

無機材研ニュース

第 20 号

昭和 48 年 4 月

イットリウムガーネットの研究

(第 13 研究グループ)

ガーネット結晶の魅力

ガーネットは天然に各種の火成岩や変成岩中に美しい自形結晶となって産し、ざくろ石という和名で親しまれている。この結晶は 32 の晶族中で最も高い対称性を有し、天然に粒状で産するものこの高い対称性のあらわれであろう。

ガーネットの結晶構造は Pauling のイオン結晶に関する経験則通り、しっかりした骨組をなして、イオンの同径置換を容易に行なう。したがってガーネットの結晶構造を損うことなく多様な新しい固溶体を創り出すことが可能である。このような結晶の性質は高温・高圧に耐え得る無機材質を生み出す基礎となる。高融点、高密度、高硬度という属性はまた宝石としての資格にもつながる。実際に人工宝石として YAG は 1969 年以来 Diamonair の商品名で売り出されている。名前の如くダイヤモンドに良く似た結晶である。

非ケイ酸ガーネットの発見

天然ガーネットはケイ酸を含み、 $3R^{2+}O \cdot R_2^{3+}O_3 \cdot 3SiO_2$ (R^{2+} は Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} などの 2 価の陽イオン, R^{3+} は Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} などの 3 価の陽イオン) の化学式をもつ。アメリカの Jaffe は 1950 年に天然のマンガンざくろ石中に 2.6% もの Y_2O_3 が含まれていることを発見し、このことから $Mn^{2+} \cdot Si^{4+} \rightarrow Y^{3+} \cdot Al^{3+}$ の置換が行なわれていることを予想した。これを知った Yoder と Keith は直ちに合成に着手し、予想通りの $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) を創り出すことに成功した。以後、 $3R_2^{3+}O_3 \cdot 5M_2^{3+}O_3$ (R^{3+} は 3 価の希土類元素, M^{3+} は Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} などの 3 価の金属元素) の化学式で表現される非ケイ酸ガーネットおよびその固溶体の研究が展開された。

無機材料としてのイットリウムガーネット

非ケイ酸希土類ガーネットは現在まで、主としてイットリウム系ガーネットを中心にした研究と材料開発が行なわれてきた。研究の展開方向は以下の 3 点に要約されよう。

(1) 磁性材料, 特にフェライト (YIG 系)

1956 年, フランスの Bertaut と Forret はフェリ磁性をもつガーネット, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) の合成に成功した。同年には, BTL の Geller と Gilleo による強磁性ガーネット $Gd_3Fe_5O_{12}$ の合成も発表され, ガーネット構造をもつ新磁性結晶が脚光を浴びた。そのすぐれた特性はマイクロ波磁性材料として注目され, 最近ではこの方面の発展は CVG 系ガーネット ($Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_5-xVxO_{12}$) へと引継がれている。

(2) レーザーホスト (YAG 系)

1964 年に BTL で, Nb^{3+} をドーブした YAG が室温で効率よく連続発振することが発見され, 固体連続発振レーザーの実用化の道が開かれた。YAG: Nd^{3+} のレーザー光は波長 10,600Å の赤外線なので眼には見えない。これに Bananas ($Ba^2NaNb_5O_{15}$) 結晶を組合せると, ほぼ 100% 近い効率で波長 5,300Å の緑色の第二高調波が得られる。現在 Nd^{3+} 以外のドーバントなどを組合せる研究が進行中である。

(3) 磁気バブル素子 (YIG 系 + GGG 系)

1967 年に BTL の Bobeck によって提唱された泡磁区を用いるデバイス, 従来の半導体で必要であった配線のコンタクトが不要なこと, 磁気を利用するため永久的な記憶がそのまま可能なことなどから注目を集めている。 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) ガーネット基盤上に YIG 薄膜をエピタキシャル成長させる研究が進行中である。

いずれにせよ材料としてのガーネット研究の中心問題は大型完全単結晶の効率的な育成にある。われわれは引上法を中心に「合成」と「キャラクタリゼーション」を車の両輪として研究を進めるつもりである。

窒化アルミニウム単結晶の合成

窒化アルミニウム (AlN) は地球上に非常に多く存在しているアルミニウムと窒素との簡単な化合物であるにもかかわらず、その性質は余り知られていない物質である。それはアルミニウムが酸素などとの反応性が強く、高純度の AlN を作ることが難しかったためである。AlN の性質を十分に知るためには高純度で良質な単結晶を知る必要がある。

