

希土類多ホウ化物の研究

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第102号

目 次

1. 研究の概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループの構成員	2
1.4 希土類多ホウ化物研究会	2
1.5 執筆担当	2
2. 新しい希土類多ホウ化物の探索	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験	3
2.3 YB_{20}	3
2.4 YB_{25}	5
2.5 ScB_{19}	5
2.6 まとめ	8
3. 希土類多ホウ化物の単結晶育成と構造解析	9
3.1 $YB_{11}Si_{1.0}$ の単結晶育成	9
3.2 YB_{66} 型結晶の精密構造解析	10
3.3 $YB_{11}Si_{1.2}$ の結晶構造解析	14
4. 高融点結晶の育成	20
4.1 はじめに	20
4.2 装置	20
4.3 結晶育成	20
4.4 育成結晶の特性	24
4.5 おわりに	25
5. 希土類多ホウ化物のバルク物性に関する研究	27
5.1 YB_{66} の弾性的性質	27
5.2 YB_{66} における変調光電導	28
5.3 $YB_{11}Si_{1.2}$ の輸送現象	29
5.4 六方晶炭化タングステンのフェルミ面	31

6. YB ₆₆ (001)表面	37
6.1 はじめに	37
6.2 実験方法	37
6.3 実験結果および考察1 —LEED, AES, HREELS—	37
6.4 実験結果及び考察2 —STM—	40
7. 炭化ニオブ(111)表面の窒素吸着構造に関する研究	41
7.1 はじめに	41
7.2 実験	41
7.3 結果及び考察	42
7.4 要約	45
8. 残された問題と将来展望	46
9. 研究成果	47
9.1 発表論文	47
9.2 試料提供	49
9.3 特許出願	50
9.4 受賞・表彰	50

Abstract

For the past nearly one decade, we have developed a YB_{66} single crystal soft X-ray monochromator for synchrotron radiation. During the investigation, new B_{12} icosahedral cluster borides of YB_{25} and YB_{50} were found. On the other hand, after the discovery of superconductivity of alkali-metal doped C_{60} , B_{12} icosahedral cluster borides have attracted much attention as unique covalent cluster compounds. We started investigations on rare-earth B_{12} icosahedral cluster borides based on these background. This is a report of our four years investigations.

Section 2 reports findings of new YB_{50} , YB_{25} and ScB_{19} and substitutes for YB_{50} and YB_{25} by other rare-earth elements. YB_{50} crystallizes in an orthorhombic structure with lattice constants of $a = 1.66251(9)$, $b = 1.76198(11)$, $c = 0.94797(3)$ nm. YB_{25} crystallizes in a monoclinic structure with lattice constants of $a = 0.82842(3)$, $b = 1.03203(3)$, $c = 0.58570(2)$ nm, $\beta = 90.402(3)^\circ$. ScB_{19} crystallizes in a tetragonal structure with lattice constants of $a = b = 1.02915(4)$, $c = 1.42463(9)$ nm.

Section 3 reports single crystal growth of $\text{YB}_{44}\text{Si}_{10}$ and structure analyses of YB_{66} and $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$. Single crystals of $\text{YB}_{44}\text{Si}_{10}$ which is isostructural with that of the high temperature decomposition compound YB_{50} and is stabilized by addition of small amount of Si, were grown by floating zone method. Crystal structures of YB_{56} and YB_{62} were refined. The boron framework of the present crystals is almost identical to that of YB_{66} previously reported. It is observed for both YB_{56} and YB_{62} that there are significant increases in the yttrium site occupancy and a marked anisotropy of thermal parameters for the Y site. The orthorhombic crystal structure of $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ which is a new structure type is composed of five independent B_{12} icosahedra and a new B_{12}Si_3 polyhedral unit. The Y atom occupies a large hole outside the icosahedra and

the B_{12}B_3 unit. Interstitial sites, one Si and seven B sites are also found outside the polyhedral units.

Section 4 reports application of floating zone crystal growth using the traveling solvent method to WB_2 and 4th-group transition metal diborides. It is proved that this method is useful to improve crystal quality by reducing sub-grain boundaries. Thermionic electron emission properties of single crystal LaB_{6+x} and CeB_{6+x} grown using the same method are compared with those of stoichiometric ones.

Section 5 reports bulk properties of YB_{66} and $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$. Elastic constants C_{ij} and internal frictions Q_{ij}^{-1} of YB_n crystals with $n = 53.5$, 54.2 and 57.5 were measured. Modulated photo-conductivity of YB_{56} was measured. A model where localized states participate both in photocarrier generation and trapping well explained the phase shift between excitation and photocurrent. Ionization energy of the localized states is estimated to be 0.19 eV. De Haas-van Alphen effect measurement of WC and its Fermi surface model are also reported.

Section 6 reports surface properties of YB_{66} . HREELS measurement on $\text{YB}_{66}(100)$ could not observe surface phonon modes. After nitridation of the surface at 1200°C in N_2 atmosphere, HREELS measurement gave some h-BN related phonon modes, which proved formation of h-BN film on the surface. STM observation on $\text{YB}_{66}(100)$ surface could give a square array image with a lattice constant of 1.17 nm which is half of the lattice constant of YB_{66} . This indicates that the surface possesses a structure with the same periodicity as a bulk fcc structure.

Section 7 reports surface structure of nitrogen adsorbed $\text{NbC}(111)$. ICISS and RHEED analyses revealed that the N absorption site is on the threefold site on second layer C and 1.14 ± 0.05 Å above the surface for both $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ and (2×2) structures of $\text{NbC}(111)\text{-N}$.

第1章 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

希土類多ホウ化物は MB_3 , MB_4 , MB_6 , MB_{12} , MB_{66} が化合物として知られてきた。ホウ素の含有量が増えるに従い、ホウ素結合の次元性が、例えば MB_2 ではグラファイト様網面であったのが、 MB_6 ではホウ素6個からなる正八面体同士の結合になり、 MB_{66} ではホウ素12個からなる正20面体クラスター同士の結合へと増大し、ホウ素のクラスターが結合の主役を演ずるようになるという特徴がある。

我々は特別研究「放射光の軟X線分光素子の良質化に関する研究」で YB_{66} 単結晶軟X線分光素子の開発研究を平成3年度から同7年度まで行った。 YB_{66} の(400)回折面が大きいd値を持つという特徴を生かし、高結晶性の単結晶を育成することで軟X線分光素子として実用化を果たすことに成功した。スタンフォード放射光研究所との共同研究で達成した成果である。この YB_{66} を初めとする20面体 B_{12} を結晶構造の基本とする B_{12} 多ホウ化物群は、近年のアルカリ金属ドーピング C_{60} 固体の超電導性の発見以来、類似のクラスター固体として着目を集めることとなった。

一方、 YB_{66} 単結晶軟X線分光素子の開発研究の過程で、新しい多ホウ化物 YB_{25} および YB_{50} を発見することができた。これらの背景に基づき、共有性クラスター固体としての希土類 B_{12} 多ホウ化物を対象とした研究をグループとして発足させた。

材料の基本的性質を知るには単結晶は必要不可欠である。 REB_{25} , REB_{50} とも、従来知られている大部分の B_{12} 多ホウ化物同様高温で分解してしまい、物性測定できるだけの大型単結晶の育成は困難であった。しかし、 YB_{50} については、Si を添加することで分解を抑え、フローティングゾーン(FZ)法を用いて YB_{50} と同形の結晶構造を持つ $\text{YB}_{44}\text{Si}_{10}$ 単結晶を育成できるようになった。この成功から、 YB_{66} と合わせ、 B_{12} 多ホウ化物のバルク物性測定、表面研究などを始めることができた。

しかし、本課題の提案責任者である石沢総合研究官の退任に伴い、予定されていた5年の研究期間を4年に短縮、解散し、次期グループとして再編成することとなった。このため、バルク物性、表面研究などではまとまった成果を挙げる前にこの報告書を作成するこ

ととなり、我々にとってもいささか不満足な内容になってしまった。とはいえ、本報告書がこの分野の研究者の参考資料になれば幸甚の至りである。

1. 2 研究概要

まず第2章では新しい希土類多ホウ化物の探索について報告する。 YB_{50} , YB_{25} , ScB_{19} および Y を他の希土類元素で置換したものを見出した。 YB_{50} の結晶構造は斜方晶で、格子定数は $a=1.66251(9)$, $b=1.76198(11)$, $c=0.94797(3)\text{nm}$ である。 YB_{25} の結晶構造は単斜晶で、格子定数は $a=0.82842(3)$, $b=1.03203(3)$, $c=0.58570(2)\text{nm}$, $\beta=90.402(3)^\circ$ である。 ScB_{19} の結晶構造は正方晶で、格子定数は $a=b=1.02915(4)$, $c=1.42463(9)\text{nm}$ である。 YB_{50} 構造をとりうるのは Tb から Lu までの7元素、 YB_{25} 構造をとりうるのは Gd から Ho までの5元素が見出されている。

第3章では $\text{YB}_{44}\text{Si}_{10}$ の単結晶育成、 YB_{66} 構造をとる YB_{56} および YB_{62} の構造精密化、 $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ の結晶構造解析を報告する。 YB_{50} に少量の Si を添加し、分解化合物である YB_{50} を安定化させ、 YB_{50} と同形の結晶構造をとる $\text{YB}_{44}\text{Si}_{10}$ の単結晶をフローティングゾーン法で育成することに成功した。 YB_{56} と YB_{62} におけるホウ素骨組み構造は YB_{66} において報告されているものとはほぼ同じであるが、Y サイト占有率は大幅に増大し、温度因子も強い異方性を示すようになった。斜方晶をとる $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ は新しい構造型をとり、5個の独立な B_{12} 正20面体と新しく見出された B_{12}Si_3 多面体により、格子が形成される。Y サイトはこの構造の大きな空隙にあり、他に空隙型の1個の Si サイトと7個の B サイトを見出した。

第4章では高融点化合物の単結晶育成を報告する。溶媒移動 FZ 法は亜粒界を減少させ、良質結晶の育成に有効である。これを WB_2 および IV 属遷移金属二ホウ化物単結晶育成に適用した。同様の方法で育成した LaB_{6+x} と CeB_{6+x} 結晶の熱電子放射特性についても報告する。

第5章では、 YB_{66} と $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ のバルク物性について報告する。 YB_n ($n=53.5, 54.2, 57.5$) の弾性定数 C_{ij} と内部摩擦 Q_{ij}^{-1} を測定した。 YB_{56} の変調光電導を測定した。局在状態がキャリア生成とトラッピングに寄与す

るというモデルは、観測された位相シフトを良く説明した。局在状態のイオン化エネルギーは0.19eVと推定された。WCのドハースファンアルフェン効果測定とフェルミ面モデルについても報告する。

第6章ではYB₆₆の表面の性質について報告する。YB₆₆(100)面のHREELS測定では表面フォノンが観測されなかった。窒素雰囲気下1300℃で処理した表面ではh-BNに対応するフォノンモードが観測されたことから、表面にh-BN膜が生成したことが明らかになった。YB₆₆(100)面のSTM観察はYB₆₆の格子定数の半分である1.17nmの格子定数を持つ正方格子を観察した。これは表面がバルクのFCC構造と同じ周期性を持つことを示している。

第7章では窒素吸着したNbC(111)表面の構造について報告する。ICISSおよびRHEED解析から、NbC(111)-Nの($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°と(2×2)の両方の構造において、窒素の吸着サイトは二層目の炭素の上にある3回対称サイトで、表面から1.14±0.05Å上にあることが明らかになった。

1. 3 研究グループの構成員

総合研究官 石沢芳夫(平成6年4月～平成9年3月)
木村茂行(平成9年4月～平成10年2月)
加茂睦和(平成10年2月～平成10年3月)
主任研究官 田中高穂(平成6年4月～平成10年3月)
大谷茂樹(平成6年4月～平成10年3月)
左右田龍太郎
(平成6年4月～平成8年3月)
相澤 俊(平成6年4月～平成10年3月)
研 究 員 速水 渉(平成6年4月～平成10年3月)
客員研究官 東以和美(千葉工業大学)
(平成6年4月～平成10年3月)
岡田 茂(国士舘大学)
(平成6年4月～平成10年3月)
STAフェロー B. Tilley(Canada)
(平成6年1月～平成6年7月)
O. A. Louchev(Russia)
(平成7年2月～平成8年8月)

1. 4 希土類多ホウ化物研究会

第1回 “Solid state chemistry and reactivity of transition metal carbides and nitrides”
by Dr. S. T. Oyama, Virginia Polytechnique Institute and State University
第2回 “The characterization of Al₂O₃ and AlN

thin films by EELS”

by Dr. R. Franchy, IGV/KFA Forschungszentrum

第3回 「低速イオンの固体表面での中性化理論」
名古屋大学工学部, 加藤政彦博士

第4回 “Surface chemistry of the oxidation of boron and lanthanum hexaboride”
by Prof. M. Trenary, University of Illinois at Chicago

第5回 “Structural and electronic properties of boron and boron-rich borides”
by Prof. H. Werheit

第6回 “Oxygen adsorption on the PrB₆(100) and LaB₆(100) surfaces”
by Prof. M. Trenary, University of Illinois at Chicago

第7回 “MEIS study of the initial stage of oxidation of Al(111) surface”
by Prof. D. J. O’Corner, University of Newcastle

第8回 “Elastic properties of thin films”
by Prof. R. O. Pohl, Cornell University

第9回 “Acceptors in C₆₀”
by Prof. W. R. Datars, McMaster University
「低密度炭素新結晶 “カーボライト” の創製と物性」

第10回 第12回 ホウ素, ホウ化物に関する国際シンポジウム報告
いわき明星大学, 田沼静一教授

第11回 “Surface reorganization observed on YB₄(001)”
by Dr. J. Günster, NIRIM

第12回 “The surface structure and chemistry of the boron-rich solids YB₆₆(100) and HfB₂(0001)”
by Prof. M. Trenary, University of Illinois at Chicago

1. 5 執筆担当

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。担当区分は次の通りである。

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 田中 | 5.3, 5.4 石沢 |
| 2. 田中 | 6. 相澤 |
| 3. 田中 | 7. 速水 |
| 4. 大谷 | 8. 田中 |
| 5.1, 5.2 田中 | |

第2章 新しい希土類多ホウ化物の探索

2. 1 はじめに

Y-B 二元系には今まで YB_2 , YB_4 , YB_6 , YB_{12} , YB_{66} の五つの化合物が知られていた。しかし, YB_{66} 開発研究の過程で二つの新しい化合物 YB_{25} と YB_{50} を発見した。 YB_{66} 相において Y の最も多い $[B]/[Y]=56$ という組成の結晶を FZ 法で育成するとき, 融帯とすべき原料の組成は $[B]/[Y]=40$ である。粉末として合成された $[B]/[Y]=40$ のものは既知の相図から判断すれば, YB_{12} と YB_{66} の混合物となるべきところ, 未知の二相の混合物であったところから, それらの存在が明らかになったものである。Y-B 二元系において YB_{66} が最後に(1960年¹⁾)発見された化合物で, 以来, その相図は確立されたと思われていたにもかかわらず, なお新たに二つの相の存在が明らかになったのは, 少なからず驚きであった。

2. 2 実験

これらの相を確立するために, $[B]/[Y]$ の比を少しずつ変化させて, それぞれを単一相として取り出すことを試みた。合成の原料は Y_2O_3 (信越化学(株), 4N) と B (Callery Inc. アモルファス, 3N) を使用し, $Y_2O_3 + (2n+3)B \rightarrow 2YB_n + 3BO \uparrow$ なる反応式によった。反応は外熱式高周波炉を使用し, 雰囲気は真空, 反応温度 1700°C , 反応時間 1 時間である。炭素の混入を避けるために, BN ルツボ, BN+TiB₂ コンポジットサセプター (電気化学(株), EC-コンポジット) および断熱材として BN 粉末を使用した。

合成した試料の化学組成の分析は Y については EDTA を指示薬としたキレート滴定, ホウ素は ICP

(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 分析によった。相の同定は $CuK\alpha$ ターゲットによる粉末 X 線回折法 (主にリガク(株), RINT-1500) を用い, 通常の $K\alpha_2/K\alpha_1=0.5$ を仮定して $K\alpha_2$ 回折を除き, $K\alpha_1$ のみの回折強度で指数づけを行った。また電子線回折は, 通常の透過型電子顕微鏡 (日立(株), H-500) を用い, 加速電圧 100kV で行った。

2. 3 YB_{50}

二つの新しい相がどのような組成を持つのかおよそ決めるために, まず n を 20, 30, 40, 50 とし, 合成を行った。その結果を Table 2.1 に示す。 $n=50$ で未知化合物の一つが容易に単一相として得られ, YB_{50} とした。この時の合成された YB_{50} の化学組成は $[B]/[Y]=48.9$ であった。ホウ素熱還元法を用いて合成したホウ化物においては, 原料の混合比と実際の化学組成の間のこの程度のずれは通常予期される範囲である。酸素濃度は $0.5\text{wt}\%$ と低く, この値から酸素は不純物であり, 構成元素ではないと判断した。

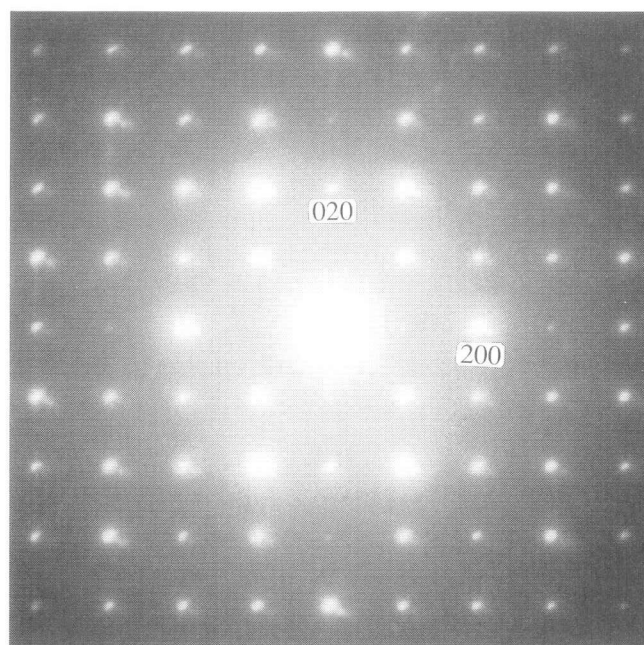
この YB_{50} の粉末 X 線回折結果は, YB_{50} は斜方晶をとることで指数づけすることができた。格子定数は $a=1.66251(9)$, $b=1.76198(11)$, $c=0.94797(3)\text{nm}$ である。Table 2.2 に各回折線の指数, 観測及び計算面間隔, 強度を示す。一方, Fig. 2.1(a)(b) に a^*-b^* , b^*-c^* の電子回折図形を示すが, これらから消滅則を求め, 空間群をおおよそ決めることができる。求められた消滅則を Table 2.3 に示す。これから期待できる空間群は $Pbam(55)$ または $Pba2(32)$ のいずれかということになる。

Table 2.1 Phase analysis for the powders synthesized with different nominal compositions.

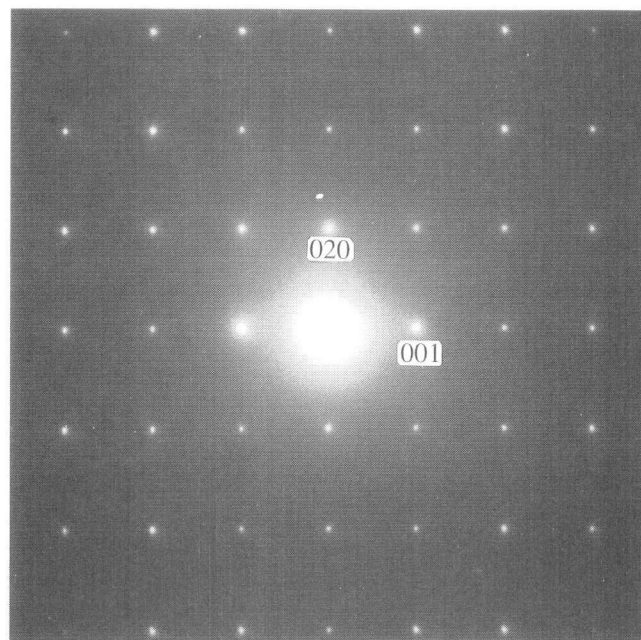
Nominal composition $[B]/[Y]$	Phases
20	$YB_{12} + YB_{\text{unknown}}^{-1}$
30	$YB_{\text{unknown}}^{-1} + YB_{\text{unknown}}^{-2}$
40	$YB_{\text{unknown}}^{-1} + YB_{\text{unknown}}^{-2}$
50	YB_{unknown}^{-2}

Table 2.2 X-ray powder diffraction data of YB_{50}

hkl	$d_{\text{calc}}(\text{nm})$	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	I/I_1
110	1.2092	1.2130	100
001	0.9480	0.9494	5
020	0.8810	0.8827	27
200	0.8313	0.8307	1
120	0.7785	0.7796	28
210	0.7518	0.7528	5
021	0.6453	0.6469	2
220	0.6046	0.6047	2
130	0.5538	0.5544	11
310	0.5286	0.5288	3
221	0.5098	0.5097	3
230	0.4797	0.4797	20
002	0.4740	0.4745	4
320	0.4691	0.4690	4
311	0.4617	0.4621	3
112	0.4413	0.4414	28
140	0.4258	0.4263	6
321	0.4204	0.4205	18
022	0.4174	0.4174	18
400	0.4156	0.4156	7
122	0.4048	0.4050	41
330	0.4031	0.4033	1
212	0.4010	0.4010	7
240	0.3892	0.3893	4
420	0.3759	0.3761	13
222	0.3730	0.3731	10
302,132,241	0.3601	0.3602	20
340,150	0.3448	0.3448	17
430	0.3393	0.3392	5
232	0.3372	0.3373	28
322	0.3334	0.3336	6
510	0.3267	0.3268	19
250	0.3245	0.3244	20
142	0.3168	0.3168	11
402	0.3125	0.3126	17
332,251	0.3071	0.3072	8
113	0.3057	0.3058	8
422	0.2945	0.2945	19
123	0.2928	0.2928	7
530,160	0.2893	0.2894	14
351	0.2837	0.2838	2
342,152	0.2788	0.2789	22
600,260,531,161	0.2769	0.2772	3
432	0.2759	0.2759	3
313	0.2712	0.2712	6
512,450	0.2689	0.2689	22
252	0.2677	0.2677	16
601,261	0.2659	0.2659	6
620	0.2643	0.2643	5
323	0.2621	0.2621	12
360	0.2595	0.2595	1
043	0.2568	0.2568	4
442,621	0.2548	0.2548	6
062	0.2496	0.2496	14
532,162	0.2470	0.2469	44
243	0.2453	0.2454	6
423,550	0.2419	0.2418	7
270,171	0.2408	0.2409	12



(a)



(b)

Fig. 2.1 (a) Electron diffraction pattern of a^*-b^* ; (b) Electron diffraction pattern of b^*-c^* . The observed weak diffraction spots at $h \neq 2n$ for $h00$ and $k \neq 2n$ for $0k0$ in a^*-b^* are due to multiple scattering effects.

しかし、上記の空間群の推定に関して最初の段階では上記の結果とは異なる間違った推定を行っていた。 B_{12} 多ホウ化物の結晶構造はおおよそ8種類の構造型に分類できる²⁾。これらの構造型の中で、 $\gamma\text{-AlB}_{12}$ は

斜方晶を取り、格子定数もそれぞれ $a=1.6573(4)$, $b=1.7510(3)$, $c=1.0144\text{nm}^3$ と YB_{50} に極めて近い値を取ることから、初期の段階では両者の結晶構造は同型であり、金属元素の占有率が異なるに過ぎないと期待

Table 2.3 Observed extinction rules of YB_{50} .

hkl	no condition
$0kl$	$k=2n$
$h0l$	$h=2n$
$hk0$	no condition
$h00$	$h=2n$
$0k0$	$k=2n$
$00l$	no condition

した。 γ - AlB_{12} の空間群は $P2_12_12_1$ であるが、 YB_{50} に対して γ - AlB_{12} と同様な消滅則を期待したところ、 $00l$ に対して l : no conditionという結果を得た。これから YB_{50} の空間群を $P2_12_12$ と推定した。 γ - AlB_{12} において c 軸は B_{12} クラスターが頂点同士で鎖状に結合しているが、このような結合は他の構造型にあるものも含めていずれも格子定数は 1.01nm より大きい。それに比べて YB_{50} の c 軸の格子定数は 0.95nm と極端に短く、相当大きな B_{12} クラスターの変形があると予測し、これが $00l$ に対する消滅則を解消したと考えた。実際の空間群は上述の様になっており、後に解ったことであるが YB_{50} の結晶構造は γ - AlB_{12} とは全く異なったものであった。

YB_{50} は 1700°C まで安定であるが、これを越えると YB_{66} と次節で述べる YB_{25} に固相のまま分解し、液相と共存することはない。この YB_{50} 構造において Y 原子を置換しえるのは Tb から Lu までの重希土類元素である⁴⁾。

2. 4 YB_{25}

一方、もう一つの未知相はTable 2.1から $n=20$ と 30 の間にあることが解る。最初に $n=20, 25, 30, 35$ として合成を行ったが単一相は得られなかった。 $n=20$ から 25 の間は YB_{12} と未知相の混合物であり、 $n=30$ と 35 は未知相と YB_{50} の混合物であった。未知相の X 線回折強度は n を増す時、 $n=25$ で最大で、ついで $n=30$ であった。このことはこの未知相の組成は $n=25$ を越えてしかも 25 に近い値であることを示している。そこで、 $n=24, 24.5, 25, 25.5, 26, 26.5, 27$ のそれぞれについて合成を行った。その結果、単一相は $n=25.5$ と 26 で得られた。粉末 X 線構造解析のために、中心組成の $n=25.8$ で再度合成を行った。得られた試料の化学組成は $[B]/[Y]=24.8$ であった。酸素および炭

素不純物濃度はそれぞれ $0.3\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\%$ であった。 YB_{25} の合成反応においては、一部ホウ素熱還元法に替わって、 YB_4 (日本新金属株, $3N$)と B の反応も用いた。

粉末 X 線回折の結果から、 YB_{25} の結晶構造は単斜晶であり、格子定数は $a=0.82842(3)$ 、 $b=1.03203(3)$ 、 $c=0.58570(2)\text{nm}$ 、 $\beta=90.402(3)^\circ$ であることが明らかになった。Table 2.4に各回折線の指数、観測及び計算面間隔、強度を示す。Fig. 2.2(a) (b) (c)に示す a^*-b^* 、 b^*-c^* 、 a^*-c^* の電子回折図形および X 線回折線の各指数から求めた消滅則はTable 2.5のようになり、 YB_{25} の期待される空間群は $I121$ (No. 5)、 $I1m1$ (No. 8)、 $I12/m1$ (No. 11)のいずれかであり、体心型である。単斜晶では同一の構造を軸の選択により、底面心または体心として表すことができる。 YB_{25} についても底面心として軸を選択すれば、 $a=1.017$ 、 $b=1.032$ 、 $c=0.5859\text{nm}$ 、 $\beta=124.97^\circ$ となる。ここで体心型を選択したのは、この構造は B_{12} 多ホウ化物の一つの構造型で、やはり体心型の斜方晶を取る $MgAlB_{14}$ 構造と同型の $YAlB_{14}$ の変形と考えたからである。実際、 $YAlB_{14}$ の格子定数は $a=0.81947(6)$ 、 $b=1.04130(8)$ 、 $c=0.58212(3)\text{nm}$ ⁵⁾となり、ほとんど YB_{25} と変わらない。 $YAlB_{14}$ における Al と Y のサイト占有率は $0.6\sim 0.7$ であり、 Y と B の比は 25 と大差ない。 YB_{25} は $YAlB_{14}$ 構造から Al がそのまま抜け、価電子数が減少したために構造が少し歪んだと考えられる。しかし、両者の粉末 X 線回折図形には類似性がなく、 YB_{50} と γ - AlB_{12} の格子定数がほぼ等しいことから両者の構造の類似性を期待したにもかかわらず全く異なった構造であった例もあり、この推論が適当であるか疑問も残る。

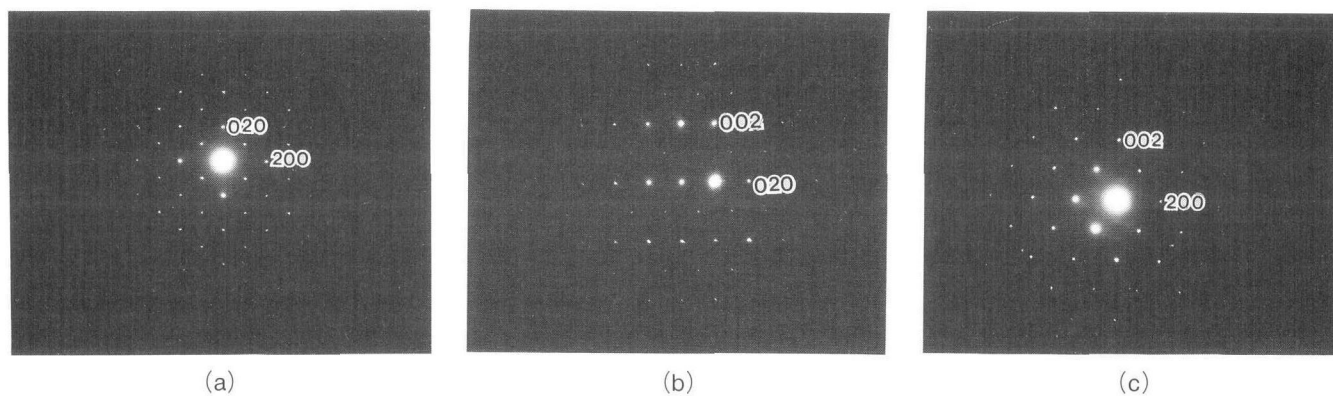
YB_{25} も YB_{50} 同様高温で分解するが、 1850°C まで安定で、それ以上で YB_{12} と YB_{66} に分解する。 YB_{25} も液相と共存することはない。 YB_{25} 構造を取り得る希土類元素は、 Gd から Ho までの 5 元素である⁶⁾。

2. 5 ScB_{19}

Sc は 3 価のイオン半径が他の希土類元素に比べ、大幅に小さい。このため Sc - B 二元系の相関係は他の希土類元素と異なり、 ScB_2 と ScB_{12} のみ存在するとされ、このいずれも一致溶解するという特徴を持っている。しかし、他の希土類元素に対し、 REB_{25} と REB_{50} (RE : 希土類元素)という二つの化合物群が見つかったことから、 Sc に対しても新しい相を見い出せる可能性は十分期待できた。実際、 Sc が上記の YB_{25} ないしは YB_{50} の二つの結晶型を取りうるかを試す過程で、そのいずれとも、また ScB_2 、 ScB_{12} とも異なる ScB_{19} と

Table 2.4 X-ray powder diffraction data of YB₂₅.

