

アルミン酸希土類に関する研究

1 9 8 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第56号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 概要	1
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 結晶成長研究会	2
1. 5 執筆分担	3
2. 相平衡	4
2. 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--LaAlO}_3$ 系	4
2. 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--LaAlO}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ 系	6
3. 六方晶アルミン酸化合物の構造と結晶化学	11
3. 1 序	11
3. 2 3価の陽イオンを含む六方結晶・アルミン酸化合物	13
3. 3 2価の陽イオンを含む六方結晶・アルミン酸化合物	16
3. 4 1価の陽イオンを含む六方結晶・アルミン酸化合物	19
3. 5 六方晶アルミン酸化合物の結晶化学	23
4. バルク単結晶育成	28
4. 1 $\text{LaAl}_{14.4}\text{O}_{23.1}$ の単結晶育成	28
4. 2 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の単結晶育成	29
4. 3 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ の単結晶育成	33
5. アルミン酸希土類の性質	38
5. 1 レーザ結晶としての応用	38
5. 2 他の活性イオンと分光特性	40
5. 3 屈折率の測定	42

6. 薄膜結晶の育成	43
6. 1 液相エピタキシー技術による結晶成長・溶解の実験	43
6. 2 成長誘導光学異方性とその成因	47
7. 結晶成長機構	52
7. 1 その場観察技術による機構解明	52
7. 2 化合物単結晶育成における不定比組成制御の問題	57
7. 3 単結晶のX線トポグラフ	62
8. 電子顕微鏡による β -アルミナ型関連結晶の微細構造の研究	68
9. 残された問題と将来の展望	76
10. 研究成果	78
10. 1 論文発表	78
10. 2 特許	79

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は、第13研究グループが、昭和58年4月から昭和63年3月まで行った、アルミン酸希土類に関する研究の概要である。

本研究は新しいレーザー結晶を探索する立場から行ったものである。研究開始時期が波長可変固体レーザーが急速に注目を集めていた時期と重なったこともあって、効率的なNdレーザーの媒質結晶開発を意識したばかりでなく、Ndによるある程度の波長可変性も視野に入れていたつもりである。本報告を読んで頂けばわかるように、材質の選定は間違いではなかったと思われる。本研究により新しいレーザー結晶であるLMAについて、基礎的な知見がかなり整備できたと考えている。

研究の世界は競争が激しい。レーザー結晶LMAもフランスの研究が応用面で一歩先に進んでいる。しかしLMAはまだ完成されたレーザー結晶とは言えない。有望な結晶であるだけに、今後も開発競争が激しいであろう。

本研究では結晶合成技術としては集光式FZ法を主として用いた。しかし、新時代の社会的要請に応える技術展開の一環として、LPE（液相エピタキシー）法の導入と、この方法により得られた薄膜結晶の光学的応用に際しての基本的な問題点、特に導波路に関連した問題点に着目した研究を進めることができた。またアルミン酸希土類が β -アルミナと類似の結晶構造を持つため、結晶化学的に興味ある問題が出現し、本来の目的であるレーザーへの応用の他に、 β -アルミナの研究に対する寄与が、非常に大きかったと考えている。

本研究の推進にあたり、研究会を通じて出席者の諸先生に有用な御助言、御協力を頂いた。深く感謝したい。

1.2 概要

本研究ではアルミン酸希土類を研究対象としたのであり、いわゆる六方晶ヘキサアルミン酸塩を

想定していた。しかし実際はこの名から想像される物質ではなくもっと複雑な組成と構造を持つことが明らかになった。このような六方晶化合物はLa, Ce, Pr, Ndが形成するが、Sm及びEuでは形成が確認できなかった。結晶構造の研究によりアルミン酸ランタンとアルミン酸ネオジムに本質的な相違が見られなかったので、本研究ではLaに関しての研究に重点を置いた。

まず、融液からの結晶成長に重要である相平衡の研究を行った。 Al_2O_3 — LaAlO_3 系の相平衡を明らかにし、アルミン酸ランタンが $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ で示されるときnの値が13.7~14.4であることを見いだし、同系の相関係図を確立した。さらに実用結晶としてはMgを含むものが重要であることから、 Al_2O_3 — LaAlO_3 — MgAl_2O_4 系の相平衡関係も決定し、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ との間に連続固溶体が形成されること、及びその内特定の組成がコングルーエント組成であることを見いだした。

上に述べた結晶構造解析の他に結晶化学に関しては六方晶アルミン酸化合物の徹底的な研究を行い、結晶の安定性や結晶欠陥について広範囲な知見を得た。特にこの研究から新しい β -アルミナの製造技術の芽が得られている。

これらの知見をもとに集光式FZ法により $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 固溶体の単結晶を合成した。後者の結晶についてはレーザー結晶としての評価のためにNdを初め、Cr, Ti, 及びVの導入を行い、合成条件や偏析係数などを決定した。また引上法による結晶合成も行った。

アルミン酸希土類の性質として、特に $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 固溶体単結晶のレーザー結晶としての特徴に注目し、レーザーダイオード励起レーザー発振用結晶としての有用性を指摘し、Cr, Ti, Vなどによる吸収及び蛍光スペクトルを観測してレーザー結晶としての可能性を論議した。屈折率及びその温度変化の測定値も示した。

液相エピタキシーによる薄膜単結晶は導波路型

デバイスの形成に有用な技術であるが、成長に伴い薄膜の中に光学的異方性が導入される。成長条件と異方性との関係の解析結果について1章を設けた。

結晶の成長機構の解明は直接的な観察により最も効率的に行える。本研究では、高温下及び高压下での結晶成長が観察できるような装置開発を行い、いくつかの結晶種について適用実験を行った。また結晶のストイキオメトリ制御を融液組成制御により行う可能性を検討した。成長機構の解明の一環としてX線トポグラフによる研究も行った。

最後に β -アルミナ型結晶の電子顕微鏡による微細構造研究として、特にAgを含む場合と、カリウムの β -アルミナ型フェライトの場合についての電子線照射効果を調べた結果を示した。

1.3 研究グループ構成員

アルミン酸希土類 ($\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第13研究グループ 昭和58年4月発足

総合研究官 木村茂行 (58年4月～63年3月)

主任研究官 本間 茂 (58年4月～63年3月)

進藤 勇 (58年4月～59年7月)

北村健二 (58年4月～63年3月)

松井良夫 (62年4月～63年3月)

井伊伸夫 (58年4月～63年3月)
(60年12月 主任研究官)

研 究 員 竹川俊二 (58年4月～59年3月)

沢田 勉 (60年7月～63年3月)

技 術 員 坂内英典 (58年4月～60年6月)

客員研究官 小松 啓 (58年4月～63年3月)

金丸文一 (60年4月～63年3月)

1.4 結晶成長研究会

第35回 昭和58年5月31日

議題「結晶の成長界面のモルフォロジーと成長機構」

出席者 西永 頌 (東京大学)

黒田登志雄 (北海道大学)

小松 啓 (東北大学)

武居文彦 (東北大学)

第36回 昭和59年1月18日

議題「韓国におけるセラミックス研究」

出席者 K. K. Orr (韓国漢陽大学)

第37回 昭和59年6月21日

議題「中国における結晶成長 (アルミナ, YAG を中心として)」

出席者 崔 風柱 (中国長春光学精密機械研究所)

第38回 昭和59年11月21日

議題「融液からの結晶成長における成長の kinetics と morphology」

出席者 小松 啓 (東北大学)

千川純一 (高エネルギー物理研究所)

武居文彦 (東北大学)

西永 頌 (東京大学)

七里公毅 (大阪市立大学)

守矢一男 (三井金属鉱業㈱)

重松公司 (同上)

山岸喜代志 (同上)

丸山 稔 (大阪市立大学)

進藤 勇 (㈱アスカル)

早川泰弘 (静岡大学)

第39回 昭和60年6月21日

議題「酸化物薄膜単結晶のLPE成長と特性」

出席者 黒田登志雄 (北海道大学)

日比谷孟俊 (日本電気㈱)

横山 侑子 (電子技術総合研究所)

第40回 昭和60年7月16日

議題「 β -アルミナ型化合物の合成と構造」

出席者 金丸文一 (大阪大学)

井川博行 (東京工業大学)

今井淳夫 (名古屋市工業研究所)

堀内弘之 (東京大学)

山口 周 (名古屋工業大学)

第41回 昭和61年2月27日

議題「非線形光学結晶による波長変換」

出席者 加藤 洌 (防衛庁第1研究所)

第42回 昭和61年8月1日

議題「 β -アルミナのキャラクタリゼーションと応用」

出席者 金丸文一 (大阪大学)

延谷宏治 (大阪大学)

井川博行 (東京工業大学)

山口 周 (名古屋工業大学)

今井淳夫 (名古屋市工業研究所)

増田俊久 (電子技術総合研究所)

根岸 明 (電子技術総合研究所)

田中耕太郎 (電子技術総合研究所)

田中耕太郎 (電子技術総合研究所)

松尾康史 (日本特種陶業㈱)

第43回 昭和62年 1 月29日

議題「融液成長における nonstoichiometry 制御」

出席者 寺嶋一高 (㈱東芝)

鳥居保良 (名古屋工業試験所)

芦田佐吉 (日本電波工業㈱)

武居文彦 (東京大学)

第44回 昭和62年10月18日

議題「融液の構造と結晶成長」

出席者 早稲田嘉夫 (東北大学)

小松 啓 (東北大学)

柿本浩一 (日本電気㈱)

寺嶋一高 (㈱東芝)

重松公司 (三井金属鉱業㈱)

渡辺興一 (群馬大学)

第45回 昭和62年12月 9 日

議題「超イオン伝導体研究と超伝導体研究の接点」

出席者 金丸文一 (大阪大学)

延谷宏治 (大阪大学)

鶴見敬章 (東京工業大学)

伊藤 滋 (東京理科大学)

山口 周 (名古屋工業大学)

今井淳雄 (名古屋市工業研究所)

増田俊久 (電子技術総合研究所)

根岸 明 (電子技術総合研究所)

第46回 昭和63年 3 月14日

議題「酸化物触媒の表面及び半導体界面の高分解能電顕観察」

出席者 J. L. Hutchison

(英国オックスフォード大学)

第47回 昭和63年 3 月17日

議題「酸化物系の熱力学と相平衡」

出席者 E. Woermann (独アーヘン大学)

1.5 執筆分担

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。ただし、研究内容は、いうまでもなく執筆者以外の研究構成員の寄与を含んでいる。担当区分は次のとおりである。

1. 木村
2. 木村, 竹川
3. 井伊
4. 木村, 竹川
5. 木村, 沢田
6. 北村
7. 1 沢田
7. 2 北村
7. 3 本間
8. 松井
9. 木村
10. 木村

2. 相 平 衡

2.1 Al_2O_3 — LaAlO_3 系

Al_2O_3 — LaAlO_3 系には端成分である Al_2O_3 及び LaAlO_3 の他に β -アルミナもしくはMagneto-plumbite類似の構造を持つ化合物が存在することは古くから知られていた¹⁾。その組成についてWarshawは $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ を与えた²⁾。Roth等は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10 \sim 12\text{Al}_2\text{O}_3$ なる組成を与え、これらが一定しない格子定数を示すとした³⁾。Bondar等⁴⁾、Schneider等⁵⁾、及びRolin等⁶⁾は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ が正しい組成であるとし、Ropp等⁷⁾もこれを確認したと報告している。一方Stevens等⁸⁾は蛍光材料の開発の途上、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ を固相反応により合成し、この相の組成が $\text{La}_{1-x}\text{Al}_{11+2/3+x}\text{O}_{19}$ で表されることを見だし、その結晶構造がMagneto-plumbite類似としている。またxの範囲を0.10~0.15としているが、これは $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ とした時 $n = 13.08 \sim 13.91$ に相当する。Dexpert-Ghys等⁹⁾もnの値が11~14にわたる組成で固溶体相を形成していると述べている。これが高温でも安定な相として存在する否かはともかく、他の報告とは大きく異なる点である。

Fritsche等¹⁰⁾は La_2O_3 — Al_2O_3 系の相平衡を研

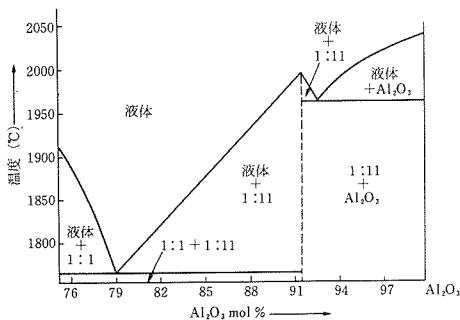


図1 La_2O_3 — Al_2O_3 系の Al_2O_3 近傍の相図。Fritscheら¹⁰⁾による

究し、図1に示す相図を報告している。更に水野等¹¹⁾は太陽炉と正確な測温システムの組合せにより、信頼性のある相図を与えた。これを図2に示す。

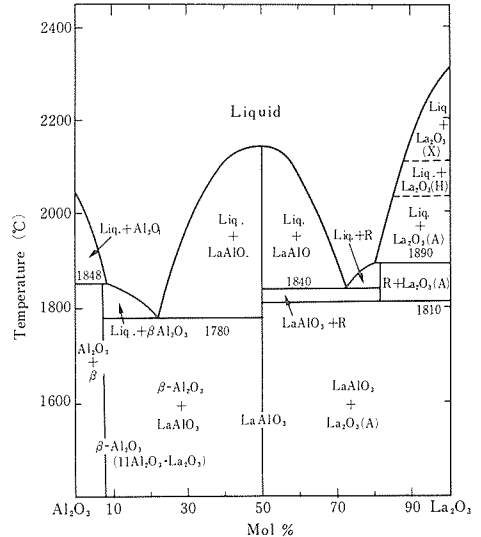


図2 La_2O_3 — Al_2O_3 系の相図。水野ら¹¹⁾による。

図2の結果はMagnetoplumbite類似構造の $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ で表されるアルミン酸ランタン (M相と称することにする) が分解溶融化合物であることを示している。分解溶融についてはBondar等⁴⁾によっても指摘されている。従って液相線を含むこの系の相平衡のデータは混乱している。

本研究ではM相の単結晶を高温の融液より育成するための予備的知見として、従来の報告が統一でないこの化合物の組成近傍の相平衡を決定することを目標とした。そのため、この相の組成と共に、分解溶融点及び共融点の温度及び液相組成を決定することとした。

実験手法としては、キセノンアーク式集光加熱フローティングゾーン (FZ) 法により、一連の組成を出発物質として結晶成長を行い、得られた結晶を顕微鏡によって調べ、包有物がない結晶について化学分析をした。固溶幅を調べるためには、浮遊帯徐冷 (SCFZ) 法¹²⁾を用いた。また分解溶融する時の融液組成を決定するために、わずかにアルミナの包有物を含むM相結晶が成長する条件で、FZ結晶成長操作を中断し、急冷した融帯部を切り

出して、これについても化学分析を行った。一方、共融組成は比較的多量の LaAlO_3 を包有物として含むM相結晶が成長する条件で結晶成長操作を中断し、急冷固化した融液を切り出して分析した。分解溶融温度及び共融温度は、 1700°C での固相反応でそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}$ 相及び $\text{M相} + \text{LaAlO}_3$ の組合せが存在するような組成物がMo炉中で融解する温度を測定することにより決定した。

包有物のない透明なM相の単結晶を化学分析した結果、 n の値として14.4が得られた。分析精度を考慮するとこの値における誤差は0.15の程度と考えられた。この n の値は一般に複酸化物が比較的簡単な整数比を持つことを考えると特異である。この n 値が持つ結晶化学的意味については、第3章を参照されたい。

SCFZ法は、M相のFZ法による単結晶育成を相平衡決定に利用する方法である¹²⁾。通常の育成操作において、上下の送り機能を中断し、徐冷するものである。この方法では図3に示すように結晶と共存する液体との間に組成差があれば、徐冷と

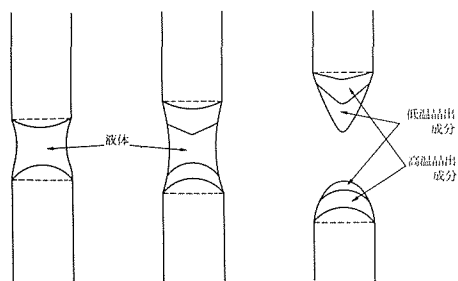


図3 SCFZ法の操作における融液固化の順序。冷却と共に左の状態が右へ移行する。

共に液相組成は液相線に沿って低温側に向かって変化する。温度降下と共に晶出する結晶の組成は固相線をたどる。最終的には共融温度に達して、液相はすべて固化する。冷却後、得られた固化物の縦断面にそってEPMAにより組成の変化を調べた。その結果、組成は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の n 値で表すと、13.3～14.4の範囲で変化することが明らかになった。この値における分析誤差は0.2の程度と考えられる。

M相の分析値には誤差以上の幅が見られる。恐らくこれはM相自体がある固溶範囲を持つことを示している。本研究による手法では融液と共存できるM相の組成に、ある程度の幅があることだけ

がわかった。 Al_2O_3 側のM相の固溶限界は残念ながら今回の方法では決定できない。しかし、恐らくある程度の広がりはあると想像されるので、M相の組成幅は $n = 13.3 \sim 14.4$ より大きいものになると思われる。

n の値をStevels等⁹⁾の固溶組成範囲と比較すると、 $\text{La}_{1-x}\text{Al}_{11+2/3+x}\text{O}_{19}$ において $x = 0.11 \sim 0.18$ に相当することがわかり、比較的よい一致が見られる。しかし、 $n = 11$ や 12 を提唱している報告とは異なる結果であるのが問題である。そこで、本研究では $n = 13, 14, 15, 16$ の4種の混合物について、次のような実験を行った。まず、 1700°C の空气中で7時間加熱し、それぞれの一部を切り取ってX線による相同定を行った。この結果は、すべての混合物に微量の Al_2O_3 相が検出された。これらの混合物を更に 1800°C で24時間加熱した。その結果 $n = 13$ 及び 14 の混合物からは Al_2O_3 相が消えてしまった。この実験で明らかなのは、この系での平衡達成には時間がかかるということである。 $n = 11$ や 12 を主張した報告については実験条件を見直す必要がありそうである。

分解溶融時の液相組成を決定する目的で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 13.6$ の混合物にFZ法結晶育成操作を加え、これを中断して急冷固化した融帯部を切り出し分析した結果 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 7.7$ (La_2O_3 約11.5mol%)を得た。しかし、急冷直前に融帯から析出固化した結晶部には少量の LaAlO_3 が包有されていた。従ってこの組成は真の分解溶融液体組成ではなく、これよりもLaに富むことはないと言う限界値として理解すべきものである。実際次節に述べるように、真の組成は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 9.6$ (La_2O_3 9.5mol%)と考えられる。

分解溶融点及び共融点の温度は、白金点 (1772°C) 及びパラジウム点 (1554°C) で補正した熱電対を用いて測定した。前者については $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 15.0$ 、後者については $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 77.5/22.5$ の組成物を用いた。それぞれを適当な形に焼結して、断面を $1.5 \times 1.5\text{mm}$ 、長さ 15mm の棒状に切り出し、一端にPt—20%Rh線で重りを吊し、他端を上方から同線で吊した状態で炉に入れ、図4に示すような構成で、温度を徐々に上昇させ、融解による切断落下時の温度を、試料のすぐ隣に設置した熱電対で測定した。その結果、共融温度として $1773 \pm 3^\circ\text{C}$ を得たが、分解溶融温度は炉の

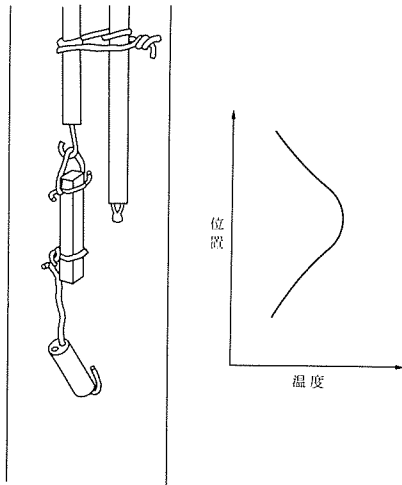


図4 融点測定のための試料設置の様子。試料は四角い棒状とし、PtまたはPt-Rh線で吊り下げる。熱電対の先端を試料のすぐ隣に設置し、この部分が炉の最高温度部分になるようにする。温度をゆっくり上昇させて、融解による落下を観察する。

温度上限(1850°C)以上であることは明らかになったものの、正確な測定はできなかった。

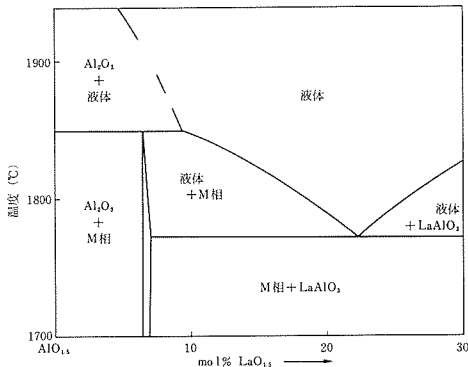


図5 Al_2O_3 - La_2O_3 系の Al_2O_3 近傍の相図。本研究による結果をまとめたもの。

これらの結果を総合して、図5に示すような相関係を確立することができた。この相図は現時点で知り得る最も信頼できるものであると言える。

2.2 Al_2O_3 - LaAlO_3 - MgAl_2O_4 系

Al_2O_3 - LaAlO_3 - MgAl_2O_4 系では、前節で述べた結晶相の他にスピネル(MgAl_2O_4)及びMagnetoplumbite型構造を持つ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ が知られている。Brisi等¹³⁾は1400°Cでのこの系の相関係を決定し、図6に示すような結果を報告している。一方Stevell等⁸⁾はM相と $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ との

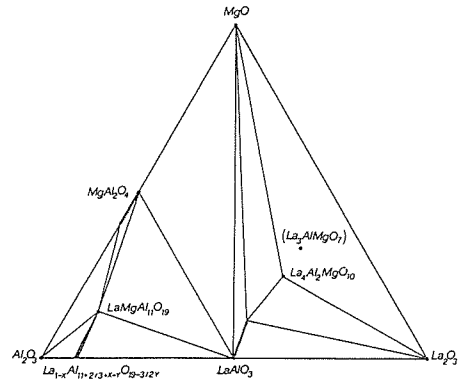


図6 Al_2O_3 - La_2O_3 - MgO 系の相図。Brisiら¹³⁾による。

間には連続固溶体が形成されると述べており、両者の結果はほぼ一致している。その他に、結晶成長で重要となる液相面に関しては、ほとんど何も明らかにされていない点が問題である。

第5章で述べるように $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ は新しいNdレーザーの媒質結晶として注目されており、大型結晶を作製する上で、コングルーエント組成の決定が重要視されている。Abrahams等¹⁴⁾は $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を出発組成として引上法で単結晶を作成し、化学分析を行ったところ、 $\text{La}_{0.950}\text{MgAl}_{11.05}\text{O}_{19}$ を得た。そこで、これを恐らくコングルーエント組成であろうとしている。しかしこの組成はM相- $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の固溶体組成には厳密には乗らないので、Stevens等及びBrisi等の結果との整合性に欠ける。そこで我々はまずM相と $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ とを結ぶ固溶体の存在が正しいと仮定し、その組成線上に存在すると考えられるコングルーエント組成の決定を主たる目標とした。

Al_2O_3 - LaAlO_3 - MgAl_2O_4 系の共融点や包晶点の温度はほとんどが1800°C以上であったため、Mo炉によるそれらの温度の決定は困難であった。しかし集光式FZ法を利用すれば液相面の基本的な形を決定することに着目し、次のような実験を行った。所定の割合に混合した La_2O_3 と MgO と Al_2O_3 の粉末混合物をラバープレスにより丸棒状に形成し、酸素雰囲気中で1700°Cで焼結した。焼結棒の一部を切り取って種子とし、残りを原料棒として、FZ法による結晶育成操作を加えた。融帯長の4~5倍の長さの結晶化部分ができ上がったところで育成操作を中断急冷し、得られた試料から固化した融帯部、それに隣接する結晶化部及び原

料棒からそれぞれ約500mgの試料片を分割採取し、化学分析に供した。FZ操作は雰囲気空気をとし、単槽円型キセノンアーク式装置を用いて行った。分割採取の様子を図7に示す。

このような操作を行った背景となる考え方は図8に示すようなFZ操作による組成分布の変化である。図8の(a)から(e)までの経過を経て、晶出固化部分が原料と同じ化学組成になった時、固化速度が十分に小さいならば、融液組成は固化した結晶とほぼ平衡の関係にあると考えても良いであろう。従って上記の急冷固化実験により得られた試

料を分析し、原料と晶出固化物とが一致した組成を持つことが確められれば、急冷固化した融帯の組成はほぼ平衡融液組成であると判断して良い。

M相— $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ （これを LMA_{ss} と呼ぶ）の組成線の近傍に対応する4個の混合物について上記の実験を行った結果を表1に示す。表1において、 LMA_{10} を除くと、AとCすなわち原料と固化結晶との組成はかなり一致していると見ることができる。従って固液の組成関係、即ちBとCとの関係は上記のように平衡のそれに近いと見られる。 LMA_{10} については、なぜこのような結果になった

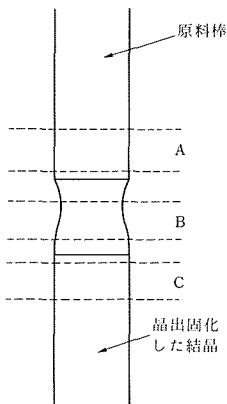


図7 固液組成関係を決定するために急冷した試料を、化学分析のために分割した位置と分割後のそれぞれの切断片の呼称。

表1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--LaAlO}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ 系相平衡実験で得られた試料の化学分析結果

試料名	分割部	Al_2O_3 mol%	La_2O_3	MgO
LMA4	A	87.07	4.99	7.94
	B	84.40	5.18	8.42
	C	87.30	4.95	7.75
LMA10	A	91.01	7.16	1.84
	B	90.34	7.56	2.10
	C	93.52	4.47	2.01
LMA11	A	90.54	5.96	3.50
	B	89.87	6.53	3.61
	C	90.45	6.05	3.50
LMA12	A	89.08	5.90	5.01
	B	89.21	5.03	5.77
	C	89.11	6.02	4.87

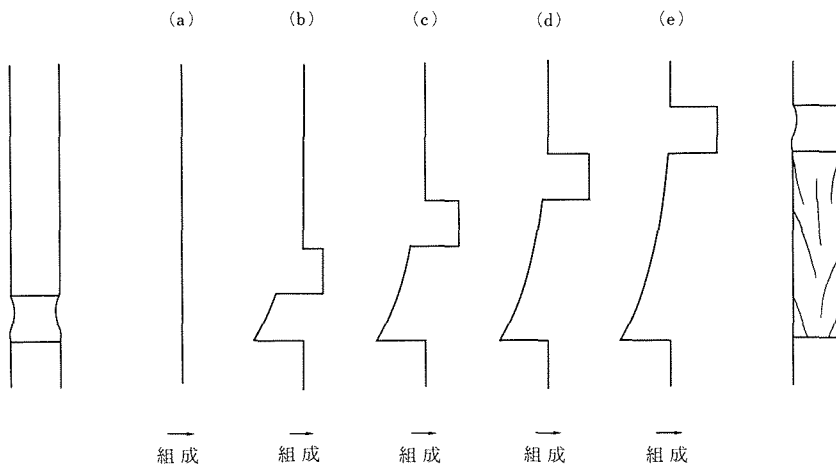


図8 均一な組成の棒状試料から出発して、ゾーメルティングにより組成に分布が現われる様子。左端は融帯形成直後。これに相当する組成分布を偏析係数が1より小さな不純物の濃度で表すと、(a)で示すことができる。融帯が上方に移動すると組成分布は(b), (c)と変化してゆき、最終的に(e)の形になる。そこで原料棒の組成は固化析出物のそれとほとんど同じになる。(e)の状態を急冷すれば、固液組成関係が得られる。(e)の外見は右端に示すようになる。

か判然としないが、Aの分析に問題があった可能性がある。そこで本研究ではとりあえず、LMA10についてはB及びCの組成関係が平衡のそれに近いものと仮定した。

表1におけるBとCとの組成を、 $\text{AlO}_{1.5}$ — $\text{LaO}_{1.5}$ — MgO 系として表わした相図の $\text{AlO}_{1.5}$ に極く近い部分を拡大してプロットしたものが図9である。図9を見ると融帯組成があたかも一つの曲線に沿っているように見える。LMA10, 11, 12の固化物(c)はX線回析によれば、いずれも Al_2O_3 と LMA_{ss} との2相混合物である。従ってこれらの融帯組成は Al_2O_3 初晶域と LMA_{ss} 初晶域との境界上にある筈である。即ち上に述べた曲線とはこの初晶域境界であることがわかる。

一方LMA4の固化物には Al_2O_3 と LMA_{ss} の他にスピネル相($\text{MgAl}_{2+x}\text{O}_{4+1.5x}$)が含まれていることがX線回析により明らかになった。従ってLMA4の融帯組成は共融組成であることが知られる。もちろん包晶組成であることも考慮さねばならないが、LMA4の融帯組成点が図9に示されるようにスピネル相— $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の 1800°C のタイラインよりかなり Al_2O_3 側に位置していることから、包晶点である可能性は少なくなる。

図9のスムーズな初晶域境界線を $\text{AlO}_{1.5}$ — $\text{LaO}_{1.5}$ の組成線上に外挿すると、そこは2成分系の包晶点になる。これは前節のやや不正確な決定によれば Al_2O_3 が約15mol%の位置であった。しかし図9からは9.3~9.5mol% ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3=9.6$) が一層確からしい値であることが示唆される。

図9にはもうひとつ、興味ある事実が示される。それは境界線に沿って温度に極大があることである。LMA11の融帯組成(C)は Al_2O_3 とある組成の LMA_{ss} とを結ぶタイラインの上にある。これに対しLMA11の融帯組成(B)はわずかながらこのタイラインの下側、即ち MgO の少ない側にある。このタイラインに対応する Al_2O_3 と LMA_{ss} の混合物は加熱によって融解する時に、まずこの融帯組成の液体を生成するのであるから、融け残りの Al_2O_3 と LMA_{ss} とに対応するタイラインは MgO に富む側に移動することを意味する。つまり MgO に富む側は高温側、 MgO の少ない側は低温側ということになり、この部分では初晶域境界線は MgO の少ない側に向かって降り坂となる。

ところがLMA12の場合はこれと反対である。融帯組成は固化物組成のタイラインより MgO に富

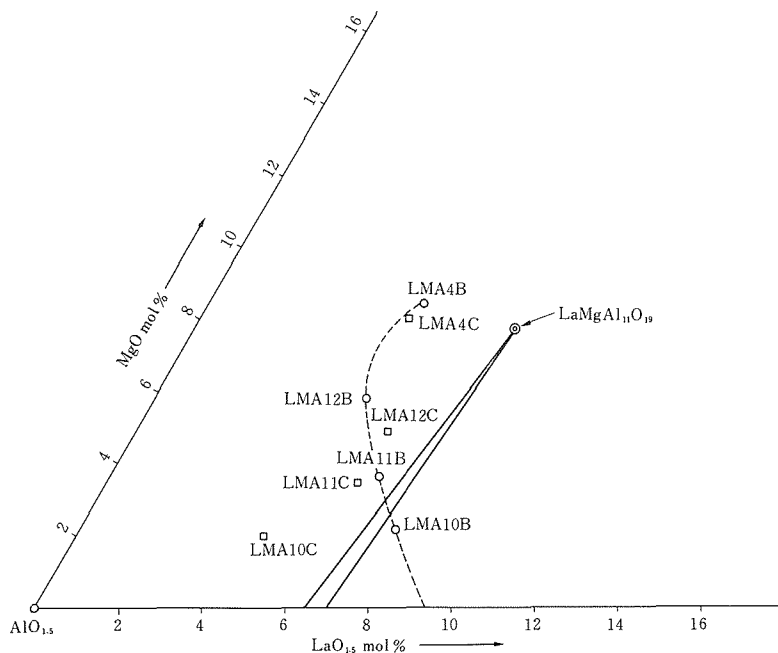


図9 SCFZ法により得られた融液組成(○)および固化物組成(□)を Al_2O_3 - La_2O_3 - MgO 系の相図に書き込んだ結果。融液組成を結ぶと、スムーズな曲線(点線で示した)になる。

む側にある、つまりMgOに富む側は低温側であることを意味し、この部分では初晶域境界線はMgOに富む側に向かって降り坂である。従ってLMA11とLMA12のそれぞれの固化物のタイラインの間のどこかで、融液組成がタイライン（又はその延長線）に乗ると言う状態がある筈であり、ここでは初晶域境界線が極大温度となる。

Al_2O_3 — LMA_{ss} タイラインの位置は LMA_{ss} の組成によって決まる。図9の結果を用いて境界線の極大温度に対応する LMA_{ss} の組成を決定することが可能である。図9においてLAM10, 11, 12の

固化物(C)のそれぞれに対応するタイラインの LMA_{ss} 組成線に交わる点を X_{10} , X_{11} , X_{12} とする。一方、LMA10, 11, 12の融帯組成(B)のそれぞれと $\text{AlO}_{1.5}$ の点を結ぶ線を引き、この線（又はその延長線）が LMA_{ss} 組成線と交わる点を Y_{10} , Y_{11} , Y_{12} とする。（図10参照）そこで X_{10} , X_{11} , X_{12} , Y_{10} , Y_{11} , Y_{12} の点でのMgO含有量を読み取り、XとYの関係を図11に示すようにプロットする。図11で $Y=X$ の線と交差する点Zは初晶域境界線上の温度極大点に対応する。

このようにして、 LMA_{ss} で表わされる固溶体の

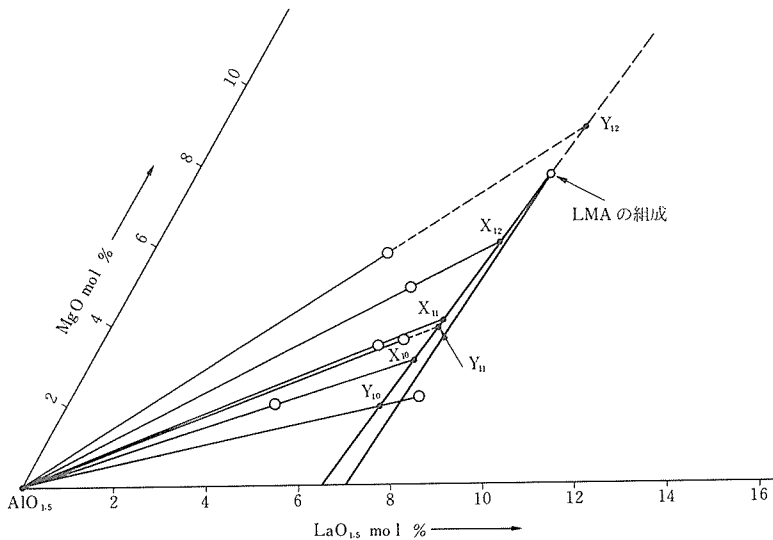


図10 LMA_{ss} のコングルーエント組成を決定するための Al_2O_3 — LMA_{ss} のタイライン作図。

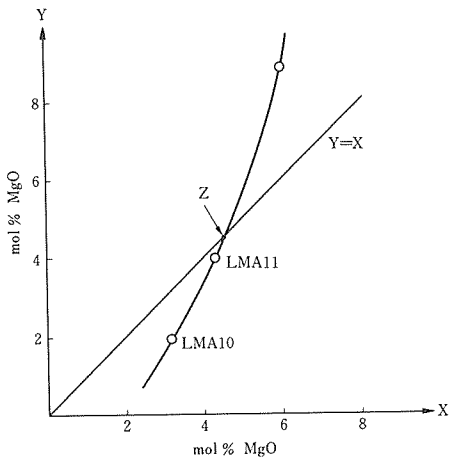


図11 LMA_{ss} のコングルーエント組成を決定するグラフ。

中で $\text{La}_{0.904}\text{Mg}_{0.459}\text{Al}_{11.452}\text{O}_{19}$ がZ点に対応することが明らかになった。ところで、 LMA_{ss} は相図上で線状の組成域を持ち、線の巾は極めて限られている。このような固溶体系では、融点が極大となるコングルーエント組成を持つ場合、この固溶体相と固相面温度以下で共存する他の固相とで作るタイラインのうち、固相温度の極大に対応するタイラインは、このコングルーエント組成を一端とするタイラインであることが明らかである。従って、上記Z点に対応する LMA_{ss} の組成はコングルーエント組成であると言うことができる。

図9に示した実験点の他、いくつかの実験点及び端2成分系の文献データを考慮に入れることにより、図12に示すような3成分系相関係図を得ることができた。

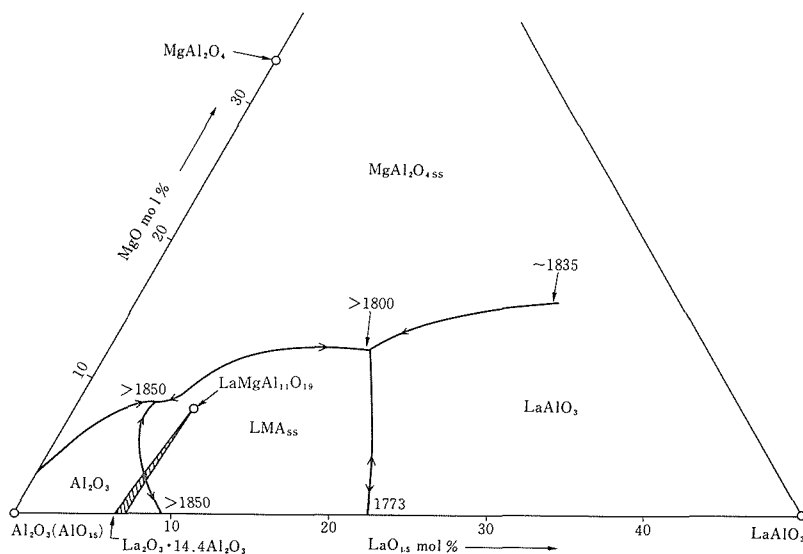


図 12 Al_2O_3 - La_2O_3 - MgO 系の Al_2O_3 近傍の相関係図。本研究の結果をまとめたもの。

参考文献

- 1) V. M. Goldschmidt, T. Barth, and G. Lunde, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: V" Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat. Naturv. Kl. No. 7 59 (1925), as cited by Roth and Hasko⁹⁾
- 2) I. Warshaw, Univ. Microfilms, L. C. Card No. **Mic 61-2406**, 114; Dissertation Abstr. **22** 279 (1961)
- 3) R. S. Roth and S. Hasko, J. Am. Ceram. Soc. **41** 146 (1958)
- 4) I. A. Bonder and N. V. Vinogradova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1964** 785
- 5) S. J. Schneider, R. S. Roth, and J. L. Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A **65** 345 (1961)
- 6) M. Rolin and P. H. Thanh, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. **2** 175 (1965)
- 7) R. C. Ropp and G. G. Libowitz, J. Am. Ceram. Soc. **61** 473 (1978)
- 8) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, J. Electrochem. Soc. **123** 691 (1976)
- 9) J. Dexpert-Ghys, M. Facher and P. Caro, J. Solid State Chem. **19** 193 (1976)
- 10) E. T. Fritsche and L. G. Tensmeyer, J. Am. Ceram. Soc. **50** 167 (1967)
- 11) 水野正雄, R. Berjoan, J. P. Coutures and M. Foex, 窯業協会誌 **82** 15 (1974)
- 12) I. Shindo, J. Crystal Growth **50** 839 (1980)
- 13) C. Brisi, F. Abbattista, and M. Vallino, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. **17** 331 (1980)
- 14) S.C. Abrahams, P. Marsh, and C. D. Brandle, J. Chem. Phys. **86** 4221 (1987)

3. 六方晶アルミン酸化合物の構造と結晶化学

3.1 序

この節では、 β -アルミナ、マグネトプランバイトなど六方晶アルミン酸化合物の構造と欠陥様式、結晶化学について述べる。図1に β -アルミナと

マグネトプランバイト構造を(110)面に垂直に投影した時の原子の配列を示した¹⁾。 β -アルミナとマグネトプランバイト型構造は互いによく似ていて、スピネル層と中間層より成り、この2つの層が交互に積み重なって一種の層状構造を形成して

