

イットリア (Y_2O_3)

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第100号

目 次

1. 研究の概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループの構成員	2
1.4 研究会	2
1.5 執筆担当	2
2. 原料粉末の合成技術開発と単結晶育成法に関する研究	3
2.1 炭酸塩由来粉末を用いた透明イットリア焼結体の低温合成	3
2.2 低温合成水酸化物沈澱のアルコール分散処理による易焼結性セラミックス粉末の合成	10
2.3 水酸化イットリウムを低温で調製し硫酸イオンを添加する透明酸化イットリウム焼結体の製造	16
2.4 単結晶合成法に関する研究	18
2.5 研究成果の概要	18
3. 焼結関連現象の理論構築に関する研究	19
3.1 圧密過程の理論的解析(円柱粒子の2次元圧密過程)	19
3.2 圧粉体中のセラミックス粉末(多面体粒子)の充填構造の解析	25
4. 焼結体の特性づけ(酸素拡散)に関する研究	30
4.1 単結晶イットリア中の酸素拡散	30
4.2 透明性イットリウム アウミニウムガーネット(YAG)セラミックスの酸素トレーサー拡散	40
5. イットリア関連化合物の電気物性に関する研究	48
5.1 緒言	48
5.2 実験方法	50
5.3 結果と考察	50
5.4 結論	52
6. チタン酸バリウムBaTiO ₃ 薄膜の作製に関する研究	54
6.1 緒言	54
6.2 実験	54
6.3 結果と考察	55
6.5 結論	59

7. 荷電粒子応用特殊実験装置を用いた薄膜合成や拡散現象解析の研究	61
7.1 はじめに	61
7.2 実験	63
7.3 実験結果	63
7.4 考察	65
7.5 まとめ	69
8. 将来の展望	71
8.1 易焼結性粉末の合成	71
8.2 焼結関連現象の理論の構築	71
8.3 信頼できる拡散係数の測定	71
8.4 高性能固体電解質の開発	71
8.5 チタン酸バリウム, BaTiO_3 , 薄膜の作製	72
8.6 荷電粒子応用特殊実験装置を用いた薄膜合成や拡散現象解析の研究	72
9. 研究成果	73
9.1 発表論文	73
9.2 特許	78

Abstract

Yttrium is considered to be one of rare-earth metals, and its oxide ceramics are expensive in comparison with other common oxide ceramics such as alumina, magnesia or silica. Reported studies have been relatively fewer for yttria than for other oxides accordingly. Yttria, however, has various excellent physical and chemical properties such as the very high melting temperature of 2430°C, superior thermal stability, optical transmittance over a wide wavelength region, from violet to infrared light. We proposed the present research to fabricate high performance materials utilizing these excellent properties at the ceramic point of view. Furthermore, the present study also focused on accumulation of solid data, because only such data lead to steady development of the materials science. Thus, we chose the simple oxide, yttria, as the target material.

The present report contains nine chapters; chapters I, VIII and IX are respectively those for the abstract, the prospect and the output of the present study.

Chapter II reports three smart methods, that is, ① aging yttrium carbonate at about room temperature, ② precipitating yttrium hydroxide at a temperature lower than room temperature and then doping sulfate ions and ③ dispersing wet hydroxide in alcohol and then drying. Transparent yttria ceramics

were fabricated at a very low temperature of 1700 °C (reported ones were higher than 2000°C).

Chapter III proposes not only a theory on rearrangement of particles in packing process but also line contact models for necks in a powder compact.

Chapter IV shows a beautiful relation between oxygen diffusion coefficients in zirconia-doped yttria and amounts of zirconia. Though reported diffusion coefficients were usually very diffused and controversial, the present data are so valid that quantitative discussion can be done based on them.

Chapter V proposed “an effective index”, according to which N_2O_3 and CeO_2 were doped to yttria to release the ordered oxygen defects, increasing the electric conductivity to $10^3 \sim 10^4$ times that of the pure yttria.

Chapter VI reports the thin film synthesis of BaTiO_3 , according to which the dielectric constant of BaTiO_3 depended on the substrate. Direct contact of BaTiO_3 and silicon resulted in the small dielectric constant, which was increased appreciably by MgO on the silicon substrate.

Chapter VII describes the first study of the ion beam induced crystallization (IBIEC) of SrTiO in the world. The crystallization concerned was not induced by elevating the temperature but by diffusion of vacancies.

第1章 研究概要及び構成

1. 1 はじめに

本報告は、当研究所の第1研究グループがイットリア (Y_2O_3) を研究題目として取り上げ、平成5年4月から平成10年3月まで行った研究の概要である。研究成果の多くは既発表となっているが、未発表のも多数あり、これらは漸次適当な論文誌や特許として公表される予定である。

本研究の課題物質である Y_2O_3 は、高靱性 ZrO_2 や新高温超伝導体 (YBCO)、炭化窒素、炭化珪素などの主成分の一種あるいは添加物として有名であり、セラミックスの材料開発に行き詰まったときには必ず検討される物質である。このため、しばしば“困ったときのイットリア頼み”といわれている。しかしながら、Y は希土類金属の一種とみなされており、その酸化物は比較的高価であるので、 Al_2O_3 や CaO 、 MgO 等の通常の酸化物に比べて、それをホストとする物質についての研究例は少ない。それだけに、未知なることも多いと考えられ、新材料創製の可能性も大きいことからグループ研究の課題として提案した。

一方、セラミックス材料開発の現状を概観した場合、次世代材料として大いに研究開発が行われたが、期待された程の成果を上げていないというのが正直な感想であろう。これは、セラミックスの特性が材料製造過程の多くの因子に依存するために、その製造過程を厳密に制御することが難しく、材料開発は絨毯爆撃的手法に頼ったためである。そのような手法で得られる知見をいくら蓄積しても科学の進歩に殆ど寄与しない。本研究は、信頼できるデータを積み重ねることでセラミックス科学の進歩に寄与するという基本に戻るためにも、単純な酸化物を課題に選んだ。

勿論、セラミックスの材料開発では、研究手法の開発なしには達成できない分野もある。また、そのような手法は今後ますます重要になると考えられる。この意味で、細心の注意を払いながら研究を進めるばかりでなく、荷電粒子打ち込みなどの将来性があると考えられる研究手法の開発にも取り組んだ。

上で指摘したように、従来の研究スタイルに対する反省から、本課題研究はこれまでの第1研究グループの研究とは相当視点を変えた。それだけにグループ発足当時は、グループ員にかなりの負担をかけてしまっ

たと思う。この意味で、初年度や2年度ではあまり成果を出すことができなかった。しかしながら、その後は大いに頑張ってくれたおかげで、予想した以上の成果を上げることができた。

1. 2 研究概要

セラミックス研究では、優れた焼結性を有する粉末合成が研究の出発点となる。そこで、湿式法による易焼結性 Y_2O_3 粉末の合成法の開発、それを用いた緻密焼結体の製造技術開発、焼結関連現象の理論化、焼結体の物性に関する研究、荷電粒子を用いた薄膜の修飾とその電気物性に関する研究等を計画した。

初年度は各サブ研究とも、課題物質である Y_2O_3 の特性を考慮した研究目標、実験手段等の具体的な詰めと予備的研究を行った。

2年度では、初年度の結果を基に、 Y_2O_3 の種々の母塩と焼結性の関係を検討した。焼結体の特性づけや物性に関する研究では、それらの研究に耐える特性の Y_2O_3 焼結体が得られていないので、これまでの研究で得られた YAG や ST 等を用いて、酸素拡散や薄膜合成技術開発を行った。

3年度では、炭酸塩熟成法や疑似アルコキシド法という新しい易焼結性粉末の合成法を開発した。焼結関連現象の理論化に関する研究では、圧密過程のミクロ現象を記述できる理論を構築した。YAG 中の酸素イオン拡散係数の測定では、非平衡欠陥と酸素分圧依存性について貴重な知見を得た。薄膜に関する研究では BT 膜の合成や荷電粒子で非晶質にした ST の結晶化過程を明らかにした。

4年度では、炭酸塩熟成法で透明度に優れた Y_2O_3 焼結体の製造を確立した。また、水酸化物低温調製法を新たに開発した。圧粉体中の粒子の充填構造を模擬した実験を行い、線接触が支配的であるという興味ある知見を得た。また酸素イオン拡散係数が Y_2O_3 中の ZrO_2 の固溶量に正比例する教科書的なデータを得た。薄膜に関する研究は引き続き BT 膜の合成と電気的特性に関する研究や ST の結晶化に関する研究を行った。

最終年度では、これまでの研究を続行する同時に、種々の添加物を利用して Y_2O_3 を主成分と固体電解質

の開発研究を行った。

その他にも、関連研究として多くの研究を行ったが、それらは第9章の発表論文を参考にして欲しい。

1. 3 研究グループの構成員

構成員及び客員研究官の官職、任期は次のとおりである。

第1研究グループ 平成5年4月発足

総合研究官 池上隆康(平成5年4月～平成10年3月)

主任研究官 大島弘歳(平成5年4月～平成6年3月)

松田伸一(平成5年4月～平成7年3月)

羽田 肇(平成5年4月～平成10年3月)

渡辺明男(平成5年4月～平成6年3月)

菱田俊一(平成5年4月～平成10年3月)

大吉啓司(平成7年1月～平成10年3月)

森 泰道(平成8年4月～平成10年3月)

森 利之(平成9年4月～平成10年3月)

研 究 員 齊藤紀子(平成6年4月～平成10年3月)

客員研究官 白崎信一(平成5年4月～平成10年3月)

藤本正之(平成5年4月～平成6年3月)

山村 博(平成5年4月～平成7年3月)

守吉佑介(平成7年4月～平成10年3月)

松田伸一(平成8年4月～平成9年3月)

1. 4 研究会

研究会の開催状況は以下の通りである。

回	年	月	日	議 題
1	5	7	21	PTCR チタン酸バリウムの導電機構
2	5	12	17	イットリアの研究計画他
3	7	2	24	セラミックス材料における異常粒成長
4	7	7	3	アルミナ単結晶粉末の特性
5	7	11	7	セラミックスにおけるソフト科学の可能性
6	8	3	18	高活性粉体の合成とその焼結
7	8	7	16	誘電体のドメイン構造のシュミレーション

1. 5 執筆担当

本報告書の執筆担当は以下の通りである。

第1章 池上隆康

第2章 齊藤紀子, 池上隆康, 森 泰道

(執筆項目順)

第3章 池上隆康

第4章 羽田 肇, 坂口 勲(共同執筆)

第5章 森 利之

第6章 菱田俊一

第7章 大吉啓司

第8章 池上隆康

第9章 池上隆康

第2章 原料粉末の合成技術開発と単結晶育成法に関する研究

2. 1 炭酸塩由来粉末を用いた透明イットリア焼結体の低温合成

2. 1. 1 緒言

透明イットリア焼結体は、耐食性、耐熱性、紫外から赤外までの広い波長域での透光性等の利点から、HID ランプ発光管や耐熱窓などの光学材料として期待されている。また、イットリアの結晶場はレーザやシンチレータなどのホスト材料としても適していると言われている。

透明な酸化イットリウム焼結体の合成は、1967年に Lefever ら¹⁾の LiF を添加したホットプレス (HP) によるものが最初である。また、HP を用いない普通焼結法での合成は、Greskovich ら²⁾によって行われた。ここでは、焼結助剤として10mol% の ThO_2 を添加し、2000℃の還元雰囲気中で焼成している。この焼結体のグレードは高く、 Nd_2O_3 をドーピングしての固体レーザの開発は有名である。また、添加物なしで焼結する方法としては、1976年の Tsukuda ら³⁾による実験があり、2270℃での真空中焼成で合成された。

しかしこれらの方法は、透光性アルミナが1800℃での還元雰囲気中焼成で製造されるのに比較しても、かなり高い焼成温度や多量の添加物を必要としており、工業化の上で問題があった。このような過酷な焼結条件を必要とした大きな理由は、原料粉末の粉末特性にあったと考えられる。従来の酸化イットリウム粉末は、1次粒子が凝集して大きな2次粒子を形成しており、形も不均一であった。そのため、粉末を成形した際に大きな空孔ができ、それを焼結によって取り除くには、どうしても高温や添加物の力が必要であった。そこでこれまでも、易焼結性粉末を合成する方法の開発研究⁴⁻⁶⁾がなされてきたが、十分に分散した粉末ではなかったため、透明焼結体の製造の報告はなされていない。そこで、易焼結性粉末を合成するためのさらなる母塩の探索が必要であった。

ところで、酸化物セラミックス粉末の合成においては、母塩に炭酸塩を用いるのがよいという例がいくつかみられる。例えば、伊賀ら⁷⁾は、アルミナ粉末を得るのに、針状のアンモニウムドソナイト炭酸アルミニウムを用いている。また、松田⁸⁾は、薄片状の塩基性炭酸塩をマグネシア粉末の合成に用いている。これ

らの炭酸塩は、細かい1次粒子が、軽く凝集して2次粒子を形成しているのが特徴である。この形状が、母塩を仮焼したあとの酸化物粉末が、凝集せず、分散したものとなるのに好都合と考えられている。そうして得られた粉末は焼結性が高く、低温での透明、透光性焼結体の原料となっている。イットリアの合成においても、炭酸塩が母塩として適しているという指摘⁹⁾がなされている。しかし、詳細な研究がなされていたわけではなく、まだ、探求の余地があると思われた。

そこで、本研究では、透明イットリア焼結体の焼結条件を改善するべく、湿式法による母塩合成により、易焼結性イットリア粉末を合成する方法を見出すことを目的とし、イットリウム塩類の合成法と仮焼後粉末との関係について種々検討した。その結果、微細な針状炭酸塩をプリカーサとした方法から、粒径が約0.1 μm と微細で、凝集のない、易焼結性粉末が得られることが見い出された¹⁰⁾。さらに、この粉末を原料に用いると、焼結助剤を用いずに、1600℃と従来法よりも400℃以上低い温度での普通焼結によって、透明酸化イットリウム焼結体が得られることが分かった。

2. 1. 2 実験

Fig. 1に、炭酸塩プリカーサ法による酸化イットリウム粉末の合成プロセスを示す。イオン交換水に溶解した硝酸イットリウム(関東化学製、99.99%)の、0.5 mol/l 水溶液を出発溶液とした。また、沈澱剤としては、2.5mol/l の重炭酸アンモニウム(関東化学製、特級)水溶液を用いた。炭酸イットリウムは、80ml の硝酸イットリウム水溶液に、重炭酸アンモニウム水溶液200ml を、2 ml/min の速度で滴下して生成した。得られた沈澱物スラリーは、マグネティックスターラーで攪拌しながら2日間の熟成を行った。ろ過した沈澱物は、0.05wt% の硫酸アンモニウム(特級、和光純薬製)水溶液で繰り返し洗浄のあと、最後にアセトンですすぎ、風乾させた。硫酸アンモニウム水溶液を用いたのは洗浄中の凝集を防止するためであり、アセトンを用いたのは乾燥を速めるためである。そのあと、100℃の乾燥機で1日乾燥した。得られた母塩は、SEM 観察(S-5000, 日立製作所)、粉末X線回折(RAD-HIB, 理学電機)、TG-DTA(TAS-200, 理学電

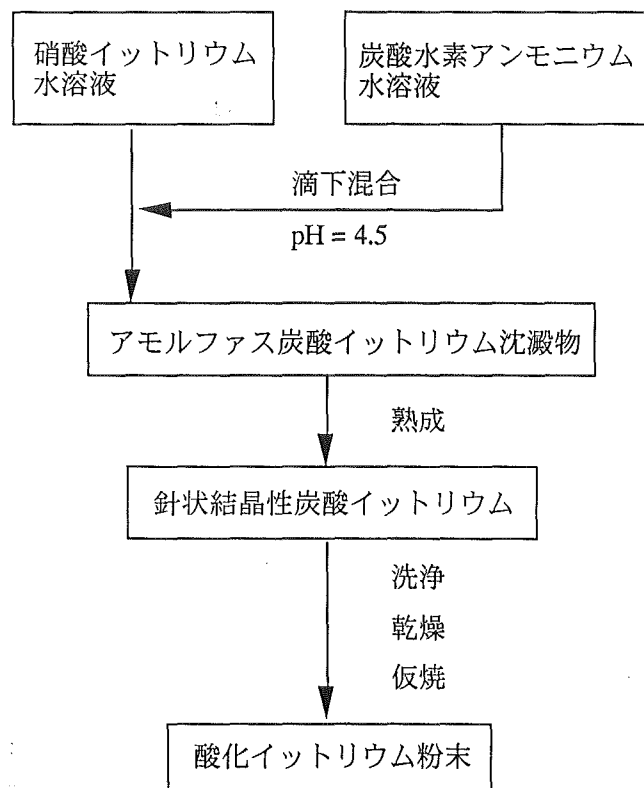


Fig. 1 Flowchart of the carbonate precursor method of preparing yttrium oxide powder.

機)による分析を行った。

得られた炭酸塩は、酸素中、1100℃で4時間の仮焼を行い、めのう製の乳鉢で粉碎した。めのうからのSiの混入が懸念されるが、テフロン製の乳鉢等を用いて粉碎した場合にも、以下の実験結果との相違はみられなかった。ちなみに、粉末中のSiの量は、モリブデンブルー比色法による分析によると、約50wt.ppmであり、これは、原料からの不純物であった。

仮焼後の粉末の形状は、SEMによって観察し、また、写真上の100個の粒子の直径から平均粒径を算出した。1次粒径は、粉末X線回折のピーク幅から求めた。標準には、NIST製のLaB₆粉末を使用した。また、BET比表面積計(Beta-sorb 4201, Beta Science)を用いて比表面積を測定し、その値から、粒径を算出した。2次粒子径は、粒度分布計(CILAS 1064, CILAS, およびDLS-7000, 大塚電子)によって行った。

炭酸イットリウムを1100℃で仮焼して得た酸化イットリウム粉末は、30MPaの圧力で直径12mmのペレット状に1軸成形したあと、200MPaで静水圧プレスを行った。その成形体を、真空炉(M60, ネムス)中で、1250℃から1700℃の温度で焼成した。保持時間は1時間、昇温速度は300℃/hとした。真空度は保持温度において10⁻³Pa以下であった。焼結体の密度はアルキメ

デス法によって測定し、焼結度は理論密度5.031g/cm³との相対比で算出した。また、焼結体の微構造は、破断面および、サーマルエッチした研磨面をSEM観察した。透明焼結体の直線透過率は、200nmから1200nmの透過光について、分光計(U-3500, 日立製作所)で測定した。サンプルは厚さ1mm、両面を鏡面研磨したものを用いた。また、比較のために、単結晶イットリア(新光社製)(厚さ0.5mm)の直線透過率の測定も行った。

2. 1. 3 結果と考察

(1) 粉末の合成

硝酸イットリウム水溶液に、炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下して、炭酸イットリウム沈澱物を生成させるときの、混合溶液のpH変化をFig. 2に示す。溶液のpHはY対NH₄HCO₃のモル比が1:3までは約4.5と一定であり、それ以上ではpHが上昇して重炭酸アンモニウム溶液のpHに近づいた。沈澱生成中の溶液のpHが約4.5に保持されているのは、炭酸水素イオンの効果による。ここでの合成条件は[Y]:[NH₄HCO₃]=1:2であり、反応中の条件が変わらないので、均一な沈澱合成に適しているものと思われる。

得られた沈澱物スラリーは、攪拌を続けて熟成を行う。この熟成過程において、沈澱物の結晶化と形態変化が起きる。Fig. 3に熟成前、熟成後の粉末X線回折パターンを示す。熟成前の沈澱物はアモルファスであり、2日間熟成した後の沈澱物は、結晶性の炭酸イットリウム、Y₂(CO₃)₃・2H₂OのJCPDSカード(No.

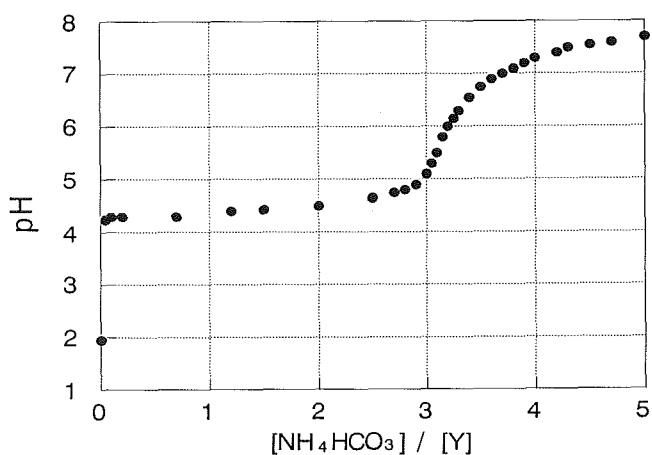


Fig. 2 Variation of pH of the mixed solution of 0.5mol/l yttrium nitrate solution and 2.5mol/l ammonium hydrogen carbonate solution. The abscissa indicates the mol ratio between yttrium and ammonium hydrogen carbonate.

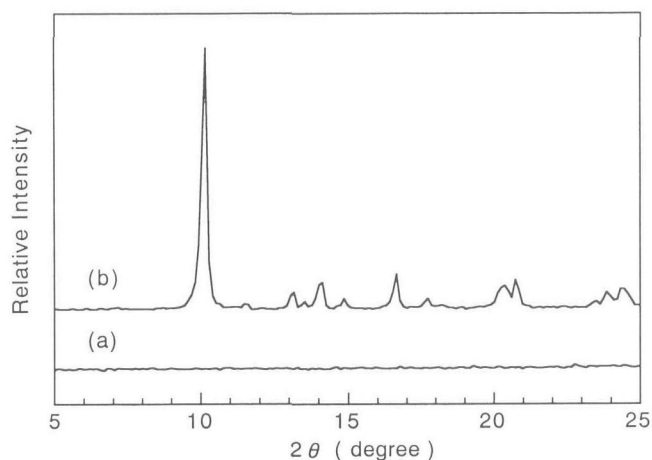


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of yttrium carbonate: (a) before aging and (b) after aging for 2 days.

24-1419)のピークに一致した。

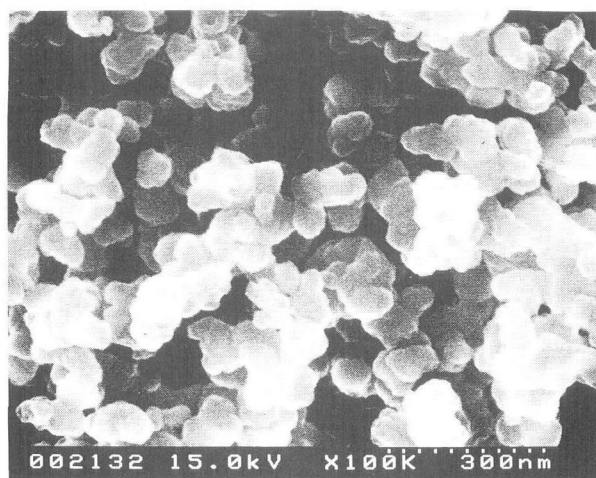
Fig. 4(a)に、沈澱生成直後の炭酸塩、Fig. 4(b)に熟成した後の炭酸塩のSEM写真を示す。生成時には、粒径約 $0.1\mu\text{m}$ の無定型であった炭酸塩沈澱物は、熟成によって長さ約 $0.2\mu\text{m}$ 、直径約 $0.03\mu\text{m}$ の針状の結晶へと変化したことが分かる。

この結晶性炭酸イットリウムは、サイズが微細であることが特徴である。比較のため、Fig. 4(c)に市販の炭酸イットリウム(和光純薬製)のSEM写真を示したが、長さは数ミクロン、太さはサブミクロンと大きい。

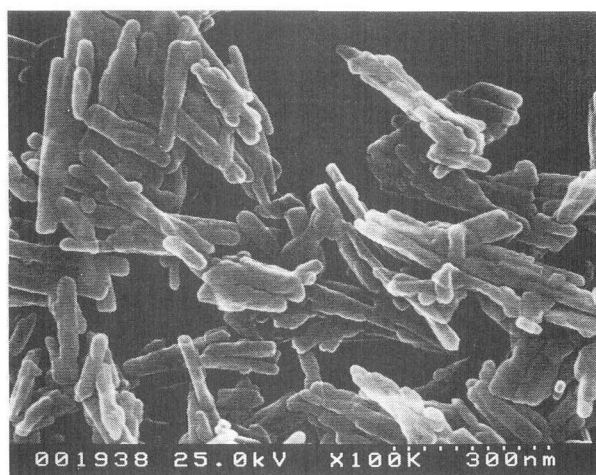
このプリカーサの合成においては、熟成によるアモルファス炭酸塩から針状結晶への変化過程の有無が、続いて仮焼して酸化イットリウム粉末とした際に、焼結性の差となって現われるので、十分に反応させることが重要である。

次に、熟成した針状結晶の炭酸塩沈澱物を洗浄し、乾燥した。それを母塩として用い、酸素フロー中、 1100°C で、仮焼を行って、酸化イットリウム粉末とした。

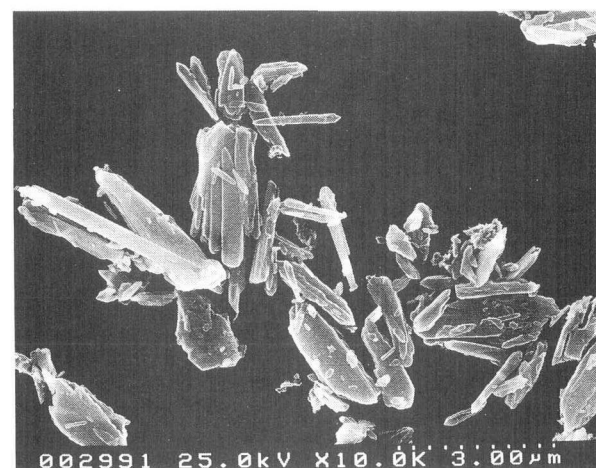
Fig. 5に、結晶化させた炭酸イットリウムのTG-DTA曲線を示す。酸化物への分解は 600°C で終了している。また、Fig. 6に、分解ガスの分析(赤外線吸収法)(RC-412, LECO)による、 H_2O と CO_2 の脱離量測定の結果を示す。試料の量、昇温速度がTGAの場合と異なっているので、2つの測定結果には温度のずれがある。しかし、始めに結晶水の脱離があり、そこでほとんどの水が取れるが、高温まで存在することが分かる。これは、炭酸塩に含まれるOH基のものと考えられる。TG曲線で示された 600°C より高温での減量は脱水によるものであることが分かる。また、炭酸は、



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 SEM photographs of the yttrium carbonate: (a) before aging, (b) after aging and (c) commercial yttrium carbonate.

何段階かに分かれて脱離した。

Fig. 7(a)～(d)に 700°C から 1100°C で仮焼した炭酸イットリウムのSEM写真を示す。 700°C で仮焼して得た粉末(P1)は、大きさは約 $0.03\mu\text{m}$ の結晶子が数珠状に連なっているのが観察された。これは針状の母塩の

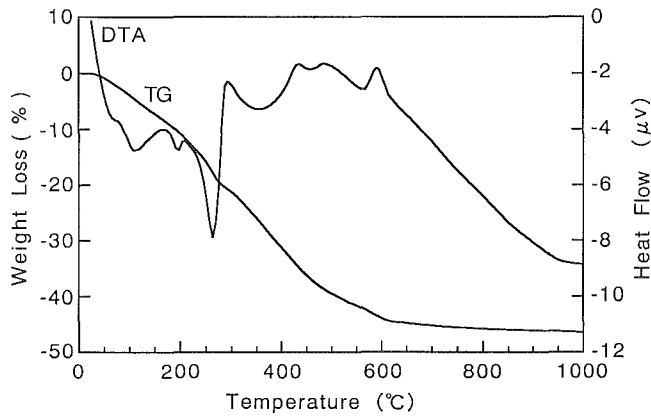


Fig. 5 TG-DTA curves of the crystallized yttrium carbonate. The amount of the sample was 10.22mg.

形状の形骸である。また、束状のものもみられた。900℃で仮焼して得た粉末(P2)では、結晶子径は約0.05 μm に粒成長し、くっついていた粒子が1つの分散した粒子へと変化しているのが分かる。そして1100℃(P3)で仮焼して得た粉末の粒径は約0.1 μm で、凝集のない分散した微粉末であった。低温仮焼時にみられた母塩の形骸は残っていない。比較のために、Fig. 7(e)に市販の酸化イットリウム粉末(P4)の写真を示す。この粉末はサブミクロンサイズで比較的細かいが、1次粒子の凝集した2次粒子であるため、形も大きさも不均一である。本方法で合成した粉末が微細で均一性に優れた粉末であることが分かる。

Fig. 8に1100℃で仮焼して得たイットリア粉末(P3)と市販のイットリア粉末(P4)の粒度分布を示した。市販粉末はレーザー回折散乱法によって測定したが、本研究において合成した粉末の平均粒径が0.5 μm 以下のため、動的レーザー散乱法によって測定した。この2つの粉末を比較すると、本研究で得られた粉末が微細で、粒度分布の幅が狭いことが分かる。

表1に、粉末特性の測定結果をまとめた。粉末X線回折によって求めた粒径を D_{XRPD} 、SEM写真から求めた粒径を D_{SEM} とした。また、比表面積から求めた粒径を D_{BET} とした。凝集粒子径 D_{50} は粒度分布におけるメジアン径とした。

2つの粉末P3, P4のどちらにおいても、 D_{SEM} と D_{XRPD} の値の差は誤差範囲であった。このことは、SEM写真で見られる1つ1つの粒子は、それぞれが結晶子であることを意味している。

また、 D_{BET} の値が D_{SEM} よりも大きいことは、比表面積測定で用いた窒素ガスが結晶子の表面すべてを覆えないことを意味している。すなわち、この差は、 D_{50} の大きさをもつ凝集粒子の内部において結晶子が

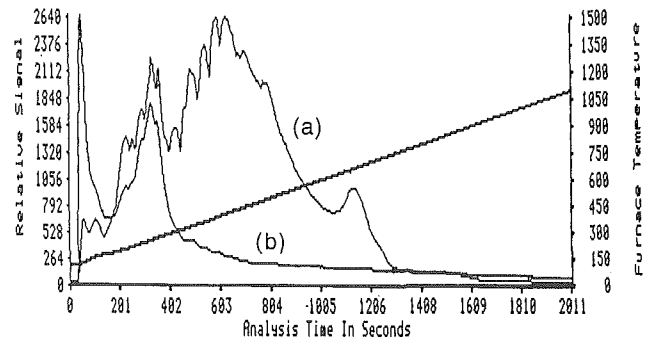


Fig. 6 Relative amount of (a) CO_2 and (b) H_2O decomposed by calcination of the crystallized yttrium carbonate.

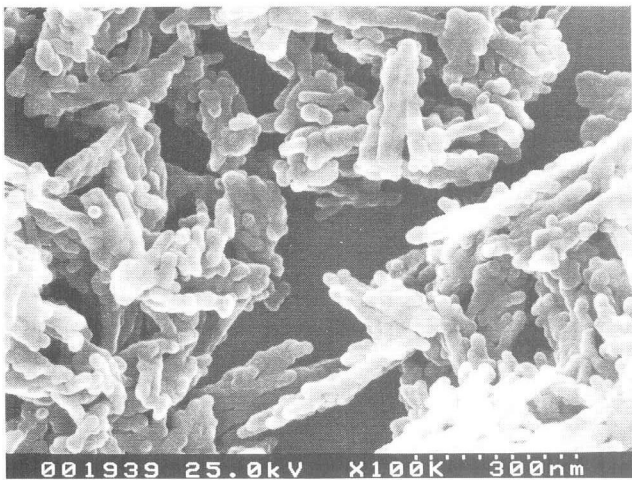
ネックによって結合している度合いを示している。

粉末P3においては、 D_{BET} の値は D_{SEM} とほぼ一致している。このことは、 D_{50} が0.3 μm の2次粒子はポーラス構造をもち、 D_{SEM} が0.1 μm の1次粒子はほとんどわずかな接触によって凝集していることを示している。これに比べて、粉末P4では、 D_{BET} と D_{SEM} の差は大きい。SEM写真(Fig. 7(e))においても、結晶子が凝集して板状の塊になっているのが示されている。この塊は、母塩の酢酸イットリウムの形骸粒子である。

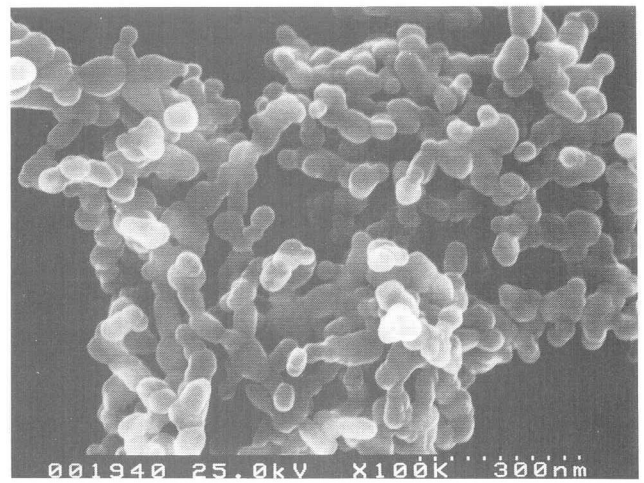
ところで、 Y_2O_3 の密度は5.03g/cm³、 Y_2O_3 密度は3.11g/cm³であるから、 Y_2O_3 の単位量あたりの体積は、 Y_2O_3 の単位量あたりの体積の35.5%である。また、直径0.03 μm 、長さ0.15 μm のシリンダー状の炭酸塩は、 $V_1 = 3.4 \times 10^{-5} \pi \mu\text{m}^3$ の体積をもつ。よって、この炭酸塩の熱分解後の体積は、 $V_2 = 0.355 \times V_1 = 1.2 \times 10^{-5} \pi \mu\text{m}^3$ と計算される。また、粉末P4の結晶子径は0.1 μm であり、この球の体積は $V_3 = 1.7 \times 10^{-4} \pi \mu\text{m}^3$ である。よって、粉末P4での1つのイットリア結晶子は、 $V_3/V_2 = \text{約}10$ 個の炭酸塩からできたと見積もることができる。このように、本方法で合成した炭酸塩は、仮焼後に母塩の形骸が残らないような細かい粒子であった。このことは、従来のイットリア合成に用いられてきた母塩類¹⁻⁶⁾と比較して特徴的である。

(2) 透明焼結体の合成

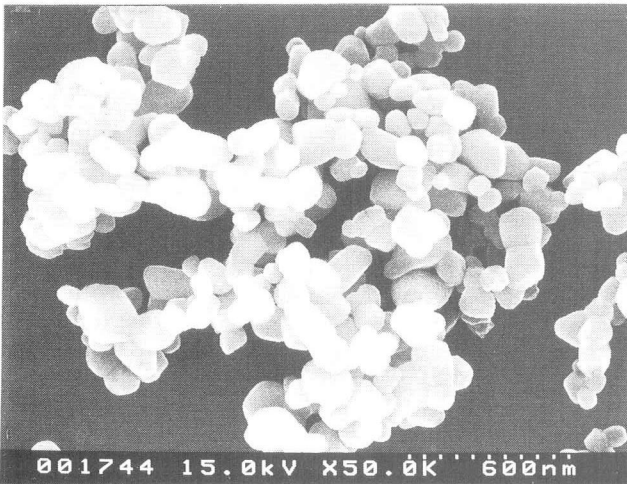
Fig. 9に、本方法で合成した粉末(P3)と、市販粉末(P4)を成形したものを、1250℃から1700℃で焼成した試料の相対密度を示した。粉末P3が、粉末P4に比べて高い焼結性を持つことが分かる。市販粉末が1700℃焼成で理論密度の98%にしか到らなかったのに対し、本方法で合成した粉末を用いた場合には、1500℃で理論密度に達している。さらに、1600℃以上で焼成した



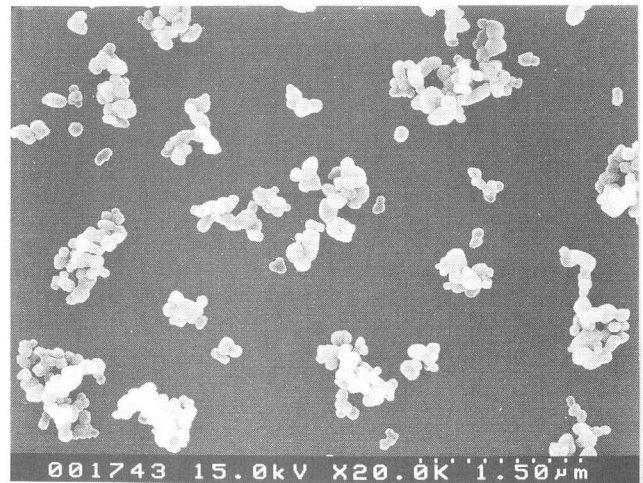
(a)



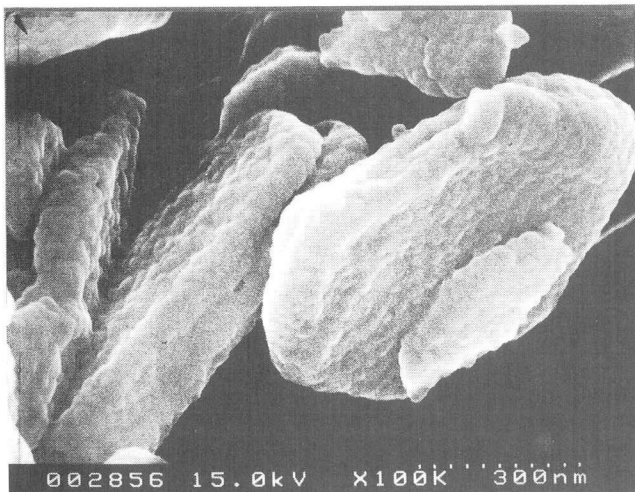
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 7 SEM photographs of the yttria powders obtained by calcining the crystallized yttrium carbonate at (a) 700°C, (b) 900°C, (c) and (d) 1100°C, and (e) the commercial yttria powder.

Table 1 Particle sizes of the yttria powder prepared from carbonate (P3) and the commercial yttria powder (P4).

Powder	D_{XRPD} (μm)	D_{SEM} (μm)	D_{BET} (μm)	D_{50} (μm)
P3	0.07 - 0.1	0.1	0.096	0.288
P4	0.025 - 0.035	0.03	0.092	0.99

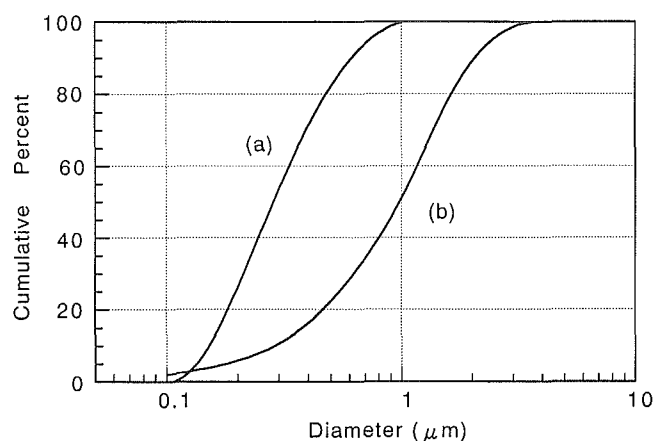


Fig. 8 Particle size distribution of yttria powders as mass function: (a) the powder obtained by calcination of the crystallized carbonate at 1100°C and (b) the commercial yttria powder.

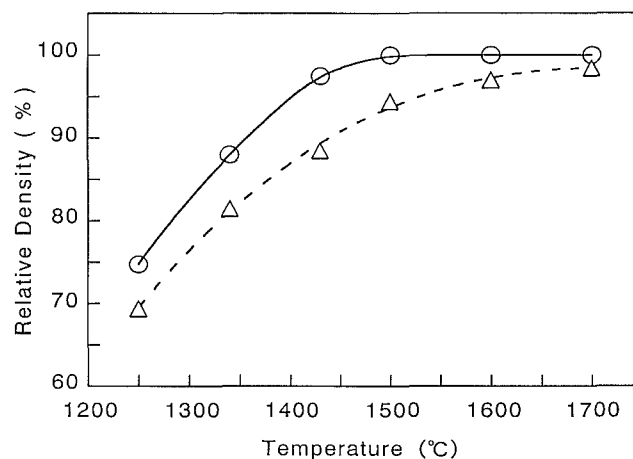


Fig. 9 Temperature dependence of relative density of the prepared yttria powder (solid line) and the commercial yttria powder (dotted line). The experimental error was estimated as ~0.5%.

ものは、透光性を示した。

Fig. 10には、本方法で合成した粉末(P3)を用いた場合について、1250°Cから1700°Cで焼成した試料の破断面のSEM写真を示した。空孔が粒界を通過して動き、最後に消えるように、微構造が変化していることが分かる。これは、これまでに報告された、空孔が粒内に残ってしまうような焼結挙動⁷⁾とは異なっている。本方法で合成した粉末は凝集が少ないため、成形時に均一にパッキングされていたと考えられる。そのため、空孔の粒界からの脱離が起こりにくい。粒界にある空孔は、いったん粒内に閉じ込められた空孔に比べて、低温焼結で取り除くことができる。そのために、本方法では低温で透明な焼結体を作ることができたと考えられる。

Fig. 11に1600°Cと1700°Cで焼成した焼結体の直線透過率を示した。また、単結晶のデータも示した。焼結体の透過率が単結晶のものに比べて低いのは、空孔が完全には取り除かれていないことを示している。この透過率を単結晶レベルにするには、さらなる母塩生成のコントロールに関する研究と、均一成形成に関する研究が必要と考えられる。

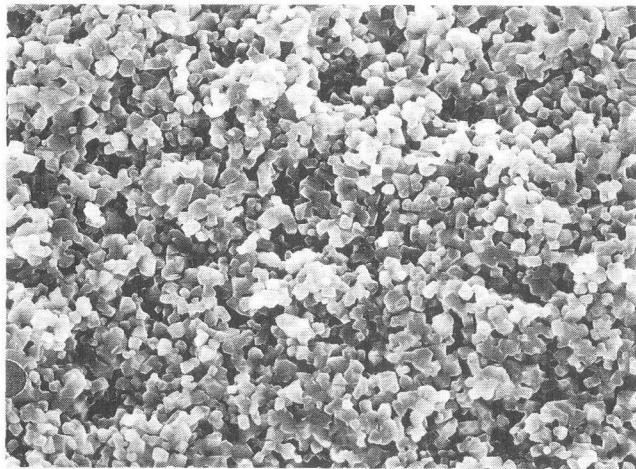
Fig. 12に1600°Cと1700°Cで焼成した透明焼結体の写真を示した。

Fig. 13に、1700°Cで焼成した焼結体の研磨面のSEM写真を示す。粒径が約20 μm の均一な微構造であった。異常粒成長が起きなかった理由は、焼結が平均的に進んでいたことと、焼成温度が比較的低いことなどであると考えられる。

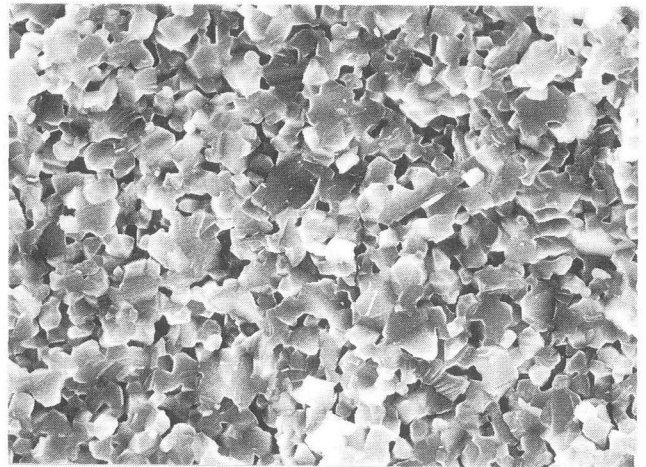
2. 1. 4 まとめ

本研究の結論は次のとおりである。

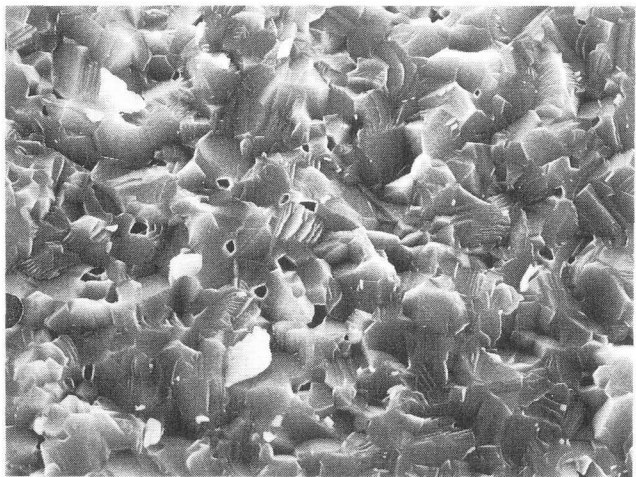
- (1) 水溶液中での沈澱反応と熟成反応により、炭酸イットリウムを合成した。その炭酸イットリウムは微細な針状結晶で、直径は約0.03 μm 、長さは0.1~0.2 μm であった。
- (2) 合成した炭酸塩をプリカーサとして1100°Cで仮焼して得た酸化イットリウム粉末は、結晶子径が約0.1 μm 、2次粒子径が約0.3 μm の、微細で凝集のない粉末であった。また、この2次粒子は、1次粒子が軽く凝集したポーラスな構造をしていた。
- (3) 合成した粉末を成形して真空中で焼成したところ、焼結助剤を加えなくとも、1600°C以上で透明な焼



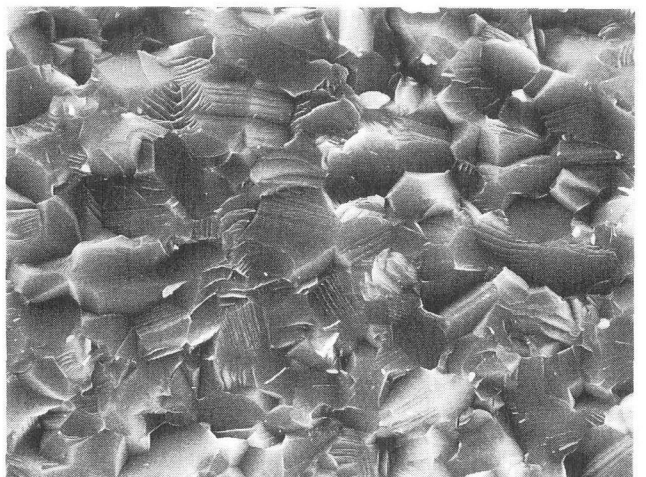
(a)



(b)



(c)



(d)

1 μm

Fig. 10 SEM photographs of the fracture: (a) the specimen sintered at 1250°C, (b) 1340°C, (c) 1430°C and (d) 1500°C.

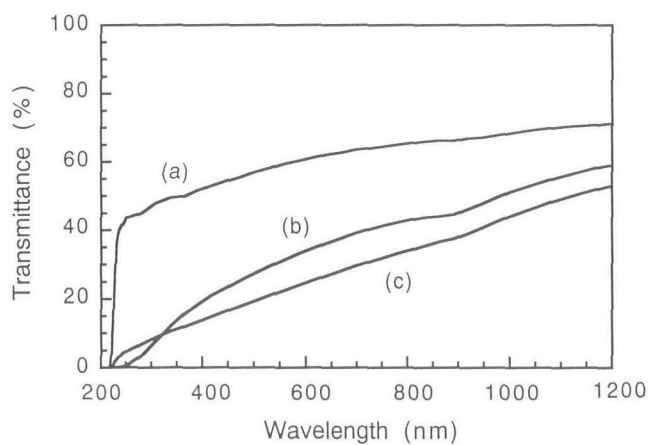


Fig. 11 Optical inline transmittance spectra of 1mm-thick specimens sintered at (a) 1600°C and (b) 1700°C, and (c) 0.5 mm-thick single crystal.

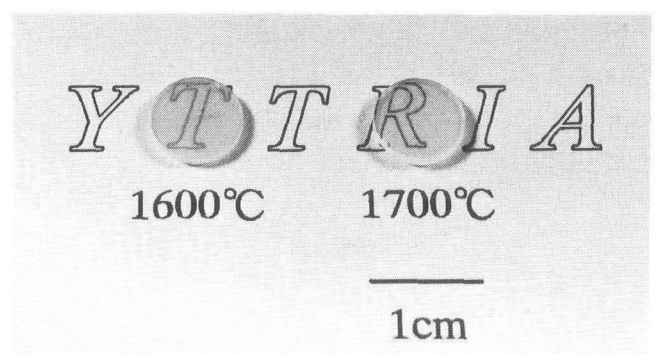


Fig. 12 Photograph of transparent yttrium oxide ceramics sintered at 1600°C and 1700°C.

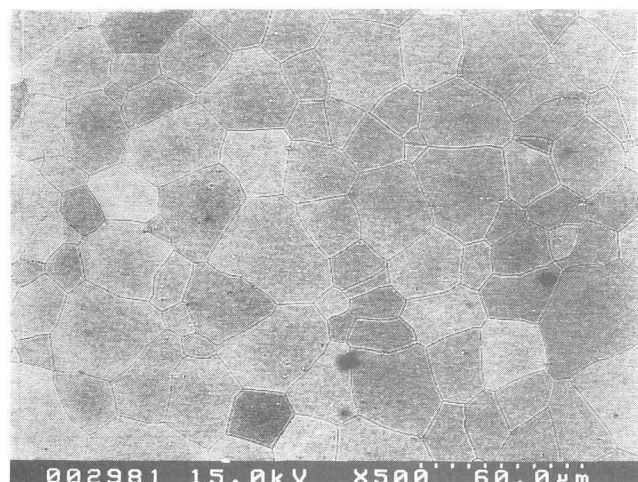


Fig. 13 SEM photograph of the microstructure of polished surface of the specimen sintered at 1700°C. Small white points were caused by alumina used as a polish.

