

# 無機材研ニュース

第46号

昭和52年8月

## 超高压力の研究

### 超高压カステーション

超高压の世界では、物質内部の構成原子間距離が縮み、物質の金属化などの予想外の現象が起る。理論的には、典型的気体である水素も金属化し、異常に高い超電導遷移温度になるとされている。金属水素はどんな色や輝きをしているのだろうか。一度この眼で見てみたい。

見るといえば、超高压の世界はダイヤモンドアンビルの下で文字通り観察し得る。ただしその見た世界の圧力を正確に記述するには計測の技術が必要となる。高压の世界を生み出すことと、そこでの現象を測定することは常に表裏の関係をなしている。ブリッジマンの払った100kbまでの圧縮率測定に対する努力は、逆にいえばその圧力発生法の正しさを実証するためであったともいえる。

計測の裏付けに乏しい圧力発生は、はなはだ危険である。数年前まで、われわれはGaPの金属転移を500kbと考えていた。しかし理論計算及び新たに開発されたルビー蛍光法によって、それは220kb前後に過ぎないことが確められ、重大な反省の契機となった。

Ni-C系からダイヤモンドが析出する最低条件は、約54kb, 1,400°C附近である。さて、非ダイヤモンド炭素。例えば黒鉛がダイヤモンドに転換される場合、理論的に40%の体積収縮を伴う。それゆえ、ダイヤモンドに変わりつつある空間は、同時に空隙を生み出していることになる。この空隙を何らかの方法で補償しない限り、圧力が急速に減少する。圧力空間の全体容量に比べ

て、ダイヤモンド析出量が圧倒的に少ない場合は問題が少くない。多量にしかも高収率でダイヤモンドを析出させようと試みる場合、析出時の圧力変化は重大な問題となる。低粒用ダイヤモンドの工業生産において最も望ましいのは、晶形と粒径が十分に制御できしかも高収率で製造することである。この際、55kb附近の圧力を±0.5kb, 同時に1,400°C附近の温度を±5°C以内に制御する必要がある。ダイヤモンド析出時の圧力と温度の急激な変化の追跡及びその補償方法の開発が要求される所以である。

超高压力技術が実験段階から一歩踏み出そうとする場合、最も重要な問題は設計と計測に対する正しい理念を構築することであろう。例えば、われわれが目標の一つとしている合成用大型装置の開発における特徴は、それが既成の装置として市販されているものではなく、設計、加工、検査、組立、操作、補修等複雑な問題を考慮に入れたシステムとしてとらえることが要求される点である。この場合、実験室的な経験よりも、広い意味での計測、解析手法を大胆に採り入れることが望まれる。超高压力技術が少しでも社会の要求に答え得るためには、今後なすべきことは多い。成功の確率を問題設定の尺度とするのではなく、ある場合、10%の成功率しか予想されないことについても、取組む姿勢がわれわれに課せられた最大の使命ではなだろうか。

# 溶液からの準安定相の結晶化

## — アナターゼ単結晶の水熱合成 —

熱力学的に安定度の低い、言い換えれば自由エネルギーの高い多形の準安定な結晶化は、実験室での合成や自然界でしばしば観察される現象である。いったん生成した準安定相は、安定相への転移に要する活性化エネルギーが十分高ければ、長期間（極端な場合半永久的に）非平衡状態にとどまる。このような準安定相を安定相へ変化させるためには、温度や圧力を上げて原子移動に必要な活性化エネルギーを与えるか、あるいは準安定相が十分な溶解度（蒸気圧）を持つ溶液中（雰囲気）で安定相の種晶と接触させなければならない。

自然界における準安定相晶出の代表例は、貝類やサンゴの体液からのアラゴナイトの生成である。炭酸カルシウムは二種の鉱物、カルサイト（六方）とアラゴナイト（斜方）として産出するが、常温・常圧下ではカルサイトが安定相で、アラゴナイトは室温では約 250 MPa 以上の圧力のもとで安定な高压相である。したがってサンゴ礁や貝殻物質の主成分として地表に広く分布しているアラゴナイトは、すべてカルサイトの安定領域内で生じたとみなしてよい。 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$  あるいは  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  の反応に従って水溶液から炭酸カルシウムを沈殿させる場合、母液の化学組成、pH、温度などの変化に伴い、炭酸カルシウムの各多形の生成率が鋭敏に変化するという実験事実は、古くから注目されてきた。天然における炭酸カルシウム晶出の母液である海の生物の体液の主要化学組成は、ほとんど海水の化学組成と等しく、主な二価陽イオンとして  $\text{Ca}^{2+}$  の他に  $1.2 \text{ g dm}^{-3}$  の  $\text{Mg}^{2+}$  が含まれている。このため  $\text{Mg}^{2+}$  イオン共存下でのカルサイトとアラゴナイトの結晶化は地質鉱物学者、地球化学者の関心を集め、熱力学的、速度論的観点からその機構が解明されつつある。

分析化学の分野で有名なのが、銅の重量分析で用いられるジアクアピス（8-キノリノラト）銅(II)の多形、 $\alpha$  型（正方）と  $\beta$  型（単斜）である。 $\text{Cu}^{2+}$  イオンのエクアトリアル位の四つの配位座を二分子の 8-キノリノラトがトランス配置で占め、二つのアキシアル位に水分子がより長い結合距離で配位しているはずんだ八面体錯体によって構成されている点では、両者とも全く同じであるが、 $\alpha$  型は  $\beta$  型と比較して結晶格子の対称性が高く、錯体分子のパッキングが疎であることが異なっている。硫酸銅水溶液に 8-キノリノールのアルコール溶液をやや過剰に加えると、準安定形である  $\alpha$  型の繊維状の沈殿がまず生成する。安定形である  $\beta$  型への転移はわずかのポテンシャル障壁を越えるだけで達せられるので、時間

の経過とともに  $\alpha$  型は Ostwald の階段則に従って、板状形態の  $\beta$  型結晶へ移行していく。これは沈殿分離法における浸漬、熟成の効果を示すよい例である。

