

【論文】

石英の $\alpha - \beta$ 相転移温度と構造に及ぼす 不純物と格子欠陥の影響

古賀 延幸*、村石治人**

Effect of impurity and lattice defect on $\alpha - \beta$ phase transition temperature and structure of quartz.

Nobuyuki KOGA*, Haruto MURAISHI**

Abstract: Three groups of quartz samples ①standard quartz, ②quartz containing impurity, and ③ quartz with lattice defect were prepared. The effect of impurity and lattice defect on $\alpha - \beta$ phase transition temperature and structure of quartz was investigated. It was observed that the transition temperature of the samples were different, and the exothermic and the endothermic peaks were also changed in shape. The transition temperature and the shape of peaks was found to depend on the kind and the amount of impurity and the amount of lattice defect.

Keywords: quartz, phase transition, impurity, lattice defect

1. 緒言

石英は結晶転移として、一般に $573 \pm 1^\circ\text{C}$ で α 石英（三方晶系・三回対称軸） \leftrightarrow β 石英（六方晶系・六回対称軸）による転移を起こす。しかし、一般に行われている熱分析は非平衡条件下における測定であるため、転移温度が $573 \pm 1^\circ\text{C}$ を示すとは限らない。また、測定条件によって大きく異なった値を示すので条件設定が重要になってくる。例えば昇温速度を一定にしておく必要がある。それ以外にも①構造欠陥の存在②不純物の存在③石英中に蓄えられた歪みなどによって転移温度は大きく変化することが報告されている。しかし、これらの石英の因子と転移温度との詳細な関連性はまだ明らかにされていない。以前、我々の研究室では、成因の明らかな天然産岩石から石英を採取し、DSC測定とX線回折を行った。その結果、天然産石英の成因の違いを熱解析・構造解析により区別することができることを証明した。しかしながら、何故区別できたのかは証明されていない。だが、石英の熱・構造的性質に影響を及ぼす因子は次のように考えられる。

①不純物

②格子欠陥

①はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが代表されるように含有されることによって非架橋酸素が生じるものと、 Al^{3+} や Ge^{4+} のようにSi原子と同型置換して含有されるものがある。

②には点欠陥、線欠陥、面欠陥があり、これらはそれぞれ異なる熱的・構造的性質を持っていると考えられている。

よって本研究では、シリカゲルを用いて異なるイオン(Na^+ , B^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+})の不純物を含む石英と、標準的な石英試料(京セラ提供)に衝撃を加えて格子欠陥を発生させた石英を合成し、それをDSC測定(DSC 8230 理学電機製)やX線回折(RINT 2400型 理学電機製)、さらにICP測定(デュアルモノクロICP発光分析装置(HITACHI製P-5200))を行い、不純物や格子欠陥を含む石英の熱的性質や構造に及ぼす影響を調べることを目的とする。更なる目標として天然産石英の生成時の温度・圧力条件と $\alpha - \beta$ 相転移温度、不純物・格子欠陥の3者の関係を関連付けることとする。

* 九州産業大学工学研究科工業化学専攻

** 九州産業大学工学部物質生命化学科

2. 実験及び解析方法

2-1 試料

本研究には、成因の異なる3つのグループの石英試料を用いた。

(1) 標準石英試料 (Standard quartz)

石英の標準物質として熱水合成水晶(京セラ製:京セラより提供された試料)(以下、標準石英(Standard quartz)とする。)を用いた。

(2) 不純物含有石英 (M-Q)

シリカゲル(SiO_2)を0.3 mol/l NaOHと不純物M(Na, Al, B, Ge)の塩1mol/lとの混合溶液とM:Si = 1:100, 150(モル比)の割合で分散させ、テフロン内筒製のオートクレーブで140°C、300時間以上反応させて合成した。(以下、M-Q、M-Q(1:100, 150)、(M = 不純物元素)とする。)

(3) 格子欠陥石英 (D-Q)

(1)の標準石英を、メノウ乳鉢内で衝撃を加えて調整した。(以下、D-Q、D-Q-time(time=衝撃を加えた時間。))とする。)

またM-Qにおいて、不純物の試料表面への付着の有無を確認するため、1N-HCl内で24時間攪拌した。

(以下、M-Q-HClとする。)

