金属間化合物の単結晶育成

平野 敏 幸*

1. はじめに

金属間化合物は固溶体金属にはない特性，機能が期待される金属系新素材であるが，結晶構造や物性がよくわからないものが多い。金属間化合物の単結晶は，多くの場合，このような基礎研究の試料として必要になる。不純物，格子欠陥が少なく（結晶性のよい），目的の化学組成に制御された結晶が手に入れば，本質的な物性，結晶構造の理解が容易である。未知の物性を見いだせるかもしれない。筆者は面白そうな物質なら，また，これまで誰も単結晶育成したことがないと聞けば，ともかく単結晶を作ってみようと思う。基礎研究が目的の場合，直径 10 mm，長さ 100 mm 程度の単結晶が得られれば十分であろう。ここではこのような立場でバルク単結晶を育成する方法について述べる。

2. 単結晶育成から見た金属間化合物

単結晶育成から見て金属間化合物には次のような特徴がある。

- (1) 活性である。純金属，固溶体金属の場合と同様に，いろいろな経路で不純物が混入しやすい。育成原料の準備中，るつぼとの反応，育成雰囲気中の残留ガスとの反応が主な混入源である。混入した不純物が固溶する場合は単結晶の純度が低下し，表面酸化皮膜を形成する場合は小傾角粒や新たな結晶粒発生の核となって，いずれも結晶性を低下させる。
- (2) 不定比組成域が広い化合物とほとんどない化合物がある。

(3) 育成結晶と融液の組成が一致する調和溶融化合物と異なる分解溶融化合物がある。

(4) 脆いものが多い。冷却中に育成結晶に微小亀裂が入ったり，割れることがある。脆すぎるために後述する浮遊帯域溶融法(Floating zone method, FZ 法)では溶解・凝固で育成原料棒を作製できないことがある。歪み焼鈍法によって単結晶を育成することはほとんど無理である。

(5) 高融点の化合物が育成対象となることが多い。最近，注目されているアルミナイド，シリサイドなどは高融点金属間化合物である。

(6) 蒸気圧が高くて育成を阻害することがある。

(7) 結晶成長の異方性は強くない。種結晶を用いれば，望む結晶方位に成長させることができる場合が多い。

(8) 表面張力，粘性は純金属，固溶体金属と大差ない。これらを考慮して育成方法，条件を選択する。

3. 金属間化合物に適した単結晶育成方法

これまで種々の単結晶育成方法が開発され，具体的な結晶育成技術は文献(1)に事例とともに記述されている。また，文献(2)は最近出版されたハンドブックで結晶成長の基礎理論から各種物質の育成技術までが集大成されている。参考にされるとよい。しかし，多くが半導体，酸化物，イオン結晶で，金属間化合物の記述が少なく，そのまま参考にしてよいものか戸惑う。

育成方法を選択するにあたっては，いくら結晶性がデータの質を左右するとはいえ，単結晶育成の障壁をできるだけ低

* 金属材料技術研究所室長(〒305 つくば市千現1-2-1)

Single Crystal Growth of Intermetallic Compounds; Toshiyuki Hirano (National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: intermetallic compounds, congruent compounds, incongruent compounds single crystal, single crystal growth, floating zone method, czochralski method, bridgman method

1997年1月21日受理

くしたい。名人芸や特殊技術は許される限り勘弁して欲しい。むやみに時間がかかって生産性が低いのも困る。現実的な選択は融液の凝固による方法である。文献(3)で指摘されているブリッジマン法、引き上げ法(Czochralski method, CZ法)が金属間化合物のバルク単結晶の育成には適している。

(1) 融液の凝固による単結晶育成原理

融液を凝固温度以下に冷却すると過冷却度を駆動力として凝固が始まる。条件によって等軸晶、デンドライト、セル構造、単結晶などの凝固組織となる。凝固の核発生を制限し、特定の核だけが成長するように条件を整えてやるのが単結晶育成である。単結晶が育成できる条件を簡単に述べよう。

