

Title	Study on Single Crystal Growth of Group IVa and Group Va Transition Metal Carbides by a Floating Zone Technique
Author(s)	Otani, Shigeki
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24597">https://hdl.handle.net/11094/24597</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・（本籍）	おお 大	たに 谷	しげ 茂	き 樹
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6601	号	
学位授与の日付	昭和59年9月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	フローティング・ゾーン法によるIVa族及びVa族遷移金属炭化物 の良質単結晶育成に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 池田 重良 教授 菅 宏 教授 河合 七雄			

### 論 文 内 容 の 要 旨

IVa族及びVa族遷移金属炭化物は、物質中最高の融点（2648—3983℃）と高い硬度（16000—29000 MN/m<sup>2</sup>）並びに金属的な電気伝導性を示す。しかも、無機化合物中で最も広い不定比組成領域を示す特異な化合物でもある。

従来、基礎から応用に至るさまざまな分野で研究が行なわれているが、信頼のできるデータが少ない。その原因は組成の均一な、純度の高い、結晶性の良い単結晶を得ることが困難な点にあった。そこで、これらの問題を解決するために、高周波誘導加熱によるフローティング・ゾーン法により、単結晶の育成に関する研究を行なった。

本研究の具体的な内容は次の3つの課題に分けられる。先づ、巾広い不定比組成領域（例えば、T<sub>1</sub>C<sub>x</sub>, x = 0.5—1.0）の高融点物の化学組成が一定の単結晶をいかに作成するか。第2は、単結晶の育成にとって最も重要な固液界面を制御するために、いくつかのモデルについて計算を行なった。第3は、単結晶の評価であり、主に主成分の化学分析、結晶性及びそれに関する測定を行なった。

均一な目的組成をもつ単結晶を育成するための新しい方法である modified zone leveling 法を試みた。この原理は、育成中、融帯組成を目的とする結晶組成と共存する液相組成に保つところにある。このため、単結晶育成条件下における相関係を実験的に決めてこれを用いた。また融帯からの蒸発化学種と量を調べ、蒸発による組成変化を打ち消すように、供給焼結棒の組成を制御することにより、均一な目的組成をもつ単結晶を育成した。

一方、単結晶の結晶性は界面の形状によって支配される。これは温度分布に依存する。よって、温度分布の計算より、固—液界面の形状を決定した。加熱条件によって界面形状が著しく変化することが明

らかになり、この結果を用いて、結晶性のよい単結晶を育成した。

このようにして育成された単結晶について組成とその均一性、不純物の精製のされ方、組成・格子定数・密度の関係、結晶性、成長軸、成長機構等を調べた。さらにそれらについて、IVa族とVa族による差、育成温度による差等に注目して、相互に比較した。炭化物単結晶の経験と温度分布の推移結果より、高融物質の単結晶育成についての問題点を考察した。

最後にこれらの単結晶を用い、物質に関する測定を行ない、従来の結晶のデータと比較し検討した。

### 論文の審査結果の要旨

高融点物質の単結晶は、過酷な条件下でも使用できる材料としての要求が強いのみでなく、物質科学としての研究にも不可欠であり、その育成に関する研究の発展が期待されていた。IVa族及びVa族遷移金属炭化物は、物質中最高の融点をもつ物質群を形成するので、その単結晶育成には、高融点故の困難さ以外に、広い不定比組成領域をもつことによる組成の制御ならびに高純度化の困難さが大きな障害となっていた。

大谷茂樹君は、このような障壁に挑戦して、高周波誘導加熱のフローティング・ゾーン法による炭化物単結晶の育成ならびに育成された結晶の特性づけを行なうとともに、結晶棒内部の温度分布を計算により求め、育成条件の検討を行なった。さらに、育成された単結晶の電気伝導の測定を行ない、下記のような知見を得た。

すなわち、(1)3000℃以上の高温において融帯を安定に保持する技術を確立した。(2)蒸発と界面における炭素の分配を考慮することにより、均一な目的組成をもつ単結晶の育成法(modified zone leveling法)を見出した。(3)高周波加熱のモデルを用いることにより、はじめて界面形状が議論できるようになった。又、このモデルを指針として最適育成条件を求め、単結晶を育成することに成功した。(4)このようにして得られた結晶について、組成とその均一性、不純物、結晶性等の特性づけを行なったところ、従来の結晶に比べ、良質の単結晶であることが明らかになった。(5) 電気抵抗の組成依存性は、二成分合金における電気抵抗変化の考え方を用いて、定性的に説明することができた。

以上の研究成果は、炭化物の単結晶育成に関する新たな知見をもたらしたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。