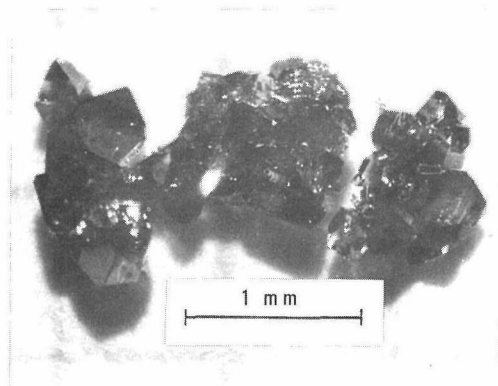
多形を呈する酸化物としては、二酸化けい素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、三酸化二ヒ素、酸化鉛(II)がよく知られている。これらの酸化物の多形の構造を比較すると、配位数、共有結合性（結合の方向性）、配位多面体の縮合の仕方が多種多様に異なっていることがわかる。残念ながら、多形の熱力学的安定関係が定量的に確立されている例は少ない。そこで、いわゆる Pauling の規則の第 3 則によって、定性的にイオン結晶の安定度を見積ることが多い。これは、陰イオンからなる配位多面体の間に共通の稜、特に共通の面が存在すると、その構造の安定度が減少する、というものである。

この規則に基づき、Pauling は天然に産出する二酸化チタンの三種の多形、ルチル（正方）、ブルッカイト（斜方）及びアナターゼ（正方）の構造と安定度について考察した。これらの鉱物は、いずれも  $[\text{TiO}_6]$  配位八面体の積み重なりで組立てられており、各八面体がそれぞれ二稜、三稜、四稜を隣接八面体と共有する構造を持つことから、上記の順に自由エネルギーが高くなると彼は予想した。実際、アナターゼはあらゆる温度、圧力のもとでルチルより高い自由エネルギーを持つことが、1967年に熱化学的測定によって確立された。ブルッカイトに関してはまだ推察の域を出ないが、アナターゼ同様準安定相であるとされている。

フラックス法、ベルヌーイ法などの通常の方法により、高温で育成される二酸化チタン単結晶はすべてルチル形である。ブルッカイトとアナターゼについては、磨砕処理や四塩化チタン、硫酸チタンなどの加水分解による粉体の合成ばかりで、単結晶合成の試みがなされたのは 60 年代後半からである。Keesmann 等ドイツの研究者は、鉱化剤として水酸化ナトリウムあるいはフッ化ナトリウムを用い、水熱条件下で無定形二酸化チタンを結晶化させることによってブルッカイト単相の合成に成功し、最大 0.2mm の単結晶を得たと報告した。 $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{K}^+$  イオンに換えるとブルッカイトは全く生成しなかったので、 $\text{Na}^+$  イオンが何らかの相互作用によってブルッカイトを結晶格子を安定化すると解釈された。一方 120–300 °C、17–45 MPa の領域では、無定形二酸化チタンは純水中でもブルッカイトとして結晶化するという実験事実がその後判明したので、 $\text{Na}^+$  イオンがブルッカイトの出現に不可欠なものでないことは確実である。

筆者は温度差法によってアナターゼ単結晶の水熱合成を試みた。水熱条件下ではアナターゼルチル転移の温度は約 600℃であって、空気中での転移温度に比べ数百℃も低下してしまう。しかし、600℃以下の温度でもかなりの二酸化チタンを溶解できる鉍化剤溶液を使用すれば、溶解・析出反応によってアナターゼの成長する可能性は十分ある。結晶成長実験は、コールドシール型高圧容器中で二重金カプセルを使用して小規模に行った。すなわち、出発物質のルチルを充填した小カプセルを長さ 6 cm の大カプセルの一端に固定し、大カプセルの両端に適当な温度差をつけると、溶解された二酸化チタンは他端で過飽和となり自発的に成長するのである。

種々の鉍化剤を検討した結果、5 wt% のフッ化カリウムに 0.1–10 wt% の燐酸水素ニカリウムを添加した溶液中で二酸化チタンは高温部から低温部へ輸送され、約 100 MPa の圧力下、600℃以下の温度においてアナターゼ形として晶出することを見出した。フッ化カリウム単独溶



#### 水熱法で合成されたアナターゼ単結晶の集合体

液からは、同一条件で常にルチルしか析出しない。また溶液からアナターゼ格子に取込まれた不純物を定量したところ、フッ素含量は約 300 ppm であり、燐含量は 10–20 ppm にすぎなかった。これらの事実は、燐酸イオンがアナターゼの結晶化を促進する触媒作用を持つことを示している。得られたアナターゼは、最大 1 mm の淡青色、透明な単結晶あるいはその不規則集合体である (図)。低い過飽和度のもとで成長した結晶は {101} と {103} 面が発達し、先端のすばんだ正方両錐の晶相を示す。{101} 面の出現が、Hartman の理論によるアナターゼの平衡形予想と一致していることは興味深い。

次いで種々の酸溶液中での二酸化チタン単結晶合成の可能性を調べてみたところ、 $1.7\text{--}9.5\text{ mol dm}^{-3}$  のフッ化水素酸が 600℃以下における最も有効な鉍化剤であることがわかった。フッ化水素酸中では二酸化チタンの溶解は発熱反応であるため、二酸化チタンは低温部で溶解され、高温部でルチル形あるいはアナターゼ形として再結

晶した。析出部の温度が低く、酸濃度が高いほどアナターゼが生成しやすくなる傾向が認められる。X 線的に純粋なアナターゼは、高温部の温度 360℃、圧力 48 MPa、フッ化水素酸濃度  $9.5\text{ mol dm}^{-3}$  の条件で合成できた。晶出した二酸化チタンは、ほとんど不透明な、帯青黒色の粒状結晶の集合体である。フッ化物イオンの固相への分配は極めて顕著で、生成物のフッ素含量は 3200–6500 ppm もの値に達する。また無定形二酸化チタンを純水、フッ化水素酸、硝酸、硫酸で水熱処理するとアナターゼあるいはルチル形として結晶化するが、フッ化水素酸中での生成物が灰青色であるのに対し、他の生成物はすべて黄色みを帯びた白色であった。以上の実験結果から、フッ化水素酸中で得られた結晶の濃い着色は、 $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x < 8 \times 10^{-3}$ ) で表現される不定比性のためではなく、 $\text{O}^{2-}$  イオンの一部が  $\text{F}^-$  イオンと置換した結果、同数の  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが  $\text{Ti}^{3+}$  イオンへ還元されたため引き起された、という結論が導かれる。

