

アルミン酸バリウムに
関する研究

1983

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第37号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 結晶成長研究会	2
1.5 執筆分担	3
2. 相平衡	4
2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4$ 系の相関係	4
2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 系の相関係	6
3. 単結晶育成	10
3.1 FZ 法による $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19-x}$ 及び $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の育成	10
3.2 融剤法によるアルミン酸バリウム単結晶の育成	13
4. アルミン酸バリウムの組成と結晶構造	18
4.1 はじめに	18
4.2 実験	18
4.3 結果	19
5. アルミン酸バリウムの性質	24
5.1 アルミン酸バリウムの性質と材料	24
5.2 Baなどを添加した β -アルミナ単結晶のイオン伝導度	28
6. 集光 FZ 法の拡充	31
6.1 けい酸塩及び酸窒化物結晶の育成	31
6.2 透明ガーネット結晶の育成	35
6.3 特殊条件下での浮遊帯域溶融法の適用	38
7. キャラクタリゼーションと結晶成長機構	41
7.1 界面形状と欠陥導入—FZ 法における固液界面の形状制御—	41
7.2 結晶内歪の発生機構—主に希土類ガーネットのファセットに伴う歪について—	46
7.3 FZ 育成 TiC の X 線トポグラフについて	53

7.4 X-ray Image Intensifier の試用とその利用法	57
8. 電子顕微鏡による微細構造に関する研究	60
8.1 超高压電子顕微鏡による結晶構造解析—結晶構造像と収束電子回折像観察の併用法	60
8.2 収束電子線回折法による β -Si ₃ N ₄ の空間群の決定	65
8.3 分析電子顕微鏡による粒界・界面の組成分析	67
9. 他研究グループとの協力による結晶育成のリスト	71
10. 残された問題と将来の展望	73
11. 研究成果	75
11.1 発表論文	75
11.2 試料提供	78
11.3 特 許	78
11.4 受 賞	79

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は、第13研究グループが、昭和53年4月から昭和58年3月まで行った、ヘキサアルミン酸バリウムに関する研究の概要である。

研究当初から、集光式 FZ 法による単結晶育成技術が基盤にあり、同法の高融点酸化物への適用が興味を中心にあった。これは、国産技術である同法の発展が、将来の科学技術に少なからぬ寄与をすると考えられたからである。アルミン酸バリウムの研究に先立って、イットリウムガーネットの集光 FZ 法による結晶育成技術はほぼ確立されていたが、その折に重要な課題として、透明結晶と、成長異方性を持つ結晶の育成技術の確立が提起された。このような課題をひとつひとつ克服することにより、いずれは集光 FZ 法が、単結晶の汎用的な生産技術として産業に利用できるであろうとの想定が、その根本にある考え方であった。この様に考える理由は、今日単結晶の汎用的な生産技術として利用されている CZ 法（引上法）が、ルツボからの汚染や偏析による添加物の不均一分布などの原理的な欠点を抱えている点にある。

このような背景の中で、研究対象物質としてのアルミン酸バリウムは興味あるものであった。六方晶フェライトの薄膜結晶が将来のミリ波用デバイスや高密度パブルメモリの候補材料として注目され、その基板結晶が求められていた。また高効率の蛍光体として利用されていることから、光学結晶としての応用も示唆されていた。良質の単結晶が要望されていたのである。

しかし、実際にはアルミン酸バリウムに関する知見は驚く程混乱したものであることが明らかになって、単結晶育成以外の部分に多大の努力を払う事になった。また透明結晶への FZ 法の適用も、成長異方性の少ない結晶への応用がひとつの重要な段階として必要であることが判明し、成長異方性の大きなアルミン酸バリウムへの適用までには、予想以上の時間をかけることになった。

アルミン酸バリウムを含む一群の化合物は、マグネトプランバイト型構造や β -アルミナ型構造を持つ、大きなイオン置換許容性を有する物質群である。これらの中から今後有用な材料が数多く現れる可能性がある。この分野での材料探索に本研究の成果が役立てば幸いである。

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

1.2 研究概要

アルミン酸バリウムは、高効率の蛍光材料、マイクロ波用フェライト薄膜の基板結晶、バリウムのイオン伝導体などの観点から興味が持たれている物質であるが、この物質の基本的知見が限られている点が、利用上の障害になっていると考えられた。そこで、本研究では、材料としての利用上、共通の要点である、良質の単結晶を得ることを目標とし、そのために、相平衡、結晶構造解析、結晶育成技術、結晶成長機構の研究を行って、アルミン酸バリウムに関する知見の拡大を図った。

最も基本的な相平衡に関する知見は、 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 及び Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 の両系について明らかにし、従来考えられていた $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ が実際には存在せず、代りに $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19-x}$ （本報告書での呼称はⅠ相）及び $\text{Ba}_{1+y}\text{Al}_{12}\text{O}_{19+y}$ （同Ⅱ相）の独立した2相が存在することや、複雑な固液関係などを確立した。これを基に、Ⅰ相とⅡ相の結晶構造をX線及び電子線によって調べ、両者共に β -アルミナ型を基本とし、Ⅰ相は格子内のイオンの存在確率に、Ⅱ相は更に長周期構造に特徴を持っていることを見いだした。

良質大型の単結晶を集光式 FZ 法によって得ようとする試みは、アルミン酸バリウムが透明結晶である事に難点があり、進展はけい酸塩やガーネットなどの結晶の育成により技術的な向上を図ってから行うと言うまわり道をして、目標に達することが可能になった。また氷晶石や PbO 系のフ

ラックスを用いた単結晶の育成も行った。

材料としてのアルミン酸バリウムは、基本的な性質についての知見が不足しているために種々の問題を抱えているが、本研究による成果はこれらの問題に対処する指針を与えている。また、Naの β -アルミナとアルミン酸バリウムの固溶体単結晶の電導度測定により、電導機構の解明を一步進めることができた。

良質単結晶の育成にはキャラクタリゼーションと成長機構の解析は不可欠である。本研究では新測定技術の応用により、ガーネットなどをモデル物質として（一般論としても利用できる）、固液界面形状の影響や欠陥導入機構を明らかにした。

電子顕微鏡技術の進展は無機材質の研究における重要性を増々大きくしているが、本研究では微小部分の構造解析と化学分析の両機能を利用した技術の応用の開拓を行い、将来技術としての発展の方向を探った。

結晶育成の技術的向上を目指した努力の途上、他の研究グループに協力して多くの無機材質の単結晶を育成している。

1.3 研究グループ構成員

アルミン酸バリウム (BaAl_2O_9) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第13研究グループ 昭和53年4月発足
総合研究官 木村 茂行 (53.4—58.3)
主任研究官 本間 茂 (53.4—58.3)
進藤 勇 (53.4—58.3)
板東 義雄 (53.4—58.3)
(56年4月 主任研究官)
北村 健二 (53.4—58.3)
(57年10月 主任研究官)
研 究 員 竹川 俊二 (56.8—58.3)
井伊 伸夫 (53.4—58.3)
渡辺 明男 (53.4—55.3)
技 術 員 坂内 英典 (53.4—58.3)
客員研究官 小松 啓 (53.4—58.3)
飯島 澄男 (57.5—58.3)

1.4 結晶成長研究会

第15回 昭和53年7月20日
議題「分子線エピタキシー (MBE) について」

出席者 Dr. M. B. Panish (米国, ペル
電話研究所)

第16回 昭和53年7月25日

議題「水熱条件下に於ける無機材料の合成及び焼結」

出席者 平野 真一 (名古屋大学)

第17回 昭和54年1月25日

議題「イットリウムガーネット結晶育成の総括」

出席者 小松 啓 (東北大学)

武居 文彦 (東北大学)

千川 純一 (NHK)

小林 信之 (富山大学)

第18回 昭和54年5月15日

議題「集光 FZ 法単結晶育成」

出席者 鶴木 博海 (電子技術総合研究
所)

植木 昭彦 (東京大学)

北沢 宏一 (")

宮沢信太郎 (電信電話公社)

那須 昭一 (日本原子力研究
所)

武居 文彦 (東北大学)

小松 啓 (")

小林 信之 (富山大学)

水谷 卓之 (日本電気(株))

松海 紘一 (")

小嶋美都子 (東京大学)

児島 弘直 (山梨大学)

田端 英世 (名古屋工業試験
所)

第19回 昭和54年12月10日～11日

議題 1. 「結晶のモルフォロジーについて」
2. 「合成ダイヤモンドの成長機構について」

出席者 砂川 一郎 (東北大学)

小松 啓 (")

若槻 雅男 (筑波大学)

第20回 昭和55年2月27日

議題「蛍石関連の希土類酸化物の構造、欠陥及び相平衡：電子顕微鏡による研究」

出席者 L. Eyring (米国アリゾナ州立
大学)

第21回 昭和55年5月7日

アルミン酸バリウムに関する研究

- 議題「相平衡研究の進歩」
出席者 F. P. Glasser (英国アバディーン大学)
- 億22回 昭和55年5月30日
議題「転位の種類と成長様式の関連について」
出席者 塚本 勝男 (東北大学)
- 第23回 昭和55年6月11日
議題「ジルコノライトについて」
出席者 H. J. Rossell (オーストラリア連邦科学産業省)
- 第24回 昭和55年10月16日
議題「組成変調 CuNi 薄膜の磁気特性」
出席者 J. F. Dillon (米国ベル電話研究所)
- 第25回 昭和55年11月14日
議題「第4回結晶成長国際スクールについて」
出席者 小松 啓 (東北大学)
- 第26回 昭和56年3月23日
議題「最近の集光 FZ 法結晶育成の動向」
出席者 小松 啓 (東北大学)
- 第27回 昭和56年11月25日
議題「結晶成長における融液内の対流」
出席者 小林 信之 (富山大学)
小松 啓 (東北大学)
武居 文彦 (東北大学)
- 第28回 昭和56年12月3日
議題「実験岩石学の諸問題」
出席者 八木 健三 (北星学園大学)
大沼 晃助 (北海道大学)
- 第29回 昭和57年2月22日
議題「高圧雰囲気下における融液からの結晶成長」
出席者 武居 文彦 (東北大学)
児島 弘道 (山梨大学)
小松 啓 (東北大学)
- 第30回 昭和57年6月4日
議題「分析電子顕微鏡の基礎と応用」
出席者 市ノ川竹男 (早稲田大学)
森本 信男 (京都大学)
飯島 澄男 (新技術開発事業団)
- 第31回 昭和57年9月14日

- 議題「希土類カルコゲン化物の高温結晶成長」
出席者 E. Kaldis (スイス工科大学)
- 第32回 昭和57年10月28日
議題「分析電子顕微鏡の基礎と応用：その2」
出席者 O. L. Krivanek (米国アリゾナ州立大学)
飯島澄男 (新技術開発事業団)
- 第33回 昭和57年11月8日
議題「融液成長結晶：最近の話題」
出席者 白木 健一 (日本電気(株))
武居 文彦 (東北大学)
小松 啓 (東北大学)
- 第34回 昭和57年12月9日
議題「高靱性セラミックス」
出席者 P. F. Becher (米国オークリッジ国立研究所)

1.5 執筆分担

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

1. 木村
2. 木村
- 3.1 木村, 竹川
- 3.2 進藤, 竹川
4. 井伊
- 5.1 木村
- 5.2 進藤, 竹川
- 6.1 井伊
- 6.2 木村
- 6.3 進藤
- 7.1, 7.2 北村
- 7.3, 7.4 本間
8. 板東
9. 坂内
10. 木村
11. 木村

2. 相 平 衡

一般にヘキサアルミン酸バリウムとして理解されている化合物は、組成も結晶構造も、未知の部分が多い。そこで、この物質を理解する出発点として、 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 系の相平衡関係をまず明らかにすることにした。また、アルミン酸バリウム系の蛍光体として利用されるものが少量のマグネシウムを導入しているにもかかわらず、その本質が仮定の域をあまり脱していない現状から、 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系の相平衡関係も調べた。

2.1 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 系の相関係

アルカリ土類及び希土類元素の六方晶アルミン酸塩の研究は、過去10年余に亘り、主として効率の良い蛍光材料の探索の一環として進められて来た。これらの中で、ヘキサアルミン酸バリウム BaAl_2O_4 は特異な結晶化学的特徴を持っていることが知られている。最近ではヘキサアルミン酸バリウムと言う名称に正しく対応するような相は存在しないとする認識が一般的になって来た。Stevels¹⁾は $0.70\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ から $1.40\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ に到る広い固溶領域を持つ相が存在するとしているが、Haberey²⁾は $0.91\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ と $1.30\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ との独立した二相の存在を報告している。Mateika and Lauden³⁾は単結晶の育成を引上法により行い、化学分析の結果、組成は $0.84\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ であったと述べているが、同時に行った相平衡実験の結果 $0.80\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.90\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の範囲で固溶領域があるとしている。また、Haberey²⁾によれば、 $1.30\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ は熔融温度に達する前に $0.91\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ と BaAl_2O_4 とに分解すると示唆しており、Mateika and Lauden³⁾は単結晶にした相が分解熔融する化合物であることを、分解点の温度及び液相組成と共に報告している。

我々の研究は、上述の各種の情報を実験的な裏づけにより取捨選択し、更に知見を加えて、 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 の組成範囲における相関係を明らかにするために行ったもので、既に内容は発表し

た⁴⁾。ここではその要約を述べる。

実験は適切に選んだ組成の混合物を1600~1800°Cで4時間以上、空気中で熱し、室温に急冷して存在する相をX線により調べる、伝統的な手法により行った。高温処理のためにモリブデン炉を最高1900°Cまで使用可能のように改造し、1600, 1700, 1800°Cでそれぞれ ± 2 , ± 3 , ± 5 °Cの精度を得た。混合物中の成分の選択的蒸発の恐れを考慮し、それぞれ加熱実験では、前後の重量変化も調べた。また、融液状態の試料の蒸散や、徐冷による析出相は、結晶育成用集光炉を用いて調べた。温度測定には、Pt 40% Rh—Pt 20% Rhの熱電対を用い、金点 (1064.4°C)、パラジウム点 (1554°C)、白金点 (1772°C) を標準とした。

試料の蒸発による重量減は、1800°C 3時間の測定値が、得られた値では最大で、0.05重量%であり、相関係を調べる実験としては、結果に誤差を与えるものではないことを確認した。また、熔融状態での試料からの蒸散は、後述する徐冷処理実験で0.1重量%であり、やはり問題はほとんどないことが明らかとなった。

$\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ が 0.75 : 6 から 1.40 : 6 に至る範囲のいくつかの組成を用いて行った実験の結果を表1に示す。従来ヘキサアルミン酸バリウムと考えられていた相の代りに、独立する二相が存在することが明確に示されている。前述のように、Haberey²⁾のみが二相の存在を報告していたのであるが、Bartels⁵⁾は液相エピタキシーによ

表1 加熱実験後の試料を構成する相

試料	BaO:Al ₂ O ₃ (モル比)	検出された相*
1	0.75:6	I 相 + Al ₂ O ₃
2	0.80:6	I 相 + 少量の Al ₂ O ₃
4	0.90:6	I 相 + II 相
6	1.00:6	I 相 + II 相
7	1.05:6	I 相 + II 相
11	1.20:6	I 相 + II 相
12	1.30:6	II 相のみ
13	1.40:6	II 相 + BaAl ₂ O ₄

* 1600, 1700, 1800°C で結果は同じ

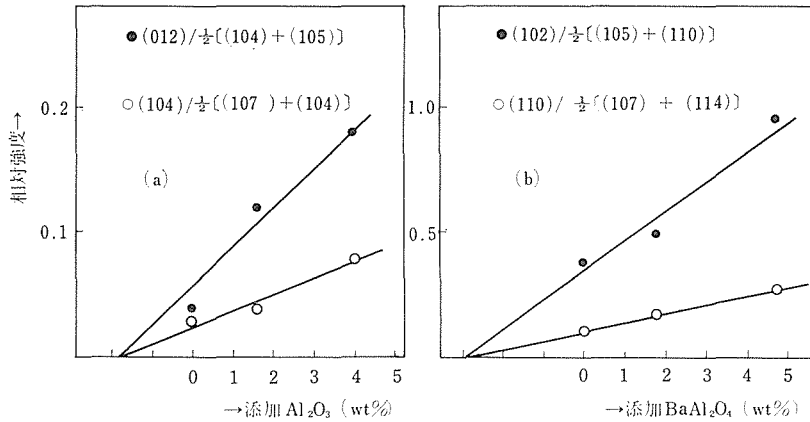


図1 アルミン酸バリウムⅠ相に Al_2O_3 が混在する場合(a), 及びアルミン酸バリウムⅡ相に BaAl_2O_4 が混在する場合(b)の混在相の量とその X線回折ピークの強度との関係。図中 $(\text{HKL})/\frac{1}{2}[(hkl)+(h'k'l')]$ は混在相の (HKL) ピークの強度を、母相の (hkl) 及び $(h'k'l')$ ピークの平均強度で割ることを意味する。

表2 アルミン酸バリウムの格子定数
(標準物質：けい素)

Ⅰ相	$a_0 = 5.588_1 \text{ \AA}$
	$c_0 = 22.72_3$
Ⅱ相	$a_0 = 5.600_3$
	$c_0 = 22.91_0$

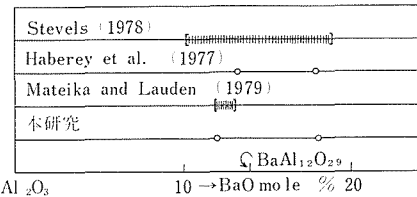


図2 アルミン酸バリウムの組成として最近報告された値との比較。

る結晶育成の報告中で二相の存在を当然視する記述をしている。我々はこれらの相をⅠ相 (Al_2O_3 側) 及びⅡ相 (BaO 側) と便宜的に呼ぶことにした。また、以下の記述ではヘキサアルミン酸バリウムと述べるところを、強調する必要のない限り、単にアルミン酸バリウムとした。

Ⅰ相及びⅡ相の粉末回折測定の結果は5章にまとめたが、得られた格子定数を表2に示す。両者は極めて類似しているが、二相共存状態の判定は可能であり、両相それぞれの組成範囲は極めて限定されたものであることが判明した。

両相の組成は次の様にして決定した。まずⅠ相にわずかに Al_2O_3 が混在する試料を粉末 X 線回折実験に供し、 Al_2O_3 に起因する反射とⅠ相に起因する反射の強度比を測定する。表1では試料2がこれに対応する。次に、この試料に既知量の Al_2O_3 を混合し、粉末 X 線回折実験に供する。その結果得られる反射の強度比は、増加した Al_2O_3 に対応する量の増大を示すであろう。 Al_2O_3 の添加量を変えれば、更に異なる強度比が得られる。 Al_2O_3 及びⅠ相に起因する反射を適当に選ぶことにより、強度比は2種類又はそれ以上得ることが

できる。得られた強度比をたて軸に、加えた Al_2O_3 量を横軸にしてプロットすれば、横軸の負の部分で強度比がゼロになる様な直線が得られる筈である。この様にして得た結果が図1(a)に示してある。上述の説明から、2本の直線が同じ点で横軸を切ることは当然の事として理解できる。

全く同様の考え方で、Ⅱ相とわずかな BaAl_2O_4 との混合物から成る試料(表1では試料13)に既知量の BaAl_2O_4 を添加することにより図1(b)の結果を得た。

図1において、横軸を切る点と原点との距離は、試料中に初めから含まれていた Al_2O_3 又は BaAl_2O_4 の量に対応する。これを基に、Ⅰ相及びⅡ相の組成は、それぞれ $0.82\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び、 $1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ であると言う結果が得られた。X線回折の測定精度の再現性や、粉末試料の焼成反応の再現性を考慮すると前者の0.82は 0.84 ± 0.03 、後者の1.32は 1.30 ± 0.04 程度と考えるのが適切と思われる。

アルミン酸バリウムの組成の、従来報告されたものと本研究によるものとを比較を図2に示す。

Haberey ら²⁾によれば、彼等の言うBaO側の相 $1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ は、純粹の $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系にある限り、液相と共存することはなく、 1800°C 以下で分解するとしている。我々は、一方向凝固実験によりこの問題を検討した。棒状に形成した $1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成の試料の先端を集光炉により熔融させ、直径6mmの半球形の液体を得た後、結晶化が毎時3mmの速度で起こるように徐冷を行った。この方法は進藤⁶⁾が $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系の研究に用いた方法と原理的に同じである。その結果得られた試料をたて割にしたものを図3に示す。二つの結晶化領域が観察できるが、一方はI相のみ、もう一方はI相と BaAl_2O_4 を含んでいることが明らかとなった。すなわち、II相は液相から析出しないことをこの実験は示している。そこで分解温度を決定するための実験を行ったが、 1850°C までは、粉末試料中のII相の分解は見られなかった。 1855°C の実験ではI相と BaAl_2O_4 相への分解がわずかに観察されたが、この近傍での温度制御の精度は $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度であり、Mateika and Laudén³⁾によって観測されたI相と BaAl_2O_4 相との共融点の温度、 1870°C に極めて近い。 1855°C でII相の一部が分解した試料は 1845°C で処理することにより、再びII相に戻る傾向があった。そこで、 1850°C をII相の分解点と考えたが、後述の様に、この結果に矛盾する実験事実もあり、議論の余地がある。

I相の熔融の特徴を調べるために $0.92\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成の試料のゾーン熔融実験を行った。この組成は $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ の粉末焼成では、I相とII相の共存組成である。また熔融実験は $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系に対して採用した方法⁶⁾と同じである。すなわち、浮融帯法結晶育成の操作と全く同様の操作で融帯の形成を行った後、徐冷しながら上下の原料棒をゆっくり引き離す方法である。上下に得られた二つの円錐形固化試料をたて割りにし、研磨して、顕微鏡により調べた結果、いずれも初晶として Al_2O_3 を検出した。この事実は Mateika and Laudén³⁾の報告の様に、I相が分解熔融することを示している。

以上の実験事実及び Mateika and Laudén によって測定されたI相の分解温度と共融温度を合わせて、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 系の相図を完成することが可能である。得られた相図を図4に示す。

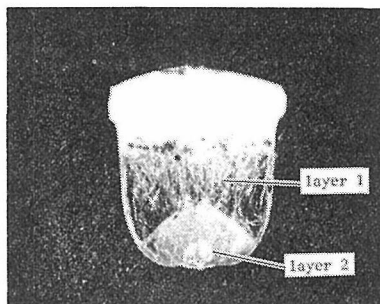


図3 $1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成の試料を熔融させ、徐冷したもの。layer 1はI相のみ、layer 2はI相と BaAl_2O_4 から成っている。

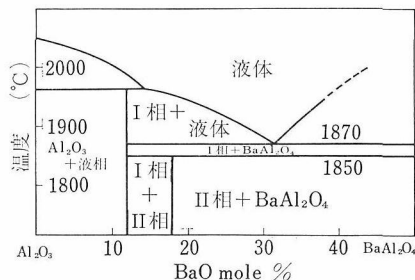


図4 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 系の現時点で最も確かと思われる相関係

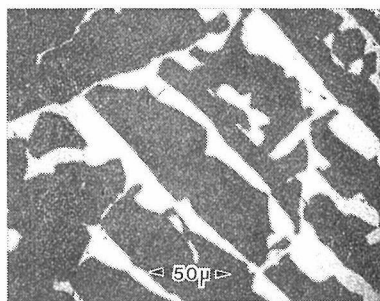


図5 $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=2.5:6$ をFZ法にて再結晶させた試料のBaの反射電子像。灰色のアルミニウム酸バリウムII相の中に黒色に近い灰色のI相が見られる。

II相の組成、すなわち $1.30\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ に対応する試料を棒状に形成し、浮融帯法により再結晶化操作を行うとI相と BaAl_2O_4 相との混合物が得られる。しかし、原料の側で融帯に接している境界に、しばしば $0.02 \sim 0.03\text{mm}$ 程度のII相の結晶が現れる。これらは明らかに再結晶したものである。更にBaOを増すと、II相も固化物の中に混在するようになる(図5)。この実験事実は、II相が、条件によっては液相と共存し得ることを示唆していると考えられる。その条件は、今回の

研究では明らかにするには至っていない。少くとも浮融帯法による単結晶の合成などには、図4の結果を Al_2O_3 - BaAl_2O_4 系相図と考えて、問題は起こらないと思われる。

2.2 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系の相関係

標記系には、蛍光体用として高効率の Eu^{2+} を付活イオンとした $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ や $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、あるいは $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ 、 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ などが存在するとして1970年代に活発な研究が行われた。Verstegen⁷⁾は、Baの一部を Eu^{2+} で置換した $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ を合成し、良好な発光性能を得たとしている。また Verstegen and Stevels⁸⁾は $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{18.5}$ なる相の格子定数比 c/a を報告しているが、これはむしろ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ と表して β アルミナ型構造に対応する組成と見るべきであることが、後に指摘されている (Stevels and Schrama-de Pauw⁹⁾)。Stevels and Schrama-de Pauw は更に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.5-x}$ と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ との間に連続的な固溶体が存在すること、Mg に富むアルミン酸バリウムの融液から $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ が得られたことを報告している。Stevels¹⁾は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 相の存在領域に関する議論の中で、この相から $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ に至る組成まで固溶領域があると述べており、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ の組成では、X線により Al_2O_3 が検出されると指摘したが、これは既に Verstegen⁷⁾ 自からの指摘と一致している。これらの研究は、より高効率の蛍光体の探索を目的としたため、専ら低温で、時には MgF_2 や AlF_3 などを反応助剤として加えた実験を基盤としたものであった。そして、蛍光特性を論ずる中で、好都合な説明を求めるあまり、正確な相関係の解釈がなされていない傾向が見られる。本研究では、標記系の相関係を明らかにして、断片的な従来の知見をひとつにまとめることを目標とした。

実験は Al_2O_3 - BaAl_2O_4 系と同様の手法で 1500~1800°C の範囲で行ったが、一部は 1400°C でも行った。1400°C では反応完結に 30 時間以上を要した。1500°C では15時間程度1600°C 以上では 4 時間の反応とした。原料の混合に際し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を Mg の出発原料として用いたが、水分や CO_2 の吸蔵量が熱処理だけでは決定できないので、過剰の酸に溶解させ、アルカリで逆滴定を行って決

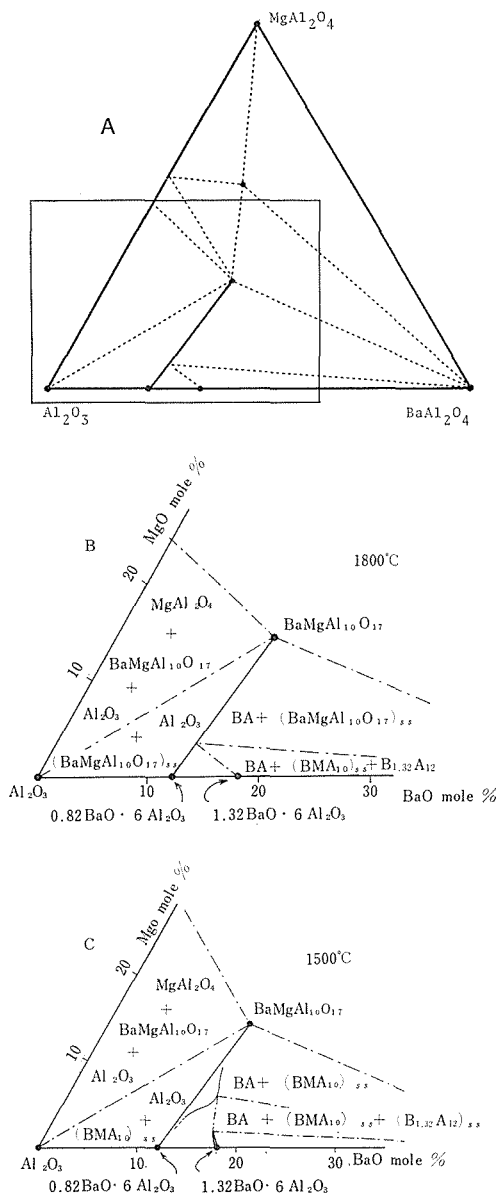


図6 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系の固相温度における相関係。A は同系の Solidus 温度での相関係を示したものであり、B 及び C は A における長方形の枠内を拡大し、それぞれ 1800°C 及び 1500°C での詳細な相関係を示したものである。

定した。

固相状態で Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系に現れる相は、端成分相である Al_2O_3 、 BaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 の他に Al_2O_3 - BaAl_2O_4 系の I 相及び II 相、そして I 相から $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に至る固溶体相と、1900°C 以上の高温での $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ であった。温度によりその存在状況が少し異なる。そ

の様子を図6に示す。

I相から $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に至る固溶体相は、実験を行った $1400\sim 1800^\circ\text{C}$ の、全温度範囲で現れる。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ より更に Mg 過剰の領域への固溶体の拡がりは検出できなかった。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ そのものの組成ではX線により、 BaAl_2O_4 相のわずかな共存が観察され、Ba を $1/25$ 減じた組成では $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の単一相になったことから、不定比性の存在が明らかになった。しかし Stevels¹⁾ が述べている様な組成領域の拡がりは見られず、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ や $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ の組成では、 MgAl_2O_4 や Al_2O_3 の共存相がX線により明瞭に観測された。図6に示されている様にI相から $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に至る固溶体領域は、 1800°C 付近では端成分を直線で結んだ線上にあるが、低温では BaAl_2O_4 側に拡大領域を持つようになる。しかし、 Al_2O_3 側では領域は不変であった。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ はI相と良く似たX線回折像を持つ。測定結果はまとめて5章に示す。

アルミン酸バリウムのII相は、図6に明らかに

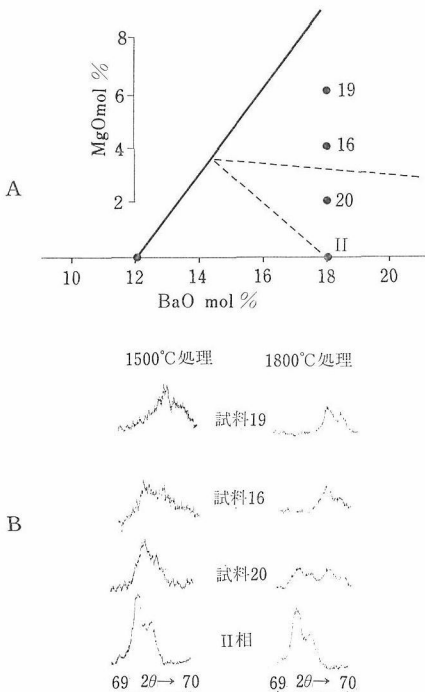


図7 アルミン酸バリウムI相と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ が作る固溶体相と、アルミン酸バリウムのII相との間に相当する組成の試料が示すX線回折像。Aにこれらの試料の組成を、Bに 1500°C 及び 1800°C で処理した試料のX線回折ピーク (304) を示す。

されている様に、低温で MgO 成分を固溶する。固溶量は多くはないが、温度が低い程増大する傾向が見られる。しかし 1500°C 以下での温度処理では、ピーク巾の大きなX線測定結果しか得られず、果して、結晶格子を保ったままの固溶か否かは判定が難しい。この傾向はI相と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ との固溶体相が低温で拡大した組成領域においても見られた。従ってI相とII相との間で MgO を少し ($2\sim 4$ mole%) 含む領域での 1500°C 以下での相関係は極めて不明確のままになっている。I相の固溶体とII相のそれとが共存する状態を判定するために追跡したX線ピークの変化を図7に示す。 1500°C でのII相への MgO 固溶の様子がわかる。

$\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ を固相温度で合成する試みは 1900°C までの温度で行ったが、 1890°C 以上で部分的に現れる傾向が見られた。これは反応速度の問題と言うよりは、恐らく低温では分解してしまう、高温安定相であると考えたと説明が可能になる。念のため、浮融帯法により結晶の合成を行い、得られた再結晶体を調べた所、終了直前まで液相に隣接していた部分は、半分程 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ が検出されたが、冷却が進んだ部分には $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ は全く検出できなかった。従ってこの相のX線像は必ず他の相の像を含んだものとして観測されたが、他相に起因するものを差し引いて $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ のX線回折像を得た。これも5章に示す。

MgO を含む系の実験で、蒸散によって失われる量がどの程度であるかを調べた。 1700°C の実

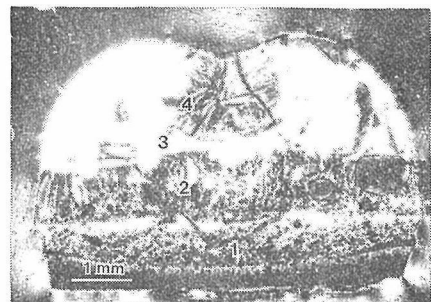


図8 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ に対応する組成の試料を融解し、徐冷して結晶析出させ、析出順序を調べるために切断し薄片にしたもの。直交させた2枚の偏光板の間において観察した。1～4の領域が見られる。それぞれの領域を構成する相は本文中に述べてある。

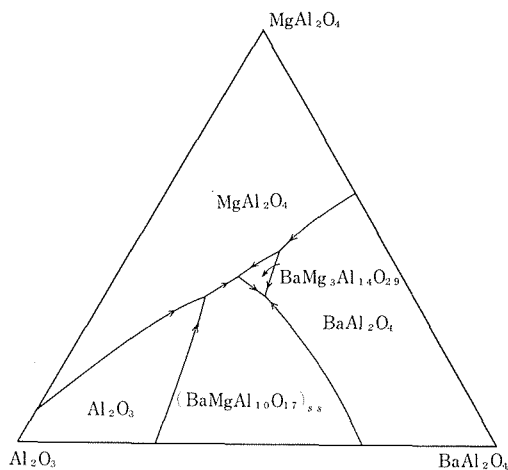


図9 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系の液相面における初晶領域分布の概略。 $(\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17})_{ss}$ はアルミン酸バリウム I 相と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ との固溶体を示す。

験では 16 時間の反応で 0.15 重量%, 1850°C では 1 時間の実験で同じ結果を得た。試料は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ である。この結果は、相関係を決める上で支障になる程の量ではないが、 MgO を含まぬ場合の約 3 倍である。

固液間の相関係を調べるために次の様な実験を行った。 Al_2O_3 - BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 系中の適当な組成をいくつか選んで、それぞれ丸棒状(直径 5~6 mm)に成形焼結し、前述のアルミン酸バリウムの場合と同様な操作により棒の先端の融解、徐冷を行って、固相の析出順序を追跡した。徐冷は固液界面の移動が平均 3 mm/時になる様に行った。得られた試料は徐冷方向の断面が観察できる様に切断し、研磨して厚さ 0.4~0.5 mm の薄片とし、偏光顕微鏡により観察した。また、試料の残りの部分は精密切断機により適当に切り分けて、X 線回折測定に供した。

薄片にした試料の一例を図 8 に示す。顕微鏡による晶出結晶の特徴と X 線による相の同定結果とを対照させることにより、まず光学的な同定を可能にし、次いで各試料中の晶出相の同定と順序の決定を行った。しかし $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ が晶出後 MgAl_2O_4 と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に分解するため、必ずしも決定は容易ではなかった。得られた結果の 1 例として $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ の組成の試料(図 8)の晶出順を示すと、1. MgAl_2O_4 , 2. $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, 3. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ + $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, 4. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ + $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ + BaAl_2O_4 である。それぞれは図中に示した番号に対応する。

6 個の組成の異なる試料について得られた結果を総合して、図 9 に示すような液相面での相関係をえた。

本研究による手法では、液相面の温度を測定することができなかった。従って初晶域の境界の温度降下の方は、結晶相の晶出順序より判断したが、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ と I 相の固溶体の初晶域が BaAl_2O_4 のそれと接している境界では、図 9 に示されているものでは理解が困難である。と言うのは、I 相と BaAl_2O_4 との二成分共晶点は 1875°C であり、図 9 によれば三成分共晶点はこれより更に低くなくてはならないが、 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ は 1890°C 以下では存在しない。従ってこれを合理的に解釈するには、この初晶域境界が途中で温度の極大点を持っていると考える必要があろう。

図 9 の結果を良く調べると $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の単結晶を育成する時の適切な液相組成は MgAl_2O_4 あるいは $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ の初晶域に隣接していることが理解できる。単結晶育成の項で述べる様に、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の結晶には $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ が特異な形で混入する。従ってこの場合の融帯の組成は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ と $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ との初晶域境界に対応するものであったことが結論づけられよう。

参 考 文 献

- 1) A. L. N. Stevels, J. Lumin. 17, (1978) 121.
- 2) F. Haberey, G. Oehlschlegel and K. Sahl, Ber. Dt. Keram. Ges. 54, (1977) 373.
- 3) D. Mateika and H. Lauden, J. Crystal Growth 46, (1979) 85.
- 4) S. Kimura, E. Bannai and I. Shindo, Mat. Res. Bull. 17, (1982) 209.
- 5) G. Bartels, D. Mateika and J. M. Robertson, J. Crystal Growth 47, (1979) 414.
- 6) I. Shindo, J. Crystal Growth, 50, (1980) 839.
- 7) J. M. P. J. Verstegen, J. Electrochem. Soc., 121, (1974) 1623.
- 8) J. M. P. J. Verstegen and A. L. N. Stevels, J. Lumin. 9, (1974) 406.
- 9) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, J. Electrochem. Soc., 123, (1976) 691.