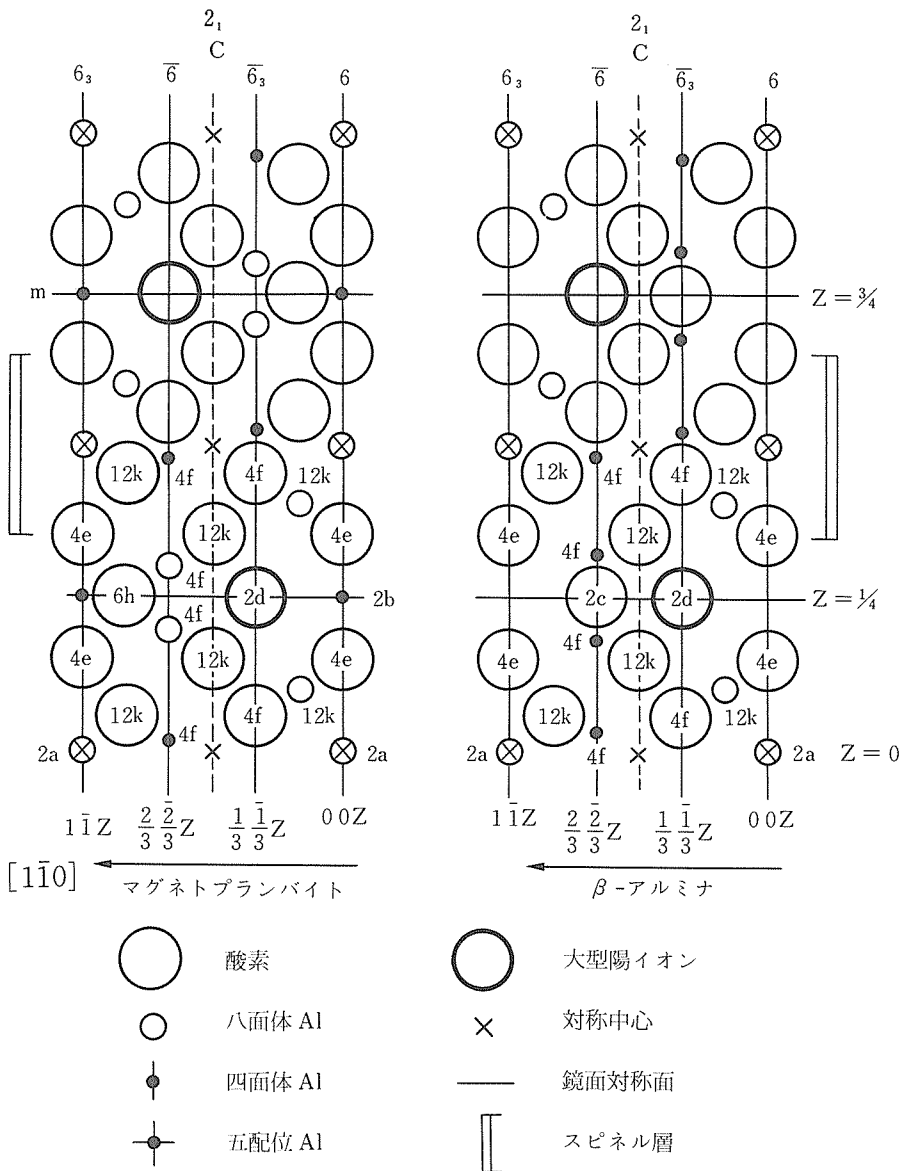


図1 β -アルミナとマグネトプランバイト構造の(110)面投影図 (StevensとSchrama-de Pauw¹⁾による)

いる。スピネル層は、主としてアルミニウムイオン (Alイオン) と酸素より形成されており、スピネルと同じ構造を持っている。アルカリ金属やアルカリ土類金属などの大きなイオン半径をもつ陽イオンは、通常、スピネル層にはさまれたすきまの多い中間層に入っていて、 β -アルミナ、マグネトプランバイトの場合、鏡面对称面となっている。この中間層は一般に、伝導層と名づけられている。 β -アルミナとマグネトプランバイト構造の違いは図2に示すようにこの伝導層にある。マグネトプランバイト型の場合、伝導層は大きな陽イオンと1ケのAlイオン、そして3ケの酸素より成っている。一方、 β -アルミナの場合、伝導層は大きな陽イオンと1ケの酸素より成り立っていて、マグネトプランバイト型構造よりもすきまの多い構造となっている。一価のナトリウム (Na) イオンを含んだ六方晶アルミン酸化合物は、 β -アルミナ型構造を示すことが知られているが²⁾、この場合Naイオンが伝導層の中をかなり容易に動きうるので、超イオン伝導体の一つとしてよく知られている。二価のアルカリ金属であるカルシウム (Ca) やストロンチウム (Sr) が構造中に入った場合は、 β -アルミナ型ではなくマグネトプランバイト型をとることが知られている^{3), 4)}。この場合、伝導層はすきまが少なくイオン伝導性は極めて低い。このように伝導層に入るイオン種によって六方晶アルミン酸化合物の構造が異なり、そしてこの構造の違いによってイオン伝導性等の特性が大きく変化するわけであるが、これまでどのような大型陽イオンが入るとどのような構造になるかについては系統的な研究は極めて少なかった。

このような結晶構造の問題の他に、組成の問題が残っている。六方晶アルミン酸化合物の中でも良く知られているNa β -アルミナは、一般的に $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ と表されている。しかし実際得られる化合物は、Naイオンが約30%過剰に入っている。この余分の陽イオンの電荷は、格子間酸素によって補償されている⁵⁾。すなわち図3でみられる様に伝導層上下のスピネル層中のAlイオンが対になってフレンケル欠陥を起し、伝導層中に格子間酸素を伴った複合欠陥(これをReidinger欠陥と呼ぶことにする。)を形成し、組成式で $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ ($X \approx 0.3$) で表されるような化合物となっており、このXが過剰量のNaイオンに相当してい

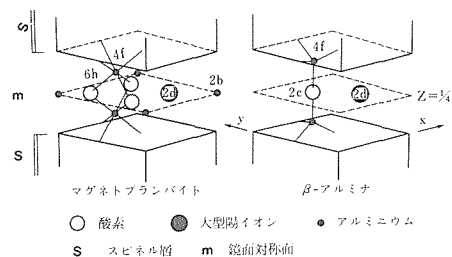


図2 伝導層近傍の構造

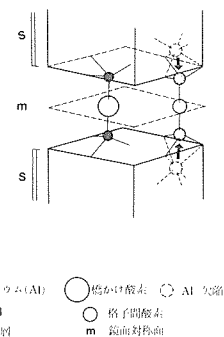


図3 Reidinger欠陥. 矢印はフレンケル欠陥によるAlイオンの移動を示す

るわけである。このような不定比な組成は、Na β -アルミナに限らず、他の六方晶アルミン酸化合物にも見られる。例えばCa, Srのような二価の大型陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物は、 $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ など) で表わされている。しかし同じアルカリ土類のバリウム (Ba) イオンを含むものは、実際は、 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11.0}\text{O}_{17.25}$ と $\text{Ba}_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$ で表わされる2つの化合物より成り立っていて、これについては前回の報告書に述べた通りである⁶⁾。またさらに希土類元素を含む六方晶アルミン酸化合物については、構造のみならず組成も明らかでなく、仮に $\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}$ (Lnは希土類元素) のように表わされていて、不定比組成があるのかさえ不明の状態であった。

以上の様に六方晶アルミン酸化合物については、結晶構造、組成とも充分に理解されておらず、また不定比な組成の原因を構造の面から説明する試みはほとんどなされていなかった。このような状況は今まで充分に良質の単結晶を得ることができず、組成分析やX線回析などの手法で組成・構造

を決定できなかったということに帰因していると考えられる。いままでほとんどの研究は焼結体でなされていたため、組成なども充分正確に決定できなかったわけである。

これらの単結晶育成については、他節及び前回研究報告に記載されているので⁶⁾、本節では主としてこれらの結晶を使つての結晶構造解析について述べる。その目的は次の通りである。

- ① 六方晶アルミン酸化合物の構造に及ぼす伝導層中の大型陽イオンの影響を明らかにすること。
- ② 構造的知見に立つて、不定比な組成の原因を明らかにすること。

これらの目的のため、イオン半径と価数の異なる大型陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物単結晶を合成し、主としてX線四軸自動回析計で強度を測定し構造を決定した。

次に各々の化合物に共通するX線測定及び解析方法さらに陽イオンサイトの位置の名称について記述する。

自動四軸X線回析装置は理学電機製AFC-3を使い、データ採集にはMoK α 線($\lambda=0.71069\text{\AA}$)を用いた。最小自乗法プログラムにはUNICSのRSFLS-4⁷⁾を修正したものを使用し、フーリエ合成は同じくUNICSのRSSFR-5⁸⁾を使って行った。二次消費補正にはBeckerとCoppens⁹⁾、並びにCoppensとHamilton¹⁰⁾のアルゴリズムをRSFLS-5に組み込んで用いた。吸収補正はBuslingとLevy¹¹⁾に従って行った。

六方晶アルミン酸化合物の伝導層中の陽イオンサイトの名称は、Peters他²⁾の名称を踏襲した。BRサイトは $(2/3, 1/3, 1/4)$ 付近、mOサイトは $(5/6, 2/3, 1/4)$ 付近、aBRサイトは $(0, 0, 1/4)$ である(図4)。

3.2 3価の陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物

RothとHasko¹²⁾は $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系において初めて3価の希土類陽イオンを含む「 β -アルミナ型化合物」($\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)を確認した。このような「 β -アルミナ型化合物」は、これまで比較的大きなイオン半径の希土類元素La, Ce³⁺, そしてPrについて認められており、イオン半径の小さなGd, Tb, Yb, Yなどについては存在しないと考

えられている(Toropov他¹³⁾)。これらの中間のイオン半径をもつNd, Sm, Eu³⁺については議論のわかれるところである。^{14), 15), 16)}

我々はFZ法を用い融液からの析出物中に「 β -アルミナ型化合物」がみられるかどうかという予備的な実験を行った。その結果、La, Ndについては化合物の存在が認められ、Sm, Euについては存在が認められなかった。これは水野らの研究^{17), 18)}と一致している。これらのことより希土類元素のうちイオン半径の比較的大きなLaからNdまでの範囲のイオンについてこの相が存在すると推定した。

この「 β -アルミナ型化合物」の存在範囲以外に、組成と構造の問題がある。RothとHasko¹²⁾とそれに続くRolinとThanh¹⁹⁾、FritscheとTensmeyer²⁰⁾は、Al/La比を11.0と推定した。しかしながらStevensは組成の範囲をAl/La=13.07~13.89と結論した。一方、Dexpert—Ghysら²¹⁾は、11.0~14.0とした。このように組成の面でも一致した結論が得られていなかった。

結晶構造も同様で、Al/La=11.0というところから一般に β -アルミナ型構造をもつと信じられていた(例えばMorganとCirlin²²⁾)。しかしStevensとVerstegen²³⁾はこれらの化合物がマグネトプランバイト型であると推定し、後にStevens²⁴⁾は、詳細な欠陥モデルを提示した。一方Dexpert—Ghysら²⁵⁾はこの化合物を β -アルミナ型とマグネトプランバイト型単位細胞の混合体と考えた。これらの研究は、いずれもルミネッセンス特性などに基づく間接的なもので決定的なものではなかった。

このように組成・構造の面でこの化合物は充分に研究されていない。そこで我々は希土類イオン

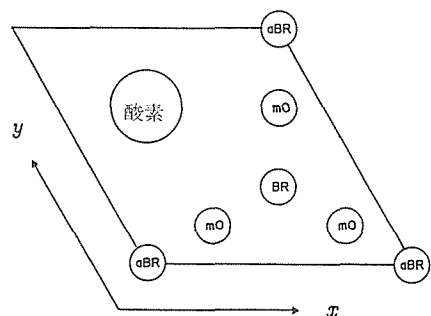


図4 伝導層中の各種陽イオン位置

としてLaとNdを選び、単結晶育成とX線構造解析を行った。ここでは、組成分析と構造解析結果について述べる。

3.2.1 六方晶アルミン酸ランタン²⁶⁾

育成した単結晶ブルーより透明部分を選び湿式分析法にて組成を決定したところ、Al/Laのモル比が 14.4 ± 0.3 であることがわかった。比重(4.17 g cm^{-3})、格子定数とこのAl/La比より化学式 $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}$ が導き出される。進藤によって開発されたSCFZ法によって組成の変動をEPMAで調べたところ、13.5~14.4程度の固溶域があることがわかった。

化学式よりマグネトプランバイト型構造の可能性が強いので、これを仮定して、独立したノンゼロ反射290ケを用いて、最少自乗法により解析した。欠陥等は差フーリエ法によって検出し、最終的に二次消費効果を補正して、R値0.039 ($wR=0.042$, $w=1.0$)を得た。最終の差フーリエは $\pm 1.0 \text{ e \AA}^{-3}$ を越えない範囲のランダムな電子分布となっている。結晶学的データを表1に、最終的な位置パラメータを表2に示した。

このような解析の結果、六方晶アルミン酸ランタンは基本的にマグネトプランバイト構造をもつことが明らかとなった。この化合物の興味深い問題として、すでに述べたような不定比組成をもつことの原因がある。一価陽イオンを含む β -アルミナ構造では、Al(1)で表されるスピネル層中のAl

イオンが伝導層中にフレンケル欠陥的に移動することが知られているが、同様な格子間Alイオンがこの六方晶アルミン酸ランタン中にも検出された。スピネル層中のAl(1)サイトもそれとほぼ同程度の占有率の低下を示していて、 β -アルミナと同様なフレンケル的なAlイオンの移動が起っていることが明らかである。

この格子間Alの配位に関して2つの可能性がある。1つはLaイオンサイトが空位になってAlが5配位になるモデル(図5)、もう1つはLaイオンサイトに酸素イオンが入りAlが6配位になるというStevens²⁴⁾のモデルである(図5)。このLaサイトの酸素について、その存在の有無はX線的に決定できないので、以下、2つの可能性を考えたモデルを作ることとする。

格子間Alの配位の他に、格子間Al自体の相互位置についても2つの可能性がある。1つはこのよ

表1 六方晶アルミン酸ランタンの結晶学的データ

化学式	:	$\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}$
結晶系	:	六方晶
空間群	:	$P6_3/\text{mmc}$
a	=	$5.561(2) \text{ \AA}$
c	=	$22.07(1) \text{ \AA}$
V	=	$591.0(4) \text{ \AA}^3$
Z	=	2
比重(観測値)	=	4.17 g cm^{-3}

表2 六方晶アルミン酸ランタンの原子座標と温度因子*

	位置	単位胞当りの数	x	z	$\beta 11 \times 10^4$	$\beta 22 \times 10^4$	$\beta 33 \times 10^5$	$\beta 23 \times 10^5$	B
La (1)	2 (b)	0.98(2)	2/3	1/4	64(5)	$\beta 11$	23 (5)	0	
La (2)	6 (h)	0.69(2)	0.718 (7)	1/4	100(48)	115 (139)	37(10)	0	
Al (1)	12 (k)	11.0 (2)	0.8310 (4)	0.10772 (8)	47 (8)	50(11)	18 (3)	-11(26)	
Al (2)	4 (f)	4	1/3	0.0271 (2)	59(11)	$\beta 11$	17 (5)	0	
Al (3)	4 (f)	4	1/3	0.1899 (2)	52(11)	$\beta 11$	16 (5)	0	
Al (4)	2 (a)	2	0	0	34(14)	$\beta 11$	14 (7)	0	
Al (5)	4 (e)	1.70 (7)	0	0.2389 (4)	58(29)	$\beta 11$	51(21)	0	
Al (6)	12 (k)	0.58 (8)	0.839 (7)	0.186 (2)					0.47
O (1)	12 (k)	12	0.1561 (7)	0.0518 (2)	86(17)	49(25)	26 (5)	39(45)	
O (2)	12 (k)	12	0.5023 (7)	0.1501 (2)	51(15)	69(22)	20 (5)	53(44)	
O (3)	4 (f)	4	2/3	0.0553 (4)	57(26)	$\beta 11$	47(14)	0	
O (4)	4 (e)	4	0	0.1481 (4)	29(23)	$\beta 11$	36(14)	0	
O (5)	6 (h)	6	0.178 (1)	1/4	116(26)	126(46)	22 (8)	0	

* 温度因子は次の式による： $\exp[-(h^2\beta 11 + k^2\beta 22 + l^2\beta 33 + 2hk\beta 12 + 2hk\beta 13 + 2kl\beta 23)]$ 。

$\beta 12=1/2$ $\beta 22$; $\beta 13=1/2$ $\beta 23$

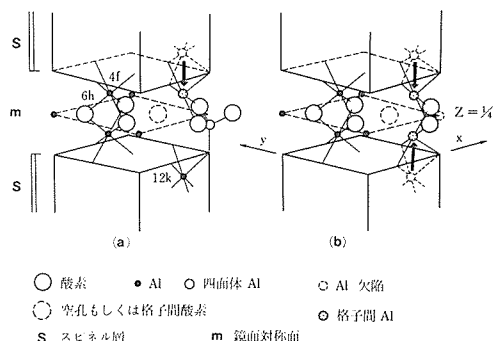


図5 六方晶アルミン酸ランタンにおけるAlのフレンケル欠陥

うな格子間Alが単独で形成されるもの(図5a)で、もう1つは伝導層の上下で格子間Alが対になるように形成されるという β -アルミナに類似した形のものである(図5b)。この場合、LaとAl(5)の欠陥が同時に起こることとなる。構造解析の結果、単位胞当りのLaの数とAl(5)の数がほぼ等しいこと、Al(6)の数がLa欠陥の数のほぼ2倍であることより、格子間Alが対になって形成されるという後者のメカニズムが示唆される。

以上の議論のように格子間Alは同一単位胞の伝導層中でLa、Al(5)と共存していない。このことより、六方晶アルミン酸ランタン中には2つの種類の1/2単位胞が考えられる(図6)。1つはLa、Alの欠陥のない1/2単位胞で、組成は「 $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 」で表され価数は+1である。もう1つは、LaとAl(5)の空位と格子間Alを含むもので、「 $\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ 」の組成で表され形式的な価数-5をもつ1/2単位胞、StevensのモデルではLaの空位に酸素イオンが入り組成「 $\text{OAl}_{11}\text{O}_{19}$ 」となり、形式価数も-7となる。全体の電荷のバランスをとるように単位胞が組み合わさるわけだから、結局、前者の場合、 $\text{La}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19.0}$ となり、後者のStevensのモデルでは $\text{La}_{0.875}\text{Al}_{11.875}\text{O}_{19.125}$ となる。前者は、Al/La比

が14.2、後者は13.57である。これらの結果は表3にまとめてある。今回の構造解析に用いた結晶の組成は、 $\text{Al/La}=14.4\pm0.3$ で、前者のモデル、すなわち「 $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 」と「 $\text{L}_{11}\text{O}_{19}$ 」が5:1の割合で組み合わせられているというモデルが支持される。ただし多少の固溶域の存在は、他のStevensらの考えた1/2単位胞の存在の可能性も一概に否定できない。

3.2.2 六方晶アルミン酸ネオジウム²⁷⁾

以上の節で、六方晶アルミン酸ランタンはマグネトプランバイト型の構造をもち、Alイオンのフレンケル欠陥を含むことが示された。ここでは、六方晶アルミン酸化合物を作る希土類元素のうちで最もイオン半径が小さいと考えられるNdイオンを含む六方晶アルミン酸化合物について構造解析の結果を示す。なお空間群は $\text{P6}_3/\text{mmc}$ で格子定数は、 $a=5.553(2)\text{\AA}$ 、 $c=21.990(7)\text{\AA}$ であった。

422個の独立なノンゼロ反射をもとにして、最終的に非等方性消衰効果を組み込むことによって、

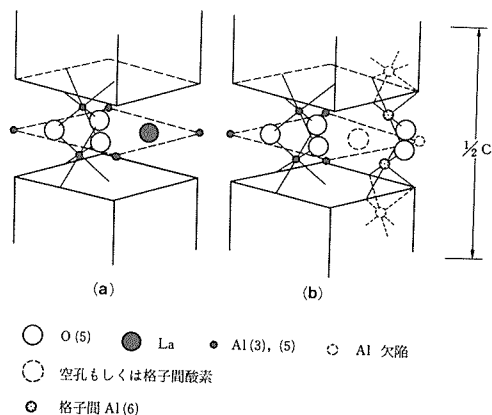


図6 六方晶アルミン酸ランタンを構成していると考えられる2種類の $\frac{1}{2}$ 単位胞

表3 六方晶アルミン酸ランタンの占有率と化学式の比較

	単位胞中の原子の数				Al/La モル比	化学式
	La	Al(1)	Al(5)	Al(6)		
X線解析結果	1.67	11.0(2)	1.70(7)	0.58(8)	13.9(4)	$\text{La}_{0.835}\text{Al}_{11.64}\text{O}_{19.0}$
「空孔モデル」	1.667	11.333	1.667	0.667	14.2	$\text{La}_{0.833}\text{Al}_{11.833}\text{O}_{19.0}$
Stevensのモデル	1.750	11.500	1.750	0.500	13.6	$\text{La}_{0.875}\text{Al}_{11.875}\text{O}_{19.125}$
化学分析結果					14.4	$\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}$

表4 六方晶アルミン酸ネオジウムの原子座標と温度因子*

	位置	単位胞当りの数	x	z	β 11 $\times 10^4$	β 22 $\times 10^4$	β 33 $\times 10^5$	β 23 $\times 10^5$	B
Nd(1)	2 (d)	1.02 (5)	2/3	1/4	86(16)	β 11	28 (2)	0	
Nd(2)	6 (h)	0.63 (5)	0.728 (2)	1/4	47(20)	128(54)	15 (4)	0	
Al (1)	12 (k)	11.1 (1)	0.8311 (3)	0.10808 (6)	30 (6)	14 (8)	18 (2)	6(17)	
Al (2)	4 (f)	4	1/3	0.0268 (1)	33 (7)	β 11	14 (3)	0	
Al (3)	4 (f)	4	1/3	0.1902 (1)	33 (8)	β 11	11 (3)	0	
Al (4)	2 (a)	2	0	0	37(11)	β 11	13 (5)	0	
Al (5)	4 (e)	1.62 (6)	0	0.2396 (4)	56(24)	β 11	45(15)	0	
Al (6)	12 (k)	0.70 (7)	0.847 (5)	0.185 (1)					0.52
O (1)	12 (k)	12	0.1559 (6)	0.0523 (2)	59(12)	60(18)	31 (4)	-25(31)	
O (2)	12 (k)	12	0.5046 (6)	0.1507 (2)	36(11)	29(16)	24 (4)	- 3(30)	
O (3)	4 (f)	4	2/3	0.0548 (3)	31(15)	β 11	21 (7)	0	
O (4)	4 (e)	4	0	0.1488 (3)	22(16)	β 11	30 (9)	0	
O (5)	6 (h)	6	0.1809 (9)	1/4	158(23)	48(31)	31 (6)	0	

* 温度因子は次の式による： $\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hk\beta_{13}+2kl\beta_{23})]$.

$\beta_{12}=1/2$ β_{22} ； $\beta_{13}=1/2$ β_{23}

R値として0.044 (wR=0.047, w=1.0)を得た。最終的な差フーリエ図は、 $\pm 1.4e/A^{-3}$ 以下の特徴のない起伏を示していた。

最終的に得られたパラメータは、ランタンの場合と同様、マグネトプランバイト構造に一致している(表4)。占有率などもランタンの場合とほとんど近い(表5)。この化合物の不定比な組成比も、ランタンと同様のメカニズムが働いているものと結論できる。

3.3 2価の陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物

2価の陽イオンのうちCa, Srを含む六方晶アルミン酸化合物については、 MAI_2O_9 の化学式で表わされ、マグネトプランバイト型の構造をもつことが知られている。しかしながらそれよりもイオン半径の大きい2価陽イオンであるPb, Baを含むものについては、ほとんど報告がなかった。Comerら²⁸⁾はPbを含む六方晶アルミン酸化合物について粉末X線データ、組成分析結果などを報告しているが、これから判断すると六方晶アルミン酸鉛はCaやSrと同様マグネトプランバイト構造をもつと考えられる。

一方、六方晶アルミン酸バリウムはもっと複雑である。この化合物の構造の一部と組成については、前回の研究報告書に述べた通りで、六方晶アルミン酸バリウムには2つの化合物があり、一つ

表5 六方晶アルミン酸ランタンとネオジウムの占有率の比較

原 子	位 置	単位胞中の数	
		La-hexAl ₂ O ₃	Nd-hexAl ₂ O ₃
M (1)	2 (d)	0.98(21)	1.02 (5)
M (2)	6 (h)	0.69(21)	0.63 (5)
Al (1)	12 (k)	11.0 (2)	11.1 (1)
Al (5)	4 (e)	1.70 (7)	1.62 (6)
Al (6)	12 (k)	0.58 (8)	0.70 (7)

は $Ba_{0.75}Al_{11.0}O_{17.25}$ でもう一つは $Ba_{2.34}Al_{21.0}O_{33.84}$ であってどちらも β -アルミナ型の基本構造をもっていることが我々の研究により明らかとなった。前者(第一相)の組成・結晶育成、後者(第二相)の結晶育成については、既に前回研究報告書⁹⁾に記したので、今回は第二相の結晶構造について詳述する。

3.3.1 六方晶アルミン酸鉛

六方晶アルミン酸鉛の単結晶は、 $PbO-Al_2O_3$ 混合物から1300°C、2日間、 PbO 成分を蒸発させる方法(フラックス蒸発法)によって得られた(竹川による²⁹⁾)。得られた結晶はヘキ開しやすく、また結晶が積み重なるように成長していた。四軸自動回析計により、 $2\theta \leq 120^\circ$ で546ケのノンゼロ独立反射を得た。線吸収係数が $\mu = 156\text{cm}^{-1}$ と大きいので、吸収補正を行った。空間群は $P6_3/mmc$

表6 六方晶アルミン酸鉛の原子座標と温度因子*

	位置	単位胞中の数	x	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$
Pb	2d	2	2/3	1/4	112 (2)	β_{11}	75 (2)	0
Al (1)	12k	12	0.8317 (4)	0.1080 (1)	33 (5)	30 (7)	21 (3)	6(2)
Al (2)	4f	4	1/3	0.02809(18)	30 (8)	β_{11}	13 (5)	0
Al (3)	4f	4	1/3	0.19013(18)	34 (8)	β_{11}	21 (5)	0
Al (4)	2a	2	0	0	21(13)	β_{11}	30 (9)	0
Al (5)	2b	2	0	0.2406 (5)	31(17)	β_{11}	96(31)	0
O (1)	12k	12	0.1545 (7)	0.0519 (2)	45(12)	34(22)	15 (5)	- 7(30)
O (2)	12k	12	0.5016 (7)	0.1471 (2)	41(13)	57(19)	12 (6)	11(34)
O (3)	4f	4	2/3	0.0541 (4)	19(16)	β_{11}	34(12)	0
O (4)	4e	4	0	0.1479 (4)	14(18)	β_{11}	36(14)	0
O (5)	6h	6	0.1823(11)	1/4	50(21)	98(41)	42 (10)	0

* 温度因子は次の式による： $\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})]$.

$\beta_{12}=1/2 \beta_{22}; \beta_{13}=1/2 \beta_{23}$

で、格子定数は $a=5.5711(3)\text{\AA}$, $c=22.045(2)\text{\AA}$ であった。構造解析の結果、六方晶アルミン酸鉛はマグネトプランバイト型の構造をもち、 $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ で表されることが明らかとなった。最終の R 値は 0.043 ($wR=0.054$, $w=1.0$) であった。原子座標等は表 6 に示した。

3.3.2 六方晶アルミン酸バリウム第二相

構造解析に用いた結晶は、 $\text{PbO}-\text{PbF}_2$ (1 : 1) を融剤にしてフラックス法にて育成したもので、得られた結晶の化学式は、 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$ で表され、Ba の 20% を Pb が置換している。得られた結晶のうち透明感の強く反射スポットのはっきりした結晶を選んだ。予備的な CBED (集束電子線解析) により $\bar{6}$ 軸があることがわかっており (坂東による³⁰⁾), そのため空間群の可能性として $P\bar{6}$, $P\bar{6}m2$ があるので、解析の出発として対称性の低い $P\bar{6}$ を選び最後に 2 つの空間群の比較を行うこととした。結晶学的データは表 7 に示してある。596 ケのノンゼロ独立反射を用い、出発パラメーターに β -アルミナの原子座標を使って解析を行い、伝導層中の陽イオンの占有率を層ごとに変えることによって対称中心を除き、 $\bar{6}$ 対称を導入した。差フーリエ法で欠陥等をチェックしながら最少自乗法による解析を進め、R 値を 0.030 ($wR=0.034$, $w=1.0$) まで下げることができた。しかし hkl と khl がほとんど同じ強度であること、また、y 座標値が x のそののほぼ 2 倍となっ

表7 Ba β (II)アルミナの結晶学的データ

化学式	:	$(\text{Ba}_{0.80}\text{Pb}_{0.20})_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$
結晶系	:	六方晶
空間群	:	$P\bar{6}m2$
a	=	5.6003 (5) \AA
b	=	22.922 (2) \AA
V	=	622.57 (9) \AA^3
Z	=	1
比重 (観測値)	=	3.88 gcm^{-3}

ていることにより、 $P\bar{6}m2$ の可能性が強いののでこの空間群で解析したところ R 値 0.030 ($wR=0.034$, $w=1.0$) が得られた。可変パラメーターが少なくなったにもかかわらず R 値が変化しなかったため、空間群として $P\bar{6}m2$ を採用した。最終的な原子座標を表 8 に示した。

以上の解析の結果、六方晶アルミン酸バリウム第二相は基本的には β -アルミナ構造であり (以下、Ba β (II)-アルミナと略す)、2 種類の伝導層が交互に積み重なっていることがわかった。すなわち欠陥 BaO 層と完全占有 BaO 層である。後者は、大型陽イオンサイトに欠陥を含まない伝導層である。これら 2 種類の層はスピネル層を介して交互に積み重なり $P\bar{6}m2$ の空間群をもつ構造を形作っている。また解析の結果、Ba イオンがスピネル層中にも見い出された。今まで Na β - Ga_2O_3 についてのみ Na イオンがスピネル層中の Ga^{3+} を置換することが知られている³¹⁾。しかし Ba や Pb のよ

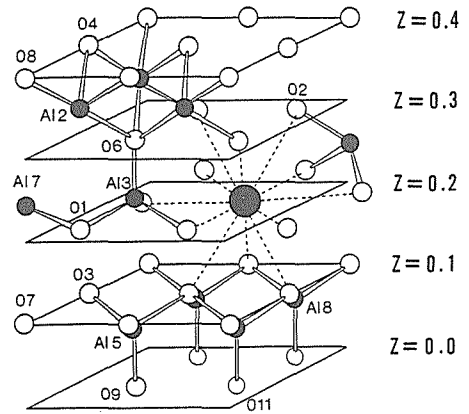
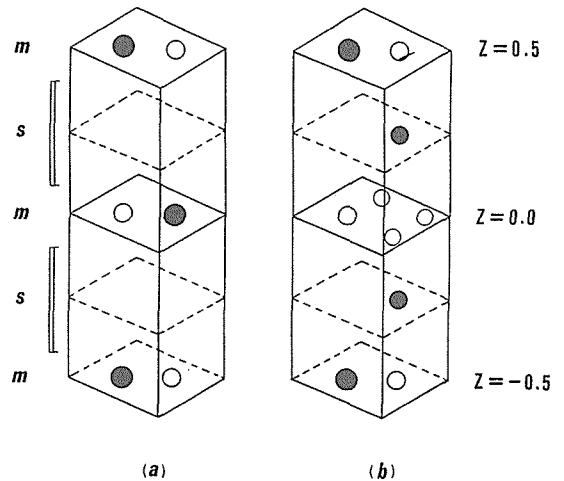
表8 Ba β (II)-アルミナの原子座標*と温度因子

原子	位置	単位胞当りの数	x	y	z	B
Ba(1)	3f	0.685 (10)	0.6770(12)	0	0.73 (7)	
Ba(2)	3k	1.002 (10)	0.3202 (6)	1/2	0.51 (5)	
Ba(3)	2i	0.211(19)	2/3	0.2202 (6)	0.35(21)	
Pb	2i	0.375 (9)	2/3	0.2422 (2)	0.42 (6)	
Al (1)	6n	3.96 (7)	0.8351 (8)	0.1515 (2)	0.35 (7)	
Al (2)	6n	6	0.1660 (6)	0.3573 (1)	0.34 (3)	
Al (3)	2h	2	1/3	0.2302 (3)	0.44 (8)	
Al (4)	2i	1.48 (5)	2/3	0.2767 (3)	0.54(15)	
Al (5)	6n	1.99 (6)	0.3084 (9)	0.0741 (3)	0.20(16)	
Al (6)	2i	2	2/3	0.4249 (2)	0.26 (7)	
Al (7)	2g	2	0	0.2532 (3)	0.18 (6)	
Al (8)	6n	1.90 (8)	0.8565 (10)	0.0694 (3)	0.19(16)	
O (1)	6n	6	0.1607(12)	0.2062 (3)	0.86 (10)	
O (2)	6n	6	0.8460 (10)	0.3048 (2)	0.50 (9)	
O (3)	6n	4.76 (18)	0.5053(16)	0.1080 (4)	0.84(18)	
O (4)	6n	6	0.4942(11)	0.3996 (3)	0.53 (10)	
O (5)	2i	1.86 (18)	2/3	0.2004 (10)	0.64(26)	
O (6)	2h	2	1/3	0.3102 (5)	0.46(16)	
O (7)	2g	2	0	0.1131 (5)	0.29(17)	
O (8)	2g	2	0	0.3962 (5)	0.33(16)	
O (9)	3j	1.18 (10)	0.261 (4)	0	2.3 (8)	
O (10)	3k	1	0.686 (4)	1/2	0.40(42)	
O (11)	3j	0.99 (10)	0.916 (4)	0	1.1 (6)	
O (12)	6n	1.67 (18)	0.494 (3)	0.0827 (9)	0.23(37)	

* ($y=2x$)

うに大きなイオン半径をもつ陽イオンがスピネル層中に入っているのは他に例がない。各サイトにおける原子の占有率より、以下のような欠陥様式を考えた。すなわちスピネル層からAlイオンが移動してきてBaの欠けた伝導層中に格子間Al—格子間O—格子間Al (以下iAl—iO—iAlと略す)の結合をつくる。これは一般的に β -アルミナにみられる欠陥であり、先にReidinger欠陥と称したものである。このReidinger欠陥が一つの伝導層で3重に起り、そしてさらにスピネル層中のAl(4)とO(5)サイトが空になることによってスピネル層中に12配位の大きなサイトができる。このサイトに大きなイオン半径をもつBaもしくはPbイオンが入るわけである(図7)。このような欠陥様式は、今まで β -アルミナに見られなかった新しい複合欠陥である。

このような平均構造中の原子の座標、占有率お

図7 バリウム β (II)-アルミナのスピネル層中の太陽陽イオンサイト (大きな黒丸で示してある)図8 バリウム β (II)-アルミナを構成すると考えられる2種類の単位胞 (黒丸=Ba, 白丸=酸素, S=スピネル層, m=伝導層)

および上述した複合欠陥から、すでに他の β -アルミナ、マグネトプランバイト化合物に適用したのと同様な手法で構造のモデルを作ることができる。Baイオンと格子間Al (iAl) イオン、格子間酸素 (iO) イオンとは一つの伝導層中に共存できないので、少なくとも2種類の1/2単位胞が考えられる(図8)。すなわち、① 欠陥がなくBRサイトにBaイオンが存在している単位胞で、組成は「 $\text{Ba}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ 」で表され、形式的な電荷+2をもつもの、② Baサイトが空になっており、iAl—iO—iAlの3重Reidinger欠陥が起り、さらにスピネル層中にBaイオンが共存する単位胞で、組成が

「 $(\text{BaPb})_3\text{Al}_{20}\text{O}_{35}$ 」で表わされ形式的な電荷-4をもつもの、の2種類である。この2種類の単位胞によってこのBa $\beta(\text{II})$ -アルミナが成り立っているとし、全体として電気的中性を保つため、完全単位胞と欠陥単位胞が2:1の割合になっているとすると、組成は、「 $(\text{BaPb})_{2.33}\text{Al}_{21.33}\text{O}_{34.33}$ 」となり、すでにEPMA、格子定数、密度から求めた化学式「 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{2.34}\text{Al}_{21.00}\text{O}_{33.84}$ 」とよく合致し、また構造中の占有率パラメーターが表9に示すように、モデルとX線構造解析の結果がよく一致していることがわかった。

さらに高分解能電子顕微鏡によって格子像を観察したところ、モデルから算出した格子像パターンとよく一致していることがわかった³²⁾。このようにBa $\beta(\text{II})$ -アルミナの構造はこのモデルで完全に記述でき、さらに $a\sqrt{3}\times a\sqrt{3}$ 超構造の原因、Ba β -アルミナ（第一相）とBa $\beta(\text{II})$ -アルミナのインタグロース (intergrowth), そしてBa $\beta(\text{II})$ -アルミナ内での双晶現象がこのモデルにより容易に説明される³³⁾。

3.4 1価の陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物

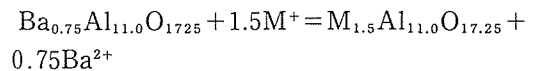
一価の大型陽イオンを含む β -アルミナは、 $\text{M}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ （ここでMは一価陽イオン）で表され、 $x=0.3$ 程度の不定比組成を示している。フラックス法などによって得られるNa β -アルミナの結晶は、ほとんどこのような組成をもっており、他のK β -アルミナ、Ag β -アルミナなどもこのNa β -アルミナからのイオン交換により得られるため、伝導層中の陽イオンの数を変化させることができなかった。そのため伝導層中のイオンの数が伝導層の大きさなどに及ぼす影響についてほとんど研究がなく、ただ $\text{MAl}_{11}\text{O}_{17}$ で表される過剰陽イオンのない β -アルミナについていくつか研究があるにすぎなかった³⁴⁾。

今回、大過剰に一価陽イオンの入った β -アルミナを作るため、Ba β -アルミナのイオン交換反応を検討した。一価の陽イオンによるNa β -アルミナのイオン交換反応については、YaoとKummer³⁵⁾による系統的研究以後、各種 β -アルミナの製造に応用されており、イオン交換反応は β -アルミナの一つの特徴であるといえる。すでに述べた様に、Ba β -アルミナは「 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11.0}$

表9 Ba $\beta(\text{II})$ -アルミナの占有率の比較

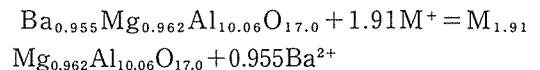
原 子	単位胞中の原子の数	
	X線解析結果	モデル
Ba (1)	0.685 (10)	0.667
Ba (2)	1.002 (10)	1.000
Ba (3)	0.211 (9)	0.20
Pb	0.375 (9)	0.467
Al (1)	3.96 (7)	4.00
Al (4)	1.48 (5)	1.33
Al (5)	1.99 (6)	2.00
Al (8)	1.90 (8)	2.00
O (3)	4.76 (18)	4.00
O (5)	1.86 (18)	1.33
O (9)	1.18 (10)	1.00
O (11)	0.99 (10)	1.00
O (12)	1.67 (18)	2.00

$\text{O}_{17.25}$ 」の化学式をもつことがわかっているが、もしこの Ba^{2+} イオンが一価の陽イオンで交換できるならば以下のような反応で大過剰に一価陽イオンを含む β -アルミナが得られると考えられる。



（ここで M^+ は一価の陽イオン）

同様に、Mgをスピネル層中に含んだBa β -アルミナ ($\text{Ba}_{0.955}\cdot\text{Mg}$ β -アルミナ) では、



となる。

Baを含んだアルミン酸化合物のイオン交換についてはすでに古くToropovとStukalova³⁶⁾³⁷⁾によって報告があるが、当時これがどのような組成、構造、反応式であるのか十分に解明されていなかった。

以下、イオン交換反応の結果とそれにより得られた結晶の構造について述べる。

3.4.1 Ba β -アルミナのイオン交換反応³⁸⁾

FZ法によって得られたBa β -アルミナと $\text{Ba}_{0.955}\cdot\text{Mg}$ β -アルミナの単結晶を出発物質として用い、それらを $0.4\times 0.4\times 0.4\text{mm}$ の立方体に切って、空气中、大過剰の K_2CO_3 、 Na_2CO_3 などの熔融塩で処理した。温度は約 980°C である。得られ

た結晶は、その断面をEPMAで分析しイオン置換の程度を確認した。

K⁺イオンによる置換……………単結晶Ba β -アルミナは溶融K₂CO₃中980°C20時間でイオン交換し、透明で割れのないK_{1.5}Al_{11.0}O_{17.25} (K_{1.5} β -アルミナと略す) で表わされる結晶が得られる。残留BaOはEPMAによって0.1モル%以下であることがわかった。X線粉末法によって得られた格子定数は、六方晶、 $a = 5.599 \text{ \AA}$ 、 $c = 22.73 \text{ \AA}$ であった。密度はアレキメデス法により 3.39 gcm^{-3} であったが、これは化学式、格子定数から予想される値とよく一致している。

