KF フラックス法によるペロブスカイト型 LuAlO_3 単結晶の常圧合成

(1995年4月5日受理)

宍戸 統悦[†]・吉川 彰^{**}・堀内 弘之^{**}・福田 承生^{*}

1 緒 言

RAlO_3 ($\text{R}=\text{La}\sim\text{Lu}$) は基本的にペロブスカイト型構造¹⁾をとる。常温においては R の種類により理想的ペロブスカイト型構造(立方晶系, 空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) より僅かにひずんで三方晶系, 正方晶系, 斜方晶系などの結晶構造となる。特に, $\text{R}=\text{Sm}\sim\text{Lu}$ の間では一貫して斜方晶系をとることが報告されている(Dernier and Maines²⁾, Shishido ら³⁾)。すなわち 2 軸方向への変形を伴う。複合酸化物 ABO_3 がペロブスカイト型構造を形成するには酸化物を構成している 2 種類の陽イオン; A^{3+} (12 配位) および B^{3+} (6 配位) の半径の比が問題となる。A, B そして酸素 O の各イオンの半径を r_A, r_B, r_O とするとき $r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O)$ の式における t ; 許容因子の値は, ペロブスカイト型構造に注目するとき 1 が理想とされ, 0.8 付近がその構造維持の面での限界とされる。これより以下の数値ではたとえばイルメナイト構造をとったほうが安定とされる。一方において, R^{3+} はランタナイド収縮則に従い, La^{3+} から Lu^{3+} に向かうにつれてイオン半径が連続的に小さくなる。従って, RAlO_3 に関してみると, R が重希土類に向かうにつれて R^{3+} と Al^{3+} のサイズの間の差が小さくなり, t 値が 1 より減少していき, 傾向としては次第にペロブスカイト型構造を形成しづらくなる。希土類元素で末尾の $\text{R}=\text{Lu}^{3+}$ ではそのことが最も顕著となる。平衡状態図的には $\text{Lu}-\text{Al}-\text{O}$ 系には $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ と $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の 2 種類の化合物が報告されているがオルトアルミン酸塩 LuAlO_3 は報告されていない⁴⁾。この化合物は分解熔融型と考えられ, たとえば Chochralski 法により, 溶融状態から種結晶を用いて単結晶を成長させるといったことは不可能と考えられる。従ってこの化合物の単結晶の成長には溶媒を用いるフラックス法の適用が第一に考えられる。Garton と Wanklyn は Lu_2O_3 と Al_2O_3 の等モル混合物を溶質とし PbO をフラックスとしてその過飽和溶液を常圧下で 1260°C から全体が凝固するまで $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で徐冷し LuAlO_3 の単結晶化を試みた。しかし, 結果的に目的化合物は得られなかった⁵⁾。一方, Dernier と Maines は NaOH をフラックスとし, 溶質と NaOH の総容積が 0.054 ml となるように秤量し, これを Pt 容器中に封

入し, 32.5 kbar (約 3 万 2 千気圧) の圧力をかけながら, 1200°C で 4 時間保持することによりこの化合物を得た²⁾。この場合, NaOH はフラックスであると同時に圧力媒体である。本研究者はこれまで各種のフラックスを用いて希土類オルトアルミン酸塩の単結晶を, また固相反応や直接熔融法で多結晶を得る試みを継続してきた^{3)6)~11)}。今回, KF をフラックスとして常圧下においては初めて LuAlO_3 の単結晶を得ることに成功したので報告する。

2 実験方法

2.1 化合物合成

原料として高純度化学社製 $99.99\%\text{Lu}_2\text{O}_3$, $99.999\%\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。これらを等モル秤量後, SSA-S 高純度アルミナ製の乳鉢・乳棒を用いて良く混合したものを溶質として用いた。フラックス(溶媒)としては和光純薬社製の試薬特級 KF を用いた。単結晶の合成はフラックス蒸発法によった。蓋なしの白金るつぼ (70 mm 径, 70 mm 高さ) に溶質 10 g とフラックス 30 g を混合したものを充填し, これを炭化ケイ素を発熱体とする縦型抵抗炉中にセットした。空气中, $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1010°C まで昇温し, 同温度で 8 日間保持しフラックスの蒸発を図った。この後, 炉の電源を切り室温まで放冷した。合成に関する実験方法を表 1 に簡潔にまとめる。

Table 1 Growth procedure of the LuAlO_3 single crystals by the flux method using KF as a flux

