フラックス法によるエメラルドの 結晶成長と Cr^{3+} のドーピング条件

坂本千秋・藤井 知・杉江他曾宏・花本哲也

(姫路工業大学 応用化学科)

フラックス法によるエメラルド単結晶の作製において、従来からの研究に対し次の諸点のような検討を加えた。すなわち、(1) フラックスとしては、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ の代わりに $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ を用いた。(2) フラックスの蒸発による結晶成長効果を求めた。(3) Cr^{3+} のドーピング状況を改善するために、出発原料をあらかじめ低温仮焼した。(4) フラックスに対する出発原料の充てん方法を工夫した。上記の事項について検討を行い、次の結果が得られた。

(1) $\text{X}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ において、 $\text{X}=\text{K}$ の場合は $\text{X}=\text{Na}$ に比べ c 軸方向で 0.07 mm、 a 軸方向で 0.25 mm、また $\text{X}=\text{Li}$ よりも c 軸方向で 0.73 mm、 a 軸方向で 0.11 mm だけ増大した。

(2) 徐冷速度 8.33°C/h 、保持温度 $1000^\circ\sim 1140^\circ\text{C}$ におけるフラックスの蒸発効果により c 軸方向の長さ 1.98 mm、 a 軸方向の長さ 0.77 mm に達する結晶が得られた。

(3) ドーピング剤として従来の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の代わりに、 $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物を出発原料とともにあらかじめ 800°C 、10 h 仮焼して使用したところ、緑色の着色濃度は向上した。

(4) フラックスを上部に、出発原料を下部に充てんした結果、生成物はるつぼ内に分散し、保持温度 1200°C で c 軸方向の長さ 2.45 mm、 a 軸方向の長さ 1.30 mm に達する結晶が得られた。

(1985年3月22日受付)

Crystal Growth of Emerald and Cr^{3+} Doping Conditions in the Flux Process

Chiaki SAKAMOTO, Satoshi FUJII, Yosohiro SUGIE and Tetsuya HANAMOTO

(Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology)
2167, Shosha, Himeji-shi 671-22

The following methods were introduced in the manufacture of single crystals of emerald. (1) $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ was adopted as flux in place of $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$. (2) The effect of flux evaporation to accelerate crystal growth was examined. (3) The starting materials pre-calcined at lower temperatures to improve Cr^{3+} doping. (4) A new packing technique was devised for the starting materials and flux. The results obtained are as follows:

(1) In $\text{X}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ flux system, the largest crystal length was achieved when $\text{X}=\text{K}$; 0.07 mm longer for c -axis and 0.25 mm longer for a -axis compared with $\text{X}=\text{Na}$, and 0.73 mm longer for c -axis and 0.11 mm longer for a -axis compared with $\text{X}=\text{Li}$.

(2) Aided by the flux evaporation effect, a single crystal measuring 1.98 mm $\times$ 0.77 mm (for c -axis and a -axis, respectively) was obtained at a cooling rate of 8.33°C/h and a soaking temperature in the range of 1000° to 1140°C .

(3) When $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Cr}(\text{OH})_3$ coprecipitate was used as dopant in place of conventional $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and it was pre-calcined together with the starting materials at 800°C for 10 h, density of green color increased.

(4) When the starting materials were packed in the lower part of the crucible and flux in the upper part, the product became uniformly dispersed throughout the crucible, giving a single crystal measuring 2.45 mm and 1.30 mm (for c -axis and a -axis, respectively) at a soaking temperature of 1200°C .

