する必要があることが判明した。

以上の知見から還元雰囲気中での有機バインダーのバーンアウトとセラミックスの焼結を一体加熱処理によって行う手法について、現象論的な問題点が整理できたと考える。

文 献

- 1) ウィリアム・リーダーバツハ, 日本特許公報, 昭 38-14976, 公告昭和 38 年.
- 2) H.W. Stetson, Electronics Div. Mfg., Am. Ceram. Soc., San Fran., Oct. 26, (1961) (abs. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **40**, 584 (1961)).
- 3) D.J. Shanefield and R.E. Mistler, *The Western Electric Engineer*, **15** [2] 26 (1971).
- 4) D.J. Shanefield and R.E. Mistler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 416 (1974).
- 5) R.A. Gardner and R.W. Nufer, *Solid State Technology*, [5] 38 (1974).
- 6) H.C. Beachell, P. Fotis and J. Huchs, *J. Polymer Science*, **7**, 353 (1952).
- 7) R.B. Runk and M.J. Andrejco, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 199 (1975).
- 8) 大谷正康, 鉄と鋼, **54**, 1380 (1968).
- 9 a) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205 (1955).
- b) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301, 307 (1959).
- 10) 加藤修三, 伊賀武雄, 石井英一, 佐野資郎, 窯協, **74**, 61 (1966).

論 文・Paper

アルミナ中の痕跡量 α 放射体の同定と混入過程の解析

岡本 祥一・佐藤 孝順*・荒谷 美智**・野崎 正**・岡野 真治**

(長岡技術科学大学 電気系
* 千葉工業大学 工業化学科
** 理化学研究所)

LSI の保護容器として用いられているアルミナ磁器は α 放射体により汚染されており, 放出される α 粒子がメモリーデータを破壊し, シングルビットエラーを誘発する. そこで, 原料のアルミナに含まれる α 放射体の核種の同定を行い, その混入過程を検討した. ボーキサイト中に含まれている主な α 放射体としては, U, Th, Ra の存在が確認された. パイヤ法に準じた実験では, Th は赤泥中に定量的に移行し, アルミナ中には混入しないと判断された. Ra も大部分は赤泥中に移行すると判断された. U はかなりの部分がアルミン酸ソーダ水溶液中に溶出し, 共沈されてアルミナを汚染することが分った. そこでアルミン酸ソーダ水溶液中における U の挙動について検討した. pH=11.5, 30°C に調節されたアルミン酸ソーダ水溶液への U の溶解度は $2.06 \pm 0.3 \text{ mg/l}$ と求められ, この値から若干の仮定の下に, U は HUO_4^- として溶存していると推定された. また γ 線スペクトロスコピーから, 水酸化アルミニウム試料中に α 放射体核種として Pb-210 が検出された.

(1980 年 9 月 12 日受付)

Identification and Analysis of Contamination Processes of Trace Amounts of α -emitters in Aluminum Oxide

Shoichi OKAMOTO, Takayori SATO*, Michi ARATANI**,
Tadashi NOZAKI** and Shinji OKANO**

(Department of Electrical Engineering, Technological University of Nagaoka
1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 949-54
* Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology
** The Institute of Physical and Chemical Research)

Trace amounts of α -emitters, such as U and Th, in sintered alumina LSI-packages are known to be the cause of the soft-error of dynamic memory. The behavior of these α -emitters in the preparation of alumina by the Bayer process was studied using nondestructive

neutron activation analysis of U and Th, γ -ray spectrometry for Ra-226 and Pb-210, and colorimetry of U. Almost entire part of Th and most portion of Ra in bauxite ore are confirmed to go into the red mud, whereas considerable portion of U was found to enter into the sodium aluminate solution and coprecipitate with the aluminum hydroxide. Probable form of uranyl ion in the solution has been deduced to be HUO_4^- from the solubility data of U, $2.06 \pm 0.03 \text{ mg/l}$. From the γ -ray spectrometry, trace amounts of Pb-210 was detected in freshly precipitated aluminum hydroxide.