一方、Ba_{0.955}・Mg β -アルミナも同様な条件でKイオンとイオン交換する。EPMAによる出発組成とイオン交換後の組成分析の結果は、表10に示すとおりである。出発物質は典型的な β -アルミナ構造をもっていて、P6₃/mmcの空間群をもっている。イオン交換後の結晶もプリセッション写真によると同じ対称をもっている。粉末X線法による格子定数は、 $a = 5.641 \text{ \AA}$ 、 $c = 22.64 \text{ \AA}$ であった。

Na⁺による置換……………Ba β -アルミナ中のBaイオンは溶融Na₂CO₃中、980°C20時間で完全にNaイオンと交換する。しかし結晶中には小さなクラックが見られた。湿式分析により、1ケのBa²⁺イオンに対し2ケのNa⁺イオンが交換しており、予想通りの反応が起っていることがわかった。得られた化合物はNa_{1.5}Al_{11.0}O_{17.25}で表される。粉末X線法により格子定数 $a = 5.591 \text{ \AA}$ 、 $c = 22.62 \text{ \AA}$ が得られた。密度はアレキメデス法により 3.29 gcm^{-3} であった。

3.4.2 K_{1.5} β -アルミナの結晶構造³⁹⁾

K_{1.5} β -アルミナの単結晶は、以上述べたようにBa β -アルミナ単結晶からのイオン交換によって得た。試料は直径99 μ の球形で、X線四軸自動回析計により558ケのノンゼロ反射を得た。結晶学的データは表11に示した。非等方性温度因子と二次消衰補正を用いた解析により、最終的なR値として0.029 (wR=0.035, w=1.0) を得た。

解析によりK_{1.5} β -アルミナはBa β -アルミナの構造をひきついで β -アルミナ型であることが確認された。原子座標等は表12に示す通りである。Kイオンは化学式に対し1.47(4)で反応式より期待される1.5と一致しており、またReidinger欠

表 10 Ba・Mg β -アルミナのイオン交換前・後の組成比較

	組成* (モル%)			
	BaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃
Ba・Mg β -Al ₂ O ₃	13.75	—	13.85	72.40
Kイオン交換後	0.32	13.53	13.31	72.84

*EPMAによる

表 11 K_{1.5} β -アルミナの結晶学的データ

化学式	:	K _{1.50} Al _{11.0} O _{17.25}
結晶系	:	六方晶
空間群	:	P6 ₃ /mmc
a	:	5.598 (1) \AA
c	:	22.732 (5) \AA
V	:	616.9 (2) \AA^3
Z	:	2
比重(観測値)	:	3.39 gcm^{-3}
比重(計算値)	:	3.399 gcm^{-3}

陥もイオン交換反応中、変化なく保持されていることがAlイオンの占有率等から明らかである。問題はかなり過剰(x=0.5)に入ったKイオンの分布状態を推定することであるが、これを考えるためK_{1.5} β -アルミナが次のような3種類の1/2単位胞から成り立っているというモデルをたてた。すなわち、1つのKイオンが1つの伝導層に入っている「KAl₁₁O₁₇」で表される1/2単位胞、3つのKイオンが1つの伝導層に入っている「K₃Al₁₁O₁₇」で表される1/2単位胞(形式的に+2の電荷をもっている)、及び2つのKイオンと格子間酸素を含んだ「K₂O・Al₁₁O₁₇」で表される1/2単位胞(−1の形式的電荷をもっている)、より成っているとモデルである(図9)。後二者は全体の電気的中性を保つため1:2の割合となっている。このモデルに従って計算した占有率とX線解析の結果を表13に示した。両者よく一致しており、このモデルで伝導層中のKイオン分布を説明できることがわかった。

3.4.3 K_{1.875}・Mg β -アルミナ⁴⁰⁾

Mg²⁺イオンは β -アルミナのスピネル層中のAlと置換し過剰な一価陽イオンの電荷を補償する。これまでM_{1+y}Mg_yAl_{11-y}O₁₇ (y=0.62) で表されるMg添加 β -アルミナが作られており(Boilotら⁴¹⁾), Newsam⁴²⁾によってy=0.667が上

表 12 $K_{1.5}$ β -アルミナの原子座標と温度因子*

	位置	単位胞中の数	x	z	β 11 $\times 10^5$	β 22 $\times 10^5$	β 33 $\times 10^6$	β 23 $\times 10^6$	B
K (1)	6h	1.23(2)	0.6786(30)	1/4	2083(192)	5705(1125)	384(39)	0	
K (2)	6h	1.45(5)	0.8830(12)	1/4	2364(206)	6073(652)	284(49)	0	
K (3)	6h	0.26(4)	0.9672(49)	1/4	3734(1703)	1949(1907)	723(320)	0	
Al (1)	12k	10.70(6)	0.8318(1)	0.10426(3)	484(23)	358(29)	165(9)	- 96(54)	
Al (2)	4f	4	1/3	0.02430(5)	401(26)	β 11	148(16)	0	
Al (3)	4f	4	1/3	0.17454(6)	954(33)	β 11	145(15)	0	
Al (4)	2a	2	0	0	452(40)	β 11	227(24)	0	
Al (5)	12k	0.89(4)	0.8377(14)	0.1748 (4)					0.485**
O (1)	12k	12	0.1575(2)	0.04953(7)	817(45)	456(58)	227(18)	- 40(101)	
O (2)	12k	12	0.5033(3)	0.14626(8)	592(39)	659(59)	477(21)	-401(123)	
O (3)	4f	4	2/3	0.05503(13)	709(63)	β 11	205(33)	0	
O (4)	4e	4	0	0.14138(13)	471(56)	β 11	243(38)	0	
O (5)	6h	2	0.318 (10)	1/4	3060(770)	5905(3536)	121(64)	0	
O (6)	6h	0.5	0.799 (5)	1/4					0.485**

* 温度因子は次式による： $\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{23}+2kl\beta_{23})]$. $\beta_{12}=1/2\beta_{22}$; $\beta_{13}=1/2\beta_{23}$.

** 固定

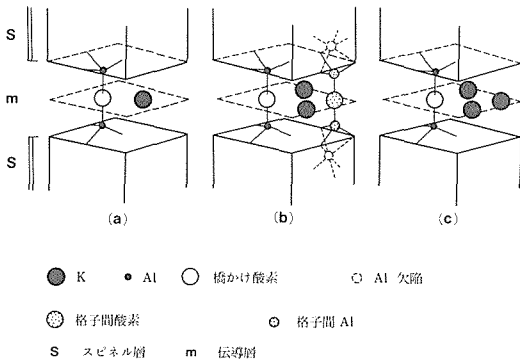


図 9 $K_{1.5}\beta$ -アルミナを構成すると考えられる 3 種類の $\frac{1}{2}$ 単位胞

限であると考えられていた。それ故 $Ba_{0.955}\cdot Mg\beta$ -アルミナのKイオン交換により合成された大過剰にKイオンの入ったMg添加 β -アルミナの伝導層中のイオンの分布は興味あるところである。

合成は既に述べたようなイオン交換法で行った。ただ少しBaイオンが残留していたため、前述したような $K_{1.91}\cdot Mg\beta$ -アルミナとならず、 $K_{1.87}Ba_{0.02}\cdot Mg\beta$ -アルミナとなっていた。四軸X線回折法で得られたノンゼロ独立反射775ヶを用い

表 13 $K_{1.5}\beta$ -アルミナ伝導層内Kイオンの数の比較

	$K_{1.50}\beta$	
	BR	mO
モデル	0.625	0.875
X線解析結果	0.62	0.86

表 14 $K_{1.875}\cdot Mg\beta$ -アルミナの結晶化学的データ

化学式	: $K_{1.825}Ba_{0.022}Mg_{0.919}Al_{10.081}O_{17.0}$
結晶系	: 六方晶
空間群	: $P6_3/mmc$
a	: 5.6408 (5) Å
c	: 22.645 (3) Å
V	: 623.98 (9) Å ³
Z	: 2
観測値	: 3.420gcm ⁻³

て最少自乗法による解析を行い最終的なR値0.034(wR=0.045, w=1.0)を得た。結晶学的データは表14に、原子座標値は表15に示した。EPMAはデータより化学式 $K_{1.872}Ba_{0.022}Mg_{0.921}Al_{10.08}O_{17}$ (Oを17として計算)が得られるが、これは解析の結果とよく一致している。そして出発物のBaイオンのほぼ2倍のKイオンを含むところから、KイオンとBaイオンが2:1の比で置換しているこ

表 15 $K_{1.875} \cdot Mg$ β -アルミナの原子座標と温度因子

	位置	単位胞中の数	x	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$	B_{eq}^b
K (1)	2d	1.34 (3)	2/3	1/4	333 (15)	β_{11}	35 (4)	0	2.4 (2)
K (2)	6h	1.32 (22)	0.9112 (39)	1/4	276 (56)	726 (205)	38 (8)	0	3.0 (12)
K (3)	2b	0.39 (8)	0	1/4	685 (148)	β_{11}	33 (18)	0	4.6 (19)
K (4)	6h	0.70 (19)	0.821 (12)	1/4	372 (148)	1212 (565)	29 (12)	0	4.3 (33)
Ba	6h	0.044 ^c	0.6717 ^d	1/4					1.14 ^e
Al (1)	12k	12	0.8330 (1)	0.10521 (3)	30 (2)	31 (2)	21 (1)	- 4 (5)	0.34 (16)
Al (2)	4f	4	1/3	0.02481 (6)	42 (3)	β_{11}	23 (2)	0	0.42 (3)
Al (3)	4f	4	1/3	0.17345 (6)	40 (3)	β_{11}	13 (2)	0	0.34 (4)
Al (4)	2a	2	0	0	32 (4)	β_{11}	19 (3)	0	0.33 (4)
O (1)	12k	12	0.1533 (2)	0.05150 (7)	58 (4)	73 (7)	27 (2)	-51 (10)	0.59 (6)
O (2)	12k	12	0.5035 (3)	0.14714 (7)	39 (3)	42 (5)	28 (2)	16 (11)	0.45 (12)
O (3)	4f	4	2/3	0.05815 (16)	37 (5)	β_{11}	38 (4)	0	0.50 (5)
O (4)	4e	4	0	0.14389 (15)	42 (6)	β_{11}	32 (4)	0	0.49 (6)
O (5)	2c	2	1/3	1/4	137 (13)	β_{11}	12 (5)	0	0.95 (27)

a 温度因子は次式による： $\exp[(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

$\beta_{12} = 1/2 \beta_{22}$; $\beta_{13} = 1/2 \beta_{23}$.

b $B = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$.

c $n(K(1) + k(2) + K(3) + K(4) \times 0.0118 = n(Ba)$, n; イオンの数

d 固定

e 等方性温度因子として固定

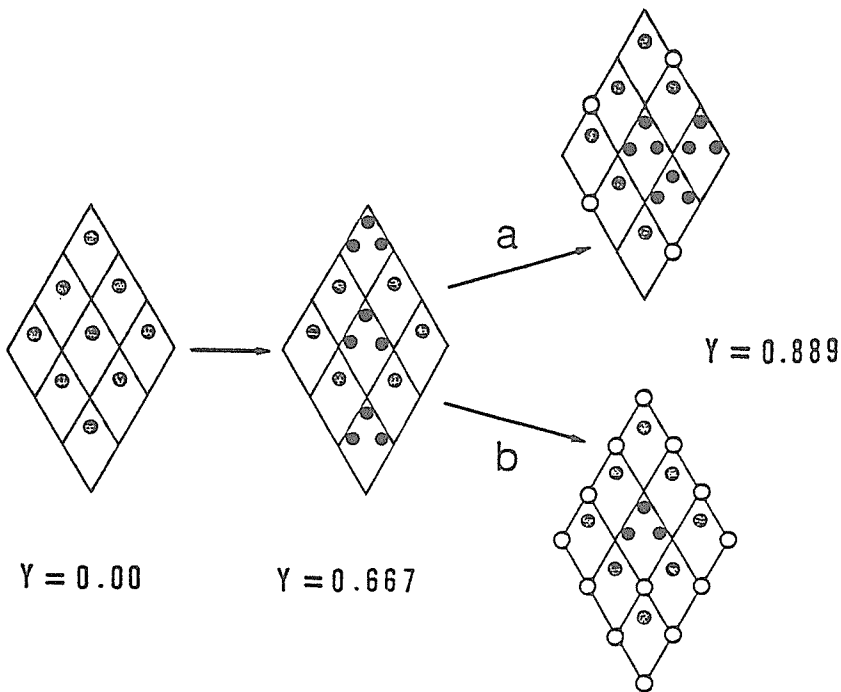


図 10 伝導層中の過剰陽イオンの変化に伴うイオンの分布の変化 (黒丸=mOサイトのイオン, 半黒丸=BRサイトのイオン, 白丸=aBRサイトのイオン, Yは過剰陽イオンの割合を示す)

とが明らかである。

$M_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O_{17}$ (Mは一価陽イオン) の場合、3つのKイオンが入った伝導層は、他の同種の伝導層と接触することがないように配置していると考えられている。しかしこのように大過剰にKイオンが入った場合、aBRサイトにKイオンが移るか、3つのKイオンが入った伝導層が隣接するかどちらかである(図10)。表16に $K_{1.62}Mg$ β -アルミナと $K_{1.875} \cdot Mg$ β -アルミナのイオンの各サイトの占有率を示した。興味深いことに、BRサイトとmOサイトの占有率は、両者あまり差がない。これはmOサイトの3つのイオンがaBRサイトとBRサイトに別れてしまうのではなく、3つのKイオンを含む伝導層が同種の伝導層と互いに接することによってこのような大過剰のイオンを収容しているわけである。このモデルによって伝導層中のイオン分布を模式的に描いたのが図11で、 $K_{1.889}$ 組成に対応しているものである。

3.5 六方晶アルミン酸化合物の結晶化学

六方晶アルミン酸化合物の構造に対し、伝導層中の陽イオンの価数、イオン半径及び数が重要な影響をもっている。これらの影響は次の3つに分けられる。

- 1) イオン半径及び価数が構造タイプに及ぼす影響
 - 2) イオン半径が伝導層の大きさに及ぼす影響
 - 3) イオンの数が伝導層の大きさに及ぼす影響
- これらの他にスピネル層中のAlイオンの欠陥がスピネル層の大きさに及ぼす影響がある。

3.5.1 イオン半径、価数と構造タイプ

伝導層中の陽イオンのイオン半径、価数と構造の関連を図12に示した。これらは今までの研究(StevensとSchrama-de Pauw¹⁾, VerstegenとStevens⁴³⁾など)および今回の研究結果に基づいたもので、これらの六方晶アルミン酸化合物は、Mgなどの安定化イオンを含まないものについてである。また、これは組成の酸化物から直接合成できる構造を示しており、イオン交換によってしか得られない化合物は除外している。イオン半径値はShannonとPrewitt⁴⁴⁾の8配位の値を用いた。

i イオン半径と構造

2価の大型陽イオンを伝導層中に含む六方晶ア

表 16 Mg添加K β アルミナの占有率と座標の比較

	位置	$K_{1.62} \cdot Mg \cdot \beta^a$	$K_{1.875} \cdot Mg \cdot \beta$
K(1)	x BR	0.6716 (10)	0.6667
	occup. ^b	1.37 (1)	1.34 (3)
K(2)	x mO	0.8844 (6)	0.9112(39)
	occup. ^b	1.88 (1)	1.32(22)
K(3)	x aBR	—	1.000
	occup. ^b	—	0.39 (8)
K(4)	x mO	—	0.821 (12)
	occup. ^b	—	0.70(19)

a Collin *et al.* (1980)

b 単位胞中の原子の数

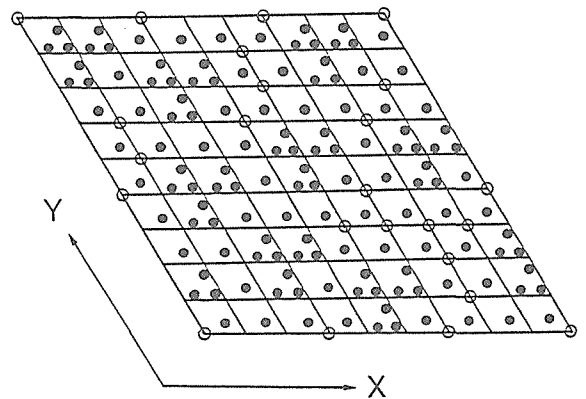


図 11 $K_{1.875} \cdot Mg$ β -アルミナの伝導層中の陽イオン (Kイオン) の分布 (白丸はaBRサイトのイオンを示す)

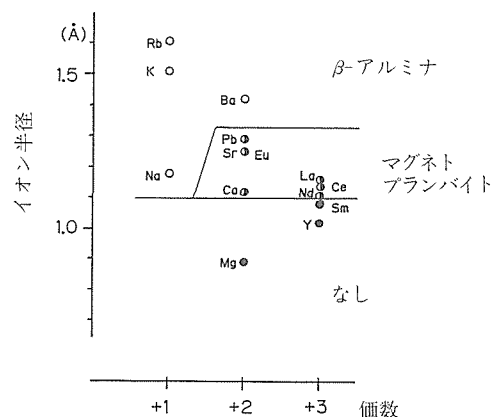


図 12 イオン半径、価数と構造タイプの関係

ルミン酸化合物において、イオン半径と構造タイプの関係が典型的に示されている。小さなイオン半径の Mg^{2+} は伝導層に入らず、 β -アルミナ、マグネトプランバイトいずれの構造ももたない。

イオン半径が $1.1\text{Å} \sim 1.33\text{Å}$ の2価陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物は、マグネトプランバイト構造をとる。そして 1.33Å 以上のイオン半径をもつものは、 β -アルミナ型である。マグネトプランバイト構造において、伝導層中の陽イオン(Mと表すことにする)に配位している酸素は2種類あって、1つは伝導層中の6ケのO(5)イオン、もう1つは上下のスピネル層の6ケのO(2)イオンである。図13にイオン半径とM—O(2)及びM—O(5)長さをプロットしてある。図よりわかるようにM—O(5)距離は長く、ほとんど変化がない。このことは、上下のスピネル層を連結しているAl八面体の面共有部分がMイオンの影響を受けにくく強固なことを示している。一方、M—O(2)距離はイオン半径が増大するにつれ急激に増加する。そしてM—O(2)とM—O(5)の長さの差異は小さくなる。M—O(5)距離はほとんど変化しないわけだから、M—O(2)とM—O(5)の長さが一致するイオン半径がマグネトプランバイト構造の存在する上限と考えられ、この点が図よりイオン半径 1.33Å 程度であることがわかる。この大きさはちょうど Pb^{2+} イオンと Ba^{2+} イオンの中間にあっており、構造タイプの変化とちょうど符合している。

他の電荷の陽イオンを含むものについても 1.33Å 以上のイオン半径をもつものについては β -アルミナ型が有利だと推定できる。しかし 1.33Å 以下のものについては両方の可能性がある。というのは、イオン半径の他に、陽イオンの電荷が異なるために欠陥が生じそのため起るエネルギー損失も考えに入れる必要があるからである。例えば、一価の陽イオンの場合、イオン半径的にはマグネトプランバイト型が有利なものもあるが、この場合、大量の欠陥を含まないでマグネトプランバイト構造を形成することができないので、結局は β -アルミナ構造しか表れない。

ii 陽イオンの電価と構造

Pauling⁴⁵⁾は、安定な化合物では、陰イオンの形式的な価数(酸素の場合-2)は隣接する陽イオンから受ける結合力(価数/結合の数)の合計に近いと考えた。この基準によって理想的な β -アルミナもしくはマグネトプランバイト構造の中で伝導層中の陽イオンに要求される電荷が逆に推定できる。 β -アルミナの場合、+1.5となる。このことは、West⁴⁶⁾も述べているように定比組成の β

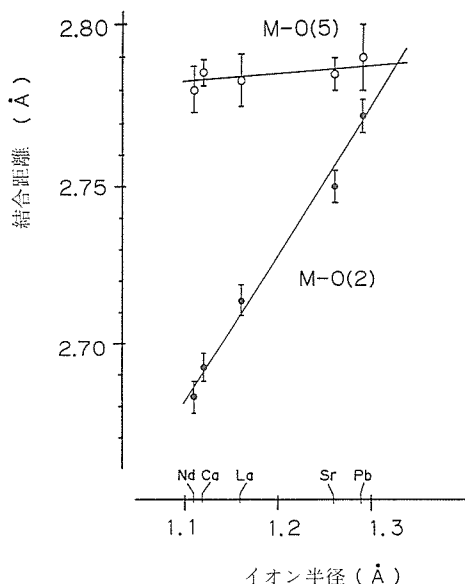


図13 イオン半径とM-O距離

一アルミナにおいて一価陽イオンならば電荷が不十分なことを示している。このようなかなり粗い議論も、イオン結晶を仮定して算出した伝導層内酸素の位置ポテンシャルが、他の酸素サイトのポテンシャルよりも小さいという事実によって支持される。このため余分の一価陽イオンが伝導層中に入るような欠陥構造が起りうると考えられるし、また2価の陽イオンの場合には、その占有率を低下させるような形での欠陥が起るのであろう。

一方、理想的なマグネトプランバイト構造にとっては伝導層中の陽イオンに要求される電荷は2.4である。3価の陽イオンの場合、陽イオンの占有率が減少するように欠陥が起るのもこのことより理解される。

結局、伝導層中の陽イオンの電荷が増加するにつれ、マグネトプランバイト型が有利となり、またイオン半径が増大するにつれ β -アルミナ構造が有利となる傾向がある。

3.5.2 イオン半径が伝導層の大きさに及ぼす影響

これまで β -アルミナにおいて、伝導層中の一価陽イオンの半径が増大するにつれ、格子定数のうちC軸の長さが増加することが知られている³⁵⁾。またNewsamとTofield⁴⁷⁾は伝導層中の陽イオンの数が増加するにつれC軸長が減少する傾向があ

ることを指摘した。しかしこの後者の傾向は、彼ら自身も述べているように、一般的なものではなく、例えば $K_{1.3}$ と $K_{1.5}\beta$ -アルミナは同じ22.73ÅのC軸長をもっていて、これにあてはまらない。イオンの半径や数が伝導層に及ぼす構造的な影響を調べるためには、もっと一般的なパラメーターが必要となる。そこで「伝導層の厚さ」と「スピネル層の厚さ」という概念を作った。

伝導層中の大型陽イオンは、伝導層上下の6ヶの酸素O(2)と伝導層中の(β -アルミナの場合)3ヶの酸素O(5)もしくは(マグネトプランバイトの場合)6ヶの酸素O(5)によってとりかまれている。一般的にM—O(2)距離の方が、M—O(5)距離よりも短いため、O(2)が伝導層中陽イオンの影響を受けやすいと考えられる。そこで図14に示すように伝導層の上下のO(2)間の距離を「伝導層の厚さ」(M_{12k})とし、さらにスピネル層をへだてたO(2)間の距離を「スピネル層の厚さ」(S_{12k})と定義し、陽イオンの影響を調べた。C軸長とこれらのパラメーターとの関係は、

$$\frac{1}{2}C = M_{12k} + S_{12k} \quad \text{となる。}$$

3.5.3 イオン半径と伝導層の厚さの関係

図15に示すように、伝導層中の大型陽イオンのイオン半径が増すにつれ、「伝導層の厚さ」 M_{12k} は大きくなる。 β -アルミナの下限は、4.6Åで、これ以下の厚さではマグネトプランバイト型になってしまう。この β -アルミナの M_{12k} 下限は、スピネル層をつないでいるAl—O—Al距離によって決められていると考えられる。四面体Al—O距離を1.752Å (Bauer⁴⁸⁾)によると、 M_{12k} 長さは、理想的には4.67Åとなる。それ故、4.6Å以下では、 β -アルミナからマグネトプランバイト型に変わっているという事もうなづける。 M_{12k} のイオン半径依存は、マグネトプランバイト型にも見られる。

3.5.4 伝導層の厚さと陽イオンの数

$K_{1.30}\beta$ -アルミナと $K_{1.50}\beta$ -アルミナの M_{12k} 値は、各々4.756Åと4.716Åである。ここで伝導層中の陽イオンの数が増加したため、伝導層の厚さが0.04Å減少していることがわかる。これまでよく研究されているAg β -アルミナ⁴⁹⁾⁵⁰⁾についても同様な関係が成立している(図16)。これらの化合物は、iAl—iO—iAlの結合を含んでいるが、この

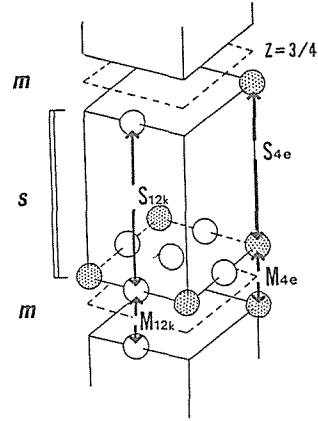


図14 「スピネル層の厚さ」と「伝導層の厚さ」(S = スピネル層, m = 伝導層)

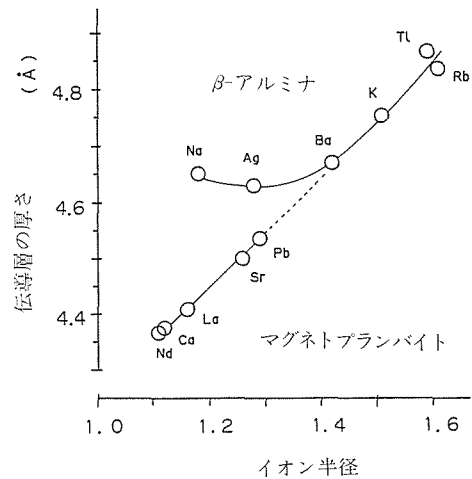


図15 イオン半径と伝導層の厚さ

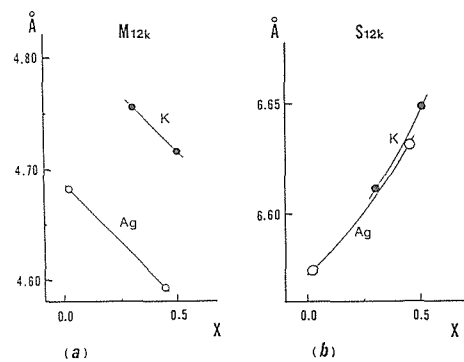


図16 過剰陽イオン量(X)と(a)伝導層の厚さ、(b)スピネル層の厚さ、との関係 (K = K β -アルミナ, Ag = Ag β -アルミナ)

ような格子間原子のないMg添加 β -アルミナにおいても同様な収縮がみられることにより (図17), 陽イオンの数が直接, 伝導層の厚さ M_{12k} に影響しているといえる。

3.5.5 フレンケル欠陥とスピネル層の厚さ

$K_{1.30}\beta$ -アルミナのスピネル層の厚さ (S_{12k}) 6.611Å に比べ, $K_{1.5}\beta$ -アルミナのそれは 6.650Å とより大きく, 前述したような M_{12k} の縮少と相殺して結局C軸の長さはさほど差がなくなっている。図16にこの関係を示してある。 S_{12k} の増大はスピネル層中のAl欠陥に帰因している。 $Ag\beta$ -アルミナの場合も同様なことがいえる。C軸の長さはいろいろと異なるにもかかわらず, 30%程度過剰に一価陽イオンを含む β -アルミナ化合物の S_{12k} 値は, $6.59\sim 6.61\text{Å}$ の範囲で一定している。六方晶アルミン酸化合物のAl欠損量と S_{12k} の関係を示したのが図18で, 欠損量が増すにつれスピネル層の厚みが増加している様子がわかる (文献 2), 51), 52), 53), 54)などのデータも使用)。この原因は, Al空位のまわりの酸素イオンが反発してお互いに遠ざかるためであると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Stevels, A. L. N., and A. D. M. Schrama—de Pauw, J. Electrochem. Soc. **123**, 691 (1976).
- 2) Peters C. R., M. Bettman, J. W. Moore, and M. D. Glick, Acta Crystallogr. Sect. B **27**, 1826 (1971).
- 3) Kato, K., and H. Saalfeld, N. Jb. Miner. Abh. **109**, 192 (1968).
- 4) Lindop, A. J., C. Matthews, and D. W. Goodwin, Acta Crystallogr. Sect. **B31**, 2940 (1975).
- 5) Roth, W. L., F. Reidinger, and S. LaPlaca, in "Superionic Conductors" (G. D. Mahan and W. L. Roth, Eds.), p. 223, Plenum, New York (1977).
- 6) 無機材質研究所研究報告書 37号 (1983).
- 7) Sakurai, T., K. Nakatsu, H. Iwasaki, and M. Fukuhara, RSFLS-4, UNICS II. The Crystallographic Society of Japan (1967).
- 8) Sakurai, T., RSSFR-5, UNICS II. The Crystallographic Society of Japan (1967).
- 9) Becker, P. J., and P. Coppens, Acta Crystallogr. Sect. A **30**, 148 (1974).
- 10) Coppens, P., and W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. Sect. A **26**, 71 (1970).
- 11) Busing, W. R., and H. A. Levy, Acta Crystallogr. **10**, 180 (1957).
- 12) Roth, R. S., and S. Hasko, J. Amer. Ceram. Soc. **41**,

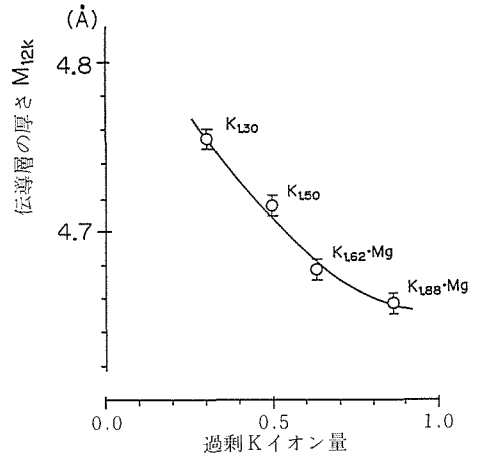


図17 Ng添加及び無添加の β -アルミナにおける過剰陽イオンと伝導層の厚さの関係

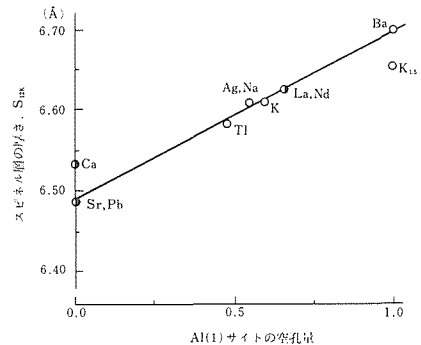


図18 六方晶アルミン酸化合物のAl(1)サイト空孔量とスピネル層の厚さの関係

- 146 (1958).
- 13) Toropov, N. A., V. P. Barzakovskii, V. V. Lapin, and N. N. Kurtseva, "Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems," Vol. 1, 2nd ed., Jerusalem (1972).
- 14) Liebertz, J., Zeit. fur Kristallogr. **166**, 297 (1984).
- 15) Mizuno, M., T. Yamada, and T. Noguchi, Yogyo Kyokaishi **85**, 91, (1977).
- 16) Mizuno, M., T. Yamada, and T. Noguchi, Yogyo Kyokaishi **85**, 374, (1977).
- 17) Mizuno, M., R. Berjoan, J. P. Coutures, and M. Foex, Yogyo Kyokaishi **82**, 631 (1974).
- 18) Mizuno, M., R. Berjoan, J. P. Coutures, and M. Foex, Yogyo Kyokaishi **83**, 50 (1975).
- 19) Rolin, M., and P. H. Thanh, Rev. Int. Hautes Temp.

- Refract. **2**, 175 (1965).
- 20) Fritsche, E. T., and L. G. Tensmeyer, J. Amer. Ceram. Soc. **50**, 167 (1967).
- 21) Dexpert—Ghys, J., M. Faucher, and P. Caro, J. Solid State Chem. **19**, 193 (1976).
- 22) Mogan, P. E. D., and E. H. Cirlin, J. Am. Ceram. Soc. **65**, C114 (1982).
- 23) Stevels, A. L. N., and J. M. P. J. Verstegen, J. Lumin. **14**, 207 (1976).
- 24) Stevels, A. L. N., J. Lumin. **17**, 121 (1978).
- 25) Dexpert—Ghys, J., M. Faucher, and P. Caro, J. Solid State Chem. **41**, 27 (1982).
- 26) Iyi, N., Z. Inoue, S. Takekawa, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **54**, 70 (1984).
- 27) Iyi, N., Z. Inoue, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **54**, 123 (1984).
- 28) Comer, J. J., W. J. Croft, M. Kestigian, and J. R. Carter, Mat. Res. Bull. **2**, 293 (1967).
- 29) 竹川俊二, 未発表データ(1984).
- 30) 坂東義雄, 私信(1984).
- 31) Anderson, M. P., L. M. Foster, and S. J. LaPlaca, Solid State Ionics, **5**, 211 (1981).
- 32) Iyi, N., Y. Bando, S. Takekawa, Y. Kitami, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **64**, 220 (1986).
- 33) Iyi, N., Z. Inoue, S. Takekawa, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **60**, 41 (1985).
- 34) Boilot, J. P., Ph. Colomban, G. Collin, and R. Comes, J. Phys. Chem. Solids. **41**, 47 (1980).
- 35) Yao, Y. F. Y., and J. T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2453 (1967).
- 36) Toropov, N. A., M. M. Stukalova, C. R. Acad. Sci. SSSR, **24**, 459 (1939).
- 37) Toropov, N. A., M. M. Stukalova, C. R. Acad. Sci. SSSR, **27**, 974 (1940).
- 38) Iyi, N., S. Takekawa, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **59**, 250 (1985).
- 39) Iyi, N., Z. Inoue, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **61**, 81 (1986).
- 40) Iyi, N., Z. Inoue, and S. Kimura, J. Solid State Chem. **61**, 236 (1986).
- 41) Boilot, J. P., G. Collin, Ph. Colomban, and R. Comes, Solid State Ionics, **5**, 157 (1981).
- 42) Newsam, J. M., Solid State Ionics, **6**, 129 (1982).
- 43) Verstegen, J. M. P. J., and A. L. N. Stevels, J. Lumin. **9**, 406 (1974).
- 44) Shannon, R. D., and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B **25**, 925 (1969).
- 45) Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1960).
- 46) West, A. R., Mat. Res. Bull. **14**, 441 (1979).
- 47) Newsam, J. M., and B. C. Tofield, J. Phys. C: Solid State Phys., **14**, 1545 (1981).
- 48) Bauer, W. H., in "Structure and Bonding in Crystals. Vol. 11.", (M. O'Keeffe and A. Navrotsky eds.) pp. 31—52, Academic Press, New York (1981).
- 49) Newsam, J. M., and B. C. Tofield, Solid State Ionics **5**, 59 (1981b).
- 50) England, W. A., A. J. Jacobson, and B. C. Tofield, Solid State Ionics, **6**, 21 (1982).
- 51) Roth, W. L., J. Solid State Chem. **4**, 60 (1972).
- 52) Collin, G., J. P. Boilot, A. Kahn, J. Thery, and R. Comes, J. Solid State Chem. **21**, 283 (1977).
- 53) Kodama, K., and G. Muto, J. Solid State Chem. **17**, 61 (1976).
- 54) Kodama, K., and G. Muto, J. Solid State Chem. **17**, 245 (1976).