結体となった。この温度は従来法に比べてかなり低いものである。

(4) 1700°Cで焼成して得た透明焼結体は異常粒成長のない、均一な微構造を示した。

また、この研究によって次のような効果が期待されている。

(1) ホットプレスや高温炉を必要としないので、製造コストが低くなる。

(2) 焼結温度が低いため、粒成長を抑えることができる。従って、機械的強度が改善できる。

(3) 添加剤を用いないため、酸化イットリウム本来の物性を引き出せ、粒界での耐腐食性や強度の低下が防げる。

今後は、これらの効果の確認と、性能向上のための研究が必要であると思われる。

参考文献

- 1) R.A. Lefever and J. Matsho, *Mat. Res. Bull.*, 2 [9] 865-69 (1967)
- 2) C. Greskovich and K. N. Woods, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 [5] 473-78 (1973)
- 3) Y. Tsukuda and A. Muta, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 84 [12] 585-89 (1976)
- 4) M. D. Rasmussen, G. W. Jordan, M. Akinc, O. Hunter, JR and M. F. Berard, *Ceram. International*, 9 [2] 59-60 (1983)
- 5) D. J. Sordelet and M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12] 1148-53 (1988)

- 6) A. L. Micheli, D. F. Dungan and J. V. Mantese, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [3] 709-11 (1992)
- 7) T. Iga and Y. Izawa, pp. 1-12 in *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 11. Edited by S. Somiya, M. Doyama and Y. Agata. Materials Research Society of Japan, Tokyo, Japan, 1991.
- 8) S. Matsuda, Jpn. Patent, No.1405552.
- 9) L. R. Furlong and L. P. Domingues, *Ceram. Bull.*, 45 [12] 1051-54 (1966)
- 10) N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8] 2023-28 (1998)

2. 2 低温合成水酸化物沈澱のアルコール分散処理による易焼結性セラミックス粉末の合成

2. 2. 1 緒言

易焼結性酸化物粉末を製造する場合、多くの研究者は製造プロセスの中でとくに母塩の選択が重要であると指摘している。たとえば、報告されたデータによると、母塩は Table 2で示した順位で易焼結性を示す。

もちろん、セラミックス粉末の焼結性は母塩の調製条件にも依存するので、その条件によっては上記の順位は逆転することもありうる。たとえば、酸化マグネシウムの場合、塩基性炭酸塩を仮焼して得た粉末よりも水酸化物を仮焼して得た粉末のほうが焼結性のよい場合もある。しかしながら、多くの研究者がそれほど疑問をもたずに上記の順位をみとめているのは、調製条件を多少変えても順位の変動はほとんどないと信じているからである。それゆえ、今後とも易焼結性酸化物になる母塩の探索とその調製条件に関する研究開発はつづけられるであろう。

さらに、より高度な技術を応用したアルコキシド法¹⁵⁾や気相合成法¹⁶⁾なども開発された。このように、易焼結性粉末の製造法について広範囲に検討されているが、Table 2の下位に位置する母塩については、実用的な可能性が低いのでほとんど検討されていない。

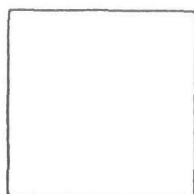
2. 2. 2 水酸化物の焼結性

浜野¹⁷⁾は、焼結性を支配する因子として粒子形状や粒子の凝集状態、粒径、粒度分布、格子ひずみ、不純物(陽イオンばかりでなく陰イオンの)などを指摘している。それらの中で、とくに粒子の凝集状態の影響は大きい。Table 2の順位で、上位になるほど凝集は脆弱で、ボールミルなどで一次粒子まで容易にほぐすことができる。

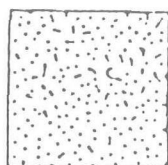
か焼過程でおこる形態変化を Fig. 14¹⁸⁾に示す。一

Table 2 Order of sinterability of oxide powders obtained from various mother salts

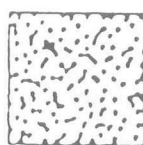
酸化マグネシウム¹¹⁾ : 塩基性炭酸塩>酢酸塩>蓚酸塩>水酸化物>塩化物>酢酸塩>
硫酸塩
酸化イットリウム¹²⁾ : 炭酸塩>水酸化物>蓚酸塩>アンモニウム硫酸塩>硫酸塩>硝酸塩
酸化アルミニウム¹³⁾ : アンモニウム炭酸塩>硫酸塩≡アンモニウム硫酸塩>塩化物
>水酸化物>硝酸塩
酸化ベリリウム¹⁴⁾ : 塩基性硫酸塩>硫酸塩>酢酸塩>水酸化物



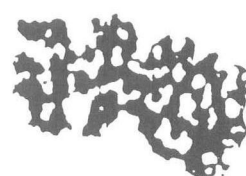
母塩



形骸粒子 (A)



形骸粒子 (B)



凝集粒子 (C)

Fig. 14 Change of morphology of a mother salt in a calcination process. (A): a skeleton just after thermal decomposition, (B): the skeleton in which primary particles grow and (C) a hard agglomerate of primary particles.

般に母塩は結晶質であるので自形をもつ。母塩をか焼すると、温度が高くなるにしたがい、まずその熱分解で酸化物のきわめて微細な核(Fig. 14A)が発生する。それぞれの核は引きつづきおこる熱分解によって生じた原子や分子を吸収したり、核同志の合体で徐々に粒成長(Fig. 14B)する。この段階では、多数の酸化物粒子が母塩の形状を保持して集合している。この凝集粒子をとくに形がい粒子という。温度が高くなり酸化物粒子間の合体が進むと、母塩の形がいは崩壊(Fig. 14C)する。この一連の図からしめされるように、Table 2の順位を母塩の形がい粒子から説明することが多い。

この説明は万能ではない。たとえば、水酸化アルミニウム¹⁹⁾や水酸化ベリリウム²⁰⁾は、非晶質あるいはきわめて微細な粒子であるが、か焼によりえられる酸化物の焼結性は非常に悪い。これに対し、比較的大きな粒子となる水酸化マグネシウム²¹⁾や水酸化イットリウム(Fig. 15)の場合、比較的焼結性のよい酸化物となる。本易焼結性酸化物粉末の合成法は、微細な水酸化物をか焼すると固い凝集粒子となる理由とその予防に対する研究から考えだされたものである。

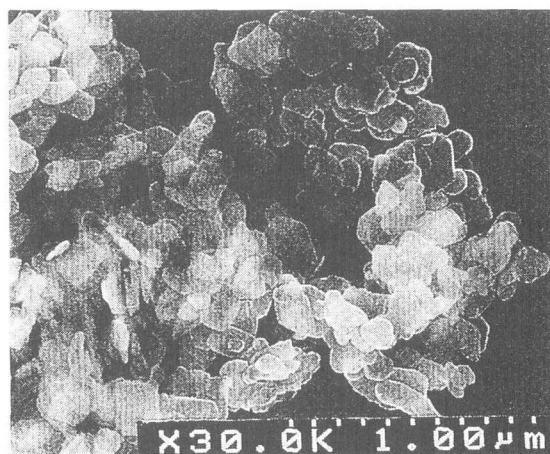


Fig. 15 Tablets of yttrium hydroxide precipitates which are larger than primary particles of aluminum hydroxide usually.

金属+アルコール→金属アルコキシド………(2)
あるいは

金属塩化物+アルコール→金属アルコキシド…(3)
などの反応でアルコキシドを合成したのち、水を加えてそれを加水分解させて

金属アルコキシド+水→水酸化物の沈殿………(4)
水酸化物を合成する。

(1)式で示した金属の塩酸塩や硝酸塩あるいはアンモニアなどは、化学の分野ではなれ親しんだ化学薬品であり、安価である。また、人類にとってもっとも身近な水を溶媒として用いるので、反応操作が容易であるという長所がある。しかしながら、物質の種類によっては、沈澱を乾燥すると強固な塊となり一次粒子

2. 2. 3 従来の湿式法とアルコキシド法

従来の湿式法による水酸化物の合成は、水溶液中の金属塩+アンモニアなどの塩基剤

→水酸化物の沈殿………(1)

の反応を利用する。

一方、アルコキシド法²²⁾ではあらかじめ、

が多数集合した硬い凝集粒子を形成し、焼結性が悪いという欠点がある。

一方、(2)式や(3)式を利用するアルコキシド法²²⁾は易焼結性粉末の合成ばかりでなく、ガラスの低温合成、ファイバー、多孔体、さらには単結晶薄膜の合成にも検討されるなど、応用性の広いすぐれた方法である。そのため、セラミックス系材料開発に関する昨今の発表は、従来法にくらべて圧倒的に多い。

しかしながら、金属はアルコールよりも水とよく反応する。このため、(2)式や(3)式による金属アルコキシドの合成は、水分のない条件で行う必要がある。このためには特殊な装置の利用と細心の注意が要求される。現在、多くの金属アルコキシドが市販されているので、金属アルコキシドを合成する必要はない。この点、便利であるが工業的には高価であるという欠点もある。また、金属アルコキシドは(4)式の反応で水と容易に反応するので、保存やとりあつかいに注意が必要である。

(1)式と(4)式の反応で生成する物質は同じ水酸化物である。しかしながら、焼結性という観点からは相当に異なる。このことは、水酸化物由来酸化物の焼結性が製造プロセスで非常に変わることを示している。そこで、有機溶剤による一次粒子の凝集防止法をおもいついた。

沈殿をアルコールなどの有機溶剤¹⁸⁾に分散すると、乾燥体が脆弱になり、凝集粒子の強度を低下させることはすでに知られている。そのような乾燥体は乳鉢で容易にほぐすことができ、焼結用原料粉末製造の作業が軽減できるので、この方法をしばしば利用してきた。これに対し、焼結性を顕著に改善するというデータをえたことはなかったもので、この視点からはあまり注目しなかった。しかしながら、上記の分散法が焼結性を改善するという確信をえてから詳細に検討した。その結果、有機溶剤自身の凝集抑制効果はそれほど大きくないが、硫酸イオンで沈殿のフロックの状態を安定化したのち有機溶剤処理すると、同じ母塩と思えないほど焼結性を改善できる多くの水酸化物を見出した。

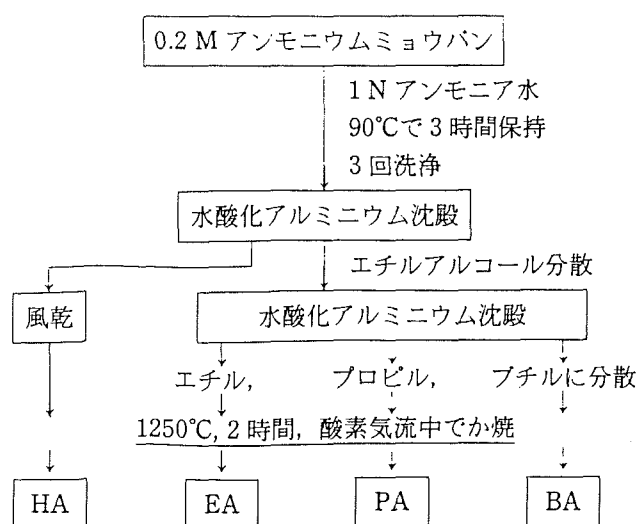
2. 2. 4 アルコール分散法による易焼結性粉末の合成例

本方法による製造プロセスの有効性を酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、PLZTなどの多くの材料について検討した。どの材料でも、基本的な作業手順は

同じである。そこで、酸化アルミニウムについて手順を詳細に紹介する。その他の数例についてはおもに結果のみをのべる。

1) 易焼結性酸化アルミニウム粉末の合成

1)-1 実験手順 Fig. 16に実験のフローチャートを示す。同図からわかるように、まず77gのミョウバンを1lの蒸留水に溶解する。その溶液をヒーター付きのマグネチックスターラーでよくかくはんしながら、それに1規定のアンモニア水を滴下する。沈殿懸濁液のpHが4まではアンモニア水を毎分40ml/minの速度で滴下する。それ以後は、両溶液が均一に混合するように、10ml/minの速度で滴下して沈殿を生成した。その後、約90℃にたもちながら3時間かくはんする。沈殿を洗浄するため、ろ過してから蒸留水に分散し、約15分間マグネチックスターラーで加熱しながらかくはんし、ろ過する。この洗浄操作を3回くり返して、硫酸イオンやアンモニウムイオンを除去する。最終的なろ過ののち、沈殿の1/4を分取して室温、窒素気流中で風乾する。乾燥体を酸化アルミニウム乳鉢を用いて粒状感が消えるまでほぐす。ほぐした粉末の約1gを酸化アルミニウムボートに入れてシリコニット電気炉に挿入し、酸素気流中、1250℃、4時間か焼する。か焼後、酸化アルミニウム乳鉢で再び5分ばかり軽くほぐす。この酸化アルミニウム粉末をHAと表示する。残りの湿った沈殿を沈殿の容積の約10倍量のエチルアルコールに分散し沸騰させたのちろ過する。それを3等分して、それぞれを沈殿の10倍量の容積のエ



①10℃/min, 1500℃まで当速昇温焼結

②1600℃で1時間等温焼結

Fig. 16 Flowchart of a quasi-alkoxide method for an alumina powder.

チルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールに分散する。この分散液をマグネチックスターラーでかくはんしながら約10分間沸騰させる。その後、窒素ガスを流し込み、乾燥を促進する。それぞれの乾燥体を酸化アルミニウム乳鉢でほぐす。乾燥体は脆弱で容易にほぐれた。それらの粉末をHAに対して行ったのと同じ条件でか焼し、再びほぐした。分散剤のアルコールおよび酸化アルミニウムの英語の頭文字を用いてそれぞれの粉末をEA, PA, BAと表わした。また、従来の湿式法によりえられる母塩の中では、焼結性のよい粉末がえられるといわれるミョウバンもHAと同じ条件で処理した。その粉末をAAと表す。

内径6φmmの金型を用いて30MPaの圧で成形し、200MPaの圧で静水圧プレスして錠剤を作製した。熱機械分析装置を用いて、空气中、10℃/minの昇温速度における成形体の膨張・収縮を測定した。

1)-2 結果 Fig. 17に粉末のSEM写真を示す。Fig. 17Aから分かるように、HAは硬い凝集構造を持つ。これに対して、アルコール分散処理すると、HAにくらべてはるかに空隙の多い集合の凝集粒子となる。Fig. 17BをFig. 17Aと比較するとわかるように、AAの凝集状態はHAのそれにくらべて脆弱である。しかしながら、Fig. 17Cや14Dとを比較するとわかるように、アルコール処理したものにくらべて密に凝集している。成形体の寸法と質量から計算したかさ密度(ρ)は、理論密度に対し、HAでは41~42%、AAでは42~43%、EA, PA, BAでは45~46%であった。このことは、空隙が多い凝集粒子ほど ρ は逆に大きくなることをしめす。

Fig. 18に、それらの粉末の焼結によるち密化曲線を示す。HAは1400℃以上になってから収縮が目立ってくる。これに対して、アルコール処理した粉末の実質的なち密化は1110℃から進む。AAのち密化曲線はHAとアルコール処理したものとの中間であった。1600℃で1時間焼成すると、HAの ρ は75%、AAでは90%、EA, PA, BAの3試料は98%であった。市販のミョウバンを仮焼してえた酸化アルミニウムの焼結性はここで紹介するデータよりよい。これは、か焼後にボールミルなどで凝集粒子を十分に破壊しているためであろう。

2. 2. 5 他の酸化物の粉末製造への応用例

1) 酸化イットリウム添加酸化ジルコニウムの易焼結

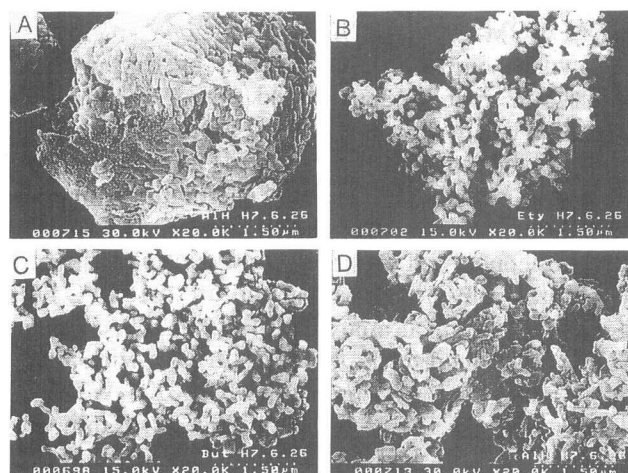


Fig. 17 SEM micrographs of various aluminas: (A) a typical hydroxide-derived, HA; (B) ethyl alcohol-dispersed, EA; (C) isobutyl alcohol dispersed, BA; and (D) alum-derived.

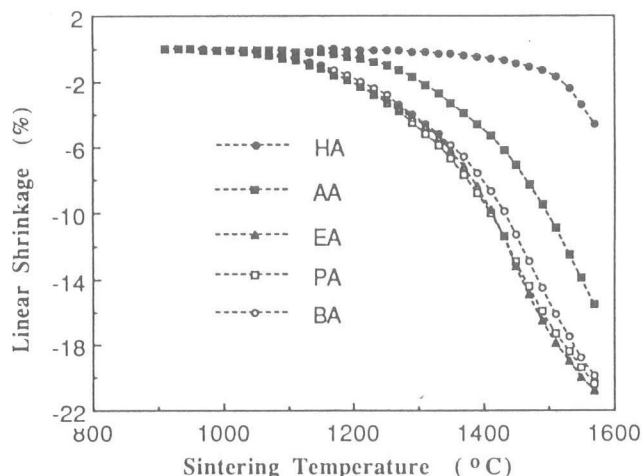


Fig. 18 Five linear shrinkage curves for HA, AA, EA, PA and BA at a heating rate of 10℃/min.

性粉末の例 オキシ硝酸ジルコニウムと酸化ジルコニウムに対して3モル%の酸化イットリウムに相当する硝酸イットリウムの混合水溶液に1規定のアンモニア水を加えて沈殿を生成する。この沈殿を4等分し、それぞれ第1, 第2, 第3, 第4試料とする。第1試料はそのまま洗浄し、室温で窒素ガスを流しながら乾燥させる。第2試料は洗浄、ろ過後イソブチルアルコールに分散してから乾燥する。第3試料および第4試料はジルコニウム元素に対してそれぞれ0.1倍量および0.2倍量に相当する硫酸イオンを含む水溶液に分散してから洗浄、ろ過しイソブチルアルコールに分散する。これらの試料をそれぞれ酸素気流中で900℃、2時間か焼する。Fig. 19に、市販の焼結性にすぐれた酸化ジルコニウム(Tと表示)と共にそれらの粉末の焼結デー

タを示す。Fig. 19から分かるように、有機溶剤処理の効果はあまり大きくなく、焼結は市販試料のほうが低い温度で進んだ。これに対して、有機溶剤と同時に硫酸イオンの効果を利用すると、市販試料よりも低温で焼結した。しかしながら、1500℃で1時間焼結した試料のかさ密度は市販のほうが大きかった。これは、粉末に強く結合した硫酸イオンが焼結の終期段階でガス化して脱離したためであろう。

Table 3に、金属イオンに対して0.4倍量の硫酸イオンを加えた水溶液から沈殿させた水酸化物をか焼してえた酸化物中に含まれる硫酸イオンの化学分析量を示す。この表からわかるように、硫酸イオンと酸化イットリウムとの結合力は強く、硫酸イオンを実質上完全に脱離するには1200℃でか焼する必要がある。これに対して、酸化ジルコニウムのその温度は低くて900℃であった。酸化イットリウム添加酸化ジルコニウムは、酸化イットリウムと強く結合した硫酸イオンをと

りのぞくためには1100℃以上でか焼する必要があった。この温度でか焼すると、粒成長が進み焼結性は顕著に悪化した。

Fig. 20中の pure としめた試料はオキシ硝酸ジルコニウムのみ水溶液に、Zr(Y)の場合はオキシ硝酸ジルコニウムと3モル%の酸化イットリウムとなる硝酸イットリウムを含む水溶液にそれぞれ0.9倍量の硫酸となる硫酸アンモニウムを加えてから沈殿を生成し、イソブチルアルコールで分散処理してえた酸化ジルコニウムを示す。洗浄、か焼などはすべて Fig. 20の試料と同じ条件で行った。また、Zr+Yで表した試

Table 3 Amounts of sulfur in 3mol% yttria-doped zirconia and in yttria (wt%).

3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$		Y_2O_3	
C.T.	A.S.	C.T.	A.S.
400	2.5	-	-
600	1.7	-	-
800	0.47	800	6.7
1000	0.06	1000	6.7
1100	0.007	1100	0.79
-	-	1200	0.079

C.T.: calcination temperature, A.S. : Amount of sulfur (wt%)

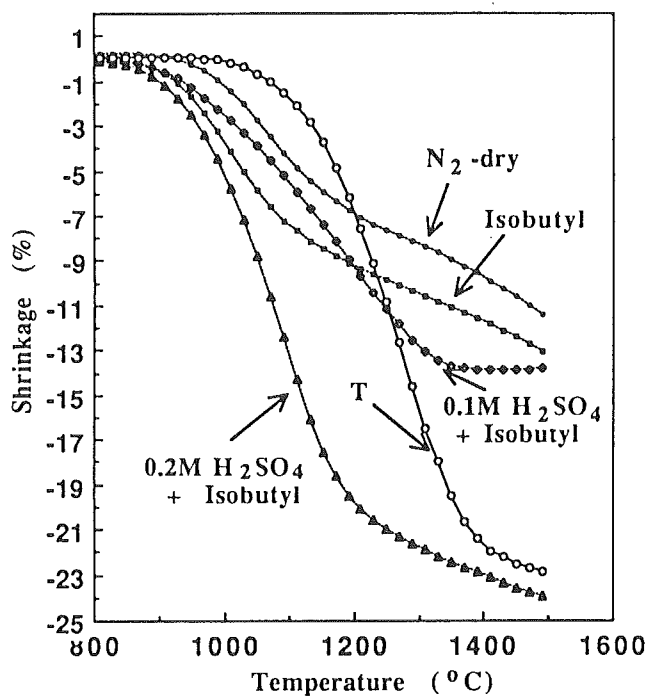


Fig. 19 Shrinkage curves of yttria-doped zirconia powders. Notation N_2 -dry means that the sample was made by a conventional method. Notation Isobutyl means that the coprecipitate was only dispersed in butyl alcohol, notation 0.1 M H_2SO_4 +Isobutyl means that the coprecipitate was added 0.1M H_2SO_4 , and notation 0.2M H_2SO_4 +Isobutyl has a similar meaning as 0.1M H_2SO_4 +Isobutyl has. Notation T indicates that the sample was commercial one.

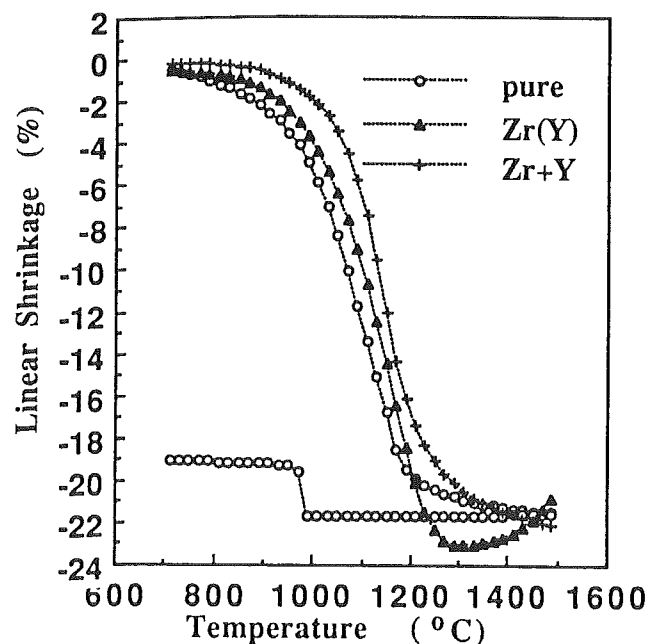


Fig. 20 Shrinkage curves of undoped zirconia (pure) and yttria-doped zirconia powders. Notation Zr(Y) indicates that the coprecipitation of zirconium hydroxide and yttrium hydroxide was calcined at 900°C. Notation Zr+Y indicates the mixture of zirconia and yttria powders.

料は pure の試料に 3 mol% に相当する量の市販の酸化イットリウム粉末を加えて乾式混合した試料である。

Zr(Y) のち密化は 1300℃ でほぼ終了したが、それ以上では逆に膨張した。これに対して、pure の試料の場合は Zr(Y) 試料とほぼ同じ収縮を行うが、1500℃ まで単調に収縮した。しかしながら、これは酸化イットリウムを含まないので、冷却過程の 950℃ 付近で正方晶から単斜晶への相転移による急激な膨張が起きたため、その結果、焼結体にクラックが入った。粉末混合した Zr + Y の収縮曲線はほぼ pure のそれと一致し、焼成後の到達密度は市販の試料とほぼ同じであった。

2) PLZT の例 硝酸鉛、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸チタン、炭酸ランタンを、鉛が 91、ジルコニウムが 9、チタンが 65、ランタンが 35 の割合の PLZT になるようにそれぞれを蒸留水に溶解する。この水溶液に、pH が 8 以上になるように 1 規定のアンモニア水を加えて水酸化物沈殿を生成させる。この沈殿の生成の前に所定量硫酸アンモニウム (金属イオンの全量に対して 0 倍量、0.1 倍量、0.3 倍量、1 倍量の硫酸イオンに相当) を添加しておく。沈殿を 2 等分し、半分は室温で窒素気流中で乾燥する。残りの半分はイソブチルアルコールに分散後乾燥する。乾燥粉末を乳鉢で粒状感が無くなるまでほぐす。一端が閉じた円筒に試料を入れ 3 cm の高さから 100 回落とす。容器の内径と試料の高さおよび重さからタッピングの比重を計算する。Table 4 にタッピング後の比重を示す。この表から硫酸イオンを添加して、有機溶剤処理するとかさ高い粉末ができることが分かる。

3) 酸化チタンのかさ高い粉末の製造 蒸留水 1000ml に 5 ml の濃塩酸を加えたのち、溶液を氷で冷やしながら四塩化チタン 20ml を加える。この溶液の 200ml を分取し、1 規定のアンモニア水を加えて pH 6 とし、沈殿を生成する。残りの溶液にチタンイオンに対して 0.3 倍量の硫酸イオンに相当する硫酸を加える。

Table 4 Tapping densities of PLZT changed both doping SO_4^{2-} ions by dispersing in alcohol.

SO_4^{2-} ions /metal ions	without alcohol	with alcohol
0	1.98	1.15
0.1	2.01	0.94
0.3	1.79	0.82
1.0	1.47	0.68

この溶液に 1 規定のアンモニア水を加え pH を 6 とし、沈殿を生成する。この沈殿を洗浄後、3 等分してそれぞれ市販の特級試薬のエチルアルコールおよびイソブチルアルコール、イソブチルアルコールに分散して乾燥する。各乾燥体をほぐしたのちのタッピングの比重は、0.54, 0.43, 0.31 であった。これから、水の溶解量が少ない有機溶剤ほどかさ高いことがわかる。また、有機溶剤分散処理をしなかった粉末のタッピングの比重 (0.73) は大きく、硬い凝集粒子を形成した。

4) 酸化イットリウムの例。Table 5 に酸化イットリウムのタッピングの比重を示す。また、Fig. 21 に、酸化イットリウムの焼結データを示す。この場合、酸化アルミニウム (Fig. 18) と異なり、アルコー

Table 5 Tapping densities of yttrium hydroxide changed both doping SO_4^{2-} ions by dispersing in alcohol

SO_4^{2-} ions /yttrium I ions	without alcohol	with alcohol
0	0.80	0.42
0.1	0.77	0.38
0.3	0.76	0.29
1.0	0.73	0.25

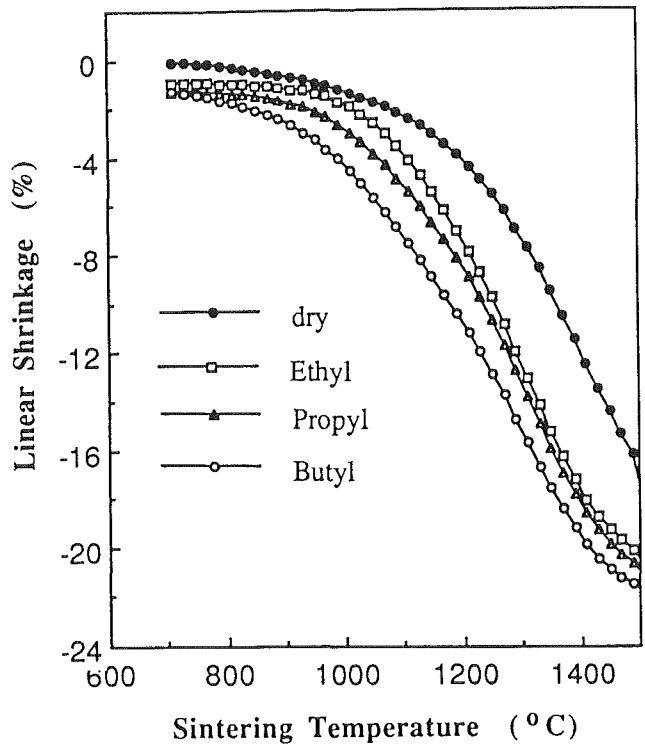


Fig. 21 Linear shrinkage curves of yttria powders. Notation dry means that the yttrium hydroxide precipitate was dried without dispersing any alcohol. The other samples were dispersed in alcohol, that is, ethyl, propyl and butyl.

ル未処理でも焼結性はかなりよい。また、焼結性はアルコールの種類でかなり異なり、ブチルアルコール>プロピルアルコール>エチルアルコールの順で良かった。

2. 2. 6 本方法が有効な材料

検討した試料ではいずれも有効であった。とくに、非晶質または粒径が10nm以下の微細な沈殿となる水酸化ジルコニウムや水酸化アルミニウム、水酸化チタンなど、通常の方法で乾燥すると硬い乾燥体になる沈殿に対して効果が大きい。これに対して、水酸化マグネシウムや水酸化イットリウムのように、通常の方法でも焼結性が良い酸化物となる水酸化物(これは粒径が数十nm以上の沈殿)に対しては効果は小さい。

2. 2. 7 硫酸イオンの効果

水酸化物はかさ高いフロック状で沈殿する。沈殿を水洗すると、一般にろ過は急激に困難になる。これは、水洗でフロック構造が崩壊して、粒子間の空間が塞まくなるからである。とくに、塩化物や硝酸塩の水溶液から生成した沈殿はその傾向がつよい。また、このような沈殿を乾燥すると粒子間から水が抜けていくときに、粒子が再配列してち密で強固な凝集体となる。これに対して、硫酸塩からえた沈殿は水洗をくり返しても、水洗は比較的容易である。これは、硫酸イオンが沈殿の表面に強く吸着してフロックの構造を安定化させるためであろう。この安定化効果は乾燥中でも多少残る。その結果、有機溶剤を併用することで硬い凝集粒子の形成を抑制すると考えられる。

硫酸イオンは水酸化イットリウムや水酸化マグネシウムなどの、電気陰性度が小さい(金属性の強い)金属の水酸化物と強く結合する。そのため、それらの水酸化物のか焼温度で硫酸イオンを完全に熱分解・脱離させることは困難である。この場合、酸化ジルコニウムの項で説明したが、硫酸イオンを大量に使用すると、焼結中に残留する硫酸イオンが熱分解・ガス化してち密化を阻害することがある。

2. 2. 8 有機溶剤の効果

ろ過直後の沈殿粒子は、水分子でおおわれている。乾燥過程で表面上の水分子が抜けると同時に水の表面張力の作用で粒子は再配列してち密な凝集粒子となる。粒子表面の水分を有機溶剤で置換すると、再配列に対する駆動力が低下する。この効果は、有機溶剤の炭素の数が大きくなるにつれて大きくなる。一方、水

の溶解量は減少するので、沈殿の有機溶剤への分散は困難になる。水の溶解量がきわめて小さくなると、水分子と有機分子の交換が不十分になり、分散効果は小さくなる。そこで、水を溶解する有機溶剤にあらかじめ分散した後、水を溶解しない有機溶剤を加えてから乾燥処理すると、よい結果がえられる。

2. 2. 9 高分子凝集剤

硫酸イオンは無機凝集剤として用いられる。このことは高分子凝集剤も乾燥過程における粒子の再配列を抑制する効果があることを示している。実験結果から、高分子凝集剤も再配列抑制効果を有するが、硫酸イオンよりも小さいことがわかった。

引用文献

- 11) 浜野健也, セラミックス, 7, 231(1972)
- 12) L.R. Furlong, L.P. Domingues, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 45, 1051 (1966)
- 13) 加藤修三, セラミックス, 11, 1101(1976)
- 14) M. J Bannister, *J. Nucl. Mater.*, 14, 303(1964)
- 15) L.M. Brown, K.S. Mazdiasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 541 (1972)
- 16) 北条純一, 横山秀久, 大野良一, 加藤昭夫, 窯協, 92, 547(1984)
- 17) 橋本謙一, 浜野健也, “セラミックスの基礎,” 共立出版, (1975) p.294
- 18) 高田利夫, 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎編, “粉体—理論と応用”, 丸善(1979) p.30
- 19) 池上隆康, 垣尾寿彦, 千田幸雄, 守吉佑介, 粉体および粉末冶金, 31, 130(1984)
- 20) T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi, H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 542(1978)
- 21) P.J. Anderson, R.F. Horlock, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1993(1962)
- 22) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学—機能性ガラスの低温合成—” アグネ承風社, (1988), p.17

2. 3 水酸化イットリウムを低温で調製し硫酸イオンを添加する透明酸化イットリウム焼結体の製造

2. 3. 1 はじめに

易焼結性酸化イットリウム粉末を製造する有力な3つの方法を提案した。その一つは、炭酸イットリウム沈殿を室温付近で熟成する方法である。この方法で

1700℃という焼結温度としては非常に低い温度で、透明度に優れた焼結体を製造できる。第2の方法は、従来法で水酸化物の沈殿を生成し、硫酸イオンを添加して沈殿の嵩高いフロク構造を安定化して、アルコールなどの有機溶剤に分散し乾燥する方法である。最後の方法はここで紹介する製造法で、室温より低い温度でカードハウス状の水酸化イットリウムの沈殿を生成し、さらに硫酸イオンを添加してろ過、乾燥する簡単な方法である。

2. 3. 2 実験手順

特級試薬の硝酸イットリウムを20g 秤量し200ml の蒸留水に溶解し、マグネチックスターラーで搅拌すると同時に、温度調節機で種々の温度に保つ。この溶液にpHが8になるまで2規定のアンモニア水を加える。多くの場合、さらに100mlの蒸留水に溶解した0.36gの硫酸アンモニウムを加える。3時間熟成した後に吸引ろ過する。蒸留水に再び分散し吸引ろ過する。この操作を4回繰り返して沈殿を洗浄し、硝酸イオンやアンモニウムイオンを取り除く。

最終的なろ過後、窒素気流中で乾燥し、アルミナ乳鉢で軽く解す。解した粉末は適当な大きさの試料瓶に入れ30mmの高さから100回落としてタッピング後の容積を量る。この試料を1100℃で4時間酸素気流中で仮焼し再び解す。内径が12mmのタングステンカーバイト製の金型を用い、30MPaで成形し200Mpaの静水圧でプレスして錠剤を作成する。これをタングステンヒーター付きの真空電気炉を用いて1700℃で1時間焼成する。

走査型電子顕微鏡を用いて沈殿の粒子形態を観察する。

2. 3. 3 結果と考察

水酸化イットリウムの英語のイニシアルYとH、及び熟成温度で本実験で製造した水酸化イットリウムの生成条件を表す。例えば、YH10は水酸化イットリウムを10℃で生成し熟成したことを表す。Fig. 19のA, B, CはYH10, YH50, YH100の典型的なSEM像である。YH10に対するFig. 19Aの写真はカードハウス状に凝集した水酸化イットリウムの薄片状粒子を示す。この粉末は大きなタッピング容積、3.7ml/g、を持つ。熟成温度が高くなると、薄片の厚さが増すと同時にカードハウス状の構造が壊れる(Fig. 19B)。最終的には多くの円盤状粒子が重なった状態(Fig. 19C)になる。YH35に対しては1.8ml/g、YH100に対しては1.5

ml/gのように、カードハウス状の構造が崩壊するにつれてタッピングの容積は減少する。

硫酸イオンは無機物沈殿粒子のフロク構造を強固にして凝結剤として用いられることはよく知られている。この硫酸イオンの働きを効果的に利用したのが、固い凝集の生成を防止して嵩高い粉末を製造する疑似アルコシド法である。本方法で製造した水酸化イットリウム粒子のカードハウス状凝集構造は比較的強固であり、洗浄や乾燥しても粒子の再配列は殆ど起きない。このため、硫酸イオンを添加しても、添加しなくてもタッピング容積は一定であった。

しかしながら、硫酸イオンは仮焼により得られるイットリア粒子の大きさを揃えるという新しい作用を見いだした。Fig. 20に1100℃で仮焼したイットリア粒子のSEM像を示す。Fig. 20Aは硫酸イオンを添加しなかったイットリア粒子を示す。この写真から、角張った稜を有する比較的小さい粒子と同時に、非常に大きく成長した粒子が混在していることが分かる。ウルフのプロット²³⁾によると、鋭い稜を持つ結晶粒子はその表面の性質が面の方向で鮮明に変化するときに出現する。個々の結晶表面の特異性を低下させる不純物が無い場合のように、結晶が高純度であるとそのような鋭い稜となると考えられる。一方、Fig. 20Bは硫酸イオンを添加処理したイットリア粒子を示している。この写真から分かるように、粒子の稜は丸みを帯びている。また、粒子の大きさは揃っていて、特別に成長した粒子は殆ど認められなかった。この丸みを帯びた稜は、イットリア表面の性質の異方性を硫酸イオンが抑制し、より等方的にしたことを示唆している。例えば、等方的で異方的性質が完全に無視できるガラスの微細粒子を加熱すると球状になる。球状は稜の丸みが極限まで大きくなったときに出現する形状である。

Fig. 21に焼結したイットリア焼結体の写真を示す。Sample Aの前駆体は SO_4^{2-} 添加YH10、Sample Bの前駆体は SO_4^{2-} 添加YH35、Sample Cの前駆体は無添加YH10、Sample Dの前駆体は SO_4^{2-} 添加YH100である。これらの写真およびFig. 19の写真から示唆されるが、ここで提案する方法で透明焼結体を製造するには、カードハウス状の水酸化イットリウムの凝集粒子を生成することと、硫酸イオンを添加することが必要であった。

当グループが過去に行った研究²⁴⁾により、MgOは Al_2O_3 の異方的性質を等方化して焼結モードを均一化することで透光性が発現するまで緻密化を促進することを明らかにした。この Al_2O_3 の性質に及ぼすMgOの

影響は SO_4^{2-} の Y_2O_3 の性質への影響とほぼ同じである。このことは、 SO_4^{2-} が Y_2O_3 の異方的性質を等方化して焼結モードを均一化することで緻密化を促進し透明化したという考え方を支持する。

2. 3. 5 総括

本実験的研究で以下のデータを得た

- 1) 水酸化イットリウムの粒子形態は生成温度により非常に異なる。室温より低い温度でカードハウス状に凝集した沈殿が生成する。
- 2) 硫酸イオンは沈殿の粒子形態によらずイットリアの緻密化を促進する。しかしながら、透明度はその粒子形態により異なった。硫酸イオン無添加の場合、焼結体は乳白色であった。

引用文献

- 23) G. Wulff, Z. Kristallogr., 34, 449 (1901)
- 24) T. Ikegami, K. Kotani, K. Eguchi, J. Am. Ceram. Soc., 70, 885 (1987)

2. 4 単結晶合成法に関する研究

酸化イットリウムの高品質単結晶を、主としてフラックス法を用いて育成するため、フラックスの選定をおこなった。現在までにフッ化鉛をフラックスとして単結晶を育成した報告はあるが、鉛化合物の毒性から使用したくないので、他の系のフラックスを探索した。本研究の目的は、酸化イットリウムの単結晶と多結晶(透明焼結体)を比較するため、物性測定に使える

大きさの単結晶を育成する事にある。

フラックス法で単結晶の育成に成功すれば、ついでトップシード法で結晶の大型化がはかれる。育成条件の検討があるものの、単結晶育成に適したフラックスが見出せばほぼ研究の半ばに達したといっても過言では無い。フラックスの選定は相図の検討後、徐冷法で行った。析出した結晶をトップシード法で種結晶に用いる。

2. 5 研究成果の概要

鉛の化合物を除く2成分系のフラックスについて検討した。酸化イットリウムが析出する系は見出せず、第三成分を加えての試験も行ったが単一相は得られなかった。この為、トップシード法で酸化イットリウム単結晶を育成するまでには到らなかった。

育成条件を検討するため、ヒーターカートリッジをユニット化した。電気加熱で、電気抵抗を利用して高温を得る方法では、加熱部の形状等高温を得る為の所謂電気炉の部分について、育成条件に合うように改良する必要がある。この結果単結晶育成に適した高精度化されたヒーターカートリッジユニットを製作できた。

フラックスを坩堝に溶かし込む際には、高周波の誘導加熱が非常に短時間で高温が得られるので便利である。発振機の部分は半導体化され、小型化されたので使いやすくなった。汎用のインバーターを利用して溶解炉の試作を行い、小型の装置を得た。

貴金属(主として白金)坩堝を素材(板材; プランク)から、ヘラ絞り加工により製作する事に成功した。

第3章 焼結関連現象の理論構築に関する研究

3. 1 圧密過程の理論的解析(円柱粒子の2次元の圧密過程)

3. 1. 1 はじめに

粉体の圧密過程に関する知見は、セラミックス¹⁾の分野ばかりでなく、粉末冶金²⁾、製薬³⁾、土壌工学⁴⁾など多くの分野で重要である。特に、セラミックスの実用的に重要な性質、例えば機械的性質⁵⁾や光学的性質⁶⁾は焼結後に残る気孔の数や大きさに強く支配されるので、圧密を制御することは非常に重要である。しかしながら、原子にくらべて粒子の質量は非常に大きいので、その運動を熱エネルギーでは支配できない。このため、粒子の運動を通常の熱力学的手法で解析することはできない。一方、個々の粒子の運動を因果律で追求するにはその数はあまりにも多い。特に、圧密過程の粒子の運動はカタストロフィックであり、多体運動であるので、本質的に代数的手法で個々の粒子の圧密過程を解析することはできない。このため、これまでの解析は、個々の粒子の運動を平均化して粉体を連続体として解析してきた。この手法による知見は、焼結による寸法変化を所定の精度内でおさめるなどのマクロ的な制御^{7,8)}を行うときには有効であるが、気孔の数や大きさを制御するという視点からはあまり有効な方法とはいえない。

本研究は、粒子のミクロな運動を解析できる理論の構築を目指したものである。手がかりとなる実質的な知見は殆ど無い状態なので、3次元の圧密を解析するのは非常に難しかった。そこで、2次元の圧密過程を解析した。

3. 1. 2 実験

Fig. 1 に現研究で用いた圧密用の装置を示す。a から d は可動枠でハンドル e, f, g, h, を回転させると可動枠は内部に移動する仕掛けになっている。i, j, k, l はロードセルで可動枠に働く力を計るためのものである。m, n, o, p はロードセルからの信号を伝達するコードを表す。微細な粒子の圧密の程度は粒子間に作用する摩擦力が支配することが知られている。そこで、この事を模擬するために、直径が10mm、高さが16mmの円柱の側面に両面粘着テープを貼り付けた。これを500個ばかり用意して特別な方針なしに可

動枠内に配置する。可動枠を内部に移動させながら、上部から写真撮影して個々の円柱が動く軌跡を追う。実際の解析では各円柱に番号を割り付けて、個々の円柱の移動を分かりやすくした。また、比較のために、粘着テープを張り付けていない円柱の再配列も検討した。

圧密場内の円柱の占有面積、 ρ 、は適当な領域に含まれる円柱の断面の総和の比で表す。領域に分けた場合、領域線上にも円柱が存在する。そこで、各線上の円柱は領域内部と外部に分けて、内部にある面積も足して、占有面積を計算した。

3. 1. 3 結果

本実験は2回行ったが、ほぼ同じ結果を得た。

Fig. 2 に圧密過程の4つの写真を示す。初期の円柱の再配列(A)は可動枠近傍から始まる。しかしながら、円柱の側面には両面粘着テープが張り付けているので、若干ではあるが圧密場の中心部の円柱も動く。当然、可動枠近傍の ρ は急激に大きくなり、中心部のそれとの差が開く。しかしながら、圧密を続けると、中心部の円柱の再配列も活発になり、周辺部と中心部の ρ の差は小さくなり(B)、それ以後の緻密化速度は

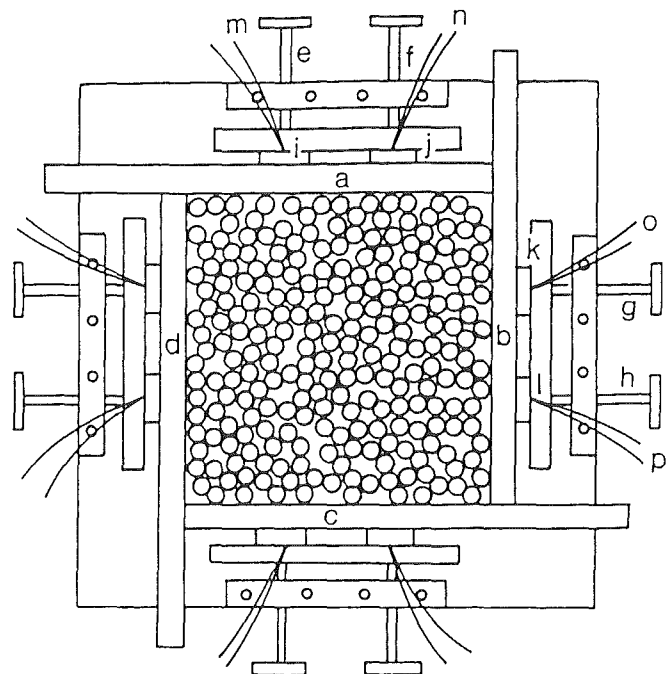


Fig. 1 Schematic flat box of a compaction apparatus.

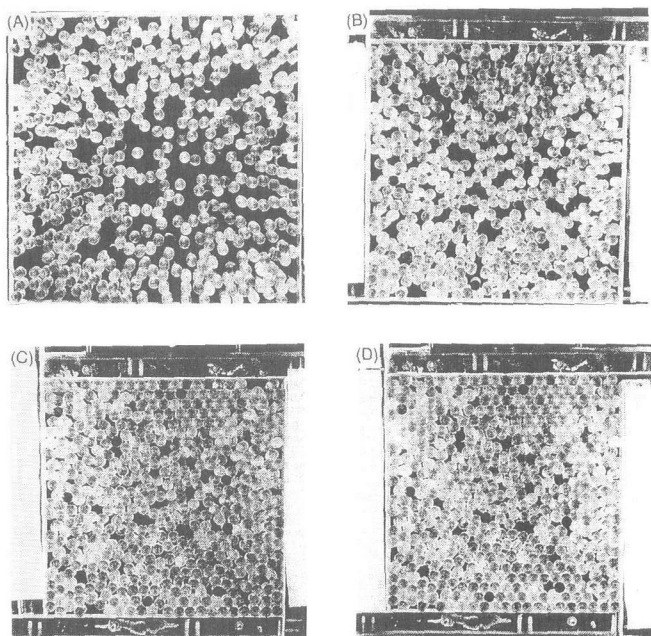


Fig. 2 Packing process of adhesive cylinders under undefined policy: (A) rearrangement of cylinders near the wall; (B) slight difference in ρ , irrespective of place; (C) sudden increase of an applied pressure; (D) difficult rearrangement of cylinders.

