FZ 法による単結晶の自動育成

大 谷 茂 樹* 石 沢 芳 夫**

1. は じ め に

高周波誘導加熱によるフローティング・ゾーン法(以下, FZ 法と略記)は, ルツボを使用せず試料自身が発熱体となるため, 金属的な電気伝導を示す高融点物質の単結晶育成に適している. この加熱法では, 高圧雰囲気下での育成が可能のため蒸発による組成変化が抑制されるので, 化合物結晶の育成に最適である. 現在, この方法により, 2500 K から 4000 K 近い融点をもつ遷移金属炭化物やホウ化物などの単結晶が育成されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾. 熱電子陰極材である LaB_6 単結晶⁽¹⁾や, 電界放射陰極材として注目されている TiC 単結晶⁽⁵⁾もこの方法による育成である.

FZ 法は, 垂直に保持した試料棒の一部を加熱熔融し, 形成した融帯を移動させることにより単結晶を育成する方法である. 育成中は, 融帯形状を観察して, その形状変化に応じて加熱電力を手動により調節していた. 最近, 高周波発振機の出力安定性を 1 桁高くすることにより⁽⁶⁾, 融帯形状がワークコイルとの相互インピーダンス変化から決まることを見いだされ, コンピュータ制御による単結晶の自動育成が可能となった⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾. ここでは, Mo などの耐熱金属と LaB_6 の単結晶育成を中心に, 自動育成法の原理, 装置, 制御法等について紹介する.

2. 原 理

FZ 法による単結晶育成に用いる高周波発振機は, 陽極電圧により出力が制御されるタイプのものである. したがって, 図 1 の模式図に示すように, 融帯形状の変化は, ワークコイルとの相互インピーダンス変化により, 高周波電流の変化として現れる. この際, 高周波電流と陽極電圧の比の値が融帯形状に対応することが見いだされ, 育成中の

図 1 自動育成の原理.

融帯形状が決まるので, コンピュータ制御による自動育成が可能となってきた⁽⁷⁾.

3. 装 置

単結晶育成装置は, 高圧雰囲気下での育成が可能な炉と, 発振管を用いた高周波発振機(最大出力 40 kW, 200 kHz)より構成されている. これに設置した自動育成装置の概略を図 2 に示す. 基本的には, マイコンと 2 台のデジボより成る簡単なものである. 育成中の陽極電圧と高周波電流の測定値から育成状況を判断し, 発振機の出力(陽極電圧)と育成炉上軸の移動速度(原料供給速度)を制御している.

この装置には, プログラムにより, 高周波発振機の出力安定化と自動育成の 2 つの機能をもたせている. 出力安定性は, 高周波電流から融帯形状の変化を検出するため

図 2 自動育成装置の概略.

* 科学技術庁無機材質研究所主任研究官

** 科学技術庁無機材質研究所総合研究官

Automatic Growth of Refractory Single Crystals by the Floating Zone Technique; Shigeki Otani, Yoshio Ishizawa (National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba)

Keywords: automatic crystal growth, crystal growth, floating zone method, refractory metals, LaB_6 , TiC

1990年12月7日受理

に、不可欠のものである。発振機の出力変動は、主に、電源ライン電圧の変動が発振管のフィラメント電圧と陽極電圧の変動を引き起こすことから生じている。そのため、フィラメント電圧(8 V)については、図2に示すように、交流定電圧電源(容量2 kVA)を用い、0.1%以下の変動に抑えている。陽極電圧については、発振機本体に安定化機能をもっているが不十分(0.1%)なため、陽極電圧をさらにコンピュータ制御によるフィードバックを行い、0.02%まで安定化させている。その結果、高周波電流の安定性は0.03%となり、発振機の出力安定性が、一般にFZ用として用いる発振機と比較して、1桁高くなっている⁽⁶⁾。

育成中は加熱電力(陽極電圧)を必ず制御する必要があるため、自動育成では、それを主制御変数として制御している。この制御は手動における制御と基本的に同じであるので、この制御だけで自動育成が可能になっている。一方、上軸の速度制御は、後で述べるように補助的な制御で、融帯形状の変化を小さく抑え、手動育成よりスムーズに結晶を育成するためのものである。

