

## 原著論文

### Al フラックス法を用いた $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$ ( $T = Cr, Fe$ ) の結晶育成と性質

神津 薫<sup>1,\*</sup>, 山崎 貴<sup>1</sup>, 岡田 繁<sup>1</sup>, 野村 明子<sup>2</sup>, 湯蓋 邦夫<sup>2</sup>, 宍戸 統悦<sup>2</sup>, 吉川 彰<sup>2</sup>, 森 孝雄<sup>3</sup>, Peter ROGL<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 国士館大学工学部理工学科, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

<sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>3</sup> 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

<sup>4</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien, Austria

### Growth and Properties of $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$ ( $T = Cr, Fe$ ) Crystals Obtained by Al Flux Method

Kaoru KOUZU<sup>1,\*</sup>, Takashi YAMASAKI<sup>1</sup>, Shigeru OKADA<sup>1</sup>, Akiko NOMURA<sup>2</sup>, Kunio YUBUTA<sup>2</sup>, Toetsu SHISHIDO<sup>2</sup>, Akira YOSHIKAWA<sup>2</sup>, Takao MORI<sup>3</sup>, Peter ROGL<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Science and Engineering, Faculty of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

<sup>3</sup> Nanoscale Materials Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

<sup>4</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien, Austria

Received September 1, 2017; E-mail: kouzu@kokushikan.ac.jp

Crystals of the boride  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Cr, Fe$ ) (YCrB<sub>4</sub>-type, orthorhombic, space group  $Pbam$ ) were grown by using Al flux mixed with  $T$  metal at 1773 K for 5 h under an Ar atmosphere. The maximum dimensions and morphology of obtained crystals were 2.3 mm for trapezoid crystals of  $Tm(Al_{1-x}Cr_x)B_4$  and 4.5 mm for prism crystals of  $Tm(Al_{1-x}Fe_x)B_4$ . As-grown  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  crystals were used for chemical analysis of EPMA, and identification of the crystal phases and determination of lattice constants were based on powder XRD patterns. The lattice constants determination and chemical analyses of  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Cr, Fe$ ) compounds were carried out for Fe 0.5–10.0 at% and Cr 0.5–1.0 at%. After realizing a solid solution of Fe or Cr in  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$ , the lattice constants and the unit lattice volume became smaller than  $TmAlB_4$ . The lattice constants and the unit lattice volume in  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$ , decreased with increase of the concentration of Fe or Cr. The as-grown  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  crystals were measured for the micro-Vickers hardness. The values of micro-Vickers hardness of  $Tm(Al_{1-x}Fe_x)B_4$  ( $x = 0-10.0$  at%) and  $Tm(Al_{0.995}Cr_{0.005})B_4$  are in the ranges of 16(3)–19(2) GPa and 18(2) GPa, respectively. The hardness values increased as the solid solution of Fe or Cr was realized in  $Tm(Al_{1-x}Fe_x)B_4$ , possibly because of distortion to the crystal structure.

Key Words:  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Cr, Fe$ ), Al Flux Method, Crystal Morphology, Lattice Constant, Chemical Analysis, Micro-Vickers Hardness

#### 1. はじめに

RE-Al-B 系には  $REAlB_4$  [ $\alpha$ -type (YCrB<sub>4</sub>-type  $Pbam$ )] と  $\beta$ -type (ThMoB<sub>4</sub>-type  $Cmmm$ ),  $RE_2AlB_6$  (Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub>-type  $Pbam$ ),  $REAlB_4$  (MgAlB<sub>4</sub>-type  $Imam$ ) (RE = 希土類元素) が知られている [1]。これらの中で、希土類アルミニウムホウ化物  $REAlB_4$  は電氣的、磁氣的に興味深い化合物が多く存在する [2,3]。著者らは希土類元素の中で、Tm, Yb 或いは Lu 元素を用いて Al フラックス中で  $REAlB_4$  結晶 [1] を、また、野村らはフラックス介在型アーク溶融法 [4] で  $REAlB_4$  結晶を合成している。著者らは Al 自己フラックス法による Tm-Al-B 系化合物の合成で  $TmB_4$  と  $TmAlB_4$  結晶が混合して得られ [5]、最近では  $TmAlB_4$  結晶中の Al が少量の Fe 原子で固溶できることについて報告した [6]。  $TmAlB_4$  の結晶構造を Fig.1 (a) と (b) に示す。これからホウ素原子が作る 5 及び 7 員環のユニット及び Tm と Al 原子が作るユニットがお互いに  $AlB_2$  タイプのように層状構造を形成している。この結晶構造から、著者らは希土類元素を含むホウ化物結晶の合成と物性に興味を持って研究を行っている。本報告では Al と Cr 或いは Fe と