場所によらずほぼ同じになる。圧密が Fig. 2 の (C) 程度以上になると圧密に対する抵抗は急激に大きくなり、同図の (D) 以上に圧密することは実質的に難しかった。

負荷, P_a は 0 から無限大まで変化できる。これに対して、どんなに負荷を高くしても ρ は実験的に 0.85 を越えることはなかった。このように P_a と ρ は変化する様子が異なるので、それらを露な形で結びつけるのは適切でない。そこで、 ρ の代わりに無限大に変化する変数 $\rho / (0.85 - \rho)$ を用いて、 P_a と ρ の関係を Fig. 3 に示した。この図から、 ρ が 0.7 の所で変化する 2 つの直線で記述できることが分かる。

圧密の状態 (Fig. 2) を数学的に表す方法は色々考えられであろう。ここでは、互いに接触した円柱の中心を結んでできる多角形の数で特徴づけた。その典型的な 4 つの例を Fig. 4 に示す。また、円柱の数 n の多角形を n の上に横棒をつけ、 $\bar{n}$ 、で記述する。 $n \leq 5$ の多角形の内角は必ず鋭角で 180° より小さいので、凸型の多角形といえる。これに対して $6 \leq n$ であると、 180° よりも大きな内角を持つ凹型の多角形がある。全ての内角が 180° 以下である多角形を凸型多角形と定義する。また、 180° 以上の内角を 1 コ以上有する多角形を凹型多角形と定義すると、凹型多角形は n が

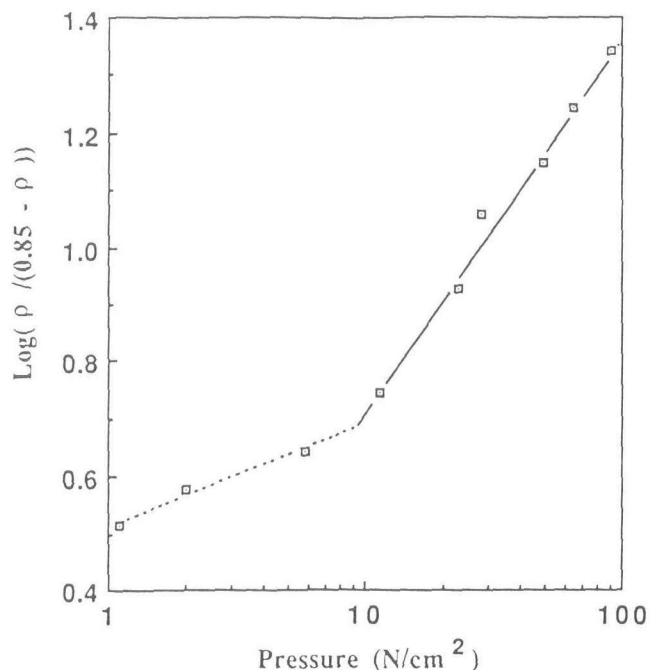


Fig. 3 Relation between $\rho / (0.85 - \rho)$ vs applied pressure.

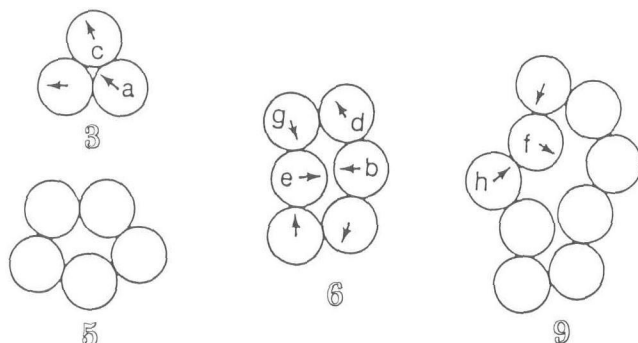


Fig. 4 Schematic models of four polygons, $\bar{n}$, consisting of n cylinders.

大きくなると急激に多くなり、 $n = 8$ 以上ではすべての多角形が凹型になる。各多角形 $\bar{n}$ に含まれる 180° 以上の角度を有する角の数, N_p , を Fig. 5 の破線で示す。この線は

$$N_p = k_1 n - k_2 \quad (1)$$

の式で記述できる。ここで、 k_1 と k_2 は定数で、 $n = 6$ から 10 ではそれぞれ 0.35, 1.7 であり、 n が 11 以上では 0.54, 3.5 であった。

僅かに ρ が増大する、 $d\rho$ 、ときに辺の数 n が変化する多角形 $\bar{n}$ の数を dn_n で表す。 $dn_n / d\rho$ は $d\rho$ だけ圧密するときに多角形の辺の数 n が変化する頻度 f に比例する。図 5 の白抜き点の点綴は実験的に求めた $dn_n / d\rho$ と定数 ($k_3 = 8$) の積を表す。それらは、 n が 3 から 7 までと 8 以上の 2 つの曲線で表せた。

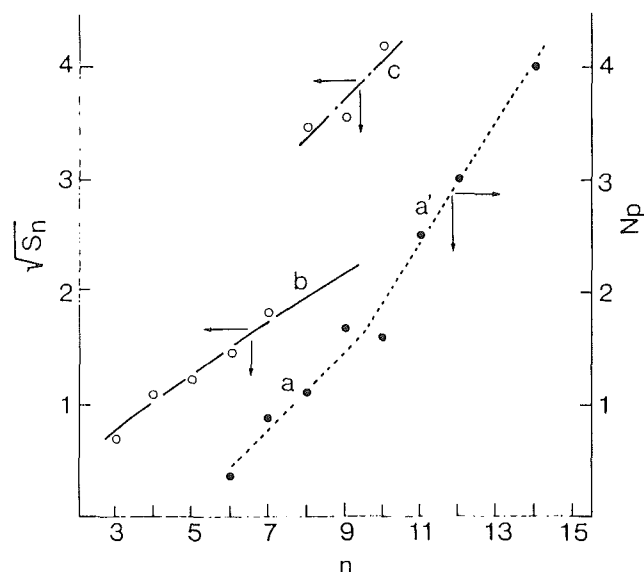


Fig. 5 Broken lines, a and a', express numbers of convex corners, N_p , in a polygon $\bar{n}$, and the closed circles were experimentally counted data. The solid line, b, expresses the square root of S_n , and open circles are eight instances of experimental number of changing their n values to all polygons $\bar{n}$. The chain line is drawn to fit the experimental ratios.

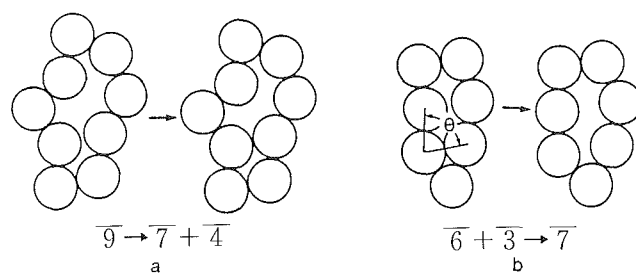


Fig. 6 Two types of rearrangements of cylinders, Type a shows rearrangement, $\bar{n} \rightarrow \bar{n} - x + 2 + \bar{x}$, and type b shows $\bar{n} + \bar{x} \rightarrow \bar{n} + x - 2$.

Fig. 7(A)は多角形の辺の数を変数とした多角形の数の分布, $F(n)$, の実測値を示す。 ρ が73.9%以下の小さいとき, $F(n)$ には複数のピークが存在する。圧密で n が8以上の多角形は急激に減少するが, $n \leq 5$ では急激に増加する。

Fig. 8は配位数, C_p , の分布を示す。この分布は圧密によりかなり変化する。これは圧密による円柱の再配列が顕著に進んだことを示している。しかしながら, C_p の平均値はあまり変化しない。

3. 1. 4 圧密モデル

以上の実験結果を基に, 圧密過程のモデルを構築する。

(1) 副領域の概念

本実験で使用した両面粘着テープの粘着力はそれほど強くなく, 2つの円柱同志であると容易に動かすことができる。しかしながら, 再配列を起こすのに必要な力は円柱間の接触点の数に比例するので, 多数の円柱を同時に動かすには極めて大きな力が必要となる。しかしながら, 実際の圧密では円柱の数から予想されるほどには圧密に要求される力は大きくない。

また, Fig. 4を見ると分かるように, $\bar{3}$ から $\bar{5}$ のように凸型の多角形では, その円柱の一つに力が作用しても, その力は隣接する円柱を通して隣の多角形の円柱に伝達してしまう。このため, 凸型の多角形のみでは, 円柱を変形したり破壊することなく円柱を再配列させることはできない。一方, 凹の角の円柱に力が作用すると, あまり大きな力を周囲の多角形に伝達することなく円柱は多角形の中心に移動できるので, 再配列力は容易に進行する。すなわち凹部に向かって再配列が始まる(再配列源)ことがわかる。当然, 各再配列源を中心に体積が収縮するが, この各再配列源に向かって円柱が移動する領域を Fig. 10に示すように副領域と定義する。圧密の初期では圧密場の円柱の数か

Fig. 6に n の数が変化する2つの型の再配列を示す。多くの場合, $\bar{n}$ は2つの小さい多角形 $\bar{n} - x + 2$ と $\bar{x}$ に分かれる(aの型)。このタイプの再配列を

$$\bar{n} \rightarrow \bar{n} - x + 2 + \bar{x} \quad (2)$$

で表す。ここで, x は3, 4, 5...である。他の型(bの型)は, 2つの多角形が合併して大きな多角形になる変化で,

$$\bar{n} + \bar{x} \rightarrow \bar{n} + 2 - x \quad (3)$$

本研究で観察した結果によると, 予想通り(b)の型の変化は少ないが, 以下に示す特別な場合には, 頻度が相対的に大きくなる。すなわち, (1)多角形の内角が 90° 以下であること, (2)その内角の隣が $\bar{3}$ か $\bar{4}$ であること。勿論, これらの条件が満足されても多くの場合, (2)の再配列の方が多い。この再配列の頻度の比を R_c で表すと, ρ が69.8%から79.7%の範囲のその比は実験値として4であった。また, $\bar{n}$ と $\bar{3}$ が合併するbの型の再配列が起こる頻度は $\bar{n}$ と $\bar{4}$ が合併する頻度よりも1.5倍も大きかった。

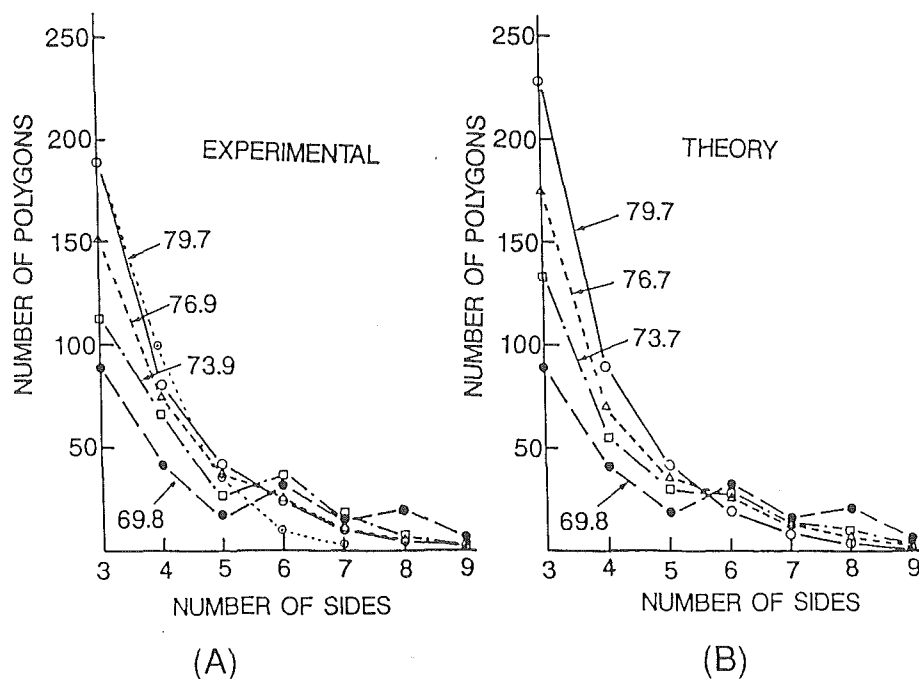


Fig. 7 Variation of distribution of polygons during compaction; (A) measured data; and (B) theoretical data.

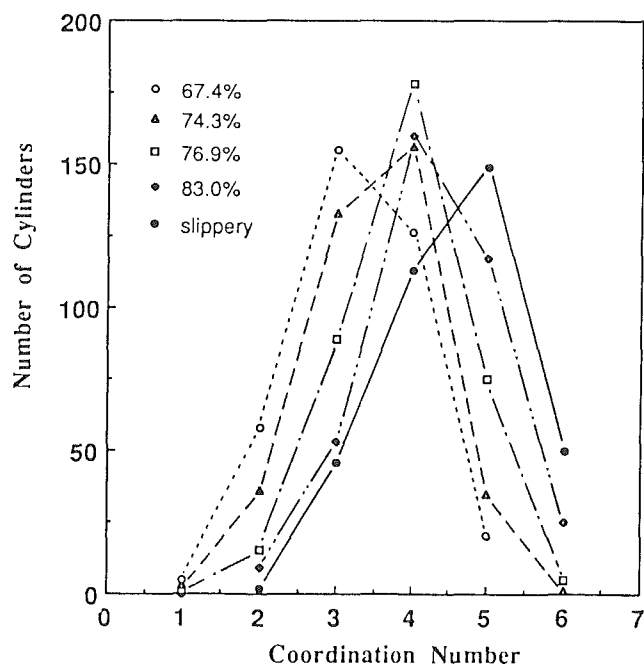


Fig. 8 Distribution of coordination numbers of cylinders vary with a degree of packing.

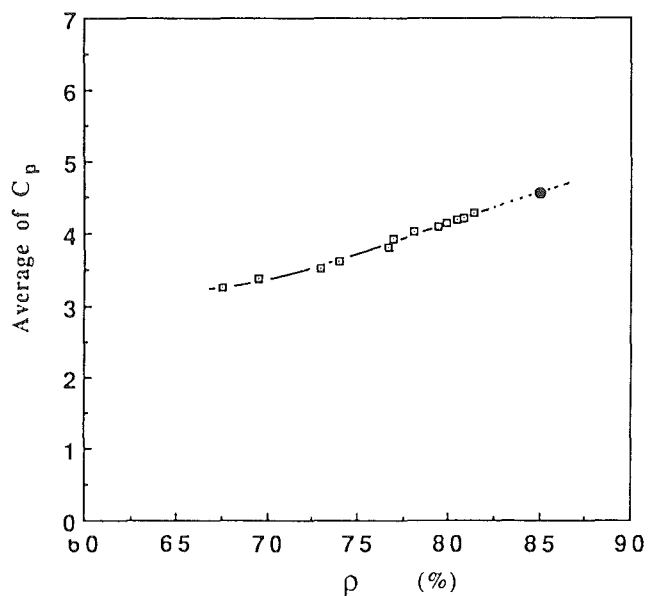


Fig. 9 Slight increase of the average of coordination numbers, C_p ; open squares, adhesive squares, adhesive cylinders; and closed circles, slippery cylinders vary with a degree of packing.

ら予想されるよりも小さい力で再配列できると上で指摘した。これは、再配列源の数が相対的に多くて、副領域を定義できない凸型多角形の数が少なく、外圧に抵抗する単位が、個々の多角形であり副領域でないことで説明できる。

すなわち、ある程度圧密した後では、結晶の性質を解明するのに単位胞内の原子の挙動を解析すればよいのと同じで、圧密現象を解析する場合、圧密場全体を

問題にする必要はなく、副領域の圧密現象を解析すればよい。このため、この副領域の概念を導入すると圧密現象の解析が非常に容易になる。

(2) 理論を特徴づける仮定

(i) 統計的に、円柱の配列構造は圧密の程度だけに依存する。

(ii) 圧密場は副領域に分解でき、副領域の数は凹部の数に比例する。

(iii) $\bar{n}$ 内の N_p は (1) 式から計算できる。

(iv) $\bar{n}$ の面積, S_n , は n の多項式で評価できる。問題を簡単にするために n は 3 次までの式で概算する。

$$S_n = a_3 n^3 + a_2 n^2 + a_1 n + a_0 n \quad (4)$$

ここで, a_0, a_1, a_2, a_3 は定数である。

(v) a 型の再配列において $\bar{n}$ の面積の減少 ΔS_n はその面積 S_n に比例する。

(vi) $\bar{n}$ が再配列する頻度 f_n は S_n の平方根に比例する。すなわち, $f_n = k_4 \sqrt{S_n}$, ここで k_4 は定数である。この式は円柱の配列が完全にランダムで, しかも円柱間の接点に作用する力の方向や大きさがランダムな場合に成立する。数個の円柱を含む領域にある円柱に対して再配列させるに十分な力が作用する頻度はその領域の断面積に比例すると考えられる。3 次元の断面積は 2 次元の場合は線の長さに相当するので, f_n は S_n の平方根に比例するとした。

(vii) R_c の値は ρ によらず一定とする。このため, a タイプの再配列が起こる頻度は $R_c / (1 + R_c)$ に比例し, b タイプの再配列は $1 / (1 + R_c)$ に比例する。

(viii) R_c の値は圧密の間, 変化しない。すなわち, ρ の値に関係なく一定であるので, $\bar{n}$ と $\bar{3}$ の合体の頻度は $R_c / (1 + R_c)$ に比例し, $\bar{n}$ と $\bar{4}$ の合体の頻度は $1 / (1 + R_c)$ に比例する。

(3) 成形による $F(n)$ の変化

シリンダーの総数を N_0 , 1 コの円柱の断面を S_c , 全円柱の総面積を S_0 , N_0 個の円柱を含む圧密場の面積を S とする。これらの要素の間ではある関係が成立する。まず, $S_n = N_0 S_c$, $\rho = S_0 / S_c$, N_0 と $F(n)$ は

$$N_0 = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{n-2}{n} F(n) \quad (5)$$

(1) 式と仮定 ii とから副領域の数, Z_s , が計算できる。

$$Z_s = \sum_{n=6}^{\infty} k_5 (k_1 n - k_2) F(n) \quad (6)$$

ここで, k_5 は定数である。 $\rho = S_0 / S_c$ から, $dS = -S_0 d\rho / \rho^2$ の関係が求められる。既に指摘したが, 圧密場は Z_s 個の副領域に分割できるので, 副領域の面積の減少, ds_s , は dS / Z_s で与えられる。すなわち

$$dS_s = -S_0 \frac{d\rho}{Z_s \rho^2} \quad (7)$$

ここで, 副領域中の $\bar{n}$ の数を n_s と定義する。これは $F(n) / Z_s$ に等しい。微少圧縮, dS , による n_s の変化 dn_s は n_s と dS_s さらには f_n に比例する。以上の関係を整理すると,

$$dn_s = -k_6 \sqrt{S_n} S_0 \frac{F(n) d\rho}{\rho^2 Z_s^2} \quad (8)$$

ここで, k_6 は定数である。全圧密場は Z_s 個の副領域でできているので, 微少圧密による全圧縮場の多角形の数の変化, n_w , は dn_s の Z_s 倍に等しく

$$dn_w = -k_6 \sqrt{S_n} S_0 \frac{F(n) d\rho}{\rho^2 Z_s} \quad (9)$$

$\bar{4}$ と $\bar{5}$ の a タイプの再配列は $\bar{4} \rightarrow \bar{3} + \bar{3}$ や $\bar{5} \rightarrow \bar{4} + \bar{3}$ のように一義的に決まる。これに対して, $6 \leq n$ では複数の変化が起こりうる。 $(1+n/2)$ の整数部を x_n で表せば, 複数の変化に対する x の値は $3 \leq x \leq x_n$ の間にある。複数の変化が起こりうる再配列に対する相対的な頻度は次のように求める。

$\bar{5}$ の再配列は $\bar{5} \rightarrow \bar{4} + \bar{3}$ の関係から分かるように一義的に決まるので, 仮定 v から S_5 の減少量, $\Delta S_5 (= S_5 - S_4 - S_3)$, は一義的に決まる。また $n > 5$ の S_n の平均的な減少, ΔS_n , は仮定 v から

$$\Delta S_n = \frac{\Delta S_5 S_n}{S_5} \quad (10)$$

で与えられる。 $\bar{n} \rightarrow \bar{n-x} + \bar{2} + \bar{x}$ の再配列による S_n の減少は ΔS_{nx} で, また相対的な頻度を k_{nx} で表示する。 ΔS_n の値は $k_{nx} \Delta S_{nx}$ の和で与えられる。

$$\Delta S_n = \sum_{x=3}^{x_n} k_{nx} \Delta S_{nx} \quad (11)$$

ここで提案したモデルにより 2 つの独立した式, (11) 式と $\sum_{x=3}^{x_n} k_{nx} = 1$ が誘導できる。既に指摘したが, $\bar{4}$ と $\bar{5}$ の a タイプの再配列は一義的であるので, k_{43} と k_{53} の値は 1 に等しい。 $\bar{6}$ のこのタイプの再配列に対しては $x=3$ と 4 があるが, k_{63} と k_{64} の 2 つの値は上の 2 つの式から一義的に計算できる。 $\bar{6}$ より大きな多角形に対して k_{nx} は 2 個以上であるので, 本モデルからはそれらの値を一義的に決めることはできない。そこで, 予め上記の 2 つの式に適合する一群の k_{nx} を求めておき, 実験値と比較してその差が大きい場合には, 実験値にあわせて補正する方法で各係数を求めた。その結果を Table 1 に示す。

Fig. 6 の a タイプに従い n の値が変化する $\bar{n}$ の数,

dn_{nx} は dn_w , $R_c/(1+R_c)$ と k_{nx} の積に等しいので,

$$dn_{nx} = -k_6 k_{nx} \sqrt{S_n} S_0 \frac{R_c}{1+R_c} \frac{F(n)d\rho}{\rho^2 Z_s} \quad (12)$$

ここで, k_6 は定数である。 $\bar{n} \rightarrow \bar{n}-x+2+\bar{x}$ は $\bar{n}$ の数を減少させ $\bar{n}-x+2$ と $\bar{x}$ を増加する。こうして, 計算した dn_{nx} の値は $\bar{n}$ の数から引き, $\bar{n}-x+2$ と $\bar{x}$ の数に加える。a タイプの変化は $n \geq 4$ に対して $\bar{3}$ から $\bar{x}_m$ の間で起こるので, (12) 式の計算も $n \geq 4$ に対しては x の 3 から x_m の間で行う。

これに対して, 仮定 vii と viii から b タイプの再配列により n が変化する $\bar{n}$ の数, dn_{nx} は $x=3$ に対して dn_w , $1/(1+R_c)$ と $R_c/(1+R_c)$ の積で, $x=4$ に対しては dn_w , $1/(1+R_c)$ と $1/(1+R_c)$ の積で与えられる。

$$dn_{nx} = -k_6 \sqrt{S_n} S_0 \frac{R_r}{(1+R_c)(1+R_r)} \frac{F(n)d\rho}{\rho^2 Z_s},$$

$x=3$ に対して (13a)

$$dn_{nx} = -k_6 \sqrt{S_n} S_0 \frac{1}{(1+R_c)(1+R_r)} \frac{F(n)d\rho}{\rho^2 Z_s},$$

$x=4$ に対して (13b)

このタイプの再配列は $\bar{n}$ と $\bar{x}$ ($x=3$ または 4) の数は減少し, $\bar{n}+x-2$ の数は増加する。そこで, (13a) 式や (13b) 式で計算した値を $\bar{n}$ や $\bar{3}$ または $\bar{4}$ の数から引き, $\bar{n}+x-2$ の数には加える。

以上の計算を微少の圧密に対して全 $\bar{n}$ に対して行う。この計算を繰り返すと, 全圧密過程での $F(n)$ の変化が計算できる。

3. 1. 5 考察

円柱は特別な方針なしに配列した。可動棒を動かすとその動きに押されて円柱も動くので, 比較的 ρ が小さい場合は円柱の配列はある方向性を持つようになる。Fig. 7 で 73.9% までの ρ では六角形の所にピークがあるのはこの可動棒の 1 方向的動きの結果であろう。しかしながら, ある程度 ρ が大きくなると, 円柱の動きはその周囲の円柱の配列に影響されて複雑になり, 可動棒から 2 列まで以外の円柱は再びランダムな配列になる。このことが, 同図で辺の数が大きくなるにつれて多角形の数が単調に減少するのに反映している。

ρ が 80% までは比較的容易に圧密できた。これは円柱の再配列が円柱の側面の両面粘着テープの粘着力で支配されているためであろう。しかしながら, Fig. 3 から分かるように, 圧力と ρ の関係は 2 つの直線で記述する必要があった。このことは, 2 つの機構があることを示唆する。 ρ が 67.2% 以下であると大きい多角形が多数存在し凹部が多いので, 副領域に分けることができず再配列は小さな多角形の移動で進むと考えられる。しかし, ρ が 69.8% 以上になると凹部が少なくなり副領域での再配列が支配的になると考えられる。一方, ρ が 79.7% 以上になると圧密に対する抵抗が急激に大きくなり, 円柱の接触点での変形が圧密にも影響してくると思われた。そこで, ここでは 69.8% から 79.7% の範囲の圧密について解析した。

圧密状態を粒子間の配位数で特徴づけることがしばしば行われる。しかしながら, Fig. 9 から分かるように, ρ が大きく変化しても配位数の変化は意外と小さい。このことは配位数で圧密の状態を評価することはあまり適切でないことを意味する。一方, 辺の数が多い多角形や凹部の数は ρ に対応して非常に変化するので, それらで圧密の状態を特徴づける方が好ましい。

Table 1 Relative frequencies for rearrangement $\bar{n} \rightarrow \bar{n}+x-2+\bar{x}$ as a function of x .

n	$x=3$	4	5	6	7	8	9
4	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	0.85	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.70	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.55	0.30	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00
9	0.40	0.30	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.25	0.30	0.30	0.15	0.00	0.00	0.00
11	0.10	0.30	0.30	0.30	0.00	0.00	0.00
12	0.00	0.10	0.30	0.30	0.30	0.00	0.00
13	0.00	0.10	0.30	0.30	0.30	0.00	0.00
14	0.00	0.00	0.10	0.30	0.30	0.30	0.00

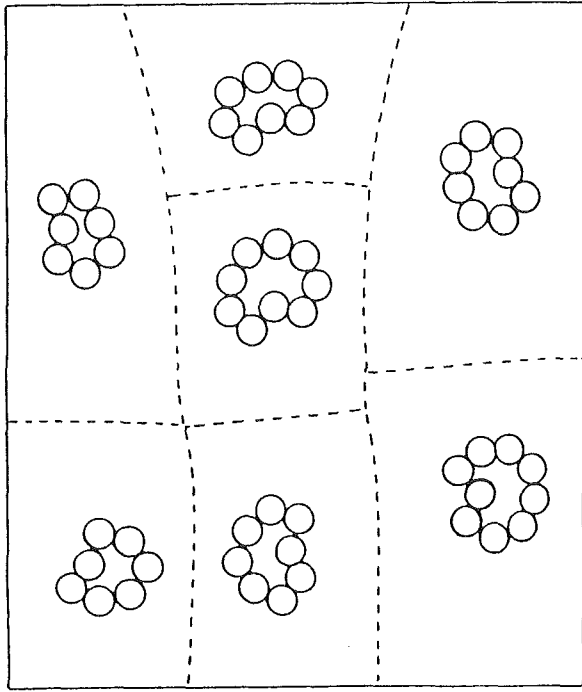


Fig. 10 Entire compaction field is divided into sub-regions.

ここでは、副領域の数で特徴づけた。上で定義した種々の定数、 k_1 , k_2 , k_3 , ..., や頻度、 R_c や R_p の値を理論的に計算することは難しい。そこで実験値から求めた。それらの値をもとに、多角形の数が増加する状況を計算した結果を Fig. 7B に示す。Fig. 7A と比較すると分かるように、計算結果は実験値と良く一致したことは、ここで提案した圧密モデルを支持する。

参考文献

- 1) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [2] 83-89 (1984)
- 2) H.F. Fischmeister and E. Artz, *Powder Metall.* 26 [2] 82-88 (1983)
- 3) M. Nakagaki and H. Sunada, *Pharmacy*, 83 [1] 73-78 (1963)
- 4) R. Shield, *J. Mech. Phys. Solids*, 4, 10-16 (1955)
- 5) T. Hase, H. Suzuki and H. Ueda, *J. Jpn. Ceram. Soc.*, 87 [10] 522-28 (1979)
- 6) C. Greskovich and J.P. Chernoch, *J. Appl. Phys.*, 44 [10] 4599-606 (1973)
- 7) G.C. Kuczynski and I. Zaplatynski, *J. Met.*, 206 [8] 215 (1956)
- 8) T. Nagao, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 33 [246] 229-41 (1968)

3. 2 圧粉体中のセラミックス粉末(多面体粒子)の充填構造の解析

3. 2. 1 モデル実験の必要性

焼結理論はまず粉末冶金の分野で発展した。金属結合は結合の異方性が無視できるので、球状粒子を製造することはそれほど難しくない。球状粒子であると摩擦が極めて小さいので、圧粉体内の密度分布は実質的に無視できる。実用材料の焼結は多数の粒子間で起こる現象であるが、上記の特徴は圧粉体全体の焼結を圧粉体内の一对の粒子間の焼結で代表できることを意味する。また、球状粒子間の接触は点接触の一種類であるので、ネックは点接触のみで記述できる。金属粒子は以上のような特徴があるために、粉末冶金の焼結は非常に単純であり、理論的研究が容易であった。

一方、セラミックスの場合、結合の異方性が強く、表面エネルギーが小さい表面が選択的に成長し、何らかの原因で表面エネルギーの大きい表面が出現してもすぐに消失して自形(多面体)⁹⁾を持つ。このためセラミックスの粉末粒子は多面体をしている。多面体間の接触は粒子の角と面が接触した点接触、粒子の稜と面が接触した線接触、粒子面同士が接触した面接触の3つを考慮する必要がある。2つの粒子が接触する場合、面接触が最も安定である。しかしながら、多粒子を充填した場合にもこのことが成り立つか不明である。また、点接触と線接触の場合、接触角の分布も考慮する必要があるが、それらに関する知見はほとんど無く、セラミックスの圧粉体中における充填構造については未知なることが多い。このため、セラミックスの焼結¹⁰⁻¹²⁾でも粉末冶金の焼結研究で構築された理論で説明されてきた。このため、矛盾することが多く、セラミックスの焼結を説明できる理論が無いことが、セラミックスの焼結科学を阻害してきた。

このような状況では、最も初歩的な研究から始める必要があると考え、市販の結晶模型用の多面体を用いてセラミックス粉末の充填のシュミレーション実験を行った。

3. 2. 2 モデル実験

一辺が13mmの立方体の稜の中心を結んでできる三角形を切り落としたプラスチック製の14面体(Fig. 11)を1000個ばかり用意する。14面体の稜の長さは9mmである。それらの多面体を Fig. 12に示した直径が160mmで容量が5000mlのビーカーに流し込むように入れる。セラミックスでは、粉体を圧密して成形体を製造する。そこで、10kgの重りaをアルミ製の板b

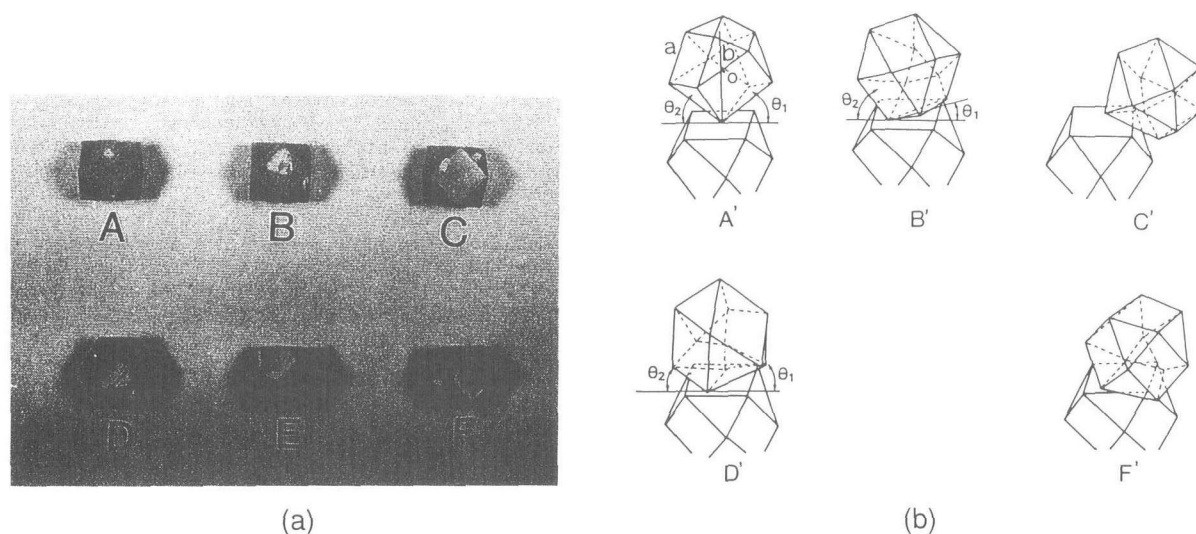


Fig. 11 (a) Typical patterns of the wheat flour marks, from which the types of contacts were determined: A, point contact between a face and a corner with similar contact angles, $\theta_1 \doteq \theta_2$; B, point contact with large different θ values ($\theta_1 \ll \theta_2$); C, point contact between two edges of adjacent polyhedra; D and E, the face and the edge of a line contact, respectively; and F, face contact. (b) Schematic models of the contacts in Fig. 1(a); A', B', C' and F' are models of A, B, C and F. D' is the model of the line contact between D and E.

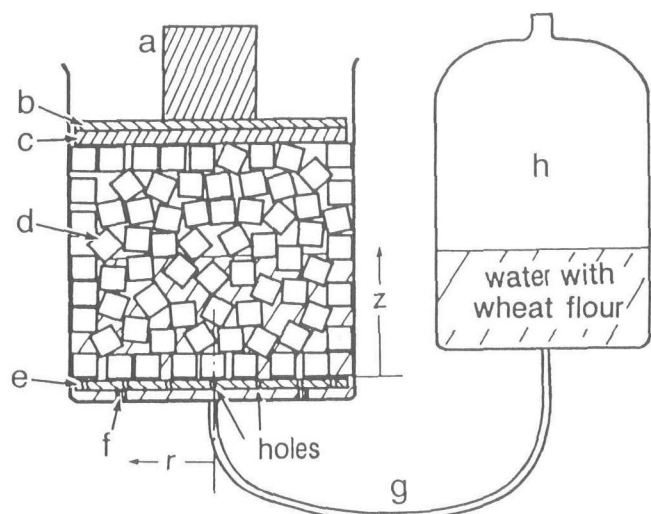


Fig. 12 Schematic packing apparatus: a, weight; b, upper Al alloy plate; c, rubber plate of 20mm thickness; d, cuboctahedrons; e, Al alloy base plate; f, spacer; g, vinyl chloride hose; h, bottle.

に載せ、ビーカー内の粒子を圧密する。この程度の重しではアルミ製の板は変形しないので、その板の底面に厚さが20mmのゴム板cを張る。重しに乗るとゴム板が沈む。それにつれてゴム板に接する多面体dの数が増えて、重しの重力を多面体に効果的に伝えることができる。一方、アルミ板eを底に置く。アルミニウム板には液体が均一に流れるように多数の孔を開けておく。ビーカーの底の中心部に孔を開けてビニールホースgを差し込む。このビニールホースの他端はボ

トルhの底に差し込む。ビーカーとボトルに液体を入れたときに、ビニールホースを差し込んだ所からそれが漏れないようにビニールホースを接着剤で固定する。多面体を入れて重しを載せてから、30重量%の小麦粉を分散した水を入れたボトルをゆっくりと持ち上げて、分散液をビーカーの方に流し込む。液面が最上段の多面体よりもすこし上になる程度に分散液を流し込む。その状態を数分ばかり保持した後、ボトルを徐々に低下させて分散液をビーカーから抜く。分散液を十分に流し去ったあと、ビニールホースに窒素ガスを流し、多面体上の液滴を乾燥させる。液滴は主に多面体と多面体の接触点に残っているので、水分を乾燥させると、接触の形状を残した小麦粉の塊が残る。

ビーカーの中心線をZ軸として、その中心軸からの距離を半径とする円筒座標で多面体の位置を表す。多面体の位置を一個、一個測定しながら、ビーカーから取り除いていく。ビーカーから取り出した多面体に残っている小麦粉の塊の形状を観察して、多面体の接触の形状を同定すると同時に、小麦粉の塊を数える。その数を多面体の配位数とした。

3. 2. 3 結果及び考察

ビーカーから分散液を抜くと、多面体の表面には薄い液の膜が覆うと同時に、多面体粒子間の接点には液滴が残る。それらを乾燥すると、多面体の表面の膜は小麦粉が均一に分散した状態になる。一方、多面体同

志の接点では、接点の形状が刻み込まれた小麦粉の塊が残る。接点の痕跡を詳細に観察し、多面体粒子間の2面角を粗く評価した。

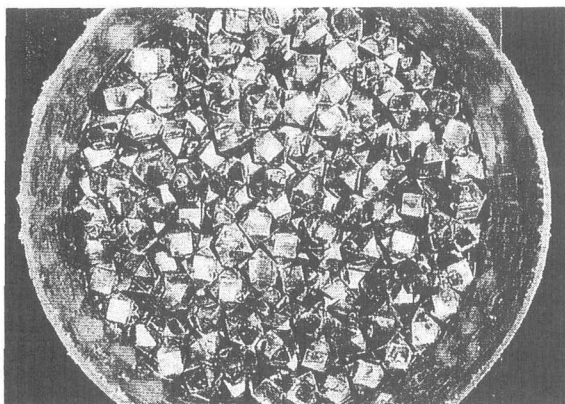
Fig. 13(A)に底部のアルミニウム板面から62mm(ほぼ中間の高さの位置)の所の多面体の充填構造を示す。この写真から、ピーカーの側面側から第1層と第2層の多面体は、ピーカーの側面と同心円的に配列していることが分かる。それよりもさらに内側の多面体の配列はかなりランダムであり、その配列に対してピーカーの側面の影響は認められない。最下部の多面体の配列は、Fig. 13(B)から分かるように、外側から3列目まで側面の影響が認められた。また、残りの多面体は数個の多面体がクラスターを形成して配列していた。以上のことから、上下の板や容器の側壁近傍の多面体の配列は、境界条件に支配されることが分かる。Fig. 11(A)は、容器の中心付近にあった多面体の種々の接触の仕方を表す。AとBは多面体の面と角との点接触(詳細は接触モデルの所で説明)、Cは稜と稜の点接触、DとEはそれぞれ線接触した面と稜、Fは面と面の面接触。Fig. 11(B)のA'は上部の多面体の中心oが接点のほぼ真上(bは接点での下の面に垂直な線でoはbの近傍にある)にある場合の点接触Aのモデル(上下の多面体の面と面でできる接触の角度 θ_1 や θ_2 が面の組み合わせによらずほぼ等しい)、B'は非常に小さい接触角 $\theta_1 \ll \theta_2$ がある点接触Bのモデル、C'は点接触Cのモデル、D'は線接触DとEを組み合わせたモデル、F'はFの接触のモデルである。

Bernal と Mason¹³⁾は、ボールベアリングの充填実験で、ベアリングが直接接触した所と、ベアリング同志が非常に近接している所(Fig. 14)を見出した。本実

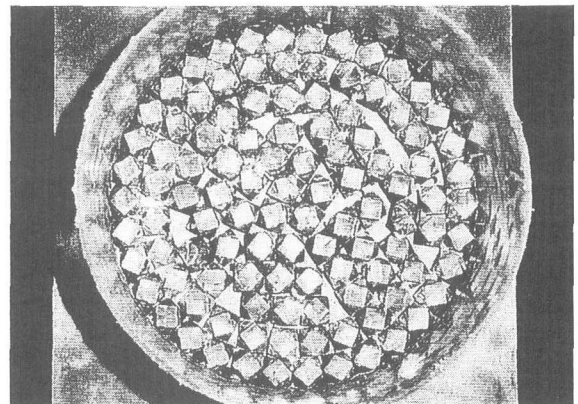
験では、直接的に接触した所のみが認められた。これは、前者が粘性の大きいペイントを使用したので、接点で多少の隙間があっても、液滴として残ったものと考えられる。これに対して、本実験では粘性の小さい水の分散剤を利用したことで、接触が十分でないと、液滴が形成されなかったことによると考えられる。

Fig. 15に、Z軸を中心として半径 $r=55\text{mm}$ 以内にある点接触、線接触、面接触の頻度(それぞれ C_p , C_l , C_f)と下部のアルミニウム板からの距離の関係を示す。横軸の最小の値が約7mmであるのは、底部にある多面体の中心がその基盤の上面から約7mmの所にある(該多面体は辺の長さが13mmの立方体の一部を切断した形状をしているので、多面体の中心は各面から約7mmの所にある)ことによる。一方、ゴム板に接触した多面体は、その配列にゴム板の強い影響が認められたので、データとしては除外している。それ故、同図で最も高い122mmの多面体は、上から2番目の層の多面体である。この図から、ゴム板やアルミ板に近い多面体の配列は、それらの間の配列とかなり異なることが分かる。 r が0から55mm(容器の側面の影響が認められた配列の多角形を除いた範囲)でZが7mmから122mmまでの範囲にあった接点の数は3473個であった。Fig. 15は、7mmから122mmの範囲を10等分して、それらの中に存在した接触形状の分布を示している。接点の数の平均は347.3であるので、確率誤差は $\sim 5.4\%$ ($= 1/\sqrt{347.4}$)であった。

線接触の頻度の割合 C_l は60%~65%で、上下の板に近づくにつれ、急激に減少した。一方、 C_f の値は C_l の値とは逆の傾向にあった。すなわち、中心部では17%~20%であったが、底部の板に近づくにつれて、67%まで増加した。点接触の頻度 C_p は、高さ方向に



(a)



(b)

Fig. 13 (a) packing structure of polyhedra at the height of 62mm from base plate and (b) bottom array of polyhedra.

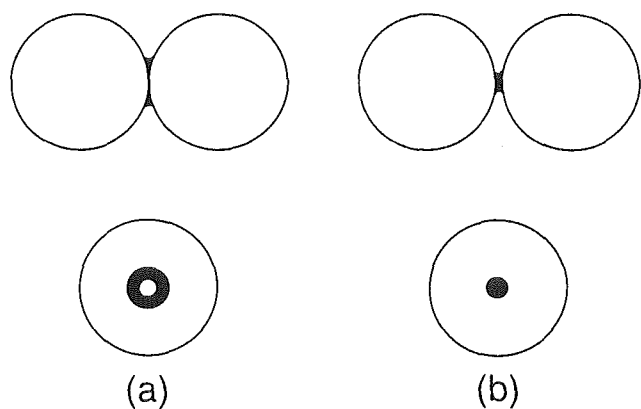


Fig. 14 Schematic models of (a) close and (b) near contacts between spheres marked with black paint.

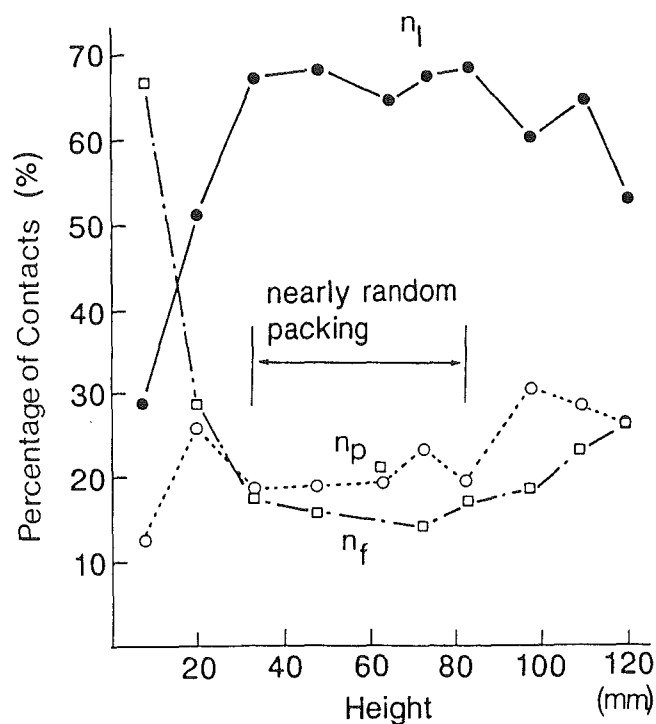


Fig. 15 Variations of n_p , n_l , and n_f values as a function of height from the base Al alloy plate.

よらずほぼ一定であった。以上のことから、 $Z = 32\text{mm} \sim 82\text{mm}$ の範囲で各接触形状が出現する頻度は、上下の板に影響されないことが分かる。

容器の側面の影響を調べるために、上下の板の影響が無視できると考えられる $Z = 32\text{mm}$ から 82mm の高さの範囲のある接触点を、内径と外径がそれぞれ $0 \sim 30\text{mm}$, $30\text{mm} \sim 45\text{mm}$, $45\text{mm} \sim 58\text{mm}$, $58\text{mm} \sim 73\text{mm}$, 73mm の円筒に分割した。それらの円筒中に含まれる各接触形状の頻度を計算し、Fig. 16に示す。内径と外径は上記の領域に含まれる多面体の数がほぼ等しいように分けた。また、最後の 73mm は論理的には成り立たないが、仮想的に内径と外径が同じ円

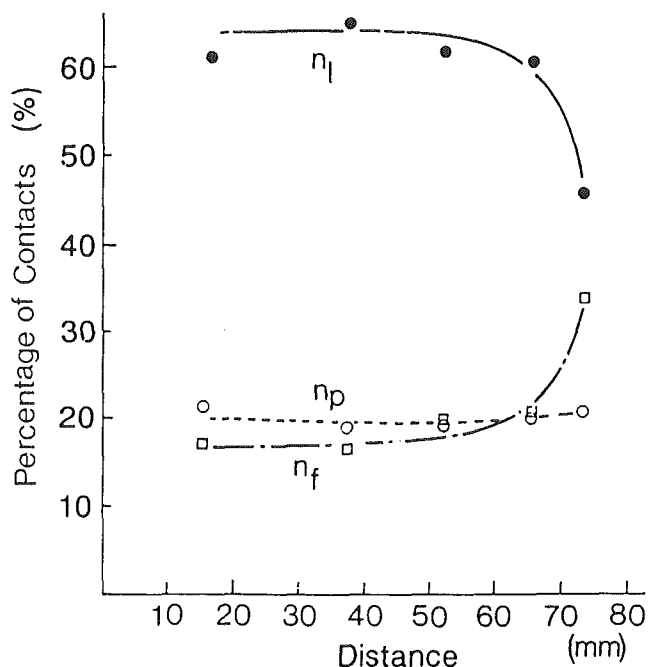


Fig. 16 Variation of n_p , n_l , and n_f values. The values of the dots for the horizontal axis are averages of the r values.

筒の中に含まれる多面体の接触の頻度を表す。実験的には、それらの多面体はビーカーの側面に接触したものであり、それらの中心の位置はいずれもほぼ 73mm であったので内径と外径を同じにした。接触点の数は 2178 個であった。これを 5 分割したので、各円筒に含まれる接触点の平均の数は 435.6 。この値から計算した確率誤差は 5% ($= 1/\sqrt{435.6}$) であった。Fig. 16から分かるように、ビーカーの中心部付近の C_p , C_l , C_f は半径の大きさによらずにほぼ一定で、 C_p は 20% , C_l は $60\% \sim 65\%$, C_f は $17\% \sim 20\%$ であった。これらの中で、 C_l は容器の壁に近づくとき 35% まで急激に大きくなり、 C_f は 45% まで急激に減少した。これに対して、 C_p は容器の壁に近づいてもほぼ一定で、Fig. 15のデータと良く対応していた。Fig. 15と Fig. 16のデータから、高さが $32\text{mm} \sim 82\text{mm}$ 内で、 r が 0mm から 52mm の半径内の領域にある各接触の頻度は側壁や上下の板の影響をほとんど受けないことが分かる。

Fig. 17に、Fig. 16で表示した領域に含まれる多面体の配位数の分布を示す。spheres は等大球粒子の配位数分布である。 73mm と $58 \sim 73\text{mm}$ の円筒の中に含まれる多面体の配位数分布のピーク位置は 5 、それより内側の円筒に含まれた多面体の配位数のピーク位置は 6 にあった。ピーク位置はビーカーの中心に近づくにつれて、配位数の大きい方にずれた。

Bernal と Mason¹³⁾あるいは Scott¹⁴⁾は液体の構造を調べる目的で等大球の充填構造を調べた。研究の目的が

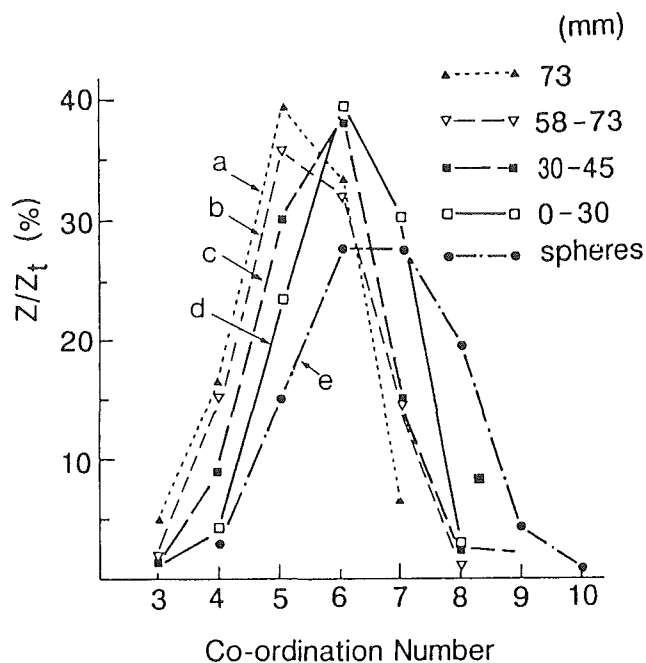


Fig. 17 Distributions of coordination numbers, n_c . Lines a show the distribution of polyhedra containing the beaker wall (73mm from the center of the beaker), Line e shows that of spheres reported by Bernal and Mason, and the rest show those for polyhedra between written radii. Z is the number of polyhedra with a given coordination number, and Z_t values is the total number of polyhedra.