[Received September 12, 1980]

Key-words : α -emitters, Alumina, Bayer process, Contamination process, U in alumina, Th in alumina, Ra in alumina, Pb in alumina, Neutron activation analysis, γ -ray spectrometry, Solubility of U^{6+} , Sintered alumina LSI-package

1. 緒 言

アルミナ焼結体は、機械的強度が高く、電気的性質も大層優れていることから、LSI 用あるいは超 LSI 用シリコンチップの保護容器として大量に用いられている。ところが、アルミナ製保護容器中に痕跡量の α 放射体が混入しているため、核崩壊に伴う α 粒子がランダムに放出され、その α 粒子がチップ表面に貫入し、その際に記憶ノード付近に大量の電子-正孔対を生成し、電荷として蓄積されているメモリーデータを破壊してシングルビットエラーを誘発することになる¹⁾。このような機構による、いわゆるダイナミックメモリーのソフトエラーと呼ばれる現象を解決する直接的手段は、アルミナ製保護容器から α 放射体を取り除くことである。しかし現状ではアルミナ焼結体への α 放射体混入の原因、その過程はもちろん、除去手段についても有効な知見は著者らのものを除いては見当たらない^{2)~4)}。アルミナ製保護容器への α 放射体混入の原因は、(1) 原料アルミナの α 放射体による汚染、(2) 成形、焼結過程での α 放射体の混入、特に焼結促進剤に含まれる α 放射体による汚染、の二経路に分けて考えられる。ここではバイヤー法により作られるアルミナ原料中に痕跡量混在する α 放射体の問題を取り上げ、その核種の同定を行うとともに、その混入過程について検討を加えた。まずボーキサイトをバイヤー法に準じて処理し、得られた赤泥、水酸化アルミニウム及び母液中のウラン及びトリウムを定量した。その結果ウランのアルミン酸ソーダ水溶液中への溶出が認められたので、アルミン酸ソーダ水溶液中のウランの溶解度及び溶存状態について検討を行った。ボーキサイト原鉱石中に含まれる自然放射性元素の中で、 α 粒子を放出し、半減期が長く、そしてアルミナ中に混入しやすいと考えられるものに注目すると、U, Th, Ra 及び Pb の存在が指摘される。そこで γ 線スペクトロメトリーによりボーキサイト原鉱石及び水酸化アルミニウム試料について α 放射体核種の同定を行った。

2. 実 験

2.1 分 析

固体中に含まれるウラン及びトリウムについては非破

壊中性子放射化分析により、溶液中のウランについてはアルセナゾⅢ法によりそれぞれ定量した。ラジウム及び鉛については低バックグラウンド化した Ge(Li) 検出器により直接 γ 線を測定し同定を行った。

2.1.1 中性子放射化分析

固体試料約 1 g を原子炉 (立教炉, $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) に入れて 6 時間照射した後放置する。数日後

の 0.2282 MeV (12.8%) と 0.2776 MeV (14%) の γ 線を、また約 1 箇月後

の 0.3119 MeV (34%) と 0.3002 MeV (6.3%) の γ 線を Ge(Li) 検出器と 4096 チャンネルの多重波高分析器を用いて測定した。

2.1.2 アルセナゾⅢ法による溶液中のウランの分析

吸光度測定の都合上、ウラン検液濃度が $3 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 以内に入るように溶液の適量をビーカーに採り、湯浴上で乾固し、これに (1+1) 塩酸 2 ml を加え再乾固する。8 M 塩酸及び金属亜鉛を加えて U^{6+} を U^{4+} に還元する。亜鉛をガラスフィルターで濾別し、次いでシュウ酸で飽和した 8 M 塩酸 2 ml 及び 8 M 塩酸 5 ml で亜鉛を洗浄する。濾液及び洗浄液は 25 ml メスフラスコに受け、0.1% アルセナゾⅢ 1.0 ml を加えて発色させ、8 M 塩酸で定容とする。直ちに 5 cm 石英セルにこの液を入れ、655 nm の吸光度を測定し、検量線からウラン量を求める。

2.1.3 γ 線スペクトロスコピー

Ge(Li) 検出器を 10 cm 以上の厚さの鉛しゃへい体で囲み、環境からの自然放射線によるバックグラウンドを低減させたものに、4096 チャンネルの多重波高分析器を組み合わせた γ 線スペクトロメーターを用いて、試料から直接放出される γ 線スペクトルを測定し、それをもとに試料中に含まれる α 放射体核種の同定を行った。スペクトロメーターからの出力データは、高速プリンター、X-Y レコーダー並びにさん孔紙を用いて取り出し、データ処理は理化学研究所の電算機を用いて行った。