2-2 測定及び解析法

(1) X線解析

X線回折装置(RINT2400、理学電機製)を用い、XRD、結晶子サイズ($D_{h,k,l}$)および単位胞体積(V)を調べた。

(2) ICP分析

不純物とその量はICP(デュアルモノクロICP発光分析装置(HITACHI製P-5200))を用いて調べた。

(3) 熱解析

熱分析はDSC測定装置(DSC8230、理学電機製)を用い、昇温および降温速度5K/min、試料量 9.0 ± 0.5 mgの条件下で測定した。測定したDSC曲線の解析はDSC装置に備わっている解析ツール(補外法)を用いて行い、転移温度をFig. 2-1のように決定した。

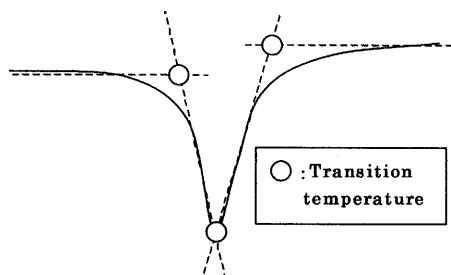


Fig.2-1 Transition temperature determined by the extrapolation method for DSC curve of quartz samples.

(3-1) $\alpha - \beta$ 相転移温度の解析

補外法で定めた加熱時(Heating時)と冷却時(Cooling時)の相転移温度を

Heating時:

転移開始温度(Heating beginning): $T(\text{hb})$

ピーク温度(Heating peak): $T(\text{hp})$

転移終了温度(Heating ending): $T(\text{he})$

Cooling時:

転移開始温度(cooling beginning): $T(\text{cb})$

ピーク温度(cooling peak): $T(\text{cp})$

転移終了温度(cooling ending): $T(\text{ce})$

として、またHeating時とCooling時の転移終了温度から転移開始温度までの温度差を転移幅(transition peak width)とし、以下のように解析した。

Heating時の転移幅(以下、WTh):

$$T(\text{he}) - T(\text{hb}) = |WTh|$$

Cooling時の転移幅(以下、WTc):

$$T(\text{ce}) - T(\text{cb}) = |WTc|$$

(3-2) DSC曲線の形状の解析

さらに、石英試料の熱的性質の変化を解析するため、測定したDSC曲線のベースラインを熱流量とし、Heating時とCooling時の580°Cにおける熱流量($\text{Js}^{-1}\text{g}^{-1}$)をそれぞれ、 $W(\text{h})$ 、 $W(\text{c})$ とし、熱流量の差(以下、 ΔW)を以下のように解析した。

$$\Delta W (\text{熱流量の差}) = W(\text{c}) - W(\text{h})$$

(3-1)(3-2)の解析法の概略図をFig. 2-2に示す。

(3-1 補足)

転移幅の広がりをもより詳細に解析するために、ピーク温度を基準に α 石英側の転移幅と β 石英側の転移幅を以下のように細分した。

Heating時(Cooling時)の α 石英側の転移幅(以下、 $WTh\alpha$ ($WTc\alpha$)):

$$T(\text{hp}) - T(\text{hb}) = |WTh\alpha|$$

$$T(\text{cp}) - T(\text{ce}) = |WTc\alpha|$$

Heating時(Cooling時)の β 石英側の転移幅(以下、 $WTh\beta$ ($WTc\beta$)):