したがって、本装置は、(1)陽極電圧と高周波電流の測定、(2)陽極電圧のフィードバックによる出力の安定化、(3)融帯形状からの育成状況の判断、(4)陽極電圧と融帯への原料供給速度(上軸)の制御、を順番に、繰り返し行うことにより、単結晶の自動育成を行っている。

4. 育 成 条 件

原料が耐熱金属のようにロッド状で得られる場合は、それを原料棒として使用するが、粉末の場合には、ラバープレスにより円柱形に成形後、真空中、2000 K程度に加熱して、十分脱ガスを行い、原料焼結棒を作製する。得られる原料棒を育成炉上軸にBNホルダーを介して固定し、下軸には種結晶または初期融帯保持用の焼結棒をセットする。育成は、内径14 mm 3巻2段のワークコイルを用いて、数気圧のヘリウムまたはアルゴン雰囲気下で、原料棒の下端を加熱溶解し、融帯を形成後、試料を下方に毎時1~2 cmの速度で移動することにより行う。育成する結晶は、直径0.8~1 cm程度である。

5. 自 動 育 成

自動育成では、育成開始後融帯が安定化した時の形状を基準形状とし、その形状を維持するように、加熱電力(陽極電圧)と原料棒(上軸)の移動速度を制御する。これら2つの制御は、融帯形状の変化が定常状態と非定常状態で異なることを利用して、それぞれを制御している。定常状態では、原料棒の融帯への溶け込みがスムーズでないことから生じる、融帯形状の小さな変動がある。この変動を抑えるために、原料供給速度(上軸)を弱く制御し融帯形状を一定に保っている。そのため、形状の変化が大きい非定常状

態では融帯形状が変化するので、定常状態でないことが検出でき、加熱電力(陽極電圧)を制御するよになっている。

この加熱制御を必要とする融帯形状の変化としては、育成開始後定常的な形状に行き着くまでの変化と、蒸発などによる融帯組成の変化による育成温度の変化が引き起こす形状変化の2つがある。前者の変化については、すべての物質に対し、常に同じ制御の仕方であるが、後者については、物質、原料棒の密度等に依存する。したがって、両者に対する制御が同じ場合には、あるいは、Mo結晶のように融帯組成の変化がない場合には、育成開始後すぐに自動育成を開始することができる。他方、LaB₆結晶のように、両者に対する加熱電力(陽極電圧)の制御の仕方が異なる場合には、融帯形状が定常的な形に行き着き形状変化が組成変化のみにより生じるようになってから、自動育成を開始する。したがって、育成開始後通常約1.8 ks(30 min)程して始めている。

自動育成のための制御条件は、育成する結晶や育成条件により異なるので、育成が初めての結晶の場合、手動による予備実験により決めている。通常、3~4回の実験が必要である。Mo結晶の場合のように、原料棒の密度が高く、融帯の組成変化のない場合には、1回の実験により簡単に決められる。

(1) 耐熱金属単結晶の自動育成

市販されている直径1 cmの電極棒を原料棒として用い、毎時1 cmの速度で、直径1 cmのMo結晶を育成した。そのときの陽極電圧と高周波電流のチャートを図3に示す。最初、手動により加熱を始める。A点において初期融帯が形成し、融帯移動を開始する。その後、陽極電圧を下けているが、それは、融帯移動により融帯形状が定常的な形に近づく過程において太くなり、加熱効率(すなわち、融帯とワークコイル間のカップリング)が良くなったためである。自動育成は、融帯移動を開始して600 s(10 min)後、まだ定常状態に行き着いていないが、融帯の状態が安定化したB点において開始した(陽極電圧5.422 kV、高周波電流190.0 A)。

制御条件は次のようにした。融帯形状の変化は、ノイズ

図3 Mo単結晶育成時の陽極電圧と高周波電流。
(一目盛、それぞれ17 Vと0.5 A)
A点：初期融帯形成と融帯移動開始。
B点：自動育成開始(5.422 kV, 190.0 A)。
C点：自動育成終了。