[Received March 22, 1985]

Key-words: Flux method, Emerald, K_2MoO_4 - MoO_3 flux, Starting material, Soaking temperature, Growth of emerald crystal, $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 : Cr^{3+}$

1. 緒 言

エメラルドは、宝石としてはもちろん、ベリルの結晶構造中にドーブされた Cr^{3+} が構造内の Al^{3+} の一部と置換して存在し、光の励起作用をもつため、電子材料、固体レーザー、レーザー光共振器部材として注目されている^{1),2)}。

従来から、エメラルド単結晶の作製には、フラックス法、水熱法がよく知られている^{3)~13)}。更に、最近ではガス固体反応法¹⁴⁾、引き上げ法¹⁵⁾及びフローティングゾーン法¹⁶⁾によるものも報告されている。これらのうちフラックス法を用いて結晶成長を行うものは、より低い温度と簡単な装置での合成が可能である。また、一般にフラックス中で成長した結晶は、自形をとるのが特徴で、結晶面もよく発達し、結晶形態、物性及び成長機構の研究に役立つ。

著者らは、フラックスによるケイ酸塩鉱物単結晶の作製技術確立の一環^{17)~20)}として、エメラルド単結晶のフラックス成長に関する研究を試みた。そのフラックスとしては、従来から V_2O_5 系⁸⁾、 MoO_3 系⁹⁾があり特に、 MoO_3 系においては Li_2O - MoO_3 ⁶⁾、 Li_2MoO_7 ^{4),8)}、 $PbMoO_4$ ^{4),8)} などを用いた研究が多数報告されている。そこで、上記フラックスに関しては次の(1)で述べるような内容、更に結晶長及び Cr^{3+} のドーブについては(2)~(4)の諸点に注目して検討を行った。すなわち(1)において、実験の結果 X_2MoO_4 - MoO_3 では $X=Na, Li$ の場合より $X=K$ による方が著しい結晶成長効果を認めたため、以後フラックスとして K_2MoO_4 - MoO_3 を使用した。(2)においては、一般に食塩等のような、溶解度の温度係数が非常に小さい場合に用いられる蒸発法²¹⁾を適用して、結晶成長効果を求めた。(3)エメラルドのドーブ剤としては、これまで α - Cr_2O_3 、 $Al(OH)_3$ - $Cr(OH)_3$ 又は $Al(OH)_3$ - Cr_2O_3 系を低温仮焼したものなどが報告されている²²⁾。本研究においては、特に $Al(OH)_3$ - $Cr(OH)_3$ 共沈物を他の出発原料とともに、あらかじめ低温仮焼して使用した。また、(4)フラックスに対する出発原料の充てん方法についても考案した。

2. 実験方法

2.1 出発原料及びフラックス

出発原料は次のものを使用した。① ベリリア源として BeO (純度 99.9%)、 $BeCO_3$ (純度 85.0%)。② シリカ源として Li_2SiO_3 、シリカゲル (試薬)。③ ドーブ剤として Cr^{3+} を含むアルミナ源は α - Al_2O_3 (試薬) に α - Cr_2O_3 (試薬特級) を混合したもの及び $Al(OH)_3$ - Cr

$(OH)_3$ 共沈物である。

上記出発原料は、エメラルド ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 : Cr^{3+}$) の構成比となるようにひょう量し、そのまま、あるいは低温仮焼して用いた。

フラックスは、 X_2MoO_4 ($X=Na, Li, K$, 試薬特級及び1級)、及び MoO_3 (試薬1級)を用い、 $MoO_3/X_2MoO_4=9$ (モル比)とした。また、出発原料/フラックス (重量比)は0.2とした。

更に、あらかじめ種結晶 (c 軸方向の長さ 0.7~0.9 mm, a 軸方向の長さ 0.4 mm) も作製して使用した。以後、生成した単結晶の大きさについては、 c 軸方向の長さを c 、 a 軸方向の長さを a として表現する。なお、エメラルド及びトリジマイトなどの生成物中における、粒径 125 μm 以上のエメラルドを重量パーセントで表したものを生成物に対するエメラルドの比率とする。