$$T(\text{he}) - T(\text{hp}) = |WTh\beta|$$

$$T(\text{cb}) - T(\text{cp}) = |WTc\beta|$$

概略図をFig. 2-3に示す。

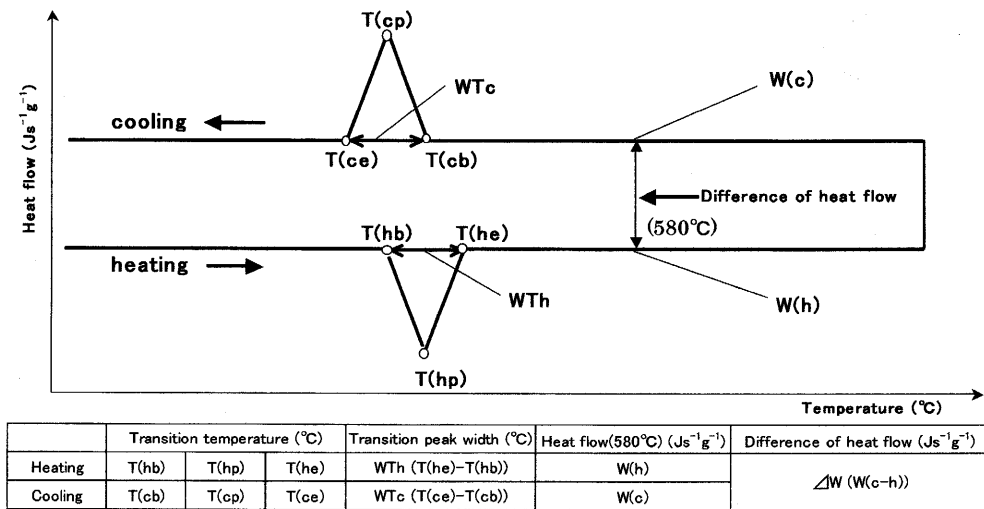


Fig.2-2 Conceptual figure of analysis of DSC curve.

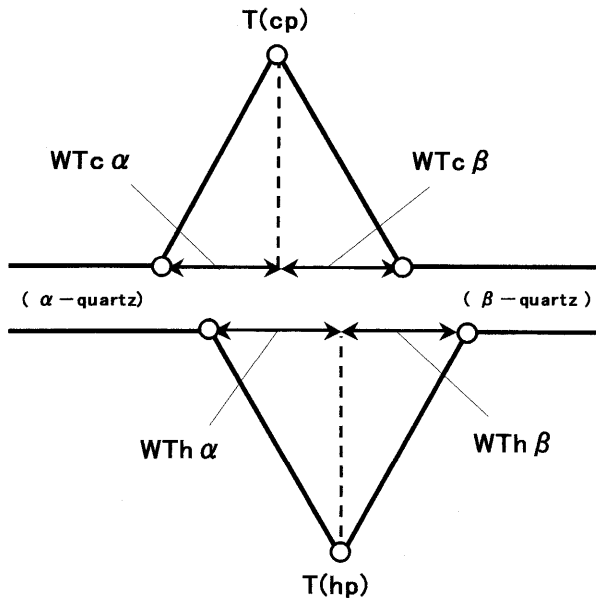


Fig.2-3 Transition peak width analyzed in detail.

3. 結果及び考察

3.1 構造解析

X線測定データから、石英試料の結晶子サイズと単位胞体積を求めた。これをTable 3-1に示す。標準的な石英試料(以下、標準石英、Standard quartz)と比較すると格子欠陥石英(以下D-Q)の結晶子サイズは衝撃を加えた時間に比例して小さくなり、結晶子サイズは格子欠陥の増加により、小さくなることが分かった。また不純物含有石英(以下M-Q)も不純物の種類に関係なく結晶子サイズが小さくなった。M-Qの方がD-Qより若干、結晶子サイズが小さくなる傾向が見られる。これは石英試料の格子欠陥の種類と量の影響によるものと考えられる。D-Qは衝撃を加えることにより、結晶中の極所に線欠陥と面欠陥が発生

すると考えられ、M-Qの方では不純物イオンが結晶中に侵入するため、結晶の全体に点欠陥が発生すると考えられる。このためD-QよりM-Qの方が結晶中の格子欠陥が多くなり、結晶子サイズが小さめになると考えられる。D-Qの単位胞体積は標準石英の単位胞体積(約113~114Å)よりも若干小さくなる傾向が見られる。M-Qは不純物の種類に関係なく標準石英よりも単位胞体積が大きくなる傾向が見られた。これは、不純物がイオンの間に入り隙間を広げるために起こると考えた。

Table 3-1. Crystallite size($D_{h,k,l}$) and unit cell volume(V) for standard quartz and quartz samples.

