- 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]

Key-words : Thermal gradient furnace, Unidirectional solidification, Transparent ceramics, γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, Electrooptic effect, Photoconduction, Optical activity

1. 緒 言

γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶は優れた光伝導性¹⁾, 旋光性¹⁾, 電気光学効果¹⁾, 及び光屈折率効果²⁾などを示すので画像表示記録素子などとして有用であり, 既にその単結晶板を用いた種々の画像表示記録装置が考案されている^{3), 4)}. しかし, 従来この結晶の単結晶板は結晶引上法により育成された単結晶棒を輪切りにして作られているので, この方法によっては, 画像表示記録素子に適した面積の広い結晶板を得ることが容易でない. 多結晶体であっても, もし結晶学的方向のそろった γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粒子からなる, 透明で面積の広い結晶板を比較的容易に作る方法を見つかることができれば, その方が大きな画像表示記録素子を作るのに適していると考えられる. もし γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粒子の結晶学的方向が完全にはそろっていないくても, 透明で面積の広い多結晶板が比較的容易に得られれば, それも用途によっては有用であると考えられる.

著者らは先に, 上下方向に温度こう配をつけたるつぼ中で融液を下から上に向け一方向上に凝固させる方法, すなわち温度こう配付き徐冷法によって, 大きな透明多結晶体⁵⁾あるいは配向性多結晶体^{6)~8)}を, 比較的容易に製造する方法について報告した. 本研究では, この方法を 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成の融液に適用し, γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の配向性あるいは無配向の大きな透明多結晶板を製造するための基礎的条件を検討した. 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成は, Levin らによって報告された相平衡図⁹⁾によれば, 900°C で一致熔融し, これ以下の温度では γ 相を安定相とする.

2. 実験方法

2.1 融液の一方向凝固

6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成のバッチ約 250 g を, 化学薬品の Bi_2O_3 (純度 99.9%) 及び SiO_2 (同 99.4%) を用いて調製した. これを容量 50 ml の白金るつぼ (口径 60 mm, 底面の直径 30 mm, 高さ 35 mm) に入れ, 白金のふたをして SiC 電気炉中で 1000°C で 30 分間熔融した後, るつぼに入れたまま電気炉から取り出し, 放冷固化させた. 得られたるつぼの内容物は準安定相の δ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶の集合体であったので, これをるつぼに入れたまま再び SiC 電気炉中で, 室温から 800°C まで 800°C/h の速度で加熱し, 800°C で 2 時間保持することによって安定相の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶の集合体に変えた. これを出発物質 (後記の出発物質と区別するためこれを出発物質 (I) とする) とし, 次のようにして融液の一方向凝固を行った.

この出発物質の入った白金るつぼを, 図 1 に示すよう

Fig. 1. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ melt.
a : Thermocouple, b : SiC heating element, c : Pt lid, d : Pt crucible, e : Thermocouple, f : Melt, g : Water-cooled copper jacket, h : Seed crystals, i : Refractory

に, 上部にだけ発熱体のある SiC 電気炉中の水冷銅板上に置き, るつぼのふたの上面の温度が 1250°C になるように加熱し, そのまま 5 時間保った. その結果, 出発物質はるつぼの底面に近い約 2 mm の部分だけを残して, それより上の部分は完全に熔融した. その後, るつぼの上面の温度を 5 あるいは 25°C/h の速度で降下させ, 下に残っていた出発物質を種子結晶として, 融液を約 115°C/cm の温度こう配下で, 0.4 あるいは 2.0 mm/h の速度で下から上に向け一方向に凝固させた. 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成の融液は, γ 相の種子結晶がない場合には, 冷却の際準安定な δ 相しか析出しない¹⁰⁾. 安定な γ 型結晶を析出させるためには, 上記のように, 出発物質の γ 型微結晶を全部熔融せず, 底面に近い部分を残し, それを種子結晶として利用することが必要である.

