論文特集「ランタニドの化学」——ノート——

(日本化学会誌, 1993, (5), p. 681~684)

© 1993 The Chemical Society of Japan

鉛融液法による YCr_2Si_2 単結晶の合成

(1992 年 10 月 26 日 受理)

岡田 繁*・工藤邦男**・宮本正章***・引地康夫****

Torsten Lundström*****

1 目 的

イットリウム-クロム-ケイ素三成分系化合物には, ThCr_2Si_2 型構造を有する YCr_2Si_2 (正方晶系, 空間群: $I4/mmm$) が知られている¹⁾。これは熱電変換素子, 半導体, 磁性体や耐熱性で高い中性子吸収材などとしての用途が期待される工業材料である¹⁾。このような化合物の合成方法としては, 真空中に封じ込めをした元素同志の直接合成法あるいはアルゴン雰囲気中のアーク溶融法による方法²⁾³⁾が一般的である。しかしながら, それらの方法では目的の結晶が単相あるいは単結晶として得られることが困難であることと, 得られた結晶が他相を含んだ凝固体結晶として得られるなどの欠点がある。したがって, それらの結晶を用いて物性測定すると必ずしも信頼性の高いデータが得られるとは言い難い。著者らは, 先に, スズあるいは銅などの金属融液を用いて, 比較的低温度で純度の高いクロムケイ化物やマンガンケイ化物単結晶の育成と最適合成条件を検討し, それら化合物の若干の性質について報告した⁴⁾⁵⁾。しかしながら, 希土類-クロム-ケイ素三成分系化合物の単結晶の育成方法についてはまだ検討していない。また, 鉛融液法を用いた希土類-クロム-ケイ素三成分系単結晶の育成方法についての報告例はない。

そこで, 本報告では, 鉛融液法を用いて, イットリウム-クロム-ケイ素三成分系化合物の単結晶の合成が可能かどうかをを検討した。その結果, YCr_2Si_2 単結晶が育成できたので, その

最適条件を調べ, 得られた結晶については, その結晶形態, 成長方向と大きさを調べ, 格子定数, 密度などの結晶学データと化学組成などを検討したので以下に報告する。

2 実験方法

原料としては, 金属イットリウム粉末 (三津和化学製, 純度 99.9%, 100 メッシュ以下), 金属クロム粉末 (三津和化学製, 純度 99%, 200 メッシュ以下), ケイ素粉末 (三津和化学製, 純度 99.99%, 200 メッシュ以下), 融液として粒状の鉛 (三津和化学製, 純度 99.99%) を用いて, 原料と融液を所定の配合原子比 ($\text{Y}/\text{Cr}=1.0\sim6.0$, $\text{Si}/\text{Cr}=1.0$, $\text{Pb}/\text{Cr}=20.08$: $\text{Cr}=0.5$ g, $\text{Si}=0.27$ g, $\text{Y}=0.85\sim5.13$ g, $\text{Pb}=40.0$ g) で乾式混合し, アルミナ製タンマン管 (純度: 99.8%) に充填した。これを一定流量のアルゴンガス雰囲気中の電気炉内にセットして加熱した。加熱速度は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し, 加熱温度 1400°C で, 10 時間保持した後, $50^\circ\text{C}/\text{h}$ の徐冷速度で, 室温まで冷却した。冷却後, 得られた凝塊物質を酢酸と過酸化水素の混合溶液で処理して, 鉛融液を完全に溶解除去した後, 合成した結晶を取り出した。得られた化合物の相の同定と格子定数の測定は粉末 X 線回折装置と Guinier-Hägg 集中法カメラ⁶⁾⁷⁾で行った。格子定数の測定には内部標準試料として半験体用の高純度ケイ素 (純度 99.9999%) を用いた。X 線回折強度の測定は Guinier-Hägg フィルムを用いて, Line Scanner 装置 (フィリップス製, LS-18) によってデータを収集した。格子定数の精密化は YCr_2Si_2 の 2θ 値をケイ素内部標準の 2θ 値で補正し, 最小二乗法によって求めた⁸⁾。各生成物のおおよその生成割合は各生成物の回折線の内, 重なりがなく比較的強度の高い回折線 (YCr_2Si_2 : 112, YSi_2 : 101, Cr_5Si_3 : 411, Al_2Y : 311, 未知物質: $2\theta=31.2^\circ$) を用いた。それらの和を 100 とし, これに対するそれぞれの X 線相対強度の比から各成分の生成量を求めた⁴⁾。 YCr_2Si_2 単結晶の成長面は振動写真と四軸型自動回折計を用いて測定した。得られた結晶の大きさや形態は実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察した。また, 結晶中のイットリウム, クロム, ケイ素元素の化学組成あるいは不純物元素の確認には X 線マイクロアナライザー (EPMA) と ICP 発光分光分析装置を用いた。なお, EPMA による定量分析は, 純度が 99.99% の標準金属試料を用い, 加速電圧 25 kV, 吸収電流 1.5×10^{-8} A

