

報告番号 <sup>\*</sup> 乙 第 2761 号

# 主論文の要旨

題名 融剤法による酸化物単結晶の育成に関する研究

氏名 大石修治

# 主論文の要旨

報告番号 ※<sup>乙</sup>第 号 氏名 大石修治

融剤法は物質の融点以下の温度で単結晶を育成することができるので、高融点の物質、分解溶解する物質、多形転移がある物質および蒸気圧が高い物質などの単結晶育成に適用できる有利な方法である。一方、融剤法の欠点は、融剤の選択が難しいこと、融剤が不純物として単結晶中に混入しやすいことおよび生成する単結晶が比較的小さいことである。その中では、融剤の選択の困難さが最も大きな欠点であり、経験に基づく試行錯誤的な育成実験をくり返して融剤を見つけだしているのが現状である。

適切な融剤を容易に選択できるならば、多くの長所をもった簡便な単結晶育成法である融剤法の適用範囲がさらに広まるのみならず、良質で大型の単結晶を育成することができるようになるであろう。そのために、適切な融剤を系統的に選択する方法の確立が必要であり、それが融剤法による単結晶育成の最大の課題となっている。

本論文では、以上のような背景のもとに、融剤法による酸化物単結晶の育成に対する融剤の選択指針を設定した。さらに、設定した選択指針の有効性を検討したのちに、それを数種類の酸化物単結晶の育成に対する融剤の選択に適用した。

内容は、第1編“緒論”、第2編“融剤の選択方法”、第3編“融剤の選択指針の有効性”、第4編“単結晶育成例Ⅰ—陽・陰イオンを共通とする融剤の場合—”、第5編“単結晶育成例Ⅱ—陰イオンを共通とする融剤あるいは共通イオンがない融剤の場合—”および第6編“総括”から成る。

第1編の“緒論”では、融剤法の歴史、融剤法の特徴および従来の融剤の選択方法について述べた。さらに、融剤の選択指針を設定することの必要性を示し、本研究の目的と位置づけを明らかにした。

第2編の“融剤の選択方法”では、酸化物単結晶を育成するための融剤の選択指針を設定した。

融剤から単結晶が成長するためには必ず溶解・析出の過程を経なければならないので、融剤には、高温で溶質を溶解することおよび高温溶液から溶質だけを単結晶として析出させることの条件が必要である。

選択指針を作成するための基礎的知見として電気陰性度、イオン半径および融点を調査し、化学結合のイオン性、Dietzelパラメータ、格子エネルギーおよび酸・塩基性度パラメータを算出した。

目的とする単結晶が単純酸化物および複酸化物の2通りの場合について選択指針を設定した。選択指針は、目的結晶と融剤の化学式の共通性に関連して陽・陰イオン共通、陰イオン共通、陽イオン共通および共通イオンなしの場合について、それぞれの具体的な基準を用いて構成した。それらの基準は、基礎的知見を使用して、溶質と融剤間の化学的な類似性および相違性を考慮して決定したものである。また、第二成分の添加による融剤の性能の改良法についてもいくつかの例を示した。