の少ない状態で測定できる高周波電流のみから検出し、融帯形状が太くなれば原料供給速度(上軸)を3%遅くし、逆に、細くなれば3%速くする。この制御により、定常状態の融帯を一定に保つことができる。この制御にもかかわらず、非定常状態では融帯形状が変化するので、高周波電流が180 s(3 min)以内に0.1 A 変化したとき、陽極電圧を4 V 制御するようにしている。すなわち、高周波電流が減少したとき(融帯が太くなった場合)、陽極電圧を4 V 下げている。逆に高周波電流が増加した場合は、4 V 上げている。さらに、育成中、融帯形状がゆっくりと一方向に変化することがおこるが、このドリフトは、高周波電流と陽極電圧の比から融帯形状を900 s(15 min)おきに検出し、基準形状との比較から0.02以上ずれた場合、原料供給速度の設定値を1%だけ変化させ、融帯形状のドリフトをとめるようにした。この操作は長時間の安定な育成や、2回パス以上のマルチパスを行うのに特に有効である。

自動育成の終わったC点まで約10.8 ks(3 h)の育成である。育成中、陽極電圧は、定常状態に行き着くまで制御され、定常状態においては、原料供給速度のみが制御されている。高周波電流のスムーズな変化は、融帯移動がスムーズに行われたことを示している。

育成された結晶を図4(a)に示す。直径1 cm、長さ6 cmである。手動では育成出来ないスムーズな表面をもっている。これは、原料供給速度の制御が有効に働き、融帯形状が育成中安定に保持されたためである。図4(b)と(c)に示したTaとWの単結晶は、Mo結晶と同じ制御条件で育成したものである。Mo結晶同様にスムーズな外径をもつ結晶が育成されている。

図4 (a) Mo, (b) Ta, (c) W, 各単結晶の外観。

(2) LaB₆ 単結晶の自動育成

LaB₆ 単結晶の育成では、融帯を安定に保持できる加熱電力幅が狭い上に、蒸発により融帯組成が育成中変化し続け、育成温度が降下する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。そのため、加熱電力を常に精密に下げることが必要で、手動制御による育成では細心の注意を必要とする⁽¹⁾。

結晶の育成は、直径1 cm、密度55%の原料焼結棒を上軸にセットし、育成する結晶側(下軸)のみ毎分4回の回転を加え、毎時1 cmの速度で、下方に移動する。上軸(原料棒)の移動速度は、育成する結晶の直径が原料棒より20%小さくなるように設定している。この設定により、育成中加熱が過剰になると、融帯形状の変化によりカップリング(加熱効率)が悪くなり、すなわち、負のフィードバックがかかるため、融帯を安定に保持するのが容易になっている。

LaB₆ 単結晶の育成時の陽極電圧と高周波電流の変化を図5に示す。初期融帯がA点において形成され、その後融帯移動を開始した。自動育成は、初期融帯形成から2.1 ks(35 min)して、融帯が定常的な形状になってから開始した(B点、陽極電圧4.771 kV、高周波電流159.7 A)。したがって、自動育成は、育成温度がゆっくりと下がる過程において行っている。

この過程で、加熱電力を一定に保持すると加熱過剰になり、原料焼結棒の密度が低いこともあり、融帯が細長くなる。この融帯形状変化を検出して、加熱電力を下げている。すなわち、高周波電流が180 s(3 min)以内に0.1 A増加したとき陽極電圧を4 V下げている。この制御の仕方は、陽極電圧を上げたMo結晶の場合と反対の制御である。原料供給速度は、原料棒の密度(55%)が低く融帯への溶け込みがスムーズでないので、融帯形状の変化に依りPID制御を行い、育成中の形状変化を小さくしている。

上記の制御により行った自動育成の結果を図5に示す。高周波電流が陽極電圧の減少に比例して減少し、融帯が育成中一定形状に保たれたことを示している。19.8 ks(5.5 h)の自動育成終了時でも、融帯は自動育成開始時と同様に安定であった。