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I/I_1	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I/I_1
110	0.64602	0.64630	57	$\bar{2}13$	0.17458	0.17459	10
020	0.51601	0.51601	15	213	0.17356	0.17357	6
011	0.50938	0.50895	8	060	0.17200	0.17203	13
$\bar{1}01$	0.48000	0.48023	5	431	0.17012	0.17008	5
101	0.47648	0.47639	5	402	0.16971	0.16973	10
$\bar{1}21$	0.35145	0.35133	53	402	0.16847	0.16852	6
121	0.35007	0.35010	56	152	0.16546	0.16541	6
211	0.32243	0.32247	37	152	0.16517	0.16516	7
211	0.32031	0.32008	16	510	0.16358	0.16354	11
130	0.31770	0.31773	33	161	0.16192	0.16195	4
031	0.29663	0.29635	5	161	0.16179	0.16172	5
002	0.29284	0.29294	27	440	0.16150	0.16148	6
$\bar{1}12$	0.26733	0.26735	9	422	0.16122	0.16125	5
112	0.26611	0.26597	11	303	0.16000	0.16002	7
040	0.25801	0.25794	4	$\bar{5}01$	0.15975	0.15971	4
022	0.25469	0.25475	100	303	0.15883	0.15881	9
$\bar{3}01$	0.25052	0.25041	7	233	0.15748	0.15747	3
301	0.24902	0.24900	12	143	0.15318	0.15320	4
231	0.24161	0.24162	40	323	0.15283	0.15286	4
231	0.24071	0.24069	27	323	0.15180	0.15177	4
202	0.24000	0.23994	7	530	0.14927	0.14932	3
202	0.23824	0.23811	8	004	0.14642	0.14640	6
141	0.22688	0.22701	14	352	0.14425	0.14427	3
321	0.22536	0.22538	49	053	0.14183	0.14187	3
321	0.22427	0.22425	58	413	0.14127	0.14124	5
240	0.21899	0.21908	18	024	0.14086	0.14090	4
$\bar{1}32$	0.21565	0.21563	31	413	0.14020	0.14017	5
132	0.21500	0.21504	31	262	0.13981	0.13984	5
400	0.20710	0.20701	10	262	0.13946	0.13945	6
150	0.20028	0.20036	23	600	0.13806	0.13809	4
312	0.19794	0.19799	7	343	0.13598	0.13593	3
312	0.19646	0.19641	4	343	0.13525	0.13526	14
051	0.19467	0.19474	3	253	0.13442	0.13445	11
042	0.19359	0.19356	6	253	0.13395	0.13394	7
411	0.19230	0.19229	17	$\bar{5}32$	0.13337	0.13335	12
411	0.19140	0.19137	11	224	0.13306	0.13305	6
$\bar{1}03$	0.19035	0.19046	4	134	0.13283	0.13286	8
103	0.18969	0.18968	4	532	0.13261	0.13261	10
341	0.17973	0.17978	11	460	0.13232	0.13227	3
341	0.17917	0.17918	11	370	0.13006	0.13005	4
251	0.17636	0.17638	15	550	0.12920	0.12922	13
251	0.17601	0.17600	13				

Fig. 2.2 Electron diffraction patterns of YB₂₅ in (a) a^*-b^* , (b) b^*-c^* , and (c) c^*-a^* .

いう相の存在を新しく認めた⁷⁾。

合成に用いた Sc_2O_3 は高純度化学(株)製, 3N をまたホウ素は上記と同一のものをを用いた。REB₂₅ シリーズ探索のために当初合成した ScB_{25} は未知相と Sc ドープした β -Boron (ScB_{27} と表される。)であったから, この未

知相は組成的に $[\text{B}]/[\text{Y}]=12$ から 25 の間に存在することになる。n=15, 18, 21, 24 とし, 合成を行ったが単一相は生成せず, n=15, 18 では ScB_{12} と未知相の, n=21, 24 では未知相と ScB_{27} の混合物であった。この結果を基に, n=18.5, 19.0, 19.5, 20.0, 20.5 に対して合成実験を行ったところ, n=19.0 と 19.5 で単一相を得た。化学分析の結果はそれぞれ $[\text{B}]/[\text{Y}]=18.3$, 18.8 であった。

粉末 X 線回折結果の解析から, ScB_{19} は正方晶を取り, 格子定数は $a=b=1.02915(4)$, $c=1.42463(9)\text{nm}$ であることが明らかになった。Table 2.6 に各回折線

Table 2.5 Observed extinction rules of YB₂₅.

$hkl, 0kl, hk0$	$h+k+l=2n$
$h0l, h00, 00l$	$h+l=2n$
$0k0$	$k=2n$

Table 2.6 X-ray powder diffraction data of ScB_{19} .

hkl	$d_{\text{calc}}(\text{nm})$	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	I/I_1	hkl	$d_{\text{calc}}(\text{nm})$	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	I/I_1
110	7.2772	7.2846	26	404	2.0848	2.0852	7
111	6.4806	6.4867	100	423	2.0701	2.0697	21
102	5.8548	5.8511	3	430	2.0575	2.0567	3
200	5.1438	5.1424	24	431	2.0364	2.0365	6
112	5.0884	5.0838	13	510	2.0176	2.0171	17
201	4.8379	4.8336	8	334	2.0041	2.0040	22
210	4.6008	4.5953	2	117	1.9592	1.9594	10
211	4.3780	4.3754	44	512	1.9412	1.9412	10
103	4.3102	4.3081	34	424	1.9321	1.9318	7
202	4.1696	4.1681	15	316	1.9174	1.9172	18
113	3.9754	3.9728	18	405	1.9088	1.9085	16
212	3.8643	3.8637	59	207	1.8918	1.8916	11
220	3.6372	3.6363	87	415	1.8768	1.8770	6
004	3.5602	3.5590	54	513	1.8568	1.8568	29
221	3.5241	3.5229	52	335	1.8463	1.8459	9
203	3.4885	3.4876	7	326	1.8247	1.8247	5
213	3.3037	3.3033	8	441	1.8040	1.8045	3
310	3.2532	3.2489	6	425	1.7896	1.7899	11
222	3.2391	3.2362	5	504	1.7814	1.7815	12
114	3.1977	3.1975	4	523	1.7722	1.7718	2
311	3.1715	3.1708	64	514	1.7553	1.7556	14
302	3.0896	3.0869	3	531	1.7509	1.7516	19
312	2.9590	2.9579	41	317	1.7249	1.7249	14
223	2.8871	2.8861	9	532	1.7125	1.7129	39
320	2.8533	2.8520	2	601	1.7023	1.7026	11
214	2.8156	2.8152	5	505	1.6678	1.6677	2
321	2.7977	2.7963	2	426	1.6518	1.6527	8
303	2.7797	2.7786	9	621	1.6161	1.6170	3
313	2.6835	2.6830	33	603	1.6126	1.6133	3
322	2.6485	2.6490	9	228	1.5989	1.5995	3
400	2.5719	2.5709	3	525	1.5865	1.5864	3
224	2.5442	2.5433	5	506	1.5547	1.5552	2
205	2.4917	2.4914	46	119	1.5461	1.5457	2
304	2.4698	2.4695	7	631	1.5248	1.5247	6
411	2.4577	2.4565	6	535	1.4999	1.5000	7
323	2.4455	2.4442	4	408	1.4637	1.4637	7
215	2.4217	2.4207	40	551	1.4474	1.4474	9
314	2.4016	2.4014	19	517	1.4325	1.4331	4
412	2.3547	2.3541	3	319	1.4229	1.4233	8
420	2.3004	2.2991	8	720	1.4131	1.4132	9
421	2.2710	2.2707	37	634	1.4085	1.4092	13
116	2.2564	2.2555	9	721	1.4062	1.4064	6
413	2.2086	2.2083	2	616	1.3774	1.3779	10
422	2.1890	2.1888	65	409	1.3477	1.3475	10
206	2.1551	2.1549	53	731	1.3448	1.3445	5
315	2.1429	2.1427	27				

の指数, 観測及び計算面間隔, 強度を示す。Fig. 2.3 (a) (b)に a^*-b^* および $[110]^*-c^*$ の電子線回折図形を示す。X線回折および電子線回折から求めた消滅則は $0k0$ に対し, $k: \text{even}$, $00l$ に対し $l=4n$ であり, 期待される空間群は $P4_12_12$ (No. 92) または $P4_32_12$ (No. 96) のいずれかである。ここでも ScB_{19} の構造が $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の結晶構造と同型である可能性を示唆しておく。実際, $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の格子定数は $a=b=1.016$, $c=1.427\text{nm}$ であり, 空間群も一致する。しかし, YB_{25} と YAlB_{14} の場合と同様 ScB_{19} と $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の粉末 X 線回折図形の間にあまり類似性は認められない。

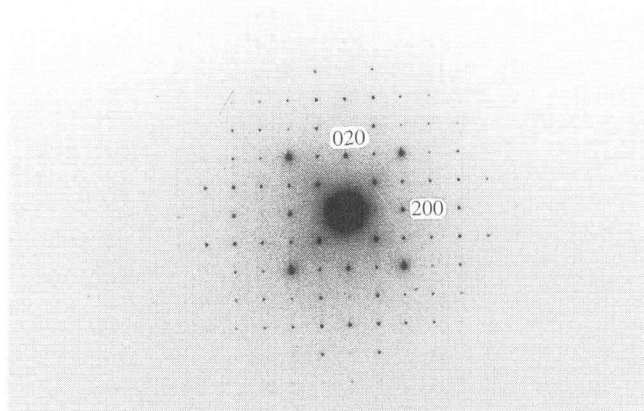
ScB_{19} も高温(1850°C)で融解することなく ScB_{12} と ScB_{27} に分解してしまう。

2. 6 まとめ

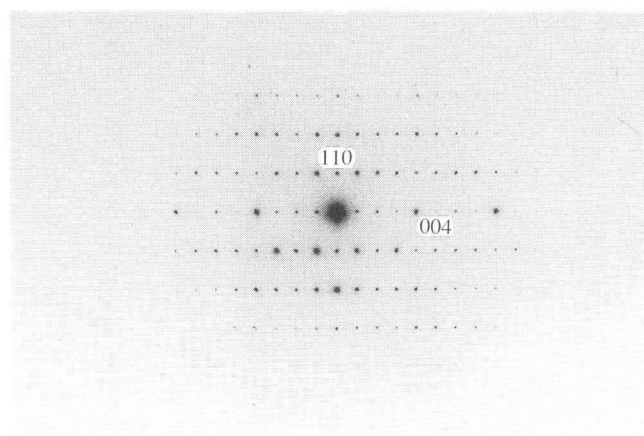
希土類元素-ホウ素の二元系で, 一種類の化合物と二種類の化合物群を見出すことができたが, なぜ今まで見い出されずにいたかという疑問が残る。今までのホウ化物の新相探索がアークメルト法を中心に行われてきたことと無縁ではないであろう。適当な比率で取った希土類元素金属とホウ素を, アークメルト法で溶解し, その後, アニールする方法では今回見出した化合物のような高温で分解する相の発見は容易でなく, 固相反応によって初めて見出すことができたということであろう。この項の最後に新たに見出された B_{12} 希土類多ホウ化物および YB_{66} 型多ホウ化物の存在範囲と希土類元素の3価イオンのイオン半径との関係を Fig. 2.4に示す。

参考文献

- 1) A. U. Seybolt, Trans. Am. Soc. Metals 52, 971 (1960).
- 2) I. Higashi, AIP Conference Proceedings 140, 1 (1985).
- 3) I. Higashi, J. Solid State Chem. 47, 333 (1983).
- 4) T. Tanaka, S. Okada and Y. Ishizawa, J. Alloys Comp. 205, 281 (1994).
- 5) M. M. Korsukova, T. Lundström, L.-E. Tregnius and V. N. Gurin, J. Alloys Comp. 187, 39 (1992).
- 6) T. Tanaka, S. Okada, Y. Yu and Y. Ishizawa, J. Solid State Commun. 133, 122 (1997).
- 7) T. Tanaka, S. Okada and V. N. Gurin, J. Alloys Comp. 267, 211 (1998).



(a)



(b)

Fig. 2.3 Electron diffraction patterns of ScB_{19} in (a) a^*-b^* and (b) $[110]^*-c^*$. Extinction rules are $k = 2n$ for $0k0$ and $l = 4n$ for $00l$. The observed weak diffraction spots at $l \neq 4n$ for $00l$ in $[110]^*-c^*$ are due to multiple scattering effects.

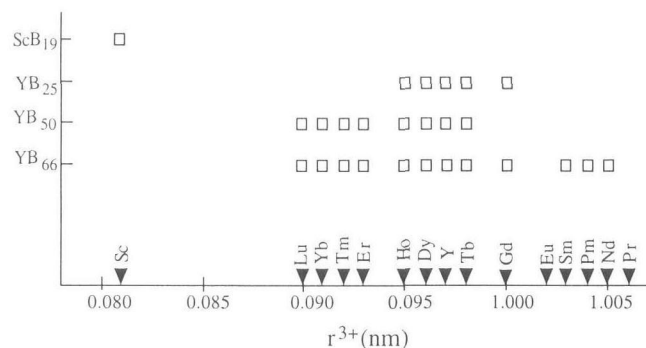


Fig. 2.4 Existence range of each boron-rich compound correlated to the ionic radius of rare-earth elements.

第3章 希土類多ホウ化物の単結晶育成と構造解析

3. 1 YB₄₄Si_{1.0}の単結晶育成

3. 1. 1 はじめに

新しい相を発見し、それらが機能性材料として利用し得るかどうかについて調べるためには、単結晶を育成し、物性を調べる必要がある。しかし、前記のいずれの新しい B₁₂多ホウ化物相も高温で固相のまま分解し、液相と共存することはない。したがって、従来我々が使用してきた FZ 法の単結晶育成の適用は原理的に無理である。多くの B₁₂多ホウ化物の単結晶育成は Al, Cu などを用いたフラックス法により行われてきたが、大型単結晶の育成は望めず、これが B₁₂多ホウ化物研究の大部分を結晶化学の領域に止めていた原因と言えよう。

高温で固相のまま分解してしまう化合物に対して、我々は、第三元素を添加し、液相との共存を可能にする方法をタングステンカーバイド(WC)に対して開発し、単結晶の育成に成功している。WC は高温でやはり固相のまま分解する。しかし、少量のホウ素を添加することで液相と共存できるようになり、FZ 法での単結晶育成が可能になる¹⁾。この時、ホウ素を選んだ根拠は、(1)第三元素は元の化合物の構成元素との間で安定な化合物を作ること、(2)その化合物の構造は元の化合物の構造と類似していること、(3)その化合物は融解すること、などである。実際、ホウ素はタングステンとの間で WB₂という安定で、WC と構造も類似した化合物を作るし、WB₂は一致溶解をする。

YB₅₀に対してこのような条件を満たす第三元素は、ホウ素との関係を重視することになるが、炭素、シリコンが候補として上げられる。炭素とホウ素は B₄C を生成し、炭素は B₁₂クラスター内のホウ素を置換し得る。シリコンは B₄C と同型の B₃Si を生成する。ただし、B₄C, B₃Si と YB₅₀との構造の類似性は共に B₁₂クラスターが構造の基本であると言う以上にはこの時点では何も解っていなかった。

まず YB₅₀に少量の炭素、シリコンを加えて、アークメルト法により融解した。得られた試料を粉碎し、粉末 X 線回折により生成物中の化合物を同定した。炭素の場合は YB₂C と B₄C の生成が認められただけであったが、シリコンの場合は X 線回折パターンは YB₅₀相と Si の存在を示した。この結果は YB₅₀相はシ

リコンを少量添加した組成領域で液相と共存し得ることを示している。すなわち、YB₅₀(Si)相は FZ 法による単結晶育成が可能である、ということである。

3. 1. 2 単結晶育成

数回の予備実験から FZ 法単結晶育成を行うための供給原料棒と融帯の組成を各々 YB₄₅Si_{1.0}および YB₄₀Si₃とした。この単結晶育成には Xe ランプ赤外線集光加熱炉を用いた。FZ 法単結晶育成のための原料棒作成はアークメルト法を用いた。YB₄, アモルファス B, Si を所望の混合比で秤量した後、アルコールを加えスラリー状にして、メノウ乳鉢を用いて混合した。混合粉末を乾燥後、250MPa で CIP 処理し、棒状の圧粉体とした。これを半径 6 mm の半円形の溝を持つ水冷した銅板上、アルゴンガス雰囲気下でアークメルトを繰り返し、直径約 6 mm, 長さ 100mm の密度はほぼ 100% の多結晶棒とした。また融帯とすべき部分のペレットも同様の方法で作成した。

アークメルト法で作成した原料棒は必ずしも一樣な直径を持つわけに行かないので、ゾーンパスを 2 度行い、一回目はもっぱら原料棒の成形と、組成の均一化を目的とし、ゾーンパス速度は 30mm/h と速い。二回目のゾーンパスは結晶性の良質化を目的としており、育成速度は 10mm/h, 育成結晶および原料棒は 30rpm で逆回転を行った。ゾーンパスの方向は一回目とは逆方向とし、融帯は一回目の融帯部分を再融解して使用した。雰囲気はアルゴンガスである。

3. 1. 3 結果と考察

育成した単結晶の一例を Fig. 3.1 に示す。結晶の組成は Table 3.1 に示す。原料棒より結晶のホウ素濃度が高い結果が出ているが、Y の方が B より蒸発が多いというのは考えにくい。結晶組成が仕込み組成から期待したような組成になっていることから、原料棒の組成分析になんらかの問題があったと考えられる。Si を添加した YB₅₀単結晶育成における融帯の温度は、およそ 2000℃ である。仕込み組成と結晶組成の差は主に蒸発によるもので、Si の蒸発が最も速いので、仕込み組成に比べ、かなり少なくなっている。

育成した結晶が確かに YB₅₀と同一の構造を持つか

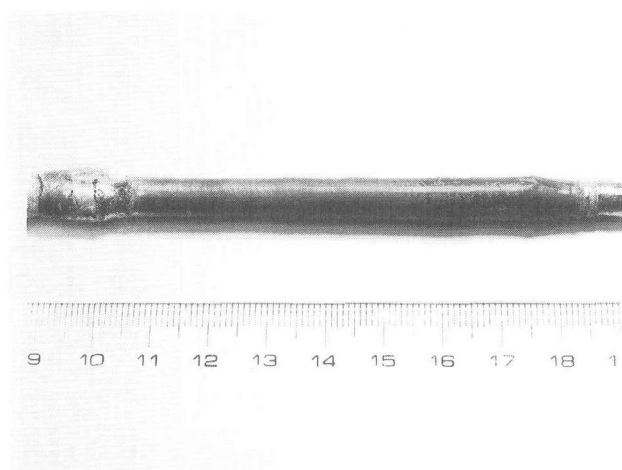


Fig. 3.1 Single crystal of $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$ grown by floating zone method.

Table 3.1 Chemical composition of the $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$ crystal.

Position	Composition
Feed rod	$\text{YB}_{41.0}\text{Si}_{1.45}$
Middle(cry.)	$\text{YB}_{44.4}\text{Si}_{1.04}$
End(cry.)	$\text{YB}_{44.3}\text{Si}_{1.27}$
Zone	$\text{Yb}_{41.5}\text{Si}_{2.82}$

は、粉末 X 線回折を用いて比較した。Fig. 3.2に育成結晶および YB_{50} の粉末 X 線回折図形を比較する。ピーク強度の相対関係は両者の間で差があるが、ピーク位置は両者ではほぼ一致していて、両者が相似構造をとることは明らかである。実際に得られた結晶の組成は場所によって多少の変動が有り、平均的には $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$ で表わせた²⁾。

3. 1. 4 まとめ

YB_{50} の単結晶育成というのは実現していないが、Si を添加し、ホウケイ化物とすることで大型単結晶の育成を成功させることができた。ただこの方法は万能ではなく、例えば、 YB_{25} は Si を添加すると、相として消失してしまう。このために今の段階では YB_{25} の単結晶育成は実現していない。 ScB_{19} については Si を添加した液相と共存できることが予備実験で解っており、 YB_{50} と同様にホウケイ化物として単結晶育成ができるであろう。

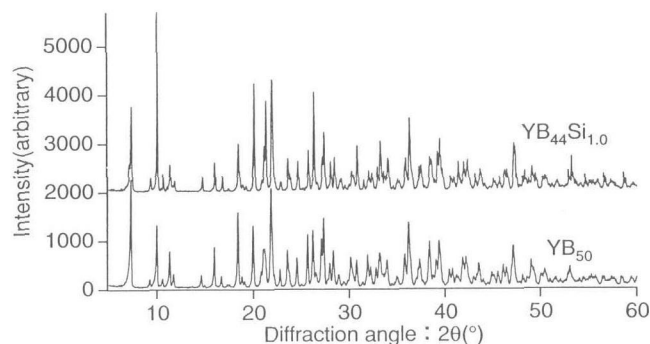


Fig. 3.2 Comparison between x-ray powder diffraction patterns of $\text{YB}_{44}\text{Si}_{1.0}$ and YB_{50} .

3. 2 YB_{66} 型結晶の精密構造解析

3. 2. 1 はじめに

YB_{66} は 1960 年に Seybolt³⁾ によって発見され、1969 年に Richards と Kasper⁴⁾ によって結晶構造が明らかにされた。 YB_{66} は面心立方の構造をとり、格子定数は $2.3440(6)\text{nm}$ 、空間群 $Fm\bar{3}c$ である。 YB_{66} のホウ素骨組み構造は、13 個の B_{12} 正 20 面体からなる $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ ユニットの結合でできあがっている。単位胞の中には約 1584 個の B 原子と 24 個の Y 原子がある。ホウ素の大部分 (1248 個) は $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ ユニットの属し、残り (336 個) はこの巨大ユニットの配列の間の大きな空隙にある 8 個の B_{12} 多面体に属する。イットリウムは 48 個のサイトに約 0.5 の占有率で統計的に分布する。

1977 年、Slack ら⁵⁾ は $\text{YB}_{61.75}$ 結晶の密度および格子定数を測定し、それぞれ 2.5687g/cm^3 、 2.3445nm を得た。これから求められる単位胞当たりのホウ素原子数は 1628 個であり、Kasper らのモデルから期待されるこの組成でのホウ素原子数 1584 個に比べかなり大きいことを指摘した。彼らは Kasper らのモデルにある B_{12} 多面体が B_{18} 多面体とすれば、ホウ素原子数は 1628 個となり、この問題が解決されると主張した。

我々も YB_{66} 結晶を放射光軟 X 線分光素子として利用できるようにするために、多くの単結晶を育成した⁶⁾。上記の問題を検証するために、まず YB_{62} 結晶の密度、および格子定数の測定を行った。測定値はそれぞれ 2.5690g/cm^3 、 2.3445nm と完全に Slack らの結果と一致した。この問題の解決のために、精密構造解析を行い、失われた 40 個のホウ素の行方を探すこととした。

3. 2. 2 実験

組成 YB_{56} および YB_{62} の単結晶育成は高周波間接加熱 FZ 法で行った⁷⁾。 YB_{62} は一致溶融の組成であり、 YB_{56} は YB_{66} 構造で最も多く Y を含む組成である。組成分析は ICP-AES を用いた。また、構造解析用の試料

は、それぞれの結晶を砕いた小片を用いた。結晶構造解析は、4 軸回折計：Enraf-Nonius CAD-4, X 線種：CuK α (グラフィット分光器使用)を用いて行った。結晶データ，強度測定データは Table 3.2 に示す。強度はローレンツおよび偏極効果補正を行った。吸収効

果は North ら⁹⁾の半経験法で補正した。消衰効果は十分小さいことを確認して無視した。標準偏差の 4 倍以上の強度を持つ独立な回折についてデータ収集を行い，等価な回折の F_0 値を平均した。

3. 2. 3 結果と考察

結晶構造の精密解析は，Kasper らのデータを初期値として与え，最小二乗法プログラム UNICS-III⁹⁾を用い， $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ を最小にすることにより行った。ただし，重み w は $1/\sigma^2(F_0)$ である。得られた $R = (|F_0| - |F_c|)/|F_0|$ および $R_w = \{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w(|F_0|)^2\}^{1/2}$ を Table 3.3 に示す。ここで用いた各イオン化状態での Form Factor: $f(Y^{n+})$ は $n=3$ および 0 については文献値¹⁰⁾を使用し，また $n=2.5, 2, 1$ については $f(Y^{n+}) = f(Y^0) - (n/3)\{f(Y^0) - f(Y^{3+})\}$ を仮定して計算し，使用した。結晶の中性を保つために，Y 原子がイオン化したことによる余剰の電荷は全ての B 原子に均等に分配した。ただし， $f(B^{\delta-})$ ($\delta < 0.05$) は文献に与えられている $f(B)$ および $f(B, \text{He Core})$ の値をもとに次式 $f(B^{\delta-}) = f(B) + (\delta/3)\{f(B) - f(B, \text{He Core})\}$ を仮定して計算した。Table 3.3 では，Y 原子のイオン化状態を変化させた時の R_w 値，Y サイトの占有率，組成比 $[B]/[Y]$ をそれぞれ示した。Y 原子のイオン化数が増えるにしたがい R_w 値は小さくなり，組成比も化学分析で求めた組成比 YB₆₂ または YB₅₆ に収束する傾向にある。この結果から Y 原子は Y³⁺ イオンの状態にあるといえる。

Y³⁺ および B ^{$\delta-$} を用いた最終的な結晶構造データを Table 3.4 に示す。ホウ素の骨組み構造はすでに Kas-

Table 3.2 Crystal and Intensity measurement data of YB₆₂ and YB₅₆.

Crystal	YB ₆₂ ^a	YB ₅₆ ^a
Crystal system	Cubic	Cubic
Space group	<i>Fm</i> 3 <i>c</i>	<i>Fm</i> 3 <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	23.4364(6)	23.4600(9)
[B]/[Y] ^b	62	57
Structural formula ^c	Y _{3.2} (B ₁₂) ₁₃ B ₄₂	Y _{3.5} (B ₁₂) ₁₃ B ₄₂
<i>D_x</i> (g/cm ³)	2.49(2)	2.53(2)
<i>Z</i>	8	8
μ for CuK α (cm ⁻¹)	44.5	48.3
Crystal Dimensions	0.31x0.34x0.25	0.22x0.27x0.23
Reflections measured	0 $\leq h \leq 28$ 0 $\leq k \leq 28$ 0 $\leq l \leq 28$	0 $\leq h \leq 28$ 0 $\leq k \leq 28$ 0 $\leq l \leq 28$
2 θ max°	136	136
NR ^d	551	534
NV ^e	106	106

^a Obtained by chemical analysis.

^b Obtained by structure analysis.

^c 24 times the asymmetric unit.

^d Number of independent reflections.

^e Number of variable parameters.

Table 3.3 Structure refinements using form factors for various ionization states of the Y atoms.

I.S. ^b	YB ₆₂ ^a			YB ₅₆ ^a		
	<i>R_w</i> (<i>R</i>)	Occupancy ^c	[B]/[Y]	<i>R_w</i> (<i>R</i>)	Occupancy ^c	[B]/[Y]
Y ³⁺	0.0617 (0.069)	0.532(4)	62	0.0688 (0.075)	0.575(5)	57
Y ^{2.5}	0.0620	0.530(4)	62	0.0690	0.572(5)	58
Y ²	0.0623	0.527(4)	63	0.0694	0.569(5)	58
Y ¹	0.0631	0.523(4)	63	0.0701	0.563(5)	59
Y ⁰	0.0641	0.516(4)	64	0.0711	0.558(5)	59

^a Determined by chemical analysis

^b Ionization state

^c Occupancy of the Y site

Table 3.4 Structure data^a for YB₆₂ and YB₅₆.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{eq} (Å ²) ^b
B1 ^a	96j	0.0	0.0375(3)	0.0600(3)	1.0	0.9(3)
B1 ^a	96i	0.0	0.0376(4)	0.0599(3)	1.0	0.8(3)
B2	96i	0.0	0.0762(3)	0.1172(3)	1.0	1.0(3)
B2	96i	0.0	0.0763(4)	0.1169(4)	1.0	0.9(3)
B3	96i	0.0	0.0386(3)	0.1815(3)	1.0	0.8(3)
B3	96i	0.0	0.0387(3)	0.1815(3)	1.0	0.7(3)
B4	96i	0.0	0.1482(3)	0.2421(3)	1.0	0.7(3)
B4	96i	0.0	0.1482(3)	0.2419(3)	1.0	0.7(2)
B5	96i	0.0	0.1857(3)	0.1718(3)	1.0	0.7(3)
B5	96i	0.0	0.1856(3)	0.1716(4)	1.0	0.8(3)
B6	192j	0.0391(2)	0.1400(2)	0.1219(2)	1.0	1.0(2)
B6	192j	0.0389(2)	0.1400(2)	0.1217(2)	1.0	1.0(2)
B7	192j	0.0396(2)	0.0813(2)	0.2296(2)	1.0	0.8(2)
B7	192j	0.0397(2)	0.0812(2)	0.2296(2)	1.0	0.7(2)
B8	192j	0.0633(2)	0.0773	0.1519(2)	1.0	0.9(2)
B8	192j	0.0631(2)	0.0773(2)	0.1590(2)	1.0	0.8(2)
B9	192j	0.0637(2)	0.1458(2)	0.1950(2)	1.0	0.9(2)
B9	192j	0.0635(3)	0.1457(2)	0.1947(3)	1.0	0.9(2)
B10	192j	0.1319(4)	0.1745(4)	0.1964(5)	0.72(2)	2.6(5)
B10	192j	0.1318(5)	0.1745(4)	0.1960(6)	0.71(3)	2.7(6)
B11	192j	0.2341(7)	0.1582(6)	0.3000(7)	0.66(2)	6.1(9)
B11	192j	0.2329(8)	0.1586(6)	0.3004(8)	0.64(2)	5.8(1.0)
B12	192j	0.1726(8)	0.1282(7)	0.2590(10)	0.30(3)	1.9(1.1)
B12	192j	0.1734(11)	0.1279(7)	0.2588(14)	0.33(3)	3.3(1.4)
B13	64g	0.2363(9)	x	x	0.23(2)	1.4(5)
B13	64g	0.2362(12)	x	x	0.22(2)	1.7(6)
Y	48f	0.05629(7)	1/4	1/4	0.532(4)	1.52(6)
		{ $\beta_{11} = 0.00095(4)$ $\beta_{22} = \beta_{33} = 0.00056(2)$ } ^c				
Y	48f	0.05789(9)	1/4	1/4	0.575(5)	2.09(7)
		{ $\beta_{11} = 0.00157(5)$ $\beta_{22} = \beta_{33} = 0.00064(3)$ } ^c				

^a The first data are for YB₆₂ and the second for YB₅₆.^b Equivalent isotropic temperature factors are calculated from the relation

$$B_{eq} = 4/3 \cdot a^2(\beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}).$$

^c The anisotropic temperature factor has the form

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

per らにより報告されているものほとんど変わらない。すなわち、ホウ素骨組み構造は Fig. 3.3 に示すように、B₁₂(B₁₂)₁₂ ユニット (Fig. 3.4) と B₈₀ (Fig. 3.5) というホウ素サイトのクラスターからなる。一定の方向を持った B₁₂(B₁₂)₁₂ ユニットが単位胞の面心立方の格子位置を占め、これと 90 度回転した B₁₂(B₁₂)₁₂ ユニットが単位胞の中心と各稜の中心とを占める (Fig. 3.6)。結果

として全部で 8 個の B₁₂(B₁₂)₁₂ ユニット (1284 個の B 原子) が単位胞の中に存在することになる。

一方、B₈₀ クラスターは、Fig. 3.3 に示したように、単位胞を 8 分割した立方ユニットの体心を占める。この B₈₀ クラスターの全てのサイトは 28 から 71% の範囲の占有率を持ち、実際 B₈₀ クラスターに存在するホウ素の数は約 42 である。Kasper らは、B₈₀ クラスターで

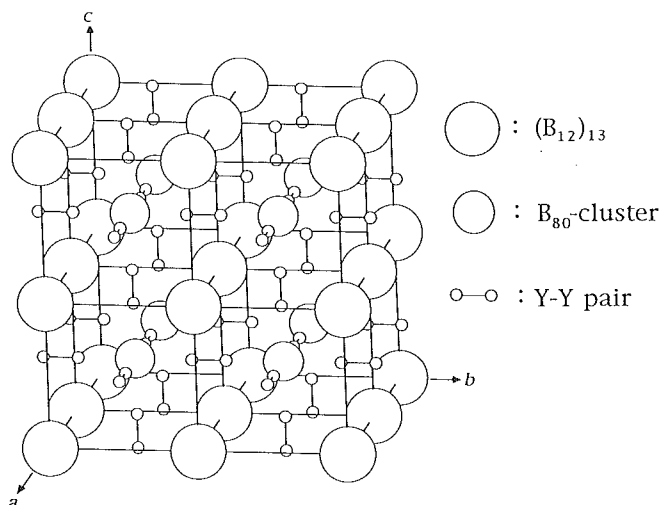


Fig. 3.3 Arrangement of $B_{12}(B_{12})_{12}$ units, B_{80} clusters and Y-Y pairs.

