

フローティングゾーン法による Fe_2TiO_5 単結晶の育成

大石修治*・米田寿之**・田草川信雄***

(平成5年5月27日受理)

Growth of Fe_2TiO_5 Single Crystals by the Floating Zone Method

Shuji OISHI*, Toshiyuki YONEDA**, and Nobuo TAKUSAGAWA***

Single crystals of Fe_2TiO_5 were grown by the floating zone (FZ) method using an infrared heating furnace. The rods of grown single crystals were up to 8 mm $\phi \times$ 45 mm in size, dark brown in color, and had a metallic luster. The facets were observed on the surfaces of necked crystal rods. Also, the single crystals grown by the seeding procedure had facets. The necking and seeding procedures were effective to grow Fe_2TiO_5 single crystals of high quality by the FZ method.

1. 緒 言

Fe_2TiO_5 結晶は、ルーマニアやドイツ等に産し、ギイタチタン石 (Pseudobrookite) として知られている¹⁾。この Fe_2TiO_5 単結晶は、引き上げ法²⁾、C V T法^{3,4)}およびフラックス法^{5~8)}で育成されている。フローティングゾーン (FZ) 法による Fe_2TiO_5 単結晶の育成についての報告は全く見当たらない。しかしながら、鉄とチタンの複酸化物であるチタンテッ鉱 FeTiO_3 単結晶の FZ 育成は報告されている⁹⁾。F Z法では、るつぽを用いないため、不純物が混入しない高純度単結晶を育成できる。

本研究では、大型で高品質の Fe_2TiO_5 単結晶の FZ 育成を目的とした。単結晶育成のランプ電力を決定し、結晶成長におよぼすネッキングや種子結晶の影響などを調べた。育成した単結晶を観察し、格子定数や密度を測定した。それらの結果をここに報告する。

2. 実 験 方 法

出発原料には、特級試薬の Fe_2O_3 と TiO_2 (ルチル) を用いた。まず、 Fe_2O_3 と TiO_2 をモル比で 1 : 1 になるように混合した。その混合物を 2 種類 (直径 5 および 10 mm) の天然ラテックス製のラバーチューブに詰め、98 MPa の静水圧で丸棒 (直径 : 4 または 8 mm, 長さ : 30~100 mm) を作成した。その丸棒を試料棒とした。

