



入門講座

金属酸化物の格子欠陥の化学

—Brouwer図の作成法—

丸山俊夫

東京工業大学 工学部 教授

Toshio Maruyama

Defect Chemistry in Metal Oxides

—How to construct Brouwer Diagram—

1 はじめに

耐熱合金の高温酸化や鉄鋼の熱間圧延時のスケール生成、さらには高温構造材料、電子材料、磁性材料、誘電材料など我々の周囲では多くの金属酸化物が見受けられる。

金属の酸化物における化学結合はイオン結合を基本として考えることができ、その中で物質異動や機能性はその格子欠陥とくに点欠陥(point defect)に大きく依存している。欠陥としては空孔(vacancy)と格子間イオン(interstitial ion)のみならず過剰電子(electron)と正孔(hole)をも考慮しなければならないことが、イオン性化合物の特徴である。本稿では金属酸化物の格子欠陥の熱力学について説明するとともに、その機能性との関係について述べる。とくに、格子欠陥とそれのかかわる現象を把握する上で重要なBrouwer図(Kröger-Vink図とも呼ばれる)の作成法を理解することを目的としている。定量的説明のために式の多用が避けられないことをお許し願いたい。なお、格子欠陥の化学に関する詳細は成書¹⁻³⁾を一読されたい。

2 酸化物(MO)の欠陥構造

酸化物のようなイオン性結晶では、構成イオンおよび格子欠陥は電荷を持っているので、結晶中の電子や正孔などの電子的欠陥をも考慮する必要がある。

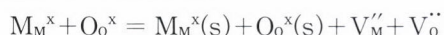
2.1 フレンケル欠陥とショットキー欠陥！

絶対零度における完全結晶(MO)を考える。温度が上昇するにともない、熱エネルギーにより格子欠陥が生成するようになる。格子欠陥の生成の仕方には金属イオンと酸素イオンとの間の結合の様式(イオン性と共有性の割合)や両者のイオン半径との関係で、図1に示す2種類の型がある。ショットキー(Schottky)欠陥は金属イオンおよび酸素イ

オンが結晶表面に移動して、結晶内に両者の空孔を生成するものである。この欠陥はイオン性の寄与が大きい結合を有し、金属イオンと酸素イオンのイオン半径の差が小さい酸化物で一般的に見られるものである。このような酸化物では酸素イオンを最密充填して、その空隙に金属イオンを充填した形になっており、格子間イオンは生成しにくい構造となっている。この反応を



と表わす。本稿では欠陥の表記にKröger-Vinkの方法⁴⁾を用いている。下付きは格子位置を表し、上付きは有効電荷を表す($\cdot$ は正の有効電荷、 $'$ は負の有効電荷、 x は中性)。すなわち、 M_M^x はMの格子位置にあるMイオン(有効電荷はゼロ)、 M_i' は格子間位置のMイオン(有効電荷は+2)、 V_M'' はMイオン位置の空孔(有効電荷は-2)、 V_O'' は酸素イオン位置の空孔(有効電荷は+2)を表す。(1)式の意味を図1に示す過程にそって表すと、



となる。ここで、(s)は表面を表す。結晶内部のイオンと表面のそれを同じものと考えることができるので、両辺から差し引くと左辺はなにもない(null)ことになり、(1)式が得られる。見方を変えればnullは欠陥のない結晶の状態と見

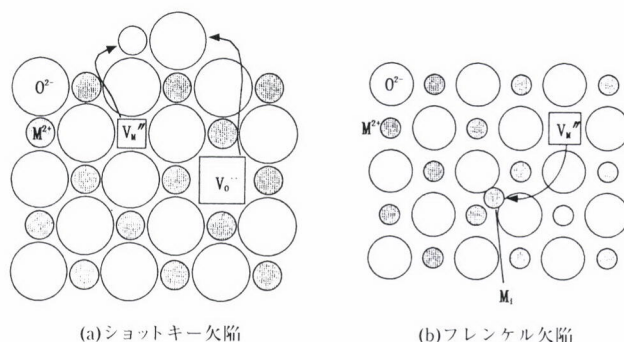
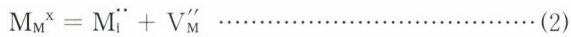


