

## Cr·Fe·Si系単結晶の結晶構造とモルフォロジー

岩永 浩・柴田 昇・元島 栖二\*

広松 一男\*\*・上原 勝景\*\*

（1989年4月28日受理）

### Crystal Structure and Morphology of Single Crystals of Cr·Fe·Si System

Hiroshi IWANAGA, Noboru SHIBATA, Seiji MOTOJIMA,  
Kazuo HIROMATU and Katuaki UEHARA

#### Abstract

Single crystals of new ternary compounds (Cr·Fe·Si) were obtained on the surface of substrate stainless steel plate by the in-situ CVD method using a mixture of gases of  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  and  $\text{H}_2$ . They are classified into two types; (1) hollow pillar crystals of  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{Si}_3$  composition which have the hexagonal structure and lattice constants of  $a = 6.788$  and  $c = 4.730$  Å and (2) polyhedral crystals of  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{Si}$  which have the cubic structure and lattice constant of  $a = 5.671$  Å. Morphological studies of these crystals were carried out by SEM.

#### 1. 緒 論

従来ケイ化鉄の単結晶はゾーンメルト法、チョクラスキー法によって作られ、ケイ化クロームの単結晶は熔融クロームから作られている。我々は  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスを鉄基板上へ流す CVD 一段合成法により、ケイ化鉄結晶<sup>1)</sup> を作製し、さらに  $\text{CrCl}_2$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスと Si 基板との反応、または  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスと Cr 粉末との反応によって、ケイ化クローム結晶を成長させ、得られた結晶のモルフォロジーなどについて報告した<sup>2)</sup>。また、我々は三元系結晶である  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{Si}_3$  の六方晶系ホロー結晶に関する研究結果の一部を報告した<sup>3)</sup>。本報告では、 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{Si}_3$  の六方晶系ホロー結晶の成長過程と組成、格子定数および  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{Si}$  の立方晶系多面体結晶のモルフォロジーの詳しい観察と格子定数などについて述べる。

\* 岐阜大学工学部応用化学科

\*\* 三菱重工業株式会社長崎研究所

## 2. 実験方法

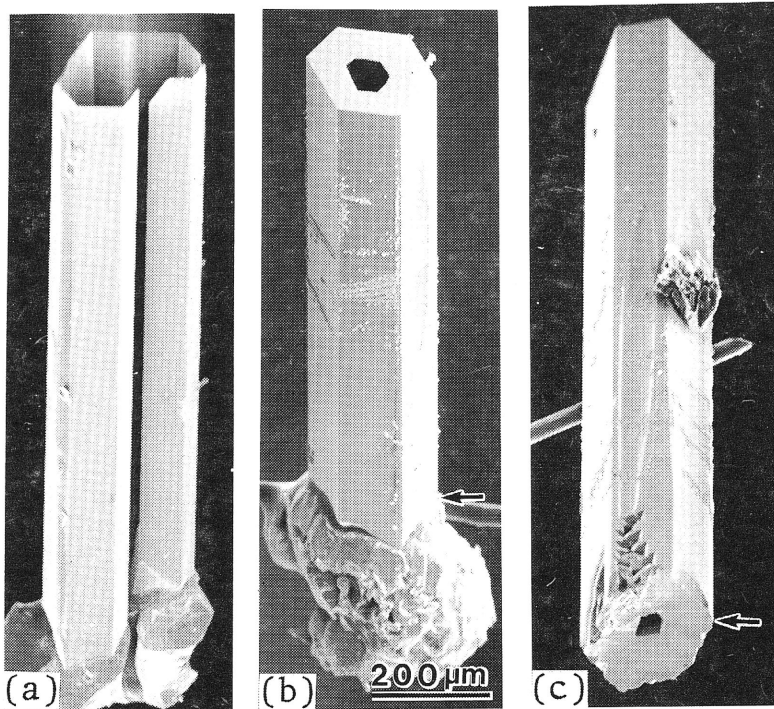
Cr・Fe・Siの三元系化合物結晶は、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ と $\text{H}_2$ の混合ガスとステンレス基板（SUS 302または310）とを用いた一段CVDによって成長させた。Si基板上やエッジに六角柱状のホロー結晶が、その根元付近に14面体結晶が、成長温度1100°C、成長時間1時間で得られた。これらの結晶のモルフォロジーの詳細な観察は、SEMを用いて行った。また、X線ラウエ写真と振動写真から、これらの結晶の面指数や格子定数を決定し、非分散型エネルギー分析（EDX）で成分元素を、また、超高速広域マルチアナライザー（CMA）を用いて、その組成を調べた。

