

無機材研ニュース

第23号

昭和48年10月

熱水実験と無機合成

熱水条件の発生

水の臨界温度は 374.2℃, 臨界圧は218気圧であって, 臨界点以上では気相, 液相のどちらともいえない状態で連続的に変化する。この状態の水には多くの物質がかなり溶解し反応速度も増すので, 種々の研究が行なわれる。このような溶液を熱水溶液(Hydrothermal Solution)と呼び, この状態での合成を熱水合成または水熱合成という。

水を容器に封じ, 電気炉などで外部から加熱すると, 内部の圧力が高まる。この際容器の中の水の充填の割合で温度と圧力の関係は定まるが, 高い温度, 高い圧力を得るためには, いろいろな問題がある。

(容器の材質) 温度が 300℃程度以下で圧力も低い場合はガラスでもよいが, 温度圧力が高い場合は各種の金属が用いられる。鋼では400℃程度, Co, Cr, W, Ni などの合金では1,000℃程度までの能力がある。外部加熱の方式ではこれ以上は無理で, 高温が必要な場合は, 試料を加熱部分とともに加熱する内熱式高圧力装置が使用される。

(容器の封じ方) 圧力容器に試料を入れ加熱しても, 封じ方が悪ければ圧力が昇らない。そのため, 小さい容器では円錐同志の線接触による密封法とか, 大容量のものではブリツヂマン方式による封じ方などが使用される。

(圧力媒体) 熱水実験では水が圧力を伝えるが, 圧力をあげると氷になってしまう。水は常温では 8,000気圧位までしか圧力媒体として使用できず, 各種の油を用いると2万気圧, Arで2.5万気圧が得られる。これ以上の圧力を得るためには固体を圧力媒体とする必要がある。

熱水実験の特徴

流体を圧力媒体に用いると, 固体圧縮の場合のように高温, 高圧力は得られないが, 次のような特徴がある。

(a) 試料に静水圧がかけられる。ブルドン管式の圧力計で試料の圧力を直接測定することができる。

- (b) 自由な空間が得られるので, 結晶を成長させて大きな単結晶を得るのには便利である。
- (c) 容器および圧力媒体の価格は, 固体圧縮の場合に比べて廉価なので, 大容量の容器が求めやすい。
- (d) バッファ法を用いて, 試料にかかる酸素の分圧などを容易に制御することができる。
- (e) 水は圧力媒体以外にも, 溶媒とし, あるいは対象物中に成分として加えることもできるので, 含水化合物などの合成に適する。
- (f) 化学的に安定な物質の反応が, 水により促進されることがある。

このようなことから, 熱水実験によって物質の反応, 相平衡, 単結晶の育成などの研究が広く行なわれている。

単結晶の育成

水溶液から結晶を作る方法は, 食塩や明礬などの例で

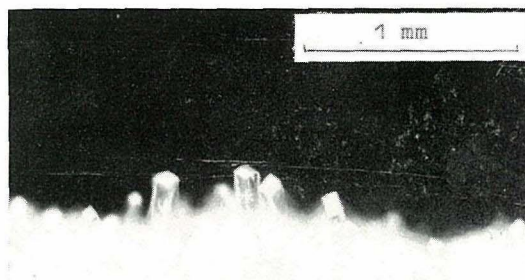


写真1 熱水育成法による SnO_2 の柱状単結晶, 10Wt % LiCl の水溶液を溶剤に用いた。

写真は直径 5 mm のカプセルの内壁に単結晶が多数成長したもの。(1,000 atm, 600℃, 190 hrs)

よく知られている。 SiO_2 などの物質は 100°C 程度の温度ではほとんど水に溶解しないが、圧力を加えたアルカリ性の熱水溶液などにはかなり溶解する。容器内に温度差をつけると部分的に溶解度が異なり、それぞれの成分が水を媒体として移動し一方に析出する。物質によっては ZrO_2 や SnO_2 などのように逆溶解現象を示し、成分が

