

イットリウムガーネット  
に関する研究

1978

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第18号

無機材質研究所研究報告書第18号 正誤表

頁	訂 正 位 置	誤	正
12	図14 説明文	図14 2-13図を簡略化…	図14 図13を簡略化…
23	図14 説明文	…された $\text{MgTiO}_4$ 結晶を…	…された $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 結晶を…
45	右欄 上から 10行目	…である。(図6-2(b)参照)	…である。(図2(b)参照)
45	右欄 上から 20行目	図3からわかるように、…	図3からわかるように、…
46	右欄 上から 4行目	…の基板の土に成長	…の基板の上に成長
46	右欄 上から 10行目	…定数をGilleoa-	…定数をGilleo
47	右欄 上から 12行目	6.1.5 応…結晶評加への応用	6.1.5 応…結晶評価への応用

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1.1 研究概要 .....	1
1.2 研究構成員 .....	1
1.3 結晶成長研究会 .....	2
1.4 執筆の分担 .....	3
2. イットリウム鉄ガーネットに関する研究 .....	4
2.1 はじめに .....	4
2.2 YIG 単結晶の育成 .....	6
2.3 Ga 及び Al 置換 YIG 単結晶の育成 .....	10
2.4 $Y_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ 単結晶のマイクロ波発振用素子 .....	14
2.5 むすび .....	14
3. 浮遊帯熔融法単結晶育成技術の汎用性に関する研究 .....	17
3.1 はじめに .....	17
3.2 希土類オルソフェライトの単結晶育成 .....	17
3.3 高温型五酸化ニオブ ( $H-Nb_2O_5$ ) 単結晶育成 .....	19
3.4 $YFe_2O_4$ , $YbFe_2O_4$ , 及び $Yb_2Fe_3O_7$ の単結晶育成 .....	20
3.5 Mg-Ti-O 系化合物単結晶の育成 .....	22
3.6 $BaFe_{12}O_{19}$ , $BaFe_9Ga_3O_{19}$ , 及び $BaFe_9Al_3O_{19}$ の単結晶育成 .....	25
3.7 $Fe_3O_4$ 単結晶の育成 .....	27
3.8 MnO 単結晶の育成 .....	29
4. チョクラルスキ法による YAG 単結晶育成に関する研究 .....	32
4.1 チョクラルスキ法による YAG 単結晶の育成 .....	33
4.2 チョクラルスキ法による YAG 単結晶の固液界面の挙動 .....	34
5. フラックス法による YAG 単結晶の育成とその評価に関する研究 .....	37
5.1 はじめに .....	37
5.2 単結晶の育成 .....	37
5.3 キャラクターゼーション .....	39
5.4 結 論 .....	42
6. 固液界面における結晶成長機構の研究 .....	44
6.1 偏光顕微鏡による単結晶の評価 (成長縞に伴う歪みの導入機構について) .....	44
6.2 YIG 固溶体単結晶の組成変動 .....	48
7. キャラクターゼーションに関する研究 .....	54

7.1	光学顕微鏡による結晶成長の研究	54
7.2	Lineage 構造について	56
7.3	ニオブ・ターゲット (Nb 対陰極) の試作	57
8.	相平衡に関する研究	61
8.1	Y-Fe-O 系及び Yb-Fe-O 系の還元雰囲気下での固液平衡	61
8.2	浮遊帯溶融法による共晶点の液相組成の決定	64
9.	残された問題と将来の展望	67
10.	研究成果	69
10.1	発表論文	69
10.2	試料提供	70
10.3	特許出願	70



# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 研究概要

ガーネットの結晶構造はポーリングのイオン結晶に関する経験則どおりしっかりした骨組みをなし、イオンの同形置換を容易に行う。構成原子間の結合が強いため一般に高密度、高い硬度、高融点をもつ。このようなガーネット結晶の性質は、多様な機能をもった優れた無機材料となり得る可能性を秘めている。

これまでにイットリウム鉄ガーネット ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) を中心としたガーネット結晶の磁性材料としての応用、イットリウムアルミニウムガーネット ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) に  $Nd^{3+}$  を混入した固体レーザー材料としての応用などが良く研究され、実用化も行われている。また、ガドリニウムガリウムガーネット ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) は泡磁区記憶素子の基板材料として発展を遂げている。これらはいずれも良質の大型単結晶を得ることによって初めて可能となったものである。

良質の大型単結晶の育成は、技術の蓄積と結晶の成長機構の正しい理解により初めて可能となる。このような観点から本研究グループは、イットリウム鉄ガーネット及びイットリウムアルミニウムガーネットの良質大型単結晶を育成することを、研究目標の中心とした。そのために浮遊帯溶融法、チョクラルスキ法、フラックス法等により単結晶の育成を行い、得られた結晶の問題点を各種のキャラクタリゼーション手法により系統的に把握し、それらの要因を探り出し、相互の関連を明らかにして、育成技術へのフィードバックを行うという研究の基本サイクルを実践した。

本報告では、このような研究目標の遂行により得られた過去5年間の研究成果を詳述する。浮遊帯溶融法、チョクラルスキ法、フラックス法による単結晶育成研究の成果をこの順に述べ、キャラクタリゼーション及び結晶成長機構、関連する相平衡に関する研究等の成果を書き加える。特に分解溶融化合物であるイットリウム鉄ガーネットの

浮遊帯溶融法による育成技術は、学問的にも工業的にも興味ある成果であると考えられるため、これのみに章を一つあてる。

## 1.2 研究構成員

イットリウムガーネット ( $Y_3X_5O_{12}$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

	第13研究グループ	昭和48年5月発足
	総合研究官	田賀井秀夫(兼)
		(48年5月～49年3月)
		(51年1月～52年1月)
		(52年1月退職)
	小松 啓	(48年4月～50年12月)
		(49年4月 総合研究官)
		(50年10月 東北大学出向)
		(50年10月～50年12月 併任)
	山口 成人(兼)	
		(52年2月～52年3月)
	木村 茂行	(48年5月～53年3月)
		(52年4月 総合研究官)
主任研究官	本間 茂	(48年5月～53年3月)
	進藤 勇	(48年5月～53年3月)
		(53年1月 主任研究官)
研究員	宮沢 靖人	(48年5月～53年3月)
	森 泰道	(49年4月～53年3月)
	北村 健二	(49年4月～53年3月)
	井伊 伸夫	(52年5月～53年3月)
技術員	堤 正幸	(49年4月～53年3月)
客員研究官	武居 文彦	(48年8月～53年3月)
	小林 信之	(49年4月～52年3月)
	小松 啓	(51年1月～53年3月)
	千川 純一	(51年11月～53年3月)
事務員	田村 秀子	(48年5月～49年3月)
	臼井 玲子	(49年4月～53年3月)

## 1.3 結晶成長研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	49. 5. 15	結晶構造から導かれる結晶の形態について	Prof. P. Hartman (オランダ, ライデン国立大学鉱物学教授)
2	49. 12. 19	単結晶引上法の実際と問題点	芦田 佐吉 (㈱日立製作所中央研究所) 武居 文彦 (東北大学) 小林 信之 (富山大学)
3	50. 1. 22	単結晶引上法における形制御	高須新一郎 (東京芝浦電気㈱総合研究所) 渡辺 仁 (東京電気化学工業㈱開発研究所) 武居 文彦 (東北大学)
4	50. 5. 20	米英における結晶成長研究の動向	児島 弘直 (山梨大学) 武居 文彦 (東北大学) 小林 信之 (富山大学)
	5. 21	メルト成長の最近の傾向	
5	50. 7. 4	単結晶引上法の実際	高須新一郎 (東京芝浦電気㈱総合研究所) 宮沢信太郎 (日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所) 武居 文彦 (東北大学)
6	50. 10. 22	引上法の理論	大川 章哉 (学習院大学) 武居 文彦 (東北大学) 小林 信之 (富山大学)
7	50. 11. 18	溶液成長—理論と実験	Dr. P. Bennema (オランダ, デルフト工科大学)
8	51. 10. 25	通信用無機材料研究の最近の動向	新関 暢一 (日本電信電話公社茨城通信研究所)
9	51. 11. 19 20	フローティングゾーン法による結晶育成上の諸問題	小松 啓 (東北大学) 武居 文彦 (東北大学)
10	52. 2. 10	融液法による結晶育成の理論と実験	小松 啓 (東北大学) 武居 文彦 (東北大学) 小林 信之 (富山大学) 千川 純一 (日本放送協会総合技術研究所) 末野 重穂 (筑波大学)
11	52. 5. 17	結晶成長における固液界面の役割について	千川 純一 (日本放送協会総合技術研究所) 小林 信之 (富山大学) 小松 啓 (東北大学) 武居 文彦 (東北大学)
12	52. 7. 7	最近の磁性研究	近角 聡信 (東京大学)
13	52. 9. 30	熔融アルカリ塩化物への酸化物の溶解挙動について	児島 弘直 (山梨大学)
14	52. 10. 6	引上法の模擬実験	小松 啓 (東北大学) 武居 文彦 (東北大学) 千川 純一 (日本放送協会総合技術研究所) 小林 信之 (富山大学)

#### 1.4 執筆の分担

本報告はグループの全員が分担執筆した。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。各章の担当区分は次のとおりである。

- 1 木村
- 2 木村

- 3 木村, 進藤, 森
- 4 宮沢
- 5 進藤
- 6 北村
- 7 小松, 本間
- 8 木村
- 9 木村
- 10 木村

## 2. イットリウム鉄ガーネットに関する研究

### 2.1 はじめに

Yoder & Keithが初めてけい素を含まぬガーネット構造の物質  $Y_3Al_5O_{12}$  を1951年に発表したとき、この物質のAlを完全に置換したものの発見は恐らく時間の問題であったといえよう。 $Y_3Fe_5O_{12}$ (Yttrium Iron Garnet; 通常 YIGと略称)なるガーネット型の結晶構造をもつフェリ磁性化合物の発表は1956年の Bertaut & Forrat<sup>1)</sup>によるものが最初である。当時、希土類のオルソフェライト  $RFeO_3$  (R: 希土類元素)の研究を行っていたベル電話研究所の Geller 等は Bertaut 等とは独立にこの物質を合成し、自発磁化やキュリー温度の測定を行い1957年に発表 (Geller & Gillo)<sup>2)</sup>している。Geller 等の報告を見ると、Bertaut 等に先を越された無念さが良く伝わってくる。彼は同じベル研究所内の Nielsen に YIG の単結晶育成を依頼し、その結果得られた結晶の構造解析を行って、上述の1957年の報告に一部データを発表しているが、その時 Nielsen の名を引用文献に連ね、「1956年に発表予定」と書いている。実際 Nielsen 等の単結晶育成に関する報文<sup>3)</sup>が現れたのは1958年の春である。Bertaut らの発表がいかにか Geller にとって衝撃的であったか良くわかる。その後の報文では Geller は常に YIG の発見を Bertaut 等及び Geller 等の二派が同時に独立に行つたと述べている。

YIG 発見の一番乗りが誰であれ、その後の YIG の磁性材料としての発展の歴史には、ベル研究所の多くの研究者の寄与に負うところが大きい。Geller<sup>4)</sup>等は YIG に関連した多くの置換体について、磁性体の結晶化学という観点から精力的な研究を発表している。また Dillon<sup>5)</sup>は YIG が薄片状にすると透明で、マイクロ波領域で極めて狭い強磁性共鳴吸収を示すことを発表、一躍マイクロ波材料として脚光を浴びることになった。一方 Bobeck<sup>6)</sup>は泡磁区を記憶素子に用いるという極めて漸新なアイデアを提供し、1970年初頭になって

Spencer 等と共に<sup>7)</sup> YIG を主体とするガーネット薄膜単結晶をこのアイデア実現のために用いる方向に発展させた。泡磁区記憶素子はその後劇的な発展を見て、現在では製品として、一部市場に出回るに至っている。このように材質としての YIG はベル研究所で生れ育ったといっても過言ではない。

今日、YIG は主としてマイクロ波共鳴素子材料、及び泡磁区記憶素子材料として用いられているが、赤外領域での大きなファラデー回転効果<sup>8)</sup>を利用して将来光通信への応用も期待されている。

YIG は上記の良く知られている応用面の他に、多くの興味ある応用が提案されているが、ここで YIG の結晶化学に関して述べておく。YIG の結晶化学的背景は Geller の総説<sup>9)</sup>に詳しいが、高須<sup>10)</sup>による工学的解説も含めた総説にも述べられているのでここでは簡単に概要を述べる。

天然に産出する鉱物でザクロ石 (ガーネット) と呼ばれるものがある。 $R_3^{\text{I}}R_2^{\text{II}}Si_3O_{12}$  ( $R^{\text{I}}=Ca, Mg, Fe, Mn; R^{\text{II}}=Al, Fe, Cr$ ) なる一般式で表わされる立方晶に属する結晶相である。その結晶構造<sup>11)</sup>の概略は表1のように記述できる。単位胞の1/8を模式的に図1に示す。特徴的なことは陽イオンの位置が三種類あることである。これらの位置を占める陽イオンの種類は極めて多く、それらの組合せは結晶全体の電荷のバランスとそれぞれの陽イオンの大きさによって決まる。例えば、 $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$  はマンガンザクロ石として天然に産出するが、 $Mn^{2+}$  のかなりの部分が  $Y^{3+}$  で置換され、

表1 ガーネット結晶の構造化学的特質

対 称	222	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{1}$
空間群位置	24 c	16 a	24 d	96 h
理想式	$R_3^{\text{I}}$	$R_2^{\text{II}}$	$Si_3$	$O_{12}$
酸素配位数	8	6	4	
多角物	12面体 (歪んだ立方体)	8面体	4面体	

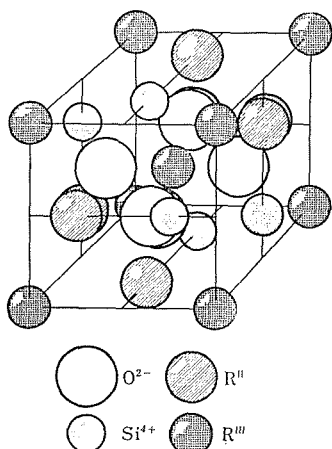


図1 ザクロ石(ガーネット)単位胞の1/8を示した模式図

それによる電荷の不均衡を補うために対応する量の  $Si^{4+}$  が  $Al^{3+}$  で置換されたザクロ石が、やはり天然に産出する<sup>12)</sup>。この場合、Yを導入して過剰になった正の電荷が、 $Si^{4+}$  の  $Al^{3+}$  による置換によって打消されており、しかもこの置換が、 $Si^{4+}$  の四面体配位に入りやすい  $Al^{3+}$  によって果されている。ザクロ石の結晶構造はこのような置換が極めて起こりやすい構造となっており、そのために天然に現れるものも人工的に得られるものも、その組成は多種にわたっている。

ガーネットの結晶化学は、どのような元素が結晶のどのような位置に入りやすいか、その結果どのような性質をもつ結晶が現れるかということに興味の中心をもっている。したがって Yoder & Keith<sup>13)</sup> が前述の Y を多量に含むマンガンザクロ石の発見を契機として  $Y_3Al_5O_{12}$  (Yttrium Aluminum Garnet: YAG) なる非けい酸ガーネットを合成したのが、ガーネットの結晶化学が鉱物学から離れて発展を始めた出発点といえよう。

YAG 及び YIG の結晶学的データを表2に示す。比較のため  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  (紅ザクロ石: pyrope) のそれも付加した。

今日最も広く用いられている酸化物磁性材料は、マグネタイトで代表されるスピネル型フェライト、バリウムフェライトで代表される六方晶フェライト、そして YIG で代表されるガーネット型フェライトである。この三種の中でガーネット型フェライトは、使用されている量が高価であることもあって圧倒的に少なく、また利用のされ方も

表2 YAG, YIG 及び  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  の結晶学的データ

晶系 空間群	立方 Ia3d	$Y_3Al_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
格子定数 (Å)		12.003	12.376	11.459
モース硬度		8.5	7~7.5	6.5~7
理論密度		4.56	5.17	3.56
屈折率 ( $n_D$ )		1.836	—	1.714

付加価値の高い形になっており、しかもしばしば単結晶として用いられているという特徴をもっている。

表3に磁性材料としての YIG の特性を示す。単結晶としての YIG の利用は、専らマイクロ波用共鳴素子である。特に同調発振器、同調器<sup>14)</sup>、周波数選択パワーリミッター<sup>15)</sup>などの心臓部品として、直径 1 mm 以下の球の形で用いられる。これらの機器では、YIG の強磁性共鳴吸収幅 ( $\Delta H$ ) が極めて小さいことを利用しており、 $\Delta H$  の増大はしたがって機器の性能の低下を意味する。 $\Delta H$  の大きさは、単結晶の品質に依存しており、注意深く育成された単結晶では 0.5 Oe 以下になるといわれている。また利用の対象となるマイクロ波周波数帯によっては、純粋な YIG では飽

表3 YIG の磁気的特性

1分子当り自発磁化 ( $\sigma_0$ )	5.0 $M_B$ /mol (0K)
室温の飽和磁化 ( $4\pi I_s$ )	1700G
キュリー温度 ( $\theta_f$ )	560K
異方性定数 ( $K_1$ )	-0.34(300K), -2.47(4.2K) $10^4$ erg/cc
ファラデー回転	74度/cm (3.5~8 $\mu$ , 2.4K Oe, 77K)

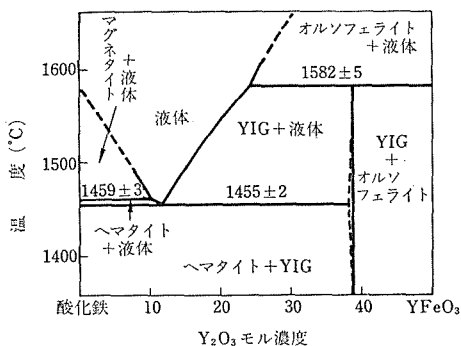


図2  $Fe_2O_3$ - $YFeO_3$  系の 1 気圧酸素中での相関係 (Van Hook<sup>17)</sup>)

和酸化が大きすぎるため、Feの一部をGaやAlで置換した単結晶を用いることがあり、このような場合は増大することが一般に知られている。マイクロ波材料としてのYIGの詳細に関してはVon Aulock<sup>16)</sup>によるハンドブックを参照されたい。

このような背景をもつYIGの単結晶はチョクラルスキ法(引上法)では育成できない。それは図2に示す $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$ 系相図(Van Hook<sup>17)</sup>)から明らかなようにYIGが分解溶解をすることによる。今日最も一般的なYIG単結晶育成法はPbOを主体としたフラックスを用いて徐冷する方法で、Nielsen<sup>3)</sup>により初めて育成に用いられて以来、根本的な改革は実現していない。実際には、水熱法<sup>18)</sup>、PbO以外を主としたフラックスを用いる徐冷法<sup>19)</sup>、気相法<sup>20)</sup>、溶液引上法<sup>21), 22)</sup>、その他の方法が過去20年間に試みられているが、現在市販されているYIG単結晶は、すべてPbO系フラックスを用いて育成されたものである。しかしながら、PbO系フラックスから育成された結晶は、フラックスやルツボ材(主としてPt)を包有物や不純物として取り込む、組成、結晶性が一様でない、などの欠点を有し、しかも高価である。これらの事実がYIG単結晶の利用を著しく制限している。

したがってYIG単結晶の材料としての将来性は、結晶育成法の根本的な改革が可能であるかどうかにかかっているといっても過言ではない。このような観点から本研究では従来のYIG単結晶育成法を根本的に改善することを目指すこととした。改善の具体的な目標は不純物や包有物が格段に少なく、組成や結晶性が一様であるだけでなく、実際にマイクロ波発振用の共鳴素子として用いたときに、従来より大幅な特性改善が見られるようなYIG単結晶の育成法を確立することとした。

## 2.2 YIG単結晶の育成

Pfannはその著書「Zone Melting<sup>23)</sup>」に、分解溶解化合物の単結晶が帯溶解(Zone Melting)法で育成可能であることを、実例を引用して述べている。1961年にAbernethy<sup>24)</sup>等によって報告されたYIG単結晶の浮遊帯溶解法による育成は、まさにこのような実例である。彼等の方法は、図2の相図から明らかなように、YIGがある限られ

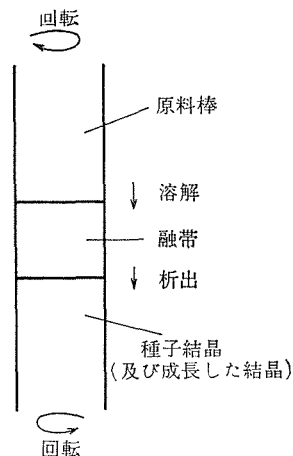


図3 浮遊帯溶解構成の模式図

た温度範囲で限られた組成の液体と共存する事実を利用している。すなわちこのような組成をもつ液体を融帯とし、原料及び種子結晶をYIGとすれば、図3のような構成を考えることができ、全体を上から下へ移動させれば、YIGは溶解析出を経て、種結晶上に単結晶が育成される。Abernethy等は融帯を加熱するためにけい化モリブデン( $\text{MoSi}_2$ )をサセプターとした高周波加熱方式を用いて、径6~7mm、長さ50~100mmのYIG単結晶を得た。しかしながら、この方法は結晶性が必ずしも十分でなく、サセプターからの汚染などのため、踏襲されていない。その後、Petrov等<sup>25)</sup>は融帯を直接高周波加熱することにより、またBalbashov等<sup>26)</sup>は集光加熱により、同様の結果を得ているが、いずれもYIG単結晶の品質の点でフラックス法に劣っている。

本研究グループでは、当初から集光加熱式の浮遊帯溶解法が、YIG単結晶育成法の根本的な改革に最適であると予想していた。それは、(1)不純物による汚染が少ない、(2)温度が長時間安定している、(3)育成中の監視が容易である、(4)費用がかからない、などの理由による。そのために、昭和49年にハロゲンランプを用いた集光加熱式浮遊帯溶解装置を導入した。

この装置は回転槽円体の鏡をもち、熱源として最大1.5KWのハロゲンランプを備えている。構造の概略を図4に示す。これは、NEC中央研究所で開発された国産の装置<sup>27)</sup>で、既に極めて良質の $\text{YFeO}_3$ 単結晶の育成<sup>28)</sup>が可能であることが知られていた。

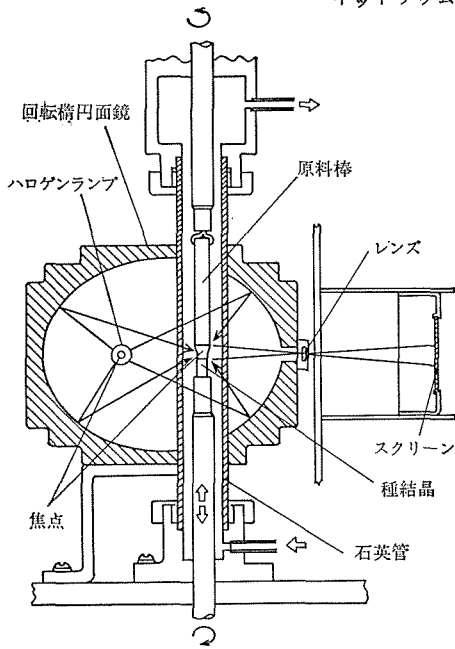


図4 ハロゲンランプによる集光加熱式浮遊帯溶融装置の構造を示す模式図

図5は、YIG単結晶育成の原理を説明するために、図2の相図を簡略化したものである。YIGを浮遊帯溶融法により育成するには、図5において、点Aから点Bに至る液相線上の点、例えばC、に対応する液相と、点Dから点Fに至る固相線上の点、例えばE、に対応するYIG相とが共存関係にあることを利用する。点Cに対応する液体を融帯とし、YIG原料と種結晶を図3のように構成すれば、種結晶上へのE点に対応するYIGの析出が起こる。すなわち融帯を移動させることにより、

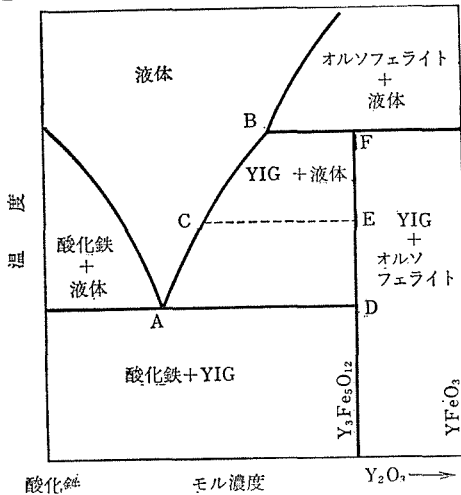


図5 簡略化した  $FeO_3$ - $YFeO_3$  系相図

溶解と析出とが同時に進行し、種子結晶上にYIGの単結晶が形成される。実際には結晶育成は有限の時間に進行するので、正確に相図通りの溶解析出関係にはならない。原料の溶解は、種結晶への析出より少し高い温度で起こり、その時の液相はYIGに関して不飽和となっているであろうし、また、種子結晶上への析出は過飽和の液相から起こるのである。しかし、このような現象の大きさは、上記の議論を進める上で障害となる程のものではない。

図4の装置を用いて図3の構成を実現するには、まず適切な組成の融帯を適量原料棒の先端に付着せしめ、これを仲介として種結晶と結合させ、原料棒と種子結晶との間隔及び加熱を適当に調節すれば良い。融帯の組成としては、図2より  $Y_2O_3/Fe_2O_3=14/86 \sim 22/78$  の範囲であれば良い。この構成によりYIG単結晶を育成するには原料棒と種子結晶を同時に同一速度で下方へ移動させるが、何回かの不成功実験例から、正常な結晶育成には、原料棒の焼結と適切な育成速度の選定が不可欠であることが明らかとなった。不適切な状態の原料棒は原料の融帯への溶解の一様性を乱し、成長結晶の質を低下させる傾向がある。

一連の育成実験の結果、育成速度はおよそ1mm/h前後が良好な結果を与えることが明らかとなったが、このような育成速度が可能であることは、従来のフラックス法による成長速度1~2mm/dayと比較すれば、驚異的である。育成速度が大きすぎる場合は単結晶にならないことが多く、また、小さすぎる場合は原料棒への液体の浸入が著しく、育成不可能になることが多い。

種結晶としてYIG焼結体を用い、育成速度を0.8~2.5mm/hの範囲で変化させて酸素中で行った実験によれば、いずれも20~40mm以上育成した部分は断面が単結晶化していたが、結晶としては1mm/h前後が最も良好な結果を与えた。すなわちこの条件で育成したYIG単結晶中には包有物や空隙がほとんど見られなかった。また、結晶の育成方向に一致する結晶方位は図6のような分布を示した。図6の結果は、YIGには育成方向として選択的に残りやすい方位がないことを意味している(8.2参照)。

種子としてYIG単結晶を用いた場合、析出し

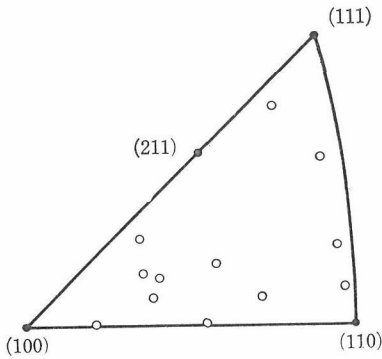


図6 種結晶として多結晶体を用いたときの YIG 単結晶の育成方向と一致する方位の分布. Wulff ネットの, 全ての方位を等価点として綱らできる範囲のみを示す.

成長した結晶の方位は種子結晶のそれと一致していた。これを利用して、 $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  各方位に沿って YIG 単結晶を育成することができた。YIG に限らず分解溶融化合物の単結晶を今回採用した方式で育成するときは、融帯の組成と量を正確に設定しなくてはならない。実際にはこれは不可能なので種子結晶と成長結晶との結合部付近における異相（酸化鉄又は  $YFeO_3$ ）の析出を避けることは困難である。それにもかかわらず結晶の連続性が保たれている事実は、異相析出が、影響を与えるほどの量でないことを意味している。

育成した YIG 単結晶を図 7 に示す。(a)は多結晶体を種子としたとき、(b)は単結晶を種子としたときの結晶である。表面がガラスのような光沢をもつのが特徴である。ファセットはほとんど現れていない。

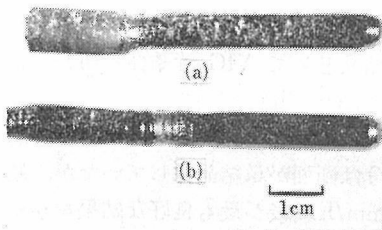


図7 育成した YIG 単結晶。(a)種子として多結晶体を用いたとき。(b)種子として単結晶を用いたとき

YIG 単結晶の浮遊帯溶融法による育成は、原理的に極めてデリケートな構成により行われるため、上述の焼結や育成速度が不適当な場合以外にも種々の要因により乱され、育成結晶の質が左右

される。どのような要因がどのような結果を結晶中に残すかを知るためキャラクタリゼーションが必要となる。キャラクタリゼーションの手法としては、エッチングと光学顕微法の組み合わせが最も簡便であり、特に YIG の様に透光性に乏しい結晶にはエッチングにより生じた表面の凹凸を反射型微分干渉顕微鏡又は位相差顕微鏡で観察する方法が簡便かつ効果的である。この様な手法を用いた結果これまで明らかになっている乱れの要因としては、焼結、育成速度、原料棒及び種子結晶の偏心度、回転数の変化、酸素圧の大きな変化、加熱電力変動、機械的振動などがある。いずれもある許容量を越えると結晶中に影響が残る。

図 3 の構成が現実にはどのようにになっているかを知るために、単結晶を種子として用いて 5 mm 程度成長させ、これを急冷して縦割りにし、断面を良く研磨した。図 8 に断面写真を示す。急冷の途中で生じた亀裂が走っている。また、種子結晶と成長結晶との接合部に沿って、異相の析出が集中し、細かい亀裂が発達している様子が明確である。異相の析出は成長結晶の周縁部に多く、種子結晶から離れるにつれて少なくなる様子を示している。



図8 急冷した融帯の断面。種結晶を単結晶とし、約 5 mm 程育成してから急冷したものの

図 8 より、結晶成長界面は、液相に向かって凸であることが明らかであり、6 で述べるエッチングによる結果と一致している。成長界面ばかりでな



く、原料溶解の界面も液相に向かって凸である。これは恐らく原料棒と成長した結晶を通過の熱の逃散速度が大きく、したがって加熱側面から一番離れた中央部が最も冷えているためであろうと考えられる。

興味ある現象は融帯中に気泡が存在することである。この気泡は、原料棒中の気泡がそのまま溶融帯中に取り込まれた部分もあるが、下記の要因の方が寄与が大きいと考えられる。Van Hook<sup>17)</sup>は YIG と共存する液相がかなりの  $Fe^{2+}$  を含むと述べている。このことは、YIG が液相に溶解する時酸素を放出することを意味する。すなわち、観察された気泡は、この放出酸素によるものと考えられよう。この気泡が結晶育成中にこれ以上に肥大しなかつたのは、恐らく放出される酸素と、液相中に拡散して逃げていくそれとが均衡のとれた状態になっていたためと考えられる。実際 YIG の析出反応は溶解反応と逆の行程をたどるので、酸素を必要とする。したがって液相中を拡散してきた酸素が補獲される訳で、液相中の酸素が極めて動きやすい状態にあることは明らかである。

種子結晶と成長結晶との接合関係を調べるため

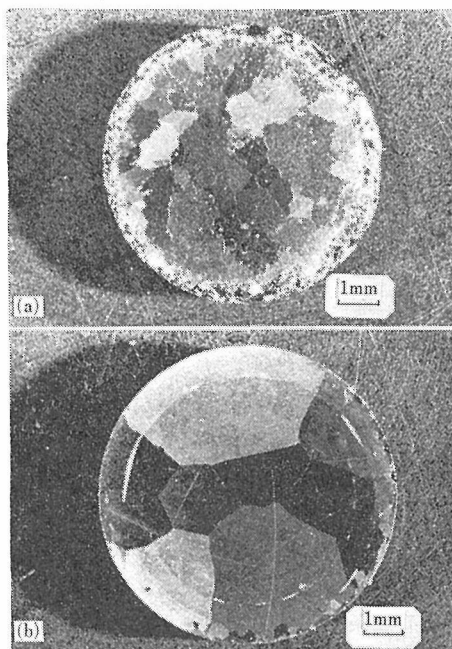


図9 単結晶化に到る途上の YIG の断面。(a) 多結晶体の種結晶に近い部分、(b)間もなく単結晶になろうとしている部分

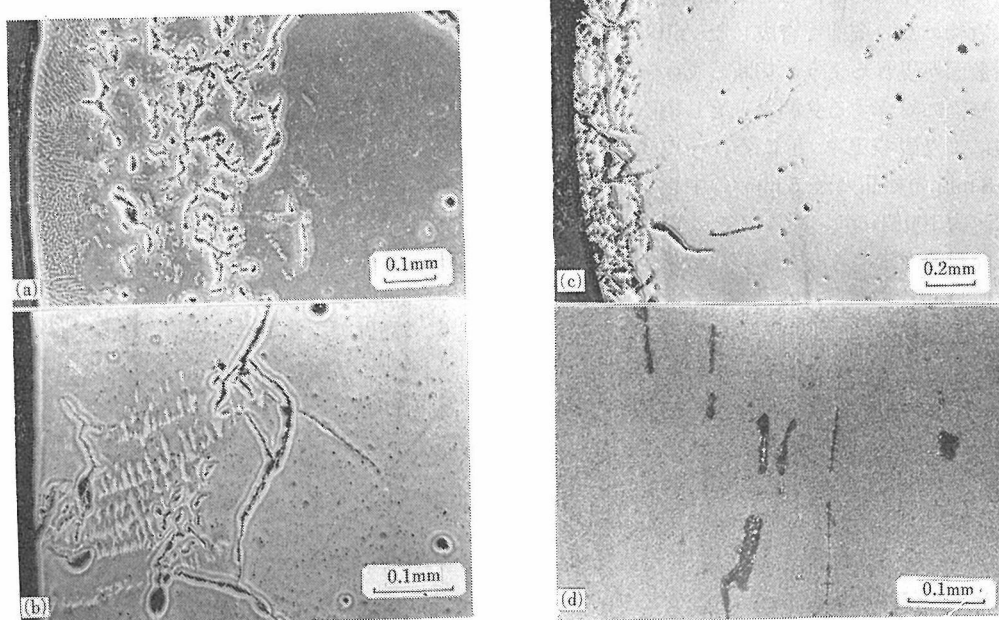


図10 YIG 単結晶中に現れる包有物。(a)育成方向に垂直な断面に見られる異相、(b)育成方向に平行な断面に見られる異相、(c)育成方向に垂直な断面に見られる空隙、(d)育成方向に平行な断面に見られる空隙