[†] 東北大学金属材料研究所, 980 仙台市青葉区片平丁 2-1-1

^{**} 東京大学理学系研究科鉱物学専攻, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

2.2 観察および不純物分析

走査型電子顕微鏡; SEM を用いて単結晶の外部を観察した。さらに、単結晶を粗く砕きその破面についてエネルギー分散型 X 線分析; EDX 法を用いてフラックスによる結晶の汚染の有無を調べた。

2.3 結晶学的基礎データ

得た単結晶に対して双晶を避けるためできるだけ微小な直径約 10 μm の単結晶試料を選び、微量単結晶 X 線回折計 (DX-MAP2/JEOL) により結晶学的に基礎的な事項を調べた¹²⁾。

3 結果および考察

KF (mp=860 $^{\circ}\text{C}$, bp=1505 $^{\circ}\text{C}$, $d_{20}=2.481$) をフラックスとし、常圧下において初めて LuAlO_3 の単結晶を合成した。ペロブスカイト型 LuAlO_3 単結晶のほかにはガーネット型複合酸化物 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と単一酸化物 Lu_2O_3 がわずかに生成している。 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と Lu_2O_3 は互いに混じり不定形の凝集体を形成している。得た単結晶 LuAlO_3 の SEM 像を図 1 に示す。無色透明なほぼ立方体であるが時に淡紅色を呈するものもある。一辺の長さは 30~60 μm である。ところで Dernier らは高圧下で合成した LuAlO_3 の形状を 'rectangular parallelepiped-shaped' としている²⁾。ただし、この報告においては実際の結晶の写真が示されておらず、またサイズの記載がない。本研究の無加圧合成により得られる単結晶 (図 1) はその形状でみる限り、より平衡型に近いものといえる。この化合物は斜方晶系をとり空間群 Pbnm に属し、格子定数 $a=5.103(5)$ $\text{\AA}$, $b=5.332(5)$ $\text{\AA}$, $c=7.305(7)$ $\text{\AA}$ である¹²⁾。単結晶は {100} 面に等価な 6 面の発達面よりなるほぼ立方体で、その稜の部分には {110} 面に等価な小ファセットを持つ。先の Dernier と Maines は試料を粉碎し Guinier camera を用いて結晶学的データを求めた。彼らの結果も併せ、 LuAlO_3 の結晶系や格子定数などを表 2 に示す。同表が示すとおり LuAlO_3 に関する著者らのデータと Dernier および Maines らによるデータは良い一致を示す。

ところで Garton と Wanklin は先の論文で、 LuAlO_3 単結晶を得ることはできなかったものの Lu より手前の Yb と Tm において同手法でガーネットとオルトアルミン酸塩の混合相を得たとし

Table 2 Crystal data of LuAlO_3 grown from the KF flux

	This work	After Dernier and Maines ²⁾
Chemical formula;	LuAlO_3	LuAlO_3
Shape;	Cube	Rectangular parallel pipe
Size in edge;	30~60 μm	Not shown
Morphology;	As shown in Fig. 1	Not shown
Space group;	Pbnm	Pbnm
Lattice parameter;		
$a/\text{\AA}$	5.103(5)	5.1012
$b/\text{\AA}$	5.332(5)	5.3317
$c/\text{\AA}$	7.305(7)	7.3000

ている²⁾。この事実は重希土類では (平衡状態図が示すように) 基本的にガーネットが生成しやすいことに加えて、Yb と Lu の間にオルトアルミン酸塩の生成の困難さの増す一つの壁が存在することを示す。ここで冒頭の Tolerance factor をこの Lu-Al-O 系に当てはめてみる。計算には Shannon¹³⁾ による Al^{3+} (6 配位), Jia¹⁴⁾ による R^{3+} (12 配位) のイオン半径を用いた。Tolerance factor の値は LaAlO_3 , YbAlO_3 , LuAlO_3 でそれぞれ 1.01, 0.952, 0.949 である。著者らがすでに得た LaAlO_3 の単結晶は三方晶系 ($a=3.79$ $\text{\AA}$, $\alpha=90.1^{\circ}$) に属する³⁾。しかしその構造は立方晶系 ($\alpha=90.0^{\circ}$) から極くわずかにずれているだけで計算による t 値がほぼ 1 であることと矛盾しない。希土類元素のオルトアルミン酸塩においては希土類元素末尾の Lu においてさえ、 t 値が理想値 1 からあまりかけ離れた値となっていないことがわかる。しかし、前述の Garton と Wanklin の実験の結果が示すように R-Al-O 系においては 0.952 と 0.949 の間にペロブスカイト構造形成の困難さの増す一つの壁が存在する。

