

信州大学審査学位論文

三酸化モリブデンフラックス蒸発法による
ルビー結晶のエピタキシャル成長に関する研究

2021年3月

鮎沢 俊輔

目次

第1章	序論	
1.1	ルビー結晶とサファイア結晶	1
1.2	天然ルビー結晶	7
1.3	人工ルビー結晶の育成	8
1.4	フラックス法によるルビー結晶の育成	12
1.5	フラックスに対する溶質の溶解度	16
1.6	結晶の成長機構とエピタキシャル成長	17
1.7	本研究の目的	20
1.8	本研究の概要	20
	参考文献	23
第2章	三酸化モリブデンフラックス蒸発法によるルビー結晶エピタキシャル成長の背景	
2.1	フラックスの選択理由と課題	26
2.2	フラックスに対する溶質の溶解度	28
2.3	フラックス蒸発の制御	30
2.4	フラックスから成長したルビー結晶の形状	32
2.5	第2章まとめ	33
	参考文献	34
第3章	三酸化モリブデンフラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度	
3.1	緒言	35
3.2	実験方法	36
3.2.1	ルビー結晶膜育成のための原料と方法	36
3.2.2	サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長	38
3.2.3	フラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度測定	38

3.2.4	フラックスに溶解した酸化アルミニウム溶質の物質収支	38
3.2.5	特性評価	38
3.3	結果と考察	39
3.3.1	サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜 ..	39
3.3.2	サファイア結晶基板の溶解からルビー結晶膜の成長に移行する平 衡点	39
3.3.3	フラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度曲線	46
3.3.4	フラックスに溶解した酸化アルミニウム溶質の物質収支	47
3.4	第3章まとめ	51
	参考文献	52
第4章	ルビー結晶膜のエピタキシャル成長および成長に及ぼす保持温度の影響	
4.1	緒言	54
4.2	実験方法	55
4.2.1	ルビー結晶膜育成のための原料と方法	55
4.2.2	(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面が発達した基板上へのルビー結晶膜のエ ピタキシャル成長	56
4.2.3	ルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響	56
4.2.4	特性評価	56
4.3	結果と考察	57
4.3.1	(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面が発達した基板上へのルビー結晶膜育成	57
4.3.2	ルビー結晶膜の結晶学的配向性	59
4.3.3	ルビー結晶膜成長に及ぼす育成温度の影響	61
4.4	第4章まとめ	65
	参考文献	66

第 5 章	ルビー結晶膜成長に及ぼす三酸化モリブデンフラックスへの炭酸ナトリウム添加の効果	
5.1	緒言	67
5.2	実験方法	68
5.2.1	酸化ナトリウム-三酸化モリブデンフラックスの分析	68
5.2.2	ルビー結晶膜育成のための原料と方法	68
5.2.3	フラックスの蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度の測定	69
5.2.4	ルビー結晶膜成長における平衡からのずれに関する評価	69
5.2.5	特性評価	70
5.3	結果と考察	71
5.3.1	炭酸ナトリウム添加によるフラックス蒸発抑制メカニズム	71
5.3.2	ルビー結晶膜成長における平衡からのずれに及ぼす炭酸ナトリウム添加の効果	80
5.4	第 5 章まとめ	82
	参考文献	83
第 6 章	(1123)面が発達した大型バルク状ルビー結晶のデザイン	
6.1	緒言	85
6.2	実験方法	86
6.2.1	各結晶面のサファイア結晶基板溶解速度とルビー結晶膜成長速度	86
6.2.2	円柱状サファイア種結晶を用いたバルク状ルビー結晶育成	86
6.2.3	特性評価	87
6.3	結果と考察	88
6.3.1	各結晶面のサファイア結晶基板溶解速度とルビー結晶膜成長速度	88
6.3.2	円柱状サファイア種結晶を用いたバルク状ルビー結晶育成	94

6.4 第6章まとめ.....	96
参考文献.....	97
第7章 総括.....	98
著者発表の研究論文.....	102
謝辞.....	103

第1章 序論

1.1 ルビー結晶とサファイア結晶

ルビー($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)は、1%程度の酸化クロム(III) (Cr_2O_3)を含有した赤色の酸化アルミニウム(Al_2O_3)結晶である¹⁾。 Al_2O_3 結晶に不純物として Cr_2O_3 を含むことによって結晶は赤色を呈する。図1-1(a)にベルヌーイ法²⁾によって育成したルビー結晶を示す。不純物を含まない Al_2O_3 結晶は無色透明であり、サファイア結晶と呼ばれる³⁾。図1-1(b)に腕時計の窓用に加工した無色透明なサファイア結晶を示す。微量の酸化鉄(II) (FeO)と酸化チタン(IV) (TiO_2)を Al_2O_3 結晶に含むことで青色を呈し、ブルーサファイアと呼ばれる結晶になる⁴⁾。サファイアというとブルーサファイアを指すと思われるが、ルビー以外の Al_2O_3 結晶を総じてサファイアと呼ぶ⁵⁾。機械的、熱的、化学的に安定であるルビーやサファイア結晶は、これらの特長を活かして工業材料としても広く使用される⁶⁾。

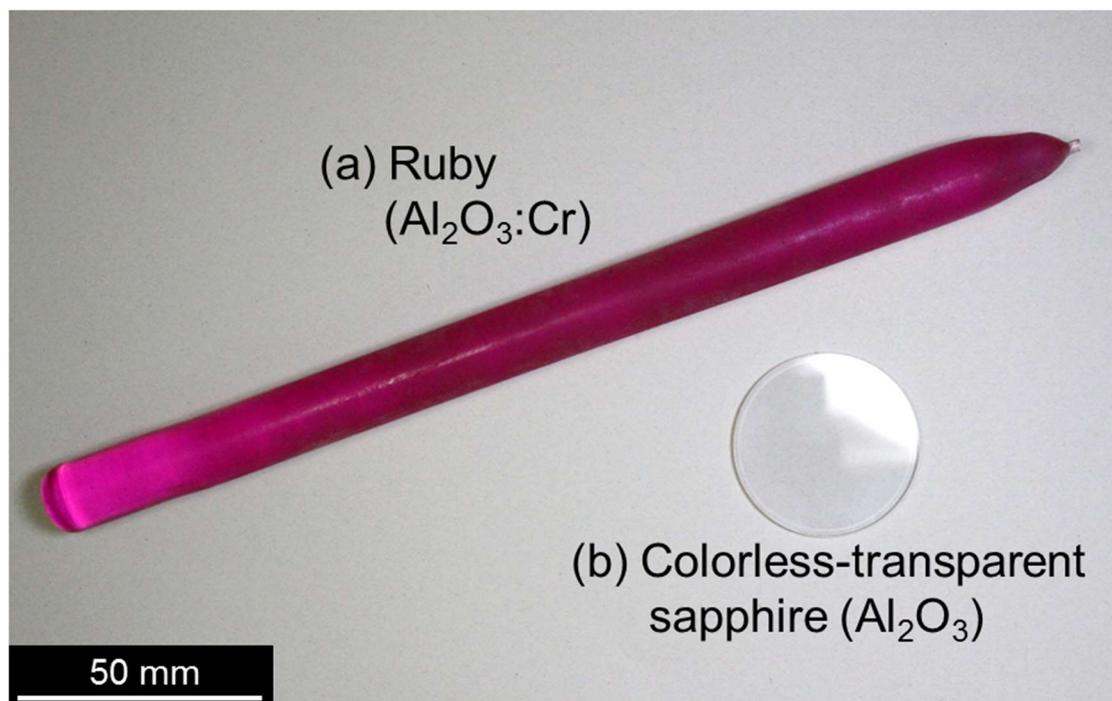


Figure 1-1. Photographs of (a) ruby crystal and (b) colorless-transparent sapphire crystal grown by Verneuil method.

Al_2O_3 結晶はいくつかの結晶構造を持ち、コランダムは Al_2O_3 結晶の中で最も化学的に安定である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の鉱物名をコランダムという。コランダムはOの最密の六方パッキングのすき間に六配位でAlが入った構造をとる。図1-2にコランダム結晶の構造を示す。図1-2(b)の層を(a)の層に重ねるとパッキングの関係が分かる⁷⁾。ルビー結晶の母体になるコ

ランダム結晶は、融点が 2055°C であり⁸⁾、モース硬度 9 と天然の鉱物の中ではダイヤモンドに次いで硬く⁹⁾、六方晶系表示の格子定数は、 $a = 4.7587 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.9929 \text{ \AA}$ である¹⁰⁾。コランダム結晶の構成単位は図 1-3 のようになる¹¹⁾。Al を中心にして六つの O が取り巻いていて、O は正八面体に近いが、それよりかなりずれた形になった AlO_6 が単位となっている。上の三つの O がつくる正三角形と、下の三つの O がつくる正三角形とは入違った形になっており Al-O の結合距離は上で 1.89 Å、下で 1.93 Å である。この構造の Al_2O_3 結晶に少量の Cr_2O_3 が含有しても、結晶構造はそのままであり、Al の位置の 1%程度が Cr に置き換わったものがルビー結晶である。ルビー結晶の赤色は CrO_6 単位の構造が要因である¹²⁾。 Cr_2O_3 結晶中の CrO_6 について、Cr-O の結合距離は上の三つが 1.97 Å、下の三つが 2.02 Å であり、 Cr_2O_3 結晶は緑色である。しかし Al_2O_3 の結晶の Al の位置の 1%程度が Cr に置きかわったルビー結晶では、まわりがすべて AlO_6 の単位にかこまれているので、 CrO_6 でも AlO_6 の大きさ近くにまで押し込まれる。この押し込まれた CrO_6 が存在することに起因してルビー結晶は赤色を呈する¹³⁾。

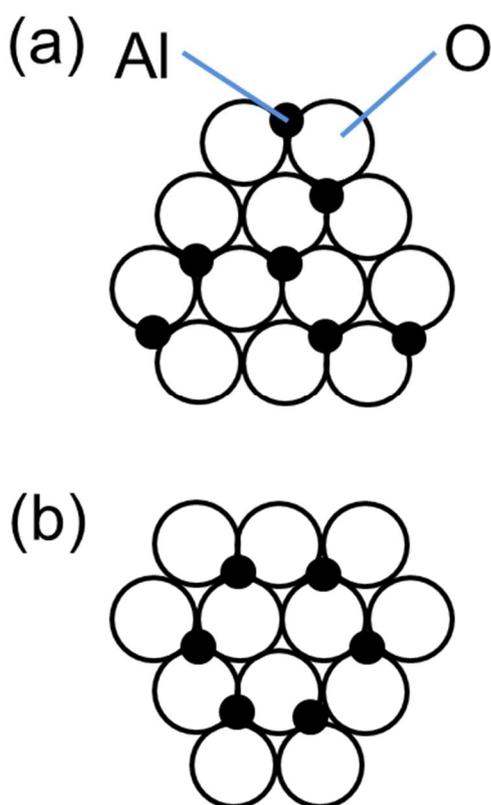


Figure 1-2. Schematic illustration of crystal structure of corundum.

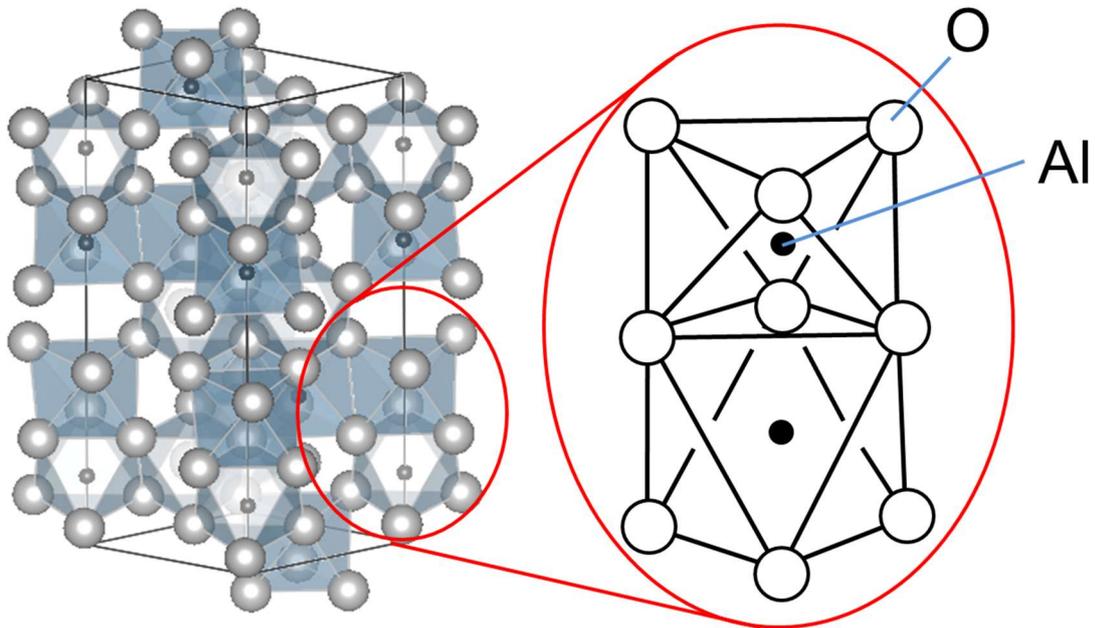


Figure 1-3. Schematic illustration of octahedral AlO_6 connections in corundum.

ルビーの発色原理について述べる。人間に見える可視光線の波長範囲は、およそ 380～780 nm である。太陽光線はこれらの波長の光が合成されることで白色に見える。この白色光の中で特定の光が吸収されることで見えるようになる色を補色と呼ぶ。表 1-1 に吸収される光の波長とその補色を示す。太陽光線の下で見ている色はこの補色を見ていることになる。ルビー結晶は青緑色系統の色を吸収するので赤色に見える¹⁴⁾。

Table 1-1. Wavelength of absorption color and complementary color.

Absorption color	Wavelength (nm)	Complementary color
Purplish-red	750 ~ 780	Green
Red	605 ~ 750	Blue-green
Orange	595 ~ 605	Turquoise-blue
Yellow	580 ~ 595	Blue
Yellow-green	560 ~ 580	Purple
Green	500 ~ 560	Purplish-red
Blue-green	490 ~ 500	Red
Turquoise-blue	480 ~ 490	Orange
Blue	435 ~ 480	Yellow
Purple	380 ~ 435	Yellow-green

図 1-4 にルビー結晶の吸収スペクトルを示す。ルビー結晶の場合、紫と黄緑色の成分が吸収され、赤と多少の青の成分が透過するので、紫色を帯びた深紅色に見える⁴⁾。

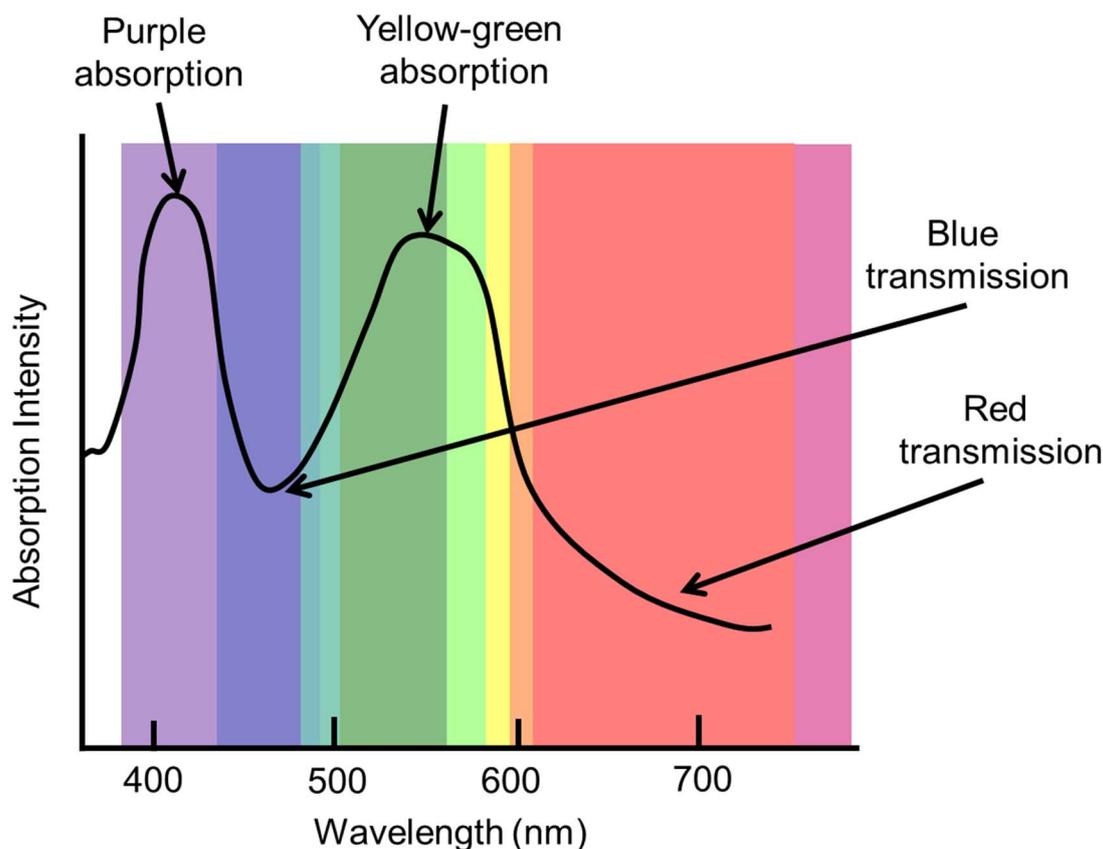


Figure 1-4. Absorption spectrum of ruby crystal.

光を吸収するには吸収帯が必要である。無機化合物の吸収帯として配位子場吸収帯がある。d 電子をもつ遷移金属化合物では配位子場吸収帯が出現して着色する。ルビーの場合、Cr(III)化合物の電子配置は $(3d)^3$ であり、配位子場吸収帯が存在する。図 1-3 で述べたようにルビー結晶中の Cr の周りには六つの O (配位子) が存在する。配位子の影響(配位子場)は Cr-O の距離が近いほど強い。したがって、 Al_2O_3 結晶中の CrO_6 は光吸収に関する励起状態と基底状態とのエネルギー差が大きい¹³⁾。図 1-5 にルビー結晶のエネルギー準位を示す。吸収スペクトルに関するエネルギー準位は 2E , 4T_2 , 4T_1 などである。 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ は 550 nm (黄緑色), $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ は 400 nm (紫色) 付近の可視光をそれぞれ吸収する。これらは図 1-4 の吸収スペクトルとよく一致する。さらにルビー結晶は赤色の蛍光を発することが知られている。 4T_2 や 4T_1 などの励起状態になると基底状態に戻らず、 2E 状態となる。このとき放出されるエネルギーは熱となる。その後、 $^2E \rightarrow ^4A_2$ (694 nm, 赤色) 遷移し、赤色の光を放つ¹²⁾。これらの光の吸収や放出によってルビーは赤色に見える。

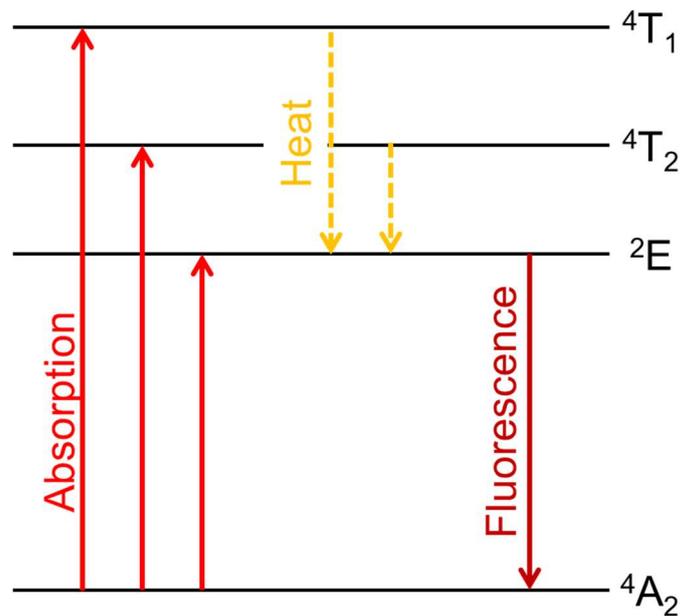


Figure 1-5. Energy level of ruby crystal.

ブルーサファイア結晶の青色も光の吸収が原因である。Al₂O₃ 結晶に微量の酸化鉄(II) (FeO)を含んだだけでは黄色を帯びるだけで青くは見えない。酸化チタン(IV) (TiO₂)を含んだだけでも無色透明で色はつかない。図 1-6 に Fe(II) Ti(IV)を含有した Al₂O₃ の結晶構造を示す。Fe は二価、Ti は四価の正電荷を持っており、光が当たると電子の一部が Ti から Fe へ移動して両方とも三価の正電荷を持つようになる。このような電荷移動が起こると、黄色から赤までの幅広い範囲の光を吸収し青色に見える¹²⁾。

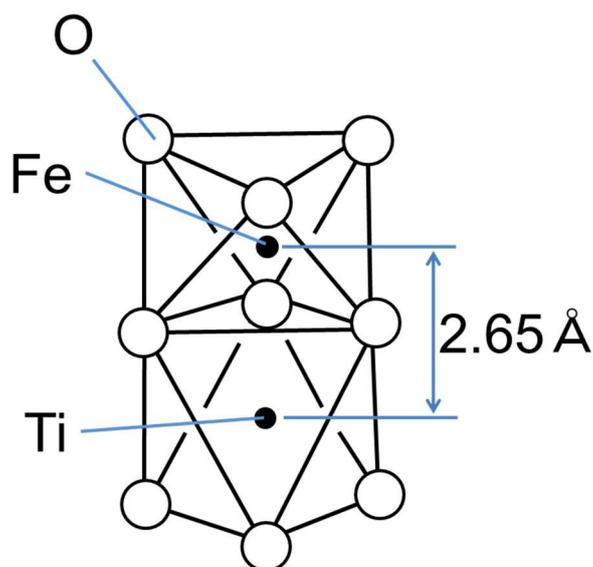


Figure 1-6. Crystal structure of Al₂O₃ containing iron (II) and titanium (IV).

ルビーやブルーサファイアのように Al_2O_3 結晶に不純物を含有することで、無色透明な Al_2O_3 結晶は着色する。様々な元素を含有することによって Al_2O_3 結晶は様々な色を放つ。図 1-7 にベルヌーイ法で育成したオレンジサファイア、ルビー、および無色透明のサファイア結晶を示す。黄色はニッケル、緑色はコバルト、橙色はニッケルとクロムを含有することで発色する⁴⁾。

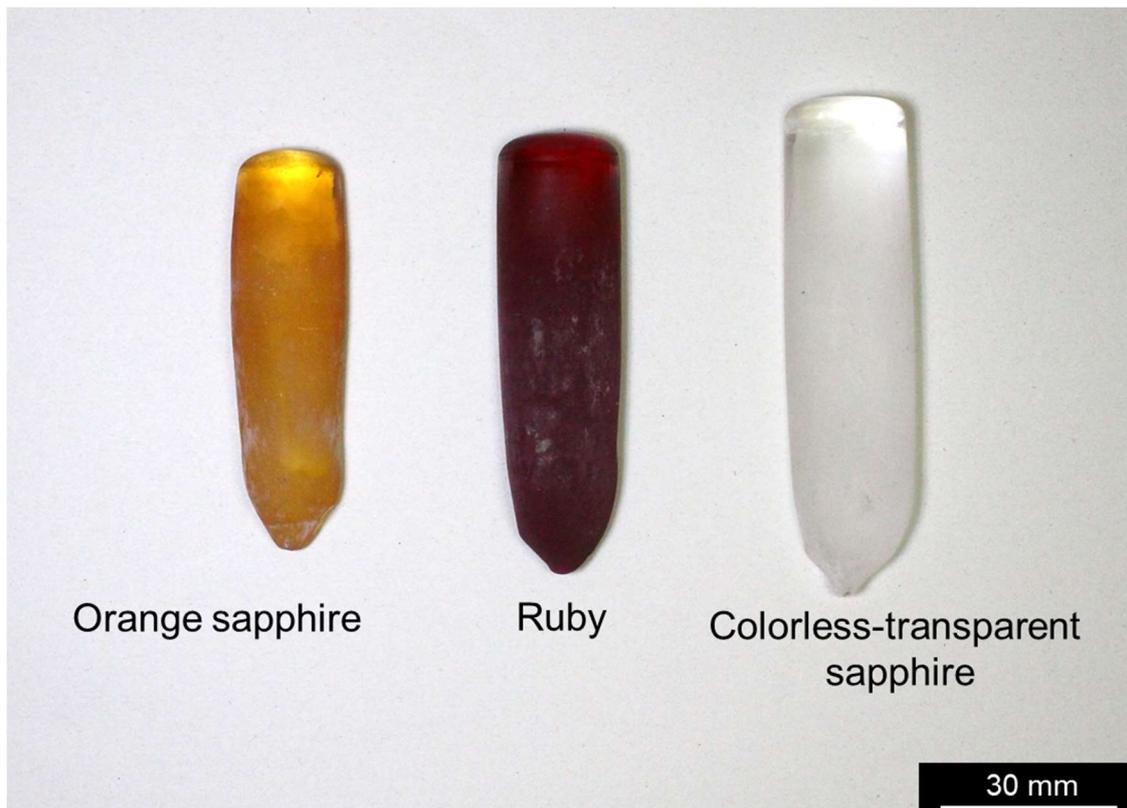


Figure 1-7. Orange sapphire, ruby, and colorless-transparent sapphire crystals grown by Verneuil method.

1.2 天然ルビー結晶

天然ルビー結晶には宝石としての価値がある。宝石とは、自然が生み出したもので、美しさ、耐久性と希少性に高い価値を認められた鉱物であり、身につける装飾品として使われ、魅力を高めるための加工を施したものである。つまり、天然ルビー結晶の原石にカットや研磨を施すことで宝石としての価値が生まれる。天然ルビー結晶の原石は柱状結晶であることが多い。表面には成長に伴って現れた条線模様が見られる。また、天然ルビー結晶は岩石の中の結晶群として採掘されることが多い。母岩に多数のルビー結晶が含まれた状態で見つかる。このようにルビー結晶の原石から、天然の産状をはかり知ることができる¹⁵⁾。

人類は長きにわたり宝石としてのルビーに価値を見出してきた。ルビーという言葉は、中世ラテン語で「赤い」という意味の「ルビヌス」に由来する。ルビーの赤色は、火のような情熱や深い愛情の象徴とされてきた。また、七月の誕生石としても有名である。ルビーの産地は、ミャンマー、タイ、スリランカ、マダガスカル、ケニア、タンザニア、インドなどである。ルビーの品質は産地によってばらつきがある。このうちミャンマーのモゴーク地方のルビーは最も良質で美しい濃赤色である。ミャンマーはイギリスの東インド会社によって制圧された歴史を持つ。1885年の第三次英緬戦争の結果、かつてのビルマ王朝は滅び、現在のミャンマーはイギリスの植民地になった。モゴーク地方のルビーとサファイアの産地が侵略の要因の一つになったとされている⁴⁾。天然ルビー等の宝石は貴重な地下資源であるため人間の欲望を誘い、侵略や戦争の要因にもなってきたと考えられる。また現在も、資源の枯渇をはじめ、天然資源を取り巻く環境には問題が山積している。

1.3 人工ルビー結晶の育成

ルビー結晶は宝石用以外に工業材料としても多用されている⁶⁾。硬く、耐摩耗性に優れる性質のため、ルビー結晶は時計用の軸受けなどとして利用されてきた^{16),17)}。さらに、世界で初めて実用化した固体レーザーはルビー結晶で構成され、1960年に作製された¹⁸⁾。ルビーレーザーは医療や¹⁹⁾⁻²⁴⁾、半導体の精密加工等に応用されてきた²⁵⁾。宝石や工業材料としての需要に応えるため人工的にルビー結晶を育成する方法は多く開発されてきた。大きなルビー結晶を育成するためには、構成原子の再配列が容易なため、液相法が有利である²⁶⁾。液相からの結晶成長は、融液成長と溶液成長の二つに分類できる。さらに、融液法はベルヌーイ法とチョクラルスキー法に、溶液法は水熱合成法とフラックス法に分類できる。表1-2に液相からのルビー結晶育成法の分類を示す。

Table 1-2. Classification of methods for ruby crystal growth from liquid phase.

Liquid phase growth	Melt growth	Verneuil
		Czochralski
	Solution growth	Hydrothermal
		Flux

まず、融液法に分類されるベルヌーイ法について述べる。図 1-8 はベルヌーイ法による結晶育成装置の概略図を示す。1891 年にフランスの化学者ベルヌーイが世界で初めて大きなルビー結晶の育成に成功した。 Al_2O_3 に少量の Cr_2O_3 を混ぜた粉末原料を上部に置き、ハンマーでたたくことによって下に粉末を降らせる。粉末は落下する途中で原料の融点を超える温度の火炎で加熱されて融解し、霧状の液滴になって種結晶の上に積もる。これによって円筒状のルビーが成長する。この方法は火炎溶融法とも呼ばれる。現在では、直径 10 cm 程の円筒状結晶も育成することができる²⁷⁾。

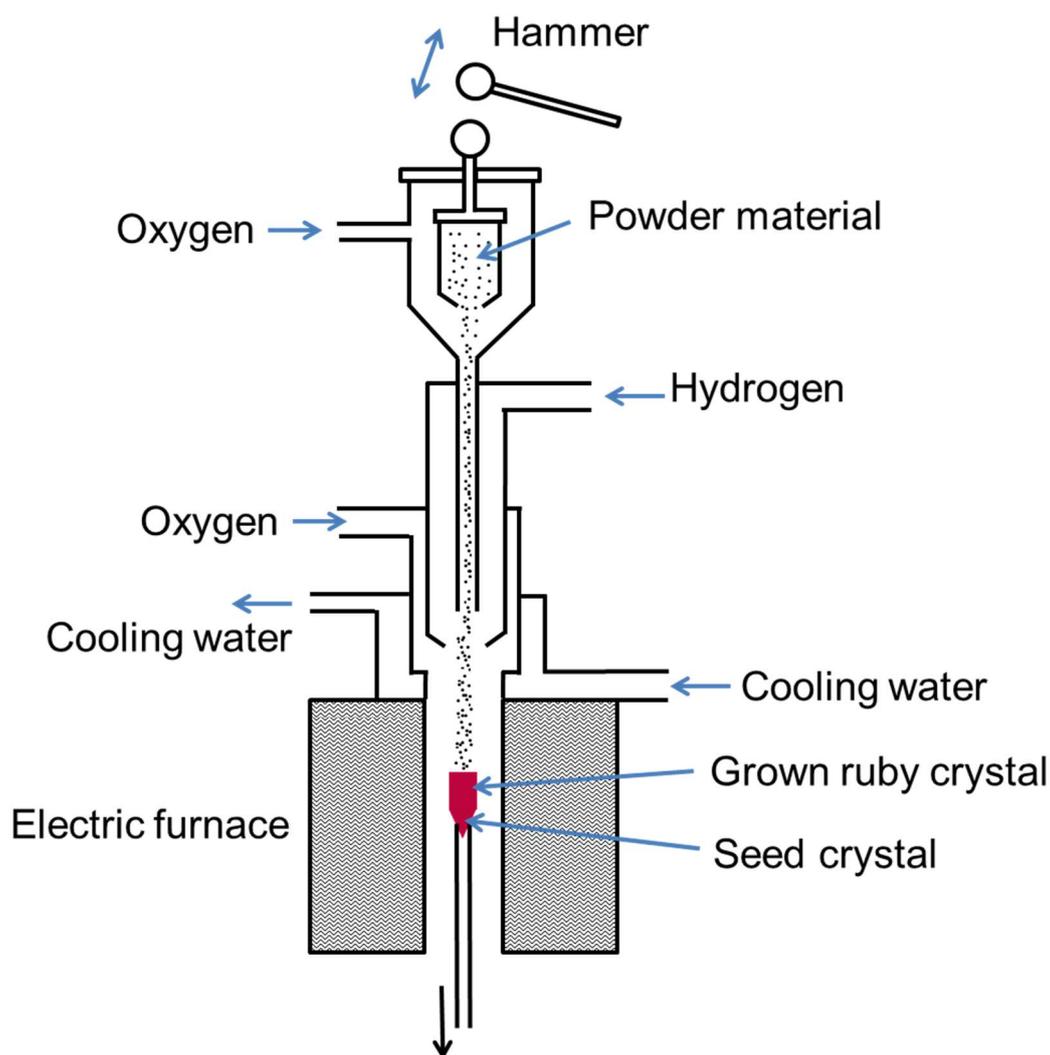


Figure 1-8. Schematic illustration of crystal growth apparatus by Verneuil method.

次にチョクラスキー法(引き上げ法)について述べる。図 1-9 にチョクラスキー法による結晶育成装置の概略図を示す²⁸⁾。原料をイリジウムつぼに入れ、融点以上に加熱溶解し、一定温度に保つ。この融液に種結晶の先端を浸し、回転させながら上部に引き上げていくと融液の界面より上部は融点より低温度なので固化し結晶になる。現在では直径数十 cm の単結晶を育成することができる²⁷⁾。ここまで述べてきた二つの融液法では、ルビー結晶を育成するために融点を超える温度が必要である。

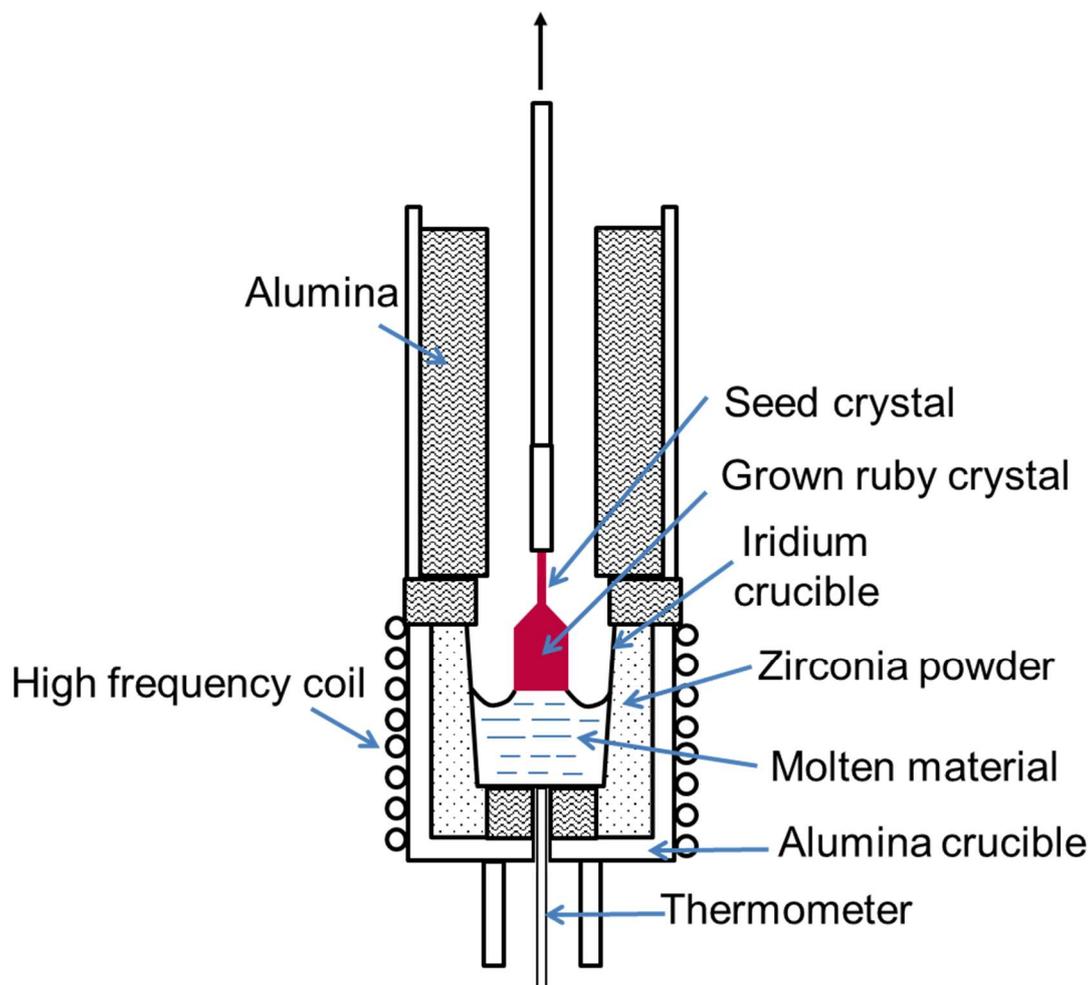


Figure 1-9. Schematic illustration of crystal growth apparatus by Czochralski method.

