PbF₂-flux 法によるコランダム育成と底面上における成長模様

Growth of corundum single crystal from PbF₂-flux and its growth pattern on (0001)

長谷川 修 三 (Shuzo Hasegawa) *

大 原 儀 作 (Gisaku Ohara) **

菅 井 徳 行 (Tokukō Sugai) **

Abstract : Corundum has been grown by slow cooling technique at temperature range 1,260~850°C, cooling rate 15°C/hr, from molten salt of PbF₂ 75, Al₂O₃ 25 mol. % in 30 ml Pt-crucible. Grown crystal has a hexagonal platy habit consisting of c(0001), r(1011), d(1012) and R(0112), 10×10×0.2mm in size. On (0001) face, distinct triangular or hexangular growth patterns are observed.

1. 緒 言

近年融剤を用いる結晶育成法, 所謂 flux 法がかなり大形の単結晶の育成法として研究開発され, その利点が注目されて一部は実用化されている。特に高融点をもつ金属酸化物あるいは酸化物化合物の結晶をそれより低温 (500~1400°C) で短時間で育成できるので BaTiO₃, YIG, ferrites, emerald, ruby, zincite 等の flux 育成について, 多くの研究報告や解説 (相山, 1963; 等) がある。

Flux 法は育成温度がやや高温でかつ融体(溶液)の粘度が高い点や成長機構の複雑さをのぞけば, 原理的には 100°C 以下における水溶性結晶の育成に類似しており, 両者共徐冷法, 蒸発法 (対馬, 1965), 温度差法 (Finch *et al.*, 1964) 等の技術や種子を用いる方法が採用されている。現在までの育成結晶の大部分は, 磁性材料, 誘電体材料, エレクトロニクス材料であり, とくに大型の白金ルツボを用いて, 実用価値のある大きな単結晶の育成技術の開発は興味ある問題である。例えば Bell Telephone 研究所の Van Uitert 等 (1965) は内容積 4l の大型白金ルツボを用いて, 重量 100gr に達する稀土-アルミニウムガーネットの純単結晶の育成に成功している。

Flux 法によるコランダムの育成は対馬 (1965) による PbF₂ 蒸発法, Nelson, Remeika (1964) による PbO-xBi₂O₃ 法等が知られており, 特に後者は内容積 2l の白金ルツボを用い, Cr を dope したレーザー用のルビーの育成をおこなった。

筆者等は多くの flux の特性の基礎研究の段階で, PbF₂-flux を用い 30ml の白金ルツボでコランダムの育成を試みたので, 実験結果, 成長結晶の 2, 3 の性質, 底面における成長模様—天然産および水熱育成コランダムとの比較—等について述べる。

なお生成結晶の実用上の点を考えなければ, この flux 法は小型白金ルツボ使用で充分

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

(昭和 40 年 9 月 20 日受理)

** 東北大学電気通信研究所

であり、天然鉱物の相転移、成長機構、成因等の解明に利用することができ、鉱物学、岩石学、地質学上有効な実験手段の一つであろう*。

2. 育 成 実 験

実験方法は flux-徐冷法を採用したが、約 10wt. % の PbF_2 の蒸発減量があつた。

融剤としては、化学試薬弗化鉛 PbF_2 (mp. 855°C**) を用い、 Al_2O_3 原料としては同様特級試薬アルミナ粉末を用いた。 PbF_2 75, Al_2O_3 25mol% (重量比 87.8 : 12.2) を混合し、これを 30ml 白金ルツボに装填し、蓋をできるだけ緊密にして、電気炉中で熔融する。

PbF_2 - Al_2O_3 系の状態図は確立されていないが、両者は eutectic の関係にあるとおもわれる。実際には PbF_2 の一部は酸化され、 Pb_2OF_2 を生じ簡単な二成分系ではない。その共融点は Giess (1964) の D. T. A. 法による結果では 565°C とされている。又 PbF_2 に対する Al_2O_3 の溶解度を両者の重量比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PbF}_2$) であらわすと 1,200°C で 0.151, 900°C で 0.093 で直線的関係をもっている (Giess)。

白金ルツボを 1,260°C に 4 時間保持し (soaking), ついで 15°C/hr の冷却速度で 850°C まで徐冷し、その後電源を切つて放置する。詳細な温度プログラムを第 1 図に示した。

室温に冷却後、白金ルツボ共希硝酸 (5~10%) 中に煮沸して PbF_2 の大部分を溶解し、コランダム結晶を摘出する。磷酸による PbF_2 の溶解はかなり容易であるが、生成コランダムの表面の一部が腐蝕されるおそれがある。

3. 生 成 結 晶

コランダム結晶は flux 塊の上部に晶出する。六角板状結晶で無色透明である。板状晶の最大径は 10mm, 厚さは 0.2mm 程度である。第 2 図 (1) に flux に付着した状態