2.2 結晶成長方法

出発原料及びフラックスは所定量ひょう量し、めのう製乳鉢でよく混合して種結晶 30 個とともに約 50 ml のふた付き白金製のつばに充てんする。炭化ケイ素を発熱体とする縦型電気炉を使用し、次の温度スケジュールに従って実験を行った。すなわち、昇温 300°C/h, 所定温度で 20 h 保持後、8.33°C/h で 600~700°C まで徐冷し、その後、炉内で放冷する。放冷後の試料は、フラックスを温水で溶解除去し、生成物は吸引ろ過、洗浄後、恒温乾燥器で一昼夜乾燥させた。

2.3 生成物の同定及び観察

得られた生成物の同定には、X線回折装置 (理学電機製, No. 40321 A1, A2)を用い、粉末法により行った。X線操作条件は、 $CuK\alpha$ 線, 30 kV, 10 mA, 時定数 1 s であった。

結晶の大きさは、カメラ付きの偏光顕微鏡 (Olympus 製, POM 200390) 及び接写用カメラを用いて撮影を行い、大きい結晶から 10 個を選んで c 軸及び a 軸方向の結晶長を測定しばらつきの単純平均値を図、表にプロットした。

育成結晶の形状及び表面の観察には、偏光顕微鏡、位相差顕微鏡 (Nikon 製, オプチフォト XF-Ph) 及び走査型電子顕微鏡 (日立製作所製, S'-430) を使用した。

また、育成結晶の光学特性を調べるために、マルチパース自記分光光度計 (島津製作所製, MPS'-500 型) を用いた。

更に、エメラルド結晶内部における Cr^{3+} のドーブ状況を観察するため、結晶薄片を作製し、X線マイクロアナライザー (島津製作所製, EMX-SM 型) を使用してラインプロファイル分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 $X_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ ($X=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}$) 系フラックスによるエメラルドの結晶成長

$X_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ ($X=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}$) 系フラックスにおいて, $\text{Na}, \text{Li}, \text{K}$ の効果を比較するための実験を行った。

各種フラックスによるエメラルドの結晶成長の関係を表1に示す。

表1において, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ フラックスを用いた場合は, $c=1.14\text{ mm}$, $a=0.46\text{ mm}$ で, $X=\text{Na}$ に比べ $\Delta c=0.07\text{ mm}$, $\Delta a=0.25\text{ mm}$, また $X=\text{Li}$ よりも $\Delta c=0.73\text{ mm}$, $\Delta a=0.11\text{ mm}$ だけ増大した。以上の結果から, 以後フラックスとして $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ を採用した。

3.2 結晶成長に及ぼすフラックスの蒸発効果

徐冷のみの場合では, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ 系において, K_2MoO_4 の存在のためフラックスの蒸発は抑制せられ²²⁾, 本実験結果からも蒸発率は1%未満であった。そこで, 蒸発を促進して結晶成長をはかるため, 一般に食

Starting material/Flux=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4=9$, Seed ($c=0.9\text{ mm}$, $a=0.4\text{ mm}$)=30

Fig. 1. The effect of flux evaporation and soaking temperature on crystal length of emerald single crystal using $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$.

Table 1. The effect of fluxes ($X_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$, $X=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}$) on crystal growth of emerald.

No.	Flux($X_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$)	Length along C-axis(mm)	ΔC	Length along a-axis(mm)	Δa
1	$\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$	1.14	—	0.46	—
2	$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$	1.07	0.07	0.21	0.25
3	$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$	0.41	0.73	0.35	0.11

Starting material/Flux(weight ratio) = 0.2

Cooling rate = 8.33°C/h

Soaking time = 20h

Soaking temperature = 1020°C

$\text{MoO}_3/\text{X}_2\text{MoO}_4(\text{mol ratio}) = 9$

Starting material/Flux(weight ratio)=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, Soaking temp. =1140°C, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4(\text{molar ratio})=9$, Seed ($c=0.9\text{ mm}$, $a=0.4\text{ mm}$)=30

Fig. 2. SEM photograph of emerald single crystal.

