

## 解説

## 元素添加による分解性化合物の FZ 法単結晶育成

田中高穂\*

305-0046 茨城県つくば市東 2-15-22

## Doping Assisted Floating Zone Crystal Growth of Decompositional Compounds

Takaho TANAKA\*

2-15-22 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-0046

Received March 29, 2018; E-mail: t\_takaho@mail1.accsnet.ne.jp

This article describes floating zone (FZ) crystal growth of decompositional compounds, which is assisted by addition of an extra element to constituent elements. Examples are; FZ crystal growths of WC assisted by B addition and YB<sub>50</sub> assisted by Si addition. Both decompose without melting as temperature increased. The addition of the extra element enables the compounds to melt by reducing melting temperature and stabilizing the compound phase.

Key Words: *Doping, Floating Zone Crystal Growth, Decompositional Compounds*

## 1. はじめに

材料科学は、常に、新しい化学的、物理的性質、および機能を持つ新しい材料による新しい応用の可能性を求めている。今日の材料科学の中心はナノ材料の研究開発を指向していて、バルク単結晶を育成し、その物性を測定するといった研究は斜陽化しつつあるように見える。ナノ材料科学は種々の元素や化合物の興味深いナノ形態、例えば、炭素で言えば、フラーレン、グラフェン、ナノチューブ、ナノワイヤ等を提供してきた。一方で、新しい材料を提供してきたか、と言えばそれほどでもないように見える。新しいバルク材料の探索、研究開発はこれからも材料科学の重要な研究分野であり続けるであろう。もし、新しい化合物が見つかったとき、その単結晶を育成することができれば、その化合物の物性を研究する上で大変有利になる。種々の単結晶育成法の中で、融液成長法の一つである浮遊帯域(FZ)法は、高融点化合物の単結晶を育成するのに大変有用である。高融点化合物にとって、ルツボ材料の選択は常に困難を伴うが、FZ法はルツボを必要とせず、したがって、ルツボ材料からの不純物混入の心配も無い。FZ法では対象とする化合物が熔融することが必須である。したがって、熔融する前に分解してしまう化合物は原則FZ法の対象外である。しかし、ある種の分解性化合物は、化合物の構成元素ではない元素を少量添加することにより熔融させることが可能になるものがあり、FZ法単結晶育成が可能となる。

## 2. 浮遊帯域(FZ)法

本章では FZ 法単結晶育成について用いた装置を簡単に説明する。WC の融点はおおよそ 2800 °C に達し、赤外線集光加熱法での単結晶育成は難しく、高周波誘導加熱法を用いた。他方、YB<sub>50</sub> の融点は 2000 °C 前後で、赤外線集光加熱法が適用でき、Fig.1 に示すようなキセノン 4 楕円集光加熱炉を用いた。

このイメージ炉では融帯周りの温度分布が一樣になるように、キセノンランプと放物面鏡が 4 組、対角線状に配置され

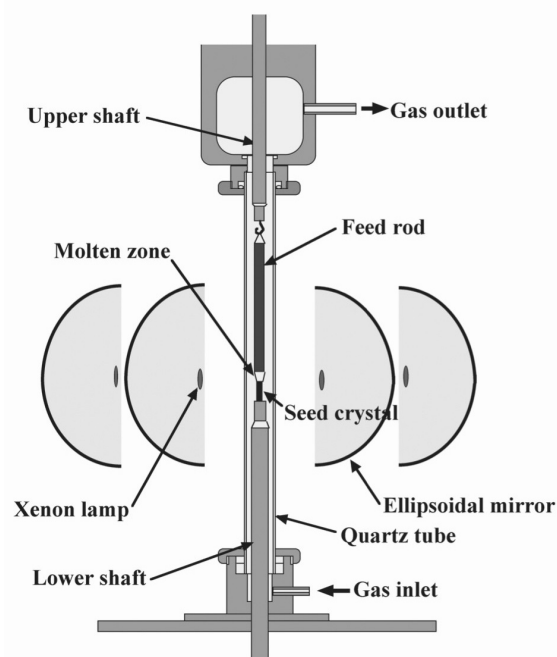


Fig.1 Schematic drawing of a 4 Xenon lamp-ellipsoidal mirror image furnace.

