

無機材研ニュース

第26号

昭和49年4月

酸化チタンの研究

第7研究グループ

昭和49年度から酸化チタン研究グループが発足する。酸化チタンは古くから基本的な物質の一つとして知られているにも拘らず、まだ解明されていない問題が多い。

酸化チタンの相と相転移

酸化チタンはTiとOとの比により多くの不定比化合物を作るが、化学量論的なTiO₂についても大別するとルチル (Rutile, 金紅石), アナターゼ (Anatase, 銳錐石), ブルーカイト (Brookite, 板チタン石) 及びTiO₂ IIの4種類の相に分けられる。

ルチル, アナターゼ, ブルーカイトの三者は天然では大きな結晶が得られているが、この中でルチルが最も普通に産出する。ルチル, アナターゼ, 及びTiO₂ IIは合成が可能で, TiO₂ IIは低い温度で10Kb以上の高圧力下で得られている。ブルーカイトは磨砕によって得られた報告があるが、普通の合成法では成功していない。

アナターゼ及びブルーカイトを加熱すればルチルとなるが、逆にルチルからアナターゼ, ブルーカイトに転移させることは未だ成功していない。TiO₂は基本的物質であるにもかかわらず、その相図が確立されていない。ごく普通の物質でもまだ判っていない事柄は非常に多い。

TiO₂の相の安定性, 相転移の機構などについては、水などの微量の不純物の影響とか、酸素分圧の差による不定比性などが考えられているが、いまだに明確ではない。これらについて、比熱などの新しい観点からの研究や、速度論的な取扱いが必要となろう。

酸化チタンの合成

ルチルの単結晶は火焰熔融法で育成することができてすでに工業用, 宝石用として市販されている。生成条件を制御しながら単結晶を育成する方法としては、TiCl₄

を分解させる気相成長法, 氷晶石やボラックスを融剤として用いるフラックス法, 1,000~3,000気圧程度の熱水条件下で育成する水熱合成法などが用いられている。これらの方法で育成した結晶については、組成と形態との関係を明らかにすることで結晶の成長機構を知る手がかりが得られるであろう。また、これらの方法でアナターゼ, ブルーカイトの単結晶が育成できれば、TiO₂の研究は大きく前進することが期待される。

TiO₂は水熱育成の際に逆溶解現象を示すことがあり、このような結晶と溶媒との化学反応の圧力効果の解明が望まれる。水熱合成法では、バッファー法を用いることで圧力と酸素分圧を共に制御できるのでTiO₂などの研究には便利である。

酸化チタンにおける固相と液相との関係

酸化チタンの水和物あるいはゲル状態のものは物質の精製あるいは合成の中間段階として重要であるが不明な点が多い。このような状態の形成, 不純物の挙動を調べ、これを通じて水和物あるいはゲルの生成機構を明らかにする必要がある。このような機構の解明はひいては結晶変態別の合成条件の確立にも寄与するものと考えられる。

生成物が微粒子である場合には表面の影響が無視できなくなり、反応性や相の安定性とも関係のあることが予想される。熱水条件下でできた酸化チタンには少量の水酸基が含まれる場合が知られており、熱水条件下の物質の挙動などには解明すべき事柄が多い。

このような色々の問題について、固相と液相あるいは融体との間の成分の分配及び平衡関係の研究を行い、更に水和物と固相の反応性, 熱水条件下における反応性などを明らかにする必要がある。

合成水晶の成長模様と不純物の関係

従来使われて来た天然水晶にかわって現在使用されている工業用水晶の殆んどは、水熱合成法で育成された人工結晶である。その用途も発振器やフィルターとして通信機器、カラーテレビ等の他に光学的用途等へと極めて広範である。ごく最近では小型発振子を組込んだ腕時計が生産されて、水晶素材に対する需要は急増している。

特性値のよい振動子を得るために種々の角度から水晶原石を調べた結果、完全性のよい結晶を育成せねばならないことが判ってきた。しかし水晶の育成はおよそ350℃、1,000気圧という特殊な条件下で行われているために、成長機構についても解明されねばならぬ問題が多い。その一つの手がかりとして、当研究所では、X線回折顕微法とX線マイクロアナライザー(XMA)を併用して実験を行い、成長模様と不純物、欠陥等とが密接な関係を有している事実を明らかにした。