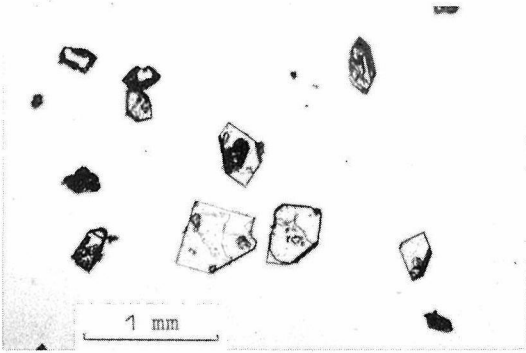


写真2 二重カプセル法を用い、熱水合成によって育成した ZrO_2 の単結晶。溶剤には10Wt%の NH_4F 水溶液を使用した。

低温部から移動し高温部に結晶が形成されるものがある。

熱水合成法は一種の水溶液法であって高压溶液法といえる。これに対して、フラックス法では高温で液体となる溶剤を用いるので高温溶液法と呼ぶことがある。

高压力容器の中では、圧力媒体としての水と、試料成分の溶剤としての水溶液とが混らないようにするため、白金や金など反応しない金属のカプセルに試料と水溶液を入れ溶接して封じ、これを高压力容器に入れて水で加圧する。大きな容器の場合には、容器に貴金属の内ばりをほどこし、直接試料と水溶液を入れることも多い。

容器内にあらかじめ種結晶を入れておくと、その上に結晶が育成されやすい。このようにして作られたものの中で、水晶は数10cmの良質の単結晶が育成され、電気通信用の振動子材料として広く使用されている。しかしそれ以外の物質ではまだほとんど実用化はされていない。

熱水合成で作った単結晶は、熔融体から作ったものに比べて、一般に欠陥が少なく良質であることが知られている。しかし、高压力容器内での物質の動きや、熱水状態での物質の溶解度など不明な点が多く、最適の育成条件をおさえることがむずかしい。今後、熱水実験についての基礎的な知識の充実が望まれる。

フラックスから成長したYAG単結晶の成長模様

イットリウム・ガーネット研究グループは48年5月に発足したばかりで、その研究も予備実験の域をでないが、二三興味ある結果が得られたのでここに報告したい。

YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 単結晶は透明で硬度も高いため、成長時の表面模様や内部の欠陥がよく保存されている。等方体であるため歪みの検出も楽であり、光学的な手段を用いて研究するのに好都合の結晶である。

フラックスには PbO 、 PbF_2 、 B_2O_3 を混合して用いた。1,250 $^\circ\text{C}$ に昇温後、12時間保った後、2.8 $^\circ\text{C/hr}$ で900 $^\circ\text{C}$

まで徐冷した。晶癖がよく発達した透明な単結晶ないし、単結晶の集合体を得られた。一般にフラックスを結晶中に包有物として取り込むことが多い。高温での晶出は $\{211\}$ 、低温側では $\{110\}$ の形態を示すようである。歪みは結晶中にほとんど残っていない。

暗視野照明を行なうと、結晶内部の包有物、割れ目、粒界、ココイド状微粒子群の存在まで検出可能である。写真1はその例で、包有物や欠陥が白く輝いて見えている。写真の中央部から上方に放射状に伸びる白線群は

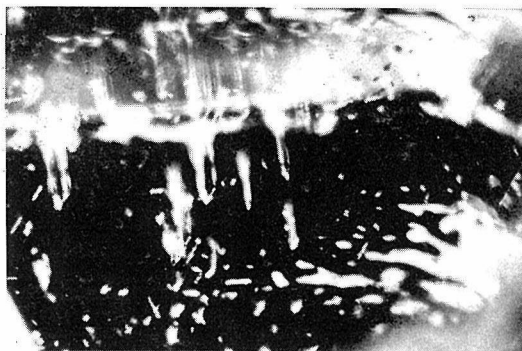


写真1 結晶内部の「線状欠陥」と「包有物」(暗視野照明写真)($\times 35$)