2.2 ボーキサイトの処理

ボーキサイト原鉱石をボールミルで湿式粉碎し乾燥した粉末を出発原料とした。水熱処理に当たっては、ボーキサイト粉 2 g を、溶解直後の特級カセイソーダ水溶液 (5N) 34 ml に分散させてテフロン容器に入れ、容量約 50 ml のボンベに格納し加熱した。加熱条件は 200°C 又は 250°C に 2 時間とし (処理 A 及び B)、炭酸根の影響を見るために炭酸ソーダをカセイソーダに対し重量比 10% の割合で配合した実験も行った (処理 C 及び D)。これら A, B, C 及び D の各試料処理条件に対応して、被検試料はそれぞれ赤泥、水酸化アルミニウム及び汙液があることになる。図 1 に、各処理条件及び各試料の生成過程をまとめて示した。

2.3 ウランの溶解度の測定

ウランの溶解度を調べるために、アルミン酸ソーダ水溶液をあらかじめ大量に調製した。市販の超微粒状かつ超高純度アルミナ (中性子放射化分析による U 含有量: 0.13 $\mu\text{g/g}$) を特級カセイソーダ水溶液 (1.07 N) 中で、250°C に加熱溶解したものを原液とした。一連の実験では、溶液及び沈殿の取り扱い上、アルミナ濃度 3.8 g/l として用いた。

アルミン酸ソーダ水溶液 (pH=13.5, アルミナ濃度 3.8 g/l) に硫酸ウラニルを一連の既知濃度になるように配合、かくはんし、溶解した後、少しずつ塩酸 (1N) を滴下して pH=11.5 に調節した。溶液を遠心分離し、上澄みを採取して直ちに溶存ウラン量をアルセナゾⅢ法により定量した。

Fig. 1. Sample preparation procedures and conditions.

3. 結果及び考察

3.1 バイヤー法アルミナ中への α 放射体の混入

ボーキサイト原鉱石には、中性子放射化分析によれば、ウラン 7.7 $\mu\text{g/g}$ 、トリウム 9.4 $\mu\text{g/g}$ が含まれていた。そこで、これらウラン、トリウムが、バイヤー法によるボーキサイトの処理過程でどのように挙動するかについて、図 1 に示したような処理条件で検討を行った。これら各処理条件 (A, B, C 及び D) において得られた赤泥、水酸化アルミニウム及び汙液中のウラン及びトリウムの定量結果を表 1 に示す。ボーキサイト原鉱石 2 g 中に含まれる約 19 μg のトリウムは実質的にはすべて赤泥中に移行し、水酸化アルミニウム中には混入していないと考えてよい。これに対しボーキサイト 2 g 中の約 15 μg のウランは、その約 3/4 が赤泥中に移行し、残りが水酸化アルミニウム中に含まれていた。また汙液中には実際上溶出していないと考えてよい。ボーキサイトに含まれているウランは、カセイソーダと反応して可溶性の塩となり、アルミン酸ソーダ水溶液中に溶出し、水酸化アルミニウム析出過程で共沈により水酸化アルミニウム中に取り込まれるものと考えられる。以上一連の結果から、バイヤー法により得られるアルミナの痕跡量 α 放射体による汚染の主な原因は、ウランの混入であり、トリウムは除外してよいと考えられる。なお、水熱処理に当たりカセイソーダにあらかじめ炭酸ソーダを添加しておく (処理 C 及び D)、汙液へのウランの溶出量が増加する傾向が見られる。炭酸根が水熱処理後も溶液中に少量残存し、ウランの共沈が妨げられるためであろう。

3.2 アルミン酸ソーダ水溶液へのウランの溶解

上述のように、ボーキサイトのアルカリ処理過程で、かなりの量のウランがアルミン酸ソーダ水溶液中に溶出する。そこで、アルミン酸ソーダ水溶液へのウランの溶解度を検討した。

アルミン酸ソーダ水溶液 (pH=11.5, アルミナ濃度 3.8 g/l) への添加ウラン量と同液中の溶存ウラン量との関係を図 2 に示す。一定量以上のウランの添加に対し、溶存量が飽和する値は $2.06 \pm 0.03 \text{ mgU/l}$ と求められ

Table 1. Distribution of U and Th in the samples (2 g of bauxite (U: 15.4 μg , Th: 18.8 μg) was treated hydrothermally in 34 ml of 5N NaOH solution for 2 h).