上記の融液中の温度こう配及び融液の凝固速度は次のようにして求めた. まず, 融液の一方向凝固を開始する前にるつぼ上面の温度を 1250°C に保った時の融液中の平均温度こう配 G を, その時の融液表面の温度 T_s , 種子結晶層表面の温度 T_m 及び融液の深さ d より次式により算出した.

$$G = \frac{T_s - T_m}{d}$$

この際, T_s (1152°C) はるつぼのふたに穴をあけてそう入した熱電対により測定し, T_m は 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成の融点 (900°C) に等しいとした. また d は凝固後の試料の断面から 22 mm であると推定した. こうして算出した融液中の温度こう配は 115°C/cm であった. るつぼ上面の温度を 5 あるいは 25°C/h の速度で降下させて融液を一方向に凝固させた際には, るつぼの底面から 2 及び 24 mm の高さの所で, るつぼの外壁に接触させた熱電対の温度もほぼ同じ速度で降下したので, この場合も凝固開始前とほぼ同じ温度こう配が融液中に保たれたと考えた.

るつぼ内の温度が、上下方向に $115^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ のこう配 (G) を保ったまゝいずれの高さにおいても5あるいは $25^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度 (C) で降下すると、融点の 900°C の位置は C/G で与えられる速度、すなわち 0.4 あるいは $2.0\text{mm}/\text{h}$ の速度で下から上に向け移動する。したがって融液の凝固もこれと同じ速度で下から上に向け進行したと考えられる。

比較のため、次のようにして調製した出発物質 (II) についても上記と同様の融液の一方方向凝固を行った。
 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 組成のバッチを出発物質 (I) の場合と同様に白金のつぼ中で溶融後、炉外で放冷した。放冷途中、 740°C 付近で融液から準安定相の $\delta\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が析出するが、結晶の析出が完了した直後に、その表面にあらかじめ準備した 200 メッシュ以下の粒度の、左旋性の $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粉末をふりかけた。その結果、 $\delta\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶集合体は $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 柱状晶の集合体に変化した¹¹⁾ので、それを出発物質とした。この方法により左旋性の結晶のみよりなる出発物質が得られる。左旋性の $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粉末は、あらかじめ上記の融液凝固実験より得られた凝固物から左旋性の結晶粒子を選び出し、それを粉砕して調製して置いた。

出発物質 (I) 及び (II) を使用し、一方方向凝固により得られた凝固物は、いずれもるつぼの周囲をプラスチックハンマーで軽くたたいて取り出し、底面に垂直あるいは平行に切断して以下の実験に供した。

2.2 凝固物の微細構造の観察

凝固物の一部を粉砕して粉末 X 線回折分析を行い、析出結晶相を同定した。析出結晶相の配向性は凝固物の底面に平行な切断面に X 線を照射し、X 線回折分析を行うことによって調べた。

また凝固物の底面に垂直あるいは平行な板状試料をアルミナ粉末で研削後、酸化セリウム粉末で光学研磨し、厚さ約 0.1mm の薄片とした後、肉眼及び光学顕微鏡で観察し、結晶粒の大きさ、異物の形、分布などを調べた。後述するように、この凝固物は底面に垂直に伸びた柱状晶からなっているので、この程度の厚さの薄片でもその微細構造を明りように観察することができた。

2.3 凝固物の性質の測定

凝固物の種子結晶層表面から上方 $12\sim 14\text{mm}$ の距離の所で、底面に平行に切り出した板状試料を、研削及び光学研磨して厚さ 1.0mm とした後、以下の性質測定に用いた。

2.3.1 光透過率

上記試料の $370\sim 900\text{nm}$ の波長域における光透過率を紫外可視分光光度計 (日立製作所, 624 型) により、また $900\sim 6000\text{nm}$ の波長域における光透過率を赤外分光光度計 (Perkin Elmer, 21 型) により測定した。

2.3.2 旋光性

Fig. 2. Assembly for measuring dark and light current.

a: 500 W super high pressure Hg-lamp, b: Silica glass lens ($f=8\text{cm}$), c: Stainless steel mirror, d: Heat absorbing filter, e: Black cloth, f: Steel net, g: Steel box, h: Sample, i: Brass terminal, j: Evaporated gold electrode, k: Teflon insulator, l: Battery, m: Electrometer, n: Recorder

