

解説

フラックス成長とその歴史

大石修治*, 手嶋勝弥

信州大学工学部環境機能工学科 380-8553 長野市若里 4-17-1

Flux Growth and Its History

Shuji OISHI*, Katsuya TESHIMA

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University,
4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received April 21, 2007; E-mail: oishish@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Single crystals have always attracted mankind. Crystal growth is an important area of materials science, and more attention was paid to synthetic crystals. Flux growth is defined as the use of a liquid inorganic compound or metal at elevated temperature as a solvent for crystallization. The major advantage of flux method is that crystal growth occurs at a lower temperature than that required for the growth from the pure melt. The flux growth dates back to the first half of the 19th century. From this time the activity and interest in flux growth began to increase. The early success achieved was not followed up, because more attractive method was devised. Again, the use of fluxes to grow crystals began with the work of BaTiO₃ crystals from KF flux. In the recent years, flux growth have been used with increasing frequency to grow crystals for electronic devices and physical measurements. Flux growth is the most versatile method of growing crystals.

Key Words: Flux Growth, Single Crystal, History, Gemstone, Barium Titanate

1. はじめに

単結晶(以下、結晶と表記する)は、原子、分子やイオンが三次元的に規則正しく配列し、その物質の究極の物性を示す。結晶材料は、研究用試料としてだけでなく、人間社会のためにきわめて重要な役割を果たしている。身の回りの時計やパソコンの中では、水晶やシリコンの結晶が活躍している。大部分の宝石も結晶である。

天然での結晶は、鉱物として産出する。高品質な鉱物も数多い。しかし、一般に、鉱物には産出の不安定さ(枯渇の心配)や品質のバラツキがある。人工で育成した結晶は、一定の品質をもち、安定に供給することができる。材料工学に、人工結晶を欠くことはできない。

結晶の育成は、液相法、気相法と固相法に分類できる。大きな結晶の育成には、構成原子などの再配列のしやすさのために、液相を経由することが一般的である。目的結晶の化学組成と全く同じ組成の液相からの結晶育成が融液法である。必ず融点以上にまで加熱する必要がある。過冷却が結晶化の駆動力であるので、冷却方法を工夫して結晶を育成する。この方法には、大型結晶を比較的短い時間で育成できる長所がある。一方、溶液法には、水溶液法、水熱法およびフラックス(融剤)法がある。結晶化の駆動力は過飽和であるので、溶液の徐冷や溶媒の蒸発で結晶を育成する。水溶液法では、水を溶媒とし、室温に近い温度での結晶成長である(例えば、塩化ナトリウム)。水熱法では、同じく水を溶媒とし、高温高圧の条件下で結晶を育成する(例えば、水晶)。水溶液法や水熱法の適用には、所定の条件下で目的結晶の構成成分が水に溶解する必要がある。水以外の物質(無機化合物や金属など)を溶媒とする結晶育成法がフラックス法である。フラックス法の最大の長所は、物質の融点よりもはるかに低い温度

で結晶が成長することである。この方法によると、小さな環境負荷のもとで結晶を育成できる(環境調和型科学技術)。適切なフラックスを選択すれば、多種類の結晶を育成できる。フラックス法は、小さくても価値の高い物質や研究試料用物質の結晶育成を得意とする手法である。この方法によれば、酸化物だけでなく、ホウ化物、ケイ化物あるいはハロゲン化物などの結晶も育成することができる。

本解説では、フラックス法の長所や短所、フラックス選択、実験方法などについて概説する。科学的に記述できるフラックス法は、19世紀にスタートした。20世紀前半での空白時代を経た後に、20世紀半ばから機能性結晶の育成に再びフラックス法が多用されてきた。それらの歴史を振り返る。

2. フラックス法

2.1 長所と短所

フラックス法は、状態図(相図)の液相線(溶解度曲線)を利用して結晶を育成する方法である。結晶-フラックス二成分系の共晶型状態図を模式的に Fig.1 に示す。フラックスは、結晶 A から共晶組成 X_E の範囲内で A の融点を下げる作用をする。 X 組成の混合物を T_1 まで加熱すると、点 a で示される液相になる。それをゆっくり冷却し、温度 T_2 (点 b) にまで達すると、結晶が成長し始める。温度 T_3 では、結晶成長は続いている(溶液の化学組成 X_L)。さらに、その成長は共晶温度 T_E まで続く(溶液の化学組成 X_E)。この時、温度 T_3 や T_E における結晶の収量を「この原理」により求めることができる。以上のように、目的結晶が成長する温度は結晶の融点 (T_A) よりもはるかに低い。したがって、高融点の物質(例えば、ThO₂)、分解溶解する物質(例えば、Y₃Fe₅O₁₂=YIG)や多形転移がある物質(例えば、BaTiO₃)などの結晶を育成できる。

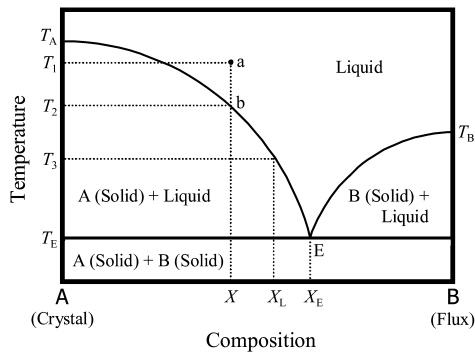


Fig.1 Typical eutectic phase diagram in the crystal-flux system.