図1 格子欠陥の模式図

ることができる。

フレンケル(Frenkel)欠陥は、あるイオンが格子位置から格子間位置に移動して、空孔と格子間イオンを生成するもので、一般に、小さい方のイオン(酸化物では一般に金属イオン)が格子の間の空隙に移動して、このタイプの欠陥を作る。この場合には金属イオン空孔と格子間イオン(M_i'')を生成する。



この欠陥は金属イオンと酸素イオンのイオン半径が大きく異なる場合や、結合に方向性を有する共有結合の寄与が無視できない酸化物のような、イオンの空間充填率の低い結晶でしばしば見られる。

ショットキー欠陥の場合を例にして欠陥の量を求めて見よう。 N 個の副格子点からなる完全結晶に $n_{V_M''}$ 個の金属イオン空孔と $n_{V_O''}$ 個の酸素イオン空孔が生成する場合を考える。1分子あたりのMOのギブズエネルギーを G° とし、1個の V_M'' および V_O'' を導入する際のギブズエネルギーを、それぞれ $G_{V_M''}$ および $G_{V_O''}$ すると、結晶のギブズエネルギーは

$$G = NG^\circ + n_{V_M''}G_{V_M''} + n_{V_O''}G_{V_O''} - kT \ln \{N! / (N - n_{V_M''})! n_{V_M''}!\} - kT \ln \{N! / (N - n_{V_O''})! n_{V_O''}!\} \cdots \cdots (3)$$

と表される。ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 $G_{V_M''}$ と $G_{V_O''}$ には配置のエントロピー以外の、例えば格子振動のエントロピーなどが含まれている。電気的中性条件より

$$n_{V_M''} = n_{V_O''} = n_s \cdots \cdots (4)$$

でなければならない。(3)式を n_s で微分し、平衡の条件($\partial G / \partial n_s = 0$)を欠陥の濃度が希薄であるという仮定($N \gg n_s$)の下に求めると、

$$(\partial G / \partial n_s) = G_{V_M''} + G_{V_O''} - 2kT \ln(N / n_s) = 0 \cdots \cdots (5)$$

となる。このことから、それぞれの欠陥濃度は

$$(n_s / N) = (n_{V_M''} / N) = (n_{V_O''} / N) = \exp \{ -(G_{V_M''} + G_{V_O''}) / 2kT \} \cdots \cdots (6)$$

で表わされる。この式は理想的に純粋な結晶における欠陥濃度が温度のみに依存することを示している。このようにして生成する欠陥を内因的欠陥(intrinsic defect)という。フレンケル欠陥についても同様に扱うことができる。

欠陥の生成を化学反応と同様に扱うこともでき、その簡便さから広く用いられている。ショットキー欠陥の生成を表わす(1)式の反応の標準ギブズエネルギー変化を $\Delta G^\circ_{(1)}$ とすると、その平衡定数は

$$K_{(1)} = [V_M''] [V_O''] = \exp \{ -\Delta G^\circ_{(1)} / kT \} = \exp \{ -\Delta S^\circ_{(1)} / k \} \exp \{ -\Delta H^\circ_{(1)} / kT \} \cdots \cdots (7)$$

となる。平衡定数は反応に関係する化学種の活量を用いて定義されるが、nullは完全結晶に対応するので、その活量は1、格子欠陥は濃度が希薄であることからヘンリーの法則

表1 いくつかの化合物の欠陥生成エンタルピー¹⁾

化合物	反応	欠陥生成エンタルピー Δh (eV)	頻度因子の項 $\exp(\Delta s / 2k)$
AgBr	$Ag_{Ag} \rightarrow Ag_i' + V_{Ag}''$	1.1	30-1500
BeO	$null \rightleftharpoons V_{Be}'' + V_O''$	~6	?
MgO	$null \rightleftharpoons V_{Mg}'' + V_O''$	~6	?
NaCl	$null \rightleftharpoons V_{Na}'' + V_{Cl}'$	2.2-2.4	5-50
LiF	$null \rightleftharpoons V_{Li}'' + V_F'$	2.4-2.7	100-500
CaO	$null \rightleftharpoons V_{Ca}'' + V_O''$	~6	?
CaF ₂	$F_F \rightleftharpoons V_F' + F_i'$	2.3-2.8	10 ⁴
	$Ca_{Ca} \rightleftharpoons V_{Ca}'' + Ca_i'$	~7	?
	$null \rightleftharpoons V_{Ca}'' + 2V_F'$	~5.5	?
UO ₂	$O_O \rightleftharpoons V_O'' + O_i'$	3.0	?
	$U_U \rightleftharpoons V_U'''' + U_i''''$	~9.5	?
	$null \rightleftharpoons V_U'''' + 2V_O''$	~6.4	?

