

鉛ペロブスカイトに関する研究

1973

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第6号

目 次

1. 研究の概要と構成	1
1.1 研究の概要	1
1.2 高圧力研究会	2
1.3 研究構成員	3
2. 鉛を含むペロブスカイト型酸化物 (PbMO_3) の高圧合成	4
2.1 基本系の高圧下の相平衡	6
2.2 欠陥パイロクロア-ペロブスカイト転移	7
2.3 種々の PbMO_3 型ペロブスカイトの高圧合成とキャラクターゼーション	9
3. 欠陥チタン酸鉛	16
3.1 湿式合成試料	16
3.2 $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{TiO}_{3-x+(y/2)}$ としての特徴づけ	16
3.3 欠陥チタン酸鉛の強誘電相 \rightleftharpoons 常誘電相転移	18
3.4 乾式合成欠陥チタン酸鉛の特性	21
3.5 欠陥チタン酸鉛の誘電特性	24
3.6 “非晶体チタン酸鉛”の結晶化	26
4. 欠陥チタン酸バリウム	29
4.1 チタン酸バリウムの湿式合成およびそのキャラクターゼーション	29
4.2 欠陥チタン酸バリウムの安定化におよぼす Na の添加効果	37
4.3 BaTiO_3 - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶系の欠陥構造およびその誘電的性質	39
4.4 BaTiO_3 における酸素自己拡散	41
5. ペロブスカイト型化合物の相転移	43
5.1 実験方法	43
5.2 BaTiO_3 の相転移	45
5.3 SrTiO_3 の構造的相転移	47
5.4 KMnF_3 の構造的相転移	52
5.5 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の散慢転移	54
5.6 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{W})_{1/2}\text{O}_3$ の転移	54
5.7 $(\text{K}_{3/4}\text{Bi}_{1/4})(\text{Zn}_{1/6}\text{Nb}_{5/6})\text{O}_3$ の誘電分散	56
6. その他のペロブスカイトに関する研究	59
6.1 ペロブスカイト型化合物を中心とした結晶化学的研究とその高圧合成への適用	59
6.2 パイロクロア系 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ とそのペロブスカイト系への熱転移	63
6.3 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{O}$ 固溶体の CaMnO_3 ペロブスカイトへの酸化過程	67
6.4 ASnS_3 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) の高圧合成	69
6.5 $\text{Sr}_2(\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_6$ の高圧下の電気抵抗	71

7. 関連研究	73
7.1 ブリッジマンアンビルに関する研究	73
7.2 ピストンシリンダー形式の高温高圧装置	76
7.3 MASS-3R8型高圧装置の研究	87
7.4 MgOにおける酸素の自己拡散	90
8. 残された問題点	106

1. 研究の概要と構成

1.1 研究の概要

無機材質研究における高圧の役割が次第に認識されてきた結果、高圧を主要な手段とする研究の必要性が考慮されて本研究グループが発足したのであった。したがって本研究グループのいくつかの研究テーマのうち、最初に取り上げられたのは鉛を含むペロブスカイト型化合物の高圧合成であった。ペロブスカイト構造は稠密構造であり、高圧下の合成に適している。特に鉛を含むものはその蒸気圧の関係からも高圧合成が有利であり、それが2価として入るときは電子構造の関係から強誘電体になり易く、この点に材料としての興味がある。高圧合成という面で本研究グループのした実験的な仕事は、いくつかの複合型のペロブスカイト型化合物を合成したことと、他構造との相関係を求めたことである(1)。そのほかペロブスカイト構造を中心とした二三の高密度構造について、構成イオン半径と体積の間の経験則を求めて高圧合成への応用を論じた(6.1)。

常圧下での研究は当初高圧下の研究と相補い合うというような意味で企画されたのであったが、大量の非平衡格子欠陥を含むチタン酸鉛の湿式合成ができたことを契機として、独自の道を歩むこととなった。すなわち、同様の非平衡欠陥をもったチタン酸鉛が乾式でも合成され、欠陥量が空間的な分布をもって存在することが示され(2)。さらに同様な手法がチタン酸バリウムにも適用された(3)。また、その結果生じた物性の異常は欠陥とその分布という観点から説明された。この関連研究としては、パイロクロア系 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ と、そのペロブスカイト系への熱転移(6.2)、あるいは $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{O}$ 固溶体の CaMnO_3 ペロブスカイトへの酸化過程(6.3)などがある。

高圧を用いたペロブスカイト型化合物の物性研究として、相転移の問題がとり上げられた(5)。ペロブスカイト型化合物の相転移のようなイオンの微小変位を伴う転移は熱力学的ポテンシャルで扱えるが、物性を集中的に表現しているこのポテンシャルの係数は必ずしも完全でないため、むしろ相変態の実験からこれら基礎的なデータを整えておく必要がある。

高圧装置は現在まだ発展途上にあり、多くの研究がなされねばならない。その一つの方向として装置の大型化ということが取り上げられた。高圧下での単結晶育成、焼結さらには物性測定等、いずれの問題にせよ、静水圧性がよく、試料空間の広い装置を必要とする、ブリッジマンアンビルの大型化(7.1)、同アンビルを使つての圧力媒体の研究(7.1.2)、ピストンシリンダ型式高圧装置の研究(7.2)などがこの方向での仕事である。特に後者はピストンシリンダ型装置の大型化に内在する難点をシリンダ部の分割形式で解決することを中心とする研究である。このほか上記装置とは異なる原理に基づく新しい高圧発生の試みも始められた(7.3)。

常圧での研究の中心は非平衡欠陥を対象としたものであるが、点欠陥についての理解をさらに深めるためには、 MgO 中での酸素の自己拡散についての基礎的な研究がなされた(7.4)。そこで得られた主な結論は自己拡散が粒境界に沿って十分早く進行すること、および固相反応(焼結クリープなど)途上にある試料の拡散特性は該当する単結晶や、良く焼きなまされた多結晶試料のそれとは本質的に異なる、ということであった。

1.2 高圧力研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	42 3 23	研究会の運営について	秋本 俊一 (東大物性研) 中村 虔一 (工技院機械試) 大山 勲 (工技院計量研) 箕村 茂 (東大物性研) 友成 忠雄 (横浜国大)
2	42 4 27	大型プレス等の設置について	斉藤 進六 (東工大) 友成 忠雄 (横浜国大) 箕村 茂 (東大物性研) 中村 虔一 (工技院機械試) 秋本 俊一 (東大物性研) 吉田 進 (金材技研) 大山 勲 (工技院計量研)
3	43 2 15	無機材研における高圧力利用研究の進め方について	斉藤 進六 (東工大) 大杉 治郎 (京都大) 秋本 俊一 (東大物性研) 川井 直人 (大阪大) 大山 勲 (工技院計量研) 小泉 光恵 (大阪大) 友成 忠雄 (横浜国大) 中 重治 (名古屋大) 中村 虔一 (工技院機械試) 野田 稻吉 (三重大) 箕村 茂 (東大物性研) 吉田 進 (金材技研)
4	45 2 26	大型高圧装置による研究開発について	斉藤 進六 (東工大) 中 重治 (名古屋大) 秋本 俊一 (東大物性研) 中山 登 (工技院名工試) 箕村 茂 (東大物性研) 野田 稻吉 (三重大) 大杉 治郎 (京都大) 三井 維靖 (北海道大) 川井 直人 (大阪大) 八木 健三 (北海道大) 久城 育夫 (東大) 安並 三男 (神戸製鋼所) 小泉 光恵 (大阪大) 若槻 雅男 (東芝電気) 高須新一郎 (東芝電気)
5	45 11 19	(1)超高圧下のペロブスカイト化合物の合成について (2)無機材研高圧関係設備等の装備状況について	斉藤 進六 (東工大) 小泉 光恵 (大阪大) 箕村 茂 (東大物性研) 野田 稻吉 (三重大) 秋本 俊一 (東大物性研) 安並 三男 (神戸製鋼所) 大杉 治郎 (京都大)
6	46 12 10	多面体アンビルの多重化による超高圧発生について	斉藤 進六 (東工大) 川田 薫 (東大物性研) 秋本 俊一 (東大物性研) 若槻 雅男 (東芝電気) 熊沢 峰夫 (名古屋大) 正木 和明 (名古屋大) 沢本 紘 (名古屋大)
7	47 5 19	新物質の高圧合成と物性	金子武次郎 (東北大) 箕村 茂 (東大物性研) 中島 哲夫 (東北大) 城谷 一民 (東大物性研) 田中 実 (東北大) 加藤 義喜 (日立製作所) 渡辺 三雄 (東北大) 小沢 国夫 (日本原子力研究所) 米沢富美子 (東工大) 沢岡 昭 (東工大)
8	48 8 12	多面体アンビル多重化の問題	熊沢 峰夫 (名古屋大) 秋本 俊一 (東大物性研) 若槻 雅男 (東芝電気)

1.3 研究構成員

鉛ペロブスカイト (PbMO₃) 研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第6研究グループ 43年4月発足

総合研究官 山内 俊吉 (41年4月入所)
(43年4月(兼)総合研究官)
(47年6月辞職)
岡井 敏 (44年4月入所)
(44年5月主任研究官)
(47年5月総合研究官)
主任研究官 福長 脩 (42年4月入所)
(44年10月主任研究官)
白崎 信一 (43年12月入所)
(43年12月主任研究官)
研 究 員 高橋紘一郎 (43年5月入所)

藤田 武敏 (43年4月入所)
村松 国孝 (44年7月入所)
吉本次一郎 (43年4月入所)
山村 博 (46年4月入所)
山岡 信夫 (44年4月入所)
(44年度C研究グループへ)
客員研究官 箕村 茂 (45年5月～48年3月)
野村昭一郎 (43年12月～48年3月)
橋本 栄久 (46年4月～48年3月)
技 術 員 小倉 好次 (47年2月入所)
佐野 俊雄 (41年9月入所)
(45年東京工業大学へ出向)
事 務 員 山田 幸子 (43年3月入所)
(46年環境庁へ出向)
原 富美子 (44年7月入所)
(46年12月退職)
飯田 洋子 (47年6月入所)

2. 鉛を含むペロブスカイト型酸化物 (PbMO₃) の高压合成

1944年の Ogawa による BaTiO₃ の強誘電性の発見. Shirane 等による PbZrO₃ の反強誘電性の発見 (1951年) 以来強誘電体の物性および工学の進歩は著しいものがある. 工学的応用の見地からみて, 強誘電体の特徴は次のようなものがあげられる. (1)高い誘電率, (2)誘電率の温度依存性, (3) D-E 曲線の歪履現象, (4)圧電性および電気的ひずみ, (5)相転移と電導性 (ϵ の変化と関連して) (セラミックスの特性), (6)電気光学効果, (7)パイロ電気効果.

誘電体セラミックスは BaTiO₃ のようなコンデンサー素子, PZT (PbTiO₃-PbZrO₃ 系固溶体) のような圧電素子またはこれに La₂O₃ をドープした PZLT 光電誘明セラミックス, La: BaTiO₃ のごとき PTC サーミスター素子のような多方面の応用が開発され, 強誘電体の工学的利用の中心となっている.

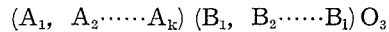
このうち, とりわけ強誘電体としての利用を今後さらに発展させる基礎として, 新しい強誘電体の発見とそのキャラクタリゼーションの問題が横たわっている.

ペロブスカイト型化合物の多くに強誘電体が見出される理由は古くは, Slater によってイオン分極が異常に大きな Lorentz 因子によってささえられているという観点から検討されている. また Nelson¹⁾ の見方によれば, このようなイオン分極は酸素イオン 8 面体内の B イオンの大きさによって影響され, また A イオンも単なるスペーサーではなく, Pb²⁺, Bi³⁺ のように (5d)¹⁰(6s)² のような酸素と共有結動的に極性化しやすい電子構造においてより多く強誘電性が発見されている理由となっている.

このような観点にたてば, 鉛 (Pb²⁺) または (Bi³⁺) を含むペロブスカイト酸化物の研究が, 新しい強誘電物質の探求に際して一つの重要な課題となることがわかる.

PbMO₃ およびその類似形式をもつ化合物群は,

Blasse²⁾ Smolenskii³⁾ 等によって研究され, 種々の形式があることがわかっている. 一般的にはこの形式は,



のように A 位置および B 位置は複数個のイオンで構成される. ただし電気的中性の原理から

$$\sum_{i=1}^k x_{Ai} = 1 \quad \sum_{j=1}^l x_{Bj} = 1 \quad 0 < x_{Ai} \leq 1 \quad 0 < x_{Bj} \leq 1 \quad \cdots (1)$$

および

$$\sum_{i=1}^k x_{Ai} n_{Ai} = \bar{n}_A, \quad \sum_{j=1}^l x_{Bj} n_{Bj} = \bar{n}_B \quad \cdots (2)$$

$$\bar{n}_A + \bar{n}_B = 6 \quad (3)$$

の条件が必要である. ここで x_{Ai} , x_{Bj} は各イオンモル比, n_{Ai} , n_{Bj} は各イオンの価数である.

表 1 は上の条件に適合する組成の例である. また, 表 2 は, このうち代表的な複合ペロブスカイトの特性について一覽するためのもので, 一般式 PbMO₃ 型ペロブスカイトに多くの強誘電体が存在することが理解されよう.

以上のように PbMO₃ 型ペロブスカイトは, 新しい強誘電体の発見という見地から興味あるものであるが, 合成は一般的に困難で高压のような特

表 1 ペロブスカイト化合物のイオン価数とモル比率の関係³⁾

\bar{n}_A	n_{A1}	n_{A2}	x_{A1}	x_{A2}	\bar{n}_B	n_{B1}	n_{B2}	x_{B1}	x_{B2}
1	1	—	1	—	5	5	—	1	—
						6	2	3/4	1/4
						6	3	2/3	1/3
						6	4	1/2	1/2
						4	—	1	—
2	2	—	1	—	4	5	2	2/3	1/3
						5	3	1/2	1/2
						6	2	1/2	1/2
						6	3	1/3	2/3
						3	—	1	—
3	3	—	1	—	3	4	2	1/2	1/2
						5	2	1/3	2/3
						6	2	1/4	3/4

表2 複合組成 PbMO₃ 型ペロブスカイトの性質

化学式	構造的データ(室温)単位(Å)	誘電的性質	誘電率(MAX)の 大きさの Order	磁氣的性質	合成法
Pb ₂ MgWO ₆	O a = 22.74, b = 22.79, c = 15.90	AF310°K	10 ²		
* Pb ₂ MnWO ₆	M a = 4.063, b = 4.033, β = 90°12'	(AF)423°K	10 ²	PM	(HP)
	O a = 5.736, b = 5.756, c = 8.066				
* Pb ₂ FeWO ₆	C (a = 4.045) 外挿値				H.P.
Pb ₂ CoWO ₆	C a = 4.008	F(83~103°K)AF(305°K)P	10 ²	FM(9°K)	
	O a = 5.661, b = 5.676, c = 9.976				
* Pb ₂ NiWO ₆	C a = 7.997	AF300°K		AFM	H.P.
* Pb ₂ ZnWO ₆	(T) a = 8.134, c = 7.935	(AF)~400°K	10 ²		H.P.
Pb ₂ CdWO ₆	M a = 4.156, b = 4.074, β = 91°9'	(AF)~670°K	10 ²		
* Pb ₂ CoMoO ₆	T a = 8.090, c = 7.934				H.P.
Pb ₂ CoNbO ₆	C a = 8.084				
Pb ₂ ScNbO ₆	T a = 4.076, b = 4.083	F 363°K	10 ³		
Pb ₂ FeNbO ₆	R a = 4.014, α = 89°92'	F 388°K	10 ⁴	AFM143°K	
* Pb ₂ MnNbO ₆	C a = 4.011				H.P.
Pb ₂ InNbO ₆	(M) a = 4.11(pseudo cubic)	(F)363°K	10 ²		
Pb ₂ DyNbO ₆					
Pb ₂ HoNbO ₆	M a = 4.160, b = 4.106, β = 90°30'	(AF)510°K	10 ²		
	O a = 5.86, b = 5.91, c = 8.21				
Pb ₂ YbNbO ₆	M a = 4.168, b = 4.107, β = 90°27'	AF570°K	10 ²		
	O a = 5.848, b = 5.918, c = 8.186				
Pb ₂ LuNbO ₆	M a = 4.152, b = 4.098, β = 90°30'	(AF)553°K	10 ²		
	O a = 5.850, b = 5.902, c = 8.176				
* Pb ₂ MnTaO ₆	C a = 4.02				H.P.
* Pb ₂ CrTaO ₆	C a = 3.974				H.P.
Pb ₂ FeTaO ₆	C a = 4.007	F243°K	10 ³	AFM143°K	
Pb ₂ ScTaO ₆	(T) a = 4.072, c = 4.072	F399°K	10 ³		
Pb ₂ YbTaO ₆	M a = 4.154, b = 4.108, β = 90°30'	(AF)552°K	10 ¹		
Pb ₂ LuTaO ₆	M a = 4.153, b = 4.107, β = 90°30'	(AF)552°K	10 ²		
* Pb ₂ InTaO ₆	C a = 4.10				
Pb ₃ MgNb ₂ O ₉	C a = 4.04	F256°K	10 ⁴		
Pb ₃ NiNb ₂ O ₉	C a = 4.03	F153°K	10 ³		
Pb ₃ CoNb ₂ O ₉	C a = 4.04	F175°K	10 ³		
Pb ₃ CdNb ₂ O ₉	C a = 8.234				
Pb ₃ ZnNb ₂ O ₉	C a = 4.04	F413°K	10 ⁴		H.P.
Pb ₃ MgTa ₂ O ₉	C a = 4.02	F175°K	10 ³		
Pb ₃ NiTa ₂ O ₉	C a = 4.01	F93°K	10 ³		
Pb ₃ CoTa ₂ O ₉	C a = 4.01	F133°K	10 ³		
Pb ₃ Mn ₂ WO ₉	M a = 4.098, b = 4.014, β = 90°23'	(AF)473°K	10 ²	AFM203°K	
* Pb ₃ Fe ₂ WO ₉	C a = 4.02	F178°K	10 ³	AFM363°K	
	C a = 3.98				
* Pb ₃ Cr ₂ WO ₉	C a = 3.937				H.P.
* Pb ₃ In ₂ WO ₉	C a = 4.11				H.P.

化学式	構造的データ(室温) 単位(Å)	誘電的性質	誘電率(MAX)の 大きさの Order	磁氣的性質	合成法
* Pb ₃ Sc ₂ WO ₉	C a = 4.07	(AForF)1023°K	10	AFM643°K FM110°K	H.P.
Pb ₃ Fe ₂ MoO ₉	C a = 3.99				H.P.
BiFeO ₃	R a = 3.962, α = 89°31'				
* BiMnO ₃	M a = 10.93, b = 11.31, c = 7.98 β = 92°24'				H.P.
BiCrO ₃	Tr a = c = 3.90, b = 3.87 α = γ = 90°35', β = 89°10'				H.P.

* 本所で新たに合成された物質
 C = cubic
 T = tetragonal
 O = orthorhombic
 R = rhombohedral
 M = monoclinic
 Tr = triclinic
 F = ferroelectric
 AF = anti-ferroelectric
 P = paraelectric
 FM = ferromagnetic
 AFM = anti-ferromagnetic
 PM = paramagnetic
 H.P. = 高压で合成されたもの

殊方法が必要な場合が多い。Tl⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ 等 (5d)¹⁰ (6s)² の電子構造において、周囲の酸素とは 6s²-6p 型の混成軌道を作ることが可能である。この場合、例えば Pb²⁺ は PbTiO₃ にみられるように、強誘電的なイオン分極をともなって安定化するか、または PbO のように異方性に富んだ構造によって安定化する。このような理由から PbMO₃ の Pb²⁺ は通常 A₂B₂O₆ □型の欠陥パイロクロア構造中で安定化する。欠陥パイロクロアは Pb-O の結合に著しい異方性がある。しかるに、高压下では、一般にこのような格子ひずみのエネルギーが高くなり、6s² 状態はより密な、しかもひずみの少ない構造中で安定化する方向に働く、こうしたことが PbMO₃ 型ペロブスカイトの多くが高压下で初めて合成される一つの理由となっている。

また一方、高いアニオンガス圧、例えば高酸素圧の作用によって、低原子価低配位状態のカチオンを高原子価、高配位数の状態に変化させ得る。この好例が Cr⁴⁺ 状態である。Cr⁴⁺ は CrO₂ のようなルチル型構造中に 6 配位で、安定にある条件は、常圧下では比較的低温でしか許されないが、高酸素圧下では Cr⁴⁺ の状態で高配位数をとることは相当高温まで許されると考えられる。この観点から、われわれは Cr-O, Mn-O 等遷移金属イオンの高原子価状態の安定性を調べ、Mn⁴⁺, Cr⁴⁺, Fe⁴⁺ 等異常原子価を持つペロブスカイト酸化物を主として、その磁氣的相互作用に関する興味から調べた。

2.1 基本系の高压下の相平衡

前記に関する相平衡的研究を試料部に特別の工夫を行なって、固体圧縮方式が採り得るよう改良して行なった。詳細は別記文献で報告済みであるから、結果の要点のみを記すと、Pb-O, Cr-O, Mn-O 系について図1~3のようになる。以上の結果は Cr⁴⁺, Mn⁴⁺ 状態をもつペロブスカイトの高圧合成や、例えば 2PbO₂ = Pb₂O₃ + 1/2O₂ の反応で得られる高酸素圧を用いた。他の高価電状態のイオンを含むペロブスカイトの高圧合成の指針を与えるものである。

ここで、この種の高圧合成のために新たに開発された技術を紹介しておく。上記の系は本質的には閉じた系における固-気相反応である。それゆ

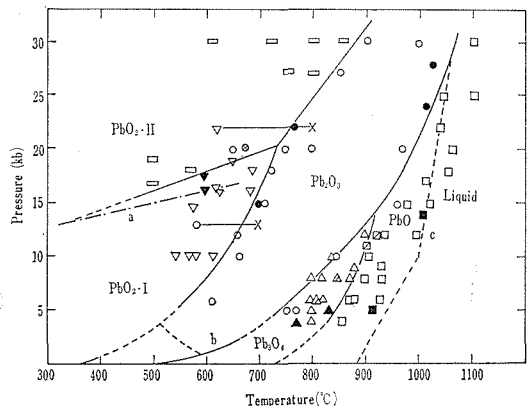


図1 Pb-O の状態図

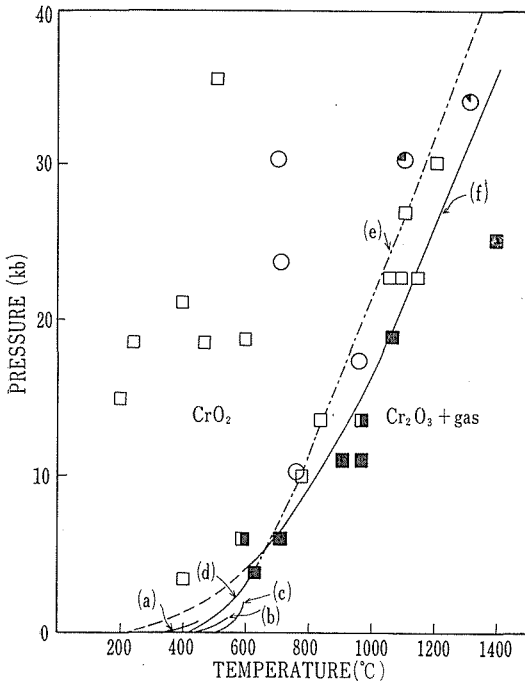


図2 Cr-O の状態図

- (a) Somiya and Yamaoka
- (b) Goto
- (c) Kubota
- (d) White and Roy
- (e) De Vries
- (f) 本論文のデータ

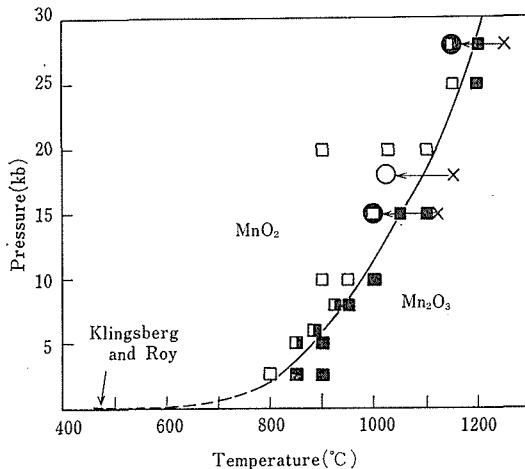


図3 Mn-O の状態図

え試料と反応しない物質で完全に試料を封じる必要がある。金属-酸素において、この条件を満たす容器は白金である。厳密に言えば白金も高酸素

圧高温下では酸化される。われわれは以下の方法で、この効果を、ほぼ無視してもよいことを確めた。

標準的な方法は固体試料を、厚さ 0.02 mm の白金はくを用いて作製した 4 mm 径、5~7 mm 長さの円筒体に充填し、ついであらかじめ一端をアーク溶封した 0.2mm 厚さ、4 mm 径の白金カプセルにさらに挿入して、残りの一端を、各 120° になる稜線状にクランプして、稜線部分を光学顕微鏡下で溶封する。

このようにして作製した試料を、高温高压下で処理すると、試料が分解して固相と気相になる場合、カプセルはやや膨張し、破ると同時にガスを放出する。またこのような分解条件の温度圧力に保持した後再び、逆反応が起る領域で処理した後急冷すると、一般に $A \rightarrow B + \text{gas}$ の反応から $B + \text{gas} \rightarrow A$ の反応へもどることが確かめられた。ただしこの逆反応は微量の分解生成物 B を混入している。おそらくこれに相当する気体は、白金との反応に消費されたと考えられる。

以上によって、この手法で、 $A \rightarrow B + \text{gas}$ 型の分解反応を固体圧縮方式によっても研究することが可能で、しかも得られた平衡線は、低圧領域の高酸素圧実験と非常によく一致することが確かめられた。

また試料周囲の圧力媒体としては、650°C 以上の温度域に限って、パイレックスガラスを使用する方式を採用した。パイレックスガラスは化学的に安定で、しかもタルクやパイロフィライトのように構造中に水を含んでいないので、特に $A \rightleftharpoons B + \text{H}_2\text{O}$ 型の反応には好適である。

なお後述するペロブスカイト化合物の高圧合成においても、基本的には相平衡研究で開発された試料作成技術を生かして研究を行なった。

(福長脩主任研究官は、昭和44年4月“半導体酸化物の焼結および高压下における酸化物系の固相反応”の研究により、社団法人薬業協会から進歩賞を受賞した。)

2.2 欠陥パイロクロア-ペロブスカイト転移

一般式 $A_2B_2O_7$ で示される立方型パイロクロア

構造は、8配位のAカチオンと6配位のBカチオンから成り、アニオンは2種類の4配位構造をとる。うち6個は各2個のABカチオンに隣りあい(48f), 残りの1個はAまたはBカチオンとのみ隣りあう(8a), (8b)。

$Pb_2Tc_2O_6$, $Pb_2Ru_2O_{7-x}$, $Pb_2Ir_2O_{7-x}$, $Pb_2Re_2O_6$ などで示される組成のピロクロアは上記において(8a), (8b)位置の酸素が欠陥となった図4のよ

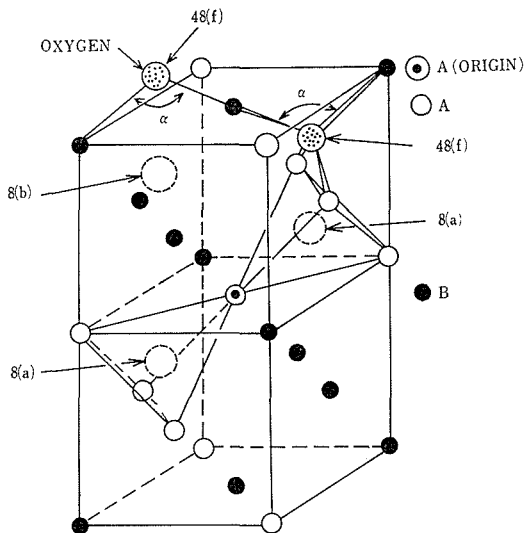


図4 欠陥ピロクロア $A_2B_2O_6$ の構造モデル

うな構造をなしていると考えられる。もし、 $x < 1$ ならば(8a)または(8b)位置に多少の酸素がある。 $x = 1$ においては、Aカチオンの配位数は6にまで減少している。

これまで知られているこの欠陥型のピロクロアの多くは、Aカチオンが Pb^{2+} , Bi^{3+} のような特別の電子構造と関連している。高圧下では例えば Pb^{2+} の $6s^2$ 状態はより高配位で、ひずみの少ないペロブスカイト構造などによって安定化されるであろう。これを最初に示したのは図5で示す Longo 等⁴⁾の結果である。図5によれば $Pb_2Ru_2O_6$ (又は $PbRuO_3$) で示されるピロクロアは約90 kb, 1,400°C でペロブスカイトに転移する。 $PbRuO_3$ - $SrRuO_3$ 固溶系では、当然のことながら、 $SrRuO_3$ 側でペロブスカイトは安定化されやすくなる。またかれらによれば $PbRuO_3$ のペロブスカイトへの転移圧は温度が上ると減少する。いわゆる負の温度係数をもつとされている。

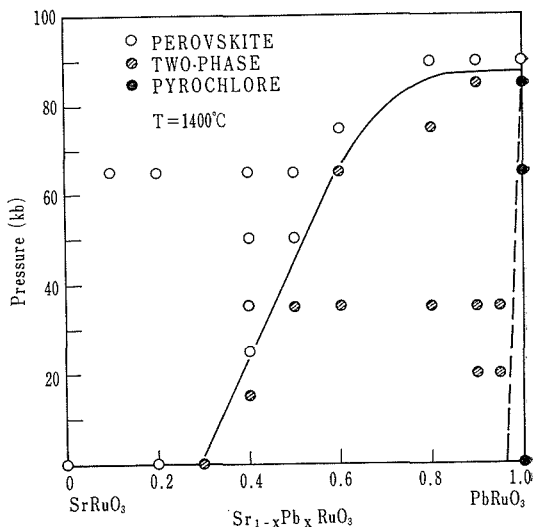


図5 $Sr_{1-x}Pb_xRuO_3$ でのピロクロア、ペロブスカイト領域 (Ref. 9)

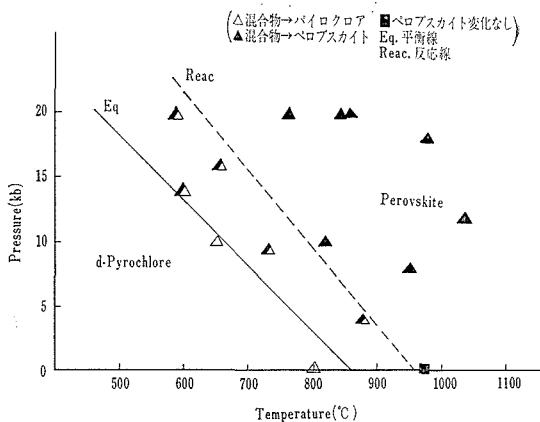


図6 Pb_2MnTaO_6 の P-T 図

図6は Pb_2MnTaO_6 で示される複合組成化合物におけるピロクロア相とペロブスカイト相の安定領域である、この種の転移の特徴は、ピロクロア→ペロブスカイトの変化がきわめてゆるやかである点が挙げられる。それゆえ、 Pb_2MnTaO_6 (ピロクロア) を44kb, 1,000°C で1時間程度反応させても、ごくわずかの量しかペロブスカイトに転移せず、 $2PbO + \frac{1}{2}Mn_2O_3 + \frac{1}{2}Ta_2O_5 \rightarrow Pb_2MnTaO_6$ (ペロブスカイト) の反応で初めて、28kb 850°C 30分程度の条件でも大部分転移が起こるといった結果がみられた。

表3 Pb₂MWO₆の合成条件

化合物	出発物質	圧力 (Kb)	温度 (°C)	時間 (hrs)	カプセル	生成物
Pb ₂ MnWO ₆	2PbO+MnO+WO ₃	30	850	1	Pt(O)	Perov+trU.P.
		40	800	1.5	Pt(O)	Perov+trU.P.
		40	850	1	Pt(O)	Perov+trU.P.
		35	850	1	Pt(S)	Perov+trU.P.
		20	850	3	G	Perov.
Pb ₂ FeWO ₆	2PbO+“FeO”+WO ₃	30	850	1	Pt(S)	Perev.+PbWO ₄
		10	850	1	Pt(S)	Perov.+PbWO ₄
		20	900	1	G	Perov.+PbWO ₄ +Pb ₃ O ₄
	2PbO+1/3Fe+1/3Fe ₂ O ₃ +WO ₃	20	850	1	Pt(O)	Pb ₃ Fe ₂ WO ₉ +Pviro.
		20	850	2	G	Perov.
		20	850	3	Fe	Perov+trPbWO ₄
PbO+PbO ₂ +Fe+WO ₃	20	850	2	Fe	Perov+trU.P.	
	20	850	1.5	G	Perov+PbWO ₄	
	30	850	1	Pt(O)	Perov.	
Pb ₂ NiWO ₆	2PbO+NiO+H ₂ WO ₄	36	1200	1	Pt(O)	Perov+Pyro
		30	850	1	Pt(O)	Perov.

(注) Pt(O); 密封しない白金カプセル Pt(S); 密封した白金カプセル G; 黒鉛カプセル
Fe; 鉄カプセル Perov; ペロブスカイト相 tr; トレース U.P.; 不明相
Pyro.; パイロクロア相 “FeO”; Wüstite FeO_{1+x}

2.3 種々の PbMO₃ 型ペロブスカイトの高圧合成とキャラクタリゼーション

2.3.1 Pb₂M²⁺W⁶⁺O₆ (M=Mn, Fe, Ni および Zn)

Pb₂M²⁺W⁶⁺O₆ (M=Mn, Fe, Ni, Zn) で示される新しいペロブスカイトは 40kb, 1,200°C 付近までの比較的容易な条件で合成された。

これらの合成のうち、特に Mn²⁺, Fe²⁺を含む場合は雰囲気に対する注意が必要である。表3は種々の出発物質や試料容器における合成物の差異を示したものである。例えば Pb₂FeWO₆ の合成においては、Fe²⁺→Fe³⁺ の変化が生ずる可能性のあることに注意が必要である。すなわち、一部において、

$2\text{Pb}_2\text{FeWO}_6 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbWO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$
なる反応が生じ、Pb₃Fe₂WO₉ は残った Pb₂FeWO₆ と反応して Pb(Fe²⁺_{(1-x)/2}Fe³⁺_{2x/3})W⁶⁺_{(1/2-x)/6}O₆ のように示されるペロブスカイト固溶体となるであろう。この事実を確認するため Pb₂FeWO₆ と Pb₃Fe₂WO₉ の固溶体を合成してみたところ、組成と格子定数の関係は図7のようになった。すなわち本実験で得られた試料は、正確に

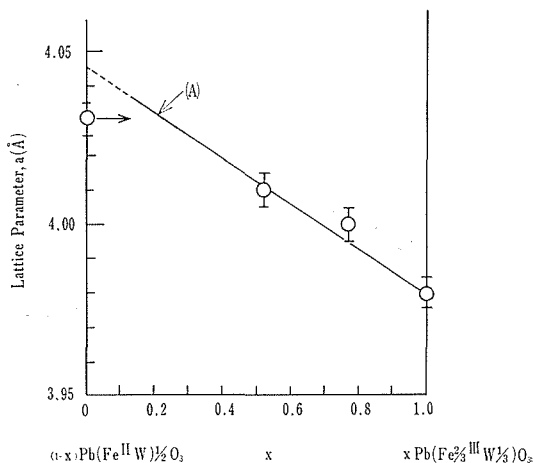


図7 PbFeWO-Pb₃Fe₂WO₉系の格子定数(室温)
(A) 得られた試料の推定組成

は20%程度 Pb₃Fe₂WO₉を固溶したものと同等なペロブスカイト相および、残余の PbWO₄を含むものである。この点をさらに確認するため、図7(A)試料について室温での Mössbauer スペクトル、帯磁率の温度変化、電気抵抗の温度変化(図8~10)等の測定を行なった結果、Fe³⁺の存在および Fe²⁺-Fe³⁺の相互作用による磁氣的、電気的特性が観測された。

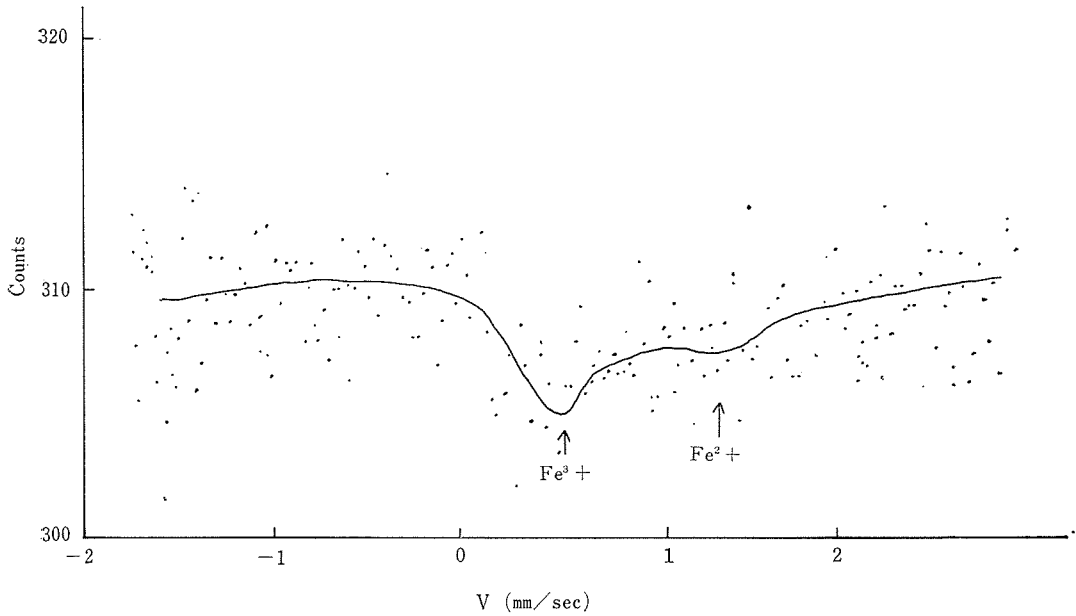


図8 Pb_2FeWO_6 (図7(A)試料) のメスバウエースペクトル

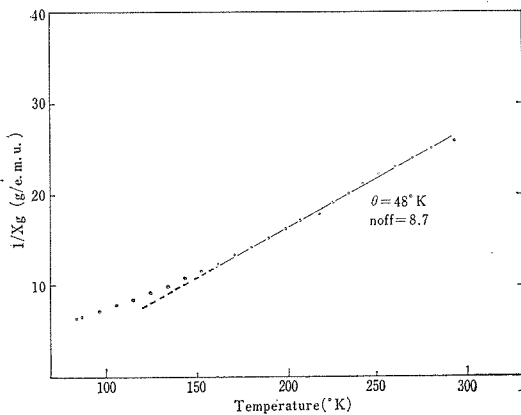


図9 Pb_2FeWO_6 の逆帯磁率

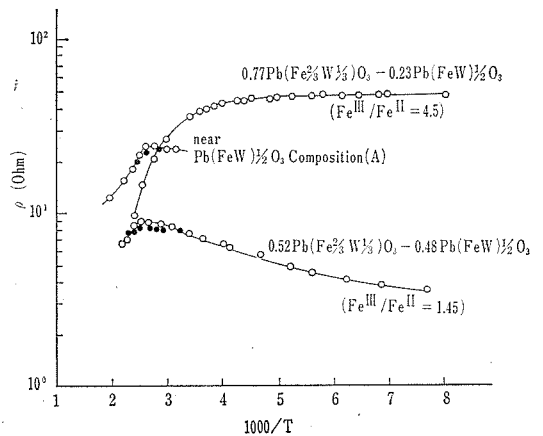


図10 Pb_2FeWO_6 - $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ 系の抵抗の温度変化 (抵抗の絶対値は比較できない)

以上のように、得られた試料のすべてが、磁気的誘電的測定を行なうに値するほど完全ではない。このうち、ほぼ満足すべき試料の得られた、 Pb_2NiWO_6 と Pb_2ZnWO_6 の結果について次に述べる。

Pb_2NiWO_6 の合成条件は先に示した通りで、その格子定数は 173°K で $a = 8.006 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 7.920 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 0.989 \pm 0.001$, 室温で $a = 7.977 \pm 0.001 \text{ \AA}$ とおのおの tetragonal および cubic の対称性を仮定して与えられた。図11 は誘電率の温度変化で、 77°K までヒステリシスが、観測されなかった。これらの結果から、

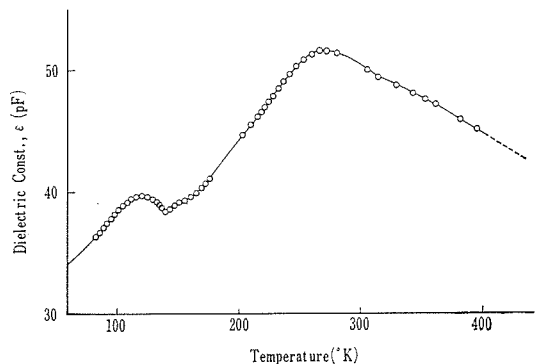


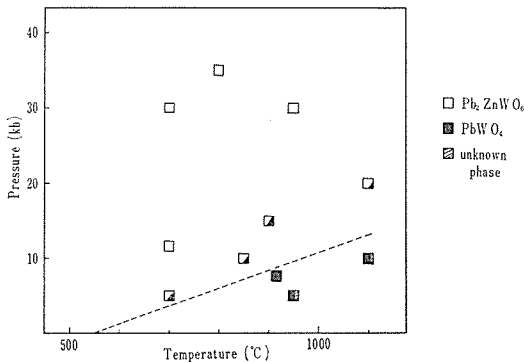
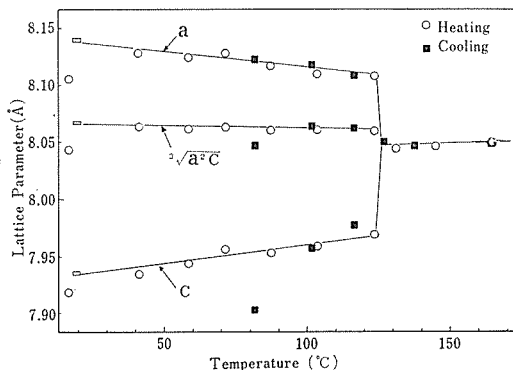
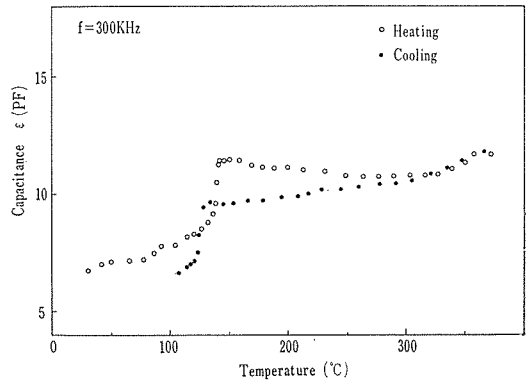
図11 Pb_2NiWO_6 の誘電率

表4 A₂(NiW)O₆型ペロブスカイトの諸性質

化合物	室温の格子定数 (Å)	結晶転移点 (°K)	T _N (°K)	θ (°K)	μ _{eff} /μ _B
Ba ₂ NiWO ₆	8.065±0.001	—	55	-120	3.5
Pb ₂ NiWO ₆	7.977±0.002	290(AFE)	56	-65	3.34
Sr ₂ NiWO ₆	c = 7.918±0.002	523	59	-132(tet)	3.6(tet)
	a = 7.861±0.002		54	-21(cub)	3.3(cub)

Pb₂NiWO₆ は Pb₂CoWO₆ と同じく反強誘電体で、誘電的 Néel 点は 290°K にあると考えられる。表4はこの物質についての誘電的、磁氣的性質を Ba₂NiWO₆, Sr₂NiWO₆ と比較したもので、56°K に磁氣的 Néel 点をもつ反強磁性体でもある。またこの磁氣的相互作用については、Ni²⁺-O²⁻-W⁶⁺-O²⁻-Ni²⁺ 型の長距離の超交換相互作用に基づくものであることが推定された。

Pb₂ZnWO₆ も新たに合成された複合型ペロブスカイトである。ペロブスカイト構造中の Zn²⁺ は6配位をとっているが、常圧では ZnO は Wurzite 型構造を有し、Zn²⁺ は4配位でPb-O結合と共に、共有性が強い。図12にみるように、

図12 Pb₂ZnWO₆ 合成ダイアグラム図13 Pb₂ZnWO₆ 格子定数の温度変化図14 Pb₂ZnWO₆ の電気容量の温度変化

この化合物は高圧側でより安定になる傾向があり、共有性の高いイオンを多く含むこのようなペロブスカイト型化合物の合成に高圧が有利であることを示している。また、この物質の格子定数の温度変化 (図13) および、電気容量の温度変化 (図14) から、Pb₂MgWO₆ と同じく反強誘電体 (T_N ≅ 130 ± 5°K) と推定された。

2.3.2 Pb₃M³⁺WO₆ (M=Fe, Cr, In, Sc)

Pb₃M³⁺W⁶⁺O₆ (M=Fe, Cr, In, Sc) で示されるペロブスカイトの高圧合成実験は、ピストンシリンダー型装置により、40kbar, 1, 100°C 以下の条件でなされた。合成されたペロブスカイト型化合物のB・イオン (M³⁺ と W⁶⁺) は、X線的にはいずれもランダムに混り合い、不規則構造をとっている。

Pb₃Fe₂WO₆ は、Smolenskii⁵⁾ 等によって常圧で合成可能であることが報告されている。図15に示した反応ダイアグラムにみられるように、高圧の生成物は、共存相が少なく、ペロブスカイト相に有利である。また、われわれの合成物の格子定数は図6にもあるように、Cubic で a = 3.98 ~ 3.99 Å であり、常圧合成の文献値⁵⁾ 4.02 Å に比べると明らかに小さく食違がある。

新しいペロブスカイト型化合物である Pb₃Cr₂

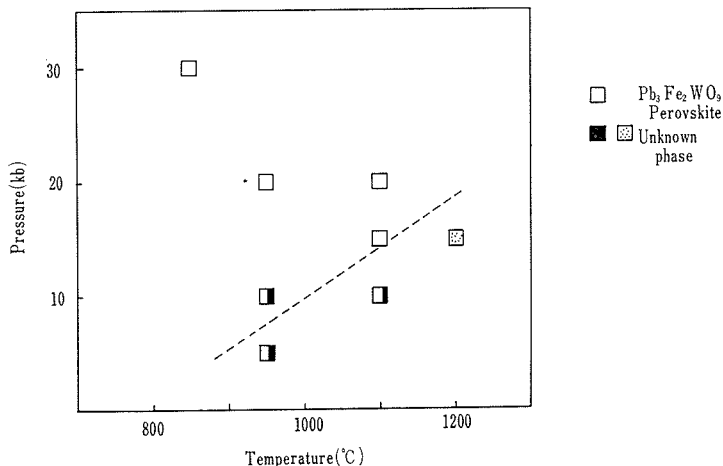


図15 $Pb_3Fe_2WO_9$ 合成ダイアグラム

WO_6 は、 $850^\circ C$ 、 $30kb$ の条件で合成された。Cubic であり、格子定数は 3.937 であった。

やはり新しいペロブスカイトである $Pb_3In_2WO_9$ の合成ダイアグラムを図16に示した。この

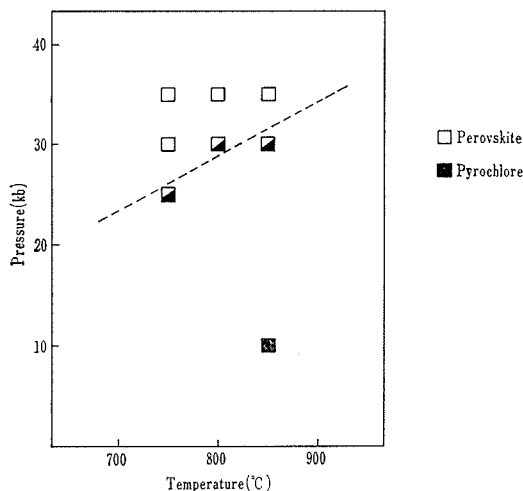


図16 $Pb_3In_2WO_9$ 合成ダイアグラム

図は出発原料を、Ptcapsule に溶封しない場合であるが、2.2 でもふれた、圧力による欠陥パイロクロア→ペロブスカイト転移がみられる。この合成を溶封したカプセルを用いて行なうと、同じ圧力、温度領域ではパイロクロアのみが得られた。このことは何らかの物質の出入りが、この転移に関与していたことを示唆するものであろう。格子定数は Cubic で、 $a = 4.11$ と In^{3+} イオンの

大きさに従い、今回合成されたものでは最大であった。

$Pb_3Sc_2WO_9$ は、 $10\sim 30kb$ 、 $850^\circ C$ という条件で、 $PbWO_4$ 等のしばしばみられた共存相は全くなく、ペロブスカイト単相として得られた。これも Cubic であり、 $a = 4.07$ であった。 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Zn^{2+} を含むペロブスカイトの色は白色に近かったが、他の遷移金属を含むものは、黒色ないしは褐色系統であり対象的であった。

2.3.3 $Pb_2BB'O_6$ 型ペロブスカイトの合成と欠陥パイロクロア→ペロブスカイト転移

すでに述べたように、鉛を含む ABO_3 型化合物はしばしば $A_2B_2O_7$ -型欠陥パイロクロア構造が常圧下では安定に生成する。われわれは、このような型のパイロクロアが広く $Pb_2BB'O_6$ 型化合物に存在することを見出した。またこの一連の化合物を高温高圧処理することで、ペロブスカイト構造が安定化することもわかった。パイロクロアとペロブスカイトがそれぞれ安定である領域は、図5の Pb_2MnTaO_6 の例で典型的に示される。

表5は、新たに合成した $Pb_2BB'O_6$ 型のパイロクロア相と、高圧処理で合成されたペロブスカイト相の状況を示すものである。表5で明らかのごとく、ペロブスカイトはパイロクロアに対して高密度相である。また一連の化合物のうち B' が Sb^{5+} であるようなものでは、いまだペロブスカイト相が生成しなかった。これはより高圧で初め

表5 $Pb_2BB'O_6$ (B=Cr, Mn, Fe, Co, In, Y, Ho, Dy, Ga, B'=Nb, Ta, Sb) での
パイロクロアペロブスカイト相および高压実験結果

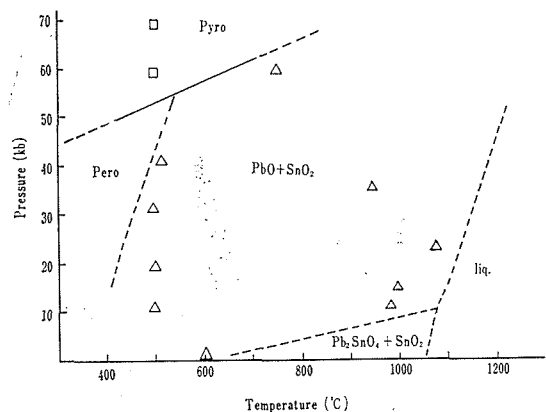
化合物	パイロクロア相(aÅ)	ペロブスカイト相	高压実験条件	生成相
Pb_2CrNbO_6	10.55 _s	—	—	—
Pb_2MnNbO_6	10.63	(C) 4.011(4.023)	24kb 860°C 2.5h	Pero
Pb_2FeNbO_6	10.60	(PC) 4.022(R 4.014 $\alpha=89^\circ 92'$)	—	Pero
Pb_2InNbO_6	10.65	(C) 4.11	50kb 900°C 2h	Pero+Pyro
Pb_2YNbO_6	(10.65)	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2HoNbO_6	—	(O) 5.86, 5.91, 8.21	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2GdNbO_6	10.60	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2CrTaO_6	10.58	(C) 3.974	50kb 900°C 1.5h	Pero
Pb_2MnTaO_6	10.56	(C) 4.02	8 kb 950°C 30h	Pero
Pb_2FeTaO_6	10.56	(C) 4.007	—	Pero
Pb_2InTaO_6	10.70	(PC) 4.10	50kb 900°C 1h	Pero+Pyro
Pb_2YTao_6	10.73	—	50kb 900°C 1h	Pyro+X
Pb_2HoTaO_6	10.73	—	50kb 900°C 1h	Pyro+X
Pb_2GdTao_6	10.72	—	50kb 900°C 1h	Pyro+X
Pb_2DyTaO_6	10.73	—	50kb 900°C 1h	Pyro+X
Pb_2CrSbO_6	10.46	—	30kb 1200°C 1h	Pyro
Pb_2MnSbO_6	10.53	—	50kb 900°C 2h	Pyro
Pb_2FeSbO_6	10.43	—	50kb 900°C 2h	Pyro
Pb_2CoSbO_6	10.52	—	—	—
Pb_2YSbO_6	(10.68)	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2HoSbO_6	(10.68)	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2GdSbO_6	10.72	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X
Pb_2DySbO_6	10.65	—	50kb 900°C 2h	Pyro+X

() 他相が混入していて不確実な値 () 文献値

て実現すると予想される。またなにゆえに、 Sb^{5+} を含む化合物ではよりパイロクロアが安定であり得るのかという点については、めいりょうではない。

また、一般の複合組成 ABO_3 化合物のうちで、 $Pb_2BB'O_6$ 型でしかも B' が Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} から成るものが、とりわけ常圧で欠陥パイロクロア構造をとりやすい。単純組成の $PbMO_3$ 型化合物では、Mが遷移金属イオン(例えば $PbRuO_3$) の場合、欠陥パイロクロアをとることが知られている。ただし $PbTiO_3$ のように空の d 軌道をもつ場合はペロブスカイトを生ずる。またこのような例と異なる場合として $PbSnO_3$ がある。従来 $PbO-SnO_2$ 系の常圧下の相平衡の研究からは、 Pb_2SnO_4 で示される組成の化合物しか知られていなかった。しかしながら高温高压実験の結果では、非常に低温安定型ではあるが、 $PbSnO_3$ で示される欠陥パイロクロア相が安定であるとする

べき領域が見い出された。また、Syono⁷⁾ 等によって、 $PbSnO_3$ は高压下でペロブスカイトに転移することも見い出されており、 $PbSnO_3$ は欠陥パイロクロア—ペロブスカイト転移を示す化合物の一例であるといえよう。図17は $PbSnO_3$ のP-T

図17 $PbSnO_3$ のP-T 図

図である。

2.3.4 遷移金属イオンを含む PbMO_3 型ペロブスカイトの高圧合成と M-O 系の相平衡
Pb, Bi あるいは他のイオンをA位置にもち、B位置は主として遷移金属、あるいは希土類金属イオンなどからなる ABO_3 型トペロブスカイトで高温高圧合成によって初めて得られたものは多い。

そのうち PBMO_3 型について、これまで知られているのは、 PbCrO_3 のみである。図18は

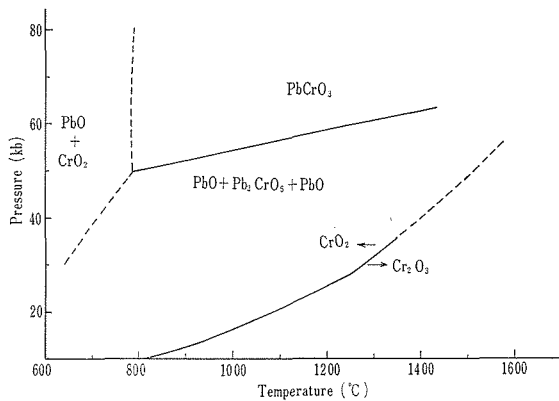


図18 PbCrO_3 の安定域と CrO_2 の安定域の関係

DeVries⁹⁾によって調べられた PbCrO_3 の安定域と、2.2で得た Cr-O 系の平衡図のうち CrO_2 の安定域を重複して示すものである。この例でも明らかのように、金属-酸素系の高圧高圧下の相平衡図は合成実験の指針として重要なものである。

しかしながら、例えば Fe^{4+} のように特別な状態にある遷移金属イオンを、B位置にもつ PbFeO_3 のようなペロブスカイトの合成においては、Fe-O 系の高圧実験が極端に困難であることとあいまって、予測性が非常に悪い。事実 PbMnO_3 , PbVO_3 , PbFeO_3 など特別な遷移金属イオン状態にあるペロブスカイトの高圧合成ははまだ信頼すべき状態で成功していない。

2.3.5 BiMnO_3 の高圧合成

前節で述べた遷移金属イオンを含む PbWO_3 型ペロブスカイトときわめて密接な関係にある BiMnO_3 の高圧合成について検討した。 Bi^{3+} は Pb^{2+} と同じ電子状態にあり、 PbMO_3 と類似の性質があることは容易に想像できる。常圧下の

Bi_2O_3 - Mn_2O_3 系の状態図においては、 BiMnO_3 組成の化合物は存在しない。Sugawara⁹⁾等は Bi 過剰の組成混合物を黒鉛ヒーター中に充填して40 kb, 700°C の条件で擬三斜型のペロブスカイトを合成した。

われわれはこの合成条件をさらに検討する目的で、まず最初に 20kb 下での Bi_2O_3 - Mn_2O_3 系の相関係を調べた。図19はその結果である。結果

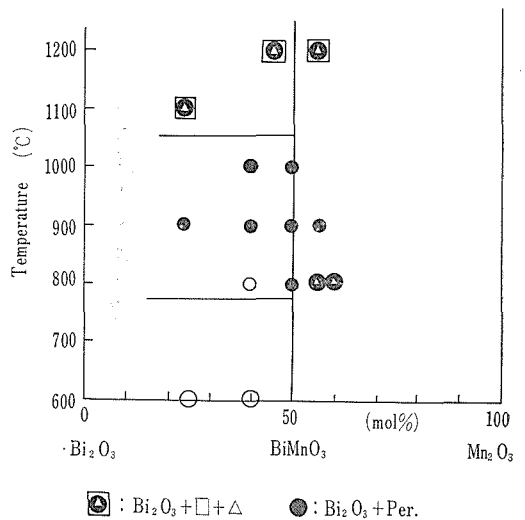


図19 Bi_2O_3 - Mn_2O_3 等の 20kb の状態図

はかなり複雑であるが、(1) 20kb において、 BiMnO_3 ペロブスカイト以外の化合物は安定ではない。(2) BiMnO_3 は約800~1,050°C の条件で合成することが望ましいということがわかった。

しかし、この実験範囲では単相のペロブスカイトは得られず、常に Bi_2O_3 あるいはかりに□、△と記した他相が混入していた。

以上の結果から、20kb での実験では $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 比を変化させることによって、最適なペロブスカイト生成条件が得られるという点については、否定的な結論が導かれた。つぎに、Sugawara 等の結果と比較する意味で、溶封した白金カプセル中に種々の $\text{Bi}/\text{Mn}/\text{O}$ 比が得られるような試料配合を行なった。すなわち、 Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO 等を適当量混合し、あらかじめ $\text{Bi}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-x}$ で表わされる組成混合物から出発した。表6はこの結果であって、見掛上 Mn 過剰側で、全体としては酸素不足側で単相のペロブス

表6 BiMnO₃ 合成結果

Bi ₂ O ₃ : Mn ₂ O ₃ (モル比)	温度 (°C)	圧力 (Kb)	保持時間	結果
1 : 0.173	800	20	2hr	Bi ₂ O ₃ + Per
1 : 0.460	800	20	1.5	Bi ₂ O ₃ + Per
1 : 0.690	800	20	2	Bi ₂ O ₃ + Per + △ + ?
	800	35	2	Bi ₂ O ₃ + Per
1 : 1.040	800	20	2	Per
	700	20	3.5	Bi ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₃ *
	1000	20	1	Per + □
BiMnO _{2.5}	800	20	2	Bi ₂ O ₃ + Per + △
BiMnO _{2.7}	800	20	2	Bi ₂ O ₃ + Per + △
BiMnO _{2.8}	800	20	2	Bi ₂ O ₃ + Per + △
BiMnO _{2.9}	800	20	2	Bi ₂ O ₃ + Per + △

カイトを得た。同定を粉末X線で行なった関係で、Mn 酸化物が析出していた場合みのがしやすい。この点を考慮に入れても、結論は変わらない。また他の事実として、Bi₂O₃-Mn₂O₃ 系においても Mn 過剰側ほどペロブスカイト相が顕著に生成する。

以上の実験事実を総合すると、BiMnO₃ ペロブスカイトはこの化学式で表現される組成からずれていることが考えられる。BiMnO₃ の構造物性については、この点をさらに明確にした上で検討することが、今後の問題である。

発表文献

- O. Fukunaga, T. Imamaki and S. Saito, "Phase Relation in the System Pb-O at High Pressure"
J. Am. Ceram. Soc., (投稿中)
- O. Fukunaga and S. Saito, "Phase Equilibrium in the System CrO₂Cr₂O₃"
J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 362.
- O. Fukunaga, K. Takahashi, T. Fujita and J. Yoshimoto, "Phase Equilibrium between

MnO₂ and Mn₂O₃" Mat. Res. Bull., 4 (1969) 315.