のフラックスを用いて Al 位置に Cr 或いは Fe を固溶した  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Cr, Fe$ ) 化合物の結晶合成を試みた。更に Tm-Al-B 系では新規の  $Tm_2AlB_6$  及び  $\beta$ - $TmAlB_4$  化合物が報告 [3,7] されているので、それらが得られることを期待して実験

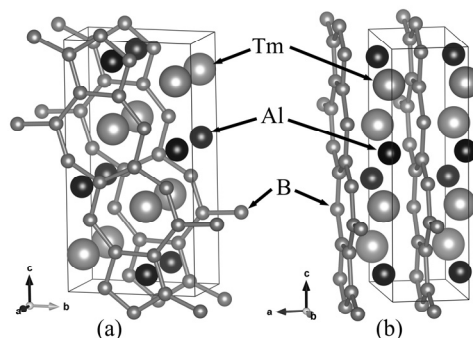


Fig.1 Crystal structure of  $TmAlB_4$  compound.

を行った。その場合、AlとTのフラックス量を配合比(Al:T = 100:0.0~90.0:10.0 at%)の範囲内で結晶合成を行った。ただし、AlとCrフラックス量ではCr量をCr = 1.5 at%にすると0.05 mm以下の小さな $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$ 結晶と比較的大きな針状の $\text{CrB}$ 結晶との混合相で得られたので、Cr量をCr = 1.5 at%以上に増やした実験を行わなかった。ここで、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$ 結晶中のAlサイトにCr或いはFe原子を固溶させたのは、それぞれの元素の原子半径[8]やイオン半径[9]が相互に近いためである。以上より、得られた $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$ 結晶は、形態と大きさ、格子定数及び化学組成を比較した。更に、これら結晶の物理的な性質として室温での硬度を測定した。

## 2. 実験方法

出発原料として粉末状の酸化ツリウム( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 純度99.9%)と結晶性ホウ素(B純度99%)、金属フラックスとしてボタン状の金属アルミニウム(Al純度99.99%)と粉末状の金属鉄(Fe純度99.9%)或いは金属クロム(Cr純度99.9%)を用いた。原料の $\text{Tm}_2\text{O}_3$ とBは仮定した反応式 $\text{Tm}_2\text{O}_3 + 9\text{B} \rightarrow 2\text{TmB}_3 + 3\text{BO}$ になるように乾式混合した。この原料混合物にAlとT(T = Cr, Fe)のフラックスを配合比Al:T = 100~90.0 at%:0~10.0 at%で加え、比率を様々に変化させて実験を行った。ここで原料の仕込み量を配合比と称する。実験に使用した質量は、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ では2.10 g、Bでは0.53 gで、それぞれ一定量の条件で行った。また、出発原料を $\text{TmB}_3$ になるように配合したのは、定比組成 $\text{TmB}_4$ にするとアルミニウムホウ化物( $\text{AlB}_2$ ,  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ,  $\beta\text{-AlB}_{12}$ )が生成し、目的の結晶合成が困難になるからである。また、AlとTのフラックス量は全量に対して94~95 mass%になるように調製した。これら試料を薬包紙上で乾式混合した後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製ルツボ(SSA-H, 50 mL C-1)中に充填し、Arガス(G3)流通(約50 mL $\cdot$ min $^{-1}$ )下の縦型電気炉内に挿入した(Fig.2)。昇温速度300 K $\cdot$ h $^{-1}$ で、加熱温度1773 Kまで加熱し、5時間保持した。その後、1273 Kまで50 K $\cdot$ h $^{-1}$ で徐冷して結晶育成を行い、それ以後は炉内で室温近くまで放冷した。過剰の金属フラックスを希塩酸で除去し、合成結晶を実体顕微鏡で選別した。生成した結晶は、粉末X線回折計(XRD)(Rigaku Rint-2000)で相の同定を行い、格子