現在工業的に生産されている水晶のほとんどは、結晶学的に言って、Y軸に平行な細長い棒状の種結晶(Y-bar seed)をX,Z軸方向に育成したものであり、図1に外形と結晶軸との関係を示す。図2には“as-grown surface”(成長したそのままの表面)に現れる特徴的な成長模様を示す。ここではZ面上の模様注目して見ると、“as-grown surface”とX線トポグラフとの間に極めてよい成長模様の対応が観察されることが図3

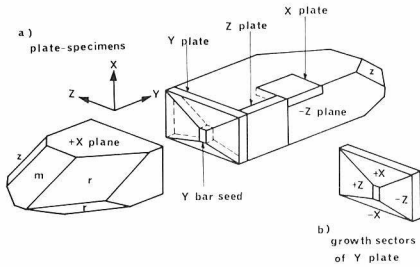


図1 Y-bar seed 育成結晶の外形

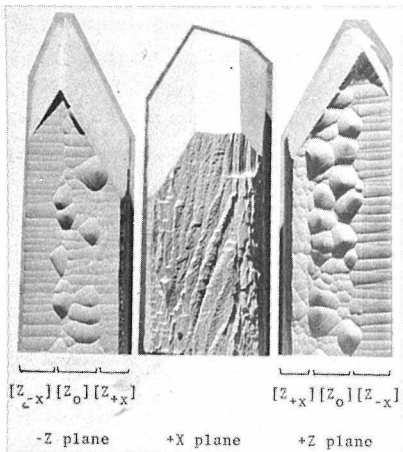


図2 as-grown surfaceのX面Z面に見られる成長模様

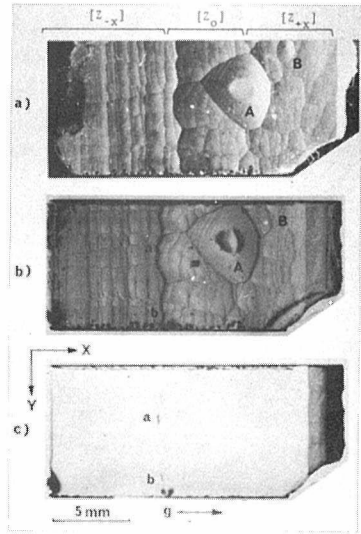


図3 試料は図1に示すZ plate(asgrown surface)である
(a)as-grown面に見られる成長模様の光学写真
(b)(Z.T.O)反射X線トポグラフ(研磨前)
(c) ” ” (研磨後)

から判る。そこで何故このようなX線トポグラフが撮れるのか調べるために“as-grown surface”上の凹凸がなくなるまで機械研磨をするか、弗酸で長時間エッチング(機械研磨の場合とは異なり“as-grown surface”の凹凸は残っている)をした後で、もう一度X線トポグラフを撮ると、そのいずれの場合にも模様の対応関係は消えてしまうことが図3(C)から判る。この事実から、結晶の“as-grown surface”上では、成長模様に対応した形で不純物、欠陥等に起因した格子歪が局在している一方の内部の完全性は比較的良好ことが判った。別な表現をすると不完全結晶成長層が結晶表面を覆っていることになる。従って上記の処理の後では、その成長層が、機械的または化学的に除去されるために対応関係が消滅したのであると理解される。次にXMAを利用し不純物原子としてAl,Feが“as-grown surface”の深い溝部に数%程度の高い濃度で存在することが検出された。その状態を2次電子線像とKa X線像とを対比することにより位置的対応関係を確認した。Naも不純物として検出されるが、成長模様との関連は特になく、不完全結晶層に広く分布していることが判った。図4(a)(b)(c)(d)。XMAによるラインアナリシスの結果を図5に示す。溝部における各元素の変化が(a)に、結晶の断面を表面から内部に走査した時の変化は(b)に示されている。この図から不純物の偏析