ている。加熱パワーを上昇させると、原料棒表面に焦点を合わせたキセノンランプのイメージ集光点で温度が上昇し、原料棒が溶解することで融帯を形成する。融帯を形成できると上方の原料多結晶棒を融帯に上部から送り込み、一方、融帯下方から単結晶が成長してくる。原料棒の送り込み速度と単結晶の成長速度は同期させることも、差動させることもできる。融帯中の温度、組成を一樣にするため、上下の駆動棒は通常逆回転させる。キセノンランプの代わりにハロゲンラン

プが使われることも多い。ハロゲンランプの場合、2000 °C 程度までの融点を持つ化合物が対象となる。キセノンランプの場合は 2500 °C 程度まで、それ以上は高周波誘導加熱法を用いることになる。最近ではレーザー集光加熱法を用いた FZ 法も使われている。

### 3. タングステンカーバイド (WC)

WC はその高い硬度、耐摩耗性、抗折力のゆえに最も有用な超硬合金であり、超硬切削工具の基盤材料として最も広く使われている。空間群 :  $P6m2$  (No. 187) の六方晶の結晶構造を持ち、格子定数は  $a = 0.2906$  nm,  $c = 0.2837$  nm である。単結晶育成が容易ではないため、1990 年代頃までは基礎的な物理的性質は多結晶焼結体を用いて測られてきた。ミリメートルサイズの単結晶は Fe, Co, Ni などの遷移金属を用い、フラックス法により育成することができる。工業的に WC を生産する方法に、タングステン鉱石に金属フラックスを加え、炭素で還元、反応させる手法があるが、これにはトン単位の原料が用いられる。そのため、反応後の冷却は非常にゆっくりしたものになり、時にセンチメートル単位の WC 単結晶が得られることがある。しかし、そのような結晶は一般的に出回るものではない。本章では WC の FZ 法単結晶育成を紹介する。

#### 3.1 相図の解析

FZ 法単結晶育成のためには WC が溶融するかどうかを知ることが重要である。著者が WC 単結晶育成を試みる時点では Fig.2 に示すような 2 種類の相図があった。両図とも 3 種類の二元化合物、すなわち六方の  $W_2C$ 、立方の  $WC_{1-x}$ 、六方の WC が存在することを示している。立方の  $WC_{1-x}$  は高温相で、およそ 2500 °C 以上でのみ安定である。左に示す Rudy による相図[1]は WC が 2776 °C 以上でペリテクティック (包晶) に溶融することを示している。他方、右に示す Sara の相図[2]では WC は 2755 °C で立方の  $WC_{1-x}$  とグラファイトに共晶分解すると示されている。

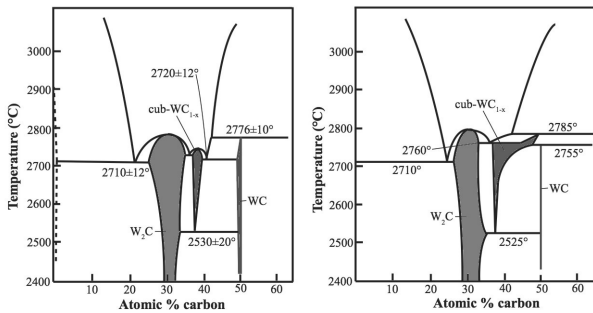


Fig.2 Phase diagram of W-C binary system. The left one indicates that WC decomposes peritectically at  $\sim 2776$  °C[1]. On the other hand, the right one indicates that decomposition of WC is eutectoid at 2755 °C[2].