溶液法では、溶質の融点よりかなり低い温度でルビー結晶を育成することができる。比較的小さなエネルギーでルビー結晶を育成できるため、環境への影響を最小限に抑えることができる。さらに、溶液からの成長は平衡状態に近い成長であるため、ルビー結晶内の欠陥の発生を抑制することができる。まず、溶液法に分類される水熱合成法について述べる。図 1-10 に水熱合成法による結晶育成装置の概略図を示す²⁹⁾。一気圧の下では温度を上げても水には溶解しにくいですが、高圧にすることで溶解し熱水溶液になる物質がある。このような物質を熱水溶液から育成する方法を水熱合成法という。圧力を上げるための高压容器を備えたオートクレーブを用いる必要がある。原料と種結晶を容器内に入れ加熱し高圧をかける。熱水溶液中に溶解した原料が種結晶に付着し結晶は徐々に成長する。成長速度は、一日に数十 μm と非常に遅い²⁷⁾。

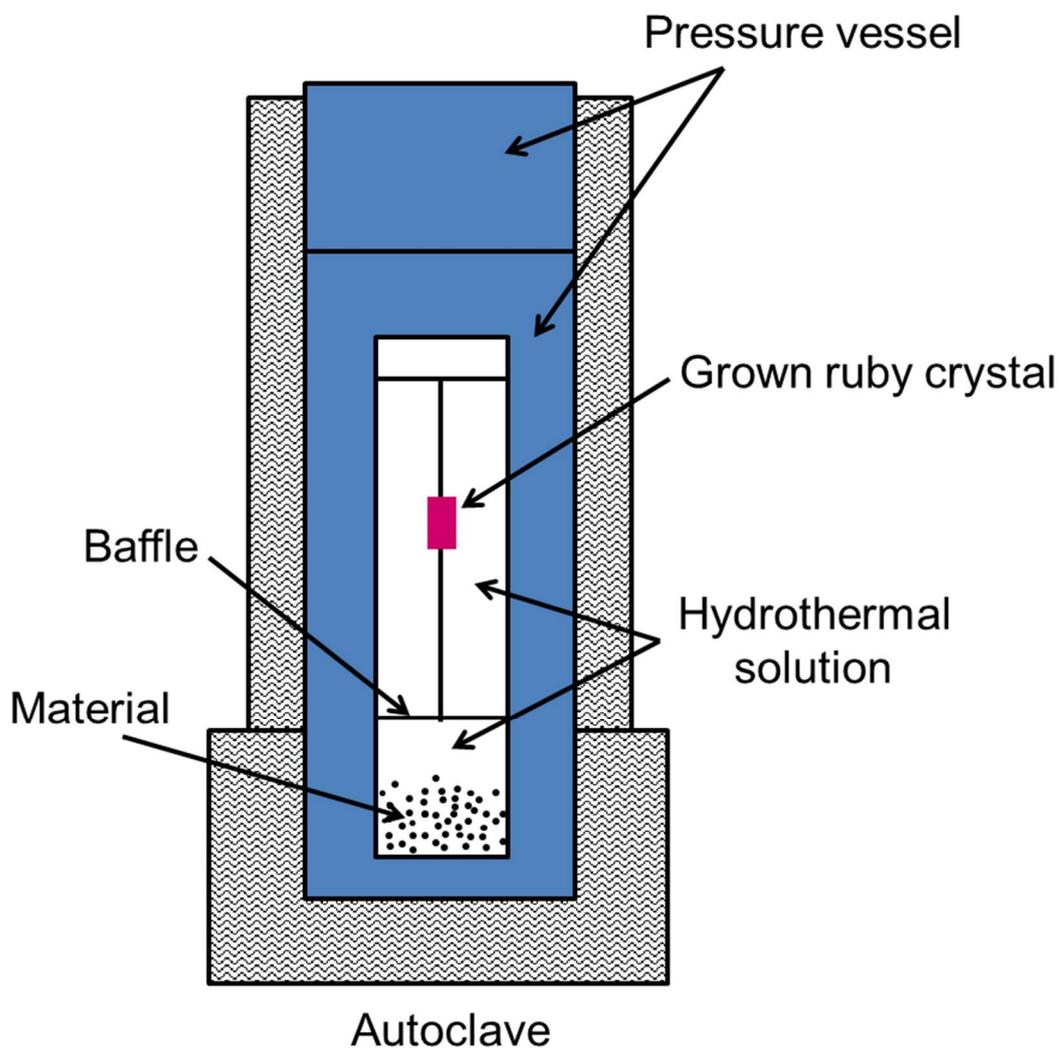


Figure 1-10. Schematic illustration of crystal growth apparatus by hydrothermal method.

次にフラックス法について述べる。フラックス法は電気炉を用い、常圧でルビー結晶を育成できるため、装置は非常に簡便である。また、水熱合成法よりも速くルビー結晶を育成することができる。 Al_2O_3 に少量の Cr_2O_3 を混ぜた粉末原料とフラックス(融剤)の混合物を加熱して溶融し、冷却またはフラックスを蒸発させることで結晶を育成する。図 1-11 にフラックス法による結晶育成装置の概略図を示す。フラックスに溶解した原料は、冷却またはフラックスを蒸発させることによってフラックス中に溶解しきれなくなる。この溶解しきれなくなった原料が析出することによって結晶は成長する²⁶⁾。

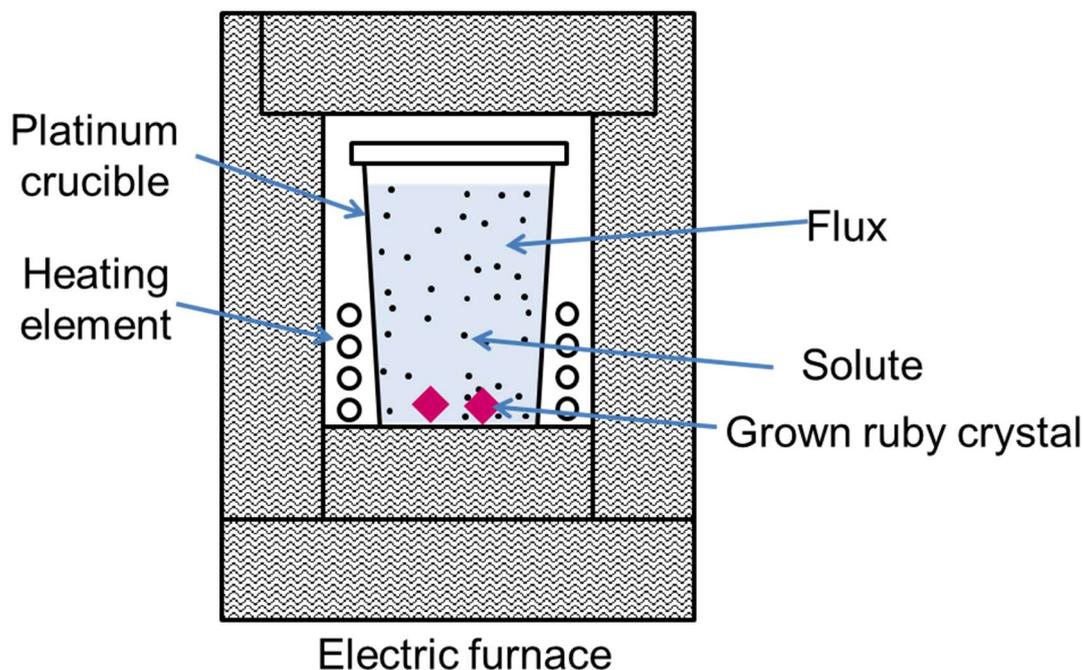


Figure 1-11. Schematic illustration of crystal growth apparatus by flux method.

1.4 フラックス法によるルビー結晶の育成

フラックス法の特長は、物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長する、平衡に近い条件下での成長であるため欠陥の発生を抑制できる、装置が簡便で操作が易しいなどである²⁶⁾。一方で短所は、結晶中にフラックス不純物が混入する可能性がある、成長する結晶が比較的小さい、結晶育成に時間がかかるなどである。これらの短所を克服しながらフラックス法を用いれば、環境低負荷かつ簡便に結晶を育成することができる。

フラックス法による結晶育成原理を述べる。フラックスに対する溶質の溶解度曲線と過溶解度曲線を図 1-12 に示す。一般的にフラックスからの結晶の育成条件は溶解度曲線をもとに検討する。溶解度とは平衡状態で溶媒に溶けている溶質の飽和濃度である³⁰⁾。溶解度は溶液温度とともに増加する。溶解度曲線より下側は溶液の未飽和状態を表す。未飽和領域では溶液からの結晶化は生じず安定な溶液状態である。一方、溶解度曲線の上側は溶液

の過飽和状態を表す。過飽和状態にある溶液は不安定であるため、平衡値である溶解度に向かい不安定な状態を解消しようとする。このとき溶液に過剰に溶解していた溶質が結晶化する。平衡状態から大きくずれて過飽和状態にあるとき溶質は集合して多数の結晶粒子を瞬時に発生させる。この現象を核発生という。このような急激な核発生が見られる溶液の温度と濃度を結んだ曲線が過溶解度曲線である。溶解度曲線と過溶解度曲線の間は準安定領域と呼ばれており、自発的に結晶核は生じない。核発生を抑えて目的物質の高品質結晶を育成するためには準安定領域内で操作する必要がある。まず、冷却法による結晶育成について述べる。図 1-12 内の点 A では溶液は未飽和である。その溶液を冷却すると溶解度曲線と交わる(点 B)。点 B では結晶核の生成はまだ始まらない。さらに冷却し点 C に達すると溶解度よりも過剰な溶質を含む過飽和溶液になる。過飽和溶液は不安定な状態なので、安定化するために結晶を析出し点 D に向かう。このとき点 C と点 D の濃度差が結晶化の駆動力となる。次に、蒸発法による結晶育成について述べる。未飽和溶液である点 A の状態から、一定温度を保ちながらフラックスを蒸発させる。溶液が濃縮され濃度が高まるため、溶解度曲線と交わる(点 E)。点 E では結晶核の生成はまだ始まらない。さらにフラックスを蒸発させ点 F に達すると溶解度よりも過剰な溶質を含む過飽和溶液になる。不安定な状態を解消するために結晶を析出し点 E に向かう。このとき点 F と点 E の濃度差が結晶化の駆動力となる。冷却法、蒸発法ともにフラックス法においては濃度差を駆動力として結晶を育成する。

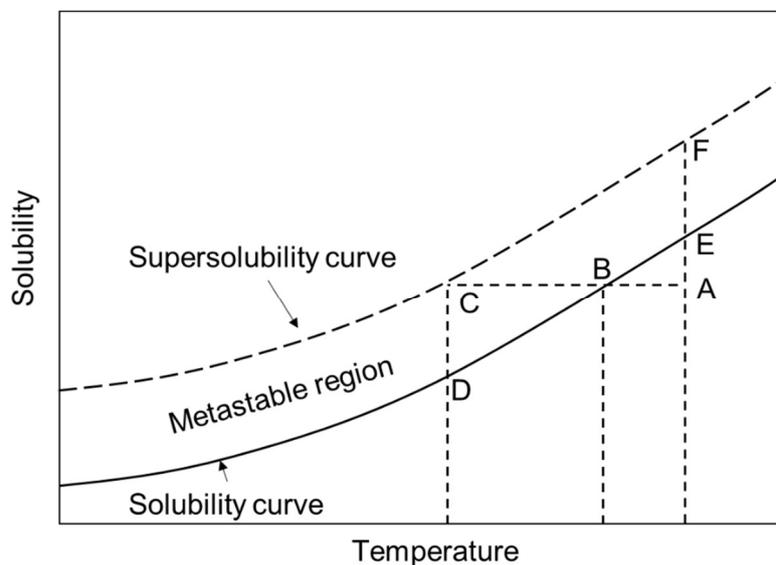


Figure 1-12. Solubility curve and supersolubility curve.

これまでに様々なフラックスからルビー結晶が育成された³¹⁾⁻³⁹⁾。初めに、フッ化鉛-三酸化ホウ素 ($\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) 系フラックスからのルビー結晶の育成について示す³¹⁾。 Al_2O_3 に少量の Cr_2O_3 を混ぜた粉末原料をフラックスと混合し、混合物を白金るつぼに入れ、電気炉で加熱後、ゆっくりと冷却することによってルビー結晶を育成した。図 1-13 に示すような六角

薄板状のルビー結晶が生成した。(0001)面が大きく発達し、(10 $\bar{1}$ 1)面と(01 $\bar{1}$ 2)面で囲まれていた。

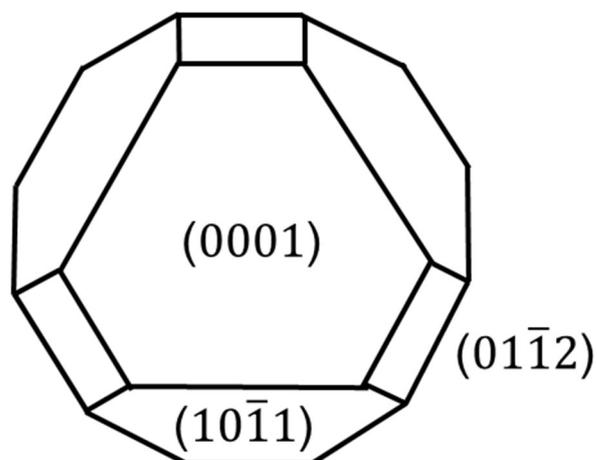


Figure 1-13. Schematic illustration of hexagonal plate-like ruby crystal grown from $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ flux.

次に、氷晶石(Na_3AlF_6)フラックスからのルビー結晶の育成について示す³²⁾⁻³⁴⁾。 Al_2O_3 に少量の Cr_2O_3 を混ぜた粉末原料をフラックスと混合し、混合物を白金るつぼに入れた。るつぼの中には回転させることができる種結晶をつるした。電気炉で加熱し、るつぼ内に温度差をつけることによって種結晶を素地にしてルビー結晶を育成した。 Na_3AlF_6 フラックスからも、図 1-14 に示すような六角薄板状のルビー結晶が生成した。(0001)面が大きく発達し、(10 $\bar{1}$ 1)面等によって囲まれていた。

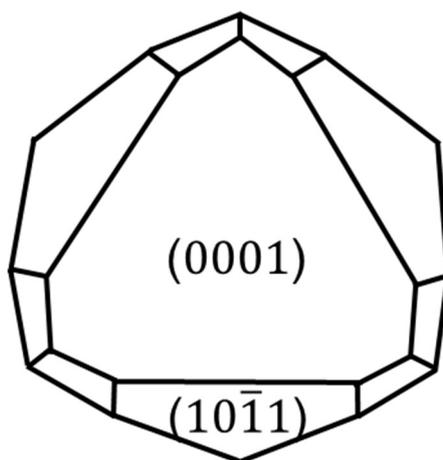


Figure 1-14. Schematic illustration of hexagonal plate-like ruby crystal grown from Na_3AlF_6 flux.

最後に、三酸化モリブデン (MoO_3) フラックスからのルビー結晶の育成について示す³⁵⁾⁻³⁹⁾。 Al_2O_3 に少量の Cr_2O_3 を混ぜた粉末原料をフラックスと混合し、混合物を白金るつぼに入れた。るつぼを電気炉で加熱し、一定温度に保つことでフラックスを蒸発させルビー結晶を育成した。 MoO_3 フラックスからは、図 1-15 (a) に示すような六方両錐形のルビー結晶が生成した。(11 $\bar{2}$ 3) 面によって囲まれた形状の模式図を図 1-15 (b) に示す。

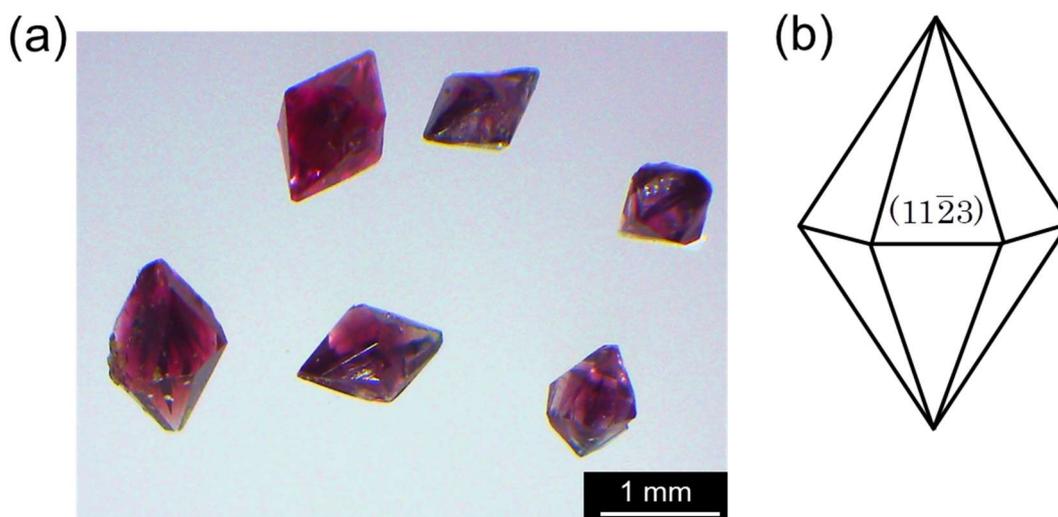


Figure 1-15. (a) Hexagonal bipyramidal ruby crystals grown from MoO_3 flux and (b) schematic form of grown ruby crystal.

$\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ および Na_3AlF_6 フラックスから育成したルビー結晶は、フラックスの分離が困難であった。 MoO_3 フラックスの最大の利点は、ルビー結晶をフラックスから分離しやすい点である。フラックスは完全に蒸発するため、ルビー結晶から容易に分離できる。もしフラックスが残留しても、温水によって簡単にフラックスを除去することができる。

また、 $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系フラックス、 Na_3AlF_6 フラックス、および MoO_3 フラックスから成長したルビー結晶の形状はそれぞれ異なることが分かる。これらの結果は、選択したフラックスによって、成長したルビー結晶の形態が異なることを示した。結晶は、表面自由エネルギーの合計が最小になるように形成される。これまでに、ルビー結晶の主成分である Al_2O_3 結晶の表面自由エネルギーが報告された⁴⁰⁾⁻⁴²⁾。(0001)面の表面自由エネルギーが他の結晶面の表面自由エネルギーよりも小さいため、 Al_2O_3 結晶の平衡形態は、(0001)面が大きく発達することによって形成されることが予測できる。しかし、実際には結晶の成長形態は、各結晶面の成長速度の相対的な差によって決まる。つまり、成長速度の遅い結晶面が成長し、成長速度の速い結晶面は減少または消滅する。フラックスは各結晶面の成長速度を変化させるため、選択したフラックスによって結晶の成長形態が異なることを予想できる。

1.5 フラックスに対する溶質の溶解度

結晶を育成するためには溶質濃度(調合物組成)を決める必要がある。溶質濃度は、フラックスに対する溶質の溶解度をもとに決定する。溶解度の温度依存性である溶解度曲線を参考にすれば、溶質濃度だけでなく、フラックスの適否や育成条件等も決めることができる。さまざまな溶解度の測定法の中で急冷法は簡便である。あらかじめ育成した結晶とフラックスを白金るつぼに入れ、所定の温度に加熱する。その温度で数時間保持するとるつぼ内には溶け残った結晶と飽和溶液が共存する。るつぼを室温まで急冷した後、結晶からフラックスを除去する。溶け残った結晶の質量を測定し、その減少質量とフラックスの質量から溶解度を算出する⁴³⁾。

急冷法によって溶解度を測定し溶質濃度を決定したうえで結晶を育成した報告がある⁴⁴⁾⁻⁴⁸⁾。その一例として、塩化ナトリウム(NaCl)フラックスに対する塩素アパタイト($\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$)の溶解度曲線を図 1-16(a)に示す⁴⁴⁾。800°C~1100°Cまで温度が上昇すると溶解度も上昇する。溶解度曲線から1100°Cで0.15 mol%より若干少ない溶質を溶解した溶液を800°Cまで冷却することで結晶を育成できることが予測できる。この条件で育成した六角柱状塩素アパタイト結晶を図 1-16(b)に示す。この条件よりも少ない溶質濃度に調製した場合は針状結晶が成長した。溶解度曲線をもとに溶質濃度を定めることで最適な育成条件を決めることができる。

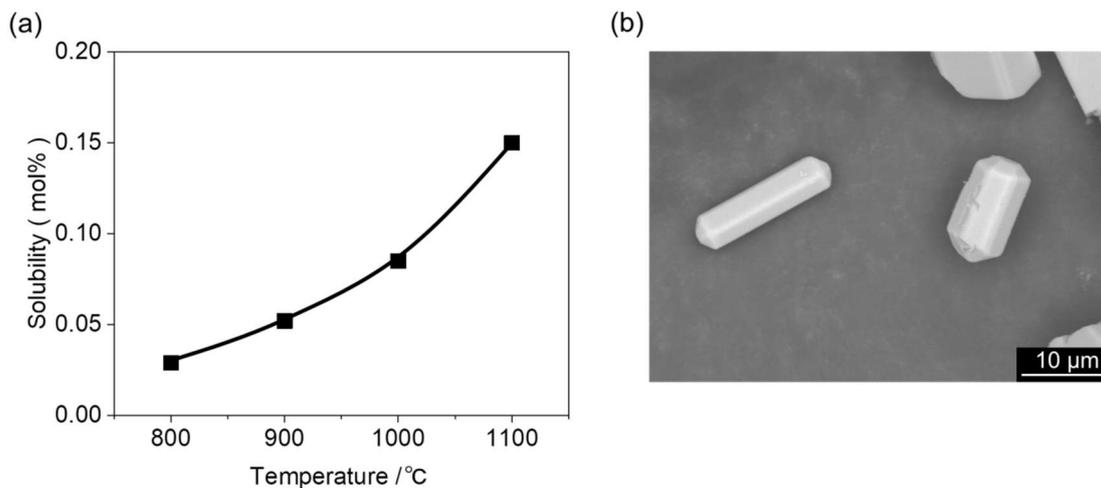


Figure 1-16. (a) Solubility of $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ in NaCl as a function of temperature⁴⁴⁾ and (b) prismatic crystals of $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ grown from NaCl flux.

1.6 結晶の成長機構とエピタキシャル成長

フラックス法をはじめ、溶液からの結晶の成長現象は、溶質の移動と結晶化熱の移動現象に着目すれば、三つの過程で構成される。図 1-17 に結晶成長にかかわる三つの過程の概念図を示す。溶質は溶液から結晶の表面に移動し(物質移動)、結晶の表面で結晶格子に組み込まれ(表面集積)、この相変化に対応する結晶化熱が表面から溶液へ移動する(伝熱)という三つの過程が関与している⁴⁹⁾。溶質が結晶表面に移動してきた際に図 1-17 に示すようにステップの折れ曲がり部であるキンクが存在すれば、溶質は結晶に組み込まれる。キンクサイトが至る所に存在し溶質がそのまま結晶に組み込まれる場合の成長機構を付着型成長機構と呼ぶ。しかし、完全な平面上では結晶表面に到達した溶質は結晶にすぐに組み込まれず、表面拡散して再び離脱するかもしれない。この平面が成長するためにはステップ源が必要になる。このステップ源として二次元的核形成を想定したのが Kossel や、Stranski らによる層成長機構である。図 1-18 に層成長機構の概念図を示す。二次元核形成には臨界の駆動力が存在するため、その駆動力以下では成長は起こらない⁵⁰⁾。

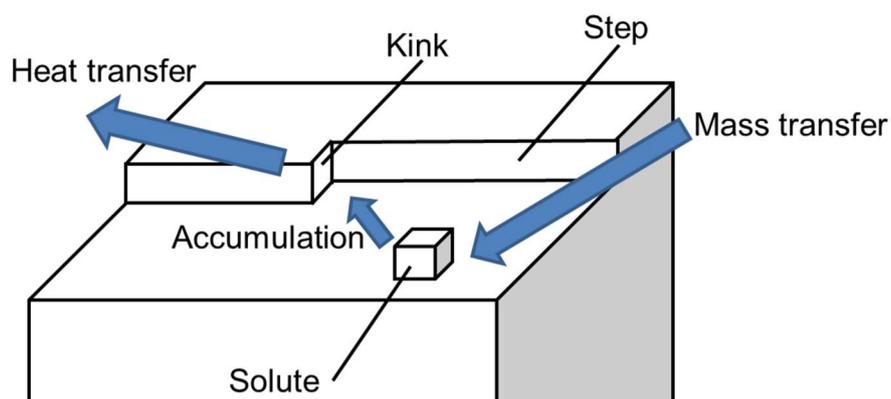


Figure 1-17. Schematic illustration of three processes involved in crystal growth.

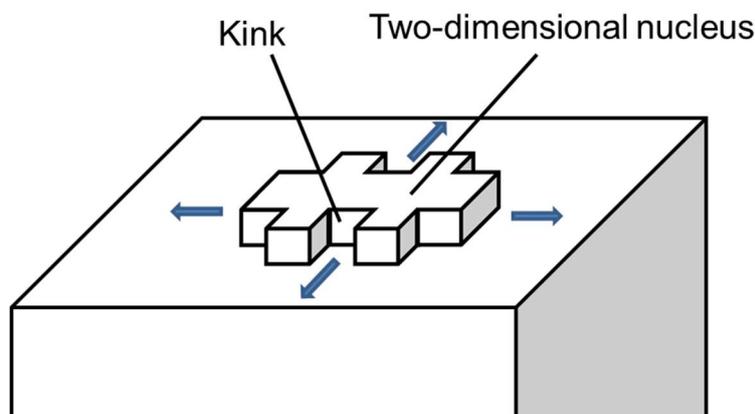


Figure 1-18. Schematic illustration of layer-by-layer growth mechanism.

層成長理論では、二次元核形成が起こる以上の駆動力がなければ結晶成長は起こらない。しかし実際の結晶表面ではそれよりはるかに低い駆動力であっても結晶成長が観測される。現実結晶は種々の格子欠陥を含む不完全なものであることに起因する。現実結晶の成長機構として提案されたのが Frank による渦巻成長機構である。図 1-19 に渦巻成長の模式図を示す。現実結晶中に含まれるらせん転位が成長中のスムーズな界面上に露出していると、そこにはある高さをもつステップが現れる。このステップはらせん転位を支柱として図 1-19(a) から (c) のような過程を経て渦巻階段状に前進する。この場合、二次元核形成が起こる以上の駆動力を必要としなくても結晶が成長する⁵⁰⁾。

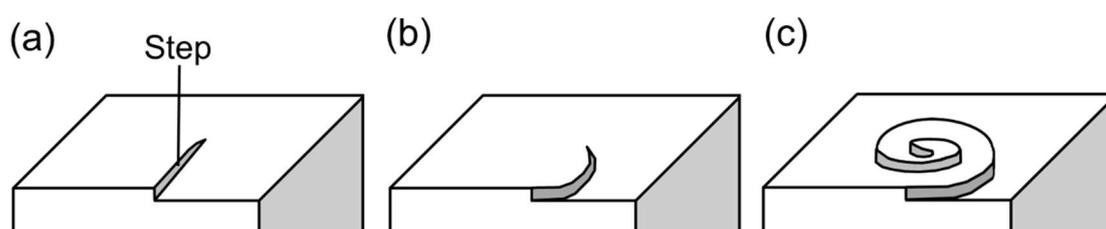


Figure 1-19. Schematic illustration of spiral growth mechanism.

ここまで述べてきた結晶成長機構は、結晶表面のキンクサイトの多さや、結晶化駆動力、つまり過飽和度の大きさによって変化する。したがって、同じ結晶でも結晶面によって結晶成長機構は変わる。また、同じ結晶面であっても過飽和度の大きさによって結晶成長機構が変わる。これらの結果によって結晶は様々な形態をとることになる。図 1-20 に基本的な結晶成長機構をまとめて示す⁵⁰⁾。育成した結晶の表面を観察することでそれぞれの機構によって、成長した跡が観察できるため、どのような環境で成長したか推定することができる。

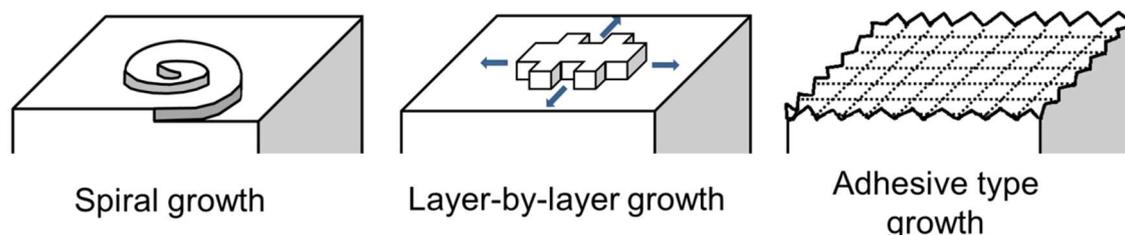


Figure 1-20. Basic crystal growth mechanisms.

バルク状結晶の成長は、溶液中に生じた結晶核を素地にして結晶が成長するというプロセスを経る。一方で、あらかじめ用意した結晶基板上に結晶層を育成することができる。この、基板結晶上に同じ方位関係を持った結晶層を成長させることをエピタキシャル成長という。結晶表面への成長であるため、バルク状結晶の成長も結晶層のエピタキシャル成

長も、ここまで述べてきた基本的な結晶成長機構を踏襲する。図 1-21 に単結晶基板上へのエピタキシャル成長の例を示す。図 1-21 (a) のように成長層をそれと同じ格子定数を持った同質の基板上に成長させる場合をホモエピタキシャル成長と呼ぶ。成長層と基板結晶の格子定数が異なる場合や、基板方位や材質が異なる場合の成長をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。この場合、基板と成長層の格子定数の違いが小さいときには良質の結晶が得られる(図 1-21 (b))。格子定数の違いが大きいと両者の界面にミスフィット転位が入り良質の結晶が得られなくなる(図 1-21 (c))。このため、格子定数が大きく違う基板と結晶層の組み合わせになってしまう場合には、基板と成長層の間のひずみを緩和するため中間層を入れるなどの工夫がなされている⁵¹⁾。サファイア結晶基板上へのルビー結晶の成長は、厳密に言えばヘテロエピタキシャル成長であるが、基板と成長層の格子定数はほとんど変わらないのでホモエピタキシャル成長と同じと考えてよい。あらかじめ用意した結晶基板上への結晶成長であるため、結晶核が生成し成長したバルク状ルビー結晶に比べて、非常に小さな過飽和度のもとでルビー結晶を育成することができる。過飽和度が小さい、つまり平衡に近い条件下でルビー結晶を育成することができるため、基板を種結晶としてルビー結晶が成長すれば成長を制御しやすく、欠陥の少ない高品質のルビー結晶を育成できると考えられる。

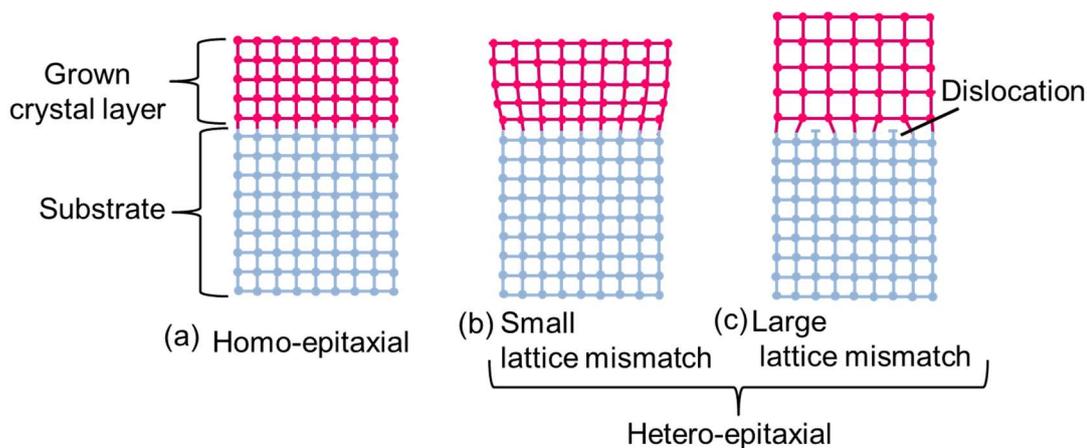


Figure 1-21. Schematic illustration of epitaxial growth of crystal layer on substrate.

1.7 本研究の目的

ルビー結晶は宝石として、また工業材料として重宝されてきた。天然のルビー結晶に関しては、侵略や戦争、資源の枯渇などの問題に加え、産地による品質のばらつきがある。宝石用のルビー結晶を人工的につくることは、これらの問題を解決することにつながるであろう。工業用材料としては、機械的、熱的、化学的に安定であるというその優れた性質から、さらに多くの用途を創出できるであろう。今後ますます増える需要に応えるため、ルビー結晶を簡便に育成でき、その性質を制御できる技術が必要である。本研究では、サファイアを種結晶として良質なルビー結晶をエピタキシャル成長させることを目的とした。そのために、取り扱いが簡単な MoO_3 を用いたフラックス蒸発法によってルビー結晶を育成することにした。良質なルビー結晶を育成するためには、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、④フラックス蒸発抑制剤の効果、⑤ルビー結晶の形状制御に関する知見が必要である。サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜エピタキシャル成長を通じて①～⑤を明らかにした。

1.8 本研究の概要

第1章では、ルビー結晶の性質や用途について触れ、今後ますます増える需要に応えるため、ルビー結晶を簡便に育成でき、その性質を制御できる技術の必要性について述べた。ルビー結晶を人工的に育成する方法についていくつか紹介し、その中でも、ルビー結晶の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長し、装置が簡便で操作が易しいフラックス法の有用性を述べた。良質なルビー結晶を育成するために、サファイアを種結晶としてルビー結晶をエピタキシャル成長させる方法を考え、取り扱いが簡単な MoO_3 を用いたフラックス蒸発法によってルビー結晶を育成することにした。

第2章では、 MoO_3 フラックス蒸発法によるルビー結晶エピタキシャル成長の背景について述べた。まず、 MoO_3 フラックスを選択した理由、 MoO_3 フラックスの特長や課題について言及した。次に、 MoO_3 フラックスに対する溶質の溶解度の測定法について述べた。高温で蒸発しやすい物質である MoO_3 フラックスに対する溶質の溶解度は、これまで実施されてきた方法では溶解度測定ができないため非常に困難であるということに触れた。さらに、 MoO_3 フラックスの蒸発制御について述べた。フラックス蒸発法ではフラックスの蒸発速度が結晶の成長速度に大きく関わる。フラックスの蒸発速度に対する保持温度や蒸発抑制剤の添加量の影響を知ること、結晶成長を適切に制御できることについて触れた。最後に MoO_3 フラックスから成長したルビー結晶の形状について述べた。各結晶面におけるサファイア結晶基板の溶解速度とルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求めることで、ルビー結晶の形状制御ができるという考えを述べた。

第3章では、1050～1200°CにおけるMoO₃フラックスに対するAl₂O₃の溶解度を測定し、溶解度曲線を描いた。1050°Cから1200°Cまでの溶解度は、約9.6 mol%から10.0 mol%まで変化した。この範囲での溶解度の増加は、わずか0.4 mol%であった。溶解度の温度依存性が小さいため、MoO₃フラックスから結晶を育成する場合には蒸発法が適していることが判明した。また、この溶解度測定法は、フラックスの蒸発に伴って溶質が系外に出ることなく、溶解したすべてのAl₂O₃溶質が系内でルビー結晶として成長するという前提に基づいていた。サファイア結晶基板の溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を調査することによって、この前提を証明した。

第4章では、MoO₃フラックス蒸発法によって1100°Cでサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、その結晶膜の品質を評価した。ルビー結晶膜表面の成長パターン、およびルビー結晶膜/サファイア結晶基板の平滑な界面の状態に基づいて、ルビー結晶膜は安定した条件下で成長したと推定した。XRDおよびEBSD分析データに基づいて、結晶膜の結晶学的配向は基板結晶の配向と同じであり、結晶膜はエピタキシャル成長したことが明らかになった。また、1100および1200°Cにおいて、フラックス蒸発速度、ルビー結晶膜の成長速度の比較、および育成したルビー結晶膜の表面形態観察を行うことにより、ルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響を明らかにした。ルビー結晶膜成長速度はフラックス蒸発速度によって決まることが分かった。フラックスの蒸発が速いため、高温ではルビー結晶膜の成長が速いことが明らかになった。

第5章では、MoO₃フラックス蒸発によるサファイア結晶基板上のルビー結晶膜のエピタキシャル成長における蒸発抑制剤の役割を解明した。まず、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)を添加してMoO₃フラックスの蒸発を抑制するメカニズムを解明した。Na₂CO₃とMoO₃からなる化合物が溶液の表面に浮遊し、それによりMoO₃フラックスの蒸発が抑制されることが明らかになった。次に、フラックスの蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度に及ぼすNa₂CO₃添加の影響を調べた。Na₂CO₃を添加したことでフラックスの蒸発速度が遅くなった効果により、ルビー結晶成長速度は遅くなった。最後に、ルビー結晶成長における平衡からのずれに及ぼすNa₂CO₃添加の効果を調べた。Na₂CO₃の添加によって、系が平衡に非常に近い状態を保ちながらルビー結晶膜を育成できることが明らかになった。

第6章では、まず、MoO₃フラックス蒸発法によってルビー結晶が成長する際の、各結晶面における成長速度の相対的な違いを明らかにした。(11 $\bar{2}$ 3)、(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)、(10 $\bar{1}$ 0)面の順に成長速度は遅かった。次に、成長速度に関する知識を応用して、大型バルク状ルビー結晶をデザインし、育成した。このバルク状ルビー結晶は、サファイアの種結晶を使用して育成した。各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違いに基づいて、サファイア種結晶の形状を決定した。また、Al₂O₃溶質の質量、保持温度、およびフラックス蒸発抑制剤の添加量は、第3～5章で求めたAl₂O₃溶質のMoO₃への溶解度、ルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響、および蒸発抑制剤の役割の知識によって決定した。育成したルビー結晶は透明な赤色を示した。ルビー結晶とサファイア種結

晶の界面は滑らかで、粒界のない単結晶として成長した。ルビー結晶の質量は、元の種結晶の質量の約 2 倍であった。エピタキシャル成長研究により、所望の形状の結晶を設計できることがわかった。

第 7 章では、本研究の総括として、成果のまとめと今後の展望について述べた。成果のまとめとして、 MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶をエピタキシャル成長させる際に必要な、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、④フラックス蒸発抑制剤の効果、⑤ルビー結晶の形状制御に関する知見について述べた。今度の展望として、サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長を応用した基礎的な結晶成長メカニズム解明、 Al_2O_3 結晶中への元素のドーピングによる新しい機能を持った結晶の育成や、 Al_2O_3 とは別のコランダム構造の結晶育成の可能性について述べ、本論文の結びとした。

参考文献

- 1) 諏訪恭一, “決定版 宝石”, 世界文化社, p.82, **2013**.
- 2) Elwell, D., Scheel, H. J., “Crystal Growth from High-Temperature Solutions”, Academic Press: London, pp.30–34, **1975**.
- 3) ロナルド・ルイス・ボネウイツ, “ROCK and GEM 岩石と宝石の大図鑑”, 誠文堂新光社, p.148, **2007**.
- 4) 白水晴雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂出版, pp.72–80, **1989**.
- 5) スミソニアン協会監修, 諏訪恭一, 宮脇律郎日本語版監修, “GEM 宝石と鉱物の大図鑑 地球が生んだ自然の宝物”, 日東書院本社, p.71, **2017**.
- 6) 白水晴雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂出版, pp.54–56, **1989**.
- 7) 桐山良一, “結晶工学ハンドブック”, 山本美喜雄編, 共立出版, pp.45–46, **1971**.
- 8) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原英昭, “化学大辞典”, 東京化学同人, p.865, **1989**.
- 9) ギャリー・ホール, “宝石の写真図鑑”, 萩原喬司編, 日本ヴォーグ社, p.20, **1996**.
- 10) ICDD PDF 46–1212.
- 11) Lewis, J., Schwarzenbach, D., Flack, H. D., “Electric field gradients and charge density in corundum, α -Al₂O₃”, *Acta Crystallogr. A*, Vol.38, pp.733–739, **1982**.
- 12) 中原勝儼, “色の科学”, 培風館, pp.82–92, **1985**.
- 13) 中原勝儼, “色と化学 (3)”科学と教育, Vol.43, pp.383–389, **1995**.
- 14) 白水晴雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂出版, pp.45–46, **1989**.
- 15) スミソニアン協会監修, 諏訪恭一, 宮脇律郎日本語版監修, “GEM 宝石と鉱物の大図鑑 地球が生んだ自然の宝物”, 日東書院本社, pp.20, 76, **2017**.
- 16) 遠山正俊, “時計用宝石軸受”, 精密機械, Vol.33, pp.6–11, **1967**.
- 17) 谷口紀男, “時計に用いられる貴石”, 日本時計学会誌, Vol.22, pp.41–55, **1962**.
- 18) Maiman, T. H., “Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature*, Vol.187, pp.493–494, **1960**.
- 19) 中島章, “レーザーと医療”, 日本レーザー医学会誌, Vol.8, pp.1–2, **1988**.
- 20) 館下亨, 小野一郎, 郡司裕則, 佐藤守弘, 金子史男, “Q-switched ルビーレーザーを用いた太田母斑に対する治療法についての検討”, 日本レーザー医学会誌, Vol.16, pp.297–299, **1995**.
- 21) 小野一郎, 館下亨, “太田母斑に対する我々のレーザー治療の考え方”, 日本レーザー医学会誌, Vol.17, pp.45–48, **1996**.
- 22) 渥美和彦, “レーザー医療応用”, レーザー研究, Vol.38, pp.60–63, **2010**.
- 23) 小野一郎, 郡司裕則, 有賀毅二, 長谷川隆哉, 佐藤守弘, 吉田弘昭, 伊藤信夫, 金子史男, “ルビーレーザー照射後の皮膚の病理組織学的変化”, 日本レーザー医学会誌, Vol.11, pp.99–106, **1991**.
- 24) 久保勝俊, 杉田好彦, 前田初彦, “レーザーと生体応答”, 日本レーザー歯学会誌, Vol.20,

- pp.174–178, **2009**.
- 25) 島川正憲, 長野幸隆, “レーザによる微細穴あけ加工”, 精密機械, Vol.37, pp.52–61, **1971**.
 - 26) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, pp.1–6, **2010**.
 - 27) 白水晴雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂出版, pp.33–37, **1989**.
 - 28) 丸山光弘, “引き上げ法によるルビー単結晶”, 応用物理, Vol.36, p.127, **1967**.
 - 29) 白木健一, 丸山光弘, 松井純爾, “ルビー単結晶の成長方法による比較”, 電気化学および工業物理化学, Vol.35, pp.125–134, **1967**.
 - 30) 松岡正邦, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, p.1, **2002**.
 - 31) 大石修治, 近藤人資, 小林壮, 渡辺章司, 若林信一, 住吉義博, “ルビー結晶のフラックス育成”, 日本化学会誌, Vol.2, pp.107–111, **1997**.
 - 32) Watanabe, K., Iida, A., Sumiyoshi, Y., “Growth of corundum single crystals by seed rotation method”, *J. Cryst. Growth*, Vol.54, pp.381–393, **1981**.
 - 33) Watanabe, K., Sumiyoshi, Y., “Growth of corundum single crystals from Na_3AlF_6 -x Li_3AlF_6 system fluxes”, *J. Cryst. Growth*, Vol.41, pp.1–4, **1977**.
 - 34) Watanabe, K., Sumiyoshi, Y., Sunagawa, I., “Growth mechanism of corundum crystals from cryolite (Na_3AlF_6) flux” *J. Cryst. Growth*, Vol.42, pp.293–298, **1977**.
 - 35) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
 - 36) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
 - 37) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
 - 38) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a Li_2O - MoO_3 Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
 - 39) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
 - 40) Liu, Y., Ning, X. S., “Termination, stability and electronic structures of α - Al_2O_3 ($0\bar{1}14$) surface: An *ab initio* study”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.303, pp.210–216, **2014**.
 - 41) Marmier, A., Parker, S. C., “*Ab initio* morphology and surface thermodynamics of α - Al_2O_3 ”, *Phys. Rev. B.*, Vol.69, p.115409, **2004**.
 - 42) Marmier, A., Finnis, M. W., “Dynamics and free energy of α -alumina (0001) surfaces: I. Semi-empirical model”, *J. Phys.*, Vol.14, pp.7797–7810, **2002**.

