

## フラックス法による YAG の合成と結晶学

Syntheses of YAG by flux-method and crystallography

上野 禎一                      福森 崇文                      狩谷 明子

Teiichi UENO

Takafumi FUKUMORI

Akiko KARIYA

今井 茉理奈                      舩岡 悠                      福永 いくみ

Marina IMAI

Haruka MASUOKA

Ikumi FUKUNAGA

金子 恭子

長澤 五十六

Kyoko KANEKO

Isoroku NAGASAWA

福岡教育大学 理科教育講座

(平成25年9月30日受理)

### Abstract

Syntheses of Yttrium-Aluminum-Garnet (YAG) were performed by flux method using Pt-crucible and electric furnace. The principal ingredients are  $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$ , and the coloring reagent is  $Cr_2O_3$  for some kinds of colors. The fluxes are PbO and  $PbF_2$ . The mole ratio of  $Y_2O_3 : Al_2O_3$  is 3 : 5, which is the composition of YAG. For the total weight of the principal ingredients, the weight % of  $Cr_2O_3$  were varied between 1.26 and 46.2, and for the total weight of the principal ingredients and the coloring reagent, the total weight of fluxes were varied between 5.9 and 10.9 times. The maximum heating temperature was 1,100 °C and heating time was 192 hours.

In all runs, beautiful polyhedron single crystals and crystal aggregates were obtained. As increasing of the contents of  $Cr_2O_3$ , the crystal color of YAG has changed as follows; light pink→deep pink→red→deep red→light green→green→light brown→brown.

The crystal faces occurred are  $d\{110\}$ ,  $n\{211\}$ , and  $s\{321\}$ . So, the principal crystal forms obtained in this study are dodecahedron, trapezohedron, combinations of these, and combinations of dodecahedron and hexoctahedron.

### I. はじめに

YAGとは、Yttrium-Aluminum Garnet のことであり、 $Y_3Al_5O_{12}$  の化学組成を持つ人工鉱物で、通称「ヤグ」と呼ばれる。ネオジウムをドーブした Nd : YAG, エルビウムをドーブした Er : YAG 等がレーザーとし

て実用化され、歯科や眼科の医療用や溶接・加工・金型補修等の工業用に役だっている。フラックス法による YAG 結晶の研究は、宮沢他 (1974) による合成、田窪他 (1974) による粒成長、本間他 (1974) による格子欠陥、進藤・小松 (1975) による点状欠陥、荒井他 (1976) による  $YAlO_3$  との関係及び北村他 (1976) による YAG 単結晶のキャラクタリゼーションの研究等、数多くなされている。本学ではここ数年間、化学反応を通して結晶を育成し、得られた結晶の観察と X 線による解析の過程で結晶成長と結晶学の理解を深める教育的目的と綺麗で形の良い結晶を得ることを狙いとして、卒論・修論研究のテーマで、比較的容易に良質な結晶を合成出来るフラックス法による宝石鉱物の合成を試みて来ている (例えば、上野他 (2013))。Cr をドーブした Cr:YAG の合成研究に関しても、既にいくつかのデータは公表している (福森・上野 (2010), 上野他 (2012)) が、今回生成物の結晶学的研究を追加して行ってみたので、これまでに得られた Cr:YAG の合成研究の結果を以下にまとめてみることにした。

## II. ガーネットとは

ガーネットは古来日本では、柘榴の実の様な赤い石であることから、柘榴石と呼ばれているが、その化学組成及び少量含まれる微量成分の種類と量から、赤色だけではなく、黄、ピンク、青、緑、紫、褐、黒、白色等、実に様々な色彩を呈する宝石鉱物である。

ガーネットとは、一般化学式  $A_3B_2Si_3O_{12}$  で表せるケイ酸塩鉱物の一種で、A 席には、主として二価の Ca, Mg, Fe, Mn 等が入り、又 B 席には、主として三価の Fe, Al, Cr, Ti 等が入って固溶体を形成している。モース硬度は、化学組成により異なるが 6.5 ~ 7.5 の範囲で、宝石鉱物としては軟らかい方だが、鉄より硬いため赤褐色の紙ヤスリ等、ガーネットサンドとして研磨剤にも使用されている。比重も化学組成により変化するが、3.0 ~ 4.5 の範囲でケイ酸塩鉱物としては重い方で、マンタルの構成鉱物の一つにもなっている。結晶系は等軸晶系 (立方晶系) と言われているが、化学組成によっては等軸晶系からやや外れ、偏光顕微鏡下では直交ニコルで暗黒に成らず光学異常を示す事がある。結晶の外形としては、十二面体と二十四面体が多く見られる。

化学成分により以下の 6 種類の端成分に分けることが出来るが、天然ではこれら端成分が様々な量比で混じり合った固溶体として存在している。

- ① 鉄礬柘榴石 (almandine)  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$   
変成岩、火成岩、泥質ホルンフェルス中やペグマタイト鉱床に産する。
- ② 苦礬柘榴石 (pyrope)  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$   
柘榴石カンラン岩、エクロジャイト中に産する。赤色のものは宝石となるが、赤色の原因は微量含まれる Cr による。
- ③ 満礬柘榴石 (spessartine)  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$   
マンガンに富んだ交代変成岩、及びスカルン、ペグマタイト鉱床に産する。
- ④ 灰鉄柘榴石 (andradite)  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$   
アルカリ火成岩、石灰岩源ホルンフェルス及びスカルン鉱床に産する。
- ⑤ 灰礬柘榴石 (grossular)  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$   
石灰岩源ホルンフェルス、蛇紋岩中及びスカルン鉱床に産する。
- ⑥ 灰クロム柘榴石 (uvarovite)  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$   
蛇紋岩中及びスカルン、クロム鉱床に産する。

これらの他に、V を含む goldmanite  $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ , Ti, Zr を含む kimzeyite  $Ca_3(Zr, Ti)_2(Si, Al, Fe)_3O_{12}$ , morimotoite  $Ca_3TiFeSi_3O_{12}$  等が有り、又、合成物として今回取り上げたイットリウムアルミガーネット (YAG:  $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ ) はじめ、イットリウムアイアンガーネット (YIG:  $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$ ), ガドリニウムガリウムガーネット (GGG:  $Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$ ), ユーロピウムガリウムガーネット (EGG:  $Eu_3Ga_2Ga_3O_{12}$ ), サマリウムガリウムガーネット (SGG:  $Sm_3Ga_2Ga_3O_{12}$ ) 等があり、それぞれ際立った物性を持つ為、レーザーとしての利用をはじめハイテク産業界で役立っている。

宝石としてのガーネットの産地としては、インド、スリランカ、アフリカ各地 (タンザニア、ケニア、南アフリカ、マリ、マダガスカル)、メキシコ、カナダ、タイ等が挙げられる。

YAG は、 $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_2Al_3O_{12}$  の反応で試薬からの合成は可能であり、Cr を添加すること

によりピンク～赤色を呈したガーネットを得ることが出来る。今回、Cr の添加量をかなり多くし、主成分の量と同程度にしたところ、緑色～茶色の結晶をも得ることが出来た（福森, 2009）。

### Ⅲ. 主成分の量比とフラックスについて

フラックス (flux) 法による宝石鉱物の合成については、大石 (1994), 大石他 (1997, 2006), 上野他 (2013) 等を参照されたし。ここでは、YAG の合成に使用した主成分、フラックス及び着色成分について説明する。宮沢他 (1974) では、フラックスとして、PbO, PbF<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の三試薬を用いていたので、それに習って研究当初の金子 (2004), 舩岡 (2005), 福永 (2006) の卒論研究では、PbO, PbF<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の三試薬を用い、主成分との量比も同様な値を用いて実験を行い、着色成分の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量に応じて、ピンク, 赤, 緑, オリーブ, ラズベリー色等の様々な YAG の合成に成功した。しかしながら、主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比が、3 : 6.21 で、YAG の組成 (Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) のモル比、3 : 5 では無い為、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 過剰にしないと、YAG の合成が為されないのかという疑問が生じた。そこで福森 (2009) の修論研究において、主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比を、1 : 1 及び 2 : 1 に変え、むしろ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量をかなり減らして合成実験を行ってみたところ、いずれも、YAG の合成に成功した為、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比を、3 : 6.21 とする必要性は無いと判断された。さらに福森 (2009) では、フラックスとして、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を省き、PbO, PbF<sub>2</sub> のみにする実験も行ったが、YAG の合成に成功した為、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を投入する必要は無いと判断された。そこで、狩谷 (2010) と今井 (2012) の卒論研究からは、主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比を、YAG の組成 (Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) のモル比、3 : 5 に固定し、又フラックスとしては、PbO—PbF<sub>2</sub> 系で充分であると判断して、合成実験を行った。狩谷 (2010) と今井 (2012) の卒論研究の結果と福森 (2009) の修論結果のデータをまとめ、さらに結晶学的考察を加えたのが本研究である。

