

## 解説

# コランダム結晶のフラックス成長

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 of Corundum Crystals

Shuji OISHI\*, Katsuya TESHIMA

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

Received October 10, 2007; E-mail: oishish@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Corundum ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is a most important crystal, with many diversified applications. The crystals colored by small amounts of dopants are used in the gem and electronic industries. The history and present state of flux growth of corundum (ruby and sapphire) crystals are described. The major advantage of flux growth is that it permits crystal growth at a temperature well below the melting point. There have been a number of investigations into the flux growth of corundum crystals. Fluxes based on lead compounds and on cryolite were successfully used. Recently, the evaporation method of molybdenum trioxide-based fluxes was developed. Hexagonal bipyramidal ruby crystals were grown from  $\text{MoO}_3$ -based fluxes. Polycrystalline alumina and sapphire surfaces were covered with the ruby crystal layers.

Key Words: Corundum, Flux Growth, Ruby, Gemstone, History

### 1. はじめに

宝石は、古来から多くの人達を魅了し、小さくても高い価値をもつ。代表的な赤色宝石であるルビー( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ )は、微量のクロムを含んだコランダム( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )結晶(三方晶系,  $R3c$ )である。クロムによる赤以外の色(無色も含めて)のコランダム結晶をサファイアという。宝石としては、鉄とチタンによって青色を呈するサファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe},\text{Ti}$ )が良く知られている。コランダムの融点は約 2050 °C である。そのモース硬度は 9 であり、ダイヤモンドに次いで硬い。化学的にも安定である。それらの性質を利用した工業材料としてのコランダム結晶の用途も数多い。近年は、基板材料としても用いられている。

地球が生産する鉱物には、品質のバラツキや供給の不安定がある。結晶の人工育成に注意が払われたのは、18 世紀からという[1]。宝石は高価で取り引きされるので、当然のように、「天然産と同じ宝石を作りたい」という欲求がでる。結晶育成は、主に溶液と融液から試みられた。19 世紀には、溶液法に属するフラックス法でルビー[2]やエメラルド[3]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盛んに行われた[1-5]。1837 年に Gaudin がカリウムミョウバンと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た[1,2]。これが恐らく近世の人工宝石作製の最初であろう。20 世紀初頭には、融液法に属するベルヌーイ法が公表され、大型のルビー結晶が育成できるようになった[6]。ベルヌーイ法の発展とともに、フラックス法の使用は激減した。半世紀ほどの空白の時代を過ごした。1954 年に、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )パタフライ双晶がフッ化カリウムフラックスから育成された[7]。その結晶の形態と物性が大いに注目されたことが契機になり、フラックス法が見直された。以後、フラックス法の使用がきわめて活発になった。ルビーやサファイア結

晶育成の研究も活発に行われ、主に鉛化合物系[8-23]と氷晶石系フラックス[23-41]が多用された。近年では、酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )系フラックスからコランダム結晶が育成されている[23,42-51]。

ところで、溶液法の一種類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[1,5]。したがって、高融点の物質、分解溶解する物質や多形転移がある物質などの結晶を育成できる。成長する結晶は、結晶構造を反映した平坦な結晶面で囲まれた自形をもつ。結晶育成の装置は簡便であり、操作はやさしい。一方、フラックス法の短所は、フラックスの選択が難しいことや成長する結晶が比較的小さいことである。小さくても価値の高い宝石結晶の育成にはフラックス法が適している。

本稿では、ルビーやサファイアを含むコランダム結晶のフラックス育成を解説する。コランダム結晶のフラックス育成の歴史を、フラックスの種類ごとに紹介する。ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長にも言及する。

### 2. コランダム結晶のフラックス成長

ルビーやサファイア結晶の母体であるコランダム結晶の育成の試みは、19 世紀にも数多く行われている[1,4,5]。その際には、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2+\text{K}_2\text{CrO}_4$  混合物を始め、 $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  や  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  がフラックスとして使われている[1,4,5]。当時は情報が乏しい時代にもかかわらず、次の世代に引き継ぐ重要なヒントとなるフラックスを経験的に選択している。

Table 1~4 には、フラックス法の見直し(20 世紀中ごろ)以降におけるコランダム結晶のフラックス育成例を記載する。結晶育成に用いた主なフラックスは、鉛化合物、氷晶石、酸

Table 1 Growth of corundum crystals from the fluxes of lead-based compounds.