最後にアナターゼの準安定結晶化の機構について考察してみたい。Pearson の提唱した HSAB 理論によれば、典型的なハード酸である  $\text{Ti}^{4+}$  イオンとハード塩基である  $\text{F}^-$  イオン、燐酸イオンとは極めて安定な錯体を形成する。二酸化チタンの溶解がフッ化カリウム溶液中で吸熱反応、フッ化水素酸中で発熱反応であること、またフッ化カリウム溶液からはアナターゼは決して析出しないのに、フッ化水素酸中ではルチル、アナターゼのいずれも結晶化することから判断して、両溶液中の溶存化学種  $\text{Ti}^{4+}$  のフルオロ錯体への組成及び構造は互いに異なると結論してよい。フッ化カリウム溶液に燐酸塩を添加すると、 $\text{Ti}^{4+}$  イオンと  $\text{F}^-$  イオン、燐酸イオンとの間に混合配位子錯体が生成するであろう。この場合、燐酸イオンの  $\text{Ti}^{4+}$  への配位が、アナターゼの核生成と密接に関連しているに違いない。過飽和状態での“ゆらぎ”を通じて結晶核が生成する際、結晶核表面安定化のために、これらの陰イオンによる配位をある程度保ったまま、溶存化学種は重合せざるを得ない。したがって、結晶核にまで成長し得る胚種における陰イオンの配位の仕方が、結晶核及び引き続き成長する二酸化チタンの構造を決定する可能性は十分ある。

結晶核表面への  $\text{F}^-$  イオン、燐酸イオンの配位による表面自由エネルギー減少の程度がアナターゼ > ルチルであるならば、アナターゼとルチルの臨界核の安定度の大小関係が、バルク結晶の安定度の場合と逆転することもありうる。結晶核の全自由エネルギーに対する表面自由エネルギーの寄与が非常に大きいことを考慮に入れると、この説明には強い説得力がある。しかし、高温、高圧の水溶液中の核生成という、特異な条件のもとでの複雑な現象を解析し、上述の考えを実証することはいまのところできないことを申し添えておく。

# 酸素欠陥を含むペロブスカイト

## 化合物のメスバワー効果

固相反応や焼結においてはイオンの拡散が重要な役割を果し、イオンは空格子点を介して拡散すると考えられている。しかし、格子欠陥構造に関する知見は未だ充分とはいえない現状である。一方ペロブスカイト構造においてしばしば多量の格子欠陥を含む相が認められているので、格子欠陥の研究の対称としては適切であろう。特に鉄、マンガンなどの遷移元素を含むペロブスカイト相においてその傾向は顕著である。また既に無機材研ニュースNo.28 (1974) で紹介したように、格子欠陥の存在は異性体シフト ( $\delta$ )、四極子分裂( $\epsilon$ )、内部磁場( $H_i$ )などのメスバワーパラメーターに顕著な変化をもたらすため、メスバワー効果は欠陥構造の解明に有力な手段である。本報告はその一例としてLaの一部をNaで置換した系 $La_{1-x}Na_xFeO_{3-\delta}$ 及び当研究所で新しく発見した。酸素欠陥を多量に含むペロブスカイト相  $CaFe_{0.7}Ti_{0.3}O_{2.65}$  に関してメスバワー効果を適用し、酸素欠陥が生じた場合のFeの周囲の局所的な構造変化について報告したい。

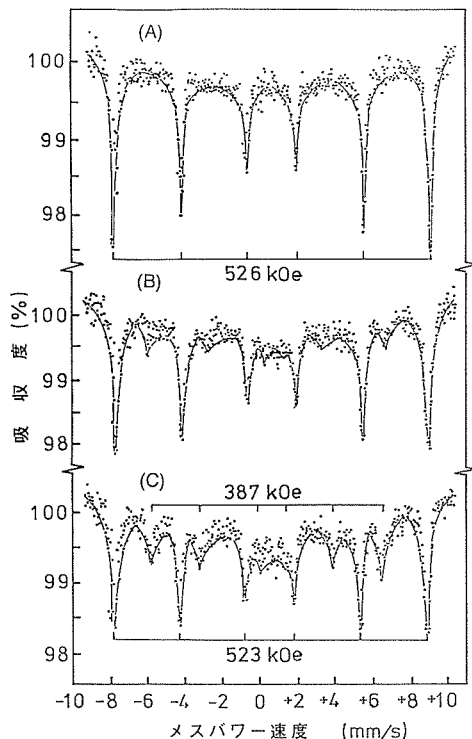


図1  $La_{1-x}Na_xFeO_{3-\delta}$  系におけるメスバワースペクトル(A) $x=0.0$ , (B) $x=0.15$ , (C) $x=0.25$

酸素欠陥を含むペロブスカイト固溶系 $La_{1-x}Na_xFeO_{3-\delta}$ において、 $LaFeO_3$ はペロブスカイト類似構造を有する斜方相で、一連のオソフェライトの代表的化合物である。この $La^{3+}$ の一部を $Na^+$ で置換固溶させることによって、強制的に酸素欠陥を導入させ、メスバワー効果による欠陥構造の解明を試みた。1,200°Cで空气中焼成した試料は $x=0.0\sim 0.25$ の組成範囲で $LaFeO_3$ 型構造を保ち、それ以上Naが入ると $\beta-NaFeO_2$  (高温形)が共存してくることが、X線回折及び磁気測定の結果から判明した。