- S. Nomura, T. Nakagawa, O. Fukunaga and S. Saito, "Phase Transitions in Pb₂NiWO₆ Synthesized under High Pressure"
J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 957.
- T. Fujita, O. Fukunaga, T. Nakagawa and S. Nomura, "High Pressure Synthesis of Pb (B, B') O₃ Type Perovskite" Mat. Res. Bull., 5 (1970) 759.
- 針谷 宥, 福長 脩, "高温高圧実験におけるガラスセル" セラミックス 4 (1969) 758.
- 福長 脩, "高温高圧下の示差熱分析法" 日本金属学会会報 10 (1971) 405.

参考文献

- 1) C.W. Nelson, Technical Report 179 L.T. R. (MIT) (1963).
- 2) G. Blasse, J. Inorg. nuclear Chem., 27 (1965) 993.
- 3) G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, Fiz. Tverd. Tela., 1 (1959) 1562.
- 4) J.M. Longo and J.A. Kafalas, Mat. Res. Bull., 3 (1968) 687.
- 5) G.A. Smolenskii et al., Soviet Phys. Solid State, 1 (1959) 907.
- 6) Yu.E. Roginskaya, et al., Soviet. Phys. JETP, 21 (1965) 817.
- 7) F. Sugawara et al., Mat. Res. Bull., 3 (1968) 529.
- 8) R.C. DeVries and W.L. Ruth, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 72.
- 9) F. Sugawara et al., J. Phys. Soc. Japan, 25 (1968) 1553.

3. 欠陥チタン酸鉛

PbTiO₃, BaTiO₃ は典型的な強誘電体で、前者は高いキュリー点 (490°C) と大きな常温での正方歪 (0.063) によって特徴づけられている。また、その強誘電相⇌常誘電相転移は、キュリー一点で急激にその正方歪を解放する一次の相転移として知られている。

従来、ペロブスカイト化合物についての不定比性や欠陥構造について数例の研究がある。Harwood 等は BaTiO₃ の熱処理温度によって格子定数の変化する事実を認め、これをなんらかの欠陥構造に由来するものと考えた。Atkin, Fulrath は P.Z.T. 系において、特に高温では Pb もしくは PbO の欠損の起こることを示しているが、その欠損幅はきわめて小さいものである。Fushimi 等の PbO-ZrO₂-TiO₂ 系の平衡研究、Koizumi 等の PbO-Nb₂O₅-TiO₂ 系についての研究にみられるように、“普通”の温度では、特に顕著に、欠陥構造が安定に存在するといった報告はない。

本研究は表記組成の欠陥チタン酸鉛の“非平衡的”生成と物性に関するものであるが、従来このような化合物が安定に存在することについての報告がないだけに、いろいろな観点から確実に特長づけておく必要がある。

3.1 湿式合成試料

強アルカリ性の酢酸鉛水溶液 (例えば, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O : NaOH : H₂O = 38g : 120g : 100cc) に 4 塩化チタン水溶液 (例えば, TiCl₄ : H₂O = 1 : 3, 容積比) を添加すれば、黄白色の X 線の非晶体が得られる。このものを十分洗浄したものを“高温”で処理すると多結晶体のチタン酸鉛が得られる。湿式合成時での“Pb 溶液”と“Ti 溶液”のモル比を変えることによって、非晶質試料 A (Ti : Pb = 3 : 500, モル比), B (Ti : Pb = 3 : 350, モル比), C (Ti : Pb = 3 : 200), D (Ti : Pb = 3 : 70) を得る。これらの非晶体を焼成して得られる多結晶体チタン酸鉛を以後、例えば、

A-800 (非晶体 A 試料を 800°C で焼成) と呼ぶこととする。このようにして、A-800, B-800, B-1, 120, C-800, D-800 の 5 種類のチタン酸鉛が研究の対象として取り上げられた。なお、比較のため、PbO と TiO₂ の等モル混合物を 1,000°C, 2 時間固相反応させることによって化学量論組成の PbTiO₃(S-1,000) を合成した。

3.2 Pb_{1-x}TiO_{3-x}, Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+(y/2)} としての特徴づけ

湿式合成体 A, B, C, D 試料の化学分析値を表 1 に示してある。T.G.A., D.T.A., 高温 X 線

表 1 非晶質“チタン酸鉛”の化学分析結果

Specimen type	Wt%			
	PbO	TiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
A	68.9	31.8	0.00065	6.20
B	66.0	33.7	0.00098	6.80
C	52.5	45.9	0.036	8.93
D	35.6	51.0	0.10	10.73

回折による実験結果を総合すると、吸着水の離脱が約 350°C で完了し、以後 Pb もしくは PbO の蒸発の起こる 1,100°C まで重量変化が認め得ないこと、および非晶質“チタン酸鉛”の結晶化が約 550°C で生起することが知られる。この事実により、少なくとも多結晶チタン酸鉛 A-800, B-800, C-800, D-800 のようにペロブスカイト単一相の試料の組成は水分を除けば非晶質“チタン酸鉛”のそれと同一であるとみなせるわけである。このようにして計算した多結晶試料の組成式を表 2 に総括してある。表中、I は Pb と Na の分析結果から、また II は Ti と Na の分析結果から計算したもので両者の一致はきわめて良好で、組成式 Pb_{1-x}TiO_{3-x}, もしくは Pb_{1-x}Na_yTi_{3-x+(y/2)} が正しいことがわかる。この場合 Na⁺ のイオン半径 (9 配位につき 1.42Å) は Pb²⁺ のそれ (12 配位につき 1.67Å) に接近し Ti⁴⁺ のそれ (4 配位につき 0.75Å) から離れて

表2 欠陥チタン酸鉛の化学式と Pb 欠陥量

Specimen type	Chemical formula, $Pb_{1-x}Na_yTi_zO_{1-x+y/2+2z}$									Pb-vacancy concentration $x-y$
	1-x			y			z			
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
A-800	0.77	0.79	0.77	0.0052	0.0053	0.0052	1.00	1.00	1.00	0.23
B-1120	0.78	—	—	0.0075	—	—	1.00	—	—	0.22
B-800	0.70	0.70	0.68	0.0075	0.0075	0.0073	1.00	1.00	0.98	0.29
C-800	0.41	0.43	0.43	0.21	0.21	0.22	1.00	1.00	1.05	0.38
D-800	0.27	0.24	0.24	0.51	0.48	0.54	1.00	1.00	1.07	0.22
S-1000	1.00	1.00	—	0.00	0.00	—	1.00	1.00	—	0.00

表3 欠陥チタン酸鉛の特性データ

Specimen type	Density (cm ³ /g)	Mean diam. of crystallite (micron)	Unit-cell volume (Å ³)
A-800	7.02	1300	62.39
B-1120	6.81	4600	62.50
B-800	6.55	1200	61.94
C-800	5.53	1600	61.67
D-800	4.48	1500	61.20
S-1000	7.52	4700	62.89

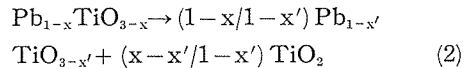
いることから、Na⁺ は A²⁺B⁴⁺O₃ ペロブスカイトのA位置に置換して構造の安定化に役立つものと考えられる。しかし、このような組成式は各原子の比率を与えているだけで、どのような欠陥構造を含むかについての情報を与えているわけではない。欠陥構造についての“巨視的”情報は、いろいろな欠陥構造を想定して、単位胞容積と化学分析結果とから計算される理論密度と、実測密度とを比較してみることであろう。両密度は次式により結びつけられる。

$$\frac{(PbO)_{1-x} (NaO_{1/2})_y (TiO_2)_z}{a^2c \cdot N} = \rho_{obs} \quad (1)$$

ここで、Nはアボガドロ数、a²cは単位胞容積で、欠陥構造として鉛空孔、酸素空孔、チタン空孔を仮定している。計算に必要なデータを表3にまとめてある。このようにして求めた1-x, y, zの値を表2のIIIに示してある。この結果から湿式合成体は□_{Pb}と□_Oを含み、□_{Ti}は含まれないことが知られる。□_{Pb}の濃度が表2の最終列に与えてある。C-800, D-800試料は多量のNa⁺の存在によって安定化しておることがわかる。一方A-800, B-800試料中のNa⁺の存在は最大

0.00098 wt% で安定化効果の存否は疑わしいが、このことについては項を改めて再び述べることにする。

ここでB-1, 120試料に注目すると、この試料にはわずかながらTiO₂(ルチル)が遊離している。B-800試料はペロブスカイト単一相(X線的にも、上記理論密度と実測密度との比較結果からも結論される)である事実から、Pb_{1-x}TiO_{3-x}は“高温”では次式に従ってルチルを遊離するものと考えられる。



なお、x < x'。この観点に立てば、ここで得られた欠陥チタン酸鉛は、十分安定に存在するとはいえ、準安定態であると考えてよい。B-1, 120試料の遊離ルチルのX線による定量結果を用いて、そのペロブスカイト相についての非化学量論性や□_{Pb}濃度を表2に同時に示している。いずれに

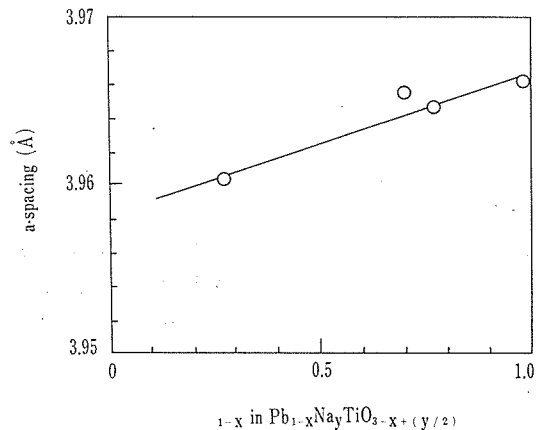


図1 欠陥チタン酸鉛の常誘電相(550°C)での1-xと格子定数との関係

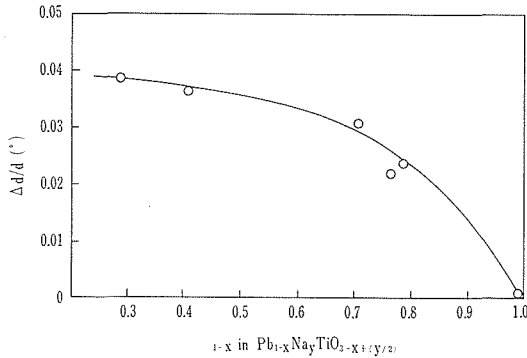


図2 欠陥チタン酸鉛の組成パラメーターと $\Delta d/d$ との関係

してもこのように大量の欠陥が非平衡にペロブスカイト構造に導入できることは興味深い。

このような欠陥チタン酸鉛をさらに微視的組成変動の項によって特長づけることは大切である。現在まで、組成変動を定量的に表現した例は見当たらず、以下の方法はその一つの試みといえる。図1は欠陥チタン酸鉛の常誘電相での組成パラメーター、 $1-x$ と格子定数との関係で、少なくとも常誘電相(立方晶)での格子定数は、欠陥チタン酸鉛 $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ 、 $Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+(y/2)}$ の例えば $1-x$ に分布があったとしても、その分布が正規分布に従うものと仮定できれば、組成変動をもった欠陥チタン酸鉛の組成パラメーターの平均値に対して与えられる。したがって図1はまた組成変動のない仮想的な欠陥チタン酸鉛の $1-x$ と格子定数との関係として考えることもできる。もし、欠陥ペロブスカイトが組成変動をもっているとすれば、X線の回折線は拡散する。結晶子の大きさの変化による拡散の項を除去すると、組成変動もしくは不均一格子歪の項は、式 $\Delta d/d = \beta \cos \theta / \sin \theta$ にしたがって算定することができる。この結果を図2に示す。組成パラメーター $1-x$ の減少とともに、 $\Delta d/d$ の値は増加している。いまもし、大量の“欠陥”が均一に導入され、その結果不均一歪の発生を示すものであると考えると、任意の組成パラメーター $1-x$ に対してほぼ一定の $\Delta d/d$ が与えられるべきである。実際には、項を改めて述べるように、 $1-x$ と $\Delta d/d$ との関係は一義的ではない。この事実(次項参照) $\Delta d/d$ が組成変動の結果として求まることを

示している。 $\Delta d/d$ と図1との関係とから、欠陥チタン酸鉛の $1-x$ の上限値下限値は S-1,000 (1.00~1.00), B-1,120 (0.93~0.63), B-800 (0.83~0.58), D-800 (0.56~0.13) のように求まる。予想以上の広い $1-x$ の分布が注目される。このような分布の原因は、 $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ を $(Pb_{1-x} \square_{Pb x}) Ti(O_{3-x} \square_{O x})$ 固溶体として認識することによって、理解できる。

3.3 欠陥チタン酸鉛の強誘電相⇄常誘電相転移

試料、S-1,000, B-1,120, B-800, D-800 についての単位胞パラメーターの温度変化を図3, 4に示す。Shirane等のセラミック $PbTiO_3$ についての結果を同時に示してある。S-1,000 と Shirane 等の結果は完全に一致している。他の三種の試料は、異状な挙動を示している。B-1,120, B-800, D-800 の T_c はおおよそ $435^\circ C$, $390^\circ C$, $295^\circ C$ でまた常温での正方歪は 0.058, 0.043, 0.006 である。さらに S-1,000, B-1,120 は各キューリー点で単位胞容積に不連続が認められるが、他の試料は見掛上連続している。もう一つの特長は、S-1,000 を除いた試料がキューリー点近傍での正方歪の温度変化が多かれ少なかれ、拡散

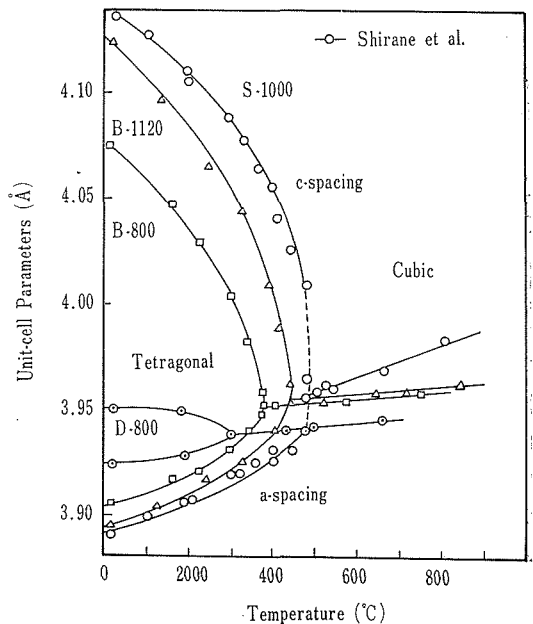


図3 4試料についての lattice spacings の温度変化。

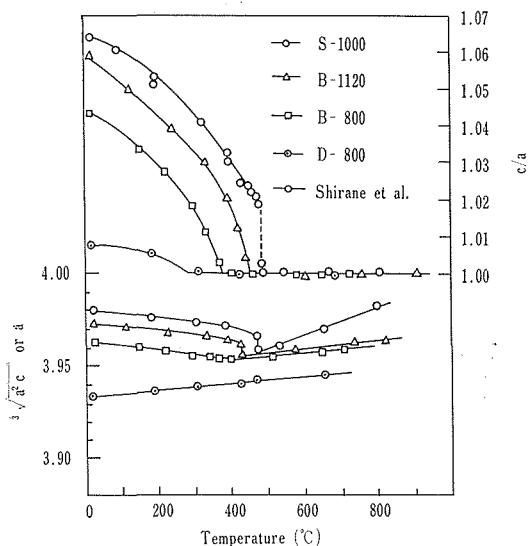


図4 4試料の単位胞パラメーターの温度変化

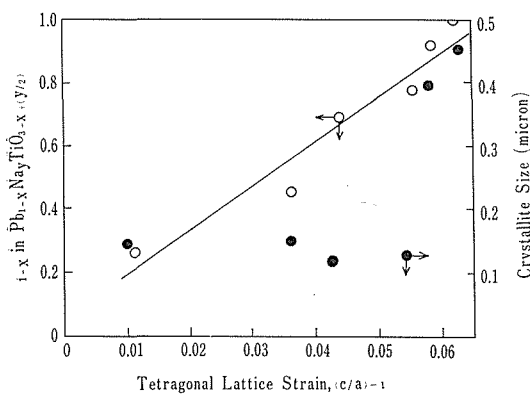


図5 欠陥チタン酸鉛の常温での正方歪と組成パラメーターおよび結晶子の大きさとの関係

している事実である。

このような結果が欠陥ペロブスカイトの欠陥量と相関していると考えるのは自然であるようにみえるが、従来 PbTiO_3 や BaTiO_3 の常温での正方歪の“異常”や誘電率の“異常”が微粒子の物性としてのみ、理解されてきた事情があって、この点を再検討することなくして話は進められない。図5は常温での正方歪と組成パラメーターおよび結晶子の大きさとの関係を示している。結晶子の大きさもしくは粒径との相関は認め得ない。なぜ、従来粒径との関係によって物性の“異常”を説明することが可能であったかについて考えてみよう。図5では、同一非晶体から出発した B-

800, B-1, 120 に関する限り、結晶子の大きさの増加は正方歪の増加に明らかに対応しているし、このことから一定の出発試料を用いて焼成温度を変えることにより粒径、結晶子の大きさを制御する限り、上記のような対応は予想される。しかし、焼成温度の上昇は結晶子の大きさの増大と同時に、ルチルを遊離することにより非平衡欠陥チタン酸鉛の組成のパラメーター $1-x$ も増大する事実を見逃すことはできない。このように考察することにより、従来のいわゆる“微粒子の物性”としての立場は場合によっては、見掛けの現象に過ぎないとも考えられる。

欠陥量と正方歪、またはキュリー点との関係について次のような説明が与えられる。図1に示されているように単位胞容積が組成パラメーター x の増加とともに減少する事実注目すると、これは PbTiO_3 に \square_{Pb} もしくは \square_{O} を導入することにより格子容積が減少することを示している。格子容積の減少に伴って、 Pb-O の最密充填構造が over-all として減少することになり、したがって Ti^{4+} によって利用できるいわゆる“rattling”できる格子容積も併行して減少するであろう。この構造は自発分極に対して不利な構造となり、したがって正方歪が減少することになる。

一方、 BaTiO_3 の構成イオンの相対分極を検討した Slater は、分極は Ti^{4+} と分極方向に平行に並んで O^{2-} からの寄与によってほとんど説明できることを示したが、このことは自発分極は、 Ti^{4+} とこの種の O^{2-} との強い相互作用に帰せられる。このような結果からも、酸素空孔の発生が自発分極に不利な構造を与えることは明らかである。

多結晶体欠陥チタン酸鉛の特に興味ある問題は図3, 4に示される“拡散転移”の問題で、従来どのような強誘電体、単純ペロブスカイトにもこのような現象は認められていない。一方、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ペロブスカイトのA位置もしくはB位置が他種イオンによって置換されれば、その強誘電体⇌常誘電体転移が拡散する事実はすでに認められている。この事実は欠陥ペロブスカイトも前項に述べたような固溶体としての理解が妥当であることを示唆している。拡散転移を組成パラメーター

1-x の変動値の実測値にもとづいて少し定量的に取り扱ってみよう。対象とする試料は B-800 に限定する。最初に組成パラメーター 1-x の上限値 0.83, 下限値 0.58 の間で正規分布をしているものと仮定すると、その分布関数は次式で与えられる。

(ただし $1-x=X$)

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot 0.0638} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{X-0.7}{0.0638} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

上式は欠陥ペロブスカイトの95%量が上記上限値と下限値の間に存在する場合の式で、0.7 は B-800 試料の平均組成、0.0638 はこの条件下での標準偏差である。拡散転移を理解するために必要なもう一つのデータはキュリー点と組成パラメーターとの関係である。組成変動をもった B-1,120, B-800, D-800 と S-1,000 の観測されたキュリー点と組成との関係を単純に点綴すると図6の "From average comp." の直線が得られるが、このような関係は単なる見掛けの関係にすぎないことに注意すべきである。実際には、各試料の組成パラメーターの上限値に対して観測されたキュリー点を点綴すべきで (図6の From upper-limit comp. の曲線)、この関係は組成変動をもたない仮想的な欠陥チタン酸鉛の組成パラメーターとキュリー点との関係とも見ることができる。この関係を実験式 $T_c=f(X)$ で与えるこ

とができる。

次に、S-1,000 標準試料における $(c/a)-1$ の温度変化 (図4) は実験式 $g(T)$ で示すことができる。このような関係が組成変動のない仮想的な欠陥チタン酸鉛の $(c/a)-1 \sim T$ の軌跡においても成立し、ただそのキュリー点は図6の From upper-limit comp. の曲線によって与えられると仮定すると $(c/a)-1$ の温度 T における値は $g(T, X)$ で示される。以上の各実験式を用いて、B-800 試料の構造の詳細に触れないで、 $(c/a)-1 \sim T$ の関係を計算できる。計算の便宜上、組成パラメーターの上限値と下限値の間を30分割し、分割した微小組成領域 ($\Delta w = \Delta X/30$) 内では、ほとんど組成変動が無視できると考える。この微小領域に欠陥チタン酸鉛、B-800 が落ちる確率は次式に示される。

$$P[X_n - \Delta w/2 \leq X < X_n + \Delta w/2] = (1/0.95) \Delta w \cdot f(X_n), X_l \leq X < X_h \quad (4)$$

結局、 $(c/a)-1 \sim T$ との関係は、B-800 ($\Delta w = 0.0125$) について

$$g(T) = \sum_{n=0}^{29} g(T, X_n) \cdot 0.0125 \cdot f(0.578 + 0.0125n) \quad (5)$$

として計算される。計算結果を図7の実線で示した。実測値との一致はキュリー点の近傍において良好である。以上の結果から欠陥ペロブスカイトの拡散転移は、種々の組成パラメーターをもつ

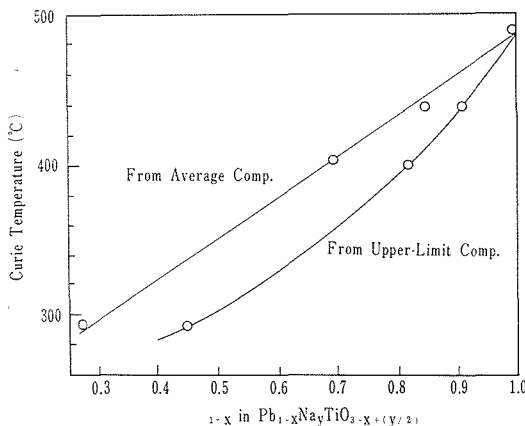


図6 欠陥チタン酸鉛の組成パラメーター 1-x とキュリー点との関係

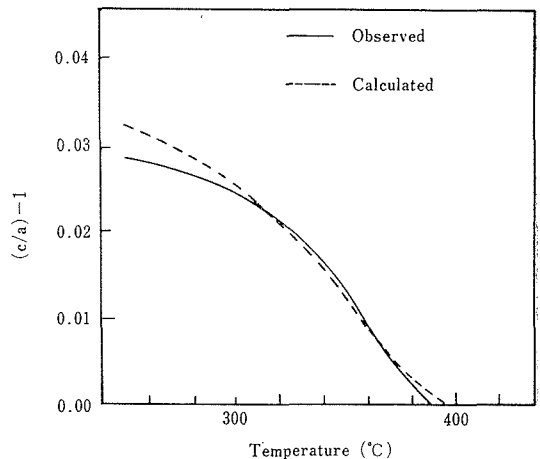


図7 試料 B-800 についての正方歪の温度変化の実測値と観測値

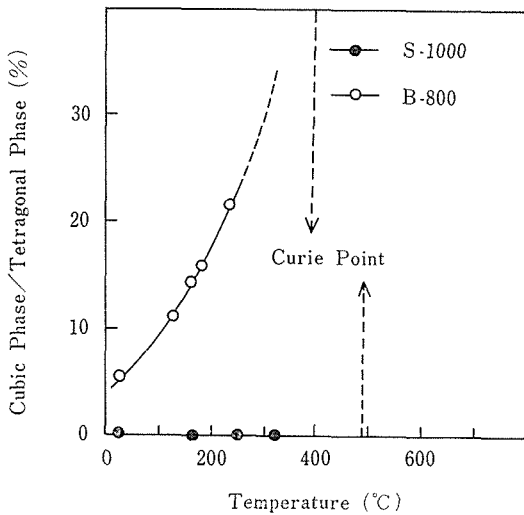


図8 B-800, S-1,000 試料のキュリー点以下での常誘電相と強誘電相の存在比

た欠陥ペロブスカイトの単純な混合物としての理解によって説明できる。以上の強誘電体⇌常誘電体転移の理解の仕方は、多結晶強誘電体の挙動を、その特徴づけに重点を置いて考えてみたといっただいである。

以上の考え方が妥当なものであるとすれば、欠陥ペロブスカイトの見掛上のキュリー点以下の温度において、すでに常誘電相が存在していなければならない。このことを知るために、キュリー点近傍での強誘電相と常誘電相との存在比が、X線回折法により決定された。ここで、正方晶での(200)+(020)と(002)のX線回折パターンの相対強度は2:1と設定された。その場合、立方晶{200}の積分強度は、重畳している正方晶(200)+(020)、立方晶{200}の積分強度から正方晶(002)の2倍の積分強度を差し引いて得られる。もちろんこの方法は、すべての反射が完全に重畳した場合は適用できない。この方法によって求めた、S-1,000 および B-800 の各キュリー点近傍での上記存在比が図8に示される。予想通り、S-1,000 ではキュリー点以下の測定可能温度範囲で、立方晶の共存はない。これに対してB-800では、十分多量の立方晶が、見掛けのキュリー点以下の温度でも存在し得る。以上の事実、この報告における一連の考え方が正しいことを示している。

発表文献

Defect Lead Titanates with Diverse Curie Temperatures.

S. Shirasaki: Solid State Communications, 9, 1217 (1971).

Characteristics of Defect Lead Titanates

S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Manabe: Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 3189 (1971).

Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition of Defect Lead Titanate

S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa: J. Amer. Ceram Soc. 56, 430 (1973).

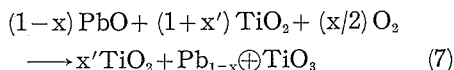
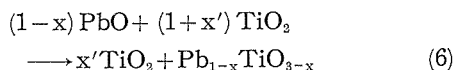
3.4 乾式合成欠陥チタン酸鉛の特性

$Pb_{1-x}TiO_{3-x}$, $Pb_{1-x}Na_yTi_{3-x+(y/2)}$ の非平衡的生成は、当初湿式合成に特有なものとして理解されていたが、単純な乾式固体間反応によっても生成可能であることが逐次明らかにされた。この事実は見方によっては、驚異的なことであって、従来一般に複酸化物の単純酸化物からの乾式合成過程において、このように多量の欠陥量を簡単に導入できるといった事実はない。この発見は、固相のゆ関与する物性、反応、構造の構造敏感な性質の原因の理解に関する問題である。このことは、いわゆる“平衡条件下”に置かれた固体が実際に理想的な平衡組成、平衡欠陥濃度を示し得るかといった疑問に発展するであろう。以下、湿式合成欠陥チタン酸鉛の特性との関係において、乾式合成欠陥チタン酸鉛の基礎的特性をみていくこととする。

乾式合成欠陥チタン酸鉛は、出発物質、 PbO , TiO_2 , Na_2CO_3 の混合物を所定温度に焼成して得られる。この項では、 $PbO : TiO_2 : Na_2O$ 混合比を変えてすべて $900^\circ C$, 5時間焼成して、 A_D ($PbO : TiO_2 : Na_2O = 1.0 : 1.0 : 0.0$), B_D ($PbO : TiO_2 : Na_2O = 0.9 : 1.0 : 0.0$), C_D ($PbO : TiO_2 : Na_2O = 0.7 : 1.0 : 0.0$) D_D ($PbO : TiO_2 : Na_2O = 0.41 : 1.0 : 0.21$) の4種試料を調製して、研究の対象とした。ここで試料 A_D は前項でのS-1,000と、化学量論組成 $PbTiO_3$ である点においてほぼ同一物とみなすことができる。

X線回折実験結果から、 A_D , B_D , D_D はペロブスカイト単一相 C_D はわずかの TiO_2 (ルチル) が

遊離していることが知られた。したがって B_D, D_D 試料は少なくとも Pb が欠損していることが予想された。一方, 試料 C_D 中に含まれるルチル量を X 線的に定量した結果を用いて (=3.14wt%), C_D のペロブスカイト相について不定比性を検討した結果でも, やはり Pb の欠損がおこることが判明した。したがって固体間反応での欠陥チタン酸鉛の生成過程について, 次の二つの Schemes が考えられる。



ここで⊕は正孔と考えられる。T.G. の結果では, 例えば PbO : TiO₂ = 0.7 : 1.0 の混合物について, 固相反応過程で重量変化はなく, したがって上記二つの Schemes のうち後者のような欠陥チタン酸鉛の生成の可能性は否定された。試料, D_D は, Pb : Ti = 0.41 : 1.0 であるにもかかわらずペロブスカイト一相で得られていて, これは湿式合成体の場合と同様, 含有する Na⁺ のペロブスカイト構造安定化効果として理解できよう。

このように, 固体間反応によっても欠陥チタン酸鉛の生成が可能であることが予想されたが, X 線回折による単一相か, 否かの相分析にはおのずから限界があり, 他の手段によってその存在が確認されるべきことが要望された。この目的のためには, 前記計算比重と実測比重とが比較検討, 図9は TiO₂ 過剰混合物の乾式合成体が, 表記した化合物 Pb_{1-x}Ti_{3-x}, Pb_{1-x}Na_yTi_{3-x+(y/2)} である場合と, PbTiO₃ と TiO₂ との単純混合物である場合との計算比重を実測比重と比較したものである。便宜上, 湿式合成試料の場合も同時に示している。空孔モデルを用いた欠陥ペロブスカイトの計算比重と実測比重とは実験誤差の範囲で一致していて, 乾式固相反応によっても湿式合成体と同じ型の欠陥ペロブスカイトが生成可能であることが結論される。試料 A_D (=S-1,000), B_D, C_D, D_D の化学式と Pb 欠損量を表4に総括した。以上の結果か, 従来固相反応によって Pb_{1-x}TiO_{3-x} を生成しないとした平衡図は部分的に修正される

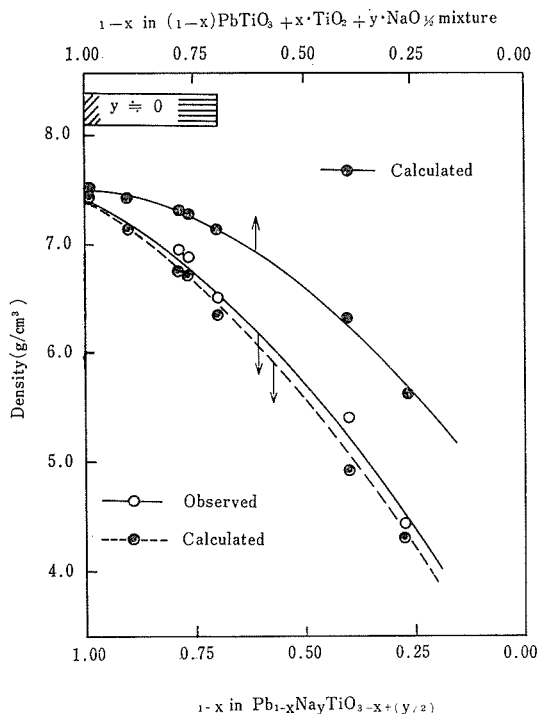


図9 乾式合成, 湿式合成, チタン酸鉛の実測比重と計算比重の比較(計算比重は□_{Pb}と□_Oを仮定した場合と, TiO₂ 過剰反応体が高温焼成によってPbTiO₃とTiO₂二相共存を示すものと仮定した場合との2種類計算されている)

表4 乾式合成欠陥チタン酸鉛の化学式の Pb 空孔濃度

Specimen type	Chemical formula Pb _{1-x} Na _y TiO _{3-x+y/2}			Pb Vacancy concentration x-y
	1-x	y	3-x+y/2	
A _D	1.00	0.00	3.00	0.00
B _D	0.90	0.00	2.90	0.10
C _D	0.77	0.00	2.77	0.23
D _D	0.41	0.21	2.52	0.38

必要があるようにみえる。

乾式合成体の四種の試料の(c/a)の温度変化を図10に示した。図4の湿式合成の場合に比較すると, 乾式合成体のキューリー点は平均の組成パラメーター 1-x が変わってもさほど変化しないで, ほぼ 490°C となる事実は特に注目される。この事実をより明確にするために, 組成パラメーター 1-x とキューリー点および(c/a)との関係を湿式, 乾式合成体の場合に示した(図11)。同一の組成パラメーターに対して, 合成法の違いにより少なくと

も二つの物性値が対応する事実を認識する必要がある。この事実は、このような物性値が、一つの“平均組成”に対して無数に存在し得るといった拡張した事実を予想させるものである。このことは、ひとり誘電物性に限らず、多くの物性、反応性について一般に認められている事実としてさらに理解する必要がある。

上記の“異常”現象を理解するためには、湿式

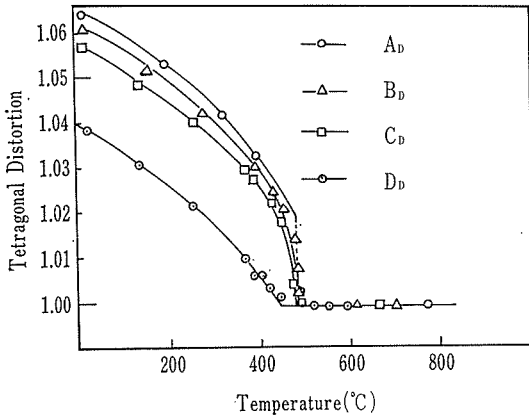


図10 乾式合成欠陥チタン酸鉛の $c/a \sim T$ の関係

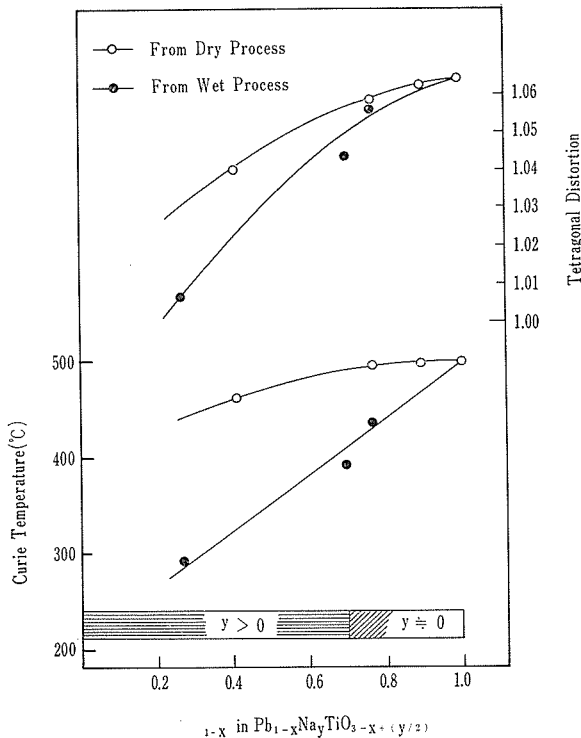


図11 乾式、湿式合成欠陥チタン酸鉛の組成パラメーターとキューリー点、常温での c/a との関係

合成体の拡散転移の解析の場合に考えたような組成パラメーター、 $1-x$ の広い分布を考慮するのが一番妥当である。前項で考察したように、見掛けのキューリー点は組成パラメーターの上限値に対応するものであるとすれば、乾式合成体の上限値は試料によらずほぼ $PbTiO_3$ の組成に対応することになる。かくして平均組成パラメーターと、図6を用いて計算される組成パラメーター $1-x$ の上限値とから組成パラメーターの分布が推定できる。この操作の過程では、 Ad/d を算定する必要は特でない。このようにして推定される分布の期待は、おのおの A_D (1.0~1.0), B_D (1.0~0.80), C_D (1.0~0.55), D_D (0.96~0.00) のようにきわめて広く、この値は当然同じ組成で比較した場合湿式合成体のそれを凌駕している。固体間反応において、“ PbO ”の拡散が TiO_2 粒子の表面から内部に球殻状に起こるとした場合、もし、生成した $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ の x の値によってその自由エネルギーがそれほど依存しないとすれば、拡散過程で認められる“ TiO_2 ”粒子の表面から内部にわたる“ PbO ”の濃度勾配はそのままの形で凍結されるであろう。これに対して湿式合成法による生成過程では、その過程が非平衡的におこることは事実であっても、沈殿の生成開始時と終了時で、供給される Ti^{4+} 溶液と Pb^{2+} 溶液の相対比はそれほど変化せず、組成パラメーターの分布もしたがって“比較的”狭い。

次に、一つの組成パラメーターが、少なくとも二つの異った c/a の値をもち得る事実に注目しよう。ただ、この場合の“差”はそれほど大きなものではない。いまもし、 A_D もしくは前項の S-1,000 試料のように一応組成変動のないと考えてよい試料の $c/a \sim T$ の関係は、欠陥を含んでいても、各キューリー点で drastic な一次の相転移を行なう点に関する限り、変わりはないものと考えよう。もちろんこの場合、欠陥ペロブスカイトのキューリー点は組成パラメーターに対応して図6の (From upper limit comp.) の曲線のように変化する。ここで $c/a \sim T$ の軌跡は、“ある”組成パラメーター (組成変動のない仮想的欠陥ペロブスカイト) までは重ね合わせの

原理が成立するが（拡散転移の説明における仮定と同じ）、それ以下の組成パラメーターに対しては $c/a \sim T$ の関係が $c/a \approx 1.0$ 、つまり常誘電的挙動を示すものとしよう。このような一連の仮定を考慮すれば、たとえ欠陥チタン酸鉛の平均の組成パラメーターが同一であっても、組成パラメーターの分布幅が乾式合成体のように異質なもので広い場合には、分布幅のうち“ある”組成パラメーター以下の成分は正方歪に寄与できなくなり、したがって全体としてはむしろ正方歪は増加するであろう。

発表文献

Defect Ferroelectrics of Type $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$
 S. Shirasaki, K. Takahashi, H. Yamamura,
 K. Kakegawa, J. Mōri: J. J. Appl. Phys.
 To be published (November issue, 1973).

BaTiO₃ の欠陥平衡の精密決定
 白崎信一：化学と工業 25, 89(1972)

3.5 欠陥チタン酸鉛の誘電特性

前項まで、特に欠陥チタン酸鉛の特長づけに重点を置いて述べてきたが、この項では誘電的性質について現在まで得られた結果についてのべる。

本項で研究の対象とした試料は標準試料 A_D（もしくは S-1,000）と Na⁺ を添加して欠陥構造を安定化した E_D (PbO : NaO_{1/2} : TiO₂ = 0.70 : 0.0075 : 1.00) と F_D (PbO : NaO_{1/2} : TiO₂ = 0.43 : 0.21 : 1.00) 試料である。これは、誘

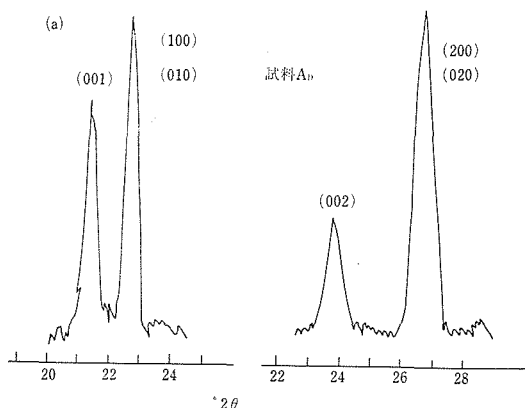


図12(a) 試料 A_D, E_D のX線回折図形

電率測定用ペレットの焼結過程において、少なくともX線的に TiO₂ が遊離してこないことを条件として選ばれた。E_D 試料の常温でのX線回折図形を標準試料 A_D のそれと同時に12図に示す。A_D 試料の a 軸および c 軸方向の回折線は共に鮮鋭であるが、E_D 試料の場合は c 軸方向の回折線だけが特に顕著に拡散している。常誘電相 (550°C) での測定結果には見られない事実である。この事

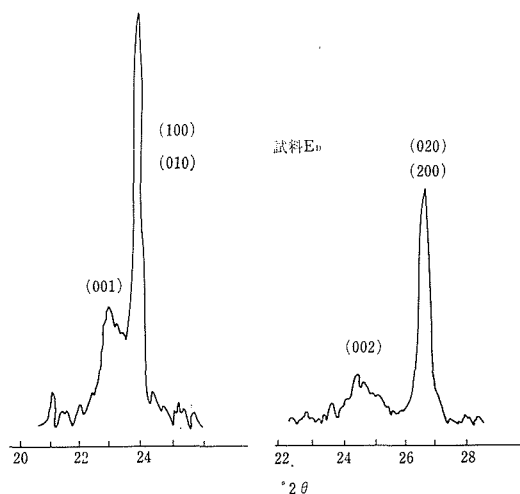


図12(b)

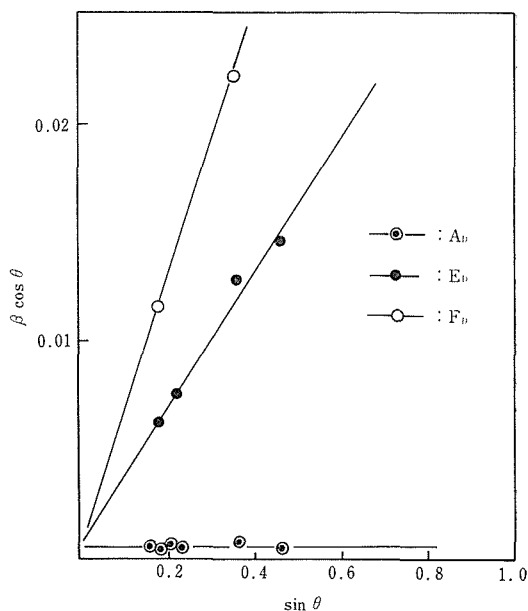
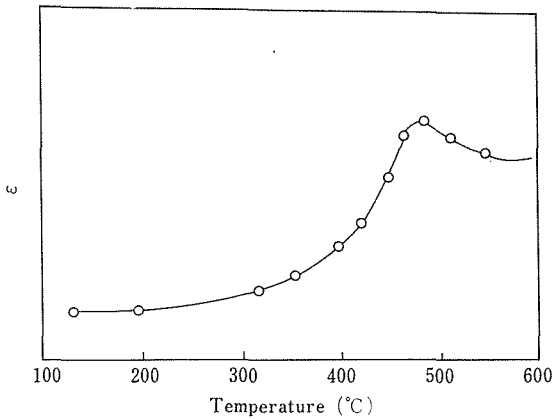
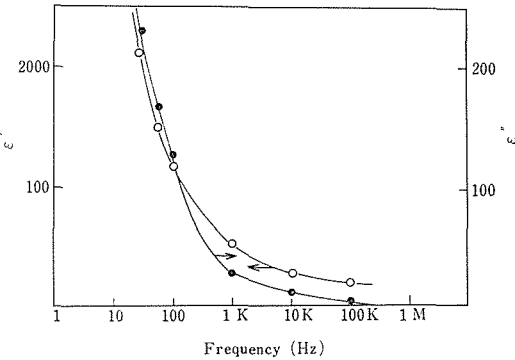


図13 A_D, E_D, F_D 試料の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴 (c 軸に直角な面)

図14 試料 E_D の誘電率の温度変化図15 試料 E_D の複素誘電率の周波数依存性

実から、欠陥の存在および欠陥量の分布の効果が自発分極軸の c 軸方向に直角な面間隔変位に特に寄与するだろうことが示唆される。このことをさらに定量的に取り扱うために、結晶子の大きさからくる寄与を取り除いた面間隔変位 $\Delta d/d$ の値を算定するために $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の点綴が示された (図13)。この図は、A_D、E_D、F_D 試料について、Cu の K_α K_β、Fe の K_α K_β の特性X線を用いて、(001)、(002) 面の回折線の半価幅を追跡した結果を与えてある。E_D、F_D 試料共、 c 軸に直角な面の $\Delta d/d$ が大きな値をもつことがわかる。なお図には示さなかったけれども c 軸に平行な面では $\Delta d/d \approx 0$ であった。

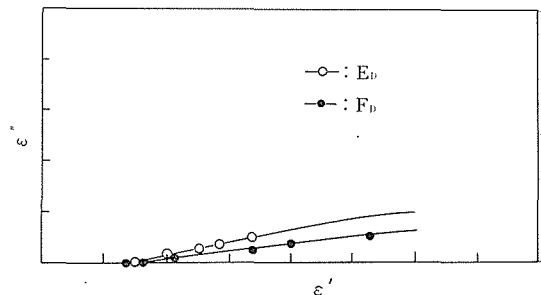
次に、これらの試料の誘電率の温度変化、および複素誘電率 ϵ' 、 ϵ'' の周波数依存性を図14、15に示した。図14からは、Na で安定化した欠陥ペロブスカイトの誘電率 (1MHz) はキューリー点付近での臨界現象としての“異常”極大と昇温とともに単調に増大する常誘電的なものによって特

長づけられることが知られる。図15からは、 ϵ' は測定周波数の減少とともに急激に増大する事実が観測されるが、測定機器の限界によって、より低い周波数で観測されるはずの“平衡値”はとらえられない。同様に、 ϵ'' についても、緩和周波数、緩和時間を求めるに足るデータは得られない。したがって緩和時間の測定は吸収電流法によった。その結果は大略 80 sec のようにきわめて大きいものである。なお F_D 試料については、測定可能限界周波数 30Hz、温度 400°C での ϵ' は 100,000 以上に達することを付記しておこう。

ここでかなり有力なモデルは、イオン緩和現象としての理解の仕方であるだろう。現在まで、欠陥を含むペロブスカイト (原子価制御型) について、酸素の八面体にかこまれた B 位置イオンにいろいろな局在したポテンシャルミニマムが生成する可能性が述べられてきたが、本研究のように大量の鉛欠損酸素欠損を含んだ誘電性物質についても、このようなポテンシャルミニマムは当然考えてよいであろう。当面、緩和時間の温度依存性、超低周波領域での ϵ' 、 ϵ'' の測定、電気伝導度、酸素イオンの自己拡散係数の測定が行なわれている。このような緩和現象を理解する手法は Cole-Cole の点綴による方法であろう。Cole-Cole の経験則は次式で与えられる。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (8)$$

ただし、 ϵ^* : 複素誘電率、 ϵ_∞ : 緩和周波数より十分高い周波数での誘電率、 ϵ_0 : 緩和周波数より十分低い周波数での誘電率、 ω : 角速度 ($= 2\pi f$; f : 周波数)、 τ : 緩和時間、 α : 0~1.0 までの範囲で τ の分布を示すパラメーター。Cole-Cole 点綴の

図16 試料 E_D、F_D の Cole—Cole 点綴

結果を図16に与えた。Cole-Cole の式で円弧の中心と実数軸との切片を結ぶ直線と実数軸のなす角 ($=\pi\alpha/2$) は緩和周波数の分布の広いほど大きくなるはずであるが、図16でもこの二試料 E_D , F_D に関するかぎり、組成変動幅の大きな F_D の方が E_D に比べて $\pi\alpha/2$ の値も大きいことが見られる。

発表文献

欠陥チタン酸鉛の湿式合成およびその誘電的性質
掛川一幸, 毛利純一, 山崎信一, 山村 博, 高橋絃一郎, 日本化学会誌, 印刷中

3.6 “非晶体チタン酸鉛”の結晶化

前項では多結晶体欠陥チタン酸鉛の生成と物性について述べてきたが、湿式合成体そのものはX線の非晶質であって、これがもし微結晶の結果としてではなく、構造の規則性をもたないいわゆる“ガラス”であるとすれば物性面において特に興味がある。現在まで TiO_6 8 面体だけを基本構造とするガラスが得られたといった報告は見当たらないようにみえる。

この項で取り扱った試料の調製法は、原理的には3.1項に述べた方法と同じである。試料Eは非晶質試料A (3.1項) を調製した場合よりも、やや“Pb 溶液”の濃度の高い条件で得られた。またこのE試料の水による洗浄過程を固体中からの Pb^{2+} の溶出を抑制するために $Pb \cdot Ac_2 + HAC + NH_4OH$ 混合水溶液に変えて洗浄することにより、試料Dを得た。

各試料の T.G. の結果では、常温から脱水がおこり、これは $400^\circ C$ 付近で完了し、それ以上の温度では少なくとも $900^\circ C$ (Pb もしくは PbO の蒸発開始) まで減量は認められない。次に、その D.T.A. の結果を図17に示す。試料Eにはガラス転移点 (Tg) とみられる吸熱ピークが $540^\circ C$ にあり、非晶体の結晶化によるエンタルピー変化に対応する発熱ピークが $560^\circ C$ (T_{CM}) に現われる発熱ピークの終了温度 (T_{CE}): $630^\circ C$)。これに対して、試料Dの D.T.A. 結果では、 $T_{CS} = 430^\circ C$, $T_{CM} = 485^\circ C$, $T_{CE} = 625^\circ C$ である。また高温 X 線回折の結果では、D.T.A. の T_{CM} までペロブスカイト相のピークは認められず、この温

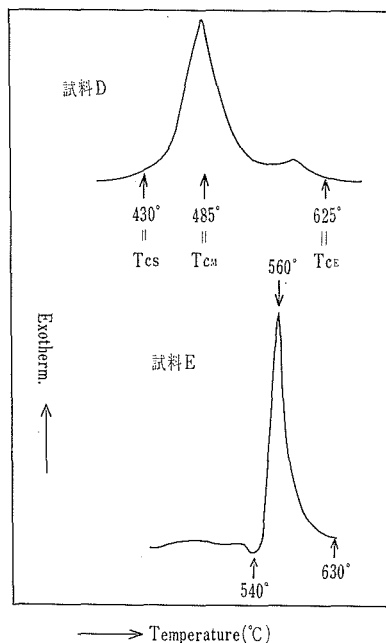


図17 試料の D, E の D.T.A. 曲線

度を越えるとその強度は急激に増大し、D.T.A. における T_{CE} でその強度は飽和する。この過程を詳細に検討するために、D.T.A. 炉を用い、その D.T.A. の軌跡を手がかりとして所定温度でサンプリングを行ない、その常温での X 線回折を行なった結果を図18に与えた。

以上の結果を、湿式合成体が微結晶ではなく、非晶質であることの考察に沿って、話を進めることとする。D.T.A. 図形に現われる吸熱過程は、湿式合成体が微結晶で、その成長過程であると考えることはむずかしい。粒成長過程を長距離拡散を含む過程であるとするれば、比較的低温でかつきわめて狭い温度範囲 ($100^\circ C \sim 200^\circ C$) で急激に“結晶化”する事実を説明するのはむずかしいようにみえる。結局この過程は、むしろ diffusionless な過程として理解すべきであろう。より決定的な証明は、図18において、非晶体の構造を反映している 29° (2θ) 近傍の background の高まりの位置が、結晶化して現われるペロブスカイト相の位置から十分離れて現われる事実である。この事実は微結晶の単なる成長結果としての解釈では説明できないことである。ここで、“ガラス”の“等価構造”がペロブスカイトのそれ

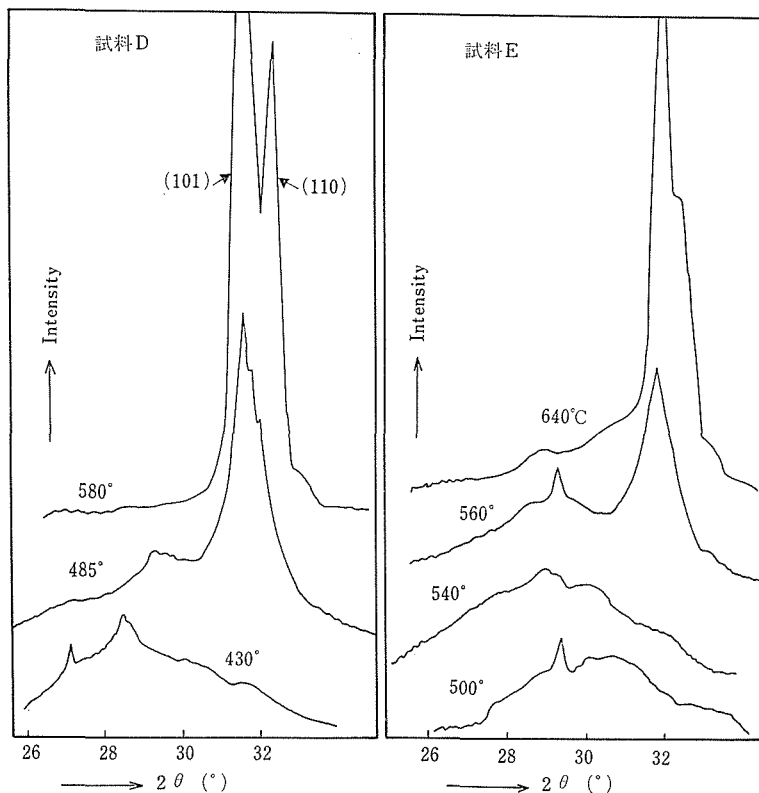


図18 試料 D, E の結晶化過程での X 線回折図形

表5 試料 D, E の化学分析結果

Sample Type	D	E
X in $(\text{PbO})_x\text{TiO}_2$	1.05	0.80
$T_{\text{CS}}(^{\circ}\text{C})$	430	540
$T_{\text{CM}}(^{\circ}\text{C})$	485	560

ない事実はきわめて興味がある。

このような非晶質チタン酸鉛の分析結果を表5に与えた。Na₂Oの含量は両試料で誤差の範囲で一致しているが、Pb/Tiモル比はD試料ではほぼ1.0であるが、E試料では0.8程度で大きな違いが認められる。前項で示唆したように、多結晶Pb_{1-x}TiO_{3-x}において、xの違いによって多少生成の自由エネルギーの差はあるはずで、化学量論組成のPbTiO₃が最も安定な相であることは疑い得ない。とすれば、D試料の方がE試料に比べて結晶相の自由エネルギーが低いから、相当する非晶質の自由エネルギーに両試料においてさほどの差がないとすれば、D試料の結晶化はより低温で起るべきである。

この結晶化過程の単位胞パラメーター (a, c, c/a) を焼成温度の関数として追跡した結果を図19に示す。両試料とも、各単位胞パラメーターのうちc/aに注目すれば、T_{CE}の温度までは、やや増加し、その温度以上ではほぼ“平衡値”に達している。平衡値での正方歪は3.3項に示したように組成パラメーターに依存している。T_{CE}までの過程でも、もし組成パラメーターによって正方歪、自発分極の程度が定まるものとすればD, E試料とも、T_{CE}までに析出する欠陥ペロブスカイトの“微粒子”の組成パラメーター、1-xは平衡値でのそれに比べて小さいものであるべきである。しかし、このような結論は、図17のD.T.A.図形において、Pb欠損の多いものほど遅れて結晶化するという事実と相反している。したがってT_{CE}までに生成する超微粒子の場合の正方歪は、T_{CE}以上で生成する粒子の構造とは同列には理解できないことを示唆している。図20には試料Dについての結晶化過程での結晶子の大きさの変化の様子を