Rudy の相図にしたがえば FZ 法による WC 単結晶の育成は可能であるが、Sara の相図によれば FZ 法単結晶育成は適用できない。前者が正しいことを期待して WC 多結晶棒を作成し、初期融帯組成の調整はせず、FZ 法単結晶育成を試みた。この場合、最初に融帯 (ゾーン) から析出するのはグラファイトであり、ある程度の長さゾーンパスを行うと、融帯組成は次第に炭素を減少させてペリテクティック組成にたどり着き、以降、WC 相が析出するはずである。しかし、実際はそのようにはならず、ゾーンパス後の棒は WC,  $W_2C$ , グラファイ

トの混合物であった。この結果は期待した WC 単結晶が育成できなかった、ということを示すのみならず、融帯から生成した相が温度が下がってゆく段階で、何らかの相分解/相反応を起こしていたことを示している。融帯からの成長界面はほぼ平衡状態で、二元系で共存、析出できるのは最大二相であり、三相同時に析出することはない。この結果から WC 相はペリテクティックに溶融することはないことがわかり、さらに、実際に成長界面から析出しているのは立方の  $WC_{1-x}$  とグラファイトで、温度の低下とともに  $WC_{1-x}$  が  $W_2C$  と WC に分解していると推測した。

実際のゾーンパス中にどのような相分解/相反応が起こっているかを確かめるために、ゾーンパス中に加熱電源を切り、融帯の温度を急冷するクエンチ実験を行った。Fig.3 (a) に融帯近傍の縦断面を示す。

成長界面から  $\sim 2$  mm の範囲は比較的密で、一様な組織になっているが、それを過ぎると荒い粒子の集合体になっていることがわかる。図中の各番号の部位で粉末 X 線回折による解析を行った。結果を Fig.3 (b) に示す。部位 1 では立方の  $WC_{1-x}$  とグラファイトであった。融帯から少し離れ、部位 1 より温度の下がった部位 2 では大部分の  $WC_{1-x}$  は消失し、グラファイトに加え、多量の  $W_2C$  が現れ、また少量の WC も現れていた。部位 3 では  $WC_{1-x}$  は完全に消失し、WC が急増していた。最後に、部位 4 では WC が主要相になるが、少量のグラファイトと  $W_2C$  が残っていた。この結果から成長界面から析出しているのは、予測どおり  $WC_{1-x}$  とグラファイトで、融帯から離れ、温度の低下により、まず  $WC_{1-x}$  が  $W_2C$  と C に相分解する。さらに温度が低下してゆくが、依然  $W_2C$  と C が反応するだけの温度は保たれ、両者が再反応して WC を生成していると結論した。

比較的最近報告された W-C 二元系相図[3,4]は Rudy の相図をなぞったものになっていて、上記の実験結果とは一致しないことを付け加えておく。

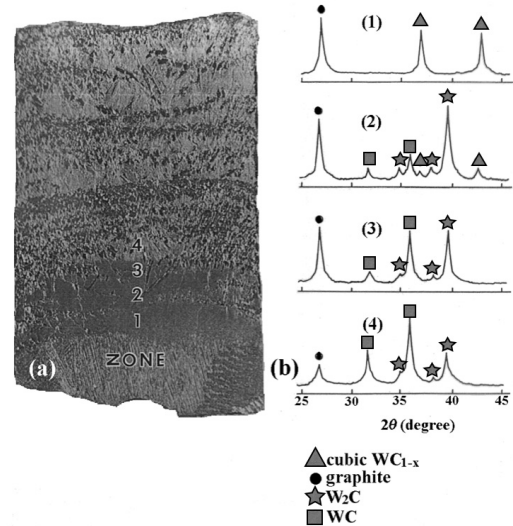


Fig.3 (a) Longitudinal section around the zone quenched during the zone pass of WC rod. (b) X-ray diffraction patterns for every portion labeled in (a). (triangle) cubic  $WC_{1-x}$ , (circle) graphite, (star)  $W_2C$  and (square) WC.

