

ペロブスカイト型化合物  
に関する研究

1978

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第16号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1.1 緒 言 .....	1
1.2 研究概要 .....	1
1.3 高圧力研究会 .....	2
1.4 研究構成員 .....	3
1.5 執筆分担 .....	3
2. 非平衡欠陥を含むペロブスカイト .....	4
2.1 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+y/2}$ の合成と誘電特性 .....	4
2.2 $\text{Pb}_4\text{SiO}_6$ ガラスと $\text{TiO}_2$ の反応による欠陥チタン酸鉛の生成 .....	9
2.3 PZT の組成変動 .....	11
2.4 PZT の正方晶、三方晶境界での組成変動 .....	16
2.5 非平衡欠陥を含む $\text{LaFeO}_3$ の結晶化学及び磁氣的性質 .....	22
2.6 酸素欠陥を含むペロブスカイト固溶系 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_{3-x}$ のメスバウアー効果と磁氣的性質 .....	32
3. ペロブスカイト化合物半導体の半導体化機構と伝導機構の研究 .....	37
3.1 $\text{BaTiO}_3$ 及び $\text{KTaO}_3$ の半導体化機構についての研究 .....	37
3.2 $\text{KTaO}_3$ の電導電子の散乱機構の研究 .....	39
3.3 還元した $\text{NaNbO}_3$ の伝導現象 .....	45
3.4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の NMR .....	47
4. $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3+y}$ の磁性研究 .....	60
4.1 序 論 .....	60
4.2 実験方法と結果 .....	62
4.3 結 論 .....	76
5. ペロブスカイト, III-V, IV 族等の高圧相転移 .....	79
5.1 $\text{SrTiO}_3$ , $\text{KMnF}_3$ の相転移 .....	79
5.2 IV 族, III-V 族非晶質の加圧変化 .....	80
5.3 $\text{InSb}$ の高圧相転移 .....	83
5.4 $\text{GaSb}$ , $\text{InAs}$ , $\text{Ge}$ の高圧相転移 .....	89
5.5 $\text{RbX}$ の高圧ブリルアン散乱測定 .....	92
6. $\text{ABO}_4$ の高圧相転移 .....	94
6.1 シーライト型構造の高圧相転移 .....	94

6.2	ラスパイト型構造と高圧相	100
7.	圧力発生の研究	103
7.1	加重と発生圧力	104
7.2	アンビルの弾性的性質	107
7.3	加圧後のガスケットの厚み変化	109
7.4	8 アンビルでの応力模型とラテラルサポート	110
7.5	8 アンビルの進みと内部発生圧力 $P_0$ の計算	113
7.6	ストロークの改善と圧力領域拡大のための指針	118
7.7	超高压力の発生と6—8 アンビルの応用のために	120
8.	関連研究	122
8.1	$Pb_5Ge_3O_{11}$ 及び $Pd_5(Ge_{3-x}Si_x)O_{11}$ 単結晶の作成と強誘電的性質	122
8.2	鉄を添加した $Si_3N_4$ のメスバウアー効果	125
9.	今後の問題	128
10.	研究成果	130

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 緒言

本研究グループの第一の目標は欠陥ペロブスカイトの研究である。ペロブスカイト型複酸化物に点欠陥を非平衡的に導入できることが明らかにされ、その結果認められたこの種の化合物の特徴的な物性、構造、反応等を個別的に調べる必要が生じた。一方高圧研究の側から非晶質を取上げることが希望されていた。結晶体の場合よりも原子間距離を変える操作が顕著に効果を現わすと思われるためである。そこで非平衡的に導入された多量の欠陥と非晶体との関連に接点が生じ得る可能性を期待して、グループは発足したのであるが、それぞれ独自の問題追究の方向に発展することとなった。前者は最初の立場から生じた物質・現象を一つ一つ丹念に検討して行い、後者はむしろ結晶体の高圧相転移一般への道をとることになった。本報告はそれに関するものである。

## 1.2 研究概要

非平衡欠陥を含むペロブスカイトに関する研究を最初に述べる(第2章)。非平衡欠陥を導入することにより、物性の変化したペロブスカイトが得られるが、PZTを用いてその研究方法をまず説明した。欠陥は試料作成の際、不定比組成を与えることによって導入させ得るが、価数の異なる他成分を附加すれば欠陥が更に多量に安定化される。それを解析する手段はX線解析の強度・幅、密度測定、組成比変化等によってであるが、試料作成の面では湿式・乾式法によるほか、ガラスの反応によっても生成された。これら非平衡欠陥をもつ試料は欠陥量に統計的な変動をもっていることが分かったので、PZTのような固溶体では組成においても統計的な変動をもつであろうとの推測がなされる。このことは実際において確かめられ、次には逆に組成変動のないPZT作成へと研究が進められた。組成変動のないと思われる試料は、組成比に対してシャープな誘電特性をもつ。

非平衡欠陥はペロブスカイトの磁気特性にも影響を及ぼす。湿式共沈法で得られた $\text{LaFeO}_3$ は、焼成湿度が低い場合、各サイトに欠陥をもつ構造であることが示され、寄生強磁性の特性もそれに伴って変化した。この欠陥の入り方を乾式法作成の試料によって更に調べると、特に酸素に関して系統的な欠陥の作り方が明らかにされたほか、室温で酸素がかなり自由に入出入りすることなどが判明した。これは電子セラミックスへの応用を期待させるものであろう。

半導体ペロブスカイトの伝導で興味のある現象は $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{Ln}$ のように、注入不純物の量によって伝導性が大きく変る問題である。これは本研究所の他のグループによって、酸素の欠陥に捕えられた電子によるのであろう、とされてきたが、今回直接検証することができた。同様な伝導機構をもつ $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ については散乱機構を調べた。そのほか $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ のNMRなどを調べた(第3章)。

第4章は磁気特性に興味ある振舞いを示す $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ に関するものである。今までの研究はCaの量を変化させているが、ここでは酸素欠陥の量を変化させた。これら試料について、理論が予想するスピンのキャントしているという確証は今回も得られなかったが、磁気特性・電気的特性等の酸素欠陥に対する依存性はCaに対する依存性と定性的に似ており、伝導電子がこの物質の磁性に本質的な役割りを示している。酸素欠陥の影響は非常に大きく、キャント・モデルでの表現を用いれば、スピン同士のなす角を0度付近か180度付近まで回転させる程のものである。

緒言で述べたように、グループ発足当時非晶質のあるものは高圧下で構造を変えずに電子遷移を引き起こすように思われた。しかしその多くはやはり構造の変化に過ぎないことが判明し、我々の実験でも非晶質は加圧により、種々の構造変化をなし得ることが認められた。そこでむしろ、高圧相転移の基礎研究に立ち帰る必要が認識され、一



軸優越の加圧法の研究が始められた。InSb, GaSb, InAs などでは静水圧の場合より低い加圧で金属相転移を引き起こす。また、転移圧は一軸方向の結晶軸に対する方位に依存する。この依存性は高低圧二相の結晶構造関係から考えて、転移の直観的な結晶関係を否定するものであったが、InSb についての高低圧二相の結晶方位関係に関する実験もこの方向を示している。しかし RbX の転移は直観的な結晶方位関係を示すものであった(第5章)。

第6章は結晶化学の立場からシーライト化合物の高圧相転移を論じたものである。より高圧下で結晶がどのような系列の構造を通過していくか、は興味のあるところであるがシーライトは  $ABO_4$  型で最密の構造の一つであり、今までその先の構造は分かっていなかった。PbWO<sub>4</sub>, BaWO<sub>4</sub>, PbMoO<sub>4</sub> についてこれらの点を調べ、新しい結晶構造が得られている。ほかに PbWO<sub>4</sub> の他の結晶構造・ラスパイトについて論じた。

圧力発生は高圧相転移等の研究に直接必要であり、電気抵抗の測定が準静水圧下で超高圧まで行える6~8アンピルについて圧力発生を系統的な方法で調べた。硬いアンピルを使うこと、アンピル面にテーパをつけることなどは圧力発生効率を高めるものであって、200kbar以上の高圧を発生させ得る。アンピルの進み、圧力媒体の厚さ等

を測定することによって、系の力学的状態に関する知見を得、その特徴を取り入れたモデルを作ることができた。これが妥当なものであることは荷重と発生圧力の計算値と実際の値がよい一致をすることで確かめられている。またこのモデルは装置改良への指針を与えるものでもある(第7章)。

第8章にはその他の関連研究として、PGO 及び PGSO 単結晶の作成と強誘電的性質に関する研究と、鉄を添加した  $Si_3N_4$  のメスバウアー効果に関する研究とを収録した。前者はガラス再結晶法によるゲルマン酸鉛・ $Pb_5Ge_3O_{11}$  及びシリコン酸ゲルマン酸鉛  $Pb_5Ge_{3-x}Si_xO_{11}$  の作成に関するものである。この方法で新しく得られた単結晶薄片は電圧感度がよく、焦電材料として十分実用に耐えるものである。後者は  $Si_3N_4$  への Fe の固溶をメスバウアースペクトルを用いて調べたもので、Fe がN原子の欠陥を作っていることを示した。これはシリコンの窒化で  $Si_3N_4$  を合成する際、Fe の添加で窒化反応を著しく促進する事実を説明するものである。

### 1.3 高圧力研究会

第1回より第8回までは鉛ペロブスカイト研究グループにおいて開催された。その後本研究グループによって、高圧力研究会は以下のように第9回から引き続き開催された。

回	年月日	議 題	出 席 者
9	49. 3. 5	立方型 BN の合成とその性質	Dr. R. C. Devries (米国, GE社)
10	50. 3. 18	アンピルの多段化による圧力発生	大 杉 治 郎 (京都大学教授) 熊 沢 峰 夫 (名古屋大学助教授) 川 井 直 人 (大阪大学助教) 川 田 薫 (東京大学助手) 井 田 喜 明 (東京大学助手) 小野寺 昭 史 (大阪大学助手)
11	50. 6. 19	ペンシルバニア州立大学における強誘電体の研究について	Prof. L. E. Cross (米国ペンシルバニア州立大学)
12	50. 12. 18	高圧下における微小試料の物性測定	福 田 敦 夫 (東京工業大学助教授) 深 町 共 栄 (東京大学助手) 合 志 陽 一 (東京芝浦電気(株)総合研究所) 伊 藤 進 一 (東京写真大学助教授)
13	51. 11. 12	ダイヤモンドアンピルによる高圧研究	秋 本 俊 一 (東京大学教授) Prof. W. A. Bassett (米国, ロチェスター大学)

ペロブスカイト型化合物に関する研究

14	52. 3. 15	高圧下の閃亜鉛鉱型—白錫型相転移について	秋本 俊一 (東京大学教授) 箕村 茂 (東京大学助教授) 森田 草 (東北大学教授)
15	52. 8. 12	高圧下の相関係	Dr. J. B. Clark (南ア共和国国立物理研究所)
16	53. 2. 20	二三の結晶構造の高圧相転移について	相馬 俊信 (秋田大学助教授)
17	53. 3. 7 3. 8	高圧下のX線回折による格子定数測定	岩崎 博 (東北大学教授) 藤城 郁哉 (名古屋大学助教授) 妹尾 允史 (名古屋大学助手)

1.4 研究構成員

第5研究グループ 昭和48年4月発足

総合研究官

岡井 敏 (48年4月～53年3月)

主任研究官

白崎 信一 (48年4月～49年4月)

雪野 健 (52年4月～53年3月)

月岡 正至 (49年4月～53年3月)

高橋紘一郎 (48年4月～53年3月)

(50年1月主任研究官)

藤田 武敏 (48年4月～53年3月)

(53年1月主任研究官)

研究員

山村 博 (48年4月～52年3月)

田村 脩蔵 (49年4月～53年3月)

小野田義人 (48年5月～53年3月)

吉本次一郎 (48年4月～53年3月)

中川 雄嗣 (48年4月～51年11月)

田中 順三 (50年4月～53年3月)

客員研究官

橋本 栄久 (48年4月～51年3月)

箕村 茂 (48年4月～53年3月)

野村昭一郎 (49年4月～50年3月)

掛川 一幸 (51年4月～53年3月)

1.5 執筆分担

本報告はグループの研究者が分担執筆した。担当区分は次のとおりである。

第1章は岡井敏、第2章は高橋紘一郎・山村博、第3章は月岡正至・田中順三・小野田義人、第4章は田村脩蔵・田中順三、第5章は岡井敏、第6章は藤田武敏、第7章は吉本次一郎、第8章は高橋紘一郎・山村博、第9章は岡井敏であり、全体を岡井敏が取りまとめた。

## 2. 非平衡欠陥を含むペロブスカイト

物質の製造条件によって、その物性が大きく変化する構造敏感性は、例えば強誘電性ペロブスカイトでは、製造履歴により、キュリー点、転移のモード、誘電率、圧電性、あるいは焦電性が異なることが知られている。その起因を解明することは、工業材料の効率的な製造及び品質の向上に顕著な貢献をすることになる。我々は  $ABO_3$  ペロブスカイトにおいて特に A 及び O サイトの欠陥量と B サイト中の組成変動に注目し、これらが、構造敏感性の主な起因であることを示したのでここに報告する。

### 2.1 $(Pb_{1-x}Na_y\Box_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+y/2}$ の合成と誘電特性

$BaTiO_3$  発見以来数多くのペロブスカイト構造をもつ強誘電体または反強誘電体が見いだされてきた<sup>1)</sup>。その後ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の A イオンや B イオンを同一原子価をもつイオンで置換した固溶体が見いだされ、強誘電性ペロブスカイト型酸化物の範囲が拡大された<sup>2)</sup>。この中には  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (以下 PZT と略記する) のように現在でも広く用いられている優れた圧電体も含まれる。更に  $A^{2+}[B_{1/3}^3B_{2/3}^3]O_3$ ,  $A^{2+}[B_{1/2}^2B_{1/2}^2]O_3$ ,  $A^{2+}[B_{1/2}^2B_{1/2}^6]O_3$ ,  $A^{2+}[B_{2/3}^3B_{1/3}^3]O_3$ ,  $A^{3+}[B_{1/2}^2B_{1/2}^4]O_3$ ,  $[A_{1/2}^1A_{1/2}^3]B^4O_3$  のように、全体として電気的中性条件を満足するような置換固溶も可能であることが分かり<sup>1)</sup>、固溶体の範囲は一段と拡大された。また  $Sr_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$  ( $M=Y, La, Bi, In$ ) のように異種原子価をもつ原子を置換固溶させることにより酸素位置に点欠陥を導入することも試みられている。

われわれは湿式合成によって  $(Pb_{1-x}\Box_x)(TiO_3-x\Box_x)$  のような  $Pb, O$  の多量の非平衡欠陥をもつ、全く新しい形のペロブスカイト型酸化物の合成に成功し<sup>4)</sup>、 $Pb-O$  欠陥対の存在と物性との関係を明らかにしてきた<sup>5)</sup>。その後、単なる乾式合成によっても  $Pb-O$  の欠陥対の導入が可能になった<sup>6)</sup>。これらの研究において、湿式で得られたチタン酸

鉛に微量の  $Na$  の存在が示されたが、 $Na$  量と欠陥量との間に相関関係が認められることから、 $Na$  が欠陥の安定化に寄与していることが示された。

一方、PZT 系固溶体の合成を最初に  $TiO_2$  と  $ZrO_2$  との共沈固溶体を得、これと  $PbO$  との乾式固相反応によって達成させる方法については既に報告した。このようにして得た PZT にはペロブスカイト  $ABO_3$  の B 位置の組成変動がほとんどなく、したがって正方晶と三方晶との相界面で示す電気機械結合係数を高めることが可能であることが示唆された。

このような一連の既往の研究成果に基づいて、 $Na$  を A 位置に導入したいわば  $Na$ -PZT というべきものの合成を試みた。その合成法と得られた化合物のキャラクタリゼーションに関する報告である。

#### 2.1.1 試料作製

あらかじめ重量法により濃度を定量した  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  の水溶液 (それぞれ約  $2 \text{ mol/l}$ ,  $1 \text{ mol/l}$ ) を所定の割合で混合し、約  $3 \text{ mol/l}$  のアンモニア水に滴下して  $Ti$  と  $Zr$  との共沈物を得た。沈殿を  $3 \text{ mol/l}$  のアンモニア水で洗浄し、乾燥後  $900^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成して酸化物の形とした。粉末 X 線回折では、 $ZrTiO_4$  の広がった弱い主ピークと  $TiO_2$  のピークのみが観測された (この共沈物を以下 ZT と略記する)。メノウの乳バチを用いて  $PbO$ ,  $Na_2CO_3$ , ZT を表 1 に示す割合で混合した。この混合割合は、 $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  組成において  $Pb$  の減少分を  $Na$  で補うような組成にすることを目的とした。得られた A~G 試料を直径  $13 \text{ mm}$ 、厚さ約  $1 \text{ mm}$  の円板状に成形し、これを  $15\sim 20 \text{ ml}$  の白金の容器に密封し所定の温度で焼成した。以下試料の各記号の後にカッコを付したものは焼成後の試料であることを示し、カッコ内に焼成条件 (温度, 時間) を示した。なお白金容器中で焼成した試料 A~D ( $800^\circ\text{C}$  1 hr) は、少なくとも X 線的にはペロブスカイト型酸化物一相であった。しかし  $10 \text{ ml}$  以下の小容量の白

表1 PNZT 作成時の原料組成

	PbO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZT (Zr : Ti)	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A	1.0	—	1.0(30 : 70)	—	—
B	0.9	0.1/2	1.0(30 : 70)	—	—
C	0.8	0.2/2	1.0(30 : 70)	—	—
D	0.7	0.3/2	1.0(30 : 70)	—	—
E	0.6	0.4/2	1.0(30 : 70)	—	—
F	0.5	0.5/2	1.0(30 : 70)	—	—
G	0.4	0.6/2	1.0(30 : 70)	—	—
D'	0.7	0.3/2	1.0(30 : 70)	0.3	0.7

金容器に封入して同じ温度で焼成した場合、わずかの ZrO<sub>2</sub> の分離がみられ、それに伴って正方ヒズミも小さくなった。これは焼成時に容器中の Na の分圧が増大しペロブスカイト中に Na が過剰に導入された結果、構造が不安定となり分解する結果とみなし得る。

誘電率測定に供した試料 D (800°C, 1 hr) ペレットの調製には特別な配慮を行なった。すなわち粉末試料を水素気流中で1時間還元してから円板状に加圧成形し、白金容器中で900°C、4時間焼結した。このような還元操作により成型密度は増大し、その結果、最終的に得られる焼結体の密度も良好なものとなった。なお還元操作を行ったのち空气中で焼結した試料は正方晶でその格子定数は  $a=4.004\text{Å}$ ,  $c=4.089\text{Å}$  で、この値は還元前の試料 D (800°C, 1 hr) とほぼ同じであった。

### 2.1.2 X線回折

粉末X線回折には理学電機X線回折装置 (D-6C, SG7型) を用いた。格子定数の測定は Si (200メッシュ, 和光純薬) を内部標準として、正方晶ペロブスカイト型構造の(200), (002)面の回折線から求めた。回折線のチャート上での面積により測定した。重なっているピークはまとめて扱った。ペロブスカイトの生成反応を追跡するため高温X線測定を行った。原料混合物(PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NaCO<sub>3</sub>, (Ti, Zr)O<sub>2</sub>など) を高温X線アタッチメント (理学電機2311型) にセットし、PbO, TiO<sub>2</sub>, ペロブスカイト型化合物の特性回折線を含む  $2\theta=25\sim 34^\circ$  の間を反復走査しながら毎分 5°C で昇温させた。これらの測定は Ni フィルターを

用いて CuK $\alpha$  線により、発散スリット=1°, 受光スリット=0.3mm, 散乱スリット =1° の条件で行った。回折線半価幅の測定は FeK $\alpha$  線 (Mn フィルター) を用いた。

この場合、とくに受光スリット=0.15mm とした。測定値は結晶性の極めて良好な Si を標準とし、Jonesの方法により試料自身による回折線の広がり  $\beta$  を求めた。Siの回折幅は回折線の形  $I(\theta)$  が

$$I(\theta) = a \left\{ \frac{1}{1+b(\theta-c)^2} + \frac{0.5}{1+b(\theta-c-d)} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

(ここで、 $d$  は  $K_\alpha$  二重線の幅,  $a, b, c$  は定数である)

に従うものとして、最小二乗法により定数を定めて求めた。

### 2.1.3 化学分析

TiCl<sub>4</sub> 及び ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O の各水溶液中の Ti, Zr 各濃度は、各溶液一定量を 3 mol/l のアンモニア水に滴下して沈殿をつくり、これを加熱してそれぞれ TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> の形にして重量法で決定した。

試料中の未反応の炭酸ナトリウムは、水で抽出し島津コタキ製 FP-3 型蛍光分析器で測定した。なお試料中のペロブスカイト型酸化物の格子定数は水洗の前後で変化が認められなかった。したがってペロブスカイト型酸化物に固溶した Na は、上記抽出過程で溶出しないと考えてよい。

### 2.1.4 密度測定

密度の測定は、試料中の未反応の炭酸ナトリウムを水で抽出したのちに行った。25ml Gay-Lussac 型比重ビンを用い、次式により試料の密度を測定した。

$$\rho = \frac{(W_3 - W_1) \cdot \rho_{H_2O}}{W_3 - W_1 + W_2 - W_4} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $W_1$  は比重ビンの重量、 $W_2$  は比重ビンに水を満たしたときの重量、 $W_3$  は比重ビンに試料を入れたときの重量、 $W_4$  は試料の入った比重ビンに更に水を満たしたときの重量、 $\rho_{H_2O}$  は水の密度である。

$W_2$  と  $W_4$  は恒温槽を用い 30°C にして測定した。したがって  $\rho_{H_2O}$  は 30°C での値を用いた。なお試料の入った比重ビンに水を満たす場合、気

泡が除去されやすいよう脱気中に水を注入した。

### 2.1.5 誘電率の測定

直径約 13mm、厚さ約 1mm の円板状焼結体の両面に銀ペースト (Dupont, No.4817) を塗布し、温度を室温から約 550°C まで変化させ、安藤電機 TR10C 型により電気容量を求め、

$$\epsilon = d \cdot C / (\epsilon_0 \cdot S)$$

(ここで、 $\epsilon$  は比誘電率、 $d$  は試料の厚さ、 $C$  は電気容量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $S$  は電極の面積である)

の式から誘電率を決定した。

### 2.1.6 結果および考察

PbO、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> の単純混合の高温反応特性を検討するために、毎分 5°C で昇温させたときの相の変化を高温 X 線で追跡した。追跡回折線は PbO の (111) TiO<sub>2</sub> (ルチル) の (110) 生成したチタン酸鉛及び PZT 系ペロブスカイト型化合物の (110) 各回折線である。原料中の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は非晶体であり、ZrO<sub>2</sub> の回折線は他のピークとの重なりのために測定できなかった。市販の ZrO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> を用いた試料 D' を約 550°C まで昇温すると PbO と TiO<sub>2</sub> が減少し始め、チタン酸鉛が生成する。更に昇温するとチタン酸鉛の相は最大となり、つづいて PZT 系化合物の生成に伴ってチタン酸鉛は減少する。一方、原料酸化物に (Ti, Zr)O<sub>2</sub> を用いた試料 D の高温 X 線解析結果ではチタン酸鉛の生成は見られず、直接 PZT 系化合物の生成が観測された。

以上の結果を考慮して試料 D を 800°C、1 時間白金容器中に封入して焼成した結果、予想どおり X 線的に単相のペロブスカイト型化合物が得られた (以下 PNZT と略記する)。しかし、この試料を 1,000°C 以上で焼成すると ZrO<sub>2</sub> の分離がみられた。これは PZT 系化合物で一般に問題になる PbO の蒸発に起因するものと考えられる。

試料 B~D (800°C, 1 hr) はいずれも X 線的に単一相であったが、未反応の炭酸ナトリウムがわずかに残留する。この未反応の炭酸ナトリウムを水で抽出し定量した (表 2)。この分析結果から新化合物は (Pb<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>) (Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3-y/2</sub> のように A 位置の Pb の不足分を Na が完全に占有している型ではなく、A 位置に空孔を含んだ (Pb<sub>1-x</sub>Na<sub>y</sub>□<sub>x-y</sub>) (Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3-x+y/2</sub> のような組成と考

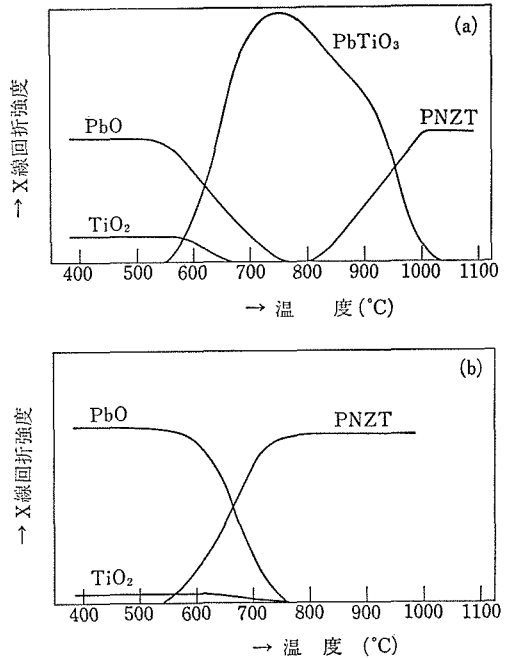


図1 高温 X 線回折によるペロブスカイト生成過程の追跡 (a) 試料 D', (b) 試料 D

表 2 未反応 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及び実測化学組成式

A	—	Pb(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>3</sub>
B	0.00979	(Pb <sub>0.9</sub> Na <sub>0.045</sub> □ <sub>0.055</sub> )(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>2.9225</sub>
C	0.0183	(Pb <sub>0.8</sub> Na <sub>0.1</sub> □ <sub>0.1</sub> )(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>2.85</sub>
D	0.0338	(Pb <sub>0.7</sub> Na <sub>0.13</sub> □ <sub>0.17</sub> )(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>2.765</sub>
E	0.0531	(Pb <sub>0.6</sub> Na <sub>0.15</sub> □ <sub>0.25</sub> )(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>2.675</sub>
F	0.0700	—
G	0.100	—

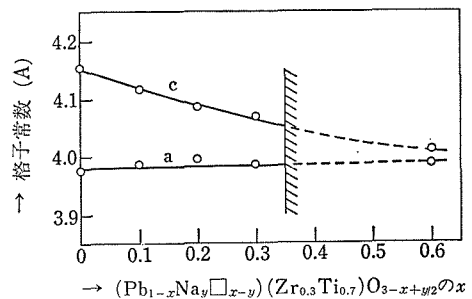


図 2 試料 A~G (800°C, 1 hr) における、 $x$  と格子定数の間の関係

えられる (Na のイオン半径 (12 配位) 1.04 Å, Pb のイオン半径 (12 配位) 1.29 Å)。計算して求められる組成式を表 2 に並記した。このさい、Na は単に A 位置の空格子の一部を占有しているだけではなく、A 位置の欠陥の安定化に大きく寄与しているものと考えられる。事実、試料 D と同じ原

子比で、かつ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  だけを除いた組成の混合化合物からは、単一相のペロブスカイト型酸化物は合成されなかった。ペロブスカイト型酸化物のA位置に多量の欠陥が導入され、Na がその欠陥の安定化に寄与している現象は、欠陥チタン酸鉛 ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y}\text{TiO}_{3-x+y/2}$ ) の場合<sup>5)</sup>に類似している。

試料 A~G (800°C, 1 hr) の格子定数と  $x$  との関係を図 2 に示す。ここで注目すべき点は、 $x$  の増加にしたがって  $c$  軸のみが縮少し、 $a$  軸の長さはほとんど一定であることである。これは欠陥チタン酸鉛の Pb-O 欠陥量と格子定数との関係と類似している。このような事実は  $\text{Pb}(\text{Zr}_1\text{Ti}_{1-\lambda})\text{O}_3$  の  $\lambda$  の変化に対して  $c$  軸の長さが一定で  $a$  軸の長さのみが変化する事実と対照的である。これらの結果は、ペロブスカイト  $\text{ABO}_3$  の A 位置に空孔が導入されるとその自発分極の度合が減少し、したがって  $c$  軸の長さが減少することを示すものと解釈できる。

この格子定数と ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y}$ ) ( $\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}$ )  $\text{O}_{3-x+y/2}$  の化学式のモデルから理論密度  $\rho_{\text{cal}}$  を算定できる (図 3, -●-印)。

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{M}{a^2 \cdot c \cdot N} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $M$  はモデルの分子量、 $N$  は Avogadro 数、 $a, c$  は正方晶の軸長である。

このモデルの妥当性を確かめるため比重ピンを用いて密度を測定した (図 3, -○-印)。その結果、実測密度と理論密度とはよい一致が得られた。

構造の妥当性を調べるのに計算及び実測した X 線回折強度を比較することは有効である  $hkl$  回折線の実測 X 線回折強度は次式で与えられると考えられる。

$$I_{\text{obs}} = K_1 \cdot L(\theta) \cdot P(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \exp(-2B_{\text{eff}} \cdot \sin^2\theta/\lambda^2) \dots \dots \dots (4)$$

ここで  $K_1$  は最強回折線の強度を 100 とするための係数、 $L(\theta)$  は Lorentz かつより因子 ( $= (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2\theta \cdot \cos\theta)$ )、 $P(hkl)$  は多重度、 $B_{\text{eff}}$  は有効温度因子、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は回折角である。構造因子  $F(hkl)$  は次のように表わされる。

$$F(hkl) = \sum_1^N (f_n + \Delta f_n' + i\Delta f_n'') \cdot r_n \cdot \exp\{2\pi i(u_n h + v_n k + w_n l)\} \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $f_n$  は原子  $n$  の原子、散乱因子、 $\Delta f_n'$ 、

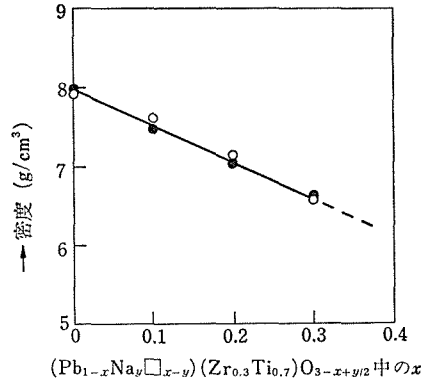


図 3 試料 A~D (800°C, 1 hr.) に対する密度の計算値 (-○-) と実測値 (-●-) の比較

$\Delta f_n''$  は異常分散の補正項、 $r_n$  は各サイトにおける原子  $n$  の占有率、 $h, k, l$  はミラー指数、 $u_n, v_n, w_n$  は原子の座標である。 $u_n, v_n, w_n$  は次のように仮定して決めた。 $\text{PbTiO}_3$  は  $c/a=1.063$  であり、Ti:イオンは、C軸にそって 0.30 Å、Pbイオンは同じくO軸に沿って 0.47 Å 変位している。この変位の大きさは  $c/a$  に比例すると仮定して、未知の PNZT ペロブスカイトの Pb 及び Na イオンの変位、また Ti の変位を見積った。(4) 式中の各因子は、温度因子  $\exp(-2B_{\text{eff}} \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$  以外のは構造モデルを仮定することにより計算できる。この部分を  $I_{\text{cal}}$  とする。

$$I_{\text{cal}} = K_2 L(\theta) \cdot P(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \dots (6)$$

(4), (5), (6) 式から、

$$\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}}) = -2B_{\text{eff}} \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2) + \ln(K_1/K_2) \dots \dots \dots (7)$$

となり、 $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}})$  と  $(\sin^2\theta/\lambda^2)$  とは直線関係が成立する。正しいモデルを仮定して点綴すれば、ばらつきは小さくなる。

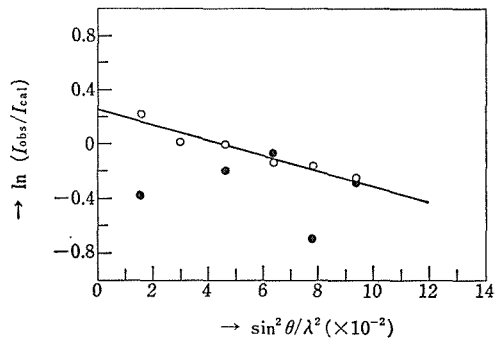


図 4  $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}}) \sim \sin^2\theta/\lambda^2$  の点綴  
-○- ( $\text{Pb}_{0.7}\text{Na}_{0.13}\text{□}_{0.17}$ ) ( $\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}$ )  $\text{O}_{2.765}$  に基づく計算  
-●-  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  に基づく計算