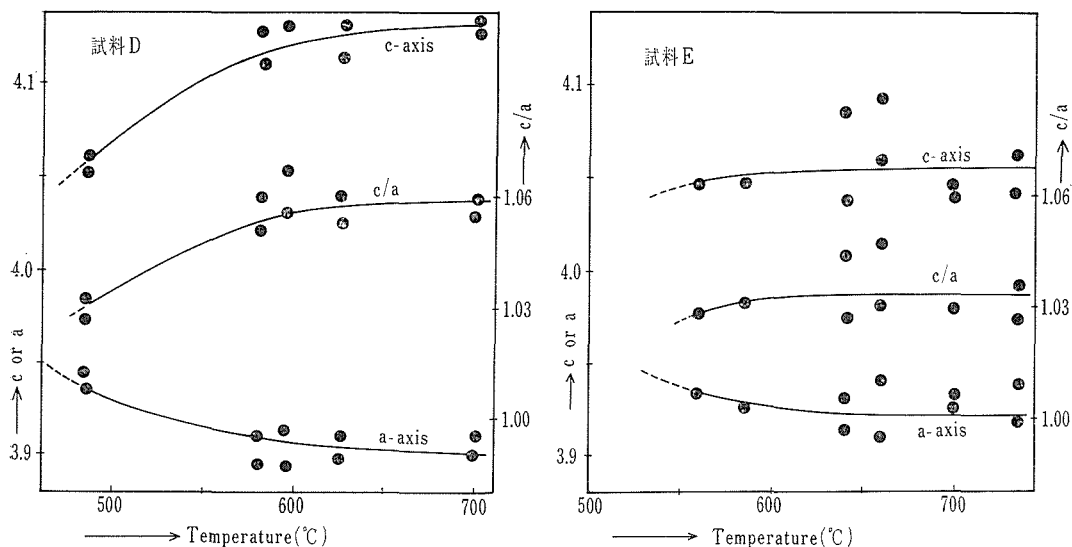


図19 試料 D, E の結晶化過程での単位胞パラメーターの変化

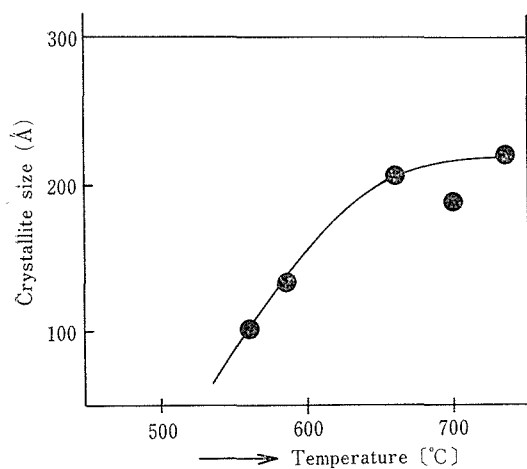


図20 試料Dの結晶化過程でのペロブスカイト相の結晶子の大きさの変化

与えてある。試料Eについても同じような結果が得られている。いずれにしても、 T_{CE} までの結晶子の大きさは、たかだか $< 200 \text{Å}$ で、 T_{CE} 以上の温度でほぼ“平衡値”に達することはきわめて興味がある。もちろんこの温度以上で結晶子の成長が停止するのではなく、その成長速度が緩慢になることを示している。図19、図20の結果を比較した場合、 c/a と結晶子の大きさの両物性の温度

変化は類似していることに注目すれば、やはり $> 200 \text{Å}$ の欠陥ペロブスカイトの正方歪が、超微粒子の物性として理解すべきであることを示唆している。ほとんど組成変動幅をもたないと考えられる試料Dにおいて、ある限界粒径以下で c/a が減少する事実は上記の考え方が正しいことを示す。このような超微粒子の微構造が、自発分極の発生に不利な構造を示すことについては多くの実験を積み重ねる必要があるが、自発分極発生のための協力現象が、周囲の等方性構造との結晶学的相互作用の結果、抑制されるのかも知らないし、また超微粒子表面につき出している酸素や鉛イオンの表面エネルギーを減少させるためにおこる各イオン分極の結果、 Ti^{4+} の動き得る格子容積を減少させることになるのかも知れない。

発表文献

Crystallization of Non-crystalline Lead Titanate,

K. Takahashi, K. Muramatsu S. Shirasaki:
J. Non-crystalline Solid, in prep.

4. 欠陥チタン酸バリウム

ペロブスカイト型構造を有するチタン酸バリウムは強誘電体材料として代表的な物質であり、その電氣的性質は反応履歴、不純物の存在などによって著しく左右され、その欠陥制御のため多大な努力が払われている。

DeVries¹⁾によると正方相 BaTiO_3 が酸素欠陥の存在によって、室温で立方相が安定化することが報告されており、Arend 等²⁾ はまた水素還元したチタン酸バリウムについて cubic-hexagonal 転移を組成との関連において論じている。最近では低酸素分圧下で電気伝導率を測定することより、わずかに Ti 過剰のチタン酸バリウムの欠陥構造が研究された。³⁾ 一方 Ern⁴⁾ は tetra-isopropyl titanate と $\text{Ba}(\text{OH})_2$ との水溶液反応から BaTiO_3 を合成し、乾燥試料は cubic perovskite 構造であるが、高温で熱処理すると正方相に変わることが報告している。すでに第3章で、 PbO 欠損を含む $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ で表記できる組成を有する欠陥チタン酸鉛について述べたが、本章では同様の合成法で得られた BaTiO_3 について熱分析、比重測定、赤外吸収スペクトル、Mössbauer 効果、プロトン核磁気共鳴などの手段を用いて欠陥構造への考察を試みることにする。その際欠陥構造の安定化に役立っている原因は Na の存在であることが明らかになったが、湿式合成試料では非平衡的に入る欠陥の存在が避けられず、また組成の制御がきわめて困難であることなどの点を考慮すると、Na と欠陥構造との関係を調べるには不適切である。これを避けるため BaCO_3 と TiO_2 の固相反応によって不定比性を有するチタン酸バリウムを合成し、Na の存在が欠陥構造の安定性におよぼす効果を議論した。

また湿式合成試料について誘電的性質、特に Curie 点と欠陥量の関係を議論した。欠陥量と Curie 温度の関係を定量的に扱った例は少なく、Hardtl および Wernicke の還元 BaTiO_3 を用いた Curie 温度と電子密度との間に直線関係が

あることを明らかにした研究例があるにすぎない。単結晶では 120°C と求められている BaTiO_3 の Curie 温度であるが、しばしば粉末試料においてそれより低く求められるが、この原因は単に不純物の存在からだけでは説明できない場合がある。これらの問題点を明らかにする目的で湿式合成の際非平衡的に導入された欠陥の消滅過程を追うことによって格子欠陥と誘電的性質との関係をいくぶん定量的に関係づけることを試みた。

ついでペロブスカイト構造中での A 位置欠陥の TiO_6 八面体におよぼす効果、それとの誘電的性質との関係を調べる目的で $\text{BaTiO}_3-\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶系を取上げた。

最後に ^{18}O と ^{16}O の気相交換法による酸素拡散数を求める実験を BaTiO_3 に適用し、結晶中の酸素の挙動に対する基礎データを提示し、他の単純酸化物とペロブスカイト型複化合物との間の大きな違いを見い出した。

4.1 チタン酸バリウムの湿式合成およびそのキャラクタリゼーション

4.1.1 チタン酸バリウムの湿式合成

水溶液反応によるチタン酸バリウムの合成は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ をあらかじめ酢酸に溶解し炭酸塩を除く。ついでこれに 12N NaOH を加え、生じた沈殿をろ過する。ろ液に TiCl_4 溶液を徐々に滴下すると白色沈殿が得られる。これを数回水洗いした後、ろ過し、 120°C で乾燥した後、種々の条件で加熱した。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液は空気中の CO_2 を吸収し、 BaCO_3 になる傾向があり、この BaCO_3 の存在はチタン酸バリウムの生成を著しく阻害するため実験はできるだけすばやく行なう必要がある。

4.1.2 結晶化学的性質

乾燥試料の化学分析の結果は表1に示されている。それより明らかなように、混合に際しての Ba/Ti 比の減少は生成物中の Ba/Ti 比の減少とよい対応を示している。また結晶中の Ba 量の

表1 湿式合成チタン酸バリウムの化学分析結果

specimen	Ba/Ti ^{a)} (atom/atom)	Ba (wt %)	Ti (wt %)	Na (wt %)	Ba/Ti ^{b)} (atom/atom)	Weight loss (wt %)
A	8.4	54.2	18.7	0.14	1.011	8.5
B	3.4	48.5	22.6	0.20	0.749	10.1
C	2.5	48.8	24.9	0.30	0.684	12.8
D	1.7	42.2	27.8	0.26	0.532	13.4

a) the values in mixing procedure; b) the values of solid materials

少ない試料ほど不純物として含まれる Na 量および加熱重量減少量は増加する傾向が認められている。そこでこれらの一連の試料を区別するため以後 Ba 量の多い試料から順次 A, B, C, D と呼ぶ。図1にはこれらの4つの乾燥試料に対する粉末X線回折図形が示されている。基本的には立方ペロブスカイト構造であるが、全体としてブロードな回折線となり、この傾向は Ba/Ti 比の減少とともに著しくなっている。またそれ以外に $d=3.69$, $d=2.60 \text{ \AA}$ の位置に未知回折線がみられ、Ba/Ti 比の減少とともに強くなる傾向がある。チタン酸バリウムの湿式合成によると乾燥時点ですでにあるていど結晶化しており、この点が乾燥時で非晶質であるチタン酸鉛の場合と著しく異なっている。

試料Bの DTA および TGA 曲線を図2に示す。他の試料の場合もこれとほとんど同じである。TGA 曲線によると 900°C まで重量減少が起こり、それ以上の温度ではほぼ一定となる。この重量減少の過程は $25\sim 400^\circ\text{C}$ および $600\sim 900^\circ\text{C}$ の温度領域で不連続な変化を示し、DTA 曲線においてはそれぞれの温度領域で吸熱ピークが認められている。 $1,100^\circ\text{C}$ 付近から始まる異常な base line のずれは焼結の開始によるものと推定される。重量減少量は試料によって異なり、 $8.5\sim 13.4 \text{ wt \%}$ の範囲で、Ba/Ti 比の小さい試料ほど重量減少量が多くなる傾向が認められた。低温部および高温部での重量減少はそれぞれ $5\sim 10 \text{ wt \%}$ および 5 wt \% に相当し、質量分析によって主として低温部は脱水により、高温部は脱炭酸に起因することが判明した。

図3は $1,000^\circ\text{C}$ で空气中焼成した試料の粉末X線回折図形を示す。試料Aは立方ペロブスカイト単一相であるが、試料B, C および D は立方

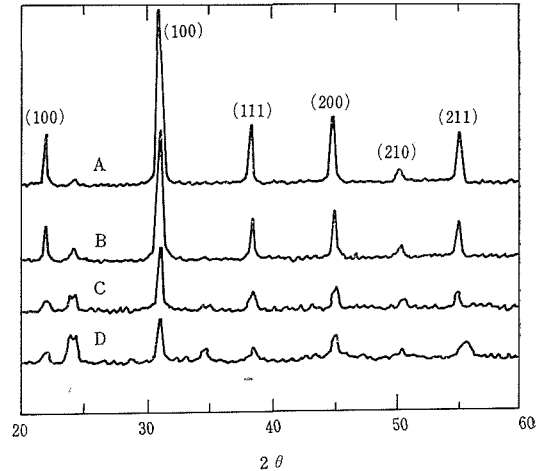


図1 湿式合成したチタン酸バリウム乾燥試料のX線回折図形

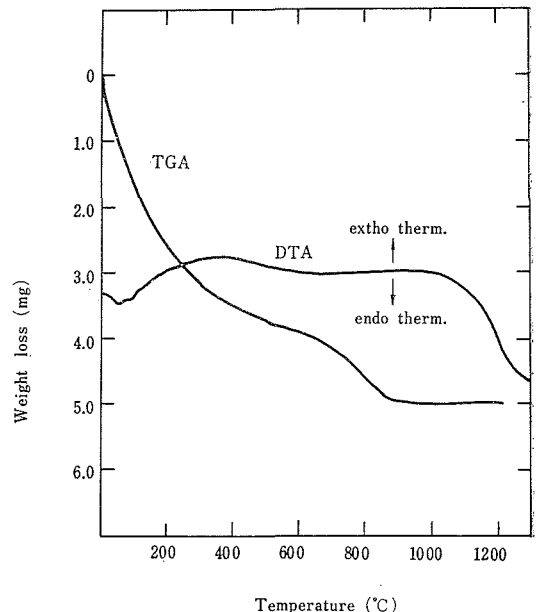


図2 チタン酸バリウム(試料B)のDTA, TGA曲線

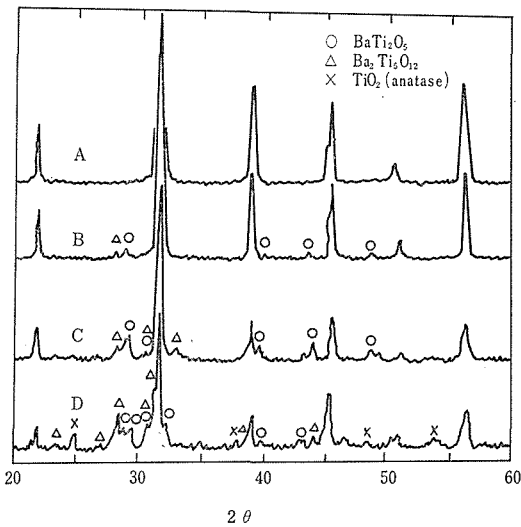


図3 湿式合成したチタン酸バリウムの1,000°C焼成試料のX線回折図形

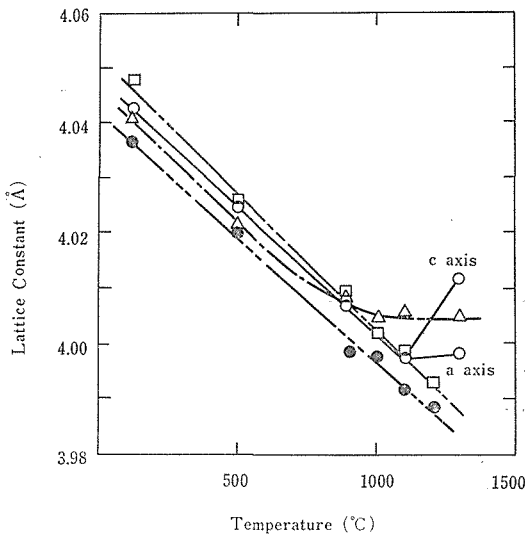


図4 焼成温度による格子定数の変化

ペロブスカイト相以外に、 BaTi_3O_5 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および TiO_2 (anatase) 相が共存してくる。図4は焼成温度と格子定数の変化を示す。すべての試料に対して格子定数は焼成温度の上昇とともに直線的に減少する。試料Aについては1,100°C以上での熱処理により、立方相から正方相への構造変化が認められた。正方相の c/a は焼成温度の上昇とともに増加するが、1,400°C 焼成でも $c/a=1.006$ で BaTiO_3 に関して従来報告されている $c/a=1.010$ に比較していくぶん小さい。試

料Aの{220}回折線の焼成温度による変化を図5に示す。焼成温度の上昇は回折線の強度を増加させるとともに、高角度側にシフトさせる傾向がみられる。また焼成温度による比重の変化を図6に示す。焼成温度の上昇にもなって比重は急激に増加するが、900°C以上ではほぼ一定値になる。しかし試料Aの比重は900°C以上でもゆるやかに増加を続け計算値に近づく。他の試料においては900°Cの値でも BaTiO_3 の計算値と比較する

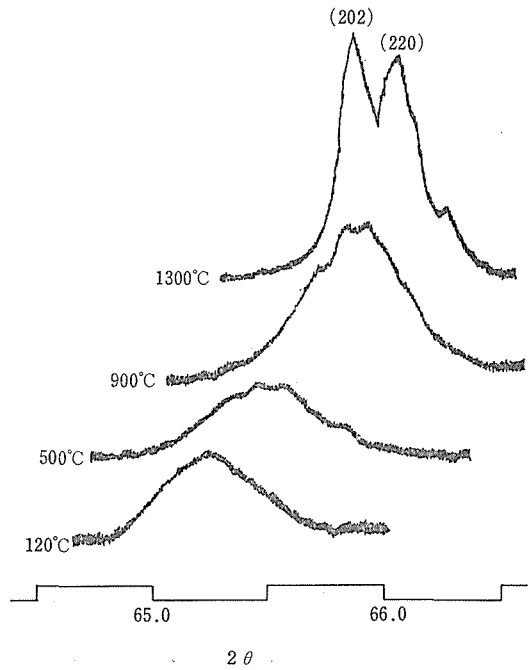


図5 試料Aの{220}回折線の焼成温度による変化

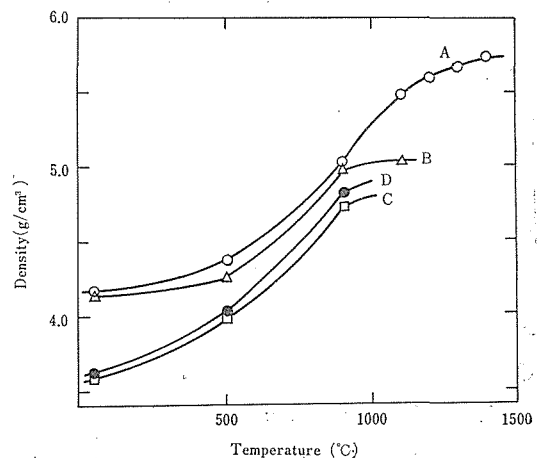
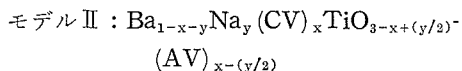
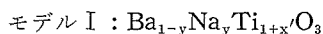


図6 焼成温度による比重の変化

と異常に小さく、Ba/Ti 比の減少とともに低下する。

試料 A に関しては化学分析、X 線回折および比重測定結果から考えてもほぼ stoichiometric な BaTiO₃ であることは容易に理解できる。しかし試料 B, C, D に関しては相当量の格子欠陥を含むことが上記の実験結果から示唆されるが、その欠陥の種類は必ずしも明らかではない。そこでこれを明らかにするため、比重の実測値と計算値の比較を試みた。理論値は unit-cell volume と種々の欠陥タイプを仮定した組成を用いて計算した。比較に使用した実測値は揮発性成分を含まないと考えられる 900°C 以上で焼成した試料に対して求めた値を用いた。Ba/Ti < 1.0 であることから、計算には次の二つのモデルを考える。

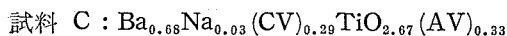
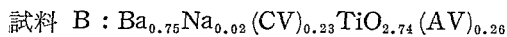
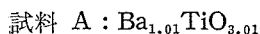


ここで (CV) は A site 欠陥, (AV) は酸素欠陥をそれぞれ意味する。それぞれの欠陥モデルにしたがって計算した結果を表 2 に実測値とともに

表 2 比重の実測と計算値の比較

specimen	Ba/Ti (atom/atom)	ρ obs.	ρ calc.	
			model I	model II
A	1.01	5.734	6.012	6.012
B	0.75	5.001	6.312	5.052
C	0.68	4.738	6.413	4.757
D	0.53	4.829	6.952	4.161

示す。試料 A, B, C に関してはモデル II にしたがって計算した値とよく一致していることから、Ba と O の pair vacancy モデルが適当であると結論されよう。一方、試料 D の実測値はいずれの計算値とも一致しないが、この原因は多量の副生成物の存在によりもはや BaO pair vacancy モデルが成立しなくなったことに起因するのであろうと考えられる。結局試料 A, B, C の組成式は次式で与えられる。



これらの組成において Ba 量の減少ともなって Na 量が増加している事実は Na の存在が多量格子欠陥を含むペロブスカイト構造の安定化に役立っていると推定される。一方 900°C 以下の温度で焼成した試料の比重は計算値よりも低く求められているが、900°C まで重量減少が続くことから判断して (図 2), H₂O, CO₂ などの揮発性成分の存在、また試料の結晶性があまりよくないことに起因するのであろうと推定される。

4.1.3 チタン酸バリウム中の H₂O の Characterization

湿式合成によって得たチタン酸バリウムの乾燥試料中に H₂O および CO₂ が含まれていることが質量分析計を用いた定性分析により明らかになっている。そこで CO₂ の発生は Ba(OH)₂ を使用していることから判断して、空気中からの CO₂ を吸収して一部 BaCO₃ として混入したことによると理解できるが、H₂O に関してはそれが単なる付着水なのか、結晶水の性格を持つのかどうか興味深い問題である。そこで質量分析計による H₂O の定量を試みた。

その結果乾燥試料中に含まれる H₂O の量は Ba 欠損量が多くなるとともに増加しており、Ba 欠損量と密接な関係があることが判明した。そこでこれらの乾燥試料に対して 4,000~2,000 cm⁻¹ 範囲の赤外吸収スペクトルを調べた。その結果を図 7 に示す。どの試料も 3,500~2,500 cm⁻¹ の広い波数範囲にわたって強い吸収線がみられ、これは O-H 伸縮振動モードに帰属できる。当然、900°C 以上の温度で焼成した試料にはこの吸収線

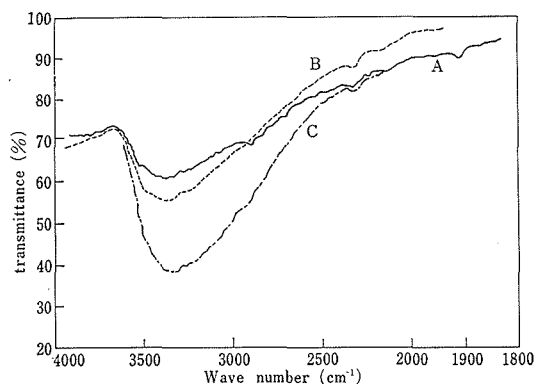


図 7 乾燥試料の赤外吸収スペクトル (4,000~1,800 cm⁻¹)

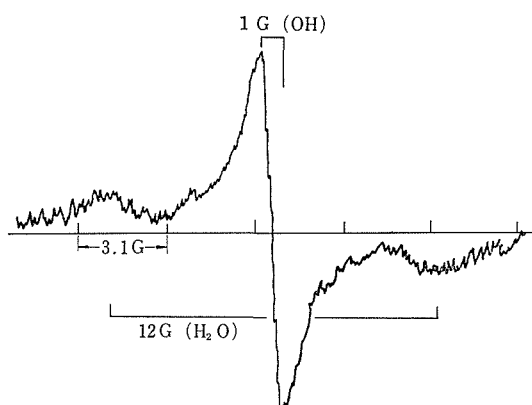


図8 試料Cのプロトン核磁気共鳴

は認められず、また、Ba 欠損量の多い試料ほど吸収線は強く現われており、前述の質量分析による結果とよい対応を示している。さらにこの幅広い吸収線は単なる付着水ではなくて、むしろ一種の結合水であることを意味する。H₂O についての性格を明らかにするためプロトン核磁気共鳴を試みた。図8に試料Cについて、 -180°C で行なったプロトン核磁気共鳴スペクトルの微分形を示した。このスペクトルは狭幅と広幅の2成分から成り立っており、狭い吸収線の線幅は1 gaussで、広い吸収線の線幅は12 gaussと求められた。この線幅にもとづいて、前者は、OH⁻に属するプロトンに、後者は弱く結合したH₂Oに属するプロトンにそれぞれ帰属できる。この結果は赤外吸収スペクトルから得た結果とよく一致する。また吸収線の面積比からOHとH₂Oのプロトン比は1:4と求められた。以上の結果より乾燥試料中に含まれる水の一部はOH⁻、他の大部分はH₂Oの状態が存在し、それらがBaTiO₃の構造中でBaおよびO欠陥の位置に入っていると推定できる。

4.1.4 欠陥構造への考察

比重の測定結果からも示されているように今回合成したチタン酸バリウムには変化に富むBaO欠陥を含む、この種の欠陥の存在はペロブスカイト構造がBaとOのcubic closest packingからなり立っていて、Tiは酸素八面体位置にあることから考えても当然局所的な構造の乱れ、あるいはTiのまわりの酸素配位の変化は当然予想される。この欠陥構造に対する知見を得るため赤

外吸収スペクトル、Mössbauer 効果の適用を試み、定性的にはあるが、あるていど明らかになった。

赤外吸収スペクトルは6配位のTi-O伸縮振動モードに注目するため $1,200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を調べた。図9に試料Aについて焼成温度を変えた時の吸収線の変化および図10に 900°C で焼成した試料に関して吸収線の組成変化をそれぞれ示す。また図9にはBaCO₃とTiO₂との固体間反応から作ったBaTiO₃の吸収スペクトルも湿式合成試料との比較のために同時に示す。この固体間反応より作ったBaTiO₃のTi-O伸縮振動による吸収スペクトルは 570 cm^{-1} を中

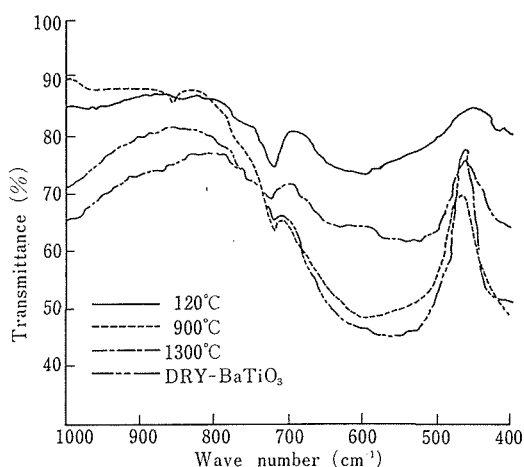


図9 種々の温度で焼成した試料Aの赤外吸収スペクトル

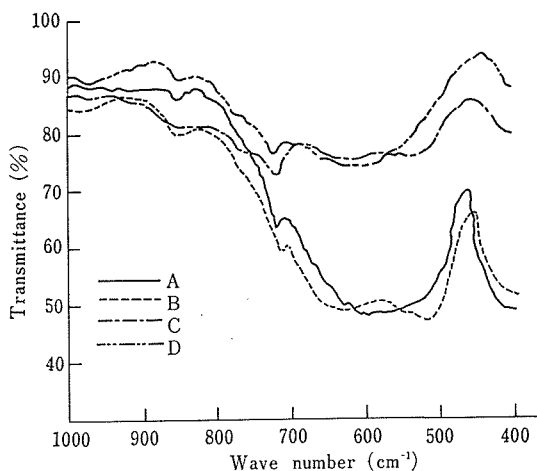


図10 900°C 焼成試料の赤外吸収スペクトル

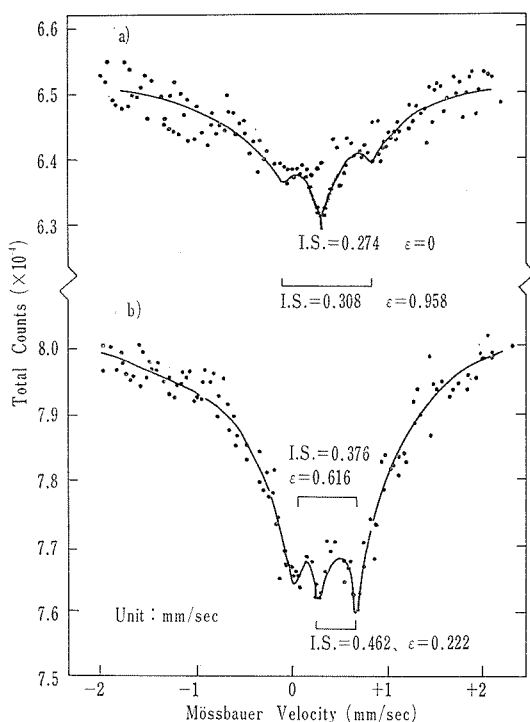


図11 試料Bの Mössbauer スペクトル
 a) 乾燥試料
 b) 900°C 焼成試料

心にほとんど symmetric で、しかもブロードな吸収線として得られており、Spitzer 等⁵⁾ および Perry 等⁶⁾ の結果とよく一致している。一方、試料 A の焼成温度による変化をみると乾燥試料の吸収線は非常に弱く、焼成温度が高くなるにつれて強くなる傾向がある。この結果は粉末 X 線回折の結果とよい対応を示し、結晶性がよくなっている状態を示している。試料 B, C, D と Ba の欠損量が多くなるにつれて、一時 520 cm^{-1} と 640 cm^{-1} に分裂がみられ、試料 C, D では Ti-O 伸縮振動による吸収線は非常に弱くなる傾向がある。これらの事実はまさに Ba および O の欠損によって正八面体配置がひずむことに起因する分裂、さらには八面体そのものが崩れたことによる吸収線強度の低下であると判断できる。さらに ^{57}Fe をドープした試料 B ($\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.02}(\text{CV})_{0.23}\text{TiO}_{2.74}(\text{AV})_{0.26}$) についての Mössbauer 効果をその乾燥試料および 900°C 焼成試料について測定した。その結果得られたスペクトル図 11 に示す。乾燥試料のスペクトルは 900°C 焼成試料

のそれに較べてブロードで結晶性の悪いことはこれからもうかがえる。このスペクトルは 2 種類の吸収線よりなり、その一つは四極子分裂 (ϵ) を持たない単純スペクトルで異性体シフト (I.S.) は 0.274 mm/sec と求められた。もう一方は $\epsilon = 0.958\text{ mm/sec}$ および I.S. = 0.308 mm/sec の Mössbauer パラメーターを持つ吸収線である。また 900°C 焼成試料のスペクトルは ϵ を持つ 2 種類の吸収線の重なったものと考えることができ、それぞれ I.S. は $0.376, 0.462\text{ mm/sec}$ で対応する ϵ は $0.616, 0.222\text{ mm/sec}$ である。

BaTiO₃ に Fe をドープした時 Fe 間に入る格子位置については Horning 等⁷⁾ および Kudzin⁸⁾ により研究され、Ti 位置に入ることがすでに確認されている。また BaTiO₃ の Mössbauer 効果は Bhide および Multani⁹⁾ によって研究され BaTiO₃ の正方相で I.S. = 0.42 mm/sec および $\epsilon = 0.46\text{ mm/sec}$ と得られている。試料 B は X 線的には立方ペロブスカイト相であるが、Mössbauer 効果の測定結果から考えても局所的には 2 種類の Ti 位置の存在が認められている。I.S. = 0.462 mm/sec および $\epsilon = 0.222\text{ mm/sec}$ の Mössbauer パラメーターを持つピークは BaTiO₃ の強誘電相のパラメーターに近似していることから判断して強誘電相 domain が散在していることがわかる。一方、比較的大きい四極子分裂 (0.616 mm/sec) を持つピークはその異性体シフトから判断して、酸素 6 配位であるが、その八面体はかなりひずんでいるといえる。これらの結果は Ti-O 伸縮振動に関する赤外吸収スペクトルの結果とよく一致している。

4.1.5 誘電的性質

表 1 で示されているように試料 A 中の Ba/Ti 比は 1.01 と求められており、Na が存在すること以外はほとんど stoichiometric な化合物といえる。このチタン酸バリウム (以下 WET-BaTiO₃ と記す) の乾燥試料は立方ペロブスカイト構造で格子定数は $a = 4.043\text{ \AA}$ ($U_0 = 66.09\text{ \AA}^3$)、1,100°C 焼成試料で $a = 3.997\text{ \AA}$ となり、この時の体積減少率は約 4% である。1,100°C 以上ではもはや体積の収縮はみられないが、1,200°C 以上で焼成した試料についての X 線回折パターンは正方晶系のペロブスカイト型構造となり、その

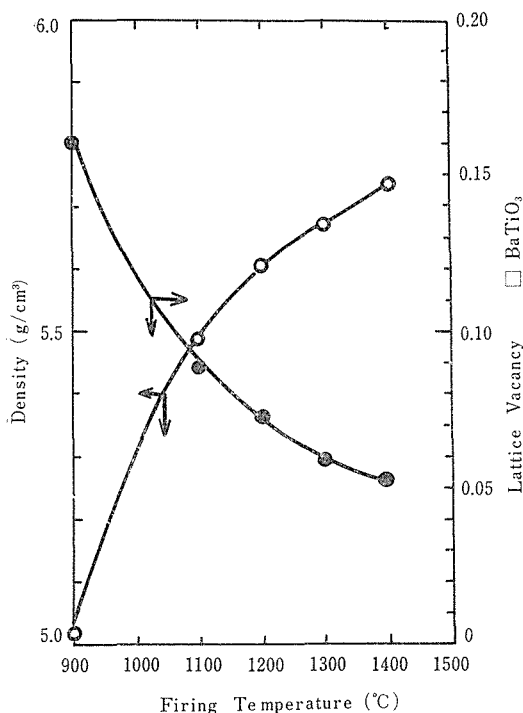


図12 焼成温度による密度と格子欠陥量の変化

tetragonality は焼成温度とともに大きくなる。みなみに 1,200, 1,300, 1,400°C 焼成でそれぞれ 1,004, 1,005, 1,006 と増大している。

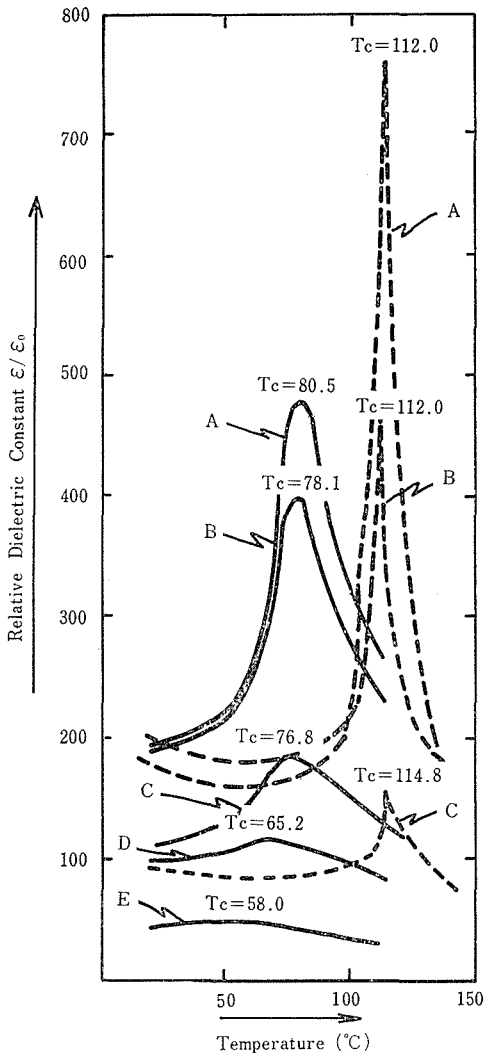
焼成温度による密度の変化も著しい。乾燥試料の密度の実測値 ($\rho_{\text{obs.}}$) は 4.177 g/cm^3 で計算値 ($\rho_{\text{calc.}}$) 5.853 g/cm^3 と比較して約 29% も小さく求められている。しかも、この密度は焼成温度とともに急激に増加する傾向がみられる。900°C 以上の焼成温度と密度の関係は図 12 に示す。ここで 1,400°C で焼成しても 5.734 g/cm^3 で $\rho_{\text{calc.}}$ (6.012 g/cm^3) と比較して約 5% 小さく求められていることに注目したい。一方、固体間反応で作った BaTiO_3 (以下 DRY-BaTiO_3 と記す) の $\rho_{\text{obs.}}$ は 5.946 g/cm^3 で $\rho_{\text{calc.}} = 6.043 \text{ g/cm}^3$ よりいくぶん低いながらも理論値と一致している。

誘電率測定用ペレットを用いてカサ比重を求め、これを上記の真比重で除して求めた値を焼結度の目安とした。それによると WET-BaTiO_3 のカサ比重は 1,150°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, と焼結温度が高くなるにつれて 3.83, 4.15, 4.31, 4.55 g/cm^3 と増加している。焼結度とし

ては 69.1, 74.0, 76.0, 79.4% である。一方 DRY-BaTiO_3 のカサ比重 (焼結度) は 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C の順に 3.67 g/cm^3 (62%), 4.43 g/cm^3 (74.5%), 4.83 g/cm^3 (81.0%) と求められている。 WET- と DRY-BaTiO_3 を比較すると低温での焼結は WET-BaTiO_3 の方が早く進むが、1,400°C になるとほとんど差は認められなくなる。

1,100°C~1,400°C の温度範囲で焼結した WET-BaTiO_3 の誘電率の変化を追った。この際比較検討のため、あわせて DRY-BaTiO_3 についても測定した。室温から 150°C までの比誘電率の温度変化については図 13 にまとめた。まず DRY-BaTiO_3 の比誘電率は焼結温度によって著しく変わるが、これは前述の焼結度と密接に関係していることを示す。しかしその強誘電相⇌常誘電相転移の誘電異常のピークの半価幅を比較しても焼結温度による変化はほとんど認められなかった。しかしその転移温度 (Curie 点) は 1,200°C 焼結で $T_c = 114.8^\circ\text{C}$ であるが、焼結温度が高くなるとやや低温側に移行する傾向がみられた。この結果は岡崎等¹⁰⁾の結果とほぼ一致している。一方、 WET-BaTiO_3 に関してはかなり事情が異なり、焼結温度とともに比誘電率、ピークの半価幅および Curie 点は著しく変化する。ななわち 1,100°C 焼結体は X 線的には立方相であることが知られているが、比誘電率は小さく、その温度変化はきわめてゆるやかであるが、明らかに Curie 点 ($T_c = 50 \sim 60^\circ\text{C}$) は存在している。1,150°C 焼結では $T_c = 65.2^\circ\text{C}$ 、比誘電率もやや高く、1,200°C, 1,300°C, 1,400°C と焼結温度が高くなるに伴ない。比誘電率も急激に増加し、 T_c はそれぞれ 76.8°C , 78.1°C , 80.5°C と高温側に近づく一方、ピークも鋭くなる。しかし、 DRY-BaTiO_3 と比較すると Curie 点での比誘電率は焼結温度が同じでも WET-BaTiO_3 の方がかなり低く、ピークの半価幅は 1,400°C で約 4 倍、1,200°C では 5 倍である。以上の結果から判断して、 WET-BaTiO_3 は DRY- のそれと較べて種々の点で差異がみられ、単に焼結速度の違いだけでは十分に理解できないことは明らかである。

湿式合成によって作られた WET-BaTiO_3 は



— WET-BaTiO₃, DRY-BaTiO₃
 A: 1,400°C, B: 1,300°C, C: 1,200°C
 D: 1,150°C, E: 1,100°C で焼結温度を示す

図13 比誘電率の温度変化

分析結果より判断すると見掛上、何ら欠陥がないと判断されるが、X線回折より求めた c/a 、密度および誘電率の温度変化は種々の点で DRY-BaTiO₃ と異なっていることが判明した。これらの実験事実を矛盾なく理解するには何らかの欠陥の存在を考慮しなければならない。そこで密度の実測値が計算値と比較して異常に小さい点に着目し、この低下は湿式合成の際、非平衡的に導入された格子欠陥の存在に起因すると想定した。しかしこの“非平衡欠陥”は特定のイオン欠損でない

ことは化学分析によって確認されているので、Ba, Ti, O のすべての成分元素の欠陥を含み、しかもそれぞれの成分の欠陥量の比は組成式と同じでなければならない。そこでこの“非平衡欠陥”を形式上 \square_{BaTiO_3} と記す。したがって焼成温度とともに密度が理論値に近づく過程は“非平衡欠陥”の消滅過程であると理解できよう。この \square_{BaTiO_3} 算出は次式に従った。

$$\frac{M - \square_{BaTiO_3}}{U_0 \times 10^{-24} \times 6.03 \times 10^{23}} = \rho_{obs.} \dots\dots (1)$$

式(1)で M は単位格子当りの重量(分子量)、 \square_{BaTiO_3} は全格子点に対する欠陥の割合は、 U_0 は単位格子当りの体積(Å³)、 $\rho_{obs.}$ は密度の実測値である。こうして求めた \square_{BaTiO_3} の温度変化は図12に密度とともに示してある。この \square_{BaTiO_3} の存在を認めることによって、 c/a の変化も容易に説明しうる。すなわち 1,100°C までの BaTiO₃ の立方は多量の \square_{BaTiO_3} の存在により、構造がある程度乱れた結果生じたものであると推定され、焼成温度が高くなるにつれて \square_{BaTiO_3} が消滅し、濃度が 0.072 以下になると立方相から正方相に転移する。そこで c/a を \square_{BaTiO_3} に対してプロットすると図14に示したように直線関係が得られ、 \square_{BaTiO_3} が零の点に外そうすると DRY-BaTiO₃ の c/a に完全に一致することから、上記の考え方が適切であることがわかる。図14において \square_{BaTiO_3} が 0.088 の点(1,100°C 焼成試料)が直線からはずれているが、誘電率の測定から明らかなように室温では強誘電体相であるが、Curie 点が低く、その結果 c/a が小さすぎ

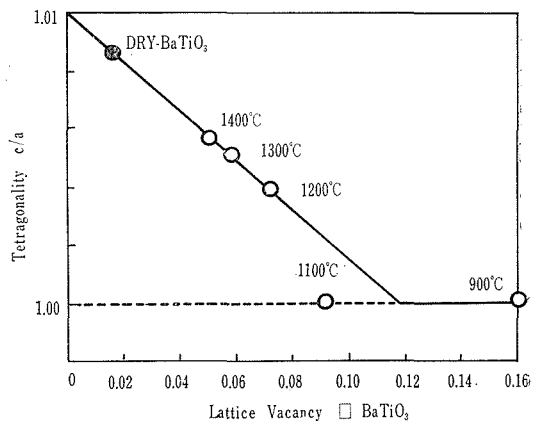


図14 “非平衡欠陥, \square_{BaTiO_3} ” と c/a の関係

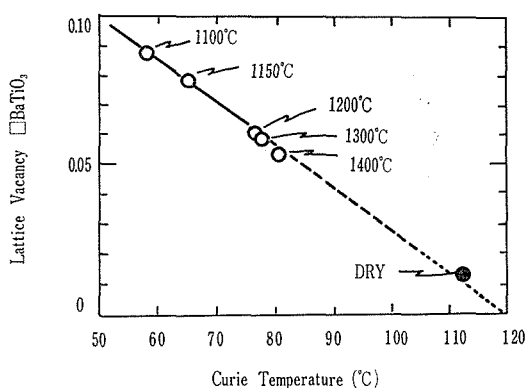


図15 格子欠陥量と Curie 温度の関係

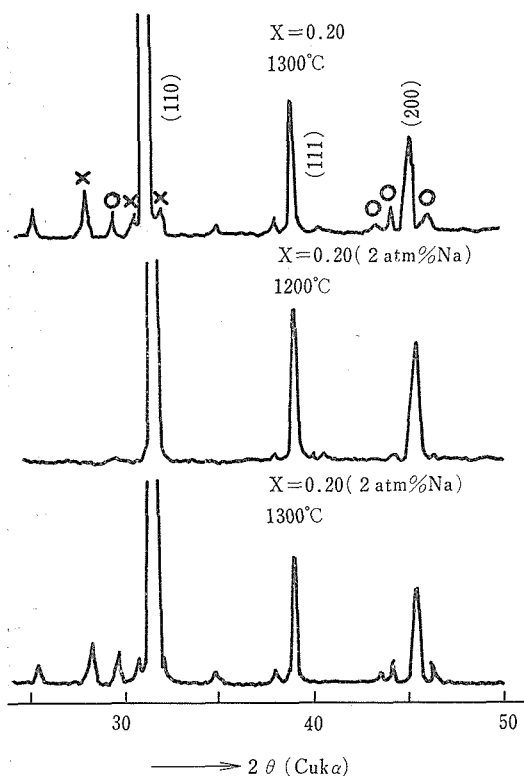
てX線的には立方相として判別したことに起因する。誘電測定より求められた Curie 点が DRY-BaTiO₃ に対して異常に低く、焼結温度とともに上昇していることも同様の議論によって容易に理解されよう。すなわち Curie 点を □BaTiO₃ に対してプロットすると直線関係が得られ、□BaTiO₃ = 0 の点に外そうすると単結晶 BaTiO₃ の Curie 点 120°C とよく一致する (図15)。この事実から判断して WET-BaTiO₃ の Curie 点の異常低下はまさに □BaTiO₃ 量と直接的に関係していると断定できる。また □BaTiO₃ の存在の仮定は BaTiO₃ の単結晶の Curie 点が 120°C である反面、DRY-BaTiO₃ の Curie 点が 112°C で約 10°C の低下が観測されている事実も容易に説明できる。すなわち図15の直線の勾配より Curie 点を 1°C 下げするには □BaTiO₃ = 0.0017 の欠陥量があればよいことになる。そこで DRY-BaTiO₃ の ρ_{obs} が 5.946 g/cm³ であるから式 (1) を用いて □BaTiO₃ を算出すると 0.016 でほぼ 10°C 低下し、110°C に Curie 点を持つことになる。これは観測値 112°C とよく一致し、この考え方の妥当性を示唆している。

4.2 欠陥チタン酸バリウムの安定化 におよぼす Na の添加効果

湿式合成の際混合する Ba 量を適当に減らすことによって、Ba 不足のチタン酸バリウムが得られ、この構造の安定化に Na の存在が重要な役割を果していることが示唆されたが、この点をより明確にするため固相反応を利用して Ba_{1-x}TiO_{3-x} (0 ≤ x ≤ 0.25) を作り、これに Na をド

ープしてその構造変化を追うことを試みた。

空气中 1,300°C で焼成して得られた BaTiO₃ は正方ペロブスカイト構造であり、格子定数は a = 3.9928 Å, c = 4.0271 Å (c/a = 1.008₈) と得られた。一方、同構造の文献値は a = 3.9947 Å, c = 4.0336 Å (c/a = 1.0097) であることが知られ、本実験での BaTiO₃ の c/a がいくぶん小さく求められている。まず Na を添加しない Ba_{1-x}TiO_{3-x} 系において、1,200°C 焼成試料は x = 0.05, 1,300°C 焼成試料は x = 0.10 の組成まではペロブスカイト単一相を保つ。それ以上になると BaTiO₃ 以外に BaTi₂O₇ (ASTM 8-368) および BaTi₃O₇ (ASTM 8-366) が共存してくる。ペロブスカイト単一相の領域において x の増加に伴って BaTiO₃ の正方歪 (c/a) は次第に小さくなるが、完全には立方相にならず、x = 0.10 で c/a = 1.005 となり、それ以上の x 範囲でも不変である。この結果は BaO-TiO₂ の相関における Rase & Roy 等¹⁴⁾ の結果と一部矛盾している。x = 0.10 ~ 0.15 の組成範囲に 2 atm % あるいは 4 atm % の Na を添加すると BaTi₂O₇ および BaTi₃O₇ の回折線はほぼ完全に消滅し、立方ペロブスカイト構造の単一相となる。この事実は正に Na の添加によって欠陥ペロブスカイト構造が安定化したことを如実に示すものであろう。しかし 1,300°C 焼成すると再び BaTi₂O₇, BaTi₃O₇ 相が表われ、Na を添加しない試料とほとんど差はなくなり、0.10 ≤ x ≤ 0.20 の範囲で x が増加するとともに析出量が多くなる。この結果は後述の焼結に影響を与える。この現象は、1,200°C までは不純物である Na の効果が敏感に現われ、いわゆる extrinsic な領域であり、1,300°C 以上では不純物効果が消え intrinsic な性質を示すようになると理解されよう。x = 0.25 では 2 atm % Na の添加では完全なペロブスカイト構造にならず、4 atm % の Na を添加して初めて安定化する。図16にその代表例として x = 0.20 の場合の X 線回折図形を示した。欠陥構造が保たれる 1,200°C 焼成試料に対しての格子定数および単位体積の組成変化を図17に示す。Na を加えない場合 x の増加につれて c/a は減少するが、x = 0.10 以上ではほとんど変わらない。一方、Na 添加試料の場合、x =



○ : BaTi₂O₅ × : BaTi₃O₇
 図16 Ba_{0.80}TiO_{2.80} の X 線回折図形

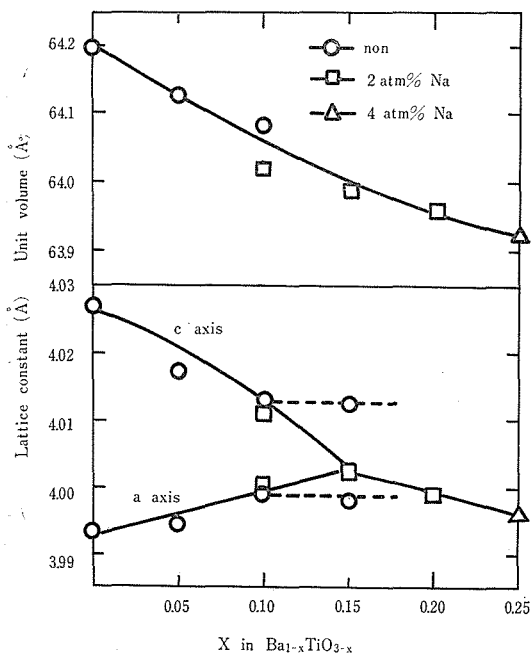


図17 Ba_{1-x}TiO_{3-x} (0.0 ≤ x ≤ 0.25) 系における格子定数および単位体積の変化

0.15 で完全に立方ペロブスカイト構造になり、 $x=0.15$ 以上で格子定数は直線に減少する傾向がみられる。単位体積と x の関係をも同時に示してあるが、 x の増加とともに次第に減少し、 $x=0.25$ までに約 16% の体積減少が認められている。欠陥の増加に伴う c/a の減少、格子の収縮はそれぞれ Curie 温度の低下、および vacancy volume の減少と密接な関係があり、これらの結果は $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ の場合とよく一致している。密度の測定結果を図 18 に示す。ここで計算値とは組成式 $Ba_{1-x}Na_y□_{x-y}TiO_{3-x+(y/2)}$ と前述の格子定数の値から求めたものである。この図からも明らかのように、1,200°C 焼成試料はこの欠陥モデルと非常によく一致している。一方、1,300°C 焼成試料では計算値より大きく求められており、欠陥構造がこの温度ではもはや保たれないことを示し、X 線回折結果とよく一致している。

図 19 および 20 に同試料系の 1,200~400 cm⁻¹ 範囲の赤外吸収スペクトルを示す。BaTiO₃ ($x=0$) のスペクトルは 530 cm⁻¹ 付近に最強値を持つ強い吸収線がみられ、これは TiO₆ 八面体の stretching vibration による吸収に帰属されている。これが $x=0.15$ の Na 無添加試料ではこの吸収線が非常に弱くなり、860 cm⁻¹ に新に吸収線が現われる。しかし Na 添加試料になると BaTiO₃ の吸収強度に匹敵する程度の吸収線に変わり、860 cm⁻¹ の位置以外に 770 cm⁻¹ も新しく shoulder 様の吸収線が現われる。この結果は

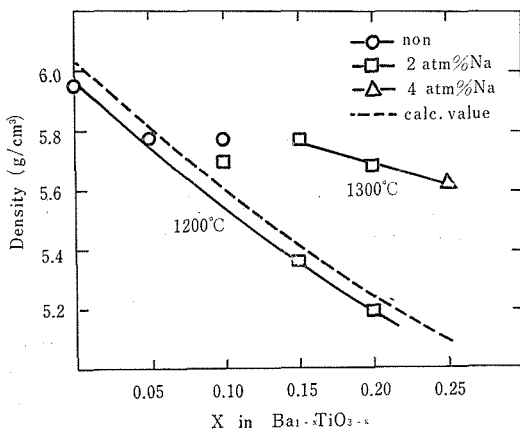


図18 Ba_{1-x}TiO_{3-x} (0.0 ≤ x ≤ 0.25) 系における密度の変化

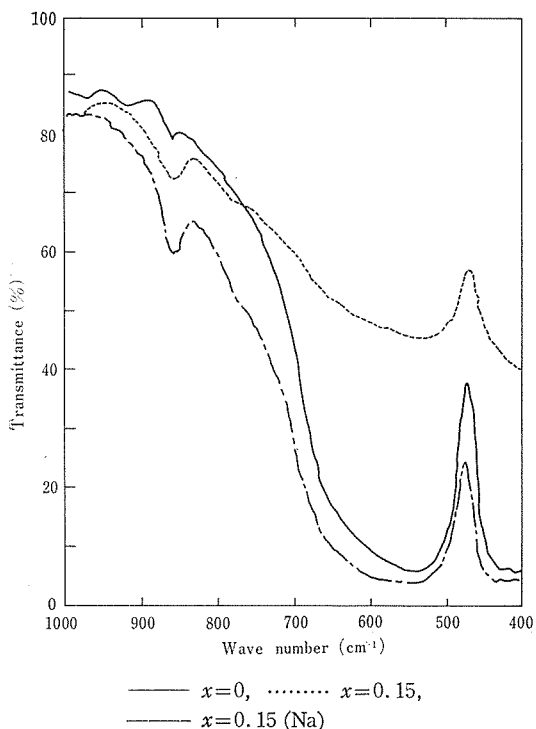


図19 $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ 系における赤外吸収スペクトル

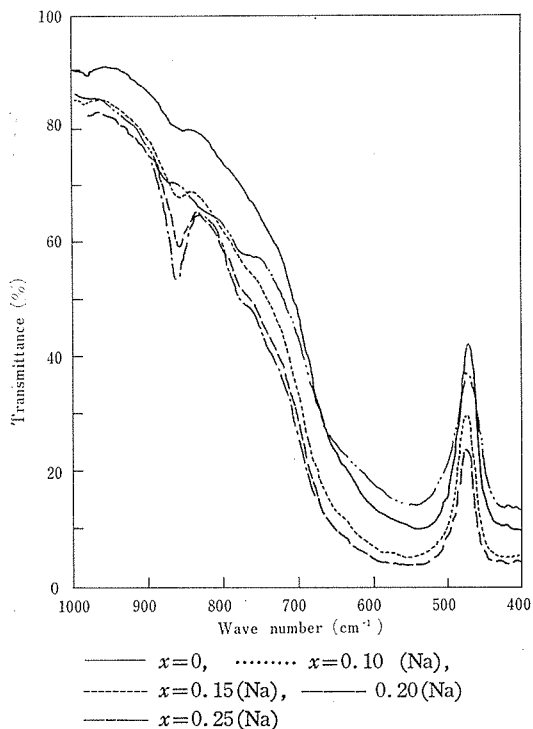


図20 $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ 系における赤外吸収スペクトル

X線回折結果とよく対応し、新に現われた2種の吸収線に対する帰属に関しては目下検討中であるが、少なくとも Na 添加がペロブスカイト構造の安定化に役立っていることは十分強調できよう。また図20に組成を順次変えた時の吸収スペクトルの変化を示したものである。860 cm^{-1} の吸収線は欠陥モデルが成立する範囲内では Ba 欠損量の増加とともに次第に強くなるが、この欠陥モデルがもはや成立しない $x=0.25$ ではほとんど認められなくなることから判断して欠陥構造に密接に関係した吸収線といえよう。これらの吸収線の変化は後述の $\text{BaTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶系での A site 欠陥のみを含む場合のスペクトルと比較すると興味深い問題が隠されていると思われる。

4.3 $\text{BaTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶系の欠陥構造およびその誘電的性質

$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ は単独では存在しないが、ペロブスカイト型複酸化物と広範囲に固溶し、その多くは A site vacancy を作って安定化することが知られている。そこで BaTiO_3 中の Ba 欠損のみの影響を調べるため $\text{BaTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶系を

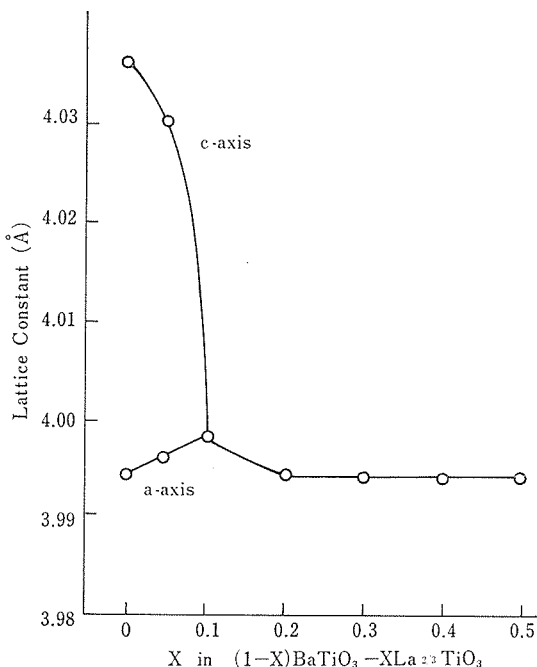


図21 $\text{BaTiO-L}_{2/3}\text{TiO}_3$ 系における格子定数の変化

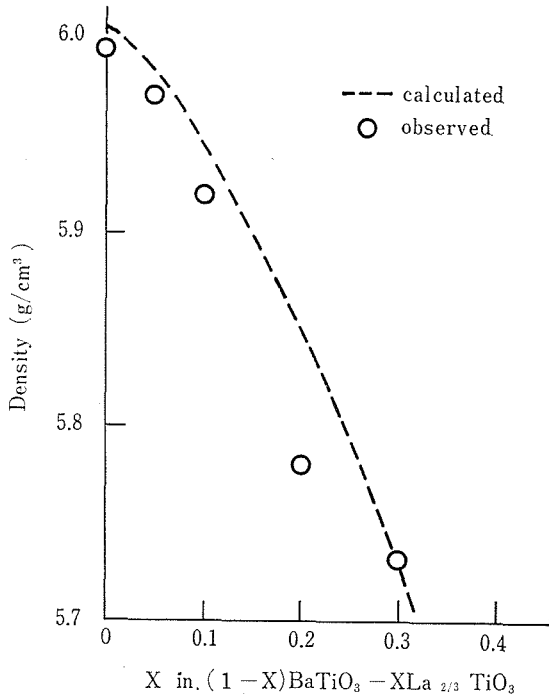


図-22 (1-x) BaTiO_{3-x}La_{2/3}TiO₃ 系における比重の変化

取り上げた。

(1-x) BaTiO_{3-x}La_{2/3}TiO₃ の組成において 0.0 ≤ x ≤ 0.05 で正方ペロブスカイト相で、0.01 ≤ x ≤ 0.20 立方相になり、x ≥ 0.30 でもはや

ペロブスカイト単一相は保たれず、extra line が現われ、xの増加とともに増大することが粉末X線回折より判明した。この時の組成による格子定数の変化を図21に示す。比重びん方式により比重を測定したところ、Ba site に空格子を持つ欠陥モデルを仮定して計算した値とよく一致した(図22)ことから、Laの固溶はcation vacancyの生成によってCharge balanceを保つことが確認された。

赤外吸収スペクトルはKBrペレット法でTiO₆の伸縮振動の現われる1,200~400 cm⁻¹の波数範囲を測定した。x=0.0ではほぼ左右対称な吸収線(550 cm⁻¹)が観測されたが、x=0.10, 0.20になると新たに680 cm⁻¹にshoulder様の吸収線が、また820 cm⁻¹に弱い吸収線が現われ、後者の強度はvacancy量に比例している。一方、3 wt% ⁵⁷Feをドーピングすることによって、X線的には立方相であるx=0.20の試料についてMössbauer効果を試みたところ、図23に示すようなスペクトルが得られた。このスペクトルのMössbauerパラメーターはI.S.=0.395 mm/sec, ε=0.52 mm/secと求められた。このI.S.はFeが3価で酸素6配位の状態であることを示し、BaTiO₃のI.S.に関する文献値とよく一致している。一方、立方相BaTiO₃にないεが

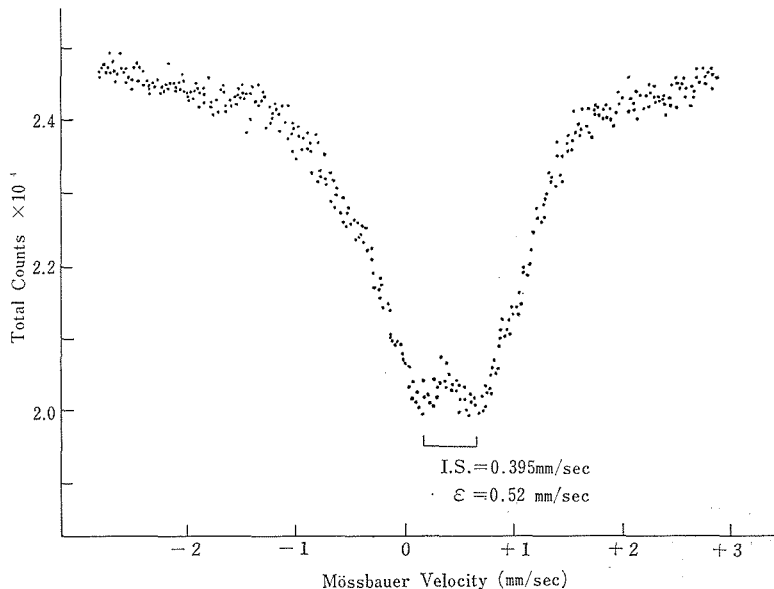


図23 0.8 BaTiO₃-0.2 La_{2/3}TiO₃(⁵⁷Fe) の Mössbauer スペクトル

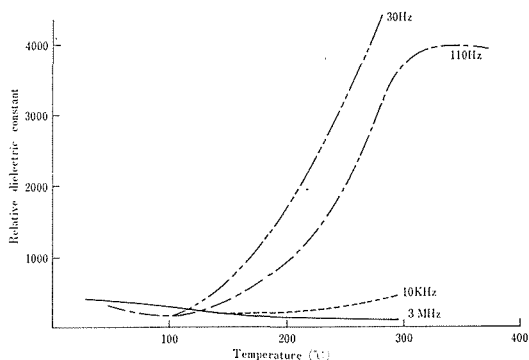


図24 0.8 BaTiO₃-0.2 La_{2/3}TiO における誘電率の温度変化

見出されているのは Ba 位置の vacancy によって TiO₆ 八面体がひずんだ結果生じた電場勾配であると理解される。同固溶系の誘電率の温度変化および周波数依存性を調べた結果、 $x=0.0$ および 0.10 ではほとんど周波数依存性が認められなかったが、図 24 に示すように $x=0.20$ になると大きな周波数依存性が現われ、低周波領域で異常に高い誘電率になり、温度の上昇とともに高くなる。赤外吸収スペクトルや Mössbauer 効果の研究から TiO₆ 八面体がひずんでいることが判明したが、それより、推定するところの緩和現象は八面体のひずみによって potential minimum Ti 位置を生じ、イオン緩和が起こったのであろう。

4.4 BaTiO₃ における酸素自己拡散

酸素の拡散は固相の反応に重要な役割を果しているにもかかわらず、拡散係数を直接求めた例はきわめて少ない。そこで結晶中の酸素に拡動に対する基礎データを提示する目的で BaTiO₃ について酸素の自己拡散係数を求め他の化合物のデータとの比較を試みた。試料は等モル量の BaCO₃ と TiO₂ をアルミナ製ボールミルにて湿式混合し、1,400°C で 17 hr 焼成後、60~80 メッシュに篩分けした試料を実験に使用した。この試料は顕微鏡観察より粒成長が著しく、grain size は 50 μ にも達していることがわかった。拡散係数の算出は O¹⁸ を濃縮した酸素ガスを用い、気相と固相間での酸素交換量の時間変化を質量分析計を用いて求め、拡散方程式に適用させた。その結果、 Dt/a^2 と t の間に直線関係が得られ、しかも

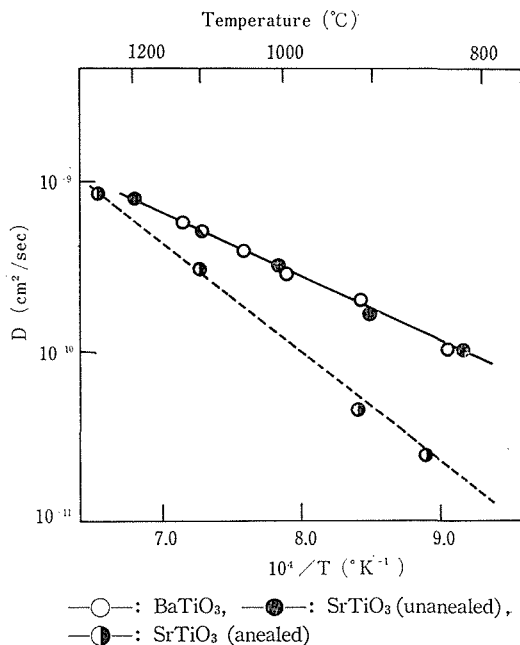


図25 BaTiO₃ および SrTiO₃ の拡散係数のアレニウスプロット

粒径依存性がないことから、この拡散は酸素の体積拡散のみによって起ることが判明した。図 25 に拡散係数 D を $1/T$ に対してプロットした結果を示す。一方、Paradino 等¹²⁾ は SrTiO₃ の単結晶について研究したが、その結果をも同時に示した。780°C~1,120°C の温度範囲で得られた酸素自己拡散係数は次式で与えられる。

$$D = 3.5 \times 10^{-7} \exp(-17,600 \text{ cal}/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

得られた活性化エネルギー 17.6 kcal/mole はわずかな酸素欠陥をもつ unannealed SrTiO₃ の値 15.5 kcal/mole とよく一致している。一方、欠陥のない SrTiO₃ のそれは 29.3 kcal/mole である。BaTiO₃, SrTiO₃ はともに高温では立方ペロブスカイト構造で、しかも Ba と Sr のイオン半径の差は比較的小さいこと、および本研究での試料は粉末であるが、その grain size は大きく、particle size と同程度であることから粒界の寄与はほぼ完全に無視できる。いわゆる single crystal grain を用いていることなどから、BaTiO₃ の D と SrTiO₃ におけるそれが同程度になことは容易に理解できよう。ところで BaTiO₃ の D が酸素欠陥を持つ SrTiO₃ のそれ

表3 種々の化合物中の酸素拡散係数

Compound	Method	D. (cm ² /sec)	ΔH (kcal/mol)	Author
BaTiO ₃	¹⁸ O exchange	3.5×10^{-7}	17.6	Present study
SrTiO ₃	¹⁸ O exchange	1.6×10^{-7}	15.5	Paladino et al. (1965)
SrTiO ₃	¹⁸ O exchange	5.2×10^{-6}	26.1	Paladino (1965)
SrTiO _{3-δ}	elect. cond.	—	H _m =6.0 H _r =86.5	Walters & Grace (1967)
CaTiO _{3-δ}	elect. cond.	—	13.0	Gorge & Grace (1969)
Fe ₂ O ₃	¹⁸ O exchange	1×10^{11}	146	Kingery et al. (1960)
Al ₂ O ₃	¹⁸ O exchange	6.3×10^{-8}	152	Oishi & Kingery (1960)
MgO	¹⁸ O exchange	4.5×10^{-7}	60.2	Shirasaki (1962)

によく一致したことは興味ある結果であるが、これは4.1.5でも指摘したように粉末試料は単結晶と較べて幾分格子欠陥が多くなっていることに原因すると考えられる。

表3にすでに酸素拡散係数が直接求められている化合物に対しての値を列挙した。これとペロブスカイト型化合物の値を比較すると興味深い。すなわちペロブスカイト構造での拡散の活性化エネルギーは約20 kcal/mole と非常に低く、他の単純酸化物のそれと較べるとMgOの $\frac{1}{3}$ 、Fe₂O₃、Al₂O₃の $\frac{1}{8}$ 程度になっている。これよりペロブスカイト構造中での酸素の拡散はすこぶる速く、今後この点に注目したイオニクスとしての材料開発に期待がもたれる。

発表論文

H. Yamamura and S. Shirasaki; "Structural Characteristics of Nonstoichiometric Barium Titanates" Bull. Chem. Soc., (投稿中)

山村 博, 白崎信一, "欠陥チタン酸バリウムにおけるNaの安定化効果" 日化 (in prep.)