凝固組織は固液界面の形態と、そして固液界面の形態は過冷却度と密接な関係がある。過冷却度が小さいと固液界面は平坦になり、単結晶となる。過冷却度が大きくなるにつれて、固液界面は不規則で乱れ、セル構造、デンドライト組織、さらに、大きくなると等軸多結晶となる。

過冷却度は熱的過冷却によるものより、組成的過冷却によるものが重要である。分解溶解化合物では必然的であるし、調和溶解化合物でも大なり小なり不純物を含むからである。このような凝固では固液界面に接した融液中に溶質元素が濃縮し、臨界値以上に濃縮すると組成的過冷却が起こり、セル構造となる。セル構造とならない臨界条件は次の式で与えられる(4)。

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{mC_0}{D_L} \left(\frac{1-k}{k} \right)$$

ここで、 G_L は固液界面の温度勾配、 R は固液界面の前進速度(結晶成長速度)、 D_L は融液中の溶質元素の拡散係数、 C_0 は初期溶質濃度、 k は偏析係数、 m は状態図上の液相線勾配を表す。等軸晶、デンドライトについても同様な類推ができる。単結晶育成で制御可能な因子は固液界面の温度勾配、結晶成長速度であり、これらを変数とすると図1に模式的に示すような凝固組織の形成条件が得られる(5)。温度勾配を大きく、成長速度を遅くして斜線部になるように条件を選べば単結晶を育成できる。

具体例を示そう。図2はFZ法による Ni_3Al 結晶育成中の固液界面を急冷し、凝固界面の形態を観察したものである(6)。 Ni_3Al は包晶化合物であるため(液相+ $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$)(7)、単結晶育成は難しいと考えられている。これは NiAl と Ni_3Al の2相が凝固に関与して固液界面が不規則になるためである。しかし、成長速度を $6.9 \mu\text{m/s}$ 以下とすると、2相が同時に成長する平坦な固液界面となるので、単結晶化する可能性が高くなる(8)。成長速度が $13.9 \mu\text{m/s}$ Ni_3Al 以上になると、最初に NiAl がデンドライトとして晶出し、これが Ni_3Al 結晶の核となるので単結晶は望めない。

(2) 融液の凝固による単結晶育成装置

ブリッジマン法、CZ法、FZ法の原理は昔と変わらないが、最近では、加熱源の性能の向上、新加熱源の開発、コンピュータを用いた自動制御などによって、育成は容易になり、結晶性もよくなっている。

図1 凝固組織におよぼす成長速度と固液界面温度勾配の影響。

図2 Ni_3Al 凝固界面の形態におよぼす成長速度の影響。

(a) 成長速度 $6.9 \mu\text{m/s}$, (b) 成長速度 $13.9 \mu\text{m/s}$.
黒い相は NiAl 、マトリックスは Ni_3Al である。

(i) ブリッジマン法

大きな温度勾配のある炉の中でのつぼに入れた金属間化合物を溶解し、一定の速度でゆっくり移動させると単結晶が成長する。加熱は抵抗加熱か高周波誘導加熱で行う。装置は単純で、自作もできるので費用も少なくすむ。表面張力、粘性を気にせず、また、特殊な技術がなくても大きな結晶を育成できるなど利点が多い。しかし、アルミナ、カルシアなどのつぼを使うため、高融点、活性な金属間化合物には適さない。また、つぼ壁は結晶の核発生サイトとなりやすい。炉の構成上、温度勾配を大きくするにも制限があるので結晶

性のよいもの得るのは難しい。分解溶融化合物の育成はまず、無理である。

(ii) CZ 法

一定温度のるつぼの中で溶解した金属間化合物融液に種結晶を浸漬した後、回転しながらゆっくり引き上げて単結晶を育成する。加熱は抵抗加熱か高周波誘導加熱で行う。高周波誘導加熱と水冷銅ハースを使うと、高熔点、活性な金属間化合物の単結晶育成ができる。FZ 法ほど融液の表面張力の大きさを気にしなくてもよい。高圧不活性ガス雰囲気を用いれば蒸発しやすい金属間化合物にも適用できる。固液界面の温度勾配は大きく、また成長速度、融液の対流、結晶径を精密に制御できるので結晶性のよい単結晶を育成できる。観察用モニター TV を取り付けると、固液界面の結晶成長の様子がよくわかり、望ましい成長条件を見つけやすい。CZ 法はコンピュータによる成長速度、温度、結晶径の制御管理が発達した方法である。なお、加熱源としてアークを利用したトライアーク炉もこの分類に入り、小型の結晶育成には便利である。