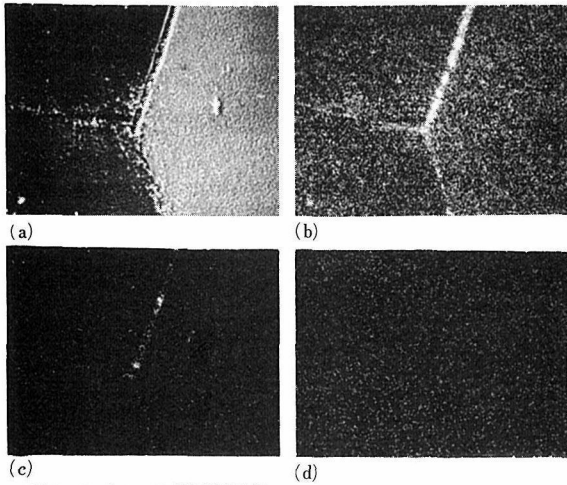


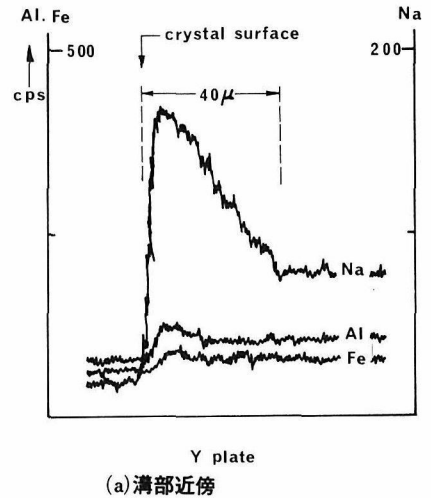
図4 Z plate の XMA 写真

- (a) 二次電子線像
(b) Al K α X線像
(c) Fe K α X線像
(d) Na K α X線像

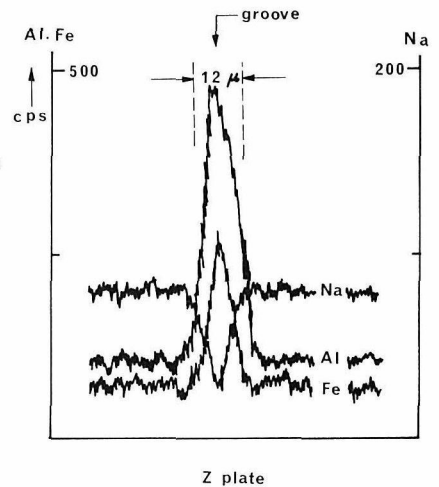
状態と濃度変化がよく判る。(b)のNaの顕著な変化に着目すると不完全結晶層がおよそ40 μ mの厚さを持っていることに気づく。XMAによるこのような結果も長時間のエッチングにより位置的な対応づけは不可能になる

以上の実験事実は、結晶成長機構に対する重要な問題を提起している。不完全結晶層の成因については二つ考えられる。一つは結晶育成の終期に起っていると思われる高過飽和度下での Overgrowth (過急速成長) によることであり、もう一つは積極的に、Na-rich の結晶層の存在そのものが結晶化層として成長促進に大きな役割を果していると考えられることである。この後の考え方は、熔融シリカの結晶化促進がNaの存在により大きな影響を受けるという周知の事実を想起すると、この間に何か深い関係がかくされていると思われる。

高純度素材として知られている合成水晶でさえも、上述のように限られた領域で、不純物が高濃度で偏析している事実を知ると、不純物が結晶成長時に果す重要な役割について、もう一度考えなおしてみることが、さらに良質な素材としての結晶育成に不可欠なことであろう。



(a) 溝部近傍



(b) 断面を表面から四部に Scanning したもの

図5 XMAによる Line Analysis chart

昭和49年度研究題目

当研究所では昨年度までに13研究グループを設け、研究を行ってきたが、昭和49年度においては、既存研究グループの一部編成変えと、1研究グループの新設を行い計14研究グループによって研究を行うこととなった。

第1研究グループ (酸化マグネシウム: MgO)

- (1) 高純度MgOの調製に関する研究
- (2) 表面に関する研究
- (3) 焼結に関する研究
- (4) 単結晶の育成に関する研究
- (5) 太陽炉によるMgO溶液に関する研究
- (6) 多結晶体の焼結と高温特性に関する研究