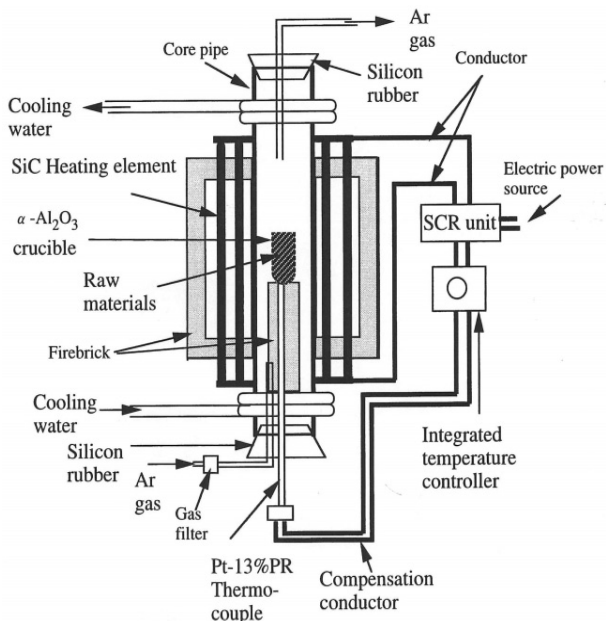


Fig.2 Schematic arrangement of the growth apparatus.

定数を求めた。また、得られた結晶は実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて結晶の大きさと形態を観察した。また、電子線マイクロアナライザー(EPMA)(日本電子株 JXA-8621MX)により組成分析を行い、AlにTの配合比で得た $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$ 結晶の組成比を調べた。硬度はマイクロビッカース計を用いた。測定試料は樹脂に埋め込んだ後、ダイヤモンドスプレーで鏡面仕上げした。硬度は、荷重1.96 N、荷重時間20秒間の条件で測定し、5~7個の平均値から求めた。

## 3. 結果と考察

化合物合成は、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ とBでは仮定した式 $\text{Tm}_2\text{O}_3 + 9\text{B} \rightarrow 2\text{TmB}_3 + 3\text{BO}$ になるように混合し、これにAlとT(T = Cr, Fe)のフラックスを加えた。AlとTの配合比はAl:T = 100~90.0:0~10.0 at%の範囲で調製した。まず、配合比Al:T = 100:0 at%で、Tを含まないAlフラックスでは大部分が $\text{TmB}_4$ で、少量の $\text{TmAlB}_4$ 結晶との混合相で得られた。その時の結晶写真をFig.3とFig.4に示す。これは著者らが先に報告した結果と同様な傾向であった[1]。 $\text{TmB}_4$ 結晶は灰褐色を呈した1.6 mm程度の表面が綺麗な多面体状結晶であった。一方、 $\text{TmAlB}_4$ 結晶は銀褐色を呈した7.0 mm程度の棒状で、c軸方向に成長し、成長方向に対して垂直に小さなクラックが発生していた。AlとFeフラックスの場合では、配合比(Al:Fe = 99.5~99.0:0.5~1.0 at%)で得られた $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$ は、銀褐色を呈した結晶表面の凹凸が観察され、a面がよく発達した最大1.6 mmの厚みのある台形状結晶(Fig.5)であった。また、同フラックスにおいて、Fe量を増やした場合の配合比(Al:Fe = 97.0:3.0 at%)では $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$ は結晶表面の比較的綺麗な最大4.5 mmの棒状と0.5 mm程度の台形状結晶との混合状態(Fig.6)で得られた。更に、得られた結晶は、Fe量を増加させた配合比(Al:Fe = 90.0:10.0 at%)では最大6.0 mmで板状の銀色を呈した未知物質(unknown)(XRDより確

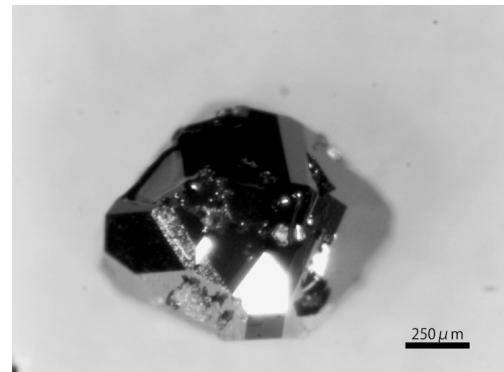


Fig.3 Stereomicroscope photograph of  $\text{TmB}_4$  crystal obtained by Al flux (Al: 100 at%).

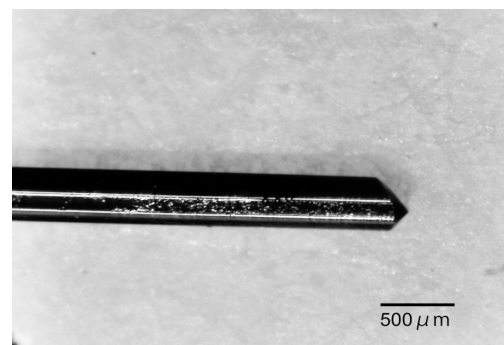


Fig.4 Stereomicroscope photograph of  $\text{TmAlB}_4$  crystal obtained by Al flux (Tm-Al-B system, Al: 100 at%).