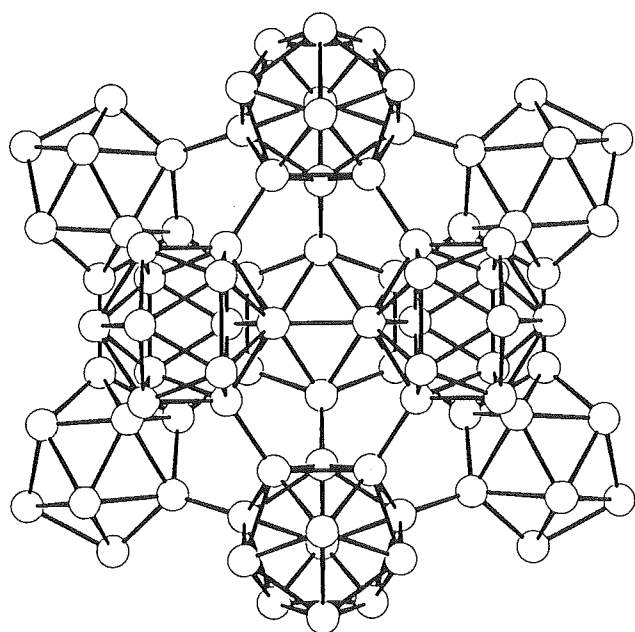


Fig. 3.4 Thirteen-icosahedron unit $B_{12}(B_{12})_{12}$ as seen along the twofold axis. Boron atoms from B1 to B9 in Table 3.4 belong to this unit.

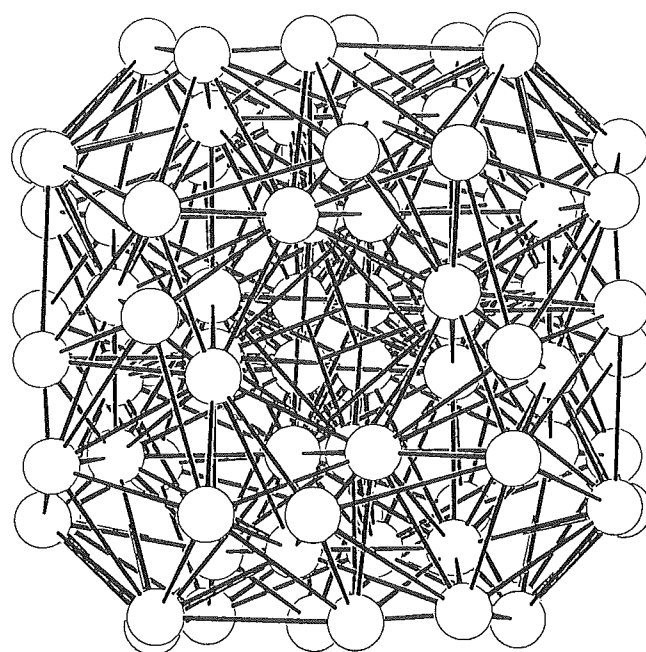


Fig. 3.5 B_{80} cluster as seen along the fourfold axis. This cluster consists of 80 boron sites belonging to four crystallographic positions (B10 - B13 in Table 3.4). In this cluster, all the sites are partially occupied, and thus actual number of boron atoms within the cluster is about 42.

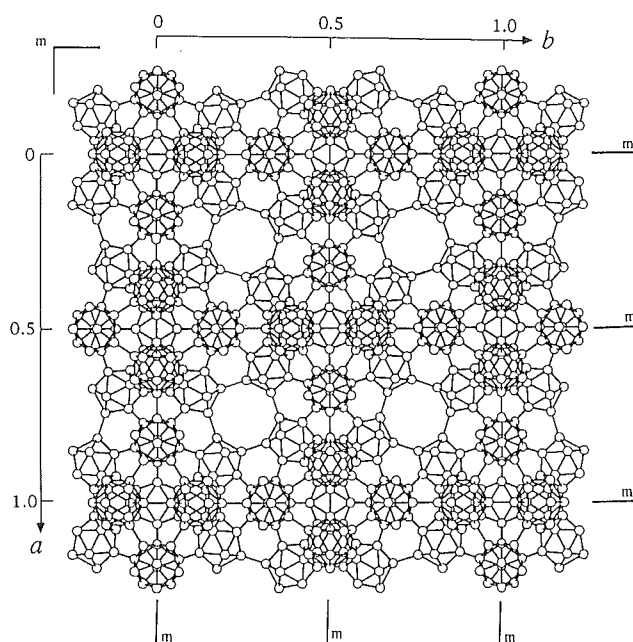


Fig. 3.6 Arrangement of $B_{12}(B_{12})_{12}$ units as seen along the c axis ($-0.25 < z < +0.25$).

はなく、 B_{36} と B_{48} クラスターがランダムに50%ずつ分布するとしている。結果的には B_{80} クラスター位置にあるB原子の数は両者で一致している。

一方、Y原子サイトは、Fig. 3.3にあるように8分割立方ユニットの面心を挟んでY-Yサイトペアとなっている。各サイトの占有率は YB_{62} で0.532(4)、 YB_{56} で0.575(5)となり、Kasperらが YB_{66} に対して与え

た0.5よりかなり大きくなる。Y原子サイトの占有率が0.5を越えると、必然的にY-Yサイトペアに Y^{3+} イオンが同時に存在することが起こるようになる。その結果、Y-Yサイトペア間の距離の増大と顕著に異方的な温度因子を与えることになる。Fig. 3.7に

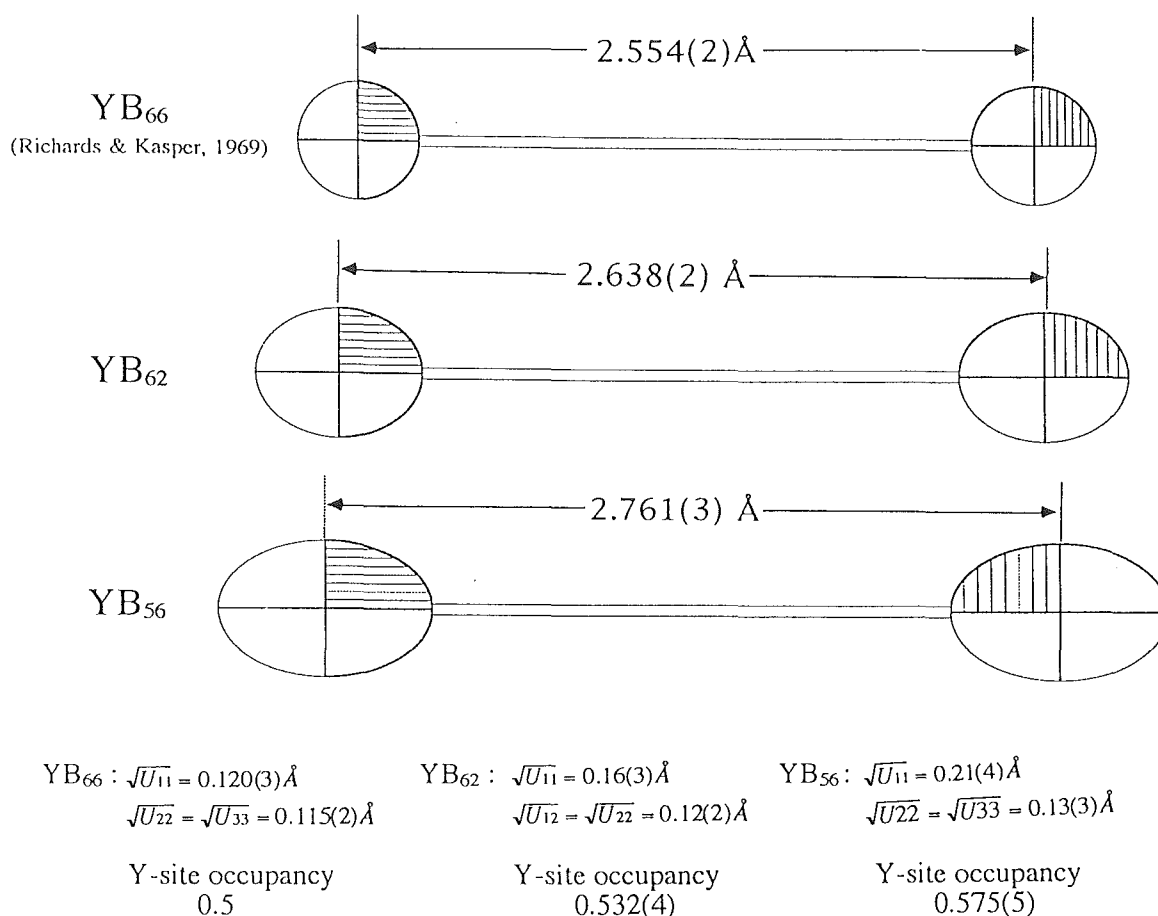


Fig. 3.7 Comparison of Y-Y distances and thermal displacement along the principal axes of thermal motion of the Y atoms in YB₆₆, YB₆₂ and YB₅₆. Thermal ellipsoids are drawn at the 70% probability level.

YB₆₆, YB₆₂, YB₅₆のY-Y距離およびY原子の熱振動の大きさを示す。Y原子半径およびY³⁺イオン半径は、それぞれ1.82および0.92 Åであるから、Y-Yサイトに同時に入れるのはイオン化されたY原子でなくてはならない。これは構造解析の結果とも一致している。Y-Yサイトに同時にY³⁺イオンが存在すれば、クーロン反発力により、両者の距離は増大し、また、熱振動もペアーを結ぶ方向に顕著に大きくなった異方的なものとなる。Kasperらはほぼ等方的な温度因子を与えているが、これはYサイトの占有率が0.5で、Y-Yペアーに同時にY³⁺イオンが存在することがほとんどないためと考えられる。

3. 2. 4 まとめ

YB₆₆型結晶構造をとるYB₆₂とYB₅₆単結晶の精密構造解析を行った。ホウ素骨組み構造はKasperらにより報告されていたものとほぼ同じであることを確認した。さらに、8分割立方ユニットの体心にあるホウ素多面体は、KasperらはB₃₆とB₄₈クラスターが等確率で

ランダムに分布するとしていたが、実際にはB₈₀クラスターに平均として42個のB原子が分布するというモデルに改良した。一方、Y原子については、Y³⁺イオンの状態で存在することを明らかにした。さらに結晶組成においてY濃度の増大とともに、Y-Yサイトペアー間の距離が増大し、熱振動もより異方的になることを明らかにした。しかし、当初の目的である、結晶の実測密度などから求めた単位胞中の原子数と、X線構造解析から求めた原子数とが一致しないという問題は解決できなかった。我々の精密構造解析でも従来報告されていた以上のB原子の存在はX線的には見付からなかった。今後に残された問題である。

3. 3 YB₄₁Si_{1.2}の結晶構造解析

3. 3. 1 はじめに

YB₅₀そのものではないが、同型の結晶構造をとるホウケイ化合物YB₄₄Si_{1.0}の単結晶育成に成功したことから、単結晶を用いた結晶構造解析が可能となった。表題の化学組成は、育成した単結晶YB₄₄Si_{1.0}と異なる

が、前者はX線構造解析から求めた組成であり、この項においては前者を用いることとする。

3. 3. 2 実験

単結晶X線構造解析の実験は前項の時と同じく、X線源はCuK α を、4軸回折計はEnraf-Nonius CAD-4を使用した。結晶データおよび強度測定データをTable 3.5に示す。ローレンツおよび偏極効果に対して強度補正を行った。吸収補正はNorthら⁸⁾の半経験法によった。消衰効果は無視できる。構造因子が標準偏差の3倍以上である独立な回折の強度データを収集した。ただし、等価な回折の F_0 の平均値で与えてある。構造解析は直接法(MULTAN78¹⁰⁾)を用いて解き、最小二乗法プログラムUNIX-III⁹⁾で $R(R_w)$ 値を0.034(0.040)まで高めた。X線散乱因子および異常分散補正因子はInternational Tables for X-ray Crystallog-

raphy(1974)¹⁰⁾の値を使用した。

3. 3. 3 結果と考察

YB₄₁Si_{1.2}の結晶構造は、格子定数、 $a=1.6674(1)$ nm, $b=1.7667(1)$ nm, $c=0.95110(7)$ nmを持つ斜方晶である。ホウ素骨組み構造は今まで見出されていなかった新しい構造型をとり、5個の結晶学的に異なるB₁₂正20面体クラスター(B₁₂-1, B₁₂-2, B₁₂-3, B₁₂-4, B₁₂-5)とB₁₂Si₃多面体クラスターで構成される(Fig. 3.8およびFig. 3.9)。構造データをTable 3.6に示すが、そこではB₁₂- n のクラスターに属する原子をB $n.n'$ と表記する。ただし、Si6. n' およびB₆. n' はB₁₂Si₃ユニットに属する。

a , b , c 軸に投影したB₁₂Si₃ユニットの構造をそれぞれFig. 3.10, 3.11, 3.12に示す。図から明らかなように、Siサイトはミラー面上で、等価な6個のB原子に6回対称配置で囲まれる。他方、Bサイトは5つのサイト(3B+2Siまたは4B+1Si)で囲まれた5角配置にある。3個のSiサイト(Si6.7, Si6.8, Si6.9)はSiとBの両方が占めると仮定している。というのは、結晶構造の中で、二つの等価なB₁₂Si₃ユニットがSiサイトを介して結合しており、Si6.9とSi6.9'を同時にSiが

Table 3.5 Crystal and structure analysis data for YB₄₁Si_{1.2}.

Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbam</i>
a (Å)	16.674(1)
b (Å)	17.667(1)
c (Å)	9.5110(7)
Chemical composition ^a	YB ₄₁ Si _{1.2}
D_x (g/cm ³)	2.668(2)
Z	8
μ for CuK α (cm ⁻¹)	65.7
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.18
Reflections measured	$-20 \leq h \leq 20$ $-21 \leq k \leq 21$ $0 \leq l \leq 11$
$2\theta_{max}$ (degree)	136
NR^b	2681
NV^c	232

^a Obtained by structure analysis.

^b Number of independent reflections.

^c Number of variable parameters.

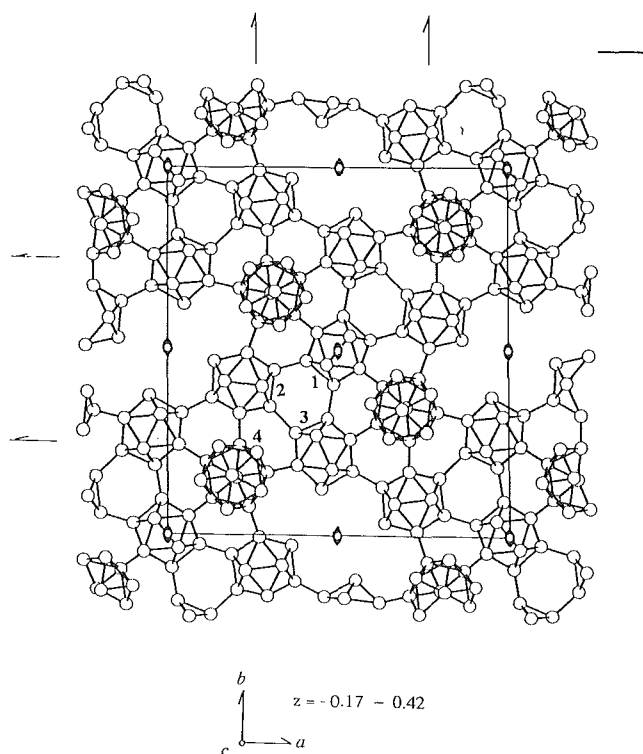


Fig. 3.8 Icosahedral B₁₂ arrangement as seen along c axis. In this figure, B₁₂-1, B₁₂-2, B₁₂-3 and B₁₂-4, within the range $z = -0.17 \sim 0.42$ are drawn.

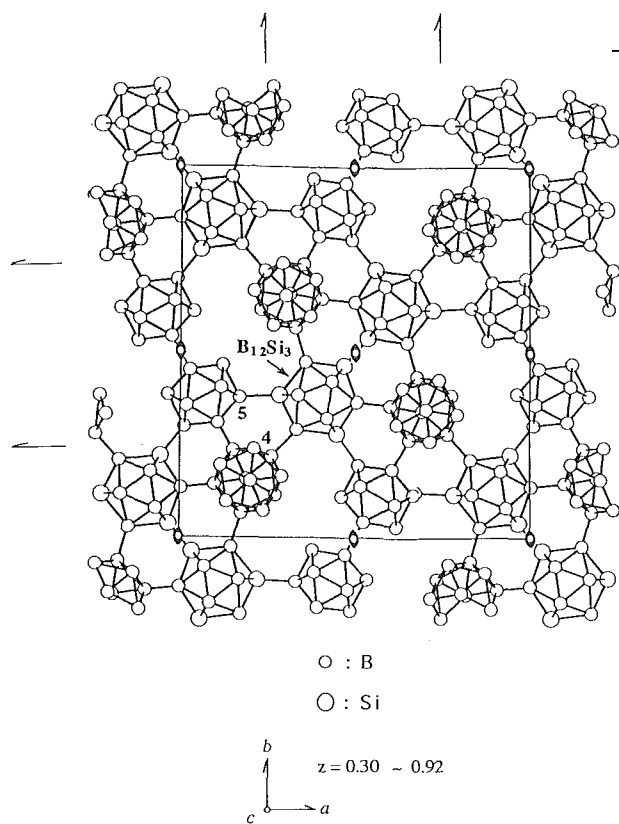


Fig. 3.9 Arrangement of $B_{12}-4$ and $B_{12}-5$ icosahedra and $B_{12}Si_3$ units as seen along c axis. In this figure the polyhedral units within the range $z = 0.30 \sim 0.92$ are drawn.

占めるためにはこの結合距離 $\sim 1.65 \text{ \AA}$ は小さすぎるからである。また、このサイトを全て Si 原子が占めているとすると、Si の Y に対する比率 $[Si]/[Y]$ が 1.35 となり、化学分析の値 1.04 に比し、大きくなりすぎる。Si サイトに対する Si と B の占有率をそれぞれ $P(Si)$, $P(B)$ とし、 $P(Si) + P(B) = 1$ を仮定し、それぞ

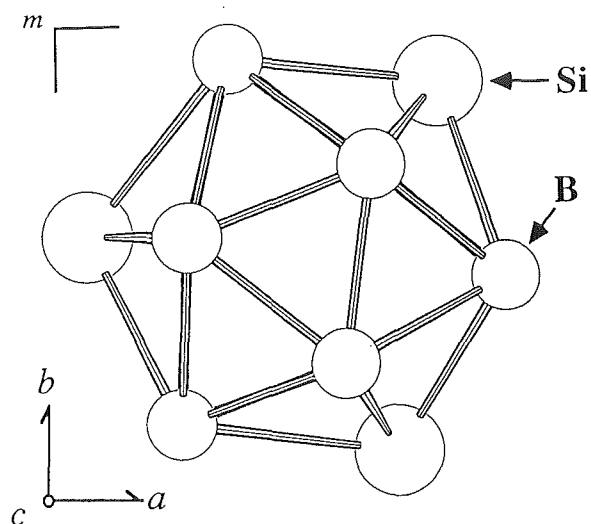


Fig. 3.10 $B_{12}Si_3$ unit as seen along the c axis. The larger circles represent Si sites and the smaller ones B sites.

Table 3.6 Structure data for $YB_{41}Si_{12}$.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
B1.1	8i	0.4362(2)	0.5491(2)	0.0938(3)	1.0	0.12(5)
B1.2	8i	0.4660(2)	0.4610(2)	0.1572(3)	1.0	0.15(5)
B1.3	4g	0.4063(3)	0.4711(3)	0	1.0	0.19(7)
B1.4	4g	0.4852(3)	0.4078(3)	0	1.0	0.14(6)
B2.1	8i	0.2326(2)	0.4909(2)	0.0981(3)	1.0	0.14(5)
B2.2	8i	0.2101(2)	0.3281(2)	0.0956(3)	1.0	0.13(5)
B2.3	8i	0.1664(2)	0.4147(2)	0.1632(3)	1.0	0.19(5)
B2.4	8i	0.2740(2)	0.4005(2)	0.1586(3)	1.0	0.13(4)
B2.5	4g	0.1293(3)	0.3702(3)	0	1.0	0.11(6)
B2.6	4g	0.1379(3)	0.4694(3)	0	1.0	0.11(6)
B2.7	4g	0.3106(3)	0.4451(3)	0	1.0	0.15(7)
B2.8	4g	0.2972(3)	0.3466(3)	0	1.0	0.20(7)
B3.1	8i	0.3793(2)	0.1879(2)	0.0975(3)	1.0	0.19(5)
B3.2	8i	0.5354(2)	0.2580(2)	0.0946(3)	1.0	0.13(5)
B3.3	8i	0.4823(2)	0.1772(2)	0.1640(3)	1.0	0.11(4)
B3.4	8i	0.4350(2)	0.2693(2)	0.1584(3)	1.0	0.12(5)
B3.5	4g	0.4501(3)	0.1247(3)	0	1.0	0.19(6)
B3.6	4g	0.3728(3)	0.2753(3)	0	1.0	0.28(7)
B3.7	4g	0.4682(3)	0.3146(3)	0	1.0	0.12(6)
B3.8	4g	0.5424(3)	0.1724(3)	0	1.0	0.14(6)
B4.1	8i	0.2006(2)	0.1543(2)	0.0880(3)	1.0	0.16(5)

B4.2	8i	0.1315(2)	0.0978(2)	0.1785(3)	1.0	0.09(4)
B4.3	8i	0.1156(2)	0.1965(2)	0.1737(3)	1.0	0.18(5)
B4.4	8i	0.2107(2)	0.2414(2)	0.1753(3)	1.0	0.15(4)
B4.5	8i	0.2905(2)	0.1676(2)	0.1833(3)	1.0	0.10(4)
B4.6	8i	0.2377(2)	0.0745(2)	0.1817(3)	1.0	0.15(4)
B4.7	8i	0.1741(2)	0.0671(2)	0.3370(3)	1.0	0.23(5)
B4.8	8i	0.0972(2)	0.1445(2)	0.3316(3)	1.0	0.15(5)
B4.9	8i	0.1508(2)	0.2379(2)	0.3301(3)	1.0	0.11(4)
B4.10	8i	0.2612(2)	0.2215(2)	0.3352(3)	1.0	0.15(4)
B4.11	8i	0.2720(2)	0.1169(2)	0.3434(3)	1.0	0.20(5)
B4.12	8i	0.1884(2)	0.1594(2)	0.4149(3)	1.0	0.28(5)
B5.1	8i	0.1150(2)	0.4078(2)	0.3354(3)	1.0	0.19(5)
B5.2	8i	0.1066(2)	0.3127(2)	0.4060(3)	1.0	0.18(5)
B5.3	8i	0.0255(2)	0.4553(2)	0.4053(3)	1.0	0.20(5)
B5.4	8i	0.0175(2)	0.3589(2)	0.3358(3)	1.0	0.18(4)
B5.5	4h	0.4628(3)	0.1121(3)	1/2	1.0	0.27(7)
B5.6	4h	0.1675(3)	0.3812(3)	1/2	1.0	0.39(7)
B5.7	4h	0.1202(3)	0.4681(3)	1/2	1.0	0.31(7)
B5.8	4h	0.0108(3)	0.3023(3)	1/2	1.0	0.28(7)
B6.1	8i	0.3311(2)	0.3858(2)	0.3061(3)	1.0	0.19(4)
B6.2	8i	0.3530(2)	0.4752(2)	0.4064(3)	1.0	0.35(5)
B6.3	8i	0.4294(2)	0.4214(2)	0.3063(3)	1.0	0.14(4)
B6.4	8i	0.4150(2)	0.3223(2)	0.3052(3)	1.0	0.18(4)
B6.5	8i	0.5013(2)	0.3652(2)	0.4046(3)	1.0	0.20(5)
B6.6	8i	0.3268(2)	0.2925(2)	0.4058(3)	1.0	0.43(5)
Si6.7 ^b	4h	0.2784(3)	0.3866(3)	1/2	0.575(6)	0.22(6)
B6.7 ^b	4h	0.2785(13)	0.3961(11)	1/2	0.425(6)	0.22(6)
Si6.8 ^c	4h	0.4429(3)	0.2787(3)	1/2	0.478(6)	0.17(7)
B6.8 ^c	4h	0.4492(11)	0.2818(12)	1/2	0.522(6)	0.17(7)
Si6.9 ^d	4h	0.4655(3)	0.4626(3)	1/2	0.440(6)	0.17(8)
B6.9 ^d	4h	0.4589(9)	0.4537(7)	1/2	0.560(6)	0.17(8)
B7.1	8i	0.3911(4)	0.3747(4)	0.1181(8)	1.0	0.30 ^e
B7.2	8i	0.3182(17)	0.2183(16)	0.502(31)	0.46(1)	0.30 ^e
B7.3	4g	0.4569(3)	0.0212(2)	0	0.23(1)	0.30 ^e
B7.4	4g	0.0766(4)	0.1555(6)	0	0.29(1)	0.30 ^e
B7.5	4g	0.1438(11)	0.2507(11)	0	0.18(1)	0.30 ^e
B7.6	4g	0.2552(10)	0.2929(9)	0	0.43(1)	0.30 ^e
B7.7	4h	0.2054(15)	0.0230(14)	1/2	0.08(1)	0.30 ^e
Y	8i	0.29628(1)	0.05199(1)	0.22964(3)	1.0	0.22 ^f
Si	4h	0.34402(8)	0.07974(8)	1/2	0.798(6)	0.29 ^f

^a The number n in the atom designation Bn.n' refers to the B₁₂-n icosahedron to which the Bn.n' belongs. Si6.n' and B6.n' belong to the B₁₂Si₃ unit.

^{b, c, d} The Si and B sites are in the same interstice, which is assumed to be fully occupied by both Si and B atoms with occupancies of P(Si) and P(B) respectively, where P(Si)+P(B)=1. The positional parameter of the boron atom was adjusted independently by fixing the thermal parameters at the same value as for the Si atom in the same interstice.

^e The temperature factor is fixed at this value.

^f Equivalent isotropic temperature factor. It was calculated from the relation $B_{eq} = 4/3(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33})$.

れの占有率を求めると, $P(\text{Si}6.7) + P(\text{B}6.7) = 0.575(6) + 0.425(6)$; $P(\text{Si}6.8) + P(\text{B}6.8) = 0.478(6) + 0.522(6)$; $P(\text{Si}6.9) + P(\text{B}6.9) = 0.440(6) + 0.560(6)$ となった。結果として, $[\text{Si}]/[\text{Y}]$ は $1.15(1)$ となり, 化学分析の値にほぼ一致した。この解析の過程で, Si サイトの温度因子は一定と仮定して B 原子の位置を調整しているが, Table 3.6に見られるように, 同じサイトに入る Si 原子と B 原子の位置に明らかな差が認められる。

B_{12}Si_3 ユニットの15個の原子は全て周囲の14個の B_{12} ユニットと1個の B_{12}Si_3 ユニットに結び付いている。

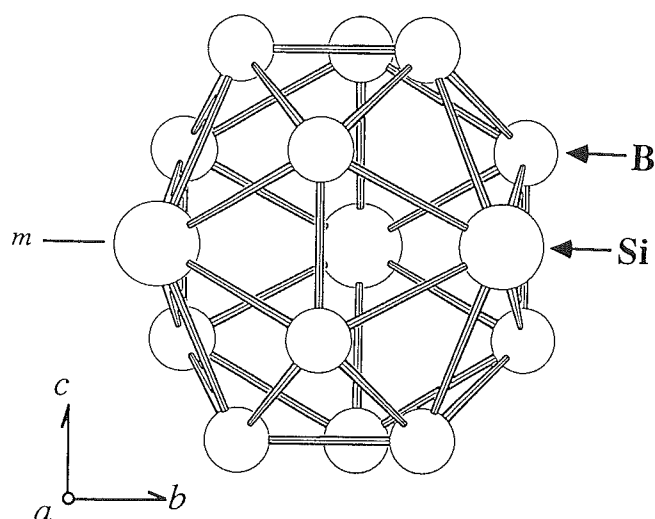


Fig. 3.11 B_{12}Si_3 unit as seen along the a axis. The larger circles represent Si sites and smaller ones B sites.

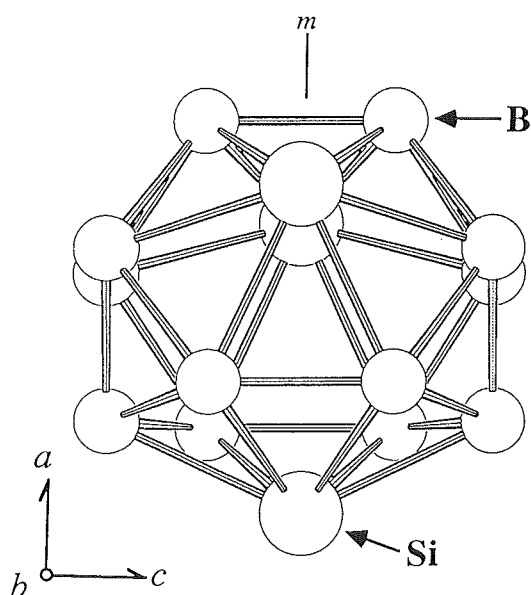


Fig. 3.12 B_{12}Si_3 unit as seen along the b axis. The larger circles represent Si sites and smaller ones B sites.