$$1 \text{ eV} = 96.49 \text{ kJmol}^{-1}$$

表2 種々の欠陥生成エンタルピーに対する欠陥濃度と温度の関係¹⁾

$$\frac{n}{N} = \exp \left[-\frac{\Delta g}{2kT} \right] = \exp \left[\frac{\Delta s}{2k} \right] \exp \left[-\frac{\Delta h}{2kT} \right] \approx \exp \left(-\frac{\Delta h}{2kT} \right)$$

欠陥濃度	1 eV [*]	2 eV	4 eV	6 eV	8 eV
$n/N(100^\circ\text{C})$	2×10^{-7}	3×10^{-14}	1×10^{-27}	3×10^{-41}	1×10^{-54}
$n/N(500^\circ\text{C})$	6×10^{-4}	3×10^{-7}	1×10^{-13}	3×10^{-20}	8×10^{-27}
$n/N(800^\circ\text{C})$	4×10^{-3}	2×10^{-5}	4×10^{-10}	8×10^{-15}	2×10^{-19}
$n/N(1000^\circ\text{C})$	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-16}
$n/N(1200^\circ\text{C})$	2×10^{-2}	4×10^{-4}	1×10^{-7}	5×10^{-11}	2×10^{-15}
$n/N(1500^\circ\text{C})$	4×10^{-2}	1×10^{-3}	2×10^{-6}	3×10^{-9}	4×10^{-12}
$n/N(1800^\circ\text{C})$	6×10^{-2}	4×10^{-3}	1×10^{-5}	5×10^{-8}	2×10^{-10}
$n/N(2000^\circ\text{C})$	8×10^{-2}	6×10^{-3}	4×10^{-5}	2×10^{-7}	1×10^{-9}

$$T/K = t/^\circ\text{C} + 273.15$$

が成立し、その活量は濃度に比例することから、(7)式を得る。ここで、 $[]$ は濃度を表わし、 $[V_M''] = (n_{V_M''} / N)$ 、 $[V_O''] = (n_{V_O''} / N)$ であり、 $\Delta G^\circ_{(1)} = G_{V_M''} + G_{V_O''}$ である。また、電気的中性条件、 $[V_M''] = [V_O'']$ を用いると、(6)式と同じものが得られる。 $\Delta S^\circ_{(1)}$ および $\Delta H^\circ_{(1)}$ は(1)式の反応の標準エントロピー変化および標準エンタルピー変化である。フレンケル欠陥についても(2)の反応の平衡定数を考えることにより、同様な取り扱いができる。表1に種々の欠陥生成反応のエンタルピーを示す。また、表2には、種々のエンタルピー値の欠陥生成反応に対する欠陥濃度を示す。2つの表から、酸化物中の内因的な欠陥濃度は、融点においても極めて小さいことがわかる。

2.2 電子的欠陥

代表的な酸化物の多くは図2に示すようなバンドギャップを有する電子構造をとり、価電子帯の電子(e')が伝導帯に励起されることにより導電性を示す。このとき価電子帯には正孔(h')が残される。バンドギャップの大きさ(E_g)によって半導体から絶縁体までに分類される。電子と正孔の生成過程は