### Ⅳ. 実験

主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を YAG の組成 (Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) になるようにモル比で 3 : 5 に電子天秤で秤量し、着色剤として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、主成分全体量の重量比で数%になるように添加し、さらにフラックスとして PbO-PbF<sub>2</sub> を、主成分の全体量に対する重量比で 8 倍程度に調合したものを出発物質とし、30 分間程メノウ乳鉢でグライディングした後、白金ルツボに入れ加熱試料とした。次に横型カンタル線電気炉に加熱試料を入れ、昇温率、最高到達温度、加熱時間、降温率等の条件を種々変え、数多くの加熱合成実験を行った。加熱試料は電気炉の温度が 400℃ 以下に冷えた後取り出し、空气中で除令した後、濃度 50% の HNO<sub>3</sub> 溶液の入ったビーカーに入れ超音波洗浄機を用いて 24 時間程振動洗浄を行い、フラックスの残渣等を溶解除去し、最後に水洗して残った結晶を取り出した。

生成した結晶は、まず実体顕微鏡で色、形、表面構造、集合状況等を観察し、CCD カメラにより撮影を行い、画像をパソコン上で処理し画像ファイル (JPEG) として保存した。合成結晶の一部はメノウ乳鉢で粉末にし、X 線粉末回折計にて物質の同定を行い、指数付け及び格子定数の算出を行った。又、結晶の一部は金蒸着した後、走査型電子顕微鏡にて結晶外形、表面構造、結晶成長模様、双晶及び集合状況等の観察をし、SEM 像を撮影してパソコン上で画像処理を行い画像ファイル (JPEG) として保存した。

### Ⅴ. 合成実験結果

Table 1 に実験番号、各試薬の重量、加熱温度 (昇温率、降温率)、加熱時間、生成物質、生成結晶の形状・色・サイズ等を示す。1. GAT-AK3-1 から 11. GAT-MI-5 までの run は、主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を YAG の組成 (Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) になるようにモル比で 3 : 5 で行った結果であるが、12. YAG-F-2 から 15. YAG-F-9 までの run は、それ以外のモル比で行った結果である。

#### 1. GAT-AK3-1

主成分全体量に対し、1.35wt.% の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え、8 倍量の PbO-PbF<sub>2</sub> フラックス (PbO と PbF<sub>2</sub> の重量比は、1 : 1.62) と混合させたのが、この run の出発試料である。フラックスの全量は、主成分と着色剤の合

Table 1. Results of the synthetic experiments

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
GAT-AK3-1 (Fig. 1)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.008 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.35 wt.%</u>	20 ↓ 4°C/min 1,050 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 400	24  72 (3days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.2mm grain, light pink(transparent)
GAT-AK3-2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.016 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.7 wt.%</u>	20 ↓ 10°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 900 ↓ 3°C/min 400	24  24  24	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.6mm grain, deep pink(transparent)
GAT-AK4-1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.030 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5.05 wt.%</u>	20 ↓ 10°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,050 ↓ 3°C/min 1000 ↓ 3°C/min 400	24  24  144 (6days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.1mm grain, deep pink(transparent)

Table 1(continued-1)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
GAT-AK4-2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.060 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10.1 wt.%</u>	20 ↓ 15°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 400	96 (4days) 48 (2days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.1.8mm grain, red(transparent)
GAT-AK5-1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.060 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10.1 wt.%</u>	20 ↓ 4°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,050 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 400	24  24  72 (3days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.2mm grain, red(transparent)
GAT-AK5-2 (Fig. 2)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.339 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.255 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.120 g PbO = 1.818 g PbF <sub>2</sub> = 2.943 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20.2 wt.%</u>	20 ↓ 4°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,050 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 400	24  24  72 (3days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.1.5mm grain, deep red(transparent)

Table 1 (continued-2)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
GAT-MI1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.677 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.015 g PbO = 4.464 g PbF <sub>2</sub> = 4.904 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.26 wt.%</u>	20 ↓ 2°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	72 (3days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.0.8mm grain, light pink(transparent)
GAT-MI2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.677 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.015 g PbO = 4.464 g PbF <sub>2</sub> = 4.904 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.26 wt.%</u>	20 ↓ 25°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	168 (7days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.0.9mm grain, light pink(transparent)
GAT-MI3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.677 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.030 g PbO = 4.464 g PbF <sub>2</sub> = 4.904 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.53 wt.%</u>	20 ↓ 35°C/min 1,050 ↓ 5°C/min 400	192 (8days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.1.0mm grain, pink(transparent)

Table 1 (continued-3)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
GAT-MI4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.677 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.120 g PbO = 4.464 g PbF <sub>2</sub> = 4.904 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10.1 wt.%</u>	20 ↓ 36°C/min 1,050 ↓ 5°C/min 400	192 (8days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.1.4mm grain, deep pink(transparent)
GAT-MI5 (Fig. 3)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.677 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.120 g PbO = 5.345 g PbF <sub>2</sub> = 8.905 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10.1 wt.%</u>	20 ↓ 37°C/min 1,050 ↓ 5°C/min 400	168 (7days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.4.2mm grain, deep pink, orange, black(transparent) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10.0 wt.%
YAG-F2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.450 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.100 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.200 g PbO = 2.300 g PbF <sub>2</sub> = 2.820 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.180 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 36.4 wt.%</u>	20 ↓ 10°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	192 (8days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.5mm grain, pink, light green(transparent)

Table 1 (continued-4)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
YAG-F4 (Fig. 4)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.563 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.250 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.250 g PbO = 2.873 g PbF <sub>2</sub> = 3.528 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.224 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 30.8 wt.%</u>	20 ↓ 25°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	168 (7days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.0.7mm grain, green(transparent)
YAG-F7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.450 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.200 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.200 g PbO = 2.300 g PbF <sub>2</sub> = 2.820 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.180 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 30.8 wt.%</u>	20 ↓ 40°C/min 1,050 ↓ 5°C/min 950 ↓ 5°C/min 400	48 (2days) 144 (6days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.0.2mm grain, light brown(transparent)
YAG-F9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.450 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.200 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.300 g PbO = 2.678 g PbF <sub>2</sub> = 2.942 g <u>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 46.2 wt.%</u>	20 ↓ 10°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	168 (7days)	YAG (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	polyhedron, max.2.5mm grain, brown(transparent)



1 mm

Fig. 1. Stereoscopic photograph of YAG (light pink).  
Sample: GAT-AK3-1

計重量の約 7.9 倍である。これらの組成比は、宮沢他 (1974) を基に、福森 (2009) の修論研究の結果を考慮して決定した。昇温率  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,050^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、3 日間保持した後  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、薄ピンク色の多面体ガーネット (最大粒径  $2.2\text{ mm}$ ) であった。Fig. 1 に実体顕微鏡で観察し撮影した透明感のある薄ピンク色の多面体ガーネット結晶集合体を示す。写真では金色に見えるが、実際は全体的に薄ピンク色を呈しており、結晶内部に濃いピンク色の部分が見られる。EPMA で分析してみないと判らないが、その部分には、Cr が濃集していると考えられる。

## 2. GAT-AK3-2

前回の run に比べ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量を 2 倍の  $2.7\text{wt.}\%$  としたのが、この run の出発試料である。PbO-PbF<sub>2</sub> フラックスの量比は前回と同じであるが、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.8 倍である。昇温率は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,100^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、1 日間保持した後、再び降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $900^{\circ}\text{C}$  に下げ、1 日間保持した後降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃いピンク色の多面体ガーネット (最大粒径  $2.6\text{ mm}$ ) であった。

## 3. GAT-AK4-1

前回の run に比べ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量をさらに 2 倍にし、主成分全体量の  $5.05\text{wt.}\%$  としたのが、この run の出発試料である。PbO-PbF<sub>2</sub> フラックスの量比は前回と同じであるが、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.6 倍である。昇温率は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,100^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,050^{\circ}\text{C}$  に下げ、1 日間保持した後、再び降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、6 日間保持した後降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃いピンク色の多面体ガーネット (最大粒径  $2.1\text{ mm}$ ) であった。