AlN は常圧では高温でも融けないし、また適当な溶媒も見出されていないので、AlN の単結晶の作成は主に昇華法によって行なわれている。いろいろの形態の雪の結晶を作り、その形態が生成環境に強く影響されることを調べた中谷宇吉郎博士は有名な「雪のダイヤモンド」を作り、温度と過飽和度によって形態が定まることを示した。雪と類似した結晶構造をもつ AlN もいろいろの形態をもつことが知られていたが、それがどのような条件によるものか明らかでなかったが、我々グループではこの問題を研究し、AlN の大きい単結晶を作ること成功した。

針状結晶

AlN の原料粉末を黒鉛抵抗炉の中で、窒素の雰囲気中で、 $2,100^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、まず、原料の中に不純物として含まれている鉄が、蒸発し $1,550^{\circ}\text{C}\sim 1,900^{\circ}\text{C}$ 位の温度領域に析出してくる。そこでは勿論、鉄は熔融状態にある。次に原料の AlN が分解蒸発して、アルミニウム蒸

の針状結晶の成長で見出されて以来、今日までに、セレン、ダイヤモンド、GaAs、GaP、SiC等の多量の針状結晶について見出されている。AlN の針状結晶もこのVLS機構で成長することがわかったが、さらに興味あること

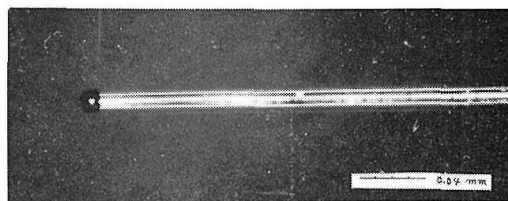


図2 VLS機構で成長した AlN の針状結晶
先端の鉄の玉を通じて成長する

は、AlN の針状結晶の成長方向が成長する温度によって異なっていることである。これを針状結晶の成長方向の温度依存性といって、これからVLS機構の詳細を知る手掛かりが得られるかも知れない。

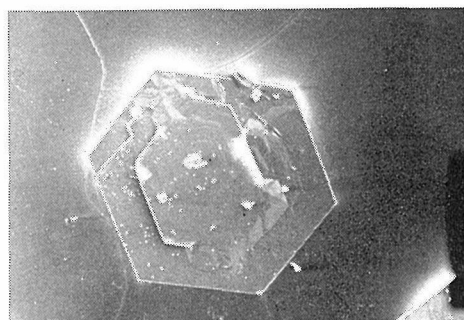


図3 六角板状の AlN の単結晶

板状結晶

鉄のような不純物が存在しないような高純度の AlN を前に述べた実験と同じ方法で加熱すると $1,700^{\circ}\text{C}\sim 2,000^{\circ}\text{C}$ の温度の場所に、二種類の形態の結晶が成長する。一つは六角板状の結晶である。これを b 型結晶 (basal face b 面の大きいという意味) という。他は、この六角形の辺に相当する面が大きくなった結晶である。これを p 型結晶 (prismatic face p 面の大きいという意味) という。

一般に結晶成長において、最も大きく発達する結晶面は原子密度の最も高い面であることが経験的に知られている。(Donnay-Harker の法則という)。また、結晶格子の中で結合の強い原子間を結ぶと、結晶構造の中を貫いて走る特定のいくつかの方向の鎖が存在する。これを P.B.C. (Periodic Bord Chair) ベクトルという。これが二本以上含まれる面に平行な結晶面は F 面、といっ

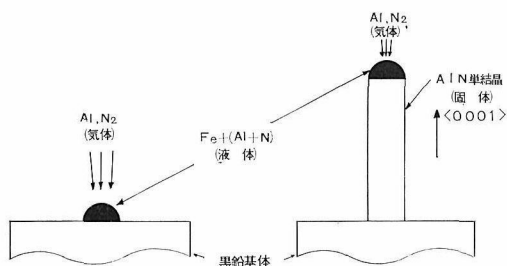


図1 VLS機構による針状結晶の成長説明図

気と窒素とになって、それぞれ鉄の中に溶けこむ。この融解鉄の中のアルミニウムと窒素が過飽和になると、これから AlN の結晶となって析出する。これを AlN の状態の変化について見ると、AlN はまず分解してアルミニウム蒸気と窒素とに分かれて気体 (Vapor) 状態にある。次に、融解鉄中にとけ込んで液体 (Liquid) 状態にある。さらに、これから析出して固体 (Solid) 状態になるので、この針状結晶の成長機構はVLS機構と呼ばれる。このVLS機構は1964年 Wagner によって、硅素