Sample	$D_{h,k,l}$ (Å)	V (Å)
Standard quartz	721.8	113.6
(M-Q)		
Na-Q (1:150)	499.8	114.6
Na-Q-HCl (1:150)	501.2	114.5
B-Q (1:150)	494.3	115.0
Al-Q (1:100)	479.5	114.9
Al-Q (1:150)	504.9	114.7
Ge-Q (1:100)	515.9	114.7
Ge-Q (1:150)	542.6	114.6
(D-Q)		
D-Q-25min	660.2	113.6
D-Q-2.5h	563.2	113.4
D-Q-7h	516.9	113.6

3.2 ICP分析

ICP分析の結果をTable 3-2に示す。塩酸処理による石英中の不純物量は一価の陽イオンのNa⁺を含む石英(Na-Q)には変化が見られたが、その他の試料には変化がなく、不純物は石英の表面ではなく内部に

Table 3-2. Impurity content for quartz samples (M-Q) (impurity(mg) / sample(g)).

Sample	Impurity content (mg / g)
(M-Q)	
Na-Q (1:150)	3.1
Na-Q-HCl (1:150)	1.9
B-Q (1:150)	3.7
Al-Q (1:100)	1.5
Al-Q-HCl (1:100)	1.4
Al-Q (1:150)	0.8
Al-Q-HCl (1:150)	0.8
Ge-Q (1:100)	2.1
Ge-Q-HCl (1:100)	1.8
Ge-Q (1:150)	1.3
Ge-Q-HCl (1:150)	1.4

あると考えられた。

また、不純物含有量と結晶子サイズ、単位胞体積をプロットした図をそれぞれFig. 3-1、Fig. 3-2に示す。不純物の種類による若干の違いがあるが、結晶子サイズは、不純物量の増加により小さくなることが分かった。結晶中の不純物の存在が、結晶子の成長を妨害するためと考えられる。単位胞体積は不純物量の増加により、大きくなる傾向が見られた。これは3.1で述べた同様の原因によるものである。

3. 3熱解析

3.3.1 不純物・格子欠陥の転移温度に及ぼす影響

Table 3-3に石英試料の熱解析データを示す。まず、加熱時の転移開始温度T(hb) (Fig. 2-2)においてD-Qは標準石英よりも僅かに低下し、M-Qは大きく低下した。これは石英の結晶中に生じた欠陥により、転移開始に必要なエネルギーが減少したためと考え

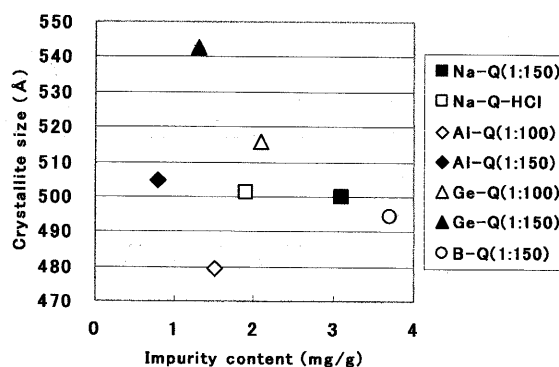


Fig.3-1 Relation between impurity content and crystallite size for quartz samples (M-Q).

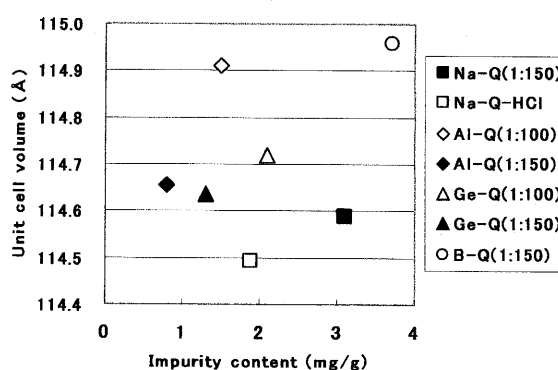


Fig.3-2 Relation between impurity content and unit cell volume for quartz samples (M-Q).

られ。D-QとM-Qの違いは3.1で述べたように欠陥の種類と量の違いによるものと考えられる。また転移終了温度T(he) (Fig. 2-2) においては、D-Qは標準石英よりも僅かに上昇し、M-Qは大きく上昇した。M-QはD-Q

Table 3-3. Each phase transition temperature and transition peak width (Fig.2-2) for standard quartz and quartz samples.