(7) 遷移金属元素との反応に関する研究

第2研究グループ (複合バナジウム硫化物: MV₂S₄)

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 化学輸送法による結晶育成に関する研究
- (3) 結晶化学的性質に関する研究
- (4) 化学分析

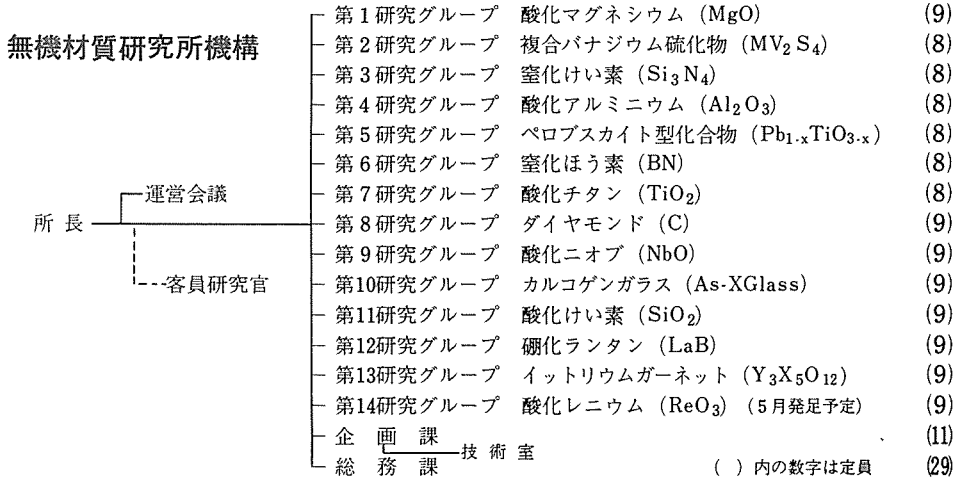
第3研究グループ (窒化けい素: Si₃N₄)

- (1) 高純度粉末の合成に関する研究
- (2) 単結晶の育成に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) 焼結に関する研究

- (5)結晶構造及び多形に関する研究
- (6)高温特性に関する研究
- 第4研究グループ (酸化アルミニウム: Al_2O_3)**
 - (1)合成法に関する研究
 - (2)化学的性質に関する研究
 - (3)固体反応の研究
 - (4)電磁特性に関する研究
 - (5)研磨材としてのアルミナの研究
 - (6)コランダム結晶成長に関する研究
- 第5研究グループ (ペロブスカイト型化合物: $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$)**
 - (1)合成に関する研究
 - (2)欠陥ペロブスカイトのイオン拡散に関する研究
 - (3)物性に関する研究
 - (4)結合状態に関する研究
 - (5)超高压力の発生及び超高压力下での合成に関する研究
- 第6研究グループ (窒化けい素: BN)**
 - (1)合成及び単結晶の育成に関する研究
 - (2)高压力下におけるBNの合成及び焼結に関する研究
 - (3)薄膜に関する研究
 - (4)光物性の測定
- 第7研究グループ (酸化チタン: TiO_2)**
 - (1) TiO_2 の合成及び結晶成長に関する研究
 - (2)相転移に関する研究
 - (3) TiO_2 水和物の生成と反応性
- 第8研究グループ (ダイヤモンド: C)**
 - (1)単結晶育成に関する研究
 - (2)気相合成に関する研究
 - (3)表面状態に関する研究
 - (4)物性に関する研究
- 第9研究グループ (酸化ニオブ: NbO)**
 - (1)Nb-O系化合物の相平衡研究
 - (2) Nb_2O_5-x の結晶化学的研究
 - (3)ニオブ化合物の精製純化の研究