山村 博, 白崎信一, "BaTiO₃-La_{2/3}TiO₃固溶系における欠陥構造" 日化 (in prep.)

参考文献

1) R.C. DeVries, J. Am. Ceram. Soc., 43

(1960) 226.

2) H. Arend and L. Kihlborg, *ibid.*, 52 (1969) 63.

3) S.A. Long and R.N. Blumenthal, *ibid.*, 54 (1971) 515, *ibid.*, 54 (1971) 577, *ibid.*, 54 (1971) 610.

4) V. Ern, *ibid.*, 46 (1963) 295.

5) W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Klinman, and L.E. Howarth, *phys. Rev.*, 126 (1962) 1710.

6) C.H. Perry, B.N. Khanna, and G. Rupprecht, *ibid.*, 135 A (1964) 408.

7) A.W. Hornig, R.C. Rempel, and H.E. Weaver, *J. Phys. Chem. Solids.*, 10 (1959) 1.

8) A. Yu Kudzins, *Kristallografiya* 7 (1966) 799.

9) V.G. Bhide and M.S. Multani, *Phys. Rev.*, 139-6 A (1965) 1983.

10) 岡崎, 吉岡, 窯協 70 (1962) 245.

11) D.E. Rase and Rustom Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38 (1955) 111.

12) A.F. Paladino, L.G. Rubin, and J.S. Waugh, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 391.

5. ペロブスカイト型化合物の相転移

ペロブスカイト型化合物においては、相転移は非常にしばしば見られる現象である。むしろ強誘電転移、反強誘電的転移、その他の構造的相転移など、特徴ある物性はすべて相転移によって現われているといえよう。したがって、この場合、温度、圧力を変化させ全体の概観を得るのは基本的な研究である。

このようにして巨視的な物理量が詳しく測られれば、問題を統一的に理解する熱力学の自由エネルギーが得られ、その係数によって巨視的な性質が集中的に表現される。本来の固体物理学の課題はこのような巨視的な物理量を原子の分極、原子間の相互作用等微視的な諸量から導くことであるから、相転移の研究は、この道筋の一過程であるといえよう。

ここで扱ったペロブスカイト型化合物は、得られた結果から見ると——上記の熱力学の自由エネルギーで諸述されているか、否かの別からいうと——精疎まちまちであるが、それぞれ個別の意味があってなされたものである。以下、結果は試料ごとに別々に記すが、まず用いられた装置、サンプリング等を一括して述べておく。

5.1 実験方法

試料の温度圧力を適当に設定するための装置として、2種類の容器が用いられた一つは銅ベリリウムのクランプセルで、内容積 $14\text{mm}\phi \times 20\text{mm}$ の空間を、トランスフォーマーオイル、ケロシン 1:1 の混液を圧力媒体としてみだし、これに 10 kbar 以下の圧力を発生させ、クランプした状態で温度変化させる。温度変化はすべて室温以下であり、銅ベリリウム容器を真空容器中に宙吊りにし、外側から寒剤で冷却する。降温速度あるいは昇温速度は寒剤の量で十分コントロールでき、必要な場合には $1/10^\circ/\text{min}$ にまで下げて測定した。測温は銅ベリリウム容器外壁に接した熱電対によって行なわれたが、このような状況では、試料とは充分熱平衡状態にあるものと思われる。事実ヒステレシスのない 2 次の変態の場合、昇温降温

の測定曲線に差は見られなかった。容器をクランプにした状態で冷却するため、収縮による圧力降下はもちろん生じ、あらかじめマンガン線圧力ゲージで降下分を測定し補正する必要がある(図 1)。

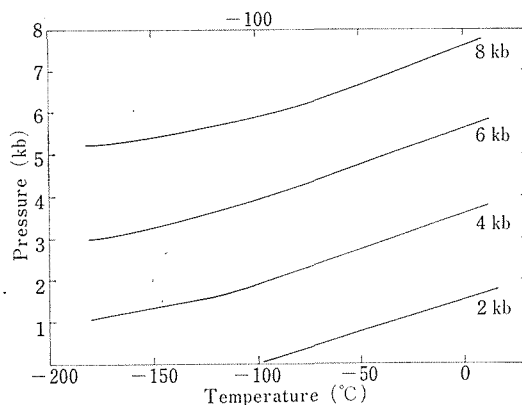
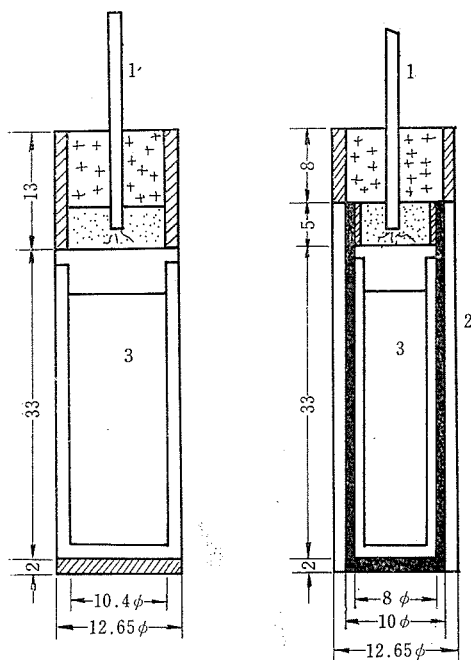


図1 クランプセルの温度・圧力曲線

もう一つの容器は、ピストンシリンダー高圧装置であり、 $1/2''\phi \times 40\text{mm}$ の圧力空間に円筒状テフロンセルを組み込む。この際、圧力媒体としては前記のもののほか、ノルマルペンタン、イソペタン 1:1 混液、あるいはシリコン油等が適宜用いられた。温度上昇の場合には内熱、冷却の場合には、外部冷却であり、別途のセル構成がなされた(図 2)。温度は圧力容器内で試料に密接した位置で測られた。また圧力は必要に応じ、マンガンゲージの同時測定から求めたが、その他の場合はあらかじめ求められたプレスの 1 次圧と発生圧力の較正曲線によった。圧力範囲は約 25 kbar である。なお、マンガン線には $140^\circ\text{C} \times 3 \text{ days}$ の熱処理をほどこしたものである。抵抗の圧力変化は 1 kbar あたり 0.228% の増加であるが、温度変化も無視できない大きさであるから、その補正も行なわねばならない。参考のために温度変化を図 3 に示す。これは温度範囲を広げるため、 $250^\circ\text{C} \times 1 \text{ day}$ の熱処理をした線についてであるが、前述の熱処理コイルの 140°C までの変化は図 3 の曲線に完全に一致する。 250°C 以上では、たとえ



- graphite
- pyrophyllite
- cement
- steel
- 1 alumina tube
- 2 talc
- 3 teflon

図2 テフロンセルの構成

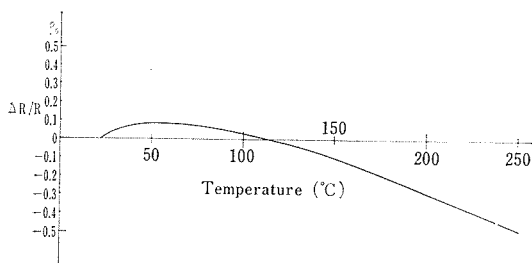


図3 マンガン抵抗の温度変化

真空中で熱処理を行なっても、常に温度に対し抵抗は履歴を示し、ゲージの役目を果たさない。

相移転の測定は、誘電率測定または弾性波測定によった。誘電率測定はQ-メーターまたは広帯域(30Hz~30MHz)誘電損測定ブリッジ回路である。試料の電極として金蒸着または銀ペーストを塗布し、必要な場合にはポーリングをほどこし

て単一分極とする。のち、試料全体にエポキシ樹脂を塗布し、電極の剥離を防いだ状態にして高圧容器内に装填した。なお、場合によっては裸のままサンプルホルダーにセットした状態で測定した。

弾性波測定は超音波パルスエコー法によった。すなわち、方位の定まった試料結晶の平行面に、水晶X板またはY板振動子を接着し、一方を送信子、他方を受信子として、縦波または横波の伝播時間を測定する。図4に測定法の大略を示す。超音波パルス発生部でキャリア周波数が14MHzで繰返し周波数が1KHzのRFパルスを発生させる。パルス幅は0から20μsecまで可変であり、パルス電圧は、最高1,000p-p voltである。送信子で電気的なパルスが超音波パルスに変換され、結晶中を伝播し反射を繰返して、一連のエコーとなり、これらは受信子によってピックアップされる。これを検波増幅して二現象シンクロスコープの一方の入力として観測する。また、試料と並列に水銀遅延ポットを置き、これをシンクロスコープの他の入力として、試料からのエコーと同時に水銀遅延ポットからのエコーを観測するようになっている。水銀遅延ポットには振動子の位置を可動しうるマイクロメーターが取り付けられている。

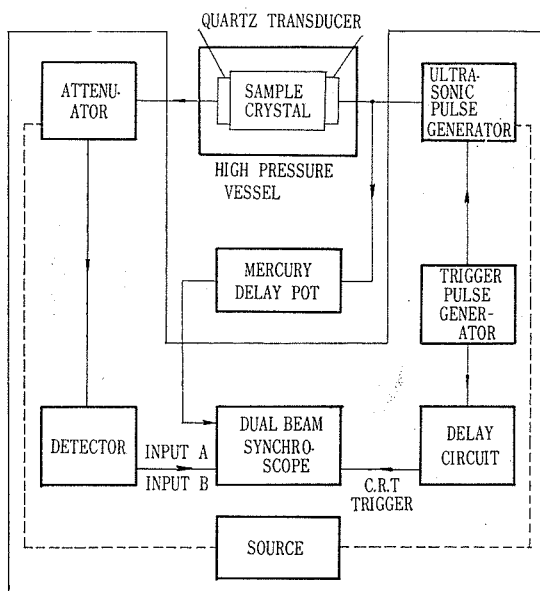


図4 高圧下における超音波パルスエコー法のブロックダイアグラム

図5 (a)は一連のエコーを示したものであり、図5 (b)は一つのエコーを拡大したものであって、それぞれ上部シグナルが水銀遅延ポットよりのエコー、下部シグナルが試料からのエコーである。試料中の音速を決めるには、試料のあるエコーから次のエコーまで、水銀遅延ポットのある特定のエコーを移動させて、その移動分をマイクロメーターで読みとり、伝播時間に換算する。静水圧を加えると、あるいは相変態が起こると弾性波速度が変化し、結晶試料のエコーがずれるので、そのずれた分だけ水銀遅延ポットのエコーを追従させて伝播時間の変化分を読みとる。25°Cにおける水銀の弾性波速度は1.4487mm/ μ secであり、14MHz くらいでは振動数分散はない。上記の方法で1/100 μ secの伝播時間の変化分を測定することができる。

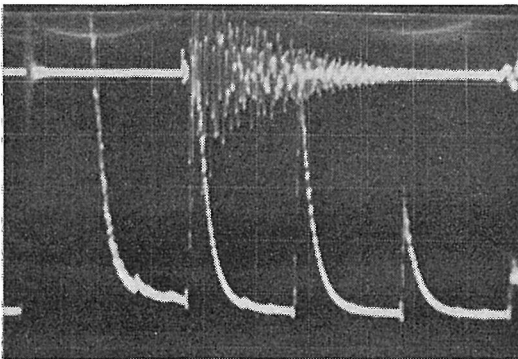


図5 (a) エコー全体のプロフィール, 1 μ sec/div

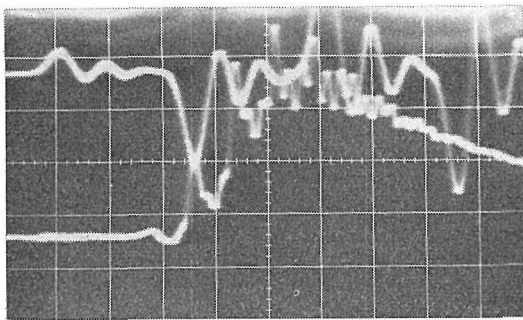


図5 (b) 一つのエコー, 0.1 μ sec/div

試料結晶は約5 mm角の大きさで、背面ラウエ法で面の方位を定めたのち、まず研磨、金蒸着する。これは振動子の電極の一つとなる。その後片側金蒸着の振動子をエポキシ樹脂で接着し、誘電率測定の場合と同じく、圧縮率の違いによる高圧

下での剥離、破壊を防ぐために、試料全体にエポキシ樹脂を塗布して固める。

5.2 BaTiO₃の相転移

強誘電転移を熱力学の自由エネルギーより統一的に論ずるのは、1949年のBaTiO₃についてのDevonshireの論文に始まる。いま変数を静水圧 p と誘電分極の三成分(P_x, P_y, P_z)にとると、ひずみも分極もない場合の自由エネルギー G_0 に対して、それらが生じたときの自由エネルギー G_p は次のようにあらわされる。

$$\begin{aligned}
 G_p - G_0 = & -3(S_{11} + 2S_{12})p^2/2 \\
 & + (Q_{11} + 2Q_{12})p(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\
 & + a(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\
 & + b(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\
 & + c(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \\
 & + d(P_x^2P_y^2 + P_y^2P_z^2 + P_z^2P_x^2) \\
 & + g(P_x^2P_y^4 + P_x^4P_y^2 + P_y^2P_z^4 \\
 & + P_y^4P_z^2 + P_z^2P_x^4 + P_z^4P_x^2) \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここに S_{11}, S_{12} は弾性コンプライアンス, Q_{11}, Q_{12} は電歪常数, a, b, c, d, e, f, g は係数で最近の実験を総合して、次のようにそれぞれ与えられている^{1,2)}。

$$\begin{aligned}
 a & = 3.7 \times 10^{-5} \text{ (T-108) cgs,} \\
 b & = 4.5 \times 10^{-15} \text{ (T-175) cgs,} \\
 c & = 5.8 \times 10^{-23} \text{ cgs,} \\
 d & = 4.0 \times 10^{-13} \text{ cgs,} \\
 g & = 6.0 \times 10^{-23} \text{ cgs,} \\
 T & = \text{温度 } (^\circ\text{C}) \\
 p & = \text{圧力 (kg/cm}^2\text{),} \\
 Q_{11} & = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cgs,} \\
 Q_{12} & = -0.57 \times 10^{-12} \text{ cgs,} \\
 S_{11} & = 0.87 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne,} \\
 S_{12} & = -0.335 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne} \quad (2)
 \end{aligned}$$

この議論の強力なところは、温度を下げると強誘電体となり、しかも分極の方向が(0, 0, 1), (0, 1, 1), (1, 1, 1)と順次変化し、それにもなって結晶構造も立方晶系→正方晶系→斜方晶系→菱面体晶系と変化するのを示した点にあった。高圧下では各転移点温度がすべて低下することも導かれる(図6)。

実験との対比は表1に示すごとくであって、立

方晶系→正方晶系, 正方晶系→斜方晶系の間の転移の圧変化はすでに実測されている(図7). しかし, 一番低温の変態, 斜方晶系→菱面体晶系転移の圧力効果については, いまだに直接測定されていなかった. しかも間接測定によると——Shirane 等³⁾の熱量測定値, 体積変化測定値を用いて, クラウジウス-クラペイロンの式を適用すると——転移温度の圧力変化は正である. そこでこの点を調べるための実験がなされた.

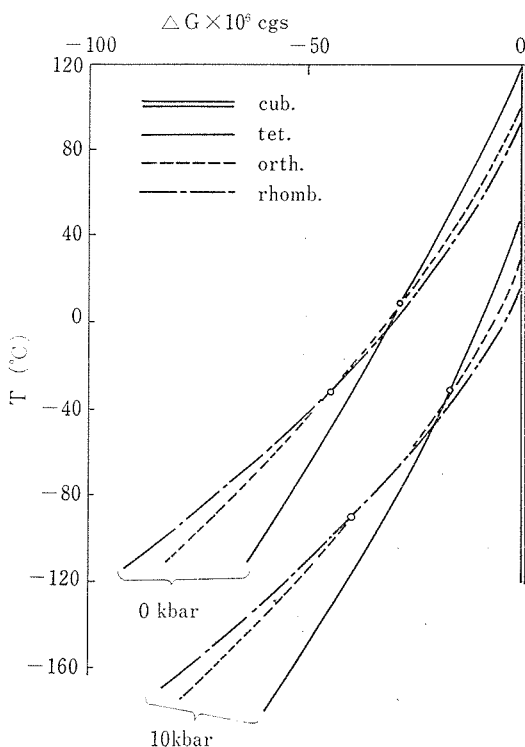


図6 BaTiO₃の自由エネルギー

表1 BaTiO₃転移温度の圧変化

転 移	dT _c /dp (deg/kbar)		
	実 測	クラペイロン-クラウジウス	自由エネルギー
立方晶—正方晶	-6.8	-6.7	-7.0
正方晶—斜方晶	-2.8	-2.6	-5.0
斜方晶—菱面体	(-0.44)	+2.0	-7.0

試料結晶には, Sandia Lab. の Dr. G. A. Samara より提供された単方域単結晶試料が用いられた. 誘電測定は Q-メーターで60~80kHzでなされた. 誘電率のピーク温度の圧力変化が, 4

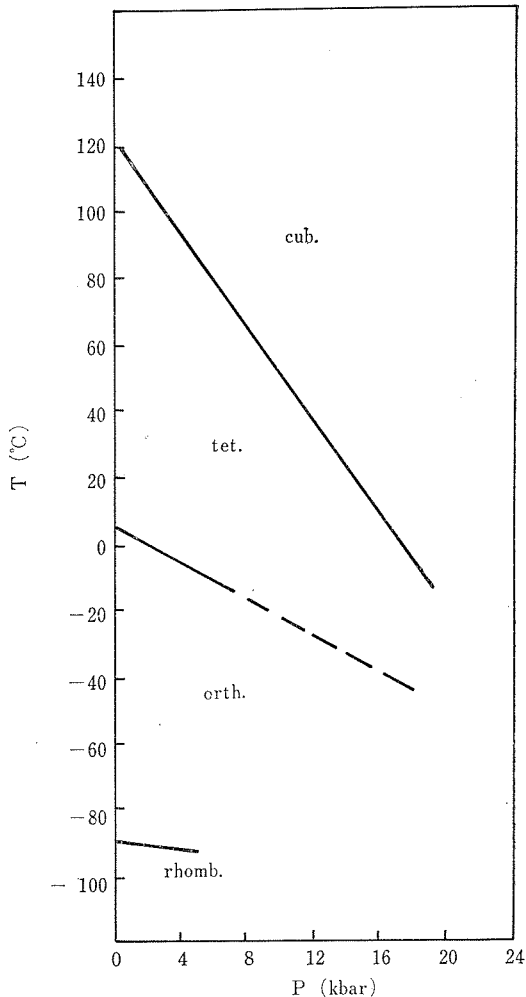
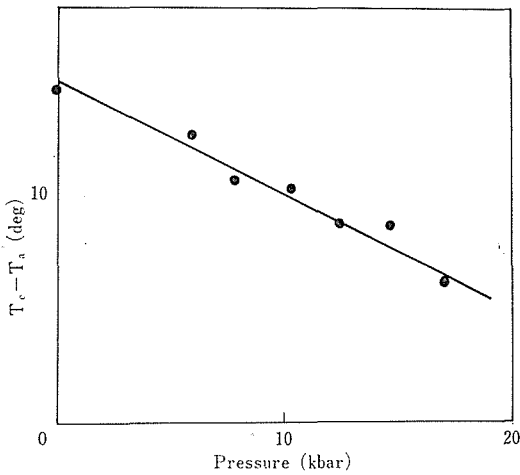


図7 BaTiO₃の相図

kbarまで追跡され, 転移温度変化が表1のカッコに示すように $-0.44^{\circ}/\text{kbar}$ と求められた.

したがって, 転移温度の圧力係数が正である, という予想の基礎になった Shirane 等の測定に誤りがあったのであろう. これは, 方向としては Devonshire の熱力学函数が予言するところ合っている. 大きさの点で非常にズレているのは, 上記の自由エネルギーを実験に合わせた温度領域が斜方晶系—菱面体晶系転移点よりもはるか高温であるため, やむを得ないことであろう.

ところで, 種々の温度圧力下での各種の測定をできるだけ熱力学函数にまとめ, 統一的に論ずるという立場から, 今までの測定結果が再検討された.

図8 BaTiO₃の(T_c-T_a)の圧力変化

たとえば BaTiO₃ の圧力実験は Samara⁴⁾ によって可成り綿密になされ、転移機構も圧力によって、1次から2次へと移行する傾向を示しているが、これが Devonshire 流の熱力学函数から示されないであろうか。図8は Samara の測定結果を整理し直したものであるが、強誘電転移温度(キュリー温度) T_c と漸近転移温度(キュリーワイス温度) T_a とは高圧下で一致する傾向にある。

熱力学函数(1)の主要部を再録すると

$$G_p - G_0 = \{a + p(Q_{11} + 2Q_{12})\}P^2 + bP^4 + cP^6 \quad (3)$$

であり、圧力 p は自発分極 P の2次の係数に現われるだけである。ところで強誘電転移が1次転移であるか、2次転移となるかはよく知られたように、式(3)の P^4 の係数が負であるか、正であるかによる。したがって高圧下で転移が1次から2次への傾向を帯びてくるとすれば、 P^4 の係数も圧力変化しなければならぬであろう。

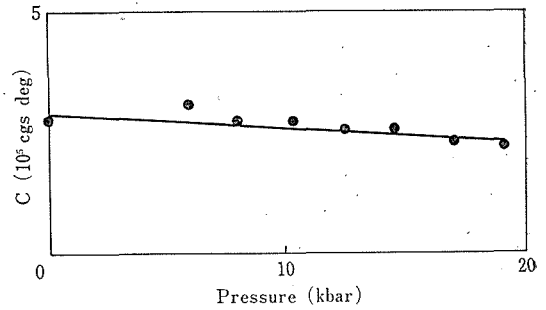
P^4 および P^6 の係数は測定可能な物理量であらわすことができる。これらの関係は次のごとくである。

$$T_c - T_a = Cb^2/8\pi c \quad (4)$$

$$b = -4\pi(T_c - T_a)/CP^2_{T=T_c} \quad (5)$$

$$c = 2\pi(T_c - T_a)/CP^4_{T=T_c} \quad (6)$$

ここに C はキュリーワイス定数 $4\pi(T - T_a)\epsilon = 2\pi \times (T - T_a)/a$ (ϵ は帯電率) であり、同じく Samara の実験から⁴⁾ その圧力変化を読みとることができる(図9)。また、自発分極のキュリー一点における値 $P_{T=T_c}$ は $17\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1 bar) より $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に

図9 BaTiO₃のキュリー定数Cの圧力変化

変化する。これらの値を(4)、(5)、(6)に代入して圧力変化を求めてみると、 c はほとんど圧力によらず、 b のみ

$$b = 4.5 \times 10^{-16}(T - 175) + 2.75 \times 10^{21}p \quad (7)$$

と高圧下で増大することが導かれる。すなわち高圧下で、1次転移が2次転移にうつってゆくことが、熱力学函数に組み込まれたわけであるが、このような傾向をミクロの立場から求めてゆくことはもちろん今後の問題である。

5.3 SrTiO₃の構造的相転移

SrTiO₃ は BaTiO₃ と並んでペロブスカイト型化合物の中で、最も詳しく調べられた物質であるが、弾性異常の顕著に現われる110°Kの構造相転移の圧力効果は、1970年にごく不完全な形でなされたに過ぎなかった。転移点の圧力変化は、一応 $1.7^\circ\text{K}/\text{kbar}$ と与えられているが⁹⁾、圧力は約1 kbar の値までであり、しかも転移過程の一部分の記録をもとにしての議論であった。このため、1972年に一軸性応力の転移点におよぼす効果と、分域の影響を除いた転移点における弾性波速度の変化との二つの実験をもとに、新たに転移温度の圧力変化が $0.5^\circ\text{K}/\text{kbar}$ と「予言」された⁹⁾。しかし、この実験のうち前者は問題ないとしても、後者の補正の仕方に問題がある。そこで、圧力領域、温度領域をひろげて、転移温度の直接測定をより広い圧力範囲で行なった。分域の影響は降温の場合、転移開始付近においてはゼロであり、変化し始めの点をとる限り考慮しなくてよい。また高圧になるにしたがって、分域の影響は相対的に低くなると思われる。

測定は弾性波速度変化から求めた。試料は中住

クリスタルの単結晶で、(100), (110), (111) 方向の縦波横波の速度変化を、最高 8 kbar までの圧力下で測定した(図10~13)。この結果から相図を作成すると、立方晶系(高温)——正方晶系(低温)の転移点は 8 kbar までの範移では、 $1.8^{\circ}\text{K}/\text{kbar}$ の割で直線的に上昇することがわかった(図14)。したがって、最近の $0.5^{\circ}\text{K}/\text{kbar}$ という予言値は否定されたわけである、

この相変態は図15に示すように転移温度で Ti イオンを囲む酸素の正八面体が、交互に回転を起し始める 2 次転移であることが知られているので⁷⁾、熱力学の自由エネルギーから議論する場合には、回転角 φ が内部自由度として変数に加わってくる。このような取り扱いは、相変態機構が解明されだした1967年頃よりなされているが、例えば転移温度が圧力によらないという仮定をおくと、そのうちの二、三の量の間の関係を論ずると

か、制限的な議論に限られてきた。ここでいま新たに得られた転移点の圧力変化の値を用いて、巨視的な量の関係を論ずることとする。

基礎になる熱力学函数としては通常用いられている温度 T 、ひずみ e_{ij} 、内部自由度 φ を変数とする自由エネルギーではなく、ひずみの代りに応力 σ_{ij} を変数とするギブスの自由エネルギーをとる。変態の性質から考えて、必要な最小限の項は、次のごとくである。

$$G = \frac{a}{2} (T - T_0) \varphi^2 + \frac{b}{4} \varphi^4 + \frac{1}{2} \{g_{11}\sigma_3 + g_{12} \times (\sigma_1 + \sigma_2)\} \varphi^2 - \frac{1}{2} S_{11} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - S_{12} (\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1) - \frac{1}{2} S_{44} (\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) \quad (8)$$

ここで φ^2 の係数として、転移点 T_0 でゼロとな

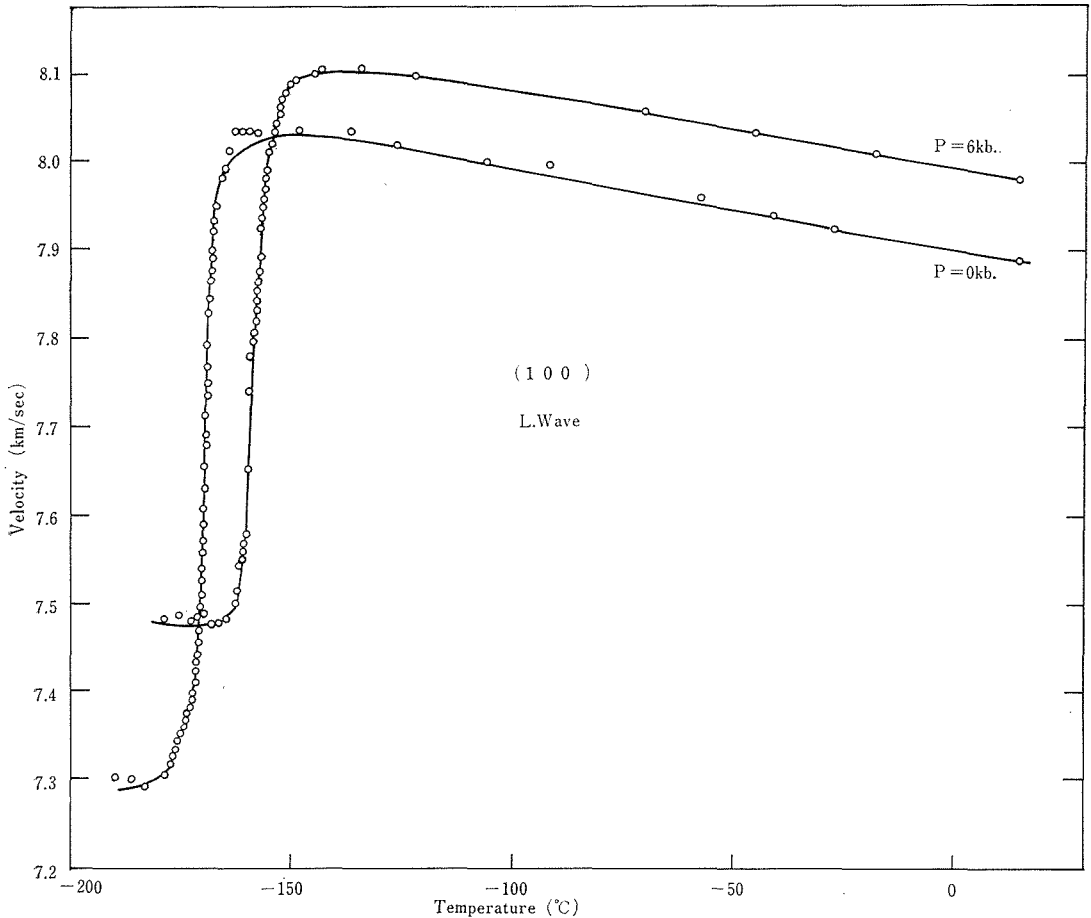


図10 SrTiO₃ の(100)方向縦波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6 \text{ kb}$

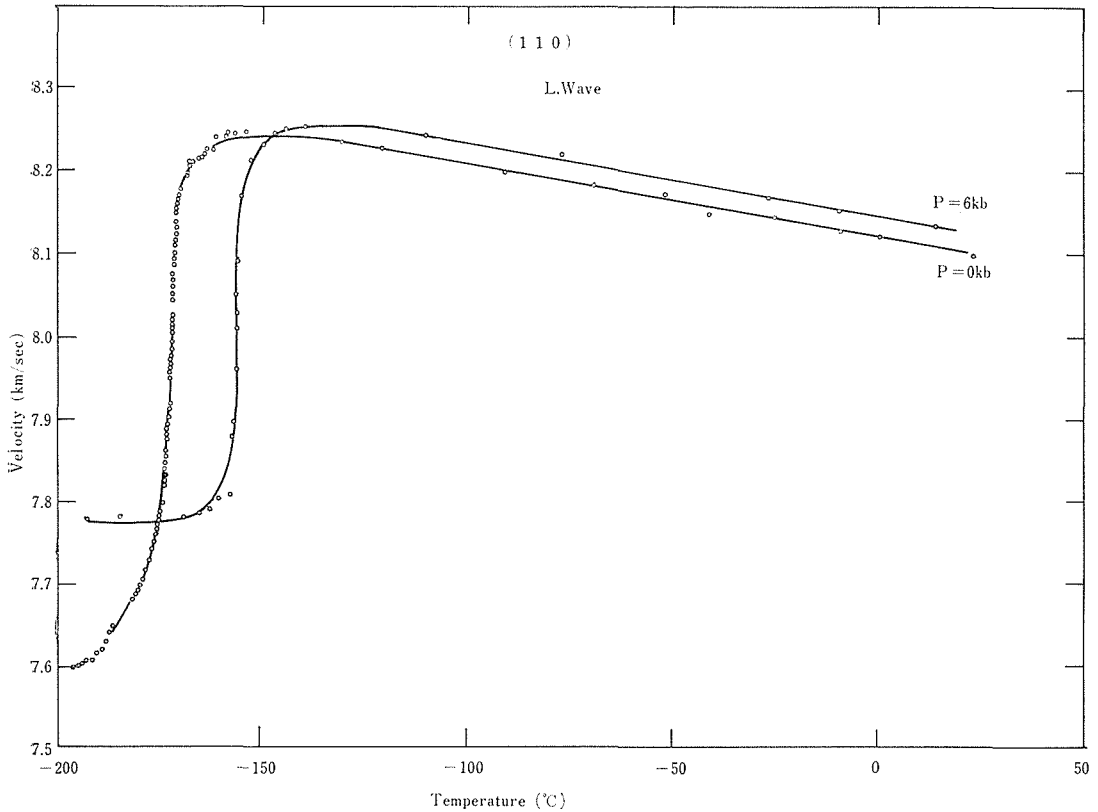


図11 SrTiO₃(100)の方向横波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6 \text{ kb}$

り、直線的に温度変化する形を仮定する。 a 、 b はそれぞれ定数、第3項は内部自由度と応力の相互作用をあらわす項、 g_{11} 、 g_{12} はその係数、第4項以降は弾性エネルギー、 S_{ij} は弾性コンプライアンスである。また応力は通常の略記にならって、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6 = \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{31}, \sigma_{12}$ とした。この自由エネルギーから得られる物理量は以下のようなものである。

i) 転移点 T_c の応力変化

$$T_c = T_0 - \{g_{11}\sigma_3 + g_{12}(\sigma_1 + \sigma_2)\}/a \quad (9)$$

したがって a 軸圧縮の温度変化は

$$dT_c/dp_1 = g_{12}/a \quad (10)$$

c 軸引張りの場合には

$$dT_c/d\sigma_3 = -g_{11}/a \quad (11)$$

であり、静水圧 p による変化は

$$dT_c/dp = (g_{11} + 2g_{12})/a \quad (12)$$

となる

ii) 低温相におけるひずみ e_i と応力 σ_i との関係

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a g_{12} (T_0 - T)/2b \\ -a g_{12} (T_0 - T)/2b \\ -a g_{11} (T_0 - T)/2b \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g_{12}^2/2b + S_{11} & g_{12}^2/2b + S_{12} \\ g_{12}^2/2b + S_{12} & g_{12}^2/2b + S_{11} \\ g_{12} g_{12}/2b + S_{12} & g_{11} g_{12}/2b + S_{12} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (13)$$

ここに S_{11} 、 S_{12} 、 S_{44} は立方晶系の弾性コンプライ

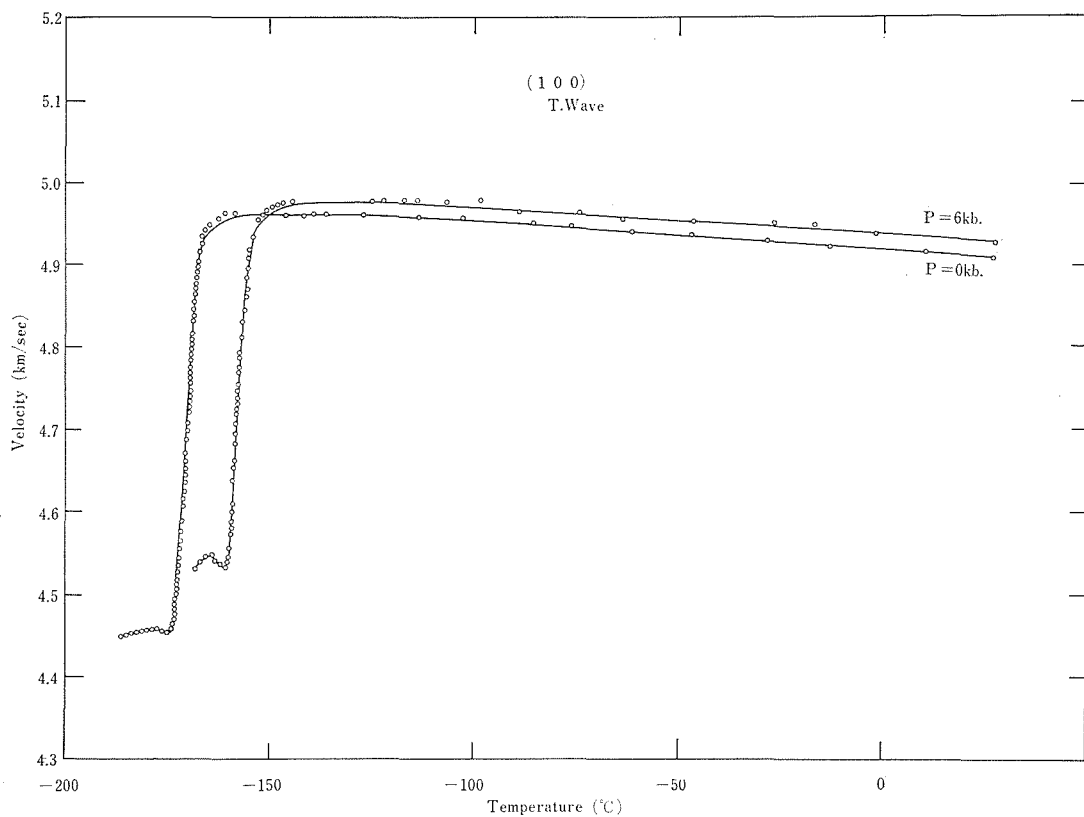


図12 SrTiO₃(110)の方向縦波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6 \text{ kb}$

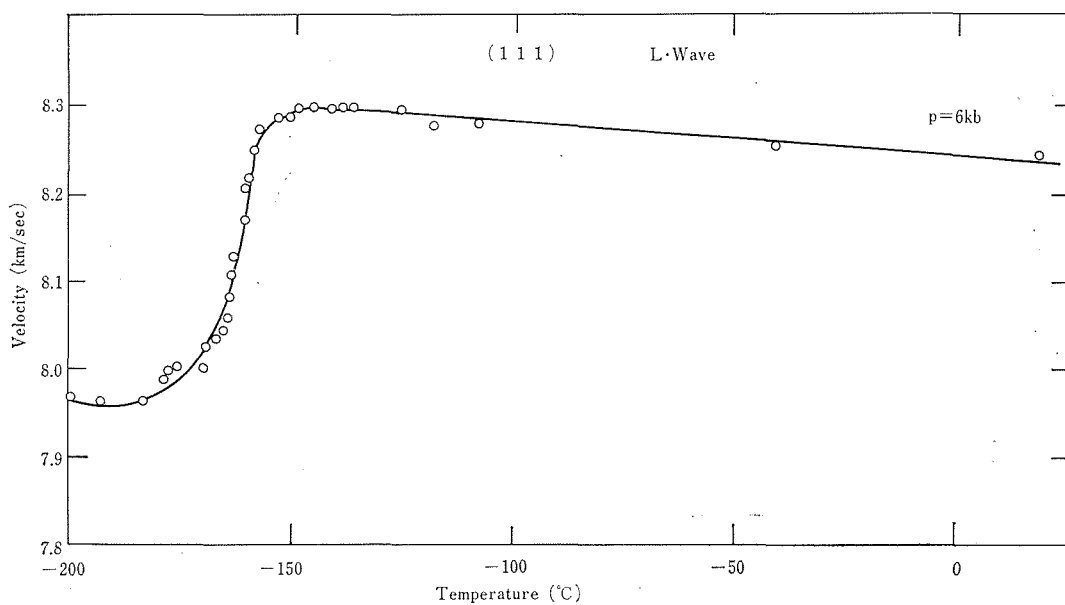
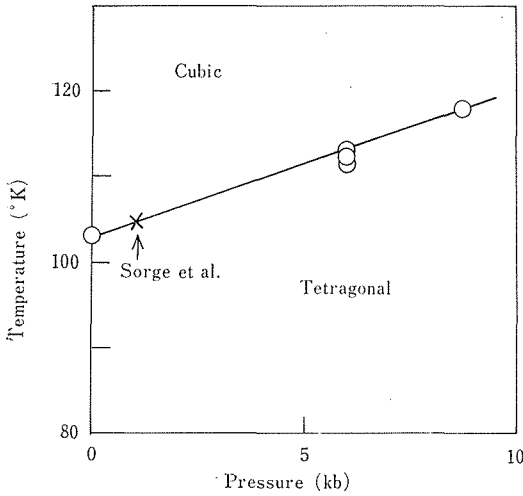
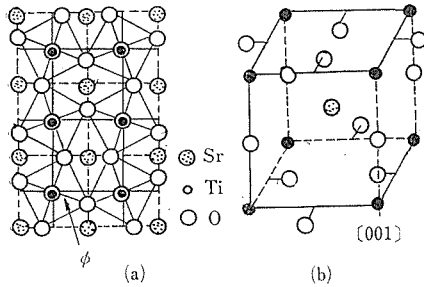


図13 SrTiO₃(111)の方向縦波の温度変化, $p = 6 \text{ kb}$

図14 SrTiO₃の転移点の圧力変化図15 SrTiO₃の相変態

アンスである。右辺第一項は a 軸の縮み $\Delta l_a/l$, c 軸の伸び $\Delta l_c/l$ をあらわす。なお l は単位胞の格子常数 3.90\AA である。

iii) 低温相における回転角 ϕ

$$\phi^2 = \frac{a}{b} (T_c - T) \quad (14)$$

iv) 低温相における光学モードの角周波数 ω

$$\omega^2 = 8a (T_c - T) / Ml^2$$

ここに M は単位胞中の回転に寄与する酸素イオンの密度, 0.895g/cm^3 。

v) 低温相における熱膨張の増加 $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = a (g_{11} + 2g_{12}) / 2b \quad (15)$$

vi) 低温相における圧縮率の増加

$$\Delta\kappa = (g_{11} + 2g_{12})^2 / 2b \quad (16)$$

vii) 転移の際の比熱のトビ Δc

$$\Delta c = a^2 T_c / 2b \quad (17)$$

低温相における未知のパラメーターは a , b , g_{11} , g_{12} の4コであり, これを求めるための実験値としては, 転移点の圧力変化 1.8°K/kbar ,

Fosshiem と Berre の得た一軸性応力による転位温度の変化 4.6°K/kbar ⁹⁾, Unoki と Sakudo の結果による内部パラメーターの温度変化⁶⁾

$$\phi^2 = 0.073 (T_0 - T) \text{ degree}^2 \quad (18)$$

および Alefeld の求めた格子常数の温度変化⁹⁾

$$(|\Delta l_a| + |\Delta l_c|) / l = 1.17 \times 10^{-5} (T_0 - T) \quad (19)$$

を用いた。その結果次のように値が得られた。

$$a = 0.09\text{kbar/deg}, \quad b = 4.05 \times 10^3\text{kbar},$$

$$g_{11} = -0.648, \quad g_{12} = 0.405$$

これらの値を使って求める物理量は次のごとくである (カッコの中は実測値)。光学モードの 77°K における角周波数, $4.22 \times 10^{13}/\text{sec}$ ($6.6 \times 10^{13}/\text{sec}$)。比熱のトビ, 0.093cal/mole deg (0.1cal/mole deg)。熱膨張のトビ $1.2 \times 10^{-6}/\text{deg}$ ($2.47 \times 10^{-6}/\text{deg}$)。一軸に張力を与えた場合の転移温度の上昇, $7.4^\circ/\text{kbar}$ ($18^\circ/\text{kbar}$)。

圧縮率のトビについてはデータがなかったが, 弾性波速度の実験から $3(S_{11} + 2S_{12})$ の関係で求めた。これで高温相については問題ないが, 低温相については説明を要するであろう。低温相は正方晶系であるが, 転移に際して単分域にならず, c 軸が x , y , z 方向をランダムに向いた多分域となる。したがって, 低温相の弾性波速度は正方晶系単分域の弾性波速度のある平均となり, 純粋な値をあらわしているわけではない。しかし上記多分域のため, 平均的に見ると立方晶系であり, 見かけの S_{11} , S_{12} を用いた $3(S_{11} + 2S_{12})$ は圧縮率をあらわす。このようにして転移点の上下で求めた実験値は下記のごとくである。

	高温相	低温相	差
0 kbar	$5.49 \times 10^{-4}/\text{kbar}$	6.02×10^{-4}	5.3×10^{-5}
6 kbar	5.44×10^{-4}	5.62×10^{-4}	1.8×10^{-5}

ただしここでまだ問題がある。それはここに求めた値の中に, 分域の境界部分の寄与が入っており, それが分離できないということである。圧縮率のトビの計算値は $3.2 \times 10^{-6}/\text{kbar}$ であり, 上記の実測値より一桁小さい値であった。この不一致が何によるのか, また非常に大きな圧力変化が何故あるのか, 今のところ明らかではない。あるいは常圧の大きな $\Delta\kappa$ の値には分域の影響が強く含まれているのかもしれない。なお, 分域の影響は比熱, 熱膨張にもおよんでいるはずであ

る。

転移温度の圧力変化は 8 kbar までは直線的であり、いまのところ、式(8)の第3項以外に内部自由度と応力の相互作用をあらわす他の項をつけ加える必要がない。もし圧縮率のトビ $\Delta\kappa$ が本当に圧力変化しているとすれば、相互作用をあらわす高次項を考慮する必要もあろうが、それは今後の問題である。

なお、転移温度 T_c は酸素の正八面体の回転が熱振動によって解ける温度であり、したがってそのような微小歪の強さをあらわす。ゆえに、一応 8 kbar までは T_c は直線的に上昇したけれども、さらに高圧下では勾配は次第にゆるやかになるはずである。

5.4 KMnF_3 の構造的相転移

前述の酸素の正八面体が $[110]$ を軸として回転する場合の相変態が KMnF_3 の結晶転移である。このときギブスの自由エネルギーは立方晶系の二つの既約表現の基底 ξ, η によって次のようにあらわされる¹⁰⁾。

$$\begin{aligned}
 G = & \frac{a}{2}(T-T_0)\eta^2 + \frac{b}{4}\eta^4 + \frac{c}{2}\eta^2\xi + \frac{d}{2}\xi^2 \\
 & + A\eta^2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + B\eta^2(\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3) \\
 & + C\eta^2\sigma_6 - \frac{1}{2}S_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) \\
 & - S_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3) \\
 & - \frac{1}{2}S_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2)
 \end{aligned} \tag{20}$$

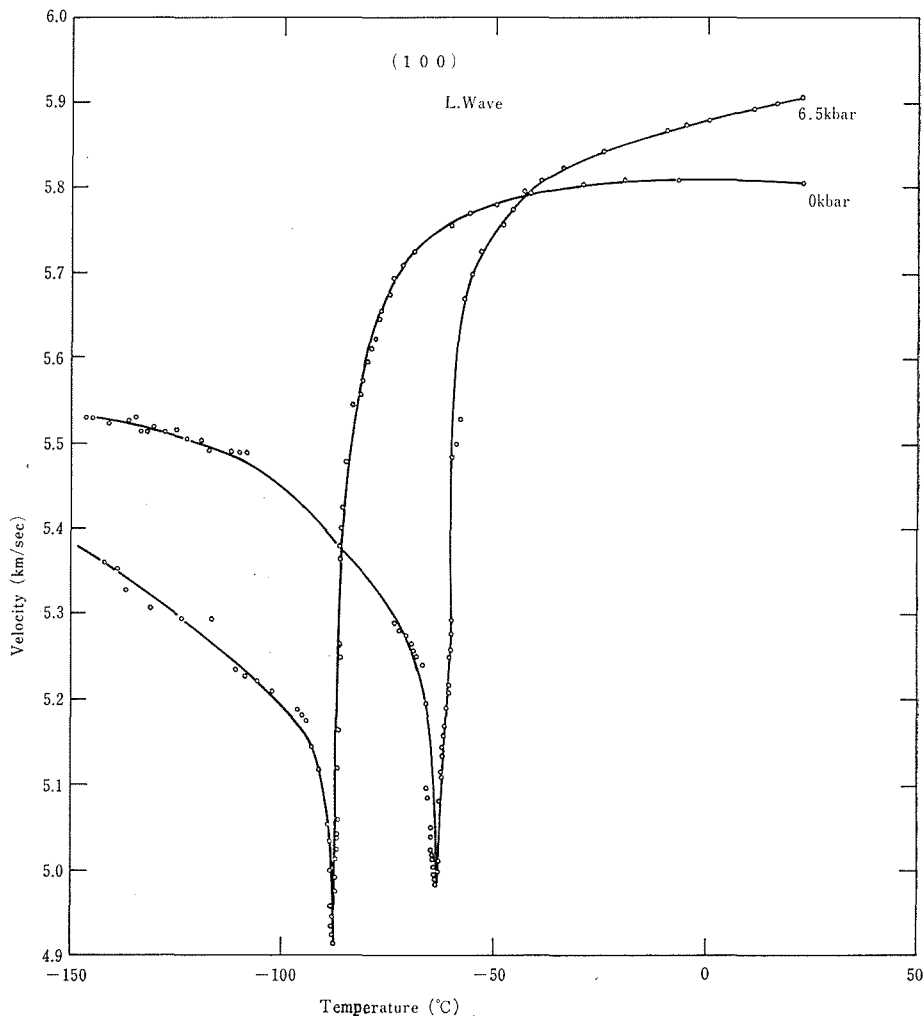


図16 KMnF_3 の(100)方向縦波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6.5 \text{ kb}$

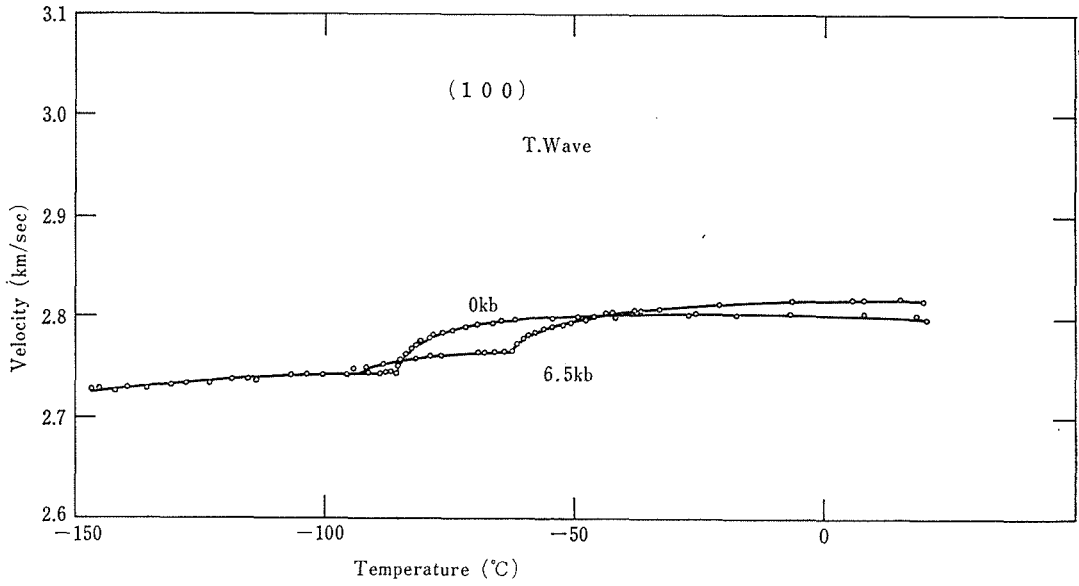


図17 KMnF_3 の(100)方向縦波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6.5 \text{ kb}$