- 43) 大石修治, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, p.122, **2002**.
- 44) Oishi, S., Sugiura, I., “Growth of chlorapatite crystals from a sodium chloride flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.70, pp.2483–2487, **1997**.
- 45) Oishi, S., Hirao, M., “Effect of starting compositions on the growth of calcium tungstate crystals from sodium tungstate flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.63, pp.984–987, **1990**.
- 46) Oishi, S., Hirao, M., “Growth of emerald crystals from $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ flux”, *J. Mater. Sci.*, Vol.26, pp.6401–6407, **1991**.
- 47) Oishi, S., Furuichi, Y., Kitajima, K., “Growth of NiWO_4 crystals from a $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ flux”, *J. Mater. Sci.*, Vol.31, pp.5309–5312, **1996**.
- 48) Oishi, S., Michiba, N., Ishizawa, N., Rendon-Angeles, J. C., Yanagisawa, K., “Growth of barium chlorapatite crystals from a sodium chloride flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.72, pp.2097–2101, **1999**.
- 49) 松岡正邦, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, pp.4–5, **2002**.
- 50) 砂川一郎, “結晶 成長, 形, 完全性”, 共立出版, pp.33–41, **2003**.
- 51) 中嶋一雄, “エピタキシャル成長のメカニズム”, 共立出版, p.3, **2002**.

第2章 三酸化モリブデンフラックス蒸発法によるルビー結晶エピタキシャル成長の背景

2.1 フラックスの選択理由と課題

フラックス法は、高温溶液からの結晶成長であるので、溶解・析出のプロセスを経る。したがって、高温で溶質を溶解する能力と結晶だけを安定相として析出する能力が必要である。つまり、フラックスと溶質の間にはある程度の類似性と相違性が必要である。酸化物フラックスから酸化物結晶を育成する際は、酸・塩基性度パラメータなどを参考にする¹⁾。酸・塩基性度パラメータとは、酸化物の酸・塩基の強さを定量的に表す尺度である。表2-1に代表的な酸化物の酸・塩基性度パラメータを示す²⁾。値が小さいほど酸化物から金属イオンを放出しやすいため塩基性度が高く、大きいほど酸性度が高くなる。ルビー結晶の主成分である Al_2O_3 は両性酸化物であり、 MoO_3 は強い酸性酸化物である。したがって Al_2O_3 は MoO_3 フラックスと反応し溶解すると予測される。また、駆動力を与えれば MoO_3 フラックスから Al_2O_3 は析出すると考えられる。酸・塩基性度パラメータに基づいて MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成することを決めた。

MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成する際の利点として、育成温度はルビーの融点の半分(1050~1200°C)程度であること、フラックスが蒸発するため結晶からのフラックスの分離が容易であること、環境や人体への影響が少ないことなどが挙げられる²⁾。これまでに、 MoO_3 フラックス蒸発法を使用した六方両錐形ルビー結晶の育成³⁾⁻⁷⁾、およびアルミナるつぼ上へのルビー層のコーティング^{8),9)}の報告がある。これらの研究をもとに、 MoO_3 フラックス蒸発法によるサファイアを種結晶としたルビー結晶のエピタキシャル成長に関する課題をいくつか挙げた。 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成する際には、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、④フラックス蒸発抑制剤の効果、⑤ルビー結晶の形状制御に関する知見が必要である。①~⑤の知見はこれまでに明らかになっていない。②については、サファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、表面形態の観察および結晶学的配向性の調査によってルビー結晶膜の品質を評価できる。①および③~⑤に関しては次節以降に解明方法を述べる。

Table 2-1. Acidity / basicity parameter of oxides.

	Oxide	Acidity / basicity parameter
Basic oxide	K_2O	68
	Na_2O	77
	Li_2O	84
	BaO	122
	SrO	129
	CaO	137
	MgO	151
	PbO	192
Amphoteric oxide	Bi_2O_3	254
	Cr_2O_3	295
	Fe_2O_3	298
Acidic oxide	Al_2O_3	305
	ZrO_2	389
	B_2O_3	682
	SiO_2	774
	V_2O_5	852
	WO_3	951
	MoO_3	953

2.2 フラックスに対する溶質の溶解度

フラックスに対する溶質の溶解度測定は、一般的に急冷法で実施する¹⁾。溶質結晶とフラックスを白金るつぼに入れ、所定温度に保持し、フラックス質量と溶質結晶の減少質量に基づいて溶解度を算出する。したがって、所定温度で数時間保持して、フラックスへの溶質の溶解・析出が平衡状態になる必要がある。しかし、 MoO_3 フラックスは揮発性物質であり、加熱すると質量が減少するため、この方法では溶解度を測定できない。したがって、 MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 溶質の溶解度を測定することは困難である。これまでに、 1100°C における MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 溶質の溶解度は $7\sim 10\text{ mol}\%$ と予測された。図 2-1 は育成した粒状ルビー結晶の平均長さ (L_{av}) と平均幅 (W_{av}) に対する Al_2O_3 溶質濃度の依存性を示す⁵⁾。 Al_2O_3 溶質濃度を $7\text{ mol}\%$ に調製することで大きなルビー結晶が得られた。一般的に、溶解度より若干少ない溶質を溶解した溶液からは、溶質を均一に溶解するため大きな結晶が得られる。また、 Al_2O_3 溶質が MoO_3 フラックスに溶解し、析出するまでに MoO_3 フラックスはいくらか蒸発する。これらの事実から、 MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 溶質の溶解度は $7\text{ mol}\%$ より少し大きい値であることを予測した。

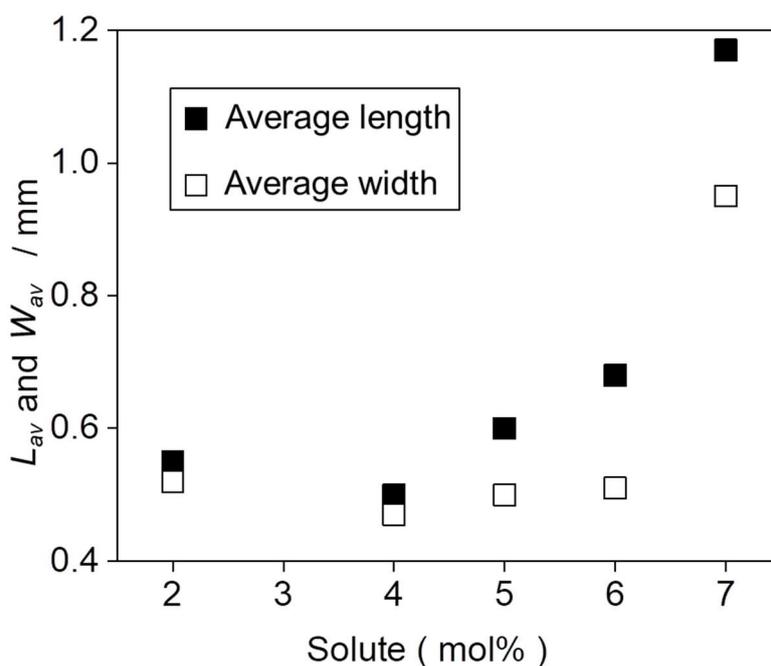


Figure 2-1. Variation of average length and width values of ruby crystals grown with solute concentration⁵⁾.

ここで、サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜エピタキシャル成長を応用した MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 溶質の溶解度測定法についての考えを述べる。 MoO_3 フラックスは高温で蒸発しやすい物質であるが、 Al_2O_3 溶質が溶解し、析出するプロセスを必ず経る。したがって、 Al_2O_3 溶質の供給源であるサファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結

晶の成長に移行した瞬間を捉えることにより、溶解度を測定できると考えた。図 2-2 にサファイア結晶基板の溶解が、平衡状態を経てルビー結晶の成長に移行する様子を模式的に示す。まず、サファイア結晶基板は融解した MoO_3 フラックスに溶解する(図 2-2(a))。フラックスが蒸発する間、サファイア結晶基板は溶解し続け、サファイア結晶基板の溶解と析出が平衡状態に達する(図 2-2(b))。フラックスはさらに蒸発し、ルビー結晶膜がサファイア結晶基板上に成長し始める(図 2-2(c))。溶解度は、平衡状態でのフラックスに対する溶質濃度である(図 2-2(b))。したがって、図 2-2(b)の状態におけるサファイア結晶基板の質量損失と残留フラックスの質量を測定することによって溶質濃度を決定できる。また、サファイア結晶基板の表面を観察することにより、結晶成長の開始を判断することができる。サファイア結晶基板上へのエピタキシャル成長の場合、結晶核が生成しバルク状ルビー結晶が成長した場合に比べて、非常に小さな過飽和度のもと、つまり平衡に近い条件のもとでルビー結晶を育成できる。この特長を活かして、サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行した瞬間を、非常に平衡に近い条件で捉えられるため、前述の①フラックスに対する溶質の溶解度を測定することができる。

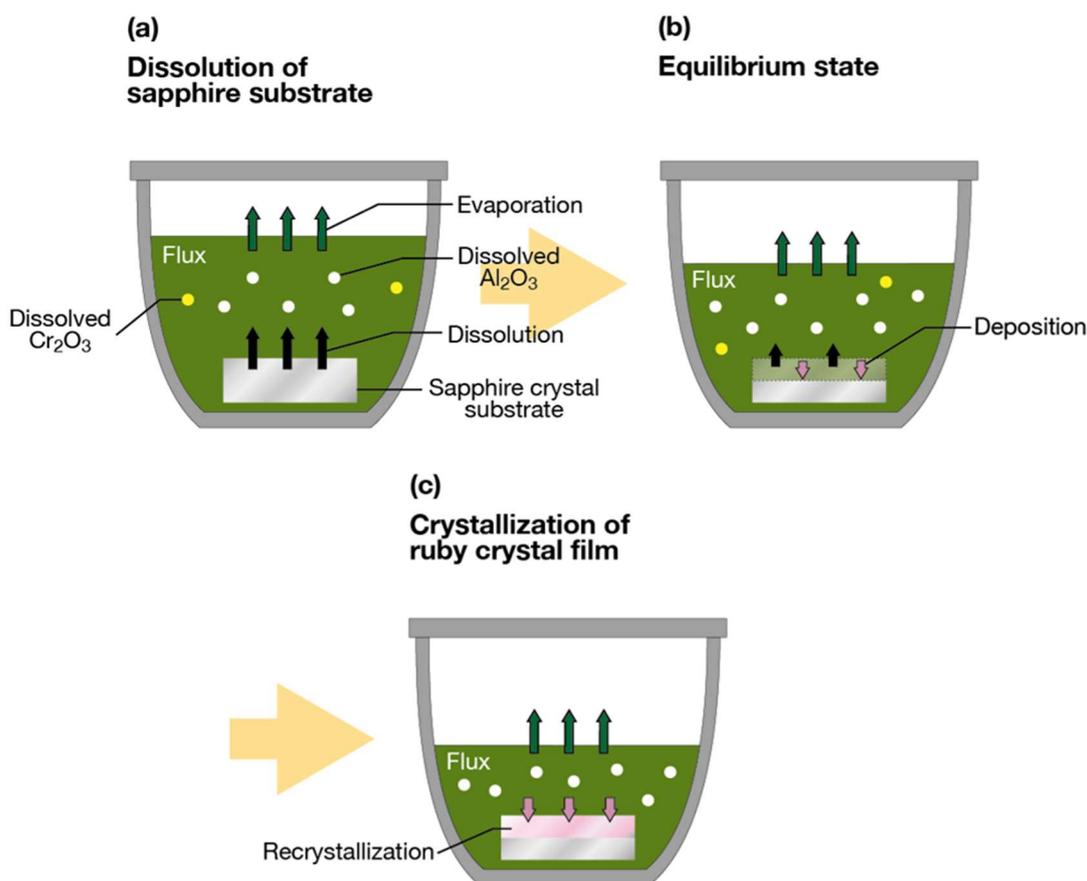


Figure 2-2. Schematic illustration showing that dissolution of sapphire crystal substrate is shifted to growth of ruby crystal via an equilibrium states.

2.3 フラックス蒸発の制御

フラックス蒸発法では、フラックスの蒸発に伴い溶液に溶解しきれなくなった溶質が結晶化する。したがって、フラックスに対する溶質の溶解度と、フラックス蒸発速度が結晶の成長速度を支配する。フラックスの蒸発速度は保持温度や、蒸発抑制剤の添加によって制御することができる。まず、フラックスの蒸発速度に及ぼす保持温度の影響について述べる。図 2-3 (a) は MoO_3 フラックス蒸発と育成したルビー結晶の大きさの保持温度依存性を示す⁶⁾。同じ時間内での MoO_3 フラックスの蒸発量は 1100°C 以上で多くなった。また、ルビー結晶も 1100°C 以上で大きく成長した。保持温度が高いほどフラックス蒸発速度が速く、結晶化も速く進むことが予想できる。本研究では、 MoO_3 フラックス蒸発速度に及ぼす保持温度の影響を明らかにした。さらに育成したルビー結晶表面形態観察と、フラックスに対する溶質の溶解度を踏まえて結晶成長速度に関して考察することで、前述の③のルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響を明らかにすることができる。次に、 MoO_3 フラックスへの蒸発抑制剤添加の効果について述べる。これまでに、 A_2CO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) を添加すると、 $\text{A}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスを生成し、 MoO_3 フラックスの蒸発を抑制できることが経験的に分かっている^{6),7)}。 $\text{A}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ はよく知られた酸化物フラックスであり、複合酸化物の高温熱量測定に広く使用されている¹⁰⁾⁻¹²⁾。図 2-3 (b) は MoO_3 フラックス蒸発の蒸発抑制剤 (Li_2O) 添加量依存性を示す⁶⁾。蒸発抑制剤を添加しなかった際のフラックス蒸発量を 100% とすると、同じ時間、同じ温度で保持すると 8 mol% の Li_2O を添加した場合、フラックス蒸発量は 30% 程度になる。蒸発抑制剤の添加量が多いほど MoO_3 フラックスの蒸発は抑えられることが分かる。これは蒸発抑制剤によってフラックスの蒸発速度が遅くなったためであり、結晶成長速度も遅くなることが予想できる。本研究では、 MoO_3 フラックスに蒸発抑制剤を添加した際の蒸発抑制メカニズムや、 MoO_3 フラックスの蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度に及ぼす蒸発抑制剤添加の影響を調べた。さらに、ルビー結晶成長における平衡からのずれに及ぼす蒸発抑制剤添加の効果調べた。これらの知見により、前述の④のルビー結晶成長に及ぼすフラックス蒸発抑制剤の効果を一層明らかにすることができる。

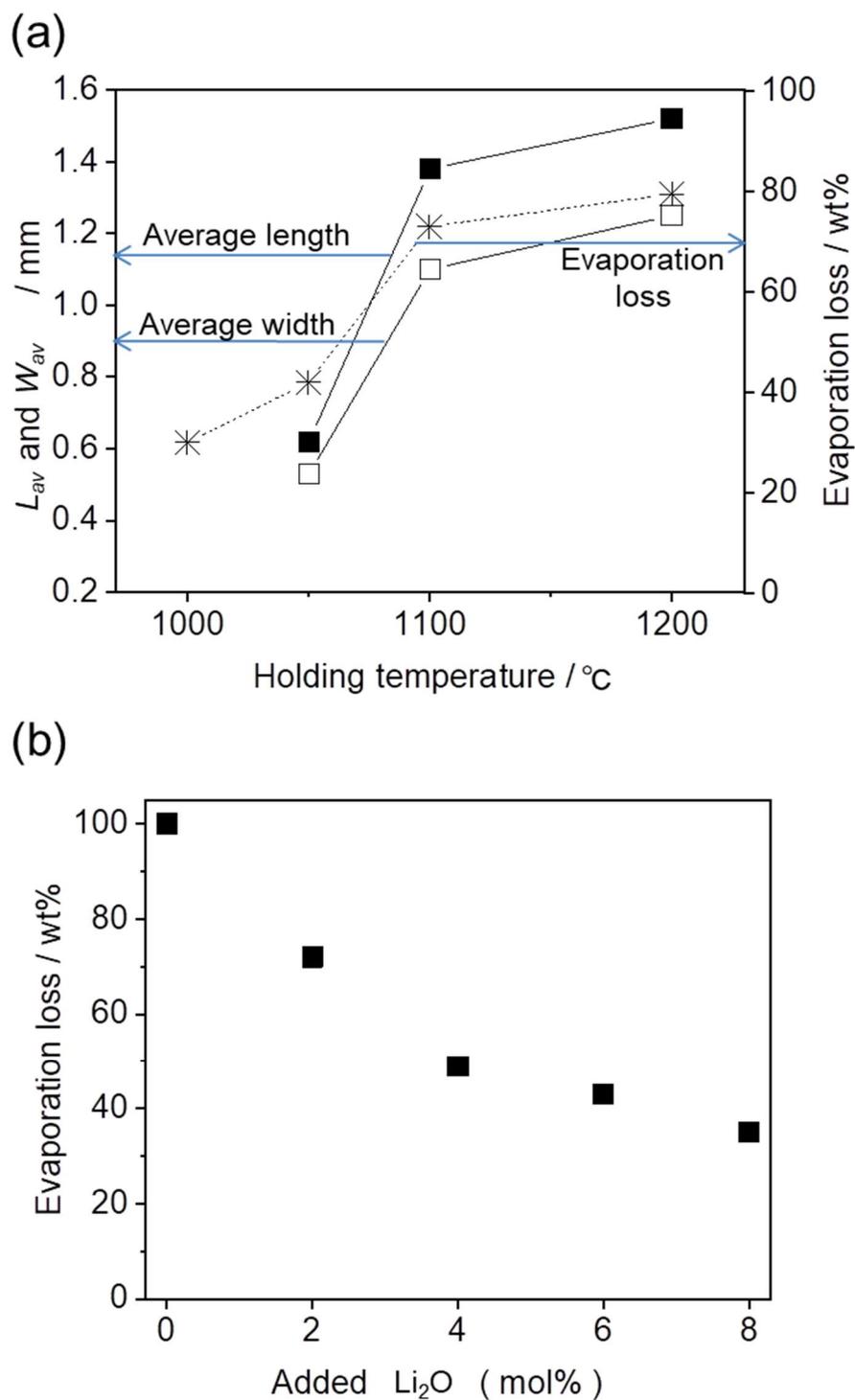


Figure 2-3. (a) Growth temperature dependence on MoO₃ flux evaporation and grown ruby crystal size and (b) added amount dependence of evaporation inhibitor on MoO₃ flux evaporation⁶⁾.

2.4 フラックスから成長したルビー結晶の形状

MoO₃ フラックスからは、六方両錐形のルビー結晶が生成した³⁾⁻⁷⁾。(11 $\bar{2}$ 3)面によって囲まれた形状を示した。これは、ルビー結晶が成長する過程で(11 $\bar{2}$ 3)面の成長が最も遅く、大きく発達した結果である。つまり、MoO₃ フラックスによってルビー結晶は様々な方位に成長するが、 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向の成長が最も遅いということである。あるフラックスについて、結晶成長中の各結晶面の成長速度の相対的な違いがわかっている場合には、所望の形状の結晶をデザインし、育成することができる。しかし、成長速度が速い面は消滅してしまうため、成長中に各結晶面の成長速度を調べることは困難である。そこで、サファイア結晶基板上へのエピタキシャル成長を応用して、各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求めることを考えた。結晶面があらかじめ発達した基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させても、成長速度の速い結晶面は消滅しない。白金るつぼ内で、異なる結晶面をあらかじめ発達させた複数の基板上に、同時にルビー結晶膜を育成し、観察することで結晶の成長速度について考察した。これらの知見により、前述の⑤のルビー結晶の形状制御を可能にする。

2.5 第2章まとめ

MoO₃フラックス蒸発法によるルビー結晶エピタキシャル成長の背景について述べた。溶質を溶解する能力と結晶を析出する能力があること、結晶からのフラックスの分離が容易であること、環境や人体への影響が少ないことなどに基づいて、MoO₃フラックスからルビー結晶を育成することを決めた。MoO₃フラックスからルビー結晶を育成する際の課題として、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、④フラックス蒸発抑制剤の効果、⑤ルビー結晶の形状制御に関する知見が必要であることに言及した。①の MoO₃フラックスに対する溶質の溶解度の測定法について述べた。高温で蒸発しやすい物質である MoO₃フラックスに対する溶質の溶解度は、これまで実施されてきた方法では測定ができないため非常に困難である。サファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶の成長に移行した瞬間を捉えることにより、溶解度を測定できると考えた。②については、サファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、表面形態の観察および結晶学的配向性の調査によってルビー結晶膜の品質を評価できることを述べた。フラックス蒸発速度や結晶成長速度に及ぼす保持温度や蒸発抑制剤添加の影響に関して考察することで、③のルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響や、④のルビー結晶成長に及ぼすフラックス蒸発抑制剤の効果进行を明らかにすることについて述べた。MoO₃フラックスから成長したルビー結晶の形状について述べた。フラックスについて、各結晶面における結晶成長中の成長速度の相対的な差がわかっている場合には、所望の形状の結晶をデザインし、育成することができる。しかし、成長速度が速い面は消滅してしまうため、成長中に各結晶面の成長速度を調べることは困難である。そこで、サファイア結晶基板上へのエピタキシャル成長を応用して、各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求めることで、⑤のルビー結晶の形状制御ができるという考えを述べた。

参考文献

- 1) 大石修治, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, pp.112–123, **2002**.
- 2) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, pp.5–20, **2010**.
- 3) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
- 4) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
- 5) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
- 6) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
- 7) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
- 8) Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S., “Unique coating of ruby crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation”, *Chem. Lett.*, Vol.34, pp.1620–1621, **2005**.
- 9) Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S., “Highly crystalline ruby coating on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces by flux evaporation”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.115, pp.379–382, **2007**.
- 10) Navrotsky, A., “Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited”, *Phys. Chem. Miner.*, Vol.24, pp.222–241, **1997**.
- 11) Vradman, L.; Navrotsky, A., “Surface energetics of nanoscale $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.96, pp.3202–3209, **2013**.
- 12) Marinescu, C.; Vradman, L.; Tanasescu, S.; Navrotsky, A., “Thermochemistry of perovskites in the lanthanum–strontium–manganese–iron oxide system”, *J. Solid State Chem.*, Vol.230, pp.411–417, **2015**.

第3章 三酸化モリブデンフラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度

3.1 緒言

結晶成長の駆動力は平衡状態からのずれである^{1),2)}。溶液成長では、溶質を過剰に含む溶液が過飽和状態を解消しようとすることによって結晶成長の駆動力を得る³⁾⁻⁶⁾。平衡状態でフラックスに溶けている溶質の飽和濃度を溶解度と呼ぶ⁷⁾。溶解度に基づいて、溶質濃度を決め、最適な条件下で結晶を育成することができる⁸⁾。これまでに、 MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐形粒状ルビー結晶の育成⁹⁾⁻¹³⁾、およびアルミナるつぼ上へのルビー層のコーティング^{14),15)}の報告がある。一方、溶液法の基礎的な情報である MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度は測定されてこなかった。 MoO_3 フラックスは揮発性物質であり、その質量は加熱すると減少するため、溶解度を測定することは困難であった。一般に、非揮発性フラックスの場合、溶質結晶とフラックスを白金製るつぼ内で所定の温度に保持し、フラックス質量と結晶の質量減少量から溶解度を測定することができる¹⁶⁾⁻²⁰⁾。状態を平衡にするためには、所定の温度で数時間保持する必要がある。しかし、この方法は高温で蒸発しやすい物質である MoO_3 フラックスには適用できない。この問題を解決するために、サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長を応用して、 MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度を測定する新しい方法を考案した。サファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶膜の成長へ移行した瞬間を捉えることによって溶解度を測定できると考えた。複数の温度における溶解度を測定することができれば、溶解度曲線を描くことができる。溶解度の温度依存性を示す溶解度曲線に基づいて、適切な溶質量を計算することができ、最適な条件下で結晶を育成することができる。

上記の溶解度測定法は、フラックスの蒸発に伴って溶質が系外に出ることなく、溶解したすべての Al_2O_3 溶質が系内でルビー結晶として成長するという前提に基づいている。溶解前後のサファイア結晶基板の質量の差を使用して、 Al_2O_3 の溶解質量を計算したためである。したがって、基板の溶解によって供給される Al_2O_3 溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を調査する必要がある。

本章では、高温で蒸発する物質である MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度測定手法を確立し、 $1050\sim 1200^\circ\text{C}$ における MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度曲線を描くことを目的とした。また、サファイア結晶基板の溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を調査することによって、溶解したすべての Al_2O_3 溶質が系内でルビー結晶として成長することを証明した。

3.2 実験方法

3.2.1 ルビー結晶膜育成のための原料と方法

サファイア結晶基板の表面から溶質としての Al_2O_3 を供給した。(0001)面が発達した基板(株式会社信光社)を用いた。基板形状は、 20×20 mm、厚さ 2 mm の板状であった。使用した基板の例を図 3-1 に示す。基板は、TSMG (Top Seeded Melt Growth) 法によって育成し、表面を鏡面研磨してあった。フラックスには MoO_3 (株式会社アライドマテリアル) を使用した。 Cr_2O_3 (関東化学株式会社) を酸化物ドーパントとして添加した。フラックス (30 g) およびドーパント (0.012g) を秤量し、混合した。容量 50 cm^3 の白金製るつぼの底に基板を配置した。フラックスとドーパントの混合物もるつぼに入れた。るつぼを白金製の蓋でゆるく閉じた。ルビー結晶膜の育成条件を表 3-1 にまとめて示す。

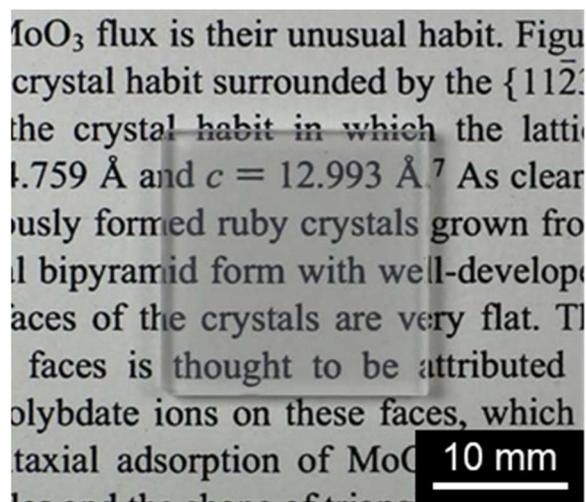


Figure 3-1. Photograph of an example of sapphire crystal substrate used in experiment.

Table 3-1. Growth conditions for ruby crystal films.

Run No.	Holding temperature (°C)	Holding time (min)	Cooling rate (°C/h)
1	1050	190	Air cooling
2	1050	205	Air cooling
3	1050	220	Air cooling
4	1100	30	Air cooling
5	1100	60	Air cooling
6	1100	100	Air cooling
7	1100	120	Air cooling
8	1100	130	Air cooling
9	1100	140	Air cooling
10	1100	160	Air cooling
11	1100	210	Air cooling
12	1100	300	Air cooling
13	1100	1200	150
14	1150	60	Air cooling
15	1150	70	Air cooling
16	1150	80	Air cooling
17	1200	20	Air cooling
18	1200	30	Air cooling
19	1200	40	Air cooling
20	1200	60	Air cooling
21	1200	90	Air cooling
22	1200	1200	150

3.2.2 サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長

サファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させた(表 3-1 の Run No.13)。基板とフラックス混合物が入ったるつぼを耐火ブロックに入れ、電気炉内で $400^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1100°C に加熱し、その温度で 1200 分間保持した。その後、るつぼを温度プログラムによって $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 500°C に冷却し、炉内で室温まで冷却した。るつぼ内のフラックスは完全に蒸発した。ルビー結晶膜がエピタキシャル成長したサファイア結晶基板をるつぼから取り出した。

3.2.3 フラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度測定

1050, 1100, 1150 および 1200°C における MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度を測定した(表 3-1 の Run No.1-12, 14-19)。これらの溶解度をもとに MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度曲線を描いた。それぞれのサンプルを $400^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で所定の温度まで加熱し、その温度で 20-300 分間保持した。所定の温度に達した後の保持時間を変えることにより、 MoO_3 フラックスへの Al_2O_3 溶解濃度を制御した。保持時間の変化によって、 Al_2O_3 溶解質量と MoO_3 フラックス蒸発質量が変化するため、溶質濃度が変化した。続いて、サンプルを電気炉から取り出し、液状のフラックスを注ぎだした後、空気中で室温(約 20°C)まで冷却した。温水を使用して、残留 MoO_3 フラックスを除去した。サファイア結晶基板の表面を観察することによって、サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長へ移行した瞬間を判断した。

溶解した Al_2O_3 の質量を残留溶液の質量(残留 MoO_3 フラックスと溶解した Al_2O_3 の質量)で割ることで、 Al_2O_3 溶解濃度を計算した。溶解前後のサファイア結晶基板の質量差によって、溶解した Al_2O_3 の質量を計算した。もとのフラックスと蒸発したフラックスの質量差によって、残留フラックスの質量を計算した。実験前後の混合物を含む白金るつぼの質量差によって、蒸発したフラックスの質量を計算した。

3.2.4 フラックスに溶解した酸化アルミニウム溶質の物質収支

サファイア結晶基板の溶解によって供給された Al_2O_3 溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を 1100 および 1200°C で調査した(表 3-1 の Run No.8-13, 18-22)。蒸発した MoO_3 フラックス質量に対してプロットした成長したルビー結晶質量から物質収支を評価した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行したとき(平衡状態)と、ルビー結晶成長中における Al_2O_3 溶解質量の差から、成長したルビー結晶の質量を計算した。溶解度測定と同じ方法で、蒸発した MoO_3 フラックスの質量を測定した。実験前後の白金製るつぼの質量差を使用して、るつぼの壁に成長した粒子状ルビー結晶の質量を計算した。

3.2.5 特性評価

ルビー結晶膜の色や形状を肉眼により観察した。さらに光学顕微鏡(BX60, Olympus)および 3D 光学顕微鏡(Contour GT, Bruker)を使用してルビー結晶膜の表面形態を調査した。

3.3 結果と考察

3.3.1 サファイア結晶基板にエピタキシャル成長したルビー結晶膜

MoO₃ フラックスの等温蒸発によってサファイア結晶基板にルビー結晶膜を育成した(表 3-1 の Run No.13)。サファイア結晶基板に成長したルビー結晶膜を図 3-2(a)に示す。サファイア結晶基板は赤色透明のルビー結晶膜で覆われた。図 3-2(b)は(a)に示したルビー結晶膜が成長した基板中心部分断面の光学顕微鏡写真を示す。ルビー結晶膜の厚さは約 200 μm であった。ルビー結晶膜と基板の間の界面は比較的滑らかであった。界面の状態に基づいて、ルビー結晶膜はサファイア結晶基板にエピタキシャル成長したと推定した。溶質としての Al₂O₃ はサファイア結晶基板の表面からのみ供給された。ルビー結晶膜が成長したことは、Al₂O₃ 溶質が溶解し、析出するプロセスを経ることを示した。したがって、Al₂O₃ 溶質の供給源であるサファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶の成長に移行した瞬間を捉えることにより、溶解度を測定できる可能性は十分にあると考えた。

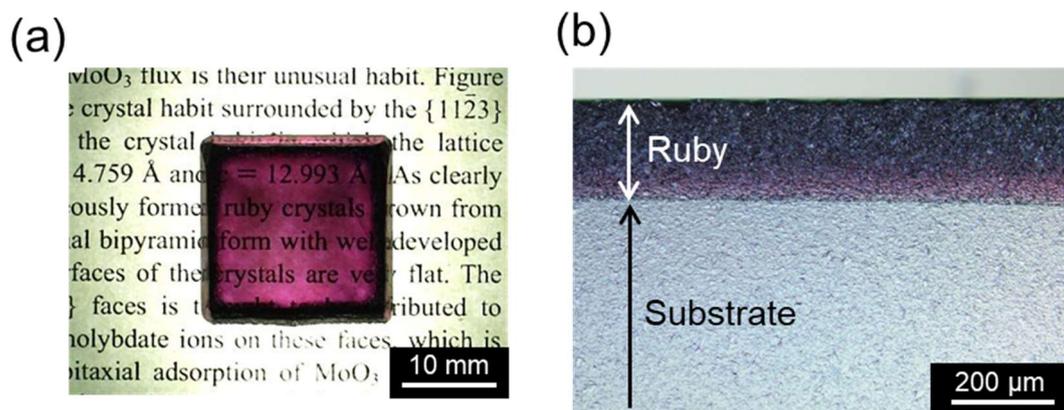


Figure 3-2. (a) Photograph of ruby crystal film grown on sapphire crystal substrate. (b) Optical micrograph of cross-section of center portion of ruby crystal film and substrate.

