

# ルツボ降下法によるフッ素金雲母の育成

大 門 信 利\*

(昭和43年6月28日受理)

## 1. 緒 言

雲母族の理想化学式はつぎのようである。

白雲母 (Muscovite)  $(\text{OH})_2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$

ソーダ雲母 (Paragonite)  $(\text{OH})_2\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$

金雲母 (Phlogopite)  $(\text{OH})_2\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$

黒雲母 (Biotite)  $(\text{OH})_2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$

鱗雲母 (Lepidolite)  $(\text{OH})_2\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$

チンワルド雲母 (Zinnwaldite)  $(\text{OH})_2\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$

雲母中の結合水は  $\text{OH}^-$  として結晶格子の一部を構成している。  $\text{OH}^-$  はその原子価 (= -1) もイオン半径 (= 1.33Å) も  $\text{F}^-$  と全く等しく、容易に置き換える。天然産雲母にも  $\text{F}^-$  の入っているものがある。これが水の代りにフッ素化合物の存在によって雲母を合成する理由である。  $\text{OH}^-$  を含む雲母を合成するには、いわゆる水熱式方法によるわけであって得られているものは微結晶である<sup>1,2)</sup>。  $\text{OH}^-$  の代りに  $\text{F}^-$  を用いれば、水分の存在の必要はなく常圧下で合成が行われる。つまり乾式法によって合成しうるのである。このような  $\text{OH}^-$  の代りに  $\text{F}^-$  の入っている雲母をフッ素雲母と呼んでいる。フッ素雲母とよばれる一群には多様な雲母がある。

乾式法には固体間反応による方法、つまり原料粉末をその溶融点以下の温度に保って粉末結晶をうる方法と、原料を完全に溶融しこれを徐冷して結晶をうる方法とがある。

フッ素白雲母系の結晶は溶融法では結晶が得られず、専ら固体間反応によっている。したがって大きい結晶は得られない。これに対してフッ素金雲母系の結晶は固体間反応でも溶融法でも結晶が得られ、特にフッ素金雲母は最も結晶し易く、フッ素雲母中の代表的なものである。当報告ではこの組成の雲母について実験した。

溶融法はさらに加熱方法によりつぎの2つに大別できる。

(1) 内熱法<sup>3)</sup> 内熱法というのは1対の炭素電極の間に炭素質の発熱体を装置し、全体をフッ素雲母原料でおおい、電極に通電し発熱体により発熱し原料を溶融する。最後には発熱体は消失し、熔融体を抵抗として電気が通ずるようになる。これを徐冷して結晶塊をうる。

(2) 外熱法<sup>3,4)</sup> ルツボ法とも呼ばれ、ルツボ内に原料を入れてこれを炉の中に装置してガスまたは電気で加熱溶融し、その後徐冷して結晶塊をうる方法である。

\* 工業化学教室、教授

以上いずれの方法でも、種結晶を利用しないで溶融体よりフッ素金雲母結晶をうる場合には、過冷却を生じて発生する結晶核は無配向となり、得られたものは各種の配向をもった結晶塊であった。種結晶の利用を引上法に応用したが<sup>5,6)</sup>、フッ素化合物の揮発のため融解体表面の化学組成が変化するので、結晶引上を続けるのは困難であった。しかし、ルツボ降下法に種結晶を使用することによって、一定の配向を有する、いわゆるブック状の結晶が得られるようになった<sup>7,8)</sup>。この方法はルツボの下部に種結晶を、上部に原料を入れて、種結晶の劈開面に平行に温度勾配をつけ、かつその面をルツボの側面に直角つまりルツボの偏平な面に平行にして、種結晶の下部および原料を溶融し、未溶融の種結晶を結晶核として劈開面に平行な方向に結晶を育成させることを目的とした方法である。この原理を横型炉<sup>9)</sup>および内熱法<sup>10)</sup>に応用した。この方法における最適の温度勾配<sup>11)</sup>、ルツボの型<sup>12)</sup>、原料溶融温度等二三の育成条件<sup>13)</sup>および大型結晶の育成条件<sup>14)</sup>についてはすでに報告した。

