

無機材研ニュース

第 5 号

昭和 44 年 7 月

酸化バナジウム(第三研究グループ)の研究概要

1. 研究の目標

チタン、バナジン、マンガン、鉄などのイオンは、一方では磁性イオンとも呼ばれているように、多くの磁性化合物には、これら鉄族の遷移金属元素の少くとも一つはその構成要素として含まれている。一般にはフェライトと呼ばれているところの現在最も普通に使われている酸化物強磁性体は、そのよい例であるが、35年前頃より加藤、武井両氏らによって開拓されたその方面の研究は、わが国における独創的な研究の一つとして世界的に高く評価されており、同時に電子工学や工業に現在のような飛躍的な発展をもたらした大きな要因であることは周知のことである。

現在、磁性体の研究は金属から化合物へ、またその磁性と電気性（半導性等）との関連においても酸化物から、カルコゲン化合物へと大きな流れをもって、さまざまな研究者によって開拓されつつある。

いま、結晶化学的な面からこれを通観する場合、こうした化合物は、私たちが中学や高校で勉強した基本的な化学の常識である、「構成元素の割合が一定の簡単な整数比となる」とは、必ずしもなっていないことであり、かつ、これら化合物のこの不定比性がその性質と密接な関連をもっているということである。

従って、私たちはこうした性質を端的に表わす

ものとして鉄族遷移元素の酸化物を取り上げ、問題を当面、不定比性とその起因（原子価状態、格子欠陥等）およびこれら起因となっている要素の分布状態の解明に重点を置き、これらとの関連において、その性質を理解しようとするものである（文献¹⁾）。

研究には、常に予見が伴うことが多い。こうした理解は同時にそれらの物質の性質の制御の可能性の開発に結びつくものであろう。

2. グループの現況

上記のような目標の下で合成の規準は、温度と零囲気の酸素分圧（全圧は約1気圧）とで規定された酸化物の合成にあり、このように特性づけられた合成物についての性質が研究されている。

1) VO_2 について

合成関係の研究は二つの面に分れている。

その一つは、化学平衡という見地に立って、いろいろの温度において各種酸素分圧と平衡に存在する VO_2 の範囲を決定することである。現在までの結果によると、その不定比性の範囲は従来考えられているものよりもかなり狭い範囲のものであることが分った。現在、合成時の酸素分圧でその存在領域のそれぞれを特性づけているが、それぞれに対応するユニークな性質、例えば、化学組成 ($\text{VO}_{2\pm x}$ の x)、格子常数等はこの狭い不定比性の範囲内では測定誤差のオーダーのものとなるた

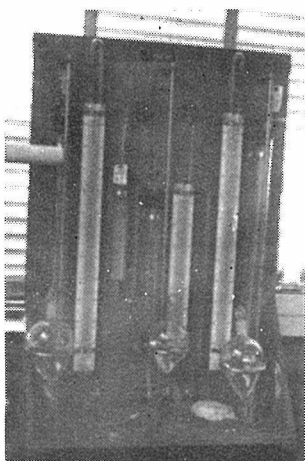


Fig. 1 雰囲気調整用のガス（主として CO_2 と H_2 ）混合装置

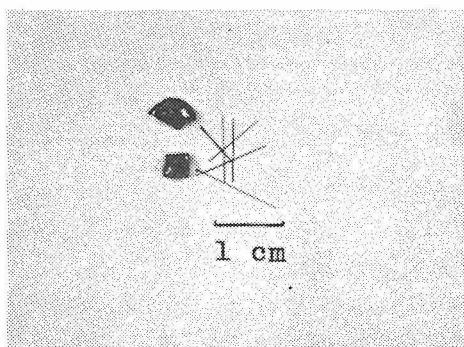


Fig. 2 VO_2 単結晶およびヒゲ結晶

め、それぞれの特性づけの方法としては必ずしも適当ではないことが分り、より適した方法の解明をその欠陥構造の研究と関連して進めている。

もう一つの面は、低融点（約 680°C ）を持つ五酸化バナジウムの融体の高温での高融点低位酸化物への分解を利用した単結晶の育成であり、 $0.5 \sim 1.0\text{cm}$ 前後の結晶が得られている。この方法は、前述の平衡酸素分圧を基礎としており、その限りにおいてはよく特性づけられた単結晶と考えられるが、熱歪みの存在等結晶本来の性質の研究にとって測定上いろいろの攪乱的な要因を持ち込むおそれがある。現在、 VO_2 の物理的性質の研究にとりかかりつつあり、例えば前記粉末結晶ないし単結晶の示差熱研究や加熱下 X 線の研究の結果は、 VO_2 の半導体 \longleftrightarrow 金属性転移（単斜 \longleftrightarrow 正方晶系転移）において、その中間に結晶学的な第 3 の相の発生、消滅のあることを知ったが、同時に合成法ないし測定法に伴う各種の攪乱的な要因もあることが分った。そしてこれを避ける一助とし