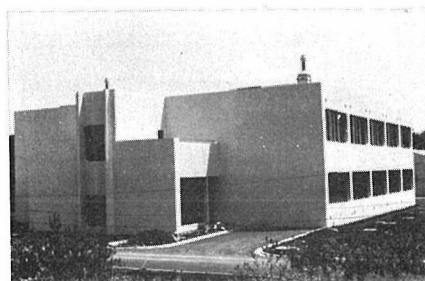
- (4)Nb-O系化合物の表面化学に関する研究
- (5)結晶内の電子状態に関する研究
- 第10研究グループ (カルコゲンガラス: As-XGlass)**
 - (1)合成方法に関する研究
 - (2)ガラス分析方法に関する研究
 - (3)ガラス状態に関する研究
 - (4)物性に関する研究
- 第11研究グループ (酸化けい素: SiO_2)**
 - (1)合成に関する研究
 - (2)相転移に関する研究
 - (3)欠陥構造に関する研究
 - (4)無定形シリカの構造に関する研究
- 第12研究グループ (硼化ランタン: LaB)**
 - (1)合成に関する研究
 - (2)単結晶育成に関する研究
 - (3)化学分析
 - (4)物性に関する研究
 - (5)電子放射と表面に関する研究
- 第13研究グループ (イットリウムガーネット: $Y_3X_5O_{12}$)**
 - (1)単結晶育成に関する研究
 - (2)核発生, 結晶成長機構に関する研究
 - (3)キャラクタリゼーションに関する研究
 - (4)物性測定に関する研究
- 第14研究グループ (酸化レニウム: ReO_3)**
 - (1)単結晶育成に関する研究
 - (2)固溶体に関する研究
 - (3)微粒子に関する研究
 - (4)キャラクタリゼーション
 - (5)電氣的磁氣的性質に関する研究
 - (6)結合電子の電子状態に関する研究

予算 10億3,272万円(原子力予算1,832万円を含む)
 定員 161名(内研究職100名)



高温合成特殊実験棟について

高温特殊実験棟（鉄筋コンクリート2階建，延面積約1,800㎡，48年3月完成）は，高純度無機材質の合成手段である高温を利用する合成装置を主に収容する施設でADL型単結晶育成装置，フラックス法大型単結晶合成炉，高温水熱合成用加圧加熱装置等が設置され，硼化ランタン，酸化けい素，イットリウムガーネット，窒化けい素などの単結晶を合成する研究を行なっている。