当報告は雲母結晶の劈開面に平行方向と垂直方向へ育成した場合についてのべる。

## 2. 結晶の育成方法

(001) 劈開面を揃えて重ねた種結晶を白金ルツボの下部に入れた。種結晶の上に原料を入れて密封し、アランダム質の耐火物に入れ、耐火物とルツボとの間隙にアランダム粉を充填した。育成炉は炭化珪素を発熱体とするタテ型電気炉で、この炉を 1410°C に保持するには 400V、A の電力を必要とした。炉心管内側の最高温度を示す位置に白金—白金ロジウム 13% 熱電対を挿入し、これを電子管式自動温度調節器に接続した。温度の調節精度は 1410°C で ±1°C であった。加熱用電源電圧の変動をふせぐため、定格 2 KVA、精度 100.0 ± 0.1 V の自動定電圧装置を併用した。炉の温度分布を予め測定し、種結晶の上半分が溶融するような位置にルツボを置いた。通電して所定の温度に達した後、2 時間保持して熱平衡に達せしめルツボの降下を開始した。先報<sup>8)</sup>で報告したように、原料の組成としてはフッ素金雲母理想組成  $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$  のものが最もよい。それ故内熱法によって多量に溶融して製造した結晶塊を割り、10~15mm 角の大きさに砕いてミキサーで粉碎し、水ひ(簸)してガラス質その他をできるだけ除去し、結晶のみからなる部分を集めて乾燥した微結晶を用いた。ルツボの形状および炉内の温度分布とルツボの位置との関係を図 1 図 2 に示す。温度勾配は図 2 の温度分布曲線よりフッ素金雲母の結晶析出温度である 1375°C<sup>15)</sup> 付近の 1 cm あたりの温度差 (°C/cm) をもって表わした。

## 3. 雲母結晶の劈開面に平行方向への育成

種結晶を用いない方法で得られた結晶塊より単結晶を取り出して劈開面方向の長さと同軸方向の幅を測定し、その比が約 100 : 1 であることから、劈開面に垂直な方向の結晶の成長速度は劈開面に平行な方向へのそれよりも 2 桁遅いのであろうと報告されている<sup>16)</sup>。雲母では a 軸方向と b 軸方向とは結晶構造が非常に似ているので、両方向への成長速度は同程度と思われる。