* 物質工学科 助教授

** 大学院博士前期課程

*** 物質工学科 教授

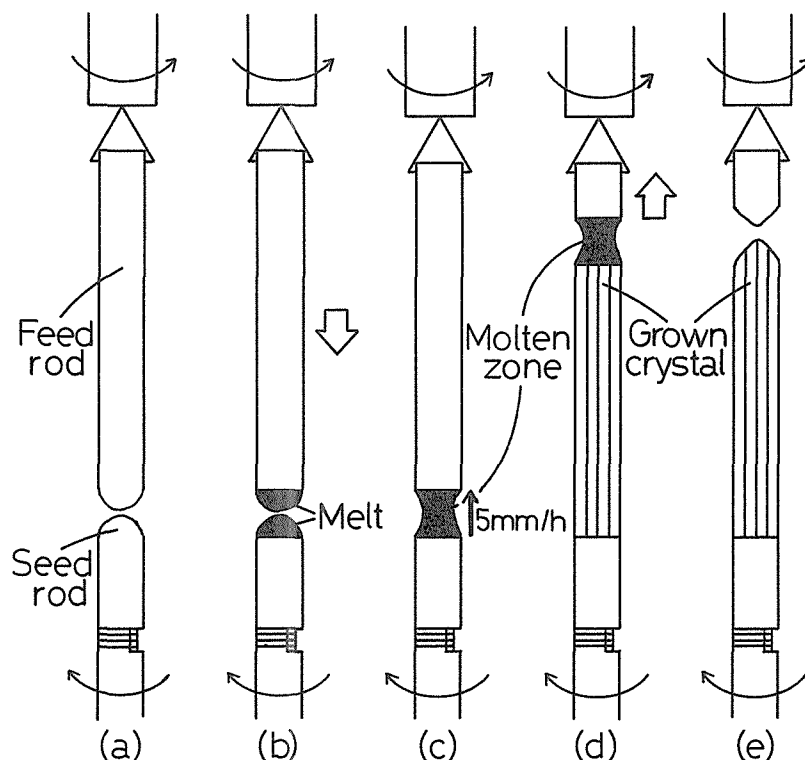


Fig. 1 Schematic drawing of the floating zone growth of Fe_2TiO_5 single crystals.

単結晶育成には、1.5 kWハロゲンランプを加熱光源とした単楕円型赤外線集中加熱単結晶製造装置（ニチデン機械㈱製、SC-15HS-MP）を使用した。試料棒の先端に直径約1 mmの穴をあけ、ニッケル線を通して炉の上部シャフトの下端につるした（図1(a)）。また、別の試料棒を下部シャフトの上端にも固定した（図1(a)）。上方の試料棒は溶融・固化して単結晶となる原料棒であり、下方の試料棒は多結晶質の種子結晶となる。試料棒をそれぞれ逆方向に30 rpmで回転させた（図1(a)～(e)）。続いて、炉内の様子をスクリーンで観察しながら、約3 V/minの速度で電圧を上げて、上下の試料棒の先端を加熱した。試料棒の融点に近づくと、約1 V/minに速度を下げた。試料棒が溶融するランプ電圧（直径4 mmの試料棒：約55 V（約570 W）、直径8 mmの試料棒：約63 V（約710 W））まで到達すると、上部シャフトの位置を下げて、上部と下部の試料棒に生成した溶融部（図1(b)）を接合させて浮遊帯を形成した（図1(c)）。次に、ランプ電圧を一定に保ったまま、炉を5 mm/hの速度で上方に移動させて単結晶を育成した（図1(d)）。育成を終了した後、約1 V/minの速度でランプ電圧を下げた。ただし、融液が固化する直前に上部シャフトの位置を上げて、上部と下部の試料棒を切り離れた（図1(e)）。ランプ電圧が0 Vになった後、育成した単結晶を炉から取り出した。

ネッキングした結晶の育成実験では、直径4 mmの試料棒を用い、ランプ電圧を約55 V、

育成速度を5 mm/hとした。ネッキングの際には、上部シャフトの位置を調節して浮遊帯の太さを変化させ、それに伴いランプ電圧を55～53 Vの間で調節した。

種子用の単結晶には、あらかじめフラックス法で育成¹⁰⁾した Fe_2TiO_5 単結晶を用いた。種子単結晶を下部の試料棒に埋め込んだ。単結晶育成には、直径4 mmの試料棒を用い、ランプ電圧を約55 V、育成速度を5 mm/hとした。種子単結晶の〈001〉方向を、単結晶の育成方向と平行に配置した。

生成した単結晶を観察し、粉末X線回折法によって同定した。定方位X線回折法で、単結晶の成長方向を決定した。内部標準物質（ケイ素：99.9 %）を用いた粉末X線回折線から、単結晶の格子定数を測定した。さらに、ピクノメーター法で、室温における単結晶の密度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 単結晶の育成

3.1.1 溶融試験と単結晶育成

成形した $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 試料棒が溶融するランプ電力を確認した。続いて、単結晶育成のランプ電力を決定し、融液中に自然発生する結晶核から単結晶を育成した。

直径4 mmの試料棒を加熱すると、約570 W（約55 V）で溶融した。その電力のままで、溶融した部分を接合して、浮遊帯を形成した。浮遊帯は、非常に安定していた。試料棒が溶融するランプ電力と単結晶育成のランプ電力は、ほぼ一致していた。これは、 Fe_2TiO_5 の試料棒と融液の赤外線吸収係数がほとんど等しいためであろう。