難点をあげると、装置製作費用が高つく。育成技術は容易とは言えない。大型の高熔点単結晶を育成するとすると、高周波電源などでさらに費用がかさむ。原料も必要な結晶量よりも相当多量に用意しなければならない。CZ 法は単結晶育成には欠かせない方法ではあるが、とりえず実験室レベルの規模で種々の結晶を育成したい、あるいは初心者というむきには勧められない。

(iii) FZ 法

棒状原料の下端を溶解して種結晶との間に浮遊帯を作り、原料棒、種結晶を回転しながら、ゆっくり移動させて単結晶を育成する。るつぼの制約がなく、固液界面の温度勾配は大きく、成長速度、結晶径を精密に制御できるので結晶性のよい単結晶を育成できる。モニター TV による固液界面の観察は CZ 法よりも容易で、結晶成長の様子が明瞭に観察でき、結晶を育成していることを実感できる。分解溶融化合物でも適当なフラックスを用いるか、場合によっては用いなくても単結晶を育成することができる。原料も結晶量より少し多めに用意すればよい。極めて実験室レベルの規模に適している。加熱は高周波誘導加熱か集光加熱によるが、集光型加熱の方が操作は容易であり、製作費用も安く、まずはこのタイプで試みることを勧める。集光加熱型は加熱源の違いによって、キセノンショートアークランプを使うタイプと、ハロゲンランプを使うタイプがある。融点が 2373 K 以上ならキセノンショートアークランプ、それ以下ならハロゲンランプという使い分けになる。電子ビーム加熱は高真空雰囲気となるので、金属間化合物には使えない。3273 K 以上の高熔点化合物、1 MPa 程度の加圧雰囲気が必要な蒸気圧の高い化合物には高周波誘導加熱の方がよい。また、高周波誘導加熱型の方が固液界面の温度勾配を大きくできる。最近、コンピュータ制御によって出力安定性を改善するとともに自動育成が可能な高周波誘導加熱型 FZ 炉が開発されている⁽⁹⁾。図 3 に自動育成の原理と装置の概略を示す。

FZ 法の最大の泣き所は融液の表面張力が小さい化合物の

(a) 自動育成の原理。

(b) 自動育成装置の概略。

図 3 高周波誘導加熱型 FZ 炉による自動育成の原理と装置の概略。

育成が難しいことである。浮遊帯を支えるのは融液の表面張力であり、これが小さく、密度が大きいと融液落下して浮遊帯が作れない。また、径の大きい結晶を望むのは無理である。高周波誘導加熱を用いると、電磁力によって浮遊帯を支えることができるので、この欠点は若干補える。例えば、25 mm 径の TiAl 結晶の育成が報告されている⁽¹⁰⁾。

(3) 育成方法の選択

万能な方法、装置はないので、FZ 法、CZ 法、ブリッジマン法のすべてを揃えたいのは言うまでもない。筆者は 1985 年頃、2 の特徴をもつ金属シリサイド群の単結晶を育成しようと考えた。初心者でもできるだけ結晶性のよい単結晶が育成できること、るつぼの制約がないこと、多種多様な金属間化合物に適用できることが望ましかった。これには集光加熱型の FZ 法が最適と思われた。当時、この方法はほとんど金属間化合物に適用されていなかったが、無機材質研究所竹川俊二氏の指導を得て試してみたところ、期待通りであった。その後、金属間化合物用に装置の真空系を改良し、今日に至るが、よい選択であったと思う。