Flux	Year	Reference
PbF <sub>2</sub>	1961	White [8]
	1964	Giess [10]
	1965	White et al. [13]
	1966	Tsushima [14]
	1966	Adams et al. [15]
	1968	Timofeeva [19]
PbF <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1997	Oishi et al. [22]
PbF <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1966	Chase [16]
	1967	Chase et al. [18]
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2005	Leonyuk et al. [23]
	1964	Nelson et al. [11]
	1965	Linares [12]
PbO-PbF <sub>2</sub>	1966	Grodziewicz et al. [17]
	1982	Yamaguchi et al. [21]
	1962	Linares [9]
PbO-PbF <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1965	Linares [12]
	1968	Wilke [20]
PbO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub>	2005	Leonyuk et al. [23]

Table 2 Growth of corundum crystals from the fluxes of cryolite-based compounds.

Flux	Year	Reference
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1955	Philips et al. [24]
	1960	Foster, Jr. [25]
	1965	Kleber et al. [26]
	1967	Arlett et al. [27]
	1974	Watanabe et al. [28]
	1976	Watanabe et al. [29,30]
	1977	Watanabe et al. [32]
	1981	Watanabe et al. [33]
	1982	Watanabe et al. [34]
	1987	Watanabe et al. [35]
	1989	Watanabe et al. [36]
	1992	Jang et al. [37]
	1992	Sumiyoshi [38]
	1993	Watanabe [39]
	1995	Watanabe [40]
	1996	Watanabe [41]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	2005	Leonyuk et al. [23]
	1977	Watanabe et al. [31]

化モリブデンおよびその他の系に大別できる。その結晶化には、主に徐冷法、フラックス蒸発法あるいは温度差法を用いている。

## 2.1 鉛化合物系フラックス

鉛化合物系フラックスからのコランダム結晶の育成例[8-23]を Table 1 に示す。PbF<sub>2</sub> と PbO は、多種類の酸化物成分を溶解・晶出する能力をもつために、フラックスとして多く使

Table 3 Growth of corundum crystals from the fluxes of molybdenum trioxide-based compounds.

Flux	Year	Reference
MoO <sub>3</sub>	2004	Oishi et al. [42]
	2005	Teshima et al. [43,45,46]
	2005	Mochizuki et al. [44]
	2007	Teshima et al. [50]
	2005	Teshima et al. [48]
MoO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	2005	Teshima et al. [48]
MoO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	2005	Teshima et al. [47]
	2005	Leonyuk et al. [23]
MoO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	2006	Mochizuki et al. [49]
	2005	Teshima et al. [48]
	2007	Oishi et al. [51]

Table 4 Growth of corundum crystals from the fluxes of miscellaneous compounds.

Flux	Year	Reference
AlF <sub>3</sub>	1986	Daimon et al. [57]
AlF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub>	1965	Linares [12]
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1999	Hashimoto et al. [59]
LiNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	1996	Du et al. [58]
NaNO <sub>3</sub>	1996	Du et al. [58]
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	1996	Du et al. [58]
WO <sub>3</sub> -BaO	1967	Voronkova et al. [56]
WO <sub>3</sub> -CaO	1967	Voronkova et al. [56]
WO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	1967	Voronkova et al. [56]
WO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	1967	Voronkova et al. [56]
	2005	Leonyuk et al. [23]
WO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	1967	Voronkova et al. [56]
	2005	Leonyuk et al. [23]
WO <sub>3</sub> -SrO	1967	Voronkova et al. [56]
	2005	Leonyuk et al. [23]