直径8 mmの試料棒を加熱すると、約710 W（約63 V）で溶融した。その電力のままで、溶融した部分を接合して、浮遊帯を形成した。浮遊帯は、非常に安定していた。その浮遊帯の様子を図2に示す。試料棒が溶融するランプ電力と単結晶育成のランプ電力は、直径4 mmの試料棒の場合と同様に、ほぼ一致していた。

上述のように、直径4 mmの試料棒を用いた時の育成電力は、直径8 mmの場合の約80 %であった。本研究で用いた赤外線集中加熱炉は、赤外線が集中する焦点を中心に同心球状の温度勾配を持っている。その温度勾配は非常に大きい¹¹⁾。当然、太い試料棒の外周部まで溶融するためには、大きなランプ電力が必要である。その時、太い試料棒ほど、温度勾配が急な条件下で単結晶を育成することになる。急な温度勾配は、単結晶のクラック発生の原因となるので好ましくない。単結晶育成のランプ電力は、物質の違いや試料棒の直径に依存する。

育成した Fe_2TiO_5 単結晶の一例を図3に示す。単結晶は、黒褐色で金属光沢をもっていた。最長45 mmの単結晶を育成できた。単結晶の育成初期の部分にはクラックが見られた。単結晶中でクラックが生じた部分は、割ってみると、図4に示すような1～2 mm程の結晶片の集合体であった。これは、多数の結晶核が発生し、それらが無配向に成長したために、小さな結晶片だけが生成したと考えられる。試料棒を単に溶融・固化させるだけでは高品質な単結晶を育成できないことがわかった。

3.1.2 ネッキング

ネッキングした結晶の育成実験で得た Fe_2TiO_5 単結晶（直径4 mm、長さ30 mm）を図5

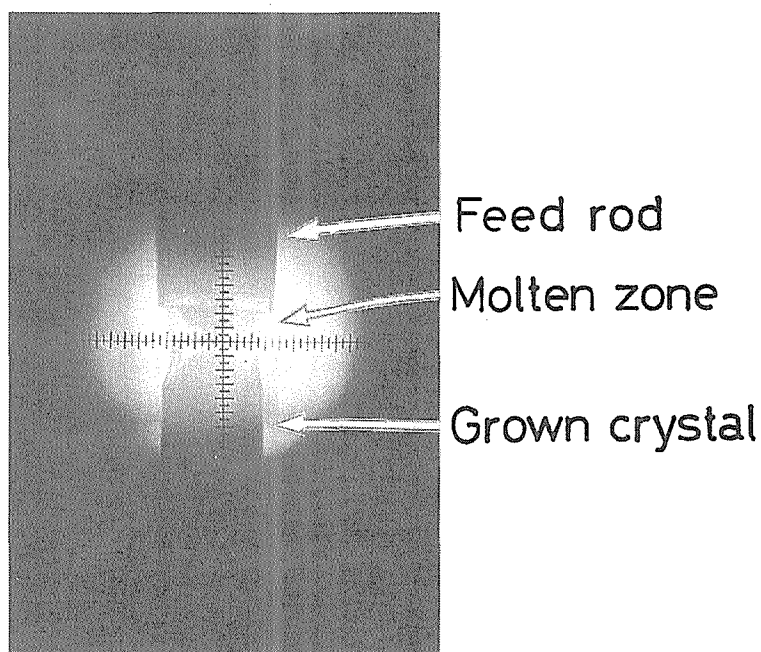


Fig. 2 Floating molten zone in the infrared heating furnace.