ルツボ降下法に種結晶を利用する場合には劈開面を揃えて重ねた種結晶を使用している

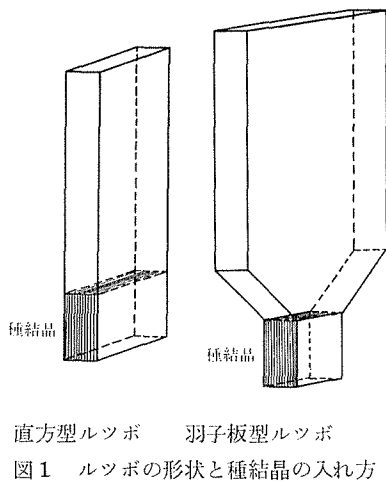


図1 ルツボの形状と種結晶の入れ方

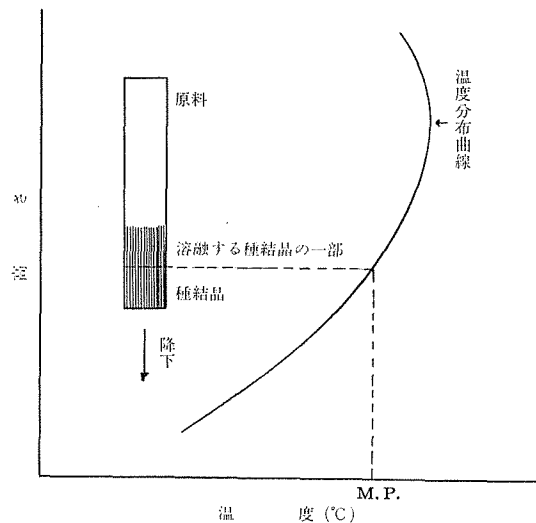


図2 ルツボ位置と温度分布との関係

ので、種結晶の間にはいく分の空隙が生じていて、種結晶が成長してゆくと結晶間の空隙はなくなり、あたかも1個の結晶のようになって育成される。またタテ型炉を使用した場合には偏平なルツボがふくらむことがしばしばあり、このふくらんだ部分の下部に種結晶がないにもかかわらず、種結晶と同じ配向をもった結晶が得られた<sup>8-14</sup>。以上より劈開面に平行な方向へ結晶が育成すると同時に、劈開面に垂直な方向へも育成されることは明らかである。したがって、育成速度は劈開面に平行方向へのみ育成させる場合よりも遅くなっているものと思われる。

上記の欠点をなくすために、a(またはb)軸方向へ育成したブツク状結晶1個を種結晶として用い、その劈開面に平行方向へ結晶を育成した。これによって種結晶間の間隙がなくなるので、c軸方向(劈開面に垂直方向)への育成はなくなる、したがって育成速度は従来の方法より大になるはずである。

### 3.1 ブツク状の種結晶の育成

当報告で用いたブツク状の種結晶の育成はつぎの方法によった。ブツク状種結晶育成用の種結晶には、内熱法によって製造された結晶の中から光軸角が $14^\circ$ 以上のものを選び出した。種結晶の揃え方は、a軸方向に平行に結晶を切り出し、a、b両軸方向を揃えて重ねたものである。ブツク状種結晶は2の方法を用い、降下速度を0.5 mm/hrとしてa(またはb)軸方向へ育成して得た。降下速度を0.5 mm/hrとしたのは、できうる限り降下速度を小さくして透明な結晶を得たかったからである。なお光軸角の測定はマラード定数法によった。また、a軸方向は既報<sup>17</sup>と同様に、偏光顕微鏡によるコノスコープで観察して決定した。

### 3.2 結晶の育成

#### 3.2.1 底面5 mm 角のルツボで育成した結晶

表1 a軸方向へ育成したブック状結晶を種結晶とした場合

実験番号	ルツボの底面の面積 (mm <sup>2</sup> )	ルツボの降下速度 (mm/hr)	劈開面に平行方向の換算透過率 (×10%)	劈開面に垂直方向の換算透過率 (×10%)	平均換算率 (×10%)
ブック状種結晶	5 × 5	0.5	8.3	7.4	7.9
1	5 × 5	0.5	8.5	7.9	8.2
2	〃	2.5	7.9	7.3	7.6
3	〃	5.0	7.8	7.2	7.5
4	〃	10	7.8	6.9	7.4
5	〃	13	7.7	6.7	7.2
6	〃	15	7.6	5.8	6.7
7	〃	18	6.3	5.5	5.9
8	7 × 7	0.5	8.3	7.3	7.8
9	〃	4.0	8.1	6.8	7.4
10	〃	10	7.5	5.4	6.4
11	10 × 30	1.0	—	7.1	—

表2 従来の方法で育成したブック状結晶<sup>13)</sup>  
(5 mm角, 高さ65mmのルツボ使用)

ルツボの降下速度 (mm/hr)	劈開面のみを揃えて重ねた種結晶を使用して育成した結晶			a, b両軸方向を揃えて重ねた種結晶を使用して育成した結晶		
	劈開面に平行方向の換算透過率 (×10%)	劈開面に垂直方向の換算透過率 (×10%)	平均換算率 (×10%)	劈開面に平行方向の換算透過率 (×10%)	劈開面に垂直方向の換算透過率 (×10%)	平均換算率 (×10%)
1.5	8.0	6.0	7.0	8.5	7.0	7.7
3.0	7.2	5.3	6.3	8.1	5.8	7.0
6.0	6.6	3.7	5.2	8.1	4.9	6.5
12	6.0	2.8	4.4	7.8	4.4	6.1
24	4.8	2.8	3.8	6.7	4.4	5.6