3.3.2 サファイア結晶基板の溶解からルビー結晶膜の成長に移行する平衡点

1050, 1100, 1150 および 1200°C における MoO₃ に対する Al₂O₃ の溶解度を測定するため、サファイア結晶基板の溶解からルビー結晶膜の成長に移行する平衡点を捉えた(表 3-1 の Run No.1-12, 14-19)。まず、代表的に 1100°C における保持時間に対してプロットした Al₂O₃ の溶解質量を図 3-3 に示す。図 3-3 に示した数字は、表 3-1 に示した Run No.に対応している。保持時間 130 分(Run No.8)までは Al₂O₃ の溶解質量は増加した。130 分を超えると、Al₂O₃ の溶解質量は減少した。保持時間 130 分まではサファイア結晶基板が溶解し、130 分以降はサファイア結晶基板にルビー結晶が成長したことを示した。1050, 1100, 1150 および 1200°C における保持時間に対してプロットした Al₂O₃ の溶解質量をまとめて図 3-4 に示す。いずれの温度においても、Al₂O₃ の溶解質量にはピークが見られた。これは、それぞれのピ

一時間までに、サファイア結晶基板が溶解したことを意味する。ピーク時間後には、サファイア結晶基板上にルビー結晶が成長するため Al_2O_3 の溶解質量は時間とともに減少した。これらの結果は、サファイア結晶基板の溶解からルビー結晶の成長へ移行した瞬間が、Run No.2, 8, 15, および 18 に対応することを示唆した。サファイア結晶基板上に溶質が析出することで、その析出のためのエネルギーは小さく抑えられる。したがって、ルビー結晶の成長へ移行した後、溶液の過飽和度は小さく抑えられるため系は平衡に近い状態を保つ。平衡に限りなく近い状態を十分に捉えているため、Run No.2, 8, 15, および 18 における Al_2O_3 溶解濃度を計算すれば、 Al_2O_3 の溶解度を正確に測定できると考えた。

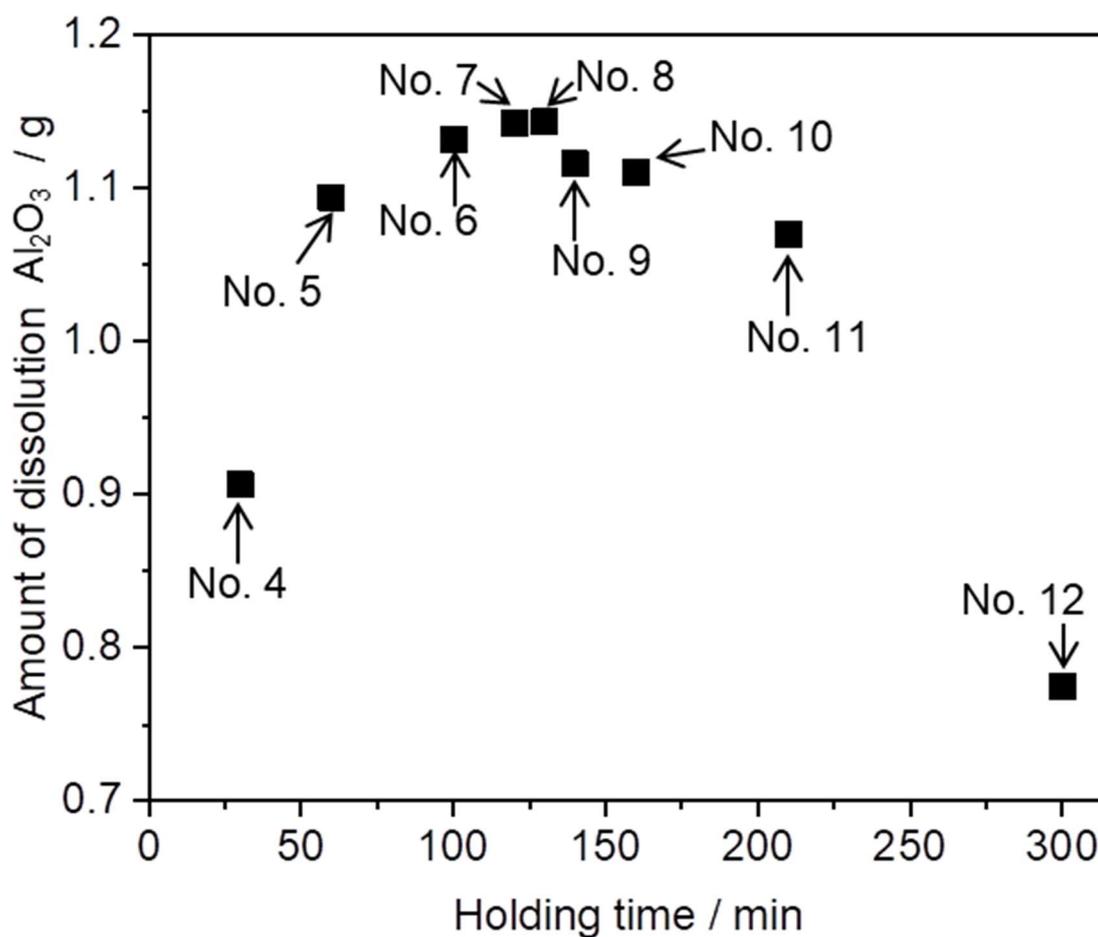


Figure 3-3. Masses of dissolved Al_2O_3 plotted as functions of holding time at 1100°C .

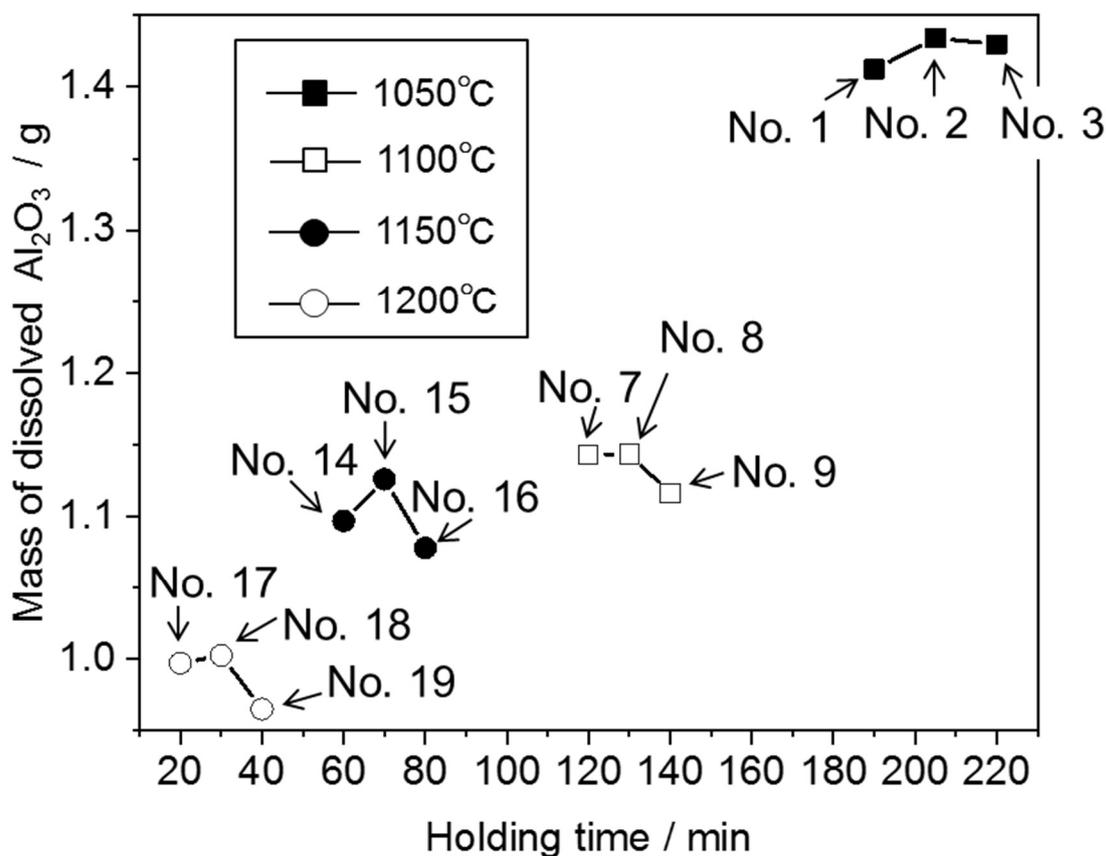


Figure 3-4. Masses of dissolved Al₂O₃ plotted as functions of holding time at 1050, 1100, 1150, and 1200 °C.

サファイア結晶基板を観察することによっても、結晶成長の開始を判断した。図 3-5, 3-6, 3-7 および 3-8 は、それぞれ 1050, 1100, 1150 および 1200°C の保持温度で得られた、サファイア結晶基板写真(a)、基板表面の光学顕微鏡写真(b)、およびそれらに対応する 3D 光学顕微鏡写真(c)を示す。Run No.1, 7, 14, および 17 の基板は無色透明であった。表面にはエッチピットのみが観察されたことから、サファイア結晶基板の溶解が起こったことを示した。Run No.2, 8, 15, および 18 の基板は淡く色づいていた。表面のエッチピットの縁には成長丘が観察された。これらのことは、ルビー結晶の成長が始まったことを示した。Run No.3, 9, 16, および 19 の基板は赤色透明のルビー結晶膜で覆われた。結晶成長開始からさらに時間が経つことで、エッチピットの縁を覆うようにルビー結晶が成長した。サファイア結晶基板の観察結果は、サファイア結晶基板の溶解からルビー結晶の成長へ移行した瞬間は、Run No.2, 8, 15, および 18 であることを支持した。

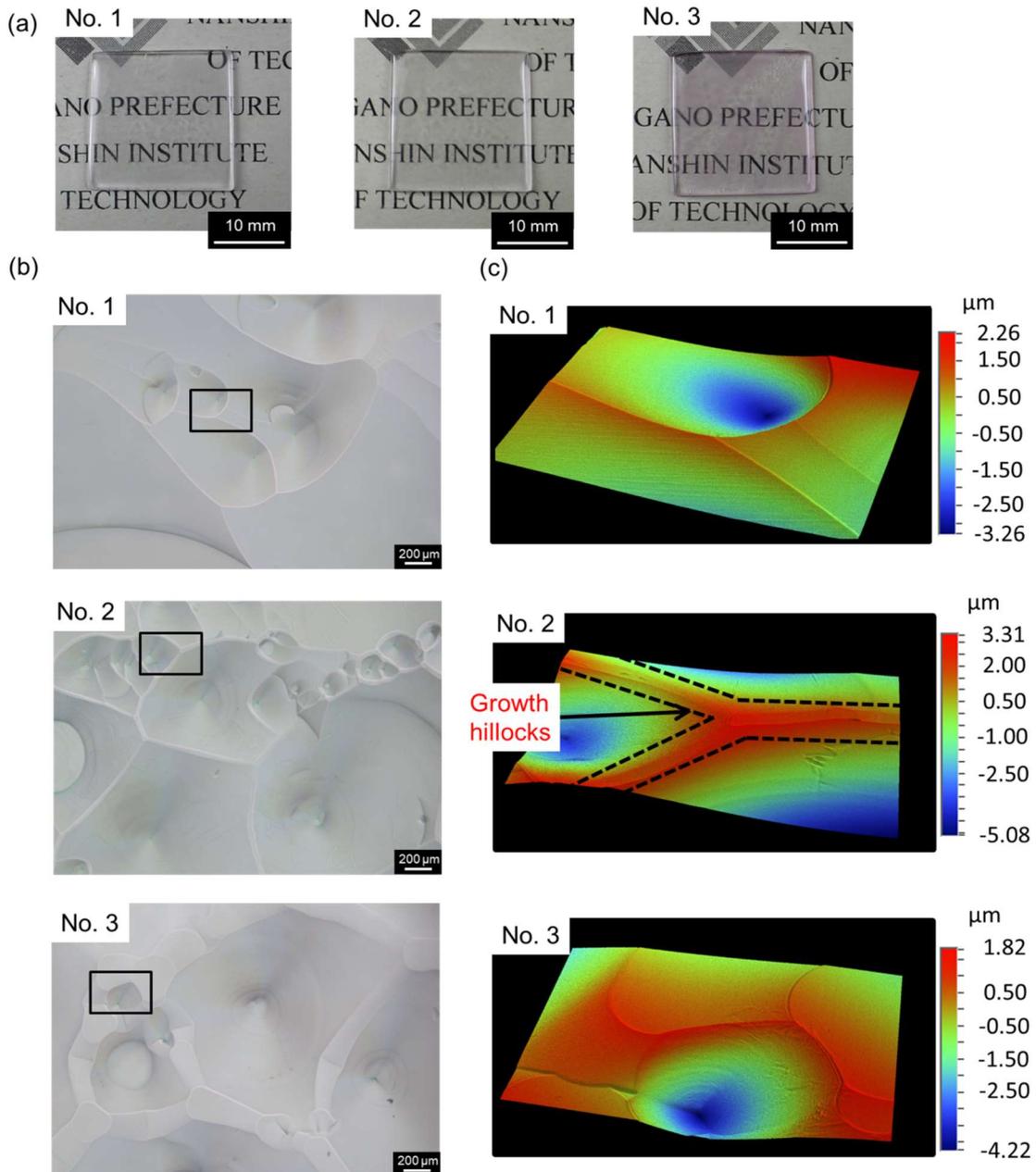


Figure 3-5. Photographs to judge commencement of ruby crystal growth at 1050 °C. (a) Digital photographs of substrates, and (b) optical micrographs of substrate surfaces obtained under respective conditions. (c) 3D optical micrographs of corresponding parts shown in (b).

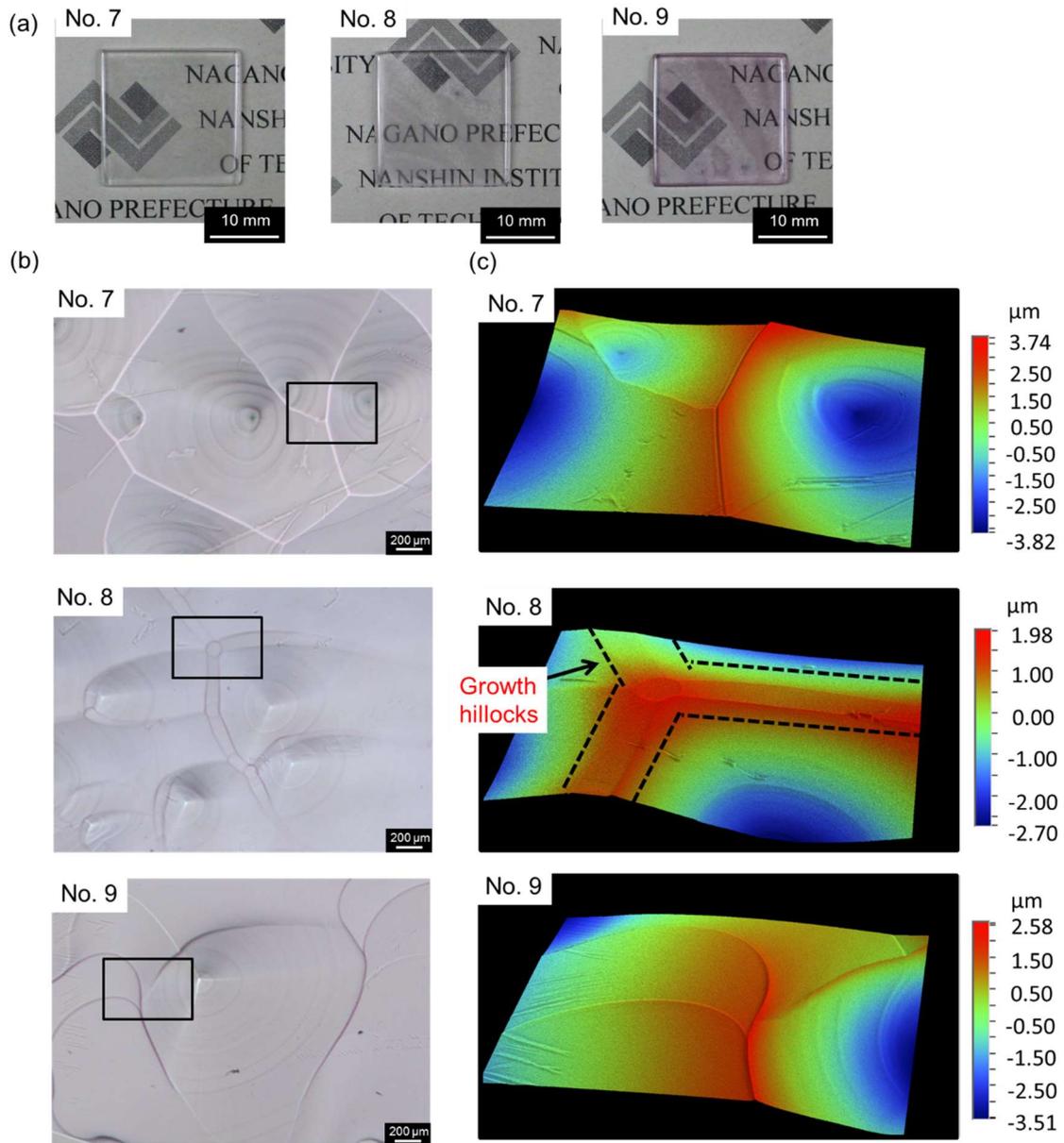


Figure 3-6. Photographs to judge commencement of ruby crystal growth at 1100 °C. (a) Digital photographs of substrates, and (b) optical micrographs of substrate surfaces obtained under respective conditions. (c) 3D optical micrographs of corresponding parts shown in (b).

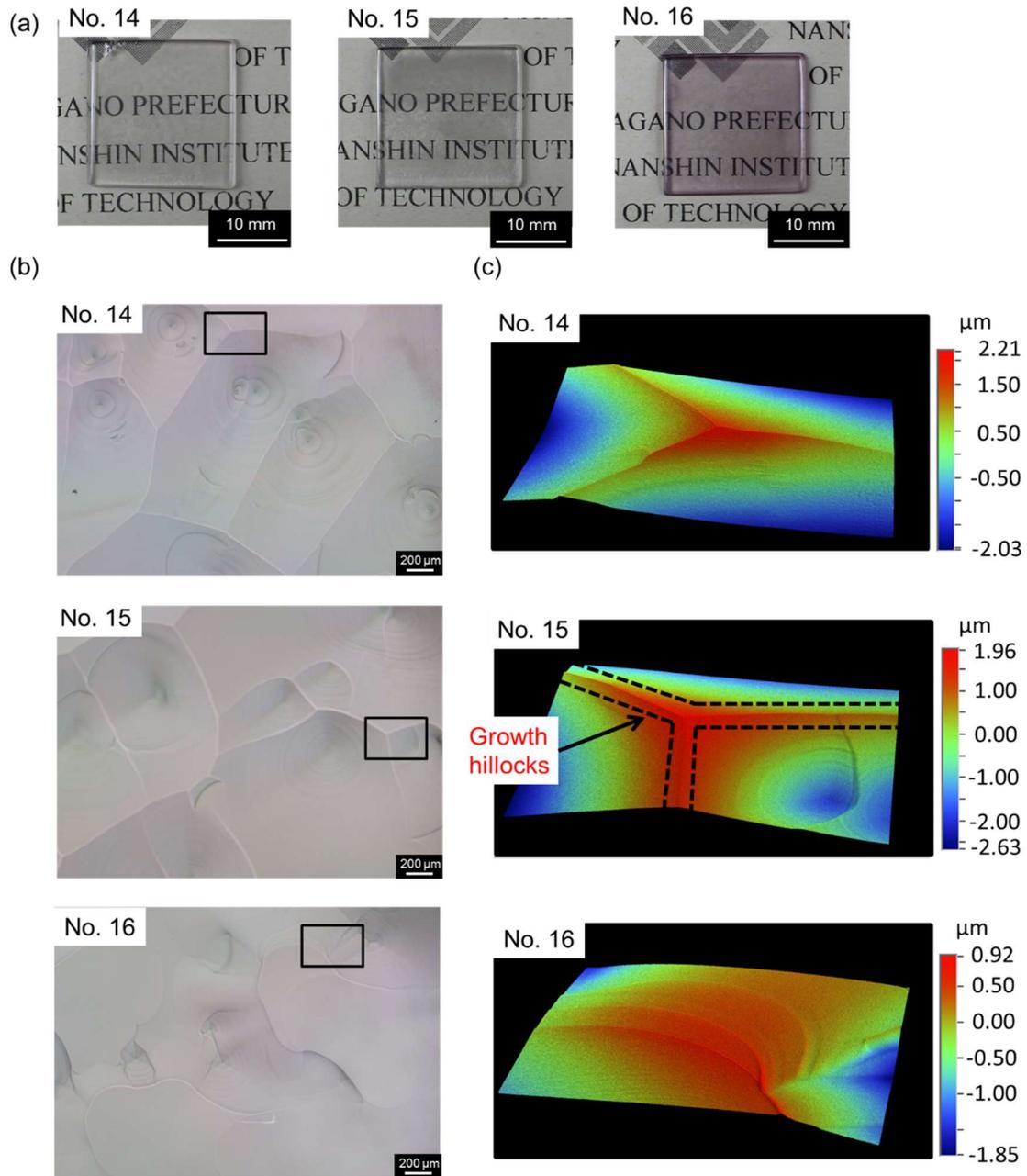


Figure 3-7. Photographs to judge commencement of ruby crystal growth at 1150 °C. (a) Digital photographs of substrates, and (b) optical micrographs of substrate surfaces obtained under respective conditions. (c) 3D optical micrographs of corresponding parts shown in (b).

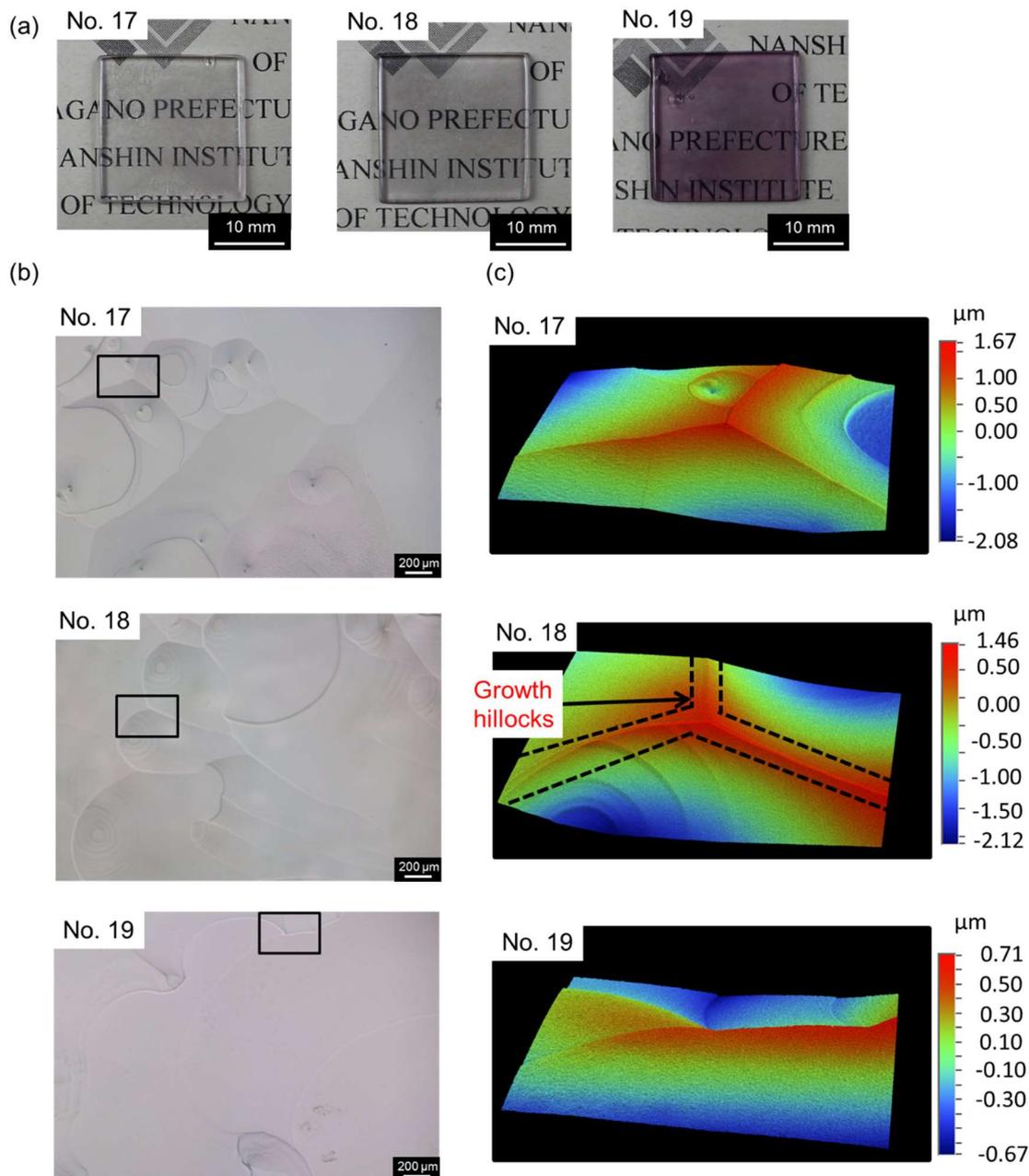


Figure 3-8. Photographs to judge commencement of ruby crystal growth at 1200 °C. (a) Digital photographs of substrates, and (b) optical micrographs of substrate surfaces obtained under respective conditions. (c) 3D optical micrographs of corresponding parts shown in (b).

3.3.3 フラックスに対する酸化アルミニウム溶質の溶解度曲線

1050, 1100, 1150 および 1200°C における溶解度を計算した。Run No.2, 8, 15 および 18 における Al_2O_3 の溶解質量を、それぞれの残留溶液の質量(残留 MoO_3 フラックスと溶解した Al_2O_3 の質量)で割ることによって溶解度を求めた。1050~1200°C における MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度曲線を図 3-9 に示す。1050°C から 1200°C までの溶解度は、約 9.6 mol% から 10.0 mol% まで変化した。溶解度は、温度が上昇するにつれてわずかに増加したものの、その増加はわずか 0.4 mol% であった。溶解度の温度依存性が小さいため、 MoO_3 フラックスから結晶を育成する場合には蒸発法が適していることが判明した。溶解度曲線を描いたことで、 MoO_3 フラックス蒸発法によるルビー結晶の育成において、適切な溶質量を計算することができ、最適な条件下で結晶を育成することが可能になった。

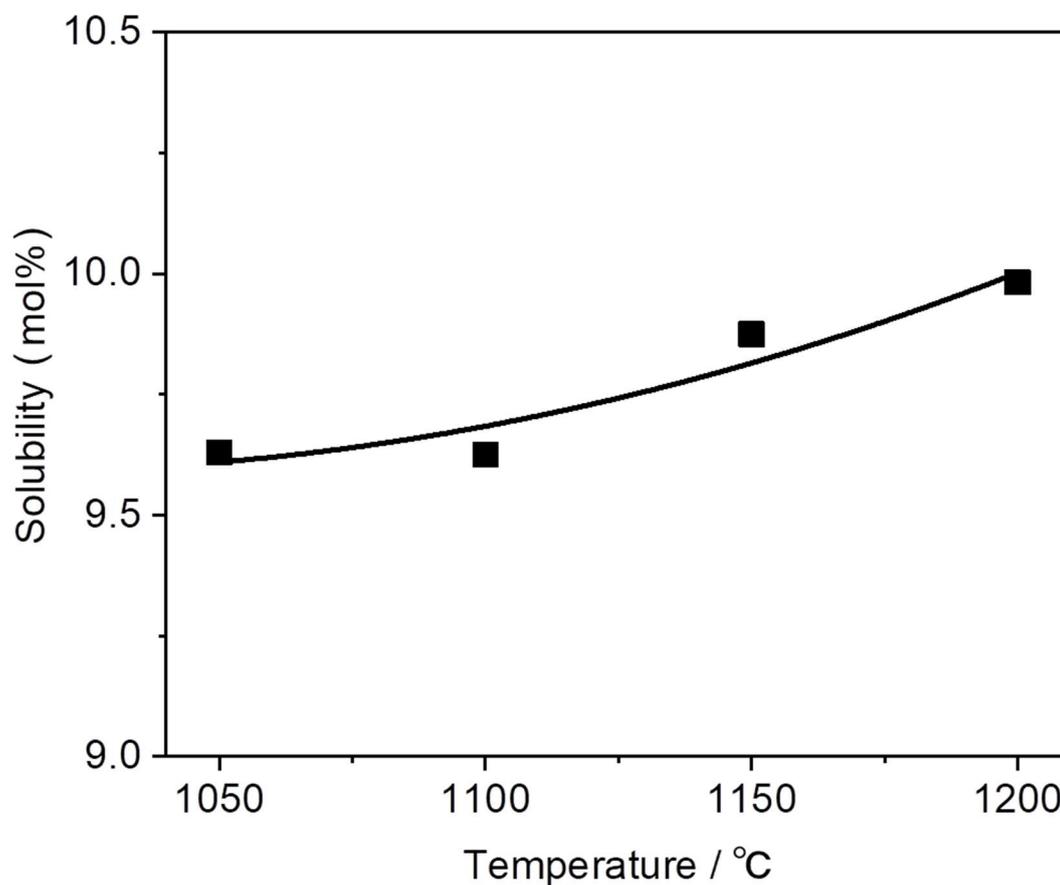
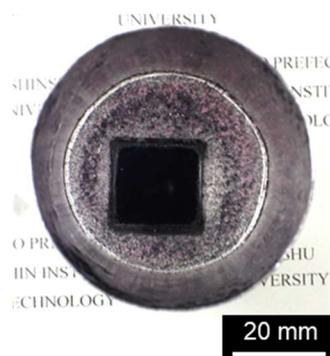


Figure 3-9. Solubility curve of Al_2O_3 in MoO_3 flux from 1050 to 1200 °C.

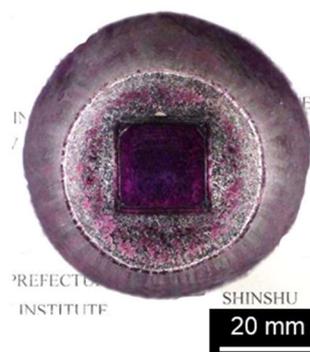
3.3.4 フラックスに溶解した酸化アルミニウム溶質の物質収支

1100 および 1200°C で保持することで MoO_3 フラックスが完全に蒸発した後のるつぼの内部を、図 3-10(a) および (b) にそれぞれ示す(表 3-1 の Run No.13 および 22)。図 3-10(c) は、(a) および (b) に示したるつぼの断面の概略図を示す。基板の高さより高い位置のるつぼの壁上に粒子状のルビー結晶は観察されなかった。フラックスの嵩が基板表面の高さより高いとき、るつぼの壁の表面で核生成せず、サファイア結晶基板上でのルビー結晶膜成長のみが起きたことを示唆した。このとき、粒子状ルビー結晶よりもルビー結晶膜が優先的に成長した。対照的に、るつぼの底面部と基板の高さより低い位置のるつぼの壁上に粒子状のルビー結晶が観察された。フラックスの嵩が基板の高さよりも低くなると、ルビー結晶が基板上に膜として結晶化できなかったことを示唆した。溶質が結晶化できないことで、 MoO_3 フラックスに対する溶質濃度が増加し、核生成して、粒子状のルビー結晶がるつぼの壁上に成長した。これらにより、ルビー結晶膜は高温溶液の準安定領域で成長したことが明らかになった。

(a) 1100°C



(b) 1200°C



(c)

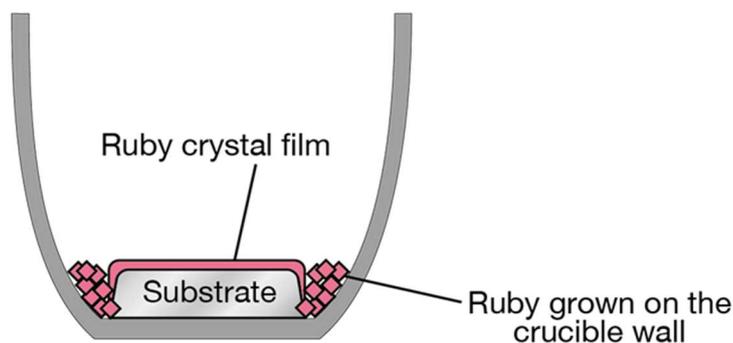


Figure 3-10. Inside of crucible after flux had evaporated completely at (a) 1100 °C and (b) 1200 °C. (c) Schematic illustration of cross section of crucible.

サファイア結晶基板の溶解によって供給された Al_2O_3 溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を 1100 および 1200°C で調査した(表 3-1 の Run No.8-13, 18-22)。図 3-11 に示すように、蒸発した MoO_3 フラックス質量に対してプロットした成長したルビー結晶質量から物質収支を評価した。■印は、1100°C における成長したルビー結晶の質量の実験値を示す。フラックスが完全に蒸発したことにより成長したルビー結晶質量(蒸発したフラックス質量 = 30 g のときの値)は、ルビー結晶膜の質量と、るつぼの壁上に成長した粒子状のルビー結晶の質量を合算することによって得た(Run No.13 および 22)。図 3-11 に示す蒸発フラックスの質量が 30 g 未満における他の値は、ルビー結晶膜の質量である。1100°C においては約 15 g のフラックスが蒸発した後、ルビー結晶膜が成長し始めた。点線の傾きは、1100°C における MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度をもとに導いた。この点線は、1100°C における理論的なルビー結晶成長線を示している。フラックスに溶解した Al_2O_3 溶質が完全にルビー結晶として成長したと仮定して、理論的なルビー結晶成長線を導いた。蒸発したフラックス質量が等しい箇所において、理論値は実験値よりも大きかった。理論値と実験値の違いは、溶液に溶解した過剰な溶質の質量であった。系が平衡状態にあるため、過剰に溶解した溶質の質量は結晶成長の開始時にはゼロであった。結晶成長が進むにつれて、溶液は過飽和状態になった。過剰に溶解した溶質の質量は、約 3 g のフラックスが蒸発するまで増加し、その後質量が減少した。フラックスが完全に蒸発すると、過剰に溶解した溶質の質量は再びゼロになった。○印は、1200°C における成長したルビー結晶の質量の実験値を示す。1200°C においては約 17 g のフラックスが蒸発した後、ルビー結晶膜が成長し始めた。1100°C の場合よりも 2 g 多かった。約 17 g のフラックスが蒸発した時点から引いた一点鎖線は、理論的なルビー結晶成長線を示す。1200°C における溶解度をもとに、理論的なルビー結晶成長線を導いた。結晶成長が進むにつれて、溶液は 1200°C においても過飽和状態になった。溶液に溶解した過剰な溶質の質量は、約 4 g のフラックスが蒸発するまで増加し、その後質量が減少した。フラックスが完全に蒸発すると、過剰に溶解した溶質の質量は再びゼロになった。これらの結果から、ルビー結晶膜は、1100°C と 1200°C における平衡状態からやや離れて成長することが明らかになった。

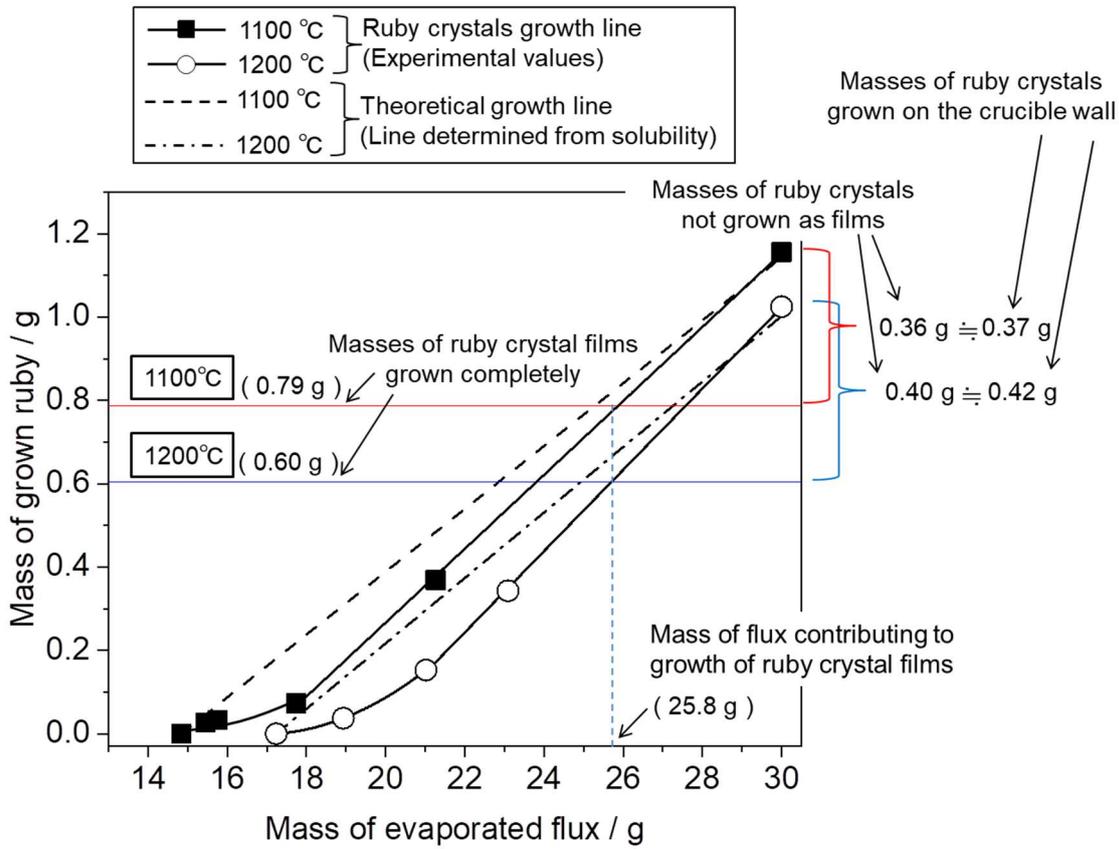


Figure 3-11. Masses of grown ruby crystal plotted as functions of masses of evaporated flux.