4. バルク単結晶育成

4.1 $\text{LaAl}_{14.4}\text{O}_{23.1}$ の単結晶育成

$\text{LaAl}_{14.4}\text{O}_{23.1}$ (ここでも、Alの含有量が少し異なるものも含め、M相と呼ぶ)の単結晶育成は井伊等¹⁾によりFZ法で試みられた以外、報告が見あたらない。井伊等の報告では包有物を含まない結晶が得られたが、へき開によるクラックを生じ易いので、c面に垂直な成長方向が良いと述べている。

本研究ではFZ法によりM相単結晶の合成を行なうための条件の確立を目標とした。そのために次のような実験を行なった。第2章で述べた通り、M相は分解溶解化合物である。従って単結晶育成には融帯組成の混合物をあらかじめ導入することが望まれる。しかしこれがなくても、第2章図8に示した反応により原料組成と固化物組成は比較的短時間にバランスされると考えられた。そこで以下に述べる実験では融帯組成の導入は行なわ

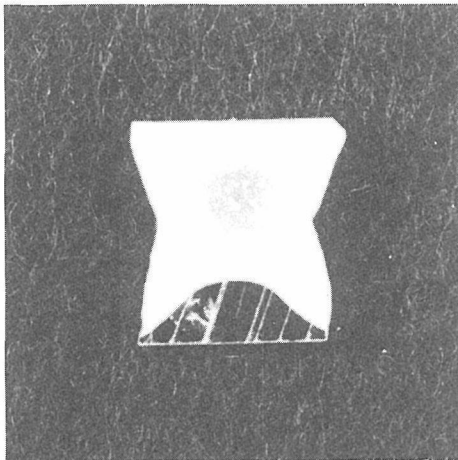
かった。

いずれも99.99%の純度の Al_2O_3 及び La_2O_3 粉末を所定比に混合し、ラバープレス法により丸棒状に成形した。これを最高1850°Cの酸素雰囲気中で焼結し、原料棒の一部を種結晶とし、FZ法による単結晶育成操作を加えた。組成に少し幅があることが相平衡の研究から明らかになっていたので、いくつかの組成についてFZ法を試みた。表1に出発組成とそれにより得られた結晶中の初晶と包有物とを示す。包有物として LaAlO_3 が現われ易い。

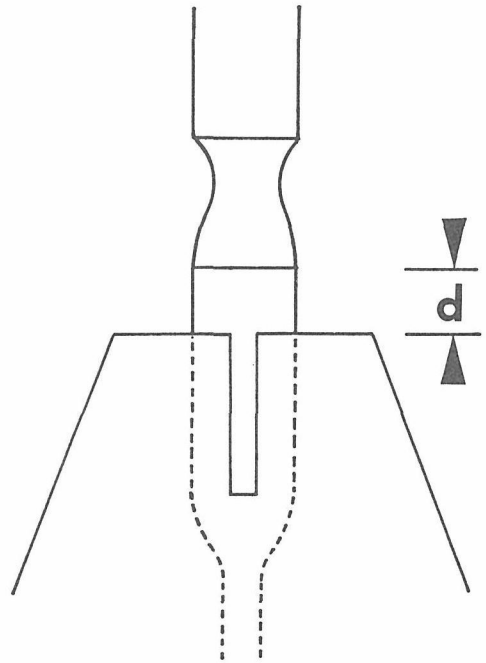
表1 アルミン酸ランタン結晶合成の出発組成と固化物中の構成相

Al/La	13.3	13.6	13.8	14.0	14.3	14.5
初晶	α	//	//	//	//	//
包有物	P	P	P	無, P	無, P	$\alpha + P$

α : Al_2O_3 , P: LaAlO_3 , 無: 包有物なし



(a)



(b)

図1 (a)アルミン酸ランタン結晶のFZ法成長の急冷断面。(b)は(a)を実現するための保温筒の設定位置を示す。ふたつの矢印の間隔dは5 mm以下である。

これは原料棒の焼結状態の違いによる。焼結が充分でない原料の場合、融帯と原料との境界は外側に張り出しを生じ、原料のその部分のみの直径が増大する。その結果、原料の融解が一様でなくなり、従って結晶の成長が一様でなくなると言う結果になる。 LaAlO_3 包有物の出現は一様でない成長の結果と思われる。

そこで原料棒の焼結条件を検討した。原料として信越化学製99.99% La_2O_3 と岩谷化学製99.99% Al_2O_3 を用い、アルミナ乳鉢中でエタノールを懸濁剤として混合した場合、仮焼と焼結の2段階処理が不可欠であることが明らかになった。特に融液の侵入を押えるには、1850°Cで数時間以上にわたる焼結を行なうことが重要である。

結晶成長を安定して行なうためには、成長界面が融液に向かって凸であることが好ましい。これに関しては前回の報告書(第37号)に詳しく述べた。その折、保温筒の重要性についても言及したが、アルミン酸ランタンでも、保温筒の位置により凸界面と凹界面の両者が出現する場合があることがわかった。

典型的な凸界面の急冷断面とこれが実現された保温筒の設定とを図1に示す。固液境界より保温筒上端がかなり下になると、成長界面は凹になり、中間的な形状は観測されなかった。

第2章で述べた Al_2O_3 - LaAlO_3 系相関係に基づき融帯組成の混合物をペレット状に作成して導入し、また種結晶を用いて、キセノンアークランプを熱源とした集光式FZ装置により単結晶育成実験を行なった。得られた結晶の一例を図2に示す。へき開性が顕著で、クラックのない結晶を得ることは極めて困難であった。またキセノンアークランプの電流変動による不安定性により、成長した結晶は融液の一部が覆いかぶさる現象があり、結晶の外見はきれいでない。しかし表面を取り去り、研磨した結晶は比較的良質で透明であった。典型的な成長条件は表2に示す通りである。

4.2 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の単結晶育成

1980年にKahn等²⁾は $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMAと呼ぶ)が優れたNdレーザーの媒質結晶であることを見いだした。レーザー結晶としての特徴については、第5章で述べる。単結晶の合成については同じグループのSaber等³⁾が詳細を報告しているが、

手法はベルヌーイ法及びキセノンアークを利用したFZ法であった。その後レーザー結晶としての研究が進められ、引上法による結晶育成の報告もいくつかなされている^{4,5,6)}。

結晶合成の観点から見ると、これまでにこの結晶についての問題となっていることは、正確なコングルーエント組成での合成の試みがないこと、結晶成長条件の詳細が明らかにされていないこと、合成した結晶の光学的歪などの特徴に関する記述が限られていること、及び活性イオンの偏析係数が明らかにされていないこと、等があげられる。

本研究では、既に第2章で述べたコングルーエント組成も含め、 LMA_{ss} 組成線上のいくつかを出発組成として、キセノンアーク式FZ法による結晶育成を行なった。また分光学的な性質を調べるためにNd, Cr, Ti, Vのドーピングも行なった。育成した結晶の光学的な均質性を調べ、その特徴を明らかにした。これらの結果について述べる。

出発物質としての La_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , Nd_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 は純度99.99%のものを用いた。所定比の原料をアルミナ乳鉢で混合し、1000°Cで仮焼した後棒状に成形して、酸素中1800°Cで数時間焼結した。成長は $\text{N}_2 + \text{O}_2$ の雰囲気中で2~5 mm/時の速度で行なった。M相の場合と同様、保温筒は不可欠であった。育成した結晶径は6~8 mmであった。得られた結晶から成長方向に平行な断面及び垂直な横断面を持つ試料を切り出し、研磨してシュリーレン法により内部を

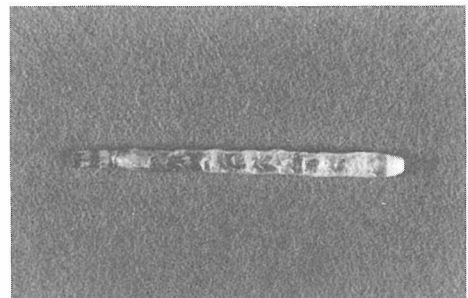


図2 FZ法で得られたアルミン酸ランタン結晶の例。a-軸成長。外見には乱れが見られるが、内部は透明部分が多い。

表2 アルミン酸ランタン単結晶の典型的な育成条件

結晶径	成長速度	原料回転数	結晶回転数	雰囲気
7 mmφ	2 mm/hr	45rpm	60rpm	$\text{N}_2 + \text{O}_2$

観察した。

M相と同様、成長はc軸に垂直な方向が容易軸であることが明らかとなった。そこで多結晶体を種結晶として成長させた結晶の中から、a軸方向の種結晶を切り出した。本研究のLMA結晶は、すべてa軸成長である。FZ法によるLMA結晶の典型例を図3に示す。

結晶をc軸に垂直に切断し、たて断面を観察した。育成速度5mm/時で成長させた結晶は内部に細かい気泡が多く含まれていた。これは育成速度を2.5mm/時以下にすることで著しく低減できた。固液界面を反映すると考えられる成長縞は成長方向に向かってかなり凸状であった。成長縞が固液界面に対応していることは、後述の急冷実験において確認されている。図4(a)に観察された成長縞を示した。図4(b)は(a)を基に描いた固液界面の形状である。この図において見られるように成長軸をはさんで約120度と約80度の角度をなす、ファセットと思われる部分が現われている。しかし、良く見ると約80度ををなす一对(外側)は、曲線なのでファセットとは言えない。一方、成長軸に垂直に切断した断面を観察したところ図5(a)のような結果が得られた。この図から2種類、6面のファ

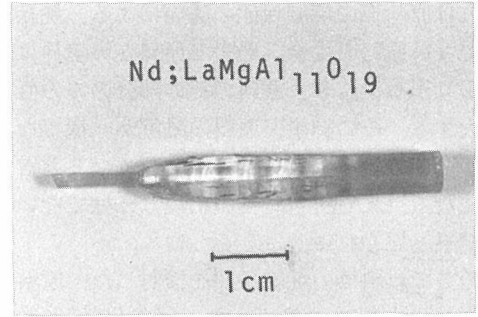
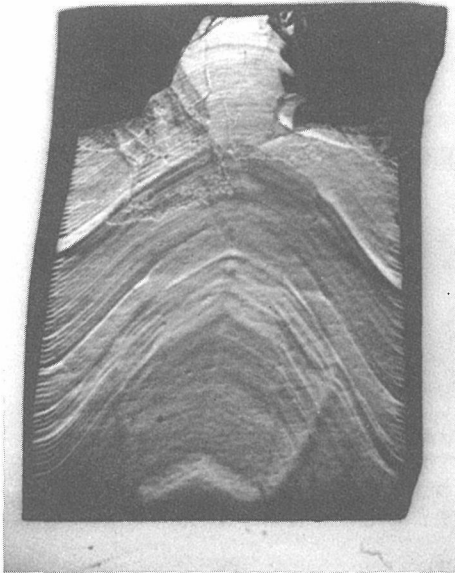


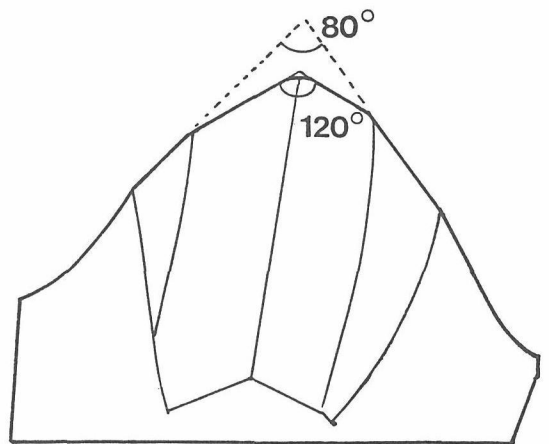
図3 FZ法で得られたアルミン酸マグネシウムランタン(LMA)結晶の例。a-軸成長。この結晶にはNdを導入している。

セットが観察される。図5(b)は同(a)を模式的に示したものである。

図5における中央の2面のファセットは、図4との関連で、 $\{10\bar{1}0\}$ であることが明らかである。残りの蝶の羽根のような4面の指数は即座には決定できない。しかし、これらの面と $\{10\bar{1}0\}$ とが交差する線は図5で2つの平行な線に見えることから、 $\{10\bar{1}x\}$ と表わせることが明らかである。そこで、図6のような状況を想定して、角度 θ を決定する作業を行なった。計算の結果、 θ は次式で表わ

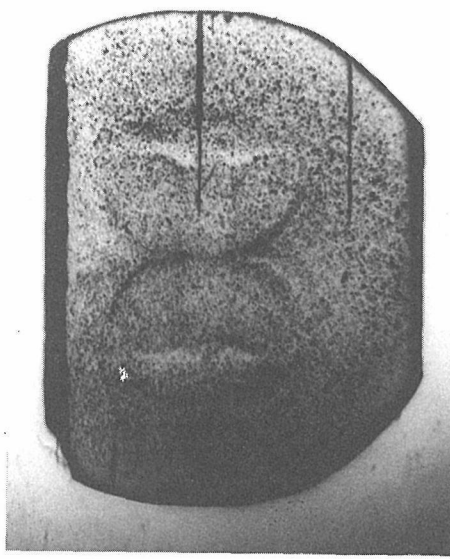


(a)

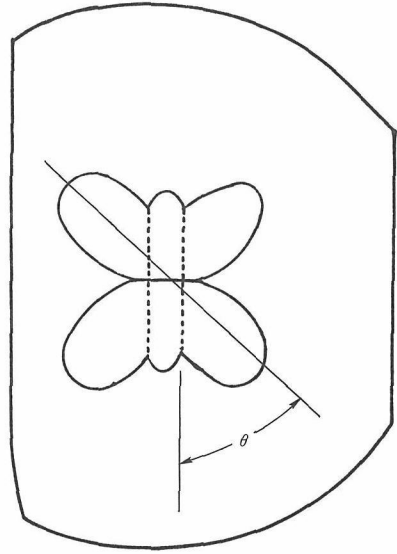


(b)

図4 FZ法で得られたアルミン酸マグネシウムランタン(LMA)結晶の縦断面。(a)はシュリーレン観察の結果、(b)は(a)のスケッチ。



(a)



(b)

図5 FZ法で得られたアルミン酸マグネシウムランタン(LMA)結晶の横断面。(a)はシュリーレン観察の結果、(b)は(a)のスケッチ。2種6面のファセットが観察される。

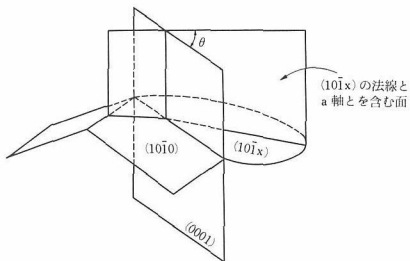


図6 ファセットの面指数を決定するためのもの、計算手順を示す作図。図の θ を導くために $(10\bar{1}x)$ 面に a -軸を含む法線面を立てた。

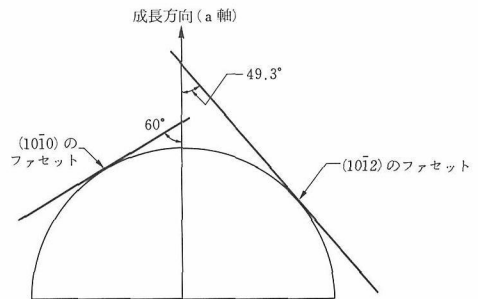


図7 a -軸成長のLMA結晶において、 $(10\bar{1}0)$ 及び $(10\bar{1}2)$ のファセットが固液界面に現われる場所。固液界面の形を便宜的に球面とした。

せることがわかった。

$$\cos\theta = (1 + 3(a/c)^2x^2)^{-1/2}$$

この式で x の値として1, 2, 3をそれぞれ代入したところ、 θ の値として23.8, 41.4, 52.9度を得た。図5において $\{10\bar{1}x\}$ のファセットが伸びた方向と、 $\{10\bar{1}0\}$ と交差する線との角度(θ で示した)は約45度であるから、 $\{10\bar{1}x\}$ は実は $\{10\bar{1}2\}$ である可能性が大きい。

結晶成長時に固液界面にファセットを伴うことは、結晶の中に屈折率の異なる部分を取り込むことになるので、レーザー結晶にとって好ましくな

い。ファセットの現れ方は固液界面の形状による。現れ方については図7に単純化して示した。計算によれば、 a 軸と $(10\bar{1}2)$ 面がなす角度は49.3度である。特定の面がファセットとして現われるのは、その面が成長界面の接平面となる時である。成長軸となす角度が49.3度の面が接平面となるのは、かなり凸度の大きい場合である。 $(10\bar{1}0)$ 面が a 軸となす角は60度であるから、 $(10\bar{1}2)$ 面の場合よりも小さな凸度でもファセットとして現われる。さらに凸度が小さくできれば、 $(10\bar{1}0)$ も $(10\bar{1}2)$ も現われなくなる。従って界面の凸度調節は重要

である。そこで結晶成長の条件と界面形状との関係を調べた。

成長速度 2～2.5mm/時で、回転数を変化させて界面形状を観察したところ、図 8 に示す結果を得た。この結果、回転数を適切に設定することにより、ファセットが現われない界面を実現できることが明らかになった。

第 2 章で、LMA_{ss}のコングルーエント組成は恐らく La_{0.904}Mg_{0.459}Al_{11.452}O₁₉であると述べた。このことは融液の組成がこれにより LaMgAl₁₁O₁₉に近いと成長した結晶の組成はM相に近づくことを意味する。Abrahams等のコングルーエント組成については第 2 章で述べたが、我々のFZ法による実験では、LaMgAl₁₁O₁₉の出発組成を用いた成長実験は成長開始の後、初めは透明な結晶が成長したがまもなく白濁した。明らかに異相の析出によるものである。FZ法では組成の不整合は引上法より速やかに現われる傾向がある。Abrahams等が組成変化の比較的少ない大型結晶を得たのは引上法だからであって、しかも固化率が比較的小さいためと思われる。

出発組成をLaMgAl₁₁O₁₉として、Nd, Cr, Vをドーピングする実験は、次のように行なった。まず LaMgAl_{10.9}Cr_{0.1}O₁₉の組成を出発とし、FZ法による結晶成長操作を行なって、これを中断した。急冷された試料から原料、融帯、成長結晶の部分をそれぞれ切り取り、化学分析を行なった。その結果を表 3 に示す。同様の操作をLa_{0.9}Nd_{0.1}MgAl₁₁O₁₉、及び、LaMg_{0.97}Al_{10.97}V_{0.03}O₁₉についても行なった。その結果を表 4、5 にそれぞれ示した。これらの結果から、Cr, Nd, 及びVの偏析係数はそれぞれ、0.32, 0.44～0.53及び0.62であることがわかる。

FZ法では結晶の大きさに限度がある。そこで、引上法による結晶合成を試みた。詳しい報告は別の報告書に譲り、ここでは結果の極く一部だけを述べる。出発組成はコングルーエントのものに近いLMA_{ss}で、Laの一部をNdで置換した。得られた結晶の初期成長部と成長終端部とを切り出して、分析を行なった。その結果を表 6 に示す。表 6 の結果は、出発組成がコングルーエントから少しずれているにもかかわらず、結晶組成は驚くほど均一であることを示している。既にLa_{0.904}Mg_{0.459}Al_{11.452}O₁₉が恐らくコングルーエント組成である

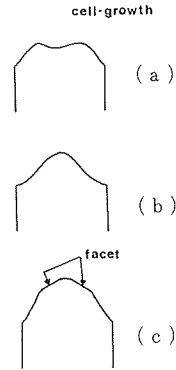


図 8 FZ法により成長させたLMA結晶の固液界面の形状の回転速度依存性。(a),(b),(c)はそれぞれ45, 30,15rpmに対応する界面形状である。原料棒の回転速度は30rpmで一定。(a)は中央部でセル組織になっている。

表 3 Crを導入したLNA結晶のFZ急冷実験の結果

	La	Mg	Al	Cr	O
原 料	0.961	0.946	10.99	0.103	19.00
融 帯	1.098	1.378	10.50	0.026	19.00
結 晶	0.992	0.950	10.98	0.080	19.00

表 4 Ndを導入したLNA結晶のFZ急冷実験の結果

	La	Nd	Mg	Al	O
原 料	0.903	0.093	1.012	10.99	19.00
融 帯	0.832	0.134	1.295	10.74	19.00
結 晶(1)	0.876	0.070	0.945	11.09	19.00
結 晶(2)	0.894	0.059	0.820	11.23	19.00

注) (1)は融帯のすぐ隣であるがセル成長により不透明化した部分、(2)は融帯から離れた透明部分

表 5 Vを導入したLNA結晶のFZ急冷実験の結果

	La	Mg	Al	V	O
原 料	1.006	0.973	10.99	0.033	19.00
融 帯	1.027	1.155	10.78	0.039	19.00
結 晶	0.963	0.888	11.13	0.023	19.00

表 6 CZ法で育成した結晶の組成変化

	La	Nd	Mg	Al	O
出発組成	0.837	0.093	0.615	11.33	19.00
成長初期	0.823	0.059	0.578	11.40	19.00
成長終端	0.819	0.068	0.583	11.39	19.00

うと述べたが、表6の結果はこのことも裏付けている。

引上法による結晶には表面に結晶面が現われているのが観察された。そのスケッチを図9に示す。最も顕著なのは $\{0001\}$ 面である。そのためa軸方向に成長させた結晶は断面が偏平になる。この他に、 $\{10\bar{1}0\}$ 面が観察された。さらに詳しく表面を調べると3～4種の $\{10\bar{1}x\}$ が見られた。測角器で $(10\bar{1}0)$ から (0001) までを走査したところ12.5度、24度、33.5度、それに41度の位置にそれぞれ小さな面があることがわかった。それぞれを $(10\bar{1}x)$ として面角を計算したところ、これらは $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}2)$ 、 $(10\bar{1}3)$ 、及び $(10\bar{1}4)$ に対応することが明らかになった。これらの面のうち、 $(10\bar{1}2)$ 面が顕著な大きさを持っており、この面が比較的現れ易いことを示唆している。これは固液界面に現われると結論した前述の議論を裏付けている。

4.3 $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ の単結晶育成

キセノンアーク式FZ法による結晶成長の研究において、本研究期間の大部分を通してアークランプの電流の不安定性に悩まされた。ところがアルミナ(Al_2O_3)は電流に変動があっても比較的問題なく結晶育成操作が可能な数少ない結晶である。もちろん、変動に伴う成長縞は忠実に現われる。そこで、ランプ電流の変動が結晶の質に及ぼす影響を調べる意味で、 Ti^{3+} を含む Al_2O_3 単結晶の育成を行なった。

近年波長可変レーザー源として、ブロードバンドの蛍光を示す新しい一群の結晶が注目を浴びている。その中で Ti^{3+} を含む Al_2O_3 は、広い可変波長域が見込める上、大出力発振の可能性も大きく、最も期待される結晶のひとつである⁷⁾。すでに725～1060nmの可変波長域と、最大1.6Wの連続発振出力、および最大300mJのパルスレーザー発振出力が得られている⁸⁾。 $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ はCZ法⁹⁾、熱交換法¹⁰⁾、および温度勾配固化法¹¹⁾で育成されているが、実効偏析係数(K_{eff})は0.1～0.14とされ、 Ti^{3+} の導入には限度があり、レーザー発振波長域での透過光の損失が大きい(780nmでcmあたり1%)等の欠点が問題となっている¹³⁾。しかし Ti^{3+} は還元雰囲気下で安定なイオン種であるため、これらの事情は結晶育成時の雰囲気中に依存するとこ

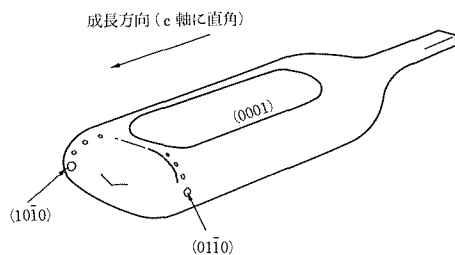


図9 c-軸に直角な方向へ成長させたCZ法によるLMA単結晶のスケッチと、現われたファセットの位置。成長方向はa-軸から少しはずれている。

ろが大きいと考えられる。本研究においては、集光式FZ法を用いて、 H_2 を用いた還元性の雰囲気中で $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶を合成し、Tiの実効偏析係数を決定し、得られた結晶の性質を調べ、ランプ電流変動の影響を評価した。また波長800nm近傍での吸収帯の原因を探るために、結晶成長時ばかりでなくアニリング時の雰囲気中の酸素分圧の影響を考察した。

Ti濃度が0.1～1 atom%の $\text{Ti} : \text{Al}_2\text{O}_3$ を混合・成形・焼結し、 $\text{H}_2 5\% \text{N}_2 95\%$ の雰囲気中で、キセノンアーク式集光FZ炉(ニチデン機械製SC7A型、10kW)を用い、 $\langle 0001 \rangle$ 及び $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に結晶育成した。結晶は育成方向に平行、及び垂直に切断し、研磨してシュリーレン法により観察した。Tiの偏析係数を決定するために適量のTiを含む融帯原料を導入して結晶育成を行い、これを途中で急冷した。急冷試料の結晶と融帯を切り出し、ICP法によりそれぞれの組成を決定しTiの分配を調べた。結晶は輪切りにしてEPMA(島津EMX-SM7)によりTiの半径方向の分布を調べた。包有物や析出物の存在を調べるために破面をSEMにより観察した。また結晶の光学的評価として、800nmにおける吸収を調べた。

得られた結晶の代表例を図10に示す。Ti濃度が小さい時は紫がかった赤色、濃度が大きくなると茶色がかった赤色を呈する。 $K_{\text{eff}} \ll 1$ を反映した色の変化が図10に見られる。成長方向に垂直断面を切り出し、研磨して成長方向から見たものが図11である。成長界面の形に関係していると思われる Ti^{3+} の分布が色の変化として現われている。また、たて割りにした断面を図12に示す。成長界面を代表する縞が現われている。この縞の形は急

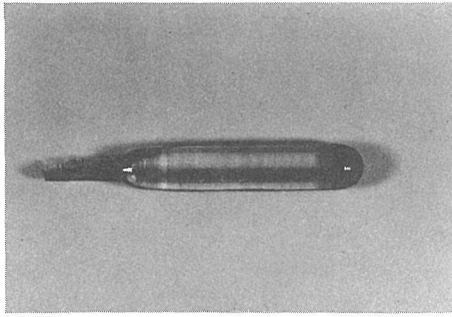


図 10 FZ法により成長させた $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶。直径は7mmである。ワインレッドの色を呈し、先端に行く程色が濃くなっている。

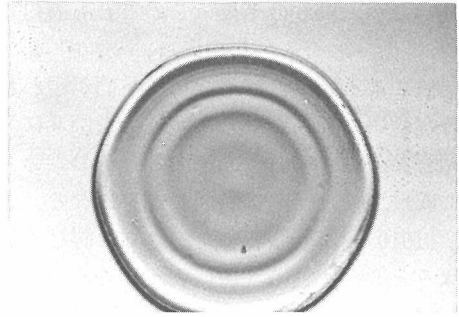


図 11 FZ法により成長させた $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の横断面のシュリーレン観察像。縞はTiの濃淡に対応すると思われる。

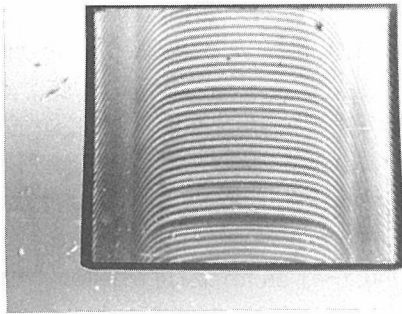


図 12 FZ法により成長させた $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の縦断面のシュリーレン観察像。縞の形は固液界面の形状を反映していると思われる。

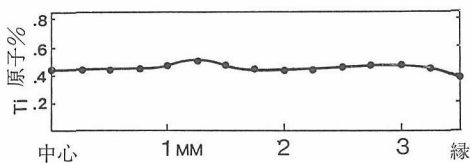


図 14 EPMAにより決定した $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の横方向のチタン濃度分布。

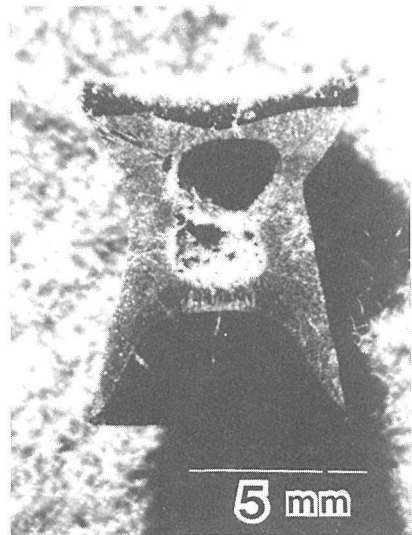


図 13 FZ法により $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶を成長させ、急冷した後、縦に切断したもの。図 12 と似た界面形状が見られる。

冷した融帯近傍のたて断面（図13）の界面形状と一致する。極めて大きな凸界面（Tiの濃度により異なる）を伴って成長したことが明らかであり、凸度がTiの導入量によることが示されている。またCZ法で問題とされた、包有物などの光散乱源は今回の結晶中には非常に少ない。図13のような急冷試料の分析結果によれば、Tiの K_{eff} は0.09～0.13であった。この値はCZ法による報告値とあまり変わらない。

明らかにキセノンアークの電流変動がTiの分

布に関与していると考えられる。キセノンアークの電流が減少すると、電力を一定にする回路の働きにより電圧が上昇する。これによる結果は融帯の増大であった。電力一定でなぜ融帯が増大するのか不明である。しかし、電流の変動はランプのスペクトル分布に変化をもたらすと考えられるので、電力一定でも融帯の量が増加することは不思議ではない。つまり電流の変動は融帯の増減をもたらす、更に成長速度の変動を引き起こしている。 Al_2O_3 中への Ti^{3+} の偏析係数は成長速度に依存するので、図11, 12の縞はこれにより生じたと考えられる。Tiの半径方向の分布は図14に示す通りで

ある。図14の結果は図12の色の分布をある程度反映している。

少なくとも0.45atom%のTiを含む結晶を、異相を包有することなく育成することが可能であった。この濃度はこれまで報告されているものを大きく越えており、FZ法により高ドーピングが可能であることを示している。

$\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ は波長可変レーザ結晶として注目されているが、既に述べたようにレーザ発振波長域を広く覆う寄生的な吸収帯がある。この吸収帯の原因はまだ明らかにされていないが、結晶内に生じた何等かのクラスターが関与していると見られている^{13,14}。 Ti^{3+} は酸素分圧 (Po_2) に左右され

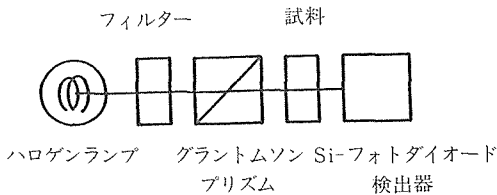


図15 吸収係数測定装置の概略構成。

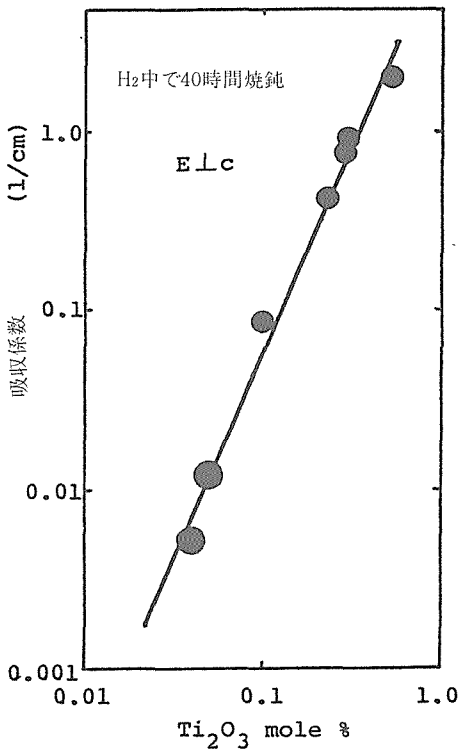


図16 水素中、1750°Cで処理した $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の800nmでの吸収係数のチタン濃度依存性。

易いイオンであるので、焼鈍に際して Po_2 を変化させることにより吸収が大きく変ると考えられ、吸収の原因を探る糸口が見出せる期待もある。そこで本研究では Po_2 による吸収の変化を調べ、その結果を基に欠陥平衡を議論してみた。

$\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ の単結晶は、最大0.45mol%の Ti_2O_3 を含むものを、集光式FZ法により合成した。これらの結晶からa軸及びc軸を含む厚さ2~8mmの平板を切出し、さまざまな Po_2 雰囲気中で1750°Cで5~60時間焼鈍した。用いた雰囲気は H_2+CO_2 、 $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ 、または H_2 であった。 Po_2 値は気体混合比から計算によって求めた。焼鈍した結晶は、両面を鏡面研磨し、800nmのフィルターを用いて、c軸に垂直な振動方向を持つ成分について吸収係数を測定した。図15に測定系の概略を示す。反射による損失はTiを含まない結晶により補正した。

H_2 で40時間焼鈍した結晶はピンクないしワインレッドを呈する。このような結晶の800nmの吸収係数 (α_{800}) の測定結果を図16に示す。吸収係数はTi含有量の指数関数であることがわかる。 $\text{Po}_2=10^{-7.0}\text{atm}$ ($\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$) で焼鈍した結晶は800nmでの吸収係数が極めて大きい。吸収係数の組成依存性は図17のようになる。結晶はかなり青みがあったピンクになったが、He-Neレー

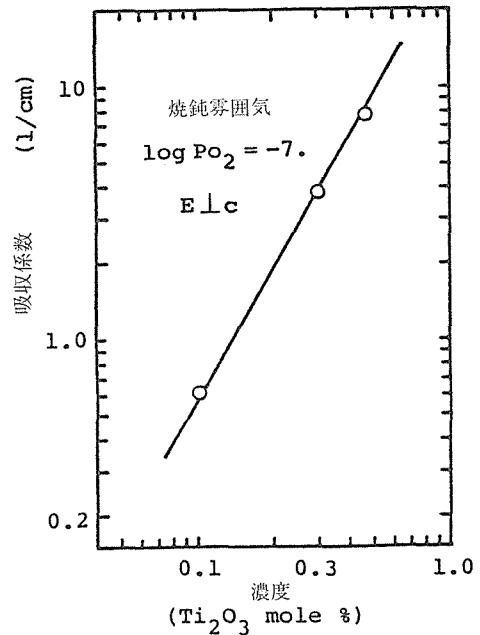
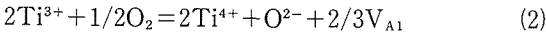
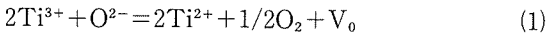


図17 $\log \text{Po}_2 = -7$ 、1750°Cで処理した $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の800nmでの吸収係数のチタン濃度依存性。

ザーによる散乱テストでは析出粒子はみられなかった。800nmでの吸収係数の酸素分圧依存性を図18に示した。測定点の再現性は悪くないが、そのための焼鈍時間は最低40時間を要した。焼鈍実験の途上、不完全焼鈍により α_{800} がかなり減少することが明らかになった。即ち一度酸化した結晶を不完全還元することにより α_{800} が減少し、還元反応をさらに続けると再びこれが増加する。その例を図19に示す。

Al_2O_3 中でのTiの酸化還元反応のモデルとして、次の2つが考えられる。



ここでイオンはアルミナ中の正規の格子を占めていとし、 V_i は*i*で示すイオンの空格子点とする。(1)および(2)はそれぞれ、還元雰囲気および酸化雰囲気で重要になると考えられる。 $\text{N}(i)$ を*i*で示すイオンまたは空格子点の結晶中のモル濃度とすると、質量作用の法則により次式が得られる。

$$K_1 = \frac{\{N(\text{Ti}^{2+})^2 \cdot \text{Po}_2^{1/2} \cdot N(\text{V}_0)\}}{\{N(\text{Ti}^{3+})^2 \cdot N(\text{O}^{2-})\}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\{N(\text{Ti}^{4+})^2 \cdot N(\text{O}^{2-}) \cdot N(\text{V}_{\text{Al}})^{2/3}\}}{\{N(\text{Ti}^{3+})^2 \cdot \text{Po}_2^{1/2}\}} \quad (4)$$

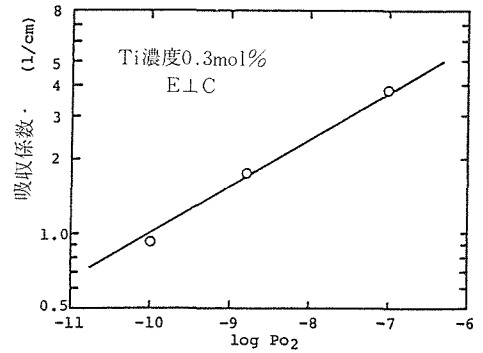


図18 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の800nmでの吸収係数の焼鈍雰囲気中の酸素分圧依存性。

これらの関係式で、 $\text{N}(\text{O}^{2-})$ は実質的に定数である。また V_0 、 V_{Al} が他の原因で生成することがないとすれば、 $\text{N}(\text{V}_0) = 1/2\text{N}(\text{Ti}^{3+})$ 、 $\text{N}(\text{V}_{\text{Al}}) = 1/3\text{N}(\text{Ti}^{4+})$ が(1)と(2)からそれぞれ得られる。これらの関係から、 Ti^{2+} が生成するような雰囲気では

$$\text{N}(\text{Ti}^{2+}) \cdot \text{N}(\text{Ti}^{3+}) \cdot \text{N}(\text{V}_0) \propto \text{N}(\text{Ti}^{3+})^{7/3} \cdot \text{Po}_2^{-1/3} \quad (5)$$

の関係が得られ、また Ti^{4+} が生成するような雰囲気では

$$\text{N}(\text{Ti}^{3+}) \cdot \text{N}(\text{Ti}^{4+}) \propto \text{N}(\text{Ti}^{3+})^{7/4} \cdot \text{Po}_2^{3/16} \quad (6)$$

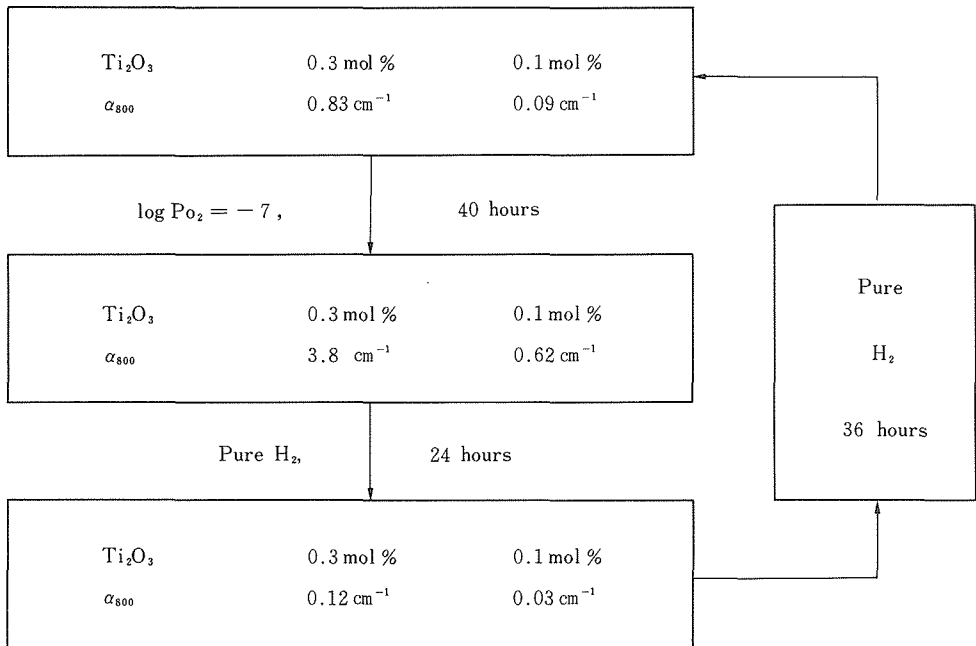


図19 酸化還元サイクルによる焼鈍操作中の $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の800nmでの吸収係数の変化。

の関係が得られる。(5)が図16の結果に一致し、(6)が図17, 18に一致することから、還元性の雰囲気では Ti^{2+} と Ti^{3+} と酸素の空格子とのクラスターが、また酸化性の雰囲気では Ti^{3+} と Ti^{4+} とのクラスターが吸収の原因として示唆される。

このような考察の結果として、 α_{800} が最小になる PO_2 が存在する筈であるとの洞察が与えられる。図19の結果は、そのような洞察を裏付けるものと考えられる。しかし α_{800} が平衡実験で最小となるような PO_2 は、まだ決定できていない。 PO_2 は恐らく 10^{-13} atm.以下にあると考えられるが、現状ではこのような低い PO_2 の定量的制御が困難である。

参 考 文 献

- 1) 井伊伸夫, 木村茂行第5回人工鉱物工学会講演要旨集 3A01,91(1981)
- 2) A. Kahn, A. M. Lejus, M. Madsac, J. Thery, and D. Vivien, J. Appl. Phys. **52** 6864 (1981)
- 3) D. Saber and A. M. Lejus, Mat. Res. Bull. **16** 1325 (1981)
- 4) D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, R. Collongues, J. J. Aubert, R. Moncorge, and F. Auzel, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 298, Serie II, 195 (1984)
- 5) V. M. Garmash, A. A. Kaminskli, M. I. Poliyakov, S. E. Sarkisov, and A. A. Filimonov, Phys. Stat. Sol. (a) **75** K111 (1983)
- 6) C.D.Brandle, G. W. Berkstresser, J. Shmulovich, and A. J. Valentino, J. Crystal Growth, **85** 229(1987)
- 7) P. F. Moulton, IEEE J. Quantum Electron. **QE-18** 1185 (1982)
- 8) P. Lacovara, L. Esterowitz, and R. Allen, Opt. Lett. **10** 273 (1985)
- 9) M. R. Kokta, "Tunable Solid State Lasers II" Springer—Verlag, 89 (1986)
- 10) F. Schmid and C. P. Khattak, "Tunable Solid State Lasers" Springer—Verlag 122 (1985)
- 11) R. E. Fahey, A. J. Struss, A. Sanchez and R. L. Aggarwal "Tunable Solid State Lasers II" Springer-Verlag, 82 (1986)
- 12) M.Kokta, Digest:Topical Meeting on Tunable Solid State Lasers, ThB4 (1985)
- 13) P. Lacovara, L. Esterowitz, and M. Kokta, IEEE J. Quantum Electron. **QE-21** 1614 (1985)
- 14) P. F. Moulton, J. Opt. Soc. Am., B **3** 125 (1986)

5. アルミン酸希土類の性質

5.1 レーザー結晶としての特徴

Magnetoplumbite関連構造をもつアルミン酸化合物結晶は、効率の良い蛍光材料として利用されてきた¹⁾。その構造的特徴のひとつは希土類イオンの入る格子点が互いに離れていることである²⁾。そのため、ストイキオメトリックレーザーと称される一群のレーザー結晶³⁾の場合に似た高効率蛍光が得られるものと考えられる。Ndのような活性イオンが波長の短い光を吸収し、波長の長い光を放出するのが蛍光であるが、吸収した光のエネルギーが光の放出に到る前の結晶の中で失われる割合により、蛍光の効率が変わってくる。吸収した光のエネルギーが光の放出に関与しないで失われる過程を非放射過程と呼んでいるが、この非放射過程の大きさを示す目安としては活性イオンが光を放出する時定数（蛍光寿命と称される）が用いられる。非放射過程にはいろいろな機構があるが、結晶内の活性イオン相互の距離にも依存することが知られている。

LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA) は、Y₃Al₅O₁₂ (YAG) より優れたNdレーザーの媒質結晶としてKahn等⁴⁾により提案された。活性イオンとしてのNdはLaやYの格子点に導入されるのであるが、同じNdでも蛍光の様子が異なる。それぞれにNdが導

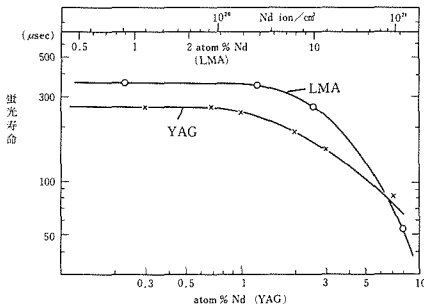


図1 Ndを導入したLMAとYAGとの蛍光寿命の比較. atom%表示は希土類イオンを基準にしたもの。正確な比較は結晶中の単位体積あたりのNd³⁺の濃度で行う必要がある。

入された時の蛍光寿命を図1に示した。Ndの濃度

を示す時、レーザー関係者は1cm³あたりのイオンの数を、また結晶化学関係者は希土類格子を置換するモル100分率を用いるが、図1にはその両者が示してある。図1の比較より明らかなように、LMA中ではYAG中よりも大きなNd濃度になるまで、蛍光寿命が短くならない。蛍光寿命が活性イオンの濃度増加により短くなる現象を濃度消光と呼んでいるが、LMAでは濃度消光の限界がYAGの約2.5倍である。蛍光効率はレーザーとして利用する時の発振効率に直接結びついているが、この蛍光効率は活性イオンの濃度に比例する。従って、単純な計算ではNd:LMAはNd:YAGの2.5倍の効率を持つレーザーとして利用できる可能性があると言える。

Nd:LMAによるレーザー発振は、フランスのグループとソ連のグループが発表している^{6,7,8)}。いずれもArレーザーやKrレーザーあるいは色素レーザーにより励起したものであり、アークランプでの励起は正式な発表がまだ見あたらないが、実際には行なわれている⁹⁾。フランスのグループの発表によれば、Arレーザー励起での結果を見る限り、Nd:LMAのスロープ効率はNd:YAGよりも格段に良い。従ってNd:LMAはNd:YAGの代替材料としての可能性があることが、ある程度証明された感がある。しかし、Nd:LMAがどのような可能性を持つかはまだ予断できない。両結晶の差異はアークランプ励起も含め、各種の励起条件下で比較する必要がある。