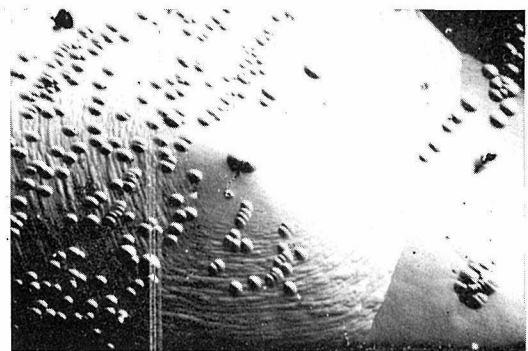


写真2 (110)表面の微斜面と「小成長丘」(反射微分干渉写真)($\times 40$)

「線状欠陥」の束で、不純物によるデコレーションのため明瞭に見えている。これらの欠陥が表面に顔を出すところは、写真2のような多数の「小丘」となっている。各「小丘」と「線状欠陥」との対応はかなり良いが、欠陥があっても「小丘」が無いものもある。

この欠陥と小丘との性質を調べるために、熱リン酸でエッチングした。写真3、4はそれぞれ、エッチングする前と後の(110)表面の反射位相差写真である。「小丘」の頂点に菱形のエッチピットが生じている。この形は(110)の外形と相似である。その他、「小丘」が無かったところにもいくつかピットが生じている。また、微斜面による稜線(中央の十字状の白線)を取り囲むように小さい、浅いピットが無数に生じている。

多数の結晶を観察した結果、結晶表面は一つまた二つ以上の微斜面から構成されていて、それぞれの微斜面の中心には成長のセンター的役割を果たしている「小丘」または「小丘群」が存在することが明らかとなった。

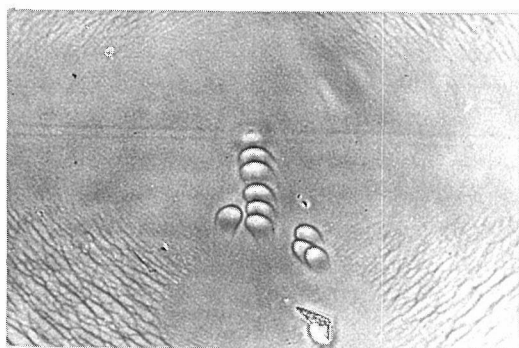


写真3 (110)表面の「小成長丘」
(ポジティブ反射位相差写真) (×100)

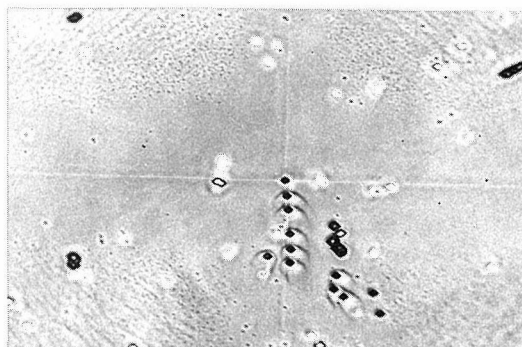


写真4 写真3と同じ(110)表面のエッチング写真。
(ポジティブ反射位相差写真) (×100)

これらのことから、「小丘」はらせん転位を中心として渦巻成長した「小成長丘」で、ステップ間隔が密なものだと推定される。小丘とは無関係に、エッチングによってはじめて出現したピットは刃状転位に由来するものと解釈される。

なお、(110)面上の微斜面を二光束干渉法で測定したところ、理想的な(110)面に対し、 $1/300$ 程度の勾配をなしていた。これだと、かりにYAG単結晶の成長最小単位が単位格子の大きさ($a_0=12\text{\AA}$)としても、(110)面上のステップの高さは $17\text{\AA}$ 、ステップ間隔は 0.5μ となる。実際のYAG単結晶は単位格子の $1/8$ またはそれ以下の原子の単位で成長している可能性が大きいので、これらのステップの観察には、最低でも $17\text{\AA}$ の高低差と 0.5μ のヨコ分解能が必要となる。現在のところ、この要求を満たす顕微鏡はない。これが(110)面の微斜面の渦巻成長層を分離して見ることができない一つの理由であろう。