と表わされ、化学的な取り扱いによれば、バンドギャップ

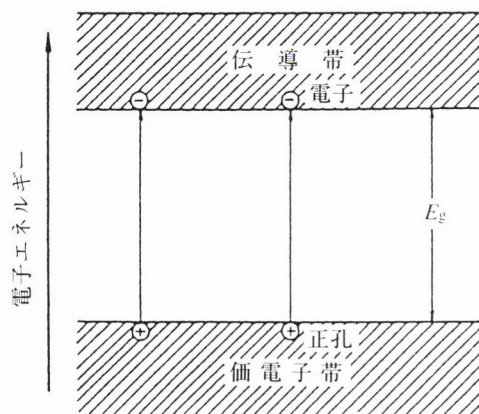


図2 バンド構造の模式図

は(8)式の反応のエンタルピー変化に対応する。反応のエントロピー変化を含む前指数因子を1とすると、その平衡定数は

$$K_{(8)} = [e'] [h'] = \exp(-E_g/kT) \quad (9)$$

なる関係にある。表3に種々の化合物のバンドギャップと電気的中性条件 $[e']=[h']$ の下で求められる内因的な電子の欠陥濃度を示す。電子的欠陥濃度は極めて小さいことがわかる。

2.3 電子的欠陥と不定比性

金属酸化物は絶縁性、半導性さらには金属的なものまで幅広い導電性を示す。これらは物質固有の電子構造によっており、導電性の制御はおもに不純物を添加すること(ドーピング)によってなされている(原子価制御)。物質中の正の電荷と負の電荷は常に同量存在しなければならないこと(電気的中性条件)から、電子的な欠陥と格子欠陥とは相互に影響し合う。ここでは、不定比性(化学量論組成からのずれ：これは格子欠陥濃度に対応している)に関係して遷移金属の酸化物であるNiOを取り上げ、不定比性と酸素分圧の関係についてのべる。

NiOは岩塩型構造を有する酸化物であり、ショットキー型の欠陥構造を有する。

$$\text{null} = V_{\text{Ni}}'' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \quad (10)$$

また、この反応の平衡定数は

$$K_{(10)} = [V_{\text{Ni}}''] [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \exp(-\Delta G_{(10)}^\circ/kT) \quad (11)$$

と表される。ここで、 $\Delta G_{(10)}^\circ$ はNiO中にショットキー型の欠陥を生成する反応の標準ギブズエネルギー変化である。また、電子的欠陥については(9)式が成立している。熱的に生成する(内因的な)格子欠陥および電子的欠陥濃度は $[V_{\text{Ni}}'']=[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ および $[e']=[h']$ なる条件から求められるが、これは極めて小さい。

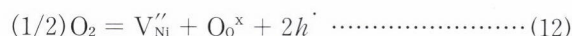
一方、高温でNiOは雰囲気中の酸素と反応し

表3 いくつかの化合物のバンドギャップ¹⁾と内因的な電子濃度¹⁾

結 晶	E_g (eV)	$n \approx 10^{19} \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right]$ 電子/cm ³			
		室 温	1000 K	融点	温度 (K)
KCl	7	10^{-40}	20	150	1049
NaCl	7.3	10^{-43}	4	70	1074
CaF ₂	10	10^{-66}	10^{-6}	10^3	1633
UO ₂	5.2	10^{-35}	10^4	10^{15}	3150
NiO	4.2	10^{-16}	10^4	10^{13}	1980
Al ₂ O ₃	7.4	10^{-44}	2.0	10^{11}	2302
MgO	8	10^{-49}	0.01	10^{12}	3173
SiO ₂	8	10^{-49}	0.01	10^8	1943
AgBr	2.8	10^{-5}	10^{12}	10^9	705
CdS*	2.8	10^{-5}	10^{12}	10^{15}	1773
CdO*	2.1	20	10^{13}	10^{16}	1750
ZnO*	3.2	10^{-8}	10^{11}	10^{14}	1750
Ga ₂ O ₃	4.6	10^{-20}	10^7	10^{13}	2000
LiF	12		10^{-11}	10^{-8}	1143
Fe ₂ O ₃ *	3.1	10^{-7}	10^{11}	10^{14}	1733
Si	1.1	10^{19}	10^{16}	10^{17}	1693

* データの大部分が光学的に求められた禁制帯の幅を基礎にしたものである。これは電子的なそれより大きいかもしれない。

* 昇華しないものは分解。



ニッケルイオン空孔と正孔を生成する。この反応の平衡定数は

$$K_{(12)} = [V_{\text{Ni}}''] [\text{O}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [h']^2 P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (13)$$