用されている[1]。コランダム結晶も例外ではなく、鉛化合物系フラックスから成長している。その Table から明らかのように、White は、1961 年に PbF<sub>2</sub> フラックスの高温溶液を徐冷してコランダム結晶 (20-30 mm) を育成した[8]。その後、1960 年代を中心に PbF<sub>2</sub> や PbO を基本とするフラックスからコランダム結晶が成長している[9-23]。PbF<sub>2</sub> (855 °C) と PbO (886 °C) の融点は低いので、フラックスとしての使用に都合が良い。PbF<sub>2</sub> と PbO の混合は、フラックスの熔融温度を一段と低下させるためである。PbF<sub>2</sub> や PbO に必要に応じて添加されている B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、フラックスの性能を改良するためである(例えば、蒸発のコントロール)。この鉛化合物系フラックスの最大の欠点は、鉛化合物が人体に有害であることである。高温溶液が固化した後に結晶とフラックスを分離するのに、酸やアルカリを使用して長時間を要する。

鉛化合物系フラックスから成長したコランダム結晶は、ドーナツの種類の種類に依存した色相を呈し、透明である。その結晶の形態は、基本的には板状である。一例として、PbF<sub>2</sub> フラックスから育成したルビー結晶を Fig.1 に示す。

なお、鉛化合物系フラックスの中に、塩化物などの使用例は見あたらない。

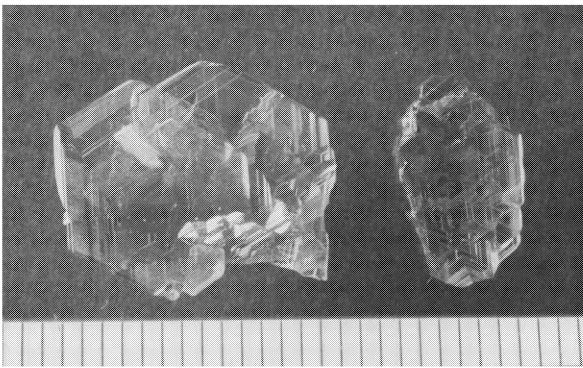


Fig.1 Ruby crystals grown from  $\text{PbF}_2$  crystals (1 division = 1 mm).

## 2.2 氷晶石系フラックス

氷晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 系からのコランダム結晶の育成例[23-41]を Table 2 に示す。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (融点:  $1000^\circ\text{C}$ ) は、結晶と共通の元素であるアルミニウムをもっている。このフラックスの選択には、融解塩電解法でアルミニウムを製造する際に  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  を用いることがヒントになっているかも知れない。まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系状態図が詳しく検討された[24,25]。その状態図の確認のために、コランダム微結晶が生成することを確認している[24,25]。この系の共晶温度は  $961^\circ\text{C}$  であり、共晶組成は 10.5 mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -89.5 mass%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  である[25]。その状態図を参考にして、Kleber らは、1965 年に  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  フラックスの高温溶液を徐冷して 2 mm ほどのコランダム結晶を育成した[26]。さらに、Arlett らが同フラックスの徐冷法で種子結晶上に約 13 mm に達するコランダム結晶を育成した(1967 年)[27]。以上の基礎的知見を参考とし、1974 年から Watanabe や Sumiyoshi らは種結晶を用いた  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系フラックス温度差法によるコランダム結晶の育成研究を展開した[28-36,38-41]。高温溶液中に設定した高温部の母剤(溶融アルミナ)から溶け出した溶質が低温部(例えば、 $1050^\circ\text{C}$ )に運ばれて過飽和になり、種子結晶上に結晶が成長する。センチメートルサイズのコランダム結晶の成長におよぼす溶質供給部と種子結晶部の温度差の影響を詳しく検討し、結晶育成に種子結晶回転[30,33,38]や TSSG(Top-Seeded Solution Growth Technique) [40]などの手法も取り入れている。希土類元素をドーブした際の結晶形態変化[29,36,38]、成長機構[32,34,38]、インクルージョン[35]や溶液の粘度[39]も検討している。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系フラックスから成長するコランダム結晶の基本的形態は板状である。

この  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系フラックスの欠点は、固化したフラックスとコランダム結晶との分離がきわめて難しいことである。その点、Watanabe や Sumiyoshi らの方法[28-36,38-41]では、成長した結晶を高温溶液から引き上げるので、容易に分離できる。

