

## 化学輸送法による合成単結晶の組成制御

岡山理科大学理学部化学科

林 宏哉, 宮宇地 浩二

層状あるいはそれより少し三次元性を持ったカルコゲン化合物の単結晶は一般に化学輸送法を用いて合成されることが多い。ところでこうしたカルコゲン化合物は不定比性をもつことが知られている。従って合成された単結晶の化学組成が出発原料のそれと一致しないということがしばしば生ずる。それゆえに不定比化合物の単結晶の組成制御は単結晶合成における一つの課題である。ここでは特にバナジウムセレン化物を取り上げてその単結晶の組成制御が、層状とそれより少し三次元性を持った組成の化合物とではどのように異なるかということに焦点を当てて述べてみたい。

バナジウムセレン化物の状態図を図1に示す<sup>1)</sup>。層状のCdI<sub>2</sub>型の構造を持つ相はV<sub>1.04</sub>Se<sub>2</sub> ~ V<sub>1.18</sub>Se<sub>2</sub>の組成領域に存在し、それよりバナジウムが多い領域では少し三次元性を持ったV<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>およびV<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>相が存在する。

A) 層状の化合物の単結晶は佐伯等がはじめてTiS<sub>2</sub>相で明らかにした関係<sup>2)</sup>に従って、出発原料の組成と合成された単結晶の組成が関係づけられる。化学輸送は化学ポテンシャルの差により起るわけだが、別の表現をすれば部分モル自由エネルギーの差  $\Delta G_{Se} (= RT \ln a_{Se})$  によるということであり、活量(あるいは蒸気圧)の差として表現することもできる。ところでいま化学輸送がきわめて平衡に近い状態でゆっくり進むと考えるならば、蒸気圧は反応管内で一応とみなせて、高温側でも低温側でも蒸気圧は等しいとしたときの平衡条件に従って単結晶の平衡組成が決められることになる。このことを図2を用いて具体的に説明すると、V<sub>1.12</sub>Se<sub>2</sub>の出発原料を高温側820°Cに置いて低温側720°Cへと輸送して得られる単結晶の組成は、

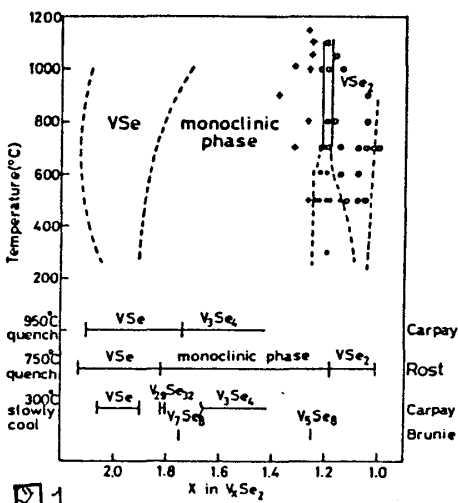


図1

820°CにおけるV<sub>1.12</sub>Se<sub>2</sub>の蒸気圧Aと全く同じ蒸気圧を持つ720°Cにおける化合物の組成BすなわちV<sub>1.04</sub>Se<sub>2</sub>として求められる。従って組成-蒸気圧曲線が知られているとき、出発原料の組成がわかれば単結晶の組成も予測できるわけである。

B) 以上の関係は出発原料がCdI<sub>2</sub>型の構造を持つ層状化合物の領域では成立しているが少し三次元性を持つV<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, V<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>相が出发原料となる領域(V<sub>1.20</sub>Se<sub>2</sub> ~ )では成立しないことがわかる。この領域での単結晶合成時には出発原料中にも単結晶が成長し時には低温側に輸送されるものより大きな単結晶が得られることがある。そこでまず出発原料中から成長

<sup>3)</sup>

する単結晶の成長の機構とその組成制御について考える。

C) 温度および蒸気圧については出発原料も単結晶も全く同じ条件下にある。ただ結晶の寸法が異なるのであるから体積当りの表面積が異なることになり表面エネルギーに相違があることになる。またこうして得られた単結晶と出発原料には化学組成に差が生じており、これが表面の効果と関係していることが予想される。そこで、出発原料の結晶粒子の大きさと単結晶と出発原料の間の組成差の関係を求めてみると図3の結果が得られた。すなわち出発原料の結晶粒子が小さくなれば、逆に組成差は大きくなるという結果である<sup>4)</sup>。これは次のように考えることができる。小さな結晶から蒸発が生じ大きな結晶に凝縮する。このとき化合物の一つの成分だけがより蒸発しやすいために小さな結晶の方では蒸発しやすい成分の割合が減少してゆく。この機構を簡単のためにfccの構造をもつ化合物と仮定して、単結晶と出発原料の組成差と出発原料の結晶粒子の大きさととの間の関係を表わすように定式化すると次のような式が得られる。

