

無機材研ニュース

第28号 昭和49年 8月

立方晶窒化ほう素(BN)の高温高压合成

ダイヤモンドと類似の性質を持つ立方晶 BN(CBN) が合成されたのは1957年である。CBNは天然には産出しない。CBNは鋼中の種々の元素に対して、高温でも反応し難いため、主として特殊鋼(例えば高速度鋼等)の研削砥粒として最近用いられるようになった。硬さの確実な測定例に乏しいが、ダイヤモンドの50~70%位の値で、ダイヤモンドに次いで硬い物質である。またCBNは室温付近で、ダイヤモンドに次いで熱伝導率の高い絶縁体である。この性質は、例えば高密度ICの基板材として好ましいので、この方面の応用も注目されている。

BNの各相が安定な領域は60年代に世界各地の高圧実験室で調べられ、およそ図1のように示される。黒鉛によく類似しているGraphite型BNは、機械加工性に富む耐熱絶縁体で金属融解ルツボ等に用いられる。この相が低圧高温型である。一方、低温高压領域ではウルツ鉱型に属するWBNが恐らく安定である。WBNとCBNの厳密な安定性を決定することは今後の問題であるが、およそCBNは比較的高温高压領域で安定である。

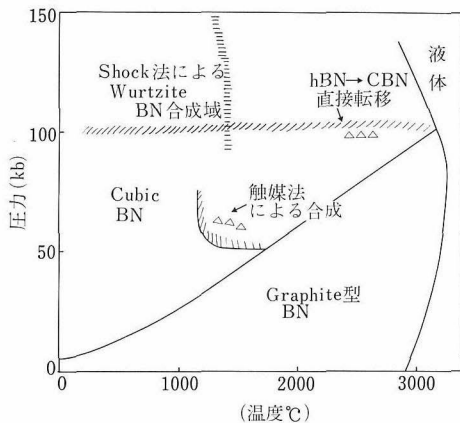


図1 BN各相の安定領域及びおよその合成域

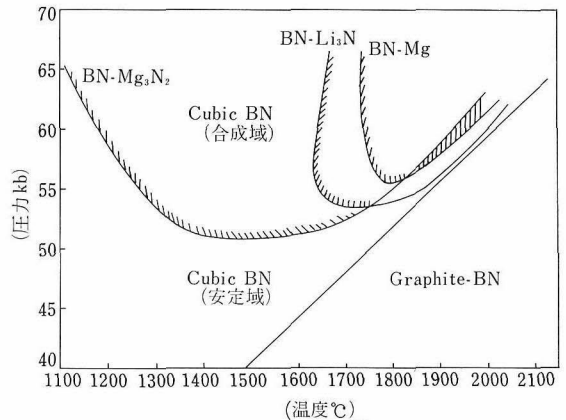


図2 BN-Mg₃N₂, BN-Li₃N, BN-Mg系におけるCBNの合成領域

図2はBNを含む2成分系からCBNが析出するP-T条件を图示したもので、図1と対照させると仮にCBNの安定域でも必ず合成可能とはいえないことがわかる。すなわち、CBNの合成域はBNを含む化学系の性質に非常に左右される。また図2で特徴的な事実は、CBNは熱力学的安定性を満足すると同時に、ある最低圧力約50kbを越えて初めて生成することである。このような最低限度圧力がいかなる機構に基づいて生ずるのかは重要な研究課題である。何故ならば、最低限度圧力を左右している因子が明らかとなり、仮にこの限度を熱力学的安定域近くにまで低下させることが可能ならば、CBNは30~40kb程度の技術的に発生しやすい圧力領域での工業生産が可能となるであろう。我々は研究の一つの焦点をこの問題においている。

我々の他の課題の一つにCBNの結晶成長の問題がある。CBNはこれまで各種測定が可能な単結晶が得られていない事情のため、熱伝導率、硬さ、バンド構造等の測定データが不足している。これがCBNの材料としての評価を