$LaFeO_3$  ( $x=0.0$ )の室温におけるメスバワースペクトルを図1 (A)に示す。6本に磁気分裂したスペクトルの $H_i$ 及び $\delta$ はそれぞれ526kOe及び+0.403mm/secと求められ、これらの値は既に報告されたオソフェライトの $Fe^{3+}$ の値とよく一致している。 $x=0.15$ の試料では上記の吸収線以外に新しい6本の吸収線が現れ、 $x$ の増加とともに強くなる傾向が認められた [図1 (B), (C)]。算出された新しい吸収線の $\delta$ ,  $H_i$ 及び $\epsilon$ はそれぞれ+0.193 mm/sec, 387kOe 及び0.010mm/secであった。これらのメスバワーパラメーターはNa固溶量によらずほとんど一定であった。また新しい吸収線の $\delta$ ,  $H_i$ の値はブラウンミラーライト構造及びガーネット構造中の4配位の $Fe^{3+}$ 非常に近い値を示している。更に例えば  $x=0.25$  の試料において、6配位の $Fe^{3+}$ の吸収線と新しい吸収線の強度比は2.8であり、これは酸素欠陥が全て $Fe^{3+}$ の酸素配位数を6~4に変えるのに寄与すると仮定したときの計算値 ( $0.75/0.25=3.0$ ) とよく一致している。以上の事実から本固溶系で認められた新しい吸収線は $Na^+$ 固溶によって生じた酸素4配位の $Fe^{3+}$ に起因すると推定される。一方酸素欠陥を含むペロブスカイト型フェライトにおいて、しばしば $Fe^{4+}$ の生成が認められているが、本固溶系の2種類の吸収線はそのメスバワーパラメーターから判断して、いずれも $Fe^{3+}$ に対応していることから、 $Fe^{4+}$ の生成はほとんどないといえよう。それゆえ本試料の組成式は近似的に $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$ と表記される。またX線回折からの結果から、6配位、4配位間の規則配列は認められず、無秩序に配列していると考えられる。この混合配位 (mixed coordination) によって磁気的性質においても興味ある結果を得ているが、これに関しては他の機会に触れることにする。

$CaTiO_3$ はわずかにひずんだペロブスカイト構造であり、 $Ca_2Fe_2O_5$ はブラウンミラーライト構造で、Feには

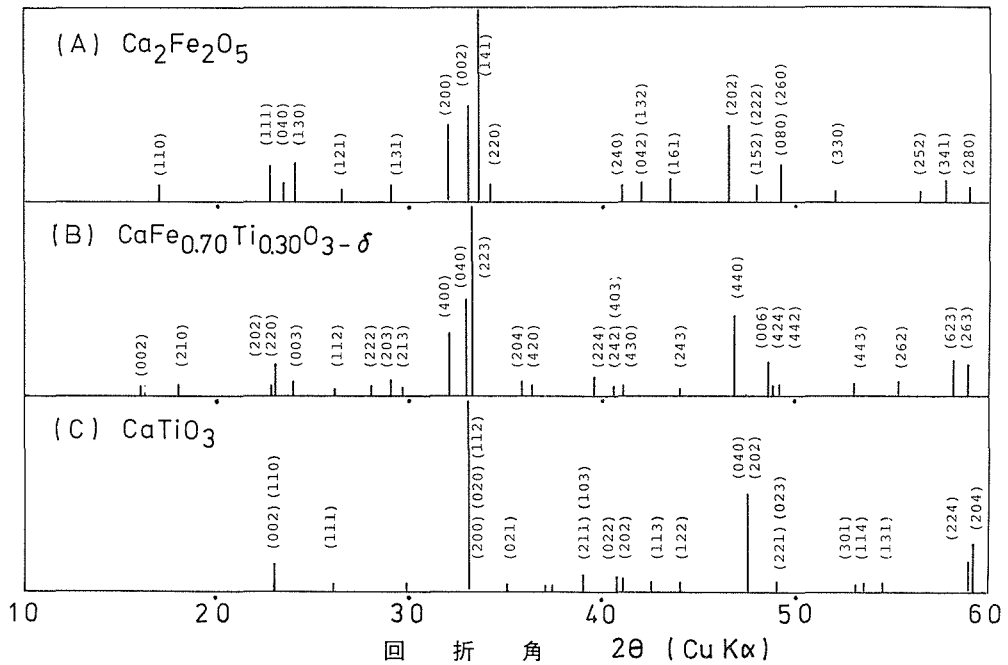


図2  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{CaTiO}_3$ 系における粉末回折図形

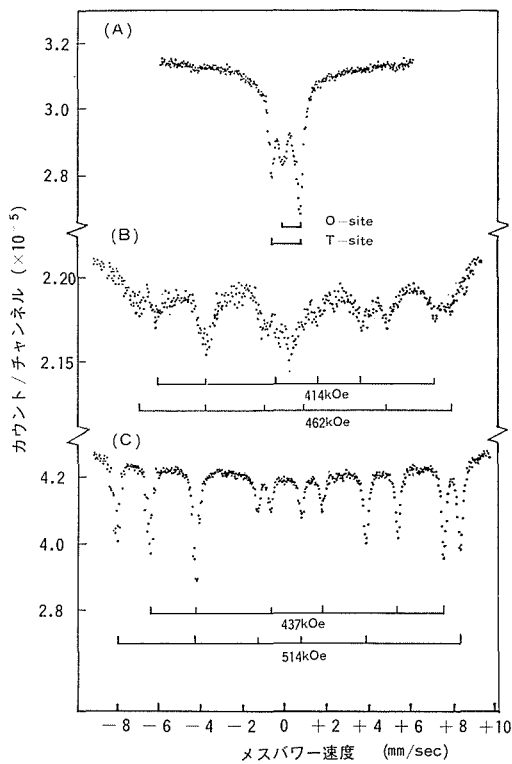


図3  $\text{CaFe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{2.65}$ 及び $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のメスバウスペクトル (A)室温における (B)77Kにおける  $\text{CaFe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{2.65}$  (C)室温における  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