先に述べたように、a軸方向へ育成したブック状結晶1個を種結晶に用いた。表1には育成結晶の降下速度と光の透過率との関係を示した。また、表2には、比較のために、従来<sup>13)</sup>の方法で育成した結晶の透過率を記した。なお透過率の測定は露光計を用い Lambert の式によって厚さ 1 mm の値に換算し換算透過率とした。当報告の場合には降下速度 13 mm/hr のときの平均換算透過率は  $7.2 \times 10\%$  であった。表2では a, b 両軸方向を揃えて重ねた種結晶を用いた場合には、降下速度 3.0mm/hr で透過率は  $7.0 \times 10\%$  であり、劈開面のみを揃えて重ねた種結晶の場合は 1.5mm/hr で  $7.0 \times 10\%$  であった。したがって、種結晶として a 軸方向へ育成されたブック状結晶を用いて育成すれば、劈開面のみを揃えて重ねた種結晶の場合に比べて約 1 桁速い降下速度で、また、a, b 両軸方向を揃えて重ねたものを使用した場合よりも 4 倍速い速度で、同程度の透過率の結晶が得られることを知った。

### 3.2.2 底面の 7 mm 角および 10×30mm のルツボで育成した結晶

雲母のような熱伝導度の小さいものでは、ルツボの降下速度はルツボの底面の一边の長



図 3

表 3 b 軸方向へ育成したブック状結晶を種結晶とした場合

実 番 号	ルツボ底 面の面積 (mm <sup>2</sup> )	降下速度 (mm/ hr)	劈開面に平 行方向の換 算透過率 (×10%)	劈開面に垂 直方向の換 算透過率 (×10%)	平均換算 透過率 (×10%)
13	5×5	4.0	7.9	7.2	7.5
14	7×7	2.0	8.0	7.3	7.6
15	10×30	1.0	—	7.1	—

表 4 pit の密度 (×10<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>)

試料番号	溶融位置付近	育成結晶部分	育成結晶の 上端部分
No. 1	5	1	2
4	6	2	4
9	5	2	4
11 <sup>19)</sup>	10	5	15
21 <sup>19)</sup>	10	3	10

No. 11: 劈開面のみを揃えて重ねた種結晶を使用して降下速度1.5mm/hrで育成した結晶

No. 21: a, b 両軸方向を揃えて重ねた種結晶を使用して降下速度 1.5mm/hr で育成した結晶

さ(10×30mmの場合には10mm)の2乗に逆比例することが明かにされている<sup>18)</sup>。表1, 2より明かなように、この場合も同様な関係が成立している。図3には厚さ1cm, 巾3cm長さ10cmのブック状結晶の写真を示した。

なおb軸方向への育成は、a軸方向へのそれと同じ結果を与えた。表3参照

### 3.3 育成結晶の劈開面の観察

育成結晶を劈開して劈開面を 検鏡した。試料には No. 1, No. 2, No. 4, No. 9, No. 11, を使用した。いずれにおいても劈開面の多くは平滑な面であって、先に報告<sup>11)</sup>したような六角形の晶癖をもつ結晶、樹枝状結晶、羽毛状結晶等はほとんど見出されなかった。従来の方法<sup>7-14)</sup>では種結晶間に空隙があり、そのためにそれらが生じやすいが、当報告では種結晶にブック状結晶1個を使用しているので、c軸方向への育成はなく、もっぱら劈開面に平行方向へのみ育成したためであろう。

### 3.4 HFによるetch

試料 No. 1, No. 4, No. 9 について育成結晶から剝がして得た新しい劈開面を HF ガスで1時間etchした。溶融位置付近, 育成結晶部分, 育成結晶の上端部の三つの部分にわけて観察した。各部分の etch pit の密度を表4に示した。

#### 3.4.1 溶融位置付近

種結晶部分に比べて pit の密度が少し多かった<sup>19)</sup>。溶融位置付近に pit が多いのは溶融して後, 育成が開始される時, 多少の不完全さが入るためであろう。

#### 3.4.2 育成結晶部

育成結晶部の pit 密度は最小であった。降下速度の遅い方が pit が少なかった。しかしいずれの場合でも、従来の方法<sup>19)</sup>で育成した結晶より pit は少なかった。