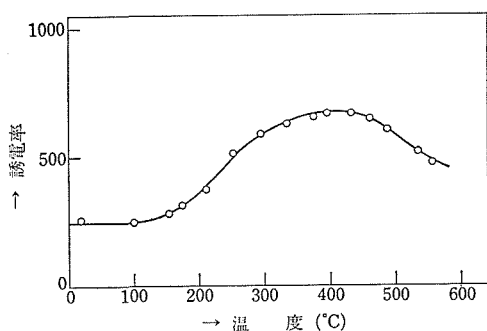


図5 試料 Dr に対する誘電率の温度依存性

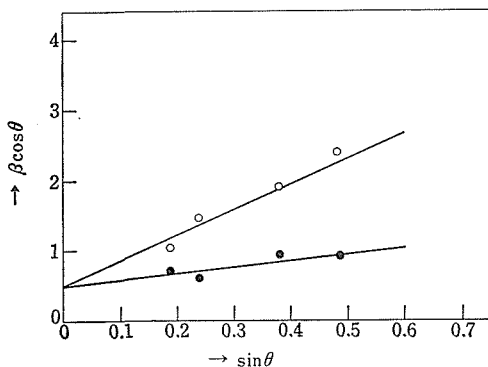
図6  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  の点綴○: 00 $l$  反射●:  $h00$  "

図4は試料D (800°C, 1 hr) について、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  (黒丸) と  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Na}_{0.13}\square_{0.17})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{2.765}$  (白丸) の各構造モデルを仮定して計算した場合の(5)式の点綴結果で、後者のモデルが妥当であることが分かった。

合成された化合物はペロブスカイト構造を有し、室温では正方晶、高温では立方晶系であることから室温では強誘電体であると期待される。Sawyer-Tower 回路による測定ではヒステリシスループは得られなかった。これはチタン酸鉛と同様に、抗電場の高いことによるものと思われる。

これらの試料は 800°C, 1 時間の熱処理で得られたもので、焼結性が不十分で誘電率の測定用のペレット作成はやや困難であった。また高温、長時間の焼結を行うと  $\text{PbO}$  が蒸発して  $\text{ZrO}_2$  の分離が起こる難点があった。したがってペレット作成には一度還元して焼結した試料 Dr を用いた。誘電率の測定結果を図5に与える。約400°C 近傍に誘電率のピークが現われた。これは強誘電体の常

誘電相 $\rightleftharpoons$ 強誘電相転移に対応するものと考えられる。純粋なチタン酸鉛や組成変動のない  $\text{PZT}^{\text{®}}$  では Curie 点での誘電率のピークは鋭く Curie-Weiss の法則に従う。これに対し試料 Dr ではピークは広い温度範囲に広がっている。

この広がりの原因を検討するために試料の組成変動の程度を見積った。試料 Dr の X 線回折線の広がりから求めた  $\beta$  を用い、 $h00$  回折線と  $00l$  回折線について  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  点綴を行なった(図6)  $h00$  回折線と  $00l$  回折線の点綴の勾配はそれぞれ  $\Delta a/a$ ,  $\Delta c/c$  である。試料 Dr は  $\Delta a/a$  に比べて  $\Delta c/c$  がかなり大きい。これは A 位置イオンの濃度にゆらぎがあることを示している。図2において横軸方向に組成の広がりがあると  $c$  の値に幅がでるが  $a$  の値はほぼ一定となり、その結果、 $\Delta c/c$  が大きな値をとるとして説明される。したがって A 位置イオンの濃度によりキュリー点はさまざまな値をとり、組成変動をもった化合物では誘電率のピークが“拡散”することになるであろう。

以上、本実験でペロブスカイト型構造をもつ  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\square_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+y/2}$  を合成できた。得られた化合物は室温で強誘電体であると考えられる。A 位置には多量の欠陥を含み、散漫な誘電特性は、A 位置イオン濃度のゆらぎにより説明できた。

## 参考文献

- 1) 坂田好一郎: エレクトロニクセラミクス, 3, [7] 37(1972).
- 2) T. Ikeda: J. Phys. Soc. Jpn., 14 1286 (1959).
- 3) 山村 博, 桐山良一: 日本化学会誌, 2231(1972)
- 4) S. Shirasaki: Solid State Commun., 9 1217 (1971).  
掛川一幸, 山村博, 白崎信一: “組成変動をもった  $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$  の誘電率” 日本化学会春季年会講演集(1973年4月)
- 5) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa: J. Am. Ceram. Soc., 56 430 (1973).
- 6) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎: 日本化学会誌, 10(1974)
- 7) H. P. Klug, L. Alexander: “X-ray Diffraction Procedures”, Wiley p. 501(1954)
- 8) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村 博, 白崎信一: 日本化学会誌, 717(1976)

## 2.2 Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> ガラスと TiO<sub>2</sub> の反応による欠陥チタン酸鉛の生成

セラミクスを製造する場合に、それらの物性が製造履歴に大きく依存することは良く知られている。しかしこの現象は現段階では十分解明されているとはいえない。

チタン酸鉛は、大きな正方歪をもち、かなり大きな自発分極を示し、高いキュリー点を有し、かつ高い誘電率をもつ典型的な強誘電体であるから、圧電材料、焦電材料あるいは高誘電率キャパシターとして広く使用されることが期待される。しかしながら、焼結性は極めて悪く、ほとんど実用化されていない。

PZT は SiO<sub>2</sub> を添加して焼結性を向上させる研究報告<sup>1)</sup>はあるが、その役割についてほとんど研究されていない。これまでに、チタン酸鉛は、固体間反応<sup>2)</sup>、湿式合成<sup>3)</sup>、ガラスからの結晶化<sup>4)</sup> PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスと TiO<sub>2</sub> の反応<sup>5)</sup>、等によって合成されてきた。ここで注目すべきことは、正方歪 ( $c/a-1$ ) 及び面間隔の変動 ( $\Delta d/d$ ) は上記の調製法及び条件に大きく左右されることである。この現象は結晶子の大きさ、結晶のうける応力、ABO<sub>3</sub> ペロブスカイトにおける A 及び O サイトの欠陥、及び組成変動などによって説明されているが、いまだ系統的な解釈はない。

本報告では、鉛シリケートガラスと TiO<sub>2</sub> の反応によって焼結性の良いチタン酸鉛を合成し、その欠陥量を比較的自由に制御し得ることを見いだしたので、それらについて記述する。

### 2.2.1 試料作製

試薬特級 PbO 及び SiO<sub>2</sub> の粉末をモル比 PbO/SiO<sub>2</sub>=4 とし、らいかい機にて混合し、金ルツボ中で 900°C、20分溶融し、水中に急冷して 100°C で乾燥した。

Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> ガラス (P<sub>4</sub>S と略記、部分的に結晶化している) の粒を粉砕し、その粉末をアナターゼ TiO<sub>2</sub> 粉末と混合し、ペレット状とし、800°C、30分焼成した。試料名は、TiO<sub>2</sub>/Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>= $y$  (モル比) とし、 $y=1$  の試料を GT-1 とし、以下同様に表 3 のごとく名づけた。

一方、別に密封管中で 1000°C、1 hr で PbO と TiO<sub>2</sub> を焼成し、PbTiO<sub>3</sub> (PT と略記) を得、試

料名 PT-1 とした。

### 2.2.2 実験と結果

各試料を粉砕した後、理学電機デイクラクトメーターで X 線回折を行った。

表 3 試料の組成及び結晶相

試料	モル比 $y = \text{TiO}_2 / \text{Pb}_4\text{SiO}_6$	加熱温度 及び 時間	結晶相
GT-1	1.0	800°C, 0.5時間	P <sub>4</sub> S*+PT**
GT-2	2.0		PT
GT-3	3.0		PT
GT-4	4.0		PT
GT-5	4.5		PT+trace TiO <sub>2</sub>
PT-1	PbTiO <sub>3</sub>	1000°C, 1時間	PT

\*Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>. \*\*PbTiO<sub>3</sub>

同定された結晶相は、表 3 のごとくである。GT-1 では P<sub>4</sub>S 結晶+PT 相の二相、GT-2~4 では PT 相のみ、GT-5 では、PT 相以外に痕跡の TiO<sub>2</sub> アタナーゼが残存していた。GT-2 ではガラス相と考えられる幅広いピークが  $2\theta=28^\circ$  付近に存在した。上記試料中の PT 相 (正方晶) の格子定数  $c$  及び  $a$  また  $c/a$  を図 7 に示す。比較のため、SiO<sub>2</sub> を含まない PT についても点綴した。この図から PT 単味に比して GT 系列の試料中の PT 相は  $c$  及び  $c/a$  が著しく小さいものが得られる。

Jones<sup>6)</sup> の方法により、(1)式を使って試料自身による回折線の広がり  $\beta$  を求めた。図 8 に  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  点綴を行った。この種の点綴から結晶子の大きさ ( $D$ )、及び格子定数の変動幅 ( $\Delta a/a$  又は  $\Delta c$

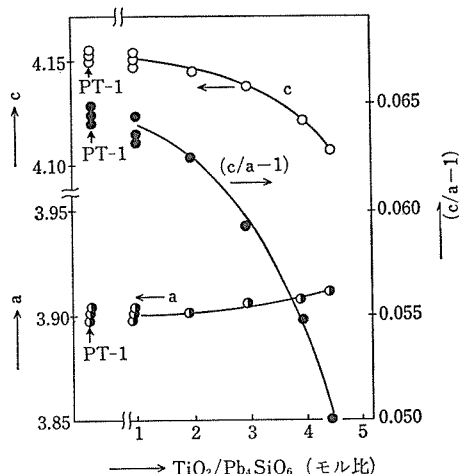


図 7 試料 GT 系列とチタン酸鉛の格子定数  $c, a$ , 正方歪  $c/a$



$c/a$  を求め、図9に示した、試料中の  $\text{TiO}_2$  量が增大するにつれて、 $\Delta c/c$  が著るしく増大する点が注目される。

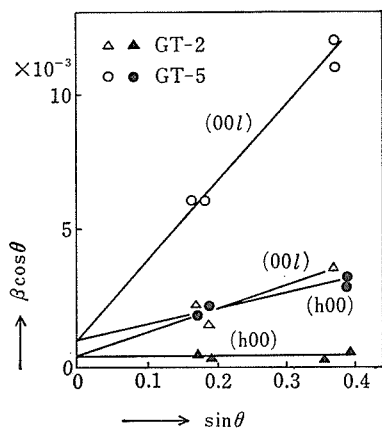


図8  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  の点綴

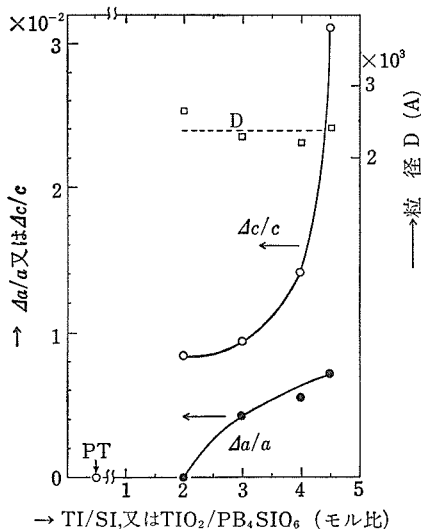


図9 格子定数の変動幅 ( $\Delta a/a$ ,  $\Delta c/c$ ), また結晶子の大きさ ( $D$ ) の組成依存性

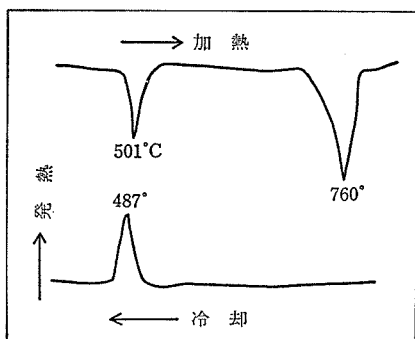


図10 試料 GT-3 に対する DTA 曲線

結晶相として PT 相一相の試料 GT-3 について、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇降温させ DTA 測定を行った (図10)

### 2.2.3 考察

$\text{Pb}_4\text{SiO}_6$  ガラスと  $\text{TiO}_2$  の反応によって得られた PT 相は、純粹の PT に比して、 $c$  及び  $c/a$  が小さい。また  $\Delta c/c$  及び  $\Delta a/a$  は大きい。この特異な現象の原因として、1.  $D$  の影響、すなわち、 $D$  が小さいと結晶の周囲のガラスマトリクスから応力をうけて  $c/a$  が小さくなる<sup>7)</sup>。2.  $\text{ABO}_3$  ペロブスカイトにおける B サイトへの Si の固溶による  $c/a$  の減少 3. A サイト及び酸素サイトの欠陥<sup>3)</sup> による  $c/a$  の減少：この三つが考えられる。1.  $D$  の影響：図9に示したように、 $D$  は  $2, 200 \sim 2, 600 \text{ \AA}$  で (SEM では  $1, 500 \sim 3, 000 \text{ \AA}$ ) 測定誤差の範囲で、又  $y=2 \sim 4.5$  の範囲で一定である。試料はすべて同一温度同一時間で焼成しており、組成 ( $y$ ) にかかわらず、 $D$  が一定であるという結果は妥当であろう。2. Si の固溶：Si は Ti と同様 4 価であり、Si のイオン半径 ( $R$ )  $0.40 \text{ \AA}$  は Pb の  $R=1.63 \text{ \AA}$  より Ti の  $R=0.75$  に近いから、固溶する場合には B サイトに入ると考えられる。

図7において、Ti/Si 比で、Si が增大すると  $c$  及び  $c/a$  はむしろ増大すること、また、同一試料を同一条件で3回測定した結果、Si 成分の最大である  $y=1.0$  における PT 相では、 $a=3.9009 \sim 3.9018$ ,  $c=4.1491 \sim 4.1526$ ,  $c/a=1.0633 \sim 1.0645$  の範囲にあり、一方純粹の PT (試料 PT-1) では  $a=3.8995 \sim 3.9003$ ,  $c=4.1509 \sim 4.1539$ ,  $c/a=1.0642 \sim 1.0650$  である、従って両試料の PT 相の  $a, c, c/a$  は実験誤差の範囲で同一とみなし得る。このことから、PT 相の Si の固溶の影響はほとんど考えられない。試料中に Si がいかなる形で存在するかを検討するため、DTA 観察を行った。(図10) その結果、i)  $500^\circ\text{C}$  付近に PT の相転移に起因するピークが昇降温両曲線共に存在する。ii) 昇温曲線では  $760^\circ\text{C}$  付近に吸熱ピークが存在するが、降温曲線では存在しない。この現象は、 $\text{PbO-SiO}_2$  系の安定なガラスの挙動と同一であって、ガラスの融解現象に対応する。これらのことから、 $\text{SiO}_2$  分は  $y=2 \sim 4.5$  の範囲で  $\text{PbO-SiO}_2$  系ガラスとして試料中に存在していると考えられる。

試料中の PT 相の結晶構造を知るために、 $\text{CuK}\alpha$  を使って粉末 X 線回折強度の測定を行った。 $\text{ABO}_3$  ペロブスカイトにおいて、A サイトと酸素サイトにペアベイクンシーを有し、かつ B サイトに Si が固溶していると仮定すると、 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ti}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{3-x}$  となる。(5)式と(6)式を使って、 $I_{\text{calc}}$  を計算し、(7)式に基づいて  $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}) \sim (\sin^2\theta/\lambda^2)$  の関係を直線で近似し、最小自乗法により、最適直線を決定し直線上の点と  $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}})$  の値の差 ( $\epsilon$ ) の 2 乗の和を、測定点 (N) で割った値  $E = (\sum \epsilon^2)/N$  を、仮定した構造モデルからのずれの目安とした。①回折強度による組成分析が可能か否かを検討するために、欠陥のない PT (試料 PT-1) の強度を求め計算を行った。  $1-x=1.0$ ,  $y=0.00$  として(3)式を計算すると、図11(a)のようになり、直線関係が成立し、この方法が有効であることが分る。 ( $E=4.1 \times 10^{-3}$ ) ②次に試料 GT-3 中の PT 相について同様の計算を行った。 ②-i) Si の固溶もなく ( $y=0.00$ ) かつ A サイト及び O サイトの欠陥もない ( $1-x=1.00$ ) として計算すると図11(b)のようになり、直線性から大きくずれる。 ( $E=6.2 \times 10^{-3}$  で大きい)。

②-ii) A サイト及び酸素サイトに欠陥はなく ( $1-x=1.00$ )、Si がすべて B サイトに固溶した ( $y=0.25$ ) と仮定すると、図11(c)のようになり、直線性から著しくずれる ( $E=14 \times 10^{-3}$ : 顕著に大) ②-iii) 次に Si が固溶せず ( $y=0.00$ )、A サイト及び酸素サイトに欠陥があると仮定して計算を行った。ただし  $1-x$  の値を決めるために、Si を含まない  $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$  を合成し ( $1-x$ )へ  $c$  軸の補正曲線を描き ( $1-x$  が小さくなる程  $c$ ,  $c/a$  は小さくなる) この直線上で GT-3 試料中の PT 相の  $c=4.1376$  に対する  $1-x$  を求めた。  $1-x=0.91$ ,  $y=0.00$  として強度計算を行うと、図11(d)のようになり直線性は ( $E=3.7 \times 10^{-3}$  で小さく) ii) の場合に比して著しく良い。以上のことから、GT-3 試料中の PT 相は  $\text{Pb}_{0.91}\text{TiO}_{2.91}$  ( $x=0.09$ ) に近い組成を有すると考えるのが妥当であり、 $\text{PbTiO}_3$  ( $\text{Pb}:\text{Ti}=1:1$ ) に比して、GT-2,3,4,5 中の PT 相の  $c$ , 及び  $c/a$  が小さくなる原因は、A サイト及び酸素サイトの欠陥に基づくと考えることが最も妥当であろう。

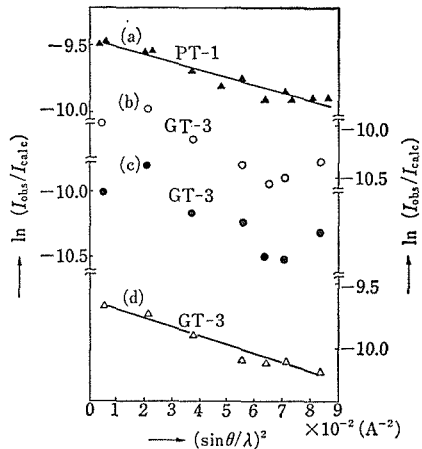


図11  $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}) \sim \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  の点線

- (a) 試料 PT-1,  $1-x=1.00$  とした場合,  $E=4.1 \times 10^{-3}$
- (b) 試料 GT-3,  $1-x=1.00$ ,  $y=0.00$  とした場合,  $E=6.2 \times 10^{-3}$
- (c) 試料 GT-3,  $1-x=1.00$ ,  $y=0.25$  とした場合,  $E=14 \times 10^{-3}$
- (d) 試料 GT-3,  $1-x=0.91$ ,  $y=0.00$  とした場合,  $E=3.7 \times 10^{-3}$

参考文献

- 1) 木下実, 若林博: 大阪工業試験所季報 24, (3) 208 (1973)
- 2) G. Shirane: S. Hoshino and K. Suzuki, Phys Rev. 80 1105 (1950)
- 3) S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa: J. Amer. Ceram. Soc., 56, 430. (1973)
- 4) T. Kokubo and M. Tashiro: J. Non-Crystalline Solids, 13 328 (1973/74)
- 5) R. R. Tummala: J. Mat. Science, 11 125 (1976)
- 6) H. P. Klug and L. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures", Wiley p. 501 (1954)
- 7) M. Anliker, H. R. Brugger, W. Känzig: Helv. Phys. Acta, 27 99 (1954)

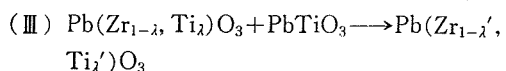
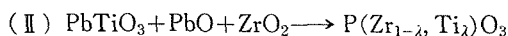
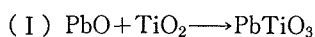
2.3 PZT の組成変動

$\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  系固溶体は、Jaffe<sup>1)</sup> により  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$  の組成を境とした正方晶, 三方晶境界付近で圧電特性が優れていることが示され圧

電体として広く使用されている。従来、この固溶体は、該当する金属酸化物の乾式もしくは湿式混合体を $\approx 1200^\circ\text{C}$ で焼成して得られる。この場合、ペロブスカイト  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  の B 位置イオン同じ原子価をもつために、いかに均一に混合しても、固体間反応によって得られる固溶体の B 位置での組成変動は避けられないといわれている<sup>2)3)</sup>。このような組成変動は A 位置、B 位置におのおの異種原子価をもったペロブスカイト化合物、 $\text{A}^{2+}(\text{B}_1^{3+}1/2, \text{B}_1^{5+}1/2)\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}(\text{B}_1^{2+}1/2, \text{B}_1^{6+}1/2)\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}(\text{B}_1^{2+}1/3, \text{B}_1^{5+}2/3)\text{O}_3$ 、 $(\text{A}_1^{1+}1/2, \text{A}_1^{3+}1/2)\text{B}^{4+}\text{O}_3$  などについても認められ、その結果として誘電率～温度の関係は“拡散”する。

一方、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  では誘電体、圧電体を得るさいの焼結過程において  $\text{PbO}$  の蒸発が著しく<sup>4)</sup>、したがって上記組成変動を改善するためにできるだけ高温で熱処理することは一般にはむずかしい。

Matsuo 等<sup>5)</sup>によると当該混合体からの  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  の生成反応はつぎの3段階にわけられるとされている。



彼らは  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-\lambda}', \text{Ti}_\lambda')\text{O}_3$  の X 線回折図形が拡散する事実を認め、その原因が  $\lambda$  の分布にあることを示唆している。Sawaguchi<sup>6)</sup>、松尾<sup>2)</sup>等の報告でも相界面での組成体が単相ではなく正方晶、三方晶の混合物であることが示されている。

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  圧電体の実用にさいしては、固溶体の界面で示す特性を利用するもので、したがってこの固溶体が組成変動をもてばその特性は十分に利用できなくなる。現在までこのような組成変動を定量的に考慮した報告は見あたらない。

本研究では一般の固体間反応によって得た PZT の B 位置における Zr と Ti の分布を定量的に取り扱う方法を検討した。

### 2.3.1 試料の調整

出発原料として、特級  $\text{PbO}$  (純正化学)、特級  $\text{TiO}_2$  (純正化学)、99.9%  $\text{ZrO}_2$  (三津和化学) を用いた。各原料粉末を所定の混合比になるように調査し、メノウの乳バチで少量のアセトンを加え

て混合したこの混合物を乾燥させたのち、約  $700 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で直径約 1.3cm、厚さ 1.5mm の円板状に成形し熱処理を行なった。得られた焼結体は  $\text{Ti/Zr}$ 、混合時間、熱処理時間に応じて試料 A～F とする (表 4)。なお熱処理のさい、圧粉体を同一組成の混合粉末で覆い、試料からの  $\text{PbO}$  の蒸発を防いだ。

### 2.3.2 誘電率の測定

試料 A 及び試料 E-1 の焼結体の両面に銀ペースト (Dupont 社) を塗布し  $800^\circ\text{C}$  で焼きつけて平行板コンデンサーを形成した。誘電体損測定装

表 4  $\text{PbTiO}_3$  及び  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  試料調整条件

試料	調 合			混合時間	熱 処 理
	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>		
A	1.00	—	1.00	20min	800°C 1 hr + 1100°C 3 hr
B	1.00	0.05	0.95	20min	800°C 1 hr + 1100°C 1 hr
C	1.00	0.10	0.90	20min	“ “
D	1.00	0.20	0.80	20min	“ “
E-1	1.00	0.30	0.70	20min	“ “
E-2	1.00	0.30	0.70	20min	800°C 1 hr
E-3	1.00	0.30	0.70	4 hr	“ “
F	1.00	0.40	0.60	20min	800°C 1 hr + 1100°C 1 hr

置 (安藤電機, TR10C型) でその電気容量を測定することにより誘電率を算定した。試料 E-1、試料 A とともに、測定周波数、3 MHz において誘電率の使用した円板の厚さ依存性<sup>6)</sup> は認められなかった。

### 2.3.3 粉末 X 線回折

試料 A～F の室温での格子定数は 200 メッシュの Si 粉末 (和光純薬) を内部標準にし  $\text{CuK}_\alpha$  線の (002)、(200) 面の回折角から決定した。高温での格子定数は高温 X 線回折装置 (日本電子株式会社) を用い、回折角の補正はあらかじめ前記の方法で決定した室温での (200) 面の回折角を基準として行なった。回折線幅の測定は試料の (100)、(200)、(001)、(002) 面の  $\text{CuK}_\alpha$  及び  $\text{FeK}_\alpha$  特性 X 線による回折図形について行い、測定された半価幅から特性 X 線の二重線 ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ) による線幅及び測定機自体による線幅を Si を標準にして Jones の方法<sup>7)</sup>により取り除き  $\beta$  を決定した。

### 2.3.4 結果および考察

試料 A ( $\text{PbTiO}_3$ ) と試料 E-1 はともに X 線の

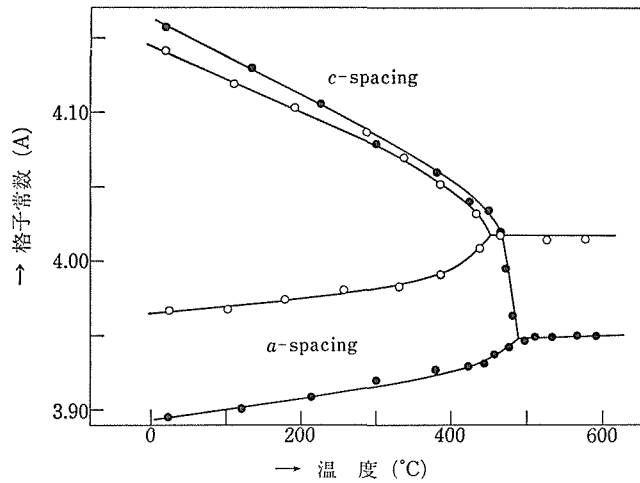


図12 試料 E-1 と A に対する格子定数の温度依存性  
○: E-1, ●: A

にはペロブスカイト一相でその格子定数の温度変化を図12に示す。PbTiO<sub>3</sub> では従来報告されているように<sup>8)</sup>, Curie温度で急激に強誘電相(正方晶)より常誘電相(立方晶)に転移する。これに対して試料 E-1 については PbTiO<sub>3</sub> のような急激な転移は見られず, Curie 点(450°C)近傍で徐々に正方歪を開放する。

このような転移の散漫現象は試料 E-1 の誘電率の温度特性における Curie 温度付近でのピークにおいても認められる(図13)。いずれの場合でも, このような散漫現象は基本的には Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ペロブスカイトの B 位置における Zr イオンと Ti イオンの局所的組成変動の結果として考察できる。我々はすでに欠陥ペロブスカイト (Pb<sub>1-x</sub>□<sub>x</sub>)Ti(O<sub>3-x</sub>□<sub>x</sub>)系について散漫転移と組成変動との定量的関係について報告した。<sup>9)~13)</sup>

以下上記現象を基盤にして, PZT系において組成変動の起こる事実を定量的に議論する。ただし便宜上 PZT 系のいわゆる界面組成ではなく, 完全に正方晶領域にある Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 組成を主として取り扱う。

図14に試料 A~F について Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> における x とその格子定数との関係を示した。ただし, この x の値は組成変動を考えた場合見かけの値となるが, x ~ 格子定数の関係が直線的であることからほぼ真の関係を与えると考えられる。

図14において特徴的なことは, a 軸の長さが x

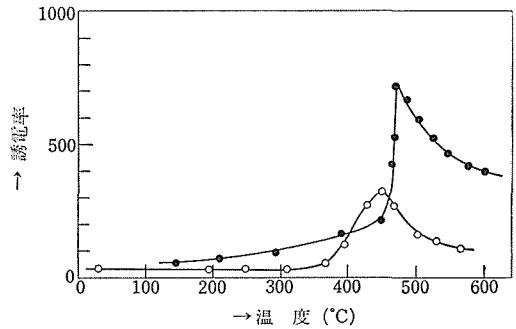


図13 誘電率の温度依存性  
○: E-1, ●: A

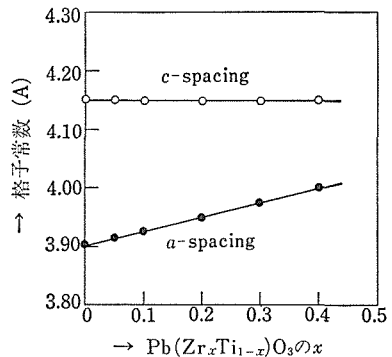


図14 試料 A, B, C, D, E-1 と に対する, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> における と格子定数との関係

により敏感に変化するのに対し, c 軸の長さの x に対する変化は極めて小さいということである。

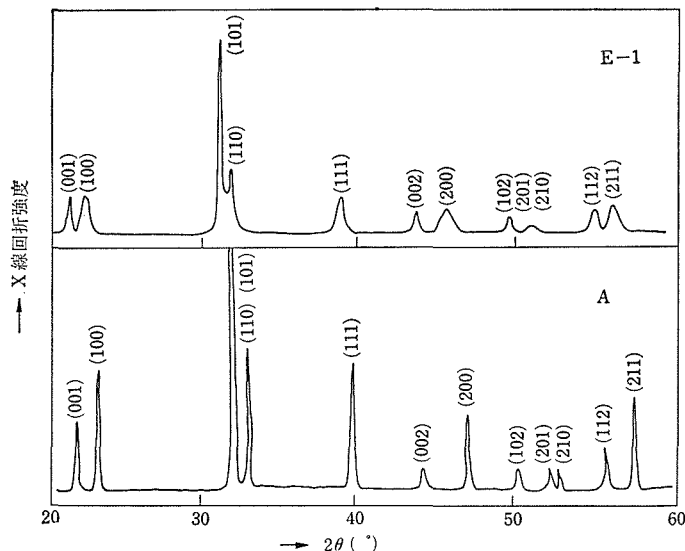


図15 試料 E-1 と A の粉末 X 線回折図

したがって仮に組成パラメーター  $x$  が単一のものではなく、例えば、 $x_1$  から  $x_2$  の間に分布しているとすると、 $a$  軸の長さは  $a_1$  から  $a_2$  の間に分布することになる。これに対し  $c$  軸の長さは  $x$  が変化しても、ほぼ一定の値をとる。このことから組成変動がある試料の粉末 X 線回折図形は、 $(h00)$  面の回折ピークが拡散するが  $(00l)$  面のそれは鋭いピークとなることが予想される。実際 PZT 固体についての X 線回折実験結果は、この考えを支持していた。図15に一例として試料 A と試料 E-1 の X 線回折図形を示す。大量の欠陥が導入されないかぎり組成変動の考えられない試料 A では、どの面の回折ピークでも“等価”な半価幅をもっているが、試料 E-1 ではとくに  $(100)$  面、 $(200)$  面の回折線が拡散している。これに対し  $(001)$  面、 $(002)$  面の回折線は試料 A とほぼ同じ程度の半価幅を示し“拡散現象”は認められない。他の任意の面の回折線については  $(h00)$  面との角度が小さい面の回折線ほど“拡散”が顕著である。したがって  $(h00)$  面の面間隔の変動が算定できれば図14の  $x \sim$  格子定数の関係を用いて、実際の組成の分布幅を定量することができる。

試料 E-1 と A について  $(100)$ 、 $(200)$  面及び  $(001)$ 、 $(002)$  面の  $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{FeK}\alpha$  による回折線を用いて行った  $\sin\theta \sim \beta \cos\theta$  点綴結果を図16に示す。 $\text{CuK}\alpha$  のほかに  $\text{FeK}\alpha$  による回折線をも