本実験と全然異なるが、配位数の分布や粒子の空間分布などの点では似ている。しかしながら、接触形状は本質的に異なっており、前者は点接触のみであるのに対して、後者は点接触、線接触、面接触と3種類の接触がある。点接触や線接触では、接触角 θ は分布している。また、面接触では接触面の面積も分布している。粒子の充填構造を正確に記述するには、それらの解析も必要である。しかしながら、そのような解析は非常に苦勞するので、本研究では、 θ や接触面の分布は無視して、単に各接触形状の頻度のみを測定した。

Fig. 15やFig. 16から分かるように、本シュミレーション実験では、多角形と多角形の接触は線接触が支配的であった。一般に、2つの多面体のみが接触している場合、周囲からの制約がないので、必ず最も安定な面接触になると期待される。また、線接触は線で接触しているだけ点接触より安定である。すなわち、接触の形状が2つの多面体の相対的な位置関係のみでままる場合、接触の安定性は、点接触<線接触<<面接触の順になる。当然、接触の頻度もこの順番であると期待できる。一方、圧粉体のように、ごく近傍にも粒

子が存在している場合、必ずしも面接触になるとは限らない。例えば、Fig. 11から分かるように、面接触という幾何学的な特徴を維持しながら周囲の多面体の配列に適応するために動きうる自由度は、回転という一つの自由度しかない。このため、回転の自由度だけで周囲の多面体の配列に適応できない場合、面接触から線接触や点接触になる可能性も無視できない。一方、点接触した粒子は、回転と同時に2つの独立した方向に傾くことのできる自由度を有する。それ故、点接触であるというその幾何学的特徴を無くすることなく、周囲の粒子の配列に柔軟に対応できる。このことは、圧粉体内の粒子のようにその配列が周囲の粒子で拘束された場合は、点接触が有利である。線接触の場合、回転と傾きの自由度を各々一つ有するので、周囲の配列に適合する自由度は点接触ほどではないが、面接触よりも大きい。以上の視点に立てば、周囲の配列に対する適応性は、面接触<線接触<点接触の順になる。当然、接触の頻度もこの順番になるであろう。実際の接触形状の頻度は、上記の2つの多面体間の接触の安定度と周囲の配列に対する適応性という相反する2つの傾向性から決定されるといえる。Fig. 15やFig. 16で線接触の頻度 C_l の値が最も大きかったのは以上の理由による。

Fig. 17から分かるように、多面体の配列は、ビーカー内部でも上下の板や容器の側壁の影響が認められた。これに対して、上で指摘したが接触形状の頻度に対しては、それらの影響はほとんど認められなかった。これは、接触角や接触面積の分布を無視して各接触の頻度のみを求めたためであろう。それと同時に、各接触形状の頻度がビーカーの内部の広い範囲で一定であることは、容器の影響が無視できる場合も、ほぼ同じ頻度になると期待できる。

引用文献

- 9) G. Wulff, *Z. Kristallogr.*, 34, 449 (1901)
- 10) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26 [10] 1205-12 (1955)
- 11) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41 [2] 55-62 (1958)
- 12) D.L. Johnson and T.M. Clarke, *Acta Metall.*, 12 [12] 1173-79 (1964)
- 13) J.D. Bernal and J. Mason, *Nature (London)*, 188 [10] 910-11 (1960)
- 14) G.D. Scott, *Nature (London)*, 188 [10] 908-909 (1960)

第4章 焼結体の特性づけ(酸素拡散)に関する研究

4. 1 単結晶イットリア中の酸素拡散

4. 1. 1 緒言

イットリアは立方晶に属する C-Type の希土類酸化物と同型の結晶構造¹⁾を持っており、その結晶化学的な興味から多くの研究がなされている²⁾。この構造は歪んだ螢石構造の格子酸素の四分の一の酸素が失われた構造として記述できる。この酸素が失われた位置は規則化し酸素副格子の格子間位置として存在する。C-Type の酸化物中には螢石構造の酸化物が広範囲に渡って固溶することが知られている³⁾。これは C-Type の酸化物の格子間位置酸素の形成エネルギーが非常に小さいことを示唆している。もし酸素イオンの移動エネルギーが小さければ、この格子間を通しての酸素拡散が容易に起こることが予想される。

一方、ジルコニアサイドから考えると、イットリアが固溶することでジルコニア中に酸素空孔が発生し、結晶構造は単斜晶から立方晶に変化する。この空孔は非常に移動しやすく、酸素イオンを伝導種とした高温固体電解質として利用されることとなる。この酸素欠陥は多量に導入されると一部規則化しイオン伝導性が低下することが知られている⁴⁾。言い換えれば、ジルコニア側からみると次第に空孔が規則化したイットリアの構造に近づくことで、本来、イオン伝導性が良好でないイットリアの性質に似てくると解釈されているわけだが、それでも自由に移動しうる酸素欠陥も多く存在するわけで、必ずしも明確に伝導性の低下が理解されているとは言えない。

以上の様な状況を踏まえ、ここでは酸素拡散評価を通してイットリアの欠陥構造、とりわけ格子間酸素の挙動について検討した結果について報告する。一般に欠陥構造の研究には電気伝導度を主体とした研究がなされているが、無添加のイットリアではホール電子伝導が主体であり、酸素イオン伝導の寄与は1%以下であると考えられている⁵⁾。そこで、格子間酸素の影響を無添加イットリア側からジルコニア側にいたる広い範囲で評価するには、酸素拡散を用いることが極めて有効である。イットリア中の酸素拡散は古くは、Berard ら^{6,7)}によってなされているが、彼らの方法は酸化還元による重量変化や色相の変化を利用している。この方法は化学拡散を伴うため、酸素欠陥の評価

には必ずしも有効ではない。酸素の自己拡散評価には気相-固相交換法が一般的である⁸⁾。大石らのグループはこの方法により Y_2O_3 単結晶の酸素拡散係数を測定している⁹⁾。彼らはまた、螢石構造を持つジルコニアを添加したイットリアの多結晶体についての酸素拡散係数も報告している¹⁰⁾。その結果から無添加結晶では酸素分圧に関して正の依存性を持ち、酸素が格子間を経て拡散すると結論している。また、ジルコニア添加試料では、添加量と拡散係数の関係が非線形的な振る舞いをするとして報告されている。さらに、低温部で活性化エネルギーがさらに小さい部分があることを見出している。この機構を含めまだ未解決な点も残されており、完全な欠陥の理解には至っていないとみるほうが妥当であろう。

大石らの Y_2O_3 - ZrO_2 系の実験¹⁰⁾では多結晶体を用いてはいるが、98%以上の密度を有することから、これによる誤差は最小限に留められている。しかしながら、同一桁内での精密な議論を行うにはやはり単結晶を試料とすることが望ましい。イットリア単結晶は FZ 法あるいは Verneil 法で育成されている。大石らの無添加イットリアも FZ 法¹¹⁾による単結晶が使用されている。一方、酸化物高温超伝導体用の基板結晶への期待から大型結晶の作製が試みられており、ロッキングカーブで 0.07° の良品の結晶が得られている¹²⁾。本実験での Y_2O_3 - ZrO_2 系試料には本方法によって作製されたものを使用した。また同一桁内の議論をすべく、なるべく同一条件での実験を心がけた。

4. 1. 2 実験

単結晶には Verneil 法により合成された信光社製のものを用いた¹²⁾。ジルコニアの添加の影響を見るため、0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, と15.0%ジルコニアを含有する6種類のものを用いた。合成された単結晶をそれぞれ(100)面にカットし、表面をダイヤモンドペースト(3ミクロン~0.5ミクロン)で研磨した後、60nmのシリカ粉を用いて最終仕上げを行った。その結果、機械的歪みは最小限に留めることができた。また、大石らのグループの報告によれば表面の影響はそれほどなく、転位を介しての拡散も顕著ではないことから機械的なダメージの影響は無視しうると考えられ

る⁹⁾。また、この機械的なダメージの効果についてみるため、一部の試料は拡散実験と同じ温度で空气中、3日間アニールを施した。

研磨と洗浄後直ちに、6種類の試料を6 f x10h (mm)白金製坩堝中に一緒に詰め石英ガラス製の拡散焼鈍容器にセットした。坩堝は白金サセプター中にあるため温度の均一性は高く、試料間の温度差は無視しうると考えられる。拡散焼鈍容器を真空に引き、系を密閉後、 $^{18}O_2$ 同位体を濃縮した酸素ガスをおよそ170 hPaの圧力で容器に導入した。所定温度まで高周波によりできうる限りの速度で急速加熱し、その温度で所定時間保持した。拡散アニール終了後、試料は炉に供給される電源を遮断することで冷却した。室温まで数分程で冷却でき、この間の拡散は無視しうる。

^{18}O 濃度プロファイルの測定は2次イオン質量分析計(SIMS Cameca IMS 4F)を用いて実施した。一次イオンには10kVの電圧で加速された $^{133}Cs^+$ を使用し、試料表面に照射した。一次ビームの走査範囲は試料表面で $100 \times 100 \mu m^2$ のエリアである。 $^{133}Cs^+$ 照射中、表面電位を一定に保つために200 Åの金コートをほどこした。また分析中は垂直入社型の電子銃により、帯電を中和した。Dynamic Transfer Systemによって走査範囲の40%の領域から発生するスパッタイオン(試料構成元素のイオン)のみを評価した。この事により、イオンの数え落としによる誤差は無視することができる。分析エリアから得られた二次イオン強度はElectron Multiplier(EM)によって計測した。 ^{16}O -と ^{18}O -の二種の二次イオン強度、 $I(^{16}O)$ と $I(^{18}O)$ を拡散係数算出に用いた。それぞれの深さ、 x での同位体濃度、 $C(x)$ は次の酸素強度から求めた。

$$C(x) = I(^{18}O) / \{I(^{16}O) + I(^{18}O)\} \quad (1)$$

$I(^{16}O)$ と $I(^{18}O)$ はそれぞれ ^{16}O と ^{18}O の強度を示す。最後にクレーターはDektak 3030 Profilometerを用いて深さを求めた。あらかじめスパッタ時間と深さとの関係を調べた結果、本実験の測定範囲ではスパッタ速度は不変である。したがって、スパッタ時間と最終的なクレーターの深さよりそれぞれの深さでの同位体濃度を知ることができる。

一方、拡散係数が高い場合には正確な拡散係数を得るためには、深部までスパッターすることが要求される。しかしながら、一次イオンの安定性を確保するためには現実的には1日程度の連続的な分析が限界である。この限度を越えた拡散プロファイルを有する場

合には、むしろ線分析を行うことが有効である。このような試料の線分析を行うに当たって、Fig. 1のような斜めにカットした試料を作製した¹³⁾。ビームのスキューンは停止し、スポット分析を行い試料を移動することで線分析を行った。この場合、新たにカットされた部分と残された部分のエッジからの距離、 l 、は次式により深さ、 x 、に変換される。

$$x = l \cdot \tan(q) \quad (2)$$

ここでは、 q はカットした角度である。

体積拡散係数(バルク拡散係数)、表面濃度一定の条件の下に次式を用いて評価した¹⁴⁾。

$$\begin{aligned} & \{C(x) - C(\infty)\} / \{C(0) - C(\infty)\} \\ & = \text{erfc}(x / (4Dvt)^{1/2}) \end{aligned} \quad (3)$$

$C(x)$ は深さ、 x 、拡散焼鈍時間、 t 、での ^{18}O の濃度、 $C(\infty)$ は固体中の初期濃度で自然比に相当する値、すなわち0.202%である。また、 $C(0)$ は ^{18}O の表面濃度、 $\text{erfc} = 1 - \text{erf}$ 、で erf は誤差関数となっている。式(2)はガス相と結晶表面間では平衡であると仮定しているため $C(0)$ 値は定数である。 DV は体積拡散係数である。

4. 1. 3 実験結果

(1) 分析方法による拡散係数の誤差 上記したように深さ方向分布を得るには、通常のスパッタ時間を深さに変換する方法と斜めにカットした試料の線分析の両方法を採用した。Fig. 2に両方法の比較を示したが、両実験値ともほぼ一致している。

表面濃度は気相のそれと一致しており、表面での交

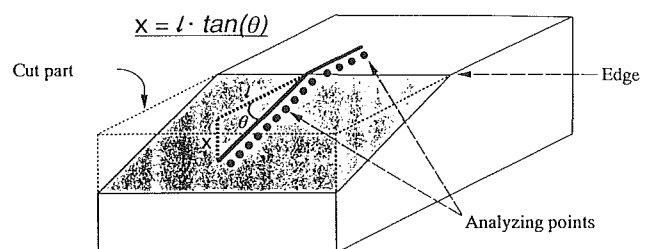


Fig. 1 Procedure for line analysis to obtain the depth profiles of oxygen ^{18}O isotope. Dark shadows, cutting slope. Black dots, analyzing points with 10mm to 100mm of intervals, depending on the levels of diffusion coefficients. T , measure by the profilometer, with 5° to 15° of slopes.

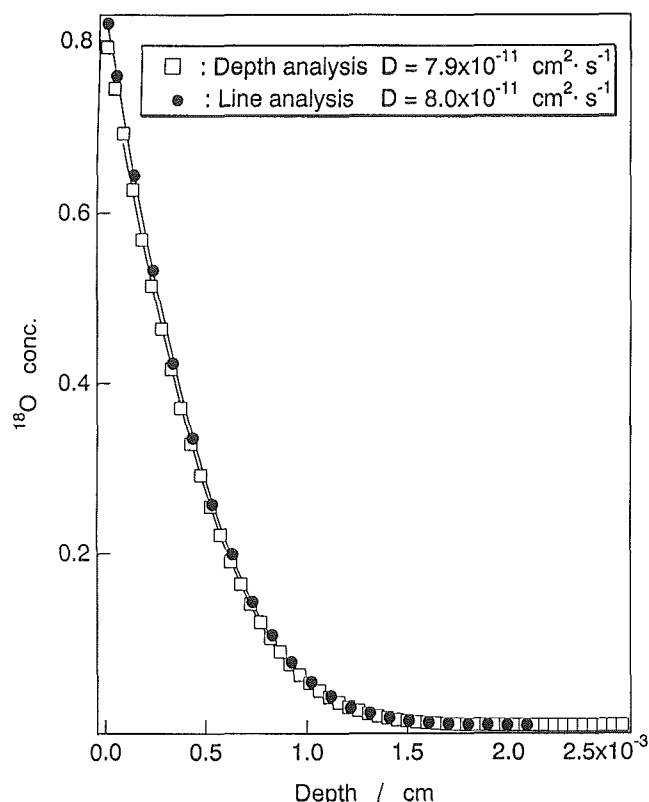


Fig. 2 Comparison between two analysis methods, line analysis and sputtering analysis. ●; depth profile for sputtering analysis. □; depth profile for line analysis. The sample; zirconia 5mol % added-sample. Diffusion annealing at 1094°C for 30min.

換反応等の副次的な反応の影響は無視できることも明らかとなった。この場合、式(3)の単純な誤差関数が適用できる。この式を用いて拡散プロファイルの解析を試みた結果を実線で示した。フィティングは極めて良好で、式(3)による解析は全く問題がない。

得られた拡散係数も図にも示したとおりほぼ同一の値を与えている。このことは様々な条件下における解析も統一的に議論しうる事を示唆しており、以後はどちらの分析方法であるかは特に記述しない。

(2) 焼鈍の効果 無添加イットリアの典型的な酸素の拡散プロファイルを Fig. 3 に示した。本図には無処理の試料(No-annealed)と拡散前に空气中で焼鈍した試料(Annealed)の場合を示したが、ほとんど一致していることから、ジルコニア無添加試料の場合、アニール効果についてもほとんど無視することができる。このことは Ando et al. が指摘しているように⁹⁾、機械的な歪みが酸素拡散プロファイルに影響しない事を示すとともに、酸素副格子のみに限定すれば、得られた結果はアニールの有無に関わらず拡散焼鈍条件下での平

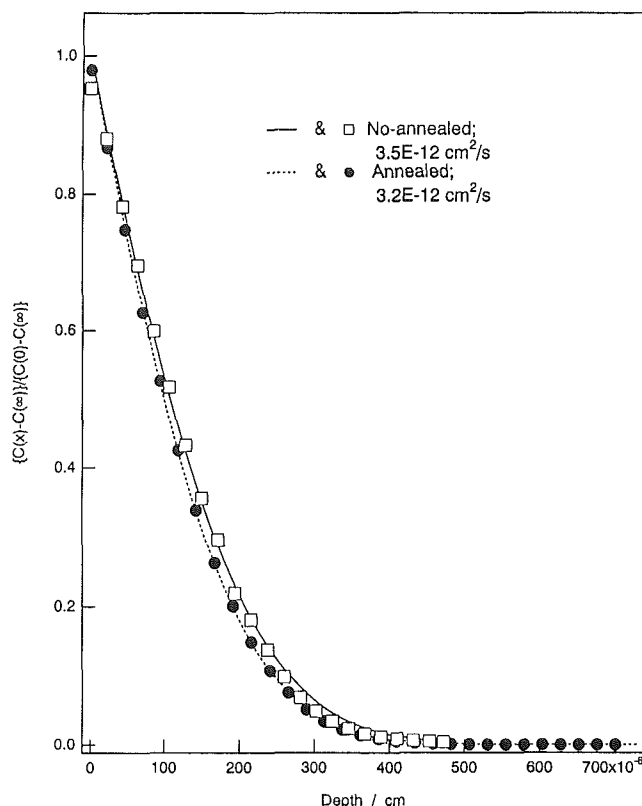


Fig. 3 Annealing effect on diffusion coefficients in non-doped samples. Diffusion temperature and time, 1094°C and 30min, respectively.

衡的な状態を反映しているものと見なせる事を示している。

一方、ジルコニア添加の典型例を Fig. 4 に示したが、15%ジルコニア添加試料では、十分アニールした場合、無添加の試料に比して約7割り程の値となった。これは、結晶内に組成の不均一性が生じ、その結果、ジルコニアの効果が減じたものと見ることができる。すなわち、ジルコニアを添加した系では焼鈍の条件により平均的な拡散係数が変化する可能性があることを示唆している。一般にこの系ではカチオン拡散は酸素拡散よりはるかに遅い¹⁵⁻¹⁸⁾。したがって、この焼鈍の効果は陽イオンの拡散により支配されていると考えられる。欠陥化学の立場からジルコニア固溶の効果を見るには、均一な組成分布を維持している焼鈍をしない系の方が、不均一化の複雑さを回避できむしろ適当であると考ええる。したがって以下の考察では主に無焼鈍試料の結果を用いる。

(3) 酸素拡散係数に対するジルコニア添加効果 組成の違いによる拡散プロファイルの変化を Fig. 5 に示した。ジルコニアの添加量が増加するのにしたがって同位体が内部まで侵透していることが観測される。こ

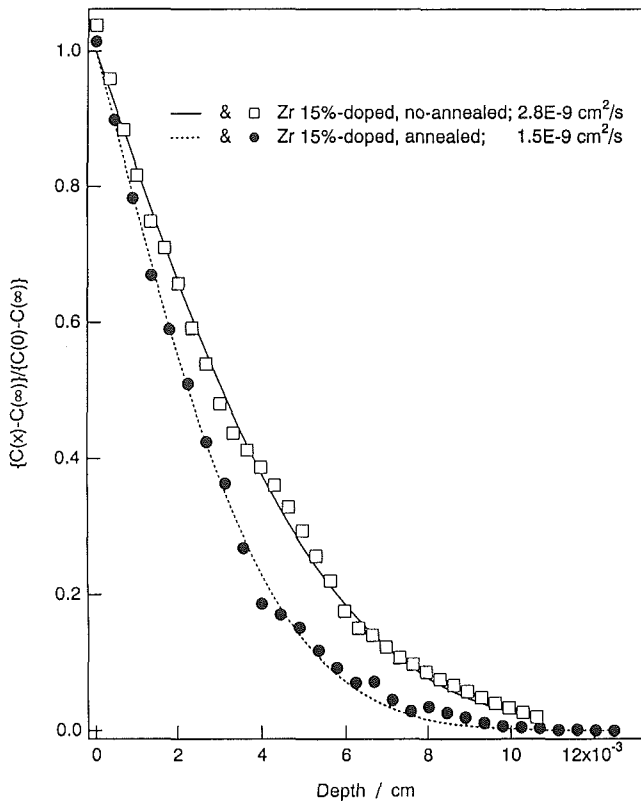


Fig. 4 Annealing effect on diffusion coefficients in samples doped with zirconia 15mol%. Diffusion temperature and time, 1094°C and 30min, respectively.

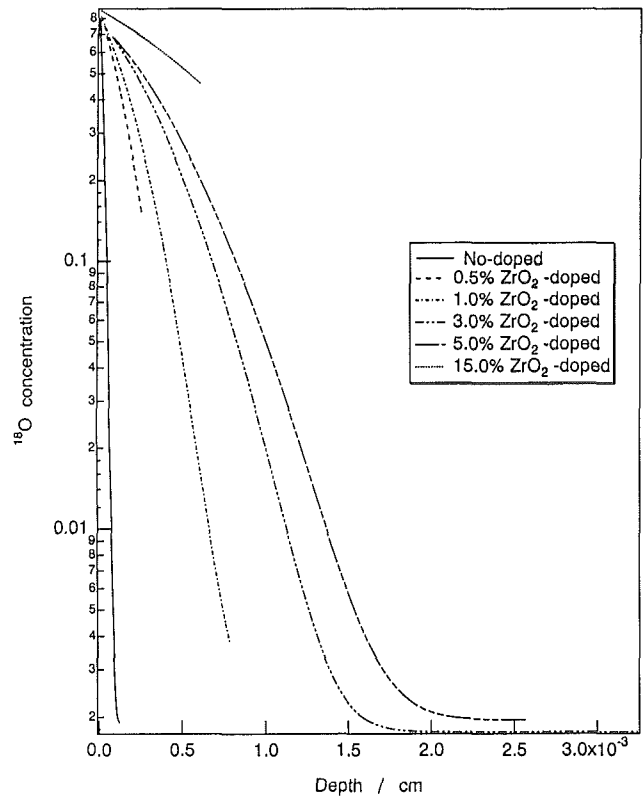


Fig. 5 Effect of zirconia amount on diffusion profiles. Diffusivity, increasing with zirconia amount. Diffusion temperature and time, 1094°C and 30min, respectively.

の一連のデータでは同一バッチで行った実験であることからこれらの実験値の差は、ジルコニアの固溶の効果であると断定される。すなわち、ジルコニアの固溶量が増大するにしたがって拡散係数が増大することに対応しており、実験温度範囲では extrinsic な領域にあるといえる。

Fig. 5に式(3)を適用し、得られた酸素体積拡散係数を Fig. 6に示した。濃度依存性が完全に比例関係にあるとした場合の関係を直線でしめしたが、良好なフィットが得られている。温度依存性を Fig. 7に示した。温度依存性はアレニウスの関係式で記述でき、ジルコニア濃度の増加とともに拡散係数が増大していることが明瞭である。これは考察で議論するように、酸素が単純な格子間機構かあるいは準格子間機構で拡散が進行していることを示している。この温度依存性における活性化エネルギー、DH とプレエクスポネンシャル項、D₀を表1に示した。また、これらの組成依存性を図示したものを Fig. 8および Fig. 9に掲げた。

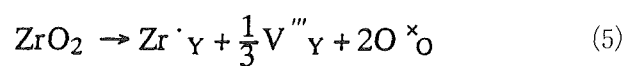
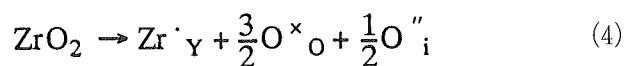
Fig. 8に見るように、無添加試料は添加試料に比して大きなエネルギーを持っていることが特徴である。Fig. 9に示したD₀ではやはり添加量の増大にしたがっ

て大きくなる傾向がある。ただし、15%添加(8.1 cation atom.%)試料ではこの増加分はやや少ないように思われる。図には実線で15%添加試料を除いた場合の比例関係、点線には含んだ場合の比例関係の結果を示した。

緒言で述べたように Y₂O₃-ZrO₂系の拡散係数は Ando et al.によって報告されている^{10,11)}。特に無添加試料は製法は異なっても単結晶であることからそれらと比較することは興味深い¹⁰⁾。Fig. 10に両結果を示したが、活性化エネルギーが多少異なるにしても両者の一致は極めて良好である。温度範囲が不純物領域であることを考慮するとこの一致は、偶然的なものではなく物質固有な特性を反映していると考えられる。これについては考察で議論をしたい。

4. 1. 4 考察

(1) 酸素拡散機構 イットリアにジルコニアを固溶した場合、次の二つの極端な場合が想定される。



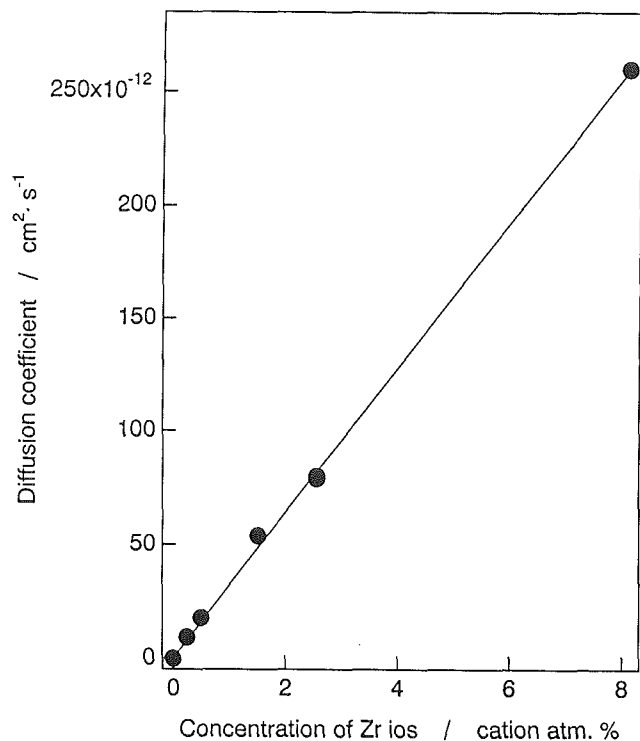


Fig. 6 Oxygen diffusion coefficients vs. zirconia concentration. The values from the diffusion profiles in Fig. 1.5 using Eq. (3). Diffusion temperature and time, 1094°C and 30 min, respectively.

Table 1 Pre-exponential factors (D_0) and activation energies (ΔH) for oxygen diffusion coefficients (D) in Y_2O_3 - ZrO_2 system. ($D=D_0\exp(-\Delta H/RT)$ cm²/s) Figure captions.

Zr conc. (cation atm.%)	D_0 (cm ² ·s ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
0.0	$4.4 \times 10^{-4} \left(\begin{smallmatrix} +1.0 \times 10^{-4} \\ -1.0 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	240.1 (± 3.0)
0.25	$4.1 \times 10^{-4} \left(\begin{smallmatrix} +1.2 \times 10^{-4} \\ -0.9 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	197.6 (± 2.7)
0.5	$6.5 \times 10^{-4} \left(\begin{smallmatrix} +1.1 \times 10^{-4} \\ -1.0 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	195.5 (± 1.8)
1.5	$8.7 \times 10^{-4} \left(\begin{smallmatrix} +3.7 \times 10^{-4} \\ -2.6 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	187.9 (± 3.9)
2.6	$1.1 \times 10^{-3} \left(\begin{smallmatrix} +0.8 \times 10^{-4} \\ -0.7 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	186.5 (± 0.8)
8.1	$1.2 \times 10^{-3} \left(\begin{smallmatrix} +7.4 \times 10^{-4} \\ -4.5 \times 10^{-4} \end{smallmatrix} \right)$	172.6 (± 4.7)

このどちらのモデルが妥当であるかは密度と組成の関係より知ることが可能である。この方法を用いて Bratton はどちらのモデルが妥当であるか検証し、格子間モデルである(4)に従っていると報告している⁹⁾。ここで用いた単結晶についても検討してみた。Fig. 11にアルキメデス法により求めた実測値と両モデルの計算値を示した。ここで理論的な密度を知る際、

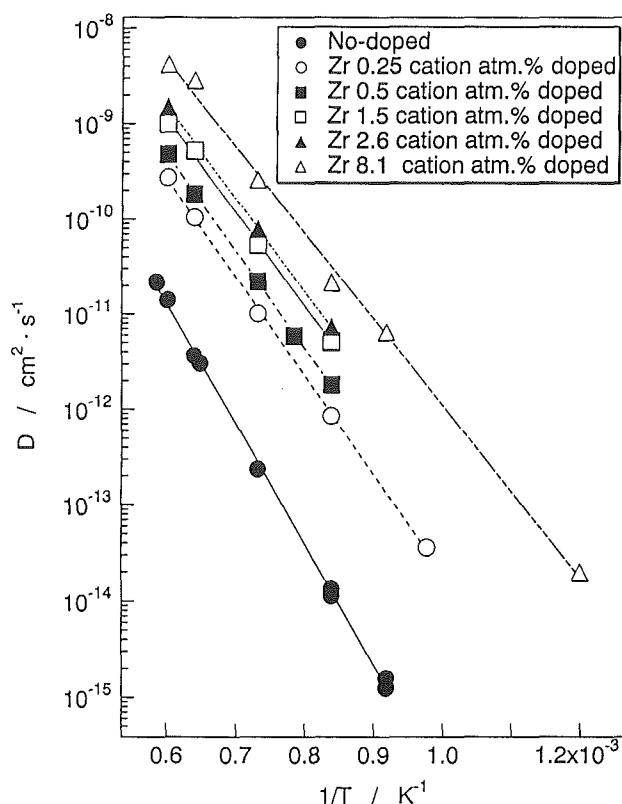
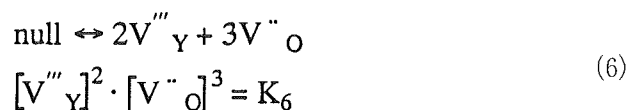


Fig. 7 Temperature dependencies of oxygen diffusion coefficients. (see Table 1.) Oxygen diffusion coefficients, described by simple Arrhenius equations.

ZrO_2 - $YO_{1.5}$ 系の間で Vegard 則が成立すると仮定し、格子定数, $a(Y_2O_3)=1.0604$ nm, $a(8\%Y_2O_3-92\%ZrO_2)=5.139$ nm(Y_2O_3 の単位胞に換算すると1.0278nm)を用い、それぞれのモデルに従う理論密度を求めた。Fig. 11の実線が(4)のモデル、破線が(5)のモデルである。明らかに(4)の格子間モデルに近い依存性を示し、Bratton らの主張と同様の結果を得た。従って、拡散係数についても格子間イオンの存在を仮定して考察する必要がある。

(4) 式のモデルに従えば、ジルコニアの固溶量の増大するほど格子間イオンは多くなる。一方、ショットキー平衡によれば酸素空孔は次のような反応で生成する。



本式の意味するところは、カチオン欠陥、 $V_Y^{\prime\prime\prime}$ の量が增大すると酸素空孔の量は減少することとなる。すなわち(5)式よりジルコニア添加量を増やすとカチオン欠陥が増大し酸素空孔量逆に減少する事となる。一般にトレーサの拡散係数(ここでは酸素同位体, ^{18}O), D_T は、関与する欠陥の濃度, N_D と次の関係がある。

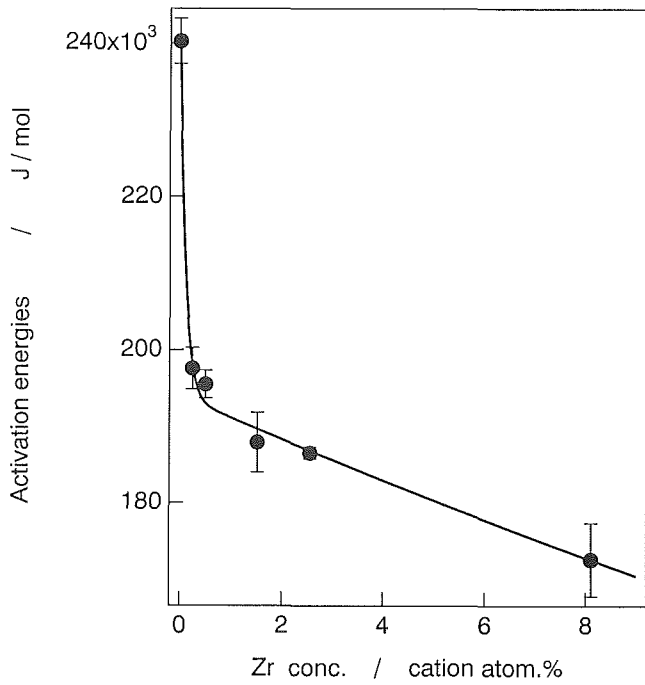


Fig. 8 Activation energies vs. zirconia concentration.

$$D_T \propto D_D \cdot N_D \quad (7)$$

ここで D_D は関与する欠陥の拡散係数である。欠陥が希薄な場合 D_D は一定とみなせるので、トレーサー拡散係数は関与する欠陥濃度に比例することとなる。ジルコニア添加量の増大に従って酸素拡散係数が増大することから、酸素イオン拡散には酸素空孔ではなく格子間酸素イオンが寄与していると断定される。

(2) 拡散の組成依存性 大石らのグループは Y_2O_3 - ZrO_2 系酸素イオンの拡散係数を評価している^{9,10)}。組成依存性を考察するに当たって、一番信頼性の高い0.3%のデータを基準にジルコニア添加量に比例するものとして計算している。このデータを Fig. 12の実線で示した。このデータでは白抜き値が、大石らの結果を示している。また、比較のため今回の結果も黒丸で示した。ここで示した値は Fig. 6とは異なった温度での結果であるが、やはり比例関係が認められる。比例関係は同じく実線で示されているが、比較のため大石らの解析結果と完全に重なるように縦軸を調整している。本図によれば、高濃度で大石らの拡散係数の値は計算値より小さめに出ている。これは、Fig. 4で示した焼鈍による効果に対応していると考えられる。すなわち、析出や偏析あるいは欠陥複合化の中心となりやすい粒界を有する多結晶試料ではより穏和な条件でも焼鈍によるカチオンの再配列が容易に進行すると考

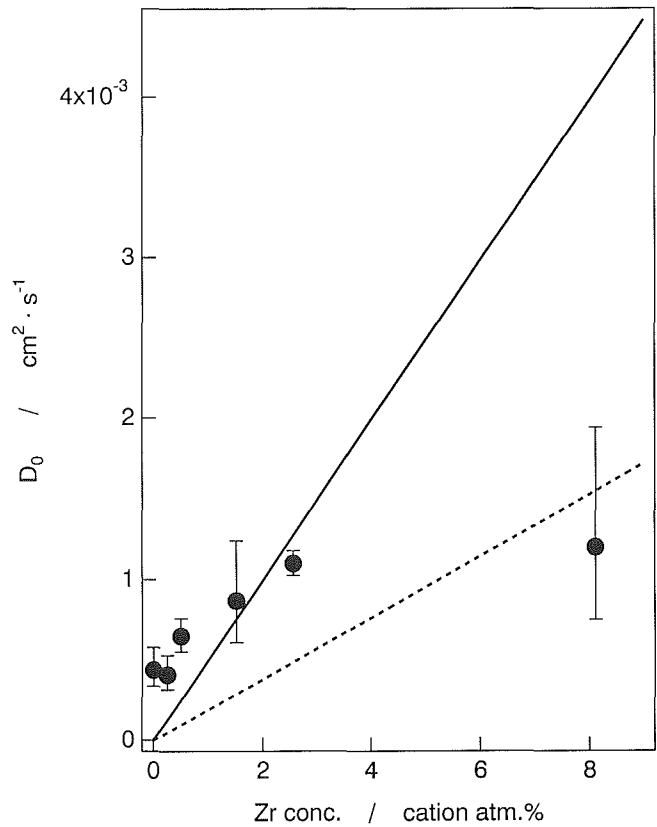


Fig. 9 Pre - exponential factors vs. zirconia concentrations. That for 15% doped samples, smaller than expected values. Solid line, proportional relation excepting 15 mol% sample. Dashed line, proportional relation including 15mol%.

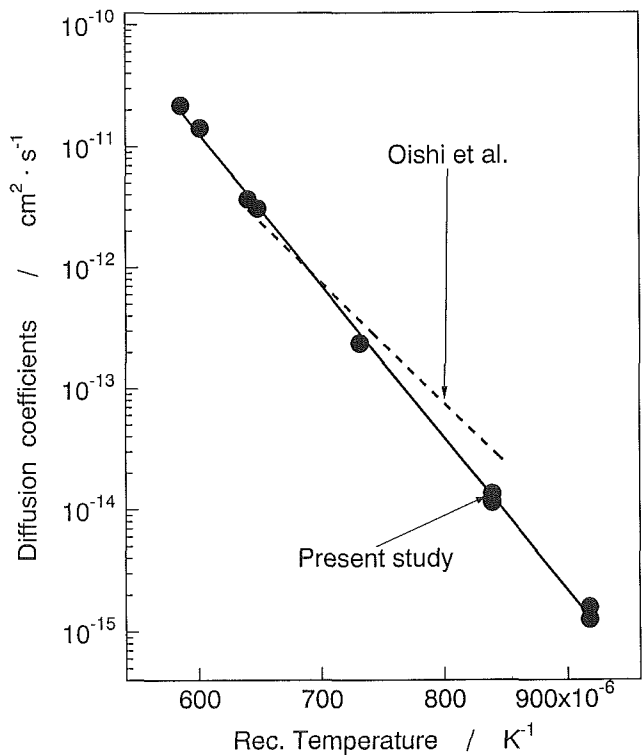


Fig. 10 Oxygen diffusion coefficients of data for non-doped samples. Comparison with data for Ref.5.

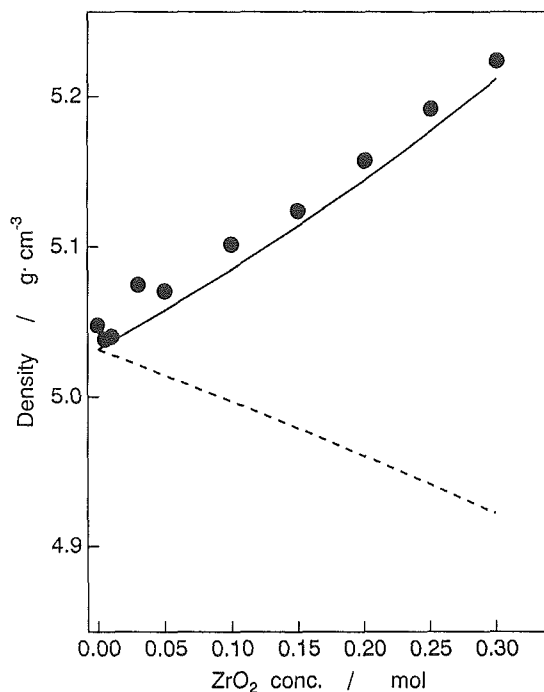


Fig. 11 Density of single crystals vs. composition. ●; measured values with Archimedes method, solid line; calculated values for interstitial model (Eq.(4)), dashed line; calculated values for cation vacancy model (Eq.(5)).

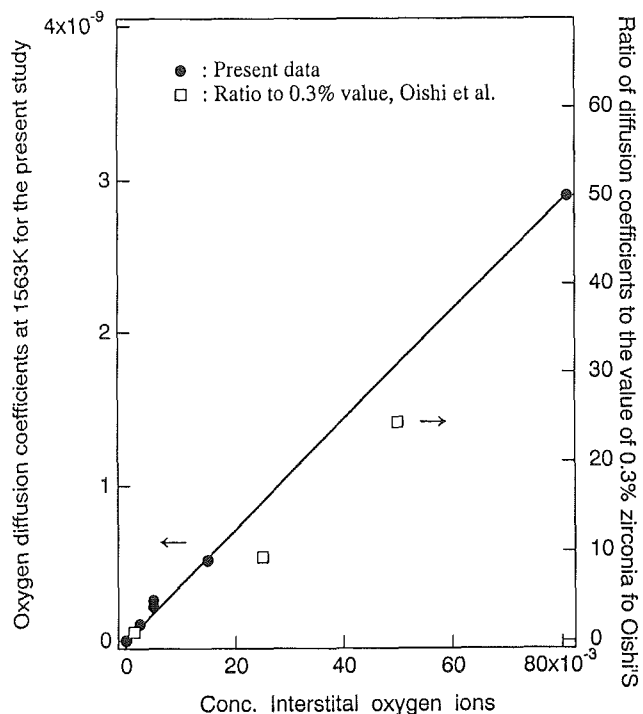


Fig. 12 Oxygen diffusion coefficients vs. zirconia concentration. Comparison with the data for Ref.10. ●; present data, □; reference data.

えられ、拡散焼鈍中にも欠陥量が変化したものと解釈できる。その意味では、カチオンの再配列を含めた形での平衡的な値は大石らの実験値に近いものであると解釈される。一方、我々の実験では、カチオンの再配列による効果を除いた酸素副格子に対するジルコニア固溶による効果を単純な形で議論しようと言う利点を有している。

析出や偏析あるいは欠陥複合化の効果は低温になればなるほど大きくなる。事実、大石らの10%ジルコニア添加試料では活性化エネルギーは209kJ/molと無添加の試料に比して20kJ/mol程度大きくなっている¹⁰⁾。これは我々の無添加試料の240kJ/molを基準とすると260kJ/molという値に相当する。この値はこの組成での我々の予想値、188kJ/molより70kJ/mol大きな値である。後に考察するように180kJ/molを移動のエネルギーと考えれば70kJ/molは、析出や偏析あるいは欠陥複合化のエネルギーに相当するものと解釈される。

今回の実験ではジルコニウム無添加ではやや大きな値となったが、これ以外の値の平均値は188kJ/molの値となっている。組成の増加にしたがってやや小さくなる傾向にはあるが、同一温度での組成依存性が比例関係にあることから見て、この程度の差は実験誤差と見る方が妥当であろう。立方晶ジルコニアの系では固

体電解質との関係で酸素拡散係数も幾つか報告されている。高温領域の拡散係数はカルシア安定化ジルコニアでは62.8kJ/mol、マグネシア安定化ジルコニアでは81.2kJ/molの値を持つとされている¹⁰⁾。この拡散係数は1400℃以下では130kJ/molの大きな値となる^{19,20)}。この変化は低温での欠陥の会合によるものと解釈されている。イットリア安定化ジルコニアでは酸素拡散を直接測定した例はないが、数多くの電気伝導度のデータが報告されている⁴⁾。これらの値は概ね80kJ/molから100kJ/molの間に分布しているが、イットリア8%付近の添加量を最小としてこの組成前後で大きくなる傾向にある。酸素拡散が報告されているマグネシアあるいはカルシアと同程度の添加量では88~100kJ/molの値となっている。また、大石らは5mol%添加試料では1300℃以下に小さな活性化エネルギー領域があることを報告している。我々の結果では15mol%の試料であっても500℃近辺まで一つのアレニウス式で整理でき、小さな活性化エネルギー領域は観測されなかった。Ikuma et al.も粉体の無添加試料でこの小さなエネルギー領域を報告しているが²¹⁾、非平衡な活性層に起因していると考えている。あるいは大石らの結果もこれに相当しているとも考えられる。我々が使用した試料は単結晶であり非平衡的な部分が観測されなかったと解釈しているが、これについてはさらに検討

していく必要がある。

一方, D_0 は一般的には次式で表される。

$$D_0 = K_{D_0} \cdot N_D \cdot \exp\left(\frac{-\Delta S_m}{T}\right) \quad (8)$$

ここで K_{D_0} は定数と考えられる。機構が同じで活性化エネルギーもそれほど大きな変化がないことからエントロピー項の変化も大きくはないと考え、 D_0 は拡散に關与する欠陥濃度 N_D に比例する。ここでの拡散では格子間イオンが關与しているが、(4)式にみるように一個のジルコニウムが固溶すると $1/2$ 個の格子間酸素イオンが生成する。すなわち(8)式より格子間イオン濃度はジルコニウム添加量に比例し、 D_0 もまたジルコニウム添加量, x に比例する。実験的にも Fig. 9にみるように15%添加試料をのぞいてほぼ次の比例關係が成立する。

$$D_0 = 5 \times 10^{-4} \cdot x \quad (9)$$

(8) 式が成り立つのは欠陥が希薄な場合である。15%に対して実験値とのズレが生じるのは、この欠陥濃度が濃いためとも考えられるが、各温度でのそれぞれの拡散係数の濃度依存性がほとんど比例關係にあるとみて良いことから、この理由はむしろ実験的な誤差によるものと考えている。欠陥濃度の過剰増大は活性化エネルギーの変化として現れると考えられるが、もしここで活性化エネルギーに組成依存性があると考え、各温度でのエクスポネンシャル項は組成依存性を持つこととなり、結果として(9)式とエクスポネンシャル項との積で表せる酸素イオンの拡散係数、 D は組成に対して比例關係を持つ必要がなくなり実験結果は説明できない。

(3) ジルコニアの酸素イオン導電性との比較

ジルコニアに立方晶安定化剤として Ca や Y の低価数イオンを固溶させた系ではジルコニア側からみると酸素空孔を発生させ、固体電解質として応用できることはあまりにも有名である。一般に10mol%前後以上固溶させると電導度が低下するが、これは欠陥の会合が発生するためと説明されている。イットリア側からジルコニアを添加する方向で考えると、この事は明快に理解できる。すなわち、ジルコニアの添加量の増大に伴い格子間イオンが増加し拡散係数が増す。これをさらに推し進めて考えると、最も純粋なジルコニアが最も早い拡散係数となるはずであるが、ここでの議論が

希薄欠陥の場合のみの場合だけに適用されることに注意したい。格子イオン量の増大に伴い、元来、ジルコニアからみると酸素空孔である格子間位置が減少する。大量に導入された格子間酸素イオンは格子間位置を見出すことができなくなり、結果として拡散係数は減少する。

この事だけで高い伝導性が説明しうるか否か検証するためイットリア添加ジルコニアの電導度の結果⁴⁾との比較を試みた。Fig. 13にこの比較を示した。白四角が電気伝導度からの値を示しており、今回の結果を延長した場合に予測される値を直線で示した。この値は一桁から二桁大きな値となっており、上記の説明だけでは不十分である。一方、ジルコニア添加のイットリアはイオン導電体としてのジルコニアの酸素拡散の活性化エネルギーよりはるかに大きな値を持つ。この事を考慮してイットリア系と同程度の活性化エネルギーをもち D_0 の値は変化しないものとし、すなわちイオン導電性に関与する欠陥量は変わらないものとして再計算してみた。その結果が+印であるが、この場

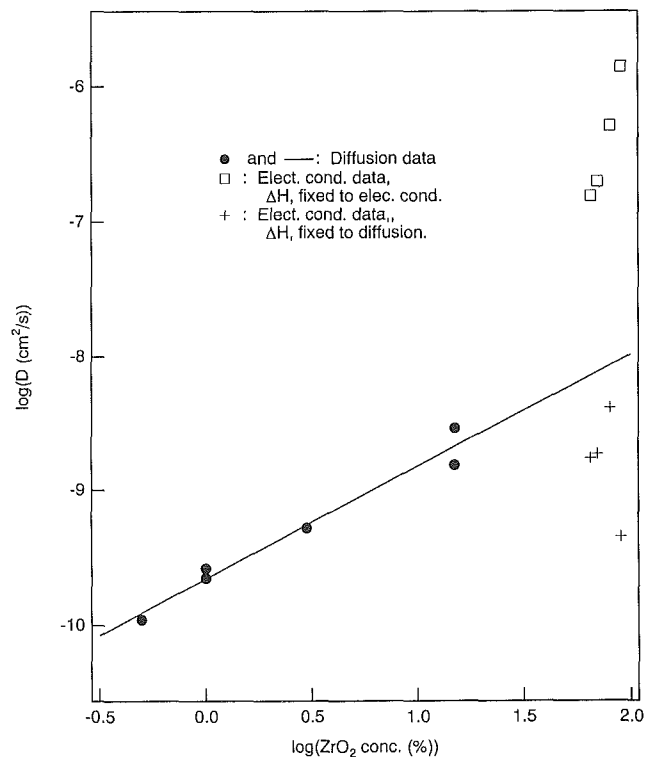
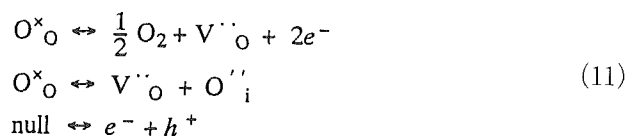


Fig. 13 Zirconia concentration dependence of oxygen diffusivity, comparing with the data from ionic conductivity of Ref. 4. □; direct data from ionic conductivity. +; expected data, assuming for activation energy to be 180kJ/mol, and pre-exponential factors to be fixed to the data for Ref.4.

