

無機材研ニュース

第22号

昭和48年8月

ペロブスカイト型化合物の研究

(第5研究グループ)

旧鉛ペロブスカイト研究グループでは $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ もしくは、Naで安定化した $Pb_{1-x}Na_yTi_{3-x+y/2}$ 型の欠陥ペロブスカイトが合成され、そのユニークな特性が明らかにされたが、この研究から金属酸化物中の非平衡欠陥の問題がクローズアップされ、反応、物性における構造敏感性の原因の解明が要請されている。本研究グループではこのような非平衡状態のほか、非平衡欠陥、相境界、非晶質に特に注目し、研究手段として今まで手がけてきた高圧力を積極的に使おうとする立場から発足したものである。

研究内容

1. 欠陥ペロブスカイト合成と物性に関する研究

今までに合成した主な欠陥ペロブスカイトは主として $Ba_{1-x}TiO_{3-x}$ と $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ であるが、その基礎的特長づけが終った現在、さらに欠陥PZTなど組成の範囲を広げるとともに、種々の物性測定によってこれらの物性全体の統一的な理解を目指す。特に誘電緩和、圧電特性におよぼす欠陥の役割に注目したい。

$Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ 型ペロブスカイトはA位置と酸素位置に同時に欠陥を含んでいるが、さらに各位置単独に欠陥をもつ化合物(例えば $LaNaFeO_{2.5}$ 一酸素位置欠陥体、 $BaLaTiO_{3-A}$ 位置欠陥体)が新しく高圧および常圧で合成された。前者では寄生強磁性を、後者では誘電的性質を対象として、ともにスペクトロスコピーを手段とした構造の特長づけをもとに研究が進められている。

一方、物質移動の観点からも、欠陥をもったペロブスカイト型化合物は興味のある物質である。それは拡散が欠陥量とその移動し易さによって規定されることと、誘

電体が分極し易いイオンを含むことに密接な関係が予見されるからである。本研究グループではある種の原子価制御型の欠陥ペロブスカイトが予想以上の酸素の拡散係数を与えることが明らかにされ、このもののイオンアイオニクスデバイスとしての実用を期待して多面的研究が展開されている。

2. 非晶質の結晶化とその物性に関する研究

非晶質の作成については、最も単純な系について知見を得ることを出発点とするため、IVb族あるいはIIIb-Vb族を材料とし、種々の方法によって非晶質試料を作成するのであるが、重点はその後の結晶化を高圧で行なうことにより、集合体としての性質がどのように変化するかを調べるところにある。これは焼結あるいは超硬材料作成にかかわる問題となろう。

一方、IVb族非晶質は対応する結晶に比べ、約半分の圧力下で金属化する。この機構は電子論的なものか、あるいはイオンの微小変位によるものか、明確には分っていないが、常圧下でのIVb族非晶質のスイッチング、メモリー現象に対して一つの手掛りを与えるかも知れないと思われる。そこでまずこの点を集中して調べることが計画されている。

3. 超高压力の発生等に関する研究

さきに述べた非晶質の結晶化など、場合によっては非常に超高压力を必要とするであろう。そのために種々の方法によって再現性のよい超高压発生の研究を行なう必要がある。また高圧下で光学X線測定等、かなり自由に行なうことができることが望まれる。これはまず第一に欠陥ペロブスカイト、非晶質の研究に用いるのであるが、さらにひろく融解の解明等にも有力な手段となると思われるので、その方面の研究も計画している次第である。

窒化ほう素の研究

(第6研究グループ)

窒化ほう素はMellorの`Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry`によれば、1842年W. H. Balmain がほう酸と青酸カリとの反応で作ったのが最初であった。以後多くの研究者によっていろいろの合成法が研究されている。窒化ほう素は比重2.27無色の絶縁体で、融点は窒素加圧下で 3,000℃以上である。