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋

** 神奈川大学工学部機械工学科, 221 横浜市神奈川区六角橋

*** 国士館大学工学部電気工学科, 154 東京都世田谷区世田谷

**** 名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

***** ユブサラ大学化学研究所, Box 531, S-751 21 Uppsala Sweden

1) K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, (1984), pp. 212.

2) A. Iandelli, *J. Less-Common Metals*, **90**, 121(1983).

3) H. Kido, T. Hoshikawa, M. Koizumi, M. Shimada, *J. ibid.*, **99**, 151(1984).

4) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 日化, **1983**, 746.

5) 岡田 繁, 工藤邦男, 宮本正章, 引地康夫, 日化, **1991**, 1612.

6) 岡田 繁, 工藤邦男, 宮本正章, 引地康夫, Torsten Lundström, 日化, **1992**, 701.

7) S. Okada, T. Lundström, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 421(1992).

8) B. Callmer, T. Lundström, *J. Solid State Chem.*, **17**, 165(1976).

で得られたX線強度より相対強度を求め、補正計算は ZAF 法で行った⁹⁾。

密度はピクノメーター法によって、各単結晶について 25 回程度室温で測定し、平均値から求めた。また、理論密度は格子定数と組成比から決定した。

3 実験結果と考察

イットリウム-クロム-ケイ素-鉛四成分系からの YCr_2Si_2 の合成条件を検討した。まず、予備実験の結果から、加熱温度、保持時間をそれぞれ 1400°C 、10 時間とし、原料の配合原子比の内、 $\text{Si}/\text{Cr}=1.0$ 、鉛融液量 $\text{Pb}/\text{Cr}=20.08$ の一定条件下で、イットリウムの配合原子比を $\text{Y}/\text{Cr}=1.0\sim 6.0$ に変化させて、 YCr_2Si_2 結晶の生成状況を検討した。その場合、 YCr_2Si_2 (正方晶系)、 YSi_2 (六方晶系)、 Cr_5Si_3 (正方晶系)、 Al_2Y (立方晶系) および未知物質の 5 種類の化合物がX線回折から同定できた。その結果を図 1 に示す。これらの化合物以外に Cr-Si 系¹⁰⁾、 Y-Si 系¹¹⁾および Y-Cr-Si 系 (YCr_2Si_2 以外の化合物は現在のところ不明である) 化合物の生成も考えられたが、X線回折からは同定できなかった。図 2 に示すように、 $\text{Y}/\text{Cr}=1.0$ では YCr_2Si_2 結晶の生成は見られないが、 $\text{Y}/\text{Cr}=2.0\sim 6.0$ の広い範囲で YCr_2Si_2 が生成していることがわかった。しかし、それらの合成範囲では YCr_2Si_2 は単相として得られることはなく、 YSi_2 、 Cr_5Si_3 、 Al_2Y および未知物質などと共存して得られた (図 1、2)。これらの内、 YSi_2

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of the products obtained from several starting materials with various compositions

- 9) J. W. Colby, "Quantitative Microprobe Analysis of Thin Insulating Films", *Advances in X-Ray Analysis*, 11, 287, Plenum Press, New York (1968).
- 10) Y. A. Chang, *Trans. AIME*, **242**, 1509 (1968).
- 11) T. W. Button, I. J. McColm, J. M. Ward, *J. Less-Common Metals*, **159**, 205 (1990).