塩のような溶解度の温度係数が非常に小さい場合に利用される蒸発法を徐冷に併用した。

徐冷-蒸発の条件として, 徐冷速度8.33°C/h, 保持温度1000°~1140°C, 種結晶($c=0.9\text{ mm}$, $a=0.4\text{ mm}$)30個, 白金つばはふたをおかず, フラックスは蒸発自由の状態であった。実験結果を図1に示す。

図1において, 徐冷のみの実験では, 結晶長は保持温度1060°~1080°Cで最大のピークを示すが, 徐冷に蒸発を併用した場合は, このようなピークを示さず, 保持温度の上昇に従って増加する傾向にあった。すなわち, 1140°Cにおいて $c=1.98\text{ mm}$, $a=0.77\text{ mm}$ に達する結晶が得られた。

なお, この場合の蒸発率については, 1000°~1140°Cで約1~3%であった。

育成したエメラルドの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図2に示す。

結晶は, 六角柱状で, 結晶表面も滑らかである。色調は,

淡い緑色で着色状況も不均一であった。また, かなり多量のフラックスなどが, 育成結晶内に包含されており, これは保持温度が上昇するほど増加する傾向にあった。以上の結果から, フラックスの蒸発効果により, 保持温度1000°~1140°Cで蒸発なしの場合に比べ結晶長の増大があった。しかし, Cr^{3+} のドーブに関しては, 満足な結果が得られなかった。

3.3 エメラルド中への Cr^{3+} のドーブ

3.1 及び 3.2 節で作製したエメラルドは、フラックスなどが育成結晶内に包含されており、不透明であり、また Cr^{3+} のドーブ状況 (Cr^{3+} に基づく緑色度を目視によって測ったもの) も良好でなかった。そこで、これらを改善する目的で、エメラルドを構成するベリル構造に Cr^{3+} をよくドーブさせるため、あらかじめ $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物を他の出発原料とともに低温仮焼し、従来の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ をドーブ剤として用いたものと比較した。

3.3.1 出発原料の仮焼

出発原料及び保持温度の違いによるエメラルドの結晶成長の結果を表 2 に示す。出発原料は、表中に示すように、No. 1 においては $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物、 BeCO_3 、 Li_2SiO_3 を 800°C 、10h であらかじめ仮焼、No. 2 では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物を除く BeCO_3 及び Li_2SiO_3 を 1000°C 、10h であらかじめ仮焼するとうように No. 1 ~ No. 5 のものを使用した。

表 2 から、保持温度が上昇するにつれて、結晶長は増大する傾向がある。しかし、生成物に対するエメラルドの比率は、No. 1-3 で 1000°C 、No. 2-3 で 1100°C のようにある温度で最大を示した。c 軸及び a 軸における結晶成長速度²³⁾は、保持温度の上昇に伴って増加した(ただし、このことは大きな結晶が得られた場合のみ認められた)。

色調については、観察の結果ドーブ剤として $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ を用いた従来のものに比べ、 Cr^{3+} が均一にドーブしていた。

各仮焼物による色調の比較では、出発原料にシリカゲ

ルを用いたものが、 Li_2SiO_3 の場合よりも濃緑色を呈し、包含物も少ない良好な単結晶が得られた(表 2, No. 5)。

3.3.2 エメラルド単結晶のラインプロファイル分析

3.3.1 項の実験結果から、出発原料としては $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物、 BeO 及びシリカゲルを 800°C 、10h 仮焼したものが最適であることを見いだした。そこで、上記出発原料を用い、保持温度 1000°C ~ 1200°C 、種結晶 30 個を使用してエメラルド単結晶の育成を試みた。次に、これら育成した結晶で薄片試料を作り、X線マイクロアナライザー (EPMA) により分析を行った。

従来の出発原料を用いて作製したエメラルドの薄片試料の写真を図 3 (A)、分析結果を図 3 (B) に示す。一方、仮焼物を使用したエメラルドの薄片試料の写真を図 4 (A) に、分析結果を図 4 (B) に示す。なお、図 3、図 4 (A) における c 面及び m 面は、図 3、図 4 (B) における c 面及び m 面に対応する。

