

酸化ジルコニウムに関する研究

1974

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第8号

目 次

1. 概要及び構成	1
1. 1 緒 言	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究目標及び経過	1
1. 4 研究構成員及び執筆分担	3
2. ZrO_2 の単結晶育成に関する研究	5
2. 1 水熱合成による単結晶育成とそれに関する研究	5
2. 2 フラックス法による単結晶育成とそれに関する研究	6
2. 3 今後に残された問題	15
3. ZrO_2 粉体の調製及び安定性に関する研究	17
3. 1 準安定 ZrO_2 の生成	17
3. 2 準安定 ZrO_2 のキャラクタリゼーション	20
3. 3 準安定 ZrO_2 の安定性	23
3. 4 準安定正方晶と高温型正方晶の相転移の対比	29
3. 5 今後に残された問題	31
4. ZrO_2 の相転移に関する研究	32
4. 1 相転移の概要	32
4. 2 研究の歴史的展望	32
4. 3 従来の研究データの問題点	32
4. 4 単結晶 ZrO_2 に見られる相変態	33
4. 5 表面変形	34
4. 6 構造敏感性の性質について	35
4. 7 相変態の伝播の仕方	36
4. 8 相変態への周辺の固相の存在の影響	36
4. 9 酸素分圧と相変態温度との関係	37
4. 10 合成結晶の化学的性質	37
4. 11 HfO_2 の相変態に伴う表面変形	37
5. ZrO_2 単結晶の電気的性質と相転移	38
5. 1 単結晶育成及び測定試料について	38
5. 2 測定法	38
5. 3 実験結果及び考察	38
6. 陽電子消滅法による ZrO_2 の結合形式に関する研究	42
6. 1 結合形式と陽電子消滅	42
6. 2 ZrO_2 における陽電子の寿命	43
6. 3 ZrO_2 での角度相関	48

7. 関連する物質についての研究	51
7. 1 SnO ₂ 単結晶の水熱及びフラックス育成	51
7. 2 SnS ₂ の単結晶育成とその物性	54
7. 3 ZrS ₂ と NbS ₂ 単結晶の化学輸送法による育成	59
7. 4 水熱条件下での As ₂ S ₃ 結晶の成長過程	60
7. 5 天然の各種鉱物・岩石の研究	60
8. 関連する方法による研究(陽電子消滅法によるイオン結晶の結合電子の研究).....	61
8. 1 消滅過程	61
8. 2 消滅確率	66
8. 3 角度相関と電子状態	68
9. 将来の展望	72
10. 発表論文リスト	73

1. 概要及び構成

1.1 緒言

本報告は、無機材質研究所の第8研究グループが酸化ジルコニウム (ZrO_2) を研究題目として取上げ、昭和44年5月から昭和49年3月までに行った研究をまとめたものである。

研究成果の多くは既に学会誌に発表されているので、ここではそれらの結果を中心として、第8研究グループにおける研究の要点をまとめることとし、併せて未発表の資料も加えて今後の参考とすることとした。既に発表したものの中には、この報告に特に取上げていないものも多くまた個々の内容も概略にとどめてあるので、より詳しい情報は、それぞれの発表論文及び各執筆分担者から直接得られたい。

無機材質研究所は、非金属無機材料物質の基礎研究を総合的に推進する目的で発足したものであり、各分野の研究者がそれぞれの専門で互いに協力し合えるような学際的 (Interdisciplinary) なグループ研究体制で研究を行っている。

このような基礎研究の一つとして酸化ジルコニウムがグループ研究題目として採り上げられたので、このグループを組織するにあたり、グループ研究としての立場と更に無機材質研究所という組織体の中での重要な役割を果たすであろう専門分野を考えた上で、鉱物岩石関係と固体物性関係の両分野の研究者を中心としてグループ研究を行うこととした。

しかし5年間のグループ研究の結果では、異なった研究分野が互いに理解しあえる部分もあり、また内容によっては学際的な協力が困難なものもあった。学際的な研究は今後各方面で要求されるであろうが、一般的にみて、それぞれの分野で研究活動を行いながら、他分野の研究者と協力して行くためには、各自の研究者としての能力が高いことが必要であり、個人の各個研究と個人の所属するグループ研究とをよく調和させることが、研

究の効率的な推進をはかるために必要である。

1.2 研究概要

酸化ジルコニウム研究グループでは、その研究方針として、他の成分を入れない純粋の ZrO_2 についての研究を主に行った。研究目標としては、単結晶育成と結晶成長、単斜晶系—正方晶系の相転移現象の解明を中心とし、更に電気伝導の機構を明らかにするなどの電子状態の研究、及び結合状態の研究なども広く行った。

対象物質としては高純度の ZrO_2 を中心としているが、Hf, Ceなどを添加した場合の変化の研究、更に関連物質として $ZrSiO_4$, ZrS_2 , SnS_2 などの研究を行った。陽電子消滅法を用いて結合状態を知るためには、酸化物などの一連の物質中における ZrO_2 の位置を比較する必要があり、 Al_2O_3 , NiO , WO_3 などの物質も扱った。更に陽電子消滅法では、 NiS , CuS などの硫化物、 $GaAs$, Ge などについても研究を行った。また所内における共同研究としては As_2S_3 ガラスの結晶化過程なども行った。

各種の物質についての研究と併行して電子線マイクロアナライザー (EPMA) の反射電子線像などの研究手段についても検討を行った。

1.3 研究目標及び経過

ジルコニウムは F. W. Clarke 及び H. S. Washington 等によれば、地球上では 0.02 wt% 含まれており、ニッケルや銅よりもむしろ多く、20番目に多い元素である。Zr を主に含む鉱物としては、普遍的に地球上の岩石中に含まれているジルコン Zircon ($ZrSiO_4$) と、非常に稀な鉱物としてバドデリ石, Baddeleyite (ZrO_2) とがある。

ZrO_2 が高温物質であることは古くから知られており、耐熱材料としての研究も多い。しかし、 ZrO_2 は 2,700°C という高融点をもつにもかかわらず、温度変化に伴う相転移のために機械的な破

壊を起し、材料としては適当ではない。そのために、CaO, MgO, Y₂O₃などを添加して相転移が起るのを妨いだ安定化ジルコニアが実用化されている。

一方これらの物質を添加することにより、内部の電荷も変りイオン伝導性が増すので、近年は固体電解質としての研究が進み、燃料電池の材料などとしても考えられている。しかし、CaOなどの物質を添加してできた相は準安定相であって、例えばZrO₂-CaO系などについても未解決の問題が多い。

このようなZrO₂の安定化機構の研究は実用上重要であるが、このためにはZrO₂そのものの相転移を解明することが必要である。相転移は結合状態などとも密接な関連があり、ZrO₂の研究の基本的な問題であることから、ZrO₂研究グループとしてはその対象をZrO₂の純粋なものに絞り、いわゆる安定化ジルコニアは特に採り上げないこととした。更に界面の影響などを少なくするために単結晶を中心に扱うこととした。

このようなことから、まず純粋なZrO₂の単結晶育成が必要となり、結晶成長そのものが重要な研究題目の一つとして採り上げられることになった。

純粋のZrO₂には、単斜晶系、正方晶系、等軸晶系の多形が存在することは既によく知られている。従来の結果では、単斜晶系は約1,100°C以下で安定に存在し、それから100°C以上の温度範囲では正方晶系、単斜晶系が共存し、それ以上では正方晶系に転移する。更に約2,370°C以上では等軸晶系の螢石構造をとり、約2,700°Cで熔融する。正方晶系相の分子容は単斜晶系のものよりも小さく高圧力下では正方晶系となり、更に高圧力下では斜方晶系が出現することが知られている。

なお、ZrO₂研究グループとして、取り扱った研究範囲は1,200°C程度以下、1,000 atm以下のものが中心であったが、更に高温、高圧力下における相関係や現象には興味ある問題が多い。

ZrO₂研究のための試料には、まず常温で安定な単斜晶系の単結晶が必要である。しかし転移による破壊を避けるために、相転移以下の温度で結晶を育成させる方法として、フラックス法と熱水育成法とを使用した。この二つの方法とも既に

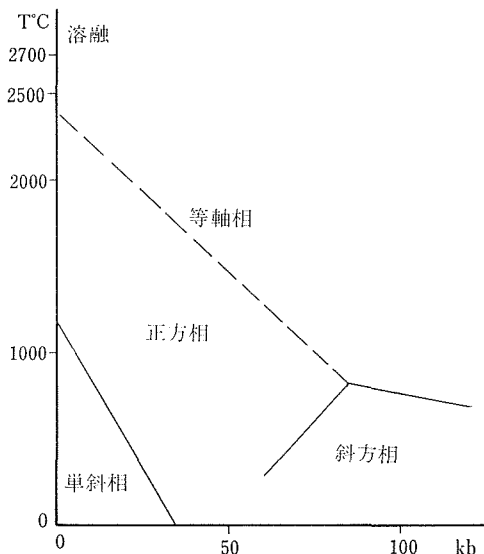


図1 ZrO₂の温度・圧力による相関係(N. A. Bendeliany et al Geokhimiya. 677—83 (1967)による)

ZrO₂に適用された例があるが、ZrO₂研究グループでは新しい方法及び新しい溶剤を開発し単結晶の育成を行った。その結果最大10mm位に達するものが得られ、一応研究用試料として使用できる大きさの単結晶を育成することができた。

更に熱水合成法では準安定の正方晶系の微粒子を合成することができて、50~500Åの粒度で大きさを制御することが可能となった。

ZrO₂における正方晶系—単斜晶系の相転移は従来からマルテンサイト型転移と考えられており、ZrO₂研究グループの基本的なテーマの一つである。種々な方面からこの問題を取上げたが、特に単結晶を用いた実験結果は、従来の粉末又は多結晶を用いた結果とは大きく異なり、単結晶における転移は狭い温度範囲で急激に行われ、その転移温度は個々の粒によって異なることが新たに見出された。

準安定の正方晶系微粒子について研究した結果、この転移もマルテンサイト型であり、その安定化の原因は従来考えられていた表面エネルギーの効果よりも、転位、不純物などの構造欠陥の方が安定性をより支配していることが明らかとなった。

ZrO₂の電氣的性質に関する研究は従来はほとんど焼結体についてなされているので、単結晶を

用いて電気抵抗の温度変化、特に相転移点の前後の変化について調べた。その結果、相転移機構と関連して、新しい興味深い事実がわかってきた。しかしまだ不明な点もあり今後の研究が必要である。

物質の結合状態を調べる方法には色々なものがあるが、 ZrO_2 研究グループとしては陽電子消滅法を取上げ、この方法による研究を行った。しかし、陽電子消滅法は比較的新しい方法であるため、特に非金属物質についての知識が欠けており、そのため当研究グループでは単に ZrO_2 のみではなく、一般的な非金属物質を数多く取上げ、その中における ZrO_2 の位置を考えながら実験を行った。 ZrO_2 グループの研究期間を通じてかなりこの分野での知識が蓄積された。

実験に用いた試料はすべて試薬から合成したものである。この場合 Zr と Hf は化学的に類似した挙動を示すための分離が難しい。一般に市販されている高純度 ZrO_2 には 0.3% 程度の HfO_2 が含まれているので、実験に使用した結晶は、いわゆる Hf free の試薬から合成した。

ZrO_2 は不定比性があり、これが種々の物性に影響を与えるので、 $Zr:O$ の比を知ることが重要ではあるが、 ZrO_2 が化学的に安定な物質であるためにその分析は容易ではない。この問題に関し無機材質研究所の永長久彦主任研究官の協力で行った結果は $O/Zr=2.01\pm 0.03$ であった。この試料はフラックス法で合成したもので、他の試料もほとんど同様の手段で合成したものが多くことから、一応実験に使用した結晶は ZrO_2 と見なしてもよいであろう。しかし詳細な点については将来分析方法が開発されるとともに検討の余地があろう。

ZrO_2 と関連ある物質としては、 SnO_2 、 SnS_2 、 ZrS_2 、 NbS_2 、 As_2S_3 などを取上げて、結晶成長、物性などの面からの研究を行った。特に一連の硫化物は気相成長による単結晶育成を試みたもので、 ZrO_2 の気相成長の計画は実施できなかったが、これらの物質の合成により新たな研究結果が得られている。更に滑石、輝石などの珪酸塩鉱物についても合成及び天然の物について研究を行い、また蛇紋岩、花崗岩、変成岩などについての岩石学的研究も ZrO_2 の研究と平行して行われ、興味深

い結果が得られている。これらの大部分は本報告には省略したので、グループ構成員の文献を第9章にあげたので参照していただきたい。

1.4 研究構成員及び執筆分担

1.4.1 酸化ジルコニウム研究グループの構成員

酸化ジルコニウム研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第8研究グループ	昭和44年5月発足
総合研究官	鈴木 淑夫(44年5月～49年3月)
主任研究官	後藤 優(44年8月～45年5月) (45年5月 NbO 研究グループへ)
	藤木 良規(44年10月～49年3月)
	津田 惟雄(44年11月～49年3月)
	石沢 芳夫(45年8月～49年3月)
研 究 員	小玉 博志(44年5月～45年5月) (45年5月 NbO 研究グループへ)
	小野 晃(44年5月～49年3月)
	三橋 武文(44年12月～49年3月)
	千葉 利信(45年9月～49年3月)
技 術 員	出町 俊彦(46年3月～48年5月) (48年5月企画課技術室へ)
事 務 員	古田 恵美(44年5月～44年10月)
	飯森 房子(44年10月～46年12月) (46年12月退職)
	小田倉和子(47年4月～49年3月)
客員研究官	野口 正安(46年9月～49年3月)
	飯田 修一(47年9月～49年3月)

1.4.2 執筆分担

本報告はグループの研究者が執筆分担し、その全体を鈴木が統一的に整理したものである。各章あるいは節の研究は各分担執筆者が中心となって研究を行ったもので、その区分は次の通りである。

第1章、鈴木淑夫 第2章、藤木良規 第3章、三橋武文 第4章、小野 晃 第5章、石沢芳夫 第6章、津田惟雄、千葉利信 第7章、第1節、藤木良規 第2節、石沢芳夫、藤木良規 第3節、藤木良規 第4節、藤木良規 第8章、津田惟雄 千葉利信 第9・10章、鈴木淑夫

1.4.3 研究会

所外の ZrO_2 の研究者及び本研究を遂行するための問題点に関連ある研究者との連絡を密にし、意見を交換するため『酸化ジルコニウム研究会』を設けた。種々の都合によりあまり数多く開催はできなかったが、下記の方々の参加により有益な意見を交換することができた。

松本秀夫(名古屋工業技術試験所)山本 登(日本碍子研究所)柳田博明(東京大学工学部)池田

重良(大阪大学理学部)石垣 淳(日本大学文理学部)井口洋夫(東京大学物性研究所)槇田 勉(京都大学理学部)和光信也(東京大学物性研究所)細谷資明(東京大学物性研究所)岩田末広(理化学研究所)井口裕夫(東京教育大学光学研究所)深町共栄(東京大学物性研究所)杉浦主税(宇都宮大学工学部)藤原邦男(東京大学教養学部)柊元 宏(東京工業大学工学部)

2 ZrO₂ の単結晶育成に関する研究

2.1 水熱合成による単結晶育成とそれに関する研究

2.1.1 単結晶育成

水熱法によるZrO₂単結晶育成はKuznetsov等^{1),2)}により若干の研究がある。彼らはNH₄F 溶媒が有効で、かつ逆溶解現象を示すことを述べた。結晶の記載、生長機構については報告がない。筆者等³⁾は新しく HF が NH₄F よりも効果的で優れた溶媒能力を持ち、これも逆溶解現象を示すことを見出した。圧力容器としては内径 6 mm の標準型テストチューブを用い、原料及び溶媒を入れる反応容器には金のカプセルを用いた。原料は小カプセル (4mmφ×15mm)、溶媒は大カプセル (6mmφ×70mm) 中に充てんし、各カプセルの両端は溶接されている。溶解速度、溶質の輸送速度、結晶の成長速度は小カプセルに明けた穴の大きさで行った。これを二重カプセル方式と呼んでいる。

HF 溶媒を用いた場合の出発原料は低温部で溶解し、温度差による対流で高温部へ輸送され、そこで過飽和状態となって結晶を析出し、育成するものである。カプセル内の高温部と低温部の温度差は約20~30°Cである。

育成の最適条件と結果は表1に示す。逆溶解現象はSiO₂-H₂O系のように一部の温度-圧力領域で起ることもあるが、ZrO₂-HF系の場合は正確な領域は決定していないが、相当広い領域に及んでいるようである。水熱条件下で育成されたZrO₂単結晶は多くの場合不規則な集合体をなし、カプ

表1 ZrO₂ 単結晶の水熱育成結果

温度 (°C)	圧力 (atm)	溶媒 (wt%)	育成期間 (時間)	ZrO ₂ 結晶 (mm)
550	1,000	10% NH ₄ F	232	薄板状0.5×0.4
500	800	5% "	117	" 0.4×0.4
500	800	2% "	333	" 0.4×0.3
550	1,000	5% HF	184	" 0.7×0.5
550	1,000	2.5% "	187	" 0.7×0.5

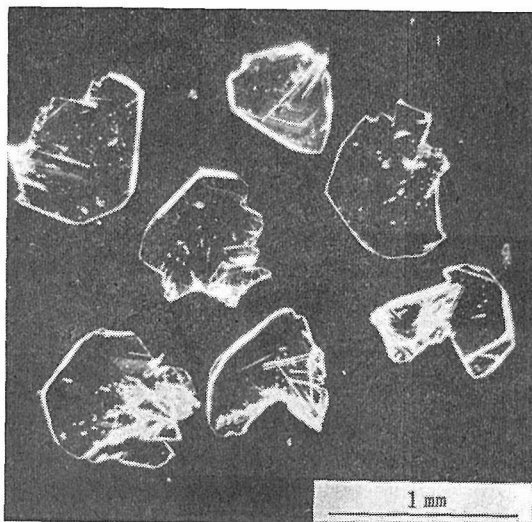


図1 2.5wt% HFを用いて 550°C, 1,000 atm 下で育成した ZrO₂ 単結晶

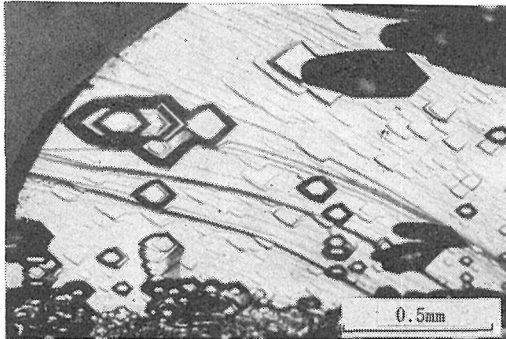
セルの壁から中心に向かって成長している。自形を呈することもあるが、半自形が普通である(図1)。結晶はいつでも薄板状で、{100}, {111}, {110} 面などがよく発達している。

最も発達した {100} 面の表面観察は普遍的に渦巻成長層を認めることができるのでFranc理論のラセン転位機構による結晶成長である。

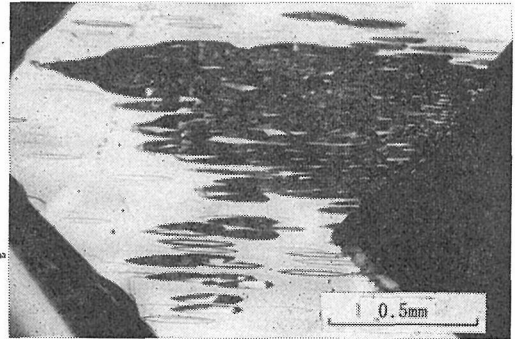
2.1.2 水熱腐食³⁾

フラックス法で育成した ZrO₂ 単結晶表面の腐食像は非常に化学的に安定なために、一般的な方法では腐食されず、これに関する研究はない。ZrO₂ の腐食像が結晶の内部構造、成長模様及び腐食液の化学種とどのような関係があるかを知るために行った。

最初、大気圧下で、ZrO₂ 単結晶を①46%熱HF溶液に30分間、②96%熱 H₂SO₄ 溶液に30分間、③60°Cの HNO₃ : HCl : HF (15 : 30 : 20) 混合溶液中に30分間、浸漬したけれども腐食できなかった。そこで加圧下の状態、すなわち水熱条件下で

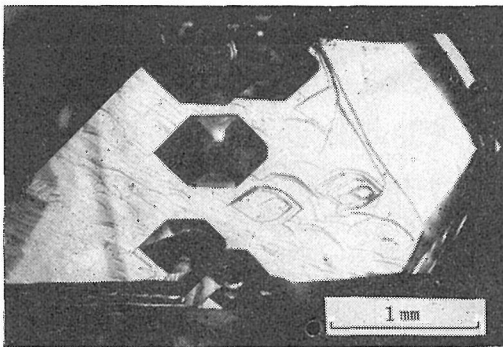


(a)



(c)

図2 500°C 1,000atm 下で腐食された ZrO_2 単結晶の {100} 表面の腐食像 (a) 2% NH_4F 溶液で3時間 (b) 2.5% HF 溶液で3時間 (c) 30% H_2SO_4 溶液で3時間



(b)

実験を行った。水熱腐食試験は金の閉管(4mmφ×30mm)中で500°C, 1,000atm 下で, ①2% NH_4F 溶液に3時間, ②2.5% HF 溶液に3時間, ③30% H_2SO_4 溶液に3時間で行った。{100} 面上の腐食像は図2に示す。

得られた腐食像は NH_4F と HF では極めて類似しているが, H_2SO_4 の場合は少し異なっている。いずれも腐食像には深底型と浅底型の二種類があり, その移行関係は明らかでない。共通点は結晶自身の単斜対称を良く現わし, c 軸に平行に配列

している。特に, NH_4F 及び HF の腐食像は後述べるフラックス法で育成した結晶の成長模様と類似しており, 深い関係を持つことは明らかである。いずれにしても腐食作用はディスロケーションのような結晶の不完全な部分が表面に現われている個所が活性化されるわけで, 渦巻成長機構のラセン転位が成長の活性中心であることと類似するが後者の場合はただ1個の中心でその表面全体が成長することも多く, 数の上では対応しない。なお H_2SO_4 溶液では比較的 c 軸方向に伸びた腐食像を示しており, これは化学種により腐食速度に異方性を生ずるものと解釈される。

2.2 フラックス法による単結晶育成とそれに関する研究

フラックス法による ZrO_2 単結晶育成の研究報告は若干あるが, 成功例のほとんどが PbF_2 を用いている⁴⁻⁶⁾。構造解析用に微細な単結晶が $Li_2Mo_2O_7$ から育成された例もある⁷⁾。本研究では育成条件の検討, 有害且つ危険な PbF_2 以外の適当なフラックスの開発, 結晶成長機構の解明を目的とした。

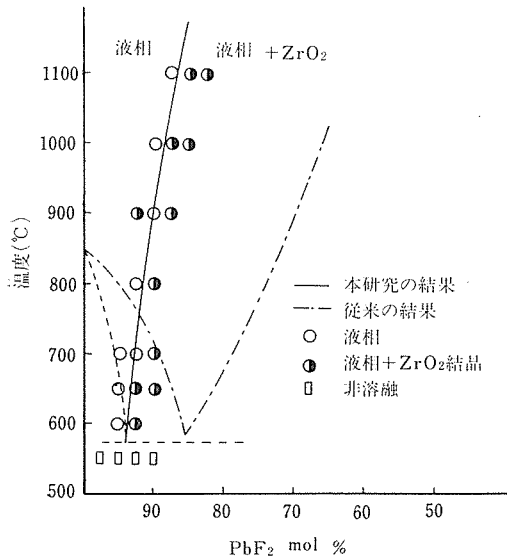


図3 PbF₂-ZrO₂ 状態図

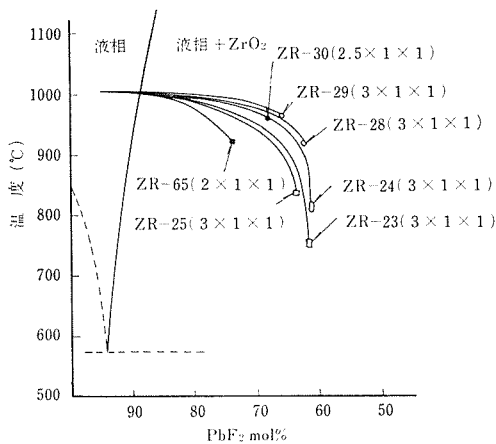


図4 徐冷法で育成中フラックスの蒸発によるバルクの組成変化と結晶粒径の関係(カッコ内は結晶の平均的粒径, 単位 mm)

2.2.1 育成条件と成長過程⁸⁾

PbF₂ を用いて育成条件, 育成過程を研究した. 適当な (PbF₂-ZrO₂ 系の状態図がないので必要な領域について water-quenching 法で作成した. その結果は図3に示す. この状態図を用いて

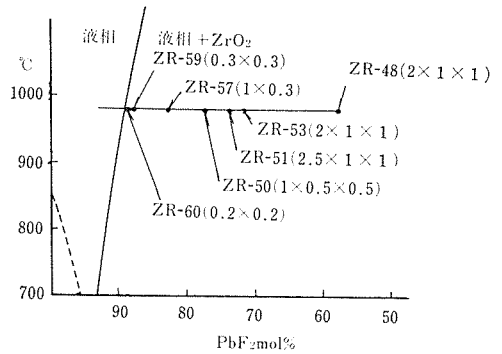


図5 蒸発法で育成中フラックスの蒸発によるバルクの組成変化と結晶粒径の関係(カッコ内は結晶中の平均的粒径, 単位 mm)

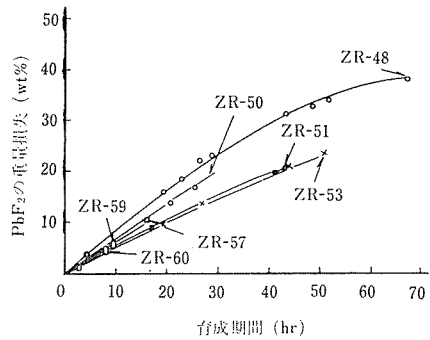


図6 図5に示した実験のフラックスの蒸発曲線

PbF₂ の蒸発の影響を調べた. 実験は7 ml の特製白金ルツボを炉上の天秤で吊し, フラックスの蒸発量を直接測定し, それによるバルクの組成変化と平均的結晶粒径の関係を求めた. 徐冷法の結果を図4, 蒸発法の結果を図5, 図6に示す. 結果として結晶はフラックスが蒸発している温度領域でほとんど育成し終っている. これからフラックスの蒸発が育成速度に著しく影響していることがわかる. 蒸発法は一定温度下であるにもかかわらず, フラックスの蒸発量は直線的でなく, ある経時後は次第に減少する傾向を示す. これについては熔融液の表面が酸化されて蒸気圧の低いPbOに変化することと PbF₂ (比重 8.24) と ZrO₂ (比重 5.82) の比重差により結晶が熔融液の表面で育成するために蒸発を妨害するものと解釈される.

表2 種々フラックスを用いて局部冷却温度差法による最適育成条件の例

主成分フラックス (mol%)	出発組成			温度条件(°C)			育成期間 (hr)	フラックス 損失 (wt%)	ZrO ₂ 結晶
	ZrO ₂ (mol%)	KF(NaF) (mol%)	ルツボの上 部	ルツボの底 部	ΔT				
PbF ₂	93.0	7.0	—	1050	1000	50	300	50.5	5×5×2
Na ₂ B ₄ O ₇	19.8	11.5	50.0	1020	1000	20	400	12.0	5×2×2
B ₂ O ₃	18.4	15.6	68.7	1010	990	20	500	31.3	3×2×1
V ₂ O ₅	30.0	20.0	66.0	1010	970	40	360	8.5	5×3×1

以上で蒸気圧の高いフラックスを用いるときは蒸発量の制御が非常に重要で、ルツボの蓋の状態には特別な工夫が必要である。

図5、図6の蒸発法による一連のバルクの組成変化の過程の中で得られた結晶を観察すると初期の微粒子結晶(約0.2mm程度まで)の大部分は樹枝状であるが、約20時間で約10mol%変化後の結晶(約1mm程度)の表面は平滑であった。かなり高い過飽和状態から核発生と成長が始まることを暗示している。平滑な表面になると{100}面上には渦巻成長模様が観察される。これについては後で詳述する。

2.2.2 育成方法の検討⁹⁾

PbF₂-ZrO₂系で30mlの特製白金ルツボを用いて最適育成法を確立するために種々育成方法を比較検討した。①徐冷法、②蒸発法、③局部冷却温度差法、④温度差法と徐冷法の組合せ、⑤局部冷却温度差法と徐冷法の組合せについて育成実験を行った。

徐冷法は1,000~750°Cまでの範囲内、徐冷速度は2°C/hrの条件下で平均4×2×1mmの板状結晶、蒸発法は1,000°C前後の一定温度下で育成時間は34~145hまでrunにより変化させた。平均4×2×1mmの板状及び柱状結晶であった。局部冷却温度差法(図7)は最高温度は1,000°C前後で局部冷却による温度差は40~60°Cまでrunにより変化させた(表2)。平均7×4×2mm最大10×10×2mmの板状結晶を得た(図8(a))。温度差法と徐冷法の組合せでは最高温度1,030°Cで温度差を+90~-70°Cの範囲内でrunにより変えた。2°C/hrの速度で約750°C付近まで徐冷した。平均5×2×2mmの柱状結晶を得た。最後に局

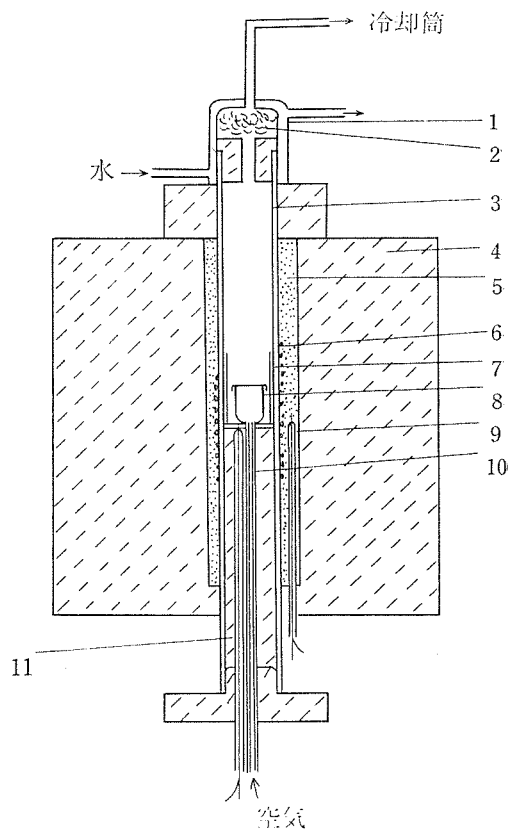
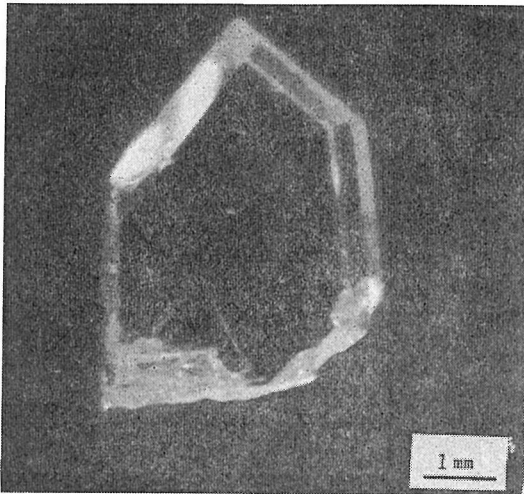


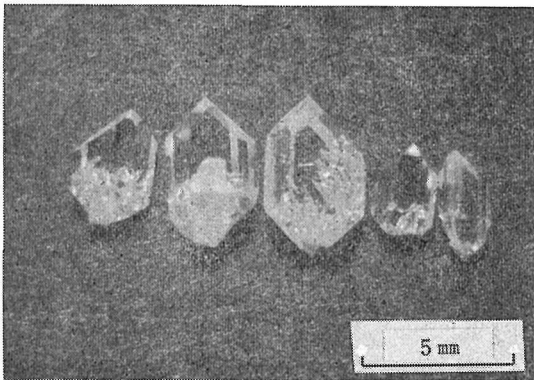
図7 局部冷却温度差法による結晶育成炉

1: 冷却管 2: ガラスウール 3: 燃焼管 4: 断熱レンガ 5: アルミナセメント 6: カンタルヒーター 7: 燃焼管 8: 白金ルツボ 9: 制御用熱電対 10: 燃焼管 11: 測定用熱電対

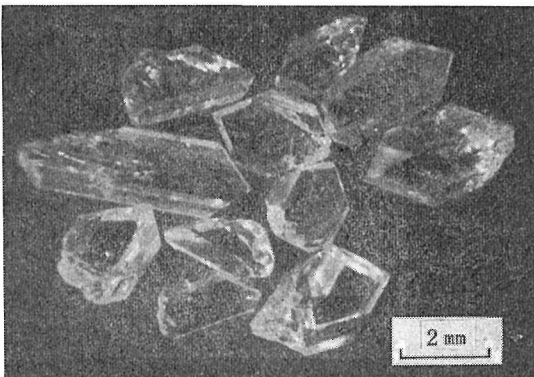
部冷却温度差法と徐冷法の組合せでは、最高温度1,020°C、局部冷却による温度差50°Cで750°Cまで2°C/hrの速度で徐冷した。平均5×3×1mmの板状及び柱状結晶を得た。全体を通じて得られた



(a)



(b)



(c)

図8 種々フラックスを用いて局部冷却温度差法で育成した ZrO_2 単結晶
(a) PbF_2 (b) $Na_2B_4O_7$ -KF (c) V_2O_5 -NaF

結晶の中で良質のものは板状結晶であり，柱状結晶のほとんどは双晶であり $\{110\}$ 及び $\{100\}$ を双晶面にもつ．結果として良質の大きい結晶を育成するには局部冷却温度差法が最も効果的で次いで局部冷却温度差法と徐冷法の組合せ及び徐冷法が比較的よいことがわかった．局部冷却温度差法の優れた育成効果の理由として①核の発生数を抑制することができる．②フラックスと結晶の比重差に無関係にルツボの底（冷却部）で育成できる．③長期間の育成に適する．なお温度のプログラム制御が不要のため設備が簡単であることも重要な特徴である．

2.2.3 PbF_2 と混合フラックスの影響

ZrO_2 の結晶は育成中にフラックス融液を包有しやすい．そこで PbF_2 に他成分を加えた混合フラックスで熔融液の粘性，比重などを変えることにより育成効果が如何に変化するかを検討した．育成法は徐冷法でいづれも $2^\circ C/hr$ の冷却速度とした．

PbF_2 -KF 系では特に比重を考慮し約KF 20mol%で比重が逆になり，それまで熔融液の表面で育成した結晶はルツボの底で育成する．両者からの結晶の形態的特徴は同じである．

PbF_2 - B_2O_3 系では特に粘性を考慮する目的であったが，結果として両成分の混合性の悪いことが明らかとなった．結晶は双晶をした針状結晶で熔融液の表面で不規則網状の特異な集合体を形成する． PbF_2 - B_2O_3 -KF系でKF成分が増加すると比重が逆になり結晶はルツボの底で育成するが，やはり針状結晶で網状ではないけれども不規則な集合体を形成する．得られた結晶の $\{100\}$ 表面を観察すると B_2O_3 成分を添加した結晶では渦巻成長層のほかに条線が発達している．条線の発達は熔融液の温度差及び濃度差による激しい対流説¹¹⁻¹³⁾と組成及び不純物の偏析説^{14,15)}があるが，育成条件と EPMA による検討の結果， PbF_2 と B_2O_3 の不混和性に基づく濃度差による対流説で説明が可能である．

2.2.4 $Na_2B_4O_7$ -KF(or NaF) 系フラックスによる育成¹⁶⁾

重金属を含まず，比較的蒸気圧が低く，無害で且つ結晶と化合物をつくらないで溶媒能力の大き

表3 代表的 ZrO₂ 結晶の発光分光分析結果

(ppm)

元 素	Al	B	Co	Cr	Cu	F*	Fe	Hf	K*	Mg	Mo	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	W
フラックス																				
PbF ₂	<3	<0.3	<1	<5	<1	—	<10	2.3%	200	<1	<2	<1	<1000	<2	430	30	<2	<5	<5	<5
Na ₂ B ₄ O ₇ -KF	<3	1000	<1	<5	<1	2000	<10	2.3%	500	<1	<2	<1	<1000	<2	<5	30	<2	<5	<5	<5
B ₂ O ₃ -KF	<3	100	<1	<5	<1	1000	<10	2.3%	500	<1	<2	<1	<1000	<2	<5	30	<2	<5	<5	<5
B ₂ O ₃ -KF	<3	500	<1	<5	<1	—	<10	100	—	<1	<2	<1	<1000	<2	<5	30	<2	<5	<5	<5
V ₂ O ₅ -NaF	67	<0.3	<1	<5	<1	<1000	<10	2.3%	<200	<1	<2	<1	<1000	<2	<5	30	<2	<5	400	<5

* 湿式分析結果

表4 種々フラックスから育成した ZrO₂ 結晶の格子定数

フラックス	PbF ₂	V ₂ O ₅ -NaF	Na ₂ B ₄ O ₇ -KF*	B ₂ O ₃ -KF
格子定数				
a ₀	5.1468±0.0009Å	5.1467±0.0008Å	5.1461±0.0009Å	5.1486±0.0021Å
b ₀	5.2136±0.0009Å	5.2134±0.0008Å	5.2160±0.0009Å	5.2134±0.0022Å
c ₀	5.3109±0.0008Å	5.3128±0.0006Å	5.3128±0.0008Å	5.3088±0.0019Å
β	99°13'±0.8'	99°14'±0.7'	99°12'±0.9'	99°13'±2'
V	140.67±0.029Å ³	140.71±0.023Å ³	140.77±0.029Å ³	140.66±0.066Å ³

* この系から育成された ZrO₂ 中の Hf 含量は約 100ppm, その他の系からは約 2.3wt% の Hf を含む

いフラックスを開発する目的で研究を始めた。

種々フラックスを検討した結果, Na₂B₄O₇, KF, NaF などの有効性が確認されたが, Na₂B₄O₇ は粘性が高過ぎる. KF と NaF は溶媒能力が小さいためにこれらは単独使用に不適であった. そこで Na₂B₄O₇-KF(or NaF) の混合系フラックスを試験した結果, 欠点を相補い, かつ相乗的に溶媒能力を発揮することを見出した. 要するにホウ酸系の溶媒は従来アルカリ酸化物を添加してB—O—Bの結合鎖を切断して粘性を低下させたが本研究ではアルカリフッ化物でそれを行うところに特徴がある. 30ml の白金ルツボを用いて局部冷却温度差法で効果的に育成することができた. 最適育成条件は表2に示す. 良質の最大結晶は5×2×2mmであった.