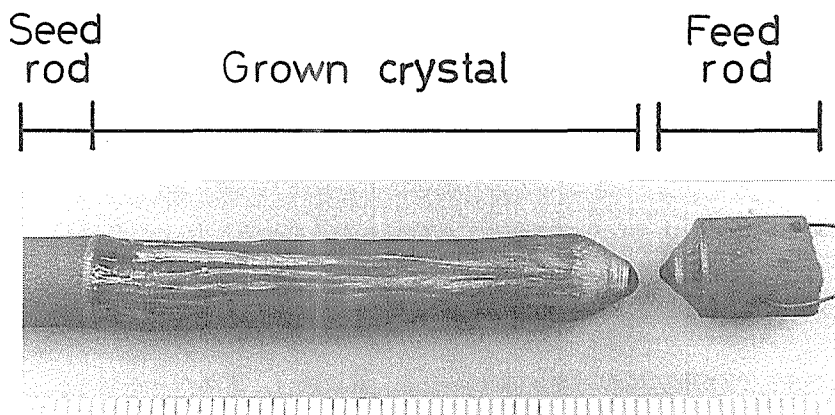


Fig. 3 As-grown Fe_2TiO_5 crystal rod (1 div. = 1 mm).

に示す。生成した単結晶の育成初期の部分にはクラックが見られ、微細な結晶片が生成していた。しかし、ネッキング以後に成長した結晶（左端部分）にはファセットが観察された。ファセットをもつ結晶は高品質であると考えられる。育成を開始した時点では微細な結晶の集合体であったが、ネッキングによって結晶成長の方向が限定されたために、それ以後の部分単結晶になった。ネッキングは、転位密度を減少させたり、多結晶質の種子

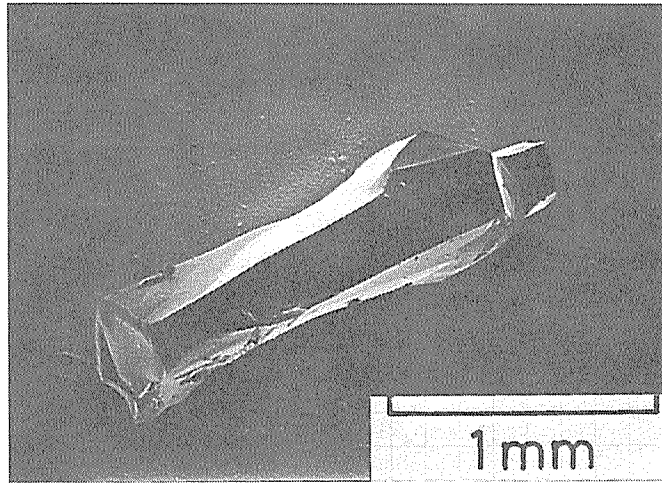


Fig. 4 Small Fe_2TiO_5 crystal grown in crystal rod.

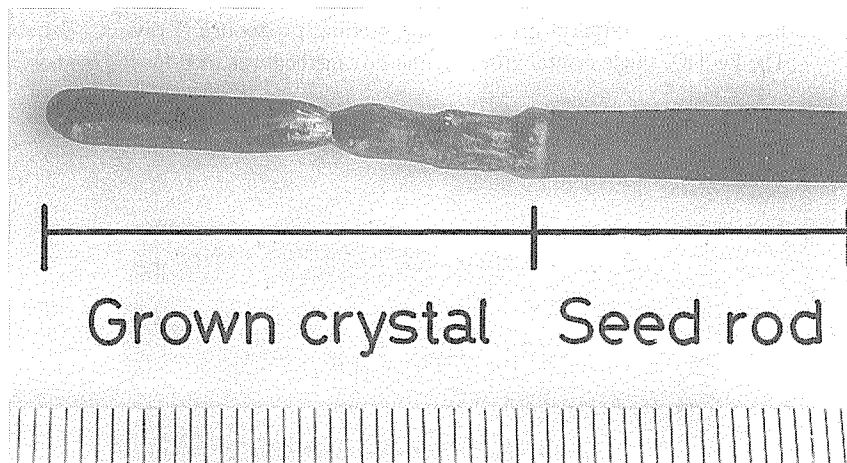


Fig. 5 Necked rod of Fe_2TiO_5 crystal (1 div. = 1 mm).