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ をドーブ剤として用いた図 3 (B) では、EPMA の X 線強度において、中央部に Cr^{3+} に相当する高いピーク X が、周辺部は低いピーク X' が認められる。このことは、エメラルド結晶を構成する Al^{3+} と Cr^{3+} の置換が、種結晶育成の初期における高温でよく起こり、そして徐冷により温度が下がると起こりにくくなったためと考えられる¹³⁾。

一方、仮焼物を用いた場合 (図 4 (A)、(B)) は、種結晶と育成部分との境界面 (図 4 (A)) で Cr^{3+} に相当するピーク Y (図 4 (B)) に認められる低下があった。

3.4 フラックス-出発原料系の充てん方法

エメラルド ($d \sim 2.8$) の比重は、 K_2MoO_4 ($d = 2.34$) と MoO_3 ($d = 4.50$) の混合フラックスよりも小さいた

Table 2. Summary of preparation conditions of emerald.

Run No.	Starting materials	Soaking temp. ($^\circ\text{C}$)	Yield (%)	Length along C-axis (mm)	Length along G-axis (mm)	Growth rate of C-plane (mm/day)	Growth rate of m-plane (mm/day)
1-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ + BeCO_3 + Li_2SiO_3 (800°C , 10h)	700	None	—	—	—	—
1-2		800	26.5	0.34	0.14	0.680	0.280
1-3		1000	32.0	0.28	0.15	0.187	0.100
1-4		1050	11.0	0.29	0.15	0.166	0.086
2-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$, BeCO_3 + SiO_2 (1000°C , 10h)	800	None	—	—	—	—
2-2		1000	19.5	0.39	0.25	0.260	0.167
2-3		1100	49.5	0.54	0.33	0.270	0.165
2-4		1150	41.5	0.63	0.35	0.280	0.155
3-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (800°C , 10h), BeO , Li_2SiO_3	900	28.0	0.80	0.30	0.800	0.300
3-2		1000	46.9	0.93	0.34	0.620	0.227
3-3		1100	26.7	1.02	0.34	0.510	0.170
3-4		1200	0.6	1.13	0.46	0.452	0.184
4-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ + BeO + Li_2SiO_3 (800°C , 10h)	900	20.6	0.02	0.01	0.020	0.010
4-2		1000	31.0	0.09	0.06	0.060	0.040
4-3		1100	62.1	0.50	0.22	0.250	0.110
4-4		1150	27.2	0.91	0.38	0.404	0.169
5-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ + BeO + SiO_2 (800°C , 10h)	900	47.2	0.20	0.17	0.200	0.174
5-2		1000	53.7	0.29	0.19	0.193	0.124
5-3		1100	73.6	0.31	0.19	0.153	0.096
5-4		1150	52.4	0.85	0.53	0.379	0.236

Starting material/Flux (weight ratio) = 0.2, Cooling rate = $8.33^\circ\text{C}/\text{h}$, Soaking time = 20h, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4$ (mol ratio) = 9

Fig. 3. EPMA line profile and photograph of emerald single crystal using α -Cr₂O₃ and starting materials.

め、バップルなどを設けない場合、種結晶は上方へ浮上し、これに液面付近で自然発生した微小エメラルドが付着して、塊状晶を形成しやすい。そこで充てん法として、出発原料内へ種結晶を、更にその上にフラックスを置くことにした。なお、今後の説明上これまで用いてきた出発原料とフラックスを均一に混合するものを「充てん法 A」とし、今回考案したフラックスを上部に、出発原料を下部に充てんする場合を「充てん法 B」とする。

上記の「充てん法 B」により、保持温度 1000°~1200°C で実験を行い作製したエメラルドについて、結晶長、結晶成長速度及び生成物に対し、粒度 125 μ m 以上のエメラルドが得られる比率等を測定し、従来の「充てん法 A」と比較した。

3.4.1 「充てん法 B」によるエメラルドの結晶成長

a) 結晶長及び生成物に対するエメラルドの比率

種結晶 ($c=0.7$ mm, $a=0.4$ mm) より育成したエメラルドの結晶長及び生成物に対するエメラルドの比率を図 5 に示す。図からも明らかなように、保持温度

Fig. 4. EPMA line profile and photograph of emerald single crystal which calcined at 800°C for 10h with Al(OH)₃-Cr(OH)₃ coprecipitate, BeO and SiO₂.

