人工着色水晶の成長に及ぼす添加剤の効果^{*1,*2}

(昭和41年8月3日受理)

国富 稔・功刀 利夫^{*3}

18種類の添加剤^{*4}について、合成水晶の成長に及ぼす効果を検討した。実験は、添加剤の種類および濃度以外の実験条件を、できるかぎり同一として行なった。

その結果、次のようなことがわかった。

(1) Z軸方向およびX軸方向の成長量(G_z, G_x)、晶癖(G_z/G_x)、原料の溶解減量などは各添加剤濃度によって種々な変化をする。(2) G_z, G_x が最大値、最小値を示す場合、その添加剤濃度は約0.1~0.5 wt%でかつ良質水晶を得る限界濃度でもある。(3) G_z/G_x の値は非常に広範囲にわたり、一般に添加剤濃度とともに増加する。(4) 結晶の品質を添加剤の原子番号とイオン半径に関連づけられる。(5) 添加剤は原料の溶解に非常に影響し、またしばしばアルカリ、シリカ成分と反応して複合ケイ酸化合物を形成する。

1 緒 言

従来水晶と添加剤に関する研究は、単に、導入実験とドープされた水晶結晶の物性について、かなりなされてきたが、水晶の水熱育成において、溶媒中に存在する添加剤の成長機構に対する影響についての研究は少ない。すなわち Brown ら^{1,2)}は原料に Quartzite や Flint を用いると、成長速度が減じ品質もきわめて粗悪になることを指摘し、さらに 0.05~2.50 wt% Al (原料に対し)の範囲でその品質、晶癖について調べ、アルミニウムの成長中の結晶への導入機構はその系の添加剤濃度により相違し、低濃度では結晶中に均一に分布するが、高濃度では成長中心に優先的に捕捉されることを示した。また Tsinober ら³⁾は成長速度が成長中に導入された添加剤量にかなり効果があることを報告している。

著者らは、前報⁴⁾において広範囲に着色性添加剤を添加し、その結晶の着色状態および品質との関連を明らかにしたが、本報ではその際の添加剤濃度に対するZおよびX軸方向の成長量と原料の溶解減量の変化について調べた。その結果、添加剤の効果はその種類、量により著しく相違することが明らかになった。著者らはそれによって良質な着色水晶の合成条件を確立し、あわせて添加剤の晶癖への効果について考察を加えた。

2 実 験

使用したオートクレーブは、低クロム鋼製と SNCM-2 鋼製に銀ライニングしたものの2種類でその内容積^{*5}は約460 ml であ

る。

対流制御板(90%)は、底より有効長の1/3の位置に設置し、下部の溶解域と上部の成長域に分けた。これを電子管式温度調節器を備えた電気炉に挿入して、オートクレーブを全実験を通じて常に同じ温度分布を保った。

種子結晶は、各実験とも同一寸法の Z-cut, Y-bar (一部に AT-cut を使用)を一定位置に吊し、原料はクズ水晶を70 g 用いた。溶媒は0.5 N の炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウム溶液を充テン率70%で用いた。育成温度^{*6}は上部外壁340°C、下部外壁390°C、圧力は700~800 kg/cm²で、育成期間はすべて上記条件に達してから7日間とした。

添加剤は溶媒に溶解または常温で難溶なものはよくかきまぜて加えその濃度は溶媒に対する重量パーセントで示した。結晶の成長量は各結晶軸方向についてマイクロメーターで、またその重量増は成長前後の重量差から求めた。さらに原料の溶解減量は育成後付着物を除き秤量した値から計算した。

3 結果および考察

水溶液からの結晶成長においては、微量添加剤がその結晶の成長速度や晶癖(または晶相)に著しい影響を及ぼすことが、古くから多くの研究がなされている⁵⁾。水熱条件下においても、山口ら⁶⁾がコランダムについて多種類の添加剤を加えてその影響を調べた。

著者らは水晶を水熱合成する際に溶媒中の添加剤の種類、濃度によって成長速度、晶癖の変化を追求した。成長速度はZおよびX軸方向の7日間の成長量(G_z, G_x)で与え、晶癖変化はその比率(G_z/G_x)でおおよそその傾向を求めた。また、あわせて原料の溶解減量と育成した結晶の重量増をも検討した。それらの結果を表1にまとめ特にその代表的なものについて図1~10に示した。

3.1 添加剤量による成長量の変化

添加剤量による成長量の変化はさまざまであるが一応次のように便宜的に分類した。

^{*6} 測温はオートクレーブの壁および蓋に2~4個所6φ×10 mmの穴をあけ、アルメルクロメル熱電対を挿入して行なった。

5) H.E. Buckley, "Crystal Growth", Jhon Wiley & Sons Inc., New York (1951) p.339.