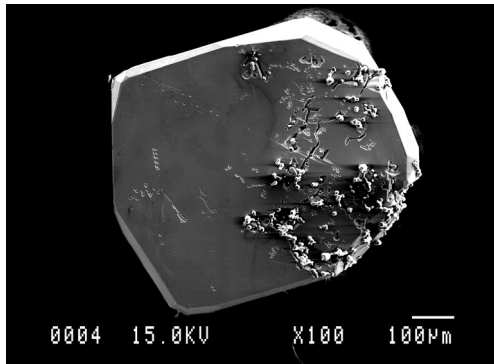


Fig.5 SEM photograph of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  crystal obtained from Al flux which substituted with Fe in 0.5 at%.

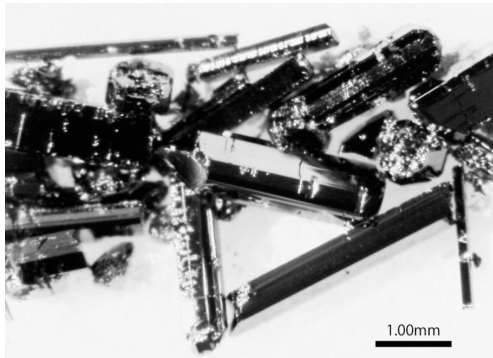


Fig.6 Stereomicroscope photograph of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  crystals obtained from Al flux which substituted with Fe in 3.0 at%.

認できなかった)及び銀褐色を有した結晶表面の綺麗な最大 4.3 mm の棒状  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  結晶との混合相で得られた (Fig.7)。従って、大きな  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  結晶のみを合成するためには、Al と Fe フラックスでは配合比 (Al : Fe = 97.0 : 3.0 at%) が最適条件であるよう思える。また、Al に Fe 量が増えると台形状から棒状の  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  結晶が多く生成した。これは Fe 量が増えたフラックスの方が高温で溶液中の粘性が変化したために、*c* 軸方向に成長した棒状結晶が優先的に起こったものと推察した。得られた結晶の XRD パターンを Fig.8 に示す。これらの中で、配合比 (Al : Fe = 99.5 ~ 90.0 : 0.5 ~ 10.0 at%) で得られた結晶の XRD パターン (a), (b) と (c) は ICDD カード ( $\text{Al}_{0.89}\text{TmB}_{3.75}$ ; No. 48-1678) の XRD パターン (e) に近似的であった。配合比 (Al : Fe = 90.0 : 10.0 at%) で得られた結晶の XRD パターン (d) は、大部分が ICDD カード (e) と類似であるが、unknown が少量確認できた。また、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  の XRD パターンは、Al と Fe フラックスの Fe

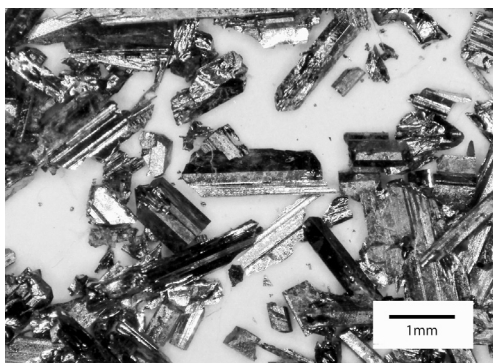


Fig.7 Stereomicroscope photograph of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  crystals obtained from Al flux which substituted with Fe in 10.0 at%.

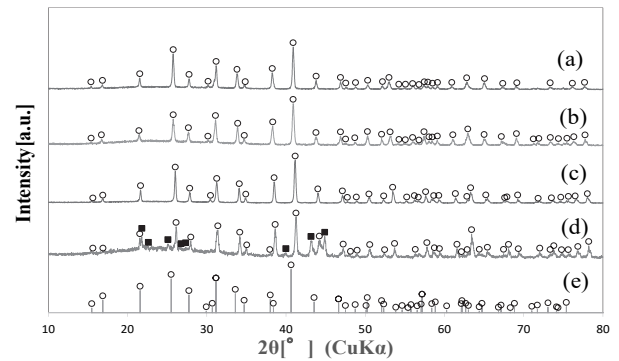


Fig.8 XRD patterns of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  obtained from Al flux which substituted with Fe in 0.5 at% (a), Fe in 1.0 at% (b), Fe in 3.0 at% (c) and Fe in 10.0 at% (d). The pattern of (e) is taken from the ICDD card of  $\text{Al}_{0.89}\text{TmB}_{3.75}$  (No. 48-1678). ○;  $\text{TmAlB}_4$ -type, ■; unknown