酸素6配位と4配位の二種類の格子位置がある。この両者を端成分とする固溶系 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3-\delta$ を $1,200^\circ\text{C}$ で空气中焼成すると、 $x=0.0$ でブラウンミラーライト相が生成し [図2 (A)]  $x$ が増加すると、ブラウンミラーライト構造がくずれ、同時に $d=2.7715, 1.8733, 1.6529\text{\AA}$ の位置に新しい回折線が生じてくる。これらの新しい回折線は $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{CaTiO}_3$ のいずれに基いても指数づけができなかった。このことは新しい相の生成を示唆するものである。 $x=0.3$ の組成で新しい相のみによる回折線が得られた [図2, (B)]。しかも焼成温度が $1,300^\circ\text{C}$ 以上になるとこの構造はくずれる。この新しい相 (以後この相をX相と呼ぶ。)のX線回折線の指数づけは斜方晶系で単純ペロブスカイト格子の各辺を2倍にとることによって成功した。格子定数は $a=11.056\text{\AA}$ ,  $b=10.889\text{\AA}$ ,  $c=11.205\text{\AA}$ と求められた。またこのX相の組成式はFeの原子価が全て3価であると仮定すると、 $\text{CaFe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{2.65}$ と表記され、相当量の酸素欠陥を有する相として注目されよう。現段階では構造解析が行われていないので、構造に関する詳細は不明であるが、このような超格子をとることは何らかの形で欠陥が規則配列しているものと推定される。この点が上述の $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3-x$ 系と異なる点である。なおこの相の興味深い点は従来格子欠陥を含む結晶はあくまで理想結晶からのずれという視点に立っていたが、この相は格子欠陥の存在によって始めて新しい相が安定なったという点にある。そこでX相に対するメスbauer効果及び磁気的特性を調べることによって特性づけを行った。

Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は室温で反強磁性を示し、そのためメスパワースペクトルも6本に分裂した2組の吸収線からなっている〔図3(C)〕。一方X相の室温における吸収スペクトルは磁気相互作用は認められず、3本の吸収線からなり、その強度比は低速度側より、ほぼ1:1:2である〔図3(A)〕。これらの吸収線をともに四極子分裂をした2組の吸収線の重ったものであると仮定して $\delta$ 及び $\epsilon$ を求めた。一組の吸収線の $\delta$ 及び $\epsilon$ はそれぞれ0.460mm/sec及び0.861mm/secで他の組のそれは0.212mm/sec及び1.345mm/secと求められた。次いで液体窒素温度でメスパワー効果を測定したところ図3(B)で示したようなスペクトルが得られた。このスペクトルはブラウンミラーライト相で見られたような2組の6本に分裂した吸収線と常磁性の吸収線からなっている。一組のH<sub>i</sub>,  $\delta$ 及び $\epsilon$ は462kOe, +0.440mm/sec, -0.061と得られ、他方は412kOe, +0.287mm/sec, +0.252mm/secと得られた。このスペクトルはCa<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のそれと類似していること、及びそれぞれのメスパワーパラメーターから判断して前者は酸素6配位によるFe<sup>3+</sup>、後者は酸素4配位によるFe<sup>3+</sup>と推定される。しかもこれらの強度比がほぼ1:1であることからCa<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>へTi<sup>4+</sup>の固溶によって導入される酸素

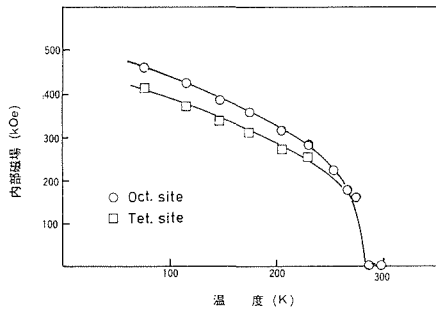


図4 CaFe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>2.65</sub>の内部磁場の温度変化

は全てTi<sup>4+</sup>の周囲に存在していると考えられる。77Kから室温の範囲で内部磁場の温度変化を調べた結果、280K付近で内部磁場が消失することからネール点は280Kであることが解った(図4)。この結果は磁化率の温度変化から求めた結果と一致する。

表1にガーネット及びブラウンミラーライト構造における酸素6配位及び4配位のFe<sup>3+</sup>のメスパワーパラメーターを示し、本研究で得られたデータと比較した。一般に4配位のFe<sup>3+</sup>は6配位のそれと比較して小さい内部磁場、及びより低速度側に異性体シフトを示すが、これは酸素からFe<sup>3+</sup>の4S軌道への電子の流れ込みによる共有結合性のためと説明される。

以上最近のメスパワー効果の研究から二つの例を挙げたがいずれの系においても酸素欠陥量の増加につれて4配位のFeが現れてくることが判明した。これは酸素欠陥によって生じたエネルギー的に不安定な状態を格子中に残った酸素の適当な偏位によって解消し、その結果として4配位を生じたと推定される。それゆえ欠陥を単なる空孔ととらえる従来の考え方は必ずしも妥当であるとは限らないことを示唆するものであろう。

表1 酸素6配位及び4配位のFe<sup>3+</sup>のメスパワーパラメーター

	O-site		T-site		$\delta_O - \delta_T$ (mm/sec)
	$\delta_O$ (mm/sec)	H <sub>i</sub> (kOe)	$\delta_T$ (mm/sec)	H <sub>i</sub> (kOe)	
La <sub>0.85</sub> Na <sub>0.15</sub> FeO <sub>2.85</sub>	0.43	526	0.19	387	0.24
La <sub>0.75</sub> Na <sub>0.25</sub> FeO <sub>2.75</sub>	0.42	523	0.19	387	0.23
CaFe <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>2.65</sub>	0.46	462	0.21	414	0.25
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34	514	0.19	437	0.15
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	0.46	485	0.26	390	0.20

## LaB<sub>6</sub>表面の原子構造と電子状態

近年、種々の分野において強力な電子ビームに対する要求が高まり、低い仕事関数をもつ耐熱化合物LaB<sub>6</sub>が優れた電子ビーム源として注目を集めている。このLaB<sub>6</sub>のバルクの性質に関してはかなり詳細な研究が行われてきたが、表面に関する研究は限られていた。LaB<sub>6</sub>がなぜ低い仕事関数をもつかという未解決の問題を解くためにも、またLaB<sub>6</sub>から放射される電子ビームの安定性との関連においても、LaB<sub>6</sub>の表面の状態を明らかにすることは重要である。このような観点に立って、われわれはLaB<sub>6</sub>(001)表面の原子構造及び電子状態を角度分解型XPS及びUPS(X線及び紫外線光電子分光法)によって研究してきた。以下はその抜粋である。仕事関数は表面