て大きく発達する面である。(これを Hartman の理論という。)この鉱物学の立場から AlN の結晶面を考えてみると、前述の p 面、b 面およびこれらの中間の特別な位置関係にある面(仮にこれを c 面という)が F-面である。また、原子密度の大きさの順序は p 面> b 面> c 面である。これによると p 型結晶が最も多く出現すると予想される。しかし、実際には b 型結晶が最も多く出現する。これは我々の研究によれば黒鉛炉が高温になった時に発生する一酸化炭素が原因であることがわかった。一酸化炭素が b 面に吸着されると、この面への成長が妨げられる。その結果、b 面型結晶が出現する。一酸化炭素の少ないような炉の中では p 面型結晶が顕著に出現する。いうならば p 型結晶は不純物の少ない理想的環境でなければ育たないプリンス型結晶でもある。それだから物性研究の上からは重要な結晶である。

直刀状結晶

針状結晶の中で、側面に原子密度の差があるような結晶では、VLS 機構で針状結晶が成長した後の二次的成長で、特別な結晶面(ここでは b 面がこれに当る)が大きく発達する。この際一酸化炭素ともあいまって、b 面の大きく発達した直刀状結晶となる。

AlN の大型結晶

AlN の粉末に圧力を加えて成型したるつぼを、2,000°C に加熱して、るつぼの内壁に AlN の大型結晶を成長させることができた。この方法は、SiC の大型結晶の作成にレイリーが用いた方法を、AlN に応用したものであって昇華法の一つである。

この方法で得られた AlN の結晶は長さ 50 mm, 幅 2mm, 厚さ 0.2 mm の扁平な針状結晶および、径 1.5 mm, 厚さ 20 μ の板状結晶であって、針状結晶の大きさは他に類を見ないものである。

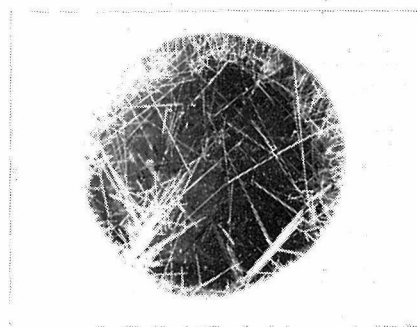


図4 AlN のルツボ内に成長した AlN の大きい単結晶

昭和48年度研究題目

当研究所では昨年度まで12研究グループを設け、研究を行ってきたが、昭和48年度においては、既存研究グループの一部編成変えと、1研究グループの増設を行ない計13研究グループによって研究を行なうことになった。

第1研究グループ(酸化マグネシウム)

高純度 MgO に関する研究
MgO の表面に関する研究
焼結に関する研究
フラックス法による高純度単結晶の育成に関する研究
MgO と遷移金属元素との反応に関する研究
MgO 多結晶体の高温特性に関する研究
太陽炉による溶融 MgO に関する研究

第2研究グループ(複合バナジウム硫化物)

相平衡に関する研究
化学輸送法による結晶育成に関する研究
結晶化学的性質に関する研究
化学分析

第3研究グループ(窒化けい素)

高純度 Si_3N_4 粉末の合成に関する研究

単結晶の育成に関する研究

薄膜に関する研究

焼結体に関する研究

結晶構造および多形に関する研究

高温特性に関する研究

第4研究グループ(酸化アルミニウム)

アルミナの合成に関する研究
アルミナの化学的性質に関する研究
アルミナを中心とした固体反応の研究
 Al_2O_3 結晶の電磁特性の研究
研磨材としてのアルミナの研究
コランダム結晶成長に関する研究

第5研究グループ(ペロブスカイト型化合物)

ペロブスカイト型化合物の合成に関する研究
欠陥ペロブスカイトのイオン拡散に関する研究
ペロブスカイト型化合物の物性に関する研究
超高圧力の発生および超高圧下での合成に関する研究

第6研究グループ(窒化ほう素)

B N の合成および単結晶の育成に関する研究
 高圧下における窒化ほう素の合成および焼結に関する研究
 光物性の測定に関する研究
 薄膜に関する研究

第7研究グループ（炭素）

炭化、黒鉛化機構に関する研究
 薄膜に関する研究
 ダイヤモンドの合成に関する研究

第8研究グループ（酸化ジルコニウム）

ZrO_2 の合成に関する研究
 ZrO_2 化合物および固溶体に関する研究
 ZrO_2 電気伝導に関する研究
 相転移に関する研究
 気相成長に関する研究
 陽電子消滅法による結合形式に関する研究