TREATMENT		URANIUM OR THORIUM CONTENT (μg)		
		RED MUD	ALUMINUM HYDROXIDE	FILTRATE
A, 5N NaOH, 200°C	U	12.8	4.3	0.024
	Th	17.8	<0.01	<0.01
B, 5N NaOH, 250°C	U	10.2	3.4	0.012
	Th	19.6	<0.01	<0.01
C, 5N NaOH + 10% Na ₂ CO ₃ , 200°C	U	12.2	4.4	0.4
	Th	19.1	<0.01	<0.01
D, 5N NaOH + 10% Na ₂ CO ₃ , 250°C	U	9.9	4.2	0.13
	Th	18.4	<0.01	<0.01

Fig. 2. Solubility of uranium (U^{6+}) in $NaAlO_2$ solutions (pH=11.5, 30°C).

た。また同図から明らかなように、飽和値以下ではウラン溶存量は添加量に対して一定の割合で減少している。本実験条件 (pH=11.5, 30°C) ではごく微量の水酸化アルミニウムが析出し始めていることが認められた。溶解したウランの一部が共沈により水酸化アルミニウムの初期沈殿に取り込まれたため、溶存量が減少したものと考えられる。すなわち、この濃度範囲では、共沈により水酸化アルミニウムに取り込まれるウランと、溶液に残存するウランとの割合がほぼ一定の値となる。ウラン残存の割合は添加ウラン量の $36 \pm 3\%$ であり、添加ウラン量の約 64% がごくわずかに析出した水酸化アルミニウムに共沈されたことになる。なお、このような共沈効果によっては、溶解度の値は変わらない。

図3はpH=12.0における、かなり低ウラン濃度領域での測定結果である。この場合、水酸化アルミニウム沈殿の析出は全く認められなかった。したがってウラン添加量と溶存量の分析値とが極めて良く一致している。こ

Fig. 3. Linear relation between added and dissolved U^{6+} in $NaAlO_2$ solutions (pH=12.0, 30°C).

のことは、分析結果が信頼し得るものであることを示すとともに、図2に示した実験結果に関する前述の解釈が正しいことをも示している。

Gayer らによれば、低濃度カセイソーダ水溶液中でのウランイオン (U^{6+}) の反応は次式で示される⁵⁾。

$$K = \frac{M_{HUO_4^-} \cdot \gamma_{HUO_4^-}}{M_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-}}$$

pH=11.5 のアルミン酸ソーダ水溶液について求められたウランの溶解度 (2.06 mg/l) を用い、アルミン酸ソーダ共存の影響はないと仮定し、かつ $\gamma_{HUO_4^-}/\gamma_{OH^-}=1$ と仮定すると次の値が得られる。

$$K = 2.7 \times 10^{-8}$$

この値は、Gayer らが測定したほぼ同ジカセイソーダ濃度領域での K の測定値 ($K=4.3 \times 10^{-8}$) と非常に良い一致を示す。このことから、最初に添加した硫酸ウランは加水分解されて水和三酸化ウランとなり、(1) 式に示された反応によって平衡が成立するものと考えられ、pH=11.5 付近では、溶存ウランは HUO_4^- として存在しているものと推定される。

3.3 γ 線スペクトロメトリーによる α 放射体核種の検出と同定

図4(A)及び(B)に、ボーキサイト原鉱石及び水酸化アルミニウム試料の γ 線スペクトルの測定結果を示す。横軸は多重波高分析器のチャンネル数を示す。検出さ

Fig. 4. γ -ray spectra of (A) bauxite and (B) aluminum hydroxide obtained from the bauxite by Bayer process.

