

無機材研ニュース

第 11 号

昭和 46 年 1 月

単結晶育成と無機材質研究

(I) 単結晶育成の重要性

材質の研究を行なう際に最も基本となるものは、対象とする物質そのものの性質を知ることである。このためには純粋の物質を使用して研究をすればよいはずである。ここの純粋な物質とは何かというと、例えば食塩を考えてみると、結晶を構成する Na と Cl のイオンが互いに隣合って立体的に規則正しく格子を組んで並んでいるものである。つまりこれは完全な結晶のことである。しかしこのような理想的に純粋な物質は実際には存在せず、実際の食塩の結晶では、必ず Na, Cl 以外のイオン

が入り込んでいたり、空格子点をつくったり、並び方が規則正しくない部分が見られる。

あらゆる物質をいかに純粋にしようと思っても、何等かの不純物が含まれ、配列の不規則さがあるので、この場合にその物性にもいろいろの変化が出てくる。純粋な物質を調べているつもりでも、実は不純物などの影響をうけていては困るので、このような不純物などの性質を知り、不純物などが入ったための影響を調べなければならぬ。このためには試料の中に不純物や結晶格子の不規則性や乱れがなるべく少ないように制御してやる必要がある。まず化学組成などの素性のわかっている物質について、その構造、物性などの研究をすることが、物質の本質を解明するための基本である。

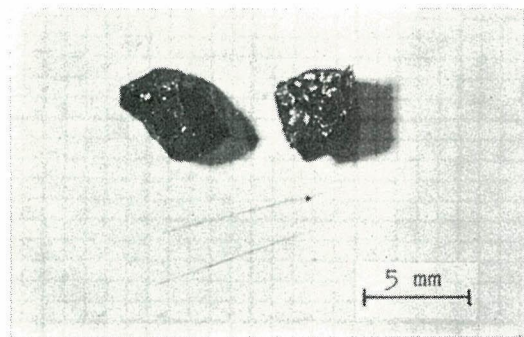


写真 1 VO₂ の単結晶

溶融体から固化してできた VO₂ の単結晶。水素、炭酸ガス、酸素などで雰囲気調節した白金抵抗炉の中に、低融点原料 V₂O₅ を白金のつぼに入れておき 1,500°K に加熱すると溶融して還元され、高融点の VO₂ が単結晶として析出する。



写真 2 ZrO₂ の単結晶

フラックス法により育成した ZrO₂ の単結晶。高純度 ZrO₂ と高純度 PbF₂ を混合して約 1,000°C 前後で溶融させ、全体を徐冷するか、あるいは一定温度に保って PbF₂ を蒸発させて、ZrO₂ 単結晶を育成する。PbF₂ のフラックスは全体が固化したあとで酸で溶かして除くことができる。

さらに電気伝導とか光物性などのように、ほんの少しの不純物や構造の乱れのために敏感に影響を受ける物性を調べる場合には、単に化学的に純度が高いばかりではなく、結晶としてもできるだけ理想に近いもの、つまり結晶格子の乱れができるだけ少ないものが望ましい。結晶といっても結晶の粒が集まった場合の境界はやはり乱れであるため、本当によい研究材料として、高純度で欠陥のできるだけ少ないものは、単結晶でなければならない。単結晶を用いた研究では、結晶の格子の方向、つまり原子の配列の方向による物性の差異、すなわち異方性も明らかにすることができる。一般に粉体のような多結晶体では方向性が平均化されてしまうので、ある有用な性質が特定の方向だけに強く現われる場合には、単結晶でないとこれを利用できない。

われわれの周囲にある天然の物質あるいは工業材料などは殆んどが多結晶体からできている。実用的には粉体を焼結したものが重要で広く用いられているが、このような多結晶体や焼結体をよく理解するためにも、さらに新たな開発を進めるためにも、どうしても基本となる単結晶の知識が必要となってくる。

