水溶液からの urea 単結晶の育成における NH_4Cl の添加効果

正 員 霜 村 攻 (山梨大)

非会員 松 井 鶴 人 (興 和)

Effect of NH_4Cl in the Growth of Urea Single Crystals from Aqueous Solution
Osamu Shimomura, Member (Yamanashi University), Tsuruto Matsui, Non-member (Kouwa)キーワード: urea, NH_4Cl , 自発核生成, 飽和温度, 過飽和度, 晶癖

urea (尿素) 結晶は非線形光学係数が KDP の約 3 倍あり、紫外域 (200 nm) まで透明であるので、短波長側での波長変換素子として期待されている。urea は水を溶媒として育成した場合、 $\langle 001 \rangle$ 方向へ成長し易く、針状結晶となる晶癖を持ち、常温以上で溶解度温度傾度が $3 \text{ g}/(\text{°C} \cdot 100 \text{ g H}_2\text{O})$ 以上と大きいため、温度降下法で育成する場合は非常に精細な温度制御が必要である。このため純粋な水溶液からの育成は困難とされて、従来、不純物として Biuret を添加して $\langle 001 \rangle$ 方向の成長を抑制する方法⁽¹⁾や溶媒の検討^{(2),(3)}がなされてきた。

NH_4Cl の結晶が urea を添加することによって、立方体状に成長することが知られている⁽⁴⁾。そこで逆に NH_4Cl が urea 単結晶の成長に影響を及ぼすことを期待して、溶液に NH_4Cl を添加したところ、urea 結晶の晶癖が変化すること、過飽和領域温度幅が広がること、単結晶の育成においては $\langle 110 \rangle$ 方向に育った透明で比較的大きな結晶が得られることなど urea 単結晶の大形結晶育成への可能性が見いだせたので報告する。

室温より高い飽和温度を持つ、 NH_4Cl を添加した水溶液をつくり、これを室温まで温度降下させ、析出した結晶の晶癖変化を観察した。その結果を図 1 に示す。ここで、 NH_4Cl の添加量は urea に対する重量濃度である。0 wt % では $\langle 001 \rangle$ 方向に成長しやすい本来の urea の晶癖を示すが、5 wt % では $\langle 110 \rangle$ 方向への成長が認められ、10 wt % では $\langle 001 \rangle$ 方向の成長が抑えられている。20 wt % では $\{110\}$ 面と $\{001\}$ 面で囲まれた直方体状に成長することがわかる。

urea 水溶液に NH_4Cl を添加したときの飽和温度と自発核生成温度を測定し、その結果を図 2 に示す。 NH_4Cl を添加することにより両者とも大幅に低下した。飽和温度が低下したのは塩溶効果によるものと考えられる。自発核生成温度の低下幅がより大きいので、過飽和領域温度幅が広がることがわかる。 NH_4Cl により自発核生成温度が低下するのは塩溶効果によって溶解度が増加すること、 $\langle 001 \rangle$ 方向の成長が抑制されることの両方の作用

図1 NH_4Cl 添加による晶癖変化
Fig.1 Effect of NH_4Cl on crystal habit of urea.

図2 飽和温度と自発核生成温度への NH_4Cl 添加効果
Fig.2 Effect of NH_4Cl on temperature of saturation and spontaneous nucleation.

図3 成長速度への過飽和度と NH_4Cl 添加効果
Fig.3 Effect of NH_4Cl and supersaturation on growth rate.