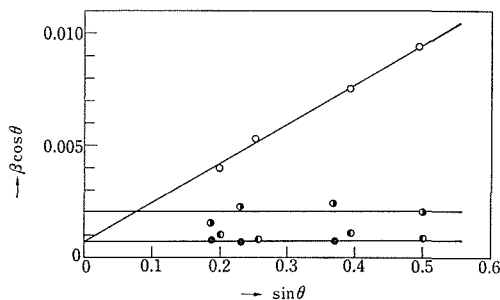


図16 試料 A と E-1 に対する  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  の点綴

- ：試料 E-1 の  $h00$  反射
- ⊙：試料 A の  $h00$  反射
- ：試料 E-1 の  $00l$  反射
- ⊖：試料 A の  $00l$  反射

用いた理由は、同じ面の点綴を増して測定精度を高めるためである。この場合、縦軸の切片の大きさは結晶子の大きさと波長によって決定される ( $D = K\lambda/B$ ,  $D$ : 結晶子の直径,  $B$ : 切片の大きさ,  $\lambda$ : 波長,  $K$ : 補正係数) が測定の結果、切片はかなり小さな値であったので、 $\Delta d/d$  を求める目的のためには  $\text{CuK}\alpha$  と  $\text{FeK}\alpha$  による結果を同時に点綴して問題はない。

試料 A は各面について  $\Delta d/d \approx 0$  で、面間隔の変動は認め得なかった。試料 E-1 では  $(h00)$  面については  $\Delta d/d (= \Delta a/a)$  がある値をもち、 $(00l)$  面については  $\Delta d/d (= \Delta c/c) \approx 0$  であり、予想を裏付けしている。この  $\Delta a/a$  値は、組成変動に起

因する場合と機械的ヒズミによる場合が考えられるが、つぎの事実から組成変動によることが理解される。(1)  $\Delta c/c \approx 0$  である。(2) 試料は摩砕、急冷あるいはホットプレスなどの機械的ヒズミを発生させるような条件下で処理されていない。(3) 組成変動の考えられない単一化合物では、測定された  $\Delta a/a$  も 0 である。(4) 組成の変化に対し  $c$  軸がとくに敏感に変化するペロブスカイト、 $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ 系では粉末  $x$  線回折線のうち PZT 系の場合とは逆に、(00 $l$ ) 面の方が拡散し (h00) 面は拡散しない<sup>13)</sup>。

以上の結果から、(h00) 面の  $\Delta d/d (= \Delta a/a)$  は PZT 系の組成の局成的変動、すなわち B 位置の成分変動の目安として有効であることがわかる。以下まず PZT 系の熱処理にともなう組成変動の変化を  $\Delta a/a$  のパラメーターによって追跡する。

試料 E-2 は反応体混合物を20分間湿式で混合し、600°Cで1時間熱処理したもので、そのものの 1100°C での  $\Delta a/a$  の時間変化を図17 (白丸) に示す。初期にかなり大きな  $\Delta a/a$  の値を持ち数

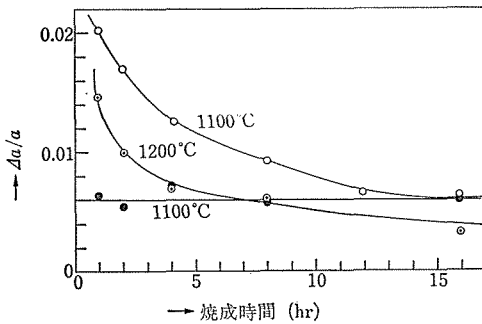


図17 試料 E-2 と E-3 の焼成時間に対する  $\Delta a/a$  の変化

○, ⊙: 試料 E-2  
●: 試料 E-3

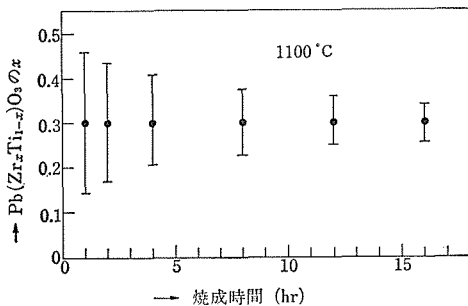


図18 試料 E-2 の焼成時間に対する組成変動幅の変化

時間で  $\Delta a/a$  は急激に減少するが、16時間処理したのちはその変化が緩慢になるが、それでも  $\Delta a/a = 0.006$  の値は存在する。試料 E-2 を更に 1200°C で 16時間焼成しても  $\Delta a/a$  は 0 になることはなく 0.004 程度の値になる。Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> の融点は 1350°C<sup>14)</sup> であるから、その Tamman 温度指数は 1200°C で 0.91 であり、このような融点直下においても最初に存在した組成変動が完全に回復されない事実は重要である。したがって更に長時間混合して 800°C で焼成した試料 E-3 の  $\Delta a/a$  の時間変化を追跡した (図17黒丸)。この試料では 1100°C で 16時間処理しても、ほとんど  $\Delta a/a$  の変化は認め得ず、得られた PZT 系の組成変動に及ぼす混合過程の重要性が立証された。いずれの場合でもいかに長時間熱処理しても  $\Delta a/a$  は 0 にはならなかった。これは Ti と Zr とが同じ原子価をもち、したがって大きな組成変動をもっても局所的電気的中性条件が常に維持され、均一になるための推進力は主にエントロピー増大の原理のみによるためと考えられる。

次に組成の実際の変動幅を具体的に評価することは、極めて興味深い。現在までに、どのような固溶体についてもこのような試みは成功していない。例えば試料 E-1 の  $a$  軸の長さは 3.979 Å で  $\Delta a/a = 0.020$  であるから  $a$  の値は 3.939~4.019 Å の間に分布することになる。これらの値を図14の縦軸に入れてやれば組成変動の上限値と下限値が求まり、その値は試料 E-1 については各々の Pb(Zr<sub>0.141</sub>Ti<sub>0.859</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>0.459</sub>Ti<sub>0.541</sub>)O<sub>3</sub> であることが示される。このような手続きにより図17の  $\Delta a/a$  の値から組成の変動幅を計算し図18に示した。

本実験により固体間反応により得られた PZT は大きな組成変動をもつことが分かった。PZT が圧電体として利用される場合、相界面での特性が利用されている以上、組成の分布を把握することは極めて重要である。また従来報告されたセラミクス PZT 系の物理測定値は単なる見かけのものであることが強調されるべきであろう。

参考文献

- 1) B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo; J. Appl. Phys., 25, 809 (1954).
- 2) 松尾嘉浩, 佐々木 宏, 第 5 回窯業基礎討論会講演集, p. 84(1967).

- 3) E. Sawaguchi: J. Phys. Soc. Jpn., 8, 615 (1953).
- 4) 岡崎 清, 齋協, 66, 74(1958).
- 5) Y. Matsuo, H. Sasaki: J. Amer. Ceram. Soc., 48, 289 (1965).
- 6) 三井利夫, 達崎 達, 中村英二: “強誘電体”, 槇書店 p.72(1971)
- 7) H. P. Klug, L. Alexander: “X-ray Diffraction Procedures”, Wiley p.501(1954)
- 8) G. Shirane, S. Hoshino: J. Phys. Soc. Jpn., 6, 265(1950).
- 9) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Manabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 3189(1971).
- 10) S. Shirasaki: Solid State Commun., 9, 1217 (1971).
- 11) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa: J. Amer. Ceram. Soc., 56, 430(1973).
- 12) K. Kakegawa, J. Mori, H. Yamamura, S. Shirasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 12, 1821(1973).
- 13) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一. 山村 博. 高橋紘一郎: 日本化学会誌, 10(1974).
- 14) R. L. Moon, Tech. Rept., UCRL-17545, 85 (1967).

## 2.4 PZT の正方晶, 三方晶境界での組成変動

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (以下 PZT と略記する) が  $x=0.5$  付近の正方晶と三方晶のモルホトロピック相境界組成で顕著な圧電性を示すことが Jaffe 等<sup>1)</sup> によって発見されて以来,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  など<sup>2)</sup> 数多くの三成分系固溶体の相境界組成が圧電体素子として実用に供されてきた。このような固溶体は不均一な固溶体であっても電気的中性条件を破ることはない。そのため均一な固溶体を得難く, その結果相境界での優れた特性は希釈されやすい。したがって PZT を合成するさいの原料の混合には留意しなければならない。

均一な PZT 系固溶体を得る試みは, 既に Mc-Namara<sup>3)</sup> (共沈法) や Thomson<sup>4)</sup> (Freeze dry 法) 等によってなされている。本報告では全く新しい均一 PZT 系固溶体の合成法を開発し, このものと一般の固体反応によって得られる PZT 系固溶体との組成変動の違いを明らかにしている。

組成変動の定量法については既に我々は欠陥チタン酸鉛系 ( $\text{Pb}_{1-x}\square_x$ ) $\text{Ti}(\text{O}_{3-x}\square_x)$  及び PZT 系の純正方晶領域組成のものについて, 平均面間隔変位, 及び格子定数と組成との関係を用いて検討してきたが, PZT の相境界領域組成の場合には室温の X 線回折図形が正方晶と三方晶の共存の様相を示し, その解析は単純ではない。本報告では室温と Curie 温度以上での X 線回折の比較から相境界領域にある PZT について検討した。

### 2.4.1 試料作製

実験に用いた薬品は PbO (純正化学(株), 特級),  $\text{ZrO}_2$  (三津和化学(株), 99.9%),  $\text{TiO}_2$  (純正化学(株), 特級),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (半井化学(株), 特級),  $\text{TiCl}_4$  (関東化学(株), 特級) である。 $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  を所定のモル比で秤量し, アセトンを媒液にしてメノウの乳バチで十分混合, 乾燥し, 約  $750\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で円板状に成形後, 白金容器中に封入して所定の温度で焼成した。焼成のさい  $\text{PbO}$  の蒸発を防止するため,  $\text{PbO}$  と  $\text{ZrO}_2$  の等モル混合物 (POZ)<sup>7)</sup> の圧粉体を白金容器中に同封した。焼成前の混合物をここでは  $\text{PbO} : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2$  の混合比によって, 次のように呼ぶことにする。

(100 : 30 : 70) D-30

(100 : 52 : 48) D-52

(100 : 70 : 30) D-70

各混合物呼称名後に ( ) を付帯したものは, 当該混合物を焼成したことを示し, その焼成条件は ( ) の中に与えた。例えば, D-30 を  $1100^\circ$  で 1 時間焼成したものは D-30 ( $1100^\circ\text{C}$ , 1hr) のように表現することとする。

これとは別に “湿式-乾式法<sup>8)</sup>” によって PZT 系組成を得た。この方法はあらかじめ Ti と Zr を酸化物の型で共沈させ, ついで  $\text{PbO}$  と乾式混合したのち, 所定の温度で焼成するものである。Zr と Ti との共沈原子比は (0 : 100), (10 : 90), (20 : 80), (30 : 70), (40 : 60), (50 : 50), (52 : 48), (54 : 46), (70 : 30) の 9 種とし, このものと  $\text{PbO}$  との定比混合物を調製した。これらの混合物は, 例えば (30 : 70) の場合 W-30 のように示し, また焼成後の試料は乾式法の場合と同様に ( ) を付帯させて与える。

### 2.4.2 X線回折

X線回折装置は理学電機製 (D-6C, SG-7形) を用い、高温X線回折には高温用アタッチメント (2311型) を用いた。光学系は、半値幅および回折角の測定時には発散スリット (DS)=1°, 受光スリット (RS)=0.15mm, 散乱スリット (SS)=1°, その他のときは (DS)=1°, (RS)=0.3mm, (SS)=1° とし、Ni フィルターを用いた  $\text{CuK}\alpha$  線により測定した。また必要に応じ  $\text{FeK}\alpha$  (Mn フィルター) も用いた。光学系のみによる回折線の幅は、Si (200 メッシュ, 和光純薬) を理想結晶とみなし、半値幅を求めた結果、全角度範囲で (RS)=0.3mm のとき 0.13°, RS=0.5mm のとき 0.10° であった。

また各 PZT 系組成の回折線の半値幅を測定し、Jones の方法<sup>9)</sup> により試料自体による回折線の広がり  $\beta$  を計算した。

格子定数は試料 W-0 (1100°C, 1hr) ~ W-70 (1100°C, 1hr) について、正方晶のものはペロブスカイト型酸化物の 200 反射と 002 反射を、三方晶のものは 200 反射と 111,  $\bar{1}11$  反射角を Si (立方晶  $a=5.4060\text{\AA}$ ) を内部標準にして測定することにより決定した。

### 2.4.3 結果および考察

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  において、 $x$  が 0.54 付近の相境界近傍組成のものは、乾式によって得られるかぎり、正方晶あるいは三方晶一相の回折図形は得られない。図19に D-52 (1100°C, 8hr) についての典型例を示す。44° 付近の3本の回折線は、一見正方晶と三方晶の2種の組成の PZT の共存と受けとられる。すなわち低角度側から正方晶の 002 反射、三方晶の 200 反射、正方晶の 200 反射である。また斜方晶として指数づけすることも可能のようである。

まず斜方晶であるか否かを検討する。44° 付近の3本の回折線をそれぞれ斜方晶の 002, 020, 200 反射と仮定して格子定数を求めた結果、 $a=4.037\text{\AA}$ ,  $b=4.076\text{\AA}$ ,  $c=4.148\text{\AA}$  であった。この格子定数から斜方晶ペロブスカイト型酸化物と仮定したときの回折角及び回折強度を求め、Si と同じ半値幅をもつとして回折図形を計算した (図20) 回折角は実測値にほぼ一致するが強度比がまったく異なることから、図19の回折図形は斜方晶のもの

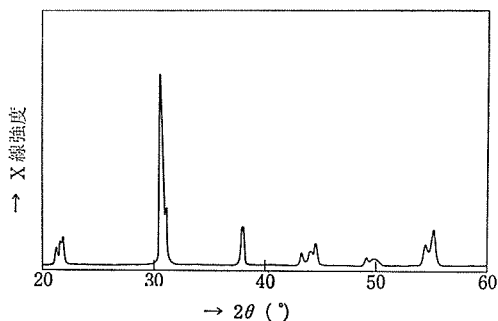


図19 試料 D-52 (1100°C, 8hr) の常温X線回折図形

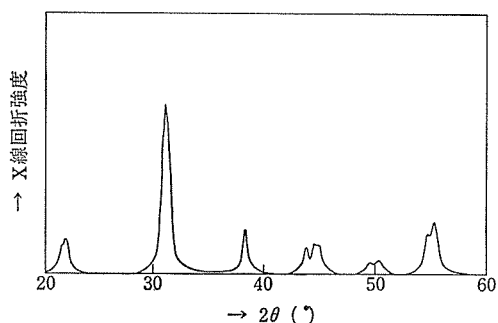


図20 斜方晶を仮定した時の試料 D-52 (1100°C, 8hr) のX線回折計算図形

のではないと判断される。

一方、固相間反応で得た PZT 系で完全に正方晶領域にあるものでは、B位置イオンの不均一な分布、すなわち組成変動があることがはっきりしている<sup>10)</sup>。 $x$  が 0.52 付近の PZT についても組成変動は考慮すべきで、例えば  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  でも実際には  $x$  の値が 0.52 を中心としてある幅をもっているものの集合であるとも考えられる。そのような場合、 $x=0.54$  以上の組成部分が三方晶、その他の部分が正方晶となると考えられる。

反応過程中に正方晶と三方晶の二つの安定な相が生成するのか、組成変動の結果、正方晶、三方晶共存の様相を示すのか検討するために、“湿式-乾式法”によって得た試料についての結果を示すことは有効である。図21(a), (b)に W-0~W-70の室温における格子定数組成および正方歪と組成との関係を示す。この場合はいずれの試料も組成変動のない均一体であって (図24参照)、PZT系の真性のデータを提供しているものとみることができ。格子定数をどの組成に対しても Curie 温度



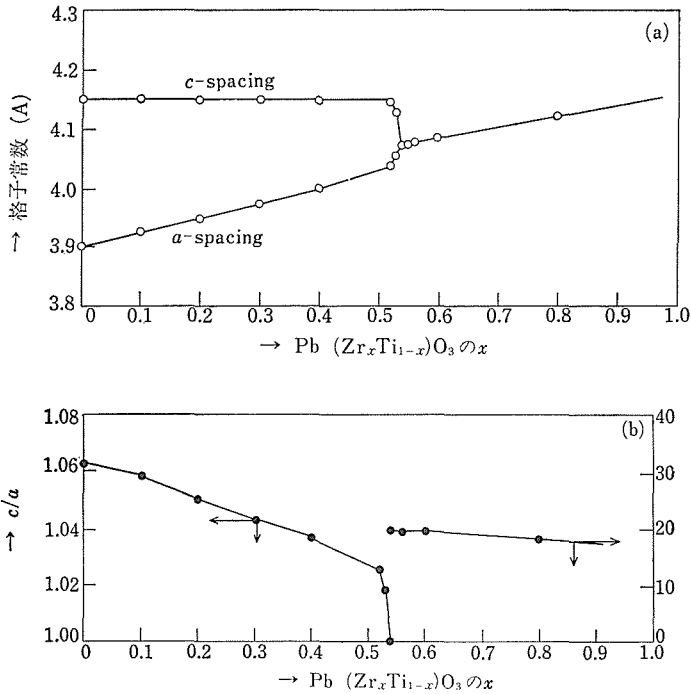


図21 試料 W-0(100°C, 1hr)~W-80(1100°C, 1hr) について  
 (a) 組成  $x$  と常温での格子定数  $a, c$  との関係  
 (b) 組成  $x$  と常温での正方歪  $c/a$  及び立方晶からのずれの角 ( $90-\alpha$ )

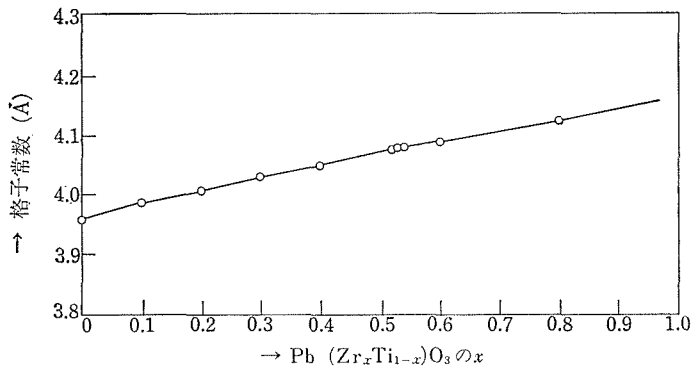


図22 試料 W-0(1100°C, 1hr)~W-80(1100°C, 1hr) に対する組成  $x$  と立方晶相 (550°C) の格子定数との関係

以上である 550°C で測定した結果を図22に与える。この場合はすべて立方晶で格子定数組成の関係に不連続点は現われない。これらのデータに基づけば Curie 温度以上の X 線回折図形は、組成変動を仮定した場合、見かけ上一相として観察されるだろうし、2種の組成の PZT の共存と仮定し

た場合には各回折線は多かれ少かれ分離様相を示すべきである。図19に用いたものと同じ試料D-52(1100°C, 8hr)の550°Cでの回折図形を図23に与える。この回折図形は見かけ上一相で、室温での回折図形が、正方晶、三方晶共存の様相を示す原因が組成変動によるものであることを示唆して

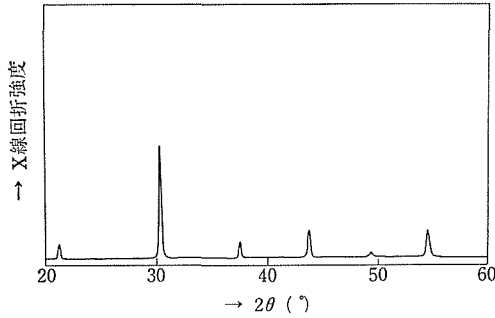


図23 試料 D-52(1100°C, 8hr) の 550°C における X 線回折図形

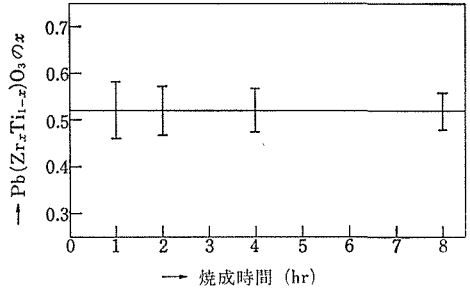


図25 試料 D-52(焼成温度 1100°C) に対する組成変動幅の焼成時間依存性

いる。

図21において仮に  $\Delta x$  の組成変動があるとすると、X線回折には  $\Delta d$  として回折図形に影響が現われる。逆にX線回折から  $\Delta d$  の値が求められれば、“真性”PZT に対する格子定数と組成との関係から組成の変動幅を知ることができる。図24は D-52 を 1100°C で 1, 2, 4, 8 時間焼成したものと、W-52(1100°C, 1hr) について 550°C の高温 X線回折図形を  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  の関係で点綴したものである。この勾配は当該物質の面間隔の変動  $\Delta d/d$  に相当する。W-52(1100°C, 1hr) 以外の試料はすべて勾配が 0 でない。W-52(1100°C, 1hr) は B 位置における  $Zr^{4+}$  と  $Ti^{4+}$  の分布は均一であり、PZT 合成の優れた方法として考え得る。D-52 を所定温度、所定時間焼成して得た試料の  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  点綴の勾配を求め、これにその温度での格子定数  $a$  を乗ずると  $\Delta a$  が得られる。格

子定数が  $a - (\Delta a/2) \sim a + (\Delta a/2)$  の間に分布すると考えて、図22を用いてこの格子定数の分布を組成の分布に換算することにより具体的な組成の分布幅を求め得る。図25にこの結果を示す。特記すべき点は高温での長時間の焼成によっても、組成変動が十分認められることで、これは当該物質の組成の分布の状態に対する自由エネルギーの変化が小さく、組成変動が十分存在しても安定に存在する結果とみることができ、したがって組成変動を消去するには、“湿式-乾式法”のようになんらかの方法によって最初から変動が起こらないようにしなければならない。いずれにしても従来報告された固体間反応による PZT の物性は、多かれ少なかれ見かけのものであると考えるべきである。特にモルホトピック相界面の電気機械結合係数や誘電率の値はこのような組成変動との関係で見なおされるべきであろう。

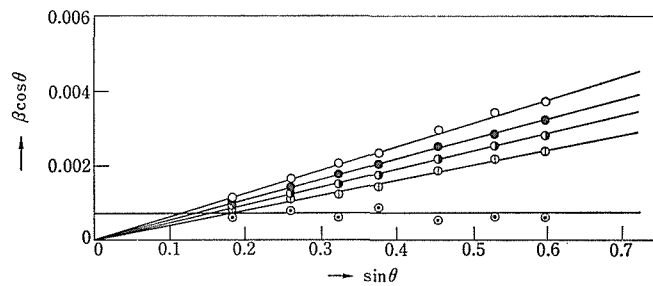


図24 550°C での高温 X線回折図から決定された試料 D-52 (1100°C, 1~8hr) および W-52(1100°C, 8hr) に対する  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  点綴  
 ○ : D-52(1100°C, 1hr), ● : D-52(1100°C, 2hr),  
 ⊙ : D-52(1100°C, 4hr), ⊚ : D-52(1100°C, 8hr),  
 ⊗ : W-52(1100°C, 8hr)

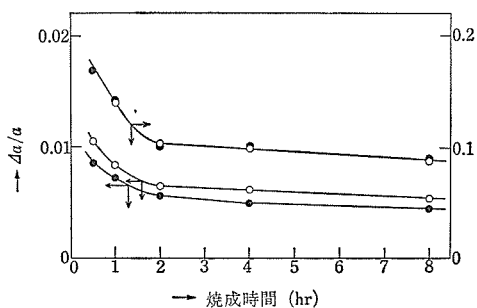


図26 試料 D-30 に対する 1100°C での焼成時間と  $\Delta a/a$  との関係および焼成時間と計算された  $\Delta x$  との関係

○：常温での実測例  
●：550°C での実測値

$\Delta d/d$  の値はわれわれの考える B 位置のイオンの不均一な分布によるもののほかに、機械的不均一歪<sup>11)</sup>や欠陥チタン酸鉛に見られた鉛酸素欠陥量の変動<sup>9)11)</sup>によるものが考えられる。機械的不均一歪については、試料をホットプレスや急冷、摩砕など機械的歪を発生させるような条件下においていないことからほとんど無視できると考えられる。また PbO 欠陥の発生についても、焼成時に白金の容器中に封じ PbO 蒸気中で焼成するなどの注意をはらい極力 PbO の蒸発をおさえてある。このことについての討論はやや詳しく報告<sup>8)</sup>した。本研究では  $\Delta d/d$  の存在が組成変動からの寄与によることを別の角度から考察することにする。D-30 を 1100°C で焼成したものの室温における  $\Delta a/a$  ( $h00$  反射についての  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  の勾配、図26—○—) と 550°C における  $\Delta a/a$  の値 (図26—●—) が、いずれの試料についても一致しない事実注目する。この事実は前者においては自発分極の寄与が存在することによっている。しかし各  $\Delta a$  の値と各温度 (室温と 550°C) における格子定数～組成の関係を用いて、組成の変動幅  $\Delta x$  に換算すると、どの試料についても室温で測定した結果と 550°C で測定した結果が一致する。このことは、用いた PZT 系の  $\Delta a/a$  の値が基本的に組成変動だけによって定まることを意味する。

室温の X 線回折図形が正方晶と、三方晶との共存の様相を示す事実は組成変動が原因であることを正確に確認するため高温での立方晶における組

成変動の情報を用いて、電子計算機で室温での回折図形を計算し実測値と比較した。計算の前提条件は次のようなものである。

- (1) 組成が  $x_i \pm (\delta x/2)$  である微小部分の集合  $i$  を考える。
- (2) 集合  $i$  による X 線回折線の幅は結晶子の大きさと X 線回折装置の光学系から生ずる幅のみにより決定される。
- (3) 集合  $i$  の存在確率は正規分布にしたがうものとする。
- (4) 実際の回折図形は、すべての微小部分の回折線の重なりとして観察される。

まず、集合  $i$  の  $hkl$  回折  $m$  を考える。集合  $i$  の格子定数は“真性” PZT についての値 (図21(a), (b))を用いた。 $(hkl)$  面の間隔  $d_{m,t}$  は集合が正方晶の場合 ( $x_t \leq 0.54$ ) は

$$d_{m,t} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (8)$$

三方晶の場合は、

$$d_{m,t} = \frac{1}{\sqrt{\frac{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+lh)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}}} \dots \dots \dots (9)$$

となる。集合  $i$  の  $\text{CuK}\alpha_1$  線に対する Bragg 角  $\theta_{m,t}$  は、

$$\theta_{m,t} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}/2}{d_{m,t}} \dots \dots \dots (10)$$

で与えられ、 $\text{CuK}\alpha_2$  X 線に対する Bragg 角  $\theta_{m,t}$  は

$$\theta_{m,t} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_2}/2}{d_{m,t}} \dots \dots \dots (10')$$

で与えられる。組成  $x_t$  の PZT の構造因子  $F_{m,t}$  は次式で与えられる。

$$F_{m,t} = f_{\text{Pb}} + \{x_t f_{\text{Zr}} + (1-x_t) f_{\text{Ti}}\} \exp \left\{ 2\pi j \left( \frac{1}{2} h + \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l \right) \right\} + f_o \left[ \exp \left\{ 2\pi j \left( \frac{1}{2} h + \frac{1}{2} k \right) \right\} + \exp \left\{ 2\pi j \left( \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l \right) \right\} + \exp \left\{ 2\pi j \left( \frac{1}{2} l + \frac{1}{2} h \right) \right\} \right] \dots \dots \dots (11)$$

ただし、 $j^2 = -1$ ,  $f_n$  は  $n$  原子の  $\sin \theta / \lambda (= 1/d_{m,t})$

における原子散乱因子である。つぎに集合  $i$  の分布曲線が正規分布に従い、かつ測定された組成分布幅内に全試料の95%が存在すると仮定すると正規分布曲線の標準偏差  $\sigma$  が決定される。したがって集合  $i$  の存在確率は次式で与えられる。

$$P_i = \frac{\delta x}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\bar{x}-x_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \dots (12)$$

ただし、 $\bar{x}$  は平均組成である。したがって集合  $i$  の  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ ,  $\text{Cu}K_{\alpha 2}$  線によるX線回折強度  $A_{m,i}$  は(6)式に従う。

集合  $i$  の面間隔の変動は微量であるから、集合  $i$  によるX線回折図形は、装置の光学系と試料の結晶子の大きさのみによって決定されるであろう。試料 D-52(1100°C, 8hr) の  $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$  点綴の切片の大きさはほぼ0で(図24)、このことは結晶子の大きさはX線回折に対して十分大きいことを意味している。したがって集合  $i$  によるX線回折幅は光学系だけで決定される。光学系が、(DS)=1°, (RS)=0.3mm, (SS)=1° のとき、単色X線に対する回折線幅は0.13°であった(実験の項参照)集合  $i$  の  $m$  面による回折線の形  $I_{m,i}$  は  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$  と  $\text{Cu}K_{\alpha 2}$  の重なりを考え、それぞれが Cauchy 曲線(実際に Gauss 曲線よりよい一致を与えた)になるとすると次式で与えられる。

$$I_{m,i} = \frac{A_{m,i}}{1+b(\theta-\theta_{m,i})^2} + \frac{0.5A_{m,i}}{1+b(\theta-\theta'_{m,i})^2} \dots (13)$$

ただし、 $b=(2/0.13)^2$ ,  $\theta$  は回折角である。したがって試料全体の  $\text{Cu}K_{\alpha}$  線による回折線の形  $I(\theta)$  は全組成、全回折線の和として与えられる。

$$I(\theta) = \sum_m \sum_i I_{m,i} \dots (14)$$

試料 D-52(1100°C, 8hr) についての計算では、 $\delta x=0.001$  として、 $m$  は正方晶領域については(001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201), (210), (112), (211)面について、三方晶領域については(100), (110), ( $\bar{1}$ 10), (111), ( $\bar{1}$ 11), (200), (210), ( $2\bar{1}$ 0), (211), ( $2\bar{1}$ 1), ( $2\bar{1}\bar{1}$ )面について計算した。計算結果を図27(a)に示す。結果は図19の室温での実測図形に一致し、単純な組成の分布によってもこのような二相共存のような回折を与えることがわかる。

参考のために、D-52(1100°C, 8hr)を2種の均

一な組成の混合物と考えた場合の回折図形を求めた(図27(b))。このさい図19の44°付近の回折を低角度側から正方晶の002反射, 三方晶の200反射, 正方晶の200反射として格子定数を求め(前述)図21(a)により2種の組成  $x_1, x_2$  を決定した。なおこの場合の  $\Delta x (=x_2-x_1)$  は高温X線で求めた結果とは一致していない。また  $P_1, P_2 (=1-P_1)$  は  $P_1x_1+P_2x_2=0.52$  の関係から決定した。その結

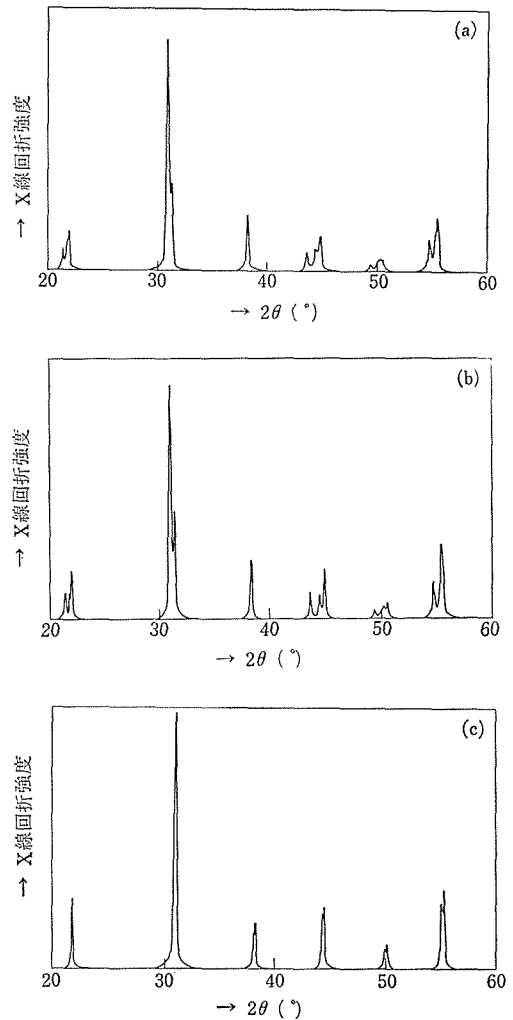


図27 試料 D-52(1100°C, 8hr) の電子計算機による計算X線回折図形

- (a): 常温で、組成変動を仮定した場合
- (b): 常温で、二つの異なる組成からなり、かつその各々は均一の組成よりなる混合物と仮定した場合
- (c): 550°C で二つの異なる組成からなり、かつその各々は均一の組成よりなる混合物と仮定した場合