さらに多結晶体では電子の動きがさまたげられることなどから、電子工業材料などでは結晶の粒界をできるだけ少なくするために、単結晶の研究が必要となってきたものも多い。また、単結晶の格子の方向による特性も利用されるようになってきており、単結晶でなければならない用途もふえてきていることから、近年ますます単結晶研究の重要性が増してきている。物質の本質をきわめるための物性の研究には単結晶は欠かすことができない

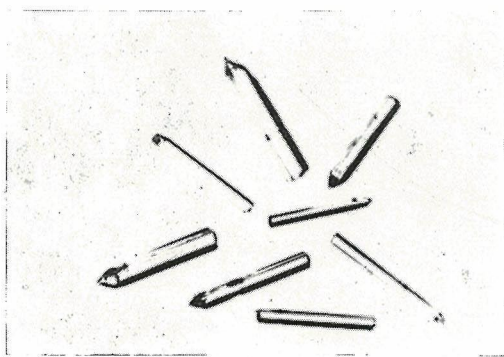


写真 3 BeO の単結晶

温度差を用いたフラックス法で育成した BeO の単結晶。白金るつぽに高純度 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ 系のフラックスを入れて $1,200^\circ\text{C}$ 前後に熱して熔融させ、その一部に高純度 BeO を入れた別の容器を浸けると、フラックスにとけた BeO が温度の低い所へ移動して単結晶が成長する。

ことから、いろいろの物質の研究にあたって、少なくとも測定のできる大きさの単結晶試料を作ることが試みられており、さらにできるだけ大きな単結晶を育てる方法の開発にも努力が払われている。

しかし非金属無機物質の大きな単結晶を人工的に得ることは實際上非常に困難であって、かなり大きなものは水晶 (SiO_2) とカルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$) とかのごく限られた物質で成功しているにすぎない。水晶はすでに発振子として広く用いられており、ルビーは最近ではレーザー材料として脚光をあびているが、一般的にいて無機材質に関しては、良質の大型単結晶が得られないために、材料としての開発が進まないものが多い。

単結晶が成長する場合にはすぐ簡単に大きくなるわけではなくまず最初に結晶の核ができて、この核から次第に結晶が成長する。この核生成の機構や結晶成長の機構はいろいろと複雑で、現在も多くの研究が行なわれているが、まだまだ判らないことが多く、大きな良質の単結晶を育成することにはなかなか結びついていない。

(II) 単結晶の育成

一般に結晶を作る場合には

- A) 原料物質をよく調製し、適当な状態に保つこと
- B) 結晶を成長させる場所の温度などの条件をよく制御すること

この2つのことが必要であって、それぞれを最も適当な状態にしておかなければよい結晶は成長しない。

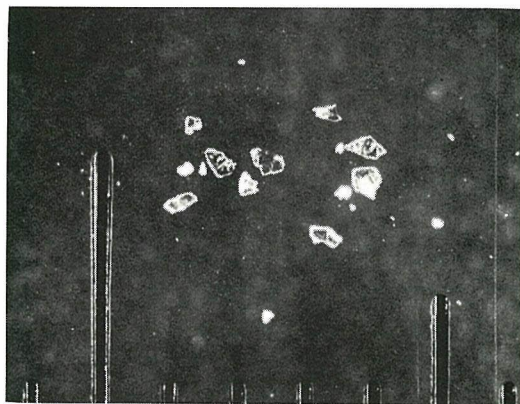


写真 4 ZrO_2 の単結晶

熱水育成法による ZrO_2 の単結晶。高純度 ZrO_2 の原料と NH_4F の水溶液を、白金、金、銀などの筒（カプセル）に入れて熔接封入する。これを高圧力反応容器に入れて、外部から水で $1,000$ 気圧位に加圧し、同時に 500°C 程度に加熱保持する。温度によって水溶液に対する ZrO_2 の溶解度が異なるため、カプセル内の適当な温度差の所に ZrO_2 の単結晶が形成される。