て五酸化バナジウム蒸気の金属チタンないしバナジンによる還元の結果得られる VO_2 ヒゲ結晶の育成が行なわれた。このヒゲ結晶の電気的および微量示差熱研究の結果は、上記転移の挙動は少なくとも結晶学的には、その結晶本来の性質であることを明らかにすることができた。これは、絶縁性——金属性転移の問題の解明に一つのあしかりを与えるものと期待する。上記の育成法によるヒゲ結晶は、また反面、前述の合成法に比べてその特性づけの面にかげるところがあり、その方向への方法の改善を必要とする。

2) V_2O_3 について

これは、 VO_2 に比べてその不定比性の範囲が多少広く、従ってその格子欠陥分布の状態の研究は密度、格子常数、磁性等の面より進めつつある。不定比性は、単に酸化側のみに存在することが確認され、合成は前記同様酸素分圧制御の下に行なっている。

現在、 $1,600^\circ\text{K}$ における全領域（存在領域は酸素分圧約 $10^{-6.5}\text{mmHg}$ 以下）を終り、それらの格子常数や磁性、特に 170°K 付近の磁性異常と不定比性の関連を解明しつつある。その結果は不定比性の増大つまり 4 価バナジウムの量の増大に伴いこの異常は消滅するという新事実が明らかになり、更に進んだ酸化段階である V_3O_5 中の 4 価バナジウムの凝集状態と関連して、この V_2O_3 中の格子欠陥の挙動と不定比性との関連が明らかになりつつある。このことは同時に格子常数の変化の仕方にも明確に表わされており、これら不定比化合物について格子常数の測定がその特性づけの有力手段であることが立証された。

V_2O_3 の研究は、2 段階の目標を持っている。その最初の段階は上述の欠陥構造の解明であり、その次の段階は同じく欠陥構造の分っている FeO との間の固相反応の研究を通じて、一つにはこれら欠陥の固相反応における役割を、更に得られたバナジン酸鉄ないしバナジウム・フェライトの性質を知る段階である。現在はその第一段階の研究に終始している。

3) VO , MnO , FeO について

これらは、いずれも岩塩型の構造を持ち、その不定比の範囲は前記 VO_2 , V_2O_3 などよりはるかに大きい、その欠陥構造は VO と MnO , FeO

との間には顕著な差異がある（詳しくは文献¹⁾）。現在、 $\text{VO}_{1\pm x}$ および Fe_{1-x}O については、その欠陥の分布状態を、前者については主としてX線および電子線回折法により、後者については格子常数、磁性の面よりの研究を進めており、 $\text{VO}_{1\pm x}$ における欠陥の規則的な配列、 Fe_{1-x}O における欠陥の凝集傾向について次第に明確な知見を得つつある（ FeO に関しては文献²⁾ 参照）。

Fe_{1-x}O の合成は、やはり前記同様酸素分圧制御によるが、 $\text{VO}_{1\pm x}$ についてはその平衡酸素分圧が極めて低いため、この方法には多少の困難があり、現在、金属バナジウムおよび V_2O_3 の両者を適当にまぜ合せ（ x の値に応じて）真空封入したシリカ管の加熱によっている。反応の平衡に達した後、化学分析による x の決定は格子常数の測定と相まって行なわれる。不定比の範囲が大きいことはこの方法による特性づけの信頼性を保証する。

これらの物質は、その不定比の範囲の大きいこと、それによる性質の変化の多様な点などより、その物質の十分な研究を必要とし、電気的、磁気的方法のみならず、X線Kスペクトルのずれ、赤外吸収等の応用、更にX線回折強度の精密測定等

による研究が進められ、同時にこれら物質の単結晶ないし薄膜の育成のためいわゆる化学輸送法（Chemical transport）を企てつつある。

これまで述べたところは、問題に対する結晶化学的な接近法を中心としたものであるが、 MnO の研究においては熱天秤を利用したその熱力学的挙動の研究に重点が置かれている。まだここに取り上げて述べるまでに到っていないが、その意図するところは、不定比化合物の研究における結晶化学的な接近法と熱力学的なそれとの間の融合を図ることにあり、更に上記バナジウム酸化物中に混在させたマンガン・イオンの酸化物性質に及ぼす影響の研究に対する基礎データを得ることにある。