に、X線ラウエ法により、両結晶を調べたところ、全く同じ回折写真が得られた。したがって種子結晶の方位はそのまま引き継がれていることが明らかである。

育成した結晶は亀裂の発生を防ぐために徐冷を行なわねばならない。しかしながら装置の特性である、育成結晶中の最大温度勾配  $350\sim 400^\circ\text{C}/\text{cm}^{29}$  は明らかに亀裂の発生の原因にはなっていない。

得られた単結晶の内部を調べるために、これらを育成方向に垂直及び平行に切断し、断面を研磨した後、沸とうした塩酸 (1:1) で数分間エッチングした。図9は多結晶体を種結晶として用いた場合に徐々に単結晶化していく途中の過程を示す断面写真である。(a)は種子に近い部分、(b)は単結晶になる少し前の部分である。図10はいずれも単結晶の反射型微分干渉顕微鏡による断面写真であるが、育成条件が適切でないために現れた異相や空隙などの包有物の存在状態である。

適切な育成条件下で育成した YIG 単結晶の断面には塩酸によるエッチングでは何も現れない。このような結晶は熱燐酸によるエッチングで特徴的な食像を呈する。この食像とそれに関する議論は 6 で詳述するので、ここでは割愛する。

包有物のない条件で育成した YIG 単結晶は、低指数面が現れるように切断してエッチングすると、転位に対応する食凹を生ぜしめる。これを顕微鏡により観察したところ、その濃度は中央部 (径 8 mm の結晶の径 5 mm の中心部分) で最も低く、約  $100\text{個}/\text{cm}^2$  であった。このような低濃度は、従来の方法により育成した結晶に見いだされた最低値  $10^2\sim 10^3\text{個}/\text{cm}^{230}$  に比べて同等か、更にそれより低い。

得られた単結晶の磁気的特性の良否を論ずる目安としては、前述のように強磁性共鳴吸収半値幅 ( $\Delta H$ ) が一般的であるので、これを得られた結晶について測定した。結果を表4に示す。単結晶を中心部周縁部、及びそれらの中間部の三種に分類し、それぞれの試料の出所を付記した。分類法については 6 を参照されたい。

これまで報告された YIG 単結晶の  $\Delta H$  の最小値は薄膜の場合で  $0.15\text{Oe}^{31}$ 、球状にした場合で  $0.20\text{Oe}^{32}$  である。測定法や条件が必ずしも同じ

でないので比較は困難であるが、市販品としては  $0.50\text{Oe}$  以下が高品質とされている。したがって今回の方法で得られた単結晶が、育成法にまだ改善の余地があることを考えると、かなり優れたものであると言えよう。

表4 YIG 単結晶球の強磁性共鳴吸収半値幅 ( $\Delta H$ ) と試料球を切り出した場所

結晶番号	試料番号	$\Delta H$		切り出した場所
		アニーリングの前	後	
11097	1	1.4	—	周縁部
	2	0.9	1.3	中間〃
	3	1.4	1.1	中心〃
	23	1.3	—	中間〃
12256	12	1.2	—	中間〃
	18	1.8	1.0	中心〃
	19	1.0	1.1	中心〃
	22	1.2	—	周縁〃
08177	9	—	0.7	中間〃
	10	—	1.8	中間〃

先に述べた、本研究の目標、すなわち「YIG 育成法の根本的な改善」は、浮遊帯溶融法の応用という形で、ここにひとまず達成されたといえよう。今回発展させた技術はまだ改良の余地を残している。しかし現段階でも従来技術に比較して次のような利点を持っている。

1. 磁性材料として純粋かつ良質の YIG 単結晶が得られる。
  2. 丸棒状で扱いやすく量産に向いている。
  3. 均一な品質のものが得られるので歩留りが良い。
  4. 育成速度が大きく能率的である。
  5. 消費電力が少なく運転費が少ない。
  6. 高価で、使用後公害源となるフラックスを必要としない。
  7. 高価な白金ルツボを必要としない。
- 改良と共に利点は更に増加するであろう。

### 2.3 Ga 及び Al 置換 YIG 単結晶の育成

YIG 単結晶をマイクロ波材料として利用するとき、前述のような理由により、Ga や Al によって Fe の一部 (最大 20% 程度) を置換することが要求される。高性能の機器に用いるときには、その結晶性の完全さと、組成の様な分布に対する

要求は厳しい。しかしながら従来の方法による育成では、純粋な YIG 単結晶の育成のときと同様の問題点に加えて、いわゆる累帯構造をもつ、すなわち低温になるほど低融点成分に富む結晶の析出が起こるため、成長する結晶が内部と外部で組成に差を生ずる、という問題をはらんでいる。そのためマイクロ波材料としての歩留りは極めて悪く、研究用として用いるときも様々の支障を来しているのが実情である。

浮遊帯溶融法の応用による YIG 単結晶育成の成功は、Ga や Al で置換した YIG 単結晶も同様に育成できるであろうことを示唆している。帯溶融法は原理的に固液間に組成的な平衡（動的平衡も含む）が成り立つ限り単結晶育成の可能性があることを教えている。更にまた、もし単結晶が育成可能ならば、析出結晶の組成を均一にできることをも約束している。

帯溶融法において利用されるものの中に帯均質化 (Zone Leveling)<sup>23)</sup> という概念がある。これは平衡が成り立つとき、融帯から析出する固体は溶解する原料と同じ組成をもつ、ということである。この概念はこれまで Si や Ge などの半導体に均一に不純物を混入させるために利用されてき

た。2.2 で述べた YIG 単結晶育成もこの概念を利用した技術により可能になったのである。図11に帯均質化の概念を示す。(a)は、特定濃度の不純物を含む原料に長さ  $l$  の融帯を通過させる帯溶融法を適用すると結果として出現する組成分布を示している。(b)はこれに対し原料と組成的に平衡が成り立つような長さ  $l$  の融帯をあらかじめ導入しておいて、帯溶融法を適用したときの結果を示している。析出固化した部分が単結晶であれば、(a)は累帯構造をもつ場合、(b)はこれを持たない場合に対応する。ただしここで注意すべきことは、(a)が累帯構造を与えるといっても初期に析出した部分にのみであって、その後は(b)と差がないことである。これは溶液徐冷法と根本的に異なる点である。

帯均質化法の特徴は YIG のような分解溶融化合物の単結晶育成ばかりでなく、固溶体を形成する化合物のそれにも応用可能であることにある。Wolff & Mlavsky<sup>33)</sup>はこの特徴を主として化合物半導体に適用し TSM (Traveling Solvent Method) 及び THM (Traveling Heater Method) に分類して詳しい解説を行っている。これらの化合物は融点が低く、溶融石英や鉛の容器を使用できるので、必ずしも浮遊帯溶融法を用いる必要はない。ところが酸化物を主体とする高融点化合物の場合は、容器との反応が問題となるので浮遊帯溶融法を用いる方が好ましい場合が多くなる。今日セラミックス材料として多方面に用いられている高融点材料の多くは、利用特性を微妙に調節するために固溶体を形成している。これらの材料の単結晶が容易に得られるならば学問的にも工業的にも、新しい発展分野を提供することになる。それゆえ、固溶体の浮遊帯溶融法による単結晶育成の研究は重要な意味を持っている。これまでこの種の研究が皆無に等しいのは驚嘆に値する。帯均質化法の特徴を利用した浮遊帯溶融法による Ga 及び Al 置換 YIG の単結晶育成は、このような意味でも興味の対象となる。

図12は全域固溶体を形成する仮想的な M-N 二成分系相図である。今点 P で代表される固相の単結晶を育成したいとする。それには図11(b)の原理に従って、点 Q に対応する組成の液相を融帯として用い、図3のような浮遊帯溶融法の構成を実現

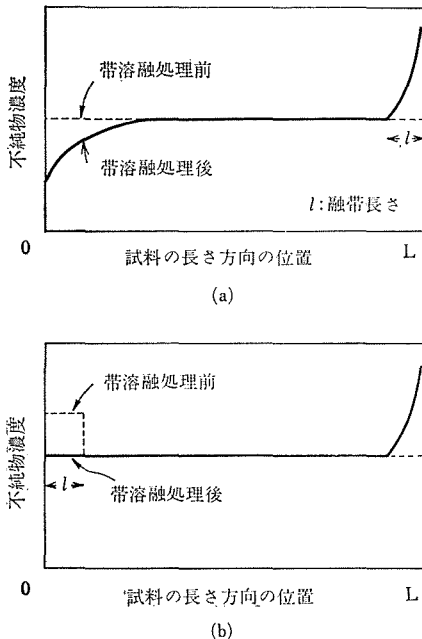


図11 帯均質化操作による細長い試料の組成変化。(a)定常状態組成の融帯を導入しない場合、(b)同融帯を導入した場合

すれば良い。

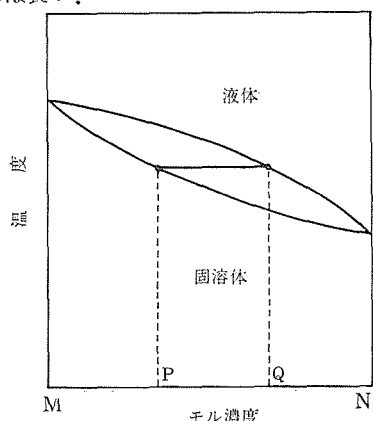


図12 葉巻型固液関係を持つ固溶体を形成する、仮想的な二成分系 M-N

Ga や Al で Fe の一部を置換した YIG (以後置換形 YIG と呼ぶ) は YIG と  $Y_3Ga_5O_{12}$  や YAG との固溶体と考えることができる。しかしながらこれらの固溶体は、YIG が分解溶触するために、図12の様な単純な固液関係では論じられない。したがって、酸化鉄- $Y_2O_3$ - $Ga_2O_3$ ( $Al_2O_3$ ) 系の相図によって固液平衡関係を理解し、融帯として用いる液相の組成を大略決定することが必要となる。結晶育成は動的平衡を利用せざるを得ないから、実際の融帯組成と析出結晶組成との関係は平衡図に表わされたものとは幾分異なるであろうが、その差は無視できる程度のものである。これに関連したことは 8 で触れる。

図13は Van Hook<sup>34)</sup> による酸化鉄- $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  系の空気中における相関係である。これによれば Al 置換 YIG の育成のための融帯の許容組成範囲は Al の量が増加するにつれて広がっている。図14は図13の一部を概念化したものである。図中 A, B 点は図5のそれらに対応する。 $Al_2O_3$  の導入により、ある組成の置換形 YIG (点 G) と平衡にある液相組成は A'B' を結ぶ一点鎖線の上にあるという状況が現れる。したがって G なる組成の置換形 YIG を育成するには A' と B' との間の組成をもつ融帯を用いれば良い。

酸化鉄- $Y_2O_3$ - $Ga_2O_3$  系の相関係についての報告は見当たらないが、 $Y_2Ga_5O_{12}$  なる化合物が存在すること、及び多くの系について  $Ga_2O_3$  が  $Al_2O_3$  と類似の挙動を示すことから、Ga 置換 YIG の単結晶育成に関しても、Al 置換の場合と基本的に

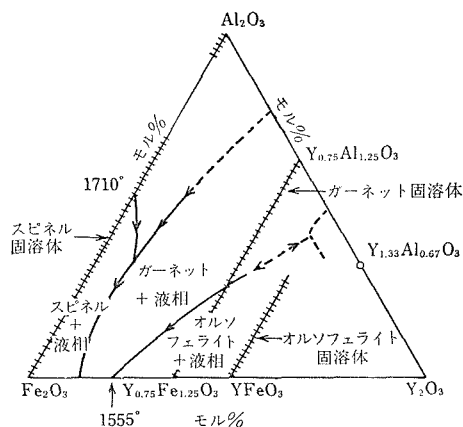


図13 酸化鉄- $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  の空気中における相関係 (Van Hook<sup>34)</sup>)

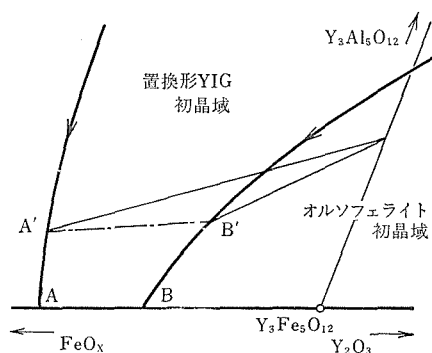


図14 2-13図を簡略化した説明図

同じ考察が成り立つと考えられる。

置換形 YIG 単結晶の育成にあたっては、融帯の組成及び量の設定は、YIG の場合より更に正確であることが望まれる。このような観点からは相平衡データを与える知見は不十分である。本研究では図11(a)に示した概念を利用した試行錯誤法により組成と量に関する正確な知見を得た。

融帯の量と組成とを適切に設定して行った育成により得られた結晶の組成分布については、結晶成長の機構と関連づけて 6 で詳述する。

得られた結晶の代表例を図15に示す。外見は YIG の場合とほとんど変わらないが、置換元素の含有量の増大と共に育成方向に特有の形状の断面を持つ傾向が見られた。これは YIG の場合、どの方位に伸ばした結晶もほぼ円形の断面をもつことと対照的である。

得られた結晶の内部構造を Ga 置換 YIG について熱燐酸を用いたエッチングにより調べた。これにより現れる成長縞の形状は、6 で述べるよう

に YIG の場合とほとんど同じであったが、育成速度及び回転速度のわずかな差による効果において若干の差異が見られた。その一つは育成速度が大きすぎる場合に生ずる細胞組織 (Cellular Structure) である。その代表例を図16に示す。これは組

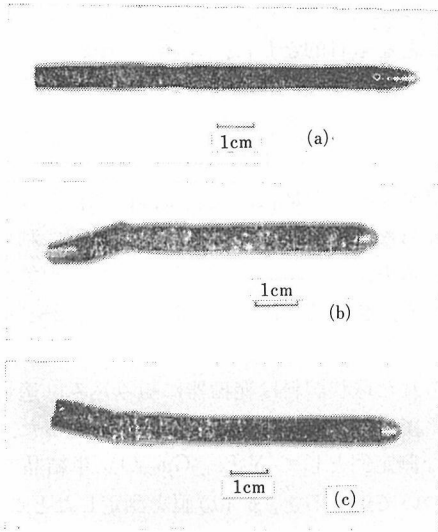


図15 育成した置換形 YIG 単結晶。  
 (a)  $Y_3Fe_4GaO_{12}$ , (b)  $Y_3Fe_{4.1}Ga_{0.9}O_{12}$ ,  
 (c)  $Y_3Fe_{4.5}Ga_{0.5}O_{12}$ .

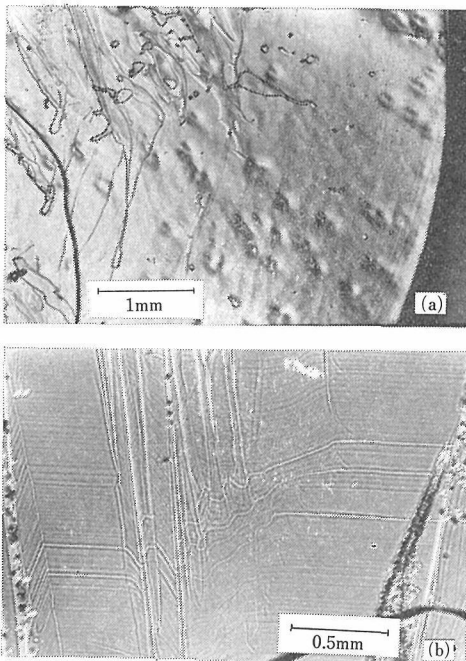


図16 Ga 置換 YIG 単結晶中に現れた細胞組織  
 (a) 育成方向に垂直な断面  
 (b) 育成方向に平行な断面

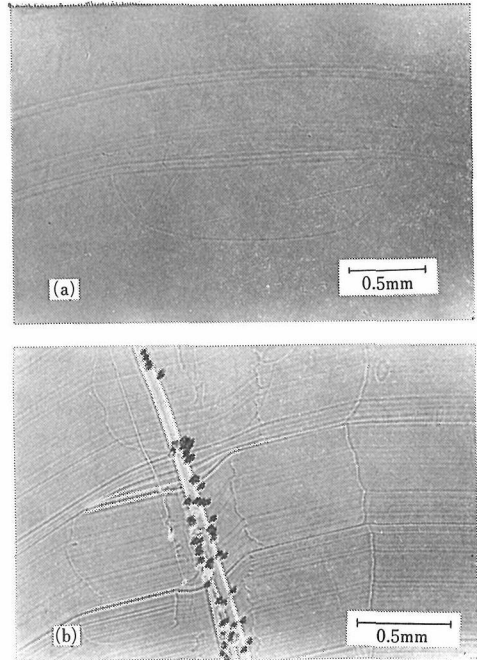


図17 Ga 置換 YIG 単結晶中に見られる、固液界面のファセットの跡。(a) 育成方向に垂直な断面 (b) 育成方向に平行な断面

成的過冷却 (Constitutional Supercooling) により生ずるとされている (Tiller 等)<sup>35)</sup> が、定性的には結晶成長界面上に構成成分が十分な速度で供給されないために生ずると考えてもよい。育成速度が極端に大きいときは、既に述べたように単結晶化しない。したがって細胞組織はある特定の育成速度範囲において現れる。Ga 置換 YIG の場合、このような育成速度は 2 ~ 5 mm/h であった。興味あることは、図16によって示唆される、結晶成長時の固液界面の形状である。凹凸の規模は想像を絶するものがある。

細胞組織を意図的に導入するために、適切な条件下で育成している Ga 置換 YIG 結晶の育成速度を漸時上記範囲内になるよう変化させ、再び元の条件に戻す実験を行った。その結果、一度現れた細胞組織はすぐには消えず、数 mm にわたって影響を残すことが明らかとなった。

Ga 置換 YIG 結晶にもう一つ特徴的なことは、時として成長界面にファセット (小さな低指数結晶面) が現れることである。ガーネット結晶の自形は、5 で述べるように  $\{211\}$  又は  $\{110\}$  にかこまれたものが最も一般的であるが、育成中に現れるファセットもこのどちらかである。例を図17に

示す。これらのファセットの現れる部分は液体中へ比較的小さな曲率半径を持って凸入している部分に限定されている。このようなファセットの出現あるいは消滅の要因は、まだ明らかになっていない。

育成した Ga 置換 YIG 単結晶の磁気的特性については本稿を書く時点でまだ十分なデータが得られていない。しかし静磁モードによる間接的な  $\Delta H$  及び飽和磁化の分布の予備的な測定結果によればフラックス法による単結晶に比較して明らかな改善が見られている。特に飽和磁化の分布範囲の縮小が見られたことは、当然予想されたこととはいえ、好ましい結果である。6 で述べる半径方向の組成変化を抑えることに成功すれば、更に良い結果が期待できよう。

## 2.4 $Y_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ 単結晶のマイクロ波発振用素子

マイクロ波用材料としての YIG は利用する周波数帯が普通 0.5~18 GHz (発振器に用いられるときは 0.5~4 GHz が最も一般的) と言われており、この範囲を網らするために種々に置換の量を変えて飽和磁化を調節することが必要とされる。発振器として用いるときは、適当なトランジスタ-発振素子と組み合わせて共振回路を構成する。周波数は YIG の共鳴吸収周波数が外部磁場により直線的に変化する性質を利用して設定する。したがって発振特性は共鳴吸収特性そのものであり、共鳴吸収半値幅  $\Delta H$  は共振回路の Q 値に直接結びついている。YIG はフェライトの中でも  $\Delta H$  が小さいことで知られているが、特に単結晶状態でそれが著しい。そのために、マイクロ波のスペクトラム分析器など精度の高い発振特性を要求する機器には、単結晶を用いた YIG 発振器が使用されている。

マイクロ波のスペクトラム分析は年々精度の向上が要求されており、近年回路の抜本的な改革により YIG 自身の特性に頼らないスペクトラム分析器が開発され、使用され始めている。しかしながらこの方式は本格的なコンピューター処理を必要とし、システムとして極めて高価である。したがって、YIG そのものの特性の飛躍的な向上が望めるならば、大がかりな回路を省くことができ

る。

このような背景から、イットリウムガーネットに関する研究の一部として、発振器用 YIG 単結晶試料の作製を行い、発振特性の測定を行った。また、これにより浮遊帯溶融法による結晶が従来のものに比較してどの程度改善されたかの目安を得ることをも目的とした。

発振特性の測定には直径 1 mm 以下の球状の試料を必要とする。これは反磁場による効果を消すためである。また、表面の粗さによるスピン波の異常効果を防ぐために、表面は鏡面に仕上げなくてはならない。これまで球状試料の作製に利用されている方法はボンド法<sup>36)</sup>、2-パイプ法<sup>37)</sup>等が主流である。本研究においてはボンド法と 2-パイプ法を組み合わせて用いた。

得られた球状試料は発振器に組み込み、適切な条件下で発振スペクトルの純度分析を行った。典型的な測定例として  $Y_3Fe_{4.2}Ga_{0.8}O_{12}$  単結晶の場合について述べると、まず Q 値を測定したところ、従来のフラックス法による結晶に比較して、相当高い値を得た。これを用いた発振器のスペクトルは、20~30%の純度向上が認められた。このような結果は、現段階の結晶が既に従来法の結晶をしるぐ性能を持つことを示している。

マイクロ波発振用素子として用いる置換形 YIG 単結晶にはそれ自身に問題がまだまだ多い。それに加えてデバイス化に関連する問題<sup>38)</sup>、例えば球と回路のカップリングのように極めて実際的な問題から、共鳴モードの乗換とそれに伴うヒステリシスの除去のように YIG 結晶の本質的な問題まで、解決しなくてはならない事柄は多様である。これらの問題に取り組むに際して浮遊帯溶融法による置換 YIG 単結晶が重要な知見を提供するであろうことを信じ、またこれらの結晶が種々の面で改良され、マイクロ波材料として新しい発展を見ることを望みたい。

## 2.5 むすび

本研究では、YIG の単結晶育成を従来法の改善という観点から、これまであまり注目されなかった浮遊帯溶融法を採用して行い、長所と問題点を分析し、更に発展性を引き出すことを試みた。今回の研究では YIG 及び Ga や Al が一部置換

した YIG に関することに限定したが、力不足のため不充分、不徹底の点が多々ある。御叱正を給れば幸いである。

浮遊帯溶融法はこれまで良質の酸化物単結晶育成という観点から取り上げられたことは少なかった。YFeO<sub>3</sub> の良質単結晶が得られていたとはいえ、一般的な印象は、浮遊帯溶融法による単結晶はチョクラスキ法によるものに比較して、質的に劣るというものであった。本研究を通して我々は、前者の方法により良質の単結晶を得ることが可能であることを確認した。この方法の原理的な特徴である帯均質化反応により均一な固溶体を得られることも明らかにした。材料として興味ある物質の良質単結晶を得るには汎用性に富む方法といえる。今後大いに利用されて良い方法と考えられる。

YIG 単結晶育成の将来を工業技術という観点から眺めると比較的興味ある展開が望める。ひとつは浮遊帯溶融法が安価な YIG 単結晶を約束していることであり、これは既存応用分野の拡大につながる。もうひとつは光通信システムにおいて、YIG 系材料が磁気光学効果を利用した素子として使用される動きがあることである。いずれの場合も大型かつ完全度の高い YIG、しかも置換元素を含む YIG の単結晶を必要とする。これは浮遊帯溶融法の独壇場と言える。近い将来、インチサイズあるいは更に径の大きな丸棒状単結晶の育成が実現されることを期待したい。

なお、本研究の一部は既に投稿<sup>39)</sup>及び講演の形で発表してある。

#### 参 考 文 献

- 1) Bertaut and F. Forrat: *Compt. Rend. Acad. Sci. [Paris]*, **243** 382 (1956)
- 2) S. Geller and M. A. Gilleo, *Acta Crystallogr.*, **10** 239 (1957)
- 3) J. W. Nielsen and E. F. Dearborn: *J. Phys. Chem. Solids*, **5** 202 (1958)
- 4) S. Geller, H. J. Williams, G. P. Espinosa, and R. C. Sherwood: *Bell System Tech. Jour.*, **43** 565 (1964)
- 5) J. F. Dillon, Jr.: *Phys. Rev.*, **105** 759 (1957)
- 6) A. H. Boeck: *Bell System Tech. Jour.*, **46** 1901 (1967)
- 7) A. H. Boeck, E. G. Spencer, L. G. Van Uiter, S. C. Abrahams, W. H. Grodkiewicz, R. C. Sherwood, P. H. Schmidt, D. H. Smith and E. M. Walters: *Appl. Phys. Letters*, **17** 131 (1970)
- 8) J. F. Dillon, Jr.: *J. Phys. Radium*, **20** 374 (1959)
- 9) S. Geller: *Z. Kristallogr.*, **125s** 1 (1967)
- 10) 高須新一郎: *東芝レビュー* **17-2** 1 (1962)
- 11) G. Menzer: *Z. Kristallogr.* **63** 157 (1926)
- 12) H. W. Jaffe: *Am. Mineralogist*, **36** 133 (1951)
- 13) H. J. Yoder, Jr. and M. L. Keith: *Am. Mineralogist*, **36** 519 (1951)
- 14) 小笠原直幸, 布施正: *光・マイクロ波磁気光学*, 丸善, 171 (1976)
- 15) 小笠原直幸, 大原多賀彦, 杉江満, 北爪進: *光・マイクロ波磁気光学*, 丸善, 161 (1976)
- 16) W. H. Von Aulock: *Handbook of Microwave Ferrite Materials*, Academic Press, (1965)
- 17) H. J. Van Hook: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** 162 (1962)
- 18) R. A. Laudise, J. H. Crockett and A. A. Ballman: *J. Phys. Chem.* **65** 359 (1961)
- 19) R. C. Linares: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** 307 (1962)
- 20) J. E. Mee, I. L. Archer, R. H. Meade and T. N. Hamilton: *Appl. Phys. Letters* **10** 289 (1967)
- 21) R. C. Linares: *J. Appl. Phys.*, **35** 433 (1964)
- 22) Yu. B. Petrov and E. A. Bezrukova: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **4** 1152 (1968)
- 23) W. G. Pfann: *Zone Melting*, 2nd ed. (Wiley, 1966)
- 24) L. L. Abernethy, T. H. Ramsey, Jr. and J. W. Ross: *J. Appl. Phys.* **32** 376S (1961)
- 25) Yu. B. Petrov, E. A. Bezrukova and V. G. Kurilenko: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **4** 1563 (1968)
- 26) A. M. Balbashov, A. A. Tsvetkova and A. Ya. Chervonenkis: *Izv. Akad. Neuk SSSR, Neorg. Mater.* **11** 108 (1975)
- 27) T. Akashi, K. Matsumi, T. Okada and T. Mizutani: *IEEE Trans. MAG-5* 285 (1969)
- 28) T. Okada, K. Matsumi and H. Makino: *Ferrite. Proc. Int. Conf.* 372 (1970)
- 29) 岡田隆, 松海紘一, 牧野弘史: *固体物理*, **6** 44 (1971)
- 30) R. F. Belt: *J. Appl. Phys.* **40** 1644 (1969)
- 31) H. L. Glass and M. T. Elliott: *J. Cryst. Gro-*

- with 34 285 (1976)
- 32) R. C. LeCraw and E. G. Spencer: J. Appl. Phys. 30 185S (1959)
- 33) G. A. Wolff and A. I. Mlavsky: Crystal Growth Theory and Techniques, 第1巻, C. H. L. Goodman 編 Plenum Press, 193 (1974)
- 34) H. J. Van Hook: J. Am. Ceram. Soc., 46 121 (1963)
- 35) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: Acta Met., 1 428 (1953)
- 36) 相山義道: 結晶工学ハンドブック, 共立出版, 447 (1971)
- 37) 山本美喜雄, 渡辺慈朗: 結晶工学ハンドブック, 共立出版, 444 (1971)
- 38) 吉田春雄, 布施正: 電気学会電気計測研究会資料, EM-73-14 (1973)
- 39) S. Kimura and I. Shindo: J. Cryst. Growth 41-2 192 (1977)



### 3. 浮遊帯溶融法単結晶育成技術の汎用性に関する研究

#### 3.1 はじめに

浮遊帯溶融法により YIG 単結晶の育成が実際に可能になったことは、原理的には既に知られていたこととはいえ、単結晶育成研究にとっては一つの発展である。しかしこのようなことが本研究グループの研究経過の上では、突然現れたものではなく、浮遊帯溶融法単結晶育成技術を広範囲に利用しようとする一連の研究の中から、ある程度の必然性を持って現れたものである。本章ではその経過を順を追って述べ、必ずしもイットリウムガーネットの範囲にこだわらない方法論の積み上げを背景とした研究が行われていたことを報告したい。

#### 3.2 希土類オルソフェライトの単結晶育成

##### 3.2.1 諸言

集光加熱式浮遊帯溶融法を用いた良質のオルソフェライト単結晶の育成は  $\text{YFeO}_3$  に関して岡田等<sup>1)</sup>によりなされている。彼等は泡磁区記憶素子に関する興味を出発点としていたので極端に欠陥の少ない結晶を必要としたが、この要求を満たすような結晶を育成するために集光加熱式装置を開発した。本研究グループで用いた装置は彼等が開発した装置である。

このような装置を用いた単結晶育成研究の第一段階として  $\text{YFeO}_3$  を初めとする一連の希土類オルソフェライト ( $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{TmFeO}_3$ ,  $\text{ErFeO}_3$ ) の単結晶育成を行い、特に  $\text{YFeO}_3$  に関してはエッチングによる観察を中心とした育成結晶のキャラクタリゼーションを行った。

##### 3.2.2 実験

出発原料はいずれも純度 99.9% 以上の希土類酸化物及び純度 99.9% の酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を用い、乾式混合により混合試料を作製した。試料はラバープレス法により  $1000 \text{ kg/cm}^2$  の圧力下で円柱状に成形し  $1250^\circ\text{C}$  で焼結した。結晶育成は酸素

1 気圧の雰囲気下で、融帯の移動速度を  $1.0 \sim 11.5 \text{ mm/h}$  の範囲で変化させて行った。結晶の育成方向は  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$  及び  $\langle 111 \rangle$  の各方位に合わせることにし、予備実験により得られた単結晶から、それぞれに適合するよう切り出した結晶片を種子結晶とした。結晶方位の決定は X 線プリセッション法によった。

エッチングのための腐食液は  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl-HNO}_3$ ,  $\text{HF-HNO}_3\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , 及び  $\text{H}_3\text{PO}_4$  について検討し、その結果熱した  $\text{H}_3\text{PO}_4$  が短時間で比較的明確な形状の食凹を与えることが判明したので、本研究におけるエッチングはすべて  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いることとした。

エッチング処理後の試料表面観察には反射型微分干渉顕微鏡、位相差顕微鏡及び二光束干渉顕微鏡を用いた。

##### 3.2.3 結果と考察

得られた  $\text{YFeO}_3$  単結晶の代表例を図 1 に示す。 $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 010 \rangle$  を育成方向とした場合、得られた単結晶断面は扁平に、また  $\langle 001 \rangle$  の場合は八角形の要素をわずかに示す歪んだ円形になる傾向を示した。この傾向は育成速度を小さくすると顕著になる。 $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 010 \rangle$  育成の単結晶の断面の伸長方向は X 線プリセッション法によれば  $\langle 001 \rangle$  に平行であった。すなわち前者の場合は  $\{010\}$  の後者の場合は  $\{100\}$  の結晶面がファセットとして現われる傾向があることを示している。また  $\langle 001 \rangle$  育成の単結晶においては  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$  の三種のファセット形成の傾向が示唆され

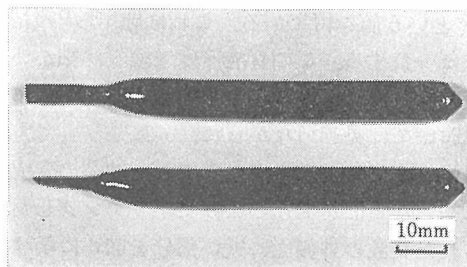


図 1 育成した  $\text{YFeO}_3$  単結晶；育成方位  $\langle 010 \rangle$ ，育成速度  $5.5 \text{ mm/h}$

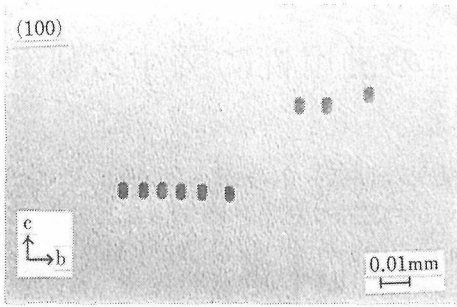


図2 (100)面の食凹

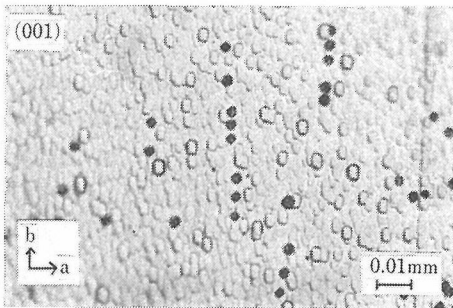


図3 (001)面の食凹

た。PbO-PbF<sub>2</sub>を用いた融剤法により育成されたYFeO<sub>3</sub>は{110}と{001}が外形として現われていると報告されている<sup>2)</sup>。

磷酸によるエッチングの条件を検討し300°C以上の化学研磨条件下で表面の破壊層を取り除き、200~220°Cで2~3分間エッチングするのが最適であると結論した。この条件下で(100)及び(010)面には矩形の、また(001)面には八角形の食凹が現われた。前者を図2に後者を図3に示す。どちらの場合も形状は極めて明瞭とはいえず、角が丸くなっている。矩形の食凹はいずれも<001>方向に長い。食凹の存在密度は、周辺部に偏在するため一律には与えられないが5.5mm/hで育成した場合、中央の径4mmの円形の中で2×10<sup>2</sup>個/cm<sup>2</sup>という値を得ている。これは岡田<sup>1)</sup>の結果とほぼ一致する。この育成速度で彼等は細かい気泡(0.5~3μ)を取り込むと述べているが、本試料においては見当らなかった。

11mm/hで<111>方向に育成した結晶の育成方向に平行な断面を上述の条件でエッチングした。得られた食像の外側面に近い部分を図4に示す。細かい縞模様の間隔は6μでこれは1回転あたりの結晶の育成量に対応する。