## 4. GAT-AK4-2

前回の run に比べ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量をさらに 2 倍にし、主成分全体量の  $10.1\text{wt.}\%$  としたのが、この run の出発試料である。PbO-PbF<sub>2</sub> フラックスの量比は前回と同じであるが、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.3 倍である。昇温率は  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,100^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、4 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、2 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、赤色の多面体ガーネット (最大粒径  $1.8\text{ mm}$ ) であった。

## 5. GAT-AK5-1

前回の run と各成分の量比は同じとして、昇温率を  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と抑えて室温から  $1,100^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,050^{\circ}\text{C}$  に下げ、1 日間保持しさらに、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、3 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、赤色の多面体ガーネット (最大粒径  $2.2\text{ mm}$ ) であった。結晶サイズが前回に比べ幾分か大きく成長したのは、昇温率を抑えたからかもしれないが断定は出来ない。

## 6. GAT-AK5-2

前回の run に比べ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量をさらに 2 倍にし、主成分全体量の  $20.2\text{wt.}\%$  としたのが、この run の出発試料である。PbO-PbF<sub>2</sub> フラックスの量比は前回と同じであるが、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 6.7 倍である。昇温率を  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と抑えて室温から  $1,100^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,050^{\circ}\text{C}$  に下げ、1 日間保持しさらに、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^{\circ}\text{C}$  に下げ、3 日間保持した後、降温率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $400^{\circ}\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、前回の run より濃い赤色の多面体ガーネットであったが、結晶サイズは前回に比べ小さかった (最大粒径  $1.5\text{ mm}$ )。加熱条件が同じなのに、結晶が小さかった原因は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量を増やしたことに由来するのかもしれない。Fig. 2 に実体顕微鏡で観察し撮影した透明感のある濃い赤色の多面体ガーネット単結晶集合体を示す。

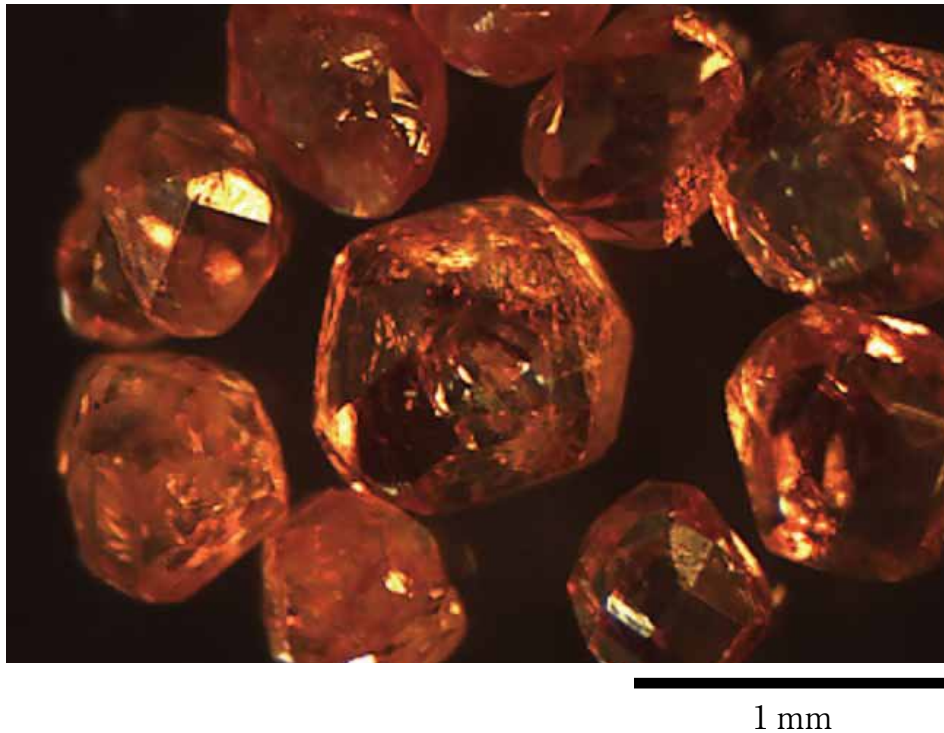


Fig. 2. Stereoscopic photograph of YAG (deep red).  
Sample: GAT-AK5-2

#### 7. GAT-MI-1

前回の run に比べ、主成分の量を 2 倍にし、フラックスの PbO と PbF<sub>2</sub> の量を主成分のモル数の 10 倍 (PbO と PbF<sub>2</sub> の重量比は、1 : 1.10) とし、着色剤の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分全体量の 1.26wt.% としたのが、この run の出発試料である。フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.8 倍である。昇温率を 2°C/min と抑えて室温から 1,000°C に上昇させ、3 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、run No. GAT-AK3-1 と同じ様な薄ピンク色の多面体ガーネット (最大粒径 0.8 mm) であった。結晶のサイズが小さかったのは、加熱到達温度が 1,000°C と、これまでの run に比べて低かったからと判断され、大きな結晶を得るには、1,050°C 以上の加熱到達温度が必要と考えられる。

#### 8. GAT-MI-2

前回の run と主成分、フラックス、着色剤共同じ量比であるが、昇温率を 25°C/min とかなり大きくして 1,000°C に上昇させ、7 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、前回と比べややピンク色の濃くなった多面体ガーネット (最大粒径 0.9 mm) であった。前回の run に比べ、結晶の大きさは然程変わらなかったが、昇温率を上げるとピンク色がやや濃くなったようである。

#### 9. GAT-MI-3

前回の run に比べ、着色剤の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量を 2 倍にし、主成分全体量の 2.53wt.% としたのが、この run の出発試料である。PbO-PbF<sub>2</sub> フラックスの量比は前回と同じであるが、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.7 倍である。昇温率を 35°C/min とかなり大きくし、1,000°C に上昇させ、8 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、ピンク色の多面体ガーネット (最大粒径 1.0 mm) であった。むしろ昇温率を高めにした方が結晶は大きく成長するようである。

#### 10. GAT-MI-4

狩谷 (2010) を参考にし、着色剤の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量を 4 倍にして主成分全体量の 10.1wt.% とし、フラックスの PbO と PbF<sub>2</sub> を重量比でそれぞれ主成分の 3 倍、5 倍としたのが、この run の出発試料である。フラッ



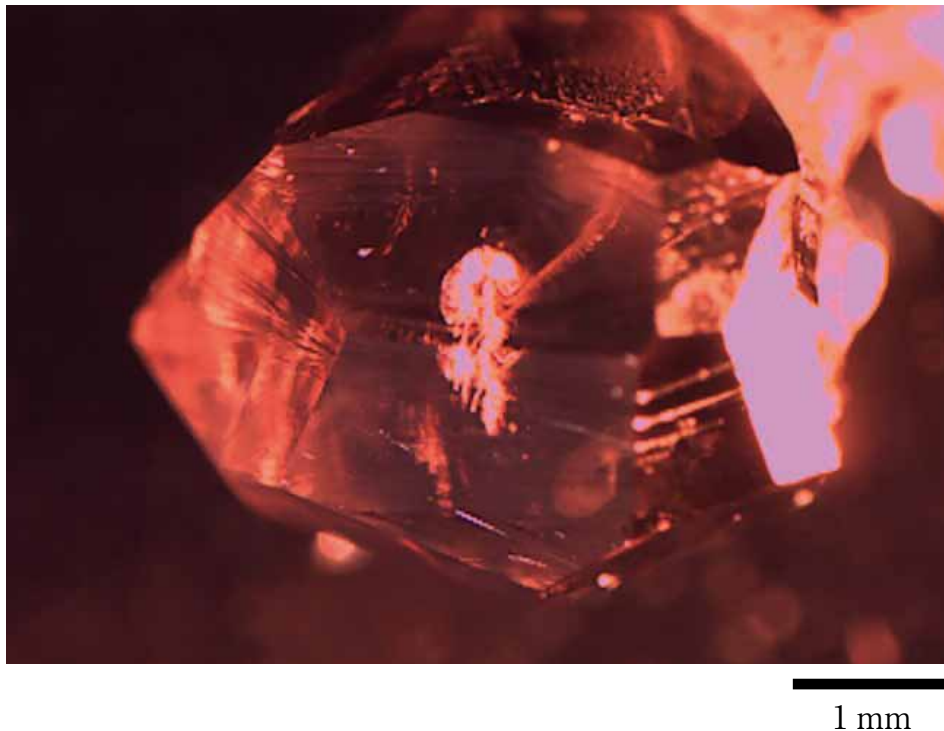


Fig. 3. Stereoscopic photograph of YAG (deep pink).  
Sample: GAT-MI5

クスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.2 倍である。昇温率を 36°C/min とかなり大きくし、1,050°C に上昇させ、8 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃いピンク色の多面体ガーネット（最大粒径 1.4 mm）であった。昇温率を高めにして最高到達温度を 1,050°C とし、最高温度での保持時間を長くとり、フラックスの量を多めにすると結晶は大きく成長すると考えられる。