から単結晶を育成するのに有効であるとされている¹²⁾。本研究における Fe_2TiO_5 単結晶の場合でも、ネッキングによると、高品質な単結晶を育成できた。

3.1.3 種子単結晶の使用

種子単結晶を用いる結晶育成実験で得た Fe_2TiO_5 単結晶（直径 4 mm，長さ 40 mm）を図 6 に示す。単結晶の A—C 部分にファセットが現われた。ファセットをもつ単結晶の別の例を図 7 に示す。図 6 と 7 から明らかなように、それぞれ隣り合うファセットがなす稜の方向は、単結晶の育成方向と一致していた。育成した Fe_2TiO_5 単結晶はファセットをもち、高品質であった。種子単結晶を用いて結晶を育成すれば、高品質な単結晶を育成できることがわかった。

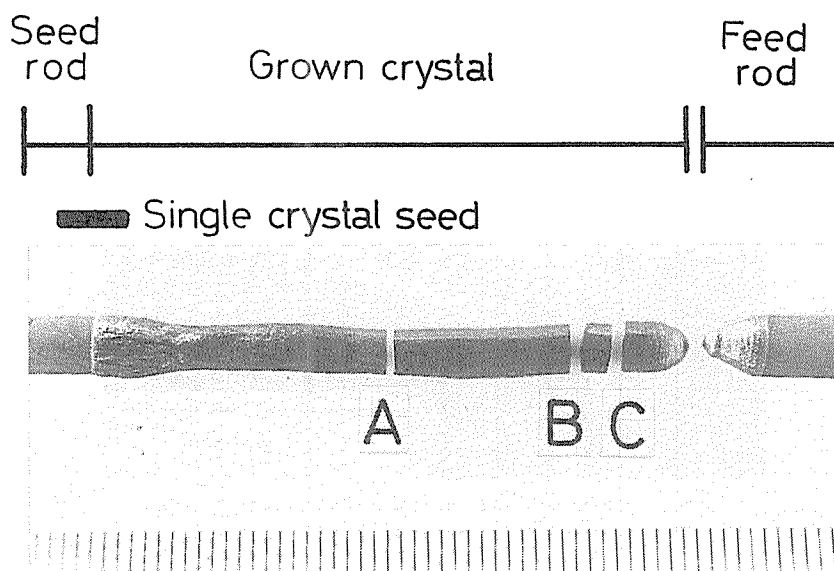


Fig. 6 Fe_2TiO_5 single crystal grown by the seeding procedure (1 div. = 1 mm).
The Fe_2TiO_5 single crystal grown by the flux method was used for the seed crystal.

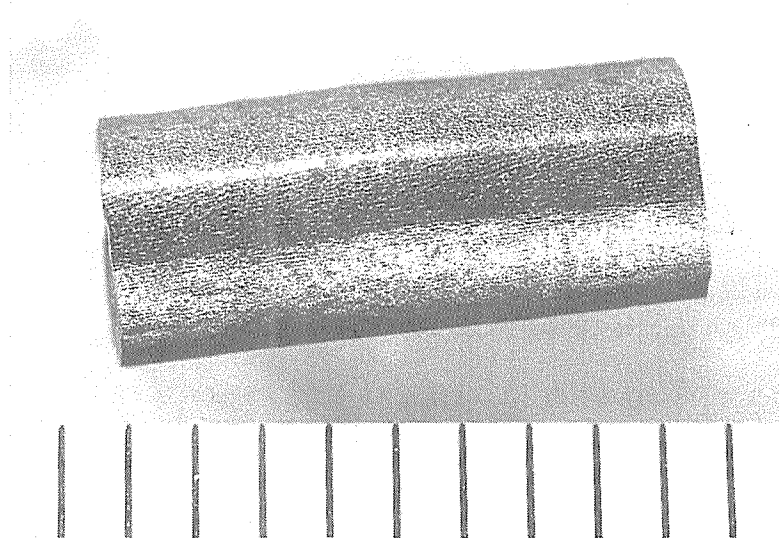


Fig. 7 Fe_2TiO_5 single crystal having facets (1 div. = 1 mm).