一方, Na₂B₄O₇ の代わりに B₂O₃-KF(or NaF) 系フラックスを試みたが, 前者ほどではないが実際に適する(表1参照).

2.2.5 V₂O₅-NaF (or KF) 系フラックスによる育成¹⁷⁾

V₂O₅-ZrO₂ 系の状態図 (Vittorio et al(1961)) を単結晶育成に応用することを試みた. しかし, V₂O₅ 単独では溶媒能力が小さいために不適であ

った. その改良として次の

- ① V₂O₅-Na₂O 系フラックス
- ② V₂O₅-NaF(or KF) 系フラックス

二種のフラックスについて比較検討した. 前者のアルカリ酸化物を添加した場合は熔融液中の混合性が悪く, 溶媒能力も向上せず, 柱面に条線の発達した微細な結晶しか得られなかった. 後者のアルカリフッ化物を添加した場合は Na₂B₄O₇-KF系と同様に相乗的溶媒能力を発揮し良質の大型単結晶が育成することを見出した. 両フラックス成分の比較からアルカリイオンよりもフッ素イオンが化学的に結晶育成作用に重要な役割を演じていることを暗示している. ZrO₂ 結晶の表面で EPMA によりフッ素が検出されるので, 少なくとも育成の表面層ではフッ素を含んだ化学種が重要であろうと思われる. 育成された結晶は V⁵⁺ を含むためレモン黄色を呈する. V の含有量は表3に示すごとく約 400 ppm であった. 最適育成条件を表2に, その結晶は図8(c)に示す.

2.2.6 微量成分

種々フラックスで育成した代表的結晶中の微量成分を発光分光法及び湿式法で分析した. その結果を表3に示す. PbF₂ フラックスを用いた場合

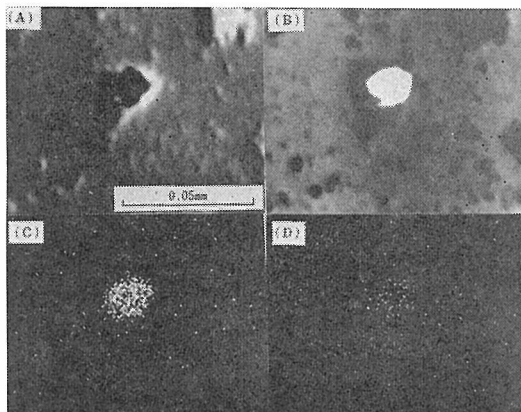


図9 ZrO₂ 単結晶中の Cavity を充てんしている

PbF₂ フラックス

- (a) 反射電子凹凸像
- (b) 反射電子組成像
- (c) PbM α X線像
- (d) FK α X線像

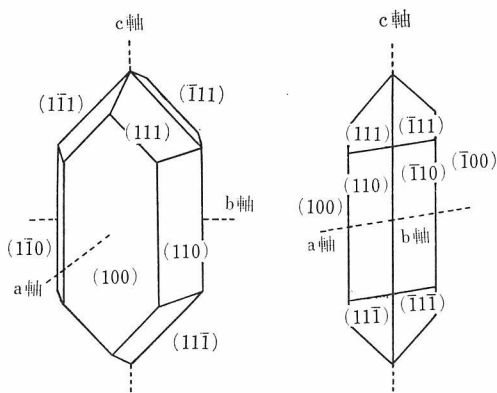


図10 代表的板状 ZrO₂ 単結晶の形態

の Pb の約 400ppm は結晶中のキャビティを充てんしているフラックスの包有物(図9)として存在するのみならず、後で詳しく述べるように EPMA の分析から結晶表面の累積した成長層にそって、あるいは特定表面に選択的に吸着されていることが明らかなので、大部分は不均一に分布している。V₂O₅ フラックスを用いた場合の V の約 400ppm はキャビティ中の包有物としての局在以外は色調と EPMA 分析から均一分布しているものと思われる。ホウ酸塩系フラックスでは B が 100~1,000ppm 含まれるが、その分布状態はアルカリ元素とともに明らかでない。

2.2.7 結晶形態⁹⁾

表2に示した代表的四種類のフラックスから育成された結晶の形態について比較した。結果としてフラックスの組成による形態変化は本質的には認められない。いずれも結晶は二型に大別され板状結晶と柱状結晶である。板状結晶は {100}, {110}, {111}, {011} 面などの発達の特徴でその発達順序はほぼ Bravais 則に従っている(図10)。一方、柱状結晶の大部分は {110} と {111} 面が特徴的に発達し(110)を双晶面とする双晶である。また兩型結晶にしばしば(110)集片双晶が認められる⁹⁾。

上述の形態観察に用いた同じ四種類のフラックスから育成された結晶の格子定数が Si の内部標準を用いた粉末X線回析のデータから電子計算機で処理して格子定数を求めた。その結果は表4に示す。結果としてフラックスの相違による変化はない。また数%の Hf を固溶しても変化量として認められない。今までに多くの研究者により格子



図11 PbF₂ フラックスから育成した ZrO₂ 単結晶の {100} 表面上の渦巻成長模様。結晶自体の単斜対称と成長の異方性を特徴的に示す

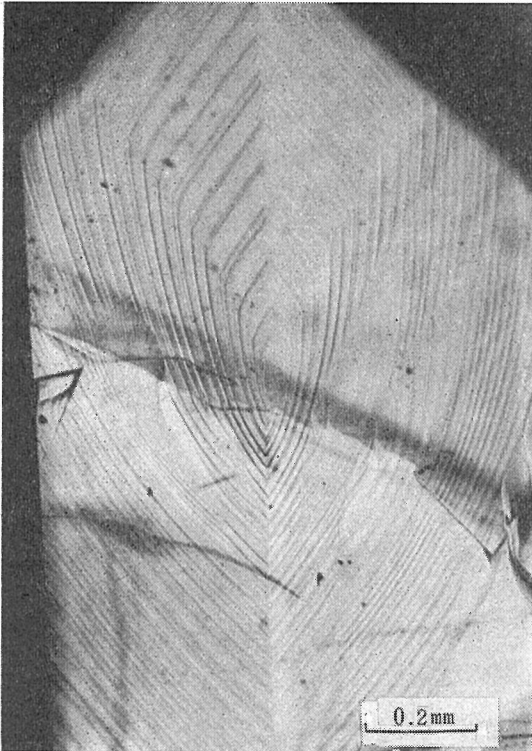


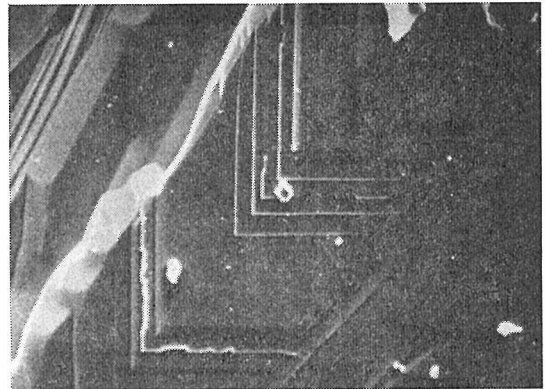
図12 結晶の内部クラックの先端が表面に現れたところが渦巻成長層の中心であり，ラセン転位の発生源となっている。(PbF₂で育成したZrO₂単結晶の{100}表面)

定数は求められているが，厳密には全部異なる．比較的近い値を示すものは天然産よりも合成物である．

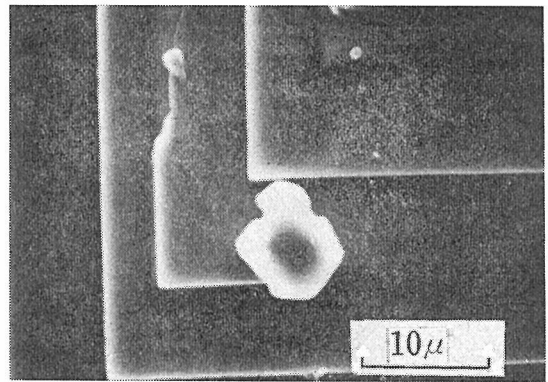
2.2.8 表面観察

結晶の成長機構の手掛りを知るために種々フラックスから育成した ZrO₂ 結晶の {100} 表面を主として観察した．特に PbF₂ をフラックスに用いた場合は普遍的に見事な渦巻成長模様が観察される(図11)．この渦巻模様は結晶自体のもつ単斜対称と強い成長の異方性を示すとともに成長累積層からできている．累積層の厚さは複光干渉計で測定すると約 3,000Å にも達している．

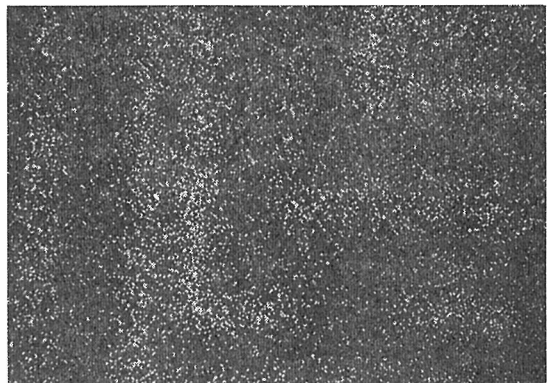
詳しく渦巻模様を観察すると，渦巻の中心は内部亀裂の先端が結晶表面に顔を出しているところ(図12)，または添晶(双晶的關係も含む)の稜端で歪応力の集中するところなどに存在することが多い．要するに渦巻転位がこのような歪応力の集



(a)



(b)



(c)

図13 PbF₂ フラックスで育成した ZrO₂ 単結晶の {100} 表面の成長前線に沿って選択的に吸着されているPb成分を示す．(a): EPMAの2次電子線像(b):(a)図の中心部分を拡大(c):(b)図のPbM_αのX線像

中した箇所が発生しやすいことを示すものである．上述の累積成長層を EPMA で分析すると Pb

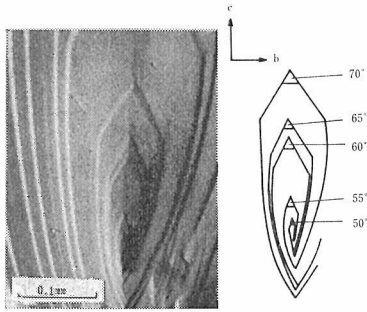


図14 PbF_2 フラックスで育成した ZrO_2 単結晶の $\{100\}$ 表面の渦巻ポリゴンの成長を通じての内角の変化を示す(反射電子線像)

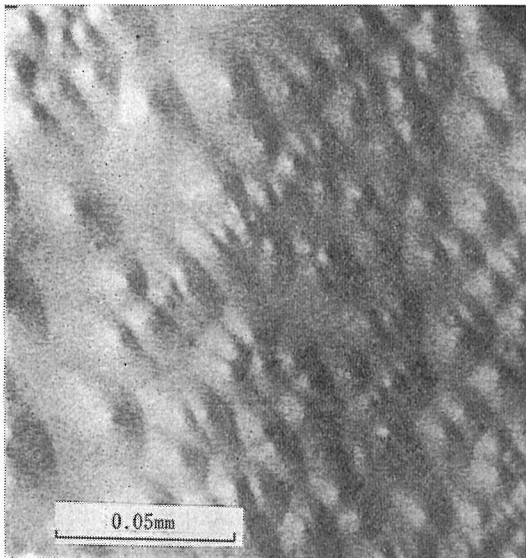
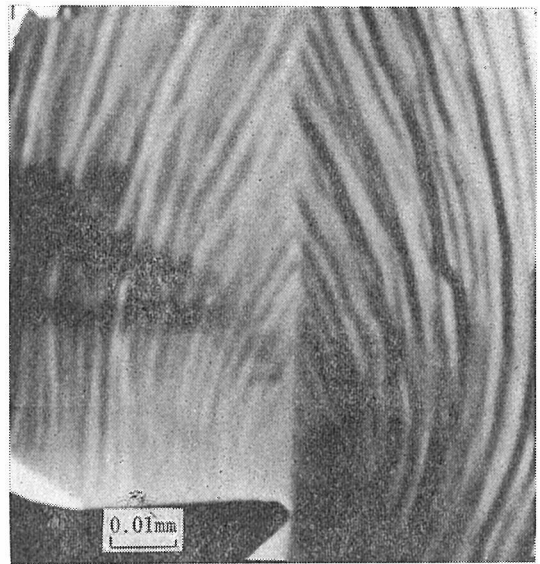


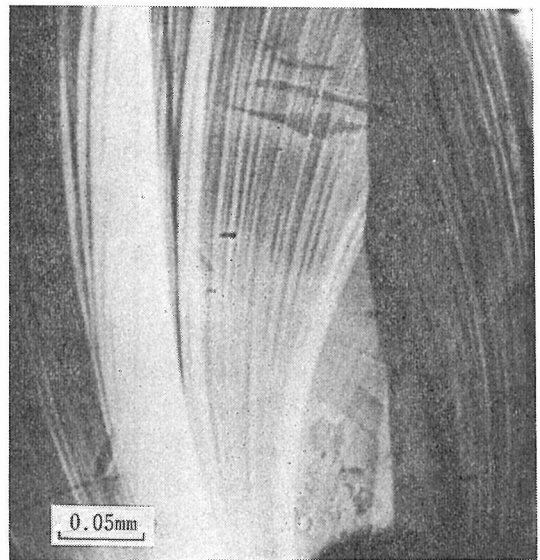
図15 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$ 系フラックスから育成した単結晶の $\{100\}$ 表面上の渦巻成長丘(反射電子線像)

が成長前線に沿って選択的に吸着されていることが明らかとなった(図13). 結局Pbの不純物吸着が成長層の累積を引起している. 特徴的な渦巻ポリゴンのある内角に注目すると図14に示すように成長期間を通じて大きくなり, 最後には 90° になる. これも Pb の吸着により成長層の累積と成長速度の減少に関係しているものと解釈される.

一方, PbF_2 以外のフラックス, 例えば, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-KF}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NaF}$ などの系から育成した結晶の $\{100\}$ 表面には PbF_2 の場合に観察されたような渦巻ポリゴンは決して認め



(a)



(b)

図16 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$ 系フラックスに不純物を添加して育成した ZrO_2 単結晶の $\{100\}$ 表面上の渦巻成長層(反射電子線像) (a) SnO を添加 (b) Bi_2O_3 を添加

られない. これらの表面は非常に平滑である. 成長模様が観察される場合は必ず渦巻成長丘である(図14).

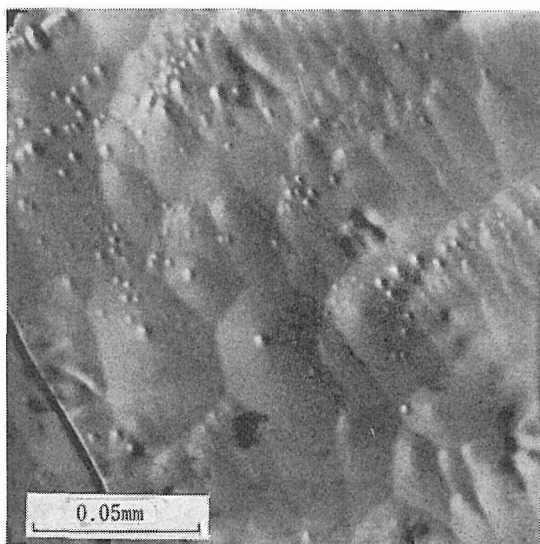


図17 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$ 系フラックスに Cr_2O_3 を添加して育成した ZrO_2 単結晶の(100)表面上の渦巻成長丘(反射電子線像)

この問題は後で考察する. 要するにフラックス法で育成した ZrO_2 の表面で観察される成長模様は渦巻ポリゴンでも渦巻成長丘でもラセン転位が成長の活性中心となっていることは多くの例で明らかである. しかし育成の全期間を通じてラセン転位が成長の根源であったかどうかについては意見の分れるところである. 少なくとも成長の晩期には以上の観察からラセン転位を媒介とした Frank 機構が成長の主役であったことには疑う余地がない. 成長の初期は 2.2.1 の成長過程で述べたように樹枝状晶であることから高い過飽和状態で, かつ稜や隅における二次元核形成が容易な状態での層成長が支配的であったと思われる⁸⁾.

2.2.9 表面構造に対する考察

使用したフラックスの中で PbF_2 の場合は前述のように結晶表面に渦巻成長層が現れるが, それ以外の場合は渦巻成長丘である. 同じラセン転位を媒介としながら, この表面構造を支配している要因は何によるものであろうか. Lefever and chase(1962)¹⁹⁾ は YAG の結晶育成過程で高温 ($1,000^\circ\text{C}$) よりも低温 ($<950^\circ\text{C}$) まで育成した方が成長丘が大きくなり, 数が減少する傾向を認めた. また YIG で $1,200^\circ\text{C}$ で蒸発法による非常

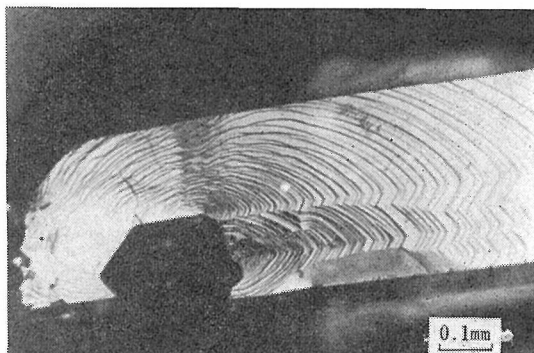


図18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$ 系フラックスに MnO を添加して育成した ZrO_2 単結晶の(100)表面の渦巻成長層(反射電子線像)

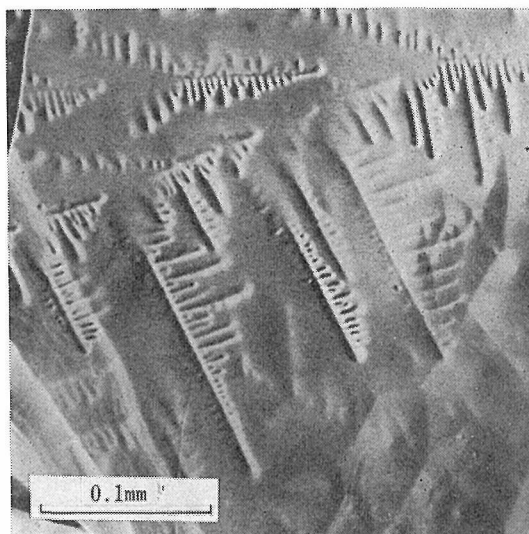


図19 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KF}$ 系フラックスに Cr_2O_3 をドープした ZrO_2 単結晶表面の樹枝状腐食像(反射電子線像)

に遅い成長の場合には渦巻成長層を認めた. その他, In_2O_3 の結晶育成の徐冷過程において高温では二次元核形成による層成長であるが低温では成長丘に移行する傾向が観察されている²⁰⁾.

これらの極く少ない例から考察すると過飽和度と成長速度が重要な要因と思われる.

ZrO_2 の場合, 実験条件は全く同じでフラックス成分が異なるだけによる渦巻成長層と成長丘の出現の相違である. この場合過飽和度と成長速度の相違は測定していないが, PbF_2 のときだけスパイラルが現われる要因は他にも考えられる. す

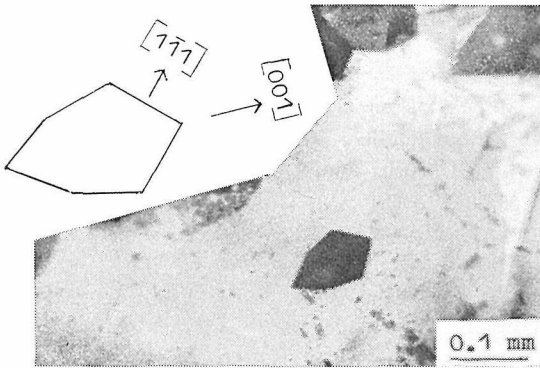


図20 PbF₂ フラックスで育成中 ZrO₂ の{100}面に現われた腐食像

なわち図13で示したように Pb が成長前線に選択的に吸着されることによる影響である。不純物吸着とそれによる成長層のパンチングでマクロスパイラルの形成は説明できる。しかし、結晶の1表面上で成長丘は無数にあり渦巻成長層の中心は1~2個で全く数の上で対応しない。この説明は他に求めねばならない。

更に不純物の影響を調べるために Sn²⁺ (SnO or SnCl₂) 及び Bi³⁺ (Bi₂O₃) を結晶にドーピングする方式で成長丘しか形成しない Na₂B₄O₇-KF 系フラックスに添加して ZrO₂ 結晶を育成した結果、Pb²⁺添加と同じ渦巻成長層を{100}表面に普遍的に認めることができた(図16)。同様な方式でCr³⁺ (Cr₂O₃)を添加したが、これはV⁵⁺ (N₂O₅-NaF系フラックス)の場合と同様に渦巻成長丘だけであった(図17)。なおEPMAでSn²⁺をドーピングした結晶の{100}表面でSnが明らかに検出されるので、Pb²⁺と同様に不純物吸着の影響として渦巻成長層の形成を考えてよからう。

Sn, Pb, BiなどがZrO₂結晶表面に吸着されやすい理由として、これらの元素は電子配置としてSnとPbは5Sに、Biは6Sに孤立電子対をもち、酸素との化合物において大きい双極子能率を生じる。例えばPbOやSnOの構造は1個のカチオンと4個の酸素で正方錐をつくりその頂点に孤立電子対が局在するが、そのために双極子能率が大きく、これが結晶学的配向と静電特性との関連のもとに引起す吸着引力ではなからうか。丁度ZrO₂は7配位でb軸方向からみるとカチオンは4個の酸素とでつくる正方錐と3個の酸素と

でつくる三方錐の頂点に位置し、結晶学的な配向も満足される。

しかし、Mn²⁺ (MnO) と Ni²⁺ (NiO) を同様な手法で添加した結果、渦巻成長層を形成した(図18)。これについて特に吸着されやすい理由は明らかでないが、不純物の影響についてはPb, Sn, Biと同様なことが考えられる。

2.2.10 フラックス腐食

結晶溶解の初期現象は腐食である。結晶が育成される過程の中で特に育成の晩期において熔融液の濃度が平衡濃度に近くなると、わずかの温度変動でも結晶表面が腐食される。それによって得られた腐食像を図19に示す。これはNa₂B₄O₇-KF-ZrO₂系にCr₂O₃をドーピングした育成過程の晩期で腐食されたものであるが、反射電子線像のため擬点光源照明効果により凹像であることが明瞭でオーバーグロースによる樹枝状結晶ではない。この種の腐食像は稀であり樹枝状結晶の規則性、結晶学的な方位との関係は明らかでない。図20はPbF₂フラックスの育成過程で良く現れる腐食像で、単斜対称を良く示し、深底型と浅底型と二種が共存し、硼酸系フラックスでも同様な腐食像を示し、これらは水熱腐食像と類似する。

2.3. 今後に残された問題

- (1) 水熱育成の場合に、種子結晶を用いて育成する実験とHF溶液での逆溶解現象の温度・圧力範囲の決定は今後に残された。
- (2) フラックス育成の場合に、ZrO₂結晶は双晶とキャビティをつくりやすいが、それらのない結晶をつくりだす育成条件をフラックスの化学種の問題などを含めてかなり検討したものの明らかな結果は得られなかった。
- (3) ZrO₂単結晶はフラックスの化学種及び育成条件を変化させてもほとんど形態変化を示さないうで非常に安定である。この安定性の原因の追求はZrO₂の化学性を知るに役立つであろう。
- (4) 水熱育成及びフラックス育成においてフッ化物を含む溶媒が育成に優れた効果を示すことが明らかとなった。特にフッ素が化学的に重要な役割を演じていると思われるが、今後の研究で明らかにする必要がある。
- (5) 表面観察における成長模様と不純物の影響に

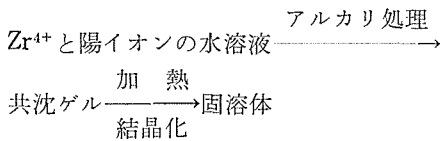
については不明な点が多く、特に渦巻成長層と渦巻成長丘の関係については過飽和度、成長速度などの精密測定による実験と不純物吸着の状態分析による構造解析など今後の研究に期待される。

文 献

- 1) V. A. Kuznetsov, J. Cryst. Growth 3 4 405 (1968)
- 2) V. A. Kuznetsov and O. V. Sidorenko, Sov. Phys-Crystallogr 13 651 (1969)
- 3) Y. Fujiki, T. Mitsuhashi and Y. Suzuki, J. Am. Ceram. Soc. 55 223 (1972)
- 4) A. Anthony and V. Loc., C. R. Acad. Paris. 260 1383 (1959)
- 5) A. B. Chase and J. A. Osmer, Am. Miner. 51 1808 (1966)
- 6) A. B. Chase and J. A. Osmer, J. Am. Ceram. Soc. 50 325 (1967)
- 7) D. K. Smith and H. W. Newkirk, Acta Crystallogr. 18 983 (1965)
- 8) Y. Fujiki and Y. Suzuki, Miner. Journ. 6 477 (1972)
- 9) Y. Fujiki, Y. Suzuki and A. Ono, J. Japan. Assoc. Min. Peti. Econ. Geol. 67 20 (1972)
- 10) Y. Fujiki, Miner Journ. 7 1 (1972)
- 11) W. R. Wilcox and L. D. Fullmer, J. Appl. Phys. 36 2201 (1965)
- 12) A. B. Chase and W. R. Wilcox J. Am. Ceram. Soc. 50 332 (1967)
- 13) D. Elwell and B. W. Neate, J. Mat. Sci. 6 1499 (1971)
- 14) R. A. Lefever, A. B. Chase and J. W. Torpy, J. Am. Ceram. Soc. 44 141 (1961)
- 15) E. A. Giess, D. C. Cronemeryer, L. L. Rosier and J. D. Kuptsis, Mat. Res. Bull. 5 495 (1970)
- 16) Y. Fujiki and A. Ono, Yogyo-Kyokai-Shi 80 506 (1972)
- 17) Y. Fujiki, Yogyo-Kyokai-Shi, 82 402 (1974)
- 18) R. N. Patil and E. C. Subbarao, J. Appl. Cryst. 2 281 (1969)
- 19) R. A. Lefever and A. B. Chase, J. Am. Ceram. Soc. 45 32 (1962)
- 20) A. B. Chase, J. Am. Ceram. Soc. 51 507 (1968)

3. ZrO₂ 粉体の調製及び安定性に関する研究

ZrO₂ を高温材料又は電気材料として利用するためには、他の酸化物と固溶体を作ることによって相転移を押え、又は酸素易動度を増加させることが必要である。その際、均質な組成の固溶体を得るためには共沈ゲル法が有利である。



上記のようなプロセスにおいて、結晶化直後の固溶体は準安定であることが多い。すなわち、組成的には均一な状態であっても構造的に不安定であるか、又は組成的にも経時変化を起し二相以上のものに分解することが多い。この準安定相はその後の物質の処理方法や性質に重要な影響を及ぼすが、この準安定相の生成機構や安定化機構はほとんど解明されていない。一般に、ゲルの結晶化生成物などの微粉体に関しては粒子サイズ、ドメインサイズ、ひずみ、不純物の状態、その他の欠陥などに関する正確な情報を得ることが容易ではなく、試料のキャラクタリゼーションが十分行われ難いことが研究の進展を防いでいる主要因と思われる。本研究では以上の観点から、ZrO₂ 系共沈ゲルの端成分である非晶質の ZrO₂ · nH₂O を出発物質にし、ZrO₂ · nH₂O の結晶化反応とそれによって得られた各種準安定 ZrO₂ の安定性に関する研究を行った。この準安定相の安定性を研究することは、共沈ゲル法によって得られた ZrO₂ 系の準安定固溶体の安定性のみならず、まだ未解決な ZrO₂ の安定相の相転移の研究にも重要な手がかりを与えることが期待される。

3.1 準安定 ZrO₂ の生成¹⁾

1,000°C 以下の単斜晶の安定領域で生成する正方晶又は立方晶は高温相と同じ結晶構造を持ち準安定相と呼ばれる。準安定相は多くの Zr 塩の熱分解、Zr の酸化、C アークによる ZrO₂ の昇華、

イオン照射による非晶質ジルコニアの結晶化などによって得られる。このように多くの方法によって準安定相が生成することについては多数の報告があるが、その成因については不明の点が多い。これらの反応の中で、非晶質水和ジルコニア ZrO₂ · nH₂O は瞬間的な減量を伴って突発的に結晶化し準安定相が生成することは知られているが、その詳細については明らかにされていない。本節では ZrO₂ · nH₂O の結晶化反応の現象及び反応機構を明らかにすることを目的とした。

3.1.1 ZrO₂ · nH₂O の結晶化反応の特徴

ZrO₂ · nH₂O は ZrOCl₂ · 8H₂O (関東化学製、特級試薬、純度：99%以上) の 0.2M 水溶液を NH₃ で沈澱し、十分洗浄したゲルを 10⁻¹mmHg 程度の真空下で P₂O₅ 上で十分乾燥したものをを用いた。この試料の DTA, TG 及び DTG 曲線を図 1 に示す。405°C 付近に特徴的な減量と鋭い発熱ピークが観測される。ZrO₂ · nH₂O の結晶化に

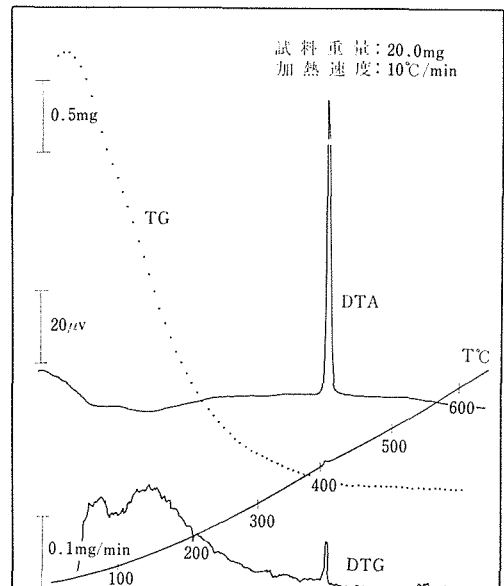


図 1 ZrO₂ · nH₂O の熱分析曲線

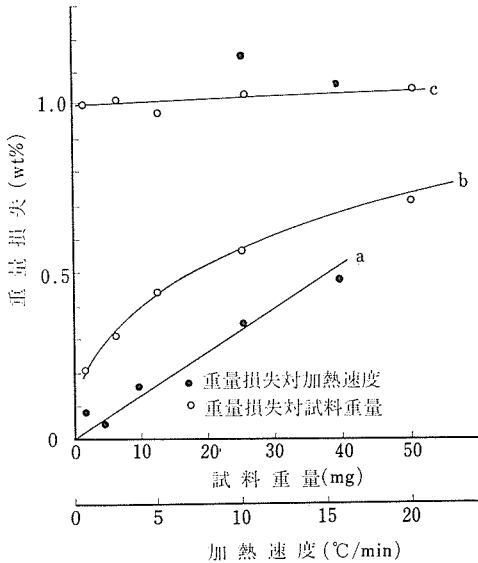


図2 ZrO₂ · nH₂O の試料量及び加熱速度と試料の重量変化の関係

(a)及び(b)はそれぞれ試料量及び加熱速度とZrO₂ · nH₂O の結晶化に伴う重量減少の関係
(c)は試料量又は加熱速度と結晶相の蒸発成分含有量の関係を示す

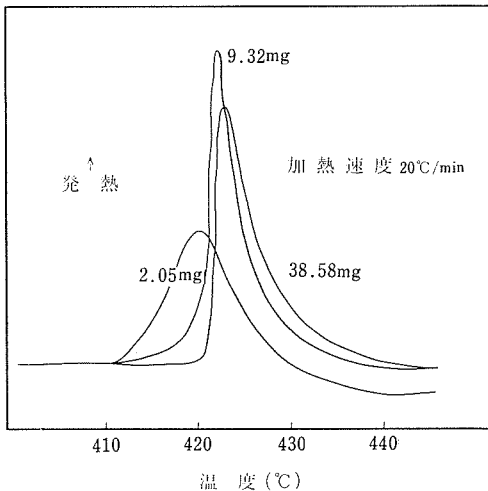


図3 ZrO₂ · nH₂O の試料量と結晶化による DTA 曲線の形の関係

伴うこの減量について調べるために、加熱速度を一定にし、結晶化に伴う減量と試料量の相関性について、更に、試料量を一定にし、結晶化に伴う

減量と加熱速度の相関性について調べた。その結果、結晶化に伴う減量は試料量が少なくなるほど、また加熱速度が遅くなるほど少なくなることがわかった。また、結晶化直後の結晶相(準安定相)中の蒸発成分は試料量や加熱速度に依存せずほぼ一定(≒1wt%)であることが明らかになった(図2)。一方、結晶化に伴う発熱ピークの形も試料量や加熱速度に強く依存した。すなわち、試料量が少なく、加熱速度が遅いほど結晶化の速度は遅く、ピークの反応初期の急激な立上りがスムーズになり、対称的な形になった(図3)。

3.1.2 ZrO₂ · nH₂O の結晶化の反応機構

結晶化の反応速度 $d\alpha/dt$ (α は反応率, t は時間) は次式に従うものとする。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), k = A\exp(-E/RT) \quad (1)$$

ここで、 $f(\alpha)$ は α の関数、 A は定数、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $28 \leq E/RT\alpha \leq 50$ で、加熱速度 ϕ が一定のとき、式(1)から式(2)及び式(3)が導かれる²⁾。

$$\log \phi = -0.457 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T\alpha} + \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 \quad (2)$$

$$\log g(\alpha) = -0.457 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T\alpha} + \log \frac{AE}{R\phi} - 2.315 \quad (3)$$

ここで、 ϕ は加熱速度、 $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ 、 $T\alpha$ は反応率 α を与える温度である。代表的な反応式に関しては、 α に対する $g(\alpha)$ の値が求められている (Satava and Skvara, 1969)²⁾。

数 mg の微量試料から得られた DSC 曲線を、式(2)及び式(3)を用いて解析したところ、式(2)からは E は 51 ± 5 Kcal/mole であったが式(3)からは信頼できる結果が得られなかった。しかし、十分高温で処理した高純度の ZrO₂ と ZrO₂ · nH₂O の共沈物を十分乾燥して得た試料を用いたところ、 α のほとんど全ての範囲において式(2)及び式(3)ともに consistent な結果を与えた。その結果活性化エネルギーは ZrO₂ · nH₂O 単体の場合と同じで、

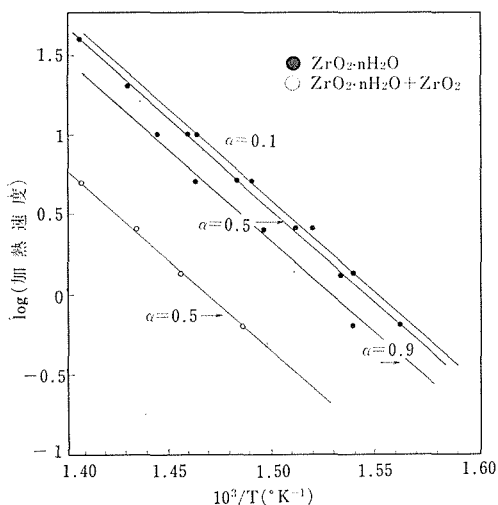


図4 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ の結晶化率 α を与える温度と加熱速度の関係

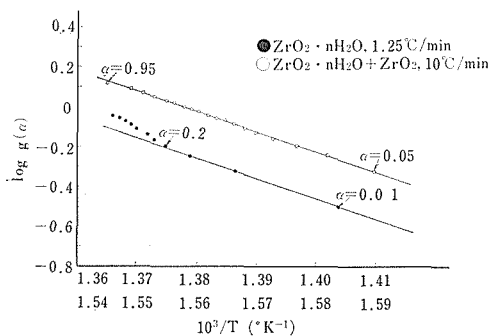


図5 $\sqrt[4]{\ln(1-\alpha)} = kt$ に対応する $\text{Log } g(\alpha)$ と $1/T$ の関係

更に、反応式は Avrami の式 ($\sqrt[4]{\ln(1-\alpha)} = kt$) に従い、A (頻度因子) は試料の状態 (混合, 乾燥状態) によって異なることが示された (図4, 図5)。

結論として次のような反応機構が考えられる。すなわち、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ の結晶化反応が Avrami の式に従うことは at random な核発生が起き、次第に核が成長して行くと隣接するドメイン相互の衝突によってドメインの成長が終ることを意味している。結晶化の現象と脱水現象の相関性から、核発生サイトは脱水が最も進行した部分

(主に、粒子表面) であり、含水量が 1wt% 程度になると ZrO_2 の結晶核が発生すると思われる。核の成長に際しては余分の H_2O は脱水されるが 1wt% 程度のものは不純物として結晶の中に取り込まれる (参照図2)。結晶化初期のドメインの大きさが結晶化後期の大きさとほぼ一致するという事実は、ドメインの成長速度は非常に速いが、核発生は反応の進行とともに持続的に起きていることを示している。一方、結晶化反応に伴って 8 kcal/mole の発熱 (DSC による測定結果) があるが、この熱量の吸収によって、結晶化した部分の周囲の非晶質も温度が上昇し、脱水が促進される。したがって、試料の外に解放される熱量より試料に吸収される熱量の方が大きければ試料の温度はますます上昇し、突発的結晶化反応が起こると推定される。したがって、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 単体の試料では反応が進むに従って加熱速度一定の条件が成立せず式(3)が適用できなかったと判断される。試料の断熱状態の程度は試料の詰込み状態や量、更に加熱速度などに著しく左右されることが予想される。したがって、図1～図3のような結果を得たのであろう。