第9研究グループ（酸化ニオブ）

Nb-O 系化合物の相平衡に関する研究
 Nb 系化合物の精製に関する研究
 Nb-O 系化合物の結晶成長の研究
 Nb-O, A-Nb-O 系化合物の高圧合成の研究
 Nb-O 系化合物の表面物理学に関する研究
 Nb-O 系化合物の物性、特に結晶の電子状態に関する研究

第10研究グループ（カルコゲンガラス）

合成方法に関する研究
 ガラス分析方法に関する研究
 ガラス状態に関する研究
 物性に関する研究

第11研究グループ（酸化けい素）

シリカの合成に関する研究
 シリカの相転移に関する研究
 結晶の欠陥構造に関する研究
 シリカー水系に関する研究

第12研究グループ（硼化ランタン）

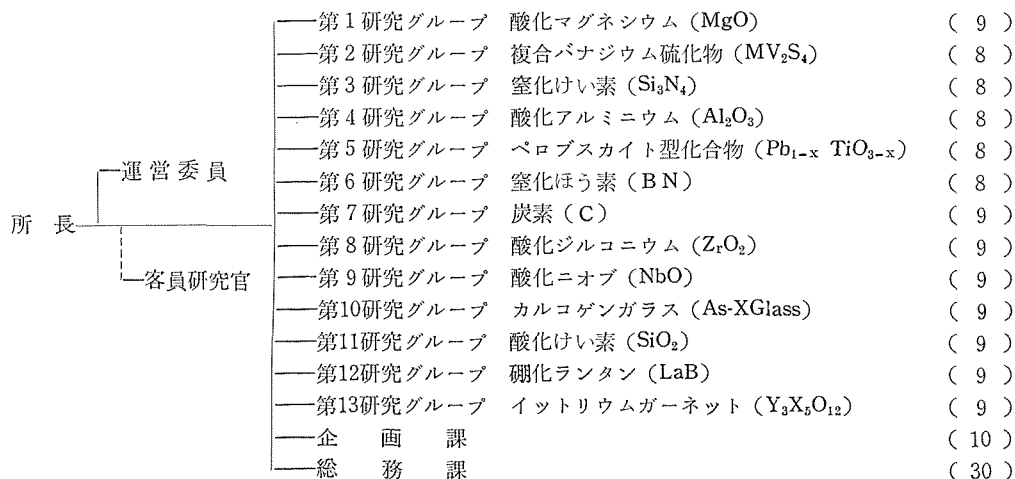
合成に関する研究
 単結晶育成に関する研究
 焼結に関する研究
 稀土類、ほう素および不純物の分析に関する研究
 結晶構造に関する研究
 物性に関する研究
 電子放射と表面に関する研究

第13研究グループ（イットリウム・ガーネット）

単結晶育成に関する研究
 キャラクタリゼーションに関する研究
 物性に関する研究

予算	830,494千円（原子力予算 16,359 千円を含む）
定員	153 人

無機材質研究所機構



() 内の数字は定員

— 外 部 発 表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	誌 名 等
真空焼結フェライトの酸化反応にともなう酸素拡散	山村 博	日本化学会誌 1580 (1972)
Growth of ZrO_2 Grystals by Localized Cooling Method Using $Na_2B_4O_7$ -KF Flux	藤木良規・小野 晃	窯業協会誌 80 12 40 (1972)
Influence of Vapor-Phase Composition on Morphology of SiC Single Crystals	瀬高信雄・江尻公一	J. Amer. Ceram. Soc. 55 10 540 (1972)
Relative Stabilities of Several Forms of Niobium Pentoxide	小玉博志・菊地 武 後藤 優	J. Less-Common Metals 29 415 (1972)
Gas Flame Heating Equipment Providing up to 2,300°C for an X-Ray Diffractometer	貫井明彦・岩井津一 田賀井秀夫	Rev. Sci. Instr. 43 9 1299 (1972)
Lifetime Spectra of Positrons in GaAs Deformed by Ga-and As-Bending	蔵元英一・竹内 伸 野口正安・千葉利信 津田惟雄	J. Phy. Soc. Japan 34 1 103 (1973)
SiC 単結晶の合成	猪股吉三・井上善三郎 太田正恒	窯業協会誌 81 1 11 (1973)
Preferential Diffusion of Oxygen Along Grain Boundary in Polycrystalline MgO	橋本栄久・浜 正明 白崎信一	J. Appl. Phys. 43 11 4828 (1972)
合成水晶の成長模様 (I)	本間 茂・岩田 稔	応用物理 42 1 17 (1973)
合成水晶の成長模様 (II)	本間 茂・岩田 稔	応用物理 42 1 19 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
真空蒸着法による Pentlandite 型硫化物の合成	大坂 敏明・中沢 弘基	文部省総合研究Aの総合 討論会	1月17日
同一融点を持ったニオブの酸化物群	木村 茂行	窯業基礎討論会	1月24日
欠陥チタン酸バリウムの安定化に及ぼすNaの 添加効果	山村 博・高橋紘一郎 白崎 信一	窯業基礎討論会	1月25日
不完全焼結マグネシアの酸素拡散に及ぼすLi 添加効果	白崎 信一・山村 博	窯業基礎討論会	1月25日
欠陥チタン酸鉛の散漫転移の定量化	白崎信一・高橋紘一郎	窯業基礎討論会	1月26日
フラックス法で育成した Gassiterite (SnO_2) 結晶	藤木 良規・鈴木 淑夫	日本岩石鉱物鉱床学会	2月2日