6) 山口哲郎, 柳田博明, 小野修一郎, 窯協, 71, 88 (1963).

^{*1} 本研究を「人工着色水晶の添加剤に関する研究(第2報)」とする。

^{*2} 前報(第1報), 国富 稔, 功刀利夫, 山田勝巳, 工化, 68, 1862 (1965).

^{*3} Minoru KUNITOMI, Toshio KUNUGI 山梨大学工学部無機合成研究施設: 甲府市武田.

^{*4} 前報の“不純物”を“添加剤”と改め、以後これを用いる。

^{*5} 内部形状は35φ×490 mm.

1) C. S. Brown, L. A. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 337 (1960).

2) C. S. Brown, R. C. Kell, P. Middleton, L. A. Thomas, *Nature*, 175, 602 (1955).

3) L. I. Tsinober, I. E. Kamantsev, *Soviet Physics Crystallography*, 9, 374 (1964).

4) 国富 稔, 功刀利夫, 山田勝巳, 工化, 68, 1862 (1965).

表1 溶媒中の添加剤による水晶の結晶成長に対する影響

添加剤	添加量 (wt%)	溶媒	G_z (mm/7 day)	G_x (mm/7 day)	V_z	V_x	$\frac{G_z}{G_x}$	結晶量 (g)	原料の 溶解量 (g)	結晶状態
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.07	0.5 N K_2CO_3	3.63	0.15	2.08	4.00	24	6.64	—	良
	0.20	"	4.83	0.37			13	4.45	8.0	"
	0.50	"	7.55	0.60			13	4.45	14.2	"
	1.00	"	6.30	0.45			14	6.51	14.0	不良, 「ス」
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.10	"	6.20	0.60	1.64	10.00	10	6.20	9.2	良
	0.20	"	4.29	0.40			11	5.86	10.5	"
	0.50	"	3.78	0.06			63	3.43	8.3	"
	1.00	"	4.85	0.30			16	5.24	—	不良
$\text{Co}(\text{OH})_2$	0.20	"	4.27	0.42	1.01	1.20	10	5.25	—	良
	0.50	"	4.20	0.35			12	7.05	11.0	"
$2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$	0.10	"	4.18	0.35	1.40	1.25	12	6.29	8.8	"
	0.20	"	3.67	0.28			13	4.47	6.8	ビット
	0.50	"	5.15	0.35			15	6.26	9.8	不良
MnCO_3	0.05	"	4.95	0.65	1.66	6.50	8	3.60	7.1	良
	0.10	"	4.35	0.45			10	6.00	—	"
	0.20	"	2.97	0.10			30	—	7.0	"
	0.50	"	4.22	0.15			28	4.82	8.2	不良
MnO_2	0.10	"	3.95	0.33			12	5.12	8.5	良
KMnO_4	0.10	"	—	—			—	—	3.0	成長せず
$\text{Ti}(\text{OH})_4$	0.05	"	7.65	0.87	6.95	17.40	9	2.76	20.8	良
	0.20	"	5.95	0.14			43	5.00	14.0	"
	0.50	"	4.00	0.05			80	1.29	15.0	"
	1.00	"	1.10	0.05			22	0.72	20.8	不良
V_2O_5	0.05	"	3.85	0.35	2.14	2.75	11	4.86	7.6	良
	0.10	"	4.44	0.32			13	5.16	7.8	"
	0.20	"	5.15	0.55			9	5.79	—	ビット
	0.50	"	4.95	0.53			9	5.30	6.2	良
	1.00	"	2.41	0.20			12	2.26	2.5	不良
Nd_2O_3	0.05	"	1.97	0.20	2.25	2.25	10	1.75	4.5	良
	0.10	"	4.44	0.41			11	4.74	4.6	"
	0.20	"	3.01	0.50			6	3.84	5.5	"
	0.50	"	3.40	0.35			10	3.55	8.2	"
	1.00	"	3.38	0.45			8	3.82	11.5	"
H_2SeO_3	0.05	"	4.37	0.44	1.37	1.16	10	2.77	6.2	良