## 2.3 酸化モリブデン系フラックス

$\text{MoO}_3$  系フラックスからのコランダム結晶の育成例[23,42-51]を Table 3 に示す。 $\text{MoO}_3$  は、比較的低温で蒸発しやすい酸化物である。2004 年に、著者らは  $\text{MoO}_3$  を基本とするフラックスからのルビー結晶の育成研究を始めた[42]。このフラックスの選択は、次の理由による。著者らは、以前に  $\text{MoO}_3$  系フラックス蒸発法でエメラルド ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}$ ) 結晶を育成した[52-55]。 $\text{MoO}_3$  系フラックスは、エメラルドを構成する成分 ( $\text{BeO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を溶解し、エメラルドを晶出

させた。エメラルドの化学式とクロムドーブのコランダム ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ) のそれを比較すると、アルミニウム、酸素およびクロムの 3 元素が共通である。したがって、この  $\text{MoO}_3$  系フラックスはルビーの構成成分 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を溶解し、ルビーが晶出するであろうことを期待した。

まず、 $\text{MoO}_3$  単独フラックスの高温溶液を  $1100^\circ\text{C}$  に加熱・保持するだけの蒸発法でルビー結晶を育成した[42-46,50]。赤紫色透明なルビー結晶が成長した(最大 2.5 mm 程度)。結晶の形態は、 $\{1\bar{1}23\}$  面だけからなる六方両錐(十二面体)が基本であり、他のフラックスの場合と著しく異なった。結晶育成中にフラックスの大部分が蒸発するので、結晶とフラックスの分離がきわめて容易である。

$\text{MoO}_3$  に少量の  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  を添加したフラックスからもルビー結晶が成長した[47,48,51]。添加した  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  (塩基性酸化物) は、 $\text{MoO}_3$  (酸性酸化物) フラックスの蒸発をコントロールする役目を果たした。その結果、 $\text{MoO}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) フラックスからは、 $\text{MoO}_3$  単独よりも大型の結晶(六方両錐形が基本)が成長する傾向があった。 $\text{Li}_2\text{O}$  を化学量論組成まで添加した  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  フラックスの場合では、フラックス蒸発量が少ないために、徐冷法で六角板状コランダム結晶が成長した[49]。著者ら[42]よりも 1 年後の 2005 年に、Leonyuk らも  $\text{MoO}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  フラックスから六方両錐形コランダム結晶を育成した[23]。

コランダム結晶の  $\text{MoO}_3$  系フラックス育成については、次の 3 章で詳述する。

## 2.4 その他の系のフラックス

鉛化合物、氷晶石や酸化モリブデン系以外のフラックスからのコランダム結晶の育成例[12,23,56-59]を Table 4 に示す。1967 年に、Vorontkova らは  $\text{WO}_3$  系フラックスから等方的な形態のコランダム結晶を育成している[56]。1996 年に、Dura らは硝酸塩フラックスからコランダム結晶のナノ粒子を作製した[58]。Linares や Daimon らが使用した  $\text{AlF}_3$  フラックス[12,57]は、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  の一成分である。これらのフラックスから成長したコランダム結晶の基本的形態は板状である。

## 3. ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長

著者らは、 $\text{MoO}_3$  系フラックスの蒸発法によって初めてルビー結晶を育成した[42,43,45-48,50,51]。このフラックス蒸発法の場合、六方両錐形のルビー結晶が成長することが大きな特徴であった。それらの実験を推し進めるうちに、いくつかの研究が派生した。