A) 原料物質の調製

結晶を成長させるための出発原料となる物質はできるだけよく調製して、安定な状態に保つことが必要である。一般には原料の全部あるいは一部を溶かすとか、溶液に溶かすとかするために、かなり高温に保って均質な原料物質を作ることが多い。一般に出発原料が始めから不均質ではよい結晶が得られないので、均質な部分をできるだけ多くするため、大容量の原料を用いることが多い。

非金属無機物質は一般に高融点物質が多いため、なかには溶融させることが技術的に困難なもの（例えば ZrO_2 , BeO ）、あるいは高温で分解してしまい溶融させることが不可能なもの（例えば SiC , AlN ）もある。また化学的に安定で溶液になりにくいものも多く、均質な出発物質を作って育成を行なうことが難しいものも少なくない。

今までは酸化物、窒化物などのうち比較的簡単な成分の物質が研究の対象となっていたが、最近の電子材料や光学材料などの研究の進歩から、例えば $BaO-Na_2O-Nb_2O_5$ 系などのように、多くの成分を含んだ複雑な非金属無機物質がとりあげられるようになった。複雑な多成分の物質になると、原料物質と結晶との反応も複雑で、できた結晶の組成は一般に原料の組成とは異なってくる。このために育成された単結晶の内部で部分的に成分が変化しやすくなり、どのようにすれば均質な単結晶が得られるかということが大きな問題となっている。

出発物質は高純度のものであることが望ましいが、どうしても不純物が入ってくる。不純物によっては結晶の成長を妨害するもの、関係のないもの、あるいは成長を

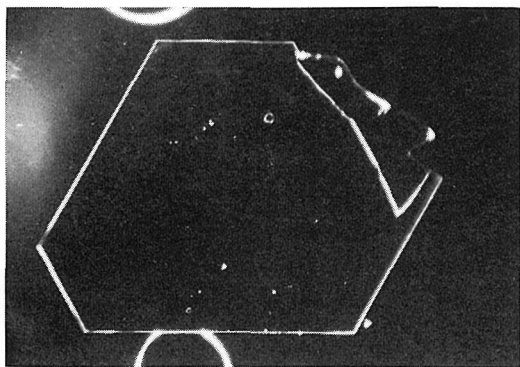


写真 5 SiC の単結晶

昇華再結晶法によって育成した SiC 単結晶。高純度 C のるつぼの内側に原料として高純度 SiC 粉末または Si と C の混合物を円筒状につめる。このるつぼを黒鉛抵抗炉に入れて Ar 気流中で $2,200\sim 2,700^\circ C$ 位に加熱すると、るつぼ内の温度差から、原料が昇華して移動し、円筒内の空間に SiC 単結晶が成長する。

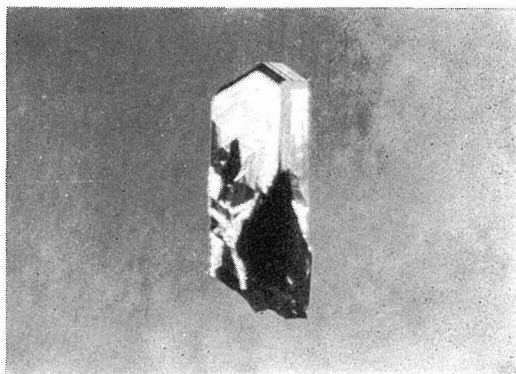


写真 6 AlN の単結晶

昇華再結晶法による AlN 単結晶。高純度 AlN の原料を柱状に成形して、高周波誘導加熱炉に入れ、窒素ガスを流しながら黒鉛を発熱体として $2,000^\circ C$ に加熱する。この結果試片に温度勾配ができて、両端の低温部に AlN の単結晶が形成される。