れた γ 線のエネルギー値 (keV 単位) は、チャンネル数の約 1/2 となっている。縦軸は γ 線の強度をカウント数で示す。

ウランについては、U-235 の崩壊に伴い放出される γ 線 185 keV 及び 143 keV に注目して同定を行い、またその強度から全ウランの定量を行った。トリウムについては、Th-232 の娘核種である Tl-208 から放出される 583 keV の γ 線に注目し、同定と定量を行った。ラジウムについては、Ra-226 の娘核種である Bi-214 の 609 keV の γ 線に注目した。これら γ 線ピークから存在量を定量するに当たっては、標準試料 (NBS Standard Ore) について γ 線スペクトルを測定しておき、被検試料から得られた γ 線ピークの面積を標準試料のそれと比較定量した。一連の定量を含むデータ処理に際しては電算機処理を行った。また別に装置のバックグラウンドを測定し、被検試料のスペクトルと比較した。バックグラウンドは特に図示しなかった。被検試料の計数値がバックグラウンドの値と同じであると判断された場合には、図中 (B.G.) と記入し、被検試料中には含まれないことを示した。また多くの検出ピークのうち、当面無関係な γ 線ピーク及びバックグラウンドピークについては特に指示しなかった。なお図中 Ann. R. は宇宙線起源の陽電子消滅に伴う 511 keV のピークである。一つの基準として図に示した。

ボーキサイト原鉱石のスペクトル (図 4 (A)) からは、親核種として U-235 の存在が検出され、したがってその同位体である U-238 の存在が認められた。また Tl-208 の γ 線ピークにより、Th-232 の存在が検出された。放射能の強さは、U-235 について 10.7 pCi/g, Tl-208 について 1.25 pCi/g と求められ、この値から全ウランの含有量 8.9 μ g/g, トリウムの含有量 11.4 μ g/g と推定された。これらの値は、中性子放射化分析からの定量値 (U: 7.7 μ g/g, Th: 9.4 μ g/g) と良い一致を示している。ウラン、トリウムのほかに、Bi-214 からの γ 線がかなり強いことから、ボーキサイト原鉱石にはラジウムの混在が明らかに認められる。なお、スペクトルを得るに当たっては、試料 70 g をポリエチレン容器に入れ、147 時間測定した。

図 4 (B) に、ボーキサイト原鉱石を処理して得られた水酸化アルミニウム試料について、試料作製後 1 週間以内に測定した γ 線スペクトルを示した。試料の処理方法は表 1 の処理 A と同じである。図から明らかに U-235 から放出される γ 線が検出されている。ウラン含有量は 3.0 μ g/g と定量された。同じ処理を施した水酸化アルミニウムについて中性子放射化分析から得られたウランの定量値 3.4 μ g/g とかなり良い一致を示す。図中 Tl-208 からの γ 線は別に測定したバックグラウンドの計数値と一致し、トリウムは試料中には含まれていないと判断

され、中性子放射化分析の結果とも一致する。Bi-214 の γ 線の計数値もバックグラウンドのそれと一致し、このことから、ラジウムは水酸化アルミニウム中には含まれていないと判断される。つまりボーキサイト中のトリウム及びラジウムは、パイヤー法の過程で赤泥中に移行し、アルミナ中には検出限界内で残存しないと判断された。

本図 γ 線スペクトルの解析で最も注目すべき点は、水酸化アルミニウム試料中に Pb-210 が検出されたことである。つまりボーキサイト原鉱石の中に含まれていた放射性鉛が、パイヤー法の過程で常温の濃カセイソーダに溶解してアルミン酸ソーダ水溶液に溶出し、析出過程で水酸化アルミニウムに共沈されるものと判断される。なお放射性鉛の大部分は半減期が短く、Pb-210 の残存のみが問題となろう。Pb-210 はウラン系列の核崩壊物質で半減期は 22 年であり、Bi-210 から Po-210 となり、 α 粒子を放出して安定鉛となる。従来はアルミナ中の α 放射体として主にウランとトリウムのみが注目されていたが、Pb-210 についても注目する必要がある。なお、同スペクトルからは、U-235 及び Pb-210 以外には、特に α 放射体核種は検出されなかった。

4. 結 論

中性子放射化分析、アルセナゾⅢ法及び γ 線スペクトロスコーピーなどの検出、分析手段を用い、ボーキサイト並びにそれから得られた水酸化アルミニウムに含まれる α 放射体核種の同定、定量を行った。そして、パイヤー法に準じた条件でボーキサイトを処理した場合にアルミナ中に混入する痕跡量の α 放射体について、その混入経路を検討した。ボーキサイト中のトリウム及びラジウムは赤泥中に移行し、アルミナ中にはほとんど混入しないと判断された。これに対し、ウランはカセイソーダと反応して可溶性の塩となり、アルミン酸ソーダ水溶液中に溶出し、水酸化アルミニウム析出過程で共沈によりアルミナ中に取り込まれると判断された。pH=11.5, 30°C のアルミン酸ソーダ水溶液中へのウランの溶解度は 2.06 ± 0.03 mg/l と求められ、適当な仮定の下にウランは HUO_4^- の形で溶存すると推定された。水酸化アルミニウム試料の γ 線スペクトルから、 α 放射体核種として U-235 以外に Pb-210 が検出された。