#### 3.2 第 3 元素の添加

WC 相はペリテクティックに分解溶融するのではなく、固相のまま分解し、融液とは共存しないということは W-C 二元系の相範囲内では WC の FZ 法による単結晶育成はできない

ということになる。この状況を克服するためにはなんらかの工夫が必要である。WC 融解実験の現象をより良く説明するのは Sara の相図であり、これに基づいて考察した。WC は 2755 °C で分解する。一方、 $WC_{1-x}$  が融液と共存するのは 2760 から 2785 °C であり、温度範囲は狭い。少量の第 3 元素を加えることで WC と  $WC_{1-x}$  の相互関係が変わり、WC が融液と共存するようになるかもしれない。このような期待を実現できる第 3 元素としてホウ素を選んだ。遷移金属の二ホウ化物  $MB_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$  等) と WC は結晶構造、性質とも大変似ている。Fig.4 に示すように、共に六方の結晶構造をとり、金属と非金属元素の六方網目構造層が交互に c-軸に沿って、積層している。しかも、いずれも 2500 °C 以上まで安定な高融点化合物であり、大部分の  $MB_2$  は一致溶解する。

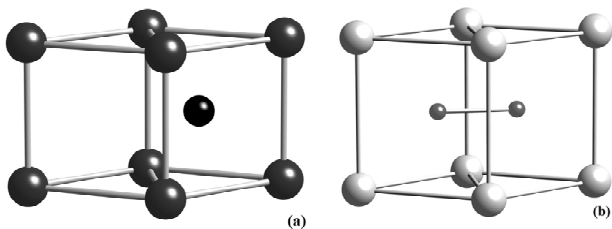


Fig.4 Crystal structures of (a) WC, where large spheres are W atoms and a small black sphere is C atom, and (b)  $MB_2$ , where large spheres are M atoms and small spheres are B atoms. WC includes only one C atom in the unit cell, that occupies the center of one of pyramids formed by W atoms.  $MB_2$  includes two B atoms in the unit cell, that occupy the center of both pyramids formed by M atoms.

W-B 二元系相図を Fig.5 に示す[5]。 $WB_2$  はおおよそ  $WB_{2.3}$  の組成で一致溶解し、その結晶構造は、Fig.4 (b) に示す  $MB_2$  とは少し異なり、 $MB_2$  の結晶構造に千鳥状に凹凸のある B 層が加わったものになっている。それでも B の添加が WC の溶解形態を改善し、FZ 結晶成長が適用できるようになることを期待した。WC に 6 at% の B を添加した原料棒に対して FZ 溶解を行い、4~5 mm 程度のゾーンパス後、期待通り単一相と見られる結晶相が析出しはじめた。この結晶相を粉末 X 線

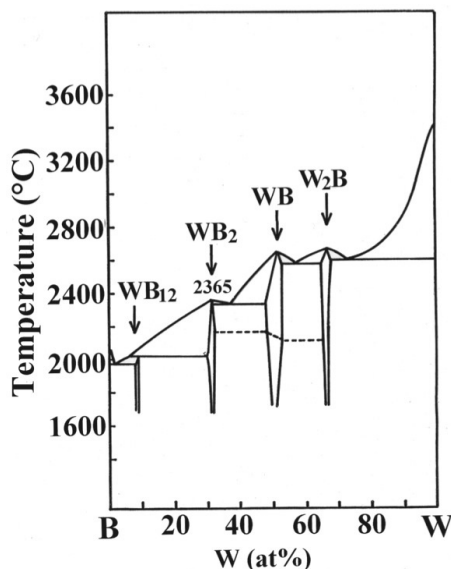


Fig.5 Binary W-B phase diagram[5].

回折で解析したところ、ごく少量の遊離炭素もあったものの、WC であることを確認できた。EPMA 解析によれば WC 中の B 濃度は 0.5 at% 以下であり、一方、融帯中の B 濃度はおよそ 0.5 wt% であった。

### 3.3 FZ 法単結晶育成

B 添加により、WC の FZ 単結晶育成が可能となったが、そのゾーンパスは一致溶解化合物のそれとはかなり異なったものになり、成長している結晶と融帯の組成は異なる。原料棒、融帯、成長結晶の組成関係を Fig.6 に示す。なお、WC の FZ 単結晶育成においては、WC が非常に密度が高いために融帯の形状が下膨れになる傾向があり、融帯の下方に結晶を育成しようとする、結晶形状を一定に保つのが大変難しくなる。これを解消するために、原料棒軸、結晶育成軸とも上方に駆動し、結晶を融帯の上方に成長させる手法をとっている。