したがって、まずは FZ 法で可能か、目的に合うかを判断する。FZ 法で不可能なのは表面張力が小さく、密度の大きな化合物である。FZ 法でダメなら、CZ 法を試す。結晶性については結果まかせである。

以下では筆者のなじみが深い FZ 法について述べる。

4. FZ 法による単結晶育成の実際

文献(1)、(2)に述べられているとおり、目的の設定、事前

図4 FZ法による単結晶育成のフローチャート。

調査，育成方法・育成装置の選択，原料・種結晶の準備，育成作業，結晶性の評価の順に進めてゆく。図4に育成作業のフローチャートを示す。いくつかについて述べよう。

(1) 事前調査

事前に調査したいものを挙げる。

(i) 過去の育成報告 目的の金属間化合物の育成例が過去に報告されているか，ある場合は育成方法，育成条件などを調べる。先に述べたように，金属間化合物についてはハンドブックが不十分で雑誌を調べる他はない。

(ii) 状態図 融点，熔融タイプ(調和熔融化合物か，分解熔融化合物か)，固相変態の有無，不定比組成域の幅などである。融点付近の状態図は疑わしい場合がある。例えば， MoSi_2 は 2293 K で六方晶として凝固し，2173 K で正方晶に相変態すると記されている⁽⁷⁾。正方晶の単結晶育成は無理かと思われるが，実際は種結晶を用いて任意の方向に育成できる⁽¹¹⁾。固相変態が存在するとは思えない。固相変態があると，例外はあるが，融液から単結晶を育成するのは難しい。分解熔融化合物は調和熔融化合物よりも難しい。不定比組成域の幅が狭すぎると第2相が出やすいし，広すぎると育成中に組成が変化する可能性がある。

(iii) 結晶構造 結晶の異方性などが推測できる。あまり異方性が強いと，特定の結晶方位しか育成できない。

(iv) 物理的性質 表面張力，粘性，蒸気圧，熱伝導度，膨張率，機械的性質など。

(v) 化学的性質 酸素，窒素，炭素との反応性，るつぼとの反応性など。

(vi) 凝固組織 デンドライト，柱状晶組織が発達しやすい

図5 双楕円型集光加熱 FZ 炉の模式図。

かなど。

これらは未知の化合物であるほど何も分からない。できるだけ分かっているに越したことはない程度のものである。(iv)～(vi)については後述する原料作製過程でおよその見当がつくことがある。

(2) 集光加熱型単結晶育成装置

図5に筆者が使っているハロゲンランプ2灯の双楕円型 FZ 炉の模式図を示す。回転楕円鏡の第1焦点に置かれたランプから発する近赤外線を集光して，第2焦点の原料棒の下端部を溶解する。成長室は酸素，水分，窒素など不純物ガスを除去するため， 2×10^{-4} Pa 以下に高真空排気できる。また，育成中，上下シャフトが回転と並進をするので摺動部から大気成長室に混入する恐れがある。この装置では磁性流体シールとステンレス製ベローズを使って摺動部の気密性を高めている。アルゴンガス配管も大気の混入を受けやすいので，ステンレス配管とし，成長室直前に精製装置を取り付けている。このような配慮は活性な MoSi_2 ， WSi_2 高純度単結晶を育成するのに効果的である⁽¹²⁾。

(3) 原料棒，種単結晶の作製

通常，原料棒の化学組成は目的組成に調合する。化合物を構成する元素が蒸発しやすい場合は過剰に調合する。原料棒は長さ方向に径を均一にしておく。不均一だと熔融量が変わるので浮遊帯の形状，結晶径が変動して結晶性を低下させる。作製方法としては溶解法と粉末冶金法がある。不純物の