1000°~1200°C で結晶長は増加し、1200°C で $c=2.45$ mm, $a=1.30$ mm に達する結晶が得られた。しかし、得られた結晶表面を観察した結果、保持温度が高くなるほど、育成エメラルド表面に微小な自然発生エメラルドが付着していた。Cr³⁺ のドーピング状況については、種結晶及び結晶育成部分も含めてほぼ均一であり、濃い緑色を呈していた。

1050°~1100°C で得られたものは、包含物も少なく、六角柱状で結晶度の高いものであった。

なお、1050°C 以上で、エメラルドの収率に急激な低下が認められる。このことについては、X線回折の結果からも、シリカ源であるシリカゲルがトリジマイトとして副生するため、エメラルドの結晶成長が阻害されたものと考えられる。

b) c 面及び m 面の結晶成長速度

結晶成長速度を測定するために、まず種結晶として Cr³⁺ をドーピングしない無色のベリルをあらかじめ合成して用いた。次に、この種結晶と育成部分との色調の違い

Starting material/Flux=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4=9$, Seed ($c=0.7$ mm, $a=0.4$ mm)=30

Fig. 5. The effect of soaking temperature on crystal length and yield of emerald single crystal using packing B.

St. mate./Flux=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4=9$, Seed ($c=0.7$ mm, $a=0.4$ mm)=30

Fig. 6. The effect of soaking temperature on growth rate of each plane of emerald single crystal using packing B.

から、c面の育成部分 l 及び m 面の育成部分 d (図6参照)を測定し、1日当たりの各面の結晶成長速度を計算した。

保持温度 $1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ における、エメラルドの結晶成長速度を図6に示す。

図から明らかなように、成長速度は $1000^{\circ}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で

St. mate./Flux=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, Soaking temp.=1100°C, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4=9$, Seed ($c=0.7$ mm, $a=0.4$ mm)=30, using Packing A

St. mate./Flux=0.2, Cooling rate=8.33°C/h, Soaking time=20 h, Soaking temp.=1100°C, $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{MoO}_4=9$, Seed ($c=0.7$ mm, $a=0.4$ mm)=30, using Packing B

Fig. 7. Photograph of emerald single crystal using packing A and packing B.

増大し、 $1100^{\circ}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ でピークに達し、 1150°C をすぎると急激に低下した。その低下の原因として、 1150°C 以上においては、約1 mmの自然発生エメラルドが発生することが実験上認められ、このため目的の育成部分の増大が阻害されたと考えられる。

3.4.2 「充てん法 A, B」におけるエメラルドの生成状況

「充てん法 A」及び「充てん法 B」により作製したエメラルド単結晶を図7(A)及び(B)に示す。

「充てん法 A」においては、エメラルド種結晶は熔融物の上部へと浮上し、小型の自然発生エメラルドが結晶表面に多数付着していた。

一方、「充てん法 B」では、育成エメラルドはるつば内に均一に分散し、「充てん法 A」よりも約1.5倍増大した結晶を得た。色調については、「充てん法 B」は「充てん法 A」に比べ、透明で Cr^{3+} のドーブも均一であり、濃い緑色を呈していた。

4. 総括

フラックスによるエメラルド単結晶の作製において、従来からの研究に対し、次の(1)~(4)のような改良を加えて研究を行った。すなわち、

(1) フラックスとして、 $\text{X}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ ($\text{X}=\text{Na}$,