文 献

- 1) “不定比酸化物中の陽イオンの分布について”（中平光興），粉末および粉末冶金，Vol. 15, No. 8, 440, (1969)。
- 2) “Vacancy clustering in Fe_{1-x}O and its role in the formation of a spinel-type structure” (M. Nakahira & J. Akimitsu), Reactivity of Solids, p. 567, John Wiley & Sons, Inc., (1969)。

窒化アルミニウム(第四研究グループ)の研究概要

は し が き

AlN は、周期律表の第Ⅲ属に属するアルミニウム(Al)と第Ⅴ属に属する窒素(N)との化合物で、一般に、Ⅲ-Ⅴ化合物と呼ばれている一群の化合物の一員である。非金属固体の中では、研究の進んでいるイオン結合性結晶と共有結合性結晶との中間的存在である。このため理論的取扱いも容易でないし、目下のところ目立った応用方面も開拓されていないので、余りよく研究されていない部類の物質に入るといえる。

Ⅲ-Ⅴ化合物の中では、イオン性の最も強いクラスに属し、 CdS 、 ZnS などのⅡ-Ⅵ化合物と似たところもあり、同様に強い蛍光を示す。

AlN の天然の存在は知られていないが、アルミナと炭素の混合物を窒素気流中で強熱するか、アルミニウム金属を窒素中で高温に熱すると簡単に生成する。 AlN 合成の研究はかなり古くから試みられており、Serpek はボーキサイトと石炭から AlN を作り、更に、これを水と反応させてアンモニアを得るという、空中窒素の固定とアルミナの精製を行なう目的のプラントを作ったこともあった。

上記の例でわかるように初期には、 AlN は水と反応し易い不安定な化合物と考えられていたが、その後の研究により極めて安定であるばかりでなく、

- 1) 熱衝撃に極めて強い

2) 高温での機械的強度が高い

3) 溶融した金属に対する耐食性が高い

等の優れた高温特性を有することが明らかになったため、耐火材料として注目されるに至っている。

AlN の物性、応用両方面の研究は、欧米各国で行なわれている。高温材料、電子材料関係の研究所での研究が多いが、チェコスロバキヤの科学院で、AlN の物性の研究を集中的に行なっているグループがあり、注目される。

窒素気流中で溶解した鉄鋼の組織中に AlN の結晶の析出が認められ、この析出を制御することによって高張力鋼を得る優れた研究がある。AlN に関連のある話題として一言付け加える。

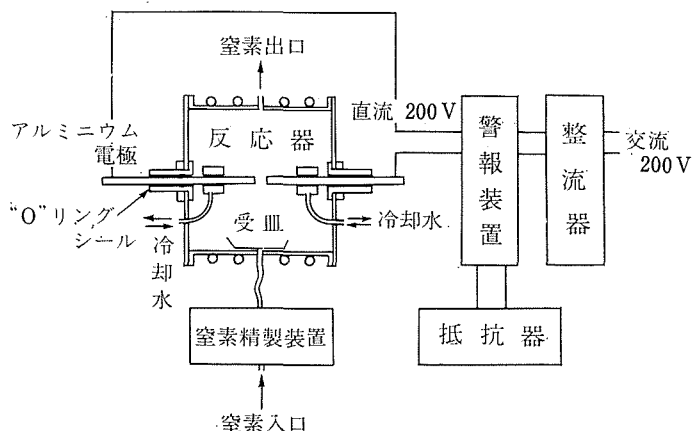


Fig. 3 AlN 合成装置模式図

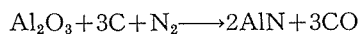
AlN の合成

AlN の合成には、大別して二つの方法がある。一つはアルミニウムを窒素またはアンモニアと直接反応させる方法である。この方法には溶融アルミニウムを窒素ガスと反応させる方法、アルミニウムの粉末を窒素ガス中で加熱して反応させる方法等があるが、これらはアルミニウムを溶融するつばからの汚染や、アルミニウムの粉末の表面の酸化物から酸素の混入が避けられない。

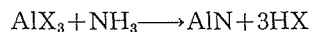
現在、当研究所では、精製した窒素ガス中で、高純度のアルミニウムの電極間で、直流アーク放電を行なって AlN を合成し、これを更に窒素空气中で加熱して少量混在する未反応のアルミニウムを完全に窒化させる方法を行なっている。この方法で得られたものは、酸素等の不純物の少ない

