw-Hill, London (1968).

- 8) J. C. Phillips : *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, London (1973); 小松原毅一訳: 半導体結合論 吉岡書店 (1976).
- 9) O. Valassiades, *et al.* : Phys. Stat. Sol. (a) **65**, 215 (1981).
- 10) 応用物理 **51**, No. 2 (1982): 特集 半導体研究・開発の進歩と発展 (I).
- 11) 高須新一郎: 結晶育成基礎技術 東京大学出版会 (1980) ——半導体ばかりでなく各種結晶の育成法——.
- 12) 応用物理 **51**, No. 7 (1982): 特集 半導体研究・開発の進歩と発展 (II).
- 13) P. W. Kruse : Semicond. Semimet. **18**, 1 (1981).
- 14) 佐藤勝昭: 多元化合物の展開, 工業レアメタル **76**, 45 (1981).
- 15) F. S. Galasso : *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon, Oxford (1969).
- 16) H. D. Megaw : *Crystal Structures—A working approach*, Saunders, Philadelphia (1973).
- 17) M. J. Verkerk, A. J. Burggraaf : J. Electrochem. Soc. **128**, 75 (1981).
- 18) 小川智哉: 結晶物理工学 裳華房 (1976).
- 19) 応用物理 **51**, No. 8 (1982): 特集 薄膜.
- 20) 新関暢一: “結晶構造のデザイン” 日本結晶学会誌 **23**, 96 (1981).
- 21) 桐山秀子: “結晶水の化学構造” 日本結晶学会誌 **16**, 255 (1974).
- 22) A. E. Tutton : *Crystallography and Practical Crystal Measurement*, vol. 2, p. 1102, McMillan, London (1922) ——古い本であるが楽しい本——.
- 23) H. Iwasaki, K. Sugii : Appl. Phys. Lett. **19**, 92 (1971).
- 24) K. Byrappa, I. I. Phylusnina, G. I. Dorokhova : J. Mater. Sci. **17**, 1847 (1982).
- 25) エレクトロニクセラミクス (学献社) **11**, 冬号: 特集 螢光体とその応用.
- 26) K. Takagi, *et al.* : J. Cryst. Growth **52**, 584 (1981).
- 27) J. Chenavas, *et al.* : Acta Cryst. **B37**, 1343 (1981).
- 28) S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein : J. Chem. Phys. **47**, 4034 (1967).