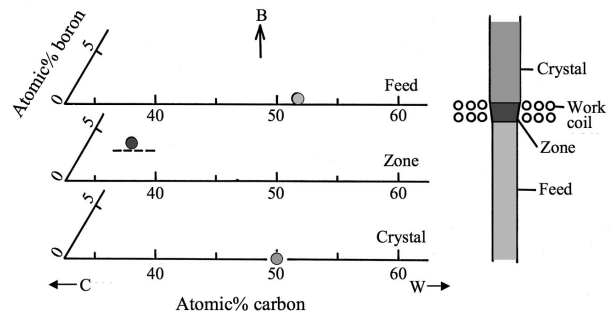


Fig.6 Compositions of the growing crystal, the molten zone and the feed rod plotted in the ternary W-B-C phase diagrams. The dotted line in the phase diagram for the molten zone indicates the lower limit of the boron content necessary to deposit the WC phase[6].

得られた結晶は 0.1 at% 程度のホウ素が炭素のサイトに置き換わって入っていることを除けば、ほぼ定比の組成であった。融帯の組成は結晶の組成に比べると炭素がかなり少なく、一方、ホウ素は多くなっていて、その比は  $W : C : B = 1 : \sim 0.65 : \sim 0.06$  であった。このように融帯組成が結晶組成と異なってくると FZ 法単結晶育成は一致溶解化合物の場合に比べてはるかに難しくなる。結晶成長のモードが一致溶解化合物の場合のメルト成長ではなく、フラックス成長により近くなるためである。FZ 法単結晶育成ではこの成長モードをセルフフラックス成長と呼ぶ。フラックス成長とセルフフラックス成長との差は溶質の組成に依る。フラックス成長では Co, Ni, Fe といった金属フラックスに対し、WC の濃度は  $\sim 10$  at% 以下であるが、セルフフラックス成長では W と C の和は 90 at% を越えている。このセルフフラックス条件下での FZ 法単結晶育成は容易でない。どのようなものにする融帯の不安定は融帯組成のずれを引き起こし、別化合物の発生を誘起する。融帯組成の制御に加えて、WC の FZ 法単結晶育成では、融帯からの B および C の蒸発が W のそれよりはるかに多いので、蒸発に依るロスを補うために Fig.6 の上パネルで示すように、原料棒中の B および C 濃度を結晶組成 (Fig.6 下パネル) より高いものしなくてはならない。なお、WC の単結晶育成は Fig.6 右パネルで示すように高周波誘導加熱法で行っている。その他の FZ 単結晶育成の技術的な詳細は文献[6]を参照されたい。

育成した WC 単結晶の一例を Fig.7 (a) に示す。融帯は右から左に向かってパスさせている。結晶左端と原料棒で挟まれ



た部分が固化させた融帯になる。Fig.7(b)に示す縦断面に見られるように育成棒の中心部分のみが単結晶で、周縁部は多結晶になっている。Fig.7(c)に示した(10 $\bar{1}$ 0)面に垂直な反射ラウエ像はラウエスポットの割れが無く、結晶が良好な結晶性を持っていることわかる。

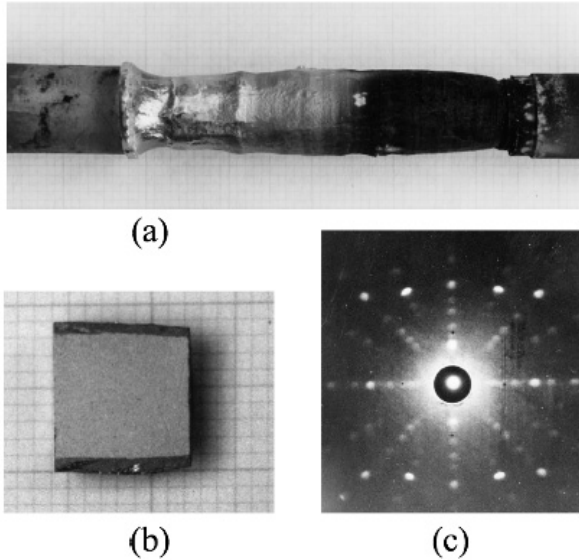


Fig.7 (a) An example of the floating zone grown single crystal of WC. (b) Vertical section of the rod. (c) Back reflection Laue photograph perpendicular to the (10 $\bar{1}$ 0) plane[6].