Nd:LMAの特徴は、上述の濃度消光限界が大きいことの他に、1.05と1.08μmの両波長で、ある一定幅の可変波長域を持った発振をすることがある。Scheerer等⁸⁾は、可変波長域を調べ、図2に示すような同調特性を得ている。1.05μmのピークは1054nmにあり、これはガラスレーザー増幅器と一致する波長なので、大出力レーザーシステムの初段として利用が進められているNd:LiYF₄より好ましい材料であると述べている。

Nd:LMAの同調幅が大きい特徴はまた、Nd:YAGより短パルスの発生に向いている。Dem-

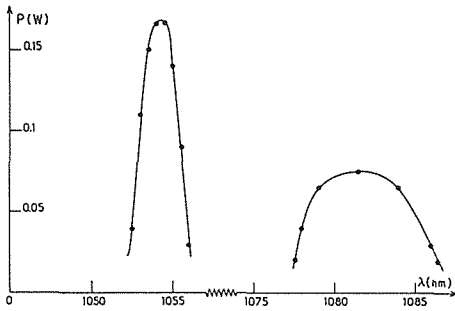


図2 Nd:LMAのレーザー発振における同調特性。発振装置内の同調素子を調節することにより、ふたつの波長可変域が現われる。

chouk等¹⁰⁾は、短パルス発生に必要なモードロッキングに成功し、10psのパルスを得ており、更に短パルスを得るには1 GW/cm²と想定されるNd:LMAの損傷しきい値が問題であると述べている。

我々は、Schearer等⁹⁾が述べたNd:LMAのレーザーダイオード励起素子への利用に早くから注目していた。Schearer等の着眼点は、効率のよいレーザー素子なのでNd:YAGを利用する場合より小型で済む、と言うものであった。しかし我々の着眼点は、Nd:LMAの吸収特性にある。図3に我々が測定したNd:LMAの800nm近傍での吸収特性を示す。この吸収スペクトルは、La_{0.82}Nd_{0.06}Mg_{0.58}Al_{11.4}O₁₉に対応する組成の結晶より得られたものである。

図3の吸収スペクトルの幅は、Nd:YAGの3倍以上である。これは、製品品質のばらつきによ

り発振波長の値がある範囲に散らばる傾向性を持つレーザーダイオードを励起源として利用しようとする時好都合である。製品としてのレーザーダイオードの発振波長を狭い範囲に指定すると高価になる。しかも、温度により発振波長が変化するという特徴のために、励起装置の中にダイオード冷却装置が必要になる。その点、吸収幅が大きいことは、励起光の波長に余裕を与えることになり、このような特徴を持つNd:LMAは有望な材料であると考えられるのである。

図3には吸収の偏光特性が明らかにされている。この結果は、励起光の振動方向がc軸に垂直である場合に吸収効率が良好であることを示す。第2章で述べたように、結晶成長はc軸に垂直な方向が容易であるため、c軸方向に長い素子は切り出しにくい。つまり、ある程度の長さを持つ素子はc軸に垂直になる場合が多くなる。このような素子に励起光を効率良く吸収させるには、エンドポンピング（励起光とレーザー光の光軸が一致）の場合でもサイドポンピング（励起光とレーザー光の光軸が垂直）の場合でも、励起光が直線偏光であることが好ましい。レーザーダイオードは本来偏光性が強い。つまり、偏光方向を素子の吸収の大きい方向に一致させて発振装置に設置することにより、効果的な励起を行なうことができる。あらゆる方向に振動する成分を持つアークランプを励起源とする場合に比較して、これは特徴的な利点である。

我々は引上法で育成した結晶を用いて、近年開発が進んでいる500mWクラスのレーザーダイ

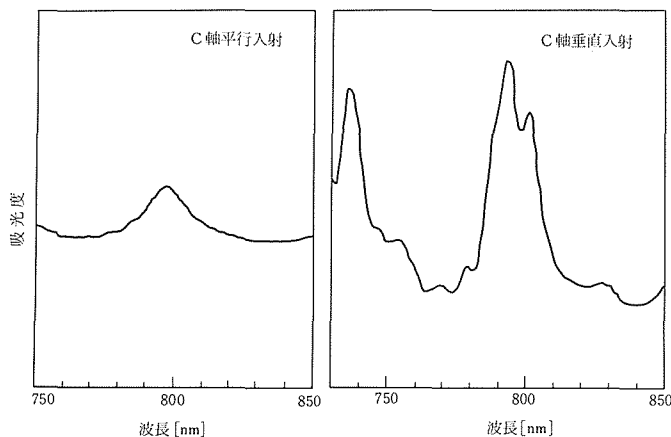


図3 Nd:LMAの800nm近傍での吸収スペクトル。

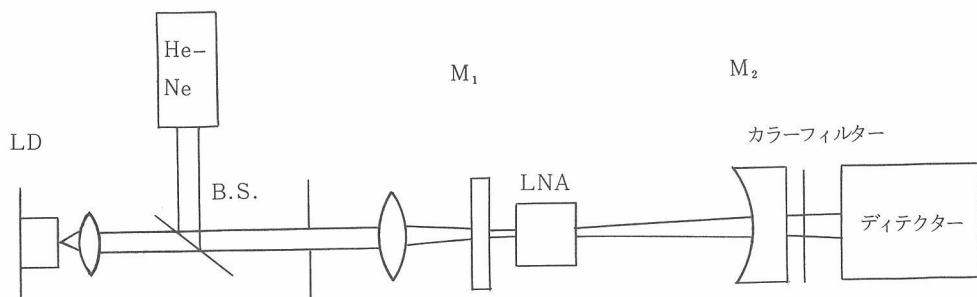


図4 レーザーダイオード (LD) 励起レーザー発振実験装置の構成。

オードを励起源としたレーザー発振実験を試みた。この実験を行なうにあたっては外部に協力をお願いした。実験装置の構成は図4に示すようなものである。結果は残念ながら、励起光入力273mWまでの範囲では、レーザー出力は得られなかった。その理由は、主として結晶の光学的不均一性によるものと考えられる。図5に干渉計による結晶の観察写真を示す。発振が不可能であった理由のひとつとして、波面の歪が大きかったためであることが示唆される。一方、励起に用いたレーザーダイオードの発振波長はNd:YAG用装置であったので805nmであった。Nd:LMAの吸収は、この波長で吸収ピーク値の約2/3になる。この点も発振に不利であったと考えられる。

この報告を書く段階で、研究はまだ進行中である。より良質と思われる結晶に関し、レーザー評価を行っており、結果を待っている。レーザー評価はある意味では本研究の望外の実験項目であるが、今回たとい発振に成功しなくても、成功は時間の問題であろうと考えている。

5.2 他の活性イオンと分光特性

近年、遷移金属元素を活性イオンとして利用した波長可変レーザーの研究が盛んになっている。従来、レーザーに有効な蛍光は、強度の大きい、幅の狭いピークであることが必要とされてきた。もちろんこれは、誘導放出による利得の増大を図る上で重要であり、今日でも間違った考え方ではない。しかし、電子振動準位が関与する幅広い蛍光帯を持つ活性イオンの場合、特定の波長で誘導放出が起こると発光がその波長に集中し、比較的高い利得が得られることがある。このような場合

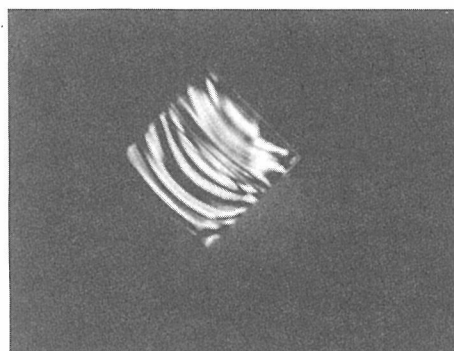


図5 Nd:LMA結晶のフィゾー型干渉計による観察。成長縞に伴うと思われる波面の乱れが見られる。

にはレーザー発振が可能になるばかりでなく、ある範囲で発振波長を変えることもできる。このような型のレーザーをフォノン終準位型レーザーと呼んでいる。これを実現した結晶の例がアレキサンドライト ($\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$) である¹¹⁾。アレキサンドライトでは701~818nmの範囲で波長が可変であると報告されている。最近では、第4章でも述べたように、チタンサファイア ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) がさらに広い波長可変範囲を持つレーザー結晶として注目されている。

一方、Ndレーザーを効率良く利用する努力がなされているが、その中で Cr^{3+} をNdと同時に媒質結晶中に導入して、増感効果を得ようとする試みがある¹²⁾。Ndの吸収帯は、数多いものの幅の狭いピークから成立っており、励起用ランプの光をかなり無駄にしている。また幅広い吸収帯を持つ Cr^{3+} は、Ndの吸収ピークに対応する波長帯に蛍光を持つ。従って Cr^{3+} とNdの同時導入により Cr^{3+} が吸収したエネルギーをNdに移してレーザー効率

を上昇させよう、と言うものである。勿論、エネルギー移動に関しては更に細かい議論が必要であるが、これが増感効果の基本的な考え方である。

上記ふたつの観点からLMA結晶に遷移金属イオンを導入してその吸収及び蛍光スペクトルを測定し、レーザー材料としての可能性の評価を試みた。

Cr^{3+} を導入したLMAの吸収及び蛍光スペクトルを図6及び図7にそれぞれ示す。吸収スペクトルは光の入射方向により少し異なるが、本質的には400nm近傍の ${}^4\text{T}_1$ 、及び550nm近傍の ${}^4\text{T}_2$ への遷移ピークである。一方、蛍光スペクトルには、 ${}^2\text{E}$ から基底状態(${}^4\text{A}_2$)への遷移に対応する特徴的なR線が695nm付近に現われている。従ってこの結晶で Cr^{3+} が入る格子点での結晶場は、かなり強いと考えられる。アレキサンドライトでの結晶場はかなり弱く、 ${}^4\text{T}_2$ と ${}^2\text{E}$ とが極めて近くなる。そのため ${}^2\text{E}$ から基底状態への遷移が起こる前に ${}^4\text{T}_2$ から基底状態へ遷移してしまい、 ${}^4\text{T}_2$ と基底状態の電子振動準位としての特徴によって、フォノン終準位レーザーが可能になるとされている。しかし、 ${}^4\text{T}_2$ が ${}^2\text{E}$ よりかなり高いエネルギーを持つ準位であるような強い結晶場を持つ結晶では、ルビーで代表されるように ${}^2\text{E}$ から基底状態への遷移が主となり、R線が現われる。従って図7が与える印象は、 Cr^{3+} :LMA結晶がフォノン終準位レーザーとしては見込みが少ないということであろう。

一方、図7の蛍光スペクトルとNd:LMAの吸収スペクトル(図8)とのマッチングもあまり良くない。従って増感効果もあまり期待できそうにない、と言える。

Ti^{3+} を導入したLMA結晶の吸収スペクトルを図9に示す。(a)は成長したままの結晶、(b)は1:1の $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 中で焼鈍したもの、(c)はさらに H_2 中で焼鈍したものである。(a)及び(c)が Ti^{3+} に相当するものと思われる。(b)の試料ではおそらくTiはほとんど4価になっているものと考えられる。(a)及び(c)のピークは、おそらく Ti^{3+} の T_{2g} から ${}^2\text{E}_g$ への遷移に伴う吸収のピークと思われる。チタンサファイアの場合より長波長側にシフトしていることから、結晶場強度はアルミナの中より小さいと見ることができる。(c)の結晶の蛍光スペクトルを図10に示す。

Ti^{3+} :LMAについては極く最近Wyon等¹³⁾が

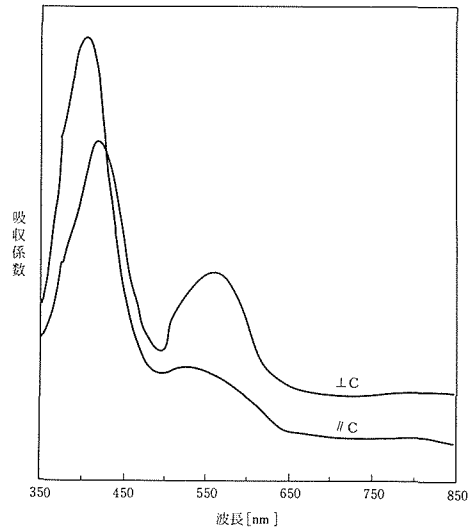


図6 Cr^{3+} を導入したLMA結晶の吸収スペクトル。

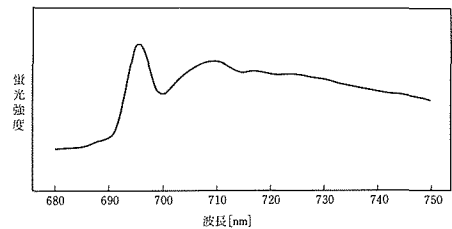


図7 Cr^{3+} を導入したLMA結晶の蛍光スペクトル。

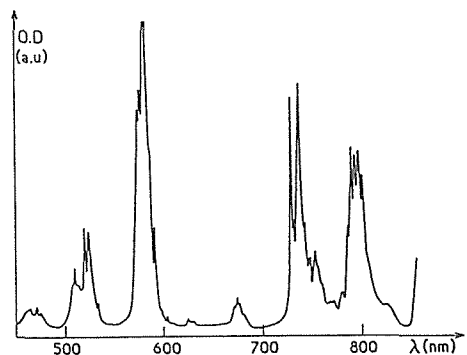


図8 Nd:LMA結晶の吸収スペクトル。

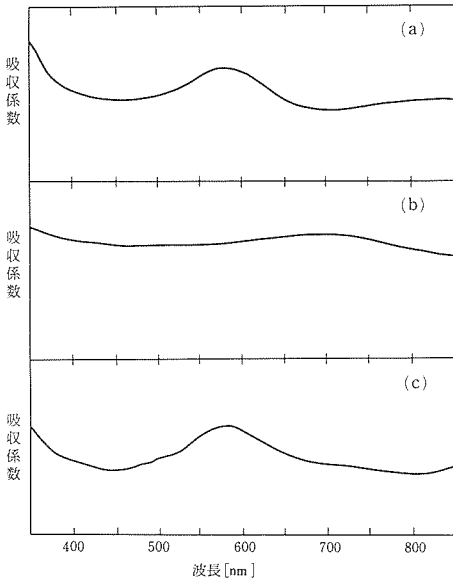


図9 Tiを導入したLMA結晶の吸収スペクトル。

発表を行なっているが、720～900nmで波長可変レーザーの可能性があると述べている。我々のデータでは蛍光はそれほど強いとは思えない。もう少し研究を進めなければ、判断は困難である。

本研究ではVのドーピングも試みたが、判然とした分光学的結果は得られていない。恐らく本報告とは別に報告する機会があるものと考えている。

5.3 屈折率の測定

屈折率測定のための試料として、LMA単結晶のc面を底面とする60°プリズム（5mm×3mmH）を作製し、いわゆる最小偏角の方法により、屈折率の絶対値と温度係数を測定した。測定光波長は546nmである。室温（28°C）における屈折率は、

$$n_o = 1.8043 \pm 0.0011 \quad n_e = 1.7962 \pm 0.0011.$$

複屈折は、

$$|n_o - n_e| = 0.0080 \pm 0.0003.$$

28°Cと92°Cにおける最小偏角の差より、屈折率の温度係数は正となり、その値は、

$$\Delta n / \Delta T = (1.1 \pm 0.25) \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$$

と求まった。ここで、複屈折と温度係数は相対測定であるので屈折率よりも絶対誤差は小さくなっている。上記の結果より、 $n_o > n_e$ であるので、試料は光学的負号結晶である。これは偏光顕微鏡によ

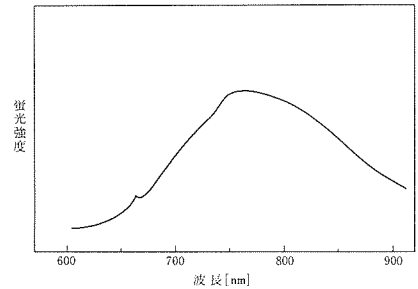


図10 水素中で焼鈍したTi³⁺:LMA結晶の蛍光スペクトル。

る検査からも確認された。

参考文献

- 1) J. M. P. J. Verstegen, J. Electrochem. Soc. **121** 1623 (1974)
- 2) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama—de Pauw, J. Luminescence **14** 147 (1976)
- 3) H. J. Danielmeyer, Advance in Solid State Physics XV, Pergamon / Vieweg 253(1975)
- 4) A. Khan, A. M. Lejus, M. Madsac, J. Thery, and D. Vivien, J. Appl. Phys. **52** 6864 (1981)
- 5) 柳田孝司 応用物理 **38** 985 (1969)
- 6) D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, R. Collongues, J. J. Aubert, R. Moncorge, and F. Auzel, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 298, Serie II, 198 (1984)
- 7) Kh. S. Bagdasarov, L. M. Dorozhkin, A. M. Kevorkov, Yu. I. Krasilov, A. V. Potemkin, A. V. Shestakov, and I. I. Kuratov, Sov. J. Quantum Electron. **13** 639 (1983)
- 8) L. D. Scheerer, M. Leduc, D. Vivien, A. M. Lejus and J. Thery, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** 713 (1986)
- 9) 今井信一 私信
- 10) M. I. Demchouk, V. P. Michailov, A. K. Gilev, A. M. Zabaznov, and A. P. Shkadarevich, Opt. Commun. **55** 33 (1985)
- 11) J. C. Walling, H. P. Jenssen, R. C. Morris, E. W. O'Dell and O. G. Peterson, Opt. Lett. **4** 182 (1979)
- 12) D. Pruss, G. Huber, A. Beimowski, V. V. Laptev, I. A. Shcherbakov, and Y. V. Zharikov, Appl. Phys. **B28** 355 (1982)
- 13) C. Wyon, J. J. Aubert, D. Vivien, A. M. Lejus, and R. Moncorge, Digest : Topical Meeting on Tunable solid State Lasers, 63 (1987)

6. 薄膜結晶の育成

6.1 液相エピタキシー技術による結晶成長・溶解の実験

6.1.1 はじめに

近年、情報の高密度化、高信頼化のための応用を目指した光技術の開発が注目されている。このような分野で機能性素子として利用される酸化物質単結晶材料は、光集積回路に組み込むために、集積化技術との整合性の良い薄膜状の形態をとる事が望まれる。したがって半導体ばかりでなく、酸化物の薄膜育成技術開発にも、近年目ざましいものがある。多種多様な薄膜育成技術の中でも、液相エピタキシーによる薄膜育成法は、過飽和溶液に基板結晶を浸し、基板結晶上に目的の結晶を薄膜状に析出させる技術で、溶液成長機構を利用した最も基本的な手法である。他の方法に較べて、結晶成長環境が平衡条件に近いので、良質で厚い(μm 以上)単結晶膜が得られ、現在も工業的に応用されている^{1,2)}。

一方、液相エピタキシーによる薄膜単結晶育成技術は、すでに新しい薄膜育成技術とは言えないが、結晶成長の基礎的研究を行なうには便利な点を備えている。基板結晶(種結晶)を使って、結晶成長方位を選択できる事、過飽和度を制御できる事などが主な利点である。過飽和度が制御できるということは、成長速度を制御でき、同時に溶解速度もある程度制御できる。このことから、ガーネットのモルフォロジーを研究する目的で、球状に磨いた種結晶上へのLPE成長や、球状結晶の溶解などの報告がある^{3,4)}。

ここでは、液相エピタキシー技術を結晶成長の基本的研究に応用し、ガーネットを例に、結晶方位と成長速度の関係、成長速度と溶解速度の関係、溶解に伴う表面構造の変化等を調べた結果を記す。

6.1.2 液相エピタキシャル育成概略

液相エピタキシャル(LPE)技術を利用して、結晶成長の基礎的な研究を行なうために、希土類ガーネットを対象物質として選択した。それは、6.2で述べる成長誘導光学異方性を研究する目的

のためもあるが、ガーネットでは他の物質よりも高い過飽和度まで、幅広い実験条件が選べるからでもある。

希土類ガーネットの液相エピタキシャル育成技術は、工業的にもほぼ確立されており、一般的な

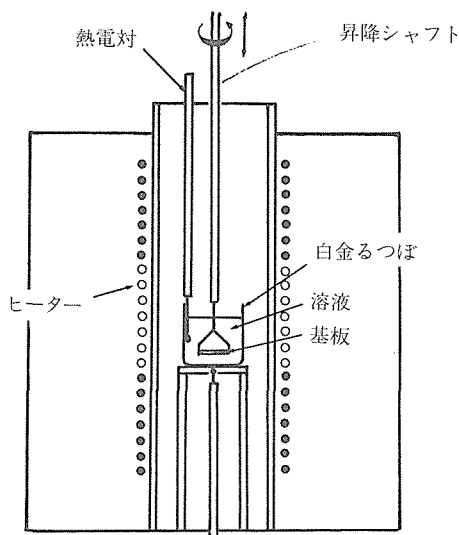


図1 液相エピタキシー育成炉の概要。

育成炉の概略を図1に示してある。炉は縦型で、炉内温度分布を精密に制御するために、上中下の3ゾーンにわけて、それぞれ独立に温度制御可能となっている。炉の均熱部に白金のつぼを置き、その上部には、空気の対流を制御して温度変動を抑え温度勾配を緩くする目的で、白金リフレクターなどが装着されている。

育成手順は、まず、つぼの中に出発原料(析出ガーネット成分と溶媒成分)を詰め、加熱して融解する。結晶相と液相の平衡温度より 100°C 以上高い温度で溶液を攪拌して放置(ソーキング)する。その後、溶液を静かに結晶育成温度まで冷却する。その温度と平衡温度の差(ΔT)が結晶析出の過飽和度にあたる。この過飽和溶液に、特定方位を持ったウエハー状の基板結晶を浸す(ディップ)。本実験では基板結晶にガドリニウムガリウム

ガーネット (GGG) 基板を使用している。昇降シャフトの先に、直径 1 インチの GGG ウエハーを水平に保持し、上部からシャフトを降下させてウエハーを溶液に浸す。その際、基板結晶は溶液中で回転させる。所定の時間、基板結晶を溶液に浸して基板結晶上に目的結晶を析出させた後、溶液から引き上げ、基板結晶を溶液直上で高速回転して析出結晶上の残留溶液を振り払う。その後、ゆっくりとシャフトを上昇させることにより結晶を冷却し、炉から取り出す。

取り出した結晶は熱酢酸でよく洗浄し、ノマルスキー微分干渉顕微鏡で表面観察を行い、偏光顕微鏡で内部観察を行なった。また、成長速度は重量増と基板の表面積から算出するか、顕微鏡下で実測して求めた。

6.1.3 実験及び結果

<ガーネットの組成>

基板には GGG ウエハーを使用しているので、GGG の格子間隔 ($a_0 = 12.383 \text{ \AA}$) との整合性をよくする目的と、次節の光学異方性を調べる目的にあわせて、おおよそ $(Y_{0.53}, Nd_{0.47})_3Ga_5O_{12}$ という式で表せるガーネットを析出させた。現実には、析出するガーネットの組成は、育成条件に対する依存性のために、わずかながら上式からずれており、成長した膜は圧縮ないし引っ張り応力を受けている (6.2.節参照)。

<溶液組成>ここでは溶媒として、 $PbO-B_2O_3$ 系フラックスを使い、ガーネット成分をそれに溶かして溶液としている。本実験での代表的な溶液組成を表 1 にあげている。液相エピタキシャル育成における溶液の特性を表わす値も表中に載せてある。ここで、 R_1 は析出相を決定する値で、 R_3 は溶液の粘性、 R_4 は溶液のガーネット成分濃度を表している。同一組成の溶液でも、育成条件 (主に成長速度) によって析出する結晶組成は異なる。次節で、光学異方性を調べる場合には、析出する結晶組成を一定にするため、育成条件を変えるごとに、溶液組成 (特に Nd_2O_3/Y_2O_3 比) もわずかに変えている。

<成長速度の方位依存性>

成長速度の方位依存性を調べる事は、結晶のモルフォロジーを知る上で、もっとも基本的な事である。上記の育成プロセスで結晶の成長方位は、基板結晶の面方位によって決まる。ここでは

(100), (111), (110), (211), (211)-1° off ((211) から 1° 傾いた方位) の方位を有する GGG 基板ウエハーを準備した。ガーネットは溶液から成長すると、一般に $\{110\}$ または $\{211\}$ 面で囲まれており、それらの面では結晶は沿面成長機構で成長すると考えられている (そのような面の表面構造は原子レベルで singular であると考えられる⁵⁾)。一方、(100), (111) 面は原子レベルで rough であり、結晶は付着成長機構をもって成長する。両者では当然、成長速度に差が現れるはずである。LPE 法における成長速度は、この成長方位以外に、過飽和度 (ここでは ΔT) と基板結晶の回転速度に依存する。従って、本実験では基板結晶の回転速度を 90 rpm に固定した。

結晶成長方位に依存した成長温度と成長速度の関係を調べた結果が図 2 に示されている。実験で

表 1 (110)LPE 育成した時の溶液組成と育成条件の例

試料	3047	3027	3052
溶液組成			
$R_1 : Ga_2O_3/(Y_2O_3 + Nd_2O_3)$	8.97	23.6	8.97
$R_3 : PbO/2B_2O_3$	5.9	5.7	5.9
$R_4 : ^a$	0.10	0.14	0.10
Nd_2O_3/Y_2O_3	2.85	2.94	3.33
成長温度 (°C)	938 → 930	929 → 920	940 → 930
回転数 (rpm)	95	60	60
成長時間 (min)	200	360	900
膜厚 (μm)	74	62	72
成長速度 ($\mu m/min$)	0.37	0.17	0.08

a) $R_4 : (Y_2O_3 + Nd_2O_3 + Ga_2O_3)/(PbO + B_2O_3 + Y_2O_3 + Nd_2O_3 + Ga_2O_3)$

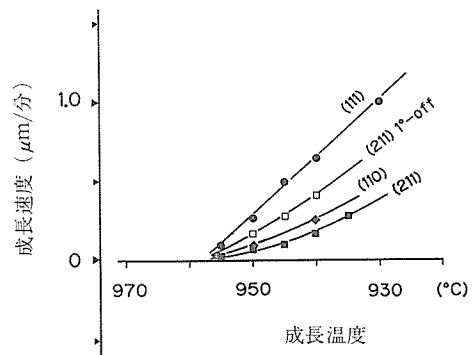


図 2 結晶成長方位に依存した成長速度と成長温度の関係。

は、(111) と (100) に成長速度の差は認められず、 ΔT と成長速度はほぼ直線関係にある。ここで、成長速度が0の温度を平衡温度と見なす。また、これら方位の成長面は顕微鏡下で平坦に見え、特別な構造は示さない。一方、(110) と (211) では成長速度は遅く、しかも成長速度はほぼ ΔT^2 に比例している。成長表面には、成長丘が数多く観察される(図3参照)。このガーネットでは同じ ΔT の場合に、(211)の成長速度が最も遅くなる。自発核形成から成長した微結晶が、ほとんど{211}面で囲まれていることから、その結果の正しいことがわかる(図4参照)。しかし、図2に示されるように、(211)から 1° 傾くだけで、著しく ΔT —成長速度の関係が変わり、直線関係に近づく。すなわち、singularな面方位の近傍で成長速度の方位依存性は著しく変化している。

<溶解速度と表面状態>

現実に人工あるいは天然で結晶が成長する場合、成長条件は一定ではなく、溶解過程を伴っていると考えられる例が頻繁に見られる。時には、溶解している時の表面構造と、成長時の表面構造を混同している例も見られる。したがって、溶解のプロセスを調べる事は大変に有意義であるが、現在のところその種の報告は非常に限られている。

ここでは、あらかじめガーネット厚膜を基板結晶上に育成しておき、未飽和溶液に一定時間浸し、重量減から溶解速度を算出した。また、各々の成長・溶解ごとに、表面構造を観察したが、あらかじめ育成した(110)と(211)厚膜には、すでに成長の際に成長丘が発達し、かなりの数の転位が存在していた。

実験から求められた温度と溶解速度の方位依存性を図5に示してある。(100)と(111)の場合にはほとんど差が認められず、温度と溶解速度は直線関係を示している。しかし、その勾配は成長速度の温度依存性よりも大きい(成長： $0.04\mu\text{m}/\text{min.deg.}$ 、溶解： $0.08\mu\text{m}/\text{min.deg.}$)。また、両方位では、溶解がおこるとすぐに表面が失透する。顕微鏡観察すると(100)溶解面ではピラミッド状、(111)面では三角錐状にミクロなファセット面が発達している。

(110)や(211)のようなsingularな面での溶解は、やや複雑な形態を示す。図5でもわかるように、無転位の基板を溶解した場合には、(211)基

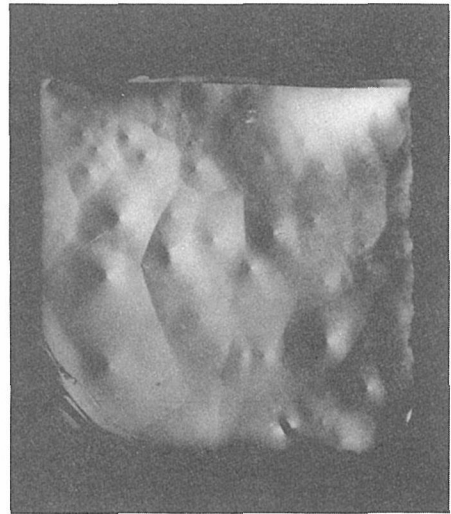


図3 (211)面で育成したガーネット膜の表面構造。

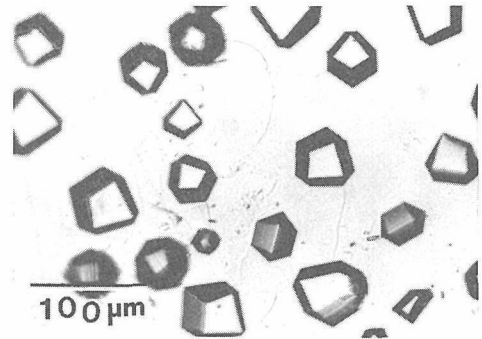


図4 過飽和度が大きい時に自然核形成から成長し、基板に付着したガーネット微結晶。

板結晶の重量減は(111)よりもはるかに遅い溶解速度を示す。しかし、有転位の膜を溶解すると、溶解速度(重量減速度)の方位依存性が一見無いように見える。しかし、(110)や(211)の溶解表面を観察すると、成長丘の中心が非常に速く(深く)溶解し、さらに周囲が段丘状に溶けていることがわかる。従って、表面にはかなりマクロな凹凸が現われる(図6参照)。また、(211) 1° offで育成した膜を溶解すると、段丘状の表面構造が現われる。

有転位の場合には、一見溶解速度に方位依存性がないように見えるが、それは転位の部分からの溶解が速いため、面そのものの溶解速度とは一致しない。無転位の基板結晶の溶解では、図5で示すように(211)面の溶解速度は(111)面に比べて著しく遅い。これらの面での成長速度が遅い

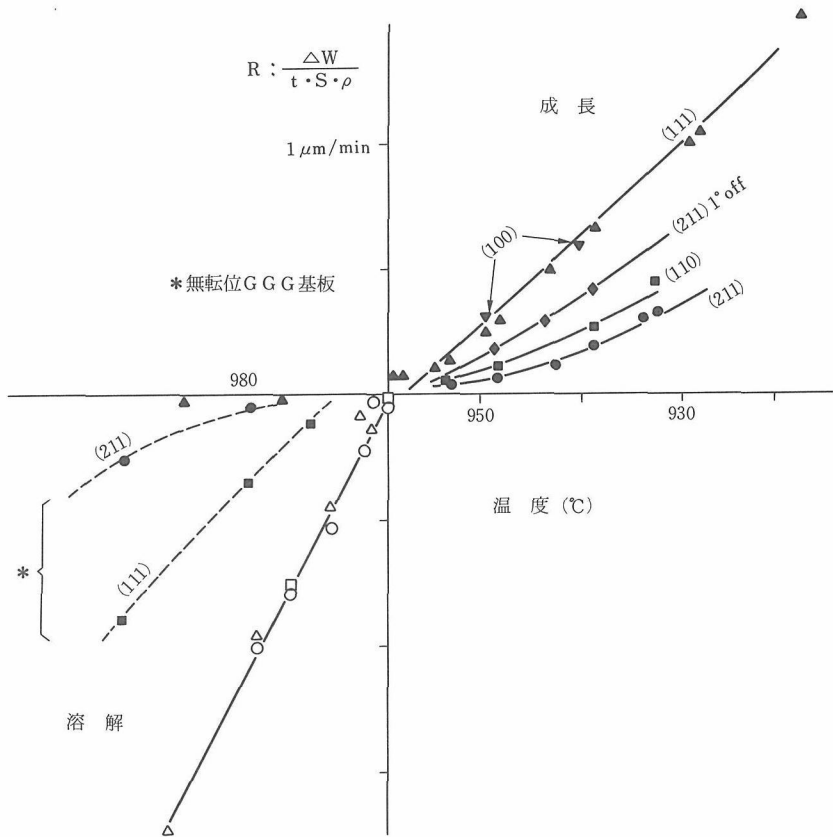


図5 結晶方位に依存した成長・溶解速度と温度の関係

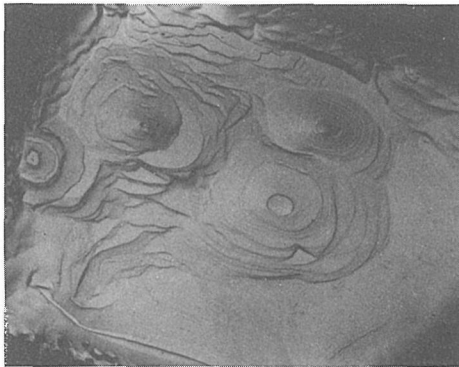


図6 (211)面で溶解した時の表面構造。

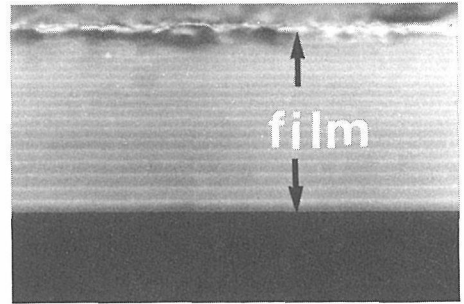


図7 (100)基板上に、成長・溶解を周期的に繰り返しながら成長したガーネット膜(膜厚:約140 μm)の断面。偏光顕微鏡下クロスニコルで観察。

のと対称的な様相を呈している。

<周期的成長速度変動の影響>

現実の結晶育成では、出力制御の問題からくる温度変動、あるいは溶液の対流による温度変動など、種々の原因から成長と溶解を繰り返しながら結晶が大きくなる例がみられる。そのような場合には、溶解過程を伴わない表面構造とは異なる構

造を示しているはずである。そこで、あえて温度を周期的に変動させ、成長過程と溶解過程を繰り返しながら成長した結晶の表面及び内部を観察した。

図7は、(100)面で繰り返し成長した膜の垂直な断面を、偏光顕微鏡下で観察したものである。一周期45分で成長・溶解を繰り返し、平均成長速

度は毎分約 $0.3\mu\text{m}$ に設定してある。図では成長縞が観察され、周期的に溶解の起こっていることが解る。成長縞の間隔は、徐々に狭くなっており、成長に従って過飽和度が低下している事を示している。図8はその表面構造である。角のとれたピラミッド状の起伏（一つのピラミッドの大きさは $10\sim 30\mu\text{m}$ 程度）が顕著に現われている。

図9は、(110)面で繰り返し成長・溶解を行なったときの表面構造である。(110)面では(100)面と違い段丘構造が発達している。成長でみられる段丘構造よりも（ステップ）の厚さは大きい。またステップも複雑に凹凸化している。

6.1.4 ま と め

ここでは、LPE技術を利用して、ガーネットの成長速度方位依存性、溶解速度の方位依存性を調べ、かつ表面構造を観察した。

成長速度の方位依存性を調べた結果、育成した $(\text{Nd}, \text{Y})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガーネットでは、同一過飽和度における成長速度は $(100) = (111) > (110) > (211)$ の順であることが確認された。これは、自然核形成で成長した微結晶が $\{211\}$ で囲まれている事と一致している。また、 (211) から 1° 傾けるだけで、成長速度は著しく (211) より大きくなっている。

溶解速度の方位依存性は、有転位であるか無転位であるかで様相が著しく異なる。有転位の場合には転位を中心に溶解が激しく起こるが、無転位の場合にはlayer-by-layerで溶解が起こり、その速度も著しく遅くなっている。

表面構造も、成長、溶解、あるいは周期的な成長・溶解の繰り返し等で異なり、しかもその面がroughであるか、singularであるかで一変する。

(100)や(111)のようなroughな面では、ゆっくり成長した場合、表面はきわめて平坦である。しかし溶解ではすぐに細かいピット状の凹凸が表面にあらわれ失透する。それに対し、(110)や(211)のようにsingularな面では、成長の際に成長丘が多数発生する。また溶解は、転位を中心に進むが、基本的には段丘構造が残っている。

周期的な成長・溶解を繰り返すと、表面は非常に複雑な様相を示す。天然産の鉱物や、ある種の溶液から育成した結晶の表面は、かなり複雑な様相を示す場合があるが、これらは成長・溶解の繰り返しのためと考えられる例も多々ある。それら

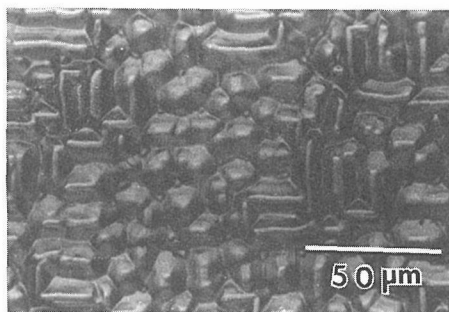


図8 (100)面で、成長・溶解を繰り返しながらか成長したガーネット膜の表面構造。

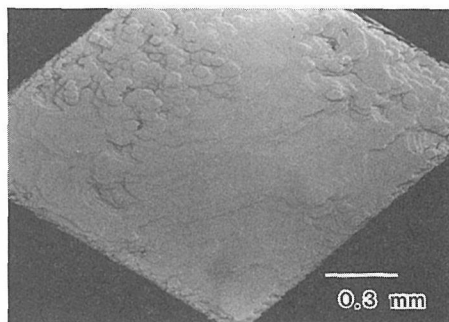


図9 成長・溶解を繰り返しながらか成長したガーネットの(110)面の表面構造。

の成長環境を推定するためにも、今後もこのような実験のデータ集積が必要と言える。

6.2 成長誘導光学異方性とその成因

6.2.1 はじめに

ガーネットなど本来等軸晶系の結晶でも、弾性変形により光学的に異方性を示す事は、光弾性効果としてよく知られている⁶⁾。それ以外にも、結晶の成長条件に強く依存した、光学的あるいは磁気的な異方性をしめす場合がある。この現象は、天然産のものにも^{7,8)}、人工育成したもの（特に溶液から成長したもの）にも現われ、成長条件依存性から成長誘導異方性と呼ばれている。磁気バブル記憶素子としてイットリウム鉄ガーネット(YIG)を応用する場合には、この異方性が不可欠であるが^{1,2)}、YIGを光アイソレーターなどに応用する場合には、かえって素子の特性を悪くする原因となる。したがって、いままでにYIGの磁気異方性に関する研究などは、数多く報告されている（文献2参照）。しかし、今もって成長誘導異方性の形成メカニズムは明確になっていない。

一方、光学的にその異方性を評価した例は少ない。偏光顕微鏡下で観察しながら異方性を評価すると、磁気異方性のような平均的評価と異なり、局所的な変化などもとらえることができる。そこで、ここではLPE法により育成したガーネット膜に現われる成長誘導異方性と成長条件（特に、成長方位と成長速度）の関係を光学的に評価しその成因を考察する。

6.2.2 ガーネット膜の育成と光学評価法

前述したように、光学異方性を引き起こす原因として、弾性歪による光弾性効果と成長誘導異方性によるものがある。LPE法によるガーネット膜を育成した場合、基板と生成膜の格子間隔が異なると($\Delta a = a_f - a_s$: a_f 生成膜の格子定数, a_s 基板の格子定数), 生成膜に歪が生じる。このような歪による複屈折が大きいと成長誘導異方性の測定が困難になるので、基板結晶の格子定数とほぼ同じ格子定数をもつガーネット膜を育成した。また、成長誘導異方性は、連続固溶体の中間組成ほど顕著に現れ、しかも置換しあうイオンのサイズが異なるほど大きくなることが磁気異方性のほうから予想されるので^{9,10)}, 前節で述べたような($Y_{0.53}$, $Nd_{0.47}$) $_3Ga_5O_{12}$ という式で表わせる組成のガーネット膜を育成した。図10にガーネット膜の組成と格子定数の関係が示されている。