つまり, $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ におけるホウ素骨組み構造の重要な特徴は, B_{12} 正20面体の配置にできた大きな空隙を B_{12}Si_3 - B_{12}Si_3 ペアーが埋めているということにある。この B_{12}Si_3 - B_{12}Si_3 ペアーの結合は Si サイト同士の結合であるが, すでに述べたように, 実際には Si-B または B-B の結合であり, 計算された結合距離 $2.0 \text{ \AA}$ はこれらの結合として十分受け入れられる値である。

5 個の独立な B_{12} ユニット, 新しい多面体ユニット B_{12}Si_3 に属するサイトに加えて, これらで構成される骨組み構造の空隙に Y, Si(1), および 7 個の B(1-7) サイトがある。Y サイトは完全に占有されているが, Si(1) サイトは $0.798(6)$ 占有されている。B(1-7) の占有率は $0.08(1)$ から 1.0 までである。これらを全て加え合わせた, 構造解析から求めた組成は $\text{YB}_{40.83(1)}\text{Si}_{1.15(1)}$ であり, 化学分析から求めた組成 $\text{YB}_{44.4}\text{Si}_{10.4}$ にほぼ一致している。

この構造において, 4 個の B_{12} ユニット (B_{12} -1, B_{12} -2, B_{12} -3, B_{12} -5) は c 軸に垂直なミラー面上にあるが (Fig. 3.8, 3.9), 残りの一つのユニット B_{12} -4 は一般位置にあり, ミラー面を挟んで等価な B_{12} ユニットと頂点同士で結合している。したがって, この B_{12} -4 ユニットは, c 軸に平行に伸びて, 鎖状に連なる (Fig. 3.13)。この鎖状に並んだ B_{12} ユニットの隣同士の距離は $4.7555(4) \text{ \AA}$ である。この値は, c 軸の格子定数

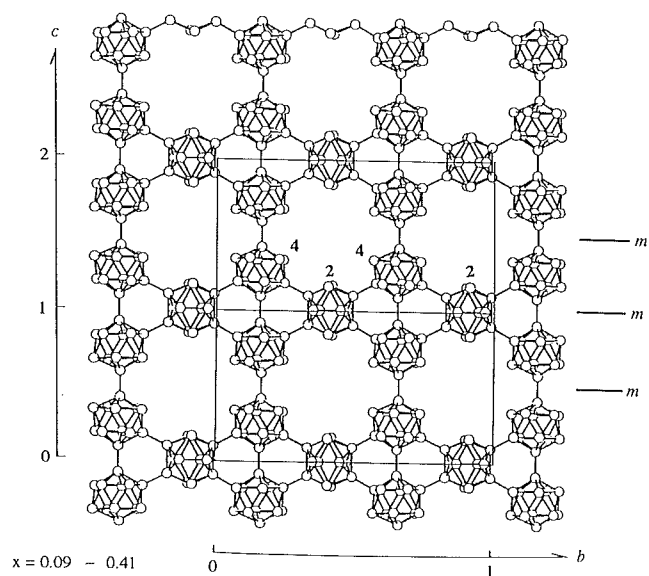


Fig. 3.13 Unusual linkage between B_{12} -5 icosahedra effected through two apical atoms of each icosahedron, forming an approximately square plane. This figure is projected along some direction lying on the mirror plane at $z = 1/2$ (see also Fig. 3.9).

9.5110(7) Åを与えるが、他の B_{12} 多ホウ化物にある鎖状の B_{12} 結合では、全て格子定数が10 Åより大きいのに比べ、かなり小さくなっている。この構造では、 B_{12} ユニットが c 軸方向にかなり押しつぶされたように歪んでいることがわかる。

今まで、 B_{12} 多ホウ化物では、全て B_{12} 正20面体の頂点同士で擬5回軸に沿って結合することが知られている。しかし、 B_{12} -5ペアーの結合はこれと異なる。Fig. 3.14に示すように、 B_{12} ユニットの二つの頂点にあるB原子同士で、4角形平面を作るようにお互いが結合している。このような結合も今まで他の B_{12} 多ホウ化物では見出されていない。

3. 3. 4 まとめ

$YB_{10}Si_{12}$ の結晶構造は、従来8種類の構造型に分類されていた B_{12} 多ホウ化物の結晶構造に新しい構造型を与えることになった。この結晶構造は、新しく見出された $B_{12}Si_3$ 多面体、今までにない短い結合距離を持つ B_{12} 鎖状結合、 B_{12} ペアーの2頂点原子同士による4角形平面結合、など特徴的な結合様式を含んでいる。また上記考察では述べなかったが、Y原子も Y^{3+} イオンとしてペアーを形成し、しかもこれが c 軸方向に梯子上に連なっている。このY原子を他の磁性希土類原子に置き替えたときどのような磁性的な性質を表すのかは興味深いものがある。

参考文献

- 1) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci. 23, 665(1988).
- 2) T. Tanaka, S. Okada and Y. Ishizawa, J. Solid State Commun. 133, 55(1997).
- 3) A. U. Seybolt, Trans. Am. Soc. Metals 52, 971(1960).
- 4) S. M. Richards and J. S. Kasper, Acta Crystallogr. B25, 237(1969).
- 5) G. A. Slack, D. W. Oliver, G. D. Brower and J. D. Young, J. Phys. Chem. Solids 38, 45(1977).
- 6) T. Tanaka, Z. U. Rek, Joe Wong and M. Rowen, J. Crystal Growth, in press.
- 7) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 99, 994(1990).
- 8) A. C. T. North, D. C. Philips and F. S. Mathews, Acta Crystallogr. A351(1968).
- 9) T. Sakurai and K. Kobayashi, Rep. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 55, 69(1979).
- 10) J. A. Ibers and W. C. Hamilton (Eds.), "International Tables for X-ray Crystallography," vol. IV. Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 11) P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq and M. M. Woolfson, "MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data," Universities of York, England and Louvain, Bergium, 1978.

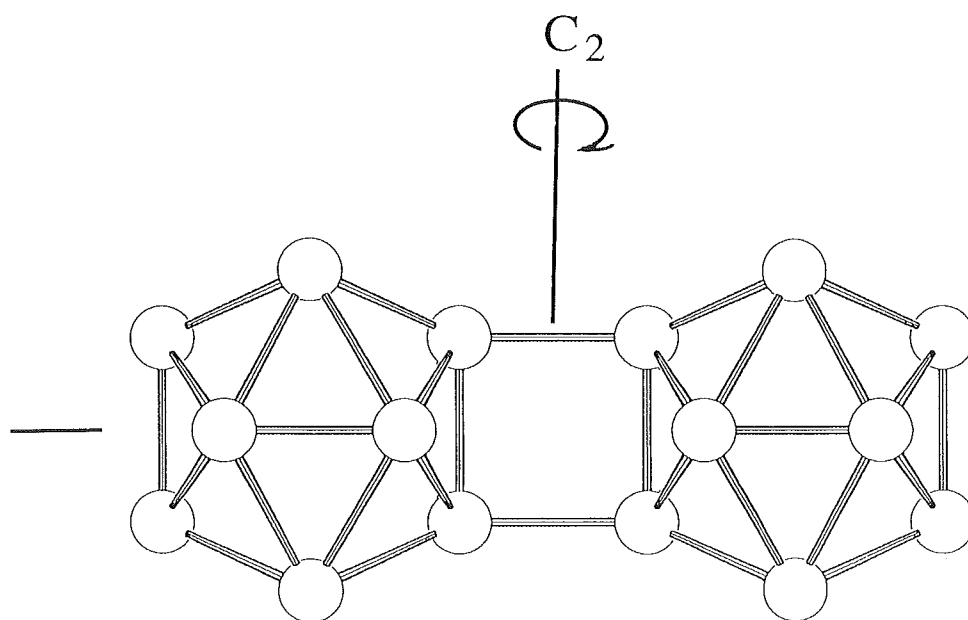


Fig. 3.14 Arrangement of B_{12} -2 and B_{12} -4 icosahedra as seen along the a axis. The icosahedral network within $x = 0.09 \sim 0.41$ is drawn.

第4章 高融点結晶の育成

4. 1 はじめに

高周波加熱フローティング・ゾーン(FZ)法は、大型の高融点単結晶の育成に最適な方法であるが、亜粒界を含有するなど得られる結晶の品質に問題があった。この問題の解決に、分解溶融する結晶の育成に適用されていた溶媒移動FZ法が有効であった^{1,2)}。この現象は、 LaB_6 結晶の育成において初めて見いだされたものである。従って、ここでは、溶媒移動FZ法を LaB_6 以外の結晶育成に適用し、この育成法の適応範囲、結晶の品質を決める要因等について調べた。さらに、得られた良質な $\text{LaB}_{6+x} \cdot \text{CeB}_{6+x}$ 単結晶の電子放射特性を調べ、現在使用されている定比組成熱陰極の特性と比較した³⁾。

4. 2 装置

単結晶育成装置をFig. 4.1に示す。原料焼結棒を上軸に、種結晶(または、焼結棒)を下軸にそれぞれ窒化ホウ素(BN)ホルダーを介して固定し、数気圧のヘリウムかアルゴン雰囲気下、上下軸を下方に移動することにより、単結晶を育成する。得られる結晶は通常直径1 cm 長さ6 cm 程度である。高压の不活性雰囲気ガスは、主に、ワーク・コイル部分で発生する放電の防止と蒸発の抑制のために用いる⁴⁾。

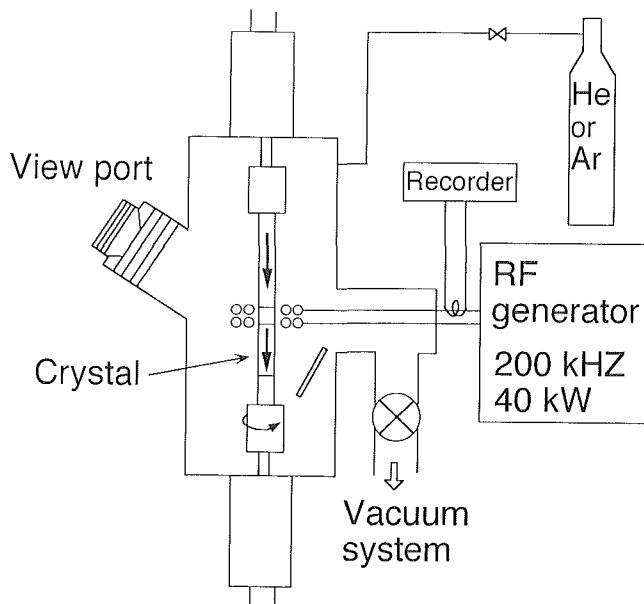


Fig. 4.1 Furnace for crystal growth.

育成中は、融帯の形状の変化により育成状況を判断し、結晶を育成する。たとえば、育成中加熱電力がなんらかの理由で過剰になれば融帯が長く、逆に、不足すると融帯が固化し始める。このような形状変化を観察しながら加熱電力や時には融帯への原料供給速度を制御し単結晶を育成する。最近、融帯形状をワークコイルとの相互インピーダンス変化より検出し、コンピュータ制御による育成をおこなっている⁵⁾。

4. 3 結晶育成

4. 3. 1 WB_2 結晶

W-B系における ϵ 相は TiB_2 との複合化により高強度のセラミックスを形成する⁶⁾。この相は、X線単結晶解析から“ WB_2 相”との指摘があるが^{7,8)}、化学分析とX線粉末回折の結果が尊重され“ W_2B_5 ”の理想式をもつ化合物として広く信じられてきた⁹⁾。

ここでは、不純物の除去が容易な、かつ、精密な組成制御の可能なFZ法により単結晶を育成し、 W_2B_5 相が WB_2 相であることの確認を行った¹⁰⁾。また、融帯組成を制御すること(溶媒移動FZ法)により亜粒界を含まない良質な単結晶を育成した¹¹⁾。

【実験】 市販粉末(“ W_2B_5 ”)に所定量のBを添加し、出発原料とした。それを円柱形にCIP成形後、真空中1700℃で焼成し、原料焼結棒($\text{B}/\text{W}=1.8-2.1$)を作製した。

結晶は、5気圧のAr雰囲気中、高周波加熱FZ法により、毎時0.5–1.5cmの速度で育成した。直径0.9 cm 長さ6 cmの結晶を得た。

X線粉末回折は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いSi粉末を内部標準として観察した。格子定数は 2θ が68–89度の範囲における9本の回折ピークから最小自乗法により決定した。結晶組成はWの重量分析により、焼結棒組成はICPによるホウ素分析により決定した。

【結果】 Fig. 4.3(a)に、育成した結晶の一例を示す。結晶径がスムーズで、安定な育成を示している。Fig. 4.4に得られた結晶の組成と格子定数(六方晶系)(○)を示す。 $\text{B}/\text{W} < 1.85$ の原料棒を用いた場合、WB相と共存した状態で得られた(●)。その ϵ 相の組成は、格子定数から $\text{WB}_{1.80}$ と見積もられた。その際、融帯は ϵ 相と WB_2 相よりなっていた。このことは、 $\text{B}/$

$W < 2$ の固相が $B/W > 2$ の液相と共存することを意味する。すなわち、 ϵ 相は分解溶融することを示した (Fig. 4.2)。一方、 $B/W > 2.05$ の原料棒を用いた場合、育成途中で WB_4 が析出した。 WB_4 が析出する直前の結晶組成は $WB_{1.97}$ の値を得た。この格子定数は、Fig. 4.4 に示すように、 WB_4 相と共存する場合 (●) の格子定数と一致した。従って、得られる結晶の組成領域は $B/W = 1.80 - 1.97$ と判明した。

Fig. 4.4 に、 W_2B_5 市販粉末 ($B/W = 2.28, 2.42, 2.44, 2.54$) の格子定数を示す (□)。格子定数と組成に相関がなく、 $K\alpha 1$ および $K\alpha 2$ のピーク分離がよくなかった。しかしながら、真空中での加熱により格子定数が結晶のそれに近づき (Fig. 4.4 の矢印)、結晶性の改善がみられた。さらに、加熱によりホウ素含量、 B/W 原子比が 2 以下に減少した (Table 4.1)。酸素不純物も減少したことから、 W_2B_5 市販粉末は合成過程における残留酸素を含む中間生成物であると結論付けた。中間生成物でも焼成により a 軸の長さが変化しないことから、Fig. 4.4 を用いることで焼成後の組成を決めることが出来る。また、JCPDS (38-1365) に示される W_2B_5 相 (◇) のデータは、単結晶のデータと一致せず、 W_2B_5 粉末を熱処理せず試料として用いたものと推測される。

得られた結晶の品質が組成に大きく依存性した。すなわち、ホウ素 (B) 成分の少ない結晶は多くのサブグレイン・バウンダリーを含有した。B 成分が増加する程結晶性が向上し、 $B/W > 1.9$ 付近よりサブグレインを含まない良質な単結晶が得られた (Fig. 4.3 (b))。これは、Fig. 4.2 の相図が示すように、B 成分の増加により育成温度が低下したこと、および、B 欠陥の減少

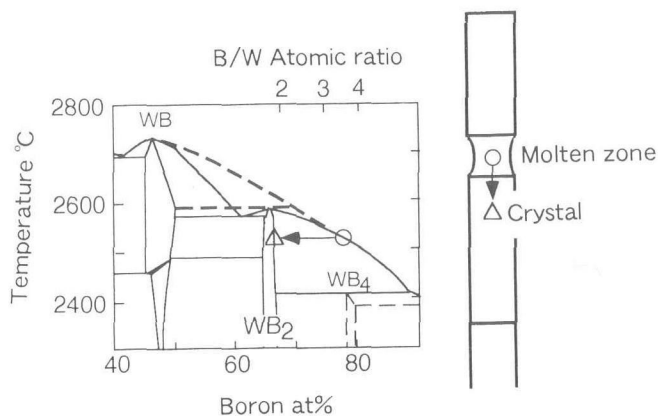


Fig. 4.2 Phase diagram of W-B system¹²⁾ and Traveling solvent floating zone (TSFZ) method. A solid dashed line was obtained by this work.

により機械的強度が増加することで成長後の結晶性の低下 (バウンダリー形成) を抑制したものと推測される。 LaB_6 単結晶の育成における希土類添加および溶媒移動 FZ 法による良質化の場合と同じ原因である¹³⁾。結晶各部の分析結果を Table 4.2 に記す。

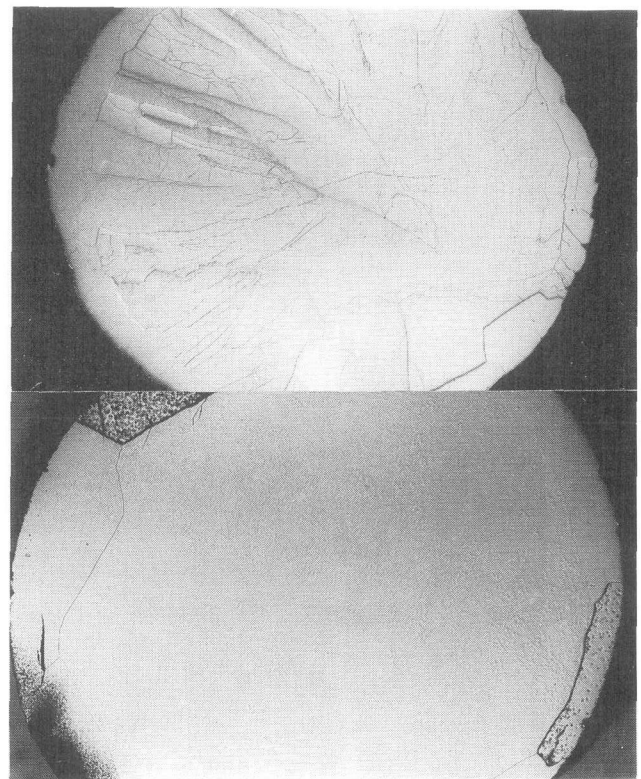
4. 3. 2 IV 族二ホウ化物結晶の育成

IV 族二ホウ化物は、優れた機械的性質を示し高温での強度低下が少ないことから、新しいエンジニアリング・セラミックスとして注目されている。しかしながら、大型結晶の育成が難しく、弾性定数をはじめ基礎的な性質の測定に支障をきたしている。

高周波加熱 FZ 法により、亜粒界を含まない良質な大型 TiB_2 単結晶が化合物としては信じがたい高速 (9 cm/h) において初めて育成可能となった^{7,8)}。従って、



(a)



(b)

Fig. 4.3 (a) $WB_{1.99}$ Crystal. A marker represents 1 cm. (b) (0001) Etching pattern (above: $WB_{1.80}$, below: $WB_{1.99}$).

育成速度を決める要因について調べるため、同じ IVa 族二ホウ化物である ZrB_2 と HfB_2 の結晶育成を行い、初めてそれらの亜粒界のない良質単結晶を育成した^{9,10)}。

【実験】 市販粉末と B 粉末を所定比に混合し、出発物質とした。それをラバープレスにより円柱形に成形後、真空中1700℃で焼結し、原料棒(直径1 cm, 長さ約15 cm)を作製した。単結晶は、He 雰囲気中(TiB_2 の場合12気圧, ZrB_2 および HfB_2 の場合6気圧)において育成した。

【 TiB_2 】 TiB_2 は3220℃で一致溶融する(Fig. 4.5)。放電等育成上のトラブルは、激しい蒸発(TiC の約50倍)により生じた。従って、雰囲気ガスにイオン化ポテンシャルの大きなヘリウムを選び、放電を防いだ。さらに、その圧力を通常の2倍(12気圧)にすることで蒸発速度を30%抑制した¹³⁾。さらに、蒸発量を相対的に小さくするため高速での育成を試みた。8 cm/h 以下の育成速度では、結晶表面に多量のデンドライトが成長し安定な育成が不可能だった。8 – 9 cm/h の速度範囲においてサブグレイン・バウンダリーを含まない良質な単結晶を得た^{14,15)}。Fig. 4.6(a)に、毎時9 cm, 40分間で育成した結晶(直径1 cm, 長さ6 cm)を示す。Fig. 4.6(b)に示すように、亜粒界を含まない良質な単結晶が得られた。育成時の蒸発による重量減少は9%

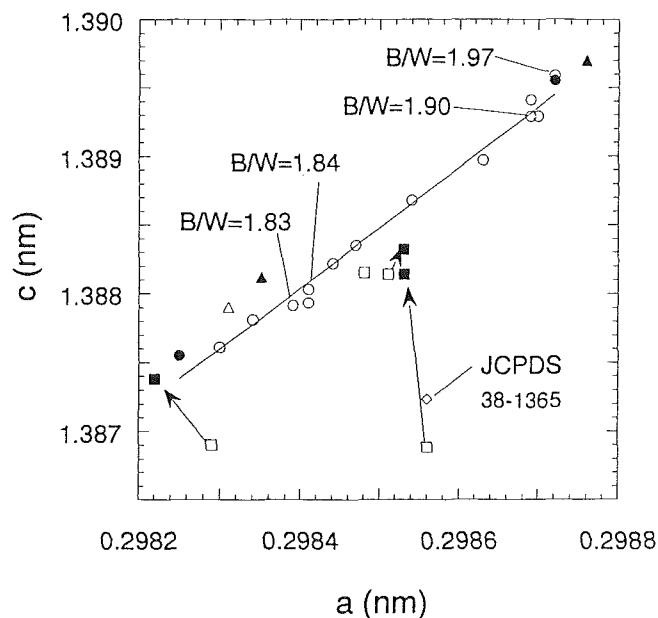


Fig. 4.4 Lattice constants of WB_2 phase (○-crystal, ●-coexisting with WB or WB_4 phases, □-Commercial " W_2B_5 " powder, ■-Commercial " W_2B_5 " powder after heating in vacuum, △, ▲-already reported values, —-values in JCPDS).

であった。

【 ZrB_2 】 ZrB_2 は, 3225℃で一致溶融する。 TiB_2 とほぼ同じ融点をもつことから, TiB_2 と比較しながら ZrB_2 の育成速度と結晶性の関係を調べた^{16,17)}。3 cm/h 以上の育成速度では, 結晶中にインクルージョンを含有した。一方, 1.5 cm/h 以下の速度では, 蒸発のため6 cm 程度の結晶育成に支障をきたし始めた。従って, 最適育成速度は2 – 3 cm/h と判明した。

育成速度2.5 cm/h で育成した結晶の外観を Fig. 4.7 (a)に示す。結晶は, 周囲厚さ1 mm 程度の多結晶体に囲まれるが, 中央部はサブグレイン・バウンダリーを含まない良質な単結晶である。融帯の組成は $B/Zr = 1.75$ であった。育成時の蒸発によりホウ素(B)が失われた事を示す。この融液の組成変化により, ZrB_2 結晶は Zr 過剰の融液から成長することになり, 成長界面における Zr の融液内部への拡散が成長速度を決め

Table 4.1 Changes in compositions, impurities and lattice constants due to heating a commercial " W_2B_5 " powder.

	Composition		Impurity (wt%)			Lattice constant (nm)	
	B	B/W	C	N	O	a	c
	(wt%)						
"W ₂ B ₅ "	11.65	2.28	0.18	0.39	2.64	0.29829	1.38690
Sintered rod	9.50	1.79	0.004	0.19	0.18	0.29822	1.38741

Table 4.2 Compositions and impurities of the WB_2 crystal rod.

	Boron (wt %)	Comp. B/W	Impurities (wt %)		
			Carbon	Oxygen	Nitrogen
Feed	10.7	2.04	0.02	0.14	0.34
Molten zone	16.2	3.29	0.07	0.02	0.01
Crystal	10.2	1.93	—	0.01	—

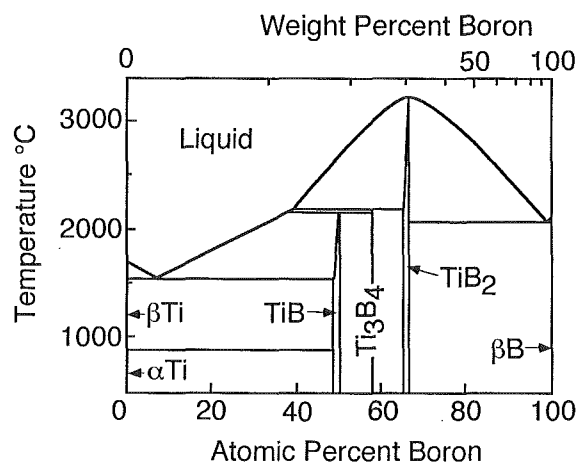


Fig. 4.5 Phase diagram of Ti-B system¹²⁾.

ることになる。一方、 TiB_2 の結晶育成では融帯組成は $\text{B}/\text{Ti}=2.43$ となり、育成時にTiが蒸発により失われることで、Bの拡散が育成速度を決めている。従って、原子量の小さなホウ素の拡散が、高速での TiB_2 結晶の育成を可能にしたものと思われる。

育成速度を決める融帯組成は、 TiB_2 結晶の育成ではTiの蒸発により、 ZrB_2 の場合にはBの蒸発により変化した。このことは、 $\text{Ti}/\text{B}/\text{Zr}$ の順に蒸発速度が小さくなることを示し、各元素の蒸気圧¹⁸⁾と一致する。従って、二ホウ化物融液からの蒸発による組成変化はホウ素と金属元素との蒸気圧の比較より予測可能なことを暗示している。

【 HfB_2 】 HfB_2 は、ホウ化物の中で最高の融点(3380°C)をもち、育成中ホウ素成分が蒸発により減少した。これは、ホウ素がハフニウムより高い蒸気圧をもつためである。育成では、定常状態に於ける融帯組成、育成速度、得られる結晶の品質に注目し、結晶を育成した¹⁷⁾。

Fig. 4.7(b)に、 $\text{B}/\text{Hf}=1.7$ の融液より毎時3 cm/hで育成した HfB_2 結晶を示す。結晶は、直径約1 cm、

長さ5 cmであった。育成中の蒸発による重量ロスは、育成結晶の4 wt%であった。結晶は多結晶体の皮に囲まれているが、中心部は亜粒界のない良質な単晶であった。

溶媒移動FZ法による LaB_6 単結晶における良質化効果の発見以後、二ホウ化物結晶など多くの良質単結晶が得られた^{3-6, 19)}。それらの育成結果をFig. 4.8にまとめた。育成速度は、原子量の小さな成分(ホウ素)が過

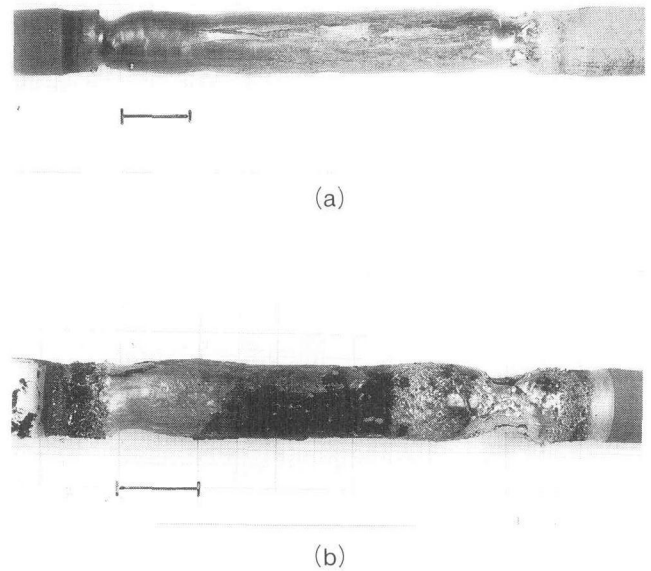
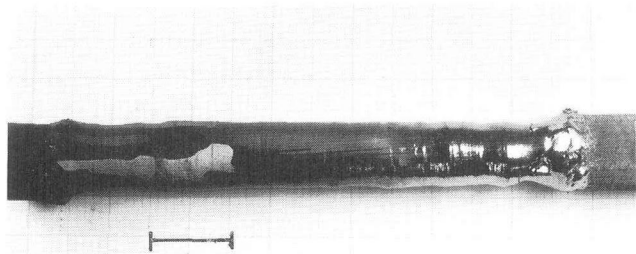
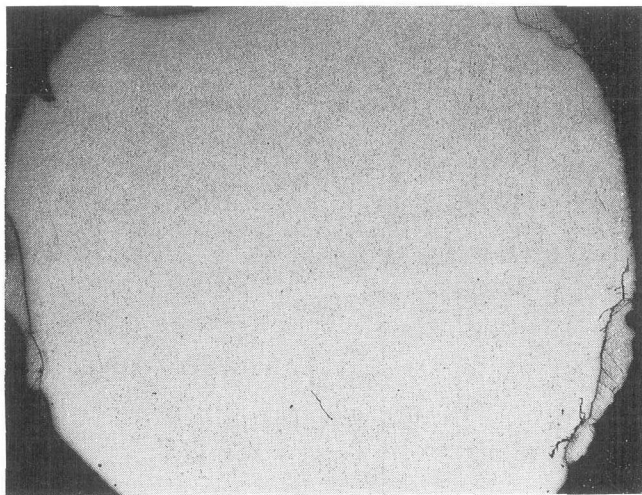


Fig. 4.7 (a) ZrB_2 crystal. A marker represents 1 cm. (b) HfB_2 crystal.



(a)



(b)

Fig. 4.6 (a) TiB_2 crystal. A marker represents 1 cm. (b) (1010) Etching pattern.

Table 4.3 Analytical results of TiB_2 , ZrB_2 and HfB_2 crystals.