### 3.4.3 育成結晶の上端部分

pit の密度は育成結晶部分より やや大であった。今回は育成結晶の上端部分が結晶の析出温度位置より十分下へ降下してから取り出したものである。上端の部分に pit が多いのは、結晶の不完全さが残っているためであろう。

## 4. 雲母結晶の劈開面に垂直方向への育成

前にのべたように、雲母結晶育成用の白金ルツボがふくらんだ場合に、その下部に種結晶がないにもかかわらず種結晶と同じ配向をもった結晶が得られた。すなわち劈開面に垂直方向へ育成したと思われる結晶を得た。このような場合の育成条件を求めた。育成実験は種結晶の劈開面がルツボの底面に垂直な場合と平行な場合に分けて行なった。

### 4.1 種結晶の劈開面がルツボの底面に平行な場合

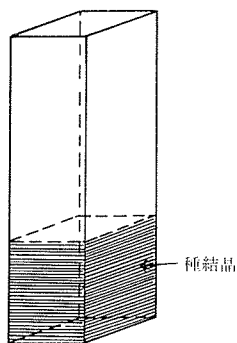


図4 角型直方体のルツボを用いた場合

角型直方体(底面5mm角, 高さ60mm)の白金ルツボを用いた。種結晶の劈開面はルツボの底面に平行にした。なお炉内の温度勾配は上下についているので、種結晶の劈開面が温度勾配に直角になった。図4参照

温度勾配 $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , ルツボの降下速度0.03, 0.05, 0.1, 0.2 および0.4mm/hrの各育成条件の下で実験を行なったが、育成された結晶の配向は種結晶のそれとは異なっており、劈開面に垂直な方向への結晶の育成は見られなかった。

ここに用いた種結晶の厚さは0.05~0.15mmであった。このものをルツボに挿入した場合の嵩比重は1に近く、結晶の間には間隙が生じ、溶融体は未溶融の種結晶と密着することができなかったため、劈開面に垂直方向への育成が見られなかったものと考えられた。それ故、種結晶と溶融体を密着させるためには、ある程度厚みのある種結晶を用い、その劈開面に垂直な方向への厚さの中央位置を境界にしてその上部を溶融させる必要がある。従って劈開面に垂直な方向の厚さ2~4mmの結晶を種結晶として用い、前の実験の場合と同様に降下速度を0.03, 0.05, 0.2mm/hrとして実験した。溶融位置は種結晶の厚さの中間にあって種結晶は溶融体と密着していたが、前の場合と全く同様に劈開面に垂直な方向への育成は見られなかった。

以上により、種結晶の劈開面がルツボの底面に平行な場合には劈開面に垂直な方向への育成は行なわないものと考えられる。

### 4.2 種結晶の劈開面を羽子板型ルツボの底面に垂直にし、かつその劈開面をルツボの側面に平行にした場合

従来のルツボ降下法に種結晶を利用した方法では、種結晶の劈開面を羽子板型ルツボの偏平な面に平行に挿入したが、この場合には直角にした。すなわち、ルツボの下部に劈開面を揃えた種結晶をルツボの側面に平行に入れ、その上に原料を入れてタテ型電気炉に装

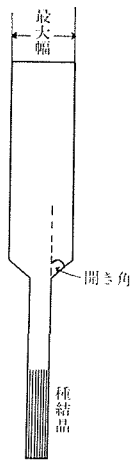


図5 羽子板ルツボを用いた場合

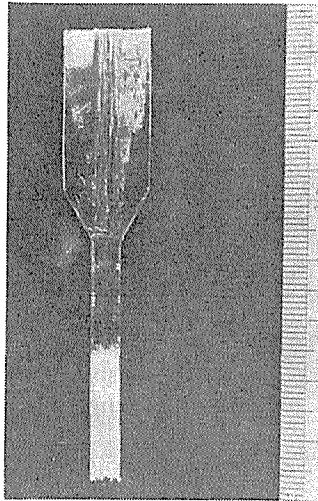


図6

表5 ルツボの降下速度と開き角の影響

開き角 降下速度 mm/hr	開き角			
	30°	45°	60°	90°
0.1	○	○	△	×
0.2	○	○	△	×
0.4	○	○	×	×
0.6	△	△	×	×
0.7	△	×	×	×
0.8	×	×	×	×