WCのFZ単結晶育成では種子結晶を使っていないにもかかわらず中心部は単結晶化している。WCの結晶構造は層状ではあるが、物理的性質には異方性が少なく、結晶成長における顕著な易成長軸はない。結晶は固液界面に垂直に成長してゆくと、FZ単結晶育成で、融帯に凸の固液界面が保たれていれば、育成の初期段階で中心部に発生した結晶核が扇型に周囲に広がりながら成長してゆき、全体が単結晶化することになる。WCのFZ単結晶育成では融帯の温度は2800℃近傍であり、結晶表面から輻射による熱の放散が激しく、表面近くに凹の固液界面が発生する。そのため、結晶周縁部で発生した結晶核は中に向かって成長し、中心部の単結晶との間に境界を作り、WC単結晶の周囲が多結晶の層で覆われる事になる。

#### 4. ホウ素正20面体クラスター化合物

金属ホウ化物では[B]/[Me]の組成比に依存してホウ素の結合様式が変化する。組成比が12を越えると、ホウ素は正20面体(B<sub>12</sub>)クラスターを形成し、このB<sub>12</sub>クラスターの間の結合に依るホウ素の三次元枠組み構造がつくられる。金属元素はこのホウ素枠組み構造の隙間に配位する。多くの金属-B<sub>12</sub>クラスター化合物が知られているが、大部分は高温で溶融すること無く、分解する。それらの単結晶は従来Al, Cu, Sn等の金属フラックスを用いた高温溶液成長法で作製されてきた。育成された結晶は小さく、その物性を測定するのは容易でなかった。

そのような分解性のB<sub>12</sub>クラスター化合物でも、第三元素の添加により、FZ法の適用が可能になる場合がある。候補となる添加元素はこの場合、Bとの結合のし易さを考慮すると、CかSiであるが、Cの添加は一般にホウ化物の融点を上昇させる働きがあり、適当ではない。他方、Si添加は逆にホ

ウ化物の融点を下げる方向に作用し、分解性ホウ化物が分解すること無く、溶融するようになる可能性がある。実際、YB<sub>50</sub>, ScB<sub>19</sub>, ScB<sub>15</sub>C<sub>0.8</sub>,などでSi添加に依るFZ法単結晶育成が成功した。以下にYB<sub>50</sub>の例を紹介する。

#### 4.1 YB<sub>50</sub>

Y-B二元系では、YB<sub>2</sub>, YB<sub>4</sub>, YB<sub>6</sub>, YB<sub>12</sub>, YB<sub>66</sub>の存在が知られていた。YB<sub>66</sub>は、B<sub>12</sub>クラスターを主として組み上げられたホウ素格子と、その空孔中にY原子が分布する結晶構造をとり、単位格子の中に1600個以上のB原子と、組成に依存して、24個から26個を少し越えるY原子とが存在する複雑な立方晶の結晶構造をとる。23Åを越える大きな格子定数を持つことから1~2 keVの範囲の放射光軟X線の分光結晶として用いられ、そのため単結晶育成では分光結晶品質の結晶性が要求される。その育成研究の中で、YB<sub>12</sub>とYB<sub>66</sub>の間に二つの新しい相YB<sub>25</sub>[7]とYB<sub>50</sub>[8]を見いだした。両者はいずれも高温で融解することなく、分解する。両者を加えたY-B二元系相図をFig.8に示す。YB<sub>25</sub>は、YB<sub>12</sub>とYB<sub>66</sub>に約1850℃で分解し、YB<sub>50</sub>は、YB<sub>25</sub>とYB<sub>66</sub>に約1750℃で分解する。