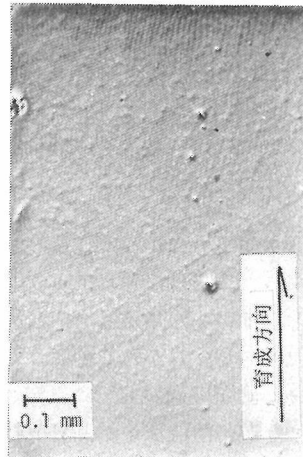


図4 結晶断面に見られる食像。外側面に近い部分の拡大写真。

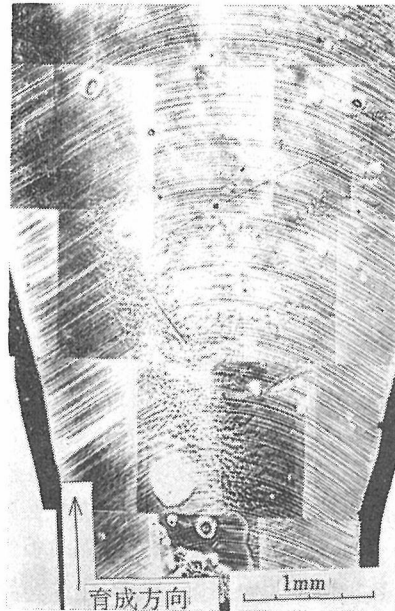


図5 細い種結晶を太らせる過程の断面の食像。

径の小さな種子結晶を用いて径を大きくする育成実験を行い、内部の状況を同様にエッチングして調べた。育成方向は<111>とし、速度を5.5mm/hとした。図5に得られた食像を示す。縞模様は結晶径が小さいほど大きな曲率をもっている。これらは育成時の固液界面を反映すると考えられる。すなわち結晶径が小さい程結晶の液体への凸入が大となっている。これらの要因は結晶の熱伝導と径によって変化する融帯中の流れが主である。縞模様のコントラストは結晶の中央部の方が

周縁部より少ない。これは二光束干渉計による高低差の測定によっても明らかであった。縞模様のコントラストが周期的な温度変化に対応した結晶成長速度の変化に起因するものと考えれば、径の大きな結晶は小さいものより、また結晶の中央は周縁より温度変化の影響を受けにくいと結論され、上記の観察結果が理解できる。

YIG 単結晶の食像と  $\text{YFeO}_3$  のそれとの大きな差は、前者に現われる波状の凹入部 (6章図9参照) が後者に見られないことである。この問題は凹入部そのものの成因が解明されていないため現在解答の糸口がつかめていない。

Sm, Tm, 及び Er のオルソフェライト単結晶育成も同様にして行なった。これらは主としてスピノ再配列に関連した興味<sup>3),4)</sup> から育成したもので  $\text{YFeO}_3$  と同様の結晶が得られた。

### 3.2.4 結論

集光加熱式装置を用いて、一致溶融化合物である Y, Sm, Tm 及び Er のオルソフェライト単結晶育成を行った。YFeO<sub>3</sub> 結晶に関してはファセット形成の傾向及び熱燐酸エッチングによる食凹と食像について検討した。

## 3.3 高温型五酸化ニオブ ( $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ) 単結晶の育成

$\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  は Brauer<sup>5)</sup> によって、最初に発見されたもので、五酸ニオブの高温相とも呼ぶべきものである。

Sheasby 等<sup>6,7)</sup> は、ベルヌーイ法で育成した単結晶について、酸素の拡散係数を測定し、興味ある結果を報告している。しかしながら、この結晶は多結晶体で双晶を含んでおり、大型の単結晶は得られていない。

本研究は、一般的な単結晶育成法として浮遊帯溶融法の応用性を確かめると共に、双晶を含まない、大型単結晶の育成法を確立することを目的とした。

出発物質として、三井金属(株)製、99.9%純度の T 型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を使用した。この粉末をそのまま、細長いゴム袋に詰め、ラバープレス法で径 8~10mm, 長さ 80mm 程度の丸棒状に成形し、1,450°C, 空气中で 2 時間焼結し、かさ密度が理論密度の 80~85% 程度の焼結体を作製し、原料棒及

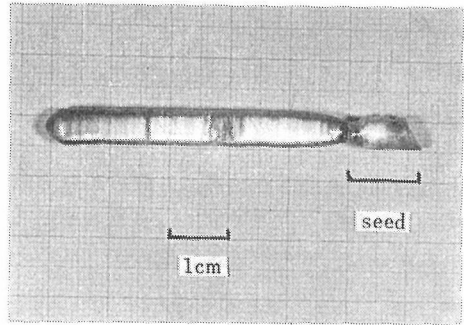


図6 [001] 方位に沿って育成した  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  単結晶。

び種子棒として使用した。

育成速度は、2, 4, 6, 8 mm/h の各速度について検討した。回転は、原料棒、種子棒それぞれ逆に 30rpm, 雰囲気は空気を使用し、流量は 2 l/min とした。

また、育成方位の影響を調べるために、この方法によって得られた結晶から、[001], [010] 軸種子を切り出しこの両方向について単結晶を種子結晶として用いた育成について検討した。次に、エッチング法によるキャラクタリゼーションを行うために、明確な食凹を与えるエッチング条件を調べた結果、腐食液としては、 $\text{HF}+\text{HNO}_3(1:1)$  煮沸溶液、時間は 5 分間程度が良い結果を与えることを見いだした。得られた食像については、光学顕微鏡による観察を行い、また、結晶の方位決定は、X線ラウエ法によった。

得られた結晶の代表例を図6に示す。この結晶は、育成方位 [001], 育成速度 2 mm/h で得られたものである。無色透明な単結晶であるが、冷却速度が速い場合には、酸素欠損によると思われる緑色の着色が認められた。

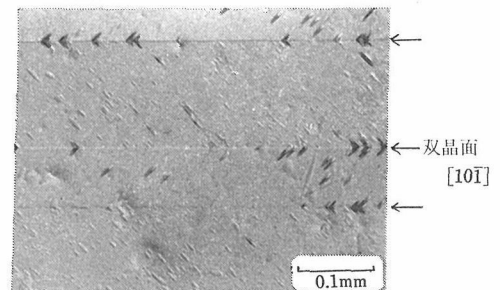


図7 微分干渉顕微鏡による (010) 面上の食像。双晶面を矢印で示す。

H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単結晶は (100) 面に劈開性を、(001) 及び (010) 面に裂開性を有している。また、得られた結晶中には、双晶を含むものがあり、この双晶面は(10 $\bar{1}$ )面であることが判明した。得られた、食像の一例を図7に示す。

[010] 軸方向に育成した結晶は、緑色から黒色を帯びており、亀裂が入りやすく、良質の単結晶は得られなかった。この原因は、次のように考えられる。

すなわち、H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 結晶に発生する双晶の双晶面は、(10 $\bar{1}$ ) 面である。したがって、[001] 軸成長の場合には、一度、双晶が発生しても、双晶面は成長軸に対して、斜めであるから、育成が進むと、途中で抜ける。これに対して、[010] 軸成長の場合には、双晶面は、成長軸に対して、平行であるから、一度、発生した双晶は、最後まで消えず、このまま育成されてしまうことになる。

一方、Sheasby 及び Cox<sup>2)</sup> の研究によれば、H 型 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 結晶中の酸素の [010] 軸方向への拡散速度は、[010] 軸に垂直方向の拡散速度に比して、約 200 倍大きいとしている。したがって、[010] 軸方向に育成した結晶の場合には、高温下で酸素欠損となったものが、結晶表面からの酸素の拡散が遅いため、十分にアニールされず、酸素欠損による着色状態が、室温まで保持されていることを示している。

以上の結果から、H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単結晶の育成条件としては、育成方位：[001] 軸、育成速度：2 mm/h、回転数：原料棒、種子棒とも互いに逆に 30 rpm の条件が、最も良い結果を与えることが判明した。

### 3.4 YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 及び Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の単結晶育成

#### 3.4.1 緒言

集光加熱式浮遊帯溶融法の長所の一つは、結晶育成近傍での雰囲気を比較的容易に変えられることである。したがって、雰囲気中の酸素分圧が結晶育成系に微妙に影響を与えるような実験には適切な方法であると言える。このような場合の一例として標記の実験を行った。

君塚と桂<sup>3)</sup>は Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の 1, 200°C における相平衡研究に際して、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> なる新化合物の

存在を見いだした。その後の君塚等の一連の研究によって Ho 及びこれよりイオン半径の小さな希土類元素の場合には LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ln: 希土類元素) なる同形の化合物が存在すること<sup>9)</sup>、及び Yb と Lu の場合は、更に Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> なる化合物が存在すること<sup>10)</sup>を明らかにした。これらの化合物は奇妙な磁気的性質を示す<sup>11)</sup>ことが明らかになったが、この段階で単結晶の必要性が生じた。そこでこれらの化合物群のうち YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> を選んで本研究の対象とした。

これらの化合物の、結晶育成的観点からの興味は、Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> とが共存する結晶であるために雰囲気調節を必要とする他の、分解溶解するという点にもある。このことは、関連した相平衡の研究の結果、明らかになった。相平衡研究については8で詳述する。

#### 3.4.2 実験

必要とする組成に混合した粉末試料を棒状に加圧成形し、1, 200°C で所定の雰囲気中で焼結した。YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> それぞれの焼結、育成のための雰囲気組成は CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=0.8, 5.0, 20 とし、育成の場合は結露を防ぐために前二者に対して N<sub>2</sub> (又は Ar) を加えて 4~10 倍に稀釈した。YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の時のみ CO<sub>2</sub>/CO=0.4 を用いた育成を行った。育成速度は 1~10 mm/h とし、30 rpm で原料棒と種子結晶に互いに逆の回転を加えた。種子結晶は原料棒と同じものを用いた。

#### 3.4.3 結果と考察

約 2 mm/h の育成速度が最も良い結果を与えた。得られた結晶を図8に示す。

育成した YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶棒は、初期成長部分が YFeO<sub>3</sub> によって覆われており、適切な組成の融帯をあらかじめ加えないで行った分解溶融化合物の単結晶育成の特徴を示している。結晶棒の最終育成部分は YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のみよりなるが、一般にいくつかの大きな結晶粒からなり、長く育成しても単結晶化する傾向は見られない。切り出した単結晶の大きさは 2×2×5 mm<sup>3</sup> であった。CO<sub>2</sub>+CO を用いた場合の育成の方が CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> を用いた場合よりも、わずかながら安定した結晶成長を示す傾向が見られた。

YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の育成結晶も YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同様の特徴を示した。ただし、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と異なり、オルソフェ

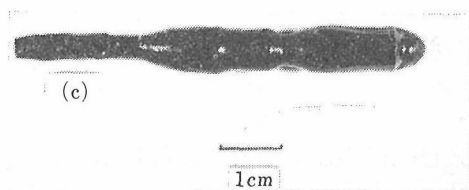
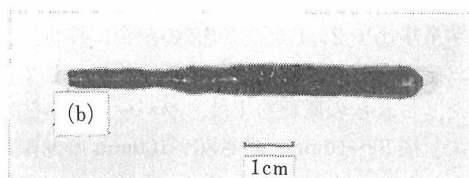
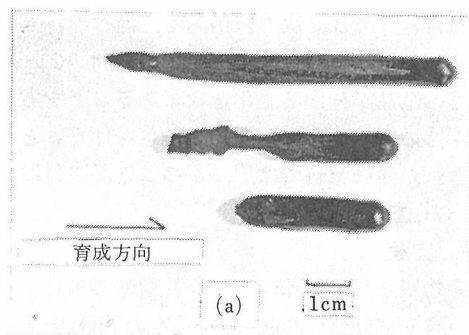


図8 育成した結晶。(a)  $YFe_2O_4$ , (b)  $YbFe_2O_4$ , (c)  $Yb_2Fe_3O_7$ .

ライト ( $YbFeO_3$ ) に覆われた部分はほとんど見られなかった。代りに、初期に恐らく  $Yb_2Fe_3O_7$  と思われる異相の析出が認められた。また、 $Yb_2Fe_3O_7$  も前二者と同様、単結晶化した断面は得られなかった。

$YFe_2O_4$  及び  $YbFe_2O_4$  は共に三方晶に属する層状の結晶構造を有する<sup>12)</sup>が、層に平行な面 (c 軸に垂直) と結晶棒の育成方向とは常に平行であった。これらの結晶には劈開性があり、劈開面は常に層 (c 面) に平行であった。劈開面を20%塩酸で沸点で30秒間エッチングすると正三角形の食凹が現れた(図9)。食凹が転位に対応すると考えると、転位密度は  $5 \times 10^4$  個/cm<sup>2</sup> であった。

$Yb_2Fe_3O_7$  は六方晶に属する<sup>13)</sup>が、育成方向と結晶粒の方位との関係は前者と同じであった。また、同様に c 軸に垂直な劈開が見られた。劈開面を上記と同じ条件でエッチングすると六角形の食凹が現れた(図10)。転位密度は  $10^5 \sim 10^6$  個/cm<sup>2</sup> であった。

本研究における最大の問題点は、単結晶断面を

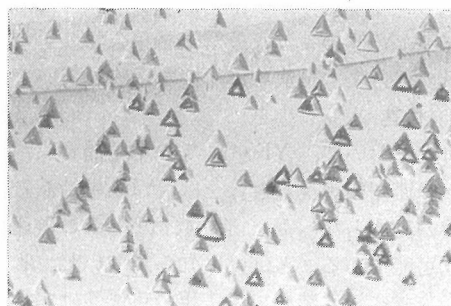


図9  $YFe_2O_4$  の劈開面に現れた食凹。

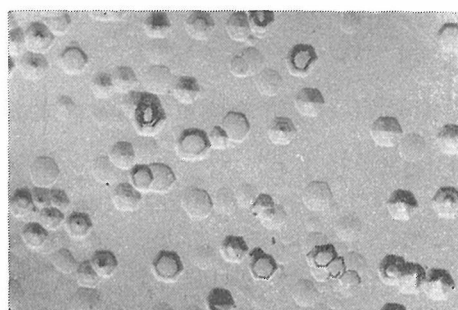


図10  $Yb_2Fe_3O_7$  の劈開面に現れた食凹。

持つ結晶棒が得られないことである。原因となる要素はいくつか考えられるが、その一つは結晶の性質である。c 軸に垂直な劈開面の存在と、関連する成長速度の異方性が単結晶化の促進を妨げている事が考えられる。二つ目には、雰囲気不安定による液相組成変動の効果である。供給する雰囲気は結晶育成温度において所定の酸素分圧を与えるような混合気体であり、したがって高温である程度の滞留時間を必要とする。実際の育成において、滞留時間が短かすぎるために、わずかな変動が大きな酸素分圧変化を生むならば、液相組成は常に変化しその結果粒成長が妨げられることが考えられる。三つ目には育成速度である。大きすぎる速度が単結晶化を妨げる事例は枚挙にいとまがない。

これらの可能性についての個々の実験的検証は本研究では行わなかったが、今回育成の対象となった結晶が更に大型化されねばならなくなったとき、これらは解決されねばならない問題である。

#### 3.4.4 結論

本実験により、微妙な酸素分圧制御を必要とする場合の単結晶育成が集光式浮遊帯溶融法で可能であることが明らかにされた。また、本実験の対象となった化合物が分解溶解を示すにもかかわらず

ず、ある程度の大きさの単結晶の育成が可能であることは、YIGのような分解溶融化合物の単結晶育成への浮遊帯溶融法の応用性を示唆している。

### 3.4.5 付言

本研究において、 $YFe_2O_4$ 等の単結晶育成が2 mm/hの速度で実現したことは、YIG単結晶育成の直接の動機となった。確かにYIGがこの速度で育成可能であることは既に知られていた。しかし集光方式による装置での実現の可能性は本実験により初めて実感となったのである。特に分解溶融化合物原料の融帯への溶解過程の実験的制御法に関して本実験の教えるところは大きかった。

## 3.5 Mg-Ti-O系化合物単結晶の育成

### 3.5.1 緒言

$MgO-TiO_2$ 二成分系の相平衡図については、いくつかの報告があるが<sup>14-16)</sup>、Massazza等<sup>15)</sup>によって、報告された例を図11に示す。この相図から分かるように、この系には、 $Mg_2TiO_4$ 、 $MgTiO_3$ 、 $MgTi_2O_5$ の三つの化合物が存在し、このうち、 $Mg_2TiO_4$ 、及び $MgTiO_3$ は分解溶融化合物、 $MgTi_2O_5$ は一致溶融することが分かる。我々は、既に、YIGを用いて分解溶融化合物単結晶を浮遊帯溶融法によって、育成する方法を確立したが、応用例として、これらの化合物単結晶の育成を試みた。

### 3.5.2 $Mg_2TiO_4$ 単結晶の育成

$Mg_2TiO_4$ は逆スピネル構造を有し、立方晶系に属する。これまでに、 $Mg_2TiO_4$ の単結晶育成に関

する報告としては、次の例がある。滝は<sup>17)</sup>、火炎溶融法による単結晶育成について報告しているが、この結晶が分解溶融化合物であることを考えると、この方法は、かなりの困難さを伴うことが予想され、滝の報告では<sup>17)</sup>、このことが裏付けされている。

### 3.5.3 実験

出発物質として、Marincrodt社製99.9%純度の $MgO$ 及び高純度化学製99.9%純度の $TiO_2$ 粉末を使用した。

化学量論比で2:1及び3:2の割合に秤量、混合し、それぞれ、原料棒、融帯組成棒用として使用した。これらの原料粉末は、ラバープレス法によって、径8~10mm、長さ80~100mmの丸棒状に成形した。融帯組成棒、約1gを原料棒の先端に付け、再度ラバープレス法により、加圧して、接合した。この接合原料棒を、1,500°Cで2時間焼結し、かさ密度が理論密度の85%程度の原料棒を得た。

浮遊帯溶融装置に、先端に融帯組成部を付けた原料棒、及び種子として用いる焼結棒を設置し、2で述べたYIGの場合と同様に、まず、融帯組成部を溶かしてから、原料棒と種子とを接合し、原料棒、種子には、それぞれ、逆向きに、30rpmの回転を与え、融帯移動速度、すなわち、結晶育成速度は2 mm/h、雰囲気として、酸素ガスを流しながら、育成実験を行った。次に、この方法で得られた結晶から、[100]、及び[111]各軸種子結晶を切り出し、これら各方向への、単結晶種子を用いた、定方位育成も試みた。育成速度は、2, 4, 6 mm/hの各速度について、実験を行った。

一方、 $CuO$ 、 $NiO$ 、 $CoO$ の $Mg_2TiO_4$ 単結晶中への導入実験を試みた。これら導入物質の金属イオンは、 $Mg$ イオンを置換するものと仮定して、 $MgO$ のそれぞれ0.5wt%、1wt%相当量を添加した原料棒を使用して、単結晶の育成を行った。

得られた単結晶については、光学顕微鏡、X線回折法により、評価を行った。また、育成時の融帯の組成を調べるために、育成が定常的になってから、すべての電源を切断して、溶融帯を急冷し、育成方向に、結晶と共に二ツ割して、研磨し、EPMA法により組成分布を調べた。

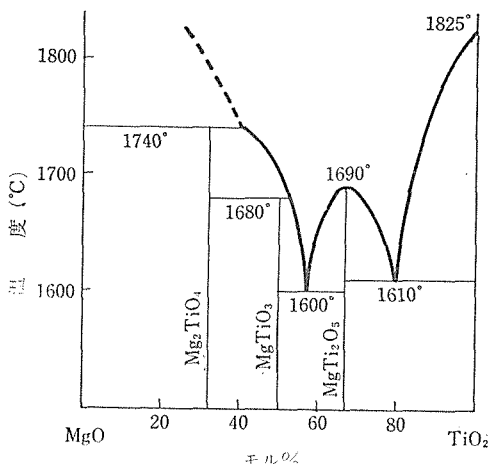


図11  $MgO-TiO_2$ 二成分系の相平衡図(F. Massazza and E. Sirchia)<sup>15)</sup>



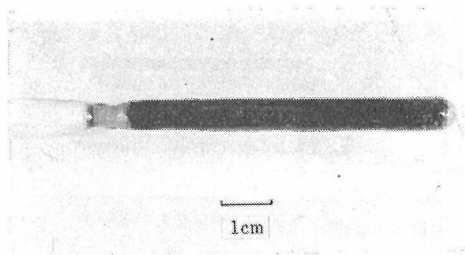


図12 浮遊帯溶融法によって育成されたままの  $Mg_2TiO_4$  単結晶 (種子として焼結体を使用し, 融帯組成棒を使用しない場合の結晶).

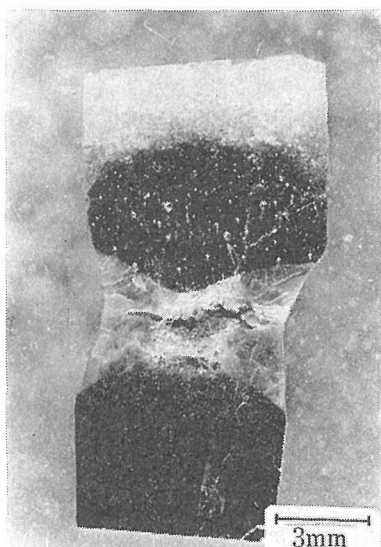


図13 急冷融帯部を二ツ割した部分. 上部は原料棒, 下部は育成された結晶部を示している.

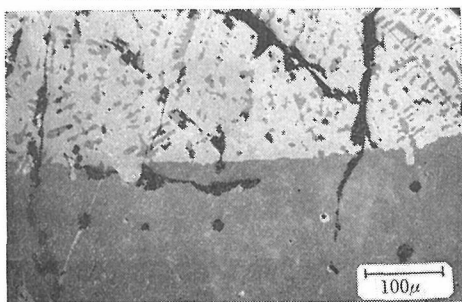


図14 図13の育成された結晶部と急冷融帯部の境界付近の拡大図. 下半分は, 育成された  $MgTiO_4$  結晶を示す. 急冷された液相部中にもこれと同じ硬度を有する部分が析出している様子が見える.

### 3.5.4 結果

得られた結晶の代表的なものを図12に示す. 図12の結晶は, 焼結棒を種子とし, 融帯組成棒を使用しないで育成されたもので, 育成の初期段

階では, 異相の析出がみられ, 次いで, 定常的に単結晶が育成されている様子が見られる. 生成したままの結晶は, 黒褐色を呈しているが, 酸素雰囲気下,  $1,000^{\circ}C$  で, 12時間, 焼きなますと, 無色透明となった. また,  $NiO$  を導入したものは, 緑色,  $CuO$  を導入したものは, 茶褐色,  $CoO$  を導入したものは, 青色を呈した.

EPMA法によって, 定常的に育成されているときの, 融帯の組成を調べた. 急冷した試料の研磨面の写真を図13に, その拡大図を図14に示す. 急冷部には, 背景となる物質中に,  $Mg_2TiO_4$  と同じ硬度を有する析出物が認められる. この試料について,  $Mg_2TiO_4$ ,  $MgTiO_3$  を標準物質として用い, EPMAによる定量分析を行った. EPMA装置の電子線径を  $3\mu m$  にして分析した結果, 急冷融帯中には,  $Mg_2TiO_4$ , 及び  $MgTiO_3$  と思われる固相部分と, より  $TiO_2$  に富んだ液相部分が共存していることがわかった. また, 電子線径を  $50\mu m$  にした場合には, 測定値は, ほぼ一定の値を示し, この急冷融帯部の平均組成を示しているものと考えられ,  $MgO:TiO_2=55:45$  (モル比) と計算された. このことは,  $Mg_2TiO_4$  が分解溶融化合物であることの極めて確度の高い証拠である.

実験の結果, 透明な良質の単結晶を育成するためには次の三つの条件が重要であることがわかった. すなわち, 原料棒の焼結密度, 育成速度, 及び原料棒の化学組成の三つである.

$Mg_2TiO_4$  のとき, 分解溶融化合物の単結晶育成に際しては, 焼結棒中への液相の浸入現象があり, これにより, 液相組成, 量の変動があると, 定常的で安定な固液界面が得られない. また, 焼結棒が溶ける段階で, 液相中に気泡が導入されやすいが, この気泡の量が多くなっても, 同様に, 固液界面が変動し, 良質単結晶を得ることはできない. したがって, 焼結棒の密度は, 高いほど良い結果を与えると予想されるが, この場合には, 前記の焼結条件で十分であることがわかった.

育成速度は  $2\text{ mm/h}$  の場合, 最も良い結晶が得られた. 育成速度が早過ぎると, 異相が結晶中に取り込まれて, 生成結晶は不透明なものとなる.

次に, 原料棒の組成について検討した. 正確に, 化学量論比に調製された原料棒を使用すると, 固液界面が定常化せず, 生成結晶は不透明なものし

か得られなかった。そこで、最適組成比を見いだすために、 $MgO:TiO_2$  のモル比を変えて、 $MgO:TiO_2=2:1.01$ 、 $2:1.02$ 、 $2.01:1$  の各組成比の原料棒を使用して単結晶の育成を試みた。

組成比  $2.01:1$  の場合は、透明な結晶は全く得られず、最も悪い結果であった。 $2:1.01$  の場合には、透明な良質単結晶が育成できた。 $2:1.02$  の場合には、供給電力を一定にしているにもかかわらず、融帯の長さは次第に広がり、最後には、 $MgTiO_3$  相の析出を見るようになった。このように、良質単結晶を与える原料棒の組成が、正確な化学量論比から、若干、 $TiO_2$  過剰側に寄っている理由は、次のように考えることができる。すなわち、四価の Ti を含む  $Mg_2TiO_4$  と、三価の Ti を含む  $MgTi_2O_4$  との間には、連続固溶体が存在すると言われている。したがって、高温において、 $Mg_2TiO_4$  中の、ある割合の  $Ti^{4+}$  が、 $Ti^{3+}$  に還元されたとすると、生成結晶の組成は、幾分  $MgTi_2O_4$  側に寄っていることが予想される。(この反応の証拠の一つは、生成したままの結晶は、黒褐色を呈していることでも知れる。)したがって、余分の  $MgO$  は、微少な析出物として、生成結晶中に取り込まれ、生成結晶は不透明なものとなる。このような反応を抑えるには、高い酸素圧下で、育成を行えば良い訳であるが、装置の制約上、このようは実験は、行えなかった。

以上の結果から、透明で、良質単結晶の育成条件としては、原料棒組成； $2:1.01$ 、育成速度； $2\text{ mm/時}$ 、とし、雰囲気は、酸素を用いることが良い結果を与えることがわかった。

得られた結晶の屈折率を  $1.5\text{ mm}$  厚の円板を使用し、*duo de Charlnes* 法で測定した結果、 $2.05$  であった。この値は、滝の報告した値<sup>17)</sup>と一致している。

### 3.5.5 $MgTiO_3$ 単結晶の育成

$MgTiO_3$  も  $Mg_2TiO_4$  と同様、分解溶融化合物である。これまで、 $MgTiO_3$  の大型単結晶育成に関する報告は、知られていない。この結晶についても、浮遊帯溶融法による分解溶融化合物単結晶育成の応用例として、育成を試みた。

育成条件は、大略、 $Mg_2TiO_4$  の場合と同様である。 $MgO$  と  $TiO_2$  粉末を  $1:1$  の化学量論比に混合し、ラバープレス法で成形後、 $1,450^\circ\text{C}$  で焼結

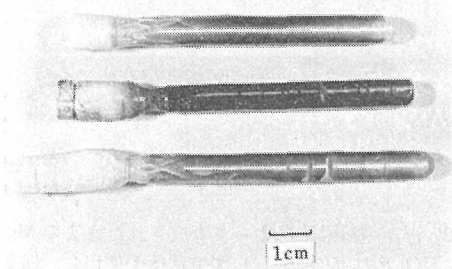


図15 浮遊帯溶融法によって育成された  $MgTiO_3$  単結晶。結晶の中心部に見られる、光っている線は光彩である。

して、径  $8\text{ mm}$ 、長さ  $100\text{ mm}$  の焼結棒を作製し、種子、原料棒として使用した。育成速度； $2\text{ mm/h}$ 、回転速度；互いに逆に  $30\text{ rpm}$ 、雰囲気は酸素を用いて、育成を行った。

得られた結晶は、黒色を呈していた。空气中、 $1000^\circ\text{C}$  で、 $12$ 時間、焼きなますと、半透明のあめ色に変わったが、完全に透明にはならなかった。焼きなまし後の結晶を図15に示す。この図からも明らかなごとく、育成された結晶は、一方の星彩現象を呈している。

種子として焼結棒を使用して育成した結晶の成長方向は、大部分が  $[11\bar{2}0]$  軸方向で、光彩は  $[00\cdot1]$  軸に垂直方向に現れた。単結晶種子を用いて、 $[00\cdot1]$  軸方向に育成した結晶では、光彩は、一本の線とならず、全体に広がっているのが見られた。これらの単結晶を球状に研磨すると、 $(00\cdot1)$  面が表面に交わる大円に沿って、光彩が現われる。

なお、この光彩上には、円周方向に、互いに、 $120^\circ$  離れた場所に、二個ずつ、計六個の光斑点が現われた。これらの関係を模式的に図16に示す。

一方、育成直後の結晶を徐冷せず、急冷すると、この様な光彩は現れず、この結晶を  $1,000^\circ\text{C}$  で空气中、 $12$ 時間、焼きなますと光彩が現れ、星彩現象を呈するようになる。また、原料棒組成を若干  $MgO$  過剰側に調製したものを使用して育成された結晶には、このような星彩現象は、ほとんど現れない。したがって、育成された  $MgTiO_3$  単結晶が星彩現象を呈する原因としては、この結晶は、



TiO<sub>2</sub> 側にわずかな固溶領域を有しており、この固溶したものが、焼きなましの段階で離溶し、細い針状となって、MgTiO<sub>3</sub> 結晶中に方向性を持って分布するために、光が回折されて、光彩を形成し、スタービー等に見られるような、星彩現象を呈するものと考えられる。

Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> の場合と同様、この場合にも、EPMA 法による急冷融帯部の組成分析を行った。この場合にも、EPMA 装置の電子線径を約 50μm にして測定した結果、測定値はほぼ一定の値を示し、MgO:TiO<sub>2</sub>=45:55(モル比)と計算された。この結果は、Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> と同様、MgTiO<sub>3</sub> も分解溶融化合物であることを確実に示している。

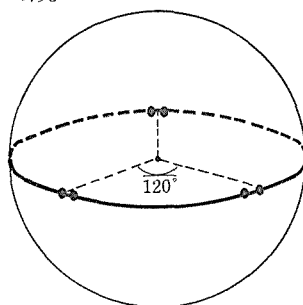


図16 球状に研磨した MgTiO<sub>3</sub> 単結晶に現われる星彩現象の模式図。中心部を通る太い線は、光彩を示し、この光彩上にある、二つごと、計六個の斑点は、光斑点を示す。各光斑点は互いに 120° 離れている。

### 3.6 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>9</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>19</sub>, 及び BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub> の単結晶育成

#### 3.6.1 緒言

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> は常圧の酸素中では分解溶融をする。したがって YIG と同じ方法で単結晶育成が可能であると考えられる。また、Fe を Ga や Al で置換した相の存在も知られており、それらの単結晶は置換形 YIG と同様に育成可能であろう。本実

験は YIG 単結晶育成技術を類似した物質に適用した例である。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の Van Hook<sup>18)</sup> による相図を図17に示す。浮遊帯溶融法により BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 単結晶を育成するには A-B の液相線に対応する組成の融帯を用いれば良い。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 系の固液相関係は調べられていないが、Ga や Al がある程度 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の Fe を置換すること<sup>19)</sup>が知られている

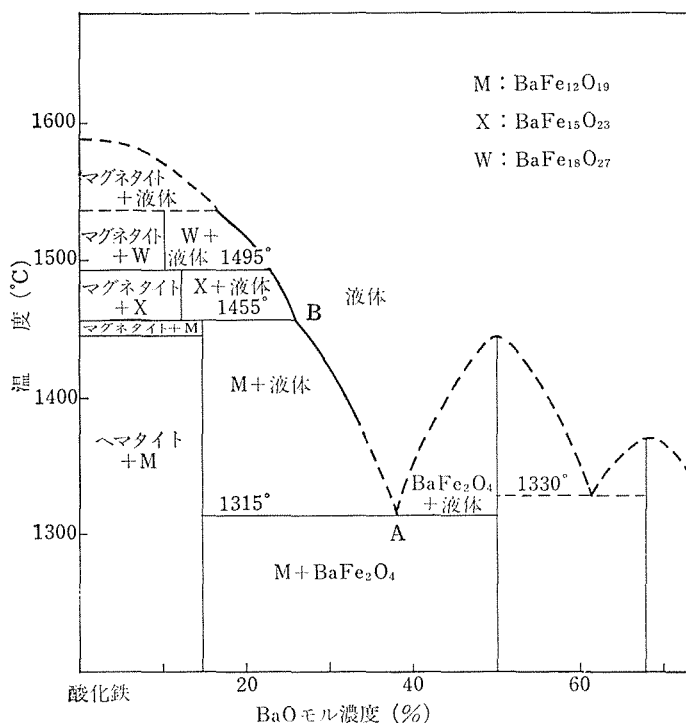


図17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系相図 (Van Hook<sup>18)</sup>).

