

# 無機材研ニュース

第10号

昭和45年10月

## 酸化ニオブ（第9研究グループ）の研究計画

### 1. ニオブ (Nb) について

ニオブ元素は1801年に英国の化学者ハッチェットにより、無名の黒色鉱物から酸化物の形で分離され、コロンビウムと呼ばれた。後にローゼが提唱したニオブという名称が流通して、現在は統一的にニオブと呼ばれている。周期率表の上では、ニオブはバナジウム、タンタル等と共にV-B族に属する典型的な遷移金属であるが、その元素としての諸性質はタンタルに極めて類似している。

ニオブは比較的早期に発見されているにもかかわらず、工業的利用の途がひらかれたのは、近々25年ほどの間であり、それは殆ど金属ニオブとしての利用であった。そのニオブの利用の主なものは、少量添加して鋼板の強度を増加させたり、不銹鋼の粒間腐蝕防止、耐熱鋼および超合金の耐熱性増加に利用するものである。金属ニオブの用途として特に将来期待されているものには、その高融点、展延性の良さ、熱中性子捕獲断面積の小さいことなどの性質から原子炉構造材としての利用や、 $Nb_3S_n$ などニオブ合金の超電導材料としての応用が考えられる。

ニオブ化合物としての用途としては、最近特に脚光を浴びているものにアルカリ、アルカリ土類金属、あるいは鉛等を含む複合酸化物（ニオブ酸塩）がある。これらニオブ酸塩のいくつかは、優れた強誘電体とし

てセラミックコンデンサーや圧電素子に賞用されている。また、ある種のニオブ酸塩の結晶は非線形光学素子として優れ、レーザー利用などの将来性を期待されている。

### 2 Nb-O系の酸化物とその材質展望

Nb-O系に属する酸化物としては、現在までに $NbO$ 、 $NbO_2$ および $Nb_2O_5$ が知られ、また確定的ではないが $Nb_2O_3$ や $Nb_3O_5$ の存在も報告されている。さらに厳密には酸化物とはいえないが、ニオブ金属の格子間位置に酸素原子が侵入したいわゆる侵入型化合物に属するものとして、 $Nb_2O$ や $Nb_4O$ の存在も知られている。このように遷移元素酸化物系は、酸化数の異なる数多くの酸化物を形成するのが特色である。

これら酸化物の多くは比較的近年にその製成法が発見されている（例えば $NbO$ および $NbO_2$ は1940~1941年）。従ってその諸性質の研究も十分にされておらず、材質利用の面でも現在特筆すべきものがない状況である。つまりニオブ研究の応用面の関心は金属ニオブから複合酸化物（ニオブ酸塩）に移りつつあり、その間に介在する、より基本的な物質である単純酸化物群は、あまり注目されないうまに取り残されてきた感がある。しかし以下に説明するとおり、Nb-O系の種々の酸化物は、その酸化数および結晶構造の差異により、物理化学的性質が幅広い範囲にわたって変わり、それぞれ

特色あるものとなるので、材質開発の上で大きな可能性を示すと共に、学術的興味も深いものである。

### 2-1. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

単純酸化物中最高酸化数で、従って酸素雰囲気中で安定で、かつ融点も 1,460°C と相当高い。このものは典型的な半導体電導性をもち、比較的高い誘電率 ( $\epsilon = 41$ ) を示す。またやや広い不定比領域 (Nb<sub>2</sub>O<sub>4.66</sub> ~ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を有し、数種の結晶多形として存在するほか、さらに非結晶相の形成も観察されている。これらの諸性質は Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の薄膜コンデンサー、サーミスター、あるいは半導体ガラス等の応用面の可能性を暗示する。しかし現在 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の用途の最大のものは、前項に述べた強誘電体や光電子素子のためのニオブ酸塩の主成分として、利用することであろう。これらニオブ酸塩材質は主成分たる Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の性質、特に純度に一義的に支配される。本研究グループの重要なテーマの 1 つとして有効かつ経済的な Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の純化精製法の確立が取り上げられているが、これは上述の観点からも重要である。