現在タイムマークによる成長過程の研究を進めている。

電子線マイクロアナライザーの結晶成長への応用

電子線マイクロアナライザー(EPMA)は電子ビームを試料表面に照射し発生する固有X線を分光しその強度測定をすることにより非破壊的に局所の組成を分析する装置であるが、その他に検出器さえ備えれば反射電子、吸収電子、2次電子などからそれぞれ特有な情報を得ることができる。本装置は1951年にフランスで発表され、日本でも市販されてからすでに10余年が経過している。それだけに最近新しい機能の発展はみられないが、得られる多くの情報の適切な有効利用が望まれる。

ここでは反射電子の情報を中心にした結晶成長への応用について述べる。

照射電子線に対称に2個の反射電子検出器を備え、そ

の電気的信号を加算あるいは減算することにより試料表面の反射電子線像を「凹凸の情報」と「組成の情報」に分離することができる。写真1は ZrO_2 単結晶の $\{100\}$ 表面にみられる渦巻成長模様の反射電子凹凸像である。この成長模様は強い成長の異方性と結晶自身のもつ単斜対称をよく現わしている。その成長層は累積層であり別の方法からその高さを測定すると最大約 $3,000\text{\AA}$ である。単に反射電子像による成長層の高低差の識別を分解能として測定すると約 $250\text{\AA}$ 以上であることがわかった。これはあくまでX線測定条件下での分解能であり、ビーム径に対する依存性が小さく、そして反射電子線像は傾斜角の小さい表面凹凸に対するコントラストが2次電子線像

と比較して優れていることなどが特徴である。写真2はZrO₂単結晶の特定面、例えば {111} および {110} 面（成長の速い面）に選択的に不純物（この場合Pb）が吸着されている状態を示している。このことから累積層の形成に対する不純物効果が説明できる。次に結晶の溶解の初期現象は腐蝕により調べるが、写真3はZrO₂単結晶の {100} 表面の水熱腐蝕像（1000atm, 500℃で2.5Wt%のHF溶液を用いて3時間でおこなった）である。腐蝕孔か腐蝕丘かの区別は普通むづかしいが、反射電子の直進性と検出器の相互作用による擬点光源による照明効果でこれが腐蝕孔（凹像）であることがひと目でわかる。この場合、点光源に相当する検出器は左側上方にある。写真1（凸像）と写真3を比較すれば明暗の位置が逆であることがわかる。

次に写真4はAlNの〈210〉に伸びたホイスカーの反射電子組成像である。組成像のコントラストは表面の平均原子番号に依存しており、この場合明るい場所ほど重い元素が分布していることを示している。写真5は同じ場所のX線像でFeK α 1線だけを検出している。輝点の密度分布からFe元素の分布と濃度差がわかる。写真4の明

い場所とFe元素の分布は良く一致する。結局、この種のホイスカーは成長の先端に金属の球をつけており、この金属溶融体の中に結晶成分（この場合AlとN）が溶解し、その過飽和成分が析出して結晶を成長させている。いわゆるVLS機構（気相-液相-固相が関与する結晶成長機構）が成長の主役となっていることがわかる。