の結果であると考えられる。

NH_4Cl が $\langle 001 \rangle$ 方向の成長を抑えることをより詳しく調べるため、ureaに対して10 wt% NH_4Cl を添加した溶液を用いて、 35°C において、溶液循環法で過飽和度 σ に対する $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向の成長速度を測定した。ここで $\sigma = (c - c_0) / c_0$ 、 c :濃度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)、 c_0 :飽和濃度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)。 NH_4Cl の添加の有無により過飽和度と成長速度の関係を図3に示す。図3 (a)に示すように無添加の場合、R. Daveyら⁽¹⁾の値とほぼ一致した。 NH_4Cl 添加により $\langle 001 \rangle$ 方向の成長速度が低下していることがわかる。過飽和度 $\sigma = 5 \times 10^{-3}$ のときの成長速度を比較すると NH_4Cl の添加により、成長速度は約1/5となった。また、図3 (b)より、 $\langle 110 \rangle$ 方向へ成長を開始する過飽和度は両者ともほぼ同じ $4 \sim 5 \times 10^{-3}$ が必要であることがわかる。 NH_4Cl 無添加の場合、雑晶発生のため $\sigma \geq 5 \times 10^{-3}$ を実現できないが、添加により雑晶が抑制され高い σ が実現でき $\langle 110 \rangle$ 方向に成長できることがわかる。

水を溶媒とし NH_4Cl を添加した溶液 (H_2O 100 g, urea 141.00 g, NH_4Cl 14.10 g)を用いて 32°C より温度降下速度 $0.03 \sim 0.10^\circ\text{C}/\text{day}$ で36日間育成した。その結果、ほぼ同様な条件の無添加の場合、多量の雑晶が発生するうえ、針状結晶が束ねられた様に成長して透明な結晶が得られないのに対して、図4に示すように透明な部分の多い結晶 (16.134 g)が得られた。 NH_4Cl の添加により雑晶の発生の割合を約1/4に抑制できた。可視から紫外域での透過率の測定により NH_4Cl の添加の影響は認められなかった。

以上述べてきたように、 NH_4Cl を添加したところ、晶癖変化が認められ、20 wt%では $\{110\}$ 、 $\{001\}$ 面で囲まれた結晶になること、過飽和領域温度幅が広がること、 $\langle 001 \rangle$ 方向の成長を抑え、 $\langle 110 \rangle$ 方向へ成長できるので、大形の結晶の育成が可能であること、透過率への影響は認められないことなどがわかった。従って、本方法は大型のurea単結晶の育成に極めて有効な方法である。今後、透過率以外の特性への影響を検討していく予定である。

図4 NH_4Cl を10wt%添加した溶液から育成した結晶
Fig.4 Crystal grown from solution with 10 wt% NH_4Cl .

本研究を進めるに当たって、実験に協力された本学卒業生山田武君、北野孝明君に感謝する。

(平成6年3月25日受付)

文献

- (1) R.Davey, W.Fila and J.Garside: "The Influence of Biuret on the Growth Kinetics of Urea Crystals from Aqueous Solutions" J.Cryst. Growth **79**, 607~613, (1986)
- (2) O.Shimomura, H.Arii and M.Kuroda: "Basic Characteristics of Solution in the Growth of Urea Single Crystal" Trans. of IECIE, **E71**, No.4, 274~275 (1988-4)
- (3) O.Shimomura, H.Arii and H.Miyagawa: "Basic Characteristics of Ethanol Solution in the Growth of Urea Single Crystal" Trans. of IECIE, **E71**, No. 10, 934~936 (1988-10)
- (4) C.W.Bunn: "Adsorption, Oriental Overgrowth and Mixed Crystal Formation" Proc. Roy. Soc. London **A141**, 567~593 (1933)

著者

（正員）1943年4月18日生まれ。1966年3月山梨大学電気工学科卒業。1968年3月同大学院修士課程修了。同年同大助手KDP, DKDP, LiIO_3 , BBO urea等の電気光学結晶、非線形光学結晶の育成と応用に関する研究に従事。現在同大助教授。工博。

著者

（非会員）1991年1月17日生まれ。1989年3月山梨大学電気工学科卒業。1991年3月同大学院修士課程修了。同年興和（株）入社。現在、同社電機光学事業部情報技術部画像技術課にて医療機器開発に従事。