#### 11. GAT-MI-5

前回の run に比べ、主成分と着色剤の量は変えず、フラックスの PbO と PbF<sub>2</sub> の量を、量比は変えず、量を 1.5 倍に増やしたのが、この run の出発試料である。フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 10.9 倍である。昇温率を 37°C/min とかなり大きくし、1,050°C に上昇させ、7 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、昇温率が高かった為か、濃いピンク、黒、オレンジ、白色と様々な色と大きさの多面体ガーネット（最大粒径 4.2 mm）であった。Fig. 3 に実体顕微鏡で観察し撮影した透明感のある濃いピンク色の多面体ガーネット単結晶を示す。フラックスの量は主成分に対して重量比で実に 12 倍とかなり多く投入した実験であるが、結晶の大きさが飛躍的に伸びたところを見ると、結晶の大型化にはフラックスの量が一番効果的であると考えられる。

#### 12. YAG-F-2

この run は、主成分の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比で約 2 : 1 とし、かなり Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量を多くしてみたものである。着色剤もかなり多くし、主成分全体量に対して Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量は 36.4wt.% となっている。フラックスは、PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系を用い、主成分と着色成分を足した総量に対し重量比で、PbO は 3.1 倍、PbF<sub>2</sub> は 3.8 倍、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は 0.24 倍となっている。主成分に対するフラックス成分の総量は重量比で 9.6 倍であるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量が 36.4wt.% とかなり多い為、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 7.1 倍程度である。昇温率を 10°C/min で 1,000°C に上昇させ、8 日間保持した後、降温率 5°C/min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、ピンク色と薄緑色の多面体ガーネット（最大粒径 2.5 mm）であった。薄緑色の結晶は、中心部に濃い緑色の部分が存在しているが、これは YAG の結晶中心に取り込まれた未反応の

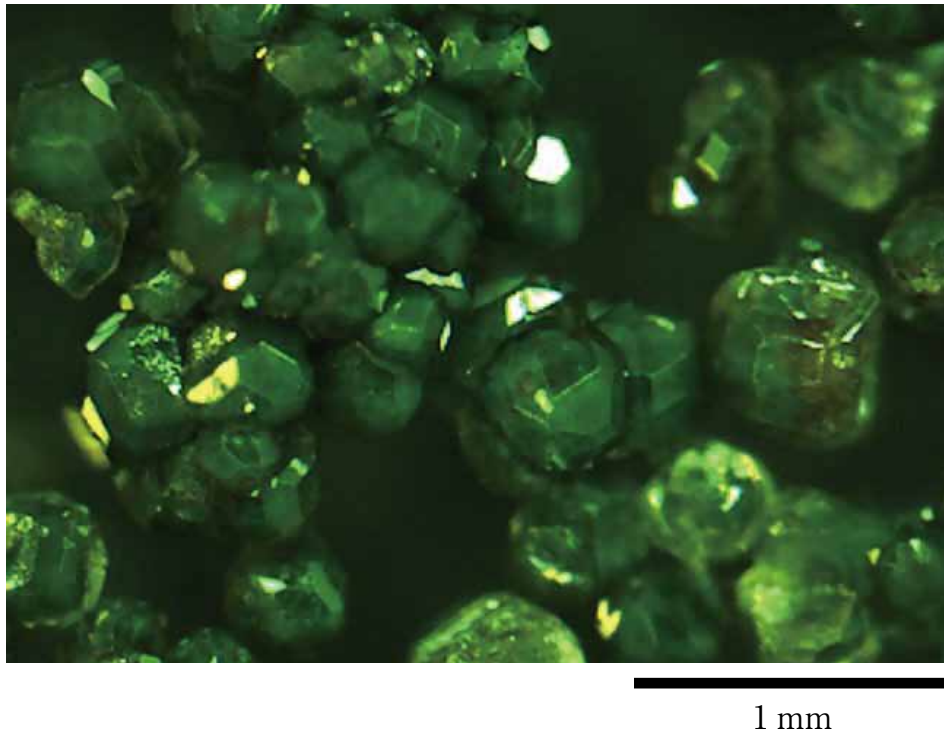


Fig. 4. Stereoscopic photograph of YAG (deep green).  
Sample: GAT-F4

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  の細粒である可能性が高い。主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 36.4wt.% とかなり多い為、3価の Al を Cr が置換して、生じた結晶の化学組成は、 $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  となっている可能性が高い。つまり、イットリウム・クロム・アルミガーネットと考えられる。EPMA による化学分析が待たれる。

### 13. YAG-F-4

今回の run は、主成分の  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  をモル比で約 1 : 1 とし、着色剤  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  に対してモル比で、0.7 倍とし、主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 30.8wt.% となっている。フラックスは、 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系を用い、主成分と着色成分を足した総量に対し重量比で、 $\text{PbO}$  は 2.7 倍、 $\text{PbF}_2$  は 3.3 倍、 $\text{B}_2\text{O}_3$  系は 0.2 倍となっており、フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 6.2 倍程度で前回に比べ、全体的にフラックスの量は少なくなっている。昇温率を  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  に上昇させ、7 日間保持した後、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、緑色の多面体ガーネット（最大粒径 0.7 mm）であった。主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 30.8wt.% とかなり多い為、前回同様、3価の Al を Cr が置換して、生じた結晶の化学組成は、 $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  となっている可能性が高い。つまり、イットリウム・クロム・アルミガーネットと考えられる。Fig. 4 に実体顕微鏡で観察し撮影した透明感のある濃い緑色の多面体ガーネット単結晶集合体を示す。結晶のサイズが小さいのは、フラックスの全体量を減らした事に起因すると考えられる。

### 14. YAG-F-7

今回の run は、前回の run に比べ、主成分、着色剤、フラックスの量比は同一で、全体量を 8 割程に減じている。着色剤  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は前回同様、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  に対してモル比で、0.7 倍とし、主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 30.8wt.% となっている。フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 6.2 倍程度で前回と同じである。昇温率を  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  とかなり急速に  $1,050^\circ\text{C}$  まで上昇させ、2 日間保持した後、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $950^\circ\text{C}$  まで下げて 6 日間保持し、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、薄茶色の多面体ガーネット（最大粒径 0.2 mm）であった。  $950^\circ\text{C}$  まで下げて 6 日間保持したのは、アニーリングの効果をみる目的であったが、結果的に結晶がむしろ小さくなってしまったので、アニーリン

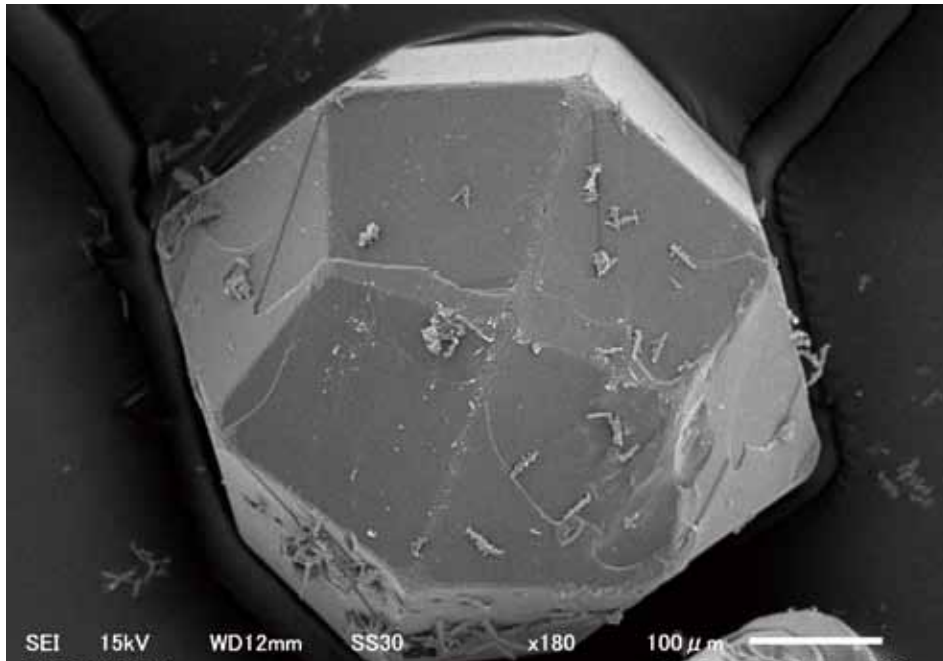


Fig. 5. Scanning electron microscope (SEM) image of YAG (trapezohedron).  
Sample: GAT-AK3-2