3.1.3 水熱条件下における $ZrO_2 \cdot nH_2O$ の結晶化

$ZrO_2 \cdot nH_2O$ を水熱条件下で結晶化させるという新しい試みを行ったところ、次のような結果を得た。1kb (P_{H_2O}) の加圧下では結晶化温度は約 230°C で大気中における結晶化温度 (約 400°C) に比べて著しく低くなることがわかった。大気中における結晶化と大きく異なる点は生成物 (主に準安定相粒子) の粒子サイズが非常に小さくなることである。大気中で結晶化させる場合、結晶粒子の大きさは、出発物質のゲルの粒子サイズ (平均粒径: 数千 Å) とほぼ一致し、多結晶体であった。それに対し、水熱下で結晶化した結晶粒子は単結晶的で、それらの大きさは 50~500 Å 程度であったが、水熱処理条件をかえることによってかなりの程度、粒子サイズを制御することが可能であった。水熱下の結晶化現象も突発的であり、溶解析出反応として単結晶微粒子が生成するのではないことが quench 法によって明らかにされた。大気中の場合と同様な機構によって結晶化は起こると推定されるが、ドメイン境界は不安定で熱水

に溶けやすくなっている、更に、結晶化に伴う温度上昇のためドメイン境界の溶解が促進され、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ の結晶化と同時に単結晶粒子が生成されるのであろう。

$ZrO_2 \cdot nH_2O$ の結晶化によって、 ZrO_2 の安定相である単斜晶ではなく正方晶が生成する理由は、従来主張されていたような表面エネルギー説や不純物説によっては説明できず、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ の short range の構造は ZrO_2 の高温相の正方晶と類似していることなどから (Livage et al. 1968)⁴⁾、トポタクティックな核生成に起因すると考えられる。

3.2 準安定 ZrO_2 のキャラクターイゼーション⁵⁾

各種 ZrO_2 の微粒子の安定性を調べる場合、試料の不純物の状態や結晶の微細構造に関する正確な情報が必要とされる。しかし、従来の報告においては、相の決定の方法、不純物の状態、その他の欠陥などに関してあいまいな点が多いため、電子顕微鏡、NMR、IR、X線回折、質量分析及び熱分析などによってこれらの状態を詳細に調べた。

3.2.1 準安定相粒子の形態及び構造

供試試料の種類と調製方法を表1に、X線回折パターンを図6に示す。試料DとHI中の準安定相のX線回折ピークは正方晶ピークの分離がみら

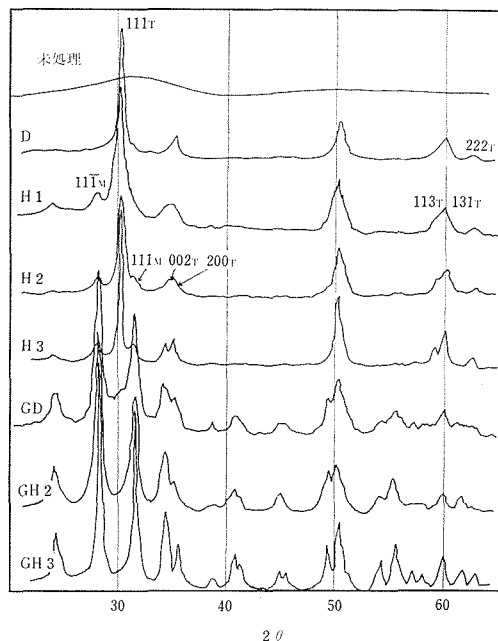


図6 供試試料のX線回折パターン

れず、一見立方晶的パターンを示している。Katz (1971)⁶⁾ はX線回折法によって、Mazdiyasi et al. (1966)⁷⁾ はリング状の電子回折パターンから、それぞれ ZrO_2 の準安定相には正方晶以外に粒径が 100\AA 以下の立方晶が存在することを報告している。しかしながら、報告されている ZrO_2 の立方晶の d-value と正方晶の対応する d-value の

表1 試料の調製方法と特徴

試料	調製法	正方晶相(%)	d* (Å)
D	空气中で410°Cで5分間アニールした後急冷した粉末試料。	100	T : 2.947
H1	1kb, 235°Cの水熱条件下で50分間アニールした後急冷した粉末試料。	79	T : 2.952
H2	245°Cで10分間アニールした以外はH1と同じ条件。	85	T : 2.952
H3	215°Cで22時間アニールした以外はH1と同じ条件。	80	T : 2.952
GD	D試料を空气中で15分間手動粉碎(G D')し、更にメノウ製粉碎機で60分間粉碎した試料。	5	M : 3.167
GH1	H1試料を空气中でメノウ乳鉢を用い、15分間手動粉碎した試料。	0	M : 3.166
GH2	H2の粉碎試料、他の条件はGH1と同じ。	0	M : 3.166
GH3	H3の粉碎試料、他の条件はGH1と同じ。	0	M : 3.166

dは正方晶(T)の111又は単斜晶(M)の $11\bar{1}$ 格子面間隔を示す。

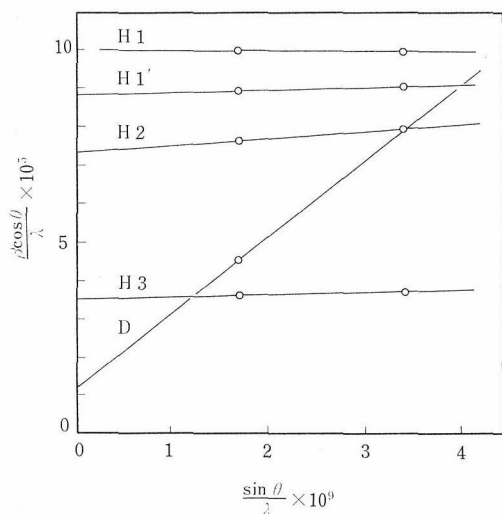


図7 供試試料のひずみと結晶子の大きさの関係

差は極く小さくて、 100\AA 以下の微粒子になると両者を区別することは実質的に不可能で、更にひずみの影響を受けると数百 \AA の大きさの粒子でも両者の区別は困難である。したがって、準安定立方晶の存在には疑問が残っている。しかし、十分分散した試料につき制限視野電子回折を行うとスポット的回折パターンが得られ、本研究の供試試料中の準安定相は全て正方晶であることが確認された。

準安定正方晶のひずみとドメイン（有効結晶子）サイズはホルルの方法によって求められた（図7）。また、電子顕微鏡的観察によって粒子の形態、ドメインサイズ、欠陥構造などが調べられた（図8、図9、図10）。これらの結果の要約は表2に示されている。実験結果から明らかになった事柄は次のようである。すなわち、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の大気中の結晶化によって生成した準安定正方晶は非常に大きなひずみを持った多結晶粒子からなり、粒子外形は数千 \AA 以上でドメインサイズは $100\sim 2,000\text{\AA}$ 程度であった。また、ドメイン内部には転位やひずんだ格子が観察された。一方、水熱条件下で結晶化によって生成した準安定正方晶はほとんど無ひずみの単結晶粒子からなり、そのサイズは $50\sim 500\text{\AA}$ 程度であった。また、ドメイン内部には転位やひずんだ格子は観察されなかった。従来の表面エネルギー説では、粒子サイズが 300\AA 以下のとき正方晶が安定になり、 100\AA 以下

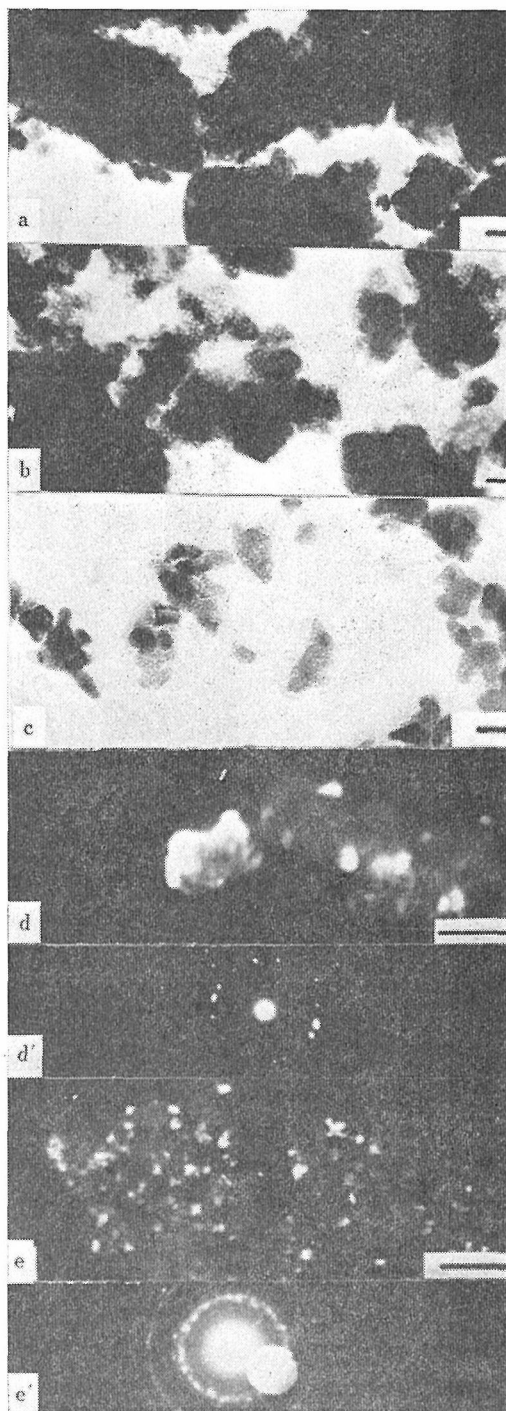


図8 準安定正方型 ZrO_2 の電子顕微鏡写真

(a)と(b)は多結晶試料D、(c)は単結晶試料H2の明視野像で、スケールは 100\AA を示す。(d)と(e)はそれぞれ試料DとH2の暗視野像で、スケールは $1,000\text{\AA}$ を示す。(d')と(e')はそれぞれ試料DとH2の回折リングで、白く囲まれている部分は(d)と(e)の白いコントラスト（ドメイン）に対応する回折スポットを示す。

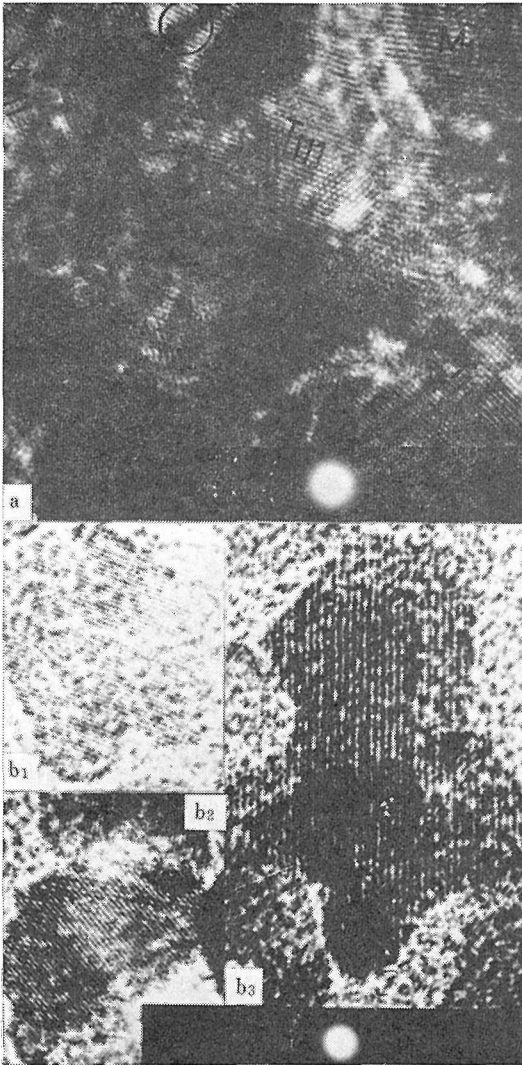


図9 準安定正方形 ZrO_2 の格子像

(a)と(b)はそれぞれ試料DとH2の格子像で、(a)のA部には転位と思われる格子不整が観察される。 M_{hkl} 及び T_{hkl} はそれぞれの格子面に対応する単斜晶及び正方晶ドメインを示す。(b1)は T_{111} 、(b2)は M_{110} 、(b3)は M_{100} ドメインを示す。

では立方晶が安定になると主張してきたが、50~2,000Å程度の正方晶が極普通に存在することが確認された。

3.2.2 準安定相粒子の陰イオン不純物

多結晶試料Dの蒸発成分は 0.8 ± 0.1 wt%であった。この試料は非常に吸水性が強く、空気中に放置しておくで5~10 wt%程度吸水した。新鮮

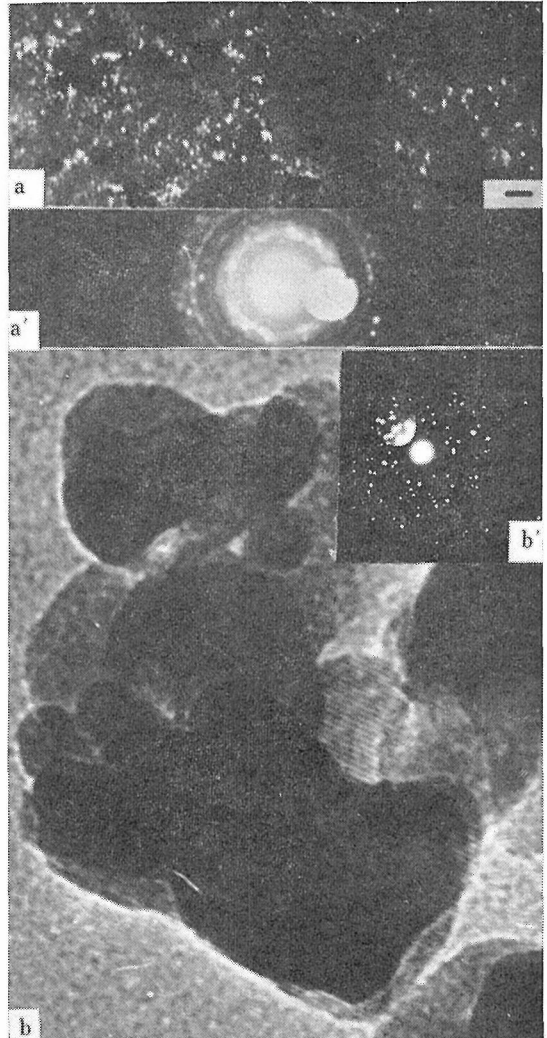


図10 摩砕処理を受けた試料の電子顕微鏡写真

(a)と(d)は試料GDの暗視野像とそれに対応する回折像で、スケールは1,000Åを示す。(b)と(b')は試料GH2の格子像とそれに対応する回折スポットで、格子面間隔は 3.16Å であり $M_{11\bar{1}}$ に対応する。

な試料の蒸発成分は質量分析の結果によると主成分は H_2O でトレースとして Cl_2 が検出された。この試料内のプロトン共鳴に基づくNMRスペクトルの微分吸収曲線のpeak幅は室温、液体窒素、液体ヘリウム温度で、それぞれ 2.4 ± 0.3 , 3.7 ± 0.3 , 3.8 ± 0.3 gaussであり、 H_2O 成分は液体窒素温度以下ではrigidに束縛されていた。これらのNMRスペクトルは H_2O 分子ではなく、 OH^- イオンに起因しているのは図11から明らか

表2 ZrO₂ 微粒子の特徴

試料	平均粒径* (Å)	平均ドメインサイズ† (Å)	有効結晶子径‡ (Å)	ひずみ	水分含有量 (wt%)
D	2000 (300, 30000)	530 (100, 1900)	460±100 (230)†	2.0×10 ⁻²	1.3±0.3
H1			100 (100)	0.1×10 ⁻²	2.0±0.5
H2	125 (40, 470)	125 (40, 470)	135 (130)	0.1×10 ⁻²	2.0±0.5
H3	240 (100, 500)	240 (100, 500)	280 (275)	0.1×10 ⁻²	2.0±0.5
GD	2000	170 (50, 410)	(145)		1.5±0.5
GH1			(115)		2.0±0.5
GH2	130 (50, 450)	130 (50, 450)	(135)		2.0±0.5
GH3	270 (100, 420)	270 (100, 420)	(290)		2.0±0.5

* 列の各行の上位の数字は平均粒子サイズ、かっこ内の数字は粒子サイズの最小値及び最大値を示す。

† 列の各行の上位の数字は平均ドメインサイズ、かっこ内の数字はドメインサイズの最小値及び最大値を示す。

‡ 列の各行の上位の数字は有効結晶子サイズ、かっこ内の数字は正方晶の 111 反射又は単斜晶の 11 $\bar{1}$ 反射の X 線回折幅から求めた見掛けの結晶子サイズを示す。

試料 D を除いた各試料の陰イオン含有量は 200°C, 10 分間前処理を行った後の減量によって示した。

である。次に、1~2 wt% の OH⁻ イオンが粒子中に at random に分布しているとすると微分吸収曲線の二次モーメントは大きくとも 0.25 gauss² 程度であるが、実測曲線から求めた二次モーメントは、7.5±0.5 gauss² であった。このことは OH⁻ イオンは格子中に at random に分布しているのではなく、粒子表面やドメイン境界近傍に濃集していることを意味している。一方、赤外吸収スペクトル (図12) の測定結果によると、H₂O 分子個有の吸収バンド (1,650 cm⁻¹) は観察されず、また 3,700 cm⁻¹ と、3,600~3,200 cm⁻¹ に強弱二つの吸収バンドが観察されることから、一部の OH⁻ イオンは孤立状態で存在するが大部分の OH⁻ イオンは水素結合をする程度に近接していること、したがって、粒子表面やドメイン境界近傍に濃集していることが明らかになった。

表面エネルギー説を始めて提唱した Garvie (1965)⁹⁾ は、本研究と同じ出発物質から得られた準安定正方晶中に H₂O 成分が含まれることは疑

問であると述べているが、本実験の結果は OH⁻ イオンの明らかな存在を実証している。

3.3 準安定 ZrO₂ の安定性

ZrO₂ の準安定相の成因及び安定性を支配する要因として、従来の不純物説では母塩の不完全分解によって ZrO₂ 格子中に残された OH⁻, Cl⁻ や SO₄²⁻ などの陰イオン不純物をあげている。しかし、その具体的機構については全く明らかにされていない。それに対し、表面エネルギー説を提唱した Garvie (1965)⁹⁾, (1970)⁹⁾ は、アルカリ水溶液中でも準安定相は安定相 (単斜晶) に転移すること、更に、99.99% の高純度の準安定相が存在することなどから不純物説を否定しており、次式によって定式化される表面エネルギーの効果により、300Å 以下の正方晶粒子は定温で平衡論的に安定に存在すると主張している。

$$G_M + \gamma_M S_M = G_T + \gamma_T S_T \quad (4)$$

ここで、 G はバルクの自由エネルギー、 γ は表面

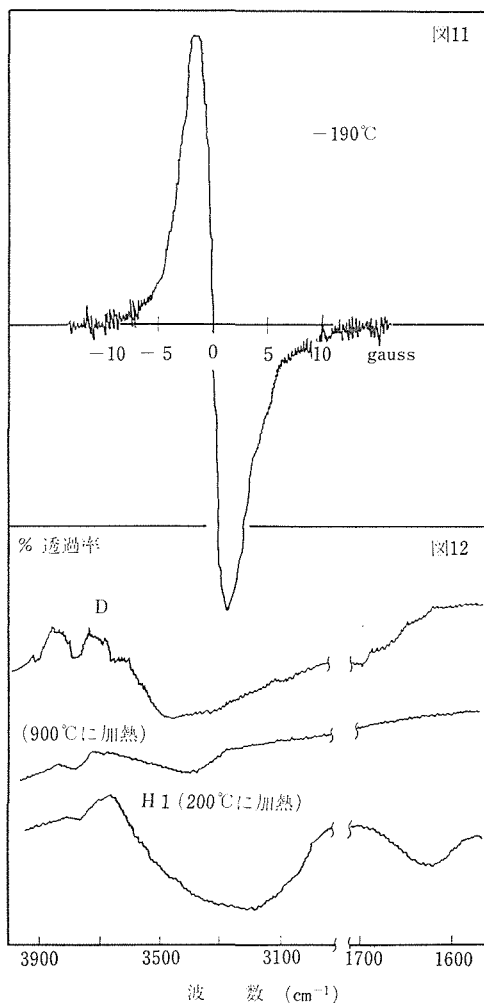


図11 準安定正方型 ZrO_2 の NMR のスペクトル

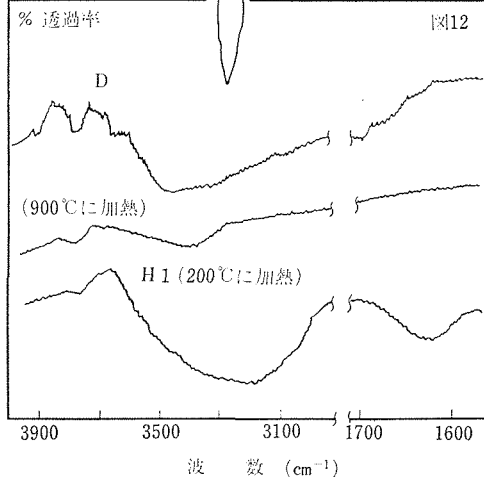


図12 準安定正方型 ZrO_2 と加熱試料の IR スペクトル

エネルギー, S は表面積で, M 及び T は単斜晶及び正方晶を意味する. 一方, ZrO_2 の準安定相は機械的な処理により単斜晶に転移することも知られているが, これに関する詳細な研究はなされていない. 本研究においては, 準安定相の機械的及び熱的転移を詳細に調べ, その転移機構及び高温正方型—単斜型転移との相関性を明らかにすることを目的とした.

3.3.1 準安定 ZrO_2 の mechanochemical な安定性⁵⁾

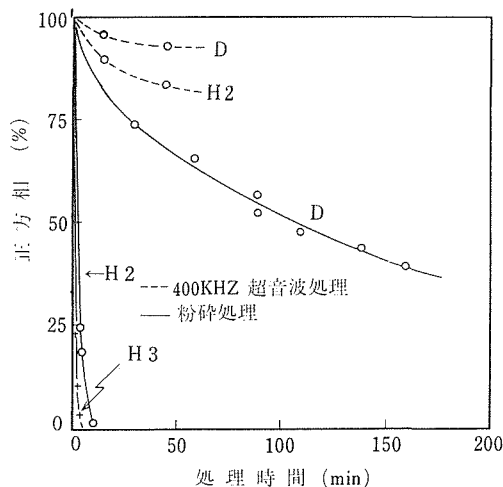


図13 準安定正方晶の転移量と機械的処理時間の関係

キャラクタライズされた試料につき, 磨砕処理及び 400 kc—超音波処理を行ったところ, 図13に示されているような結果を得た. この図は転移量をバルクの変化としてみると正方晶の単結晶微粒子の方が多結晶微粒子より極めて短時間に転移し, 更に, 大きい単結晶粒子の方が小さい単結晶粒子より短時間に転移することを示している. X線の及び電子顕微鏡の観察によると, 機械的処理によって転移した単結晶粒子は無ひずみで, 粒子の大きさは転移の前後で変化しなかった. また, 転移の中間過程においても hybrid 結晶や双晶粒子は観察されなかった. これらの結果から, 1個の正方晶単結晶微粒子は極わずかな機械的刺激によって室温で瞬間的に1個の単斜晶単結晶粒子に転移することが明らかになった. したがって, この転移は無拡散型で, 原子(イオン)の協同運動による格子変形かスリップによって転移が進行すると判断されるので, この転移はマルテンサイト型であると推定される. しかし, ZrO_2 の単結晶微粒子系において二相共存粒子や双晶粒子が見出せなかったことは, この転移が金属のマルテンサイト型転移の場合とかなり異なった面を持っていることを示している.

3.3.2 準安定 ZrO_2 の熱的な安定性

図14に 10°C/min で加熱したときの多結晶試料 D の熱変化を示した. この図に示されているように, 準安定正方晶の格子面間隔 (d_{111}) や見掛け

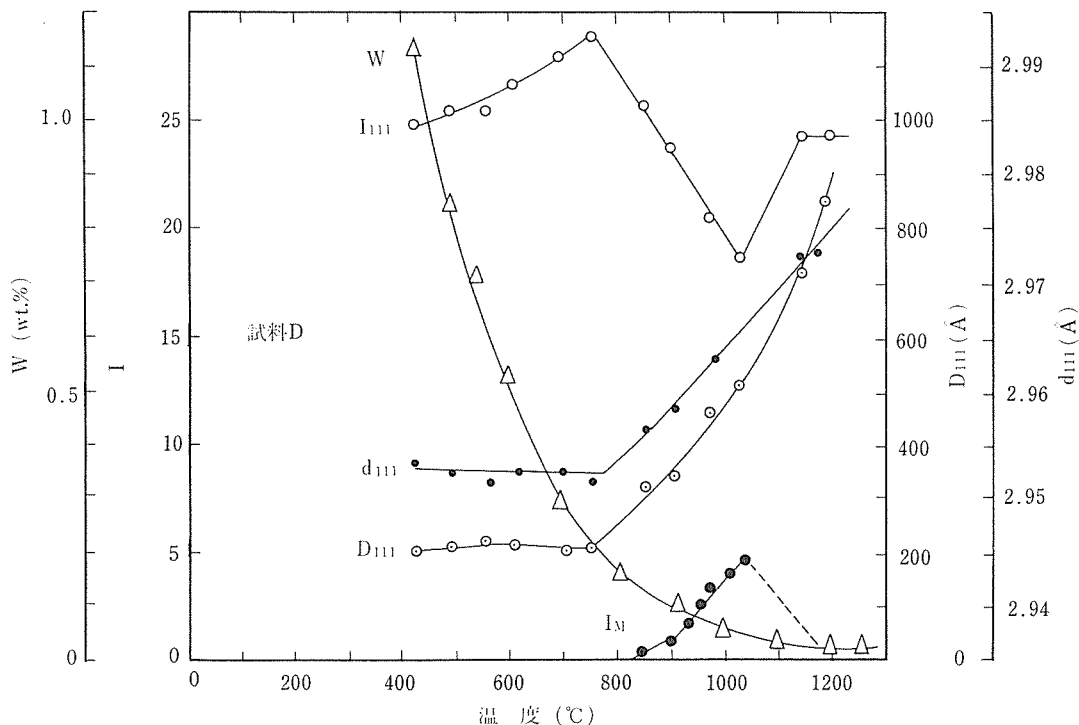


図14 多結晶質準安定正方晶の加熱変化

Wは蒸発成分含有量, I_M は単斜晶の11 $\bar{1}$ 反射のX線強度, そして, I_{111} , d_{111} 及び D_{111} はそれぞれ正方晶の111反射に関するX線強度, 格子面間隔及び見掛けの結晶子の大きさを示す.

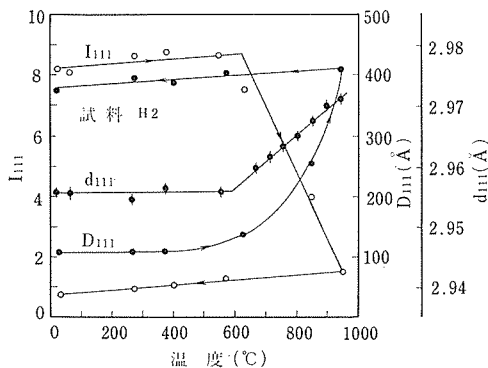


図15 単結晶質準安定正方晶の加熱変化

の結晶子サイズ(D_{111})は単斜晶の晶出温度以下ではほとんど変化しなかったが, 晶出温度以上では温度の上昇とともに急激に変化した. 同様な関係は単結晶試料H系列においても得られた(図15). ただし, 単斜晶の晶出温度はドメインサイズに依存し, H1試料(粒径100Å)では600°C, H2試料(同130Å)では630°C, H3試料(同280Å)で

は800°Cであった. d_{111} の特異な温度依存性は, 試料の結晶性には無関係であることと, 含水量が多い領域では脱水による格子収縮は本来の熱膨張によって打消されると考えられることから, 蒸発成分としての陰イオン不純物(OH^-)の濃度に関係しているのは明らかである. また, 見掛けの結晶子サイズ(D_{111})の変化は粒成長か試料のひずみの解放に起因するが, これらとともに転位の運動に結びつけることができる. 一方, 質量分析の結果, 準安定相試料中にトレースとして検出された Cl^- イオンは単斜晶の晶出温度以上で活発に蒸発を始めることが示された(図16). 以上の事柄は転位の動きやすさと準安定相の安定性, 転位の動きやすさと不純物イオンの含有量等の間に密接な関係があることを示している.

各試料に付き加熱過程のバルクの転移速度を動的に(加熱速度: 10°C/min)測定した結果, 図17の結果を得た. これらの結果を, 式(2)及び式(3)によって解析を行ったところ, 一次反応—— ln

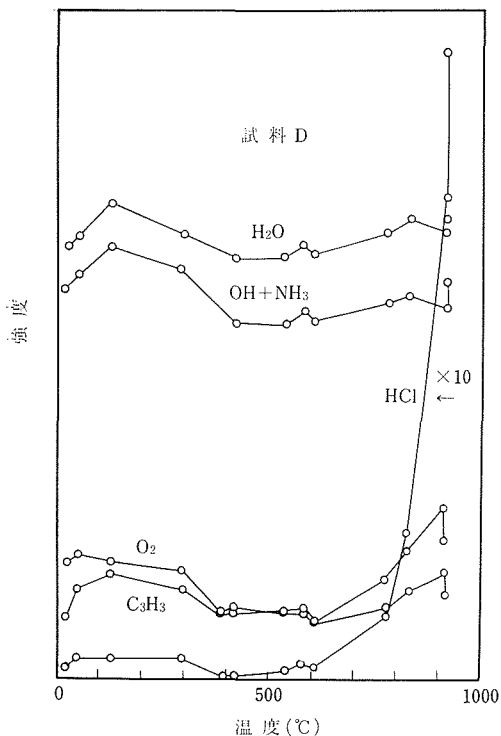


図16 多結晶質準安定正方晶の蒸発成分の加熱変化
H₂O, OH+NH₃, O₂ 及び C₃H₃ は質量分析装置の試料室内の不純物である

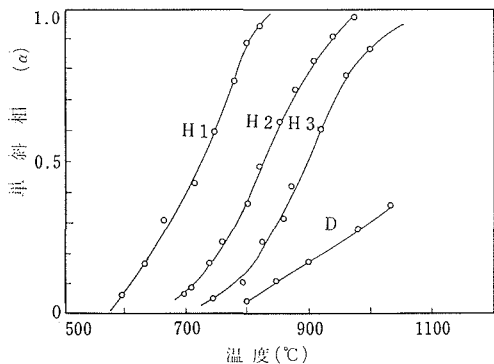


図17 準安定正方晶の転移量と加熱温度の関係
加熱速度は10°C/min である

$(1-\alpha) = A \exp(-E/RT)t$ に従うことが明らかになった (図18). 各試料の頻度因子と活性化エネルギー E の値を表3に示した. ただし, 図18において, 900°C ($\approx 0.86 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$) 付近から高

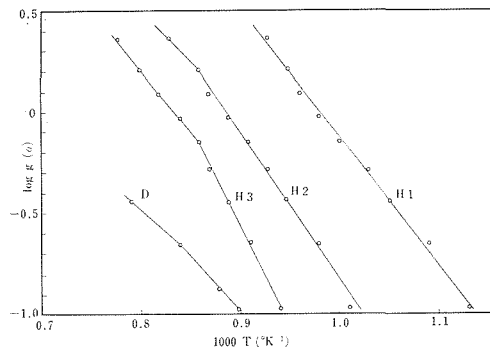


図18 $-\ln(1-\alpha) = kt$ に対応する $\text{Log } g(\alpha)$ と $1/T$ の関係

表3 準安定正方晶の加熱過程における転移速度の頻度因子と活性化エネルギー

	H1	H2	H3	D
A	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁷	10 ³
E	28	32	44	20

$$-1 \ln(1-\alpha) = A \left(e^{-\frac{E}{RT}} \right) t$$

A : 振動因子

E : 活性化エネルギー, kcal/mol

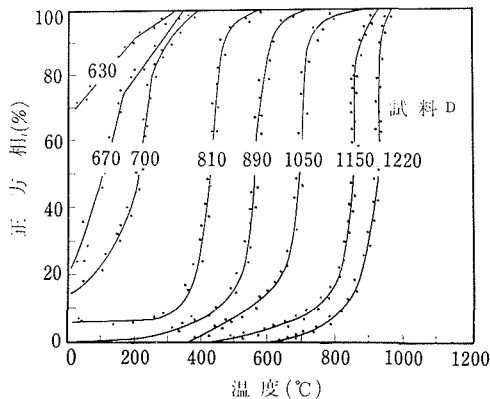


図19 多結晶質準安定正方晶の冷却過程における最高加熱温度と転移の関係

各曲線中の数字は最高加熱温度を示す. 加熱-冷却速度は10°C/min である.