図 3-11 に示す赤と青の実線は、それぞれ 1100°C と 1200°C において、フラックスが完全に蒸発したことにより成長したルビー結晶の質量を示す(表 3-1 の Run No.13 および 22)。実験後のサファイア結晶基板から、これらのルビー結晶の質量を計算した。1100 および 1200°C において、ルビー結晶膜の質量は、それぞれ約 0.79 g および約 0.60 g であった。ルビー結晶膜の質量を示す線が理論的なルビー結晶成長線と交差した点で、ルビー結晶膜は成長しきったと見なした。これらの交点における蒸発フラックスの質量は、1100 および 1200°C のどちらにおいても約 25.8 g であった。これらの 2 つの温度では、フラックス中の 25.8 g がルビー結晶膜の成長に寄与した。残留フラックス (4.2 g) の嵩は、図 3-10(c) に示す基板の高さにあり、その残留フラックスがるつぼの壁の上に粒子状のルビー結晶を育成した。赤と青の中括弧は、ルビー結晶膜として成長しなかったルビー結晶の計算した質量を示す。そのルビー結晶の質量は、1100°C において約 0.36 g、1200°C において約 0.40 g であった。フラックスが完全に蒸発したときに、るつぼの壁の上に成長した粒子状のルビー結晶の実際の質量は、1100°C において約 0.37 g、1200°C において約 0.42 g であった。したがって、ルビー結晶膜として成長しなかった計算したルビー結晶の質量と、るつぼの壁の上に成長した粒子状のルビー結晶の実際の質量は、ほぼ同じであった。ルビー結晶膜とるつぼの壁に成長した

粒子状ルビー結晶の総質量は、1100°C で約 1.16 g、1200°C で 1.02 g であった。系が平衡状態にあるときの溶質の質量は、1100°C (Run No.8) において約 1.14 g、1200°C (Run No.18) において約 1.00 g であった。溶解した Al_2O_3 溶質のすべてが、膜状または粒子状のルビー結晶成長のために消費されることが明らかになった。 Al_2O_3 溶質は系の外部に出ることなく、今回考案した新しい方法によって溶解度は正確に測定できた。

ルビー結晶膜の成長における MoO_3 フラックスの役割の模式図を図 3-12 に示す。図 3-12 (a) は、サファイア結晶基板の溶解とルビー結晶膜の成長が平衡した状態である。フラックスが蒸発してルビー結晶膜が成長し始めた状態を図 3-12 (b) に示す。(a) に示す状態に至るまでに溶解した Al_2O_3 溶質がルビー結晶として成長した。溶質のうち一部は析出せず、溶液を過飽和状態にした。図 3-12 (c) に示すように、溶液が過飽和状態になると、蒸発したフラックスにもともと溶けていた溶質がすべて析出し、ルビー結晶膜として成長した。図 3-12 (d) に示すように、ルビー結晶膜は基板を種結晶として、フラックスの嵩がサファイア結晶基板の高さに達するまで成長した。図 3-12 (e) に示すように、ルビー結晶膜として成長しなかった Al_2O_3 溶質は、るつぼの壁上に粒子状のルビー結晶として成長した。

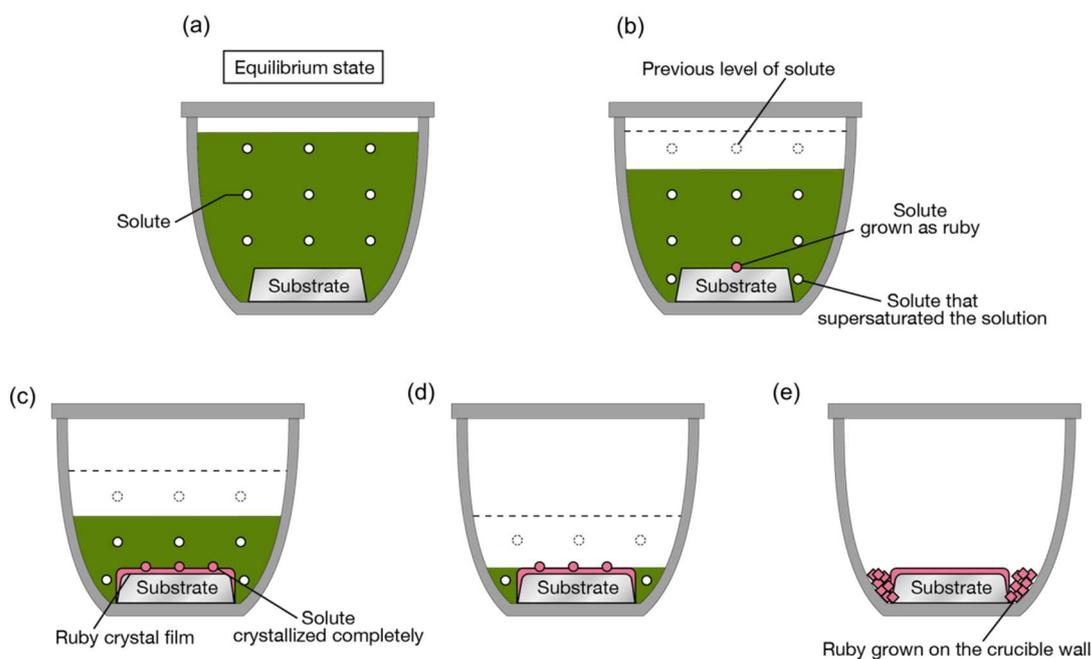


Figure 3-12. Schematic illustration of role of flux in growth of ruby crystal films.

3.4 第3章まとめ

1050～1200°Cにおける MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度を測定し、溶解度曲線を描いた。サファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶膜の成長へ移行した瞬間を捉えることによって溶解度を測定できた。1050°Cから1200°Cまでの溶解度は、約9.6 mol%から10.0 mol%まで変化した。この範囲での溶解度の増加は、わずか0.4 mol%であった。溶解度の温度依存性が小さいため、 MoO_3 フラックスから結晶を育成する場合には蒸発法が適していることが判明した。溶解度曲線を描いたことで、 MoO_3 フラックス蒸発法によるルビー結晶の育成において、適切な溶質量を計算することができ、最適な条件下で結晶を育成することが可能になった。さらに、サファイア結晶基板の溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を調査した。溶解した Al_2O_3 溶質のすべてが、膜状または粒子状のルビー結晶成長のために消費されることが明らかになった。 Al_2O_3 溶質は系の外部に出ていないことから、今回考案した新しい方法によって溶解度は正確に測定できた。高温で蒸発する物質である MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度測定手法を確立できた。

参考文献

- 1) 砂川一郎, “結晶 成長, 形, 完全性”, 共立出版, p.18, **2003**.
- 2) van Leeuwen, C., “On the driving force for crystallization: The growth affinity”, *J. Cryst. Growth*, Vol.46, pp.91–95, **1979**.
- 3) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, p.5, **2010**.
- 4) Krueger, G. C., Miller, C. W., “A study in the mechanics of crystal growth from a supersaturated solution”, *J. Chem. Phys.*, Vol.21, pp.2018–2023, **1953**.
- 5) Nielsen, A. E., “Nucleation and growth of crystals at high supersaturation”, *Krist. Tech.*, Vol.4, pp.17–38, **1969**.
- 6) Liu, F.-F., Yu, G.-W., Zhang, L.-S., Li, L., Wang, B., Gan, X.-Y., Ren, H.-K., Zhou, H.-L., Zhu, L.-L., Ji, S.-H., Xu, M.-X., Liu, B.-A., Xu, X.-G., Gu, Q.-T., Sun, X., “Effect of supersaturation on hillock of directional growth of KDP crystals”, *Sci. Rep.*, Vol.4, p.6886, **2015**.
- 7) 松岡正邦, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, p.1, **2002**.
- 8) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, pp.22–23, **2010**.
- 9) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
- 10) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
- 11) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
- 12) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
- 13) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
- 14) Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S., “Unique coating of ruby crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation”, *Chem. Lett.*, Vol.34, pp.1620–1621, **2005**.
- 15) Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S., “Highly crystalline ruby coating on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces by flux evaporation”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.115, pp.379–382, **2007**.
- 16) Oishi, S., Hirao, M., “Effect of starting compositions on the growth of calcium tungstate crystals from sodium tungstate flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.63, pp.984–987, **1990**.
- 17) Oishi, S., Hirao, M., “Growth of emerald crystals from $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ flux”, *J. Mater. Sci.*, Vol.26,

pp.6401–6407, **1991**.

- 18) Oishi, S., Furuichi, Y., Kitajima, K., “Growth of NiWO_4 crystals from a $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ flux”, *J. Mater. Sci.*, Vol.31, pp.5309–5312, **1996**.
- 19) Oishi, S., Sugiura, I., “Growth of chlorapatite crystals from a sodium chloride flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.70, pp.2483–2487, **1997**.
- 20) Oishi, S., Michiba, N., Ishizawa, N., Rendon-Angeles, J. C., Yanagisawa, K., “Growth of barium chlorapatite crystals from a sodium chloride flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.72, pp.2097–2101, **1999**.

第4章 ルビー結晶膜のエピタキシャル成長および成長に及ぼす保持温度の影響

4.1 緒言

物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長する¹⁾、平衡に近い条件下での成長であるため欠陥の発生を抑制できる²⁾等の特長から、ルビー結晶の育成にはフラックス法が有用である。これまでに、 MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐形粒状ルビー結晶の育成³⁾⁻⁷⁾、およびアルミナるつぼ上へのルビー層のコーティング^{8),9)}の報告がある。第3章ではこの方法を応用して、サファイア結晶基板の表面から溶質としての Al_2O_3 を供給し、基板上にルビー結晶膜を育成できることを示した。サファイア結晶基板上にフラックス法を用いてエピタキシャル成長させたルビー結晶膜は、平衡に近い成長であるため、欠陥の少ない高品質な結晶膜であると推定できる。しかしながら、フラックス法によるサファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長については課題がある。フラックスが不純物としてサファイア結晶基板とルビー結晶膜の界面に入り込み、ルビー結晶膜がうまく配向しないことが懸念される¹⁰⁾。そこで、サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長させたルビー結晶膜の品質を評価する必要がある。

また、フラックス蒸発法では、フラックスの蒸発に伴い溶液に溶解しきれなくなった溶質が溶液を過飽和状態¹¹⁾⁻¹³⁾にすることで駆動力¹⁴⁾を得て結晶化する。したがって、フラックスに対する溶質の溶解度と、フラックス蒸発速度が結晶の成長速度を支配する。一般に、溶解度とフラックス蒸発速度は共に温度依存性がある。第3章では、 MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度曲線を描き、溶解度については温度依存性が非常に小さいことを明らかにした。そこで、フラックス蒸発速度の温度依存性を調査することで、ルビー結晶膜成長速度に及ぼす保持温度の影響を明らかにすることができる。

本章では、 MoO_3 フラックス蒸発法によってサファイア結晶基板上にエピタキシャル成長させたルビー結晶膜の品質を評価すること、およびルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響を明らかにすることを目的とした。そのために、 1100°C でサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、表面形態の観察および結晶学的配向性の調査によりルビー結晶膜の品質を評価した。また、 1100 および 1200°C において、フラックスの蒸発速度やルビー結晶膜の成長速度の比較、および育成したルビー結晶膜の表面形態を観察した。

4.2 実験方法

4.2.1 ルビー結晶膜育成のための原料と方法

サファイア結晶基板の表面から溶質としての Al_2O_3 を供給した。(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面が発達した基板(株式会社信光社)を用いた。基板形状は、20×20 mm、厚さ2 mmの板状であった。TSMG法によって基板を育成し、表面を鏡面研磨してあった。フラックスには MoO_3 (株式会社アライドマテリアル)を使用した。 Cr_2O_3 (関東化学株式会社)を酸化物ドーパントとして添加した。フラックス(30 g)およびドーパント(0.012g)を秤量し、混合した。容量50 cm³の白金製るつぼの底に基板を配置した。フラックスとドーパントの混合物もるつぼに入れた。るつぼを白金製の蓋でゆるく閉じた。ルビー結晶膜の育成条件をまとめて表4-1に示す。

Table 4-1. Growth conditions for ruby crystal films.

Run No.	Holding temperature (°C)	Holding time (min)	Cooling rate (°C/h)	Orientation of substrate
1	1100	1200	150	(0001)
2	1100	1200	150	(11 $\bar{2}$ 0)
3	1100	100	Air cooling	(0001)
4	1100	120	Air cooling	(0001)
5	1100	130	Air cooling	(0001)
6	1100	140	Air cooling	(0001)
7	1100	160	Air cooling	(0001)
8	1100	210	Air cooling	(0001)
9	1100	300	Air cooling	(0001)
10	1200	20	Air cooling	(0001)
11	1200	30	Air cooling	(0001)
12	1200	40	Air cooling	(0001)
13	1200	60	Air cooling	(0001)
14	1200	90	Air cooling	(0001)
15	1200	1200	150	(0001)

4.2.2 (0001)面および(1120)面が発達した基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長

(0001)面および(1120)面が発達した基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させた(表 4-1 の Run No.1 および 2)。基板とフラックス混合物が入ったるつぼを耐火ブロックに入れ、電気炉内で $400^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1100°C に加熱し、それぞれの温度で 1200 分間保持した。その後、るつぼを温度プログラムによって $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 500°C に冷却し、炉内で室温まで冷却した。るつぼ内のフラックスは完全に蒸発した。ルビー結晶膜がエピタキシャル成長したサファイア結晶基板をるつぼから取り出した。

4.2.3 ルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響

1100 および 1200°C において MoO_3 フラックスの蒸発速度およびルビー結晶膜の成長速度を比較した(表 4-1 の Run No.3-14)。基板とフラックス混合物が入ったるつぼを耐火ブロックに入れ、電気炉内で $400^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1100 および 1200°C に加熱し、その温度で 20-300 分間それぞれ保持した。その後、サンプルを電気炉から取り出し、液状のフラックスを注ぎだした後、空气中で室温(約 20°C)まで冷却した。温水を使用して、残留 MoO_3 フラックスを除去した。ルビー結晶膜がエピタキシャル成長したサファイア結晶基板をるつぼから取り出した。残留フラックス質量の時間依存性から MoO_3 フラックスの蒸発速度を評価した。もとのフラックスと蒸発したフラックスの質量差から残留フラックス質量を計算した。実験前後のフラックス混合物が入ったるつぼの質量差から蒸発フラックス質量を計算した。また、 Al_2O_3 の溶解質量の時間依存性からルビー結晶膜の成長速度を評価した。溶解前後のサファイア結晶基板の質量差から Al_2O_3 の溶解質量を計算した。

1100 および 1200°C において育成したルビー結晶膜の表面形態を比較することで、ルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響を評価した(表 4-1 の Run No. 1 および 15)。 1200°C におけるルビー結晶膜は 1100°C におけるルビー結晶膜と保持温度以外は同様の条件で育成した。

4.2.4 特性評価

ルビー結晶膜の色や形状を肉眼により観察した。さらに光学顕微鏡(BX60, Olympus)および 3D 光学顕微鏡(Contour GT, Bruker)を使用してルビー結晶膜の表面形態を調査した。25 kV の加速電圧で動作する電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM; JSM-7000F, JEOL)を使用して、結晶膜の断面を調査した。結晶膜の結晶学的配向は、X 線回折(XRD; SmartLab, Rigaku)および電子線後方散乱回折(EBSD; DigiView, EDAX)を使用して識別した。 $\text{CuK}\alpha$ 放射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を使用する X 線回折は、 $15\sim 85^{\circ}$ の 2θ 範囲で 40 kV, 30 mA で動作させた。

4.3 結果と考察

4.3.1 (0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面が発達した基板上へのルビー結晶膜育成

MoO₃フラックスの等温蒸発によって(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面を発達させたサファイア結晶基板上にルビー結晶膜を育成した(表 4-1 の Run No.1 および 2)。実験が完了すると、サファイア結晶基板は赤色透明のルビー結晶膜で覆われた。(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面を発達させた基板上のルビー結晶膜を、それぞれ図 4-1 (a)および(b)に示す。図 4-1 (c)および(d)は、それぞれ図 4-1 (a)および(b)に示したルビー結晶膜の中心部分表面の光学顕微鏡写真を示す。(0001)面を持つ基板上のルビー結晶膜は、層成長パターンを示した(図 4-1 (c))。層成長パターンのステップ間隔の均一性に基づいて、ルビー結晶膜は安定した条件下で成長したと推定した。(11 $\bar{2}$ 0)面を持つ基板上のルビー結晶膜は、条線模様を示した(図 4-1 (d))。図 4-1 (e)および(f)は、それぞれ図 4-1 (a)および(b)に示したルビー結晶膜が成長した基板中心部分断面の光学顕微鏡写真を示す。いずれの基板についても、ルビー結晶膜の厚さは約 200 μm であることが判明した。ルビー結晶膜と基板の間の界面は比較的滑らかであった。成長パターンと界面の状態に基づいて、ルビー結晶膜は基板上にエピタキシャル成長したと推定した。

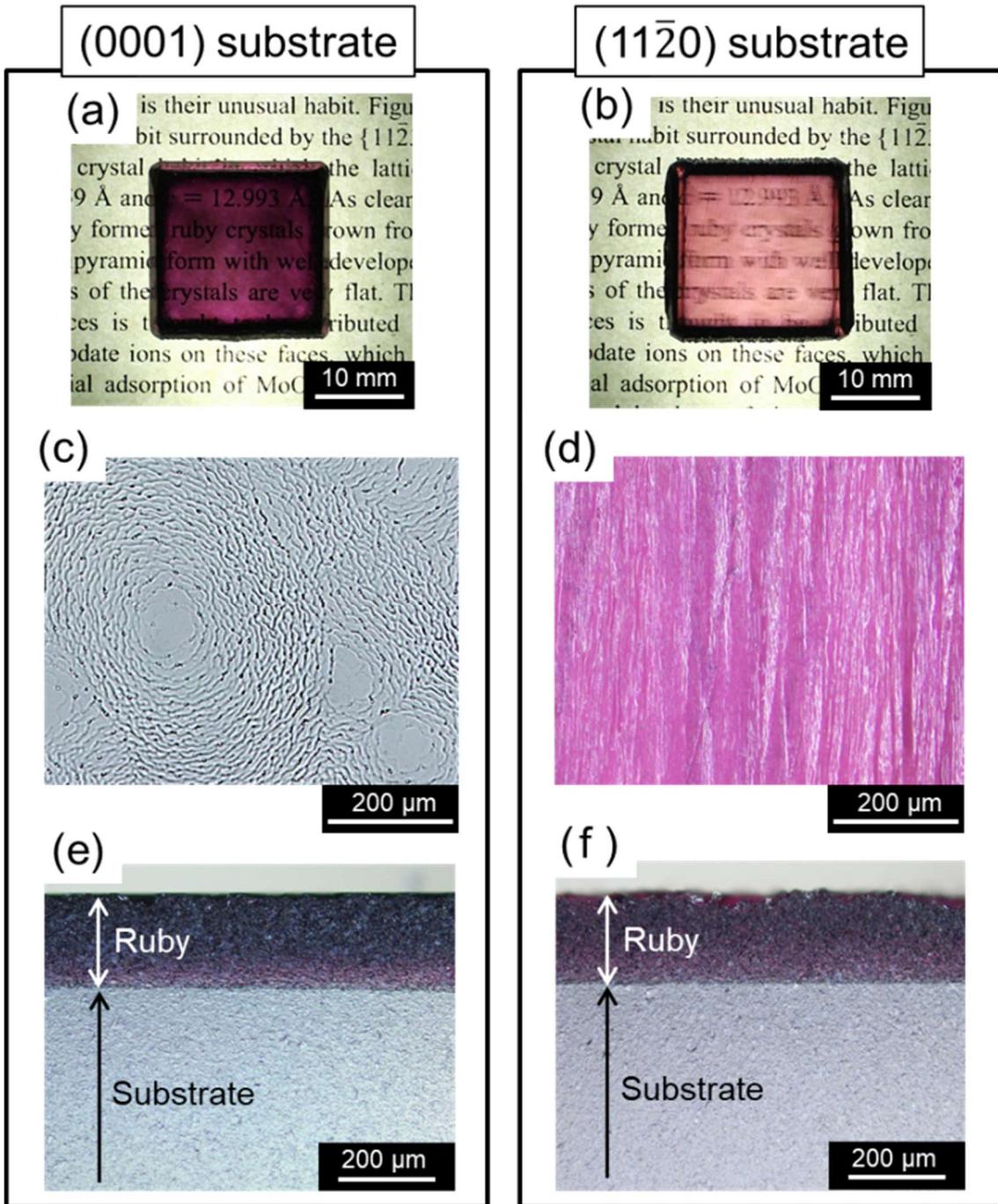


Figure 4-1. Photographs of ruby crystal films grown on substrates with (a) (0001) and (b) (11 $\bar{2}$ 0) faces. Optical micrographs of surfaces of ruby crystal films grown on substrates with (c) (0001) and (d) (11 $\bar{2}$ 0) faces. Optical micrographs of cross-sections of center portions of ruby crystal films and substrates with (e) (0001) and (f) (11 $\bar{2}$ 0) faces.

4.3.2 ルビー結晶膜の結晶学的配向性

ルビー結晶膜の結晶学的配向性を調査した。図 4-2 (a), (b), (c), (d), および(e)はそれぞれ, (0001)面基板上的ルビー結晶膜, (0001)面サファイア結晶基板, (11 $\bar{2}$ 0)面基板上的ルビー結晶膜, (11 $\bar{2}$ 0)面サファイア結晶基板, および Al₂O₃ ICDD PDF¹⁵⁾の XRD パターンを示す。ルビー結晶は少量の Cr がドーパされた Al₂O₃ 結晶である。格子定数¹⁵⁾がほとんど同じであるため, ルビー結晶とサファイア結晶の回折角はほぼ同じである必要がある。サファイア結晶基板にルビー結晶膜が配向して成長する際, ルビー結晶膜の成長エネルギーは最小になる。図 4-2 (a)および(b)では, (0006)面の回折線のみが支配的であった。図 4-2 (c)と(d)では, (11 $\bar{2}$ 0)と(22 $\bar{4}$ 0)面の回折線のみが支配的であった。基板の面方位以外の回折線は見られなかった。これにより, サファイア結晶基板を種結晶としてルビー結晶膜がエピタキシャル成長したことが明らかになった。

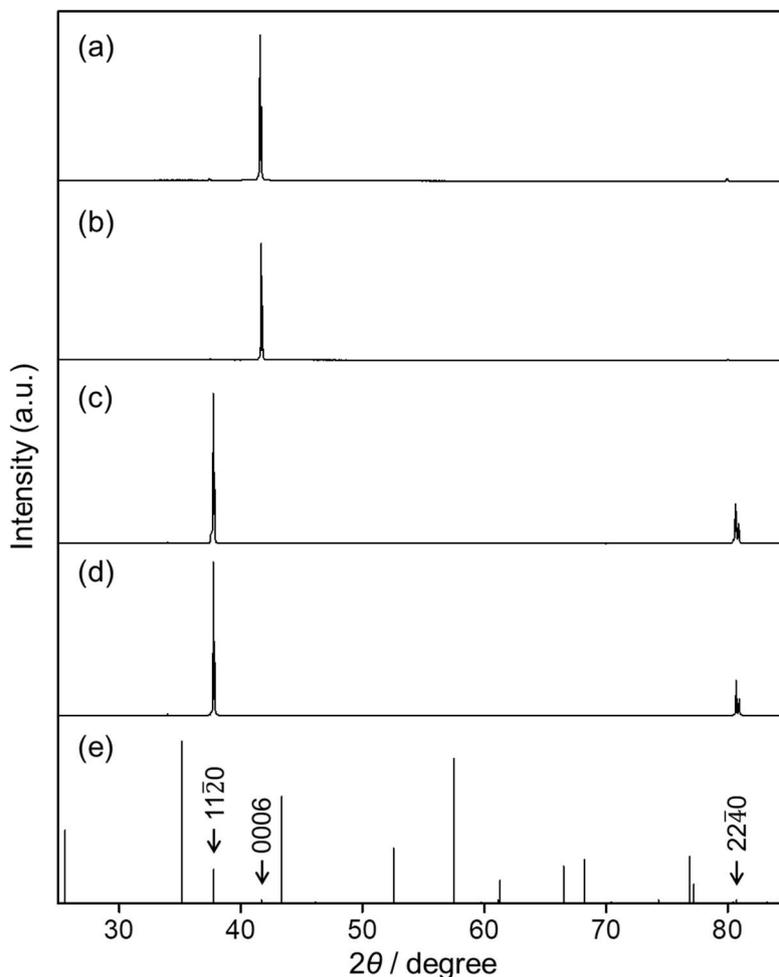


Figure 4-2. XRD patterns of (a) ruby crystal film on substrate (0001) face, (b) sapphire crystal substrate (0001) face, (c) ruby crystal film on substrate (11 $\bar{2}$ 0) face, (d) sapphire crystal substrate (11 $\bar{2}$ 0) face, and (e) Al₂O₃ ICDD PDF¹⁵⁾.

(11 $\bar{2}$ 0)面が発達した基板に関して、ルビー結晶膜全体にわたる配向の均一性も調査した。(11 $\bar{2}$ 0)面が発達したサファイア結晶基板上的ルビー結晶膜断面のSEM画像を図4-3(a)に示す。図4-3(b)は、(a)に示す領域に対応したEBSD画像である。同じ色は同じ方向を示す。ルビー結晶膜とサファイア結晶基板の両方が青色を示した。青色はルビー結晶膜とサファイア結晶基板の断面が(1 $\bar{1}$ 00)面に配向していることを示す。これは、成長したルビー結晶膜の配向が均一であることを意味する。また、ルビー結晶膜とサファイア結晶基板の界面も平滑であった。これは、ルビー結晶膜がサファイア結晶基板との界面全体にわたって同じ方向に配向し、エピタキシャル成長したことを示していた。また、断面SEM画像では粒界が観察されなかったため、ルビー結晶膜とサファイア結晶基板は単結晶であると結論づけた。

結晶基板上的エピタキシャル成長では、一般的に機械研磨による結晶基板表面への欠陥の導入が問題になる。サファイア結晶基板を溶解しルビー結晶をエピタキシャル成長させることで欠陥を除去することができる。したがって、高品質のルビー結晶を育成することができた。

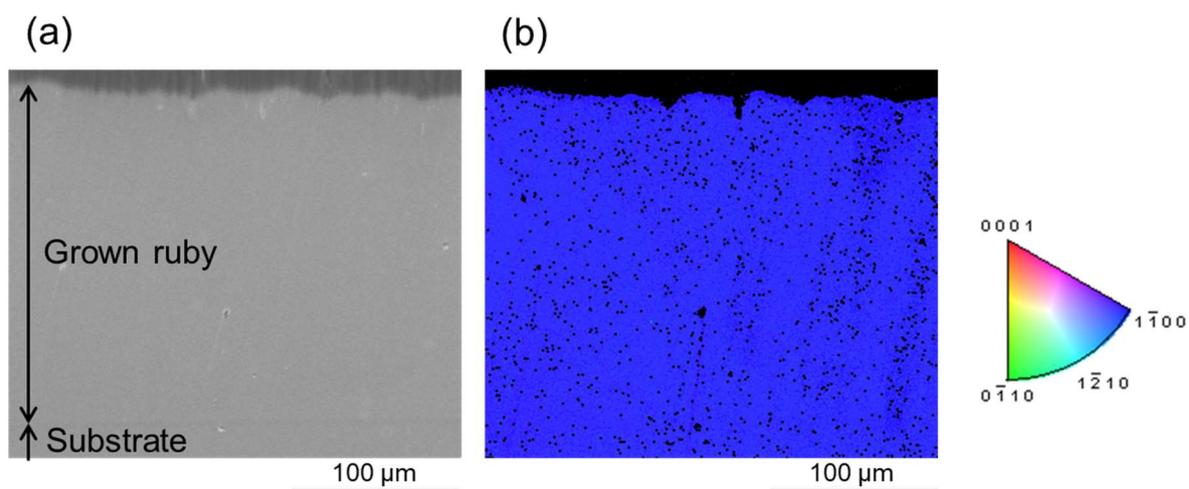


Figure 4-3. (a) Cross-sectional SEM image and (b) corresponding EBSD image of ruby crystal film and substrate.

4.3.3 ルビー結晶膜成長に及ぼす育成温度の影響

1100 および 1200°C において MoO_3 フラックスの蒸発速度およびルビー結晶膜の成長速度を比較した(表 4-1 の Run No.3-14)。残留フラックス質量の時間依存性を図 4-4 (a) に示す。(a) に示す数字は、表 4-1 に示した Run No. に対応している。保持時間が長くなると、 MoO_3 フラックスの蒸発によって残留フラックス質量は 1100 および 1200°C の両方で減少した。1200°C における時間に対する残留フラックス質量の勾配は、1100°C における勾配より急であった。これは、1200°C におけるフラックスの蒸発が 1100°C における蒸発よりも速かったことを意味する。1100°C で保持したフラックスの場合、平均蒸発速度 (Run No.3-9) は約 $2.6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。1200°C で保持したフラックスの場合、平均蒸発速度 (Run No.10-14) は約 $7.0 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。1200°C で保持したフラックスの蒸発速度は、1100°C で保持したフラックスの蒸発速度の約 2.7 倍であった。 Al_2O_3 の溶解質量の時間依存性を図 4-4 (b) に示す。1100 および 1200°C の両方で Al_2O_3 の溶解質量にはピークが見られた。これは、それぞれのピーク時間までに、サファイア結晶基板が溶解したことを意味する。ピーク時間後には、サファイア結晶基板上にルビー結晶が成長するため、溶液中の Al_2O_3 の質量は時間とともに減少した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶膜の成長に移行する点は、1200°C で保持時間 30 分間 (No.11)、1100°C で保持時間 130 分間 (No.5) であった。1200°C におけるサファイア結晶基板溶解のルビー結晶膜成長への移行は、1100°C における移行よりも 100 分早く生じた。さらに、1200°C における Al_2O_3 の最大溶解質量は、1100°C における質量よりも約 0.13 g 少なかった。高い保持温度によりフラックスの蒸発が速くなったため、溶質の溶解から成長に移行するまでの時間は短くなった。また、基板が溶解する時間が短くなったことで、 Al_2O_3 の最大溶解質量は減少した。さらに、ルビー結晶膜成長への移行後の 1200°C における時間に対する Al_2O_3 の溶解質量の勾配は、1100°C における勾配よりも急であった。1200°C における結晶成長は、1100°C における結晶成長よりも速かった。1100°C で保持した場合、平均成長速度 (Run No.5-9) は約 $0.13 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。1200°C で保持した場合、平均成長速度 (Run No.11-14) は約 $0.34 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。1200°C で保持した場合のルビー結晶膜成長速度は、1100°C で保持した場合のルビー結晶膜成長速度の約 2.6 倍であった。フラックス蒸発法では、フラックスの蒸発に伴い溶液に溶解しきれなくなった溶質が結晶化する。したがって、フラックスに対する溶質の溶解度と、フラックス蒸発速度の二つによって結晶の成長速度は決定する。保持温度 1100°C と 1200°C の場合を比較すると、フラックス蒸発速度は約 2.7 倍、ルビー結晶膜成長速度は 2.6 倍であり、ルビー結晶膜成長速度はフラックス蒸発速度によってほとんど決まることが分かった。これは第 3 章で示したように、 MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 溶質の溶解度は、1100°C と 1200°C でほとんど変わらないためである。高い保持温度によりフラックスの蒸発が速くなることで、ルビー結晶膜成長は速くなることが明らかになった。

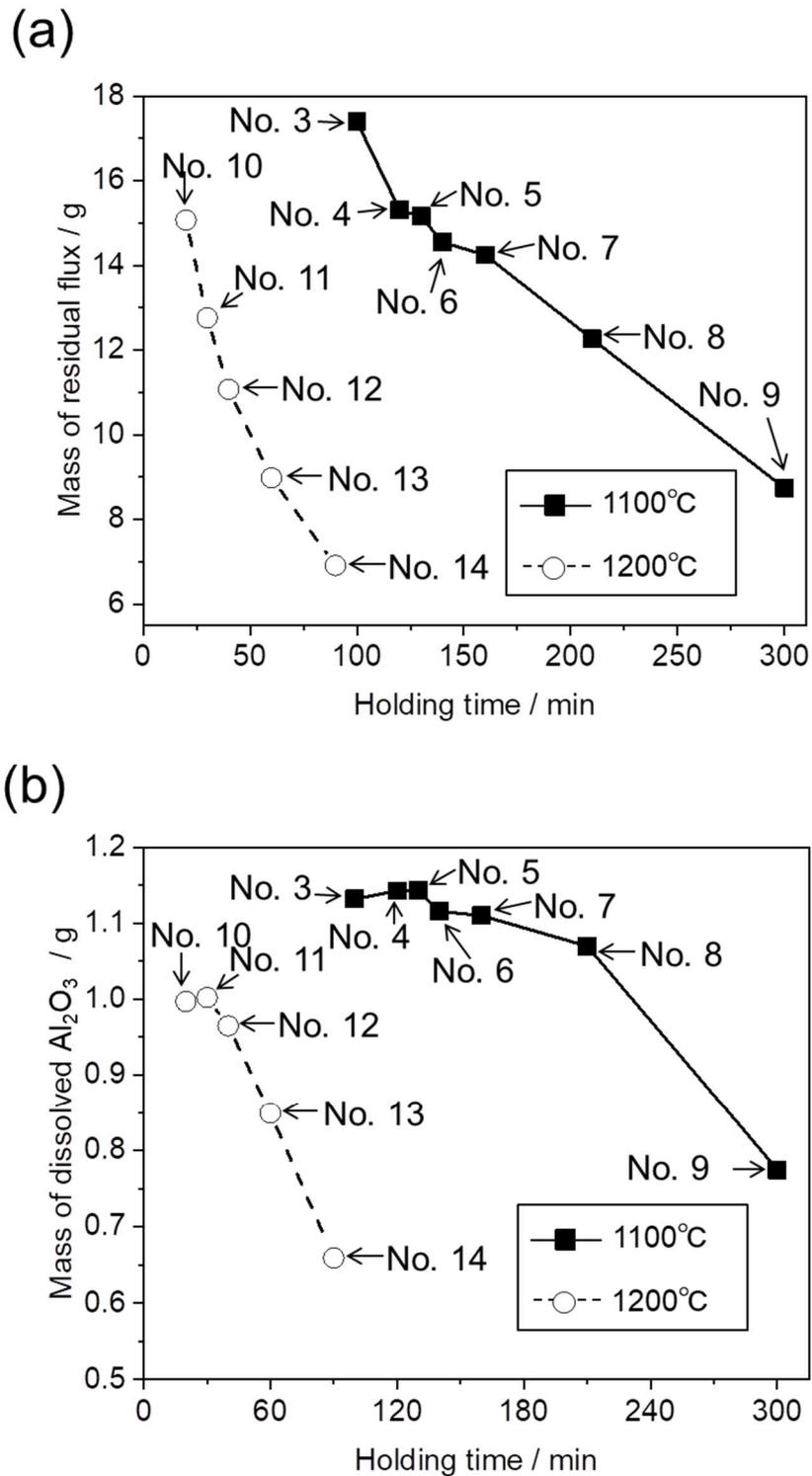


Figure 4-4. Time dependence of masses of (a) residual flux and (b) dissolved Al₂O₃ obtained from Run Nos. 3–14 in Table 4-1.