著者らはすでに固相反応でも LuAlO_3 の合成を試みている。この化合物の分解温度はこれ以外の RAIO_3 の融点または分解温度に比較して低く、合成面で極めて単相を得にくい¹¹⁾ ことなどが指摘できる。反応時における最高保持温度がこの化合物の生成の成否に最も大きく影響していることがまず考えられる。Garton と Wanklin, Dernier と Maines 両グループが設定した反応最高温度の差はわずか 60 $^{\circ}\text{C}$ にすぎないがこの差が大変に重要とみられる。すなわち Dernier と Maines の場合、圧力効果で NaOH フラックスの溶解能を高めて反応温度を比較的低く押さえているが、結果的に LuAlO_3 の合成温度として適切な範囲に入っていると考えられる。本実験では融点の極めて低い KF (mp=860 $^{\circ}\text{C}$) をフラックスに選び、反応時の最高温度を従来のフラックス法で試みられた温度よりさらに約 200 $^{\circ}\text{C}$ 低い 1010 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、高圧の併用なしで LuAlO_3 単結晶を得ることができた。

以上述べてきたように、KF をフラックスとして常圧下において初めて LuAlO_3 の単結晶を得、結晶系及び格子定数を調べた。

機器分析で東北大学金属材料研究所の村上義弘氏のご協力を得た。また実験の随所で同研究所の野手竜之介氏のご協力を得た。本研究は東北大学金属材料研究所の共同利用研究部より共同研究テーマとしての採択を受け研究費の補助を受けて実施した。さらに、本研究は文部省科研費補助金重点領域研究「希土類錯体の新展開」(No. 6241107) の援助を受け、その一環として行った。著者の堀内は本研究遂行にあたり日本板硝子材料工学助成会及び

Fig. 1 Single crystals of LuAlO_3 grown from the KF flux
White bar represents 10 μm

大倉和親記念財団から援助を受けた。

- 1) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学その1”, 第3版, 共立出版(1985) p. 129.
- 2) P. D. Dernier, R. G. Maines, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 433(1971).
- 3) T. Shishido, S. Nojima, M. Tanaka, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds*, in press.
- 4) S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Am. Phys. and Chem.*, **65A**, 345(1961).
- 5) G. Garton, B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **1**, 164(1967).
- 6) 矢戸統悦, 田中雅彦, 堀内弘之, 福田承生, 日化, **1992**, 680.
- 7) T. Shishido, M. Tanaka, H. Horiuchi, H. Iwasaki, N. Toyota, D. Shindo, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds*, **192**, 84(1993).
- 8) M. Tanaka, T. Shishido, H. Horiuchi, N. Toyota, D. Shindo, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds*, **192**, 87(1993).
- 9) T. Shishido, H. Iwasaki, N. Toyota, M. Tanaka, H. Horiuchi, S. Nojima, S. Nakagawa, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds*, **209**, L11(1994).
- 10) T. Shishido et al., in preparation.
- 11) T. Shishido et al., in preparation.
- 12) 堀内弘之, 田中雅彦, 鉱物学雑誌, **21**, 47(1992).
- 13) R. D. Shanon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751(1976).
- 14) Y. Q. Jia, *J. Solid State Chem.*, **95**, 184(1991).

—Letter—

**Synthesis of Perovskite-type LuAlO_3 Single Crystals
by KF-flux Method at Ambient Pressure**

Toetsu SHISHIDO*, Akira YOSHIKAWA**, Hiroyuki HORIUCHI**
and Tsuguo FUKUDA*

*Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University; 2-1-1
Katahira-cho, Aoba-ku, Sendai-shi 980 Japan

**Mineralogical Institute, Faculty of Science, The University of Tokyo;
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

Single crystals of perovskite-type LuAlO_3 were successfully obtained for the first time in air at ambient pressure by a flux method using KF. Single crystals are transparent colorless or pale red cubes. Size of the cubes are 30–60 μm in edge. This compound belongs to orthorhombic system, space group is Pbnm , lattice parameters are $a=5.103(5)$ Å, $b=5.332(5)$ Å, $c=7.305(7)$ Å. Contamination from the flux reagent to the crystals is not observed.