	Comp.	Impurities (wt %)		
	B / Metal	Carbon	Nitrogen	Oxygen
(TiB_2)				
Feed	1.95	0.018	0.002	0.72
Molten Zone	2.43	0.016	0.001	0.02
Crystal (Feed*)	1.97	0.004	---	0.017
Molten Zone*	2.58			
Crystal*	1.97	0.005	---	<0.001
(ZrB_2)				
Feed	2.16	0.03	---	0.48
Molten Zone	1.83	0.022	---	0.15
Crystal	2.07	0.005	---	0.02
(HfB_2)				
Feed	2.15	0.014	---	0.16
Molten Zone	1.7			
Crystal	2.0	0.004	---	0.012

* — the second molten zone pass

剰な融帯を用いれば高速化すること、および、育成温度が高いほど高速化することが判明した。このことは、育成速度が成長界面におけるフラックスの除去により決まる事を示す。この結果、9 cm/h の高速での育成が可能であった TiB_2 結晶は、高い育成温度と原子量の小さなホウ素フラックスに依ることが判明した。

4. 4 育成結晶の特性

4. 4. 1 LaB_{6+x} , CeB_{6+x} 結晶の電子放射特性

LaB_6 単結晶は高輝度長寿命な熱電子放射陰極材とし

て広く用いられている。最近、 CeB_6 単結晶陰極も市販されている。これら結晶はフローティング・ゾーン (FZ) 法により育成され、定比組成をもつ。

LaB_6 及び CeB_6 相は 2715°C と 2550°C においてそれぞれ一致溶融し、定比よりホウ素過剰側に広くない不定比組成領域をもつ (Fig. 4.12)²⁾。通常、ほぼ定比組成の融液より定比組成の結晶を育成する。われわれは、融液組成を定比よりホウ素過剰に制御することにより、亜粒界を含まない良質な単結晶を育成した。得られた結晶は、Fig. 4.9 の相図が示すように、ホウ素過

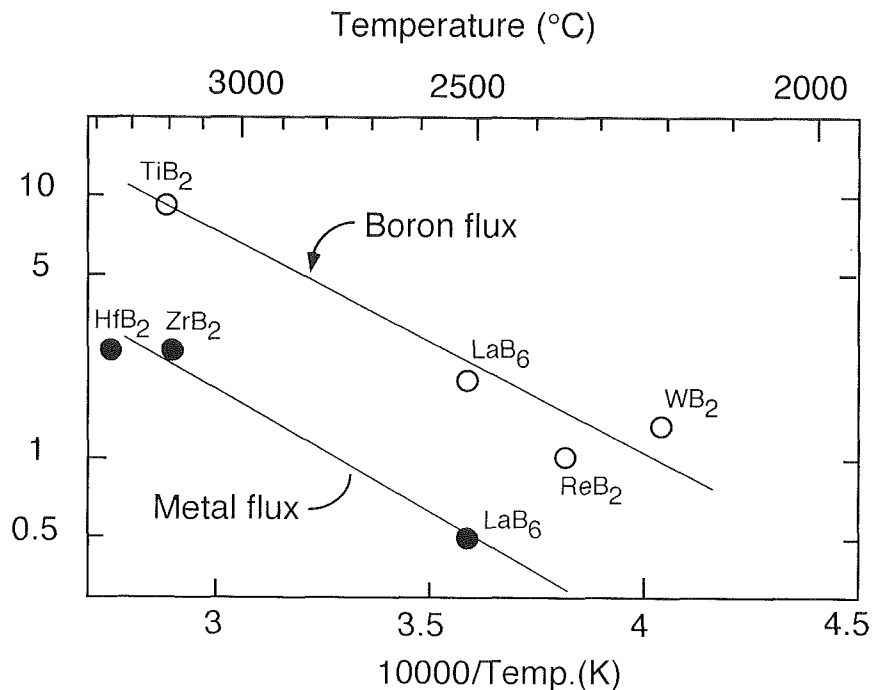


Fig. 4.8 Growth rates in the crystal growth due to the TSFZ method. (○, ●-the cases of boron and metal fluxed).

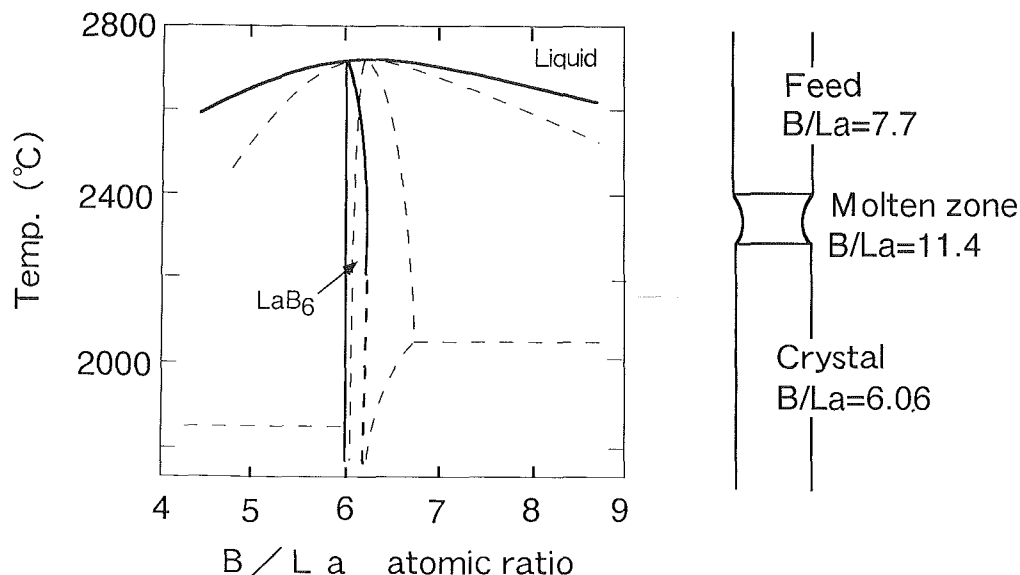


Fig. 4.9 Phase diagram of LaB_6 and the TSFZ method.

剰な組成をもつ LaB_{6+x} , CeB_{6+x} 単結晶であった。今回、それら単結晶の電子放射特性を、定比組成の結晶と比較し測定した³⁾。

【実験】 LaB_6 , CeB_6 , ホウ素各粉末を所定比に混合し CIP 成形後、真空中1700℃の加熱により原料棒を作製した。単結晶は、6 – 7 気圧の Ar 雰囲気中、FZ 法により毎時 1 cm の速度で育成した。

得られた結晶から角柱 ($\langle 100 \rangle$, $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$) に切り出し円柱形に成形後、Fig. 4.10に示す装置を用い電子放射特性を測定した。蒸発速度は、陽極に付着した蒸発物量より決定した。また、仕事関数は室温において UPS のスペクトル巾より測定した。

【結果及び考察】 FZ 法により安定に育成可能な、ホウ素を最も多く含有する結晶は、 $\text{LaB}_{6.06}$, $\text{CeB}_{6.07}$ である。これら結晶より作製した熱陰極の特性を Fig. 4.10に示す。定比組成をもつ LaB_6 および CeB_6 陰極における放射特性に有意な差は見い出せなかった。ホウ素成分の多い $\text{LaB}_{6.06}$ および $\text{CeB}_{6.07}$ 陰極においても差が見られなかった。

ホウ素をさらに多く含有する $\text{LaB}_{6.14}$ および $\text{CeB}_{6.12}$ 単結晶の (100) 面における仕事関数を定比組成の結晶と比較した。その結果を Table 4.4に記す。ホウ素成分の増加による仕事関数への影響は、 LaB_6 結晶では見られず、 CeB_6 結晶においても非常に小さい。ホウ素成分の増加による電子放射特性への影響がほとんどないものと思われる。

Table 4.4に、これら陰極からの蒸発速度を示す。

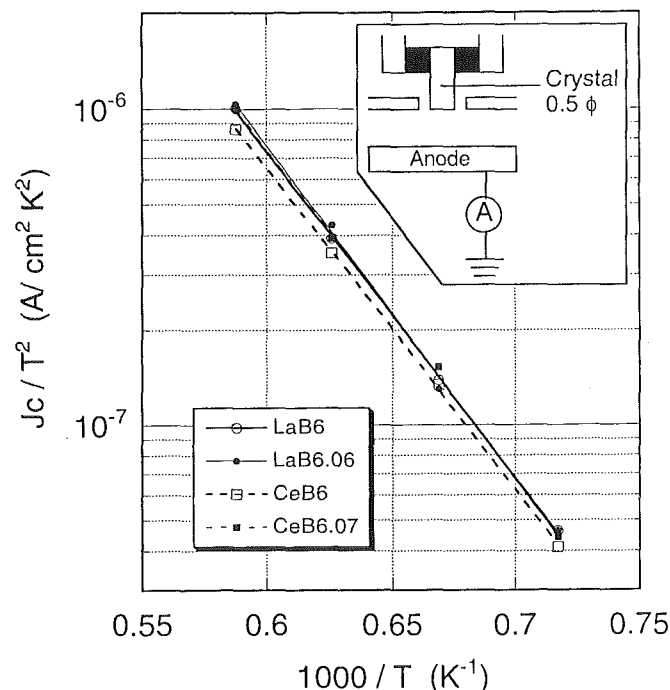


Fig. 4.10 Emission characteristics.

定比組成 LaB_6 陰極は最大の蒸発速度を示した。熱陰極の寿命は蒸発速度に反比例することから、 LaB_6 陰極の寿命が最も短いように思われる。 CeB_6 陰極は LaB_6 陰極より低い蒸発速度を示した。ホウ素成分の増加は両結晶において蒸発速度を減少させた。熱陰極として用いられる1500℃において $\text{CeB}_{6.07}$ 陰極が最小の値を示し、定比組成をもつ LaB_6 や CeB_6 陰極に比較して寿命が2 – 3 倍長いことが判明した。

4. 5 おわりに

従来、分解溶融する化合物の結晶育成に適用された溶媒移動 FZ 法が、高融点結晶の良質化にも有効なことが判明した。適用したすべてのホウ化物結晶において良質化効果が確認され、適用範囲の広い育成法であることが明らかになった。今後、この溶媒移動 FZ 法を用いることで各育成パラメータの結晶性への影響が明らかとなり、高融点結晶がさらに良質化することが期待される。

また、得られた LaB_{6+x} , CeB_{6+x} 良質単結晶の電子放射特性について蒸発速度が低く寿命が2 – 3 倍長くなることが判明し、今後の利用が期待される。

参考文献

- 1) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 118, 461 (1992).
- 2) S. Otani, S. Honma, Y. Yajima and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 126, 466 (1993).
- 3) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Alloy & Compds. 245, L18 (1996).
- 4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 80, 241 (1987).
- 5) S. Otani and Y. Ishizawa, Prog. Crystal Growth and Charact. 23, 153 (1991).

Table 4.4 Work functions and evaporation rates.

	Work function (e V)		Evap. rate [*] ($\mu\text{m} / 100 \text{ Hrs.}$)	
	Room temp.	1300℃	1500℃	1550℃
$\text{LaB}_{6.0}$	2.4	0.006	1.5	6.0
$\text{LaB}_{6.06}$		0.001	1.1	
$\text{LaB}_{6.14}$	2.4			
$\text{CeB}_{6.0}$	2.5	0.0009	0.75	
$\text{CeB}_{6.07}$		0.0009	0.45	
$\text{CeB}_{6.12}$	2.6			

^{*} ($1 \times 10^{-9} \text{ torr}$)

- 6) R. Telle, E. Fendler and G. Petzow, J. Hard Mater. 3, 211 (1992).
- 7) T. Lundström, Ark. Kemi, 30, 115 (1968).
- 8) I. Higashi, Y. Takahashi and S. Okada, J. Less-Com. Metals 123, 277 (1986).
- 9) R. Kiessling, Acta Chem. Scand. 1, 893 (1947).
- 10) S. Otani, H. Ohashi and Y. Ishizawa, J. Alloy & Compds. 221, L8 (1995).
- 11) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 154, 81 (1995).
- 12) T. B. Massalski, Ed., "*Binary Alloy Phase Diagram*", 2nd ed. (ASM, Ohio, 1990).
- 13) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Alloys and Compds. 202, L25 (1993).
- 14) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 140, 451 (1994).
- 15) S. Otani and Y. Ishizawa, Int. J. SHS 3, 93 (1994).
- 16) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth 165, 319 (1996).
- 17) S. Otani, M. M. Korsukova and T. Mitsuhashi, J. Crystal Growth 186, 582 (1998).
- 18) R. E. Honig, RCA Rev. 23, 567 (1962).
- 19) S. Otani, T. Aizawa and Y. Ishizawa, J. Alloy & Compds. 252, L19 (1997).

第5章 希土類多ホウ化物のバルク物性に関する研究

5. 1 YB₆₆の弾性的性質

5. 1. 1 はじめに

希土類多ホウ化物は B₁₂正20面体同士が共有的に結合しているために、その硬度は非常に高い。おそらくダイヤモンド、c-BN に次ぐ硬さを持つ化合物群であろう。YB₆₆は熱伝導、比熱などフォノンに係わる性質ではアモルファス的である¹⁾。軟 X 線分光素子として利用するために開発した材料であり、当然高い結晶性を持っているにもかかわらず、熱的にはアモルファスであるという点で、非常にユニークな材料と言えよう。この原因は結晶構造の中に多くのランダムネスを持っていることに起因すると考えられる。この YB₆₆の弾性的性質については、Slack ら²⁾が最初に報告している。我々は YB₆₆軟 X 線分光素子開発の過程で多くの異なる組成の結晶を育成した。YB₆₆の弾性的性質が組成に対してどのような依存性を示すかを測定した。

5. 1. 2 実験

YB₆₆試料はおおよそ 2 × 2 × 10mm のサイズにダイヤモンドカッターを用いて切り出した。長軸方向は [100] ないし [110] である。両端面を平行に研磨した後、通常のエコー法で弾性率を測定した。発振子は石英(x-cut, ac-cut)を用い、発振周波数はおおよそ 5 MHz である³⁾。

5. 1. 3 結果と考察

各結晶組成における c_{11} , c_{12} , c_{44} の測定結果を Table 5.1 に示す。 c_{11} と c_{44} については測定の精度は高い。しかし、 c_{12} については比較的大きい誤差を生じている。この原因は不明である。Slack らの測定の制度はあまり高くなく、特に c_{12} の測定の精度は低い。 c_{11} , c_{12} は組成比 n の増大とともに減少する傾向にある。 c_{44} のみ組成 54.2 で最大値をとっている。一般に弾性率は結晶性が悪くなると低い値を与える。Slack らの結晶

Table 5.1 Elastic constants of YB_n crystals having YB₆₆-type crystal structure.

Composition(n)	53.5	54.2*	57.5	61.75 ²⁾
Density (g/cm ³)	2.6340	2.5998	2.5927	2.569
C ₁₁ (GPa)	469.9 ± 5.5	454.6 ± 10.3	443.1 ± 2.5	380.0 ± 30
C ₄₄ (GPa)	174.8 ± 0.3	184.46 ± 0.5	175.5 ± 0.2	160.0 ± 8
C ₁₂ (GPa)	92.96 ± 9.0	82.08 ± 11.4	58.50 ± 5.4	40.0 ± 50
A(anisotropy c.)	0.927	0.990	0.913	0.96
B ^{a)} (GPa)	218.6	206.3	186.7	
G ^{b)} (GPa)	180.1	185.2	182.0	
E ^{c)} (GPa)	424.0	427.6	412.1	
ν (Poisson's r.)	0.1768	0.1545	0.1321	
Q ₁₁ ⁻¹ (10 ⁻³) ^{d)}	0.752	1.673	1.140	
Q ₄₄ ⁻¹ (10 ⁻³) ^{d)}	0.931	1.910	1.732	

* Long axis // [110]

a) Bulk modulus, b) Shear modulus and c) Young's modulus.

d) Q⁻¹: internal friction.

に比べ、われわれの結晶の与える弾性率はかなり大きい、組成比の効果も含んでいるので、ただちにこの差を結晶性の差に帰すことは難しい。異方性定数は0.9以上でかなり1に近く、YB₆₆が弾性的にはほぼ等方的物質であることを示している。

5. 2 YB₆₆における変調光電導

5. 2. 1 はじめに

YB₆₆の電子的性質についての報告は少なく、僅かに、電気伝導はモット型の可変領域ホッピング電導を示す、吸収端ではアモルファス半導体型の Urbach tail を示すということが報告されているにすぎない^{4,5)}。電子状態についてはまだ何も解っていない状態である。変調光電導により、キャリア生成、局在状態へのトラッピング、再励起、再結合等を測定し^{6,7)}、YB₆₆の局在状態、キャリア生成について解析した。

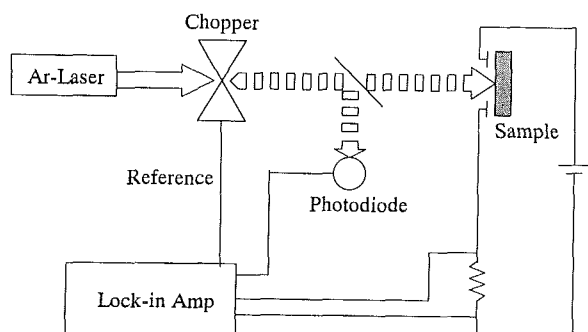


Fig. 5.1 Block diagram of the setup for measuring the modulated photoconductivity.

5. 2. 2 実験

結晶は組成 YB₅₆ のものを用いた。試料の形状は厚さ 1 mm, 直径 10 mm の平板状に切り出し、表面を光学研磨した。

結晶表面にあるアルミ電極の間を、Ar-イオン・レーザー光(488.8nm, 2.54eV)をチョップしたもので光励起した。ロックイン方式を用い、変調した光電流の振幅と位相を同時に測定した。装置に起因する振幅と位相の周波数依存性は Si 光ダイオードによる参照測定により、補正した(Fig. 5.1)。変調周波数は 5 ~ 3500Hz である。

5. 2. 3 結果と考察

いくつかの温度における光電流の振幅と位相シフトの周波数依存性を Fig. 5.2(a) (b) に示す。最初の試みとして、バンド間励起、局在状態へのトラッピング、再励起、再結合状態をとおしての再結合、を考慮した簡単なモデル⁶⁾で実験結果の解析を行ったが満足のいく結果は得られなかった。そこで、2種類のキャリア生成機構、(i)伝導帯への直接光励起、(ii)伝導帯近傍にある局在状態へ光励起し、引き続いて伝導帯に熱的に励起する、を考慮に入れたモデル⁷⁾で解析を行った。Fig. 5.3では光励起キャリアは伝導帯内の電子と仮定しているが、価電子帯のホールとしてもモデルは成立する。この時、位相シフトは次の二つの部分からなる。

$$\phi_1 = \tan^{-1} \omega \tau_z$$

[1]

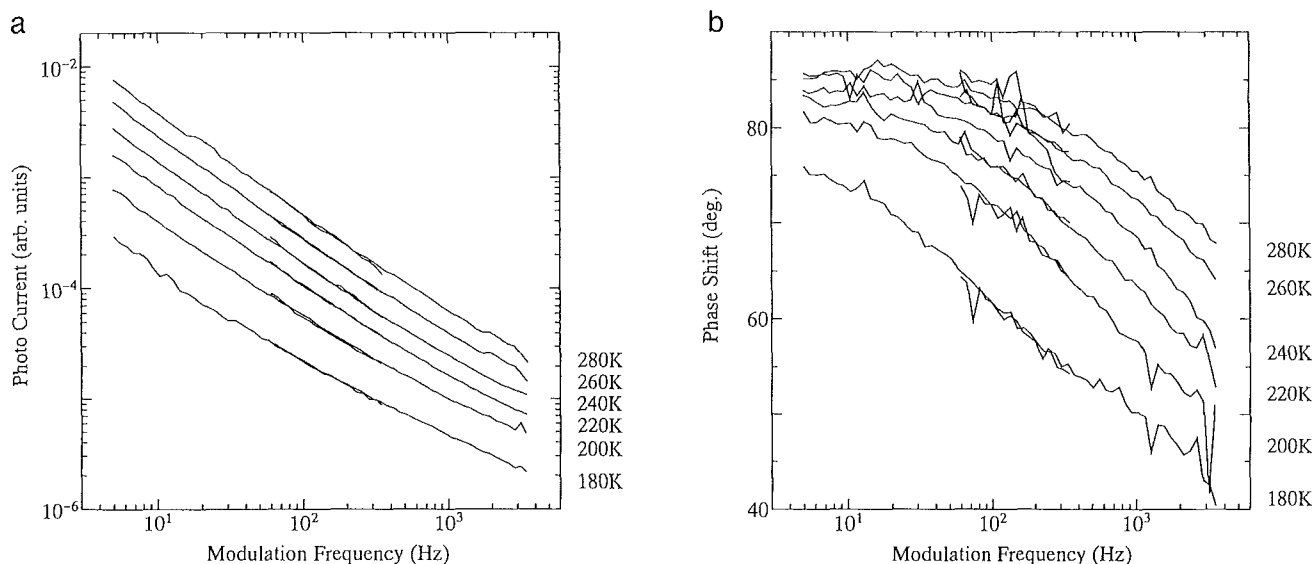


Fig. 5.2 Modulation frequency dependence of photocurrent (a) and phase shift (b) of single crystal YB₆₆ measured at several temperature.

$$\phi_2 = \tan^{-1} (K_2 / K_1) (\omega / P_s) / \{1 + (K_2 / K_1) + (\omega / P_s)^2\}^{-1} \quad [2]$$

ただし、 K_1 , K_2 は Fig. 5.3に示した二つの励起速度 (rate) である。 $P_s \propto \exp(E_s/KT)$ はイオン化エネルギー E_s の局在状態から熱的に伝導帯に電子が励起される速度 (rate) である。 ω は変調角周波数、 τ は有効再結合時間に依存した周波数、 z はキャリアのトラッピングと再励起に関係づけられる。式[1]と[2]は、 ϕ_1 は専ら輸送過程にのみ関係づけられ、 ϕ_2 はキャリア生成にのみ関係づけられることを示している。

今、温度を下げていったとき、 $P_s \propto \exp(E_s/KT)$ であるから ϕ_2 の周波数依存性は周波数を下げていったとき最大値をとる。 ϕ_2 は ω/P_s でプロットすると温度に依存しない形で表せる。温度に依存した規格化因子 $1/P_s$ を用いて、位相シフトを横軸に沿って動かすことで Fig. 5.2(a) の結果は Fig. 5.4 のように規格化できる。この因子の温度依存性から活性化エネルギー 0.19 eV を得ることができる (Fig. 5.5)。この値が局在状態のイオン化エネルギーである。

以上の結果から YB₆₆ のエネルギーバンドに対し、以下の二つのバンドスキームが可能であるように見える。

- (i) 熱的な活性化エネルギー0.19eVと光励起エネルギー2.54eVの和であるモビリティギャップ2.73eVを持つ。ただし、この値は光吸収から求めた吸収係数 10^3cm^{-1} で定義した吸収端0.7eVに対し非常に大きい。
- (ii) モビリティエッジから0.19eV下になんかなり大きい状態密度を持つ局在状態が存在し、たとえフォトンエネルギーがモビリティギャップより大きいような場合でも、光電導に対して大きな寄与を持つ。

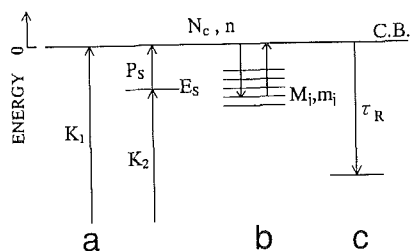


Fig. 5.3 Energy level scheme for the model of the modulated photoconductivity, showing the energy locations and the process taken into account.

現在得られている結果のみからはどちらのスキームが適当かという判断はできないが、いずれにしろ、バンドギャップの中にある局在状態が光電導の過程に対し重要な役割を果たしていることは確かである⁸⁾。

5. 3 YB₄₁Si_{1,2}の輸送現象

5. 3. 1 はじめに

Y-B-Si 系の多ホウ化物として $\text{YB}_{41}\text{Si}_{12}$ の新化合物が

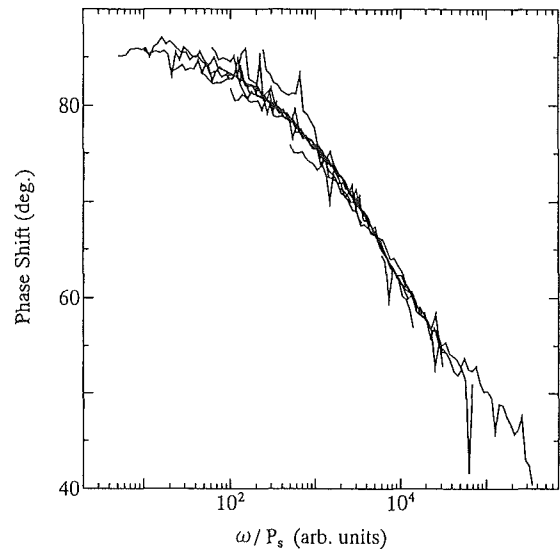


Fig. 5.4 The particular curve of the phase shift, appearing when the results of the modulation frequency dependence at respective temperatures are moved along the horizontal axis to coincide with the result at 280 K. This procedure corresponds to the conversion of horizontal axis from ω into ω/P_s .

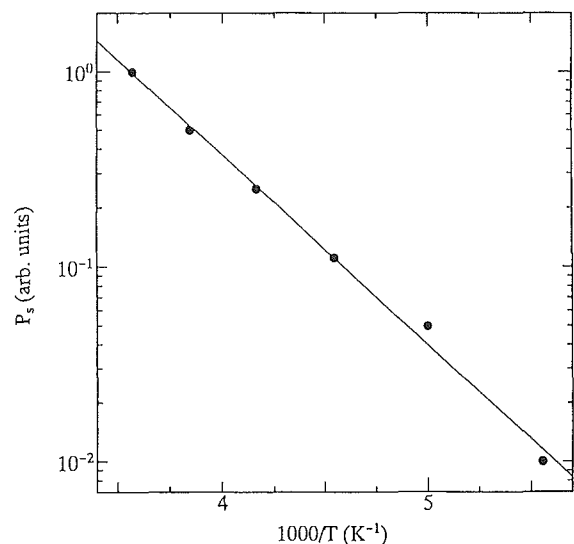


Fig. 5.5 Temperature dependence of the factor corresponding to the thermal release rate P_s (see text).

合成され⁹⁾, その結晶構造が決定された¹⁰⁾。この新多ホウ化物はこれまでに報告のない $B_{12}Si_3$ のクラスターを含む新しい多ホウ化物であることがわかった。 $YB_{41}Si_{12}$ の結晶構造は斜方晶系(空間群 $Pbam$)に属し, B_{12} 二十面体と $B_{12}Si_3$ 多面体で構成されている。格子定数は $a=1.6674\text{nm}$, $b=1.7667\text{nm}$, $c=0.95110\text{nm}$ である。単位胞には 8 formula (Y 8 個, B 328 個, Si 9.6 個)の原子, すなわち 346 個の原子が入っている。比重は 2.668g/cm^3 である。

β -ホウ素をはじめとしてホウ素組成の多い多ホウ化物の物性は, アモルファス固体に特有な性質を示すことで知られている。可変領域ホッピング型の電気伝導, 低温における熱伝導, 内部摩擦のアモルファス固体に似た温度依存性などである。これらの物性の究明は多ホウ化物の理解というばかりでなく今後の応用の展開にとって極めて重要である。特に $YB_{41}Si_{12}$ は高温における熱電変換材料という期待もある。新しい多ホウ化物である $YB_{41}Si_{12}$ はこれまでに観測されている特異な性質をもつかどうか, さらに熱電変換特性はどのくらいか興味あるところである。ここでは, 電気抵抗及びホール効果の実験結果から $YB_{41}Si_{12}$ の輸送現象を考察する。

5. 3. 2 電気的性質

合成した $YB_{41}Si_{12}$ の室温における電気抵抗率は約 $0.005\ \Omega\text{cm}$ であるから $YB_{41}Si_{12}$ は半導体であることが分かる。電気抵抗は温度(T)を下げると Fig. 5.6 に示すように増加する。液体窒素温度から室温までの電気抵抗率の温度変化を温度の逆数でプロットしたのが Fig. 5.7 である。電気抵抗率対 $1/T$ のグラフは直線にならず, 活性化エネルギーを定義しない。次に多ホウ

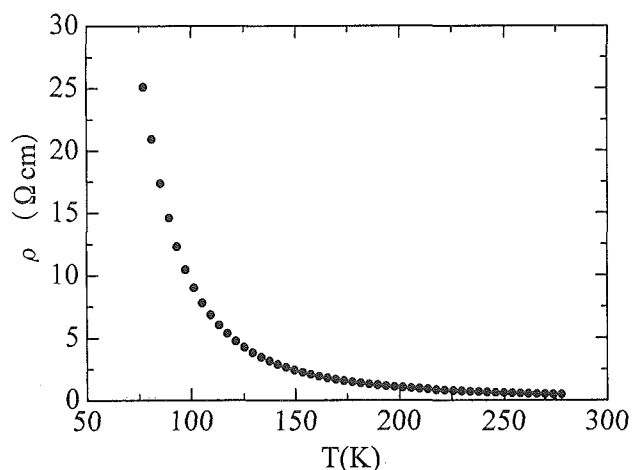


Fig. 5.6 Temperature variation of electrical resistivity of $YB_{41}Si_{12}$.

ウ化物の電気抵抗で観測される $1/T^{1/4}$ 依存性があるかどうかを調べたのが Fig. 5.8 である。 $YB_{41}Si_{12}$ の電気抵抗の温度依存性は図から明らかなように $1/T$ 依存性よりは $1/T^{1/4}$ 依存性の方がよりフィットすることが分かる。

次に, 室温及び液体窒素温度における $YB_{41}Si_{12}$ のホール電圧を磁場 1.2 Tesla で測定したが, ホール電圧は極めて小さく, ホール係数の値で $2.4\text{cm}^3/\text{coul}$ かこの値以下という結果が得られた。

5. 3. 3 考察

電気抵抗の $1/T^{1/4}$ 依存性は β -ホウ素, YB_{66} などの多ホウ化物で観測されているものであり, $YB_{41}Si_{12}$ は既存の多ホウ化物と似た性質をもっている可能性が大きい。特に低温側での直線性はバンド伝導ではなくホッピング伝導を示唆している。このことはホール係

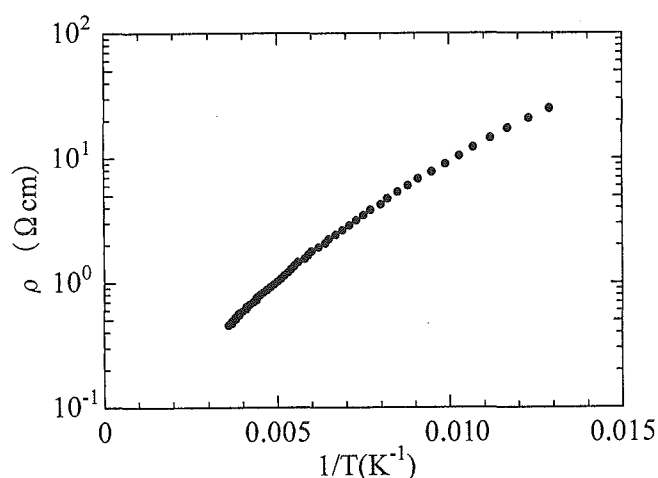


Fig. 5.7 Electrical resistivity vs. $1/T$ relation of $YB_{41}Si_{12}$.

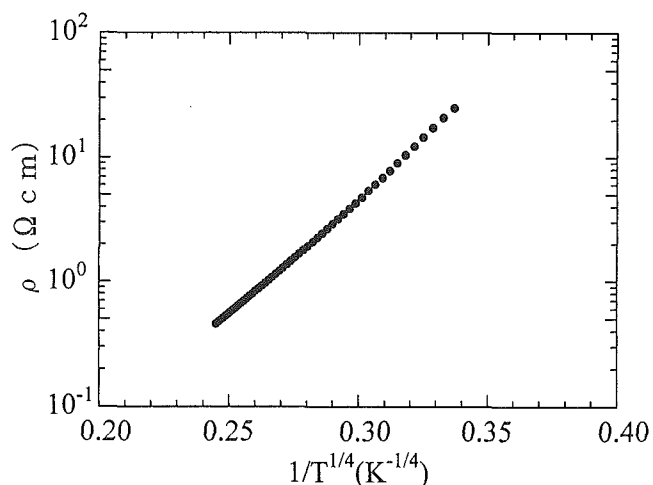


Fig. 5.8 Electrical resistivity vs. $1/T^{1/4}$ relation of $YB_{41}Si_{12}$.