合、実線で示される予測される値より小さなものとなった。ジルコニアの酸素イオン伝導において10%前後の添加量を境にイットリア側で急激に拡散係数が減少するのは、欠陥の会合による関与する酸素空孔量の減少にあるのではなく、活性化エネルギーが急速に大きくなったためであると結論できる。事実、イットリア添加試料では極大近辺で最も活性化エネルギーが小さく、この極大近辺以上にイットリア添加量を増すと80kJ/mol から130kJ/mol まで増大している⁹⁾。もちろんこの活性化エネルギーの増大はイットリア添加に起因するものであるが、なぜ大きくなるかについては本報告の実験範囲だけでは結論は出し得ない。さらに分子動力学的な考察等の理論的な計算も踏まえ理解する必要があると考えている。

(4) 無添加試料の拡散 最後に以上の議論を踏まえ無添加試料の拡散特性を検討する。

先に述べたように無添加の試料の活性化エネルギーは添加した材料の活性化エネルギーに比して大きな値を持っている。また、大石らは無添加試料の拡散係数の酸素分圧依存性について検討し、酸素分圧の増大するにしたがって拡散係数が増大することを報告している。このことは、無添加試料では不純物によらない本来的な格子間イオンが生成していることを示唆している¹⁰⁾。我々の無添加の試料と彼らの無添加試料での値が一致したのは、偶然的に不純物レベルが一致したわけではなく、本質的な特性を表していたためと考えると良く理解できる。ところで、格子間イオンは次式にしたがって生成する。



この式より格子間酸素濃度は次のような酸素濃度依存性を持つこととなり、拡散係数の正の酸素分圧依存性を理解することができる。

$$[\text{O}^{\prime\prime}\text{i}] = K_{i2} \cdot P^{1/2}\text{O}_2 \quad (12)$$

一方、各温度でジルコニア組成依存性が比例するものとして考えると、無添加の格子間イオン濃度を推定することができる。ただし、活性化エネルギーの違いの影響は小さいものと仮定する必要がある。Fig. 14 にこの解析例を示した。この場合には Zr が70ppm に

相当し、(4)式より35ppm の格子間イオンとなる。各温度で計算した結果を Fig. 15に示した。この欠陥量の温度依存性は次式で表せる。

$$[\text{O}^{\prime\prime}\text{i}] = 2.1 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-63.9 (\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (13)$$

このエネルギーは(12)式のエンタルピーに相当すると考えられる。Odier らの結果²¹⁾にしたがえばこの値は183kJ/mol となり、ここでの実験値に比してかなり小さな値となる。この差については実験法方の違いによる対象欠陥の差異等に起因すると考えられるが、さらに検討していく必要がある。

欠陥量と実験結果に述べた無添加の拡散係数の温度依存性から、格子間イオンの拡散係数を求めることができるが、これについても同様に Fig. 15に記した。格子間酸素イオン拡散係数の温度依存性は次式で表せる。

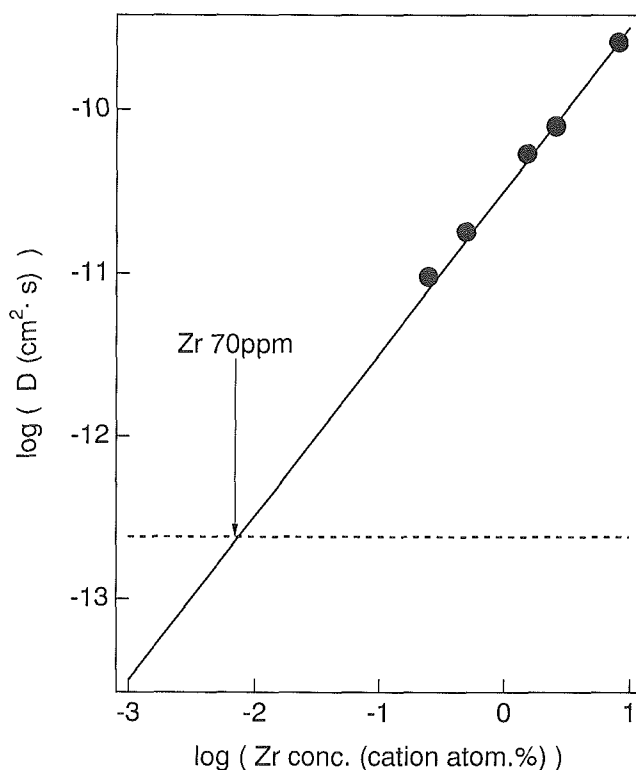


Fig. 14 Procedure of obtaining the expected values of interstitial oxygen ion concentrations in non-doped samples. Dotted line; level for non-doped sample. Solid line; proportional relation of oxygen diffusion coefficient to zirconia concentration. Oxygen interstitial ion concentration, corresponding to the amount of zirconia concentration at the cross point.

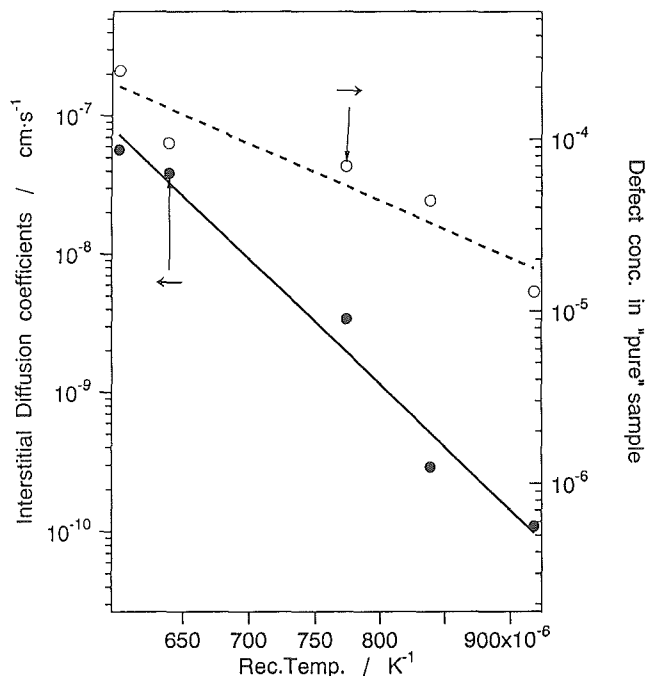


Fig. 15 Interstitial oxide ion concentration and diffusion coefficients of oxygen interstitial ion defect, using the corresponding interstitial ions and diffusion coefficients of oxide ions. ○ and dashed line; temperature dependence of interstitial ion concentration. ● and solid line; temperature dependence of defect diffusion coefficient.

$$D_D = 2.1 \times 10^{-2} \cdot \exp \left(\frac{-176.2 \text{ (kJ/mol)}}{RT} \right) \quad (14)$$

この活性化エネルギーはジルコニア添加試料のほぼ平均値となっている。これは、ジルコニア添加試料の活性化エネルギーが移動のエネルギーであるとした本報告の考え方を指示するものとなっている。

4. 1. 5 結言

Verneil 法で育成された Y_2O_3 - ZrO_2 系固溶体単結晶の酸素拡散係数を評価し、拡散機構、欠陥構造について論じた。試料には 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 15.0% の 6 種の濃度のジルコニア添加したものを用いた。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 拡散係数はジルコニウムイオン量に比例して増大した。これは格子間イオンが関与した拡散機構を媒介に拡散するためであると解釈された。

(2) イットリア中の酸素の移動エネルギーは平均 188 kJ/mol であることが判明した。

(3) ジルコニア側、すなわちイットリア安定化ジルコニアの電導度から算出した拡散係数は、本実験の延

長線上の値より大きな値をとる。この原因としては、欠陥同士の会合による酸素拡散に關与する欠陥の減少にあるのではなく、イットリア安定化ジルコニアの活性化エネルギーがイットリアのそれに比して小さいためであると結論された。

(4) 無添加試料では 240 kJ/mol と大きな活性化エネルギーを持っているが、これは格子間イオンの生成エネルギー、64 kJ/mol のエネルギーが移動のエネルギーに加算された結果であると考えられる。

参考文献

- 1) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structure," Vol.1; chapter 5.
- 2) 例え M. Foex and J-P. Traverse, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 4, 429-53 (1969)
- 3) R.J. Bratton, J. Am. Ceram. Soc., 52, 213 (1966)
- 4) J.F. Baumard and P. Abelard, Adv. in Ceram., 12, 555 (1984)
- 5) N.W. Tallan and R.W. Vest, J. Am. Ceram. Soc., 49, 401 (1966).
- 6) C.D. Wirkus, M.F. Berard, and D.R. Wider, J. Am. Ceram. Soc., 50, 113 (1967)
- 7) M.F. Berard, C.D. Wirkus, and D.R. Wider, J. Am. Ceram. Soc., 51, 643 (1968)
- 8) K. Ando, Y. Oishi, and Y. Hidaka, J. Chem. Phys., 65, 2751 (1976)
- 9) K. Ando, Y. Oishi, H. Hase, and K. Kitazawa, J. Am. Ceram. Soc., 66, C-222 (1983)
- 10) K. Ando and Y. Oishi, in "Transport in Nonstoichiometric Compounds," ed. by G. Simkovich and V.S. Stobican, pp. 203-15 (Plenum Publ. Corp, 1985)
- 11) K. Kitazawa, K. Nagashima, T. Mizutani, K. Fueki, and T. Mukaibo, J. Cryst. Growth., 39, 211-15 (1977)
- 12) T. Oishi, H. Teshima, K. Ohata, H. Izumi, S. Kawamoto, T. Morishita, and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett., 59, 1902-04 (1991)
- 13) H. Haneda and C. Monty, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1153-57 (1989).
- 14) J. Crank, "The Mathematic of Diffusion," p.30 (Oxford Academic Press, 1955).
- 15) M.F. Berad and D.R. Wilder, J. Am. Ceram. Soc., 52, 85-88 (1969)
- 16) Y. Oishi, Y. Sakka, and K. Ando, J. Nucl. Mater., 96, 23-28 (1981)
- 17) Y. Sakka, Y. Oishi, and K. Ando, J. Mater. Sci., 17, 3101-105 (1982)

- 18) Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, and S. Morita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2610-14 (1991)
- 19) W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D.C. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 393-98 (1959)
- 20) L.A. Simpson and R.E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 139-44 (1966)
- 21) Y. Ikuma, K. Komatsu, and W. Komatsu, *Adv. in Ceram.*, **24B**, 749-58 (1988)
- 22) P. Odier, J-P. Loup, and A.M. Anthony, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **8**, 243 (1971). Table heading

4. 2 透明性イットリウム アウミニウムガーネット (YAG) セラミックスの酸素トレーサー拡散

4. 2. 1 緒言

Y_2O_3 を含む系において、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 系と共に $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系は応用上重要なものの一つと考えられている。 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系への関心は光学材料あるいは高温セラミックスとしての応用を端緒としている。立方晶系に属する $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) は単結晶の形態で固体レーザーのホスト材料として古くから用いられている。近年 YAG の透明セラミックスが作製できることが見出され、にわかに光学セラミックスへの利用が期待されるようになってきた¹⁻⁵⁾。また高温強度が優れていることから、窒化ケイ素のような非酸化物の構造セラミックスの添加剤として用いられている。

$Y_2O_3-Al_2O_3$ 系では三つの相が確認されている。すなわちガーネット構造を持つ $Y_3Al_5O_{12}$ (以後 YAG と称する)、ペロブスカイト構造を持つ $YAlO_3$ (YAM) と monoclinic の構造である $Y_4Al_2O_9$ である⁶⁾。最近、本系で幾つかの報告がなわれているが⁷⁻¹²⁾、Mah et al. は本系での化合物の中でアルミナと YAG の熱膨張係数が似通っておりまた互いに固溶もしないことから、アルミナとの相性が非常によいと報告している^{9,10)}。また Parthasarathy らのグループ¹²⁾で高温クリープ特性が測定されていることから判るように、非酸化物系への添加剤としての役割だけでなくそれ自身の高温材料としての応用への興味も急速に高まっている。

焼結やクリープは拡散現象に支配されることが多く、拡散係数に関する情報はこれらの現象理解にあたって必要不可欠な特性と位置付けられる。光学的な特性も点欠陥に影響されることから拡散係数の評価は極めて重要な課題となっている。我々はすでに単結晶 YAG の酸素拡散¹³⁾と多結晶 YAG セラミックスにおける粒界拡散効果²⁾について報告している。一方、単結晶においても添加物や組成の変動あるいはその結果と

して生じる欠陥構造はその特性のパラメーターの1つとなっている。本系においては焼結助剤として Si を用いることが多く²⁾、この元素の効果と組成バランスの効果を明らかにすることは特に大切である。今回の報告では添加物、主に Si の酸素拡散に対する影響について報告するとともに、組成比のズレによる粒界構造の変化あるいはバルク欠陥構造についても議論する。

4. 2. 2 実験

(1) 試料作製 透明性 YAG セラミックスは均一沈殿法による粉体を用いて合成した。添加剤の影響を調べるために、シリコン 200ppm を添加したものも一部使用した。粉体をペレットに成型した後、真空下、一昼夜、1973K で焼結させた。透明焼結体作製のフローを Fig. 16 に示した。また今回使用した透明 YAG セラミックスの写真を Fig. 17 に示した。写真に見るよう

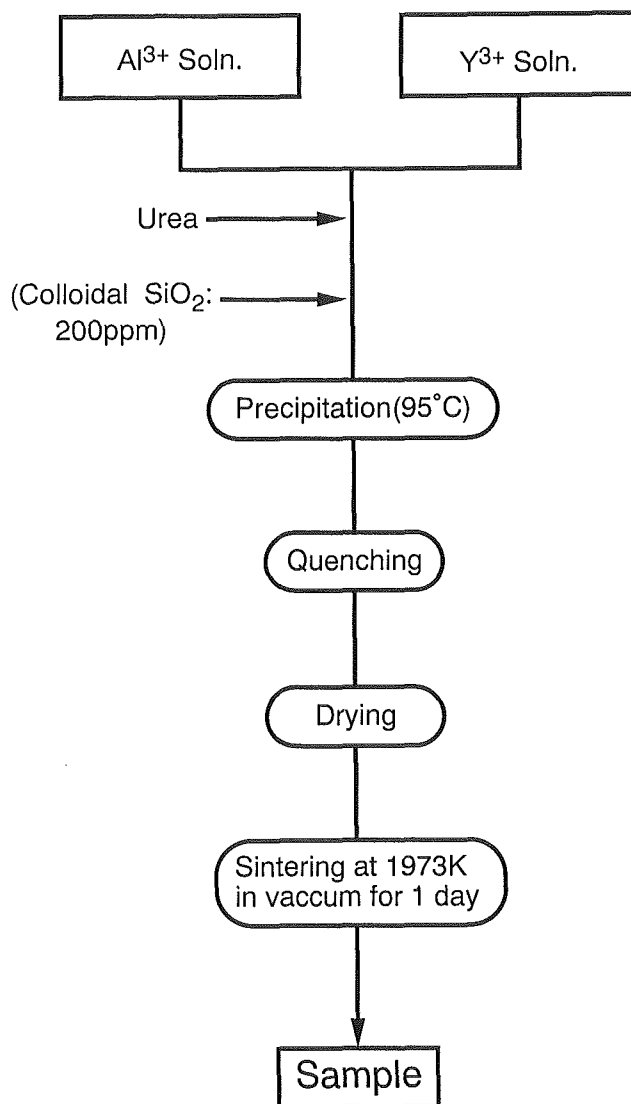


Fig. 16 Schematic flow of powders and sintered bodies.

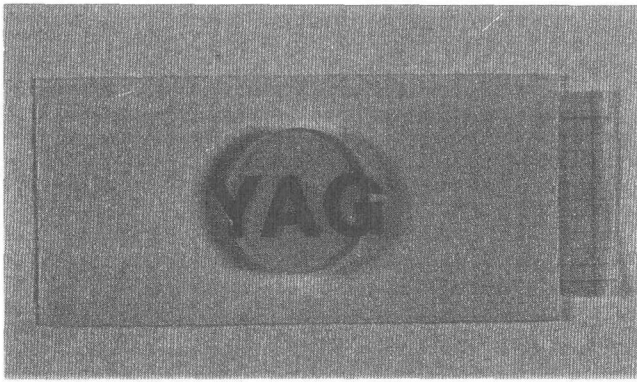


Fig. 17 Transparent YAG ceramics for oxygen diffusion experiments.

に、粒界拡散の評価に障害となるような気孔が全く見られない。ほぼ理論密度となった焼結体を $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ に切断し、アルミナペーストで鏡面研磨を施した。アルコールで洗浄した後、試料の一部を空气中12時間、1673Kでアニールをおこなった。熱処理によって試料の透光性が多少減少したが、これは後の欠陥構造の議論の関係からキーとなる事象である。 Y_2O_3 過剰試料を加熱したものでは、三重点にイットリウムリッチな相の析出がSIMSにより認められたが、本相はx線顕微鏡¹⁴⁾の同定によればYAP相であることが明らかになっている。また比較のために単結晶YAGを用いたが、これはチョクラスキー法により育成したものである¹⁵⁾。本単結晶は窒素雰囲気下、引き上げ速度は0.6mm/hrで行った。単結晶YAGについても多結晶と同様の形状に加工した。

(2) 酸素拡散の評価 研磨と洗浄後、酸素拡散実験を行った。実験方法については本報告書の他所に記述したものと同様である。試料を気相-固相交換装置の中に詰め、系を $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ に真空引きを施した。その後、濃縮 ^{18}O を導入した(171hPa)。RF加熱により所定拡散温度まで上昇させ、一定時間保持した。拡散実験は1200秒から18000秒間、1373Kから1658Kまで同位体交換反応(拡散焼鈍)をおこなった。拡散アニール終了後、試料を急冷した。

酸素トレーサー拡散実験終了後、200 Å の金薄膜を試料表面にコートし拡散の測定試料とした。 ^{18}O イオンの拡散プロファイルは2次イオン質量分析計(SIMS Cameca IMS-4F)により評価した。10kVの電圧で加速した $^{133}Cs^+$ を一次イオンに使用し、試料表面に照射した。一次ビームは試料表面に $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の大きさになるように走査した。また分析中は垂直入射型の電子銃により帯電を中和した。二次イオンの測定範囲は

Dynamic Transfer System(走査範囲の40%)によって制限した。この操作によりエッジ効果による誤差を最小に押さえることができる。このエリアから得られた二次イオン強度はElectron Multiplier(EM)によって計測した。測定した二次イオンは $^{16}O^-$ と $^{18}O^-$ である。今回の試料では同位体の空間的分布情報がキーとなるため、酸素トレーサーの3次元分布を評価した。チャンネルプレート上に投影された $^{18}O^-$ と $^{16}O^-$ の二次イオン像を、Resistive Anode Encoder(RAE)を用いて数値化されたデータを収集、記憶させた。最後にスパッタクレーターはDektak3030 Profilometerを用いて深さを計測した。分析中スパッタリング速度は一定に保たれているため、スパッタ時間と最終的なクレーター深さから厚み方向の同位体分析が可能となる。

通常、多結晶試料での拡散プロファイルは2つの領域に分かれる。つまり、表面近傍の高濃度部分は体積拡散の寄与分で、Tail Curve部分は粒界拡散の寄与分である。表面付近の体積拡散の寄与部分は表面濃度一定に対する拡散式の解¹⁶⁾である次式を用いて整理した。

$$\frac{(C - C_{bg})}{(C_s - C_{bg})} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_V \cdot t}}\right) \quad (15)$$

ここで、 C は深さ x での ^{18}O の濃度、 C_{bg} は初期濃度、 C_s は ^{18}O の表面濃度である。式(15)はガス相と結晶表面間では平衡であると仮定しているため C_s 値は定数とみなすことができる。 D_V と t は体積拡散係数とアニール時間である。

粒界拡散係数はLe Claireの粒界モデル¹⁷⁾から決定した。すなわち、

$$\delta \cdot D_{gb} = 0.66 \left(-\frac{\partial(\ln C)}{\partial(x^{6/5})} \right)^{-5/3} \cdot \sqrt{\frac{4D_V}{t}} \quad (16)$$

ここで、 δ と D_{gb} は粒界幅と粒界拡散係数である。SIMSによって得られる深部の値を用い、濃度の対数を深さの $6/5$ 乗に対してプロットしたスロープより δD_{gb} を決定した。

4. 2. 3 結果及び考察

(1) 粒界の特徴 粒界の構造と組成についての測定を2つの試料でおこなった。つまり、2% Y_2O_3 過剰と0.5% Al_2O_3 過剰試料である。これらは本研究で使った試料の両端の組成である。

2% Y_2O_3 過剰試料の粒界の高分解能電子顕微鏡写真をFig. 18(A)に示す。この写真にみるように、粒内

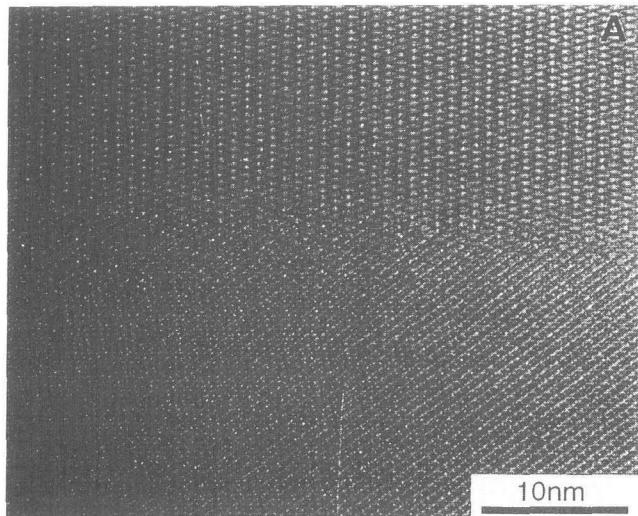
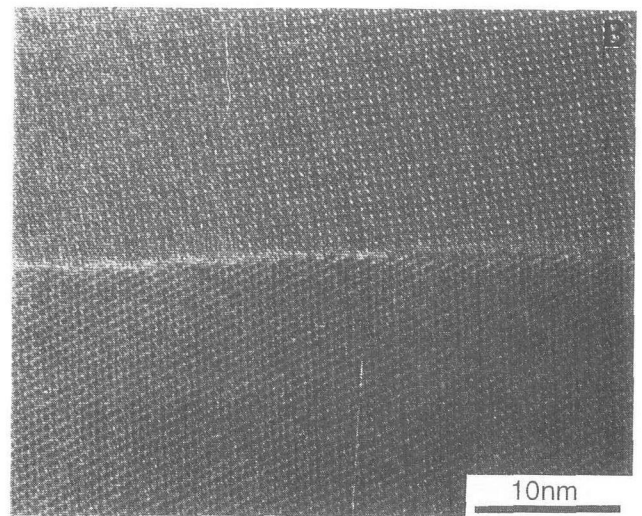


Fig. 18 TEM lattice images of YAG ceramics.
(A) 2% Y_2O_3 excess sample. No secondary phase, observed along grain boundary.



(B) 0.5% Al_2O_3 excess sample. Amorphous phase, observed along grain boundary.

から粒界まで明瞭な格子像が連なっている。イットリア過剰の組成のYAGの粒界には全く第2相の形跡はない。過剰のイットリウムイオンの一部はペロブスカイト相(YAP)相を形成し、これが三重点に存在していることが明確に観察された。

Al_2O_3 過剰試料の粒界の高分解能電子顕微鏡写真をFig. 18(B)を示す。この試料では粒界近傍に1～2 nm程度の不明瞭な部分が存在しており、格子像は粒界まで連続していない。これは粒界近傍に非晶質な第二相の存在を示唆するものである。この部分には分析電子顕微鏡検出限界の範囲内では、不純物は検出されなかった。また、 Al_2O_3 過剰試料では孤立したアルミナ粒子が見られることが本試料の特徴であるが、この粒子は主に三重点に存在し、まれに粒界にも見出された。

試料に添加した微量なシリカの分布評価にはSIMSが有効である。2% Y_2O_3 過剰と0.5% Al_2O_3 過剰試料における ^{28}Si -イオン像をそれぞれFig. 19(A)と(B)に示した。本分布は表面から1.2 μm の深さに相当している。明るい部分が28amuの質量数を持つイオンが存在している部分である。ここで“ ^{28}Si -イオン”とせず、“28amuの質量数イオン”と言った意味は、28amuの質量数を持つ妨害イオンが考えられるからである。YAGではアルミニウムが主成分であるため、妨害イオンとして $^{27}\text{Al}^+\text{H}$ (28amu)の可能性が強い。この事を検証するため ^{30}Si -に相当する30amuのイオン像を評価したところ28amuイオン像と全く一致したため、Fig. 19のイオン像は $^{27}\text{Al}^+\text{H}$ ではなく ^{28}Si -のそれに

相当していると断定した。

以上のように ^{28}Si -イオン像はそれぞれの試料のシリコン分布を反映している。2% Y_2O_3 過剰試料の ^{28}Si -像を示しているFig. 17(A)によれば、高い ^{28}Si -イオンは焼結過程で形成した第二相、すなわちYAP相に濃縮されている。

一方、0.5% Al_2O_3 過剰試料の ^{28}Si -イオン像をFig. 19(B)にからわかるように、 ^{28}Si -イオン強度は粒界に相当する部分で強く、粒界にシリコン過剰相が存在していることを示している。

結果をまとめると：

- (1) Y_2O_3 過剰試料に関しては、シリコンを含むYAPが三重点に存在し、粒界にはシリコンの偏析がない；
- (2) Al_2O_3 過剰試料に関しては、アルミナが主に三重点に存在するがシリコンを含有せず、過剰シリコンは非晶質相として粒界に存在する相に多く固溶していた。

粒界ならびに三重点での第二相の存在は焼結中にわずかな液相が存在したことの痕跡であると考えている。一般に、液相の存在は焼結温度で物質移動を助長するために重要である。本実験の場合、焼結の初期では不純物シリカはGetterである過剰組成とともに液相を形成し、YAG粒子を取り囲む。焼結後期にYAG粒子の成長が進行し、わずかな液相から第二相、すなわち Y_2O_3 過剰試料ではYAP、 Al_2O_3 過剰試料ではアルミナの生成し成長すると考えられる。

次に、 Y_2O_3 過剰試料と Al_2O_3 過剰試料で得られた結果から類推されるシリコン不純物と第二相との関係について検討する。

(1) Y_2O_3 過剰試料においては、シリコンが第二相である YAP に濃縮される傾向にあることが明らかになっている (Fig. 19 (A))。すなわち、液相から YAP が析出しそれとともにシリコンを取り込むため YAP 近くの液相量を減少させる。粒界に存在する液相は、粒界拡散によって次々に YAP に取り込まれ、その結果として粒界は清浄化されたものと解釈される。

(2) Al_2O_3 過剰試料においては、シリコンは粒界に分布し非晶質相を形成している (Fig. 17B), Fig. 19 (B))。この組成における第二相のアルミナにはシリコンが含まれていないことから、アルミナにはシリコンはほとんど固溶しないと考えられる。すなわち、アルミナが液相成分を取り込む力無いため、シリコン過剰相は粒界に残留してしまう。今回の結果は液相から生じる第 2 の固相 (すなわちアルミナと YAP) と不純物 (ここではシリコンを含む液相) との関係が粒界構造に強い影響を与え得る 1 つの典型をしめしていると考えている。

第 2 固相と不純物との関係では、以前、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 安定化ジルコニアに焼結助剤としてアルミナ不純物を加えた系の研究が Butler and Drennan によってなされている¹⁸⁾。彼らの場合ではアルミナはシリカのスカベンジャーとして機能し、粒界を清浄にする効果があるとしている。すなわちアルミナにもゲッター効果があることとなるが、液相の組成や周囲の主固相との関係で議論されるべき問題であると考えている。

(2) 酸素トレーサー拡散 2 % Y_2O_3 過剰と 0.5 % Al_2O_3 過剰試料の ^{18}O -イオン像を Fig. 20 (A) と (B) に示した。この像は表面から約 2 μm の深さの同位体分布を示しており、0.5 % Al_2O_3 過剰試料では典型的な粒界拡散のイメージを示している。一方、図に見るように 2 % Y_2O_3 過剰試料では粒界拡散の証拠は得られなかった。

Fig. 20 に示したような RAE 像は三次元情報が記憶されているため、像の各部分の深さ方向分布を独立に知ることができる。0.5 % Al_2O_3 過剰試料について、Fig. 20 (B) 中の四角で囲った二つの部分の ^{18}O -拡散プロファイル結果を Fig. 21 に示す。図から判るように、粒界近傍のデータでは粒界拡散の影響を受け深部がバルクの同位体濃度より高くなっている。バルクのデータに式 (15) を適用して体積拡散係数、 D_v を求めた。また、粒界部の深部のデータからは (16) 式を使い粒界拡散、 D_{gb} と粒界幅、 δ の積、 δD_{gb} を得た。ここで言い添えておけば、解析方法では δD_{gb} の分離はできない。今回得られた D_v 及び δD_{gb} の温度依存性を Table. 1 に示した。また、Fig. 22 に全てまとめて図示した。

(A) 体積拡散：

定比からズレた組成では焼鈍によって失透現象が観測されることは既に述べた。この焼鈍時における酸素欠陥の消長について検討するため、同位体交換反応前の熱処理が酸素拡散係数に及ぼす影響について評価した。

Fig. 22 に見るように YAG 定比組成と Al_2O_3 過剰試料に関しては、拡散前の熱処理によって酸素拡散係数

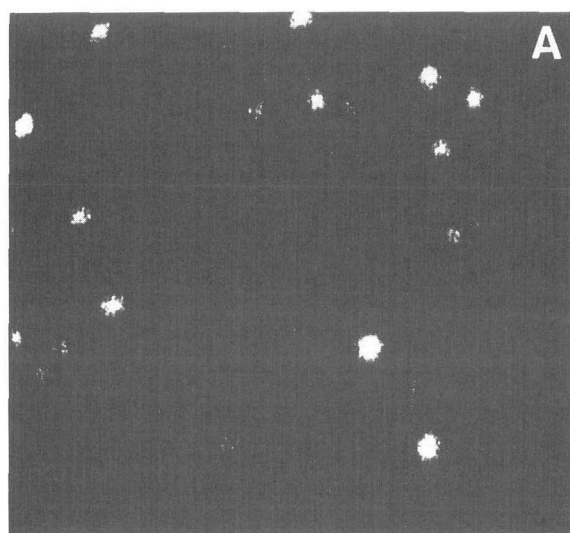


Fig. 19 ^{28}Si - SIMS ion images about 1.2mm depth from sample surfaces.
(A) 2 % Y_2O_3 excess sample. Silicon ions, concentrated in perovskite phases (YAP) at triple points.



(B) 0.5 % Al_2O_3 excess sample. Silicon ions, precipitated along grain boundaries.

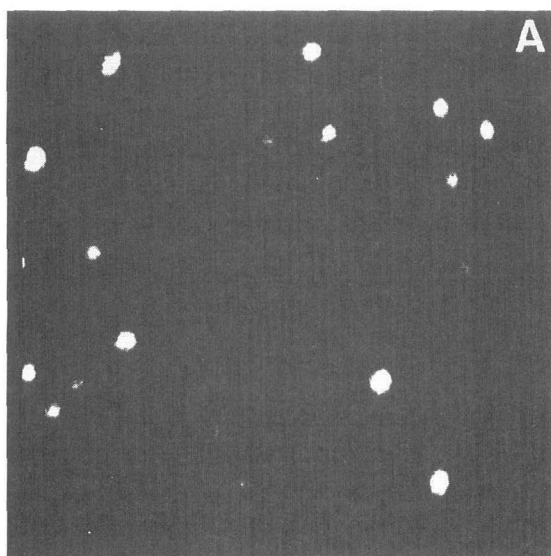
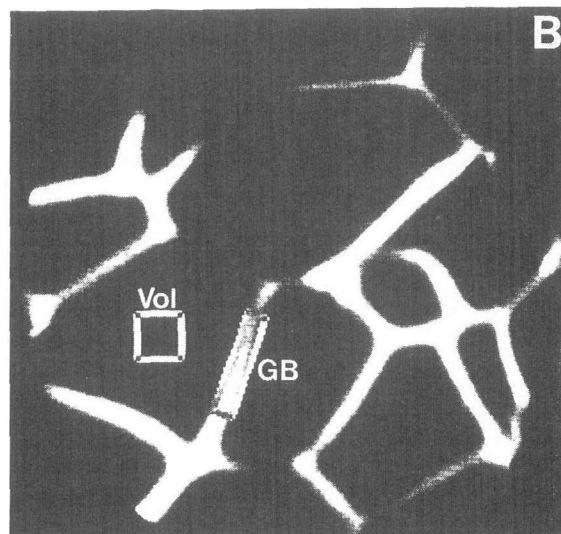


Fig. 20 $^{18}\text{O}^-$ SIMS ion images about 1.2mm depth from sample surfaces.

(A) 2 % Y_2O_3 excess sample. Oxygen isotope ions ($^{18}\text{O}^-$), preferentially diffusing at perovskite phase (YAP).



(B) 0.5 % Al_2O_3 excess sample. Oxygen isotope ions ($^{18}\text{O}^-$), preferentially diffusing along grain boundaries.

Area of Vol and GB in (B), analyzing the depth profiles after getting three dimension ion distributions. (see Fig 1.5)

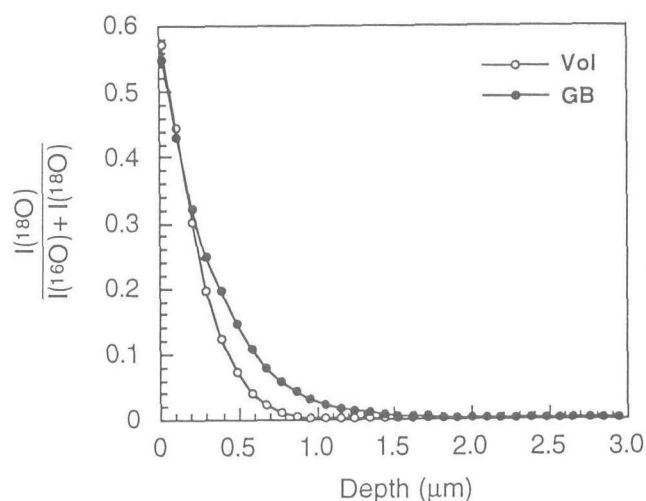


Fig. 21 Typical depth profiles of oxygen isotope ion ($^{18}\text{O}^-$). Diffusion annealing time; 1200s, diffusion temperature; 1658K. Open symbols, the contribution of volume diffusion, and closed symbols; containing the contribution of grain boundary diffusion, calculated using the three dimensional data of part of 'Vol' and 'GB' in Fig. 1.5, respectively.

は約1桁程度減少する。同位体交換反応前の熱処理の有無による拡散係数の差は拡散温度の増加に伴ってほぼ同様なやや拡大する傾向にある。一方、 Y_2O_3 過剰試料に関しても熱処理は拡散係数を抑える効果があるものの、拡散係数の差は低温度側で大きくなる。何れにしても熱処理した試料においては酸素体積拡散係数は

Table 2 Parameters for temperature dependencies of oxide ion diffusion characteristic.

Samples	Volume diffusion		Grain boundary diffusion	
	D_v (m^2/s)	Q (kJ/mol)	D_g (m^2/s)	Q (kJ/mol)
Non-annealed				
2% Y_2O_3 excess	5.8×10^{-10}	259.6		
1% Y_2O_3 excess	7.7×10^{-11}	223.9		
Stoichiometric	4.3×10^{-8}	304.1	2.1×10^{-10}	393.8
0.5% Al_2O_3 excess	3.9	519.4	1.24×10^{-2}	688.8
Annealed*				
2% Y_2O_3 過剰	2.1×10^{-7}	348.2		
1% Y_2O_3 過剰	2.2×10^{-9}	286.1		
定比	2.6×10^{-10}	265.8	1.1×10^{-8}	463.9
0.5% Al_2O_3 過剰	2.3×10^{-5}	408.5	5.6×10^{-9}	459.2

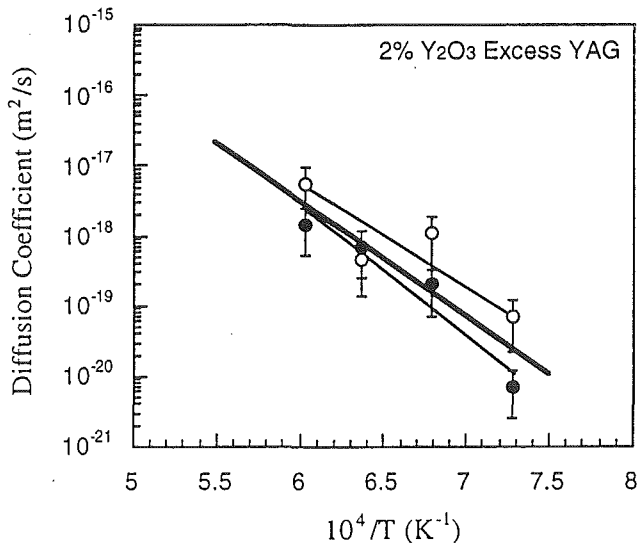
* annealed at 1673K for 12 h in air before diffusion experiments.

Parameters for temperature dependencies of oxide ion diffusion characteristic.

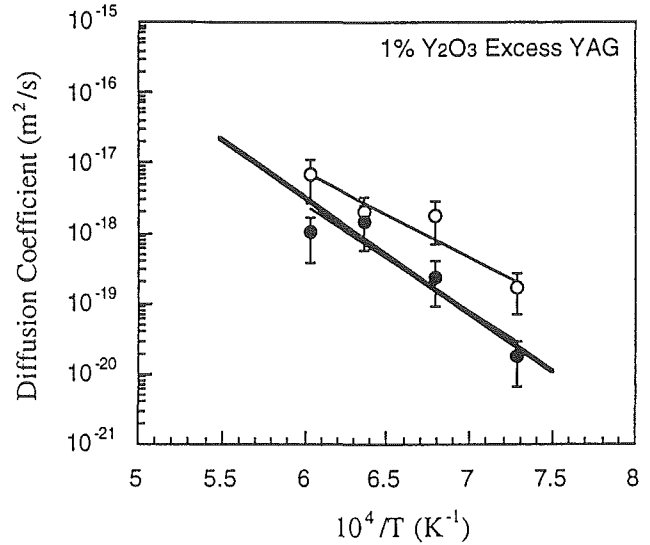
$$\left(\begin{array}{l} D_v = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ D_g = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right)$$

全て単結晶中の酸素拡散の結果に近い値となった。

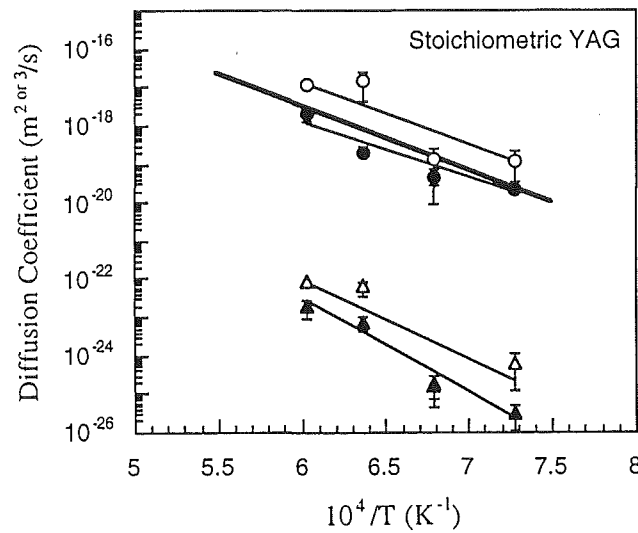
熱処理と未処理試料の D_v の違いは研磨によって表面付近に導入された欠陥の回復または焼結時に導入された欠陥の回復として説明される。研磨による欠陥の回復について、これはアルミナ^{19,20)}やマグネシア単結晶中²¹⁾の拡散でその効果が示されている。RAEを用いた解析では、イオン像の観察からどこが高速拡散路としての役割を果たしているかを確認できる利点がある。例えば、チタン酸ストロンチウムバイクリスタルの解析ではその判定をイオン像上で行っている。今回



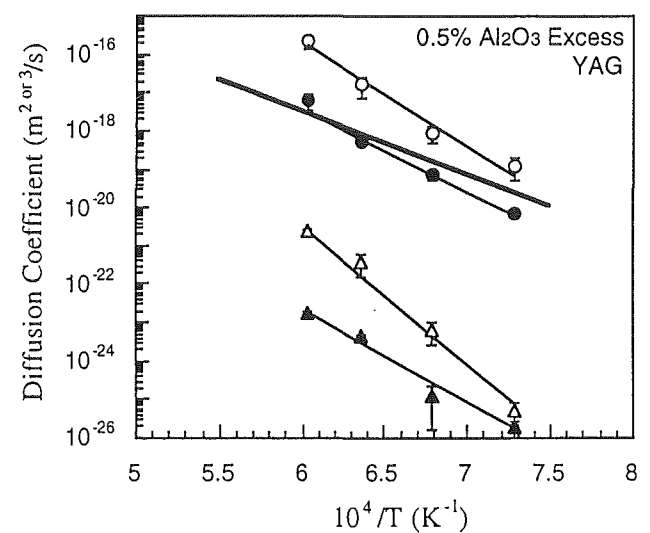
(A)



(B)



(C)



(D)

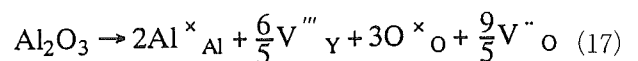
Fig. 22 Temperature dependence of volume diffusion coefficients, DV and the products of grain boundary diffusion coefficients, Dgb to grain boundary widths, d. Open symbols, samples, non-annealed before diffusion experiment, and closed symbols, annealed-sample. Circles, DV and triangles, dDgb, respectively

の研究でも、 D_v が ^{18}O -イメージのから拡散プロファイルを決めたが、試料表面近傍の ^{18}O イオンの高速拡散路の証拠を ^{18}O イオンのイメージ中には見い出すことはできなかった。従って熱処理試料が小さな拡散係数を示したのは機械的なダメージの回復にあるとは考えにくい。

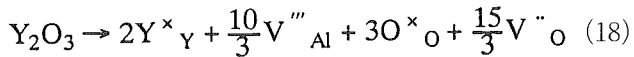
もう一つの可能性としては焼結時に導入された欠陥の回復である。前のセクションで記述した通り、焼結過程では、粒子間液相は YAG 粒子と二次粒子に対してわずかな作用を及ぼすことは避けられないと考えられる。相平衡図によれば YAG と同じガーネット構造のガドリニウム・ガリウム・ガーネット (GGG)^{23,24)} は相図に広い固溶領域を示す。このような YAG の固溶域は見い出されていないが、ガーネット構造として

は幾分かの固溶域を許容する可能性を示唆すると考えられる。本研究の場合、過剰組成で合成した YAG は粒子と粒子間液相との間の化学反応によって YAG からの組成ズレを持つと仮定すると、次の反応が考えられる。

Al_2O_3 過剰試料に対しては次のモデルが考えられる。ただし、ここでは陽イオン同士の交換、あるいは格子間イオンの存在は無視して考えている。



同様に Y_2O_3 過剰試料に対しては、つぎのようになる。



一方これまでの研究により、酸素イオンの拡散は空孔機構を介したものであることが明らかになっている¹³⁾。ここでは陽イオン同士の交換、あるいは格子間イオンを無視しているが、酸素空孔の消長に関しては上式が常に成り立つ。すなわち、(17)式あるいは(18)式の両方の反応で酸素空孔濃度は増加する。一般に拡散の関与する欠陥量に拡散係数は比例することから、(17)式(18)式が示すところによれば、陽イオン組成比のズレによって酸素拡散係数を増加す傾向にある。熱処理により反応式が左辺の方向に起こり欠陥が回復することにより酸素拡散係数は小さくなる。熱処理によってYAGの透光性が減少することを考えれば試料内で相当の反応が起こっていることは明確であると考えている。

(B) 粒界拡散

Y_2O_3 過剰試料ではイメージが得られなかったことから粒界は酸素の高速拡散路の役割は果たしていない。したがって、今回の研究で δD_{gb} は得られていない。Fig. 19(A)とFig. 19(B)の結果から、高強度の ^{18}O の位置とシリコンの位置は良く一致している。それらのイメージはこの試料中の第二相を構成しているYAP相が ^{18}O 拡散のための高速拡散路として作用することの証拠となっている。Yamaneらは²⁵⁾DSCを用いてYAPに対して可逆的な熱相転移を観測した。熱相転移によってYAP中にクラックや双晶界面が生じる。それゆえに高拡散路は粒界よりもむしろYAGとYAPとの間、もしくはクラックや双晶界面が高速拡散路としての役割を果たす可能性がある。また、ペロブスカイトは酸素の高イオン導電体として知られており、それ故常にガーネット構造より大きな拡散係数を示す。高速拡散路としてYAP相が作用する機構としては上記のいずれかであると考えられるが、本実験で使ったSIMSの空間分解能の範囲ではどちらの機構が働いているかは確認できなかった。また、2% Y_2O_3 添加試料においても同様の結果となったことから、イットリア側における典型的な現象であるといえる。

ストイキオメトリーと0.5% Al_2O_3 過剰試料ではFig. 19に示すように粒界拡散を示す典型的なイメージが得られた。この結果に(16)式を適用して、 δ 粒界幅、 D_{gb} と粒界拡散係数、 δD_{gb} の積、を求めた。Fig. 2にストイキオメトリーと0.5% Al_2O_3 過剰試料の δD_{gb} を体積拡散係数とともにプロットした。定比と0.5% Al_2O_3

過剰試料共、 δD_{gb} の値は熱処理により著しく減少することがわかった。特に、この効果は0.5% Al_2O_3 過剰試料中で効果が大きい。一般的に粒界の空孔濃度は、格子中の濃度と異なり常に急速な粒界拡散がおこすだけの十分な量が存在する。定比試料の粒界拡散は上記の理由によって説明することもできる。しかしながら、過剰試料の粒界拡散については焼結中の粒界の履歴をも考慮する必要がある。 Y_2O_3 過剰試料にはシリコン過剰の第二相(YAP)が粒内や三重点に存在し、粒界構造はクリアーである。一方、 Al_2O_3 過剰試料には粒界にSiの偏析と Al_2O_3 の析出が観察されている。 Y_2O_3 過剰に粒界はシリコンの偏析は無く清浄である。一方、 Al_2O_3 側の試料では粒界にシリコンを含んだ非晶質相が存在したことは既に述べた。この事と粒界拡散とは良い対応をなしており、シリコンイオンが粒界拡散に決定的な影響を及ぼしているものと考えられる。粒界近傍の非晶質相そのものが高速拡散路となるかあるいは非晶質相とYAG結晶相界面がその役割をはたすかは必ずしもはっきりしていない。もし前者だとすると焼鈍した際非晶質相は厚くなる傾向、すなわち粒界厚み、 δ が厚くなるため、 δD_{gb} のも大きくなる傾向にあるはず事実とは反している。何れにしても粒界拡散特性を明確にしていけるためには、焼鈍による粒界構造の変化、あるいはバルク欠陥濃度の変化、とりわけ粒界近傍での変化について究明していく必要があると考えている。

4. 2. 4 結言

透明YAGセラミックスの粒界構造と粒界拡散について検討した。これらのカチオン比(Y/Alで定比組成では3/5である)依存性を確かめる目的で2%イットリアリッチな組成から0.5%アルミナリッチな組成までの試料について行った。拡散実験前に焼鈍を行った試料では全ての組成で酸素体積拡散係数の減少が確認された。これは、過剰成分が拡散前焼鈍で析出し、その結果バルクの酸素空孔濃度が減少するものと結論された。イットリア過剰試料ではイットリアがシリコンイオンのスカベンジャーとしての役割をはたし、その結果、粒界は清浄化することが判明した。粒界が清浄化した結果であると考えているが、この試料では粒界における酸素イオンの優先的な拡散はみだされなかった。定比組成とアルミナリッチ試料においては粒界にシリコンの偏析が認められた。特にアルミナ過剰試料では粒界に1 nm程度の非晶質相の存在が確認された。この結果、これらの試料では優先的な酸

素粒界拡散が見出された。

参考文献

- 1) G. De With, pp. 2063-75 in High Tech. Ceramics, Edited by P. Vincenzini (Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, 1987)
- 2) H. Haneda, T. Yanagitani, M. Sekita, F. Okamura, and S. Shirasaki, pp.2401-9 in Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, Edited. P. Vincenzini (Elsevier Science Publishers B.V. 1991)
- 3) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, *J. Appl. Pys.*, **67**, 453-58 (1990)
- 4) M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, and T. Yanagitani, *J. Appl. Pys.*, **69**, 3709-18 (1991)
- 5) Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225-28 (1995)
- 6) S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne and B. Lent, *J. Mater. Sci.*, **9**, 527 (1974)
- 7) L. Caslavsky and D.W. Viechnicki, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1709 (1980)
- 8) M. Gervais, S. LeFloch, J.C. Rifflet, J. Coutures and J.P. Coutures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3166-68 (1992)
- 9) T Mah, T.A. Parthasarathy, and L.E. Matson, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, 1617-27 (1990)
- 10) T Mah and M.D. Petry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2006-9 (1992)
- 11) N.J. Hess, G.D. Maupin, L.A. Chick, D.S. Sunberg, D.E. McCreedy and T.R. Armstrong, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1873-78 (1994)
- 12) T.A. Parthasarathy, T Mah and K. Keller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1756-9 (1992)
- 13) H. Haneda, Y. Miyazawa and S. Shirasaki, *J. Cryst. Growth*, **68**, 581-8 (1984)
- 14) S. Shimomura, and H. Nakazawa, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.130: Chapter 7*, 579-582 (1993)
- 15) Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Homma, and S. Kimura, *Matr. Res. Bull.*, **13**, 675 (1975)
- 16) J. Crank, The Mathematics of Diffusion; Ch.3.3. Oxford University Press, London, U.K., p.414 (1975)
- 17) A.D. Le Claire, *Br. J. Appl. Pys.*, **14**, 351-56 (1963)
- 18) E.P. Butler and J. Drennan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 474-8 (1982)
- 19) Y. Oishi and W.D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33**, 480-6 (1960)
- 20) Y. Oishi, K. Ando, and Y. Kubota, *J. Chem. Phys.*, **73**, 1410-12 (1980)
- 21) I. Sakaguchi, H. Yurimoto and S. Sueno, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 712-715 (1992)
- 22) I. Sakaguchi, H. Haneda, A. Watanabe, S. Hishita and J. Tanaka, submitted to *J. Appl. Pys.*
- 23) J.R. Carruthers, M. Kokta, R.L. Barns and M. Grasso, *J. Cryst. Growth*, **19**, 204-8 (1973)
- 24) J. Nicolas, J. Coutures, J.P. Coutures and B. J. Boudot, *J. Solid St. Chem.* **52**, 101-13 (1984)
- 25) H. Yamane, M. Omori, A. Okubo and T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2382-84 (1993)