グの効果は無いと判断される。主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 30.8wt.% とかなり多い為、前回同様、3価の Al を Cr が置換して、生じた結晶の化学組成は、 $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  となっている可能性が高い。つまり、イットリウム・クロム・アルミガーネットと考えられる。

### 15. YAG-F-9

今回の run は、主成分の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び着色剤  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量比をモル比で 1 : 1 : 1 とし、フラックスは、 $\text{PbO-PbF}_2$  系を用い、主成分と着色成分を足した総量に対し重量比で、 $\text{PbO}$  は 2.8 倍、 $\text{PbF}_2$  は 3.1 倍としている。着色剤の量はかなり多く、主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 46.2wt.% となっている。フラックスの全量は、主成分と着色剤の合計重量の約 5.9 倍程度で前回に比べ、全体的にフラックスの量は少なくなっている。昇温率を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  に上昇させ、7日間保持した後、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、茶色の多面体ガーネット（最大粒径 2.5 mm）であった。全体的に緑色で結晶中心部にピンク色の部分が存在し、water-melon 型の結晶となっているものもあった。これらも主成分全体量に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は 46.2wt.% とかなり多い為、前回同様、3価の Al を Cr が置換して、生じた結晶の化学組成は、 $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  となっている可能性が高い。つまり、イットリウム・クロム・アルミガーネットと考えられる。

## VI. 結晶形態

今回の合成実験で得られた結晶及び結晶集合体の内、結晶形の美しいものについて、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて結晶形態の観察を行った。

基本形は、 $d\{110\}$  面で囲まれた十二面体 (dodecahedron) と  $n\{211\}$  面で囲まれた二十四面体 (trapezohedron) であるが、 $n\{211\}$  面と  $d\{110\}$  面の共存する結晶や  $d\{110\}$  面と  $s\{320\}$  面の共存する結晶も見られた。Fig. 5 に  $n\{211\}$  面で囲まれた二十四面体 (trapezohedron) 単結晶 (粒径約 5 mm) の、又 Fig. 6 に二十四面体の多結晶集合体の SEM 像をそれぞれ示す。Fig. 6 の二十四面体結晶の中には、小さいが  $d\{110\}$  面が見られるものもある。Fig. 7 に  $d\{110\}$  面で囲まれた十二面体 (dodecahedron) の基本形に  $s\{320\}$  面が生じている単結晶 (hexoctahedron, 粒径約 4 mm) の、又 Fig. 8 にそれらの多結晶集合体の SEM 像をそれぞれ示す。Fig. 9 に、Dana (1959) により描かれたガーネットの結晶形態図を示す。Dana の図中の

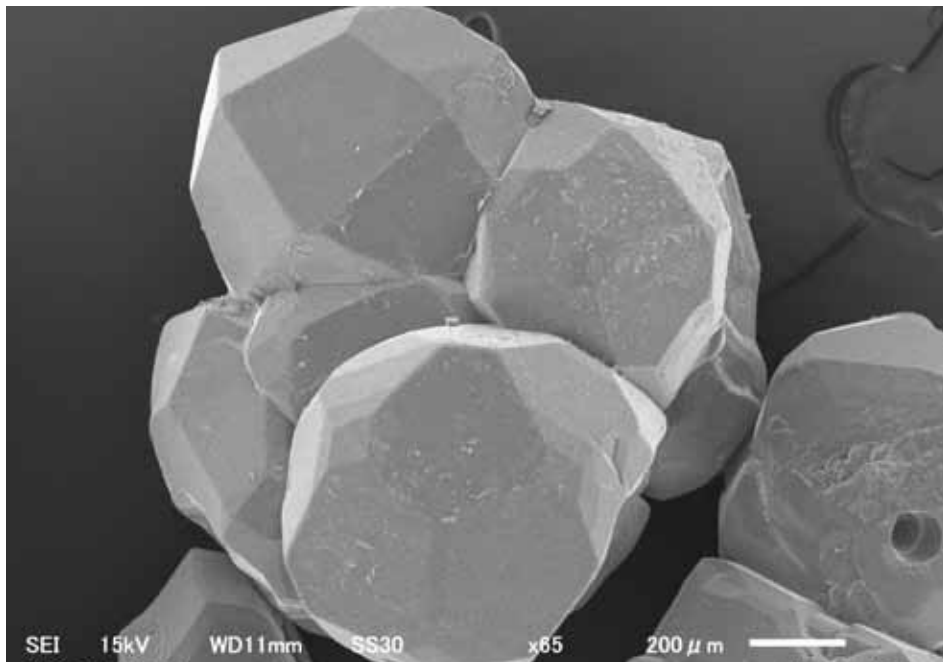


Fig. 6. Scanning electron microscope (SEM) image of the assemblage of YAGs (trapezohedron). Sample: GAT-MI4

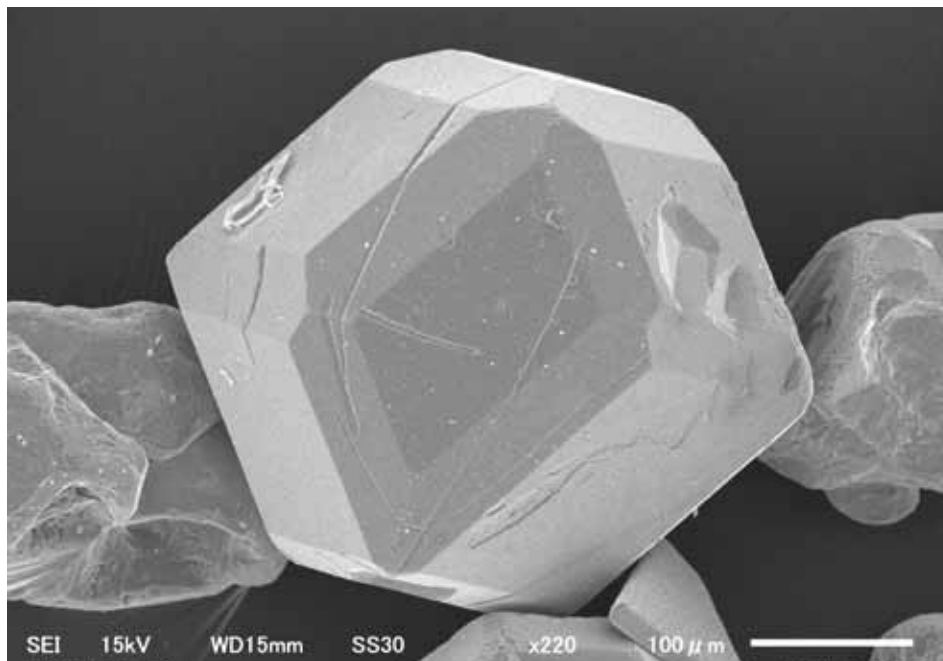


Fig. 7. Scanning electron microscope (SEM) image of YAG (dodecahedron). Sample: YAG-F1