1100 および 1200°C において育成したルビー結晶膜の表面形態を比較した(表 4-1 の Run No.1 および 15)。実験が完了すると、るつぼ内のフラックスが完全に蒸発し、図 4-5(a)と(b)に示すように、基板は 1100 および 1200°C の両方で赤色透明のルビー結晶膜で覆われた。1200°C のルビー結晶膜の色は、膜が薄いため 1100°C の場合よりも淡かった。保持温度が高くなると、 Al_2O_3 の最大溶解質量が減少したためルビー結晶膜の厚さが減少した。図 4-5(c)と(d)は、それぞれ 1100 および 1200°C で育成したルビー結晶膜の表面の 3D 光学顕微鏡写真を示す。図 4-5(e)と(f)は、それぞれ図 4-5(c)と(d)に示した領域に対応する成長丘の等高線写真を示す。1100 と 1200°C においてそれぞれ 1 つのピークを持つ成長丘が観察された。成長丘のステップ間隔の均一性に基づいて、ルビー結晶膜は両方の温度で安定した条件下で成長したと推定した。1100°C で育成した膜ではステップ間隔の広い楕円パターンが観察され、1200°C ではステップ間隔の狭い円形パターンが観察された。成長が速くなることにより成長丘はより円形に近い形状になった。さらに、ステップ間隔と成長丘の傾斜を調査した。図 4-5(g)と(h)は、図 4-5(e)と(f)に示されている A-B 線に対応する成長丘の高さプロファイルを示す。1100°C における成長丘の傾斜は緩やかで、ステップ間隔は広がった。1200°C における成長丘の傾斜は急で、ステップ間隔は狭かった。高い保持温度による速い結晶成長によってステップ間隔は狭くなり、それにより成長丘の勾配は急になった。

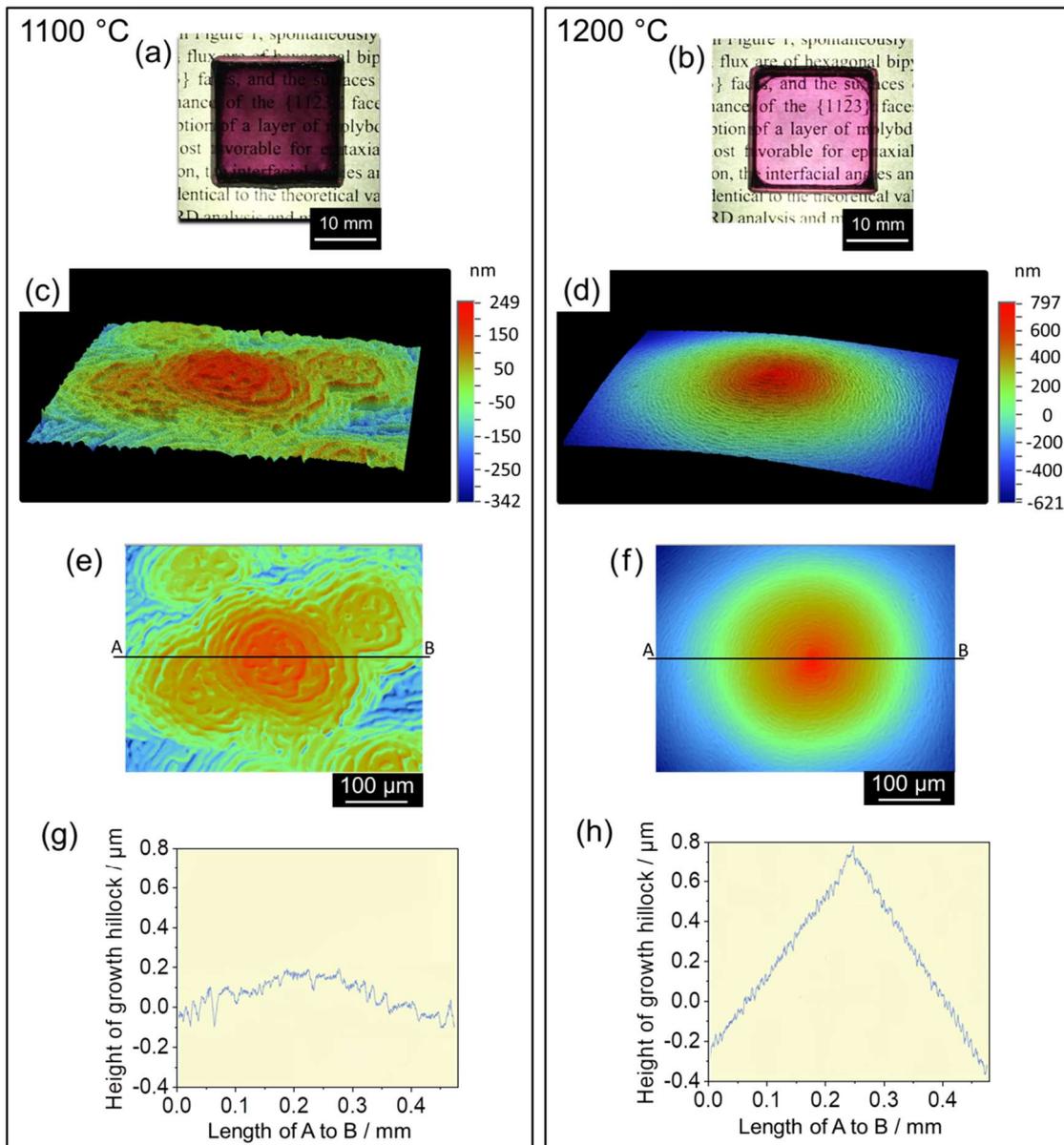


Figure 4-5. Photographs of ruby crystal films grown on substrates at (a) 1100 and (b) 1200 °C. 3D optical micrographs of surface of ruby crystal films at (c) 1100 and (d) 1200 °C. Contour optical micrographs of growth hillocks at (e) 1100 and (f) 1200 °C. Corresponding height profiles of growth hillocks along AB abscissa at (g) 1100 and (h) 1200 °C.

ルビー結晶膜の成長速度に対する温度依存性の模式図を図 4-6 に示す。1200°C におけるルビー結晶膜の成長は、1100°C における成長よりも速かった。これは、両方の温度で同じ時間内により多くフラックスが蒸発することにより、より多くの溶質が基板に堆積するためであった。MoO₃ フラックスに対する Al₂O₃ 溶質の溶解度は、1100°C と 1200°C でほとんど変わらないため、単位質量あたりのフラックスによって成長したルビー結晶の質量は 1100 と 1200°C でほぼ同じである。一方で、フラックスの蒸発が速いため、温度が高いほどルビー結晶膜の成長速度が増加した。

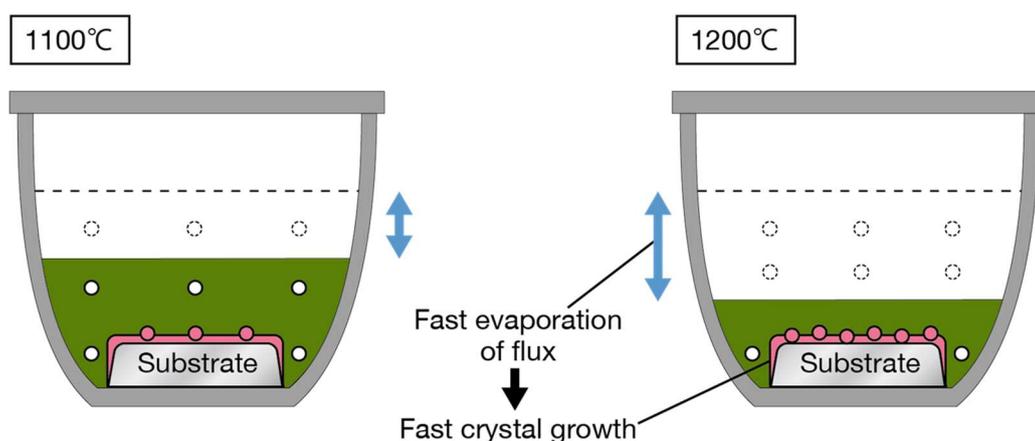


Figure 4-6. Schematic illustration showing dependence of temperature on growth rate of ruby crystal films.

4.4 第4章まとめ

MoO₃ フラックスの蒸発によってサファイア結晶基板上にルビー結晶膜がエピタキシャル成長した。成長パターンと平滑な界面の状態に基づいて、ルビー結晶膜は安定した条件下で成長したと推定した。XRD および EBSD 分析データに基づいて、結晶膜の結晶学的配向は基板結晶の配向と同じであることが明らかになった。(0001)面が発達したサファイア結晶基板上には(0001)面が発達したルビー結晶膜が成長した。(11 $\bar{2}$ 0)面が発達したサファイア結晶基板上には(11 $\bar{2}$ 0)面が発達したルビー結晶膜が成長した。MoO₃ フラックスによるルビー結晶膜の成長における保持温度の影響をサファイア結晶基板上のルビー結晶膜のエピタキシャル成長によって解明した。ルビー結晶膜成長速度はフラックス蒸発速度によってほとんど決まることが分かった。フラックスの蒸発が速いため、高温ではルビー結晶膜の成長が速かった。ルビー結晶膜の表面には、1100°C でステップ間隔の広い楕円パターンが観察され、1200°C ではステップ間隔の狭い円形パターンが観察された。いずれの保持温度においても、ルビー結晶膜は平衡に近い安定した条件下で成長した。これらの結果は、MoO₃ フラックス蒸発によって所望の特性を持つルビー結晶膜を育成することに役立つ。

参考文献

- 1) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, p.1, **2010**.
- 2) 中嶋一雄, “エピタキシャル成長のメカニズム”, 共立出版, p.6, **2002**.
- 3) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
- 4) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
- 5) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
- 6) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
- 7) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
- 8) Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S., “Unique coating of ruby crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation”, *Chem. Lett.*, Vol.34, pp.1620–1621, **2005**.
- 9) Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S., “Highly crystalline ruby coating on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces by flux evaporation”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.115, pp.379–382, **2007**.
- 10) 大石修治, “溶液からの結晶成長－構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, pp.110–124, **2002**.
- 11) Krueger, G. C., Miller, C. W., “A study in the mechanics of crystal growth from a supersaturated solution”, *J. Chem. Phys.*, Vol.21, pp.2018–2023, **1953**.
- 12) Nielsen, A. E., “Nucleation and growth of crystals at high supersaturation”, *Krist. Tech.*, Vol.4, pp.17–38, **1969**.
- 13) Liu, F.-F., Yu, G.-W., Zhang, L.-S., Li, L., Wang, B., Gan, X.-Y., Ren, H.-K., Zhou, H.-L., Zhu, L.-L., Ji, S.-H., Xu, M.-X., Liu, B.-A., Xu, X.-G., Gu, Q.-T., Sun, X., “Effect of supersaturation on hillock of directional growth of KDP crystals”, *Sci. Rep.*, Vol.4, p.6886, **2015**.
- 14) van Leeuwen, C., “On the driving force for crystallization: The growth affinity”, *J. Cryst. Growth*, Vol.46, pp.91–95, **1979**.
- 15) ICDD PDF 46–1212.

第5章 ルビー結晶膜成長に及ぼす三酸化モリブデンフラックスへの炭酸ナトリウム添加の効果

5.1 緒言

第3章では、 MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度曲線を描き、溶解度の温度依存性は非常に小さいことを明らかにした。第4章では、高い保持温度によりフラックスの蒸発が速くなることで、ルビー結晶膜成長は速くなることを明らかにした。ルビー結晶膜成長が速いほど、成長中の平衡状態からのずれは大きくなるであろう。フラックス法においては、結晶成長の駆動力は溶質の過飽和による平衡状態からのずれである¹⁾⁻⁶⁾。平衡状態からのずれが大きいほど大きな駆動力を得られるが、一方で、育成した結晶には欠陥が導入されやすくなる⁷⁾。フラックス蒸発法では、フラックスが蒸発して溶質が濃縮されることによって結晶が成長する⁸⁾。フラックスの蒸発を制御できれば、より平衡に近い条件下で結晶を育成することが可能になるであろう。平衡により近い状態を保ちながらサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させることができれば、より高品質なルビー結晶を得ることができる。そこで、フラックス蒸発抑制剤の添加により、所定の温度を維持しながらフラックスの蒸発を制御することを考えた。フラックスの蒸発速度、ルビー結晶膜の成長速度およびルビー結晶のエピタキシャル成長における平衡からのずれに及ぼす蒸発抑制剤の影響に関する知識に基づいて、フラックスの蒸発を適切に制御することができる。

これまでに、 MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐形粒状ルビー結晶の育成⁹⁾⁻¹³⁾、およびアルミナるつぼ上へのルビー層のコーティング^{14),15)}の報告がある。特に、 A_2O ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックスを使用して育成したルビー結晶は、 MoO_3 フラックスのみを使用して育成したものよりも大きかった^{12),13)}。 A_2CO_3 は MoO_3 と容易に反応し、二酸化炭素(CO_2)を発生して、 $\text{A}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスを生成する。 $\text{A}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ はよく知られた酸化物フラックスであり、複合酸化物の高温熱量測定に広く使用されている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。 A_2CO_3 による MoO_3 フラックスの蒸発抑制と大きな結晶の成長は経験的に知られているが、そのメカニズムは解明されていない。メカニズムを明らかにすることで、ルビー結晶膜を最適な条件下で育成することができる。

本章では、 MoO_3 フラックス蒸発法によるサファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長における蒸発抑制剤の役割解明を目的とした。まず、 Na_2CO_3 を添加して MoO_3 フラックスの蒸発を抑制するメカニズムを明らかにした。 Na_2CO_3 と MoO_3 からなる化合物が溶液の表面に浮遊し、それにより MoO_3 フラックスの蒸発が抑制されると想定した。次に、フラックスの蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度に及ぼす Na_2CO_3 添加の影響を解明した。最後に、ルビー結晶成長における平衡からのずれに及ぼす Na_2CO_3 添加の効果を考察した。

5.2 実験方法

5.2.1 酸化ナトリウム–三酸化モリブデンフラックスの分析

酸化ナトリウム (Na_2O)– MoO_3 フラックスが固化した化合物を分析した。フラックスには MoO_3 (株式会社アライドマテリアル) を使用した。蒸発抑制剤として Na_2CO_3 (富士フィルム和光純薬株式会社) を添加した。ナトリウムは、リチウムやカリウムよりも地球に豊富に存在するアルカリ金属元素である。安価で扱いやすい Na_2CO_3 を蒸発抑制剤として使用した。抑制剤がフラックスの蒸発を十分に抑制できた質量^{12),13)}に基づいて、 Na_2CO_3 を 5 mol% の濃度で MoO_3 フラックスに添加した。 MoO_3 (30 g) と Na_2CO_3 (1.163 g) を秤量し、混合した。混合物を、容量 50cm^3 の白金製るつぼに入れた。次に、るつぼを白金製の蓋でゆるく閉じ、耐火ブロックに入れ、電気炉に挿入した。るつぼを $400^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で加熱し、 1100°C で 15 分間保持した後、白金製るつぼを電気炉から取り出し水冷した。急冷し固化したフラックスを部分的にサンプリングして分析した。上部から約 1 mm の層 (層 1)、層 1 から約 1 mm 下の層 (層 2)、およびるつぼの下部から約 1 mm の層 (層 3) の 3 つの場所でフラックスをサンプリングした。固化したフラックスをサンプリングした場所の模式図は、後の結果と考察 (5.3.1) で示す。

5.2.2 ルビー結晶膜育成のための原料と方法

サファイア結晶基板の表面から溶質としての Al_2O_3 を供給した。(0001)面を発達させた基板 (株式会社信光社) を用いた。基板形状は、 20×20 mm、厚さ 2 mm の板状であった。基板は、TSMG 法によって育成し、表面を鏡面研磨してあった。フラックスには MoO_3 を使用した。 Cr_2O_3 (関東化学株式会社) を酸化物ドーパントとして添加した。 Na_2CO_3 を蒸発抑制剤として添加した。フラックス (30 g)、ドーパント (0.012g) および蒸発抑制剤 (1.163 g) を秤量し、混合した。容量 50 cm^3 の白金製るつぼの底に基板を配置した。フラックス混合物もるつぼに入れた。るつぼを白金製の蓋で緩く閉じ、耐火ブロックに入れ、電気炉に挿入した。混合物を含む白金製るつぼを、 $400^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で 1100°C まで加熱し、 1100°C で 120–5400 分間保持した。続いて、白金製るつぼを電気炉から取り出し、液状のフラックスを注ぎだした後、室温 (約 20°C) まで自然冷却した。温水を使用して残留フラックスを除去した。ルビー結晶膜の育成時の保持時間を表 5-1 に示す。

Table 5-1. Holding time conditions for growth of ruby crystal films.

Run No.	Holding time
	(min)
1	120
2	180
3	240
4	600
5	1200
6	2400
7	4080
8	5400

5.2.3 フラックスの蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度の測定

フラックス蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度に及ぼす蒸発抑制剤の影響を 1100°C において調査した(表 5-1 の Run No.1-4)。残留フラックス質量に対する保持時間依存性によって、フラックス蒸発速度を評価した。Al₂O₃ の溶解質量に対する保持時間依存性によって、ルビー結晶膜の成長速度を評価した。もとのフラックスの質量とフラックスの質量損失の差によって、残留フラックスの質量を計算した。混合物を含む白金製るつぼの実験前後の質量差によって、フラックスの質量損失を計算した。もとのサファイア結晶基板と溶解により質量が減少した基板との間の質量差によって、Al₂O₃ の溶解質量を計算した。また、本実験で得られた結果と、第 4 章で得られた MoO₃(Na₂O 無添加)フラックスから育成したルビー結晶膜の結果を比較した。さらに、Al₂O₃ の溶解質量を残留溶液の質量(残留フラックス質量と Al₂O₃ の溶解質量)で割ることで、Na₂O-MoO₃ フラックスに対する Al₂O₃ の溶解度を計算した。

5.2.4 ルビー結晶膜成長における平衡からのずれに関する評価

蒸発したフラックスの質量に対してプロットした成長したルビー結晶膜質量と、計算によって求めた理論的なルビー結晶膜質量とを比較することによって、ルビー結晶成長における平衡からのずれを評価した(表 5-1 の Run No.1-8)。実験前後のフラックスの質量損失から、生成した CO₂ の質量(0.48 g)を差し引くことによって、蒸発したフラックスの質量を計算した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行したとき(平衡状態)と、ルビー結晶成長中における Al₂O₃ 溶解質量の差から、成長したルビー結晶の質量を計算した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行した瞬間は、Al₂O₃ 溶解質量の保持時

間依存性と、サファイア結晶基板表面の観察(表 5-1 の Run No.1-4)に基づいて判断した。また、本実験で得られた結果と、第 4 章で得られた MoO_3 (Na_2O 無添加)フラックスから育成したルビー結晶膜の結果を比較した。

完全に成長しきったルビー結晶膜質量と揮発性フラックス質量を用いて、系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶膜質量を計算した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行したときと、ルビー結晶が完全に成長しきったときにおける Al_2O_3 溶解質量の差から、完全に成長しきったルビー結晶膜の質量を計算した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行したときと、揮発性フラックスが完全に蒸発したときの残留フラックスの質量の差から、揮発性フラックスの質量を計算した。

5.2.5 特性評価

ルビー結晶膜の色や形状を肉眼により観察した。さらに光学顕微鏡(BX60, Olympus)および 3D 光学顕微鏡(Contour GT, Bruker)を使用してルビー結晶膜の表面形態を調査した。X 線回折(XRD; MiniFlexII, Rigaku)を使用して、サンプリングしたフラックスが固化した化合物を分析した。CuK α 放射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を使用する X 線回折は、 $5\sim 55^\circ$ の 2θ 範囲で 30 kV, 15 mA で動作させた。

5.3 結果と考察

5.3.1 炭酸ナトリウム添加によるフラックス蒸発抑制メカニズム

Na_2CO_3 の添加が MoO_3 フラックスの蒸発を抑制するメカニズムを解明するために、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスが固化した化合物を分析した。急冷したるつぼの内部を図 5-1(a) に示す。フラックスの最上層は黒い物質で覆われた。固化したフラックスをサンプリングした位置を示す概略図を図 5-1(b) に示す。図 5-1(c)–(e) は、図 5-1(b) に示す 3 つの場所からサンプリングしたフラックスの XRD パターンを示す。これらの XRD パターンは、層 1(c)、層 2(d) および層 3(e) の結果を示す。図 5-1(f) と (g) は、それぞれ MoO_3 の ICDD PDF¹⁹⁾ と $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の ICDD PDF²⁰⁾ のパターンを示す。図 5-1(c) に基づいて、層 1 は MoO_3 と $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の混合物であると判断した。層 2 と 3 では、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の回折線は観測されたものの、その強度は弱かった。一方、 MoO_3 の回折線強度は強かった。さらに、 MoO_3 と $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の固体密度は、それぞれ $4.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ¹⁹⁾ と $4.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ²⁰⁾ である。これらの事実から、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ のほとんどは最上層のフラックス層に存在し、層 2 より下のフラックスはほぼ MoO_3 であることが判明した。 Na_2CO_3 が MoO_3 と反応し、生成した CO_2 が系から排出され、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 二成分系フラックスが生成した。このとき、 Na_2CO_3 の初期質量から 5.9g の $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ が生成したと計算できた。 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の固体密度とるつぼの直径(約 40 mm) から、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 層の厚さを約 1.2 mm であると見積もった。厚さ約 1 mm の $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 層がフラックスの上部を覆い、 MoO_3 フラックスの蒸発はその層を通過しにくいため抑制されると予想した。 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 層は、溶液の表面に浮遊することにより MoO_3 フラックスの蒸発を抑制する化学的な蓋として機能することが明らかになった。

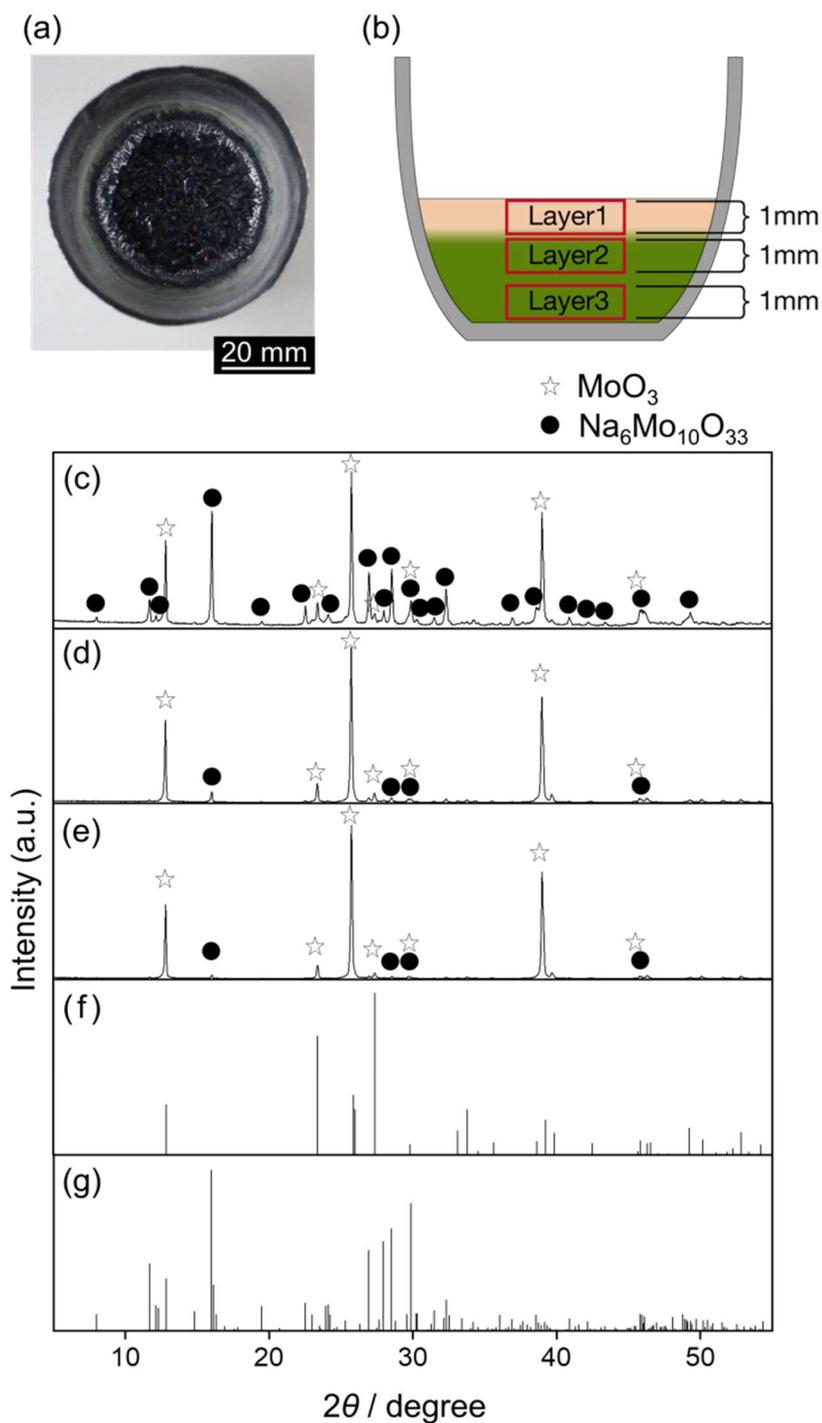
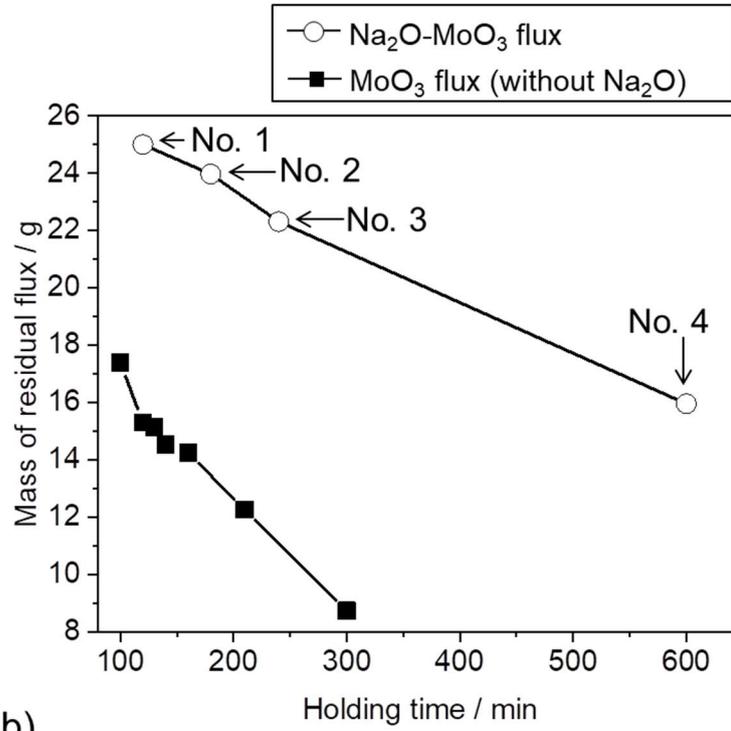


Figure 5-1. (a) Photograph of inside of crucible containing quenched $\text{Na}_2\text{O}\text{-MoO}_3$ flux. (b) Schematic illustration showing location where solidified fluxes were collected. XRD patterns of (c) Layer 1, (d) Layer 2, (e) Layer 3, (f) MoO_3 ICDD PDF¹⁹, and (g) $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ ICDD PDF²⁰.

1100°Cにおいて、フラックス蒸発速度とルビー結晶膜の成長速度に及ぼす Na_2CO_3 添加の影響を調査した。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下における、残留フラックスの保持時間依存性を図 5-2(a)に示す(表 5-1 の Run No.1-4)。比較のために、第 4 章で得られた、 MoO_3 (Na_2O 無添加)フラックス条件下における残留フラックスの質量も併記した。図 5-2(a)と(b)に示す番号は、表 5-1 の Run No.に対応している。保持時間が長くなると、フラックスが蒸発したため、残留フラックスの質量が減少した。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下における時間に対する残留フラックスの傾きは、 MoO_3 フラックス条件下における傾きよりも緩かった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックスの場合、平均蒸発速度(Run No.1-4)は約 $1.13 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であったが、 MoO_3 単独フラックスの場合の平均蒸発速度は約 $2.60 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下における蒸発速度は、 MoO_3 フラックス条件下における蒸発速度の約半分に等しかった。さらに、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ における残留フラックスの質量は、同じ保持時間における MoO_3 の質量よりも大きく、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックスの蒸発速度が MoO_3 フラックスの蒸発速度よりも遅いことが明らかになった。 Na_2CO_3 を添加したことで、フラックスの蒸発を抑制できた。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下で溶解した Al_2O_3 の質量の時間依存性を図 5-2(b)に示す(表 5-1 の Run No.1-4)。比較のために、第 4 章で得られた、 MoO_3 (Na_2O 無添加)フラックス条件下における Al_2O_3 溶解質量も併記した。保持時間が増加すると、 Al_2O_3 の溶解質量は増加したが、No.2 で減少し始めた。この結果から、サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長へ移行した瞬間が、No.2であることを示唆した。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下では、サファイア結晶基板の溶解は、ルビー結晶の成長へ、保持時間 180 分で移行した(Run No.2)。 MoO_3 フラックス条件下では、サファイア結晶基板の溶解は、ルビー結晶の成長へ、保持時間 130 分で移行した。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下における、溶解と析出の平衡点は、 MoO_3 フラックス条件下よりも 50 分遅かった。また、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下での溶質の最大溶解質量は、 MoO_3 フラックスの質量よりも約 0.23 g 多かった。 Na_2CO_3 添加により、フラックスの蒸発が遅くなり、溶解と析出の平衡点に到達するまでに長い時間がかかったため、溶質の最大溶解質量は多くなった。さらに、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下での、時間に対する Al_2O_3 溶解質量の勾配は、 MoO_3 フラックスの質量の勾配よりも緩かった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックスの場合、平均成長速度(Run No.1-4)は約 $0.07 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であったが、 MoO_3 フラックスの場合、平均成長速度は約 $0.13 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下におけるルビー結晶成長速度も、 MoO_3 フラックス条件下における速度の約半分に等しかった。 Na_2CO_3 を添加したことで、フラックスの蒸発速度が遅くなり、それに伴ってルビー結晶成長速度も遅くなった。

(a)



(b)

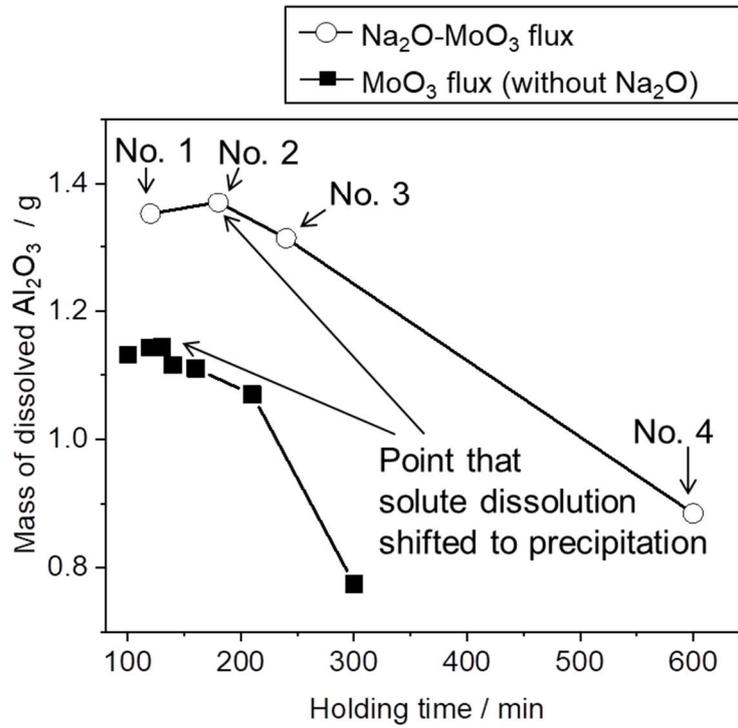


Figure 5-2. Holding time dependence of masses of (a) residual flux and (b) dissolved Al₂O₃.

サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶成長に移行した瞬間を図 5-2 (b) から No.2 と判断した。さらに、サファイア結晶基板の表面を観察することによっても結晶成長の開始を確かめた(表 5-1 の Run No.1-4)。成長実験後のサファイア結晶基板の写真を図 5-3 (a) に示す。No.1 の基板は無色透明であった。No.2 の基板はやや赤みがかっていた。No.2 以降は、No.3、No.4 の順に赤色が濃くなった。保持時間が長くなるにつれ、ルビー結晶の膜厚も増加した。ルビー結晶膜の透明性から、基板とルビー結晶膜の間の界面が滑らかであり、ルビー結晶膜が基板上にエピタキシャル成長したと判断した。図 5-3 (b) は、(a) に示した写真に対応する基板表面の光学顕微鏡写真を示す(表 5-1 の Run No.1-3)。図 5-3 (c) は、(b) に示す部分に対応する 3D 光学顕微鏡写真を示す。No.1 の基板表面にはエッチピットのみが観察され、サファイア結晶基板の溶解が起こったことを判断した。No.2 基板表面では、エッチピットの縁に成長丘が観察され、ルビー結晶の成長が始まったことを判断した。No.3 では、ルビー結晶がさらに成長して、エッチピットの縁を覆った。サファイア結晶基板表面の観察は、サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶の成長に移行する瞬間は、No.2 であることを支持した。

Run No.2 における Al_2O_3 の溶解質量を残留溶液の質量(残留フラックス質量と Al_2O_3 の溶解質量)で割ることによって、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度を計算した。残留フラックスは $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ と MoO_3 の混合物である。 MoO_3 の質量は、残留フラックスの質量から $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の質量(5.9 g)を引いて計算した。Run No.2 における $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ と MoO_3 の質量および Al_2O_3 の溶解質量に基づいて、溶解度を 9.4 mol% と見積もった。第 3 章において、 MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度は 9.6 mol% であった。揮発性フラックス (MoO_3) と不揮発性フラックス ($\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$) の混合物であるため、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度は、 MoO_3 に対する溶解度より小さかった。第 3 章で示したように、 MoO_3 フラックス条件下では、蒸発したフラックスによって実際に成長したルビー結晶の質量と、溶解度によって見積もった成長したルビー結晶の理論的な質量とを比較することで、平衡からのずれを確認できた。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス中の揮発性フラックス (MoO_3) のみがルビー結晶膜の成長に役割を果たすため、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス条件下では当てはまらない。Run No.2 における揮発性フラックス (MoO_3) の質量と、揮発性フラックスに溶解した Al_2O_3 の質量に基づいて、系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶膜の質量が計算できる。

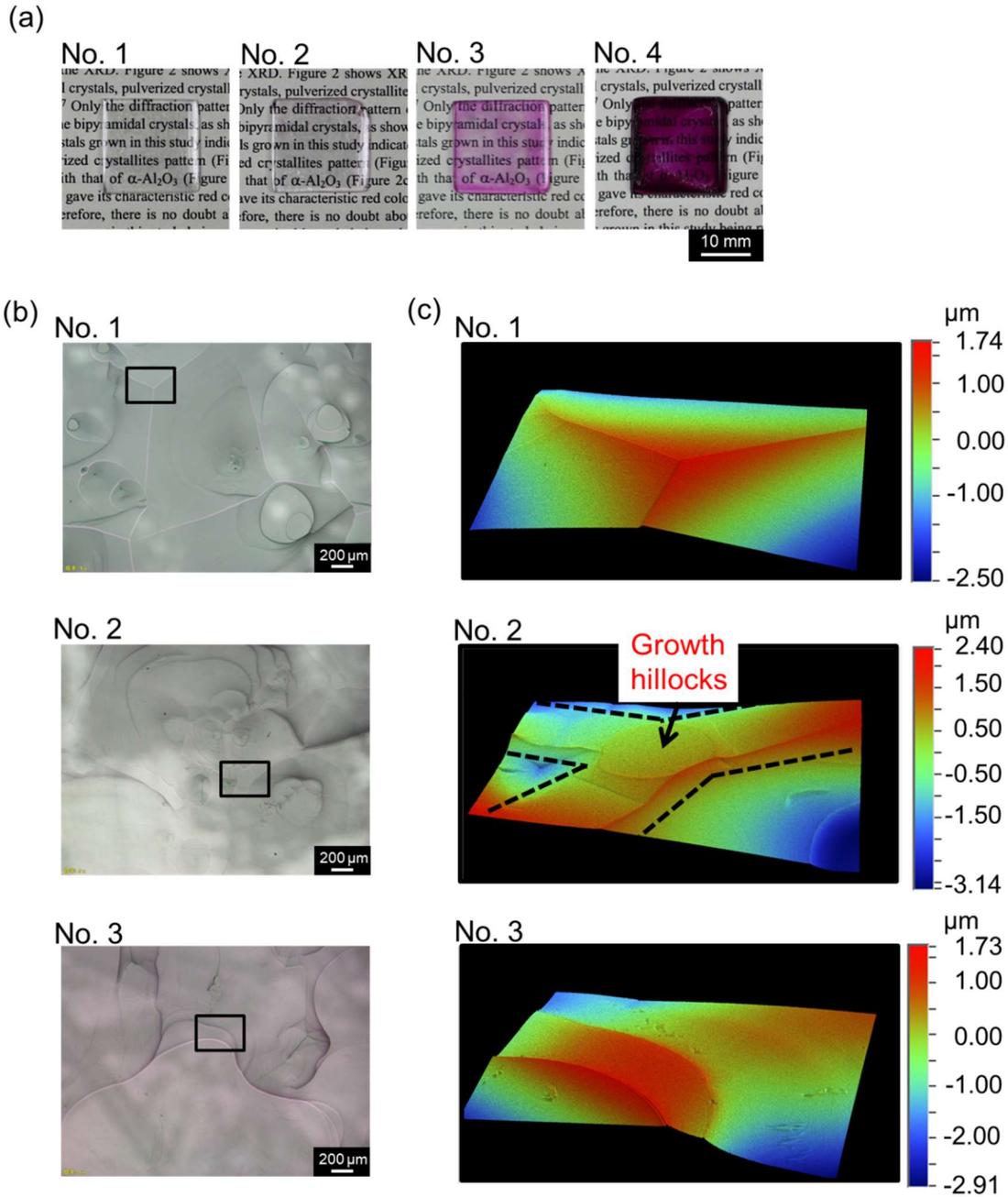


Figure 5-3. (a) Photographs of sapphire crystal substrates after experiments (Run Nos. 1–4 in Table 5-1). (b) Optical micrographs of substrate surfaces, (c) 3D optical micrographs of corresponding parts shown in (Run Nos. 1–3 in Table 5-1).