### 3.1 ルビーコーティング

通常、結晶を育成する実験の容器には白金るつぼを用いることが多い。一方、かつて Noda らはフッ素金雲母 ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) 結晶を内熱式電気溶融法で育成する際に、原料粉末そのものを容器として用いた[60]。高周波誘導加熱によるスカル (Skull) 法で安定化ジルコニア (例えば、 $\text{Zr}_{0.842}\text{Y}_{0.158}\text{O}_{1.92}$ ) 結晶を育成する際にも、原料の焼結体がるつぼの役目を兼ねる[4]。Noda らは、黒鉛るつぼを溶質供給源として、Fe フラックスから黒鉛結晶を溶液表面に育成した[61]。最近、Teshima らは、ルビーの主成分であるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のるつぼを溶質の供給源とし、溶液と接しているるつぼ内部表面を結晶核生成位置とすることを着想した。アルミナるつぼ(多結晶性、白色)に  $\text{MoO}_3$  フラックスと着色剤である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を充填した。それを  $1100^\circ\text{C}$  まで加熱し、5 時間保持した。電気炉からるつぼを取り出すと、るつぼ内部表面が赤紫色に着色していた。るつぼ材質の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が溶け出し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  系高温溶液が生成した。その溶液は  $\text{MoO}_3$



フラックスの蒸発によって過飽和になり、コランダムにクロムが固溶したルビー結晶がるつぼ内表面に成長した(Fig.2)。るつぼ表面にルビー結晶が成長した様子を Fig.3 に示す。多結晶体であるアルミナるつぼを、小さなルビー結晶からなる薄膜(厚さ: 100-300  $\mu\text{m}$ )でコーティングすることができた[46,50]。るつぼが果たす役割は、①容器、②溶質供給源および③結晶核生成位置提供の3種類である。続いて、サファイア結晶基板に  $\text{MoO}_3$  粉末と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末をのせ、同様の操作を行うと、赤紫色透明のルビー結晶薄膜がエピタキシャル成長した[50]。これらの実験を通し、高温溶液中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MoO}_3$  が化学反応した中間化合物  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  が生成していることがわかった[50]。



Fig.2 Alumina crucible coated with ruby crystal films.

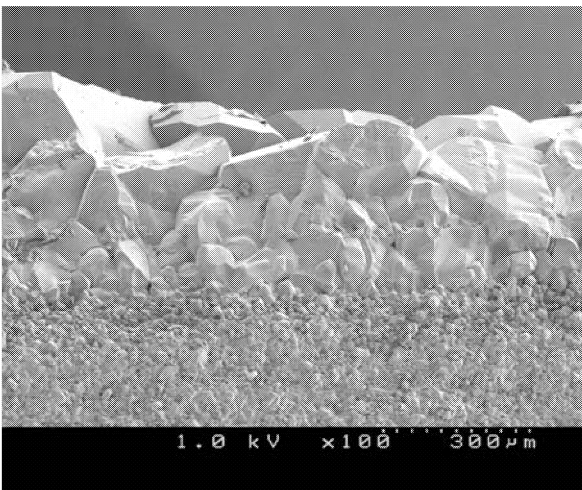


Fig.3 Cross-sectional image of the alumina crucible (the lower part) covered with well-developed and small ruby crystals (the upper part).

### 3.2 表面自由エネルギー

結晶の平衡形は、表面自由エネルギーによって規定される。まわりの系と平衡にある結晶の外形は、各結晶面の表面自由エネルギーの総和で決まり、表面自由エネルギーの低い面は結晶成長速度の小さい面である。ウルフ(Wulff)の定理によると、結晶内の一点から各結晶面までの垂直距離と結晶表面

の単位面積あたりの表面自由エネルギー密度の比は一定である[62]。フラックス成長するルビー結晶は、結晶構造を反映したフラットな面で囲まれている。Suzuki らは、その結晶面に水やホルムアミドの液滴を作り、接触角を測定した。その測定値から、表面自由エネルギーを算出した。求めた自由エネルギー値を使って、結晶形態を考察した[63-65]。その結果、表面自由エネルギーで結晶形態を説明できることを実験的に確認した。この方法を、人工水晶の結晶形態の考察にも適用している[65]。

### 3.3 水車でルビー作製

ルビー結晶の育成には、必ず電気炉を使用するので、電気が必要である。Ikeda らは身近な小川に置くだけで発電できるマイクロ水車発電を開発した[51]。その水車発電した電力を使ったルビー結晶の  $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$  フラックス育成を長野県小諸市で公開実験した[51]。わずか約 3 g の調合物から、約 0.4 mm の六方両錐形ルビー結晶が成長した。ルビー結晶の作製を通し、広く環境(省資源と省エネルギー)を認識するきっかけを与えた。