Fig. 2 Relative X-ray diffraction intensities of the phases in the products

Fig. 3 Relation between dimension of YCr_2Si_2 single crystal and atomic ratio Y/Cr in starting materials

と Cr_5Si_3 は柱状結晶として得られたが、 Al_2Y は正八面体状結晶として得られることがわかった。これらの合成条件で、 Al_2Y が生成した理由は、 Y-Cr-Si-Pb 融液が高温でアルミナ製タングステン管を還元し、生成した Al が Y と反応して生成したものと考えられる。また、 YCr_2Si_2 結晶は、板状結晶として得られ、他の結晶と連晶状態で形成されるが、他の結晶の形態と色の違いから単離選別が可能であった。原料の配合原子比の変化と YCr_2Si_2 結晶の大きさとの関係を図 3 に示す。これから、 YCr_2Si_2 結晶は、配合比の増加とともに大きく成長し、 $\text{Y}/\text{Cr}=5.0$ の時に最大の大きさに成長したが、それよりも配合比を増加させると結晶はやや小さくなる傾向を示した。以上のようにして得られた YCr_2Si_2 結晶は、銀灰色の金属的光沢を呈し、最大 $0.02\text{ mm} \times 3.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ の $\{001\}$ 面のよく発達した薄い板状結晶として得られた (図 4)。 YCr_2Si_2 結晶の結晶学データと EPMA による化学組成の測定結果を表 1 に示す。 YCr_2Si_2 結晶の格子定数値に関して

Fig. 4 Scanning electron microphotograph of YCr_2Si_2 single crystal

Table 1 Crystal data of YCr_2Si_2 single crystal

Formula unit	YCr_2Si_2
Chemical composition	$\text{Y}_{1.1}\text{Cr}_2\text{Si}_{2.2}^a$
Crystal system	tetragonal
a (Å)	3.9197(2)
c (Å)	10.6936(4)
V (Å ³)	164.3(1)
$d_{\text{x-ray}}$ (g·cm ⁻³)	5.328
d_{m} (g·cm ⁻³)	5.30(3)
Space group	14/mmm(139)
Z	2

a) EPMA results.

The results of emission spectroanalysis

Compound	Impurity				
	Ca	Pb	Al	Fe	Cu
YCr_2Si_2	tr	vw	vw	tr	tr

vw : 0.001~0.01, tr : <0.001 (wt%).

は, Sobolev ら¹²⁾が $a=3.916\text{ Å}$, $c=10.631\text{ Å}$, $V=163.03\text{ Å}^3$ の値を報告している。これと本測定値を比較すると, 本研究の結果はやや大きい格子定数値 (a , c) 示し, 単位胞の体積が少し膨張していることがわかった。また, 実測密度の測定値の報告例は見られないが, Sobolev ら¹²⁾が報告している理論密度は $d_{\text{x-ray}}=5.074\text{ g·cm}^{-3}$ で, これと比較すると著者らが測定した理論密度の方がやや高い値を示していた。また, 著者らが測定した $\text{YCr}_2\cdot$

Si_2 結晶の実測密度は理論密度にきわめて近い値であることがわかった。このように合成した YCr_2Si_2 結晶の格子定数値あるいは密度が文献値と異なった理由は, YCr_2Si_2 の化学組成の結果からも理解できる。すなわち, YCr_2Si_2 結晶の化学組成は $\text{Y}_{1.1}\text{Cr}_2\cdot\text{Si}_{2.2}$ で, やや Y-rich あるいは Si-rich 側の組成を有していることから, Y イオンあるいは Si イオンが YCr_2Si_2 結晶構造の単位胞中に固溶するために, 単位胞を少し膨張させ, かつ, 単位胞内に含まれる原子量が多くなるために, 本実験で得られた YCr_2Si_2 単結晶の格子定数値と理論密度は文献値よりも大きくなったものと推察される。また, この結晶について不純物元素を ICP 発光分光分析で検討したが, いずれの合成試料も鉛, 鉄, 銅, カルシウム, アルミニウムなどが痕跡程度検出されるにとどまった。さらに, 育成した YCr_2Si_2 結晶中に鉛が混在物として結晶内部に閉じ込められる場合も考えられたが, EPMA による面分析の結果からは, このような混在物は認められなかった。また, YCr_2Si_2 結晶中の Y, Cr および Si 元素の組成変化を調べたが, 結晶内における変動は確認できなかった。以上の結果から, YCr_2Si_2 は, やや Y-rich 側あるいは Si-rich 側の組成を有していたが, 純度の高い単結晶であることがわかった。