一方1925年頃A. Stock によってはじめられたほう素化水素の化学は、H. I. Schlesinger等によって大いに発展し、ほう素—窒素化学という分野ができ、ほう素と窒素との統合状態に関する多くの知識が集積されてきた。このような立場から見れば窒化ほう素はほう素と窒素を含む化合物が縮合重合を続けた結果の終極の生成物とみなすことができる。これはあたかも有機化合物が縮合重合を繰返した果に黒鉛またはダイヤモンドに到達するという考え方と軌を一にするものである。

窒化ほう素には多態および多形が存在することが知られている。大別して低圧型と高圧型になる。前者は黒鉛によく似た構造であり、後者は1957年R. H. Wentorf によって初めて合成され有名になったが、ダイヤモンドと同じような構造である。

性質についても低圧型は黒鉛に似た点が多く、固体潤滑剤として使えるし、成型品は滑石のように切削加工できる。高圧型はダイヤモンドに匹敵する位硬く、これを使った工具は特殊鋼の加工の場合はダイヤモンドを使った工具に優る性能を示すといわれている。

わが国では現在年産数十トンの窒化ほう素が生産されて、上に述べたような用途に使われている。

不純物を含まないダイヤモンドは室温で銀の数倍の熱伝導性を示すが、窒化ほう素も構造上これに近い値を示すはずである。現在のところ不純物などのため期待値の数分の一にしか達していない。しかし純度の高いものが得られれば、熱をよく伝える絶縁体として電子工業方面への用途の開拓も大いに期待できる。

第6研究グループでは次のような題目について研究を進めて行く計画である。

高純度窒化ほう素の合成および単結晶の育成に関する研究

高純度の試料を得ることは上記のように応用面の開拓に役立つばかりでなく、物性の研究を進めて行く上でも非常に重要である。一般の不純物についても勿論であるが、特に酸素不純物に着目して研究を進めるつもりである。この際窒化アルミニウムの研究で得た経験が大いに役立つものと考えている。

単結晶の育成は物性を研究するためにぜひ必要であるばかりでなく、応用面を開拓するためにも重要なポイントとなると思われるので、良質大型の単結晶を得るための研究を行なう。

高圧型窒化ほう素の合成および焼結に関する研究

当研究所はわが国では高圧力関係の研究設備が最も整備されている研究所の一つに数えられているので、この高圧力設備を活用して積極的に高圧型窒化ほう素の研究を推進する。高圧型窒化ほう素の合成および超硬材料としての応用は世界的に注目されている課題で、アメリカおよびソ連では特に強力に推進されている。

ダイヤモンドに関するこれまでの成果を土台にして、高圧型窒化ほう素の安定域、合成に有用な触媒などに関する研究を最初の着手点とする。また多結晶質高圧型窒化ほう素の加圧焼結についても、特に出発原料との関連において研究する。

なおこれらの研究を推進するに際して必要な高温高圧合成装置や高圧下の物性測定装置の開発もあわせて行なう。

光物性に関する研究

窒化ほう素はバンドギャップがきわめて大きい特徴を有する。詳しい物性については他の窒化物と同様に十分解明されていない。低圧型は強い異方性を示す二次元的構造物質の一典型と考えられる。これらの事実を問題点として捕え、各種の光物性的手段を用いて研究し、電子構造、振動構造、励起状態の動的過程の解明を行なう。

薄膜の研究

強い異方性を持った低圧型窒化ほう素の薄膜、きわめて硬い高圧型窒化ほう素の薄膜、それぞれに面白い性質と応用が期待できる。当初安定した薄膜の製法の研究から着手し、順次特性の測定、応用方面の研究へと発展させる考えである。

高純度トリジマイト単結晶の育成

トリジマイトが純粋なシリカの相のひとつであるか否かをめぐり論争がFlörkeによって口火を切られてからはや18年、決着がつかぬまま両説共存というのが実情である。トリジマイトとは何かという問題を解く鍵が単結晶の育成と構造解析にあることは、Royとその協同研究者達の実験に対するFlörkeの批判(1961)の中ですでに指摘されている事柄であるが、実行する際の困難が大きく、実現されなかった。本研究所では過去1年余りにわたって高温水熱合成装置の設計、試作を行ない高純度トリジマイト単結晶育成に成功した。これによってトリジマイト研究上の困難は大巾に取り除かれることとなる。