温側でデータが直線から偏倚しているのは, この温度より高温になると転移速度を増大させる熱活性化効果より, 転移の駆動力としての正方晶と単斜

晶との間の自由エネルギー差が小さくなり、したがって転移速度が遅くなることに起因すると考えられる。

図19は多結晶試料Dを10°C/minの加熱速度で、図中に記入されている各所定温度まで加熱した後、同じ速度で冷却したときの冷却過程における準安定正方晶の変化の割合を示したものである。この試料は冷却速度を100°C/sec程度に速くしても、この図とほぼ同様な変化を示した。また、各runの冷却過程における準安定正方晶の転移量は時間にはあまり依存せず、主に温度に依存した。すなわち、athermal (非熱活性) 的であることが明らかになった。また図19は準安定相は加熱速度が600°C以下のときは quenchable であり得るが、600°C以上になると unquenchable な成分が増加し、1,000°C以上になるとほとんど unquenchable になってしまうことを示している。しかしながら、従来の数多くの報告は準安定相が quenchable であることを仮定して研究を行っているので、従来の報告の多くは再検討されねばならないだろう。

以上の事柄は冷却過程における準安定正方晶の転移は高温型正方晶から単斜晶への転移と基本的な性質については一致すること、したがって、mechanochemical な転移と同様に熱的な転移においても、準安定正方晶の転移はマルテンサイト型であることを示している。

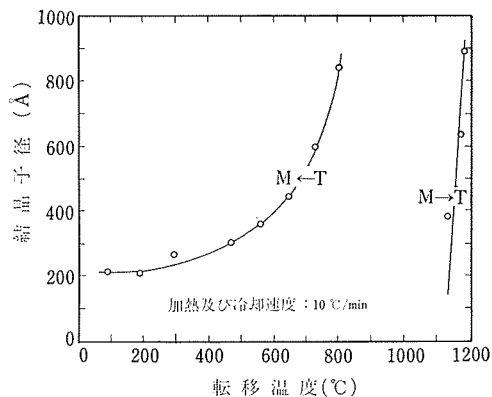


図20 多結晶質準安定正方晶の冷却過程における見掛けの結晶子の大きさとの転移温度の関係
各 run において、最も急激に転移する温度を転移温度とした。

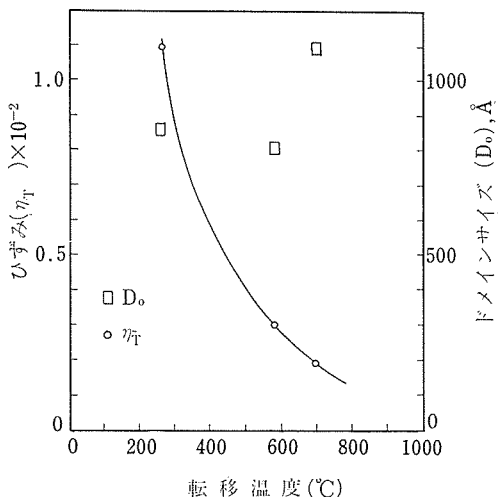


図21 多結晶質準安定正方晶の冷却過程におけるひずみ及びドメインサイズと転移温度の関係

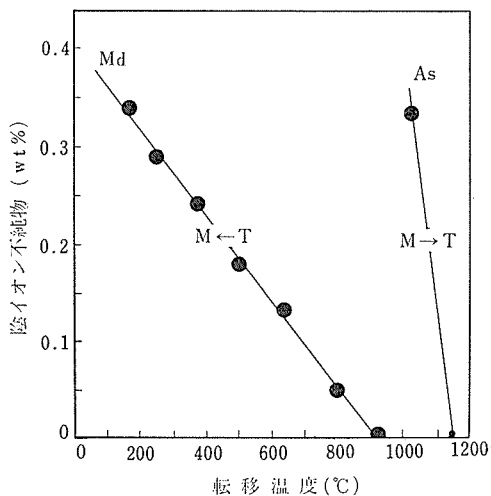


図22 多結晶質準安定正方晶の冷却過程における陰イオン含有量と転移温度の関係
Md は冷却過程において、最も急激に転移する温度で、As は加熱過程における単斜晶の転移開始温度である。

多結晶試料Dの冷却過程において、準安定正方晶の転移温度と転移直前の見掛けの結晶サイズ D_{111} の間には図20のような一対一の関係が成立した。この D_{111} の増大は、X線回折や500kV超高压電子顕微鏡によるドメインサイズの観察結果から、粒成長によるのではなく主にひずみの解放

によることが示された。したがって、多結晶試料の場合、準安定正方晶の転移温度はひずみが大きいほど低いという結果が得られた(図21)。また、この転移温度は陰イオン不純物含有量との間にも明瞭な相関性があり、転移温度は含有量が多いほど比例的に低くなった(図22)。

3.3.3 準安定正方晶の安定化機構

熱力学的平衡論としての表面エネルギー説から求められた正方晶の室温における最大臨界サイズは約 300\AA であるが、それより非常に大きい $1,000\text{\AA}$ 以上の正方晶粒子や単斜晶の最小臨界サイズ (300\AA) 以下の 100\AA 程度の単斜晶粒子が比較的安定に存在し(表2)、また、単斜晶から正方晶への転移温度は $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$ で、陰イオン不純物含有量や粒子サイズにあまり大きく依存しない(図10, 図22)。これらの実験事実は表面エネルギー説では説明できない。一方、準安定正方晶の転移は高温型正方晶の場合と同じマルテンサイト型であるので、準安定正方晶の存在理由は高温型正方晶の熱履歴現象の拡張としてとらえるのが妥当であろう。

マルテンサイト型転移は一般に不均一核生成で転位や粒界、そして積層欠陥などが核発生サイトと考えられ、転位論モデルによって議論されている。 ZrO_2 の準安定相の場合、転移は単斜晶の成長過程ではなく核生成過程に支配されているのは明らかである。一方、転位は一般に不純物や粒界、その他の欠陥と相互作用をもち安定化することが多い。したがって、 ZrO_2 の準安定相の場合、本来核生成に寄与しうる転位や粒界は、今までの実験結果から判断すると、 OH^- や Cl^- イオンなどの陰イオン不純物によって安定化されており、その安定化の程度はその不純物濃度が高いほど大きいと推定される。

単結晶の場合、粒子径が数百 \AA 以下になると粒子が小さくなるほど転位は不安定になる。したがって、mechanochemical な実験において、機械的刺激としての外部応力によって数百 \AA の微小ドメインの中に新たな転位が導入され、そのために核発生が容易になり瞬間的に転移したと考えられる。しかし、粒界は転位の運動やドメインの体積変化に対して抵抗力として作用するため、多結晶試料は単結晶試料に比べて、機械的処理に対して

安定なのであろう。

試料を加熱していくと OH^- や Cl^- イオンが蒸発し、転位や粒界近傍の不純物濃度が低くなるので、転位や粒界に対する陰イオン不純物の拘束力が次第に弱まり、したがって準安定相は等温的転移を始めると考えられる。このときの転移速度が一次反応で示されることから、この反応の律速過程はやはり核発生過程であろう。このことから個々のドメインで1個ずつの核発生が、バルクとしては random に起こると推定される。また、小さい粒子の方が転移の活性化エネルギーが小さく、転移開始温度が低い。これは、この温度と陰イオン不純物含有量との間に明確な関係がなかったことから判断して、表面エネルギーの寄与のために小さい粒子ほど焼結作用が活発になり、更にサイズ効果による転位の不安定性の増大のために、核発生も容易になると考えられる。

冷却過程において、単結晶試料は除々に単斜晶に転移したが、多結晶試料はある温度範囲で急激に転移した。この差異は多結晶試料の粒子サイズの方が単結晶試料のものよりはるかに大きいことによると考えられる。すなわち、多結晶試料においては、1個のドメインが転移を起すとその影響は周囲にも及ぶので自触作用的に粒子全体が転移すると推定される。

マルテンサイト型転移では、モデル的には核が臨界サイズまで成長する場合、種々の抵抗力があるためそれに打勝つだけの転移の駆動力(母相と転移相との間のギブスの自由エネルギー差)を必要とし、したがって、athermal 的な熱履歴現象が現れると説明されている。Lightstone (1967)¹⁰⁾ は転移の抵抗力は主に塑性変形をするのに必要な仕事に起因し、この仕事は母相の降伏応力に比例するという一種の転位論モデルを提案した。一般に、不純物濃度や加工歪が大きいほど降伏応力も大きくなるので、このモデルに従えば、冷却過程における準安定正方晶の転移温度が陰イオン不純物濃度やひずみが大きい場合ほど低くなることが定性的には理解される。しかし、定量的な、また原子論的な核生成機構の解明は今後の問題であろう。

3.4 準安定正方晶と高温型正方晶の相転移の対比

3.4.1 単斜型単結晶を出発物質にした場合

ZrO₂ の高温正方型→単斜型転移はブリットルな化合物におけるマルテンサイト型転移であること、マルテンサイト型転移の中では最も高温の Ms (正方晶の転移開始温度: 1,020°C) 点をもつこと、そして順方向(正方型→単斜型転移)及び逆方向(単斜型→正方型転移)とも大きな athermal 領域と熱履歴現象 (前者の転移温度領域は 1,020~900°C, 後者の場合は 1,150~1,220°C) を示すことなどが特徴とされてきた。

しかしフラックス法で合成した cavity や crack のない完全に透明な 1 個の数 mm 径の ZrO₂ 単結晶(単斜晶)から得られた転移曲線は図23に示すように全く温度幅を持たず瞬間的に転移が完了することを示した (図では 0.2°C 程度の幅を有しているが、加熱過程の転移は吸熱反応なので単斜晶の転移開始温度 (As) より低温で転移は完了する)。このことは quench した結晶の光学顕微鏡観察からも確認された。更に、約60個の単斜型単結晶の As 点のヒストグラフは図24に示すようであった。このヒストグラフは粉体の転移曲線の形と近似的に一致すること、As 点是个々の結晶によってかなり異なることなどから、数十度の温度範囲にわたる athermal な転移現象は、hybrid 結晶のように構造的に coherent な関係を保ちながら二相

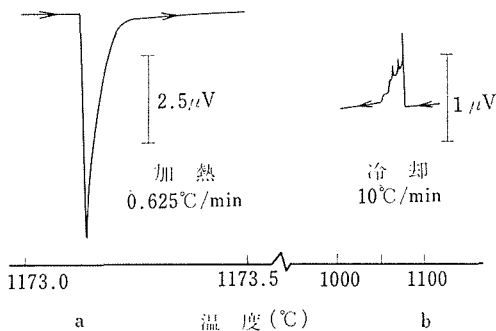


図23 ZrO₂ の正方型-単斜型転移の DTA 曲線 (a) は一個の単結晶の単斜型→正方型転移を示し、(b)は(a)に続く正方型→単斜型転移を示す。

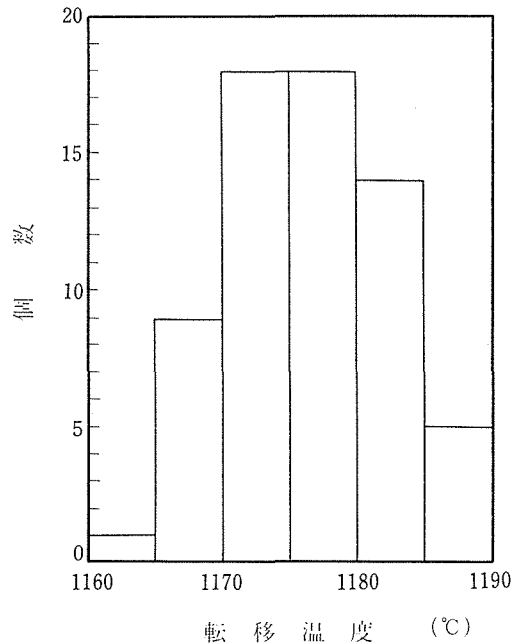


図24 最初の加熱過程における単斜型単結晶の転移温度の分布

が共存することに起因するのではなく、主に個々の結晶粒子又はドメインでおきた転移が集積した結果、発生する現象であるのは明らかである。

一般に転移に伴って結晶は不透明化したが、その際結晶の中には (cavity のない単結晶では例外的に)、細分化されるものもあり、また、結晶が細分化されなくても段階的に転移が進行するものも認められた。これらの実験事実、最初の単斜型→正方型転移で単斜型単結晶は crack が入り多結晶化することを示している。したがって、このような比較的大きな結晶では格子変形に伴うひずみ (Bain ひずみ) は特定の habit plane や slip ないしは双晶だけでは完全に解放されず転移の進行とともにひずみは蓄積されるが、このひずみはある程度以上に大きくなると crack の導入によって解放されると考えられる。crack が入ると転移に伴う歪場の影響 (自触作用) を受けない領域が生じたり、また、そのような状況下では転位密度が非常に増大し転位の安定化 (一種の加工硬化) が起ることも予想される。このような領域が存在すれば出発物質が単結晶であっても athermal 現象が現れるであろう。転移に伴うひずみの

大きさと crack の入り方や加工硬化現象は結晶の大きさ以外に単結晶（母相）中の転位密度やその他の欠陥状態と密接に関係するようである。

1 個の単斜型単結晶を出発物質にしたときの順方向の転移曲線は図23(b)に示すように、幅の広い転移温度領域を示し、この領域では athermal 的であった。しかし、この転移は試料が加熱過程の A_s 点で多結晶化しているにもかかわらず部分的には突発的であることから判断して、正方形単結晶の転移も自触作用が強く、基本的には転移温度に幅がないと思われる。一方、この試料の A_s 点は従来の報告（最高： $\sim 1,020^\circ\text{C}$ ）よりかなり高温で $1,100\sim 1,070^\circ\text{C}$ であった。この試料に限らず一般的特徴として、 A_s 点は $1,050\sim 1,220^\circ\text{C}$ で試料によってそれほど大きく変化しなかったが、 M_s 点は試料によってかなり大きく異なり粉末試料の場合は M_s 点が 920°C 程度のものもあった。このことは順方向の転移の方が逆方向の場合よりもより構造敏感であることを示しているのであろう。1 個の単結晶を出発物質にしたときの recycle 過程では両方向の転移とも広い athermal 領域を持っているが、これらの転移曲線（DTA 曲線）は各々の方向についてかなりの程度再現性があることから判断して、転移を二回以上転移 recycle させても結晶のドメインの大きさやドメイン相互の coherency はかなり保存されるようである。

最近、Bansal 及び Heuer (1972¹²), 1974¹³) は ZrO_2 の単斜型単結晶を出発物質にした recycle 過程において、母相と転移相の方位関係や habit plane を研究し、マルテンサイト型結晶形態論による理論的解析結果は実験的観察結果と良く一致することを示し、 ZrO_2 の転移がマルテンサイト型であることを理論的に始めて証明した。しかし、彼らの試料は、本実験結果に基づいて判断すれば、完全な単結晶試料でないことは明らかで、単結晶に関する同様な研究は今後の研究課題である。

3.4.2 準安定正方晶と高温型正方晶の転移の関係

準安定正方晶と高温型正方晶の単斜晶への転移はともにマルテンサイト型であるため本質的には同じものであるはずであるが現象的には非常に異なっている。この原因として、(1)不純物、(2)粒子（ドメイン）サイズ、(3)粒界の有無、(4)転位やそ

の他の欠陥状態等の影響が考えられる。

(1) 不純物の影響

準安定相の場合、 OH^- や Cl^- イオンなどの陰イオン不純物をかなり含有している。これらの陰イオン不純物は不安定で、母相中の転位や粒界に濃集しやすい。したがって、転移の核発生に寄与する欠陥を安定化し、転移温度をさげる効果が非常に大きい。それに対し、陽イオン不純物の多くは微量 ($< 1\sim 2\%$) の場合 ZrO_2 と安定な固溶体を形成しうるので特に転位や粒界に濃集する必要はなく、転移の核生成に対しては陰イオン不純物の場合ほど敏感には作用しないであろう。高温型正方晶の場合、陰イオン不純物の含有量は、存在するとしても非常にわずかで、準安定相の場合と比較したとき、その影響は小さいと思われる。

(2) 粒子（ドメイン）サイズの影響

数百Å以下の微粒子になると、粒子サイズが小さくなるほど転位などの二次元以上の欠陥は不安定になり、活性な欠陥の存在確率は低くなる。したがって、核発生が困難になり、転移温度がさがる。準安定相の場合、数百Å以下の微粒子が得られるが、高温相の場合は焼結作用が起きてしまうため、一般に粒子サイズは大きい。粒子の中に転移核が発生するとそれに伴う歪場の影響は物質の硬さによって異なるが ZrO_2 のようなブリットルな物質では弾性歪が起りにくく広範囲にわたって協同現象的に転移が起るであろう。したがって、微粒子になると単結晶→単結晶で転移が起り、マルテンサイト型特有の表面変形が現れにくくなると考えられる。事実、数十 μm 以上の高温相粒子には表面変形が観察されるが、数百Å以下の準安定相粒子には表面変形が観察されず、単結晶→単結晶で転移が起る。

(3) 粒界の影響

多結晶粒子の場合でも1個のドメインが転移するとその体積変化の影響は周囲のドメインにも及ぶため、自触作用効果は存在する。しかし、多結晶粒子では周囲から作用する応力の結晶軸に対する方向はドメインによって異なり、また、母相と転移相の間には一定の格子間対応が成立しているはずなので、隣接しているドメインが転移しても自触作用的には転移しないドメインも存在する。

このような場合、見掛け上二相共存し、athermal

現象が現れるであろう。したがって、準安定相も高温相も粒界の有無は転移現象に大きな差異をもたらすはずである。多結晶体に対する自触作用の影響は致密な焼結体の方が、結晶性の悪いものより強く、バルクの転移温度幅は前者の方が狭いことが予想される。準安定正方晶の方が高温相より athermal 領域が広いことは、以上の事柄と粒子サイズが小さいことに起因するのであろう。

一方、準安定正方晶の加熱実験は、粒界は核発サイトとして作用する可能性を示している。高温相の場合もその可能性は考えられる。

準安定相は熱処理をしない場合は quenchable であるが、熱処理をすると転移温度が非常に変化し、athermal 転移以外に等温転移も示す。これらの現象は、高温相が完全に unquenchable であり、また、等温転移を示さないことと対照的である。準安定相のこれら特異な現象は要因(1)、(2)、(3)及び(4)が熱処理によって、また、経時的に変化することに起因するのは明らかである。

3.5 今後に残された問題

準安定正方晶の成因に関しては今のところ全く推定の域をでない。

準安定正方晶の安定性に関しては、主に現象面に重点をおいた研究を行った。今後は、高温正方形-単斜型転移も含めて高温下の超高压電子顕微鏡観察や高温 X線回折(単結晶法)などにより、また、マルテンサイト型転移(転位)論に基づい

て、理論及び実験面からの体系的研究が必要であろう。具体的には、①Cl⁻イオンやその他の不純物と転位や粒界との相互作用の内容、②不純物、ドメインサイズ、粒界、粒子サイズと表面変形、転移に伴う歪場及び自触作用との実体的関係、③核生成機構の解明などがあげられる。

参 考 文 献

- 1) 三橋武文, 1972年度日本化学会シンポジウム“Metastable Tetragonal Zirconia の生成と加熱変化”
- 2) T. Ozawa, J. Thermal Anal. 2 301 (1970)
- 3) V. Satava and F. Skvara, J. Am. Ceram. Soc. 52 591 (1969)
- 4) J. Livage, K. Doi and C. Mazières, J. Am. Ceram. Soc. 51 349 (1968)
- 5) T. Mitsuhashi, U. Tatsuke, and M. Ichihara, J. Amer. Ceram. Soc. 57 97 (1974)
- 6) G. Katz, J. Am. Ceram. Soc. 54 531 (1971)
- 7) K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc. 49 286 (1966)
- 8) R. C. Garvie, J. Phys. Chem. 69 1238 (1965)
- 9) R. C. Garvie, “High Temperature Oxides” A. M. Alper ed. Part II, Chapter 4, Academic Press, 1970
- 10) J. B. Lightstone, Acta Met. 15 25 (1967)
- 11) T. Mitsuhashi and Y. Fujiki, J. Am. Ceram. Soc. 56 493 (1973)
- 12) G. K. Bansal and A. H. Heuer, Acta Met. 20 1281 (1972)
- 13) G. K. Bansal and A. H. Heuer, Acta Met. 22 409 (1974)

4. ZrO₂ の相転移に関する研究

4.1 相転移の概要

ZrO₂ には1気圧下で単斜, 正方, 立方晶系が存在する. 立方晶系は非常に高温で存在し且つ急冷できない. この報文では比較的研究しやすい単斜(Mと略記)→正方(Tと略記)晶系の無拡散変態を研究対象として選ぶ. この相変態は従来ゲルから作成した ZrO₂ 粉末で調べられてきたことが多く, ZrO₂ の作成方法によって転移温度, 熱ヒステレシス, 変態熱などに変化がある. 1,500°C 以上に加熱した ZrO₂ 粉末では多くの場合 1,150°C 前後で M→T の相転移が開始し, 100°C 位の M と T の共存温度域が認められる. T 相は冷却の際約 1,050°C で T→M の変態が開始し, 100~200°C の間, 二相が共存している. 共存温度では M と T の量比は温度のみに依存し, 時間には依存しない. このように ZrO₂ の相変態は大きな熱ヒステレシスと二相共存の広い温度域で特徴づけられている.

4.2 研究の歴史的展望

1950年から1970年にわたり, 上述のような相変態の特徴や細部の現象が研究されてきた. 特に Wolten (1963)¹⁾ によって相変態の特徴が述べられ, その解釈が合金に見られるマルテンサイト変態の考え方をを用いて行われた. すなわち一つの ZrO₂ 粒子に二相が広い温度域に共存するのは, 二相が共存することによって生成したひずみが原因と考えた. マルテンサイト変態としての ZrO₂ の相変態はその後多くの研究者によって研究された. 特に Fehrenbacher and Jacobson (1965)²⁾ は M→T の相変態に伴って表面変形が発生し, それが急冷されること, また変態速度が極めて速いことを見出している. また Bailey (1964)³⁾ は加熱装置を付けた電子顕微鏡下で相変態に伴う変化を種々観察している. 特に単結晶の正方 ZrO₂ が細かな双晶を持つ単斜 ZrO₂ に変態する過程を直接

観察している.

以上のようなマルテンサイト変態として ZrO₂ の相変態をみる人々に対し, Grain and Garvie (1965)⁴⁾ や Patil and Subbarao (1970)⁵⁾ 等は hybrid crystal の形成を強調している.

今までの研究の多くは, ZrO₂ として粉末の ZrO₂ の集合物を用いている. その研究手段も DTA や高温 X 線であり, 粉末 ZrO₂ の Bulk としての性質のみを測定している場合が多い. したがって一つの粒子に二相共存することや, hybrid crystal が形成されるということは何ら自明のことではなく, Ono (1972)⁶⁾ が指摘したように一つの小さな粒子で二相が共存しないとして, すべての現象は合理的に説明できる.

4.3 従来の研究データの問題点

従来の多くのデータのうち, 説明が合理的になされていないものがいくつかある. それらを次にあげてみる.

(1) ヒステレシスの履歴効果が認められることがある. 相転移開始の温度が一回目のサイクルと二回目のそれと相違する.

(2) ゲルから作成した ZrO₂ では熱処理の温度により, 相転移開始温度が著しく違う.

(3) 十分高温に処理した ZrO₂ であっても, ZrO₂ の物性の微妙な差により相転移開始温度 T_c が違う. このため研究者によって T_c が違っている.

(4) 焼結体の ZrO₂ では M と T の共存温度幅が 5°C 位のことが報告されている. 一般に M と T が 100°C 位共存するとされることと矛盾している.

(5) Bailey (1964)³⁾ によると, 一つの粒の ZrO₂ について, 平衡的に二相が共存する状態を観察できなかった.

なお, 焼結体の ZrO₂ では二相が共存するのは電気抵抗の測定から知られている. しかしながら一つの粒の ZrO₂ に二相が共存していたか不明で

あるし、粒子の境界面で一定の方位関係なしに接しているTとMの相をマルテンサイト変態理論では二相共存とはいわない。すなわちマルテンサイト変態では一定の方位関係を示す二相が晶壁面(habit plane)で接する場合を問題としている。

従来の ZrO_2 の相変態に対する解釈の最大の問題点は、マルテンサイト変態の考え方の適用が極めて不正確であった点にある。なぜなら、マルテンサイト変態では粉末($100\mu\phi$ 以下)の試料については、一つ一つの粒子により種々の性質が違ふことが強調されている。にもかかわらず ZrO_2 粉末ではこの点が全く考慮されていない。特に微粒子を取扱う場合には粒子間の相違が強調される必要がある。このような考えはしかしながら自明のことではないようで、直ちに受け入れられる考えではなかった。

筆者は次のような考え方をすれば今までの ZrO_2 の相変態の複雑性は合理的に解釈できると考えた。

(1) 構造敏感性の性質が多くの現象を支配している。化学平衡温度にも大きな影響を与える。

(2) 比較的小さな粒子の ZrO_2 では一つ一つの粒子で二相共存しない。すなわち単結晶が単結晶に瞬時に変態する。

(3) 変態の伝播は広範囲に及ぶ。したがって焼結体の ZrO_2 で見掛けの二相共存温度幅が $5^\circ C$ 以下の現象が起つてよい。

以上の考え方をを用いると、従来の ZrO_2 (微粒子や焼結体の ZrO_2) の相変態に見られる複雑な現象を説明できる。この考え方を具体的に示すため、フラックスで合成した単結晶(以下合成単結晶と呼ぶ)を用いて、その集合体あるいは1個の結晶を用いて、 ZrO_2 の相変態の研究を行った。その結果、多くの点について従来のデータとは違うものが得られた。その一部をここに述べたい。

4.4 単結晶 ZrO_2 に見られる相変態

Borax をフラックスとして用いた合成単結晶(大きさは $40\mu \times 40\mu \times 1mm \sim 60\mu \times 60\mu \times 2.5mm$ に及ぶ)の個々の結晶を用いてDTAにより(昇温・降温速度 $2.5^\circ C/min$)相変態温度を求めた。13個の結晶について測定したが1個はピークが出現しなかった。12個の各結晶については、ピーク

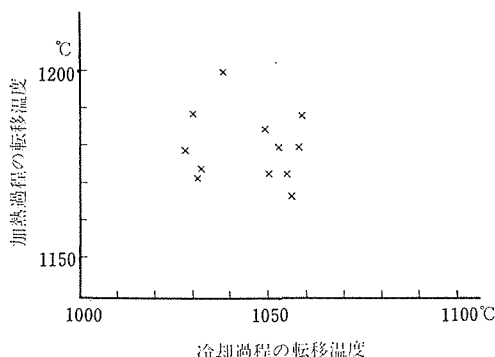


図1 単結晶12個の相転移温度

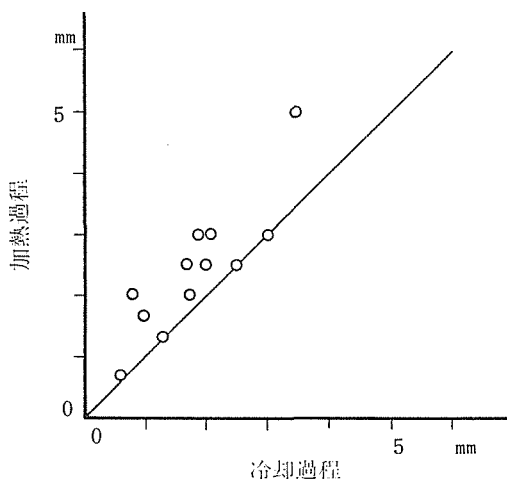


図2 加熱及び発熱ピークの高さ

が昇温で一つ、降温で一つの計二つが認められた。ピークはパルス的なもので転移の起る温度幅は事実上なく、瞬時に転移が大部分終了したことを示している。12個の結晶についてのデータを図1に示した。この図から明らかなように個々の粒で転移温度が違い、その違いは $30^\circ C$ 以上である。また昇温、降温でのDTAのピークの高さは、図2に示されているように昇温のときの方が高い。これは降温のときには単結晶が多結晶に変化し割れ目が入っているので、 $T \rightarrow M$ の変態は全体が瞬時に終了せず、一部分が変態しないため転移熱が $M \rightarrow T$ の場合のそれより小さくみえるためと考えられる。12個の結晶を二回目の相変態サイクルをさせると、DTAにピークは認められない。単結

晶が多結晶になり、一つの変態領域が小さくなり、DTAに感じられるほどの転移熱が瞬時に発生できなくなったためである。

DTAの感度の問題や図2のような関係があるのでDTAでパルスの一つのピークがあることは相変態が ZrO_2 の結晶全体にわたり、瞬時に終了したことの完全な証拠にならない。多くの単結晶について昇温の際二相共存が数秒以下で実現され、その時の温度は転移開始温度より低い(吸熱反応が起っているため)ことが単結晶の電気抵抗の測定から明らかにされている⁷⁾。なお、二相が $1^\circ C$ 以上の温度域について共存することがあることも、電気抵抗の測定から明らかにされている。

4.5 表面変形

電子顕微鏡下の観察から晶壁面の存在をBaileyは否定した。しかし二相が共存している状態(変態の進行中、あるいは平衡的な二相共存)での ZrO_2 の方位関係の観察は十分とはいえないようである。筆者は、 $M \rightarrow T$ の相変態に伴う表面変形が急冷されることを利用して、大きな単結晶(双晶結晶)、 $1 \times 1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 位の大きさを加熱し、表面変形を観察した。相変態が起り結晶の表面が変形するとこの部分は白色化する。したがって全体がT相に変態した結晶は全体が白色化している。すべての結晶は $1,180^\circ C$ 以上で加熱すると白色化していた。 $1,160^\circ C$ 以下では元のままで、相変態は起っていない。 $1,160 \sim 1,170^\circ C$ では全く変態の起っていない結晶、全体が白色化し全体が相変態した結晶、それにごく一部分のみが白色化(相変態)し、他の部分は元のまま(変態せず)の結晶が得られた。最後のものは二相共存していた結晶である。二相共存していた結晶を室温でみると、白色化した部分は結晶全体が白色した場合と同様な表面変形が認められ、相変態が行われなかった透明部分では白色化した部分の境界部以外は何の変化もない。境界部分には、細かな双晶が発達していることが多い。また境界部分には割れ目の発達することが多い。しかし割れ目のないこともある。これは $5,000$ 倍のE PMAの反射及び二次電子線像で確認してある。この二相が接する境界線は、(表面変形した部分と平坦な部分の境)ははじめの単斜晶系 ZrO_2 のC軸に垂直か平行であ

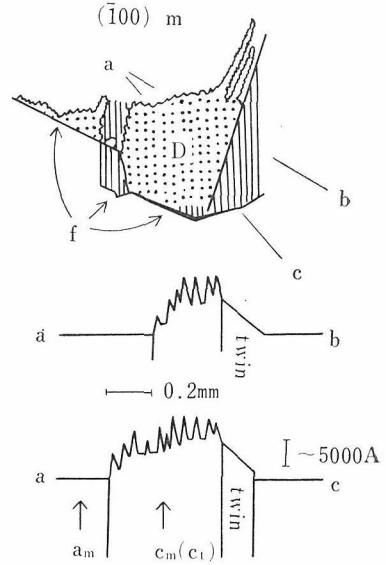


図3 模式的な表面変形の形態

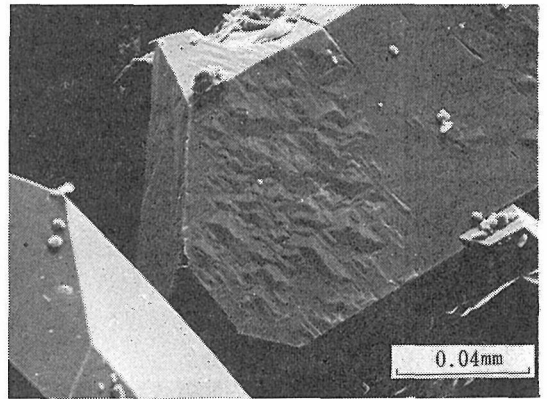


図4 表面変形した ZrO_2 結晶の走査型電顕写真

る。すなわち一定の方位関係がMとTの間に見られた。これは晶壁面の存在を明示している。

表面変形した部分(白色化している部分)と透明な結晶の部分が共存している、すなわち二相が共存していた結晶の観察例を図3に示した。最上部は平面図であり、Dの領域は表面変形している部分である。この部分は多数の小さな凸部の集合から形成されその高さは約 $5,000 \text{ \AA}$ 以上に及ぶ。

単斜 ZrO_2 中に生じた双晶はハッチで示されている。割れ目 (f) は表面変形の程度が大きいところに生じ、小さいところにはない。このことは割れ目が表面変形の発生 (M→T の変態に伴う) に伴って形成されたことを示している。この表面変相をきる割れ目も普通にあるので、割れ目は変態に伴って必ずできたことになる。

表面変形した部分の具体的な像は図4に示した。この結晶は全体をT相にした結晶である。小さな凸部は集合体を形成し、合成単結晶の (100) と (110) 面に認められる。比較的平坦な部分も発達しているが、この部分の正方晶系 ZrO_2 は凸部を作った正方晶系 ZrO_2 とその結晶構造の方位関係が違っていたため表面変形の形態が全く異なっていると思われる。M→Tの際、正方晶系のC軸は単斜晶系の c, b, a* 軸のそれぞれに平行となり得るのである。

以上の研究方法ではT→Mの相変態に伴う諸現象が解明できない。このためフラックス (Borax と PbF_2) を用いて高温で正方晶系 ZrO_2 を合成し、これを急冷して諸種の観察を行った。結晶の形態 (測角による) からみて、1,160°C 以上で合成した ZrO_2 は正方晶系であり、1,120~1,130°C では単斜晶系 ZrO_2 が生成した。合成した正方晶系 ZrO_2 は室温ではごくまれに単結晶の単斜晶系 ZrO_2 であるが大部分は双晶していた。双晶面の間隔は広く、合金のマルテンサイト変態の多くにみられる極めて細かい (電顕でみられる) 双晶ではない。表面変形は認められず、割れ目も入っていない。単斜 ZrO_2 のC軸は常に正方 ZrO_2 のC軸に一致していた⁹⁾。

4.6 構造敏感性の性質について

4.6.1 単斜晶系と正方晶系の ZrO_2 の化学的平衡温度について

1,120°C でフラックスを蒸発させて合成した ZrO_2 は単斜晶系の形態を持っている。この温度でM→Tの相変態が開始する ZrO_2 粉末は普通であり、これは1,120°C では正方晶系が安定であることを示している。この一見矛盾するデータは ZrO_2 結晶の作り方によって単斜-正方 ZrO_2 の化学平衡温度が変化することを示している。合成単結晶ではT→Mの相変態が1,100°C で起ること

がある。この温度はゲルを1,200~1,500°C に加熱して作った ZrO_2 粉末のM→Tの相変態開始温度 (1,120~1,140°C) に近い。

化学平衡温度や熱ヒステレシスが合成単結晶や作成条件の違う ZrO_2 で著しく相違するのは、微量の不純物や構造的欠陥の濃度や性質が単斜晶系と正方晶系の ZrO_2 の ΔG に大きな影響を与えているためと考えられる。

4.6.2 粒径と相変態開始温度 (Tc)

欠陥構造に伴う結晶構造のひずみは Tc にも影響を与えていると推定される。すなわち個々の合成単結晶で、Tc が 50°C 位違うのは個々の単結晶ごとに核生成の場所の構造が相違するためであろう。結晶が小さい方が大きいものより、核生成の場所の多様性が小さいと思われる。結晶の大きい方が多くの多様な欠陥構造を含んでいると推定される。合成単結晶の小さな結晶の集合体では、DTAのピーク幅は約80°Cであり、大きな結晶の場合は20~40°Cとなる。また細かな ZrO_2 粉末や粉砕した合成 ZrO_2 結晶では約100°Cのピーク幅がみられる。この事実は、1個の ZrO_2 粒子がより小さい方が Tc の変化幅がより大きいことを示している。合金のマルテンサイト変態では粒径が小さくなると相変態しなくなる、あるいは Tc が著しく変化することが知られている。

一度相変態を経験した単結晶の ZrO_2 は多くの細かい (~1 μ 幅以下) 双晶と割れ目が入る。このため新しい構造的欠陥が多量に導入されたと推定される。このような結晶の集合体を再び加熱し、M→Tの Tc を求めると、Tc は低温側に多少移動し、DTAのピーク幅は最初のその半分以下になることが多い。すなわち一つ一つの結晶の Tc が似てきた。これは導入された欠陥が新しい核生成の場所になるため、お互いの結晶間の欠陥構造の性質が類似してきたためである。T→Mの相変態では Tc の変化やDTAのピークの形の変化はM→Tのそれらの場合よりずっと著しい。(Tc の変化は 30°C位ある)。

4.6.3 ゲルから作成した (Zr, Ce)O₂ について

上述のように合成単結晶の間で色々の性質が著しく相違するが、ゲルから作成した ZrO_2 や (Zr, Ce)O₂ では熱処理の仕方に対応してその結晶中の構造的欠陥や化学的不純物の量や性質が極め

て変化に富むと思われる。この例として ZrO_2 に 9 モル% の CeO_2 を固溶した物質をゲルから作成し、1,400°C と 1,320°C で加熱処理をし、それぞれの転移熱 ΔH を DSC で測定した。それらは 0.80, 0.68, 0.46 kcal/mole であった。同じ温度、同じ条件で熱処理しても、ゲルの作成方法によって ΔH が相違していた。ただし T_c (M→T) については (約 530°C) 著しい変化は認め難い。

以上のように 1,300°C 以上に加熱し、粒径も 10μ 以上に成長した (Zr, Ce) O_2 であっても、欠陥構造に関する性質は熱処理の温度だけでなく、結晶粉体の作成方法に依存し、 ΔH の値の大きな変化をもたらしている。

4.7 相変態の伝播の仕方

合成単結晶の単斜 ZrO_2 を正方 ZrO_2 にした後室温に冷却すると、すべての結晶は白色化し、(薄い小さな結晶を除く) 細かい双晶をした多結晶の集合体となっている。合成の正方 ZrO_2 を室温で観察するとこのようことは起っていないから、細かな多結晶は M→T の相変態に主な原因がある。単斜 ZrO_2 中に新しくできる正方 ZrO_2 の c 軸は単斜 ZrO_2 の a^* , b, c 軸に一致する三つの場合がある。したがって M→T の変態に伴い、核生成の場所の数だけの多結晶体が形成され得る。しかも核生成の場所はある部分の相変態の進行に伴い、その周辺部に新しく次々と導入されることが考えられる。すなわち 1 個の核生成位置が活性化し、正方 ZrO_2 が成長していくと、その周辺の単斜 ZrO_2 にひずみが発生し、双晶やすべり面ができたり、潜在的に存在した核生成の場所を新たに活性化させる。その結果新しく正方 ZrO_2 が成長する。この現象が短時間に次々と起る (自己触媒効果) と結晶全体、あるいは一部分が色々の結晶方位を持った正方 ZrO_2 の細かな集合体に瞬時に変化する。この際できる正方 ZrO_2 の大きさは表面変形の一つの単位 (図 4) から推定可能である。多くは $10 \times 10 \sim 15\mu$ の方形又は長方形の形をし、高さは 1,000~5,000 Å である。1,000 Å の高さが生じるには、約 4μ の長さの単斜 ZrO_2 が正方 ZrO_2 に変化するればよい。おおよそ $400\mu^3$ の正方 ZrO_2 が多数集合している結晶体が M→T の相変態に伴って生成した。

自己触媒効果は瞬間的に単結晶全体に起ることが多いが、まれに (合成結晶の作り方によってはしばしば) 単結晶の一部分のみが変態し、転移が他の部分に伝播しないことがある。すなわち二相が平衡的に共存する。これは変態の伝播を妨害する欠陥が新しくできたためと推定される。多分割れ目や割れ目に付随するひずみが大きな役割を果たしていると思われる。このような変態の進行を妨害する欠陥構造は単結晶全体が瞬時に進行する場合にも発生し、変態の伝播のスピードの変化は激しかったと推定できる。変態の伝播速度や割れ目の発生の様子が個々の結晶によって変化に富むことは、 T_c 付近での単結晶の電気抵抗の測定によって具体的にわかっている。

ZrO_2 の焼結体について M→T の相変態が 5°C 位の温度幅で完了してしまうというデータが知られている。焼結体は細かな ZrO_2 粉末の無秩序な集合体である。これが数度の温度変化で全部変態が完了してしまうのは、1 個の粒子の変態に伴って発生するひずみが、他の粒子に波及し、本来単独で存在するならばもっと高温でなければ相変態しない粒子を相変態させてしまう現象が起ったためと思われる。このようにひずみの伝播力は粒境界をこえており、双晶境界で変態の進行が止まるような現象 (ある種の合金のマルテンサイト変態でみられる) と対照的である。

一度完全に相変態させた合成単結晶は次の変態サイクルでは結晶全体が瞬時に変態せず、数°C の昇温幅が必要である。しかしながら、部分的に相変態した結晶 (大部分が単斜晶系で一部分が正方 ZrO_2 になった結晶) では、割れ目や双晶がかなり入っているけれども、瞬時に相変態し、DTA のピークはパルス的な 1 個のピークのみがみられる。割れ目などが比較的少ない限りは、相変態の伝播は良く行われると考えられる。

4.8 相変態への周辺の固相の存在の影響

ZrO_2 の T→M の相変態は体積が約 3.2% 増大する。このような無拡散変態では ΔV の変化を妨げる効果が働けば変態は進行し難くなる。天然のジルコン中に存在する ZrO_2 は正方晶系である。これは周辺の固相が変態を妨げたためである。

4.9 酸素分圧と相変態温度との関係

H₂ ガス中で Borax をフラックスに使用して ZrO₂ 結晶を作成した。結晶は灰黒色をしており ZrO_{2-x} が生成した。空気中で酸化すると透明になる。ZrO_{2-x} での Tc は H₂ ガス中で ZrO_{2-x} を加熱してその表面変形の存否から求めた。微量な化学組成変化が Tc に大きな違いをもたらす可能性があるが、ZrO_{2-x} と ZrO₂ との違いは認め難い。

4.10 合成結晶の化学的性質

単結晶をフラックスで作成し、合成した ZrO₂ の集合体を DTA で測定すると、相変態の開始温度 Tc はルツボごとに相違し、最大 30°C に及ぶ。この現象と単結晶の化学組成の違いとの対応関係をみるため、EPMA でいくつかの ZrO₂ を分析した。しかしながら特に著しい不純物を確認できなかった。ただし電子線照射により蛍光をほとんど発しない粒や粒の内部で蛍光の強さが複雑に変化していることが多く、微量元素 (Na, F, B 等) が粒子の内部と粒子間で不均一に分布していると想像される。なお合成結晶の出発物質の ZrO₂ には大部分の場合について HfO₂ が 6.6 ppm と 20 ppm の ZrO₂ を使用してある。

4.11 HfO₂ の相変態に伴う表面変形

HfO₂ は ZrO₂ と同様の変態をする。変態温度は 1,750°C 付近にある。合成の HfO₂ 結晶を H₂-O₂ ガスバーナーで加熱した場合、相変態した結晶は ZrO₂ のその場合と全く同様の現象 (双晶や表面変形) が室温で観察された。合成結晶は Borax をフラックスに使用したため Na₂O が 0.01 wt% 固溶されていた。

参 考 文 献

- 1) G. M. Wolten our. Amer. Ceram. Soc. 46 418 (1963)
- 2) L. L. Fehrenbacher and L. A. Jacobson, Jour. Amer. Ceram. Soc. 48 157 (1965)
- 3) J. E. Bailey, Proc. Roy. Soc. A. 279 395 (1964)
- 4) C. F. Grain and R. C. Garvie, U. S. Bur. Mines Rep. 6619 (1965)
- 5) R. N. Patil and E. C. Subbarao, Acta Cryst. A. 26 535 (1970)
- 6) A. Ono, Miner. Jour. 7 66 (1972)
- 7) Ishizawa, Ono and Fujiki, (1974) inpress
- 8) 小野・藤木, 鉱物誌, 6 399 (1972)
- 9) A. Ono, Miner. Jour. 7 228 (1973)

5. ZrO₂ 単結晶の電気的性質と相転移

ZrO₂ の電気的性質に関する研究は、従来、焼結体を用いてなされてきたが、本研究はフラックス法により育成された単結晶を研究対象とし、650℃ から相転移温度直上までの電気抵抗の温度依存性の研究から、ZrO₂ の電気的性質及び相転移に関する新知見を得ることを目的とした。

ZrO₂ は昇温時には約 1,150℃、降温時には約 1,050℃ において単斜 ZrO₂ と正方 ZrO₂ の間でマルテンサイト変態を起すことが知られている。この二つの相は、相転移に際して、広い温度範囲にわたって共存すると考えられてきたが¹⁾、最近単結晶を用いた DTA の測定から、ZrO₂ の相転移は二相共存を示さず、むしろ急激に起ることを見出した²⁾。

5.1 単結晶育成及び測定試料について

電気抵抗測定に用いた ZrO₂ 単結晶は、PbF₂-KF、PbF₂、Na₂B₄O₇-KF のフラックスを用いて、徐冷法、局部冷却温度差法、及び前二者の組合せによる方法(フラックス法)により育成された³⁾。ZrO₂ として 4N の粉末を用いた。測定試料の合成法及び合成条件を表 1 に示す。

5.2 測定法

ZrO₂ の電気抵抗を、大気圧のもとで直流法により測定した。リード線として、白金線を用い、そ

れらを白金ペーストで固定した。電流は c 軸方向に流し、電位差はエレクトロメーターにより測定した。相転移温度における電気抵抗測定の際には、エレクトロメーターの出力電圧及び熱電対の起電力を 2 ペンレコーダーに入れて自動記録した。

ZrO₂ の温度はシリコニット電気炉を用いて、相転移温度直上 (1,190℃) まで上げられた。温度の検出として、白金-白金・13%ロジウム熱電対を用いた。熱電対は金の融点 1,063℃ で較正してある。なお熱電対を ZrO₂ にじかに接触して、ZrO₂ そのものの温度を読んだ。

5.3 実験結果及び考察

5.3.1 相転移温度における電気抵抗の振舞及び電気抵抗からみた ZrO₂ の相転移

22個の測定試料について、T_c及び T_c における電気抵抗の変化を観測した。相転移が起ったことは、試料の温度が、吸熱反応のため減少することにより確められた。温度スイープ速度は通常は +1~4℃/分である。

(1) 相転移温度について

22個の試料について、T_c は 1,157±2℃ から 1,176±2℃ まで分布しているが、同じルツボから取り出した FZRO-90 (8個) 及び FZRO-91(10個) についての T_c の分布をみると図 1 のようになり、FZRO-90 では 1,169—1,170℃ にピ

表 1 電気抵抗測定に用いた ZrO₂ 単結晶の合成方法及び合成条件

試料番号	合成方法	フラックス*	温度(℃)			期間(時間)
			上部	下部	温度差	
FZRO-71-1	局部冷却 温度差法	Na ₂ B ₄ O ₇ - (19.8%) KF(68.7%)	1020	970	+50	552
FZRO-90-(1~6)			1020	970	+50	1020
FZRO-91-(1~13)			1050	1010	+40	600
FZRO-40	徐冷法	PbF ₂ -KF (73%)(20%)	1000→760(2℃/h)			120
FZR-81-1	組み合わせ法	PbF ₂ (93%)	1000→740	1030→770	-30	137
FZR-82-1			960→910	1030→990	-80	240

* カッコ内の数字はモル比、残りは ZrO₂

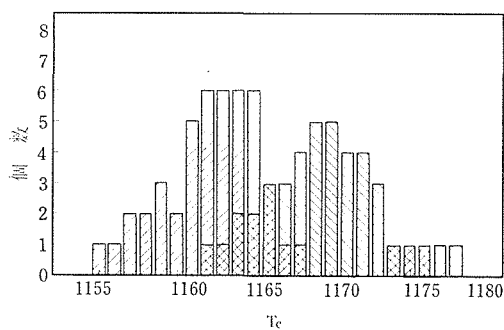


図1 ZrO₂ 単結晶の相転移温度分布. たて軸は Tc ±2°C に入る個数. FZRO-90(8個の試料)及び FZRO-91(10個) についてのデータである.