— 特 許 —

発明の名称 ベリリウム化合物の精製法

発明者 鈴木弘茂, 永長久彦, 森 泰道

公告番号 45-25598 47. 7. 12

特許番号 第670710号 47. 12. 26

概 要

酸化ベリリウム, 塩化ベリリウム, 硫酸ベリリウムなどのベリリウム化合物の精製には従来より水酸化ベリリウムとして沈殿分離後所要の化合物に変える方法, 沈殿分離の代りにイオン交換, または, アセチルアセトンによる溶媒抽出を行なう方法などが用いられてきたが, これらのうち前2者は精製効果が十分でないこと, 後者は抽出過程における实际的な困難さ, 経済性などの点で高純度のベリリウム化合物を調製するためには, いずれの

も満足し難いものであった。

本発明はベリリウム化合物を含有する水溶液また懸濁液に β -ケトカルボン酸エステル, 例えばアセト酢酸エステル, ベンゾイル酢酸エステルなどを加え, さらにアミノポリカルボン酸を加えるか, または加えないでベリリウムを抽出分離しさらに酸性溶液中に逆抽出する工程と, 続いてアセチルアセトンを加え, アセチルアセトン錯体とし, これを加水分解させ, ベリリウムの純度をさらに高める工程からなるベリリウム化合物の精製法である。

本法によれば99.99%ないしそれ以上の純度のベリリウム化合物を容易に, かつ経済的に調製することができる。

★ MEMO ★

運営会議

1月29日, 第41回運営会議が「再編成研究グループについて, 昭和48年度予算について」の議題で開催された。

2月26日, 第42回運営会議が「昭和48年度業務計画について」の議題で開催された。

研究会

ガラス状態研究会(第2回), 12月15日, 「ガラスの形成能について—京都大学 田代仁教授, レオロジー的にみた成形について—東京工業大学 素木洋一郎教授」の議題で開催された。

焼結研究会(第5回), 2月6日, 「応力下における粒界転移の移動—東京大学 石田洋一助教授, 仮焼ベリリア粉末の粒子形態および表面状態とその焼結性—東京工業大学 鈴木弘茂教授」の議題で開催された。

窒化アルミニウム研究会(第7回), 2月7日, 「AINの焼結および結晶成長その他について」の議題で開催され, 討論が行なわれた。

酸化ジルコニウム研究会(第4回), 2月12日, 東京工業大学 終元宏助教授を招き「ベル電話研究所での材

料研究の体験, 固体内不完全中心の photocapacitance 法による研究」の題で講演が行なわれた。

不定比化合物研究会(第8回), 2月23日, 「結晶解析における位相決定の計算機による方法について—関西学院大学理学部 中津和三教授」の議題で開催された。

科学技術週間

科学技術週間(4月16日~4月22日)にともない当研究所は, 4月18日, 午前10時から午後4時まで所内を一般に公開します。なお, 当日は常磐線土浦駅よりバス(マイクロバス)の便があります。

最近の出版物

無機材質研究所研究報告書 第1号

—炭化けい素に関する研究—

無機材質研究所研究報告書 第2号

—酸化ベリリウムに関する研究—

無機材質研究所研究報告書 第3号

—酸化バナジウムに関する研究—

無機材質研究所研究論文集 第2集

発行日

昭和48年4月1日 第20号

編集・発行

科学技術庁無機材質研究所

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電話 029857-3351