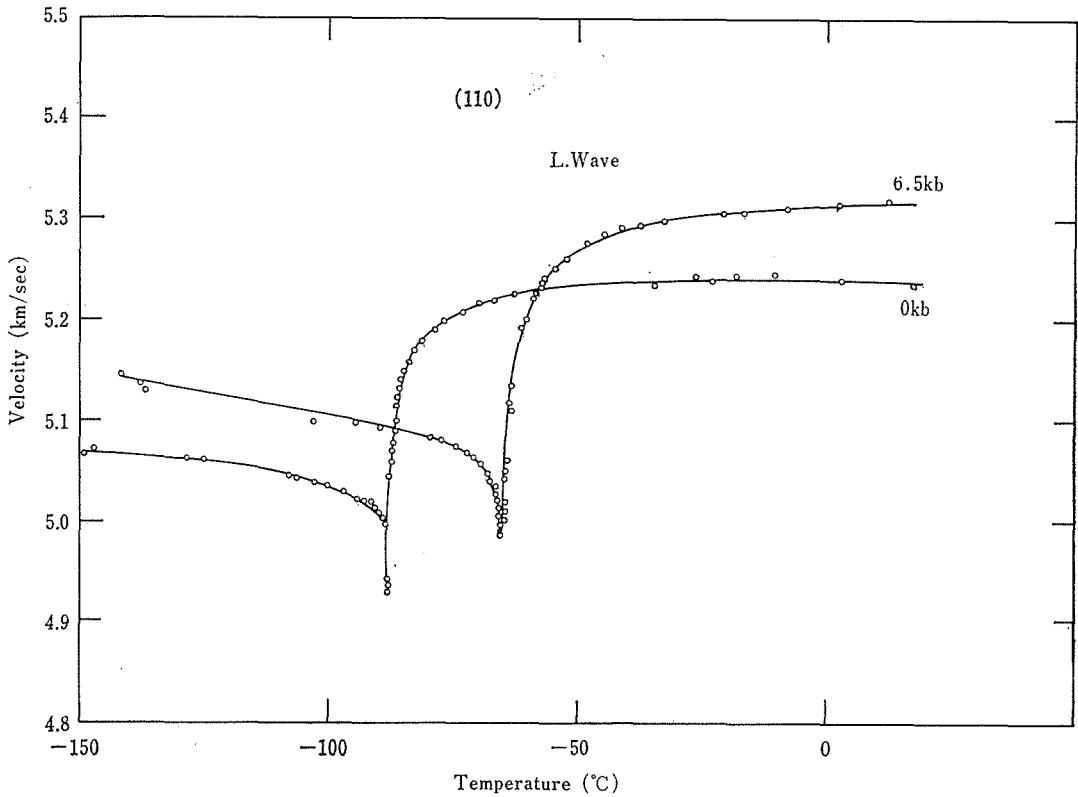


図18 KMnF_3 の(110)方向縦波の温度変化, $p = 0 \text{ kb}, 6.5 \text{ kb}$

この函数を使って転移温度の圧力効果はすでに予言されている¹⁰⁾.

$$dT_c/dp = 2.9 \text{ deg/kbar} \quad (21)$$

このことを確かめるために、ブリッジマン法で作成した単結晶を用いて弾性波測定を行なった。図16~18に示すように、SrTiO₃の場合と同じく転移点で弾性常数が急激に変化する。測定は6.5 kbar までなされ、転移点の圧力変化は予言とほぼ一致する3.5deg/kbar であった(図19)。この上昇率はSrTiO₃のときの予想と同様に、より高圧下で減少することが期待される。

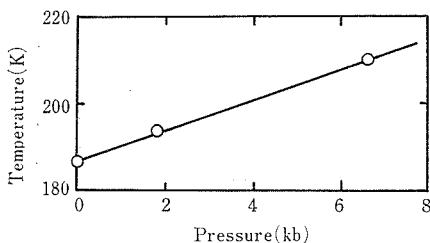


図19 KMnF₃の転移点の圧力変化

5.5 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃の散慢転移

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃においてはZn²⁺イオンとNb⁵⁺イオンとは同じ結晶格子点を無秩序に占め、常圧下では140°C付近で常誘電(高温立方晶系)——強誘電(低温菱面体系)の転移を行なうが、この際誘電率の温度変化は単結晶試料でも非常にゆるやかで散慢転移といわれている¹¹⁾。

このものの圧力変化を調べる興味は、散慢転移の単結晶について、今まで測定がなされていなかったことにある。多結晶ではBa(Ti, Sn)O₃についてなされ、高圧下で誘電率がより散慢型になったという報告がある。ところで前に述べたようにBaTiO₃の単結晶に関しては、高圧下で誘電率の温度変化はよりシャープになり、転移が1次から2次へ移行することが見られたけれども、多結晶の場合は全く逆によりブロードになることが示されている⁴⁾。したがって今の試料について高圧下で誘電率の温度変化がどちらの状態に移るかの興味が持たれたわけである。

単結晶試料は野村客員研究官より提供されたもので、PbOフラックスを用いて徐冷によって得られた。測定は1kHzおよび300kHzの誘電率によ

ってなされた。圧力は約25kbarまでである。

図20, 21に示すように、転移点の圧力変化は、-5.5deg/kbar であって、BaTiO₃など普通の強誘電転移とはほぼ同じ値である。また誘電率対温度曲線の半値幅は0, 5.4, 12.9, 22.8kbarにおいて、それぞれ、50, 73, 92, 138deg であって単調に増加している。これはZn²⁺, Nb⁵⁺イオンの無秩序を分布による電場の空間的な変動が圧力に直接影響されているためと思われる。

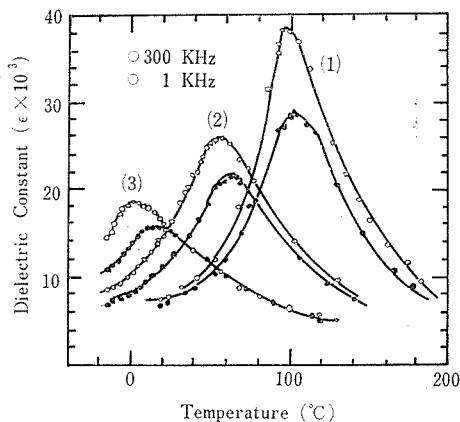


図20 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃の誘電率の温度変化
(1) $p = 5.4 \text{ kb}$, (2) $p = 12.9 \text{ kb}$, (3) $p = 22.8 \text{ kb}$

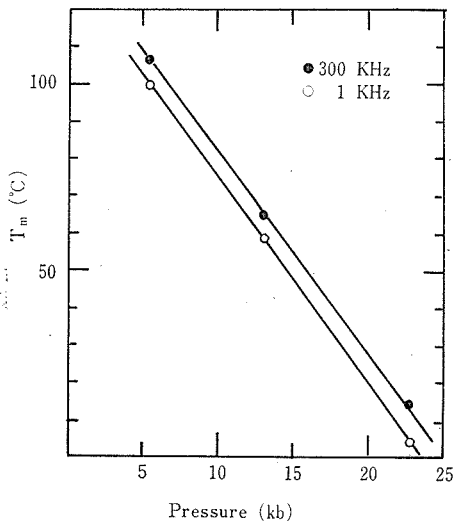


図21 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃の転移点の圧力変化

5.6 Pb(Zn, W)_{1/2}O₃の転移

この試料は2章で述べたように新たに高圧合成された試料で130°Cに誘電転移を示す。格子定数の測定より低温相では $c/a < 1$ で、高温相への転移

に際しては体積の減少を示す。したがって転移温度は圧力によって低下するはずである。

経験的には $c/a < 1$ の場合はまず反強誘電体であり、転移温度の圧力効果は正であるが、例外的に $\text{Pb}(\text{MgW})_{1/2}\text{O}_3$ は負の圧力効果を示す。しかも、その傾向は変則的であり、3 kbar から急速

にねてくる。そこで $\text{Pb}(\text{Zn, W})_{1/2}\text{O}_3$ でも同様な傾向が見られるか否かを調べるために実験が行われた。

25kbar までの誘電率測定 (周波数 300kHz) では転移温度は -4.5deg/kbar で単調に減少するのみであった(図22, 23)。

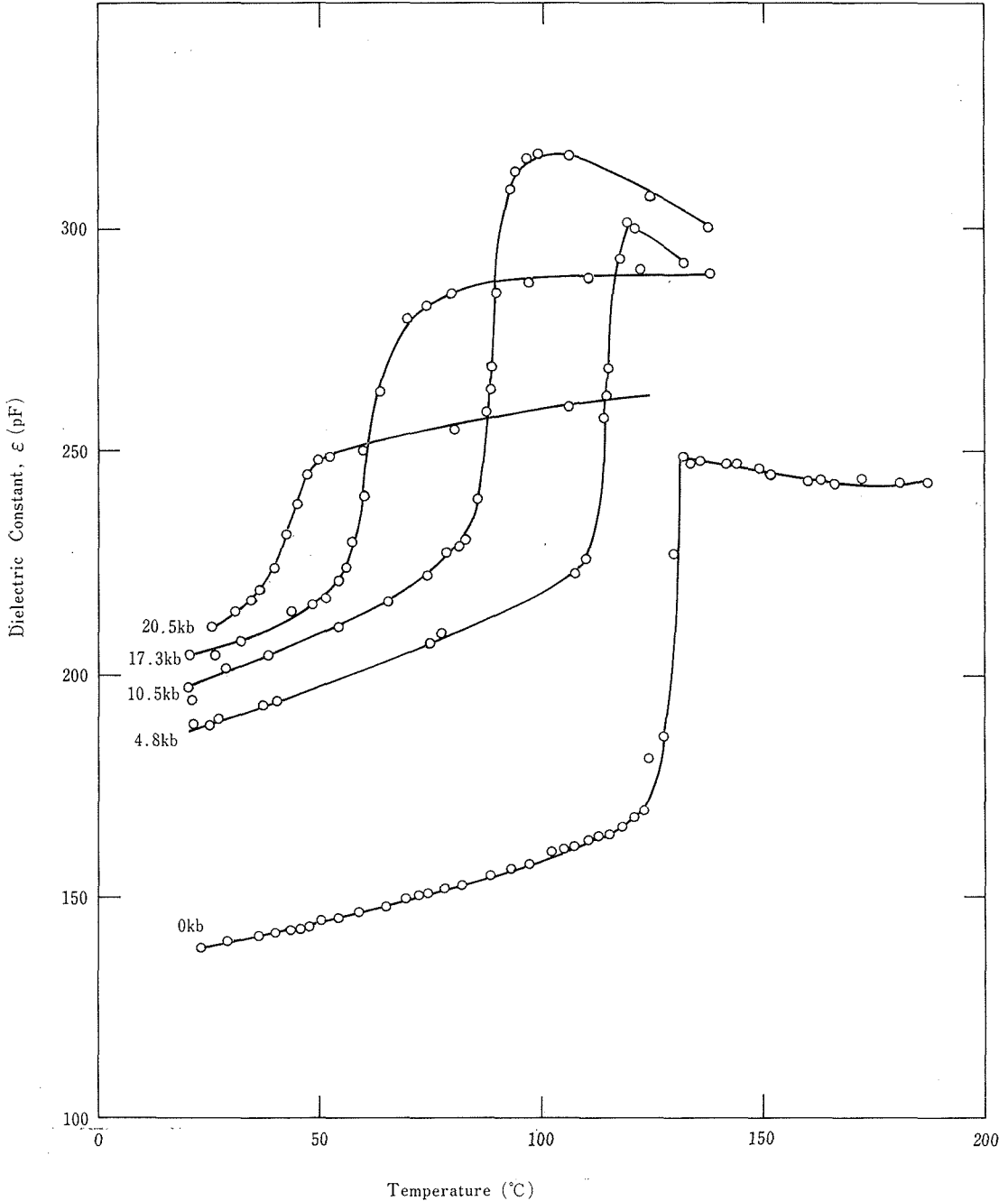


図22 $\text{Pb}(\text{ZnW})_{1/2}\text{O}_3$ の誘電率の温度変化

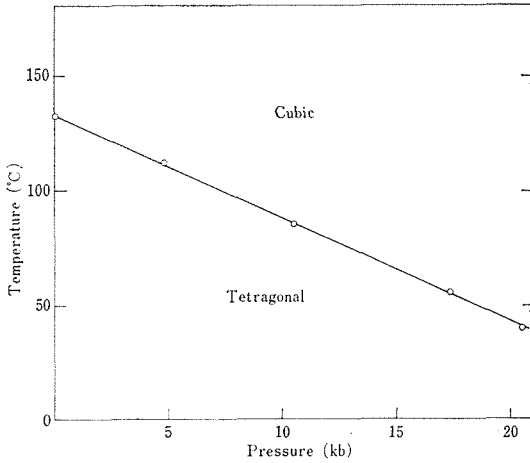


図23 Pb(MgW)_{1/2}O₃の転移点の圧力変化

5.7 (K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O₃の誘電分散

上記の化合物はKNbO₃, (KBi)_{1/2}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃の1:1の組成であり、単結晶試料について測定された結果では¹²⁾、常誘電体であるが常温以下の温度領域で異常に大きな誘電分散を示すことがわかっている。またBiをLaで置換するにつれ誘

電分散の特性が消失し、緩和時間の温度特性から求まる活性化エネルギーも減少するという結果が得られている。したがって、この機構として、6s電子を2個持つBi³⁺が分極し、何等かの安定位置の間を移ることが考えられる。鉛ペロブスカイトのPb²⁺もBi³⁺と同じ電子構造であるため、このような安定位置の間の移動の圧力依存性、例えば高圧下で移り易くなるかどうか、もし電子分極やイオン分極であるとすれば、高圧下でどのように変化するか、興味を持たれたのであった。

試料は単結晶で常圧で、上記の測定をしたものが、野村客員研究官から提供された。複素誘電率 $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ の実数部分 κ' (誘電率) および κ'' (誘電損失) の温度依存性が10kbar下で測定された。 κ'' の最大値は常圧の場合に比べて低温側に移動する(図24, 25)。複素誘電率 κ より緩和時間 τ を求めるのは式(3-8)による。図26のCole-Coleプロットより各温度につき τ が求められ、さらに

$$\tau = \tau_0 \exp(W_0/kT) \quad (22)$$

より活性化エネルギーが10kbarで0.38 eVと得

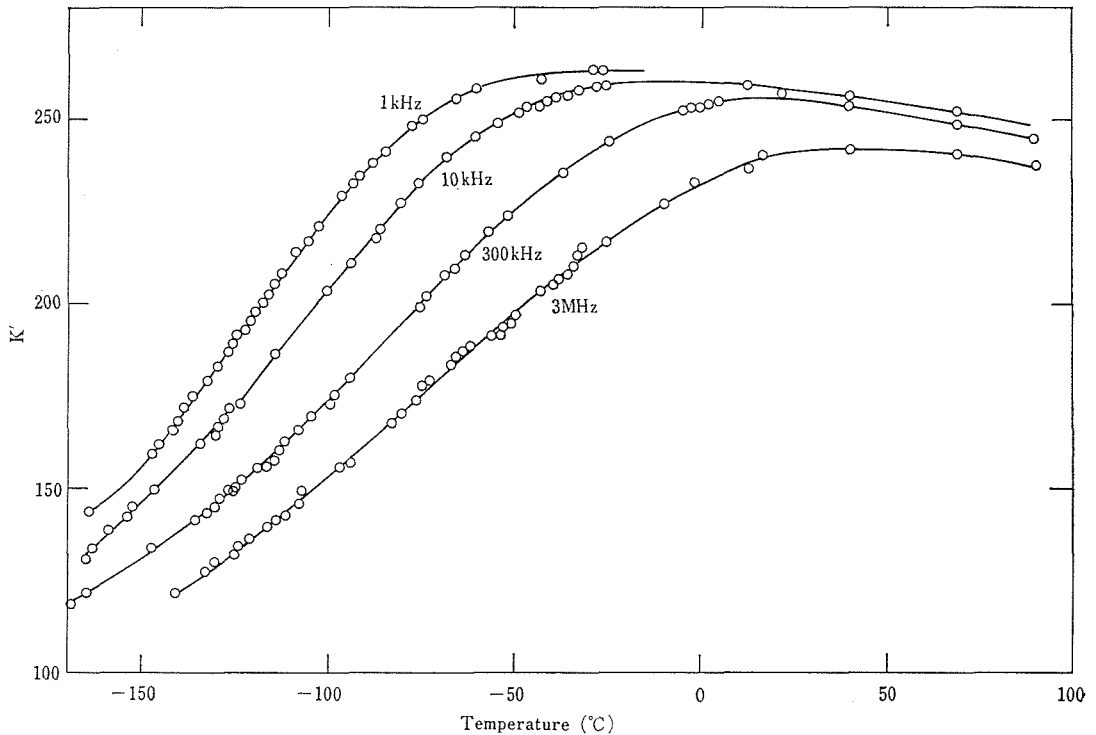


図24 (K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O₃の誘電率の温度変化, $p = 10\text{kbar}$

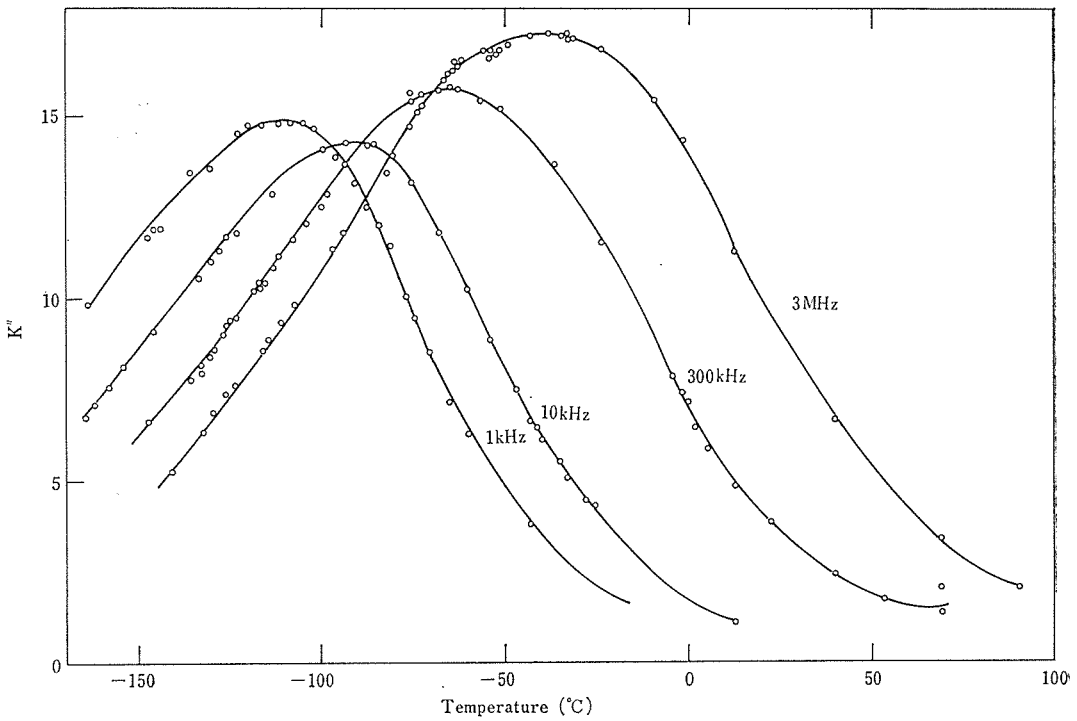


図25 $(K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O_3$ の誘電損失の温度変化, $p = 10\text{kbar}$

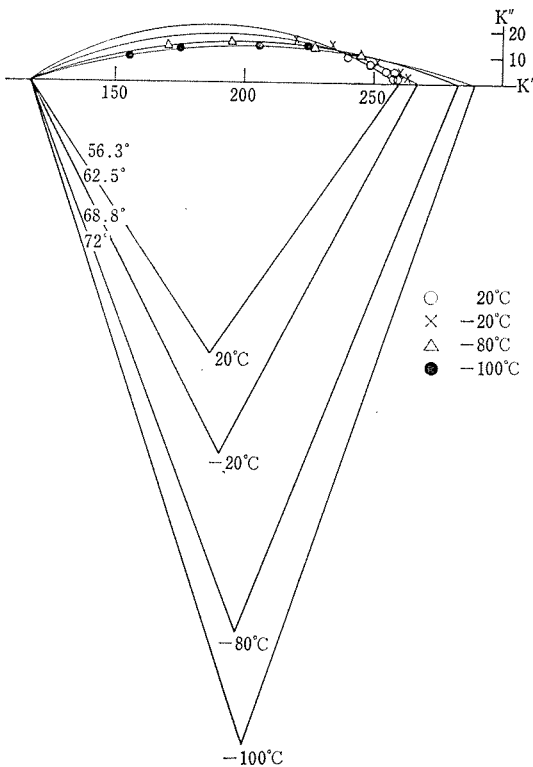


図26 $(K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O_3$ の複素誘電率の Cole-Cole Plot, $p = 10\text{kbar}$

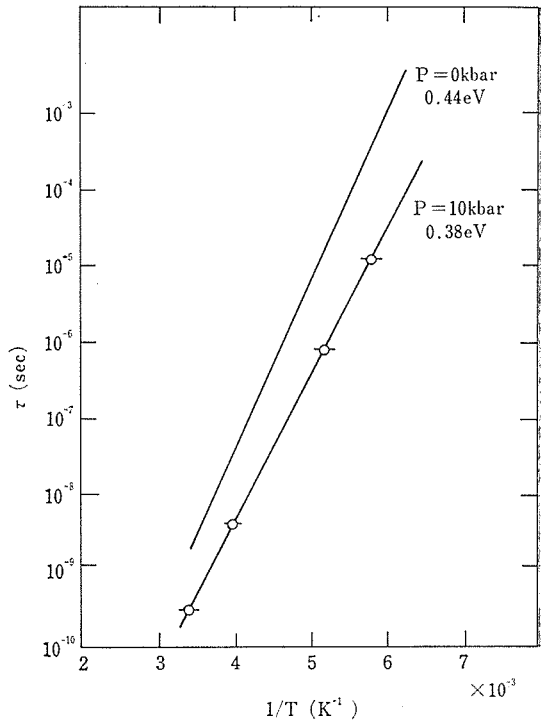


図27 $(K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O_3$ の緩和時間の 温度変化

られた(図27). 常圧の値は 0.44eV であるから¹²⁾, 安定位置の間の移動は圧力下でより容易になったといえよう.

発表文献

1. Pressure Dependence of Transition Temperatures and Electrostrictions in Perovskite BaTiO_3 , S. Minomura, M. Tanaka, B. Okai and H. Nagasaki. J. Phys. Soc. Japan 28 Suppl. (1970), 404.
2. The Effect of Pressure on the Transition of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, J. Yoshimoto, B. Okai and S. Nomura, J. Phys. Soc. Japan, 31 (1971), 307.
3. Pressure Dependence of Cubic-Tetragonal Transition Temperature of KMnF_3 , B. Okai and J. Yoshimoto, J. Phys. Soc. Japan, 34 (1973) 837.
4. Pressure Dependence of Cubic-Tetragonal Transition Temperature of SrTiO_3 , B. Okai and J. Yoshimoto, (to be submitted to J. Phys. Soc. Japan).
5. Dielectric Relaxation of $(\text{K}_{3/4}\text{Bi}_{1/4})(\text{Zn}_{1/6}\text{Nb}_{5/6})\text{O}_3$ at High Pressures. B. Okai, J. Yoshimoto and S. Nomura, (to be submitted to Japan. J. Appl. Phys.).
6. Pressure Dependence of Transition Temperature of $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{W})_{1/2}\text{O}_3$. B. Okai, J. Yoshimoto and T. Fujita, (to be submitted to Japan. J. Appl. Phys.).

参考文献

- 1) A.K. Goswami, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1037.
- 2) F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals (Macmillan, NewYork) (1962).
- 3) G. Shirane and A. Takeda, J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 1.
- 4) G.A. Samara, Phys. Rev. 151 (1966) 378.
- 5) G. Sorge, G. Schmidt, E. Hegenbarth and Ch. Frenzel, Phys. sta. sol. 37 (1970) K 17.
- 6) K. Fossheim and B. Berre, Phys. Rev. B5 (1972) 3292.
- 7) H. Unoki and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 546.
- 8) H. Unoki and T. Sakudo, Phys. Letters 32A (1970) 368.
- 9) B. Alefeld, Z. Phys. 222 (1969) 155.
- 10) L.M. Reshchikova, V.I. Zinenko and K.S. Aleksandrov, Sov. Phys.-Solid State 11 (1970) 2893.
- 11) Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 1278.
- 12) S. Nomura and F. Kojima, Japan. J. appl. Phys. 12 (1973) 205.

6. その他のペロブスカイトに関する研究

6.1 ペロブスカイト型化合物を中心とした結晶化学的研究とその高压合成への適用

ペロブスカイト型化合物 ABX_3 が安定に存在し得る結晶化学的条件は、Goldschmidt¹⁾ によってトレランス係数 t^* を用いて与えられた。ペロブスカイト構造が安定に存在する範囲は $0.7 < t \leq 1.0$ と一般にいられている。

種々の ABX_3 型ペロブスカイトの存在領域とトレランス係数の関係は、図1に示される。トレ

ランス係数の要請はあくまで一つの条件であって、図1でも明らかなように、ペロブスカイトの種類、Aイオンの相対的大きさなどで変化がある。

ペロブスカイト型化合物の高压合成は、図1で示された存在領域を拡張することの一つの意義がある。このようにトレランス係数のとり得る範囲を拡張した場合、ある物質がペロブスカイト構造であり得るかどうかは一義的に決定できない。

Reid-Ringwood²⁾ はこの種の問題を高压合成と結晶化学的立場から論じた。典型的な物質は $CaSiO_3$ と Fe_2O_3 である。いずれも図1の領域

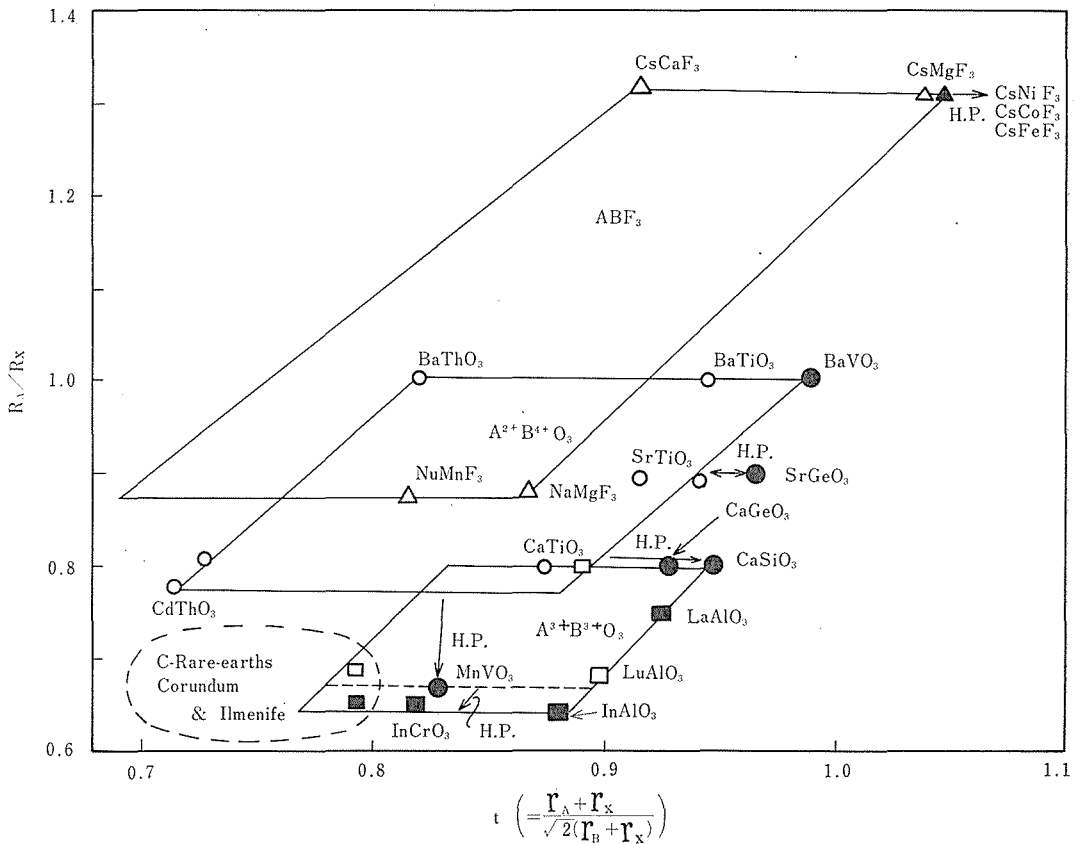


図1

* ただし $t = \{r_{(A)} + r_{(X)}\} / \sqrt{2} \{r_{(B)} + r_{(X)}\}$, ここで r_A, r_B, r_X はおのおのA, B, Xイオンの半径

から大きくはずれるが、超高压下でこれらがペロブスカイト構造に転移する可能性がある。この点

をさらに確実に予測するため、彼らは種々の化合物における格子容積とそれらを構成するカチオンの6面体配位距離の平均値 (averaged octahedral bond length) との相関関係に基礎を置いた。結晶構造はわからないが、衝撃法実験などで、高圧相の密度は実測される場合が多くある。それゆえ、高圧相の密度すなわち格子容積の値がなんらかの関係によってペロブスカイト型化合物として矛盾のないものであるかどうか検証することは可能である。Reid-Ringwood のペロブスカイト構造における、格子容積と平均結合距離の関係は残念ながらバラツキが多く推定の確実性が低い。本研究では別の立場、すなわち、一般には剛体球が積重なった状況を種々の状態に応じて補正するモデルによって種々の化合物の格子容積を計算し、高圧合成の問題に適用した。

6.1.1 ペロブスカイト構造におけるイオン半径と格子容積の関係

ペロブスカイト構造において、各イオンがまったく剛体球から構成されているという仮定が成立するならば、格子容積の立方根 $V^{1/3}$ はほぼ

$$V^{1/3} = 2 \{ r(B) + r(X) \} \quad (1)$$

で与えられる。ところがこのようにして求めた格子容積は実測値とは大きなへだたりがある。

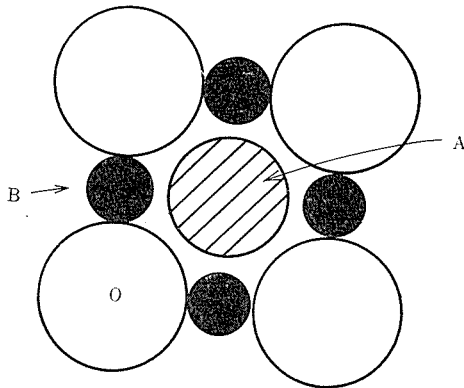


図2 ABO₃ 型ペロブスカイトの2次元モデル

式(1)の関係は、2次的にみると、図2のAイオンの入るべき位置にどのような大きさのもの(ただしトレランス係数が通常1より小さい条件の下で)がきても全体の大きさに影響を受けないということを意味している。ここでは、この仮定をのぞいて、B-O-B結合の距離はAイオンの相

対的大きさによって影響を受け、Aイオンが相対的に小さくなると、BとOのかさなりがより著しくなるというモデルから出発している。

事実、典型的な ABO₃ 型化合物 (A=Ba, Pb, Sr, Ca, Cd, B=Zr, Hf, Sn, Ti) における $V^{1/3}$ と S-1 (ただし S はトレランス係数の逆数) の関係はこのことを支持している。(図3)このことを基礎にして、一般的に ABX₃ 型ペロブスカイトの格子容積は

$$V^{1/3} = 2 \{ m r(B) + n r(X) \} - d (S - 1) \quad (2)$$

と表わせることが導けた、

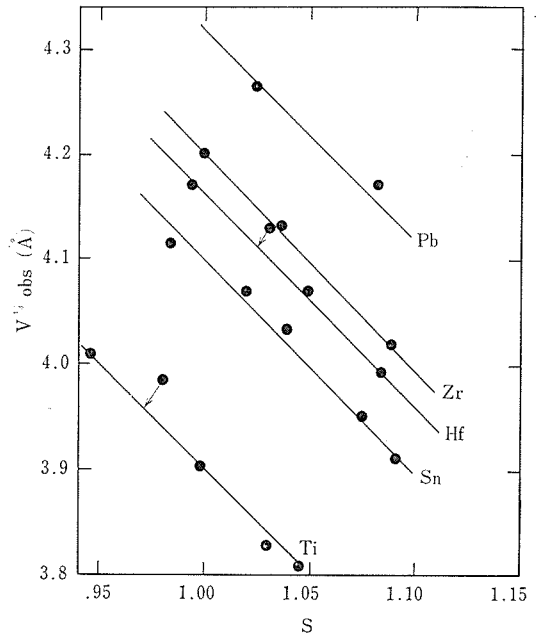


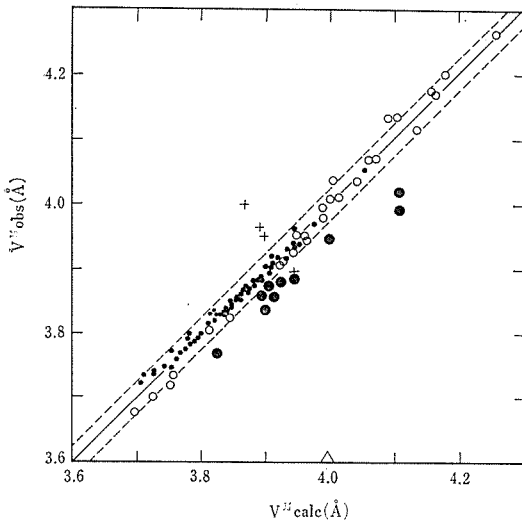
図3 ABO₃ ペロブスカイトにおける $V^{1/3}$ -S の関係

ABO₃ 型ペロブスカイトでは式(2)の関係は具体的には

$$V^{1/3} = 2.37r(B) + 2.47 - 2.00(S-1) \quad (3)$$

ただし $r(O) = 1.40 \text{ \AA}$ として与えられる。

図4はこのようにして求めた ABO₃ 型ペロブスカイト化合物の格子容積の計算値と実測値の比較である。計算値は Pb²⁺, Bi³⁺ のような特別な不対電子を持つイオンを含むペロブスカイト以外はきわめて良好である。

図4 ABO₃ 型ペロブスカイトの格子容積

この関係は単に格子容積の計算のみならず、逆に既知のペロブスカイト構造を構成するイオンの半径を求めるためにも有効な手段となるなど種々の応用が考えられる。ここでは前に述べた Fe₂O₃ などの高圧相の問題にふれるにとどめる。

表1 MgSiO₃, Fe₂O₃, CaSiO₃ の予想される高圧相の格子容積と衝撃波による実測値

物質	V (Ilmenite)	V (perovskite)	V _{obs} (Shock-wave)
MgSiO ₃	45.57 Å ³	40.7 Å ³	45.0 Å ³
Fe ₂ O ₃	44.8	44.7*	44.5
CaSiO ₃	—	47.4	47

* Fe³⁺(HS)Fe³⁺(LS)O₃ としての計算値

表1は衝撃法などで測定された MgSiO₃, Fe₂O₃, CaSiO₃ の高圧相の常圧での格子容積と、各構造の格子容積の計算値の比較である。この結果から、MgSiO₃ (パイロキシン) は高圧でもペロブスカイトへは転移せず、イルメナイト構造をとると予想される。また Fe₂O₃ は Fe³⁺ の一部が高スピン状態から低スピン状態に変わり、イルメナイトのままかあるいはペロブスカイトに転移する。CaSiO₃ (疑ワラストナイト) はおそらくペロブスカイトに転移するであろうといったことが推定される。

6.1.2 種々の構造における格子容積とイオン半径の関係

格子容積の計算法をさらに発展させるため次のような単純な仮定から出発した。『一般に、AX, AX₂, AX₃ など単純なイオン性化合物では、A-X結合距離 R は格子定数と直線関係にある。』というのがこの仮定である。

ここで構造中に種々の異なった R が存在する場合、適当な選択が必要である。図5はルチル構造の (110) 断面を描いたもので、A-X結合は R,

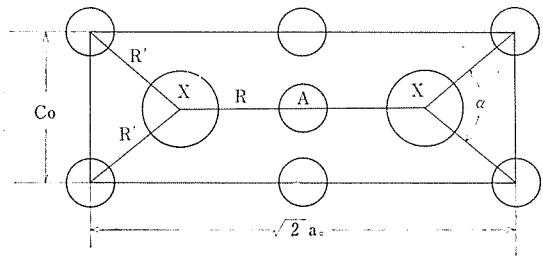


図5 ルチルの (110) 断面

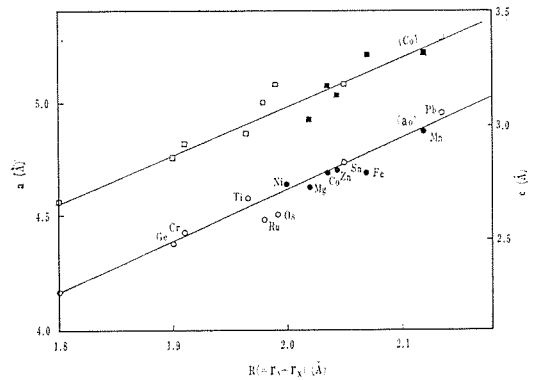


図6 ルチル型化合物の格子定数とイオン半径和の関係 (図中の原子名はAイオンを表わす)

R' の2種がある、詳細は略するが、この場合 R に基礎を置くことが合理的である。図6は $R = r_A + r_X$ とした場合の格子定数 a_0 , c_0 と R の関係である。図7は上に基づいた格子容積と R (この場合は A と X のイオン半径和) の関係すなわち

$$V = 10.87 R^3 - 5.09 R^2 - 0.07 R - 0.03 (\text{Å}^3) \quad (4)$$

と実測値の比較である。この一致はきわめて良好なことは図7からも確認できる。

表2はこのような手法で求めた種々の酸化物を中心とした格子容積とイオン半径との関係である。

表2 単純な化合物の格子容積とイオン半径和の関係式

構造	化合物	関係式
NaCl	AO	$V^{1/3}=2.10 R-0.25$
	AF	$V^{1/3}=2.10 R-0.31$
CaF ₂	AO ₂	$V^{1/3}=2.20 R+0.23$
	AF ₂	$V^{1/3}=2.20 R+0.15$
TiO ₂	AO ₂ , AF ₂	$V=10.87R^3-5.09R^2-0.07R-0.03$
コランダム	M ₂ O ₃	$V=\frac{1}{4\sqrt{3}}(2.9R-0.81)^2(5.5R-2.51)$
ペロブスカイト	ABO ₃	$V^{1/3}=2.15r_B+2.72-1.40(S-1)$
C-Rare-earths	M ₂ O ₃	$V=1/16(4.75R-0.20)^3$

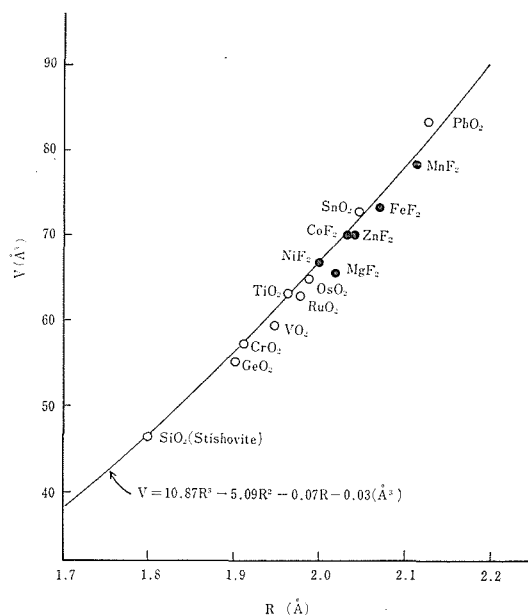


図7 ルチル型化合物の格子容積とイオン半径和の関係

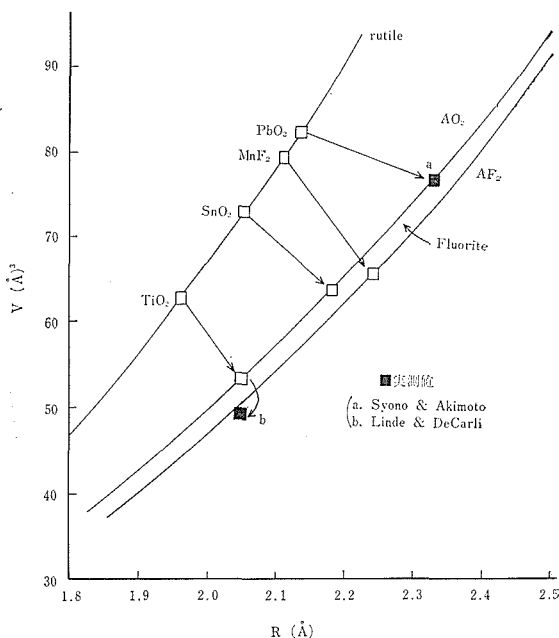


図8 ルチル→螢石型転位ともなう格子容積変化図

高圧合成の問題にこのような結果が適用できる場面はいくつか考えられるが、一、二例を挙げるにとどめる。

図8は、ルチル構造とホタル石構造における $V-R$ 関係を比較したもので、このうち PbO_2 についてはルチル型からホタル石型に高圧転移することが確かめられている。他は衝撃法実験から求められた格子容積とホタル石構造の $V-R$ 曲線との比較によってこの転移の可能性を示すものである。図8中矢印で示す MnF_2 、 SnO_2 、 TiO_2 などにおけるホタル石型への転移はこの順に体積変化

が大きくなって起こるのであろうことが推定される。 TiO_2 で実測された250 kbから始まる転移はこの結果からホタル石型へのそれであろう。これまで行なわれたこれらの物質についての高圧実験の結果から予想される転移圧と $r_{(y)}/r_{(x)}$ または、体積変化 ΔV の関係を示したのが図9である。このように格子容積の計算結果は、ある転移の起こる圧力をおおよそ推定することができる可能性があり、高圧転移の問題に今後適用できよう。

図10はNaCl型化合物の格子定数 a_0 と R の

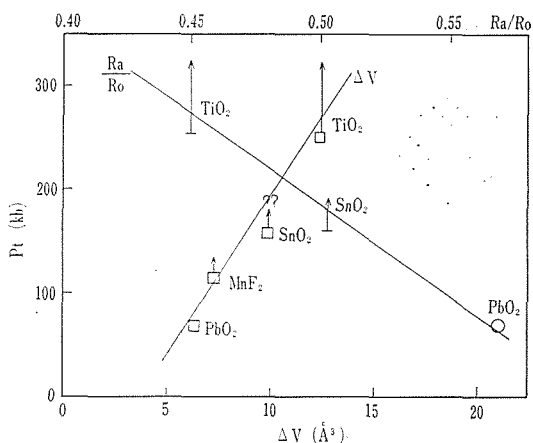


図9 ルチル→螢石転移ともなる容積変化 (ΔV) およびイオン半径比 R_A/R_O と転移圧の関係

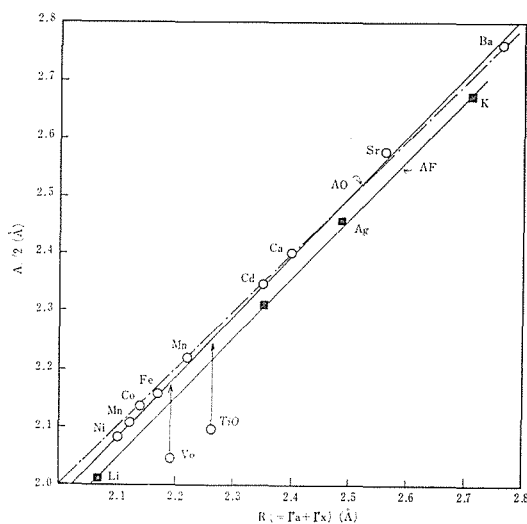


図10 NaCl 化合物における格子定数とイオン半径和の関係

----- 剛体球モデル

関係である。この場合、剛体球近似が相当適用できる。ただし、VO と TiO はこの関係から非常にはずれる。よく知られたように、ここでの TiO はむしろ $Ti_{0.85} \square_{0.15} O_{0.85} \square_{0.15}$ と表現すべきであって、カチオンとアニオンの欠陥をそれぞれ15%も含んだものである。Banus³⁾によれば、50kb 1,300°C、2時間の高圧処理によって密度は少し増加し、格子定数 a_0 は 4,184 から 4,200 へと増加した。これは全体的にみて欠陥量が 28% から 23.2%へ減少したことを意味している。この結果をさらに外そうすると超高圧で処理した TiO は

完全に欠陥が消失し、格子定数 4.4\AA 程度のいわば格子がふくらんだ、化学量論的な TiO が合成し得るはずである。この推定は図10の格子定数と R の関係からも支持される。このように、イオン半径に基づいた格子容積の計算は種々の高圧合成の問題において一つの道しるべを与えるものとなる。

発表文献

O. Fukunaga and T. Fujita, The Relation between Ionic Radii and Cell Volume in the Perovskite Compounds, Solid State Chemistry. (in Press)

6.2 パイロクロア系 $Pb(Ti_x \cdot Sn_{1-x})O_3$ とそのペロブスカイト系への熱転移

$PbSnO_3$ はそのトレランス係数が、ペロブスカイト化合物として安定に存在する領域にあるにもかかわらず、常圧ではペロブスカイト型に限らず、いかなる単一相も合成されていない。本報告は、新しいパイロクロア系 $Pb(Ti_x \cdot Sn_{1-x})O_3$ についての基礎的研究である。新しいパイロクロア系はその Ti 含量によっても異なるが大略 600°C でペロブスカイト系に熱転移する。従来、固相転移について受入れられている一般の見解は、その核生成、核成長が高いエネルギー位置か、熱振動下で比較的に高いエネルギーを獲得した格子位置に優先的に起こるということである。残念ながら、現在まで、このような考え方を保証するような実験データは見当たらないように思われる。この項ではこのような考え方の実験的な理解といった立場から、上記熱転移を概観する。

6.2.1 パイロクロア系 $Pb(Sn_{1-x} \cdot Ti_x)O_3$ の湿式合成法

$Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$ 結晶を 5N・NaOH 水溶液に溶解後、これを 3N-HNO₃ 水溶液にて中和する。この中性溶液に所定モル比の $SnCl_4/TiCl_4$ 水

溶液を急速に添加すると、最初白色の沈澱を生ずるが、これは間もなく黄白色沈澱に変化する。沈澱に吸着した Na^{1+} , Pb^{2+} を洗滌し、 130°C で乾燥する。 $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ のモル比を変えて30種類の黄白色沈澱を得た。

6.2.2 $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\cdot\text{Ti}_x)\text{O}_3$ としての特長づけ

X線回折による実験結果では、どのような $\text{TiCl}_4/\text{SnCl}_4$ 比において湿式合成した試料でもパイロクロア単一相を示す。ただ、 TiCl_4 含量が極端に多い場合はX線の非晶体を与える。

$x = \text{TiCl}_4 / (\text{SnCl}_4 + \text{TiCl}_4) = 0.4$ (一例)

の試料についての T.G. の結果では約 330°C で吸着水の離脱が完了し、それ以後 Pb もしくは PbO の蒸発の生起温度、 900°C までほとんど重量変化が認められない。ただ、Fullscale: 2mg, 試料量: 0.07291g の条件下での micro. T.G. の結果では吸着水の脱水後きわめて微量の重量減少がおこり、これは約 660°C まで緩慢に進行した。 x の値が 0.45 以下の場合、D.T.A. 図形は吸着水の離脱による吸熱ピークのみを与えたが、 $x > 0.45$ では、この他に、約 550°C に発熱ピークが認められ、その強度は x の増加とともに増加する。これと併行して、 $x > 0.45$ 試料では、 x の増加とともにX線回折図形の非晶質部分が増大し、 x が十分大きければすべて非晶体となる。この事実は、 $x > 0.45$ 試料では非晶質部分が多少なけれ存在し、その結晶化の発熱が D.T.A 図形は現われたものと理解すべきである。この非晶質物質は恐らく $\text{Pb}_{1-x'}(\text{Sn}_{1-x'}\cdot\text{Ti}_x)\text{O}_{3-x'}$ のような相成をもつものと思われるが、この項ではこれ以上触れない。 $x < 0.45$ 以下の試料、例えば $x = 0.4$ についての化学分析結果では $(\text{PbO})_{1.03} \cdot [(\text{Ti}_{0.4}$

$\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3]_{1.00}$ で、ほぼ定比のパイロクロアを予想させる。この化学分析の結果にもとづくと、可能な二つの化学式は、もし Pb^{2+} と Sn^{4+} , Ti^{4+} が本来の原子価をもつものとするれば次のものに限られる。すなわち、 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ と $\text{Pb}_2(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})_2[(\text{OH})_2\text{O}_3]$ である。T.G. の結果で示された 330°C から 660°C まで起こる僅少の減量が脱水によるものであるとすると、この量は、0.666% であって $\text{Pb}_2(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})_2[(\text{OH})_2\text{O}_3]$ から1分子 H_2O が離脱して $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ になる場合の計算減量 2.54% に比較して圧倒的に少ない。したがって、 660°C まで起こる微量の重量減少は、塩類の熱分解による金属酸化物の生成過程において広く認められる、痕跡の陰イオンガスの離脱に相当するのであろう。本実験の場合は Cl_2 および H_2O の離脱が、考えられるガス種である。

$\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 型のパイロクロアは標準型の $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型のパイロクロアに対して酸素空孔の存在を意味する。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型パイロクロア構造では BO_6 八面体の配置は複雑で、 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 鎖は $<110>$ 方向に沿ってジグザグに並んでいる。この構造ではAイオンと第7番目の酸素は構造の安定性に重要な寄与をしていないから、この第7番目の酸素が欠けて $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ もしくは PbSnO_3 のような化合物ができて別に不思議はない。以上の結果に基づいて、 x の値に対して生成する常温相を表3に一括して示した。また表4には、代表的試料としての PbSnO_3 および $\text{Pb}(\text{Sn}_{0.6}\cdot\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ に関するX線回折線の指数づけの結果で、この指数で決定される立方晶としての格子定数を同時に与えてある。明らかに、 $x < 0.45$ の単一相が立方

表3 湿式合成パイロクロアの常温相と高温相

$X = \frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Sn}}$ (Mol fraction)	Phases Present	
	As-formed specimen	Specimen fired at 900°C
$X < 0.35$	Pyro. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4 + \text{SnO}_2$ + Pero. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$
$0.35 \leq X < 0.45$	Pyro. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$	Pero. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$
$0.45 \leq X < 0.85$	Pyro. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ + Noncryst. - $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{3-y}$	Pero. - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ Pero. - $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{3-y}$
$X \geq 0.85$	Noncryst. - $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{3-y}$	Pero. - $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{3-y}$

表4 PbSnO₃, Pb(Ti_{0.4}·Sn_{0.6})O₃ の Powder data の指数付けと格子定数

PbSnO ₃				Pb(Ti _{0.4} ·Sn _{0.6})O ₃			
d(Å)	I/I ₀ (%)	hkl	a	d(Å)	I/I ₀ (%)	hkl	a
3.087	100	222	10.694	3.050	100	222	10.566
2.672	42	400	10.688	2.639	40	400	10.556
2.456	13	331	10.705	2.427	13	331	10.579
1.889	50	400	10.686	1.869	43	440	10.573
1.612	50	622	10.693	1.594	35	622	10.573
1.542	20	444	10.682	1.525	8	444	10.566
1.225	17	662	10.679	1.213	10	662	10.574
1.195	17	840	10.688	1.182	10	840	10.572

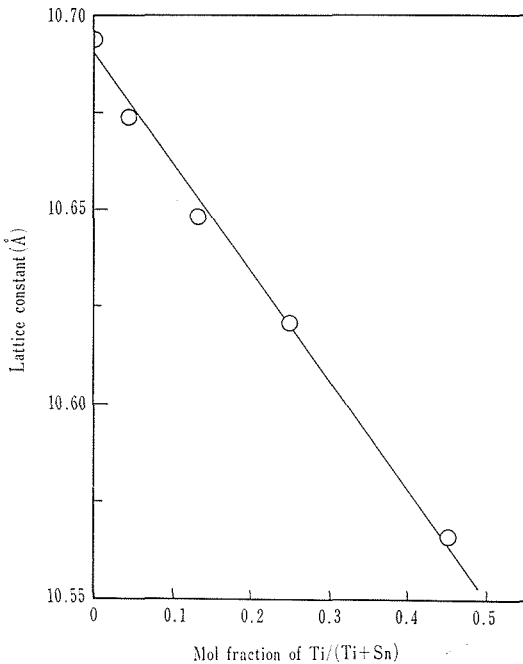
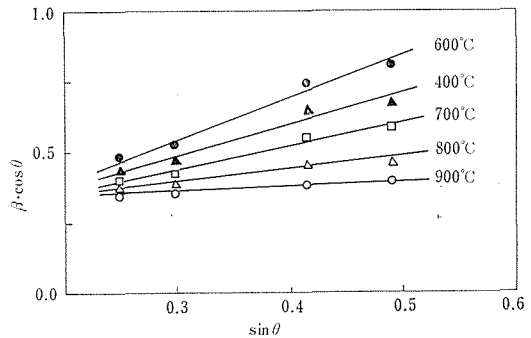
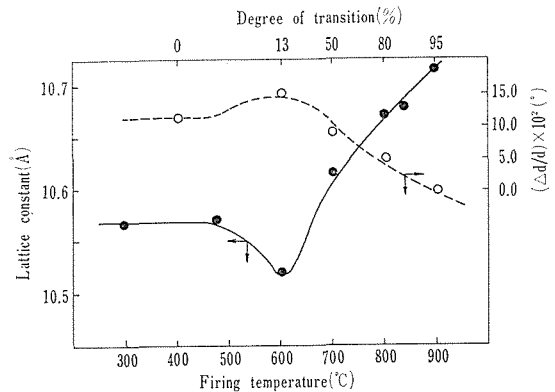


図11 格子定数~Xとの関係

晶とみなせることがわかる。xと格子定数aとの関係を図11に与えた。xを平均組成として考えても、その関係に特別の異常は見当たらないことが示されている。

6.2.3 パイロクロア- $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\cdot\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3$ のペロブスカイトへの熱転移

各xに対して、高温相(900°C)での相分析の結果を表1に示す、 PbSnO_3 は高温で Pb_2SnO_4 と SnO_2 に熱分解する。したがって PbO と SnO_2 とから高温固相反応によって PbSnO_3 を調製することは可能でないことが理解される。0.35 \leq x<0.45の範囲では、ほぼパイロクロア-単一

図12 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\cdot\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3$ の各焼成試料の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴図13 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\cdot\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3$ の転移過程での $\Delta d/d$, aの変化

相がペロブスカイト単一相に熱転移可能であることがわかる。この転移過程ではmicro T.G.によってもほとんど重量変化(一部、PbまたはPbOの蒸発がおこるが認め得ず、したがってパイロクロア- $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ としての表現が正しいことが間接的に証明される。

この転移過程を、パイロクロア-相についての

格子定数と格子面間隔変位, $\Delta d/d$ によって追跡した結果について述べる. 図 12 に各所定温度で焼成して得られる各試料の X 線回折線 ($\{222\}$ ~ $\{840\}$) の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の点綴結果を示す. これらの勾配から算定される結晶子の大きさからの寄与を除いた面間隔変位の値を, 転移の進行度との関係において図 13 に示す. 同時に格子定数の変化を与えた. この図から, 二つのパラメータ a , $\Delta d/d$ は転移過程で複雑に変化することが理解される. ここで, $\Delta d/d$ 増加が格子定数 a の減少に対応する事実は特に注目される.

以上の事実を説明する前に, $\Delta d/d$ がある値をもつ理由について考えてみる. $\Delta d/d$ がある値をもつための原因は, 一つには組成変動により, 一つには不均一ひずみの発生によっている. 従来, 機械的摩擦操作によって, 金属酸化合物の $\Delta d/d$ が, 増加する事実は, 一般的に知られているがこれは明らかに不均一ひずみの発生に基づいている. パイロクロア-の示す $\Delta d/d$ の値がこの場合でないことは明らかである. もう一つの可能性は $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\cdot\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3$ の場合, Sn と Ti とのイオン半径の違いによって多少の内部応力の発生を期待できそうであるが, 湿式合成過程でこのような内部応力が発生したとしても, 自由表面を通して簡単に拡散するであろう. したがって, $\Delta d/d$ の値は固溶体パイロクロア- $\text{Pb}(\text{Ti}_x\cdot\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ の Ti^{4+} と Sn^{4+} の局所的組成変動に基づくものと考えてよいだろう. このような考え方の, より厳密な考察は PbSnO_3 のそれとの比較によってなされるであろう(後述). このような組成変動は基本的には, Sn^{4+} のパイロクロア-構造中での clustering 傾向に基づくと考えられる. このことは Sn^{4+} -rich であるほどパイロクロア-構造として結晶化しやすい事実と関係している. なおこの組成変動のおこる領域について, 十分大きな限界サイズまで組成変動は顕著にはおこっていないと考えられる. それは, このような要求が単結晶, 微小領域を形成する条件となるからである. 結局, この項で考えられる, 微小領域内での組成変動はそれほど著しくない, そして各微小領域相互では, その組成の違いの顕著な, いわばある種の混合系としての理解が妥当と思える.

以上の考察に基づいて, 再度 図 13 の結果を見

直すと, 約 600°C 以上でおこる $\Delta d/d$ の減少は, Sn^{4+} -rich もしくは Ti^{4+} -rich な微小領域の欠損の結果として起こるべきである. この過程で同時に認められる格子定数の増加する事実から Ti^{4+} -rich 側の選択的欠損がおこるものと結論される(図11参照). このように, 格子定数の変化をも伴って $\Delta d/d$ の変化がおこる事実は, $\Delta d/d$ がある値をもつ理由が組成変動により, 不均一格子ひずみによらないことに対する決定的証明となる. 次に, 600°C 以下では $\Delta d/d$ の増加および a の減少している事実に対する可能な説明は, 次のようなものであろう. Ti^{4+} -rich であるほど非晶値になりやすい事実に基づき, $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\cdot\text{Sn}_{0.6})\text{O}_3$ に共存する僅少の非晶相は, 母体における Ti: Sn 比よりも多かれ少なかれ Ti^{4+} -rich 側にあるであろう. このような非晶質は 3.6 項で示したように 500°C 近傍で結晶化して, パイロクロア-になるとすれば, この相転移初期には $\Delta d/d$ の増大と格子定数の見掛け上の減少が同時におこるはずである. 以上, 当該転移が Ti^{4+} -rich 領域に選択的に起こる事実が推論される.