促進するものなどいろいろであるが、不純物と結晶成長との関係を知ることは、不純物の制御が困難なこともあってなかなか難しい問題である。

B) 結晶成長の制御

原料物質が調製されたならば、次にどのようにして大きな単結晶を育成するかということが問題となる。容器の内のどこに結晶を育てるかが決められたならば、その場所で結晶が大きくなるような条件を作ってやらなければならない。

原料から結晶を育成する場合に必要なこととしては、(1)熱をとり去ること、および(2)原料物質を供給してやること、の2つがうまく調和していないといけない。

(1) 熱の制御：結晶が原料から成長する際には、一般には溶融体から固結する時は潜熱を、あるいは反応させて作る場合は反応熱などのいろいろな生成に伴う熱が発生する。この熱の取り除き方によってできる結晶が非常に影響を受ける。一般には熱を取り去るためには容器の内部に温度差をつけるが、あまり温度差をつけすぎると細かいものが多数できてしまい、温度差が少なければ結晶はなかなか成長しない。思い通りに熱の除去を制御できることが望ましいので、炉を二重にするとか、容器の一部に空気を吹きつけて冷やすとか、試料を徐々に冷たい方に動かすとかのいろいろの工夫が試みられている。

結晶がだんだん成長して大きくなってくると、熱の出入りも次第に変化してくるため、熱の除き方も変えていくことが望ましい。しかし実際の高温の溶融体や高温高圧力下の水溶液などでは、その内の熱の流れがよく判らないものが多く、熱の制御ということは難しい問題が多い。

熱の制御とは別に、あらかじめ結晶を作ろうとする場所に、適当な結晶を種子として用意しておき、その上に結晶を育成させる方法もよく用いられている。この代表的なものは水晶の大型単結晶の育成の際に行なわれており、この方法では結晶ができる最初の核が形成されることを細かに制御できるので、大きな単結晶が作りやすく、同時に種子の作り方によって結晶を望む方向に成長させることもできる。

(2) 物質の供給：結晶を大きくするためには当然のことながら原料物質を供給してやらなければならない。しかし多いからよいというものではなく、あまり供給が多すぎて成長がはやいと、結晶の内部に“す”ができたり、骸晶状になったりすることがある。原料物質の供給は、温度差つまり熱の制御とも関係があるので、この両者のバランスを適当に保たないとよい大型単結晶は得られない。

実際には結晶が成長するにしたがって原料は次第に減少してくるので、いろいろの条件が始めの状態からだんだんと変化してくる。このためには原料容器内を常に攪拌して均質化させるとか、火焰溶融法によるルビーの合成のように、外部から原料を供給してやるとかの方法がとられている。

今までも数多くの単結晶育成法が考えられているが、結局は熱の除去と原料物質の供給とをうまくバランスさせながら如何に制御するかということの工夫である。育成方法はいろいろな物質でみな異なり、特に非金属無機物質では取扱いにくいものも多いので、現実にはかなり経験的に進めていかなければならない。

(III) 単結晶育成法

従来から知られている単結晶育成法を、出発原料の状態に分けると次のようなものがある。

- A) 液相からの育成
 - i) 溶融体からの育成
 - ii) 溶液からの育成
- B) 気相からの育成
- C) 固相からの育成
- A) 液相からの育成
 - i) 溶融体からの育成

溶融体から同じ組成の結晶を成長させるものである。溶融する際分解する物質には使用できず、複雑な成分のものでは成分変化がocこりやすい。一般には高温度から作るために結晶に部分的な歪が集中することがある。代表的なものをあげると次のようなものがある。

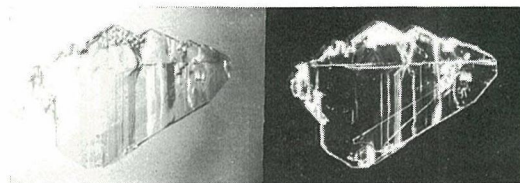


写真 7 Nb_2O_5 の単結晶

化学輸送法で育成した Nb_2O_5 の単結晶。高純度の Nb_2O_5 と NbCl_5 との粉末混合物を Cl_2 ふんいきにして長さ 10 cm～13cm の石英管に封入する。これを温度勾配のついた電気炉に約 1 週間静置する。この際、原料を高温度側に置くと、低温部に Nb_2O_5 の単結晶が形成される。