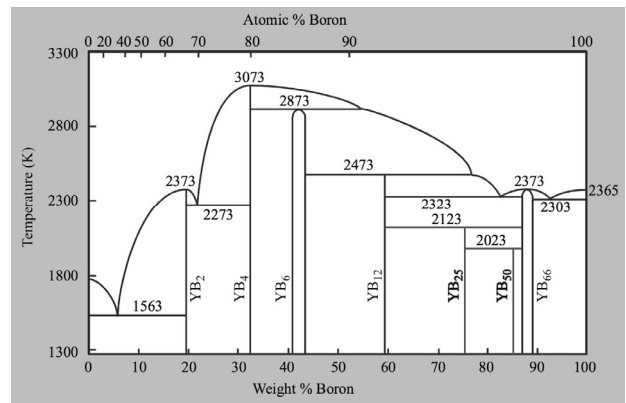


Fig.8 Y-B binary phase diagram.

YB<sub>50</sub>は当初、粉末合成により作製、粉末X線回折の結果に基づき新しいホウ素化合物として同定した。空間群P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>、格子定数a = 1.66251(9), b = 1.76198(11), c = 0.94797(3) nmを持つ直方晶(斜方晶)であり、γ-AlB<sub>12</sub>[9]と同じ空間群、ほぼ同じ格子定数であったために、γ-AlB<sub>12</sub>と同型の結晶構造であると理解した。しかし、後に単結晶の育成に成功し、単結晶X線構造解析の結果、YB<sub>50</sub>の結晶構造は、γ-AlB<sub>12</sub>とは全く異なる新しいものであることがわかった。

YB<sub>50</sub>へ少量のSiを添加すると融液相と安定的に共存するようになり、Si添加YB<sub>50</sub>相へのFZ法単結晶育成が可能になる。他方、YB<sub>25</sub>相はSiを受け入れず、Siを添加するとYB<sub>25</sub>相そのものが消えてしまう。

#### 4.2 FZ法単結晶育成

YB<sub>50</sub>のFZ法単結晶育成はFig.1に示した4楕円型キセノンランプ集光加熱炉で行った。粉末合成で決定したYB<sub>50</sub>という組成と、メルト法で育成する結晶の組成は異なることが多い。しかもYB<sub>50</sub>の場合、分解溶融型であるから、結晶組成と融帯組成も異なる。結晶育成のための適切な組成を調べるために数度の予備実験を行い、結晶組成がほぼYB<sub>45</sub>Si<sub>1.0</sub>、融帯組成がYB<sub>40</sub>Si<sub>3</sub>であることを明らかにした。YB<sub>4</sub>, Si, アモルファスB粉末を、見かけ上の組成YB<sub>45</sub>Si<sub>1.8</sub>で混合、焼結し、FZ用原料棒を作製した。この原料棒の見かけ上の組成と実際に得られる結晶の組成との差は、焼結時の焼成ロスに

対応する[10]。育成した単結晶の一例を Fig.9 に示す。得られた単結晶の組成は、予備実験で見積もった組成より若干 B の少ない  $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  となった。

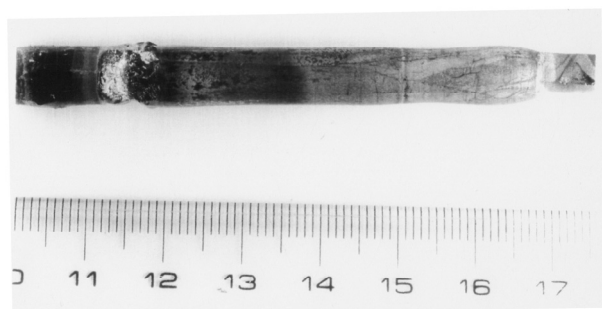


Fig.9 Single crystal of  $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$ [10].