上記試料の旋光方向及び比旋光度を偏光計により Na-D 線 (波長 589.3nm) を用いて測定した。

2.3.3 光伝導

上記板状試料の両面に Au 膜を真空蒸着し、片方の面に、直径 7mm の円形主電極とそれと 1mm の間隔をおいた環状保護電極を、また他方の面の全面に対電極を形成させた。対電極は半透明で $300\sim 600\text{nm}$ の波長域の光を $39\sim 58\%$ 透過する厚さとした。この試料を図 2 のスチール製の電極箱の中に入れ、光をしゃ断した状態で 1 時間放置し、その後これに 90V の直流電圧を印加して試料の暗電流をエレクトロメーター (タケダ理研, TR 8651) により測定した。電圧印加 1 時間後に試料の対電極側に、石英ガラスレンズ (直径 5cm , 焦点距離 8cm) で絞った、 500W 超高圧水銀灯 (ウシオ電気, USH-5001) の光を、熱線吸収フィルター (保谷硝子, HA-50) を通して照射し、試料の光電流を測定した。熱線吸収フィルターには $350\sim 600\text{nm}$ の波長域の光を約 90%

Fig. 3. Photograph of transverse sections 1mm thick of $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ingots solidified at a rate of 0.4 (A) and $2.0\text{mm}/\text{h}$ (B).

透過するものを用いた。

2.3.4 電気光学効果

先の板状試料の両面に導電性樹脂(ダウケミカル, ECR 77)を塗布して室温で乾燥し、透明電極を形成させた。この試料をシリコン浴中に浸漬して両極間に3.6 kVの直流電圧を印加し、電気光学効果により誘起された複屈折を、偏光計により白色光を用いて観察した。

3. 結果と考察

3.1 出発物質(I)を用いた場合

3.1.1 凝固物の微細構造

γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶の集合体を800°Cで再加熱処理して作った出発物質(直径1~5 μm の無秩序な γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶集合体)を用いて2.1節に記した方法により融液の一方凝固を行うと、融液を0.4及び2.0 mm/hのいずれの速度で凝固した場合も、黄色でほぼ透明な凝固物が得られた。しかし、それらを底面に平行に切断して得られた板状試料を光学研磨した後観察すると、図3に示すように凝固速度により凝固物の透明性に差が認められた。すなわち、0.4 mm/hの小さい速度で凝固した試料はほぼ均一な透明性を示すのに対し、2.0 mm/hの大きい速度で凝固した試料はかなり不均一な透明性を示した。

同凝固物の底面に垂直及び平行な薄片の顕微鏡写真を図4に示す。図4(A)及び(D)の試料上・下端に近い厚さ約2 mmの部分は溶融せず残った出発物質の層である。図4より、両凝固物とはともに種子結晶層表面にほぼ垂直に伸びた直径1~5 mmの柱状晶からなっていることが分る。しかし、0.4 mm/hの小さい速度で凝固した試料中には異物がほとんど認められないのに対し、2.0 mm/hの大きい速度で凝固した試料中には柱状晶の境界や内部に多数の異物が認められる。この異物が凝固物の透明性を不均一にする原因であると考えられる。ただし、これらの凝固物の粉末X線回折分析によれば、両試料の場合とも γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶だけしか検出されなかった。したがって、上記の異物は空けきであるか、若しくは γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶とは屈折率の異なる微量の結晶相かガラス相であると考えられる。屈折率の異なる相が分散している場合には、たとえその体積がわずかでも、それらは多数存在するように観察されると考

えられる。

このように凝固速度が大きい場合に、凝固物中に多数の異物が含まれるようになったのは、次のような理由によると考えられる。凝固速度が小さい場合には、凝固の

Fig. 4. Optical micrographs of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ingots solidified at a rate of 0.4 (A, B and C) and 2.0 mm/h (D, E and F).

(A) and (D) : Longitudinal section. Arrows indicate interface between seed crystals and solidified crystals.

(B) and (E) : Transverse section at a distance of 13 mm from seed crystals.

(C) and (F) : Transverse section at a distance of 5 mm from seed crystals.