ややあいまいにしている原因と考えられる。それゆえ、結晶の成長条件に及ぼす各種の要因を実験的に明らかにすることが必要である。例えば、CBNの結晶の析出過程において、原料、フラックス及び反応容器中に存在する酸素の挙動は重要である。反応系への酸素の混入はフラックスの作用に悪影響があるばかりでなく、結晶の完全性、形態、形状等に多大な影響を与え、恐らく、介在物不純物の量とも関係する。このように反応系への酸素の混入は好結果を与えないので、我々はZrを酸素吸収剤とする反応系を用い、出発原料の脱酸処理などを行ってかなり好結果を得ている。CBNの結晶成長過程はこの他にも種々の要因に左右されるため、その全体は未だ明瞭ではない。一般に高温高压条件を達成させるのに技術的困難があるため、成長条件の制御は容易ではない。特に成長速度を確実に制御し得る反応系の発見は今後の課題である。例えば図3に示すような多くの集形を持つCBNは非常に早い成長速度の下で育成されていることを示している。

ダイヤモンドと同様BNにおいても、最近焼結体の製造が一つのトピックスとなっている。CBN焼結体は切削材や前記IC基材としての可能性を持っている。ソ連の高圧物理研で良質な焼結体を得るプロセスが開発されたという報告に影響され、国内の各研究所でもこの方面の研究が盛んである。我々はWBN-AIN系焼結体の問題を手がけ

多少この方面のデータを集積しつつあるが、焼結プロセスの解析にまで手を伸しかねているのが実状である。この種の固相における高密度体の安定性は、ダイヤモンドの焼結の問題とも深く関連するため、当所のダイヤモンドグループと密接に関連した研究を計画している段階である。

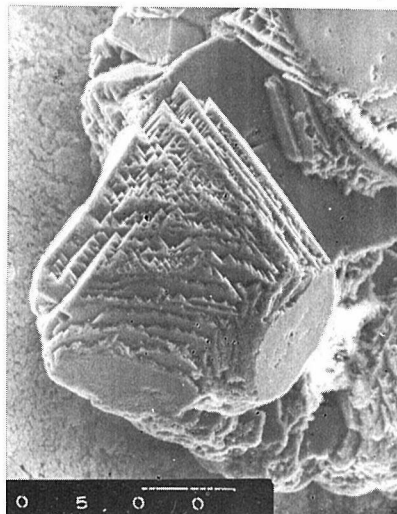


図3 56.6 kb 1340℃で30分間反応させて得られたCBN結晶 (111)面に成長面の積重ねがみられ、これと特定な方位関係に円形のプレートが見られる。

金属六硼化物の光電子分光法による研究

物質に光を照射して物質中の電子を励起するとき、光のエネルギーが十分大きければ、励起された電子は物質の外部に飛び出す。これは外部光電効果として良く知られた現象である。こうして飛び出てきた電子の運動エネルギーを横軸にとり、各運動エネルギーに対応する電子の数を縦軸に示したものを光電子スペクトルと言う。そしてこのスペクトルの測定を光電子分光と呼ぶ。励起光の種類によって紫外線光電子分光とX線光電子分光とがあるが、後者はESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)と呼ばれることが多い。光電子スペクトルは物質中の電子のエネルギー分布に関する直接的な情報を含んでいるので、光電子分光が物質中の電子状態の研究に有効であることは当然予想される。この方法を用いた物質の本格的な研究は約十年前に始ったと云ってよいが、その後の発展により、現在では物理、化学、その他の種々の分野において固体を初め気体、液体の電子状態を研究する上で欠くことのできない方法となりつつある。我々はこれまで種々の金属六硼化物の光電子分光による研究を進めてきたが、幾つかの興味ある結果を得たので紹介したい。

図1はCaB₆のAlK α 線を励起光として用いた場合の光電子スペクトルである。電子の運動エネルギーを直接横軸にとる代りに結合エネルギーと呼ばれる量、つまり飛び出てきた電子が、元は試料の中でフェルミ準位の下どれだけの深さにあったかを示す量 E_F^0 をとってある(帯電効果の補正はすでに行っている)。したがって $E_F^0 = 0$ の位置はCaB₆のフェルミ準位を示している。