Sample	Transition temp. (°C)							
	T(hb)	T(hp)	T(he)	WTh	T(cb)	T(cp)	T(ce)	WTc
Standard quartz	573.8	574.7	575.7	1.9	573.4	572.6	571.5	1.9
(M-Q)								
Na-Q (1:150)	567.8	572.6	576.0	8.2	574.3	570.9	566.1	8.2
B-Q (1:150)	563.6	574.3	582.6	19.0	580.2	572.4	563.3	16.9
Al-Q(1:100)	569.5	573.8	578.4	8.9	577.0	571.8	566.5	10.5
Al-Q (1:150)	564.5	573.6	580.6	16.1	578.0	570.2	560.5	17.5
Ge-Q (1:100)	570.6	578.7	584.6	14.0	583.6	576.8	569.8	13.8
Ge-Q (1:150)	571.4	577.0	585.0	13.6	583.5	575.7	568.7	14.8
(D-Q)								
D-Q-25min	573.6	574.6	575.6	2.0	573.6	572.9	571.7	1.9
D-Q-2.5h	573.2	574.5	575.9	2.7	573.9	573.0	571.7	2.2
D-Q-7h	573.0	574.3	575.9	2.9	574.1	573.0	571.6	2.5

よりも欠陥が結晶全体に広がっていると考えられ、転移終了までにより多くのエネルギーが必要になり、そのため転移終了温度を上昇させたと考えられる。冷却時においても加熱時と同様に欠陥の影響により、転移開始温度 $T(cb)$ (Fig. 2-2)が上昇し、転移終了温度 $T(ce)$ (Fig. 2-2)が低下した。このことからM-QとD-Qは相転移の開始から終了までの転移幅 WTh 、 WTc (Fig. 2-2)を広げ、その広がりには格子欠陥の種類と量の違いからFig. 3-3に示すようなM-QとD-Qの間に違いが見られることが分かった。また結晶子サイズや単位胞体積とは異なり、 $T(hb)$ や $T(he)$ はM-QとD-Qで大きく差が出ることから、転移温度は欠陥が結晶全体に存在する点欠陥による影響を受けやすいのではないかと考えられる。

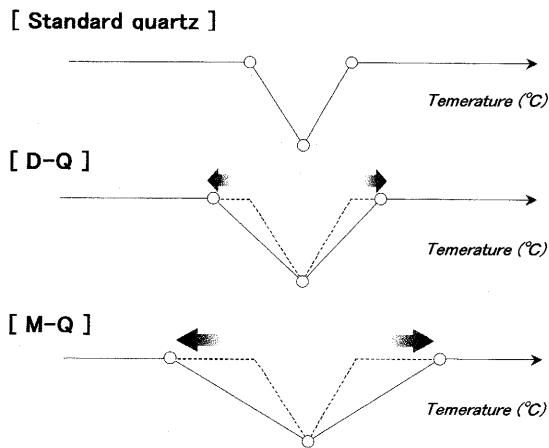


Fig.3-3 Change of transition peak width caused by change of phase transition temperature for each quartz samples at heating.

3.3.2 不純物の種類による転移温度の変化

Table 3-3からM-Qの中でも3, 4価の Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} イオンを含む石英は1価の Na^+ イオンを含む石英よりも転移幅 WTh 、 WTc が広がっている。これは不純物の価数による、不純物の石英に対する侵入の違いではないかと考えられる。1価の Na^+ イオンが石英に侵入した場合、Fig. 3-4に示すように、O-Si-O結合を切断し結晶内に非架橋酸素を生成する。また3, 4価の Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} イオンが石英に侵入した場合、不純物と Si^{4+} との同型置換が起こる。この際、不純物と Si^{4+} とのイオン半径の違いから隙間ができ、結晶内に歪みが生じる。このため結合切断型と同型置換型は共に結晶中に欠陥を生じているが、結合が切断されている分、転移に必要なエネルギーが少なくなるため Na^+ イオンを含む石英の方が転移幅が狭くなると考えられる。

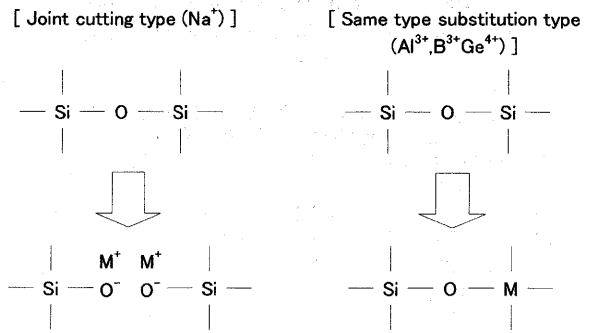


Fig.3-4 The invasion style to the quartz for each ion. (M : Impurity ion)