の面指数に依存するが、研究の対象とされた(001)表面は低い仕事関数を示す表面の一つである。

試料は浮遊帯域法によって作製されたLaB<sub>6</sub>単結晶から(001)面に平行に板状(~6×5×0.2mm<sup>3</sup>)に切り出され研磨されたもので、10<sup>-11</sup>Torr台の超高真空に排気可能な測定室内でアルゴン・イオン照射による表面不純物の除去と後方からの電子ビーム加熱による焼鈍を繰返すことによって表面を清浄にした。得られた清浄表面は不純物を含まず、LaB<sub>6</sub>の格子定数と等しい周期の二次元秩序状態にあることがXPS及びLEED(低速電子線回折)によってそれぞれ確認された。以下の説明のために、試料の[001]方向(法線方向)をz軸とし、[100]方向

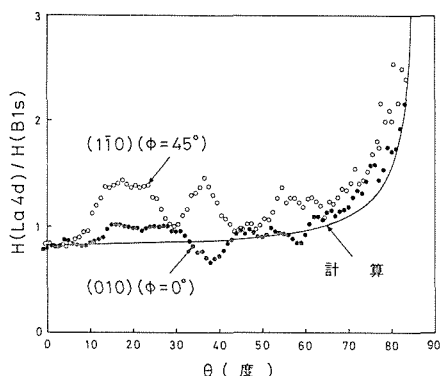


図1. LaB<sub>6</sub>(001)表面のXPSスペクトルにおけるLa 4d及びB 1sピークの高さの比H(La 4d)/H(B 1s)の $\theta$ 依存性

(接線方向)を $x$ 軸として、極角 $\theta$ と方位角 $\phi$ を通常の方法で定義する。使用した光電子分光装置が角度分解型であることの特徴として、試料及び電子分光器の測定室内での回転が可能で、試料から任意の $(\theta, \phi)$ 方向に放出される光電子のスペクトルを選択的に測定することができた。

最初に、角度分解型XPSの結果について述べる。いま表面から深さ $d$ にある小さな体積要素中で発生し放射状に放出される光電子を考えよう。それらのうち $\theta$ 方向に放出される光電子は表面に到達し脱出するまでに距離 $d/\cos\theta$ を進むので、その数は $e^{-(d/\cos\theta)/A}$ なる減衰を受ける。ここで $A$ は光電子の平均自由行程で、光電子のエネルギーに依存する。こうして、 $\theta$ が大きいくほど減衰の程度は強くなるので、より大きな $\theta$ の方向で観測される光電子は深いところの情報をより少ししか含んでいない、つまり浅いところの情報をより多く含んでいる。この原理を用いてLaB<sub>6</sub>(001)表面の化学組成に関する情報を得るために、MgK $\alpha$ を励起X線としてXPSスペクトルの $\theta$ 依存性が測定された。図1はLaの4d及びBの1s準位から放出された光電子に基づくピークの高さの比H(La4d)/H(B1s)を $\theta$ の関数としてプロットしたもので、黒丸及び白丸は $\phi = 0^\circ$  ((010)面内)及び $\phi = 45^\circ$  ((110)面内)での $\theta$ 依存性を示す。両ピークをつくる光電子のエネルギーは $\sim 7\%$ しか違わないので両者の試料中における平均自由行程はほぼ等しく、文献によれば $A \approx 15A$ である。H(La 4d)/H(B 1s)が大きな $\theta$ のところ増大しているが、上で述べた原理から明らかとなり、これは表面の組成がLaに富んでいることを示している。この事実と先に述べたLEEDの結果からLaB<sub>6</sub>(001)表面の原子構造の合理的なモデルとして図2を描くことができる。図2で上が表面であり、Rのような位置のLaが表面にLa層を形成していると考えられる。このモデルに従ってH(La 4d)/H(B 1s)の $\theta$ 依存性を計算してみると図1に示した曲

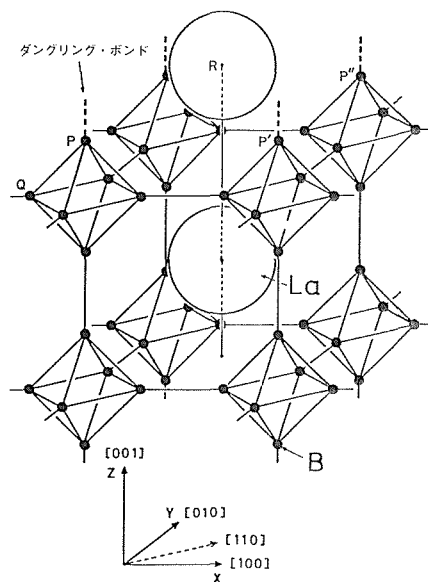


図2. 実験結果から導かれたLaB<sub>6</sub>(001)表面の原子構造 (上が表面)

線が得られる。それが実測結果とよく一致していることは図2のモデルが正しいことを示している。

次に、LaB<sub>6</sub>(001)表面の電子状態を明らかにするために、HeIを励起紫外線として角度分解型UPSの測定が行われた。測定されたUPSスペクトルにおいて、結晶内部のエネルギー・バンド構造に対応するピークの他に、表面に特有な電子状態に基づく同定されるピークが観測された。以下これを表面状態ピークと呼ぶ。表面状態ピークの位置(フェルミ単位からの深さ)及び強度の $(\theta, \phi)$ 依存性はそれぞれ表面の電子状態に関する貴重な情報を与えてくれる。一般に表面の電子状態は二次元のエネルギー・バンドを形成する。いま光電子の運動量の表面に平行な成分は電子がもと結晶中に存在したときの結晶運動量の表面に平行な成分に等しいと仮定すると(平行成分の保存)、表面状態ピークの位置の $(\theta, \phi)$ 依存性から表面二次元エネルギー・バンドの構造を決定することができる。その結果が図3に示されている。上下二つのエネルギー・バンドが現れているが、これは問題にしている表面状態ピークが実は接近した二つのピークからなっているためである。図3において、白丸は高次のブリリュアン・ゾーンにはみ出した実験点を第一ゾーンに還元したもので、それは黒丸で示された第一ゾーン内の実験点とよく一致している。このことは問題にしている状態の拡張ゾーンの性格の見事な実証であると同時に電子の運動量の表面に平行な成分が光電子放出の前後で保存するという先の仮定が正しいことを示している。一方、表面状態ピークの強度の $(\theta, \phi)$ 依存性から表面状態電子の



空間分布に関する情報が得られる。図4の黒丸は表面状態ピークの強度（接近した二つのピークの強度を分離することは困難だったので、両者をまとめた強度がとられた）の $\theta$ 依存性を示したもので、(a)と(b)は $\phi = 0^\circ$