フラックス成長した結晶は、結晶構造を反映したフラットな結晶面で囲まれた自形をもつ。そのために、結晶方位の指定が容易である。熱歪みも少ない。さらに、フラックス法の装置が簡便であり、操作がやさしいことも長所である。

一方、フラックス法の短所は、結晶中にフラックス不純物が混入する可能性がある、成長する結晶が比較的小さい、結晶育成に時間がかかる、成長の過程が複雑である、などである。不純物やサイズの欠点は、適切なフラックスを選択し、実験に工夫を加えれば克服できることが多い。成長過程の複雑さは、予期しない化合物結晶を生成させ、新たな材料開発につながるセレンディピティをもたらす可能性がある。

フラックス法については、多くの文献がある[1-38]。それらの例を著書[1-29]や解説など[30-38]に分類して記述する。日本では、世界的に見ても早い時期(1966年)に、日本物理学会が編集して「単結晶作成法」を出版した。

2.2 フラックス選択

結晶-フラックス系の組み合わせの善悪が、結晶が成長するか否かを決定する。適切なフラックスは、高品質結晶を育成する。フラックス育成実験で、フラックス選択が最も基本的で重要である。

フラックス成長では、必ず溶解-晶出のプロセスを経る。高温で溶質を溶解するためには、結晶とフラックス間の化学的性質の類似性が必要である。溶液から目的結晶が晶出するためには、相違性もほしい。フラックスには、溶質とある程度の類似性と相違性が同時に要求される。化学的性質の知見を用いて、結晶とフラックスの関係を調べると、適切なフラックスを選択できる可能性が高くなる[27,28,39]。この化学的知見は、フラックスの評価に使うこともできる。

具体的なフラックス選択は、一般的ルールがないために難しい。普通には、過去の育成例[1-38]を参考にして経験的に試行錯誤で選ぶことが多い。特に文献[9]の第10章の表は役立つ。結晶-フラックス系の状態図があれば、フラックス選択の重要な情報になり、調合物組成や温度条件までもが決まる。過去の育成例や該当の状態図がない場合、目的結晶と類似した化合物結晶の育成例を参考にして、試行錯誤的な実験を繰り返してフラックスを選択することもある。化学的知見を用いて設定したフラックス選択指針[28,39]も参考になる。

2.3 実験方法

今、地球環境の保全や改善を考慮しなければならない時代である。できる限り環境負荷の小さい条件下で、安全に高品質結晶を作りたい。工場や実験室では、整理整頓に努め、換気などに気をつけたい。もちろん、感電にも気をつけなければならない。

溶質やフラックスとして用いる試薬は、常に製品安全データシート(MSDS)[40]を参照し、正しく使いたい。可能な限り取り扱いがやさしく無毒であることが望まれる。試薬が劇物や毒物に属する場合には特に入念な取り扱いが必要である。

フラックス育成実験に必要な装置は電気炉である。電気炉を運転するために、温度制御装置が付属しているといっそう便利である。高温溶液を保持する容器には、白金るつぼが一般的である。白金るつぼをそれよりもいくらか大きな磁器るつぼに入れ、両者の隙間にアルミナ粉末を詰めると、るつぼの変形や破損を防ぐことができる。もし高温溶液が漏れても、アルミナ粉末が吸収するので、電気炉の汚染を小さく抑えることができる。

所定の化学組成になるように混合した調合物(溶質+フラックス)を白金るつぼに充填し、電気炉に入れる。それを所定の温度(900~1300℃が多い)まで加熱し、その温度で一定時間保持し、高温溶液を作る。その溶液を、(A)徐冷、(B)フラックス蒸発および(C)温度差(温度勾配の設定)により過飽和状態にする。その高温溶液から、結晶が成長する。

(A) 徐冷法: 最も多用される。最高温度に保持した高温溶液を 1~10 °C・h⁻¹ 程度の速度で所定の温度まで徐冷する。その後、電気炉の電源を切断し、放冷する。固化したフラックスを温水、酸やアルカリなどで溶解し、成長した結晶を取り出す。

(B) フラックス蒸発法: 一定温度に保持した高温溶液からフラックスをゆっくりと蒸発させる。結晶の取りだし法は、徐冷法の場合と同様である。

(C) 温度差(温度勾配)法: 高温溶液に温度差をつける。高温部に母剤をおき、白金線に固定した種子結晶を低温部に設置する。温度差をつけたままの状態を長時間保つ。高温部で溶けた母剤は、拡散や熱対流によって低温部に運ばれて、種子結晶上に成長する。成長した結晶を引き上げて、結晶を取り出す。

3. フラックス法の歴史

3.1 初期のころ(19世紀)

フラックス法の起源を明確に特定することは難しい。自然界では、地下におけるマグマからの鉱物の生成などに見られるように、フラックス法と同じあるいは類似の現象が起こっていたであろう。人類が火を使うようになり、火の近くのある土が固まる(土器)ことに気づいた。その後、窯を作る技術ができ、加熱温度が大幅に高められた。土器は陶磁器にまで展開した。陶磁器の作製の際には、意識の有無にかかわらず、フラックス法の類似現象が起こっていたであろう。フラックス法による結晶成長がスタートする準備は、経験的であるが、着々と進んでいた。

人工結晶に注意が払われたのは、18世紀からである[9]。19世紀になり、Na₄WO₃(ナトリウムタングステンブロンズ)をNa₂WO₄フラックスから育成した(1823年)[9]。そこでは、Na₂WO₄を水素蒸気で還元している。その後、多くの人たちがフラックス法に興味をもち、小さくても価値の高い宝石結晶の育成が盛んになった。ルビー[41]やエメラルド[42]などの宝石を中心とする酸化物結晶のフラックス育成が19世紀に盛んに行われた。

19世紀における結晶育成例をTable 1に示す。主にElwellとScheelの著書[9]を参考にし、他の文献からの情報を若干加えて作成してある。表中のカッコ内は発表の年である。これらの例中には、結晶育成の成否が混在している。表は、必ずしも厳密ではない。

Table 1 List of the crystals grown from fluxes during 19th century (The data were mainly collected from the work of Elwell and Scheel [9]).