量が増えると回折パターンが高角側にシフトする傾向があった。一方、Al と Cr フラックスにおいて、配合比 (Al : Cr = 99.5 : 0.5 at%) と (Al : Cr = 99.0 : 1.0 at%) では、Al と Fe の場合と同様に *a* 面のよく発達した台形状の  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶が多く生成し、その大きさは最大 2.3 mm であった (Fig.9)。更に、配合比 (Al : Cr = 98.5 : 1.5 at%) では、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶は粉末状で得られ、それ以外に銀色の金属光沢を呈した最大 0.6 mm の針状 CrB 結晶との混合相として得られた。Al フラックス中の Cr 量を 0.5 at% 或いは 1.0 at% から 1.5 at% のように増やすと CrB の結晶成長が優先的に起こり、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  は 0.05 mm 以下の小さな結晶として生成し、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  の結晶成長が妨げられることが分かった。従って、Al フラックス中に Cr 量を 1.5 at% 以上に増やした  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  の結晶育成を行わなかった。 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  の XRD パターンは、どれも ICDD カード ( $\text{Al}_{0.89}\text{TmB}_{3.75}$ ; No. 48-1678) のそれに近いが、Al と Fe フラックスの場合と同様に Cr 量を増やすと回折パターンが高角側にシフトする傾向があった。しかし、生成した CrB の XRD パターンは、Cr の配合量を増やしても CrB の ICDD カード (CrB; No. 32-277) に類似で、回折ピークの位置と強度にはほとんど変化がなかった。 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  の XRD パターンを Fig.10 に示す。これらから Al に Cr を 0.5 at% 配合して得た  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶 (a)、Al に Cr を 1.0 at% 配合して得た  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶 (b) 及び Al に Cr を 1.5 at% 配合して得た  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶 (c) の XRD パターンと CrB の ICDD カード (No. 32-277) (d) 及び  $\text{Al}_{0.89}\text{TmB}_{3.75}$  の ICDD カード (No. 48-1678) (e) の XRD パター

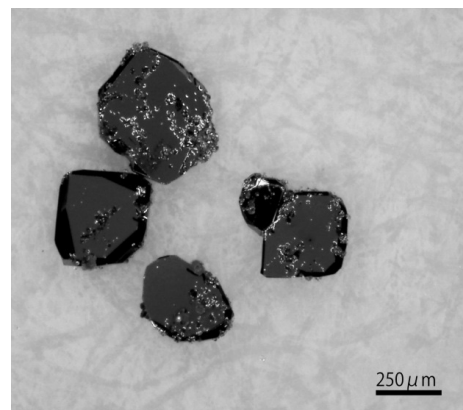


Fig.9 Stereomicroscope photograph of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  crystals obtained from Al flux which substituted with Cr in 0.5 at%.

ンを示した。ただし、XRD パターンの (b) と (c) は unknown が少量確認できた。更に Al に Cr 或いは Fe を加えたフラックス中では、純 Al フラックス中に生成した  $\text{TmB}_4$  結晶が得られなかった。また、本実験では  $\text{Tm}_2\text{AlB}_6$  タイプ及び  $\beta\text{-TmAlB}_4$  の生成も考えられたが XRD からは確認できなかった。これらの原因は Al フラックス中に Cr 或いは Fe 元素が存在すると熱化学的に安定な  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  ( $T = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) 結晶が優先的に生成するためと推察される。Al に  $T$  を 0.5~10.0 at% 配合したフラックスを用いて合成した  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  結晶の格子定数と配合比との関係を Table 1 に示す。これより、 $T = \text{Fe}$  の場合では、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  の格子定数は、0.5 at% では  $a = 0.5919(3)$  nm,  $b = 1.1439(7)$  nm,  $c = 0.3450(3)$  nm,  $V = 0.2336(5)$  nm<sup>3</sup> から 10.0 at% では  $a = 0.5908(2)$  nm,  $b = 1.1411(8)$  nm,  $c = 0.3415(5)$  nm,  $V = 0.2302(8)$  nm<sup>3</sup> であった。 $T = \text{Cr}$  の場合では、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  の格子定数は、0.5 at% では  $a = 0.5917(6)$  nm,  $b = 1.1451(6)$  nm,  $c = 0.3464(1)$  nm,  $V = 0.2347(5)$  nm<sup>3</sup> から 1.5 at% では  $a = 0.5899(3)$  nm,  $b = 1.1392(9)$  nm,  $c = 0.3439(9)$  nm,  $V = 0.2311(9)$  nm<sup>3</sup> である。 $\text{TmAlB}_4$  の文献値における格子定数は、 $a = 0.5918(1)$  nm,  $b = 1.1472(1)$  nm,  $c = 0.3477(1)$  nm,  $V = 0.2361(1)$  nm<sup>3</sup>[1,5] 及び  $a = 0.59225(2)$ ,  $b = 1.14784(5)$ ,  $c = 0.35224(2)$  nm[2] であるが、固溶体  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  の方が小さい値であった。従って、 $\text{TmAlB}_4$  中の Al 原子サイトに Cr 或いは Fe 原子が固溶することにより格子定数が小さくなることが理解できた。文献値の Al に Fe を 0.5 at% から 10.0 at% の配合及び Al に Cr を 0.5 at%