となる。ここで、酸素イオン副格子中の酸素イオンの濃度については $[\text{O}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]=1$ と見なせる。また、電気的中性条件は

$$2[V_{\text{Ni}}''] + [e'] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [h'] \quad (14)$$

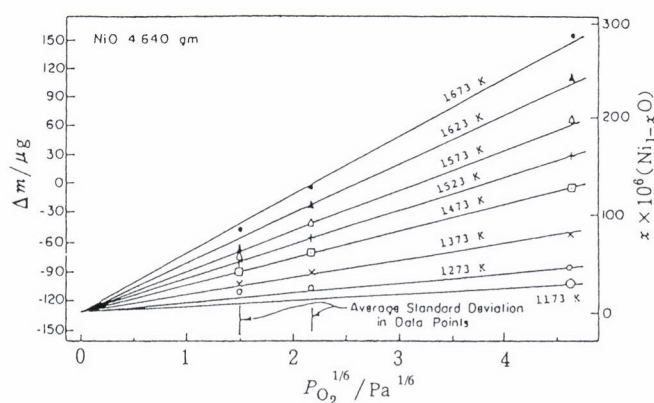
であるが、(12)式の反応が起こっている条件では、 $[e']$ と $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ とは無視し得るほど小さくなるので、

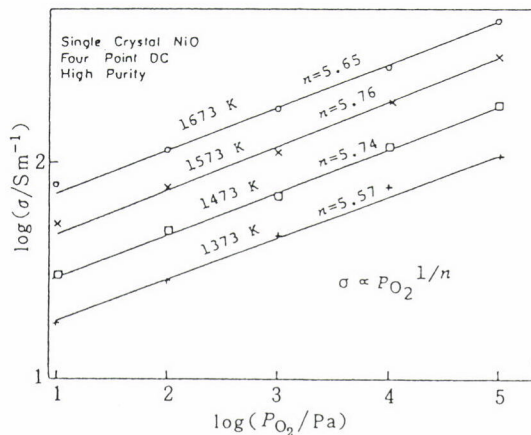
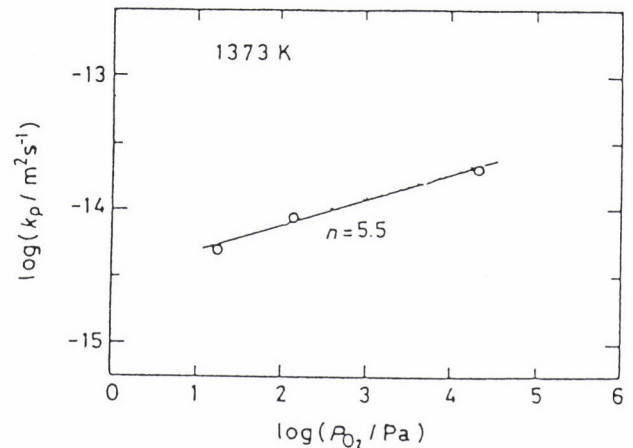
$$2[V_{\text{Ni}}''] = [h'] \quad (15)$$

となる。(13)および(15)式より、

$$2[V_{\text{Ni}}''] = [h'] = (2K_{(12)})^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (16)$$

となり、ニッケルイオン空孔と正孔の濃度は、それぞれ酸素分圧の1/6乗に比例することが分かる。このとき、(11)および(9)式から、酸素空孔と電子の濃度は極めて小さく、かつ酸素分圧の-1/6乗に比例する。このように酸化ニッケル

図3 高純度NiOの不定比性⁵⁾(1473K、 1.01×10^4 Paの質量を基準にしている)