トリジマイト生成領域近傍では、シリカの各結晶相の生成の自由エネルギー変化が互に近接しているためか、温度勾配などによって生ずる程度の過飽和によっても安定相が不安定相に変化することが古くから知られている。したがってトリジマイトの素性のよい結晶を育成する際には過飽和度の最も厳密な制限が重要で、空間的、時間的溫度差を高度に制御できることが条件となる。

トリジマイトは現在のところ867℃から1,470℃の範囲に安定領域を持つとされている相であるので、これを水熱法によって合成するには、この温度で圧力を保持するため内熱式圧力容器が必要である。これは水冷した耐圧円筒の内壁を耐熱材料で内張りし、その内側に電熱線を入れ、高圧の不活性気体で満して圧力と温度を同時に保持する構造のものである。問題はこの種の装置で試料室の温度が高度に均一であったり、温度勾配が制御できるものの製作例が知られていない点にあった。高密度気体の対流伝熱は著しく大きいので、気体の圧力が増加するに伴って、一定の温度領域を作ることが難しくなるのである。

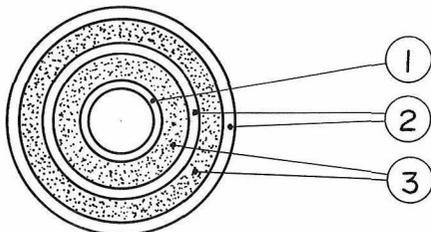


図1 断熱層の構造

1, 2 気密な円筒, 1はアルミナ質, 2はムライト質。
3. セメント(ジルコニア粉末をカルシウムアルミネートセメントで固めたもの) この中に抵抗線, 制御用熱電対を埋め込む。

第1図は今回実際に用いられた断熱層の構造を示す概念図である。高压ガス中での熱移動の問題は高压ガスに由来するのであるから、空間は可能な限り固体で埋められた。電気炉構成上生ずる複雑な形状の空隙は熱伝導度の小さいセメントでうめられ、セメントに残る気孔を縫って生ずる対流を防止するため、気密な円筒を数個同軸となるように組合せて用いると有効であることが立証された。同軸円筒の軸方向の温度特性を制御するために、加熱帯は隣接する3個の部分に分けられ、そのおのおのが独立に制御された。実際にでき上がった装置では、例えば1,000気圧, 1,000℃, 径18mm, 長さ120mmの試料室について空間的、時間的にほぼ±1℃の温度均一が実現された。

結晶育成に当って試料は水と共に白金管の中に熔接封入された。事前の注意深い洗浄にもかかわらず、得られた結晶には不純物の影響が見られた。その結果白金管が疑われ、白金管壁の表面に近い部分を王水で溶解し去ることによって、管成形加工中に治具と白金が接触したため白金に含まれるに到った不純物の相当部分を除去し得ることが判明した。出発原料としては四塩化珪素の加水分解によって得られるガラスが金属不純物を1ppm程度しか含まないことが確認され、用いられた。

以上のようにして得られた実験結果は従来の、確立されたと考えられていた実験結果にさらに重要な要素を付加することとなった。

それは「水素トリジマイト」とでも呼ぶべきトリジマ

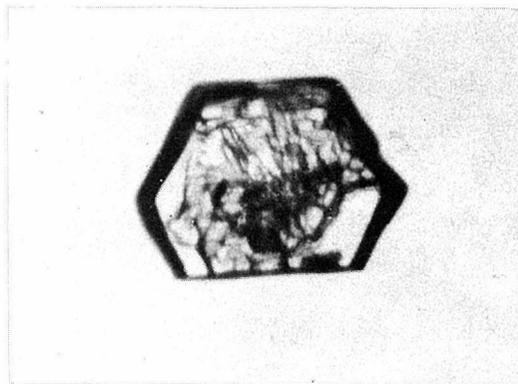


写真1 トリジマイトの外形を残したままクリストバライトになった結晶。水蒸気圧500気圧, 温度1,150℃, 約1気圧の水素ガス共存で得られた高純度トリジマイトを、同じ温度, 圧力で数気圧の酸素ガス共存下に100時間保持した結果見出された。