上記推論を決定づける前に, PbSnO_3 の Pb_2SnO_4 と SnO_2 への熱分解を同じ手法で取り扱うことはきわめて重要である. PbSnO_3 パイロクロア-相についての分解過程での $\Delta d/d$ と a の追跡結果を, 分解率との関係において 図 14 に示す. $\Delta d/d$ は熱分解過程を通してほとんど値をもたないし, また a は不変である事実はきわめて重要である. したがって固溶体パイロクロア- $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}$

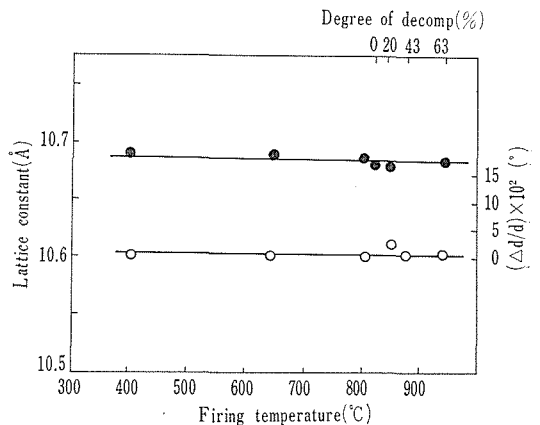


図 14 PbSnO_3 の熱分解過程の $\Delta d/d$ と a の追跡

$\text{-Sn}_{0.6}\text{O}_3$ もしくは $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{-Sn}_{1-x})\text{O}_3$ に特徴的な $\Delta d/d$ の転移過程での変化は組成変動の変化の結果であると結論づけられるし、また転移過程での Pb 原子のゆらぎなどの効果は $\Delta d/d$ の内容には含まれないものとみなすことができる。Pb 原子のゆらぎの効果はむしろ転移過程を通して増大するはずであって、今回の結果とは相容れないことに注目することも重要である。

発表文献

S. Shirasaki, K. Muramatsu and K. Takahashi: A New Pyrochlore System $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{-Sn}_{1-x})\text{O}_3$ and Its Transition to Perovskite One Bull Chem Soc. Jap. (in prep.)

6.3 (Ca, Mn)O 固溶体の CaMnO_3 ペロブスカイトへの酸化過程

最近急冷法によってガラスの組成領域を拡張し、その方法によって得られるガラスの興味ある物性を測定すべく、各種の試みが行なわれている。すでに述べたように PbO-TiO_2 系非晶体においては伝統的なガラスの作製すなわち急冷法以外でも非晶質状態はかなり安定に出現しうること例えば水溶液中のようにゆるい結合で分子が形成され、自由エネルギー最小となる規則的な結晶構造に移行するのに十分な拡散過程のエネルギーを得られない条件下で合成が行なわれるならば非晶質状態が出現することを明らかにした。ここでは (1) (Ca, Mn)O 固溶体の酸化過程で、高温で行なった場合と低温での場合とでは明らかに差があること、(2)低温酸化での中間過程で非晶質状態が出現すること、(3)固溶体の食塩型構造が非晶体化して行く過程の一つのパラメーターとして面間隔の相対的偏差 ($\Delta d/d$) を導入することなどを述べる。

試料の調整は CaCO_3 と MnCO_3 をモル比で 1 : 1 とし、HCl に溶解させた。次に Na_2CO_3 を過剰に加えて共沈させ、水洗を十分行なって Na を除き、乾燥した。これを $\text{H}_2/\text{Ar}=1/3$ (体積比) の雰囲気中で、 900°C 、2時間仮焼し、よく混合して再び同一雰囲気、同一温度で 17 時間焼成し

た。この試料の組成は $\text{CaMnO}_{2.05}$ であり、これを酸化過程の各段階の ($\text{CaMnO}_{2+\delta}$ において δ の異なる) 試料を作製する出発原料とした。低温での酸化過程の実験ではこの出発試料を用いて TGA-DTA 炉で空気中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ だ昇温して適当な温度で急冷して試料を得た。 δ の値は重量分析で求めた。

水谷等は SrMnO_3 ペロブスカイトを N_2 雰囲気下で $1,500^\circ\text{C}$ に保つと $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (or $\text{SrMnO}_{2.6}$) なるブラウンミラーライト相に転移することを見出した。Sr と Ca は同じアルカリ土類金属であることから、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ なる組成のブラウンミラーライト相が得られることが予測される。 CaMnO_3 を N_2 中で $1,000^\circ\text{C}$ 、10hr 保つと図 15 に示したような回折図形が得られた。これは格子定数 $a=5.96$, $b=14.38$, $c=5.72\text{\AA}$ を

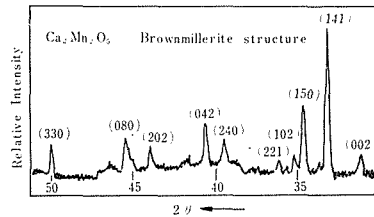


図 15 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ の X 線回折図形

有する斜方晶系のブラウンミラーライト型構造 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ であることがわかった。

(Ca, Mn)O 固溶体の空気中での酸化の様相を DTA および TGA で解析した結果を図 16 に示す。 430°C 付近で酸化が顕著となり、 600°C では

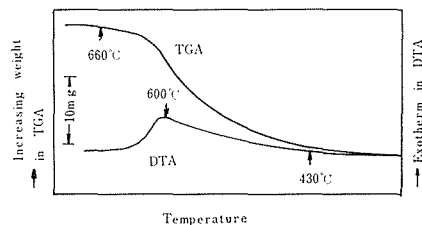


図 16 (Ca, Mn)O 固溶体の空気中酸化過程での DTA および TGA 曲線。試料: 150mg, DTA: $250\ \mu\text{V}$, 昇温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

ば酸化は終了する。 δ の異なる試料の X 線回折図を図 17 に示した。(Ca, Mn)O 固溶体を酸化して行くとピークは次第にブロードとなり、 $2\theta=49.5^\circ$

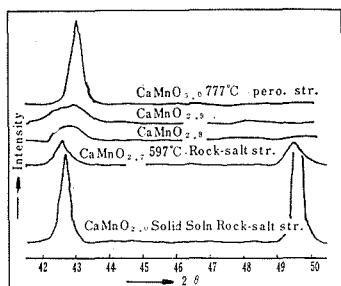


図 17 (Ca, Mn)O 固溶体の CaMnO₃ への酸化過程における X線回折図形

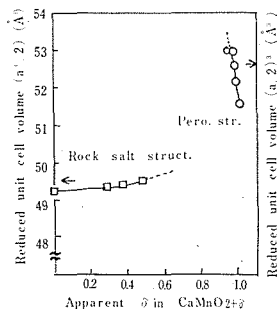


図 18 CaMnO_{2+δ} における δ と単位格子容の関係

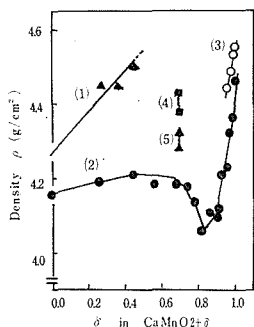


図 19 CaMnO_{2+δ} 系における比重の変化；(1)食塩構造の格子定数を用いて求めた値，(2)実測値，(3)ペロブスカイト構造の格子定数を用いて求めた値，(4)結晶化試料の計算値，(5)結晶化試料の実測値

付近の第 1 ピークは $\delta = 0.74$ で消滅した。 $\delta = 0.74 \sim 0.83$ では $2\theta = 43^\circ$ 付近にきわめて平坦なピークのみ観測される。それ以上の δ では再びピークは鋭くなりペロブスカイト型となる。図 18 に格子体積の組成変化を示す。また図 19 に密度の実測値と X線の格子定数から求めた計算値を示す。岩塩構造(面心立方最密充填)をとる範囲では見掛け上の δ が增大するにつれて格子体

積はわずかに増加する。同じ岩塩構造をとる $MnO_{1+\delta'}$ の場合この構造が安定である範囲は $\delta' < 0.1$ 程度であり、 $(CaMn)_{1/2}O_{1+\delta''}$ として、 $\delta'' \leq 0.35$ となり酸素がすべてこの構造にはいりこむとすると範囲は異常に大きい。一方この構造をとる範囲で比重は理論値と実測値の間に大きな差がある。これらの事実から試料にはいり込んだ酸素の一部しか岩塩構造の中にとり込まれていず、残りの酸素は他の構造中へとり込まれていることを示唆している。ペロブスカイト構造をとる δ の範囲では $CaMnO_{3-\delta''}$ とすると、 δ'' が增大するにつれてイオンの反発力のため格子体積は著しく増大する。またこの領域では密度の実測値と理論は比較的よく一致する。このことから $\delta''' = 0 \sim 0.06$ の範囲では試料にとり込まれた全酸素は実効的にペロブスカイト構造中に入っているものと考えられる。さらに岩塩型構造の範囲ではオーバーオール δ が增大するにつれて、またペロブスカイト構造の範囲では $CaMnO_{3-\delta''}$ における δ'' が増大するにつれて密度の理論値と実測値の差が増大する。また $\delta = 0.83$ 付近では密度が著しく低くなっている。これらの説明として、酸化が進行するにつれて密度の低い ($\rho = 3.7 \text{ g/cm}^3$) ブラウンミラーライト型構造の X線回折図に表われないほどの粒の小さい微結晶ができる可能性と非晶体化が起こる可能性の 2通りが考えられる。以下の諸実験によって後者であることを明らかにしたい。

まず電子線回折によると、 $CaMnO_{2.0}$ の岩塩構造の場合、あるいはペロブスカイト構造の場合は規則的な回折スポットが認められるが、密度が最も低く、X線回折図で最もブロードである $\delta = 0.83$ の試料ではハローに近いパターンが得られた。ついで DTA 解析を試みた。しかし酸化されやすい試料であるため、発熱ピークが観測されたとしても、それが非晶体の結晶化によるものなのか、酸化によるものなのか判別できない可能性がある。酸素のきわめて少ない (0.5mole% 以下) 高純度 Ar 雰囲気下で DTA-TGA を行なった。図 20(a) に示すように酸素放出によるわずかの重量減少が起こっている(吸熱反応)にもかかわらず $615 \sim 680^\circ\text{C}$ の狭い温度範囲で発熱ピーク ($\Delta H = 0.5 \text{ kcal/mole}$) が観測された。さらに $CaMnO_{2.05}$ を用いて、同一ポンベの Ar 下で

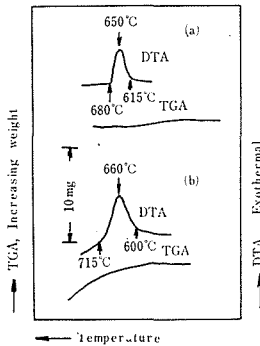


図 20 非晶質 $\text{CaMnO}_{2+\delta}$ の結晶化過程での DTA および TGA 曲線；(a) $\delta=0.83$ の試料 (130 mg) を Ar 中で行なったもの、(b) $\delta=0.91$ の試料 (140mg) を $\text{H}_2/\text{Ar}=1/40$ 中で行なったもの

1, 100°C まで示差熱分析を行なったが、発熱ピークは全く観測されなかったこと、また $\text{H}_2/\text{Ar}=1/40$ (体積比) の雰囲気下で $\delta=0.91$ の試料を測定したところ、顕著な重量減少が観測された(図 20(b)) にもかかわらず発熱ピークが狭い温度範囲 (115°C) で認められたことから、この発熱ピークは試料の酸化反応によるものでなく、非晶体の結晶化にともなう余剰エネルギーの放出であると考えられる。しかし非晶体に最も特徴的なガラス転移点付近での吸熱ピークはこの系では観測されなかったが、核発生のサイトが多くかつ結晶化の速度が速いため吸熱ピークと発熱ピークが重なって出てくることになると考えられる。結晶化の前後で X 線回折図を比較した(図 21)。結晶化後の方がピークが鋭く、構造はペロブスカイト

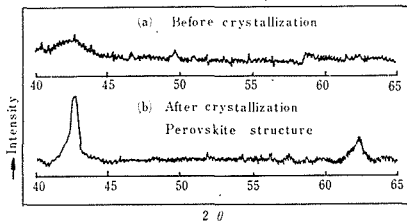


図 21 結晶化前後の X 線回折図形
(a) 非晶質 $\text{CaMnO}_{2.83}$
(b) Ar 中で 730°C で結晶させ quench した試料

型をとっている。非晶体が結晶化する時、その構造に最も近い結晶構造をとりやすいことは十分考えられるから、上記の事実は $\text{CaMnO}_{2+\delta}$ 非晶体

が NaCl 型、ブラウンミラーライト型およびペロブスカイト型構造のうち、ペロブスカイト構造に最も近い構造をしていると考えられる。次に結晶化後の密度を測定した。図 19 の (5) の点で示した。試料の δ が結晶化の前後で変わるため、正確な比較はできないが、 $\delta=0.70$ と一定とした場合、同図で曲線 (2) に比して、結晶化後の試料は密度が大きくなっている。この事実はもし微結晶であれば粒成長の前後で密度が変化することは理論的に考えられないから、これらの試料は非晶

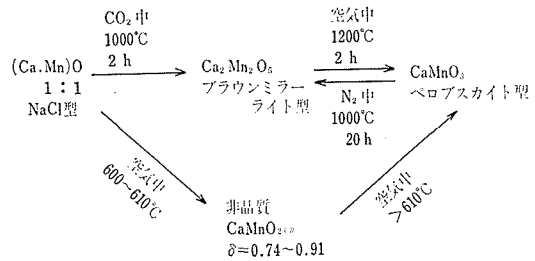


図 22 (Ca, Mn)O より CaMnO_3 への酸化過程

体であると考えられる。以上の実験事実をまとめると図 22 のようになる。

なお、前に論じたように構造の乱れをあらわすパラメーターとして、この系でも $\Delta d/d$ を用いた。岩塩構造をとる $\text{CaMnO}_{2+\delta}$ において δ が増大するにつれて $\Delta d/d$ は増大する(図 22)。すなわち岩塩構造 CaMnO_2 固溶体に過剰の酸素が導入されると、構造に乱れが生じ、さらに多くの酸素が入りこむともはやこの構造は維持できなくなり、非晶体化するものと考えられる。以上の実験事実をまとめると、図 23 のようになる。

6.4 ASnS_3 (A = Ba, Sr, Pb) の高圧合成

ある酸化物に対応するカルコゲン化合物がいかなる結晶構造をもち、いかなる物性を有するかは陰イオンの挙動に関係して興味ある問題である。

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は複合ペロブスカイト、固溶体ペロブスカイトを含め、今まで非常に多くの組成が得られているが、これに対するカルコゲンを含む ABX_3 (X = S, Se, Te) はごくわずかの化合物しか知られておらず、高圧合成された例は報告されていない。 ABX_3 がペロブ

スカイト型になるか否かを構成イオンの大きさの点のみから考えると、 O^{2-} の 1.40\AA に対し、一番小さい S^{2-} でも 1.85\AA であり、25%もの開きがあるが、トラレンス係数 t に直すと、この開きはさほど大きく効かず、ペロブスカイト構造出現の条件を一応 $0.7 < t < 1$ と考えると、 AB_2S_3 でもこの構造をとれるものがかかなりあってよいと思われる。図 23 に A^{2+} イオン、 B^{4+} イオン半径とトラレンス係数の t 関係を示した。 t_0 は O^{2-} イオンに対するもの、 t_s は S^{2-} イオンに対するものである。また図にそう入された長方形および六角形の印はその組成でそれぞれ、斜方晶系、六方晶系の化合物が報告されていることを示す。A イオンとしては Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、B イオンとしては Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Mn^{4+} 、 V^{4+} が登場しているのみである。

Sn^{4+} のイオン半径は図 23 に記入してあるように、 Ti^{4+} と Zr^{4+} の間に入るが、 Sn^{4+} が AB_2S_3 の B イオンとして組み込まれた例はない。酸化物なら、 $BaSnO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $PbSnO_3$ としてペロブスカイト構造をとるので、イオン半径からのみ論ずるならば、 $BaSnS_3$ 、 $SrSnS_3$ はあってよいはずである。そこで Sn^{4+} を B イオンにもつ AB_2S_3 がとり上げられた。

$SrSnS_3$ の予想される結晶構造として、等電子構造の $RbCdCl_3$ の結晶構造が考えられるが、これは斜方晶系の NH_4CdCl_3 型である。また $PbSnS_3$ の合成の可能性も等電子構造の $Sn^{2+}Sn^{4+}S_3$ より推測されるが、 Sn_2S_3 の結晶構造も NH_4CdCl_3 型である。

$BaSnS_3$ 、 $SrSnS_3$ 、および $PbSnS_3$ の合成は高圧下で試みられた。その理由は第一に揮発性の硫黄を閉じ込めるには高圧が有利だからであるが、

NH_4CdCl_3 型でなく、ペロブスカイト型のものが得られる可能性も考えられたためである。事実ペロブスカイト構造は NH_4CdCl_3 型より稠密であって小さな B イオンの配位数はともに等しいが、大きい A イオンの配位数は NH_4CdCl_3 型で 9 であるのに対し、ペロブスカイトでは 12 である。

合成物は粉末 X 線で調べた限りでは、ほぼ完全な一相の NH_4CdCl_3 型であった。格子常数は表 5 に示すとおりである。

$BaSnS_3$ 、 $SrSnS_3$ 、 $PbSnS_3$ がすべて NH_4CdCl_3

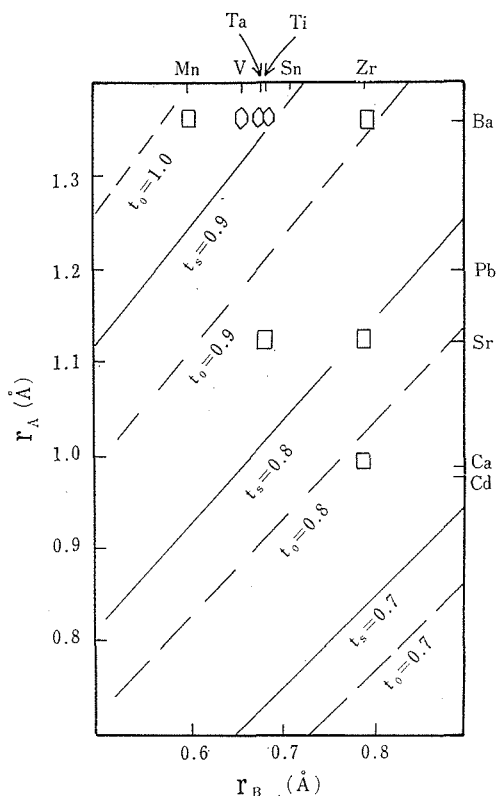


図 23 AB_2S_3 のイオン半径 (r_A, r_B) とトラレンスファクター t_s の関係 (t_0 は ABO_3 に対する)

表 5 $BaSnS_3$ 、 $SrSnS_3$ 、 $PbSnS_3$ の格子常数

Compound	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. per Unit Cell (Å ³)	Ionic Radius of Divalent Ion (Å)*
$BaSnS_3$	8.527 ±0.002	14.515 ± 0.005	3.933 ±0.001	486.8	1.42
$PbSnS_3$	8.740 ±0.002	14.079 ± 0.002	3.796 ±0.001	467.1	1.29
$SrSnS_3$	8.264 ±0.002	14.116 ± 0.003	3.867 ±0.001	451.1	1.25

*Effective Ionic Radii (CN=8) by Shannon and Prewitt (10).

Cl₃型であることは、硫化物における Sn⁴⁺ の結晶化学的役割が、塩化物における Cd²⁺ と全く類似なものであることを意味する。単位体積の大きさは表5から分かるとおり、Aイオン半径に支配されている。

これら新化合物がさらに稠密なペロブスカイト構造に移るか否かを調べるため、60kb, 900°Cの温度圧力を加えたが、転移は見られなかった。また、酸化物ペロブスカイト類似構造が高圧下で示す (a b) → (a b a b c b c a c) → (a b a c) → (a b c a c b) → (a b c) の変態が硫化物においても起こるかどうかを見る目的で、常圧で (a b) の構造をもつ BaVS₃ に高圧処理をほどこしたが、39kbar, 750°C, 1時間の条件では変化があらわれなかった。これらの事実は硫化物と酸化物の違いによるものか、さらに高圧を必要とするものか不明であって、今後の研究として残されたところである。

発表文献

S. Yamaoka and B. Okai, Preparations of BaSnS₃, SrSnS₃ and PbSnS₃ at High Pressure, Mat. Res. Bull 5 (1970) 789.

6.5 Sr₂(FeMo_xW_{1-x})O₆ の高圧下の電気抵抗

高圧下、若しくは高酸素圧下で Fe⁴⁺ を含むペロブスカイト型化合物がこれまでにいくつか合成されている。例えば CaFeO₃, SrFeO₃, BaFeO₃ など。そこでこの他 Fe⁴⁺ を含むペロブスカイト型化合物が、高圧下でさらに新たに合成されないかが合成の立場から当然考えられる、例えば PbFeO₃。

ところで、高圧下のメスバウアー効果の測定によると、Fe の化合物のうちあるものは加圧により、Fe³⁺ → Fe²⁺ の変化を可逆的に引き起こすことが見い出されている。例をあげると FeCl₃, K₃Fe(NCS)₆ などである。このようなことは α-Fe₂O₃ などには起こっていないため、ペロブスカイト構造では生じにくいと思われるが、高圧下の Fe⁴⁺ に関心をもつ立場からは多少興味のある問

題である。

もちろん、この問題を正面から扱うならば、高圧下のメスバウアー効果を Fe を含む適当な組成のペロブスカイト型化合物で測定することであろう。しかし、そのための装置はまだ整えられていないので、Sr₂(FeMo_xW_{1-x})O₆ を用いて間接的に調べられた。

Sr₂(FeMo_xW_{1-x})O₆ は x = 0 より x = 1 まで全域固溶のペロブスカイト型化合物であり、常圧下での中性子回折、メスバウアー効果の測定などによると⁴⁾、x = 0 → 1 の変化に伴って Fe²⁺ → Fe³⁺ と移行している。したがって x のある値の組成をとると、Fe²⁺ と Fe³⁺ とが共存しており、

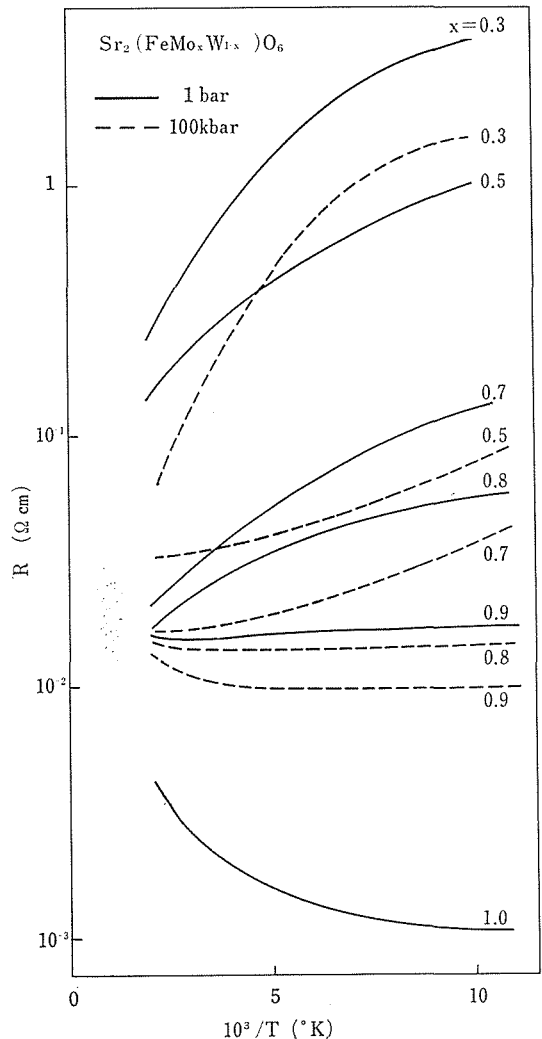


図 24 Sr₂(FeMo_xW_{1-x})O₆ の電気抵抗の温度変化

加圧によりその割合に変化が生ずるか否かが問題になる。ただし、メスバウアー効果の測定以外の間接的な測定によって、この変化を検出せねばならないが、 $\text{Sr}_2(\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_6$ においては $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ に移るにつれて、電気伝導が半導体的から金属的へと変化するの、このことを利用した。

試料は SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , Mo , WO_3 , W の適量を攪拌、圧粉成型したものを、一度 $1,080^\circ\text{C}$ で3時間熱処理し、 CO_2 の抜けた状態で、さらに圧粉成型後、 $1,250^\circ\text{C}$ で3時間熱処理して調整した。X線回折の結果では構造はペロブスカイト構造一相であり、 $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ の $a=7.875\text{Å}$, $c=7.900\text{Å}$ より、 $\text{Sr}_2(\text{FeW})\text{O}_6$ の $a=7.925\text{Å}$, $c=7.985\text{Å}$ へと単調に変化する⁴⁾。常圧での電気抵抗の温度変化は、図24の実線に示すごとくであった。

高圧下の測定はドリッカマーセルによってなされた。アンビルのセンチンフラットは $3\text{mm}\phi$ 、試料の大きさは $1\text{mm}\phi$ 、厚さ 0.3mm で、電気抵抗の測定は4端子法によった。温度変化は外熱であり、発生圧力は 100kbar であった。測定の結果は図24の鎖線に示してある。

常圧の測定と 100kbar の値とを比較すると、 100kbar において電気伝導はより金属的である。少なくとも半導体的伝導への移行は見られない。

これは高圧下において、 FeCl_3 などに見られた $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ はこの場合起こらなかったということである。

これは固溶体の体積変化とも一致する結果であった。すなわちこの系で体積変化を与えているイオンは Fe^{2+} (イオン半径, 0.80Å), Fe^{3+} (0.64Å), Mo^{6+} (0.62Å), Mo^{5+} (0.65Å), W^{6+} (0.67Å), W^{5+} (0.67Å) で、 Mo イオンあるいは W イオンが5価、6価の変換をしても、ほとんど大きさに変化を生じないが、 Fe イオンでは大きく変わる。 $\text{Sr}(\text{FeW})\text{O}_6$ の体積が $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ に比べて大きいのも前者が Fe^{2+} を含むのに対し、後者では Fe^{3+} となっているからである。したがって高圧下で $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の変化は非常に起こりにくいといわねばならない。

参 考 文 献

- 1) V.M. Goldschmidt, Akad. Oslo I. Mat-Natur, No.27 (1926) 117.
- 2) A.F. Reid and A.E. Ringwood, J. Geophys. Res., 74 (1969) 3238.
- 3) M.D. Banus, Mat. Res. Bull., 3 (1968) 723.
- 4) T. Nakagawa, K. Yoshikawa and S. Nomura, J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 880.

7. 関 連 研 究

7.1 ブリッジマンアンビルに関する研究

ブリッジマンアンビルは高圧装置のうち、最も簡単で基本的な装置であるというだけでなく、容易に超高圧を発生することのできる装置である。そこで、高圧装置それ自身を研究するという基礎的な意味と、大装置にして圧力空間拡大をめざすという応用的な意味の、両方の立場から研究が進められた。

ブリッジマンアンビルは最も簡単な構造であるとはいえ、天然産の圧力媒体——パイロフィライト——と対向アンビルより成る系であって、この際パイロフィライトの剪断強度が重要な役割を果していると考えられているが、過去の剪断強度の圧力依存性に関するデータは、天然産であるという理由以上にバラついている。たとえば、20kbarにおける値は、1,000 kg/cm²、6,000 kg/cm²、12,000kg/cm²、15,000kg/cm² というような不一致を示している¹⁾²⁾³⁾。これらの測定はすべて、パイロフィライトをアンビル間に加圧し同時に加圧軸のまわりに回転を与え、降伏時の偶力の値から高圧下の剪断強度を求める、という方式でなされた。ここでは試料に対する圧力として、荷重をアンビル面積で割った平均圧力を使っている点がまず問題であろう。また試料に剪断力を与える必要上、加圧アンビル材料として工具鋼などを用いるため、アンビル面の変形による見かけの剪断強度の増加もあろう。

このように高圧装置の解析をするための、基礎的なデータは欠けているが、むしろアンビルに荷重を与えたときの荷重——発生圧力の関係を解析することにより、剪断強度の値も内部に発生される応力ももたまるのである。その理由は、ブリッジマンアンビルで加圧された物質は外周部から順次アンビルの外へ塑性流動することによって封圧の作用をもつが、その際、アンビル間におかれた物質の内部の圧力はその剪断強度によって保持されるためである。

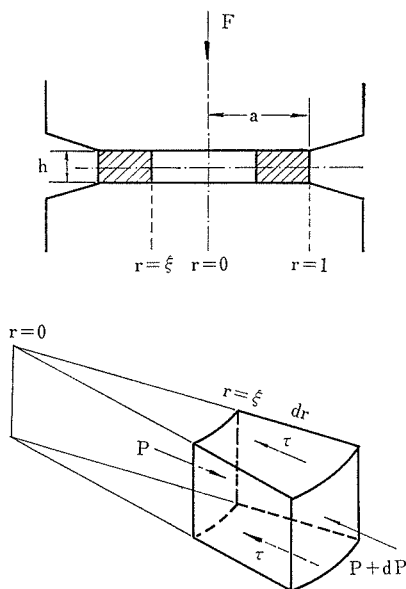


図1 ブリッジマンアンビルで加圧された薄い円板試料

いま系が図1に示すごとくであるとすれば、塑性流動状態 ($\xi < r \leq 1$) にある圧力媒体の圧力 p は剪断強度 $\tau(p)$ によってささえられているため、次の式が成り立つ。

$$dp/dr + 2a\tau(p)/h = 0 \quad (1)$$

ただし h は試料の厚さ、 r は動径方向の規格化された変数、 a は試料の半径である。一方内部領域 ($r < \xi$) においては塑性流動が起こっていないから剪断応力は小さく、第1近似では無視できる。したがって内部領域では圧力は均一となる。なお荷重 F は

$$F = \int_0^a 2\pi r p(r) dr \quad (2)$$

によって求められる。

以上のことから次のことがわかる。荷重 F をしだいに増加させると塑性流動領域 ($\xi < r \leq 1$) は順次増大する。そしてある臨界値に達すると、塑性流動領域はブリッジマンアンビル全面におよび ($0 < r \leq 1$)、以後試料の厚さ h が減少して平衡が保たれる。

したがっていま荷重 F の値を固定し、試料の最初の厚さ h_i を変化させると、 h_i が F に対する臨

界値 h_c より小さい間は、加圧後の厚さ h_r は h_i に等しいが、 $h_i > h_c$ の場合は h_i が h_c に達するまで塑性流動が進行し、 $h_f = h_c$ となってバランスが保たれる。あるいは一定の荷重下におかれた場合、発生する圧力 p は最初の厚さ h_i によって違ってくるともいえる。この点については実験的に Wakatsuki⁴⁾ 等によって調べられている。図2の白丸が一定の平均面圧 $F/\pi a^2 = 11.4 \text{ kbar}$

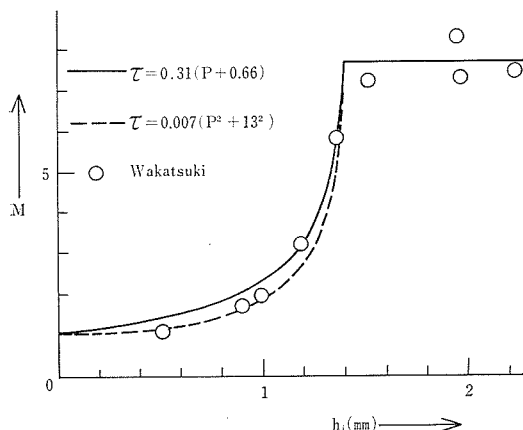


図2 試料の最初の厚さ (h_i) と圧力集中度 (M) との関係 平面圧は 11.4 kbar における圧力集中度 $M = p/(F/\pi a^2)$ と h_i の関係を示す実験値である。なお実験ではパイロフィライト円板の中心部 ($4 \text{ mm}\phi$) は AgCl で埋めてある。

さて $\tau(p)$ に関する概括的な情報を得る最も簡単な方法は、単純な函数形を仮定し、式 (1) と (2) と実験値とを比較して $\tau(p)$ の実験式を得ることであろう。このため、過去のデータにもとづいて、 $\tau(p)$ として $\tau(p) = A(p + q)$ または $\tau(p) = A(p^2 + q^2)$ の函数形を仮定し、実験値に最も合うように未定のパラメーター A , q を選ぶことにする。途中の計算は初等的であるから省略し、結果のみ記すと、1次式の場合には $\tau = 0.31(p + 0.66) \text{ kbar}$ であり、2次式の場合には $\tau = 0.007(p^2 + 169) \text{ kbar}$ となり、いずれも実験値にのって、どちらがより適当であるかを決めにくい。

しかしながら、荷重 F と発生圧力 p との関係をを使うと、この二つは分離できる。図3は先端径 $26 \text{ mm}\phi$ のアンビルについての F と p 、および F と h_r との関係であるが、1次式の $\tau = 0.25(p + 1.14) \text{ kbar}$ は $F - p$, $F - h_r$ の実験値をほぼ

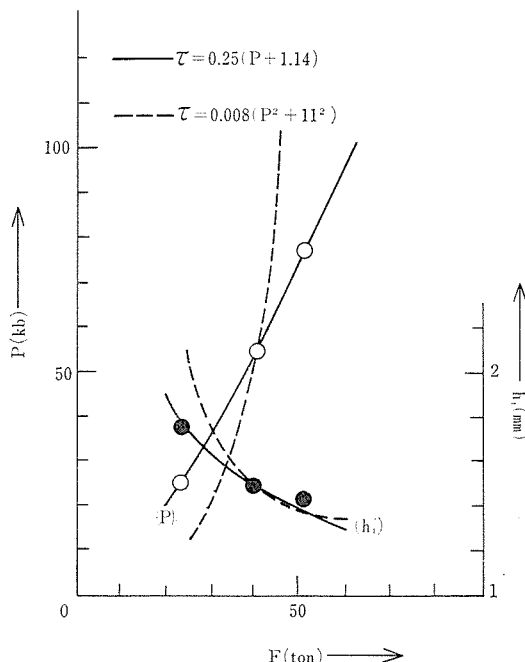


図3 荷重 (F)、発生圧力 (p)、加圧後の試料の厚さ (h_f) の関係

説明するのに対し、2次式の $\tau = 0.008(p^2 + 121)$ は実験値から離れてしまう。したがってパイロフィライトの剪断強度は圧力に比例して増加し、圧力の約30%の値をもつといえる。なお上記の実験は中心部 ($r \leq 0.1$) に AgCl 片をそう入して行なったので、計算でも中心部で $p = \text{一定}$ と仮定した。また発生圧力は $\text{Bi 1 - 2 (25.5 kbar)}$, $\text{Ba 1 - 2 (55 kbar)}$, $\text{Bi 3 - 5 (77 kbar)}$ における相変態に伴う電気抵抗の不連続を用いて求めた。

ブリッジマンアンビルを用いてこのような圧力媒体の剪断強度を知り、アンビルの力学特性を求めることは、一見アンビルの能力の許容する圧力範囲いっぱいまで可能なようであるが、実際はかなり狭い範囲にとどまっている。これは一つには、アンビルが 100 kbar を越えた圧力に対しては大きくひずみ、見かけの $\tau(p)$ が増加するためであると思われる。事実、中心圧力 p が 100 kbar を越えるとアンビル先端面に塑性変形による小さな凹みが出てきていることは、この間の事情を物語るものであろう。しかしさらに大きな理由としては、以上の考察で省略した圧縮の効果が無視できず、ブリッジマンアンビルの圧力発生機構は、もはや剪断応力のみによるとはいえないからであ

る。この結果、荷重に対する発生圧力の曲線は急速に寝てきて、Ba 2-3 (120 kbar) の転移を起こさせる荷重は測定によると、 $F=100$ ton という低圧部の延長上にない非常に大きな値を必要とする。

なお、パイロフィライトにあらかじめ熱処理をほどこした場合の $\tau(p)$ について一例をあげると、620°C で 20 分間前処理した焼成パイロフィライトでは、 $\tau(p) = 0.17(p + 8.8)$ kbar と求まっている。未処理のものに比べ低圧部で剪断強度が非常に大きく、圧力を加えるにつれてその増加の割合がむしろ小さめであるのは注目に値する。

以上、80 kbar 以上の発生圧力に対しては、まだ解析がなされていないが、少なくとも低圧領域については相似則の成立が推測されるので、それを足がかりとして、アンビルの大型化を試みた。

試料空間として径 10 mm ϕ が一応のめやすと考えられるので、アンビル面を最初のものの 3 倍 78 mm ϕ に選んだ。アンビルの断面は図 4 に示すとおりである。ここで特徴的なことは、超硬材料

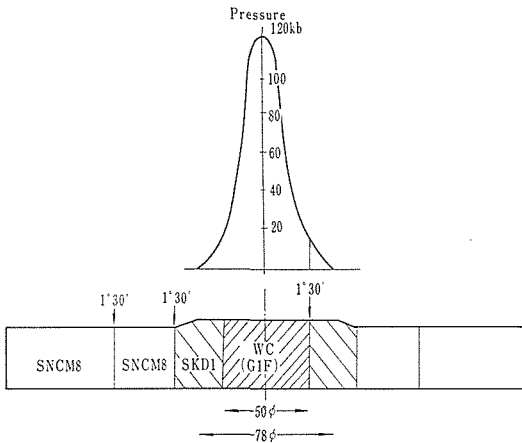


図4 78 ϕ ブリッジマンアンビルの断面とアンビル面の圧力分布

をアンビルの中心部にのみ用いたことである。この理由は、経費的理由のほか、質量効果による破壊確率増大を防ぐためであった。このようにアンビルの周辺部が必ずしも超硬材料でなくてもよい理由として、周辺の圧力がかなり低いことがあげられる。図4に中心に 120 kbar 発生したときの圧力分布を示したが、周辺の非超硬部分にかかる圧力は 20 kbar 未満である。またこのような上

下押しアンビルにおいては、締めつけリングにかかる測圧もかなり小さな値になる。計算を正確に行なう煩わしさから避けるため、一様な上下圧 p_0 のもとにある中心部でラメの常数 $\lambda = \mu$ とし、締めつけリングが完全剛体であるという極端な場合を考慮しても、締めつけリング内壁にかかる側圧は p_0 の 1/2 に過ぎない。あるいは、もっと現実に近いモデルとして、締めつけリングが無限にひろがっている場合と、ゼロの場合を考えると、側圧はそれぞれ $p_0/8$ と 0 になる。おそらく実情はこの中間であろう。

78 mm ϕ アンビルのテストは 14,000 トンプレスを用いてなされた。出発のパイロフィライト・ディスクの厚さは 6 mm、試料部に相当する空間は 9 mm ϕ とし、ここに適当に AgCl 板をそう入する。

テストの結果を述べると、80 kbar までは荷重 F と発生圧力 p の関係は 26 mm ϕ のものとまったく相似であった。すなわち図5に示すごとく 26 mm ϕ の荷重を面積比倍した値を横軸にとる

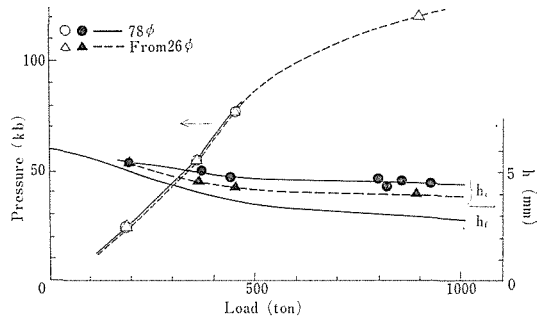


図5 78 ϕ アンビルの荷重—発生圧力—加圧中の試料の厚さ (h_r) —加圧後の試料の厚さ (h_f) の関係

と、大型アンビルの結果と完全に一致する。80 kbar 以上については、発生圧力が寝てくることは 26 mm ϕ と同様であり、Ba 2-3 の転移もほぼ 26 mm ϕ の場合と相似の荷重値で起こるが、実験例が乏しいため記載していない。

加圧後の厚さ h_f が 80 kbar を越すと、ほぼ一定値にとどまることも、26 mm ϕ の場合と同様であった。このことは前述のように 80 kbar 以上では、中心圧力が最大剪断応力による封圧によってさえられているのではなく、単にディスクの

圧縮によって生じているものであることを意味する。この点を確かめるために、加圧中に変位計を用いて途中の厚さ h_f が測定された。図5に示すように、 h_f は荷重に対して一定値に収束せず、漸次減少し予想は裏づけられた。

なおこの程度の荷重ではアンビルは破壊せず、ほぼ実用に耐えるものと思われる。

発 表 文 献

100 kbar までのパイロフィライトの剪断強度、
岡井敏, 高圧力 9-3 (1971) 2373.
Shear Strength of Pyrophyllite up to 80 kbar.
B. Okai and J. Yoshimoto, Japan. J. appl. Phys., 10-4 (1971) 534.
Test of Large Bridgman Anvil, B. Okai and J. Yoshimoto, (to be submitted to High Temp.-high Press.)

7.2 ピストンシリンダー形式の高温高圧装置

7.2.1 単段式ピストンシリンダー装置の試作
通常の高圧装置の形式を大別すると、ピストンシリンダー型とアンビル型に大別される。前者の特徴は、(1)装置の製作が容易、(2)稼動コストが低い、(3)所要プレス荷重が小さい、(4)多段化による超高圧発生の問題に発展性があるなどの点にある。

本研究の目標は、ピストンシリンダー形式の大容量化を行なうこと、およびその成果を利用した多段式超高圧発生装置の開発に関する基礎データを得ることにある。大容量装置は高圧合成、焼結結晶育成等の課題に対して有力な手段を提供するものである。大容量装置の開発に際して、最も中心となる課題は多重シリンダー方式の改良にともなう諸問題である。本報告は小型装置における設計、操作上の経験を基礎にして、分割形式による多重シリンダーの開発を行ない、さらにシリンダー軸圧発生に有効なガスケット材質を選定し、その力学的挙動を明らかにして、最終的に分割ガードル型装置を試作した経過の概略を述べる。

固体圧縮用ピストンシリンダー装置は Bridg-

man⁵⁾, Coes⁶⁾, Boyd-England⁷⁾ Kennedy-La Mori⁸⁾ 等によって製作された。50 kb 付近を限界とする装置としては圧力再現性、試料形状などに利点があり、多くの実験室で物質合成、物性測定などに用いられている。この装置の欠点である圧力限界も、最近の Ludemann-Kennedy⁹⁾ による短ピストン技術などが開発されて 80 kb 付近まで拡張されるなど今後発展が期待される。この第一歩として、わが国でほとんど用いられていないが、簡便で発展性のある Boyd-England 型装置を試作した。

7.2.2 試作した装置と操作方法

図6は各部を組み立てた状態である。各部分はDのテフロンピンや水冷リングのはめ合いなどで調心されている。電源ターミナルはBのように本体と電気的に絶縁したブロックを一方のターミナ

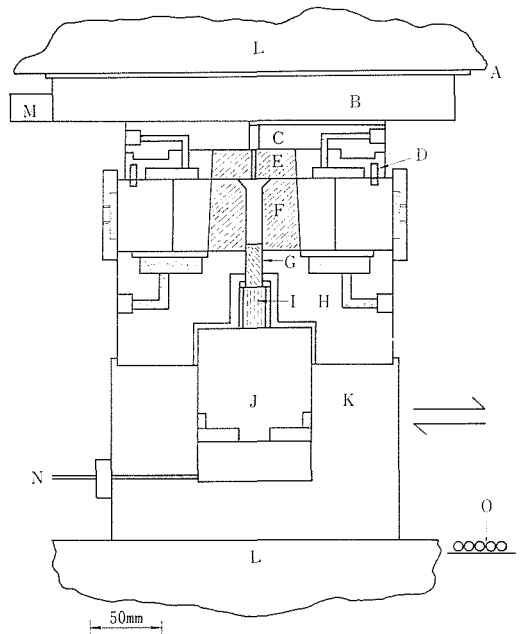


図6 試作したピストンシリンダー装置

- | | |
|--------------|-----------------|
| A. マイカ板 | I. ピストン台座 |
| B. スペーサーブロック | J. ピストン押しラム |
| C. エンドプレート | K. 油圧シリンダー |
| D. テフロンピン | L. 締付ラム (300トン) |
| E. エンドブロック | M. 電 極 |
| F. シリンダーコア | N. 1/4 インチ高圧パイプ |
| G. WCピストン | O. ローラー |
| H. サポートブロック | |

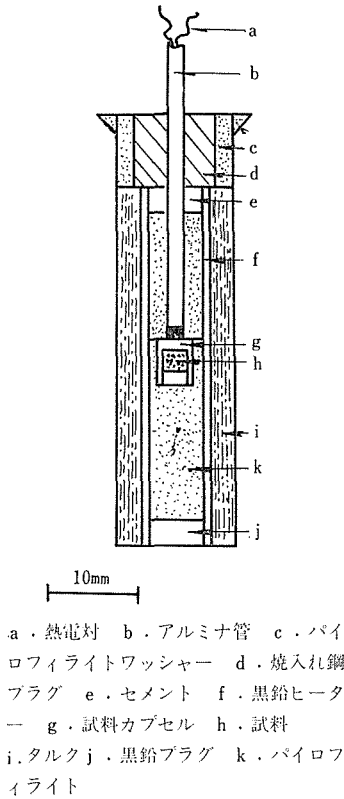


図7 ピストンシリンダー試料部の一例

ルとしている。他は本体と接続されている。それゆえ EF 間はマイカ板で絶縁されている。

締付ラム L は最初定めた位置にセットし、C～K 集合体をプレス板間に押しこむ。試料は C～K をセットする際に導入する。試料の一例は図 7 に示す。プレスにセットされた C～K 集合体は 100～150 トンで F のシリンダーコアを上下に締めつける。ついで適当な圧力をピストンラムに発生させて、ピストン G によって試料を加圧する。所定圧に達したところでヒーターに電流を通じて加熱し、所要の高温高圧条件を得る。

7.2.3 各部の設計

各部分のうち最も重要なものは高圧シリンダー

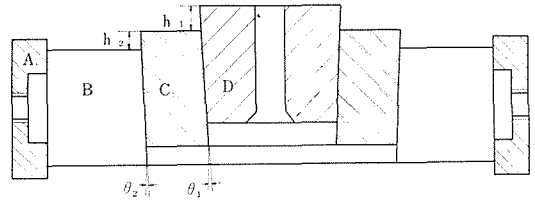


図8 シリンダー圧入因子

A. 安全リング B. C. 締付リング D. コアである。高圧シリンダーは、高速度鋼 (SKH 9 種, ヤスキ YXM-1) を Rc 62 程度に熱処理したコアの周囲を 2 重に締付リングが囲み、さらに外側に軟鋼の安全リングをかねた水冷リングがめられた 3 重構造になっている。

最初 Boyd-England の設計結果を参考にして、図 8 で示す各リングの圧入因子 $h_1, h_2, \theta_1, \theta_2$ を表 1 のように与えた。なお表 1 で No. 1～No. 3 は h_2, θ_2 を変化させた際の記録で、いずれも圧入時に外側リングが破壊した例である。この結果 Boyd-England の設計は通常より安全性の低い例であると推定された。

失敗例のうち No. 1 は外側リング内周での圧入時の円周応力 $\sigma_t(\text{may})$ は $\sigma_t(\text{max})=109 \text{ kg/mm}^2$, No. 2 でも $\sigma_t(\text{max})=80 \text{ kg/mm}^2$, No. 3 では No. 1 と 2 の中間の応力となる。外側リングの割れ方は典型的な円周応力によるものである。この結果から、外側リング内周の σ_t は許容応力の 70% 以下で設計すべきことが、経験的に確かめられた。

この結果から h_1, h_2 によって $p_m'=59 \text{ kg/mm}^2$, $p_m=25 \text{ kg/mm}^2$ の圧入力を与えるようにし、コア内圧 400 kg/mm^2 を仮定して各部分の σ_t を計算した。図 9 はその結果である。この結果、コア内圧 400 kg/mm^2 において発生する各部の円周応力の最大値は、コア部 270 kg/mm^2 , 第 2 締付リング 70 kg/mm^2 , 第 1 締付リング 70 kg/mm^2 となった。これによって、ほぼ目的とするシリンダーが設計できた。

表1 シリンダー圧入記録

	h_2 (mm)	θ_2	Pm' (kg/mm ²)	h_1 (mm)	θ_1	Pm (kg/mm ²)	備考
No 1	16.4 ± 0.3	2°	54.6	—	—	—	外周リング破壊
2	12.1 ± 0.3	2°	40	—	—	—	"
3	30 ± 0.4	1°	48	—	—	—	"
4	7.7 ± 0.2	2°	25	9 ± 0.2	1.5°	59	

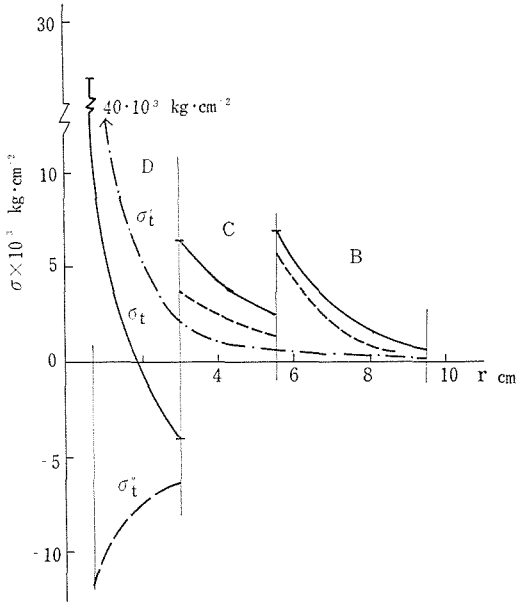


図9 シリンダー各部の円周応力 (σ_t)

次にシリンダーの加工に際しては次の点に注意した。

- (1) 常に第1縮付リングの外周を基準にして行なったので、水冷リングは最後に焼バメ代 0.1mm によって焼バメた。
- (2) 一般に圧入後、外周リングは拡がり、内周リングは縮むのでこの点は計算に入れる。計算値と実測値は 0.02 mm 以内で一致した。
- (3) 組合せる内外面はあらかじめ角度を定めた円筒研磨機によって、連続して行なった。これによって、例えばテーパ 2° という指定に加工上やむをえない誤差がともなっても、実際上の障害はなくなった。
- (4) 常に内側の円筒を先に研磨した後、現物に合わせて指定した差高 h_1, h_2 が得られるようにした。
- (5) 高速度鋼コア内面の研磨を困難でヴィトリファイボンドのダイヤモンド砥石を試作して仕上げ

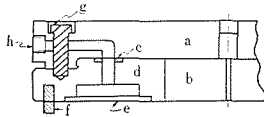


図10 シリンダーエンドプレート

- a. 上部ブロック
- b. HSS ブロック
- c. ゴムパッキン
- d. 縮付リング (SNCM8 Rc42)
- e. 銅板
- f. テフロン
- g. タイボルト
- h. 水冷管口(1/4PT)

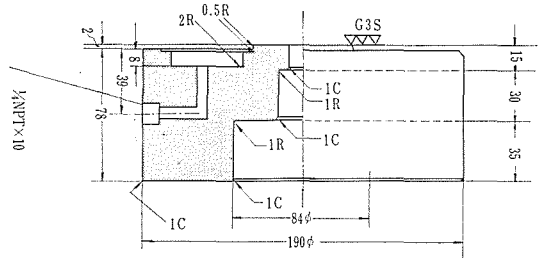


図11 バックアップブロック

材質 SNCM8 Rc \approx 48~50

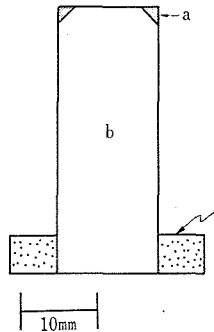


図12 ピストン

- a. SK-2 ワッシャー
- b. WC ピストン
- c. 縮付リング ($\delta \approx 0.08$ mm)

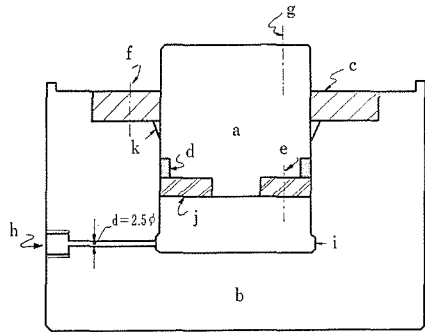


図13 ピストン押しラムシリンダー

- a. ラム SNCM8 Rc 50
- b. シリンダー SNCM8 Rc 40
- c. 鉑金ガイド
- d. O-リング (JIS13-2401-P70, P/N, SUN-3BP)
- e. ボルト (4-M6)
- f. ボルト (6-M8)
- g. ボルト穴 (2-M8)
- h. 油圧管コネクター (9/16"-18NF)
- i. 逃げ代
- j. パッキンおさえ板

た。

シリンダーふた、バックアップブロックおよびピストンは各々図 10, 11, 12 のような構造となっている。ピストン押しラム、シリンダーは図13のとおりで、最高油圧は 1 kb である。したがって、推力は約 50 トンである。油圧シールは硬質

ゴム O-リングと 2 枚のテフロンバックアップリングによって行なった。ラムとシリンダーの許容クリアランスは 0.012~0.040mm 以内に納めるよう加工に特に注意した。図 13 の K は 15° テーパーでラムのセットの便のためであり、g は捨てボルト孔でラムの引き出しのためである。i の部分は研磨を容易にするための逃げで長さ 10mm で 3 mm 程度逃げている。

以上の他各部にかなり細かい注意を払って製作した結果、本装置は昭和 44 年よりすでに 1,000 回以上の運転がトラブルもなく行なわれて、設計値である最高 40kb、常用 30kb 温度 1,500°C 程度の条件では満足すべき性能を發揮した。

7.2.4 ピストンシリンダー形式の大型化における諸問題

7.2.4.1 多重円筒の応力とその支持方法

厚肉円筒に内圧の加わった場合の応力の解析、または有限要素法などによる数値解法は近年特に進歩した。しかし一方では材料の破壊理論が一定せず、いかなる応力状態で材料が破壊するかについては未知な点が多い。特に超高压容器のように異常な高応力、組合せ応力下の破壊については基礎となるデータが不足している。この点が高压容器の設計における大きな一つの困難である。

また大容量シリンダーの設計についてのみえれば、シリンダー径をむやみに大きくしない範囲で、いかにすればシリンダーの内外径比をなるべく小さくする方向で、しかも高い内圧に耐える設計を行なうには、従来の多重円筒方式では困難を生ずることが考えられる。ちなみに前節で試作した小型シリンダーの内外比は、17.3 であってコア内周に 130kg/mm² 程度の子加圧力しか加えられない。もしこれを 360kg/mm² 程度（許容内圧は 60kb 付近と考えられる）に高めるためには、内外径比をさらに高めない限り実現の可能性はうすい。かりに内外径比を大にすれば、大型シリンダーの場合はそれが著しい建造コストにはねかえるなど実際の困難は増加する。

従来の多重円筒方式の欠点を明らかにする意味から、表 2 に示す仕様のシリンダーを従来方式で設計した。図 14 はシリンダーの概略と各部名称を示す。表 2 の仕様はまずコア内径 45.6mm、第 I リング外径 570mm（すなわち内外径比 12.5）

表 2 多重シリンダー仕様

シリンダーコア内径	$d_1=45.6\text{mm}$
第 III リング 内径	$d_2=114$
第 II リング 内径	$d_3=285$
第 I リング 内径	$d_4=403$
第 I リング 外径	$d_5=570$
安全リング 外径	$d_6=640$
最高内圧 (Pmax)	$P_{\text{max}} \approx 600 \text{ kg/mm}^2$

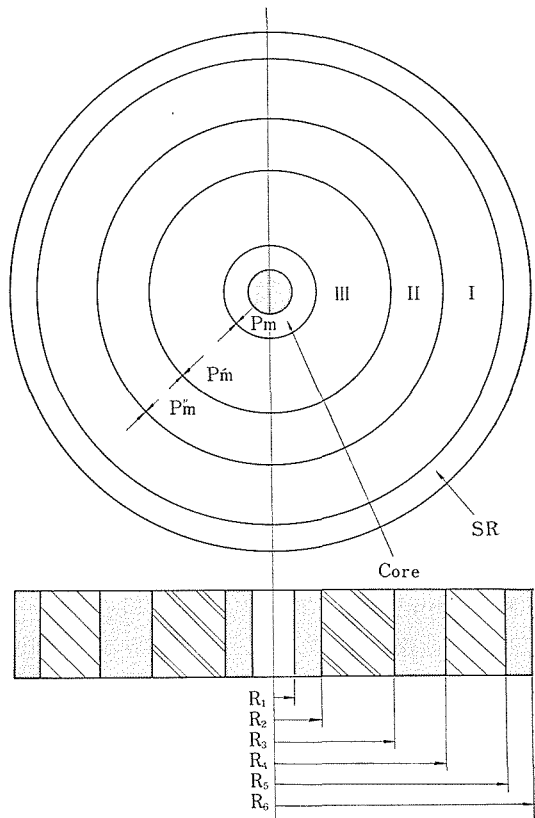


図 14 多重シリンダー概略図

Core ; コア部分, I, II, III 各締付リング

SR ; 安全リング, Pm Core/III 間の締付け面圧
Pm' III/II 間の締付け面圧, Pm'' II/I 間の締付け面圧

を与え、コアおよび第 III リングの径比を 2.5 としたものである。なお R_4 は二重シリンダーの最適条件、 $R_4^2 = R_3 \cdot R_5$ の関係から決定した。第 I、第 II リングは第 III リングの圧入による面圧 P_m' によって 80 kg/mm² の円周応力を生じさせるようにした。

まず I、II リングに生ずる p_m' による円周応力

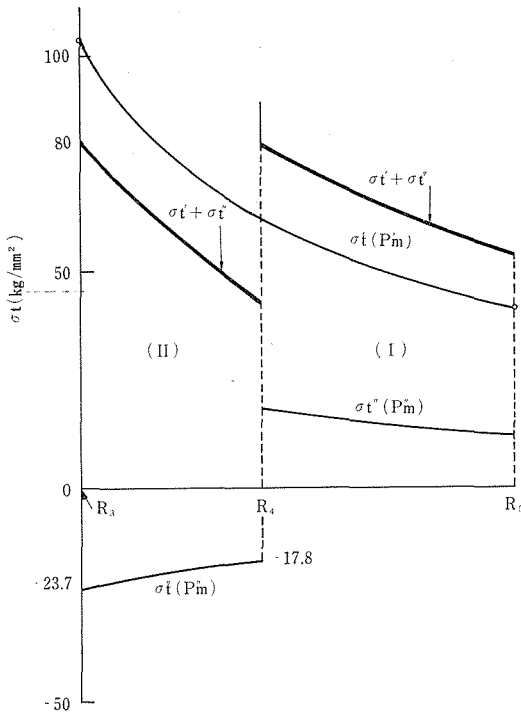


図 15 I, IIリングに Pm', Pm'' によって生ずる円周応力

σ_t' は、図 15 の σ_t' 曲線と与えられる。単純円筒では、最大応力が 103.7 kg/mm^2 に達するので、I II間に p_m'' を発生させてIIの内周の応力を 80 kg/mm^2 まで低下させると図 15 の $\sigma_t (= \sigma_t' + \sigma_t'')$ 曲線のようになる。この際必要な面圧 p_m'' は $p_m'' = 5.93 \text{ kg/mm}^2$ である。このような組合せ円筒 I II IIIにコアを圧入する。最高内圧 60 kb に耐えるには、IIIとコア間の面圧を 150 kg/mm^2 程度にする必要がある。

表3 表2の多重シリンダーの各部円周応力 (単位 kg/mm^2)