### 2-2. NbO<sub>2</sub>

やや歪んだルチル (TiO<sub>2</sub>) 構造を有する正方晶で高い融点 (1,915°C) を示す。常温での電導度は  $10^{-5} / \Omega \cdot \text{cm}$ 、700°C では  $10 / \Omega \cdot \text{cm}$  と高い温度係数を持った半導体電導性を示し、かつ大きな熱起電力 (100°C において 1 mV/°C) が特徴的である。また 700°C ~ 800°C に一次転移がある。この転移は従来その容積変化の微小さのために二次転移と目され、NbO<sub>2</sub> はこの転移によって半導体電導から金属電導性になるといわれてきた。しかし最近の研究では転移点以上でもなお半導体電導性であり、単に温度係数が小さくなるということが明らかとなった。このことは、さらに高温ではやがて金属電導性が現われてくる可能性を予想させる。これらの興味ある物性は、同時に NbO<sub>2</sub> がサーミスターや熱発電材料、あるいは高温発熱体等の熱電素材として大きな可能性があることを示すものである。

### 2-3. NbO

TiO や VO に類似の結晶構造、つまり NaCl 型の原子位置から 25% を空位にした極めて疎な構造を有する。この空位の配列は、NbO の場合 TiO や VO に比し極めて規則正しいものといわれている。このように疎な構造結晶力学的、あるいは電子構造を安定化させている論的要因や、これらと化学量論的不定比性との関連の追求は結晶科学の極めて基本的な問題として興味を持たれている。

NbO は金属的外観をもち、比重 7.3 でかつ金属的電導を示す。しかし電導度自体は比較的小さく、またその温度変化は極めて小さい (常温で  $10^{-1.9} / \Omega \cdot \text{cm}$  から 1,000°C で  $10^{-1.7} / \Omega \cdot \text{cm}$  まで)。融点は約 1,950°C で、金属ニオブに匹敵する耐熱性を有するといえる。特に NbO と NbO<sub>2</sub> を平衡的に共存させた状態で、その電導度は 600°C 以上の高温域でほとんど温度変化がなく、一定と見なせるという観測例がある。このことは NbO の耐熱性と共に熱電気的应用面で好ましい特色といえよう。

その他 NbO は、超高压力下での変態について興味をもたれている。NbO は疎な構造をもっており、このようなものを高温超高压力処理 (例えば 1,000°C, 100 kb) した場合の構造、物性の変化を予想することは極めて興味深いものである。超電導転移点 (T<sub>c</sub>) の大幅な上昇などが可能性としてあげられる。

## 3. 研究方法の概要

### 3-1. Nb-O 系の相平衡研究

既知の酸化物の他 NbO<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 等不確定相も含めてその生成条件、熱力学的安定領域を確立する。熱力学的安定領域は単に温度領域のみでなく、酸素分圧および可能な限り圧力に関しても明確にする。このことは本系のごとく種々の酸化状態の酸化物を取扱い、さらにその応用を検討する目的上基本的な要求である。

### 3-2. 各種酸化物の酸化還元反応の研究

Nb-O 系の各種酸化物は、それぞれ固有の安定酸素圧領域を有し、その領域外に置かれると早晚酸化あるいは還元をする。例えば 1,000°C においては金属ニオブは酸素圧  $10^{-25}$  気圧以下でのみ安定で、これ以上の酸素圧の下では酸化する。NbO は  $10^{-25} \sim 10^{-21}$ 、NbO<sub>2</sub> は  $10^{-21} \sim 10^{-17}$ 、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は  $10^{-17}$  以上で安定である。つまりこれら酸化物の利用の見地からすると、酸素圧が安定度におよぼす制約は、温度による制約をはるかに越えた酷しいものといえる。

金属ニオブの酸化作用のみでなく、NbO や NbO<sub>2</sub> を出発物質とする酸化還元反応の研究は、この意味で極めて重要で、厳密に制御された酸素圧下で極微感量の熱天秤による酸化還元速度の追求と、これに基づく酸化還元機構の研究が、金属ニオブ、NbO、NbO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> について行なわれる予定である。同時にこれら酸化物に対する微量添加物の酸化制御作用や被覆による酸化防止等も研究されよう。

### 3-3. 試料の純化精製と単結晶育成

物質研究の出発物質と可及的純粋なものとするのは、異物の混在による予測不能の紛糾を防止する上で極めて重要である。ニオブ化合物では、特にタンタル、チタン等の分離困難な近縁元素の混入が問題である。これに対し、吸着分離法を主とする効果的で経済的なニオブの純化精製法の開発を計画している。

単結晶による物性測定は、粒界面や空隙の影響を受けない結晶固有の性質を明らかにすることができる。また光電子素子、圧電結晶素子等の、単結晶のみに附属する有用性を利用することができる。NbO 系の各種酸化物の単結晶の育成は、融体からの引上法および化学輸送反応による気相成長法等により実施することを考えている。