イトの発見である。一般に高純度シリカ・水系ではトリジマイト相は生成されない。水熱条件下でトリジマイトを合成すると、系に金属イオンが数%乃至数十ppm共存することによって種々のトリジマイトが得られるが金属イオン濃度がおよそ数ppm以下の場合には、例えば25日間300気圧975℃に保っても事実上クリストバライトを生ずるだけでトリジマイトは得られない。ところが同じ水熱条件下でシリカに水素ガスを共存させると、金属イオンを共存させなくとも容易にトリジマイトが生成する。また同じことであるが市販されているトランジスタ用の高純度シリコンを水熱条件下に置くと金属イオンが共存しなくとも容易にトリジマイトを得ることができる。こ

れらのトリジマイトは数気圧の酸素ガスが共存するような水熱条件下に置かれるとゆっくりと失われて……例えば1,150℃, 500気圧ではクリストバライトに……変化する。(写真1)つまりこれは水素ガス共存の状態でのみ安定なトリジマイトである。

この結果は、トリジマイトをめぐる論争において決定的ともいえる役割を果たした Hill と Roy の実験 (1,958) の意義を全く消し去るものである。合成して得られた結晶の解析ははまだ緒についたばかりであるが、今度こそトリジマイトとは何かという設問に明確な答が与えられるであろう。

ダイヤモンド合成について

鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン等の金属触媒を用いて、ダイヤモンドが史上初めて合成されて以来、早くも20年近い年月が経った。その間の技術上の進歩はめざましく金属触媒法以外の合成法もいくつか開発され、最近アメリカはG・E研究所で宝石級ダイヤモンドの人工育成の成功が報じられた。一方ソ連は焼結体ダイヤモンドいわゆるカーボナドの合成研究を系統的に行ない今や完全に実用化の段階に入ったといわれている。

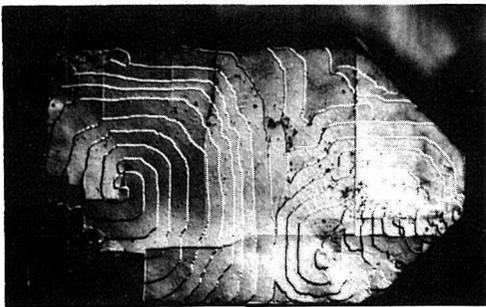


写真1. (100)面上のうず巻成長層, 58Kb, 1450℃, 10分
Ni触媒金属膜成長

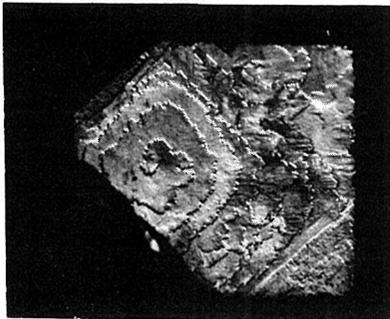
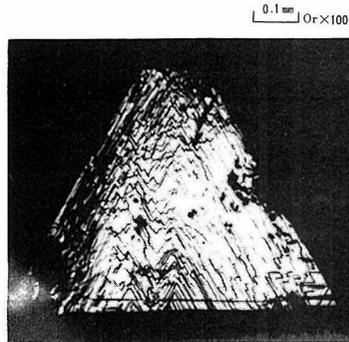
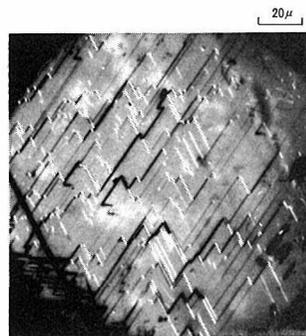


写真2. (100)面上のうず巻成長層, 60Kb, 1400℃,
20分, Ni触媒, 温度差法



(a)