系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶膜の質量を見積もるために、完全に成長しきったルビー結晶膜質量と揮発性フラックス質量を測定した。溶解と析出の平衡点において揮発性フラックスに溶解した Al_2O_3 の質量と、完全に成長しきったルビー結晶膜の質量は等しいため、完全に成長しきったルビー結晶膜の質量を測定した。長時間保持し、揮発性フラックスを完全に蒸発させることで、ルビー結晶膜は完全に成長しきった(表 5-1 の Run No.1-8)。残留フラックス質量の保持時間依存性を図 5-4 (a) に示す。約 1200 分まで、フラックスの蒸発により残留フラックス質量は時間とともに大幅に減少した。この間、残留フラックス質量は減少するものの、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 層による化学的な蓋の厚さは変化しない。 MoO_3 フラックスの蒸発はその層を通過しにくいことで抑制されるため、フラックスの蒸発速度はほぼ一定になったと考察した。その後も、残留フラックス質量は減少し続け、約 4000 分後まで緩やかに減少した。揮発性フラックスは、約 4000 分までにほとんど蒸発した。揮発性フラックスの蒸発速度は、残留フラックス質量が減少するにつれて徐々に減少した。フラックスが蒸発するにつれて残留フラックス中の $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の量は相対的に多くなる。これにより MoO_3 フラックスが蒸発しにくくなることで、蒸発速度は徐々に減少したと考察した。揮発性フラックスが完全に蒸発したとき (Run No.8)、残留フラックスの質量は約 6 g であった。計算した $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の質量(5.9 g)と測定した残留フラックスの質量はほぼ同じであり、揮発性フラックスが完全に蒸発したことを示した。ルビー結晶を育成した揮発性フラックスの質量は、系が平衡状態にあるとき (Run No.2) と揮発性フラックスが完全に蒸発したとき (Run No.8) における残留フラックスの質量の差から計算した。ルビー結晶を育成した揮発性フラックスの質量は、約 17.7g であった。 Al_2O_3 溶解質量の保持時間依存性を図 5-4 (b) に示す。約 1200 分まで、ルビー結晶の成長により Al_2O_3 溶解質量は時間とともに大幅に減少した。その後も、 Al_2O_3 溶解質量は減少し続け、約 4000 分後まで緩やかに減少した。フラックスの蒸発速度が減少するにつれて、ルビー結晶膜の成長速度も徐々に減少した。完全に成長しきったルビー結晶膜の質量は、系が平衡状態にあるとき (Run No.2) と揮発性フラックスが完全に蒸発したとき (Run No.8) における Al_2O_3 溶解質量の差から見積もった。完全に成長しきったルビー結晶膜の質量は、約 1.15 g であった。揮発性フラックス(約 17.7 g)により、サファイア結晶基板上にルビー結晶膜(約 1.15 g)が成長した。5400 分の時点でのるつぼの内部 (Run No.8) を図 5-4 (c) に示す。残留した $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ とルビー結晶膜で覆われたサファイア結晶基板が観察された。図 5-4 (d) に示すように、 MoO_3 フラックスの場合、粒子状のルビー結晶がるつぼの壁に成長した。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスの場合には、粒子状のルビー結晶は観察されなかった。つまり、ルビー結晶は結晶膜としてのみ成長した。図 5-4 (b) に示す Run No.8 の Al_2O_3 溶解質量(約 0.22 g)は、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ に溶解した Al_2O_3 の質量であった。

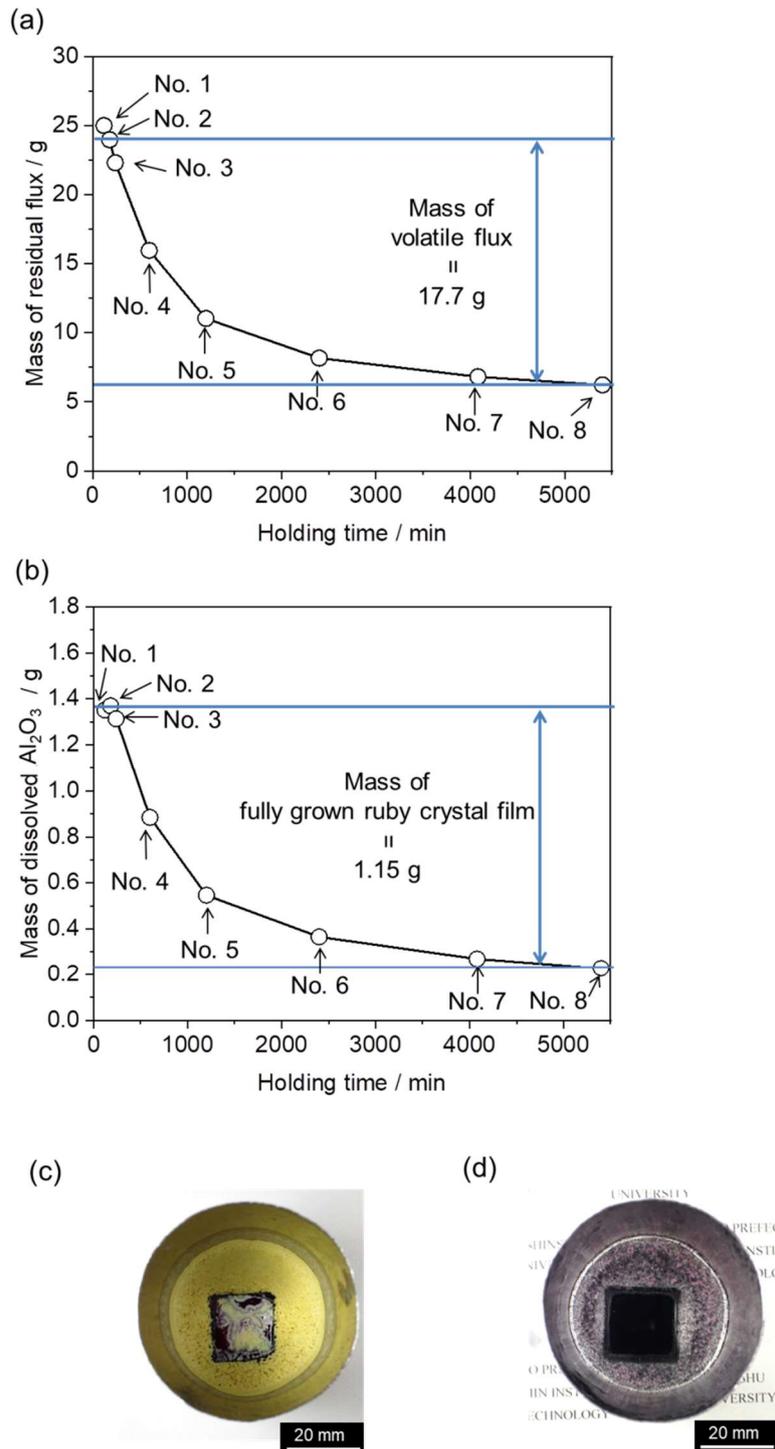


Figure 5-4. Holding time dependence of masses of (a) residual flux and (b) dissolved Al_2O_3 in $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ flux as results of Run Nos. 1–8 in Table 5-1. Photographs of inside of crucible (c) at time of 5400 min (Run No. 8) and (d) after flux had evaporated completely under MoO_3 (without Na_2O) flux conditions.

図 5-5 の模式図に示すように、ルビー結晶膜は $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス条件下でサファイア結晶基板の上に成長した。最初に、フラックスの上部は $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の液体層で覆われ、その層を MoO_3 が通過しにくいことによって、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ はフラックスの蒸発を抑制する化学蓋として機能した(図 5-5(a))。溶融したフラックス中に、サファイア結晶基板は溶解した。次に、揮発性フラックスが徐々に蒸発すると、溶解と析出の平衡点に達した(図 5-5(b))。その後、ルビー結晶膜が成長し始めた。最後に、揮発性フラックスは完全に蒸発した(図 5-5(c))。ここで、ルビー結晶膜は完全に成長しきった。完全に成長しきったルビー結晶膜の質量と蒸発した揮発性フラックスの質量に基づいて、系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶膜の質量を計算した(図 5-5(b)から(c))。平衡からのずれは、理論的なルビー結晶膜の質量と、実験から得られたルビー結晶の質量とを比較することによって確認できる。

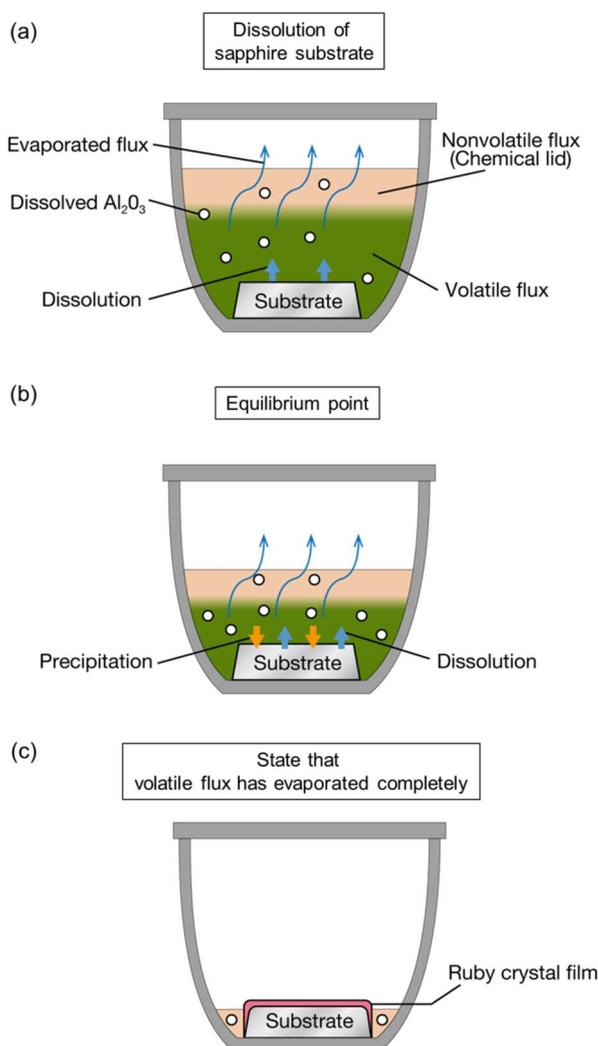


Figure 5-5. Schematic illustrations showing ruby crystal film growth on a sapphire crystal substrate via $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ flux evaporation.

5.3.2 ルビー結晶膜成長における平衡からのずれに及ぼす炭酸ナトリウム添加の効果

図 5-4 に示すデータに基づいて、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下で蒸発したフラックス質量に対してプロットした成長したルビー結晶質量を図 5-6 に示す(表 5-1 の Run No.1-8)。この図から、ルビー結晶成長の平衡からのずれを評価した。比較のために、第 4 章で得られた、 $\text{MoO}_3(\text{Na}_2\text{O}$ 無添加)フラックス条件下において成長したルビー結晶の質量も併記した。○印は、 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下で成長したルビー結晶膜の質量の実験値を示す(表 5-1 の Run No.1-8)。約 7 g のフラックスが蒸発した後、ルビー結晶膜が成長し始めた(Run No.2)。点線は、系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶成長線を示す。理論成長線は、系が平衡状態になった時点(Run No.2)と、ルビー結晶膜が完全に成長しきった時点(Run No.8)とを結んで描いた。完全に成長しきったルビー結晶膜の質量(約 1.15 g)と、ルビー結晶を成長させる揮発性フラックスの質量(約 17.7 g)によって、この線の傾きを決定した。この理論成長線上に、Run No.1-8 のすべての実験値がプロットされた。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下では、溶液に溶解した過剰な溶質の量は少なかった。つまり、ルビー結晶膜は平衡に非常に近い状態を保ちながら成長していることが判明した。■印は、 MoO_3 フラックス条件下で成長したルビー結晶の質量の実験値を示す。フラックスが完全に蒸発したときの成長したルビー結晶の質量(蒸発したフラックスの質量= 30 g のときの値)は、図 5-4 (d)に示すルビー結晶膜の質量とるつぼの壁上に成長した粒子状のルビー結晶の質量を合算することによって得られた。一方、蒸発フラックスの質量(30 g 以下)の他の値は、ルビー結晶膜の質量を示す。一点鎖線は、約 15 g のフラックスが蒸発した時点から始まり、 MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度(9.6 mol%)をもとに決定される勾配によって描いた。この線は、 MoO_3 フラックス条件下において、系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶成長線を示す。等しいフラックス蒸発質量において、理論質量はルビー結晶質量の実験値よりも大きかった。ルビー結晶膜は、平衡からいくらかずれて成長することがわかった。理論値と実験値の違いは、溶液に溶解した過剰な溶質の質量であった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下では、系が平衡に非常に近いため、サファイア結晶基板を種結晶としてルビー結晶膜が安定してエピタキシャル成長することが明らかになった。

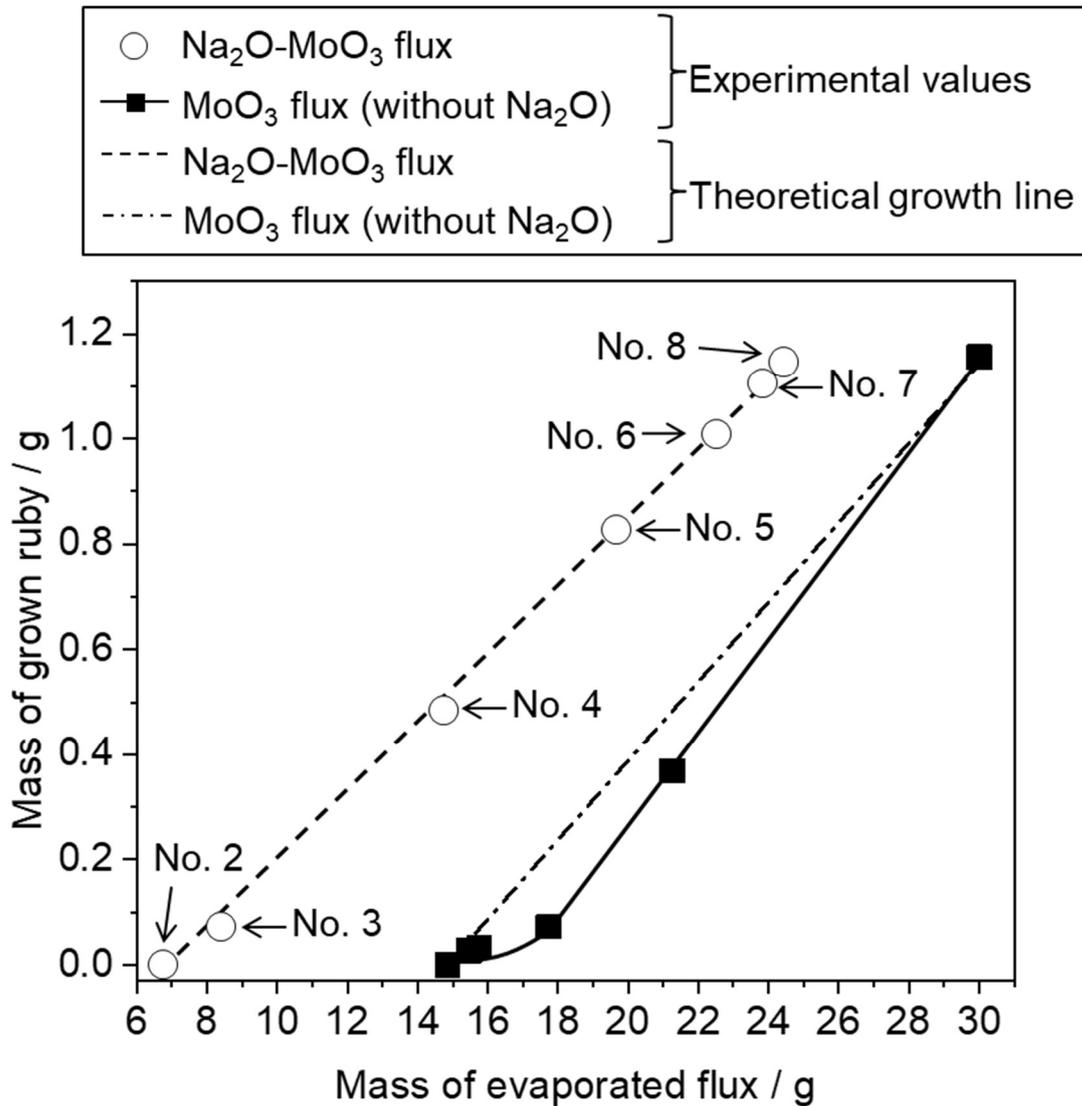


Figure 5-6. Masses of grown ruby crystals plotted as a function of masses of evaporated flux.

5.4 第5章まとめ

MoO_3 フラックス蒸発法によるサファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長における蒸発抑制剤の役割を解明した。生成した Na_2O と MoO_3 の化合物は $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ であった。フラックスの上部は $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の液体層で覆われており, $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ は化学蓋として機能した。 MoO_3 がその層を通過しにくいためフラックスの蒸発を抑制した。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ のフラックス蒸発速度は, MoO_3 (Na_2O 無添加) の蒸発速度の約半分であった。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下での結晶成長速度も, MoO_3 フラックス条件下での結晶成長速度の約半分であった。 Na_2CO_3 を添加したことでフラックスの蒸発速度が遅くなった効果により, ルビー結晶成長速度は遅くなった。系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶成長線上に, $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下で成長したルビー結晶のすべての実験値がプロットできた。 $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ フラックス条件下では, 溶液に溶解した過剰な溶質の量は少なかった。 Na_2CO_3 の添加によって, 系が平衡に非常に近い状態を保ちながらルビー結晶膜を育成することができた。サファイア結晶基板を種結晶としてルビー結晶膜が安定してエピタキシャル成長した。 Na_2CO_3 の添加により, 所定の温度を維持しながら, フラックスの蒸発を制御できることが判明した。フラックスの蒸発を制御することにより, ルビー結晶膜の欠陥を制御できるため, 高品質のルビー結晶を育成できるようになった。

参考文献

- 1) 砂川一郎, “結晶 成長, 形, 完全性”, 共立出版, p.18, **2003**.
- 2) van Leeuwen, C., “On the driving force for crystallization: The growth affinity”, *J. Cryst. Growth*, Vol.46, pp.91–95, **1979**.
- 3) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, p.5, **2010**.
- 4) Krueger, G. C., Miller, C. W., “A study in the mechanics of crystal growth from a supersaturated solution”, *J. Chem. Phys.*, Vol.21, pp.2018–2023, **1953**.
- 5) Nielsen, A. E., “Nucleation and growth of crystals at high supersaturation”, *Krist. Tech.*, Vol.4, pp.17–38, **1969**.
- 6) Liu, F.-F., Yu, G.-W., Zhang, L.-S., Li, L., Wang, B., Gan, X.-Y., Ren, H.-K., Zhou, H.-L., Zhu, L.-L., Ji, S.-H., Xu, M.-X., Liu, B.-A., Xu, X.-G., Gu, Q.-T., Sun, X., “Effect of supersaturation on hillock of directional growth of KDP crystals”, *Sci. Rep.*, Vol.4, p.6886, **2015**.
- 7) 中嶋一雄, “エピタキシャル成長のメカニズム”, 共立出版, pp.6–8, **2002**.
- 8) 大石修治, “溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン”, 佐藤清隆編, 共立出版, p.124, **2002**.
- 9) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
- 10) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
- 11) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
- 12) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
- 13) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
- 14) Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S., “Unique coating of ruby crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation”, *Chem. Lett.*, Vol.34, pp.1620–1621, **2005**.
- 15) Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S., “Highly crystalline ruby coating on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces by flux evaporation”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.115, pp.379–382, **2007**.
- 16) Navrotsky, A., “Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited”, *Phys. Chem. Miner.*, Vol.24, pp.222–241, **1997**.
- 17) Vradman, L.; Navrotsky, A., “Surface energetics of nanoscale $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.96, pp.3202–3209, **2013**.

- 18) Marinescu, C.; Vradman, L.; Tanasescu, S.; Navrotsky, A., “Thermochemistry of perovskites in the lanthanum–strontium–manganese–iron oxide system”, *J. Solid State Chem.*, Vol.230, pp.411–417, **2015**.
- 19) ICDD PDF 74–7382.
- 20) ICDD PDF 76–2189.

第6章 (1123)面が発達した大型バルク状ルビー結晶のデザイン

6.1 緒言

第3～5章までにおいて、溶解度、保持温度の影響、フラックス蒸発抑制剤の効果など、 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成する際に必要な知見を得た。さらに、ルビー結晶の形を制御するためには、 MoO_3 フラックスからルビー結晶が成長した際の、各結晶面における成長速度の相対的な違いを求める必要がある。 $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ¹⁾フラックスと Na_3AlF_6 ²⁾⁻⁴⁾フラックスからは、板状のルビー結晶が成長した。これは、(0001)面が大きく発達するためであった。一方で、 MoO_3 フラックスからは、六方両錐形粒状ルビー結晶が成長した。これは、(1123)面が大きく発達するためであった⁵⁾⁻¹¹⁾。これらの結果から、選択したフラックスによって成長したルビー結晶の形態は異なることが分かった。結晶は、表面自由エネルギーの合計が最小になるように形成される。これまでに、ルビー結晶の主成分である Al_2O_3 結晶の表面自由エネルギーが報告された¹²⁾⁻¹⁴⁾。(0001)面の表面自由エネルギーが他の結晶面の表面自由エネルギーよりも小さいため、 Al_2O_3 結晶の平衡形態は、(0001)面が大きく発達することによって形成されることが予測できる。しかし実際には、各結晶面の成長速度の相対的な違いによって、結晶の成長形態は決まる。つまり、成長速度の遅い結晶面が発達し、成長速度の速い結晶面は減少または消滅する。フラックスは各結晶面の成長速度を変化させるため、選択したフラックスによって結晶の成長形態が異なることが予想される。しかし、成長速度が速い面は成長の結果消滅してしまうため、各結晶面の成長速度を調べることは困難である。そこで、サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜エピタキシャル成長を応用し、各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求めた。あらかじめ特定の結晶面を発達させた基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させれば、成長速度の速い結晶面は消滅しない。選択したフラックスによる各結晶面の成長速度の相対的な違いが分かれば、所望の形状の結晶をデザインし、育成することができる。

本章では、 MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶が成長する際の各結晶面の成長速度の相対的な違いを明らかにすること、および大型バルク状ルビー結晶をデザインし育成することを目的とした。このバルク状ルビー結晶は、サファイアの種結晶を使用して育成した。各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違いに基づいて、サファイア種結晶の形状を決定した。また、 Al_2O_3 溶質の質量、保持温度、およびフラックス蒸発抑制剤の添加量は、第3～5章で求めた Al_2O_3 溶質の MoO_3 への溶解度、ルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響、および蒸発抑制剤の役割の知見によって決定した。

6.2 実験方法

6.2.1 各結晶面のサファイア結晶基板溶解速度とルビー結晶膜成長速度

サファイア結晶基板の表面から溶質としての Al_2O_3 を供給した。 $(11\bar{2}3)$, (0001) , $(11\bar{2}0)$, および $(10\bar{1}0)$ 面を発達させた 4 種類の基板(株式会社信光社)を用いた。表面自由エネルギーの値に基づいて、成長速度が異なると予測し、この 4 種類の基板を選択した。基板形状は、 20×20 mm, 厚さ 2 mm の板状であった。基板の表面を鏡面研磨してあった。フラックスには MoO_3 (株式会社アライドマテリアル)を使用した。 Cr_2O_3 (関東化学株式会社)を酸化物ドーパントとして添加した。フラックス(60 g)およびドーパント(0.024 g)を秤量し、混合した。図 6-1(a)および(b)に示すように、アルミナ治具(Al_2O_3 純度 99.6 %)を使用して、各基板を白金製るつぼの底に垂直に配置した。サファイア結晶基板とアルミナ治具は、共に Al_2O_3 溶質の供給源となった。フラックス混合物をるつぼに入れ、るつぼを白金製の蓋でゆるく閉じ、耐火ブロックに入れ、電気炉に挿入した。るつぼを $400^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で加熱し、 1100°C で 30 時間保持した。その後、るつぼを温度プログラムによって $150^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で 500°C に冷却し、炉内で室温まで冷却した。

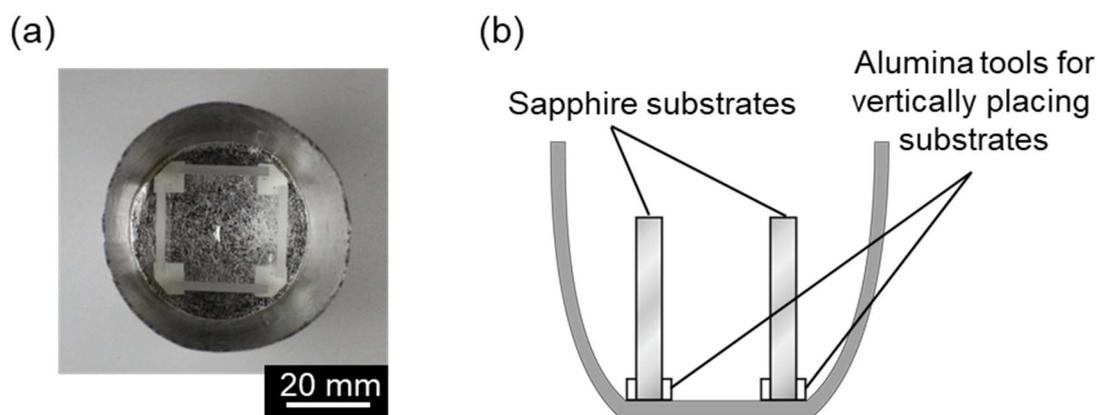


Figure 6-1. (a) Photograph of inside of crucible before growth experiment. (b) Schematic illustration showing substrates placed vertically.

6.2.2 円柱状サファイア種結晶を用いたバルク状ルビー結晶育成

図 6-2(a)に示す円柱状のサファイア種結晶(株式会社信光社)を使用して、バルク状ルビー結晶を育成した。種結晶の直径は 5 mm, 高さも 5 mm で、質量は 0.38 g あった。種結晶の表面は、切り出されたままで研磨していない状態であった。融解した MoO_3 フラックス中で、種結晶の表面はいくらか溶解し整えられる。そこにルビー結晶が成長するため、表面研磨の必要はなかった。円柱種結晶の上下面を (0001) 面に平行に切り出した。種結晶の側面は、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ および $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に垂直であった。図 6-2(b)に示すように、種結晶を白金製るつぼの底に配置した。種結晶の必要以上の溶解を防ぎ、よりルビー結晶を大きく育成す

るために、溶質として Al_2O_3 粉末(富士フィルム和光純薬株式会社)を添加した。 MoO_3 フラックスに対して 6 mol%の濃度で Al_2O_3 粉末を調製した。さらに、 MoO_3 フラックスの蒸発抑制剤として Na_2CO_3 粉末(富士フィルム和光純薬株式会社)を添加した。 MoO_3 フラックスに対して 5 mol%の濃度で Na_2CO_3 粉末を調製した。 Al_2O_3 粉末 (2.71 g), Na_2CO_3 粉末 (2.326 g), MoO_3 フラックス (60 g), および Cr_2O_3 ドープアント (0.024 g)を秤量し、混合した。フラックス混合物を、種結晶を置いたるつぼに入れた後、るつぼを白金製の蓋でゆるく閉じ、耐火ブロックに入れ、電気炉に挿入した。るつぼを $400^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で加熱し、 1100°C で 50 時間保持した。その後、るつぼを温度プログラムによって $150^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で 500°C に冷却し、炉内で室温まで冷却した。

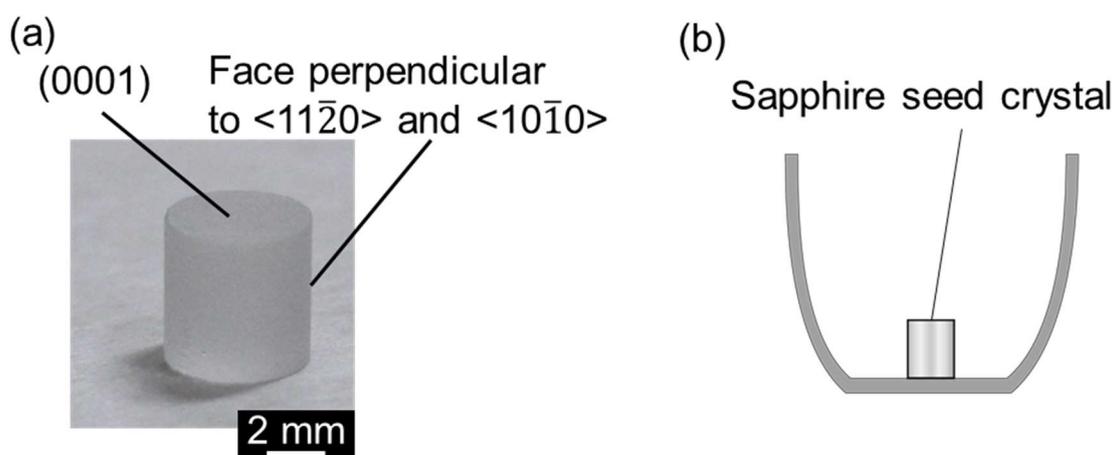


Figure 6-2. (a) Photograph of cylindrical sapphire seed crystal. (b) Schematic showing seed crystal placed on bottom of a platinum crucible.

6.2.3 特性評価

ルビー結晶膜の色や形状を肉眼により観察した。さらに光学顕微鏡 (BX60, Olympus) を使用してルビー結晶膜の表面形態を調査した。

6.3 結果と考察

6.3.1 各結晶面のサファイア結晶基板溶解速度とルビー結晶膜成長速度

図 6-3(a)に、育成実験後のるつぼ内の写真を示す。フラックスは完全に蒸発し、各サファイア結晶基板上にルビー結晶膜が成長した。図 6-3(b)に示すように、ルビー結晶膜を育成した基板をるつぼから取り出した。取り出した基板とアルミナ治具の総質量は約 14.4 g であった。図 6-1(a)に示した実験前のサファイア結晶基板とアルミナ治具の合計質量も約 14.4 g であった。溶解した Al_2O_3 溶質は系の外に出ることなく、すべてがルビー結晶としてサファイア結晶基板とアルミナ治具上で成長した。サファイア結晶基板が単結晶であるため、ルビー結晶膜はエピタキシャル成長した。アルミナ治具は多結晶体であるため、粒子状ルビーでコーティングされた。サファイア結晶基板の上部領域は無色透明のままであったが、下部領域は透明な赤色を示した。1100°C で結晶成長し始めたときに、フラックスに浸漬していた領域ではルビー結晶が成長した。フラックスに浸漬していなかった領域は、ルビー結晶が成長せず無色透明のままであった。

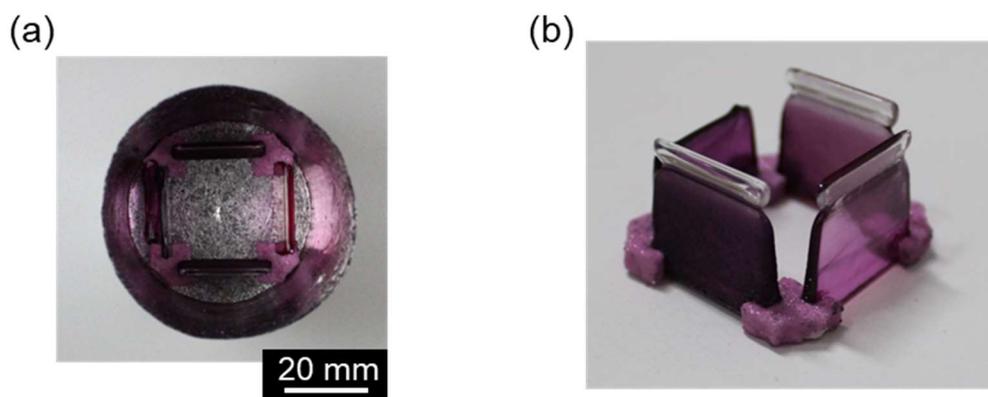


Figure 6-3. Photographs of (a) inside of crucible after growth experiment and (b) substrates taken out from crucible.

育成実験後の各サファイア結晶基板を図 6-4(a)に示す。ルビー結晶膜の赤色は、(11 $\bar{2}$ 3), (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0)基板の順に淡かった。無色透明な領域と、赤色透明な領域の両方が、(11 $\bar{2}$ 3), (11 $\bar{2}$ 0), および(10 $\bar{1}$ 0)基板で観察された。(0001)基板では、基板の上部領域が部分的に失われた。部分的に失われた基板は、るつぼの底に落下していた。フラックスに対する基板の溶解が速かったため、基板が分離したものと推定した。図 6-4(b)は、各サファイア結晶基板の断面を示す。写真の上側は、(a)に示す基板の上部領域に対応している。基板の下部領域に近いほど、ルビー結晶の膜は厚かった。フラックスが蒸発するにつれて、高温溶液の高さは次第に減少した。下部領域は長い間高温溶液に浸漬していたため、より厚いルビー結晶膜が成長した。さらに、各基板において、溶解量とルビー結晶膜の厚さに違いが見られた。(0001)基板の上部領域は失われたが、他の 3 種類の基板については、上部

の無色透明な領域で、局所的に溶解した領域を観察した。局所的に溶解した領域は、 $(11\bar{2}3)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、および $(10\bar{1}0)$ 基板の順に厚かった。この領域の基板が厚いということは、基板の溶解が遅いということを意味する。 $(11\bar{2}3)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 、 (0001) 基板の順に、溶解速度は遅いと予測した。図 6-4(c)は、(b)内の赤い四角で囲った領域の光学顕微鏡写真を示す。 $(11\bar{2}3)$ 、 (0001) 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 基板の順にルビー結晶膜は薄かった。 $(11\bar{2}3)$ および (0001) 基板上に成長したルビー結晶膜の表面は平滑であった。対照的に、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 基板上で成長した結晶膜の表面は、粗く黒色を示した。一般的に、速く成長した結晶の表面は粗い。速い成長のために、フラックスの一部が混入し、ルビー結晶膜の表面が黒色を示したと推定した。この結果から、ルビー結晶膜成長速度は、 $(11\bar{2}3)$ 、 (0001) 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面の順に遅いと予測した。ルビー結晶膜の厚さと基板の溶解量についての定量的考察については後述する。

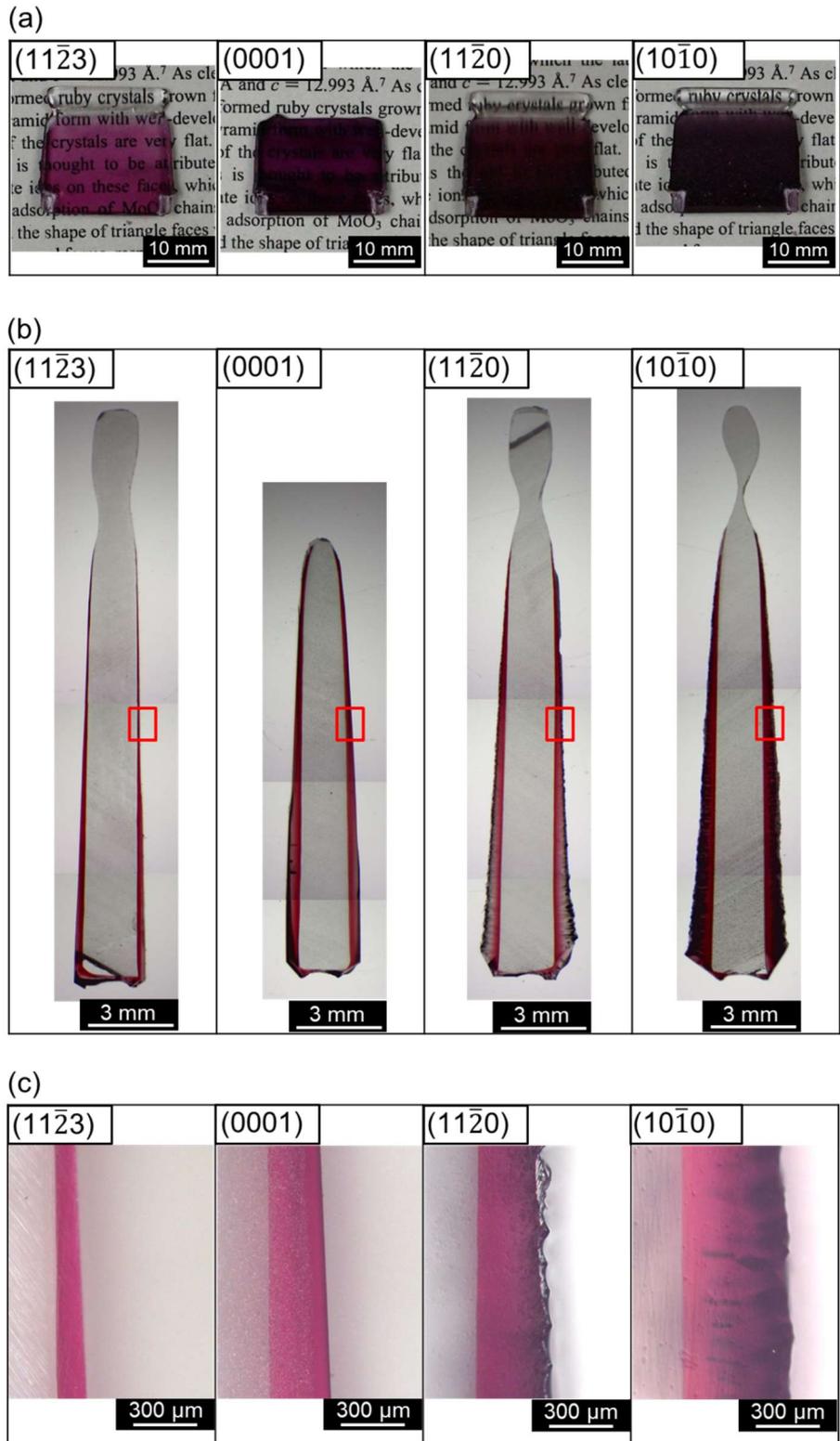


Figure 6-4. Photographs of (a) substrates after growth experiment, (b) cross-sections of each substrate, and (c) optical micrographs of corresponding regions shown in (b).