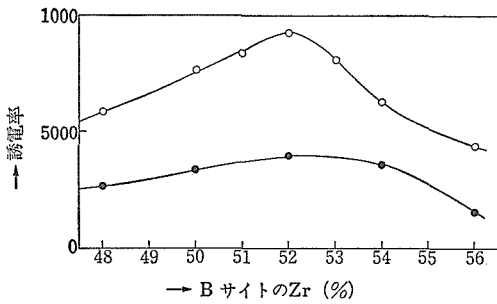


図28 試料W系列およびD系列の組成  $x$  に対する誘電率  
○: W系列の試料  
●: D系列の試料

果,  $x_1=0.51$ ,  $x_2=0.55$ ,  $P_1=0.778$ ,  $P_2=0.222$  だった。実測 (図19) にくらべて各回折線がはっきりと分離している。

また2種の均一な組成の混合物と考えた場合の高温X線回折図形を,  $4a$  の値を基に  $x_1=0.48$ ,  $x_2=0.56$ ,  $P_1=P_2=0.5$  として計算した結果, 図27(c)のようになり明らかに分離様相を示した。

図28は, 1100°C, 12hr. 焼成した W 及び D 系列の試料の誘電率の組成依存幅を示している。系列の相境界組成 ( $x=0.52$ ) 付近での誘電率は明らかに他の組成に対して, 鋭く高くなっている。一方, D 系列の誘電率は組成に対して緩やかな変化をするに過ぎない。これらの事実は組成変動によって解釈できる。すなわち, W 系列の誘電率は相当する単成分組成に対応すると見なし得るが, D 系列のそれは, ある幅をもった組成の平均的値に対応すると解釈される。このように PZT の組成変動によって, Morphotropic 境界において誘電率が著しく異なることは, その圧電性に対しても顕著な影響を与えるであろうことを示唆している。

#### 参考文献

- 1) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo: J. Appl. Phys, 25 809(1954).
- 2) 竹村 壽: エレクトロニクスセラミクス, 2, 11 101(1971).
- 3) V. M. McNamara: J. Can. Ceram. Soc., 34, 103(1965).
- 4) J. Thomson: Jr. Ceram. Bull., 53, 421 (1974).
- 5) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa:

J. Am. Ceram. Soc., 56, 430(1973).

- 6) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎: 日本化学会誌, 10(1974)
- 7) 岡崎 清: 窯業協会誌, 66, 74(1958)
- 8) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 高橋紘一郎: 第13回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 87(1975)
- 9) H. P. Klug, L. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures", Wiley p. 501(1954)
- 10) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 日本化学会誌, 413(1975)
- 11) B. D. Cullity 著, 松村源太郎訳: "X線回折要論", アグネ p. 266(1969)

## 2.5 非平衡欠陥を含む LaFeO<sub>3</sub> の結晶化学及び磁氣的性質

多くの複酸化物の粉末試料は, 通常成分酸化物を混合し, 高温で焼成して得られるが, この過程において出発原料及び焼成条件などの選び方によって, 得られた生成物の性質が大きな影響をうける。また原料粉末の混合が不十分な場合も生成物は単一相にならず異相を伴うことがある。たとえX線的には単一相であっても局所的な組成の変動がある場合, これが物性を不安定にする要因になることもある。このようなことが磁氣的性質についても重要であるのは容易に理解されよう。そこで金属イオンと酸素の結合の様式から考えて磁氣的性質の基礎研究に適切なペロブスカイト構造を有する LaFeO<sub>3</sub> に着目した。今回用いた LaFeO<sub>3</sub> は La<sup>3+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の水酸化共沈物を熱分解することによって得たものであり, 1,100°C 以下の低い温度で焼成すると格子欠陥及び格子不整を多量に含む不完全な結晶となる。この不完全結晶について化学分析, X線回折, 密度測定, メスバウアー効果などを通して詳細なキャラクリゼーションを行い, 磁氣的性質との関係を明らかにせんとしたものである。

一般に RFeO<sub>3</sub> (R=La 及び稀土類元素) で表記できるオーソフェライトは Geller 及び Wood<sup>1)</sup> 等の構造解析によれば, わずかに歪んだペロブスカイト構造を有し, その空間群は Pbnm であることが知られている。LaFeO<sub>3</sub> はオーソフェライトの中最も立方晶系に近く, その基本的な磁氣構造は Koehler 及び Wollan 等<sup>2)</sup> の中性子回折によって 750°K にネール点をもつ G 型反強磁性体である

ことがわかっている。更に一連のオーソフェライトの研究で  $\text{LaFeO}_3$  も寄生強磁性を伴うことも報告されている<sup>3)4)</sup>。

### 2.5.1 試料の調製

出発原料は  $\text{La}_2\text{O}_3$  (信越化学製, 純度 99.9%) と  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業製, 試薬特級) を使用した。  $\text{La}_2\text{O}_3$  はあらかじめ  $1,000^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理したものを使用し,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{KMnO}_4$  溶液で鉄量を検定して使用した。両者を  $\text{La}/\text{Fe}=1.0$  になるように秤り取り, 3 N  $\text{HNO}_3$  溶液に加熱溶解した。これを多量の 6 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中に投入すると褐色の沈殿を生じた。数回の傾斜洗浄後, 吸収濾過し,  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した。こうして得られた熱分解用試料は更に均一性を高めるために播潰機で 2 時間粉碎した。未粉碎試料の熱分解によって得た  $\text{LaFeO}_3$  の結晶性はすこぶる悪く, また低温での熱処理の段階では  $\text{La}_2\text{O}_3$  が未反応物質として残る場合があるため, 本研究で使用した試料は全て粉碎試料である。

### 2.5.2 結晶化学的性質

$\text{La}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を水酸化物として共沈させて得られた物質中の La と Fe の割合を調べるため化学分析を行った。乾燥試料をあらかじめ  $1,200^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理したものを塩酸酸性溶液で加熱溶解して分析に使用した。Fe 量は過マンガン酸カリウムを用いた滴定法で決定した。一方 La の分析は

試料溶液を弱酸性とし, 十分過剰のしゅう酸溶液を加えて一夜放置すると白色沈殿  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  が得られる。これを濾過した後, 熱分解により  $\text{La}_2\text{O}_3$  を秤量形として La 量を求めた。その結果を表 1 に示す。  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の両者の合計が 99.3% と分析行程中での損失がほとんどないにもかかわらず, 少量の La が不足した組成比となってい

表 1  $\text{LaFeO}_3$  の化学分析

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
実測値(wt%)	33.4	65.9
計算値(wt%)	32.9	67.1
原子比	1	0.963

る。それゆえペロブスカイト相としての組成は Fe がすべて 3 価であると仮定して  $\text{La}_{0.963}\text{FeO}_{2.945}$  (又は  $0.963\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と表記できる。この La/Fe 比は分析試料の熱処理温度を  $1,100^\circ\text{C}$  に変えて検討したが変化は認められなかった。

乾燥試料の DTA 及び TGA による熱分析の結果を図 1 に示す。DTA 曲線において,  $135^\circ\text{C}$ ,  $345^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$  に 3 本の比較的ブロードな吸熱ピーク,  $577^\circ\text{C}$  に強い発熱ピークが認められた。一方 TGA 曲線は DTA ピーク位置に相当する温度で step 状に減少し,  $775^\circ\text{C}$  で重量減少は終了する。全体の減量率は 19.3% であった。一方出発

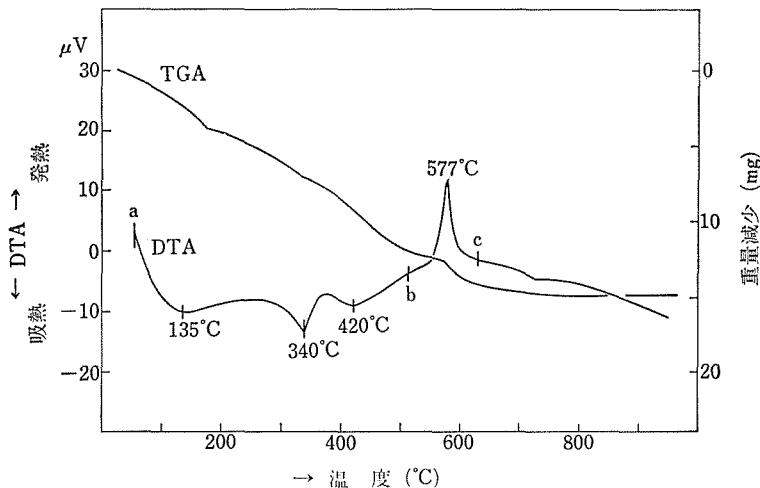


図 1  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  の DTA 及び TGA 曲線, 昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 試料重量 0.06828g, DTA:  $190\mu\text{V}$ , TGA: 20mg

(I)

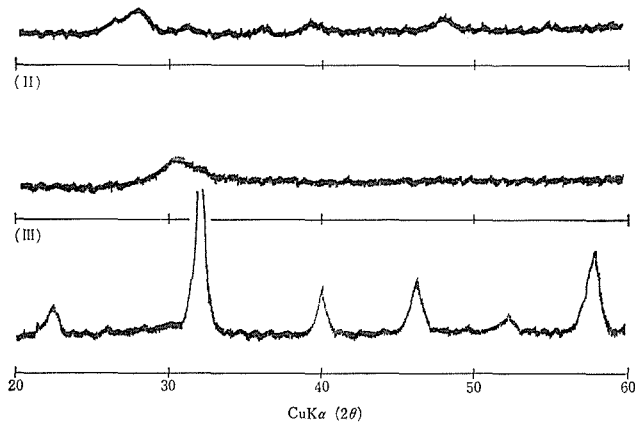


図2  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  を熱したとき、室温に急冷した試料のX線回折図 I)乾燥試料, II)514°C, III)630°C

試料の組成を  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  とし、これが  $\text{LaFeO}_3$  になったときの減量率の計算値は18.2%で実測値とほぼ一致していることから、共沈で得た水酸化物の組成は近似的に  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  と考えてよい、この水酸化物の加熱分解過程での構造変化を調べるために図1のDTA曲線においてa, b, c点で示す温度から室温からquenchした試料についてX線回折で調べたところ、図2(I)で示したように乾燥試料では極めて弱く、しかも幅の広い回折線が認められ、これらは  $\text{La}(\text{OH})_3$  に相当することが分った。一方  $\text{FeOOH}$  による回折線は認められなかった。これらの事実からこの相はわずかに結晶性を示す  $\text{La}(\text{OH})_3$  とX線的にamorphousの水酸化第2鉄の混合物であろうと推定される。更にb位置でamorphous相(図2(II)), c位置では結晶化して立方晶ペロブスカイト相になっていることが分った。それゆえ577°C

の強い発熱ピークは  $\text{LaFeO}_3$  への結晶化に関係したものであろうと思われる。600°~1,200°Cの範囲で30分熱処理した試料のX線回折図形を調べると、熱処理温度が600°~700°Cでは立方晶ペロブスカイト相、800°~1,000°Cの温度範囲で立方晶ペロブスカイト構造による回折線以外に  $\text{GdFeO}_3$  型の斜方晶系への格子歪みによって生ずる弱小ピークの一部が認められた。これが1,100°C以上の熱処理温度ではGellerによって報告されたすべての回折線が現われ、完全な  $\text{GdFeO}_3$  型の  $\text{LaFeO}_3$  となる。このときの格子定数は  $a=5.555$ ,  $b=5.560$ ,  $c=7.859\text{Å}$  で文献値とよく一致している。

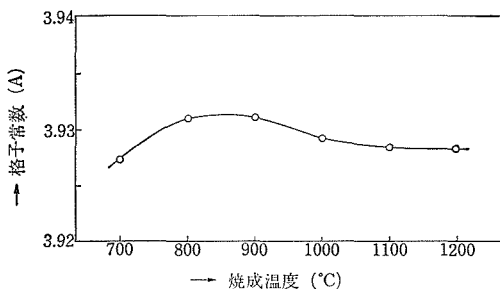


図3 焼成温度による格子定数の変化

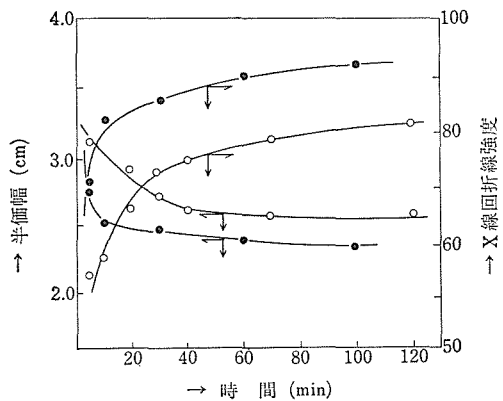


図4 X線回折線強度及びその半値幅の時間変化, ○熱処理温度が790°Cのとき, ●熱処理温度が850°Cのとき。

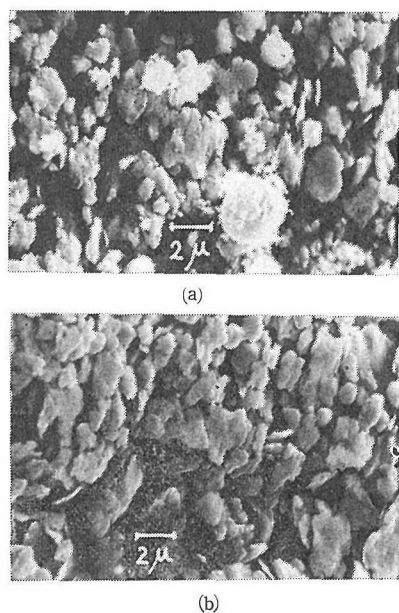


図5 走査型電顕による粒子の観察, a) 790°Cで40分, b) 920°Cで30分熱処理した試料

また焼成温度による格子定数の変化を図3に示す。ただし格子定数は立方相として求めた値である。格子定数の変化の割合は非常に小さく、立方相から斜方相に変わるとき格子の膨張が認められ、それ以後焼成温度の増加につれてわずかに減少する傾向がみられた。一方X線回折線の強度及び半価幅の変化は著しい。これらの焼成温度及び時間依存性を図4に示す。一般に回折線の広がり原因として微粒子に起因する場合、格子欠陥の存在や機械的な応力による格子不整に起因する場合などが挙げられる。本研究で認められた回折線の広がりを追求するため、まず走査型電子顕微鏡による粒子の観察を試みた。図5にその一部を示す。この結果、平均粒径は1μ程度であることが分り、熱処理時間が1時間程度では粒径の焼成温度及び焼成時間依存性は認められなかった。なお焼結もほとんど進んでなく、粒子は非常に隙間の多い集合状態であった。しかし走査型電顕で観察した粒子は2次粒子である可能性が強いため、これを明らかにするためX線回折線の線幅から結晶子の大きさを決めることを試みた。同時に格子不整の有無をも検討するため  $\beta \cos \theta - \sin \theta$  をプロットし、半価幅の角度依存性を調べた。その結果

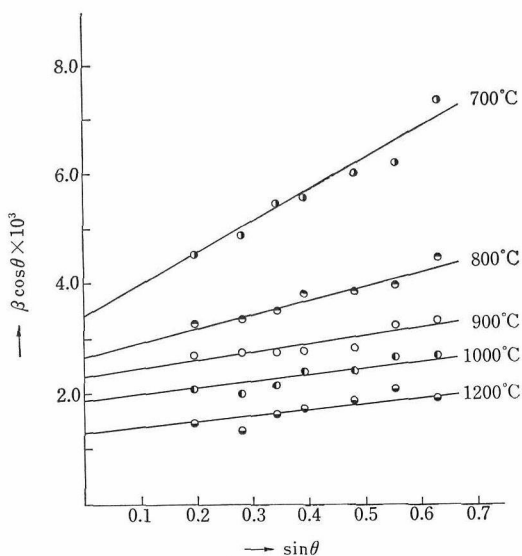


図6 焼成温度による線幅の変化

表2 焼成温度による結晶子と  $\Delta d/d$  の変化

Firing temp (°C)	Crystallite size (Å)	$(\Delta d/d) \times 10^3$	$\rho_{obs} (g/cm^3)$	Vacancy concentration (x)
700	400	5.57	$5.813 \pm 0.02$	0.107
800	510	2.46	6.060	0.069
900	600	1.55	6.197	0.048
1000	770	1.38	6.391	0.019
1200	1090	1.22	6.513	~0

を図6に示す。図6から求められた結晶子の大きさ及び面間隔の変動  $\Delta d/d$  と熱処理温度との関係は表2にまとめた。これから回折線の広がりには粒径と格子不整の両方に起因していることが判明した。しかも粒径は700°C焼成での400Åから1,200°C焼成での1,090Åまで熱処理温度が高くな

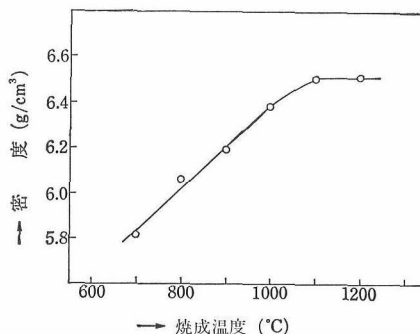


図7 LaFeO<sub>3</sub>, 2時間熱処理後の密度



るにつれて大幅に変化している。同時に処理温度が高くなるにつれて  $\Delta d/d$  が小さくなる傾向が認められた。しかし 1,200°C 焼成でもわずか格子不整が残る。これは格子不整というよりむしろ斜方相への歪みに起因すると考えられる。

各温度で2時間熱処理した試料に関する密度の測定結果を図7に示す。密度は熱処理温度の増加と共に高くなり、1,100°C以上の熱処理温度では一定値になる。1,200°C 焼成での値は 6,513g/cm<sup>3</sup> と得られる。この値は理論値 6.63g/cm<sup>3</sup> と比較すると幾分小さいが、化学分析で得られた組成 La<sub>0.963</sub>FeO<sub>2.945</sub> を仮定して得られた計算値 6.47g/cm<sup>3</sup> とよく一致している。この結果からも本研究で得られた LaFeO<sub>3</sub> は少量の La が不足した結晶であるといえよう。密度は熱処理温度が低くなるにつれて次第に下がり、700°C 焼成試料では約 13% も低くなっている。また処理温度を 800°C にし、時間を 30分～3時間の範囲で変えてみたところ、密度の変化は認められなかった。TGA 曲線からわかるように 800°C 以上での物質の出入りは認められていない事実から判断すると、この低温焼成試料には何らかの格子欠損が含まれると考えなければならない。しかも化学分析から求められた組成を満足させる必要がある。そこで La, Fe, O の3種類のイオンが共通に欠損した系 La<sub>0.963(1-x)</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>2.945(1-x)</sub> を仮定し、それぞれの密度の値から  $x$  を算出すると表2に示された格子欠陥量が得られた。この格子欠陥量は焼成温度が高くなるにつれて減少し、1100°C 以上で消失する。

500°C、700°C 及び 1,200°C で熱処理した試料についてのメスバウワースペクトルを図8に示す。500°C 焼成試料のスペクトルは X線回折によるとこの試料は amorphous であることが知られているが、常磁性の Fe<sup>3+</sup> 存在を示している。その異性体シフト及び四極子分裂は +0.215 及び 0.484 mm/sec と求められた。700°C 焼成試料のスペクトルは magnetic hyperfine splitting を示すが、その吸収線は非常にブロードである。この試料の異性体シフト及び内部磁場はそれぞれ +0.447 mm/sec 及び 521kOe であった (図8(b))。一方 1,200°C 焼成試料のスペクトルは 700°C のそれと比較して吸収線もシャープになり強度も強くなる。異性体シフト及び内部磁場はそれぞれ +0.

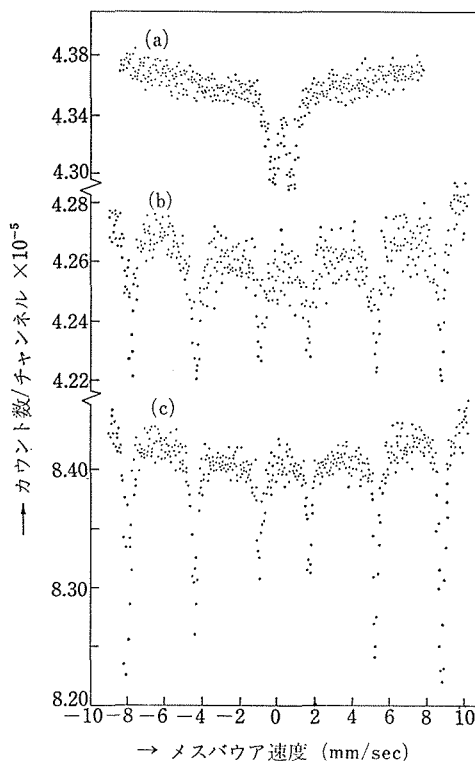


図8 LaFeO<sub>3</sub> のメスバウアースペクトル、熱処理温度 (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 1200°C

373mm/sec 及び 526kOe と得られた。700°C 焼成試料で認められたブロードラインは格子欠陥の存在を示唆している。

既に本研究グループでチタン酸バリウムの湿式合成を通じて低温で熱処理した試料には相当量の格子欠陥を含み、それが強誘電体のキューリー点の低下及び誘電異常ピーク幅の広がりや密接に関係していることを報告した。今回の LaFeO<sub>3</sub> の湿式合成で得られた試料についても同様な現象が認められたことは興味深い。

577°C の結晶化以前に現われた amorphous 相に関しては Robbins 等<sup>5)</sup> も共沈法による GdFeO<sub>3</sub> の合成の際、同様の amorphous 相の存在を認めている。彼等の研究によると 700°C ではペロブスカイト相になっているが、600°C で加熱した試料は X線回折、電子線回折、メスバウアー効果などの研究から amorphous solid solution であることを明らかにしている。

粒子の状態は走査型電子顕微鏡で観察するかぎり、粒径の焼成温度依存性は認められず、隙間の

多い集合状態であった。X線回折線の線幅から求めた粒径は走査型電顕から求めたそれより約1/10～1/20程度で電顕粒子は2次粒子である可能性が強い。2次粒子中に閉じ込められた空孔 (closed pore) が密度の低下の原因となっている場合も考えられるが、1,000°C 以上でも粒子が成長しているにもかかわらず、密度は一定値を示す事実から考察して、単なる closed pore による密度の低下でないことは明らかであろう。

本研究で提示した La, Fe, O の全ての成分元素の欠損を含むという欠陥モデルは他に例を見ないが、チタン酸バリウムの湿式合成の研究において、低温焼成試料に対して同種の欠陥モデルを想定し、それをを用いて Curie 点の変化が理解された。この種の欠陥モデルは特に本研究試料のような非平衡相において今後ますます重要になると考えられる。ところでこの種の格子欠陥が多量に存在する低温焼成試料において 577°C という比較的低い温度で結晶化したものの、成分元素イオンが安定な格子点に位置するには更にエネルギー障壁を越えて拡散する必要がある。ところが低い温度ではこの障壁を越えるのに必要な活性化エネルギーが不足しているため空格子点を残すのであろうと推定される。それゆえ図6で認められた格子不整は単に格子欠陥の存在のため生じた格子不整のみならず正規の格子位置から偏位したイオンに起因することも含まれるはずである。格子不整が観測される原因として格子欠陥の存在が格子定数を大きく変化させ、それがあつた変動幅を持った結果として面間隔変動を生ずることも理解される<sup>6)</sup>。この種の格子欠陥及び格子不整が高温で焼成するにつれて減少することと、図4で明らかなように、熱処理時間に強く依存することから、非平衡の欠陥とみなし得よう。いずれにしても格子不整が摩擦などによって生じた stress に起因するような研究例が多く知られているが、本研究のような低温で結晶化した試料においても現われることは注目してよい。

一方 1,200°C の十分高温で焼成した試料についても小さいけれども有限の  $\Delta d/d$  が認められているが、正規の  $\text{LaFeO}_3$  自体が  $\text{GdFeO}_3$  型の斜方晶系に歪んでいることを想起すれば容易に理解できる。事実 1,200°C 焼成試料の  $\Delta d/d$  は 0.0012

であり Geller 及び Wood<sup>1)</sup>等のデータによると例えば  $d=1.603$  (CuK  $\alpha$  線に対して  $2\theta=57.5^\circ$ ) の回折線に対して (132), (024), (204), (312) の4つの回折線が重なって指数づけされ、それぞれの  $d$  値は 1,606, 1,605, 1,605, 1,604 と計算されている。これより  $\Delta d/d$  を計算すると  $0.002/1.603=0.0012$  となり実測値とよく一致している。言い換えれば 1,000°C 以下の  $\Delta d/d$  の増大はまさに構造の不完全性の増大である。

### 2.5.3 磁気的性質

湿式合成した  $\text{LaFeO}_3$  をいろいろな温度で2時間焼成した試料についての室温における磁化と磁場の関係を調べた結果を図9に示す。反強磁性体が寄生強磁性を伴う場合の磁化 ( $\sigma_g$ ) は磁場 ( $H$ ) との間に

$$\sigma_g = \sigma_0 + \chi H$$

で示される直線関係が成立することが知られている。ただし上式において  $\sigma_0$  は寄生強磁性の自発磁化を、 $\chi$  は磁化率を示す。それゆえ  $\chi$  は直線の勾配から求められる。図9から明らかなように  $\chi$  は焼成温度が高くなるに従って減少する。例えば 100°C 焼成試料の単位質量当りの磁化率  $\chi_g$  は  $76.5 \times 10^{-6} \text{emu/g}$  で、これが 1,200°C 焼成試料では  $8.70 \times 10^{-6} \text{emu/g}$  となる。しかも 1,100°C 以下の温度範囲の焼成では  $\sigma_g$  と  $H$  の関係はすべて

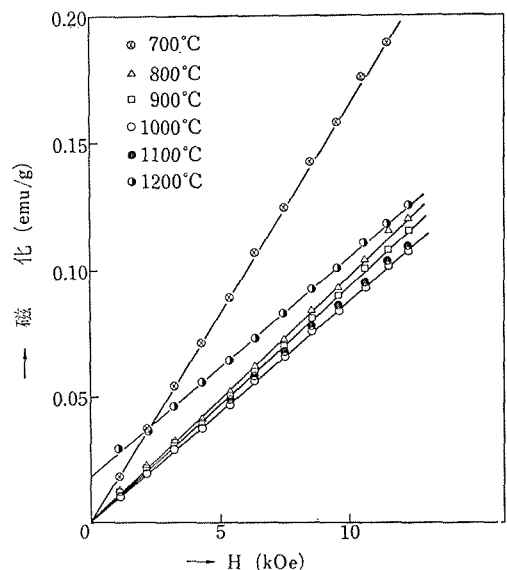


図9  $\text{LaFeO}_3$  の磁化の磁場依存性、温度は焼成温度

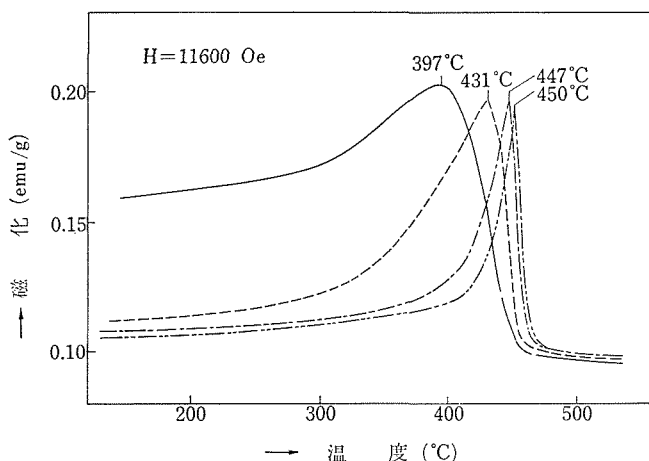


図10 磁場を一定 ( $H=11.6\text{kOe}$ ) に保ったときの  $\sigma_g$  の温度変化, 試料の焼成時間2時間. 焼成温度  
 ——700°C, - - - 800°C, - · - · 900°C, - · - - 1000°C

原点を通る直線となり, 期待されたような寄生強磁性成分は室温での測定では認められなかった. 一方 1,200°C 焼成試料の場合には 0.018emu/g 程度の非常に弱い寄生強磁性が現われている. 更に焼成時間を変えた試料についても検討した結果, 一般に焼成時間を長くすることによって  $\chi_g$  は減少する傾向が認められた. 磁場を一定 ( $H=11.6\text{kOe}$ ) に保ったときの  $\sigma_g$  の温度変化の一部を図10に示す.  $\sigma_g$  は昇温と共に徐々に増加し, Neel温度 ( $T_N$ ) 付近で鋭いピークを示した. 1,200°C 焼成試料の磁気異常ピークは 452°C で焼成温度が低くなるにつれて低温側にシフトすると同時にピーク幅も広がる傾向が認められた. このような磁気異常ピークの原因を調べるため, 測定温度を一定にして  $\sigma_g$  と  $H$  の関係から,  $\sigma_0$  と  $\chi_g$  を別々に求めた. 800°C 焼成試料についていろいろな温度での  $\sigma_g$  と  $H$  の関係を図11に示す. またこの図から算出された  $\sigma_0$  と  $\chi_g$  を測定温度に対してプロットした結果を図12に示した.  $\sigma_0$  は 265°C 以上で現われ, 温度の上昇と共に急激に増加し, 最後に  $T_N$  で消滅する.  $\sigma_0$  の現われる温度は  $\sigma_g$  の温度変化が著しくなる温度 (図10) と一致していることから判断して, 昇温時における  $\sigma_g$  の急激な増加は  $\sigma_0$  の発生に起因すると推定される. 一方  $\chi_g$  もまた徐々に増加し,  $T_N$  付近で最大値を示した. なお  $\chi_g$  の最大となる温度は約 431°C で  $\sigma_g$  の温度変化における最大ピーク温度とよく一致している.