Fig. 1 Temperature programming

* 元来 flux 法の原則は、いわゆる急冷法として酸化物間の状態図の作製等に、岩石鉱物学者によつて古くから利用されてきたものである。

** Giess によれば 825°C.

(希硝酸処理後)の単結晶を示し、(2)には flux から摘出した 連晶を示した。測角の結果 $c(0001)$, $r(10\bar{1}1)$, $d(10\bar{1}2)$, $R(01\bar{1}2)$ の諸面が認められ、ステレオ投影図から描いた結晶図を第 3 図に示したが、いずれも薄板状である。

Fig.2 (1): Single crystal of corundum (C) and flux mass (F) ($\times 1.5$)
(2): Corundum crystal isolated from flux ($\times 3$)

Fig.3 Crystal forms of corundum grown by flux method

筆者等(大原等, 1965)はすでにコランダムの水熱育成をこころみ、 c 軸方向の成長速度がきわめておそく、側軸方向の $1/10 \sim 1/20$ であることを示した。Flux 法においても同様な傾向がみられ、大形結晶では c 軸方向と側軸方向の成長速度の比は $1:50$ 、小形結晶では $1:10$ 程度である。いずれにせよ c 軸方向に伸びた柱状結晶を得るためには、 c 軸を長軸とした種子結晶を用いる必要

があろう。

なお、原料 Al_2O_3 中にその 0.1% 程度の Cr_2O_3 を添加した実験で、コランダム中に Cr^{3+} が dope された淡紅色のルビーが生成することを確認したが、結晶形その他の性質に差異はない。

4. 成 長 模 様

水熱育成コランダムにおいては底面と軸面 ($11\bar{2}0$) に、又岩手県奥田産の天然コランダムについては底面上に顕著な成長模様 (growth pattern) を観察した(長谷川, 1955)。上記 flux 法で得られたコランダムの底面上にも、明瞭な成長模様がみられるので、これらについて述べる。

なお、コランダムと同構造の赤鉄鉱 (Fe_2O_3) については既に砂川によつて、普通顕微

鏡, 位相差顕微鏡, 電子顕微鏡等により, 低倍率から高倍率までの成長模様に関する詳細な研究がなされさらに multiple-beam interferometric method や FECO を用いて growth layer の厚さの測定をおこなっている。

筆者等も一般偏光顕微鏡を用い, 底面 (0001) の低倍率観察をおこなった。従つてみられる成長模様は数拾倍程度のもので, 結晶表面の coarse structure である。水熱育成および天然コランダムについてはスンプ法により, flux コランダムは薄板透明なので直接観察をおこなった。

天然コランダムの底面は inclusion や風化のため粗雑であるが, かなりの厚みをもつた正三角形の成長丘がみられる (第 4 図(1))。これは殆んど全ての結晶について観察され, 不規則ないし circular の模様はみられない。正三角形の辺の方向は常に r 面 (10 $\bar{1}1$) と底面とのなす稜の方向 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に平行である。これを模式的に示したのが第 6 図-(3)である。

水熱育成コランダム (Na_2CO_3 2~3mol/l 溶液, 500°C, 1,500kg/cm² の条件下) は著しい層状組織をもち, 成長模様は複雑である。不規則あるいは circular の形をもつ場合もあるが, 一般に第 6 図-(2) で示したように a 面 (11 $\bar{2}0$) と底面との稜で形成される六角形と, m 面 (10 $\bar{1}0$) と底面で形成される六角形との combination による十二角形を基本としている。成長層の front はこの十二角形の各辺を基本とした形状を示し, 時に

Fig. 4 Growth patterns on (0001) face of corundum

(1) : Natural corundum (Okita, Iwate Prefect.) ($\times 20$)

(2) : Synthetic corundum grown under hydrothermal condition.
($\times 15$)

(3) and (4) : Synthetic corundum grown from PbF_2 -flux ($\times 20$)

Fig. 5 (1) and (2) : Growth patterns on (0001) face of corundum grown from PbF_2 -flux ($\times 20$)
 (3) and (4) : Surface patterns on (0001) face of corundum owing to the impression marks of micro-textures of solidified eutectic flux ($\times 40$)

はその一部が不規則あるいは circular の模様を示している。第 4 図-(2) は上記十二角形の形をかなりよく表わした顕微鏡写真である。なおこれらの成長層の厚さは数 μ 程度である。

Flux 法コランダムの底面によきわめて明瞭な規則正しい成長模様がみえる。一つは天然産コランダムと同様な方位をもつ正三角形模様であり (第 4 図-(3), (4)), 他は第二六方柱 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 方向の六角形の外形を示す六角層状の積み重ね模様である (第 5 図-(1), (2), 及び第 6 図 (1))。