（(010)面内）及び $\phi = 45^\circ$ （(110)面内）での変化である。このデータに必要な補正を施して表面状態電子の空間分布の $\theta$ 依存性を求めることができ、それが図4に白丸で示されている。この解析では光電子の後方散乱の効果が無視されているので、その補正（容易ではないが）を行えば結果は多少変わるであろう。図3の白丸で示された電子分布の主要な突起（(a)では $\theta = 0^\circ$ に(b)では $\theta \sim 8^\circ$ にある）及び側面の突起（(a)では $\theta \sim 50^\circ$ にあり、(b)では $\theta$ の増加とともに急速に減衰している）はそれぞれ図3の上のバンド及び下のバンドに対応することが示せる。上のバンドに対応する電子状態は図2のP, P', P'', ...の位置にあるBのダングリング・ボンドがRのような位置

にあるLaの軌道と混り合い、表面二次元エネルギー・バンドを形成しているものであると考えられる。図4(b)の電子分布曲線の主要な突起が $\sim 8^\circ$ 傾いているのは図2のP点のダングリング・ボンドがR点のLaの軌道と混り合うためであろう。図3の上のバンドは $\Gamma X$ 方向よりも $\Gamma M$ 方向でより強い分散を示しているが、これは図2においてP(B) - R(La) - P'(B)の結合がP(B) - P'(B)の結合よりも強いことに対応していると考えられる。図3の下のバンド及び図4の電子分布曲線の側面の突起に対応する電子状態の同定は容易ではないが、強い可能性として図2のPQのようなバック・ボンドを考えることができる。バック・ボンドがダングリング・ボンドよりもエネルギー的に深いことは合理的である。バック・ボンドPQから放出される光電子は(110)面内でR点のLaによって減衰させられると予想されるが、これが図4(b)の電子分布曲線の側面の突起が $\theta$ の増加とともに急速に

減衰していることの原因であろう。

以上の研究によって、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面の原子構造と電子状態が明らかにされた。 $\text{LaB}_6$ の低い仕事関数と関連して、 $\text{LaB}_6$ 表面のLa層の有無が多くの研究者によって論争されてきたが、少なくともここで研究された(001)表面に関しては表面La層は存在するようである（図2参照）。それが $\text{LaB}_6$ の低い仕事関数の原因である可能性は非常に強いが、更に立入った検討が必要である。また(110)や(111)のような他の指数の表面に関する研究も必要であり、それは現在進行中である。

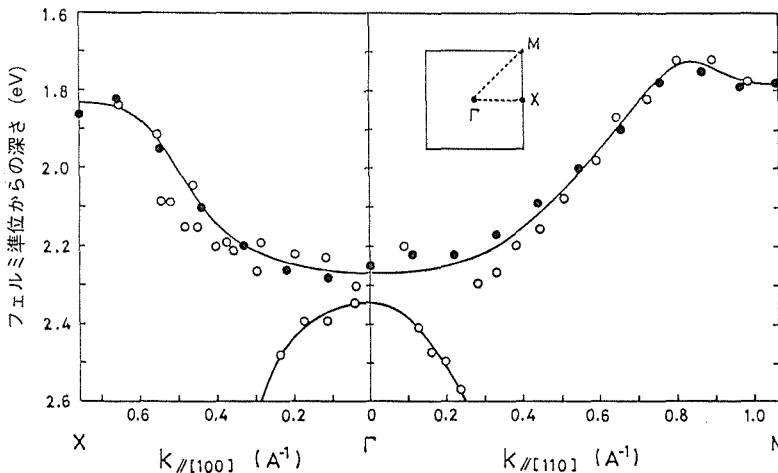


図3.  $\text{LaB}_6(001)$  表面の二次元エネルギー・バンド構造

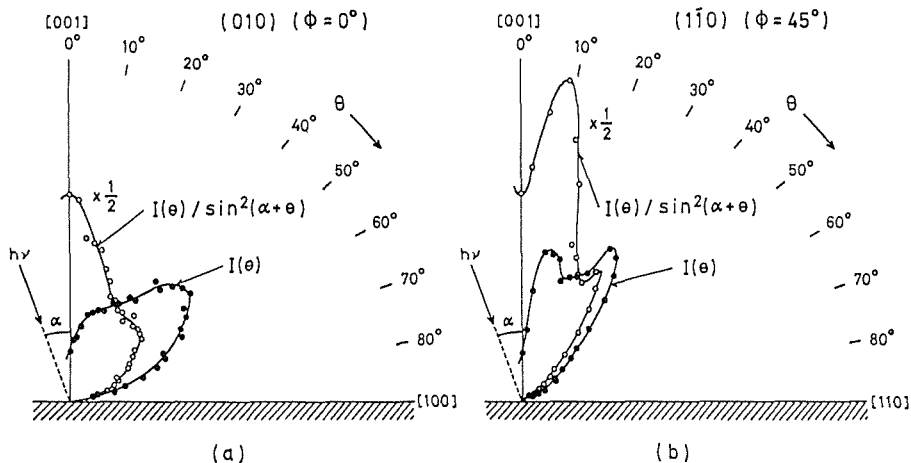


図4.  $\text{LaB}_6(001)$  表面のUPSスペクトルにおける表面状態ピークの強度の $\theta$ 依存性（黒丸）と表面状態電子の分布（白丸）



# 第5回無機材質研究所 研究発表会の開催について

昭和51年度において、所期の研究目標を達成した第1研究グループ（酸化マグネシウム：MgO）、第2研究グループ（複合バナジウム硫化物：MV<sub>2</sub>S<sub>4</sub>）、第3研究グループ（窒化けい素：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）及び第11研究グループ（酸化けい素：SiO<sub>2</sub>）の研究成果の発表会を下記により開催いたします。

日時 昭和52年9月28日（水） 午前10時30分より午後5時まで  
場所 東京都港区新橋2-19-10  
蔵前工業会館 5階ホール

あいさつ

(10:30~10:40)  
所長 山口 成人

## 酸化マグネシウム (MgO) に関する研究

(10:40~11:50)