高純度の AlN の粉末であって、単結晶、焼結体等作成の原料、物性測定構造解析の試料として供されている。

他の方法は、アルミニウムの化合物と窒素との反応で合成する方法である。この方法のなかでは、アルミナと炭素の混合物を窒素ガス中で加熱する方法



アルミニウムのハロゲン化合物とアンモニアとを反応させる方法



等が代表的なものである。前者は工業的規模で行なわれたこともあるが、純度はよくなく、後者は生成効率が悪く、主に単結晶特にエピタキシャル成長、薄膜の作成に利用されている。

当研究所では、高温での反応で生成した AlI が低温部で複分解して生成するアルミニウムと窒素との反応で、AlN を合成する方法の研究を進めている。

AlN 粉体の焼結

粉末 AlN の生成条件、処理履歴ならびに焼成条件と焼結性について研究を進めている。現在、高温下で加圧するいわゆるホットプレス法によって、比重 3.1 を超える（気孔率 4%）高密度のものが得られている。

得られた焼結体は、前に記したように、優れた高温特性を有するため、実用面から大いに期待されているが、更に耐食性、強度の向上、製造上の困難の除去などが強く望まれる。これらの問題を解決するためには、焼結法および焼結体に関する基礎的資料を蓄積する必要があるので、当面このための研究を行なう予定である。

AlN 単結晶の作成

AlN は、高温まで安定であって常圧下では溶融することもなく、また適当な溶媒もないので、大きな単結晶を作成することは技術的に非常に難しい。今まで AlN 単結晶の作成は、(1)昇華再結晶法、(2)アルミナの炭素による還元と並行して生成したアルミニウムと窒素ガスとの反応による方法、(3)アルミニウムの塩化アンモニウム塩

($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$)の熱分解法、(4)気相成長法等が主に試みられている。

当研究所では、これらの方法の中、まず昇華再結晶法から着手した。前述の方法で合成した高純度の AlN の粉末を $10 \times 10 \times 30 \text{ mm}$ の大きさに室温で、型込成形した試片を高周波誘導加熱炉中で、黒鉛サセプターを使用して、窒素雰囲気中で約 $2,000^\circ\text{C}$ の高温に保持すると、試片の中央部と両端部との間に、適当な温度こう配が生じて中央の高温部から AlN が昇華して両端の低温部に単結晶が析出する。われわれは、この方法で 2~3mm 位の大きさの単結晶を得ている。得られた結晶の形状は主に双状であるが、更に高温になると、短い柱状の結晶が生成しているのが見られる。

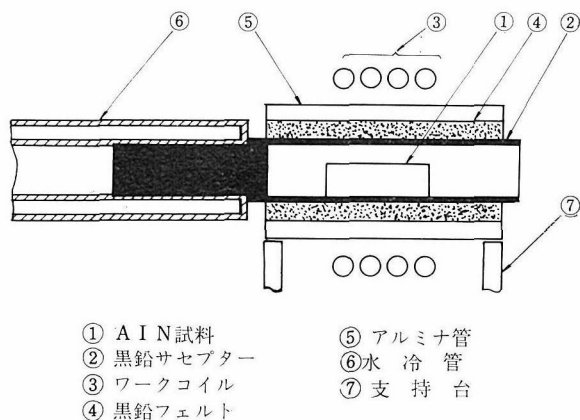


Fig. 4 AlN 単結晶作成炉

管状黒鉛抵抗炉のような比較的、温度こう配のゆるやかな場合にはやや様相を異にするが、るっぽの外壁に長さ 4~5mm のホイスカーの生成が見られるのは興味深い。

AlN の微細構造

AlN の結晶構造は、 BeO 、 ZnO 、 GaN などと同じ六方晶系のウルツ鉱型に属して、格子定数は $a = 3.113 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.982 \pm 0.003 \text{ \AA}$ である。高硬度であることおよび純粋な試料結晶では、低温での電気伝導度が小さいことなどの共有結合物質の一般的特性を示す。結晶の完全性に関する研究は、気相成長法で作られた AlN のホイスカーと微小結晶を透過型電子顕微鏡を使って研究した例が報告されている。その結果、他のウルツ鉱型結晶と異なった方向の転位をもつことが明らかにされた。

当研究所では、X線回折顕微法を用いて、 AlN

を含め人工的に合成された幾つかの結晶の完全性に関する研究を、今後進めて行く予定である。具体的には、合成された結晶の種々の欠陥（転位、積層欠陥、相転移等）の性質を調べ、更にそれらが温度を変化した場合の影響を研究するための準備を進めている。