4 結 論

鉛融液中で, イットリウム粉末, クロム粉末およびケイ素粉末の反応をアルゴンガス雰囲気中, 1400 °C , 10 時間保持で行い, 比較的大きな YCr_2Si_2 単結晶を育成するための最適条件の検討を行った。得られた単結晶については, 大きさや形態, 格子定数, 密度と化学組成などの結晶データを調べた。それらの結果を要約すると以下の通りである。

(1) YCr_2Si_2 単結晶は, 単相として得られることはなく, YSi_2 , Cr_5Si_3 , Al_2Y および未知物質などと共存して得られる。また, YCr_2Si_2 結晶は他の結晶と色調あるいは形態の違いから, それだけを単離分離することが可能である。

(2) YCr_2Si_2 単結晶は, 銀灰色の金属的光沢を呈し, その大きさは最大 $0.02\text{ mm} \times 3.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ で, $\{001\}$ 面の良く発達した薄い板状結晶として得られる。

(3) YCr_2Si_2 結晶の格子定数は, $a=3.9197(2)\text{ Å}$, $c=10.6936(4)\text{ Å}$, $V=164.3(1)\text{ Å}^3$ で, 理論密度は $d_{\text{x-ray}}=5.328\text{ g·cm}^{-3}$, 実測密度は $d_{\text{m}}=5.30(3)\text{ g·cm}^{-3}$, 化学組成の結果から算出した値は $\text{Y}_{1.1}\text{Cr}_2\text{Si}_{2.2}$ である。

本実験を遂行するに当たって御助言を承った^{*}阿刀田徹三博士に感謝致します。(1992 年 10 月, 日本化学会第 64 秋季年会で一部発表)

12) A. S. Sobolev, O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, *Inorg. Mater.*, 7, 37(1971).

**A Special Edition
for Lanthanide Chemistry—Note—**

Preparation of YCr_2Si_2 Single Crystals from Molten Lead Solution Method

Shigeru OKADA*, Kunio KUDOU**, Masaaki MIYAMOTO***, Yasuo HIKICHI****
and Torsten LUNDSTRÖM*****

* *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University ;
Rokkakubashi, Kanagawa-Ku, Yokohama-shi 221 Japan*

** *Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University ;
Rokkakubashi, Kanagawa-Ku, Yokohama-shi 221 Japan*

*** *Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kokushikan University ;
Setagaya, Setagaya-ku Tokyo 154 Japan*

**** *Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology ;
Gokiso-cho, Showaku, Nagoya-shi 466 Japan*

***** *Institute of Chemistry, University of Uppsala ; Box 531, S-751 21 Uppsala Sweden*

The single crystals of YCr_2Si_2 (tetragonal system) were prepared by the high temperature lead solution method using yttrium, chromium and silicon powders as starting materials in an argon atmosphere. The synthetic conditions for relatively large single crystals were established. The optimum conditions for the growth of YCr_2Si_2 single crystals were ; atomic ratios of starting materials $\text{Si/Cr}=1.0$, $\text{Y/Cr}=5.0$ and $\text{Pb/Cr}=20.08$, soaking temperature 1400°C , soaking time 10 h and cooling rate of 50°C/h . single crystals of YCr_2Si_2 , having silver-grey and metallic luster, were obtained in the form of thin plate shape with well-developed {001} faces. The largest crystals have maximum dimensions of about $0.02\text{ mm} \times 3.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$. The results of chemical analysis, unit cell dimensions, and density (d_m) are as follows : $\text{Y}_{1.1}\text{Cr}_2\text{Si}_{2.2}$, $a=3.9197(2)\text{ \AA}$, $c=10.6936(4)\text{ \AA}$, $V=164.3(1)\text{ \AA}^3$, $d_m=5.30(3)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

~~~~~