数と電気抵抗率から求めたキャリア移動度を考慮するとはっきりする。液体窒素温度におけるホール移動度は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ かこの値以下であり、この小さな移動度はバンド伝導では説明できない。

5. 3. 4 おわりに

$\text{YB}_{11}\text{Si}_{12}$ の物性データは出始めた段階であり、上記のように電気抵抗及びホール効果の実験結果から $\text{YB}_{11}\text{Si}_{12}$ の輸送機構は β -ホウ素や YB_{66} などと似たものと推察されるが、実験データはまだ不十分であり、光学的性質やゼーベック効果などのほかの物性実験も踏まえた総合的考察が必要である。

5. 4 六方晶炭化タングステンのフェルミ面

5. 4. 1 はじめに

六方晶炭化タングステン(WC)のフェルミ面については、研究報告書81号(1994年)に報告¹¹⁾後ハースファンアルフェン効果の解釈に大きな進展があったので、ここに改めて報告することにした。新しいフェルミ面は長谷川らのバンド構造¹²⁾とも一致し確定したと考えられる。

六方晶 WC の結晶構造及びブリルアンゾーンを Fig. 5.9 に示す。格子定数は $a = 0.2906 \text{ nm}$, $c = 0.2837 \text{ nm}$ である。WC の電子構造に関連する実験結果としてドハースファンアルフェン効果¹³⁾及び低温磁気抵抗効果の実験結果がある。本報告は上記2つの実験結果に基づき実験的フェルミ面を決定したものである。

5. 4. 2 実験手法

WC の単結晶はフラックス法と浮遊帯域法で育成した。前者ではコバルトフラックスを用いた。室温と 4.2 K における残留抵抗比は約70であり、かなり高純度物質であることを示した。さらに WC に正孔を導入するためにホウ素(B)を添加し、浮遊帯域法で単結

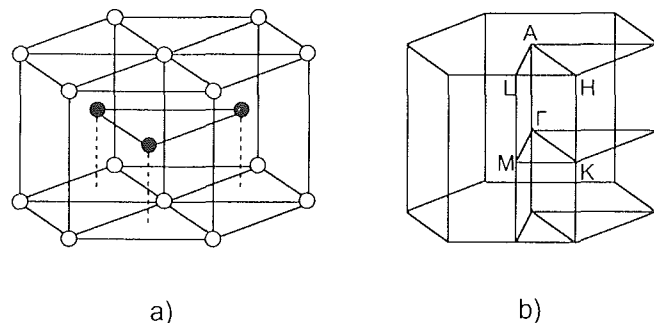


Fig. 5.9 Crystal structure (a) and Brillouin zone (b) of hexagonal WC.

晶を育成し、直径が 9 mm 、長さが 40 mm の大型単結晶を育成した。この結晶の残留抵抗比は約20であった。化学分析では試料中のホウ素濃度は炭素濃度の 0.2% であった。

磁気抵抗効果の実験は 1.5 K で行い、最大 10 Tesla の磁場を用いた。測定試料はフラックス法で育成した $2.5 \times 0.70 \times 0.45 \text{ mm}^3$ の寸法をもつ単結晶で、電流方向は $[11\bar{2}0]$ である。電気抵抗の測定には4端子法を採用した。ドハースファンアルフェン効果の測定には磁場変調法を採用した。実験は液体ヘリウム温度で 6 Tesla の超伝導マグネットを用いた。信号は第2高調波で検出し高速フーリエ解析を行った。

5. 4. 3 実験結果

5. 4. 3. 1 低温磁気抵抗

1.5 K , 5.671 Tesla の低温強磁場下における横磁気抵抗効果の角度変化を Fig. 5.10 に示す。ここで ρ_0 を磁場のないときの抵抗、 $\rho(H)$ を磁場 H のときの抵抗とすると $\Delta\rho$ は

$$\Delta\rho = \rho(H) - \rho_0$$

である。 ρ_0 は $0.24 \mu\Omega \text{ cm}$ である。さらに 1.5 K における磁気抵抗の磁場依存性を Fig. 5.11 に示す。磁場を

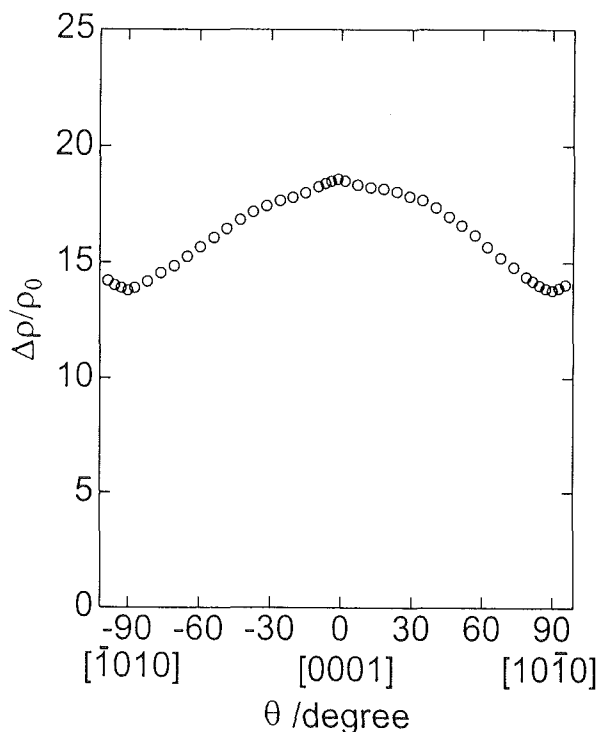


Fig. 5.10 Angular dependence of the transverse magnetoresistance of WC for $I \parallel [11\bar{2}0]$, $H = 5.671 \text{ Tesla}$ and $T = 1.5 \text{ K}$.

[0001] 方向にかけた時の磁気抵抗の磁場依存性は $H^{1.09}$, [10 $\bar{1}0$] 方向にかけた時の磁気抵抗は $H^{1.005}$ に依存して増加する。磁場を (0001) 面に平行にかけた時の磁気抵抗は磁場に比例して増加する。この直線的な磁気抵抗の変化は 10 Tesla まで成り立つことを確認した。すなわち、磁気抵抗は 10 Tesla の強磁場においても飽和しないことを示している。Fig. 5.10 の単調な角度変化、さらには磁気抵抗が飽和しないということは、WC は同数個の電子と正孔をもつ補償金属であることを示している。

補償金属の $\Delta\rho/\rho_0$ の値は $(\omega c\tau)^2$ のオーダーであるから、Fig. 5.11 から $\omega c\tau$ は 1 Tesla 以上で 1 より大きくなる。すなわち、本実験条件は 1 Tesla 以上で強磁場条件 ($\omega c\tau \gg 1$) を充たしていることになる。もし WC に開軌道が存在すれば磁気抵抗は飽和し、角度変化には大きなディップが観測されるはずである。Fig. 5.10 と Fig. 5.11 の実験結果は、WC には開軌道は存在せず、しかも補償金属であることを示している。この結論は以下のドハースファンアルフェン効果から導いたフェルミ面と矛盾しない。

5. 4. 3. 2 ドハースファンアルフェン効果

ドハースファンアルフェン効果は低温強磁場下で観測される磁化率の磁場に対する振動現象である。ドハースファンアルフェン振動数 (F) は磁場方向に垂直

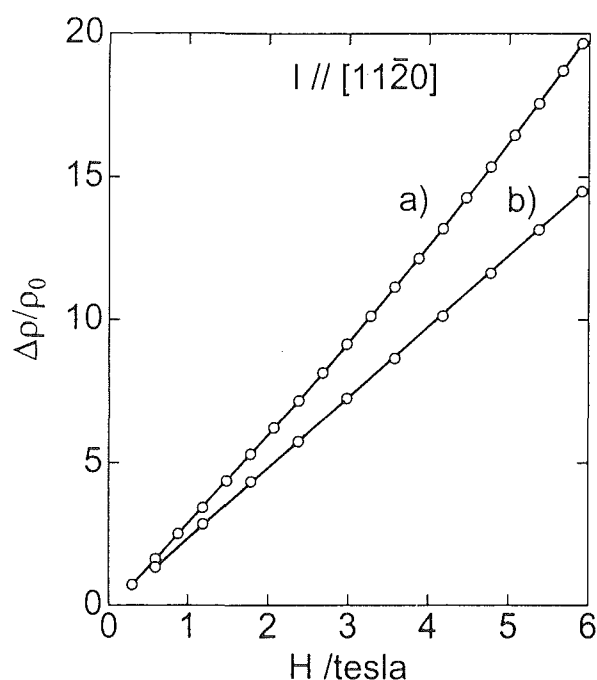


Fig. 5.11 Field dependence of the transverse magnetoresistance of WC for $I \parallel [11\bar{2}0]$ and $T = 1.5$ K. (a) $H \parallel [11\bar{2}0]$, (b) $H \parallel [10\bar{1}0]$.

なフェルミ面の極値断面積 (S) と Onsager の関係式で結ばれている；

$$S(\theta) = (4\pi 2e/hc) F(\theta).$$

ここで、 h , c , e はそれぞれプランク定数、光速、電子電荷である。したがってフェルミ面の大きさと形状はドハースファンアルフェン振動数の大きさと角度変化から求められる。フラックス法で育成した六方晶 WC の (0001) 面, (11 $\bar{2}0$) 面及び (10 $\bar{1}0$) 面におけるドハースファンアルフェン振動数の実験結果を Fig. 5.12 に示す。観測した振動数は $10^2 \sim 10^3$ Tesla の範囲にあり、 α , β , γ , δ , ϵ , λ , μ , ν の 8 個のブランチよりなる。最初の 4 個のブランチの振動振幅は残りの 4 個の振動振幅よりはるかに大きい。Fig. 5.12 から分かるように (11 $\bar{2}0$) 面と (10 $\bar{1}0$) 面における振動数の角度変化はほぼ同じであり、観測したフェルミ面は [0001] 軸の周りの回転対称性をもっていることが分かる。

(11 $\bar{2}0$) 面と (10 $\bar{1}0$) 面の $0 - 12^\circ$ において α , β の振動は観測されていないが、これは後述するように本質的なものではない。 γ , δ 振動は (0001) 面において一定の振動数をもっているが、このフェルミ面は [0001] 軸の周りの回転対称性がかなりよいことを示している。 γ , δ 振動も (10 $\bar{1}0$) 面及び (11 $\bar{2}0$) 面内の [0001] 方向近傍で振動が観測されていないが、 α , β の振動消滅と同じように本質的なものではなく、キャリアの移動度が大きくなるか実験条件の整備 (より低温、強磁

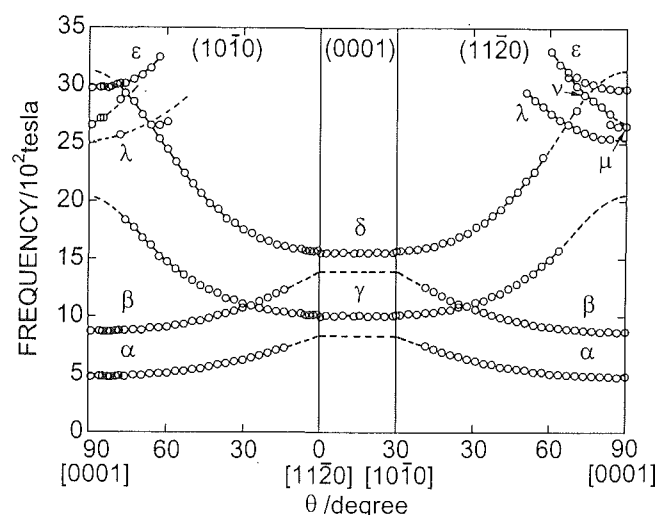


Fig. 5.12 Observed dHvA frequencies in three principal planes of WC grown by the flux method. Dotted lines are expected frequencies from the present model.

場の実現)により解決できるものである。 α と β 、 γ と δ はそれぞれペア(対)を形成しているのが特長である。

ϵ ブランチは磁場を $[0001]$ 方向にかけた時に最小の断面積をもつ。振動観測範囲は $[0001]$ 方向から 29° 以内である。 θ を $[0001]$ 方向からの角度とすると λ ブランチの観測範囲は $6 \sim 39^\circ$ 、 ν ブランチは $6 \sim 23^\circ$ である。 μ ブランチは 6° 以内でしか観測されていないが、 $[0001]$ 方向における振動振幅はかなり大きい。

浮遊帯域法で育成したホウ素添加(正孔添加)WC単結晶のドハースファンアルフェン振動数の角度変化をFig. 5.13に示す。観測した振動ブランチは α 、 β 、 γ 、 δ 、 μ であり、 ϵ 、 λ 、 ν の振動は観測されていない。これはキャリア移動度が小さくなり強磁場条件を充たさなくなったからである。

Fig. 5.12とFig. 5.13の振動数を比較することによりWCフェルミ面の重要な性質を導くことができる。正孔を添加した結晶の α 、 β 振動数は、フラックス法で育成した高純度結晶の α 、 β 振動数よりも約2%大き

い。しかし振動強度はかなり小さくなり観測範囲も小さくなる。この強度変化はキャリア移動度が小さくなったからと解釈できる。逆にキャリア移動度が大きい結晶や磁場/温度の大きい実験条件が得られれば α 、 β の振動は全角度領域で観測できると考えられる。Table 5.2には α 、 β 、 γ 、 δ 、 μ 振動数の比較を試みた。

正孔を添加した結晶の (0001) 面における γ 、 δ 振動数は、高純度結晶の γ 、 δ 振動数より2~3%大きい。 $(10\bar{1}0)$ 面における $[0001]$ 方向では信号強度は弱い γ 振動を検出した。したがって γ 振動は全角度領域で観測できることを示している。 γ と δ 振動はペアを形成しているので、 δ 振動も条件がそろえば全角度領域で観測できることを示している。正孔を添加した結晶の μ 振動は $[0001]$ 方向でのみ観測できた。 μ 振動数はTable 5.2に示すように高純度結晶の μ 振動数に比べて1.7%小さくなっており、 α 、 β 、 γ 、 δ の振動数変化とは逆になっている。

5. 4. 4 実験結果から決定したフェルミ面

Table 5.2に示した振動数の差はWCのC原子がB原子と置換したことからきている。したがってフラックス法で育成したWC単結晶が高純度物質であることから、この振動数の実験結果を使ってフェルミ面を決定することができる。

はじめに、観測した振動数ブランチのキャリア符号を検討する。ホウ素を添加することにより α 、 β 、 γ 、 δ の振動数は増加し、 μ 振動数は減少した。これはホウ素を添加によりフェルミエネルギーが変化したからである。ホウ素添加はC原子と置換することにより正孔が増加し、フェルミエネルギーが減少することを意味する。浮遊帯域法で育成したホウ素添加WC単結晶の化学分析では、ホウ素原子の含有量はC原子サイトの0.2%の $0.946 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。したがって正孔添加により増加した α 、 β 、 γ 、 δ の振動数は正

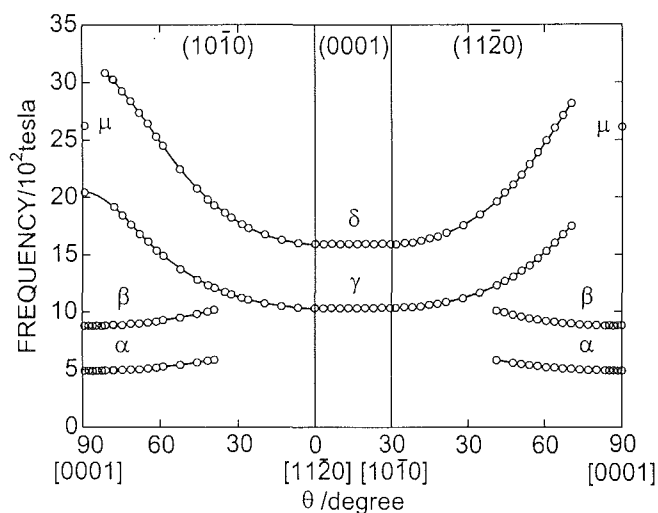


Fig. 5.13 Observed dHvA frequencies in three principal planes of WC grown by the floating zone method.

Table 5.2 Comparison of de Haas-van Alphen frequencies (F) of the floating zone-grown (FZ) WC crystal with those of the flux-grown (FL) crystal. The frequencies are in units of 10^2 tesla.

Branch	F(FZ)	F(FL)	F(FZ)/F(FL)	$\Delta F/\%$
$\alpha[0001]$	4.89	4.78	1.023	+2.3
$\beta[0001]$	8.79	8.66	1.015	+1.5
$\gamma[11\bar{2}0]$	10.35	10.08	1.027	+2.7
$\delta[11\bar{2}0]$	15.95	15.59	1.023	+2.3
$\mu[0001]$	26.10	26.56	0.983	-1.7

孔フェルミ面に属し、減少した μ 振動数は電子フェルミ面であることが分かる。

次に α , β , γ , δ のブランチに対応する正孔フェルミ面を決定する。Fig. 5.12の点線は実際は観測されていないが、条件がそろえば観測可能な正孔フェルミ面から予想される角度変化である。(11 $\bar{2}$ 0)面の α , β ブランチの角度変化は、(10 $\bar{1}$ 0)面とほぼ同じ角度変化をしているので、(0001)面内の振動数は一定であるとしてよい。この一定値は α ブランチでは 8.40×10^3 Tesla, β ブランチでは 14.00×10^3 Teslaである。 γ ブランチに関しては、ホウ素添加 WC 単結晶の(10 $\bar{1}$ 0)面における[0001]方向で信号を検出しているので γ 振動は全角度領域で観測できることを示している。 γ と δ 振動はペアを形成しているので、 δ 振動も全角度領域で観測できると考えてよい。

α , β , γ , δ のブランチに対応する正孔フェルミ面の形状については、 $1/F^2$ 対 $\cos^2\theta$ の関係を調べるのが有用である。(11 $\bar{2}$ 0)面内のドハースファンアルフェン振動数(F)から計算した $1/F^2$ 対 $\cos^2\theta$ の関係をFig. 5.14に示す。Fig. 5.14から α , β , γ , δ のブランチに対応する正孔フェルミ面の形状はかなり楕円体的であることがわかる。特に γ , δ のブランチは楕円体近似が非常によい。これらの結果は、振動数の角

度変化をも考慮すれば α , β , γ , δ のフェルミ面は4個のフェルミ面に対応し、それぞれが[0001]軸の周りの回転楕円体で近似できることを示す。このようにして決定された α , β , γ , δ フェルミ面の回転軸を含む断面をFig. 5.15に示す。フェルミ面の中心位置についてはあとで説明するが、 α , β フェルミ面はブリュアンゾーンのK点に、 γ , δ フェルミ面はブリュアンゾーンのL点に置いた。Table 5.3はこれらのフェルミ面を作るのに用いたドハースファンアルフェン振動数である。Table 5.3のかっこ内の数字は角度変化及び正孔添加による振動数変化を考慮して推定した振動数である。決定したフェルミ面の大きさをTable 5.4にまとめた。

電子フェルミ面については、 ϵ , λ , μ , ν ブランチが関与している。特に ϵ , μ , ν ブランチはひとつの電子フェルミ面に対応していることを以下に示す。Fig. 5.14の $1/F^2$ 対 $\cos^2\theta$ の関係から ϵ と λ ブランチは楕円体的であるのに反し、 ν ブランチは観測した振動数から見る限り双曲面の近似がよい。したがって振動数の大きさとフェルミ面の形状を考慮すると ϵ , μ , ν ブランチからひとつのフェルミ面をつくること

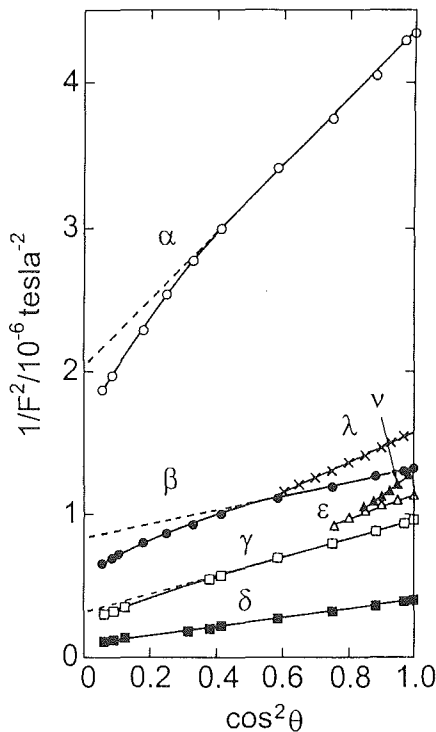


Fig. 5.14 $1/F^2$ vs. $\cos^2\theta$ relation of dHvA frequencies in the (11 $\bar{2}$ 0) plane of WC grown by the flux method. The angle θ is from [0001] direction.

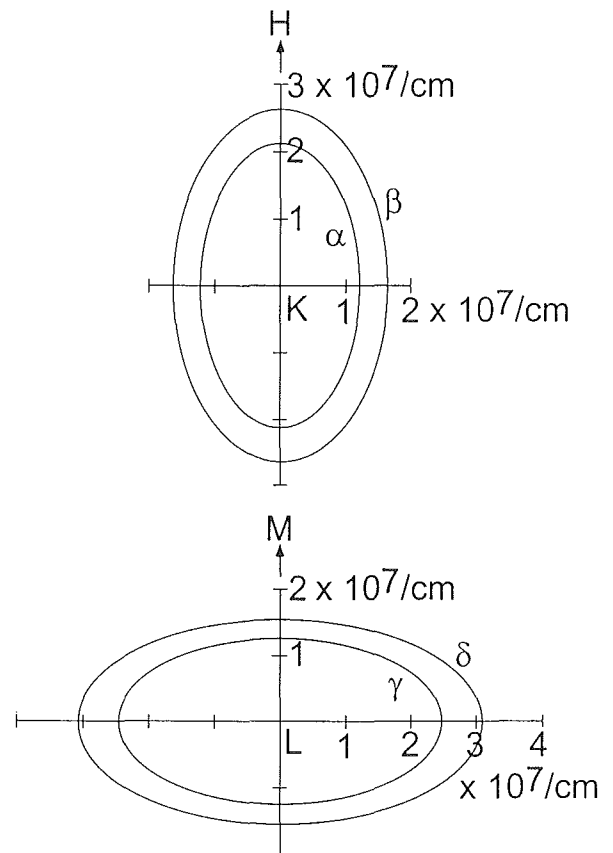


Fig. 5.15 Cross sections of the hole Fermi surfaces corresponding to the α , β , γ and δ branches.

ができる。これまでに説明したように μ ブランチは電子に対応しているので、 ϵ , μ , ν ブランチからなるフェルミ面は電子フェルミ面であると結論できる。 λ ブランチについては、その角度変化は ϵ ブランチに非常に似ており、このことから λ ブランチは電子フェルミ面であるといえる。最近の relativistic APW バンド計算¹²⁾によれば、2 個のフェルミ面がブリュアンゾーンの A 点に存在する。 ϵ , μ , ν の電子フェルミ面がそのひとつに対応し、もうひとつの電子フェルミ面は λ ブランチからなる電子フェルミ面に対応する。電子フェルミ面の断面を Fig. 5.16 に示す。電子フェルミ面の大きさは Table 5.4 にまとめた。

正孔フェルミ面は α , β がペアを形成し、 γ , δ がもうひとつのペアを形成している。電子フェルミ面についても ϵ , μ , ν からなるフェルミ面と λ ブランチからなるフェルミ面はペアを形成していることが分かった。これらのフェルミ面の分裂はスピン-軌道相互作用を考慮すれば説明できることが relativistic APW の計算¹²⁾から明らかにされている。

電子及び正孔フェルミ面の形状及び大きさがわかるとキャリヤ密度を計算することができる。以下はそれぞれのフェルミ面 1 個当たりのフェルミ面の体積から計算したキャリヤ密度である。 α 正孔フェルミ面は $0.52 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, β 正孔フェルミ面は $1.165 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, γ 正孔フェルミ面は $1.275 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, δ 正孔フェルミ面は $2.465 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ であり、 ϵ , μ , ν からなる電子

フェルミ面は $9.084 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, λ 電子フェルミ面は $6.317 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この結果は Table 5.4 にまとめられている。

フェルミ面の中心位置については、フェルミ面の対称性とバンド計算を考慮して決めることができる。電子フェルミ面はブリュアンゾーンの A 点に存在するので、ブリュアンゾーン内に ϵ - μ - ν 電子フェルミ面及び λ 電子フェルミ面はそれぞれ 1 個しか存在しない。したがって全電子数は $1.54 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ である。正孔フェルミ面の中心位置についてはいくつかの可能性はあるが、最も可能性の高い中心位置は、 α , β 正孔

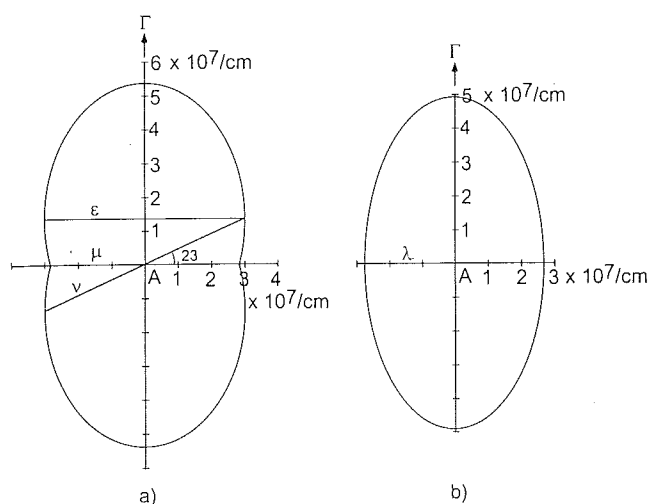


Fig. 5.16 Cross sections of the electron Fermi surfaces composed by ϵ , μ and ν branches (a), and the λ branches (b).

Table 5.3 de Haas-van Alphen frequencies used to calculate the Fermi surfaces. Values in parentheses are estimated frequencies.

Branch	$F([0001])/10^2$ tesla	$F([10\bar{1}0])/10^2$ tesla
α	4.78	(8.40)
β	8.66	(14.00)
γ	(20.05)	10.08
δ	(31.20)	15.59
ϵ	29.77	—
λ	(25.10)	—
μ	26.56	—

Table 5.4 Fermi surface dimensions, carrier densities and carrier assignment of WC.

Fermi surface	$k([10\bar{1}0])/10^7 \text{ cm}^{-1}$	$k([0001])/10^7 \text{ cm}^{-1}$	Carrier density/ $10^{20}/\text{cm}^3$	Carrier assignment
α	1.205	2.118	0.52	hole
β	1.622	2.623	1.165	hole
γ	2.468	1.241	1.275	hole
δ	3.081	1.538	2.465	hole
ϵ - μ - ν	2.841	5.354	9.083	electron
λ	2.762	4.904	6.317	electron

フェルミ面はブリュアンゾーンのK点あるいは Γ A軸上, γ , δ 正孔フェルミ面はL点である。このとき全正孔密度は $1.46 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ となる。全電子密度は $1.54 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ であるから電子密度と正孔密度はほぼ等しいといえる。キャリア密度は通常の金属より1桁小さいということを考慮すれば六方晶 WC は半金属であると結論できる。

5. 4. 5 まとめ

六方晶 WC のフェルミ面を低温磁気抵抗効果及びドハースファンアルフエン効果の実験結果から導いた。六方晶 WC は $1.5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ のキャリア密度をもつ電子数と正孔数が同数の半金属であることが分かった。フェルミ面はA点に存在する2個の電子ポケットとL点及びK点(あるいは Γ A軸上)に存在する4個の正孔ポケットからなる。これらの結果は六方晶 WC においてはスピン-軌道相互作用が極めて重要であることを示している。

参考文献

- 1) P. A. Medwick, R. O. Pohl and T. Tanaka, Proc. 11th Intern. Symp. Boron and Borides and Related Comp., JJAP Series 10, 106(1994).
- 2) G. A. Slack, D. W. Oliver, G. D. Brown and J. D. Young, J. Phys. Chem. Solids 38, 45(1977).
- 3) H. Ledbetter, N. Frederick and M. Austin, J. Appl. Phys. 51, 305(1980).
- 4) U. Kuhlmann, H. Werheit, J. Hassdenteufel and T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Series 10, 82(1994).
- 5) O. A. Golikova, in "Boron-rich Solids" (D. Emin, T. Aserage, A. C. Switendick, B. Morosin and C. L. Beckel, Eds.), AIP Conf. Proc. 231, 108(1991).
- 6) H. Oheda, J. Appl. Phys. 52, 6693(1981).
- 7) H. Oheda, Solid State Commun. 33, 203(1980).
- 8) Y. Sakairi, M. Takeda, K. Kimura and T. Tanaka, J. Solid State Chem. 133, 195(1997).
- 9) T. Tanaka, S. Okada and Y. Ishizawa, J. Solid State Chem. 133, 55(1997).
- 10) I. Higashi, T. Tanaka, K. Kobayashi, Y. Ishizawa, and M. Takami, J. Solid State Chem. 133, 11(1997).
- 11) 無機材質研究所研究報告書第81号, p16(1994).
- 12) M. Higuchi and A. Hasegawa. Private communication.
- 13) Y. Ishizawa and T. Tanaka. Solid State Commun. 51, 743(1984).

第6章 YB₆₆(001)表面

6. 1 はじめに

金属ホウ化物の中でも LaB₆をはじめとする六ホウ化物については、熱電子源としての応用が目的だったこともあり、その表面研究は比較的多く行われてきた。それに対し B₁₂を骨格とする多ホウ化物結晶の表面研究は、良質な単結晶が手に入らなかったこともあって、これまでほとんど手つかずの状態にあった。本章では希土類多ホウ化物の中で特に良質の単結晶が得られる YB₆₆の(001)表面について、低速電子回折(LEED: Low Energy Electron Diffraction), オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy), 高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS: High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), 走査トンネル顕微鏡法(STM: Scanning Tunneling Microscopy)の表面敏感な各手法を用いて調べた結果を述べる。

6. 2 実験方法

STM 以外の実験は到達真空度 1×10^{-8} Pa のステンレス製真空容器でおこなった。この装置は上下2段の測定ステージを持ち、ストローク300mmのマニピュレーターで試料を移動させる。上段には2枚グリッドのLEEDとAES用の小型CMAを、下段には2段の静電円筒型エネルギー単色器および同構成の分析器から成るHREELS¹⁾を備える。下段の真空容器にはHREELSのエネルギー分解能を確保するためにパーマロイ製の磁気シールドが設置されており、常用でエネルギー分解能約5 meVを達成する。STMの観察は超微細構造解析ステーションのJEOL製JSTM-4500XV型を用いて行なわれた。

試料は高周波間接加熱浮融帯域法により育成されたYB₆₆単結晶²⁾から、反射ラウエ法により[001]方位を決め、ダイヤモンドカッターにより厚さ0.5~1 mmに切り出したものを使用した。ダイヤモンドペーストにより機械研磨して鏡面としたあと、エッチング溶液(K₃Fe(CN)₆ 30g, NaOH 10gを150mlの蒸留水に溶かしたもの)にて45~60分間化学研磨し、Ta薄板(厚さ0.1mm)で保持してマニピュレーターに取り付けた。真空中において試料の裏側に設置したTaフィラメントから電子衝撃(700V, 数十mA)を行い試料を加熱し、

試料の清浄化と表面反応の実験をおこなった。試料温度は測定波長0.85 μ m/1.00 μ mの2色光高温計を用いて測定したが、試料の熱伝導度が悪いので試料表面の温度の均一性がきわめて悪く、そのため測定された温度の誤差はかなり大きいものと考えられる。

6. 3 実験結果および考察1

—LEED, AES, HREELS—

6. 3. 1 清浄表面の作成

試料を真空中に導入し、傍熱加熱により約700℃で脱ガスを数時間行なった。真空の回復をまって電子線加熱により1200~1250℃、数十秒のフラッシュ加熱を繰り返して試料表面の清浄化を試みた。このようにして得られた試料表面のLEED像をFig. 6.1に、AESスペクトルをFig. 6.2にそれぞれ示す。LEEDはかなりシャープな1×1構造を示し、表面に再構成やファセティングなどが生じていないことがわかる。AESでは182eVのホウ素のオージェ信号のほかに274eVに微量(数%)の炭素不純物からの信号が認められる。イットリウムのオージェ信号は132eV付近に現れるはずであるが、強度が非常に弱いのでここでは検出できなかった。炭素不純物は、何回1200℃のフラッシュ加

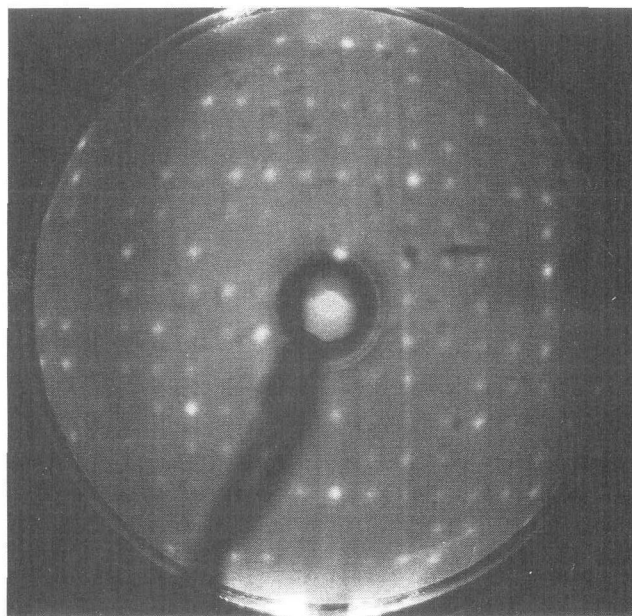


Fig. 6.1 LEED pattern of YB₆₆(001) clean surface. Primary electron energy is 101.8 eV.