### 3.4 教材

宝石結晶作りは、高等学校の研究課題などとして取り上げられることが多い。赤色宝石として有名なルビー結晶の作製も盛んに試みられている。その際に用いるフラックスは、鉛化合物系が有毒であるために、圧倒的に  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  が多い[66]。このフラックスから成長した結晶をフラックスと分離するには時間と労力がかかるために、苦勞している例が多い。

$\text{MoO}_3$  系フラックスは、①特異形態の結晶ができる、②著しい毒性がない、③結晶の取り出しが容易である、④簡便な装置で操作がやさしい、などの特長をもつ。高等学校の生徒が文部科学省の SSH(スーパーサイエンスハイスクール)活動で  $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$  フラックスからのルビー結晶の育成を試みた。赤色透明で自形の発達したルビー結晶(約 3.0 mm)を育成した[67]。 $\text{MoO}_3$  系フラックスからのルビー作りの実験は、高等学校の教材としても適している。

### 4. まとめ

コランダム結晶は、宝石としてだけでなく、工業材料としても重要な役割を果たしている。ルビーやサファイアを含むコランダム結晶のフラックス育成の歴史と現状を簡単に解説した。この結晶の育成は 19 世紀に始まり、鉛化合物系(主に、徐冷法)や氷晶石系(主に、温度差法)がフラックスとして多用されてきた。最近、酸化モリブデン系のフラックス蒸発法が開発された。そのフラックス法で、アルミナるつぼをルビー結晶薄膜でコーティングする技術やサファイア基板上にルビー結晶薄膜をエピタキシャル成長させる技術も開発された。

### 謝辞

本研究の一部(特に、ルビー結晶薄膜の作製)は、文部科学省科学研究費補助金萌芽研究(課題番号 18655086)の援助のもとに遂行された。Fig.1 に示すルビー結晶は、齊藤乃介君(信州大学工学部物質工学科平成 6 年 3 月卒業)が育成した。記して謝意を表す。

### References

- 1) D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
- 2) M. Gaudin, *Compt. Rend.*, 1837, 4, 999.
- 3) P. Hautefeuille, A. Perrey, *Compt. Rend.*, 1888, 106, 1800.