3. 単結晶育成

3.1 FZ 法による $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19-x}$ 及び $BaMgAl_{10}O_{17}$ の育成

アルミン酸バリウムの性質を調べるための単結晶を FZ 法により作製する技術の検討を行った。FZ 法を選んだ理由は、蛍光体としての性質などを調べるための特定不純物の均一な導入が可能である、対象物質が分解溶融化合物であり適用が有利である、などの利点が考えられたためである。一方、FZ 法技術の方法論として、成長異方性の大きなアルミン酸バリウムの育成技術の確立は、技術的進展の大きな一歩であると考えられた。

$BaMgAl_{10}O_{17}$ の単結晶合成の報告は見当たらないが、第 2 章でも述べた様に $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19-x}$ については引上法についての報告が Mateika and Lauden¹⁾ によってなされた。分解溶融化合物ではあるが、 BaO を過剰に含む液体から引上げるにより、直径 20mm を超える単結晶が得られたとしており、その化学組成は $Ba_{0.85}Al_{12.1}O_{19}$ であると述べている。これは第 2 章で述べた、アルミン酸バリウムの I 相に対応する。他の報告はフラックスを利用した方法によるものであるが、これについては次節で述べる。FZ 法を用いたアルミン酸バリウムの単結晶育成は報告されていない。

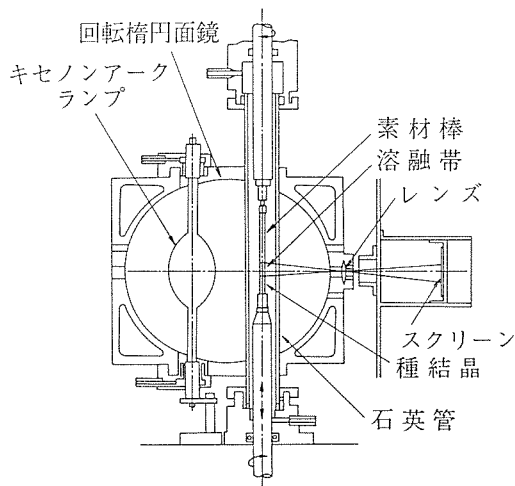


図1 キセノンアーク式 FZ 装置の模式図

い。

結晶育成は主としてキセノンアーク式 FZ 装置を用いて行った。装置の概略を図 1 に示す。当初空冷式アークを光源とする装置を用いていたが、加熱に不安定さがあったことと、出力が不十分な傾向が見られたことから、水冷式ランプを用いる方法に切換えた。これにより、長時間にわたる、安定した結晶成長が可能になった。

後述（6.2 節）する様に、アルミン酸バリウムのような透明結晶の FZ 法による単結晶育成には、保温筒の設置が有効である。アルミン酸バリウム結晶の育成に用いた保温筒は後述のものと同じであり、スリットは無く、アフターヒーターは用いていない。

原料は炭酸バリウムと酸化アルミニウムであり、純度は前者が 99.9%（高純度化学研究所製）、後者が 99.99%（岩谷化学工業製）であった。マグネシウム添加には、水酸化マグネシウム（純度 99.9%，岩谷化学工業製）を用いたが、正味のマグネシウム量は、前章で述べた滴定法により決定した。アルミナ乳鉢中で所定比によく混合した試料は、ラバープレス法により棒状に成形し、1870～1880℃ に設定した電気炉中へゆっくり挿入し、引出す方法で焼結した。焼結過程は約 3 時間であった。

種結晶は方位を設定したものと、多結晶体と両方を用いた。前者の場合には融帯は、前章で述べた相図に基づいて、 BaO に富む組成の試料を準備して、これを少量用いた。育成は 1 mm/時で行い、雰囲気は窒素とした。

保温筒を用いないで育成した $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19-x}$ の単結晶は育成後室温に徐冷した時、無数の割れを生じていた。これは 6.3 節で述べる様に、固液界面が融液に対して凹になっていたためと考えられる。これに対して、保温筒を用いて育成した結晶は、割れがほとんど見られなかった。育成結晶の例を図 2 に示す。

結晶成長時の固液界面の形状の詳細は観察が困難であった。偏光顕微鏡法やエッチング法では界

面形状を見ることはできなかった。しかし、急冷した融帯の断面の観察によれば、界面形状は液相に対して大きく凸になっていることが明らかであった。多結晶体を種結晶として用いた育成では、結晶のc面（(0001)面）が育成方向に一致する場合がほとんどであった。しかし一致は完全ではなく、わずかな角度を持っており、図3に示す様に、成長方向となす角が鈍角になる側には、側面に沿って別の結晶が析出する傾向が見られた。

6.3節で述べる様に、成長異方性を持たない結晶が凸界面を持って成長する時は、中央部の結晶粒が成長して最終的に残り、育成結晶の方位を決定する傾向が強いと考えられる。その結果、得られた結晶の方向はあらゆる方位となり得る。成長速度に異方性がある場合には、この様にはならない。アルミン酸バリウムはc軸（[0001]）方向

の成長速度が遅いので、c軸が育成結晶の方向となる確率は極めて小さいと考えられる。従って上記の観察事実、すなわちc面が育成結晶の成長方向と一致する傾向があると言うことは、容易に理解できる。c軸と育成結晶の方向との角度に関しては、他の六方晶系化合物について、育成速度との相関を論じた報告²⁾があり、育成速度が小さい時はこの角度が大きくなる傾向があるとされている。興味ある現象であり、アルミン酸バリウムの結晶育成速度も遅くすれば同様の現象が起ることが示唆される。しかしアルミン酸バリウムの育成速度は1 mm/時以下にすることが困難であった。これは、ゆっくり育成すると、アルミン酸バリウムの融帯が部分的に原料棒側に吸収されて固化が起り、原料棒の径を太くし、その組成をも変化させる。時間の経過にともない、その部分が融けると融帯の量が増加し、かつその組成も変化し、異相析出の原因となる。この様な理由によるのである。これを避けるためには、加熱用ランプ出力の安定化と、均一で密度の高い原料棒が必要であると考えられるが、本研究では技術的に上記の育成速度が限界であった。

図3に示した、c面と育成方向との角が鈍角になる側（図3では左側に対応）の別結晶析出は、c軸方向の結晶成長速度が育成速度に追いつけないために、別の結晶の核形成が起った結果と考え

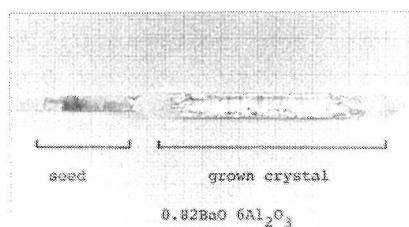


図2 FZ法により育成したアルミン酸バリウム1相の単結晶

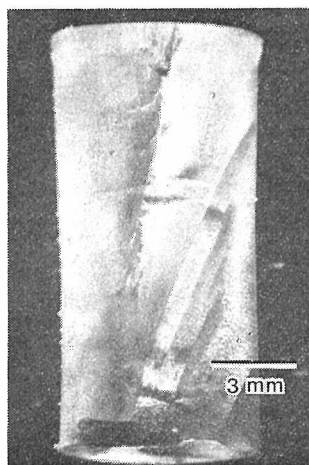


図3 多結晶体を種結晶とした時のアルミン酸バリウム1相結晶。c面（劈開している）が下から右上方に走り、左半分が別結晶になっている様子が判かる。

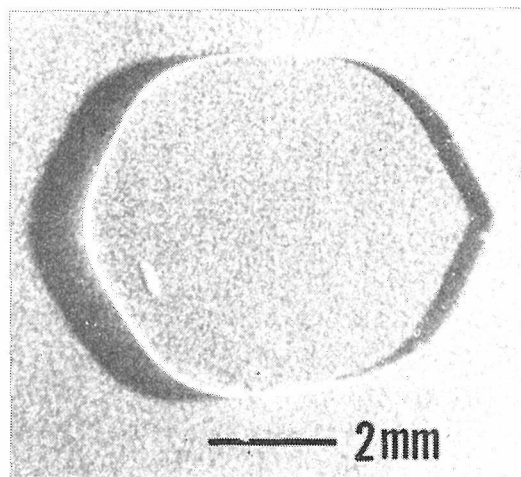


図4 種結晶としてc軸方向に設定した単結晶を用いて育成したアルミン酸バリウム1相単結晶の断面。成長方向とc軸とが完全に一致していないため、歪んだ六角形になっている。

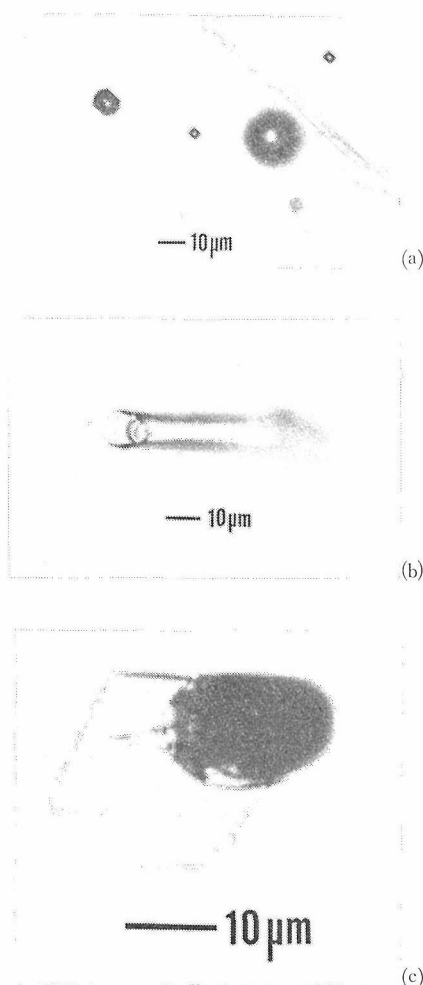


図5 アルミン酸バリウム1相結晶中の気孔。(a)は自形が判然としているもの。(b)はトンネル状の細長いもの。左端は気孔の一端であり、断面が六角形になっている様子を示す。深さ125 μm 。(c)は気孔の始点と思われる所に観察された異相結晶包有物。

られるが、固液気3相共存状態下での大きな温度変動もこの傾向を助長しているのであろう。

一方c軸に育成方向を合わせた種結晶を用いた実験では、種結晶と成長結晶との連続した方位関係が得られている。この様にして得られた結晶は外觀が六角柱状である。断面の形状を図4に示す。

アルミン酸バリウム結晶のc軸方向の成長速度は遅いと考えられるので、育成速度に追いつくためには、かなりの過冷却度による二次元核の形

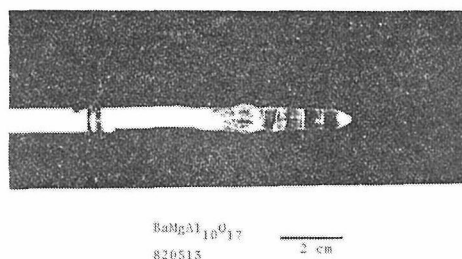


図6 FZ法により育成した $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 単結晶。

成、もしくは転位の存在が必須条件と考えられる。得られた結晶のc面に平行な板状試料の偏光顕微鏡による観察によれば、転位に起因すると考えられる光弾性効果像が数多く見られた。その密度は少なくとも 10^4 個/ cm^2 と思われた。

アルミン酸バリウム単結晶中には気孔と思われる包有物の存在が見られた。その外觀を図5に示す。(a)はc軸に平行に見た場合であり、斜めに走る線は劈開面である。この気孔の直径は $20\mu\text{m}$ 以下であり、トンネル状になったものも少なくない。長さは長い場合 $125\mu\text{m}$ を超えるものも見られた。トンネル状気孔の外觀を図5(b)に示す。気孔の断面の形状はその直径により異なる。 $5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つものは四角形で、C面と平行な辺を持っており、 $10\mu\text{m}$ 程度のものでは六角形で、それより大きくなると八角形となり、 $20\mu\text{m}$ では角ばった円形となっている。また、図5(c)に示す様に、気孔の始点と意われる端には、異相結晶と見られる包有物が存在することがあり、包有物と気孔形成機構の相関が予想されるが、確証をつかむには至っていない。

液相から成長するアルミン酸バリウム結晶の $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が第2章で述べた、粉末法による値と同じである保証はない。そこで、組成の異なる原料棒を用いてFZ法により、異相析出の起らない組成の決定を試みた。しかし、前述の融帯の吸収固化・融解の過程が存在するため、再現性に問題が残った。そこで、組成決定のために、育成した結晶で包有物のない物をEPMA測定に供し、 $\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$ という結果を得た。

一方、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の単結晶育成を、アルミン酸バリウムと同様の条件設定により行ったが、育成条件の変動を極めて受け易く、良質結晶を得ることはなかなか容易ではなかった。得られた結晶の一例を図6に示す。原料棒の組成は前章での

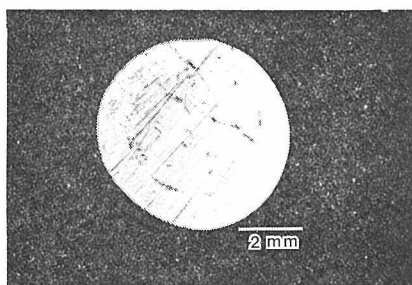


図7 BaMgAl₁₀O₁₇ 単結晶の中央部に現われた BaMg₃Al₁₄O₂₅ 結晶の包有物。劈開がc面に沿って走っている。

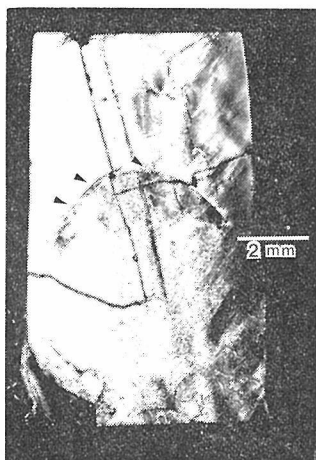


図8 BaMgAl₁₀O₁₇単結晶をc面に平行に切って取り出した薄片。成長方向がほぼc面の方向に一致するので、成長方向に平行な断面になっている。中央部に三日月状に現われた包有物は BaMg₃Al₁₄O₂₅ 結晶と思われる。

相平衡研究の結果から、BaMgAl₁₀O₁₇ の理想組成より Ba 量をわずかに少なくした。育成結晶の方向はc面に近く、アルミン酸バリウムと極めて似た性質を示した。育成速度を1 mm/時としたので育成は長時間に亘り、酸化マグネシウムが主成分と意われる蒸散が少し見られたが、結果を左右する程の量とは思われなかった。

BaMgAl₁₀O₁₇ 中には図7に示す様な大きな包有物が時として見られた。内部と外周部とを EPMAによって分析した結果、内部は、BaMg₃Al₁₄O₂₅、外周部が BaMgAl₁₀O₁₇ であることが判明した。

図8は BaMgAl₁₀O₁₇ 結晶のc面に平行な試料であり、育成方向にもほぼ平行であるが、中心から外周に向って、小傾角粒界が走っている様子が見える。これは破線で示す様な固液界面を反映していると考えられる。図8は図7を横から見たものと考えて良いから BaMg₃Al₁₄O₂₅ の析出が見られるはずであるが、図8の矢印で示した部分がそれである。

BaMgAl₁₀O₁₇ と共存する液相組成は2章図7において、Ba_{1-x}Al₁₂O_{19-x}-BaMgAl₁₀O₁₇ 固溶体の初晶域のうち、MgAl₂O₄ や BaMg₃Al₁₄O₂₅ のそれと隣接する部分に対応することが想像される。実際に育成条件の変動により BaMgAl₁₀O₁₇ の結晶中に BaMg₃Al₁₄O₂₅ が現れる事実は、BaMgAl₁₀O₁₇ 単結晶が安定に育成されている時の融帯組成が BaMg₃Al₁₄O₂₅ の初晶域に極く近いことを示している。

本研究では、集光式 FZ 法による Ba_{1-x}Al₁₂O_{19-x} 及び、BaMgAl₁₀O₁₇ の単結晶育成を行い、育成の最適条件を調べたが、透明結晶であるための不利な点は克服できた。またある程度の大きさの結晶を育成することも可能になったがその結果原料棒の融け方や、加熱の安定性不足に伴う成長の不均一性に問題を残すことも明らかとなった。したがって成長異方性の大きな六方晶結晶であることを考慮するなら、現有技術で十分な地点までの結果が得られたと考えられよう。

3.2 融剤法によるアルミン酸バリウム単結晶の育成

3.2.1 融剤法による (Na₂O)_{1-x}(BaO)_x·11Al₂O₃ 単結晶の育成

はじめに

アルミン酸バリウム BaAl₁₂O₁₉ の主要な関連物質の一つとしていわゆるベータアルミナ—β-Al₂O₃(Na₂O·11Al₂O₃)—がある。この物質は高いイオン電導性を示す物質として知られており、ナトリウム電池への応用性の観点から興味を持たれ多くの研究がある^{2,3)}。

当研究グループの研究対象となっている BaAl₁₁O_{17.5} とこの β-アルミナとの構造、及び化学組成の相関を明らかにすることが出来れば、BaAl₁₁O_{17.5} の結晶化学的理解が進むことが期待され、同時に、β-アルミナのイオン電導性の機構を

明らかにする上で重要な知見が得られるものと考えられる。

そこで、ここでは、 $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{17.5}$ と $\text{Na } \beta$ -アルミナとの中間化合物を作成するという意味合いを含めて、Ba を含んだ $\text{Na } \beta$ -アルミナを育成することを目的とした。

$\text{Na } \beta$ -アルミナは分解溶融化合物と言われており、またこれに Ba イオンを固溶させることになると、通常の融液法では、均質組成の単結晶は得難い。原理的には、トラベリングソルベント法を用いればこの育成が可能はずである。

しかるに、トラベリングソルベント法は、帯域溶解法を用いるのが通常であるが、我々はこれまでは、光集中炉を用いた、浮遊帯域溶融装置を使用してトラベリングソルベント法の適用性を検討して来ており、 $\text{Y}_3(\text{Fe, Ga})_5\text{O}_{12}^{5)}$ を始めいくつかの成功例を示した。

一方、浮遊帯域溶融法の適用を可能にするには、原料棒、ないし生成結晶内での固相内拡散による組成変動が無視できる程に小さくなくてはならないが、 $\text{Na } \beta$ -アルミナのように、温度勾配の存在下で Na イオンの移動が生ずるような場合には、浮遊帯域を形成するために必要な急激な温度勾配によって固相内での組成変化が生じてしまう。そのため、通常の浮遊帯域溶融装置を用いたトラベリングソルベント法の適用は困難である。

そこで、等温帯での単結晶育成が可能な融剤法によって、Ba イオンを含む $\text{Na } \beta$ -アルミナ単結晶育成を試みることにした。

融剤としては、Na イオンを含み、アルミナ⁶⁾及び β -アルミナ⁷⁾の融剤としても使用されている氷晶石 (Na_3AlF_6) を用いることとした。

実験

使用した融剤は比較的蒸発が激しいので、蒸発法を用いることができる。

径 40mm、高さ 50mm、内容積約 60cc の白金ルツボ中に、 Na_3AlF_6 105g、と予め 1000°C で仮焼した BaCO_3 10.6g + Al_2O_3 32g の混合物を湿式混合したものを 950°C で溶かし込み、軽くフタをして、ルツボ全体を 1200°C に 72 時間保持して融剤を蒸発させ、単結晶の育成を行なった。この際、ルツボの上下には温度差をつけなかった。実験終了後、残留物は熱硝酸で洗浄し、生成結晶を取り出した。

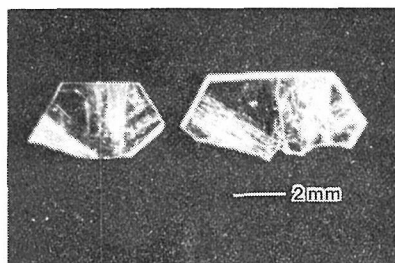


図9 氷晶石を融剤として育成した β -アルミナ単結晶の暗視野顕微鏡写真。C 軸方向から見ており、辺は (100) 面で、(100) 面に垂直に転位が走っている。

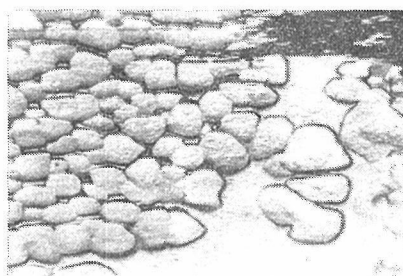


図10 β -アルミナ単結晶の (100) 面の位相差顕微鏡写真。図9の転位と表面の交点に見られる成長丘。

結果と考察

ルツボは上下に温度差をつけず、等温帯に保持したが、結晶はルツボ底部にのみ生成した。

図9に、得られた結晶の代表的なものを示す。結晶は全て六角板状晶であり小さい結晶では、透明で、包有物のないものが見られたが、径 3~4mm、厚さ 0.5~1mm 程度の比較的大きなものでは、種々な欠陥が観察された。

最も特徴的な欠陥は、図9に見られるような線状欠陥であった。この線状欠陥は、六方晶の柱面に垂直で小松等⁸⁾が $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 融剤から育成した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶中に観察したのと同じものに見える。これら線状欠陥が表面に抜けた付近には、図10に見られるような成長丘が無数に見られた。

結晶の生成位置がルツボ上部でなく、底部であったことは、良質結晶育成のためには好都合であった。蒸発法の場合には、融剤の蒸発につれて液面が下がるから、もし、結晶がルツボ上部に生成すると、結晶が十分に育成されない前に、液面が遠ざかってしまうこともしばしば生ずる。等温帯

にルツボを保持したにもかかわらず、結晶がルツボ底部にのみ生成したことは、何らかの重力効果が作用していることを物語っていると思われる。

EPMA 装置（電子線マイクロアナライザー）を用いて、生成結晶の組成分析を行った結果、Ba イオン含有量は結晶によって多少の差が認められたが、化学式としては、 $(0.7-0.9)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.2-0.3)\text{BaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ と現わされる範囲であった。

得られた単結晶について、c-面に平行な方向でのイオン伝導度を測定し、Na β -アルミナのイオン電導機構に関して、興味ある値が得られたが、詳細は第5章で述べる。

3.2.2 融剤法による $\text{Ba}_{1+x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19+x}$ の単結晶育成

六方晶アルミン酸バリウムは効率の良い蛍光体などへの応用性から、多くの研究者によりその研究成果が報告されている。しかし、化学組成、結晶構造などについて種々の見解が報告されており、多少の混乱がある。

Stevell⁹⁾によると、六方晶アルミン酸バリウムは $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{10\frac{2}{3}+\frac{4}{3}x}\text{O}_{17+x}$ ($x = -0.2 \sim 0.35$) の組成範囲を持つ固溶体であり、その結晶構造は β -アルミナ型であるとしている。また、Mateika¹⁾らは引上げ法により単結晶を育成しているが、その報告の中で、得られた結晶の組成は $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12+\frac{2}{3}x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.1 \sim 0.19$) の組成範囲を持つ固溶体であるとしている。しかし、Haberey¹⁰⁾らは、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相図を調べ、その中で、六方晶アルミン酸バリウムには、組成の似た二つの化合物が存在を報告している。それらの組成は $\text{BaO} \cdot 6.6\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{BaO} \cdot 4.6\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、それぞれの格子定数は、 $a = 5.577$, $c = 22.67\text{\AA}$ と $a = 5.6013$, $c = 22.903\text{\AA}$ と非常に似通った値を持ち、かつ前者は単斜晶系に属する化合物であったとしている。また彼らは、 SiO_2 を含む融液から、二つの化合物の単結晶を育成したと報告しているが、その生成物は $\text{BaO} \cdot 4.6\text{Al}_2\text{O}_3$ 相がまず生成し、その上に $\text{BaO} \cdot 6.6\text{Al}_2\text{O}_3$ 相が重なって生成しており、しかも大きさがせいぜい $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるため、それぞれの相の単結晶を単独に取り出してその物性を測定することには成功していない。

一方木村等¹¹⁾は、BaO 粉末と Al_2O_3 粉末を任意の組成に調合し、焼結して得られた試料につい

て、粉末線回折法を用いて調べたその結果、同様に2つの化合物が存在すると報告している。

木村等によれば、2つの化合物のうち、1つは化学式 $\text{Ba}_{0.82}\text{Al}_{12}\text{O}_{18.82}$ と表わされ、他の1つは $\text{Ba}_{1.32}\text{Al}_{12}\text{O}_{19.32}$ と表わされるとしている。これらはいずれも六方晶系に属し、格子定数については、前者は $a = 5.588$, $c = 22.72\text{\AA}$ 、後者は、 $a = 5.600$, $c = 22.91\text{\AA}$ であると報告している。

これまでに報告されている六方晶アルミン酸バリウムに関する報告値が混乱していた最も大きな原因の一つは、格子定数と組成が良く似ている2つの相をきちんと区別せず同一の物質とみなしていたことによるものと思われる。

そこで、ここでは2つの別種の化合物、 $\text{Ba}_{0.82}\text{Al}_{12}\text{O}_{18.82}$ 及び $\text{Ba}_{1.32}\text{Al}_{12}\text{O}_{19.32}$ のそれぞれについて、組成範囲、構造を始めとする諸物性を明らかにするために単結晶育成を試みた。尚、便宜上、前者をⅠ相、後者をⅡ相と呼ぶこととする。Ⅰ相の単結晶育成については第3.1節で述べたので、ここではⅡ相の単結晶育成についてのみ述べる。

Ⅱ相の溶解性状については不明であったが、手初めに一致溶解化合物はもとより、分解溶解化合物の単結晶育成にも有効な帯域溶解法によって単結晶育成を試みた。

原料の BaCO_3 と Al_2O_3 粉末を上記組成に調合し、通常の方法によって棒状試料（径 6 mm 、長さ 80 mm ）を作製した。その後、赤外線集光炉を用いて浮遊帯域溶解法により単結晶育成を試みたが、生成物にはクラックが多く、しかも透明感に欠けており、たとえ育成速度を遅く（ 1 mm/時 ）してもこれらの特徴は変らなかった。X線粉末法により調べると生成物中に BaAl_2O_4 相及び少量のⅠ相の存在が認められ、これらとⅡ相の3相共存の生成物であった。目的とするⅡ相結晶はせいぜい $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものしか得られず、この原因が何によるものか不明のまま、浮遊帯域溶解法による単結晶育成は休止し、融剤法による単結晶育成を試みた。

融剤法を用いて、Ⅱ相の生成領域を見出すことができれば、Ⅱ相の単結晶を単相で取り出すことが可能であると考えられたからである。

融剤としては、他の Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等、 Al_2O_3 を含む化合物の単結晶育成に最も多用されている。 PbO-PbF_2 融剤を用いることとし、徐冷

法による単結晶育成を試みた。

原料として用いた炭酸バリウム、酸化鉛及びフッ化鉛は高純度化学研究所製の純度99.9%の試薬を用い、酸化アルミニウムは岩谷化学工業製の99.99%の試薬を用いた。

結晶成分は、 BaCO_3 と Al_2O_3 を所定の割合に秤量した物を十分混合後、 1200°C で12時間仮焼したものを使用した。融剤は PbO と PbF_2 の等モルの混合物を用い、融剤と結晶成分を重量比で100対15に秤量後、遊星型ボールミルを用いて1時間混合して原料とした。

$40\phi \times 70\text{H}$ の白金るつぼを使用し、原料粉末を410g充填し、環状シリコニット炉を用いて、るつぼの上部温度が 1270°C 、下部温度が 1200°C になるようにして、24時間保持後、 $2^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で徐冷し、下部温度が 700°C になったところで、融剤を流し出し、残りは20%硝酸水溶液で洗い出して育成した結晶を得た。

各結晶の同定には粉末X線回折法を用い、Ⅰ相、Ⅱ相のそれぞれの(107)、(2014)の回折線を用いて区別した。組成分析は、 Al_2O_3 、 BaAl_2O_4

及び PbTiO_3 の各単結晶を標準試料として電子線マイクロアナライザーを用いて行った。

結晶成分中の BaO と Al_2O_3 の重量比とその時析出した結晶相を表1に示す。結晶成分の組成が $1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ のとき得られた結晶はⅠ相のみであり、 $3.12\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ のときはⅠ相とⅡ相の混合物が得られた。このときの結晶の析出状況を図11に示す。Ⅰ相はるつぼ下部に生成しており、 $2 \times 2 \times 0.7\text{mm}$ 程度の大きさの(001)面の発達した板状結晶であった。また、Ⅱ相はるつぼ中部から上部、及び流し出した融剤中に生成していた。その大きさは、最大 $0.2 \times 0.2 \times 0.3\text{mm}$ の{100}面の発達した六角柱状の結晶であった。

図11の各相の析出状況及び流し出した融剤中にⅡ相だけが析出していたことから、この組成、出発温度での結晶はⅠ相であり、Ⅱ相は育成後期に初めて析出してきていると思われる。得られた結晶を図12(a)、(b)に示す。得られた結晶の多くは図の(a)に示すように平滑な柱面を持っていたが、中

表1 原料組成と析出相

BaO	Al_2O_3	PbO	PbF_2	析出相
13.3g	40.2g	170.0g	186.5g	Ⅰ相
23.5	30.0	170.0	186.5	Ⅰ相、Ⅱ相

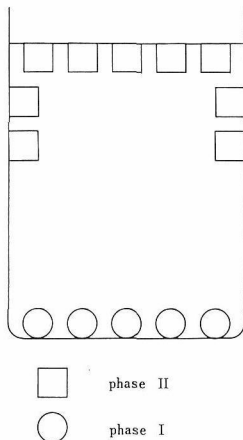


図11 Ⅰ、Ⅱ相のるつぼ内の析出状況で、○はⅠ相を表し、るつぼ底部に析出し、□はⅡ相を表し、るつぼの中、上部に析出している。

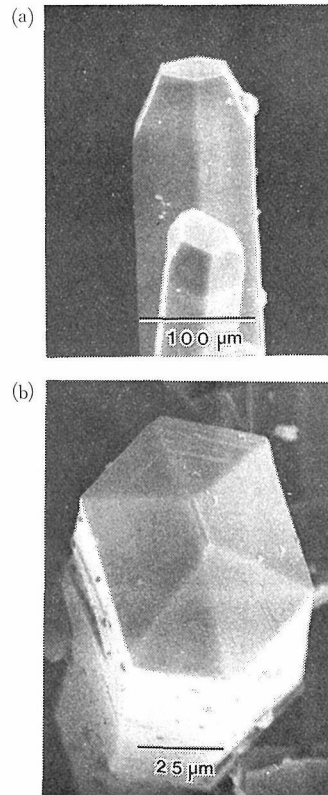


図12 Ⅱ相の六角柱状結晶

には図(b)のに示すように柱面に凹凸を有する結晶があった。これは、結晶の成長時に、C軸を回転軸にわずかに回転した平面が導入されたためと思われる。比較的大きな結晶にこのような形態を持ったものが多く見られた。

上述したように、時間的制約から、Ⅱ相の初晶域を見い出すことは出来なかったが、それでも、当初の目的である組成、構造を決定するに十分な大きさの単結晶を得ることができた。得られた結晶の構造については第4章で議論している。

得られた結晶を電子線マイクロアナライザーを用いて分析した結果、その化学組成は $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$ であり、 Ba^{2+} イオンの20%が Pb^{2+} イオンで置換されていた。

なお、浮遊帯域溶融法により得たⅡ相の化学組成は $\text{Ba}_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$ であった。この値は粉末状の焼結試料から得られた値と良い一致を示しているが、より正確なⅡ相の化学組成を示しているものと思われる。

参 考 文 献

1) D. Mateika and H. Lauden, J. Crystal Growth

46 (1979) 85.
 2) J. T. Kummer, Prog. in Solid State Chemistry, Vol.1, H. Reiss and J. O. McCaldin, eds., (Pergamon, New York 1972) 150
 3) Ford Motor Co., Scientific Research Laboratories, Science, 154 (1966) 828
 4) 進藤勇, 坂内英典, 渡辺明男, 人工鉱物討論会 24 (1979) 91
 5) I. Shindo, N. Ii, Kitamura and S. Kimura, J. Crystal Growth 46 (1979) 307
 6) K. Watanabe and Y. Sumiyoshi, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 666
 7) 住吉義博, 水上啓太, 人工鉱物討論会 22(1977) 11
 8) H. Komatsu, S. Homma, S. Kimura, Y. Miyazawa and I. Shindo, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 633
 9) A. L. N. Stevel, J. Lumin. 17 (1978) 121
 10) F. Haberey, G. Oehlschlegel and K. Sahl, Ber. Dt. Keram. Ges. 54 (1977) 373
 11) S. Kimura, E. Bannai and I. Shindo, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 209

4. アルミン酸バリウムの組成と結晶構造

4.1 はじめに

アルミン酸バリウムは、はじめソ連の Toropov¹⁾ によって $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の化学式をもつ単一の化合物として報告され、アルカリ土類のアルミン酸化合物 $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{など}$) と同様、マグネトプランバイト構造をもつと考えられてきた。(図1参照)しかし最近アルミン酸バリウムは単一の化合物であること、そしてマグネトプランバイト構造をもつことに関し疑問が出されている。Haberey²⁾ は、いわゆるアルミン酸バリウムと呼ばれている化合物と似た組成をもつ2つの化合物を報告し、 $\text{BaO} \cdot 4.6\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{BaO} \cdot 6.6\text{Al}_2\text{O}_3$ と表わした。これらの結果は木村³⁾によって確認され、Baの少ない化合物 ($0.82\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) および Baの多い化合物 ($1.32\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) は各々“phase I”, “phase II”と名づけられた。ここでは便宜上、これらをI相及びII相と呼ぶ。一方、蛍光体のホストとしてアルミン酸バリウムの研究を続けていた Stevels⁴⁾ は、I相とII相を区別せずアルミン酸バリウムを“ $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{10\frac{2}{3}+\frac{4}{3}x}\text{O}_{17+x}$ ”と表わしxを $-0.2 \sim 0.35$ と決め、広範囲の固溶体であると推定し、構造は β -アルミナ型に近いものであると考えた。他にも種々の化学式が出されている。例えば Mateika⁵⁾ と Laudén⁵⁾ はI相に対し $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12+\frac{2}{3}x}\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 0.19$) をあて、Bartel⁶⁾

は、LPEの実験観察よりこれらの2つの相を仮定し、各々 $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{17.5}$ と $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の化学式をあてた。しかしこれらの化学式は推定構造から導き出したものであり、詳細な結晶化学的データは欠いているため、不一致が見られる。

また化学式だけでなく構造や対称性についても確立されていない。一般にアルミン酸バリウムは六方晶とされているが、Haberey²⁾ は、I相について単斜晶系(擬六方晶)であるとした。また一方、Stevels⁴⁾ は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{10\frac{2}{3}+\frac{4}{3}x}\text{O}_{17+x}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.35$) について超構造を報告している。その超構造は単位格子の3倍の体積を持つとしているが、明確な構造の解析は行なわれていない。

本研究では結晶学的データより化学式および空間群を決定し、構造モデルを推定し⁷⁾、I相については構造解析を行なった⁸⁾。

4.2 実験

(結晶育成条件については既に記されているのでここでは省略する)

電子線回折像は超高圧電頭 (Hitachi-1250) で観察し、加速電圧は1 MeVであった。粉末X線回折装置は、フィリップス社製ディフラクトメーターを用い、標準試料はアルミニウム粉末 (300メッシュ) とし、格子定数は最小2乗法により求めた。プリセッション写真には40kv×20mAの $\text{MoK}\alpha$ 線を使った。密度の測定は、I相についてはアルキメデス法により、またII相については

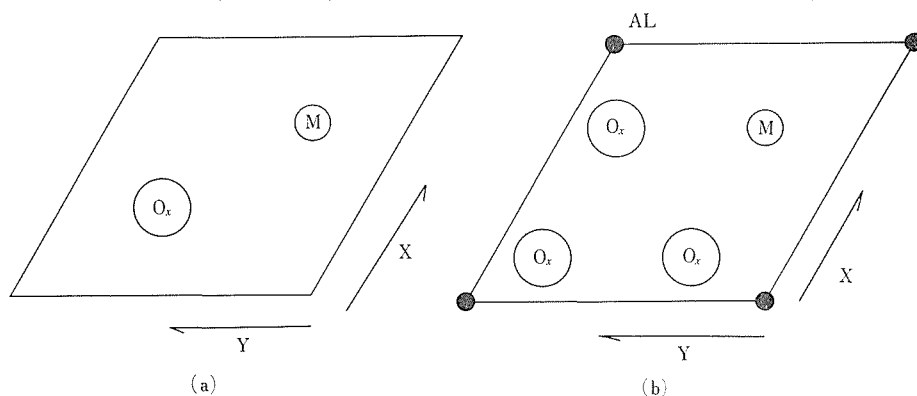


図1 (a) β -アルミナ (b) マグネトプランバイト構造の $Z=0.25$ 断面
M: カチオン, Ox: 酸素, Al: アルミニウム

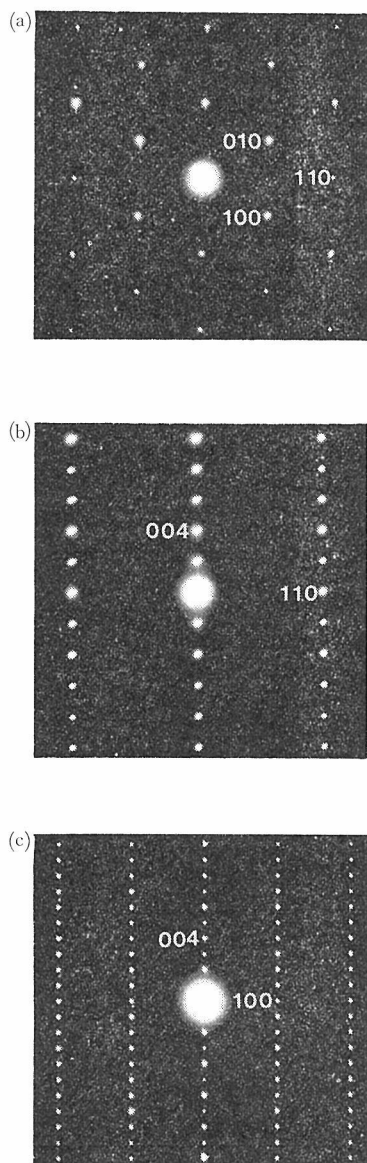


図2 I相の電子線回折像。(a)(001), (b)(100), (c)(110)面に垂直に電子線を入射。

表1 アルミン酸バリウムの結晶学的データ

	化学式	結晶系	空間群
I相	$\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$	六方晶	$\text{P6}_3/\text{mmc}$
II相*	$\text{Ba}_{2.34}\text{Al}_{21.0}\text{O}_{33.84}$	六方晶	P6
	格子定数(Å)	Z^{**}	密度(g/cm ³)
	$a=5,587, c=22.72$	2	3,657
	$a=5,601, c=22.91$	1	—

* 基本格子 (subcell) に関するデータ

** 単位胞に含まれる化学式単位の数

ギ酸タリウム-マロン酸タリウム水溶液を重液とした重液法により行なった。EPMAの補正はZAF法による。

4.3 結果

I相……図2 a-cはFZ法で育成したI相の電子線回折像で、入射電子線の方向は各々、(001), (100) および (110) 面に垂直である。この電子線回折の結果とX線プリセッション写真により、I相は六方晶でしかも消滅則が $00l$ および hhl に対し $l=2n+1$ (n : 整数) であることが明らかとなった。可能な空間群は $\text{P6}_2\text{c}$, $\text{P6}_3\text{mc}$ および $\text{P6}_3/\text{mmc}$ であるが、基本的には β -アルミナもしくはマグネトプランバイトに近い構造と考えられるので、 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ であると思われる。格子定数は、粉末X線法で $a=5.587\text{\AA}$, $c=22.72\text{\AA}$ であった。また密度は 3.657g/cm^3 で、Al/Baのモル比はEPMAで測定した結果、13.8であった。以上の事実よりI相の化学式は、 $\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$ で $z=2$ であることがわかった。

I相の結晶学的データを表1にまとめてある。このI相の化学式は、マグネトプランバイト型 ($\text{M}^{2+}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) よりもむしろ β -アルミナ型 ($\text{M}^{1+}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$) に近い組成を示しており、電荷の平衡をとるため欠陥が存在することがわかる。

$\text{P6}_3/\text{mmc}$ の空間群は、Habereyら²⁾の結果と異なっている。彼らは、 $00l$ に対し $l=2n+1$ (n : 整数) 反射をいくつか観察しており、反射強度の分布より結晶系として単斜晶系(擬六方晶)と考えた。Habereyら²⁾はI相組成のものを溶融させ、それを固化してX線用の試料を作製しているが、木村ら³⁾によって明らかになったようにI相は分解溶融するので、固化させたものは Al_2O_3 , I相, BaAl_2O_4 および I相と BaAl_2O_4 の反応によって生成するII相、以上の混合物となる。彼らはI相以外のものを試料として選んだ可能性がある。

次にこのFZ法によって育成した単結晶を球状 ($r=92\mu$) に加工し、 $\text{MoK}\alpha$ 線により四軸X線自動回折装置で3次元X線回折反射を測定した。 $2\theta \leq 120^\circ$ の範囲で836個のnon-zeroの独立な反射が得られた。Lorenz-polarization, 吸収補正を行なった後、 β -アルミナ型構造を仮定してFO合成及び $4F$ 合成を行なったところ、基本的にマグネトプランバイト型でなく β -アルミナ型の構造あ

表2 1相の原子座標値

原子	位置	単位胞当りの数	x	z
Ba	6(h)	1.485(6)	0.6717(6)	1/4
Al(1)	12(k)	10.86(4)	0.83256(8)	0.10462(2)
Al(2)	4(f)	4	1/3	0.02356(4)
Al(3)	4(f)	4	1/3	0.17537(4)
Al(4)	2(a)	2	0	0
Al(5)	12(k)	0.93(3)	0.8426(8)	0.1769(3)
O(1)	12(k)	12	0.1580(1)	0.04953(5)
O(2)	12(k)	12	0.5039(2)	0.14721(5)
O(3)	4(f)	4	2/3	0.05574(8)
O(4)	4(e)	4	0	0.14110(8)
O(5)	2(c)	0.38(9)	1/3	1/4
O(6)	6(h)	1.63(10)	0.290(2)	1/4
O(7)	6(h)	0.55(4)	0.881(3)	1/4

表3 1相の温度因子*

原子	位置	$\beta_{11} \times 10^5$	$\beta_{22} \times 10^5$	$\beta_{33} \times 10^6$	$\beta_{23} \times 10^6$	B
Ba	6(h)	1144(19)	2514(150)	197(4)	0	
Al(1)	12(k)	576(15)	461(19)	212(6)	-259(35)	
Al(2)	4(f)	381(17)	β_{11}	164(9)	0	
Al(3)	4(f)	907(22)	β_{11}	146(10)	0	
Al(4)	2(a)	502(26)	β_{11}	166(14)	0	
Al(5)	12(k)	136(141)	110(202)	146(66)	-12(311)	
O(1)	12(k)	822(27)	395(35)	245(10)	80(66)	
O(2)	12(k)	534(23)	670(37)	422(13)	-281(73)	
O(3)	4(f)	652(36)	β_{11}	175(19)	0	
O(4)	4(e)	468(32)	β_{11}	211(21)	0	
O(5)	2(c)					0.4(4)
O(6)	6(h)	2601(348)	2451(754)	104(54)	0	
O(7)	6(h)					0.9(6)

* 異方性温度因子の式： $\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})]$. $\beta_{12}=1/2\beta_{22}$; $\beta_{13}=1/2\beta_{23}$.