Crystal	Flux (Year)	Crystal	Flux (Year)
AgCl	AgI (1877)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl)	CaCl ₂ , CaF ₂ (1852), CaF ₂ (1856), NaCl (1854), CaCl ₂ , CaF ₂ (1863), NaCl, KCl (1883, 1884)
Ag ₂ S	AgCl, SbCl ₃ (1886), Bi (1895, 1898)	CaSO ₄	KCl, MgSO ₄ +B ₂ O ₃ (1852), NaCl (1859), MnCl ₂ (1885)
Ag ₂ Se	Bi (1895, 1898)	CaSeO ₄	NaNO ₃ +KNO ₃ (1888)
Ag ₃ AsS ₃	S, As ₂ S ₃ (1877)	Ca ₂ (Ta,Fe) ₂ O ₇	K ₂ CO ₃ (1851)
Ag ₃ SbS ₃	S (1877)	CaTiO ₃	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ (1851), CaCl ₂ +SiO ₂ (1864), BaCl ₂ (1886)
AlB ₂	B ₂ O ₃ (1857), B ₂ O ₃ , Na ₃ AlF ₆ (1857)	CaWO ₄	NaCl+CaCl ₂ (1852, 1879), CaCl ₂ (1862, 1863)
AlB ₁₂	B ₂ O ₃ (1857, 1883)	CaSiO ₃	CaCl ₂ (1868, 1878)
Al ₃ B ₄₈ C ₂	B ₂ O ₃ (1876)	CaTiSiO ₅	CaCl ₂ (1865), CaSO ₄ (1892)
AlBO ₃	CdO+B ₂ O ₃ (1848, 1888)	CdO	Na ₂ B ₄ O ₇ (1898)
Al ₂ O ₃	KAl(SO ₄) ₂ +K ₂ CrO ₄ (1837), K ₂ S, K ₂ SO ₄ (1837, 1839, 1869), Na ₂ B ₄ O ₇ , BaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ (1848, 1851), K ₂ SO ₃ , Ca-phosphate (1839, 1861), K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ MoO ₄ (1882), PbO (1877, 1891), BaF ₂ , CaF ₂ , AlF ₃ (1858, 1888, 1890), Na ₃ AlF ₆ (1887, 1888), Silicates (1895,	CdS	CaCl ₂ , CaF ₂ , BaS (1861, 1882), K ₂ CO ₃ +S (1853), CdCl ₂ (1851)
Al ₂ SiO ₅	K ₂ CO ₃ +AlF ₃ (1890)	CdSe	CdCl ₂ (1900)
Au	Hg (1863)	CePO ₄	CeCl ₃ (1875)
B ₆ C	B ₂ O ₃ (1883)	CeO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ (1860, 1861)
BaO	Ba(NO ₃) ₂ (1877, 1878)	CoS	BaS+NaCl (1867)
BaSO ₄	KCl, NaCl, BaCl ₂ (1887), KCl (1852), MnCl ₂ (1885)	Co ₃ O ₄	CoCl ₂ (1887)
BaSeO ₄	NaNO ₃ +KNO ₃ (1888)	Co ₂ SiO ₄	CoCl ₂ (1889)
Be	BeCl ₂ (1883, 1884), KBeF ₃ (1899)	CoO	B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ (1851), CoCl ₂ +H ₂ O (1884), Co ₃ (PO ₄) ₃ +K ₂ SO ₄ (1886)
BeAl ₂ O ₄	CaB ₄ O ₇ , B ₂ O ₃ (1845, 1848, 1851), BeF ₂ , AlF ₃ , B ₂ O ₃ (1858), Na ₃ AlF ₆ (1887), Na ₂ S, K ₂ S (1888, 1890)	Cr ₂ O ₃	Ca-borate (1847, 1851), K ₂ Cr ₂ O ₇ +SiO ₂ (1854)
Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	B ₂ O ₃ (1848), Li ₂ Mo ₂ O ₇ (1888, 1890), LiVO ₃ (1888, 1893), Na ₂ SiO ₃ +B ₂ O ₃	CsHgCl ₃	CsCl (1892)
BeNaPO ₄	Na-phosphate (1890)	Cu	Silicates (1892, 1894)
BeO	K ₂ CO ₃ +SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ +SiO ₂ (1848, 1851, 1861), Na ₂ S, K ₂ S, Silicates (1888, 1890, 1891, 1893)	Cu ₅ FeS ₄	NaCl (1855), Na ₂ B ₄ O ₇ (1864)
Be ₂ SiO ₄	LiVO ₄ (1888)	Cu ₂ S	Pb (1895, 1898)
Bi	KNO ₃ (1830)	Cu ₂ Se	CuCl (1900)
Bi ₂ O ₃	KOH (1860, 1861)	CuWO ₄	NaCl (1879)
Bi ₂ S ₃	Bi (1842, 1895, 1898), Bi, S (1854), K ₂ S (1816, 1851, 1844), BiCl ₃ (1851, 1854)	CuZn ₂	Zn (1896)
C	Fe (1856, 1896), Olivine (1898, 1900)	Fe	FeCl ₂ (1850, 1900), Hg (1932)
CaAl ₂ Si ₂ O ₆	NaF, KF, CaF ₂ +diorite (1878, 1899)	FeAs ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ (1836, 1837)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ (ss)	AlF ₃ (1890), Augite (1878)	Fe ₃ As ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ (1878)
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	CaCl ₂ (1883)	FeAsS	Na ₂ S, Na ₂ S+Na ₂ CO ₃ (1851)
CaF ₂	CaCl ₂ , KCl, NaCl (1873)	FeCr ₂ O ₄	Na ₃ AlF ₆ (1887, 1888), B ₂ O ₃ (1851)
CaFeSi ₂ O ₆	Na ₂ B ₄ O ₇ (1890)	FeCr ₂ S ₄	FeCl ₂ , S (1891)
CaI ₂ O ₆	NaNO ₃ (1898)	(Fe,Mn)WO ₄	NaCl (1879)
CaMgSi ₂ O ₆	CaF ₂ , CaCl ₂ (1835), CaCl ₂ (1868), Na ₂ B ₄ O ₇ (1890), B ₂ O ₃ , Na-phosphate,	(Fe,Mn)Nb ₂ O ₆	FeF ₂ , MnF ₂ (1876)
CaMoO ₄	NaCl (1887)	Fe ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ (1854, 1867, 1869, 1898)
(Ca,Na) ₂ (Al,Mg)[(Si,Al) ₂ O ₇]	Na ₂ CO ₃ (1883), NaF+CaF ₂ +LiF, MgCl ₂ +CaCl ₂ +NH ₄ Cl (1899)	Fe ₃ O ₄	Silicates (1851), FeCl ₂ (1851), FeF ₂ +B ₂ O ₃ (1858), Na ₂ B ₄ O ₇ +PbO
Ca ₂ Nb ₂ O ₆ F	CaCl ₂ +NaF (1896, 1899), CaF ₂ (1876)	Fe ₃ P	Na ₂ B ₄ O ₇ (1856)
CaO	Ca(NO ₃) ₂ (1877, 1878)	(Fe,Ni) ₃ P	Na-phosphate (1863)
		FeS	Sb ₂ S ₃ (1888), FeCl ₂ (1886)
		FeS ₂	K ₂ S _x (1880)
		Fe ₂ SiO ₄	FeCl ₂ (1883, 1887)
		FeTiO ₃	FeCl ₂ (1892), Na ₂ B ₄ O ₇ (1867)
		FeWO ₄	NaCl (1861, 1879)
		Ir	FeS ₂ +Na ₂ B ₄ O ₇ (1882), Ag (1900)
		KAlSiO ₄	KCl (1887), KF (1892)