際、結晶-融液界面付近に排出される不純物や凝固の潜熱が拡散や熱伝導により界面から遠くへ運び去られやすい。したがって、それらが界面付近に多量に蓄積されることがなく、結晶前面の融液中に過冷却部が生じることもない。その結果、結晶は平坦な結晶-融液界面をとってプレーンフロント状で成長することができ、不純物や空気をその中に取り込まない。しかし、凝固速度が大きい場合には、不純物や凝固の潜熱が拡散や熱伝導により結晶-融液界面から遠くへ運び去られにくく、その場所に多量に蓄積され、結晶前面の融液中に過冷却部が生じやすい。その結果、結晶は凹凸の結晶-融液界面をとってセルラー状で成長し、その凹部に不純物や空気を取り込むものと考えられる¹²⁾。

両凝固物の底面に平行な切断面のX線回折試験を行うと、いずれの凝固物の場合も $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 結晶の数本の回折線が強く認められ、しかもそれらの強い回折線の種類は、切断面の種子結晶層表面からの距離や切断面上の場所によって異なっていた。したがってこれらの凝固物中では、 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 結晶はいずれの結晶学的方向にも配向していないと判断された。この結果は著者らが先に同様の方法で融液の一方方向凝固を行った $7\text{NaNbO}_3\cdot 3\text{BaTiO}_3^{9)}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2^{10)}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2^{11)}$ 及び $\text{PbTiO}_3^{12)}$ 組成の場合などと異なる。すなわち、これらの組成の場合には、凝固物中の析出結晶が $\langle 001 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ などの特定の結晶学的方向を凝固進行方向に並べて配向していた。本実験の凝固物中の結晶が配向していなかったのは次の理由によると考えられる。

結晶が特定の成長しやすい方向を持っている場合には、種子結晶が多結晶体でその構成結晶の結晶学的方向が無秩序であっても、次のような過程で配向性多結晶体が形成される¹³⁾。すなわち融液凝固の初期段階においては、個々の種子結晶がその成長しやすい方向に向けて伸長する。種子結晶は無秩序であるからこの伸長方向も無秩序である。しかし、凝固が進行するにつれて、伸長方向が凝固進行方向以外の方向の結晶は、周囲の結晶に衝突してその伸長を止める。そして、伸長方向が凝固進行方向と一致した結晶だけが伸長を続け、配向性多結晶体が形成される。 $7\text{NaNbO}_3\cdot 3\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 及び PbTiO_3 組成の場合には、この場合に相当すると考えられる。

しかし、結晶が特定の成長しやすい方向を持っていない場合には、種子結晶が多結晶体でその結晶の結晶学的方向が無秩序であると、それらの無秩序な結晶がいずれも凝固進行方向に向けて伸長を続けることができるので、配向性多結晶体が形成されない。本研究の $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 組成の場合にはこの場合に相当すると考えられる。

3.1.2 凝固物の性質

融液を0.4 mm/hの小さい速度で凝固して得た凝固物

から切り出した、底面に平行な1.0 mm厚の板状試料の光透過率を図5に示す。図5より、同試料が500~5700 nmの広い波長域の光に対し、40~60%のかなり高い透過率を示すことが分る。ただし、この透過率は先にAldrichらにより引き上げ法で作られた $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 単結晶の光透過率¹⁾よりやや低いようである。

図6は同じ板状試料の暗電流及び光電流の測定結果である。図6から、この試料に超高圧水銀灯の光を照射すると、その光電流は暗電流の約 10^7 倍にもなることが分る。この電流変化の大きさは先にAldrichらにより引き上げ法で作られた $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 単結晶のそれ¹⁾と同程度である。

図7には偏光計の下に置いた同じ板状試料の写真を示す。図7(A)は検光子と偏光子を直交させた場合、(B)及び(C)は検光子を直交位置から右及び左へそれぞれ 26° 回転した場合を示す。図7から、同試料中には左旋性の結晶と右旋性の結晶が混じっていることが分る。比旋光度はいずれの場合も 26° であった。この値は先にFeldmanらにより引き上げ法で作られた $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 単結晶のそれ¹⁴⁾に等しい。上記のように、旋光方向の異な

Fig. 5. Optical transmission of a transverse section 1.0 mm thick of $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ ingot solidified at a rate of 0.4 mm/h.

Fig. 6. Dark and light current under 90 V/mm of a transverse section 1.0 mm thick of $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ ingot solidified at a rate of 0.4 mm/h.

Fig. 7. A transverse section 1.0 mm thick of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ingot solidified at a rate of 0.4 mm/h, photographed under polarimeter. $\rightarrow$ and $\uparrow$ indicate plane of vibration of polarizer and analyzer.

Fig. 8. A transverse section 1.0 mm thick of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ingot solidified at a rate of 0.4 mm/h, before (A) and after (B) electric field of 3.6 kV/mm was applied, photographed under polarimeter. Plane of vibration of analyzer was turned to the left from the position of crossed nicols by 26° .