でることが明らかになった。K (カリウム) は Ba にイオン半径が近いので K- β -Al₂O₃ の原子座標⁹⁾を参考にしつつ結晶構造の解析を行なった。通常の解析の後、二次消衰効果の補正と異方性温度因子を導入して最終のR値は0.023となった。得られた原子座標と異方性温度因子は、各々表2、表3に示した。X線構造解析により導き出した化学式はBa_{0.74}Al_{0.9}O_{17.28}*で、結晶学的データ(表1)によるものと誤差範囲内(約5%)で一致しており、基本的には β -アルミナ型の組成である。z=0.25およびz=0.177の断面のFO合成図を各

々図3(a)、(b)に示した。Baイオンは、2d サイト(BRサイト)¹⁰⁾より少しシフトして6hサイトに位置し、またOイオンも一部が同様に6hサイトにシフトしている。1価のカチオンを含む β -Al₂O₃についてAl(1)イオンの一部がAl(5)になるFrenkel (フレンケル) 欠陥(図4参照)の存在がRoth *et al*¹¹⁾およびCollin *et al*⁹⁾によって見出されたが、同様な現象がアルミン酸バリウムにも見られた。(図3(b))これらの結果よりアルミン酸バリウム(1相)は、基本的に β -アルミナ型構造をもち、単純化すれば図5の(a)のようなBaイオンを含む1/2単位胞(BaAl₁₁O₁₇)⁺¹と(b)のようなAl

* 陽イオン、陰イオンの電荷は平衡は取れていない。

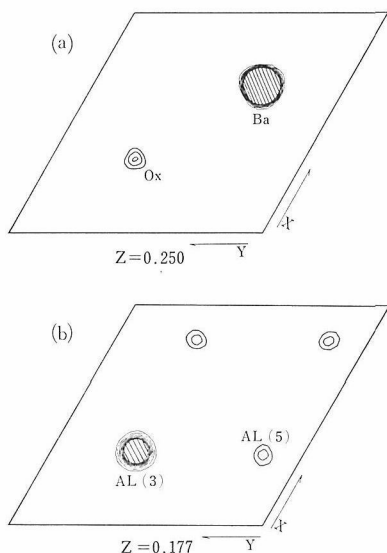


図3 I相の (a) $Z=0.25$ (b) $Z=0.177$ 断面における電子密度分布.

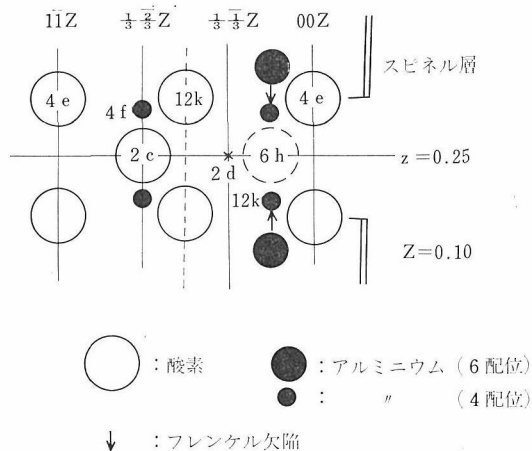


図4 $Z=0.25$ 近傍の(110)面への投影. 矢印がフレンケル欠陥である ((13)参照)

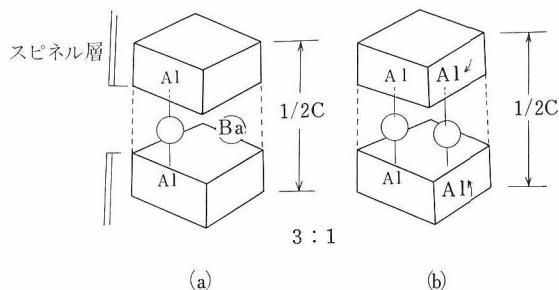


図5 I相の構造モデル。(a)と(b)の1/2単位胞がランダムに3:1の割合で混っている.

イオンの Frenkel 欠陥を有し Ba イオンを含まない $1/2$ 単位胞 $(Al_{11}O_{18})^{-3}$ とが 3 : 1 の割合でランダムに配列した構造であると結論される. これに対応する化学式は $Ba_{0.75}Al_{11.6}O_{17.25}$ である. 現実には Al イオンが欠け Ba イオンがそれを補償するように入って Ba イオンが 0.75 以上になっている可能性がある.

II 相……FZ 法による II 相は, Ba-phase II と表わし, フラックス法で育成した II 相は, Ba の他にフラックス成分の Pb を含んでいるので, BaPb-

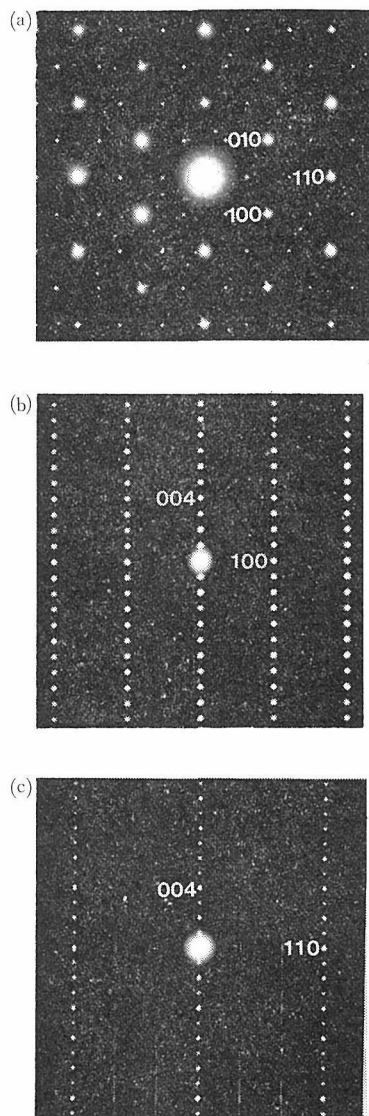


図6 II相の電子線回折像。(a)(001), (b)(100), (c)(110)面に垂直に電子線を入射.

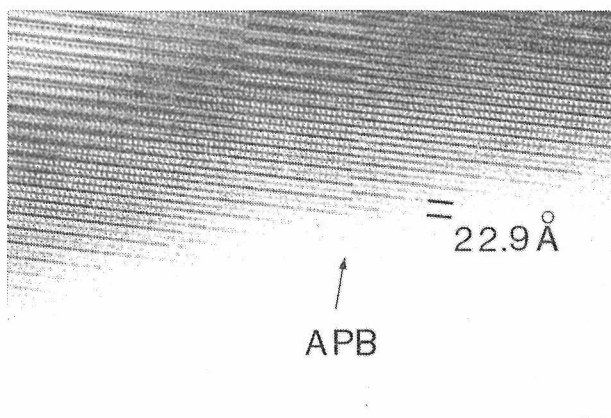


図7 [100]方向に投影した phase II の格子像.

APB: 反位相境界

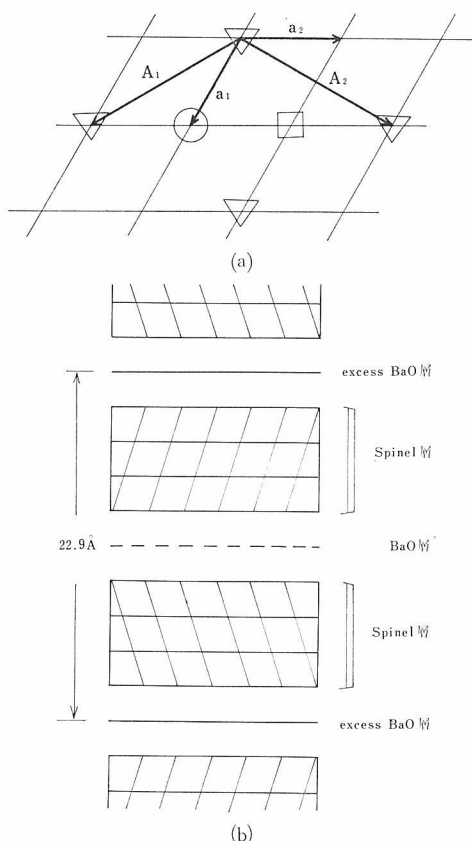


図8 (a) 基本単位胞と超構造単位胞の格子関係 (C面投影).

a_1, a_2 : 基本単位胞の格子ベクトル,
 A_1, A_2 : 超構造単位胞の格子ベクトル.
 3種類の anti-BR サイトが○△□の記号により示されている.

- (b) II 相の構造モデル. BaO 層では Ba イオンが BR サイトに位置し, excess BaO 層では BR サイト以外に anti-BR サイトの 1/3 を Ba イオンが占有している.

phase II と表わすことにする. EPMA の測定により, Ba-phase II は Ba:Al=1.0:8.8-8.9 (モル比), BaPb-phase II は Ba:Pb:Al=1.0:0.25:11.2 (モル比) と決定された. 両者共, 粉末X線回折パターンおよび電子線回折パターンにおいて相異なく, BaPb-phase II は Pb^{2+} が 20% Ba^{2+} をランダムに置換した II 相であると考えられる. BaPb-phase II の密度は 3.884g/cm^3 で, 格子定数は Ba-phase II で, $a=5.601\text{\AA}$, $c=22.91\text{\AA}$ また BaPb-phase II で $a=5.600\text{\AA}$, $c=22.91\text{\AA}$ であった. これより BaPb-phase II は $(Ba_{0.80}Pb_{0.20})_{2.34}Al_{21.0}O_{33.84}$, $z=1$ と決定される. Ba-phase II は, BaPb-phase II の化学式より $Ba_{2.34}Al_{21.0}O_{33.84}$ となる. 結晶学的データは表 1 にまとめである.

図 6 は Ba-phase II の電子線回折パターンである. 指数は β -アルミナ型サブセルの基本反射を基にしている. (001) 面に垂直に入射した時の回折パターンにおいて, I 相の時には見られなかった弱い余分な反射が観測される. それらは $h=m/3$ と $k=n/3$ (m, n : 整数) に位置している. 電子線を (100) 面に垂直に入射した回折パターン(b)において, これらの余分な反射は C^* 方向に伸びた連続的な反射になっていることがわかる. この散漫散乱は II 相の特徴であり, その一部は粉末X線回折では $2\theta=28\sim 31^\circ$ の付近に, 広がった反射として表われている. これらのことより II 相に $a_1/\sqrt{3} \times a_1/\sqrt{3}$ 超構造があるといえる. この超格子と β -アルミナ型基本格子との間の関係は, $A_1=a_1-a_2$, $A_2=a_1+2a_2$, $C=nc_0$ (n : 整数) となる. (ここ

で A_1 , A_2 , C は超格子, また a_1 , a_2 , c_0 は基本格子のベクトルである. 図 8(a)参照) もし c 軸の長さを基本格子と同じとすると, 体積は基本格子の 3 倍になって Stevels⁴⁾ の報告と一する. 電子線回折および X 線プリセッション写真に, I 相との相違点として, 超格子反射のほかに $00l$ および hhl に対し, $l=2n+1$ (n : 整数) の反射があることが観測される. これより基本格子の空間群は $P\bar{6}$ もしくは $P6$ が推定されるが, β -アルミナ構造に近い構造と思われるので $P\bar{6}$ であると考えることができる.

超構造のほかに興味深い欠陥構造が見出された. 図 7 は基本格子の $[100]$ 方向に平行に入射した場合の格子像であるが, 矢印のところに $1/2 C$ ずれた反位相境界 (anti-phase boundary, APB) がある. これら反位相領域の大きさはまちまちであるが, すべての観察試料に存在が確認された.

電子線回折パターンならびに結晶学的データより, 図 8 に示すような超格子のモデルが考えられる. Ba イオンは, サイトの中で一番安定な BR (Beever-Ross) サイト¹⁰⁾ を占めるであろうが,

(図 4 参照) 化学式より, すべての BR サイトが占有されても基本格子あたり約 $1/3$ 過剰の Ba イオンが余る. 超構造はこの過剰の Ba イオンの配列によって起ると推測される. 基本格子の anti-BR サイトは, 超格子の中では 3 種類のサイトになる. おそらく過剰の Ba イオンが, この 3 種類のうちの 1 つのサイトに入って秩序配列 (ordering) するために超格子反射が出ると考えられる. さらに $l=2n+1$ の反射より, このような過剰の Ba イオンが入った BaO 層 (excess Ba-O layer) と BR サイトのみの層 (Ba-O layer) が, 図 8(b) に示すように, スピネル層をはさんで交互に積み重なっている (Stacking) と推定される. C^* 方

向に散漫散乱を起している原因は, 一層おきの 'excess Ba-O layer' の Ba イオン配列が, 相互に関連なく積み重なっているためであろう. いままでいろいろな報告^{9,12)} により, 陽イオンは理想的に BR サイト, anti-BR サイトに存在するのではなく多少ともこれらの位置からズレていることが知られている. アルミン酸バリウム I 相の場合も 6h サイトにシフトしていたが, II 相にも同様な事が起っていると考えられる.

参 考 文 献

- 1) N. A. Toropov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 6, 147 (1935)
- 2) F. Haberey, G. Oehlschlegel and K. Sahl, Ber. Dt. Keram. Ges., 54, 373 (1977)
- 3) S. Kimura, E. Bannai and I. Shindo, Mat. Res. Bull., 17, 209 (1982)
- 4) A. L. N. Stevels, J. Lumin. 17, 121 (1978)
- 5) D. Mateika and H. Lauden, J. Crystal Growth, 46, 85 (1979)
- 6) G. Bartels, D. Mateika and J. M. Robertson, ibid. 47, 414 (1979)
- 7) N. Iyi, S. Takekawa, Y. Bando and S. Kimura, J. Solid State Chem. 47, 34 (1983)
- 8) N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa and S. Kimura, J. Solid State Chem. 投稿中
- 9) G. Collin, J. P. Boilot, A. Kahn, J. Thery and R. Comes, J. Solid State Chem. 21, 283 (1977)
- 10) C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore and M. D. Glick, Acta Crystallogr. Sect. B27, 1826 (1971)
- 11) W. L. Roth, F. Reidinger and S. Laplace, in "Superionic Conductors" (G. D. Mahan and W. L. Roth, Eds.), p. 223, Plenum, New York (1977)
- 12) P. D. Dernier and J. P. Remeika, J. Solid State Chem. 17, 245 (1976)
- 13) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, J. Electrochem. Soc. 123, 691 (1976)

5. アルミン酸バリウムの性質

5.1 アルミン酸バリウムの性質と材料

本章では、実用材料としての観点からこれまで研究されて来たアルミン酸バリウムの性質について述べ、本研究により明らかになったことを基にした考察を加える。

これまでのアルミン酸バリウムに関する研究は主として蛍光体及び六方晶フェライトの薄膜単結晶用基板と言う観点から行われて来た。

1970年代に入って、Koedam and Opstelten¹⁾が高演色性と高効率を合せ持つような蛍光体の組み合わせを可能にする指導原理を報告した。それまでは効率と演色性は相反する性質とされていたので、画期的な発表と言える。この原理の特徴は、幅の狭い3本の発光線の組み合わせにより高演色性が達成され、その波長、線幅、強度には制約があり、しかも互いに関連していると言うものである。このような原理に合致する蛍光体を調べた結果、Opstelten ら²⁾は Eu^{2+} による青、 Tb^{3+} による緑、 Eu^{3+} による赤の組み合わせが良いと述べている。これをアルミン酸塩を担体として実現したのがフィリップ社の80ルーメン/Wの高演色性蛍光ランプである³⁾。

ヘキサアルミン酸塩の Eu^{2+} に対する担体としての性質は Blasse and Brill⁴⁾により調べられ、紫外光励起による高い量子効率が報告されている。これに引続くフィリップス社の多くの研究により $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ に Eu^{2+} 及び必要に応じて Mn^{2+} を付加したものが青色蛍光体成分として適当であると結論され⁵⁾、量子効率、格子欠陥、エネルギー移動などが詳しく議論され^{5, 6, 7, 8)}、また結晶化学的にヘキサアルミン酸塩及び関連化合物の全般を見渡す研究も行われた。

緑色の蛍光体成分としては Tb^{3+} を加えた $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ が適当であるとされているが⁹⁾、やはりフィリップス社の Verstegen らの研究^{9), 10), 11), 12)}によるものである。

上記の原理による高効率高演色性蛍光ランプは今日各種の用途に利用される様になっているが、

高価な希土類を含むアルミン酸化合物ばかりでなく、担体や付活剤も他の物質で代用する試みが進められている。

一方基板単結晶材料としてのアルミン酸バリウムは、六方晶フェライト薄膜単結晶を作るためのものである。薄膜状六方晶フェライトはサブミクロンの磁気バブルメモリ用や、ミリ波用導波・共鳴素子として、将来の応用が見込まれるとされている。Haberey ら¹³⁾は $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ や $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ などに適用する基板材料として適切な格子定数を持つ物質の探索的な研究を行った。Glass ら¹⁴⁾は六方晶フェライトの基板としての Ga スピネルを用いたが、結晶は島状に成長し、均一な厚みの薄膜にはならなかった。Mateika ら¹⁵⁾はヘキサアルミン酸バリウムを CZ 法により育成し、Bartels らと共に¹⁶⁾ Fe を含むアルミン酸バリウムの薄膜作りを試みて、島状でない良質の膜を得ている。Glass らの用いた薄膜結晶育成法では、 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 系のフラックスを利用しているが、Bartels らは PbO-PbF_2 系を利用している。Bartels らの結晶には Pb が Ba を置換する形で取り込まれているが、これは当然予想されたことである。Klingenberg and Sahl¹⁷⁾は一方で六方晶フェライトとしては $\text{Pb}(\text{Fe, Al, Ga}_{-12})\text{O}_{19}$ が良いのではないかと提案し、Haberey¹⁸⁾らは基板結晶の候補として $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ を用いている。

基板用単結晶は、薄膜と同じ結晶構造を持つ非磁性化合物で格子定数が近いことが要求される。また、薄膜単結晶を得るには液相エピタキシーが最も簡便であるが、そのための適当なフラックスが存在することも重要である。このような観点からアルミン酸バリウムを見ると、基板用単結晶として最適の材料とは言い難いとするのが現状であろう。

上記の様な研究が行われている中で、アルミン酸バリウムの特徴をいくつか拾って見たい。Stevens and Schramade Pauw¹⁹⁾は図1の様な関係を報告している。即ちヘキサアルミン酸化合物の、アルカリ土類を主体とする大きな2荷のイオ

イオン半径	マグネトプランバイト型	
1.12	CaAl ₁₂ O ₁₉	CaMg _x Al _{12-x} O ₁₉
1.25	EuAl ₁₂ O ₁₉	EuMgAl ₁₀ O ₁₇
1.26	SrAl ₁₂ O ₁₉	SrMgAl ₁₀ O ₁₇
1.29	PbAl ₁₂ O ₁₉	PbMgAl ₁₀ O ₁₇
1.42	Ba _{1-x} Al ₁₁ O _{17.5-x}	BaMgAl ₁₀ O ₁₇
(Å)	β-アルミナ型	

図1 マグネトプランバイト型構造とβ-アルミナ型構造の現れ方と構成イオン。大口径陽イオンが大きい程β-アルミナ型になりやすい。Mgを含むとこの傾向が助長される。図中のイオン半径値は Shannon³⁹⁾ による8配位のものである。

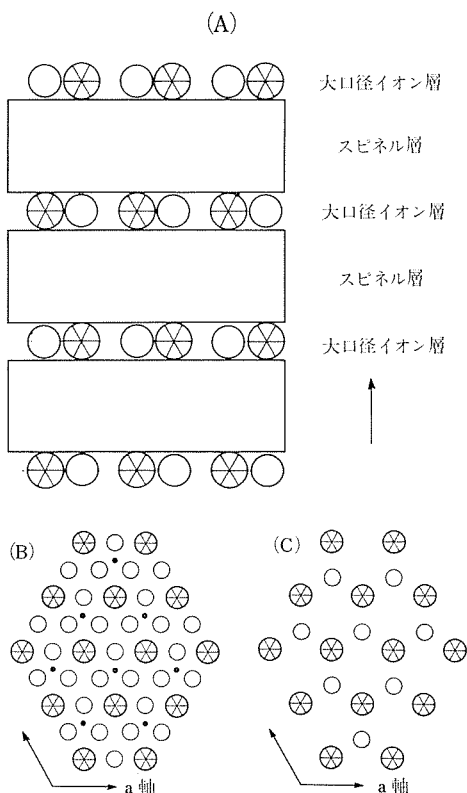


図2 マグネトプランバイト型構造とβ-アルミナ型構造の比較のための模式図。(A)はc軸に垂直な方向より見たものであり、スピネル構造を持つブロックの間に大口径イオン(★)と酸素(○)から成る層がはさまれている。この層の中をc軸方向より見ると、マグネトプランバイト型には(B)に示す様にアルミニウムイオン(・)も存在する。(C)に示すβ-アルミナ型では更に酸素の密度もこの層の中では小さくなっている。

表1 マグネトプランバイト型及びβ-アルミナ型の構造を持つ化合物とその軸比。

*を付したものはβ-アルミナ型。

	a ₀	c ₀	a ₀ /c ₀	Ref.
CaAl ₁₂ O ₁₉	5.576	21.92	3.940	(23)
CaAl ₁₂ O ₁₉	5.566	22.01	3.954	JPCDS 7-85
CaAl ₁₂ O ₁₉	5.564	21.892	3.935	(24)
SrAl ₁₂ O ₁₉	5.569	22.00	3.949	(23)
SrAl ₁₂ O ₁₉	5.57	22.0	3.95	JPCDS 2-964
SrAl ₁₂ O ₁₉	5.557	21.945	3.949	(25)
SrMgAl ₁₀ O ₁₇	5.6255	22.3902	3.980*	(23)
EuAl ₁₂ O ₁₉	5.571	22.01	3.952	(23)
EuMgAl ₁₀ O ₁₇	5.609	22.42	3.997*	(6)
PbAl ₁₂ O ₁₉	5.554	21.94	3.950	JCPDS20-558
PbAl ₁₂ O ₁₉	5.590	22.09	3.952	(23)
PbMgAl ₁₀ O ₁₇	5.597	22.52	4.023*	(6)
BaAl ₁₂ O ₁₉	5.577	22.67	4.065*	(26)
BaAl ₁₂ O ₁₉ (I)	5.5881	22.723	4.074*	本研究
(II)	5.6003	22.910	4.091*	本研究
BaAl ₁₂ O ₁₉ (I)	5.5894	22.722	4.065*	(13)
(II)	5.6013	22.903	4.089*	(13)
BaAl ₁₂ O ₁₉ (I)	5.587	22.72	4.067*	(16)
(II)	5.607	22.90	4.084*	(16)
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	5.6224	22.6268	4.024*	(23)
“LaAl ₁₁ O ₁₈ ”	5.5633	22.031	3.960	(23)
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	5.5939	21.987	3.931	(6)
SrGa ₁₂ O ₁₉	5.794	22.81	3.938	(13)
SrGa ₁₂ O ₁₉	5.796	22.84	3.941	(9)
BaGa ₁₂ O ₁₉	5.850	23.77	4.063*	(9)
SrFe ₁₂ O ₁₉	5.846	23.03	3.939	(26)
BaFe ₁₂ O ₁₉	5.885	23.03	3.914	(13)
BaFe ₁₂ O ₁₉	5.893	23.194	3.936	(4)

ンの半径が大きすぎると、マグネトプランバイト型の結晶構造は維持されないで、代りにβ-アルミナ型構造が現れる、と言うものである。マグネトプランバイト型とβ-アルミナ型との差は、アルミン酸バリウムで言えばBaを含む層の構造が異なるだけである(図2参照)が、本来1価の大口径イオンがこの層には入るはずである。従って、Ba²⁺が入るのは本来無理であり、実際には前章で述べた様な、一種の欠陥構造を作っているのである。マグネトプランバイト型とβ-アルミナ型とを見分けるのに良い指標は、格子定数の比(軸比, c/a)である。表1にマグネトプランバイト型及びβ-アルミナ型の化合物を列挙するが、軸比の値が3.98以上はβ-アルミナ型であり、例外はあまりない。Bartels ら¹⁶⁾はヘキサアルミン酸

バリウムが実際には2つの異なる相から成ることを指摘しており、一方はマグネトプランバイト型、もう一方は β -アルミナ型であると示唆している。しかし表1より明らかな様に軸比はⅠ相、Ⅱ相共に4.0を超えており、前章での解析結果からも両者は β -アルミナ型であることが明らかである。

ヘキサアルミン酸バリウムが異なる2つの相から成ることは重要な知見である。 Eu^{2+} などを添加した時の蛍光スペクトルの現れ方の解釈を根本的に変えなくてはならないからである。また、2つの相がいずれも β -アルミナ型を基本とする構造を持つと言う事実は、両者の間になぜ連続的な固溶体が存在しないのかと言う疑問を抱かせる。これに関連して興味ある報告が Bartels ら¹⁶⁾によって行われている。彼らは BaO を多く加えた PbO-PbF_2 系フラックスより基板のc面上に成長させた結晶のc軸が連続的に増加することを見出した。その増加の大きさは、あたかもⅠ相がⅡ相に向って少くとも1/3程固溶領域を持っているかの如きものである。成長温度は878°Cと述べられているが、これは何を意味するのであろうか。低温では高温と異なり、Ⅰ相とⅡ相は固溶するのであろうか。これらは今後の課題であらう。

Verstegen⁹⁾は、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ に関連化合物としてW相やY相と名づけられた $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ や $\text{BaFe}_{14}\text{O}_{22}$ が知られている²⁰⁾様に、Mgを加えることよりヘキサアルミン酸バリウムにも関連化合物が存在するであろうと想像し、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ を見出した。実際は2章で述べた様にこの相は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 相に Al_2O_3 と MgAl_2O_4 が共存したものと考えられる。 Na^+ を含む β -アルミナは $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ と言う理想式を持つことが知られており²¹⁾、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ が β -アルミナ型構造を持つことは決して不思議ではないが、実際蛍光スペクトルの結果もこれを支持しており⁵⁾、関連化合物の全体像は図1の右半分に示す通りになる。

Mgを含むアルミン酸バリウムは、2章で述べた様に、 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ も知られているが、この物質はヘキサアルミン酸のスピンル層が50%程度厚みを増した構造を持つと考えられる。X線粉末回折像の記載は本研究が初めてである。

比較的大きなイオン半径を持つ希土類元素もヘキサアルミン酸塩に近い化合物を形成することが

表2 アルミン酸バリウムⅠ相のX線回折像。

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I.</i>	<i>d calc.</i>
002	11.325	20	11.3615
004	0.657	10	5.6808
100	4.818	10	4.8393
101	4.716	30	4.7332
102	4.436	60	4.4523
103	4.064	10	4.0781
006	3.782	5	3.7872
104	3.675	20	3.6839
105	3.305	20	3.3128
106	2.976	5	2.9825
008	2.833	15	2.8404
110	2.793	50	2.7940
107	2.688	100	2.6958
114	2.503	75	2.5072
200	2.415	8	2.4197
203	2.299	15	2.3049
0 0 10	2.266	15	2.272
204	2.220	15	2.2261
205	2.132	45	2.1358
1 0 10	2.053	10	2.0568
206	2.036	40	2.0390
118	1.990	8	1.9918
1 0 11	1.897	7	1.8999
208	1.840	4	1.8419
212	1.802	6	1.8058
1 0 12	1.762	10	1.7634
1 1 10	1.762	5	1.7469
209	1.746	10	1.7629
214	1.740	10	1.7411
215	1.696	4	1.6968
0 0 14	1.622	7	1.6231
300	1.612	7	1.6131
217	1.593	30	1.5935
2 0 11	1.570	25	1.5711
1 1 12	1.567	25	1.5675
304	1.551	10	1.5518

$$a_o = 5.588$$

$$c_o = 22.723$$

知られている²²⁾。水野ら²³⁻²⁷⁾の研究によればLa, Ce, Pr, 及びNdにはこの様な化合物が存在するが、Sm及びそれより小さなイオン半径を持つ希土類元素には現れない。Mgを含む、 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ や $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ についてはVerstegenら¹⁰⁾がマグネトプランバイト型の結晶構造を持つと述べているが、Mgを含めこれらのアルミン酸化合物もマグネトプランバイト型の構造を持つ

表3 アルミン酸バリウムⅡ相のX線析パターン

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀	<i>d calc.</i>
002	11.472	15	11.4550
100	4.857	20	4.8497
101	4.766	50	4.7446
102	4.476	55	4.4660
103	4.101	15	4.0940
104	3.702	35	3.7011
105	3.336	45	3.3306
007	3.276	15	3.2729
106	3.000	10	3.0001
008	2.864	10	2.8638
110	2.801	70	2.8000
107	2.714	70	2.7129
113	2.631	5	2.6289
114	2.520	100	2.5155
108	2.466	5	2.4659
200	2.426	10	2.4249
202	2.375	5	2.3723
203	2.311	10	2.3112
0 0 10	2.291	20	2.2910
109	2.255	10	2.2539
204	2.233	25	2.2330
205	2.144	65	2.1432
1 0 10	2.073	10	2.0715
206	2.048	35	2.0470
118	2.003	10	2.0021
207	1.949	5	1.9484
0 0 12	1.912	3	1.9092
208	1.851	3	1.8506
210	1.835	5	1.8330
211	1.829	7	1.8272
212	1.811	4	1.8100
1 1 10	1.774	10	1.7731
209	1.757	20	1.7558
214	1.748	4	1.7458
215	1.702	10	1.7019
1 1 11	1.671	2	1.6711
216	1.654	2	1.6525
0 0 14	1.637	7	1.6364
300	1.617	7	1.6166
217	1.600	20	1.5993
2 0 11	1.580	15	1.5800
304	1.557	15	1.5558

$a_0 = 5.600$

$c_0 = 22.910$

ことが示唆されている¹⁹⁾。3 価のイオンを形成し易い希土類元素は、ヘキサアルミン酸塩を形成するには無理がある。ヘキサアルミン酸バリウムが

表4 BaMgAl₁₀O₁₇ のX線回折パターン

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀	<i>d calc.</i>
002	11.276	20	11.3135
004	5.641	25	5.6567
100	4.853	20	4.8688
101	4.743	60	4.7598
102	4.457	80	4.4722
103	4.079	20	4.0905
006	3.767	30	3.7712
104	3.682	30	3.6902
105	3.307	30	3.3147
106	2.978	6	2.9814
008	2.828	35	2.8284
110	2.809	45	2.8110
112	2.725	20	2.7281
107	2.691	100	2.6930
114	2.514	65	2.5173
108	2.431	10	2.4457
202	2.377	4	2.3799
203	2.315	20	2.3167
0 0 10	2.262	20	2.2627
109	2.234	15	2.2339
205	2.141	40	2.1439
1 0 10	2.045	45	2.0519
118	1.993	10	1.9938
207	1.942	3	1.9446
1 0 11	1.895	8	1.8948
0 0 12	1.890	8	1.8856
210	1.834	8	1.8402
212	1.814	6	1.8164
213	1.785	4	1.7878
1 0 12	1.760	15	1.7583
209	1.748	15	1.7489
215	1.703	5	1.7047
216	1.653	2	1.6538
300	1.623	6	1.6229
301	1.616	15	1.6188
217	1.598	30	1.5992
2 0 11	1.572	20	1.5712
1 1 12	1.567	30	1.5659
304	1.561	20	1.5600

$a_0 = 5.622$

$c_0 = 22.627$

β-アルミナ型構造を形成することが考え難いのと似ている。従って、理想構造とは異なる結晶構造を持つと考えざるを得ない。

以上、アルミン酸バリウムの性質についての研究動向といくつかの特徴、及び関連化合物について述べた。表2～5に本研究で得られたX線回折

表5 BaMg₃Al₁₄O₂₅ のX線回折パターン

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> calc.
002	16.156	10	16.029
004	8.050	15	8.014
006	5.347	25	5.343
100	4.888	25	4.888
102	4.685	90	4.675
104	4.177	30	4.173
008	4.006	25	4.007
106	3.607	40	3.606
0 0 10	3.205	25	3.206
108	3.100	30	3.099
109	2.877	20	2.879
110	2.827	95	2.822
112	2.784	20	2.779
1 0 10	2.681	100	2.681
0 0 12	2.674	80	2.671
1 0 11	2.498	80	2.503
200	2.438	25	2.444
204	2.338	20	2.338
0 0 14	2.287	35	2.290
206	2.225	40	2.222
1 0 13	2.201	6	2.202
1 1 10	2.119	6	2.118
208	2.087	60	2.086
1 0 14	2.074	10	2.073
209	2.016	35	2.015
1 1 12	1.941	15	1.940
2 0 11	1.874	5	1.873
1 0 16	1.852	10	1.854
2 0 12	1.803	10	1.803
1 1 14	1.779	10	1.778
1 0 17	1.765	8	1.759
219	1.641	8	1.640
1 1 16	1.633	20	1.634
2 0 15	1.609	15	1.609
2 0 16	1.549	25	1.549

$$a_0 = 5.644$$

$$c_0 = 32.057$$

像をまとめた。

5.2 Baなどを添加したβ-アルミナ単結晶のイオン伝導度

代表的なβ-アルミナであるNaβ-アルミナは高いイオン伝導性で知られている。アルミン酸バリウムがβ-アルミナ型であることは、Naβ-アルミナとの固溶が可能であることを示唆する。そこで、Naβ-アルミナにアルミン酸バリウムを固溶させた結晶を作製し、イオン伝導度の測定を行

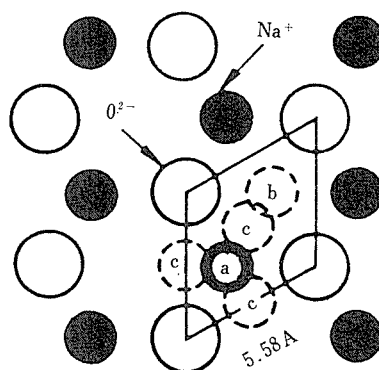


図3 β-アルミナの $[\text{NaO}]^-$ の層の中のイオンの配列. aはBeevers Ross(BR)格子点, bは反Beevers Ross(a-BR)格子点, cは酸素間(mO)格子点である.

った。結果はNaβ-アルミナ, Mgを含むNaβ-アルミナ, Naβ^{1/2}-アルミナなどのそれと比較した³²⁾。

Naβ-アルミナは高いイオン伝導度を持っており, NaS 電池に対する応用性から興味を呼んでいる。イオン伝導の機構を研究するため, 伝導度の温度依存性が, 多結晶や単結晶について数多く調べられている。β-アルミナは六方晶系に属し, $[\text{Al}_{11}\text{O}_{16}]^+$ 層と $[\text{NaO}]^-$ 層がc軸にそって交互に積み重なっている(図2参照)。 $[\text{NaO}]^-$ 層の中では O^{2-} は疎に配列しているが, Na^+ は2種の格子点を占めており, その1つはBeevers-Ross (BR) サイトと呼ばれる場所で, 他は mid oxygen (mO) サイトと呼ばれている場所である。図3に

$[\text{NaO}]^-$ 層内のイオン配置を示す。1.29Na₂O・11Al₂O₃ の組成の単結晶の場合, Na^+ イオンの75%はBR点を, 残りの25%はmO点を占めていることが知られている³³⁾。隣り合うBR点とmO点の距離は短か過ぎて, 同時に二つのサイトを Na^+ が占めることが出来ないのので, 対をなす Na^+ イオンは, 空位のBR点のまわりの2つのmO点を占める。他方, β-アルミナ(Mgで安定化させたものでNa₂O・MgO・5Al₂O₃の組成を持つ)では, BR点とa-BR点(図3参照)の周囲の O^{2-} イオンはβ-アルミナの場合とは異なり, BR点とa-BR点は等価となる。そのため Na^+ イオンはBR点とa-BR点を同じ確率で占めることとなる。

これまでのβ-アルミナの伝導度に関する研究

表6 電導度測定のための試料

試料番号	構成相	化学式	融液組成
1	β -アルミナ	$1.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	
2	β -アルミナ	$(0.7-0.9)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.2-0.3)\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
3	β -アルミナ	$1.34\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.55\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 (*)$	$1.75\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$
4	β -及び β'' -アルミナ	$1.34\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.55\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 (*)$	$2.10\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.50\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$
5	β'' -アルミナ	$1.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.3\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 (*)$	

(*) Na_2O の含有量は $1.16 + \frac{1}{2}(\text{MgO の含有量})$ より算出した。

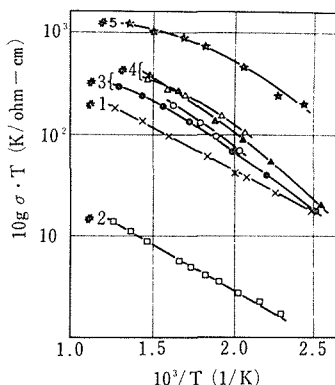


図4 β -及び β'' -アルミナ単結晶の伝導度の温度依存性。

は、焼結体や添加物のない単結晶に限られていた。そこで本研究では添加物を含む、異なった Na^+ イオン濃度を持つ単結晶について、 $120^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の間で伝導度の測定を行った。

未添加の β -アルミナ単結晶試料は、東芝モノフラックス (株) 製の“monoflux H”という鑄造耐火レンガより採取した。これらの試料の化学分析値は $1.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ であった。また、通常の鑄造耐火物の製造法により、 Na_2O , MgO , Al_2O_3 の混合熔融物から2種類の鑄造物を得た。その1つは、マグネシウムを含む β -アルミナの単結晶である。マグネシウム量の多い試料は、外観は単結晶であったが、その粉末X線回折パターンは、 β -アルミナのピークと弱い β'' -アルミナのピークを含んでいた。この2相は格子定数 a_0 が同じで、 c_0 が異なっている。これは、2種類の結晶の層が c 軸を共有して構成しているためと思われる。 Mg で安定化した β'' -アルミナはフォード自動車 (株) の J. T. Kummer と N. Weber の両博士から提供を受けた³⁴⁾。マグネシウムを添加した β -, β'' -アルミナのマグネシウム含有量は、伝導度測定後、ケイ素を内部標準として粉末X線回折法により測定した。ここで、マグネシウム含有

量と格子定数の関係は単結晶と多結晶で同一であると仮定した。 β -アルミナは氷晶石を融剤とした融剤法により調製した。化学組成は EPMA を用いて決定し、 $(0.7 \sim 0.9)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.2 \sim 0.3)\text{BaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わせることを明らかにした。これらの試料については表6にまとめた。

融解したナトリウムを電極として、 c 面に平行な方向の直流伝導度を測定した³¹⁾。試料は長さ3~6mm、幅1~2mm、そして厚さ0.2~0.5mmの大きさであった。

図4に温度(T)と伝導度(σ)の関係を示す。 Ba^{2+} イオンは $[\text{NaO}]^-$ 層の2ケの Na^+ イオンを置換する³⁵⁾。また、 Mg^{2+} イオンは Al^{3+} イオンを置換し、同時に $[\text{NaO}]^-$ 層に1ケの Na^+ イオンを導入する。 Ba^{2+} イオンを添加すると伝導度の大きさは1桁小さくなるが、 Na^+ イオンはそれほど減少している訳ではない。実験結果は次の仮定に合致するものである。

- (1) $m\text{O}$ 点の Na^+ イオンのみが伝導に寄与する。
- (2) Ba を添加すると $m\text{O}$ 点の Na^+ イオンを選択的に減少させる。

Mg を添加した β -アルミナ単結晶の伝導度は無添加の β -アルミナの伝導度より高い。その差は、90%の無添加 β -アルミナと10%の高伝導 β'' -アルミナの混合物に対応する。10%の量の β'' -アルミナはX線回折により充分検出できるものと思われるが、実際には検出できなかった。従って β'' -アルミナ生成による単結晶伝導度の増加は考えにくい。この伝導度の増加は、 β -アルミナの $[\text{NaO}]^-$ 層の Na^+ イオンの増加によるものと思われる。

Mg を添加した β -アルミナや β'' -アルミナの $\log \sigma T$ の $1/T$ への依存性は直線関係にない。こ

の非直線性は通常の random walk model では説明できない。Sato and Kikuchi は移動する Na^+ イオン間の相互作用を考慮したモデルを提案している^{36,37)}。それによると、 $1/T$ が減少すると $\log \sigma T$ は非直線的に増加している。Mg を添加した β -アルミナでは、隣接する mO 点の Na^+ イオン間の距離の平均は 5.8\AA 以下である。移動する Na^+ イオン間に相互作用があるのは明らかであり、 $\log \sigma T$ vs. $1/T$ 関係が直線的でないのは当然である。