## 3. 六角柱状ホロー結晶

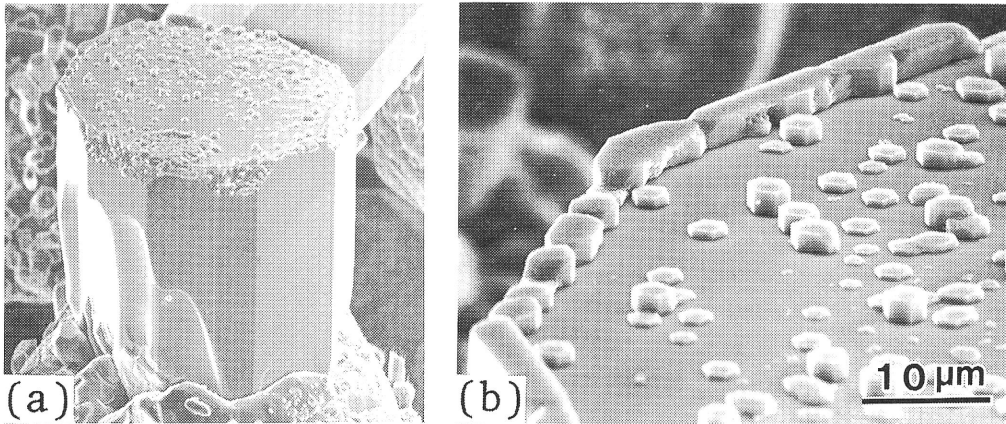
横型炉内のステンレス基板 SUS 302（Fe 68~70, Cr 17~19, Ni 8~10, Mn 2, Si 1）のエッジ近くに、Cr・Fe・Si三元系の六角柱状の結晶が成長した。これらの結晶にはホローをもつものもたないもの、側壁（柱面）が閉じたものと閉じていないものが存在した。

### 3-1 ホロー結晶の成長過程

六角柱状ホロー結晶を根元から取りはずしてSEMで観察した。第1図（a）は側壁が閉じてなく、根元までホローが存在している結晶である。図（b）は先端に穴がある結晶で、矢印のところから切断し、下方から見た写真を図（c）に示す。根元近くまで続いているホローの直径が、先端の穴よりも小さいのは、成長初期には結晶の直径が小さく、その後側壁の厚さが増したためである。根元のこぶ状のものは成長後に付着した微結晶である。



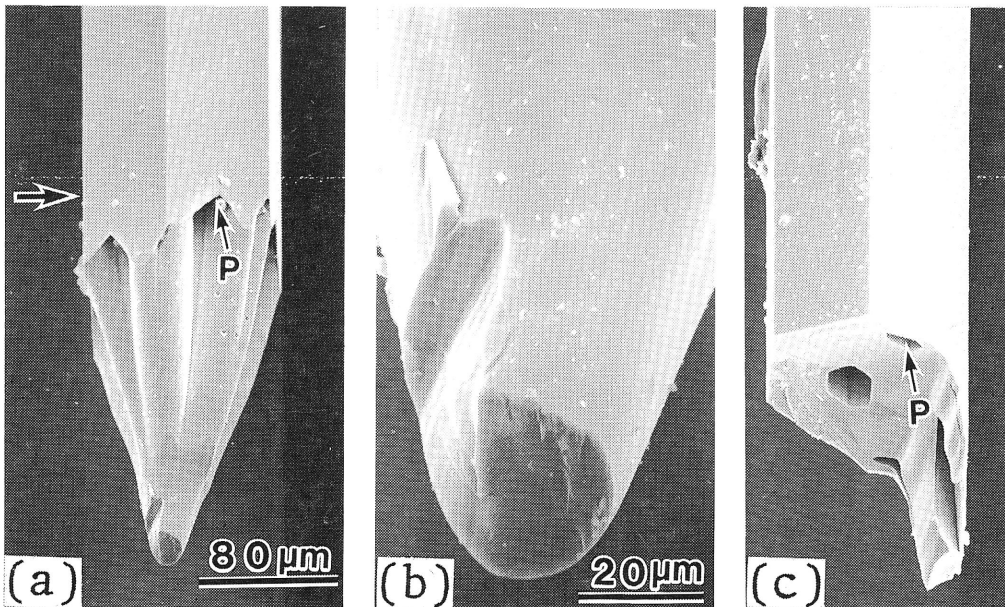
第1図 (a)：側壁が閉じていない六角柱状ホロー結晶。(b)：先端面に穴をもつ六角柱状結晶。(c)：(b)の矢印部分で切断したホロー結晶。