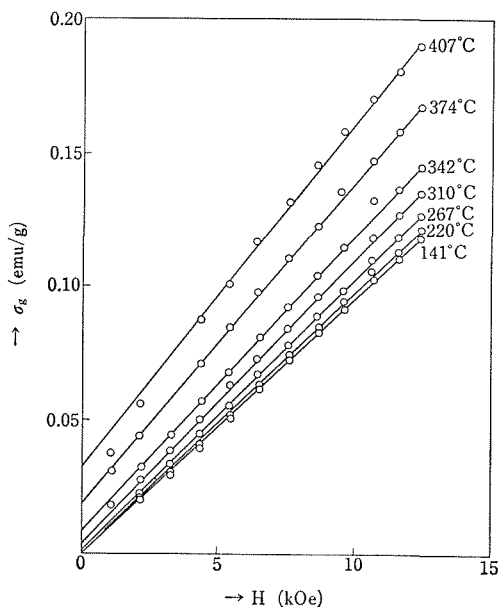


図11  $\sigma_g$  と磁場の関係, 800°C 焼成試料

以上は加熱過程での  $\sigma_g$  の温度変化についての結果であるが,  $T_N$  以上の温度から磁場を一定に保ったままで冷却したときの  $\sigma_g$  の変化は加熱時における変化とは全く異なり, 純粋な強磁性体の  $\sigma_g$  のように変化することが分った. 図13に 800°C 焼成試料に対して求められた結果を示す. しかもこれ以後加熱, 冷却の実験を繰り返しても全く図13の冷却曲線に従って変化することが判明した. 磁場中で冷却した試料についても一定温度で  $\sigma_0$  と

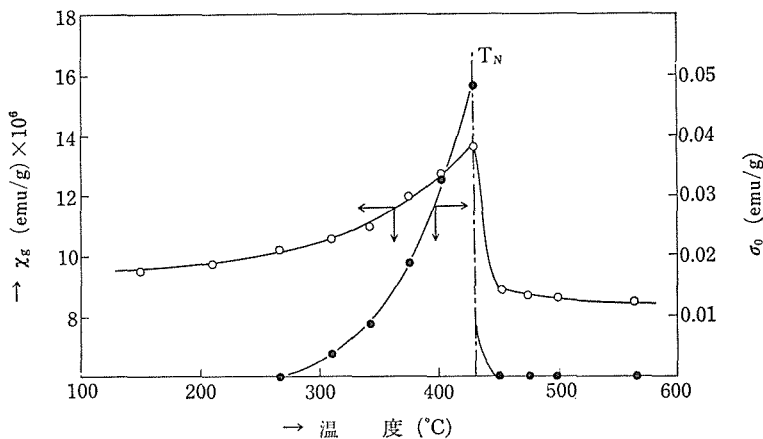


図12 800°C 熱処理の  $\chi_s$  と  $\sigma_0$  の温度変化

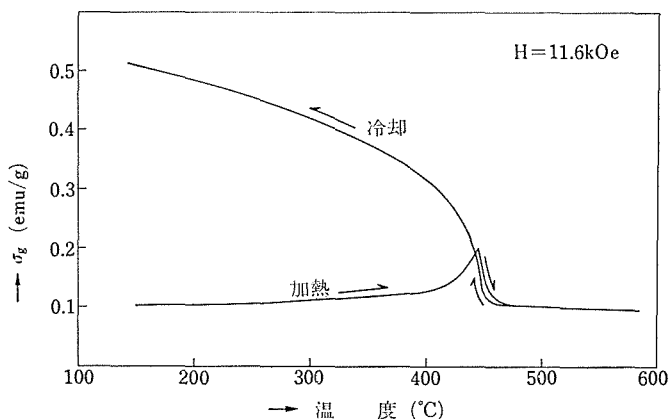


図13 800°C 熱処理  $\text{LnFeO}_3$  の磁化の昇降温度曲線

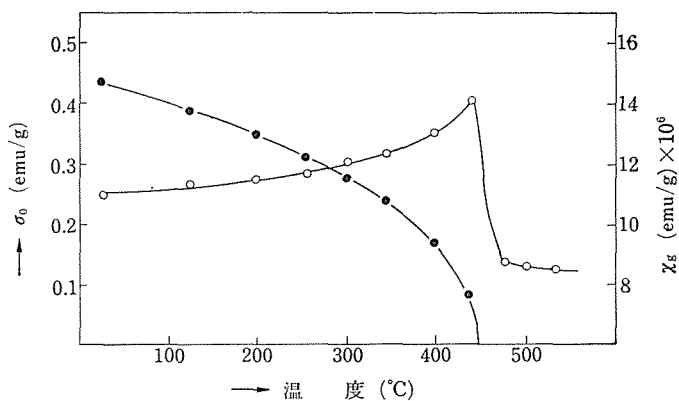


図14 磁場冷却試料の  $\sigma_0$ ,  $\chi_s$  の温度依存性

$\chi_q$  を分離し、それぞれの温度依存性を調べた結果を図14に示す。この図からも明らかなように  $\chi_q$  の温度変化もまた図10のそれと同様に  $T_N$  付近で最

大値を示した。磁場中冷却後の室温における自発磁化は、1,200°C 焼成試料で最も大きく、0.563 emu/g で、焼成温度が低くなるに従って減少する。一

表3 磁性に関するデータ

firing temp. (°C)	$\chi_g \times 10^6$ (emu/g)	$\sigma_0$ (emu/g)	$T_N$ (°C)	$\chi_g \times 10^6$ (emu/g)	$\sigma_0$ (emu/g)
700	16.45	0	397	17.5	0.235
800	9.85	0	431	12.8	0.314
900	9.35	0	447	11.8	0.425
1000	8.80	0	450	11.5	0.505
1100	8.90	0	452	11.3	0.530
1200	8.70	0.018	452	11.7	0.563

方室温における  $\chi_g$  は加熱前の試料のそれと比較するとわずかに大きい、焼成温度の低下と共に減少する傾向は同じであった。

以上の実験から得られた磁性に関するデータを表3にまとめて示した。ただし、 $T_N$  は  $\sigma_g$  の磁場中冷却曲線から求めた値である。 $T_N$  はまたメスパワースペクトルの温度変化からも求めた。図15に代表例として800°C焼成試料の内部磁場の温

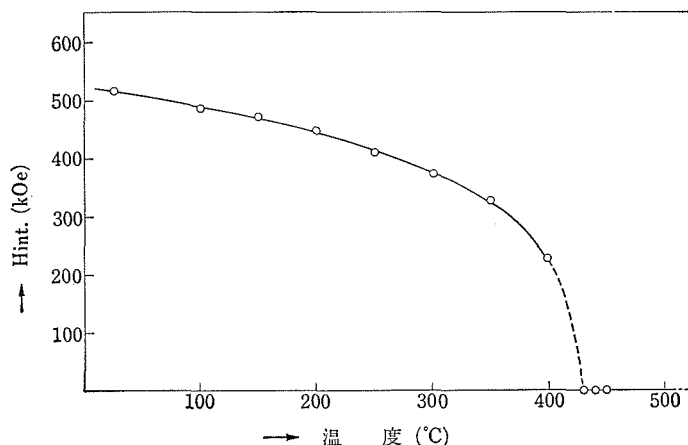


図15 800°C 焼成試料の内部磁場の温度変化

度変化を示した。ここで求めた  $T_N$  は磁気測定から求めた値と一致することが確認されている。表3からも明らかなように  $T_N$  もまた焼成温度に大きく依存する。すなわち1,200°C焼成試料の  $T_N$  は452°Cでこの値はTrevesの値465°Cと比較してわずかに低くなっている。更に焼成温度が低くなると  $T_N$  も低下し、700°C焼成試料では397°Cとなり、ほぼ55°Cもの低下が認められた。以上の結果から明らかなように焼成温度が磁氣的性質に及ぼす効果は  $T_N$  以下では著しいが、 $T_N$  を越えた温度範囲ではその効果がほとんど認められなくなることは興味深い。

焼成温度による磁氣的性質の変化はまた格子欠陥あるいは格子不整の存在と密接に関係していると考えられる。LaFeO<sub>3</sub>はその構造的見地及び磁気対称の立場から見て寄生強磁性を伴うはずであるが、室温における自発磁化は1,200°C焼成試料を除いて他の試料では全く認められなかった。しかし昇温過程及び  $T_N$  以上の温度から磁場中で冷却した場合には自発磁化が認められた。この現象

はいわゆる“thermoresidual magnetization”と呼ばれているもので、単結晶試料ではこの現象は認められず、粉末試料で粒子が非常に細かくなって単一ドメイン粒子になると抗磁場が著しく高くなることが知られている。Belov等<sup>9)</sup>の研究によると1,000ÅのLaFeO<sub>3</sub>粒子では20kOeもの磁場を掛けても磁区は回転しないことを報告している。本研究の場合も粒径は1,000Å以下であり上述の議論が当てはまるであろう。それゆえ室温で強磁性成分が認められない原因は微粒子による抗磁場の増大であると理解できる。また昇温時における  $\sigma_g$  の異常な増大は温度の上昇につれて抗磁場の減少に起因すると推定される。

$\sigma_g$  が  $T_N$  付近で“sharp maximum”になる原因として  $\chi_n$  が  $T_N$  で増大すること、と加熱途中で  $\sigma_0$  が発生し、昇温と共に急激に増加することである。焼成温度による  $\sigma_g$  の温度変化の大きな違いを明らかにするため、各温度での  $\chi_g$  及び  $\sigma_0$  のそれぞれの最大値に対する割合  $\chi_g/\chi_{g(\max)}$  及び  $\sigma_0/\sigma_{0(\max)}$  を求め、これを  $T/T_{\max}$  に対してプロ

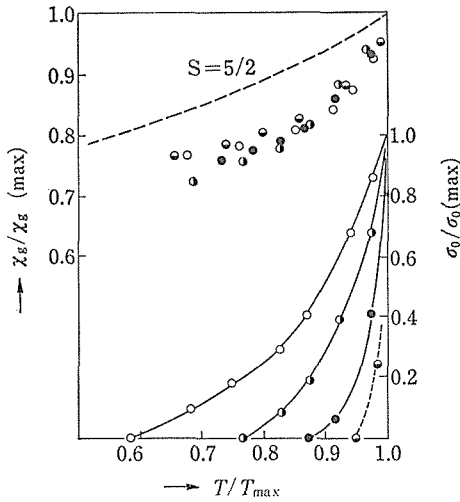


図16 比磁化率( $\chi_g/\chi_{gmax}$ ), 比発磁化( $\sigma_0/\sigma_{0max}$ )の温度依存性, 試料の焼成温度は○700°C, ◐800°C, ●900°C, ⊙1000°C

ットした結果を図16に示す。ただし  $T_{max}$  は  $\chi_g$  及び  $\sigma_0$  が最大になるときの温度である。磁化率の温度変化において、 $S=5/2$  ( $Fe^{3+}: 3d^5$ ) を仮定したときの反強磁性体のそれと比較すると ( $T_{max} \approx T_N$ )、当該試料の  $\chi_g$  の  $T_N$  付近での変化がいくぶん鋭くなっている。しかも  $\chi_g$  の場合は焼成温度による差はほとんど認められなかった。一方  $\sigma_0$  の場合は焼成温度による差は著しく、700°C 焼成試料では 132°C で発生するが、1000°C 焼成試料では 430°C にならないと現われな、またその

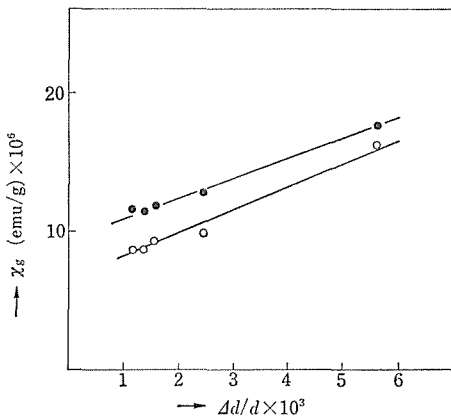


図17  $\chi_g$  と  $\Delta d/d$  の関係, 磁場加熱前 (○) と冷却後 (●)

温度変化も高温で焼成した試料ほど急激である。この考察から図10で認められた  $\sigma_g$  の温度変化の焼成温度による違いは正に  $\sigma_0$  に起因しているといえよう。

この他、焼成温度によって磁化率、磁場中で冷却した試料の室温における  $\sigma_0$  の値、 $T_N$  などの磁氣的性質の変化が認められた。これらの磁氣的性質は十分高温で焼成すると一定値に収斂することから判断して、格子欠陥あるいは格子歪に起因する構造の乱れに密接に関係していると考えられる。このことは例えば  $\chi_g$  を  $\Delta d/d$  に対してプロットすると図17に示すような直線関係が得られることから妥当であるといえよう。格子欠陥量あるいは格子不整が増加するとともに  $\sigma_0$  が減少することについては磁性に対する磨砕効果の議論が適用される。Haneda 及び Kojima 等<sup>7)</sup> は  $BaFe_{12}O_{19}$  の磨砕から X 線回折線の広がり、及び抗磁場並びに飽和磁化が減少することを見いだした。彼等は Aharoni<sup>9)</sup> の理論に従って格子欠陥の存在が異方性エネルギーを局所的に低下させると考えてこれらの現象を説明した。

焼成温度が下がると  $T_N$  もまた低下することが分ったが、Gilleo<sup>9)</sup> はいろいろな酸化物の超交換相互作用の研究において  $T_N$  は第1に  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  結合数に依存することを示している。格子欠陥の存在は  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  結合数を減少させることは容易に予想されることである。Gilleo によると、 $n$  を組成式当り、磁気イオン当りの結合数とすると、 $T_N/n$  はいろいろな酸化物について 106°

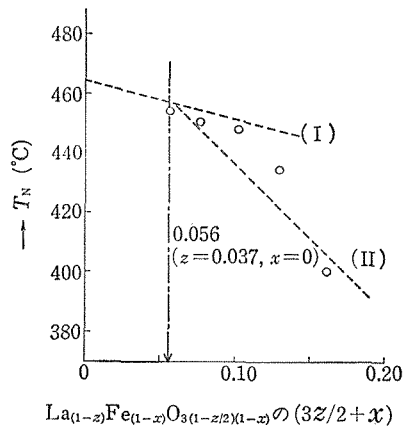


図18 Néel 温度の低下, (I) 酸素欠陥のみ存在, (II) 酸素と鉄の欠陥がある場合

と  $132^\circ$  の間の値を取り、その平均値は  $115^\circ$  となった。また exchange interaction は  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  の距離が短くなるにつれ、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  の角度が  $180^\circ$  に近づくにつれて強くなる傾向があることを指摘した。そこで欠陥濃度との関数として  $T_N$  を算出することを試みた。このため次のような仮定をした。(1)  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  距離は欠陥濃度によらず一定である。(2)  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  の角度は常に  $180^\circ$  で保たれる。(3) La イオン欠陥は  $T_N$  に影響を及ぼさない。(4) 酸素及び Fe 欠陥は不規則に分布している。1つの酸素イオン欠陥は一つの  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  結合の減少となり、Fe イオン欠陥は三つの  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  結合を減少させることになる。また欠陥のない  $\text{LaFeO}_3$  の  $T_N$  を  $463^\circ\text{C}$  とした<sup>10)</sup>。密度から求めた欠損量を用いて本試料の  $T_N$  を算出した結果を図18に示した。そこで(I)は酸素欠陥のみが存在するとき(II)は酸素と Fe が同時に欠損している場合に相当する。La 欠陥により酸素欠陥のみを持つ ( $z=0.037$  及び  $x=0.00$  in  $\text{La}_{(1-z)}(\text{La}_{1-x})\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3(1-z/2)(1-x)}$ )  $1,200^\circ\text{C}$  焼成試料に対して  $T_N$  は  $457^\circ\text{C}$  と求められた。一方その実測値は  $453^\circ\text{C}$  である。 $1,200^\circ\text{C}$  より低い焼成温度の試料の  $T_N$  の実測値は(II)の場合に近い。すなわち  $T_N$  の低下を酸素欠陥の存在のみでは説明できず、鉄イオンの欠陥をも考慮しなければならない。

#### 参考文献

- 1) S. Geller, E. A. Wood: Acta Cryst. 9, 563 (1956)
- 2) W. C. Koehler, E. D. Wollan: J. Phys. Chem. Solids, 2, 100(1957)
- 3) D. Treves: J. Appl. Phys. 36, 1033(1965)
- 4) K. P. Belov, V. I. Iveronova: M. A. Zaitseva, A. M. Kadomtseva, A. A. Katanel'son, K. Yatskul'yak: Soviet Phys. -Solid State. 6, 80 (1964)
- 5) M. Robbins, G. K. Wertheim, A. R. Storn, D. N. E. Buchnan: Mat. Res. Bull. 7, 233 (1972)
- 6) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村博, 高橋紘一郎: 日本化学会誌 1 10(1974)
- 7) G. A. Smolenskii, V. M. Yudin: Soviet Phys: Solid State 6, 2936(1965)
- 8) Amikam Aharoni: Rev. Mod. Phys. 34, 227 (1962).

- 9) M. A. Gilleo: Phys. Rev., 109, 777(1958)
- 10) H. Yamamura: 日本化学会誌 No. 12, 2231(1972)

## 2.6 酸素欠陥を含むペロブスカイト固溶系 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_{3-x}$ のメスバウアー効果と磁氣的性質

陽イオン及び陰イオン欠陥を含む多くのペロブスカイト型化合物の存在は広く知られているが、その欠陥構造についての知見ははまだ十分ではない。そこで  $\text{LaFeO}_3$  の  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Na}^+$  で置換固溶させることによって、酸素欠陥量を制御した系  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_{3-x}$  についてメスバウアー効果を適用し、その欠陥構造を明らかにすることを試みた。また酸素欠陥の問題と関連して興味ある磁氣的性質が認められたので報告する。

本固溶系試料は市販特級試薬  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を出発原料として所定の組成になるように秤り取り、十分乾式混合した後、 $900^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  で仮焼した。更に粉碎、混合を繰り返す、最後に  $1,200^\circ\text{C}$  で焼成した。Na の蒸発量をチェックするため焼成物を更に  $1,200^\circ\text{C}$  で加熱し、重量変化

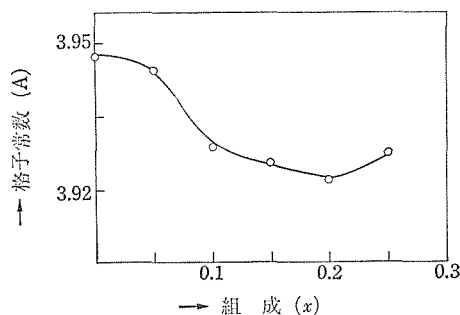


図1  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_{3-x}$  系における格子定数の変化

を調べたところ、重量減少は約 0.2wt% であった。それゆえ Na の蒸発量は無視することとした。なお必要に応じて焼成雰囲気窒素中、真空中に変えて焼成した。

粉末 X線回折で調べた結果、この固溶系は  $x=0.0\sim 0.30$  の組成範囲で斜方晶の  $\text{GdFeO}_3$  型構造を保ち、それ以上  $x$  が増加すると、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  (高温形) が共存してくることが判明した。このときの格子定数の変化を図1に示す。図中で示した格子定数は立方相で近似した値を示してある。

$\text{LaFeO}_3$  ( $x=0.0$ ) の室温におけるメスバウアースペクトルを図2(a)に示す。6本に分裂したスペ

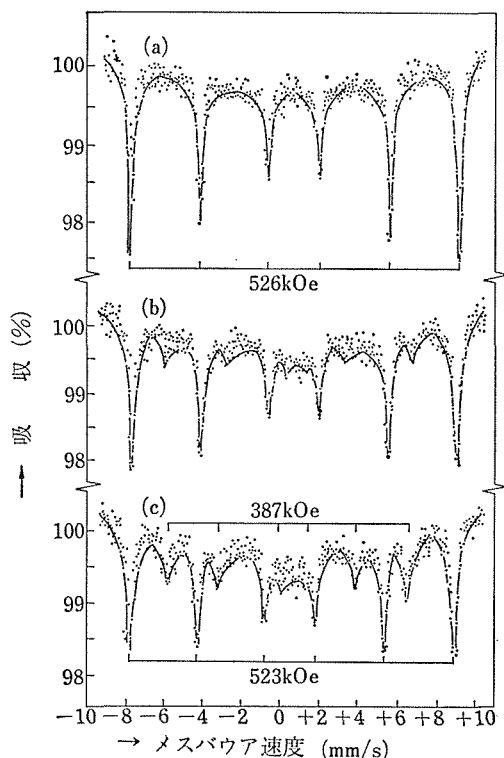


図2  $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$ 系におけるメスバウアースペクトル

クトルの内部磁場(Hi)および異性体シフト( $\delta$ )はそれぞれ 526kOe 及び +0.403mm/secで、これらの値は既に報告されたオソフェライトの酸素6配位の  $Fe^{3+}$  の値とよく一致している。  $x=0.15$  の試料では上記以外に新しい6本の吸収線が認められた。(図2(b),(c))。新しい吸収線の  $\delta$ , Hi 及び四極子分裂( $\epsilon$ )はそれぞれ +0.193mm/sec, 387kOe, 及び 0.010mm/secであった。これらのメスバウアパラメーターの組成依存性は認められなかった。6配位の  $Fe^{3+}$  による吸収線はNa固容量の増加と共にブロードになる傾向が認められている。例えば  $x=0.25$  の試料の線幅は  $LaFeO_3$  のそれより2倍であった。新しい吸収線の  $\delta$ , Hi の値はブラウンミラーライト構造及びガーネット構造中の4配位の  $Fe^{3+}$  と非常に近い値を示している。更に  $x=0.25$  の試料において、6配位による吸収線と4配位によるそれとの強度比は約2.8であり、これは酸素欠陥がすべてFeの配位数を6から4に変えるのに寄与したと仮定したと

きの計算値 ( $0.75/0.25=3.0$ ) とよく一致する。以上の事実から本固溶系で認められた新しい吸収線はNa固溶によって生じた酸素4配位の  $Fe^{3+}$  に起因すると推定されている。

一方酸素欠陥を含むペロブスカイト型フェライトにおいて  $Fe^{4+}$  の生成がしばしば認められるが、本固溶系での2種類の吸収線はメスバウアパラメーターから判断していずれも  $Fe^{3+}$  に対応していることから  $Fe^{4+}$  の生成はほとんどないと考えられる。それゆえ本試料の組成は近似的に  $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$  と表記できよう。しかしNa固溶によ

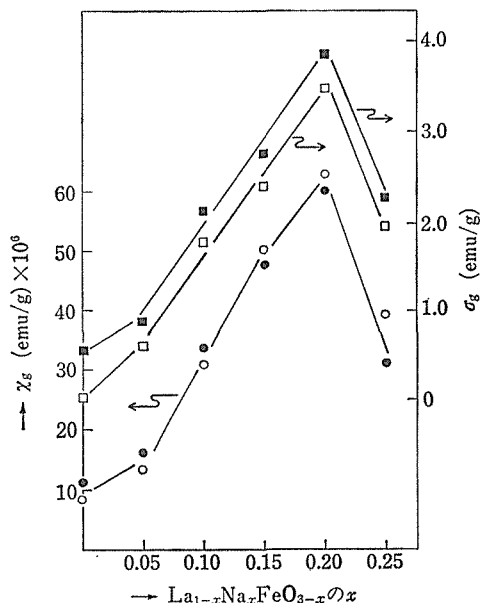


図3 室温における磁化率( $\chi_g$ ), 磁化( $\sigma_g$ )の組成依存性, ○加熱前の磁化率, ●磁場中冷却後の磁化率, □加熱前の磁化, ■磁場中冷却後の磁化

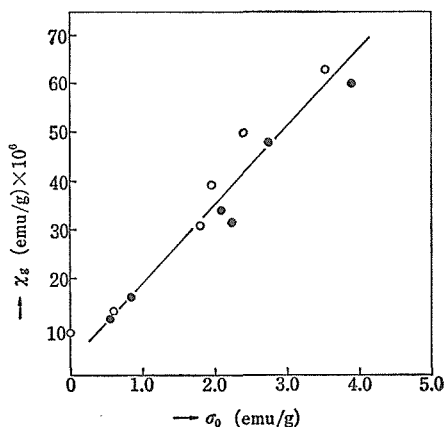


図4 室温における磁化率( $\chi_g$ )と寄生強磁性磁化( $\sigma_0$ )の関係, ○加熱前, ●磁場中冷却後



って試料の色は褐色から黒色に変わり電気伝導性が増すこと、及び後述の磁氣的性質の研究から少量の  $\text{Fe}^{4+}$  の存在は否定できない。

$\text{LaFeO}_3$  はG型スピン配列をもつ反強磁性体であること、及び寄生強磁性を伴うことが知られている。しかもこの寄生強磁性は格子欠陥の存在によって著しく変化するが、その詳細については不明である。上述の点に注目して磁氣的性質を調べた。

$x=0.0\sim 0.25$  の組成範囲の試料について室温での磁場と磁化の関係および磁化の温度変化を調べた。その際 Na を固溶した試料の寄生強磁性成分は測定雰囲気は空気中か、あるいは真空中かにより、また磁場中で冷却した場合でも大きく変るため、この点を十分留意して比較検討する必要がある。図3に真空中での室温で測定したときの磁化率、強磁性成分、及び一度ネール点以上に加熱した後、磁場を保ったままで室温に下げたときの磁化率、強磁性成分の組成依存性を示す。それらのいずれも Na 固溶量の増加に伴って急激に増加することを示している。しかし  $x=0.25$  で再び減少する傾向が認められた。また図3から明らかのように本研究試料の特徴の一つは磁化率が大きくなるにつれて寄生強磁性成分もまた増加することである。そこで磁化率 ( $\chi_g$ ) と強磁性成分 ( $\sigma_0$ ) との関係を変えて検討するために、縦軸に  $\chi_g$ 、横軸に  $\sigma_0$  をプロットした結果、図4に示すような直線関係になることが明らかになった。この直線関係は  $\sigma_0$  と  $\chi_g$  の組成による変動は一つの要因でのみ関係づけられることを示唆するものであろう。本固溶系は La の一部を Na で置換した系であるが、 $0 \leq x \leq 0.25$  の組成範囲ではA位置に入ると思われる。Na の磁性に及ぼす効果は小さいと推定されるので、上述の要因として、酸素欠陥の存在が挙げられよう。酸素欠陥量が増加するとG型反強磁性配列をした  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$  結合において反平行スピン配列に乱れを生じ、これが磁化率の増加となる。一方酸素欠陥の存在はメスバウアー効果から明らかのように、6配位から4配位へと配位そのものを変化させる。これは当然 Fe の周囲の酸素配位の対称性の低下となり、寄生強磁性成分の増加になるであろうと推論される。 $x=0.25$  での  $\chi_g$ 、 $\sigma_0$  の低下は酸素欠陥以外の要因、例え

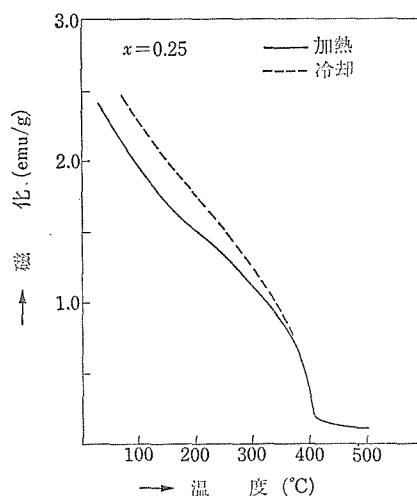


図5  $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$  の磁化の温度変化

ば構造の変化などが加わったためと思われる。

同固溶系試料について、一定磁場 ( $H=11.5\text{kOe}$ ) 下での磁化の温度変化を調べた。 $\text{LaFeO}_3$  の Néel 点は  $460^\circ\text{C}$  であるが、Na 固溶によって低下することが認められ、 $400\sim 430^\circ\text{C}$  の範囲で反強磁性  $\leftrightarrow$  常磁性転移が起こることが分った。その代表的な磁化の温度変化の挙動を図5に示す。この図から明らかのように Néel 点以上の温度から磁場中冷却したとき、磁化は昇温時と比較して、増大している。この現象はオースフェライトのような寄生強磁性を伴う抗磁場の大きい物質においてしばしば認められる現象である。磁気異方性が強くそのため室温での抗磁場が大きいと、通常の磁場の下では完全に飽和しないが、Néel 点付近では抗磁場が低下する。そのため、Néel 点以上の温度から冷却したとき、完全に飽和したときの  $\sigma_0$  が得られることになり、昇温時と比較すると大きい値を得る。

湿式合成して得た不完全結晶を有する  $\text{LaFeO}_3$  において格子欠陥が多いほど反強磁性  $\leftrightarrow$  常磁性転位の際、磁気異常ピークが広がる傾向が認められたが、これは酸素欠陥を含む本固溶系試料についてもあてはまることは容易に予想される。そこで酸素欠陥の磁化の温度変化への影響を調べるため  $[\sigma(T) - \sigma(T_N)] / [\sigma(R.T.) - \sigma(T_N)]$  を  $T/T_N$  に対してプロットした。ここで  $\sigma(T_N)$ 、 $\sigma(R.T.)$  はそれぞれ Néel 点及び室温における磁化を示し、

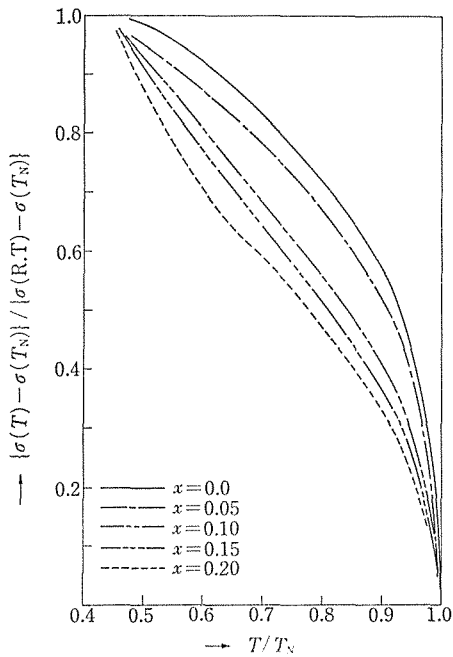


図6  $|\sigma(T) - \sigma(T_N)| / |\sigma(RT) - \sigma(T_N)|$  と  $T/T_N$  の関係、—  $x=0.0$ , ---  $x=0.05$ , - · -  $x=0.10$ , ····  $x=0.15$ , ····  $x=0.20$ .