β'' -アルミナにおいて、 Na^+ イオンの BR 点と a-BR 点を占める確率は同じである。そのイオン伝導機構は β -アルミナのそれと異なり、vacancy mechanism によるものと思われる。電荷の担体の密度は β'' -アルミナの方が高いので、 $1/T$ と $\log \sigma T$ の非直線関係もまた、電荷の担体の間の相互作用により説明できるであろう。

最後に、 β'' -アルミナ単結晶の提供を預いたフォード自動車(株)の J. T. Kummer 及び N. Weber 両博士に感謝する。また東京芝浦電気(株)の岸井氏には貴重な御意見を受けた。

本研究は東京芝浦電気(株)との協力により行ったことを付記する。

参 考 文 献

- 1) M. Koedam and J. J. Opstelten, *Lighting Research Technol.*, **3** (1971) 205
- 2) J. J. Opstelten, D. Radielovic, and W. L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 1400
- 3) J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic and L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1627
- 4) G. Blasse and A. Bril, *Philips Res. Repts.*, **23**, (1968) 201
- 5) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, *J. Luminescence*, **14** (1976) 147
- 6) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, *J. Luminescence*, **14** (1976) 153
- 7) A. L. N. Stevels and J. M. P. J. Verstegen, *J. Luminescence*, **14** (1976) 207
- 8) A. L. N. Stevels, *J. Luminescence*, **17**(1978)121
- 9) J. M. P. J. Verstegen, *J. Solid State Chem.*, **7** (1973) 468
- 10) J. M. P. J. Verstegen, J. L. Sommerdijk and J. V. Verriet, *J. Luminescence*, **6** (1973) 425
- 11) J. M. P. J. Verstegen, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1623
- 12) J. M. P. J. Verstegen, J. L. Sommerdijk and A. Bril, *J. Luminescence*, **9** (1974) 420
- 13) F. Haberey, G. Oelschlegel and K. Sahl, *Ber. Dt. Keram. Ges.* **54** (1977) 373
- 14) H. L. Glass and J. H. W. Liaw, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 1578
- 15) D. Mateika and H. Lauden, *J. Crystal Growth*, **46** (1979) 85
- 16) G. Bartels, D. Mateika and J. M. Robertson, *J. Crystal Growth*, **47** (1979) 414
- 17) R. Klingenberg and K. Sahl, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **56** (1979) 75
- 18) F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg and K. Sahl, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980) 493
- 19) A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 691
- 20) J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites", (John Wiley & Sons, New York 1959)
- 21) J. T. Kummer, *Prog. in Solid State Chemistry*, vol. 1, H. Reiss and J. O. McCaldin, eds., (Pergamon, New York 1972) 150
- 22) R. S. Roth and S. Hasko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (1958) 146
- 23) J. M. P. J. Verstegen, *J. Luminescence*, **9** (1974) 406
- 24) K. Kato and H. Saalfeld, *N. Jb. Miner. Abh.*, **109-3** (1968) 192
- 25) C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore and M. D. Glick, *Acta Cryst.*, **B27** (1971) 1826
- 26) V. Adelskold, *Ark. Kem. Mineralog, Geol. Ser. A12 No. 29* (1938) 1
- 27) 水野正雄, R. Berjoan, J. P. Cature, M. Foex, 窯業協会誌 **82-12** (1974) 631
- 28) 水野正雄, R. Berjoan, J. P. Couture, M. Foex, 窯業協会誌, **83-2** (1975) 90
- 29) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯業協会誌, **85-1** (1977) 24
- 30) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯業協会誌, **85-2** (1977) 91
- 31) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯業協会誌, **85-8** (1977) 374
- 32) A. Imai, M. Harata, I. Shindo and E. Bannai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20-8** (1981) 1605
- 33) M. Bettman and L. L. Turner, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1442
- 34) A. Imai and M. Harata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11** (1972) 180
- 35) Y. F. Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 2453
- 36) H. Sato and R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 677
- 37) R. Kikuchi and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 702

6. 集光 FZ 法の拡充

6.1 けい酸塩及び酸窒化物結晶の育成

6.1.1 オケルマナイトとゲーレナイトの単結晶育成

はじめに

けい酸塩 (Silicates) の大型単結晶を育成する方法としてすでにベルヌーイ法¹⁾, フラックス法^{2,3)}, チョクラスキー (CZ) 法^{4,5)}などが試みられ報告されている。しかし多くのけい酸塩育成が行なわれてきたフラックス法には, フラックス成分の混入という問題があり, ベルヌーイ法は方法上, その適用がかなり限定されている。また CZ 法は大型の単結晶が育成できるという点でかなり有効であるが, ルツボ, 育成雰囲気の設定が限定され, また主として調和溶融に限られるという欠点を有している。今回, 単結晶育成の有力な方法の 1 つである赤外線集中加熱方式の FZ 法によりけい酸塩単結晶育成を試みた⁶⁾。対象物質として, ソロケイ酸塩であるメリライト (melilite) の端成分 (end member) であるオケルマナイト (Åkermanite) とゲーレナイト (Gehlenite) を選んだ。

オケルマナイトは, 1454°C で調和溶融する化合物で, レーザーホストとしての利用も考えられ, 既に Finch ら⁴⁾によって CZ 法で, また Grodkiewicz ら²⁾によってフラックス法で育成されている。一方, ゲーレナイトは 1590°C で調和溶融する化合物である。なおこれら FZ 法によって合成された結晶は, Kimata and Ii^{9,10)}により精密構造解析がなされた。

実験

結晶育成には熱源として 1.5 kw のハロゲンランプを用いた。赤外線集中加熱型単結晶育成装置 (ニチデン機械(株)製) を使用した。原料として CaCO_3 , MgO , SiO_2 を用いメノウ乳パチで湿式混合した。混合した原料はアルミナルツボ中, 1000°C で 6 時間仮焼し, 冷却後, 圧縮成形し酸素雰囲気中で焼結した。焼結温度は, オケルマナイトについては 1413°C, ゲーレナイトは 1575°C であった。

結果

オケルマナイト……FZ 法によって透明な大型結晶を得ることができた。クラック, 包有物に対し育成速度は重要な因子となる。育成速度が 3.5 mm/hr 以上では, 結晶の中心部に包有物がスジ状に入った。また 3.0 mm/hr では包有物は見られなくなるが, 育成後, 結晶にクラックが生じた。2.5 mm/hr でクラック, 包有物のない結晶が得られた。育成速度以外に育成中の雰囲気も重要で, 結晶および融帯中の気泡に大きな影響を与えている。酸素雰囲気中で結晶育成を行なうと, 多くの気泡が結晶中に入るとともに融帯中に存在する気泡のため安定な結晶の育成が阻害され, 結晶径の変動が大きくなる。一方, 空気, 窒素, アルゴン雰囲気中では育成した結晶中に気泡は入らない。

ゲーレナイト……FZ 法により透明な大型単結晶を得ることができた。ゲーレナイトの場合, 結晶粒界 (grain boundary) があると 1 mm/hr の育成速度でも育成中にクラックが生じる。クラックのない単結晶を育成するため seeded growth を試みた。育成方向は [110] で育成速度は 1 mm/hr であった。育成の最後に溶融ゾーンを切り離れた

表1 オケルマナイトの育成条件

育成速度	2.0, 2.5 mm 毎時
回転数	30—45 rpm (上下逆回転)
雰囲気	空気, 窒素 2 リットル毎分
融帯巾	6—7 mm
結晶径	4—5 mm

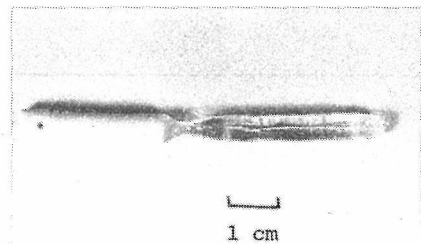


図1 オケルマナイト単結晶

際、クラックが結晶中に1 cm 程入ったが、それ以上伸びることはなかった。

ゲーレンナイトの場合でも育成中の雰囲気気泡生成に大きな影響をもっていた。酸素雰囲気中では気泡の入った結晶ができるが、空气中で育成すると気泡が入らなかった。オケルマナイト、ゲーレンナイトの育成条件、格子定数は、表1, 2, 3に、育成結晶は各々、図1, 2に示してある。

議論

赤外線をよく吸収するもの（例えば鉄イオン）を含んでいない限り一般にけい酸塩の焼結体は赤外線を吸収せず、赤外線集中加熱方式では、溶融部を作りにくい、いったん溶融しはじめると溶融部分は赤外線を吸収するため急速に溶融部が増大する。このように溶融部を作るために要するパワーと、FZ法で定常的に溶融部を維持するpowerとかなり差があるので、溶かし始めの際、赤外線をよく吸収する物質 (Fe_2O_3) を少量、焼結棒の先につけておいた。赤外線集中加熱方式のFZ法

表2 ゲーレンナイトの育成条件

育成方向	[110]
育成速度	1 mm 毎時
回転数	30—45 rpm (上下逆回転)
雰囲気	空気 2 リットル毎分
融帯巾	6—7 mm
結晶径	4—5 mm

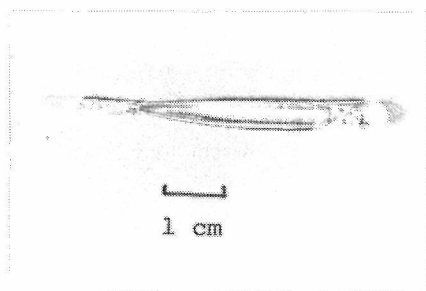


図2 ゲーレンナイト単結晶

でけい酸塩を育成する際、困難な点は、①溶融ゾーンを維持コントロールすることが難しい、②溶融ゾーン中や結晶中に気泡が入りやすい、という2点であったが、①については現在ではアフターヒーターの開発で問題がなくなりそうなので、②の気泡が生じるメカニズムについて議論を行なう。気泡のない結晶を育成するために育成中の雰囲気気泡は重要な因子である。オケルマナイト、ゲーレンナイト共に酸素中で育成を行なうと結晶中に気泡が入る。また溶融帯中の気泡のため溶融ゾーンの液量のコントロールが難しくなる。しかし酸素から空気に変えると結晶中に入りつつあった気泡は閉じ、溶融ゾーン中の気泡も小さくなってしまふ。また溶融帯の中が見える程、透明感が出てくる。雰囲気をさらに窒素にするとこれらの現象はより強くなるが、窒素をアルゴンに変えても変化はみられない。逆に空気もしくは窒素から酸素雰囲気に変えると、結晶中に気泡が入りはじめ、溶融帯の中にも気泡が生じはじめる。これらの事実は、気泡の生成に酸素分圧が大きく影響することを示している。酸素分圧と結晶の関連については、Finch ら⁴⁾も示唆している。

これらの事実より気泡生成のメカニズムとして次のようなことが考えられる。酸素中でけい酸塩が溶融すると酸素をかなり溶解し酸素で飽和した状態となる。結晶が育成される時、酸素は固液界面にはき出されるが、固化する速度に比べ拡散が十分に行なわれないと、界面付近の酸素濃度は過飽和となり気泡の核が生成される。この気泡ができると気泡のまわりの融液の対流が停滞し融帯からの熱伝導が阻害され気泡のまわりが固化するようになり、その後の結晶化は気泡を避け結晶中に気泡がとりこまれていくようになる。一方、窒素やアルゴンは溶融けい酸塩に溶け込まずまた拡散速度も遅いためこれらの雰囲気下では酸素は分圧

表3 オケルマナイトとゲーレンナイトの格子定数

	オケルマナイト*			ゲーレンナイト*		
	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	c/a	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	c/a
井伊, 進藤 ⁶⁾	7.838(3)	5.007(1)	0.639	7.688(6)	5.065(1)	0.659
Ervin and Osborn ⁷⁾	7.846	5.020	0.640	7.694	5.077	0.660
Finch ら ^{4), 8)}	7.827(3)	4.998(3)	0.638	7.7010(7)	5.0532(1)	0.656

* 正方晶系

の差によって拡散し、気泡は消滅する。このように雰囲気選定によって気泡の発生を制御できるが、このようにしても融液中に小さな気泡が残っていることがある。これは、FZを進めていくうちに大きくなっていくものであるからおそらく焼結体中にとりこまれている酸素以外の気体によるものと考えられる。焼結時、分圧の差によって拡散していく酸素が焼結体中にとりこまれる様、焼結は酸素中で行なっているが、この融液中に残る気体は原料に吸着していた気体が焼結時にとりこまれたものと思われる。

6.1.2 ダイオプサイド (Diopside) の単結晶育成

はじめに

既に記したメリライトの育成条件がパイロキシン(Pyroxene)の一種であるダイオプサイド(Diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)の育成にも適用できるかを試みた¹¹⁾。純粋なダイオプサイドは、国際温度規格で温度の標準物として知られており、融点は 1391.5°C とされている。また一般に調和溶解すると考えられていたが久城¹²⁾によってダイオプサイドは調和溶解しないことが指摘されている。

実験および結果

育成装置は前に記したメリライト育成と同じ育成装置を用いた。原料は CaCO_3 、 MgO 、 SiO_2 を用い、一度仮焼して CaCO_3 を CaO に変えてから棒状に成形し焼成して、原料棒を作ったが、この原料棒中には大きな気泡がみられ、育成中融帯の中に入って育成を阻害するので、白金るつぼ中

であらかじめ固相反応を行なわせた原料を粉砕した後、酸素中で 1345°C 焼結して原料棒とした。原料棒の作成方法だけでなく育成雰囲気も重要で、酸素中ではメリライトの場合と同様、育成中に気泡が入りやすくなるので酸素に空気を混ぜることによって育成が容易になった。しかし、メリライトの場合、窒素雰囲気によりよいが、ダイオプサイドの場合、融帯の表面張力が異常に大きくなり、融帯の形式が丸みを帯びてきて育成が難しくなる。育成条件として表4に示した条件を用いた。またこの育成条件で育成した単結晶を図3に示してある。育成した結晶はクラックを生じており育成後、数mm大のブロックに分けることができる。クラックは結晶粒界に生じており、各々のブロックは単結晶になっている。

焼結体を種結晶とし育成速度 1.2mm/hr で 35mm まで育成し、最後に融帯を急冷してガラス化したダイオプサイドのロッドについて、主にEPMAによるキャラクタリゼーションを行なった結果は次の通りである。図4に、種結晶から育成結晶先端に向ってEPMAで CaO 、 MgO の組成変動を線分析したものが示されている。理想的なダイオプサイド組成($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)では $\text{CaO}=25.90\text{wt}\%$ 、 $\text{MgO}=18.61\text{wt}\%$ であるので、図4より、初晶は CaO が少なく MgO が多く、育成するに従い徐々に CaO が増加していくことがわかる。EPMAによって定量した 35mm 付近の結晶の組成と、急冷によりガラス化した融帯の組成を表5に示した。育成結晶の粉末X線回折によって得た格子定数は表6の通りであった。

表4 ダイオプサイドの育成条件

育成速度	1.2, 1.5, 1.8 mm 毎時
回転数	30—60 rpm (上下逆回転)
雰囲気	空気:酸素=1:1
	2—4 リットル 毎分

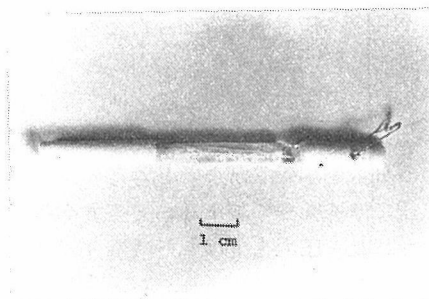


図3 育成したダイオプサイド結晶

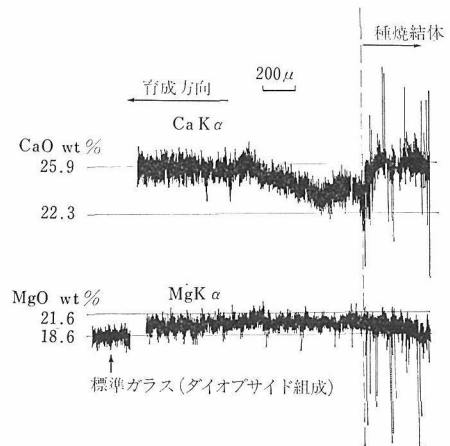


図4 ダイオプサイド結晶の育成方向へのEPMA線分析

表5 育成結晶の分析結果

	(重量%)			
	CaO	MgO	SiO ₂	合計
育成結晶	26.09	19.91	55.41	101.41
理論値	25.90	18.61	55.49	100.0

表6 育成結晶の格子定数*

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
育成結晶**	9.746(3)	8.925(2)	5.251(2)	105.93(4)
Kuno & Hess ¹³⁾	9.750(5)	8.930(5)	5.249(5)	105.8 (1)

* 晶系は単斜晶系

** $2\theta(\text{CuK}\alpha)311$ 反射: 39.18°

育成した結晶は MgO 成分が多く、急冷した融帯の組成は育成結晶からかなり CaO が多い方向にずれており、ウォラストナイト (CaSiO_3) とダイオプサイドの共晶点の組成に近いことがわかった。既に久城ら¹²⁾によって理想組成のダイオプサイド ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) は、非調和溶融することが示されまたかなりの固溶域の存在が明らかとなっていたがこの結晶育成の事実とよく一致している。

6.1.3 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の単結晶育成

R-Si-O-N 化合物 (R: 希土類元素) は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) に焼結助剤として希土類酸化物を添加した際の粒間化合物として存在し、その物性は焼結体の各種性能を左右している。この様なことから今日まで Y-Si-O-N 系¹⁴⁾、La-Si-O-N 系^{15,16)}の相関係が調べられてきた。しかし化合物の存在は固相反応によって確認されているのみで、組成が確実に決定できないなど種々の問題がある。個々の化合物の物性、結晶構造、化学組成を決定するためには単結晶を得ることが望しいが、今まで酸素窒素化合物単結晶育成の報告はないので、FZ 法による単結晶育成の対象として La-Si-O-N 系の化合物 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を選び結晶育成を試みた¹⁷⁾。 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は Wills ら²⁾によって既に報告されており、粉末X線回折によりクスピジン (Cuspidine) 構造 ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, 単斜晶系, $a=10.93\text{\AA}$, $b=10.57\text{\AA}$, $c=7.57\text{\AA}$, $\beta=110.1^{\circ}$) をもつと考えられている。

実験

Si_3N_4 , SiO_2 , La_2O_3 を $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成に混合した原料を、高純度窒素気流中、(99.9995% up, O_2 0.5 ppm, 露点 -70°) 1530°C で焼成し

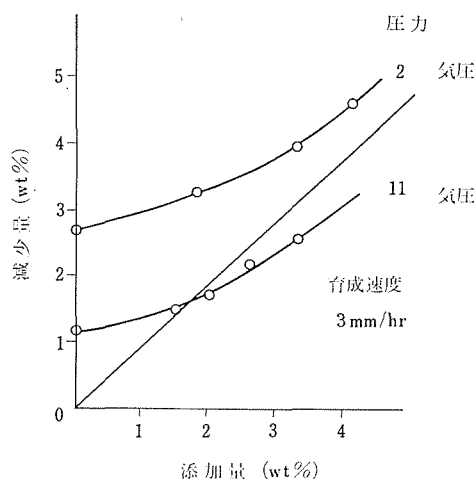


図5 FZ 処理後の重量減少と原料棒に予め加えた ($3\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$) 量との関係

たものを原料棒とした。装置は単楕円型赤外線集中加熱方式の FZ 装置を用いた。熱源は 1.5kw ハロゲンランプである。

結果および議論

最初、育成速度 2.5 mm/hr, 窒素圧力 2 気圧で FZ を行なった。その結果、白濁不透明な結晶が得られ、結晶中に異相の存在が認められた。E PMA により、①主結晶は $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の化学組成に近いこと、②異相は La_2O_3 であり、育成後数 mm 程で異相として現われること、③初晶は $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 以外の相が認められず、調和溶融の可能性が強いこと、が明らかとなった。 La_2O_3 の存在は、FZ 中に Si-O-N 成分が飛散していることを示しており、事実、FZ 後、約 2.7% の重量減が認められた。この重量減を補ない異相の存在をなくするため、①原料にあらかじめ減量成分を加えておく方法、②圧力を上げて飛散を防ぐ方法、の 2 つを試みた。

飛散組成と推定されている $\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_2$ の組成 ($3\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$)^{18,19)} に対応する混合物をあらかじめ加えた分量と、FZ 後の減量との関係を、図 5 に示してある。この図の斜めの直線 (補償線) 上でちょうど加えた量と減量とが一致するので、この線と交わる分量を加えるとよいと考えられるが、圧力 2 気圧では 4% まで加えたが交差する点はみつからなかった。圧力を上げると減量分は半減して、明らかな効果が認められ、ちょうど減量分が補償される組成が求められる。

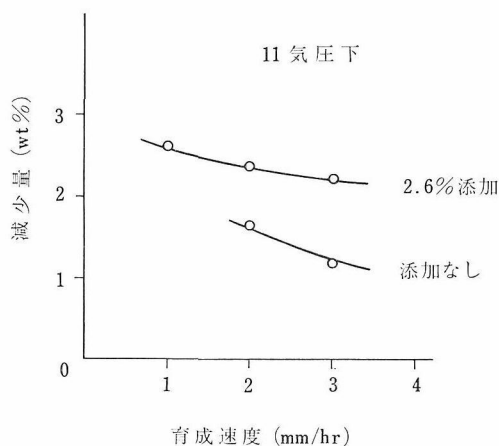


図6 11気圧下における FZ 処理後の重量減少量と育成速度との関係

表7 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の最適育成条件

出発原料	$\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成の原料に $(3\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4)$ を 2.6 重量% 加えたもの
育成速度	2.0 mm 毎時
回転数	30—45 rpm
雰囲気	高純度窒素ガス (純度 99.9995% 以上)
	0.5—1.5 リットル毎分
圧力	11 気圧

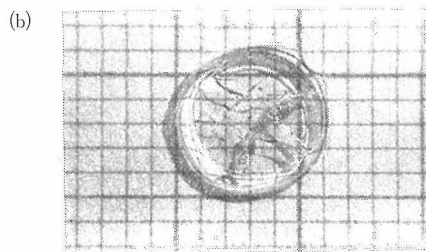
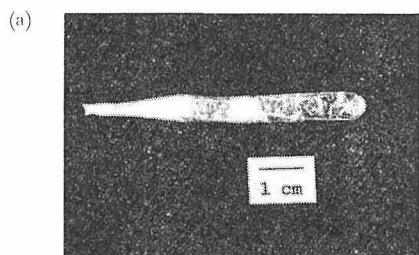


図7 (a) 育成した $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 結晶
(b) $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 結晶の薄片 (育成方向に垂直)
グリッド巾 1 mm

表8 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 育成結晶の分析結果

方法	(重量%)				合計
	La	Si	O	N	
方法 1	73.9	7.32	15.2*	3.54	—
方法 2	74.0	7.60	15.0	3.6	100.3
理論値	73.91	7.47	14.90	3.73	100.0
方法 1	湿式分析				
方法 2	EPMA による分析				
*	100.0 - (La + Si + N) より算出				

以上の実験は育成速度 3 mm/hr であるが、たえず揮発している成分があるので融帯と育成結晶に組成の違いがあり、そのことが異相存在の原因の 1 つになると思われる。そのため育成速度を変化させた実験を行なった。図 6 に育成速度と減量との関係を示してある。育成速度を小さくしても減量は著しく変化せず、異相は少なくなる傾向があるので、できるだけゆっくり育成させる方が有利である。これらのデータより現在のところ最適の育成条件として表 7 に示す条件を選び、実際に育成を行なったところ異相のない透明な結晶を得ることができた。(図 7) 育成結晶の EPMA および湿式分析の結果を表 8 に示したが、 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の組成の結晶ができていることがわかる。育成結晶にはクラックが生じており、また薄片の偏光顕微鏡観察により幅 3 ~ 15 μ 程度の双晶の存在も認められた。双晶のない部分の X 線プリセッション、ワイセンベルク写真により、空間群は $P2_1/m$ 、格子定数は $a = 8.03\text{\AA}$, $b = 10.96\text{\AA}$, $c = 11.57\text{\AA}$, $\beta = 111.58^\circ$ と決定された。

この結晶は、窒素を含まない普通のケイ酸化合物と異なり、アルカリ (例えば NaOH など) に強いが、同様な性質は、牧島ら²⁰⁾によって LaSiO_2N 組成のガラスにも見だされており興味深い。

6.2 透明ガーネット結晶の育成

集光式 FZ 法による単結晶育成技術は、不純物汚染が少ない、分解溶融化合物に適用できる、添加元素の均一な導入ができるなど他の方法には見られない利点を持つが、加熱は試料の光吸収の度合に依存するため、透明結晶の育成への適用には、いくつかの問題が残されていた。前節でも述べた様に、固相状態で透明な結晶も、液相ではかなり光を吸収する場合が多い。従って大きな加熱

エネルギーを与えないと融けない反面、融け始めると溶解範囲が急速に拡大する。この傾向はまた、FZ法により安定に結晶が成長している時に、加熱エネルギーが増減が生ずると、溶解や固化が起こることを意味する。また、この傾向を持つ結晶は成長する時の界面が液相に向って凹に、すなわち液体を抱え込む様な形になりやすい。一般に結晶中の転位や小傾角粒界などの欠陥は、固液界面に対して直角に近い角度を保とうとする性質を持つので、凹形の界面を持つ結晶では、成長と共に欠陥が中央に集まるようになる。その結果、得られた結晶には大きな歪が生ずる事になり、多結晶化したり、割れが走ったりしやすくなる。

FZ法により透明結晶を育成する上で生ずるこのような問題は、アルミン酸バリウムの単結晶を育成する前に解決しなくてはならない。アルミン酸バリウムは成長異方性が大きいので、上記の問題は成長異方性の少ない物質を用いて検討を行うのが良策と考えられた。そこで、立方晶で、融点も 1970°C と、アルミン酸バリウムとあまり変わらない、イットリウムアルミニウムガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: YAG と称する) を利用することとした。Nd を添加した YAG はレーザーとして利用されているため、FZ法の適用と言う観点から興味があり、得られた結晶の評価基準を決めるにも好都合であった。

一般に YFeO_3 や $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のように光を良く吸収する物質の単結晶育成では、界面が凸になる

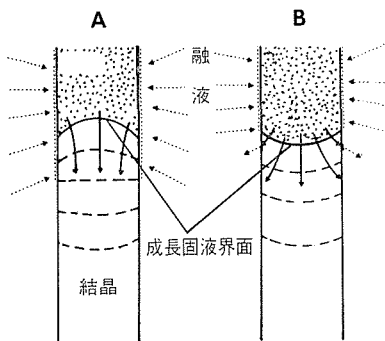


図8 FZ法結晶成長における、熱の流れと固液界面の形状。光を良く吸収する結晶は側面が温められて、融液に対し凸の界面となる(A)が、吸収の悪い結晶は雰囲気中に側面が冷されて、融液に対し凹の界面となる(B)。

^{21,22)}。凸と凹になる場合とを検討した結果図8の様な対比が考えられた。図8(A)は吸収の良好な結晶、(B)は良好でない結晶に対応する。従って凹形になる理由は、育成結晶の、固液界面近傍での温度が、外側程低くなる様な熱の逃げ方にあると考えられた。そこで、凹形を凸形にするために、成長結晶の固液界面近傍を外から保温する方法を検討した。

YAG の FZ 法育成については、O'Bryan & O'Conner²³⁾の報告があり、固液界面近傍を部分的に保温するため、光学系に工夫をして、付加的な加熱を施しているが、上記の議論から判かるように光による加熱は効果が薄いと考えられた。そこで、輻射を円筒状の反射板により抑制する方式を採用することにした²⁴⁾。この様な円筒反射板の直接の効果は結晶中の温度勾配の変化として現れる、すなわち保温筒として働くはずであると考え、まず温度勾配の測定を行った。図9に保温筒を導入した場合の結晶育成の様子を示す。また温度勾配測定には、直径8mmのアルミナ管を結晶のダミーとして用い、図10の様な構造にして実験を行った。

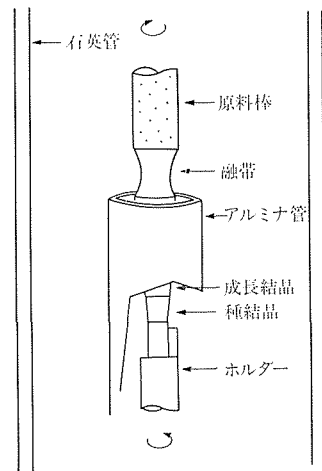


図9 アルミナ製保温筒を使用して結晶を育成する状態の模式図。

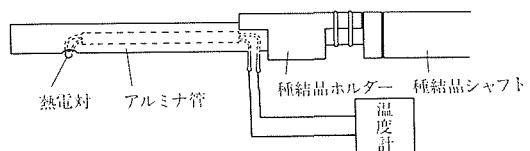


図10 温度分布を測定するためのプローブの構造。

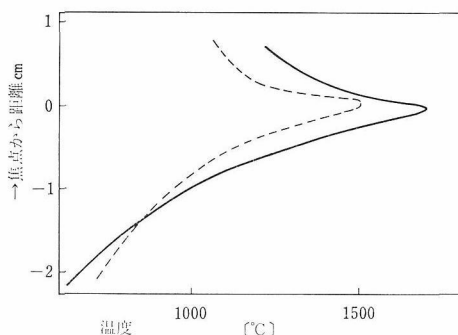


図11 キセノンアーク点灯時の FZ 装置内の温度分布. 保温筒を用いない場合 (実線), 及び保温筒を用いた場合 (点線) を示す.

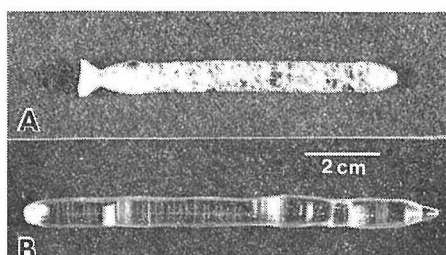


図12 FZ 法により育成した YAG 単結晶. 保温筒を用いない場合(A)と用いた場合(B).

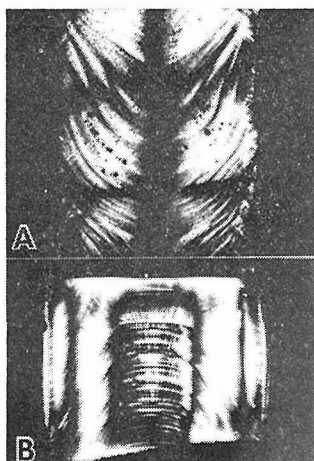


図13 FZ 法により育成した YAG 単結晶のたて断面薄片 (成長方向に平行) の偏光による観察. 保温筒を用いない場合(A)は不規則な凹形の成長縞が見られるが, 保温筒を用いた場合(B)は成長縞は凸の界面に対応した規則的なものになる。

図11に温度分布を示す. 保温筒が存在することにより, 温度分布はゆるやかになることが明らかである. 保温筒の先端の位置は, 当然温度分布に影響を与えるが, 結晶の固液界面付近を保温することが重要と考えられるので, 保温筒を用いない場合の温度最高点から下へ 5 mm 以内とした. 保温筒の内側に白金ロジウム箔を内張りすると更に温度分布がゆるやかになった.

以上の実験により保温効果が明白になったので, YAG 結晶を保温筒を用いて育成した. 実験には高温が得やすいキセノンアーク式集光装置を用いた. その結果得られた結晶には割れは見られなかった. 保温筒を用いないで育成した結晶と用いて得た結晶とを図12に並べて示す. 両者の違いは歴然としている.

育成した結晶の成長界面は, 成長方向に平行な薄片を偏光顕微鏡により観察する時に見られる成長縞によってその形状を知ることができる. 図13に保温筒を用いない時と用いた時の成長縞を示す. 保温筒の利用により, 界面の形状が反転しているのが明白になっている. 更にまた成長が格段に安定化した様子も良く判る. この事実, は, 温度分布測定の結果にも明らかに現れていた. 保温筒を用いない場合には測定中に温度がある範囲で変動していたが, 保温筒を用いると, 変動幅は 2 ~ 5°C になったのである.

図11で明らかな様に, 保温筒の利用は温度勾配をゆるやかにするが, 同時に光を部分的に遮るので, 最高温度を低くする. 保温効果を保ちつつ, できるだけ集光を良くするために, 保温筒の上端は円錐形にした. これにより成長結晶の固液界面近傍の温度安定性が更に向上するという望外の結果も得た. また保温筒の上端は, 多くの場合固液界面より上になるので, 外部よりの界面の観察が困難になる. これを容易にするために, 円錐形になった上端にスリットをたてに入れた.

この様にして育成した結晶の一例を図14に示す. これは $\langle 111 \rangle$ 方向に 1 mm/時 で育成した結晶である. その成長方向に平行な断面を図15に示す. 凸形の成長界面を持ち, 安定した成長が行われたことが明らかである.

成長界面は上に述べたごとく, 凹形より凸形が望ましい. しかし, 凸形の大きさの度合を凸度 (高さ/半径) で表現するならば, 大きな凸度は,

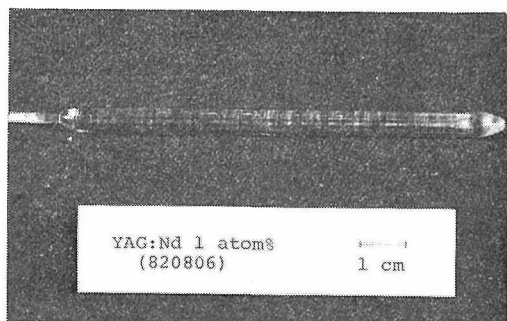


図14 Nd を 1 atm% 含む, $\langle 111 \rangle$ 方向に育成した YAG 単結晶.

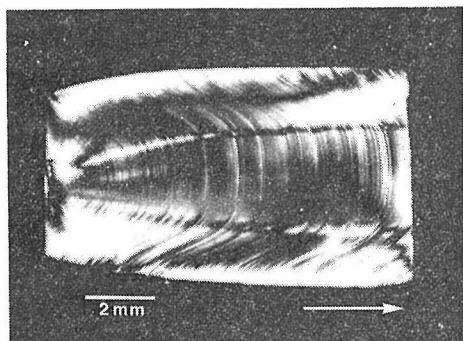


図15 図14に示した結晶の種に近い部分の, 成長方向に平行な薄片 (偏光観察).

結晶の中心と外側との間の温度差が大きいことを意味する。従って大きな凸度を伴って成長した結晶には熱歪みが入りやすい。すなわち界面は凸であることが好ましいが、できるだけ平坦に近い形が良いことになる。図15の成長縞から判明した凸度は、この意味で検討すると、大きすぎると思われる。そこで凸度の制御を試みるために、保温筒の上端の位置を徐々に低くする実験を行ったが、凸度はあまり変らなかった。位置がある程度以下にまで低くなると、固液界面は突然凹形に反転することが観察された。従ってこの方法で凸度を制御することは困難であることが判った。

界面の凸度を抑えることは、別の観点からも重要である。YAG などのガーネット構造を持つ結晶は、成長界面が $\{110\}$ や $\{211\}$ 面に一致すると平坦面を形成して成長する傾向がある。このような平坦面をファセット、また平坦面の積み重なりによって成長した部分をファセット成長領域と呼ぶことがあるが、界面の凸度が小さい時は、種結晶の方位を適切に選ぶことによってファセットが現れない様にすることが可能である。しかし凸度が

大きい時は界面は広い角度範囲を網羅することになり、ファセットが現れやすくなって、育成結晶はファセット成長領域を含むことになる。ファセット成長領域は一般に不純物の取り込みやストイキオメトリーが他の領域とは異っており、ひとつの結晶中に両領域が共存すると、境界に歪が生ずる。歪は時として転位や割れを伴う程大きいことがあるので、是非とも回避しなくてはならない。この様な意味でも凸度の制御は必要とされるが、これは今後に残された課題である。

本研究は、部分的に、科学技術振興調整費「高性能レーザーセンシングシステムに関する総合研究」による援助を受けた。

6.3 特殊条件下での浮遊帯域溶融法の適用

6.3.1 技術開発とその背景

赤外線集中炉を使用する浮遊帯域溶融法は、ルツボを使用しなくてすむこと、トラベリングソルベント法が適用しやすいこと、相平衡研究にも有効に利用できること等があり、これまでに、分解溶融化合物始め、種々な単結晶の育成、及び相平衡研究に利用され、その利用範囲もここ数年、格段に広がって来ている。

しかるにこれまでの種々な利用研究の中で、この装置の適用を困難にしているケースとして次の諸点が明らかになった。

- (i) 蒸発によって組成変化が生じてしまう系
- (ii) 融体の重さに比して表面張力が不足し、安定な溶融域の得られない系
- (iii) 融体内で重力効果により成分偏在が生じてしまう系
- (iv) 浮遊帯域を形成させるのに必要な急激な温度勾配のために固相内での成分変動が無視できない程に生じてしまう系

上述の問題点の解決方法として次のようなものがある。

- (i)の蒸発が無視できない系については、高ガス圧下で蒸発を抑えながら溶融できる装置の開発、
- (ii)、及び(iii)については、重力効果を減ずるために、
- (i) 宇宙空間を利用した無重力環境下で使用できる装置の開発
- (iv) 横型浮遊帯域溶融装置と音波浮遊装置を組

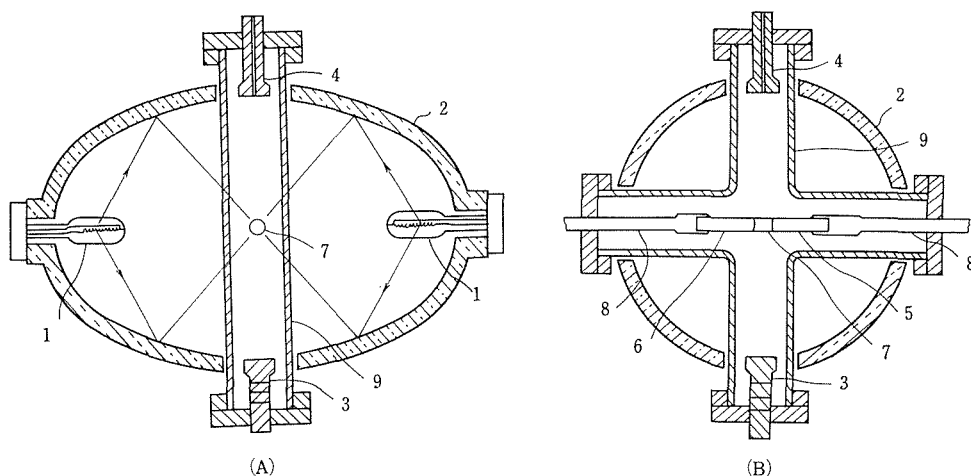


図16 音波浮遊式横型浮遊帯域溶融炉の概念図. 双楕円(2)を用いてランプ(1)2個の光を中心点(7)に集めて試料(5, 6)を加熱する. 上下方向には音波発生器(3), 及び反射板(4)を置いて石英管内で音波を往復させ, 溶融域(7)の落下を音圧によって防止する.

合せた新しい装置の開発

(iv)の温度差に起因する成分変動については, 現在のところ有効な解決策が見出せず, このような系は, 他の融剤法, もしくは水熱法, などのように, 等温帯で結晶育成が可能な方法により, 浮遊帯域法を無理に適用することを避けている.

この他に, 浮遊帯域法とは直接関係はないが, 高温で育成された結晶がそれ自身の相変化等のために変型し, 又は破壊してしまい, 常温状態と高温状態の相違を正確に調べられない系などにも浮遊帯域法を適用したその場観察装置が有効であり, これについても中性子回折装置に組み込む方式の装置を試作した.

上に挙げた新しい型の浮遊帯域溶融装置は, それぞれが新しい適用領域を開拓するものと期待されるが, これらのうち, 高圧型帯域溶融装置, 及び中性子回折用浮遊帯域溶融装置の両者については, 既に無機材質研究所研究報告第29号に述べているので, ここでは, 音波浮遊式横型浮遊帯域溶融装置の開発状況について述べる. なお, 無重力環境下で使用できる小型イメージ炉についても, 現在, 宇宙開発事業団と共同で開発を進めているが, 機能試験装置の一部が完成したところであり, 詳細については, ここでは述べない.