Table 1 Continued (1).

Crystal	Flux (Year)	Crystal	Flux (Year)
KAlSi ₂ O ₆	K- vanadate (1880, 1888), KVO ₃ (1888), KF (1892), NaF (1897)	PbCrO ₄	KCl (1852)
KAlSi ₃ O ₈	WO ₃ , Na ₃ PO ₄ , K ₃ PO ₄ , K ₂ SiF ₆ (1876, 1877, 1880)	PbMoO ₄	NaCl+PbCl ₂ (1852, 1863), NaCl (1881)
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ F ₂	KF+K ₂ SiF ₆ (1888), KF+NaF (1888)	PbO (Pb ₃ O ₄ , PbO ₂)	KOH (1857, 1861, 1883), KOH, NaNO ₃ , KNO ₃ (1890)
KFeSi ₃ O ₈	KVO ₃ (1888)	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	NaCl+PbCl ₂ (1852, 1858, 1863), PbCl ₂ (1887)
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂	MgF ₂ +KF (1888)	PbS	Na ₂ B ₄ O ₇ (1864), PbO, NH ₄ Cl (1890), Pb (1895, 1898)
K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂	K ₂ SiF ₆ +NaF+MgF ₂ (1887), K ₂ SiF ₆	PbSO ₄	CaCl ₂ (1880)
LiAlSiO ₄	LiVO ₃ (1890)	PbSe	PbCl ₂ , NaCl (1888), Pb (1895, 1898)
LiAlSi ₄ O ₁₀	LiVO ₃ (1880)	PbSeO ₄	NaNO ₃ , KNO ₃ (1888)
MgAl ₂ O ₄	B ₂ O ₃ (1848), AlCl ₃ +Na ₃ AlF ₆ (1887), Silicates (1895, 1899)	Pb ₃ (VO ₄) ₃ Cl	PbCl ₂ (1871, 1873, 1883)
Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	NaCl, MgCl ₂ , B ₂ O ₃ (1860)	PbWO ₄	NaCl+PbCl ₂ (1852), NaCl (1861)
MgCr ₂ O ₄	B ₂ O ₃ (1851)	Pt	Silicates (1851), NaNO ₃ (1857)
MgF ₂	KCl, NaCl (1863, 1876, 1877)	PtAs ₂	Na ₂ CO ₃ (1875)
(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Silicates (1823)	PtTe ₂	Te (1897)
MgO	Ca-borate, B ₂ O ₃ (1851), MgCl ₂ (1854, 1859), MgCl ₂ +H ₂ O (1861), MgSO ₄ , K ₂ SO ₄ (1861), MgCl ₂ +SiO ₂ +ZrO ₂	Rh	Pb, Bi (1900)
Mg ₂ PO ₄ F	MgCl ₂ (1863)	Ru	Na ₂ B ₄ O ₇ +FeS ₂ (1879), Pb (1900)
MgSiO ₃	B ₂ O ₃ , KOH (1851, 1855), CaCl ₂ , MgCl ₂ (1865), MgCl ₂ (1868)	RuS ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ +FeS ₂ (1879)
MgTiO ₃	MgCl ₂ (1863, 1865, 1892)	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ O ₃ +S+I (1893), SbCl ₂ (1851)
Mn ₃ Al ₂ Si ₅ O ₁₂	MnCl ₂ (1883, 1884)	Se	Na ₂ Se _x (1855)
MnCr ₂ O ₄	B ₂ O ₃ (1851, 1887, 1888)	Si	Al+SiCl ₄ (1856)
(Mn,Fe)WO ₄	NaCl (1861, 1897)	SiO ₂ (Quartz)	Na ₂ Si ₂ O ₅ +K ₂ SiF ₆ (1888), Na ₂ WO ₄ , Li ₂ WO ₄ +B ₂ O ₃ (1880), LiCl (1881)
MnO	B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ (1851)	SiO ₂ (Tridymite)	Alkali phosphate, Na ₂ WO ₄ , CaCl ₂ (1880), LiCl (1881), Alkali phosphate, Silicates (1869), Na ₂ WO ₄ (1870, 1878), Na ₂ WO ₄ , NaVO ₃ , Na ₃ PO ₄ (1880)
Mn ₃ O ₄	Na ₂ B ₄ O ₇ (1861), CaCl ₂ (1861), Silicates (1876)	SiO ₂ (Cristobalite)	Na ₂ B ₄ O ₇ +BeO (1887)
MnSiO ₃	MnCl ₂ (1883, 1884, 1885, 1887)	SiP ₂ O ₇	HPO ₃ (1883)
Mn ₂ SiO ₄	MnCl ₂ (1884)	Sn	Pb, Bi (1843)
MnWO ₄	NaCl (1861)	SnO ₂	Slags (1859, 1888), Sn (1899), Na ₂ B ₄ O ₇ (1870)
MoO ₂	K ₂ CO ₃ +B ₂ O ₃ +MoO ₃ (1881)	SnP ₂ O ₇	HPO ₃ (1886, 1888)
MoS ₂	K-molybdate (1889, 1891), MoO ₃ (1887, 1890)	SnS	SnCl ₂ (1855)
NaAlSi ₃ O ₈	WO ₃ , Na ₂ WO ₄ , P ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ (1874, 1880)	SnSb	Sn (1898, 1897)
Na ₃ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ ·CaSO ₄	Na ₂ SO ₄ (1885), Salts and silicates (1892, 1893, 1899)	SnSe	SnCl ₂ (1866)
Na ₃ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ ·NaCl	NaCl (1876, 1892, 1899)	SrO	Sr(NO ₃) ₂ (1877, 1878)
Na ₆ Al ₆ O ₂₄ ·Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ (1883, 1899)	SrSO ₄	NaCl, SrCl ₂ , KCl (1883, 1887), KCl
NaCrS ₂	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (1873, 1897)	SrSeO ₄	NaNO ₃ +KNO ₃ (1888)
NaNbO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ (1860, 1861, 1887, 1888, 1889)	Ta ₂ O ₅	B ₂ O ₃ +BaCO ₃ (1887, 1888, 1889), B ₂ O ₃ (1896, 1899)
(Na,K)AlSiO ₄	Na-vanadate, Na ₂ CO ₃ (1880)	ThO ₂	B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ (1893, 1896), Na ₂ B ₄ O ₇ (1860, 1862, 1863), K ₃ PO ₄ (1889)
Na ₂ WO ₃	Na ₂ WO ₄ +H ₂ (1823)	ThP ₂ O ₇	HPO ₃ (1885)
Nb ₂ O ₅	B ₂ O ₃ (1887, 1888, 1889, 1896, 1899)	TiO ₂ (Rutile)	B ₂ O ₃ , Phosphates, Alkali silicates (1851), Na ₂ B ₄ O ₇ (1867), Phosphates (1894), Na ₂ WO ₄ (1880), BaCl ₂ (1886), SnO ₂ , SiO ₂ (1861)
NiAs	NiCl ₂ (1851)	TiO ₂ (Anatase)	Phosphates (1894)
NiO	B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ (1851), NiCl ₂ +H ₂ O (1884), Ni ₃ (PO ₄) ₂ +K ₂ SO ₄ (1886)	TiO ₂ (Brookite)	CaF ₂ +KCl+SiF ₄ +HCl (1864, 1865), K ₂ SiF ₆ +HCl (1864, 1865)
Ni ₃ P	Ca-phosphate (1882)	TiP ₂ O ₇	HPO ₃ (1886)
NiS	NiF ₂ (1882)	UO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ (1893)
Ni ₂ SiO ₄	NiCl ₂ (1889)		
Os	Na ₂ B ₄ O ₇ +FeS ₂ (1882)		
P	Pb (1865), P+S (1822, 1823)		
Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	PbCl ₂ (1859, 1863, 1867, 1887)		