転移温度の中でもピーク温度は転移開始、終了温度よりも不純物や欠陥の影響を比較的受けにくい。そのため石英試料毎の転移温度の変化を見る上で基準となりえる。Table 3-3からM-Qの中でGeを含む石英(以下Ge-Q)は突出してピーク温度が高くなること分かる。この原因を不純物の原子量、イオン半径、電気陰性度、不純物含有量 (Table 3-4) から比較すると、Geは他の不純物よりも原子量の値のみが大きく異なること分かる。またGe-Qは転移開始温度、転移終了温度においても他のM-Qより温度が高ことから、転移温度は格子欠陥以外に不純物の原子量の影響を受けるのではないかと考えられる。

Table 3-4. Comparison of atomic weight, ion radius, and electronegativity for each element.

Element	Atomic weight	Ion radius (Å)	Electronegativity
Si	28.09	0.40	1.74
Na	22.99	1.02	1.01
B	10.81	0.12	2.01
Al	26.98	0.53	1.47
Ge	72.61	0.54	2.02
O	16.00	1.40	3.50

また転移温度をより詳細に解析した転移幅の WTh_{α} 、 WTh_{β} 、 WTc_{α} 、 WTc_{β} (Fig. 2-3)についての比較をTable 3-5に示す。Table 3-5からM-Qの中でもGe-Qは α 石英側の転移幅 WTh_{α} 、 WTc_{α} よりも β 石英側の転移幅 WTh_{β} 、 WTc_{β} の方が広くなり、他のM-Qでは WTh_{α} 、 WTc_{α} よりも WTh_{β} 、 WTc_{β} の方が狭くなることが分かった。これは前項で述べた不純物の原子量が転

Table 3-5. Each transition peak width (Fig.2-3) for standard quartz and quartz samples.

Sample	Transition temp. (°C)			
	WTh α	WTh β	WTc β	WTc α
Standard quartz (M-Q)	0.9	1.0	0.8	1.1
Na-Q (1:150)	4.8	3.4	3.4	4.8
B-Q (1:150)	10.7	8.3	7.8	9.1
Al-Q (1:100)	4.3	4.6	5.2	5.3
Al-Q (1:150)	9.1	7.0	7.8	9.7
Ge-Q (1:100)	8.1	5.9	6.8	7.0
Ge-Q (1:150)	5.6	8.0	7.8	7.0
(D-Q)				
D-Q-25min	1.0	1.0	0.7	1.2
D-Q-2.5h	1.3	1.4	0.9	1.3
D-Q-7h	1.3	1.6	1.1	1.4

移温度に及ぼす影響から、転移開始温度からピーク温度まではケイ素よりも軽い元素が転移反応に関与し、ピーク温度から転移終了温度まではケイ素よりも重い元素が関与しているのではないかと考えられる。このことから、不純物による石英の転移温度の変化はFig. 3-5のように表わされる。

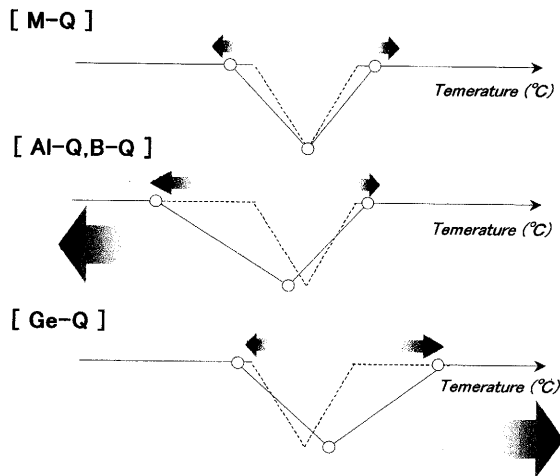


Fig.3-5 Difference of expansion of transition peak width caused by kind of impurity included in quartz for each quartz samples(M-Q). (Dotted line is DSC curve of standard quartz.)