混入を嫌う金属間化合物には溶解法の方がよい。

アーク溶解で所定の組成の原料を均一になるまで溶解し、凝固するのが便利である。溶解過程では単結晶育成の予備知識が得られる。融液が丸みを持っていれば表面張力は大きく、FZ法が使えそうと判断できる。融液の粘性も大体わかる。凝固材断面の組織観察をすると単結晶育成可否の目安がつく。水冷銅ハース接触部、自由表面から柱状晶やデンドライト組織が発達しているようだと、温度勾配に沿って結晶成長が進んだことを示しており、単結晶が育成できそうだと考えられる。その他、蒸発しやすいか、酸化膜を作るかなども貴重な情報である。アーク溶解の最終は原料棒寸法の棒状鋳型に鋳込むのがよい。金属間化合物は脆くて、成形加工が難しいからである。ただ、冷却中の熱応力によって割れたり、曲がることもある。固化するとすぐに、棒状インゴットの一端を持ち上げて水冷銅ハースとの接触面積を減らすとかなり抑制できる。インゴット表面の酸化皮膜は単結晶育成には害になるので、除いておくとよい。

V_3Si , Nb_3Al などはアークで飛び散るほど脆く、少々的小細工が効かない。粉末冶金法で原料棒を作製せざるを得ない。粉末原料をゴム製の細長い袋に均一に詰め、真空排気後、ラバープレスで静水圧成形する。その後、焼結を行って、真密度比をあげる。空隙があると融液が原料棒に吸い上げられ、安定な浮遊帯ができない。素粉末原料を用いる場合は焼結して化合物としておく。この反応焼結が不十分だと育成中に低融点元素が蒸発し、組成がずれる。焼結はFZ炉でもできる。融点以下の適当な温度で原料棒を加熱すればよく、引き続いて単結晶育成に移ることができ、時間を節約できる。

種結晶は直径3~5 mm、長さ10~20 mm程度の結晶が入手できればよい。種結晶が入手できない場合は、この程度の大きさの多結晶体を用いる。凝固塊などからできるだけ大きな結晶粒を取り出せれば幸いである。これがなくても次に述べるネッキング操作をすると優先成長方位の結晶粒が成長し、単結晶化することがある。単結晶化しなくても、成長しやすい方位の大きな結晶が得られるので、これから種結晶を切り出せばよい。

(4) 育成操作

図5に示した透明石英管の成長室内の上下2本のシャフトに原料棒と種結晶を取り付け、真空排気とアルゴンガス導入を繰り返して、成長室内の残留ガスを排除する。ベキング操作をするとアルミナイド、シリサイドでも表面酸化膜が激減する。育成はアルゴンガス気流中で行う。蒸発しやすい化合物の場合、蒸発物質が透明石英管内壁に付着して近赤外線透過を妨げるので、アルゴン流量を増しておく。

通常は原料棒と種結晶を互いに逆方向に回転させながら下方向に移動させて単結晶を育成する。回転は融液の温度を均一にするためで、融液の強制攪拌の効果もある。3.(1)で述べたように成長速度の設定が最も重要である。成長速度は通常、 $0.03 \sim 13.9 \mu\text{m/s}$ の範囲で設定できるので、この間で試してみる。固液界面の温度勾配を任意に制御する機構を取り

図6 浮遊帯の模式図。

付けるのは難しい。酸化物のように熱応力によって亀裂や格子欠陥が入りやすい物質ではアフターヒーターを取り付けて温度勾配を小さくする工夫がされている。育成中は、浮遊帯を光学スクリーンまたはモニターTVで観察する。図6に浮遊帯の模式図を示す。観察のポイントは2つの固液界面(凝固界面と融解界面)の間隔と位置、育成結晶径、浮遊帯の形状などである。このうち、制御できるのは固液界面の間隔と育成結晶径で、一定に保つように制御する。ランプ出力を上げると間隔は広くなり、原料棒供給速度を上げると結晶径は大きくなる。図6(a)に示すような鼓型の浮遊帯が望ましく、図6(b)のように融液が育成結晶にかぶるような形状は結晶性を損なう。この調整もランプ出力による。融液の表面張力が小さい化合物は図6(b)の形状になるので、太い結晶径は望めない。なお、調和溶融化合物の固液界面は明瞭であるが、分解溶融化合物では曖昧な場合が多いので苦労する。