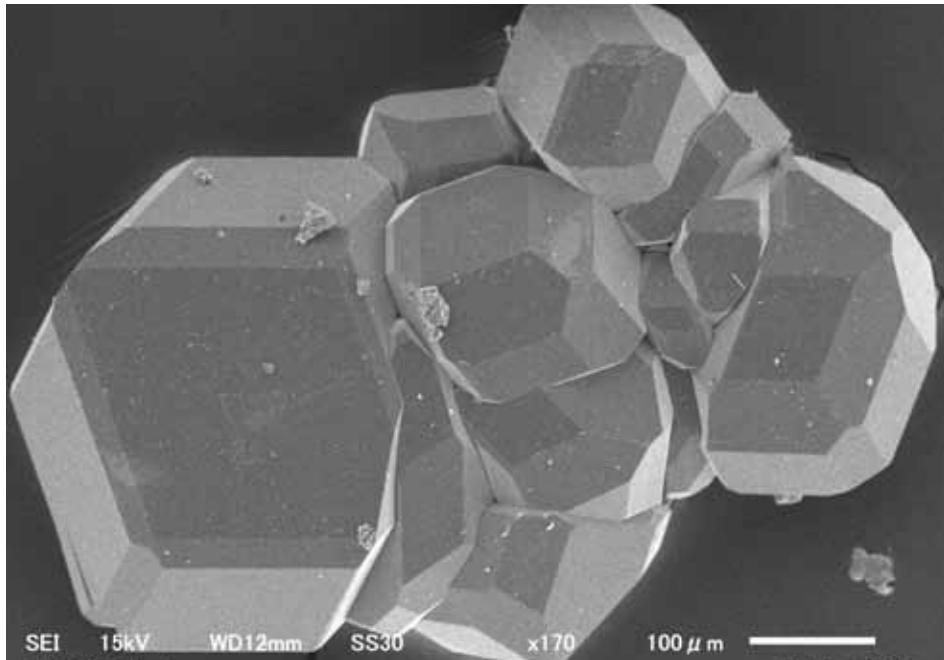


Fig. 8. Scanning electron microscope (SEM) image of the assemblage of YAGs (dodecahedron). Sample: GAT-MII

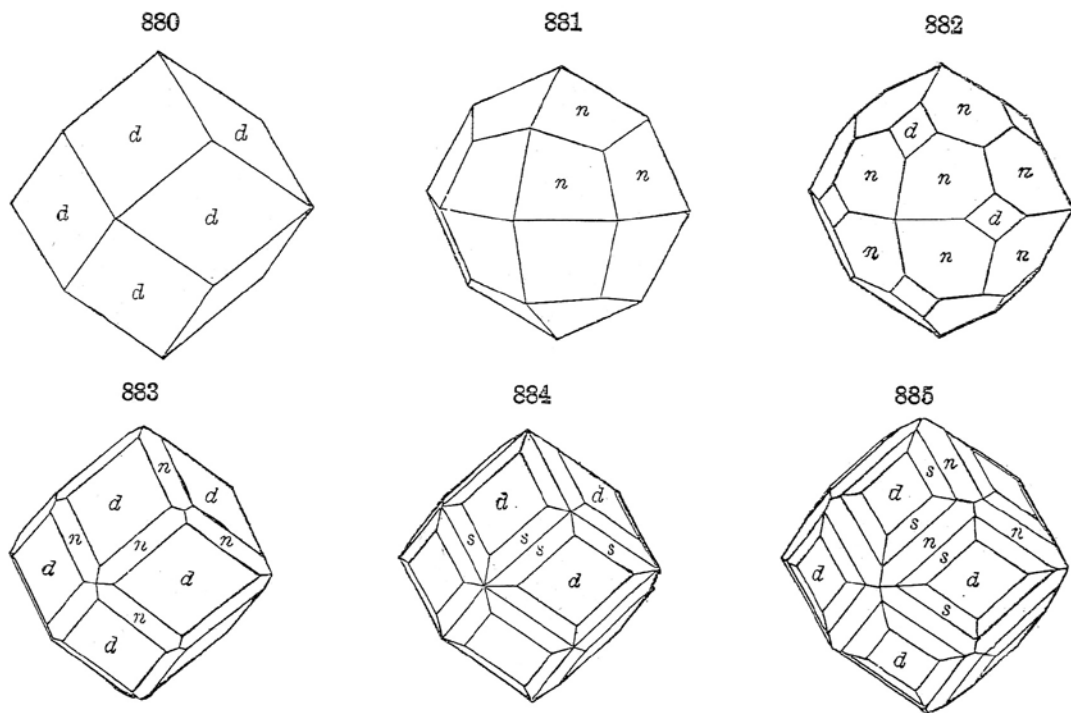


Fig.9. Crystal forms of garnet. From Dana (1959) showing d(110), n(211) and s(321)



Table 2. Main X-ray powder-diffraction data and lattice constants obtained by least-square method for YAGs

JCPDS Card No. = 330040			GAT-AK3-1		GAT-AK3-2		GAT-AK4-1		GAT-AK4-2	
Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0 wt.%			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1.35 wt.%		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2.70 wt.%		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5.05 wt.%		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10.1 wt.%	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4.905	27	211	4.924	22	4.935	21	4.946	24	4.973	18
3.210	19	321	3.216	15	3.218	26	3.227	18	3.241	17
3.002	27	400	3.009	41	3.011	20	3.015	23	3.027	23
2.687	100	420	2.688	100	2.693	100	2.696	100	2.704	100
2.452	20	422	2.453	19	2.457	29	2.461	19	2.466	19
2.192	23	521	2.193	26	2.196	27	2.201	26	2.205	25
1.9474	26	532	1.9498	28	1.9513	24	1.9537	26	1.9577	28
1.7330	17	444	1.7348	19	1.7354	13	1.7379	14	1.7409	23
1.6652	31	640	1.6659	37	1.6676	29	1.6693	39	1.6721	37
1.6046	28	642	1.6055	31	1.6065	30	1.6086	32	1.6107	34
1.5006	10	800	1.5017	28	1.5030	6	1.5043	10	1.5065	13

Cubic  $1a\bar{3}d$ 

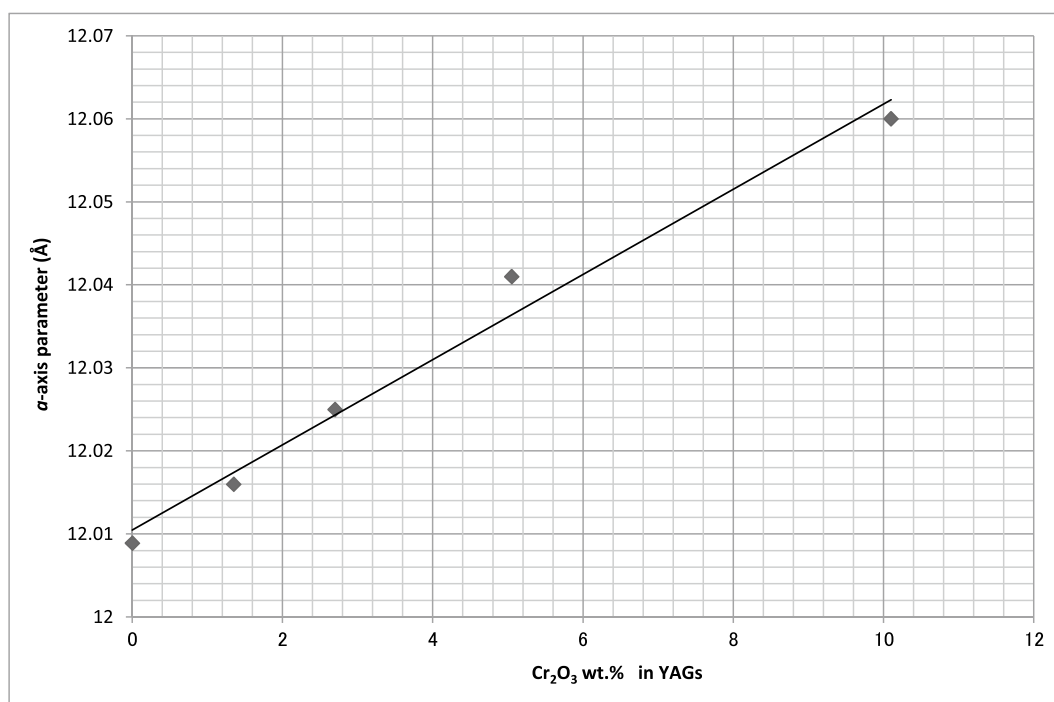
$a (\text{Å}) = 12.0089(3)$

$a (\text{Å}) = 12.016(1)$

$a (\text{Å}) = 12.025(2)$

$a (\text{Å}) = 12.041(2)$

$a (\text{Å}) = 12.060(3)$

Fig.10. Relationship between  $a$ -axis parameter and the content of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in YAGs.