Table 1 Continued (2).

Crystal	Flux (Year)	Crystal	Flux (Year)
WO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ WO ₄ +Na ₂ CO ₃ +HCl (1861, 1867)	ZnSe	ZnCl ₂ (1900)
YPO ₄	YCl ₃ (1875)	ZnSeO ₄	NaNO ₃ -KNO ₃ (1890)
ZnAl ₂ O ₄	B ₂ O ₃ (1848), CaCl ₂ +AlCl ₃ +ZnCl ₂ (1854), B ₂ O ₃ +AlF ₃ +ZnF ₂ (1858)	ZnSiO ₃	B ₂ O ₃ (1855, 1894)
ZnCr ₂ O ₄	B ₂ O ₃ (1851, 1887, 1888)	Zn ₂ SiO ₄	ZnF ₂ (1861)
ZnFe ₂ O ₄	Na ₂ B ₄ O ₇ +PbO (1898), B ₂ O ₃ (1851)	ZrO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ (1860, 1861, 1871), Phosphates, Na ₂ B ₄ O ₇ (1870, 1898),
ZnO	Na ₂ B ₄ O ₇ (1898)	ZrP ₂ O ₇	HPO ₃ (1886)
ZnS	ZnCl ₂ (1851), CaF ₂ +BaSO ₄ (1861, 1865), K ₂ CO ₃ +S (1873)	ZrSiO ₄	Li ₂ MoO ₄ (1888)

この Table 1 によると、実に 180 種類を越す結晶が育成されている。この時代から、多種類の結晶を育成できるというフラックス法の長所が十分に活かされている。表中には、現代でも有用な情報や結晶が多く含まれている。Fe フラックスからの C 結晶の育成は、ダイヤモンド結晶作製の試みである (1896 年, Moissan)。その試みは成功しなかったが、フラックス使用のアイデアは後の人工ダイヤモンド作製の成功に大きなヒントを与えた。KMg₃AlSi₃O₁₀F₂ (フッ素金雲母) は、後に高温での窓や誘電体などの工業材料としての期待が高まった。使用されたフラックスは、現在の知識でも適切であるものも多い。NaCl フラックスの使用例が比較的多いのが目立つ。

宝石結晶育成の試みとしては、Al₂O₃ (サファイアやルビー)、Be₃Al₂Si₆O₁₈ (エメラルド)、BeAl₂O₄ (アレキサンドライト)、C (ダイヤモンド)、MgAl₂O₄ (スピネル)、SiO₂ (水晶)、TiO₂ (ルチル)、ZrSiO₄ (ジルコン) などの例がある。1837 年に Gaudin によるルビー結晶の育成が近世の人工宝石作成の最初であった [41]。彼は、KAl(SO₄)₂·12H₂O (カリウムアルミニウムミョウバン) と K₂CrO₄ (クロム酸カリウム) の混合物を加熱し、約 0.1 カラットのルビー結晶を得ている [9,14,41]。この報告 [41] は、フラックス法が多用される大きなきっかけとなった [14]。エメラルド結晶は、Li₂Mo₂O₇ と LiVO₃ フラックスから 1888 年に初めて育成された [42]。1848 年にも B₂O₃ フラックスからの育成報告があるが、このフラックスからは宝石級のエメラルド結晶は育成できなかった [14]。