	0.10	"	4.17	0.51			8	3.21	6.8	"
	0.20	"	3.18	0.41			9	1.94	4.5	"
GeO_2	0.01	"	3.53	0.44	1.45	2.32	8	3.54	5.4	"
	0.10	"	2.79	0.22			13	2.03	5.5	"
	0.20	"	2.72	0.27			10	3.01	9.0	"
	0.50	"	3.48	0.46			7	3.76	8.1	"
	0.60	"	2.73	0.30			9	2.73	10.5	"
	1.00	"	3.98	0.45			9	5.19	11.2	"
	3.00	"	3.51	0.51			7	2.70	4.4	"
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.01	"	2.80	0.27	1.27	1.35	10	2.66	5.0	"
	0.03	"	2.21	0.20			11	2.12	4.5	"
	0.05	"	2.45	0.25			10	2.42	4.6	"
	0.10	"	2.36	0.25			9	1.14	4.0	不良
Cu_2O	0.05	0.5 N Na_2CO_3	3.86	1.37	1.86	1.67	3	3.69	—	良
	0.10	"	7.18	2.09			4	6.11	9.4	"
	0.20	"	6.05	1.51			4	5.01	7.5	"
	1.00	"	4.77	1.38			3	4.24	9.1	"
	3.00	"	4.94	1.25			4	4.52	7.0	"
Cu_2O	0.05	0.5 N K_2CO_3	4.78	0.32	1.18	1.62	15	2.54	6.3	"
	0.10	"	5.44	0.45			12	3.82	6.3	"
	0.20	"	5.66	0.52			11	3.73	—	"
	1.00	"	4.91	0.47			10	4.15	7.5	"
	3.00	"	5.26	0.52			10	3.81	8.0	"
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0.01	"	3.00	0.33	1.47	7.00	9	3.73	6.5	"
	0.10	"	4.40	0.35			13	6.89	10.5	"
	0.20	"	4.02	0.15			27	3.88	7.1	ビット
	0.50	"	3.50	0.05			70	1.86	6.5	"
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.01	"	6.84	0.80	1.41	1.60	9	9.13	—	良
	0.02	"	5.30	0.80			7	4.39	11.5	不良
	0.05	"	4.85	0.50			10	2.62	—	"
Ag_2CO_3	0.07	"	2.43	0.21	1.58	3.10	12	2.37	5.2	"
	0.14	"	2.46	0.23			11	2.37	4.8	"
	0.28	"	3.83	0.65			6	3.49	5.9	"
	0.70	"	3.70	0.48			8	3.68	5.6	"
	1.40	"	2.76	0.42			7	4.57	6.4	"

すなわち, (1) 最大値を示す場合, (2) 最小値を示す場合, (3) はほぼ一定の場合, および (4) 減少する場合である。

ただし育成実験は添加剤により結晶の質が明らかに不良になるか, または成長が妨害される濃度までにとどめたので, このような変化の分類は行なわれた実験範囲に限るものとした。

3・1・1 最大値を示す場合 これに属するものは, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, V_2O_5 , Ag_2CO_3 , Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒) および Cu_2O (K_2CO_3 溶媒) など図 1~5 に図示されるようである。ここで最大値を示す濃度は, 添加剤によって異なるがほぼ 0.1~0.5% の間にあり, また G_z と G_x は大体類似した変化をする。

3・1・2 最小値を示す場合 これには $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$, MnCO_3 などが属し, その際の濃度はそれぞれ 0.5, 0.2, 0.25% である。この場合も図 6~8 で明らかなように G_z と G_x

図1 溶媒中の鉄量による成長量と成長比率の変化
—○—: Z 軸方向の成長量 G_z , —△—: X 軸方向の成長量 G_x ,
---x---: 成長比率 G_z/G_x , —●—, —▲—: 品質不良の G_z , G_x