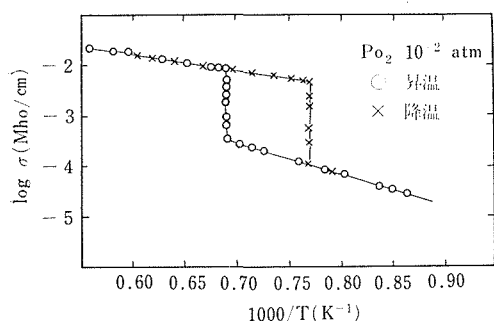


図3 焼結体 ZrO₂ の Tc 近傍の電気抵抗⁵⁾

ークをもつが, FZRO-91 では 1,162~1165°C にピークをもち若干異なる. FZRO-90, 91はともに局部冷却温度差法により単結晶化したものであるが, 合成条件は表1にある通り大差はない.

(2) Tc における電気抵抗の変化

測定試料の約70%は, Tc において電気抵抗が増加し, 残りの約30%は減少した. Tc における電気抵抗の振舞は, 試料毎に異なり, どれ一つ同じパターンをとるものはない. その例を図2に示した. 図2(a), (b) はもっとも多く現れるパターンである. 転移に要する時間は通常5~6秒であるが, これより速いものもあれば遅いものもある.

図2(a)に示されている Tc における電気抵抗の急激な増大は, 転移に伴って結晶内部にクラックが発生したためと考えられる. すなわち単斜 ZrO₂ から正方 ZrO₂ への転移に際しては, その正方 ZrO₂ に microfracture や粒界が数多く生ずる

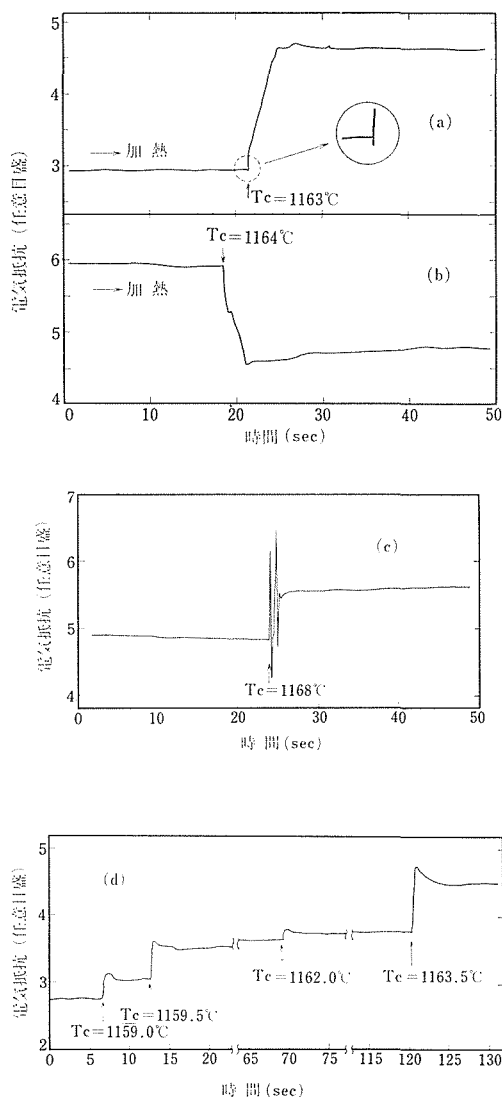


図2 ZrO₂ 単結晶の Tc における電気抵抗の変化

- (a) 試料番号 FZRO-91-6, Tc=1163°C
- (b) 試料番号 FZRO-91-9, Tc=1164°C
- (c) 試料番号 FZRO-90-8, Tc=1168°C
- (d) 試料番号 FZRO-91-5, Tc₁=1159.0°C
Tc₂=1159.5°C Tc₃=1162.0°C Tc₄=1163.5°C

ことが光学的に確められているが⁴⁾, これは電気抵抗を増大させる. 図2(a)には Tc における急激な抵抗増大のあとで徐々に増大する成分がみられる. これは正方 ZrO₂ が徐々に増加するものと解釈される (転移領域が徐々に増大する). Tc において抵抗の減少する結晶は, 抵抗が増大する結

晶に比べて数は少ないが、上記の解釈からすると Tc における抵抗減少の方が本質的と考えられる。事実、Tc において抵抗増大を示す試料においても、その直前で抵抗減少を示すことがしばしばあった。図 2 (a)にはこの例が示されている。図 2 (b)には Tc において急激な抵抗減少とそれに続くゆるやかな減少がみられるが、後者は単斜晶相が microfracture や粒界の非常に少ない正方 ZrO₂ に徐々に転移しているとして説明される。

Tc における電気抵抗の振舞は千差万別で試料ごとに異なるが、例えば図 2 (c)に示したパターンは、上記の図 2 (a)、図 2 (b)を組合せた解釈で説明できる。

従来の焼結体 ZrO₂ の電気抵抗の Tc における変化は図 3 に示すごとく抵抗が減少しているが⁵⁾、これはもともと焼結体中には粒界が多数あり、転移前後のそれに差がみられないため、本質的な電気抵抗の変化のみが観測されていると考えられる。単結晶の方がより複雑な振舞を示しているのは興味のあるところである。

結論として次のようなことがいえる⁶⁾。ZrO₂ 単結晶の相転移は、緩慢な温度スイープのもとで急激に起る。相転移には非常に速く転移するものとそのあとに続く比較的徐々に転移するものがある。非常に速い相転移は本質的なものでいわゆる無拡散型であろう。緩慢な転移は、転移領域が緩慢に増大していることに対応している。転移の伝播は、転移が進行する時に生ずる種々の欠陥の存在に大きく依存しているので、転移の最終段階では非常にゆっくりとなる。またある場合には、結晶全体が転移を完了する前に転移が停止してしまうこともありうる。温度を上るとまた転移が始まる。そのような例が図 2 (d)にみられる。

5.3.2 相転移点以下における電気抵抗の温度依存性

電気抵抗の温度依存性の例を図 4 に示した。図の例では、863~1,043℃の範囲 ($10^3/T=0.76\sim 0.88$) において、電気抵抗の異常な減少がみられるが、この温度範囲では抵抗は時間依存性をもち、時間とともに増加した。異常な抵抗減少は、ZrO₂ 単結晶をフラックス法により育成しているため、

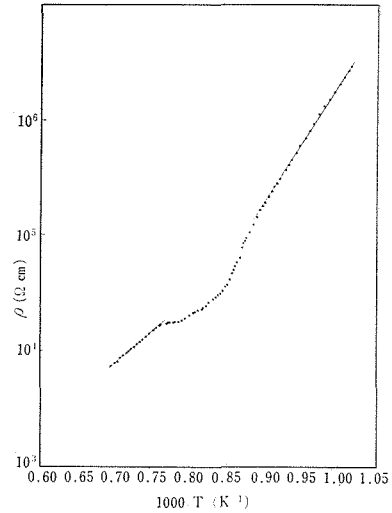


図 4 ZrO₂ 単結晶の電気抵抗の温度依存性 (FZRO-90-4)

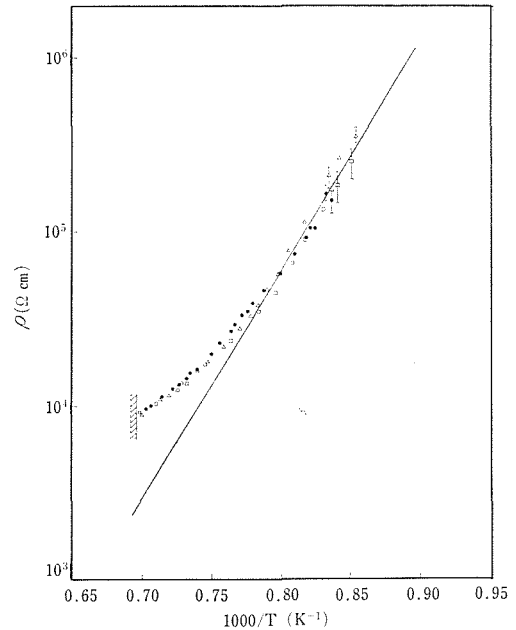


図 5 ZrO₂ 単結晶の電気抵抗の温度依存性
試料は1,100℃, 3~4 時間アニールしたもの。測定試料は○印がFZRO-90-8、△印が FZRO-91-12、□印が FZRO-91-13。斜線部分の温度において、3個の試料は相転移をおこしている。

使用したフラックスの含有効果とも考えられるが、これは推論の域をでていない。抵抗異常を示す温度範囲は他の測定試料についてもほぼ同様で

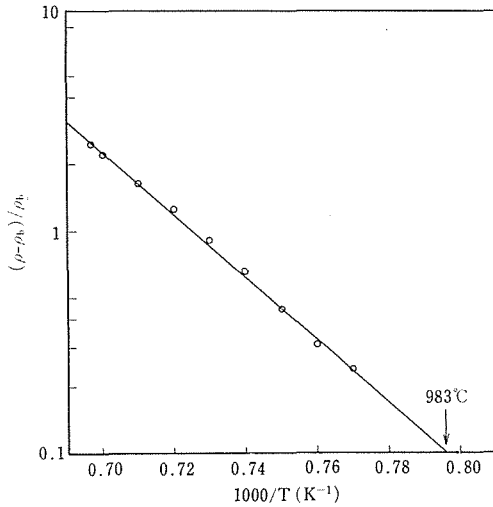


図6 $(\rho-\rho_b)/\rho_b$ の温度依存性. ρ_b は図5の直線上の電気抵抗

ある。したがって本実験では測定試料を1,100°Cにおいて、3～4時間アールしたのち、降温状態及び昇温状態にて電気抵抗を測定した。

このようにして得た3個の試料についての測定結果を図5に示した。3個の試料の電気抵抗率は $10^3/T=0.71$ において一致させてある。相転移点における値は約 $9 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ であり、試料による差異は小さい。図の斜線部分の温度において、3個の試料は相転移をおこしている。

ZrO_2 は700°C以下でイオン伝導を示し、700～1,000°Cの範囲では電子伝導が主であると考えられている⁷⁾。図からわかるように、980°C以下に

おいては電気抵抗の $1/T$ のグラフは直線になり、その勾配より

$$\log \rho \propto \exp(5.2\text{eV}/2kT)$$

が得られる。 $E=5.2\text{eV}$ は光学吸収のデータと比較することにより ZrO_2 のエネルギーギャップであると考えられる。980°C以上の温度では、電気抵抗は直線からはみだし、見掛け上抵抗が増大する。 ρ を測定値とし、直線上の電気抵抗値を ρ_b とすると $(\rho-\rho_b)/\rho_b$ は温度に対して

$$\log \{(\rho-\rho_b)/\rho_b\} \propto \exp(-2.8\text{eV}/kT)$$

のように表わせる。図6はこのことを示している。異常抵抗が消滅する温度は983°Cであることがわかる。電気抵抗が高温側で異常に増大することは、相転移温度に近いことから相転移の前駆現象とも考えられるが、明らかではない。今後の研究成果が望まれる。

参 考 文 献

- 1) G. M. Wolten: J. Amer. Ceram. Soc. 46 418 (1963)
- 2) T. Mitsuhashi and Y. Fujiki: J. Amer. Ceram. Soc. 56 493 (1973)
- 3) Y. Fujiki and A. Ono: Yogyo-Kyokai-Shi 80 40 (1972)
- 4) 小野晃, 藤木良規: 鉱物学雑誌 10 399 (1972)
- 5) R. W. Vest and N. M. Tallan: J. Amer. Ceram. Soc. 48 472 (1965)
- 6) Y. Ishizawa, A. Ono and Y. Fujiki: Japanese J. Appl. phys.
- 7) A. Kumar, D. Radjdev and D. L. Douglass: J. Amer. Ceram. Soc. 55 439 (1972)

6. 陽電子消滅法による ZrO_2 の 結合形式に関する研究

6.1 結合形式と陽電子消滅

陽電子が物質中に入るとエネルギーを失ってほぼ熱平衡状態に到達したのち、電子と対消滅をして2本あるいは極低い確率で3本の γ 線に変換される。我々はこれまで2本の γ 線が出る場合について研究を行ってきた。その場合、消滅の前後でエネルギーと運動量が保存され、0.51 MeVの γ 線がほぼ 180° 反対方向にとび出してくる(図1)。

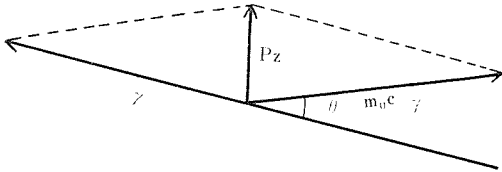


図1 0.51 MeVの2本の γ 線が p_z の運動量を保存するように出てくる

$$2\gamma = 2m_0c^2 \approx 0.51 \text{ MeV} \times 2,$$

$$p = m_0c\theta = m_e v_e + m_p v_p \quad (1)$$

したがってこの対消滅してくる γ 線の数をも角度 θ の関数として測定すると、 $p_z \approx m_0c\theta$ であるから、 p_z の値の分布がわかることになる。すなわちある p_z に対応する γ 線対の数を $I(p_z)$ とすると $I(p_z)$ は次式で表わされる(横スリット)。

$$I(p_z) \propto \int_0^{2\pi} \int_{p_z}^{\infty} r(p) \rho d \rho d \varphi,$$

$$\rho = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$r(p) \propto \sum_{\text{全電子}} \left| \int \phi_n(\mathbf{X}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{X}} d\mathbf{X} \right|^2 \quad (3)$$

ただし $\phi_n(\mathbf{X})$ は消滅する電子陽電子対の波動関数で簡単な場合には $\phi_{en}(\mathbf{X}) \cdot \phi_p(\mathbf{X})$ とかけ、電子、陽電子の波動関数の積で表わされる。したがって $I(p_z)$ を知ることにより $\phi_{en}(\mathbf{X})$ すなわち電子の空間分布に関する情報を手に入れることができることになる。以上が陽電子角度相関法といわれる手段のあらましである。

陽電子消滅を利用した測定手段に寿命測定法といわれるものがある。前述したように陽電子は物質中でほぼ熱平衡状態に達した後、 2×10^{-10} 秒位の寿命で電子と対消滅する。その確率は

$$\sum_{\text{全電子}} \int |\phi_n(\mathbf{X})|^2 d\mathbf{X} \quad (4)$$

に比例する。すなわち電子と陽電子の重なりが大きなものほど消滅確率は大きく寿命は短い。その確率は $I(p_z)$ の下の面積に比例するから、角度相関と似た情報が得られるわけであるが、特に注目すべきことは、陽電子の消滅過程に対応して、寿命も一通りではなく四通り位出てくることで、この寿命のスペクトルを調べることにより、陽電子の消滅過程を知ることができる。陽電子は固体中に入ると、その周期的なポテンシャルに対応して電子と同様に(同じではない)格子中に広がる。この状態から消滅する場合はどのような固体でも略々 $0.1 \sim 0.3 \times 10^{-9}$ 秒の寿命を持つ。これを普通 τ_1 成分と呼ぶ。ところが固体中に実効的に負の電荷を持った不純物や格子欠陥が存在するときには、陽電子はそれらに引付けられ局在した状態になって消滅する。空孔では電子の濃度が小さいから、寿命も長くなり、ほぼ $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-9}$ 秒の寿命を持つようになる。これを普通 τ_2 成分と呼ぶ。更に大きなポアや隙間があるとき、陽電子はその中で電子と原子状のポジトロニウムを作り、 $1 \sim 5 \times 10^{-9}$ 秒位の長い寿命を持つようになる。これを τ_3 成分と呼ぶ。このポジトロニウムのうち、電子陽電子のスピンが反平行になる状態では非常に早い 0.1×10^{-9} 秒位の寿命を持ち、これが分離されて測定されると τ_0 成分と呼ばれることがある。

以上の二通りの方法を用いてイオン結晶における価電子の空間分布を調べ、ゆくゆくはそれらを結晶構造や結晶変態にまで結びつけようというのが我々の目標である。しかしイオン結晶においては、系統的な研究の積重ねが非常に乏しく、ある

特定の目標に的を絞ることよりも、より一般的な描像を得ることの方が必要なが現状であるため、我々は一般的に各種の試料について研究を進めるとともに ZrO_2 に関しても測定を行った。ここでは ZrO_2 について行ったことを報告し、より一般的な研究成果は第8章にゆずることとする。

6.2 ZrO_2 における陽電子の寿命

6.2.1 大きな ZrO_2 多結晶における陽電子消滅²⁾

各種のイオン結晶中に侵入した陽電子は三通り以上の過程で消滅していくことが既にわかっている。ただしその各過程が如何なるものであるかはいまだ明確でない点がある。我々はまず ZrO_2 中でどのように消滅していくか、またその結果が ZrO_2 の如何なる性質例えば共有結合性を反映しているかを見るために、一番やっかいな問題の少ない大きな結晶を熔融法により作製し、寿命測定を行った。試料は 4N 純度の ZrO_2 粉末をアルゴン雰囲気中のアーク炉で熔融して作った。試料は還元されているためか黒色を帯びているので、その後空气中で熱処理して白色（やや緑色を帯びていて、透明ではない）にした。約 $10\text{mm}\phi \times 1\text{mm}$ 厚さの2枚の ZrO_2 で $^{22}\text{NaCl}$ を挟み測定した。 $^{22}\text{NaCl}$ の強度は $2\mu\text{Ci}$ である。測定は普通に行われているとおり ^{22}Na から出る 1.27MeV と消滅 γ 線の 0.51MeV との間隔を測ったもので減衰曲線の勾配から Lifetime 及びその成分の強度を求めた。

詳細については第8章で説明する。その結果を表1に示す。

表1 ZrO_2 でのポジトロンの寿命

	$\tau_1(10^{-9}\text{秒})/I_1(\%)$	τ_2/I_2
ZrO_2	$0.218 \pm 0.005/96.1$	$0.97 \pm 0.07/3.9$

この結果について検討すべきことは τ_1, τ_2 の長さ及び I_2 の大きさである。ただし、 I_2, I_1 は τ_2, τ_1 成分の強度で全体の96.1%が τ_1 を与える過程で消滅するというのである。

(1) τ_1 の値

τ_1 を検討するのに二つの方法がある。一つはモデル計算値と比較することであり、もう一つは

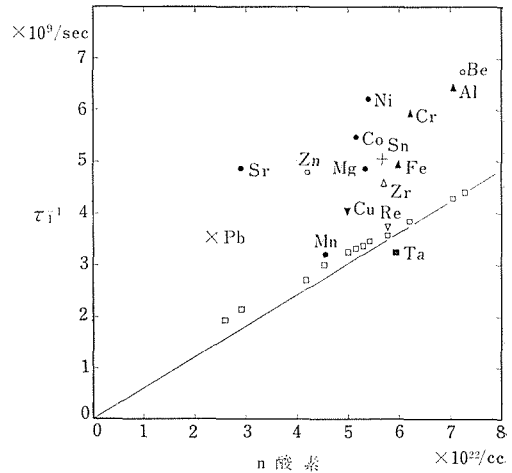


図2 各酸化物での消滅確率を酸素の密度に対してプロットした。直線は $\tau_1^{-1} = \pi r_0^2 c \cdot 8n$ で $8n$ は酸素の価電子の密度である。四角は、 $\pi r_0^2 c \cdot 8n / (1 - 4\pi r_c^3 n_c / 3)$ ただし、 r_c, n_c は陽イオンの半径及び密度である²⁾。

各種イオン結晶の τ_1 と比較することにより、何らかの特徴がそこに見出されるかどうかを調べることである。後者から始めることにする。

イオン結晶では陽電子は正の電荷を帯びているのだから負の電荷を帯びている陰イオンに引っぱられて大半そこで消滅するであろうと考えられよう。正しくはこの言い方は間違っている。マードルグポテンシャルを考慮するとイオン結晶といえどもほとんど中性の原子から成り立っていると考えた方がより真実にちかい。しかし後から述べる計算結果も示すように、酸化物では、酸素の $2s, 2p$ が外の方へ広がっていること、核電荷が +8 と比較的小さいことなどのために、結果的には、酸素の価電子と陽電子の重なりとが一番大きく、重なりを大半を占める。このことは図2からも読み取れる。図2では消滅確率 τ_1^{-1} を酸素イオン密度に対してプロットしてみた²⁾。陽電子が同じ状態で酸素イオンとのみ重なっているなら（ただしユニットセル以上に広がっているとすると） τ_1^{-1} は密度に比例するはずであるが、図2からわかるように NiO や CoO のような $3d$ 電子のいる化合物を除くとこのことはほぼ成立していることがわかる。これで目につくのが SrO の高い消

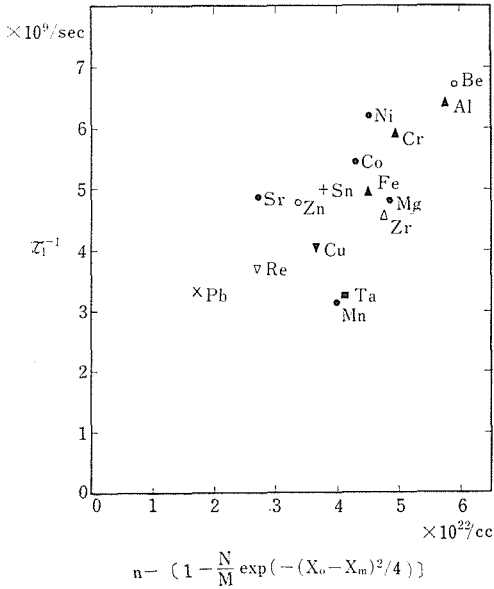


図3 横軸は酸素の密度に結晶のイオン性をかけたものである²⁾

減速率である。一般には SrO はイオン性の高い化合物であるから、そのため陽電子がより酸素に引付けられて高い τ^{-1} を出したのかも知れず、ここに、化合物のイオン性が影響を与えている可能性がある。そこでこのことをみるために τ^{-1} を $n \cdot I$ に対してプロットしたのが図3である。

ただし n は酸素イオンの密度であり、 I は crystalline ionicity で

$$I = 1 - N/M \cdot \exp\{-(X_0 - X_m)^2/4\} \quad (5)$$

である。 X_0 , X_m は酸素及び各元素の電気陰性度である。図3からわかるように、 τ^{-1} は $n \cdot I$ に対してほぼ比例しており、イオン性が影響を与えている可能性は充分ある。これは勿論これら一つ一つの化合物について τ^{-1} を直接計算してみればもっと別の観点から明らかになることではある。さて、以上の図2, 図3において ZrO_2 は何ら特別な様相を呈していず、極普通の酸化物であることがわかる。少なくともこのようなプロットでは、 ZrO_2 が複雑な構造をとり TiO_2 型にならぬことが表われていない。もし ZrO_2 が大きな共有結合性を持つならば、 τ^{-1} はこのようなプロットに対して小さく出てくるであろうと考えられるからである。このことは、 ZrO_2 中の Mn^{+2} の ESR

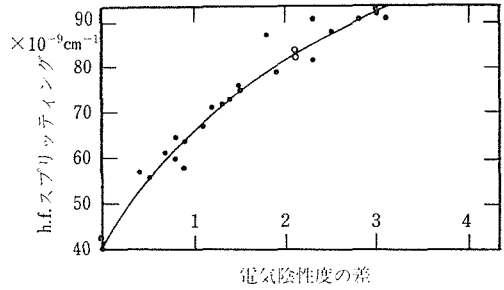


図4 Mn^{+2} のハイパーファイン定数を母材の元素の電気陰性度の差に対してプロットした。上の白丸が単斜, 下の白丸が正方の ZrO_2 の値である。

からも推察される。

図4は $ZrO_2 : Mn$ の ESR の hyperfine constant を、各種物質中の Mn のそれとともに、その母材となっている化合物元素の電気陰性度の差に対してプロットしたものである³⁾。

図からわかるように hyperfine constant は母材のイオン性を反映しており、 ZrO_2 は、その中で何ら特異な物質でないだけでなく、正方晶系から単斜晶系に変態しても hyperfine constant にはほとんど変化はない。

以上の結果は、いまだ確定的ではないが、 ZrO_2 の結晶変態が電子構造の変化によるというよりは、フォノン構造の変化によると考える方が妥当なことを示している。

フォノン構造というのは、結晶の対称性、イオンの質量、弾性定数等で表わされるイオン間の相互作用等で定まっているわけであり、このイオン間の相互作用に電子構造が関与してくるわけであるが、それを表わすパラメーターを変えねばならぬかどうかで電子状態がかわったから配列や振動がわかるのか、振巾が変化していくことだけで振動がかわるのが問題であるが、多分後者だろうということである。

次に τ_1 の値に何か問題があるかどうかを考えてみる。

τ_1 を計算するには ϕ_e と ϕ_+ がわかっていなければならない。

ただし ϕ_e は電子の、 ϕ_+ は陽電子の波動関数である。これを次のようにして計算する。 $\phi_e(Zr^{+4})$

には Herman-Skillman の原子の波動関数を使う。 ϕ_+ は角度相関の項で説明するようにして求めたもので図10に示すような形のものを使用する。これは模型的な ϕ_+ だと考えるべきであってこのような形で求める場合でも実際に近い境界条件はこれらの中間にあるものと思われる。さて曲線1の場合の τ_1^{-1} は $3.39 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ であり、曲線2の場合の τ_1^{-1} は $3.78 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ である。測定値は $4.59 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ である。かように測定値より計算値の方が小さな τ_1^{-1} すなわち、長い τ_1 を与えるのは、 ZrO_2 のみではない。これまでどのようなイオン結晶でもこの程度のずれはある。原因の一つは勿論使用している ϕ_e や ϕ_+ が実際に近いものではないからであろう。 τ_1^{-1} を大きくするには ϕ_e と ϕ_+ の重なりを大きくすればよい。そのためには ϕ_e が外の方へ広がって、 ϕ_+ の振巾の大きな所で電子の数が増えればよい。食違いの起る二番目の原因は、陽電子—電子相互作用にあるのかも知れない。電子と陽電子とは引合うものだから、陽電子が入ってくると電子は本来の分布からはずめられて、より準位の高い状態が入りこんでくる可能性がある。今の場合まず O^{2-} の 3s 状態が入ってくるのであろう。この効果は、エネルギーギャップの小さいほど大きいと考えられる。第8章で示すように、エネルギーギャップと τ_1^{-1} との間にはイオン結晶では相互関係があるとは認めにくいので、現在のところは原因は前者にあると考えている。

(2) I_2 の値

I_2 は 3.9% である。この程度の I_2 が試料以外の部分から出てくるとは考えられないが、第8章で述べるように、イオン結晶一般では相当小さな I_2 ではある。この I_2 の成因については問題があり、それは第8章で述べる。現在は無視することにする。

6.2.2 粉末の ZrO_2 における陽電子寿命測定¹⁾

陽電子は固体からできるだけ飛び出した方が安定するし、また固体中を走廻っているので表面から飛び出すこともある。このため粒径が小さくなるとこれらの効果が出はじめる。元来試料の作り方、すなわち、状態がどの程度寿命スペクトルに効くかを調べるため、 ZrO_2 をゲル状態から結晶化させそのスペクトルをとった。また結晶化初期

表2 試料の準備

番号	作 り 方	注
0	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 0.2 モル溶液から HNO_3 で析出させ室温で P_2O_5 で乾燥させた。	非晶質
1	0を空气中 450°C で10分加熱した。	正方型
2	1を空气中 150°C で90分加熱した。	正方型+単斜型
3	0を空气中 500°C で20分加熱した。生成物は正方型であるが、これを粉砕すると単斜型になった。	単斜型、一部正方型
4	3を空气中 600°C で7時間加熱した。	単斜型
5	4を空气中 1,000°C で5時間加熱した。	単斜型
6	5を空气中 1,250°C で22時間加熱した。	単斜型
7	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を24時間 H_2 ガス中で 990°C で加熱した。	単斜型
8	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を24時間 CO_2 と H_2 ガス中で 990°C で加熱した。	単斜型
9	0を10分間 1 kb 230°C で水熱処理した。	正方型
10	4N の ZrO_2 粉末	単斜型
11	10を400トルのアルゴン雰囲気中でアークメルトした。	黒色単斜型
12	11を空气中 910°C で21時間酸化した。	白色、これを ZrO_2 とすると11は $\text{ZrO}_{1.996}$

段階では正方晶系が出現するらしいので、これを利用して単斜晶系と比較しようとしたものである。

表2にやや詳しく記述したように、我々の試料は、正方型、単斜型、還元状態の単斜型粉末、熔融物等様々な状態にあるもので、これらが陽電子の消滅過程に如何なる影響を及ぼすかをみようとした。すなわち正方型と単斜型で有為の差が出るかどうかをみようとしたわけである。結果は以下に述べるように否定的であって、少なくとも ZrO_2 では、(あるいは酸化物ではといってよいかも知れぬ) 陽電子は他の化合物におけるほど状態には敏感でなく、唯一つのパラメーター「粒径」にのみ依存することがわかった。もし電子状態の変化をつかまえようとするならば、実際に温度を

表 3 表 2 の試料でのポジトロン寿命

試料	T_1 (n sec)	T_2 (n sec)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
1	0.344	1.13	84.0	6.6	9.4
2	0.376	2.43	74.8	7.4	17.8
3	0.333	1.25	84.1	8.0	7.9
4	0.289	0.943	88.7	8.2	3.6
5	0.277	0.896	88.9	9.4	1.7
6	0.211	0.927	94.9	4.7	0.4
7	0.241	0.751	90.2	8.9	0.9
8	0.233	0.739	91.7	7.3	1.0
9	0.305	0.954	76.7	14.1	9.1
10	0.218	0.966	96.1	3.9	0
11	0.254	1.63	96.1	3.9	0
12	0.205	0.81	95.7	4.3	0

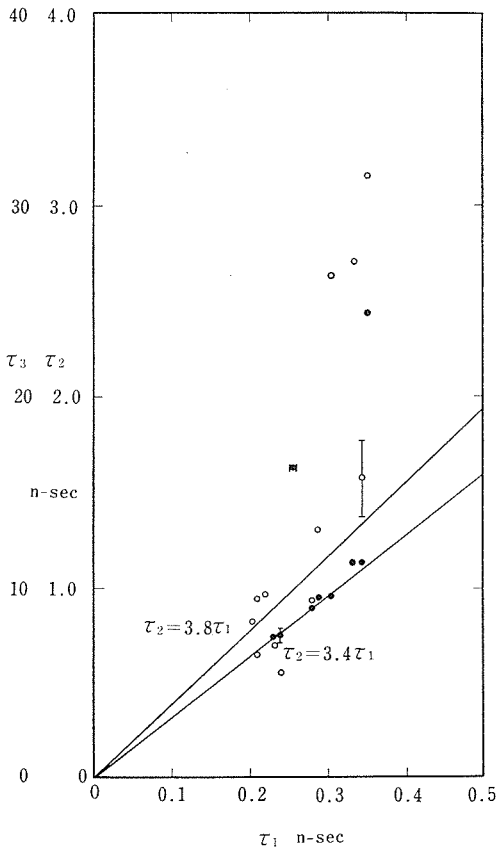


図 5 τ_2 (黒丸), τ_3 (白丸) と τ_1 の相関¹⁾

かえて、変態点を通過させながら測定しなければならないということで、そのような装置は報告時点では準備中であつた。

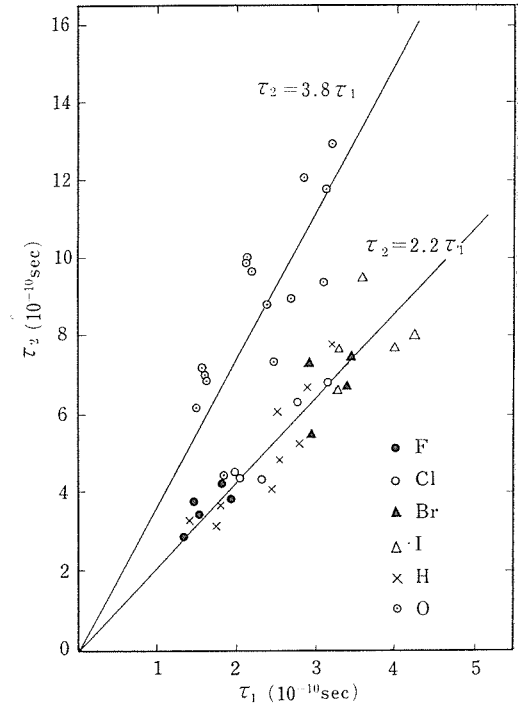


図 6 各種化合物の τ_1 と τ_2 . 図に示してある陰イオンの化合物¹⁾

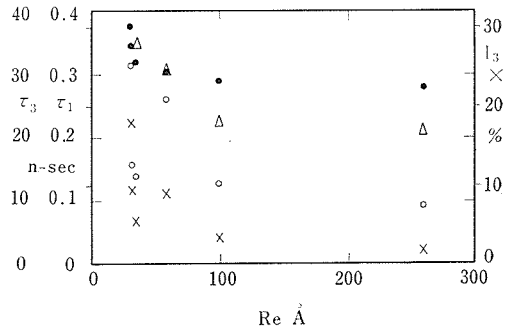


図 7 τ_1 (黒丸), τ_3 (白丸), $I_3(X)$ を粒径 R_e に対してプロットした. Δ は τ_1 の計算値である¹⁾.