LPE法による育成では、成長方位は基板方位によって決定される。ここでは(100), (111), (110)-1°off, (211)面方位の基板を使用した。育成速度は、 ΔT と基板の回転速度によって決まるが、析出される結晶組成も育成速度で変化する。成長速度を変化させながらも一定組成のガーネットが析出するように、溶液組成を調整した。膜厚は60~100 μm になるまで育成するが、育成中に成長速度が減少しないよう、わずかに育成温度を下げながら育成している。育成された膜は、図11で(110)膜を例にして示しているように、特定方位に膜と垂直な薄片試料（基板結晶とも）と、基板を削り落した膜だけの薄片を作成した（薄片厚は、60~100 μm 程度）。

ガーネット膜の光学評価は、偏光顕微鏡下で行なった。偏光顕微鏡には20分の1波長板を利用したBrace-Köhlerコンペンセーターを装着し、偏光の振動方向と複屈折(Δn)を測定した¹¹⁾。

6.2.3 実験結果

育成されたガーネット膜には、膜-基板間の格子不整(Δa)による異方性と、成長誘導異方性が存在する。両者には熱処理に対する性質の差がある。成長誘導異方性は1050°C以上による熱処理によって消滅するが、格子不整は熱処理によって解消されない。したがって熱処理後は膜に格子不整による異方性だけが残留する。しかし、膜と基板を分離すると、格子不整による歪は解放されてしまい、膜には成長誘導異方性だけが存在する。このような性質の差から両者の異方性を区別することができる。図12は(111)基板に膜を成長させ、膜面に垂直な薄片に見られる複屈折像で、基板は異方性を示していないが（基板の上下両面で膜は成長しており、基板はサンドウィッチ状に膜に挟まれている形状になっている。）、育成膜は均一な複屈折(Δn)を持っている（熱処理前）。図13は Δn と1100°Cにおける熱処理時間の関係を示している。

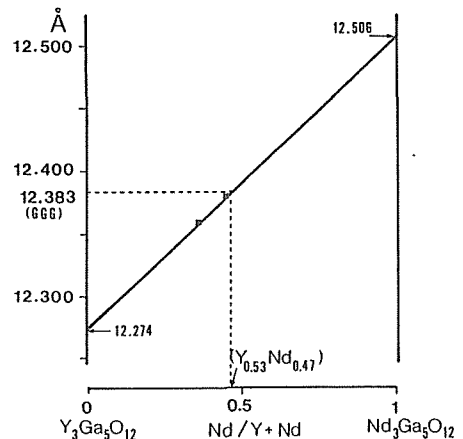


図10 (Y,Nd) $_3Ga_5O_{12}$ 固溶体の組成と格子定数。四角の点はフラックスで育成したガーネットで測定した点を示す。

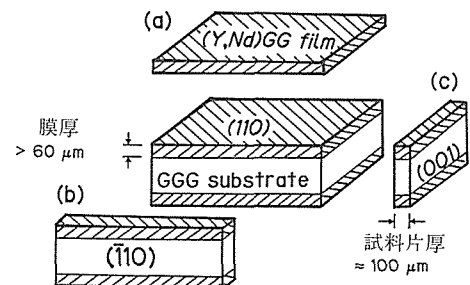


図11 基板上に育成した膜を評価するために、薄片を切り出す方位の例。

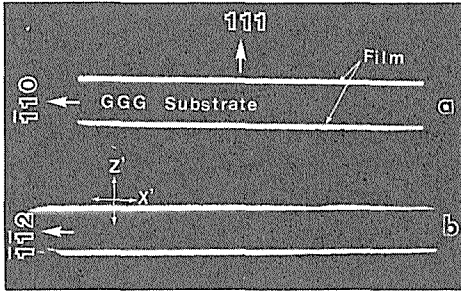


図12 (111)膜の断面で見られる複屈折。偏光顕微鏡下クロスニコルで観察。 X' , Z' はそれぞれ速い偏光, 遅い偏光の電気ベクトル方向を示す。

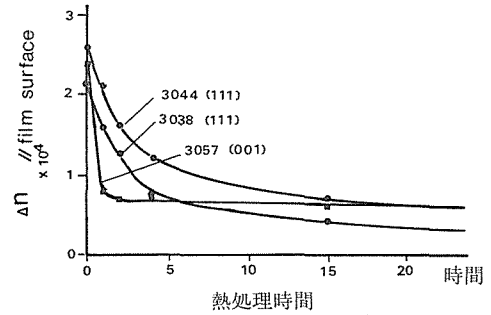


図13 (111), (100)膜で観察される複屈折の大きさと熱処理(1100°C空気中)時間の関係。

熱処理によって Δn は減少しているが(この場合, 両異方性による偏光の振動方向は一致している), 一定時間以上経た後は Δn は一定値を示す。ここでは, 減少した Δn が成長誘導異方性によるもので, 残った Δn が格子不整に原因するものと区別できる。

<成長方位と異方性の光学的特徴>

以上の色別法から測定した, (111), (100)膜の成長誘導異方性の光学的特徴を図14にまとめてある。両膜とも光学的一軸性を示し, (111)膜は一軸性正(異常光の屈折率のほうが, 正常光の屈折率よりも大きい), (100)膜は一軸性負である(正常光の屈折率>異常光の屈折率)。ともに光軸は膜面に垂直であるので, 膜面に垂直方向で観察した場合には複屈折は認められない。また Δn の大きさ(すなわち異方性の強さ)は, (100)膜のほうがはるかに大きい(表2参照)。

(110) 1°off基板上に成長した膜の光学異方性は, 格子不整による応力複屈折と重なっている場合, やや複雑な様相を示し, しかも複屈折も測定する方位によってはかなり大きい。図15では偏光の振動方向を中心にそれらの様子をまとめてある。

(110)膜の成長誘導異方性は光学的二軸性を有し, 光軸は膜面に平行となっている。これは斜方晶系結晶と同じ光学的特徴を示している。このような異方性をもった膜が, 格子不整をもって基板の上に存在する場合, 格子不整による異方性(図15b: 膜の格子定数の方が基板の格子定数より大きい場合)と成長誘導異方性が重なりあう。重なりあうと図15cのような偏光の振動方向を示す光学的特徴をもつようになる。したがって, as-grownで15cのような特徴をもった異方性が, 熱

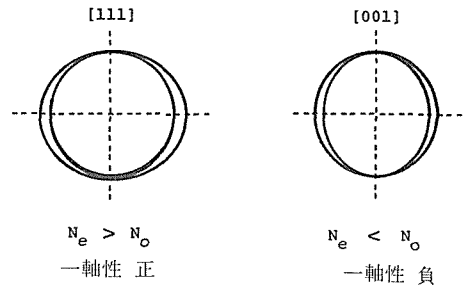


図14 (111), (100)膜に現われる成長誘導光学異方位の屈折率楕円図。

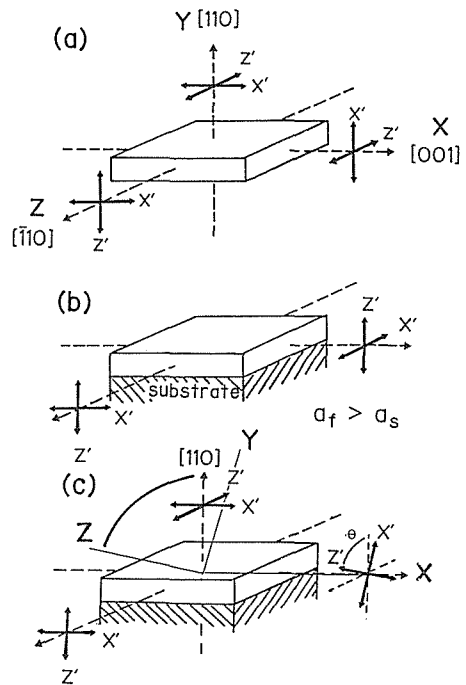


図15 基板と格子不整をもって(110)面上に成長した場合, 観察される光学異方性の特徴。a: 成長誘導異方性, b: 格子不整による応力複屈折, c: 両者を重ね合わせた場合。XYZは光学弾性軸を表わす。

処理を受けると成長誘導異方性は消滅して15bに示す一軸性の異方性だけが残る。

<異方性の成長速度依存性>

成長誘導異方性の強さ、すなわち Δn の大きさは、成長速度に依存している。そこで、各方位での成長速度を毎分0.08から0.88 μm まで変化させ、 Δn を測定した。その結果が表2と図16にまとめている。成長速度が大きくなると、異方性も強く現われているが、両者の関係は直線的ではない。また、成長速度0では複屈折も非常に小さいと推察できる。更に成長速度を大きくした場合に、異方性がどのように変化するか重要であるが、成長速度を1 $\mu\text{m}/\text{min.}$ 以上にすると、微結晶の析出等で結晶の質を制御する事が困難になり結果の信頼性が落ちる。

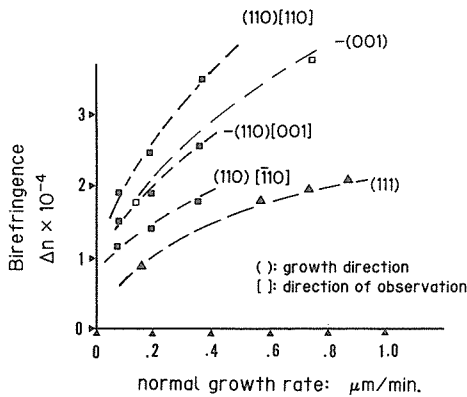


図16 各成長方位と観察方位から測定した複屈折(Δn)と成長速度の関係。()は成長面、[]は測定方位を表わす。

表2 成長誘導異方性による複屈折の成長速度依存性

試料	膜厚	育成時間	成長速度	複屈折
(方位)	(μm)	(min.)	($\mu\text{m}/\text{min.}$)	(膜面に平行) $\Delta n \times 10^4$
(111)-1	83	513	0.16	0.8
(111)-2	63	110	0.57	1.8
(111)-3	74	84	0.88	2.1
(001)-1	80	540	0.15	1.8
(001)-2	85	213	0.41	3.0
(001)-3	148	200	0.74	3.6
				(膜面に垂直)
(110)-1	72	900	0.08	1.8
(110)-2	62	360	0.18	2.3
(110)-3	74	200	0.37	3.3

6.2.4 考察

ここで測定された成長誘導異方性の光学的特徴は、基本的には従来報告されてきた成長誘導による磁気異方性と矛盾するものではない。(100)面で成長すると、正方晶系の特徴を示し、(111)成長では三方晶系、(110)成長では斜方晶系に類する異方性を示す。特に(110)成長では、基板結晶と格子不整がある場合、応力による異方性と成長誘導異方性が重なり、(110)面と光学弾性軸が直交せず、一見単斜晶系の様相を示す。また、光軸面の方向は、置換しあうイオンの種類、置換するサイトによっても異なっている¹²⁾。

このような異方性を結晶構造から解析するのは、等軸晶系からのずれがわずかなために、非常にむずかしい。天然産のガーネットでは、この種の異方性も強く現われる例があり、構造解析の報告もある⁷⁾。実際にここでも、(110)1°off面で育成したガーネット膜結晶を基板から切り離し、単結晶X線回折装置で格子パラメーターを測定すると、斜方晶系を示している。またその試料を熱処理すると、等軸晶系になる事も結晶構造の面から確認された¹³⁾。(表3参照)

成長誘導異方性は、異なる大きさをもった陽イオンの席選択性に原因があると見られている³⁾。例えば、ガーネットで希土類イオンが占める、酸素8個で配位されたc-サイトは、バルク結晶で考えた場合にはすべて等価であると考えられるが、結晶が成長する表面ではかならずしも等価ではない¹⁴⁾。したがって、異なるサイズのイオンでは、そ

表3 単結晶X線回折法で求めた(110)膜結晶の格子定数

Sample	3047a	3047b	3027
	熱処理前	熱処理後	熱処理前
a_1 (Å)	12.3887(7)	12.3887(8)	12.3786(8)
a_2	12.3877(7)	12.3881(8)	12.3786(7)
a_3	12.3851(9)	12.3892(10)	12.3752(6)
α (°)	90.000(6)	90.000(6)	89.999(4)
β	89.998(5)	89.999(6)	89.998(4)
γ	89.987(5)	90.000(5)	89.995(4)

*3047では $a_1 > a_3$, 3027では $a_1 < a_3$

れぞれのサイトにおける席占有率に差が生じる事になる。また、置換しあうイオンのサイズが異なる程、席占有率に差が現れ、異方性が強くなると考えられている¹⁰⁾。

従来の解釈は、(111)あるいは(100)面成長で、ガーネットの希土類イオン間の置換を対象としている。(111)や(100)面は付着成長機構で結晶が成長するので、各イオンの席占有率は各イオンの分配係数として取り扱うことができる。付着成長における分配係数の成長速度依存性は、拡散支配を基本にしたBartonらのモデルでよく説明される(文献5参照)。そのモデルを仮定すれば、成長速度が増大すると、ある臨界値までは異なるイオン間における各サイトでの席占有率の差(これが異方性の原因)は大きくなる。成長速度がそれ以上になると、再び席占有率の差は減少してくる。この傾向は、実験結果と矛盾しない。

ところが、(110)や(211)のようなsingularな面で成長した膜の成長誘導異方性を、同じように解釈するのは難しい。singularな面では、ステップ移動を基本にした沿面成長機構で結晶は成長する。ステップの厚さは、成長環境に影響されるが、ステップの厚さによって異方性の強さが異なる事も今回確認されている。すなわち、異方性は、膜が厚くなる速度ではなく、ステップが結晶表面(界面)を移動する速度に依存していると考えられる。したがって、ステップがどのような構造をして、各サイトの非等価性を引き起こしているかが、重要な問題となる。現在のところ、singularな面で成長

誘導異方性が生じるメカニズムを説明する適当なモデルは報告されていない。置換するイオン、あるいは置換のおこるサイトによって光学の特徴が異なることなども、まだ不明な点も多く、今後の研究課題として残されている。

参 考 文 献

- 1) 桜井良文編「磁気バブル」オーム社(1982)
- 2) G. Winkler: "Magnetic Garnets" Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, 1981.
- 3) W. Tolksdorf, G. Bartels, G. P. Epinosa, P. Holst, D. Mateika and F. Weltz: J. Crystal Growth 17 (1972) 322.
- 4) W. Tolksdorf and I. Bartels: J. Crystal Growth 54 (1981) 417.
- 5) J. C. Brice: "The Growth of Crystals from Liquids" North-Holland Publishing Co.—Amsterdam, 1973
- 6) 北村健二: 鉱物学雑誌 16 (1983) 169.
- 7) Y. Takeuchi, N. Haga, U. Shigetomo and G. Sato: Z. Kristallogr. 158 (1982) 53.
- 8) M. Akizuki: Am. Mineral. 69 (1984) 328.
- 9) E. M. Gyorgy, M. D. Sturge, L. G. Van Uitert, E. J. Heiler and W. H. Grodkiewicz: J. Appl. Phys., 44 (1973) 438.
- 10) E. J. Heilner and W. H. Grodkiewicz: J. Appl. Phys., 44 (1973) 4218.
- 11) K. Kitamura, S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori and O. Kamada: J. Crystal Growth 62 (1983) 351.
- 12) K. Kitamura, S. Kimura, J. M. Desvignes and H. LeGall: J. Crystal Growth, 74 (1986) 453.
- 13) K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, F. Chevrier, J. M. Desvignes and H. LeGall: J. Appl. Phys. 60 (1986) 1486.
- 14) S. Methfessel and J. C. Suits: Physica 86 (1977) 945

7. 結 晶 成 長 機 構

7.1 その場観察技術による機構解明

単結晶を育成する技術を確認する過程では、様々な問題が生じる。それを解決するためには、結晶成長時にどのような現象が起こり、どのような機構でそれが進行しているかを知らなければならないことがある。通常は、そのために、育成した結晶の表面観察、エッチング、あるいは、X線トポグラフィー等の結晶評価を通じて、結晶成長時の様子を推測するという間接的な方法がとられることが多い。しかし、もし、結晶が成長している状況を直接観察することができれば、信頼性の高い種々の情報が得られるであろうし、また、ただちに判明する事項も少なくないと思われる。このような観点から、我々は、光学顕微鏡を用いた結晶成長のその場観察による研究を行っている。これまでに、高温下、及び、高圧下の二種類の条件下における結晶成長とそれに関連する現象の研究を進めてきた。高温を扱う理由は、いうまでもなく、結晶育成の対象となる物質が、一般に、1000℃付近、あるいはそれを越える高い温度で溶解するからである。一方、高圧を扱う理由は、後に詳述するように、結晶成長機構の基礎研究に適した条件をつくりうると考えられるからである。基礎研究で得られる知見は、応用上重要な系でみられる現象を理解するために、しばしば不可欠なものである。この節では、高温下および高圧下のその場観察によりこれまでに得られた結果と、研究の現状について述べる。尚、高圧その場観察の研究は、超高圧力ステーションとの共同研究である。

7.1.1 高温その場観察

7.1.1.1 実験装置

実験装置のブロックダイアグラムを図1に示す。高温セル中での現象を倒立型顕微鏡を用いて観察し、スチルカメラによりフィルム上に、あるいは、TVカメラによりビデオ信号に変換し記録する。ビデオ信号には、タイマーおよび温度等のデータをスーパーインポーズする事が可能である。以下

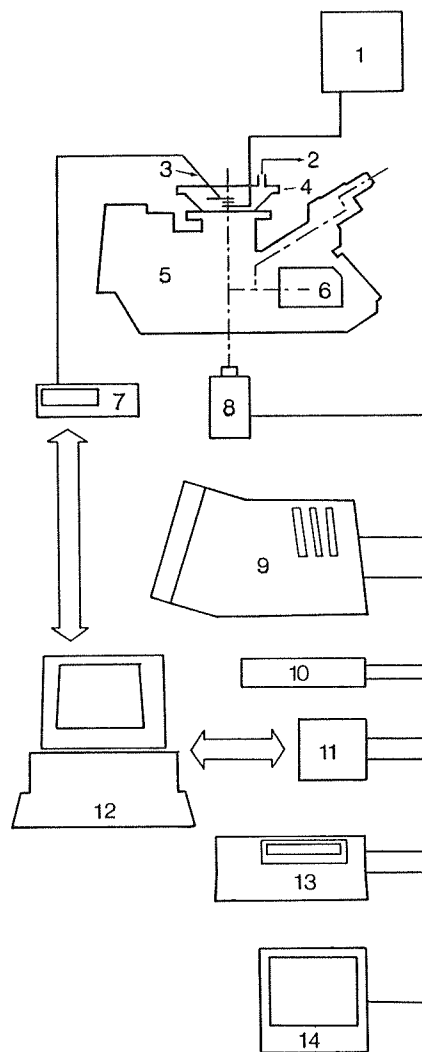


図1 高温その場観察実験装置のブロックダイアグラム。
1: ヒーター電源, 2: 雰囲気ガス供給源へ,
3: 熱電対, 4: 高温セル, 5: 倒立型顕微鏡,
6: スチルカメラ, 7: 電圧計, 8: TVカメラ,
9: イメージプロセッサ, 10: ビデオタイマー,
11: スーパーインポーズボード, 12: パーソナルコンピュータ,
13: ビデオレコーダ,
14: モニター

に、装置上の重要であると考えられるいくつかの項目について述べる。

(1) 倒立型顕微鏡

高温セルのための作業空間を広くとるために倒立型の顕微鏡 (MeF 3 または MeF 2 / Reichert-Jung社) を用いている。可能な検鏡法は、明視野、偏光、偏光コントラスト、微分干渉で、いずれも落射光観察である。また、透過光照明を用いた明視野と偏光観察も可能である。偏光を用いた観察は、異方性のある結晶のドメイン構造や結晶成長の観察に有効であり、また、微分干渉法は結晶表面のミクロな凹凸構造の観察に威力を発揮する。

(2) 対物レンズ

長作動距離を持った10倍 (N.A.=0.20) と30倍 (N.A.=0.52) の対物レンズが使用できる。作動距離はそれぞれ10.5mmと8mm、中間変倍レンズ

(0.8—1.88x) と組み合わせることにより、対物レンズとして8~50倍の範囲の観察ができる。30倍レンズは、1.5mm厚さの石英ガラスの窓を通して観察するように設計されている。ここで、対物レンズの性能として、長作動距離を持つことと窓材補正の必要性について触れておきたい。理想的には、試料の置かれる条件を良好に制御し、加えて、対物レンズを熱障害から守るために、試料とレンズの距離をできるだけ大きくとりたい。しかし、一般に、対物レンズの倍率が高くなるほど作動距離は短くなるので、自ずと、使用可能な対物レンズの倍率には限度が生じる。

また、試料空間と外界とを遮断するために試料と対物レンズとの間には窓材を置かざるを得ないが、窓材はレンズ効果を持つので、鮮明な観察像を得るためには、これを補正した設計の対物レンズを用いなければならない。この補正は開口数の大きい (従って高倍率の) レンズでは不可欠である。

(3) 高温セル

現在使用している高温セルの主な機能を挙げる。a) 水冷機構、b) 高温観察時に蒸発する成分による窓の曇りに対する対策、c) 雰囲気置換、d) 白金・白金ロジウム熱電対による試料温度の測定、e) ヒーターおよび試料ホルダーの形状は場合に応じて変えることができる、f) 透過光観察可能。

この高温セルは、MeF用のVacutherm (Reichert-Jung社) を改造したものであり、上記の項目の内a)~d) は標準仕様でその機能を持っているが、e)、f) については改造により可能になった。ヒ-

ーターの材質は白金あるいは白金ロジウム合金を用いている。酸素雰囲気中で1400°C程度までの温度における観察が可能である。

(4) 画像

結晶成長は動的な現象であるので、ビデオ系による観察像の処理・記録が有効である。その場観察の場合、特に、顕微鏡観察として最良の条件で観察できるとは限らないので、画像の鮮明化のため、ビデオ信号処理が果たす役割は大きい。現有装置では、モノクロ観察の場合、アナログ回路によるコントラスト増強機能が使え、また、最近、イメージプロセッサの導入によって、デジタル処理によるカラー画像およびモノクロ画像の鮮明化を行いつつある。

7.1.1.2 適用

高温その場観察の適用例として、ここでは、 LiNbO_3 の融液成長と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 結晶の熱処理について述べる。

(1) LiNbO_3 (LN) ¹⁾

LNの一致溶融組成の融点は1253°Cとされる。この一致溶融組成を持つ結晶試料を用いて、融液成長の観察を行った。ヒーターとして0.5mm素線径の白金線で直径3mmのループをつくった。そのループ部分に試料を置き、一旦、完全に融解するまで通電加熱して、融液の液膜をはらせる。その後、ヒーター電流を調節することにより結晶の成長・融解を行なう。温度測定は、白金・白金ロジウム熱電対 (素線径0.1mm) を融液に挿入して行う。当初、透過光観察を試みたが、融液による光吸収が強く成功しなかったため、反射光観察に切り替えた。この吸収は融液の物性であるのか、あるいは、熱電対中のロジウムの影響も考えられるが、今のところ原因は不明である。いずれにしても、ここでは、1000°C以上の結晶成長の観察例という立場で述べる事にする。雰囲気ガスは空気である。図2に融液から成長するLN結晶を示す。これにより、LN結晶はいわゆるfacet成長をする事が明白にわかる。熱電対先端が成長の開始点となり、温度を上昇させて一旦結晶を解かしきって再度温度を下げて、同一位置に結晶が成長してきた。

(2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO)

高温その場観察の適用例として、YBCOのアニーリング過程における挙動の観察を行った。



図2 融液成長する LiNbO_3 結晶。結晶のサイズは約0.3 mm。

YBCOは、高温超伝導体として最近見いだされた物質の一つである²⁾。YBCOは、 600°C — 700°C 以下の温度で斜方晶であり、この結晶相が90K級の超伝導転移温度を有する。高温の結晶相は正方晶である。斜方晶単結晶は、通常、 $\{110\}$ 双晶面を持つ多数の双晶ドメインから構成されている³⁾。物性測定のために単一ドメイン結晶を得ることが求められているが、そのためには、ドメイン構造の性質を調べるのが重要である。そのような観点から、双晶ドメインを持つYBCO結晶のアニーリング過程のその場観察を行った。

試料ホルダーとして、内径3mm、外径5mm、高さ5mmのアルミナ管の下端に白金メッシュ(格子間隔0.5mm)を接着したものを作製し、その外周を0.5mm径の白金ヒーターでコイル状に巻いて加熱した。

図3に1 atmの酸素気流中で温度を変化させたときのYBCO結晶c面の様子を示す。観察には落射偏光を用いている。斜方晶結晶のc面の光学的異方性に起因して、双晶ドメイン構造が偏光の下でコントラストをもって観察される。図3 a)–c)は加熱過程である。 650°C 付近でドメインのコントラストは温度上昇とともに徐々に連続的に消失し、表面は光学的に等方的となった。この変化は結晶が斜方晶から正方晶へ転移したことを示す。引き続いて結晶を冷却するとほぼ可逆的に、徐々にドメイン構造が復活した(図3 d))。この連続的な変化は、斜方晶/正方晶相変態が、少なくとも一次的でないことを示している。熱処理の前後ではドメイン構造に大きな変化はなかったが、細部には明らかな変化がみられた。この点についてはさらに研究を進めている。

アニーリング雰囲気として空気を用いた場合、

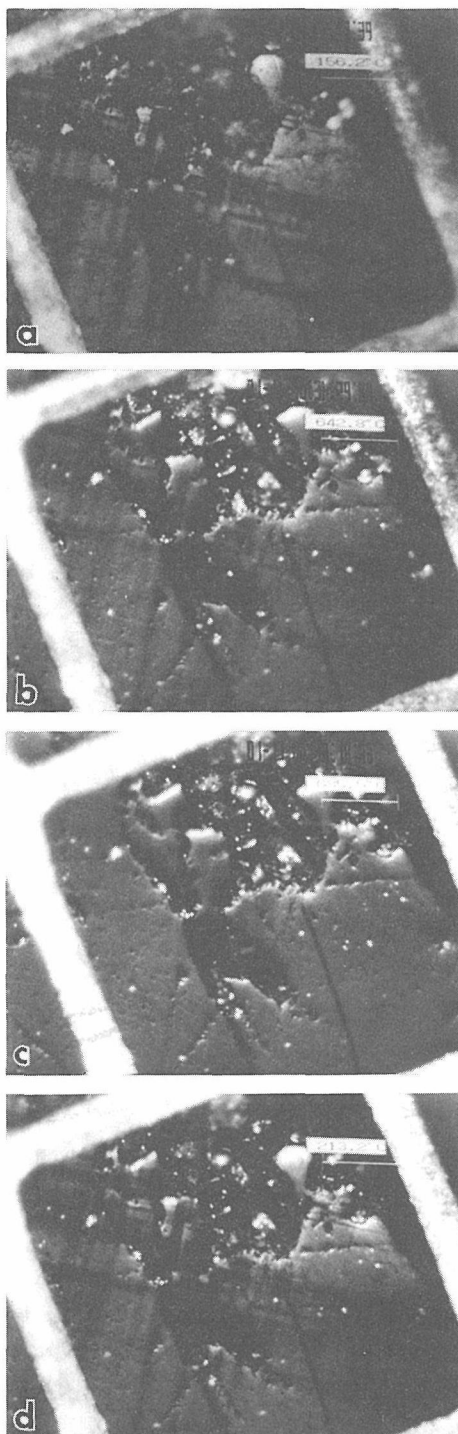


図3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 結晶c面のアニーリングによる変化。方位の異なるドメインが明暗のコントラストとして識別される。白い正方形の枠は白金メッシュ。正方形の一辺は0.5 mm。温度はそれぞれ、a) 156°C 、b) 642°C 、c) 685°C 、d) 213°C 。a)–c)は加熱過程で、d)は冷却過程。各コマの実際の明るさは互いに異なるが、写真焼付け時に同程度の明るさに調整してある。

相変態温度以下で結晶表面が障害を受け、ドメイン構造の観察が不可能となった。加熱時の結晶表面状態は雰囲気酸素分圧に大きく依存すると考えられる。これまでに、TEMを用いた斜方晶／正方晶相変態の研究^{4,5)}があるが、そこではYBCO結晶は真空中で加熱される。従って、その場合に見られる現象は、空気中あるいは酸素雰囲気中でのものとは異なっている可能性が高い。このような、雰囲気の影響が大きな試料に対して、光学顕微鏡を用いたその場観察法は価値を発揮するといえる。

7.1.2 高圧その場観察⁶⁾

融液または溶液からの結晶成長を行うとき、通常、成長の駆動力である過冷度や過飽和度は温度の変化や溶媒の蒸発によりつけられる。従って、結晶を取り囲む環境相には不可避的に熱または濃度の拡散場が形成される。一方、結晶の融点や溶解度は圧力にも依存するので、圧力を変化させることによって成長の駆動力をつけることが可能である⁷⁾。この場合、圧力伝達の瞬時性故に、均一な過圧状態を瞬間的に設定できる。すなわち、結晶成長の初期条件として拡散場のほとんど無いような状態が得られる事が期待される。圧力を用いる場合のこのような特徴は、結晶成長の研究を行う上で極めて有用なものと考えられる。現在我々はダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)⁸⁾を用いて、圧力制御による結晶成長実験を行っており、これまでに、他の方法ではみられないいくつかの現象を見いだしている。

圧力を制御する方法は融液成長、溶液成長ともに適用できるが、研究の第一段階として、より実験の容易な水溶液系を取り上げ研究を進めている。以下に、特に圧力制御法の性格を明らかにする目的で行ってきた実験についてのべる。

7.1.2.1 試料とセル

DACを用いた水溶液成長の観察対象とした物質は NH_4Cl と NaClO_3 である。これらは、これまでに通常法による結晶成長の研究が多くなされており、我々の実験結果と比較することができる。さらに、後述するように、これらは、互いに大きく異なる成長挙動を示すことが知られている。

圧力を変化させることにより生じる結晶成長の動的過程を、顕微鏡下で高倍率観察するため、6mm以上の作動距離を持つ対物レンズが使用できる薄型のセルを新しく開発試作した⁹⁾。観察システム

は高温その場観察の項で述べたものと共通のものを使用している。ただし、観察はダイヤモンド(厚さ約2mm)を通して行うわけであるから、これを考慮して設計された対物レンズを用いなければ十分な高分解能の観察はできないが、現在、そのような対物レンズはない。この点は今後の課題として残されている。成長の駆動力を定量的に知るためには、試料に加わっている圧力、特に圧力変化量をリアルタイムで測定する必要がある。DAC中の圧力測定には、通常、ルビー蛍光法が用いられ、現在我々もこれを準備中である。これまでのところ、簡易的な圧力モニタリングとして、ストレーンゲージによりDAC本体の歪を検出している。そのため、これまでの実験では定量的な圧力測定ができていない。従って、ここでは、圧力変化量の記述は定性的なものにとどまる。

7.1.2.2 圧力制御による結晶成長

試料はダイヤモンドとガasketで囲まれた円柱状の空間(直径 $\sim 0.5\text{mm}$ 、高さ $\sim 0.2\text{mm}$)に封入され加圧される(図4)。加圧によって結晶が成長するか溶解するかは物質によって異なる。これは、加圧時の $\Delta\mu = \mu_L - \mu_C$ (μ_L : 液相の容質の化学ポテンシャル, μ_C : 結晶の化学ポテンシャル)の符号によって決まる。 $\Delta\mu = (v_L - v_C) \Delta p$ とかけるから (v_L : 溶質の部分モル容積, v_C : 結晶のモル容積, Δp : 圧力変化量), $v_L > v_C$ のとき結晶は加圧により成長する。ここでとりあげた物質, NH_4Cl と NaClO_3 , はいずれも加圧により成長した。ちなみに、加圧により溶解する物質としてKClを見いだしている。

実験は次の手順で行う。封入した水溶液を加圧することにより、まず、いくつかの種結晶を核形成させる。適当な減圧、加圧操作の繰り返しにより、結晶の数を減らすことができる。こうして調整した種結晶が成長も溶解もせず水溶液と安定に

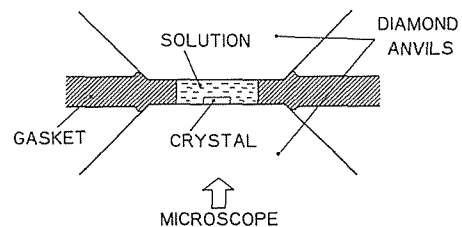


図4 ダイヤモンドアンビルセルの試料室。

共存する状態をしばらく保った後、圧力を急激にジャンプさせ放置する。圧力ジャンプの直後、結晶は成長、あるいは、溶解し始める。圧力を元に戻すことで、同一の種結晶を用いて繰り返し実験が可能である。圧力ジャンプ量 Δp の範囲は数百barから数kbarで、印加した最高圧力は、溶媒である水が常温で凍る約 9 kbarである。

(1) NH_4Cl 結晶の成長

従来より、 NH_4Cl は水溶液成長において樹枝状成長をし、多面体に成長し難い結晶として知られている¹⁰⁾。

そのため、これまでにも樹枝状成長の研究対象としてとりあげられることが多い。一方、DAC中では、次に述べるように、安定な多面体成長から樹枝状成長までの成長様式が実現できた。

圧力ジャンプ量 Δp が小さな場合、bulkyな多面体結晶が安定に成長した。他方、 Δp が大きな場合は結晶は樹枝状に成長し、 Δp の増大に伴って樹枝は細くなり、かつ、側枝が発達する傾向にあった。このことは、同一の種結晶を用いて、同一サ

イズから異なった圧力ジャンプ量に対する成長を行うことにより確かめた。結晶の形が、このように大きく圧力に依存することを利用して、意図的に結晶の形をコントロールした例を図5に示す。ここでは、最初に小さな Δp の下で多面体に成長した結晶に、続いてより大きな Δp を加えて太い枝を出させ、さらに大きな Δp を加え、より細い枝と側枝を出させた。

(2) NaClO_3 結晶の成長と溶解

NaClO_3 は NH_4Cl とは異なり容易に整った多面体結晶が成長する物質として知られている。本実験でもその点に関しては変わりはないが、発達する結晶面について、次のような Δp 依存性があった。小さな Δp では $\{100\}$ 面のみで囲まれた六面体に成長するが、大きな Δp ではそれ以外の面も発達する傾向にあった。一方、温度法による過去の研究¹¹⁾では、 $\{100\}$ 面の優勢な成長は過飽和度の大きな場合に起こっている。本実験においては、 Δp の大きなときが過飽和度の大きな場合に相当するので、過飽和度のみを尺度とすると両者

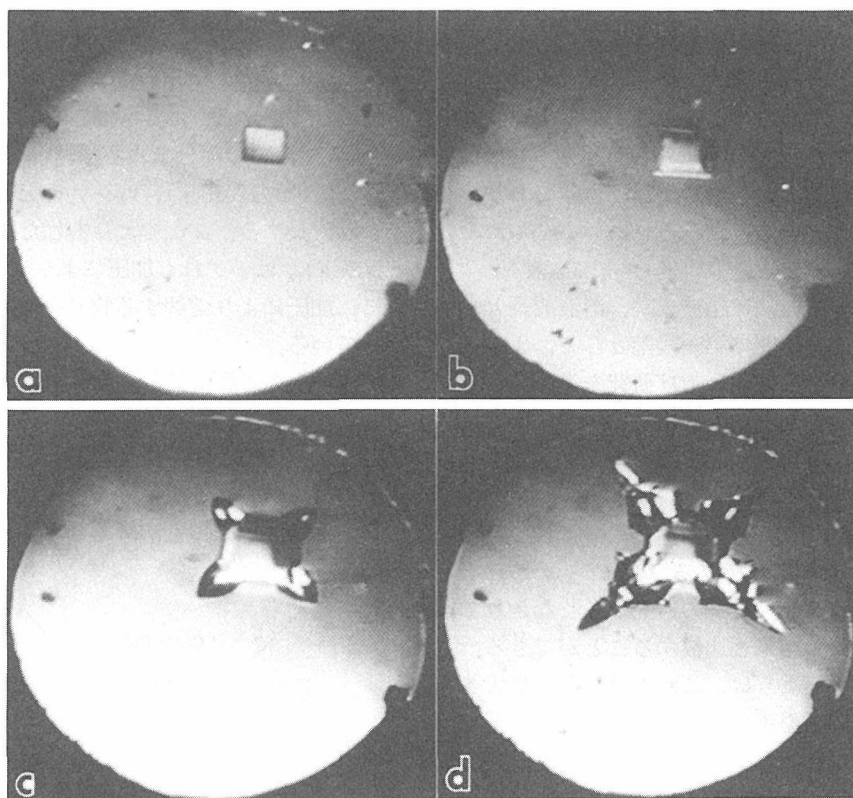


図5 水溶液から成長する NH_4Cl 結晶。a), b)は圧力ジャンプ量が小さい場合。c), d)は圧力ジャンプ量大きい場合。

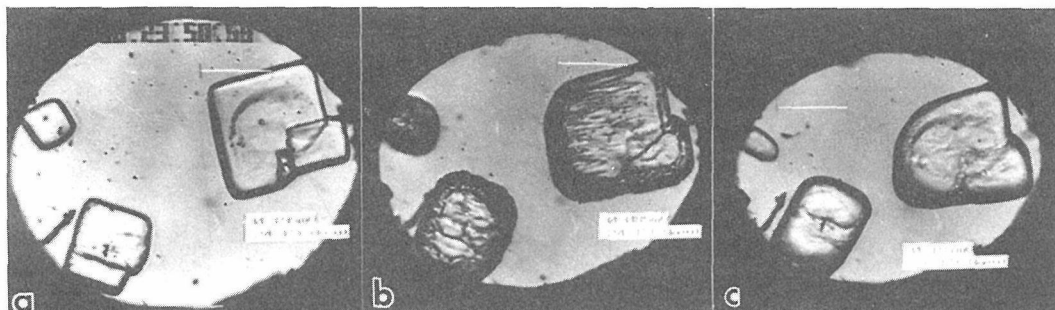


図6 NaClO_3 結晶の溶解。a), b), c)の順で圧力ジャンプ量が大きくなる。

の結果は一致しない。

つぎに、 NaClO_3 結晶の溶解過程についても Δp (< 0)依存性がみられた。即ち、ある中間的な Δp に対しては結晶は極めて荒い表面を持って溶解し、それよりも Δp が大きくても小さくても滑らかな表面で溶解した。この様子を図6に示す。さらに、非常にゆっくり結晶を溶解させるとき、habitを持った状態で溶けていくのが観察された。

7.1.3 ま と め

高温その場観察において 1400°C までの結晶成長の高倍率観察が可能となった。実験の適用例として、LNの結晶成長の観察、および、YBCOの相変態に伴う双晶ドメインの挙動についての観察を示した。この技術は、今後、広く高温現象の研究に適用していくことができる。一方、高圧その場観察においては、DACを用いた圧力制御法が、従来法とは異なる結晶成長の側面を見せてくれることが明らかになった。結晶成長の基礎研究のための新しい方法として、この方法は高い可能性を持つことが示された。

参 考 文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第47号
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- 3) 沢田, 竹川, 井伊, 北村, 木村, 日本結晶成長学会誌, 14 (1987) 115.
- 4) M. Sugiyama, R. Suyama, T. Inuzuka and H. Kubo, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1202.
- 5) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo and J. Tabuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1478.
- 6) T. Sawada, K. Takemura, K. Kitamura and S. Kimura, J. Crystal Growth 88 (1988) 535.
- 7) 八木, 日本結晶成長学会誌, 8 (1981) 166.

8) DACのreviewとして:

A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 65.

9) K. Takemura, O. Shimomura and T. Sawada, The 28th High Pressure Conference of Japan Nov. 4-6, 1987, Kobe.

10) A. Papapetrou, Z. Krist., 92 (1935) 89.

11) M. Kitamura, A. Kouchi, S. Hosoya and I. Sunagawa, Miner. J. 11 (1982) 119.