3.3.3 アニール効果

石英試料を800°Cで加熱処理(アニール)を行った。自然界の岩石にも石英が含まれており、その石英が熱変成作用と呼ばれる熱の影響により性質が変わるため、その影響を調べるために行ったものである。アニール処理の時間と加熱時の転移開始温度 $T(hb)$ 、転移終了温度 $T(he)$ をプロットした図を

それぞれFig. 3-6、Fig. 3-7に示す。アニールを行った石英試料はその時間に比例して転移開始温度 $T(hb)$ が上昇し、転移終了温度 $T(he)$ が低下する傾向が見られる。結晶全体に点欠陥が少ないと思われるD-QはM-Qよりも変化量が少ないが、D-Q、M-Q共にアニールを行うことにより、 $T(hb)$ 、 $T(he)$ が標準石英に近づく傾向が見られた。また冷却時においても同様の結果が見られた。この結果はアニールの熱エネルギーにより、結晶内の格子の歪が修正されたためと考えられる。またGe-Qにおいて割合が(1:100)より(1:150)の方が、アニール効果が大きい傾向がみられる。これはAl-Qにおいても同様の結果が得られことから、アニール効果は不純物の含有量の少ないもの程、大きくなると考えられる。

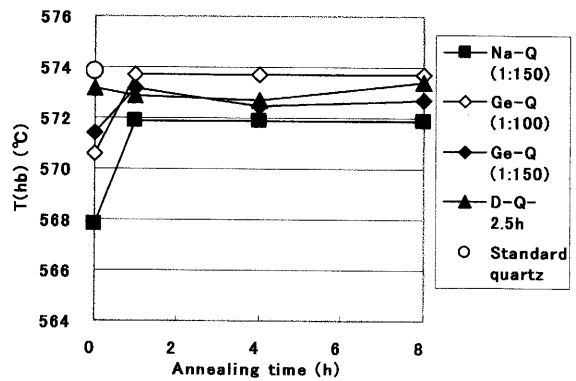


Fig.3-6 Change of transition temperature $T(hb)$ caused by annealing for standard quartz and quartz samples.

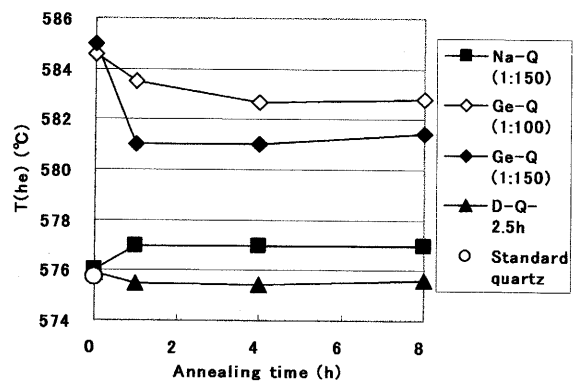


Fig.3-7 Change of transition temperature $T(he)$ caused by annealing for standard quartz and quartz samples.

3.3.4 熱流量差の比較

不純物が石英の熱的性質に及ぼす影響を解析するため、測定したDSC曲線をFig. 2-2の解析法で解析した。加熱時と冷却時の熱流量を $W(h)$ 、 $W(c)$ とし、その熱流量の差($\Delta W = W(c) - W(h)$)をTable 3-6に示す。また不純物含有量と熱流量の差をプロットした図をFig. 3-8に示す。Fig. 3-8から不純物の種類や価数によらず、石英試料の熱流量の差は不純物含有量の増加により、増加することことがわかる。また石英試料の熱流量差と比熱容量を測定するとFig. 3-9に示すように、ほぼ比例関係にあることが分かった。これらのことから石英試料の不純物含有量の増加に伴い、その比熱容量も増加することが分かった。この結果は、石英の結晶中の不純物量が増加することにより、結晶中の格子欠陥（主に点欠陥）が増加し、エントロピーが増加することより結晶中の格子振動に必要なエネルギーを増加させるためと考えられる。

Table 3-6. Each value of heat flow (Fig.2-2) for standard quartz and quartz samples.