図6(a)と(b)に、育成したLaB₆ 単結晶の外観と終端部の断面を示す。直径0.8 cm、長さ6 cmの結晶である。手動育成の結晶と比べると、結晶の直径が一樣である。このために、手動育成の結晶でよく見られた結晶方位のずれによる研磨断面における反射の差が観察されなくなり、良質のLaB₆ 単結晶が育成されている。これは、育成中融帯の形状が一定に保持され、試料を加熱している電力の変動が

図5 LaB₆ 単結晶育成時の陽極電圧と高周波電流。
(一目盛、それぞれ17 Vと0.5 A)
A点：初期融帯形成と融帯移動開始。
B点：自動育成開始(4.771 kV, 159.7 A)。
C点：自動育成終了。

図 6 (a) LaB_6 単結晶の外観。
(b) 固化した融帯(上部)と結晶終端部(下部)の縦断面。

小さくなったことと、結晶径が一定になり、余分な熱応力が結晶にかからなくなったためである。

6. FZ 法による自動育成の特徴

手動育成では、育成中の融帯の状態を直接肉眼で観察して、その都度加熱が最適かどうかを判断し、発振機出力を制御していた。したがって、融帯形状の変動やドリフトは避けられなかった。しかしながら、コンピュータ制御による育成では、今まで述べてきたように、育成初期の安定化した融帯の形状を基準形状として、その形状を維持するように制御している。これは、小さな融帯形状の変化を正確に検出し、手動では出来ない細かい原料供給速度の制御のために可能となっている。したがって、自動育成では、融帯の形状変化が小さいので、大きな加熱変化をさせることなく、直径の様な単結晶が育成できる。結晶径の様な、温度勾配の非常に急な状態で育成される高融点単結晶の場合、クラックの発生やサブグレイン・バウンダリーの導入を防ぐのに、特に大切なことである。

自動育成は同じ結晶を数多く育成するのに有効であるが、研究としての結晶育成では毎回の育成の目的が異なることが多く、育成条件が異なるのが通常である。このような場合でも、ここに紹介した自動育成法を有効に利用することができる。何故なら、大体の制御パラメータの値は、融帯移動を開始して 3.6 ks (1 h) もしないうちに決められるので、育成中プログラムに割り込み、制御パラメータの値や加熱電力を変えられるようにしておけば、安定に融帯を保持できる時間が、手動育成に比較して、長くすることができるからである。例えば、手動では 300 s (5

min) おきに陽極電圧を制御する必要がある場合でも、簡単に、1.8 ks (30 min) なり 3.6 ks (1 h) 安定に保持でき、しかも、原料供給速度の制御も可能なため、予備実験なしに、半自動育成の形で利用が可能である。したがって、数少なく結晶を育成する場合でも、有効に働かせることができる。

7. おわりに

高周波発振機出力安定性を 1 桁高くすることにより、融帯形状が高周波電流と陽極電圧の比より決まることが見出しされ、FZ 法による単結晶の自動育成が可能になった。この自動育成に、原料供給速度の制御を加えることにより、手動制御では不可能な、育成中の融帯形状を一定に保つことも可能で、結晶径のスムーズなクラックのない良質な結晶が育成されている。すでに、耐熱金属、 LaB_6 、TiC などの単結晶が育成され、適用範囲の広いことが実証されている。今後は、ここに紹介した自動育成法が、高融点物質の結晶育成だけでなく、一方向凝固などの溶融加熱にも利用されていくものと思われる。

文 献

- (1) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane: J. Crystal Growth, **30** (1975), 193.
- (2) F. Yajima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai: J. Crystal Growth, **47** (1979), 493.
- (3) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **51** (1981), 381.
- (4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **55** (1981), 431.
- (5) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **61** (1983), 1.
- (6) 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫: 日本結晶成長学会誌, **16** (1989), 99.
- (7) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **97** (1989), 552.
- (8) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **100** (1990), 658.
- (9) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Crystal Growth, **106** (1990), 498.
- (10) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Less-Common Metals, **162** (1990), 135.
- (11) K. Takagi and M. Ishii: J. Crystal Growth, **40** (1977), 1.
- (12) T. Tanaka and S. Otani: Progr. Crystal Growth and Characterization, **16** (1988), 1.