る結晶粒子からなる凝固物が得られたのは、 δ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶の集合体を再加熱処理して作った出発物質が、両旋光方向の結晶粒子からなっていたためであると考えられる。

同じ板状試料の中で、旋光方向のそろった結晶粒子からなる部分を切り出し、その小片に 3.6 kV の直流電圧を印加し、同試料を偏光計の下で観察した写真を図 8(B) に示す。図 8 (A) は電圧印加前の写真である。図 8(A), (B) のいずれの場合も偏光計の検光子は偏光子と直交する位置から左へ 26° 回転して置いた。図 8 から、同試料は結晶粒子ごとに異なる大きさの電気光学効果を示すことが分る。このように、電気光学効果の大きさが結晶粒子ごとに異なつたのは、結晶粒子の結晶学的方向がそろ

っていないためであると考えられる。

3.2 出発物質 (II) を用いた場合

δ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 微結晶の集合体に左旋性の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶粉末をふりかけて調製した出発物質 (II) は、表面からほぼ垂直に下に向けて伸びた直径 100~300 μm の多数の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 柱状晶からなっていた。この出発物質の、底面から 2 mm 離れた底面に平行な切断面の X 線回折図を 図 9 (A) に示す。図 9 (C) には比較のため γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の粉末 X 線回折図も示した。図 9 (A) から、同出発物質中の γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 結晶は、その $\langle 111 \rangle$ 方向を試料底面に垂直に設けかなり配向していることが分る。この出発物質の底面に平行な薄片を偏光計の下で観察すると、同物質はほとんど左旋性の結晶から

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of a transverse section (A) cut out of the starting material (II) at a distance of 2 mm from its bottom and that (B) cut out of γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ingot solidified by using the starting material (II) at a distance of 13 mm from seed crystals. (C) : The pattern for powdered γ -6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ crystals.

なっていることが確かめられた。

この出発物質を用いて 0.4 mm/h の速度で、上記と同様の融液の一方凝固を行うと、この場合も異物を含まない透明性のよい凝固物が得られた。しかし、この場合も凝固物の底面に平行な切断面の X 線回折図は、切断面の種子結晶層表面からの距離や切断面上の場所によって著しく異なっており、その強い回折ピークの種類は多くの場合、図 9 (B) に示すように出発物質のそれとは異なっていた。この結果より、この組成の場合は上記のようにかなり配向した種子結晶を用いても、配向した結晶か

らなる凝固物が得られないことが分る。

上記の凝固物から切り出した、底面に平行な厚さ 1.0 mm の板状試料は、出発物質 (I) を用いて得た凝固物の場合とほぼ同様の光透過率と光伝導性を示した。この凝固物が、出発物質 (I) を用いて得た凝固物と異なるのは、それから切り出した板状試料が試料全体にわたって均一な左旋性を示すことであった。ただし、この場合も出発物質 (I) を用いた凝固物の場合と同様に、結晶の配向が悪く、電気光学効果の大きさは同様に結晶粒子ごとに異なっていた。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究補助金 (昭和 53 年度総合研究 (A) 235050) の補助を受けて行った。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) R.E. Aldrich, S.L. Hou and M.L. Harvil, *J. Appl. Phys.*, **42**, 493 (1971).
- 2) J.P. Huignard and F. Micheron, *Appl. Phys. Letters*, **29**, 591 (1976).
- 3) S.L. Hou and D.S. Oliver, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 325 (1971).
- 4) J.P. Huignard and J.P. Herriau, *Appl. Optics*, **16**, 1807 (1977).
- 5) S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 591 (1979).
- 6) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **85**, 501 (1977).
- 7) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **88**, 128 (1980).
- 8) 小久保 正, 種井平吉, 田代 仁, 昭和 54 年窯業協会年会講演予稿集 (1978) p. 149.
- 9) E.M. Levin and R.S. Roth, *J. Research NBS.*, **68 A**, 197 (1964).
- 10) S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 447 (1977).
- 11) S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **56**, 286 (1978).
- 12) B. Chalmers, "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, New York, (1964) p. 154.
- 13) B. Chalmers, *ibid.*, p. 260.
- 14) A. Feldman, W.S. Brower, Jr., and D. Horowitz, *Appl. Phys. Letters*, **16**, 201 (1970).