- 4) D. Elwell, *Man-Made Gemstones*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, **1979**.
- 5) S. Oishi, K. Teshima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 2 [in Japanese].
- 6) A. Verneuil, *Compt. Rend.*, **1902**, 135, 791.
- 7) J. P. Remeika, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 940.
- 8) E. A. D. White, *Nature*, **1961**, 191, 901.
- 9) R. C. Linares, *J. Appl. Phys.*, **1962**, 33, 1747.
- 10) E. A. Giess, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1964**, 47, 388.
- 11) D. F. Nelson, J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.*, **1964**, 35, 522.
- 12) R. C. Linares, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1817.
- 13) E. A. D. White, J. W. Brightwell, *Chem. Industry*, **1965**, 1662.
- 14) K. Tsushima, *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37, 443.
- 15) I. Adams, J. W. Nielsen, M. S. Story, *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37, 832.
- 16) A. B. Chase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1966**, 49, 233.
- 17) W. H. Grodkiewicz, D. J. Nitti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1966**, 49, 576.
- 18) A. B. Chase, J. A. Osmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 325.
- 19) K. T. Wilke, *Growth of Crystals*, ed. by N. N. Sheftal', **1968**, 6A, 71.
- 20) V. A. Timofeeva, *Growth of Crystals*, ed. by N. N. Sheftal', **1968**, 6A, 79.
- 21) M. Yamaguchi, H. Einaga, Y. Suzuki, *Kobutsugaku Zasshi*, **1982**, 15, 191 [in Japanese].
- 22) S. Oishi, H. Kondo, T. Kobayashi, S. Watanabe, S. Wakabayashi, Y. Sumiyoshi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1997**, 107 [in Japanese].
- 23) N. I. Leonyuk, A. V. Lyutin, V. V. Maltsev, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, L. A. Kurnevich, G. A. Emelchenko, V. M. Zhokhov, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 280, 551.
- 24) N. W. F. Phillips, R. H. Singleton, E. A. Hollingshead, *J. Electrochem. Soc.*, **1955**, 102, 648.
- 25) P. A. Foster, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1960**, 43, 66.
- 26) W. Kleber, W. Fehling, *Z. Anorg. Allge. Chem.*, **1965**, 338, 134.
- 27) R. H. Arlett, M. Robbins, P. G. Herkart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 58.
- 28) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1974**, 24/25, 666.
- 29) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 32, 316.
- 30) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *Hoseki Gakkaishi*, **1976**, 3, 147 [in Japanese].
- 31) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1977**, 41, 1.
- 32) K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth*, **1977**, 42, 293.
- 33) K. Watanabe, A. Iida, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1981**, 54, 381.
- 34) K. Watanabe, I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth*, **1982**, 57, 367.
- 35) K. Watanabe, *Cryst. Res. Technol.*, **1987**, 22, 345.
- 36) K. Watanabe, *Cryst. Res. Technol.*, **1989**, 24, 1197.
- 37) J. W. Jang, T. K. Lee, S. J. Chung, *J. Korean Ceram. Soc.*, **1992**, 29, 463.
- 38) Y. Sumiyoshi, *Hyomen*, **1992**, 30, 157 [in Japanese].
- 39) K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1098.
- 40) K. Watanabe, *Cryst. Res. Technol.*, **1995**, 30, 49.
- 41) K. Watanabe, *Ceramics*, **1996**, 31, 495 [in Japanese].
- 42) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4768.
- 43) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *J. Gemm.*, **2005**, 29, 450.
- 44) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **2005**, 12, 318 [in Japanese].
- 45) K. Teshima, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 733 [in Japanese].
- 46) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1620.
- 47) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1259.
- 48) K. Teshima, A. Miyajima, H. Kondo, K. Mochizuki, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 758-760 [in Japanese].
- 49) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **2006**, 13, 47 [in Japanese].
- 50) K. Teshima, K. Matsumoto, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2007**, 115, 379.
- 51) S. Oishi, A. Kouketsu, K. Teshima, T. Suzuki, S. Iio, T. Ikeda, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 33 [in Japanese].
- 52) S. Oishi, K. Mochizuki, *Br. Ceram. Trans.*, **1993**, 92, 214.
- 53) S. Oishi, K. Mochizuki, S. Hirano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1994**, 102, 502 [in Japanese].
- 54) S. Oishi, K. Mochizuki, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1257.
- 55) S. Oishi, H. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1687.
- 56) V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, V. A. Koptsik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1967**, 177, 571.
- 57) K. Daimon, E. Kato, *J. Cryst. Growth*, **1986**, 75, 348.
- 58) Y. Du, D. Inman, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1239.
- 59) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **1999**, 19, 335.
- 60) T. Noda, Y. Sumiyoshi, T. Wakayama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1956**, 59, 1330 [in Japanese].
- 61) T. Noda, Y. Sumiyoshi, N. Ito, *Carbon*, **1968**, 6, 813.
- 62) A. Ookawa, *Kessho Seicho*, Shokabo, Tokyo, **1977**, pp.163-191 [in Japanese].
- 63) T. Suzuki, E. Iguchi, K. Teshima, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 346.
- 64) T. Suzuki, E. Iguchi, K. Teshima, S. Oishi, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 438, 127.
- 65) T. Suzuki, N. Sugihara, E. Iguchi, K. Teshima, S. Oishi, M. Kawasaki, *Cryst. Res. Technol.*, **2007**, 42, 1217.
- 66) For example, K. Ikeda, *Kagaku to Kyoiku*, **2006**, 54, 114 [in Japanese].
- 67) S. Oishi, K. Teshima, A. Miyamoto, A. Miyasaka, T. Suzuki, *Kagaku to Kyoiku*, **2006**, 54, 356 [in Japanese].