3.2 結晶の評価

育成した単結晶の粉末X線回折線は、JCPDS カードのギイタチタン石の文献値のそ

れ¹³⁾と一致した。したがって、育成した単結晶を斜方晶の Fe_2TiO_5 と同定した。なお、 Fe_2TiO_5 結晶が単斜晶に属するという報告^{7,8,14)}もある。単斜晶の Fe_2TiO_5 結晶の粉末X線回折図形では、面間隔が10.0と8.8Åに回折線が現われることが特徴的である¹⁴⁾。本研究で得た単結晶の粉末X線回折図形にはそれらの回折線は全く現われなかったので、得た単結晶を斜方晶の Fe_2TiO_5 とした。

種子単結晶を用いて育成した Fe_2TiO_5 単結晶(図6に示す単結晶のA—B部分)を配向させたX線回折図形には、(230)、(240)および(270)面の回折線しか現われなかった。また、単結晶のB—C部分を成長方向に垂直に配向させたX線回折図形には、(001)面の回折線しか現われなかった。したがって、育成した単結晶のファセットは(hk0)面で、単結晶は〈001〉方向に成長したと考えられる。すなわち、種子単結晶の方位を指定すれば、成長する単結晶の方向が決まることがわかった。

育成した Fe_2TiO_5 単結晶の格子定数は、 $a = 9.79 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.97 \pm 0.01 \text{ \AA}$ および $c = 3.70 \pm 0.01 \text{ \AA}$ であった。この値は、JCPDSデータの値($a = 9.81 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.95 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.73 \text{ \AA}$)¹³⁾とよく一致している。

育成した Fe_2TiO_5 単結晶の密度は、 $4.42 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ であった。これは、本研究で測定した格子定数を用いた算定値 4.41 g/cm^3 とよく一致した。

以上の結果によると、育成した Fe_2TiO_5 単結晶は化学量論組成の高品質な単結晶であることがわかった。

4. 結 論

フローティングゾーン法によって、 Fe_2TiO_5 単結晶を初めて育成した。ネッキングや種子結晶を使用すると、高品質な単結晶を育成できた。

育成実験の一部に協力された物質工学科の加藤敦也君(平成4年度卒業生;現在、関西ペイント(株))に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) E. S. Dana, W. E. Ford, "A Textbook of Mineralogy", John Wiley & Sons, New York, Charles E Tuttle Company, Tokyo, (1972) p. 693.
- 2) D. S. Ginley, R. J. Baughman, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1539 (1976).
- 3) W. Piekarczyk, P. Peshev, A. Toshev, A. Pajackowsha, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 587 (1978).
- 4) W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth*, **89**, 267 (1988).
- 5) B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **7**, 368 (1970).
- 6) G. Garton, S. H. Smith, B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 588 (1972).
- 7) M. Drofenik, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan, M. Bakker, D. Kolar, *J. Solid State Chem.*, **40**, 47 (1981).
- 8) M. Drofenik, D. Hanzel, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1457 (1982).
- 9) 武居文彦, 光熱技術, 99 (1987).
- 10) 大石修治, 米田寿之, 加藤敦也, 田草川信雄, 第8回日本セラミックス協会関東支部研究発表会

講演要旨集, (1992) p. 27.

11) 武居文彦, 応用物理, **47**, 1166 (1978).

12) B. R. Pamplin, "Crystal Growth", 2nd ed., Ed. B. R. Pamplin, Pergamon Press, Oxford, (1980)
pp. 1~21.

13) JCPDS カード 9-182.

14) M. Shiojiri, S. Sekimoto, T. Maeda, Y. Ikeda, K. Iwauchi, *Phys. Status Solidi A*, **84**, 55 (1984).