7.2 化合物単結晶育成における不定比組成制御の問題

7.2.1 はじめに

光応用技術の発展にともない、数多くの単結晶材料が光学用あるいは電気光学用機能性素子として探索されてきた。しかし、現実に応用されている単結晶材料はほんの一握りの種類に限られている。それは育成された単結晶の品質に問題があり、優れた特性を有していても品質の面から、実用として利用できないものが多いからである。これら単結晶の高品質化を妨げている最も大きな問題の一つが、不定比組成である^{1,2)}。

結晶の電気光学効果を利用したバルク単結晶材料には2成分以上の複合酸化物が多く、それらは組成幅に差こそあれ、ほとんどのものが不定比による固溶体領域を持っている。2成分系の代表的な例が希土類ガーネット (RG), ニオブ酸リチウム (LN), タンタル酸リチウム (LT), ゲルマン酸ビスマス (BGO) 等で、これらは、酸化物単結晶材料の中でも水晶、アルミナを除いて、もっとも大きな市場規模をもっている素材である³⁾。これらの単結晶では、原料の高純度化による結晶の高品質化がかなり押し進められ、結晶中の不純物よりも不定比組成が、結晶の特性を著しく低下さ

せる原因として浮彫りにされてきている。例えば、不定比が欠陥を伴うような場合には、それによって結晶の透過率低下や光損傷をもたらす⁴⁾、不定比組成の変動は屈折率変動や結晶内格子歪の主原因となる⁵⁾。しかも通常の不純物制御に比べ、この不定比組成を制御するのは一般に大変難しい。

ここでは、これらの複合酸化物の不定比組成の特徴から、どのような原理で育成すれば不定比組成を制御でき、また成長速度変動やファセットによる結晶中の不定比組成不均一を軽減できるかという事について述べる。

7.2.2.2 成分系複合酸化物不定比組成の特徴

—構造上の特徴—

化合物結晶では様々な要因から不定比性を示すが、上に掲げた複合酸化物の不定比組成には共通した性格がある。複合酸化物のような中間相では、不定比による固溶領域が両成分側に均等に伸びている例は非常に少ない。もともと中間相が出現する事自体、両端成分の性質がかなり異なる事を意味しており、両端成分の性質の差異を反映して中間相の不定比固溶領域も、非対称的に一方の成分側にだけのびている事が多い^{6,7)}。

どのように不定比固溶領域が非対称的に広がるか、希土類ガーネットの例を具体的に取り上げてみる。希土類ガーネットの結晶構造は、3種類の陽イオンサイト、すなわち酸素イオン8個で配位されるc-サイト、6個で配位されるa-サイト、4個で配位されるd-サイトから成りたっている⁸⁾。化学量論比組成の希土類ガリウムガーネットでは、希土類元素イオンとGaイオンの半径が大きく異なるため、前者はc-サイトを、後者はa-およびd-サイトを占めている。その構造化学式は $\{R^{3+}\}_3 [Ga^{3+}]_2 (Ga^{3+})_3 O_{12}$ (Rは希土類元素イオン、 $\{ \}$ はc-サイト、 $[\]$ はa-サイト、 $()$ はd-サイトを表す。)と書くことができる。ところが、融液から結晶を育成するような条件では、微量のRイオンがa-サイトのGaイオンを置換する。これが2成分系ガーネットの不定比の原因で、不定比組成変動は、このa-サイトを占める希土類成分濃度の変動に由来している⁹⁾。これに対しGaイオンは小さ過ぎて、希土類イオンの占めているc-サイトを占めることはほとんどない。したがって、ガリウムガーネットの不定比領域は、化学量論比組成から希土類成分側にだけ

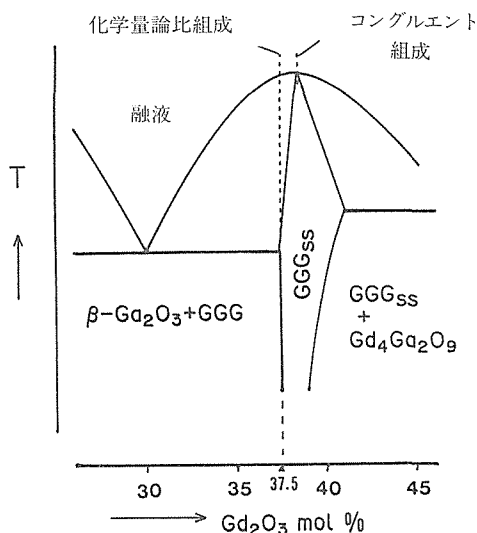


図1 GGG相近傍におけるGd₂O₃-Ga₂O₃系相平衡概略図

伸び、Ga成分側にはほとんど伸びていない¹⁰⁾ (図1参照)。そこでガリウムガーネットの不定比組成は、同じ価数の陽イオンによる置換という形で、 $\{R\}_3 [R_x, Ga_{1-x}]_2 (Ga)_3 O_{12}$ という式で表せる。同様に、LN (LiNbO₃)、LT (LiTaO₃) では、それぞれNb成分、Ta成分側にだけ固溶領域は広がっている^{6,11)}。またBGO (Bi₁₂GeO₂₀)、BSO (Bi₁₂SiO₂₀)でも、まだ精確に固溶領域は調べられていないが、不定比はBiがGeサイト、Siサイトを占めるためと考えられている。後者のLN、LT、BGO、BSOでは、ガーネットと異なり、置換する陽イオンのイオン価数が異なるために、酸素欠損等の欠陥も伴っているのが特徴である。(現在のところ、それが特定波長光の吸収原因になっていると考えられている⁴⁾。)

—育成上の特徴—

これらの不定比化合物が融液と、どのような相平衡状態にあるかを、ガーネットの例をあげ図1に示してある。ここでコングルエント組成とは、融液と結晶が同一組成で平衡共存する点での組成を表す。今まで述べてきたような、一方の成分側にだけ固溶領域が広がっている不定比中間化合物では、コングルエント組成は化学量論比組成よりも不定比成分側にずれているのが相平衡での特徴である。このような不定比化合物を融液から育成すると、いくつかの原因から、育成結晶中に不定比による組成変動が現われる。上述したような不

定比成分は、単結晶育成の際に、結晶中に取りこまれる様子が、不純物と非常に似ている。通常の不純物（偏折係数が1より小さい不純物）は、結晶の成長速度が大きくなると、より多く結晶中に取りこまれるが、不定比成分濃度も成長速度が大きくなると高くなる。したがって、成長速度が時間的に変動すると、結晶中の不定比成分も不均一に分布する事になる。成長縞と呼ばれる組織に伴って不定比組成変動が現れるのは、そのためである。またファセットの出現に伴っても不定比組成不均一は現われる。酸化物などを融液から育成すると、結晶構造を反映して、固液界面にファセットと呼ばれる平坦な特定低指数面が現われる。ファセット領域とそれ以外の領域では結晶の成長機構が異なり、取り込む不純物濃度に差があるために、両領域間で組成不均一が生じる¹²⁾。通常、ファセット領域の方が不純物濃度は高くなり、不定比成分濃度も同様に高くなっている¹³⁾。

前述のバルク単結晶を育成するには、一般にチョクラスキー法（CZ法）が応用されている。これは、るつぼ中で原料を溶融し、種結晶を使用して、その融液から単結晶を引き上げる方法である。原理的には一方的凝固システムであるから、融液と結晶の組成が異なると、固化が進むに従い、ますます両組成の差は大きくなる。もし偏折係数が1より小さい不純物（すなわち結晶よりも融液側に不純物が濃集するような場合）が融液中にあらかじめ含まれていると、固化率が大きくなるに従い結晶中の不純物濃度も高くなる。そこでCZ法で不定比化合物単結晶を育成する場合には、congredient組成を利用して育成する必要がある。それは、融液がcongredient組成からずれていると、良質単結晶の育成自体が困難になると同時に、固化率によって結晶中の不定比組成が変動するためである。しかし、congredient組成から育成しても、成長縞等に伴う不定比組成変動は制御が難しく、またファセット・オフ・ファセット間の組成不均一が減少したという報告もない。いずれにせよ、congredient組成の結晶自体、不定比成分を相当含んだものであるから（例えば、congredient組成のガドリニウムガリウムガーネットでは、a-サイトを占めるGdイオンは、なんと8000重量ppm以上にも及ぶ¹⁴⁾）、それによる結晶特性に対する悪影響は避け難く、また多量に含

んだ不定比成分の変動を制御する事も非常に難しい。

7.2.3 TSFZ法による不定比組成制御の原理

$Gd_3Ga_5O_{12}$ ガーネット（GGG）の $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ 系における相図¹⁵⁾や、すでに報告されている融液組成と折出したガーネットの不定比組成の関係¹⁶⁾から次のような事がわかる。ガーネットの不定比固溶領域はGa過剰側には広がっていないので、Ga側の共融点に近い組成のメルトは化学量論比に近い組成のガーネットと平衡共存する（図1参照）。また融液中の希土類成分濃度を大きくするとa-サイトのGaを置換する希土類成分濃度（不定比成分濃度）も大きくなる。この事実から、共融点に近い組成の融液から結晶を育成すれば、化学量論比に近い組成の結晶が得られるし、a-サイトの希土類成分濃度が低いから、成長条件の変動による濃度変動も小さく出来ると予想される。これはcongredient組成から育成すれば組成変動を制御できるという従来の考えとは全く異なる⁷⁾。

共融点に近い組成の融液からの単結晶組成は、通常のCZ法では不可能であるが、FZ法を応用すれば可能である。FZ法をもとに不定比組成を制御する育成の原理を図2の右側に示してある。原料棒を化学量論比組成にし、融液は共融点に近い組成にする。このFZシステムを下方に移動させると、上方の固液界面では化学量論比組成の原料が融液に溶け、下方の固液界面では融液から化学量論比に近い組成の結晶が析出する事になる。このように、原料棒や析出する結晶と異なる組成の融液を利用するFZ法（TSFZ法：溶媒移動帯浮遊法）は、すでに分解溶融化合物であるイットリウム鉄ガーネットの育成技術として開発され¹⁷⁾、工

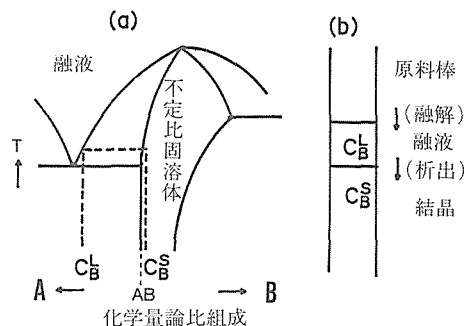


図2 TSFZ法による不定比組成制御単結晶育成法原理

業レベルで応用されている。しかし、このTSFZ法が不定比組成を制御する目的のために応用されるのは、これが初めてである。

7.2.4 不定比組成制御単結晶育成の実験例

上記の原理をもとに集光加熱式TSFZ法を利用して、いくつかの単結晶種を育成し、結晶の特性を調べてきた。

一例1.2成分系ガーネットー

$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガーネット (NdGG) を例に挙げると、粉末酸化物原料の純度は Ga_2O_3 で6 N, Nd_2O_3 で4 N+のものを使用し、不純物の混入を極力抑えて育成している。化学量論比に原料粉末を混合し、焼結して原料棒を作成し、それとは別に Ga_2O_3 : Nd_2O_3 = 7 : 3 (共融点組成) に混合した焼結ペレットを用意する。焼結ペレットを種結晶上におき(図3参照)、加熱溶融後、原料棒と接合してから、通常のFZ育成をおこなう。NdGGのコングルエント組成の格子定数は 12.510 \AA で¹⁸⁾、化学量論比組成では 12.506 \AA である¹⁹⁾。上記プロセスで育成した単結晶の格子定数をX線回析法で測定したところ 12.507 \AA で、かなり化学量論比率組成に近い結果が得られた。図4ではコングルエント組成で育成した結晶と、上記の方法で育成した結晶の成長縞に伴う応力複屈折像を、偏光顕微鏡下で比較している(両者とも育成速度 2 mm/h 、原料棒・種結晶回転速度 45 rpm と同じ条件で育成)。コングルエント組成から育成したものは、オープンニコルで観察した限りは良質単結晶に見えるが、クロスニコルの下では成長縞に伴う複屈折が顕著に現われている。これは成長条件の変動を反映して、不定比成分(a-サイトのNd成分)が結晶中で不均一に分布している事を示している。これに対し、共融点に近い組成の融液から育成した結晶では、オープンニコルで観察すると、気泡あるいは異相と思われる微粒子状包相物が観察される。しかもそれらは縞状に分布して、成長速度変動を反映して結晶中に取りこまれている(但し、育成速度を 1.2 mm/h 以下にすると、これらの包有物は結晶中に観察されない)。それにもかかわらず、クロスニコルにすると成長縞に伴う応力複屈折が非常に小さい事がわかる。すなわち、本方法で共融点に近い組成の融液から育成した結晶では、格子定数が化学量論比組成の格子定数に近いと同時に、不定比成分の濃度変動も小さい事を証明して

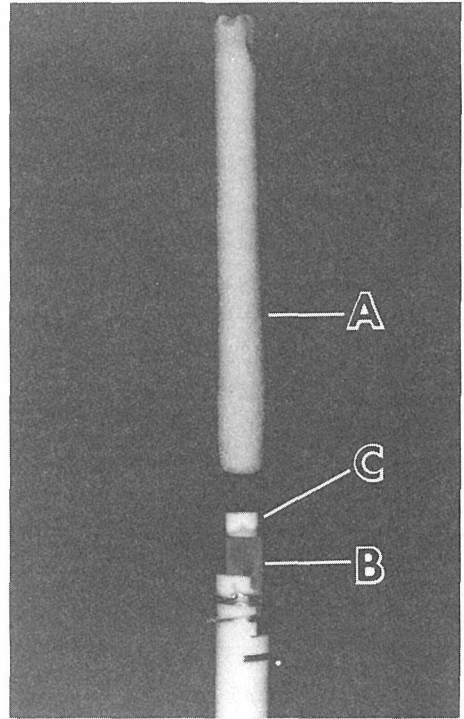


図3 TSFZ法の育成準備段階の状況。A：焼結原料棒(化学量論比組成)、B：種結晶、C：融液組成制御用焼結ペレット。

いる。またファセットに伴う応力複屈折も、この方法で育成した結晶では極めて小さい。

一例2. BGOー

このような特性の向上はBGO等でも確認される。BGOの場合には、通常CZ法で育成すると吸収端(380nm)から500nmの波長領域で特徴的な吸収を示す^{4,20)}。しかも、その吸収の度合は、結晶の育成条件に依存するので、単結晶中の光学特性不均一を引き起こす⁹⁾。この吸収は、BGOの不定比組成に原因があり、結晶に過剰なBi成分が取り込まれるためと最近の報告では解釈されている⁴⁾。そこで、Ge成分過剰の融液から結晶を育成することにより、過剰Bi成分を制御できると予想される。

実際に集光加熱式TSFZ法により、化学量論比組成の原料棒を使用して、Ge成分過剰の融液から単結晶を育成し、その光学特性を測定した例を図5に示す。図中AはGe成分を過剰にせず、化学量論比組成の融液から育成した結晶の光透過率で、CZ法で育成された結晶と同じ特性を示している。B, Cは融液をGe成分過剰にしてあるが、Cの方がよりGe過剰である。図は、融液組成をGe成分過剰

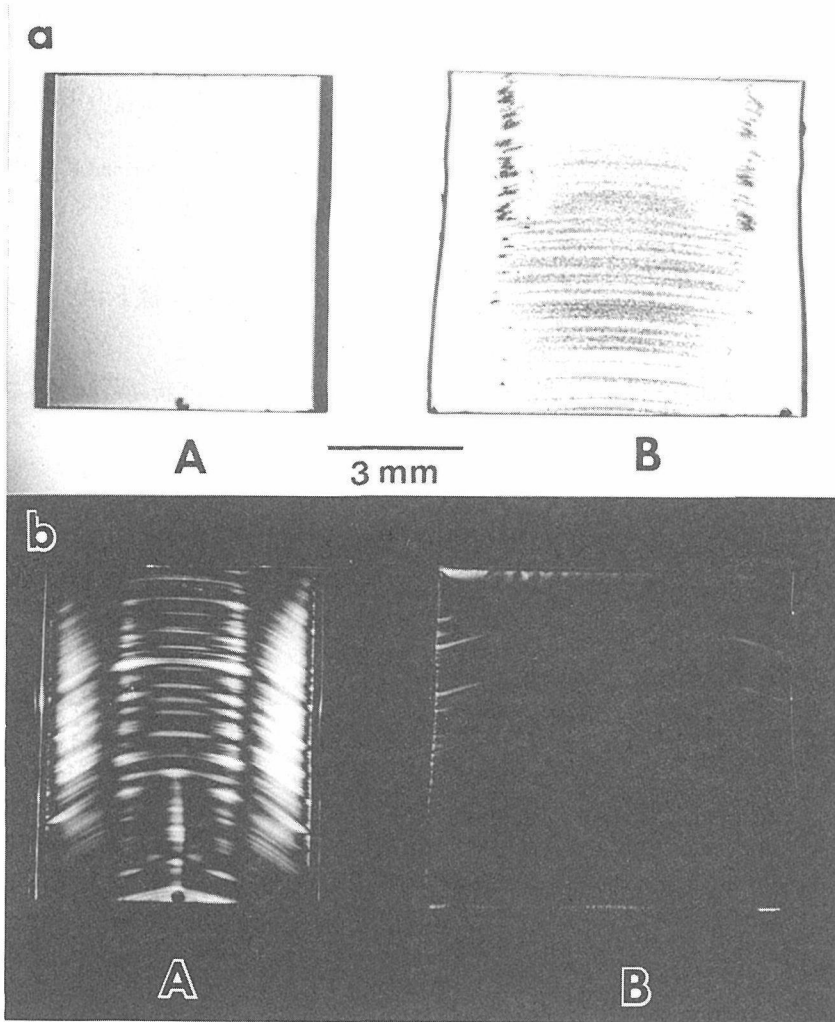


図4 異なる融液組成から育成したNdGG単結晶の複屈折像。融液A：コングルエント組成，B：Ga成分過剰組成。(上段：オープンニコル，下段：クロスニコルによる観察)

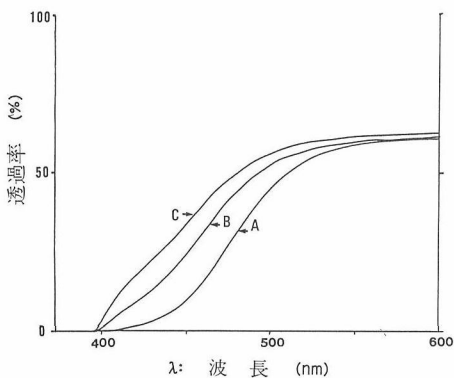


図5 BGO単結晶の光透過率。試料厚：2 mm。

にする程，その融液から成長した結晶の透過率が上がる事を示している。しかも顕微鏡観察から，結晶中の組成均一性も向上している事が確認された。

上記の例でもわかるように，ある種の不定比化合物単結晶育成に，本TSFZ法を応用して共融点に近い組成の融液から結晶を育成すると，化学量論比に近い組成を持ち，しかも不定比組成変動の抑えられた単結晶が得られる事が明らかにされた。

7.2.5 ま と め

従来，バルク単結晶を融液から育成する場合には，ほとんどCZ法を活用してきたが，この方法には結晶の高純度・高品質化の面で二つの本質的な限

界がある。それはるつぽを使用するために、るつぽからの不純物汚染が避けられない事と、一方向凝固システムのために、化合物単結晶を得るにはコングルエント組成で育成しなければならない事である。前述したように、コングルエント組成は、かなりの濃度で格子欠陥を含んでおり、しかもその濃度変動を抑える事も非常に困難である。

(GaAsなど化合物半導体のバルク単結晶育成でも全く同じ問題を抱えている。)ここで紹介した集光加熱式FZ法を応用した不定比組成制御単結晶育成法では、CZ法よりも高純度で、不定比による格子欠陥濃度も低い結晶が得られる。この方法を工業レベルで応用するには、大口径化という経済効率の課題を解決しなくてはならないが、当面、化合物単結晶のより理想的な特性の実現、不定比組成の物性に関する研究等に活用されると期待される。

参 考 文 献

- 1) 古畑芳男：日本結晶成長学会誌, 3, 1, (1976).
- 2) 北村健二, 沢田勉, 木村茂行：日本結晶成長学会誌, 14, 163 (1987).
- 3) 北村健二：工業レアメタル (アルム社) 93, 20, (1988).
- 4) R. Oberschmid : Phys. Stat. Sol. (a), 89, 263, (1985).
- 5) N. Mikami, C. Nagao, T. Sawada and K. Sato : Japan. J. Appl. Phys., 26, S-26-2, 152 (1987).
- 6) P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas : J. Crstal Growth, 3/4, 231 (1968).
- 7) J. R. Carruthers : Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 5, ed. by N. B. Hannay, (Plenum Press New York, 1975) P. 381.
- 8) S. Geller : Z. Kristallogr., 125 1, (1967).
- 9) H. L. Glass : Mater. Res. Bull., 7, 1087, (1972).
- 10) J. R. Carruthers, M. Kokuta, R. L. Barns and M. Grasso : J. Crystal Growth 19, 204, (1973).
- 11) S. Miyazawa and H. Iwasaki : J. Crystal Growth, 10, 276, (1971)
- 12) B. Cockayne, J. M. Roslington and A. W. Vere : J. Mater. Sci., 8, 382 (1973).
- 13) K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura and M. Higuchi: J. Crystal Growth, 64, 207, (1983).
- 14) H. Makino, S. Nakamura and K. Matumi : Japan. J. Appl. phys., 15, 415, (1976).
- 15) J. Nicolas, J. Coutures, and B. Bondot : J. Solid State Chem., 82, 101, (1984).
- 16) C. D. Brandle, D. C. Miller and J. W. Nielsen : J. Crystal Growth, 12, (1972).
- 17) S. Kimura and I. Shindo : J. Crystal Growth, 41, 192,

(1977).

- 18) C. D. Brandle and R. L. Barns : J. Crystal Growth, 20, 1 (1974).
- 19) L. Suchow and M. Kokta : J. Solid state Chem., 5, 85, (1972).
- 20) S. L. Hou, R. B. Lauer and R. E. Aldrich : J. Appl. phys., 44, 2652, (1973).

7.3 単結晶のX線トポグラフ

7.3.1 はじめに

此の度老朽化設備更新の一環として、従来のX線回析顕微法用X線源として使用していたRU-3 H型からRU-300型へと設備の更新が行われた。

旧設備も同じ回転対陰極方式ではあったが、新装置は、電子銃、フィラメント等は改良小型化された為に真空部の排気容量も小さくなり、排気システムも拡散ポンプからターボポンプに替り、真空系内部が油で汚染される事もなくなった。と同時に高真空度が保たれるようになったので、X線強度やフィラメント寿命も格段に高性能、長寿命化された。また、操作も簡略化され、自動化された。なんとか御機嫌を伺いながら使用していた旧装置での後半の数年間は老朽化に伴うトラブルが続発して、実験が中断、若しくは挫折していたが、新装置による研究が軌道に乗りだしたので、今後の課題としてTV-Camera System等の導入による結晶のキャラクタリゼーションの迅速化を実現させたい。この事は結晶成長過程や特殊環境下等の動的その場観察を可能にするものであり、この目的にそった効率のよい設備の充実化が早期に望まれる。

X線回析顕微法はその性質上、対象とする結晶の完全性のよいことが要求され (転位密度がおおよそ 10^4cm^{-2} 以下の良質結晶であること。), その大きさのサイズも、電顕試料は言うに及ばず、結晶構造解析の場合よりも数十倍から数百倍以上のものを要するので、対象とする結晶はかなり限られる。然しCZ法 (チョクラルスキー法), ZM法 (帯域溶融法), 水熱法, フラックス法等で作られる大型良質単結晶のキャラクタリゼーションでは、極めて有効不可欠な手段とされている。その他薄膜結晶成長のように今後ますます用途が拡大発展して行く分野でも、成長薄膜の下地結晶として使われる

単結晶のキャラクタリゼーションが、成長薄膜との関係やその成長機構を調べる上でも重要なことである。

こゝでは、現在経続中の実験の中から、その実例の幾つかを示し（特にX線回折顕微法¹⁾の一つであるラング法について）、専門外の方で結晶のキャラクタリゼーションを利用する際に必要と思われる実用的な点について述べる。

7.3.2 試料の作成

御存知の様にラング法は、原理的には透過ラウエ法であり、ラウエスポットの1つに注目して調べる方法である。試料結晶の任意の網平面： (hkl) からの反射が、入射X線中の $K\alpha_1$ の波長に対し、丁度ブラッグ反射を起すような幾何学的配置関係を満足するようにセッティングをする。そしてそのブラッグ反射波の進行方向に垂直に写真乾板をセットしてやれば、結晶の完全性を反映した形で回折透過波の局所的な強度変化が乾板上に記録される。結晶が大きい場合には、ブラック反射の条件を満たしたまゝ、即ち、結晶と乾板の相対的な位置関係を厳密に保持したまゝ、左右に一定時間振動させれば、結晶全体像の写真が撮れる。前者をセクションパターン（結晶の断層写真）と言ひ、振動させて撮った後者をトラヴァースパターン（結晶全体にわたっての断層写真の重ね合わせたもの）と言ひ、一般にラングトポグラフと言う場合は後者を指す。（セクションパターンは余り使われないが使い方では、大切な情報を得るのに役立つ。）

2—a) 試料の切断

実際に実験を行う場合どのような手順で試料を作るかについて述べる。

まず対象とする単結晶の外形と結晶学的な方位を関係ラウエ写真等を使い調べなければならない。その上で自分が何を目的にして、どの反射を主体にしたラング写真をとるかをよく考えた上で試料を切断せねばならない。面倒ではあるが、ステレオネット等を使いどのような手順に従ってカッティングをして行くかを十二分に検討をしておかないと、貴重な試料を無駄にしまうことがよくあるので一番気をつかわなければならない所である。一般的には対称性の高い低指数面（例えば（100）面や（0001）面等）に平行板状に切出し、その平行板に垂直か垂直に近い面（矢張同様な低指数面になる）を、反射面として使う場合が多い。

試料結晶のサイズとしては20mm（縦）×20mm（横）×1～2（mm）（厚）ていどのものが最も取扱いやすい大きさである。しかしas-grown（成長させた結晶そのまゝの意）の針状結晶や、小さな結晶もあるし、また吸収係数の大きなものはその厚さを数100ミクロン～数十ミクロンにしなければならぬこともあるので、このサイズは一応の目安としてほしい。

言うまでもなく人工結晶であっても、結晶の自然面やファセットや、リッジなどが外形上に現われている場合が多いので結晶学的な方位を決定する極めて有力な手懸りになっている。

2—b) 試料の研磨

試料を切断することは、試料結晶をダイヤモンドブレードなどで破碎しながら分断することである。切断面は破碎屑などで覆われている上に、その際生じた歪が表面から結晶内部にまで生じている。この「破碎屑」と生じた「歪層」を除去してやるのが研磨（機械研磨と化学研磨）のポイントである。面倒でも機械研磨では、研磨材の粗さの順に従って、表面の傷を顕微鏡で見ながら各段階毎にきちんと仕上げてゆくことが、表面に傷痕や“だれ”を生じさせない研磨のコツである。一般的な光学研磨（可視光による）では鏡面研磨をして仕上げるが、X線用試料の研磨では、鏡面研磨まで必要としないことが多い。何故ならいくら丁寧に磨き上げて鏡面になっていても、X線写真を撮って見ると、可視光では見えなかった表面の残存歪によるモヤモヤした線や像が現われてくることがあるからであり、その残存歪は、機会研磨ではとれ難いが、化学研磨をすることにより容易に除去出来る。化学研磨の役割は、表面に附着している不純物等の汚れを取除くことは勿論であるが、もっと大切なことは、切断、機械研磨の際に試料結晶表面に生じた原子オーダーのストレスやストレーンによる局所的な歪を受けた歪層の数層を溶出除去することに極めて有効なことである。実例を上げると、水晶板を鏡面研磨し、可視光で見る限り無色透明であっても、X線写真で撮影すると上記の原因によるモヤモヤした模様や線が観察出来る。この同じ試料をさらに化学研磨（弗酸などで）すると、モヤモヤした像や線が消える。その代わりにその試料を可視光でみると半透明になってしまい、鏡面研磨をした意味がなくなっている。

これは、水晶の結晶の場合は研磨材を#2000まで使い機械研磨しただけで充分であり、あとは化学研磨をすればよいという事例にもなっている。見た目には一見美しい結晶でも、as-grown crystalでは、表面層に目に見えない附着物や、傷のある表面層に覆れているために、X線トポグラフを撮る場合に化学研磨をしてやらないと、良い結晶に見えないことはよくあることである。したがって化学研磨は、結晶内部の欠陥等の情報を得ようとする場合不可欠な工程の一つである。(特に、水熱合成やflux成長の結晶では。)

2—c) 試料の厚さについて

次によいX線顕微法写真を撮る場合の試料の厚さについて述べる。

ラング法は先にも述べた様に透過X線写真である。試料の厚さ(t)を比較的薄くして、結晶の消衰効果による良いコントラストのついた写真をとるためには、その結晶構成原子による線吸収係数(μ)との積が $\mu \cdot t \cong 1$ になるように(t)を決めるのが最適とされている。一般的に言えば原子番号の小さい元素から成る結晶は厚くてもよいが、原子番号の大きい元素から成る結晶の厚さは薄くしなければならない。参考までに表1に $\mu \cdot t = 1$ なるtの値を各ターゲット別に幾つかの結晶について示す。

特殊な場合として、結晶の構成原子の線吸収係数が非常に大きく、しかも割れ易くて研磨をして薄い試料に加工し難い結晶を取扱わねばならないこともある。そのような場合にも結晶の完全性がよいならば、その時に使える方法として、 $\mu \cdot t \cong 10$ になる位の厚さの試料でもX線の異常透過現象を利用して撮ると言うテクニックもある。消衰効果によるコントラストがぐんと低下するため $\mu \cdot t = 1$ の場合の様に良い写真にはならないが、結晶の内部に関する情報を得る手段の1つとして有効である。この場合転位像等の結晶中の含まれた欠

陥部からの、X線反射強度は弱くなってしまい白く抜けた像として見えるようになり、 $\mu \cdot t \cong 1$ の場合に欠陥部が黒い線や像で見えていたことと大きく異なっている。

7.3.3 実験と結果

(a) 結晶の不完全表面層について

as-grown crystal (成長させたまゝの結晶)の表面は、一般にラング等が“imperfect skin”²⁾³⁾と呼んでいるような不完全結晶の外皮に覆れている事が多いようである。

CZ法やMZ法は育成中の温度差による熱的な歪や偏折によると考えられるものや、水熱法、フラックス法のように結晶の成長機構や条件によるものなどが、その成因と考えられる。いずれにせよas-grown crystalを扱うときは常にこの“imperfect skin”をどう取除くかを念頭において実験をすゝめなければならない。

一例として、水熱合成水晶の例を示す。

図1. a)は結晶の表面に見られる凹凸の成長模様を通常の光学写真で撮ったものであり、b)は同じ部分のラングトポグラフである。a), b)を見比べると非常に模様の対応がよいことに気づく。表面写真と透過写真が一致していることは、結晶表面にある凹凸の差(実際に大きい部分で約1mm程度)による透過強度の違いで生じたと考えるかも知れないが実は違うのである。X線源としてはAgK α を用いたので吸収の差だけでは、これほどコントラストのある写真にはならない。

更に次のような実験を行った。凹凸のある表面から研磨により約1.5mmを磨き落とし、試料の厚みをほぼ一定にしてとったX線写真をc)に示す。a), b)に見られる表面模様に相当する模様がなくなっている。

そして文字a, b, で示してあるのは転位線である。

この写真で言えることは、結晶の表面の凹凸を

表1 $\mu t = 1$ になる各ターゲットに対する試料の厚さt(μm)の値

試料 ターゲット	グラファイト C	ダイヤモンド C	水晶 SiO ₂	シリコン Si	サファイア Al ₂ O ₃	炭化タタン TiC	YAG Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Cu	980	620	110	70	83	12	2
Nb	6800	4110	890	590	720	90	232
Mo	7700	4570	1020	670	830	110	44
Ag	11300	7140	1960	1310	1570	210	86

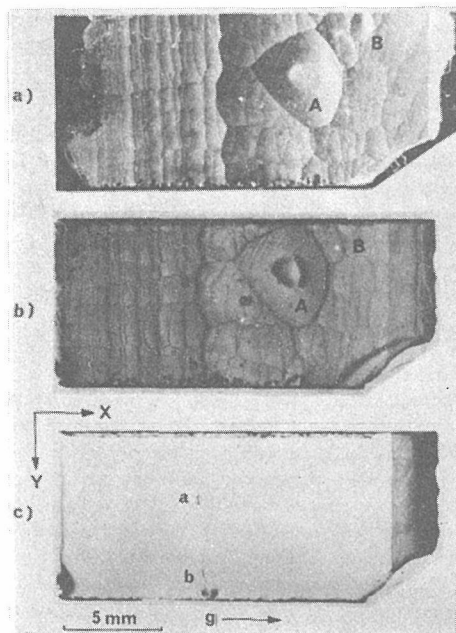


図1 (a) 光学写真による水晶表面の凹凸模様
(b) X線顕微鏡写真
(c) 表面凹凸模様を研磨し平坦にして、再び撮ったX線写真X, Yは結晶車間方向gfは回折ベクトルの方向を示す。

なくすと、この結晶の内部は良質であり、内部の欠陥等が見えてくるようになったという事であり、これは重要な意味がある。但し凹凸の差の存在で模様が現れたという事を否定しているとは言えない。その点を確認するために、同じ結晶の同様な部分の試料を使い、表面に存在する凹凸差をなくさないで、“imperfect skin”を取除く方法として、化学研磨を利用した。エッチング時間を変え、エッチング前をa), 2時間後をb), 5時間後をc)として各時間でのX線トポグラフをとったものが図2に示してある。試料全体を弗酸の中に浸しエッチングするために結晶の周囲からほろ様に溶解していくので外形の凹凸は最初の形状を最後迄保ったまゝである。

外形を裸目で見た結晶の変化はa) b) c)の各場合で殆んどない。顕微鏡で見ると表面のなめらかさが消え、表面の肌のガサつきは時間の経過に従いふえていくが、厚みの変化はそれほど生じない。ところがa) b) c)の写真を比較してみるとa)に現れていた表面模様に対応する模様はエッチング時間の長さと共に消えていき5時間後のc)では、図1

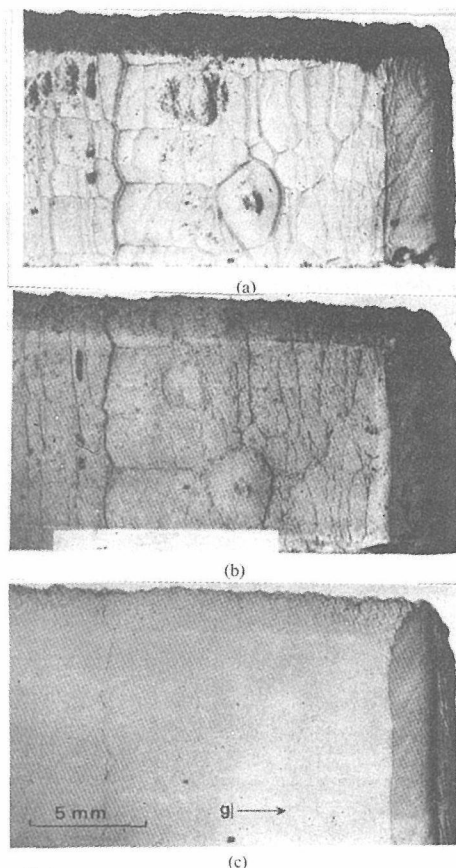


図2 (a) 処理前のX線写真
(b) 2時間弗酸処理後のX線写真
(c) 5 ” ”

のc)と同様に模様が全く見られなくなっている。この結果から結晶表面模様と同じパターンがX線トポグラフでも観察される理由は、結晶表面模様の凹凸に対応する結晶の厚さの変化によるものではなく、“imperfect skin”によって誘起される結晶表面の歪勾配の分布が、結晶表面模様に対応している事によって生じたものであることが判った。この実験結果からも”imperfect skin”の存在が確認された。

(b) 薄膜結晶成長の下地結晶の問題

薄膜結晶成長の際に下地結晶として、シリコン、サファイア、ガーネット等の結晶が使われている。この場合、出来る薄膜そのものについては大きな関心が払われているが、下地結晶については余り研究されていないようである。下地結晶上で成長核の形成、成長が行なわれるのであるから、当然原子オーダーの注意が払われねばならない筈であ

る。従って下地結晶についてはX線トポグラフを使って、結晶の完全性を調べた上で、次のステップに進み、下地がどう変ってゆくかも同時に調べることが、薄膜の成長を知る上でも重要に思われる。

ここではダイヤモンド薄膜の成長に使われたSiの下地結晶をX線トポグラフで撮ったものを図3、図4に示す。図3の下地結晶は良いと思われる結晶との事であるが、この写真に見られる程度の転位や表面の傷が多数観察される。図4の下地結晶は悪いと思われる結晶のものであり、反射を起こさせる微調整の位置を(a)では結晶の中央より右の部分で合わせ、(b)は中央部分で合わせたものである。実験中に反射の角度巾が広がっていて $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 線の強度比や分離が悪かったので、恐らく良い写真にはならないだろう、と感じていたが、予想異常に悪く何を撮ったか判らないような状態である。良い結晶、悪い結晶という判断は試料提供者の判断であり、また薄膜を成長させる下地に対する前処理もノウハウがらみもあって現段階では詳細なことは書けない。然し下地結晶の良否を変えただけの筈の試料の違いが、こんなにもX線ト

ポグラフの写真で異ってしまった原因は何処にあるのだろうか。図4のような写真となる要因としては、下地結晶そのものにあった、薄膜成長前の



図3 薄膜用下地結晶（シリコン）の写真（良い結晶）

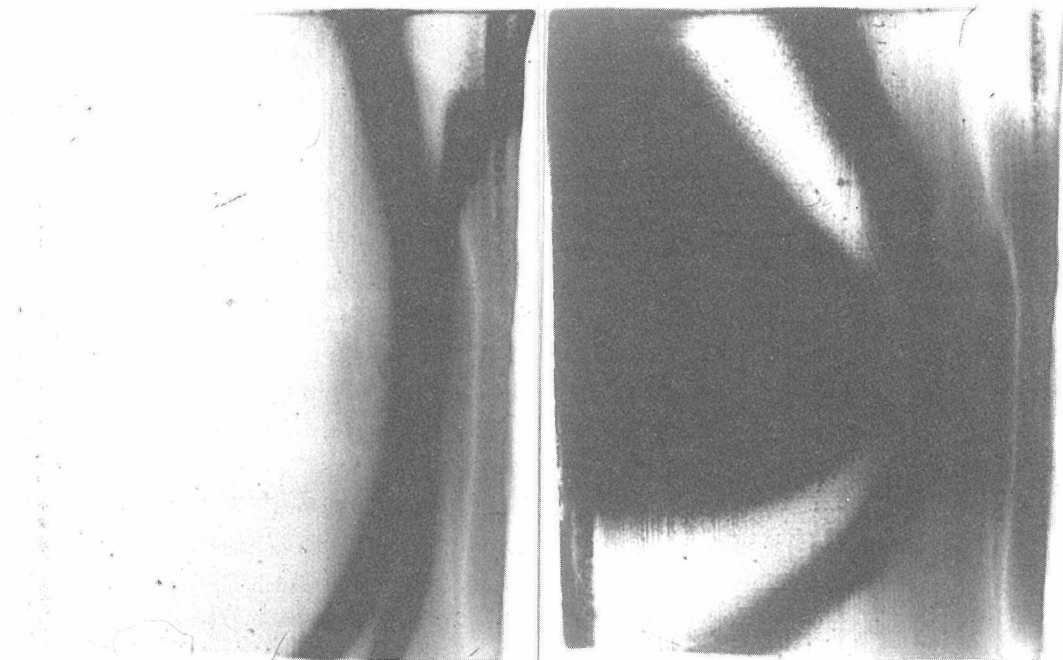


図4 薄膜用下地結晶（シリコン）の写真（悪い結晶）
 (a) 中心より右側部でセッティングしたもの
 (b) ほぼ中心部でセッティングしたもの

処理にあった、成長に関連して起きた、等々種々考えられるが、下地結晶にそり、若しくはそりに似た歪の分布が難らかの原因で結晶に働いていると考えられる。

始めたばかりのこの仕事も、種々の問題を今後提起していると思われる。

いずれにしろ、結晶のキャラクタリゼーションとは、その表面と内部のかかわり合いを十二分に調べた上で、内部を調べる、或いはその上に結晶

を成長させるなどのことをきちんとしてすることが大切なことである。

参 考 文 献

- 1) 例えば橋爪弘雄，高良和武：日本結晶学会誌 13，273 (1971)
- 2) A. R. Long and V. F. Miuscov ; J. Appl. Phys. 38, 2477 (1967)
- 3) S. Homma and M. Iwata : J. Cryst Growth. 19, 125 (1973)