ので、 $Ba(Fe, Ga)_{12}O_{19}$  (又は  $Ba(Fe, Al)_{12}O_{19}$ ) の初晶域近傍での3成分系相図は図18のようなものであろうと想像される。したがってこれらの単結晶を育成するには、図に示された初晶域に対応する組成の融帯を用いれば良い。

これまで  $BaFe_{12}O_{19}$  で代表される六方晶フェライトの単結晶は主としてフラックス法によって得られている<sup>20)</sup>が、その特徴的な異方性のために六角板状となり、厚みのある結晶が得にくかった。本実験はこのような問題に対する改良法を提供することも目的としている。

### 3.6.2 実験

原料は試薬特級  $BaCO_3$  と純度 99.9% の  $Fe_2O_3$  を所定比に混合し、必要に応じて純度 99.99% の  $Ga_2O_3$  又は  $Al_2O_3$  を加え、ラバープレス法で棒状に成形し、 $1,400^\circ C$  以上で  $CO_2$  を放出させると共に焼結したものを用いた。融帯原料は、 $BaFe_{12}O_{19}$  育成の場合は  $BaO:Fe_2O_3=38:62$  の、 $BaFe_9Ga_3O_{19}$  (または  $BaFe_9Al_3O_{19}$ ) 育成の場合は  $BaO:Fe_2O_3:Ga_2O_3$  (または  $Al_2O_3$ ) =  $38:53:9$  モル比のものを用いた。他の実験操作及び育成条件の詳細はYIGの育成の場合と同じであるので省略する。ただし育成速度は常に  $2\text{ mm/h}$  とした。

### 3.6.3 結果と考察

図19に  $BaFe_{12}O_{19}$  の典型的な結晶を、置換形結晶の代表例として図20に  $BaFe_9Al_3O_{19}$  のそれをそ

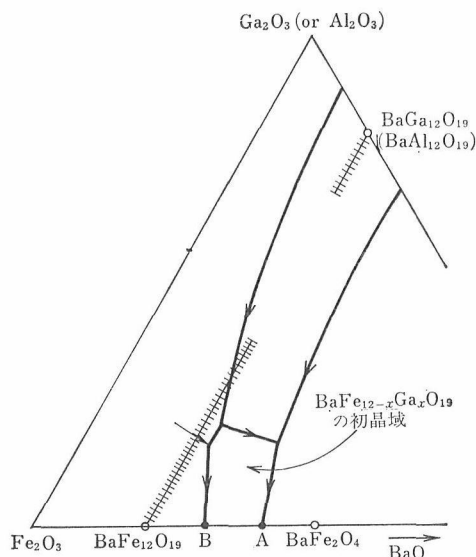


図18 推定される  $Fe_2O_3$ - $BaO$ - $Ga_2O_3$  (又は  $Al_2O_3$ ) 系の相関係。

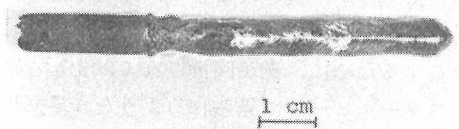


図19  $BaFe_{12}O_{19}$  単結晶。

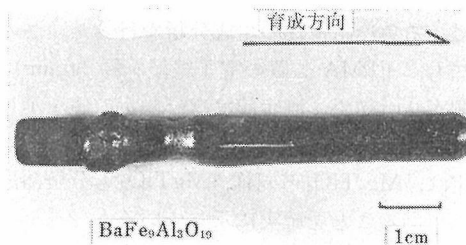


図20  $BaFe_9Al_3O_{19}$  単結晶。

れぞれ示す。いずれの場合も長さ 30mm 以上の部分は単結晶化していた。

これらの結晶は  $c$  軸に垂直な方向に劈開面をもつ。劈開面を微分干渉顕微鏡で観察したところ、いくつかの小傾角境界が見られた。しかし、このような境界は比較的少なく、育成条件が最適でないとしてもそれに近いことが明らかである。

劈開面を  $1:1\text{ HCl}$  で沸点においてエッチングを行うと、 $BaFe_{12}O_{19}$  の場合は図21に示すような

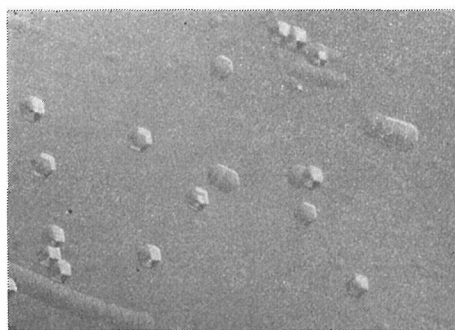


図21  $BaFe_{12}O_{19}$  の劈開面に現れた食凹

六角形の食凹が現れた。これに対し、 $BaFe_9Ga_3O_{19}$  及び  $BaFe_9Al_3O_{19}$  の場合には、食凹は現れるが六角形ではなくほぼ円形であった。その存在密度は  $10^3 \sim 10^4$  個/cm<sup>2</sup> であった。

$Ga$  及び  $Al$  で置換した結晶中の濃度変化を調べるために、得られた結晶棒を育成方向に平行及び垂直に切断し、断面のEPMA測定を行った。

育成方向に平行に行った測定の結果は、種子結

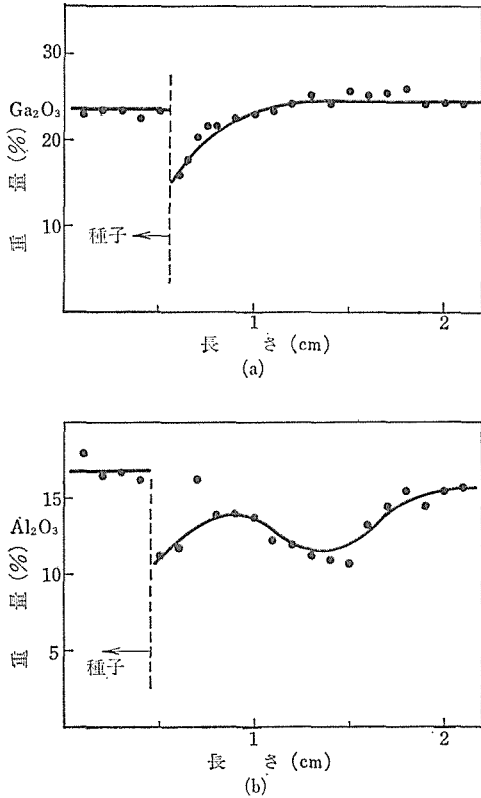


図22 EPMA による育成方向の組成分布. (a)BaFe<sub>9</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>19</sub> (b)BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub>.

晶に近い部分が多結晶であり、結晶粒により組成が異なるため、組成分布は緩やかな曲線としては得にくい。得られた結果を図22に示す。Ga 置換の場合は明らかに種子結晶から離れるにつれて Ga の含有量が増加し、ついには一定になることがわかる。したがって Ga 置換の場合の本研究における融帯組成は最適値から幾分外れているといえる。Al 置換の場合には、Al の含有量が複雑な変化を示している。これは育成初期における操作手順とも関連していると思われるので一義的な解釈が困難である。

半径方向に行った測定の結果を図23に示す。これは既に単結晶化した部分である。Al 置換の場合が特に顕著であるが、Ga 置換の場合も周縁部に含有量の極大が見られる。図26のような組成分布が YIG 固溶体の場合に似ていることは、この現象が結晶系によらない一般的なものであることを示している。6 に述べる YIG 固溶体の組成分布に関する研究も同様の示唆を与えている。

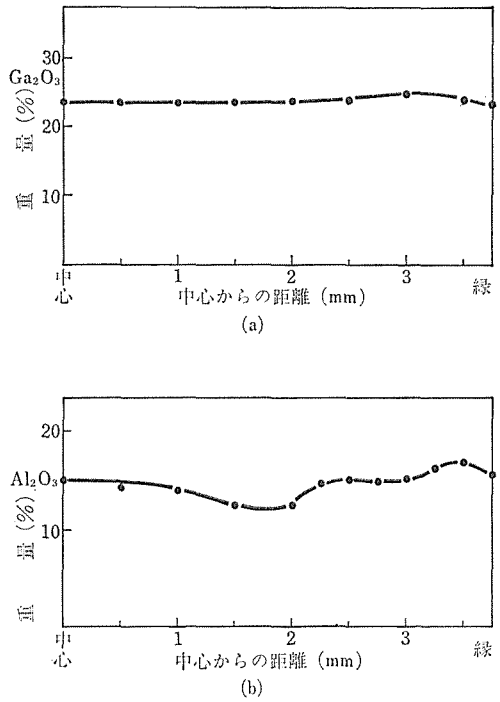


図23 EPMA による半径方向の組成分布. (a) BaFe<sub>9</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>19</sub>. (b) BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub>

### 3.6.4 結論

代表的な六方晶フェライトであり、常圧では分解熔融を示す BaFe<sub>9</sub>O<sub>12</sub>O<sub>13</sub> の単結晶育成に浮遊帯溶融法を適用し、Fe の一部を Ga や Al で置換した場合も含めて、育成が可能であることを明らかにした。技術的内容及び育成結晶中の置換元素分布については、YIG 育成と極めて類似したものであることが見いだされた。このような技術は、他の複雑な組成をもつ六方晶フェライトの単結晶育成に応用できるものと考えられる。

## 3.7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶の育成

### 3.7.1 緒言

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は図24の相図<sup>21)</sup>が示すように、一見、一致熔融を示す化合物であるが、雰囲気中の酸素分圧により凝縮相の組成が容易に変化するため、固液共存時の組成関係は少し複雑である。

本実験ではできる限り定比に近い Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の単結晶を得るために、CO<sub>2</sub> を用いて育成した結晶の所定雰囲気中でのアニーリングと CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> の混合気体を用いた育成と両方を試みた。

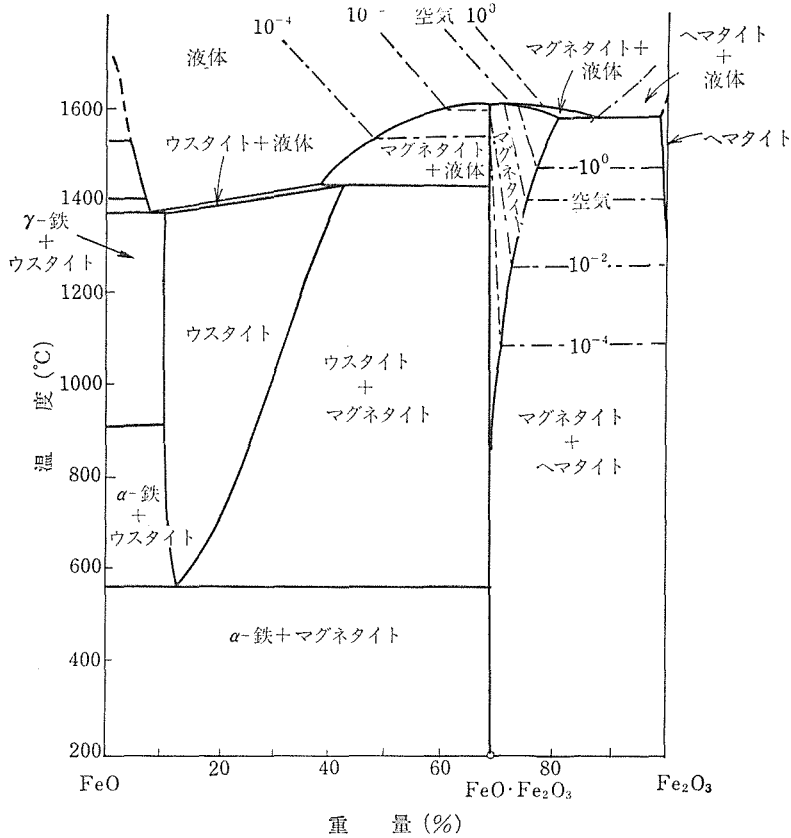


図24 FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系相図 Muan and Osborn<sup>21)</sup>.

本実験は雰囲気との間で比較的多量の酸素の授受を行う系での単結晶育成という観点から行ったものである。また、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は低温で磁気電気 (ME) 効果が観測されている<sup>22)</sup>が、本研究はME効果の測定用試料を製造することを目的としたので、比較的良好な単結晶の育成を目指した。

なお、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>単結晶育成の報告は例えば<sup>23)</sup>を参照されたい。

### 3.7.2 実験

原料は純度99.9%のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を加圧成形し、1,400°CでCO<sub>2</sub>中で焼結した、径8mmの丸棒状にしたものを用いた。単結晶育成は既に述べたハロゲンランプ式装置を用いて行った。育成速度は4~6mm/hとし、雰囲気はCO<sub>2</sub>、及びCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=100)とした。種結晶は原料と同じもの、及び<110>方位に育成方向を合わせた単結晶を用いた。アニーリングにはCO<sub>2</sub>+COを用いた。

### 3.7.3 結果

CO<sub>2</sub>を用いた育成ではいずれも良好な外見の

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>単結晶を得た。多結晶体を種結晶とした場合、特に優先的に成長する方位は見当らなかった。単結晶を種結晶とした場合の結晶の連続性は良好であった。単結晶の一般的な外見は{100}、{111}が現れやすいという印象を与えた。これは気相成長法や融剤法により得られた結晶が示す傾向と一致する。浮遊帯溶融法による育成では、このような面が現れるとこの面を維持しようとする傾向が時として育成結晶を偏心させるほど大きいことが観察された。

得られた結晶は低温でのME効果の測定に供したが質の悪いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>単結晶にはME効果はほとんど現れない。本実験により育成したままの結晶はME効果を示さない。図25に示すようなプログラムでアニーリングを行ったものは低温での転移点<sup>24)</sup>が123.5~124Kであり、ME効果も現れることが明らかになった。

CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>を用いた育成ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の単結晶を得ることができなかった。理由は明らかでないが、

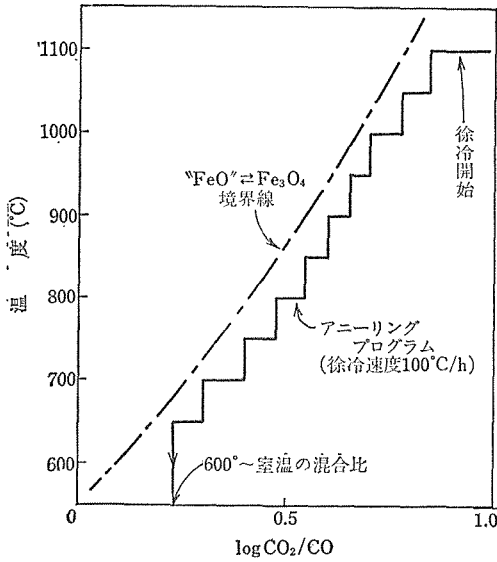


図25 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のアニーリングプログラム.

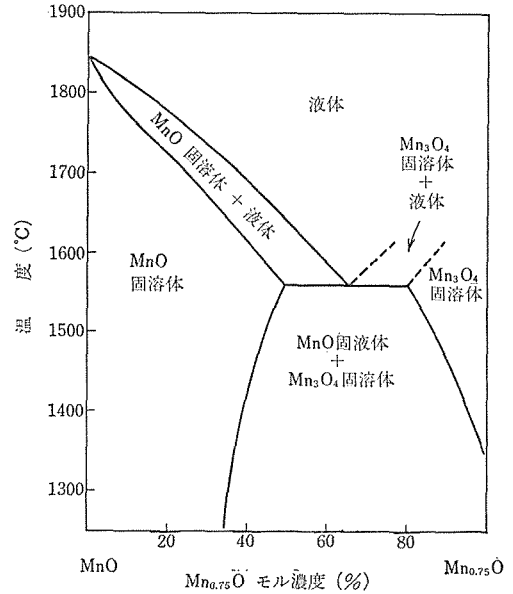


図26 MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系相図 (Schmahl と Hennings<sup>25)</sup>).

先に述べた YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の場合と同様の現象によると推定される. すなわち CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> との混合気体に対し平衡酸素分圧を与えるに十分な高温での滞留時間が保障されないため, 融帯中の酸素濃度は常に変化し, したがって固液平衡温度が変化して, 界面が安定しないのであろう. 実験的には融帯が極めて落下しやすい現象として観察された.

### 3.7.4 結論

雰囲気として CO<sub>2</sub> を用いた浮遊帯溶融法により Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶を育成した. 良質の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶はこれを所定雰囲気中でアニーリングすることにより初めて得られる. CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> を用いた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶育成は本実験で使用した方式の浮遊帯溶融法では好結果を与えなかった.

## 3.8 MnO 単結晶の育成

### 3.8.1 緒言

MnO は 1,842°C に融点をもつ化合物であるが, 酸素過剰側に広い固溶体領域を持つ. MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系相図を図 26 に示す. 過剰の酸素を含みぬ MnO は一致溶融を示すので, これまで浮遊帯溶融法で育成を試みた他の結晶に比較してこの点では問題が少ないが, 極めて蒸気圧が高いため, これまで単結晶の育成はペルヌーイ法<sup>26)</sup>, アーク溶融法<sup>27)</sup>, フラックス法<sup>28)</sup>などによって行われている.

これらの方法は MnO 中の Mn と O の比を制御する上で困難さがあること, 結晶の良質化の点に問題があることの二点から, 浮遊帯溶融法による育成を試みた.

浮遊帯溶融法の適用にあたっては, 結晶成長室を囲んでいる石英ガラスが昇華した MnO の析出で曇ってしまうため, 集光式装置の使用は困難である. そこで今回は高圧型の誘導加熱式装置を用いた. したがって本実験は集光加熱式装置が扱い切れない物質の浮遊帯溶融法単結晶育成を異なる方式で実行した例である.

### 3.8.2 実験

原料としては, 純度 99.9% の金属マンガンを用いた. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH をわずかに混合した状態で棒状に加圧成形し, 横型炉で H<sub>2</sub> 気流中で 1,000°C において還元と焼結とを同時に行った.

結晶育成に用いた装置は ADL 社製の高圧型のものである. 結晶育成のための構成は図 27 に示すようなもので, サセプターとして黒鉛の環を用いた.

育成に際しての雰囲気は, MnO の蒸発を抑えるために 20kg/cm<sup>2</sup> の Ar を用いた. 育成速度は 2.3mm/h で, 回転は種子結晶側だけに与え, 18.2rpm とした.

還元焼結後の原料棒と育成後の単結晶の O/Mn

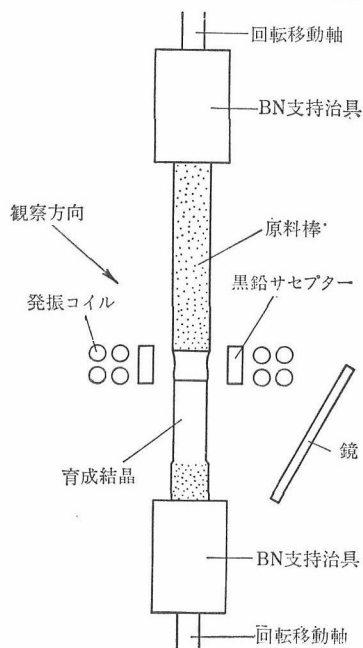


図27 MnO 単結晶育成のための構成.

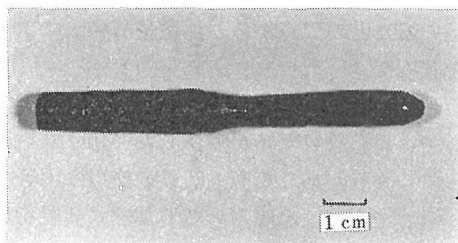


図28 MnO 単結晶.

を知るために、それぞれ約 350 mg の試料を粉砕し、950°C の空气中で酸化させ、これに伴う重量増を測定した。Hahn & Muan<sup>29)</sup> によれば、この処理により試料はほぼ完全に定比の  $Mn_3O_4$  になる。ただし酸化に要する時間を調べるために、3 時間と15時間の両方を試み、結果に差のないことを確認した。測定した重量増は酸素によると仮定して元の試料の O/Mn を算出した。

### 3.8.3 結果と考察

得られた単結晶を図 28 に示す。外見はわずかに緑がかった黒色である。種子結晶として用いた焼結体から約 9 mm 育成したあとは単結晶化していた。

単結晶化した部分を輪切りにして研磨し、 $NH_4Cl$  水溶液中で数分間エッチングしたところ、小傾角境界と思われるものが見られた。X線ラウエ写

真を撮ったところ、これに対応するスポットのわずかな割れが見られた。これは育成速度が速すぎたための組成的過冷却現象によると考えられる。

原料棒と育成結晶の分析結果は、O/Mn がそれぞれ 1.010, 1.003 であった。すなわち育成により MnO の定比性が良くなったことを示している。このことは、原料中の O/Mn の制御により、ある程度結晶のそれを制御できる可能性があることを示している。

得られた MnO 単結晶は陽電子消滅実験に供した。

### 3.8.4 結論

集光加熱方式では装置上の問題から不可能な蒸気圧の高い酸化物の単結晶育成を、ADL の装置を用いて行った。この方法によれば、O/Mn を制御した MnO 単結晶を得る可能性がある上、育成速度、回転などの条件設定改善により、更に良質の結晶を育成できる見通しがある。

### 参考文献

- 1) T. Okada, K. Matsumi and H. Makino: Ferrites. Proc. Int. Conf., 372 (1971)
- 2) B. M. Wanklyn: J. Cryst. Growth 5 323 (1969)
- 3) M. Abe, M. Gomi, K. Shōno, Y. Mori and S. Nomura: Japan. J. Appl. Phys., 16 279 (1977)
- 4) T. Hamasaki, T. Hashimoto, M. Abe and Y. Mori: J. Phys. Soc. Japan, 42 1190 (1977)
- 5) G. Brauer: Z. anorg. allgem. Chem., 248 1 (1941)
- 6) J. S. Sheasby and B. Cox: J. Less-Common Metals, 15 129 (1968)
- 7) J. S. Sheasby, W. W. Smeltzer and A. E. Jenkins: J. Electrochem. Soc., 115 338 (1968)
- 8) N. Kimizuka and T. Katsura: J. Solid State Chem., 13-3 176 (1975)
- 9) N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada and T. Katsura: Solid State Comm., 15 1321 (1974)
- 10) N. Kimizuka and T. Katsura: J. Solid State Chem., 15 151 (1975)
- 11) T. Sugiyara, M. Abe and T. Katsura: J. Phys. Soc. Japan, 40 1211 (1976)
- 12) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura: Z. Kristallogr. 141 314 (1975)
- 13) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura: Z. Kristallogr., 143 278 (1976)

- 14) L. W. Coughanour and V. A. Deprosse: J. Research Natl. Bul. Standards, **51** 87 (1953)
- 15) F. Massazza and E. Sirchia: Chim. Ind. (Milan), **40** 378 (1958)
- 16) E. Woermann, B. Brezny and A. Muan: Am. J. Sci., **267A** 467 (1969)
- 17) 滝貞男: 工業化学雑誌, **59** 20 (1956)
- 18) H. J. Van Hook: J. Am. Ceram. Soc., **47** S79 (1964)
- 19) F. Bertaut, A. Deschamps, R. Panthenet and S. Pickart: J. Phys. Radium, **20** 404 (1959)
- 20) R. O. Savage and A. Tauber: J. Am. Ceram. Soc., **47** 13 (1964)
- 21) A. Muan and E. F. Osborn: Phase Equilibria among Oxides for Steel Making, (Addison Wesley Publishing, 1965)
- 22) G. T. Rado and J. M. Ferrari: Phys. Rev., **B12** 5166 (1975)
- 23) P. Peshev and A. Toshev: Mat. Res. Bull., **10** 1335 (1975)
- 24) S. Chikazumi: A. I. P. Conf. Proc. **3M**, **29** 382 (1975)
- 25) N. G. Schmahl and D. Hennings: Arch. Eisenhüttenw., **40** 395 (1969)
- 26) E. Uchida, H. Kondoh, Y. Nakazumi and T. Nagamiya: J. Phys. Soc. Japan, **15** 466 (1960)
- 27) M. Saurat and A. Revcoleski: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., **8** 291 (1971)
- 28) R. C. Linares: J. Appl. Phys., **33** 1747 (1962)
- 29) W. C. Hahn and A. Muan: Am. J. Sci., **258** 66 (1960)

## 4. チョクラルスキ法による YAG 単結晶の育成に関する研究

### 4.1 チョクラルスキ法による YAG 単結晶の育成

#### 4.1.1 はじめに

欠陥の少ない、大型の YAG 単結晶を育成するためにはチョクラルスキ (CZ) 法が最適であると思われる。今日主要な酸化物単結晶の大半は CZ 法によっている。

CZ 法は回転引上法とも称し、鉛直軸方向に保持した種子結晶の一部を、ルツボの中の融液に浸して、なじませた後、回転しながら緩やかに上げる方法であり、Czochralski (1918)<sup>1)</sup> により開発されたので、一般にチョクラルスキ法と呼ばれている。特徴としては、

- (1) 育成単結晶がルツボに接触していないので、ルツボの熱収縮の影響を受けない。
- (2) 結晶の状態を見ながら、引上げられる。
- (3) 種子結晶の方位を選ぶことにより、任意の方位に育成できる。
- (4) 比較的短時間でかなりの大きさの結晶が得られる。などの長所があるが、反面
- (5) 一致溶融する物質に限られる。
- (6) ルツボを必要とするので、ルツボからの不純物を取り込みやすい。
- (7) ルツボ材の融点によって、育成できる結晶は制限される。現在まで、イリジウムルツボを用いて、融点  $2,135^{\circ}\text{C}$  の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を引上げた<sup>2)</sup> のが最高記録である。
- (8) 融液が比較的低い蒸気圧をもつものに限定される。などの欠点をもつ。

チョクラルスキ法で育成するのに理想的な物質は、

- (1) 一致溶融するもの
- (2) 熱伝導率が良いもの
- (3) 低い蒸気圧を示すもの
- (4) 低い粘性を示すもの
- (5) 融点と室温の間に転移点がないもの

(6) 適当な、低指数の成長面をもつもの

などの特徴をもつものであり、Si や金属などは概して、上記の性質を満足する。一方酸化物においては一般に

- (1) 結晶構造、材料組成が複雑である。
- (2) 結晶の異方性が大きい。
- (3) 相転移をするものが多い。
- (4) 分域構造を持つものが多い。
- (5) 一致溶融組成と、化学量論組成とが異なるものが多い。
- (6) 熱伝導率が小さい。
- (7) 熱の輻射・吸収が結晶表面だけでなく内部でも起こる。

などの性質があり、完全度の高い単結晶を育成することは非常に難しく、最適の育成パラメータは半導体や金属のそれとは大きく違ったものになる。

CZ 法による単結晶育成に関する要因は非常に多い。従来は、育成技術者の経験と勘に頼っていた部分が多かった。最近はその要因を解析し、融液からの結晶成長を理解して、再現性のよい育成条件を樹立しようという傾向が見られるようになった。本研究では YAG において、こういった研究を行うことを目的として、良質大型単結晶の育成に取りかかった。

#### 4.1.2 育成基礎データの集積

結晶成長現象は本質的に熱移動現象と物質移動現象を伴った不可逆過程であるので、結晶成長を理解し、制御するためには、熱移動及び物質移動に関連した基礎データの集積が重要になる。例えば

- (1) 結晶中、結晶周辺、融液中の温度分布。  
特に界面近傍の温度分布は、熱移動を知るための重要データである。
- (2) 融液中及び雰囲気ガス中の温度揺動  
固液界面の温度揺動は、結晶中に成長縞を誘起したり、結晶径の不安定現象を起こすので、融



液中及び雰囲気ガス中の温度揺動の相関関係を知る事が結晶育成に必要である。

(3)固液界面の形状

最近、固液界面形状の重要性が認識されてきた。亀裂、気泡、ファセットによるコア、転位など結晶欠陥が界面の形状と関連していることが分かってきた。したがって、結晶回転数、結晶径、結晶の長さ、融液周辺の熱放散条件などの要因と界面形状の変化の関係を調べる必要がある。

(4)結晶の物性及び融液の物性

熱移動現象の解析には熱伝導度、比熱、放射率、密度、ピオ数などがある。融液中の対流を含めた熱移動現象の解析には、密度、熱伝導度、比熱、結晶化の潜熱、熱膨脹係数、粘性係数等のデータが必要となる。

4.1.3 単結晶の育成

以上で得られた情報に基づき、実際の育成に必要なパラメータを決定する。この育成パラメータとしては①結晶引上速度、②結晶回転速度、③ルツボ温度、④温度勾配、⑤冷却速度、⑥雰囲気等がある。これ等を決定された値に設定して、育成を行った後、欠陥等の評価を行い、育成パラメータにフィードバックして、育成パラメータを少しずつ変えながら最適条件を樹立する。

以上の方法が遠回りではあるが、確実に良質な結晶を再現性良く育成する方法であると考えられる。

4.1.4 結晶形状の制御

良質な結晶を育成するためには、美しい形状のものを育成しなければならない。すなわち肩部が

徐々に滑らかに太くなり、定径部では一様な太さで、結晶表面が平滑であり、終端部が滑らかに細る形状が良い。したがって結晶育成の第一段階はほぼ一様な太さの結晶棒を引上げることである。一般に酸化物では熱伝導率が金属や半導体と比較して、かなり小さいので、直径制御が困難で急に太ったり、細ったりしがちである。この問題を解決するには、直径の不安定性の原因を調べて、そのための対策を立てればよいが、これは容易なことではない。もっと直接的には、結晶直径自動制御法(ADC)により解決できる。近年、国内外においてCZ法による直径自動制御の実用化<sup>3)</sup>が活発化している。現在までに確立された制御方式は、次の二つのいずれかの原理に基づいている。

(1)重量法(結晶重量測定、又は、ルツボ重量測定法)

(2)光学的方法(直接、直径変化を検出する)

上記の二つの方法を検討した結果、酸化物においては重量法が適していると考えて、結晶重量法を採用した装置を設計した。この方法の利点は、

- (1)風袋がないので、重量検出系の感度が高い。
- (2)高周波による浮揚力を考える必要がない。
- (3)炉全体が、秤の上に乗っている必要がないので安定である。

一方欠点としては、

- (1)結晶回転に伴い、ノイズが出やすい。
- (2)引上装置の大幅な改造が必要。
- (3)結晶引上中に、水平方向に振れる可能性がある。

完成した装置のブロック・ダイアグラムを図1に示す。用いた結晶重量測定装置は、大倉電気製のロード・セルで感度0.01g、測定範囲0～

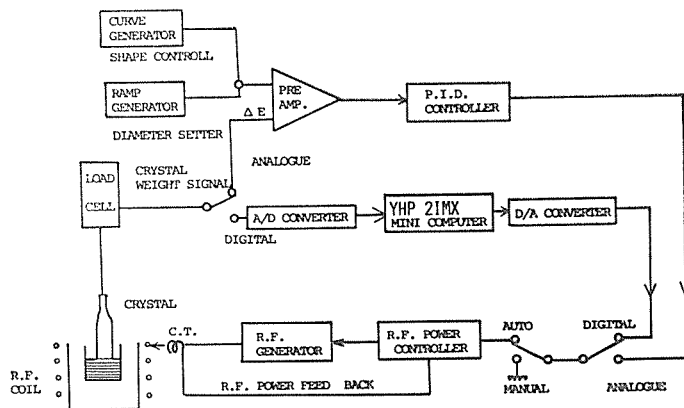


図1 直径自動制御引上装置のブロック・ダイアグラム

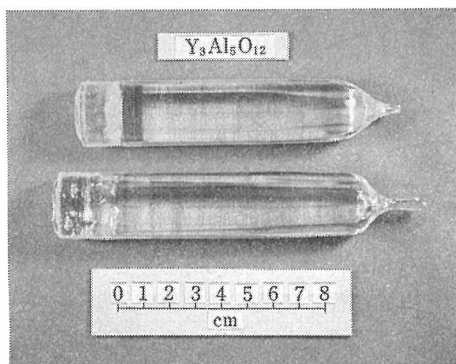


図2 直径自動制御法を用いて育成した YAG 単結晶

3 kg のものである。実際にこの装置で YAG 単結晶を育成したところ、回転ノイズの影響は、回転数が 40rpm を越えると、極めて顕著になって制御に影響を及ぼすので、低域濾波回路を挿入することにした。この結果、PID を適当に調節することによって、直径変動の小さな結晶を再現性よく育成することが可能となった。図 2 にその一例を示す。

#### 4.1.5 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (DyAG) 単結晶の育成

DyAG 単結晶は、Cockayne<sup>2)</sup> が CZ 法で育成した結果を報告している。その報告によると、DyAG は希土類アルミニウム・ガーネットの中では、かなり低い回転数 (5 rpm) でも、固液界面が平坦になってしまう唯一のものである。これは DyAG 結晶が融液からの輻射熱を吸収するため、融液の熱が結晶を伝って逃げにくくなって、融液の温度勾配が小さくなるためとしている。したがって、この結晶は実効的な熱伝導率が小さく、大きな結晶を引上げることは困難である。このような結晶を育成するには、ADC 法が効果があると考えて育成を試みた。引上速度 4 mm/h、結晶回転

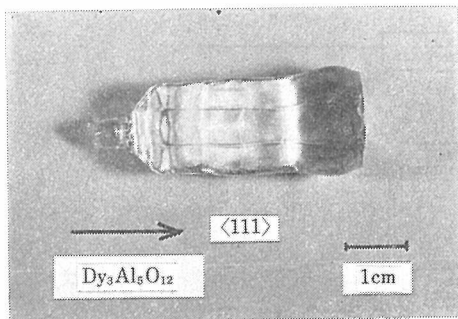


図3 直径自動制御法を用いて育成した DyAG 単結晶

数 1 rpm. 直胴部の結晶径・約 15mm に設定することにより、5 cm 以上の長さの結晶を引上げることができた。この結晶の写真を図 3 に示す。1 rpm という極めて低い回転数にもかかわらず、固液界面はほとんど平坦である。この結果、ADC 法が熱伝導率が低い、育成が困難とされている結晶にも効果があることが確かめられた。

#### 4.2 チョクラルスキ法による YAG 単結晶の固液界面の挙動

一般に CZ 法で育成される単結晶における固液界面の形状は、回転数の低い場合は融液に対して結晶が凸の形で、回転数が高くなるに従い、平坦から凹になっていくことが知られている。これは結晶の回転による、強制対流により、固液界面の温度分布が変化するためである。固液界面の形状は、回転数ばかりでなく、結晶の直径、結晶の長さ、結晶引上速度、融液周辺の熱放散条件などによっても影響される。この界面の形状は、亀裂、気泡、ファセットに基づくコア、転位などの結晶欠陥に大きな影響を及ぼすので、界面形状の変化する様子を調べて、これを制御する方法を追求することは、良質の結晶を育成するためには、極めて重要である。YAG 単結晶においては、他のガーネット、例えば  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) などと比較した場合に、界面の平坦になる回転数は他の条件 (ルツボ径、引上速度、結晶径、温度勾配等) を一定にすると、大きく異なっている。GGG が 60 rpm 程度で平坦になるのに、YAG では 150rpm が要求される<sup>4)</sup>。これは熱伝導率の差によるものとされているが、そのデータがないので確かでない。このように回転数が増加するにつれて、連続的に界面の形状が凸から凹に変化するのとは別に、結晶の肩部において、直径が徐々に太くなっていくときに、融液に対し凸であった固液界面が、育成条件はほとんど同じであるにもかかわらず急激に変化を始めて凹に移り、そのためいったん結晶化した中央部が再溶解する現象が見つかっている。この現象は GGG について、Cockayne<sup>5)</sup>、Taka-gi<sup>6)</sup>、Miller<sup>7)</sup> らにより、YAG について Zydzik<sup>8)</sup> により報告されている。この現象の解釈については諸説があるが、最近 Carruthers<sup>9)</sup> が極めて、簡単な解釈により、実験事実とよく一致する式を

導き出した。

すなわち、

$$d = [g\alpha\Delta TR^3\pi^{-2}]^{-1/4}\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(1)$$

ここで  $d$  は臨界の直径、 $g$  は重力加速度、 $\alpha$  は融液の熱膨脹率、 $\Delta T$  はルツボの半径方向に沿った融液の温度勾配、 $R$  はルツボの半径、 $\pi$  は円周率、 $\omega$  は結晶回転数である。この式が果して、YAG に適用できるかどうかテストするために綿密な実験を、回転数が 40rpm から 180rpm という広範囲にわたって変化させて行った。その結果を図 4 に示す。式(1)の示す曲線の、 $\alpha=10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  という熱膨脹係数を仮定した場合を、同じ図に破線で示してある。随分荒い近似にもかかわらず、実験結果はよい一致を示している。同様な実験を  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  において行った結果を図 5 に示す。やはり比較的よい一致を示す。しかしながら、この 2 種類の結晶は固液界面の形状においては、大きな差が見いだされる。YAG の場合は、固液界面の急変が生じる直前は、固液界面はかなり、融液中に凸の形で突き出ている、急変が起こった後でもまだ凸の状態である。一方 DyAG の場合は、急変の起る前に既に平坦になっており、急変後は再溶解のため、かなり凹になってしまっている。この様子を図 6 に示す。DyAG の場合は Cockayne<sup>7)</sup> によると、結晶が輻射熱をかなり吸収するので、実効的な熱伝導率が悪くなる。したがって、融液の