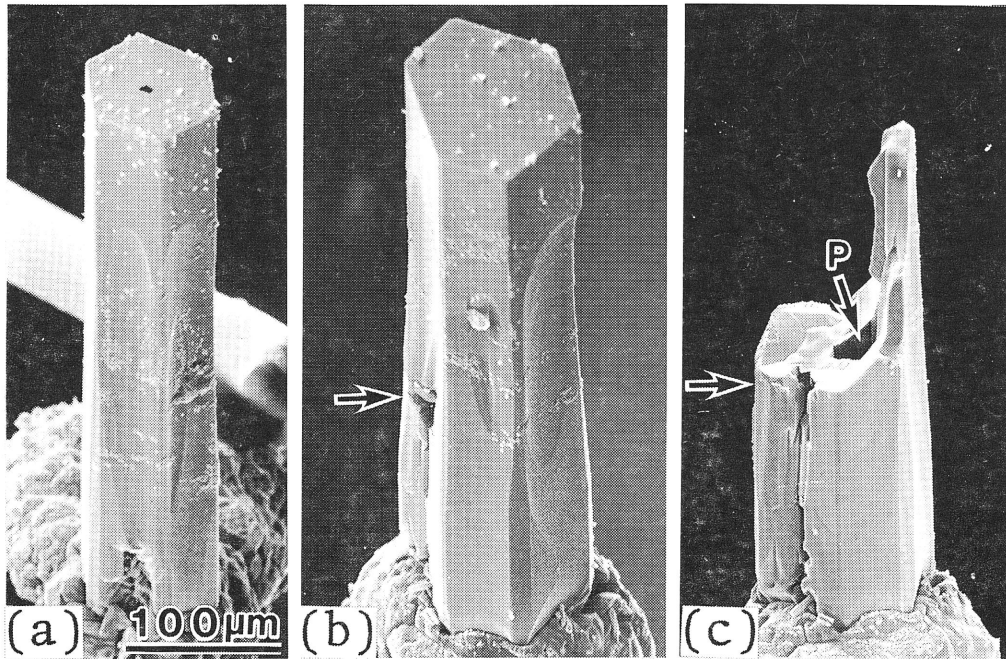
第2図 (a): 先端面にエピタキシャル成長した微結晶をもつ六角柱状結晶. (b): (a)の拡大写真.

第2図(a)は成長速度が遅いと思われる結晶で、成長先端には穴が存在せず、成長条件の変化により、先端面に六角柱状や板状の小さな結晶がエピタキシャル成長している。この結晶では、エッジ部分での成長速度が速いことが明瞭に認められる。

たて型炉内で、ステンレス基板 SUS 310 (Fe 49~54, Cr 24~26, Ni 19~22, Mn 2, Si 1) を用いたとき、そのエッジ近くに六角柱状の結晶が成長した。この結晶の根元には微結晶は付着せず、根元の外形の観察が容易であった。第3図(a)は成長先端にホローをもつ六角柱状結晶の根元付近の写真で、図(b)はその拡大写真で、根元では ZnO ホロー結晶<sup>4)</sup>の場合と似たホッパー状を呈している。すなわち、根元にはホローは存在せず、六角柱のコーナーに対応



第3図 (a): ホローをもつ六角柱状結晶の根元. (b): (a)の拡大写真. (c): (a)の矢印部分で折った結晶.



第4図 (a): 先端に小さな穴をもつ六角柱状結晶. (b): 先端に穴をもたない六角柱状結晶. (c): (b)の矢印部分で折った結晶.

するところに、六本の基板枝結晶が存在している。この結晶を、図(a)の矢印のところで折ったときの写真を図(c)に示す。中央には六角形のホローが見られ、外壁に近いところにも、図(a)のPの部分にある凹みに対応する細長い穴Pが存在する。

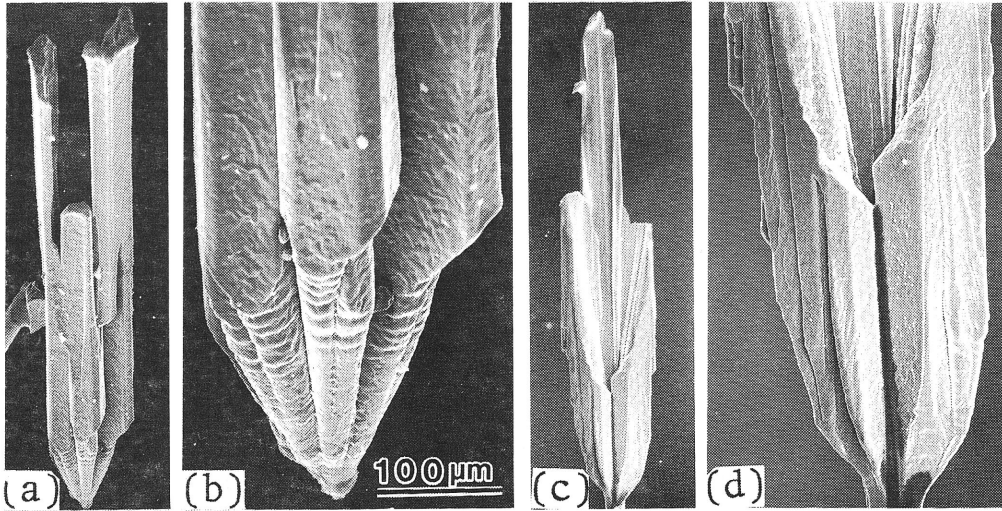
第4図(a)の六角柱状結晶の成長先端には小さな穴が存在している。図(b)は先端に穴がない六角柱状結晶である。この結晶を矢印で示した部分で折った切り口近くの写真を図(c)に示す。中央に六角形のホローが見られるのは、ホローをもつ柱状結晶がある長さまで成長した後、成長速度が遅くなり、ホロー先端部が埋められた証拠である。