6.3.2 音波浮遊式横型浮遊帯域溶融装置の開発

通常の浮遊帯域溶融装置は, 溶融域を融体の表面張力によって保持する必要から, 原料棒, 育成

棒ないし種子棒は垂直に位置されている. 我々が最も多用している集光式の浮遊帯域溶融装置においても, 原料棒は上シャフトに吊り下げられ, 種子棒は下シャフトにしばりつけられている. しかし, この様な配置では, 溶融域の径は表面張力によって限定され, 密度に比して表面張力が小さい程に, 細い径の溶融域しか保持できないこと, 更には, 溶融域中で比重差による成分分離が生ずるような系への適用を難かしくしている.

そこで, 垂直に配置されている試料の移動軸を水平に配置し, 溶融域の落下を注ぐために, 超音波による音圧を利用する音波浮遊式横型浮遊帯域溶融装置を考案した. 図16に, 装置の概念図を示す.

この装置は, 通常の大楕円型集中炉の光学系はそのままにして, 試料系を垂直方式から水平方式にし, 空いている垂直方向に, 音波系を配置した構造となっている.

試料系を構成する左右の支持棒は, それぞれが正逆反対方向に回転できるようにしてあり, これによって垂直方向に作用する重力効果を試料の回転によって相殺できるようにしてある.

この装置の原型は, 宇宙空間における材料実験装置として宇宙開発事業団により開発された音波浮遊装置にある. 宇宙空間において被加熱試料を空間の1点に音波を用いて固定し, 加熱, 溶融実験を行うものである. 宇宙空間においては, 重力加速度が地上よりもはるかに小さく, $10^{-5}G$ 以下で

あるから、試料の固定に必要な音圧もそれだけ小さくてすむ。しかしながら、宇宙空間における実験では、試料は3次元空間の1点に音圧のみで保持されねばならないから、複雑な音圧分布を実現しなければならず、極めて高度な制御系を必要とする。

一方、地上における今回の音波浮遊式模型炉の場合には、重力加速度1 Gの条件下で実験を行わねばならず、宇宙空間で行う場合よりも格段に大きな音圧を必要とするが、この場合には、単に2つの試料棒、すなわち原料棒と種子棒との間に形成される熔融域をたれてしまわないようにさえすれば良い訳であるから、制御系は簡略化できる。

いずれにしても、このような、高温炉と音波浮遊装置とを結合させた単結晶育成炉は他に例がなく、音波の伝播速度に対するガス種、ガス圧、温度等の影響があり、果たして材料実験装置として使いものになるか否か不明である。それでも、熔融域に対する音波の効果等、これまでにない、新しい材料実験が可能になるなど、いくつかの期待が持てる装置である。本装置は、新技術開発事業団によりあっせん課題として採用され、現在、宇宙開発事業団の助力を得ながら、実用化へ向けて試作、設計が進行中である。

参 考 文 献

- 1) W. H. Bauer and I. Gordon, J. Am. Ceram. Soc., 34, 250 (1951)
- 2) W. H. Grodkiewicz and L. G. Van Uitert, *ibid.*, 46, 356 (1963)
- 3) J. Ito and C. Frondel, Am. Mineralogist 52, 1276 (1968)
- 4) C. B. Finch, G. W. Clark, L. A. Harris and C. S. Yust, J. Crystal Growth, 23, 295 (1974)
- 5) H. Takei and T. Kobayashi, *ibid.*, 23, 121 (1974)
- 6) N. Ii and I. Shindo, *ibid.*, 46, 569 (1979)
- 7) G. Ervin and E. F. Osborn, Am. Mineralogist 34, 717 (1949)
- 8) C. B. Finch, F. L. Ball and J. B. Bates, J. Crystal Growth, 52, 482 (1981)
- 9) M. Kimata and N. Ii, N. Jb. Miner. Mh. 1981, 1 (1981)
- 10) M. Kimata and N. Ii, N. Jb. Miner. Abh. 144, 254 (1982)
- 11) 井伊伸夫, 進藤勇, 三鉦学会 (昭和53年10月)
- 12) I. Kushiro, Am. Mineralogist, 57, 1260 (1972)
- 13) H. Kuno and H. H. Hess, Am. Jour. Sci., 251, 741 (1953)
- 14) R. R. Wills, S. Holmquist, J. M. Wimmer and J. A. Cunningham, J. Mater. Sci., 11, 1305 (1976)
- 15) R. R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunningham and J. M. Wimmer, *ibid.* 11, 749 (1976)
- 16) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki, *ibid.* 13, 2523 (1978)
- 17) N. Ii, M. Mitomo and Z. Inoue, *ibid.*, 15, 1691 (1980)
- 18) P. Lortholary and M. Billy, Bull. Soc. Chim. France, 5-6, 1057 (1975)
- 19) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, J. Mater. Sci., 14, 2309 (1979)
- 20) 牧島亮男, 三友護, 田中広吉, 井伊伸夫, 堤正幸, 窯業協会年会 (昭和56年5月)
- 21) S. Kimura, I. Shindo, K. Kitamura, Y. Mori and H. Takamizawa, J. Crystal Growth, 44 (1978) 621
- 22) K. Kitamura, S. Kimura, and S. Hosoya, J. Crystal Growth, 48 (1980) 469
- 23) H. M. O'Bryan, Jr., and P. B. O'Connor, Ceram. Bull. 45 (1966) 578
- 24) K. Kitamura, S. Kimura and K. Watanabe, J. Crystal Growth 57 (1982) 475

7 キャラクタリゼーションと結晶成長機構

7.1 界面形状と欠陥導入——FZ 法における固液界面の形状制御——

7.1.1 はじめに

融液からの単結晶育成においては、成長固液界面の形状が組成の不均一性、熱歪み又は欠陥の発生に強く影響している。従って、どのように界面の形状を制御するかは良質単結晶を育成する上で重要な課題となっている。

今までにも CZ 法やブリッジマン法における固液界面の形状について、実験的観察、シミュレーションが多く報告されてきた^{1,2)}。しかし FZ 法においては、シリコンで Braun and Pellin³⁾ や Keller⁴⁾ らの報告があるが、特に酸化物の集光式 FZ 法における報告はほとんど無い⁵⁾。酸化物の FZ 法育成では、他の方法とは異なる固液界面の特徴を示す場合もあり、どのような育成パラメーターで形状がどのように変化するかは興味深い。

固液界面の全体的な凹凸を支配するのは、融液から結晶へどのように熱が移動するか、物質の熱伝導率、輻射率、固液界面近傍の温度分布などで決まる^{5,6)}。従って通常の FZ 法で融液に対し凹の界面を示す物質（たとえば YAG、アルミン酸バリウム）でもアフターヒーター等の使用によって凸に変える事も可能である⁷⁾。

そのような全体的な凹凸もさる事ながら、局所的な形状も結晶の質を問題にする時には重要になってくる。特に YIG を FZ 法で育成すると、界面は全体的には融液に対して凸であるが周辺部では局部的に凹になる場合がある⁸⁾。その凹部には他の部分よりも転位密度が大きくなり YIG の質の信頼性を低下させている。このような局所的な凹凸を解釈するには、育成パラメーター（育成速度、回転数、結晶のサイズ等）によって界面がどう変化するかを把握する必要がある。

ここでは、主に YFeO_3 （イットリウムオルソフェライト）を集光式 FZ 法で育成した場合に、育成パラメーターの固液界面への影響を記述し YIG の場合と比較しながら、不純物や融液の対流

の影響を議論していく。

7.1.2 結晶の育成及び固液界面の観察

YFeO_3 及び YIG 単結晶は、1.5kW ハロゲンランプを熱源とした集光加熱型育成装置で育成された。詳細な育成プロセスは、すでに報告されているのでここでは詳しく述べない^{5,8,9)}。 YFeO_3 の場合は育成方位 $\langle 001 \rangle$ 、育成速度 3~12mm/hr、YIG の場合は育成方位 $\langle 111 \rangle$ 、育成速度 1~2

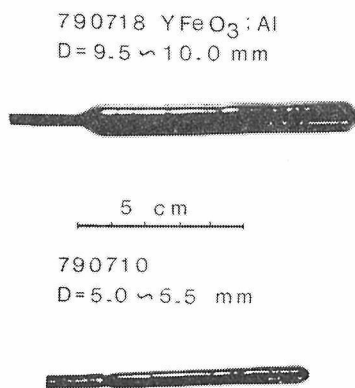


図1 集光 FZ 法により育成された YFeO_3 単結晶
上：結晶径 9.5~10mm 下：5.0~5.5mm

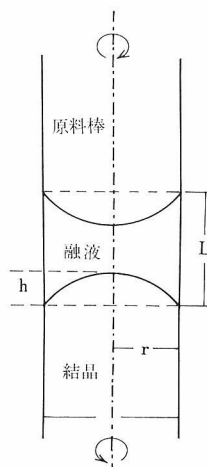


図2 FZ 法単結晶育成の概念図
原料棒と結晶はそれぞれの反対方向に回転している。L：外周での融液帯の長さ、D：結晶径、r：結晶半径 本研究では、固液界面の凸度は h/r の値で表わしている。

mm/hr で、共に結晶及び原料棒は反対方向に 5 ~ 60rpm で回転させた。育成結晶の径は通常 7 ~ 8 mm で特に径の依存性を調べるために、小径 5 ~ 5.5 mm の YFeO_3 と大径 9.5 ~ 10 mm の YFeO_3 を育成した。図 1 は上記の条件で育成された YFeO_3 単結晶である。試料は育成中、回転数などを变化させて育成したが、結晶全体を通してほぼ一定の径を示している。

育成された結晶は、育成方位に平行で中心を通る試片に切断研磨し、熱リン酸で化学研磨 (YFeO_3 で 400°C, YIG で 300°C) した後、同じく熱リン酸で化学エッチングを施した。エッチングされた試料の表面は、ノマルスキー微分干渉顕微鏡で観察・撮影され、成長縞の形状から成長固液界面の形状が推定された。(図 5 参照)

FZ 法の固液界面を概念図で表わすと図 2 のようになっている。上部に原料棒、下側に育成されつつある結晶が位置し、それぞれ反対方向に回転している。両者の中間に融液帯が位置する。ここで L は融液帯の長さ、 r は結晶棒の半径を表している。固液界面の全体的な凸度は、 h/r という値で比較した。

7.1.3 育成パラメーターと凸度 (h/r) の関係

A. 凸度の再現性

育成パラメーターと凸度を比較する際に、まず凸度の再現性をチェックしなければならない。ある種の酸化物では、育成の段階において凸度も刻々と変化する場合があるが、 YFeO_3 や YIG では育成の初期から末期までほぼ一定の凸度を示している。図 3 は YFeO_3 を結晶棒の回転数 (ω_r)、原料棒の回転数 (ω_c) 共に 15rpm、育成速度 (V) を 12 mm/hr の条件下で育成した時の、 h/r の場所による変化を表わしている。図中に、種結晶からの距離と、その結晶径、及び凸度が示されている。図から結晶を通じて h/r が 0.43 ± 0.01 の範囲にある事がわかる。この事は、 h/r が育成の段階に依存しない事と、測定誤差が 0.01 位である事を示していると言ってよさそうである。

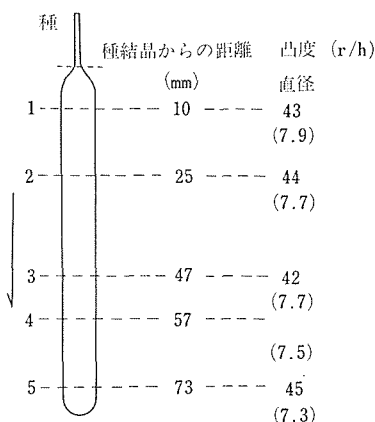


図 3 成長固液界面の凸度の再現性

長さ約 80 mm の YFeO_3 単結晶を通じ同一育成条件 (育成速度 12 mm/hr, 原料棒 30 rpm, 結晶 30 rpm) では凸度は 0.43 ± 0.01 の範囲にある。5 の点では、径が小さくなり、やや凸度が大きくなっている。

々と変化する場合があるが、 YFeO_3 や YIG では育成の初期から末期までほぼ一定の凸度を示している。図 3 は YFeO_3 を結晶棒の回転数 (ω_r)、原料棒の回転数 (ω_c) 共に 15rpm、育成速度 (V) を 12 mm/hr の条件下で育成した時の、 h/r の場所による変化を表わしている。図中に、種結晶からの距離と、その結晶径、及び凸度が示されている。図から結晶を通じて h/r が 0.43 ± 0.01 の範囲にある事がわかる。この事は、 h/r が育成の段階に依存しない事と、測定誤差が 0.01 位である事を示していると言ってよさそうである。

B. 凸度の速度依存性

図 4 は、 YFeO_3 を $\omega_c = -\omega_r = 15\text{rpm}$ 、結晶径 (D) を 7.7 ~ 7.9 mm で育成速度を変化させた場合の界面の形状を示している (上側が融液)。図では右半分を表わしている。界面は融液に対して単純な凸形をしており、育成速度が大きい程、凸度は小さくなっている。

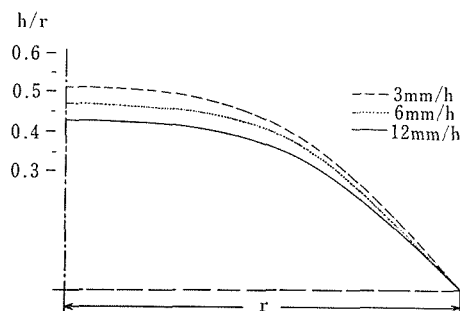


図 4 YFeO_3 固液界面形状の依存性: 育成速度を 3 mm/hr, 6 mm/hr, 12 mm/hr にした時の界面の形状の右半分を示している。原料棒 15rpm, 結晶棒 15rpm.

C. 回転数に対する依存性

図 5 は、育成速度 12 mm/hr, 原料棒の回転数 30 rpm の条件で、結晶棒の回転数を $a:15$, $b:30$, $c:60$ rpm にした時の成長縞の様子を示している。成長縞の形状は、このように顕微鏡写真ははり合せて成長縞をトレースして知る事ができる。図 6 に、それぞれの条件での界面の形状をまとめてある。凸度は 60 rpm で最も小さくなっているが、15 rpm の時よりも 30 rpm の時の方が大きくなっている。個々の回転数では、15 rpm の時は、界面が融液に対し単純な凸になっているが、30 rpm, 更に 60 rpm になると最周縁部は、わずかに凹になっている。原料棒の回転数が 30 rpm の

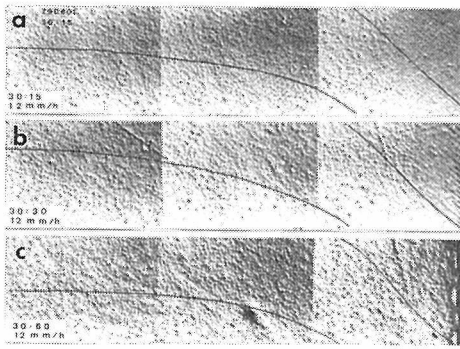


図5 YFeO₃単結晶のエッチング表面と成長縞：図では結晶棒の回転数を15, 30, 60rpmにした時の変化を表わしている。写真中の実線は、成長縞の一つをトレースしたもの。

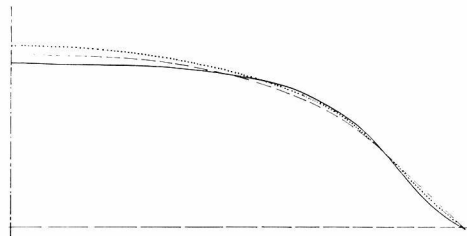


図6 YFeO₃成長固液界面形状の回転数依存性：図5の成長縞の形状をまとめたもの。破線：結晶棒の回転数15rpm, 点線：30rpm, 実線：60rpm.

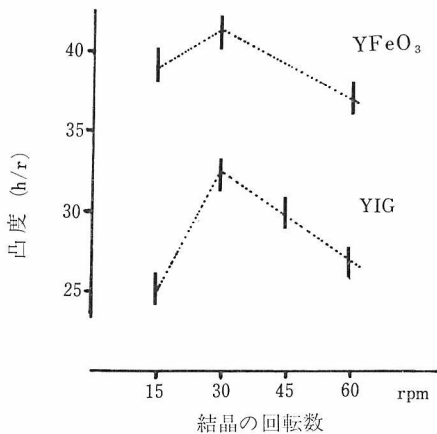


図7 結晶棒の回転数と凸度との関係(YFeO₃とYIGの比較)：YFeO₃；育成速度, 12mm/hr, 原料棒の回転数30rpm, YIG；育成速度1 mm/hr, 原料棒の回転数30rpm.

時の凸度と結晶棒の回転数の関係が図7に示されている。図には、YIGでの結果も比較として載せてある。どちらの場合も前述したように回転数の増加に伴って単純に凸度が減少するのではなく結晶棒の回転数が30rpmで凸度の最大値がある事

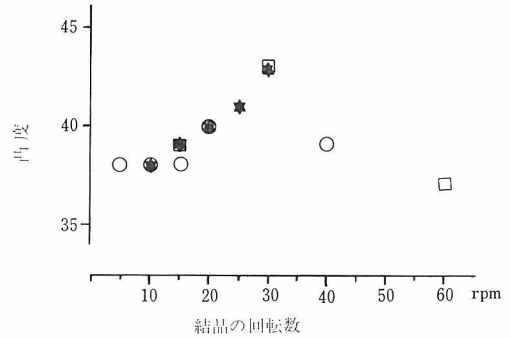


図8 YFeO₃における結晶棒の回転数と凸度の関係：特に低回転数(39rpm以下)における変化に注目してある。シンボルの違いは、RUNの違いを示す。

を示している。更に低回転数での条件を追試した結果が図8に示してある。30rpmで最大になる傾向は再現されているが、5 rpm以下の条件では測定に耐える試料が育成されなかった。

この他、結晶棒の回転数を一定にして、原料棒の回転数を変化させた場合でも、回転数が大きい程凸度が減少する傾向が認められたが、その変化の度合は、結晶棒の回転数を変化させる場合よりも小さい。

D. 結晶径による依存性

前述したようにYFeO₃では、小径(5~5.5 mm)、大径(9.5~10mm)の結晶を育成し、通常径(7.5~8 mm)の場合との比較を試みた。それぞれ、原料棒の回転数は30rpmとし、結晶棒の回転数を変えた時の凸度が図9に示されている。径が変わっても結晶棒の回転数を30rpmにした時が15又は60rpmの時よりも凸度が大きくなっている。径が小さい場合は、径の大きい時よりも凸度は大きい、結晶棒の回転数による変化は小さ

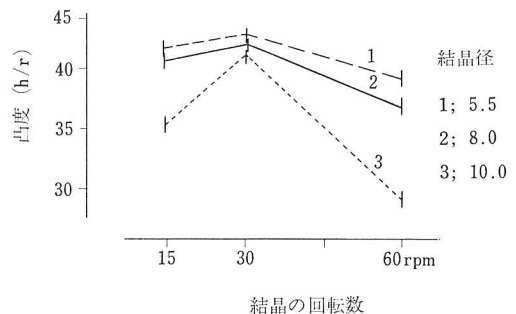


図9 YFeO₃における結晶径と凸度の関係：育成速度12mm/hr, 原料棒の回転数15rpm, 径は大きい程凸度は小さくなるが回転数による変化は大きくなる。

い。それに対して大径の場合は、凸度は他の場合よりも小さいが、結晶棒の回転数による影響が強く現れている。

7.1.4 不純物が加わった場合の固液界面形状

上記の YFeO_3 はすべて原料として 4N の酸化物粉末を使用し、あえて不純物は加えていない。これに対して、 Al_2O_3 を不純物として加えると、育成の条件によって、周縁部に局部的な凹部が生じる（図 10 参照）。このような凹部は、融液と育成される結晶の組成が違 う YIG（分解溶融化合物）などでよく観察される⁸⁾。この凹部では、組成の不均一が存在したり、転位密度が大きくなっているために、凹部がどこに位置するかは、中心部の均一で良質な部分が、どの程度取り出せるかに関係してくる。

図10に、 YFeO_3 に YAlO_3 を 10wt% 不純物として加え、育成速度 6 mm/hr, 原料棒の回転速度を 15rpm の条件で育成し、結晶棒の回転速度を a : 15 b : 30 c : 60rpm にした時の成長縞を示した。図は、右半分を示している。結晶棒が 30 rpm, 60rpm の時に外周から 1 mm 程内側において、界面が局部的に融液に対して凹になっている事が認められる。

図11 a, b は、結晶棒の回転数を大きくする事によって固液界面が局部的にどのように変化していくかを示している。20rpm になると、中間の凹部は発生している。その凹部は、回転数が増すと共に周縁部に移動しており、それと同時に、凹の曲率は小さくなり凹部の占める領域は小さくな

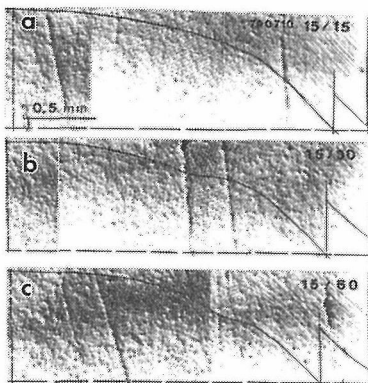


図10 YFeO_3 に YAlO_3 を 10wt% 混合した時の成長縞；育成速度 6 mm/hr, 原料棒回転数 15rpm, 結晶棒回転数 a : 15, b : 30, c : 60rpm. 写真中実線は成長縞の一つをトレースしたもの。

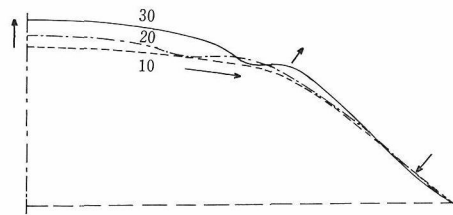


図11a Al_2O_3 を含む YFeO_3 の固液界面形状の回転数依存性：育成速度 6 mm/hr, 原料棒回転数 30rpm, 結晶棒回転数 破線 10 rpm, 一点鎖線 20rpm, 実線 30rpm. 矢印は回転数を上げる事により界面の形状が変化する傾向を示している。

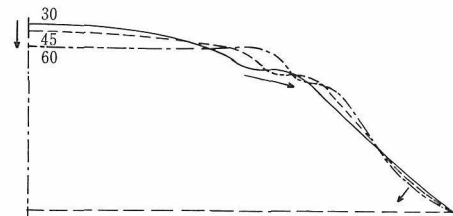


図11b 同じく Al_2O_3 を含む YFeO_3 の固液界面形状の回転数依存性：結晶棒の回転数 実線 30rpm, 破線 45rpm, 一点鎖線 60rpm

ている。

ところが、結晶棒の回転数を 10rpm にすると、その凹部が認められず、界面は単純に融液に対し凸になっている。この傾向は YIG でもっと顕著に現われている。図12は、YIG を育成速度 1 mm/hr, 原料棒の回転数を 30rpm で育成し、結晶の回転数を 30rpm と 15rpm にした時の界面の比較を表わしている。30rpm では、やはり中間部で融液に対して局部的に凹になっているが、15rpm にすると、そのような凹部は消え、全体的に単純な凸形の固液界面となっている。しかも、凸度は著

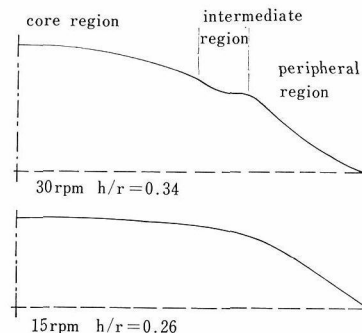


図12 YIG における固液界面形状（結晶棒回転数 30rpm と 15rpm の比較）：15rpm にすると 30rpm で現われていた凹部は消え、又凸度も著しく小さくなる。

しく 15rpm の方が小さくなっている。

7.1.5 議 論

上記のように、 YFeO_3 や YIG の集光式 FZ 法育成では、成長固液界面が、育成パラメーターや不純物の添加によって影響されている。実験を通して、2つの重要な傾向が認められた。1つには、 YFeO_3 に不純物を添加したり、融液と結晶の組成が異なる YIG などでは、中心部と周縁部の中間で、界面が局部的に融液に対して凹になる事である。更にもう1つには、原料棒の回転数を一定にした時に、結晶棒の回転数が 30rpm の時に最も界面の凸度が大きくなる事である。ここでは、この2つの特徴がどのような原因によるものかを議論する。

A. 局部的凹部の発生

すでに、FZ 法で育成した YIG の不純物濃度と成長固液界面の形状との関係については、Kitamura 他⁹⁾ によって議論されている。彼等の結論は、融液中の対流の様相を反映して、固液界面での場所による境界層の厚さが異なるために、不純物の不均一分布が生じるとしている。そのような境界層の厚さの違いは、図13のような融液中の対流によって説明できる。すなわち、界面の中心部では結晶棒の回転による強制対流（中心部から周縁部に向う流れ）に支配されており、又周縁部では、周縁部から中心に向う流れ（表面張力の温度依存性により生じるマランゴニ流¹⁰⁾と同じ方向の流れ）に支配されていると推論すると、界面形状の特徴が説明できる。結晶棒の回転数を大きくすると、強制対流の速度が大きくなりそれだけ中心部の領域は広がる。ちょうど強制対流と周縁部の流れが衝突する所では流れが界面から剝離する状態になる。その剝離した所では、対流が界面に

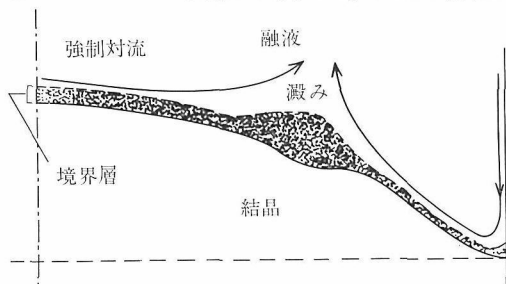


図13 FZ 法における融液中の対流の様相（概念図）：不純物の添加によって現われる凹部は、そこで境界層が局部的に厚くなっているために現われると考えられる。

そって流れる場所に較べて融液は激み、局部的に境界層が厚くなると想像される。そのような状況を図13が表わしている。

境界層が局部的に厚くなると、界面の融液側では不純物濃度が高くなる事が、一次元拡散方程式から導かれる BPS モデル¹¹⁾ から予想される。不純物濃度が高くなると、融液の凝固温度が低くなる為に境界層の厚い所は、他の場所よりも界面が後退する事になる。このようにして、不純物を含んだ場合、又、YIG のように融液と結晶の組成が異なる場合には対流がぶつかり合う中間部で、局部的に界面が融液に対して凹になると考えられる。従って、そこでどの程度界面が他の部分より後退するかは育成速度、回転数、不純物濃度、温度勾配に依存している。 YFeO_3 に Al_2O_3 を添加した前述の実験でも、この局部的な凹は、育成速度が 3 mm/hr では出現せず、6 mm/hr 以上で出現していた。

B. 回転数による凸度の変化

これに対して凸度は、中心部での h/r の値であるから回転数によって融液の流れがどのように変化するかを知っておく必要がある。ここで、対流のシミュレーションによって観察された結果に触れる。

図14は、対流の様子を観察する為の模擬実験の写真である。10φのガラス棒の間に水をたくわえ、その水に SiC 粉末を混ぜて、ガラス棒を回転

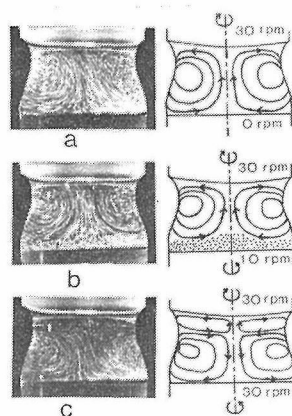


図14 水を使った強制対流の模擬実験：2本のガラス棒の間に SiC 粉末を入れた水をたくわえ、ガラス棒を回転させる。側面より He-Ne レーザー光を中心線に通るようにあてると、SiC 散乱粒子の動きから対流の様相がわかる。

させる。He-Ne レーザー光を側面からあてると、水中のSiC粉末が散乱粒子となる。その粒子の動きから流れの様子が観察できる。図14では、ガラス棒の先端が水平で、又温度勾配なども再現していないので強制対流の様子だけがわかる。

aでは、上側（FZ法では原料棒側）を30rpmで回転し、下側（結晶棒側）を無回転にした様子を示している。下側の界面近くでは水は中心に向かって流れており、界面のごく近くでも流れている様子がわかる。cでは、両棒を反対方向に30rpmで回転した時の様子である。下側の界面近くでは、水は下側の棒の回転により駆動された、中心から外周へ向う流れに支配されている。上側には上側の棒により生じる対流が存在している。ここでもやはり、界面の極く近傍まで水の流れている様子がわかる。ところが、bのように、上側を30rpm、下側を反対方向に10rpm程度の低速で回転させると水の大部分は上側の回転による対流に支配されているが、下側の界面近くでは水は下側の回転にそってゆっくりと移動するだけで、水の対流している様子が観察できない。すなわち、上側の回転数を一定にすると、下側の回転数が0の時下側の界面近傍の水は中心に向かって流れているが、回転数を大きくすると外から中心へ向う流れに変わる。その中間の回転数のところでは、界面近傍が激んでいる。言い換えれば、境界層の厚さが、その中間の回転数で最大になる現象が起る。

このような融液の流れは、 YFeO_3 やYIGの融液でも同じ傾向を持つと期待できる。結晶棒の回転数が15rpm位では界面全体で境界層が厚くなり、前述したように不純物濃度が境界層で高くなる結果凝固点の下がるために凸度が小さくなると考えられる。また全体的に境界層が厚いために、中間部で対流の剥離により境界層が厚くなるような現象は起こらなくなり、従って局部的に界面が凹になるような事は起こらないと考えられる。（図11a, 12参照）

結晶棒の回転数が10rpmから30rpmの範囲では、回転数が大きくなるに従って境界層が薄くなるために凸度が図8のように大きくなる。30rpm以上では、やはり回転数の増加によって境界層が薄くなるが、対流が速くなるために融液側の温度勾配が小さくなり、境界層の温度が上昇して、再び凸度は小さくなる。このように解釈する事によ

って、前述した2つの特徴は説明できる。

いずれにせよ、FZ法育成では結晶が融液の下側に位置し、融液の量が限られているために、融液の流れの様相、局部的な境界層の厚さについてもCZ法とはかなり異っている。固液界面の形状は、融液の流れによる熱の移動と、境界層の厚さ等に影響されて複雑に変化する様子が上記のように議論された。現在のところでは、すべての要素を考慮して数値計算を行う事は不可能で、むしろ現実的な界面の形状の実験的観察の蓄積が必要である。

7.2 結晶内歪の発生機構—主に希土類ガーネットのファセットに伴う歪について—

7.2.1 はじめに

融液から単結晶を成長させる際に、成長固液界面が融液に対して凸の形状をしていると、特定の低指数面が等温面からはずれて平坦な小平面を形成する事がある（図15参照）。この小平面の事をファセットと呼んでおりSi, Ge, InSbのような半導体では{111}面がよく出現¹²⁾ また、酸化物ではガーネットの{211}, {110}¹³⁾, ビスマスシリケート(BSO)の{110}ファセット¹⁴⁾などがよく知られている。

従来の研究から、このファセット面上と、オフ・ファセット領域では成長の機構が違う（ファセット面上では二次元核形成を基本とした沿面成長、オフ・ファセット領域では付着成長）と考えられているが、理論的にもまだ不明確な点が多い。

いずれにせよ、両領域における成長機構の違いによって両者の間に組成（不純物濃度、欠陥密

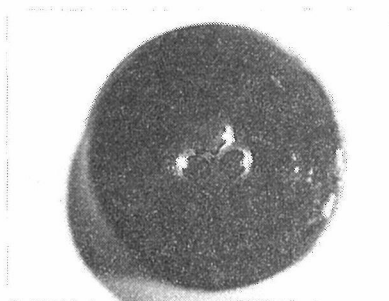


図15 CZ-ガーネットの成長固液界面に発生するファセット：結晶の育成方位は $\langle 111 \rangle$ 、ファセットは{211}面。

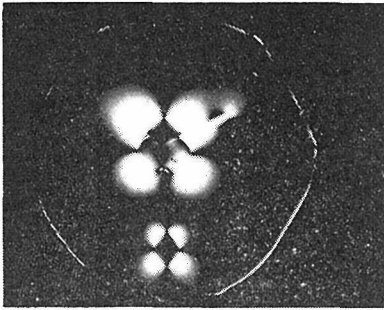


図16 CZ-YAG の育成軸に垂直な薄片で見られる応力複屈折像：中心に 3 個の {211} ファセットが互いに接している。周辺に 2 個の {110} ファセットの存在が確められる。

度、不定比組成等)の違いを生じさせるために、ファセットは、結晶を応用する際に、好ましからざる欠陥の一つになっている。

ここでは、希土類ガーネットを、引き上げ法 (CZ 法) やフローティングゾーン法 (FZ 法) で育成する際に出現する {211} ファセットについて注目する。すでに、ガーネットの {211} ファセットについては、ファセットとオフ・ファセットでドーパント (たとえば、イットリウムアルミニウムガーネット, YAG, にネオジムをドーパする) の濃度が違う事¹⁵⁾、又、たとえ純粋な YAG や、ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) でも両領域で格子の大きさが違う事^{13,16)} などが報告されている。しかしながら、格子の大きさが違う事により生じる歪の性質や、なぜそのような差が生じるかについては、詳細に議論されていない。

一方、そのような結晶内歪は、本来が一ネットが光学的に等方性であるために、応力複屈折として観察する事ができる (図16参照)。本研究では、ファセットに伴う応力複屈折を解析し、応力複屈折と格子不整の関係を明らかにしている。更に、応力複屈折の特徴から、なぜ純粋な希土類ガーネットでも、ファセットとオフ・ファセット間で格子の大きさが異なるのかを議論する。

7.2.2 ファセットに伴う歪の解析

A. ファセットに伴う歪のモデル

前述したように、純粋 (純度 4N 程度) なガーネットでも、{211} ファセットとオフ・ファセット領域では、格子の大きさが違う事が認められている^{13,16)}。その結果を表 1 に示している。Cockayne らのボンド法による測定の結果で注目すべきは、GGG でも YAG でも格子の大きさの違いが

表 1 ファセットとオフ・ファセット領域に於ける格子の大きさの違い (Å 単位)
(Glass, Cockayne 他による)

ガーネット	{211} ファセット	オフ・ファセット	Δa_0	$\Delta a_0/a_0$	文献
GGG		12.3820	0.001~2		5
GGG	12.3841	12.3824	0.0017	1.4×10^{-4}	2
YAG	12.0099	12.0085	0.0014	1.2×10^{-4}	2

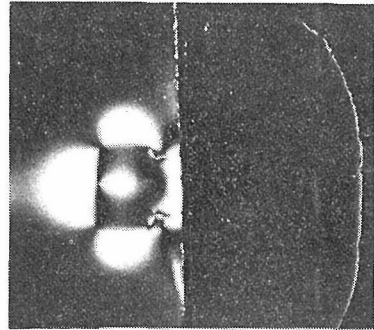


図17 ファセットーオフ・ファセットの境界で薄片を切断した時の応力複屈折像：切り離れたオフ・ファセット側の片では応力複屈折が消滅する。

同程度である事と、ファセット内の方が格子が大きくなっている事である。

このように、ファセットとオフ・ファセット間で格子不整があると、両領域の境界付近では、弾性変形があるいは、刃状転位等が発生させるはずである。実際には、転位は認められず、弾性変形だけが応力複屈折として観察される。図17は、CZ 法で育成された YAG の {211} ファセットに伴う複屈折像で、ファセットとオフ・ファセット領域の境界で、試料を切断すると、オフ・ファセット側の歪が消える事を示している。この事は、オフ・ファセットに見える応力複屈折が、両領域での格子不整による弾性変形に基づいている事を表わしている。

このように、ファセット内の格子が大きく、マトリックスの格子が小さい時に生じる変形は、図18のように半径の大きい円筒を半径の小さい円孔に挿入した時に生じる変形と類似している。図18では、ファセットが半径 r_0 の円形と仮定している。格子不整 ($\Delta a/a_0$) と半径差の関係は $\delta = r_0(\Delta a/a_0)$ と表わされる。この時、円筒の断面に平行な片内で、円形ファセットの正接方向の応力を σ_t 、ラジアル方向の応力を σ_r とすると、応力複屈折

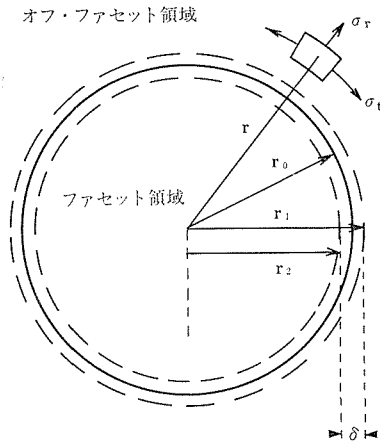


図18 ファセット-オフ・ファセットで格子不整を伴った時の応力モデル, σ_t , σ_r : 正接及びラジアル方向の応力, r : ファセットの中心からの距離, r_0 : ファセットの半径, δ : 格子不整($\Delta a/a_0$) \times 半径(r_0)

(Δn) に比例する ($\sigma_t - \sigma_r$) は次のように表わせる⁶⁾.

$$\sigma_t - \sigma_r = E(\Delta a/a_0) (r_0/r)^2$$

但し $r > r_0$ (オフ・ファセット領域)(1)

$$\sigma_t - \sigma_r = 0$$

但し $r < r_0$ (ファセット領域)(2)

従って応力複屈折は

$$\Delta n = CE(\Delta a/a_0) (r_0/r)^2$$

(オフ・ファセット領域)(3)

$$\Delta n = 0 \quad (\text{ファセット領域}) \quad \text{.....(4)}$$

となる. ここで E , C , r はそれぞれ弾性定数, 光弾性定数とファセットの中心からの距離を表わしている.

これらの式から, 育成方向に垂直な薄片で, ファセットが円形に近ければ, ファセット内では Δn が 0 になる事, オフ・ファセット領域では, ファセットから遠くなるに従い, r^2 に反比例して Δn が減少する事, 又, 両領域の境界で Δn が最大値, $\Delta n_{\max} = CE(\Delta a/a_0)$ を持つ事が予想される.

B. 応力複屈折の観察・測定法

応力複屈折像は, 2 枚の偏光板を直交の状態にし, その間に試料を置く事により観察する事ができる. マクロ像は, 図19のようなシステムのマルチフォト装置を使用した. やや細かい部分の観察は, 高性能偏光顕微鏡を使用した. 高性能偏光顕微鏡は図20のように, 光学系の中に 1/2 波長板を使用したレクチファイヤレンズを装着し, 消光

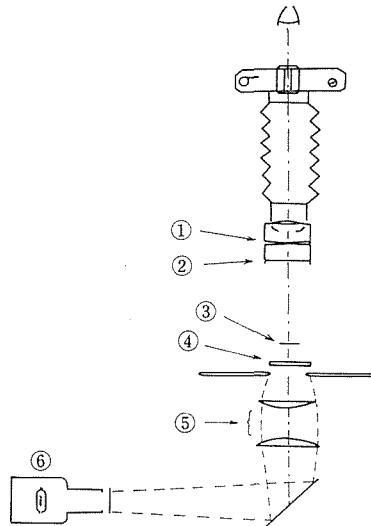


図19 マクロな応力複屈折像を観察する光学系

1. 検光子 2. 530nm 検板 3. 試料
4. 偏光子 5. コンデンサーレンズ 6. ハロゲンランプ

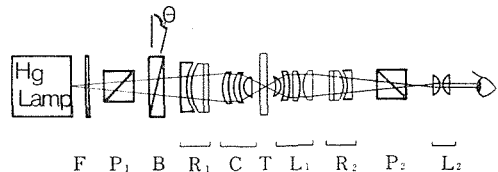


図20 ミクロな応力複屈折像を観察するレクチファイヤ偏光顕微鏡の光学系

- F: フィルター ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$) P1: 偏光子
P2: 検光子 R: レクチファイヤレンズ
B: Brace-Köhler 補償板 C: コンデンサーレンズ L1: 対物レンズ L2: 接眼レンズ T: 試料

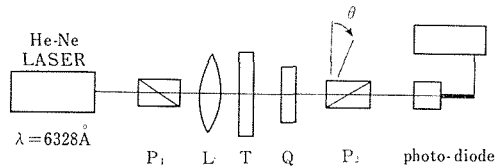


図21 レーザー光を使ったセナルモン法の光学系

- P1: 偏光子 L: コンデンサーレンズ T: 試料 Q: 1/4 波長板 P2: 検光子

比をよくするように工夫がしてある.