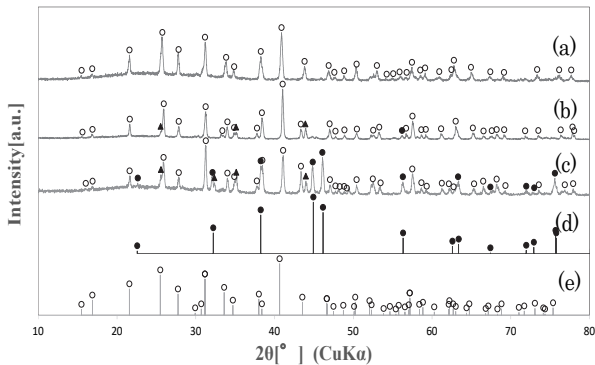


Fig.10 XRD patterns of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  obtained from Al flux which substituted with Cr in 0.5 at% (a), Cr in 1.0 at% (b), and Cr in 1.5 at% (c). The patterns of (d) and (e) are taken from the ICDD cards of CrB (No. 32-277) and  $\text{Al}_{0.89}\text{TmB}_{3.75}$  (No. 48-1678). ○;  $\text{TmAlB}_4$ -type, ●; CrB, ▲; unknown

Table 1 Relationship for lattice constants and blended formula (atomic ratio) of  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  ( $T = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) crystals.

x	Lattice constant [nm]				
	a	b	c	V [nm <sup>3</sup> ]	
Fe	0.005	0.5919(3)	1.1439(7)	0.3450(3)	0.2336(5)
	0.010	0.5906(1)	1.1397(4)	0.3454(4)	0.2325(3)
	0.030	0.5898(4)	1.1407(8)	0.3415(1)	0.2297(9)
	0.100	0.5908(2)	1.1411(8)	0.3415(5)	0.2302(8)
Cr	0.005	0.5917(6)	1.1451(6)	0.3464(1)	0.2347(5)
	0.010	0.5905(2)	1.1391(8)	0.3440(6)	0.2314(5)
	0.015	0.5899(3)	1.1392(9)	0.3439(9)	0.2311(9)

Ref. 1)  $\text{TmAlB}_4$ :  $a = 0.5918(1)$ ,  $b = 1.1472(1)$ ,  $c = 0.3477(1)$  nm,  $V = 0.2361(1)$  nm<sup>3</sup>

Ref. 2)  $\text{TmAlB}_4$ :  $a = 0.59225(2)$ ,  $b = 1.14784(5)$ ,  $c = 0.35224(2)$  nm