成長初期に成長速度が速く、六本の基板枝結晶の成長速度が揃わず、その結果ホローをとり囲む柱面結晶の成長先端が揃っていない例を第5図に示す。図(a)は二本の柱面結晶の成長速度が速いためできた結晶で、図(b)は根元付近の拡大写真である。図(c)は一本の柱面結晶がよく発達した場合で、図(d)は(c)の拡大写真である。基板枝結晶の一本が欠落したために、間隔が生じているのが見られる。

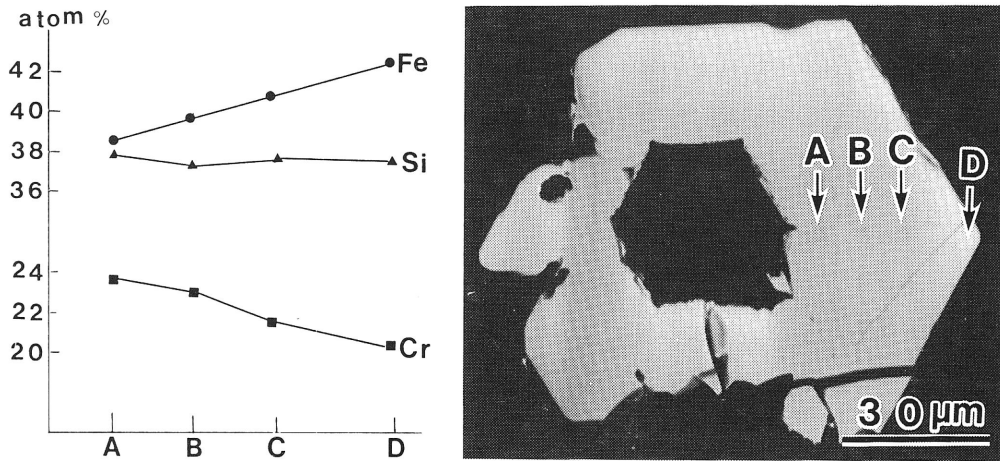
### 3-2 結晶の組成の決定

ホロー結晶の成長軸に垂直な断面上の組成を、高域マルチアナライザーを用いて調べた。成分元素の一つであるCrの組成比が結晶断面中の場所によって異なっていることが第6図(本文の最終ページのカラー写真)に認められる。第7図に、ホロー結晶の断面と、ホロー近くの点Aから、外壁に向うB, C, D各点に於けるCr, Fe, Siの組成の測定結果を示す。外壁の方へと移るにつれてCrは減少し、逆にFeは増加している。しかし、Siは各点ではほぼ一定値38%を示し、CrとFeの合計は常に62%である。したがって、この結晶の組成は $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{Si}_3$ 、 $x=0.34\sim 0.38$ と表すことができる。このように外壁近くになるとCrが減少し、Feが増加するのは、ステンレス基板から供給されるCrの量が、時間的に変化することに起因している。





第5図 (a): 長い2本の柱面結晶をもつホロー結晶. (b): (a)の根元部分の拡大写真. (c): 長い1本の柱面をもつホロー結晶. (d): (c)の根元部分の拡大写真.

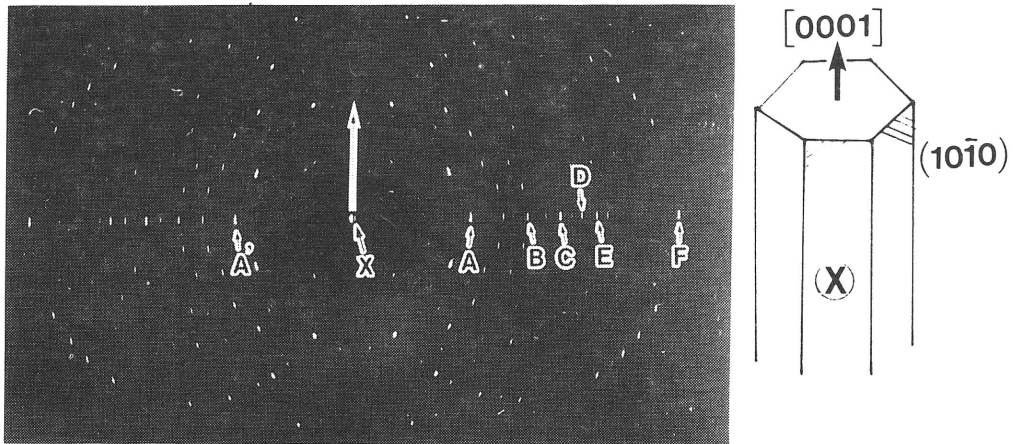


第7図 六角柱状ホロー結晶上 A~D点における Cr, Fe, Si の組成値.