図4 高純度単結晶NiOの導電率⁵⁾図5 1373K、種々の酸素分圧下でNiを酸化したときの放物線速度定数⁷⁾

は Ni_{1-x}O と表わされる金属不足型の不定比性を示す。

図3にOsburnとVest⁵⁾が高純度のNiOを用いて行った、熱天秤による不定比性の測定結果を示す。酸素の出入りによる質量の変化(左の縦軸)を $P_{\text{O}_2}^{1/6}$ に対してプロットしている。右の縦軸はxの値を示す。直線関係が得られ、(16)式の関係が満足されている。彼らはNiOの導電率も測定している(図4)。NiOの電気伝導は正孔により支配されており、導電率(σ)は正孔濃度に比例している。

$$\sigma = e\mu[h^+] \quad \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 e は電気素量、 μ は正孔の電氣的移動度である。 μ は単位力(IN)あたりの速度で定義される絶対移動度Bと $\mu = ZeB$ なる関係がある。正孔の場合は $Z=1$ である。 μ は欠陥濃度が希薄な場合には、温度のみに依存する定数である。測定値は正孔濃度が酸素分圧の1/6乗に比例することを示している。

2.4 ニッケルの高温酸化

ニッケルの高温酸化で生ずるNiO皮膜の成長はNiO中での空孔機構による Ni^{2+} イオンの拡散で律速されており、放物線則に従う。

$$X^2 = 2k_p t \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 X は皮膜の厚さ、 t は酸化時間である。また、 k_p は放物線則定数であり、

$$k_p = C^* \int_{P_{\text{O}_2}^{(i)}}^{P_{\text{O}_2}^{(0)}} c_{\text{Ni}} D_{\text{Ni}} d(\ln P_{\text{O}_2}) \quad \dots\dots\dots (19)$$

と表わされる⁶⁾。ここで、 c_{Ni} は Ni^{2+} イオンの濃度、 D_{Ni} は Ni^{2+} イオンの拡散係数であり、 $P_{\text{O}_2}^{(0)}$ および $P_{\text{O}_2}^{(i)}$ は酸化皮膜/雰囲気ガスおよび金属/酸化皮膜界面の酸素分圧である。また、 C^* は酸化物の密度などを含む定数である。イオンの流束と空孔の流束は等しいので、空孔の拡散係数を D_v (温度

のみに依存すると考えられる)とすると、

$$c_{\text{Ni}} D_{\text{Ni}} = [V_{\text{Ni}}''] D_v \quad \dots\dots\dots (20)$$

となる。(20)式と(16)式を(19)式に代入すると、

$$k_p \propto \{P_{\text{O}_2}^{(0)1/6} - P_{\text{O}_2}^{(i)1/6}\} \quad \dots\dots\dots (21)$$

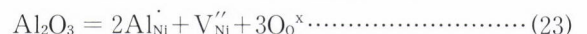
が得られ、 $P_{\text{O}_2}^{(0)} \gg P_{\text{O}_2}^{(i)}$ なる関係から、

$$k_p \propto P_{\text{O}_2}^{(0)1/6} \quad \dots\dots\dots (22)$$

となる。図5の実験結果はこの関係を満足している⁷⁾。

2.5 原子価制御

異原子価の不純物を添加して、欠陥濃度を制御することができる(原子価制御)。まず、 Ni^{2+} より高い原子価を持つ Al^{3+} を固溶限以下でドーピングすると、 Al^{3+} は Ni^{2+} と置換し、酸素イオンは酸素イオンの副格子点を占め、



なる反応により、 Al_2O_3 のドーピング量に対応したニッケルイオン空孔が生成する。この場合の電氣的中性条件は

$$[\text{Al}_{\text{Ni}}'] = 2[V_{\text{Ni}}''] \quad \dots\dots\dots (24)$$

と表され、ニッケルイオン空孔の濃度は酸素分圧に依存しない。このとき、正孔の濃度は(13)式に従って低下するとともに、酸素分圧の1/4乗に比例することが分かる。また、酸素空孔濃度は一定となり((11)式)、電子濃度は-1/4乗に比例して変化する((9)式)。

一方、 Ni^{2+} より低い原子価を持つ Li^+ を固溶限以下でドーピングすると、



なる反応により、 Li_2O のドーピング量に対応した正孔が生成する。この場合の電氣的中性条件は

$$[\text{Li}_{\text{Ni}}'] = [h^+] \quad \dots\dots\dots (26)$$

と表され、正孔の濃度は酸素分圧に依存しない。このとき、ニッケルイオン空孔の濃度は(13)式に従って低下し、酸素分圧の1/2乗に比例することが分かる。また、酸素空孔濃度