置した。ルツボには図5に示したような羽子板型のものを用いた。寸法は種結晶部の幅5mm、厚さ5mm、全長65mm、育成結晶の最大幅10mmであった。

実験結果を、1)ルツボの降下速度と開き角、2)温度勾配について

述べる。

#### 4.2.1 ルツボの降下速度および開き角

温度勾配を15°C/cmとしルツボの降下速度および羽子板型ルツボの開き角を変化させて得た結果を表5に示した。表5の中の○印、△印、×印はそれぞれルツボの端部(開いている部分)の結晶の配向の優劣を示す。すなわち、○印は種結晶と平行に育成してブック状結晶になったもの、すなわち劈開面に垂直な方向への育成が行なわれたもの、△印は配向が放射状になったもの、×は配向が完全に無配向になったものを示す。勿論、いずれの場合でも、種結晶の真上、つまり中央部にはブック状結晶が育成していた。表5から次のことが明らかになった。

- 1) 降下速度が大きいくほど、両端部に無配向の細かい結晶が多数生成しやすい。
- 2) 開き角が大きいくほど、両端部に無配向の細かい結晶が多数生成しやすい。例えば開き角が最大の90°の場合は、降下速度が最小の0.1mm/hrであっても、なお両端部は無配向であった。
- 3) ルツボの開き角が45°以下、ルツボの降下速度が0.4mm/hr以下が劈開面に垂直な方向への育成の最適条件と思われる。図6にはルツボの開き角45°、降下速度0.1mm/hrで育成して得たものの写真を示した。

#### 4.2.2 温度勾配について

3.2.1では温度勾配は15°C/cmで実験した。最適温度勾配を知るため20°、35°、45°、および60°C/cm、降下速度0.2、0.4、0.6mm/hr、開き角30°および45°の各条件を組合せた10種類の場合について実験した。いずれのときにも、劈開面に垂直な方向への育成は見られなかった。従って最適の温度勾配は15°C/cm以下と思われる。なお従来の劈開面方向へ結晶を育成させた場合の最適温度勾配は実験の結果40°C/cm<sup>11)</sup>であった。

## 5. 結 言

先にルツボ降下法に種結晶を使用することにより、いわゆるブック状の結晶を育成したことを報告した。しかし種結晶をルツボ内に十分密に挿入できなかったので、劈開面に平行方向への育成と同時に劈開面に垂直方向への育成も行なわれた。雲母結晶の劈開面に垂直方向への成長速度は平行方向のその約 $\frac{1}{100}$ と云われている。当報告は雲母の劈開面に平行方向と垂直方向への育成に関するものである。

### A) 劈開面に平行方向への結晶の育成

白金ルツボの下部にブック状の種結晶を、その上部に原料を充てんしたテ型電気炉を用いて結晶を育成した。使用したルツボは底面5 mm角、7 mm角、10×30 mmの直方体型のものであった。この育成法によって、従来の種結晶を使用した場合に比べ5～10倍速い降下速度で同程度の光の透過率を持つ結晶を得た。HFによるこれらの結晶のetch pitの密度は小さく、良結晶が得られた。

### B) フッ素金雲母の劈開面に垂直な方向への育成

種結晶の劈開面をルツボの底面に平行にした場合には劈開面に垂直な方向への育成は認められなかった。しかし、種結晶の劈開面をルツボの底面に垂直、かつ側面に平行すなわちルツボの扁平な面に垂直にした場合には劈開面に垂直な方向への育成が認められた。育成条件はつぎのようであった。羽子板型ルツボの開き角：45°以下、降下速度：0.4 mm/hr以下、温度勾配：15°C/cm以下であった。

当報告は1966年6月23日、アメリカのボストンで開かれた International Conference on Crystal Growthで講演し、その後 Crystal Growth (Supplement to The Journal of Physics and Chemistry of Solids) Pergamon Press P. 125 (1967) に発表したものを中心としたものである。