### 3-4. 各種酸化物の物性測定

以上の種々の研究過程で作製された各種結晶試料については、その都度広く基礎物性の測定が行なわれよう。特に結晶測角、比重測定、直流抵抗および熱起電力の測定、帯磁率測定、X線解析等をルーティン化して、Nb-O 系材質の解明とその利用法開発に資することとなろう。また前に述べたようにNbOの超高压変態、NbO<sub>2</sub>の700°C~800°Cにおける転移の特性およびさらに高温域における金属←→半導体転移の有無、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の多形転移およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>~Nb<sub>2</sub>O<sub>4.66</sub>にわたる不定比域における結晶構造、物性の微細変化等の考察等が、特に興味ある問題として取り上げられよう。また各種酸化物に対する種々の微量添加物の構造、物性に及ぼす影響についても系統的吟味が計画されている。

## カルコゲンガラス(第10研究グループ)の研究計画

### 1. カルコゲンガラスについて

高温で熔融状態にある物質を適当に急冷固化させ、一定の結晶構造をもたない非晶質体にした場合、これをガラス状態にあるという。急冷するかわりにゆっくり冷却固化させると結晶化し、また一度ガラス状態になったものも、ある温度以上に長時間加熱すれば結晶化してしまう。このようにガラス状態は準安定状態ともいえる。

一般にガラスと呼ばれ、使用されているガラスは、けい酸塩ガラスまたはほうけい酸塩ガラスであり、その成分は酸化けい素または酸化けい素と酸化ほう素が大部分である(60~80重量%)。これに酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどが加わった無機酸化物である。

カルコゲンガラスはこれに対して硫黄、セレン、テルルの3元素(これらをカルコゲンと呼ぶ)が、単独または互いに結合してガラス状態にあるもの、つまりガラス状態の硫黄またはガラス状態の硫黄とセレンの化合物(カルコゲン間化合物)などをいい、またカルコゲンと異種元素との化合物(カルコゲン化物)がガ

ラス状態にあるものをも含める。これまでに知られたガラス状態をとるカルコゲン化物成分系の主なものを示すと次のとおりとなる。

1. ひ素-カルコゲン  
As-S, As-S-Se, As-S-Te, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
2. ひ素-カルコゲン-ハロゲン  
As-S-I, As-S-Br, As-S-Cl, As-Se-I
3. タリウム-ひ素-カルコゲン  
Tl-As-S, Tl-As-Se
4. IV族元素-ひ素-カルコゲン  
Si-As-Te, Ge-As-S, Ge-As-Se, Ge-As-Te
5. 重金属元素-ひ素-カルコゲン  
重金属: 銅, 亜鉛, ガリウム, 銀, インジウム, 錫, 金, 水銀, 鉛  
カルコゲン: セレン  
例えば Cu-As-Se
6. V族金属元素-ひ素-カルコゲン  
Sb-As-S, Bi-As-S
7. タリウム-V族金属元素-カルコゲン  
Tl<sub>2</sub>Se · Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>Se · As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>
8. IV族金属元素-V族金属元素-カルコゲン  
Si-Sb-S
9. (I, II族金属元素)-(III, IV族金属元素)-カ

ルコゲン

$\text{Na}_2\text{Se-GeSe}_2$ ,  $\text{BaS-GaS-Ga}_2\text{S}$

以上のようにカルコゲンガラスは、酸素を含まない非酸化物ガラスと比べて、酸化物ガラスよりはるかに低い温度で熔融し、ハロゲンを含むある成分系のもは常温でも液体である。

カルコゲンガラスは真空中または不活性ガス中で高純度原料を熔融し、ガラス化させて得られるが、蒸着により薄膜状のガラスもつくられている。

## 2. カルコゲンガラスの性質と用途

カルコゲンガラスのあるものは19世紀にすでに知られていたが、いろいろな方面から本格的に研究されはじめたのは1950年代になってからであり、最近10年間の発表論文の数は膨大である。

カルコゲンガラスは赤外線をよく透過する。普通のけい酸塩ガラスでは厚さ2mmの場合7 $\mu\text{m}$ の赤外線を透過するのが限度であるが、カルコゲンガラスである硫化ひ素ガラスの場合、同じ厚みで2~12 $\mu\text{m}$ の赤外線を70%も透過する。さらに反射防止膜をつけると透過率が90%以上になる。