881 番と Fig. 5 の単結晶, 及び 884 番と Fig. 7 の単結晶の形態が良く一致していることが判る。

## VII. 結晶学的データ

### 1. X線粉末回折法

今回の合成実験では、主成分として、 $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  を使用し、 $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$  の反応で、多くの run において  $Y_3Al_5O_{12}$  の結晶を得ることが出来た。赤色に着色させる目的で、主成分全体量に対し、1.35 ~ 10.1wt.% の  $Cr_2O_3$  を加えて色の濃さの変化を調べたが、1.35wt.% では薄いピンク色であるが、2.7wt.% 程度で濃いピンク色となり、10.1wt.% 程度では濃い赤色の結晶が得られることが判明した。 $Cr_2O_3$  の量が 10.1wt.% 程度の run で生じた結晶は、組成が  $Y_3Cr_2Al_3O_{12}$  に近い Yttrium-Chromium-Aluminum Garnet (YCAG) と成っている可能性が高いが、EPMA での分析を行っていない為、ここでは、YAG に微量成分として Cr が入った結晶として解釈しておく。Table 2 に、純粋な組成の YAG (JCPDS Card No.=330040) と run GAT-AK3-1, GAT-AK3-2, GAT-AK4-1, GAT-AK4-2, で得られた YAG の X 線粉末データと最小二乗法により計算された各結晶の格子定数 ( $a$  軸の長さ) を示している。Fig. 10 に出発物質の  $Cr_2O_3$  の主成分に対する重量%と格子定数 ( $a$  軸の長さ) との関係を示す。 $Al^{3+}$  のイオン半径は 4 配位で  $0.49\text{\AA}$ , 6 配位で  $0.51\text{\AA}$ ,  $Cr^{3+}$  のイオン半径は  $0.65\text{\AA}$  なので、 $Al^{3+}$  を  $Cr^{3+}$  が置換することにより、格子定数 ( $a$  軸の長さ) が大きくなっていると考えられる。この図を見る限り、 $Cr_2O_3$  の主成分に対する重量%

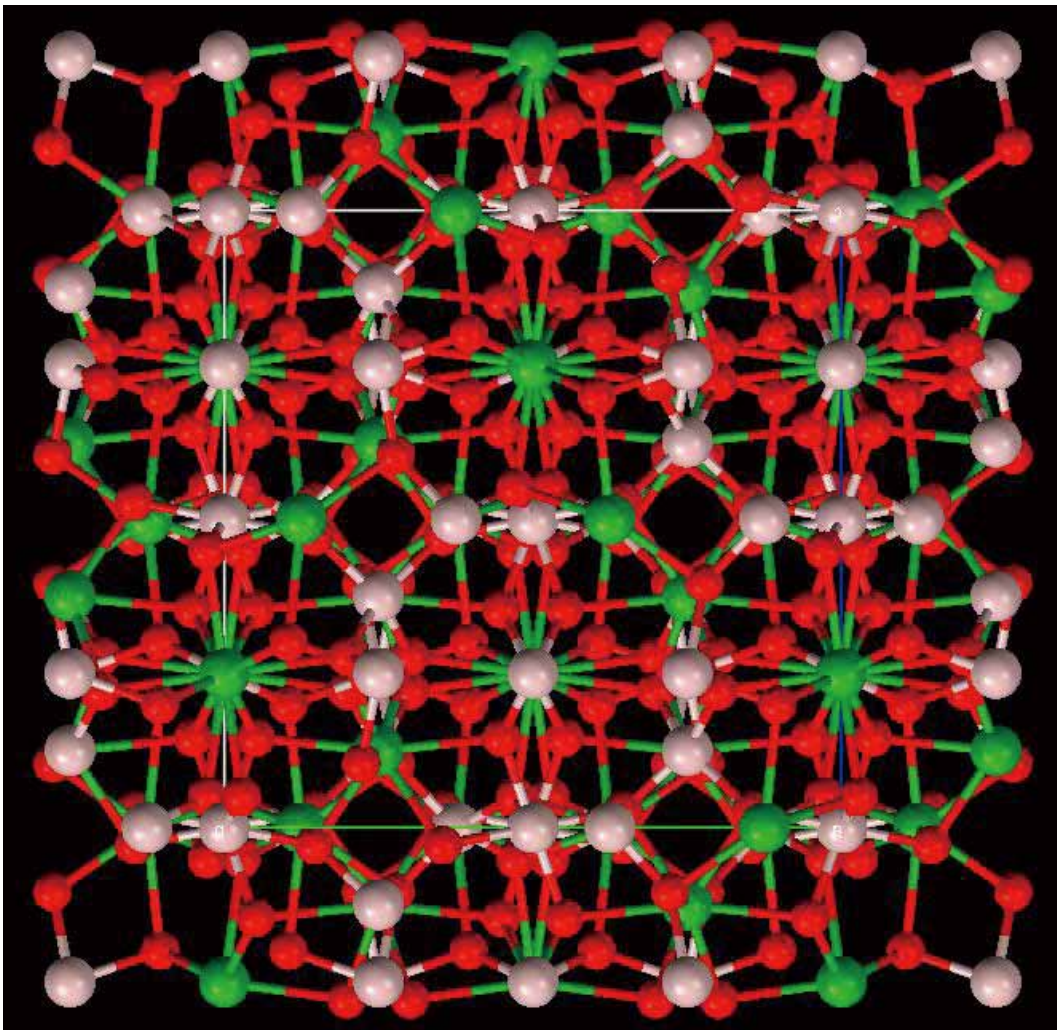


Fig.11. Ball-and-stick representation of YAG projected to b-c plane.

Green ball is yttrium, pink ball is aluminum, and red ball is oxygen.

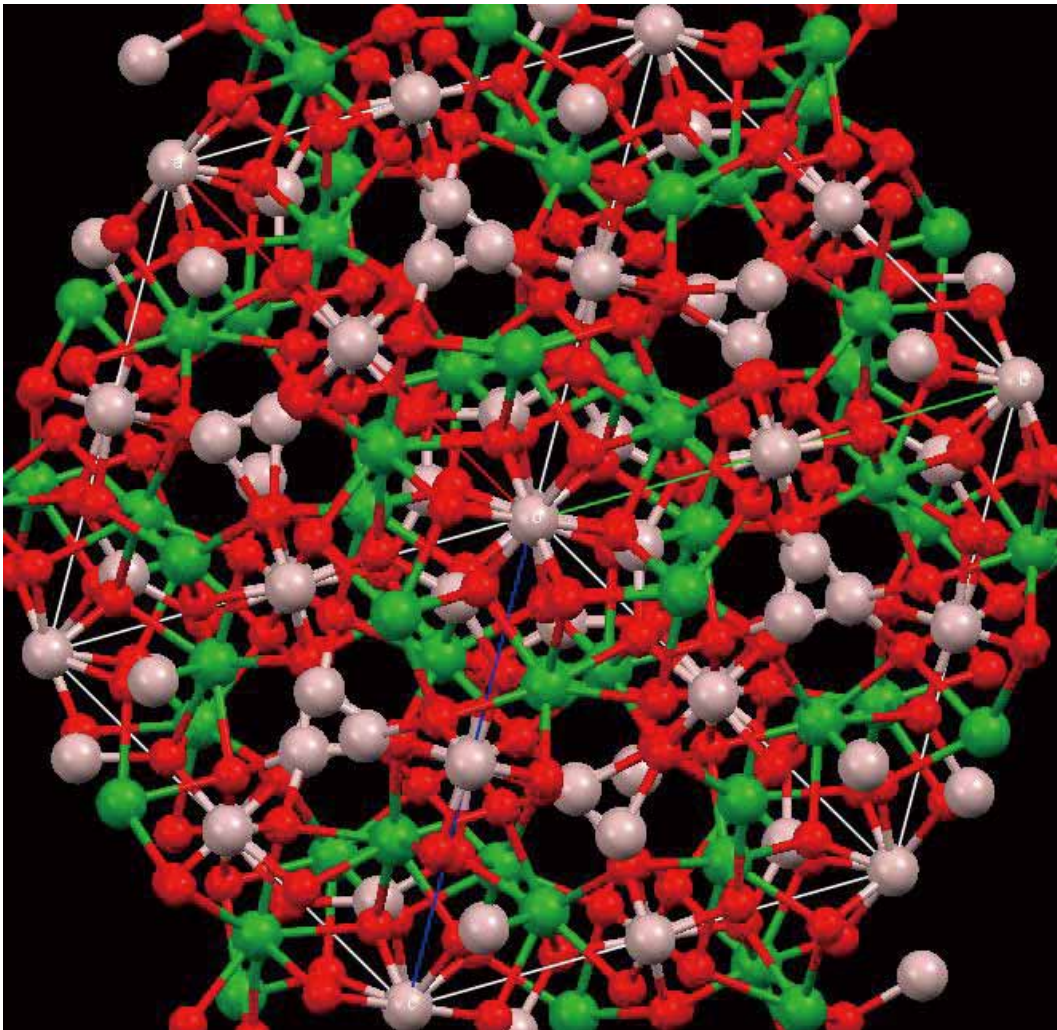


Fig.12. Ball-and-stick representation of YAG projected to (111) plane.  
Green ball is yttrium, pink ball is aluminum, and red ball is oxygen.