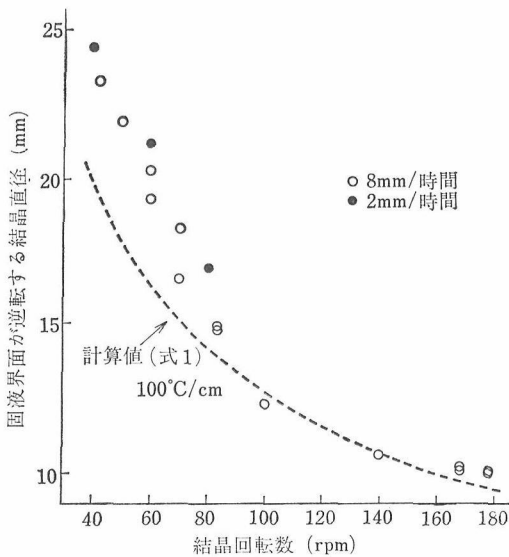


図 4 YAG 単結晶の固液界面の急変する回転数と直径との関係図

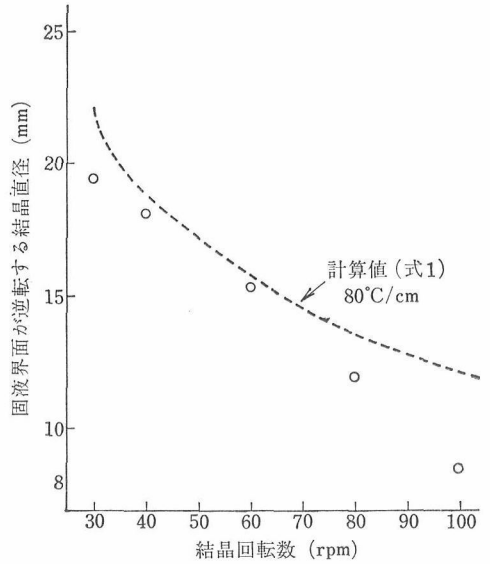


図 5 DyAG 単結晶の固液界面の急変する回転数と直径との関係図

温度勾配が小さくなりやすくなり、界面が平坦になりやすいと報告している。つまり固液界面の形状は結晶の熱伝導率にかなり影響されることを示している。また固液界面の再溶解後の形状は、種結晶の先端を融液につけ、結晶を太らせる過程での肩部の開き角度によっても影響されるようであ

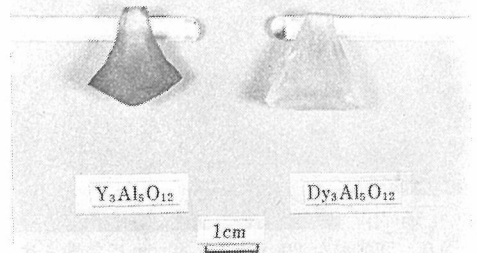


図 6 再溶解後の YAG 及び DyAG 単結晶の固液界面の形状

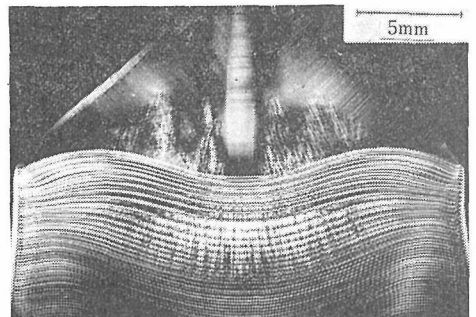


図 7  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した YAG 単結晶のストリーション (引上速度 4 mm/h)

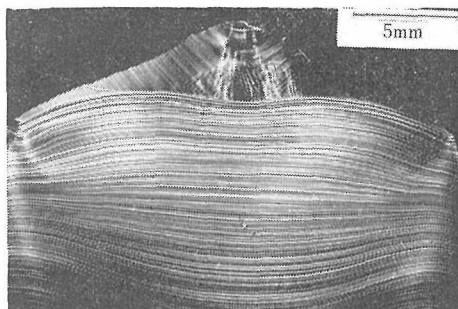


図8 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したYAG単結晶のストリェーション (引上速度 1 mm/h)

る。

図7と図8に、YAGにCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1mole%添加した場合の固液界面の様子、肩の開き角度による変化を示す。このように開き角度が大きいと再溶解後には、波を打つ(double concave)形状になる。これも結晶を通しての熱の逃げ方が異なるためと思われるが、なぜ二つの波になるかはまだ理解できていない。次に直胴部における固液界面の形状と回転数の関係を見るために、直胴部で30rpmで引上げた状態で急に40rpmに変更したときの界面の状態を図9に示す。30rpmでは固液

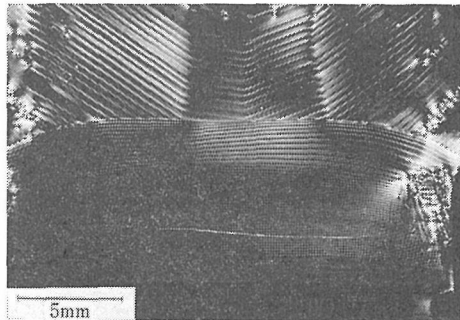


図9 回転数を30rpmから40rpmに急変させたときの固液界面の形状変化 (引上速度 4 mm/h)

界面は融液に対してかなり凸であり、〈211〉のファセットによるコアが中心部に強く出ている。これを40rpmに変化すると、再溶解により界面は平坦になり、ファセットは消える。このような事実から、良い結晶を育成するには、界面を平坦に近くして、ファセットを生じないような回転数を選択するのがよいが、回転数を一定にして引上げると、固液界面は凸から次第に凹になっていく傾向があるので、肩部で再溶解させて、固液界面を平坦に近くしてから次第に回転数を小さくしていくようにプログラムすることが理想であるといえる。

付記

4.1 については多くの部分を文献 11) を参照した。

#### 参考文献

- 1) J. Czochralski: Z. Phys. Chem. 92 219 (1917)
- 2) B. Cockayne and M. Chesswas: J. Mat. Sci. 2 498 (1967)
- 3) 応用物理学会講演予稿集 183~192. (1975-春)
- 4) B. Cockayne, M. Chesswas and D. B. Gasson: J. Mat. Sci. 3 224 (1968)
- 5) B. Cockayne, B. Lent, J. M. Roslington: J. Mat. Sci. 11 259 (1976)
- 6) K. Takagi, T. Fukazawa and M. Ishii: J. Crystal Growth 32 89 (1976)
- 7) D. G. Miller: J. Electrochem. Soc. 120. 678 (1973)
- 8) G. Zydzik: Mat. Res. Bull. 10 701 (1975)
- 9) J. R. Carruthers: J. Crystal Growth 36 212 (1976)
- 10) B. Cockayne, M. Chesswas, D. B. Gasson: J. Mat. Sci. 4 450 (1969)
- 11) 吉畑芳男: 日本結晶成長学会誌, 3 1 (1976)

## 5. フラックス法による YAG 単結晶の育成とその評価に関する研究

### 5.1 はじめに

フラックス法によって単結晶を育成する試みは既に数多くの成功を収めており、一般的な単結晶育成法として確立されつつある。しかしながらフラックス法による単結晶育成は、一般に再現性に劣るとされており、また得られた単結晶の性質も他の方法に比して劣る場合が多く、良質の単結晶を再現性良く育成するための基礎的な研究が要求されている。

本研究では、フラックス法により  $Y_3Al_5O_{12}$  (Yttrium Aluminium Garnet: YAG) 単結晶を育成し、各種の光学顕微鏡を使用して表面構造や内部欠陥の観察を行い、結晶の成長機構について検討し、良質単結晶育成に必要な知見を得ることを試みた。YAG 結晶は、透明で光学的に等方体であるゆえに、結晶内部に包有されている欠陥を観察しやすく、また、モース硬度が 8.5 であるので、育成したまま (as-grown) の表面の状態を保持することが比較的容易であるという特徴をもっている。

### 5.2 単結晶の育成

フラックス法による YAG 単結晶の育成に関しては、既にいくつかの報告があり<sup>1-3)</sup>、約 10 l の大型白金ルツボを使用しての徐冷法により、重量が数百グラムに達する大型単結晶の育成も行われている<sup>3)</sup>。ここでは、溶解度との対応、ルツボ内温度差との対比等により、精密な単結晶育成を試み、表面組織と内部構造との関連性について検討した。

フラックス法によって単結晶を育成する場合、第一に必要なデータは溶解度である。フラックスに対する結晶の溶解度測定法には、重量減少法、結晶析出温度測定法、熱重量法 (Thermo-gravimetric Method) 等があり、これら各方法の利点及び欠点については Elwell 及び Scheel<sup>4)</sup> によ

てまとめて紹介されている。

ここでは 4 種類のフラックスに対する YAG の溶解度を重量減少法により測定することとし、フラックスの蒸発による悪影響を防ぐために、白金カプセルを使用した。次に得られた溶解度の測定結果に基づき、 $PbO-PbF_2-B_2O_3$  混合フラックスを用い、徐冷法による単結晶育成実験を行った。

フラックス法によって単結晶を育成する場合、ルツボ内の温度分布は極めて重要な要因であり、育成結果に大きな影響を与えることが予想される。そこで、細長い白金ルツボを使用し、ルツボ上下に温度差をつけて育成実験を行い、単結晶の成長と温度分布との相関性について検討した。

#### 5.2.1 溶解度測定

$PbO$ ,  $PbF_2$ ,  $B_2O_3$  及び  $PbO-PbF_2-B_2O_3$  混合フラックス ( $PbO:PbF_2:B_2O_3=43:5:34$ ) に対する YAG の溶解度を測定した。測定は上述の白金カプセルを使用した重量減少法によった。測定に使用した結晶はチョクラルスキ法及びフラックス法によって育成されたものである。重量既知の YAG 単結晶約 100mg と上記フラックス 100~200mg とを一端を溶封した白金カプセル (径 4 mm, 高さ 40mm, 内厚 0.2mm) 中に 800°C で溶かし込んでから、他端を溶封し密封カプセルを作製した。カプセルは所定の測定温度に 24 時間保持 (保持時間は、測定した系の平衡達成時間、約 12 時間の 2 倍とした) 後、急冷して溶け残った YAG 結晶を分離し、熱硝酸で洗浄し、重量減少を測定して溶解度を算出した。測定温度は、800°C から 100°C ごとに 1,300°C まで変化させた。溶解度の測定は一つの測定点について二回行い、平均値を測定値とした。

図 1 に重量減少法による溶解度測定結果を示す。この結果から、1,300~800°C までの温度差による溶解度差の最も大きいのは  $PbO-PbF_2-B_2O_3$  混合フラックスの場合であるが、収率としては 800°C での溶解量の小さい  $PbO$  が最も良いこと

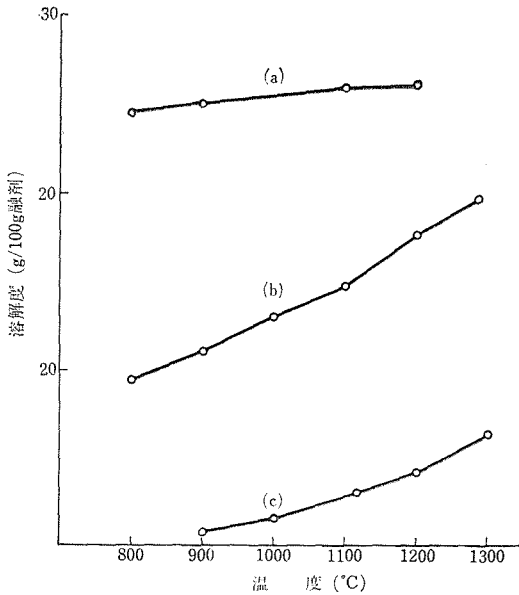


図1 各フラックスに対する YAG の溶解度曲線,  
(a) PbF<sub>2</sub>, (b) PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(45:53:4), (c)  
PbO

が分かる。また、PbF<sub>2</sub> の場合、溶解量の絶対値は大きい、溶解度差がほとんどなく、結晶育成には不適である。

一方 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合には、高温で透明なガラスを形成してしまうので、溶解度は算出しなかった。

YAG の PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスに対する溶解度は、既に Timofeeva<sup>5)</sup> 等により報告された例がある。Timofeeva 等は、結晶化温度測定法を用いて、PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合フラックスに対する溶解度を測定している。しかしながら、この方法は蒸発によるフラックス組成及びフラックス量の変動が測定結果に不確実性を与え、しかも過冷却現象による結晶析出温度への影響が無視できないとされている<sup>4)</sup>。一方、Elwell 等<sup>6)</sup> は YAG の BaO-BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合フラックスに対する溶解度を熱重量法によって測定している。しかしながら彼等自身も報告しているように、この方法による場合も測定系を完全に閉鎖することができないので、蒸発により測定値が不確かなものとなる。

本研究において採用した重量減少法は、密封したカプセルを使用するので、フラックスの蒸発を抑えることができ、この系の場合の PbF<sub>2</sub> のとき蒸発の激しい成分を含むときは特に有効である。

重量減少法によって溶解度を測定する際の要点

は、実験終了後、急冷したフラックスと残った未溶解結晶との分離が正確に行われなければならないことである。したがって溶解度測定に使用する結晶は、包有物や不純物の少ない、また粒界をもたない単結晶であることが望ましく、この点が単結晶を必要としない他の方法に劣るとされている。しかしながら、本実験の場合のごとく、原料の単結晶が得られやすい場合には、本質的に他の方法に優っているといえよう。

一方、Van Uiter 等<sup>7)</sup> は YAG 結晶をこの系のフラックスから徐冷法により育成した場合、YIG の場合と同様、約 950°C 以上では再溶解を起こし、収率が悪くなると報告している。しかるに本実験の溶解度測定結果、並びに実験終了後の結晶の表面構造の観察結果からはこのような再溶解現象は検出されなかった。

## 5.2.2 結晶育成

ルツボ上下の温度差を 0、すなわち電気炉の等温帯にルツボを設置して徐冷すると、結晶はルツボ上部のフラックスの表面附近にのみ現れ、しかも互いに交差、接合しており、単一の自形を示す結晶を取り出すことは困難であった。ルツボ上下の温度差を広げて、40°C(6°C/cm、ルツボ下部が低温)とすると、結晶はルツボ内壁全域に析出するようになる。この場合もフラックスの表面にはガス状物質が生成しており、このガラス状物質から下方に、互いに接合した結晶が析出した。ルツボ上下の温度差を 70°C(10°C/cm) 以上とすると、結晶はルツボ中部から、下部に析出するようになり、結晶の個数が少ないときには、重量が 1 個 10~20 g に達する結晶も得られた。

徐冷速度は、1.3、2.6、5.2 及び 10.4°C/h とし、それぞれの場合について育成実験を行った。徐冷速度を変化させても、得られる結晶の収量、分布にはあまり明確な差異は認められなかったが、5.2°C/h 以上の徐冷速度で育成した結晶は、フラックスと思われる包有物が多く認められ、これらを全く含まない結晶は少なかった。2.6°C/h 以下の徐冷速度で育成したものは、これらの包有物の少ない、無色透明な単結晶が得られた。結晶はルツボ壁に付着して成長するか、または上部の融液表面に、互いに接合した状態で生成しフラックスに浮んだ状態で生成した結晶は認められな

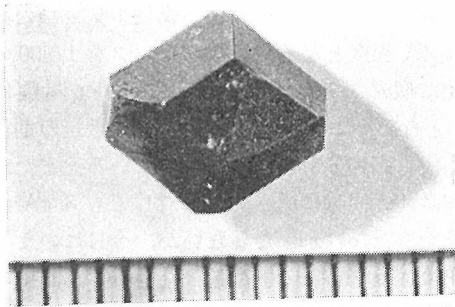


図2 フラックス法によって育成された YAG 単結晶 (単位 mm)

った。

得られた結晶の代表的なものを図2に示す。

### 5.3 キャラクターゼーション

#### 5.3.1 モルフォロジー

育成結晶に現れるファセットは大部分が  $\{110\}$  のみであり、 $\{211\}$  はわずかに認められたが、 $\{211\}$  のみで囲まれた結晶は得られなかった。この傾向は育成途中の  $1,100^{\circ}\text{C}$  及び  $1,000^{\circ}\text{C}$  で溶融物を流し出して、この時まで成長した結晶を観察した場合も同様であった。次に、ルッポ上下の温度差  $40^{\circ}\text{C}$ 、 $2.6^{\circ}\text{C/h}$  の徐冷速度で  $850^{\circ}\text{C}$  まで徐冷する途中、 $1,150^{\circ}\text{C}$  及び  $1,050^{\circ}\text{C}$  で調節温度を急激に  $5^{\circ}\text{C}$  ずつ下げて得られた結晶について、成長面（この場合は  $(110)$  面）に垂直に、かつ、結晶の育成方向に平行に切断し、切断面を研磨後、熱燐酸を用いて、 $220^{\circ}\text{C}$  で5分間エッチングして得られた断面図を、図3に示す。この図から明らかなように、エッチングによって成長時の固液界面を反映すると見られる成長縞と、成長領域 (growth sector) の観察が可能である。成長縞は、温度を急激に変化させた所では強く観察され、

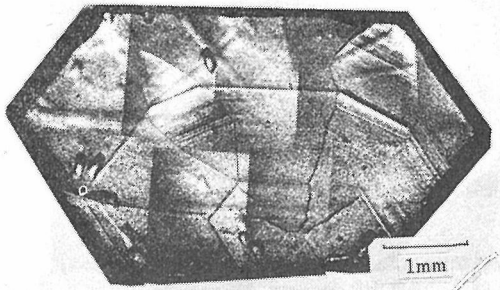


図3 YAG 結晶の断面の食像 (腐蝕液:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 温度:  $220^{\circ}\text{C}$ , 時間: 5分, 微分干渉顕微鏡)

タイムマークともなっている。この結晶の外形は、 $\{110\}$  のファセットのみで囲まれた結晶であるが、内部には  $\{211\}$  の成長領域が存在し、成長過程では  $\{211\}$  のファセットが存在したことを示している。この  $\{211\}$  のファセットは、成長の初期段階から存在したのではなく、途中で発生し、再び消えている。したがって、このようなファセットの消長は、単に育成温度によるのではなく、過飽和度に起因しているものと考えられる。

#### 5.3.2 線状欠陥

育成結晶内部を暗視野顕微鏡で観察すると、図4に示されているように、沢山の線状欠陥と点状欠陥が観察される。これら二種類の欠陥はいずれも結晶の品質を低下させるものであるが、これらの成因がわかれば、より高品質の単結晶の育成条件が予測できるはずである。以下にまず線状欠陥の成因についての考察を述べ、点状欠陥の成因と表面構造との関連についての考察は、次の節で述べる。

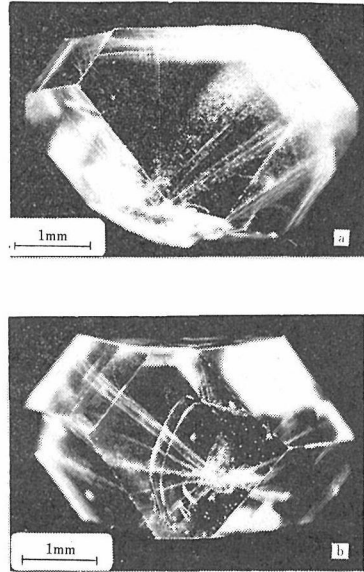


図4 YAG 単結晶中の線状及び点状欠陥の存在状況。同一結晶を a, b, 二方向から観察したもの。(暗視野)

図4から明らかなように、線状欠陥は結晶の核形成位置から始まり、直線的に延びて、結晶の低指数表面に  $70\sim 90^{\circ}$  の角度で交差している。これら線状欠陥は、束になったものも多く、また途中



で曲っているものもある。

これらの線状欠陥が結晶表面に交差している場所には、これに対応して図5に示すような成長丘が認められる。これらの成長丘はいずれも線状欠陥に対応しているが、すべての線状欠陥が成長丘に対応する訳ではなく、中には表面との交差個所に成長丘をもたない線状欠陥もある。これらの成長丘の大きさは大体等しく、 $50\mu$ 程度である。

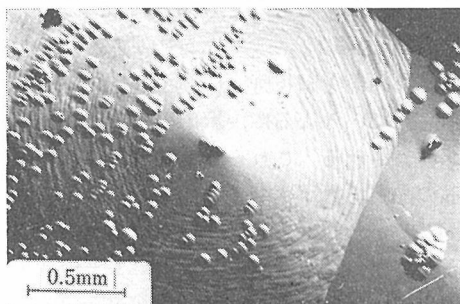


図5 育成結晶の(110)面の成長丘と微斜面。中央に見られるのが円形成長丘。(微分子干渉顕微鏡)

結晶の表面に現れる各面は、いくつかの微斜面から成り立っており、それぞれの微斜面は少なくとも一つの円形の成長丘を有している。図5から、このような成長丘によって微斜面の形成が支配されている様子が示唆され、円形成長丘は成長の中心であることが推定される。渦巻成長層は微斜面上には見いだされなかったが、これらが重なった(bunchingを起した)と思われる不規則な成長層は見いだすことができた。二光束干渉顕微鏡による観察では、これらの微斜面の、理想的な(110)面からの角度は $1/300$ 程度であることが分かった。

以上の結果から、これら線状欠陥はらせん転位に対応するものであることが推測され、これら成長丘は欠陥を中心とした、短いステップ間隔のらせん成長機構によって形成されたものと想定される。微斜面上でらせん成長のステップを観察することはできなかったが、これは次の原因によるものであろう。一つは束ね合い(bunching)によって、形成されたステップの高さが一定でなくなっていることであり、他の一つは、理想的な(110)面からこれらの微斜面が $1/300$ 傾いていることである。後者の事実は次のことを意味している。もしYAGの成長ステップが単位格子程度( $a_0 \sim 12$

A)であるとする、(110)面の成長ステップの高さは $8.4A$ 程度となる。このステップを $1/300$ の微斜面に形成させると、平均のステップ間隔は $0.25\mu$ となる。この大きさは、光学顕微鏡の期待できる最も高い分解能を少々超えている。また、この顕微鏡は同時に深さ方向に対しても $8.4A$ の分解能を持たなければならないが、今日このような要求にこたえられる顕微鏡はない。

育成結晶の晶癖は{110}が大部分であるが、この外形は理想的な{110}形と比較して一方向に伸びた形になっている。そしてその伸長方向に、線状欠陥が多く認められる傾向がある。上述の議論から、これら線状欠陥が結晶の成長を容易にしたために、このような外形が現れたものとの解釈が与えられる。このような結晶の例を図6に示す。

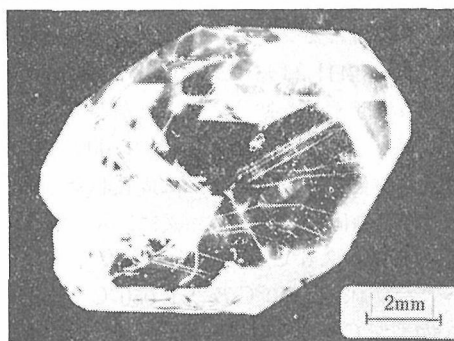


図6 一方向に伸びた結晶中に見られる、伸長方向に平行な線状欠陥

### 5.3.3 点状欠陥

既に述べたように、フラックス法で育成された結晶に含まれる他の特徴的な欠陥は点状欠陥である。図4から明らかなように、このような点状欠陥はある特定の方向に集中して存在する傾向があり、またその数は結晶の外側、すなわち成長の終

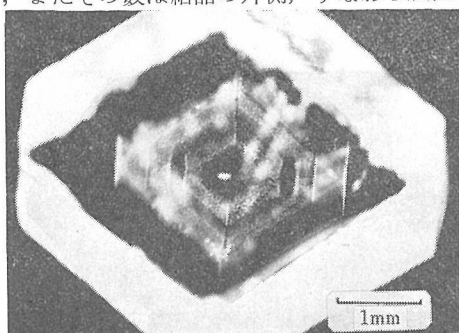


図7 育成中に調節温度を約 $5^{\circ}\text{C}$ 急激に降下させる操作を加えて得られた結晶中に見られる点状欠陥の分布



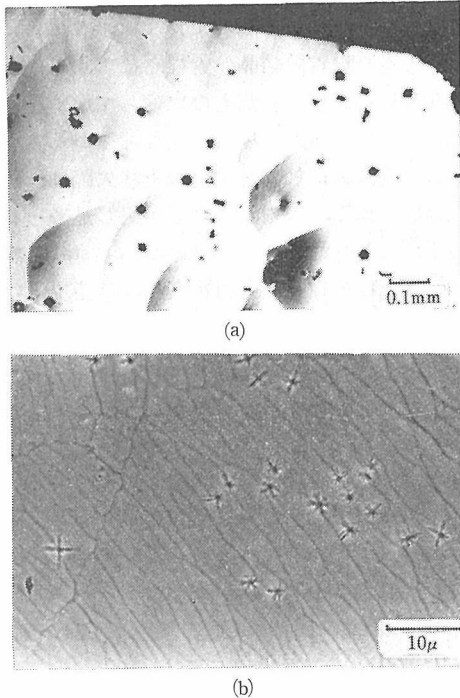


図8 育成した YAG 結晶の表面に凹みとして見られる粒子. (a)自形を持つもの (微分干渉顕微鏡). (b)樹枝状を呈するもの (ポジティブ位相差顕微鏡)

点に近くなるほど多くなっている。また、図7に見られるように、育成の途中で $5^{\circ}\text{C}$ 程度、調節温度を低くする操作を加えるとその数は急激に増加し、帯状構造を形成する。育成した結晶において、これらの点状欠陥が多く見られる方向の表面では図8に見られるような粒子がしばしば観察される。したがって、このような粒子が結晶の成長と共に内部に取り込まれたものが点状欠陥として観察されるものと推定される。

この正体不明の粒子の特徴は、位相差顕微鏡により結晶表面に凹みとして観察されることである。その形から、大別してこれらは次の二つの種類に分けられる。一つは自形を有する型(図8(a))、他は樹枝状を呈する型(図8(b))である。これらの粒子の大きさは一定しないが、 $20\sim 30\mu$ 程度であった。自形を持つ粒子の方位と母結晶の方位との間には、結晶学的に決った関係は存在せず、全くランダムに存在している。

一方、as grown の表面には、ガラス状附着物が認められることがあり、このガラス状物質の中心

部には、図9に見られるように一個ないし数個の自形を持った結晶が認められることがある。これ

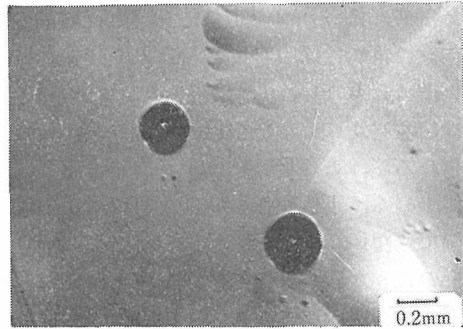


図9 ガラス状附着物. 中心部に微結晶が見られる. (微分干渉顕微鏡)

らのガラス状物質の融点は約  $450\pm 10^{\circ}\text{C}$  であり、その重量成分比は化学分析の結果、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 34%,  $(\text{PbO}+\text{PbF}_2)$ : 52%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 7% であった。この値は、最初の混合比に比べて  $\text{B}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の割合が多くなっている。このガラス状物質を除くと、跡には上に凸状の円形台地が現れる。このような台地の高さは二光束干渉顕微鏡による観察の結果、 $2,000\sim 3,000\text{\AA}$ 程度であった。

as grown の表面には、前述の二種の粒子とは明らかに別の、単に附着している微結晶(位相差顕微鏡によれば、結晶表面上に凸出している)が観察されることもある。このような微結晶の走査型電子顕微鏡による拡大写真を図10に示す。図に見られるように、これらの微結晶の外形は YAG の  $\{110\}$  面で囲まれた結晶外形とほとんど同じであった。この微結晶の大きさは約  $20\mu$  またはそれ以下であった。

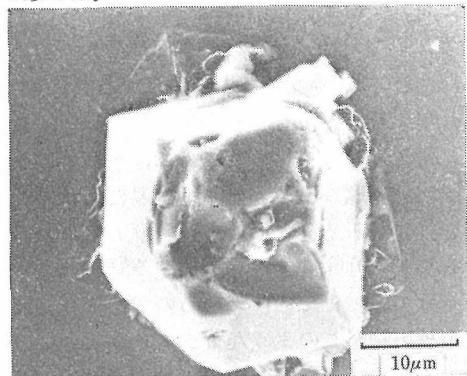


図10 YAG 結晶表面に見られる微結晶. (走査型電子顕微鏡)

正体不明の粒子(正しくは粒子状凹み)はすべ

ての YAG 結晶に認められる訳ではなく、その位置、方向によって差がある。育成の途中で調節温度を急激に少し下げるとすべての結晶に形成されるが、一般には、ルツボ上部に析出した結晶の下側を向いた面に、より多く認められ、上側にはほとんど認められない。したがってこれらの粒子の生成は、ルツボ中の溶液の流れに関係があるとも考えられるが、この場合には、ルツボ上下の温度は上側が高く、下側が低いので、対流による流れは期待できない。

以上のような観察事実から、点欠陥の原因と思われる正体不明の粒子の成因を次のように推量した。

PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスを用いた YAG 単結晶の育成の場合、前にも述べたように、ルツボ上下には下側が低くなるよう、5~10°C/cm 程度の温度勾配をつけてある。このようにすると、通常の濃度差による拡散のみで、最も一般的な融液の対流による攪拌は起こらないであろう。したがって、例えば温度の急激な降下等の原因によって、液中に析出した微結晶（この場合は YAG それ自身であることは、溶解度の測定結果からも明らかである）は、対流で動くことはないが、溶液よりも密度が小さいため、浮力によってゆっくりと上昇する。この途中で成長の結晶表面に附着したものは、その成長を局部的に妨げ、最終的には点状の欠陥となって結晶に取り込まれる。このような機構により、下側を向いた面に、より多くの粒子が見られる事実を説明できる。このような粒子は、恐らく前述の樹枝状を呈するものに対応すると推定される。

一方、この系のフラックスは蒸発防止のために B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含んでいるが、これは粘性が極めて高く、また比重も軽く、ガラスを形成しやすい。この系では、対流による攪拌がないので、一度このようなガラス状物質が形成されると容易には均一化しないと推定される。このような物質の形成は、初期に高温で YAG の溶液を形成する過程で均一化が不十分であったために起こるのであろう。前記の微小析出物がこのようなガラス状物質中に取り込まれると、この結晶は中で成長を始め、完全な自形を有するに至る。このような結晶がガラス状物質と共にやはり前記の機構に従って成長中の結

晶表面に附着すると、同様にして点状欠陥を形成するであろう。ただしこのような粒子の場合は、恐らく前述の附着微結晶の過程を経て、自形を持つ凹みとして観察されたものになっていくと考えられ、この点が前述の場合と異なっている。

上記の機構が正しいとすれば点状欠陥は、鉱物学で論じられる、水や気体などが封じ込められて形成されたとされている negative crystal と、同様のものであると考えると、今回観察された諸現象の解釈は容易になる。しかしこれについては詳しい議論を要するので、別の機会に述べることにする。

## 5.4 結 論

PbO, PbF<sub>2</sub>, PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各フラックスへの YAG の溶解度の温度変化を測定し、PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックスから YAG 単結晶を育成し、得られた結晶のキャラクタリゼーションを行った。その結晶、内部欠陥の少ない良質単結晶を PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックスによって育成する場合には、次の点が最も重要であることが明らかとなった。

- (1) 初期保持温度を 1,300°C 以上とし、この期間だけ対流が起こるような温度分布を設定する。この温度になるとフラックスの均一性が良くなり、系中にガラス状物質が残りにくくなる。
- (2) 線状欠陥は、一度初期段階で結晶中に発生すると、最後まで残る傾向がある。したがって、核形成から初期成長期にかけての温度調節は精度を良くし、徐冷速度は 2°C/h 以下とし、これらの線状欠陥の発生を抑える。
- (3) 点状欠陥の発生は、調節温度の「ゆれ」を少なくすることで抑えられるから、温度調節には特に留意し、調節精度を上げるよう努力する。

## 参 考 文 献

- 1) R. A. Lefever, J. W. Torpy and A. B. Chase: J. Appl. Phys., 32 962 (1961)
- 2) R. C. Linares: J. Am. Ceram. Soc., 45 119 (1962)
- 3) W. H. Grodkiewicz, E. F. Dearborn and L. G. Van Uitert: Crystal Growth, Pergamon Press, 441 (1967)
- 4) D. Elwell and J. G. Scheel: Crystal Growth from High-Temperature Solutions, Academic Press, 113 (1975)

イットリウムガーネットに関する研究

- 5) V. A. Timofeeva and I. Kvapil: *Kristallografiya*, 11 289 (1966) Translated to *Soviet Physics Crystallography*, 11 263 (1966)
- 6) P. Capper and D. Elwell: *J. Cryst. Growth*, 26 65 (1974)
- 7) L. G. Van Uitert, G. Zydzik, W. H. Grodkiewicz and W. A. Bonner: *Mat. Res. Bull.*, 10 473 (1975)

## 6. 固液界面における結晶成長機構の研究

チョクラルスキ法や浮遊帯溶融法で育成された大型単結晶を光学顕微鏡法，X線トポグラフ，EPMA分析法等で評価をすると，種々の欠陥の導入や組成の不均一性が結晶成長時の固液界面の形状と密接に関連していることが認められる。

固液界面の形状は，その場観察の不可能な場合，成長縞模様から推定される。成長縞は温度の変動等に伴う成長速度の時間的変動に起因しており，YAGのような透明結晶では偏光顕微鏡下で観察でき，又YIGのように可視光で不透明な結晶の場合には，エッチング処理後反射顕微鏡下で観察することができる。

したがって，本研究では最初にYAGの場合のように成長縞に伴う複屈折を偏光顕微鏡下で観察し，固液界面における歪みの導入機構の解釈を試みた。また，それに基づき，偏光顕微鏡による結晶の評価法への応用を試みている。

次に，YIG固溶体単結晶においては，固液界面の形状と組成変動に密接な関連のあることを検出し，融液中の対流を推定することによる組成変動の解釈を試みた。

### 6.1 偏光顕微鏡による単結晶の評価 (成長縞に伴う歪みの導入機構について)

#### 6.1.1 単結晶中の歪みによる複屈折について

光学的等方性物質でも，応力が加わると複屈折を示すという現象は，Brewsterが1816年に発見して以来よく知られている。ガーネットのような光学的等方性結晶中に包有物，転位，その他の原因による歪みが存在すると，その部分に複屈折が生じる。したがって偏光顕鏡下で単結晶を観察することによって，結晶の評価をすることが可能である。

このような原理による結晶の評価法は，1970年代になり，YIGのLPE成長でガドリニウムガリウムガーネット(GGG)が基板として使われるようになってから，一般に应用されるようになって