$\sigma(T)$  は任意の温度での磁化である。この結果を図6に示す。LaFeO<sub>3</sub>の $\sigma_g$ はむしろ $T_N$ 付近で急激に減少するが、Naの固溶した試料では室温から急激な減少が始まり、しかもその傾向はNa固溶量と比例して強くなる。これによって非平衡欠陥を含み、しかも不完全結晶であるLaFeO<sub>3</sub>で得られた結果は本固溶系試料でもあてはまることが確認された。

更に同試料において、測定雰囲気によって磁化( $\sigma_g$ )が変わることは既に触れたが、この原因を明らかにすることを試みた。まず空気中と真空中で

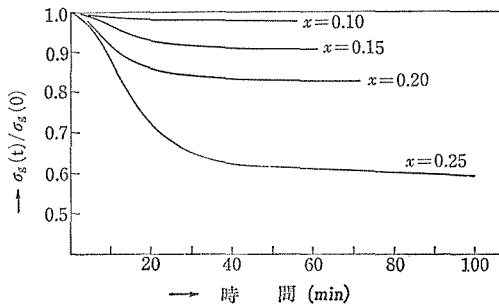


図7  $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ の時間変化

$\sigma_g$ に差があることに注目し、空気中で $\sigma_g$ を測定し( $\sigma(0)$ )、続いて、測定系を排気したときの $\sigma_g$ 時間変化を追った( $\sigma(t)$ )。図7に $\sigma(t)/\sigma(0)$ で整理した結果を示す。 $\sigma(t)/\sigma(0)$ は最初の段階では急激に減少し、やがて一定値になる。この減少率はNa固溶量が多くなるに従って増大する傾向がある。なお $\sigma(t)/\sigma(0)$ の減少率はNaの固溶限界である $x=0.25$ の組成で最大値を示し、それ以上のNaを含む組成においてはほとんどこの現象は認められなかった。また $\sigma(t)/\sigma(0)$ の値が一定値になった時点で、空気を導入すると再び磁化が増加し始め、一晚放置するとほぼ完全に元の状態に戻ることが判明した。この変化は可逆的に起こることも確認された。更に空気の代わりにヘリウムガスや窒素ガスを導入したところ、このような磁化の回復が全く認められなかった。以上の実験事実から判断して、本研究で認められた現象は結晶中への酸素の出入りによるものであろうと推定される。一方磁化は寄生強磁性成分( $\sigma_0$ )と磁化率( $\chi_g$ )を含む項からなっているため、磁化の磁場依存性を調べることにより、上記の二成分を分離した。図-8に $x=0.25$ の試料について、(a)大気圧中、(b)減圧中(10<sup>-3</sup>mmHg) (c)再び大気圧中に戻

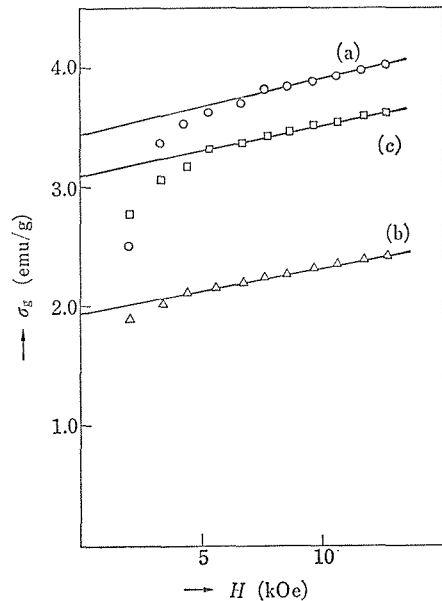
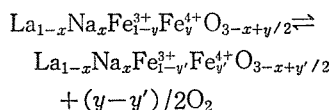


図8 室温におけるLa<sub>0.75</sub>Na<sub>0.25</sub>FeO<sub>3-δ</sub>の磁化と磁場の関係、(a)大気圧中、(b)減圧中(10<sup>-3</sup>mmHg)、(c)再び大気圧に戻したとき。

して一晩放置後の三つの条件下での磁化の磁場依存性を示した。これより測定雰囲気による磁化の変化は  $\sigma_0$  に起因することが明らかになった。

磁化の変化に伴って重量変化もまた認められ、磁化の減少量に比例することが分かった。  $x=0.25$  の試料を  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した後、室温でデンケーター中大気圧下で放置すると重量は徐々に増加し、ほぼ5日間で一定になり、このときの増加率は  $0.60\text{wt}\%$  であった。続いて、この試料を減圧下で放置すると  $0.13\text{wt}\%$  の重量減少が認められた。この重量変化もまた磁化と同様可逆的に起こることが確認された。電気的中性を保持する立場

から、上記のように結晶から酸素が入り出するため  $\text{Fe}^{3+}$  以外に  $\text{Fe}^{4+}$  の存在をも仮定する必要がある。すなわち重量変化は次式に従って変化すると考える。



重量減少のデータを用いると出入りする酸素の量は上式に従うとして  $(y-y')/2=0.0085$  と算出された。このように室温で結晶から酸素が入り出ることを見いだしたのは本研究が初めてで、電子セラミックスへの応用が十分に期待されよう。

### 3. ペロブスカイト化合物半導体の半導体化機構と伝導機構の研究

ペロブスカイト型酸化物の多くは還元雰囲気中で合成するか、適当な不純物を注入すると半導体化することがよく知られている。その中でも特に BaTiO<sub>3</sub> 半導体の研究は進んでおり、そのセラミックス素子はキューリー点近傍において著しい抵抗増加を利用して火災防止のためのスイッチング装置に応用されている。しかしこれらペロブスカイト酸化物がどのようなメカニズムによって半導体になるかはほとんど究明されていない。我々はこの問題の究明のために BaTiO<sub>3</sub> と KTaO<sub>3</sub> を取り扱った。またペロブスカイト酸化物半導体の伝導機構については、KTaO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub> 及び NaNbO<sub>3</sub> を取り扱った。またこれらの半導体のもっている強い極性のために伝導電子は独特な散乱を受けるが、それに関する研究は S. H. Wemple 等によって多少行われてきた。我々はこの問題について更に詳しく研究するために、KTaO<sub>3</sub> 半導体に着目し、室温から液体ヘリウム温度までの比熱の測定、熱起電能の測定、電気抵抗及びホール係数の測定を行い、これらの結果を比較することによって、伝導電子の散乱機構の研究を行った。

#### 3.1 BaTiO<sub>3</sub> 及び KTaO<sub>3</sub> の半導体化機構についての研究

BaTiO<sub>3</sub> は緒言にもふれたようにある種の不純物を注入するか、還元雰囲気内で合成すると半導体化することが知られている。その半導体化の機構については、二つのモデルが従来考えられてきた。(1)つまり3価の希土類イオンをチタン酸バリウムに注入すると、イオン半径の関係から希土類イオンは Ba<sup>2+</sup>-サイトに置換し、チャージコンペンセーションを保つ必要から、3価の希土類イオンは電子を1個その近傍にとらえて、ドナーを形成する。(2)もう一つのモデルは、注入された希土類イオンが Ba<sup>2+</sup> サイトに置換されると、前者と同様チャージコンペンセーションを保つため Ti<sup>4+</sup> の一部が Valence 変化して Ti<sup>3+</sup> となり、

この Ti<sup>4+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の間の電子交換によるホッピング伝導が生ずる。以上二つのモデルが通用してきた。特に(1)のモデルは、「更に希土類イオンの注入量を多くしていくと、0.3 mol% を境にして抵抗は再び大きくなり、やがてもとのように絶縁化してしまう」という図1に示すような現象にも一つの説明を与えてきた。つまり、3価の希土類イオンを BaTiO<sub>3</sub> に注入していくと、それが少量のうちにはイオン半径の関係から Ba<sup>2+</sup> サイトに置

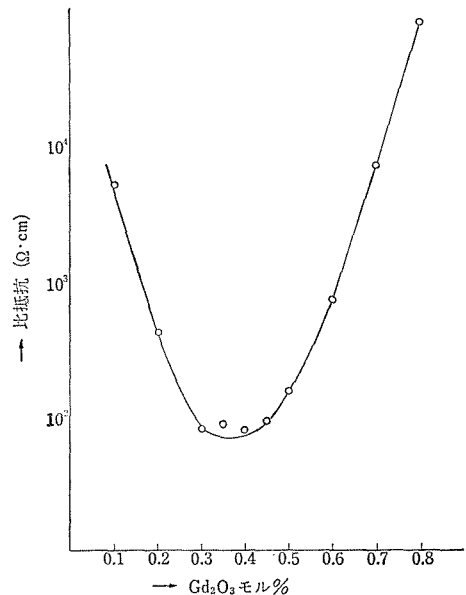


図1 注入した Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する BaTiO<sub>3</sub> の抵抗値

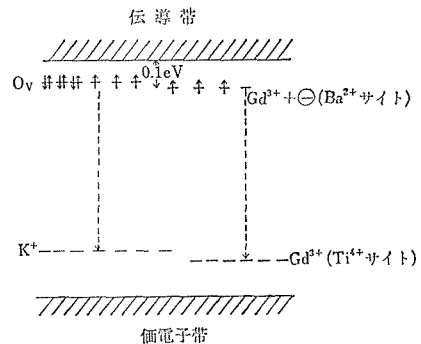


図2 エネルギーダイアグラム

換するが、更に大量に注入すると、Ba<sup>2+</sup> サイトには入り切れなくなって、Ti<sup>4+</sup>に入るようになって、それは4個のところから3個のイオンが入るので、アクセプターとして働き、図2に示すようなダイアグラムに従ってドナー電子がアクセプターにトラップされてしまうので、抵抗が大きくなるということである。これはある条件で作成したGd<sup>3+</sup>を注入したBaTiO<sub>3</sub>半導体に観測されるGd<sup>3+</sup>のESRについては、Gd<sup>3+</sup>の注入量が少ない場合はBa<sup>2+</sup>サイトのシグナルだけが観測されるが、注入量が多くなると、それに加えてcubic対称のサイトでのGd<sup>3+</sup>が観測される。このサイトがcubic対称になる理由は小さなTi<sup>4+</sup>サイトに大きなGd<sup>3+</sup>が入ると最近接の酸素イオンが押しつけられて、見掛け上cubic対称性をもつようになるということである(図3)。これらは、一応の説明は与えたが、このモデルでは説明できないか

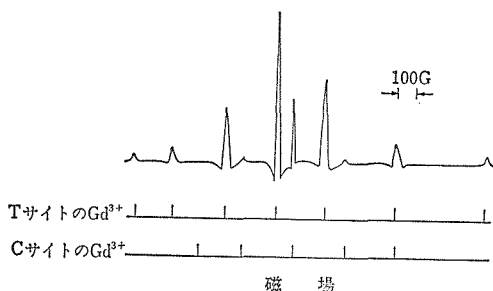


図3 BaTiO<sub>3</sub>中のBa<sup>2+</sup>-siteに置換したGd<sup>3+</sup>とTi<sup>4+</sup>-siteに置換したGd<sup>3+</sup>のESR

または、矛盾する現象がその後の研究によって現われてきた。例えば3個の希土類イオン以外のイオンを注入してもチタン酸バリウムを半導体化し得ること、また0.3mol%以上のGd<sup>3+</sup>を注入しても作り方によっては半導体になり得ること等の現象が発見された。我々はこのBaTiO<sub>3</sub>半導体の半導体化の機構について詳しく研究するために、酸素拡散の研究を行い、注入した不純物の量に関係なく、Ba<sup>2+</sup>サイトに欠陥があるような作り方をした場合のみ半導体になり得ること、かつそのときに多くの酸素欠陥ができることを発見した。つまりドナーは注入した不純物ではなく、酸素欠陥であるとの結論を得た。また更にGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を注入したBaTiO<sub>3</sub>半導体に含まれているBa<sup>2+</sup>サイトのGd<sup>3+</sup>は従来ドナーであると考えられている

ので、もしそれがドナーであれば、Gd<sup>3+</sup>のスピンの濃度の温度変化と電気抵抗のそれと同じであるはずである。そのことを確かめるために、この試料に観測されるBa<sup>2+</sup>サイトのGd<sup>3+</sup>のESRシグナルの温度変化の測定を行い、図4に示すように電気抵抗の温度変化とこのGd<sup>3+</sup>のESRシグナルのスピンの濃度の変化とは全然一致しないことが分かった。つまりBa<sup>2+</sup>サイトのGd<sup>3+</sup>はBaTiO<sub>3</sub>半導体のドナーではないことが判明した。酸素拡

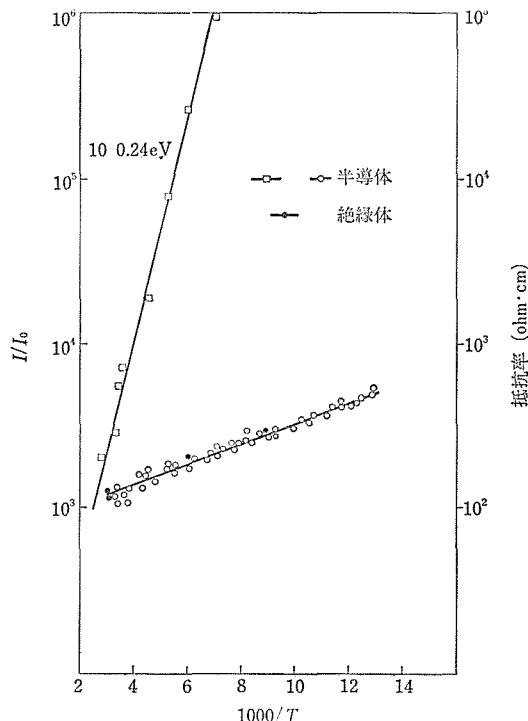


図4 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を注入した半導体BaTiO<sub>3</sub>の抵抗の温度変化と、それと同じ試料とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をドープした絶縁体BaTiO<sub>3</sub>に観測されるBa<sup>2+</sup>-siteのGd<sup>3+</sup>のESR signalの温度依存性

散の研究では酸素欠陥がドナーであるという結論を出したが、そのことを裏付ける別の事実を得るために、その手始めの研究としてRemaika法で作成したBaTiO<sub>3</sub>半導体単結晶を用い、これを水素ガス中で1000°C位で還元すると、酸素欠陥(F-center)のESRシグナルが観測されるが、そのスピンの濃度の温度変化を測定し、同じ測定温度範囲での電気抵抗の温度変化と比較した。図5はその結果を示しており、この二つの温度変化は一致していることが判明した。またこのF-centerシグナルのスピンの濃度を測定し、電気抵抗のデー

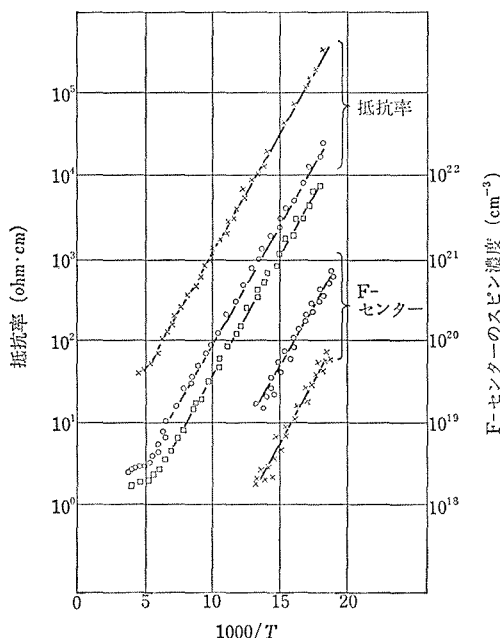


図5 半導体 BaTiO<sub>3</sub> の抵抗と F-center ESR signal のスピンの濃度の温度依存性

表1 水素還元によって半導体化した BaTiO<sub>3</sub> 単結晶に観測される F-center を donor と仮定したときの 166°K における carrier 濃度と抵抗の温度変化から導き出された同温度における Carrier 濃度

Sample No.	抵抗の温度変化から導き出した166°Kにおける carrier 濃度	F-center を donor と仮定した時の 166°K における carrier 濃度
1	$4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$	$7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
2	$4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$8.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

と移動度を文献から引用してドナー濃度を計算し、それとこのスピンの濃度とは表1に示すようによく一致することが分かった。以上、二つの事実から、この F-center は還元した BaTiO<sub>3</sub> 半導体のドナーであるという結論に達した。

次に KTaO<sub>3</sub> 半導体の半導体化機構に関しては、BaTiO<sub>3</sub> の場合と異なって、結晶を作成する過程でのみ半導体化される。いつたんできた結晶を水素雰囲気中で 1,300°C 位で焼いても還元されることはない。結晶は K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の粉末をわずかに K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を多くして、ほぼ当量ずつ混合し、1,400°C 位で熔融メルトし、適当時間 soaking し、約 4°C/hr で除冷して作成する。又は Kyro-

porous法で作成する。合成の過程における雰囲気は空気中かまたは窒素ガスである。合成された単結晶が半導体になるかどうかは最高温度における soaking time によって決まる。つまり soaking time が 24 hr 以上のときは必ず半導体化するが、soaking time が短かく、5 hr 以下のときはほとんど半導体化はされない。この事実は長い soaking によって結晶が半導体化したことを示している。BaTiO<sub>3</sub> の場合にみならって容易に半導体化するために、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を少量入れた結晶を作った。しかし結晶が半導体化するかどうかは Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をドーピングしないサンプルと同様 soaking time の長さによってのみ決まり、注入した Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量に関係がないことを表2は示している。しかもこの KTaO<sub>3</sub> は金属的伝導性を示すのでドナー電子はほとんど全部伝導電子になっていると考えられ、もし Gd<sup>3+</sup> がドナーならば、Gd<sup>3+</sup> と伝導電子の濃度とは同じでなければならない。しかし表2は

表2 KTaO<sub>3</sub> 単結晶の Carrier 濃度、結晶を作成するときの Soaking time, ESR で測定した Gd<sup>3+</sup> の濃度

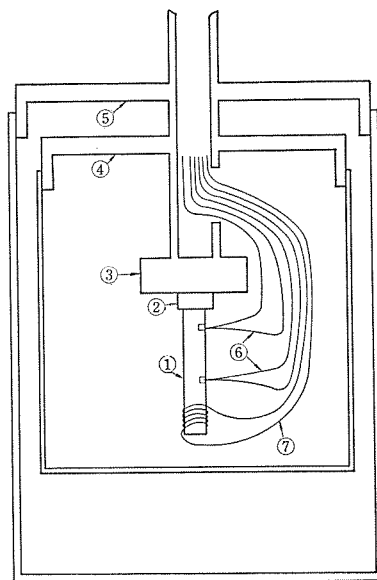
Sample No.	Sample の質量	Carrier 濃度	Gd <sup>3+</sup> の濃度	Soaking time
1	6.06mg	$3.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$2.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	24hrs
2	12mg	$2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$9.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	30hrs
3	3.8mg	—	$9.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	5 hrs

伝導電子の数と Gd<sup>3+</sup> イオンの数が著しく異なっていることを示している。以上の実験事実とその考察より、半導体 KTaO<sub>3</sub> も半導体 BaTiO<sub>3</sub> 同様そのドナーは注入した不純物ではなく、酸素欠陥であると結論した。

### 3.2 KTaO<sub>3</sub> の伝導電子の散乱機構の研究

ペロブスカイト化合物半導体の伝導電子はこれらの物質が持っている強い極性のために、独特な散乱を受ける。これに関する研究は S. H. Wemple によって主として行われてきた。Wemple は Perovskite<sup>6)</sup> 化合物半導体の伝導電子はこれらの物質のもっている強い極性のために横型光学モードの格子散乱を強く受けると考え、高圧下での実験において電気伝導度と誘電率の圧力変化とが密接に関係していることを見だし、移動度の温度依存性に関する次のような経験式を導いた。  $\mu = f$

( $T$ ) ( $1/e + \text{const}$ ), ここで  $f(T)$  は温度に依存する factor で  $T^{-3.5}$  である。これはこれらのペロブスカイト半導体の移動度についてかなりよい近似を与えた。我々はこれらの物質の散乱機構についてより詳しく知るために、常誘電相の温度範囲の広い、また試料の抵抗が低いために、ホール電圧や熱起電能の測定が容易な  $\text{KTaO}_3$  を選び、室温から液体ヘリウム温度にわたって熱起電能の測定、ホール係数の測定、比熱の測定及び熱伝導度の測定を行った。電気伝導度の測定には、4端子法を用いホール係数測定には5端子法を用いた。測定したサンプルは不純物をドーピングしていない薄い青色のもの、濃い青色のもの、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  をドーピングした濃い青色のものである。これらの測定結果から移動度が図6に示すように得られた。熱起電能の測定は移動度の測定に用いられたものと同じ条件のサンプルを使用し、熱伝導測定に使用される静的絶対測定法によって測定された。同時に熱伝導率も測定された。これらの測定結果は図8と図9に示されている。また acoustic phonon による散乱の効果を知るために、極低温における比熱の測定を行い、デバイ温度を求めた。測定は熱起電能測定に使用した装置を modify したもの



- ① 測定サンプル
- ② BcOセラミックプレート
- ③ 銅ブロック
- ④ 内部カプセル
- ⑤ 外部カプセル
- ⑥ AuCo-Cu 熱電対
- ⑦ マンガンヒーター

図7a Seebeck 係数と thermal conductivity の測定装置

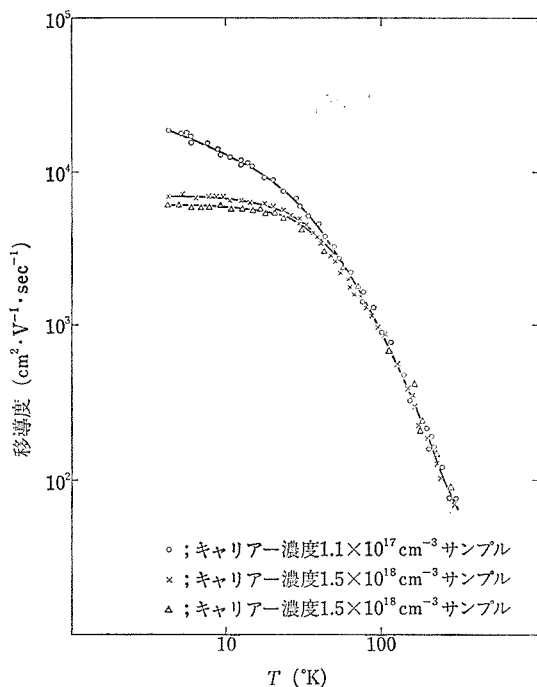
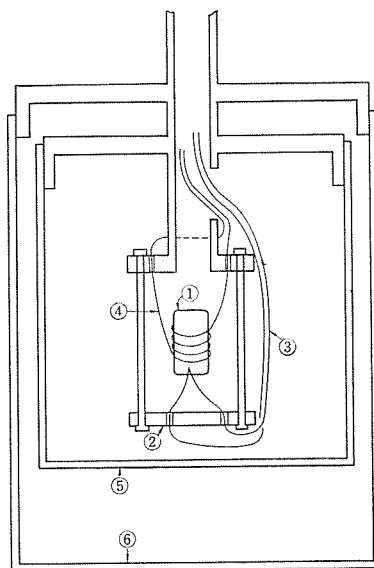


図6 半導体  $\text{KTaO}_3$  の移動度の温度変化



- ①  $\text{KTaO}_3$  サンプル
- ② Cu ブロック
- ③ Cu-AuCo 熱電対
- ④ マンガンヒーター
- ⑤ 内カプセル
- ⑥ 外カプセル

図7b 比熱測定装置

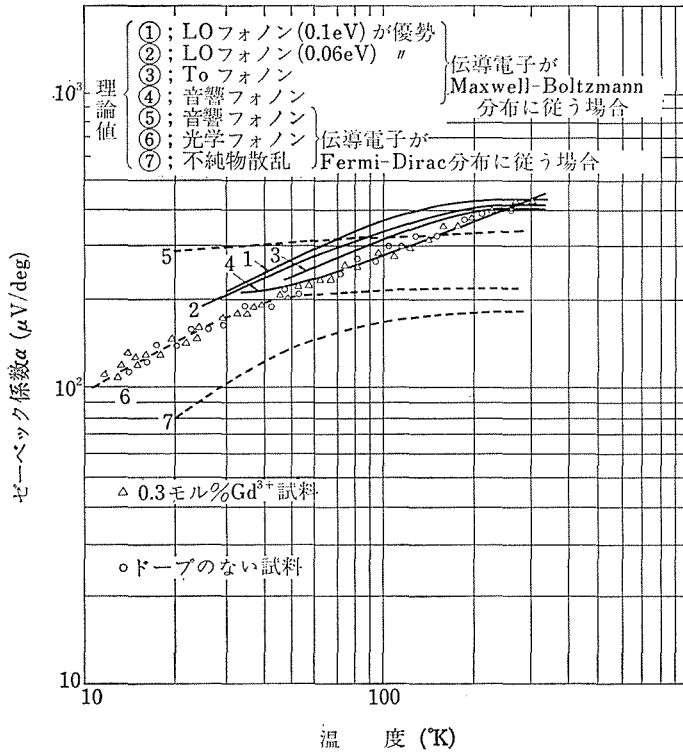


図8a 半導体  $\text{KTaO}_3$  (Carrier 濃度  $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) の Seebeck 係数 (理論値と実験値)

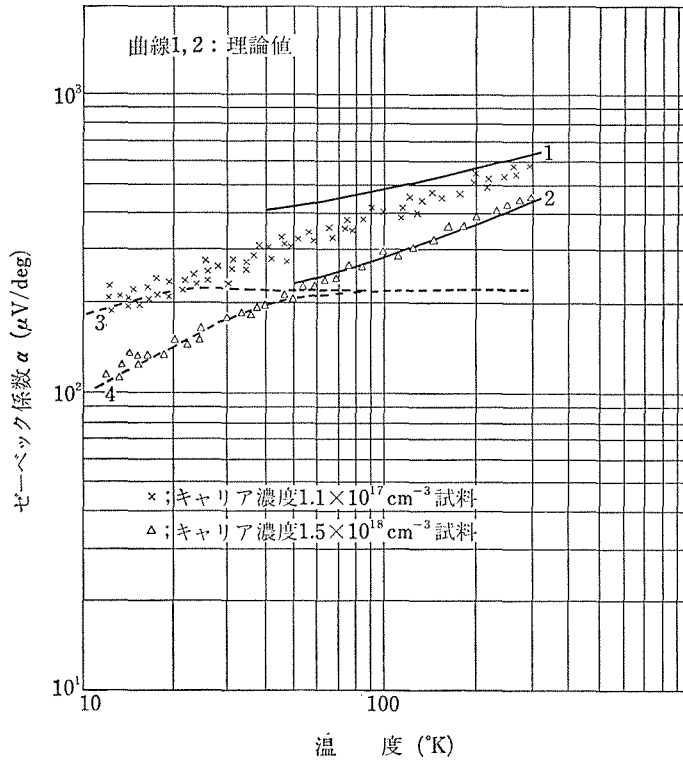
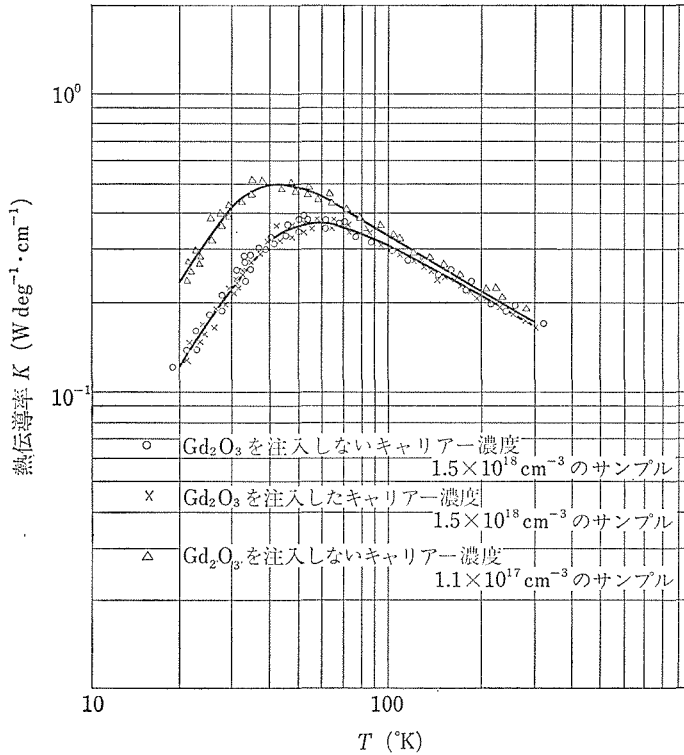


図8b 半導体  $\text{KTaO}_3$  の Seebeck 係数の Carrier 濃度依存性 (理論値と実験値)



図9 KTaO<sub>3</sub> 半導体の熱伝導率

を使用し、約 12g の半導体 KTaO<sub>3</sub> 単結晶を使用し、それを図7b は示すように、ヒーターである 0.1mmφ のマンガニワイヤーと、温度測定のための 0.1mmφ の AuCo-Cu の熱電対によって inner capsule 中につつた。ヒーターに発生させる熱量はヒーターワイヤーと熱電対からのサーマルリーケジよりもはるかに大きい 0.2watt 以上になるようにした。熱量は 400μF のコンデンサーに安定化直流電源で電力をチャージし、それをヒーターで放電することによってサンプルに与えた。比熱は  $C=Q/m(T-T_0)$  で与えられる。ここで Q はサンプルに与えられた熱量、m はその質量、T<sub>0</sub> は熱を与える前の温度、T は熱を与えた後の温度である。T としてコンデンサーに蓄えられたエネルギーを放電した後の温度を 3 秒ごとにデジタルボルトメーターで記録し、その最高温度をとった。測定した比熱の値は他のペロブスカイト酸化物とはほぼ同程度であり、まだ極低温における比熱の T<sup>3</sup> 依存性からデバイ温度を 186 ± 2°K と決定した。これから取り扱う問題はこれらの実験結果を基にして、伝導電子と phonon の相

互作用について詳しく研究することである。図6 に示されているように、移動度は 100°K 以上の phonon 散乱が優勢のときに、acoustic phonon が優勢のときを示すような T<sup>-3/2</sup> の依存性をもたず、T<sup>-3</sup> 依存性をもっている。この温度領域では横型及び縦型光学 phonon, acoustic phonon による散乱を受けると考えられるが、その他に谷間散乱もうけると思われるが、その詳細については明らかではなかった。そこで我々はこの伝導電子の散乱機構を明らかにするために、まず many valley model を仮定し、次の三つの場合について理論上のゼーベック係数を計算し実験値と比較することを試みた。(1) optical mode 散乱が優勢の場合、(2) acoustic mode 散乱が優勢の場合、(3) 不純物散乱が優勢の場合。これら三つの場合について伝導電子が縮退している場合と縮退していない場合について計算を行ったが、(3) の場合については不純物散乱は 100°K 以下の低温でのみきいてくるので、計算は縮退している場合でのみ行った。

(A) 伝導電子が縮退していない場合のゼーベッ

ク係数( $\alpha$ )は optical mode 散乱が優勢であると仮定すれば次のように表現される。

$$\alpha^n = 86.2 \left\{ \ln \frac{4.7 \times 10^{15}}{n} + \frac{3}{2} \ln N_V + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{m_1 \cdot m_2 \cdot m_3}{m_0 \cdot m_0 \cdot m_0} \right) + \frac{3}{2} \ln T + \left( -\frac{\Delta E_T}{kT} \right) \right\} (\mu V/\text{deg}) \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\Delta E_T}{kT} = \frac{I_2}{I_1}, \quad I_n = \int_0^\infty \tau \varepsilon^{n+1/2} \exp(-\varepsilon) d\varepsilon \dots \dots \dots (2)$$

ここで(1)の  $n$  は伝導電子の濃度,  $N_V$  は谷の数でこの場合 3,  $m_i$  は有効質量,  $m_0$  は電子の質量,  $\Delta E_T$  は conduction band の端から測った伝導電子のエネルギーの平均値,  $\alpha$  の符号は  $n$ -type 物質の場合は-,  $p$ -type 物質の場合は+である. optical mode の谷間散乱の緩和時間を下式のように仮定すれば,

$$W_1 \tau = \left\{ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{W_2}{W_1} \left[ \frac{\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\hbar\varepsilon} + 1\right)^{1/2}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\hbar\omega} - 1\right)^{1/2} \text{ or } 0}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \right] \right\}^{-1} \dots \dots \dots (3)$$

散乱項 ( $\Delta E_T/kT$ ) は  $W_2/W_1$  の関係として表わされ, いろいろなこの値に対する散乱項の  $\hbar\omega/kT$  依存性は(2), (3)式を用いて計算され, その結果は図 11a に示すようになる<sup>8)</sup>. したがって図 11a に示された散乱項を用いて,  $m_i$  として  $0.5m_0$ <sup>8)</sup> を適用して carrier 濃度が  $2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の場合の理論的ゼーベック係数を次の三つの場合について計算し図 8 a に示した. (a) 0.1eV のエネルギーをもつ LO phonon, (b) 0.06eV のエネルギーをもつ LO phonon, (c) TO mode phonon. TO mode phonon の周波数は  $(T - T_C)^{1/2}$  に比例する. したがって, 散乱項  $\Delta E_T/kT$  は  $\frac{\hbar\omega}{kT} \propto \frac{(T - T_C)^{1/2}}{T}$

※ここで  $W_1$  は谷内散乱の程度を表わす parameter,  $W_2$  は谷間散乱の程度を表わす parameter,  $\Delta\varepsilon$  は電子の conduction band の底から測った energy である.

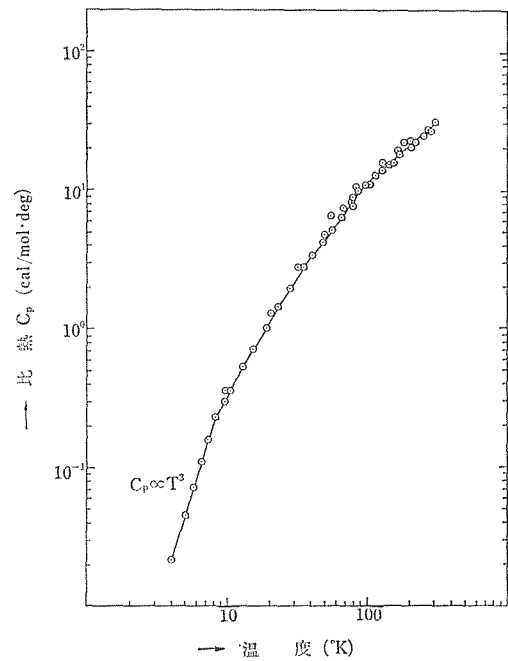


図10 KTaO<sub>3</sub>半導体の比熱

なる関係を用いて計算する. この関係式は文献(9)と Lyddane-Sacks-Teller の式から得られる. 一方 acoustic mode 散乱が優勢の場合は, 散乱項は  $kT/\hbar\omega$  と  $W_2/W_1$  の関数として, 図 11b に<sup>7)</sup>示されており, それを用いて理論的ゼーベック係数を計算し, それを図 8 a に示した. この場合  $\hbar\omega \sim k\theta$  ( $\theta$ : デバイ温度) であるから, 比熱の測定から求めた  $\theta = 18.6 \pm 2^\circ \text{K}$  を用いた. これらの理論的ゼーベック係数と実験値と比較すると, 室温付近では全ての理論的ゼーベック係数と実験値とは一致しているが,  $200^\circ \text{K}$  以下では TO mode phonon と acoustic mode phonon の場合は比較的良い近似を与えるが, その他は実験からかなりずれることが分かった. しかし, 移動度の温度変化は acoustic phonon が優勢のとき示す  $T^{-3/2}$  dependence ではなく  $T^{-3}$  dependence なので, つまり, この温度領域においては acoustic mode phonon はあまり関与していないことを示している.  $200^\circ \text{K}$  から  $100^\circ \text{K}$  くらいまでの温度領域では主として TO mode phonon が優勢であると思われる.