- 1) 単純固化法
- 2) 温度勾配付徐冷却 (Tamman 法, Stober 法, Kapitza 法など)
- 3) 二重炉法 (Bridgman-Stockbarger 法)
- 4) 結晶引上法 (Kyropoulos 法, または Czochralski 法)
- 5) 火焰溶融法 (Flame-fusion 法または Verneuil 法)
- 6) 帯溶融法 (Zone-melting 法および Floating Zone 法)

ii) 溶液からの育成

結晶の成分を溶媒に溶かし、その溶解度が温度により変化することを利用して、容器内に温度差をつけて結晶を育成する方法である。単結晶の育成法としては最も標準的なものの一つで、次のようなものがある。

- 1) 常圧力下の溶液からの育成
 - 水溶液法, 非水溶液法
- 2) 高温の溶液からの育成
 - フラックス法 (Flux 法)
- 3) 高圧力下の溶液からの育成
 - 熱水育成法 (Hydrothermal 法)
 - 高圧力フラックス法

B) 気相からの育成

結晶の組成のものを気体として運び成長させる方法で、単に昇華、蒸発させて再結晶させる場合と、反応させて結晶を育てる場合とがある。

- 1) 単純蒸発法, 昇華再結晶法
- 2) 気相反応法, 化学輸送法

C) 固相からの育成

多結晶体を、外形を保ったまま再結晶させて単結晶を作る方法である。主に金属に用いられるが、非金属無機物質のように反応のおそいものには実際上むずかしいこ

が多い。

以上のように単結晶を育成する方法はいろいろあるが、育成の条件をきめて安定させることが難しいものが多く、作った結晶が何時もよいものができるとは限らない。現在単結晶の良し悪しは容器から取り出して調べて

みないと判らないが、もし育成の途中で何かの物性で良し悪しの測定ができれば、育成条件を制御することができる。このような自動制御は現在ではまだ難かしいけれども、将来複雑な成分の単結晶を育成する際には必要となる時期がくることと思われる。

外部発表

* 投 稿

題 目	発 表 者	誌 名 等
2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量銅の抽出-吸光光度定量	石井 一, 永長久彦	日本化学雑誌 91, 8 p 734 ('70)
昇華法によって育成した SiC 単結晶の内包炭素粒について	猪股吉三, 田中広吉	窯業協会誌 78, 10 p 323 ('70)
N, N'-ビス-サリチリデン-2, 3-ジアミノベンゾフランを用いる微量ニッケルの抽出吸光光度定量	石井 一, 永長久彦	分析化学 19, 10 p 1351 ('70)
Alpha-Benzildioxime Complexes of Copper (II) —A Study by Solvent Extraction—	永長久彦, 石井 一	Bul, Chem, Soc, Japan 43, 9 p 2970 ('70)
Wurtzite 形と Sphalerite 形構造の熱的な安定関係	猪股吉三	窯業協会誌 78, 11, p 365 ('70)
La microanalyse de Fe ₃ S ₄ Synthétique et naturel au moyen de la diffraction électronique	山口成人, 和田弘昭	Chimie Analytique 52, 8 p 864 ('70)