きた。GGGは(111)ウェハーとして使われるため，偏光顕微鏡下ならば，ウェハーを破壊することなく，X線トポグラフよりも極めて簡易に評価することが可能である。そのような評価を目的としたガーネット中の転位による複屈折の解析は，Prescott and Basterfield<sup>1)</sup>，Tanner and Fathers<sup>2)</sup>，Mathews等<sup>3)</sup>によって報告されてきた。

転位とは別に単結晶中に重要な歪みを生じさせる原因として成長縞(growth striations)がある。成長縞は，成長速度の時間的変動に起因するもので歪みを伴い，偏光顕微鏡下で観察することができる(図1及び4章図7参照)。成長縞に伴う複屈折は，結晶成長中の固液界面を推定したり<sup>4)</sup>，成長の機構を知る上でも重要な情報を与えてくれるが<sup>5)</sup>その光学的性質や，歪みの導入機構については，不明瞭な点が多い。上記の歪みは，特に固溶体単結晶中で組成の変動を伴うとき顕著に検出できる。そこで，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を含んだYAG単結晶を育成し，EPMA分析と併せて，偏光顕微鏡下で詳しく観察した。

#### 6.1.2 成長縞に伴う複屈折の光学的性質

フラックス法により育成されたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を含むYAG固溶体単結晶を(110)成長面に垂直にかつ(1 $\bar{1}$ 0)面に平行に切断研磨し薄片にしたものを顕微鏡下で観察すると図2(a)のような(110)成長

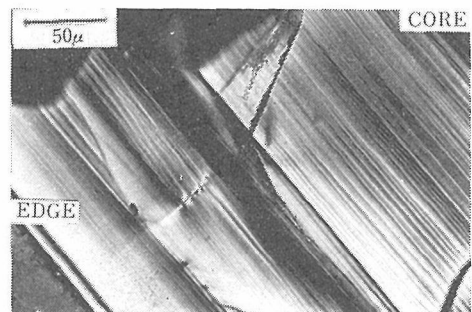
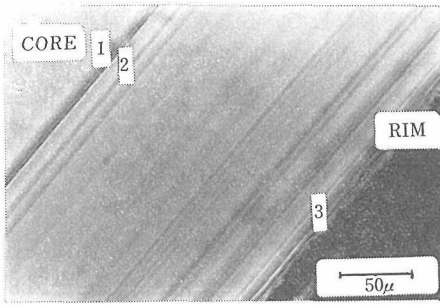
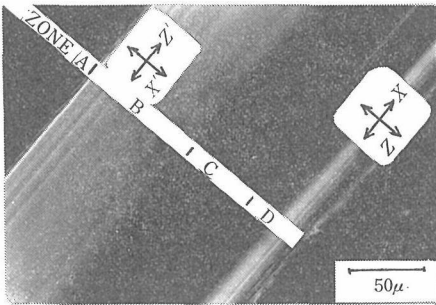


図1 成長縞に伴う複屈折の観察

フラックス法により育成されたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を含むYAG単結晶(直交ニコル，ポラライザーの方向は写真の辺に平行)



(a)



(b)

図2 フラックス法により育成された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分を含む YAG 単結晶の偏光顕微鏡下での観察  
a. 平行ニコル b. 直交ニコル (ポラライザーの方向は写真の辺に平行)

面に平行な成長縞が見える。直交ニコル下では成長縞に伴って図 2 (b) のように光学的異方性が観察される。複屈折は成長縞と偏光の振動方向を一致

させたとき消光する。図 2 の試料は図中に示されているように 4 領域から構成されている。すなわち、結晶の中心から外に向って、光学的等方性を示す中心部 (A 帯)、中心に近い側で複屈折を示す部分 (B 帯)、光学的等方性の部分 (C 帯)、外側で複屈折を示す部分 (D 帯) と区別できる。注目すべきことは、B 帯では  $Z'$  (遅い方の偏光波の振動方向<sup>6)</sup>) が (110) 成長縞に平行であるのに対し、逆に D 帯では  $Z'$  が成長縞に垂直方向であると観察されることである。(図 6-2(b) 参照)

### 6.1.3 組成変動と複屈折の光学的性質について

図 3 は EPMA で (110) 成長縞に垂直方向に走査させたときの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分変動を示している。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度は、2 の地点で急に減少し、外側に向って徐々に増加している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は図に示されていないが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度と相反して変化している。図中の 1, 2, 3 地点での EPMA 定量分析値は表 1 に挙げてある。定量分析の補正法は Ben ce and Albee 法<sup>7)</sup>に従っている。

図 3 からわかるように、B 帯の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度は中心部より低く、逆に D 帯では高い。また C 帯の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度は中心部とほぼ同じ値を示している。

EPMA 分析と偏光顕微鏡下の観察から次のことが言える。複屈折量は、その部分の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が、中心部 (A 帯) のそれと差があるほど大きくなる。また、 $Z'$  と  $X'$  の振動方向は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が中心部より大きいか、小さいかによって変わる。

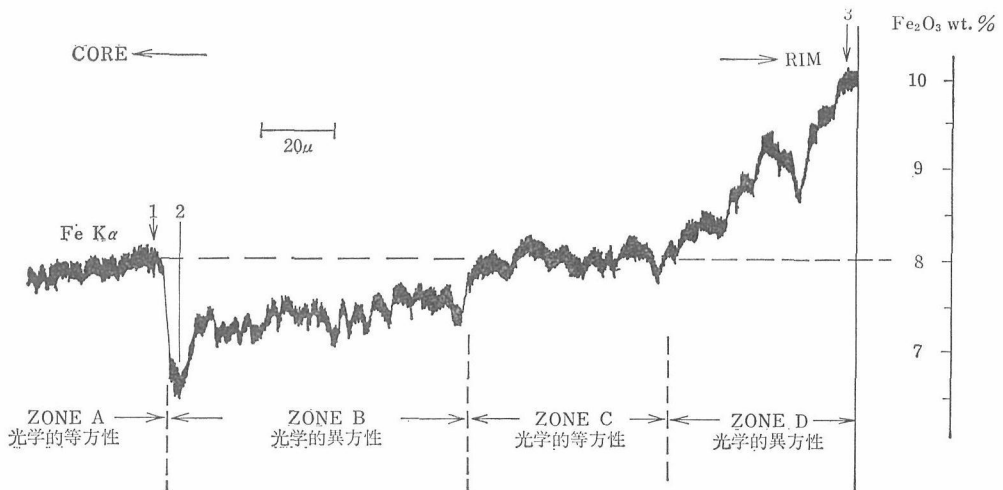


図 3 成長縞に伴う組成変動と複屈折の関係

表1 ガーネットの化学組成と格子定数

測定点		1	2	3
重量比 (%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.0	55.5	55.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.0	37.4	34.3
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9	6.6	9.9
	Total	98.9	99.9	99.4
原子比 (酸素12)	Y	3.02	3.01	3.04
	Al	4.37	4.49	4.19
	Fe	0.61	0.50	0.77
Fe/(Fe+Al)		0.12	0.10	0.16
格子定数 A		12.05	12.04	12.06

6.1.4. 成長縞に伴った複屈折の解釈

各々の成長縞は、結晶成長速度の時間的変動に起因する急激な組成変動を反映しており、成長時の固液界面を表している。急激に組成変動が起こると、組成によって格子定数が変化する場合、格子不整が伴う。それは、GGG 基板上に格子定数の違い YIG をエピタキシャル成長させたときに生じる格子不整と類似している。

YIGエピタキシャル成長における基板と薄膜の格子定数の違いについては、Isomae 等<sup>8)</sup>のX線二結晶法による報告がある。それによるとエピタキシャル面に平行な方向では、基板と薄膜の格子間隔がほとんど等しく、逆に垂直な方向(成長方向)では、組成による違い以上の格子間隔の違い

が生じる。これは Besser 等<sup>9)</sup>の結論と同じく薄膜が弾性変形をしていると考えられ、仮りに応力を受けていない状態で格子定数の小さい組成の薄膜が、それより大きい格子定数の基板の上に成長すると、成長面に平行な二軸性引張り応力が薄膜側に加わることになる。図4はその様相を模式的に表現している。

このような格子不整による応力の発生は成長縞に伴う複屈折を解釈するのに応用できる。図3の各点における組成に対応した格子定数を Gilleo and Geller<sup>10)</sup>のデータから計算し、表3に書き加えてある。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を加えた YAG 固溶体は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度に比例して格子定数が大きくなる。し

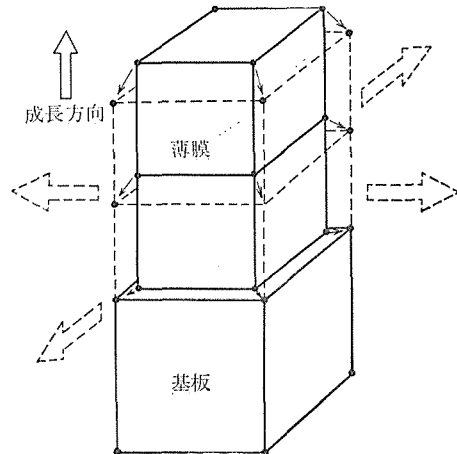


図4 格子不整による引張り応力の発生

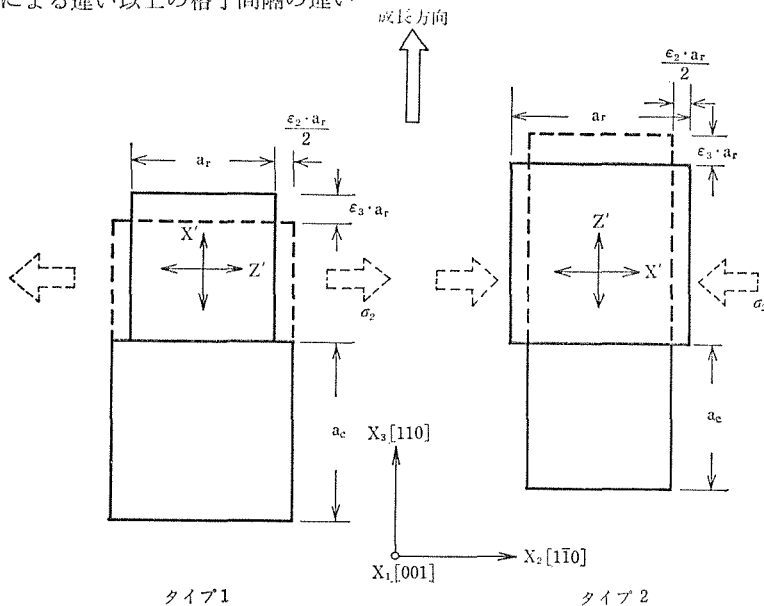


図5 格子不整による引張り応力(タイプ1)と圧縮応力(タイプ2)の発生モデル

たがって、本来の格子定数が小さいB帯が格子定数の大きいA帯の上に成長し、また逆に格子定数の大きいD帯が、それよりも小さいC帯の上に成長していることになる。図5は、格子不整による応力の発生の様子を、模式的に表現してある。タイプ1ではA帯の上にB帯が成長した場合と類似しておりB帯側に引張り応力が発生する。タイプ2ではD帯がC帯の上に成長した場合と同様で、D帯側に圧縮応力が発生する。

図5では、 $X_1, X_2, X_3$ 軸は各々  $[001], [\bar{1}10], [110]$  方位を示す。したがって  $X_1-X_2$  面は  $(110)$  成長面と平行である。

$\epsilon_2$  は、 $a_c$  の格子定数のガーネットの上に、本来  $a_r$  の格子定数を持つガーネットが成長したときに生じる  $X_2$  方向での歪みの量を示す。 $\sigma_1, \sigma_2$  は、その時の主応力を示し各々の主応力軸は、 $X_1, X_2$  軸と一致すると仮定してある。

応力と複屈折の関係には、いわゆる Brewster の法則がある。すなわち、入射光に垂直方向に応力が加えられた光学的等方物質に、偏光が通過すると互いに直角な方向に振動する二つの偏光に別れる。それらの振動方向は、主応力軸に一致し、複屈折と主応力差との関係は、

$$n_a - n_b = c(\sigma_a - \sigma_b) \dots\dots\dots(1)$$

となる。ここで  $n_a$  は主応力  $\sigma_a$  の面における屈折率を示し  $n_b$  も同じく  $\sigma_b$  の面における屈折率を示す。 $c$  は、光弾性定数の中の一つとして用いられ、Brewster 定数と呼ばれる。一般に引張り応力を正符号にしたとき、Brewster 定数は正になる。詳しくは、Timoshenko and Goodier<sup>11)</sup>、や Nye<sup>12)</sup> の教科書が参考となる。

図5のタイプ1はA帯とB帯の境界に類似しているが、図のように新しく成長したガーネット(B帯)に格子不整による応力が加わると、入射偏光は各々、 $X_2$  と  $X_3$  に平行方向に振動する二つの偏光に別れる。入射光と平行方向( $X_1$ )の応力は、複屈折に影響しないから、応力複屈折は下記のようなになる。

$$n_2 - n_3 = c\sigma_2 \dots\dots\dots(2)$$

ここで  $n_2$  と  $n_3$  の振動方向は各々  $X_2, X_3$  と平行である。タイプ1の場合、 $c$  と  $\sigma_2$  は正であるから  $n_2 > n_3$  となり、図で示すように  $Z'$  の方向は  $X_2$  と平行になる。

応力は、格子不整の量にほぼ比例関係にあるから<sup>9)</sup>、(2)式より、複屈折も組成の違いによって生じる格子不整の量に比例する。したがって、B帯では  $Z'$  が  $(110)$  成長面と平行で、逆にD帯では垂直になり、また複屈折の量は、等方性を示す部分(A帯又はC帯)の組成からずれるところほど大きくなると結論され、顕微鏡観察や EPMA 分析の結果とよく一致する。更に YAG の場合は、弾性定数のような物理的性質が等方性に近く<sup>13)</sup>上の結果が  $(110)$  成長面に垂直でさえあれば、薄片の方位によらないと予想される。

### 6.1.5 応力複屈折の結晶評加への応用

上節で述べた結果は、複屈折による結晶の評価に應用できる。成長縞に伴って複屈折が観察された場合、偏光の振動方向を測定することにより、応力が、圧縮であるか引張りであるか決められる。例えば  $Z'$  が成長面に平行であれば、等方性の部分より格子定数の小さいガーネットが、そこに成長していることになる。もし、格子定数と、固溶体組成の関係がわかっているならば、どちら側の組成にずれているか定性的に判断ができる。

図6は、チョクラルスキ法で育成された YAG 単結晶を引上げ方向に水平な薄片にして直交ニコル下で観察した例である。原料は 99.99% のものを使い、 $Y_2O_3$  と  $Al_2O_3$  成分以外はほとんど含まれていない。成長縞での組成変動は EPMA では検出されない。ところが  $Z'$  は、成長縞に水平方向であるから、複屈折を示すところで、小さい格子定数を持つ組成(例えばその酸素欠損は少ないとか)の YAG が成長していることになる。現在のところ、純粋な系における成長縞の成因は不明な点が多いが、上述の考察は、Stacy<sup>14)</sup> が GGG で

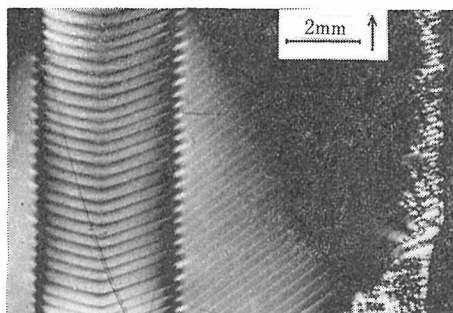


図6 チョクラルスキ法により育成された YAG 単結晶の成長縞模様(マクロ顕微鏡使用 直交ニコル) 矢印は引上げ方向



報告している議論と矛盾しない。

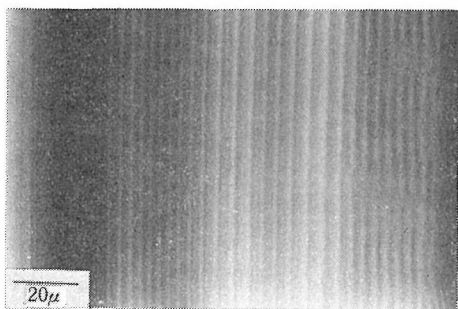


図7 成長縞に伴う複屈折の観察。チョクラルスキ法により育成された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  成分を含む YAG 単結晶 (高性能偏光顕微鏡使用, 直交ニコル, ポラライザの方向は写真の辺に  $45^\circ$ )

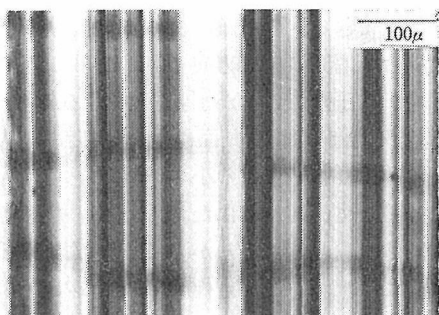


図8 成長縞を横切る線状欠陥。(高性能偏光顕微鏡使用, コンペンセーターを使用し, 欠陥を暗線としてコントラストをつけてある)

### 6.1.6 複屈折による単結晶評価の今後の発展

偏光による単結晶の評価は、X線トポグラフよりも簡易で、有効な手段となり得る。現在のところ可視光で透明な光学的等方性結晶を対象としているが、赤外顕微鏡の使用によって対象の範囲を広げることが可能である。欠陥等による複屈折も、高性能偏光顕微鏡の開発(日本光学社製)により微弱な複屈折の定量が可能となり、詳細に観察することができる(図7, 図8参照)。したがって、より小さい対象物の評価等にも有効な手段として応用される可能性があり、欠陥等による複屈折の定量的解析の研究発展が期待される。

## 6.2 YIG 固溶体単結晶の組成変動

### 6.2.1 浮遊帯溶融法による YIG 固溶体の組成的評価

浮遊帯溶融法により育成された YIG 固溶体単結晶の組成的不均一性には、主として(1)定常状態

に到達するまでの段階に生じる成長方向での不均一性、(2)固液界面の形状に関連した水平方向での不均一性、(3)包有物、欠陥等による不均一性、(4)成長縞に伴う不均一性が挙げられる。

(1)に関しては、最適な組成を持つ融帯を使うことにより、種結晶から  $1\sim 2\text{ cm}$  以内に定常状態に到達させることが可能になっている<sup>15)</sup>。また育成速度を  $1\text{ mm/h}$  にすることにより固液界面の形状を安定に保たせ、包有物の取り込みを抑えることも可能である<sup>16)</sup>。

成長縞は、成長速度の時間的な変動に起因するものでそれに伴う組成の不均一性は、現在のところ不可避である。 $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{AlO}_{12}$  組成の単結晶を育成すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は成長縞に伴って  $5\%$  程度変動する。一度育成された単結晶を再び原料棒として使い新たに育成された単結晶中では上記の不均一性が減少している。

固液界面の形状に関連した水平方向での組成変動は、融液の流れ等に関連し、成長の機構を研究する上でも重要な要素を含んでいる。チョクラルスキ法に比較して、浮遊帯溶融法における固液界面の形状や融液中の対流に関する<sup>17,18)</sup> 詳細な報告は少く、更に、それに関連した組成変動を報告しているのは Keller<sup>19)</sup> が Silicon で行った実験程度に留まっている。本研究において育成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  成分を含む YIG 固溶体単結晶では上記の水平方向での組成変化が  $15\%$  にも及ぶため、詳細な研究を試みた。

### 6.2.2 固液界面の形状

育成された単結晶を育成方向と平行に中心を通るよう切断研磨し、熱燐酸でエッチングを行うと図9のような成長縞が顕微鏡下で観察される。成長縞は、成長速度の時間的な変動に起因するもので、その形状は結晶成長時の固液界面の形状を表わすと考えられる。

図に示されているように、固液界面は、その特徴的形状から、(1)中心部 (core region) (2)中間部 (intermediate region) (3)周縁部 (peripheral region) の3領域に区別することができる。中心部は融液に対しわずかに凸で、成長縞の間隔はほとんど一定である。中間部は融液に対して凹で、成長縞の間隔は、必ずしも一定ではなく凹の度合も変化している。周縁部は、直線的で、外側



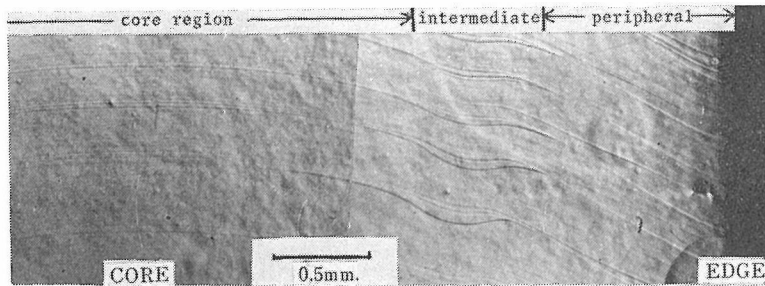


図9 YIG 単結晶の成長縞模様 (結晶は上方に成長する)

でわずかに融液に対し凹になっている。成長縞は途中で切れたように見える箇所が多く、頻繁に再融解が起こったと認められる。

図9の試料は、育成速度 1 mm/h、回転数30rpmの条件で育成された YIG であるが、同じ条件では、 $Al_2O_3$  や  $Ga_2O_3$  成分を加えてもまた育成方向が  $\langle 111 \rangle$  でも  $\langle 001 \rangle$  方向でも同じような固液界面の形状が見られる。

### 6.2.3 固液界面の育成速度と回転数による変化

固液界面の形状は、育成速度や回転数によって重要な影響を受ける。育成速度を 2 mm/h に速めると、もはや図9のような形状は保たれなく、図10のように界面が不安定化し、ひんぱんに包有物が取り込まれるようになる。したがって回転速度による影響を調べる実験は育成速度を 1 mm/h とした。

通常の育成では、育成速度 1 mm/h で結晶と原料棒を各々 30rpm で反対方向に回転させている。結晶側の回転数を変化させたときの各々の固液界面の形状を図11に示してある。図中の破線で表わ



図10 育成速度 2 mm/h にした時の固液界面の例 (結晶は上方に成長)

した形状は、結晶と原料棒を同方向に回転させた時の固液界面を示している。

図から理解できるように、回転数を大きくすると、固液界面の融液に対する凸度は小さくなる。中心部は、45rpm では、平坦になり、60rpm ではわずかに融液に対して凹になる。中間部は、回転数を大きくすると、より外側に移動する傾向があり曲率半径も小さくなる。周縁部は回転数によって、わずかに傾斜が変わる程度で大きな影響を与え

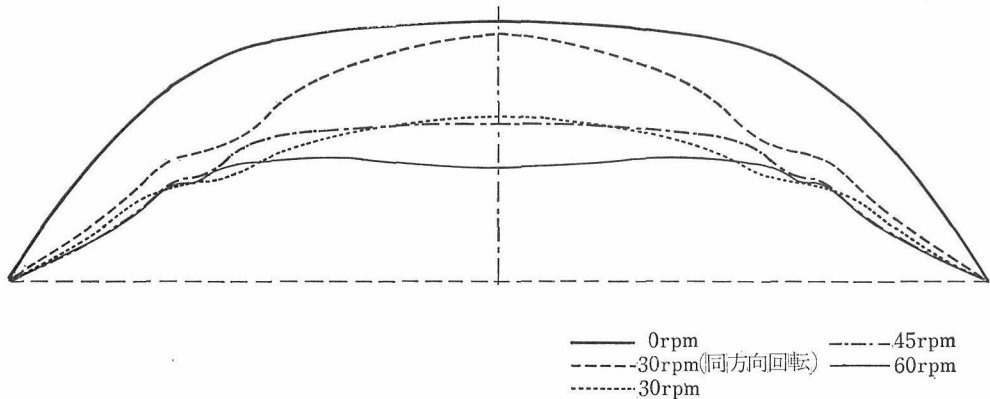


図11 回転数の固液界面への影響

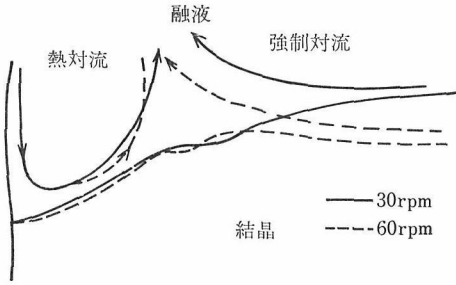


図12 融液中の対流 (二次元模式図)

ない。ただし、回転を止めると、固液界面は、融液に対し凸の単純な形状を示している。

上記のことから、固液界面の形状は、回転によって引き起こされた融液の対流と、密接に関連していることが理解できる。中心部は回転によって引き起こされる強制対流に支配され、周縁部は、回転によって強くは影響されないで熱対流 (Marangoni 対流)<sup>18)</sup> に支配されていると推察される。図12は 30rpm と 60rpm における固液界面と予想される両対流の変化を二次元的に模式的に表わしている。中心部は、回転による強制対流に支配されているため、安定で再融解は起こり難いのにに対し、周縁部は、温度の時間的変動に強く影響される熱対流<sup>18)</sup> に支配されているため、ひんぱんに再融解が起こると推察され各領域の成長縞の特徴が



図13 中間部での欠陥の導入(結晶は上方に成長)

説明される。中間部は両対流の合流場所で不安定な二次対流 (乱流) に支配されていると推察できる。二次対流のため、攪拌が不十分で、最初に固液界面が不安定化し欠陥が導入されやすい(図13)と解釈できる。

#### 6.2.4 水平方向での組成の変化

図14は、 $Y_3Fe_4AlO_{12}$  組成で育成された単結晶の固液界面の形状と、 $Al_2O_3$  量の水平方向での変

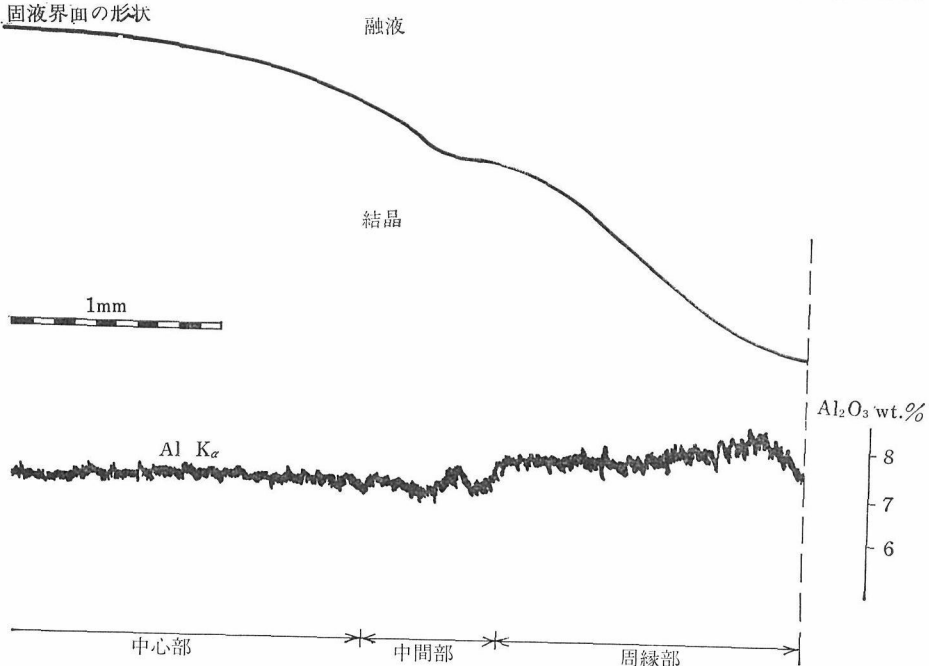


図14 水平方向における  $Al_2O_3$  濃度変動

化を示している。図では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量を示していないが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量と対応して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が増加すると  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量は減少する。図から理解できるように、中心部では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、成長縞に伴う不均一を除けば、ほとんど一定値を示している。それに対し、周縁部では、中心部よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が増加しており、特に、外側から  $300\sim 500\mu$  程度のところで最大値を示している。また、成長縞と横切るのでそれに伴う変化もひんばんに現れる。中心部は、図14では、やや  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が他の領域よりも減少し、その中央部だけ増加しているが、走査する場所によって違い、一定の傾向は示さない。

上記の傾向は、回転数を、45rpm, 60rpmにしても変わらず、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分を  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  成分にしても同じ傾向が現れる。ただし、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  成分の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分よりも周縁部での増加の割合は小さくなる。また、組成の変化は、試料片が育成方向に平行ならば左右対称型をしており、更に、育成方向が  $\langle 111 \rangle$  でも  $\langle 001 \rangle$  でも同じ様相を示している。

### 6.2.5 議論

固液界面の場所による組成変動は、場所による実効分配係数の違いとして考えられる。実効分配係数は、成長速度、不純物拡散層の厚さ、成長方位等の関数である。上述の YIG 固溶体の育成では、方位による違いは検出されないから、場所による成長速度と拡散層の厚さの違いを考察しなくてはならない。

実効分配係数 ( $K_{\text{eff}}$ ) は、一般に固相と液相中の不純物濃度比で下式のように表わす。

$$K_{\text{eff}} \equiv c_S / c_L \dots\dots\dots(3)$$

$c_S$ : 固相中の不純物濃度  $c_L$ : 液相中の不純物濃度

$\text{Al}_2\text{O}_3$  成分を加えた  $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{AlO}_{12}$  組成の原料棒を使い、育成速度  $1\text{ mm/h}$  で YIG 固溶体単結晶を育成したときの固相と液相中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量比 ( $K_{\text{eff}}$ ) は EPMA 分析から、2 であることかわかっている<sup>15)</sup>。また、育成速度を  $2\text{ mm/h}$  から  $1\text{ mm/h}$  に変化させたときの組成変化は図 15 に示されている。 $2\text{ mm/h}$  での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の平均濃度は  $6.8\text{ wt}\%$  であるが  $1\text{ mm/h}$  にすると一時的に  $7.3\text{ wt}\%$  に増加する。瞬間的には融液の組成は変らないから、 $2\text{ mm/h}$  のときの  $K_{\text{eff}}$  は、 $1.8\sim 1.9$  に相当

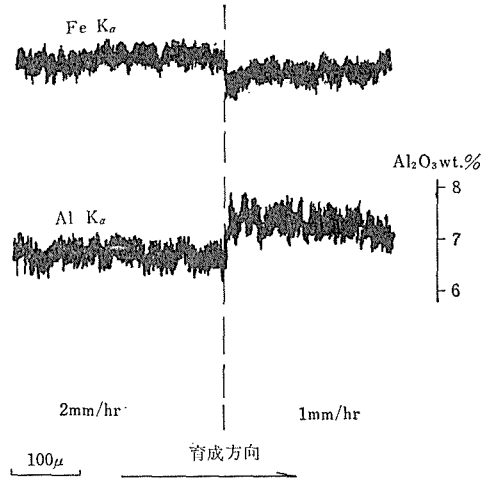


図15 育成速度変化による組成変動

すると計算される。

定常状態で、界面では局所的に平衡が保たれていると仮定すると Burton 等の解析から、

$$K_{\text{eff}} = k_0 / \{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta / D_L)\} \dots\dots(4)$$

となる<sup>20, 21)</sup>。ここで  $k_0$ : 平衡分配係数、 $f$ : 成長速度、 $\delta$ : 不純物拡散層の厚さ、 $D_L$ : 不純物の液相中での拡散定数である。(4)式は、不純物濃度が十分稀薄で  $K_{\text{eff}}$  が組成の関数にならない領域で成立し得る。

注目する水平方向の組成変動を、場所による  $K_{\text{eff}}$  の違いとして取り扱おうと、中心部と周縁部では成長速度か、拡散層の厚さが違うと予想される。結晶(固相)は固液界面に垂直な方向に成長するとすれば、成長速度  $f$  は

$$f = V \cos \theta \dots\dots\dots(5)$$

と表わせる。 $V$  は育成速度で  $\theta$  は、界面の垂線と育成方向とのなす角度である。したがって、図 9 のような固液界面では、成長速度が小さくなると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $K_{\text{eff}}$  は大きくなるから、周縁部の方が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は大きくなる。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が  $7\sim 8\text{ wt}\%$  の範囲で  $K_{\text{eff}}$  が組成によって変らないとして(4)式に  $f = 2\text{ mm/h}$  のとき  $K_{\text{eff}} = 1.85$ ,  $f = 1\text{ mm/h}$  のとき  $K_{\text{eff}} = 2$  を代入すると、中心で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $7\text{ wt}\%$  の時、周縁部では、 $7.2\text{ wt}\%$  程度にしかならない。したがって、成長速度の変動では、周縁部での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $8\text{ wt}\%$  に至り、外側から  $500\mu$  のところで最大値をもつような  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の変化は説明できない。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の濃度変化を  $\delta$  の場所による違いとして考えると、2式から、周縁部で拡散層が薄ければ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高くなると予想される。強制対流支配の領域と、熱対流支配の領域での拡散層の厚さの違いは Carruthers 等<sup>22)</sup> の Silicon での研究で報告されている。Cochran<sup>20)</sup> の解析から強制対流下における不純物拡散層の厚さ  $\delta$  は下式のように表わせる。

$$\delta = 1.6 D_L^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

$\nu$ : 融液の粘性係数,  $\omega$ : 回転の角速度

したがって強制対流下では  $\delta$  は場所によらないことがわかる。それに対し熱対流支配領域では、場所による  $\delta$  の不均一性が現れる<sup>18)</sup>。Carruthers<sup>22)</sup> 等の結果では、熱対流下での  $\delta$  は強制対流下よりもはるかに薄くなっている。したがって YIG 固溶体単結晶の育成においても、中心部は、強制対流に支配されているため、 $\delta$  がほぼ一定で不純物濃度が一定の値を示し、同縁部では熱対流に支配されているため、 $\delta$  は中心部よりも薄く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分のように  $K_{\text{eff}}$  が 1 より大きい成分の濃度は中心部よりも大きくなる。また融液の流れこむ場所等による  $\delta$  の不均一性を反映した不純物の濃度分布を示すと考えられる。すなわち、外側から 300~500 $\mu$  の所で  $\delta$  は最も薄くなっていると考えられる。この解釈は Keller<sup>19)</sup> の実験から得られた周縁部での  $\delta$  の変化と一致している。

上述のように対流の様式から解釈すると、成長縞模様の特徴や、組成の変動を説明することが可能であるが、対流の定量的な解析が現在のところ十分に行われていない。また、不純物拡散層の厚さの違いも具体的に確認されていないので、今後の研究に託さざるを得ない問題が多い。

## 6.2.6 今後の発展と問題

融液から単結晶を育成する場合、組成の変動及び欠陥の導入等が、固液界面の形状に密接に関連している。固液界面の形状は、融液の対流に強く影響されているが、チョクラルスキ<sup>23)</sup>法と比較して浮遊帯溶融法における対流の研究は今のところ報告されている例が少ない<sup>17,18)</sup>。両方法では融液の形態が著しく違い、またチョクラルスキ法とは逆に浮遊帯溶融法では結晶の上方に融液があるため、対流の様式も相異なる。チョクラルスキ法で育成した YAG では、ここで議論したような両対