(B) 一方  $100^\circ \text{K}$  以下の低温では伝導電子はマックスウエル, ボルツマン分布よりもフェルミ, デ

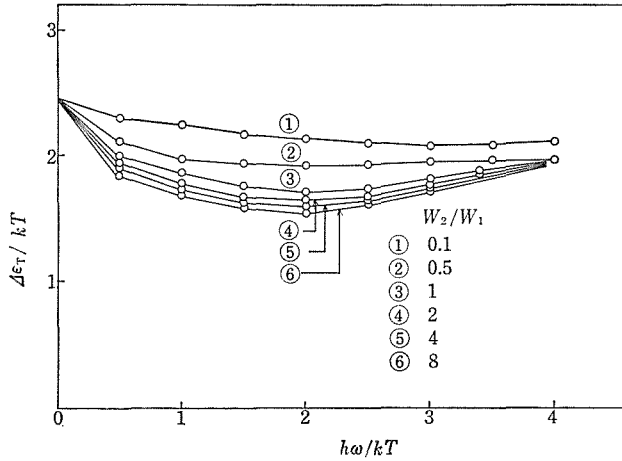


図11a 伝導電子が Maxwell-Boltzmann 分布に従うときの optical mode phonon が優勢の場合の散乱項

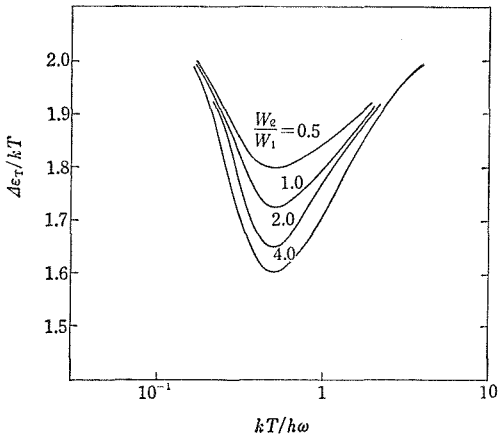


図11b 同 acoustic mode phonon が優勢の場合の散乱項

イラック分布に従うと思われるので、この分布の場合次の三つの mode の散乱を受けている場合の理論的ゼーベック係数を計算し実験値との比較を試みた。(a) optical mode 散乱が優勢のとき ( $\gamma = 0$ ), (b) acoustic mode 散乱が優勢のとき ( $\gamma = -1/2$ ), (c) 不純物散乱が優勢のとき ( $\gamma = 3/2$ )。理論的ゼーベック係数は、伝導電子がフェルミ、ディラック分布に従う場合は次式で表現される<sup>10</sup>。

$$\alpha = \pm 86.2 \left\{ \frac{(\gamma + 5/2)g_{3/2}}{(\gamma + 3/2)g_{1/2}} = \eta \right\} (\mu V/\text{deg})$$

.....(4)

$$g_n = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{1 + \exp(x - \eta)},$$

$$\left( \eta = \left( \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{n}{N_V} \right)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_i} \cdot \frac{1}{kT} \right)$$

.....(5)

ここで  $n$  は伝導電子の濃度、 $N_V$  は谷の数 (この場合は4)、 $m_i$  は有効質量 (この場合  $0.5m_0$ )。図 12a, b はこれらの式から導かれた  $\frac{(\gamma + 5/2)g_{1/2}}{(\gamma + 3/2)g_{1/2}}$  と  $\eta$  との関係を示しており、また図 8 a はそれら

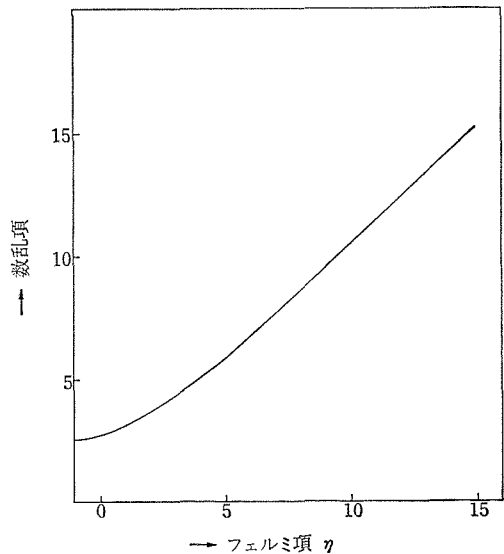


図12a 伝導電子が Fermi-Dirac 分布に従うときの optical mode phonon が優勢の場合の散乱項

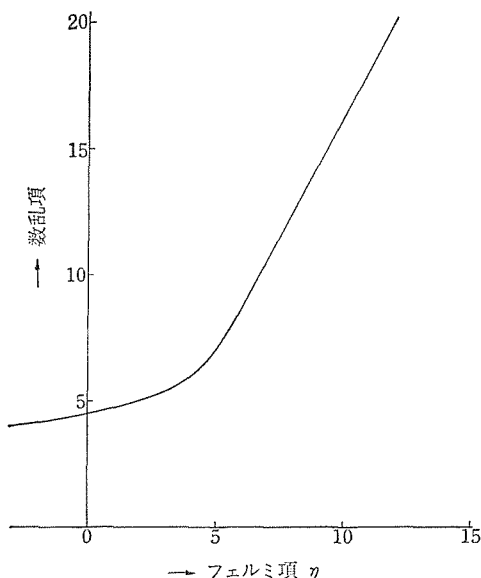


図12b 同 acoustic mode phonon が優勢の場合の散乱項

を使って計算した理論的ゼーベック係数を示している。これによると、acoustic mode と不純物散乱が優勢の場合は実験値と合わないが、optical mode 散乱が優勢の場合は非常に良い近似を与えることが分かる。以上の考察から  $\text{KTaO}_3$  半導体の散乱機構について次の事柄が結論される。室温から液体ヘリウム温度までの温度領域ではこの物質のもっている強い極性のため optical mode 散乱が優勢であるが、 $200^\circ\text{K}$  以上では TO mode の他に LO mode と、これらの mode の谷間散乱が優勢である、しかし  $100^\circ\text{K}$  以下の低温では TO mode 散乱のみが優勢である。したがって  $100^\circ\text{K}$  以下の低温で図6に示すように移動度の増加分が小さくなるのは Wemple 等が主張するように不純物散乱によるのではなく、伝導電子の縮退によると結論した\*。

\*一方このゼーベック係数の解析の結果と移動度の温度依存性  $T^{-2.5} \sim T^{-3}$  とを比較するのは非常に興味のあることである。この温度依存性は Wemple が導き出した式つまり横光学モード散乱が優勢の場合の式(半導体  $\text{KTaO}_3$  の場合の  $\mu \propto T^{-3.5}(T-4)$ ) と大体よく一致するので、ゼーベック係数の解析の結果から導かれた結論(全温度領域にわたって主として TO mode 散乱が優勢であること)と矛盾しない。

### 3.3 還元した $\text{NaNbO}_3$ の伝導現象

$\text{NaNbO}_3$  は、 $640^\circ\text{C}$  で立方晶から正方晶に転移し、更に表4のようないくかの相変態を経て室温で反強誘電体になるペロブスカイト化合物である。この物質も、他のペロブスカイト化合物(例えば、 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  等)と同様に還元したときに半導体化する。この伝導の機構を電気伝導、ホール係数、熱起電力によって調べた。

表3 Perovskite 酸化物の分類表  
強誘電体化合物

$\text{BaTiO}_3$ $\text{PbTiO}_3$ $\text{KNbO}_3$ $\text{NaNbO}_3$	移動度小さい ( $\sim 0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ) 活性化タイプ半導体 $\rho \propto \exp(-\Delta E/2kT)$
---	--

常誘電性化合物

$\text{SrTiO}_3$ $\text{NaTaO}_3$ $\text{KTaO}_3$	移動度大きい ( $1 \sim 30\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ) 金属的電気伝導性
---	--

表4  $\text{NaNbO}_3$  の各相

相	V	IV	III	II	I
相の状態	強誘電	反強誘電			
結晶構造	単斜	斜方	擬正方	正方	立方
転移点	-200	354	562	640( $^\circ\text{C}$ )	

#### 3.3.1 電気伝導とホール係数

$\text{NaNbO}_3$  の単結晶は引き上げ法で作製した。出発原料は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (特級) と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%) をモル比1対1で混合し、引き上げ速度  $2\text{mm/hv}$  回転速度  $60\text{rpm}$  で引き上げた<sup>11)</sup>。

図13は、上記の単結晶を水素気流中  $1000^\circ\text{C}$ 、20時間還元した試料の電気抵抗の温度変化を示したものである。図から分かるように活性化タイプの半導体であり、 $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{KNbO}_3$  と同様に非縮退半導体の挙動を示している。 $77\text{K}$  付近の抵抗の1桁以上の変化は反強誘電体→強誘電体転移に対応している<sup>12)</sup>。

図14はホール係数から求めたキャリア濃度の温度変化を示したものである。キャリアは電子でキャリア濃度はおおよそ  $\exp(-E/KT)$  に比例し

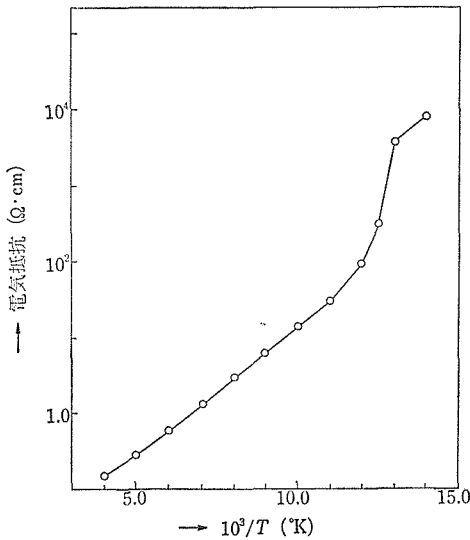


図13 還元した NaNbO<sub>3</sub> の電気抵抗の温度変化. 横軸は 1000/T, 縦軸は抵抗の対数.

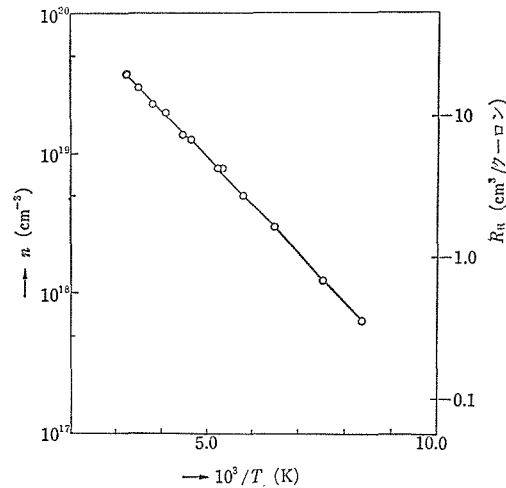


図14 キャリア濃度の温度変化. 横軸は 1000/T, 縦軸はキャリア濃度の対数

て変化しており, その活性化エネルギー  $E$  は  $0.13 \text{ eV}$  である. この活性エネルギーは電気抵抗より求まる活性化エネルギーにほとんど等しく, 電子の移動度の温度変化は小さい. BaTiO<sub>3</sub> と同様にドナーは酸素欠陥に捕捉された電子と考えられ, SrTiO<sub>3</sub> のバンド計算の結果と同じようなバンド構造を仮定すると広い  $d_e$  バンドの  $0.13 \text{ eV}$  下にその準位はあると考えられる<sup>13)</sup>. またキャリア濃度が増加しその移動度の変化が小さいことから, ホッピングのような不純物伝導ではなく広い  $d_e$  バンドでの伝導と結論される.

電気伝導の異方性, すなわち移動度の異方性は明らかに存在するが, 現在その解釈は解決していないのでここではふれない.

### 3.3.2 熱起電力

図15に熱起電力の温度変化を示す. 温度の上昇と共に熱起電力は減少する. これをキャリアが Maxwell-Boltzmann 分布していると仮定して, 前節(1), (2)式を用いて熱起電力を計算すると図の点線のようなになる. 結果は  $140^\circ \text{K}$  以上で実験値とよく一致している. ここでバンド構造を第一次近似として SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> と同様にシリコンと

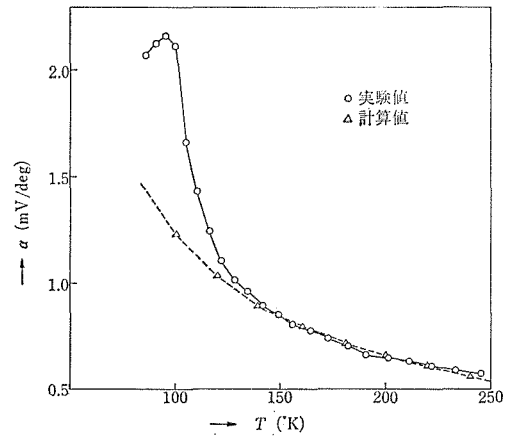


図15 熱起電力の温度変化. 横軸は温度, 縦軸は熱起電力. 実線は実験値で, 破線は前節(1)式を用いた計算値である.

同じ (100), (010), (001) の方向に等価な回転楕円体のフェルミ面をもつと仮定した<sup>13)</sup>. 結晶構造が立方晶よりずれていることによるフェルミ面の変化を第2次近似として取り入れると移動度, 熱起電力に異方性がでるはずであるがここでは無視した.  $140 \text{ K}$  以下の計算値とのずれは, フォノン・ドラッグによるものであり, ホール係数より求めた移動度を用いて計算すると図16のようになり, よく実験値と一致している.

C.N. Berglund 等は<sup>14)</sup>, 還元した BaTiO<sub>3</sub> の強誘電相 (正方晶) での電気伝導の機構を, キャリア濃度が温度変化しないとして解析した. 彼らは電気伝導と熱起電力の結果より正方晶ではブリルアン・ゾーンの C 軸方向の二つの伝導帯の底が他の四つのものより下に動き, その差が温度を下げると共に大きくなることを示している. その結

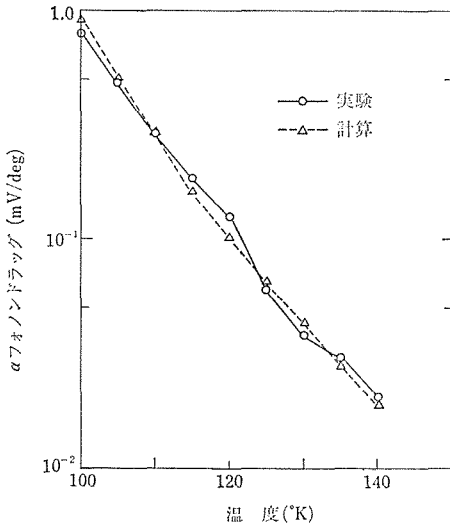


図16 フォノンドラッグ効果. 計算値は濃度飽和効果の現われる臨界濃度  $n_1 \approx 6.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 移動度  $\mu$  は一定 ( $100 < T < 150 \text{K}$ ), 散乱はフォノン散乱として計算したもの

$$\alpha \text{ Phonon drag} \propto \frac{1}{T^5} \cdot \frac{1}{n+n_1} \quad n \text{ はキャリア濃度}$$

果として伝導の異方性を説明している。しかし  $\text{NaNbO}_3$  ではキャリアの数が温度とともに変化しており、 $\text{BaTiO}_3$  の場合とは異なる。

$\text{NaNbO}_3$  の伝導について次のような機構が今までに結論できる。

反強誘電相での伝導は非縮体半導体的であり、キャリアは Maxwell-Boltzmann 分布している。また、キャリアは電子であり酸素欠陥がドナーと考えられ、その活性化エネルギーは  $0.13 \text{eV}$  である。

以上主として  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  等の半導体的性質を研究してきたが、これからはこれらの物質のもつ強い極性と関連づけて、もっと多岐にわたって半導体的性質を研究する必要がある。 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  等は stoichiometric な状態では強誘電体であるが、これらを還元するか、または不純物を注入すると活性化タイプの半導体となる。それに対して、 $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$  等の物質は stoichiometric な状態では常誘電性をもっているが、前述の方法で容易に半導体化することができる。しかしこれらは前者の物質と異なり、金属的電気伝導性をも

つようになる。(表3)。また、 $\text{KNb}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_3$  半導体について、Wemple が高压下での電気伝導性の研究を行い、圧力をかけていくと、キューリー点は降下するがそれに伴って Conductivity は増すことを示した。このことは表2に示した現象を裏付けていると思われる。その他に、キューリー温度以下での散乱の機構は、まだほとんど解明されておらず今後の問題として残されている。今後の方向としては、どんな物性の問題を取り扱うにも良質な大きい単結晶が必要なので、これらの単結晶育成が最大の課題である。

#### 参考文献

- 1) T. Takeda: J. Phys. Soc. Japan 21 1132 (1966)
- 2) S. Shirasaki and M. Tsukioka: Solid State Commun. 19 721 (1976)
- 3) T. Takeda: J. Phys. Soc. Japan 21 267 (1966)
- 4) H. Ikushima: Japan. J. Appl. Phys. 6 454 (1967)
- 5) S.H. Wemple: Phys. Rev. A 137 1575 (1965)
- 6) S.H. Wemple: Phys. Rev. 180 547 (1969)
- 7) C. Herring: Bell Syst. tech. J. 34 237 (1955)
- 8) L.S. Senhouse: Phys. Rev. Letter 15 776 (1965)
- 9) G. Shirane: Phys. Rev. 157 157 (1967)
- 10) Y. Suge: NETSUDEN HANDOTAI (1966)
- 11) Landolt-Börnstein III/3. Ferro- and Antiferroelectric Substances, (1969) p. 37 Springer-Berlin Heidelberg New York
- 12) K. Oka, H. Unoki and T. Sakudo: Bull. Electrotech. Lab. 36 12 851 (1972)
- 13) A.H. Kahn and A.J. Leyendecker: Phys. Rev. 135 1321 (1964)  
H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, J. Babiskin and P.G. Siedenmann: Phys. Rev. 158 775 (1967)
- 14) C.N. Berglund and W.S. Baer: Phys. Rev. 157 358 (1967)

### 3.4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の NMR

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  は  $x=0.225$  附近で半導体—金属転移を起こすことが Dougier 等<sup>1,2)</sup>によって知られている。これに対して Dougier 等<sup>3)</sup>は以下に説

明するような不純物帯でのモット・アンダーソン転移説<sup>3)</sup>を主張している。Sr<sup>2+</sup>の導入はその周囲のV<sup>3+</sup>位置にV<sup>4+</sup>を作り、このホールはSr<sup>2+</sup>の周りに $e^2/\kappa r$ のエネルギーで束縛されている。このホールのホッピングの過程で一つのSr<sup>2+</sup>の周りに二つのホール(V<sup>4+</sup>)が存在することがあり得る。この状態はUだけエネルギーが高いが、Sr<sup>2+</sup>の増加と共に誘電率 $\kappa$ の増加等でUが減少し、不純物帯の二つのハバードバンドが重なり始める。そしてフェルミ準位の状態密度がアンダーソン局在の条件を越えたときに半導体—金属転移が生ずる。

ほぼ同時に Sayer 等<sup>4)</sup>は次の考え方を主張した。Sr<sup>2+</sup>の導入はその無秩序な分布によるポテンシャルの乱れのため3d 価電子帯にアンダーソン局在している帯を作る。この半導体—金属転移はフェルミ準位がSr<sup>2+</sup>の増加と共に下がり、易動度端を越えたときに起こるという考え方である。

(後になって彼らはこの説を撤回して、不純物帯での転移説を支持している<sup>5)</sup>が、その理由は明解でない。)

しかし、金属転移点の組成値 $x \sim 0.2$ は不純物として考えるには大きすぎる。この $x$ 値では、Vイオンの周りの8個のA位置に平均して、1.6個のSr<sup>2+</sup>が存在し、この状態では、不純物バンドはV<sup>3+</sup>のバンドとほとんど重なりと考えるべきであろう。したがって不純物帯での金属伝導説には検討の余地があると思われる。

Goodenough<sup>6)</sup>によればLaVO<sub>3</sub>の $t_{2g}$ 電子軌道間の遷移積分 $b_x$ は局在から遍歴電子状態に変わる境界の遷移積分値 $b_c$ に近い値をとっている。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がかなり大きい共有結合性をもっているというNMRの結果<sup>7,8)</sup>からもLaVO<sub>3</sub>での大きな $b_x$ は推定できる。また、Goodenoughによると、ペロブスカイトABX<sub>3</sub>でA-X結合の共有結合性はB-X結合の共有結合性と競合関係にあり、Aイオンの塩基性が強ければB-X結合の共有結合性が強まり、 $b_x$ は大きくなる。Sr<sup>2+</sup>はLa<sup>3+</sup>より塩基性が強く、SrVO<sub>3</sub>は金属的である<sup>9)</sup>。LaVO<sub>3</sub>へのSr<sup>2+</sup>の導入はV-Oの共有結合性を平均的に増加させる。La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>の半導体—金属転移は、Sr<sup>2+</sup>の無秩序な分布が生ずるポテンシャルの乱れのために系が複雑になってはいるが、このよ

うに $b_x$ が $b_c$ に近づき、これを越す過程と見ることもできる。

<sup>51</sup>VはNMRに敏感な核種であり、NMRはモット転移機構を微視的な立場から探る有力なプローブとして、VO<sub>2</sub><sup>10)~12)</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7),8),13)~16)</sup>の系で測定されてきた。ここではNMRを主測定手段として、シフト、線幅の組成依存性及び温度依存性のデータからLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>の半導体—金属転移の過程を追求した。

NMRシフトは $x=0.10$ 附近から急に正方向へ変化し始め、転移後は緩やかに変化する。線幅は $x$ の増加とともに減少するが、これは主に共有結合性の増加に起因する $d$ 電子の非局在化によるものと思われる。 $x \geq 0.20$ で測定し得たNMRシフトは温度とともに負の方向に変化し、線幅は減少する。帯磁率の変化を伴わないこの変化の理由を現在検討中である。

#### 3.4.1 試料作製

##### 結晶構造

図1にDougier等<sup>2)</sup>によって与えられているこの系の相図を示す。M<sub>1</sub>相はGdFeO<sub>3</sub>型の斜方晶系であるが、LaVO<sub>3</sub>は常温で $a=b$ であり擬正方相と呼ばれる。 $x$ の増加と共に $a$ と $b$ の差がでてくる。R相はLaCoO<sub>3</sub>型の菱面体晶で、 $x=0.225$ での金属転移はM<sub>1</sub>-Rの転移を伴う。Shannon-Prewitt<sup>17)</sup>の表のイオン半径を使って、求めた $t$ -因子(tolerance-factor)は $x=0.0$ で $t=0.943$ から $x$ と共に増加し、 $x=0.225$ で $t=0.954$ とより理想値に近づくこと、R相はM<sub>1</sub>相の高温相であることから、R相はM<sub>1</sub>相より対称性が高い構造になっていること、したがってV

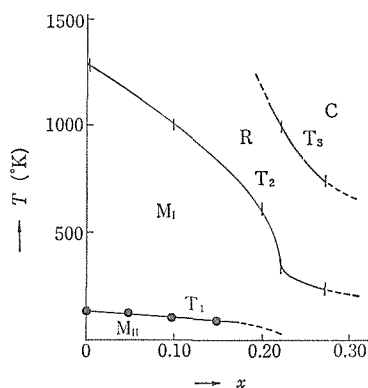


図1. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>の相図

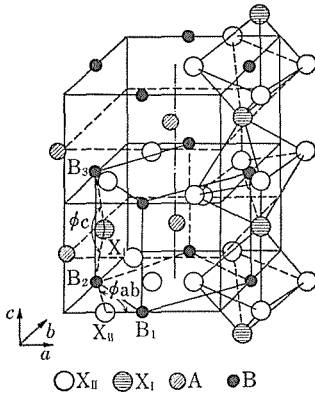


図 2. GdFeO<sub>3</sub> 型の結晶構造

イオンを囲む酸素八面体は対称性が良くなっていると思われる。図 2 に GdFeO<sub>3</sub> 型の結晶構造を示すが、LaVO<sub>3</sub> の構造解析ははまだされていず、変位パラメーターは求められていない。

試料作製

試料作製は Kestigan 等<sup>18)</sup>の方法に従った。出発試料はそれぞれ高純度の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO である。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を水素気流中で 600°C で約 3 時間、800°C で約 6 時間置いて作った。x の値に応じて La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を所要量混合し、乳鉢でそれぞれの粉末が細かく、均一に混合するようすりつぶし、加圧成型し、石英管に入れて真空ポンプで真空状態を保ちながら約 800°C 程度に数分間加熱し、乳鉢で混合中吸湿された水を追い出した後で真空封入し、1,200°C で約 36 時間焼成して作った。一度の焼成では組成の

ゆらぎがあり得ることから、焼成試料を再び磨砕し、加圧成型し、真空封入し、1,200°C 24 時間焼成の過程を一、二度繰り返した。なお、一度焼成した試料を Sayer 等<sup>4)</sup>と同じく、Ar 90%, H<sub>2</sub> 10% の気流中で Mo ルツポに入れて、2,000°C 約 5 分加熱して固く焼成した試料も作製した。作製試料の化学分析は、まだ行っていないが、Mo ルツポで 2,000°C で焼結した試料にはかなり大量の(数%程度) Mo が混入していることが、EPMA で観測された。

格子定数

図 3 に、Kestigan の方法で焼成した試料の格子定数 a, c, c/a, 体積 V の x 依存性を示す。ただし斜方晶体 M<sub>1</sub> 相では、a, b の差が極めて小さく、普通の X 線粉末回折パターンからは分離できないため、M<sub>1</sub> 相では正方晶系として指数づけして求めた。また、R 相では六方晶系として指数づけし図 5 の比較では、M<sub>1</sub>, R 相それぞれの単位ベクトル、単位セルの大きさが異なるため、M<sub>1</sub> 相の a, c, V に相当するものを R 相から求め比較している。x と共に a, c は減少するが、これは小さいイオン半径を持つ V<sup>4+</sup> の増加による。c/a は極めて 1 に近く、これが LaVO<sub>3</sub> が擬立方といわれるゆえんである。

X 線の粉末パターンは焼成回数が増すたびに、線巾が狭くなり、鋭くなるが、これは結晶性が良くなることと、組成の空間的ゆらぎが少なくなってくるためのと思われる。同時に、表 1 に示されるように、焼成回数が増すたびに x の小さい試料では格子定数がわずかず減少する。Tofield

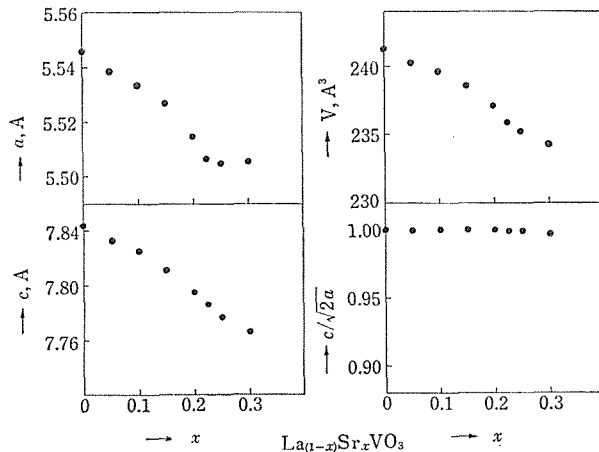


図 3. 格子定数の組成依存性



表1 格子定数の焼成回数依存性

x	焼成回数	a-軸 (Å)	c-軸 (Å)
0.00	1	5.5500±0.0005	7.8490±0.0012
	2	5.5484±0.0005	7.8472±0.0012
	3	5.5457±0.0006	7.8441±0.0014
0.05	1	5.5410±0.0007	7.8345±0.0015
	2	5.5399±0.0006	7.8349±0.0012
	3	5.5382±0.0004	7.8325±0.0010
0.10	1	5.5330±0.0006	7.8255±0.0013
	2	5.5328±0.0006	7.8240±0.0014
	3	5.5332±0.0005	7.8258±0.0012
0.15	1	5.5214±0.0013	7.8086±0.0028
	2	5.5231±0.0018	7.8092±0.0044
	3	5.5264±0.0011	7.8120±0.0027

表2

x	密度		
	計算値 $d_c$	実測値 $d_o$	$d_o/d_c$
0.00	6.53	6.50	0.99
		*6.48	0.99
0.05	6.52	6.40	0.98
0.10	6.48	6.37	0.98
0.15	6.45	6.31	0.98
0.20	6.38	6.53	1.02
		*6.41	1.00
0.25	6.34	6.44	1.02
0.30	6.28	*6.10	0.96
		6.32	1.01
0.35	6.24	6.23	1.00

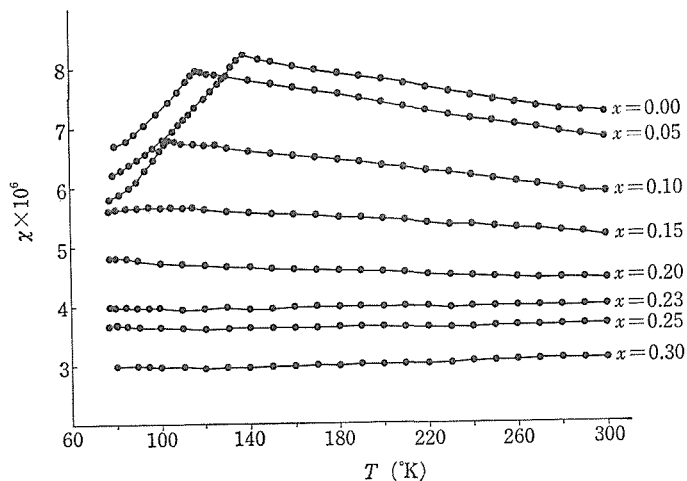
等<sup>19)</sup>によれば,  $\text{LaVO}_3$ は  $\text{LaVO}_{3+\delta}$ なる陽イオン欠陥をもち,  $\delta=0.05$  まではX線パターンに  $\text{LaVO}_4$ など他の余分の線を生ぜずに安定に存在する. また,  $\delta=0.02$ と $\delta=0.05$ とではa, bはわずかに減少し, cはわずかに増加する. 焼成回数の増加と格子定数の減少は陽イオン欠陥の生成と関係があると思われる.

表2に Sayer の方法で作成した試料と, Kestigan の方法で2回焼成したもの(\*で示す)との比重測定の結果を示す. 理論密度は実測の格子定数が欠陥を含んでいない構造のものと仮定して求めている.  $x=0.20$ より上の  $x$ で, 密度が1を

越えているのは, Sayer の方法で作製したものは  $2,000^\circ\text{C}$ から急冷したままで熱処理をしていないこと,  $M_0$ をより多量に含んでいることなどのためであろう.  $x=0.0$ の試料では Kestigan の方法で作った試料も, Sayer の方法で作った試料も同じ密度比を与えている.