3.2 空白の時代 (20 世紀前半)

20 世紀初頭 (1902 年) になり、酸素と水素による火炎を用いた融液法の一つであるベルヌーイ (Verneuil) 法が公表された [43]。この方法によると、短時間でセンチメートルサイズの大型結晶が育成できる。ルビー結晶などが盛んに育成された。ベルヌーイ法の発展とともに、フラックス法の使用例は著しく少なくなった。20 世紀前半では、フラックス法による結晶育成例はほとんど見あたらない。フラックス法は、約半世紀にわたる空白の時代を過ごした。

3.3 フラックス法の見直し (1950 年代)

第二次世界大戦後、結晶の機能性が注目され始めた。そのような状況下で、1954 年に強誘電体 BaTiO₃ (チタン酸バリウム) バタフライ型双晶が KF フラックスから育成された [44]。この研究は、物性と形態の両面から大いに注目された。これが契機になり、フラックス法が改めて見直され、再び使用が活発になった。

契機となった論文は、*J. Am. Chem. Soc.* に掲載された [44]、論文の長さ約 1 ページ)。その前年に、BaTiO₃-KF 系状態図

が発表された ([45], 長さ約 1/2 ページ)。引き続き、そのデータの修正がなされた ([46], 長さ約 1/6 ページ)。この短い 3 報 [44-46] により、バタフライ型の大型結晶が成長する条件 (未溶解溶質粒子の存在、温度など) が明らかになった。育成した BaTiO₃ バタフライ型結晶の誘電的性質も測定された [47]。

論文発表としては、BaTiO₃ 結晶の育成よりも状態図や物性研究が先行した。これらの著者である Remeika [44], Karan [45,46], Skinner [45] および Merz [47] は、いずれも Bell Telephone Laboratories の所属である。同研究所でプロジェクトを組み、結晶材料の開発に取り組んだことが推測される。この BaTiO₃ 結晶育成の研究は、和久や佐々木らによってさらに詳しく推進された [4]。

さらに、Remeika が 1956 年に希土類元素 (R) と鉄からなる酸化物である磁性体 RFeO₃ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 結晶を PbO フラックスから育成した [48]。1958 年には、Nielsen らが R₃Fe₅O₁₂ (R=Y, Gd, Er, Sm) 結晶を同じ PbO フラックスから育成した [49,50]。Y₂O₃-Fe₂O₃-PbO 系の状態図を推定した [50]。著者の Nielsen と Dearborn [49,50] も、Bell Telephone Laboratories の所属である。BaTiO₃ 結晶の場合と同様に、見直しの時期に企業の研究者が活躍した。ますますフラックス法が注目された。

同じころ (1955 年)、Bundy ら (General Electric Company) が待望の人工ダイヤモンド結晶の育成に成功し、「Man-Made Diamonds」の題目で論文を発表した [51]。機能を求める時代に入り、結晶育成の重要性はますます加速した。

3.4 見直し以降から現在まで

BaTiO₃ 結晶の育成 [44] を契機として、フラックス法の有用性が 1950 年代に再認識された。RFeO₃ や R₃Fe₅O₁₂ 結晶の育成 [48,49,50] でフラックス法の使用に拍車がかかった。その後、フラックス法の特長を有効に活かしながら、数多くの機能性結晶が育成された。フラックス法についての著書や解説なども数多く出版された [1-38]。1975 年までの約 20 年間に渡る結晶育成例は、Elwell と Scheel の著書 [9] に詳しい一覧表がある。1960~1965 年間の代表的な結晶育成例の解説もある [30]。

多数の結晶育成例の中から、いくつかの話題をピックアップして紹介する。

(A) 多種類の結晶の育成：多数の研究者により、多くの結晶がフラックス育成され、新規結晶材料の探索がなされている。なかでも、Wanklyn は、実に多種類の結晶を作製した。育成した結晶は、酸化物 (例えば、Ni₂V₂PbO₈ [52]) をはじめハロゲン化物 (例えば、KMnF₃ [53]) などに至る。彼女は、豊富な経験に基づき、出発組成の検討 [54] や自発核生成の制御法 [55] などをも調べている。非酸化物結晶の育成にも、フラ

ックス法はきわめて有効である。熔融金属フラックスからのホウ化物・炭化物結晶の育成については、宍戸らの解説がある[56]。

(B) 高温溶液の物性：使用頻度の高い $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系フラックスの粘度、蒸発率、密度、表面張力や熱膨張係数などを測定し、物理化学的に考察し、各フラックス成分が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (=YAG) 結晶の成長におよぼす役割にまで言及している[57-59]。しかし、高温溶液の物性の解明が基礎的で重要であることを認識していても、溶液が高温であるために測定が難しく、知見はまだ不足している。

(C) 環境調和型フラックス(NaCl)：Table 1に見られるように、19世紀には NaCl フラックスは比較的多く用いられていた。20世紀後半になると、溶質の溶解度が低いことがわかったために、フラックスとして必ずしも適切ではないとされてきた[9]。最近になり、無色透明の $\text{Ca}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ (塩素アパタイト)[60]や $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [61]結晶が NaCl フラックスから成長することがわかった。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の例を Fig.2 に示す。このフラックスからは、ウィスカーが成長しやすいことが特徴である。食品でもある NaCl は、天然にも豊富に産し、環境にやさしい化合物である。 NaCl フラックスについての解説[62]がある。

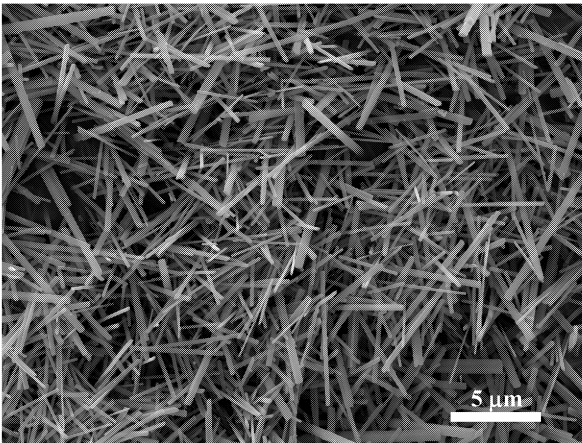


Fig.2 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers grown from NaCl flux.