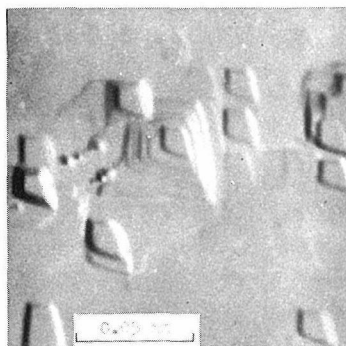


写真3 反射電子凹凸像によるZrO₂単結晶の{100}表面上の水熱エッチング像

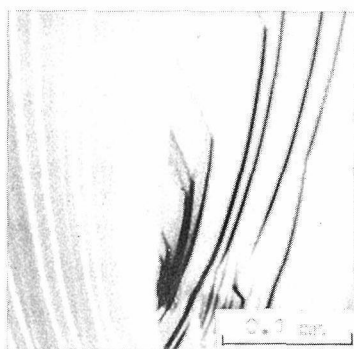


写真1 反射電子凹凸像によるZrO₂単結晶の{100}表面上の渦巻成長模様

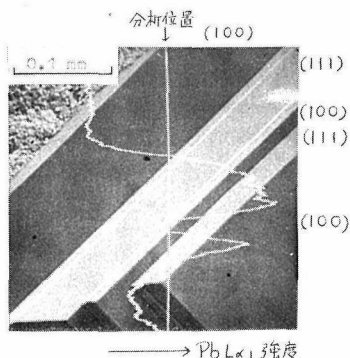


写真2 ZrO₂単結晶の成長表面上の線分析によるPb不純物の分布

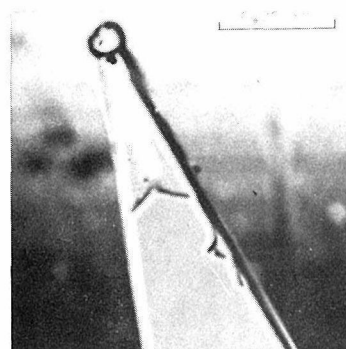


写真4 反射電子組成像によるAlNホイスカーの成長先端

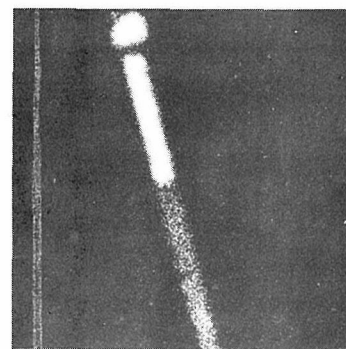


写真5 写真4と同じ場所のFe K α 1のX線像

第2回無機材質研究所研究発表会の開催について

昭和47年度において、所期の研究目標を達成した第4研究グループ（窒化アルミニウム： AlN ）、第5研究グループ（硫化鉄： FeS ）および第6研究グループ（鉛ペロブスカイト： $PbMO_3$ ）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48年10月29日（月） 午前10時より午後4時50分まで

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 (10:00~10:10)

所 長 田賀井秀夫

窒化アルミニウム (AlN) に関する研究

(10:10~12:00)

総合研究官 岩田 稔

窒化アルミニウム (AlN) は高温において、熔融金属や各種薬品に対する耐蝕性が高く、電気絶縁性も良いため、耐火材料、高温絶縁材料等への応用が期待されている。

AlN 研究グループは、この物質を取り上げて高純度材質の合成、単結晶の育成、微細構造、過去6年間高密度焼結体の作製、薄膜の作成およびその電気的特性、光吸収および蛍光等に関する研究を行なった。これらの研究の経過および成果について報告するとともに、本研究に関連して行なわれた研究ならびに当グループ提供の試料によって行なわれた研究についても言及する。

硫化鉄 (FeS) に関する研究 (13:00~14:50)

総合研究官 山口 成人

スピネル型硫化鉄 Fe_3S_4 (鉱物名：グレーギット) の

合成、構造および物性に関して得られた研究結果を報告する。

硫化鉄のアルカリ性懸濁液を $190^\circ C$ から $15^\circ C$ まで急冷することによってダルトナイド化合物 Fe_3S_4 を製造した。鉄板を硫化水素水中で電気化学的に硫化腐食することによってもグレーギットを合成することができた。また、鋼の腐食生成物として Fe_3S_4 が発見された。

$200\text{\AA}$ 大の Fe_3S_4 を水熱的に結晶生長させるときには、典型的なベルトライド化合物であるピロタイトの1ミクロン大の結晶に変態生長した。

空間群 $Fd\bar{3}m$ 強磁性体 Fe_3S_4 の磁化容易軸 $[100]$ が観測され、また弱い静電場 ($860V/cm$) 中でも3回軸に平行に容易にひずむことが見出された。

硫化鉄の懸濁液を酸性にすることによって欠陥スピネル型 Fe_3S_4 が合成された。本物質は磁性、格子定数に関しては Fe_3S_4 と区別されないが、より強い還元性を示した。

鉛ペロブスカイト ($PbMO_3$) に関する研究

(15:00~16:50)

総合研究官 岡井 敏

格子欠陥を非平衡的に多量に含むペロブスカイト型複酸化物を創成し、従来見出されていたものとは異った誘電特性をもつことを示し、その機構を解明した。またこのように多量に導入された欠陥を利用して、欠陥の特性そのものについても種々の知見を得た。

