(日本化学会誌, 1984, (9), p.1471~1472)
© 1984 The Chemical Society of Japan

高温溶液法による $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶の育成とフラックスの選択

(1984 年 5 月 28 日 受理)

大石 修治*・橋本 巖・楯 功

1 緒 言

高温溶液法は多種類の化学組成の結晶を融点以下の温度で育成できるように広く用いられているが、フラックスの選択はまだまだ試行錯誤的に行なわれている。しかし、最近、著者らは酸化物結晶育成のフラックス選択を系統的にかつ的確に行なうための選択指針を提案した¹⁾。

本研究は、レーザー材料として知られている $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶²⁾ (菱面体晶系, 空間群 $R\bar{3}2$)³⁾ を高温溶液法で育成することを目的とし、そのフラックス選択はさきに提案した選択指針¹⁾にしたがった。

2 フラックスの選択

$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ についての基礎情報はつぎのようである。

融点: $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 1170°C (分解熔融)⁴⁾, Nd_2O_3 2212±30°C⁵⁾, Al_2O_3 2050°C⁶⁾, B_2O_3 460°C⁷⁾

複酸化物の結晶育成のフラックスの選択指針¹⁾にしたがうと、まず、 B_2O_3 がフラックスとして選ばれる。しかし、 B_2O_3 は粘度が高いので、網目修飾イオンの Ba^{2+} を添加する。 B^{2+} のイオン半径 (1.35 Å)⁸⁾ は Nd^{3+} および Al^{3+} のそれら (それぞれ、0.983 Å および 0.535 Å)⁹⁾ よりも大きいため、目的結晶中の Nd^{3+} や Al^{3+} が Ba^{2+} によって置換される可能性は低い。 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 二成分系においては、低い融点 (910°C)⁹⁾ をもつ化合物 BaB_4O_7

が適当なフラックスであると考えられる。

3 実験方法

出発原料は市販試薬の Nd_2O_3 (99.9%), Al_2O_3 (特級), B_2O_3 (特級) および BaCO_3 (特級) である。これらを所定の化学組成に乾式混合した調合物 (35~50 g) を容量 30 cm³ の白金るつぼに入れ、PID 制御で 1150°C まで加熱し、10 時間保持したのち、5°C/h の冷却速度で 600°C まで徐冷し、以後室温まで放冷した。るつぼ内で固化したフラックスは温希硝酸で溶解除去して結晶を取り出した。

得られた結晶に若干の検討を加えた。

4 実験結果と考察

結晶育成実験に用いた調合物の化学組成とその組成点における結晶生成の有無を図 1 に示す。実験番号 2~8 の場合に青紫色透明の結晶が生成した。その結晶の化学組成は、X 線粉末回折法によると、 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ であった¹⁰⁾。本実験条件下において生成

Fig. 1 Mixture compositions in the pseudobinary system $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ - BaB_4O_7 used in this study

○ : Formation of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal
× : No formation of crystal

Fig. 2 Schematic arrangement of grown $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals in crucible

10) JCPDS カード 18-42.

信州大学工学部工業化学科, 380 長野市若里

- 1) 大石修治, 楯 功, 平野真一, 中 重治, 日化, 1984, 685.
- 2) たとえば, G. Huber, "Current Topics in Materials Science, Vol. 4", ed. E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980) p. 1.
- 3) H. Y-P. Hong, K. Dwight, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1661 (1974).
- 4) F. Auzel, "The Rare Earths in Modern Science and Technology, Vol. 2", ed. G. J. McCarthy, J. J. Rhyne, H. B. Silber, Plenum Press, New York (1980) p. 619.
- 5) サムソノフ監修, 遠藤敬一訳, "最新酸化物便覧—物理的・化学的性質—", 日・ソ通信社 (1979) p. 61.
- 6) R. S. Roth, T. Negas, L. P. Cook, "Phase Diagrams for Ceramists, Vol. IV", The American Ceramic Society (1981) p. 117.
- 7) 日本化学会編, "化学便覧, 基礎編", 改訂 2 版, 丸善 (1975) p. 85.
- 8) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- 9) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society (1964) p. 97.

した最大結晶の大きさは $7.1 \times 1.5 \times 0.7$ mm であった (実験番号 5)。

結晶の晶出状況を図 2 に示す。結晶は、高温溶液の表面付近、るつぼの側壁および底部に主として生成した。少数の結晶は溶液内部に生成した。るつぼの側壁と底部あるいは溶液内部に生成した結晶は、結晶面がよく発達し、透明であった。一方、溶液の表面付近に密集して生成した結晶は、結晶面があれ、不透明である場合があった。これはフラックスの蒸発 (5~15 wt%) に基づく急速で不安定な結晶成長のためであろう。

生成した $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶の一例を図 3 に示す。結晶の形態は c 軸方向に伸びた六角柱であった。

ピクノメーター法 ($20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$) によると、結晶の密度は $4.17 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ であり、文献値 4.161 g/cm^3 ¹⁰⁾ とよく一致した。また、示差熱分析法 (基準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 昇温速度 10°C/min) によると、結晶の分解熔融点は $1175 \pm 10^\circ\text{C}$ であり、文献値 1170°C ⁹⁾ とよく一致した。

以上のように、 BaB_4O_7 フラックスから青紫色透明で六角柱状の $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶が生成し、選択指針に基づいて選択した

Fig. 3 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals grown in BaB_4O_7 flux (Run No. 5)

BaB_4O_7 は $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶の育成に有効なフラックスであることが明らかになった。

終りに、フラックスの選択について有益なご示唆をいただいた名古屋大学工学部中 重治教授および平野真一教授に深く感謝いたします。

Growth of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals from High-temperature Solution and Choice of Flux

Shuji Oishi*, Iwao HASHIMOTO and Isao TATE

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Shinshu University; Wakasato, Nagano-shi 380 Japan*

For the growth of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals, BaB_4O_7 was chosen as a flux on the basis of the guide proposed by the authors.

$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals were grown by slow cooling of BaB_4O_7 flux in which Nd_2O_3 , Al_2O_3 and B_2O_3 were dissolved as solutes. The growth was conducted by heating mixtures at 1150°C for 10 h followed by cooling to 600°C at a rate of 5°C/h . Crystals grown in BaB_4O_7 flux were hexagonal rod in shape, up to $7.1 \times 1.5 \times 0.7$ mm in size, bluish purple in color and transparent. It was shown that the flux chosen was suitable for the growth of objective crystals.