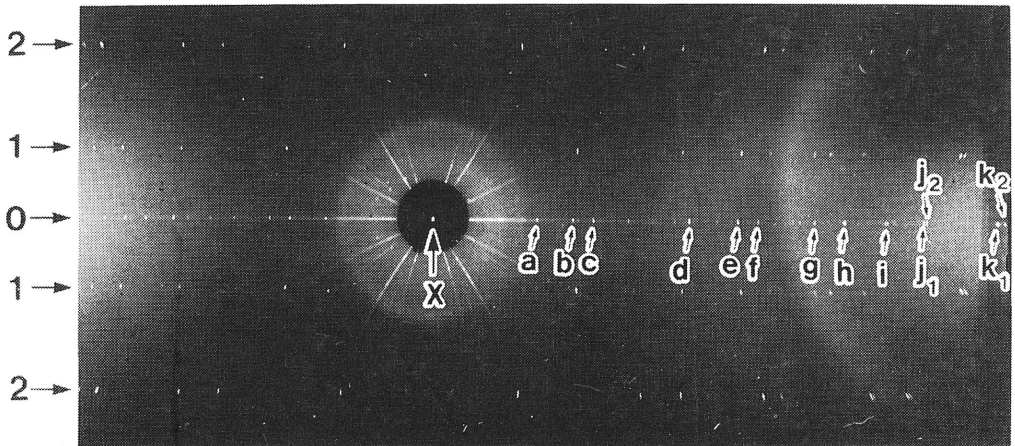
即ち、成長初期には多くの Cr が供給され、その結果、時間がたつにつれ基板表面の Cr 濃度は減少するが、Fe は元来基板に多く含まれており、時間が経過すると、表面でのその濃度は益々高くなるためである。

### 3-3 結晶の構造と格子定数

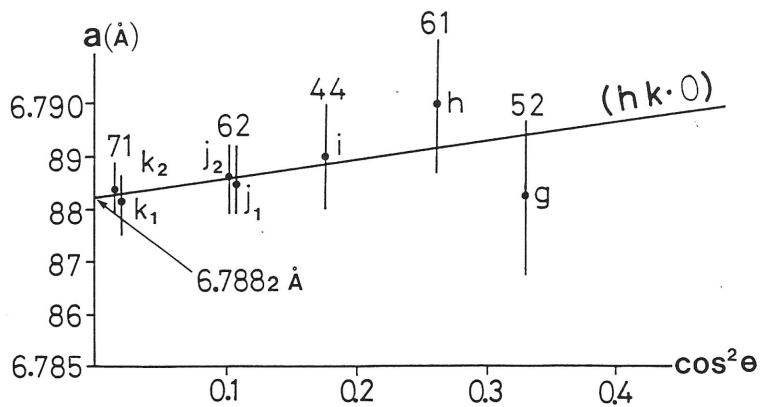
六角柱状結晶の結晶系を調べるために、円筒カメラで X 線によるラウエ写真を撮った。第 8 図 (a) は六角柱状結晶の柱面に垂直に X 線を入射させて撮った写真である。中央の長い矢印は柱状結晶の成長方向に平行で、X は入射ビームを示す。左右対称なラウエ斑点間の距離からミラー指数を決定した。例えば A は (12・0)、B は (13・0)、F は (01・0) である。このようにラウエ斑点に指数付けをした結果、結晶は六方晶系に属し、右側の模式図に示すように、柱面は {10・0} 面、成長方向は c 軸であることがわかった。



第8図 六角柱状ホラー結晶の円筒カメラによるラウエ写真. A(12·0), B(13·0), C(14·0), D(15·0), E(16·0), F(01·0).



第9図 六角柱状結晶の  $c$  軸のまわりの振動写真.



第10図 振動写真(第9図)の0層線上の回折斑点  $a \sim k$  の  $\cos^2 \theta$  に対する格子定数  $a$ .

次に格子定数  $a$  および  $c$  を決定するため、円筒カメラを用いた  $\text{CuK}\alpha$  による振動写真（第9図）を撮った。層線間距離から求めた格子周期、即ち格子定数  $c$  は  $4.73 \text{ \AA}$  であった。次に0層線上の回折斑点  $a \sim k$  までの  $2\theta$  の値から求めたミラー指数と格子定数  $a$  を表1に示す。添字の1, 2は、 $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\text{CuK}\alpha_2$  に対応する。この表の値を用い、図10のように外挿によって求めた  $a$  の値は  $6.788 \text{ \AA}$  であった。この  $c$  と  $a$  の値を、Feを含まない  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  の  $c$ ,  $a$  の値と比較すると、 $c$  の値はほとんど変わらないが、Feを含むと  $a$  の値が2%程小さくなっている。