図2 溶媒中のクロム量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図6 溶媒中のニッケル量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図3 溶媒中のバナジウム量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図7 溶媒中のコバルト量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図4 溶媒中 (0.5 N K_2CO_3) の銅量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図8 溶媒中のマンガン量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

図5 溶媒中 (0.5 N Na_2CO_3) の銅量による成長量と成長比率の変化
記号は図1と同じ

は類似した変化をする。ここでは成長量が添加剤によって次第に減少し、良質結晶を得られる限界は最小値を示す濃度までで、それ以上では不良になる傾向がある。

3・1・3 ほぼ一定の場合 $Al(OH)_3$ では図9で示されるように添加剤量によって成長量あまり変化しない。しかし $Al(OH)_3$ が0.1%以上では成長妨害が著しいので、この場合は低濃度のせまい範囲で実験したためとも考えられる。また、 Cu_2O は両溶媒において0.4%以後3%までほとんど G_z, G_x とともに一定で、後に述べるように品質にもまったく影響していない。

3・1・4 $Ti(OH)_4$ の場合 $Ti(OH)_4$ は成長量ばかりでなく G_z/G_x や原料の溶解減量でもきわめて特異な変化をしている。図10で明かなように G_z は1%まで漸減しているのに対し、 G_x は

図9 溶媒中のアルミニウム量による成長量と成長比率の変化

記号は図1と同じ

図10 溶媒中のチタン量による成長量と成長比率の変化

記号は図1と同じ

0.2% までに急減し 0.5% 以後はきわめて小さくなっている。また 1% では、全添加剤実験中最も成長量が小さくかつ粗悪な質のものが得られた。

3.1.5 添加剤の種類と成長量 Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒) では G_X の値が 1~2 mm/7 day と、他の添加剤の 0.4~0.5 mm/7 day に対し約 3~4 倍も大きい。このことから Cu_2O は炭酸ナトリウム溶媒では、特に X 軸方向の成長を増大する効果のあることがわかった。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ でも G_X に同じような傾向がある。これに対し $\text{Ti}(\text{OH})_4$ では、0.5, 1.0% で G_X の値に比較して G_Z が 0.05 mm/7 day と極端に小さい値であることから、X 軸方向の成長を抑制する効果があると言える。また KMnO_4 では、0.1% でいずれの軸方向にもまったく成長しなかった。

3.2 添加剤による G_Z および G_X の変化率

G_Z と G_X の絶対値の変化幅はそれぞれの成長量がまったく異なり比較しにくいので、 G_Z および G_X の変化率 ($G_{\max}/G_{\min}$) をそれぞれ V_Z および V_X で示し、添加剤の濃度による変化の倍率を示した。

表1より明らかなように、実験したほとんどの添加剤について V_X の値が V_Z に比べて大きく特に $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ などでは顕著である。このことは添加剤量によって X 軸方向の成長が大きい影響を受けていることを示している。反対に V_Z の方が大きいものには H_2SeO_3 , Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒), $3\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2$ が属するのみでその差も小さい。 Cu_2O の場合は用いられる溶媒によって効果が異なり、 K_2CO_3 溶媒では X 軸方向に、 Na_2CO_3 溶媒では Z 軸方向に効果が大である。また、 V_Z の絶対

値の大きいものは $\text{Ti}(\text{OH})_4$, Nd_2O_3 , V_2O_5 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒) など、 V_X の大きいものは $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, MnCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などであり、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のほかは一般に両軸方向へ同じ傾向を示さない。また、 $\text{Co}(\text{OH})_2$, Cu_2O (K_2CO_3 溶媒), H_2SeO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ では V_Z , V_X とともに小さい値である。

3.3 添加剤量による結晶品質への影響

添加剤のもとで育成した水晶の (0001) 面でしばしば三角形のピットが認められ、またその密度が大きくなると「ス」を生じきわめて粗悪な結晶となる。表1あるいは図1~10 (黒印は品質不良) から知れるように、添加剤の種類によってその品質への影響はかなり異なるが、不良になる濃度は一応下記のようにまとめられる。

全実験で良質: Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒) (3%)*7, Cu_2O (K_2CO_3 溶媒) (3%), GeO_2 (3%), Nd_2O_3 (1%), H_2SeO_3 (0.2%), Ag_2CO_3 (1.4%)