さらに誘電的、磁性的に特徴ある性質をもつ複合鉛ペロブスカイトを高圧下で各種合成するとともに、ペロブスカイト型化合物の高圧下での挙動についての研究も行なった。そのほか高圧力発生装置に関する基礎的なデータが数多く集積され、大型装置の試作がなされている。

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
Distribution of the Defects in VO and the Related Transition-Metal Mono-Oxides	中平光典・佐伯昌宣	React. Solid.
A New Polymorphic Transition of $FeTaO_4$ under High Pressure	田村脩蔵	Solid State Comm. 12 597 (1973)
Zum bakteriologischen Korrosionsprodukt vom Betoneisen im Untermeertunnel	山口成人	Werkstoffe und Korrosion 24 3 209 (1973)
Demonstration de la Stœchiométrie de Greigite Fe_3S_4 au Moyen de la Diffraction Electronique	山口成人・和田弘昭	Analisis 2 2 141. (1973)
Grain Growth During Hot-Pressing	下平高次郎・田賀井秀夫 木村脩七・安田栄一	

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
Phase Transformation of $(Zr,Ce)O_2$ and Measurements of the Enthalpy Changes 金属酸化物への異種金属の微量溶解 Oxygen-Diffusion Characteristics of Loosely-Sintered Polycrystalline MgO Dependence of the Cation Distribution in Manganese Ferrite, $MnFe_2O_4$, on Temperature and Oxidation Verteilungsgleichgewicht des Tris [äthylazetazetato] -Eisen [III] Komplexes im System Benzol / Wasser	小野 晃 白崎信一 白崎信一・浜 正明 山中高光・中平光興 永長久彦	Mineral. J., 7 2 228 (1973) 化学と工業 26 6 348 (1973) Chem. Phys. Lett. 20 4 361 (1973) Mineral. J., 7 2 202 (1973) J. Inorg. Nucl. Chem. 35 2578 (1973)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
石油ピッチベンゼン不溶分の炭化	神田久生・佐藤洋一郎 加茂睦和・瀬高信雄	日本学術振興会 第117委員会	7月27日
ランタン不足電析 LaB_6 Lifetime Spectra of Positrons in deformed GaAs and Ge	内田健治 津田惟雄・倉元英一 竹内 伸・野口正安 千葉利信	電気化学協会 The International Positron Conference	8月2日 8月8日
Anisotropy in the Angular Correlation Curves of NiO	千葉利信・津田惟雄	The International Positron Conference	8月8日
Lifetime Spectra of Positrons in Ionic Compounds	津田惟雄・野口正安 千葉利信・石沢芳夫 猪股吉三	The International Positron Conference	8月8日
高圧下における 面体構造をもつ黒鉛の合成	山岡信夫・瀬高信雄 大橋晴夫	日本学術振興会 第117委員会	8月27日

★ MEMO ★

研 究 会

焼結研究会（第7回），8月20日，「焼結に関連した諸現象について」の議題で開催され，討論が行なわれた。

海 外 出 張

第11研究グループ総合研究官下平高次郎は，第3回国際焼結円卓会議出席および欧州における無機材質の研究状況調査のため，昭和48年8月31日から昭和48年9月18日まで欧州各国へ出張した。

第3研究グループ総合研究官田中広吉は，国際炭化珪素会議出席および米国における無機材質の研究状況調査のため，昭和48年9月15日から昭和48年9月26日まで米

国へ出張した。

第7研究グループ研究員山岡信夫は，米国テキサス大学において「高温高圧下での無機化合物の合成とその結晶化学的考察の研究」のため，昭和48年8月27日から昭和49年8月26日まで出張することとなった。

第3研究グループ研究員三友護は，英国シェフィールド大学において「高温での窒化珪素の安定性と酸素との反応の研究」のため，昭和48年9月2日から昭和49年9月1日まで出張することとなった。

来 訪

8月15日，フランス文部省科学研究所鉱物合成化学研究所 飯山敏道教授が来訪し，所内を見学された。

発 行 日 昭 和 48 年 10 月 1 日 第23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