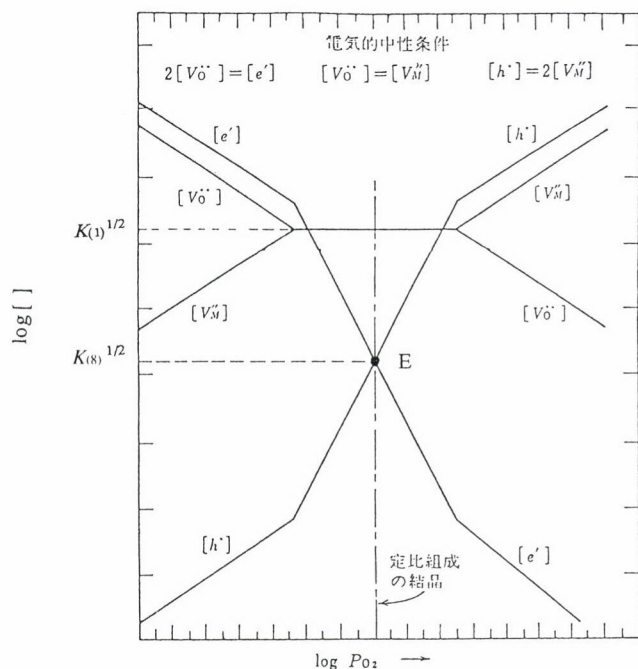


図6 ショットキー型の欠陥をつくる酸化物のBrouwer図 ($K_{(1)} > K_{(8)}$ の場合)¹⁾

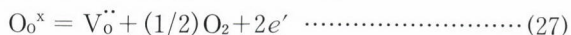
は酸素分圧の $-1/2$ 乗に比例し、電子濃度は一定となる。

2.6 Brouwer図

これまで説明してきたような方法で、酸化物の欠陥濃度の酸素分圧依存性を示す図を作成できる。この図はBrouwer図⁸⁾と呼ばれている(Kröger-Vink図とも呼ばれる)。図6にショットキー型の欠陥をつくる酸化物で、 $K_{(1)}$ ((7)式) $>$ $K_{(8)}$ ((9)式)の場合のBrouwer図を示す。縦軸は欠陥濃度の対数、横軸は酸素分圧の対数である。定比組成をはさんで高酸素分圧側ではp型、低酸素分圧側ではn型の導電性を示すことがわかる。この図の作成法は、

(1) $K_{(1)}^{1/2} = [V_M^{\bullet\bullet}] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ の線を水平に引く。ここでは、 $K_{(1)} > K_{(8)}$ の条件から電子と正孔の濃度は格子欠陥のそれに比べて小さい。次に定比組成の酸素分圧のところに $K_{(8)}^{1/2}$ 値の点(E)を打つ。

(2) この領域では正孔濃度は(13)式の関係から酸素分圧の $1/4$ 乗に比例して増大するので、点Eを通して傾きが $1/4$ の線を引く。また、電子濃度については



なる反応を考え、その平衡定数が

$$K_{(27)} = [\text{V}_0^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{..... (28)}$$

と表わされることから、酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例して減少することが示される。この関係は(9)式と正孔の濃度変化を用いても導くことができる。電子の濃度は点Eを通して傾きが $-1/4$ の線で示される。

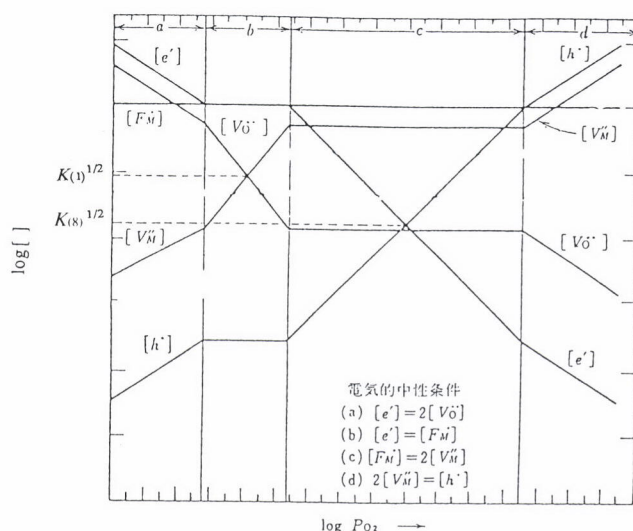


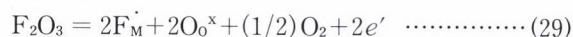
図7 図6に示す酸化物に3価の酸化物 F_2O_3 をドーブした場合のBrouwer図¹⁾