(D) 古い結晶： Na_xWO_3 結晶は、2.1でも述べたように、科学的なフラックス法が開始した最初の化合物であろう(1823年)。今、 $\text{Na}_2\text{O-WO}_3$ 系高温溶液を徐冷するだけの簡単な操作でも、暗緑色で金属光沢をもった Na_xWO_3 ($x = \text{ca.}0.025$) 結晶が生成した[63]。その結晶を Fig.3 に示す。結晶の電子構造を詳細に調べた[64]。

(E) 結晶の大型化：小さな結晶の生成は、フラックス法の欠点である。それを克服するために様々な工夫がなされている。 Na_3AlF_6 フラックスの温度差法を用い、直径約 20 mm、厚さ約 5 mm に達する大型コランダム結晶を育成した[65]。温度サイクル法では、溶液温度の上昇・下降を繰り返して結晶核数をコントロールし、その後の徐冷で大型結晶を育成した。TSSG(Top-Seeded Solution Growth)法では、溶液表面付近に浸した種子結晶を引き上げて大型結晶を育成した。ACRT(Accelerated Crucible Rotation Technique)法では、るつぼ底部に核発生させた後に、るつぼを回転して攪拌した溶液から大型結晶を育成した。

(F) 結晶形態：一般的には、バルク状や針状の結晶がフラックス成長する。工業的には、結晶性のよい薄膜結晶が要求されることが多い。LPE(Liquid Phase Epitaxy)法では、基板表面上に一定の方位関係をもつ薄膜結晶をフラックス育成し

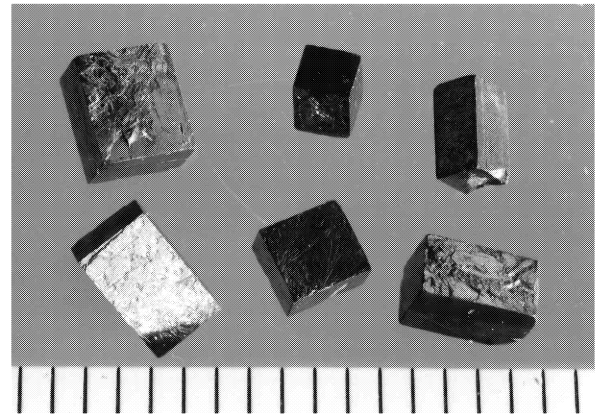


Fig.3 Na_xWO_3 crystals grown from $\text{Na}_2\text{O-WO}_3$ solution. (1 division = 1 mm)

た。また、 MoO_3 フラックスを蒸発させて、アルミナるつぼ表面をルビー結晶でコーティングする技術も開発された[66,67]。

(G) 教育の教材：フラックス成長する結晶は、美しい多面体自形結晶であり、万人の興味をひく。フラックス法の設備は簡単で、操作はやさしい。高等学校の生徒が、 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成した[68]。フラックス法は、理科離れを克服するのに有効な教材になる。

4. おわりに

フラックス法は、融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できる。成長する結晶は、自形をもっている。フラックス法の装置は簡便で、操作はやさしい。その歴史は、定かでない。19世紀に発展し、20世紀初頭のベルヌーイ法の開発とともに使用頻度が著しく減少した。1950年代に入り、 BaTiO_3 結晶の育成が契機となり、フラックス法が見直された。それ以来、フラックス法の特長を活かし、多種類の機能性結晶が育成されている。

謝辞

本研究の一部(ルビーの薄膜結晶作製と文献調査)には、文部科学省科学研究費補助金萌芽研究(課題番号 18655086)の援助をいただいた。楯 功信州大学名誉教授ならびに住吉義博群馬大学名誉教授にはフラックス法をご指導いただいた。記して謝意を表す。

References

- 1) R. A. Laudise, *The Art and Science of Growing Crystals*, ed. by J. J. Gilman, John Wiley & Sons, New York, 1963, pp. 252-273.
- 2) E. A. D. White, *Technique of Inorganic Chemistry, Vol. IV*, ed. by H. A. Jonassen, A. Weissberger, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, pp.31-64.
- 3) J. B. Schroeder, R. C. Linares, *Progress in Ceramic Science, Vol.4*, ed by J. E. Burke, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966, pp.195-216.
- 4) Ed. by The Physical Society of Japan, *Tankessho Sakuseiho*, Asakura Shoten, Tokyo, 1966 [in Japanese].
- 5) R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Inc., Englewood, New Jersey, USA, 1970, pp.257-323.