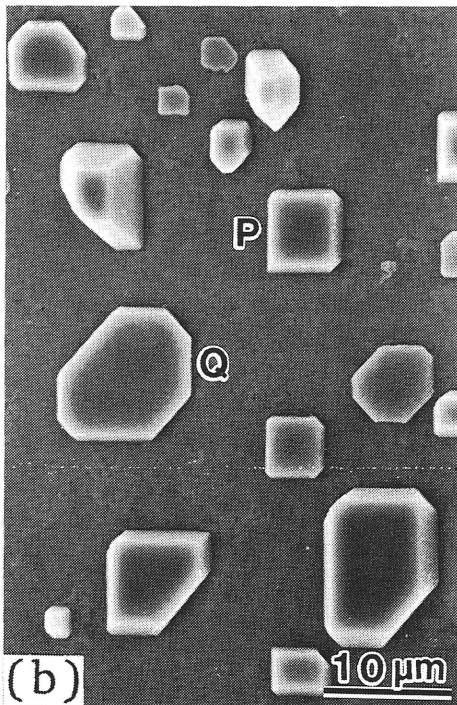
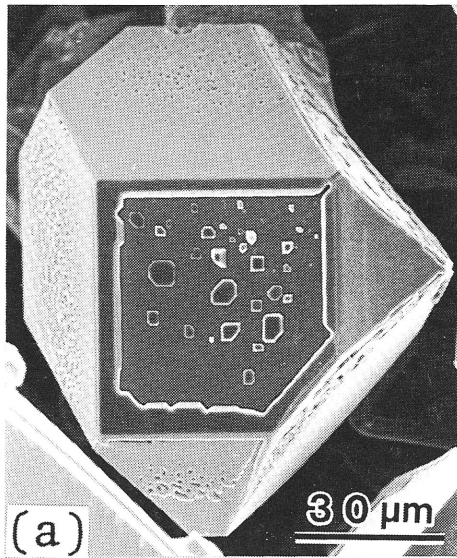
表1 六方晶系  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{Si}_3$  結晶のミラー指数  $(hk\cdot l)$  と格子定数  $a$ .

	$2\theta$	$d$	$(hk\cdot l)$	$a$
a	30.41	2.938	(20·0)	6.785
b	40.60	2.222	(21·1)	6.788
c	46.36	1.957	(30·0)	6.779
d	73.92	1.284	(41·0)	6.794
e	87.82	1.111	(42·0)	6.786
f	93.70	1.056	(51·0)	6.788
g	109.80	0.9414	(52·0)	6.788
h	118.40	0.8967	(61·0)	6.790
i	130.36	0.8487	(44·0)	6.780
$j_1$	141.98	0.8153	(62·0)	6.7885
$j_2$	142.52	0.8153	(62·0)	6.7836
$k_1$	163.39	0.7787	(71·0)	6.7881
$k_2$	165.29	0.7786	(71·0)	6.7884

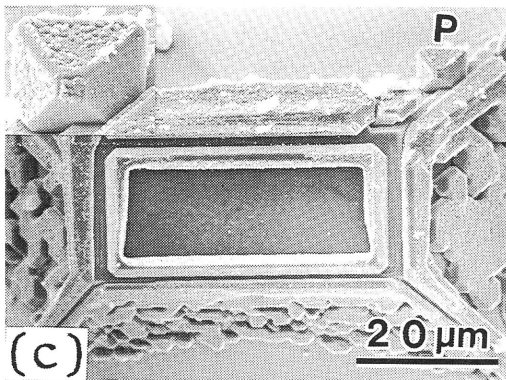
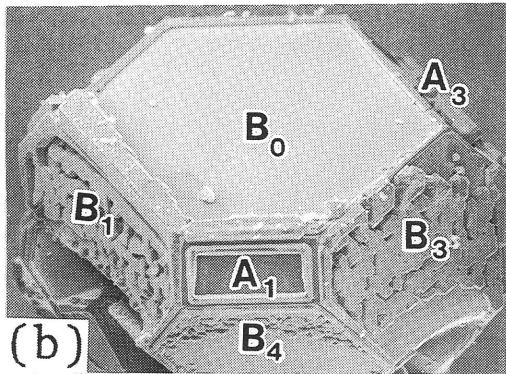
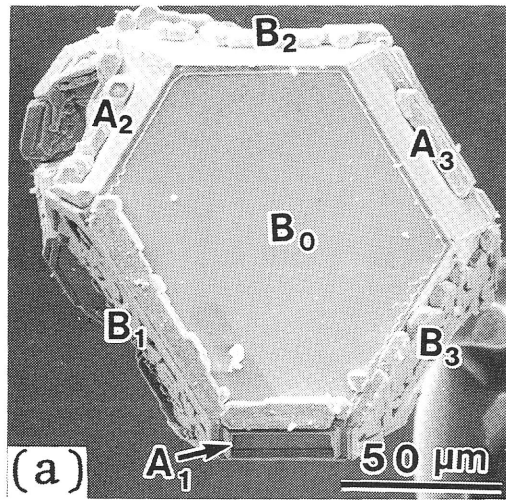
#### 4. 立方晶系の $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{Si}$ 結晶

前節で述べた、六角柱状結晶の成長領域よりやゝ基板の中央より多面体結晶が見られた。この結晶は立方晶系に属し、表面は(111), (100)面である。第11図(a)に示す結晶には、正方形の角が切り取られたような五角形をした(100)面が存在し、この面のエッジは堤防のように一段高くなっている。(100)面上には、小さな多面体板状結晶が成長している。この拡大写真を第11(b)図に示す。微結晶Pは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に平行な4つの辺からなる正方形で、微結晶Qは、正方形の4つの角を $\langle 110 \rangle$ 方向に切り取った八角形である。他のすべての微結晶の辺も $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ に平行であることから、これらの結晶は(100)面上でのエピタキシャル成長であることがわかる。