から 1.0 at% の配合で生成した  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  の EPMA 測定の結果を Table 2 に示す。それから原料の配合比と化学組成の関係は、 $T = \text{Fe}$  に対して配合比 (Al : Fe = 99.5 : 0.5 at%) では  $\text{Tm}(\text{Al}_{0.79}\text{Fe}_{0.21})\text{B}_{4.53}$  で、配合比 (Al : Fe = 97.0 : 3.0 at%) では  $\text{Tm}(\text{Al}_{0.61}\text{Fe}_{0.39})\text{B}_{4.17}$  で、配合比 (Al : Fe = 90.0 : 10.0 at%) では  $\text{Tm}(\text{Al}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{B}_{4.17}$  であった。一方、 $T = \text{Cr}$  に対して配合比 (Al : Cr = 99.5 : 0.5 at%) では  $\text{Tm}(\text{Al}_{0.51}\text{Cr}_{0.49})\text{B}_{4.26}$  で、配合比 (Al : Cr = 99.0 : 1.0 at%) では  $\text{Tm}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})\text{B}_{4.29}$  であった。ただし、配合比 (Al : Cr = 98.5 : 1.5 at%) で得られた  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶は 0.05 mm 以下の大きさで EPMA 測定が不可能であった。これらの結果より、 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  は  $T$  の広い固溶範囲を有することが理解できた。また、Al に Fe 或いは Cr の添加量を同じだけ加えた配合比 (Al :  $T = 99.5 : 0.5$  at%; Al :  $T = 99.0 : 1.0$  at%) で得た結晶の組成比は Fe より Cr 量の方がより多く固溶することが理解できた。 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  の結晶構造中に Cr 原子の方が Fe 原子よりも多く固溶した理由は、Al 原子と原子半径が比較的近い Cr 原子或いは Fe 原子の原子半径の大きさに関係している。即ち、原子半径[8]は Al (0.143 nm) より Fe (0.126 nm) 或いは Cr (0.136 nm) の方が小さいために、固溶が可能となった。また、Al の原子半径と同程度の原子半径を有する Cr の方が Fe よりも多く固溶していた。 $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  の化学組成と格子定数は矛盾なく変化しているが、文献値[1,5]の  $\text{TmAlB}_4$  [ $a = 0.5918(1)$ ,  $b = 1.1472(1)$ ,  $c = 0.3477(1)$  nm,  $V = 0.2361(1)$  nm<sup>3</sup>] [ $a = 0.59225(2)$ ,  $b = 1.14784(5)$ ,  $c = 0.35224(2)$  nm][2] よりも格子定数と単位格子容積が小さくなっていった。

Table 2 Results for chemical analyses of EPMA measurements using  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  ( $T = \text{Cr}, \text{Fe}$ ).

Blended formula	Atomic ratio of starting material			Atomic percent (at%) obtained from EPMA				Chemical composition				
	Tm	Al + (Fe or Cr)	B	Tm	Al + (Fe or Cr)	B	Total					
Theory composition	1	1	-	4	16.67	16.67	-	66.67	100.0	$\text{TmAlB}_4$		
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.995}\text{Fe}_{0.005})\text{B}_4$	1	0.995	0.005	-	3	14.79	14.58	3.89	-	66.75	100.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.79}\text{Fe}_{0.21})\text{B}_{4.53}$
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.990}\text{Fe}_{0.010})\text{B}_4$	1	0.990	0.010	-	3	15.10	14.27	5.40	-	65.23	100.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.73}\text{Fe}_{0.27})\text{B}_{4.22}$
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.970}\text{Fe}_{0.030})\text{B}_4$	1	0.970	0.030	-	3	15.70	11.58	7.28	-	65.44	10.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.61}\text{Fe}_{0.39})\text{B}_{4.17}$
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.900}\text{Fe}_{0.100})\text{B}_4$	1	0.900	0.100	-	3	15.82	9.20	9.05	-	65.93	100.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})\text{B}_{4.17}$
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.995}\text{Cr}_{0.005})\text{B}_4$	1	0.995	-	0.005	3	15.26	9.48	-	9.32	65.93	100.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.51}\text{Cr}_{0.49})\text{B}_{4.26}$
$\text{Tm}(\text{Al}_{0.990}\text{Cr}_{0.010})\text{B}_4$	1	0.990	-	0.010	3	15.46	5.70	-	11.91	66.92	100.0	$\text{Tm}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})\text{B}_{4.29}$
$\text{Tm-Al-B}$ system <sup>1)</sup>										$\text{TmAl}_{0.89}\text{B}_{3.75}$		

Ref. 1) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, T. Lundström, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, 408-412 (2006) 547-550.

物理的な性質として硬度の測定を行った。原料の配合比と得られた  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  ( $T = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) 結晶の化学組成と硬度との関係を Table 3 に示す。これから配合比 (Al : Fe = 99.5 : 0.5 at%, Al : Fe = 97.0 : 3.0 at% 及び Al : Fe = 90.0 : 10.0 at%) で得た  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_4$  結晶の硬度は 16(3), 18(2) 及び 19(2) GPa であった。一方、配合比 (Al : Cr = 99.5 : 0.5 at%) で得た  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}_4$  結晶の硬度は 18(2) GPa であった。これらの値は、著者ら[1,10]が報告した  $\text{TmAlB}_4$  の硬度が 15(1) GPa であるが、それと比較すると固溶体  $\text{Tm}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$  ( $T = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) の方が若干高い値であった。これは  $\text{TmAlB}_4$  結晶中に Fe 或いは Cr 元素が固溶すると結晶構造にひずみを与えるために硬度が高くなったものと推察した。ただし、配合比 (Al : Fe = 99.0 : 1.0 at%) 及び (Al : Cr = 99.0 : 1.0 at%) と (Al : Cr = 98.5 : 1.5 at%) で合成した結晶は小さくて硬度の測定が不可能であった。

Table 3 Results for chemical analysis and micro-Vickers hardness of  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Fe, Cr$ ) crystals.