# 主論文の要旨

報告番号	※甲第 2 号	氏名	大石修治
<p>選択指針に従うと、基準を満足する酸化物あるいはハロゲン化物を選択でき、必要に応じて性能改良のための第二成分を添加したのちに、それらを単結晶育成の融剤として使用する。</p> <p>なお、選択した融剤を用いての育成実験においては、状態図や溶解度の検討が調合物の化学組成や育成温度を決定するために重要な基礎データとなる。</p> <p>第3編の“融剤の選択指針の有効性”では、<math>\alpha</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>と<math>\text{BaTiO}_3</math>単結晶育成の例を用いて設定した選択指針の有効性を検討した。</p> <p>選択指針に従うと、単純酸化物の例としての<math>\alpha</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>単結晶育成の融剤として、<math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>-<math>\text{V}_2\text{O}_5</math>系、<math>\text{PbO}</math>-<math>\text{B}_2\text{O}_3</math>系、<math>\text{Na}_3\text{AlF}_6</math>および<math>\text{PbF}_2</math>を選択した。また、複酸化物の例としての<math>\text{BaTiO}_3</math>単結晶育成の融剤として<math>\text{KF}</math>を選択した。<math>\alpha</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>および<math>\text{BaTiO}_3</math>単結晶育成についての文献の実験結果を引用すると、選択した融剤はそれぞれ目的単結晶の育成に適切であることを確認した。</p> <p>この事例から、設定した融剤の選択指針は酸化物単結晶育成の融剤の選択に有効であることがわかった。</p> <p>第4編の“単結晶の育成例I—陽・陰イオンを共通とする融剤の場合—”では、陽・陰イオンを共通とする融剤からの数種類の単結晶の育成例を示した。</p> <p>選択指針を適用して、<math>\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2</math> (<math>\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}</math>), <math>\text{RNd}(\text{WO}_4)_2</math> (<math>\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}</math>), <math>\text{Na}(\text{La}, \text{Nd})(\text{WO}_4)_2</math> および <math>\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4</math> 単結晶育成の融剤を選択した。また、経験による方法でも選択した。選択した融剤を用いた高温溶液を徐冷して単結晶の育成を試みた。</p> <p><math>\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2</math> 単結晶の育成には、選択指針により、陽・陰イオンを共通とする<math>\text{Na}_2\text{O}</math>-<math>\text{MoO}_3</math>系を融剤として選択した。経験によっても全く同一の融剤を選択した。この融剤から無色透明で約4mmの<math>\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2</math> 単結晶と赤紫色透明で約9mmの<math>\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2</math> 単結晶がそれぞれ生成した。単結晶の形態は八面体または十面体であった。育成実験に用いた<math>\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{Na}_2\text{O})</math>-<math>\text{Ln}_2\text{O}_3</math>-<math>\text{MoO}_3</math>三成分系からの<math>\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2</math> 単結晶の生成領域を示し、育成実験の結果との関連性を検討した。</p> <p><math>\text{RNd}(\text{WO}_4)_2</math> 単結晶の育成には、選択指針により、陽・陰イオンを共通とする<math>\text{R}_2\text{O}</math>-<math>\text{WO}_3</math>系を融剤として選択した。経験によっても全く同一の融剤を選択した。これらの融剤から赤紫色透明で約8mmの<math>\text{LiNd}(\text{WO}_4)_2</math> 単結晶、約4mmの<math>\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2</math> 単結晶および約8mmの<math>\text{KNd}(\text{WO}_4)_2</math> 単結晶がそれぞれ生成した。単結晶の形態はいずれも八面体または十面体であった。</p> <p><math>\text{Na}(\text{La}, \text{Nd})(\text{WO}_4)_2</math> 単結晶の育成には、選択指針により、陽・陰イオンを共通とする<math>\text{Na}_2\text{O}</math>-</p>			