熔融温度が低く、耐湿性がよく、電気抵抗の高いひ素-硫黄-セレン系のガラスは、半導体素子の絶縁封止材として使用されている。ただし熱膨脹が大きく、熱衝撃に弱いのが欠点とされている。

成分によっては電氣的に半導体電導性を示すと共に熱起電力性、光導電性を持つものがあり、この分野の研究はさかに行なわれている。その中で特に注目されているのは、スイッチ作用と記憶作用であろう。これらは1968年 S. Ovshinsky がひ素-けい素-ゲルマニウム-テルル系ガラス薄膜で見られる可逆的結晶質(ovonic)スイッチ作用に関する研究を発表したことから始まった。特定のカルコゲンガラスに見られるスイッチ作用と記憶作用は動作時間が短いこと、ガラス薄膜であるために製造面からの利点があることなどから電子工業における機能素子としての応用が開発されつつあり、またその作用についての説明もいろいろと試みられている。

## 3. 研究上の問題点

カルコゲンガラスはすでに述べたように、最近急速に

研究され始めた新材料であり、未解決の問題点が多い。

まず、ガラス合成に関連した基本的な問題がある。出発原料に高純度物質(99.999~99.9999%)を用い、酸化物の形成を防ぎながら合成するのであるが、合成の途中における(特に熔融容器からの)不純物の混入があり、その分析が極めて重要である。赤外透過材料の研究では微量不純物は、赤外吸収スペクトルから検出できるが、その定量分析は行なわれていない。

また巨視的な組成変化は電気特性にあまり影響しないといわれているが、先に述べたovonic研究において記憶作用として用いる場合、記憶状態において電極間のガラス部分に見られる結晶化または相分化との関係が目下の問題点になっており、これはガラス状態と結晶状態の境界条件の研究に直結すると見られる。これに関連するものにガラスの急冷条件、ガラス形成範囲などの研究、結晶化ガラスの研究があり、ガラス中の不純物または微量成分の量とその介在状態に関する情報が重要な意味をもつ。

一般にガラス体は等方均質体と見做されているが、小規模な合成装置により調製したガラス試料については均質度に特に注意を払うべきである。光学材料としての均質度は特に重要であり、その評価手段の開発も重要である。

多種多様な成分系におけるガラス化範囲決定に、急冷速度と共に常温におけるガラス状態の安定性が問題になることは勿論であるが、どの位の温度まで安定であるかを知ることも重要である。

物性(例えば粘性、熱膨脹)の温度依存性は、ガラス構造解析面からも、実用面からも重要な情報を提供する。比熱、熱伝導度の温度依存性は、これまで測定が困難であったが、新しい測定方法も開発されつつあり動的な熱伝達に関する問題も研究可能になっている。

光学的性質としての透過率、屈折率は問題とする波長が赤外線(熱線)であり、上記熱伝達とも関連が深い。またこれら光学的性質の研究結果は、導電体のエネルギーギャップを知る手掛りとなる光の吸収端波長の研究とともに実用面(近赤外用カットフィルター等への)、構造面で重要である。

機械的性質、化学的性質についても、代表的なガラス系について研究されているが、その中で構造との関連を検討しているものもある。

ガラス構造の解析には決定的な測定手段がないため、X線回折、赤外分光、質量分光などのほかに、すでに

述べたような物性研究の結果を総括して行なわれている。基本的なカルコゲンガラスの構造は有機高分子と同様な層状または鎖状構造が考えられており、構成元素間の結合も共有性を主体に一部イオン性も存在すると見られている。

## 4. 研究計画

5年の研究期間を効果的に配分し、ガラス合成に関連した基礎研究から出発して、すでに前項で述べた構造解析、物性研究を、ガラス状態の解明を目標に行なう態勢をとっている。そして各成分系について得られた物性、構造に関連した情報から光学材料およびオプトエレクトロニクスを含む電子部品材料としての適性をも検討することを計画している。

### 4-1. 合成に関する基礎研究

#### 4-1-1. 真空または不活性ガス雰囲気中におけるガラス熔融と急冷

代表的なガラス成分系について、熔融条件と急冷条件にガラス組成を対応させ、ガラス中の微量成分の分

析、ガラス状態の安定性、ガラス均質度の評価などを行なうため、十分な大きさをもった試料（バルク試料）の調製の研究を計画している。この研究により得られた試料について、機械加工特性に関しても研究を行なう。