さて、表 3 に測定結果を示す。

表 3 の結果をグラフにすると図 5, 図 6, 図 7, 図 8 のごとくなる。図 5 は、 τ_1 と τ_2, τ_3 の相関を示したもので、 τ_1 が長くなると、 τ_2, τ_3 も長くなることを示している。図 6 は ZrO_2 だけではなしに一般に種々の化合物で τ_1 と τ_2 との間に相関がみられることを示している。図 7 は粒径に対して τ_1, τ_3, I_3 をかいたもので粒径が小さくな

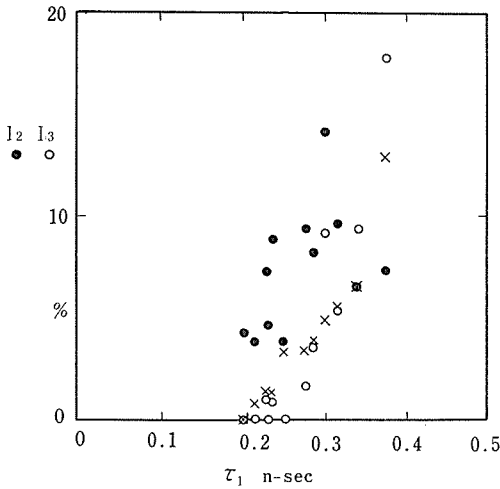


図8 各成分の強度 I_2 I_3 を τ_1 に対してプロットした¹⁾

表4 R_x は X 線から, R_e は電顕から求めた粒径

試料	R_x (Å)	R_e (Å)
1	250	33
3	85	36
4	205	100
5	405	260
6	900	8,000
9	100	60

ると τ_1 , τ_3 が長くなり, I_3 が増えることを示している. Δ 印は τ_1 の計算値である. 粒径は X 線及び電顕観察から得られたもので表4のごとくである. 図8は τ_2 , τ_3 成分の強度 I_2 , I_3 を τ_1 に対してプロットしたもので, \times 印は計算値である.

以上のデータを説明するために次のようなモデルを作る.

陽電子が固体中に入ると熱平衡に達した後, マトリックス中で D_m , 穴の中で D_p で表わされるような拡散状態になる. マトリックス中では τ_{1m} , τ_{2m} で示される短い寿命を持ち, 穴の中では充分長い寿命を持つ. こうして, 陽電子はマトリックス中に入ったり出たりしている. このモデルで各値は次のごとくに表わされる.

$$\tau_1 \approx \tau_{1m} \left\{ 1 + \frac{D_m \cdot R_p^2}{D_p \cdot R_m^2} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \right\} \quad (n \text{ 出入}$$

の回数, R はそれぞれの大きさ) (6)

$$\tau_3 \approx \frac{A \cdot R_p^2}{3D_{ps}} \quad (A \text{ 定数 } D_{ps} \text{ ポジトロニウムの穴の中での拡散係数}) \quad (7)$$

$$I_3 = P \left\{ \frac{I_1}{I_1 + I_2} (\tau_1 - \tau_{1m}) + \frac{I_2}{I_1 + I_2} \times (\tau_2 - \tau_{2m}) \right\} \quad (P \text{ はポジトロニウム形成確率}) \quad (8)$$

式(6)と式(7)から

$$\tau_1 = \tau_{1m} \left\{ 1 + B \cdot \frac{\tau_3}{R_m^2} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \right\} \approx \tau_{1m} \times \left(1 + B \cdot \frac{\tau_3}{R_m^2} \right) \quad (9)$$

#9 の τ_1 から $B = D_m \cdot 3D_{ps} / A \cdot D_p = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られて, 各 R_m に対して τ_1 を計算すると図7の Δ 印のごとくなる. 一致は割合よろしい. 図8の結果と式(8)から $P = 4.2 \times 10^8 / \text{sec}$ となり, I_3 の計算結果は図8で \times 印に示すように与えられる. 結果は割合きれいだである. 以上のようにこのモデルは実験結果をうまく説明する. 実験に合せると $A = 4 \times 10^4$ になる. このことは, 一度外に出た陽電子は外でポジトロニウム状になると再びマトリックス中には入りにくいことを示している.

さて以上の結果から我々は ZrO_2 では (あるいはより一般的に酸化物ではというべきか) 陽電子はあまり欠陥等にはトラップされず, 拡散状態に入っていると考えてよいことを知った. したがってその状態を左右するのは, 粒径分布のみである. さてそのような目でみると #1 の試料が電顕的にも陽電子的にも微粒子とみて妥当なものであるが, X線的にはコヒーレントな部分が大きいのが目立つ.

これは単に X 線のデータが, このような微粒子では, 様々の原因のためにおかしくなっているのかも知れぬが, もし本当にコヒーレントな部分が大きいのなら, これは結晶化の初期の段階では, ゲルのときの何らかの規則性を保持していることを示す結果になっている. この点は更に実験を試みる必要がある.

以上のように ZrO_2 での陽電子消滅寿命測定の際

結果は、正方晶系—単斜晶系変態により寿命が変わることをつかまえようとする、粉末ではなく、大きな結晶で直接温度をあげて変態点を通過させねばならぬことと、そのような変化はまずないであろうことを示している。すなわち電子状態の変化に帰することは多分無理であろう。

6.3 ZrO₂ での角度相関⁴⁾

4N の粉末をプレスした試料で角度相関を測定した。試料は多結晶であるが、単結晶でも異方性はないと思われるから実質的にはかわりはない。粉末であることによる効果は τ_2 成分の強度が4%であることから無視できよう。試料は単斜晶系である。

図9に結果を示す。今 ZrO₂ を $a=5.2\text{\AA}$ の CaF₂ 型構造と仮定する。そしてユニットセルを O⁻² と Zr⁴⁺ のイオン半径に比例した半径を持つ球に分割する。O⁻² 間の距離は実際は 2.58~2.99 \AA までの間の値をとるが 2.60 \AA と仮定する。この球内で適当な境界条件の下でシュレジンガー方程式をとり陽電子波動関数を求めようというわけである。さて、Zr 球は8個のO球に囲まれていて、O球は4個のZr球に囲まれている。更にO球は他のO球にも囲まれていて、これらも無視できない。このような場合滑らかな解を得るためには任意に境界を設定し、 ϕ_+ を s, p, d, \dots に展開して全体で滑らかにするとともにエネルギー

最低の解を求めるか、境界のとり方を工夫して滑らかにつなげるようにするか(すなわち $\partial\phi_+/\partial r=0$ となるような境界線を見つけ出すか)であるが今回は境界は球面で、イオン半径に比例するようにとり且つ ϕ_+ は s 型であるとする。陽電子で結晶変形をとりあつかった研究はほとんどないが、ZrO₂ を本当の単斜型にしようが、高温にして立方晶系の CaF₂ 型にしようが角度相関曲線はほとんど変化しないであろうと思われるので、実際に ϕ_+ と ϕ_e の重なり小さな相当外側での ϕ_+ の形はあまり敏感には効かないであろうから、今次のような平均的な境界条件をとることにする。

(1) 境界条件

ϕ_+ は酸素—酸素球の接触部では平らであり、酸素—Zr 球の境界では $\partial\phi_+/\partial r=\pm x$ で滑らかにつながっているとす。そして、それぞれを球面上で加重平均した値が、 s 型の ϕ_+ の境界条件であるとする。加重平均の加重は、中心の球から、他の隣接する球をみる立体角、すなわち、いわば接触面積であるとする。このようにして得られた ϕ_+ を図10の曲線1で示す。これは酸素とZrの境界で滑らかでないが、平均的にみるとこうだというわけである。こうして得られた ϕ_+ から角度相関を計算するわけであるが、その際、電子の波動関数としては、Zrには Herman-Skillman の原子の波動関数、Oには Watson の +2 価で補償し

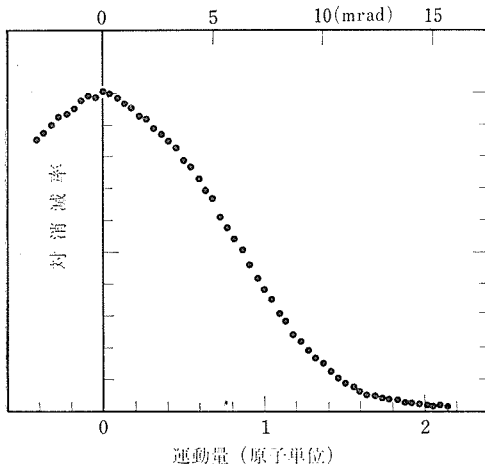


図9 ZrO₂ 中での運動量分布⁴⁾ 角度相関曲線

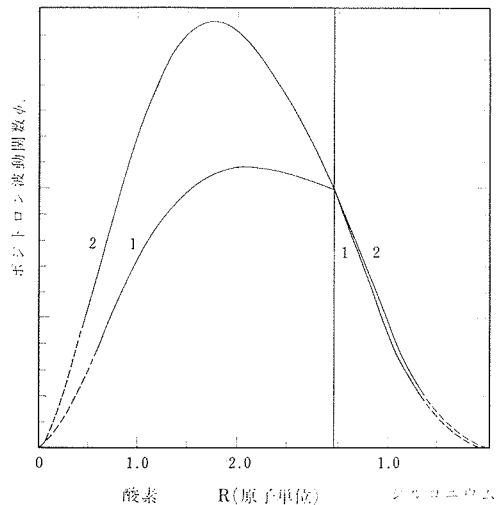


図10 陽電子波動関数の形⁴⁾

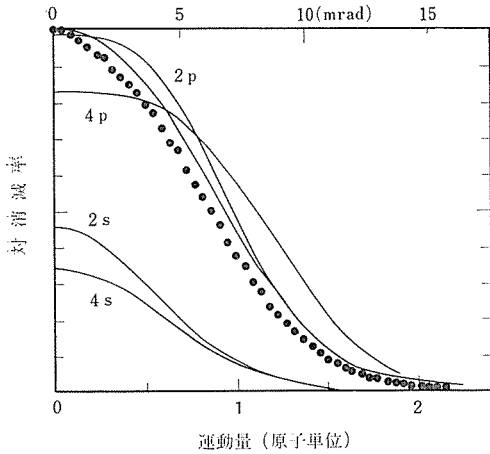


図 11 角度相関曲線。黒丸は実験値。添字のない実線が計算値。添字は Zr^{+4} , O^{-2} 各 1 イオンからの寄与を示したもの⁴⁾。 ϕ_+ は図10の 1 を使用。

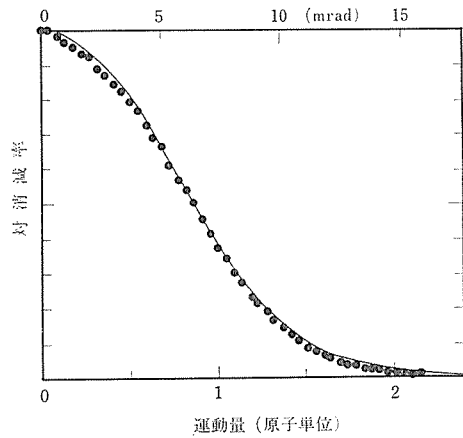


図 13 O_{2s} 電子の動径部分を O_{2p} 電子のそれにとりかえた場合の角度相関曲線⁴⁾

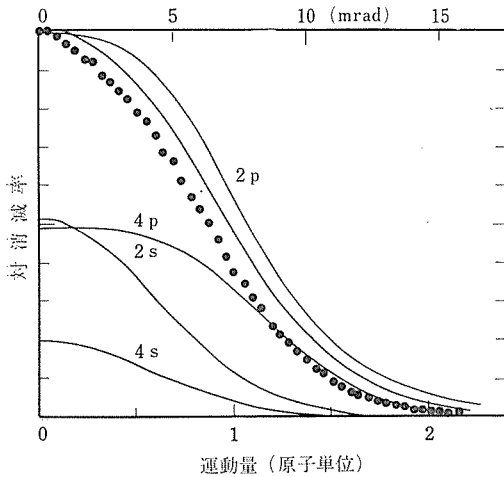


図 12 図11と同じ。ただし ϕ_+ は図10の 2 を使用⁴⁾ た波動関数を使用する。図11にこうして得られた角度相関曲線を示す。実験値よりやや巾の広い曲線が得られる。

(2) 境界条件

次に最近接の球についてのみ考えることにして、 ϕ_+ は酸素球と Zr 球とで滑らかであるとする。 ϕ_+ は図 10 の曲線 2 で表わされる。このときの角度相関曲線は図12の曲線で表わされる。図11と図12の角度相関曲線はほとんど一致する。一方境界条件は(1)と(2)とで相当異なり ϕ_+ は図10で示されるように大きく異なる。球の表面での電子密度は酸素球で 0.078 (原子単位), Zr 球で 2.011 であるから Zr 球はもっと大きくとるべきであり、酸素球はもっと小さくとるべきである。しからば

酸素—酸素球の接触は小さくなるから、(1)よりは(2)の方がより真実に近いであろう。

いずれにしても s 型の解は(1)と(2)の中間にきて、角度相関曲線は図11, 図12のそれとほとんどかわらないものと予想される。

さて計算した角度曲線は実験結果よりも巾が広い。これは使用した電子及び陽電子の波動関数の形によるものであるが、陽電子については今説明した通りである。したがって電子の波動関数を変えて、s 成分を増さねばならない。酸素の 2s からの寄与を大きくするためには 2s の波動関数をもっと外側へ広げなくてはならない。試みに 2s の動径部分に 2p のそれを代用して角度相関を計算すると、図13のごとくになるから、少なくともこの程度の変更を加えねばならない。なお酸素 2s 電子のエネルギー準位は Zr の 4p のそれに近いから、2s をより外側へ引張り出さねばならぬ原因としては Zr の 4p の存在を考えられる。正方晶系—単斜晶系変態そのものが電子状態の変化に基づくものとは考えにくい、 ZrO_2 が TiO_2 型化合物では例外的に異なった結晶構造をとる原因としては、Zr の 4p の存在が効いているのではないかと考えられるゆえんである。

参考文献

- 1) T. Mitsuhashi, M. Noguchi, T. Chiba and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Japan 30 1206 (1971)
- 2) M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T. Ta-

酸化ジルコニウムに関する研究

naka and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Japan 32
1242 (1972)
3) T. Mitsuhashi, Y. Fujiki, M. Tsukioka and N.

Tsuda: J. Phys. Soc. Japan 30 1206 (1971)
4) N. Tsuda, T. Mitsuhashi and T. Chiba: J.
Phys. Soc. Japan 36 523 (1974)

7. 関連する物質についての研究

7.1 SnO₂ 単結晶の水熱及びフラックス育成¹⁾

SnO₂ は ZrO₂ と化学的な関連物質の一つとして取上げ特に結晶育成からみた化学的性質を比較するために行った。

7.1.1 水熱育成

育成方法は前述した ZrO₂ の水熱育成と全く同じであるのでここでは省略する。SnO₂ 単結晶の育成条件及び結果を表 1 に示す。これからわかるように、水酸化物と炭酸塩の溶媒では NaOH と Na₂CO₃ を用いた場合が最も効果的で、例えば 10 wt% Na₂CO₃ 溶媒で 170 hr, 1,000 atm, 600°C の条件下で約 3 mm の針状結晶を得た。LiCl や NaCl などのアルカリ塩化物溶媒からも短柱状や粒状品として育成された。これらの結晶は無色透明である。一方、SnO₂ はフッ化物溶媒からも効果的に単結晶を育成することができた。例えば 10 wt% NH₄F 溶媒, 140 hr, 1,000 atm, 660°C の条件下で約 2 mm の粒状結晶が育成された。特に SnO₂ は NH₄F と HF の溶媒中では逆溶媒現象を示すことが見出された。なお、この 2 種の溶

媒から育成された結晶はいつも淡青色から黒色を呈する。この着色結晶は 700°C に加熱しても、また酸化剤として 1% KClO₃ 溶液を NH₄F 溶媒に添加しても無色から帯褐色に変化するので、呈色の原因は酸素欠損によるものである。この種の黒色を呈する結晶の集合体をパーマン比重天秤で比重を測定すると 6.724 (理論値 7.082) であった。これから計算した組成式は SnO_{1.33} となった。

(1) 結晶形態

種々溶媒から育成された針状及び短柱状結晶は {100} と {101} 面が特徴的に発達し、c 軸方向に伸長を示す (図 1(a))。{011} 面を双晶面とする標式的なルチル型双晶もしばしば観察される (図 1(b))。フッ化物溶媒から育成された粒状結晶の形態は複雑であるが、{110}, {111}, {322} などの面がよく発達しており、そのほとんどがルチル型双晶を示している (図 1(c))。Harvill and Roy²⁾ は KOH 溶媒を用いて水熱育成を行い、得られた単結晶の形態が (110) と (101) 面だけからなり Hartman の P. B. C ベクトル理論³⁾ で良く説明ができると報告した。Hartman⁴⁾ によればルチ

表 1 SnO₂ 単結晶の種々溶媒による育成条件と結果

温 度	圧 力	溶 媒	期 間	結 晶
°C	atm	wt%	hours	
600	1,000	10% NaOH	138	針状 1 mm
550	1,000	10% KOH	145	粒状 0.2 mm
600	1,000	10% Na ₂ CO ₃	168	針状 3 mm
600	1,000	10% K ₂ CO ₃	140	粒状及び針状 0.1 mm
550	1,000	10% NH ₄ HCO ₃	163	未反応
550	1,000	10% NaCl	138	短柱状 0.3 mm 粒状 0.2 mm
600	1,000	10% LiCl	190	短柱状 0.3 mm
500	500	10% NH ₄ Cl	65	粒状 0.1 mm
600	1,000	10% NH ₄ F	140	粒状 2 mm 淡青色～黒色
500	1,000	10% HF	160	粒状 0.5 mm 青色～黒色
650	1,000	10% KF	187	粒状 0.5 mm 無色～淡褐色
600	1,000	3.5% NaF	160	針状 0.1 mm

ル型構造の酸化物の結晶では (110) と (101) 面がF面, (100) 面はS面, (111) 面はK面であると述べている. 本研究の結果は結晶の形態は溶媒

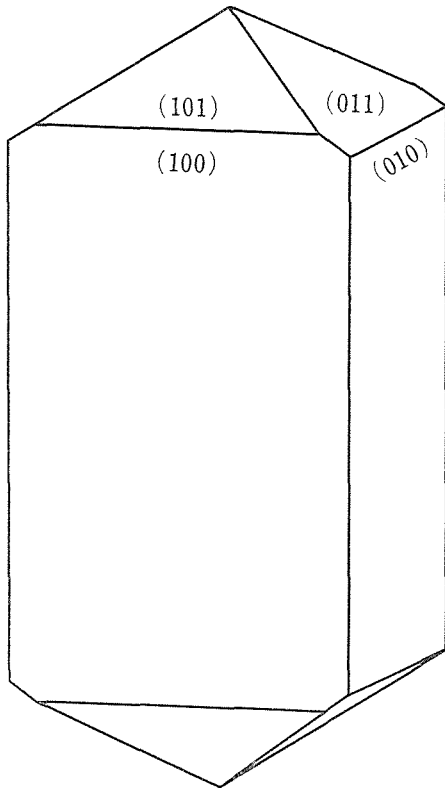


図 1 (a)

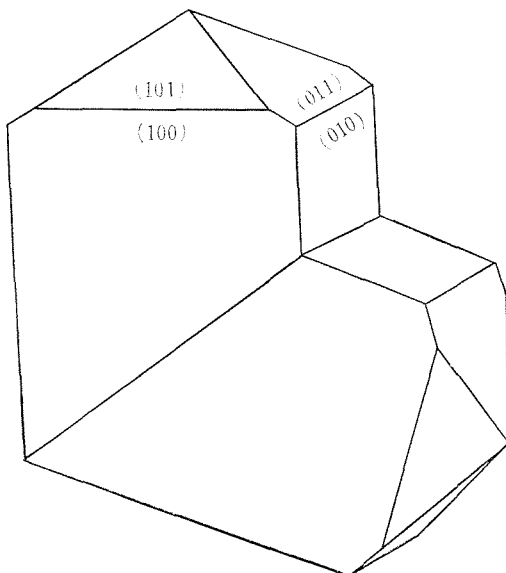


図 1 (b)

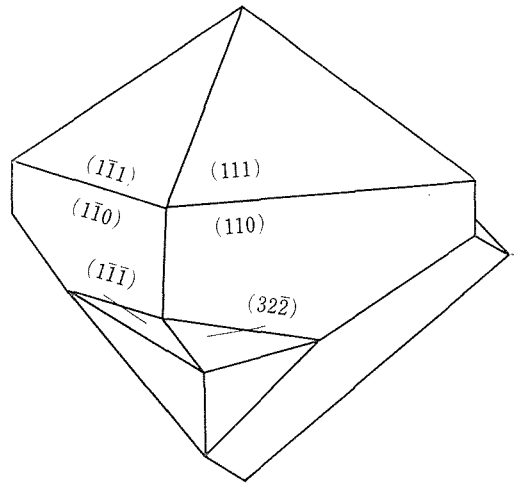


図 1 (c)

図 1 水熱条件下で育成した SnO_2 結晶の形態.

(a) 針状及び短柱状結晶, (b) アルカリ性溶媒で育成された双晶, (c) フッ化物溶媒から育成された双晶

の化学種に非常に影響されること, またF面よりもむしろS面及びK面の方がより発達していることが明らかとなった.

7.1.2 フラックス育成

(1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -KF 系フラックス

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独では高い粘性と低い溶媒能力のために小さい結晶であるが, 得られた結晶の大部分は板状結晶であった. これに溶媒能力改善のためにKFを添加すると結晶は大きくなるが, 形態変化を伴い, KF添加量の増加に比例して板状—短柱状—針状となる. 育成条件と結果は表2に示す. KFを $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と同重量用いたフラックス組成が最も効果的であった.

(2) PbF_2 フラックス

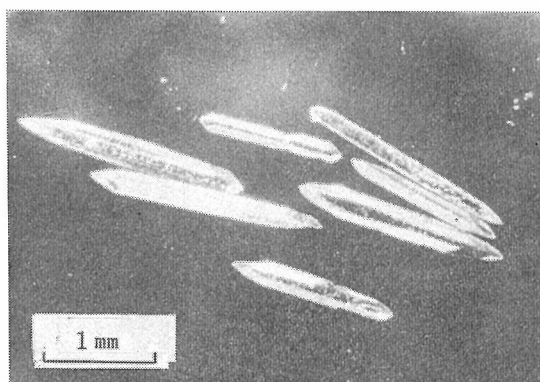
SnO_2 単結晶は PbF_2 フラックスを用いても育成された(表2). 本フラックスも非常に効果的である. $1,000^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ まで 2°C/hr の速度で徐冷して $0.4 \times 0.4 \times 2 \text{ mm}$ の針状結晶を得た(図2(a)). PbF_2 を用いた場合, 結晶はいつも熔融液表面のルツボの壁近くで成長する.

(3) 結晶形態

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独で育成した板状結晶は $\{100\}$, $\{120\}$, $\{101\}$ 面からなり, 特に $\{100\}$ 面の発達

表 2 SnO₂ 単結晶の種々フラックスによる育成条件と結果

出 発 組 成				溶融温度	冷却温度	冷却速度	融 剤 重量損失	SnO ₂ 結 晶	
SnO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	KF	PbF ₂						
wt%	wt%	wt%	wt%	°C	°C	°C/hr	wt%	mm	
7.7	92.3	—	—	1,200	860	4	5.5	板 状	0.5×0.3
8.2	88.5	3.3	—	1,100	820	4	1.8	板 状	1×0.3
18.5	74.7	6.8	—	1,200	890	4	1.2	板 状	1×0.3
13.0	43.5	43.5	—	1,000	870	2	9.2	針 状	5×0.1
5.7	—	—	94.3	990	820	2	25.0	針 状	2×0.2
7.2	—	—	92.8	1,000	790	2	26.4	針 状	2×0.2



(a)

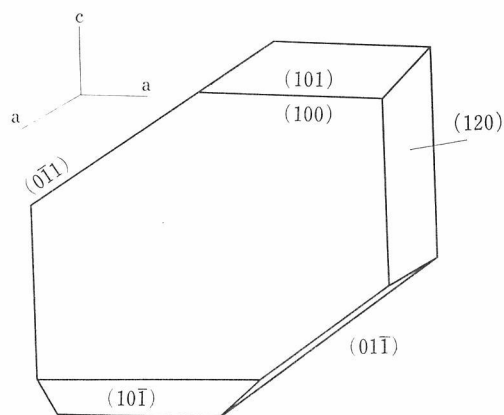
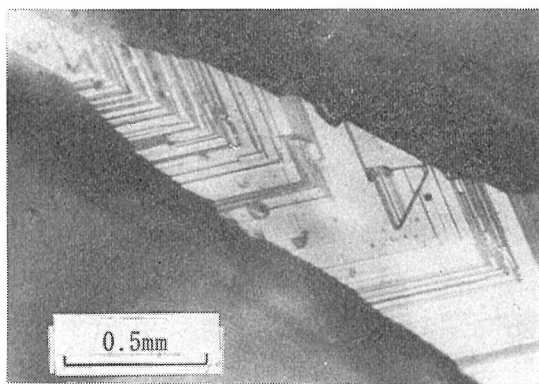


図 3 (a)



(b)

図 2 PbF₂ フラックスで育成した SnO₂ 単結晶
(a) 針状結晶 (b) {111} 面上の成長模様

が特徴である (図 3(a)). 本結晶の伸長方向は c 軸と 57° 傾いている. 一方, Na₂B₄O₇-KF 系から育成された針状結晶は c 軸と平行な伸長を示し, {100}, {110}, {101} 面の発達が特徴である (図 3(b)). ある結晶は (01 $\bar{1}$) を双晶面としたルチル型双晶を示す (図 3(c)). PbF₂ から育成した結晶の形態は非常に複雑である. その多くは {111},

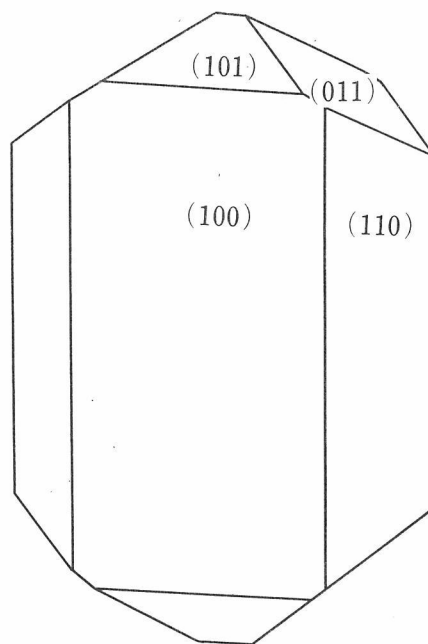


図 3 (b)

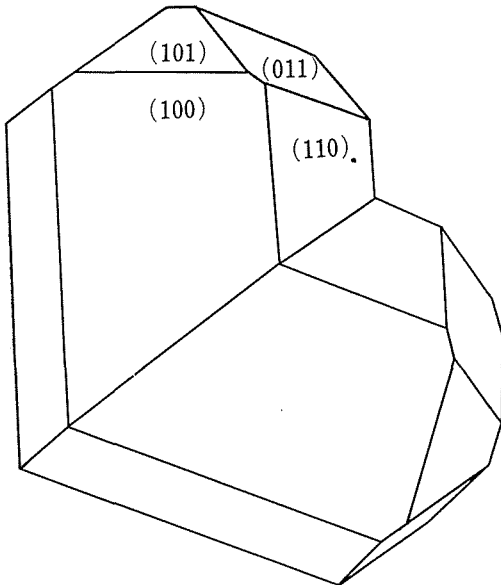


図 3 (c)

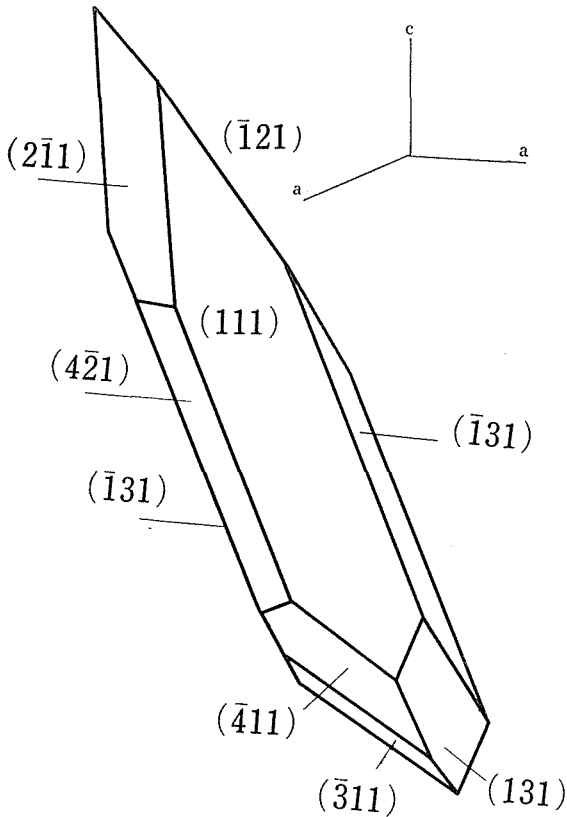


図 3 (d)

図 3 種々フラックスで育成した SnO₂ 結晶の形態
 (a) Na₂B₄O₇ (b) Na₂B₄O₇-KF (c) Na₂B₄O₇-KF
 系フラックスで育成される双晶 (d) PbF₂

{131}, {421}, {121}, {411} などの高次の面が発達している特徴がある (図 3 (d)). PbF₂ から育成した結晶の {111} 面を観察すると非常に特徴的な成長模様が普遍的に認められる (図 2 (b)). これは数千 Å までバンチングした多角形成長層である. なお本結晶の伸長方向も c 軸と斜交する.

水熱育成から明らかなように種々溶媒で SnO₂ 単結晶が育成されることは, ZrO₂ (フッ化物溶媒だけが有効) と比較するとかなり化学的な安定性に差がある. しかし, SnO₂ に対してもフッ化物溶媒が優れた育成効果と逆溶解現象を示すなど類似することも多い. PbF₂ フラックスの場合のように成長層のバンチングも Pb²⁺ の不純効果として ZrO₂ の場合と類似する. 結晶形態については水熱でもフラックスでも溶媒の化学種により形態変化を示すことは ZrO₂ (形態変化せず) と比較してやはり化学的性質に大きな相違がある.

参考文献

- 1) Y. Fujiki and Y. Suzuki, Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 68 277 (1973)
- 2) M. L. Harvill and R. Roy, Proc. Int. Conf. Crystal Growth, ed. H. S. Peiser, Pergamon, London, 563 (1966)
- 3) P. Hartman and W. G. Perdok; Acta Cryst. 8 49 521 525 (1955)
- 4) P. Hartman, Z. Kristallogr., 119 65 (1963)

7.2 SnS₂ の単結晶育成とその物性

化学輸送法により SnS₂ 単結晶を育成し, 育成条件と多形及び電気的物性を調べる目的で研究した.

7.2.1 単結晶育成¹⁾

育成法は本物質について既に多く行われている方法とほとんど同様である²⁻⁵⁾. 輸送剤に 5N のヨウ素を用い, 5N の金属 Sn と 4N の S を出発原料として, 反応管にはバイコール管を用いた. 反応管溶接時の真空度は $3 \times 10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg の範囲内で, ヨウ素の蒸発を防止するため溶接は試料を液体窒素で冷却しながら行った. 育成の最適条件は 5mg/cm³ のヨウ素濃度で, 875~700°C から 575~600°C ($\Delta T 100^\circ\text{C}$) への輸送反応であ

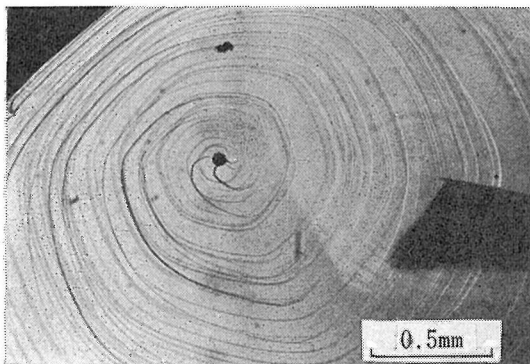


図4 黄銅色 SnS_2 単結晶の $\{0001\}$ 面上の複合渦巻成長模様

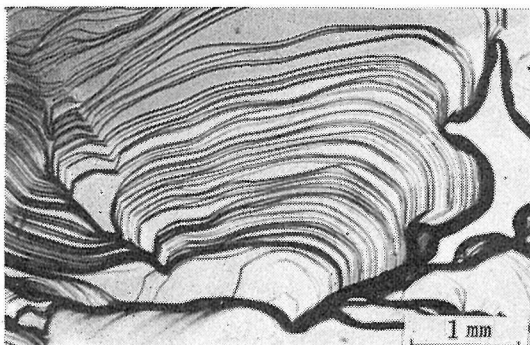


図5 帯赤褐色 SnS_2 単結晶の $\{0001\}$ 面上の渦巻成長模様

った。

結果として帯赤褐色 ($10 \times 15 \text{ mm}^2$) の厚板状結晶と黄銅色 ($5 \times 3 \text{ mm}^2$) の薄板状結晶の二種類が共存して育成された。これら二種の結晶は半自形を呈し、X線粉末回析の結果いずれも SnS_2 相であった。

7.2.2 表面観察

黄銅色結晶の $\{0001\}$ 面を微分干渉顕微鏡下で観察すると三角形又は六角形の渦巻成長層が普遍的に観察される(図4)。スパイラルには単一のラセン転位から発生しているものもあるが、多くは複合である。2個の結晶の接合面に転位が発生しやすく、そこから渦巻成長層が発達していることがある。したがって成長機構はフランク機構のラセン転位が成長の根源である。

一方、帯赤褐色単結晶の $\{0001\}$ 面は渦巻成長丘が普遍的に観察される(図5)。時折、単一渦

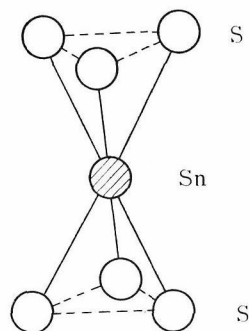


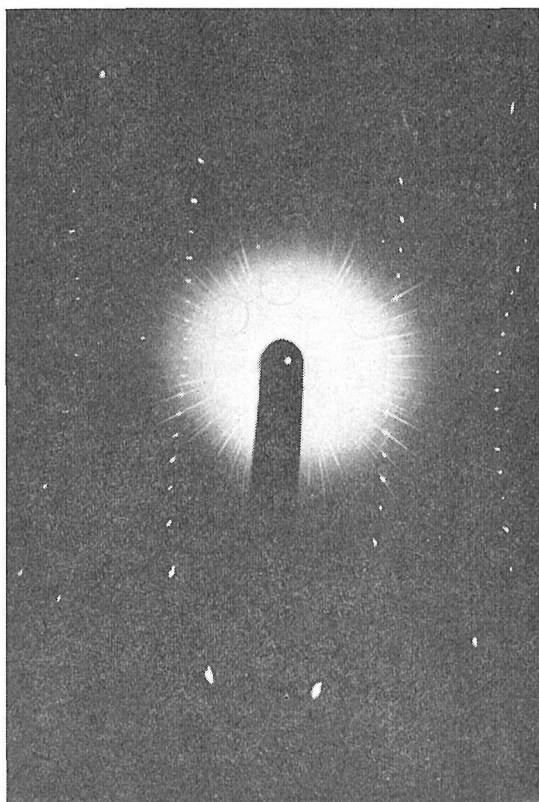
図6 SnS_2 の原子配位

巻成長層が認められる。単一渦巻成長層について二光束干渉計で成長層の高さを測定比較すると、前者の結晶では干渉計の精度以下 ($< 300 \text{ \AA}$) であるが、後者は $600 \sim 1,000 \text{ \AA}$ といずれも高い値を示した。 SnS_2 結晶の中で帯赤褐色結晶については従来報告がない。本結晶が単なる厚さの相違による色の違いでないことは成長層の高さの差異から明らかであり、これは黄銅色結晶の基本型(2H型)と比較してその長周期構造をもった多形の一つであろうと結論した。

7.2.3 SnS_2 の多形について

化学輸送法により育成した SnS_2 単結晶について、新しい多形を見出した。 SnS_2 の多形の基本的な構造単位は、2層からなる hcp 硫黄イオンと、その間にはさまれたスズイオンよりなる(図6参照)。これを A_7B (あるいは B_7A , A_6C , C_6A , B_6C , C_6B) と表わす。ここで A , B , \dots は硫黄イオン, α , β , \dots はスズイオンを表わす。このサンドウィッチ層の種々の積み重ねによって異なった多形を生みだし得る。たとえば2H型は $[(A_7B)]_n$ であり、4H型は $[(A_7B)(C_6B)]_n$ である。2と4という数字は、単位胞当りの硫黄層の数であり、H, R は各々 Hexagonal, Rhombohedral の対称性を表わしている。 SnS_2 の多形は、90個の試料についてワイゼンベルグ写真を解析することにより決定された⁶⁾。

今まで2H型 ($[(A_7B)]_n$, $P\bar{3}m1$, $a=3.6486 \text{ \AA}$, $c=5.8992 \text{ \AA}$) が、 SnS_2 の構造と考えられてきた。この構造は、最初 I. Oftedal^{7,8)} によって合成 SnS_2 に対して決定されたが、あとで天然 SnS_2 (berndtite) の普通の構造であることが、G. Moh 等⁹⁻¹¹⁾ により報告された。我々の試料

図7 18R-SnS₂ の振動写真

の中で約 1/4 が 2H 型であった。

4H 型は比較的最近見出された。これは [(A₇B)(CαB)]_n, P6₃mc, $a=3.6486\text{\AA}$, $c=11.7984\text{\AA}$ である。J. R. Guenter, H. R. Oswald¹²⁾ は X 線粉末写真で合成 SnS₂ に 4H 型があるという証拠を見つけたが A. H. Clark^{13,14)} 天然 SnS₂ にも 4H 型を見出した。我々は 4H 型結晶を 6 個見出した。

18R 型は、我々の結晶の中では、最も普通に見られるものである。90 個の試料の中、38.9% の結晶が純粋な 18R 型であったが、2H 及び 4H 型とまじりあったものもあった。18R 型は、振動写真法により初めて見出されたものである^{15,16)}。図 7 には 18R の振動写真を示す。

8H 型及び 10H 型が各々 2 個見出された。10H 型は M. I. Karakhanova 等¹⁷⁾ によって粉末 X 線回折によって可能性が指適されていたものである。

その他に、可能性のあるものとして、14H 型、

24H 型、(72R 型)、30H 型 (90R 型) が見出されている。

(協同研究者 井上善三郎 R. S. Mitchell)

7.2.4 SnS₂ 単結晶の電気的性質

化学輸送法で育成した SnS₂ 単結晶には、室温において $10^5\Omega\text{ cm}$ 以上の高抵抗を示す結晶と、 $10\Omega\text{ cm}$ 程度の低抵抗を示す結晶とがある。2H-SnS₂ は高抵抗を示し、18R-SnS₂ は低抵抗を示すことが多かった。本実験は SnS₂ が CdI₂ 型の層状構造をとることから、その電気的性質に大きな異方性が期待され、またその電子構造は二次元的因子が強く表われると予想されるので、電子易動度の測定を試みた。試料として 18R-SnS₂ を用いた。

電流・電圧リードは、SnS₂ を局部的に金蒸着した後、銀ペーストを用いて固定したが、充分にオーミックコンタクトを得た。電気抵抗の測定には面内 (層内) の抵抗測定では、通常の四端子法を用い、層に垂直な方向の抵抗測定には、二端子法を採用している。試料温度は液体窒素温度 (77°K) から約 +90°C (363°K) まで変化させた。ホール効果の測定では、8KG の磁場を面に垂直にかけている。

電気抵抗の温度変化を図 8 に示す。縦軸は電気伝導度を示し、 σ_{\parallel} は層に平行な方向の電気伝導度、 σ_{\perp} は層に垂直な方向の電気伝導度である。電気伝導度の温度依存性は、明らかに SnS₂ は半導体であることを示している。電気伝導度の異方性 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は約 100 倍の大きな値をもっていて、低温になるほど異方性は大きくなっている。電気抵抗測定に用いたものと同一の試料によるホール効果の測定結果を図 9 に示した。キャリアは n 型で、室温における電子密度は $7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ である。250K から低温側におけるホール係数の勾配より励起エネルギーは 0.19 eV と求められた。SnS₂ のエネルギーギャップは 2.2 eV²⁾ であるので、伝導性を示すキャリアは合成プロセスの際に混入したヨウ素かあるいは硫黄サイトの空孔からきているものと考えられる。キャリアの易動度 (μ) は電気伝導度 (σ) 及びホール係数 (R_H) より次式に従って計算される。

$$\mu = \sigma R_H \quad (1)$$

易動度 μ は測定温度範囲において図 10 に示すよ

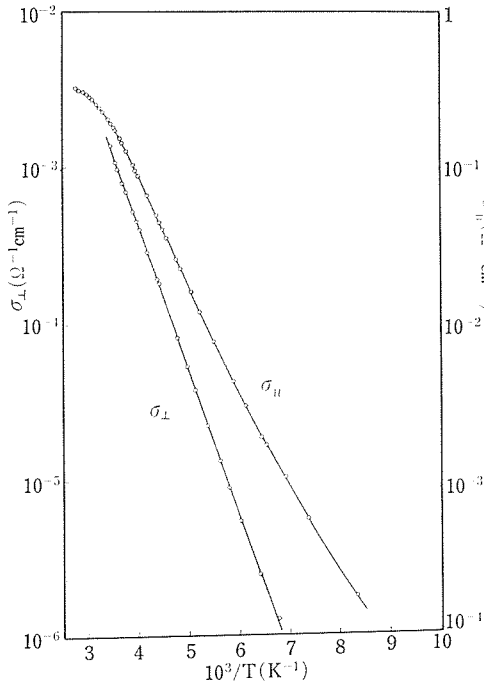


図8 SnS₂ の電気伝導度の温度依存性. σ_{\parallel} は層に平行な方向, σ_{\perp} は層に垂直な方向の電気伝導度.