図 6-5 に模式的に示すように、 MoO_3 フラックスにサファイア結晶基板が溶解した後、フラックスの蒸発を駆動力としてルビー結晶膜が基板上で成長した。 $(11\bar{2}3)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 基板上へのルビー結晶膜の成長を例に模式図を示す。フラックスが熔融し、フラックスにサファイア結晶基板が溶解した(図 6-5 (a))。 $(11\bar{2}3)$ 基板は $(10\bar{1}0)$ 基板よりも遅い速度で溶解した。この間、フラックスは徐々に蒸発が進み、基板の溶解量は増加した(図 6-5 (b))。特に、基板は気液界面で著しく溶解した。基板の溶解が進むにつれて、フラックス中の溶質濃度が溶解度に近づき、基板の溶解が遅くなった。これにより基板は局部的に溶解した。 $(11\bar{2}3)$ 基板の溶解量は、 $(10\bar{1}0)$ 基板の溶解量よりも少なかった。溶質濃度が溶解度を超えると、ルビー結晶膜が成長し始めた(図 6-5 (c))。フラックスは徐々に蒸発するため、フラックスへの浸漬時間が短い領域ではルビー結晶膜は薄く、浸漬時間が長い領域ではルビー結晶膜は厚く成長した。基板の下部領域では、フラックスが完全に蒸発するまでルビー結晶膜が成長し続けた。したがって、結晶膜は厚くなった(図 6-5 (d))。 $(10\bar{1}0)$ 基板に比べ $(11\bar{2}3)$ 基板上への結晶成長速度は遅いため、 $(11\bar{2}3)$ 基板上のルビー結晶膜は薄かった。

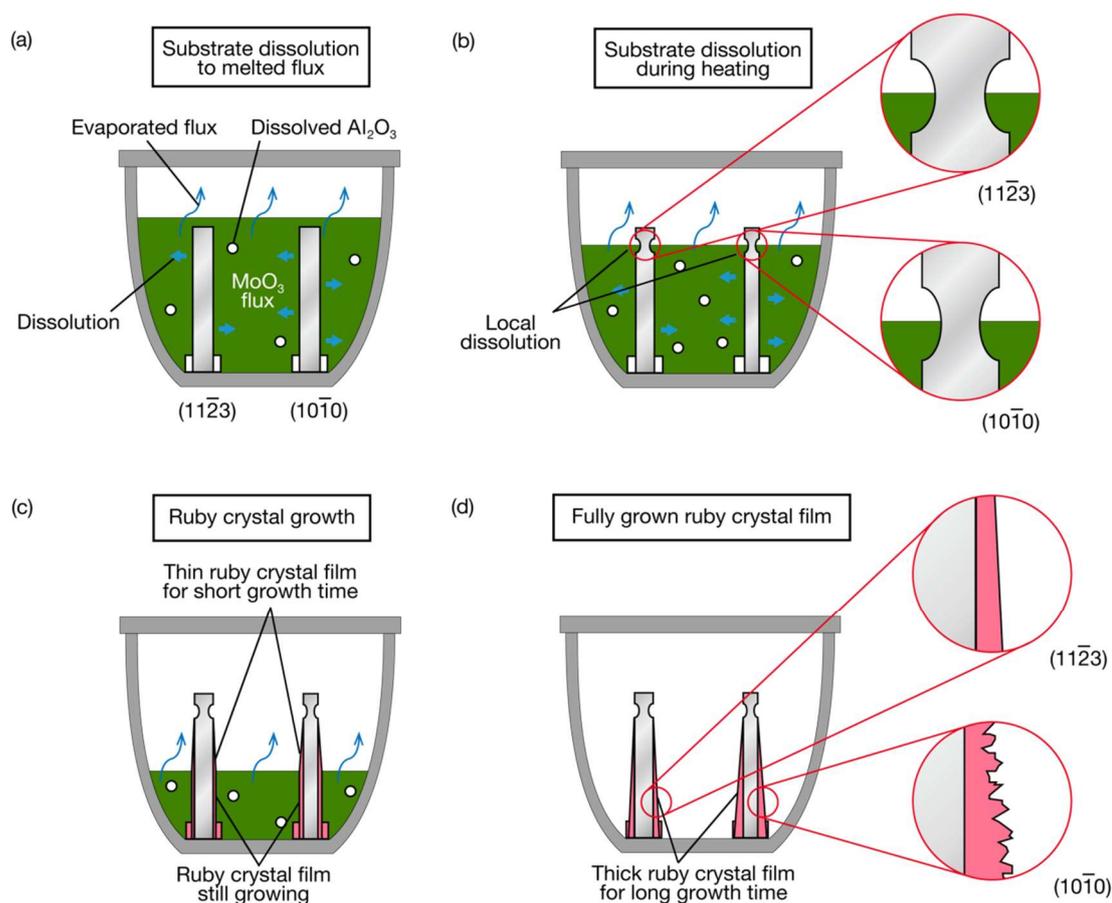


Figure 6-5. Schematics showing substrates dissolution and ruby crystal films growth on substrates via MoO_3 flux evaporation.

各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを定量化した。基板の底面からの距離に対してプロットしたルビー結晶膜の厚さを図 6-6(a)に示す。縦軸のゼロ値は、フラックスが完全に蒸発するまでルビー結晶膜が成長した基板の底面に対応する(図 6-5(d)の模式図を参照)。ルビー結晶膜の厚さは、図 6-4(b)に示す基板の断面写真をもとに、0.5 mm 間隔で測定した。すべての基板において、基板の底に近いほどルビー結晶膜は厚かった。それぞれの測定値はほぼ各近似直線上に乗った。フラックス蒸発法においては、フラックスに溶解しきれなくなった溶質が結晶として析出するため、フラックスに対する溶質の溶解度とフラックス蒸発速度が、結晶成長速度を支配する。温度を一定に保つことで、溶解度とフラックス蒸発速度はほぼ一定であるため、フラックスが蒸発するにつれて、ルビー結晶膜はほぼ直線的に厚くなった。これらの直線を比較することにより、各結晶面の成長速度の相対的な違いを求めた。(11 $\bar{2}$ 3), (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0)面の順に成長速度は遅かった。(11 $\bar{2}$ 3)面の成長速度が遅いという結果は、(11 $\bar{2}$ 3)面が大きく発達した六方錐形粒状ルビー結晶が成長した以前の研究結果とよく一致した⁵⁾⁻¹¹⁾。(11 $\bar{2}$ 3)面の成長速度を 1 とすると、(0001), (11 $\bar{2}$ 0), および(10 $\bar{1}$ 0)面の速度は、それぞれ 1.7, 2.2, および 2.9 であった。同じるつぼの中において同条件で結晶を育成しても、結晶面ごとに成長速度が異なることは、結晶面ごとに溶質の表面集積速度が違うためである。溶質の表面集積速度の違いは、各結晶面の表面自由エネルギーの違いに起因する。表面自由エネルギーが比較的低い結晶表面には、結晶が成長できるサイトは少なく、溶質は結晶表面に集積しにくい。(0001)面は表面自由エネルギーが低い結晶面である。また、(11 $\bar{2}$ 3)面終端層の 3 配位 Al 原子は、MoO₃ フラックス中ではフラックス成分を吸着しやすいと考えられる。フラックス成分の吸着により、(11 $\bar{2}$ 3)面の表面自由エネルギーは低下すると推察した。計算等の手法によって、MoO₃ フラックス中での各結晶面の表面自由エネルギーを求めることが望まれる。結晶が成長できるサイトは少なく、溶質は結晶表面に集積しにくいため、(11 $\bar{2}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 0)面に比べて(11 $\bar{2}$ 3)や(0001)面上は結晶成長速度が遅かったと考察した。

さらに、各結晶面におけるサファイア結晶基板の溶解速度の相対的な違いを定量化した。図 6-6(b)は、各結晶面における基板の溶解量を示す。溶解量は、溶解した基板の厚さを元の基板の厚さ(2 mm)から差し引いて測定した。溶解した基板の厚さは、図 6-4(b)に示す基板の断面写真をもとに測定した。元の基板の中心部であることから、基板底面から 10mm の領域の基板厚さを測定した。基板溶解量が少ないということは、溶解速度が遅いということを示す。(11 $\bar{2}$ 3), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (0001)基板の順で溶解速度は遅かった。(11 $\bar{2}$ 3)面の溶解速度を 1 とすると、(11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), および(0001)面の溶解速度は、それぞれ 1.1, 1.5, 2.0 であった。溶解速度は成長速度と相関関係があり、成長速度が遅い結晶面の溶解速度は遅かった。しかし、(0001)面の溶解は特別に速かった。MoO₃ との反応の速さや、溶解機構の違い等の影響により、(0001)面の溶解は速かったと考察した。

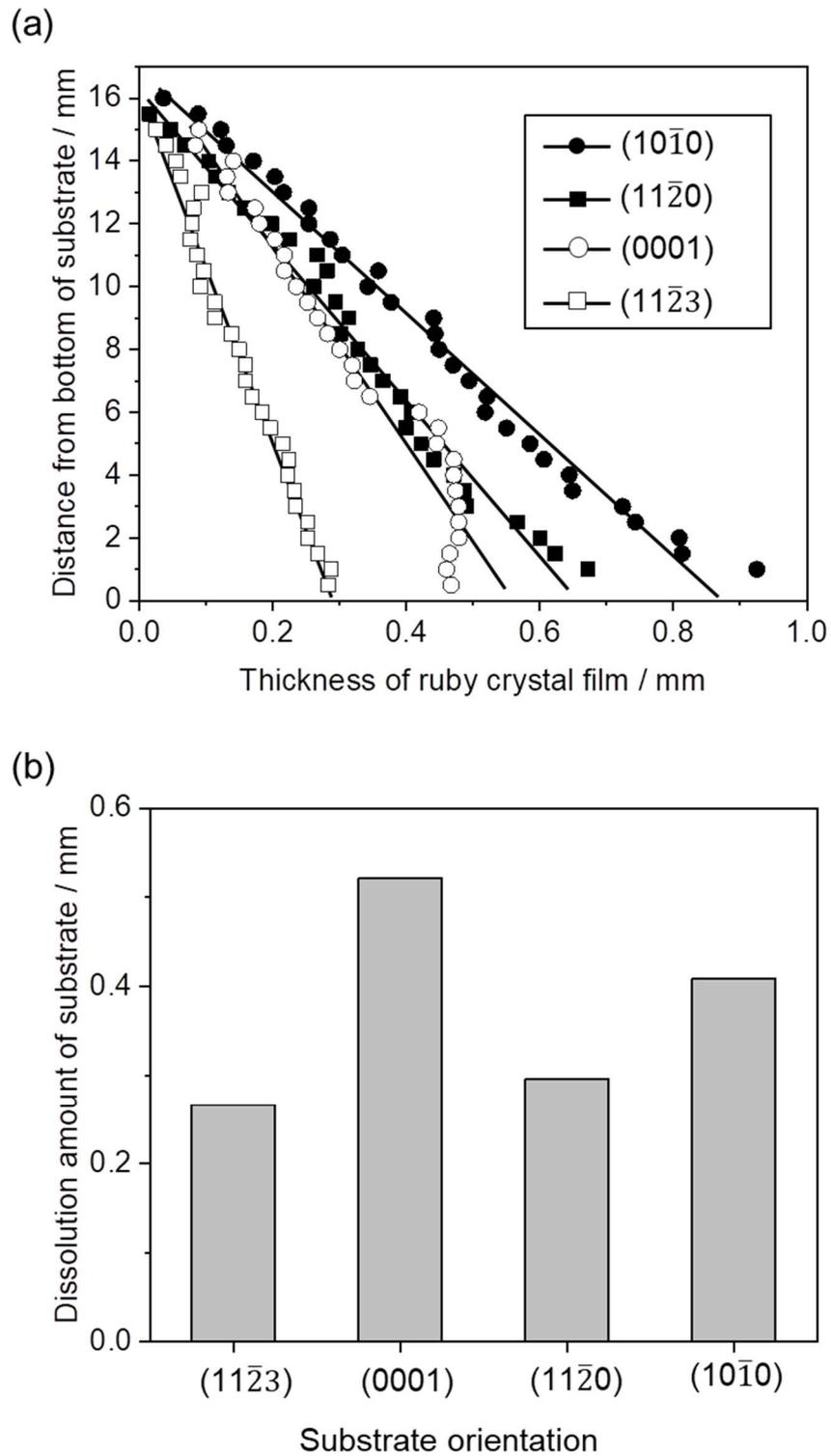


Figure 6-6. (a) Thicknesses of ruby crystal films plotted as a function of distance from bottoms of substrates. (b) Dissolution amounts of substrates on each crystal face at regions of 10 mm from bottoms of substrates.

6.3.2 円柱状サファイア種結晶を用いたバルク状ルビー結晶育成

各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違いに基づいて、大型バルク状ルビー結晶をデザインし、育成した。図 6-6 から、(11 $\bar{2}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 0)面は、(0001)面に比べて溶解が遅く、成長が速い面であることが明らかになった。したがって、図 6-2(a)に示したような、上下面が(0001)面に平行で、側面が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ および $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に垂直な円柱状種結晶を用いれば、横方向に大きなルビー結晶を育成できると推測した。溶質濃度は、第 3 章で求めた 1100°C における MoO₃ に対する Al₂O₃ の溶解度 (9.6 mol%) に対して 60%程度に値する 6 mol%に調製した。サファイア結晶基板の溶解がルビー結晶膜の成長に移行するまでに、加熱により MoO₃ フラックスはいくらか蒸発する。Al₂O₃ 溶質の濃度を溶解度 (9.6 mol%) と同じに調製した場合、フラックスの蒸発により溶質は過剰になる。溶質がフラックスに均一に溶解しないため、ルビー結晶膜は安定成長することができない。溶解度を計算した際に求めた溶解と析出の平衡点における Al₂O₃ の溶解質量と、加熱する前のものの MoO₃ フラックスの質量 (平衡点における MoO₃ フラックス質量 + 蒸発した MoO₃ フラックス質量) から溶質濃度 (6 mol%) を計算した。蒸発した MoO₃ フラックスも Al₂O₃ 溶質の溶解に関与するため、もとの MoO₃ フラックスの質量から溶質濃度を計算した。溶質濃度 6 mol%、つまり溶解度に対して 60%程度の溶質濃度に調製すれば、溶質はフラックスに完全に溶解し、品質の良い結晶を育成できると考えた。第 5 章では、Na₂CO₃ が MoO₃ フラックスと反応し、高温溶液の表面に浮かぶことにより MoO₃ フラックスの蒸発を抑制する化学的な蓋として機能することを示した。Na₂CO₃ を MoO₃ フラックスに対して 5 mol%の濃度で添加することによって、フラックスの蒸発を抑え、平衡に近い安定した条件でルビー結晶を育成した。サファイア種結晶上に育成したバルク状ルビー結晶を図 6-7(a)に示す。結晶は赤色透明であった。結晶を白色光で照らすと、光は結晶を通過して赤色を示した。育成したルビー結晶とサファイア種結晶の界面は滑らかであり、粒界のない単結晶として成長した。ルビー結晶の大きさは、横約 7mm、縦約 7mm であった。ルビー結晶の質量は 0.72 g で、元の種結晶の質量の約 2 倍になった。添加した Al₂O₃ 粉末を、サファイア種結晶上にルビー結晶として育成することができた。図 6-7(b)は、上から見たルビー結晶の写真を示す。結晶形は正六角形であった。これまでに得られた六方両錐形粒子状ルビー結晶の形状とよく一致した。(11 $\bar{2}$ 3)面の発達により、この結晶が形成された。図 6-6(a)に示すように、(11 $\bar{2}$ 3)面は成長速度の遅い結晶面であった。種結晶の側面に垂直な、成長速度の速い(11 $\bar{2}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 0)面の成長により、バルク状ルビー結晶は横方向に大きく成長した。結晶成長が進むにつれて、成長速度の遅い(11 $\bar{2}$ 3)面が発達した。図 6-7(c)は、ルビー結晶を横から見た写真を示す。結晶の上部領域では、(11 $\bar{2}$ 3)面の成長が(0001)面の成長よりも比較的遅いため、(11 $\bar{2}$ 3)面が発達し、(0001)面が消滅した。結晶下部に凸型が観察された。これも(11 $\bar{2}$ 3)面の発達によって形成された。これまでに得られたバルク状結晶は六方両錐形であることから、MoO₃ フラックスから成長するルビー結晶の平衡形は六方両錐形であると推定できる。種結晶をもとに成長する場合も、ルビー結晶は六方両錐形に近づこうとする。種結晶をもとに

ルビー結晶が成長することで複数の箇所に(11 $\bar{2}$ 3)面の発達による凸型部が形成され、新しい形状のルビー結晶が成長した。図 6-7(d)は、結晶の上部領域に発達した(11 $\bar{2}$ 3)面の表面の光学顕微鏡写真を示す。1つのピークを持つ成長丘を観察した。成長丘の形成により、安定した成長条件下でルビー結晶が成長したことが確認できた。各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違い、適切な溶質濃度、および適切な量のフラックス蒸発抑制剤の添加によって、フラックス蒸発法により大型バルク状ルビー結晶を容易に育成することができた。

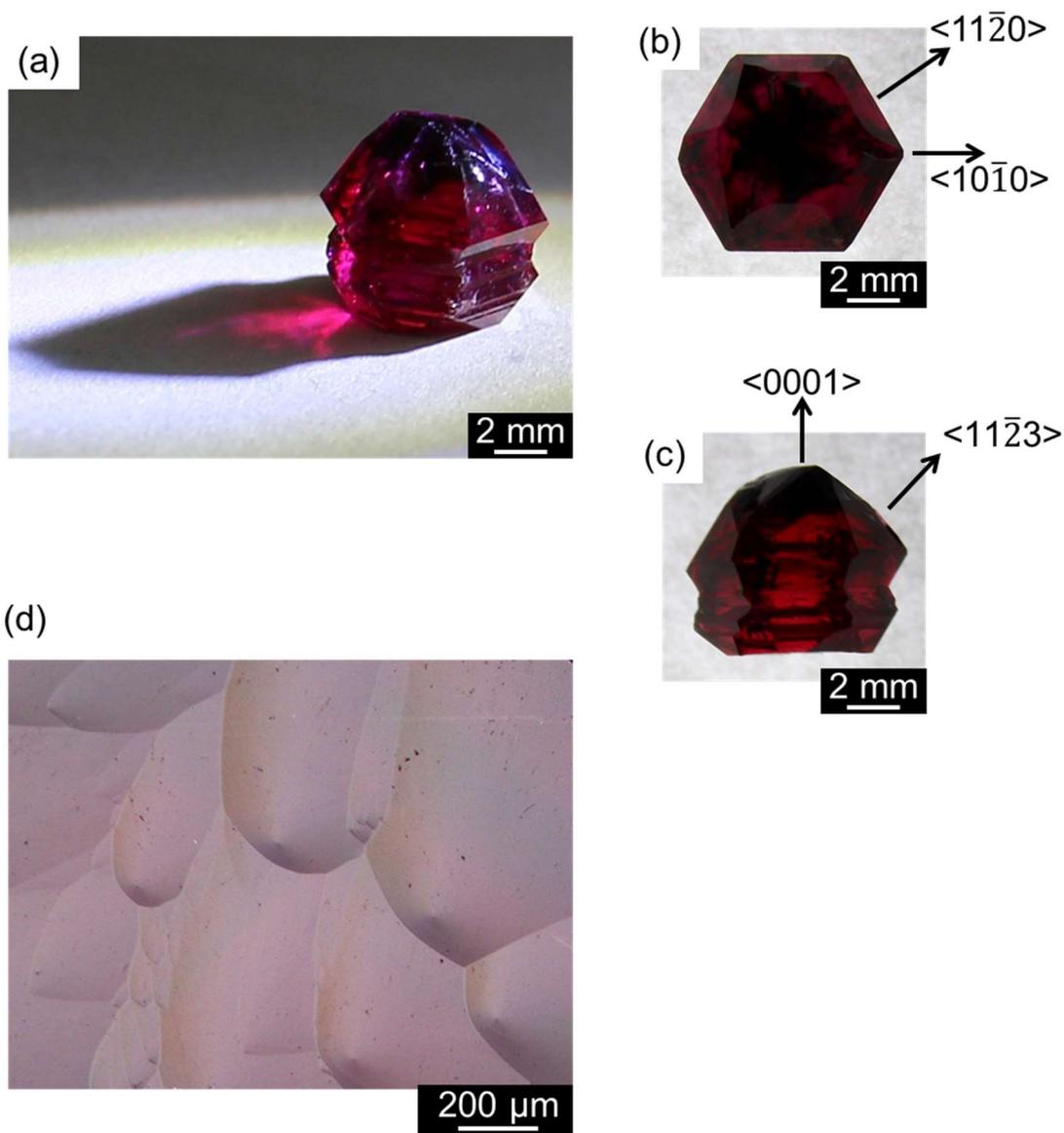


Figure 6-7. Photographs of grown ruby crystal (a) illuminated with white light, as viewed from (b) above and (c) side. (d) Optical micrograph of surface of (11 $\bar{2}$ 3) face developed at upper region of crystal.

6.4 第6章まとめ

MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶膜をエピタキシャル成長させた際の各結晶面における成長速度の相対的な違いを明らかにした。 $(11\bar{2}3)$, (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$ 面の順に成長速度は遅かった。また、各結晶面におけるサファイア結晶基板の溶解速度の相対的な違いを明らかにした。 $(11\bar{2}3)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, (0001) 面の順で溶解速度は遅かった。さらに、サファイア種結晶を使用して、大型バルク状ルビー結晶を育成した。各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違いに基づいて、円柱状サファイア種結晶の形状を決定した。育成したルビー結晶は透明な赤色を示した。ルビー結晶とサファイア種結晶の界面は滑らかで、粒界のない単結晶として成長した。ルビー結晶の質量は、元の種結晶の質量の約 2 倍であった。本章では、各結晶面の成長および溶解速度が、エピタキシャル成長した結晶膜および溶解した基板の厚さを測定することによって決定できることを示した。一般的に、結晶は生成した結晶核上で成長する。つまり、すべての結晶成長は、エピタキシャル成長で説明できる。基板上の結晶成長に対するフラックスの影響を追求することにより、結晶構造と欠陥を制御できることが期待される。本章の結果から、エピタキシャル成長研究により、所望の形状の結晶を設計できることがわかった。結晶成長の基本的なメカニズムは、エピタキシャル結晶成長の研究を続けることで解明できると確信している。

参考文献

- 1) 大石修治, 近藤人資, 小林壮, 渡辺章司, 若林信一, 住吉義博, “ルビー結晶のフラックス育成”, 日本化学会誌, Vol.2, pp. 107–111, **1997**.
- 2) Watanabe, K., Iida, A., Sumiyoshi, Y., “Growth of corundum single crystals by seed rotation method”, *J. Cryst. Growth*, Vol.54, pp.381–393, **1981**.
- 3) Watanabe, K., Sumiyoshi, Y., “Growth of corundum single crystals from $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-x Li}_3\text{AlF}_6$ system fluxes”, *J. Cryst. Growth*, Vol.41, pp.1–4, **1977**.
- 4) Watanabe, K., Sumiyoshi, Y., Sunagawa, I., “Growth mechanism of corundum crystals from cryolite (Na_3AlF_6) flux” *J. Cryst. Growth*, Vol.42, pp.293–298, **1977**.
- 5) Oishi, S., Teshima, K., Kondo, H., “Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, pp.4768–4769, **2004**.
- 6) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, “酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.733–735, **2005**.
- 7) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of molybdenum trioxide flux” *J. Gemm.*, Vol.29, pp.450–454, **2005**.
- 8) Teshima, K., Kondo, H., Oishi, S., “Growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals by the evaporation of a $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ Flux”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1259–1262, **2005**.
- 9) 手嶋勝弥, 宮島章子, 近藤人資, 望月圭介, 鈴木孝臣, 大石修治, “ A_2O ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$)- MoO_3 フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.113, pp.758–760, **2005**.
- 10) Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S., “Unique coating of ruby crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation”, *Chem. Lett.*, Vol.34, pp.1620–1621, **2005**.
- 11) Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S., “Highly crystalline ruby coating on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces by flux evaporation”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.115, pp.379–382, **2007**.
- 12) Liu, Y., Ning, X. S., “Termination, stability and electronic structures of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0\bar{1}14$) surface: An *ab initio* study”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.303, pp.210–216, **2014**.
- 13) Marmier, A., Parker, S. C., “*Ab initio* morphology and surface thermodynamics of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Phys. Rev. B.*, Vol.69, p.115409, **2004**.
- 14) Marmier, A., Finnis, M. W., “Dynamics and free energy of $\alpha\text{-alumina}$ (0001) surfaces: I. Semi-empirical model”, *J. Phys.*, Vol.14, pp.7797–7810, **2002**.

第7章 総括

ルビー結晶は宝石として、また工業材料として重宝されてきた。今後ますます増える需要に応えるため、ルビー結晶を簡便に育成でき、その性質を制御できる技術が必要である。本研究では、サファイアを種結晶として良質なルビー結晶をエピタキシャル成長させることを目的とした。そのために、取り扱いが簡単な MoO_3 を用いたフラックス蒸発法によってルビー結晶を育成することにした。物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長する、平衡に近い条件下での成長であるため欠陥の発生を抑制できる、装置が簡便で操作が易しいなどの特長からフラックス法を選択した。また、溶質を溶解する能力と結晶を析出する能力があること、結晶からのフラックスの分離が容易であること、環境や人体への影響が少ないことなどに基づいて、 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成することを決めた。 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成する際には、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、④フラックス蒸発抑制剤の効果、⑤ルビー結晶の形状制御に関する知見が必要であった。サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜エピタキシャル成長を通じて①～⑤を明らかにした。

①について、 MoO_3 フラックスに対する溶質の溶解度を測定することに成功した。結晶を育成するためには溶質濃度(調合物組成)を決める必要がある。溶質濃度は、フラックスに対する溶質の溶解度をもとに決定する。溶解度の温度依存性である溶解度曲線を参考にすれば、溶質濃度だけでなく、フラックスの適否や育成条件等も決めることができる。フラックスに対する溶質の溶解度測定は、一般的に急冷法で実施する。溶質結晶とフラックスを白金るつぼに入れ、所定温度に保持し、フラックス質量と溶質結晶の減少質量に基づいて溶解度を算出する。したがって、所定温度で数時間保持して、フラックスへの溶質の溶解・析出が平衡状態になる必要がある。しかし、高温で蒸発しやすい物質である MoO_3 フラックスに対する溶質の溶解度は、これまで実施されてきた急冷法では測定ができないため非常に困難であった。そこで、サファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶の成長に移行した瞬間を捉えることにより、溶解度を測定した。1050～1200°C における MoO_3 フラックスに対する Al_2O_3 の溶解度を測定し、溶解度曲線を描いた。1050°C から 1200°C までの溶解度は、約 9.6 mol% から 10.0 mol% まで変化した。この範囲での溶解度の増加は、わずか 0.4 mol% であった。溶解度の温度依存性が小さいため、 MoO_3 フラックスから結晶を育成する場合には蒸発法が適していることが判明した。溶解度曲線を描いたことで、 MoO_3 フラックス蒸発法によるルビー結晶の育成において、適切な溶質量を計算することができ、最適な条件下で結晶を育成することが可能になった。さらに、サファイア結晶基板の溶解質量と成長したルビー結晶の質量との間の物質収支を調査した。溶解した Al_2O_3 溶質のすべてが、膜状または粒子状のルビー結晶成長のために消費されることが明らかになった。 Al_2O_3 溶質は系の外部に出ていないことから、今回考案した新しい方法によって溶解度は正確に

測定できた。開発した溶解度測定法は無機酸化物に限らず様々な揮発性物質に適用できる。これまで未知であった溶解度を測定できることは極めて重要な成果である。

②について、サファイア結晶基板上に高品質なルビー結晶膜をエピタキシャル成長させることに成功した。フラックス法は平衡に近い成長であるため、欠陥の少ない高品質な結晶の育成を期待できる。一方で、フラックスが不純物としてサファイア結晶基板とルビー結晶膜の界面に入り込み、ルビー結晶膜がうまく配向しないことが懸念される。そこで、 MoO_3 フラックス蒸発法によりサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、表面形態の観察および結晶学的配向性の調査によってルビー結晶膜の品質を評価した。成長パターンと平滑な界面の状態に基づいて、安定した条件下で、サファイア結晶基板上にルビー結晶膜は粒界のない単結晶として成長したと判断した。XRD および EBSD 分析データに基づいて、結晶膜の結晶学的配向は基板結晶の配向と同じであることが明らかになった。 MoO_3 フラックス蒸発法により高品質なルビー結晶を育成できたことは、所望の形状や性質を持った高品質な結晶育成法開発のきっかけになるであろう。

③について、 MoO_3 フラックス蒸発法によるルビー結晶膜の成長における保持温度の影響を解明した。フラックス蒸発法では、フラックスの蒸発に伴い溶液に溶解しきれなくなった溶質が溶液を過飽和状態にすることで駆動力を得て結晶化する。したがって、フラックスに対する溶質の溶解度と、フラックス蒸発速度が結晶の成長速度を支配する。 MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度曲線から、溶解度については温度依存性が非常に小さいことをすでに明らかにしていた。そこで、フラックス蒸発速度の温度依存性を調査することで、ルビー結晶膜成長速度に及ぼす保持温度の影響を明らかにすることができた。ルビー結晶膜成長速度はフラックス蒸発速度によってほとんど決まることが分かった。フラックスの蒸発が速いため、高温ではルビー結晶膜の成長が速かった。ルビー結晶膜の表面には、 1100°C でステップ間隔の広い楕円パターンが観察され、 1200°C ではステップ間隔の狭い円形パターンが観察された。いずれの保持温度においても、ルビー結晶膜は平衡に近い安定した条件下で成長した。 MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶を育成する場合、成長速度はフラックス蒸発速度によって制御できることが明らかになった。フラックス蒸発速度を適切に制御することによって、結晶をより最適な条件下で育成することができるであろう。

④について、 MoO_3 フラックス蒸発法によるサファイア結晶基板上へのルビー結晶膜のエピタキシャル成長における蒸発抑制剤の役割を解明した。ルビー結晶膜成長が速いほど、成長中の平衡状態からのずれは大きくなる。平衡状態からのずれが大きいほど大きな駆動力を得られるが、一方で、育成した結晶には欠陥が導入されやすくなる。フラックスの蒸発を制御できれば、より平衡に近い条件下で結晶を育成することが可能になる。平衡により近い状態を保ちながらサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させることができれば、より高品質なルビー結晶を得ることができる。そこで、フラックス蒸発抑制剤 (Na_2CO_3) の添加により、所定の温度を維持しながらフラックスの蒸発を制御することを考えた。 Na_2CO_3 は MoO_3 と容易に反応し、 CO_2 を発生して、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス

を生成した。生成した Na_2O と MoO_3 の化合物は $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ であった。フラックスの上部は $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ の液体層で覆われており、 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ は化学蓋として機能した。 MoO_3 がその層を通過しにくいためフラックスの蒸発を抑制した。 Na_2CO_3 を添加したことでフラックスの蒸発速度が遅くなった効果により、ルビー結晶成長速度は遅くなった。系が平衡状態を保ちながら成長したと仮定した場合の理論的なルビー結晶成長線上に、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス条件下で成長したルビー結晶のすべての実験値がプロットできた。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックス条件下では、溶液に溶解した過剰な溶質の量は少なかった。 Na_2CO_3 の添加によって、系が平衡に非常に近い状態を保ちながらルビー結晶膜を育成することができた。結晶成長中の平衡からのずれを可視化したことは重要な成果である。準安定領域で結晶成長させることで高品質の結晶を育成できることは既知である。一方で、実際にどのくらい平衡からずれているかは今まで測定することはできなかった。この成果により、結晶成長速度の制御によりどの程度成長条件が改善されたか定量的に評価することができるようになった。

⑤について、各結晶面におけるルビー結晶成長中の成長速度の相対的な違いを測定した上で、大型バルク状ルビー結晶をデザインし、育成した。各結晶面の成長速度の相対的な違いによって、結晶の成長形態は決まる。つまり、成長速度の遅い結晶面が発達し、成長速度の速い結晶面は減少または消滅する。フラックスは各結晶面の成長速度を変化させるため、選択したフラックスによって結晶の成長形態が異なることが予想された。しかし、成長速度が速い面は成長の結果消滅してしまうため、各結晶面の成長速度を調べることは困難であった。そこで、白金るつぼ内で、異なる結晶面をあらかじめ発達させた複数のサファイア結晶基板上に、同時にルビー結晶膜を育成することで、各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求めた。あらかじめ特定の結晶面を発達させた基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させたことで、成長速度の速い結晶面は消滅しなかった。 MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶膜をエピタキシャル成長させた際、 $(11\bar{2}3)$ 、 (0001) 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面の順に成長は遅かった。また、 $(11\bar{2}3)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 、 (0001) 面の順でサファイア結晶基板の溶解は遅かった。これらの知識をもとに、サファイア種結晶を使用して、大型バルク状ルビー結晶を育成した。各結晶面におけるルビー結晶の成長速度とサファイア結晶の溶解速度の相対的な違いに基づいて、円柱状サファイア種結晶の形状を決定した。また、 Al_2O_3 の溶質濃度、保持温度、およびフラックス蒸発抑制剤の添加量は、 Al_2O_3 溶質の MoO_3 への溶解度、ルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響、および蒸発抑制剤の役割の知見によって決定した。育成したルビー結晶は透明な赤色を示した。ルビー結晶とサファイア種結晶の界面は滑らかで、粒界のない単結晶として成長した。ルビー結晶の質量は、元の種結晶の質量の約2倍であった。各結晶面の成長および溶解速度は、ピタキシャル成長した結晶膜および溶解した基板の厚さを測定することによって決定できることを示した。一般的に、結晶は生成した結晶核上で成長する。つまり、すべての結晶成長は、エピタキシャル成長で説明できる。基板上の結晶成長に対するフラックスの影響を追求することにより、結晶構造と欠陥を制御できることが期待される。エピタキシャル

成長研究により、所望の形状の結晶を設計できることがわかった。

①～⑤の知見を得たことにより、 MoO_3 フラックス蒸発法によって高品質なルビー結晶を育成する条件が明らかになった。これにとどまらず、エピタキシャル成長の研究を続けることで結晶成長の基本的なメカニズムを解明できると考えている。フラックスからの結晶のエピタキシャル成長は、基板の溶解・析出のプロセスを経るので、その様子を観察することができる。結晶核が生成し成長したバルク状結晶では観察が難しい溶解・析出プロセスを観察することができるため、結晶成長メカニズムの基礎であり神髄に迫ることができる可能性がある。さらに Al_2O_3 結晶中への Cr のドーピングや、他の元素のドーピングについて研究することで新しい機能を持った結晶を育成できるであろう。また、 MoO_3 フラックスからは Al_2O_3 とは別のコランダム構造の結晶を育成できる可能性を秘めている。コランダム構造の結晶を簡便に育成することができれば、半導体をはじめ様々な分野に役立てることができる。本研究を核にして、フラックス法により所望の形状や性質を持った新しい結晶材料を開発できるであろう。

著者発表の研究論文

以下の1~4の研究論文を発表した。

1. Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates and Solubility of Aluminum Oxide in Molybdenum Trioxide Flux, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 19, No. 7, pp. 4095–4100 (2019年7月発行に掲載)
2. Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Effect of Holding Temperature on Growth of Ruby Crystal Films via Molybdenum Trioxide Flux Evaporation–Solubility of Aluminum Oxide, Growth Rate, and Material Balance, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 3, pp. 2019–2026 (2020年3月発行に掲載)
3. Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Tetsuya Yamada, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Role of Na_2CO_3 Addition in Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates via MoO_3 Flux Evaporation, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 6, pp. 4157–4163 (2020年6月発行に掲載)
4. Shunsuke Ayuzawa, Tetsuya Yamada, Naoki Katsuta, Sayaka Suzuki, Hiromasa Shiiba, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Form Design of Bulky Ruby Crystals with Well-Developed $(11\bar{2}3)$ Faces—Epitaxial Growth of Crystal Films on Sapphire Substrates via MoO_3 Flux, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 10, pp. 6283–6289 (2020年10月発行に掲載)

謝辞

本研究にあたり、ご懇切なご指導、ご鞭撻をいただいた信州大学先鋭材料研究所・信州大学工学部物質化学科 手嶋勝弥教授に深く感謝の意を表します。

また、副査としてご懇切なご指導をいただいた東北大学大学院工学研究科 松本祐司教授、信州大学工学部物質化学科 樽田誠一教授ならびに是津信行教授に深く感謝の意を表します。

論文執筆にあたりご懇切なご指導をいただいた信州大学先鋭材料研究所・信州大学工学部物質化学科 山田哲也助教、信州大学先鋭材料研究所 椎葉寛将特任助教ならびに信州大学工学部物質化学科 鈴木清香元助教に深く感謝の意を表します。

本研究に使用したサファイア結晶に関する貴重な情報をご提供いただいた株式会社信光社 望月圭介執行役員結晶開発部長に深く感謝いたします。

本研究は、長野県南信工科短期大学校において行われたもので、研究を進めるにあたってご指導、ご激励をいただいた長野県南信工科短期大学校 大石修治校長に深く感謝の意を表します。

種々のご支援をいただいた南信工科短大振興会 向山孝一会長ならびに伊藤憲明事務局長に深く感謝いたします。

早稲田大学において研究の基礎をご指導いただき、それ以後もご激励いただいた早稲田大学 酒井潤一名誉教授に深く感謝の意を表します。またエピタキシャル成長についての情報を与えていただいた早稲田大学 故宮澤信太郎様に深く感謝いたします。

実験および分析にご尽力いただきました信州大学工学部物質化学科の皆様、信州大学基盤研究支援センターの皆様に深く感謝いたします。