#### 4-1-2. 蒸着によるガラス薄膜の形成

同一成分系によるバルク試料と薄膜試料との構造、物性の比較から始めて、蒸着による薄膜状ガラスに関する種々の情報をまとめることを計画している。

### 4-2 ガラス状態の研究

温度依存性を中心にした構造解析、物性研究を眼目とし、酸化物ガラス、有機高分子のガラス状態に関する研究結果と相俟って、すでに問題点の項で述べたような諸点から研究することを計画している。

構造解析に関係した情報源としては高温X線回折、示差熱分析、熱天秤分析、熱膨脹、高温硬度などの測定データ以外に高温ステージ付顕微鏡による直接的な観察も予定している。カルコゲンガラスは酸化物ガラスに比較して、物性、構造が大きな変化を示す転移領域温度が低い(300°C以下と見られる)ので、可能な限り諸物性の温度依存性を求めることをも計画している。

## 外部発表

### ＊ 投 稿

題 目	発 表 者	誌 名 等
Elektronenbeugung zur Messung Von Leitfähigkeiten.	山口成人, 和田弘昭 野崎浩司	Messtechnik, 78, p83 ('70)
Low-Temperature Phase Transition of Vanadium Sesquioxide.	中平光興, 堀内繁雄 大島弘歳	J. Appl. Phys. 41, 2 p836 ('70)
Zur Synthese Von Greigit.	山口成人, 和田弘昭	N. Jb. Miner. Mh. Jg. ('70), H 3 p138
4H-, 6H-SiC の安定性に及ぼす不純物アルミニウムの影響	三友 護, 猪股吉三 熊埜御堂真士	窯業協会誌 78〔7〕 p18 ('70)
Photosensitive ESR in AlN Phosphors	月岡正至, 野崎浩司	J. Phys. Soc. Japan 29 239 ('70)
窒化アルミニウム単結晶の作成	石井敏彦, 佐藤忠夫 岩田 稔	電気化学 38〔6〕 p429 ('70)
Magnetic Anisotropy of Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> as Revealed by Electron Diffraction.	山口成人, 和田弘昭	J. Appl. Phys. 41,〔4〕
SiC 結晶の熱エッチング模様	三友 護	窯業協会誌 78〔8〕 ('70)
Tunneling Anomalies in Nb-GaAs Junctions above 9.2 K.	津田惟雄	J. Phys. Soc. Japan 29 514 ('70)
電気回折の磁気解析への応用 (解説)	山口成人	鉄と鋼 56〔10〕 p1383 ('70)

＊ 口 頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
Z-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量重鉛の抽出吸光光度定量	石 井 一	化学関係学協会 (札幌市)	45.8.29
加圧焼結における結晶成長と配向性	下平高次郎	〃	〃

★ MEMO ★

運営会議

9月21日、第27回運営会議が開催され、昭和46年度予算について企画課長から説明があり、「極性反転双晶について」および「AINのウイスキーおよび針状結晶の成長機構について」が、第1および第4研究グループから研究報告があった。

研 究 会

8月25日、第2回窒化アルミニウム研究会が開催され、AIN針状結晶の成長機構について討論が行なわれた。また、薄膜、ルミネッセンス、焼結体等の研究状況報告が行なわれた。

講 演 会

7月16日、ベル電話研究所基礎研究部正研究員J. B. MacChesneyが来所、「Growth and Properties of Single Crystal of Ferrimagnetic Phases in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」について講演が行なわれた。

9月5日、山梨大学工学部児島弘直助教授により、「Flux および Hydrothermal 法による合成の諸問題」について講演が行なわれた。

9月7日、ハイデンベルグ大学、Dr. Günter Mohが来所、「硫化物系の低温における相関係」について講演が行なわれた。

建設大臣、高圧力特殊実験棟来訪

7月20日、建設大臣をはじめ国会議員など一行が、研究学園都市の建設を促進する目的で研究学園都市建設予定地を視察した。当研究所の高圧力特殊実験棟にも立ち寄り、山内所長の案内により、棟内の視察が行なわれた。



高圧力特殊実験棟14,000トンプレスを視察する根本建設大臣（左端）と説明をする山内所長（左から二人目）

来 訪

9月21日、フランス C.N.R.S（科学研究本部）高温物理研究所、研究部長 Dr. Anne-Marie Anthonyが来訪し、研究所の見学が行なわれた。

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

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

29-3. 2-CHOME. HONKOMAGOME. BUNKYO-KU. TOKYO 111. JAPAN

発行日 昭和45年10月1日 第10号