複屈折の定量には, He-Ne レーザー光を使ったセナルモン法を応用した. セナルモン法のシステムは図21に示されている. レーザー光は, レンズを使用して試料中を直径 50μ 程度で通過するようにし, アナライザーは, パルスモーターを使用して回転し (0.005 度まで読みとれる), 更に通過

光は、フォトダイオードを使用したパワーメーターで測定した。この方法を用いると、厚さ1 mmの試料で、 10^{-7} の複屈折まで測定できる¹⁸⁾。

C. 観察及び測定結果

ファセットに伴う応力複屈折を解析する為に、チョクラルスキー法で育成したYAGから¹⁹⁾育成方位 $\langle 111 \rangle$ に垂直な薄片(厚さ約1ミリ)を切り出し、セナルモン法で複屈折を測定した。図22に複屈折像と、測定した点が表示してある。この試料では、3個の $\{211\}$ ファセットが中央部に重なっているが、境界の曲線から、1個のファセットの半径は、1.5ミリと推定される。又、もう1つの試料として、NdGGをFZ法で育成した。図23がそのNdGGの育成軸 $\langle 111 \rangle$ に垂直な薄片の複屈折像である。育成軸が $\langle 111 \rangle$ より幾分ずれているために、3個の $\{211\}$ ファセットの径が異っている。同じくセナルモン法により点線に沿って複屈折を定量した。

図24で、ファセットの径を変えた時に式(3)から計算される $\Delta n/\Delta n_{\max}$ を実線で示してある。横軸には、ファセットとオフ・ファセットの境界から

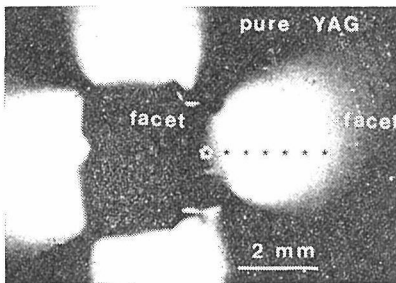


図22 CZ法で育成したYAGのファセット周辺に見える複屈折：マークした点をセナルモン法で複屈折測定

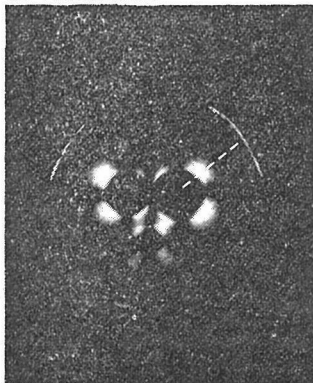


図23 FZ法で育成したNdGGに見られる応力複屈折像：白線にそって複屈折を測定

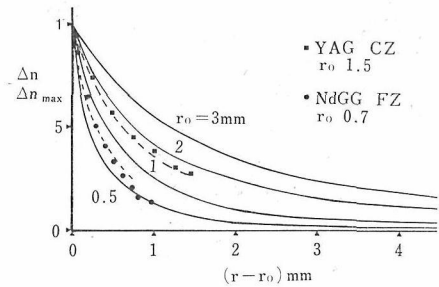


図24 $\Delta n/\Delta n_{\max}$ の計算値と実測値 横軸にファセット・オフ・ファセット境界からの距離をとる。計算値は式(3)による。CZ-YAG, FZ-NdGGで実測された値をそれぞれプロットしており、計算値とよい一致を示している。

の距離をとってある。更に、YAGとNdGGで実測した値がプロットしてあるが、計算値とよく一致している事がわかる。NdGGの場合には、境界から離れるにつれ(試料の端に近づく)計算値よりも $\Delta n/\Delta n_{\max}$ が小さくなっているがこれはFZ法により育成されたNdGGの径が小さいためと思われる。

以上のように、育成軸に垂直な薄片では、ファセットが円形に近い場合、簡単な応力モデルで応力複屈折を解析する事ができる。この事は、 Δn_{\max} を測定すれば、格子不整が推定できるという事で、従来のようにX線を使ったボンド法等だけに頼らなくてもよい事となり、局所的な格子不整の特徴等を知る上で偏光による評価の有効性を示している。

7.2.3 ファセットに伴う格子不整の特徴

前節の結果から、ファセットに伴う応力複屈折(Δn)が、ファセットとオフ・ファセット間の格子不整($\Delta a/a_0$)を表わしている事が判明した。従って、育成条件を変化させたり、熱処理によって応力複屈折がどのように変わるかを調べる事により、格子不整がそれらに依存しているか否かがわかる。よって応力複屈折の特徴は、格子不整の原因を議論する上で重要な情報となる。

A. 希土類ガーネットの種類による共通性

ファセットの出現に伴う応力複屈折の重要な特徴は、希土類ガーネットの種類によらず同程度の大きさを持っている事である。図25に、FZ法で育成したYAG, NdGG, SmGGのファセットに伴う複屈折像を示してある。表2には、それぞれの育成雰囲気と、ファセット、オフ・ファセッ

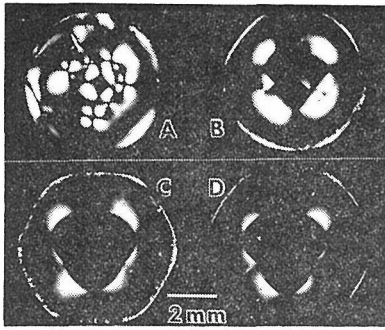


図25 FZ法で育成された各種ガーネットのファセットに伴う応力複屈折像, A: YAG, B: SmGG, C, D: NdGG (表2参照)

表2 FZ法で育成した各種ガーネットのファセットに伴う応力複屈折

試料	ガーネット	育成雰囲気	試料厚さ (mm)	最大複屈折 $\Delta n_{\max} \times 10^5$
A	YAG	N ₂	1.15	1.8
B	SmGG	Air	0.96	2.1
C	NdGG	N ₂	0.88	1.5
D	NdGG	O ₂	0.78	1.4

トの境界で測定された Δn_{\max} が示されている。表からも判断できるが、 Δn_{\max} は、ほとんどガーネットの種類によらない。CZ法で育成されたものも考慮に入れると、ファセットに伴う Δn_{\max} は、 $0.5 \sim 2 \times 10^{-5}$ の範囲にあると言える。更に共通性の一つとして、応力複屈折の偏光の振動方向から、どのような場合においても、ファセット領域の方がオフ・ファセット領域よりも常に格子が大きくなっている事が認められる。これらの共通性は、両領域間の格子不整が希土類ガーネット

一般に共通の機構で導入されている事を示唆している。

B. 熱処理の効果

図26aはCZ法により育成されたYAGに見られる応力複屈折像を示している。引き上げ法ではイリジウムルツボを使用するために、N₂ 雰囲気中で育成が行われている。この試料をO₂ 雰囲気中、約1700°C 50時間熱処理した後の複屈折像が図26bである。図からも、熱処理がファセットに伴う応力複屈折にほとんど効果を持たない事がわかる。同じような事実は、FZ法で育成したNdGGでも認められる。N₂ 雰囲気中で育成した後O₂ 雰囲気中1500°C (融点1560°C) で熱処理を行っても応力複屈折への影響は認められなかった。

C. 育成中の雰囲気の効果

前述したようにCZ法でYAGやGGGを育成する場合、イリジウムルツボを使用するために、窒素又はアルゴン雰囲気にするのが一般的である。それに対してFZ法では、そのようなルツボを使用しないために、雰囲気を育成途中でも変える事ができる。NdGGをFZ法で育成している際に、雰囲気をN₂ からO₂ に変えても、ファセットに伴う応力複屈折にはほとんど影響していない。図25に、O₂ 中、窒素中で育成したNdGGの応力複屈折像が、表2に Δn_{\max} が示してある。結果は、どのような希土類ガーネットでも、育成中の雰囲気はファセットに伴う応力複屈折に影響していない事を示唆している。

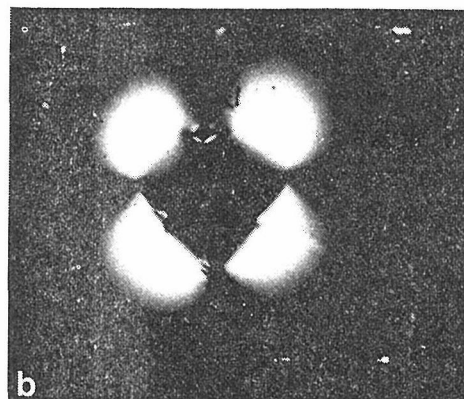
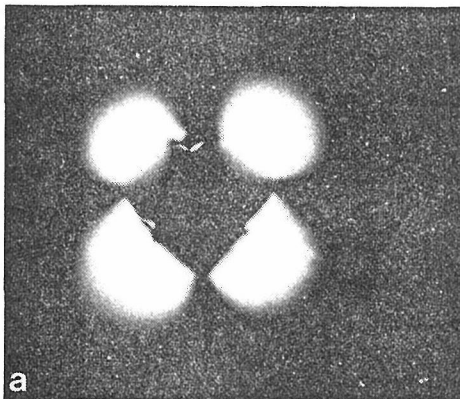


図26 ファセットに伴う応力複屈折の熱処理効果

a: As-grown の CZ-YAG 薄片 b: a を 1700°C 50時間酸素中で熱処理した後の複屈折像 全く熱処理の効果は認められない。

7.2.4 考察——ガーネットのファセットに伴う格子不整の原因——

A. 酸素欠損濃度の違いによる説明

Glass¹⁶⁾ や Cockayne 他¹³⁾が、ファセットとオフ・ファセット間で格子不整が存在する事を報告して以来、その原因について、いくつかのモデルが示されてきた。希土類ガーネットに共通してこのような格子不整が出現している事から、ガーネットの育成中に共通の機構で格子不整が導入されている事は間違いない。その点から、従来、ファセットとオフ・ファセット領域では、酸素欠損濃度が違うのではないかと推論されてきた^{13,20)}。すなわち、ファセット領域では、沿面成長が行われステップの移動速度が大きいために、不純物により濃縮するのと同様に酸素欠損濃度が大きくなり、従ってオフ・ファセット領域よりも格子が大きくなるという推論である。確かに Stacy²⁰⁾が行ったルミネッセンスの実験では、ファセット内の方が酸素欠損濃度が大きいようであり、羽田²¹⁾らの酸素の拡散速度の測定では、ファセット領域の方が拡散速度が大きく、酸素欠損のような点欠陥密度が大きい事を指示している。しかし、酸素欠損濃度と格子定数の関係が明らかにされておらず、両領域における酸素欠損濃度差が、どの程度の格子不整を生じさせているかは全く不明である。

一方、酸素欠損濃度については、試料の熱処理が強く影響を及ぼしている例が報告されている。前述した羽田ら²¹⁾の酸素の拡散速度も酸素中で熱処理をすると小さくなっている。又、Kvaphら²²⁾の吸収スペクトルの測定でも明らかに熱処理の効果が現れている。従って、応力復屈折が、酸素欠損濃度差による格子不整によるならば、復屈折も、熱処理や育成中の雰囲気等に影響されるはずである。ところが、前述したようにファセットに伴う応力復屈折は、熱処理や育成時の雰囲気に影響されていない事が、今回の研究を通じて明らかになった。この事は両領域における酸素欠損濃度に差があってもそれが格子不整の主要因ではない可能性を強く示唆している。

B. ガーネットの不定比組成による解釈

B.1 希土類ガーネットの不定比組成

酸化物ガーネットの一般的な化学式は $\{X_3\} [Y_2] (Z_3) O_{12}$ と書ける²³⁾ { }, [], () は、ガーネッ

ト構造で、それぞれ 8, 6, 4 個の酸素イオンに配位されたサイトを示しており、種々の陽イオンがそれらのサイトを占めている。希土類ガーネットの端成分組成の特徴は、8 配位格子点が、希土類元素の陽イオン (R^{3+}) で占められ、6 及び 4 配位格子点が Al^{3+} (希土類 アルミニウムガーネット)、 Ga^{3+} (希土類 ガリウムガーネット) 又は Fe^{3+} (希土類鉄ガーネット) 等で占められており、それぞれの陽イオンが全て 3 価になっている事である。

希土類ガーネットの不定比組成 (ノン・ストイキオメトリー) については、GGG を中心に数多く報告されてきた。Carruthers ら²⁴⁾は、GGG の育成法と格子定数の関係をまとめ、GGG の不定比組成は、6 配位サイトの Ga^{3+} イオンの一部が Gd^{3+} に置換される事に原因していると結論した。従って GGG の不定比組成は $\{Gd_3\} [Gd_x, Gd_{2-x}] (Ga_3) O_{12}$ 、という式で表わす事ができる。Allibert ら²⁵⁾によると GGG の格子定数 (a_0) と式中の x の関係は次式のように表わせる。

$$a_0 = 12.375 + 0.170x \quad \dots\dots(5)$$

このような不定比組成は、希土類ガーネットに共通した現象としてとらえる事ができる。すなわち、希土類ガーネットは、希土類元素の陽イオンの一部が 6 配位サイトを占めるための固溶体を持っている事になる。

B.2 融液の組成と不定比組成の関係

6 配位サイトの一部が希土類元素の陽イオンによって占められる不定比組成では、その占められる割合は、育成の条件や、融液の組成に依存している²⁶⁾。Brandle ら²⁶⁾は、GGG の CZ 法育成で、融液の組成と育成された結晶の格子定数の関係を明らかにした。その結果は図 27 に示されている、

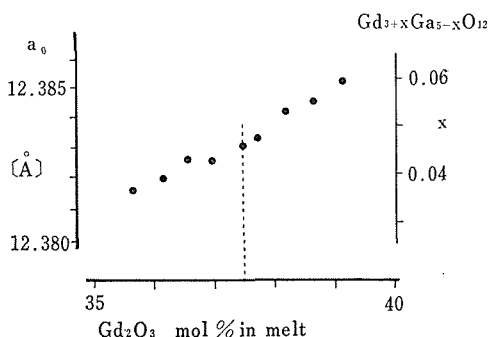


図27 CZ 法 GGG ガーネットの育成における、融液と晶出する結晶の組成関係 (Brandle 他¹⁵⁾による)

図中の x は式(5)より計算された。図から明らかなように、融液中の Gd_2O_3 量が大きくなると6配位サイトを占める Gd^{3+} の割合も大きくなる。これは6配位サイトでの Gd^{3+} の量が結晶と融液間の分配(segregation)に基づいている事を表わしている。従って、6配位サイトを占める Gd^{3+} を不純物と同じ取り扱いをする事によって、成長カイネティクスが、 Gd^{3+} の占める割合にどう影響するか類推する事ができる。

Kitamura ら²⁷⁾の議論から、6配位サイトを占める Gd^{3+} を不純物として取り扱った時の実効分配係数 K_{eff} は、1より小さい事がわかる(約0.2程度)。このように K_{eff} が1より小さい時、結晶の育成速度が大きくなると、より多くの Gd^{3+} が6配位サイトを占める¹⁾事になる。

そのような成長カイネテック効果を図28に示してある。図28では、 C_0 の組成を持った融液と平衡共存するGGGの組成は C_1 であるが、ある速度で育成すると、 C_0 の融液から C_2 の組成を持った結晶が晶出する事を表わしている。成長速度が大きい程 C_2 はGd-richになる。

CZ法で、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 組成のメルトからGGGを育成すると通常の条件では、12.383Å程度の格子定数を持つGGGが晶出する²⁴⁾。Allibert 他²⁵⁾の式から、このGGGの組成は $\{Gd_3\}[Gd_{0.05}Ga_{1.95}](Ga_3)O_{12}$ と表わす事ができる。

このように、一部の6配位サイトが希土類イオンで占められるのは、希土類ガーネットに共通し

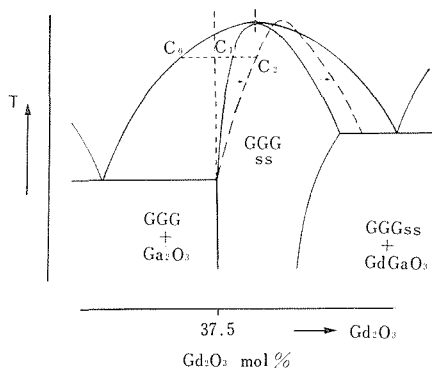


図28 GGG ガーネットの相平衡と成長カイネティック効果を示す概念図。GGGの固溶は、ガーネットの一部の6配位サイトが Gd^{3+} で占められて生じる。 C_0 の融液は C_1 のGGGと平衡共存するが、ある成長速度では C_0 の融液から C_2 のGGGが晶出する。 C_2 は育成条件に依存している。

て言える事で、またGGGで示した成長カイネテック効果も共通の現象として扱う事ができる。

B.3 ファセットの分配に及ぼす効果

ガーネットの{211}ファセットとオフ・ファセットでは格子の大きさが違うとCockayneら¹³⁾によって報告されているが、不純物濃度も違う事がやはりCockayne¹⁵⁾によって確められている。 Nd^{3+} を不純物としてドーブしたYAGの育成では、ファセット領域の方がオフ・ファセット領域よりも20%程、 Nd^{3+} が多く濃縮している¹⁵⁾。 Nd^{3+} の実効分配係数は約0.2であるが、このように K_{eff} が1より小さい不純物が、ファセット領域に、より濃縮する傾向はきわめて一般的に認められる²⁸⁾。(これは、両領域で成長のメカニズムが異なるためと考えられているが、ガーネットのような場合必ずしも理論的には明らかになっていない。)

このようなファセットの効果をGGGの場合にあてはめると、6配位サイトを占める Gd^{3+} の割合は、ファセット領域の方が大きくなる。従ってファセット領域の方が格子が大きくなり、オフ・ファセットとの間に格子不整が生じる事になる。前述したように $Gd_3Ga_5O_{12}$ 組成の融液から通常のCZ法で育成したGGGの x の値は、約0.05である。結晶の体積の大部分はオフ・ファセット領域であるから、オフ・ファセット領域の x が0.05と考えてよい。ここで、ファセット領域での実効分配係数 K_{eff} が20%程大きいとすると(YAG中の Nd^{3+} 量がファセット領域で20%大きい事¹⁵⁾から類推して)ファセット領域の x は0.06となり、両領域の x の差は約0.01位と考える事ができる。一方Cockayneら¹³⁾がボンド法で測定した両領域での格子不整は、0.0017Åであったが、これをAllibertの式(5)に代入すると、両領域での x の差はやはり0.01と計算され、分配から考えられる値ときわめてよい一致を見ている。これは両領域での格子不整がガーネットの不定比組成の成長カイネテック効果によって生じるというモデルの妥当性を示唆している。

このような格子不整の発生は、希土類ガーネットに共通の現象として扱う事ができ、前節で記述したような、応力複屈折の特徴を、酸素欠損モデルにとって替って解釈する事ができる²⁷⁾。

7.3 FZ 育成 TiC の X 線 トポグラフについて

7.3.1 はじめに

ニューセラミックス素材として、遷移金属炭化物及び窒化物は、その機能の応用面への多様性から、近年各所で研究されて来た²⁹⁻³²⁾。これら化合物の融点は、一般的に 2500~3700°C と極めて高く、また高温では分解し易いなどの問題もあって、単結晶の作製が困難であるとされている。当然、我々の研究所でも数年来これら一連の化合物の研究を行って来たが、こゝでは TiC 単結晶の結晶性について、主として X 線トポグラフ法を用いて調べた結果について記述する。

元来これら遷移金属化合物の単結晶は、融点が高く作り難い上に硬度が大きいので、試料の切断、研磨等が大変である。更に原子番号が大きく X 線の吸収の影響が大きいので、X 線トポグラフの研究論文は少い。

7.3.2 実験方法

試料の育成法は FZ 法 (Floating Zone Method: 帯域溶融法) によるものであり、その詳細については大谷らの一連の報文を参照された³²⁻³⁵⁾。

一般的に言っても、結晶性の良い単結晶を育成するためには、極力、定比組成に近い組成になるように原料調査をした焼結棒を、帯域溶融法を用いて単結晶化する事である。最初に育成条件を改良した前後で単結晶がどう変わるかを調べた。こゝで便宜上、従来の育成法による結晶を C-crystal、新しい条件下で育成した結晶を N-crystal と表すことにする。

CZ 法で育成した結晶から、切断、研磨、エッチング等の工程を経て、試料の厚さ約 200 μ m の試料片を作り出した後、透過 X 線回折顕微法を用いて、トポグラフ写真を撮った。使用した X 線は主として AgK α_1 であったが、参考迄に、回折コントラストのついた良い X 線トポグラフ写真を撮る際の一つの目安となる条件—— $\mu \times t = 1$ 、すなわち、試料の線吸収係数： μ と、その厚み： t との積が 1 となる値を、使用した X 線の種類と共に表 3 に示しておく。

7.3.3 実験結果

最初に育成条件の違いによる C-crystal と N-

表 3 $\mu t = 1$ なる μ と t の値

	μ	$t(\mu\text{m})$
AgK α_1	48	210
MoK α_1	95	110
NbK α_1	111	90
CuK α_1	881	12

crystal の差を調べた。結晶性の良い結晶と悪い結晶の結晶表面、劈開面、切断面等を比較すると、光の反射率の違いから肉眼的にも良否をある程度判断出来る。その結果では、C-crystal より N-crystal の方が一般的に言って良くなっている。また化学分析値からも、その組成比：C/T をとってみると、N-crystal の方が、定比組成により近い組成をもった結晶であることも検証された。その組成比：C/Ti と育成時のヘリウムガス圧とを表 4 に、示してある。

この組成比の違いが、当然結晶格子の歪の原因となり、X 線トポグラフにその違いが現れる事を期待していたが、本質的なトポグラフ、パターン上の違いは認められなかった。すなわちこの程度の組成比の違いでは、成長機構に変化が起る程には至っていない。

X 線トポグラフでは、結晶性がある程度以上悪くなると撮れなくなるなどの事情もあって、C-crystal との比較は意味がないので以後は N-crystal について調べた結果を述べる。

N-crystal の結晶性の悪い部分と良い部分の (400) 反射を図 29 (a)(b) に示す。g は X 線の回折ベクトルの方向を表している。(a) を見ても判る様に、肉眼で見ても悪い部分の回折像が、中心付近で白く抜けて欠落している。(C-crystal では、もっと欠落部分が多くなるのは言うまでもない。) これに対し、(b) では結晶ほど全体にわたって様な回折像が形成されている。

像が欠落するのは、試料結晶のその部分が Bragg の条件を満たさないために、回折を生じていないことを意味している。また像が部分的に濃淡を示しているのは、どのていど、結晶が幾何学的

表 4 雰囲気と育成組成の関係

	He gas pressure	C/Ti
C-crystal	10-30atm.	0.94
N-crystal	4-5atm.	0.96-0.97

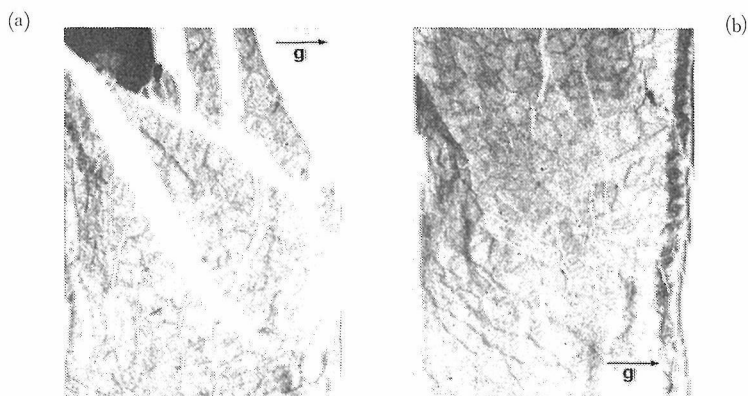


図29 (400)反射トポグラフ

g : 回折ベクトルの方向を表す

(a)結晶性の悪い部分のトポグラフ

白く像の欠落した部分は、結晶方位が異って回折条件を満足していないため回折を起していない。

(b)結晶性の良い部分のトポグラフ

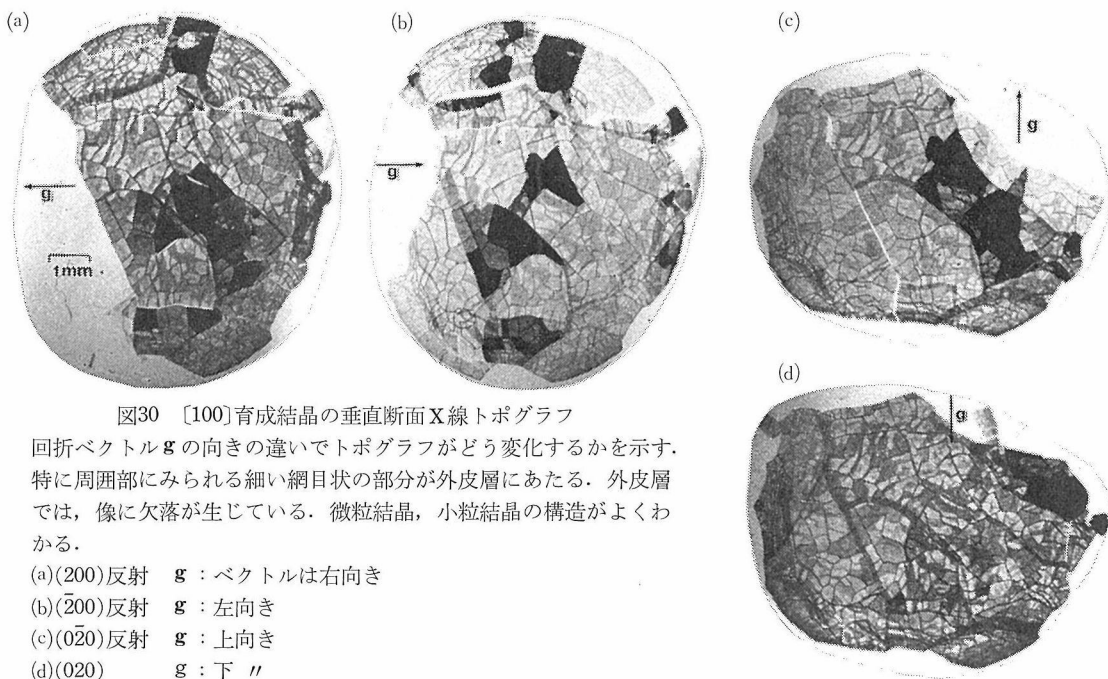
結晶全体にわたってほぼ一様な回折をしている。

な精度で Bragg 条件を満たしているかによって生ずる、僅少差の方位角度の違いによるものである。

次に $[100]$ 方向に育成した N-Crystal から、成長軸に垂直になる様に輪切りにした試料片を作り、同じ試料で回折ベクトル： g の向きを左と右にとった場合と、それらに垂直な上下方向の向きをとった場合の回折写真を図30に示す。

細部の模様を見る為に図30のほぼ中心領域を拡大した写真が図31であり、形から対応する領域はすぐに判る。

成長軸に平行に縦割りに切出した試料では、図32に示す回折トポグラフとなった。輪切りにした場合の回折パターンと、本質的には変りがないが、成長軸と平行に縦長方向に卓越した粒境界線が見受けられるのが特長である。

図30 $[100]$ 育成結晶の垂直断面X線トポグラフ

回折ベクトル g の向きの違いでトポグラフがどう変化するかを示す。特に周囲部にみられる細い網目状の部分が外皮層にあたる。外皮層では、像に欠落が生じている。微粒結晶、小粒結晶の構造がよくわかる。

(a)(200)反射 g : ベクトルは右向き

(b)(200)反射 g : 左向き

(c)(020)反射 g : 上向き

(d)(020) g : 下 "

上記一連の写真から、以下の事が言える。

結晶の構成単位は、全体として網目状に見える不定形をした数十ミクロン以下の小さな微粒結晶である。そしてその微粒結晶がさらに数ケから数十ケ合体し、一つの小粒結晶を作っている。単結晶は、その小粒結晶が集合体となったいわば二重構造を持っている。こゝではこの構造から生じた特徴的な模様から、前者の構成単位を微粒結晶 (subgrain crystal), 後者を小粒結晶 (grain crystal) と呼ぶことにする。

一つの小粒結晶を構成する数ケから数十ケの微粒結晶相互間の結晶学的な成長方向は、ほぼ同じであるが、写真で反射強度に強弱の差が生じていることから、小さい場合で数秒、大きい場合で数十分から数分ていどの方位差が存在することが推定された。

結晶を構成している小粒結晶は、大きいもので数百ミクロンから数ミリメートルの粒径を有し、

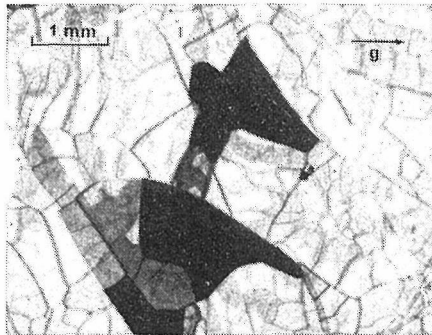


図31 図29(a)の部分拡大写真 (200)反射像の明暗の差があるのは、Bragg 条件の満たし方で生じていて、結晶粒自体に差がある訳ではない。他の写真との比較により、明暗の粒界が変わっているの判る。

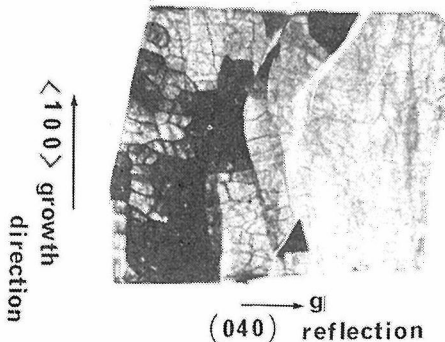


図32 [100]育成結晶の成長軸に平行縦割りにした試料の(040)反射トポグラフ。

やはり小粒結晶相互間にも、微粒結晶の場合と同様に結晶方位の不一致が見られ、その違いはさらに大きく、反射強度にも強弱の差となって現れている。その相互間の差の大きさは、数分から数十分にもなっていることが同様に推定された。

微粒結晶と小粒結晶は共に、単結晶の成長軸の中心部近くでそれぞれの粒径は大きく発達し、表面近くでは、小さくなる傾向が認められた。エッチングの手法で、結晶表面近くには欠陥が多く集って出来た、数百ミクロンから数ミリメートルていどの厚さを持った、外皮層と呼ばれる層の存在が知られていたが、それに相当する細い網目状の層状構造も観察された。その外皮層を構成する小粒結晶では、結晶方位の相互間のバラツキが大きすぎて外皮層にあたる像の周囲が欠落を生じている。反射強度が強く黒く表れている領域の小粒結晶は、他の領域の方位との相対的な違いによる Bragg 条件の満たし方の差により生じているものであり、特に他の領域との違いがある訳ではない。これは回折ベクトルの方向を変えた写真を比較すれば容易に理解される。

粒結晶の境界のずれ、または重なりから、相対的な結晶方位の違いの大きさは簡単な計算で求められる。

参考までに、エッチングの実験で現れる結晶粒界の模様が、X線的に観察されるトポグラフパターンと殆んど同じである事を示す例として、エッチングパターンの写真を図33に示す。言うまでもないが、エッチングパターンから、結晶粒間の結晶学的方位の差を観察することは、不可能である。

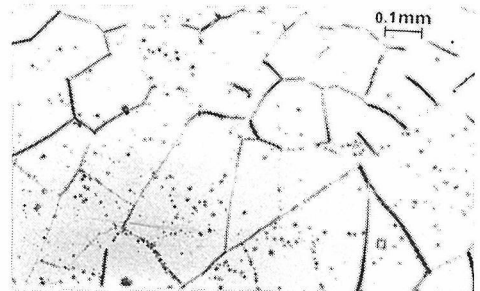


図33 ケミカルエッチングパターンを示す写真 結晶粒の形状が、X線パターンと酷似している。ただし、微粒結晶と小粒結晶の区別はつけ難い。

7.3.4 まとめ

以上の実験結果をまとめると以下の様になる。

- 1) 単結晶は、微粒結晶 (subgrain crystal) を構成単位として、それらが更に数ヶ～数十ヶ合体し、一つの小粒結晶 (grain crystal) を作り、その小粒結晶の集合体が結晶を形作っている。
- 2) 微粒結晶の一つの大きさは、数百ミクロン以下であり、結晶の完全性はよいと思われる。
- 3) 一つの微粒結晶に属する微粒結晶相互間の結晶学的方位は、数秒から分のオーダーでは一致している。
- 4) 結晶を形作っている小粒結晶の相互間では、それが数分から数十分の大きさのものまで、バラつきがある。(この様な結晶体は、非常に厳密な意味では、多結晶体と言うべきなのかも知れない。)
- 5) 微粒結晶、小粒結晶の粒径は、共に単結晶の中心領域では大きく発達し、周囲部、すなわち外皮層近くでは小さい。
- 6) 小粒結晶のうち、ほぼ結晶方位のそろったいくつかが成長方向に縦長に並んでいるため成長軸にほぼ平行な卓越した粒境界が生じているのが認められた。
- 7) 育成条件を改良することにより、微粒結晶、小粒結晶の粒径が共に大きくなってゆくと同時に、各結晶粒の方位もそろってゆくことが確認された。
- 8) TiC 単結晶には、固液界面の形状を示す痕跡や、成長縞は観察されなかった。(FZ 酸化物単結晶では、既に観察されている。)
- 9) dislocation line, stacking fault 等の欠陥についても期待とは異り、その存在を実験事実から確認出来なかった。

従来の育成法では、融帯域部分からの溶融、分解、蒸発に起因する育成中の原料組成変化を考慮せずに、雰囲気ヘリウムガス圧のかなり高い条件下で育成した。このヘリウムガス圧を利用した分解蒸発の抑制は、経験的にも効果的ではなく、ガスの激しい対流を生じ、その事が、育成中の結晶に大きな局所的な温度差を与える原因となることが判った。

新しい条件下での育成は、炭化々合物中では融点の低い TiC 結晶でも、高圧ガス下で、蒸発による組成変化が大きかった事実から育成中の組成変化を十分に考慮して原料を配合するとともに、従来法とは逆にヘリウムガス圧を低めにした。こ

のために融点が約 60°C 下ると共に、ガスの対流が穏やかになり、融帯域での温度勾配が小さくなったために、結晶育成がし易くなり、結果的に良質の結晶が出来るようになった。

TiC 単結晶の育成法が、酸化物単結晶と同じ FZ 法であるにもかかわらず、製作した単結晶を X 線的に調べた結果では、そのトポグラフパターンは、すでに述べて来たようにかなり異なっていることが判った。

その原因が何であるか不明であるが、同じ FZ 法でも赤外線と高周波という熱源の違いと、融点温度の大きな違いが考えられる。また、これらの違いに起因する成長機構そのものの違い、あるいは二次的に生ずる熱歪等により成長中か、又は、成長後の過程で起る現象のためであるかも知れない。

赤外炉を使った酸化物単結晶では、自然対流。強制対流の定常的な層流により結晶成長が行なわれる^{5,6)}が、高周波を使った TiC 等の単結晶では、定常的な流れが生じないで、絶えず激しくゆれ動く多数の小過流により結晶が成長していると思われる。この違いが、TiC 単結晶には、成長縞や固液界面の痕跡が認められず、粒結晶の構造をとる原因であると考ええる。もしこの仮定が事実だとすると、結晶性をよくしてシリコンのような完全単結晶を得ることは不可能かも知れない。

次に考えねばならぬ原因に融点の違いを上げねばならない。融点温度で酸化物と比べ千数百度の差があるということは、結晶化する際の温度勾配が非常に大きいことであり、育成条件の差としては重要な意義をもっている。従って結晶の成長速度、回転速度等が例え同じだとしても、結晶が固化してゆく際に生ずる温度勾配による熱的な歪が、その後の結晶に影響を与えるであろう。膨張率の差を格子歪だけで緩和しきれなくなった場合に、結晶中に多くの欠陥が導入されることは十分考えられる事である。

TiC 結晶に、結晶性のよくない外皮層が形成される成因等については、この熱的な歪によると考えられる。元来結晶体は融体から連続的に固化してゆくが、温度差で生ずる熱的な歪を、ある周期性をもった脈動 (pulse) 的な緩和現象で、粒界を作りながら結晶自身で消滅していると考ええると、網目状の粒界形成を説明出来る。粒界には dislo-

cation line, や面状欠陥, 不純物等が凝集していて, そのために, 微粒結晶自身の内部は完全結晶に近いと考えられる。

今回のX線トポグラフの研究では, dislocation line を明確に確認出来なかった。これは結晶性が悪く, 微小な歪による像は, 近くの大きな歪によって乱されてしまっており観察が出来ないのである。今後固液界面や成長縞に相当するX線トポグラフ模様が観察される様な結晶が出来たときに上述の微小な欠陥も観察確認されるようになると思われる。

FZ 法において, 宿命的な温度勾配を小さくし難いという大きな問題があるにせよ, 酸化物に比べ, 組成々分から言っても単純な系であることもあり, 融点温度近傍での徐冷等にもっと改良工夫等を重ねることにより, 結晶性のもっと良い単結晶を作る可能性は残されていると思う。

X線の尺度で結晶の良否を論ずるあまり, 悪い結晶であるかの結論になったが, 当研究所で作られている結晶は, 他所で育成された結晶に比べ遜色はなく, むしろ実存する TiC 結晶としては, 最良のものであると思われることも一言付記しておきたい。

7.4 X-ray Image Intensifierの試用とその利用法

二次元的な回折X線強度分布を観測する写真法に代って, 回折像を直接観察する方法として, 簡易型であるイメージンテンシファイヤ法と, テレビカメラ方式が開発されている。後者は言うまでもなく, 最近の急速な電子技術の発展に伴い, 感度と分解能が共に優れているが, 前者も劣るとは言え, その取扱いの簡便さ, 価格の安さ等から, その利用法によっては捨て難い大きな魅力がある。テレビカメラを用いたトポグラフィメーキングシステムの前段階として購入したX線イメージンテンシファイヤーが, 57年度より使用出来るようになったので, 試用結果とその利用法につ

いて簡単に述べる。

原理及び構成

結晶で回折を受けた入射X線は, イメージンテンシファイヤーの最先端にある遮光用のバリウム窓を通りその直後にあるシンチレーターに入射吸収され, 蛍光に変換される。その際生ずる光子数は, 入射光線光子のエネルギーに比例している。光子は, ガラス繊維で出来たイメージガイドで導かれ端面の光電陰極で, 電子に変換された後, 印加電圧によって加速され次にある蛍光体面に衝突して再び, 更に強い蛍光を発する。その増倍された光子が再びイメージガイドで導かれ電子に変換され, 再び加速される。このようにして弱い入射X線が, 三段に増倍され強力な可視光になり, 最初の数万倍の輝度で発光したX線回折像として, (図34右端の) 最後部のイメージガイドを通して目視観察出来る。

この装置の構成は, X-ray intensifier 本体と, 電力源の二つからなる極めて簡単なものである。有効像面のサイズは, 直径4.2 cmφの円形で分解能は約100 μmである。寸法は長さ及び直径が31 cm×9.5 cmφであり, 重量は約2.2 kgである。

透過ラウエ法として使用するためには, カメラ台長50cmのカメラを作り, 記録用としてポロロイドカメラを併用した。

このラウエカメラ(図35)で, 試料結晶を回転させると, 像面に写し出されるラウエ斑点は連続的に位置を変化しつつ, 入射光が対称性のある面に垂直に入射した瞬間に, ラウエスポットの各点が, その対称性をきちんと示すのが見られる。それにより, 結晶方位がその場で簡単に決定できる。また当然の事ながら, スポットの連続的な変化から, 結晶の対称性を直接に見られることは, 結晶学の教育的見地からも, 非常に有効である(図36)。