$\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  単結晶と固相反応で作製した  $\text{YB}_{50}$  の X 線回折パターンを Fig.10 に示す。両者を比較すると、 $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  の方が少し格子定数は小さく、また両者には回折ピークの相対強度に差があるという違いは見られるものの、その差は重要ではなく、両者の結晶構造は同じであると言える。 $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  単結晶を用いて結晶構造解析を行ったところ、 $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  の結晶構造は  $\gamma\text{-AlB}_{12}$  とは全く異なる新しい直方晶(空間群  $Pbam$ )の構造であることがわかった。結晶構造の詳細は文献[11]に記載されている。なお、そこでは結晶組成を X 線結晶構造解析に基づいて  $\text{YB}_{41}\text{Si}_{1.2}$  と記載してある。

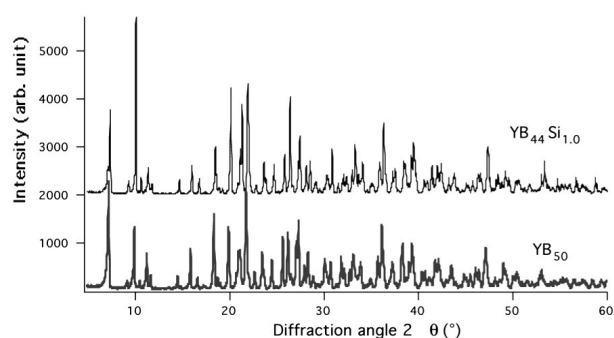


Fig.10 XRD patterns of single crystal  $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$  and  $\text{YB}_{50}$  synthesized by solid state reaction[10].

#### 4. 結語

材料科学にとって単結晶育成は非常に重要である。新規化合物は構造解析に依って同定される。化合物の単結晶が入手できるということはこの道程を容易にするのみならず、その化合物の物性を研究することも可能にする。チョコラルスキー法、ブリッジマン法、ゾーンメルト法等の熔融育成法は大型結晶を育成するための強力な手法である。しかし、それらは原則分解性の化合物には適用できない。本稿では、分解性化合物に構成元素ではない元素を添加することでその熔融特性を変化させ、融液相との共存を可能にし、FZ 法で単結晶育成を行う、という手法を述べた。WC にはホウ素を添加することで FZ 法で大型単結晶を育成し、また正 20 面体ホウ素クラスター化合物では Si 添加で  $\text{YB}_{50}$ ,  $\text{ScB}_{19}$ ,  $\text{ScB}_{15}\text{C}_{0.8}$  などの単結晶を育成できた。さらにはいくつかの新しい Sc 系ホウ素クラスター化合物も見いだすことができた[12,13]。本稿が単結晶育成を行っている研究者の方々にはすこしでも参考になることを期待します。

#### References

- 1) E. Rudy, *J. Less-Common Metals*, **1973**, 33, 245.
- 2) R. V. Sara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1965**, 48, 25.
- 3) H. Okamoto, *C-W (Carbon-Tungsten), Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., T. B. Massaski (Ed.), ASM International, **1990**, p.895.
- 4) M. D. Dementrion, N. M. Ghonien, A. S. Lavine, *J. Phase Equilib.*, **2002**, 23, 305.
- 5) E. Rudy, *Compendium of Phase Diagram Data*, AFML-TR-65-2, Part V, Air Force Materials Laboratory, **1969**, p.214.
- 6) T. Tanaka, S. Otani, Y. Ishizawa, *J. Mater. Sci.*, **1988**, 23, 665.
- 7) T. Tanaka, S. Okada, Y. Yu, Y. Ishizawa, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 122.
- 8) T. Tanaka, S. Okada, Y. Ishizawa, *J. Alloys Compd.*, **1994**, 205, 281.
- 9) I. Higashi, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 47, 333.
- 10) T. Tanaka, S. Okada, Y. Ishizawa, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 55.
- 11) I. Higashi, T. Tanaka, K. Kobayashi, Y. Ishizawa, M. Takami, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 11.
- 12) T. Tanaka, A. Yamamoto, A. Sato, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 192.
- 13) T. Tanaka, A. Yamamoto, A. Sato, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 476.