AlN の薄膜

最近、集積回路(I.C.)と言われるものが注目されているが、これは種々の電子装置の小型化を可能にした。このI.C.の一部に絶縁性薄膜が使用されている。これはほとんどが酸化物の膜で、最近 Si_3N_4 のような窒化物の膜が研究され始めた。

酸化膜に関しては、かなりの研究が、その成長機構や電気伝導機構についてなされているのに比べ、窒化膜に関してはまだほとんど報告されていない。酸化膜との比較という意味でも窒化膜の研究は興味あるところであるが、更にその薄膜での構造が酸化膜のそれに比べて簡単であることが予想され種々の現象を理論的に説明する手がかりを与えてくれるものと期待される。

一般に窒化膜は、その作製が困難で当面の課題は酸化物を含まない様な AlN 薄膜を望みの厚さに作ることである。

AlN の物性と帯構造

AlN の物性について測定すべき事項は多いが、当研究所においては、可視、紫外部における分光吸収および蛍光スペクトルの測定と、ESRの測定を行なうこととし、目下予備実験を進めている。

結晶中の電子は、周知のごとく帯構造をもって

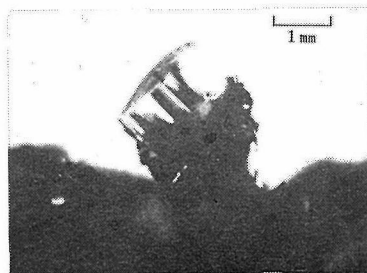


Fig. 5(a)
柱状結晶

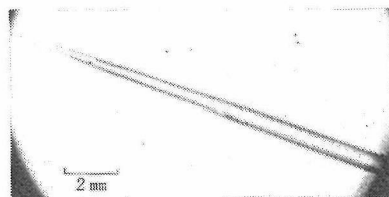


Fig. 5(b)
針状結晶

いるが、それを理論的計算により求めることができ、そこで得られた結果は結晶のいろいろな物性について、更に研究を進める上に大きな役割を果

す。そこで当研究所では、研究課題の一つとして、AlN の帯構造についての理論計算を取り上げることになっている。

研究発表

※ 誌 上

題 目	発 表 者	誌 名 等
Influence of Oxygen Vapor on the Growth of 2H-SiC whiskers.	瀬高 信雄, 江尻 公一	J. Am. Cer. Soc., Vol. 5 No. 1 ('69)
Phase Equilibrium between MnO ₂ and Mn ₂ O ₃ .	福長 脩, 高橋紘一郎 藤田 武敏, 吉本次一郎	Mat. Res. Bull., Vol. 4 No. 5 ('69)
Zum hydrothermal synthetisierten Eisen-Thio-spinell.	山口 成人, 和田 弘昭	Naturwissenschaften, Jg. 56 Heft 3 ('69)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
チオスピネルの電子線分析について	山口 成人	第16回応用物理学関係 連合講演会 (東京)	44. 4. 1
2H-SiC whisker の成長機構について	瀬高 信雄	第24回日本物理学会年 会 (東京)	4. 3
窒化アルミニウムの研究	岩田 稔	日本学術振興会 第 124 委員会 (岡山)	4. 18
カルシクロムを共通の発色試薬として用いるセメントおよび原料中の鉄, チタン, アルミニウムの逐次吸光光度定量	石井 一	セメント協会 (東京)	5. 13
AlN 結晶の作成について (I)	佐藤 忠夫	電気化学協会第36回大 会学術講演会 (横浜)	6. 4
〃 (II)	石井 敏彦	〃	〃
タルクの合成について	鈴木 淑夫	日本鉱物学会 昭和44年度年会 (大阪)	〃
BeO 単結晶の晶相と表面構造	小松 啓	〃	〃

☆ MEMO ☆

運営会議

5月20日, 第20回運営会議が開催され, アメリカにおける無機材質研究の現況等について所長から報告, また, 昭和45年度予算概算要求の考え方等について企画課長から説明が行なわれた。

講演会

6月3日, NHK技術研究所主任研究員 寺西暎夫氏を招き, 高圧力利用による合成研究に関して講演会を開催した。

編集・発行

科学技術庁無機材質研究所
〒 113
東京都文京区本郷駒込 2 の29 電話 03 (944) 5371

発行日 昭和44年 7 月 1 日 第 5 号

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
29-3. 2-CHOME. HONKOMAGOME. BUNKYO-KU. TOKYO 113. JAPAN