第5章 イットリア関連化合物の電気物性に関する研究

5. 1 緒言

固体の電気伝導は金属、半導体など、電子やホールが電荷担体となる場合が多いが、ある種のイオン性固体においては、イオンがおもな電荷担体となる。

こうした材質を固体イオン導電体とか固体電解質と称する。固体中の導電性で主役を勤める電子やホールに加えて、イオンの動きが加わると、こうしたイオンの移動は電子の移動と異なり物質の移動であること、そして元素によって移動の挙動が異なること、化学ポテンシャル勾配によって動くことなどの特徴があり、固体電池材料を初めとしたエネルギー材料、センサ材料、有機化合物合成用反応器などへの応用が検討され、広く利用が試みられている^{1,2)}。

5. 1. 1 セラミックスのイオン導電率

一般に、イオン導電率(σ)は(5-1)式のように表される。

$$\sigma = (At/T) \exp(-Ea/kT) \quad (5-1)$$

ここで、見かけの活性化エネルギー Ea は、移動のエンタルピー ΔH_m に相当し、

$$Ea = \Delta H_m \quad (5-2)$$

また、

$$At = f(z/6) \exp(\Delta S_m/k) \times (cq^2/k) n_c (1-n_c) a^2 \nu_o \quad (5-3)$$

ここで、 T : 絶対温度、 k : ボルツマン定数、 f : 幾何学的因子、 z : 導電イオンが占有可能なサイト数、 ΔS_m : 移動エンタルピー、 c : 導電イオンが占有可能なサイトの濃度、 q : 電荷、 n_c : 占有率、 a : サイト距離、 ν_o : 振動数である。

このことから、イオン導電率は導電イオンサイト数、空孔の濃度、移動度に支配されていることが分かる。また、導電イオンサイトにも幾つかのモデルが提案されており³⁾、その詳細については、本節ではふれないが、Fig. 1に代表例を示す。Fig. 1(a)の空孔点機構が最も一般的な機構であり、Fig. 1(b)の Exterstitial 機構は格子間サイトのみを利用する機構であり、一般に大きな導電率を得ることは難しいとされている。Fig. 1(c)の Interstitial 機構は、格子間サイトと空格子点サイトの両者を利用する機構であり、Fig. 1(d)の Cattapiller 機構は導電イオンが連続的、協力的に移

動する機構であり、 Ag^+ イオン導電体などにおいてモデルとして用いられることがある。

一方、イオンの移動度(μ)は、

$$\mu = (qa^2/kT) \nu_o \exp(-\Delta G_m/RT) \quad (5-4)$$

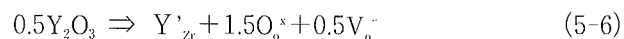
(a : サイト間距離、 ν_o : 振動数)

で表される。この移動度は、導電経路や結合状態により影響を受けるとされている。

以上のような、イオン導電率に関する背景をふまえて、以下に示すような酸化物固体電解質の提案が行われている。

5. 1. 2 従来の酸化物イオン導電性酸化物⁴⁾

従来の酸化物イオン導電性酸化物としては、その代表例として、 ZrO_2 があげられる。この ZrO_2 に Zr よりも低原子価の金属元素を固溶させ、酸素欠陥を(5-5)又は(5-6)式に示すような形で導入する。



ここで、 Ca''_{Zr} は Zr^{4+} の格子点を置換した Ca のイオンを表し、見かけ上マイナス2価の電荷('')を示す。また、 O_o^x は O^{2-} の格子点上の O^{2-} (電気的中性(x))を、また $V_o^{\cdot\cdot}$ は酸素イオン格子点の空孔(見かけ上プラス2価($\cdot\cdot$))を示す。

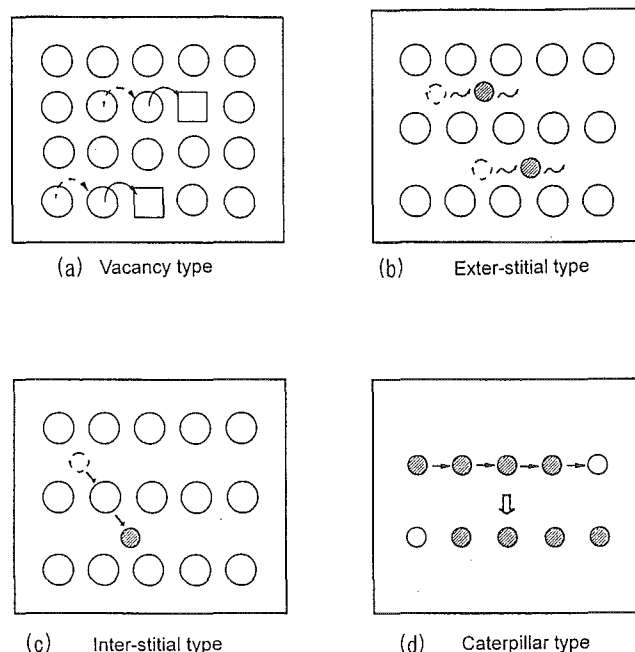


Fig. 1 Typical mechanisms of ionic conduction

酸化物イオン空孔 ($\text{V}_\text{O}^\cdot$) を少量導入することは、 O^{2-} の実質的なイオン半径を減少させることになり、相対的な Zr^{4+} のイオン半径を大きくすることにつながる。ことから、螢石構造の安定化をもたらすとも考えられる。

Fig. 2には、 ZrO_2 にZrよりも低原子価の金属元素を固溶させた酸化物の800℃の導電率とドーパントの添加量の関係を示す。Fig. 2において、ドーパントの添加量が増大するにしたがい、酸化物イオン空孔量が增大するために導電率は向上し、ほぼ20atm%前後で導電率の増加は頭打ちとなるか、減少する傾向を示す。このように導電率の酸化物イオン欠陥量依存性に最適値が存在する理由については、生成した欠陥どうしの相互作用により酸化物イオンの移動度が減少するからであるという説があるが、未だ不明な点が残されている。

5. 1. 3 導電率の酸素分圧依存性⁵⁾

前項までの議論はすべて、大気中での議論であるが、酸化物イオン導電体を電池やセンサに応用しようとする際には、酸化物イオン導電体自体が還元雰囲気下におかれるために、導電率の酸素分圧依存性について、検討する必要がある。一般に金属酸化物が還元雰囲気下において、Schottky 型のアニオン欠陥を生じる場合には、次式のように酸素欠陥を生ずるとともに、電子濃度が増大する (n 型半導性)。

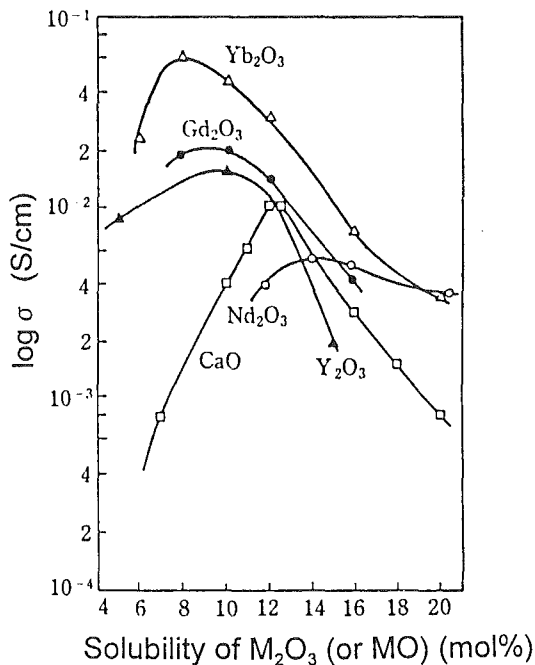
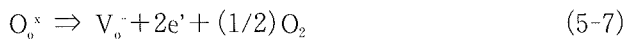


Fig. 2 Effect of additives on electrical conductivity of ZrO_2

この反応の平衡は、次式のように点欠陥に質量作用の法則をあてはめて計算される。

$$[\text{V}_\text{O}^\cdot][\text{e}^-]^2/\text{Po}_2^{1/2} = \text{Ke} \quad (5-8)$$

(Ke は平衡定数)

$$[\text{e}^-] = [\text{V}_\text{O}^\cdot]^{1/2} \text{Ke}^{1/2} \text{Po}_2^{-1/4} \quad (5-9)$$

このように、電子濃度は酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例し、電子の移動度自体が酸素分圧の影響が小さいと考えられることから、電子伝導も $\text{Po}_2^{-1/4}$ に比例して増大することになる。またその逆に、酸化雰囲気下において Schottky 型の欠陥を作る場合には、ホールが生成し、



という反応を考えて質量作用の式にあてはめることで、同様に考えることができるので、

$$[\text{O}_\text{i}'']^2 [\text{h}^\cdot] = \text{Kp} \quad (5-11)$$

(Kp は平衡定数)

$$[\text{h}^\cdot] \propto \text{Po}_2^{1/4} \quad (5-12)$$

このように、ホール伝導は、電子伝導とは逆に $\text{Po}_2^{1/4}$ に比例して増大することになる。

一方、 Y_2O_3 のように、Frenkel 型のカチオン欠陥 (5-13) やアニオン欠陥 (5-14) を考える場合には、



上記の Schottky 型欠陥の場合同様、低温、還元雰囲気下では n 型半導性を、高温、酸化雰囲気下では p 型半導性を示し、

n 型の場合 ; $[\text{e}^-] \propto [\text{V}_\text{O}^\cdot]$

(5-8) 式より

$$[\text{e}^-]^3 \text{Po}_2^{1/2} = \text{Ke}$$

$$[\text{e}^-] \propto \text{Po}_2^{-1/6} \quad (5-15)$$

p 型の場合 ; $[\text{h}^\cdot] \propto [\text{O}_\text{i}'']$

(5-11) 式より

$$[\text{h}^\cdot]^6 = \text{Kp}$$

$$[\text{h}^\cdot] \propto \text{Po}_2^{1/6} \quad (5-16)$$

のように、電気的性質は酸素分圧の $1/6$ 乗に比例して変化することになる。

(ただし、上記の Y_2O_3 に関する説明は、高純度な Y_2O_3 を対象としており、多量に不純物が共存するか又は水蒸気環境下で粒界密度が大きい試料などでは、プロトン伝導の寄与も現れるために、もう少し複雑になり、全部で15種類の ($\text{Po}_2 \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$) 依存性を示す⁶⁾。)

Fig. 3には、一例として Y_2O_3 安定化 ZrO_2 のイオン導電率、電子伝導度及びホール伝導度の酸素分圧依存性を示す。大気中から $\text{Po}_2 < 10^{-20}$ atm の領域では、イオン導電率が電子伝導度及びホール伝導度よりも数桁大きいことから、イオン導電体として振る舞うが、

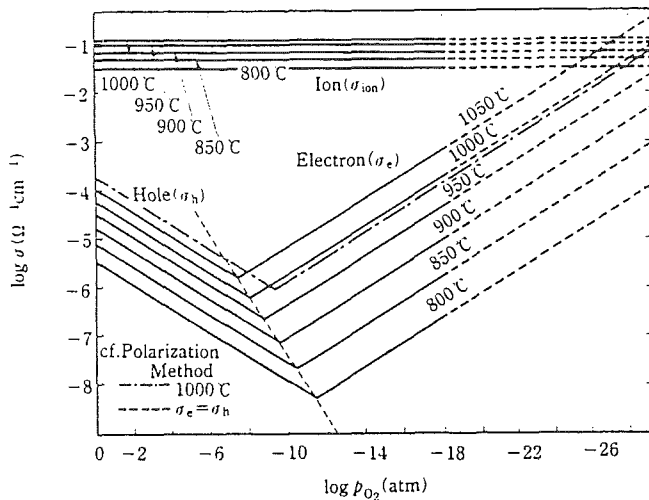


Fig. 3 Temperature and oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity of Y_2O_3 stabilized ZrO_2

1000℃において σ_{ion} と σ_e を外挿した交点が $\text{Po}_2 = 10^{-30}\text{atm}$ であることから、 $\text{Po}_2 = 10^{-30}\text{atm}$ では、酸化物イオン輸率は0.5となり、混合伝導体となることが予測される。

5. 2 実験方法

本研究では、イットリア関連化合物として、c型稀土類化合物である $[(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_y\text{Y}_{1-y}]_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$)に着目し、後に記述する独自の有効性指標に基づき、結晶相の変化、導電率並びに導電率の酸素分圧依存性に対する組成依存性を検討した。出発原料としては、 Nd_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 を用いて、所定の組成になるように秤量し、エタノール中、ボールミルを用いて12時間混合した後、乾燥して混合粉末を得た。混合粉末はペレット状に50MPaで一軸加圧成形した後、200MPaの静水圧で成形後、1550℃、4時間空気中において焼結した。結晶相の同定は得られた試料を粉碎したのち粉末X線回折試験により行い、導電率の測定は直流又は交流3端子法により、空气中、400℃から1000℃までの温度範囲で測定を行った。交流測定では、電圧20mV、5Hzから13MHzまでの周波数領域におけるインピーダンスを測定し、Cole-Coleプロットにより、粒内と粒界をあわせた全導電率を見積もり、試料の導電率とした。又、導電率の酸素分圧(Po_2)依存性は、 $\text{Po}_2 = 10^{-3}$ から 10^{-19}atm まで変化させ、一例として800℃の温度において検討した。

導電率測定用の電極は白金を用いて、試料両面に白金ペーストをスクリーン印刷した後、空气中1100℃、1時間焼き付け処理を行った。

5. 3 結果と考察

Y_2O_3 で表されるイットリアは、Fig. 4に示すような結晶構造を有することが知られている。Fig. 4から分かるとおり、その結晶構造中には、秩序化した25%の酸素欠陥サイトが存在する。こうした秩序化した酸素欠陥サイトは酸化物イオン伝導には寄与せず、イットリアは1000℃近傍、 $\text{Po}_2 \leq 10^{-30}\text{atm}$ ではp型半導性を呈することが知られている⁶⁾。

従来、固体電解質の高性能化手法としては、導電率を向上させるために、酸素欠陥をどれだけ導入できるかが議論の中心となっていた。しかし、単位格子あたり10%以上の酸素欠陥を導入すると、多くの場合では導電率が顕著に低下する。一方、多量に酸素欠陥を持ち、かつ高い導電率を有すると考えられている立方相型には、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (Brownmillerite 型化合物)の高温相である $\text{BaInO}_{2.5}$ 又は $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ などが知られている^{7,8)}。こうした化合物はいずれも酸素欠陥の秩序—無秩序転移により、高温において現われる結晶相である。前者には15%の、後者には25%の無秩序化した酸素欠陥が内在する。そこで、酸素欠陥の無秩序化を行い、如何にイオン伝導に有効な酸素欠陥を酸化物結晶内に発現させられるかが酸化物固体電解質の高性能化には極めて重要である。

本研究では、イットリアに代表されるc型稀土類化合物をモデルに、すでに内在する秩序化した酸素欠陥の無秩序化のための指針として、有効性指標を提案し、この指標を基にc型稀土類化合物の導電率の向上を目指すことを目的とした。

本研究で用いた有効性指標は、次式で定義される。

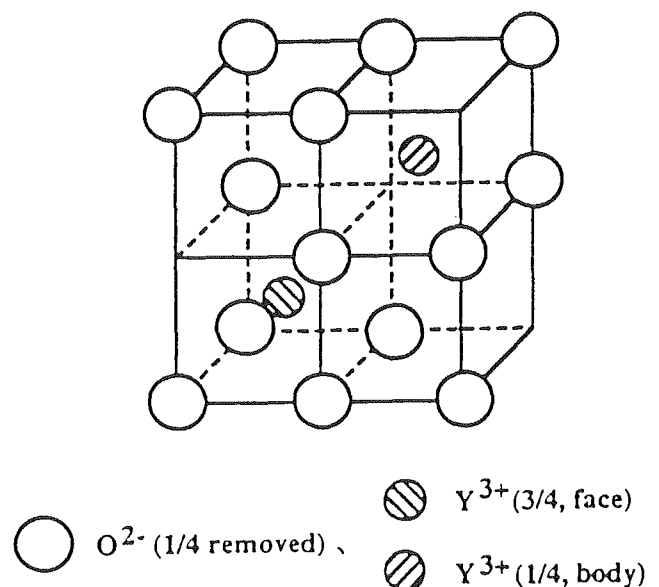


Fig. 4 Crystal structure of Y_2O_3

$$\text{有効性指標} = (R_c/R_{o(\text{eff})}) * (R_d/R_h) \quad (5-17)$$

ここで、 R_c ：カチオンの平均イオン半径($\text{\AA}$)、 $R_{o(\text{eff})}$ ：有効酸素イオン半径($\text{\AA}$) (酸素欠陥量を考慮した酸素イオン半径)、 R_d ：ドーパントの平均イオン半径($\text{\AA}$)、 R_h ：ホスト元素のイオン半径($\text{\AA}$)を表す。ただし、各イオン半径は、ホタル石構造が安定である場合には、酸素8配位の値を用い、イットリアなどのc型稀土類構造では酸素6配位の値を用いる。

(5-17)式の第1項は、ポーリングの第1法則由来の項であり、結晶の配位状態に対応する項である。ポーリングの第1法則によれば、イオン結合性の強い化合物において、カチオンとアニオンを球と仮定した場合、カチオンの配位数は(カチオン/アニオン)のイオン半径比により決定され、酸素6配位の場合には、 $0.414 \leq (\text{カチオン/アニオン}) < 0.732$ の値をとり、酸素8配位の場合には $0.732 \leq (\text{カチオン/アニオン}) \leq 1.00$ になるとしている⁹⁾。蛍石型結晶構造又は蛍石類似構造であるc型稀土類構造の場合には、共に結晶構造中において酸素は単純立方格子を形成している。本研究では、c型稀土類構造内における酸素欠陥の無秩序化がすすめば、c型稀土類構造は見かけ上蛍石型結晶構造になるとの仮定のもと、酸化物イオン伝導に最も有利なカチオン/アニオンのイオン半径比は1であると考えた。また、(5-17)式の第2項目は、酸化物イオンのモビリティに由来する項であり、セリアなどの蛍石型化合物において、実験結果から経験的に、この項が1になる場合に、酸化物イオンのモビリティが高まり、導電率が最大になるとされている¹⁰⁾。

そこで、本研究では、イオン伝導体として最も有利な欠陥構造は、(5-17)式の第1項及び第2項が共に1になる場合、すなわち有効性指標が1になる場合であると仮定した。Fig. 5には、 Y_2O_3 単結晶を含めた、有効性指標の異なる3種類の試料における導電率の温度依存性を示す。本研究では、Nd又はCeをYに置換することにより、有効性指標の値を高める操作を行った。Fig. 5から明らかなように、有効性指標が向上するに従い、図中の直線の傾きが低下するとともに、導電率が向上していくことが分かる。図中の直線の傾きは、見かけの活性化エネルギーに対応するものであり、有効性指標の増加にともない伝導の機構にも変化が現れ、導電率が向上しているものと推察される。

Fig. 6には、Fig. 5中の Y_2O_3 単結晶(有効性指標=0.637)と有効性指標のより大きい(有効性指標=0.737)試料のX線回折試験による結晶相の変化を示す。図から、両試料とも基本的にはc型稀土類化合物である

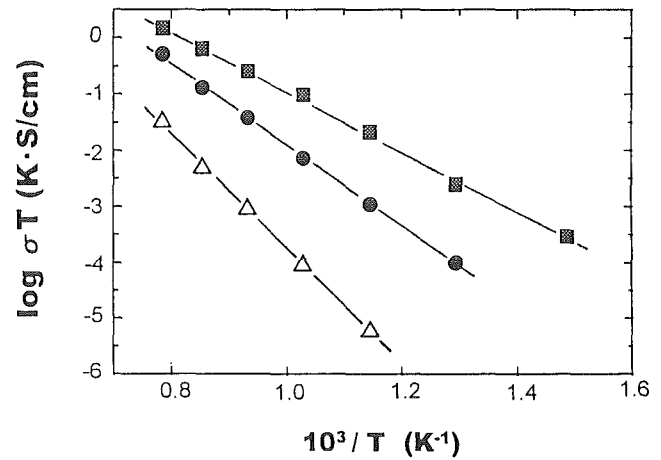


Fig. 5 Temperature dependence of electrical conductivity

△ : Y_2O_3 single crystal (effective index = 0.637),
● : $[(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{0.33}\text{Y}_{0.67}]_2\text{O}_3$ (effective index = 0.725),
■ : $[(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_2\text{O}_3$ (effective index = 0.737)

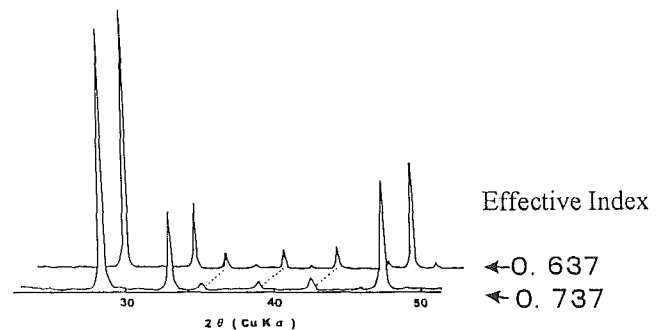


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Y_2O_3 single crystal and $[(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_2\text{O}_3$

が、有効性指標を高めた試料の回折線は、c型稀土類特有の秩序線の強度が低下しており、蛍石型結晶構造に近づいている様子が伺われる。

Fig. 7及びFig. 8には、 Y_2O_3 単結晶を含めた有効性指標の異なる5種類の試料について、「有効性指標と800℃における導電率の関係」及び「有効性指標と見かけの活性化エネルギーの関係」をそれぞれにまとめて示す。これらの図から、本研究において仮定した指標の増加に従い、導電率は向上し、合わせて見かけの活性化エネルギーは低下して行く傾向が現れることが明らかとなった。以上示したFig. 6からFig. 8の結果から、指標の増加に伴い、c型稀土類化合物内の酸素欠陥の無秩序化が進行し、導電率の向上と見かけの活性化エネルギーの低下があらわれたものと推察した。

c型稀土類化合物中の酸素欠陥の無秩序化を促進し導電率を改善することで、固体電解質としての応用を

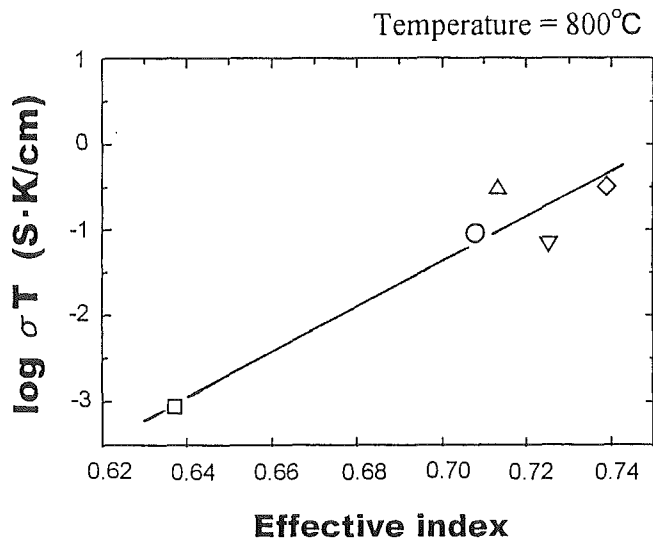


Fig. 7 Relationship between effective index and electrical conductivity in Y_2O_3 based system

- : Y_2O_3 single crystal,
 ○ : $(Ce_{0.27}Y_{0.73})_2O_3$,
 △ : $(Ce_{0.33}Y_{0.67})_2O_3$,
 ▽ : $[(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{0.33}Y_{0.67}]_2O_3$,
 ◇ : $[(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{0.5}Y_{0.5}]_2O_3$

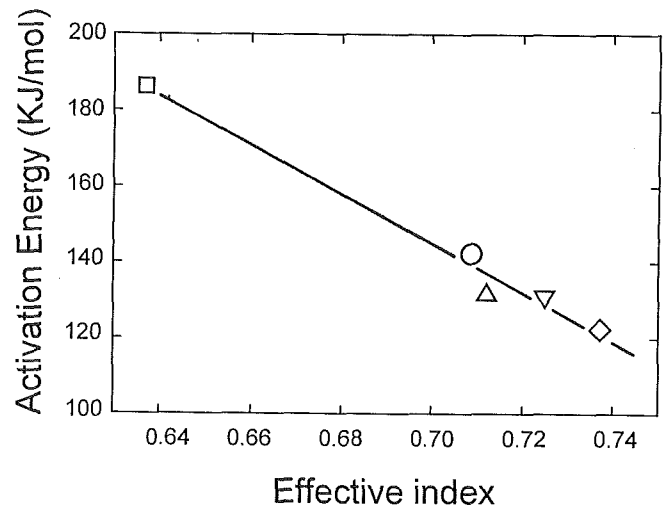


Fig. 8 Relationship between effective index and apparent activation energy in Y_2O_3 based system

- : Y_2O_3 single,
 ○ : $(Ce_{0.27}Y_{0.73})_2O_3$,
 △ : $(Ce_{0.33}Y_{0.67})_2O_3$,
 ▽ : $[(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{0.33}Y_{0.67}]_2O_3$,
 ◇ : $[(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{0.5}Y_{0.5}]_2O_3$

志向する際には、(5.1.3)でも記述したように導電率の酸素分圧依存性を把握することが重要である。本研究では、導電率の酸素分圧依存性を調査するために、窒素ガス流通下において、ジルコニア酸素ポンプにより窒素ガス中の酸素分圧を低下させ、その窒素ガスを導電率測定装置に送り込み、出口の酸素分圧をジルコニア酸素センサで確認する方法をとることで、試料の導電率の酸素分圧依存性を検討した。

Fig. 9には、比較試料である Y_2O_3 単結晶(有効性指標=0.637)と有効性指標のより大きい(有効性指標=0.737)試料の導電率の酸素分圧依存性を測定温度 800°C において検討した結果を示す。この図から、比較試料である Y_2O_3 単結晶は、酸素分圧の低下に伴い、1/6の傾きで導電率が低下する典型的な p 型半導性を示したのに対して、有効性指標を高めた試料では、導電率が向上したうえに、p 型半導性は減少する結果となった。ただし、低酸素分圧領域において、わずかに n 型半導性が現れているが、こうした p 型半導性や n 型半導性は、c 型稀土類化合物内のさらなる酸素欠陥の無秩序化が進行し、導電率が向上することにより、改善されるものと期待される。

5. 4 結論

c 型稀土類化合物である Y_2O_3 をモデルに、酸素欠陥の無秩序化を行うことにより、高酸化物イオン導電体

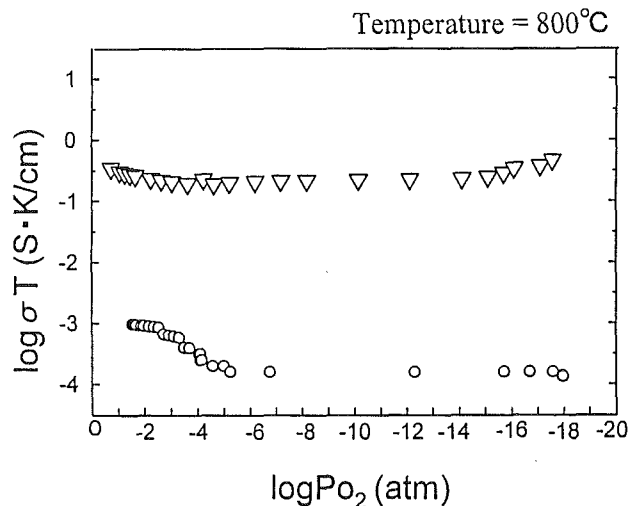


Fig. 9 Oxygen partial pressure dependence of Y_2O_3 based materials

- : Y_2O_3 single crystal,
 ▽ : $[(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{0.5}Y_{0.5}]_2O_3$

の作製を試みた。そのための手法として、独自の有効性指標を提案した。その結果、 Y_2O_3 関連化合物において有効性指標の増加に伴い、導電率は増加し、比較となる Y_2O_3 に比して、800°C において 3 ~ 4 桁向上した。また、同時に有効指標の増加に伴い見かけの活性化エネルギーも低下することが確認された。その際、X線回折試験により、c 型稀土類化合物特有の秩序線の回折線強度も低下したことから、c 型稀土類化合物内の酸素欠陥の無秩序化が進行したものと推察した。

さらに, こうした導電率の酸素分圧依存性を検討した結果, Y_2O_3 単結晶は典型的な p 型半導性を示すのに対して, 本研究で作製した化合物は, わずかに p 型及び n 型半導性を示すものの, その影響は小さく, c 型稀土類化合物内のさらなる酸素欠陥の無秩序化が進行し, 導電率が向上することで, 改善されるものと期待された。

参考文献

- 1) N.Q. Min, "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993)
- 2) K. Takehira, "Partial Oxidation of Hydrocarbons over Ceramic Membrane Reactor", *Catalysts & Catalysis*, **39** [5] 330-34 (1997)
- 3) 例えば日本化学会編, "機能性セラミックスの設計", 学会出版センター (1997) pp.42-48又は pp.211-16.
- 4) 工藤徹一, 笛木和雄, "固体アイオニクス", 講談社サイエ
ンティフィック (1991) pp.51-60.
- 5) 内島俊雄, 水田 進, "応用物性化学", 朝倉書店 (1994) pp. 198-200
- 6) T. Norby and P.Kofstad, "Electrical Conductivity of Y_2O_3 as a function of Oxygen Partial Pressure in Wet and Dry Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [11] 784-89 (1986)
- 7) G.B. Zhang and D.M. Smith, "Defects and Transport of Brownmillerite Oxides with Oxygen Ion Conductivity - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$," *Solid State Ionics*, **82**, 161-72 (1995)
- 8) T. Takahashi and H. Iwahara, "Oxide Ion Conductors Based on Bismuth Sesqui-Oxide," *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1447-53 (1998)
- 9) Y.M. Chiang, D. Birnie III, and W.D. Kingery, "Physical Ceramics, -Principles for Ceramic Science and Engineering-", John Wiley & Sons, Inc. New York, (1998) pp.13-18.
- 10) J.A. Kilner, "Fast Anion Transport in Solids", *Solid State Ionics*, **8**, 201-207 (1983)

第6章 チタン酸バリウム BaTiO₃薄膜の作製に関する研究

6. 1 緒言

強誘電性チタン酸バリウムの薄膜材料化は、薄膜キャパシタ、不揮発性メモリー、オプトエレクトロニクスデバイス等¹⁾への応用の観点から、大きな期待をもって、現在全世界的に研究されている。特に、無配向多結晶膜に比べ優れた特性を有することが予測されるため、高配向あるいはエピタキシャルに成長したチタン酸バリウム薄膜の作製研究が精力的になされている。近年、種々の方法により MgO^{2,3)}, SrTiO₃⁴⁾, LaAlO₃⁵⁾等の酸化物単結晶基板上に高配向あるいはエピタキシャルなチタン酸バリウム薄膜の作製に成功したことが報告されている。デバイス応用の観点からは、単結晶基板の価格のみならず、現在の半導体技術との整合性からも、次のステップとして、シリコン基板上での高品位チタン酸バリウム薄膜の作製法の確立が望まれている。しかし、シリコンとチタン酸バリウム間には原子の相互拡散の問題があり、これがシリコン上での高品位チタン酸バリウム薄膜の成長を阻害する⁶⁾ことが明らかとなっている。

一方、シリコンの上でのエピタキシャル成長に成功した酸化物薄膜の例としては、MgO⁷⁻¹⁵⁾、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)^{16,17)}、MgAl₂O₄¹⁸⁾、CeO₂¹⁹⁾が報告されている。これら薄膜のうち、特に MgO は酸化物高温超伝導体をシリコン基板上に作製する場合の、基板シリコンと超伝導体膜との反応阻止層として機能することが知られている^{8,10)}。そこで本研究では MgO を基板シリコンとチタン酸バリウム薄膜の反応阻止層として利用することによる高品位チタン酸バリウム薄膜の作製について検討した。筆者らが知る限りでは、MgO を利用したチタン酸バリウム薄膜の作製研究は報告されていない。

本報告では、MgO を反応阻止層として形成した Si(100) 上でのチタン酸バリウム薄膜の形成とその電気特性について述べる。そのためにまず、Si(100) 上での MgO のエピタキシャル成長条件について説明する。その後、反応阻止層である MgO 層の存在の有無が形成されたチタン酸バリウム薄膜の結晶性、表面状態、電気特性に及ぼす影響について、MgO 単結晶上にエピタキシャル成長させたチタン酸バリウム薄膜の特性と比較しながら報告する。

6. 2 実験

MgO, BaTiO₃ 薄膜の作成は、基板下向き、基板-ターゲット間距離 3 cm の rf マグネトロンスパッタリング装置により行った。MgO ターゲットは純度 99.99 % の MgO 粉末を出発原料とし、成形、空气中 1450℃、2 時間焼結により作成した。BaTiO₃ ターゲットは、BaCO₃:TiO₂ = 1 : 1 の混合粉末を焼成後、粉碎、成形、空气中 1350℃ 焼結により作成した。Si(100) 基板として市販の鏡面研磨ウエハーを用いた。基板は、アセトン及びメタノール中でそれぞれ 10 分間超音波洗浄後、スパッタリング装置にセットした。高品位膜の作成のためには、シリコン表面の自然酸化膜の除去が重要である。自然酸化膜の除去法としてはフッ酸を用いる化学処理法が知られているが、作成膜の評価結果から、ここでは逆スパッタ法を用いることとした。

基板セット後、スパッタリング装置の真空が 10⁻⁴ Pa に到達した後に、基板温度を所定の値に設定した。温度が安定した後に、スパッタガスとしてアルゴンを 1 Pa 導入した。逆スパッタリングは 50 W で、30 分間行った。逆スパッタリング終了後、直ちに薄膜作成を行った。逆スパッタ法の効果については文献²⁰⁾に詳細を報告した。MgO 薄膜作成の条件については表 1 に示した。

BaTiO₃ 薄膜の作成条件の最適化は、MgO(100) 単結晶を用いて、系統的に検討した。MgO(100) 上ではエピタキシャル BaTiO₃ 薄膜の作成に成功した。その最適条件についても、表 1 に示した。本報告では表 1 の作成条件を用いて、シリコン基板上で BaTiO₃ 薄膜を作成した。

薄膜の相同定、配向性評価は、X 線回折法の θ - 2θ 法、及び、 ϕ スキャン法により行った。薄膜の表面観察及び断面観察には SEM を用いた。膜厚は触針法により測定し、断面 SEM により補正した。

電気測定のために、膜厚 100 nm の Pt 電極を作成し、薄膜の厚さ方向で電気測定を行った。Pt 電極の作成条件は MgO(100) 単結晶を用いて最適化し、表 1 に示す条件でエピタキシャル成長を実現した。この条件を電極作成条件とし、下部電極及び 1.5 x 1.5 mm² の矩形上部電極を形成した。インピーダンスアナライザーを用い、誘電率の周波数依存性、及び 100 kHz での容

Table 1 Sputtering conditions for the preparation of epitaxial MgO , BaTiO_3 and Pt thin films.

	MgO film	BaTiO_3 film	Pt film
Target	sintered MgO	sintered BaTiO_3	metal Pt
Sputtering gas	Ar	Ar	Ar
Gas pressure	1 Pa	1 Pa	0.5 Pa
Input power	30W	40 W	6 W
Substrate temperature	400°C - 700°C	800°C	600°C
Target diameter	76 mm	76 mm	76 mm
Deposition rate	100 nm/h	150 nm/h	100 nm/h

量-電圧特性を測定した。電気測定に用いた BaTiO_3 薄膜の膜厚は600nmとした。

6. 3 結果と考察

Si(100)上での MgO 薄膜の成長に及ぼす基板温度の効果についてX線回折(θ - 2θ スキャン)の結果を Fig. 1 に示す。基板シリコンのX線回折図も参考として図示した。基板温度400°Cからすでに MgO (002)のピークが現れ、基板温度の上昇とともにそのピークは、強く、鋭くなってくる。700°Cでは強い MgO (002)ピークのみとなり、他のピークは見えなくなる。これは MgO 薄膜が基板の Si(001)に対して MgO (001)面を平行にエピタキシャルに成長していることを示唆している。ここで基板温度400°C~700°Cで MgO 薄膜からの回折図が(002)ピークのみを示していることは注目すべきである。これまでの研究で、 MgO 薄膜の成長方位は基板温度に依存して変化する^{9,11,13,15)}ことが報告されており、またrfスパッタリング法でSi(100)上に700°Cで形成された MgO 薄膜が強い(111)配向を示した⁸⁾という報告もある。本報告の結果はこれらとは異なるが、現在のところこの原因は基板 Si(100)の表面状態の違いにあると考えている。

逆スパッタ法による基板の清浄化では、原理的に、シリコン基板表面の自然酸化膜だけでなく表面不純物も完全に除去できる。ただし、基板表面にはイオン衝撃による非晶質層が残ってしまうという欠点も持っている。この非晶質層の厚さは本実験で用いたスパッタ電源の性能から、最大でも10nmと予測される。しかし、本実験では基板は逆スパッタ中でも加熱されており、その温度はシリコンの固相ホモエピタキシャル成長により、この非晶質層を結晶化するに十分な温度である²¹⁾。すなわち、非晶質層は形成されるやいなや、瞬時に結晶層へと回復され、基板シリコンの表面は清浄性と結晶性の両者を同時に満たす理想的な状態になると考えられる。逆スパッタの後に、速やかに本ス

パッタに移るため(基板表面は空気に曝されない)、基板表面の清浄性及び結晶性を保ったまま、薄膜の形成が可能となる。そのために、基板とのエピタキシーが強く現れることとなったと考えている。

薄膜の形状について Fig. 2に SEM 写真を示す。基板温度400°Cでは薄膜表面は平滑であるが、500°Cから矩形の粒子が観察される(Fig. 2b)。さらに平均サイズ1 μm 程度の凝集粒子状の集合体が表面に現れ始める。600°Cではこの集合体の成長が著しくなる。しかし、700°Cになるとこの集合体のサイズは急速に小さくなり、薄膜表面も比較的平滑になっている。

基板温度700°Cで Si(100)上に形成した MgO 薄膜の面内配向について、4軸回折計を用いて MgO {220}面のオフアクシス反射から調べた(ϕ スキャン)。その結果を Fig. 3に示す。90°毎に現れるピークは MgO 薄膜の面内配向は1方位のみであることを示している。これらの結果から MgO 薄膜と基板 Si(100)のエピタキシャル関係は $(001)_{\text{MgO}} // (001)_{\text{Si}}$, $[100]_{\text{MgO}} // [100]_{\text{Si}}$ の cube-on-cube 関係であることが判った。 MgO の格子定数は0.421nm, Siは0.543nmであることから、薄膜界面には22.5%の格子ミスマッチが存在することになる。

この結果をもとに、エピタキシャル成長した MgO 層をもつ Si(100)基板を用いて BaTiO_3 薄膜を形成することを検討した。Fig. 4に、 MgO 層の有無が Si(100)上に形成した BaTiO_3 薄膜の結晶性に及ぼす効果について示す。成膜条件は表1と同一である。 MgO 層なしの場合の回折図は典型的な BaTiO_3 粉末からのX線回折図と同じであり、ピーク強度比から無配向薄膜であ

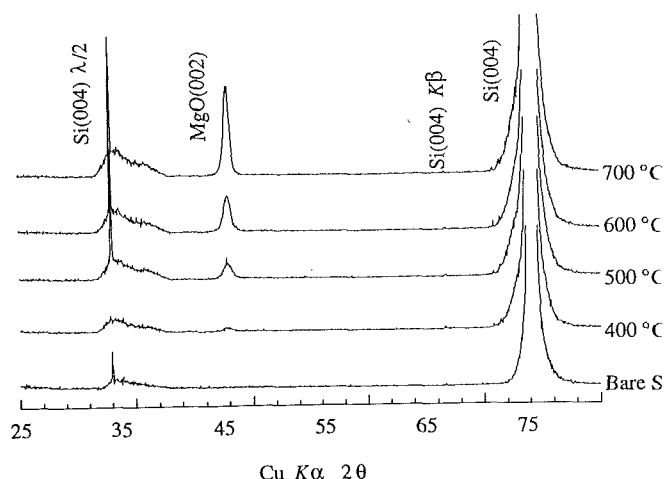


Fig. 1 X-ray θ - 2θ diffraction patterns of (a) Si substrate and the MgO films grown on Si(100) at (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, and (e) 700°C.

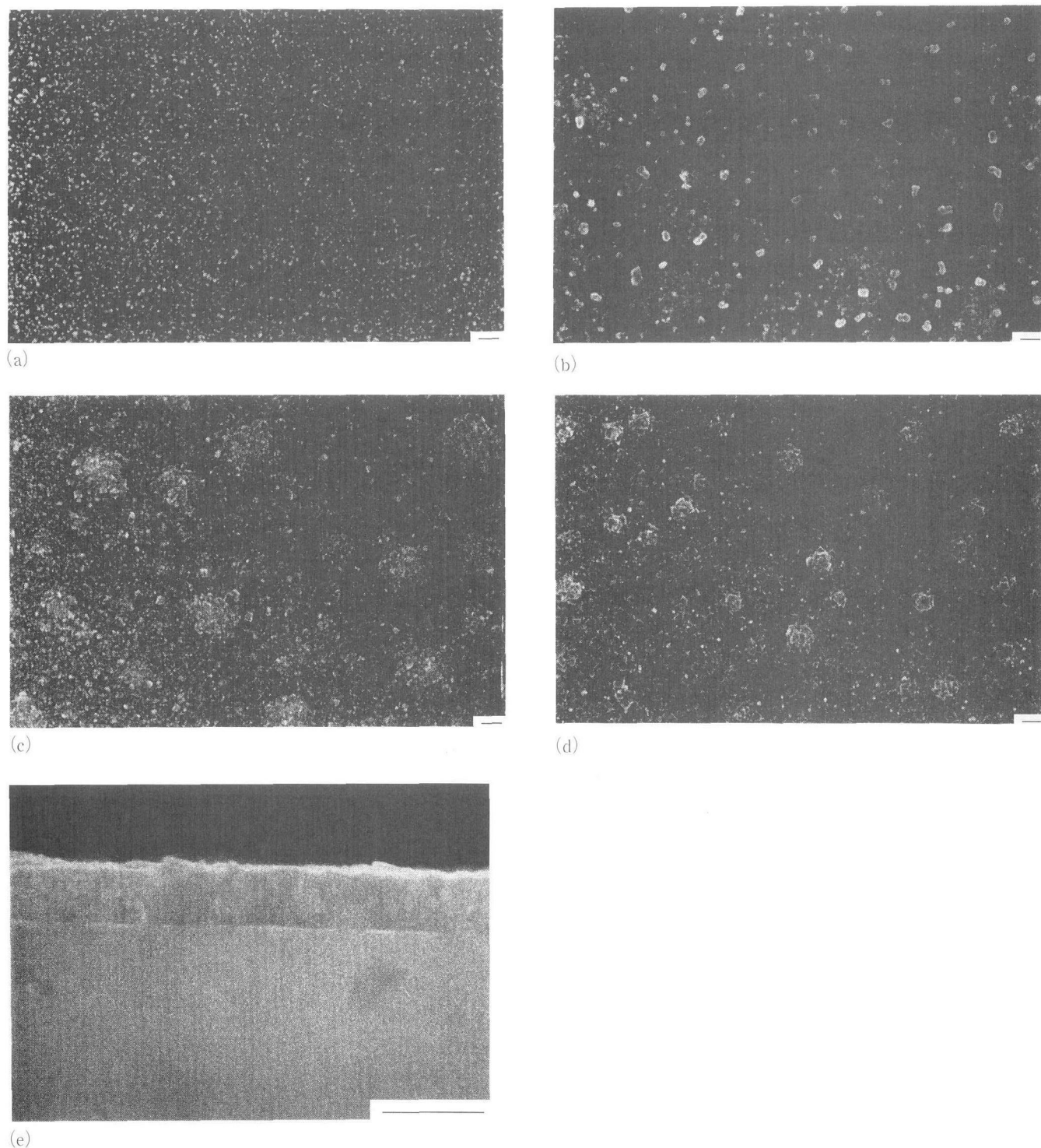


Fig. 2 Surface images of the MgO thin films on Si(100) grown at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, and (e) a cross-sectional image of the MgO film grown at 700°C. Bar=500nm.

と考えられる。この結果は、Si(100)上に直接 BaTiO_3 薄膜を形成したこれまでの報告²²⁻²⁴⁾と同じである。また、このX線回折図では正方晶 BaTiO_3 に見られるはずのピーク分裂が確認できない。この原因はしばしば薄膜中の BaTiO_3 結晶が微粒子であるために、正方晶構造が擬立方晶に変形されていることによる²²⁾、と説明される。しかし、ロビンス²⁵⁾らはX線回折図では

ピーク分裂を示さない多結晶 BaTiO_3 薄膜において、ラマン分光により正方晶相の存在を確認している。

一方、我々はすでに $\text{MgO}(100)$ 基板上での BaTiO_3 薄膜の形成について報告している³⁾。その中で、TEM 観察からその薄膜がエピタキシャル成長していることを確認した。室温での正方晶の BaTiO_3 の a/c 比はほぼ 1 であるため ($a=0.3992$, $c=0.4036\text{nm}$)、X線回折図

からだけでは、その BaTiO_3 薄膜が正方晶であるか立方晶あるか、さらに正方晶なら a 軸配向か c 軸配向かを決定できなかった。そのために、 $\{303\}$ の非対称ロックンギスキャンを用いることにより、その BaTiO_3 薄膜は c 軸配向の正方晶であると結論した。

Fig. 4に示した BaTiO_3 薄膜が正方晶か立方晶かを決定するためには更なる検討が必要であるが、 MgO 層の存在が BaTiO_3 薄膜の配向性向上に非常に有効であることは明らかである。 MgO 層の形成により BaTiO_3 薄膜を $\text{Si}(100)$ 上に a または c 軸方向に強く配向させ

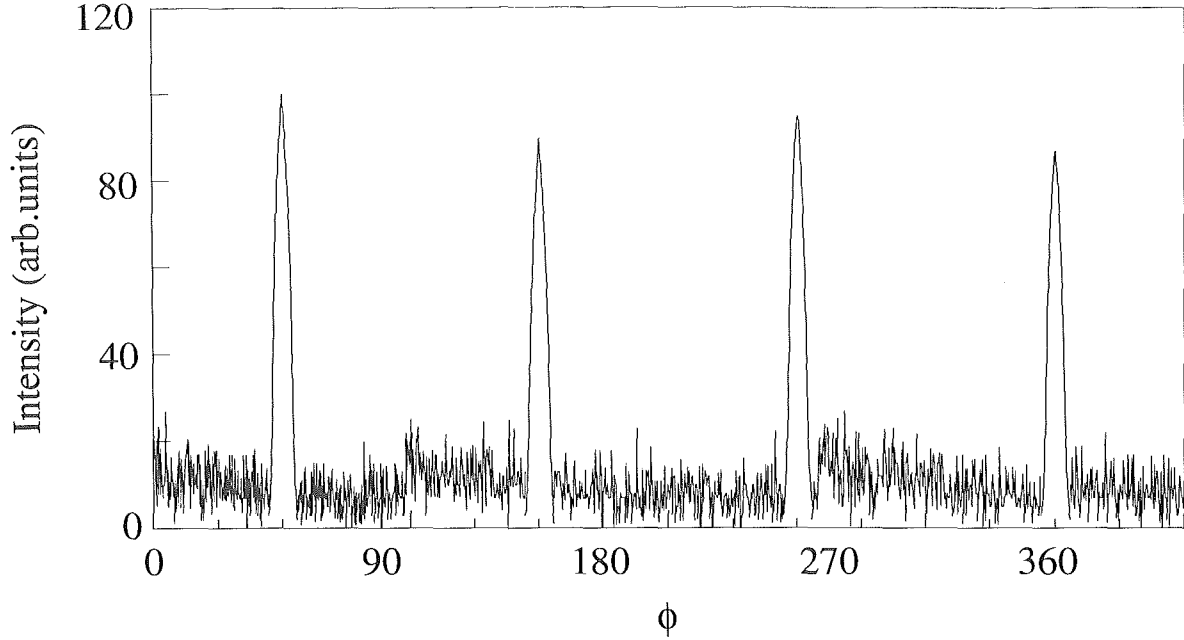


Fig. 3 X-ray diffraction ϕ scan of the $\{220\}$ family of reflections in the MgO film on $\text{Si}(100)$ grown at 700°C .