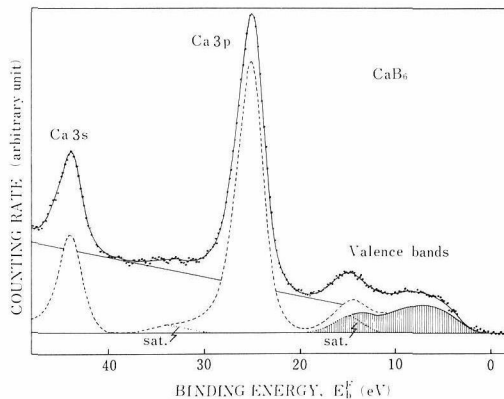


図1 CaB₆のX線光電子スペクトル。

$E_F^V = 44.0\text{eV}$ 及び 25.0eV に見られる二つの強いピークはそれぞれCaの3s及び3p単位の電子に対応している。差なり我々に興味があるのはむしろ E_F^V が0から20eVまでの範囲に見られる弱いスペクトルである。バックグラウンドその他を差引くことにより、影をつけた部分で示されるこの範囲における真のスペクトルが得られる。このスペクトルは硼素の価電子帯に対応すると考えられる。CaB₆のエネルギー帯構造はLonguet-Higgins and Roberts及びYamazaki (以上をLHRYと略記)そしてFloodmark(Fと略記)によって計算されているが、LHRYとFとは全く異なった結論に達している。LHRYによればCaB₆は硼素の価電子帯が完全に満たされた半導体ではなくであり、FによればCaB₆は完全には満たされていない硼素の価電子帯を持った金属のほうである。どちらのモデルが正しいかは金属六硼化物全体を理解する上で解決しておくべき重要な問題である。CaB₆の電気伝導に関する結果は、高純度で且つ化学量論的な試料がまだ得られていないので、どちらのモデルが正しいかの判断に用いるには少しあまいである。上述の光電子スペクトルはこの問題に対する答を与えてくれている。図1の影をつけた部分のスペクトルが二つの山を持つことやそれらの位置などはLHRYの計算結果と半定量的に一致しており、Fの計算結果とは一致しない。

図2 a は一連の希土類六硼化物中のB1s単位のフェルミ単位からの深さ E_F^V を光電子分光法によって測定し、希土類の原子番号に対してプロットしたものである。ある変化が見られるが、これはB1s軌道の電子状態の変化によって引起される化学シフトではない。簡単な計算によって、格子定数などが異なる種々の金属六硼化物中のB1s単位の真空単位からの深さ E_F^V は金属六硼化物の種類によらずほぼ一定であることが示される。したがって、図2 a の変化は真空単位に対するフェルミ単位の位置の変化にほかならない。言い換えれば仕事関数 ϕ_s の変化を示している： $\phi_s = E_F^V(\text{一定}) - E_F^V$ 。実際、図2 b に