イメージンテンシファイヤーは, 透過法でしか使えないために, 試料結晶の種類, 大きさ等によっては, あらかじめ試料薄片を作らねばならな

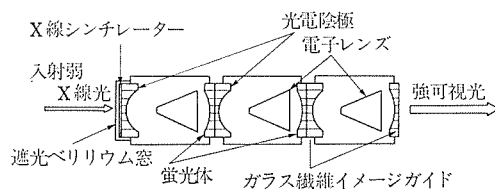


図34 X線イメージンテンシファイヤーの原理図

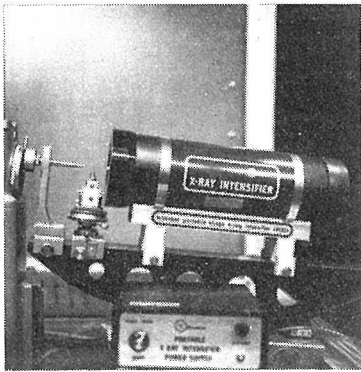


図35 透過ラウエ配置

左からX線源, スリット, 試料, X線イメージインテンシファイヤー, 手前に電源がある。

図36 シリコン単結晶の(111)面透過ラウエ像
三回対称がよく現われている

といった, 反射ラウエ法より不便な点もある。またその他, 像面の面積が狭いので, 限られたスポットだけでは, 対称性が判り難い場合もあるが, 経験と工夫により十二分に活用出来るものである。

この他にも, 実際に使ってみて実時間内でのBerg Barret 法, Lang 法, 二結晶法等のその場観察による, ある程度までの試料結晶の良否に対する判断及び, セッティング等に役立ち, 写真法との併用で時間が大幅に節約される。

今後超強力線源を使えば更に応用面での用途も開けるであろう。いずれにせよX線テレビカメラを用いたトポグラフィメーキングシステムが, 当研究所に設置されるまでは, その場観察の出来る装置として役立つものである。

参 考 文 献

- 1) N. Kobayashi, 日本結晶成長学会誌, 9 (1982) 1
- 2) C. E. Chang and W. R. Wilcox, J. Crystal Growth, 21 (1974) 135

- 3) J. H. Braun and R. A. Pellin, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 969
- 4) W. Keller, J. Crystal Growth, 36 (1976) 215
- 5) K. Kitamura, S. Kimura, and S. Hosoya, J. Crystal Growth, 48 (1980) 469
- 6) N. Kobayashi, J. Crystal Growth, 43 (1978) 417
- 7) K. Kitamura, S. Kimura and K. Watanabe, J. Crystal Growth, 57 (1982) 475
- 8) K. Kitamura, N. Ii, I. Shindo and S. Kimura, J. Crystal Growth, 46 (1979) 277
- 9) I. Shindo, N. Ii, K. Kitamura and S. Kimura, J. Crystal Growth, 46 (1979) 307
- 10) D. Schwabe, A. Scharmann, F. Preisser and R. Oeder, J. Crystal Growth, 43 (1978) 305
- 11) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1987
- 12) J. A. M. Dikhoff, Solid State Electron., 1 (1960) 202
- 13) B. Cockayne, J. M. Roslington and A. W. Vere, J. Mat. Sci., 8 (1973) 382
- 14) 宮本大樹・宮本敬・藤田俊策, レーザー研究, 9 (1981) 288
- 15) B. Cockayne, J. Crystal. Growth, 314 (1968) 60
- 16) H. L. Glass, Mat. Res. Bull., 7 (1972) 1087
- 17) A. H. Cotrell, The Mechanical Properties of Matter, John Wiley & Sons, Inc., 142 (1964)
- 18) K. Kitamura, S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori and O. Kamada, J. Crystal Growth, 62 (1983) 351
- 19) Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Homma and K. Kitamura, Mat. Res. Bull., 13 (1978) 675
- 20) W. T. Stacy, J. Crystal Growth, 24/25 (1974) 137
- 21) 羽田他: 無機材質研究所研究報告書第30号 複合マグネシウム酸化物に関する研究 (1982) 68 頁
- 22) J. Kvaph, J. Kvaph, B. Manek, B. Pcrner, and B. K. Sevastyanov, Crystal Res. and Technol., 17 (1982) 225
- 23) S. Geller, Z. Kristallogr., 125 (1967) 1
- 24) J. R. Carruthers, M. Kokta, R. L. Barns and M. Grasso, J. Crystal Growth, 19 (1973) 204
- 25) M. Allibert, C. Chatillon, J. Maveschal and F. Lissarde, J. Crystal Growth, 23 (1974) 289
- 26) C. D. Brandle, D. C. Miller, and J. M. Nielsen, J. Crystal Growth, 12 (1972) 195
- 27) K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura and M. Higuchi, J. Crystal Growth 印刷中
- 28) J. C. Brice, The Growth of Crystal from Liquids, North-Holland, 121 (1973)
- 29) W. S. Williams and R. D. Schaal, J. Appl. Phys., 33-3 (1962) 955

- 30) D. W. Lee and J. S. Haggerty, J. Am. Ceram. Soc., 52-12 (1969) 641
- 31) 熊代幸伸, 化学と工業, 3 (1981) 304
- 32) F. Yajima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai
J. Crystal Growth, 47 (1979) 493
- 33) S. Otani, T. Tanaka and A. Hara, J. Crystal
Growth, 51 (1981) 164
- 34) S. Otani and T. Tanaka, J. Crystal Growth,
51 (1981) 381
- 35) S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa,
J. Crystal Growth, 61 (1983) 1

8. 電子顕微鏡による微細構造に関する研究

8.1 超高圧電子顕微鏡による結晶構造解析——結晶構造像と収束電子回折像観察の併用法

8.1.1 はじめに

X線や中性子線回折法は結晶構造解析の最も有効な手段であり、物質の原子的構造を精度良く、しかもルーティーンに決定する事ができる。しかしながら、多くの無機化合物の中には単結晶の育成が困難であったり、生成物が2相又は多相成分の混晶としてしか育成できない場合、あるいは双晶や積層欠陥などの格子不整を含む試料など、従来の回折法の適用が難しい物質は極めて多い。電子顕微鏡はサブミクロンの試料領域を電子線回折と顕微鏡像とを併用して観察する事ができ、多結晶粉末の混晶試料をあたかも単相・単結晶として扱うことができる特徴がある。従って、もし物質の原子配列を直接肉眼で観察することができるなら、電子顕微鏡によって結晶構造解析ができるはずである。当所に設置された超高圧電子顕微鏡は2 Åの点分解能をもち、結晶内原子位置を識別するだけの解像力を有する¹⁾。多くの無機化合物の陽イオン原子間距離は大体2 Åから4 Åの範囲にあり、超高圧電頭を用いれば陽イオン原子配列を直接目で観察しながらその構造決定ができる^{2, 3, 4)}。

構造解析を進めるには、結晶の空間群を決定しなければならない。収束電子線回折法は結晶の点群、空間群の決定に一番有効な手法として現在用いられている^{5, 6)}。この手法の特徴は対称中心の判定が容易に行える点にある。すなわち、対称心を欠く結晶ではフリーデル則の背反が直接収束電子回折パターン上で、 (hkl) と $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ の反射強度の非対称として観察できる⁷⁾。本節では、電子顕微鏡による結晶構造解析法として、結晶構造像と収束電子回折像観察の併用法を提案し⁸⁾、いくつかの無機化合物の構造解析例を示しながら両手法の併用による解析の特徴について報告する。

8.1.2 電子顕微鏡による構造解析の実際

電子顕微鏡を用いての結晶構造解析の実際は次の(1)から(5)の手順で進める。

(1) 制限視野電子回折図形を撮影し、試料の格子定数、結晶系と消滅則を得る。

(2) 収束電子回折像を撮影し、空間群を決定する。(1)で求めた可能な空間群の中で互いに判別し得る回折群をもつ晶帯軸を選び観察する。

(3) 結晶主軸を含む晶帯軸投影の結晶構造像を撮影し、陽イオン原子の対称位置と原子座標を求める。この時、構造像に反映された平面群対称が(2)で求めた空間群の対応平面群と一致するかを吟味する。なお、結晶構造像を観察するには次の実験条件を満足しなければならない。(a)十分に薄い試料を観察する。(b)Scherzerの最適焦点で撮影する。(c)電子線を結晶主軸に沿って正確に軸上照射する。(d)球面収差、色収差などにより決まる最適孔径の対物絞りをを用いる。

(4) 酸素原子など結晶構造像に反映されていない原子の配列を結晶化学的考察(たとえば妥当な陽イオン—酸素原子間距離を満足する)に基づいて、その対称位置と原子座標を推定する。

(5) 電子顕微鏡像のコントラストを計算し、構造モデルの妥当性を吟味する。

8.1.3 結晶構造像観察による空間群と原子配列の決定— $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 結晶⁹⁾

新物質 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ はいわゆる複合ビスマス 酸化物群に属する。880°Cで分解熔融するため、単結晶の育成が困難でしかも生成物は $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の他に、 WO_3 と Bi_2WO_6 の混晶から成っていた。制限視野電子回折から $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は斜方晶で、格子定数 $a=5.43$, $b=5.41$, $c=23.7$ Å。消滅則から可能な空間群は $Pna2_1$ (対称心無) か $Pnam$ (対称心) のいずれかと推定された。

図1に1MeV超高圧電子顕微鏡で撮影した $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の $[110]$ 晶帯軸の結晶構造像を示す。 c 軸に垂直に11.85 Å周期で走る黒いジグザグ線は、 Bi_2O_2 層のBiイオンの原子配列に対応する。一方、 Bi_2O_2 層の間にはさまれた黒い斑点列は WO_3 層のWイオン原子位置に対応する。この写真では

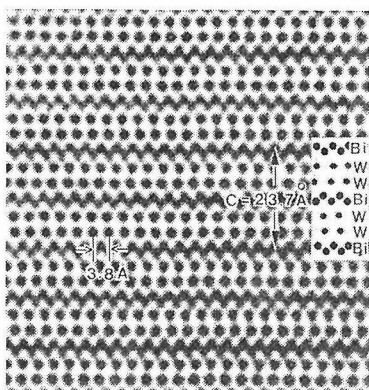


図1 1MeV 超高压電顕で撮影された $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 化合物の結晶構造像。入射電子線方向は $[110]$ 。図中は構造モデルで黒丸はBiとW原子，白丸は酸素原子。平面群 pl 。

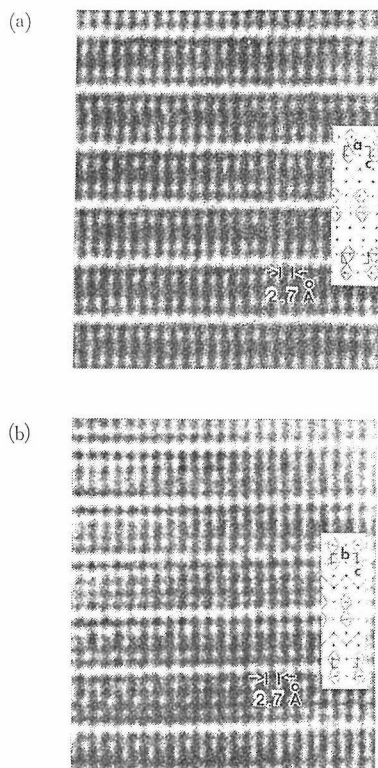


図2 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の1MeV結晶構造像。(a) $[010]$ 晶帯軸，(b) $[100]$ 晶帯軸投影。図中は構造モデル。 $a=5.43$ ， $b=5.41$ ， $c=23.7$ Å。平面群は $pg(a)$ ， $cmm(b)$ 。

BiとWの各陽イオン原子位置が黒点として各々独立明瞭に識別できる。又 WO_3 層の正八面体空孔位置は白点として判別できる。図2(a)と(b)は

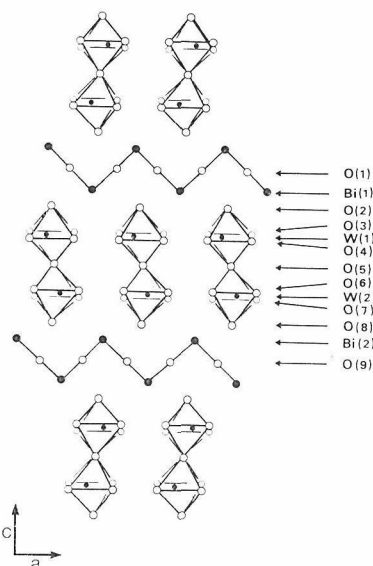


図3 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の結晶構造。黒丸はBi，W原子，白丸は酸素原子。添字(1～9)は非等価原子を示す。 $y=1/2$ 高さの WO_3 八面体と Bi_2O_2 層は省略してある。

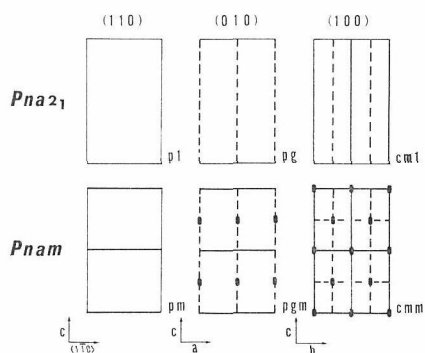


図4 空間群 $Pna2_1$ と $Pnam$ とその (110) ， (010) ， (100) 面投影の平面群との関係。

同化合物の $[010]$ ， $[100]$ 晶帯軸の結晶構造像である。 c 軸に走る白い点列は WO_3 層の正八面体空孔に，黒点はBi，Wイオンに対応する。図1と図2の3枚の写真から，BiとWの陽イオン原子の立体構造(3次元配列模様)と知ることができる。図3はこのようなして解析した結晶構造モデルである。酸素原子位置は陽イオン原子の観察を基に推定した。単位格子中の分子数， $z=4$ ，図中の添字は非等価原子位置を表わす。 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は Bi_2O_2 層と WO_3 層の互層から成る層状物質で，従来知られたBi複合酸化物群とは異なる構造をもつ。

さて，図1と図2の結晶構造像に現われる対称

性を吟味する。結晶構造像は結晶の投影ポテンシャル分布を近似的に反射するので、各原子配列模様は即平面群対称を現わす。図4に今問題にしている2つの空間群の(110), (010), (100)面投影の平面群を示す。(110)面の平面群は $p1$ (空間群 $Pna2_1$ の場合), pm ($Pnam$ の場合)であり、両者の違いは c 軸に垂直な鏡面の存否による。図1の(110)面の構造像を見ると、Bi, W原子は共に鏡面对称の欠如を示す配列をしていることがわかる。すなわち、平面群は $p1$ で、対応した空間群は $Pna2_1$ と判定できる。同様に図2(a)の構造像からも空間群 $Pna2_1$ (平面群 pg)が導かれる。しかし、図2(b)では陽イオン原子の配列は平面群 cmm を与え、見かけ上空間群 $Pnam$ を示唆するかのようである。この原因は陽イオン原子が(100)面上では近似的に鏡面位置にあるためである。鏡面からの変位量は約 0.5 \AA と小さく、構造像では見かけ上変位がないように映り、高対称を与えてしまった事になる。一方酸素原子は明らかに低対称平面群($cm1$)に属する。ただ酸素原子は電顕像コントラストの形成にはほとんど寄与せずその位置を直接同定する事はできないので、平面群は陽イオン重元素の配列によってのみ決まってしまう。このように高対称の空間群が構造像から導かれた場合、上記の理由から真の空間群でない可能性も残り、後述の収束電子回折法で再確認する必要がある事を指摘する。

6.1.4 結晶構造像と収束電子回折の併用による構造解析法

前節では結晶構造像から原子配列の他に空間群まで決定できた実例を示した。しかし、平面群からは空間群を逆に導くことは一般的な方法ではない。何故ならば、空間群は投影すると17の平面群に帰属してしまうからである。以下に高分解能電顕像からは空間群をユニークに判定できず、収束電子回折を併用しないと構造解析が行えない場合の実例として、 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の解析結果を示す。

8.1.4.1 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の構造解析^{10,11)}

新物質 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ はアルカリチタン酸塩に属する¹²⁾。水熱合成により育成した結晶はサイズが数ミクロンの微細な針状晶¹³⁾であった。電子回折から結晶は単斜晶、 $a=12.2$, $b=3.78$, $c=15.6\text{ \AA}$, $\beta=105^\circ$ 。消滅則から可能な空間群は $C2$, Cm ,

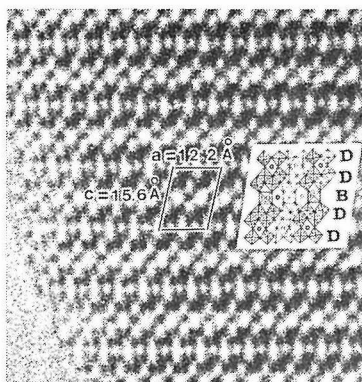


図5 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の1MeV結晶構造像。b軸投影。図中はユニットセル($a=12.2$, $b=3.78$, $c=15.6\text{ \AA}$, $\beta=105^\circ$)と構造モデル。四辺形は TiO_6 八面体、白丸はNa原子を示す。c軸に $DBDD$ の周期から成る。平面群は $p2$ 。

$C2/m$ のいずれかである。 b 軸の長さは TiO_6 八面体一個の大きさに等しく、結晶は二次元的で b 軸投影の1枚の構造像から構造決定が可能である。

図5に $[010]$ 晶帯軸投影の結晶構造像を示す。黒点はTi原子、白点はNa原子と空孔位置に対応する。結晶は層状構造からなり、異なる2つの構造単位(図中の B と D 層)とが c 軸方向に、 $-D-D-B-D-D-$ の周期(15.6 \AA)で繰り返す。 D 層内の最近接Ti原子間の距離はそれぞれ 2 \AA , 3 \AA , 一方 B 層と D 層間の最近接Ti原子間距離は 4 \AA である。この値は TiO_6 八面体が稜共有(互いに同一高さにある八面体間のTi-Ti距離が 3 \AA , また互いに異なる高さにある八面体間のTi-Ti距離が 2 \AA)、あるいは頂点共有(4 \AA)した場合に一致する。金属原子の配列観察を基に骨格構造は図6のように推定できる。Na原子は大きな空孔内に配位し、占有率は1と推定した。さて、図5の写真に現われた平面群を調べてみよう。黒点及び白点コントラストは b 軸に2回対称の関係で配列している。すなわち平面群は $p2$ である。従って対応した空間群は $C2$ か $C2/m$ のいずれかである。両空間群を判別するには b 軸に垂直な鏡面对称の有無を調べる必要があり、現存稼働の電顕ではその分解能の点から不可能である。

図7に $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ 結晶の $[001]$ 晶帯軸の収束電子回折像を示す。図中の $L=1, 2, 3$, はそれぞれ1次, 2次, 3次のラウエゾーンの事を意味す

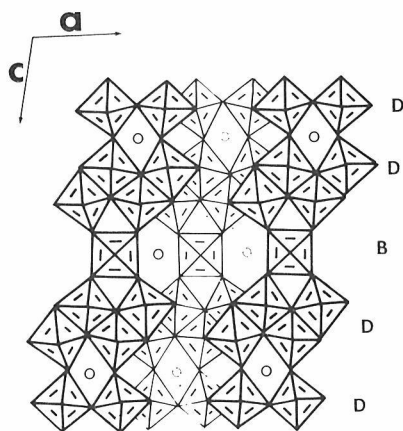


図6 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造. 太い実線の四辺形は $y=0$ 高さの TiO_6 八面体, 細い四辺形は $y=1/2$ 高さの八面体. 白丸 ($y=0$ と $1/2$) は Na 原子.

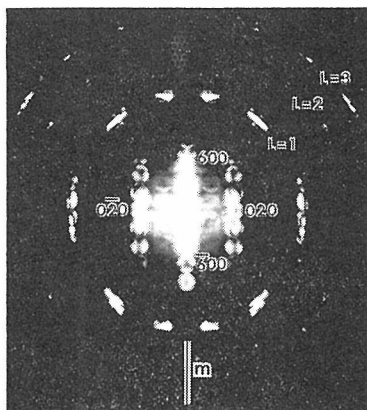


図7 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の $[001]$ 晶帯軸の収束電子回折像. $L=1, 2, 3$ は 1 次, 2 次, 3 次のラウエゾーン (HOLZ ライン). 全体の対称 (WP) は b 軸に垂直な 1 つの m をもつ.

表1 空間群 $C2$, $C2/m$ と $[001]$ 晶帯軸の収束電子回折像の対称性.

空間群	点群	回折群	WP の対称
$C2$	2	m_R	1
$C2/m$	$2/m$	2_Rmm_R	m

る. 空間群 $C2$, $C2/m$ に対応した結晶点群, 回折群と収束電子回折像の対称性 (whole pattern, WP と略す) との関係¹⁴⁾を表1に示す. それぞれの回折群は m_R , 2_Rmm_R で, WP の鏡面对称の有無を調べると結晶点群と空間群が選択できる. 図7の収束電子回折像を見ると, WP の対称には b^* 軸に垂直な 1 つの m が存在する. すなわち, 020

表2 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の原子座標

Atom	Site	x	z
2Na(1)	2(a)	0	0
2Na(2)	4(i)	0.25	0.50
2Ti(1)	2(c)	0	$\frac{1}{2}$
4Ti(2)	4(i)	0.20	0.10
4Ti(3)	4(i)	0.10	0.30
4Ti(4)	4(i)	0.90	0.10
4Ti(5)	4(i)	0.75	0.30
2O(1)	2(d)	0	$\frac{1}{2}$
4O(2)	4(i)	0.15	0.00
4O(3)	4(i)	0.35	0.15
4O(4)	4(i)	0.25	0.25
4O(5)	4(i)	0.10	0.40
4O(6)	4(i)	0.90	0.25
4O(7)	4(i)	0.85	0.40
4O(8)	4(i)	0.60	0.25
4O(9)	4(i)	0.75	0.15
4O(10)	4(i)	0.05	0.15

回折ディスク内の強度分布は 020 のそれと相等しい. 一方, 600 の回折ディスク模様は $\bar{6}00$ のそれと異なる. 従って, 回折群は 2_Rmm_R で結晶点群は $2/m$, 空間群は $C2/m$ (対称中心) であると結論できる. 0 次のラウエゾーン内の WP の対称は HOLZ ラインのそれと等しく, 3 次元的な回折群が反映されていることがわかる. これは入射電子ビーム方向の格子定数 ($c=15.3\text{\AA}$) が大きく, HOLZ ラインと 0 層ラウエゾーンの反射との相互作用が大きいことによる.

さて, 収束電子回折像から空間群がユニークに決まり, 結晶構造像から原子位置が求まると各原子の対称位置と座標を決定する事が可能となる. 表2はこのようにして求めた結果である. Na と Ti 原子座標の精度は電顕像からの読み取り精度により決まり, 約10%と思われる. 一方, 酸素原子位置は推定であってその精度は陽イオン原子の精度よりも悪い¹⁵⁾.

8.1.4.2 $\text{Ca}_4\text{YFe}_3\text{O}_{13}$ の構造解析¹⁶⁾

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-ABO}_3$ 系では酸素欠陥を含むペロブスカイト型構造をもつ種々の中間化合物が生成する事はよく知られている¹⁷⁾. 本化合物はこの分類に属する¹⁸⁾. 電子線回折から結晶は斜方晶, 格子定数 $a=5.46$, $b=37.4$, $c=5.54\text{\AA}$. 消滅則から可能な空間群は $Pn2_1a$ (対称中心欠) か $Pnma$ (対称中心) のいずれかである. 図8(a)と(b)は

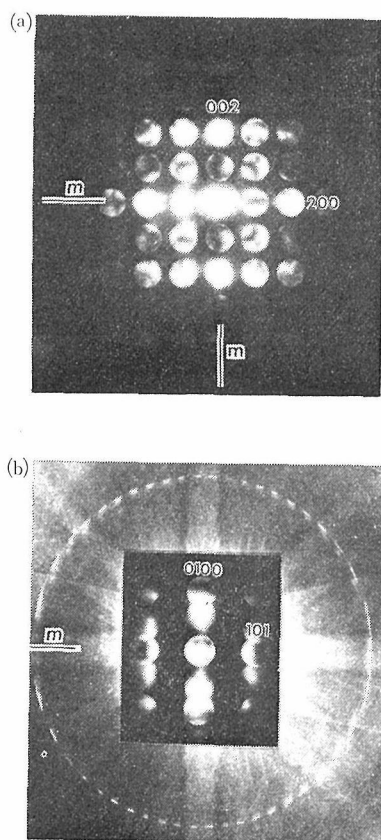


図8 $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の収束電子回折像. (a) $[010]$ 晶帯軸, (b) $[101]$ 晶帯軸. (a) の WP は 2 mm (方位のずれにより対称が少し破れている). (b) の 0 層の WP は 2 mm (投影回折群), HOLZ ラインは m .

$[010]$, $[101]$ 晶帯軸の収束電子回折像である. (a) の WP には 2 mm 対称が見られる (但し結晶方位のずれにより対称が少し破れている). (b) では 0 層の回折ディスクのカメラ長が拡大してあるが, その WP は 2 mm . 一方, HOLZ ラインの WP は m . 0 層の対称が高いのは投影回折群の出現のためである. 表 3 に示した対応関係から, 結晶点群は mmm , 空間群は $Pnma$ と結論できる. (a) で, 100 回折ディスク内の黒いバンド模様は a -映進面による動力学的消滅効果によって現われたものである¹⁹⁾.

図 9 (a) と (b) に $[101]$ と $[100]$ 方位の結晶構造像を示す. 図中の左は計算像, 右は構造モデル. 計算像は加速電圧 800 kV , 球面収差係数 10 mm , 結晶厚み 40 \AA , 負焦点外れ量 1000 \AA の条件で multi

表 3 空間群 $Pn2_1a$, $Pnma$ と晶帯軸収束電子回折像の対称性

空間群	点群	晶帯軸	回折群	WPの対称	投影回折群
$Pnma$	mmm	$[010]$	$2mm1_R$	$2mm$	$2mm1_R$
		$[101]$	2_Rmm_R	m	$2mm1_R$
$Pn2_1a$	$m2m$	$[010]$	$2mm$	$2mm$	$2mm1_R$
		$[101]$	m_R	1	$m1_R$

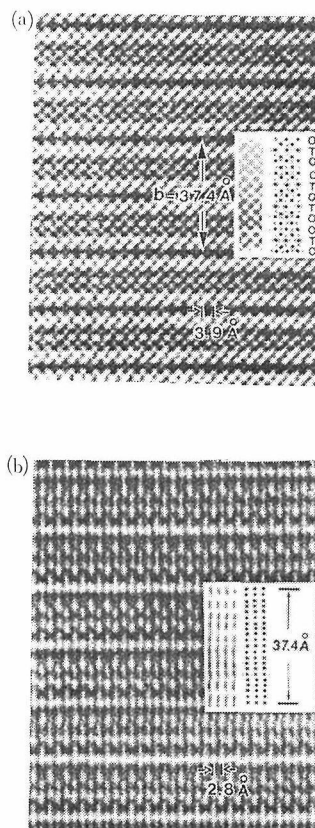


図 9 $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の結晶構造像. 入射電子線方向, (a) $[101]$, (b) $[100]$. 図中左は計算像, 右は構造モデルで O は FeO_6 八面体, T は FeO_4 四面体を示す.

-slice 法²⁰⁾によりコンピュータシミュレーションした. 図中の記号 O と T はそれぞれ FeO_6 八面体, FeO_4 四面体を示す. 計算像と実験像は良い一致を示し, 陽イオン原子が黒点, 四面体空孔が白点として結像していることがわかる. (a) に現われた平面群は pm , (b) では mmm で, 対応した空間群は $Pnma$ である. この結果は収束電子回折像とも一致する.

図10(a)に $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の (100) 面投影の構造モ

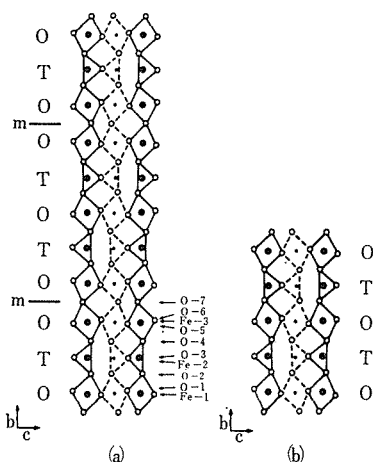


図10 $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の結晶構造(a)と関連物質、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (b)との構造比較. 黒丸は Fe, 白丸は酸素, 実線の四辺形は $a=0$ 高さの FeO_6 八面体, 破線は $a=1/2$ 高さの八面体, 三角形は FeO_4 四面体, 添字は非等価原子. (a) の構造は (b) の構造のユニットセル双晶 (双晶面は m で示され, Y 原子が配位する) で記述できる特徴をもつ.

表4 $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ の原子座標

Atom	Position	x	y	z
Ca(1)	8(d)	0.50	0.05	0.00
Ca(2)	8(d)	0.50	0.15	0.00
Y	4(c)	0.50	$\frac{1}{4}$	0.0
Fe(1)	4(a)	0	0	0
Fe(2)	8(d)	-0.05	0.10	-0.10
Fe(3)	8(d)	0.00	0.20	0.00
O(1)	8(d)	-0.25	0.00	-0.25
O(2)	8(d)	0.00	0.05	0.10
O(3)	8(d)	0.10	0.10	0.50
O(4)	8(d)	0.00	0.15	0.10
O(5)	8(d)	-0.25	0.20	-0.25
O(6)	8(d)	0.25	0.20	0.25
O(7)	4(c)	0.00	$\frac{1}{4}$	-0.10

デルを示す. 比較のために関連化合物 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の構造を (b) に示す²¹⁾. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は b 軸方向に $OTOT$ の周期 (14.8 Å) から成る. 一方, $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ は $OTOOTOTOOT$ の周期 (37.4 Å) をもち, その構造は $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のユニットセル双晶によって記述できる. 図中の m は双晶面でペロブスカイト構造ユニット ($O-O$ 層) の中点に位置する. Y 原子は双晶面上 (4C サイト) に配位する. 表4は電子顕微鏡により求めた各原子の対称位置

と原子座標である. 化学組成は構造から逆に推定した.

8.1.5 おわりに

電子顕微鏡による結晶構造解析法として, 結晶構造像と収束電子回折像との併用法について2~3の実例を示してその有効性を検討してきた²²⁾. X線回折の場合, 構造の正しさの目安は R 因子で定量的に記述できる. しかし, 電子顕微鏡では解かれた構造の信頼度は像質の具合いや構造の特異性など定量的に記述できないパラメータに依存しており, 現状では構造は半定量的であるといわざるをえない. 将来は電頭像の面像処理を行い, 原子位置を定量的に精度良く読み取ったり, あるいは電子顕微鏡で解いた構造を出発としてX線回折法で再度精密化してゆくなどの工夫も必要となってくるであろう. 電子顕微鏡の高性能化に伴って今後益々電子顕微鏡による構造解析の重要性和適用範囲が広がってゆく事と思われる.

8.2 収束電子線回折法による $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の空間群の決定²³⁾

収束電子線回折法は入射電子のひらき角が 10^{-1} から 10^{-3} ラジアン の円錐状の電子プローブを約 100\AA にまで細く収束させて, 平行平板な結晶試料に照射することによって電子回折図形を観察する方法である. この方法により得られる電子回折図形は, 通常の平行入射電子線回折法によって現われる点状の回折図形とは異なり, 入射電子線のひらき角の大きさに対応して回折斑点がディスク状に広がって観察される (前節の図7参照). 回折ディスク内の各点での強度の違いは, 電子線の入射方向がわずかに変化するための回折条件の違いによって生じるものであり, 各ディスク内の強度分布はまさしく結晶の対称性を現わすものである. Buxton ら¹⁴⁾は, 収束電子回折像に現われる対称性を電子の相反定理を用いて説明し, 新たに回折群の概念を導入した. 31種類の回折群は32種類の結晶点群のいずれかと対応し, 収束電子回折像の観察から回折群を見出すことによって結晶点群, さらには空間群を決定することができるわけである. この方法の特徴は電子回折の動力学的散乱効果を活用している点にある. X線回折法では運動学的散乱に依っているので, 常にフリーデルの法則, すなわち $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ が成立し,

X線の散乱強度からは対称中心の有無を判定することは不可能である。従って、X線の異常分散を調べるとか、あるいはパイロ電気、圧電気、旋光能、左右像などの物理的な性質を測定してはじめて、対称中心の判定ができるわけである。一方、収束電子回折法ではフリーデル則の背反を直接観察でき、対称中心の判定をもとにして結晶点群、空間群が決定できる利点がある。以下、 β - Si_3N_4 の空間群を調べた結果について述べる。

Si_3N_4 は α と β 型の2つの多形が知られている。Wildら²⁴⁾は β 型の構造を粉末X線回折法により空間群 $P6_3/m$ を仮定して解析した。Grünn²⁵⁾は単結晶X線回折法により空間群 $P6_3$ をもとにして構造解析した。一方、Goodmanら²⁶⁾は、収束電子線回折から空間群を $P6_3/m$ と結論した。図11は2つの空間群による結晶構造の違いを示す。 β 型 Si_3N_4 の構造は、 SiN_4 四面体の頂点共有から成り各四面体は c 軸に平行な鎖を作るように連結している。図は四面体鎖の一部である。(a)に示す $P6_3/m$ の空間群(対称中心)では、Si原子は $6h$ サイトを、2つの非等価なN原子はそれぞれ $6h$ と $2c$ サイトを占め、Si、N原子とともに c 軸に垂直な鏡面上に位置している(鏡面位置 $z=1/4, 3/4$)。一方、(b)の $P6_3$ (対称心欠)の空間群では、Si原子は $6c$ サイトに、N原子は $6c$ と $2b$ サイトを占める。 $6c$ サイトのSiとN原子は(a)図と同様の鏡面上に配位するが、 $2b$ サイトのN原子は鏡面位置から c 軸方向にわずかに変位している(変位量、約 0.05 \AA)。このように両者の構造モデルの違いは、N原子の一部が c 軸方向にわずかに変位して鏡面对称を破っているか

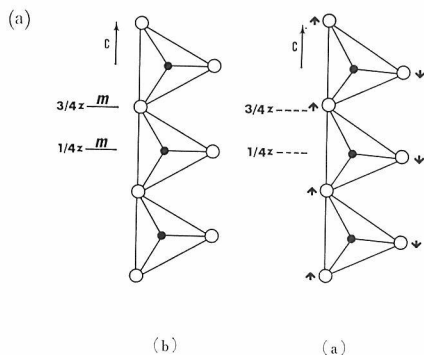


図11 β 型 Si_3N_4 の構造モデル、(a)空間群 $P6_3/m$ 、(b)空間群 $P6_3$ 。黒丸はSi、白丸はN原子を、三角形は SiN_4 四面体を示す。矢印はN原子の変位を示す。

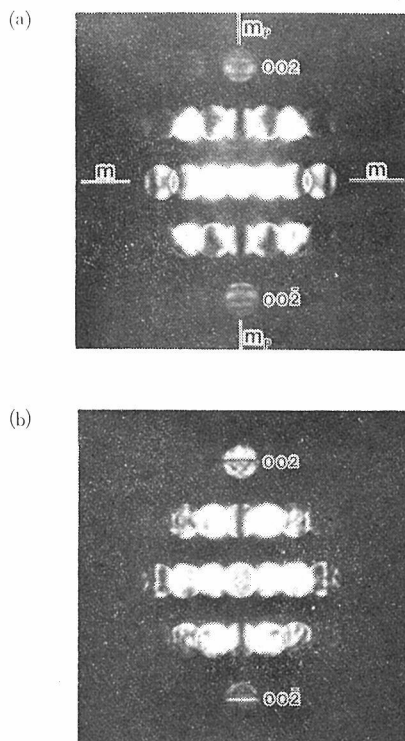


図12 β - Si_3N_4 の収束電子回折像。(a)は薄い結晶、(b)厚い結晶。(a)のWPは 2 mm 、(b)は 1 。

どうかにある。

図12は $[11\bar{2}0]$ 晶帯軸の収束電子回折像である。(a)は薄い結晶、(b)は厚い結晶領域から得たものである。(a)に示す薄い結晶の像を見ると、002反射の回折ディスクの強度分布は002のそれと相等しく、WPの対称は c 軸に垂直な鏡面对称を与える。すなわち、回折群は $2Rmm$ で結晶点群は $6/m$ 、空間群は $P6_3/m$ と結論される。しかしながら、(b)に示す厚い結晶の像を見ると、002反射の回折ディスク模様は002の回折模様と異なり、WPは c 軸に垂直な鏡面对称の欠如を示す。従って、回折群は m_R 、結晶点群は 6 、空間群は $P6_3$ と結晶され得る。では何故結晶の厚みにより見かけ上対称が変化して見えるのか。この疑問はGrünnの解析した構造(図11)を基にして次の様に解答できる。すなわち、薄い結晶領域での散乱は運動学的な過程が主であり、散乱強度はもっぱら重元素(この場合はSi)の寄与で決まってしまう。従って、薄い結晶の収束電子回折像はSi原子の配列に対応した結晶ポテンシャルを近似的

に反映し、見かけ上対称が上昇する結果となる。しかし、結晶が十分に厚くなると動力学的な散乱が支配的となり、運動学的散乱では検出不可能な強度（この場合はN原子の変位によるもの）も結晶厚みの増加とともに増大する。従って、厚い結晶はSiとN原子のポテンシャルを共に反映し、その結果真の空間群($P6_3$)を与えることになる。Goodman らの観察は薄い結晶において行ったため、誤った結論を導いてしまったものと言えよう。さて、図12の001や00 $\bar{1}$ 反射の回折ディスク中には黒いバンドが見られる。これは Gjønnes と Moodie らが既に指摘している動力学的消滅に対応する。らせん軸や映進面があると、たとえば00 l 反射では $l = 2n + 1$ は禁制反射として運動学的散乱では消滅して観測されない。しかし、電子回折では動力学散乱による多重回折効果で禁制反射が出現してしまうが、収束電子回折像では回折ディスク内の黒いバンドとして他の反射と容易に区別できる。

8.3 分析電子顕微鏡による粒界・界面の組成分析

8.3.1 はじめに

セラミックスの機械的、電気的性質はマトリックス成分のもつ特性の外に、結晶粒界の状態特性にも大きく左右される。特に、SiC、Si₃N₄やサイアロンなどの耐熱構造材料用セラミックスでは粒界でのガラス相成分のような低融点、低強度物質の析出や偏析が高温強度の低下の原因となっている。又、PTC サーミスター、BL コンデンサーやZnO バリスターなどの電子セラミックスでは、マトリックスの性質よりはむしろ粒界に特異な性質をもたせようとしている。このように近年注目を浴びているいわゆるニューセラミックスの開発では粒界をどのように制御し得るかが性能改善のキーポイントとなっている。しかしながら、セラミックスの微細組織は構造的にも組成的にも非常に複雑であり、実用化の進展のわりには粒界に関する組成や構造の基礎的なデータは甚だ不十分であるのが現状である。

分析電子顕微鏡は各種材料の局所部の元素分析や状態分析の解析手法として、最近盛んに利用されるようになってきた。高分解能電顕(HREM)が単一の観察機能をもつのに 対し、分析電顕は

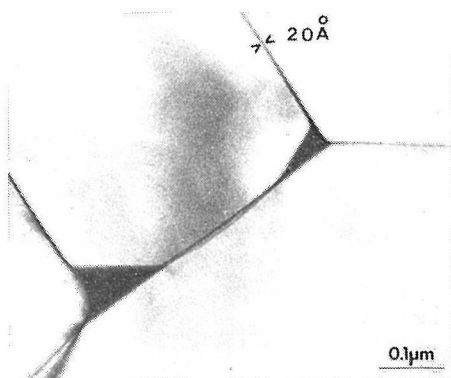


図13 La₂O₃添加したβ-サイアロン焼結体の粒界組織。

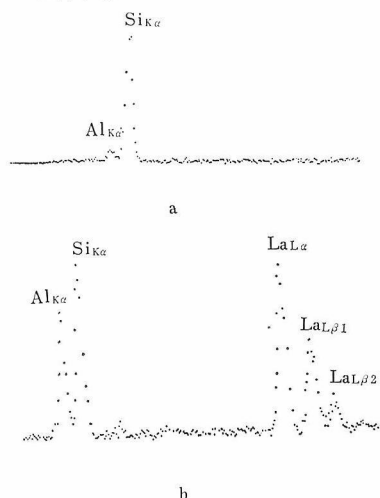


図14 マトリックス粒子(a)と粒界析出粒子(b)からのEDXスペクトル。

HREM, STEM (走査型透過電顕), SEM (走査型反射電顕)の顕微鏡観察機能に加えて、EDX (エネルギー分散型X線分光)とEELS (電子線エネルギー損失分光)の両分析機能、更にはCBED (収束電子線回折)の電子回折機能と多目的の実験手法を有機的に組み合わせて使用できる特徴がある。本節では、分析電顕を用いた最近の粒界分析例として、サイアロンと相分ガラスについて述べる。