(b) 上拡大図

写真3. (111)面成長層, 60Kb, 1500℃, 2時間,
Ni触媒, 温度差法

当研究所も第7(炭素)研究グループの設立と同時にダイヤモンドの高圧合成がテーマにとりあげられ、炭素および炭素含有系の高圧下での挙動を種々の手段によって調べあげ、黒鉛→ダイヤモンドの転移機構を解明すると同時に、新しいダイヤモンド合成法を見出すことを研究目的に実験を行なっている。以下、金属触媒法によるダイヤモンド合成の実験結果の一部をかいつまんで報告する。

一口に金属触媒法によるダイヤモンド合成といっても合成されるダイヤモンドは、使用する触媒金属、温度・圧力・合成時間等の合成条件の差によるばかりでなく、昇温昇圧のスケジュールや反応系をとりかこむ圧力媒体ひいては高压容器の種類や大きさにまで大きく影響を受ける。金属触媒法の合成方法は大別すると、ダイヤモンド安定領域下で溶融金属中への黒鉛の溶解度がダイヤモンドのそれよりも大であることを利用した金属膜成長法と、ダイヤモンドの溶解度が高温で大で低温で小である

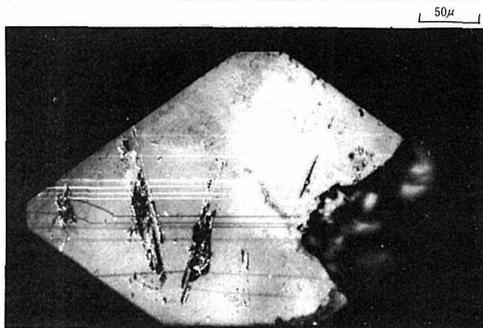


写真4. (110)面, 56Kb, 1450℃, 70分, ニクロム・Si触媒, 温度差法

ことを用いて高温部で溶融金属中へダイヤモンドを溶解させ、低温部で析出させる温度差法とがある。前者は0.1mm程度の金属膜中を黒鉛が溶解・移動してダイヤモンドとして析出するもので、結果的に黒鉛がその場所でダイヤモンドに変換するから結晶集合体をつくりやすい。後者は反応速度も遅く、溶融金属中に析出するから美しい単結晶となって得られる場合が多い。

写真1は金属膜成長法、写真2は温度差法で得られた $\{100\}$ 結晶を示しており、表面は共にうずまき成長模様がみられるが、前者の方が明らかに強い応力場の影響の下に成長した事が観察される。写真3は温度差法で成長した $\{111\}$ 結晶で(111)面の表面層成長によってダイヤモンドが成長した事を示している。写真4はニクロム・シリコン系触媒により、黒鉛領域から近づけて56Kb, 1450℃に70分間保持して温度差法により合成した $\{110\}$ 結晶である。人工ダイヤモンドは一般に高温側で $\{111\}$ 結晶、低温側で $\{110\}$ 結晶となって表われることがわかっているが、 $\{100\}$ 結晶に関する報告はほとんどない。使用する触媒金属の種類や不純物が、結晶形態に大きな影響を与えるであろうが、これに関する系統的な研究は今後の大きな課題であろう。