Blended formula	Chemical composition	Micro-Vickers hardness(GPa)
$Tm(Al_{0.995}Fe_{0.005})B_3$	$Tm(Al_{0.79}Fe_{0.21})B_{4.53}$	16(3)
$Tm(Al_{0.990}Fe_{0.010})B_3$	$Tm(Al_{0.73}Fe_{0.27})B_{4.32}$	-
$Tm(Al_{0.970}Fe_{0.030})B_3$	$Tm(Al_{0.61}Fe_{0.39})B_{4.17}$	18(2)
$Tm(Al_{0.900}Fe_{0.100})B_3$	$Tm(Al_{0.50}Fe_{0.50})B_{4.17}$	19(2)
$Tm(Al_{0.995}Cr_{0.005})B_3$	$Tm(Al_{0.51}Cr_{0.49})B_{4.26}$	18(2)
$Tm(Al_{0.990}Cr_{0.010})B_3$	$Tm(Al_{0.33}Cr_{0.67})B_{4.29}$	-
$TmAlB_4$ <sup>1)</sup>	$TmAl_{0.89}B_{3.75}$	15(1)

A load; 1.96 N, Load time; 20 s

#### 4. まとめ

$Tm_2O_3$  と B を仮定した組成比  $TmB_3$  (配合原子比 B/Tm = 3.0) に混合し, Al と Fe の配合比 (Al : Fe = 100~90.0 : 0~10.0 at%) 或いは Al と Cr の配合比 (Al : Cr = 100~98.5 : 0~1.5 at%) のフラックス中で,  $TmAlB_4$  或いは固溶体  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  ( $T = Cr, Fe$ ) の結晶育成を行った。その結果,  $TmAlB_4$  結晶中の Al 原子サイトに Cr 或いは Fe 原子を固溶させることが可能であった。 $Tm(Al_{1-x}Fe_x)B_4$  結晶は, 配合比が増えると共に厚みの台形状結晶と棒状結晶が生成され, さらに増やすと unknown との混合相で得られる。また  $Tm(Al_{1-x}Cr_x)B_4$  結晶は, 配合比が増えると共に厚みのある台形状結晶と針状の CrB 結晶と粉末状の  $Tm(Al_{1-x}Cr_x)B_4$  及び unknown との混合相で得られる。また, 得られた  $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  結晶の硬度の測定を行った。 $Tm(Al_{1-x}T_x)B_4$  の硬度は, Fe と Cr の固溶量と共に硬度が高くなった。

#### 謝辞

本実験では東北大学金属材料研究所の菅原孝昌氏, 小原和夫氏, 神奈川大学工学部技術職員の今井洋子氏, ウィーン大学物理化学研究所の Gerda Rogl 博士のご協力を得ました。ここに謝辞を表します。

#### References

- 1) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, T. Lundström, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412, 547.
- 2) T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 064404.
- 3) T. Mori, T. Shishido, K. Nakajima, S. Okada, K. Kudou, K. Kiefer, K. Siemensmeyer, *J. Physics: Conference Series*, **2010**, 200, 012127.
- 4) A. Nomura, T. Mori, S. Okada, T. Sugawara, T. Shishido, K. Yubuta, *J. Flux Growth*, **2014**, 9, 93.
- 5) S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 2663.
- 6) T. Yamasaki, K. Kouzu, A. Nomura, K. Yubuta, S. Okada, T. Shishido, T. Mori, *J. Flux Growth*, **2016**, 11, 116.
- 7) K. Yubuta, T. Mori, A. Leithe-Jasper, T. Grin, S. Okada, T. Shishido, *Mater. Res. Bull.*, **2009**, 44, 1743.
- 8) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, データブック高融点化合物便覧, 日・ソ通信社, **1976**, p.24.
- 9) Howard T. Evans Jr., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition*, David R. Lide (ed.), **1995-1996**, pp.12-14.
- 10) S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 34, 136.