熱を繰り返しても量があまり変化しなかった。温度が1300℃を越えると熱歪みにより試料が割れてしまうことが多いため再現性の確認がとれていないが、1500℃に加熱した試料においても表面炭素不純物の量はほとんど変化しなかった。もともと単結晶育成の原料B中に炭素不純物が約0.1%ほど含まれることから、これが結晶中に残存し、加熱により表面に偏析してバルクと平衡状態になっている可能性がある。真空中に長時間放置しても酸素のオージェピーク(510eV)が認められないので、真空中残留ガスのCOがこの表面に吸着しているものとは考えられない。

Fig. 6.3にこの表面(ここでは清浄表面と呼ぶ)のHREELS スペクトルを示す。20meVに大きなロスピークが認められ、かなり大きなバックグラウンドの尾をひいている。このような大きなバックグラウンドを持つHREELSは半導体表面でしばしば見られ、自由キャリアの励起による電子エネルギー損失とされている³⁾。20meVのロスピークも強度などから見てフォノンによるものとは考えられず、表面またはバルクのプラズマ振動に対応すると考えられる。鏡面反射条件でも、非鏡面反射条件においてもスペクトルに大きな違いはなく、フォノンによる明確なロスピークは観測できなかった。YB₆₆の場合格子定数が大きく単位格子中の原子数が非常に多いため、フォノンモードの数が多くエネルギー的にも重なりあっており、すなわちバルクバンドがかなり広く均一であるために表面モードが観測されにくいものと考えられる。

6. 3. 2 窒素ガスとの反応

Fig. 6.4に清浄表面を窒素ガス中で1200℃に加熱していった時のAESの変化を示す。窒素との反応が進

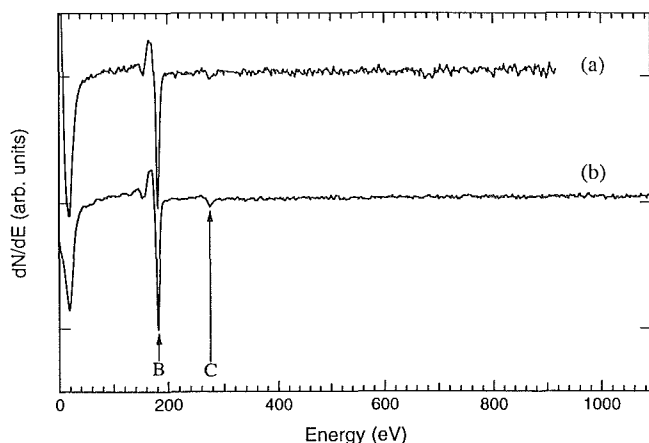


Fig. 6.2 AES spectra of "clean" YB₆₆(001): (a) just after flash heating, (b) 3 h after the flashing.

むにつれ、Nのオージェ信号が387eVに現れ、またBの182eVのピークは強度が減少し、低エネルギー側に幅が広がった。これはYB₆₆中とは異なった結合状態のB(171eV付近のオージェ信号を示すもの)が表面に新たに形成されたことを示す。また、清浄表面に残存していたC不純物はNとの反応が進行するにつれ減少していくのがわかった。(b)の段階でLEED像のバックグラウンドはかなり上昇し、(f)の段階ではバックグラウンド以外のパターンが消失してなにも観察されなくなった。この表面はかなり安定で、真空中

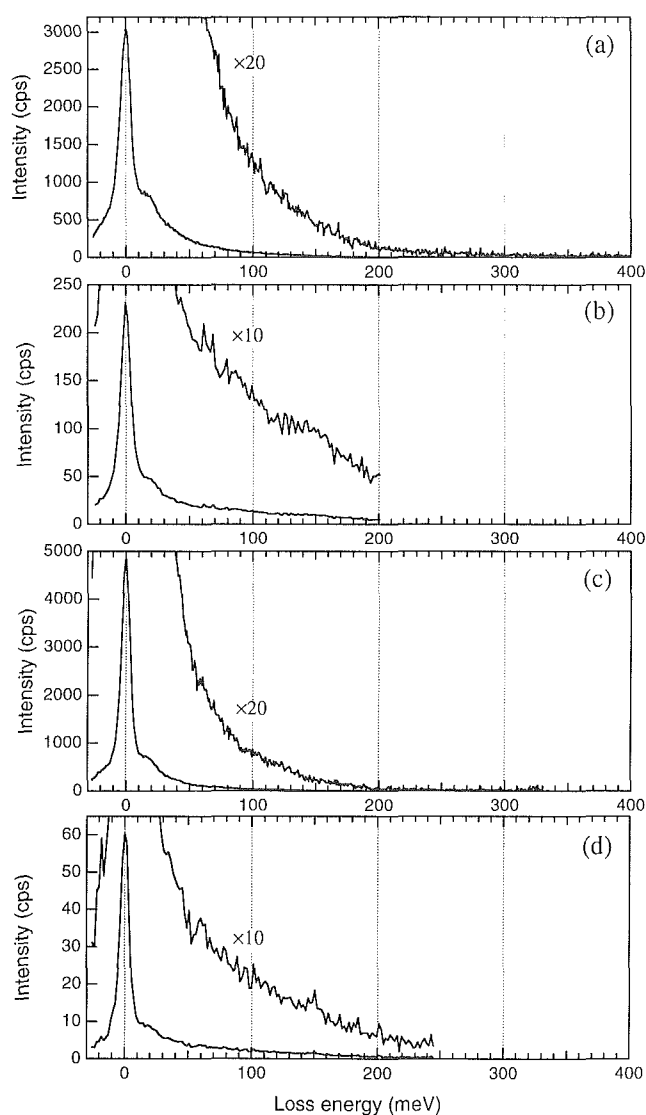


Fig. 6.3 HREELS spectra of "clean" YB₆₆(001). (a) Primary electron energy E_0 is 5.8 eV. Incidence angle from the surface normal: θ_i is 72° , and detection angle from the surface normal: θ_t is 72° (specular condition). (b) $E_0 = 5.8$ eV, $\theta_i = 54^\circ$, $\theta_t = 72^\circ$ (off-specular). (c) $E_0 = 13.9$ eV, $\theta_i = 72^\circ$, $\theta_t = 72^\circ$. (d) $E_0 = 13.9$ eV, $\theta_i = 60^\circ$, $\theta_t = 72^\circ$.

1200℃ 30秒の加熱では LEED, AES とも何の変化も生じなかった。

Fig. 6.5(a)にこの表面の鏡面反射条件, (b)~(e)に非鏡面反射条件での HREELS スペクトルを示す。(a)には清浄表面で見られた20meVのほかに, 101meV, 178meV にはっきりとピークが現れた。これらのピークは六方晶窒化ホウ素(h-BN)のそれぞれ $TO_{\perp}$ (97.1 meV, 102.7meV), $TO_{\parallel}$ (169.5meV) に¹⁾よく一致している。(b)~(e)からは, 前者は100meV と86meV に分かれ, 後者は162meV~191meV の範囲にいくつかの

ピークがあるように見える。それぞれのピークは多少の分散を持っているようにも見えるが, この h-BN はまったく LEED 像が観察できないほど周期性が悪いのでフォノンの分散がどの程度結果に現れているかは不明である。これらのピークはやはり h-BN の $TO_{\perp}$, および $TO_{\parallel}$, LO (199.6meV) に帰属でき, 表面には結晶性が非常に悪い h-BN の薄膜が形成されていることがわかった。表面が h-BN で覆われているにもかかわらず20meV 付近のロスピークが依然として現れていることは, この励起がバルク由来であるか, あるいは表

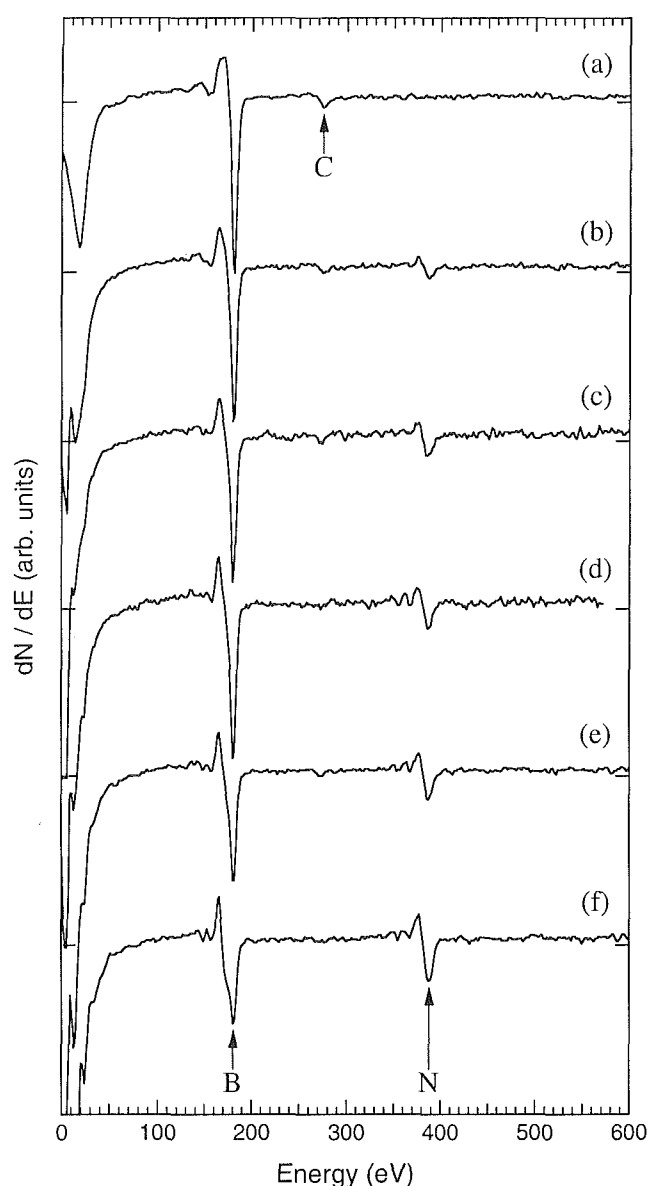


Fig. 6.4 AES spectral change of $YB_{66}(001)$ in the reaction with nitrogen gas. The sample is exposed to N_2 gas at 1200 °C. The exposure is (a) 0 L ($1 \text{ L} \sim 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), (b) 15000 L, (c) 25000 L, (d) 35000 L, (e) 55000 L, and (f) 115000 L.

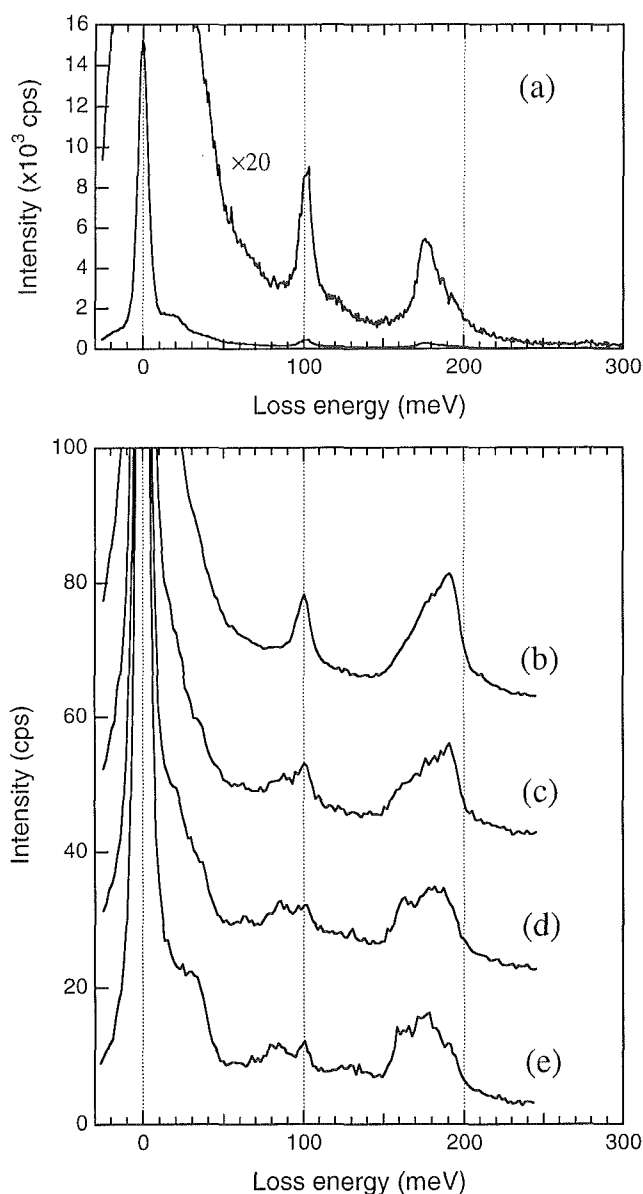


Fig. 6.5 HREELS spectra of the sample (f) in Fig. 6.4 [$YB_{66}(001)$ exposed to 11500 L of N_2 at 1200 °C]. $E_0 = 13.7 \text{ eV}$. $\theta_i = 72^\circ$. (a) is the specular spectrum ($\theta_i = 72^\circ$). (b) $\theta_i = 48^\circ$, (c) $\theta_i = 36^\circ$, (d) $\theta_i = 27^\circ$, and (e) $\theta_i = 21^\circ$ is the off-specular spectra.

面に局在したものとしてもかなり表面付近の厚い領域に緩く局在したものであり表面数原子層の状態にはあまり依存しないことを示している。

以上のように、窒素雰囲気中で1200℃に加熱することにより表面に結晶性の良くない h-BN 薄膜を形成することができた。このようにして作製した h-BN 薄膜はかなり安定であるので、 YB_{66} の利用において表面数原子層の性質が問題にならないような用途においては、表面保護の手段として応用できる可能性がある。

6. 4 実験結果及び考察 2

—STM—

YB_{66} (001)清浄表面のSTMでは、Fig. 6.6に示すように格子間隔約1.2nmの正方格子像が観察された。同様なSTM像は無機材研より試料提供して共同研究を行ったシカゴ大学でも観察されている⁵⁾。シカゴ大では試料清浄化に Ar イオン衝撃を用いているが、試料の清浄化方法の多少の違いにかかわらず再現性良く清浄表面が得られることがわかる。観察された格子間隔は YB_{66} の格子定数($a_0=2.35\text{nm}$)の $1/2$ であり、また空孔のところは構造物が一部残っていたりはず完全空いているように見える。観察されたステップの高さは約 $1\text{nm}\sim a_0/2$ であり、仮想的に結晶を切つて(001)表面を作るときにはどこで切つても同じではなく、単位胞につき2通り表面が比較的安定となる切り方が存在することを示している。現在のところ具体的

にどのような原子構造で結晶が切れて表面を形成しているのかは明らかになっていない。

空孔などのでき方から見て、観察された構造物がY原子に対応するのではないかと考えられるが、最近の角度分解X線光電子分光の結果⁶⁾からは表面はホウ素から成り立っていると結論されている。もし見えている構造物がホウ素の骨格であるならば、互いに90°方位の違う B_{156} クラスター(Super-icosahedron: $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$)がまったく同じに見えていることに対応する。いろいろな構造模型が検討されている⁶⁾が、STMは電子状態の空間密度を主に見ていることから、正確な解釈には電子状態の計算が必要であると考えられる。

表面の構造物がホウ素でできているとすると、観察された空孔やアダトム状のものは、ホウ素がクラスターとしてかなりまとまって行動していることを示していると考えられる。

参考文献

- 1) C. Oshima, R. Souda, M. Aono and Y. Ishizawa, Rev. Sci. Instrum. 56, 227 (1985).
- 2) 田中高穂, “放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究”, p. 5 (科学技術庁無機材質研究所研究報告書第93号, 1996).
- 3) H. Ibach and D. L. Mills, “Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations”, p. 79 (Academic Press, New York, 1982).
- 4) R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht, Phys. Rev. 146, 543 (1966).
- 5) C. L. Perkins, M. Trenary and T. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 77, 4772 (1996).
- 6) C. L. Perkins, M. Trenary and T. Tanaka, Phys. Rev. B in press.

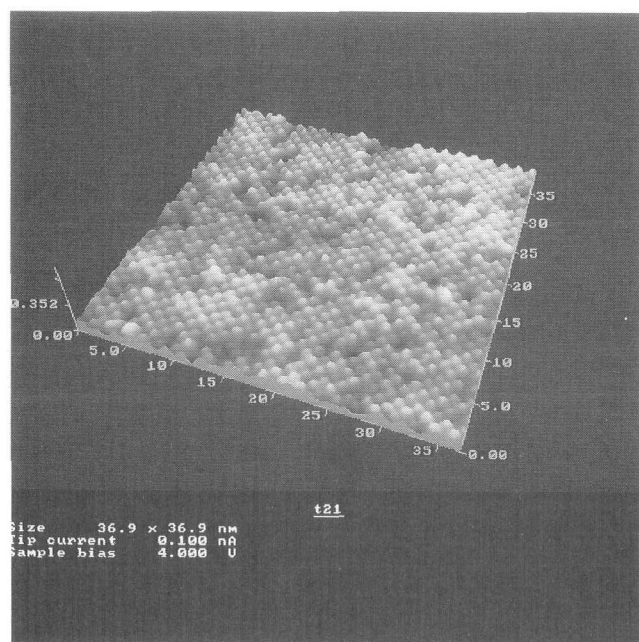


Fig. 6.6 STM image of clean YB_{66} (001). Sample bias is +4.0 V and the tunnel current is 0.1 nA.

第7章 炭化ニオブ(111)表面の窒素吸着構造に関する研究

7. 1 はじめに

炭化ニオブ(NbC)はV族遷移金属の炭化物でNaCl型の構造をとる。高融点、高硬度、金属的電気伝導度などの特徴を有するために様々な応用が期待されている^{1,2)}。応用、基礎両面からの興味により、遷移金属炭化物の表面物性が1980年代から実験的、理論的に調べられている。

一般的にNaCl型のイオン結晶の(111)面は極性表面で、表面エネルギーが大きいため不安定でファセッティングを生じる。しかし、NbCの場合伝導電子が存在するため表面エネルギーが緩和され、(111)面が比較的安定に現れる。NbC(111)面に関して、これまで紫外線光電子分光(UPS)^{3,4)}、高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)⁵⁾、直衝突イオン散乱分光(ICISS)⁶⁾などによる研究が報告されている。

我々の以前の研究によると⁶⁾、NbC(111)清浄表面はNb原子面で終端された(1×1)の構造をとり、1層目のNbと2層目のCはともに内側に少し移動している(Fig. 7.1)ことがわかっている。本章では窒素吸着させたNbC(111)面の構造を反射高速電子線回折(RHEED)、ICISSにより解析した結果を報告する。

7. 2 実験

7. 2. 1 測定試料

NbC_x(x=0.95)の棒状の単結晶が浮融帯法(floating zone method)により作成された⁷⁾。サイズは直径約8 mm、長さ約100 mmである。これから厚さ約1 mmの測定用試料が放電加工機により切り出された。試料の方位はラウエカメラにより確認され、[111]方位より1°以内である。B₄Cの粉末とダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨された試料を超高真空中で約2200℃に加熱すると鮮明な(1×1)のRHEEDパターンが得られた。

7. 2. 2 実験装置

実験はHe、Liイオン銃、半球型エネルギー分析器、RHEED、オージェ電子分光(AES)装置が備え付けられた超高真空槽内で行われた。真空度は約 2×10^{-8} PaでLiイオン銃は差動排気されICISS実験中も 5×10^{-8} Pa以下に維持された。

7. 2. 3 直衝突イオン散乱分光法(ICISS)

ICISSは低速イオン散乱分光法(ISS)の特殊な方法で、イオンの散乱角を180°付近に固定し入射角に対して散乱強度を測定するものである。これは表面の構造に関して実空間の情報を与え、RHEEDのデータとは相補的である。原理の詳細については参考文献8に述べられている。我々の研究においては、Li⁺イオンビームが主に使用された。その理由は、アルカリ金属イオンは中性化確率が小さいため、固体内部の情報も得られるからである。ICISS実験中のイオンビームによる表面の損傷は小さく無視できる。1つのICISSスペクトルの測定に要する時間は数nA/mmのビーム密

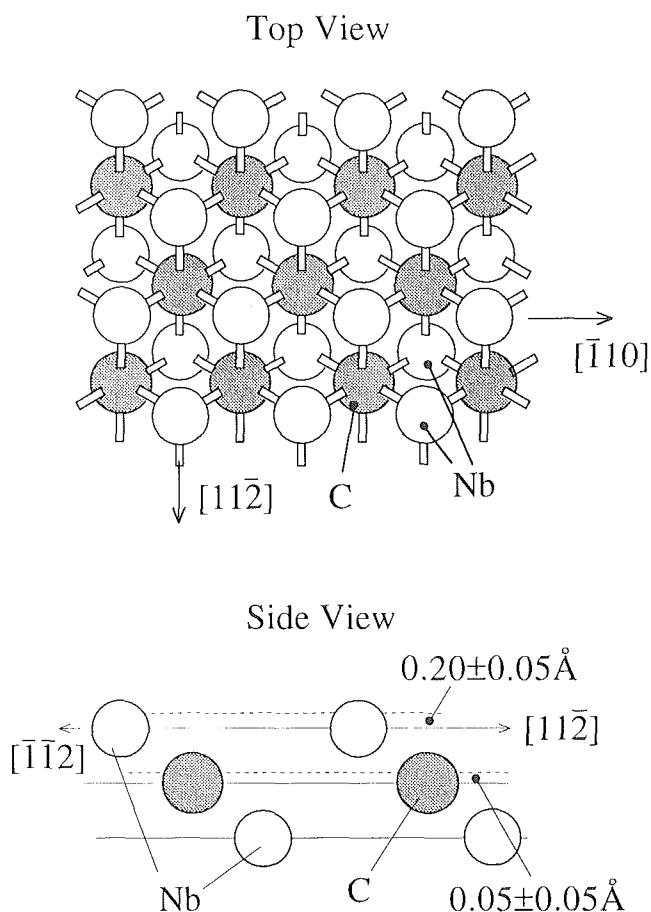


Fig. 7.1 Schematic views of the NbC(111) clean surface. The first layer (Nb layer) and the second layer (C layer) shift inward by $0.20 \text{ \AA}$ and $0.05 \text{ \AA}$, respectively. The original spacing between the two layers is $1.290 \text{ \AA}$.

度で約3分である。

7. 2. 4 計算機シミュレーション

ICISS データを解釈するのに計算機シミュレーションは必要不可欠である。我々が開発した3次元3原子法⁹⁾を利用して、構造モデルからICISSスペクトルを再現し実験データと比較した。この方法はWilliamらの方法¹⁰⁾に基づいて、3次元散乱の微分断面積を半解析的に計算するものである。計算に必要な時間は大変短くて済み、繰り返し計算することにより原子位置が正確に決定される。また、吸着系に適用された場合、吸着量が定量的に決定できる。原子間ポテンシャルにはThomas-Fermi-Molière¹¹⁾ポテンシャルが採用された。

7. 3 結果及び考察

NbC(111)清浄表面が室温で窒素ガスに露出された時、RHEEDパターンは (1×1) から次第にぼやけた $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ に変化していった。1L(ラングミュア)の露出量で $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ パターンが最も強くなった。さらに露出を増やしていくとパターンは次第にぼやけた (1×1) に変化していき、30–100Lで飽和した。この窒素が飽和吸着した表面を950℃に加熱して室温にもどすと明瞭な (2×2) パターンが観察された。これらの二つの構造 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 、 (2×2) について、ICISSで解析を行った。

7. 3. 1 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造

最初に $[\bar{1}10]$ 方位に沿ってICISSスペクトルを測定した(Fig. 7.2)。ビームは Li^+ イオンで入射エネルギーは970eV、散乱角は実験室系で 160° 、散乱面は試料表面に対し垂直である。グラフの横軸は表面から計ったビームの入射角、縦軸はNb原子に散乱された Li^+ イオン強度である。

明らかにわかるように、窒素の吸着によりスペクトルはほとんど変化しない。このことは、N原子が1層目のNb原子面のontopサイトやbridgeサイトに位置していないことを意味する。なぜならば、もしそれらのサイトに位置するならば、N原子がNb原子をビームから隠すため(シャドーイング, shadowing)スペクトルに変化を生じるからである。それゆえ、N原子(もしくは分子)はthreefoldサイトに存在することが予想される。スペクトル中の 22° のピーク1は1層目のNb原子(Nb1)からNb1へのシャドーイング、 70° 付近のピーク2はNb1から3層目のNb原子(Nb3)への

シャドーイングと同定される(位置関係はグラフ下の図の矢印参照)。82°付近の強度の減少(矢印3)は、Nb3で散乱された Li^+ イオンがNb1により遮られるブロッキング(blocking)効果によるものである。注意すべきことはNb1-Nb3のシャドーイングとNb3-Nb1のブロッキングは面外散乱を含む過程(Nb1とNb3を結ぶ直線は散乱面に平行でない)である。Fig. 7.2の実線は3次元3原子モデルによる計算機シミュレーションの結果であり、実験データと良く一致しているように見える。

次に、 $[\bar{1}12]$ 方位に沿ってICISSスペクトルを測定

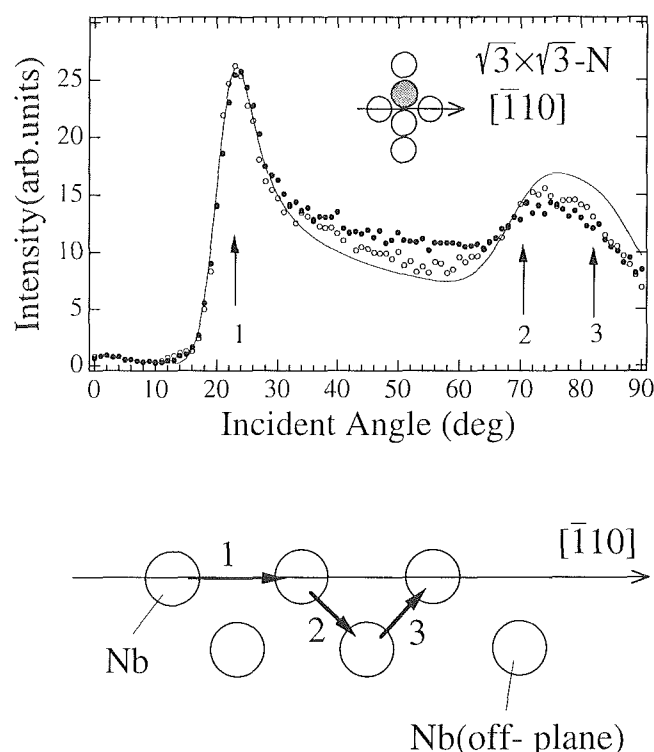


Fig. 7.2 ICISS spectra along the $[\bar{1}10]$ direction. Solid circles: experimental data of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -N surface. Open circles: experimental data of the clean surface. Solid line: calculated spectrum of the clean surface. The inserted figure shows the top view of the surface unit cell (Cf. Fig. 7.1) and the direction of the incident beam. The lower illustration shows the side view of the surface. The second-layer C atoms are not shown. The third-layer Nb atoms are off the beam-detector plane (see text). Arrows express the shadowing and blocking effect corresponding to those in the graph.

した (Fig. 7.3)。清浄表面における 15° と 75° のピークはそれぞれ Nb1-Nb1, Nb1-Nb3 のシャドーイングに対応している。表面に吸着した N 原子は新たに 30° 付近にピークを生じさせ (矢印 4), 前述の 2 つのピークの相対強度を減少させている。スペクトル中にただ 1 つだけ新しいピークが現れるという事実は, N 分子が表面で解離し, N 原子の吸着サイトはただ 1 つ (threefold サイト) であることを示唆している。

N 原子の位置を正確に求めるために, $[1\bar{1}2]$ 方位の ICISS スペクトルを測定した (Fig. 7.4)。清浄表面での 15° のピーク 1 は Nb1-Nb1 のシャドーイング, 52° のピーク 2 は 2 層目の炭素原子 (C2) から Nb3 へのシャドーイングに対応している。 82° 付近の強度の減少 (矢印 3) は Nb3-Nb1 のブロッキングに対応する。N 原子の吸着によって, 17° にピーク 4 が現れ, ピーク 2 が増大する。このことは N-Nb1 のシャドーイングの一部がピーク 2 に重なっていることを示している (矢印 5)。

$[1\bar{1}2]$ と $[11\bar{2}]$ 方位の ICISS スペクトル中の N-Nb1 の

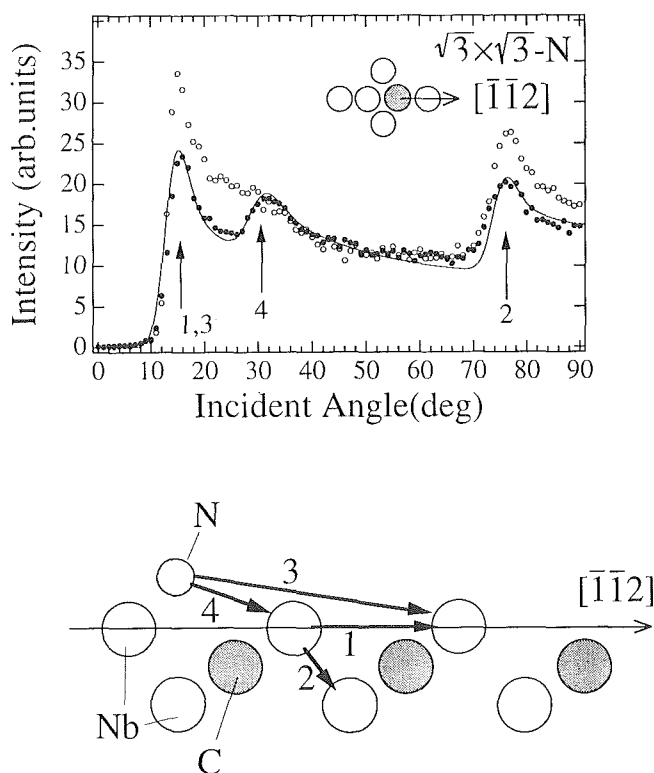


Fig. 7.3 ICISS spectra along the $[1\bar{1}2]$ direction. Solid circles: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-N surface. Open circles: clean surface. Solid line: calculated spectrum of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-N surface based on the model in Fig. 7.5. Illustrations mean the same as in Fig. 7.2.