- 6) J. W. Nielsen, R. R. Monchamp, *Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Vol. III*, ed. by A. M. Alper, Academic Press, New York, **1970**, pp.1-52.
- 7) A. B. Chase, *Preparation and Properties of Solid State Materials, Vol.1, Aspects of Crystal Growth*, ed. by R. A. Lefever, Marcel Dekker, Inc., New York, **1971**, 183-264.
- 8) Ed. by M. Yamamoto, *Kessho Kogaku Handbook*, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, **1971** [in Japanese].
- 9) D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, **1975**.
- 10) D. Elwell, *Crystal Growth and Characterization*, ed. by R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1975**, pp.155-163, 165-173.
- 11) D. Elwell, *Crystal Growth*, ed. by B. R. Pamplin, Pergamon Press Ltd., Oxford, **1975**, pp.185-216.
- 12) B. M. Wanklyn, *Crystal Growth*, ed. by B. R. Pamplin, Pergamon Press Ltd., Oxford, **1975**, pp.217-288.
- 13) Y. Fujiki, *Kobutsu Kogaku*, ed. by H. Imai, S. Takenouchi, Y. Fujiki, Asakura Shoten, Tokyo, **1976**, pp.7-54 [in Japanese].
- 14) D. Elwell, *Man-Made Gemstones*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, **1979**.
- 15) Ed. by Seramikkusu Zairyo Gijyutsu Shusei Henshu Iinkai, *Seramikkusu Zairyo Gijyutsu Shusei*, Sangyo Gijyutsu Senta, Tokyo, **1979** [in Japanese].
- 16) S. Takasu, *Kessho Ikusei Kiso Gijyutsu*, Tokyo University Press, Tokyo, **1980** [in Japanese].
- 17) D. Elwell, *Crystal Growth, 2nd Edition*, ed. by B. R. Pamplin, Pergamon Press Ltd., Oxford, **1980**, pp.463-483.
- 18) S. Taki, *Fine Ceramics Handbook*, ed. by K. Hamano, Asakura Shoten, Tokyo, **1984**, pp.174-184 [in Japanese].
- 19) J. W. Nielsen, *Growth of Crystals, Vol.12*, ed. by A. A. Chernov, Consultants Bureau, New York, **1984**, pp.143-154.
- 20) P. Gornert, F. Voigt, *Current Topics in Materials Science, Vol.11*, ed. by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam, **1984**, pp.1-149.
- 21) P. Gornert, E. Sinn, *Crystal Growth of Electronic Materials*, ed. by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1985**, pp.23-39.
- 22) W. Tolksdorf, *Crystal Growth of Electronic Materials*, ed. by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1985**, pp.175-182.
- 23) S. Ashida, *Baruku Kessho Ikusei Gijyutsu*, ed by K. Hoshikawa, Baifukan, Tokyo, **1994**, pp.325-342 [in Japanese].
- 24) Y. Sumiyoshi, *Jinko Kessho to Shinzairyo no Sosei*, ed by The Association of Synthetic Crystal Science and Technology, Sankyo Shuppan, Tokyo, **1994**, pp.1-8 [in Japanese].
- 25) Ed. by Nihon Kessho Seicho Gakkai Kessho Seicho Handobukku Henshu Iinkai, *Kessho Seicho Handobukku*, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, **1995** [in Japanese].
- 26) S. Miyazawa, *Kogaku Kessho*, Baifukan, Tokyo, **1995**, pp.238-240 [in Japanese].
- 27) S. Oishi, *Handbook of Ceramics, 2nd Edition*, ed. by The Ceramic Society of Japan, Gihodo Shuppan, Tokyo, **2002**, pp.251-252 [in Japanese].
- 28) S. Oishi, *Yoeki karano Kessho Seicho*, ed. by K. Sato, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, **2002**, pp.107-127 [in Japanese].
- 29) S. Oishi, *Crystal Growth Technology*, ed. by K. Byrappa, T. Ohachi, William Andrew Inc., New York, Springer-Verlag, Berlin, **2003**, pp.561-580.
- 30) E. A. D. White, *J. Mater. Sci.*, **1966**, *1*, 199.
- 31) D. Elwell, B. W. Neate, *J. Mater. Sci.*, **1971**, *6*, 1499.
- 32) J. C. Brice, *Rep. Prog. Phys.*, **1977**, *40*, 567.
- 33) H. J. Scheel, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1982**, *5*, 277.
- 34) B. N. Roy, A. Packter, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1983**, *6*, 305.
- 35) B. M. R. Wanklyn, *Mater. Res. Bull.*, **1986**, *21*, 1311.
- 36) P. Gornert, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1990**, *20*, 263.
- 37) E. Pollert, M. Nevriiva, S. Durcok, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1991**, *22*, 143.
- 38) J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 143.
- 39) S. Oishi, I. Tate, S. Hirano, S. Naka, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, 685 [in Japanese].
- 40) For example, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. , Kanto Chemical Co., Inc.
- 41) M. Gaudin, *Compt. Rend.*, **1837**, *4*, 999.
- 42) P. Hautefeuille, A. Perrey, *Compt. Rend.*, **1888**, *106*, 1800.
- 43) A. Verneuil, *Compt. Rend.*, **1902**, *135*, 791.
- 44) J. P. Remeika, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 940.
- 45) C. Karan, B. J. Skinner, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 2225.
- 46) C. Karan, *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 957.
- 47) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **1953**, *91*, 513.
- 48) J. P. Remeika, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4259.
- 49) J. W. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **1958**, *29*, 390.
- 50) J. W. Nielsen, E. F. Dearborn, *J. Phys. Chem. Solids*, **1958**, *5*, 202.
- 51) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Jr., *Nature*, **1955**, *176*, 51.
- 52) B. M. Wanklyn, F. R. Wondre, B. J. Garrard, S. H. Smith, W. Davison, *J. Mater. Sci.*, **1978**, *13*, 89.
- 53) B. M. Wanklyn, F. R. Wondre, A. Maqsood, K. Yanagisawa, *J. Mater. Sci.*, **1979**, *14*, 1447.
- 54) B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **1978**, *43*, 336.
- 55) B. M. Wanklyn, B. E. Watts, V. V. Fenin, *J. Cryst. Growth*, **1984**, *70*, 459.
- 56) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, A. Nomura, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, *2* [This Journal].
- 57) I. M. Coe, D. Elwell, *J. Cryst. Growth*, **1974**, *23*, 345.
- 58) I. M. Coe, D. Elwell, *J. Cryst. Growth*, **1976**, *33*, 155.
- 59) D. Elwell, I. M. Coe, *J. Cryst. Growth*, **1978**, *44*, 553.
- 60) S. Oishi, I. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 2483.
- 61) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1725.
- 62) S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **2003**, *10*, 268 [in Japanese].
- 63) S. Oishi, N. Endo, K. Kitajima, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1995**, 891 [in Japanese].
- 64) S. Raj, D. Hashimoto, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, D. D. Sarma, Priya Mahadevan, S. Oishi, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 147603.
- 65) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1974**, *24/25*, 666.
- 66) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1620.
- 67) The cover design shown in *J. Flux Growth*, **2006**, *1*.
- 68) S. Oishi, K. Teshima, A. Miyamoto, A. Miyasaka, and T. Suzuki, *Kagaku to Kyoiku*, **2006**, *54*, 356 [in Japanese].