1% で不良: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$

0.5% " : $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$, MnCO_3

0.2% " : $\text{Cr}(\text{OH})_3$, V_2O_5

0.1% " : $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

0.01% " : Cr_2O_3

これらの結果から、原子番号 13 の Al, 22 の Ti, 23 の V, 24 の Cr はその存在により成長を妨害する傾向が大であるのに対し、25 より 34 に至る Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge および Se などはその影響が小さいことがわかった。また、一般に Si^{4+} のイオン半径 (0.40 Å) に近い Ge^{4+} (0.55 Å), V^{5+} (0.40 Å), Al^{3+} (0.55 Å), Se^{6+} (0.40 Å) などは、大量の添加剤の存在が結晶成長にほとんど影響しないか、または逆に微量の存在で成長妨害の著しいかの両極端になる。また、良質の結晶の得られる最大濃度で着色状態も良いことは、前報で述べたとおりである。

3.4 G_Z/G_X

添加剤濃度に対する晶癖の変化を知るために、得られた G_Z および G_X の値から成長比率を求めたところ表1および図1~10のようになった。

3.4.1 添加剤量による G_Z/G_X の変化 3.1 と同じように、(1) 最大値, (2) 最小値, (3) 増加, (4) 減少および (5) 増加後はほぼ一定などを示す各場合に分類すると、次のようになる。

- (1) $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$
- (2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, V_2O_5 , H_2SeO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- (3) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$
- (4) Cu_2O (K_2CO_3 溶媒)
- (5) Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒)

変化の状態は添加剤の種類によって異なるが、特異な $\text{Ti}(\text{OH})_4$, Cu_2O および測定範囲のせまい $\text{Al}(\text{OH})_3$ を除けば、ほとんどの添加剤が (2) または (3) に属する。このことは良質着色水晶を得る限界濃度までは、若干 Z 軸方向の成長が X 軸方向のそれより妨害を受けやすいが、それ以上では Z 軸方向は「ス」の発生あるいは成長の妨害を受けながらも、なお成長し得るのに対し、X 軸方向はその傾向がより小さいためであろう。

3.4.2 G_Z/G_X の値 表1より明らかなように、その値は 3 程度から 80 程度まで非常に広範囲な値をとり、添加剤の種類、濃度

*7 () 内のパーセントは測定された最高の濃度を示す。

により大きく変化する。特に大きい値をとる添加剤は、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 80, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 70, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 63, MnCO_3 29 などで、反対に小さい値は Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒) は 3~4 で他の添加剤に比較して G_x が特に大きいことは、3・1・5 で述べたとおりである。また添加剤濃度による変化も $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の 9 より 80 まで、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の 9 より 70 までなどは大きい例である。これらから添加剤が晶癖に非常に大きな影響を与えていることがわかる。

3・5 結晶の重量増加量

実験は同一寸法をもつ Z-cut および Y-bar の種子結晶^{*8}を用いたが AT-cut を用いた場合があるので、表には種子結晶の成長による重量増加は合計量で示してある。この値と固相生成物の重量を原料の溶解減量から差し引けば、溶媒中への原料の実質溶解量が決定できる。しかし、固相生成物の重量は育成後常温常圧下で求めたものでは育成中の値とできないので、別報にて溶媒および結晶中の添加剤を分配係数として改めて論ずるつもりであるが、本報では原料の溶解減量と対比して考察するためにあげた。

3・6 原料の溶解減量

原料の溶解減量は添加剤濃度の増加に伴って次のようにいろいろに変化する。

- (1) 増加 Nd_2O_3 , Cu_2O (K_2CO_3 溶媒)
- (2) 減少 V_2O_5
- (3) ある量まで増加し高濃度で急減 GeO_2
- (4) はぼ一定 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ag_2CO_3 , MnCO_3 , Cu_2O (Na_2CO_3 溶媒)

ここで (1), (2) および (3) は添加剤が溶解度 (あるいは過飽和度) に効果を及ぼすと考えられる。水溶液の場合については Marc⁷⁾ 以来多くの例が報告されている。また (1) では特に添加剤はアルカリ、シリカと複合化合物を生成し、これに消費されるための原料の溶解減量の増加も考慮に入れる必要がある。それらの固相生成物は X 線回折によると複雑な複合ケイ酸塩であることがわかった。