格子定数 ( $a$  軸の長さ) は、ほぼリニアの関係にあると言えよう。

GAT-AK4-2, GAT-AK5-1, GAT-AK5-2, GAT-MI-4, GAT-MI-5, YAG-F-2 から YAG-F-9 までの run で得られた結晶は、出発物質中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量が 10 wt.% を超えている為、 $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  の反応で生じた Yttrium-Chromium-Aluminum Garnet (YCAG) の成分を保有していると考えられる。EPMA で組成を確認したわけでは無いので正確なところは不明だが、YAG 成分と YCAG 成分が混じり合った固溶体 ( $\text{Y}_3(\text{Cr},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ ) を形成していると考えるのが合理的と思われる。これらの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の含有量の多い run で得られた YAG の格子定数は、小さくなる傾向を持ち、Fig. 10 に示されるリニアの関係を満たさなくなる。 $\text{Y}^{3+}$  のイオン半径は  $0.88\text{\AA}$  とかなり大きいので、 $\text{Y}^{3+}$  を置換して  $\text{Cr}^{3+}$  が入り込むと、格子定数が小さくなることが考えられ、 $(\text{Y},\text{Cr})_3(\text{Al},\text{Cr})_5\text{O}_{12}$  という固溶体を形成している可能性もある。いずれにしても、今後 EPMA 等で化学分析を行ってからさらに深い議論をする予定である。

## 2. 4 軸 X 線回折法

今回の合成実験で得られた YAG の結晶の内、サイズの丁度良い (粒径 0.9 mm) の単結晶 (GAT-MI-2A) を用いて、4 軸 X 線回折計 (Bruker SMART APEX II System, 50kV, 30mA, Mo-K  $\alpha$ ,  $-173^\circ\text{C}$ ) にて、単結晶の X 線データを取ってみた。Fig. 11 に  $a$  軸方向から見た  $b$ - $c$  面への結晶投影図を、又、Fig. 12 に  $[111]$  方向から見た  $(111)$  面への結晶投影図を示す。赤玉が酸素 (O)、ピンク玉がアルミニウム (Al)、緑玉がイットリウム (Y) 原子を表す。イットリウム (Y) 原子は八配位で立方体の中心に位置し、ア



ルミニウム (Al) 原子は、四配位の場合は正四面体の中心に、又、六配位の場合は八面体の中心に位置していることが判る。この結晶は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が主成分に対して 1.26 wt.% 程含まれているが、クロム (Cr) 原子は、アルミニウム (Al) 原子を置換して存在していると考えられる。

### VIII. まとめ及び考察

今回、主成分に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を、着色成分に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用い、フラックス法にて YAG の合成実験を行ってみた。フラックスとしては、従来  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の三試薬が用いられていたが、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbF}_2$  の二試薬でも十分な大きさの綺麗な結晶を得ることが判明した。又、従来主成分の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量比は、モル比で 3 : 6.21 とされていたが、YAG の組成 ( $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ ) のモル比、3 : 5 にすべきと判断し、主たる実験は 3 : 5 に固定して行われた。着色成分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は、主成分に対して、1.35 ~ 46.2 wt.% と変化させた結果、得られた YAG の色は、薄ピンク→濃いピンク→赤→濃い赤→緑→濃い緑→茶→濃い茶色と変化することが判明した。薄ピンク→濃いピンク→赤→濃い赤までの YAG は、Al の三価のサイトに Al を置換して Cr が入っている為の着色と考えられ、緑→濃い緑→茶→濃い茶色の YAG は、出発物質の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量が主成分に対して 30 wt.% 以上なので、Cr が Al の三価のサイトだけではなく、Y のサイトにも入り込んで  $(\text{Y,Cr})_3(\text{Al,Cr})_5\text{O}_{12}$  という固溶体を形成し、Cr が主成分を為す白色鉱物としての色であるとも考えられる。今後、EPMA 等を用いて、正確な定量化学分析を行う必要がある。今回の合成実験で得られた結晶の基本形は、 $d\{110\}$  面で囲まれた十二面体 (dodecahedron) と  $n\{211\}$  面で囲まれた二十四面体 (trapezohedron) であり、 $n\{211\}$  面と  $d\{110\}$  面の共存する結晶や  $d\{110\}$  面と  $s\{320\}$  面の共存する hexoctahedron の結晶も見られた。化学組成と結晶形態との関係については、今後の化学分析研究に待たれる。結晶を大きく成長させる為には、最高到達温度を 1,050℃ 以上とし、昇温率を上げ、最高温度での保持時間を出来るだけ長く (1 週間以上) とる必要がある。又、主成分に対するフラックスの量も出来るだけ多く (重量比で 10 倍以上) とれば、liquidus の温度を下げ、結晶成長を促進することになると考えられる。

### 参 考 文 献

- 宮沢靖人・進藤勇・本間茂・森泰道・北村健二・小松啓 (1974) フラックス法による YAG 単結晶の合成。日本結晶成長学会誌, Vol.1, No.2, p.21
- 田窪宏・久米昭一・小泉光恵 (1974) YAG の粒成長。日本結晶成長学会誌, Vol.1, No.2, p.17
- 本間茂・森泰道・進藤勇・宮沢靖人・北村健二・小松啓 (1974) Flux Grown YAG の欠陥について。日本結晶成長学会誌, Vol.1, No.2, p.18
- 進藤勇・小松啓 (1975) フラックス法による YAG 単結晶の点状欠陥。日本結晶成長学会誌, Vol.2, No.2, p.41
- 荒井芳博・佐藤実・対馬国郎 (1976) YAG と共存する  $\text{YAlO}_3$  のフラックス法による結晶成長。日本結晶成長学会誌, Vol.3, No.3, p.111
- 北村健二・宮沢靖人・本間茂・森泰道 (1976) 複屈折による YAG 単結晶のキャラクタリゼーション。日本結晶成長学会誌, Vol.3, No.3, p.18
- 上野禎一・福嶋つかさ・西山恵梨・小平希望・土橋健太郎・長澤五十六 (2013) フラックス法によるエメラルドの合成と副産物に関する研究。福岡教育大学紀要, 第 62 号, 第 3 分冊, 61-74.
- 福森崇文・上野禎一 (2010) フラックス法による YAG の合成。2010 年度日本地質学会西日本支部例会, 講演要旨集, p.18.
- 上野禎一・福森崇文・狩谷明子・今井茉理奈・長澤五十六 (2012) フラックス法によるイットリウムガーネットの合成。2012 年度日本鉱物科学会講演要旨集, p.117.
- 大石修治 (1994) エメラルド結晶のやさしい作り方。セラミックス, 29, No. 5, 417-420.
- 大石修治・近藤人資・小林壮・渡辺章司・若林信一・住吉義博 (1997) ルビー結晶のフラックス育成。日本化学会誌, 1997, No. 2, 107-111.
- 大石修治・手島勝弥・宮本亮・宮坂晃・鈴木孝臣 (2006) ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長。化学と教育, 54, No. 6, 356-358.

- 金子 恭子 (2004) フラックス法によるガーネットの合成 (I)  
平成 14 年度福岡教育大学卒業論文
- 舩岡 悠 (2005) フラックス法によるガーネットの合成 (II)  
平成 16 年度福岡教育大学卒業論文
- 福永 いくみ (2006) フラックス法によるガーネットの合成 (III)  
平成 17 年度福岡教育大学卒業論文
- 福森 崇文 (2009) フラックス法によるガーネットの合成  
平成 21 年度福岡教育大学修士論文
- 狩谷 明子 (2010) フラックス法によるガーネットの合成 (IV)  
平成 22 年度福岡教育大学卒業論文
- 今井 茉理奈 (2012) フラックス法によるガーネットの合成 (V)  
平成 24 年度福岡教育大学卒業論文
- Dana E. S. (1959) A Textbook of Mineralogy. John Wiley & Sons, Inc. 851pp.