$$\frac{(M_b/a_s \rho_s)^{1/3} E_A}{a_s} = (x_e^2 - x_s^2) z \rho - \frac{2(1-x_e)^{2/3} z \rho}{[(1-x_e)^{2/3} + x_e^{2/3}]^2} + \frac{2(1-x_s)^{2/3} z \rho}{[(1-x_s)^{2/3} + x_s^{2/3}]^2} + kT \ln \frac{x_e}{x_s} \quad (1)$$

この計算はBragg-Williamsの近似を用い、単結晶の大きさは無限大であると仮定している。 $a_s$ : 結晶粒子の大きさ、 $M_b$ : 化学式量、 $\rho_s$ : 密度、 $a_s$ : A成分の割合、 $x_e$ : 単結晶の組成、 $x_s$ : 出発原料の組成、 $z$ : 配位数、 $E_A$ : A-Aの結合エネルギー、 $\rho$ : AとBの結合によって得られるエネルギー。この式は図3で得られた結果を支持する傾向を示しており、従って出発原料中に成長する単結晶の組成は出発原料の結晶粒子の大きさと反応温度を考慮すれば制御可能であることがわかる。B)における原因およびその領域での単結晶の組成制御の方法については目下検討中である。ただしこの領域での化学輸送でも気相成分はA)の領域のものと全く同じであり、ただ $Se_2$ が $VI_4$ 、 $I_2$ よりも少なくなっている点異なる。

図2は $-\log P_{Se_2}$  (atm) と  $X$  of  $V_xSe_2$  の関係を示している。820°Cと720°Cの二つの温度で測定されたデータが示されている。点Aと点Bはそれぞれ異なる組成と蒸気圧の条件を示している。図3は $X$  と  $1/a_s$  (m<sup>-1</sup> × 10<sup>6</sup>) の関係を示している。X = 1.260 (820°C) と X = 1.144 (820°C) の二つの組成に対して測定されたデータが示されている。

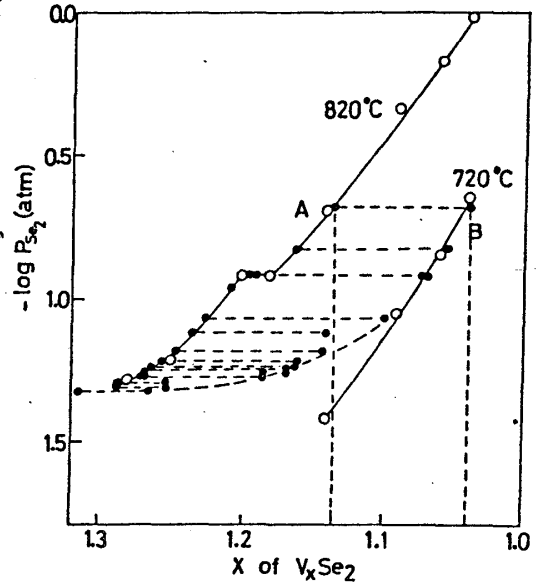


図2

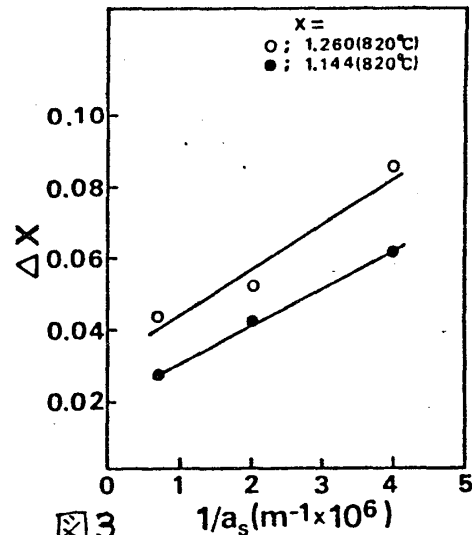


図3

1) K. Miyauchi, K. Hayashi and M. Nakahira, Mat. Res. Bull., 18 (1983) 757

2) M. Saeki, J. Crystal Growth, 36 (1976) 77

3) T. Otani, H. Nakamura and M. Nakahira, J. Less-Common Metals, 77 (1981) 185

4) K. Hayashi, T. Kobashi and M. Nakahira, J. Crystal Growth, 63 (1983) 185