(3) 酸素分圧が高くなって、正孔の濃度が $[V_M^{\bullet\bullet}] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ の線を越すと、電気的中性条件が、 $[h^{\bullet}] = 2[V_M^{\bullet\bullet}]$ で示される領域となる。ここでの正孔と金属イオン空孔の濃度は(16)式と同じ関係で変化する。すなわち、両者とも酸素分圧の $1/6$ 乗に比例して増大する。酸素イオン空孔は(7)式、電子は(9)式の関係から、ともに酸素分圧の $-1/6$ 乗に比例して減少する。

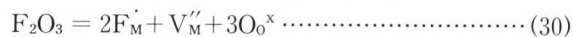
(4) 酸素分圧の低い領域では、 $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ で電気的中性が示されることになり、(28)式から電子と酸素空孔の濃度は酸素分圧の $-1/6$ 乗に比例して変化する。また、正孔と金属イオン空孔の濃度は酸素分圧の $1/6$ 乗に比例して変化する。

M-O二元系ではp型の酸化物では酸素分圧を下げると定比組成になる前に還元して金属となり、n型の酸化物では酸素分圧を高くしても、定比組成を越えることは希である。そのために1種類の酸化物で酸素分圧を変化させて、p型-n型の遷移を観察することができないのが普通である。

次に、高原子価の酸化物、例として3価の酸化物 F_2O_3 をドーブした場合のBrouwer図を図7に示す。低酸素分圧の(b)の領域では



なる反応で、また高酸素分圧の(c)の領域では



なる反応で、 F_2O_3 が固溶している。

低原子価の酸化物をドーブした場合や、フレンケル欠陥を示す酸化物の場合にも同様な図を作ることができ、格子欠陥や電子的欠陥の濃度変化を予測して、物質移動や電気伝導に関係する現象を制御し、機能材料の設計ができる。

3 おわりに

本稿ではBrouwer図の作成という技術的なところに重点をおいて格子欠陥とそれに関わる現象を説明した。私たちは主たる欠陥に関わる現象に目を奪われ、それを説明して満足することが多い。しかし、イオン導電体における部分電子伝導や酸化物のクリープ変形など、少数欠陥が支配的な役割を演ずるものも少なくない。少数欠陥の濃度の測定はきわめて困難な場合が多く、その濃度変化の予測には、主たる欠陥が支配する現象から主たる欠陥の濃度を求め、Brouwer図を作成することが有効である。それにより、少数欠陥の濃度変化を知ることができる。紙面の関係からM-O二元系に限って説明したが、多方面でその機能性が期待されているペロブスカイト型複合酸化物のような場合には、酸素分圧を変化させるとp型-n型の遷移が明瞭に現れる場合も多く、興味のある応用が考えられる。機会があれば詳しく解説したい。

引用文献

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann : Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1976), 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑介, 北澤宏一, 植松敬三訳: セラミックス材料科学入門, 内田老鶴圃新社, (1980)
- 2) 斎藤安俊, 斎藤一弥 編訳: 金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導, 内田老鶴圃, (1987)
- 3) 小菅皓二: 不定比化合物の化学, 培風館, (1985)
- 4) F. A. Kröger and V. J. Vink, (Ed. by F. Seitz and D. Turnbull) : Solid State Physics, Vol.3, Academic Press, Inc. New York, (1956), 307.
- 5) C. M. Osburn and R. W. Vest : J. Phys. Chem. Solids, 32 (1971), 1331.
- 6) C. Wagner : Z. Phys. Chem., 21 (1933), 25.
- 7) T. Maruyama, Y. Saito, T. Mochizuka and T. Amano : J. Electrochem. Soc., 134 (1987), 2915.
- 8) G. Brouwer : Philips Res. Rep., 9 (1954), 366.

(1998年10月22日受付)