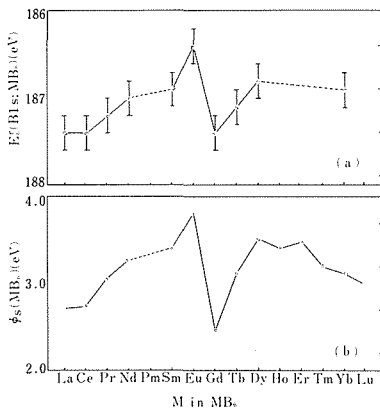


図2 B1s 単位の变化(a)と仕事関数の变化(b)。

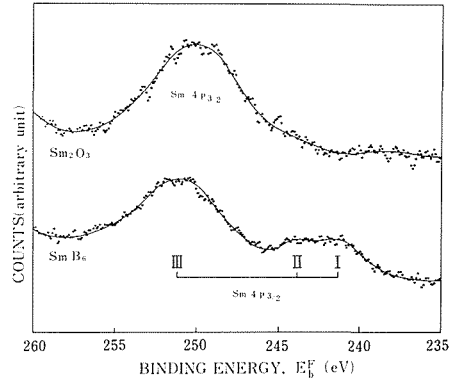


図3 SmB₆とSm₂O₃のX線光電子スペクトル。示した別の方法によって測定された希土類六硼化物の仕事関数における変化と図2 a の変化とは良く一致している。逆に言って、このことは希土類六硼化物の仕事関数の変化は、まさにフェルミ単位の真空単位に対する位置の変化によって決まっていることを示している。仕事関数は表面状態にも依存するかなり複雑な量であるが、一連の希土類六硼化物のような同じ結晶構造を持つ物質においては仕事関数の変化はフェルミ単位の位置の変化(つまり内部の電子状態の変化)によって決まっていることが示されたわけである。図2 b から分るように、GdB₆の仕事関数は異常に小さい。紙面の都合上詳細には立ち入れないが、これはGdB₆中の伝導電子がかなり5dのであるためであろうと考えている。これに対する証拠をやはり光電子分光のデータから示すことができるが省略する。

金属六硼化物のうちSmB₆は異常な電気的、磁氣的性質を持つために注目されている物質である。この物質の光電子スペクトルの一例を図3に示してある。比較のためにSm₂O₃のスペクトルも示してある。注目すべきは、SmB₆中のSm 4p_{3/2}単位のスペクトルが三つのピークから成っていることである。このような分裂は他の全ての単位についても観測される。しかしSm₂O₃中のSmについてはこの種の分裂は見られない(SmB₄, SmF₃についても分裂は観測されない)。このことからSmB₆中には、3種類の異なる電子状態のSmイオンが共存していることが分る。この事実、SmB₆中のSmの位置が全て結晶学的に等価であることから考えて興味がある。理論計算との比較から図3のピークIはSm²⁺(4f⁶)、ピークIIIはSm²⁺(4f⁵ 5d^{0.8} 6s^{0.2})、そしてピークIIは両者の中間状態のSmイオンに対応すると考えられる。このような複雑なSmB₆の電子状態がSmB₆に異常な性質を与えていると考えられる。

以上のように、光電子分光法は無機材質の研究において、種々の興味あるデータを与えてくれる。今後種々なアイデアによって光電子分光法のもっと新しい利用方法が開拓されて行くであろう。

メスバウワー効果による格子欠陥の研究

1958年 Mössbauer がいわゆるメスバウワー効果を発見して以来、僅か十数年しか経過していないにもかかわらず飛躍的な発展を遂げた。メスバウワー核種として使用可能な元素は20数種にも及ぶが、その中で Co^{57} を γ 線源とし、 Fe^{57} の共鳴吸収を利用した研究が圧倒的に多いことは Fe が工業的に重要で合金、あるいは化合物中で電氣的、磁氣的を問わず変化に富む性質を持つためであろう。メスバウワー効果は放射性同位元素を使用するため、半減期などの制約があるにもかかわらず、短期間にこれだけ発展した原因を考えてみることも価値のあることと思われる。その原因として、まず第1に核の磁性及び核と電子との相互作用に関する理論的取扱いは核磁気共鳴等の研究で得た結果がそのまま利用できたことが挙げられる。第2に結晶の構造及び物性に密接に関係する化学結合、電場勾配、磁氣的相互作用等に対する知見が得られることである。第3に測定試料が非破壊的に、しかも少量の粉末試料で充分であること、測定操作が比較的簡単であることなどが挙げられよう。無機材質の研究のために、メスバウワー効果が有効な利用価値を発揮する物質として非晶質体、微粒子粉末、非平衡ないしは準安定相及び格子欠陥を有する不定比性の化合物などがある。