シャドーイング角度から, N 原子の位置が C2 上の threefold サイトであると決定された (Fig. 7.5)。N 原子を表面から $1.14 \pm 0.05 \text{ \AA}$ の高さに置き, 1, 2 層目の緩和を清浄表面と同じにしたとき, 計算機シミュレーションの結果が最も実験データに一致する。誤差は主にシャドーイング角度の誤差に起因する。入射ビームの発散, 試料の傾きなどを考慮するとせいぜい 0.5° 程度であり $0.05 \text{ \AA}$ に対応する。

N と Nb の距離は $2.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$ であり, この値は δ -NbN 中の値 ($2.195 \text{ \AA}$) に近い。また $2.15 \text{ \AA}$ はそれぞれのイオン半径の和 $2.18 \text{ \AA}$ (Nb3+ : $0.72 \text{ \AA}$, N3- : $1.46 \text{ \AA}$) に近く, 共有結合半径の和 $2.04 \text{ \AA}$ (Nb : $1.34 \text{ \AA}$, N : $0.7 \text{ \AA}$) より少し大きい。NbC 中の Nb-C 結合がイオン性を持っていること (C がマイナス), N の電気陰性度が C より大きいことを考えると, 表面の N-Nb 結合はイオン性を持っていると考えられる。実際, δ -NbN 中でも電子が Nb から N に移動していることが電子状態計算により示されている^{12, 13)}。

ICISS では吸着子の被覆率を決定することができる。N 吸着による強度の減少が直接的に被覆率に対応

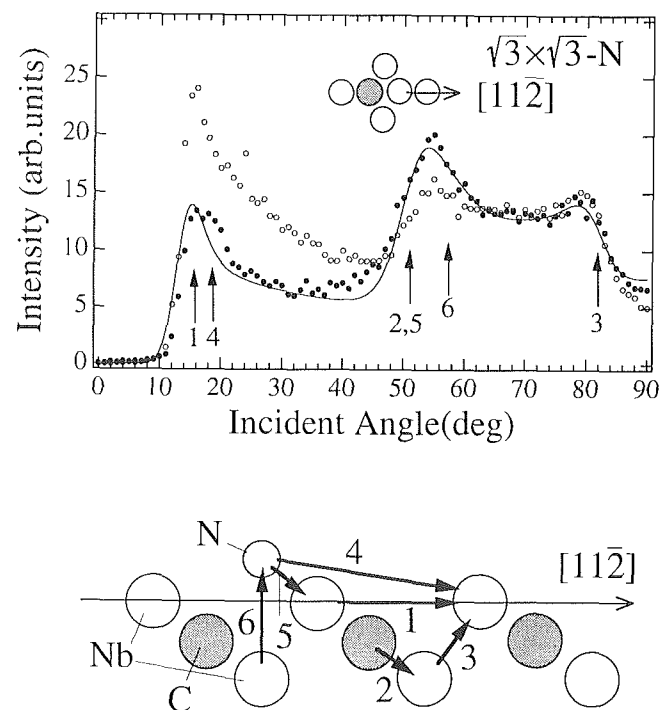


Fig. 7.4 ICISS spectra along the $[11\bar{2}]$ direction. Solid circles: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-N surface. Open circles: clean surface. Solid line: calculated spectrum of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-N surface based on the model in Fig. 7.5. Illustrations mean the same as in Fig. 7.2.

する。Fig. 7.3に示されるように、ピーク3とピーク4の間の角度では一つのN原子が一つのNb原子をシャドーイングするのでこの部分の強度の減少が即ちN原子の被覆率であり、 $0.33 \pm 0.1 \text{ ML (monolayer)}$ と見積もられる。Fig. 7.3とFig. 7.4中の実線はこの被覆率を用いた計算機シミュレーションの結果である。N原子の位置と被覆率から考えると、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ 表面はFig. 7.5のようであると結論される。ただし、RHEEDパターンがぼやけているので、N原子の周期性は完全ではない。

7. 3. 2 (2×2) 構造

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ 表面と同じ条件(入射ビーム, 散乱角)でICISSスペクトルを測定したところ, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[11\bar{2}]$ いずれの方位でも $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ 表面の結果に良く似ており, ピークの高さだけが異なることがわかった(Fig. 7.6)。このことは, N原子の吸着位

置が同じで, 被覆率だけが異なることを意味している。計算機シミュレーションにより, 被覆率は $0.5 \pm 0.1 \text{ ML}$ と見積もられた。本来の (2×2) 構造では被覆率は0.25か0.75になるはずで, 0.5というのは (2×1) 構造のものである。NbC(111)表面は3回対称性をもつので, もし (2×1) 構造が方向の違う三つのドメインに分かれているならば (2×2) と同等のRHEEDパ

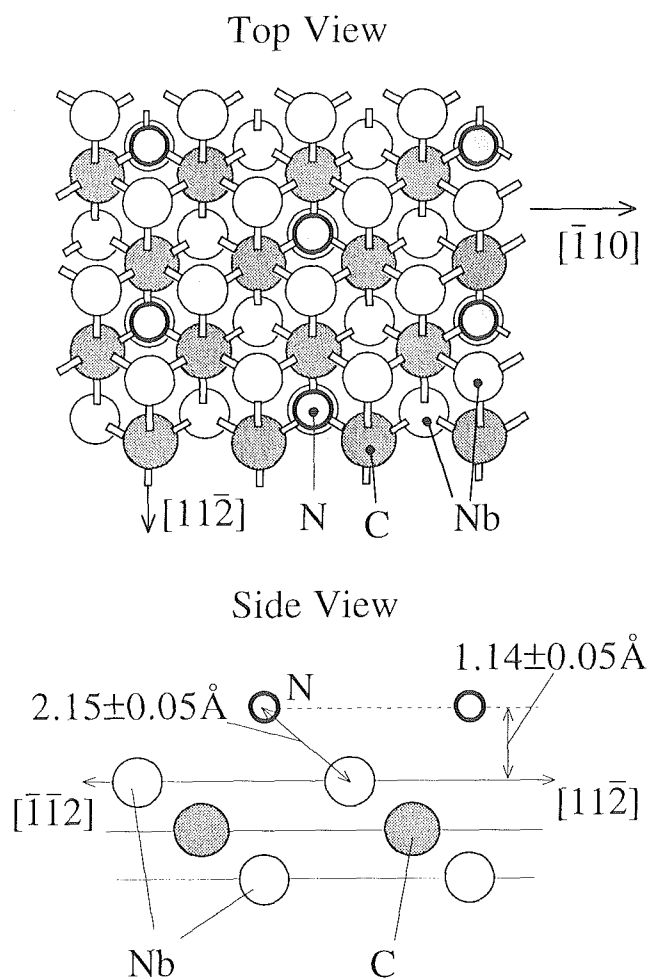


Fig. 7.5 Schematic views of the NbC (111) - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ -N surface. Relaxation observed in the clean surface remains unchanged. The coverage of N atoms is 0.33 ML (see text).

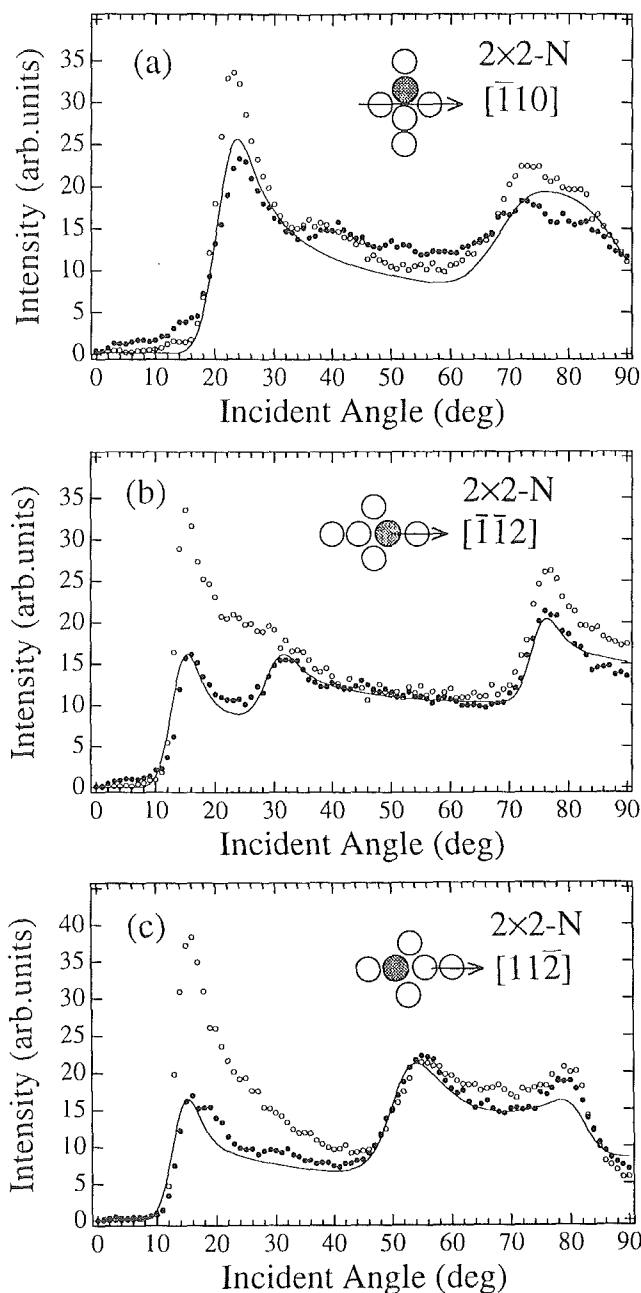


Fig. 7.6 ICISS spectra of the NbC (111) - (2×2) -N surface. (a) $[\bar{1}10]$, (b) $[\bar{1}\bar{1}0]$, (c) $[11\bar{2}]$. Solid circles: experimental data of the (2×2) -N surface. Open circles: experimental data of the clean surface. Solid lines: calculated spectra of the (2×2) -N surface based on the model in Fig. 7.7.

ターンが得られる。したがって、 (2×2) 表面構造は実は (2×1) で Fig. 7.7 のようであると考えられる。

(2×1) 構造が比較的高温で得られることから、ある程度の C が N に置換されて NbN の層を形成しているかもしれないという疑問がわくが、AES により N の量が試料加熱前後でほとんど変化しないことが確認されるので、その可能性は少ないと言える。

7. 4 要約

NbC(111)-N 表面の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ と (2×2) 構造が ICISS, RHEED により解析され、両構造とも N 原子の吸着位置は 2 層目 C 上の threefold サイト上表面から $1.14 \pm 0.05 \text{ \AA}$ の高さであると決定された。被覆率はそれぞれ 0.33ML と 0.5ML であり、 (2×2) 構造は実は (2×1) の 3 ドメイン構造であることがわかった。

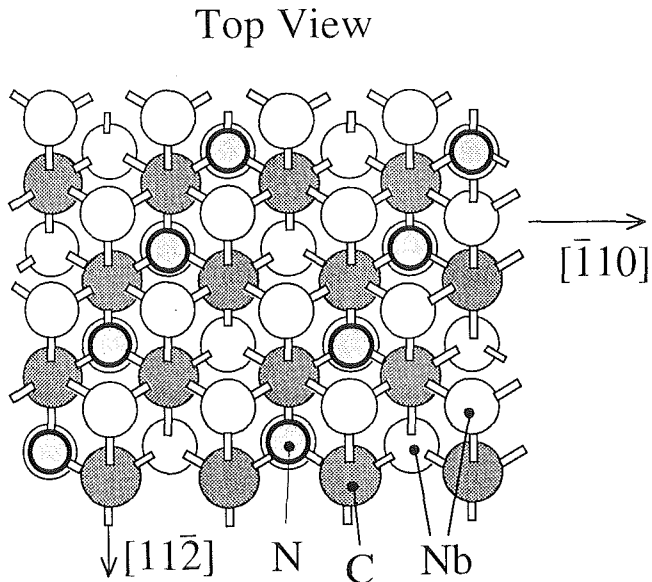


Fig. 7.7 Schematic views of the NbC (111) - (2×1) -N surface. Relaxation observed in the clean surface (Fig. 7.1) remains unchanged. The coverage of N atoms is 0.5 ML.

参考文献

- 1) L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic, New York, 1971).
- 2) E. K. Storms, The Refractory Carbides (Academic, New York, 1964).
- 3) K. Edamoto, T. Anazawa, E. Shiobara, M. Hatta, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani, Phys. Rev. B43, 3871 (1991).
- 4) K. Edamoto, E. Shiobara, T. Anazawa, M. Hatta, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani, J. Chem. Phys. 96(1), 842 (1992).
- 5) T. Aizawa, Y. Hwang, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 260, 311 (1992).
- 6) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B47, 13752 (1993).
- 7) S. Otani, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth 62, 211 (1983).
- 8) M. Aono and R. Souda, Jpn. J. Appl. Phys. 24, 1249 (1985).
- 9) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 303, 247 (1994).
- 10) R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley, and M. Aono, Surf. Sci. 225, 355 (1990).
- 11) G. Molière, Z. Naturforsch. A2, 133 (1947).
- 12) K. Schwarz, J. Phys. C10, 195 (1977).
- 13) B. Palanivel, G. Kalpana, and M. Rajagopalan, Phys. Stat. Sol. (b) 176, 195 (1993).

第8章 残された問題と将来展望

いくつかの新しい希土類多ホウ化物を見出し、 YB_{50} についてはSiを添加することで同形の構造を持つ $YB_{44}Si_{10}$ の単結晶を育成できるところまでこぎつけた。これを基にバルク物性、表面研究も緒についた。しかし、育成できた $YB_{44}Si_{10}$ 単結晶はクラックを含むことが多く、測定用試料を切り出すのも必ずしも容易でない。良質結晶を育成し、方位の指定できた単結晶試料を切り出せるようになることが、今後の研究にとって必要不可欠である。まだ、他の組成の化合物の単結晶育成には成功してかず、どのような方法でこれらの単結晶を育成していくか、というのも残された問題である。

一方、 B_{12} 多ホウ化物の結晶構造が複雑で、単位胞に含まれる原子の数が多いため、現れる物性現象は複

雑であり、またこれを理解してゆく上でも問題を難しくしている。しかし、これらを解決していくことこそがクラスター化合物の理解には欠かせないことであろうし、これを解決してゆくことから B_{12} 多ホウ化物の新しい物性なり応用なりが見えてくるのであろう。

我々のグループは引き続き、ホウケイ化イットリウム($YB_{41}Si_{12}$)を新しいテーマとしてこの問題に取り組んでゆくこととなった。二元系から三元系に広げることで問題解決のチャンスを増やそうとしている。SiのみならずCを含んだ三元系でも新しい化合物が次々見出されており、それらの中から良質結晶の育成できるもの、新しい性質を示すものが見つかることを期待している。

第9章 研究成果

9. 1 発表論文

- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa "Surface segregation in titanium carbide studied by low-energy Li^+ ion scattering", Surface Science 303, 179(1994).
- T. Tanaka, S. Okada and Y. Ishizawa, "A new yttrium boride: YB_{50} ", J. Alloys Comp. 205, 281(1994).
- P. A. Medwick, R. O. Pohl and T. Tanaka, "Glass-like properties of stoichiometric crystals", Springer Series in solid State Phys. 112, 313(1994).
- S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Preparation of (La, Ce) B_6 single crystals by the traveling solvent floating zone method", Jap. J. Appl. Phys. series 10, 114(1994).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "A structural analysis of the $\text{HfB}_2(0001)$ surface", Jap. J. Appl. Phys. series 10, 172(1994).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Effect of W segregation on oxidation of $\text{TiC}(001)$ studied by low-energy ion scattering and Auger electron spectroscopy", Surf. Sci. 15, 93(1994).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Determination of bond ionicity using low-energy D^+ scattering", Phys. Rev. B50, 1934(1994).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Bond ionicity of alkaline-earth oxides studied by low-energy D^+ scattering", Phys. Rev. B50, 4733(1994).
- S. Otani and Y. Ishizawa, "Preparation of TiB_2 Single Crystals by the Floating Zone Method" J. Crystal Growth 140, 451(1994).
- T. Anazawa, S. Tokumitsu, T. Itakura, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani, "Angle-Resolved Photoemission Studies of the Clean and Oxygen-Covered $\text{NbC}(110)$ Surface", Surf. Sci. 317, 124(1994).
- S. Otani and Y. Ishizawa, "Floating zone growth of TiB_2 single crystals using SHS rods", Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 3, 93(1994).
- R. Souda, K. Yamamoto, B. Tilley, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Charge exchange in low-energy proton-surface scattering studied by discrete $X\alpha$ cluster calculations", Phys. Rev. B50, 18489(1994).
- W. Hayami, R. Souda T. Aizawa and Y. Ishizawa "Three-dimensional three-atom model for computer simulation of impact-collision ion scattering spectroscopy" Surface Science 303, 247(1994).
- W. Hayami, R. Souda T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa "Structural analysis of the nitrogen-adsorbed $\text{NbC}(111)$ surface", Physical Review B50, 11074(1994).
- T. Aizawa, H. Ando, M. Kamo and Y. Sato, "Exchange of hydrogen on diamond(111) surface with gas-phase deuterium", 4th Intern. Conf. New Diamond Sci. Tech. 431,(1994).
- S. Otani, M. Higuchi, K. Hatta, K. Kodaira and Y. Ishizawa, "High temperature microhardness of Zr^- , Sc^- and Al^- doped rutile", J. Alloys Comp. 216, L17 (1994).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa "Low-energy H^+ , He^+ , N^+ , Ne^+ scattering from metal and ionic compound surfaces:neutrization and electronic excitation", Phys. Rev. B51, 4463 (1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Neutrization and negative-ion formation by impact of low-energy H^+ on ionic compound surfaces", Surf. Sci. 324, L349 (1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Charge exchange in low-energy D^+ scattering from O^- , CO^- and CsCl^- adsorbed $\text{Pt}(111)$ surfaces", Nucl. Instr. Methods B100, 389(1995).
- T. Aizawa, H. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato "Surface vibrational studies of CVD diamond", Diamond and Related Materials 4, 600(1995).
- S. Otani, H. Ohashi and Y. Ishizawa "Lattice Constants and Nonstoichiometry of WB_{2-x} ", J. Alloys Comp. 221, L8(1995).

- B. Tilley, T. Aizawa, R. Souda, W. Hayami, S. Otani and Y. Ishizawa, "Monolayer graphite on a tungsten-segregated TiC(100) surface", *Solid State Commun.* **94**, 685(1995).
- S. Otani and Y. Ishizawa, "Preparation of Mo_2C single crystals by the floating zone method", *J. Crystal Growth* **153**, 202(1995).
- S. Otani and Y. Ishizawa, "Preparation of WB_{2-x} single crystals by the floating zone method", *J. Crystal Growth* **154**, 81(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Band effect on inelastic rare-gas collisions with solid surfaces", *Phys. Rev. Letters* **75**, 3552(1995).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Electron promotion in low-energy rare-gas ion scattering from solid surfaces", *Surf. Sci.* **343**, 104(1995).
- H. Tokumitsu, T. Anazawa, K. Ozawa, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, T. Kato and S. Otani, "Interaction of Hydrogen with TaC(111) and NbC(111) Surfaces: Angle-Resolved Photoemission Study", *Phys. Rev.* **B51**, 4516(1995).
- T. Anazawa, H. Tokumitsu, K. Ozawa, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, T. Kato and S. Otani, "Angle-Resolved Photoemission Study of the Surface Electronic Structure of TaC(111)", *Surf. Sci.* **328**, 263(1995).
- K. Ozawa, T. Anazawa, H. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, S. Tanaka and S. Otani, "Adsorption of K on NbC(100) Photoemission and Thermal Desorption Study" *Surf. Sci.* **336**, 93(1995).
- K. Edamoto, T. Anazawa, S. Tokumitsu, A. Tanabe, R. Sekine, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani, "Surface Induced State on ZrC(111): Angle-Resolved Photoemission Study" *Solid State Comm.* **97**, 435(1995).
- Y. Ishizawa and T. Tanaka "Fermi surface of hexagonal tungsten carbide", *Chemistry of transition metal carbides and nitrides*, ed. S. T. Oyama, Blackie Academic and Professional, p. 121(1996).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa "Structural analysis of NbC(111)-O and NbC-D surfaces", *Surface Science* **346**, 158(1996).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, "Capture and loss of valence electrons in low-energy proton scattering from TiC(001)", *Sur. Sci.* **346**, 158(1996).
- T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa "Molecular adsorption of oxygen on transition-metal carbide", *Surf. Sci.* **645**, 357-358(1996).
- S. Otani and Y. Ishizawa "Thermionic Emission Properties of Boron-rich LaB_6 and CeB_6 Crystal Cathodes", *J. Alloys and Comp.* **245**, L18(1996).
- S. Otani and Y. Ishizawa "Preparation of ZrB_2 Single Crystals by the Floating Zone Method", *J. Crystal Growth* **165**, 319(1996).
- O. A. Louchev, S. Otani and Y. Ishizawa "Thermal analysis of float-zone traveling solvent crystal growth of LaB_6 ", *J. Appl. Phys.* **80**, 518(1996).
- R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, "Auger-type electron emission from energetic He^+ ions interacting with the $\text{LaB}_6(001)$ surface", *Surf. Sci.* **363**, 133(1996).
- R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, "Low-energy He and Ne scattering from Al(111) reionization versus autoionization", *Surf. Sci.* **363**, 139(1996).
- M. M. Korsukova, V. N. Gurin, S. Otani and Y. Ishizawa, "Solid solution hardening and atomic displacement parameters in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ crystals", *Solid State Commun.* **99**, 215(1996).
- O. A. Louchev, S. Otani and Y. Ishizawa, "The incorporation of convection in 1D models of float-zone and traveling solvent techniques", *J. Crystal Growth* **167**, 333(1996).
- S. Otani, R. Souda and Y. Ishizawa, "Crystal growth and thermionic emission properties of boron-rich LaB_6 and CeB_6 ", *J. Ceram. Soc. Jap.* **104**, 1088(1996).
- O. A. Louchev and S. Otani, "Marangoni convection and enhanced morphological stability in float-zone traveling solvent crystal growth of LaB_6 ", *J. Appl. Phys.* **80**, 6567(1996).
- O. A. Louchev and S. Otani, "Morphological Instability of the Solid-liquid Interface and the Supersaturation Gradient in Crystal Growth from a High Temperature Solution", *Phys. Rev.* **E54**, 6372(1996).
- S. Tokumitsu, T. Anazawa, A. Tanabe, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani,

- "Interaction of Hydrogen with ZrC(111) Surface: Angle-Resolved Photoemission Study" *Surf. Sci.* 351, 165(1996).
- K. Ozawa, S. Ishikawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani, "Cs Adsorption on a Polar NbC(111) Surface: Photoemission and Auger Electron Spectroscopy Studies", *Surf. Sci.* 364, L612(1996).
- K. Edamoto, T. Anazawa, S. Tokumitsu, A. Tanabe, R. Sekine, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani, "Surface Induced State on ZrC(111): Angle-Resolved Photoemission Study", *Solid State Comm.* 97, 435 (1996).
- E. Rokuta, N. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Nagao, M. Trenary, C. Oshima and S. Otani, "Vibrational Spectra of Oxygen on LaB₆(100), (110), and (111) Surface: A Comparative Study Using High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy", *J. Vac. Sci. & Tech.* A14, 1674(1996).
- N. Yamamoto, E. Rokuta, Y. Hasegawa, T. Nagao, M. Trenary, C. Oshima and S. Otani, "Oxygen Adsorption sites on the PrB₆(100) and LaB₆(100) Surfaces", *Surf. Sci.* 348, 133(1996).
- K. Ozawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani, "Potassium Adsorption on the Polar NbC(111) Surface: Core-Level Photoemission Studies", *Surf. Sci.* 357-358, 350 (1996).
- K. Nagaoka, H. Ogawa, N. Arai, S. Uchiyama, T. Yamashita, C. Oshima and S. Otani, "Energy Distribution of Field Emission Electrons from a Niobium <111> Tip", *Surf. Sci.* 357-358, 218(1996).
- N. Yamamoto, E. Rokuta, Y. Hasegawa, T. Nagao, M. Trenary, C. Oshima and S. Otani, "Oxygen Adsorption on LaB₆(100) and (111) Surfaces", *Surf. Sci.* 357-358, 708(1996).
- E. Rokuta, N. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Nagao, M. Trenary, C. Oshima and S. Otani, "Surface Phonon Dispersion Curves of the LaB₆(111) Surface", *Surf. Sci.* 357-358, 712(1996).
- S. Otani, T. Aizawa and Y. Ishizawa "Preparation of ReB₂ Single Crystals by the Floating Zone Method", *J. Alloys and Comp.* 252, L19(1997).
- T. Tanaka et al. "Nature of 1385.6 and 1438 eV positive glitches in the transmission function of YB₆₀ soft x-ray monochromator", *J. Appl. Crystallography* 30, 87(1997).
- T. Tanaka, S. Okada and Y. Ishizawa, "Single crystal growth of a new YB₆₀ family compound: YB₄₄Si₁₆", *J. Solid State Chem.* 133, 55(1997).
- T. Tanaka, S. Okada, Y. Yu and Y. Ishizawa, "A new yttrium boride: YB₂₅", *J. Solid State Chem.* 133, 122 (1997).
- I. Higashi, K. Kobayashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Structure refinement of YB₆₂ and YB₅₆ of YB₆₆-type", *J. of Solid State Chem.* 133, 16(1997).
- I. Higashi, T. Tanaka, K. Kobayashi, Y. Ishizawa and M. Takami, "Crystal structure of YB₄₁Si₁₂", *J. Solid State Chem.* 133, 11(1997).
- T. Tanaka, S. Okada and V. N. Gurin, "A new scandium boride: ScB₁₉", *J. Alloys and Comp.* 267, 211 (1998).
- Y. Sakairi, M. Takeda, K. Kimura and T. Tanaka, "Modulated photoconductivity in YB₆₆", *J. Solid State Chem.* 133, 195(1997).
- C. L. Perkins, M. Trenary and T. Tanaka, "Structure and Chemistry of the YB₆₆(100) Surface", *J. Solid State Chem.* 133, 31(1997).
- O. A. Louchev and S. Otani, "Morphological Instability and Supersaturation threshold pull rates in Float-Zone Traveling Solvent Crystal Growth of LaB₆", *J. Crystal Growth* 177, 226(1997).
- K. Ozawa, S. Ishikawa, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani, "Potassium Adsorption on the Polar NbC(111) Surface: Angle-resolved Photoemission Study", *Surf. Sci.* 380, 250(1997).
- K. Ozawa, T. Iwasaki, K. Edamoto, S. Tanaka and S. Otani, "Na Adsorption Process on a ZrC(100) Surface", *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 142(1997).

9. 2 試料提供

- 大谷茂樹 平成6年9月9日 米国アリゾナ州立大
二ホウ化チタン単結晶。
- 田中高穂 平成6年12月18日 Hahn-Meitner-Institute
Berlin YB₆₆単結晶。
- 田中高穂 平成6年12月18日 Nat. Inst. Stand. Tech.
YB₆₆単結晶。
- 大谷茂樹 平成7年5月15日 米国バージニア州立大
炭化モリブデン単結晶。
- 大谷茂樹 平成7年9月20日 独国マックスプランク

微構造物理研究所 炭化チタン単結晶。
大谷茂樹 平成9年1月22日 独国マックスプランク
材料科学研究所 炭化チタン単結晶。
大谷茂樹 平成9年3月21日 理化学研究所 六ホウ
化セリウム単結晶。

9. 3 特許出願

田中高穂・石沢芳夫 平成6年10月3日 特願平
6-263222 「希土類多ホウ化物結晶の製造法」。
大谷茂樹・石沢芳夫・竹之内智 平成6年10月3日
特願平6-263225 「二ホウ化タングステン単結晶の
育成法」。
大谷茂樹・石沢芳夫 平成6年11月21日 特願平
6-311192 「六ホウ化ランタン単結晶の育成法」。
田中高穂・石沢芳夫 平成7年10月2日 特願平
7-278370 「ホウケイ化イットリウムとその希土類
置換体」。
田中高穂・石沢芳夫 平成7年10月2日 特願平
7-278368 「 YB_{60} 結晶体の製造方法」。
大谷茂樹・石沢芳夫 平成7年12月21日 特願平
7-349874 「六ホウ化希土類単結晶の育成法」。
大谷茂樹・左右田龍太郎, 石沢芳夫 平成7年12月21
日 特願平7-349891 「六ホウ化希土類電子放射材
料」。
大谷茂樹, 石沢芳夫・ウラジミール・N・グリーン・マリ
ア・M・コルスコバ 平成8年6月13日 特願平

8-174105 「六ホウ化ランタン・セリウム熱電子放
射陰極材」。

田中高穂・石沢芳夫・岡田 繁 平成8年7月18日
特願平8-209137 「ホウケイ化イットリウムとその
希土類置換体」。

大谷茂樹・石沢芳夫・竹之内智 平成8年9月13日
特願平8-265574 「二ホウ化ジルコニウム単結晶の
育成法」。

大谷茂樹・石沢芳夫・竹之内智 平成9年3月13日
特願平9-79038 「二ホウ化ハフニウム単結晶の育成
法」。

大谷茂樹・相澤 俊・石沢芳夫 平成9年3月14日
特願平9-81913 「二ホウ化レニウム単結晶の育成
法」。

大谷茂樹・石沢芳夫・竹之内智 平成9年3月28日
特願平9-94950 「六ホウ化カルシウム結晶の育成
法」。

9. 4 受賞・表彰

田中高穂 科学技術庁長官賞 平成6年5月20日
「六十六ホウ化イットリウム(YB_{66})を用いた放射光
軟X線分光素子の開発」。

大谷茂樹, 日本セラミックス協会 学術賞 平成9年
5月11日 「高融点単結晶の育成に関する研究」。

発 行 日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第102号
希土類多ホウ化物の研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