Li, K) を使用して実験を行った結果 $X=K$ の場合は $X=Na$ に比べ $\Delta c=0.07$ mm, $\Delta a=0.25$ mm だけ, また $X=Li$ よりも $\Delta c=0.73$ mm, $\Delta a=0.11$ mm だけ増大した。したがって, 従来の $X=Li$ に対し, $X=K$ の場合が最適であった。

(2) フラックスの蒸発による結晶成長効果を検討した。徐冷速度 $8.33^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 保持温度 $1000^{\circ}\sim 1140^{\circ}\text{C}$ におけるフラックスの蒸発効果により, $c=1.98$ mm, $a=0.77$ mm に達する結晶が得られた。

(3) Cr^{3+} のドーピング状況を改善するために, ドープ剤として従来の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の代わりに, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Cr}(\text{OH})_3$ 共沈物を他の出発原料とともにあらかじめ 800°C , 10 h 仮焼して使用したところ, 緑色の着色濃度は向上した。

(4) フラックスに対する出発原料の充てん方法を考案し, 従来のフラックスと出発原料を均一に混合するものに代わり, フラックスを上部に, 出発原料を下部に充てんした。生成物はるつぽ内に分散し, 保持温度 1200°C では $c=2.45$ mm, $a=1.30$ mm に達し, 着色状況も良好な結晶が得られた。

謝 辞 本研究を行うに当たり, エメラルド結晶の光学特性の分析は, 日本板硝子(株)中央研究所の馬屋原暉氏に, また写真の撮影等については, 姫路工業大学地学教室の松田高明氏の御協力を得ました。深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. E. Geusic, M. Peter and E. O. Schulz-du Bois, *Bull. Syst. Tech. Jour.*, **38**, 291-96 (1958).
- 2) F. E. Goodwin, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1624 (1961).
- 3) M. Ebelman, *Ann. Chimie Phys.*, **22**, 213 (1848).
- 4) H. Espig, *Chem. Tech.*, **12**, 327-31 (1960).
- 5) R. C. Linares, A. A. Ballman and L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.*, **32**, 3209-10 (1962).
- 6) R. A. Lefever, A. B. Chase and L. E. Sobon, *Am. Mineral.*, **47**, 1450-53 (1962).
- 7) W. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **36**, 268-70 (1965).
- 8) E. M. Flamigen, D. W. Breck, N. R. Mumbach and A. M. Taylor, *Am. Mineral.*, **52**, 744-72 (1967).
- 9) R. C. Linars, *Am. Mineral.*, **52**, 1554-59 (1967).
- 10) H. Takubo, J. Maki, M. Shimada, S. Kume and M. Koizumi, *Mem. Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ.*, **24**, 129-31 (1967).
- 11) K. Kassau, *J. Cryst. Growth*, **35**, 211-22 (1976).
- 12) 本尾 哲, 赤尾洋二, 児島弘直, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **13**, 1-8 (1967).
- 13) 井上三喜夫, 森下敏彦, 成田栄一, 岡部泰二郎, 日化, **1979**, 1489-96.
- 14) 八木 功, 安達直祐, 宝石学会誌, **6**, 67-72 (1979).
- 15) 広瀬敏幸, 公開特許公報, 昭 58-99199.
- 16) 寺石克弘, 公開特許公報, 昭 58-115089.
- 17) 坂本千秋, 瀬戸口正宏, 石膏と石灰, **73**, 234 (1964).
- 18) 坂本千秋, 本庄孝子, 瀬戸口正宏, 日本化学会第 24 年会 (1971).
- 19) M. Setoguchi and C. Sakamoto, *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 674-76 (1974).
- 20) 坂本千秋, 藤井 知, 杉江他曾宏, 近沢亮太, 窯協, **92**, 686-92 (1984).
- 21) 斉藤 肇, 作花済夫共著, “無機材料化学Ⅱ” コロナ社 (1977) p. 59.
- 22) 坂本千秋, 特許公告, 昭 48-23278.
- 23) 潮真 澄, 住吉義博, 日化, **1973**, 506-13.