結晶中の格子欠陥の存在は、個々のイオンの性質あるいは結晶全体の性質を変えるはずであり、これがメスバウワースペクトルに変化をもたらすことは当然予想される。例えば、欠陥イオンの格子位置の周囲の電子分布の変化は吸収線の位置を示すパラメーターである異性体シフト、 δ (isomer shift) の値を変えることになるであろう。欠陥位置近傍における局所的な格子振動モードの変化はまた格子振動数と力の定数に非常に鋭敏に影響を受ける無反跳率、 f (recoil-less fraction) を変え、この f の変化は吸収線の強度に変化をもたらす、欠陥の近くの非対称性は電場勾配を生じる。すなわち電場の大きさに変化をもたらす。これが吸収線の四極子分裂、 ϵ (quadrupole splitting) をもたらし、また強度に対しても方向に依存した影響を与える。もしこの欠陥が対象とするイオンのまわりで、ある程度の対称性を持つならば、これらの幾つかの電場勾配が、分解された多重四極子線よりむしろ吸収線の形の拡がりやひずみをもたらす、更に磁氣的相互作用を持つ物質でスピンの規則配列をした場合フェルミ接触を通じて核に内部磁場、 H_{int} (internal field) を生ずる。この H_{int} の大きさは磁性イオンの d 軌道の電子数、それをとりまくイオンの配位数、距離によ

って変化するので格子欠陥の存在が配位数、イオン間距離を変える場合、当然 H_{int} の大きさに変化をもたらす。

Sawatzky 等は CoFe_2O_4 (逆スピネル構造)の Fe の八面体位置と四面体位置への分布比率を調べ、その割合が焼成条件によって種々変わることを確認している。一方、Wüstite (Fe_{1-x}O)は Fe 不足により八面体位置及び四面体位置の2種の位置が生ずることは中性子回折の研究からすでに知られているが、Elias と Linnett はメスバウワー効果によりこの結果を確認し、更に両位置中に Fe^{3+} が存在し、これが Fe^{2+} と電子交換によって見掛け上 Fe^{2+} と Fe^{3+} の中間酸化状態として存在することを見出している。この他Daniels及びRosencwaigによって、定比性と不定比性の Fe_3O_4 のメスバウワースペクトルの違いを電子交換の違いによって説明されている。

ペロブスカイト構造を有する複酸化物には酸素欠陥を持つものが比較的多い。その一つに $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ がある。空气中で焼成した試料は $\delta \approx 0.20$ 程度の酸素欠陥を持ち、したがって Fe^{4+} と Fe^{3+} の混合原子価状態になっている。このメスバウワースペクトル (図1)は強度の異なる2本の吸収線よりなり、 δ はそれぞれ -0.220 , $+0.597$ mm/secと得られ、前者は Fe^{4+} イオン、後者は Fe^{3+} イオンに帰属されている。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を真空中ないしは還元雰囲気中で処理すると全て Fe^{3+} になり組成的には $\text{SrFeO}_{2.5}$ となる。このものの構造は、 $\text{CaFeO}_{2.5}$ に見られるように酸素4配位及び6配位の結晶学的に異なった2種の Fe^{3+} が存在するブラウンミラーライト構造である。 $\text{SrFeO}_{2.5}$ のメスバウワーパターンは反強磁性のため6本に分裂し、更に2種類の Fe^{3+} イオンが存在することにより計12本に分裂する (図2a)。この $\text{SrFeO}_{2.5}$ の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換固溶させた場合、 La 固溶量に応じて酸素量を制御できるはずである。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{2.5+x/2}$ 系における構造の変化を見ると、 $0.0 \leq x <$