育成初期は成長速度よりも原料棒供給速度を遅くし、結晶径を1~2 mm程度まで小さくした後、必要径まで太くする。種結晶が多結晶の場合はこのネッキング操作によって結晶粒の数を減らし、単結晶化を容易にする。単結晶の種結晶の場合でも、ネッキングした方が転位、小傾角粒界などの格子欠陥密度を下げることができる。

異方性の強い化合物では育成中にファセットと呼ばれる平坦な結晶面や扁平な外形が現れる。育成中にファセットが見えると単結晶になっている証拠であり、単調な作業に励みがつく。

分解溶融化合物では融液を結晶と平衡する組成(溶媒)にあらかじめ、調整しておくこともある。溶媒組成のものを原料棒の下端に融接すればよい。溶媒移動浮遊帯法(TSFZ法, Traveling Solvent Floating Zone法)と呼ばれるこの方法は文献(2)に詳しい。しかし、この操作が不要な分解溶融化合物もある。融液と結晶の組成の差が小さい化合物では融液が育成中に自動的に溶媒組成に変化するためであり、苦労が少なくなる。

5. FZ 法による金属間化合物単結晶の育成例

系統的に調べてないので、取り留めもなくなるのは許していただきたい。主に筆者らが試みた例を挙げるので、参考になれば幸いである。

(1) シリサイド系金属間化合物

集光加熱型 FZ 法を用いると CaSi_2 ⁽¹³⁾, TiSi_2 ⁽¹⁴⁾, VSi_2 ⁽¹⁴⁾, CrSi_2 ⁽¹⁴⁾, MoSi_2 ⁽¹¹⁾, WSi_2 ⁽¹⁵⁾, αFeSi_2 ⁽¹⁴⁾, CoSi_2 ⁽¹⁴⁾ などかなりのダイシリサイドの育成は難しくない。いずれもアーク溶解で原料棒を作製できる。0.8~2.8 $\mu\text{m/s}$ の成長速度で直径 10 mm, 長さ 10 cm 程度の単結晶が得られる。 αFeSi_2 以外はほとんど不定比組成域を持たない。 CaSi_2 は包晶化合物である。同じアルカリ土類金属ダイシリサイドの SrSi_2 は単結晶化が難しく, BaSi_2 は表面張力が小さくて浮遊帯を作ることができない。 MoSi_2 , WSi_2 は融点が 2273 K 以上で育成中に Si が蒸発する。アルゴンガス流量を多めにした方がよい。 αFeSi_2 は状態図によると 1493 K で調和熔融し, 1210 K で化学量論組成の βFeSi_2 と Si に共析分解する。しかし, 共析分解は非常に遅い反応で高温相の αFeSi_2 は容易に凍結されるため, 準安定単結晶が得られる。 NiSi_2 は融液と結晶の組成の差が大きい包晶化合物で, 融液の表面張力が小さく, 浮遊帯を作ることさえできない。

V_3Si 非常に脆くて原料棒作製は粉末冶金法を用いなければならないが, 調和熔融化合物であり, 2.8 $\mu\text{m/s}$ の成長速度で単結晶を育成できる。

(2) 活性なアルミナイド系金属間化合物

Al_3Ti ⁽¹⁶⁾, Al_3Zr ⁽¹⁶⁾ は集光加熱型 FZ 法 (成長速度 1.7~2.8 $\mu\text{m/s}$) で, TiAl ⁽¹⁷⁾, Ti_3Al ⁽¹⁸⁾ は高周波誘導加熱型 FZ 法でいずれもアルゴンガス雰囲気中で単結晶が育成されている。いずれもアーク溶解で原料棒を作製できる。 Al_3Ti は不定比組成域がない包晶化合物であり, Al_3Zr も不定比組成域がないが調和熔融化合物である。 TiAl は幅広い不定比組成域をもつ包晶化合物である。育成された単結晶は包晶反応を経由しない組成である。 Ti_3Al は βTi 固溶体が固相変態してできる化合物であるが, 単結晶が育成されている。