# 主論文の要旨

報告番号	※ 第 乙 号	氏名	大石 修治
<p>WO<sub>3</sub>系を融剤として選択した。経験によっても全く同一の融剤を選択した。この融剤から赤紫色透明で4～5 mmのNa(La, Nd)(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>単結晶が生成した。単結晶の形態は八面体または十面体であった。育成実験に用いた調合物中のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比は生成した固溶体単結晶の平均組成における両者の比に反映していた。</p>			
<p>NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>単結晶の育成には、選択指針により、BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を融剤として選択した。この融剤は、陽・陰イオンを共通とするB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に粘度を低下させるためのBaOを添加したものである。BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>融剤から青紫色透明で約7×1×1 mmのNdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>単結晶が生成した。単結晶の形態は六角柱であった。NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>—BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>擬二成分系状態図を作成し、単結晶の育成実験の結果との関連性を検討した。</p>			
<p>第5編の“単結晶育成例Ⅱ—陰イオンを共通とする融剤あるいは共通イオンがない融剤の場合—”では、陰イオンを共通とする融剤あるいは共通イオンがない融剤からの数種類の単結晶育成例を示した。</p>			
<p>選択指針を適用して、LiGaO<sub>2</sub>とLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>、MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびMWO<sub>4</sub>(M=Mg, Ca, Ba)単結晶育成の融剤を選択した。また、経験による方法でも選択した。選択した融剤を用いた高温溶液を徐冷して単結晶の育成を試みた。</p>			
<p>LiGaO<sub>2</sub>とLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>単結晶の育成には、経験を参考にして、共通イオンがないPbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系を融剤として選択した。この融剤は、選択指針により選択したPbOに蒸発を抑えるためのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したものである。PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融剤から、PbOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比に依存して、無色透明で約5.5 mmのLiGaO<sub>2</sub>単結晶あるいは無色透明で約4 mmのLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>単結晶が生成した。この育成実験では溶質としてLiGaO<sub>2</sub>を使用したにもかかわらず、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む融剤からLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>単結晶が生成した原因は溶液中で塩基性酸化物Li<sub>2</sub>Oと酸性酸化物B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が化学反応したためであろう。単結晶の形態はいずれも八面体であった。100 gのPbO(80mol%)—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20mol%)系融剤は1,300℃において約43 gのLiGaO<sub>2</sub>を溶解した。</p>			
<p>MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の育成には、経験を参考にして、共通イオンがないPbO—PbF<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三成分系を融剤として選択した。この融剤は、選択指針により選択したPbOに熔融温度を低下させるためのPbF<sub>2</sub>と蒸発を抑えるためのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したものである。PbO—PbF<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三成分系融剤から無色透明で約5 mmのMgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶が生成した。単結晶の形態は八面体であった。100 gのPbO—PbF<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(モル比7:7:2)三成分系融剤は1,200℃において約15 gのMgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を溶解した。</p>			

# 主論文の要旨

報告番号	※ 甲 第 乙	号	氏名	大石修治
<p>MWO<sub>4</sub>単結晶の育成には、経験を参考にして、KClを融剤として選択した。BaWO<sub>4</sub>の場合に限り、KClは選択指針によって選択した融剤でもある。KCl融剤から無色透明で長さ約2.2mmのMgWO<sub>4</sub>針状単結晶、約4.4mmのCaWO<sub>4</sub>針状単結晶および約3.4mmのBaWO<sub>4</sub>針状単結晶が生成した。径は三結晶ともに20μm程度であった。MWO<sub>4</sub>針状単結晶はいずれも溶質濃度が希薄である場合に生成することが明らかになった。針状単結晶の形態は四角柱であった。三結晶の中では、CaWO<sub>4</sub>針状単結晶のアスペクト比が最も大きく、最も細長い単結晶であることがわかった。KCl融剤は、生成するMWO<sub>4</sub>単結晶の形態を針状にするという大きな特徴があった。100gのKCl融剤は900℃において約18gのMgWO<sub>4</sub>、約20gのCaWO<sub>4</sub>および約40gのBaWO<sub>4</sub>を溶解した。</p> <p>MWO<sub>4</sub>の中のCaWO<sub>4</sub>については、選択指針により選択した陰イオンを共通とするNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>融剤を用いても単結晶を育成した。この融剤からは無色透明で約3mmのCaWO<sub>4</sub>単結晶が生成した。単結晶の形態は、KCl融剤から育成した針状単結晶と異なり、八面体のバルク状であった。</p> <p>第6編の“総括”では、本研究によって得た結果を要約した。融剤を系統的に選択するための選択指針を設定し、その指針の有効性をα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>単結晶の育成例を用いて確認した。選択指針を適用して、数種類のモリブデン酸塩、タングステン酸塩、ホウ酸塩およびガリウム酸塩単結晶育成の融剤を選択した。従来と同様に、経験による方法によっても選択した。選択した融剤からそれぞれ目的の単結晶が生成した。また、選択指針の応用と今後の課題について述べた。</p>				