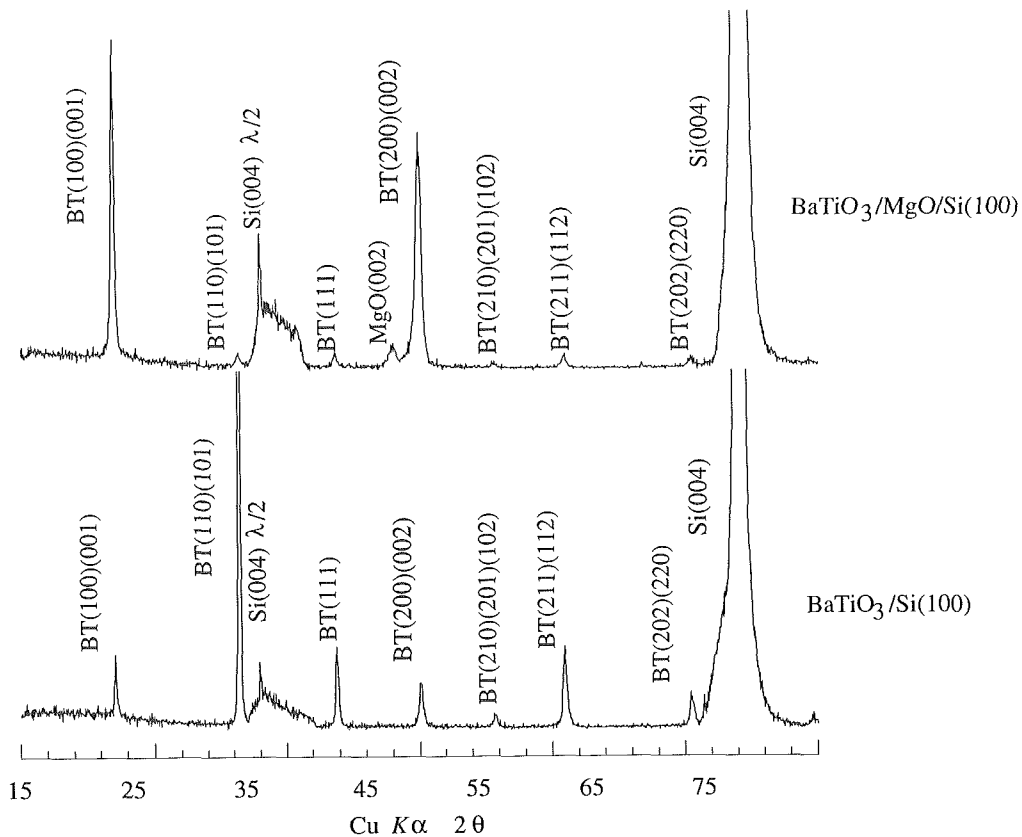


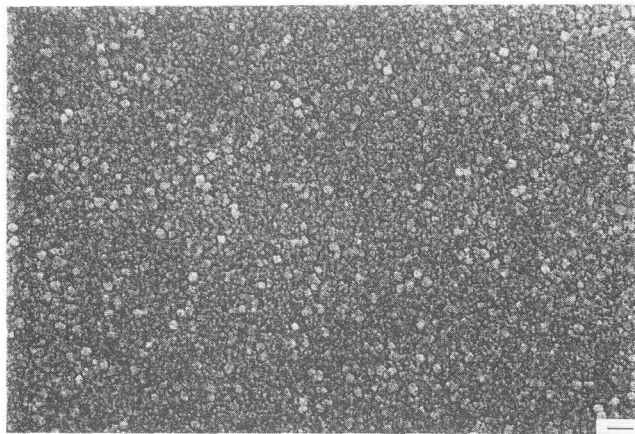
Fig. 4 X-ray θ - 2θ diffraction patterns of BaTiO_3 thin films grown on (a) $\text{Si}(100)$, and (b) $\text{MgO}/\text{Si}(100)$.

ることができた。

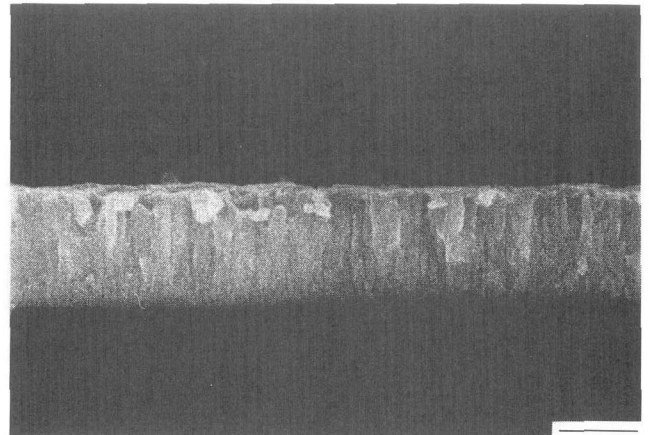
Fig. 5に薄膜の表面及び断面のSEM写真を示す。MgO(100)基板上に形成したBaTiO₃薄膜(Fig. 5a, b)は、緻密で柱状の組織が膜厚方向全体に続いていることが判る。Si(100)上に直接形成されたBaTiO₃薄膜(Fig. 5c, d)は、微細結晶と柱状組織の混合構造で、いくつかの空孔も見られる。もっとも大きな特徴は薄膜表面に大きな亀裂が存在することである。このよう

な亀裂は、薄膜全体としての電気特性を劣化させると考えられる。一方、MgO層を形成した基板を用いた場合のBaTiO₃薄膜(Fig. 5e, f)には、このような亀裂は観測されなかった。

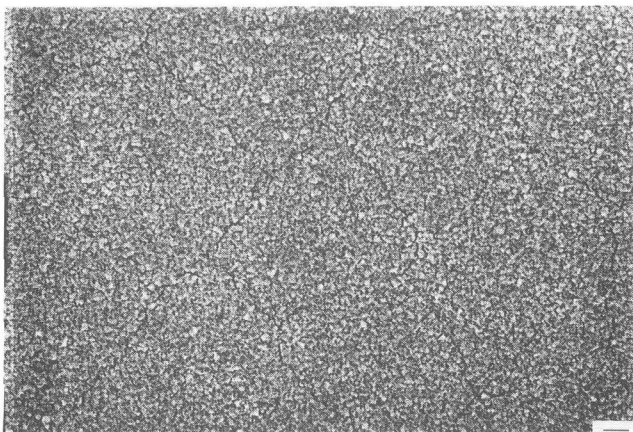
Fig. 6に室温での比誘電率と誘電損失の周波数依存性を示す。Pt/MgO(100)及びPt/MgO/Si(100)基板を用いた場合、その上に形成されたBaTiO₃薄膜の比誘電率は同様の周波数依存性を示し、周波数の増加とと



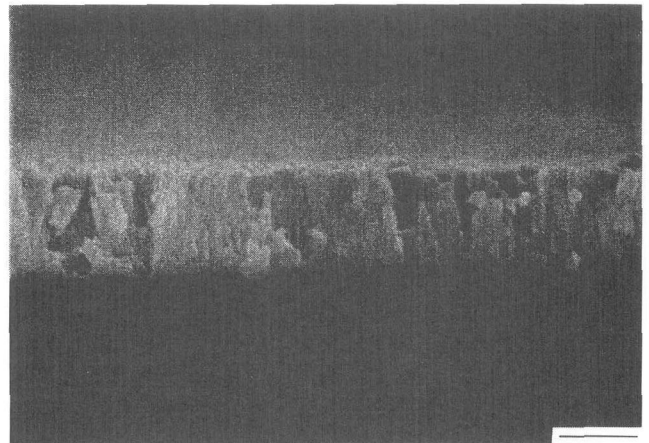
(a)



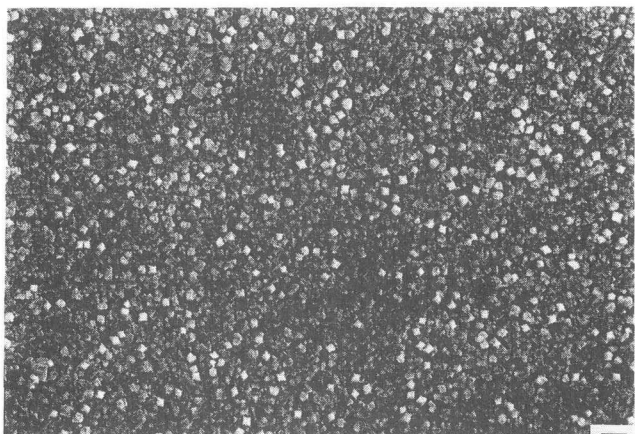
(b)



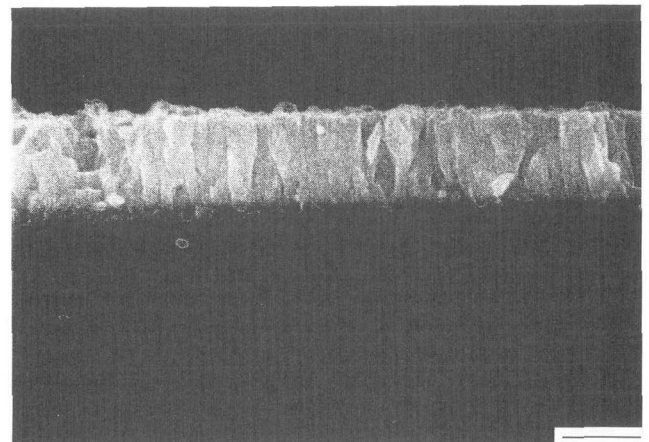
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 5 Surface and cross-sectional images of BaTiO₃ thin films grown on MgO(100); (a) and (b), Si(100); (c) and (d), and MgO/Si(100); (e) and (f), respectively. Bar=500nm.

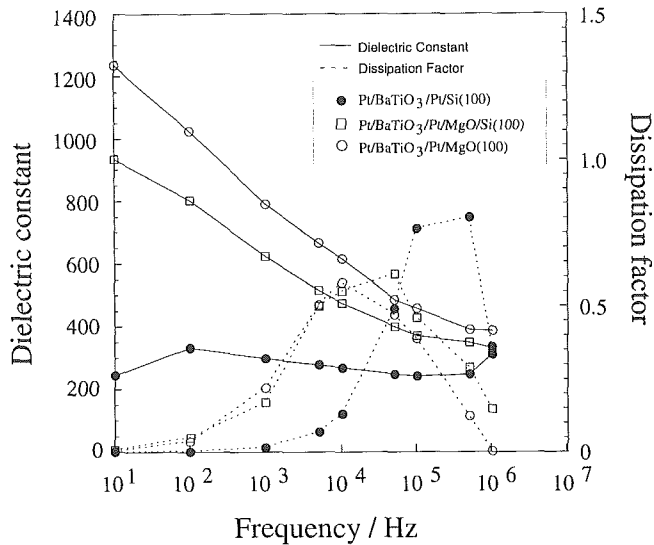


Fig. 6 Dielectric constant and dissipation factor of Pt/BaTiO₃/Pt metal insulator-metal type capacitors on MgO(100), Si(100), and MgO/Si(100) substrates.

もに減少した。周波数10kHzでの比誘電率は、Pt/BaTiO₃/Pt/MgO(100)では約500、Pt/BaTiO₃/Pt/MgO/Si(100)では約400であった。この値は反応性蒸着によりPt/MgO(100)上に形成した薄膜の値²⁶⁾とほぼ同じで、現在までに報告されている比誘電率として最高のレベルである。Pt/BaTiO₃/Pt/Si(100)の比誘電率の周波数依存性はあまり大きくないが、比誘電率自身は低い値である。Pt/BaTiO₃/Pt/MgO(100)及びPt/BaTiO₃/Pt/MgO/Si(100)の誘電損失は、Pt/BaTiO₃/Pt/Si(100)に比べ100kHz以上の周波数で小さく、それ以下の周波数では大きくなっている。高周波数側での電気特性の悪さは電極の界面特性が大きく影響していると考えられ、電極形成条件の最適化が必要と考えられる。電極の問題を除けば、MgO(100)中間層の形成は、シリコン基板上でのBaTiO₃薄膜の形成に有効であることが示された。

6. 4 結論

rfマグネとスパッタリング法により、MgO/Si(100)基板上に(100)あるいは(001)に高配向したBaTiO₃薄膜を作成することに成功した。MgO中間層はSi(100)基板上にcube-on-cube関係でエピタキシャルに成長した。400℃以下の基板温度ではMgO膜は十分結晶化しなかったが、700℃でエピタキシャル膜として形成できた。MgO膜の表面には凝集粒子状の集合体が存在したが、膜内部は膜厚方向に柱状粒子が緻密に並ぶ構造をしていた。MgO中間層を形成しなかったSi

(100)基板上に直接形成したBaTiO₃薄膜は無配向多結晶膜で、表面には大きな亀裂が存在した。MgO中間層を形成したSi(100)基板上では、(100)あるいは(001)に高配向した亀裂のないBaTiO₃薄膜が形成できた。この薄膜の配向性、微細構造及び電気特性は、MgO(100)単結晶基板上に形成したBaTiO₃薄膜の特性とほぼ同じであった。MgO中間層の形成はSi(100)上でのBaTiO₃薄膜形成に非常に有効であることが示された。

参考文献

- 1) L. M. Sheppard, *Ceram. Bull.* 71, 85(1992)
- 2) D. L. Kaiser, M. D. Vaudin, L. D. Rotter, Z. L. Wang, J. P. Cline, C. S. Hwang, R. B. Marinenko, and J. G. Gillen, *Appl. Phys. Lett.* 66, 2801(1995)
- 3) S. Kim, S. Hishita, Y. Kang and S. Baik, *J. Appl. Phys.* 78, 5604(1995)
- 4) M. Matsuoka, K. Hoshino, and K. Ono, *J. Appl. Phys.* 76, 1768(1994)
- 5) L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S. Richeson, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 60, 41(1992)
- 6) E. J. Tarsa, K. L. McCormick, and J. S. Speck, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 341, 73(1994)
- 7) M. Tonouchi, Y. Sakaguchi, and T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 62, 96(1987)
- 8) K. Harada, N. Fujimori, and S. Yazu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1524(1988)
- 9) B. S. Kwak, E. P. Boyd, K. Zhang, A. Erbil, and B. Wilkins, *Appl. Phys. Lett.* 54, 2542(1989)
- 10) D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2294(1991)
- 11) Y. Kaneko, N. Miroshiba, and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1091(1991)
- 12) R. Pinto, J. I. Poothra, S. C. Purandare, S. P. Pai, C. P. D'Souza, D. Kumar, and M. Sharon, *J. Vac. Sci. Technol.* A9, 2670(1991)
- 13) H. Z. Durusoy, *J. Mater. Sci. Lett.* 10, 1023(1991)
- 14) R. Haung and A. H. Kitai, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1450(1992)
- 15) Y. Li, G. Xiong, G. Lian, J. Li, and Z. Gan, *Thin Solid films* 223, 11(1993)
- 16) H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, and F. Nishiyama, *J. Appl. Phys.* 66, 616(1989)
- 17) S. Horita, M. Murakawa, and T. Fujiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 1942(1995)

- 18) M. Ihara, Y. Arimoto, M. Jifuku, T. Kimura, S. Kodama, H. Yamawaki and T. Yamaoka, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2569 (1982)
- 19) T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, and Y. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1332 (1990)
- 20) S. Kim and S. Hishita, *J. Mater. Res.* **12**, 1152 (1997)
- 21) L. Csepregi, J.W. Mayer, and T.W. Sigmon, *Phys. Lett.* **54A**, 157 (1975)
- 22) V. S. Dharmadhikari and W. W. Grannemann, *J. Appl. Phys.* **53**, 8988 (1982)
- 23) B. S. Kwak, Z. E. P. Boyd, A. Erbil, and B. J. Wilkens, *J. Appl. Phys.* **69**, 767 (1991)
- 24) S. Nourbakhsh, I. Vasilyeva, and J. N. Carter, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2804 (1995)
- 25) L. H. Robins, D. L. Kaiser, L. D. Rotter, and G. T. Staaf, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **341**, 315 (1994)
- 26) Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani, and H. Terauchi, *J. Appl. Phys.* **76**, 7833 (1994)

第7章 荷電粒子応用特殊実験装置を用いた薄膜合成や拡散現象解析の研究

ここでは、荷電粒子としてイオンビームを用い、イオンビーム照射による SrTiO_3 の低温固相エピタキシャル成長を試み、これを確認した。さらに、その機構についても検討を行い、ビーム照射下の拡散現象を支配し、イオンビーム誘起エピタキシャル成長を左右する非平衡な点欠陥の挙動について考察した。

7. 1 はじめに

イオンビーム技術、特にイオン注入技術は、ドーパントの注入量や注入深さを極めて正確に制御できること、任意のイオンを任意の材料表層に添加できること等の特徴を備えており、半導体への不純物ドーピングを中心として発展してきた。結晶材料にイオンビームを照射すると、入射イオンと固体原子との弾性衝突により多量の欠陥が導入され、非晶質層が形成されることはよく知られている。これに対して、イオンビームの照射により非晶質層を低温で結晶化する方法が提案されている^{1,2)}。これは、数十 keV から数 MeV のエネルギーのイオンビームを照射することにより、熱的に誘起される固相結晶成長温度より十分低い温度で固相エピタキシーを誘起する方法であり、イオンビーム誘起エピタキシャル成長 (IBIEC ; Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization) と呼ばれてる³⁾。この方法による非晶質層の結晶化は、固相エピタキシャル成長 (SPEC ; Solid Phase Epitaxial Crystallization) の新手法として半導体プロセスへの応用という観点から注目されているのみならず、そのメカニズムの複雑性から基礎的研究の対象としても興味をもたれ、Si を中心に多くの研究がなされてきた³⁻⁵⁾。はじめに Si の IBIEC を例に、特徴とメカニズムについて概説し、続いてチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) の IBIEC についてその背景を記す。

7. 1. 1 IBIEC の特徴

単結晶 Si 基板上に形成された非晶質 Si 層を熱的に固相エピタキシャル結晶成長させるには 500℃ 程度の温度が必要である⁶⁾ (550℃ で結晶成長速度約 10nm/min) が、IBIEC ではこれよりかなり低い温度で結晶成長が誘起される。Fig. 1 に示した模式図のように、単結晶基板上に形成された非晶質層に、ある臨界温度

(T_c) 以上の温度に基板を加熱し、イオンの侵入長が非晶質層の厚さ程度かそれ以上となるエネルギー (通常 100keV ~ 数 MeV) でイオンビームを照射すると、照射量の増加に伴いエピタキシャル結晶成長が進行し、非晶質/結晶 (a/c) 界面が基板表面方向に移動する。ここで、Si における T_c は 200℃ 程度である。一方、 T_c 以下の温度では非晶質化が進行し、a/c 界面は基板深部へ移動する。この非晶質化はイオンビーム誘起界面非晶質化 (IBIIA ; Ion Beam Induced Interfacial Amorphization) と呼ばれている。IBIEC の速度は基板温度に依存し、温度上昇に伴い結晶成長速度は増加するが、その場合の温度に対する増加率は熱的に誘起される SPEC と比較してかなり小さい。活性化エネルギーは熱的に誘起される SPEC が 2.7eV 程度である⁶⁾ の

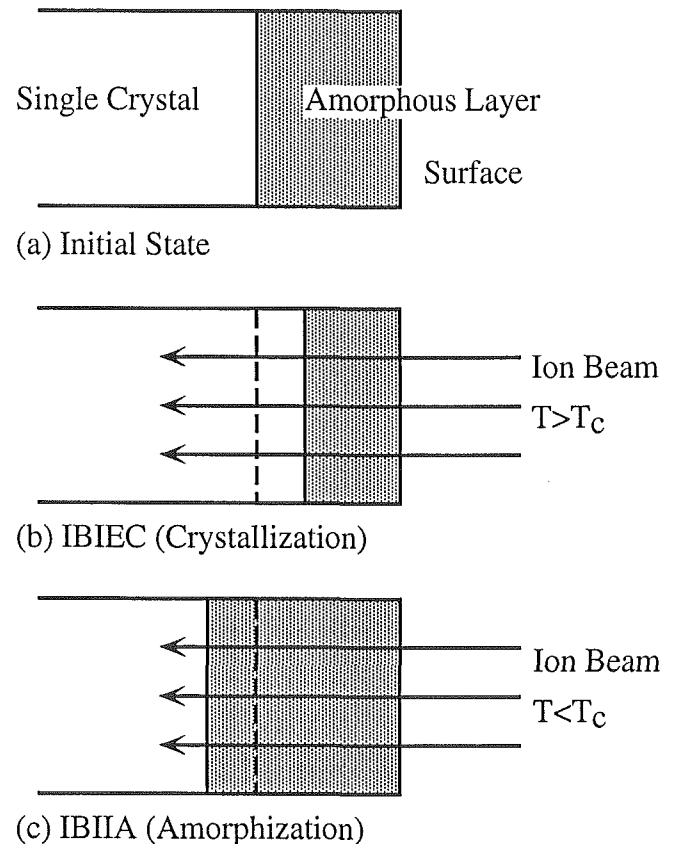


Fig. 1 Schematic illustration of epitaxial crystallization of (a) an initial surface amorphous layer, (b) IBIEC (Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization) and (c) IBIIA (Ion Beam Induced Interfacial Amorphization).

に対し、IBIECでは0.18~0.24eVと一桁以上低い²⁾。基板の結晶方位依存性や不純物への依存性が熱によるSPECと比較して小さいこともIBIECの特徴の一つである。基板の結晶方位依存性に関して、熱による固相エピタキシャル結晶成長(TSPEC; Thermal Solid Phase Epitaxial Crystallization)の場合、Si(100)はSi(111)と比較して結晶成長速度は25倍にも達する^{6,7)}が、IBIECではその速度比は2倍程度である⁸⁾。一方、不純物が結晶成長速度に与える影響に関して、熱によるSPECでは添加した不純物の種類に強く依存し、未添加と比較した結晶化速度はAs添加で約4倍、B添加で約30倍に増強される⁶⁾。これに対し、IBIECでは不純物添加の影響はSPECと比較して小さい⁹⁾。例えばB、P、As等は結晶成長速度を増大させ、Ge、Ar等は逆に成長速度を低下させるが、その値は、未添加の2~3倍である。

7. 1. 2 IBIECのメカニズム

入射イオンは、原子核との弾性散乱および電子励起による非弾性散乱により固体表層にエネルギーを付与しながら減速するが、IBIECは特に弾性散乱によるエネルギー付与に強く依存している。Fig. 2は各種イオンによる弾性エネルギー付与率とIBIECの結晶成長速度をプロットしたものであるが、結晶成長速度と弾性散乱によるエネルギー付与率(TRIMなどのモンテカルロシミュレーションにより評価)はほぼ比例している。原子核との弾性散乱により結晶成長が誘起されることは、IBIECが固体構成原子の反跳により形成される空孔や格子間原子の生成効率に強く依存することを示している。

IBIECから少し外れるが、電子線でも非晶質Siの

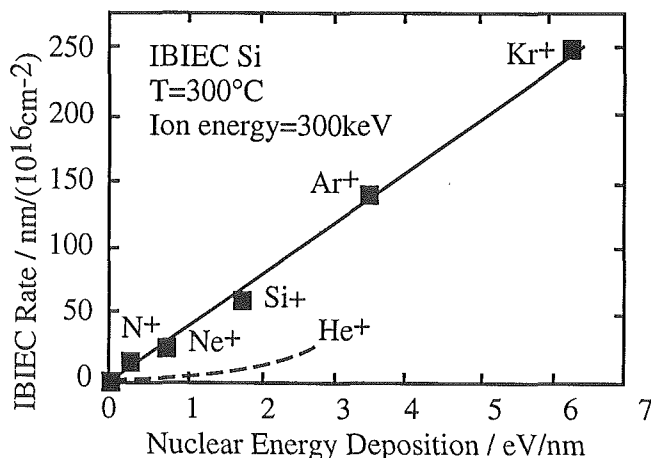


Fig. 2 Dependence of IBIEC rate on the nuclear deposited energy. Experimental data are from ref. 10.

結晶成長が誘起される¹⁰⁻¹¹⁾こと(EBIEC; Electron Beam Induced Epitaxial Crystallization)が報告されており、その実験結果も次に述べるように弾性的なエネルギー付与の重要性を支持している。EBIECは電子線のエネルギーに強く依存し、150keV程度のエネルギーにしきい値があり、それ以下のエネルギーでは結晶成長しない。このしきい値は、入射電子によるエネルギー付与が欠陥生成に必要なエネルギーに到達する値(計算値)とよく一致している。さらに、EBIECの結晶成長速度は電子線のエネルギー増加に伴い増加するが、電子線による変位断面積(計算値)と成長速度は比例関係にある。

IBIECに関して、これまでに様々なモデルが提案されているが、その大多数が、弾性散乱により形成された点欠陥が非晶質/結晶(a/c)界面に拡散し、結晶成長に寄与するという点で一致している。例えば、定性的説明を与えるモデルとしてIBIECの活性化エネルギーが点欠陥V²⁻(負2価に帯電した空孔)の形成エネルギー(0.18eV)と一致することから、この点欠陥がIBIECに大きく関与しているとするモデル¹³⁾等が初期に提案されている。

一方、IBIECはイオンビームの照射率(電流密度)にも依存する(Fig. 3)。結晶成長速度は一定温度では電流密度が小さいほど大きく、また臨界温度T_cは電流

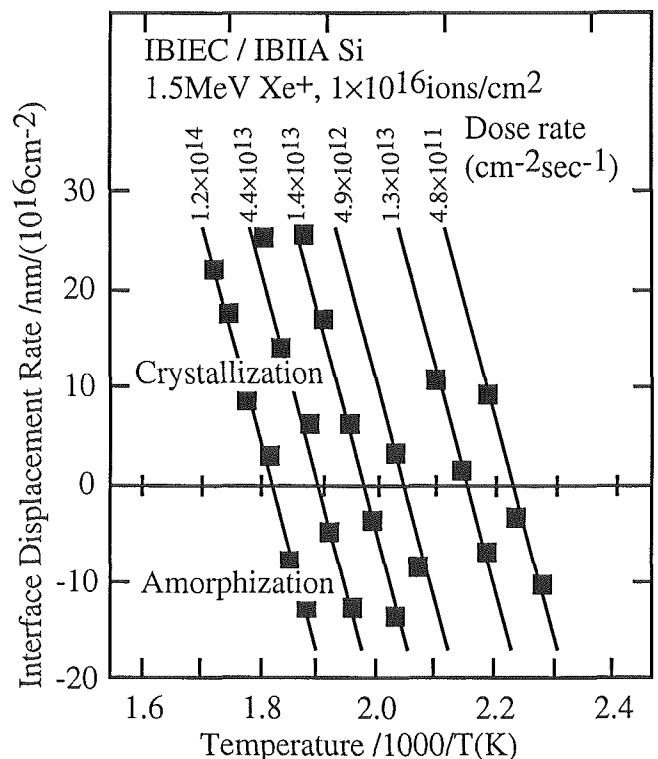


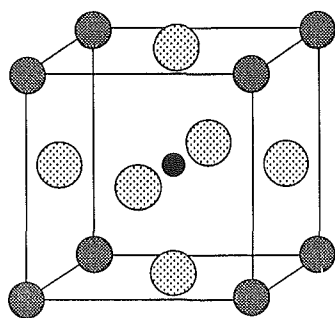
Fig. 3 Interface displacement rate for various temperatures and dose rate for 1.5MeV Xe ions. The data are from ref. 14.

密度が小さいほど低い。これは、IBIEC がイオンビームの照射により形成された欠陥の集積効果だけでなく、欠陥が生成され、消滅するダイナミックな過程に強く依存することを示唆している。

Jackson¹⁵⁾はこのような欠陥の生成・消滅過程を考慮した最初の定量的モデルを提案し、電流密度依存性と基板温度依存性を再現して注目された。最近、Heera¹⁶⁾等はIBIECの律速過程に着目した解析を行い、Jacksonモデル¹⁵⁾を反応律速モデル(a/c界面に拡散した点欠陥の結晶成長への寄与がIBIECの律速過程)と位置付けた上で、拡散律速モデル(a/c界面への点欠陥の拡散が律速段階)と比較し、拡散律速モデルがより多くの実験結果を定量的に再現できることを示した。さらに最近、非弾性的エネルギー付与がIBIECに与える効果も検討されている¹⁷⁾。しかしながら、IBIECとIBIIAを包含し、矛盾なく両者を説明するモデルを完成するに至っていない。

7. 1. 3 $SrTiO_3$ へのIBIEC

酸化物ペロブスカイト化合物群は、強誘電性、超伝導性等々に代表されるように多彩な機能・構造を有する物質群である。Fig. 4に示すように $SrTiO_3$ は典型的な ABO_3 型ペロブスカイトであり、室温以上の広い温度領域で構造相転移を起こさず、110K以上でその構造は対称性の高い立方晶をとる。それゆえペロブスカイト化合物系でのIBIECの適用可能性を検討する出発材料として最適の物質である。従って、IBIECが将来



ion	$A^{1+}B^5+O_3$	$A^{2+}B^4+O_3$	$A^{3+}B^3+O_3$
A	Li, Na, K	<u>Sr</u> , Ba, Pb	La, Nd,
B	Nb, Ta	<u>Ti</u> , Zr,	Mn, Co,
X	O	<u>O</u>	O

Fig. 4 Schematic diagram of ABO_3 -type perovskite materials.

ペロブスカイト薄膜の低温エピタキシャル固相結晶成長プロセスとして、例えば酸化物高温超伝導体薄膜を用いた超伝導デバイスの低温結晶化プロセスに適用する可能性を検討する第1歩と位置づけることができる。また、前節で述べたようにIBIECは入射イオンにより形成された点欠陥が結晶-非晶質界面に拡散することで結晶成長に寄与すると考えられており、IBIECを通して得られたデータは欠陥の生成・拡散・消滅といったダイナミクスを反映しており、拡散現象とも密接に関係している。また、Si系で報告されているIBIECと比較検討することは、その機構の理解を深め、より優れたIBIECのモデルを構築する上でも有意と考えられる。

7. 2 実験

片面を鏡面研磨した $SrTiO_3$ 単結晶(面方位:100, 寸法5mm×5mm×0.5mm厚)を基板として使用した。この基板に、室温または液体窒素温度で100keV程度の加速エネルギーで Ar^+ イオンを 2×10^{15} ions/cm²イオン注入した。非晶質化においては、注入イオンのチャネリングを防止するために、基板を7°傾斜させてイオン注入を行い、105nmの厚さの非晶質 $SrTiO_3$ 層を基板表層に形成した。

IBIECは、200keVから2MeVエネルギーで加速した Ar^+ , Ne^+ , He^+ といった希ガスイオンを、基板を100-250℃に加熱しながら照射した。これら希ガスを用いた最大の理由は、基板に侵入したイオンが基板原子との化学的な相互作用を持たず、純粋にイオンと固体の相互作用の結果生じる現象を観測することができる点にある。また、イオンの照射率を決定するビームの電流密度は、0.05-0.25 $\mu A/cm^2$ の範囲である。

上記条件で作成した試料の結晶化の過程は、主としてラザフォード後方散乱(RBS)によるチャネリング法¹⁸⁾により評価した。RBSの測定においては、2MeVのエネルギーで加速した He^+ を試料に垂直に入射させ、後方散乱イオンを入射イオンから160°の角度で検出した。非晶質層の厚さは、RBSスペクトルを再現する計算プログラム(RUMP)を用い、チャネリングスペクトルのSrからのスペクトルに計算スペクトルをフィッティングすることにより決定した。

前記非晶質層の形成および一部のIBIECに関して、日新電機製200keV小電流イオン注入装置を用い、IBIECおよびRBSに関してHigh Voltage Europa製2MeVシングルエンドバンデグラフ型加速器を使用した。

7. 3 実験結果

7. 3. 1 注入量, 基板温度, および基板中の不純物依存性

Fig. 5はSrTiO₃のRBSスペクトルである。(a)は未照射のチャネリングスペクトルであり, (b)は非晶質化した試料のチャネリングスペクトル, (c)はチャネリングが起きない方位で測定したランダムスペクトルである。各スペクトルの1.7, 1.4および0.8MeV付近に段差構造が認められるが, これらはそれぞれSr, Ti, Oの信号が順次重畳された結果生じるものである。(b)のSrの信号は, 1.6MeV付近でランダムスペクトルと比較して減少するが, これは非晶質と結晶との界面を反映している。一方, TiやOは, 他の元素の信号に重畳していること, 散乱断面積が減少する等の理由により, 構造が鈍化している。従って, チャネリングにおけるSr信号のエネルギー幅が非晶質層の厚さを決定するために最適である。

Fig. 6はSrからの信号成分を多く含むエネルギー領域を拡大し, 典型的なSrTiO₃のIBIECの結晶化過程を示したものである。同図から明らかなように, 結晶化はa/c界面から表面方向に進行し, イオン照射量に比例する。Fig. 7はIBIEC前後のランダム, チャネリングスペクトルである。点線で示されたIBIEC後のチャネリングスペクトルは最表面までIBIECを進行させたものであるが, 1.7MeV付近に小さなピーク(表面ピーク)が認められ, それより低エネルギー側に後

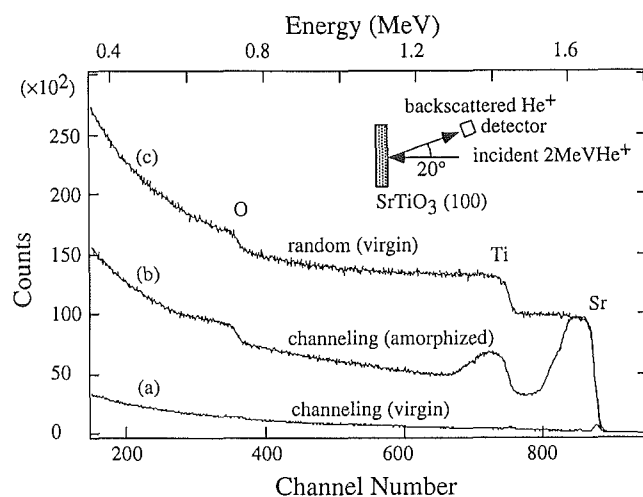


Fig. 5 RBS spectra for undoped SrTiO₃: (a) aligned spectrum for the virgin crystal, (b) aligned spectrum after amorphization by ion implantation (both 125keV Ar⁺; 5×10^{15} ions/cm² and 30keV Ar⁺; 1×10^{15} ions/cm² at room temperature) and (c) shows random spectrum for the virgin crystal.

方散乱強度の極小が認められる。ここでの散乱強度を $\chi_{\min}$ と呼び, このエネルギー位置でのランダムスペクトルの散乱強度を100%として, 相対強度で表す。この数値は, ターゲット材料の結晶性を反映し, $\chi_{\min}$ が小さいほど欠陥が少ない。IBIECにより結晶化したSrTiO₃は $\chi_{\min} \sim 10\%$ を示した。通常, エピタキシャル結晶成長させた薄膜で, 良好な結晶性を示すものは, $\chi_{\min}$ が数%以下であり, 約10%という数値は, ディチャネリング成分が十分に減少せず, 再結晶化した領域に多数の欠陥が残留している事を反映している。

SrTiO₃には, 導電性を付与するために, 不純物が添加される事がある。典型的な不純物として, NbやLaが挙げられるが, ここでは, 0.2atom%のNbを添加したSrTiO₃を基板として同様の手順でIBIECを行い, 不純物の効果を調査した。Fig. 8は, IBIEC進行の様子を不純物(Nb)の有無で比較した結果である。両者ともに結晶化した層の厚さはイオン照射量に比例するが, Nbを添加した基板の方が結晶成長速度が遅く, 無添加と比較して80%程度であることが分かる。

一方, Fig. 9はIBIECの基板温度依存性を示したものである。SrTiO₃のIBIECは熱活性化型であり, IBIEC速度Rは $A \exp(-E_a/kT)$, A: 比例定数, E_a : 活性化エネルギー, T: 基板温度(K)で近似される。Fig. 3-5より, E_a は0.2eV程度である。図中には, 0.2

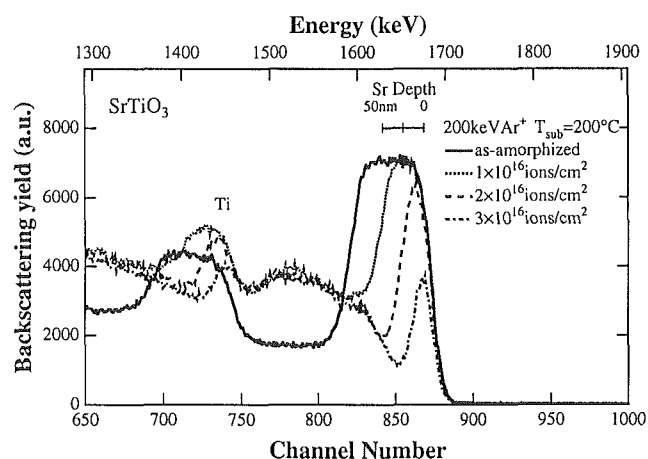


Fig. 6 RBS spectra for SrTiO₃. Solid line refers to the as-amorphized sample, the other lines show the crystallization process by IBIEC at different doses. The amorphous layers were formed by the ion implantation with 100keV Ar⁺ at liquid N₂ temperature at a dose of 2×10^{15} ions/cm². The IBIEC was performed with 200keV Ar⁺ irradiation (Tsub: 200°C, ion dose: $1-3 \times 10^{16}$ ions/cm², and dose rate: 0.2mA/cm²).

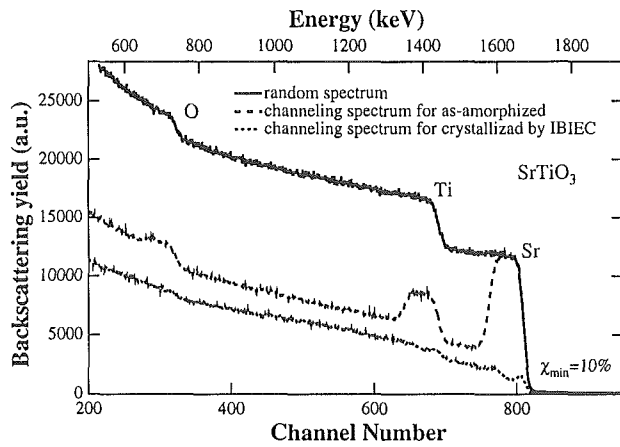


Fig. 7 RBS spectra for SrTiO_3 . Solid and dashed lines show random and channeling spectra for as-amorphized sample. The amorphous layer was formed by ion implantation with 100keV Ar^+ at liquid N_2 temperature and at a dose of $2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. The dotted line shows the RBS spectrum for crystallized sample by IBIEC with 2MeV Ar^+ (T_{sub} : 200°C, ion dose: $2 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$, and dose rate: 0.05 mA/cm^2).

atom% の Nb を添加した試料の基板温度依存性も示されており、不純物の添加により10%程度の活性化エネルギーの低下が認められる。

7. 3. 2 照射率, 入射イオンの質量依存性

照射率依存性を調査することは、IBIEC の機構を検討する上で重要である。ここでは、基板温度を200°C一定とし、200keV Ar^+ を用いてビーム電流密度 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{A/cm}^2$ の範囲で IBIEC 速度を調査した。また、1MeV Ar^+ を用いて、ビーム電流密度 $0.05 \sim 0.15 \mu\text{A/cm}^2$ の範囲でも IBIEC 速度を調査した。その結果、200keV Ar^+ 、1MeV Ar^+ 共に照射率を変化させても IBIEC 速度に有意差は認められなかった。

一方、入射イオンの質量依存性について、 Ar^+ 、 Ne^+ 、 He^+ を用い、200keV および 1MeV のエネルギーでイオンを照射し、調査した結果を Fig. 10 に示す。図に認められるように、再結晶化速度は質量数の増大に伴い増加するが、加速エネルギーが keV 領域 (200keV) と MeV 領域 (1MeV) とでは異なる挙動を示した。これについては、考察で詳しく議論する。

7. 4 考察

7. 4. 1 IBIEC と TSPEC

本研究における SrTiO_3 の IBIEC に関し、熱による

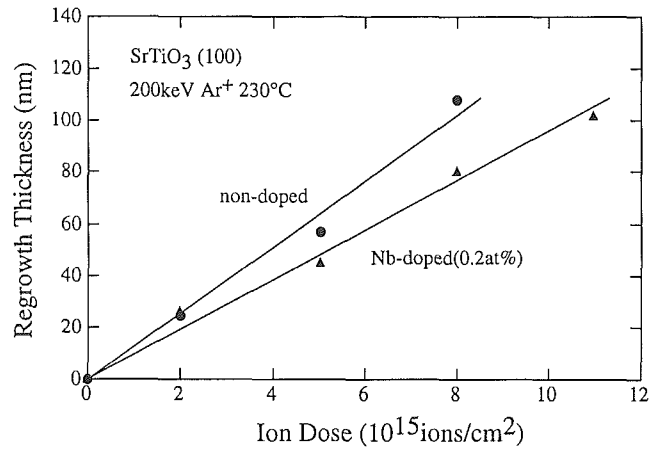


Fig. 8 The regrowth thickness of IBIEC for SrTiO_3 versus ion dose.

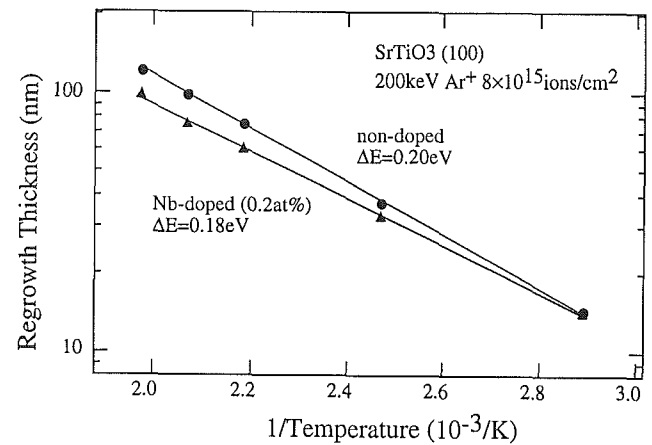


Fig. 9 The regrowth thickness of IBIEC for SrTiO_3 versus inverse irradiation temperature.

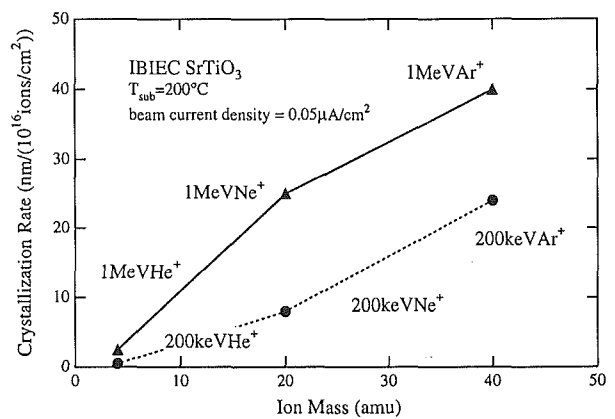


Fig. 10 Dependence of the IBIEC rate on ion mass. Solid line: 1MeV He^+ , Ne^+ and Ar^+ , dashed line: 200keV He^+ , Ne^+ and Ar^+ . The ion beam current density was kept constant at $0.05 \mu\text{A/cm}^2$.

固相エピタキシャル結晶成長 (TSPEC) の寄与について議論する。初めに、1MeV Ar^+ を用い、ビーム電流密度 $0.05 \mu\text{A/cm}^2$ で IBIEC による結晶化速度の基板温度依存性 (100–250°C) を調査した結果を Fig. 11 に示す。同

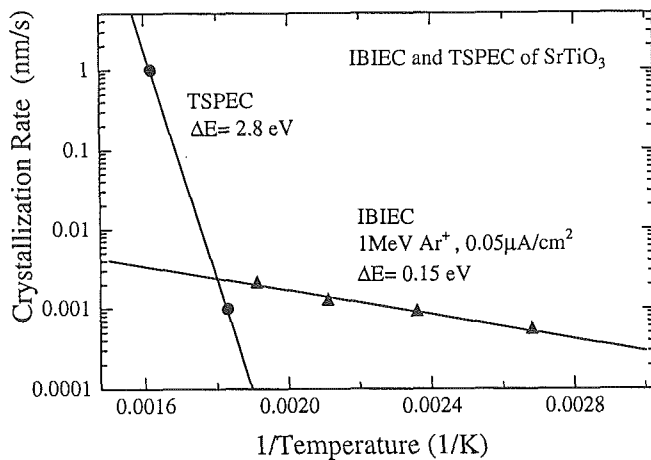


Fig. 11 Arrhenius plot of IBIEC rate of SrTiO_3 and TSPEC rate. IBIEC rate is normalized to the time taken for $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$ at the beam current density of $0.05 \mu\text{A} / \text{cm}^2$.

図には、Rankin 他による TSPEC のデータもプロットされている。本実験で観測した IBIEC は TSPEC と明確に区別できる。その理由として、活性化エネルギーの値に 1 桁以上の差があること、TSPEC の寄与を外挿しても結晶成長速度は桁違いに小さいこと等が挙げられる。

イオンビームによる平均的な温度上昇が結晶成長に寄与するとしても、例えば同図 100℃ の点を TSPEC に乗せるためには 150℃ 以上の温度上昇が必要であるが、同図の実験条件でのイオンビームの電力密度は $0.05 \text{ W} / \text{cm}^2$ 程度であり、観測された温度上昇は 5℃ 程度である。加えて、イオンビームの照射率を増加させると電力密度が増加し、ビームによる加熱効果が高まるため IBIEC 速度も増加するはずであるが、前節で述べた通り、 SrTiO_3 の IBIEC は照射率に依存しない。また、序節で述べたように、Si の IBIEC では照射率の増加に伴い結晶成長速度は低下を示している。従って、イオンビーム照射による平均温度の上昇が本研究で観測された IBIEC の本質ではない。

一方、個々のイオンが形成する衝突カスケードやイオントラック近傍の局所的な温度上昇は、直径数 nm 以下の領域で数千度以上に達すると考えられているが、通常ピコ秒から数十ピコ秒で急速に冷却される。しかしながら、このような高温状態からの超急冷という過程は通常結晶成長に寄与しない。仮にこのような局所的な温度上昇が IBIEC の本質であると仮定すると、基板温度の低下に伴い結晶成長速度が減少し、やがて a/c 界面の移動が止まり、さらに基板温度を低下させると非晶質化が起きる (a/c 界面が基板深部へ

移動する) という IBIEC から IBIIA に至る現象を説明することができない。この場合、非晶質化においては、IBIIA よりむしろイオンの侵入長全域にわたる急激な非晶質化が起きることが予想される。

以上述べたように、IBIEC はイオンビームによる平均的あるいは局所的な温度上昇のみで説明できる性質の現象ではない。

7. 4. 2 SrTiO_3 の IBIEC のメカニズム

SrTiO_3 の IBIEC について、“イオンビームにより形成された欠陥が、a/c 界面に拡散し、そこで結晶成長に寄与する” という、これまで Si の IBIEC 等で提案されてきたモデルがこの系でも適当か否かを議論するために、欠陥密度と IBIEC 速度の関係を検討する。はじめに、TRIM¹⁹⁾ (モンテカルロシミュレーションプログラム) により生成される点欠陥 (空孔) の分布を評価した。このプログラムでは、弾性衝突に起因する点欠陥の深さ方向分布に加え、非弾性的 (主として電子励起的) なエネルギー付与の深さ方向分布も同時に算出される。計算に使用したパラメータは、 SrTiO_3 密度 = 5.14, Sr, Ti, O を反跳させるのに必要なエネルギー $E_d = 15 \text{ eV}$, 格子位置での結合エネルギー (反跳原子がその格子位置に残すエネルギー) $E_b = 2 \text{ eV}$ である。前記パラメータは、半導体や絶縁体に対して TRIM が推奨する値である。 E_d は、入射イオンや反跳原子がエネルギーを失い、その運動エネルギーがこれと同程度のエネルギー (停止する直前) で衝突を起こしたとき、新たな反跳原子を生むか否かを判断するパラメータであるため、Sr, Ti, O それぞれに対する E_d は本来その値が異なるはずであるが、これを変化させて計算を行っても、本実験条件の範囲では前記理由により計算結果にほとんど影響しない。Fig. 12 に 200 keV He^+ , Ne^+ , Ar^+ に対して行った計算の結果を示す。ここでプロットした電子的エネルギー付与の値は、入射イオンによるものおよび反跳された原子によるものの和とした。同様の計算を 1 MeV He^+ , Ne^+ , Ar^+ に対しても行い、IBIEC 速度を a/c 界面および全域での空孔数・電子的エネルギー付与に対してプロットした結果を Fig. 13 に示す。このプロットでは、各データセット毎にその最大値が 1 になるよう規格化している。Fig. 13(b) において、電子的なエネルギー付与と IBIEC 速度の間には特に明瞭な関係は認められないが、Fig. 13(a) では 200 keV He^+ , Ne^+ , Ar^+ に対する a/c 界面近傍の空孔数と IBIEC 速度の間に強い正の相関が認められる。この結果は、このエネルギー域では

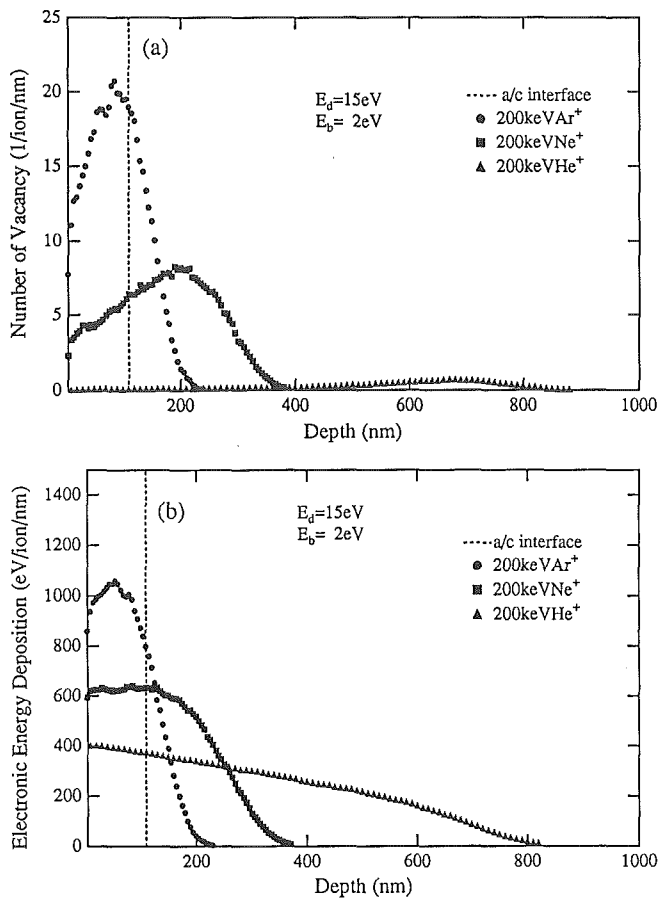


Fig. 12 Average depth profile of (a) produced vacancy numbers and (b) inelastic electronic energy loss for excitation and ionization per incident ion per unit depth. Showing overall profiles with 200keV Ar⁺, Ne⁺ and He⁺ in SrTiO₃ calculated by TRIM (Ref. 19).