謝 辞 アルミナ中の α 放射体の検出と同定に関し、有益な助言と討論をいただいた、理化学研究所 浜田達二氏及び大塚秀子氏に深く感謝する。

文 献

- 1) T.C. May and M.H. Weeds, 16th Annual Proceeding of 1978 International Reliability Physics Symposium, San Diego, U.S.A. (1978) p. 33.

- 2) 岡本, 野崎, 浜田, 荒谷, 大塚, 昭和 54 年度窯業協会年会 講演予稿集 p. 32.
- 3) 岡本, 野崎, 荒谷, 大塚, 浜田, 第 23 回放射化学討論会 講演予稿集 (昭和 54 年 10 月) p. 44.
- 4) 佐藤, 岡本, 野崎, 荒谷, 大塚, 浜田, 昭和 55 年度窯業協会年会 講演予稿集 p. 130.
- 5) K.H. Gayer and H. Leider, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1448 (1955).

論文・Paper

温度こう配付き徐冷法による透明 γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 多結晶体の製造

金 豪 健・伊 藤 節 郎・小久保 正・田 代 仁

(京都大学 化学研究所)

γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粉末を種子結晶とし, 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成の融液を, 白金るつぼ中で $115^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度こう配下で 0.4 及び 2.0 mm/h の速度で下から上に向け一方に凝固させた. その結果, いずれの凝固速度の場合にも, 凝固方向に平行に伸びた直径 1~5 mm の多数の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 柱状晶からなる, ほぼ透明な凝固物が得られた. 特に, 凝固速度が 0.4 mm/h の場合に得られた凝固物は, 異物をほとんど含まず, 均一な透明性と単結晶に近い光伝導性を示した. 種子結晶として, 左旋性の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶のみを用いた場合には, 得られた凝固物は均一な左旋性を示した. しかし, 凝固物中の柱状晶は特定の結晶学的方向に配向していなかったため, 凝固物は不均一な電気光学効果を示した.

(1980 年 9 月 16 日受付)

Fabrication of Transparent Polycrystalline γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Ceramic by Temperature-gradient Furnace Technique

Ho-Kun KIM, Setsuro ITO, Tadashi KOKUBO and Megumi TASHIRO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
(Gokasho, Uji-shi 611)

A Pt crucible 50 ml in capacity and 35 mm in depth charged with a γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ crystal aggregate was placed in a SiC furnace with a temperature gradient (Fig. 1). Firstly, the temperature of the top of the crucible was kept at 1250°C for five hours while that of the bottom of the crucible was kept cooled with a water-cooled jacket so that the charge near the bottom of the crucible remained unmolten. The temperature of the top of the crucible was then lowered at a rate of 5 or $25^\circ\text{C}/\text{h}$, so that the melt was solidified upwards at a rate of 0.4 or 2.0 mm/h. The unmolten crystals acted as seed crystals. Throughout the solidification, the thermal gradient in the melt was kept at $115^\circ\text{C}/\text{cm}$. A homogeneous transparent ingot was obtained when the melt was solidified at a rate of 0.4 mm/h. Some inclusions were observed in the ingot solidified at a rate of 2.0 mm/h (Fig. 3). The former ingot was composed of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ columnar crystals 1 to 5 mm in diameter which elongated parallel to the solidification direction. The crystallographic orientation of the columnar crystals, however, was random. Its polished transverse section 1.0 mm thick showed a high transmission (40 to 60%) for the light of 500 to 5700 nm in wavelength and a high photoconduction almost comparable to that of a single crystal of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Fig. 5 and 6). For preparation of the section with homogeneous optical activity, the use of the seed crystals (γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) with the same sign of optical activity in the process of solidification of the melt was found necessary. The section with homogeneous electrooptic effect, however, could not be prepared because of the random orientation of the crystallographic axes of the constituent columnar crystals (Fig. 8 and 9).

[Received September 16, 1980]