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
Oxygen Pressure as a Means of Studying the Thermodynamics of Oxides	木 村 茂 行	Proc.R.Aust. Chem. Inst. 239 (1972)
Influence of B ₂ O ₃ component on flux growth of baddeleyite (ZrO ₂)	藤 木 良 規 藤 田 武 敏	Mineral. J. 7 11 (1972)
不定比化合物V ₂ O _{3+x} の研究	大 島 弘 歳	窯業協会誌 81 4 42(1973)
Syntheses of Monoclinic and Tetragonal ZrO ₂ at High Temperatures	小 野 晃	Mineral. J. 6 6 442 (1972)
Phase transformation in the system ZrO ₂ -CeO ₂	小 野 晃	Mineral. j. 7 1 66 (1972)
Phase Transformations in Li ₂ WO ₄ at High Pressure	山岡信夫・福長脩	J. Solid State Chem. 6 280 (1973)
材料科学とキャラクターゼーション	中 平 光 興	セミラックス 8 4 46 (1973)
Greigite Fe ₃ S ₄ について	山 口 成 人	防蝕技術 22 3 89
Phase Equilibria in the System NbO ₂ -Nb ₂ O ₅ : Phase Relations at 1300 and 1400℃ and Related Thermodynamic Treatment	木 村 茂 行	J. Solid State Chem. 6 3 438 (1973)
セラミック多結晶体内の気孔について	下 平 高 次 郎	耐火物 25 184 2 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
加圧焼結下における粒成長 窒化アルミニウム中の不純物酸素 溶融マグネシアの表面状態	下平高次郎・酒井利和	窯業協会	5月29日
	酒井利和・岩田 稔	窯業協会	5月29日
	長谷川安利・田賀井秀夫 高宮陽一・桜井武麿 嵐 治夫・山根典子	窯業協会	5月29日
ZnO-A1 ₂ O ₃ 系スピネル生成反応	山口悟郎・田中豪太郎 中野みつ子	窯業協会	5月29日
材料科学とキャラクターゼーション トリジマイトの水熱合成	中平光興	窯業協会	5月30日
	広田和士・若桑睦夫 下平高次郎	窯業協会	5月30日
BaTiO ₃ -La ₂ /3TiO ₃ 系の欠陥構造と誘電的性質の研究	山村 博・白崎信一	窯業協会	5月30日
As-S-Se系ガラスの熱膨張	渡辺昭輝・大坂俊明 長谷川泰	窯業協会	5月30日
ふく射透過性物質の熱伝導率測定におけるふく射伝熱 の影響	栗山正明・長谷川泰	日本伝熱シンポジウム	5月31日
	片山功蔵・田熊良行 小松 啓・末野悌六	日本鉱物学会	6月6日
標準ガラス法と位相差顕微鏡の組合せによる屈折率の 測定法			
合成バデライト単結晶の相転移	三橋武文・藤木良規	日本鉱物学会	6月7日
ペントランダイト型Fe ₉ S ₈ 蒸着膜の岩塩上での方位 配列	中沢弘基・大坂敏明 坂口幸助	日本鉱物学会	6月8日
EPMAによるFe-S系化合物の蒸着膜の組成決定につ いて	大坂敏明・中沢弘基 正路徹也・嶋崎吉彦	日本鉱物学会	6月8日
連続X線回折法の応用(I)微量粉末試料の回折像の観 察	島津正司・中沢弘基 大坂敏明	日本鉱物学会	6月8日
連続X線回折法(エネルギー分散型)の応用(II)異常分 散効果の観察	中沢弘基・島津正司 大坂敏明	日本鉱物学会	6月8日
ZrO ₂ 結晶の腐食像	鈴木淑夫・藤木良規	日本鉱物学会	6月8日
連続X線回折法の応用(III)シリカガラスの動径分布解 析	渡辺昭輝・島津正司	日本鉱物学会	6月8日
Mnを含む溶液からのグレギット(Fe ₃ S ₄)の合成につ いて	毛利尚彦・堀内繁雄	日本鉱物学会	6月8日
高温における拡散現象	白崎信一	東京工業大学高温 物理化学研究会	6月21日
ホットプレス用耐熱材料	下平高次郎	日本学術振興会 第138委員会	6月23日

★ MEMO ★

運 営 会 議

5月14日, 第43回運営会議が「昭和49年度予算にもりこむ重点事項について」の議題で開催された。

6月29日, 第44回運営会議が「新設グループおよび再編成グループについて, 研究の現状について」の議題で開催された。

研 究 会

ガラス状態研究会(第4回), 6月9日, 「ガラスの分相について一保谷硝子(株)技術研究所長 泉谷徹郎」の議題で講演が行なわれた。

硼化ランタン研究会(第1回), 6月12日, 「半導体の高密度励起子(超短パルス光による多励起子系のポーズ凝縮の観測)一東京大学 塩谷繁雄教授・黒田寛人氏」の議題で講演が行なわれた。

発行日 昭和48年8月1日 第22号

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電 話 029857-3351