結晶成長に寄与する欠陥が a/c 界面近傍に限定されていることを示すものと考えられる。同様の傾向は、Si における IBIEC でも報告されている。Si において、生成された空孔の大多数は単一の衝突カスケード内で拡散して格子間原子と結合して対消滅するため、その拡散長はカスケードの直径約 10 nm を越えることはないと通常考えられている。また、電子線誘起結晶成長では、弾性変位により形成された欠陥の拡散長が 25-30 nm であるとの報告もある¹²⁾。これらは、本実験の結果と矛盾しない。一方、MeV 領域では、keV 領域とは逆に全体の空孔数と IBIEC 速度の間に強い正の相関が認められる。この結果を説明する 1 つの可能性として、MeV 領域では結晶成長に寄与する欠陥の生成域がより広範囲に及ぶこと、すなわち何らかの機構により、欠陥の拡散が著しく増強されることが挙げられる。Fig. 14 は、200 keV、500 keV、1 MeV の Ar⁺ 照射に関して TRIM より計算した空孔数および電子的

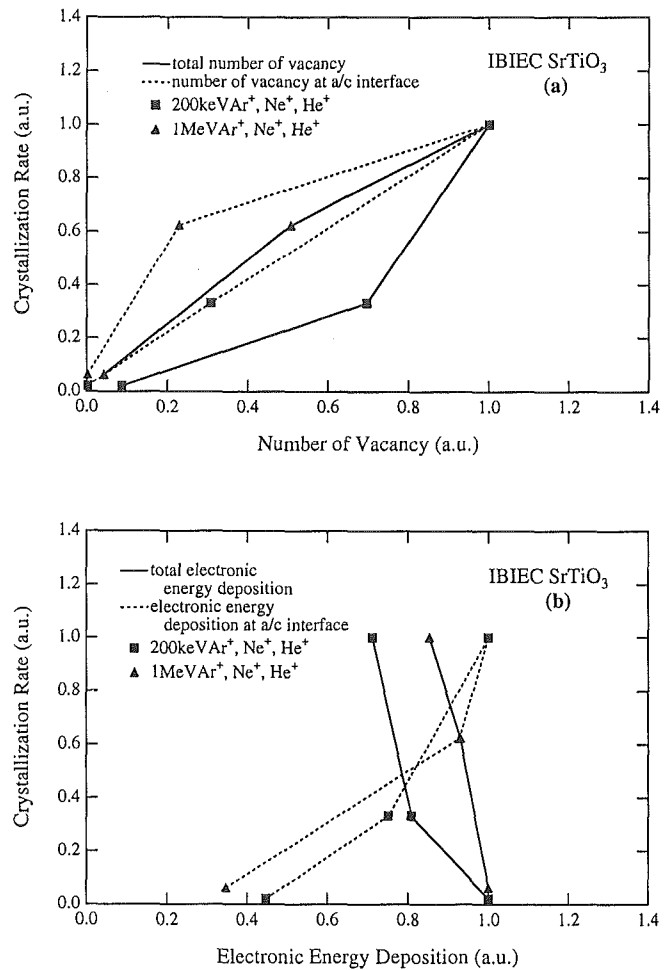


Fig. 13 Dependence of the IBIEC rate on (a) number of vacancy and (b) electronic energy deposition (EED). Number of vacancy and EED were calculated by TRIM (Ref. 19). The conditions of the IBIEC are the same as shown in Fig. 10.

エネルギー付与率の深さ方向分布である。図より明らかなように、入射イオンのエネルギー増加に伴い、空孔数の増加と比較して電子的なエネルギー付与率の急激な増加が認められる。一方、Bourgoin 等²⁰⁾は電子的エネルギー付与が欠陥の拡散を増強させる 2 種の機構について検討している。第 1 は、Normal Ionization Enhanced Diffusion と呼ばれるものであり、欠陥のジャンプに関するポテンシャル障壁の高さが、サイトの電荷の状態に変化することに起因するものである。これは、ジャンプ振動数を $\nu = \nu_0 \exp(-E_m/kT)$ ν_0 : 周波数係数、 E_m : ジャンプに関するポテンシャル障壁の高さ、とすると、電子的なエネルギー付与が格子サイトの電荷の状態を変化させ、ポテンシャル障壁を低下させる事が拡散を増強するというもので、上式からも明らかなように熱活性化型である。これに対し、第 2 の機構は、Bourgoin 機構と呼ばれるもので、電荷

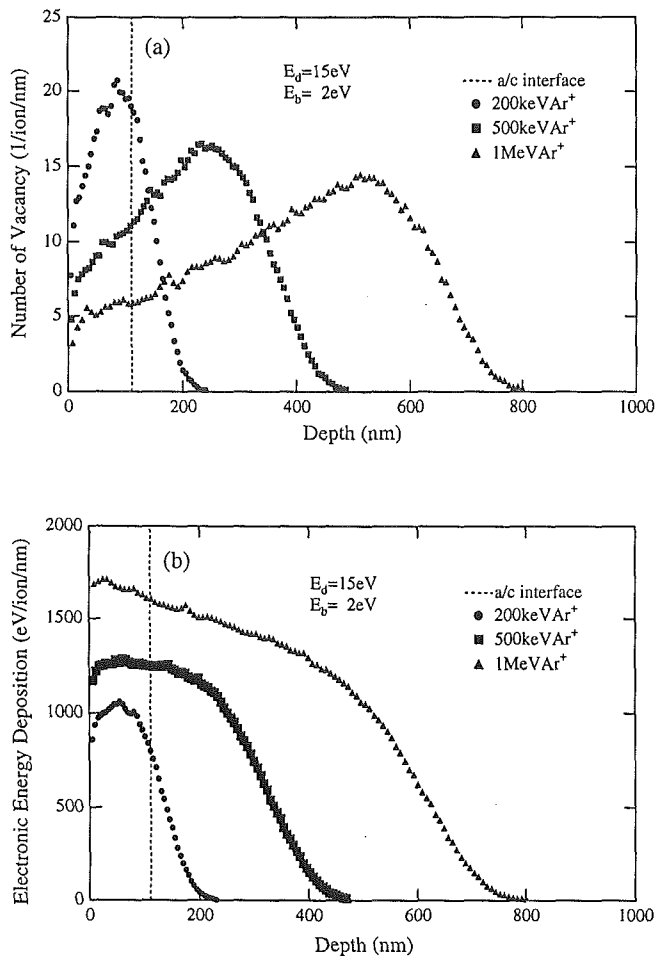


Fig. 14 Average depth profile of (a) produced vacancy numbers and (b) inelastic electronic energy loss for excitation and ionization per incident ion per unit depth. Showing overall profiles with 200keV, 500keV and 1MeVAr⁺ in SrTiO₃ calculated by TRIM (Ref. 19).

の状態が変化するとポテンシャルの山と谷の位置が逆転するような系において有効であり、熱的な活性化を必要とせず、電荷の状態が変化する毎にジャンプを繰り返すというものである。この他にも電子的なエネルギー付与が欠陥の拡散を増強する機構について検討した報告があり¹⁷⁾、どの機構が有効に作用しているかを絞り込むことは現状では困難である。以上により、“イオンビームにより形成された欠陥が、a/c界面に拡散しそこで結晶成長に寄与する”というモデルはSrTiO₃のIBIECにおいても適当と考え、さらに議論を進める事にする。

前記モデルによれば、欠陥の拡散がIBIECの律速段階となる拡散律速モデルと、欠陥がa/c界面近傍で結晶化に寄与する過程がIBIECの律速段階となる、いわば反応律速モデルとの2つのモデルが成り立つ。V. Heera等¹⁶⁾は、これら2つのモデルについて、定式化

を試みた。これによれば、反応律速過程のIBIEC速度は、

$$r_R = c_1 Z^{1/m} j^{(1-m)^{-1}} \exp \{-(E_C - E_A)/mkT\} \quad (1)$$

で表され、拡散律速過程のIBIEC速度は、

$$r_D = c_2 Z^{(m+1)/2m} j^{(1-m)/2m} \exp \{-E_j(m-1)/2mkT\} \quad (2)$$

で表される。ただし、 c_1 , c_2 : 比例定数, Z : イオンビームによる原子変位密度, j : イオンの照射率, E_C : a/c界面での結晶化反応に対する活性化エネルギー, E_A : 欠陥の消滅に対する活性化エネルギー, E_j : 欠陥の格子サイト間のジャンプに対する活性化エネルギー, $m: A = cn^m$ で与えられる次数(ただし, A : 欠陥の消滅率, c : 比例定数, n : 欠陥密度である。例えば, $m=1$: a/c界面などの欠陥シンクで起きる消滅, $m=2$: 格子間原子と空孔などの対消滅を表す)である。ここで、実験結果と比較するために、 r_R および r_D についての m 依存性をまとめた結果を表1に記す。ちなみに $m=0$ (欠陥の消滅率は欠陥濃度に依存しない) では r_R , r_D ともに発散する。本研究における実験結果のうち、IBIEC速度がイオン照射率 j に依存しないこと、および基板温度に依存し、熱活性化型であることを考慮すると、これを満たす式は、表1より反応律速モデル(r_R)における $m=1$ のみである。この場合、IBIEC速度は Z に比例する。一方、SiのIBIECでは、IBIEC速度がイオン照射率 j の $-1/4$ 乗に比例し、また熱活性化型であることから、拡散律速モデル(r_D)で、 $m=2$ に位置づけられている¹⁶⁾。この場合、表1の通り、IBIEC速度は $Z^{3/4}$ に比例する。Heera等は、SiのIBIECで報告されている結晶成長速度の多数の実験データが $Z^{3/4}$ に乗ることを示している¹⁶⁾。一方、Nakata¹⁷⁾は、MeVエネルギーの重イオン照射によるSiのIBIECにおいて、IBIEC速度がイオン照射率 j に依存しなくなることを報告した。この結果は、表1において反応律速モデル(r_R)の $m=1$ に対応する。このように、IBIECの律速段階および欠陥消滅の過程(m 値)は材料やイオン照射の条件に依存する。

以上の結果を受けて、SrTiO₃のIBIECとSiのそれとを材料の観点から以下に比較検討する。初めにkeV領域について考察する。SrTiO₃は3元素系であり、単元素系のSiと比較すると点欠陥の種類(電荷は考えない)はSiが2種(空孔および格子間原子)であるのに対

Table 1 Dependence of r_R and r_D on m value

m	r_R	r_D
$m=1$	$c_1 Z \exp \{-(E_C-E_A)/kT\}$	$c_2 Z$
$m=2$	$c_1 Z^{1/3} j^{-1/2} \exp \{-(E_C-E_A)/2kT\}$	$c_2 Z^{3/4} j^{-1/4} \exp \{-E_j/4kT\}$
$m=3$	$c_1 Z^{1/3} j^{-2/3} \exp \{-(E_C-E_A)/3kT\}$	$c_2 Z^{2/3} j^{-1/3} \exp \{-E_j/3kT\}$
$m=\infty$	$c_1 j^{-1}$	$c_2 Z^{1/2} j^{-1/2} \exp \{-E_j/2kT\}$

して $SrTiO_3$ は 6 種 (Sr , Ti , O_3 元素の空孔および格子間原子) である。欠陥の種類が多彩な $SrTiO_3$ では、同一イオン種・加速エネルギーで比較すると、欠陥 1 種毎の平均密度が減少し、同種の格子間原子と正孔が会合して消滅する確率は、 Si と比較すると大きく低下することが予想される。この差が、 $SrTiO_3$ では $m=1$ 、 Si では $m=2$ という形で現れている可能性がある。また、拡散してきた欠陥が結晶成長に寄与するとき、 $SrTiO_3$ では結晶化しようとする界面の単原子層に着目すると、 SrO 面が結晶化してからでなければその上の TiO_2 面が結晶化しない、あるいはその逆ということが予想され、それゆえ TiO_2 面の結晶化が完了したサイトに Ti の点欠陥が拡散してきたとしても結晶成長に寄与できないことが予想される。明言できないが、このような事情が $SrTiO_3$ の律速段階を反応律速とする基本的な原因である可能性がある。次に MeV 領域についてであるが、両者ともに点欠陥の拡散は増強されたと推測される。しかしながら、 $SrTiO_3$ の律速段階は前記事情により変化しない。一方、 Si では点欠陥の拡散の増強に伴い、律速段階が拡散から反応に移行したものと推察される。欠陥消滅の過程について、 $SrTiO_3$ では m 値に変化は認められないが、 Si では $m=2$ から $m=1$ への変化がある。この変化の原因は明らかではないが、一つの可能性として、 Si の点欠陥の拡散距離が増大したため平均的な欠陥密度が低下し、対消滅の確率が低下したことが挙げられる。

7. 5 まとめ

$SrTiO_3$ の IBIEC を世界で初めて報告した。加えて、基板温度・イオンの加速エネルギー・質量・照射量・照射率・基板中の不純物といった各種パラメータ依存性を調査し、IBIEC の機構について検討した。観測した IBIEC は、イオンビームによる基板の温度上昇が本質ではなく、“点欠陥が a/c 界面に移動し、そこで結晶成長に寄与する”という従来より提案されてきた IBIEC の基本的なモデルと矛盾しない。また、IBIEC

の律速過程を前記モデルに基づいて検討し、 Si の IBIEC と比較しながら考察を加えた。 Si と比較して、化学結合の性質が異なり、しかも構成元素数が増えることから、欠陥間の相互作用や欠陥と a/c 界面との相互作用は複雑になるであろうこと、それゆえ IBIEC はこの系では確認できないか、その挙動は大きく異なるものと予想した。しかしながら、観測された IBIEC の特徴は、 Si 等従来より報告されているそれと多くの点で共通しており、構成元素数が多く、より複雑な構造・化学結合を持つ系でも IBIEC が可能であることを示すことができた。最後に、本研究の結果が、酸化物高温超伝導体薄膜や強誘電体薄膜等のペロブスカイト系機能性材料の低温固相結晶成長の口火を切る契機として、あるいは未だ不完全な IBIEC のモデルを新たに構築する際の糧として役立つことを期待する。

参考文献

- 1) J. Nakata and K. Kajiyama : *Appl. Phys. Lett.* 40, 686 (1982)
- 2) J. S. Williams, R. G. Elliman, W. L. Brown and T. E. Seidel, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1982 (1985)
- 3) 小林直人 : 真空 33, 45 (1990)
- 4) F. Priolo and E. Rimini, *Mat. Sci. Rep.* 5, 319 (1990)
- 5) 中田壤治 : 真空 35, 615 (1992)
- 6) G. L. Olson and J. A. Roth : *Mat. Sci. Rep.* 5, 1 (1988)
- 7) L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer and T. W. Sigmon : *J. Appl. Phys.* 49, 3906 (1978)
- 8) A. La Ferla, S. Cannavo, G. Ferla, S. U. Campisano, E. Rimini, and M. Servidori : *Nucl. Instr. and Meth.* B19/20, 470 (1987)
- 9) A. La Ferla, G. Ferla and E. Rimini : "Application of Ion Beams in Materials Science" (Hosei Univ. Press, Tokyo, 1988) p.33.
- 10) J. Linnros, G. Holmen, and B. Svensson : *Phys. Rev.* B32, 2770 (1985)
- 11) G. Lulli, P. G. Merli and M. V. Antisari : *Phys. Rev* B36, 8038 (1987)
- 12) G. Lilli and P. G. Merli : *Phys. Rev.* B47, 14023 (1993)
- 13) J. Nakata, M. Takahashi and K. Kajiyama : *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 2211 (1981)
- 14) W. L. Brown, R. G. Elliman, R. V. Knoell, A. Leiberich, J. Linnors, D. M. Maher and J. S. Williams : "Microscopy of Semiconductor Materials" ed. By A. G. Cullis (Institute of Physics, London, 1987) p.61.
- 15) K. A. Jackson : *J. Mater. Res.* 3, 1218 (1988)
- 16) V. Heera, T. Henkel, R. Koegler and W. Skorupa : *Phys. Rev.* B52, 15776 (1995)

- 17) J. Nakata : *J. Appl. Phys.* 79, 682 (1996) and Range of Ions in Solids" (New York: Pergamon Press, 1985)
- 18) 例 え ば L. C. Feldman, J. W. Mayer and S. T. Picraux : "Materials Analysis by Ion Channeling " (Academic Press, New York, 1982) p.171. 20) M. Lannoo and J. Bourgoin,; "Point Defects in Semiconductors I , (Heidelberg, Springer Verlag, 1981) p.232-237.
- 19) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark : "The Stopping

第8章 将来の展望

8. 1 易焼結性粉末の合成

ベリリヤ、マグネシア、アルミナ、酸化亜鉛等の単純な酸化物ばかりでなく、スピネル、YAG、PLZT等の複酸化物など、多くの酸化物の易焼結性粉末の合成研究を積み重ねてきた。これらの研究で得た知見を基に、イットリアの化学的性質はマグネシアのそれに似ているので、母塩として炭酸塩が好ましいと判断した。理論密度の98%まで緻密化する粉末の合成は比較的容易であった。しかしながら、それ以上に緻密化する粉末を合成するには、対象物質の特性を最も効果的に利用した合成法を開発する必要性を痛感した。例えば、炭酸塩を熟成する方法では、適切な形状を有する炭酸塩を調製するために、マグネチックスターラーの攪拌子の回転を早くして、攪拌子とビーカーを鋭くすり合わせる必要があった。また、水酸化物の低温熟成法では、室温よりも低い温度で熟成させる必要があった。これらは、つい見過ごされやすい。このことから、粉末合成では細心の注意が必要であることが分かった。それと同時に、これまでの研究で既知と考えられる系でも再度検討する価値があるといえよう。

本研究で開発した透明イットリア焼結体製造法は陽イオン系添加物を利用していないので、焼結体は高純度である。焼結温度はルカロックスの製造温度にほぼ等しいので、従来の焼成炉を利用して実用に耐える透光性を持つ焼結体の製造も可能である。今後は、大量生産に適した方法へ改良する必要がある。

育成できる単結晶の質や大きさは、育成装置に依存する。このためには適切な炉の設計やそれにあった温度制御装置の開発など、育成を始める前の技術開発が重要である。今後はこの視点からの開発が望まれる。

8. 2 焼結関連現象の理論の構築

2次元の解析ではあったが、圧密で進行する粒子の再配列に関する基本的因子を本研究で明らかにした。今後は、3次元の圧密に適用できるように、それらの因子を再検討する必要がある。2次元の現象は次元が少ないだけに、少ない方程式で、しかも数学的曖昧さなしに現象を記述できる利点がある。一方、3次元であると、現象を一義的に決めるには多くの独立した方程式を誘導する必要がある。そのような式を誘導する

には、大胆な仮定が必要になるので、理論が曖昧になる欠点がある。計算機を利用したシミュレーションでこの曖昧さを明確化する努力が必要になる。

一方、圧粉体の充填構造を模擬した解析結果を説明するのに、自由度という概念を導入した。この概念は、多粒子が関与する現象に必要なもので、これまで行われてきた2粒子モデルを基にした理論では必要なかった。今後は、より実際に近い多粒子モデルを基にした理論が構築されると思われるが、自由度という概念はその様な研究で重要な位置を占めると考えている。

8. 3 信頼できる拡散係数の測定

固相反応は一般にイオンの拡散速度に支配される。すなわち、固体の化学的反応性を理解するには拡散係数に関する正確な知見が必要である。本研究で、信頼できる拡散係数を測定できた。これにより、拡散のための活性化エネルギーや頻度因子などを正確に決定できる。また、そのようなデータを集積していくと、確固とした材料科学が構築できる。また、イットリアの電気伝導度の測定値と比較すると電子の移動度も評価できるので、イットリウム電子物性に関しても貴重な知見を得ることができる。この研究は地味ではあるが広がりのある研究になりうる。

8. 4 高性能固体電解質の開発

固体電解質にまず期待するのは、イオン伝導度が大きいことである。このイオン伝導度は欠陥濃度と欠陥の移動の容易さの積で評価できるので、欠陥量の多い物質が高性能固体電解質として検討される。しかしながら、欠陥量がある量を超すと、欠陥同志あるいは欠陥と格子原子とが複合して、拡散に有効な欠陥量が逆に減少することが知られている。そのような複合化した欠陥を解放させる基礎的技術を開発する目的で、課題材料であるイットリアの秩序化した酸素欠陥を解放する研究を進めた。その結果、かなりの量の欠陥を解放できることが分かった。今後は、この知見を活用して可能な限り大きなイオン伝導度を持つ材料開発が望まれる。

また、燃料電池ばかりでなく、センサーや有機物合

成反応装置などへの固体電解質の新たな利用方法の開発も重要である。

8. 5 チタン酸バリウム, BaTiO_3 , 薄膜の作製

シリコンテクノロジーの進歩で通信機器等の小型化が可能になり、携帯電話などが普及することになった。これは又、微細な電子セラミックスデバイスの開発に助けられていることも見逃してはならない。このデバイスの微細化の極限技術の一つが薄膜デバイス化技術である。この意味で電子セラミックスの薄膜化に関する研究は必要不可欠である。薄膜デバイスの利用を考えた場合、半導体との整合性を保たせるには、シリコンを基盤として薄膜を成長させることが好ましい。本研究のように実際の利用形態を考慮した材料開発は重要で、今後も続けられるべきである。しかしながら MgO は水和性が強く大気中で長く使用すると水酸化し最終的には炭酸化する欠点がある。今後は、長

期的な信頼性という視点からシリコンと BaTiO_3 の間の物質を探索する必要がある。

8. 6 荷電粒子応用特殊実験装置を用いた薄膜合成や拡散現象解析の研究

8.5でも述べたが、セラミックスの分野でも薄膜に関する研究は重要で、今後、研究量が増えることは間違いない。それと同時に、薄膜の物性を制御するためにイオン打ち込み技術開発は重要である。イオン打ち込で生じる現象は複雑であるので、この技術を実際の材料開発に応用するには、本研究で行ったように、イオン打ち込みによって起こる現象の基礎的データの集積に努めると同時に、その現象を説明できるメカニズムを明らかにしておことは重要である。本研究のように基礎的研究であっても、イオンを打ち込んだときに生じる現象を実用材料の機能に利用するという視点からのデータの検討も必要である。

第9章 研究成果

9. 1 発表論文

9. 1. 1 オリジナル

田中順三, 菱田俊一, 羽田 肇, "Chemical Bonding State and Defect Formation at Grain Boundaries in ZnO", Proceedings of Japan-U.S. Workshop on functional fronts in advanced ceramics. Dec.6-8, 1994. Tsukuba, Japan, 103, 1994

坂口 勲, 羽田 肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 田中順三, "Oxygen diffusion in ion implanted layer of Nb-doped SrTiO_3 ," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B94, 411 (1994).

坂口 勲, 菱田俊一, 羽田 肇, 柳谷高公, "Effect of silicon implantation and annealing on oxygen Diffusion in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$," Materials Science and Engineering, B, 1995.

坂口 勲, 菱田俊一, 羽田 肇, "Secondary Ion Mass Spectrometric Analysis of ^{18}O and ^{28}Si Distribution in Implanted materials," Proceedings of the 2ng International Symposium on Advanced Materials, 239 (1995).

安藤寿浩, 羽田 肇, 赤石 實, 佐藤洋一郎, 加茂睦和, "Secondary Ion Mass Spectrometric Study of p-doped Homoepitaxially Grown Diamond," Proceedings of the 2ng International Symposium on Advanced Materials 245, 1995.

羽田 肇, 坂口 勲, 渡辺明男, 田中順三, "Oxygen Grain Boundary Diffusion in Zinc Oxide Ceramics," Proceedings of the 2ng International Symposium on Advanced Materials, 237 (1995).

T. ANDO, H. HANEDA, M. AKAISHI, Y. SATO, M. KAMO, "Oxygen impurities at the homoepitaxially grown diamond/substrate interface analyzed by secondary ion mass spectrometry," Diamond and Related Materials, 5, 34-37 (1995).

H. HANEDA, S. HISHITA, K. OYOSHI and T. MITSUHASHI, "Corrosion of ceramics in potassium solution," Proc. Material Chemistry '96.

T. MITSUHASHI, H. HANEDA, S. HISHITA, A. WATANABE, R. SOUDA and K. OYOSH, "Study on Development of Multi-Composit Ceramics," Proc.

Material Chemistry '96.

I. SAKAGUCHI, V. SRIKANTH, T. IKEGAMI, and H. HANEDA, "Grain Boundary Diffusion in Alumina Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 78, 2557 (1995).

H. HANEDA, I. SAKAGUCHI, S. HISHITA, K. OYOSHI, T. AIZAWA, and S.R. GILBERT, "Lattice Imperfection of Calcium Titanate Thin Films," Proc. MRS symp. of JAPAN '96.

H. NAGATA, H. HANEDA, I. SAKAGUCHI, T. TAKENAKA and J. TANAKA, "Reaction and Diffusion between PLZT Ceramics and Ag Electrode," Proc. MRS symp. of JAPAN '96.

Y. IKUMA, M. KAMIYA, I. SAKAGUCHI, H. HANEDA, and Y. SAWADA, "Oxygen diffusion in In_2O_3 and $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$," Proc. MRS symp. of JAPAN '96.

T. ISHIGAKI, H. HANEDA, J. TANAKA and Y. MORIYOSI, "TITANIUM CARBIDE "POWDERS MODIFIED BY IN-FLIGHT INDUCTION PLASMA TREATMENT," Proc. 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology," '96, July Tokyo.

H. HANEDA, J. TANAKA, T. ISHIGAKI, "TITANIUM CARBIDE "Oxygen Diffusion and Defect Structure in PTCR-Barium Titanate," Proc. 3rd International Conference on Intelligent Materials, '96, June Lyon (France).

H. HANEDA, I. SAKAGUCHI, A. WATANABE, T. ISHIGAKI, J. TANAKA, "Oxygen Grain Boundary Diffusion in Zinc Oxide Ceramics," Defect and Diffusion Forum 143-147, 1219-1224 (Proc. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT'96)) (Nordkirchen (Germany))).

I. SAKAGUCHI, H. HANEDA, J. TANAKA, and T. YANAGITANI, "Effect of composition on the Oxygen Tracer Diffusion in Transparent Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 79, 1627 (1996).

I. SAKAGUCHI and H. HANEDA, "Oxygen Tracer Diffusion in Single-Crystal CaTiO_3 ," J. Sol. State Chem., 124, 195 (1996).

- I. SAKAGUCHI and H. HANEDA, V. Srikanth and T. Ikegami, "An Effect of Second Phase on Oxygen Grain Boundary Diffusion in MgO-doped Polycrystalline Alumina," *Mat Res. Bulletin.*, 31, 837-843 (1996).
- Naoki FUKATA, Shunichi SASAKI, Shuzo FUJIMURA, Hajime HANEDA, and Kouichi MURAKAMI, "Hydrogen Passivation of Donors and Hydrogen States in Heavily Doped n-Type Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 3937-3941 (1996).
- I. Sakaguchi, A. Watanabe and H. Haneda, "Effect of Cu-Implanted Joining Interface on Oxygen Grain Boundary Diffusion in SrTiO₃ Bicrystal," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 16, 907-910 (1996).
- K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. HANEDA, "Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen," *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3161-3164 (1996).
- H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Ishigaki, and J. Tanaka, "Metastable Defects in Perovskite Structures: Faults in Calcium Titanate Thinfilms," in *Proc. of the 6th Tohwa University International Symposium (Oct.24-27, 1996, at Fukuoka, (pp251-256, Tohwa Univ. Press 1996).*
- Isao SAKAGUCHI, Mikka NISHITANI-GAMO, Kian Ping LOH, Hajime HANEDA, Shunichi HISHITA, and Toshihiro ANDO, "Silicon Incorporation into CVD diamond: A role of Oxygen," *Appl. Phys. Lett.*, 71, 629-31 (1997).
- 永田 肇, 羽田 肇, 坂口 勲, 竹中 正, 田中順三, 「PLZT セラミックスと Ag 電極間の反応および拡散」, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 105 (9), 805-810 (1997).
- 深田直樹, 佐々木慎一, 村上浩一, 石岡邦江, 中村一隆, 北島正弘, 菊地 純, 藤村修三, 羽田 肇, 「水素原子処理シリコン結晶中の水素分子」, *表面科学*, 18, 495-500 (1997).
- N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Hydrogen molecules and hydrogen-related defects in polycrystalline silicon," *Phys. Rev. B*, 56, 6642-47 (1997).
- Isao Sakaguchi, Mikka Nishitani-Gamo, Kian Ping Loh, Kazuo Yamamoto, Hajime Haneda, Toshihiro Ando, "Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconductive Diamond CVD," *Proc. of DRM '97*.
- Yukio FUKUTA, Hajime HANEDA, Isao SAKAGUCHI, Ken NUMATA, Katsuhiko AOKI and Akitoshi NISHIMURA, "Dielectric Properties of (Ba, Sr.) TiO₃ Thin Films and their Correlation with Oxygen Vacancy Density," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1514-L1515 Part 2 (1997).
- Naoki FUKATA, Shunichi SASAKI, Koichi MURAKAMI, Kunie ISHIOKA, Kazutaka NAKAMURA, Masahiro KITAJIMA, Shuzo FUJIMURA, Jun KIKUCHI and Hajime HANEDA, "Hydrogen Molecules in Defective Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1456-L1459 Part 2 (1997).
- Hajime HANEDA, Isao SAKAGUCHI, Akio WATANABE, Takamasa ISHIGAKI and Junzo TANAKA, "Oxygen Diffusion in Single and polycrystalline Zinc Oxides," Submitted in *J. Electroceramics*.
- H. Haneda, J. Tanaka, S. Hishita, T. Ogaki, N. Ohashi, "Oxygen diffusion in zinc oxide single crystals," accepted in *Proc. Electroceramics workshop '97 JPN*.
- Naoki OHASHI, Takashi SEKIGUCHI*, Hajime HANEDA, Yoshihiro TERADA, Takeshi Ohgaki, Takaaki TSURUMI, Junzo TANAKA and Osamu FUKUNAGA, "Visible Light Emission Spectra of ZnO Single Crystals Grown by a Slow-cooling Flux Method," submitted in *J. Cryst. Growth*.
- Junzo Tanaka, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, Akio Watanabe, Chiyoshi Akita, Naoki Ohashi, and Shigeru Tanaka, Interfacial energy state of grain boundaries in some electronic ceramics, *Materials Science Forum*, 126-128, 741-44 (1993).
- Shunichi Hishita, Hajime Haneda, and Shigeru Suehara, "Chemical states of implanted ions in an oxide crystal", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B91, 571-74 (1994).
- Y. Kobayashi, I. Kojima, S. Hishita, and T. Suzuki, "Ion-irradiated polymer studied by a slow positron beam", 第6回日中放射線化学シンポジウム論文集, 6-11, 1994.
- Shigeru Suehara, Kazuo Yamamoto, Shunichi Hishita, and Akihiko Nukui, "Valence-band spectra of α -TeO₂", *Phys. Rev.*, B50, 7981-83 (1994).

- Shunichi Hishita, Kyung Jin Hong, and Jun Hak Kim, "Dielectric properties of barium titanate thin films", Proc. Japan-U.S. Work Shop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, 257-261 (1994).
- Kazuo Yamamoto, Shigeru Suehara, Toshihiro Ando, Shunichi Hishita, Mutsukazu Kamo, and Yoichiro Sato, "Valence-band photoemission study of hydrogenated diamond (111) surfaces," Advances in New Diamond Science and Technology, 477-80, 1994.
- Shigeru Suehara, Kazuo Yamamoto, Shunichi Hishita, Takashi Aizawa, and Akihiko Nukui, "Chemical bonding in tellurite glasses," Advanced Materials '95, 249-52, 1995.
- Kazuo Yamamoto, Shigeru Suehara, Toshihiro Ando, Shunichi Hishita, Mutsukazu Kamo, and Yoichiro Sato, "Valence-band spectra of hydrogenated diamond (111) surface," Diamond and Related Materials, 4, 520-23 (1995).
- Yoshinori Kobayashi, Isao Kojima, Shunichi Hishita, Takenori Suzuki, Eiji Asari, and Masahiro Kitajima, "Damage-depth profiling of an ion-irradiated polymer by monoenergetic positron beams, Phys. Rev., B52, 823-28 (1995).
- 上岡 功, 北島正弘, 川辺隆也, 中村一隆, 菱田俊一, 「シリコンのプラズマ酸化における酸素イオンの効果」, 表面科学, 16, 504-09 (1995).
- I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, and T. Yanagitani, "Effect of silicon implantation and annealing on oxygen in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$," Mater. Sci. Eng., B33, L10-L12 (1995).
- J.H. Kim and S. Hishita, "Effects of substrates on the thin-film structures of BaTiO_3 ," J. Mater. Sci., 30, 4645-50 (1995).
- Kyung-Jin Hong, Tae-Sung Kim, Jun-Hak Kim, and Shunichi Hishita, "The dielectric characteristics of BaTiO_3 thin capacitor," J. Korea. Inst. Elect. Electr. Mater. Eng., 8, 580-86 (1995).
- Sangsub kim, Shunichi Hishita, Young Min Kang, and Sunggi Baik, "Structural characterization of epitaxial BaTiO_3 thin films grown by sputter deposition on MgO (100)," J. Appl. Phys., 78, 5604-08 (1995).
- Shunichi Hishita, Sangsub Kim, and Keiji Oyoshi, "Preparation of $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}/\text{Si}(100)$ multilayer structure by RF sputtering," Material Chemistry '96, 559-67, 1996.
- Shunichi Hishita, Keiji Oyoshi, Shigeru Suehara, and Takashi Aizawa, "Ion beam induced crystallization of copper films," Material Chemistry '96, 781-86, 1996.
- Keiji Oyoshi, Shunichi Hishita, Kenji Wada, Shigeru Suehara, Takashi Aizawa, and Hajime Haneda, "Ion beam induced morphological changes in silica glass," Material Chemistry '96, 775-80, 1996.
- Kouichi Hirata, Yoshinori Kobayashi, Shunichi Hishita, and Yusuke Ujihira, "Damage depth-profiling of Au^+ and O^+ -irradiated amorphous PEEK by monoenergetic positron beams," Material Chemistry '96, 717-23, 1996.
- M. Kitajima, I. Kamioka, K.G. Nakamura and S. Hishita, "Oxidation rate and surface-potential variations of silicon during plasma oxidation," Phys. Rev., B53, 3993-99 (1996).
- Shigeru Suehara, Kazuo Yamamoto, Shunichi Hishita, Takashi Aizawa, Satoru Inoue, and Akihiko Nukui, "Variation of the structural unit in tellurite glasses", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 407, 197-201 (1996).
- Shunichi Hishita, Keiji Oyoshi, Shigeru Suehara, and Takashi Aizawa, "Effects of ion beam irradiation on the crystallization of copper films," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 396, 195-199 (1996).
- H. Shibata, Y. Makita, H. Katsumata, S. Kimura, N. Kobayashi, M. Hasegawa, S. Hishita, A.C. Beye, H. Takahashi, J. Tanabe, and S. Uekusa, "Fabrication of epitaxial silicides thin films by combining low-energy ion beam deposition and silicon molecular beam epitaxy," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 402, 517-522 (1996).
- Keiji Oyoshi, Shunichi Hishita, Kenji Wada, Shigeru Suehara, and Takashi Aizawa, "Roughness study of ion-irradiated silica glass surface," Appl. Surf. Sci., 100/101, 374-377 (1996).
- H. Hosono, H. Tanoue, S. Hishita, and A. Nakamura, "Formation and optical properties of nanometer-sized amorphous arsenic clusters embedded in amorphous SiO_2 by ion implantation," Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B116, 178-182 (1996).
- Sangsub Kim and Shunichi Hishita, "Growing BaTiO_3 thin films on $\text{Si}(100)$ with MgO -buffer layers by sputtering," Thin Solid Films, 281-282, 449-452

- (1996).
- Naoto Kikuchi, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe, Keiji Oyoshi, and Shunichi Hishita, "Transparent, conducting, amorphous oxides: Effect of chemical composition on electrical and optical properties of cadmium germanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 22-26 (1997).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, and T. Aizawa, "Effect of oxygen adsorption on ion beam induced recrystallization of copper films," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 121, 157-161 (1997).
- K. Oyoshi, S. Hishita, S. Suehara, T. Aizawa, and H. Haneda, "Ion beam induced epitaxial crystallization of SrTiO_3 ," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 121, 184-186 (1997).
- K. Hirata, Y. Kobayashi, S. Hishita, X. Zhao, Y. Itoh, T. Ohdaira, R. Suzuki, and Y. Ujihira, "Variable-energy positron beam system and its application to depth-selective defect analysis," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 121, 267-270 (1997).
- Sangsub Kim and Shunichi Hishita, "Preparation and characterization of BaTiO_3 thin films on MgO-buffered Si(100) substrates by RF sputtering," *J. Mater. Res.*, 12, 1152-1159 (1997).
- R. Souda, Y. Hwang, T. Aizawa, W. Hayami, K. Oyoshi, and S. Hishita, "Ca segregation at the MgO (001) surface studied by ion scattering spectroscopy," *Surf. Sci.*, 387, 136-41 (1997).
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, and R. Souda, "Segregation of Eu implanted at the MgO(100) surface," *Surf. Sci.*, 391, L1243-48 (1997).
- Kyung-Jin Hong, Shunichi Hishita, Sang-Sub Kim, Jin Lee, and Tae-Sung Kim, "Ferroelectric characteristics of BaTiO_3 thin films on the Si substrates by RF sputtering," *Proc. 14th Japan-Korea International Seminar on Ceramics*, 467-471, 1997.
- D. Fink, J. Vacik, J. Cervena, V. Hnatowicz, Y. Kobayashi, S. Hishita, S. Ghosh, and R. Klett, "On the uptake of aqueous tracer solutions by pristine and ion-irradiated PEEK," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 134, 61- (1998).
- T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi and R. Souda, "Implantation and surface segregation of Eu, Bi, and Ti at the MgO(100) surface," *Advanced Materials* 98, 311-14 (1998).
- Isao Sakaguchi, Mikka Nishitani-Gamo, Kian Ping Loh, Yoichiro Sato, Shunichi Hishita, Hajime Haneda, and Toshihiro Ando, "Effect of oxygen addition on boron incorporation on semiconductive diamond CVD," *Advanced Materials* '98, 351-52 (1998).
- H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, K. Oyoshi, T. Aizawa, and S. R. Gilbert, "Lattice Imperfection of Calcium Titanate Thin Films," *Proceeding of Symposium of Material Research Society of Japan* (1996).
- Y. Tanaka, N. Kobayashi, M. Hasegawa, S. Yoshida, Y. Ishida, T. Nishijima, H. Sekiguchi, N. Hayashi, K. Oyoshi and S. Hishita, "Thermal Annealing Effect of Silicon Carbide Implanted with Gallium Ion," *Proceedings of International Conference on Accelerator in Research and Industry*. (1996).
- Toshiyuki MORI, and Hiroshi YAMAMURA, "Preparation of Alkali-Elements or Alkali-earth-Element doped $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ System and Its Operation Properties as the Electrolytes in Planar Solid Oxide Fuel Cells", *J. Materials Synthesis and Processing*, 6 [3] 175-79 (1998).
- Toshiyuki MORI, Jun SUZUKI, Kenjiro FUJIMOTO, and Mamoru WATANABE, "Photo-catalytic Decomposition of Trichloro-Ethylene and Nitrate Ion in Water on Hollandite-type Catalysts", *J. Materials Synthesis and Processing*, 6 [5] 329-33 (1998).
- Kenjiro FUJIMOTO, Mamoru WATANABE, Toshiyuki MORI, and Shigeru ITO, "Synthesis of hollandite-type $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ fine particles by sol-gel method", *J. Materials Research* 13 [4] 926-29 (1998).
- Hiroshi YAMAMURA, Yuichiro YAMADA, Toshiyuki MORI, and Tooru ATAKE, "Order-Disorder Transition of Oxygen Vacancy in the Brownmillerite System" *Solid State Ionics*, 108, 377-81 (1998).
- Hiroshi YAMAMURA, Noriaki Utsunomiya, Toshiyuki MORI, and Tooru ATAKE, "Electrical Conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ " *Solid State Ionics* 107, 185-89 (1998).
- Toshiyuki MORI, and Hiroshi YAMAMURA, "Improvement of Fluorite Structure in $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ System and Its Operation Properties as Electrolyte in Planar SOFCs", *Proc. The Third International Conference on Ecomaterials*, 83-86 (1997).
- Toshiyuki MORI, Jun SUZUKI, Kenjiro FUJIMOTO,

- and Mamoru WATANABE, "Removal of Nitric Oxide by Selective Reduction with Propylene on some Hollandite-type Catalysts", Proc. The Third International Conference on Ecomaterials, 206-209 (1997).
 - Toshiyuki MORI, Hajime HANEDA, Takayasu IKEGAMI, and Hiroshi YAMAMURA, "Improvement of Fluorite Structure in $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ($\text{M}=\text{Y}$, Sm and La) System Based on a Novel Effective Index", Proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 172-75(1998).
 - Hiroshi YAMAMURA, Tooru ATAKE, and Toshiyuki MORI, "Influence of Grain Boundaries on Electrical Conductivity in the Fluorite-type System ZrO_2 and CeO_2 ," Proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 159-62(1998).
 - Katsuyoshi TATENUMA, Goushi TERAOKA, Katsuhide UCHIDA, Toshiyuki MORI, and Hiroshi YAMAMURA, "Oxygen-pump Controllable in Wide Oxygen Partial Pressure Range", Proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 213-16(1998).
 - T. Ikegami, V. Srikanth, H. Haneda, T. Mitsuhashi, "Direct Observation of Uncoated Surface of Insulators with Scanning Electron Microscopy 150°C and 500°C" J. Ceram. Soc. Japan., 102 972(1994).
 - V. Srikanth, H. Sato, J. Yoshimoto, J.H. Kim, and T. Ikegami, "Synthesis and Crystal Structure Study of Y_2O_3 High-Pressure Polymorph", Cryst. Res. Technol. 29 981(1994).
 - M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takahashi, M. Kakihana, T. Ikegami, and M. Yoshimura, "Tetragonal-Monoclinic Phase Transition Enthalpy and Temperature of ZrO_2 ", J. Am. Ceram. Soc., 78 2225 (1995).
 - J. Malek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, and T. Mitsuhashi, "Crystallization Kinetics of Zirconia Gel", Thermochimica Acta 267 181(1995).
 - T. Ikegami, and N. Saito, "Kinetically and Statistically Induced Roles of MgO in the Densification and Grain Growth of Alumina", Proceeding of the 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics, p. 384(1995).
 - T. Ikegami, "Contacts and Coordination Numbers in a Compact of Polyhedral Particles", J. Am. Ceram. Soc., 79 148(1996).
 - T. Ikegami, "Theoretical Description of a Two-dimensional Compaction Process of Cylinders", J. Am. Ceram. Soc., 79 153(1996).
 - T. Ikegami, and N. Saito, "Synthesis of Well-Sinterable Alumina Powder by Dispersing Hydroxide Precipitate in Alcohol", J. Ceram. Soc. Jp, 104 [5] 469-70(1996).
 - 守吉佑介, 中瀬謙一, 小松正二郎, 石垣隆正, 池上隆康, "焼却灰とアスベストの反応焼結", 無機マテリアル, 3570-77(1996).
 - 守吉佑介, 石垣隆正, 小松正二郎, 池上隆康, "水酸化マグネシウムを原料とする酸化マグネシウム粉末の特性評価", 無機マテリアル, 420-26(1997).
 - 府川潤平, 守吉佑介, 石垣隆正, 池上隆康, 浦野輝男, "水分散ウオラストナイトと2酸化炭素の反応", 無機マテリアル掲載予定.
 - N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder", J. Am. Ceram. Soc., 81 [8] 2023-28(1998).
- ## 9. 1. 2 レビュー
- 池上隆康, "イットリアの物理と化学", 石膏と石灰, [251] 291(1994).
 - 池上隆康, "無機マテリアルの中期焼結モデル(その1)", 無機マテリアル, 341(1995).
 - 池上隆康, "セラミックスの合成—焼結", これだけは知っておきたいセラミックスのすべて, p.13, 日本セラミックス協会編, 日刊工業(1996).
 - 森 利之, "酸素欠陥構造の改良による高性能酸化物固体電解質の設計", 無機マテリアル, 5 [6] 342-48 (1998).
 - 森 利之, 山村 博, 山林秀彦, 三田村孝, "高温構造材料用シリケート化合物の熔融ガラスまたは熔融塩による腐食反応", 耐火物, 50 [7] 395-403(1998).
 - 渡辺明男, 羽田 肇, 田中順三, "ファインパウダの現状と将来", セラミック微粉技術 1, 1994
 - 羽田 肇, 坂口 勲, "セラミックス粒界の微視的評価と物質移動", 1995年版 セラミックデータブック.
 - 羽田 肇, "酸素の森を酔歩する粒子たち: 酸化物中の拡散" セラミックス.
 - 一ノ瀬昇, 羽田 肇, "フロンティアセラミックスプロジェクトの概要", ニューセラミックス, 10-6 (1997)9-15.

大吉啓司, 菱田俊一, “イオンビームによる無機在材料の結晶成長”, 表面科学18-5(1997) 297-303.

9. 1. 3 著書

守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫共著, “セラミックスの焼結”, 内田老鶴圃, (1995).

9. 2 特許

9. 2. 1 国内特許出願

池上隆康, 小倉好次, 斎藤紀子, “結晶模型の作製装置”, 特許第2642910号

池上隆康, 斎藤紀子 “易焼結性の酸化アルミニウム粉末及びイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造法”, 特願平7-293710号.

池上隆康, 斎藤紀子, “凝集を抑制した超微細粉末の製造方法”, 特願平8-24687号.

斎藤紀子, 松田伸一, 池上隆康, “酸化イットリウム微粉末の製造方法”, 特願第2843908号.

斎藤紀子, 松田伸一, 池上隆康, “酸化イットリウム透明焼結体の製造方法”, 特願第2843908号.

池上隆康, 斎藤紀子, “緻密焼結体の製造法”, 特願平8-283369号.

池上隆康, 守吉佑介, “アルカリ土類珪酸塩によるCO₂の固定化方法”, 特願平9-74568号.

池上隆康, スリカンス・バラナシ, 斎藤紀子, “透明酸化イットリウム焼結体の製造法”, 平成9年3月28日申請中.

斎藤紀子, 松田伸一, 池上隆康, “酸化イットリウム微粉末の製造法”, 特願平9-202117号.

池上隆康, 斎藤紀子, “透明酸化イットリウム焼結体の製造法”, 特願平9-36223号.

池上隆康, 斎藤紀子, “水酸化イットリウム凝集体お

よびその製造法”, 特願平9-367174号.

斎藤紀子, 羽田肇, 池上隆康, “蛍石型またはその派生構造の酸化物焼結体とその製造方法”, 特願平9-367208号.

斎藤紀子, 池上隆康, 阪井博明, 市川周一, 市川明昌, “酸化イットリウム焼結体の製造方法”, 特願平10-87714号.

斎藤紀子, 池上隆康, 阪井博明, 市川周一, 市川明昌, “酸化イットリウムの焼成方法”, 特願平10-87715号.

斎藤紀子, 池上隆康, 阪井博明, 市川周一, 市川明昌, “新規な酸化イットリウムの焼結体およびその製造方法”, 特願平10-87716号.

斎藤紀子, 池上隆康, 阪井博明, 市川周一, 市川明昌, “酸化イットリウム粉末の製造方法”, 特願平10-87717号.

森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, 「気相における一酸化窒素の還元分解・除去用光触媒及び該触媒を使用した浄化方法」(特願平9-249489号).

森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, 「水中の硝酸イオン分解用光触媒及び硝酸イオン分解除去方法」(特願平9-268184号).

森 利之, 羽田 肇, 池上隆康, 「高酸化物イオン伝導性イットリア系固体電解質」(特願平10-96721号).

9. 2. 2 外国特許出願

T. Ikegami, and N. Saito, “Method for Preparing an Ultrafine Powder”, 出願1996年10月23日(米国).

9. 2. 3 実用新案

池上隆康, 松田伸一, 渡辺明男, 三橋武文, “機器保管器”, 登録2501403号.

発 行 日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第100号
イットリア (Y_2O_3)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