流の共存する現象は見られない<sup>24)</sup>。

固液界面の形状は、温度勾配や物質の熱伝導度等にも強く影響される。したがって今後は、浮遊帯溶融法における対流の解析と共に、固液界面の形状や、分配に関する物質の'基礎的データを集積する必要があり、より定量的な解析への発展が望まれる。

## 参 考 文 献

- 1) M. J. Prescott and J. Basterfield : J. Materials Science, 2, 583 (1967)
- 2) B. K. Tanner and D. J. Fathors : Phil. Mag., 29, 1081 (1974)
- 3) J. W. Matthews, T. S. Plaskett and J. Ahn : Phil. Mag., 33, 73 (1976)
- 4) B. Cockayne, M. Chesswas, P. J. Born and J. D. Filby : J. Materials Science, 4, 236, (1969)
- 5) K. Kitamura, H. Komatsu : Krist. Tech. 13, H7, (1978)
- 6) 坪井誠太郎 : "偏光顕微鏡" 岩波書店 98 (1959)
- 7) A. E. Bence and A. L. Albee : J. Geol., 382 (1968)
- 8) S. Isomae, S. Kishino and M. Takahashi : J. Crystal Growth, 23, 253 (1974)
- 9) P. J. Besser, J. E. Mee, and D. M. Elkins and D. M. Heinz : Mater. Res. Bull., 6 1111 (1971)
- 10) M. A. Gilileo and S. Geller : Phys. Rev., 110, 73 (1958)
- 11) S. Timoshenko and J. N. Goodier : "Theory of Elasticity" (MacGraw-Hill, 1951)
- 12) J. F. Nye : "Physical Properties of Crystals" (Clarendon Press, 1960)
- 13) E. G. Spencer, R. T. Denton, T. B. Bateman, W. B. Snow and L. G. Van Uitert : J. Appl. Phys., 34, 3059 (1963)
- 14) W. T. Stacy : J. Crystal Growth, 24/25, 137 (1974)
- 15) I. Shindo, N. Ii, K. Kitamura and S. Kimura : J. Crystal Growth, (投稿中)
- 16) S. Kimura and I. Shindo : J. Crystal Growth, 41, 192 (1977)
- 17) C. E. Chang and W. R. Wilcox : J. Crystal Growth, 28, 8 (1975)
- 18) D. Schwabe, A. Scharmann, F. Preisser and R. Order : J. Crystal Growth, 43, 305 (1978)
- 19) W. Keller : J. Crystal. Growth, 36 215

- (1976)
- 20) J. A. Burton, R. C Prim and W. P. Slichter :  
J. Chem. Phys. 21 1987 (1953)
- 21) J. C. Brice : "The Growth of Crystals from  
Liquids" North Holland, 100 (1973)
- 22) J. R. Carruthers, A. F. Witt and R. E. Reu-  
sser : 3rd Am. Anu. Conf. on Crystal Growth,  
Palo, Alto, California, 61 (1975)
- 23) たとえば, N. Kobayashi : J. Crystal Growth,  
43 357 (1978)
- 24) Y. Miyazawa, Y. Mori, K. Kitamura and  
S. Homma : Mater. Res. Bull. 13 675 (1978)

## 7. キャラクターレーションに関する研究

### 7.1 光学顕微鏡による結晶成長の研究

#### 7.1.1 はじめに

結晶成長の研究において、理論と実験との対応を確認することは最も基礎的なことである。その際、光学的手法が大変有効であることは結晶成長の研究史を振り返ると明らかである。ここでは今後の研究進展の一つの方向を見いだすことを考え、これまでに用いられた光学的手法を整理し、それを便宜的に次の四つの対象に適用する場合についてまとめてみた。すなわち、単結晶のもつ(1)外形(2)表面(3)内部(4)環境がそれである。

手段には次の十四種のを挙げ、それらの特性と結晶成長研究に用いるときの長所、短所を比較した。1. 明視野、2. 斜光、3. 暗視野、4. シュリーレン、5. 偏光、6. 位相差、7. 微分干渉、8. 干渉位相差、9. 赤外、10. 紫外、11. 二光束干渉法、12. 多光束干渉法、13. 光切断(光投影) 14. 反射側面などがレビューされている。1~10はどちらかといえば観察、検出を主体とし、11~14は測定を中心とする光学的手段である。その他にもエリプソメトリーなどもあるが、光学顕微鏡から離れるので省略する。

#### 7.1.2 結晶外形と光学顕微鏡

##### 雪の形態

結晶の外形の美しさはその対称性と均整のとれた面の発達仕方にある。雪の結晶などその典型的なものだろう。外形とレリーフを観察し、撮影する方法については小林禎作<sup>1)</sup>の紹介がある。

中谷は雪の形態観察から出発し、次いで、雪の結晶を色々な条件下で人工的に成長させ、気温と水槽温度による晶相変化の研究を行い、「中谷ダイヤグラム」<sup>2)</sup>を完成した。現在この研究は成長機構の解明へと発展している。

##### 不純物と形態変化

成長外形に与える不純物の効果を鏡下で最も根気よく追求したのは英国の Buckley<sup>3)</sup> であろう。

同じ研究の線上に、山本健磨<sup>4)</sup>の先駆的な研究がある。彼は結晶の成長を助ける微量の不純物の研究を精力的に行い、いわゆる“媒晶作用”による透明で大型単結晶を得る実験を行っている。

#### 7.1.3 結晶表面と光学的手法

##### 干渉色による観察

二次元的な layer by layer の成長機構を暗示した最初の実験は Marcelin<sup>5)</sup> によるニュートンの干渉色の応用であろう。彼は m-トルイジンをアルコールに溶かした後晶出させ、成長している板状結晶を直接観察することにより、干渉色を示す層が移動するのを観察した。Volmer<sup>6)</sup> は  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{KI}$  の混合溶液から晶出する  $\text{PbI}_2$  の薄板状結晶で同様な干渉色の観察を行い、二次元的な成長層が結晶表面を覆うことによって成長が進むことを見いだした。これが一つのヒントになって、吸着層の形成による結晶成長の理論が彼によって提唱された。最近ではソ連の Lemlein 等<sup>7)</sup> が気相成長のスパイラル模様や蒸発の動的過程を観察するのに Marcelin<sup>5)</sup> と同様なアイデアの研究を発表している。Marcelin と少し異なるのは複屈折による干渉色の利用を巧みに行った点である。

##### 暗視野照明法

暗視野照明法の発見は古い。これは、チンダル現象を利用して、通常の光学顕微鏡の分解能以下の微粒子の検出を行う方法である。最初の暗視野照明は透過型で、Venham が 1852 年に行っている。1908年にはツァイスから商品としてカージオイドコンデンサーによる暗視野照明装置が売り出されている。英国の Bunn と Emmett<sup>8)</sup> はこのコンデンサーを用いて、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  などをはじめ数10種のイオン結晶の水溶液からの成長を直接観察した。平坦な結晶面にステップが存在すれば、その稜が明るく輝いて見えるため、数 100Å の厚さのステップの検出が可能である。

##### 反射位相差顕微鏡

この顕微鏡は数 Å オーダーの観察が可能であり、結晶成長の機構の一端を実証する上で、決定

的な役割を果たした。最初に反射位相差顕微鏡を駆使したのは現在インドの国立物理研究所長をしている Verma<sup>9)</sup>である。彼はヴィツカースの反射位相差顕微鏡を炭化けい素結晶の表面観察に用い、Tolansky の多光束干渉法で測定して、6Hポリタイプのスパイラルでc軸周期が15Åのステップの観察と測定に成功した<sup>10)</sup>。

化合物の成長層の厚さはどこまで薄くなり得るかという問題に対し、最も輝かしい成果を上げたのは砂川<sup>11)</sup>による天然ヘマタイトの位相差顕微鏡と多光束干渉法の組合せによる研究であろう。彼は2.3Åのステップの高さのスパイラル成長層の観測に成功した。これは単位胞の1/6に相当し、Fe-Oの単分子層が成長の单元であることの発見である。この最小単元の発見は化合物の表面構造観察の原点を与えた。

#### 反射微分干渉顕微鏡

位相差顕微鏡はその原理上、高い反射率のものでないと、高精度の観察が行えない。また凹凸の激しい表面や曲面にも弱い。これらの難点は反射微分干渉顕微鏡を使うことによって解決された。反射微分干渉顕微鏡は、1952年にパリの光学研究所の Nomarski<sup>12)</sup>が開発した改良ウィラストンプリズムを使用するものが最初に使われ、Weill<sup>13)</sup>によって炭化ケイ素のスパイラル成長パターンが観察されている。わが国ではフランソン・山本型による微分干渉<sup>14)</sup>が最初製作され、最近ではノマルスキー型のものが作られている<sup>15)</sup>。位相差、微分干渉ともに透過型のものもある。両者は像の性質に相補的な点が多く、同一表面を両方で比較観察し検討することが望ましい。

#### 二光束干渉法

二光束干渉法は、数パーセントの低反射率の表面にも比較的簡単に用いられ、しかも約300Åの高低差で測定が可能のため広く用いられてきた。先に述べた干渉色による観察も同一の原理である。ここでは観察よりも測定に焦点を合せて簡単に紹介する。二光束干渉法には試料表面に参照板を接触させる場合と、させない場合とがある。

(1)接触法：これはいわゆるニュートンリングを応用するもので、二つの反射面によってフィゾーの干渉縞が表面に局在化して出現することを利用する。この方法は干渉縞を得るのに全く特殊

な装置がいらないので誰でも試みる事ができる。

(2)非接触法：例えば I. C. 基板結晶のように直接接触すると都合の悪い場合にはマイケルソン型<sup>16)</sup>の二光束干渉計がよく用いられる。最近ではミロー型のものもある。高倍率の対物レンズを使用する場合には Linnik 型<sup>17)</sup>などが使用される。**多光束干渉法**

多光束干渉法による微小高低差の測定法は Tolansky<sup>18)</sup>によって開発され、原理から応用までが体系づけられた。応用例は Tolansky の本<sup>19)</sup>を参考にさせていただければよい。この方法の最大の難点は参照板と結晶表面をほとんど密着しなければならない点にある。

#### 7.1.4 結晶内部の欠陥と光学顕微鏡

##### 透過暗視野照明法

先に述べた方法である。本来は透明体の中の微粒子、例えば金コロイドの観察などに用いられてきた。検出できる粒子の大きさは、分散媒と粒子の屈折率の差によってさきる。その差が大きいほど小さい粒子まで検出できる。高倍率対物レンズを使用するものとして限外顕微鏡があるがこれだと金コロイドの場合で40Åまで検出可能とされている。これも一種の暗視野法であるが明るい光源を必要とする。以前はカーボンアークや高圧水銀灯、最近ではレーザー光線が利用されている<sup>20)</sup>。

##### 透過位相差及び微分干渉顕微鏡

屈折率の変化するところでコントラストが明瞭に出るため、透明な結晶の成長の直接観察にも用いられ始めた。

##### 透過偏光顕微鏡

この顕微鏡は Lemlein<sup>7)</sup>のような複屈折を応用した観察にも用いられるし、結晶内部の歪みの検出にも使用できる。しかしこの顕微鏡本来の特色は光学的性質の測定用(屈折率、複屈折、結晶方位、光軸角等)にある。活用の仕方によっては広い用途がある。光学定数のデータは Winchell のものが有名である。

##### 赤外顕微鏡

これには二種の観察法がある。一つは Dash<sup>21)</sup>がシリコン単結晶中の転位を銅でデコレイトし、赤外線用のイメージ管を使って観察した。いわば吸収パターンである。もう一つは偏光赤外を応用

したもので高須<sup>22)</sup>の研究がある。

### 紫外顕微鏡

顕微鏡の分解能は使用する波長に逆比例することによく知られている。したがって分解能向上のため紫外顕微鏡も試みられている。しかし紫外吸収のパターンをフィルムまたは乾板に直接写しとる方法が別にあり、興味ある研究<sup>23, 24)</sup>がなされている。

### 環境相・界面と光学顕微鏡

20世紀初頭には、結晶成長の機構として、ネルンスト流の拡散律速の考えが一般の通念としてあったようである。溶液中で結晶が溶解するときも、成長するときも共に結晶表面は飽和状態の拡散層で取り囲まれているとみなした。すなわち、結晶成長においては、過飽和溶液中から結晶に拡散してくる溶質は拡散層を通して直ちに結晶中に組み込まれると考えられていた。これらの現象の観察に寄与し、それまでの常識を打破した光学的研究手法については、ここでは参考文献のみをあげておく<sup>25, 26)</sup>。

#### 7.1.5 おわりに

結晶成長の機構の研究に光学顕微鏡が果たした役割は大きい。ここに上げた手法以外にも色々な光学的手段があるが、要はいくつかの手段をうまく組み合わせることであろう。他の手法を組み合わせることも必要となろう。

これからの結晶成長研究は、成長している結晶そのものよりは、環境相の温度、濃度の分布や結晶に付着する前の原子、分子のクラスターの研究にも努力すべきである。光学顕微鏡を主体とした結晶成長の「その場観察」も望まれることである。なお、本節の内容の詳細は文献を参照されたい。

## 7.2 Lineage 構造について

単結晶の比較的マクロな不完全性を記述する際に、lieage 構造、striation などの用語が使われている。特に融液からの成長による大型単結晶育成においては常時出現しやすいため、これが研究対象にもなっている。しかし、現実の結晶にこれらの用語をあてはめる前に、これらが結晶学的に何を手がかりとし、何を意味しているかの検討がなく、安易に用いられている場合も無いとはいえない。そこで、lineage 構造のもつ歴史

的背景、結晶学的意味、結晶成長とのかかわりあい、擬似 lineage 構造などについてまとめることとした。

lineage 構造は1932年に M. J. Buerger<sup>28)</sup>によって提唱された概念である。彼は岩塩の劈開面や、変形の研究を行って、欠陥のない完全単結晶が大変まれなことを知った。反射測角器が結晶表面を観測するとき、完全に平滑な成長面はまれで、多くは小さなブロックの集合からなっていることに気付いた。しかもブロックの間の食い違いが結晶の中心部から周縁部にかけて徐々に増大していく傾向がある。このことから、結晶が核からスタートして成長していく過程で、順次方位を少しずつ変えていったものとし、親から子が次々に生れていく時間的な経過が現実の結晶に反映したものと解釈した。ここで強調しておきたいことは“lineage”の意味は幾何学的な線とか縞でなく、時間的な前後関係を表わしていることである。もともとの意味は「血統」とか「系統」なのである。和訳には「線状構造」というのがあるが、これは Buerger の提唱した概念を正確に表現していない。Striation は、まさにこの「線状構造」に近いもので、前後関係は無視して単に幾何学的な形態を表現したものである。Buerger の lineage 構造の定義に従えば、結晶の自由表面で明瞭な境界をもつ領域同志が、結晶の中心部へいくに従って、その境界がぼやけ、最終的に一つの母結晶または核につながることになる。すなわち一個の結晶はブロックのファミリーで構成されているとする考えが lineage 構造なのである。

Buerger によればこの構造は格子の distorsion の表現で、その原因として①表面効果②固溶体の二つをあげ、これが次々に保持されるのには非平衡下での比較的速い成長が必要であるとしている。彼は1934年には更に、より広範囲の観察とブリジマン法による金属単結晶の育成実験とから、lineage 構造を詳細に論じている<sup>29)</sup>。

彼の概念の提唱以来40年間に転位論の体系化が進み、結晶成長と転位との関連も見いだされた。今では lineage 構造を結晶成長によって導入された諸欠陥との関係からほぼ説明することができる。その本質は小傾角境界と同じで、転位が配列した tilt ないし twist 境界から成り立っている。



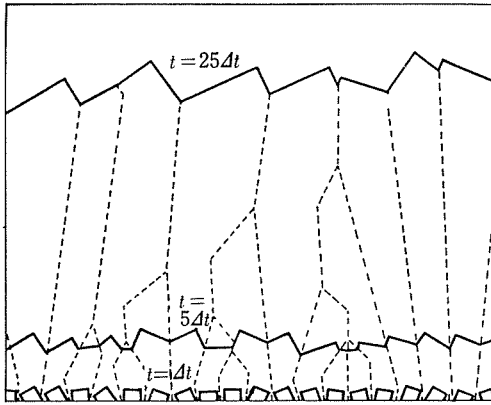


図1 幾何学的選択作用の説明図 (Van der Drift)<sup>31)</sup>.  
 $\Delta t$ は相隣る核が互に接触しあうに要する最小時間

次に問題となるのは、実際の結晶に当るさい、lineage 構造に類似の現象に惑わされないことである。それは幾何学的選択作用と束ね合い (Bunching) の現象である。

幾何学的選択作用<sup>30, 31)</sup>は結晶成長のごく初期段階で、ルッポの壁や下地との接触により方位を異にするいくつかの核の集団が生れ、成長する過程で生ずる。結晶が成長するにつれ優先方位の結晶のみ生き残り、最終的には1個ないしは、少数の方位を少し異にする結晶ができ上る。すなわち複雑な方位から単純な方位へと成長が進行する。lineage 構造は単純な母結晶ないしは核から枝分れる的に複雑化していくのであるから、両者は逆の傾向をもっている。幾何学的選択作用の説明(図1)を見ればその差は明らかである。しかし、現象として結晶表面に表われたものを見ただけでは判別がつかない。個々の例で、注意深く転位の配列や密度をあたるとはならない。

一つの単結晶成長表面に多数の渦巻成長丘や二次核を起点とする成長丘が発達する場合、成長層の束ねあいの仕方、あたかもいくつかのブロックが互に方位を少しづつ変えて共存しているように見えることがある。一般に成長様式が沿面成長である場合は、新しい成長層よりも古い成長層が束ねあう傾向がある。(これは Frank のいう不純物と束ね合いの関係と同じことである。)そのためあたかも結晶の周辺部でブロック化が著しくなっているかのように見える。これなども、X線等で結晶表面の完全性を調べないと lineage 構造と混同してしまうことになる。

なお、融解の過程と結晶のブロックの関連についても lineage 構造はある程度の説明を与えることができることもつけ加えておきたい。

本節の内容の詳細は文献を参照されたい。

### 7.3 ニオ・ブターゲット (Nb対陰極) の試作

#### 7.3.1 試作の意義

X線回折顕微法の一つとして古くから使われているベルグバレット法は、結晶の表面反射を利用した結晶表面の状態を調べるための手法であり、この方法では実験上の幾何学的な配置関係の必要性から、反射のブラッグ (Bragg) 角が大きくなるように——言い換えれば波長の長い  $K_{\alpha}$  特性 X線を使うように——ターゲット材としては原子番号の小さい Cr (原子番号 24) Fe (26) Co (27) Ni (28) Cu (29) 等の管球が選ばれた。一方 1959 年、ラング (Lang) により開発されたラング法 (透過型 X線回折顕微法) では、透過 X線回折線像により、主に結晶内部の欠陥状態を調べるための方法であり、一般的には透過率の大きい、波長の短い特性 X線、すなわち原子番号の大きいターゲット材 (Mo (42), Ag (47)) から放射される  $K_{\alpha 1}$  特性 X線が使われている。特に透過型による方法は結晶内部の 3 次元の完全性について得られる情報量が多いので、近年よく使われている。この方法で従来よく調べられてきたダイヤモンド、シリコン、水晶、サファイア、等のように比較的原子番号の小さい元素から構成されている単結晶では、その吸収係数が割合に小さいので、試料をそれほど薄くしないでも Mo $K_{\alpha}$ , Ag $K_{\alpha}$  線で十分に研究することができた。しかしながら、YAG 結晶のように原子番号の大きい元素 Y (39) がその構成原子として含まれている結晶になると吸収の影響を強く受けるので、必ずしもそうはいかなくなってくる。ラング法では、コントラストのついた良い X線写真をとるための一つの条件として、その結晶による線吸収係数 ( $\mu$ ) と厚さ ( $t$ ) との積、すなわち  $\mu \times t$  が 1 に近くなるような  $t$  を選ぶことが重要であるとされている。一例として  $\mu t = 1$  になるいくつかの値を表 1 に示す。表 1 から明らかなように Y を組成に含む YAG 結晶では、Mo $K_{\alpha 1}$  線、Ag $K_{\alpha 1}$  線の両方の X線に対しても強い吸収を受けるのでよい写真をとる為には  $t$  の値を小さく

表1 各ターゲットと $\mu t=1$ になる試料の厚さ( $t_{\mu m}$ )の値

ターゲット	Mo	Ag	Nb
グラファイト (C)	7,700( $\mu m$ )	11,300( $\mu m$ )	6,800( $\mu m$ )
ダイヤモンド (C)	4,570	7,140	4,110
シリコン (Si)	670	1,310	590
ゲルマニウム(Ge)	30	46	26
水晶 (SiO <sub>2</sub> )	1,020	1,960	890
サファイア(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	830	1,570	720
YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	44	86	232

しなければならない。今同じ厚さの試料で考えた場合、吸収が大きい試料で写真を撮るとすると当然写真の露出時間は長く要することになり、そうすると、バックグラウンドが上ってしまうため、S/N比が悪く、良いコントラストの写真がとれなくなることを意味している。また試料の薄片作製(研磨、化学研磨等)の段階でも数十マイクロンの薄片を作らねばならぬことは、かなりのデメリットとなることはいうまでもない。結晶の破損、損傷、返り(曲り)等のことをも併せ考えた上でよいX線写真を撮るためには、

- (1)構成原子の線吸収係数が小さくなるように、より短い波長のX線を放出するような、原子番号の大きいターゲット管球を使用する。
- (2)構成原子の中の一番吸収係数の大きな原子のK吸収端(今の場合YのK吸収端は0.72762Å)よりもわずかに大きな波長の $K_{\alpha}$ 線をもつターゲット材を選ぶことである<sup>33)</sup>。(これはフィルターを選ぶ場合の原理と同じである。)ただしこの場合はY以外の他の構成原子による吸収は(1)の方法の場合よりも、当然のことながら大きな影響を受けることはいうまでもないが、全体としての吸収係数が小さくなるという点に意義がある。

(1)の方法を考えた場合には、ターゲット材としてW(74), Au(79)等を考えると、それぞれの励起面圧は69.3kV, 80.8kVであり実用上望ましい印加電圧が3~4倍であることを考えると、管球のターゲット材を替えただけでは既存のX線発生装置をそのまま利用することはできない。そこで(2)の方法により利用できそうなターゲット材になるものを周期律表の中から探すと、Nb $K_{\alpha}$ の波長が0.74615Åであり、YのK吸収端0.72762Åよりわずかに大きな波長であるために、Yによる吸収

がMo $K_{\alpha}$ , Ag $K_{\alpha}$ 線より小さくなることがわかった。Al, Oによる吸収は、Mo $K_{\alpha}$ , Ag $K_{\alpha}$ の場合よりも当然大きくなるが、YAG単結晶全体としての吸収は小さくなる。YAG単結晶の $\mu t=1$ になる $t$ の計算値を表1の最後の欄に示す。数値を比較してみれば明らかのように、Nb-ターゲットを使うことにより、試料の厚さは、Mo, Agの各々の場合よりも5.3倍, 2.7倍でよいことがわかる。このことは前にも述べたごとく、試料の切断、研磨、エッチング等の際に、特にYAGのような硬度の大きな結晶では、大きなメリットとなる。また結晶をBulk Crystalとして実験上取扱わねばならぬ場合にははかり知れぬ利点となることはいうまでもない。

### 7.3.2 実験及び結果

上記のような理由から、YAGの研究で必要と思われるNb-ターゲット管球を、理学電機製、R-HIMを利用して試作した。使用条件は4mmのフィラメントを使い電圧50kV、管電流7mAで

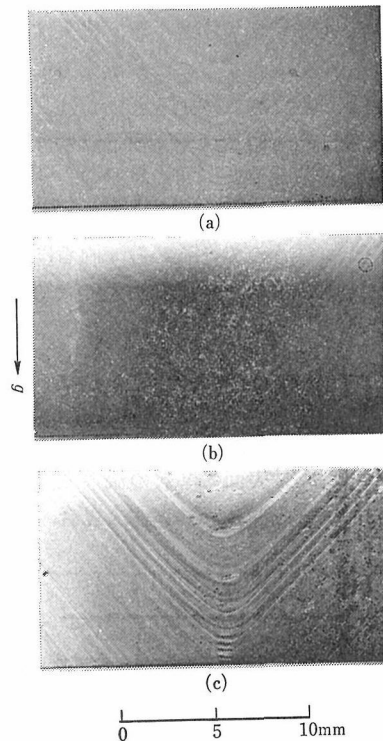


図2 YAG単結晶のターゲットの違いによる差を示すX線回折顕微写真( $t=520\mu$ )。引上方向は $\langle 111 \rangle$ で上方方向に引上げたものである。(444)反射で $g$ ベクトルは下方向。  
(a) Mo $K_{\alpha}$ 像, (b) Ag $K_{\alpha}$ 像 (c) Nb $K_{\alpha}$ 像

常用可能であった。

チョクラルスキ法 (CZ 法) で  $\langle 111 \rangle$  方向に引上げた YAG 単結晶から切出した試料薄片を、最後に #2000 アルミナ研摩材でみがいてその後、熱燐酸でエッチングして厚さ  $t=520\mu$  にした。その試料を用いて、比較のために Mo, Ag, Nb の各ターゲットの場合で (444) 反射 X 線写真がどう異なるかを図 2 に示す。図 2 の写真を比較すれば一目瞭然のように、図 2 (c) に示す Nb $K_{\alpha_1}$  で撮った写真が、Mo $K_{\alpha_1}$ , Ag $K_{\alpha_1}$  で撮った (a), (b) の場合よりもコントラストもよくついて、微細構造もよく撮れている。(a), (b) では双曲線型をした固液界面を示す濃淡パターンが見られるのみで、(c) に見られるような転位等の欠陥によると思われる微細な模様は認められない。よく見ると、かろうじてそれら欠陥に対応する位置が白くぬけて見えるのみである。その理由はこのときの  $\mu t$  の値は表 2 のようになり、Nb $K_{\alpha_1}$  線以外の Ag, Mo の  $K_{\alpha_1}$  線に対して、この試料の厚さではボルマン (Borrmann) 吸収による効果<sup>\*34)</sup> が大きく利いていて、消衰効果によるコントラストがつきにくい条件になっていることから説明される。

表 2 YAG 試料片の厚さを一定 ( $t=520\mu\text{m}$ ) にしたときの  $\mu t$  の値

ターゲット $\mu t$	Mo	Ag	Nb
	11.8	6.1	2.2

試料の厚さ ( $t$ ) の大きい、Borrmann 吸収が大きく利いた回折コントラスト像では、結晶内部の大きな欠陥については何とか認められるが、微細な欠陥構造について明確に見ることができないことは、写真の比較により明らかである。

(c) の Nb  $K_{\alpha_1}$  による写真では (a)(b) ではほとんど認められなかった刃状転位や Frank-Read Spiral と思われる欠陥像が現れている。今までに酸化物単結晶 (YAG 等) の研究が多くされてきたわりに、

\* 単結晶で回折が起っているとき、結晶内には、それぞれ入射波と回折波からなる二種類の波動場が生じ、一方の吸収係数は、平均吸収係数より小さくなり、他方は平均吸収係数よりも大きくなる。そのために一つの波が消え一つの波だけが結晶を透過して像を作ることになる。この効果は結晶による透過の場合厚さと共に顕著になり、欠陥があるところでは強度が減ずる。

明瞭な X 線回折写真による報告がほとんどなかった<sup>35)</sup> のも、YAG に対する Nb-ターゲットのような適切な X 線発生源がなかったからでもあろう。

Nb-ターゲットの開発が遅かったために、YAG の X 線回折顕微法による研究もその緒についたばかりである。しかし“ガーネット族のように格子定数の大きい結晶では、一般に転位が入り難い”と言われてきたその結晶で、(c) に示すような写真が撮れるようになった意義は大きい<sup>36)</sup>。

Borrmann 吸収という異常透過現象を用いて調べる手法は、X 線の吸収が大きいような物質 (即ち、原子番号の大きい元素を含んだ物質)、またはそれほど吸収は大きくないが厚いままで試料を調べたい場合に、多く使われてきた。

しかし今までの例でよくわかるように、微細な欠陥構造などについて調べたい場合には、Y に対する Nb-ターゲットのような、 $\mu t=1$  の条件を満たすターゲット材を使った新管球の開発が、必須となってくるであろう。

#### 参 考 文 献

- 1) 小林禎作: 低温科学, 物理篇, 第27輯 395 (1969)
- 2) 「雪の結晶」, 岩波写真文庫, 7 48 (195)
- 3) H. E. Buckley: Crystal Growth, J. Wiley and Sons, 571 (1951)
- 4) 山本健磨: 化学実験学, 第8巻 河出書房, 75 1941)
- 5) A. Marcelin: Ann. Phys., 10 185 (1918)
- 6) M. Volmer: Z. Physik. Chem., 102 267 (1923)
- 7) G. G. Lemlein, E. D. Dukova and A. A. Chernov: Sov. Phys. Cryst. 2 426 (1957)
- 8) C. W. Bunn and H. Emett: Disc. Faraday Soc. No. 5 119 (1949)
- 9) A. R. Verma: Crystal Growth and Dislocations, Butterworths, 182 (1953)
- 10) A. R. Verma: Nature, 168 430 (1951)
- 11) I. Sunagawa: Am. Mineralogist. 46 1216 (1961)
- 12) G. Nomarski: 仏特許 628-674, 675 (1952)
- 13) A. R. Weill: Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. Calif. Press, 309 (1953)
- 14) 山本忠昭: 光学ニュース No.67 6 (1963)
- 15) 小松啓: 固体物理, 6 428 (1971)
- 16) A. A. Michelson: Phil. Mag. 24 499 (1887)
- 17) W. Linnik: C.R. Acad. Sci, URSS 1 18

- (1833)
- 18) S. Tolansky: Multiple-Beam Interferometry  
Clarendon Press, 187 (1948)
- 19) S. Tolansky: Microstructures of Diamond Sur-  
faces, N. A. G. Press, 67 (1955)
- 20) V. Vand, K. Vedam and R. Stein: J. Appl.  
Phys. 37 2551 (1966)
- 21) W. C. Dash: Phys. Rev., 98 1536 (1955)
- 22) Shin. Takasu: Proc. Japan Acad. 48 408  
(1972)
- 23) M. Takagi and A. R. Lang: Proc. Roy. Soc.  
London A, 281 310 (1964)
- 24) S. Tolansky and H. Komatsu: Science 157  
1173 (1967)
- 25) H. A. Miers: Trans. Roy. Soc. London, 202  
459 (1903)
- 26) W. F. Berg: Proc. Roy. Soc. London A,  
164 79 (1938)
- 27) 小松啓: 日本結晶学会誌 16 28 (1975)
- 28) M. J. Buerger: Am. Mineralogist 13 (1928)1
- 29) M. J. Buerger: Z. Kristallogr. 89 195 (1934)
- 30) 森本, 砂川, 都城: 鉱物学, 岩波書店, 290 (1975)
- 31) A. Van der Drift: Philips Res. Repts., 22  
267 (1967)
- 32) 小松啓: 鉱物学雑誌 12-5 316 (1976)
- 33) International Tables for X-ray Crystallography  
The Kynoch Press, (1965)
- 34) G. Borrmann: Phys. Z. 42 157, (1940) Z.  
Phys., 127 127 (1950)
- 35) K. Lal: J. Cryst. Growth, 32 357 (1976)
- 36) P. A. Arsenev, B. A. Baranov and S. A. Kli-  
nchkov: Krist. und Tech. 9 257 (1974)

## 8. 相平衡に関する研究

### 8.1 Y-Fe-O系及び Yb-Fe-O系の還元雰囲気下での固液平衡

#### 8.1.1 はじめに

浮遊帯溶融法による単結晶育成は、融帯の組成が析出成長する結晶の組成と異なる場合も可能であるという特徴をもつ。このような特徴を十分生かした研究を行うには関連する相平衡の知見が必要とされる。すなわち固液共存状態での組成関係が明らかでなくては結晶育成の制御は困難である。特に雰囲気中の酸素分圧によって固相や液相の組成が敏感に左右される系においては、相平衡の知見なしには結晶育成は不可能といえる。本研究は3で述べた  $YFe_2O_4$  や  $YbFe_2O_4$  の単結晶育成のための基礎知見として必要となる Y-Fe-O 及び Yb-Fe-O 系での還元雰囲気下での固液平衡関係を決定することを目的として行ったものである。

Y-Fe-O系及び Yb-Fe-O系の還元雰囲気下での固液平衡に関する報告はない。図1及び図2は君塚と桂<sup>1)2)</sup>により決定された  $1,200^\circ\text{C}$  におけるそれぞれの系の固相平衡関係である。

還元雰囲気下の相平衡決定には  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  との混合気体を用いて急冷法または熟天秤法を利用するのが一般的であるが、鉄を含む系で液相を生ずる場合はルツボ材の問題から利用が困難である。これは白金が鉄と合金を作ってしまう<sup>3)</sup>ため、しかも他に適当なルツボ材が見当たらないことによる。したがって鉄を含む系の固液平衡の研究は容易ではない。

本実験ではこのような問題を避けるために固相温度 (Solidus Temperature) のみを測定する方法を採用した。この方法では固相平衡 (Subsolidus Equilibrium) の知見を併せて固液平衡関係を類推するという手法を用いるため、精密な液相面 (Liquidus Surface) の知識が得られない欠点がある。しかし単結晶育成のための基礎知見として十分な正確さをもつ相平衡関係のデータを得るといふ本実験の目的にはかなった手法であるといえる。

#### 8.1.2 実験

$Y/Fe=1/2$  及び  $Yb/Fe=1/2, 2/3, 3/4$  の各混合物を作製し、それぞれについて、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  との混合気体を用いて各種雰囲気下で液相を生ずる温度を測定した。用いた原料はすべて純度 99.9% 以上の粉末である。用いた混合比  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  は Y-Fe-O 系の場合  $0.4\sim 3$ 、Yb-Fe-O 系の場合は  $0.5\sim 50$  であった。

測定は、試料を径 0.1mm の白金線でつるし、雰囲気及び温度を所定値に設定した炉中に挿入し、20~30分後に室温に急冷することにより行った。試料が液相を生ぜしめる固相温度に達したか否かは、急冷試料の実体顕微鏡観察により判定できた。急冷試料は必要に応じて X線による相の同