3・7 添加剤の効果に対する一考察

添加剤が結晶の成長に及ぼす効果には、導入された添加剤による成長中の結晶自身に関連する 1 次的効果と、原料成分が溶解し結晶表面に運ばれるまでの添加剤の役割を意味する 2 次的効果とに大別して考えることができる。

1 次的効果 水晶の結晶構造⁴⁾ から Si^{4+} に近似したかなり小さいイオン半径を有するもの (Ge^{4+} , Al^{3+} , Se^{6+} など) は少ないにもかかわらず、 c 軸に平行な channel によって格子のひずみは是正し、またその channel 内へ異質イオンが侵入すること⁸⁾

によって、異質イオンに要求される電荷、イオン半径、配位などの条件はかなり広いものになっている。一方、格子定数の精密測定によって Sabatier ら⁹⁾ は、合成水晶で Na^+ の存在によって格子定数 c は変化しないが、 a は 0.0015 kX 変化することを示した。また、Kamenetskii ら¹⁰⁾ は Al^{3+} はその含有量に比例して c および a の値を増加することを報告した。一般に侵入型イオンは a 軸方向に、置換型イオンは a と c 軸方向を広げる効果があるとされている。このことは、当然格子配列の規則性に乱れを生じ、dislocation の発生確率を高め成長を活発にすることになる。著者らはしばしば添加剤存在下で成長した結晶の (0001) 面に Spiral growth pattern を認めた。また、異なる格子間距離をもつ結晶方位に添加剤が導入されると、そのイオン半径の大小によりパッキングが変化し、その結果、より疎になればその面の成長速度は増大される。したがって、添加剤の特定の面への選択的導入は成長を促進したり抑制したりする結果となり、これは吸着理論¹¹⁾ によっても検討されている。また、捕捉された添加剤がキンクあるいはステップの前進速度を変化し、特に成長中の結晶面に付着した添加剤粒子の平均距離が臨界曲率半径 r_c の 2 倍より小さくなると、理論的にステップの前進速度が遅れると言われている¹²⁾。

2 次的効果 水熱育成のもとで溶媒中に添加剤が存在すると、まず原料の溶解に影響し、溶解度あるいは過飽和度に大きな変化を生ずる。また溶媒の粘度、熱伝導、密度などの変化は特に成分の密度対流、拡散および脱溶媒と関係し、成分の供給の過不足の原因となる可能性がある。また、添加剤化合物が分解したり溶解する際にガスを発生すると雰囲気を変え、その分圧にも影響する。さらに添加剤が多量に存在すると、シリカ、アルカリ成分と反応し種々の固相生成物を沈殿しやすく、これにより添加剤が有効に溶媒中に分布しないばかりかアルカリおよびシリカの濃度を下げる恐れがある。

以上のようにその機構はきわめて複雑であるが、成長速度、品質および晶癖はそれらの総合的な結果として決定されるものと考えられる。本報では着色水晶を合成する際にみられた諸変化と、これに考察を加えるにとどめ、今後は現象を細分化してより理論的に進展させる予定である。

(昭和 39 年 10 月, 第 9 回および昭和 40 年 11 月, 第 10 回人工鉱物討論会講演)

終りに研究費の御援助を賜った旭硝子工業技術奨励会ならびに日本放送協会技術研究所に厚く感謝致します。

*8 Z-cut は Z, X, Y 軸方向に 3, 14, 25 mm, Y-bar は 2, 2.5, 20 mm, また, AT-cut は AT 面 15×15, AT 方向に 2 mm の寸法のものを用いた。

7) R. Marc, Z. Physik Chem., 67, 470 (1909).

8) G.G. Summer, A.J. Cohen, Am. Mineralogist, 43, 58 (1958).

9) G. Sabatier, I. Wyart, Compt. Rend., 239, 1953 (1954).

10) V. A. Frank-Kamenetskii, I. E. Kamentsev, "Growth of Crystals", vol. 3, Consultants Bureau, New York (1962) p. 331.

11) N.K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces" Oxford (1941).

12) 日本物理学会編, "単結晶作成法", 朝倉書店 (1966) p. 31.