Sample	Heat flow. ($J s^{-1} g^{-1}$)		
	W(c)	W(h)	ΔW
Standard quartz	-1.643	-2.360	0.717
(M-Q)			
Na-Q (1:150)	-1.200	-2.004	0.804
Na-Q-HCl	-1.200	-1.951	0.751
B-Q (1:150)	-1.271	-2.065	0.793
Al-Q (1:100)	-2.270	-2.968	0.698
Al-Q (1:150)	-1.406	-1.925	0.519
Ge-Q (1:100)	-1.620	-2.168	0.548
Ge-Q (1:150)	-1.504	-2.139	0.636
(D-Q)			
D-Q-25min	-1.315	-1.849	0.534
D-Q-2.5h	-0.651	-1.157	0.506
D-Q-7h	-1.043	-1.599	0.557

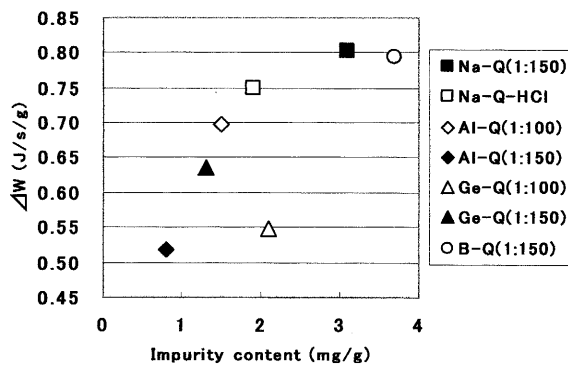


Fig.3-8 Relation between impurity content and ΔW for quartz samples (M-Q).

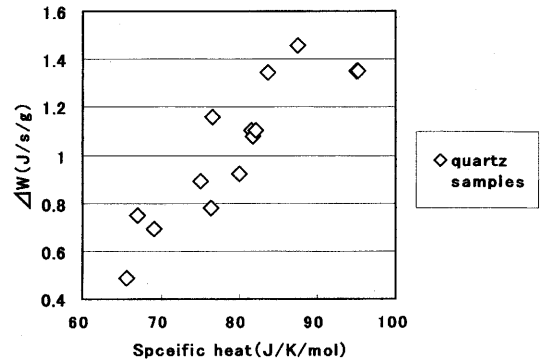


Fig.3-9 Relation between specific heat and ΔW for quartz samples.

4. 総括

石英における不純物と格子欠陥の影響は

1. 構造について

(1) 不純物と格子欠陥は、石英の結晶中の欠陥を増加させることにより、結晶子サイズを小さくした。欠陥が結晶内の極所よりも全体に存在する方が結晶子を小さくする傾向が見られる。

(2) 不純物が石英中に侵入すると、不純物がイオンの間に入り隙間を広げるために単位胞体積を大きくした。不純物量の増加により、単位胞体積は大きくなった。

2. α - β 相転移温度について

(1) 不純物と格子欠陥は、石英の結晶中の欠陥を増加させることにより、転移温度開始温度 Thb (Tcb)を低下(上昇)させ、転移に必要なエネルギーを増加させたため、転移終了温度 The (Tce)を上昇(低下)させた。これにより転移幅 WTh (WTc)を広げた。また転移温度は結晶全体に存在する点欠陥による影響を受けやすい傾向が見られる。

(2) 不純物の違いにより、転移幅の広がりには違いが生じた。

(3) 転移温度が $Na \rightarrow Al \rightarrow Ge$ の順に上昇していることから、転移温度は原子量の影響を受ける傾向が見られた。またこのことから、転移幅の広がりには不純物特有の傾向が見られた。

(4) アニーリングにより、結晶内の格子の歪が修正されたため、転移温度が標準石英に近づくことが分かった。不純物含有量の少ない程、この影響は大きかった。

3. 熱流量差(比熱容量)について

- (1) 石英の不純物量の増加により、結晶内の欠陥が増加するため、石英の熱流量差(比熱容量)が増加する傾向が見られた。

参考文献

- (1) 村石治人、基礎固体化学、三共出版 (2002)
- (2) W. Smykatz-Kloss, J. Therm. Anal., 23, 15 (1982)
- (3) 神戸博太郎、小澤丈夫編、新版熱分析、講談社 (1992)
- (4) 宮下精二、相転移・臨界現象、岩波書店 (2002)
- (5) Richard A. Swalin, Thermodynamics of solids, (1961)
- (6) 理学電気株式会社編、X線回折の手引き 改訂第四版 (1995)