第12図(a)の結晶には、六角形ファセット  $B_0$  とそのまわりに  $A_1 \sim A_3$ ,  $B_1 \sim B_3$  の6つのファセットが存在している。電子線が  $B_0$  に垂直に入射しているこの状態から、ファセット  $B_0$  と  $A_1$  との交線のまわりに  $55^\circ$  回転させると、図(b)のような写真が得られる。ファセット  $A_1$  は長方形で、そのまわりに六角形のファセット  $B_0 \sim B_4$  が見られる。図(a)において、 $B_0$  と  $A_2$ , または、 $B_0$  と  $A_3$  の交線のまわりに  $55^\circ$  回転させた場合にも、同じようなパターンが得られるので、ファセット  $B_0 \sim B_4$  は {111} 面であり、 $A_1 \sim A_3$  は {100} 面である。即ち、この結晶は、{111} 面からなる八面体のコーナーを、4つの {100} 面で面どりされた14面体の形状をもって



第11図 (a): 立方晶系多面体結晶の(100)面上にエピタキシャル成長した微結晶. (b): (a)の拡大写真.



第12図 (a):  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  面をもつ立方晶系14面体結晶. (b): (a)を $55^\circ$ 回転した後の写真. (c): (b)の拡大写真.

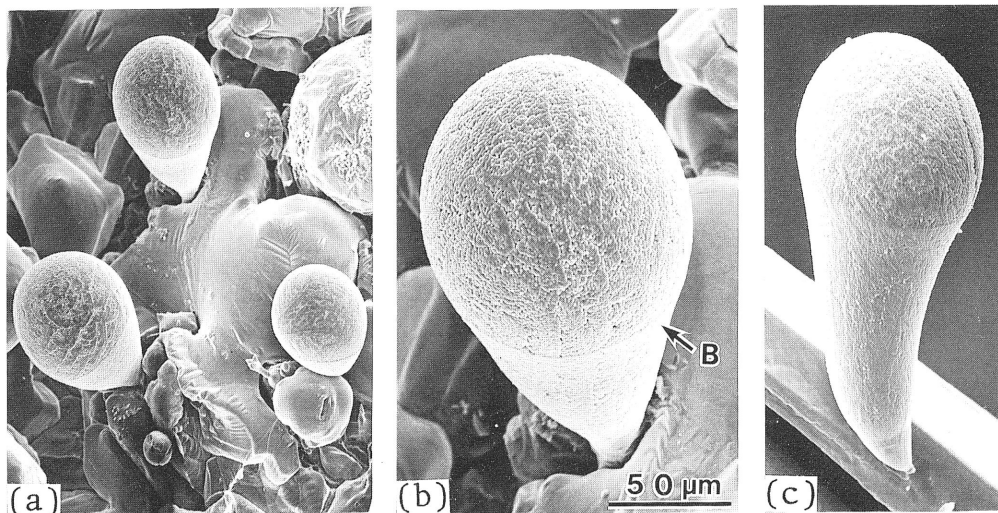
ている. 図(c)は(b)の拡大写真である. ファセット $A_1$ は平坦な面で, そのエッジは一段高くなっている.  $B_0$ も大部分は平坦な面でおおわれているが, エッジ近くに, 微結晶Pが存在する. Pの拡大写真を図(c)の左上に示す. この微結晶も14面体の半分の形状をもち, 稜線は結晶本体の稜線と平行なことから, エピタキシャル成長していることがわかる.  $B_1$ ,  $B_3$

などのファセットは、エピタキシャル成長した微結晶で大部分がおうわれているのに対して、 $B_0$ と $A_1$ 上では、エッジ部分を除いてこのような微結晶が殆ど見られない。同じ成長条件の下にあると考えられるにもかかわらず、何故このような差が生じているのか、その理由は明らかでない。

ファセット $A_1$ の一つの辺のまわりのX線振動写真を撮った結果、格子定数 $a=5.671 \text{ \AA}$ の立方晶系の結晶構造をもつことがわかった。結晶断面を非分散型エネルギー分析法（最終頁の第13図）で調べた結果、Cr・Fe・Si系結晶であることが、また超高速広域マルチアナライザーで4個の結晶について調べた成分組成の平均値はCr : Fe : Si = 15.3 : 59.7 : 24.6であったので、 $(Cr_xFe_{1-x})_3Si$ であることが明らかになった。ただし、 $x=0.2$ である。

### 5. $(Cr_x \cdot Fe_y \cdot Ni_z)Si$ 結晶

ステンレス基板 SUS 310 を用いた 8 回の成長実験のうち、3 回の実験で、基板上に第14図に見られるような気球状の結晶が見受けられた。頭部は半球状で、頭部と柱状部の間に明瞭な境界線が見られ、VLS成長した可能性が高い。この境界線Bの上下での成分元素と成分組成比を調べた結果、Bの上下での相違はほとんどみられなかった。第15図（カラー）に非分散型エネルギー分析の結果を示す。この結晶の成分組成比はCr : Fe : Ni : Si = 6 : 26 : 18 : 50であったので、 $(Cr_xFe_yNi_z)Si$ と表示可能である。ステンレス基板にはNiが含まれているにもかかわらず、3, 4節で述べた結晶にはNiが見出されず、この結晶がNiを含む初めてのものではあった。