高温特殊実験棟

— 外部発表 —

※ 投稿

表題	発表者	掲載誌等
Auger Electron Spectroscopy Study of Oxidation on Lanthanum Hexaboride	大島 忠平・河合七雄	Am. Inst. Phys. 23 5 215 (1973)
Greigite Found in the Submarine Tunnel 金属ホウ化物の構造と化学結合	山口成人・青山芳夫 河合七雄	Br. Corros. J. 8 3 50 (1973) 電気化学 41 10 746 (1973)
Phase Transformation of Monoclinic ZrO ₂ Single Crystals	三橋武文・藤木良規	J. Am. Ceram. Soc. 56 9 (1973)
Chemical Potential Related to Vacancies and Electrical Neutrality in the Ionic Solid System 圧縮応力による収縮に関連したガラスの粘度測定法	中野みつ子	窯業協会誌 81 11 491 (1973)
Indirect Spectrophotometric Determination of Thiocyanate by Extraction as Bisthiocyanatobisquinoxalinemercury(II) Complex and its Ligand Substitution Reaction with Dithizone	渡辺昭輝・大坂俊明 長谷川泰 永長久彦・石井一 岩崎岩次	窯業協会誌 81 11 467 (1973) Talanta 20 1017 (1973)
Lattice Complexの概念とその応用 電弧法による窒化アルミニウムの合成 種々のBeO粉末の水に対する潤滑熱	川田 功 佐藤忠夫・岩田 稔 池上隆康・森 泰道 松田伸一・鈴木弘茂 酒井利和・岩田 稔	日本結晶学会誌 15 347 (1973) 日本化学会誌 10 1869 (1973) 窯業協会誌 81 11 455 (1973)
窒化アルミニウムの加圧焼結速度に及ぼす鉄の影響 Nachweis des Eisensulfids vom Gamma-Al ₂ O ₃ -Typ mit Hilfe der Elektronenbeugung Oxygen Diffusion in Li-Doped Polycrystalline MgO	山口成人・和田弘昭	窯業協会誌 81 11 477 (1973) Z. Anal. Chem. 266 5 341 (1973)
AlNの合成と物性	白崎信一・山村 博 浜 正明・橋本栄久 江良 皓	J. Appl. Phys. 12 10 1654 (1973) 応用物理 42 12 1222 (1973)
Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition in Lead Titanate Containing Lattice Defects Preparation of Thin Films of Greigite, Fe ₃ S ₄ , and Its Preferred Orientation on a Sodium Chloride Crystal As-S-Se系ガラスの誘電率	白崎信一・高橋紘一郎 掛川一幸 中沢弘基・大坂敏明 坂口幸助	J. Am. Ceram. Soc. 56 8 430 (1973) Am. Mineral. 58 926 (1973)
Magnetic Crystal Structure of Iron as Revealed by Electron Interference Mass Spectral Analysis of Thermally Desorbed Gases from Diamond Surfaces The Relation Between Ionic Radii and Cell Volumes in the Perovskite Compounds	大坂俊明・渡辺昭輝 長谷川 泰 山口成人 松本精一郎・佐藤洋一郎 瀬 高信雄・後藤 優 福長 脩・藤田武敏	窯業協会誌 82 1 86 (1974) Kristall und Technik. 8 5 611 (1973) Chem. Lett. 9 1247 (1973) J. Solid. State. Chem. 8 4 331 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
La ₂ O ₃ -FeO-Fe ₂ O ₃ 系の相図	君塚 昇・桂 敬	窯業協会	1月21日
高分解能電子顕微鏡によるNb ₁₂ O ₂₉ 中の点欠陥の直接観察	後藤 優・木村茂行 飯島澄男	窯業協会	1月29日
不定比結晶Nb ₂₂ O _{54-x} の高分解能電顕観察：点欠陥と構造欠陥	木村茂行・後藤 優 飯島澄男	窯業協会	1月29日
MgOの仮焼と焼結	松田伸一・池上隆康	窯業協会	1月29日
(La,Na)FeO _{3-δ} の合成及び物性	山村 博・白崎信一 福長 脩	窯業協会	1月30日
欠陥を含むチタン酸鉛の局所的組成変動とキュリー温度，正方歪との関係	白崎信一・山村 博 掛川一幸・大庭茂樹	窯業協会	1月30日
水酸化マグネシウムの熱分解	高宮陽一・田賀井秀夫 小田康義	窯業協会	1月30日
Pb _{1-x} Na _y Ti _{3-x+(y/2)} の抵周波誘電特性	白崎信一・山村 博 掛川一幸	窯業協会	1月30日
Sr-Fe-O系平衡欠陥体の自己拡散	白崎信一	無機材料の緻密化と拡散に関する総合研究集会	2月6日
断熱材料の重要性	田賀井秀夫	窯業協会	2月8日

★ M E M O ★

運 営 会 議

1月28日，第47回運営会議が「昭和49年度予算について，15研究グループ以降の研究体制について」の議題で開催された。

2月25日，第48回運営会議が「昭和49年度業務計画について」の議題で開催された。

研 究 会

焼結研究会，1月22日，マサチューセッツ工科大学 R.L.Coble教授を招き「The History of Lucalox Development」の講演が行われた。

焼結研究会（第9回），2月12日，「焼結研究における問題提起，研究報告」の議題で開催され，討論が行われた。

不定比化合物研究会（第11回）2月6日，「X線及び電子線回折の手段による規則合金の研究，不定比化合物にみられる規則及び不規則構造相の安定性と両相のX線

回折による観察」の議題で開催された。

不定比化合物研究会（第12回），2月13日，東京大学 飯田修一教授を招き「米国M3会議の報告及びその他の話題」の題で講演が行われた。

不定比化合物研究会（第13回），2月27日，2月28日，「V-O系の規則格子，V-S系の規則格子」の議題で開催された。

アルミナ研究会（第1回），2月9日，「ベーマイトの電子顕微鏡による研究」の議題で開催された。

硼化ランタン研究会（第4回），2月13日，大阪大学 三石明善教授を招き「結晶中の不純物による振動スペクトル」の題で講演が行われた。

科学技術週間

科学技術週間（4月15日～4月21日）に伴い当研究所は4月19日，午前10時から午後4時まで所内を一般に公開します。なお，当日は常磐線土浦駅よりバス（マイクロスバス）の便があります。

発行日 昭和49年4月1日 第26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 0298-57-3351