当研究にあたり、本学楯助教授、平尾助手、酒井技官の御援助を得た。深謝の意を表す。

## 文 献

- 1) Noll, W., *Naturwiss.*, 20, 283 (1932).
- 2) Eugster, H. P., Yoder, H. S., *Am. Mineral.*, 39, 326, 350 (1954).
- 3) Hach, R. A., Humphrey, R. A., Eitel, W. and Comeforo, J. E., Synthetic mica investigation IX. Review of progress from 1947 to 1955. *Bur. Mines Rept.* Investigations No. 5337 (1957).
- 4) Noda, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 147 (1955).
- 5) 大門信利, 窯協, 60, 179 (1952).
- 6) 大門信利, 清水定彦, 安藤直彦, 粕谷和夫, 工化, 59, 1335 (1956).
- 7) Daimon, N., Ito, Y. and Hirao, M., *Memoir Fac. Eng. Nagoya University*, 12, 136 (1960).
- 8) 大門信利, 伊藤洋治, 平尾 穂, 工化, 64, 1530 (1961).



- 9) 大門信利, 大場幸満, 平尾 穂, 工化, **65**, 511 (1962).
- 10) 大門信利, 福原敏男, 平尾 穂, 工化, **65**, 765 (1962).
- 11) 大門信利, 天野隆司, 工化, **65**, 507 (1962).
- 12) 天野隆司, 平尾 穂, 大門信利, 工化, **67**, 232 (1964).
- 13) 天野隆司, 平尾 穂, 大門信利, 工化, **67**, 446 (1965).
- 14) 大門信利, 楯 功, 平尾 穂, 工化, **68**, 626 (1965).
- 15) 中 重治, 野田稲吉, 工化, **63**, 232 (1960).
- 16) 野田稲吉, “工業物理化学講座, 人工結晶” 日刊工業新聞社 p. 22 (1956).
- 17) 楯 功, 大門信利, 工化, **68**, 1858 (1965).
- 18) 大門信利, 工化, **67**, 1865 (1964).
- 19) 天野隆司, 大門信利, 工化, **67**, 1865 (1964).

### Summary

#### Crystal Growth of Fluor-Phlogopite by the Stockbarger Technique

Nobutoshi DAIMON

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering)

The growth of the so-called “booklet crystal” using seed crystals in the Stockbarger technique was reported by the present author. As the seed crystals were not placed compactly enough in the crucible, the crystal growth to the direction perpendicular to the cleavage plane was observed besides that which was parallel to the cleavage plane.

The rate of the growth perpendicular to the cleavage plane in a mica crystal was been also reported to be about one hundredth of that which was parallel to the cleavage plane.

In this paper, the crystal growth parallel to the cleavage plane and the growth perpendicular to the cleavage plane are reported.

A) The crystal growth parallel to the cleavage plane.

In the growth of a mica crystal, the seed booklet crystal is placed in the lower part of a platinum crucible and raw materials are put onto the seed crystal. A vertical electric furnace is used for heating. Rectangular crucibles of 5 mm × 5 mm, 7 mm × 7 mm, and 30 × 10 mm are used.

With the lowering rate of the crucible four to ten times faster than the rate in the previous experiments, grown crystal booklets show almost the same transparency as those obtained in the previous experiments.

The concentration of the etch pits with HF in the grown booklet crystals is also

lower than the previous experiments and the satisfactory crystals are obtained.

B) Crystal growth to the direction perpendicular to the cleavage plane.

The crystal growth perpendicular to the cleavage plane of fluorphlogopite is not observed when the seed crystals are set in the crucible in such a way that the cleavage planes of seed crystals are horizontal.

While, the crystal growth perpendicular to the cleavage planes is observed when the cleavage planes of seed crystals are vertical as well as parallel to the side wall of the crucible.

The conditions of the growth are as follows ;

The angle of elevation of the Y-shaped crucible :  $<45^\circ$

Rate of lowering :  $<0.4\text{mm/hr.}$

Temperature gradient :  $<15^\circ\text{C/cm.}$