寄与する面	コア内面	III内面	II内面	I内面
Po	825.5	100	—	—
Pm	-370.2	214.0	23.0	—
Pm'	—	-148.0	103.7	62.2
Pm''	—	—	-23.7	17.8
Total	458.3	166.0	103.0	80.0

$p_m = 155.5 \text{ kg/mm}^2$ として各部の応力を計算すると表3のようになる。表3の結果からすれば、

IIIおよびIIリング内面の応力は、前節で調べた破壊条件に相等しい込んでいるから、このような仕様で設計することはできない。

以上の観点から新たな応力支持方法にもとづくシリンダーを設計する必要にせまられた。これを解決する一方法が分割方式である。

7.2.4.2 分割方法によるピストンシリンダー装置

多重円筒において最内層を数個のセグメントに分割する試みは19世紀からある。従来の分割シリンダーは、外側リングのテーパ面によって、分割したセグメントの内圧による拡がりを吸収する方式を採用している。この方式は小型のうちはまだしも、セグメントの重量が増すと、著しく操作性が低下する。この点を改良する意味から、上下一对のテーパ面から成るバケットで支持する分割シリンダー装置を試作した。

n 個に分割された円筒に対して内圧を加えた場合、力のつりあいを理想的に考えると。

$$F = 2\pi R_1 l P_1 = 2\pi R_2 l P_2 \quad (3)$$

となる。ただし R_1, R_2 は分割体の内外半径、 l は内外面長さ、 P_1, P_2 はそれぞれ内圧と外周に加わる圧力である。 n 個のセグメントを組合せて、内外の力をつりあわせるには、 F/n の力をおのおのセグメントに加えればよい。一方 P_2 は式3の関係から

$$P_2/P_1 = (R_1/R_2) (l/L) = (k_0 m)^{-1} \quad (4)$$

ただし $k_0 = R_2/R_1, m = L/l$

の関係に応じて P_1 から P_2 への圧の減少が生ずる。

必要な内圧 P_1 が発生するに十分な面圧 P_2 をくさび状の上下バケットで発生させたのがこの装置の特徴である。

実際の装置は図16に示すような構造をしていて、全体の大きさは $600 \phi \text{ mm} \times 755 \text{ mm}$ である。なお加圧部分容積は $40 \phi \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ である。上下バケット、分割体およびピストン押しあげ用ラムから成る装置全体は、上下方向に荷重がかかり分割体を予備圧縮する。

予備圧縮力の値は、図17に示すように各因子を与えて計算された。セグメント1個あたりの横荷重 F_H 、縦荷重 F_V はおのおの

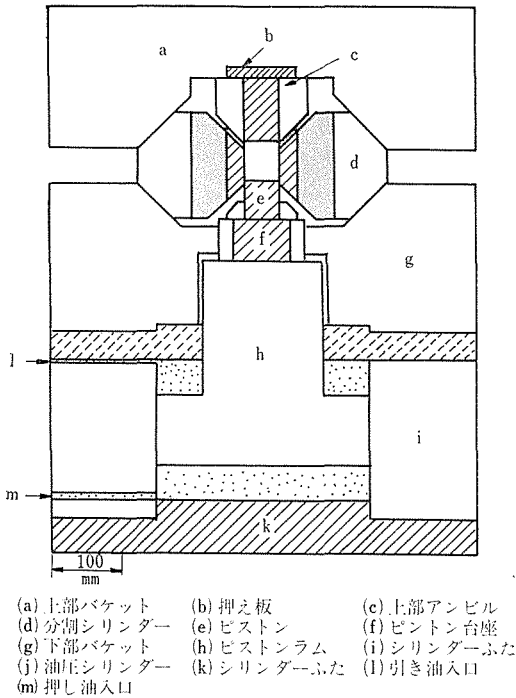
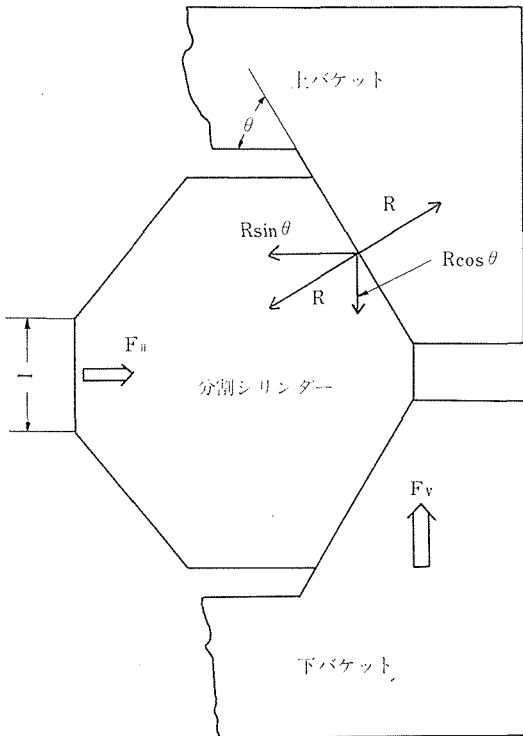


図 16 分割シリンダー装置

図 17 分割シリンダーの所要締付け荷重
(F_H は斜面を介して F_V と対抗する)

$$F_H = 2\pi R_1 l P_1 / n = 2R \sin \theta \quad (5)$$

$$F_V = R \cos \theta \quad (6)$$

であるから、

$$F_V = F_H / 2 \tan \theta = \pi R_1 l P_1 / n \tan \theta \quad (7)$$

となる。この装置での数値、 $n = 4$ 、 $\theta = 60^\circ$ 、 $R_1 = 20\text{mm}$ を与えると、 $P_1 = 50 \text{ tan/cm}^2$ で $4F_V = 1,085$ トンとなる。

上下バケットに分割体をセットし、4,000 トンの荷重を加えて、外周方向で約 0.1mm 広がるよう予備圧縮した。この自緊効果によって、上下方向の全体荷重 $4F_V$ が常時 2,000 トン以上の荷重に耐えることが確認された。

すなわち、このような分割シリンダー方式によって、内外径比15、内径 40 mm、内圧 50 kb 程度の高圧シリンダーは容易であることが確認できた。

本装置について圧力更正を行なったところ、40 mm 程度の試料長さにおいては、圧力発生効率がほぼ 100% であることがわかり、大型装置として実用研究への段階に達した。

しかしながら、本装置の実用上二、三の重大な困難につきあつた。その第1は、この形式でコア部分に上下軸方向の圧縮荷重を加えることはできないので、30 kb 以上の圧力で、コア部分を横に切断するポアソン破壊が生ずることである。また第2は、分割コアが交換を必要とする部分であるが、この加工上の困難さからかなりコスト高になる。第3は、分割したセグメントの引上げ方式にある。セグメントが定位置にある場合は、セグメントとバケットは面接触しているが、少しセグメントを引上げた状態では線接触となり、セグメント同志がせりあって、コアを傷つける傾向がある。

これらの困難のうち特に第1の点を改良することは、結局ガードルまたはベルト型装置へと進展することにはほかならない。今後の方向としてガードル型の開発および、この分割シリンダー装置のもつ特性を生かした別の発展を考慮する必要が生じた。

7.2.4.3 ピストンシリンダー形式における Compressible Gasket

前節において、シリンダーコアの横方向の切断

を防止する手段として、ガードル型などの方向を示した。ガードルないしベルト型装置の特徴は、シリンダーとアンビルのおおののテーパ面に組み込まれた Compressible gasket の力学的特性を利用して、試料の加圧にともなってガスケット部に生ずる圧力を、コアの軸方向荷重に換える点にある。

Hall¹⁰⁾ はこの種の Compressible gasket の役割を(1)アンビルと同様な機能を持つ装置部分の動きによって、発生する荷重で適当に変形すること、(2)アンビルに変位にともなって、加圧された物件を封止すること、(3)ガスケットによる応力支持が行なわれること、の三つの作用に求めている。

ここでは上のうち特にガスケットがはたす応力支持効果、すなわちシリンダーコアに対しては軸方向荷重の発生の問題、に焦点をあてて論ずる。図 18 のような単純シリンダーに Compressible gasket を配置することを考える。試料部が ΔL

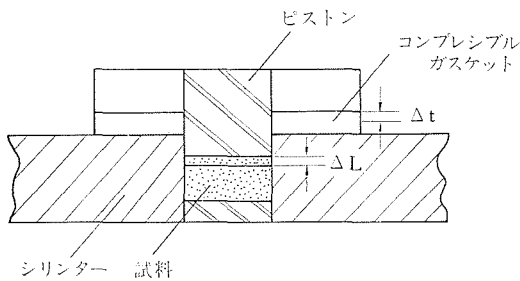


図 18 単純化ピストンシリンダーにおけるコンプレシブルガスケット

だけ圧縮されると、当然ガスケット部も同じ量だけ圧縮される。いま内圧 P_0 における必要な軸荷重を P_{m0} とすると、ガスケット部は平均してこれ以上の荷重が加わる必要がある。

このようなガスケットの力学的特性を知るために、26φmm の先端部をもつ Bridgman Anvil 装置に各種材質の円板試料をセットし、平均面圧約 14 kb までの応力ひずみ曲線を求めた。図 19 (a) (b) は典型的なそれである。また図 20 は、種々の初期厚みを持つ試料を平均面圧 14 kb まで加圧した後の厚み (h_r) を実測して、それらの関係を求めたものの典型的一例である。

円板試料の加圧試験によって得られる因子にお

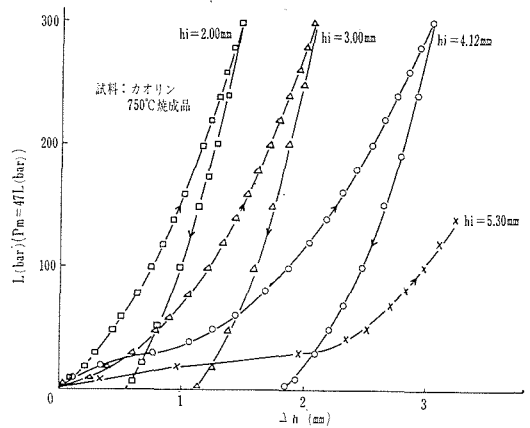


図 19(a) 円板試料加圧結果

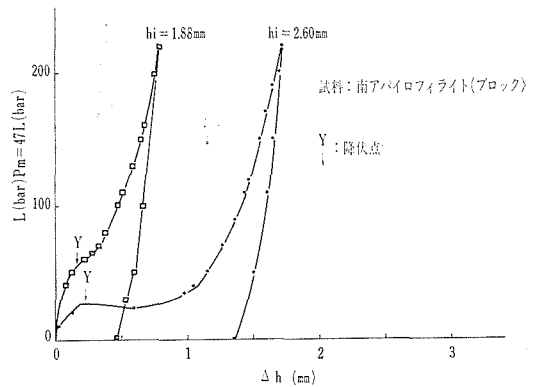


図 19(b)

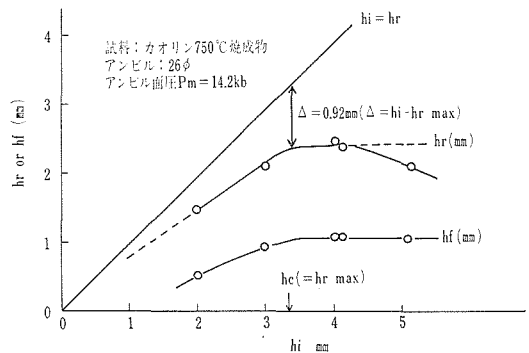


図 20 円板試料の h_r , h_f

いて、望ましい Compressible gasket は (1) 図 19 に示す型の降伏がないこと、(2) h_c 値が大きいこと、(3) h_f の値が小さいこと、(4) Δ の値が小さいこと、の条件を満足すべきであることがわかった。

表 4 は、実験結果の一部である、この結果から、

表4 26mm アンビル $P_m=14.2\text{kb}$ における円板試料の圧縮試験結果

	降 伏	hc mm	hf mm	Δ
(1) 南ア パイロフィライト	yes	~1.4	~1.0	~0
(2) 同上 (焼成品 700°C 30分)	yes	~2.4	~1.5	0.6
(3) 勝光山パイロフィライト	no	3.3	1.3	1.2
(4) 木 節 粘 土	no	~4.0	1.8	1.4
(5) カ オ リ ン	no	3.4	1.0	0.9
(6) セ リ サ イ ト	no	4.0*	1.2*	1.8*

* $P_m \sim 10\text{kb}$ のデータ

カオリンを主成分とする系のガスケットが有望であることが推定された。

7.2.5 分割ガードル型装置の試作

7.2.4 の項で述べた種々の検討に基づき、本装置が試作された。本装置の仕様はシリンダー部については、表1に示したものと同一である。従来方式によって生じた設計上の難点は、ひとえに第Ⅲ、第Ⅱリング内面に生ずる円周応力の問題であり、このうち第Ⅲリングにおいてはコア内圧によって生じた応力が重畳されること、第Ⅱリングについていえば、コアと第Ⅲリングの圧入により生じた面圧のおよぼす項がきくことによって生じている。この難点を除去するため、第Ⅲリングを6個のセグメントに等分割した。この処置によって、第Ⅲリングにはまったく σ_t の項が生じなくなり、この形式は単純になった。すなわち、コアの予備圧縮に必要な面圧 P_m は、式(4)に従って、第Ⅱリング内面では p_m' に減少される。その結果この分割形式のシリンダーは、内圧 p_m' を生ずる、内径 $2R_3$ なるシリンダーの設計という問題に転化される。

本装置において $R_3/R_2=2.5$ であるから、 $p_m=155\text{kg/mm}^2$ の場合、 $p_m'=62.2\text{kg/mm}^2$ である。この面圧を第Ⅰ、第Ⅱリングによって十分保持し得ることは、図15の計算結果でも明らかである。なおさらに p_m を高めるためにも、Ⅰ、Ⅱリングの素材または線巻き法など方式の改善による変更余地が十分あり、分割形式の有利性が確かめられた。

実際試作した装置は図21に示すようなもので、アンビルおよびシリンダー開口部の頂角は 90° および 70° の二種類がある。

次に本装置で用いた種々の試料構成について図

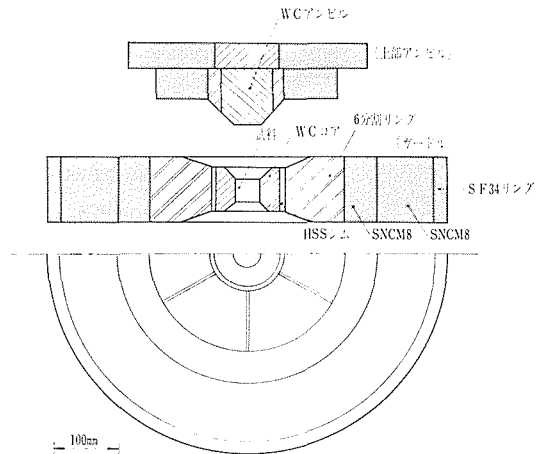


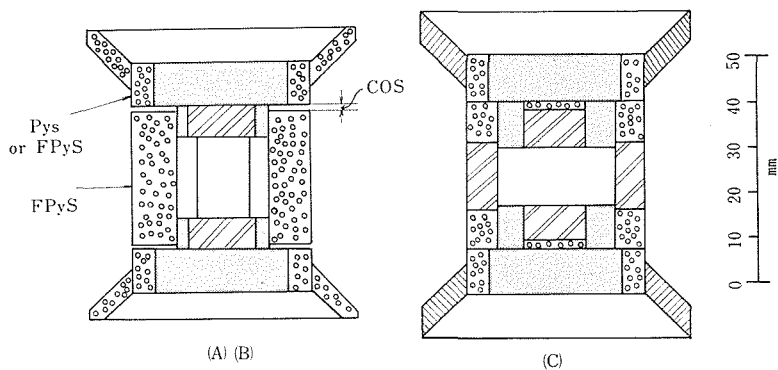
図21 試作分割ガードル装置 (概略図)

22で示す。試料構成はなるべく所定圧におけるアンビル変位が少なくなるよう、全体的に試料部に圧力集中が行なわれるよう考慮した。その結果、図23で示すような変位量の少ない形式が得られた。図24は圧力更正曲線の一つ例であって、本装置が 60kb 程度の圧発生を定常的に行なえる可能性が十分高いことが実証された。

本装置の特徴は、 60kb 程度の圧力領域では例のない大容量の高温高压空間を得たことである。今後この装置はダイヤモンド、立方型BNのような有用な工業材料の合成、結晶育成または焼結などのプロセスの研究に役立つことを期待している。

7.2.6 ピストンシリンダー形式の多段化による極超高压発生

極超高压 (この定義はめいりょうなものはないが、現在静的に発生可能と考えられる $1\sim 2\text{Mb}$ に近い領域とする。) 発生の問題は、高压下の物質状態の研究が今後進展する方向の主要な部分と



パイロフィライト
 焼成アルミナ
 スチール
 カオリンガスカート
 試料空間
 (A) COS=2mm FPyS 焼成パイロフィライト使用
 (B) COS=2mm Pys 生パイロフィライト使用

図 22 分割ガードル装置試料部

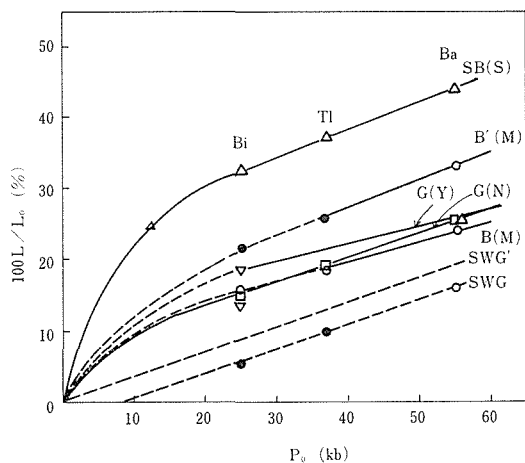


図 23 各種装置における圧力と変位の関係
 SB(S) ストレートベルト
 B, B' ベルト
 G(Y)G(N) ガードル
 SWG SWG' 分割ガードル

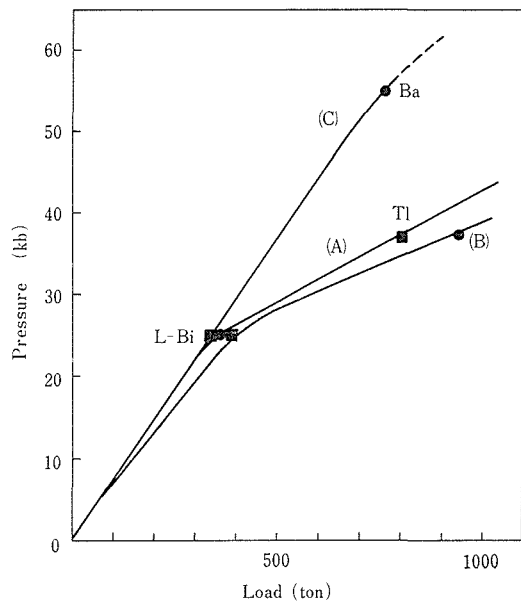


図 24 分割ガードルにおける荷重—発生圧力の関係
 ((A, B) 図 22 の A, B に対応)
 ((C) 図 22 の C に対応)

考えられる。静的に極超高压を発生させる技術のうち、最も可能性の高いのは装置の多段化である。Bridgman¹¹⁾ は 1941 年に、図 25 のごとき

平面アンビルを 25 kb の静水压を重畳させて 0.4 Mb 程度の圧力を発生した。不幸にして彼の装置によって測定された物性はほとんどない。1960年

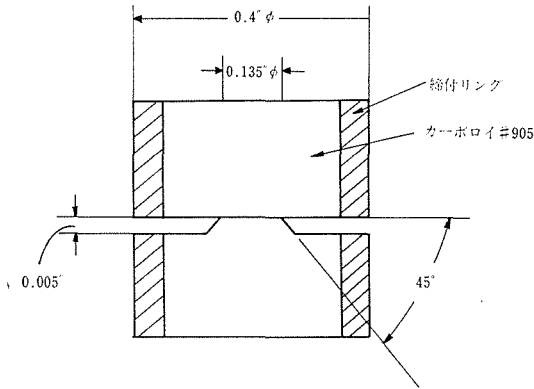


図 25 Bridgman の液圧セル用平面アンビル

代に Drickamer Cell¹²⁾ が開発され室温付近で 0.5 Mb 付近までの物質状態が電気抵抗, X 線回折, Mössbauer 吸収などの手段によって調べられた。その後 Kawai¹³⁾ Vereshchagin¹⁴⁾ 等は多段化による極超高压発生を試みている。

本節においては、新たに開発された分割ガードル装置を基礎とした多段化方式について述べる。多段化の問題を考える際、平面アンビルにおける圧力分布の状況を明確にする必要があると考えられる。図 26 の平面アンビルの概略図において、

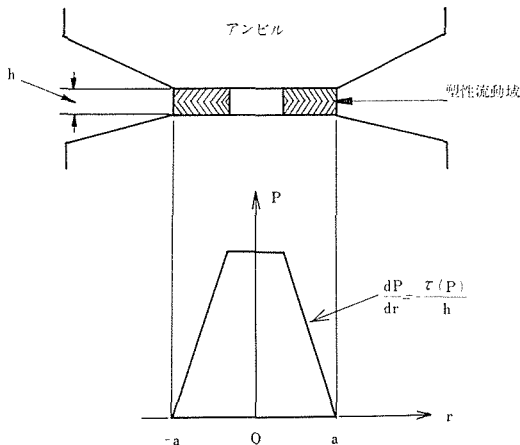


図 26 平面アンビルにおける圧力勾配と塑性流動領域

斜線部は塑性流動域である。平面アンビルの中心部から周辺部にいたる部分に圧力勾配が存在するのは、塑性流動域が生ずるからである。逆に、まったく塑性流動域を生じさせないようにした平面アンビルは、とりまおさずピストンシリンダー

であって、アンビルの半径方向に大きな圧力勾配は生じなくなる。

ピストンシリンダーの側から、塑性流動域を生ずることなく、圧力勾配をつける方法は少なくともふたつ考えられる。第 1 は幾何学的方法であり第 2 は圧縮率の差に基づく方法である。図 27 にこれらの原理を示す。ここでいう幾何学的方法は Drickamer の型式に相当する。第 2 の圧縮率

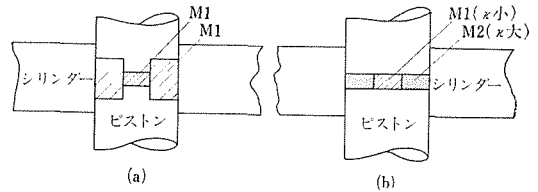


図 27 ピストンシリンダー形式における圧力勾配の集中法

(a) 幾何学的方法 (b) 圧縮率差による方法

の差による圧力勾配をつける方法に着目したのは、この両者を適当に組合せることで、ピストンの幾何学的因子と圧力勾配をより広範囲に選択することが可能であると考えたからである。

以上の基礎にたつて、現実の Drickamer Cell を検討することから、実際に設計された多段装置の問題に移行して述べよう。図 28 は Drickamer

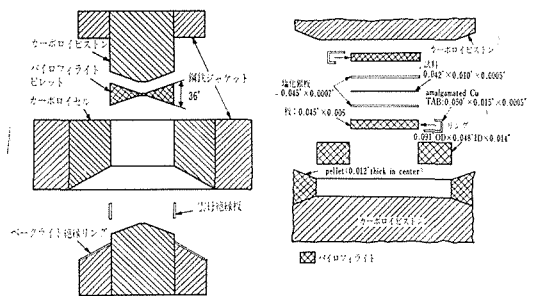


図 28 Drickamer Cell

Cell の一例で、図 29 はこれを用いた際の圧力測定結果の一例である¹⁵⁾。図 29 の結果からシリンダーの中央の半径方向の圧力分布の模様を推測するために、図 30 のような圧力—断面積の曲線を描いた。図 30 の曲線は任意にひかれたもので、斜線部の面積はピストンの受ける荷重に相当する。図 30 は中心部が Bi(III/V) 点に相当する圧力 (77 kb) に達した際の圧力分布曲線である。それゆえ図 30 の各曲線の積分値は、図 29 の丸印

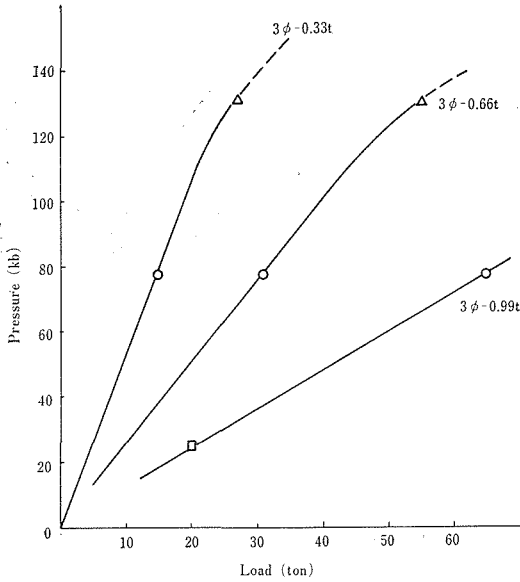


図 29 Drickamer セルでの圧力更正曲線 (Ref. 11)

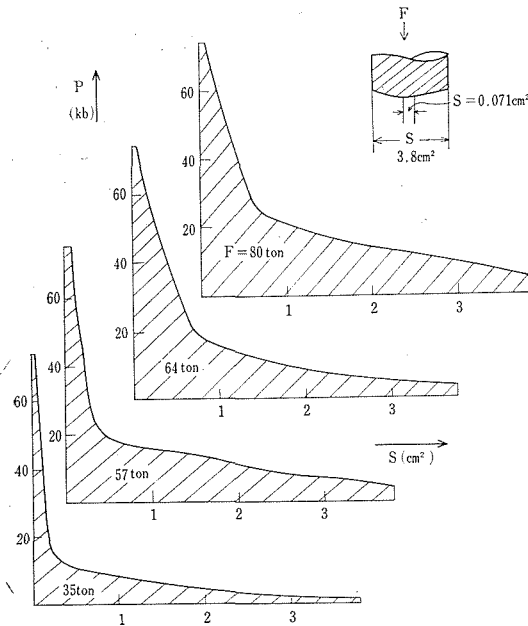


図 30 Drickamer Cell の圧力分布 (中心部半径方向)

の点における荷重と意味する内容は等しい。ここで興味深い点は、Drickamer Cell のピストンの斜面部分の圧力はかなり小さいもので、アンビル平面に圧力集中が生じていることが推定されることである。

Bridgman¹¹⁾ によれば、静水圧下における材

料の圧縮強度は、常圧の結果に比較して著しく向上する。例えば WC 合金の圧縮強度は常圧下で 50 kb ぐらいであるが、25 kb の圧力下では 100~120kb に達する。この点を念頭におくと、上の Drickamer Cell の結果は、ピストン斜面部の圧力が低すぎると考えられる。事実この結果は、Drickamer Cell ではピストン先端部の破壊がしばしば起こる点からも支持される。

もし Drickamer Cell において、ピストン斜面部により高い支持応力を与えるように改良できれば、達成圧力は現状の 0.5 Mb を大幅に上まわると期待される。このためには、斜面のテーパをゆるくすることと、ピレットをより圧縮し難い物質に置きかえる方法が考えられる。しかしこうした処置によって、ピストン斜面部の圧力を増してやれば、次にピストン全体の平均荷重が増え、ピストン全体が圧縮破壊する危険が生ずる。この限界はピストンの平均応力が 30~50kb に達するあたりになるであろう。

上記の難点をカバーする方策の一つとして、ピストン自身をベルトまたはガードル型の形状に変えることが考えられる。このような過程で設計されたのが図 31 の 2 段式のガードルセルである。

このような 2 段の形式の有用性を確かめるために、予備実験として図 32 に示すようなセルをベ

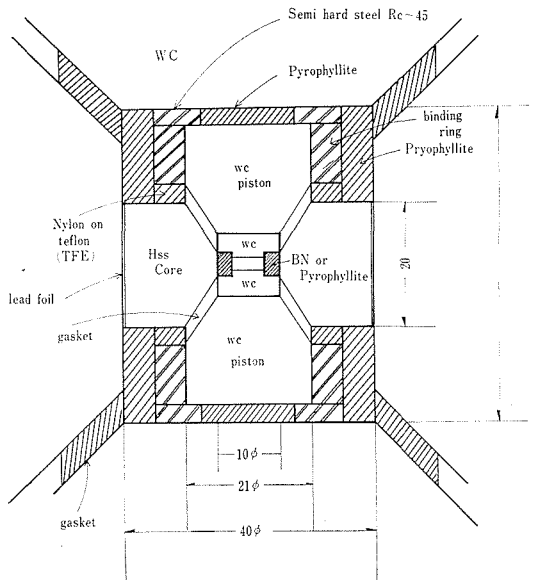


図 31

表5 2段ベルトでの昇圧予備テスト結果

諸元	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
c の厚さ	0	0	1.0	1.0	1.5
d の材料	SK 2	軟鋼, SK 2	SK 2	SK 2	SK 2
d の厚さ	9	4 + 3	6	6	6
e の材料	BN	BN	BN	テフロン	BN
f の径	3	3	3	3	3
f の厚さ	2	2	2	2	1.2
LBi 油圧*	30	65	50	25	35
HBi 油圧	—	—	298	245~320	288
備考	アンビル 破 損	軟 鋼 部 変 形 大		HBi 拡 大	C 部 変 形

* 荷重 = 油圧 × 314 bar

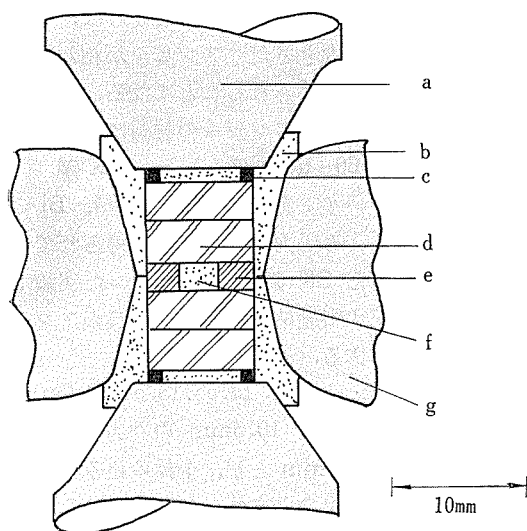


図 32 ベルト装置を基にした2段セル

- a. ベルトアンビル b. ガasket
c. スティールワッシャー d. SK銅ピストン
e. BNリング f. パイロフィライト
g. ガードルシリンダー

ルト装置に組み込んだ。テーパピストンの作成が困難なため、ここでは全面的に平面アンビルの中心部と周辺部の圧縮率を変えることで生ずる圧力勾配を利用した。図 33 は用いた材料の圧縮率を示す。結果は表 5 に示すとおりで、SK-2 を素材とする非常に軟いピストン（この硬度の実測値は

注) * このセルの試料部分は Drichamer のそれにくらべて非常に厚い点に注意されたい。もし試料厚みをうすくすれば、この形式のままでも 0.5 Mb 以上の圧力は発生できよう。

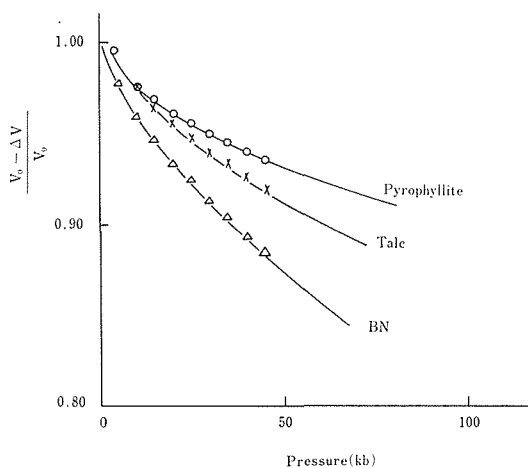


図 33 Pyrophyllite, talc および BN の圧縮曲線

$R_c=58\sim60$ であった。) を用いても容易に 80kb 程度の圧力発生が行なえた。ピストン形状、素材を改良することでこの形式でも 0.2~0.3 Mb の圧力発生は十分可能性がある*。

図 31 に示すセルはこれをさらに多段化した形になっているので、より高圧が得られると思われる。

7.3 MASS-3R8 型高圧装置の研究

7.3.1 MASS 型装置について

より高圧をより大きな空間で得るために、7.2 で述べたのと異なる別の型式の高圧装置、MASS (Multiple Anvil Sliding System) が最近考案された。

2 次元的な機構の MASS 型装置の一部は、

1968年フランスの Basset によって発表された¹⁶⁾, これを3次元的なものに拡張し, 数多くのタイプの存在することが, 1971年熊沢により示された¹⁷⁾. 現在まで, 提案されている数多くの MASS 型装置は, その動作機構により, **R** (rotation type) 型と **I** (irrotation type) 型に分けられるが, 図 34 にその2次元的な概念図を示した. **R** 型はア

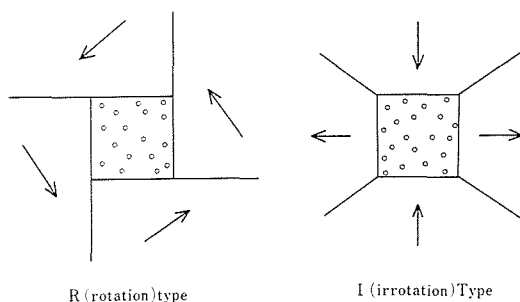


図 34 MASS の二つの基本型

ンビル群が圧媒体に対し接線方向の運動を行ない, 全体として回転がある. 一方, **I** 型の運動は, 圧媒体に対して, 半径方向のみであり, 回転は存在しない. この型の高圧装置の特徴は, その名の示すように, 数多くのアンビルが, 互いに密着しながら摺動して圧媒体の体積を減じ, 高圧を生ずるところにある. したがって, 適当な条件を選んで加圧を行えば, 被圧縮体のはみだしをなくし, その変形を最小限におさえることができる. また, 既存の高圧装置と組合わせた, 多段式高圧装置として, 超高圧発生の可能性がある.

7.3.2 3R8 型による高圧発生¹⁸⁾

8 個のアンビルより構成される 3 次元的な, **Rotational** タイプの MASS 型装置は, その頭文字をとって **3R8** 型と呼ばれる. このタイプの主な特徴は, (a) 圧媒体とアンビルの形状が, 立方体または直方体と単純であること, (d) 全体を組み上げた外形が立方体となり, 既設の 6 方押し高圧装置により容易に駆動できること. (c) 適切な条件では, 圧媒体は 3 主軸方向から等しい圧縮を受け, 静水圧的な高圧の発生可能性があることの 3 点にある.

3R8 が組み上がった様子を図 35 に示す. 圧媒体と面接触するのは, 6 個の直方体の **W** (wedeg) アンビルで, 立方体の **S** (supporting) アンビ

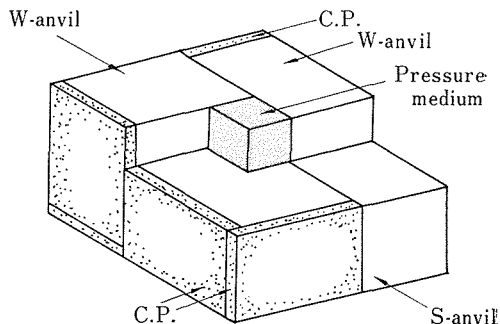


図 35 3R8 の構成 (簡単のため上半分は略した)

ル 2 個は, この **W**-アンビルを支持している. 縮みやすい物質の板 12 枚 (c.p. = compressible pad と称する) をこのアンビルと組み合わせ立方体として組み上げる. アンビルを剛体とすれば, c.p. の圧縮量と等しい大きさだけアンビルが相対的に滑動し, 圧媒体が圧縮されることになる.

今までに使用されたアンビルの材質は, 未焼入の **SK** 鋼, $H_{RC} 60\sim 64$ に焼入れした **SK** 鋼, タングステンカーバイト超硬合金であるが, **Bi** の電気抵抗測定による圧力発生データの得られているのは, 焼入した **SK** 鋼アンビルを用いた実験であり, 以下に記す実験結果は, この材質のアンビルによるものである.

6 個の **W**-アンビルは, $13.5 \times 13.5 \times 10.5 \text{ mm}$; 2 個の **S**-アンビルは, 10.5 mm の立方体; 12 枚の c.p. の厚さは 1 mm とし, 全体の組み上がり寸法を 1 辺 24 mm の立方体となるようにした. この場合, パイロフィライトの圧媒体 (圧力測定のため **Bi** を埋め込んである) は, 1 辺 4 mm の立方体となる. 組み上がった立方体を, 先端部 $20 \times 20 \text{ mm}$ の 6 方押し高圧装置; **DIA-20** によって駆動させた. c.p. は, 雲母と紙の積層板であり, 両者の割合は適宜変えられた. 電氣的絶縁を得るために, **MASS** アンビルと **DIA** アンビルの間および, **MASS** アンビル同志の間に 0.1 mm 厚の雲母板をそう入する. このような実験により, **high-Bi** (77 kb) の転移を検出した. 第 36 図に「1 次油圧対発生圧力」の関係を示す.

実験番号 512, 513, 514 の順に紙の割合の大きい c.p. を用いた (図 37). c.p. の圧縮率を大きくすることは, アンビルのサポートに使われる力 (すなわち lateral support) の割合を減少させ

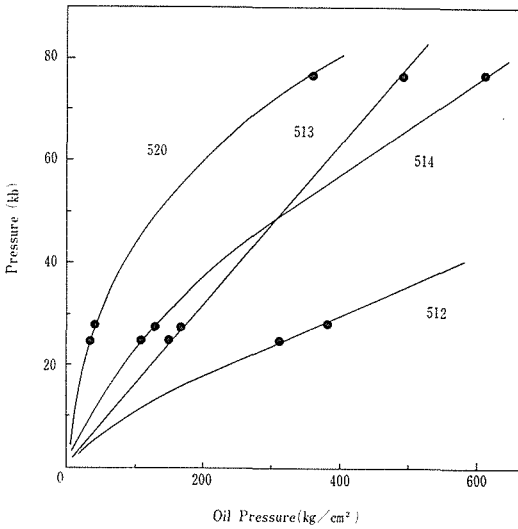
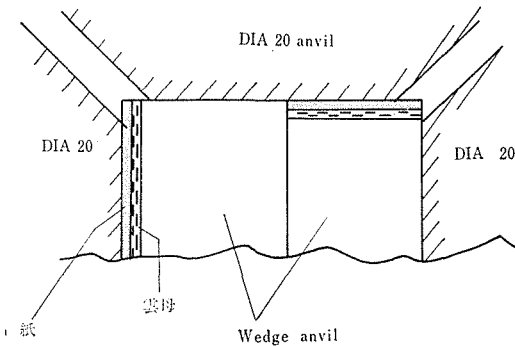


図 36 1 次油圧と発生圧力の関係



	紙	雲母
512	0.3mm	0.75mm
513	0.6	0.4
514	0.9	0.1

図 37 c.p. の構成

ることに対応し、圧発生効率の向上が期待される。図 36 にみられるように、low-Bi の圧力ではこの予想と一致する結果が得られたが、high-Bi では効率の逆転がみられた。

加圧後の圧媒体を切断して観察した限りでは、圧媒体の変形は一様で、等方的（静水圧的）であった。Bi の抵抗変化が十分シャープであったことも合わせ考えると、期待した静水圧的な高圧が発生したとみてよいであろう。一方、c.p. の圧縮率が大きすぎない限り、圧媒体のはみだしはほと

んどみられず、この面での MASS 型装置の特徴を示したものとえよう。

アンビル同志が、たがいに面接触しながら摺動することによる摩擦の影響は、この実験では特にみられなかった。

MASS アンビルは、各 run ごとに新しいものを用いた。加圧後のアンビルには、最大0.05mm 程度の塑性変形がみられたが、この変形の様子からアンビルに作用した応力のある程度推定することができた。LOAD を大きくかけた実験では、3R8 アセンブリが DIA-20 アンビルに比べて大きすぎることによる稜の部分の「尻割れ」がみられ、3R8 外寸は、DIA-20 に対しては 22mm 位が適当であることがわかった。

H_{RC} 60 強という比較的、軟い材質をアンビルとして用いて high-Bi 点に達したという本実験の結果は、MASS が、新しい高圧装置としての可能性を持つことを示したものではあるが、実用装置として用いられるようにするために克服すべき問題は、かなり多く残されている。そのうちでも、(a) 前述 c.p. の圧縮しやすさと圧発生効率の矛盾、(b) 実験結果のバラツキが大きいことの 2 点は、かなり大きな問題である。両者はたがいに独立な問題ではなく、いずれも c.p. の圧縮率の制御が十分でないことが主な原因のように考えられる。c.p. を用いた MASS (c.p. を用いない駆動も可能である) では、c.p. の圧縮→その量に見合うアンビルの摺動→圧媒体の圧縮、という関係がある。圧媒体の圧縮率を考慮しつつ c.p. の圧縮率に、適切な値を選ぶこと（これを Compressibility matching と称する）は、非常に重要なことである。現在、c.p. として用い得る可能性のある材質をいくつか選んで、Bridgman-anvil により、圧力と圧縮量の関係を精密に測定する実験を行なっている。一例として図 38 に、今回の 3R8 実験の c.p. として用いた紙—雲母積層系の結果を示した。

このような実験により適切な c.p. を選択することが、上記の問題を解決する第一歩であり、その後始めて超硬アンビル材料を用いたり、lateral support の仕方を変えたり、アンビル形状に工夫を加えるなどの積重ねを行ない、より安定した。超高圧をめざすのが近道ようである。

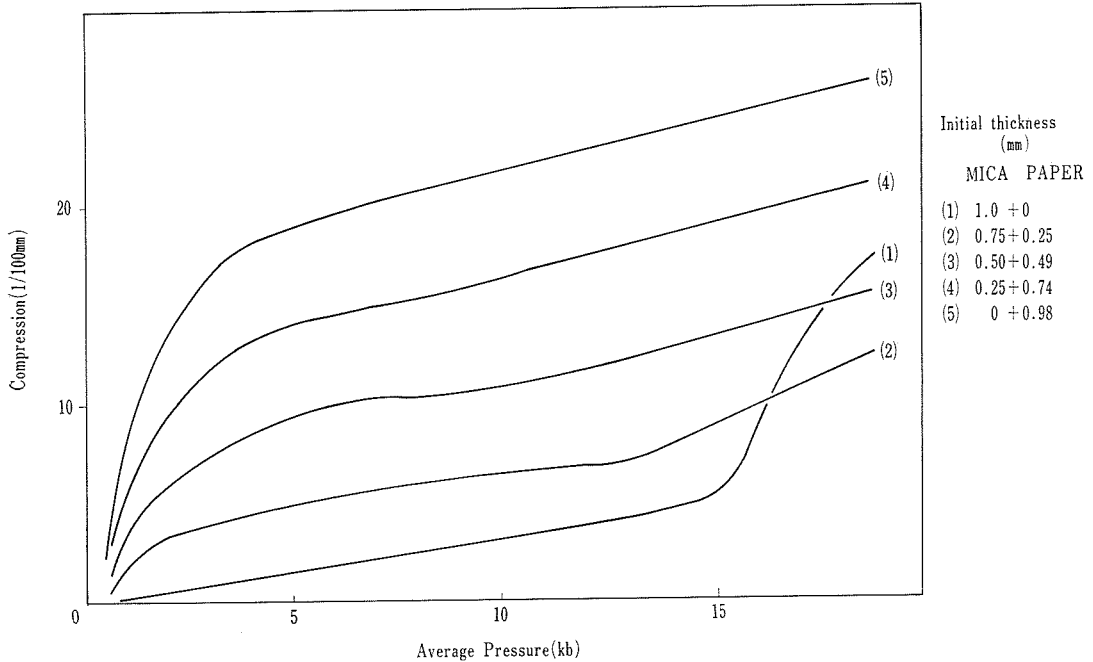


図 38 MICA—紙系の 26φ Bridgman anvil による圧縮

発表文献

- 福長 脩, “ピストンシリンダー型高温高压装置の試作”, 高压力 8 (1970) 2.
 福長 脩, “超高压装置”, 窯業データブック (1970) 84.
 福長 脩, “10万気圧以上の圧力補正”, 高压力 9 (1971) 49.

7.4 MgO における酸素の自己拡散

単結晶 MgO については Oishi, Kingery によって酸素の自己拡散係数が, また Lindner, Parfitt によってマグネシウムの自己拡散係数が, それぞれ報告されていて, MgO の関与する固相反応 (焼結, クリープ, イオン伝導, ポリゴニゼーション, 固体間反応) の動力学的研究に大きな役割を果たしてきている。しかし一方, これら固相反応から間接的に決定される MgO における“拡散係数”は, その活性化エネルギー, 頻度因子とも, 前二者の拡散係数の実測値とは大きな距りが認められ, その限りにおいて拡散律速でおこる固相反応の動力学的研究は, ひとり MgO に限らず

低迷状態にあるといえる。このような事情は固体の反応性にかぎらず, 広く固体の物性や構造において認められる。固体の生成履歴にきわめて敏感なこのような特性に出合うとき, 私どもの研究はお手あげの状態になるはずで, “構造敏感性”の原因を明確に示されないかぎり, 研究を進めてはいけなはずである。にもかかわらず, 固体, 特に多結晶体の科学は見掛上進んでいく奇妙な状態の中で, 研究は確実に足踏みしている。第3章, $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ の項では, 物性物理におけるこのような事情を指摘し, 非平衡状態の存在の確認, および組成分布を的確に示すことにより, いわゆる“構造敏感性”の問題の一部を明確にしたはずである。この項では, 多結晶酸化物の反応特性について, 従来の研究者によりまちまちの実験結果を統一的に理解するために, 酸素の自己拡散係数なるパラメーターを通して研究した結果を報告する。

この種の研究を通しての最初の難題は多結晶中での拡散係数を, どのようにして単結晶中での拡散係数と結びつけ得るかということであった。この問題は予想外に簡単な操作によって解決された。このような基盤が明解に与えられた時点で,

従来の拡散係数の実測値がすべて、単結晶についてか、いわゆる良く焼結された多結晶についてのデータにすぎず、焼結やクリープなどの動力学的解析に必要な当該過程での値ではないことに注目された。したがってこれら単結晶もしくは良く焼結された多結晶 MgO の酸素の拡散係数が焼結の不十分な MgO のそれと違うのか否かが最大の焦点となった。次に MgO 多結晶中での不純物効果のデータを確実にそろえて置くことが要求された。現在まで酸素の自己拡散に与える不純物添加の影響については、ひとり MgO に限らず全く報告がないのである。これは酸素の自己拡散係数の実測の困難さを物語るものであろう。

7.4.1 酸素の自己拡散係数の測定法

金属酸化物中の酸素の自己拡散の決定は、原理的には閉鎖系に置かれた金属酸化物中の酸素と気相中の O^{18} を含む酸素ガスとの交換速度を質量分析計の手段によって追跡することから計算される。

本実験に用いた O^{18} を含む酸素ガスは重酸素水 (O^{18} とし、22.4%) を電気分解して得た。この場合濃縮酸素ガス中に微量含まれる水素ガスは、300~350°C に加熱した白金石綿と D 触媒 (日本エンゲルハルト) による水蒸気生成反応を利用して除去した。

気相酸素と固相酸素との交換は図 39 のような装置を用いた。試料を入れたルツボ (80Pt-20Rh) は、透明シリカ中に吊り下げられた白金サセプター中に設置され、輻射熱によって加熱される。

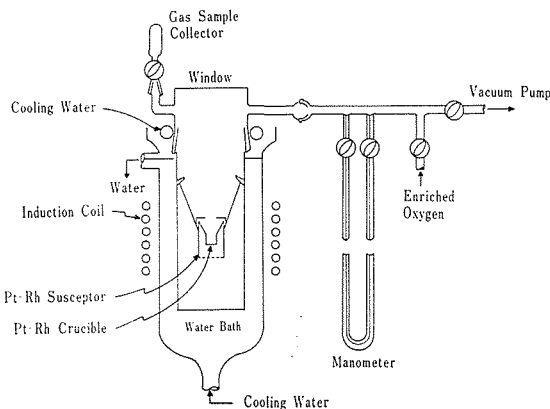


図 39 拡散実験装置

白金サセプターは 15 kW 高周波炉 (国際電気 NT-1506A) で自己加熱された。透明シリカの容器は、シリカ壁中の酸素と気相酸素とが交換反応にあずからないように、水で外部から冷却された。温度測定はパイロメーターによつた。実験操作手順は、試料をセットしたのちに脱気してから、 O^{18} 濃縮酸素ガスを導入する。この状態で、拡散係数を測定する温度より 200~400°C 低い温度で 5~20 分予熱後、すみやかに所定温度まで昇温する。所定時間ごとに気相を採取し、質量分析によって気相酸素中の O^{24}/O^{23} もしくは O^{18}/O^{16} の同位体比を測定計算する。

一定容積の“完全”攪拌流体からの、その中におかれた半径 a の球への拡散は次の拡散式によって求まる。

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{-Dq_n^2 \cdot t/a^2}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (\text{Crank}) \dots\dots (8)$$

ただし、 q_n は式 $\tan q_n = 3q_n/(3+\alpha q_n^2)$ における零以外の根である。 Mt/M_{∞} は時間 t での固—気相交換量、 α は同じ状態で計測される気相酸素と固相酸素の容積比である。Crank の式を計算に用いるかぎり q_n の ∞ の根を必要とするが、これは実際上不便で、 t が小さい場合には次式によって代行できる。

$$\begin{aligned} \frac{Mt}{M_{\infty}} = & (1+\alpha) \left\{ 1 - \frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_2} e^{-\text{erfc} \left\{ \frac{3\gamma_1}{\alpha} \right.} \right. \\ & \left. \left. \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2} e^{-\text{erfc} \left\{ -\frac{3\gamma_2}{\alpha} \right.} \right. \\ & \left. \left. \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} \right\} + \text{higher terms.} \end{aligned} \quad (\text{Carman-Hall}) \dots\dots (9)$$

ただし、 $\gamma_1 = 1/2\{(1+4\alpha/3)^{1/2}+1\}$ 、 $\gamma_2 = \gamma_1 - 1$ 、また $e^{-\text{erfc} Z} \equiv \exp Z^2 \cdot \text{erf} Z$ 。

上式を実際に計算に用いるためには次のようにした。Crank の式で $n = 1 \sim 7$ までとって電算機で計算した $Mt/M_{\infty} \sim (Dt/a^2)^{1/2}$ の関係と、当式で n の十分高次までとって計算した関係 (Crank の計算) とを比較してみるとすべての final fractional uptake に対して、 $(Dt/a^2)^{1/2} > 0.05$ 以上では両者は完全に一致する。他方 Carman-Hall の式は、すべての final fractional uptake (以後 F.F.U. と略記) に対して、

少なくとも $(Dt/a^2)^{1/2} < 0.05$ で Crank の式 ($n = 1 \sim \infty$) と一致する。ここで, F.F.U. は次式によって求めることができる。

$$F.F.U. = \frac{\Delta C_{g\infty}}{C_{gi} - 0.203} = \frac{1}{1 + \alpha} \dots (10)$$

ここで, C_{gi} は気相中の O^{18} の初期濃度, $\Delta C_{g\infty}$ は ∞ 時間拡散実験した場合における気相酸素ガス中の O^{18} の変化量, 0.203 の数値は Natural Isotope Abundance Ratio である。したがって, まず $(Dt/a^2)^{1/2} = 0.05$ を境にして, Crank ($n = 1 \sim 7$) 式, Carman-Hall 式を使用して $(Dt/a^2)^{1/2} \sim Mt/M_{\infty}$ との関係を F.F.U. をパラメータにして目盛る。次にこの図を使用して $\Delta(Mt/M_{\infty}) \sim F.F.U.$ との関係を $(Dt/a^2)^{1/2}$ をパラメータにして目盛っておく。ここで $\Delta(Mt/M_{\infty})$ は任意の $(Dt/a^2)^{1/2}$ において, ある F.F.U. での Mt/M_{∞} の値と $F.F.U. = 0$ における Mt/M_{∞} の値との差である。両図を適宜組み合わせる使用することにより, どのような実験条件によって定まる F.F.U. に対しても Mt/M_{∞} 値が知られば, Dt/a^2 すなわち D の値を算定することができる。また, $(Dt/a^2)^{1/2} < 0.05$ であることが保証されている場合には次式の展開式

$$\exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x + x^2 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} x^3 + \frac{x^4}{4} \dots (11)$$

を用いて, Carman-Hall 式を簡便化して, $(Dt/a^2)^{1/2}$ を計算することもできる。

7.4.2 酸素の粒境界拡散

本項で使用した試料 MgO は次のようにして調製した。塩基性炭酸マグネシウム (小宗化学, 特級) を $900^{\circ}C$ で熱分解して MgO 粒子を作り, これを約 $2t/cm^2$ で静水圧下で加圧成形し, 最後に $1,450^{\circ}C$ で 30 時間焼結する。得られた焼結体は, 拡散実験に供するために粉碎して, 80~115 mesh および 170~200 mesh の size fraction のものを選別した。顕微鏡下での観察では, このような mesh 粒子は必ずしも理想球体ではないが, 計算には理想球体を規定した。 $(Dt/a^2) \sim t$ との関係の一例を図 40 に与えた。この結果から, 表面交換反応は十分早く進行し, 固相中の拡散が律速過程になることが知られる。このようにして測

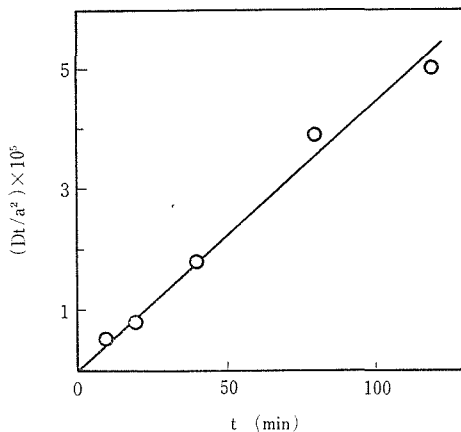


図 40 $Dt/a^2 \sim t$ 点綴

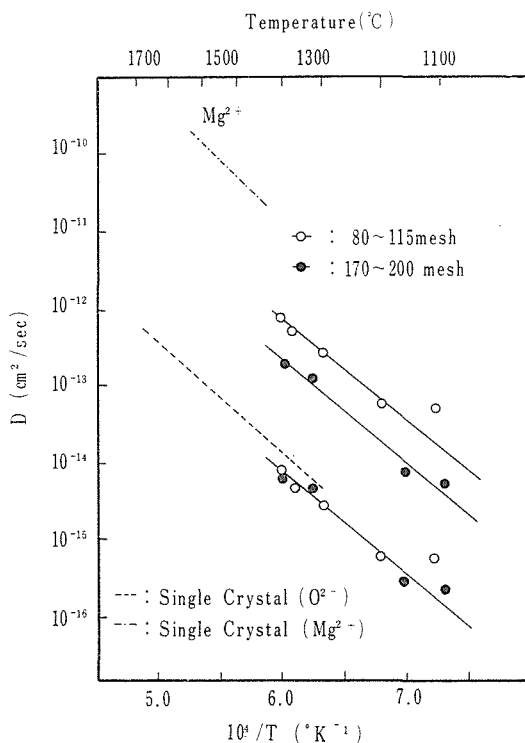


図 41 MgO 中の酸素の拡散係数の Arrhenius 点綴

定した酸素の自己拡散係数の Arrhenius 点綴を mesh 粒子の大きさをパラメータとして図 41 に示す。ただし, これは拡散式に現われる $a = \text{mesh}$ 粒子半径と置いて算定したものである。使用する mesh 粒子の大きさによって, 計算される D の値が変化する事実は, 多結晶 MgO の酸素の粒境界拡散が体積拡散に比較して早いことを示唆する。

このことをさらに定量的に理解するために $a =$ grain radius (=15 microns) と置いて計算した結果を図 41 (---) に示した。この場合には使用した mesh 粒子の大きさに関係なく、一つの直線によって整理できる。この拡散係数は次式で与えられる。

$$D = 4.5 \times 10^{-7} \exp(-60,200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots\dots\dots (12)$$

この結果は Oishi, Kingery 等によって実測された単結晶 MgO 中の酸素の自己拡散係数と活性化エネルギー、頻度因子とも接近している。以上の結果は多結晶 MgO 中での酸素の粒境界拡散が体積拡散に比べて十分早く、律速にならないことを適切に示したものと見える。なお、後述するようにこの拡散領域は extrinsic なものであるから、単結晶のデータと $a =$ grain size と置いよ多結晶のデータは必ずしも一致する必要はない。

この結果から、MgO 多結晶に関するかぎり、多結晶 MgO についての拡散係数を測定することにより、単結晶 grain に関するデータが得られることがわかる。

発表文献

Preferential diffusion of oxygen along grain boundaries in Polycrystalline MgO.

H. Hashimoto, M. Hama, S. Shirasaki : J. Appl. Phys. 43, (1972) 4287.

Role of Grain Boundaries in Oxygen Self-Diffusion in Polycrystalline MgO.