8.3.2 サイアロンの粒界分析^{27,28,29,30)}

5モル%のLa₂O₃を焼結助剤として添加したサイアロン焼結体の微構造(TEM)を図13に示す。3粒子の接合粒界(3重点)には約300から1000Åの大きさのプリズム状粒子(図中の黒いコントラスト)の生成が観察される。EPMAの分析では粒界析出は検出できなかったが、これは粒子径が著しく小さいためにEPMAの検出空間分解能を

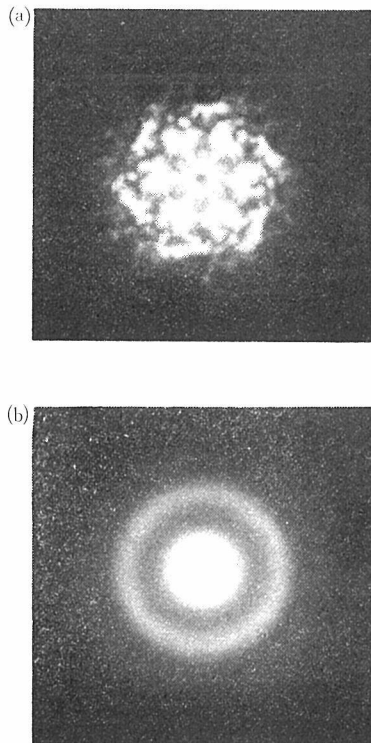


図15 マトリックス粒子(a)と粒界析出粒子(b)の収束電子回折像。

はるかに越えていたためと考えられる³¹⁾。図14にマトリックスと析出粒子のEDXスペクトルを示す。これは約200Åの試料領域から発生した特性X線をエネルギー分散型X線検出器で検出して得たものである。マトリックスのEDXスペクトルは、AlとSiのK α 線から成り、一方析出粒子のスペクトルはAlとSiの外に強度の大きいLaのL α 線が認められ、Laイオンが粒界に偏析していることが予想される。

薄膜試料はX線の吸収や蛍光励起効果が無視できるので、任意の2つの元素について発生するX線強度比 I_A/I_B はモル当りの原子数 C_A/C_B に比例する³²⁾。すなわち、

$$C_A/C_B = K \cdot I_A/I_B$$

が成立する。 K は装置に依存した実験定数で一定加速電圧のもとで標準試料を用いて測定しておけば、試料の厚みや組成に無関係に定量分析ができる。この方法を用いて定量分析を行うとマトリックス中の各元素の平均原子比、 $Al/Si=0.53$ 、 $La/Si=0$ 、析出粒子では $Al/Si=0.66$ 、 $La/Si=0.53$ 、を得た。測定誤差は $\pm 5\%$ 以内である。

表5 STEMによる組成分析結果

マトリックス	$Si_{5.7}Al_{0.3}O_{6.3}N_{7.7}$
粒界析出粒子	$0.8La_2O_3 \cdot Si_3N_4 \cdot Al_2O_3$

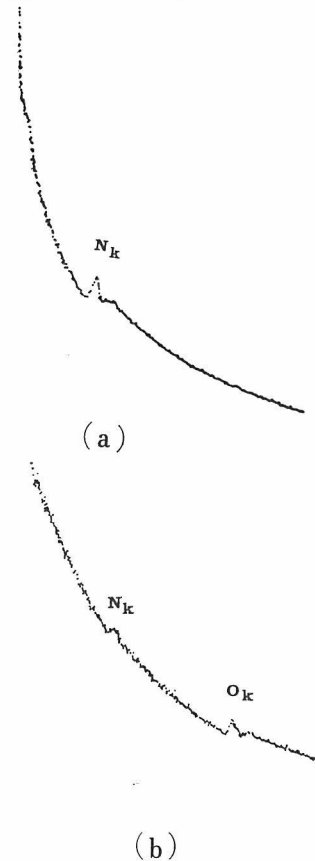


図16 EELS スペクトル。(a) マトリックス粒子、(b) 粒界析出粒子。

図15は同試料の収束電子回折像である。マトリックスの[0001]晶帯軸のパターンは6回対称模様を現わし、結晶構造が α 型(三方晶)でなく β 型(六方晶、 $a=7.7\text{\AA}$ 、 $c=2.9\text{\AA}$)と判定できる。一方析出粒子の収束電子回折像はハローパターンで、ガラス状態である。さて、 β 型サイアロンは一般化学組成式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で記述できるので、上記のEDX測定から表5の如くにマトリックス組成を決定する事ができる。しかし、析出粒子組成は $La_2O_3-Si_3N_4-Al_2O_3$ 系か $La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系のいずれかと推定されるが、陰イオン元素が同定できないと両者のいずれかが真の組成であるか判別し得ない。EDX法はこのように窒素や酸素のような軽元素の分析ができない欠点がある。

図16はサイアロンのEELSスペクトルである。

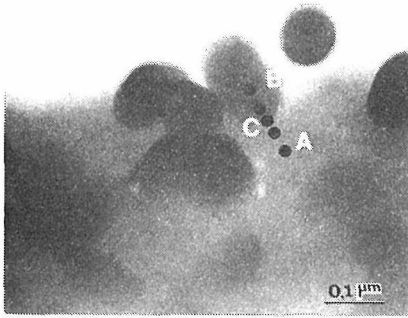


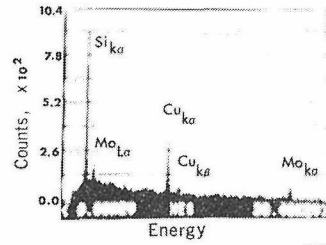
図17 1モル%のMoを含む $13\text{Na}_2\text{O} \cdot 49\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2$ ガラスの分相組織(図中の黒丸は分析点を示す)。

析出粒子のスペクトル(b)は主ピークの酸素の k 吸収端の外に、強度の弱い窒素の k 吸収端が観測される。従って、析出粒子組成は表4の如く $0.8\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と結論できる。(a)のスペクトルは窒素の吸収端しか観測されないが、これはマトリックス中の酸素の原子濃度(1%)が微量である為、EELSの検出濃度限界を越えていたことによる。

8.3.3 分相ガラスの界面と微量成分の分布³³⁾

ガラスは均質でしかも等方的性質をもつので、いわゆるセラミックス焼結体における粒界は存在しない。しかし、ガラス組成によっては熱処理により2相分離(組成の異なる2成分相に分かれることを、分相と言う)が生じる。このような分相ガラスでは、ガラスは不均質になり2相境界(界面)が生じ、多結晶体の粒界と同じように見なすことができる。図17は1モル%のMoを含む $13\text{Na}_2\text{O} \cdot 49\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2$ (モル%)ガラスを 600°C で熱処理した試料の電顕写真である。約 1000\AA 直径の球状粒子は加熱後に生成した SiO_2 に富んだ分散相である(図中の黒いコントラスト)。図18は分散相とマトリックスからのEDXスペクトルを示す。Cuは試料支持グリッドから発生したノイズである。Moのピークは(a)では弱い、マトリックスの(b)では増加している。図19は、図17のA点からB点までの5点を点分析した結果である。各分析点でのMo/Si比を見ると、マトリックス(A点)でのMo濃度は分散相(B点)より約10倍高い。さらに興味あることには、マトリックスと分散相との界面(C点)でのMo濃度は著しく高い。各領域でのMoの重量%を計算すると表6の通りである。分相界面でのMoイオンの

(a)



(b)

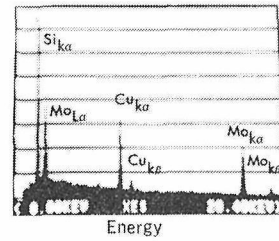


図18 分相ガラスのEDXスペクトル。(a)マトリックス、(b)分散粒子。

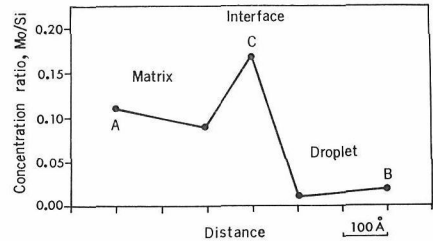


図19 STEMによる点分析(図17のA点からB点の5点)。

表6 各領域でのMoの濃度(wt%)

マトリックス	0.3 ± 0.3
分散相	1.3 ± 0.3
界面	4.1 ± 1.3

偏析は、ガラスの分相の進行と共に溶解度の小さいMoイオンが界面に凝縮されたことと理解される。事実、高濃度Moイオンを含む界面から MoO_2 の結晶化が観察された。

8.3.4 おわりに

分析電顕は各種セラミックスの微構造の解析手段として非常に重要であり、特に粒界・界面の研究には欠かせない裁置である。分析手法の中でEELS法はEDX法に比較して、空間分解能(数+ \AA)や最小検出質量(10^{-20}g)などの元素分析性能が優れているだけでなく、物性的な研究も行え

る利点がある。しかしその応用範囲が数百Å以下の極めて薄い試料に限定される事や定量分析の精度が悪いなどの欠点がある。加速電圧の増大は EELS スペクトルの ピーク・バックグラウンド比を向上させ、厚い試料の観察を可能にするうえに空間分解能、検出濃度や定量分析の精度を著しく改善すると考えられる。加えて分析電頭 TEM 像の高分解能化も同時に達成されうる。近い将来、加速電圧が 300 kv から 500 kv 範囲のトータルシステム機構を付加した高性能型の分析電頭が出現し、材料の総合的なキャラクタリゼーション手段として中心的な役割を果たしてゆくであろうと予想される。

参 考 文 献

- 1) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, T. Katsuta and I. Matsui, *J. Electron Microsc.*, 27, 39 (1978)
- 2) Y. Bando, M. Saeki, Y. Sekikawa, Y. Matsui, S. Horiuchi and M. Nakahira, *Acta Cryst.* A35, 564 (1979)
- 3) Y. Matsui, K. Kato, N. Kimizuka and S. Horiuchi, *Acta Cryst.* B35, 561 (1979)
- 4) S. Horiuchi, T. Kikuchi, and M. Goto, *Acta Cryst.* A33, 701 (1977)
- 5) P. Goodman, *Acta Cryst.* A31, 804 (1975)
- 6) M. Tanaka, R. Saito, and D. Watanabe, *Acta Cryst.* A36, 350 (1980)
- 7) P. Goodman and G. Lehmpfuhl, *Z. Naturforsch.*, 20a, 110 (1965)
- 8) Y. Bando, *Analytical Electron Microscope* (Ed. H. R. Geiss), San Francisco Press, 117 (1981)
- 9) Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto and S. Horiuchi, *Acta Cryst.* A35, 142 (1979)
- 10) Y. Bando, M. Watanabe and Y. Sekikawa, *Acta Cryst.* B35, 1541 (1979)
- 11) Y. Bando, M. Watanabe and Y. Sekikawa, *J. Solid State Chem.*, 33, 413 (1980)
- 12) S. Anderson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 14, 1245 (1961)
- 13) M. Watanabe, Y. Bando and M. Tsutsumi, *J. Solid State Chem.*, 28, 397 (1979)
- 14) B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 281, 71 (1976)
- 15) Y. Bando, *Acta Cryst.* A38, 211 (1982)
- 16) Y. Bando, Y. Sekikawa, H. Yamamura and Y. Matui, *Acta Cryst.* A37, 723 (1981)
- 17) J. C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 11, 1219 (1976)
- 18) Y. Bando, H. Yamamura and Y. Sekikawa, *J. Less-Common Met.*, 70, 281 (1980)
- 19) J. Gjønnes and A. F. Moodie, *Acta Cryst.*, 19, 65 (1965)
- 20) J. M. Cowley and A. F. Moodie, *Acta Cryst.*, 10, 609 (1957)
- 21) J. Berggren, *Acta Chem Scand.*, 25, 3616 (1971)
- 22) 板東義雄, 関川喜三, *日本結晶学会誌*, 25, 114 (1983)
- 23) Y. Bando, *Acta Cryst.* B39, 185 (1983)
- 24) S. Wild, P. Grieseson and K. H. Jack, *Spec. Ceram.*, 5, 385 (1972)
- 25) R. Grün, *Acta Cryst.* B35, 800 (1979)
- 26) P. Goodman and M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* B36, 2891 (1980)
- 27) 板東義雄, *FOP*, 7, 18 (1981)
- 28) 板東義雄, *エレクトロニクスセラミックス*, 春号, 64 (1982)
- 29) 板東義雄, *セラミックス*, 17, 625 (1982)
- 30) 板東義雄, 松井良夫, *日本金属学会会報*, 22, 668 (1983)
- 31) M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu, N. Iii and Y. Fujii, *J. Mater. Sci.*, 15, 2261 (1980)
- 32) G. Cliff and G. W. Lorimer, *J. Microsc.*, 103, 203 (1975)
- 33) Y. Bando, S. Iijima, Y. Kawamoto and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 42, 151 (1980)
- 34) Y. Bando, S. Iijima, Y. Kawamoto and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 43, 379 (1981)

9 他研究グループとの協力による結晶育成のリスト

本研究においては、結晶成長の研究に重点を置いたので、技術的に、又装置利用上、他の研究グループとの協力が必要とされた。このために、本研究技術課と共同で、この様な協力に対処することとした。以下にこの様な協力による結晶育成を列挙する。

1. 昭和55年2月 YAlO_3 (Cr 1 %) 単結晶：
ダイヤモンドアンビル下の圧力と温度のセンサーとして使用。
協力先：超高圧カステーション
2. 昭和55年2月 立方晶 BaTiO_3 単結晶
協力先：第5研究グループ
3. 昭和55年2月 $\text{TiO}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.3\%})$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
4. 昭和55年2～3月 $\text{SrTiO}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.3\%})$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
5. 昭和55年3月 TiS 単結晶育成
協力先：第2研究グループ
結果は結晶成長国内会議(昭和55年)で発表。
6. 昭和55年3～4月 高温型 GeO_2 単結晶
協力先：第11研究グループ
7. 昭和55年3～5月 $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$ 系単結晶
協力先：第10研究グループ
結果は J. Crystal Growth 60 (1982) 191 に発表。
8. 昭和55年5～6月 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
9. 昭和55年5～6月 $\text{MgAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
10. 昭和55年5～6月 LaVO_3 単結晶
協力先：第5研究グループ
11. 昭和56年5～6月 $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2$ 系固溶体単結晶
協力先：第4研究グループ
12. 昭和55年6月 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
13. 昭和55年7～9月 $5\text{Li}_2\text{O}\cdot 95\text{Ta}_2\text{O}_5$ 固溶体
単結晶
協力先：第10研究グループ
14. 昭和55年7～9月 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ 固溶体単結晶
協力先：第10研究グループ
15. 昭和55年7～9月 $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}2\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系固溶体単結晶
協力先：第10研究グループ
16. 昭和55年7～9月 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 単結晶：
Li イオン伝導体
協力先：第11研究グループ
17. 昭和55年7月 LaVO_3 及び SrVO_3 単結晶：
両結晶の接合のため。
協力先：第5研究グループ
18. 昭和55年7～8月 $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$ 単結晶：電子顕微鏡観察用標準試料
協力先：電子顕微鏡利用者
19. 昭和55年7～10月 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶：
フラックス法
協力先：第1研究グループ
20. 昭和55年11月 ZnFe_2O_4 単結晶：フラックス法
協力先：第1研究グループ
21. 昭和56年2～4月 $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
22. 昭和56年3月 GaTaSnO_6 単結晶
協力先：第4研究グループ
23. 昭和56年3月 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 単結晶
協力先：第4研究グループ
24. 昭和56年4～5月 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
25. 昭和56年4～6月 半導体化した SrTiO_3 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ 0.2\%}$) 単結晶
協力先：第1研究グループ
26. 昭和56年6～11月 SnO_2 単結晶 (Cu_2O を溶媒とした溶液成長の針状結晶)
協力先：第4研究グループ
27. 昭和56年7月～57年1月 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 単結晶：イオン伝導結晶

- 協力先：第15研究グループ
結果は結晶成長国内会議（昭和57年）で発表
28. 昭和56年9月～57年1月 Li_3N 単結晶
協力先：第6研究グループ
29. 昭和56年11月～57年4月 $\text{Mg}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{TiO}_3$ 固溶体単結晶
協力先：第10研究グループ
30. 昭和56年11月～57年10月 MgAl_2O_4 及び $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ 単結晶
協力先：第1研究グループ
31. 昭和56年11～12月 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
32. 昭和56年12月～57年4月 V_2O_5 単結晶：Naのインターカレーション用
協力先：第11研究グループ
33. 昭和57年1～2月 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
34. 昭和57年1～2月 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
35. 昭和57年1～2月 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
36. 昭和57年1月 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
37. 昭和57年2月 $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶
協力先：第5研究グループ
38. 昭和57年6月～現在 YB_{22} 単結晶

- 協力先：第12研究グループ
39. 昭和57年10月～現在 Nb_2O_5 バイクリスタル
協力先：第1研究グループ
40. 昭和57年11～12月 MgTiO_3 及び Fe_3O_4 単結晶：中性子回折 FZ 装置運転のための結晶育成トレーニング。
協力先：第2研究グループ
41. 昭和58年1月 中性子回折 FZ 装置設営・運転。
協力先：第2研究グループ
42. 昭和58年1月～現在 Cr-Mo 系硫化物単結晶
協力先：第2研究グループ
43. 昭和58年1月 酸素拡散装置加熱源としての集光炉の可能性試験
協力先：第1研究グループ
44. 昭和58年2月 SrCeO_3 及び $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ 単結晶：イオン伝導性結晶
協力先：第10研究グループ

上記の結晶は多くの場合、集光 FZ 法を利用して育成したが、育成技術上の問題、化合物そのものの安定性の問題、化合物構成成分の蒸発の問題などにより、協力先の要望に応えられたものばかりではない。しかし、このような協力態勢の確保は、無機材質研究の円滑な進展に不可欠なものと信じ、最善の努力をしたつもりである。今後は、一層の技術レベルの向上を目指したい。

10 残された問題と将来の展望

材料としてのアルミン酸バリウムは、これまで、高効率の蛍光体及び六方晶フェライト基板結晶が中心であった。蛍光体としては、特殊な用途はともかく、高価である点が問題であり、より低価格で、性能の変らない他の材料に道を譲るのは時間の問題と思われる。しかし一方では、過去の蛍光材料のいくつかがそうであった様に、レーザー用結晶としての用途が開けるかも知れない。このような可能性は既に $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}$ によって提案されている。しかしアルミン酸バリウムそのものに対する Nd などの 3 価の希土類元素を導入してのレーザー結晶の可能性は低いと思われる。むしろ関連物質についてどの様な展開があるか期待したい。

六方晶フェライト用基板結晶としての応用性は、5 章で述べた様に、下地と成長結晶との結晶構造や格子定数の一致などの条件を考えると、現状では極めて限られている。格子定数が更に大きな、マグネトプランバイト構造を持つ化合物の探索に努力を続ける必要があろう。また同時に、汚染の少ない、六方晶フェライト用のフラックスの探索も併行して行われなくてはならない。現状では NaFeO_2 系、 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 系、 PbO-PbF_2 系などが試みられている程度であるが、それぞれ一長一短がある。

単結晶の育成については、本研究では予想以上の宇余曲折を見た。早い時期にアルミン酸バリウムの分解溶解性と、独立した二相の存在が明らかになり、集光式 FZ 法による単結晶育成に期待を掛けたが、技術的な未完成さを思い知ることになった。幸い YAG 結晶をモデルにして行った実験により進展を見ることができたが、六方晶であるための成長異方性が、制御の容易でない因子として残った。c 軸方向と、それに垂直な方向の成長速度の差が大きすぎることに起因する、良質結晶育成の困難さは、かなりの部分が今後の課題として残されることになった。

しかしながら、このような課題は恐らく FZ 法そのものの問題点を克服する過程で解決されるもの

と思われる。FZ 法における問題点は、本研究によって、透明結晶の育成技術の一応の確立と言う点でひとつの克服を果たしたが、固液界面近傍での温度分布などの条件を制御する技術が不十分であるため、界面の形状をまだ任意に変えられるまでには至っていない。これを可能にすることは極めて重要であり、それによって FZ 法結晶の成長異方性の克服のみならず、良質化、大口径化などへの可能性も開けると考えられる。

アルミン酸バリウムの c 面は、ファセットとして結晶成長界面に現れやすい。ファセットが現われるのはアルミン酸バリウムに限らない。一般にこのようなファセット上では他の部分とは結晶成長の機構が異っており、そのために育成した結晶に性質が微妙に異なる部分が含まれる結果になる。これは既に知られていたことであるが、本研究では結晶内に残された影響をレーザー技術の利用などにより定量的に決定できることを示した。その結果、結晶成長の機構そのものの理解が大きく前進した。しかし材質や条件を変えた結晶育成による裏づけデータをもっと必要としており、今後の発展が望まれる。

アルミン酸バリウムの基礎的な問題にも本研究では興味ある展開が見られた。ヘキサアルミン酸バリウムがマグネトプランバイト型構造ではなく、 β -アルミナ型構造を持つことは世界的に明らかにされつつあったが、本研究では、独立する 2 相の存在と、両相共に β -アルミナ型構造を持つことを確立したのみならず、これらの相の不定比組成に対応する構造的特徴も明らかにした。多くの不定比化合物が 2 種以上の原子価を持つ元素を含むことに起因する不定比性を持つこととは対照的である。マグネトプランバイト型にもこのような不定比性を持つものがあり、これらの構造的特徴をアルミン酸バリウムのそれと対比できる様になれば、これら一群のアルミン酸化合物をより良く理解できる様になろう。

関連して浮上して来るのがアルミン酸化合物の不定比領域の問題である。本研究では 1500°C 以

上の状態を中心に相関係を調べたが、低温での状態は不明である。蛍光体関連の報告や、液相エピタキシーによる結晶育成の報告には、本研究の結果からは納得できないような固溶状態の指摘がなされている。いずれも低温での合成を主体にした研究であり、しかも第3成分を含む系である。これらは今後に残された問題である。

本研究を通じて、無機材質全般にわたる、単結晶の合成やキャラクタリゼーション、電子顕微鏡を用いた微細構造の解明などを、他の研究グルー

プへの協力として行った。個々の研究技法の高度化が進むのは時代の流れであり、そのような背景の中でこのような協力は、今後更に重要性を増すものと思われる。

本研究の推進にあたり、東京芝浦電気(株)、住友セメント(株)、(株)環境分析センター、松下電器産業(株)、秩父セメント(株)、(株)保谷硝子、の諸企業の御協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

11 研 究 成 果

11.1 発表論文

- 進藤 勇, 井伊伸夫, 北村健二, 木村茂行 “Single Crystal Growth of Substituted Yttrium Iron Garnets $Y_3Fe_{5-x}(Ga, Al)_xO_{12}$ by the Floating Zone Method”. J. Crystal Growth 46 3 (1979) 307
- 進藤 勇, 木村茂行, 野田健治, 倉沢利昌, 那須昭一 “Growth of Li_2O Single Crystals by the Floating Zone Method” J. Nucl. Mat. 79-2 (1979) 418
- 木村茂行, 進藤 勇, 森 泰道, 北村健二, 高見沢秀夫 “Evaluation of YIG Single Crystals Grown by the Floating Zone Method” J. Crystal Growth 44 (1978) 621
- 大橋晴夫, 井伊伸夫 “Structure of $CaScAlSiO_4$ -Pyroxene” J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 73-9 (1978) 267
- 杉原 忠, 白鳥紀一, 進藤 勇, 桂 敬 “Parasitic Ferrimagnetism of YFe_2O_4 ” J. Phys. Soc. Japan 45 4 (1978) 1191
- 板東義雄, 渡辺昭輝, 関川喜三, 後藤 優 “New Layered Structure of $Bi_2W_2O_9$ Determined by 1 MV High-Resolution Electron Microscopy” Acta Cryst. A35 (1979) 142
- 北村健二, 井伊伸夫, 進藤 勇, 木村茂行 “Interface Shape and Horizontal Variations of Al and Ga Contents in Substituted YIG Single Crystals Grown by the Floating Zone Method” J. Crystal Growth 46-2 (1979) 277
- 武居文彦, 北村健二 “Growth of $FeTiO_3$ (Ilmenite) Crystals by the Floating Zone Method” J. Crystal Growth 44-5 (1978) 629
- 宮沢靖人, 森 泰道, 本間 茂, 北村健二 “Interface Shape Transitions in Czochralski Grown YAG Crystals” Mat. Res. Bull. 13 (1978) 675
- 井伊伸夫, 進藤 勇 “Single Crystal Growth of Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) and Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) by the Floating Zone Method” J. Crystal Growth 46-4 (1979) 569
- 葛葉 隆, 木島式倫, 板東義雄, “Raman-Active Modes of Alpha Silicon Nitride” J. Chem. Phys. 69 (1978) 40
- 堀内繁男, 松井良夫, 板東義雄, 勝田定二, 松井巧, “High Voltage Electron Microscope Constructed for Observing High-Resolution Crystal Structure Images” Jp. Electron Microscopy 27 (1978) 39
- 渡辺 遵, 板東義雄, 提 正幸 “A New Member of Sodium Titanate, $Na_2Ti_9O_{19}$ ” J. Solid State Chem., 28 (1979) 397
- 進藤 勇, 木村茂行, 北村健二 “Growth of Mg_2TiO_4 Single Crystals by the Floating Zone Method” J. Mater. Sci. 14 (1979) 1901
- 大橋晴夫, 藤田武敏, 井伊伸夫 “Structure of $Ca_{1.00}Sc_{0.84}Ti_{0.27}Al_{1.16}Si_{0.73}O_6$ Pyroxene” J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 74-7 (1979) 280
- 加藤克男, 関田正實, 木村茂行 “Dieuropium (III) Germanate Oxide” Acta Cryst. B35 (1979) 2201
- 秋光 純, 稻田洋一, 白鳥紀一, 君塚 昇, 進藤 勇 “Two Dimensional Spin Ordering in YFe_2O_4 ” Solid State Commun. 32 (1979) 1065
- 三友 護, 田中英彦, 村松国孝, 井伊伸夫, 藤井洋治 “The Strength of α -Sialon Ceramics” J. Mater. Sci. 15 (1980) 2661
- 板東義雄, 渡辺 遵, 関川喜三 “Structure Analysis of $Na_2Ti_9O_{19}$ by 1 MV High-Resolution Electron Microscopy” Acta Cryst. B35 (1979) 1541
- 板東義雄, 石塚和夫, “Study of the Structure of Silica Glass by High-Resolution Electron Microscopy” J. Non-Crystalline Solids 33-3 (1979) 375
- 守吉佑介, 池上隆康, 白崎信一, 松田伸一, 板東

- 義雄, 関川喜三 “Formation of Subgrain Boundaries in Magnesium Oxide Single Crystal” *Z. Phys. Chem.* 118 (1979) 187
- 板東義雄, 佐伯昌宣, 関川喜三, 松井良夫, 堀内繁雄, 中平光興 “(4H)₂-4C Type Superstructure of TiSi_{1.46} as Revealed by High Voltage Electron Microscopy” *Acta Cryst. A* 35, (1979) 564
- 板東義雄, 佐伯昌宣, 小野田みつ子, 川田 功, 中平光興, “(4H)₃-6C Type Superstructure of TiSi_{1.51} as Revealed by High-Resolution Electron Microscopy” *Acta Cryst. B* 35 (1979) 2522
- 板東義雄, 渡辺 遵, 関川喜三 “The Structure of Orthorhombic Na₂Ti₉O₁₉; A Unit Cell Twinnig of Monoclinic Na₂Ti₉O₁₉ Determined by 1 MV High-Resolution Electron Microscopy” *J. Solid State Chem.* 33 (1980) 413
- 守吉佑介, 池上隆康, 松田伸一, 板東義雄, 関川喜三, 白崎信一 “Stress-Induced Dislocation Structure during Tensile Creep in MgO Single Crystals” *Z. Phys. Chem. NF* 119 (1980) 239
- 板東義雄, 佐伯昌宣, 小野田みつ子, 川田 功, 中平光興 “(2H)₂-2C Type Superstructure of TiSi_{1.62} Determined by High-Resolution Electron Microscopy” *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 381
- 北村健二, 木村茂行, 細谷正一 “The Interface Shape of Some Oxide Materials Grown by Floating Zone Method” *J. Crystal Growth* 48-3 (1979) 469
- 進藤 勇, 川田 功, 児島弘直 “Hydrothermal Etching of Flux-Grown Phenacite (Be₂SiO₄) Single Crystals” *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1901
- 白鳥紀一, 善多英治, 梶 源太郎, 田崎 明, 木村茂行, 進藤 勇, 近 桂一郎, “Magnetoelectric Effect of Fe₃O₄ at 77K. I. Crystal Symmetry” *J. Phys. Soc. Japan* 47-6 (1979) 1779
- 喜多英治, 白鳥紀一, 近 桂一郎, 木村茂行, 進藤 勇, “Magnetoelectric Effect of Fe₃O₄ at 77K. II. Electric Field Dependence of Magnetic Anisotropy” *J. Phys. Soc. Japan* 47-6 (1979) 1788
- 田中 翠, 秋光 純, 進藤 勇, 君塚 昇, 白鳥紀一 “Electron Exchange between Fe²⁺ and Fe³⁺ in LnFe₂O₄” *Proc. of the 3rd International Conference on Ferrite* (1980)
- 田中順三, 進藤 勇, 月岡正至 “Electron Spin Resonance of Cu²⁺ and Ni³⁺ in Mg₂ TiO₄” *J. Phys. Soc. Japan* 49-1 (1980) 120
- 井伊伸夫, 三友 護, 井上善三郎, “Single Crystal Growth of La₂Si₂O₇N₂ by the Floating Zone Method” *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 1691
- 進藤 勇 “浮遊帯域法による人工猫目石 (MgTiO₃ 固溶体単結晶) の育成” *宝石学会誌* 7-1 (1980) 3
- 進藤 勇 “猫目石の人工合成” *化学工業* 32-2 (1981) 61
- 井上善三郎, 三友 護, 井伊伸夫 “A Crystallographic Study on a New Compound of Lanthanum Silicon Nitride, LaSi₃N₅” *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 2915
- 牧島亮男, 三友 護, 田中廣吉, 井伊伸夫, 堤正幸 “Preparation of La-Si-O-N Oxynitride Glass of High Nitrogen Content” *窯業協会誌* 88 (1980) 701
- 板東義雄, 飯島澄男, 河本洋二, 友沢 稔 “Element Analysis in a Phase-Separated Glass by STEM X-ray Microanalysis” *J. Non-Crystalline Solids* 43 (1981) 379
- 板東義雄, 飯島澄男, 河本洋二, 友沢 稔 “Application of STEM to Elemental Analysis in Glass” *J. Non-Crystalline Solids* 42 (1980) 151
- 三友 護, 長谷川安利, 板東義雄, 渡辺昭輝 “The Strength of Hot-Pressed β -Sialon” *窯業協会誌* 88 (1980) 298
- 板東義雄, 関川喜三, 山村 博, 松井良夫 “Crystal Structure Analysis of Ca₄YFe₃O₁₃ by Combining 1MeV High Resolution Electron Microscopy with Convergent-Beam Electron Diffraction” *Acta Cryst. A* 37 (1981) 723
- 進藤 勇 “Determination of the Phase Diagram by the Slow Cooling Float Zone Method: The System MgO-TiO₂” *J. Crystal Growth* 50-4 (1980) 839
- 進藤 勇 “The Growth Mechanism of Negative Crystals and Microscopic Imperfections

- in Flux Grown YAG Single Crystals" J. Crystal Growth 51-3 (1980) 573
- 木村茂行 "FZ 法における結晶成長界面" 鉱物学雑誌 14-6 (1980) 413
- 山名一男, 床次正安, 延谷宏治, 森本信男, 進藤 勇 "Residual Stress in Siliceous Glass between Mullite Crystals" J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C43
- 板東義雄, 山村 博, 関川喜三, "An Electron Microscopic Study of a Perovskite-Type Compound, $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ " J. Less-Common Metals, 70 (1980) 281
- 木村茂行, 坂内英典, 進藤 勇 "Phase Relations Relevant to Hexagonal Barium Aluminates" Mat. Res. Bull. 17 (1982) 209
- 堀内繁男, 木村茂行 "Point Defects in $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ Oxidized at 200°C" Japan. J. Appl. Phys. 21 (1982) L97
- 木俣三善, 井伊伸夫 "The Crystal Structure of Synthetic Åkermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ " N. Jb. Miner. Mh. 1981 (1981) 1
- 板東義雄 "Combined Use of CBED and Structure Imaging in Crystal Structure Determination" Analytical Electron Microscope H. R. Geiss, 編 San Francisco Press (1981) 117
- 板東義雄 "Combination of Convergent-Beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imaging in Structure Determination of $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ " Acta Cryst. A37 (1981) 723
- 板東義雄 "セラミックス粒界の追跡はどこまで可能か" エレクトロニク・セラミックス, 春季特集号 (1982) 64
- 板東義雄 "STEM による最近のセラミックス粒界の研究" FOP, Vol. 7 (1982) 18
- 板東義雄, 飯島澄男, "An Incommensurate Superstructure of Hexagonal Tungsten Bronze" 38th Ann. Proc. Electron Microscopy Soc. Am. (1980) 166
- 関田正實, 木村茂行 "Induced Emission Cross Section of $\text{Nd} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Grown by Floating Zone Method" J. Appl. Phys. 54 (1983) 3415
- 田中順三, 月岡正至, 坂内英典, 堤正 幸 "Crystal Growth of $(\text{La}_{0.8}\text{Co}_{0.2}) \text{MnO}_3$ by the TSFZ Method" J. Crystal Growth 60-1 (1982) 191
- 井伊伸夫, 竹川俊二, 板東義雄, 木村茂行 "Electron Microscopic Study of Barium Hexaluminate" J. Solid State Chem. 47 (1983) 47 (1983) 34
- 板東義雄 "STEM によるサイアロンの粒界組成分析" セラミックス 17 (1983) 625
- 板東義雄 "アリゾナ州立大学における最近の電子顕微鏡学の研究" 表面科学 3 (1982) 103
- 板東義雄 "アリゾナ州立大学滞在記" 日本結晶学会誌 24 (1982) 187
- 飯島澄男, 板東義雄 "High Resolution Electron Microscopy of Incommensurate Superlattice" 39th Ann. Proc. Electron Microscopy Soc. Am., (1981) 102
- 板東義雄, 牧島亮男 "電顕, STEM, SAXS と微細構造" 化学総説無機アモルファス材料, 41 (1983) 82
- 板東義雄 "The Weak Assymetry in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ as Revealed by Convergent-Beam Electron Diffraction" Acta Cryst. B39 (1983) 185
- 守吉佑介, 板東義雄 "セラミックスの粒界と組成" 日本結晶学雑誌 24 (1982) 206
- 板東義雄, 松井良夫 "セラミックスの EELS" 日本金属学会会報 22 (1983) 668
- 板東義雄, 関川善三 "電子顕微鏡による結晶構造解析" 結晶学会誌 25 (1983) 114
- 木俣三善, 井伊伸夫 "The Structural Property of Synthetic Gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ " N. Jb. Miner. Abh. 144 (3) (1983) 254
- 牧島亮男, 三友護, 井伊伸夫, 堤 正幸, "Microhardness and Transparency of a La-Si-O-N Oxynitride Glass Containing 18 at. % N" J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) C55
- 北村健二, 木村茂行, 宮沢靖人, 森 泰道, 鎌田 修 "Stress-Birefringence Associated with Facets of Rare Earth Garnets Grown from the Melt" J. Crystal Growth 62 (1983) 351
- 大谷茂樹, 本間 茂, 田中高穂, 石沢芳夫 "Preparation of TiC_x Single Crystals with Maximum Carbon Content by a Floating Zone Technique" J. Crystal Growth 61 (1983) 1
- 北村健二, 木村茂行, 渡部和志 "Control of Interface Shape by Using Heat Reservoir in FZ Growth with Infrared Radiation Convergence Type Heater" J. Crystal Growth 67-3 (1982) 475

11.2 試料提供

提供年月	提供者名	提 供 先	試 料 名
53. 10.	進藤 勇	西独フランクフルト大 結晶化学研究所 田賀井篤平	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 単結晶
54. 9.	進藤 勇	カリフォルニア大 J. A. Pask 教授	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 単結晶
54. 11.	井伊伸夫	アムステルダム大 Dr. P. Maaskant	オケルマナイト, ゲーレンナイト単結晶
55. 9.	進藤 勇	ロスアラモス科学研究室 Dr. Walton	Li_2O 単結晶
56. 4.	木村茂行	ハワイ大学 M. H. Manghnani 教授	Fe_3O_4 単結晶

11.3 特 許

アルミン酸バリウムの研究に行った特許出願は24件であり、そのうち5件が既に登録されている。以下に出願期日、出願番号、名称、発明者の順に記す。

出願年月日	出願番号	登録番号	発 明 の 名 称	発 明 者
53. 10. 31	53—135096	1092298	六方晶アルミン酸バリウムマグネシウム ($\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$) 単結晶の製造法	進藤勇, 渡辺明男, 木村茂行, 坂内英典
53. 10. 31	53—135097	1109229	六方晶アルミン酸バリウムマグネシウム ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$) 単結晶の製造法	進藤勇, 渡辺明男, 木村茂行, 坂内英典
53. 10. 31	53—135098	1092300	ムライト固溶体単結晶の製造法	進藤勇
53. 11. 2	53—135507	1107703	六方晶アルミン酸バリウム ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 単結晶の製造法	進藤勇, 坂内英典, 渡辺明男, 木村茂行
53. 11. 2	53—135508	1092301	炭化ほう素固溶体単結晶の製造法	進藤勇, 鈴木弘茂, 坂内英典
54. 7. 17	54—090775		星彩を有する合成コランダム単結晶の製造法	進藤勇, 太田裕
55. 11. 10	55—157812		単結晶育成装置	進藤勇
55. 11. 25	55—165619		浮遊帯域溶融装置(1)	進藤勇
55. 11. 25	55—165620		浮遊帯域溶融装置(2)	進藤勇, 広田和士, 坂内英典
55. 12. 9	55—173447		結晶育成装置(1)	進藤勇
55. 12. 9	55—173448		結晶育成装置(2)	進藤勇
55. 12. 17	55—178616		高圧容器	広田和士, 進藤勇
55. 12. 19	55—180022		結晶育成装置	進藤勇
56. 5. 20	56—075991		光彩を放つクリソベリル単結晶の製造法(1)	進藤勇, 坂内英典, 竹川俊二
56. 5. 20	56—075992		光彩を放つクリソベリル単結晶の製造法(2)	進藤勇, 坂内英典, 竹川俊二
56. 5. 20	56—075993		星彩を放つコランダム単結晶の製造法(1)	進藤勇, 坂内英典, 竹川俊二
56. 5. 20	56—075994		星彩を放つコランダム単結晶の製造法(2)	進藤勇, 坂内英典, 竹川俊二
56. 7. 16	56—111116		マイクロ波用ガリウム置換型 YIG 単結晶の製造法	木村茂行, 進藤勇, 鳥居道寛, 木原征夫, 後藤博仁, 油利秀明, 吉田春雄
56. 9. 2	56—138195		半導体化したチタン酸ストロンチウム単結晶の製造法	坂内英典, 藤本正之
57. 1. 29	57—012967		無機酸化物複合体単結晶製造装置	木村茂行, 北村健二, 渡部和志
57. 1. 29	57—012968		イットリウムアルミニウムガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) またはその固溶体の単結晶の製造法	木村茂行, 北村健二, 渡部和志
57. 9. 21	57—164563		光通信波用 YIG 単結晶の製造方法	木村茂行, 進藤勇, 鳥居道寛, 木原征夫, 後藤博仁, 油利秀明, 吉田春雄
57. 10. 13	57—179556		マイクロ波用 YIG 単結晶の製造方法	木村茂行, 進藤勇, 鳥居道寛, 木原征夫, 後藤博仁, 油利秀明,

57.9. 27	57—168086	磁気光学効果素子用単結晶	吉田春雄 木村茂行, 北村健二, 鎌田修
----------	-----------	--------------	-------------------------

11.4 受賞・表彰

昭和55年 5月19日	科学技術庁業績表彰	木村茂行・進藤勇	

発行日 昭和58年11月25日

無機材質研究所研究報告書第37号

アルミン酸バリウムに関する研究

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