総合研究官 白崎 信一

高純度MgOの調製法について最初に述べる。次に有機化合物やハロゲンを添加したMgOの焼結性の著しい向上及びCa<sup>2+</sup>添加体の焼結特性などについて概説する。これら焼結が自己拡散律速で進行する事実に鑑み、焼結過程での自己拡散特性、出発物質によって異なる拡散特性の違いの原因、不純物添加に伴う自己拡散特性の変化についての解析などについて検討された。更に、多結晶体2MgO·TiO<sub>2</sub>のような粒界拡散が体積拡散に比較して十分早くはない場合について体積拡散係数を算定する一般的方法について研究された。一方Mgを含む複化合物やペロブスカイト化合物を例にとりて、固体の非平衡構造についての見解を述べ、固体の反応性や物性に及ぼす影響について触れる。最後に、金属複合物について、不純物を添加した場合の欠陥平衡の新しい考え方について述べる。

## 複合バナジウム硫化物 (MV<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) に関する研究

(13:00~14:10)

総合研究官 川田 功

複合バナジウム硫化物の基礎となるVS-V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>系において、硫化水素と水素の混合ガスによりイオウ分圧を制御し、急冷法及び熱天秤法により相平衡関係を研究し、この範囲における相の存在を明らかにしたので、それについて報告する。また、化学輸送法により、出発物質の組成、輸送剤の種類や量により、育成される単結晶の組

成や晶癖が制御できるので、その条件について述べる。そして、複合バナジウム硫化物であるFe-V-S系について、イオウ蒸気そのものによるイオウ分圧制御により、(Fe, V)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>における相図の作成を行ったので述べる。

結晶構造は室温における解析とともに、V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>の層状構造におけるバナジウム原子の秩序状態が温度とともにどう変化するかを追求し、また、物性面では、V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>の単結晶のトルク測定、帯磁率測定からバナジウムイオンの基底状態について論じたので、電気的性質等とともに報告する。

## 窒化けい素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) に関する研究

(14:15~15:25)

総合研究官 田中 広吉

研究結果を下記3点に重心を置いて報告したい。

### (1) 結晶構造及び基本的性質について

高純度単結晶を育成し、これを用いてα-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の化学組成並びに結晶構造の積密解析、α→β転移機構、熱的安定性、窒素の自己拡散係数、耐酸化性など

### (2) 高純度粉末の合成について

焼結用原料粉末を得るための気相反応法、シリコン粉末の直接窒化法における基本的要因の影響など

### (3) 焼結について

高強度耐熱構造材料としての焼結体を得るための基本的事項として、ホットプレス法における各種焼結助剤の影響、高温度における生成物の相平衡、微細構造、焼成雰囲気を加圧した際の効果など

## 酸化けい素 (SiO<sub>2</sub>) に関する研究

(15:40~16:50)

総合研究官 下平 高次郎

高純度石英ガラスを原料とし、内熱式压力容器を用いてトリジマイトの生成条件を詳細に検討した。ナトリウム、アルミニウム及び水素のトリジマイト安定化作用を確認し、従来の研究結果との比較から、その機構を考察した。単結晶の構造解析から、低温型トリジマイトの構造が精密に決られ、それをもとに中高温域における変態の機構も考察した。α-石英における燐の固溶と欠陥構造の関係もESR測定により明らかにされた。

石英のα-β転移は格子力学的理論計算によって定量的な説明が可能となった。最後に、有機化合物の加水分解から無定形シリカ水和物を得る方法を述べ、そのコロイド科学的現象について説明を試みる。

### 宇野大臣当研究所を視察

6月1日、宇野大臣は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に来所され、山口所長の案内で超高压電子顕微鏡、電子回折装置、無塵特殊実験棟及び高圧力実験装置などを視察された。



高温合成実験室において山口所長の説明を受けられる宇野大臣

### 運営会議

5月16日、第65回運営会議が「昭和53年度重要事項について」の議題で開催された。

### 研究会

チタニア研究会（第8回）、5月10日、「金属化合物のエントロピーと安定性について」の議題で、カナダトロント大学のProf. C. B. Alcockを招いて講演が行われた。

結晶成長研究会（第11回）、5月17日、「結晶成長における固液界面の役割について」の議題で開催され、討論が行われた。

硼化ランタン研究会（第8回）、6月7日、8日、「金属ホウ化物の物性について」の議題で開催され、討論が行われた。

高圧合成研究会（第9回）、6月16日、「ラマン散乱

による炭素の研究について」の議題で開催された。

ガラス状態研究会（第12回）、6月17日、「イオン性融体について」の議題で開催され、討論が行われた。

結合状態研究会（第7回）、6月17日、「アルゴンヌ国立研究所における中性子線を利用した固体の研究について」の議題で、アメリカアルゴンヌ国立研究所のDr. D. L. Priceを招いて講演が行われた。

窒化けい素研究会（第7回）、6月23日、「窒化けい素焼結体の高温強度と関連する諸問題について」の議題で開催され、討論が行われた。

### 海外出張

第7研究グループ総合研究官藤木良規は、第5回国際結晶成長会議、第3回国際結晶成長サマースクールに出席及びアメリカにおける無機材質の研究状況調査のため、昭和52年7月10日から24日までアメリカへ出張した。

超高压カステーション総合研究官福長脩は、ダイヤモンド及びBNの研究状況調査のため、昭和52年7月10日から8月16日までアメリカへ出張した。

第5研究グループ総合研究官岡井敏は、第6回国際高压会議出席及び高压物性、高压発生の研究及び技術調査のため、昭和52年7月24日から8月22日までアメリカへ出張した。

### 科学技術庁長官表彰

5月30日、第14研究グループ主任研究官君塚昇は、「無機材料の研究に従事し、困難な問題を克服して新しい構造を持つ希土類元素-鉄-酸素系の新物質を発見し、材料研究の進展に多大の貢献をした」について、また、技術課物理分析係長今野重久は、「ガスバーナー用空気混合器に関し優れた考案を行い、大型ガラス機器の製作を可能とし、研究業務の推進に寄与した」について、科学技術庁長官から業績表彰された。

### 来訪

6月2日、アルジェリア国立建設公団部長Mr. Sakhri等が来訪して所内を見学した。

発行日 昭和52年8月1日 第46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 0298-51-3351