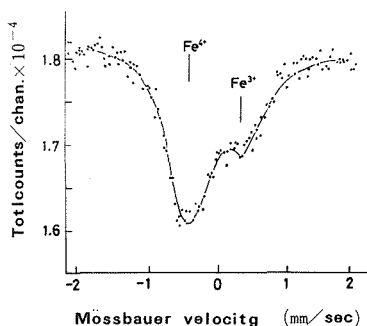


図1 空气中焼成 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ のメスバウワースペクトル

0.20範囲でブラウンミラーライト構造の斜方相, $0.20 \leq x \leq 0.60$ の範囲で立方ペロブスカイト相, 更に $0.60 < x \leq 1.0$ で $GdFeO_3$ 型の斜方ペロブスカイト相のように変化する。この固溶系でのメスバウワースペクトルの一部を図2に示す。 $SrFeO_{2.5}$ のSrの一部にLaが固溶するに応じて6配位の Fe^{3+} による吸収線が強くなる。これはLa固溶の増加に応じて酸素が4配位に入って6配位に変わること示す。更に、固溶量が増して立方ペロブスカイト構造を保つ組成範囲におけるメスバウワースペクトルには、6配位及び4配位のFe以外に新しい吸収線が現れる。この新しい吸収線の内部磁場の大きさ、異性体シフトなどの考察から酸素5配位のFeによる吸収線であることが判明した(図2b)。本来ペロブスカイト構造におけるFeの周りの酸素は6配位であるが、例えば $x=0.30$ における組成は $Sr_{0.7}La_{0.3}FeO_{2.65}$ となり酸素不足のペロブスカイト相となっている。そのため6配位が一部5配位及び4配位に配位数が低下することは当然予想される。NegasとRothは $SrMnO_{3-\delta}$ についての研究で酸素欠陥を持つペロブスカイトは上述のような混合配位をとって安定化することを提案したが、 $(Sr,La)FeO_{3-\delta}$ 系におけるメスバウワースペクトルの研究から、彼らの示唆が立証できた。最後に図2cには $LaFeO_3$ のメスバウワースペクトルを示す。

この研究例から分るように、X線回折だけではほとん

ど差が認められなくても、メスバウワースペクトルにおいてはその局所的な結晶化学的の違いが敏感に反映される特徴を持つ。メスバウワースペクトルの格子欠陥への適用は、未だその緒についたばかりで、今後ますますこの種の研究が進められることと思う。

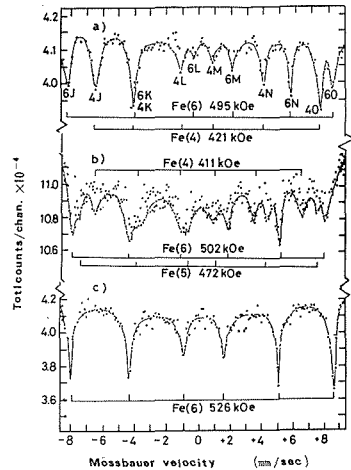


図2 $Sr_{1-x}La_xFeO_{2.5+x/2}$ 系におけるメスバウワースペクトル

- a) $SrFeO_{2.5}$ ($x=0.0$)
- b) $Sr_{0.8}La_{0.2}FeO_{2.6}$ ($x=0.2$)
- c) $LaFeO_3$ ($x=1.0$)

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
光学顕微鏡による結晶成長の研究	小松 啓	日本結晶学会誌 16 28 (1974)
大型人工ダイヤモンド	小松 啓	日本結晶学会誌 16 104 (1974)
Suboxides of Aluminium as Revealed by Electron Diffraction	山口成人	Kristall und Technik 9 1 23 (1974)
As_2S_3 および As_2Se_3 ガラスの熱伝導率・熱容量の測定	栗山正明	窯業協会誌 82 3 156 (1974)
アルミナ還元によるAlNの合成	酒井利和・岩田 稔	窯業協会誌 82 3 181 (1974)
Pressure Induced Phase Transformation in $BaWO_4$	藤田武敏・山岡信夫 福長 脩	Mat. Res. Bull. 9 2 141 (1974)
Behavior of Vanadium Dioxide Single Crystals Synthesized Under the Various Oxygen Partial Pressures at 1500K	君塚 昇・石井紀彦 川田 功・佐伯昌宣 中平光興	J. Solid State Chem. 9 69 (1974)
Solvent Extraction of Copper(II) and Zinc(II) with 1,5 - Diphenylcarbazone	永長久彦・石井 一	Anal. 98 11 802 (1973)
Some Properties of Thin Aluminium Nitride Films Formed in a Glow Discharge	上村揚一郎・田中耕二 岩田 稔	Thin Solid Films 20 11 (1974)
Defect Ferroelectric-Material of Type $Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+(y/2)}$	桂川一幸・毛利純一 山村 博・白崎信一	J. Appl. Phys. 12 11 1821 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
加圧下における粒界移動	下平高次郎	粉体粉末冶金協会	5月16日
非分散型分光計を用いたチタン酸鉛の半定量的考察	村松国孝・会田嵯武郎	日本電子顕微鏡学会	5月24日
1000KV電子顕微鏡によって観察されたいくつかの酸化物の2次元格子像	堀内繁雄・松井良夫 村松国孝	日本電子顕微鏡学会	5月24日
いくつかのAl水酸化物の電子線ビーム照射による脱水	松井良夫・堀内繁雄	日本電子顕微鏡学会	5月24日
加圧焼結機構と粒成長	下平高次郎	窯業協会	5月28日
マグネシアの初期の焼結現象について	高宮陽一・小田康義・田賀井秀夫	窯業協会	5月29日
ふく射透過性固体の2次元温度場の解析	栗山正明・片山功蔵・長谷川泰	日本伝熱シンポジウム	5月30日
成長累積層の不純物効果に対する一考察	藤木良規	日本鉱物学会	6月4日
磁硫鉄鉱にみられる非整数長周期の格子像による観察	中沢弘基・森本信男・渡辺栄一	日本鉱物学会	6月4日
ガス中蒸発法によるFeS微粒子の作成	大坂敏明・中沢弘基・坂口幸助	日本鉱物学会	6月4日
ZrO ₂ 単結晶の合成とキャラクターゼーション	藤木良規	東京大学工学部資源開発工学科	6月17日
マグネシアの粉末特性と焼結性	松田伸一	日本学術振興会第124委員会	6月27日
多結晶MgO中の酸素拡散	白崎信一	日本学術振興会第124委員会	6月27日