(3) Ni 基金属間化合物

ほとんどすべてアーク溶解で原料を作製できる。

Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$, Ni_3Ge , Ni_3Ga など化合物はアルミナるつぽが使えるので, ブリッジマン法で単結晶が育成されている。鈴木らが⁽¹⁹⁾ 広範囲に L_{12} 型金属間化合物単結晶を集録しており, 参考になる。この文献には Co_3Ti , Pt_3Al , Cu_3Al など他の L_{12} 型金属間化合物の情報も集録されている。なお, ブリッジマン法で育成できる Ni_3Al 単結晶は化学量論組成よりも Ni 過剰組成 (Ni-22.4 原子 % Al) である。これは Ni_3Al が不定比組成域を持つ包晶化合物で, 単結晶を育成できるのは包晶反応を経由しない組成に限られるからである。しかし, 前述したように FZ 法を用いると, 成長速度 1.7~

6.9 $\mu\text{m/s}$ の範囲で化学量論組成 Ni_3Al でも単結晶を育成できる⁽⁸⁾。

NiAl , FeAl など B2 型金属間化合物もブリッジマン法が適用できるので多数の報告がある。

(4) 炭化物, ほう化物

いずれも原料棒は粉末冶金法で作製し, 十分な焼結が必要である。

TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC などの炭化物は 3273 K 以上の高融点であり (VC だけは約 2920 K とやや低い), 高周波誘導加熱型 FZ 法が適用されている⁽²⁰⁾。幅広い不定比組成域をもつため, ゾーンレベリング法を用いて均一組成の単結晶が育成されている。成長速度は 1.4~2.8 $\mu\text{m/s}$ で, 育成中の炭素の蒸発を抑制するため, 0.5~1 MPa 程度の高圧ヘリウム雰囲気下で行われている。 LaB_6 も高周波誘導加熱型 FZ 法でほぼ同様の成長速度, 高圧アルゴン雰囲気下で育成されている⁽²⁾。

6. おわりに

単結晶育成は経験, 試行錯誤の積み重ねである。ある程度の育成技術はもっともらしく述べられるが, 何とも説明のしようがない場合が多い。基本的には「ともかくやってみよう」から始まる。どういう結晶ができるのか, わくわくしながら育成するのはとても楽しいものである。

文 献

- (1) 高須新一郎: 結晶育成技術, 東京大学出版会, (1980).
- (2) 日本結晶成長学会編: 結晶成長ハンドブック, 共立出版, (1995).
- (3) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984), 93.
- (4) 日本金属学会編: 結晶成長, 丸善, (1973), 49.
- (5) M. McLean: *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*, The Metals Society, OH, (1983), 17.
- (6) T. Hirano and T. Mawari: *Acta metall. mater.*, **41**(1993), 1783.
- (7) T. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International, Metals Park, (1990).
- (8) M. Demura and T. Hirano: *Phil. Mag. Lett.*, **75**(1997), 143.
- (9) 大谷茂樹, 石沢芳夫: 日本金属学会会報, **30**(1991), 175.
- (10) R. D. Reviere, B. F. Oliver and D. D. Burns: *Materials and Manufacturing Processes*, **4**(1989), 103.
- (11) 田畑裕之, 平野敏幸: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1154.
- (12) T. Hirano, M. Nakamura, K. Kimura and Y. Umakoshi: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**(1991), 1619.
- (13) T. Hirano: *J. Less-Common Met.*, **167**(1991), 329.
- (14) T. Hirano and M. Kaise: *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 627.
- (15) K. Kimura, M. Nakamura and T. Hirano: *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 2487.
- (16) M. Nakamura and K. Kimura: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 2208.
- (17) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: *Acta metall.*, **33**(1985), 1355.
- (18) Y. Minonishi: *Phil. Mag. Lett.*, **62**(1990), 153.
- (19) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: *ISIJ International*, **29**(1989), 1.
- (20) 人工鉱物学会編: 人工鉱物と先端技術材料, 講談社サイエンスフィク, (1988), 120.