S. Shirasaki and Y. Oishi : J. J. Appl. Phys. 10, (1971) 1109.

7.4.3 焼結過程での酸素拡散特性

従来の拡散係数の実測が単結晶もしくは良く焼結された試料について行なわれてきたことはすでに指摘した。固相反応の動力学的過程を考察するために、このような拡散データが実際に有効なのかどうかを決定することはきわめて重要である。この項では良く焼結された多結晶 MgO の拡散特性を、焼結過程での多結晶 MgO のそれと対比しながら見ていくこととしよう。

試料調製の方法は原則として 7.4.2 の場合と同様であるが、最後の焼結過程で、その焼成温度が変えられた。以後、その焼結温度 (焼結時間ともに24時間) にしたがって、試料 A (1,020°C), 試料 B (1,200°C), 試料 C (1,270°C) 試料 D (1,550°C) と呼ぶこととする。各試料の嵩比重はおのおの、2.36, 3.16, 3.25, 3.53 であった。また grain size は試料 A については測定不能であったが、その他の試料についてはおのおの、0.45, 1.7, 22.8 microns であった。

最初に、これらの試料の $a =$ mesh 粒子としての拡散係数が実測されたが、これらの拡散係数の大きさに関しては、前項で示したように、単なる見掛けの値にすぎないから、当該試料についても、酸素の粒界拡散が十分早いものとして、単結晶 grain に対する拡散係数として示すこととした。図 42 には $a =$ grain radius として計算した試料 C と試料 D の酸素の自己拡散係数の温度依存性

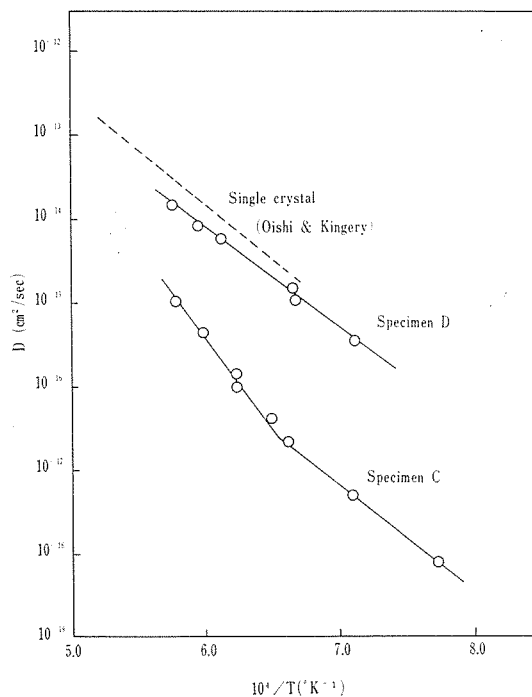


図 42 試料 C, D の $a =$ grain radius とした場合の酸素の拡散係数の Arrhenius 点綴

を与えた。この拡散係数算定に必要な $Dt/a^2 \sim t$ の関係の典型例を図 43 に示した。いずれも体積拡散律速過程として考えて良い。1,550°C, 1,270

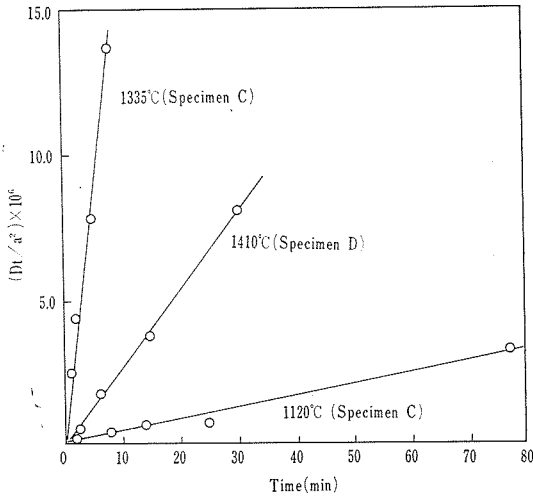
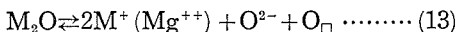


図 43 試料 C, D の $Dt/a^2 \sim t$ 点綴 (典型例)

°Cと焼成温度を変えることにより、単結晶 grain についての拡散特性でさえ著しく変化する事実はきわめて重要である。図 42 において、試料 C には 60.2 kcal/mole で特長づけられる領域と 102.8 kcal/mole のたうな高い活性化エネルギーによって特長づけられる領域が判然と現われる。両領域の境界温度は約 1,260°C で、この値は当該試料の焼結温度とほぼ一致する事実を認めることは重要である。したがって 1,260°C 以下の拡散実験は、mesh 粒子および grain の各大きさに対して、また bulk の“他の微構造”に対して“平衡的”に行なわれたと考えて良いが、1,260°C 以上の温度での拡散実験では、拡散焼鈍過程において、構造の変化の結果現われる見かけの拡散特性と考えるのが自然である。後述するように、また Oishi, Kingery 等の指摘しているように、約 60 kcal/mole の活性化エネルギーによって特長づけられる領域は、extrinsic な酸素拡散によるものであることは疑い得ない。そうであるとすれば、試料 D, 試料 C の低温域での拡散係数の違いは、酸素空孔発生に寄与する不純物量の違いによって起こることになるだろう。不純物の種類として一価カチオンを考えるのが自然で、次の欠陥平衡式によって酸素空孔が生成する。



1,260°C 以上で拡散係数の活性化エネルギーが変化する事実に対する可能な説明は次のようなものであろう。(1) intrinsic 領域の出現、(2) 転位な

どの欠陥を通しての拡散の促進効果、(3) 不純物、特に一価カチオンの固溶展の増加に伴う酸素空孔の増大、などである。(2) の場合については、これらのデータがすべて単結晶 grain に対するものであることを考慮した場合、試料 D のように焼成温度が高い試料が、焼成温度が低い試料よりも少なくとも測定温度領域において、大きな拡散係数を示す事実から、明らかに否定される。次に(1)の場合について考えてみよう。いまかりに、102.8 kcal/mole の領域が intrinsic 領域で、55.8 ~ 60.2 kcal/mole の領域が extrinsic であるとして、Schottky 型対空孔の生成のエネルギーを計算すると、85.2 ~ 94.0 kcal/mole となる。一方 MgO 単結晶中の Mg^{2+} の拡散 (Linder and Parfitt) が intrinsic であるとする ($E = 79.0$ kcal/mole), NaCl 型構造中の陽イオンの移動エネルギーの計算値 (30 ~ 35 kcal/mole) とから、同様に Schottky 対空孔の生成エネルギーは 88.0 ~ 98.0 kcal/mole となって、両計算値はほぼ一致する。しかし Lindner 等の Mg の拡散が intrinsic であると決定づけることは、いまのところできない。他方、Davies が MgO 多結晶をアルゴン気流中で、1,300°C 60 時間焼結して作った試料について、私どもが実測した拡散係数の活性化エネルギーは高温領域において 179 kcal/mole にも達する。この事実は高温域の活性化エネルギーが、きわめて構造敏感な性質を示すことを示唆している。この高温域の最低温度が、多結晶 MgO の焼結温度とほぼ等しい事実は、高温域での活性化エネルギーが“任意的”なものであることに対する決定的理由を与える。したがって約 100 kcal/mole の領域は、不純物、特に一価カチオンの“自由”な状態から格子への溶解過程に伴う酸素空孔の増大によって現われたとみるべきである。この考え方に対する実証として、一つには試料 C の高温域での酸素の拡散係数の最大値でさえ、同一温度での試料 D の拡散係数を越えることがよいことである。試料 D は 1,550°C で焼成され、最初に存在する一価カチオンはほとんど格子中に溶解されているであろう。格子中に溶解している一価カチオンと、格子中に溶解していない、いわば“自由”な一価カチオンが存在し得ることに対して、NiO-Li₂O 系について、Y. Iida 等が実験的

に示している。MgO 中への一価カチオンの溶解過程については、基本的には粒境界に析出している“自由一価カチオン”の bulk への拡散過程を考慮することができる。したがって十分“高温”では、固溶一価カチオンの bulk における分布は均一とみなすことができる。試料Cの場合は $Dt/a^2 \sim t$ の関係から知られるように、測定範囲内で“均一分布”の条件を満たしている。ただしこのことは bulk 全領域にわたってこの条件を満たすかどうかを示しているわけではない。結局、試料Cの低温域、高温域の拡散係数は次式によって表現できる。

$$D = 1.6 \times 10^{-7} \exp(-60.200/RT),$$

for $1,020^\circ\text{C} \leq T < 1,260^\circ\text{C}$ …… (14)

$$D = 9.9 \times 10^{-1} \exp(-102.800/RT),$$

for $1,060^\circ\text{C} \leq T < 1,450^\circ\text{C}$ …… (15)

次にさらに低温で焼結して得られる多結晶 MgO (試料B) の拡散特性について述べる。 $a = \text{mesh}$ 粒子の半径とした場合の $1,005^\circ\text{C}$, $1,120^\circ\text{C}$ での $Dt/a^2 \sim t$ の点綴はともに折線によって整理できる (図 44)。これは試料C, Dにおいて認め得られない著しい特長である。なぜこのような折

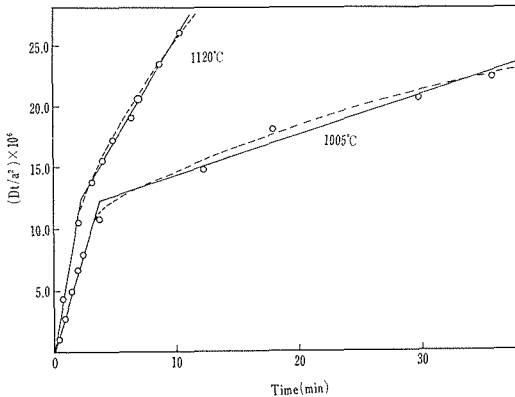


図 44 試料Bについての $Dt/a^2 \sim t$ 点綴 (典型例)

線を与えるかについて考察するまえに、この折線から拡散係数を算定する場合の解法を与える必要がある。

図 44 の早い“表面”過程と遅い“bulk”過程の拡散係数の比は試料B, $1,005^\circ\text{C}$ で、約 8.5 で、一桁位の違いが予想される。したがって数学的処理を行なうために、表面層と気相との O^{18} の

交換は、bulk との交換が開始する以前に完了するものと仮定できよう。表面層球殻に対する気相からの拡散について、気相濃度が時々刻々変化する場合には拡散式は与えられていない。最初にこの表面層での酸素空孔の分布は均一であるとする。このときの表面層の厚さは図44の屈曲点での $(Dt/a^2)_{\text{critical}}$ すなわち $(Mt/M_\infty)_{\text{critical}}$ から次式によって求まる。

$$\frac{a^3 \cdot X_g \cdot C_{gi} + X_s (a-a')^3 \cdot 0.203}{a^3 \cdot X_g + X_s (a-a')^3} = C_{gt_{\text{critical}}} \quad (16)$$

ただし、 a は拡散式での grain radius, a' は bulk 球体の radius, X_g は気相の全酸素量, X_s は固相の全酸素量, C_{gi} は気相の初期 O^{18} 濃度である。いうまでもなく表面層は $a - a'$ で与えられる。また、屈曲点での濃度 $C_{gt_{\text{critical}}}$ は次式から定まる。

$$f(a) (Dt/a^2)^{1/2}_{\text{critical}} = \left(\frac{Mt}{M_\infty} \right)_{\text{critical}} = \frac{C_{gi} - C_{gt_{\text{critical}}}}{\Delta C_{g_\infty}} \quad (17)$$

ここに、 $\Delta C_{g_\infty} (= C_{gi} - C_{eq})$ で、 C_{eq} は気相と固相の O^{18} 比が等しくなった場合の濃度である。図 44 から知られるように屈曲点での Dt/a^2 の値は温度によってそれほど依存してない。結局、試料B (grain radius = 0.45 micron) での表面層の厚さは、 19\AA 程度と決定される。

今、 19\AA の表面層を多数の elements (球殻厚さ: Δr) $n=1 \sim N$ に分割する。elements $n=1$ は気相に接触している、 $n=N$ は“bulk”球体と接触しているものを意味する。一般に球殻 element n に、微小時間内に拡散してくる量は次の基本式で示される。

$$\Delta t \left\{ \frac{D(C_{n-1}^p - C_n^p) S_{n, n-1}}{\Delta r} + \frac{D(C_{n+1}^p - C_n^p) S_{n, n+1}}{\Delta r} \right\} \quad (18)$$

C_n^p は element n 中の $p\Delta t$ 時間での拡散種の濃度 (p は序数), $S_{n, n-1}$ は elements, n と $n-1$ の界面積である。一方、位置 $n\Delta r$ での、時間 $p\Delta t$ では拡散種の全量を b とすると、その濃度は次式で示される

$$C_n^p = \frac{b}{A_n} \quad (19)$$

ここで A_n は element n の体積である。また、element n に時間 $p\Delta t$ と $(p+1)\Delta t$ の間に拡散してくる量を C とすると、その結果濃度は次のようになる。

$$C_n^{p+1} = \frac{b+c}{A_n} \quad (20)$$

この二つの式から

$$c = A_n(C_n^{p+1} - C_n^p) \quad (21)$$

が得られる。結局この式と上記基本式とを結合して次式が得られる

$$C_n^{p+1} = \frac{\Delta t \cdot D}{\Delta \gamma \cdot A_n} \left\{ (C_{n-1}^p - C_n^p) S_{n, n-1} + (C_{n+1}^p - C_n^p) S_{n, n+1} \right\} + C_n^p \quad (22)$$

上式は、element N 層については、 $\partial C_N / \partial \gamma = 0$ の境界条件を満たさねばならないから次式となる

$$C_N^p = \frac{\Delta t \cdot D}{\Delta \gamma \cdot A_N} \left\{ (C_{N-1}^p - C_N^p) S_{N, N-1} \right\} + C_N^p \quad (23)$$

次にもう一つの境界層 $n=1$ での濃度は、 $t \geq 0$ に対して常に気相の濃度と等価であると置くことができる。気相での O^{18} の濃度の時間変化の実測値の一例を図 45 に与える (試料 B, 1,005°C)

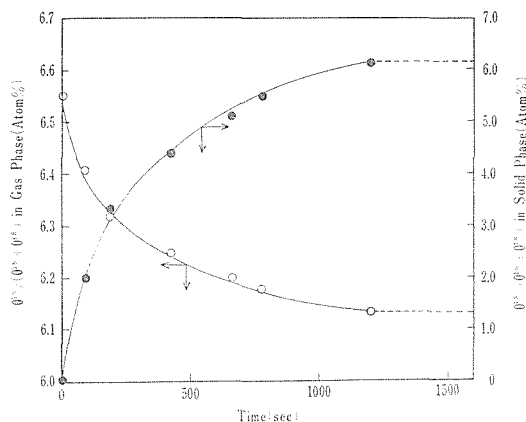


図 45 試料 B, 1,005°C での気相および固相中の O^{18} 濃度の時間変化

気相での O^{18} 濃度の時間変化を実験式にのせれば、この濃度変化は、ただちに固相中の element $n=1$ に対する濃度の時間変化を与えることになる。

$$C_1^{p+1} = C_g \{(p+1)\Delta t\} \quad (24)$$

element $n=2$ に対してはしたがって

$$C_2^{p+1} = \frac{\Delta t \cdot D}{\Delta \gamma \cdot A_2} \left\{ (C_g(p\Delta t) - C_2^p) S_{1,2} + (C_3^p - C_2^p) S_{2,3} \right\} + C_2^p \quad (25)$$

と与えられる。結局、電算機によって、いろいろな D を与えて、ある所定拡散焼鈍時間での $\sum_{n=1}^N \cdot A_n \cdot C_n^p / \sum_{n=1}^N \cdot A_n$ を計算させ、この結果と実測値 (例えば図 45 は、各時間での固相での O^{18} 濃度を与えている) と比較させながら真の D 値を決定できる。計算は、この model で必然的に出てくる誤差 $C_{n+2}^{p+1} / C_{n+1}^{p+1} = D \Delta t S_{n+1, n+2} / \Delta \gamma \cdot A_{n+2} \leq 0.001$ になるような条件下、例えば $\Delta \gamma = 0.95 \text{ \AA}$, $\Delta t = 0.01$ 秒で行なった。

このような表面層についての拡散式が与えられれば、“bulk” 球体での拡散式は自動的に定まる。Carman-Hall の式において、 $Dt/a^2 < 0.05$ の場合は $\exp(x^2) \text{erft}(x)$ の展開式を用いて次式で示される。

$$\frac{Mt}{M_\infty} = \frac{6(1+\alpha)(Dt/a^2)^{1/2}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2)}{\sqrt{\pi} \alpha (\gamma_1 + \gamma_2)} = f(\alpha) \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (26)$$

ただし、 $f(\alpha) = 6(1+\alpha)(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) / \sqrt{\pi} \alpha (\gamma_1 + \gamma_2)$ 。実際の計算は次式にしたがう

$$\frac{C_{gt} - C_{gt}'}{C_{gt} - C_{eq}} = f(\alpha) \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (27)$$

次に表面層の拡散係数が“bulk”球体のそれに比して十分大きく、“bulk”球体での拡散が進行する前に完了するとすれば、“bulk”球体での拡散式は次式で与えられる。

$$\frac{C'_{gt} - C_{gt}'}{C'_{gt} - C_{eq}} = f(\alpha') \left(\frac{Dt'}{a'^2} \right)^{1/2} \quad (28)$$

ここで C'_{gt} は bulk 球体での拡散に対する (気相 + 表面層) を含めた“流動相”の初期濃度、 t' は表面層との交換が完了した時間を零と置いた場合の還元時間、 a' は“bulk”球体の半径、 α' は“流動相”から“bulk”への拡散に対する“流動相”と“bulk”との体積比である。これらの値は拡散実験開始時での条件から次のようにして求まる。

$$C_{gi}' = Cgt_{critical} \quad (29)$$

$$t' = t - t_{critical} \quad (30)$$

$$\alpha' = \frac{C_{eq} - 0.203}{C'_{gi} - C_{eq} (= \Delta C_{g\infty})} \quad (31)$$

以上の結果を用いての計算例を 図 46 に示す。

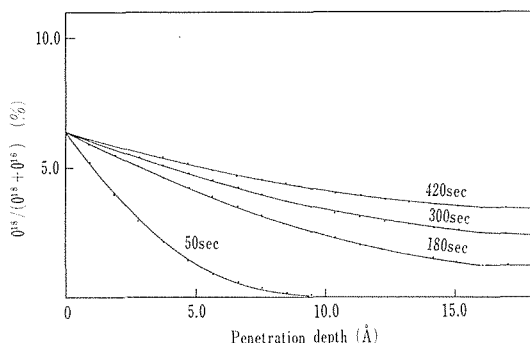


図 46 試料B, 1,005°C での“bulk 球体”の表面からの深さに対する O^{18} 濃度の点綴 (計算)

これは各時間での“bulk”球体表面からの深さに対しての O^{18} 濃度の点綴結果で、試料 B, 1,005°C での結果である。拡散係数の値は、拡散時間 (50, 180, 300, 420秒) にほぼ無関係に $3.3 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{sec}$ であった。このような事実は、本項による解析法が正しいことを示している。

結局、 $a = \text{grain}$ の半径として得られる酸素の拡散係数の Arrhenius 点綴は 図 47 によって示

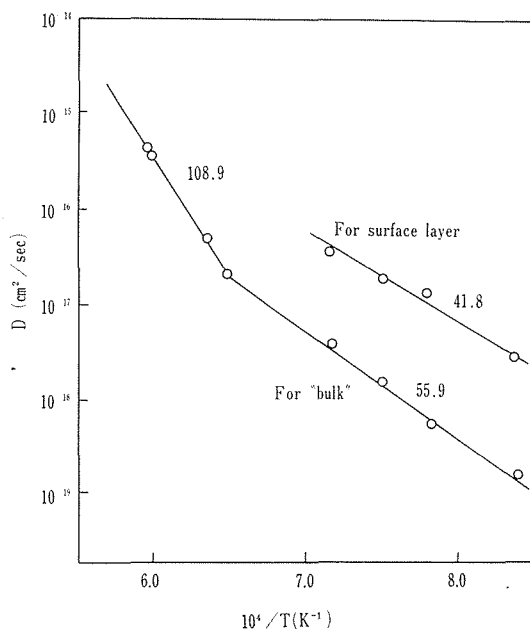


図 47 試料Bの酸素拡散の Arrhenius 点綴

すことができる。高温領域の活性化エネルギー 108.9 kcal/mole で、この値は試料 C における値とほぼ等しい。したがってこの領域も、一価カチオンの高温 (焼成温度より高いといった意味で) での非平衡的溶解に伴う酸素空孔の増大によって現われたものと解される。この領域での $Dt/a^2 \sim t$ の点綴は、試料 C の場合と同様直線関係を与えたが、厳密には時間 t の増加とともに多かれ、少なかれ Dt/a^2 が大きくなる方向に増大するはずであり、実際に二、三の例についてそのような傾向があったが、これを直線によって整理することにそれほど不都合はなかった。この意味において、高温領域での拡散係数は、さらに Dt/a^2 の大きな値まで実測する必要があるのかもしれない。

図 47 から知られるように“表面層”と“bulk”とはその活性化エネルギーもさることながら、その拡散係数の値にかなりの違いが認められる。この違いは、grain 表面層が特に“活性化状態”にあることを意味するものではない。活性化エネルギーがそれほど異なる事実からみると、拡散機構は同一とみなせるわけで、この領域も基本的に extrinsic であることに変わりはないであろう。したがって表面層と bulk での拡散係数の大きな違いは、表面層に一価カチオンが、濃縮溶解した結果、過剰の酸素空孔が extrinsic に発生したものとして解釈できる。このような考え方は、多結晶酸化物中の不純物の挙動についての従来の考え方に沿っている。低温領域における、このような表面層の存在も、高温では不純物の均一化に伴って消滅し、 $Dt/a^2 \sim t$ 関係も少なくとも測定範囲内で直線関係を与えるものと考えられよう。なお、同じ extrinsic 領域の酸素拡散において、その活性化エネルギーの異なる事実は、酸素欠陥をやや多量に含んだ NaCl 型構造における活性化エネルギーと頻度因子との補償効果の結果として考察することができるが、このことについての詳細については、現在大量の欠陥を含んだペロブスカイト中での酸素の自己拡散係数を実測中で、いずれ明解な結論が与えられるはずである。

以上の実験データをもとにして、従来 MgO の関与する固相反応から間接的に算定された“拡散係数”の値を考察することはきわめて興味がある。表 6 はこのようにして求められた“拡散係数”

表6 各種固相反応の動力学的過程から間接的に決定される MgO の拡散の活性化エネルギーの総括

Rate Processes	Temperature °C	Grain size (μm)	Activation energy kcal/mole
Pressure Sintering:			
Coble Model	1125 to 1400	0.8 to 4.5	95
Nabarro-Herring Model	1125 to 1400	0.8 to 4.5	78
Conventional Intermediate Stage Sintering:			
Coble Model	1200 to 1500	—	112
Coble Model	1450 to 1600	3 to 16	102
Grain Boundary Grooving:			
Mullins Model	1600 to 1700	Bicrystals	79
Creep:			
Nabarro-Herring Model	1227	3.6	85.4
Nabarro-Herring Model	1427	18	62.4
Nabarro-Herring Model	1200 to 1300	4	110
Nabarro-Herring Model	1180 to 1260	1 to 3	74
Initial Sintering:			
Johnson & Clarke Model	1300 to 1500	0.03	70

の代表的な報告結果を総括したものである。活性化エネルギーは 62.4~112 kcal/mole の範囲内で分散している。もし、このような固相反応が酸素の拡散によって律速された結果として現われたものであると仮定すれば、原理的には、酸素の extrinsic を領域の拡散係数の活性化エネルギー約 60 kcal/mole を越えることはないはずである。ここで報告されている活性化エネルギーの最大値が、ほぼ今得られた高温域でのそれと一致する事実を考慮すると、これらの報告で用いられた出発物質としての多結晶 MgO 試料も、“自由”不純物の格子への溶解といった観点からすれば多かれ少なかれ不十分で、したがって固相反応過程でも溶解がさらに進行する余地を残している結果、見掛上 60 kcal/mole より大きな活性化エネルギーを与えるものとして理解することもできる。

なおこの項での、“高温域”での拡散実験過程では grain の大きさが多かれ、少なかれ増大するはずであるが、このことによる拡散係数への寄与は考慮しなかった。これは、Davies の与えた多結晶 MgO 試料の酸素の拡散係数について、拡散焼鈍中での grain の大きさの変化を考慮して補正しても、拡散係数の絶対値がそれほど変化しないといった以前の結果に基づいている。

発表文献

Oxygen Diffusion Characteristics of Loosely-Sintered Polycrystalline MgO, S. Shirasaki and M. Hama : Chem. Phys. Letters 20, 361 (1973).

Oxygen Self-Diffusion in Polycrystalline MgO during Sintering, S. Shirasaki, K. Kakegawa and M. Hama : J. Appl. Phys. in prep.

7.4.4 酸素の自己拡散におよぼす Li^+ 添加の影響

7.4.3 項でいわゆる“高温域”での高い活性化エネルギーが、拡散過程での母相への一価カチオンの格子への溶解に伴う過剰の酸素空孔の発生も基づいていることを指摘した。このような結論が正しいものかどうかを検討する意味で、また二価金属酸化物への一価カチオンの添加による酸素の自己拡散係数の変化を検討する意味で、表題のような研究が行なわれた。

Li^+ は硝酸リチウムの形で所定モル量を多結晶 MgO に添加したが、その焼結過程で相当量の Li^+ が蒸発することが T.G. によって判明した。した

がって焼結後の Li^+ 含量はイオンマイクロアナライザー (IMA-2 型: 日立製作所) によって定量された。添加時, 添加量 0.1 mole%, 0.5 mole%, 6.0 mole% Li^+ の試料は, $1,450^\circ\text{C}$ で 30 時間焼結後の含量はおおの, 0.015 mole%, 0.14 mole%, 3.5 mole% であった。拡散実験試料の調製法は基本的に 7.4.2 の場合と同様である。一方, Li^+ 添加量 0.5 mole% 試料を $1,200^\circ\text{C}$ の比較的低温で 8 時間焼成した試料を調製し, 一価カチオンの添加が焼結過程で示す効果についての情報を得た。

図 48 は, Li^+ 添加試料を $1,450^\circ\text{C}$ で十分焼成して得られた試料の拡散係数の温度依存性で, $a = \text{mesh}$ 粒子の半径として計算されたものである。見掛けの拡散係数の大きさは, Li^+ 添加量と一義的關係にはないように見え, したがってこのようなデータの処理方法は不適当であることを示唆している。次にこれらの結果を $a = \text{grain}$ の半径にとって再計算した場合の結果を 図 49 に与え

た。Oishi, Kingery 等の単結晶 MgO の酸素の自己拡散係数を同時に示してある。これらの結果から明らかのように, Li^+ の添加量の増加とともに単結晶 grain に対する拡散係数の値も系統的に増大していることが知られる。これらの結果をまとめると次のようになる。

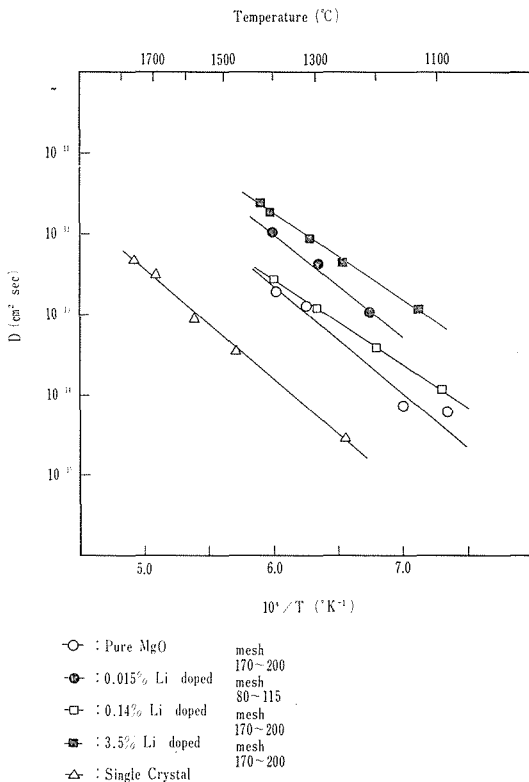
$$D = 4.5 \times 10^{-7} \exp(-60,200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ ("純粹" の MgO)} \quad (32)$$

$$D = 2.8 \times 10^{-6} \exp(-56,500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (0.015 mole\% Li}^+ \text{ 添加 MgO)} \quad (33)$$

$$D = 5.3 \times 10^{-6} \exp(-49,700/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (0.14\% Li}^+ \text{ 添加 MgO)} \quad (34)$$

$$D = 5.2 \times 10^{-7} \exp(-44,410/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (3.5\% Li}^+ \text{ 添加 MgO)} \quad (35)$$

Li^+ 添加量の増大とともに, その活性化エネルギーが系統的に減少していく事實は重要である。これは Zener 型のひずみの発生が酸素もしくは酸素空孔の移動エネルギーに効果を示すのかも知れ



図添 48 Li^+ 添加試料の拡散係数 ($a = \text{mesh}$ 粒子の半径)

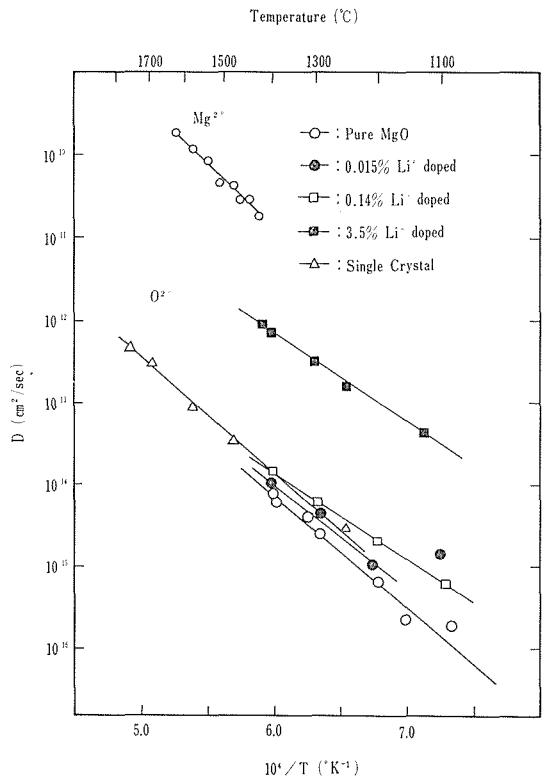


図 49 添加試料の拡散係数 ($a = \text{grain}$ の半径)

ない。このように Li^+ の添加量が増大するにつれて、 MgO の酸素の自己拡散係数の活性化エネルギーが減少する事実は、7.4.3 項において表面層での拡散が、 Li^+ が濃縮固溶して過剰の酸素空孔が発生することによるものとした説明に対する強力な証明を与える。一方、Oishi 等は“純粋”の MgO 単結晶の酸素の拡散係数 ($E=62.4\text{kcal/mole}$) を extrinsic なものとして示唆したが、本実験の研究結果でも Li^+ 添加とともに単結晶 grain に対する拡散係数の大きさ自体も増大して、彼らの示唆が正しいものであることが理解される。

次に以上の拡散データ算定に用いた Li^+ 添加試料の $Dt/a^2 \sim t$ の関係に注目してみよう(図 50) 0.14 mole% 添加試料および“純粋”試料の $Dt/a^2 \sim t$ の関係は確実に直線関係を与えるが、3.5 mole% 添加試料はかすかながら直線性からの偏位が認められる。この結果を一応表面層と“bulk”における拡散と考えて、おのおのの拡散係数の

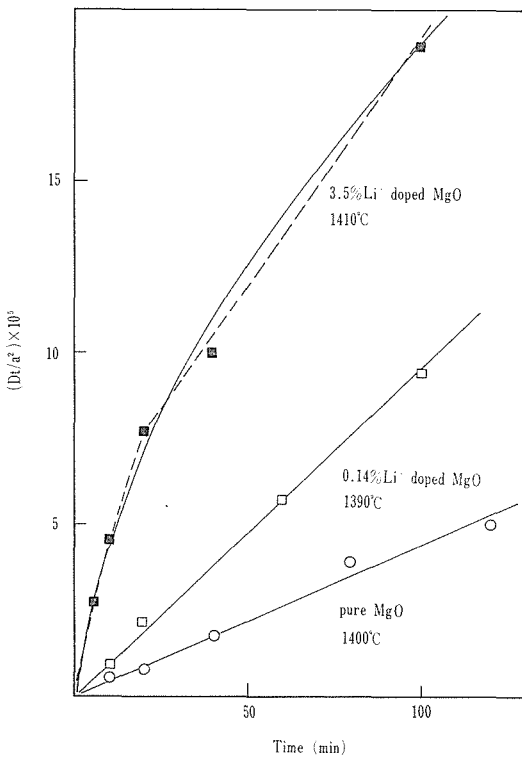


図 50 Li^+ を添加した多結晶 MgO の $Dt/a^2 \sim t$ の関係

Arrhenius 点綴を行なった結果を図 51 に与えた。この場合は、両相での活性化エネルギーにそれほどほどの差は認められない。ただし、さらに拡散実験を延長した場合、さらに低い拡散係数を与えるような結果が現われないということに対する保証はない。このような結果から、大量の Li^+ を添加した場合には、十分高温 ($1,450^\circ$) で焼成した試料でも、 Li^+ の分布の不均一性が生じ、同時に extrinsic 酸素空孔の分布に発展することがわかる。このことは、考え方としてはかなり理解しやすいものであるが、このようなことが酸素の拡散といった明確なパラメータを通して結論づけられたことに大きな意味がある。

次に Li^+ の添加効果が、焼結過程においてどのように現われるかについて述べよう。図 52 は 0.5 mole% の Li^+ を添加して $1,200^\circ\text{C}$ で焼成して得られた試料の $Dt/a^2 \sim t$ 点綴の初期過程(“表面層拡散”)と中期過程(“bulk 拡散”)とから計算された酸素の拡散係数を示している。た

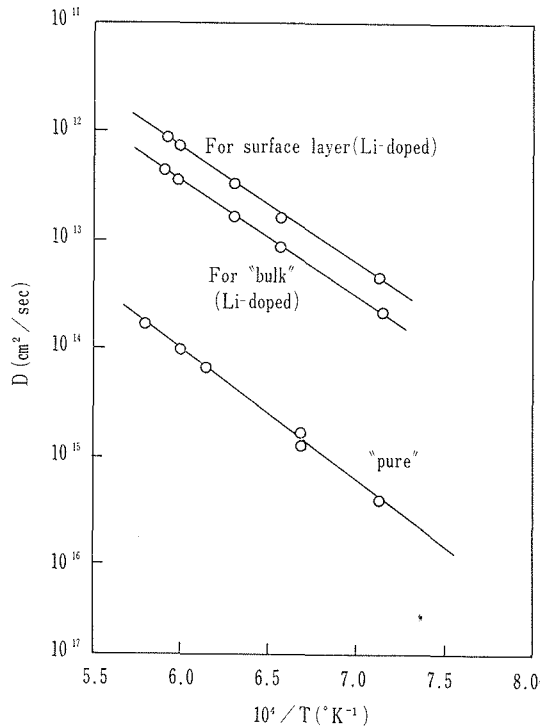


図 51 3.5 mole% Li^+ 添加試料の“表面層”、“bulk”に対する拡散係数

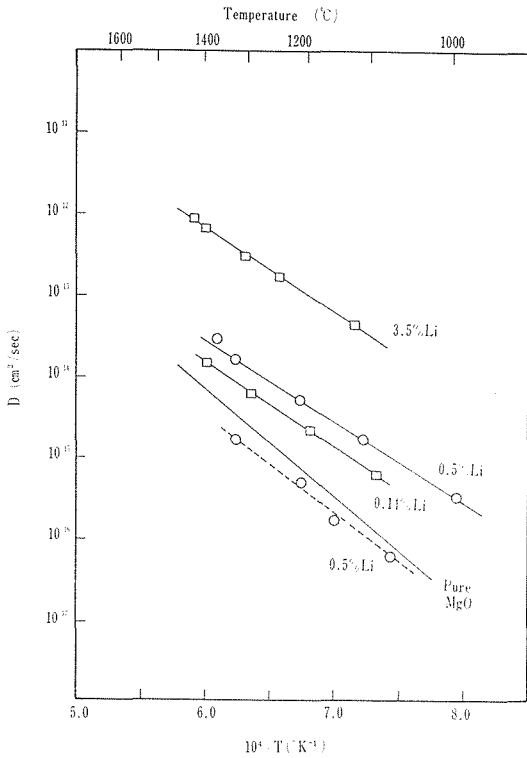


図 52 0.5 mole % Li 添加—1,200°C 焼成試料の“表面層”, “bulk” の拡散係数; 他の試料はすべて 1,450°C で焼成した多結晶 MgO の拡散係数

だし、便宜上、“純粹”, 0.14 mole %, 3.3 mole % Li^+ 添加して十分焼結した (1,450°C) 試料についての結果を同時に示している。不完全焼結試料 (0.5 mole % Li 添加) の単結晶 grain に対する拡散定数のうち、いわゆる表面層のそれは (—○—), Li^+ 含量 0.14 mole % と Li^+ 含量 3.5 mole % の高温焼成試料の拡散係数の間に落ちる。一方、“bulk” 層の拡散係数は (...○...) “純粹” の MgO のそれとそれほど変化していない。この結果は Li^+ を 0.5 mole % 添加したとしても、焼成温度が十分低ければ “bulk” までは Li^+ の格子固溶がおよばないことを示している。したがって Li^+ 添加による焼結速度の増大や粒成長しやすくなる事実は、 Li^+ の表面層への濃縮固溶の結果おこる、過剰酸素空孔をもった表面層での酸素の拡散の寄与によるものとして説明することができる。

Oxygen Diffusion in Li-doped Polycrystalline MgO.

M. Hama, H. Hashimoto, S. Shirasaki and H. Yamamura : J. J. Appl. Phys 2, 1205 (1973).

Oxygen Diffusion Characteristics of Li-doped Polycrystalline MgO during Sintering

S. Shirasaki, H. Yamamura, and H. Hashimoto, M. Hama : J. Amer. Ceram. Soc. in prep.

7.4.5 酸素の自己拡散におよぼす Fe^{3+} の添加効果

MgO の関与する“固相反応”におよぼす Fe^{3+} の添加効果が著しい事実はよく知られているが、このような効果が、一般にはカチオンに比較して十分小さい拡散係数をもった酸素の拡散をパラメーターとして解明できるかどうかが本題の主題である。現在まで、このような効果を“拡散係数”の実測値に基づいて検討された報告は、まったく見当らず、この意味において、固相反応の動力学的な研究分野において重要なデータになるものと考えられる。

本項では、 Fe^{3+} は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の形で添加された。 Fe^{3+} を 1 mole % 添加して、1,450°C で 30 時間焼結した試料を空气中で一部急冷し、一部徐冷された。また Fe^{3+} を 5 mole % 添加して 1,450°C, 30 時間焼結したあと、急冷した試料が同時に調製された。さらに、比較のために MgFe_2O_4 多結晶試料が合成された。これらの試料を拡散実験試料として供給する方法は、原理的に 7.4.2 の場合と同じである。

1 mole % の Fe^3 を添加した試料の $Dt/a^2 \sim t$ の関係の典型例を図 53 に与えた。この場合も初期に早い拡散係数の期待できる“表面層”の存在が示唆されている。光学顕微鏡による、表面研磨した当該試料の観察結果は、粒境界もしくは grain の表面層に選択的に Fe^{3+} が濃縮している事实在明確に認められ、上記示唆が正しいことが予想された。この試料についての拡散係数を、 a

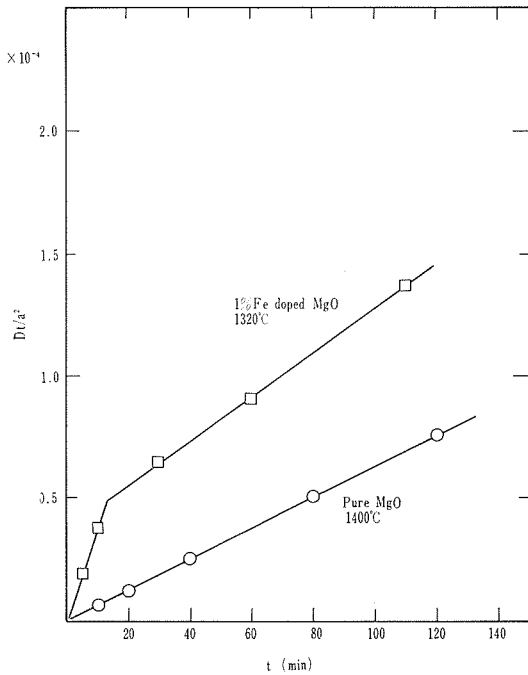


図 53 1 mole % Fe 添加多結晶 MgO の $Dt/a^2 \sim t$ 関係

=mesh 粒子の半径, a =grain の半径として計算した結果を図 54 に示す。なおこの場合の拡散係数は、便宜上 $Dt/a^2 \sim t$ の遅い“bulk”過程から計算したものである。 a =grain の半径として計算した、“単結晶”に対する酸素の自己拡散係数は、 Fe^{3+} を添加しない多結晶 MgO の“単結晶”に対する拡散係数とほぼ同じか、それよりやや小さい事実は注目される。この事実は Jones 等が、 Fe^{3+} を MgO に添加した場合、中性子線回折、比重の手段によって、 Mg^{++} 空孔が増大するとした結果と矛盾していない。したがって、固相反応（焼結やクリープ）性が Fe^{3+} の添加によって増大する事実を MgO 中の酸素の拡散係数をパラメーターとして直接に考察することはできないように見える。Jones の結果を含めて考えると、 Mg^{++} 空孔の Fe^{+++} 添加に伴う増大によって説明できるようにも思えるが、固相反応過程が“series 等価回路”に従う場合は、少なくとも遅い拡散過程である酸素拡散によって律速されるとみなければならない。この仮定が固相反応過程に

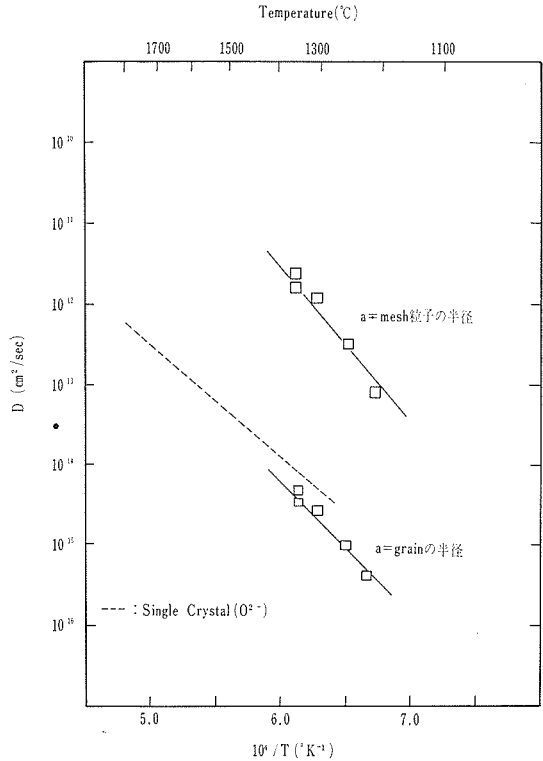


図 54 1 mole % Fe 添加—急冷多結晶 MgO の拡散係数

ついて、常に正しいかどうかはさておいて、ここでは、酸素の拡散係数をパラメーターとして、固相反応性の Fe^{3+} 添加による増大が説明し得るのかについてさらに検討してみよう。

MgO- Fe_2O_3 系の状態図 (B. Phipps, S. Somiya and A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc., 44, 169 (1961)) を図 55 に示す。図から、拡散実験温度周辺で、 Fe^{3+} 添加量が十分小さい場合は Magnesio-wüstite が安定相であるが、 Fe^{3+} が高濃度の場合にはこれに Magnesioferrite が共存する可能性が示される。しかし、全体としての Fe^{3+} 濃度が十分小さくても、grain 表面に濃縮していれば、magnesio ferrite 生成の可能性はあり得る。特に本実験試料のように徐冷した場合には、低温相である magnesio ferrite が十分共存するであろう。したがって、徐冷試料についての $Dt/a^2 \sim t$ 関係の初期の早い過程は、grain 表面に濃縮した magnesio ferrite 相中の酸素拡散に相当することが予想されたが、このことをさらに明確にするために 5 mole % Fe^{3+} を添加した

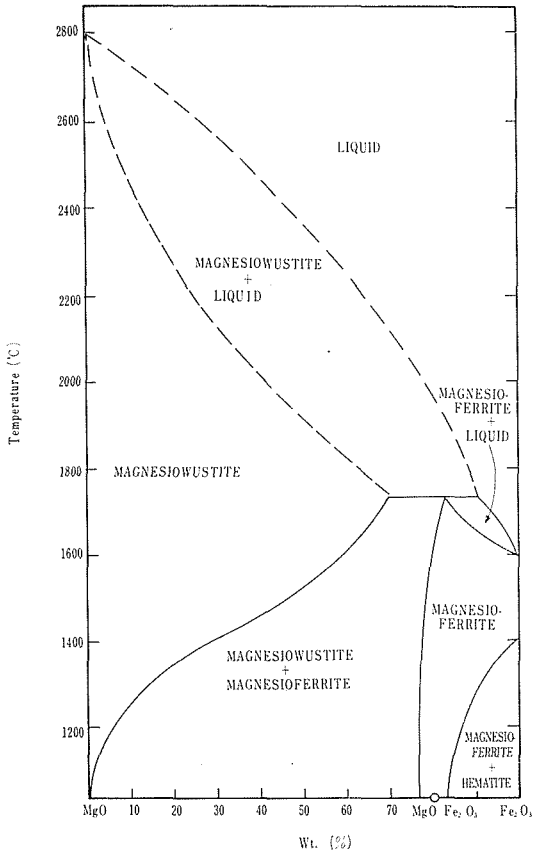


図 55 MgO-Fe₂O₃ 系状態図

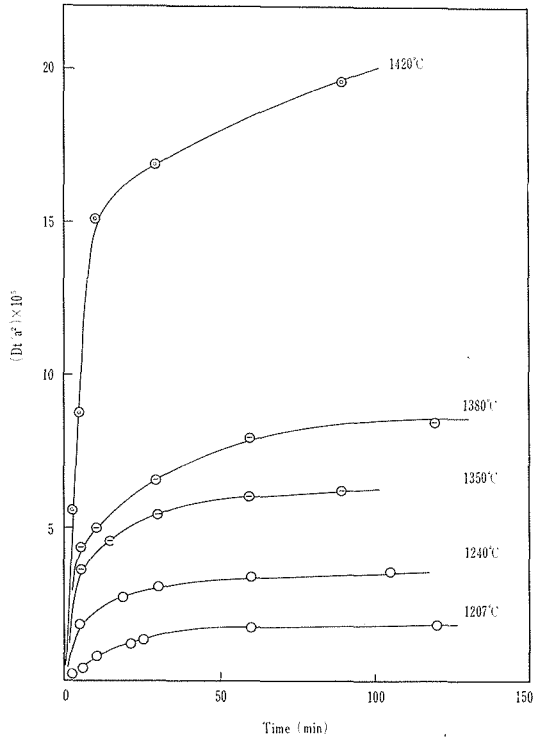


図 56 5 mole % Fe³⁺ 添加急冷試料の $Dt/a^2 \sim t$ 関係

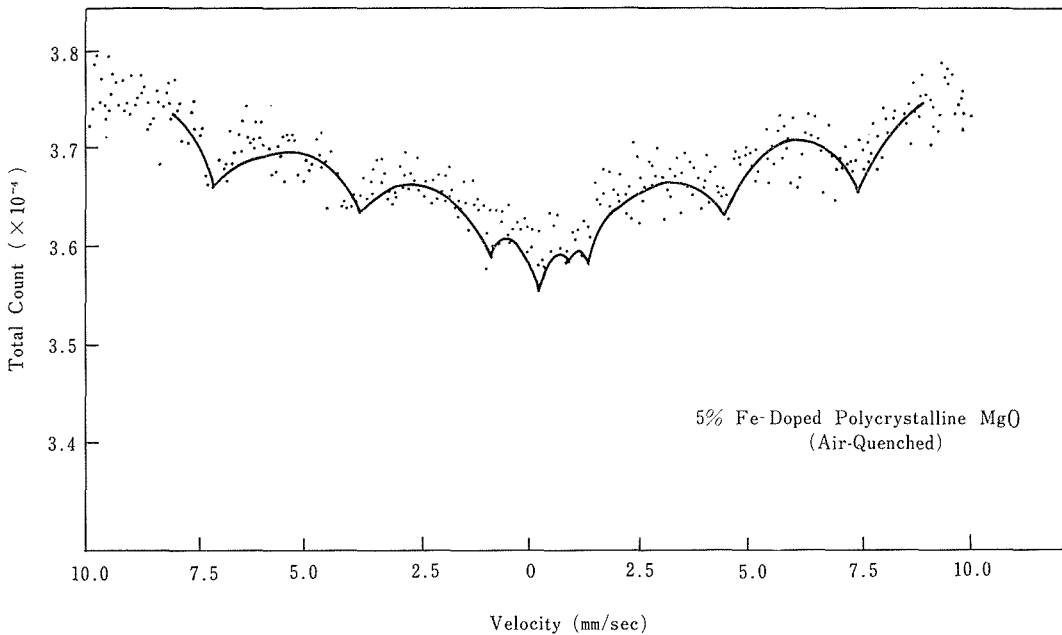


図 57 5 mole % Fe³⁺ 添加試料のメスバウアースペクトル

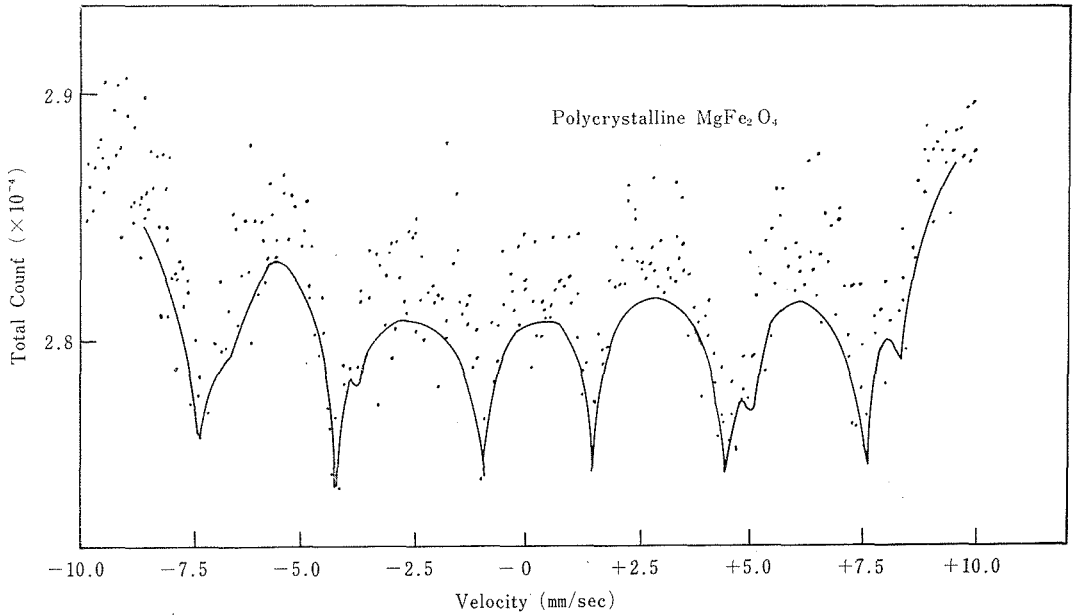


図 58 多結晶 $MgFe_2O_4$ のメスバウアースペクトル

のち急冷した多結晶 MgO の酸素拡散特性が検討された。

図 56 は、この試料の $Dt/a^2 \sim t$ の関係である。この結果から、早い拡散係数を与える Fe^{3+} を含む何らかの介在物が grain の表面から “bulk” にわたって不均一に分布 (表面ほど濃い状態で) していることが予想された。図 57 にこの試料のメスバウアースペクトルを示す。比較のために、図 58 に $MgFe_2O_4$ のメスバウアースペクトルの結果を与える。 $MgFe_2O_4$ の場合、 $I.S.=0.26mm/sec$, $H=459kO_e$ でこのパラメータは、5 mole % Fe^{3+} 添加—急冷試料のパラメータとほぼ一致しているが、後者試料はさらに $(MgFe^{2+})O$, $(MgFe^{3+})O_x$ の存在の可能性を示している。いま、便宜上、 $Dt/a^2 \sim t$ の関係 (図 56) の原点に引いた接線の勾配から D を算定した結果を、 $a = mesh$ 粒子の半径、 $a = grain$ の半径とした場合につき図 59 に示す。同時に多結晶 $MgFe_2O_4$ の酸素の拡散係数の値を $a = mesh$ 粒子の半径、 $a = grain$ の半径とした場合につき同図に示した。 $a = grain$ の半径として計算した場合の酸素の拡散係数の値は測定領域にわたって両試料ではほぼ一致している。この事実から、5 mole % Fe^{3+} を添加した試料の拡散の初期過程は、grain を取り

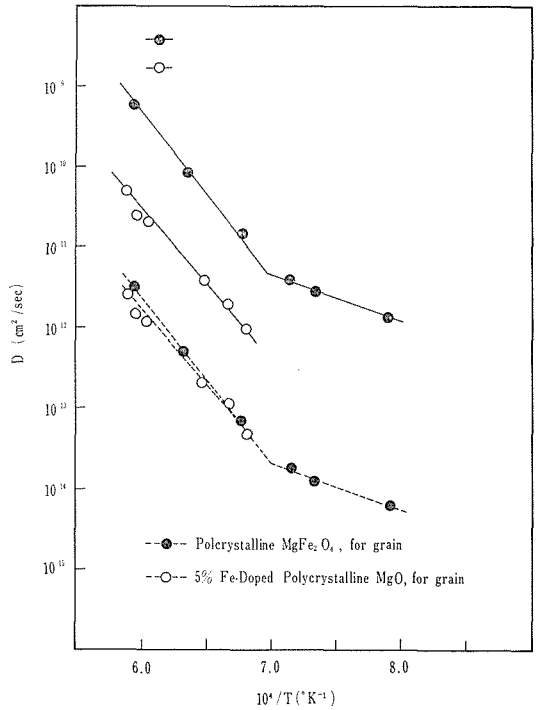


図 59 5 mole % Fe^{3+} 添加急冷試料, $MgFe_2O_4$ の拡散係数の比較

巻く $MgFe_2O_4$ 層の拡散によるものであることが結論づけられた。 $a = grain$ 半径として計算した、いわゆる “単結晶 grain” に対する拡散係数

の大きさは、“純粋の MgO” のそれに比べて、ほぼ二桁大きい。したがって多結晶 MgO に Fe^{3+} を添加した場合に認められる“固相反応”の促進効果は、grain 表面に介在する $MgFe_2O_4$ 層の早い酸素の拡散の結果とも考えられる。すなわち、固相反応過程を通して常に介在する $MgFe_2O_4$ 薄層がその両側にある MgO をフェライト化 MgO の析出の過程を繰り返して焼結などの固相反応が進行するようなモデルとも考えることができる。

発 表 文 献

Oxygen Diffusion Characteristics of Fe^{3+} -doped Polycrystalline MgO, S. Shirasaki, H. Yamamura, M. Hama and H. Hashimoto :
J. Amer. Ceram. Soc. in prep.

参 考 文 献

- 1) F.R. Bundy, “Modern Very High Pressure Techniques”, ed. P.H. Wentorf, Jr., Butterworth (1962) 17.
- 2) L.F. Vereschagin and E.V. Zubova, Sov. Phys.-Doklady, 5 (1961), 1031.
- 3) J.H. King, J. sci. Instrum., 42 (1965) 374.
- 4) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, Japan. J. appl. Phys., 11 (1972) 578.
- 5) P.W. Bridgman, J. Chem. Phys., 15 (1947) 311.
- 6) L. Coes, Jr., “Modern Very High Pressure Techniques” R.H. Wenforf, Jr., eds., Butterworth (1962) 137.
- 7) F.R. Boyd and J.L. England, J. Geophys. Res., 65 (1960) 741.
- 8) G.C. Kennedy and P. N. La Mori, “Progress in Very High Pressure Research” F.P. Bundy et al. eds, John Wiley & Sons (1961) 304.
- 9) H.D. Ludemann and G.C. Kennedy, J. Geophys. Res., 73 (1969) 2795.
- 10) T. Hall Ref. (4)
- 11) P.W. Bridgman, J. Appl. Phys., 12 (1941) 461.
- 12) A.S. Balchan and H.G. Drickamer, Rev. Sci. Instr., 32 (1961) 308.
- 13) N. Kawai and S. Endoh, Rev. Sci. Instr., 41 (1970) 1667.
- 14) L.F. Vereshchagin et al., Soviet Phys. Dok., 15 (1970) 292.
- 15) S. Minomura et al., ASME 64-WA/PT-6 (1965).
- 16) Basset, M.J. : 1967, Bull. Official de la Propriété Industrielle, (1968,) No.39 (No.1548362).
- 17) 熊沢 : 高圧力, 9, (1971) 2397.
Kumazawa, M. : High Temp.-High Pressures, 3, (1971) 243.
- 18) 藤田・正木・福長・沢本・熊沢 : 第14回高圧討論会要旨集, p.66, (1972).

8. 残された問題点

興味のある問題はいろいろ新しく出てきているが、常圧、高圧にまたがるものを記すと、例えば欠陥構造の高圧下における安定性の問題とか、高圧下における欠陥ペロブスカイトの誘電性、相転移等、物性の測定などがある。これらは残された問題として、まず最初にあげられるものであろう。

欠陥を多量に含むチタン酸鉛、チタンバリウム合成について述べたが、その物性面での研究はまだ緒についたばかりである。欠陥と一二の物性量との対応はなされたがほかの諸物性との対応もなされねばならない。例えば欠陥を含む試料についての格子の光学モードの変化の研究などである。また今までに扱った組成は上記のほか、 $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ などに過ぎないが、その範囲は当然拡大されよう。応用との関連で直ちに挙げられるものは $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{3-x}$ である。この菱面体——正方晶系界面組成とその物性におよぼす x の影響が注目される。これら物性の介入する問題の基本的な解決は、もちろんペロブスカイト型化合物の相転移の問題も含めて、強誘電体の基本的な問題にからんでおり、最も根本的には強誘電体のフォノンのソフト化をひき起こす非調和性の具体的な内容が何であるかを論ずる原子論的研究の発展にまたねばならない。

MgO を用いて拡散の問題に関する基礎的な取り扱い方を示したが、ペロブスカイト型酸化物は拡散に関しても興味ある対象である。例えば $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-x}$ 中の酸素の自己拡散は常温付近でも十分早く起こりうるが見い出されているが、今後はこのものの固体イオニクス用デバイスとしての可能性からも、拡散測定とともに種々の物性

測定を含め手段を動員しての研究が進められる必要があろう。

高圧下の合成でなされなかったおもなものは PbFeO_3 、 PbMnO_3 、 PbVO_3 などである。このうち PbFeO_3 の合成は本文中で述べなかったけれども磁氣的誘電的な興味から多大の努力が払われたのであった。すなわちまず、高圧下で化学量論的組成の合成が試みられた後、既存ペロブスカイト型化合物との固溶体の合成が高圧下で調べられた。その結果、一応、 PbFeO_3 を70%含む単一相ペロブスカイトがX線的には得られたが、試料の磁氣的性質、メスバウアー効果の測定など疑問の点が残されている。生成条件をさらに極端化することが—— PbFeO_3 の組成に近いものは特に——必要であろうし、生成物の実験的解析などについても一層の研究を要するであろう。したがってこれも今後に残された問題である。

高圧装置は本報告の最初にも述べたように、発展途上にあり、本研究グループひとりの力ですべての要求をみたす装置を作りあげることが到底できない。しかし分割型のピストンシリンダ型式高圧発生装置は大型化という点で独自のものであり、発展の可能性をもつものである。現在すでに予定圧力に達しており、高圧下での単結晶育成、焼結、物性測定などの目的から、あるいは多段式にして一層の超高圧力発生のために、さらにスケールアップするスケジュールが立てられている。また MASS-3R8 型についていえば、新しい原理を含んでいて魅力的であるだけに、現在発生圧力の再現性においてやや安定性をかくという点を克服するのがさし迫った課題である。

無機材質研究所研究報告書第6号

鉛ペロブスカイトに関する研究

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所
茨城県新治郡桜村倉掛