★ M E M O ★

運 営 会 議

6月3日、第50回運営会議が「昭和50年度予算の重要事項について、研究の現状について」の議題で開催された。

研 究 会

焼結研究会(第10回)、4月10日、「SEMホットステージによるCu, Ni, Al₂O₃の焼結現象の直接観察について」の議題で、カリフォルニア大学 Dr. R. M. Fulrath氏を招いて講演が行われた。

結晶成長研究会(第1回)、5月15日、「結晶構造から導かれる結晶の形態について」の議題で、オランダライデン国立大学 Dr. P. Hartman氏を招いて講演が行われた。

硼化ランタン研究会(第6回)、5月20日、5月21日、「金属硼化物の磁性、硼化ランタンとその関連物質の構造と性質」の議題で開催され、討論が行われた。

シリカ研究会(第5回)、5月21日、「オパールについて—日本大学 崎川範行教授—」の議題で開催され、討論が行われた。

窒化けい素研究会(第3回)、6月10日、「Si₃N₄の焼結機構及び焼結体の物性、 α -Si₃N₄の結晶構造」の議題で開催された。

焼結研究会(第11回)、6月28日、6月29日、「氷の焼結過程、粉体の特長づけ、MgOの焼結について」の議題で開催された。

表 彰

5月27日、窯業協会第28回表彰式において、第8研究グループの瀬高信雄総合研究官は、「気相析出法による炭化珪素の合成に関する基礎的研究」により学術賞を受賞した。

来 訪

3月14日、アメリカ物理学協会 会長Dr.H. William Koch が来訪して所内を見学した。

3月27日、フランスC. N. R. S. 高温物理学研究センター所長 Anne-Marie Anthony 女史が来訪して所内を見学した。

3月30日、ポーランド結晶研究センター 所長 Dr. Tadeusz Niemyski・原子核研究所 Dr. Antani Modrzejewski が来訪して所内を見学した。

3月30日、ソ連結晶学研究所 Prof. Dr. A.A. Chernov, Prof. Dr. K. S. Bagdasarov, Dr. B. P. Butuzov, Dr. V. A. Timofeeva が来訪して所内を見学した。

4月9日、西ドイツ フィリップス リサーチ(ハニブルグ) Dr. W. Tolksdorf が来訪して所内を見学した。

5月16日 アメリカ国防省 Naval Air Systems Command Mr. T. F. Kearns, Mr. R. Schmidt が来訪して所内を見学した。

発行日
編集・発行

昭和49年8月1日 第28号
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 0298-57-3351