さて上記三種のコランダム底面上における結晶外形と成長模様との関係を、総括的に比較図示したものが第 6 図である。結晶外形は興田産と水熱育成コランダムとはよく類似しているが、成長模様には著しい差異がみえ天然産コランダム* は flux 法によるものとよく類似している。これらの成長模様の差異を簡単に成因条件と結びつけることはできないが、成長時の温度の高低、 H_2O の存在の有無は大きな factor となり得るであろう。すなわち温度が高く、dry の状態においては結晶形自身も単純化され、かつ成長模様も単純化される傾向にある。最近発表された bromellite (BeO) の気相, flux, 水熱育成実験の結果 (Newkirk and Smith, 1956), および我々の研究室でおこなった zincite

* 熱変成作用で生成されたコランダム以外でベグマタイト産のものについても同様な成長模様が観察されている。

Fig. 6 Schematic illustration of growth patterns on (0001) faces of flux-grown, hydrothermal-grown and natural corundum (left to right)

(ZnO) の flux 法 (大原・長谷川・菅井, 1956), 水熱育成実験 (大原・長谷川・坂上, 1956) においても同様な傾向がみられた。

なお、一部生成結晶の底面には写真第 5 図-(3), (4) にみられるような表面模様 (surface pattern) が観察されることがある。これはコランダム個々の surface structure でなく, flux の eutectic mixture の微細組織の impression mark である。同一模様は PbF_2 -flux を用いて育成した zincite (ZnO) の底面上にしばしばみられるものである (大原・長谷川・菅井, 1956)。

5. 要 約

PbF_2 を flux として, 育成温度 $1,260^\circ\sim 850^\circ\text{C}$, 冷却速度 15°C/hr で径 10mm 程度の六角板状のコランダムを育成できる。結晶は底面を主体とし, これに r, d, R 等の錐面を伴う無色透明薄板状である。底面には coarse structure としての顕著な正三角形ないし六角形の成長模様がみられる。これは水熱育成コランダムより, 熱変成作用で生成された天然コランダムの成長模様に類似している。

本実験に協力された東北大電通研・坂上登学士に謝意を表する。

引 用 文 献

- 相山義道 (1963), Flux 法による磁性酸化物単結晶の作製. 金属物理, **9**, 169~172; 磁性酸化物の結晶育成. 物理誌, **18**, 666~667; 高須新一郎 (1963), YIG-flux 法について. 同上, 722~726; 佐々木宏 (1965), BaTiO_3 バタフライ双晶の育成. 同上, **20**, 44~49; 近桂一郎 (1965), 磁性体. 物理学会 編単結晶作成法, 83~89; 豊田博夫 (1965), 強誘電体. 同上, 125~128.
- Finch, C.B., Harris, L.A. and Clark, G.W. (1964), The thorite→huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals. Am Min., **49**, 782~785.
- Giess, E.A. (1964), Solubility and crystal growth of ZnAl_2O_4 and Al_2O_3 in molten PbF_2 solution. Jour. Am. Cer. Soc., **47**, 388~389.
- 長谷川修三 (1955), 岩手県東磐井郡大東町興田産コランダム及び灰鉄柘榴石. 岩鉱,

39, 194~203.

Nelson, D.F. and Remeika, J.P. (1964), Laser action in a flux-grown ruby
Jour. Appl. Phys., **35**, 522~529.

Newkirk, H. W. and Smith, D.K. (1965), Studies on the formation of cry-
stalline synthetic bromellite, II Macro-crystals. Am. Min., **50**, 44~72.

大原儀作・長谷川修三・菅井徳行 (1965), Flux 法による ZnO 単結晶の育成. 第 10
回人工鉱物討論会講演要旨集, 3 ; 東北大電通談話会記録, 35 (印刷中).

大原儀作・長谷川修三・坂上 登 (1965), 水熱法による ZnO 単結晶の育成. 同上, 4

大原儀作・長谷川修三・菅井徳行・坂上 登 (1965), ルビー単結晶の水熱育成に関する
研究 (第 1 報, 第 2 報). 東北大電通談話会記録, **34**, 107~110, 176~178.

砂川一郎 (1958), [セキテッ鉱の結晶成長, 歩古丹産セキテッ鉱の一例. 鉱物誌, **3**, 543
~556.

Sunagawa, I. (1960), Mechanism of crystal growth, etching and twin formation
of hematite. Min. Jour., **3**, 58~89.

対馬国郎 (1965), フラックス蒸発による高融点酸化物単結晶の製作法. 金属物理, **11**,
77~81, 第 10 回人工鉱物討論会講演要旨集, 7~8.

Van Uitert, L.G., Grodkiewicz, W. H. and Dearborn, E.F. (1965), Growth of
large optical quality yttrium and rare-earth aluminium garnets. Jour. Am.
Cer. Soc., **48**, 105~108.