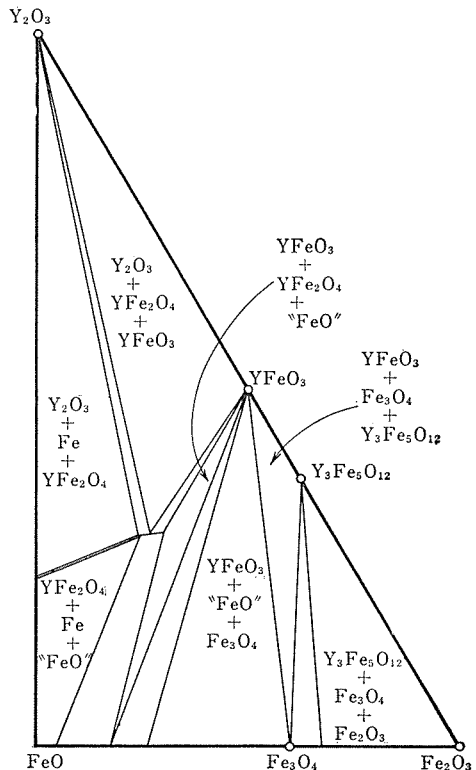


図1 Y-Fe-O系の  $1,200^\circ\text{C}$  における相関係 (Kimizuka and Katsura<sup>1)</sup>)

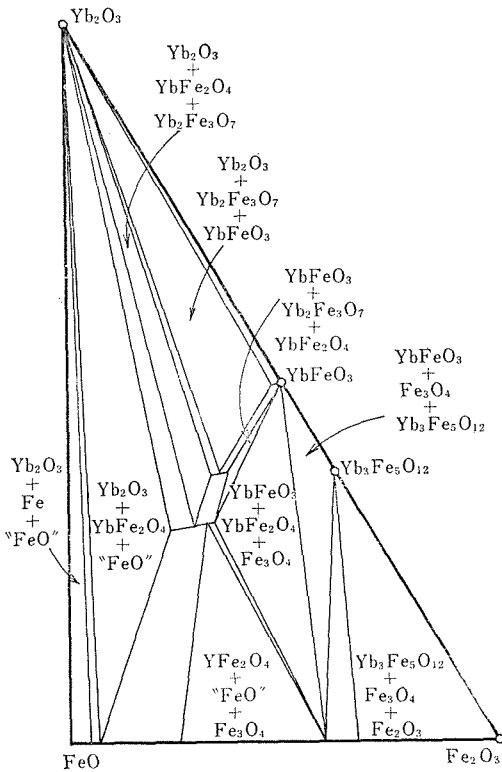


図2 Yb-Fe-O系の1,200°Cにおける相関係 (Kimizuka and Katsura<sup>2)</sup>)

定に供した。温度測定は急冷実験前後に行い、測定用の熱電対 (Pt-13%RhPt) はPd点 (1,554°C) 及び金点 (1,064.4°C) で常時標定した。

### 8.1.3 結果と考察

Y/Fe=1/2 の場合の固相温度の雰囲気による

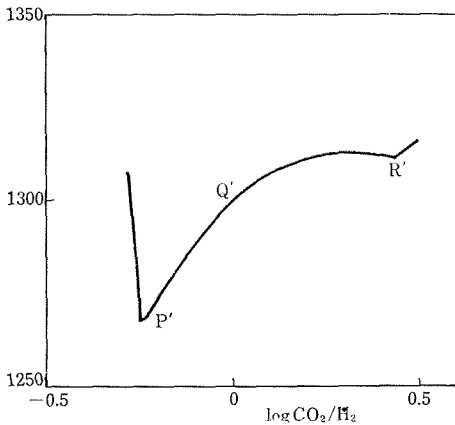


図3 Y/Fe=1/2の混合酸化物のCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>による固相温度の変化

変化を図3に示す。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1.0を境界として、これよりCO<sub>2</sub>過剰側では固相温度以上の液相生成量が極めて少なく、これよりH<sub>2</sub>過剰側ではそれが極めて多いという特徴が見られた。図1による知見と図3の結果とを結びつけると図4に示すようなY-Fe-O系の液相面の存在が導き出される。図4におけるP, Q, Rが図3におけるP', Q', R'に対応する。すなわち、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=0.4~1.0の範囲でYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+液体、という反応を呈し、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1.0~3.0の範囲ではYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→YFeO<sub>3</sub>+液体、と言う反応を呈すると仮定すると、固相温度以上の液体の生成量の差が説明できる。これは、図4の妥当性を裏づける一つの理由である。これを確認するためにCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=0.8及びCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1.5で固相温度よりわずかに高い温度から急冷した試料をX線により同定したところ、前者にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、後者にはYFeO<sub>3</sub>が含まれていることが明らかとなった。したがって図4は定性的に正しいことがほぼ確実といえる。

図4の結果は点Qに関して次のような半定量的

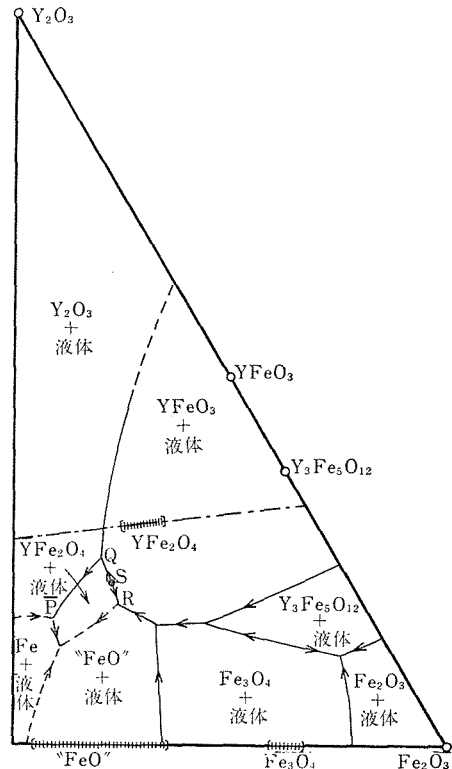


図4 Y-Fe-O系の液相面

な情報を与えている。すなわち点Qは図中の1点鎖線 (Y/Fe=1/2の混合物の反応線) より Fe 過剰側にあり、かつ YFeO<sub>3</sub> の組成点と点Sとを結

んだ線より還元側にある。

図4から明らかなのは、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が典型的な分解溶解化合物であるという事実である。

Yb/Fe=1/2, 2/3, 3/4 の場合の固相温度の雰囲気による変化を図5に示す。

図2から明らかのように YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> なる二つの3成分化合物が存在するので、Y-Fe-O 系に比較して、一見極めて複雑な印象を与える。しかしながら、1)固相温度以下で二相共存になるような雰囲気での図5中の固相温度曲線は、3成分系での3相線(Univariant Curve: 液相と二つの固相とが共存するときの液相組成に対応する三成分系液相面上の線で、二つの初晶域の境界となるもの)の各反応線への投影図であること、2) B' 及び F' は共晶点に対応する可能性があるが、A' 及び C'~E' はすべて包晶点に対応すること、3)それぞれの組成の反応線と A'~F' に対応する共晶点あるいは包晶点との間に半定量的な位置関係があること、などを考慮すると図6に示すような Yb-Fe-O 系の液相面が導き出される。

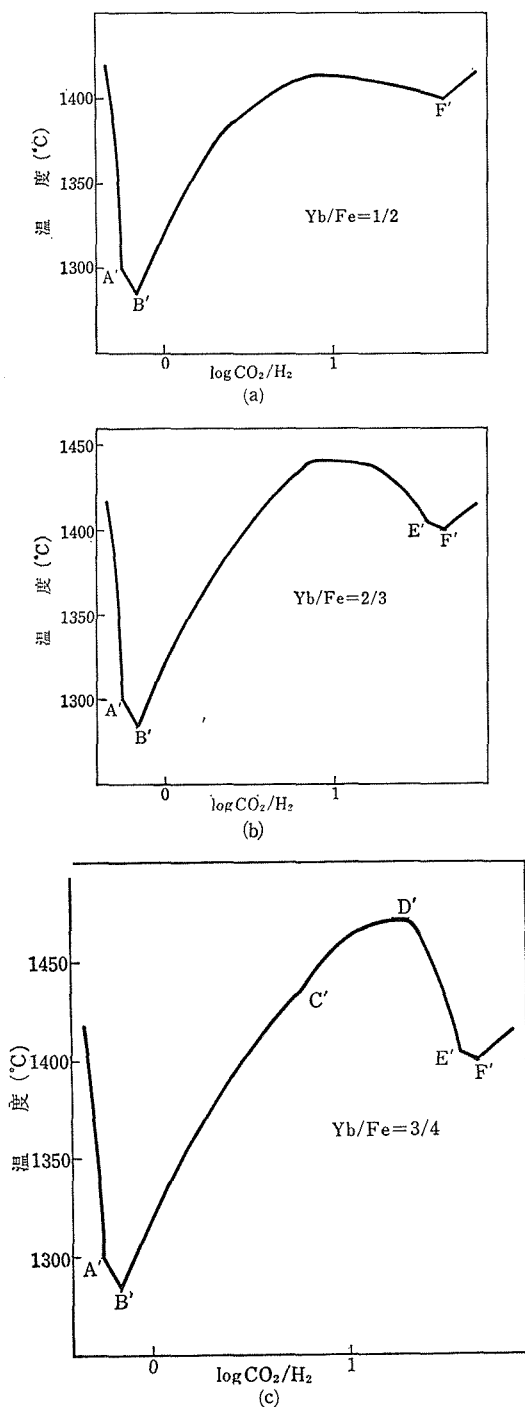


図5 Yb-Fe-O 系混合酸化物の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> による固相温度の変化 (a) Yb/Fe=1/2, (b) Yb/Fe=2/3, (c) Yb/Fe=3/4

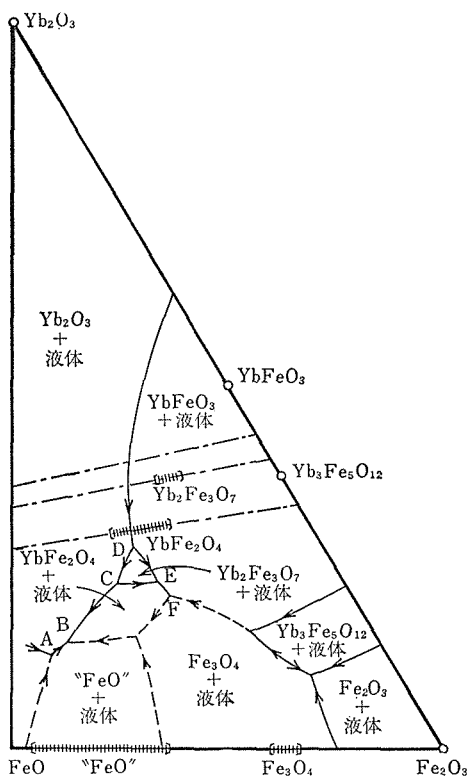


図6 Yb-Fe-O 系の液相面

図6の妥当性を確認するために固相温度より少し高い温度から急冷した試料をX線により同定したところ、いずれも図6が正しいことを示した。ただし液相と平衡共存する固相の組成が必ずしも図2のようではなく、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  や  $\text{YbFe}_3\text{O}_7$  中にわずかではあるが、 $\text{Yb/Fe}$  の値に幅があることを示唆するような結果も得られている。これらの問題の確認は今回の実験の目的には含まれないので今後に残された問題とした。

図6は、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  及び  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  もそれぞれ分解溶解化合物であることを示している。

実験に用いた白金線が試料に比較し、細くて少量であること、一般に出現する液相の量が少ないことなどから、白金による鉄成分の吸収は本実験の結果を左右するほどのものではないと想像されるが、念のため鉄成分が吸収された場合の影響を検討した。まず、 $\text{Y-Fe-O}$  系においては、 $\text{CO}_2/\text{H}_2 < 2$  の場合は固相温度を上昇させ、 $\text{CO}_2/\text{H}_2 > 2$  の場合は、これと逆であることが図3から明らかである。測定において、白金線近傍での液相形成が観察しやすいことを考慮すると、 $\text{CO}_2/\text{H}_2 < 2$  の場合は測定誤差を与えることが少ないといえる。 $\text{CO}_2/\text{H}_2 > 2$  の場合はしたがって逆であるが、幸いなことに固相温度を下げる効果の大きさがあまり問題にならない程度である。したがって白金線を用いたための測定への影響は無視できる。 $\text{Yb-Fe-O}$  系においても同様の議論ができる。この系においては  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  が大きいときには白金による鉄吸収の傾向が弱まることも幸いとなっている。

君塚等<sup>4)</sup>は  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  なる二つの相を急冷した  $\text{Yb-Fe-O}$  系の液体中から分離し、同定しているが、本研究の結果では、これらの相が安定相として現れるという証拠は見当らなかった。

今回得られた固液平衡関係は、共晶点、包晶点、三相線の組成について概略の知見を与えるものである。更に精密な知見を得るには何らかの工夫、例えば 8.2 で述べるような手法の応用などが必要となろう。

### 8.1.4 結論

固相温度測定により  $\text{Y-Fe-O}$  系及び  $\text{Yb-Fe-O}$  系の還元雰囲気下での液相面の概略を決定した。これは、これらの系に現れる  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 、

及び  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  の単結晶育成に必要とされる相平衡知見としては十分な正確さをもつものである。

## 8.2 浮遊帯溶融法による共晶点の液相組成の決定

### 8.2.1 はじめに

帯溶融法を用いて二成分系の共晶点での液体組成が決定できることは Pfann<sup>5)</sup> によって述べられており、関連する研究もあるが、浮遊帯溶融法による実験例は少ない。浮遊帯溶融法は鉄のような遷移金属元素を含む酸化物系に対しては、容器を必要としない、雰囲気制御が可能であるなどの興味深い特徴をもつ手法である。本研究においては同法を  $\text{Y-Fe-O}$  系に適用し、共晶点における液相の組成決定を試みた。

### 8.2.2 実験

図7は Van Hook<sup>6)</sup> により決定された  $\text{Y-Fe-O}$  系の酸素下での相関係の一部を示したものである。今、ある組成  $c_1$  をもつ混合物の浮遊帯溶融実験を行った場合を考える。 $c_1$  は共晶点の組成より左側(酸化鉄側)にあるから、共晶温度  $T_E$  より上では「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ +液体」となる。したがって  $c_1$  の組成をもつ原料棒と種子棒を用いて浮遊帯溶融構成を行い、原料棒と種子とを連動して移動させ、融帯を相対的に動かした場合の融帯中に存在する相の変化を定性的に示すと図8のようになる。

この変化は初期に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の沈殿を生じ、次第に沈殿を生じなくなってくることを特徴とするが、沈殿を生じなくなれば、その後は原料棒から融帯への溶解反応が起こり、同時に融帯から種子棒へ

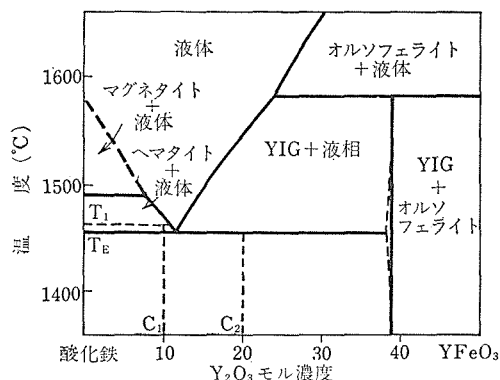


図7  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$  系の1気圧酸素中の相関係 (Van Hook<sup>6)</sup>) と実験に用いた組成 ( $c_1$  及び  $c_2$ )



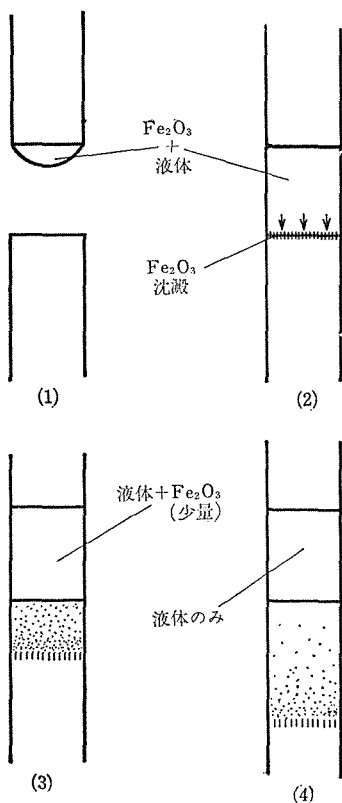


図8  $c_1$ 組成を用いた浮遊帯溶融構成により融帯を移動させたときの融帯及び析出相の変化

の析出反応が起こり、融帯の組成は一定となるであろう。このような変化は2で述べた帯均質化反応のうちあらかじめ融帯を導入しない場合に対応する。溶解と析出が同量かつ同組成であれば定常状態である。このような定常状態は融帯の移動を十分に緩やかに行うことにより実現される。定常

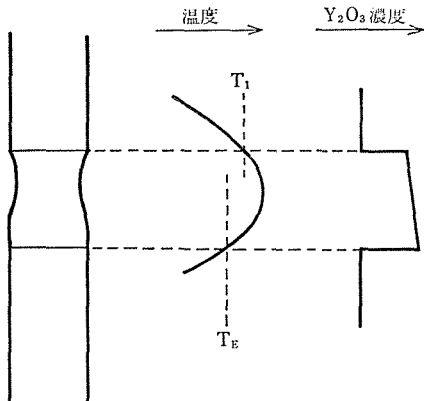


図9  $c_1$ 組成を用いた浮遊帯溶融構成が定常状態に達したときの温度分布及び推定される組成分布

状態下での温度分布及び推定される組成分布を図9に示す。原料棒の溶解温度  $T_1$  は  $T_E$  よりもわずかに高く、その差は融帯の移動速度によるであろう。

組成  $c_2$  の混合物の浮遊帯溶融実験も同様に考えることができる。 $c_1$  の場合と異なる点は初期段階で  $Y_3Fe_5O_{12}$  が沈殿することである。

$c_1$  として 10mol% 及び  $c_2$  として 20mol% の  $Y_2O_3$  を含む  $Fe_2O_3$ - $Y_2O_3$  混合物を作製し、直径 5~6 mm の棒状に加圧成形し、1,400°C で酸素中で焼結したものを原料棒及び種子棒とした。

用いた装置は、既に述べたハロゲンランプ式のものである。雰囲気は 1 気圧酸素とした。融帯の移動速度は 3 及び 1 mm/h、全移動長は最低 15mm、原料棒と種子棒との回転は互いに逆に 30rpm とし、実験終了時には回転を止めると同時に加熱用光源の電源を切って急冷した。

急冷試料のスケッチを図10に示す。図10中 1~4 で印した部分を切り出し、組成分析を行った。分析はまず試料を  $H_2$  中で 1,200°C で 2 時間処理し、しかる後に空気中でゆっくり 1,050°C まで加熱し、この際完全に還元された試料中の鉄が完全に酸化されると仮定して重量増を測定することにより行った。分析法の確認のため 20mol% の  $Y_2O_3$  を含む  $Y_2O_3$ - $Fe_2O_3$  混合物に適用したところ 20±0.2mol% の結果を得た。

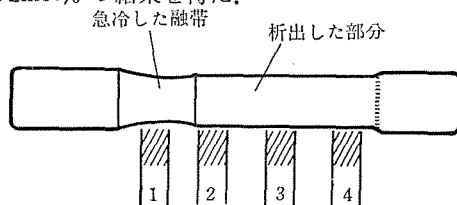


図10 急冷試料のスケッチと組成分析のために切り出した部分

### 8.2.3 結果と考察

得られた分析結果を表1に示す。いずれの場合も2の部分の分析結果から、原料棒の組成と析出する固相の組成が等しいことがわかり、定常状態が実現していることが明らかである。

図9における推定組成分布は1の分析結果により一部裏づけられたといえる。すなわち融帯組成は原料棒組成に引きずられる形跡が見え、これは図9の組成勾配に帰することができよう。今回の実験結果から、融帯移動速度 3 mm/h の場合には

表1 分析結果 (数字は  $Y_2O_3$  のモル%)

Y/Fe	融帯移動速度	1	2	3	4
20/80	3 mm/h	14.8	20.1	20.1	20.6
10/90	3	13.5	10.0	—	—
20/80	1	14.3	20.2	20.0	28.5
10/90	1	13.7	10.0	—	—

共晶点での液相組成は  $14.1 \pm 0.7 \text{ mol\%}$  の  $Y_2O_3$  を含むことがわかるが、融帯移動速度  $1 \text{ mm/h}$  の場合には同含有量に対し  $14.0 \pm 0.3 \text{ mol\%}$  という値を得る。2種の組成の原料棒を用いたときに現れるこの組成幅は、融帯移動の速度と共に大きくなる傾向が明らかであり、図9による考察と一致する。

本実験で用いた  $1 \text{ mm/h}$  という移動速度は YIG 育成時のそれと同じである。この速度での実験結果から、浮遊帯溶融構成における融帯と析出固相との組成関係は、固液平衡組成関係とはわずかに異なっており、析出固相を基準としたときの液相中の  $Y_2O_3$  組成を尺度として  $\pm 0.3 \text{ mol\%}$  程度であると結論される。このことは、2で YIG 結晶育成に際して議論した結晶析出時の固液共存関係を、固液平衡関係と同一視しても、上記結論中の尺度で  $\pm 0.3 \text{ mol\%}$  程度の誤差の範囲で、正確な議論として成り立つことを意味する。この程度の誤差は決して大きなものではなく、2での議論は実質的に問題のないことが明らかである。

共晶点の液相組成  $14.0 \sim 14.1 \text{ mol\%}$   $Y_2O_3$  は図7に示す Van Hook の値 ( $11.5 \text{ mol\%}$ ) とは大きく異なっている、その理由は必ずしも明確ではないが、Van Hook が実験に用いた  $80\% \text{ Pt}-20\% \text{ Rh}$  のルツボによる、試料からの Fe の吸収による可能性が大きい。わずかな還元雰囲気下でも Pt が

酸化物試料から Fe を吸収してしまうことは Taylor & Muan<sup>3)</sup> による研究によって明らかであるが、 $20\% \text{ Rh}$  を含む白金で、しかも  $1$  気圧の酸素中でも同様の反応が起こる可能性があることを本実験は示している。

Y/Fe=20/80 の3の部分の分析結果は、定常状態に至るまでの融帯の移動距離がかなり小さいことを示している。また、4の分析結果は、初期の析出物に  $Y_2O_3$  の濃縮が起こることを示し、図8に関連した議論 ( $Y_3Fe_5O_{12}$  の沈殿が起こる場合) を裏づけている。

#### 8.2.4 結論

本実験では、浮遊帯溶融法の応用により酸化鉄-YFeO<sub>3</sub>系の共晶点の融液組成が決定できることを確認した。この方法は他の2成分系、あるいは多成分系の共晶点の融液組成の決定にも適用できると思われる。特にルツボに問題のあった系については有力な方法となるであろう。析出固相の組成分析に EPMA を利用するなどの工夫をこらせば、応用性は広くなると考えられる。

#### 参考文献

- 1) N. Kimizuka and T. Katsura: J. Solid State Chem. 13-3 176 (1975)
- 2) N. Kimizuka and T. Katsura: J. Solid State Chem. 15-2 151 (1975)
- 3) R. W. Taylor and A. Muan: Trans. AIME, 224 500 (1962)
- 4) N. Kimizuka: K. Kato, I. Shindo and Isao Kawada: Acta Cryst. B32 1620 (1976)
- 5) W. G. Pfann: Zone Melting, 2nd ed. (Wiley, 1966)
- 6) H. J. Van Hook: J. Am. Ceram. Soc., 45 162 (1962)

## 9. 残された問題と将来の展望

本研究においては、イットリウムガーネットを単結晶材料という観点からとらえ、大型良質の単結晶を育成するにはどのようにすれば良いかという点に集中した研究を行ってきた。したがって得られた成果は、イットリウムガーネットを単に材料としてながめた場合に期待されるものに比して、極めて部分的なものになっている。特に単結晶を中心にすえたために、方法論の展開上イットリウムガーネット以外の材料の単結晶も育成するという回り道をしている。しかしこのゆえにこそ、新しい技術の発展が可能になったと我々は信じているし、また、将来も本研究の成果を基盤として発展するものが少なからずあるに違いないと期待もしている。

本研究により第3成分を含まない YIG 単結晶育成が可能になったことは、確かに一つの発展であったといえよう。しかし、高温反応を利用している点が従来法と異なるために、 $Fe^{2+}$  を結晶中に導入しやすい。これは、YIG 単結晶が近い将来光通信に利用されるときに最大の障害となるであろう。本研究では手をつけなかった部分である。また Y を他の希土類元素で置換した鉄ガーネットの単結晶は学問的に重要である。これまでのフラックス法による単結晶に代って、不純物を含まぬ単結晶が得られることは、特性を調べるにあたって解析を容易にするばかりでなく、これまで不可能であった特性の測定も可能にするであろう。また、Ga や Al、あるいは他の元素を自在にかつ均一に置換元素として導入できることは、材質デザインの立場からも興味を呼ぶであろう。

良質の単結晶を得るための研究としては、結晶成長に及ぼす各種の要因についての解析を行ってきたが、特に本研究では融液中の流れに関してその重要性を見いだした。しかし結晶成長中の固液界面に対して融液の流れがどのように影響を与えるか、また、どのような要因が流れを決めているか、などの問題はまだまだ研究の糸口がつかめた段階である。このような研究は、イットリウム

ガーネットのように等方的な物質ばかりでなく、異方性を持つ物質についても行わなければ一般性のある知見は得られないであろう。

実際の単結晶育成技術については、浮遊帯溶融法の酸化物結晶への応用に関する方法論の展開を図ったが、これまでに得られた知見はいうまでもなく極めて限られたものである。本研究では3に述べた物質の他に立方晶  $BaTiO_3$  などの誘電体結晶の帯均質化反応を利用した育成、あるいは Bi や Pb を含む酸化物（一致溶融するものを含む）の結晶育成を試みたが、極めて困難であった。恐らく方法論の展開が不十分であったためと考えられる。また、多成分系の分解溶融化合物についてもほとんど手をつけていない。一方、既に  $YFe_2O_4$  などで試みた、酸素分圧制御による育成は、装置に難点もあって、極めて粗雑な実験を行ったにとどまっている。これらは、着実な技術の積み重ねにより発展させることが望まれる。

チョクラルスキ法技術は、結晶育成の自動化に主眼を置いて所定の成果を見たが、パラメーターの選定が後に残された問題である。物質による相違をどのように処理するかが今後の課題となる。

浮遊帯溶融法による研究は単結晶育成ばかりでなく、相平衡実験にも応用できることが明らかになっている。特に安定な加熱源を保てる集光式装置を用いれば、いろいろな応用が考えられよう。還元雰囲気下での、鉄を含む系の固液平衡研究は特に魅力ある課題であり、発展性が期待される。

キャラクターゼーションの仕事は、技術的に確立された、あるいは良く知られている各種の手法を活用していくことが第一であり、本研究ではこの原則に沿ってきた。しかし活用は十分であったとはいえない。更に広範囲の技術を活用することが望まれる。また、キャラクターゼーションの手法は本来求める情報を確実にしかもできるだけ容易に結晶から取り出すためのものであり、その効率化のためにはときに応じての特殊な工夫も必要であろう。例えば高性能の偏光顕微鏡による転位

の観察の可否も興味ある問題であり、このような工夫に向っての前進でもあろう。あるいは既に実用化されている赤外顕微鏡技術を更に発展させることも、このような例として望まれる。一方結晶成長の機構を詳細に調べたいときはやはり「その場観察」(in situ observation)が可能であればそれに優る手法はない。「その場観察」の技術を開発することもこれから期待されることである。

本研究において残された問題は、多くは再編成グループにおいて継承されて良い類のものである。また、そうでないものの一部は、民間に委託

された技術開発という形で発展を見るものと期待される。

最後に、本研究グループの研究推進にあたって、御指導、御協力頂いた武居文彦(東北大)、小林信之(富山大)、千川純一(NHK基礎研)の諸先生、また、研究の基盤を作って後東北大へ移られた小松啓先生、その他各種の面で御指導頂いた研究会メンバーの諸先生に厚く御礼を申し上げます。また、技術的に御協力頂いた NEC 中央研究所、タケダ理研、富士電気化学の各社に感謝の意を表します。

## 10. 研 究 成 果

### 10.1 発表論文

- H. Komatsu, S. Homma, S. Kimura, Y. Miyazawa and I. Shindo  
“Growth Mechanism of Flux-Grown YAG”  
J. Crystal Growth 24/25 633 (1974)
- 小松 啓  
“光学顕微鏡による結晶成長の研究”  
日本結晶学会誌 16-1 28 (1974)
- I. Shindo and H. Komatsu  
“Growth of H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Single Crystals by the Floating Zone Method”  
J. Crystal Growth 34-1 152 (1976)
- I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura  
“Growth of YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Single Crystals by Floating Zone Method”  
Mat. Res. Bull. 11-6 637 (1976)
- K. Kitamura  
“Al-Fe Partitioning between Garnet and Epidote from the Contact Metasomatic Copper Deposits of the Chichibu Mine, Japan”  
Econ. Geol. 70 725 (1975)
- 小松 啓  
“光学的表面観察・測定技術”  
応用物理 44-12 1279 (1975)
- H. Komatsu  
“Characterization of Crystal Growth by Optical Microscopy I” Crystal Growth and Characterization (Proc. ISSCG-II) (North Holland, 1975)
- 小松 啓  
“Lineage 構造について”  
鉱物学雑誌 12-5 316 (1976)
- M. Abe, M. Gomi and Y. Mori  
“Dependence of Dichroism in SmFeO<sub>3</sub> on Crystal Growth Technique and Hydrogen Heat Treatment”  
Japan. J. Appl. Phys., 15-6 1147 (1976)
- S. Kimura and I. Shindo  
“Single Crystal Growth of YIG by the Floating Zone Method”  
J. Crystal Growth, 41-2 192 (1977)
- M. Abe, M. Gomi, K. Shōno, Y. Mori and S. Nomura  
“A Method for Measuring the Direction Angle of a Magnetization with a Vibrating Sample Magnetometer: Application to SmFeO<sub>3</sub> in the Spin Reorientation Region”  
Japan. J. Appl. Phys., 16-2 279 (1977)
- T. Hamasaki, T. Hashimoto, M. Abe and Y. Mori  
“Critical Divergence of the H. F. Magnetic Susceptibility of SmFeO<sub>3</sub> in the Spin Reorientation Temperature Region”  
J. Phys. Soc. Japan, 42-4 1190 (1977)
- M. Abe, K. Kaneda, M. Gomi, Y. Mori and S. Nomura  
“Magnetostriction of SmFeO<sub>3</sub> and YFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x/2</sub>Ti<sub>x/2</sub>O<sub>3</sub> in the Spin Reorientation Region”  
Japan. J. Appl. Phys., 16-10 1799 (1977)
- H. Takei, H. Oda, H. Watanabe and I. Shindo  
“Growth and Properties of Strontium Cobalate Single Crystals”  
J. Mater. Sci. 13 519 (1978)
- S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda  
“Relationship between Oxygen Diffusion Characteristics of Polycrystalline and Single Crystal 2MgO·TiO<sub>2</sub>”  
Chem. Phys. Letters, 50-3 459 (1977)
- 進藤 勇, 小松 啓  
“融剤法による YAG 単結晶の育成”  
窯業協会誌, 85-8 22 (1977)
- Y. Miyazawa, Y. Mori and S. Homma  
“Interface Transitions in the Czochralski Growth of DyAG”  
J. Crystal Growth, (印刷中)
- Y. Miyazawa, Y. Mori and S. Homma  
“Growth of Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystals”  
J. Mater. Sci., (印刷中)
- Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Homma and K. Kitamura  
“Interface Shape Transitions in Czochralski Grown YAG Crystals”  
Mat. Res. Bull., 13 671 (1978)
- T. Sugiwarara, K. Shiratori, I. Shindo and T. Katsura  
“Parasitic Ferrimagnetism of YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”  
J. Phys. Soc. Japan, (印刷中)
- Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, H. Ooshima, M. Tsutsumi, I. Shindo and N. Sakagami  
“A Simple Determination of Crystallographic Orientation of Grains in Polycrystalline Zinc Oxide”  
Krist. Tech., 13-7 (1978)
- K. Kitamura and H. Komatsu  
“Optical Anisotropy Associated with Growth Striation of Yttrium, Garnet, Y<sub>3</sub>(Al, Fe)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>”  
Krist. Tech., 13-7 811 (1978)

## 10.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
50. 6	森 泰道	東京工業大学工学部	サマリウムオロソフェライト単結晶
51. 2	木村 茂行	大阪大学理学部	マグネタイト単結晶
51. 4	木村 茂行	フランス国立科学研究センター	イットリウム2鉄4酸素化合物単結晶
51. 6	森 泰道	東京工業大学工学部	ツリウムオロソフェライト単結晶
51.10	木村 茂行	青山学院大学理工学部	マグネタイト単結晶
52. 8	木村 茂行	(株)タケダ理研工業	イットリウム鉄ガーネット単結晶
53. 2	進藤 勇	韓国ソウル大学	水熱合成水晶

## 10.3 特許出願 (国有特許)

## 10.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
50.12. 2	50-144691	3 イッテルビウム 4 鉄10酸素化合物 ( $Yb_3Fe_4O_{10}$ ) の合成法	君塚 昇, 進藤 勇 加藤克夫, 杉原 忠 川田 功, 桂 敬
51. 2.21	51-018345	イットリウム2鉄4酸素化合物 ( $YFe_2O_4$ ) 単結晶磁性半導体及びその製造法	木村茂行, 進藤 勇 君塚 昇, 桂 敬
51. 7.22	51-087475	イットリウム鉄ガーネット ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 単結晶の製造法	木村茂行, 進藤 勇
51. 9.30	51-118889	チタン酸マグネシウム ( $MgTiO_3$ ) 単結晶の製造法	進藤 勇, 木村茂行
51. 9.30	51-118890	マグネシウムチタニウムスピネル ( $Mg_2TiO_4$ ) 単結晶の製造法	進藤 勇, 木村茂行
52. 8. 9	52.095416	高品質イットリウム鉄ガーネット ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 単結晶の製造法	木村茂行, 進藤 勇 森泰道
52. 8. 9	52-095417	イットリウム鉄ガーネット固溶体単結晶の製造法	木村茂行, 進藤 勇 北村健二, 井伊伸夫
52. 8. 9	52-095418	六方晶バリウムフェライト ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) 単結晶の製造法	木村茂行, 進藤 勇 井伊伸夫

## 10.3.2 国外

出願国	出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
米 国	53. 2.10	876612	PROCESS FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL OF YTTRIUM-IRON GARNET OR SOLID SOLUTION THEREOF (イットリウム鉄ガーネット単結晶の製造法)	木村茂行, 進藤 勇 森 泰進, 北村健二 井伊伸夫
欧 州 (西ドイツ オランダ 英 国 フランス)	53. 7.21	781004742	PROCESS FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL OF YTTRIUM-IRON GARNET SOLID SOLUTION (イットリウム鉄ガーネット単結晶の製造法)	木村茂行, 進藤 勇 森 泰道, 北村健二 井伊伸夫

---

無機材質研究所研究報告書第18号

イットリウムガーネットに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒 300—31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---