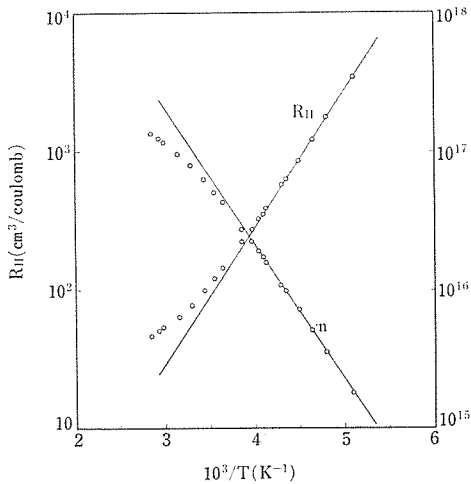


図9 SnS₂ のホール効果. R_H はホール係数, n はキャリア密度である.

うに

$$\mu \propto \exp(0.047 \text{ eV}/kT) \quad (2)$$

と表わされる.

層状構造をもつ GaSe, MoS₂ などの半導体で

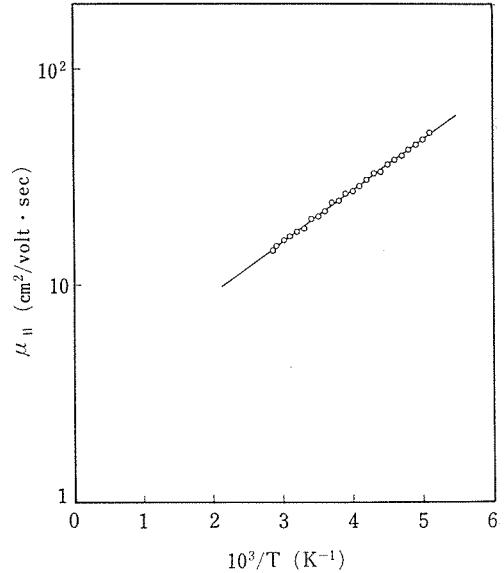


図10 SnS₂ のホール易動度 μ_{\parallel} の温度依存性

は, 光学フォノンによる等極性散乱が二次元的な伝導帯 (あるいは価電子帯) の伝導機構を支配していると考えられる¹⁸⁾. このモデルでは, 面内 (層内) のキャリア易動度 μ_{\parallel} は弱結合近似のもとでは,

$$\mu_{\parallel} = \mu_0 \{ \exp(\hbar\omega/kT) - 1 \} \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec} \quad (3)$$

$$\mu_0 \equiv 9m_0 / (g^2 m_x \hbar\omega) \quad (4)$$

と表わされる. ここで g^2 はキャリアと結合するフォノン $\hbar\omega$ の数を規定する結合定数であり, m_x は面内の有効質量である. 他の記号は通常用いられるものである. 第1近似として, かっこの中の1を無視して, $\hbar\omega$ を求める. $\hbar\omega$ は図10の勾配より得られて $\hbar\omega = 47 \text{ meV}$ である. また図10において $\exp(\hbar\omega/kT) = 2$ をみたす温度における μ の値をもって $\mu_0 = 6.3 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$ とする. この $\mu_0 = 6.3 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$ を用いて, フォノンエネルギー $\hbar\omega$ を次式に最も合うように求める.

$$\mu_{\parallel} / \mu_0 + 1 = \exp(\hbar\omega/kT) \quad (5)$$

図11にはこの結果が示されている¹⁵⁾. 光学フォノンのエネルギーとして, かくして $\hbar\omega = 36 \text{ meV}$ が得られた. この値は J. P. Gowers 等¹⁹⁾ の 2H-SnS₂ において得た値とよく一致している. $\hbar\omega = 36 \text{ meV}$ という値は, 光学フォノンエネルギーの大きさとして妥当であり, 実際, 最近の 18R-

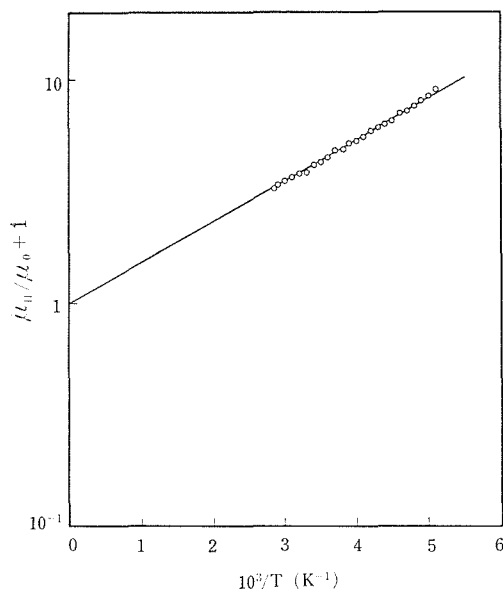


図 11 $\mu_{||}/\mu_0+1$ の温度依存性 $\mu_0=6.3 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$

SnS_2 のレーザー・ラマン散乱の測定によると、縦波光学フォノンエネルギーは $\hbar\omega=38.7 \text{ meV}$ と得られており²⁰⁾、これは我々のモデルに強力なうらづけを与えている。すなわち SnS_2 の伝導帯はかなり二次元的になっており、また光学フォノンによる等極性散乱が主な散乱機構となっていると考えられる。

7.2.5 SnS_2 のフォトルミネッセンス

ヨウ素をキャリアとする化学輸送法により育成した単結晶及び気相での直接反応法によって作成した単結晶について、70K以下の低温においてフォトルミネッセンス（赤色発光）を観測した²¹⁾。発光強度は降温とともに増加し、液体ヘリウム温度付近では大変明かるい。図12には波長365nmの紫外線励起による2Kにおける発光スペクトルが示されている。発光は層に垂直な方向で観測した。直接反応法により育成した結晶の発光帯（A帯）は、 $2.01 \pm 0.01 \text{ eV}$ にピークをもち、その半値巾は $0.23 \pm 0.01 \text{ eV}$ である。図に示されているようにその形状は非対称的である。化学輸送法で育成した結晶の発光スペクトルは、通常、二つの帯成分の重ねせと判断され、たいていの場合、低エネルギー側の発光帯（B帯）の発光強度が強く、高エネルギー側のそれは、小さいハンプとし

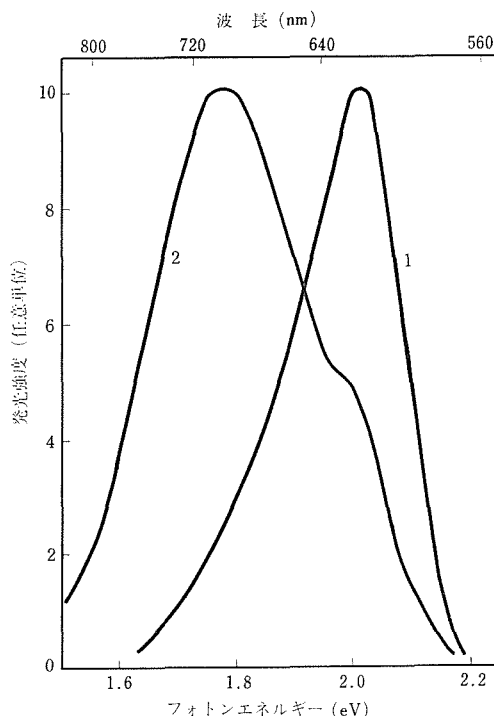


図 12 SnS_2 単結晶の発光スペクトル。温度2K。波長365nmの紫外線による励起。曲線1は、直接反応法により育成した結晶の発光スペクトル。曲線2は、化学輸送法により育成した結晶の発光スペクトル。

て観測されるだけである。B帯のピークエネルギーは $1.78 \pm 0.01 \text{ eV}$ であり、その半値巾は $0.33 \pm 0.02 \text{ eV}$ でその形状は対称的である。温度を上げるか、あるいは励起光の強度を大きくすると高エネルギー側の発光帯強度が大きくなり、そのスペクトルはA帯に似てくる。したがって化学輸送法で得られた結晶の高エネルギー側の発光帯はA帯と考えられる。逆に直接反応法で得られた結晶には、B帯の発光はみられない。

次にこれら二つの発光帯の発光機構について考察する。観測している発光帯の半値巾は半導体的物質中の intrinsic な自由粒子の再結合、あるいは崩壊により引きおこされる発光に期待される半値巾よりもはるかに大きい。したがって、これらの発光は結晶中の不完全性に起因すると考えられる。以下それに関し考察を進める。まず、励起光

強度を大きくした場合、二つの発光帯の形状及びピークエネルギーがほとんど変化しないこと、及び 2°K においても長く続く残光が観測されないことの二つの理由から、いわゆるドナー・アクセプター・ペア型発光ではないと考えられる。

B帯の発光は、ヨウ素をキャリアとした化学輸送法で育成した結晶のみにみられる。したがってB帯の発光は、化学輸送法で合成する際の合成条件により混入されると思われる不純物としてのヨウ素か、あるいはヨウ素によってもたらされた結晶の不完全性に起因するものと考えられる。更にB帯発光強度をいくつかの結晶について比較すると、発光強度の大小は、その結晶の室温での電気伝導度の大小に対応している。このことは、伝導担体を与える中心と発光中心が同じものであることを示唆している。ホール効果の測定ではキャリアは n 型で、その活性化エネルギーは0.19 eVである¹⁵⁾。他方、B帯の発光スペクトルよりその零フォノン遷移のエネルギーは2.18~2.22 eVと推定される。バンドギャップエネルギーは、2Kでは2.36~2.40 eVであるので、その差約0.2 eVは、発光中心の準位の深さに対応している。この値は、ホール効果より得られた活性化エネルギーにほぼ一致している。以上の諸事実を総合すると、B帯の発光中心は、ドナーセンターであり、そのドナーセンターは硫黄イオンを置換しているヨウ素不純物であると考えてよからう。

A帯の発光スペクトルよりその零フォノン遷移のエネルギーは2.20~2.24 eVと推定されるので、A帯の発光中心の準位の深さもほぼB帯のそれに近い。A帯の発光は二つの方法で育成された結晶のどちらにも観測される。結晶育成の際の二つの異なった方法の共通の条件を考慮すれば、A帯の発光中心として硫黄サイトの空孔かあるいは酸素不純物が考えられる。前者はドナー的中心であるが、後者は等価電子中心である。A帯の発光機構については、具体的根拠に乏しいため、更に研究をすすめる必要があらう。

(協同研究者 江良 皓, 葛葉 隆)

参考文献

1) Y. Fujiki and Y. Ishizawa, Miner. Journ. 6 498 (1972)

- 2) D. L. Greenaway and R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids. 26 1445 (1965)
- 3) G. Domingo, R. S. Itoga and C. R. Kannewurf, Phys. Rev. 143 536 (1966)
- 4) L. E. Conroy and K. C. Park, Inorg. Chem. 7 459 (1968)
- 5) P. A. Lee, G. Said, R. Davis and T. H. Lim, J. Phys. Chem. Solids. 30 2719 (1969)
- 6) R. S. Mitchell, Y. Fujiki and Y. Ishizawa: Nature 247 537 (1974)
- 7) I. Oftedal: Norsk Geol. Tidsskr., 9 225 (1926)
- 8) I. Oftedal: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 134 301 (1928)
- 9) G. Moh: Carnegie Inst. Wash. Yb., 62 197 (1962/63)
- 10) G. Moh and F. Berndt: Neues. Jb. Miner. Mh., 1964 94 (1964)
- 11) G. Moh: Neues. Jb. Miner. Abh. 111 227 (1969)
- 12) J. R. Guenter and H. R. Oswald: Naturwissenschaften 55 177 (1968)
- 13) A. H. Clark: Neues. Jb. Miner. Mh., 1969 426 (1969)
- 14) A. H. Clark: Naturwissenschaften 59 361 (1972)
- 15) Y. Ishizawa and Y. Fujiki: J. Phys. Soc. Japan 35 1259 (1973)
- 16) Z. Inoue, Y. Ishizawa and Y. Fujiki: 人工鉱物 討論会 昭和48年9月
- 17) M. I. Karakhanova, A. S. Pashinkin and A. V. Novoselova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 2 991 (1966)
- 18) R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. 163 743 (1967)
- 19) J. P. Gowers and P. A. Lee; Solid State Commun. 8 1447 (1970)
- 20) K. Era, (私信)
- 21) T. Kuzuba, K. Era and Y. Ishizawa, Phys. Letters, 46A 413 (1974)

7.3 ZrS₂ と NbS₂ 単結晶の化学輸送法による育成

ヨウ素を輸送剤に用いた化学輸送法で層状構造をもつ ZrS₂ (CdI₂ 型) 及び NbS₂ (CdCl₂ 型) 単結晶を育成した。両者とも約 8 mg/cm³ の輸送剤濃度で 950 ~ 850°C へ輸送し、約 300hr で育成した結晶の大きさは前者が 10×5×1 mm 後者は 3×3×0.5 mm の板状結晶であった。特に

NbS₂ 結晶は 950°C 以下で育成すると {0001} 表面に不規則な微斜面が生じ結晶がひずむが、1,000°C 以上で育成するとひずみの少なくなることがわかった。

{0001} 表面の成長模様は ZrS₂ では六角渦巻が普通で <300Å の成長層の高さを示す。NbS₂ では三角渦巻が普通で >1,000Å の成長層の高さを示す。NbS₂ には多形が知られているが本実験で育成された結晶はすべて 3R 型であった。

7.4 水熱条件下での As₂S₃ 結晶の成長過程

As₂S₃ 組成の融液は徐冷しても結晶化しない。そこで水熱条件下で As₂S₃ 結晶の育成条件と育成過程が研究された。従来アルカリ性溶液にのみ溶解するとされていたが、本条件下では中性のみならず弱酸性溶液中でもよく溶けて結晶を作ることができる。結晶化の過程では育成条件や溶媒の化学種に無関係に球晶集合過程を経て成長することなどが明らかとなった。純水溶媒から育成した As₂S₃ 結晶の格子定数は $a = 11.394 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $b = 9.581 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 4.267 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 03' \pm 6'$, $V = 465.8 \pm 0.5 \text{ \AA}^3$ であった。

7.5 天然の各種鉱物・岩石の研究

ZrO₂ のグループ研究の一環として、天然の鉱物及び岩石について、同定、産出状態、形成条件などについての研究を行った。

鉱物としては単斜輝石、ジルコン、グラファイト、ブルース石、ヴィリディン、滑石など各種の鉱物を取りあげ、それぞれを合成、組成分析などの方法により鉱物学的性質を調べた。更にこれら鉱物の形成条件などに関連して、片麻岩、角閃岩、石英片岩などの変成岩類、ペグマタイト、舵紋岩、花崗岩などの各種岩石類を調べ、鉱物組成、化学組成などをもとにしてその化学反応、化学平衡などからその形成条件の検討を行った。

なおこれら研究の中の一部のものに対しては日本地質学会奨励賞が授与されている。

参考文献

- 石原舜三, 鈴木淑夫: 東濃地方ウラン鉱床の基盤花崗岩類, 地質調査所報告, 232 113 (1969)
- 小野 晃: 長野県高遠一塩尻地方に分布する領家変成帯の地質, 地質学雑誌, 75 491 (1969)
- 小野 晃: 長野県高遠一塩尻地方に分布する領家変成岩の変成分帯, 地質学雑誌, 75 521 (1969)
- 小野 晃, 角閃岩と石英—長石脈との化学反応, 岩鉱学会誌, 63 85 (1970)
- 小野 晃: ペグマタイトの起源, 地質学雑誌, 76 13 (1970)
- 小野 晃: Ca に乏しい単斜輝石の合成, 岩鉱学会誌, 65 211 (1971)
- 小野 晃: 領家帯高遠地方の角閃岩と片麻岩との化学反応, 岩鉱学会誌, 66 147 (1971)
- A. Ono: Graphite from the Ryoke Metamorphic Rocks in the Takato-Shiojiri Area, Jour. Geol. Soc. Japan, 78 695 (1972)
- A. Ono: Zircons from the Ryoke Metamorphic Rocks in the Takato-Shiojiri Area, Central Japan, Jour. Geol. Soc. Japan, 80 187 (1974)
- 鈴木醇, 番場猛夫, 鈴木淑夫: 日高千栄地域産のヴィリディン石英片岩について, 岩鉱学会誌, 60 167 (1968)
- 鈴木醇, 鈴木淑夫: 北海道山部地方の蛇紋岩類, 特にブルース石蛇紋岩の産状とその成因について, 岩鉱学会誌, 63 124 (1970)
- 鈴木淑夫: 花崗岩における鉱物組合せと化学組成との関係, 柴田秀賢教授退官記念論文集, 94 (1967)
- 鈴木淑夫, 岡村富士夫: 北海道日高産 Viridine, (要旨) 鉱物学雑誌, 9 117 (1968)
- 鈴木淑夫, 石原舜三: 土岐—岡崎地域の花崗岩質深成岩の鉱物容量比, 地質調査所報告, No. 232 155 (1969)
- 鈴木淑夫, 三橋武文: Talc の合成 (要旨), 鉱物学雑誌, 9 361 (1969)

8. 関連する方法による研究

(陽電子消滅法によるイオン結晶の結合電子の研究)

ZrO₂ の結合状態を陽電子法で研究するにあたり、我々が直面した問題は、イオン結晶に対しては本格的な陽電子法による研究が余りなく、知識は確立されておらず結局自分たちでイオン結晶全体に対する情報を得ながら、研究をすすめねばならぬということであった。ここに今までに我々が得た知識を集約することにする。

8.1 消滅過程

イオン結晶では入射した陽電子は、何通りかの過程で消滅することは既に知られているが、その原因はつまびらかではない。我々が実験した限りでは次のように考えられる。

8.1.1 粉末に入射した場合 ($\leq 1,000 \text{ \AA}$)

この場合はその母材が絶縁体、金属を問わず、あるいは酸化物、硫化物、ハロゲン化物を問わず、 τ_2 及び τ_3 成分が表われる。 τ_3 成分 ($\sim 1 \text{ n}$ 秒以上) は隙間にいるポジトロンあるいはポジトロニウムあるいはポジトロンコムパウンドと考えられこれについては多くの実験者の意見は一致しており我々も特に異説を持出す必要は感じない。 τ_2 成分 ($\sim 0.4 \sim 0.8 \text{ n}$ 秒) については後述のごとく、バルクの試料でも欠陥にトラップされた陽電子のせいであることもあるが、特に微粒子となると表面が関与してくるものがあり、これが特徴的である。

(1) ZrO₂ 微粒子

ZrO₂ 微粒子 (数10~数100 \AA) についてはZrO₂ の第6章で詳しく述べたが τ_2 の成因については説明できなかった。この τ_2 成分について特徴的なことは $\tau_1/\tau_2 \sim$ 略一定で τ_1 が延びれば τ_2 も延びるということである。すなわち τ_2 成分をもたらず陽電子はマトリックス中のみならず空間にも分布していて、言換えれば試料中を走り回っている状態にあることを示している。何かにトラップされている状態なら τ_1 が延びても τ_2 は一定に留っているはずである。

これと関連した実験で、他の研究者による成果であるが SiO₂ や MgO 中で格子の周期性を感じたポジトロニウム状態と考えられる状態のあることがわかっている。多分 ZrO₂ 微粒子中の τ_2 成分もそのような状態なのであろう。すなわち、固体中を走り回っている陽電子が境界のところで電子を奪ってポジトロニウムになり、固体中に浸透

表 1 V₂O₃ の処理条件

# 1 V ₂ O _{3.000}	VO ₂ 粉末を 1500°K で 1 週間 H ₂ ガス中で熱処理
# 2 V ₂ O _{3.02}	CO ₂ /H ₂ =17.2 のガス中で 1500°K 1 週間熱処理
# 3 V ₂ O _{3.03}	CO ₂ /H ₂ =30 のガス中で 1500°K 1 週間熱処理

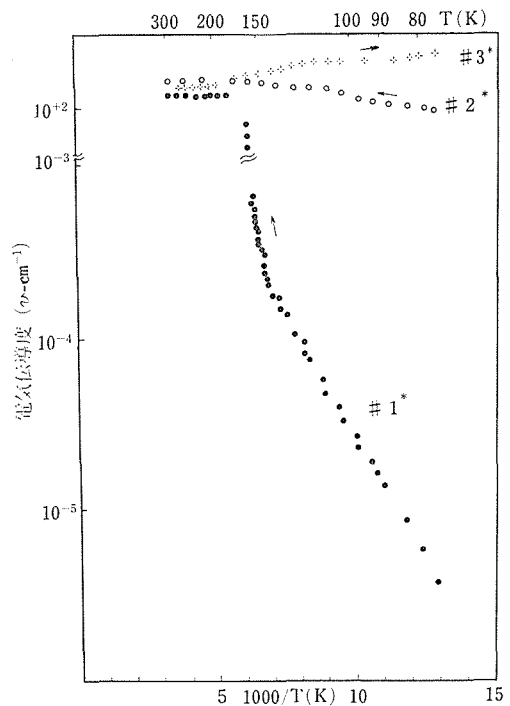


図 1 V₂O₃ の電気伝導度: #1*, #2*, #3* は #1, 2, 3 と同じ条件でつくられた単結晶である¹⁾

表2 V_2O_3 の寿命スペクトルの温度変化. τ は 10^{-9} 秒その成分の強度 I は%で表わす. 試料欄の数字は測定の順番を示す.

試料	$T(K)$	τ_1/I_1	τ_2/I_2	τ_3/I_3	N_4	χ^2	
# 1	1	296	0.171/77.8	0.414/21.3	1.8/0.9	1.9	293
	2	193	0.169/77.8	0.399/20.6	1.1/1.6	2.0	322
	7	180	0.165/76.3	0.371/21.0	1.1/2.7	1.5	302
	6	170	0.168/76.9	0.369/20.2	1.1/2.9	1.7	322
	9	162	0.164/78.1	0.404/18.6	1.1/3.4	1.6	318
	5	154	0.160/88.0	0.418/9.3	1.0/2.7	1.4	270
	3	142	0.168/90.6	0.481/8.3	1.1/1.1	1.6	271
	4	132	0.155/88.2	0.470/10.7	1.4/1.1	1.9	401
8	122	0.156/89.7	0.496/9.1	1.4/1.2	1.5	276	
# 1'	296	0.194/84.3	0.385/15.5	4.3/0.2	1.5	319	
# 1'	77	0.176/98.1	0.453/1.9	—	1.0	272	
# 2	296	0.178/96.5	0.407/3.4	2.9/0.1	1.5	268	
	124	0.184/98.6	0.433/1.4	—	1.0	240	
# 3	296	0.174/94.0	0.459/5.9	3.2/0.1	1.3	327	
	103	0.168/94.1	0.442/5.9	—	1.0	248	

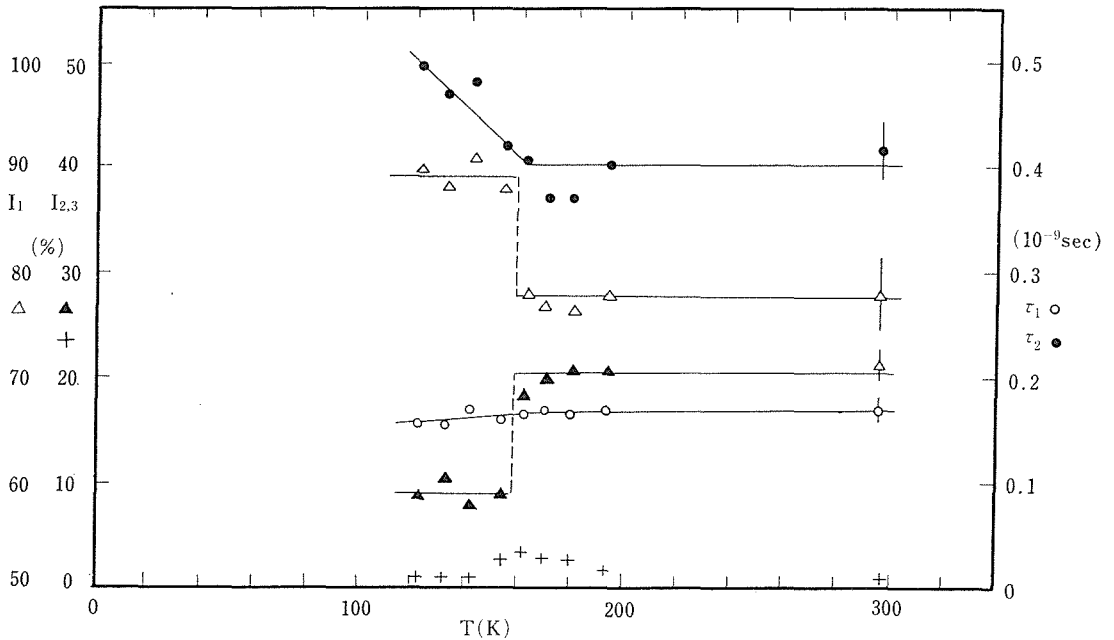


図2 τ_1 (○), τ_2 (●), I_1 (△), I_2 (▲), I_3 (+) の温度変化¹⁾

しているのであろうと思われる。これに関連して次のような実験結果がある。

(2) V_2O_3 微粒子¹⁾

V_2O_3 は金属—絶縁体転位を示す物質である。表1にその作り方を示し、図1に電気伝導度の温度変化を示す。この物質は大きな単結晶の場合に

は τ_2 成分を示さないが、粉末では表2に示すように20%位の τ_2 成分をもつ。粉末で τ_2 成分がでることは ZrO_2 と同じであるが、この τ_2 成分の強度 I_2 が、金属状態では非金属状態のほぼ倍になる。そのことを図2に示す。さて、この成因であるが、我々の解釈は次の通りである。試料中を走

表 3 酸化物の寿命スペクトル τ は 10^{-9} 秒, 強度は%で表わす

試料	(強 τ_1 度)	(強 τ_2 度)	(強 τ_3 度)	試料	(強 τ_1 度)	(強 τ_2 度)	(強 τ_3 度)
BeO	0.149±0.004 (97.3)	0.62 ±0.03 (2.7)		NiO	0.161±0.009 (93.3)	0.70 ±0.02 (6.2)	4±1 (0.5)
ZnO	0.209±0.005 (97.6)	1.10 ±0.03 (2.4)	5.54±2 (0.2)	CoO	0.183±0.01 (81.5)	0.45 ±0.03 (17.2)	2±0.5 (1.3)
Al ₂ O ₃	0.159±0.008 (97.8)	0.72 ±0.03 (2.2)		MnO	0.315±0.005 (95.1)	1.18 ±0.03 (4.1)	5±1 (0.8)
Fe ₂ O ₃	0.201±0.005 (96.1)	1.14 ±0.03 (3.6)	16.0 ±4 (0.3)	ZrO ₂	0.218±0.005 (96.1)	0.97 ±0.07 (3.9)	
Cr ₂ O ₃	0.169±0.005 (94.2)	0.617±0.03 (5.1)	3.07±1 (0.7)	PbO	0.298±0.005 (89.4)	0.829±0.05 (7.4)	2.06±0.5 (3.2)
MgO	0.208±0.005 (98.3)	0.89 ±0.06 (1.5)	18±4 (0.2)	CuO	0.248±0.004 (93.5)	0.74 ±0.04 (5.9)	4±1 (0.6)
SrO	0.205±0.005 (95.1)	0.688±0.04 (4.1)	5.36±2 (0.8)	ReO ₃	0.269±0.005 (97.5)	0.90 ±0.06 (2.5)	
SnO ₂	0.200±0.005 (87.8)	0.563±0.03 (11.3)	3.04±1 (0.9)	Ta ₂ O ₅	0.310±0.006 (92.6)	0.94 ±0.06 (6.4)	4±1 (1.0)

回っている陽電子が、表面を離れるときあるいは固体中に飛込むとき表面のイオンから電子を1個取ってポジトロニウム状になり τ_2 成分を与える。このとき、固体が金属状であればとられたあとのホールは直ちに固体中に拡散して電子を引戻さないのに対し、絶縁体であればホールはそこにとどまっているために電子を引戻そうとし、結局ポジトロニウムはできにくくなる。したがって I_2 は金属から非金属へ移るとき減ることになる。この議論はあとで再び詳しく行い、さしあたっては微粒子になったとき表面が関与して、 τ_2 成分が生じることがあることを ZrO₂ と V₂O₅ の例で述べたことにする。

8.1.2 大きな固体に入射した場合

この場合には物質が何であるか、その完全度はどうかということが大きく影響する。アルカリハライドについては他の研究者により多くの研究がなされているが、いまだ τ_2 成分のない結果は得られていない。これに対し我々は多くの酸化物や硫化物その他の化合物で実験を行った結果次のような知識を得ている。まず表3に示すように酸化物では極普通に空気中で熱処理して得られた試料では τ_2 成分は非常に小さい²⁾。一方表4に示すように硫化物や窒化物、炭化物では大半数10%にも達する τ_2 成分がでており、 τ_2 成分の小さいもの

表 4 硫化物の寿命スペクトル

試料	τ_1 [nsec]	I_1 [%]	τ_2 [nsec]	I_2 [%]	
CoS	0.152 ±0.001	81.1 ± 0.7	0.359 ±0.002	18.5 ± 0.4	焼結
NiS	0.181	96.7	0.339	2.9	" 296K
NiS	0.188	97.8	0.564	2.1	" 78K
CuS	0.267	98.9	0.830	0.8	"
ZnS	0.188	61.9	0.355	37.6	単結晶
ZnS	0.187	47.0	0.392	52.5	焼結
Ag ₂ S	0.172	57.7	0.299	42.0	"
SnS ₂	0.152	41.3	0.321	58.2	単結晶
Sn ₂ S ₃	0.250	83.1	0.394	16.9	焼結
HgS	0.226	79.6	0.405	20.1	"
PbS	0.154	61.6	0.359	38.3	"
AlN	0.145	64.5	0.307	35.2	"
SiC	0.139	81.8	0.375	17.4	単結晶

はわずかに限られる³⁾。

これが何によるのかは次の問題である。まずアルカリハライドのような一価の化合物では点欠陥の形成エネルギーが小さく、熱平衡状態でも数ppm以上はあると考えられ実際にはもっと多かろうと思われる。これに対し酸化物では正規組成の試料ができやすいのであろう。酸化物でも遷移元素の酸化物では欠陥が多量含まれていると考えられるが、不思議に τ_2 成分が小さい。例えば図3に示すような状況である。これはこれらの化合

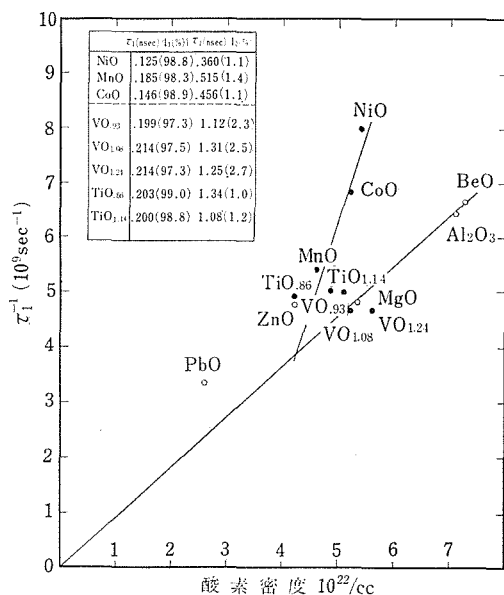


図3 τ_1^{-1} を酸素密度に対してプロットした⁶⁾

物では点欠陥として存在するのではなく、構造の変化として正規組成からのずれが処理されているのではないと思われる。

このように、大きな試料でも現われる τ_2 成分は試料の完全度によるのではないかと多くの人々の考えるところであるが、我々は次のような研究を試みた。

(1) 転位を多く含んだ化合物中での消滅^{4,5)}

n型のGaAs単結晶にGa転位あるいはAs転位を入れて寿命測定を行うと表5に示すような結果が得られる。ここで $\mu_1 = \lambda_1 + \kappa$, $\mu_1 = \tau_1^{-1}$, $\mu_2 = \tau_2^{-1}$, $\kappa = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ で κ は転位による陽電

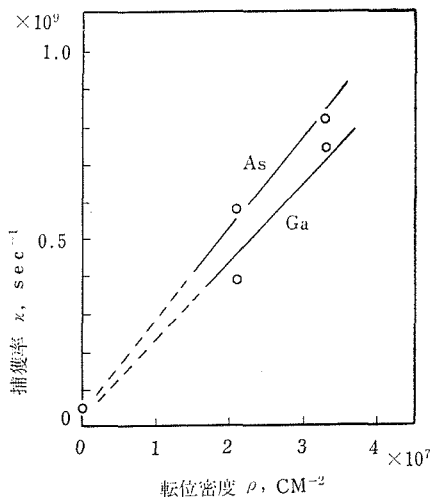


図4 Ga及びAs転位の密度と捕獲率・室温⁴⁾

子のトラッピングレートである。図4で κ を転位密度に対して表す。図からわかるように κ は転位が多くなるほど大きくなり、陽電子は転位に捕えられていると考えてよい。このことは κ の温度変化をみれば更に支持されることがわかる。図5からわかるように κ は室温近傍では \sqrt{T} に比例し、 \sqrt{T} に比例する速度で走回る陽電子が転位にぶつかって捕えられることを示している。リードモデルを使うと、Ga及びAs転位の芯のダングリングボンドを電子の占める確率は0.46及び0.50でAsの方がやや負であるがあまり差はない。

同じようなことをn及びp型のGeで行ってみる。転位による陽電子のトラッピングはnでもpでも起り、n型では0.26、p型では0.25であっ

表5 GaAsのGa及びAs転位密度に対する寿命スペクトルの変化

試料	T (K)	ρ (cm ⁻²)	τ_1	τ_2	τ_3	I_1	I_2	I_3	μ_1	μ_2	μ_3	κ	λ_1
				(nsec)			(%)				(10 ⁹ sec ⁻¹)		
未変形	R. T. 77	4.1×10 ⁴	0.236	1.05	16.9	98.4	1.3	0.23	4.24	0.95	0.06	0.043	4.20
			0.226	0.80	16.0	98.3	1.4	0.40	4.42	1.25	0.06	0.044	4.38
Ga I	R. T.	2.1×10 ⁷	0.235	0.57	4.05	84.3	15.3	0.44	4.25	1.75	0.25	0.382	3.87
As I	R. T.	2.1×10 ⁷	0.209	0.49	9.10	78.9	21.0	0.10	4.78	2.04	0.11	0.575	4.21
	343		0.208	0.48	9.10	75.5	24.4	0.10	4.81	2.08	0.11	0.666	4.14
	77		0.202	0.45	3.80	82.3	17.6	0.10	4.95	2.22	0.26	0.480	4.47
Ga II	R. T.	3.3×10 ⁷	0.218	0.52	3.37	71.6	27.5	0.90	4.59	1.92	0.30	0.734	3.86
As II	R. T.	3.3×10 ⁷	0.223	0.51	3.20	66.8	32.2	1.00	4.48	1.96	0.31	0.812	3.67

酸化ジルコニウムに関する研究

表 6 n型及びp型 Ge での寿命スペクトル. ρ は転位密度

試料	ρ (cm^{-2})	τ_1	τ_2 (nsec)	τ_3	I_1	I_2 (%)	I_3	κ (10^9 sec^{-1})	
Ge	N0	3.4×10^8	0.173	0.330	2.4	83.7	16.0	0.2	0.44
	N1	8.2×10^7	0.175	0.353	3.5	85.4	14.4	0.2	0.42
	N2	3.5×10^8	0.163	0.324	2.6	74.5	25.2	0.3	0.77
	N3	7.9×10^8	0.154	0.307	2.0	60.0	39.6	0.4	1.28
Ge	P0	3.5×10^8	0.173	0.316	2.2	83.2	16.5	0.3	0.43
	P1	2.0×10^8	0.174	0.339	2.7	85.0	14.7	0.3	0.41
	P2	2.7×10^8	0.165	0.316	2.3	78.4	21.1	0.4	0.61
	P3	9.0×10^8	0.158	0.310	2.2	73.3	26.3	0.4	0.82
Ge pure	5.9×10^8	0.222	0.67	3.1	98.5	1.4	0.2	0.042	

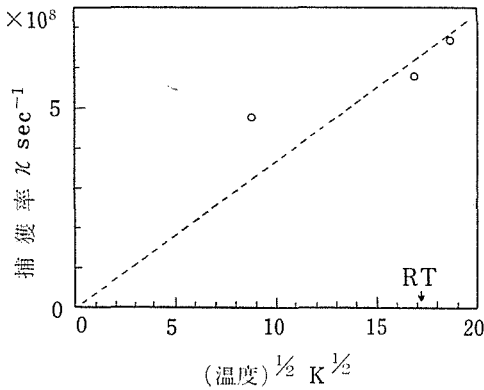


図 5 As 転位における捕獲率の温度変化⁴⁾

た. 結果を表6に示す. 表6で特に注意しなければならぬことは, ポジトロン traps は転位だけでなしにドーパされた不純物でも起ることである.