第14図 VLS成長したCr・Fe・NiSi系の気球状結晶。

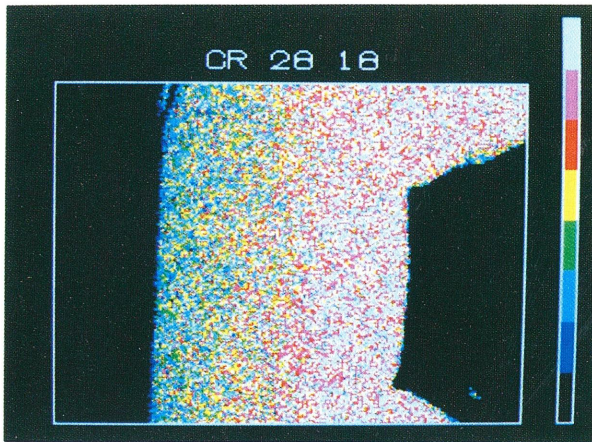
### 謝 辞

本研究を行う際、結晶分析測定に大変便宜を計って下さいました三菱重工株式会社長崎研究所の金子辰主務に心から感謝致します。



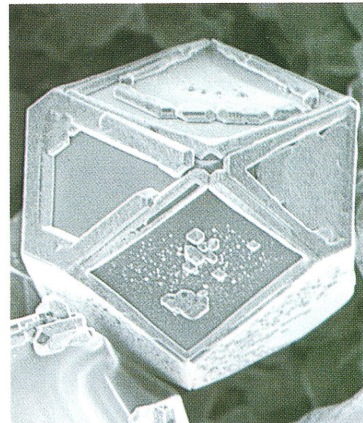
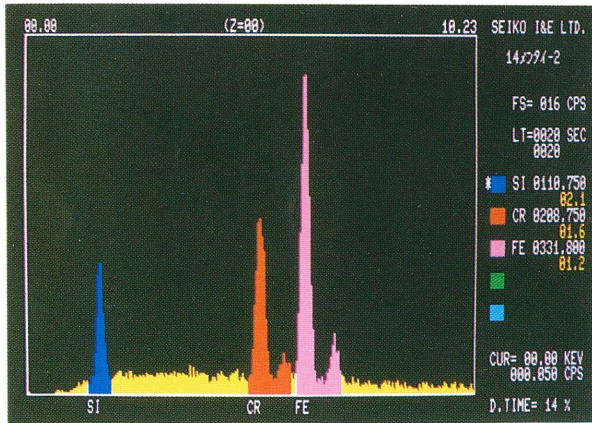
## 〔参 考 文 献〕

- 1) S. Motojima, T. Hattori and K. Yamaguchi, *J. Crystal Growth*, 85(1987)309.
- 2) S. Motojima, C. Ohashi, T. Hattori and H. Iwanaga, *Material Science and Engineering*, B2 (1989)L1.
- 3) S. Motojima, C. Ohashi, T. Hattori and H. Iwanaga, *J. Less-Common Met* (in press).
- 4) H. Iwanaga, T. Yamaguchi, N. Shibata, M. Hirose, *J. Crystal Growth* 43(1978)71.

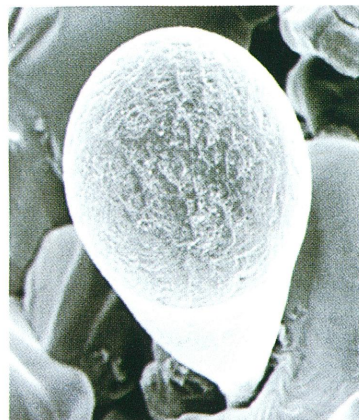
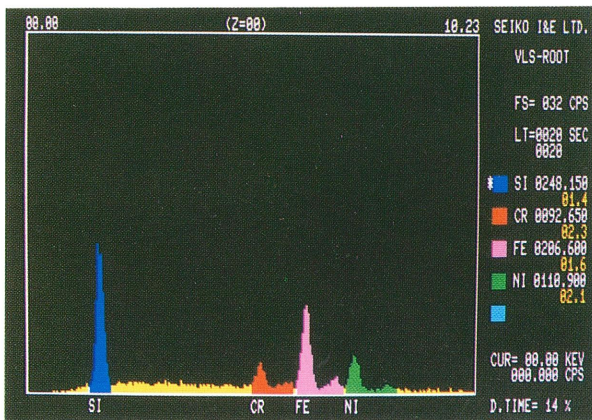


段階	色	濃度
+	white	28.0以上
1	mazenda	26.3~28.0
2	red	24.7~26.3
3	yellow	23.0~24.7
4	green	21.3~23.0
5	cyan	19.7~21.3
6	blue	18.0~19.7
-	other	18.0以上

第6図 六角柱状ホロー結晶断面上の成分元素 Feの濃度分布.



第13図 立方晶系14面体結晶のEDX.



第15図 気球状結晶のEDX.