* 口 頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
MSnS ₃ (M=Sr, Ba, Pb) の高圧合成	山岡 信夫	高圧討論会	10 月 4 日
Pb (Zn ^{1/3} Nb ^{2/3}) O ₃ の相転移の圧力効果	吉本次一郎	"	"
ブリッジマンアンビルの応力分布	岡井 敏	"	"
Pb (B B') O ₃ 型酸化物のパイロクロア-ペロプスカイト転移	福永 脩	"	"
分割ピストンシリンダー高温高圧装置の試作	"	"	"
Pb ₂ ZnWO ₆ の合成と誘電特性	藤田 武敏	"	"
チオシアナト, キノリユ, 水銀 (II) 錯体としてジチゾンとの配位子交換反応を利用するチオシアン酸イオンの間接吸光光度定量	永長 久彦	分析化学会	10 月 13 日
昇華法による高純度 SiC 単結晶作成時の β-SiC の初期晶出現象	猪股 吉三	結晶成長国内会議	11 月 9 日
スパイラル成長機構の役割と限界	小松 啓	"	"
SiC 単結晶の成長パターンとエッチング	"	"	"
Zn-S-Bi, Cd-S-Bi および Zn-Se-Bi 系の相平衡	木村 茂行	"	"
合成水晶中の転位と欠陥	本間 茂	"	11 月 10 日

AlN ホイスカーの成長機構	佐藤 忠夫	結晶成長国内会議	11 月 10 日
Flux 法による BeO 単結晶の合成	長谷川安利	人工鉱物討論会	11 月 12 日
高純度 SiC 単結晶作成上の問題点	猪股 吉三	"	"
マグネシア煉瓦のクリープ	下平高次郎	日本学術振興会 第 124 委員会	11 月 14 日
PbMo ₃ 組成を有する非晶体のペロブスカイト型結晶への結晶化	高橋紘一郎	窯業協会ガラス部会 討論会	11 月 18 日
各種酸化ベリリウム粉体のぬれ熱	池上 隆康	日本化学会	11 月 19 日
各種炭素材料の高温熱伝導度について	田中 高穂	日本学術振興会 第 117 委員会	12 月 3 日
II-IV 化合物の励起子の発光とそのレーザー作用	江良 皓	日本学術振興会 第 125 委員会	12 月 8 日

特 許 申 請

件 名	出願日, 出願番号	発 明 者
強誘電体プロブスカイトの湿式製造法	45年 4 月 1 日 45-026989	白崎信一, 高橋紘一郎 村松国孝
微細試料の高温加熱装置	45年 5 月 20 日 45-042373	猪股吉三, 田中広吉, 末野重穂
ベリリウム化合物の精製法	45年 7 月 10 日 45-059901	鈴木弘茂, 永長久彦, 森 泰道

★MEMO★

運営会議

11月30日, 第29回運営会議が開催され, 「硫酸ベリリウムとその熱分解過程」「第3研究グループ(VO₂)の研究現況」および「高圧力関係の設備整備状況と研究概要」について第2および第3, 第6研究グループから報告があった。

研 究 会

11月19日, 第5回高圧力研究会が開催され, 「超高圧力下のペロブスカイト化合物の合成」について討論が行なわれ, 「無機材質研究所高圧力関係設備等の整備状況」について説明が行なわれた。

11月24日, 第7回炭化珪素研究会が開催され, 「エピタキシャル成長」について討論が行なわれた。

12月11日, 第1回酸化ジルコニウム研究会が開催さ

れ, 「酸化ジルコニウムに関する研究の現状と問題点」について討論が行なわれた。

講 演 会

12月7日, 東京大学飯田修一教授により「バブルドメイン(泡磁区)」について講演が行なわれた。

12月8日, 東芝中央研究所高須新一郎氏により「相転移の動的観察」について講演が行なわれた。

研究本館建設状況

筑波研究学園都市に建設を予定している研究本館のくい地工事の入札が45年12月1日に行なわれ, 大同コンクリート工業株式会社が工事を請負うことになり, くい地工事は46年1月20日完了の予定で進められている。

なお, 建物建築工事についての入札は46年1月8日を予定している。

編集・発行

科学技術庁無機材質研究所

発行日 昭和46年1月1日 第11号

〒113 東京都文京区本駒込2の29の3 電話 03 (944) 5371
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO, 113, JAPAN