以上のようにまず転位はポジトロンを捕える. 更に Ge で示したように不純物もそうである. しかし, 我々の用いた硫化物の純度は, 不純物という意味では酸化物より悪くはなく, 酸化物以外で τ_2 成分の大きいのは, 転位や不純物のせいとは考えにくい. そこで考えられるのは正規組成からのずれである. τ_2 成分の大きいのは正規組成からのずれが大きく, しかもそれが点欠陥として表われるのではないかということである.

(2) 点欠陥を多く含んだ化合物での消滅^{3, 6-8)}

硫化物で点欠陥を ppm までコントロールした試料が作れなかったので, Sb_2S_3 を温度を上げて, 熱的に点欠陥をつくり, その寿命に対する影響をみることにした. 表7及び図6にその結果を示

表 7 Sb_2S_3 の寿命スペクトルの温度変化

温度 [K]	τ_1 [nsec]	I_1 [%]	τ_2 [nsec]	I_2 [%]
296	0.250	83.1	0.39	16.9
473	0.273	98.1	0.62	1.8
573	0.290	99.6	—	—
623	0.276	94.1	0.44	5.9
673	0.280	97.0	0.55	3.0
703	0.305	99.9	—	—
723	0.298	99.5	—	—
	± 0.001	± 1.2		
296	0.262	99.8	—	—

す. 表からわかるように温度が上ると τ_1 が伸び τ_2 成分と重なって一成分系になる. これをポジトロンが, 点欠陥にトラップされていたものが温度が上ると走回るとともに点欠陥の数が増えてくるとして消滅確率を計算すると, トラップセンターの活性エネルギーは 0.12eV となり, これは点欠陥の生成エネルギーとしては小さすぎる. 結局 Sb_2S_3 では最初に正規組成からのずれで陽イオン空孔ができており, そのホールトラップレベルはバンドエッジから 0.12eV のところにあつて, ホールやポジトロンをトラップする. そして温度が上ればホールをはき出して, ポジトロンに対して有効に動くようになり, 消滅確率を小さくするということになりそうである. 図6の実線はそうしたモデルによる計算値である. 陽イオン空孔そのものは, 融点のすぐ下までできていない. これは生成エネルギーが大きいのと, Sb_2S_3 が融点は低くても分子状に飛んでいくような物質のせいであると思われる. Sb_2S_3 の実験は, 不純物特に酸素等が硫化物に入っていてそのせいで τ_2 成

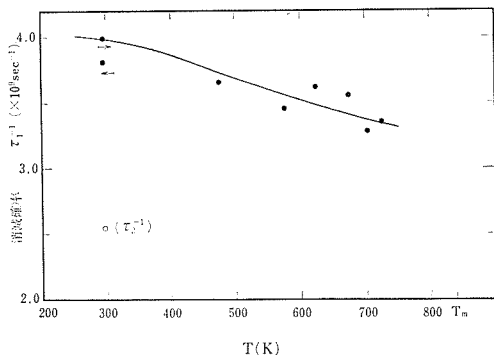


図6 τ_1^{-1} の温度変化. 実線は計算値. ○は296°Kでの τ_2^{-1} で T_m は融点である³⁾.

表8 天然結晶 FeS_2 , 天然結晶 As_2S_3 及びガラス As_2S_3 の寿命スペクトル

	$\tau_1(10^{-9} \text{ 秒})/I_1$ (%)	τ_2/I_2
FeS_2 (パイライト)	0.135/94.4	0.364/5.2
As_2S_3 (結晶)	0.256/97.3	0.717/2.5
As_2S_3 (ガラス)	0.131/19.5	0.366/80.3

分が生じるのであろうということはずありそうもないことを示したが、陽イオン空孔が τ_2 成分の原因であるとも断定し得なかった。そこで次に硫化物では非常に正規組成に近いものが作られていると考えられている FeS_2 の天然結晶について消滅確率を計ってみた。その結果をやはり化学分析の標準試料等に使用される As_2S_3 に対する結果とともに表8に示す。これからわかるように FeS_2 や As_2S_3 ではほとんど τ_2 成分はない。硫化物で τ_2 成分の小さいものとしては NiS や CuS があるがこれらは電気伝導性がある(表4参照)。特に NiS では正規組成からずれたものでも表9に

表9 NiS の寿命スペクトル。試料は京大谷氏による

	$\tau_1(10^{-9} \text{ 秒})/I_1$ (%)	τ_2/I_2
NiS	0.204/95.7	0.525/3.3
Ni 0.987 S	0.198/97.0	0.547/2.5
Ni 0.965 S	0.200/97.7	0.611/1.8

示すように τ_2 成分は小さい。 NiS の場合明らかに陽イオン空孔ができていながらもかわらず I_2 が小さいのは、 Sb_2S_3 で使ったモデルと同じことす

なわちホールによる空孔のスクリーニングがおきているのではないかと思わせる。

以上の結果から、我々はまだ確定的な証明はできていないが、硫化物やその他の化合物でも正規組成の化合物さえできれば τ_2 成分の表われないものが得られると思っている。すなわち、 I_2 は陽イオン空孔によるものと考えている。このことが確立されればポジトロンは、数ppmという極微量の空孔までチェックのできる有効な方法たり得るし、また、 τ_2 成分のない試料が得られれば、角度相関法を安心して使えることになる。

以上でポジトロンが固体に入射した場合の消滅過程の説明をおえたことにし、次にそのうちの τ_1 成分について述べることにする。 τ_1 成分は自由な状態から消滅するポジトロンによるもので、電子分布と関係することは ZrO_2 の陽電子消滅の第6章で述べたとおりである。

8.2 消滅確率

個々の物質の消滅確率についての計算値はそれらの角度相関について述べる時に示すことにする。さて、 ZrO_2 での陽電子消滅の第6章の図2及び図3で示したように酸化物での確率は、酸素の密度に大いに依存する。これは計算するまでもなく明らかなことで、陰イオンと陽イオンがある場合、マードルングポテンシャルにより補償されるとはいえ陽イオンよりも陰イオンとの重なりの方が大きいからである。 SrO の値を適当なところに持っていくために、酸素の密度に結晶のイオン性をかけて有効密度をつくったのが図3であった。イオン性は反映されているようにみえる。これらに対する議論は具体的な計算を対応させねば進まないがその時、電子-陽電子相互作用をどの程度考えねばならぬかが問題になる。金属では陽電子が電子をひっぱりやすいからこの効果は大きくでる。ギャップの大きなものではどうであろうか。図7に τ_1^{-1} を酸素密度で割ったものをエネルギーギャップに対してプロットしてみた。ギャップが小さいからといってことさらこの値が大きくなるのは、電子-陽電子相互作用があまり効かないことを示している。このことはあとから述べる金属-絶縁体の比較からも示される。

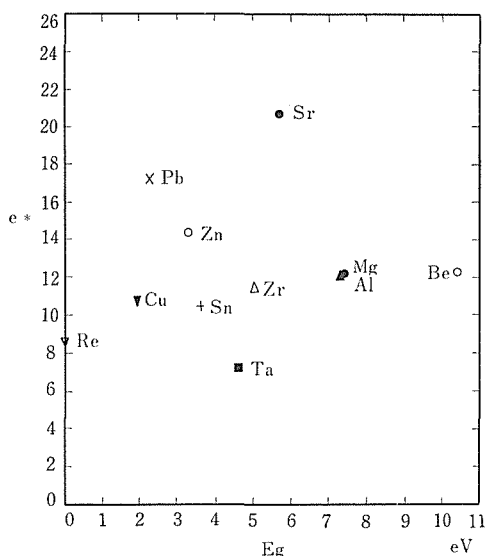


図7 酸素密度で τ_1^{-1} をわたった値をエネルギーギャップに対してプロットした²⁾

8.2.1 電子状態の変化と消滅確率^{1), 6), 9)}

固体が状態をかえ、それが電子状態の変化と結びついている典型的な例に金属—絶縁体転移がある。V₂O₃ についての議論は既に I₂ については行った。表2あるいは図2で示したように τ_1 は転移の前後でほとんどかわらない。このことは、空間分布からみる限り金属—絶縁体転移ではほとんど何の変化もないことを示唆している。勿論ここにもみえない程度の変化は起っているかも知れないし、大きな変化の結果が最終的には何の変化ももたらさないように起っているのかも知れないが、さて総合的な τ_1 が変化しないといってもそれがほとんど酸素との重なりで定まっていて、V側で起っていることも反映していないかも知れない。このことについて考えてみても、結局 V₂O₃ の伝導帯

表 10

	$\tau_1(10^{-9} \text{ 秒})/I_1$ (%)	τ_2/I_2
ReO ₃	0.269/97.5	0.90/2.5
WO ₃	0.235/95.7	0.71/3.9

では電子—陽電子相互作用により電子が陽電子に引かれて重なりが大きくなる。別の言葉で言えば、電子による陽電子のスクリーニングはほとんど起

っていないらしいことがわかる。金属状態では電子は当然電界を打消すべく流れるわけであるが、それは単純な自由電子ガスのごとくに起るわけではなく、絶縁体のときの原子軌道的な状態をほとんどかえずに起り、局所的に集積しにくい状態にあると思われる。伝導度は5桁も変わっても、電子の空間分布はほとんど変わっていないらしいのである。これは V₂O₃ だけでなく、伝導度の極めて高い ReO₃ でもみられることである。ReO₃ の τ_1 をほとんど同じ結晶構造であるが絶縁体の WO₃ の τ_1 と比較すると表10に示すように、 τ_1 はむしろ長い。

これはもし仮想的に ReO₃ をそのまま絶縁体にしても τ_1 はほとんど変化しないであろうことを示している。すなわち ReO₃ でも電荷分布はイオン結晶のそれと同様であろうと考えてよい。それでなお且つ電流を運べるわけで、その高い伝導度が何に由来するのかが問題である。つまりイオン結晶でなお且つ金属的な性質を示すこれらの物質については電子格子相互作用か何かで見落されている機構があるのかも知れない。伝導度の絶体値が問題である。

さて V₂O₃ の転移については先に述べたように I₂ が2倍に変化した。先に述べたようなモデルで電子—空孔相互作用をみると、金属状態では絶縁体状態のときの約1/2になるという答が出てくる。これは実はモデルに問題があって、金属状態では0になってもなお且つ I₂ には1/2の変化しか出ない場合も考えられなくもないが、論文に書いたような考え方でいく限り、モデルを改良して、そのような場合を含めても、やはり電子—空孔相互作用は1/10以下にはならぬという答が出てくる。すなわち、金属状態になっても電子のスクリーニングはあまりおこらないのではないかと考えられる。これは先に述べたポジトロン・スクリーニングに似ている。ただし今の場合起っている現象は 10⁻¹⁵ 秒程度の短い時間内すなわち高い振動数のできごとである。

金属状態での研究は V₂O₃, ReO₃ のみでなく TiO や VO でも行った。図3に TiO や VO の結果を示しているが、これらも金属であるために特に高い消滅確率を示すとはいえないのは図3にみるとおりである。

8.3 角度相関と電子状態

τ_2 成分の無視し得る試料では角度相関の研究が行える。ZrO₂については第6章で説明した。金属では周期場の影響が伝導電子に大きく表われて角度相関曲線でもフェルミ面の形に依存して種々な構造が現われる。絶縁体でも周期場の影響はあるが、エネルギーギャップの大きいときには結局は独立したイオンの寄集めと同じような結果になりシングルイオンの電子の波動関数の議論の形になる。我々は異方性の強い構造及び1イオンの異方性の強いものについて測定を試みた。ZrO₂はどちらかというも前者に属する。この測定には大きな単結晶が必要であるのでその得やすいものを選んである。

8.3.1 Al₂O₃ 単結晶での角度相関¹⁰⁾

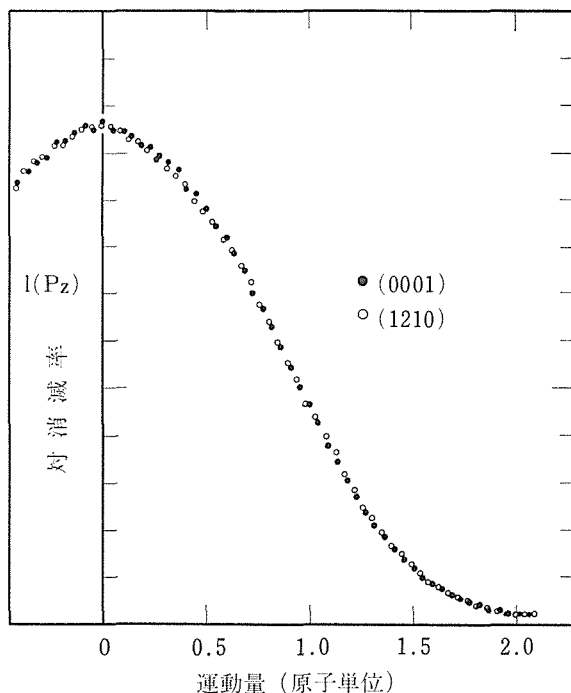


図8 Al₂O₃ (0001) (1210) 面に垂直な方向への運動量分布¹⁰⁾

試料は(0001)及び(1210)面を出した Al₂O₃で、それぞれの法線方向の運動量分布を調べた。表面をダイヤモンドペーストで研磨後熱硝酸で洗い空气中で1,400°C 7時間焼鈍した。図8に結果を示す。異方性は認められないし、微細構造もみえない。このことは価電子の波動関数にエネルギー依

存性のないことを示している。そして Al₂O₃ は独立なイオンの集合体のごとくに取扱ってよい。角度相関曲線を計算するとき ϕ_+ がわかっているなければならない。今 Al₂O₃ のユニットセルを Al³⁺ 球と O²⁻ 球に分割する。その半径はイオン半径に比例するとし、各球内で ϕ_+ をシュレディンガー方程式をといて求める。 ϕ_+ に対するポテンシャルを計算するとき、隣の球からの電子の侵入は各点で計算して s 型に平均する。境界条件としては ZrO₂ の第6章で述べたようにする。今、O²⁻ は12個の O²⁻ と4個の Al³⁺ に囲まれていて O²⁻ はほとんど hcp 格子を作っている。Al³⁺ は6個の O²⁻ に囲まれている。 ϕ_+ は酸素—酸素境界では平らで $\partial\phi_+/\partial r=0$, 酸素—アルミ境界では $\partial\phi_+/\partial r=\pm\chi$ で滑らかであり、平均的には中心球からそれぞれの球をみる立体角を重さとした上の二つの値の加重平均をとるとする。こうして得られた ϕ_+ は図9に示す。Al と O との境界で滑らかでないがその意味は上に述べたとおりであり実際は正しい解ではない。O球では p 性ももたせた方がより真実に近い解が得られるであろう。これによる角度相関曲線は図10のごとくなる。白丸は酸素のみからの寄与を示している。計算結果は実験値より巾が広い。これは主として Al からの寄与によるわけで、その原因の一つは ϕ_+ にある。球をイオン半径に比例する大きさにしたために Al 球が

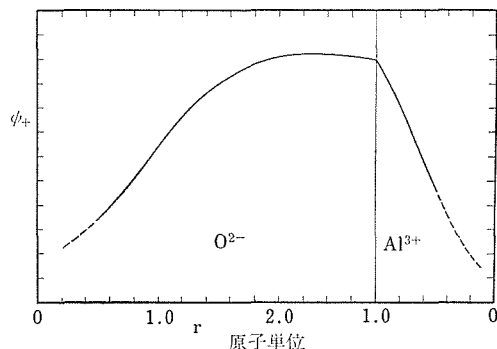


図9 陽電子の波動関数 (Al₂O₃)¹⁶⁾

ほぼ 0.5Å と小さくなりその境界で ϕ_+ が酸素—酸素間が平らという条件に引張られて大きくなったため、Al からの寄与が大きくなったせいだと考えられる。もう一つの原因は Al³⁺ の電子の波動関数が狭い空間に閉じ込められていることで、これ

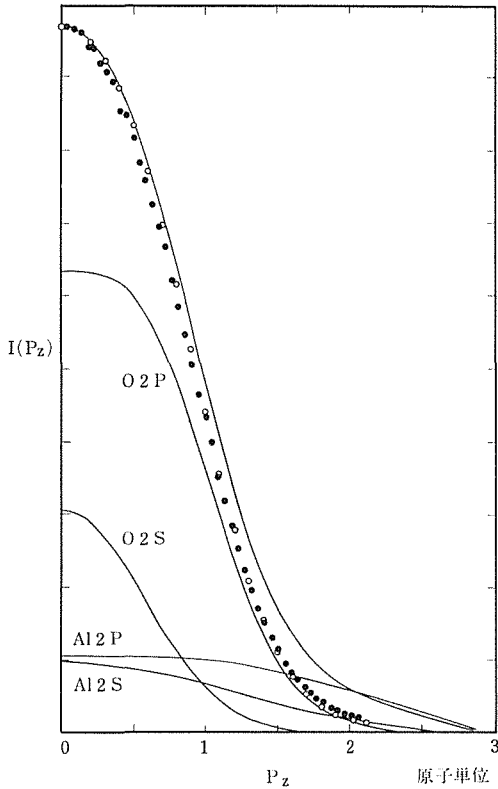


図10 Al_2O_3 の角度相関曲線. 実線が計算値. 添字のある曲線は1イオンの各殻からの寄与を示している. 白丸は酸素のみからの寄与¹⁰⁾.

はもっと外側へ広げねばなるまいと思われる. 上記の Al^{+3} からの寄与を小さくするような正しい ϕ_+ が求められたとしても, それが $p=2a.u.$ のあたりでゼロに近くなるような結果を与えるとは思えず, Al の電子の波動関数も変えねばならぬであろう. そうすれば Al_2O_3 は大きな酸素イオンがほぼ稠密構造を作っていて, 電荷を中性にするためにその間に小さな Al が入っているとみなのすが正しいかどうか疑問である.

図9の ϕ_+ を使って計算した消滅確率は $3.93 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ でこれは測定値 $6.29 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ の1/1.6である.

8.3.2 NiO での角度相関¹¹⁾

Al_2O_3 では異方性はみられなかった. そこで今度はイオン1個で異方性を示すもの, すなわち遷移元素の化合物での角度相関をみしてみる. できるだけd電子の多いものがよく, NiO はそれに適し

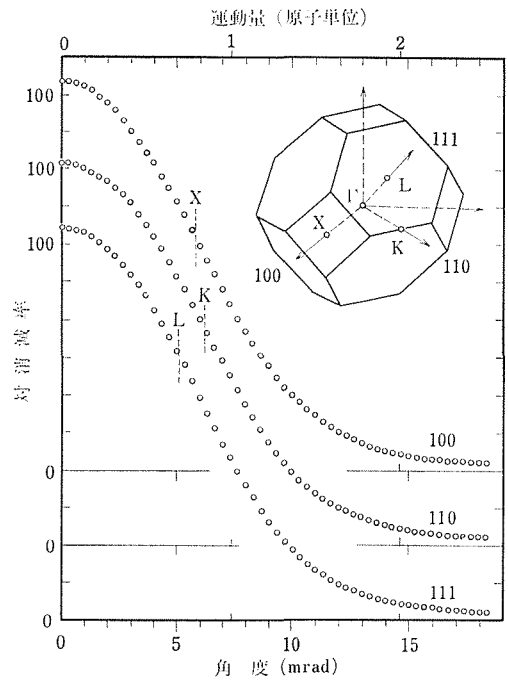


図11 NiO の角度相関曲線. 挿入図は B. Z. を表わす¹¹⁾.

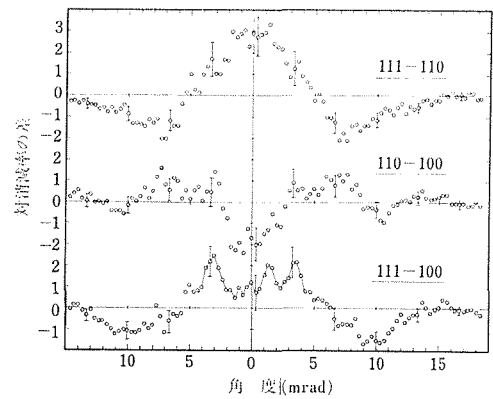


図12 NiO 角度相関曲線の異方性¹¹⁾

ている.

図11に角度相関曲線の結果を示す. 異方性をより見やすくするために, 各方向でのその差のみを示すと図12に示すがごとくである. 試料は空气中で $1,300^\circ\text{C}$ で24時間焼鈍後徐冷した. NiO は正規組成の試料ができにくいことは知られているが, これについての寿命測定の結果は τ_2 成分が

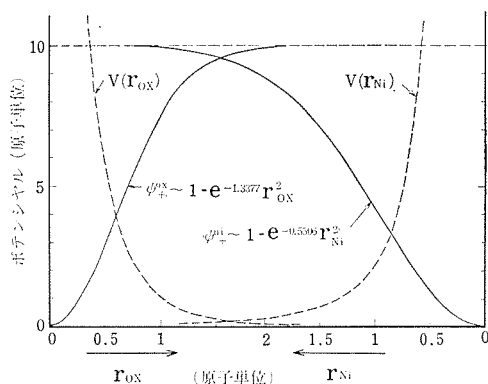


図13 NiO の ϕ_+ 及びポテンシャル¹¹⁾

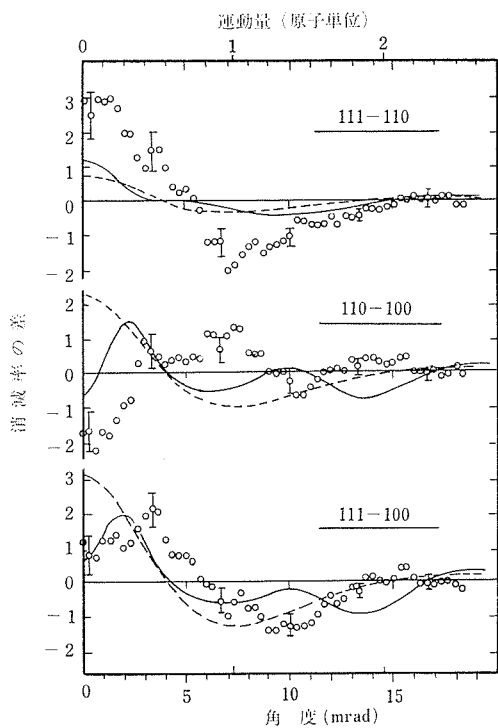


図14 共有結合を考慮しない場合の計算値(点線)及び共有結合性を考慮した場合の計算値(実線)¹¹⁾

ほとんどなく、 τ_1 の大きさからいっても、空孔にトラップされたポジトロンによるとは考えられない。さてこのような結果に対する計算は次のごとくである。 ϕ_+ は Al_2O_3 のときと別の近似をする。元来ポジトロンは固体中にいるよりは外へ出

た方がエネルギー的には得をする。更に正の電荷を持つ核にはできるだけ近よらない方がよいから ϕ_+ はイオンとイオンの間で極大値をとるような形になっているであろう。そこでイオンから十分離れたところで1になりイオンの核に近づくに従って $e^{-\alpha r^2}$ で小さくなるような形を仮定し、エネルギーが最小となるように α の値をとる。ポテンシャルは中性原子によるポテンシャルを採用する(図13)。これはイオンの外側ではマードルグポテンシャルによる補償があるだろうと考えるからで事実イオンの外側ではマードルグポテンシャルはイオンからのそれと符号反対でほぼ大きさが等しい。電子の波動関数はHerman-Skillman及びWatsonのそれを使う。こうして計算した角度相関の異方性は図14点線に示すがごとくで実験とあわない。

一方、コムpton散乱の結果はこの理論結果に近いものを与えている。この食い違いの原因として考えられるものに二つある。一つは ϕ_+ の異方性であり、他の一つは、コムptonが全電子の結果を出すのに対しポジトロンは外側の価電子のみの結果を出すことによる差である。前者が大きく効いている可能性は否定し得ないがそれならば Al_2O_3 でも現われたらろうと思われる。そこで後者の考え方をすると、外側での電子状態に変化を与えるのは隣りのイオンとの相互作用が一番有効であろうから、共有結合性を導入することにする。 $d\gamma$ に3%、 $d\epsilon$ に0%とした場合が実験結果に一番近い結果を与えて、図15実線のごとき結果となる。 $p=0$ 近傍すなわち、かなり外側の変化の緩い波動関数の成分の効いてくる部分では傾向は割合あっている。中性子回折でも磁性電子に関しては同じような結論が得られているが、ポジトロンの場合には磁性そのものは本質的ではない。 p の大きな部分すなわち変化の激しい割合イオンの内側の波動関数に対する部分でのあい方はよくないが、ずらせばあってくる。このずれは考えられないことではなく、波動関数の位相と関連してくる。以上の議論では使用した波動関数の形まではかえなかった。しかし実際は、そうしたことが関心の的なのであり、計算が進歩してくれば、実験結果の含む情報量は、以上の測定結果からもわかるように極めて多いので(この点がNMRやメスバウアのよ

うに核の一点での情報をとるのより優れた点である)より精密な議論ができるはずである。

参 考 文 献

- 1) M. Noguchi, N. Kimizuka, T. Chiba and N. Tsuda : J. Phys. Sor Japan 34 661 (1973)
- 2) T. Chiba, M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Tanaka and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 31 1288 (1971)
- 3) M. Noguchi, T. Chiba, Y. Kishimoto and N. Tsuda : appl. Phys. 3 338 (1974)
- 4) E. Kuramoto, S. Takeuchi, M. Noguchi T. Chiba and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 34 103 (1973)
- 5) E. Kuramoto, S. Takeuchi, M. Noguchi, T. Chiba and N. Tsuda appl. Phys, 4 (1974)
- 6) M. Noguchi, M. Saeki, M. Shioda, K. Shibata, T. Chiba and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 32 1439 (1972)
- 7) M. Noguchi, T. Chiba, T. Mitsuhashi and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 33 572 (1972)
- 8) M. Noguchi, T. Chiba, S. Horiuchi and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 35 945 (1973)
- 9) M. Noguchi, T. Chiba, T. Mitsuhashi and N. Tsuda : J. Phys. Sor. Japan 31 306 (1971)
- 10) N. Tsuda, T. Chiba and T. Mitsuhashi : J. Phys. Sor. Japan 35 1108 (1973)
- 11) T. Chiba and N. Tsuda : appl. Phys. (1974)

9. 将来の展望

ZrO₂ 研究グループは5年にわたり、純粋なZrO₂を中心に、主として単結晶を用いた研究を行ったが、装置人員などの点からできる研究は限られた部分に留まった。グループにおける研究題目は、主として結晶成長、相転移、電気伝導、結合状態などを中心にとりあげ研究を行ったが、それぞれの分野には不明な点が多く、まだ推論の域を脱していないものが多い。各分野での今後に残された問題についてはそれぞれの章に述べてある。

多くの問題点の中には、実験測定の方法そのものの困難さに原因のあるものがある。そのようなものを列記すると、結晶成長の研究においては水熱合成の場合のZrO₂の溶媒に対する溶解度の測定の問題がある。またZrO₂の組成についても個々の単結晶について正確なZr:Oの比の測定が、やはり困難な問題の一つとして残されている。ZrO₂の相転移現象についても多くの努力にもかかわらず、急速な転移現象の変化をおさえることが難しく、特に微粒子の準安定相においてはその測定技術の今後の発展をまつところが多い。常温におけるZrO₂のごとき絶縁体についての電気伝導現象の測定解析もやはり問題であって、方法自体を開発しながら研究を行っている陽電子消滅法による結合状態の研究などととも、更に方法そのものの開発、他の方法との比較検討が必要である。

一方、研究の進め方自身に問題が残されているものとしては、まず化学成分と諸現象との関係を明らかにすることに多くの問題がある。結晶成長の場合には、溶媒の化学種と成長機構との関連性に不明な点が多く、形態あるいは表面構造に対して微量成分などの関連を調べる必要がある。同様に、微量の化学成分は、相転移現象、準安定相に対しても重要な関係があり、この点の解明が望まれる。次に、相転移現象では単結晶と粉末体とでは著しい差が認められ、単結晶同志でも各粒それぞれに違いのあることは、当然のことながら、今

後この種の研究に対して重要な問題を提起している。また、各結晶の粒度や粒界が相転移に関連が深いことは準安定相の場合も予想されることで、このような結果は、単結晶あるいは純粋な組成の物質だけに注目して研究を行うこと自体に問題がある。

一般的に考えて、物質の研究を行う場合には、できるだけ簡単な系に単純化しないと取扱いが困難であるために、従来から純粋な物質で単結晶を取扱う場合が多い。ZrO₂ 研究グループにおいても当初はそのような考えから出発し、単結晶を中心とした研究を行ってきた。しかし、現実の物質には理想化された単純な物質は存在せず、色々な複雑な要素が含まれている。従来はこのような複雑な要素については、それらを除去すべく努力が払われていたが、現実にはむしろ複雑なものを複雑なものとして認識すべきものも多い。今後はより複雑な系として、多成分、多相、多結晶体についての研究が更に要求されることであろう。

このように初めから複雑な系を対象とした場合には、研究の方法そのものにもまだ困難な面が多く、どのように取扱うべきかも現在まだ明確ではないが、このような物の考え方の改変をもふくめて、物質科学としては複雑な系を対象とすることが、今後に残された問題として重要である。

更に、単に合成物についてのみならず、天然に産する岩石、鉱物についての研究は、無機材質の研究を進める上で、常に新しい問題を生み出す原動力となるもので、基本的に重要なものの一つである。しかしまだこのような重要性が充分認識されていない面もあり、合成物と天然物との比較検討の重要性を再認識の上、更にこの分野の研究を幅広くおしすすめる必要がある。

10. 発表論文リスト (ABC 順)

- T. Chiba, M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Tanaka and N. Tsuda : Correlation of Life Time of Positrons in Oxides. *Jour. Phys. Soc. Japan*, 31 1288 (1971)
- T. Chiba and N. Tsuda : Anisotropy in the Angular Correlation Curves of NiO, *Applied Phys.*
- Y. Fujiki, Y. Suzuki and A. Ono : Preparation of Baddeleyite (monoclinic ZrO_2) using PbF_2 Flux, *Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 67 20 (1972)
- Y. Fujiki and A. Ono : Growth of ZrO_2 Crystals by Localized Cooling Method using $Na_2B_4O_7$ -KF Flux, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 80 506 (1972)
- Y. Fujiki, T. Mitsuhashi and Y. Suzuki : Hydrothermal Growth and Etching of ZrO_2 Crystals, *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 55 223 (1972)
- Y. Fujiki : Influence of B_2O_3 Component on Flux Growth of Baddeleyite (ZrO_2), *Mineral. Jour.* 7 1 (1972)
- Y. Fujiki, and Y. Ishizawa : Preparation and Surface Observation of Berndtite (SnS_2) Single Crystals, *Mineral. Jour.* 6 498 (1972)
- Y. Fujiki and Y. Suzuki : Growth Process of Baddeleyite (ZrO_2) in PbF_2 Flux, *Mineral. Jour.* 6 477 (1972)
- Y. Fujiki and Y. Suzuki : Hydrothermal and Flux Growth of Cassiterite (SnO_2) Crystals, *Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 68 277 (1973)
- Y. Fujiki and Y. Hasegawa : Spherulitic Growth of Orpiment (As_2S_3) Under Hydrothermal Condition, *Miner. Jour.* 1794 . . .
- 藤木良規, 平田 衡 : 表面観察における反射電子線像の特徴と分解能, *日鉱誌*, 89 817 (1973)
- Y. Fujiki and Y. Suzuki, Flux Growth and Surface Observations of ZrO_2 Single Crystals, *J. Crystal Growth*, 24/25 667 (1974)
- Y. Fujiki : Growth of ZrO_2 Crystals using V_2O_5 -NaF Flux, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 82 402 (1974)
- 石原舜三, 鈴木淑夫 : 東濃地方ウラン鉱床の基盤花崗岩類, *地質調査所報告*, 232 (1969) 113
- Y. Ishizawa and Y. Fujiki : Hall Mobility in SnS_2 Single Crystals, *Jour. Phys. Soc. Japan*, 35 1259 (1973)
- E. Kuramoto, S. Takeuchi, M. Noguchi, T. Chiba and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positrons in GaAs Deformed by Ga- and As- Bonding, *Jour. Phys. Soc. Japan*, 34 103 (1973)
- E. Kuramoto, S. Takeuchi, M. Noguchi, T. Chiba and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positrons in Deformed GaAs and Ge, *Applied Phys.*
- T. Kuzuba, K. Era and Y. Ishizawa : Photoluminescence of SnS_2 Single Crystals, *Physics Letters*, 46A 413 (1974)
- R. S. Mitchell, Y. Fujiki and Y. Ishizawa, Structural Polytypism of Tin Sulfide, SnS_2 , *Nature* 537 (1974)
- T. Mitsuhashi, Y. Fujiki, M. Tsukioka and N. Tsuda : Crystalline Transformation of ZrO_2 , *Jour. Phys. Soc. Japan*, 30 1206 (1971)
- T. Mitsuhashi, M. Noguchi, T. Chiba, A. Ono, M. Ichihara and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positrons in ZrO_2 , *Jour. Phys.*

- Soc. Japan 32 1281 (1972)
- T. Mitsuhashi and Y. Fujiki : Phase Transformation of Monoclinic ZrO_2 Single Crystals, Jour. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973)
- T. Mitsuhashi, M. Ichihara and Y. Tatsuke : Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 , Jour. Amer. Ceram. Soc. 57 17 (1974)
- M. Noguchi, T. Chiba, T. Mitsuhashi and N. Tsuda : Positron Life Time in ReO_3 Jour. Phys. Soc. Japan, 31 306 (1971)
- M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T. Tanaka and N. Tsuda : Positron Lifetimes in Oxides, Jour. Phys. Soc. Japan, 32 1242 (1972)
- M. Noguchi, M. Saeki, M. Shioda, K. Shibata, T. Chiba, T. Mitsuhashi and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positron in Transition-Metal Monooxides, Jour. Phys. Soc. Japan, 32 1439 (1972)
- M. Noguchi, T. Chiba, T. Mitsuhashi and N. Tsuda : Temperature Dependence of Positron Lifetime Spectra in Al_2O_3 , KI, Si and GaAs Single Crystals, Jour Phys. Soc. Japan, 33 572 (1972)
- M. Noguchi, N. Kimizuka, T. Chiba and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positrons in V_2O_5 , Jour. Phys. Soc. Japan, 34 661 (1973)
- M. Noguchi, T. Chiba, S. Horiuchi and N. Tsuda : Positron Annihilation in Sintered and Powdered WO_3 , Jour. Phys. Soc. Japan, 35 945 (1973)
- M. Noguchi, T. Chiba, Y. Kishimoto and N. Tsuda : Lifetime Spectra of Positrons in Ionic Compounds, Applied Phys. 3 383 (1974)
- 小野 晃 : Ca に乏しい単斜輝石の合成, 岩鉱学会誌, 65 221 (1971)
- A. Ono : Solid Solutions in the System ZrO_2 - TiO_2 , Mineral. Jour. 6 433 (1972)
- A. Ono : Phase Transformation in the system ZrO_2 - CeO_2 , Mineral. Jour. 7 66 (1972)
- A. Ono : Syntheses of Monoclinic and Tetragonal ZrO_2 at High Temperatures, Mineral. Jour., 6 442 (1972)
- 小野 晃, 藤木良規 : ZrO_2 の相転移現象 (I), 鉱物学雑誌, 10 399 (1972)
- 小野 晃, 藤木良規 : ZrO_2 の相転移現象 (II), 鉱物学雑誌, 10 409 (1972)
- A. Ono : Zircons from the Ryoke Metamorphic Rocks in the Takato-Shiojiri Area, Central Japan, Jour. Geol. Soc. Japan, 80 187 (1974)
- 鈴木 醇, 番場猛夫, 鈴木淑夫 : 日高千栄地域産のヴェリディン石英片岩について, 岩鉱学会誌, 60 167 (1968)
- 鈴木 醇, 鈴木淑夫 : 北海道山部地方の蛇紋岩類, 特にブルース石蛇紋岩の産状とその成因について, 岩鉱学会誌, 63 124 (1970)
- 鈴木淑夫 : 花崗岩における鉱物組合せと化学組成との関係, 柴田秀賢教授退官記念論文集, 94 (1967)
- N. Tsuda : Tunneling Anomalies in Nb-GaAs Junctions above 9.2 K, Jour. Phys. Soc. Japan, 29 514 (1970)
- N. Tsuda, T. Chiba and T. Mitsuhashi : Positron Annihilation in Single Crystalline Al_2O_3 , Jour. Phys. Soc. Japan, 35 1108 (1973)
- N. Tsuda and T. Chiba : Positron Annihilation in ZrO_2 ; Angular Correlation, Jour. Phys. Soc. Japan, 36 523 (1974)

無機材質研究所研究報告書第8号

酸化ジルコニウムに関する研究

編集・発行

科学技術庁 無機材質研究所
〒 300—31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市
電話 0298—57—3351