8.1 銀 β'' -アルミナの電子顕微鏡観察

8.1.1 欠陥層の生成機構

銀を含む化合物は、一般的に電子線による還元作用を極めて受けやすい。70年代の初めに、米国GE社のRoth等は銀 β -アルミナ ($\text{Ag}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) を電子顕微鏡中で観察すると表面から銀が繊維状あるいはホィスカー状に成長してゆくことを報告している⁷⁾。80年代に入り、英国オックスフォード大学のHull等も同様の報告をしているが⁸⁾、構造変化過程の詳細は未だ明らかにされていない。我々が今回銀 β'' -アルミナについて行なった実験結果を以下に示す。電子線を結晶の(110)面に垂直に入射させて得た高分解能電顕像

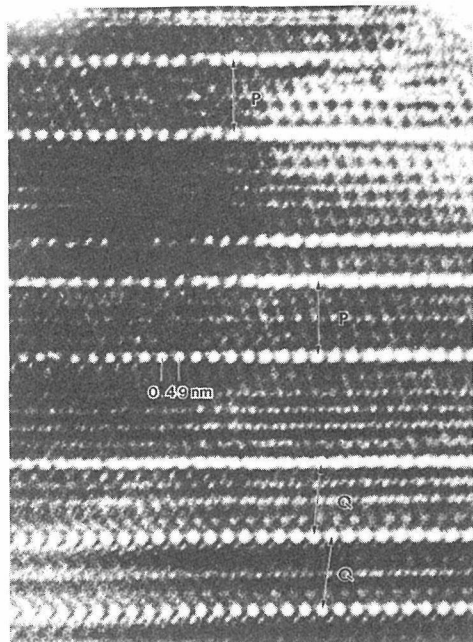
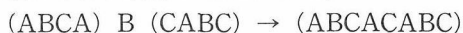


図2 銀 β'' -アルミナ中に電子線照射により形成された欠陥層 (PとQ) の高分解能電子顕微鏡像 (600kV)

(600kV) を図2に示す。ここで強い白点列は、銀イオンを含むまばらな構造の伝導層に相当することがコンピューターによるコントラスト計算の結果分っている。電子線を照射したことによって導入された欠陥を矢印 (PとQ) で示すが、これらの部分は、電子線照射によって銀イオンが伝導面から放出され、その結果上下のスピネル層が直接接合したものである。以後この生成層を「欠陥層」と呼ぶことにする。さてここで注目すべきことはPとQとでその上下の白点列の配置が異なること

である。即ちPでは白点列は互に直上直下の関係にあるが、一方Qでは互い違いの位置関係にある。正確に測定するとQ層の上下の白点列は横方向に互いに1/2ずつずれていることがわかる。元の β'' -型構造では伝導層 (白点列) は1/3ずつずれていた。もしもある伝導層が何等かの原因で抜け、上下のスピネル層がc軸に沿って接合したとすると欠陥層上下の白点列も互に1/3ずつずれるはずである。ところが実際にはP (ずれ0) 及びQ (ずれ1/2) が観察されるということは、スピネル層の合体がc軸に対して斜め方向に生じていることを示す。この様な二種類の欠陥層の発生は、既に筆者らがナトリウムの β'' や β''' -アルミナで見出している^{9~11)}。その解析結果によれば、二つのスピネル層は合体後においても酸素の立方型最密充填、即ち (..ABCABC..) 型が成立するよう合体する。仮にc軸に平行に合体したとすると、



となり、中央部は部分的に六方型最密充填構造になってしまう。これを避けて立方最密充填とするには、例えば右側の括弧内の酸素充填を



となるよう横方向の変位が合体ベクトルに含まれる必要がある。こうした合体ベクトルとしては、

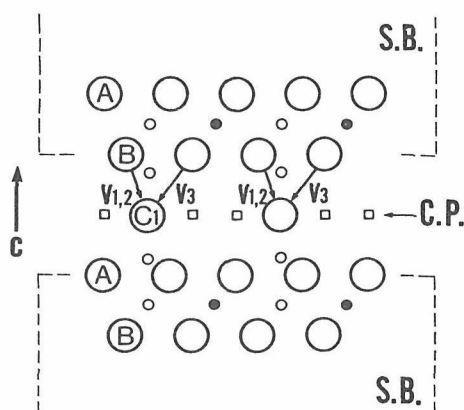


図3 二つのスピネル層の合体様式の模式図。

結晶学的に等価な次の三つがある (図3参照)。即ち、

$$\mathbf{V}_1 \simeq \frac{1}{6}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \mathbf{V}_c$$

$$\mathbf{V}_2 \simeq -\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{6}\mathbf{a}_2 + \mathbf{V}_c$$

$$\mathbf{V}_3 \simeq \frac{1}{6}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{6}\mathbf{a}_2 + \mathbf{V}_c$$

である。これらを図示したのが図4である。これ

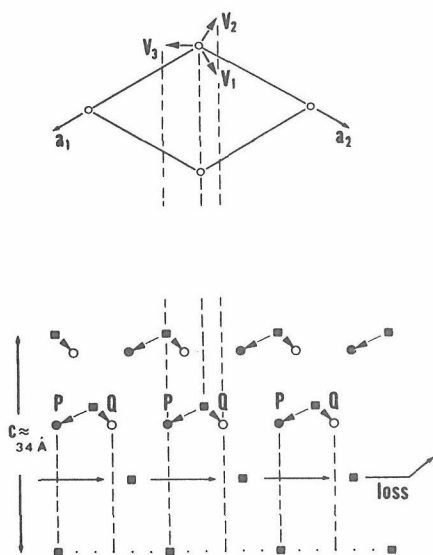


図4 三つの合体ベクトル ($V_1 \sim V_3$) の模式図。

ら三つのベクトルによる合体を(110)面に垂直に観察すると、 V_1 と V_2 はQ型、一方 V_3 はP型の欠陥層を与えることとなる。こうして銀 β'' -アルミナの電子線照射による欠陥層の生成は、基本的にはナトリウム β'' -アルミナと同一であることが判明した。

8.1.2 銀粒子の結晶表面及び結晶内部での析出

さて電子線照射によって伝導面より放出された銀イオンはどうなるのであろうか？ナトリウムの β'' -アルミナにおいては放出されたナトリウムを電子顕微鏡像にとらえることはできず、従って結晶表面から真空中に蒸発又は昇華してしまうと考えられた。これに対して銀の場合はナトリウムに比べて蒸気圧が低く、このため結晶表面あるいは内部に析出したまま残留する傾向が強く見られた。図5の高分解能電顕像は表面に析出した銀粒子の一例である。伝導面の一部が消失しているので、伝導面から移動してきた銀イオンが表面で金属銀に還元され析出したものと考えられる。図6(a)は銀粒子が表面と結晶内部の双方に析出した例である。後者は銀粒子が伝導面を上下方向に押し広げる様にして、局所的に析出している。同じ領域を更に電子線照射すると更に銀の還元析出が進行するが、その結果を図6(b)に示す。結晶内部の銀粒子の体積は微増しているが、結晶表面の析出

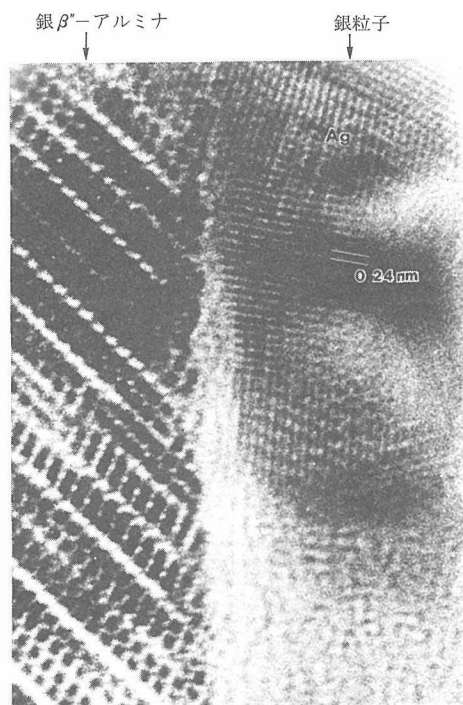


図5 銀 β'' -アルミナと、その表面に析出した銀粒子の高分解能電子顕微鏡像

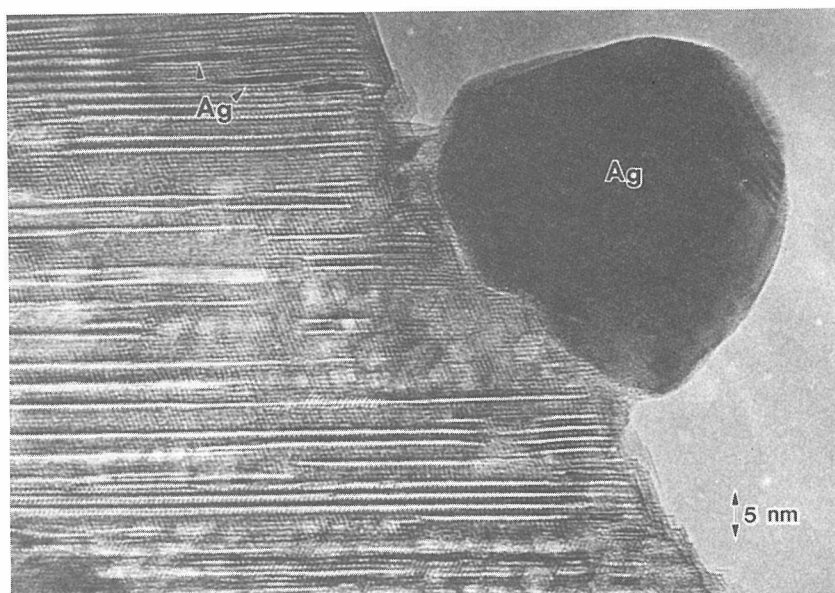
銀粒子は逆に体積が減少している。一方元のAg β'' -アルミナ結晶を見ると最早伝導面の大半が消失してしまっている。このことは、銀原子の結晶表面からの蒸発又は昇華もまた引き起こされていることを物語っている。蒸発した銀原子の一部はしかしながら、周辺のカーボン支持膜上に再び銀粒子として再析出する。この様子を示したのが図7である。この様に電子線照射により、 β'' 型構造の伝導面から放出された銀イオンは①結晶表面、②結晶内部並びに③周辺部に銀粒子として再析出することが明らかとなった。

8.2 β''' -型カリウム・フェライトの電子顕微鏡観察

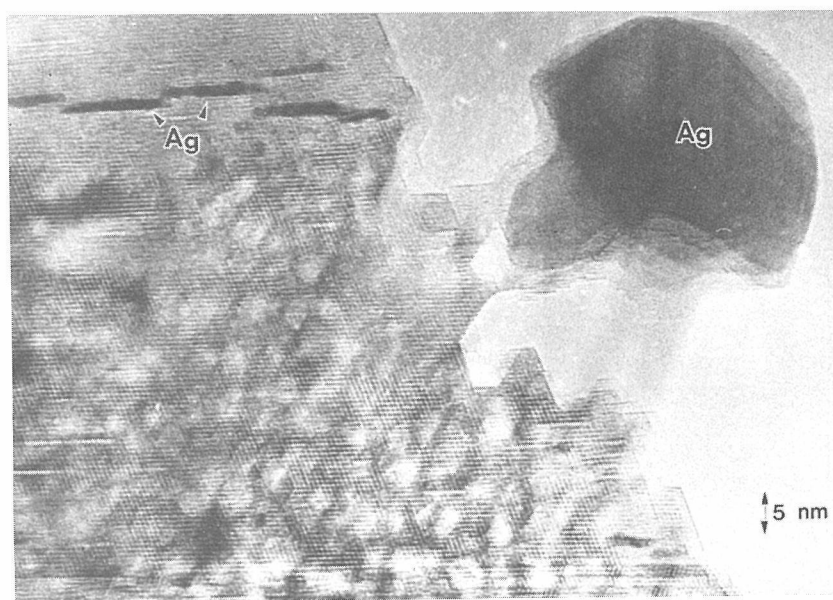
本結晶の電子線照射損傷の概要は既に報告しているので⁴⁻⁶⁾、ここではその後得られた幾つかの知見について報告する。第一は電子線照射の極く初期における構造変化過程の観察であり、第二は照射変化の後期に生成するマグネタイト (Fe_3O_4) 中の面欠陥構造の観察結果である。

8.2.1 電子線照射初期の構造変化

図8は β''' -型カリウム・フェライトの [110]



a



b

図6 銀 β'' -アルミナ表面及び内部に析出した銀粒子の電子顕微鏡像。写真bはaに比べより電子線照射による構造変化が進行している。

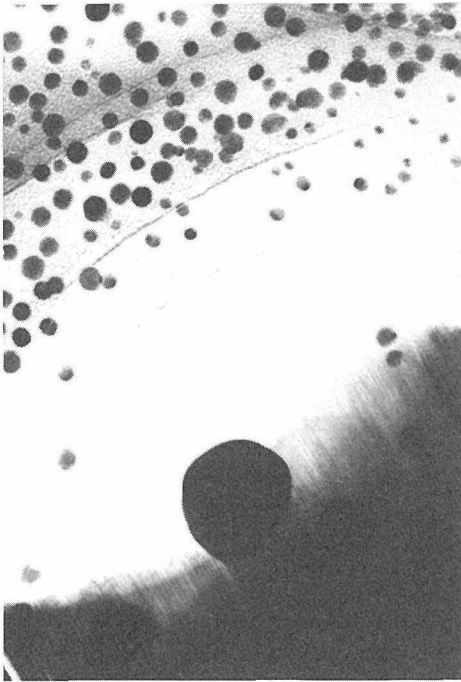


図7 電子線照射を受けた粒子の近傍での銀粒子の析出。

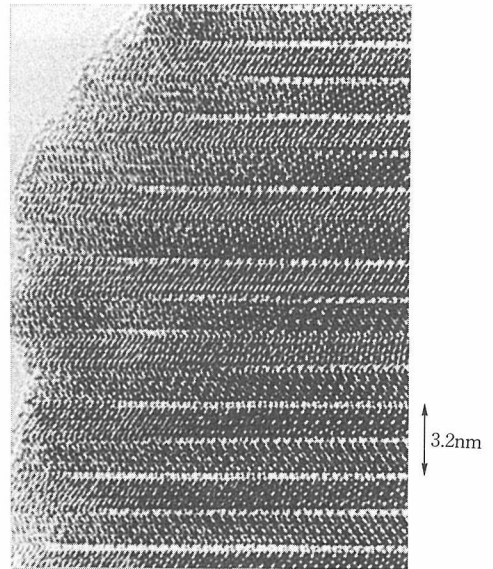


図9 電子線照射初期のカリウム・フェライトの高分解能電子顕微鏡像。結晶の [110] 方向への投影。

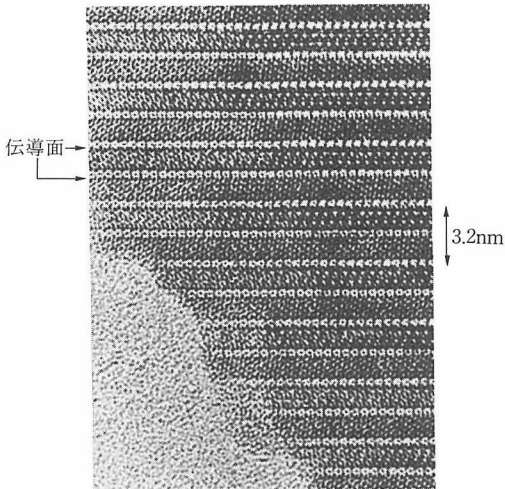


図8 β''' -アルミナ型カリウム・フェライトの高分解能電子顕微鏡像。結晶の [110] 方向への投影。

方向に電子線を入射させて得られた高分解能電子顕微鏡像である。ここでも強い白点列は伝導面に相当すると考えられる。各白点の中には小さな黒点が観察されるが、これは伝導面中のカリウムイオンに相当すると解釈される。電子線を少し強く

照射した後に撮影された電子顕微鏡像を図9に示す。ここで白点列が結晶表面近傍で消失しているのが観察される。前節の銀 β''' -アルミナの場合には白点列の消失とともにc軸方向への収縮が見られたのに対して、カリウム・ β''' -フェライトの場合は収縮がほとんど見られないのが大きな特徴である。このことはカリウムイオンの電子線照射による放出にもかかわらず、その結果生じた空隙はスピネル層の収縮合体によってではなく、酸素あるいは鉄イオンの拡散によって収縮をとまわらないかたちでうめられると考えられる。同じ生成欠陥を [100] 方向より観察すると、図10の高分解能電子顕微鏡像が得られる。ここで興味ある点は、矢印で示した様に一部のスピネル層でその中のやや強い白点列の位置が変化していることである。この白点列はスピネル構造の4面体配位位置(T)を示すと考えられるので、この点列位置の変化は4面体配位と8面体配位位置(O)とが交互に入れ替わっていることを示す。また伝導面に対応した縦長の点列を見ると、上下に近接した二つの点のうち的一方のみが、強い白点として生き残っている。この様に β''' -型カリウム・フェライトの構造変化は元の結晶の伝導面にあった鏡面対称性を崩す形で引き起こされることが判明した。こうした

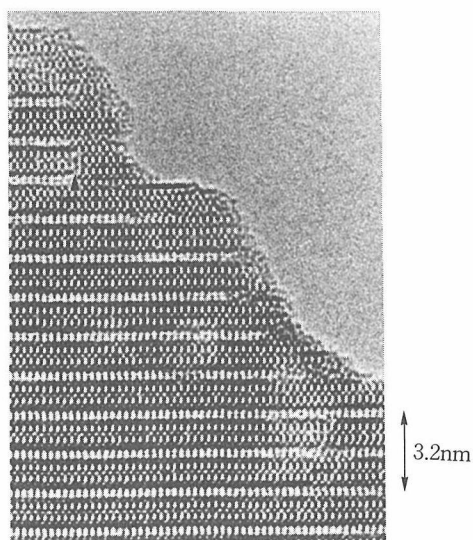


図10 電子線照射初期のカリウム・フェライトの高分解能電子顕微鏡像、結晶の[100]方向への投影。

マグネタイト構造への変換は結晶の様々な部位で引き起こされる為、異なる部分から成長したマグネタイト結晶同志の接合部分で、しばしばOTOTOTOTの規則配列が守られないことがある。その様な観察例を図11に示す。

8.2.2 マグネタイト結晶中の面欠陥構造

8.2.1で述べた二つのマグネタイト粒子の接合部における欠陥は様々な形で導入される。第一は双晶 (twin) であり、これはマグネタイトが生成する際、(ABCABC) 型の構造と、(ACBACB) 型の構造が原理的に等確率で出来るため、実際には、両者が数百オングストローム幅でc軸方向に交互に繰り返すことによる。双晶面は通常 ρ'' 六方格子の (001) [マグネタイトの (111)] である。実例を図12に示す。この図には (111) 以外の面での特異な面欠陥構造も見出されており、詳細は現在解析中である。最後に図13は結晶中に稀に生成する Fe_{1-x}O (ヴスタイト) とマグネタイトの接合界面の高分解能電子顕微鏡像である。

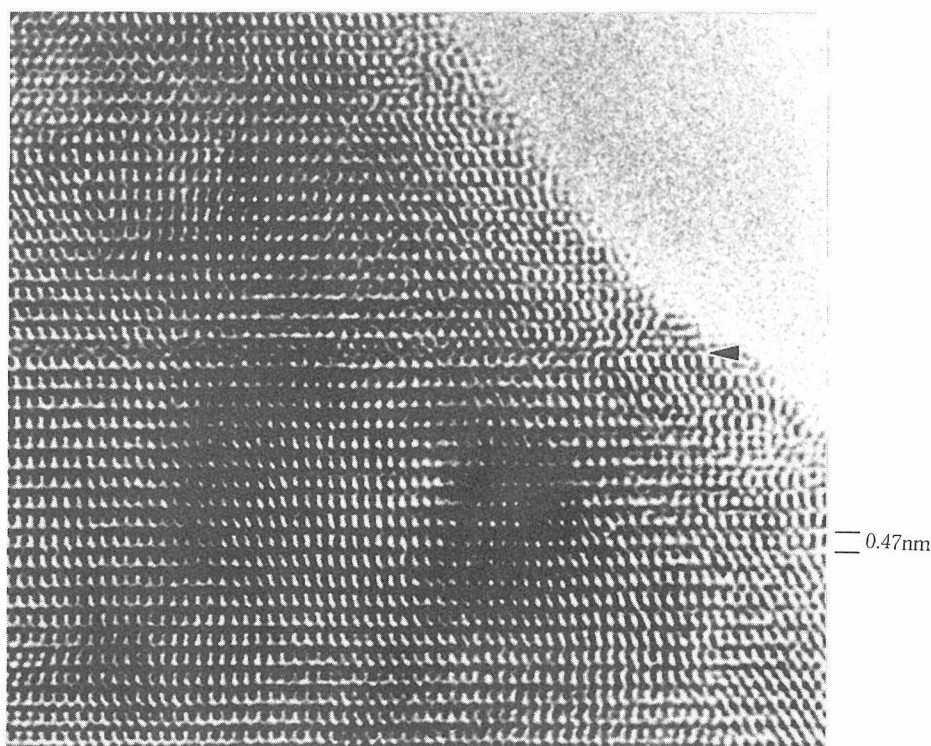


図11 電子線照射により生成したマグネタイト結晶中のc面に平行な面欠陥

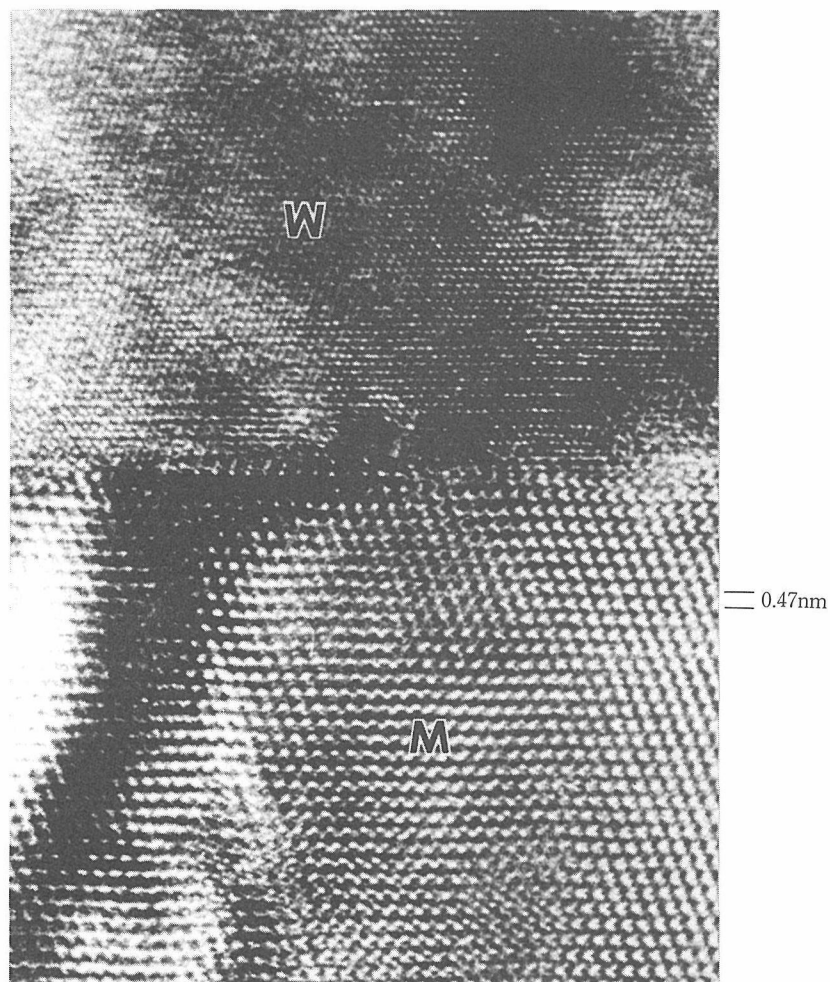


図13 電子線照射により生成したマグネタイト(M)とヴスタイト(W)の接合界面の高分解能電子顕微鏡像。

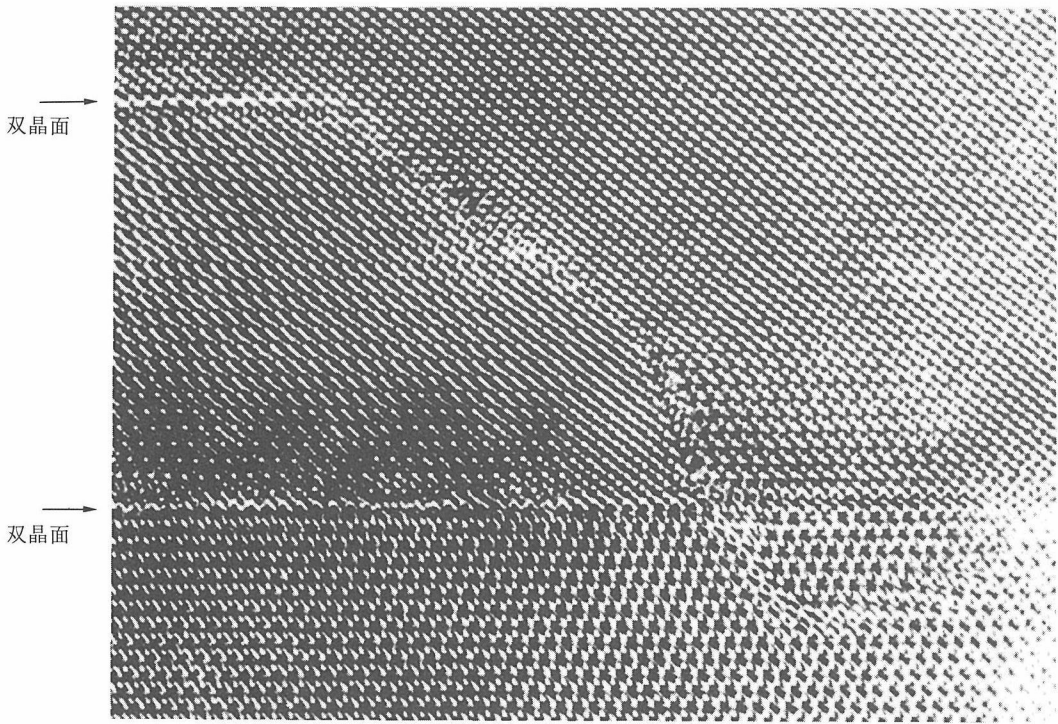


図12 電子線照射により生成したマグネタイ
ト結晶中の双晶 (twin) 及び面欠陥。

謝辞 本研究の遂行にあたり協力頂いた，英国
オックスフォード大学のJ. L.ハチソン博士に深く
感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. T. Kummer : Progress in Solid State Chemistry, 7, 141, Pergamon Press (1972)
- 2) 松井良夫：日本結晶学会誌 24, 165 (1982)
- 3) 日本結晶学会昭和61年講演予稿集
- 4) Y. Matsui et al. : Acta Cryst. **B41**, 27 (1985)
- 5) Y. Matsui : Inst. Phys. Conf. Ser. No. 78, 27 (1985)
- 6) Y. Matsui et al. : J. Electron Microsc. **35**, 395 (1986)
- 7) W. L. Roth : National Bureau of Standards, Special Publ. 364 (1971)
- 8) R. Hull et al. : Solid State Ionics **9/10**, 181 (1983)
- 9) Y. Matsui et al. : Acta Cryst. **A37**, 51 (1981)
- 10) Y. Matsui : J. Appl. Cryst. **14**, 38 (1981)
- 11) Y. Matsui : Solid State Ionics **3/4**, 135 (1981)

9. 残された問題と将来の展望

アルミン酸希土類の代表としてアルミン酸ランタン結晶を中心に研究した結果を述べた。しかも研究の中心はさらにマグネシウムを含む結晶へと移行した。レーザー材料としての観点からアルミン酸ランタンを調べた当然の結果であったと考えている。アルミン酸マグネシウムランタンは当初フランスで開発された。しかし本研究の結果から明らかなように、結晶化学や結晶成長の視点による研究の底はまだ浅いものである。これまでは、コングルーエント組成さえ明らかにされていなかった。また、結晶中に光学的異方性を生じる原因となる固液界面のファセットの存在が知られていなかった。結晶の中で光学的に活性なイオンの入る場所がどんな環境を持つのかも、精密な構造解析が行われないで、明確さに欠けていた。我々はこのような問題に答を出す作業を行なったが、そのためにさらに新しい問題を浮かび上がらせた。

コングルーエント組成は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ との中間に相当する。なぜこのような組成なのか。恐らく、このような組成で結晶が最も安定になると考えるのが妥当なのであろう。しかし現状の結晶構造に関する知識ではこの説明ができない。

このコングルーエント組成を用いて結晶合成を行なっているが、結晶は予想したほど均質ではない。コングルーエント組成は、融液とそれより固化する結晶とが組成を等しくする場合に対応する。従って、成長条件が多少変動しても、固化する結晶は組成変動の小さなものであろうと一般に考えられてきた。しかし明らかにこの考えを否定する現象が起こっている。これは7.2節でも触れたが、考え直すべき問題をはらんでいる。

これまでNdを導入したレーザー用結晶の分光測定結果を解析するときに、従来当然の事とされていた構造モデルに準拠していた。しかし、本研究で明らかにした結晶構造から、Ndの結晶場はかなり複雑であることが示された。新しい観点からの解析が必要になっている。

固液界面に現われるファセットに関しては、本

研究で充分明らかになったとは言い難い。ファセットにもとづく不均質性が定量的に明らかになっていないからである。特に(10 $\bar{1}$ x)のファセットの効果は案外少ない可能性がある。これは結晶を種々の異なる条件下で合成して比較検討を行なう事により明らかにされるであろう。

レーザー結晶としてのLMAはフランスでの研究が発表された時、LNAとして紹介された。その意図は判然としないが、Ndを含むアルミン酸ランタンと言うことだったのかも知れない。しかしこの略号は今や学会に混乱を招いている。従来Nd:YAGで代表されるように、活性イオンの種類と結晶の略号とは:で結ばれるのが慣例となっていた。従って近年話題のEr:YAGのように、新しいレーザー結晶でも、これが何なのか一目了然であった。その意味でアルミン酸マグネシウムランタンはLMAと称するのが妥当と考えられる。本研究で議論した結晶はNd:LMAと表わされるのが適切である。最近Ti:LMAやNi:LMAが次々と発表されているのである。名称の適正化は早期に行なうべきであろう。

LD励起レーザー用結晶としてのNd:LMAの研究は始まったばかりである。本文で述べた利点から注目されるところ大であるが、それぞれを十分に生かすにはまだまだ研究が必要である。また競合する材料も少なくない。特にLD励起レーザー発振器には、吸収幅や波長可変域で見限る限り、Ndガラスが重要な競合材料であると考えられる。六方晶であるためにレーザーが偏光である利点を実験で証明しなくてはならない。またレーザー結晶として重要な特性である熱伝導率は本研究では測定できていない。熱伝導率は良好であると報告されているが、測定値は発表されていないのである。これではレーザー発振装置の設計に支障を来す。

本研究では意識的にすそ野を広げた研究推進体制を採った。これは対象物質であるアルミン酸希土類を基本から理解するのに有効であったと考えている。本研究の結果が、すぐに利用できる材料

を提供するには不十分かも知れないが、マグネト
ブランバイト型結晶や β -アルミナ型結晶を扱う
研究開発分野の人々にとって有用なものであるこ
とを祈っている。

本研究を推進するにあたり、理化学研究所、及

びHOYA(株)、東北金属工業(株)、ニチデン機械(株)、
(株)TDK、(株)東ソー、三菱金属工業(株)、第一稀元
素工業(株)、三井金属鉱業(株)の諸企業のご協力を頂
きました。厚く御礼申し上げます。

10. 研 究 成 果

10.1 発表論文

北村健二, 武居文彦, 庄野安彦, 伊藤厚子
"Growth of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ Single Crystals" *Mat. Sci.* **18** (1983) 894

北村健二, 木村茂行, 宮沢靖人, 森 泰道, 鎌田 修
"Stress—Birefringence Associated with Facets of Rare Earth Garnets Grown from the Melt"

木村茂行, 北村健二, 進藤 勇 "Growth of Rare Earth Garnet Crystals by the Floating Zone Method" *J. Crystal Growth* **65** (1983) 543

武居文彦, 渡辺浩英, 北村健二, 豊田直樹, 深瀬哲郎
"Growth and Properties of Al₁₅-type Nb_3Sn Single Crystals" *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 887

秋光正子, 溝口 正, 秋光 純, 木村茂行
"Magnetic Structure and Magnetic Properties of Nonstoichiometric Fe_{1-x}O " *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 497

北村健二 "ガーネットの不均一性に伴う光弾性効果" *鉱物学会誌* **16**(1983) 169

長田英次, 田中順三, 堤 正幸, 坂内英典
"Distribution of Ca Ion in the Crystal of MgTiO_3 — CaTiO_3 System" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 3173

田中順三, 長田英次, 坂内英典, 堤 正幸, 月岡正至, 野村昭一郎
"カルシウム添加したマイクロ波誘電体 MgTiO_3 の組成分布と誘電特性" *日本化学雑誌* **1983** 1728

北村健二, 木村茂行, 宮沢靖人, 森 泰道, 樋口幹雄
"Origin of Difference in Lattice Spacings between On—and Off—facet Regions of Rare Earth Garnet Grown from the Melt" *J. crystal Growth* **64** (1983) 207

北村健二, 木村茂行, 堤 正幸, 小松 啓
"Microscopic Voids in FZ—Grown NdGG Garnet : Occurrence and Morphology" *J. Crystal Growth* **67** (1984) 656

進藤 勇 "人工宝石用単結晶" 材料事典 (株)産業調査会 昭和59年

井伊伸夫, 井上善三郎, 竹川俊二, 木村茂行
"The Crystal Structure of Barium Hexaaluminate Phase I (Barium beta—Alumina) *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 66

木村茂行 "Growth of Large Single Crystals—Oxides and Some Halides" *J. Korean Ceram. Soc.*, **21** (1984) 299

北村健二, 木村茂行, 樋口幹雄, 押切利広, 小松 啓
"Difference between {110} and {211} Facets of Rare Earth Garnets Grown from the Melt and Their Formation Mechanism" *J. Crystal Growth* **69** (1984) 537

羽田 肇, 進藤 勇, 山村 博, 白崎信一
"Oxygen Self—diffusion in Single and Polycrystalline Magnetite—Ferrite" *J. Mat. Sci.* **19** (1984) 2948

大坂俊明, 進藤 勇 "Infrared Reflectivity and Raman Scattering of Lithium Oxide Single Crystals" *Solid State Commun.* **51** (1984) 421

井伊伸夫, 井上善三郎, 竹川俊二, 木村茂行
"The Crystal Structure of Lanthanum Hexaaluminate" *J. Solid State Chem.* **54** (1984) 70

井伊伸夫, 井上善三郎, 木村茂行 "The Crystal Structure of Neodimium Hexaaluminate" *J. Solid State Chem.* **54** (1984) 123

北村健二, 木村茂行, J. S. Desvignes, H. LeGall
"Optical Properties of Growth Induced Anisotropy in LPE Garnet and its Growth Condition Dependence" *J. Cryst. Growth* **76** 453 (1986)

北村健二, 木村茂行, 井伊伸夫, F. Chevrier, J. S. Desvignes, H. LeGall
"Growth Induced Optical Anisotropy of Epitaxial Garnet Films Grown on (110) Oriented Substrates" *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 1486

木村茂行 "ガーネット系化合物の単結晶技術" セラミックスのファイン化技術 (CMC 発行) p. 81

(1985)

木村茂行 “集光炉を用いた酸化物結晶の育成”
第2回宇宙用太陽集光装置とその利用ワーク
ショッププロシーディング p. 21 (1985)

白鳥紀一, 菅 滋正, 谷口雅樹, 曾田一雄, 木
村茂行, 柳瀬 明 “Photoemission Study of Fe_3O_4 ” J. Phys. Soc. Japan **55** (1986) 690

井伊伸夫, 竹川俊二, 木村茂行 “Ion
—Exchange Reaction of Barium β —Alumina”
J. Solid State Chem. **59** (1985) 250

井伊伸夫, 井上善三郎, 竹川俊二, 木村茂行
“Crystal Structure of Barium Lead Hex-
aaluminate Phase II” J. Solid State Chem. **60**
(1985) 41

井伊伸夫, 井上善三郎, 木村茂行 “The crystal
Structure of Highly Nonstoichiometric Potas-
sium β —Alumina, $\text{K}_{1.5}\text{Al}_{11.0}\text{O}_{17.25}$ ” J. Solid
State Chem. **61** (1985) 81

井伊伸夫, 井上善三郎, 木村茂行 “The crystal
Structure and Cation Distribution of Highly
Nonstoichiometric Magnesium—Doped Potas-
sium β —Alumina” J. Solid State Chem. **61**
(1986) 236

木村茂行, 北村健二 “集光式フローティング
ゾーン法による単結晶の育成” 応用物理 **55**
(1986) 579

木村茂行 “無機化合物結晶の合成と相平衡”
相平衡状態図構築に関する調査研究報告書(無機
化合物編) p. 66 窯業協会(昭和61年)

N. Nakagiri, M. H. Manghnani, L. C. Ming,

木村茂行 “Crystal Structure of Magnetite
Under Pressure” Phys. Chem. Minerals **13**
(1986) 238

小川広実, 喜多英治, 持田洋一, 近 圭一郎,
木村茂行, 田崎 明, 白鳥紀一 “A Low Temper-
ature Phase Transition in Yttrium Iron Garnet
(YIG)” J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 452

井伊伸夫, 坂東義雄, 竹川俊二, 北見喜三
“Superstructure of Barium Lead Hex-
aaluminate Phase II (BaPb β —(II)
—aluminate) Revealed by High—Resolution
Electron Microscopy” J. Solid State Chem. **64**
(1986) 220

沢田 勉, 竹村謙一, 北村健二, 木村茂行
“Crystal Growth by Pressure Control Using a
Diamond Anvil Cell” J. Crystal Growth **88** 535
(1988)

松井良夫, 竹川俊二, 井伊伸夫 “Electron Dif-
fraction and Microscope Study of Ba—Nd—Cu
—O Superconducting Oxides and Related Com-
pounds” Japan. J. Appl. Phys. **26** L1693 (1987)

松井良夫, 北見喜三, 横山政人, 井伊伸夫
“High Resolution Transmission Electron
Microscopy of Domain Structure in High—Tc
Superconductor $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ ” J. Electron Mi-
crosc. **36** 246 (1987)

木村茂行, 北村健二, 小玉展宏, 小須田幸助
“FZ Growth of $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ and Its Properties”
Proc. SPIE **736** 29 (1987)

10.2 特 許

アルミン酸希土類の研究中に行なった特許出願は9件である。以下に出現期日, 出願番号, 名称, 発
明者の順に記す。

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
58. 9. 7	58—164764	酸化錫繊維の製造法	内 田 健 治 坂 内 英 典
59. 2. 1	59—17597	酸化錫単結晶の製造法	坂 内 英 典 内 田 健 治
59. 7. 4	59—138571	繊維状導電性酸化第二錫の製造法	坂 内 英 典 内 田 健 治
59. 7. 10	59—142800	導電性酸化第二錫繊維の製造法	内 田 健 治 坂 内 英 典

59. 10. 24	59—222213	ルチル (TiO ₂)単結晶の製造法	木 村 茂 行 北 村 健 二 井 伊 伸 夫 峰 岸 敬 一 五十嵐 正 文 細 川 忠 利 樋 口 幹 雄 堀 野 浩 幸 井 伊 伸 夫 竹 川 俊 二 木 村 茂 行 井 上 善 三 郎
59. 12. 17	59—275104	過剰の 1 価陽イオンを含むベータ・アルミナ化合物の製造法	木 村 茂 行 井 上 善 三 郎
60. 7. 18	60—158631	赤外線集中加熱装置	木 村 茂 行 西 村 博
62. 4. 23	62—100948	Ba ₂ YCu ₃ O _{7-x} 化合物の製造法	竹 川 俊 二 井 伊 伸 夫 小 野 晃 室 町 英 治 木 村 茂 行
62.5.1	62—109522	高品質チタンサファイヤ単結晶の製造方法	木 村 茂 行 小 玉 展 宏 北 村 健 二 井 伊 伸 夫 沢 田 勉

発 行 日 昭和63年11月21日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 56 号

アルミン酸希土類に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