#### 3.4.2 帯磁率と電気伝導

2回焼成した試料の帯磁率の測定結果を図4に示す. 測定温度は  $78^\circ\text{K}$ から  $300^\circ\text{K}$ までで, 縦軸はグラム帯磁率である. ネール点は  $x=0.00, 0.05, 0.10$ の場合それぞれ  $137^\circ\text{K}, 118^\circ\text{K}, 100^\circ\text{K}$ である.  $x=0.00$ の場合の  $T_N=137^\circ\text{K}$ は Roger

図4  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  の帯磁率の温度変化

等<sup>20)</sup>の測定と一致するが、Dougier 等<sup>21)</sup>の  $T_N=156^\circ\text{K}$ とは大幅に異なっていてむしろ彼らのいう擬立方一擬正方転移点  $T_T=139^\circ\text{K}$ に良く合っている。図から明らかなように、 $x=0.20$ にまでは測定温度範囲で温度依存性が認められるが、 $x>0.225$ では温度変化はない。温度変化を示す  $x=0.20$ までの試料について、Curie-Weiss 則にのるものとして計算で求めた  $\mu_{\text{eff}}$ ,  $\theta_p$ ,  $\chi_0$ は適当な値に収まらず、求めている。Dougier 等<sup>2)</sup>もこの温度領域ではCurie-Weiss にのらないことを報告している。

なお、 $T_N$ の観測される  $x=0.10$ までの三つの試料については、磁場中冷却すると小さな自発磁

化が  $x=0.00, 0.05$ の試料では外部磁場とは反対向きに、 $x=0.10$ については同じ向きに生ずるのが見いだされた。図5は磁場中冷却された試料の帯磁率の温度変化、図6は磁場中冷却された焼結体のトルクの角度依存性である。この小さな自発磁化が何に起因するのか、不純物か、N型のフェリ磁性体と同じ原因なのか、まだ分かっていない。

図7に電気伝導度の温度変化の測定結果を示す試料は3回焼成した焼結体で(密度測定をした試料とは別に作製した試料であるが、ほぼ同じ密度をもつと思われる)試料の割れない部分から  $x$ の値に応じ適当な大きさの直方体に切り出したも

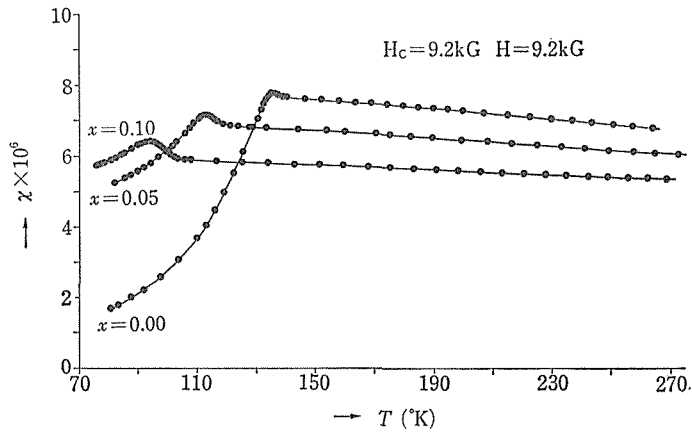


図5 磁場中冷却試料の帯磁率の温度変化

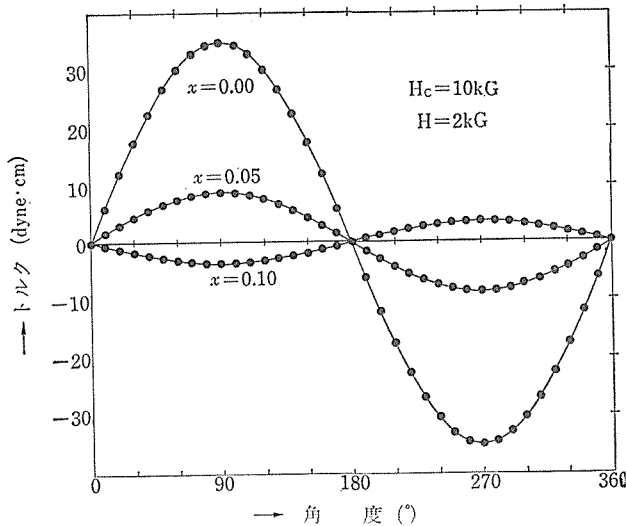


図6 磁場中冷却試料のトルクの角度依存性

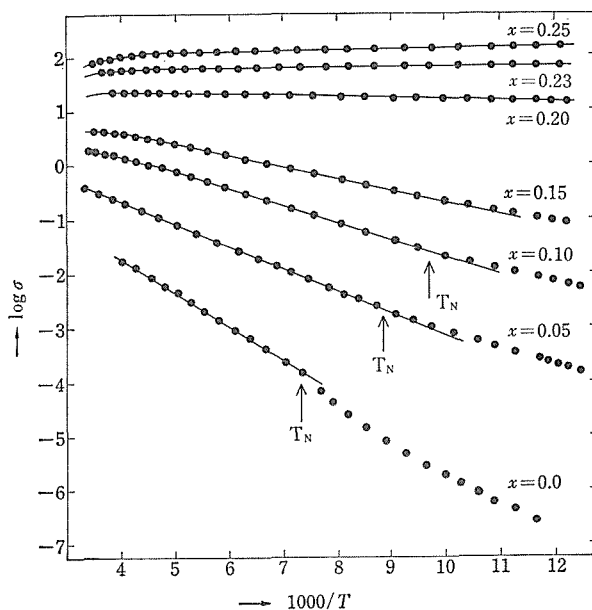


図 7 電気伝導度の温度依存性

のを使った。測定温度範囲は 78°K から 300°K までである。

図にみられるように、活性化エネルギーは  $x$  の増加と共に減少し、 $x=0.20$  ではわずかに半導体的であるが、 $x=0.225$  では金属的伝導特性を示す。この変化は帯磁率で  $x=0.225$  以上で温度依存を示さなくなるのに対応している。直線の傾きから求めた  $x=0.20$  までの活性化エネルギーの値を表 3 に示す。

表 3 活性化エネルギー及び B 定数

$x$	$E_a(\text{eV})$	$B$	$\alpha^3/\text{kN}(E_f)$
0.00	0.13	-67.3	$3.8 \times 10^4$
0.05	0.083	-41.7	$5.5 \times 10^3$
0.10	0.064	-31.0	$1.7 \times 10^3$
0.15	0.042		
0.20	0.006		

不純物帯であれ、価電子帯であれ、フェルミ準位が易動度端に近い Anderson 局在の状態にあるとき、そして電気伝導が隣接の不純物位置間のホッピング伝導によるとき、電気伝導度から求められる活性化エネルギーと不純物濃度との間に次の関係がある<sup>22)</sup>。

$$\varepsilon \sim (x - x_c)^{9/5}$$

ここで  $x$  は不純物濃度、 $x_c$  は転移を起こす不純物濃度である。我々の測定結果の  $x_c$  は 0.225 であり、この値は Dougier 等<sup>2)</sup>の値と一致している。図 8 に、活性化エネルギー  $\varepsilon$  と  $-\log(x_c - x)$  の関係をプロットした。すべての  $x$  を入れて求めた傾きは  $n=1.4 \pm 0.6$ 、 $x$  の小さい 2 点をはづして  $x \geq 0.10$  の 3 点から求めた傾きは  $n=1.6 \pm 1.1$  である。組成の空間的ゆらぎを考慮すると  $n=1.6$  になるという説があり<sup>23)</sup>、我々の結果では  $x \geq 0.10$  以上での電気伝導は組成の空間的ゆらぎが

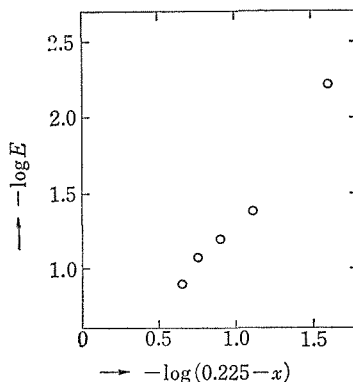


図 8 活性化エネルギーの不純物濃度依存性

ある試料中でのホッピング伝導ということで説明される。

図7で  $T_N$  は帯磁率測定から得られた Neel 点で,  $T_N$  が観測された  $x=0.10$  以下の試料では  $T_N$  点附近より低い温度で  $1/T$  の直線からずれてくる. Dougier 等<sup>22)</sup> の結果では  $T_N$  点 ( $x=0.0$  の場合,  $T_N=156^\circ\text{K}$ ) では変化なく, 擬立方—擬正方相移点  $T_T$  で  $x=0.0$  のときのみ伝導度の飛びが見られる. Goodenough によれば, Roger 等<sup>20)</sup> が観測した  $137^\circ\text{K}$  での磁気転移は局在電子のスピナー軌道誘起の擬立方—擬正方転移であり, もしそうならば, Sakai 等<sup>24)</sup> が見だし説明しているように,  $T_N$  点で構造が変わることによる活性化エネルギーの変化は十分考えられよう. Dougier 等の結果で  $x=0.05$  以上の試料で  $T_T$  点で伝導度に変化が見いだされてないのは不思議である.

$T_N$  点より下の温度領域で伝導度と  $1/T^{1/4}$  との関係を図9に示す. 十分低温では伝導度が次の式で表わされる広範囲ホッピング(variable range hopping, 以後 VRH と略称) が起こる<sup>22)</sup>.

$\sigma = \sigma_0 \exp(-B/T^{1/4})$ ,  $B \approx 2.1 \{\alpha^3/kN(E_F)\}^{1/4}$   
 ここで  $\alpha$  は電荷担体の波動函数の包絡線の減衰を表わすパラメーター ( $\exp(-\alpha r)$ ) である.

図から明らかなように測定結果は  $1/T^{1/4}$  直線によくのっている. この直線の傾きより求めた  $B$  の値及び  $\alpha^3/kN(E_F)$  の値を表3に示す.  $x=$

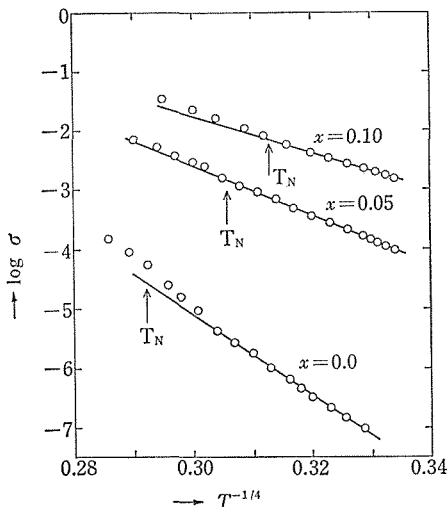


図9 電気伝導度と  $1/T^{1/4}$  との関係

0.0 の電荷担体が陽イオン欠陥による1%程度の  $V^{4+}$  ホールであり, 仮に不純物準位が  $0.2\text{ eV}$  の間に一様に分散しているとすれば  $N(E_F)=10^{21}/\text{cm}^3\cdot\text{eV}$  となり,  $\alpha=0.15/\text{\AA}$  が求まる. 逆に  $x=0.0$  でスモールポーラロンを仮定すれば,  $\alpha \sim 0.5/\text{\AA}$  であり,  $N(E_F) \sim 4 \times 10^{22}/\text{cm}^3\cdot\text{eV}$ , バンド幅は  $0.005\text{ eV}$  となる.

### 3.4.3 NMRの測定

測定には金属材料技術研究所のバリアン社製広幅 NMR 測定装置を用いた. 試料は2回焼成ものを  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の大きさにした粉末で, 石英管中に真空封入して測定した. 測定周波数約  $8\text{ MHz}$  の磁場掃引, 変調周波数は  $20\text{ Hz}$ , 変調磁場は約  $8\text{ Oe}$  である. シフトを求めるための参照信号としてはバナジン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 水溶液の  $^{51}\text{V}$  の信号を用いた. 組成依存性は  $x=0.0$  から  $x=0.35$  までの9試料について室温で行い, 温度依存性は  $-50^\circ\text{C}$  と  $100^\circ\text{C}$  の2点で行った.

### 組成依存性

図10に  $x=0.0$  及び  $x=0.20$  の NMR 吸収の微分形の実測値を示す. 測定周波数は  $7.957\text{ MHz}$ , 図の横軸は磁場で, 原点は  $7.109\text{ kOe}$  の磁場である. 変調磁場は  $8.2\text{ Oe}$ , 磁場掃引速度は  $500\text{ Oe}/25\text{ 分}$  である. 両者の試料に見られる幅の狭いピークはプローブヘッドの構造材として使われている

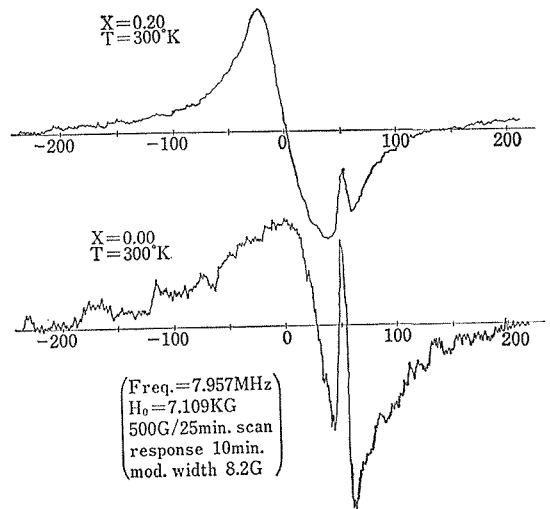


図10  $x=0.00$  及び  $0.20$  組成試料の NMR 吸収の微分形 (掃引幅:  $500\text{ Oe}$ , 変調磁場;  $8.2\text{ Oe}$ )

Al-Mg 合金の  $^{27}\text{Al}$  の信号である。  $x=0.0$  の試料は約 100 Oe という広い線幅のため SN 比は悪くなっている。 図11に  $x=0.0$  及び  $x=0.25$  の試料を 1 kOe の幅で掃引した微分形の実測値を示す。 変調磁場を 33 Oe にしているため SN 比が良くなっているが、幅の狭い  $^{27}\text{Al}$  のピークが隠されてしまっている。  $x=0.0$  では線幅が広く、SN 比がやや低いため分からないが、  $x=0.25$  の試料では観測している範囲内で四重極相互作用の一次摂動による側次線は見られない。 線形の対称性は  $x=0.0$  では比較的が良いが、  $x=0.25$  では悪くなっている。 図10の実測値を 3, 4 回平均し、  $^{27}\text{Al}$  の寄与を差引き、積分して求めた吸収線形の組成依存性の結果を図12に示す。 縦軸は強度で、

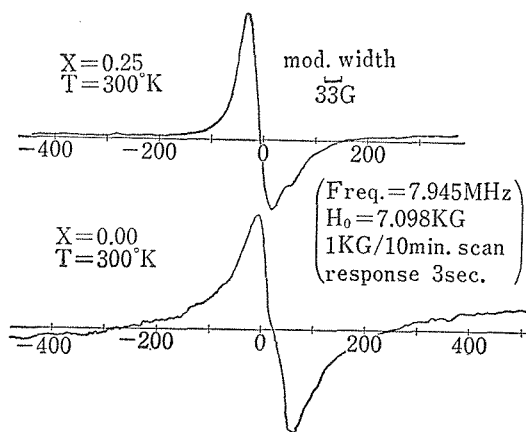


図 11  $x=0.00$  及び  $0.25$  組成試料の NMR 吸収の微分形 (掃引幅: 1kOe, 変調磁場: 33Oe)

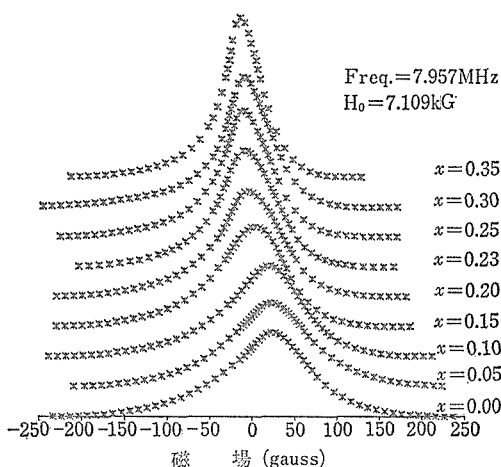


図 12 吸収線形の組成依存性

吸収線形の積分面積が 1 になるように規格化してある。 図から明らかのように  $x$  の増大と共に線幅は減少し、吸収の中心は低磁場側へ移行する。 この吸収線の半値幅 (FWHM), 及び吸収線形のピーク位置と重心位置から求めた NMR シフト ( $K_p$ : ピーク位置,  $K_g$ : 重心位置) の組成依存性をプロットしたのが図13である。

図 11, 12 から明らかのように特に  $x$  の大きい試料で吸収線形は非対称である。 非対称線形をもたらす因子として、 i)  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  のようないくつかの吸収線の重なり、 ii) 対称性が立方対称より低下することによる四重極相互作用の二次摂動、 iii) 同じ原因による異方的 NMR シフト、 が考えられる。 これらの因子の寄与を見積るため  $x=0.0, 0.10, 0.20$  の 3 試料について、 4 MHz の周波数での測定を行った。 図14に測定結果の吸収線形を表 4 に半値幅の結果を示す。 低磁場の吸収では  $^{27}\text{Al}$  の信号の分離が難しく、線幅の誤差はより大きくなっている。 高磁場測定の実験データがないため確定的なことはいえないが、線幅が低磁場で減少すること、そして図11の結果から  $x$  の小さい値を除いて四重極相互作用は非対称線幅の原因にはなっていないと思われる。

#### 温度依存性の測定

$x=0.30$  までの 8 試料について、  $-50^\circ\text{C}$  と  $100^\circ\text{C}$  で NMR の変化を調べた。 温度変化用の試料容

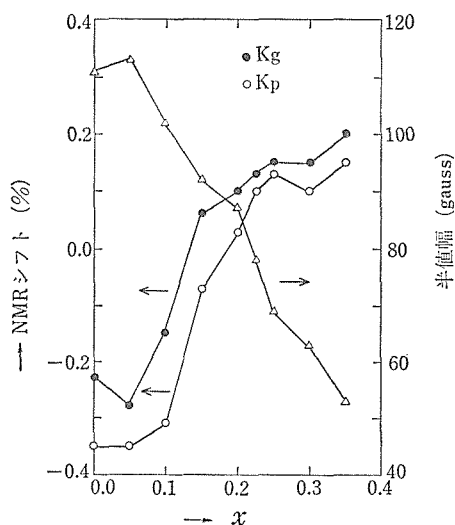


図 13 NMR シフト ( $K_p, K_g$ ) 及び半値幅 (FWHM) の組成依存性

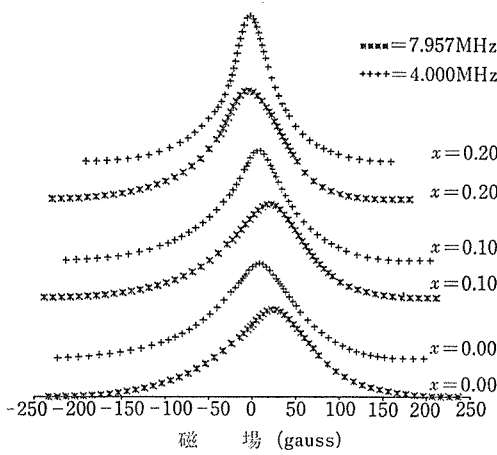


図 14 吸収線形の磁場依存性

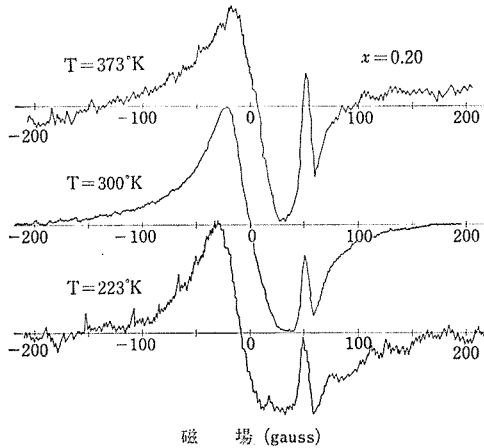


図 15  $x=0.20$  組成試料の NMR 吸収微分形の温度変化

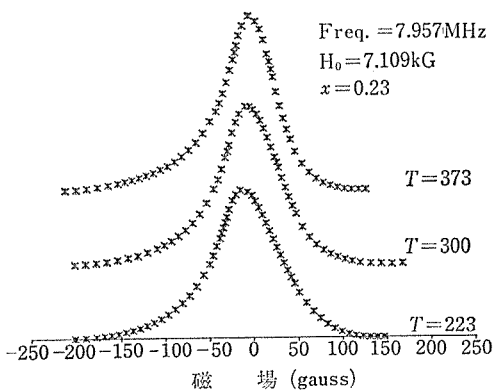


図 16  $x=0.225$  組成試料の吸収線形の温度変化

表 4 NMR シフト線幅の磁場依存性

$x$	$H_{ext}$ (KOe)	$H_g$ (KOe)	$K_g$ (%)	$H_p$ (KOe)	$K_p$ (%)	FWHM (Oe)
0.00	7.109	7.125	-0.23	7.134	-0.35	111
	3.574	3.581	-0.20	3.583	-0.25	100
0.10	7.109	7.120	-0.15	7.131	-0.31	102
	3.574	3.576	-0.06	3.583	-0.25	81
0.20	7.109	7.102	0.10	7.107	0.03	86
	3.574	3.573	0.03	3.574	0.00	56

積は室温用プローブの約 1/3 に減ること、また、低温で幅が広くなることのため、 $x=0.10$  以下の試料では SN 比が極めて悪くなり、信頼できる温度変化のデータはとれていない。図 15 に  $x=0.20$  試料の実測の微分形を、図 16 に  $x=0.225$  の積分した吸収線形を、そして図 17 に  $x=0.20, 0.225, 0.25$  の幅 (FWHM) 及びシフト ( $K_p, K_g$ ) の温度変化を示す。ただし、シフトの変化を求めるための参照信号としてはプローブヘッド中の  $^{27}Al$  の吸収を用いている。図 17 のいずれの試料も温度上昇と共に幅は減少し、NMR シフトは負の方向に変化している。SN 比が悪く、データの信頼性が低いが、 $x$  の小さい試料でも線幅は温度と共に減少する。信頼性は一層低くなるが、 $x=0.00 \sim 0.10$  の 3 試料の NMR シフトは温度共に正方向に変化し、帯磁率変化から期待される方向と合っている。 $x=0.15$  の NMR シフトは  $-50^\circ C$  から室温までは負方向に、室温から  $100^\circ C$  までは正方向にシフトする。

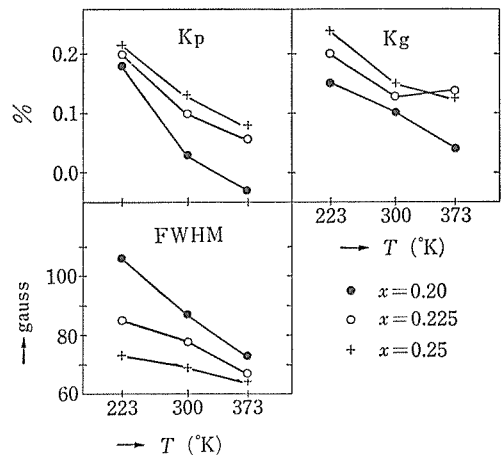


図 17  $x=0.20, 0.225, 0.25$  組成試料の NMR シフト ( $K_p, K_g$ ) 及び半値幅 (FWHM) の温度変化

表5 NMR シフトおよび線幅の温度依存性

$x$	T(°K)	NMR シフト		FWHM(Oe)
		Kg(%)	Kp(%)	
0.15	223	0.14	0.10	115
	300	0.06	-0.07	92
	373	0.15	-0.04	85
0.20	223	0.15	0.18	106
	300	0.10	0.03	87
	373	0.04	-0.03	73
0.225	223	0.20	0.20	85
	300	0.13	0.10	78
	373	0.14	0.06	67
0.25	223	0.24	0.21	73
	300	0.15	0.13	69
	373	0.13	0.08	65

## 四重極相互作用及び異方性 NMR シフト

4.3.1 で述べたように、 $\text{LaVO}_3$  は擬立方とはいえ  $\text{GdFeO}_3$  型構造をとり、 $\text{V}^{3+}$  イオンを囲む  $\text{O}^{2-}$  の八面体はかなり歪んでいることが考えられる。この歪みがどのくらいの四重極相互作用定数 ( $\nu_Q$ ) を与えるかを見積ってみた。 $\text{LaVO}_3$  の結晶構造解析がなされていないため、位置パラメーターとしては  $\text{LaVO}_3$  と同じく  $c/a \approx 1.0$ ,  $a \approx b$  なる格子定数をもつ低温相  $\text{KMnF}_3$  (95°K) のと  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})\text{O}_3$  のパラメーター<sup>25)</sup> を使った場合で計算した。更に  $\text{Sr}^{2+}$  が  $\text{La}^{3+}$  を置換したときに  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{V}^{4+}$  が電場勾配に与える寄与を、格子の歪みを伴わないと仮定して計算した。結果を表6に示す。表で i) は立方ペロブスカイトで原点 (0, 0, 0) に  $\text{V}^{3+}$ , 第2隣接の8個の  $\text{La}^{3+}$  のう

表6 四重極相互作用定数の計算値

	eqQ (MHz)			$\eta$
	V <sub>zz</sub>	V <sub>yy</sub>	V <sub>xx</sub>	
i)	-0.057	0.048	0.009	0.68
ii)-a	-1.51	1.26	0.24	0.68
-b	-1.40	1.14	0.26	0.63
iii)	-1.25	1.24	0.01	0.98
iv)-a	-3.74	2.93	0.82	0.56
-b	-3.95	3.24	0.73	0.63
v)	-3.98	3.35	0.63	0.68

ち  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  位置の  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  に置換し、電荷補償の  $\text{V}^{4+}$  を (1, 0, 0) に置いたときの電場

勾配を、ii) は  $\text{KMnF}_3$  の位置パラメーターを使ったときの八面体の歪みから生ずる電場勾配で、a) は最隣接酸素のみの寄与、b) は第4隣接までの合計である。iii) は ii) の場合に i) と同様な位置に  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  を置いたときの第4隣接までの合計、iv), v) は  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})\text{O}_3$  の位置パラメーターを使った場合で、内容は ii), iii) の場合と同じである。表から、電場勾配の  $r^{-3}$  依存性のため、 $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  は電場勾配にあまり効かず、最隣接酸素イオンの八面体からの歪みが大きく効いていることが分かる。

しかし、ii) の結果の  $\nu_Q = 1.5\text{MHz}$ , iv) の結果の  $\nu_Q = 4.0\text{MHz}$  は、実測の NMR 線幅が四重極相互作用の二次摂動によって決められると仮定して見積もられる  $\nu_Q = 0.6\text{MHz}$  に比べて大きすぎる。しかも線幅の磁場依存性の実験結果は実測の  $\nu_Q$  が  $0.6\text{MHz}$  より小さいことを示している。このことは、a)  $\text{LaVO}_3$  の酸素の八面体の歪みが  $\text{KMnF}_3$  の場合より小さく、 $\text{V}^{3+}$  イオンの周囲の対称性がより Oh 対称性に近くなっているか、b) 反遮蔽因子が小さく、また、非対称配位子場及び3d価電子が作る非対称場に対する伝導電子の遮蔽効果が強く効いていることを意味する。しかし  $\text{LaVO}_3$  の場合、非対称配位子場を遮蔽できるほどの伝導電子の存在は考えられず、 $\text{V}^{3+}$  で1程度に小さい反遮蔽因子も考えにくいことから、実測の大きくない  $\nu_Q$  は a) の理由によるものと考えられる。低温相  $\text{KMnF}_3$  の  $\text{MnF}_6^{4-}$  八面体の歪みはもともと大きくないので  $\text{LaVO}_3$  の立方対称性からのズレはかなり小さいものと思われる。もしこの歪みがヤーンテラー効果によるものとするれば歪みの小ささは当然と思われる。

表4に見られるように線幅の磁場による減少率が  $x$  の増大につれて大きくなること、図11の  $x = 0.25$  の試料で四重極相互作用一次摂動による側次線が見られないこと ( $x = 0.20$  の場合も同様側次線は観測されていない。) などから  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  の四重極相互作用は  $x$  の増加と共に減少するものと思われる。これは、 $x$  の増加と共に格子定数  $a, b$  にわずかながら差が出てくることから、Vイオンの周囲の対称性が良くなっていくことを期待しにくく、むしろ伝導度が良くなることによる強い遮蔽効果のためと考えた方がよいと思われる。

立方対称より対称性が低下した場合、異方性 NMR シフトが生じ、線形の非対称性、線幅の広がり、等方的 NMR シフトよりの重心の見かけのシフトを引き起こす<sup>26)</sup>。金属相 VO<sub>2</sub> の場合、四重極相互作用は伝導電子による遮蔽効果によって消えるが、異方的 NMR シフトは大きく、非対称線形の原因になっている<sup>10)</sup>。表 4 に示した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> の線幅の磁場依存性が異方性 NMR シフトのみによるとすると、 $x=0.20$  で約 30 Oe という線幅の変化は、この試料で異方性 NMR シフトが VO<sub>2</sub> 金属相ほどではないが、結構大きいことを示している。

### 考察

反磁性項及び 4s 電子の寄与を V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に小さいとして無視すれば<sup>7)</sup>、帯磁率  $\chi$  及び NMR シフト  $K$  は次式で与えられる。

$$\chi(T) = \chi_d(T) + \chi_{orb}$$

$$K(T) = K_d(T) + K_{orb}$$

ここで  $\chi_d(T)$  は 3d 電子のスピン常磁性項、 $\chi_{orb}$  は Van Vleck の軌道磁気モーメント項、 $K_d(T)$  は内殻分極項で、 $\chi_d(T)$  と

$$K_d(T) = (H_{spin}^{hf}/N\beta)\chi_d(T)$$

の関係がある。 $H_{spin}^{hf}$  は 3d 電子が内殻 s 電子を分極して核の位置につくる超微細相互作用磁場、 $\beta$  はボーア磁子、 $N$  はアボガド数である。軌道磁気モーメント項  $K_{orb}$  は  $\chi_{orb}$  と、

$$K_{orb} = (2\langle r^{-3} \rangle / N)\chi_{orb}$$

の関係で結ばれ、一般には温度に依存しない。

このようなシフトと  $\chi$  との関係を見るために図

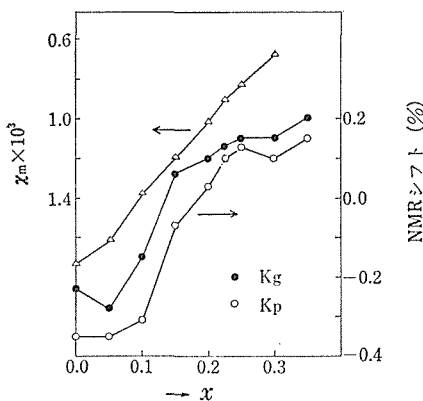


図 18 帯磁率及び NMR シフトの組成依存性

18に  $\chi$  の室温での組成依存性の測定結果を  $K$  の組成依存性の結果と共にプロットした。この変化傾向を温度変化と同様に考えて、 $\chi_{orb}$ 、 $\langle r^{-3} \rangle$ 、 $H_{spin}^{hf}$  が組成によらず一定で  $\chi_d$  のみが変化するとして説明することができる。しかし、 $K$  及び  $\chi$  の組成による ( $x=0.10$  と  $0.20$  との間での) 変化量  $\Delta K$  と  $\Delta\chi$  から

$$H_{spin}^{hf} = N\beta\Delta K/\Delta\chi$$

の関係で  $H_d^{hf}$  を求めると約 40k Oe ( $\chi_{orb}$  の組成依存性を入れるもっと小さくなる。) となり、表 8 に見られるように普通考えられ得る値の半分以下の値になる。このことは組成と共に  $H_{spin}^{hf}$ 、 $\langle r^{-3} \rangle$  が変化していることを示している。

一方、図13に見られるように線幅は  $x$  の増加と共に大きく減少する。前節に述べたように線幅には本来の  $T_2$  の幅以外に、異方性 NMR シフトによる幅や、 $V^{3+}$  と  $V^{4+}$  との吸収線が分離していればそれによる見かけの線幅の広がりがある。仮に表 4 の線幅の磁場依存性の結果が異方性 NMR シフトのみによるとすれば、この結果は異方性 NMR シフトが  $x$  と共に大きくなることを示し、これは半導体  $M_1$  相で  $x$  と共に対称性が低下するという格子定数の測定結果からの予測と傾向は一致している(線幅への寄与が大きくなっていくことを示す。それにもかかわらず線幅が減少していることは異方性 NMR シフトが作る線形にコンポリュートされる線幅が大きく減少していることを意味する。これは 3d 電子が  $x$  の増加と共に非局在化の傾向を進め、V-V 間の交換相互作用が強くなることを示している。このことは、 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$  の分離した吸収線の仮定でも同様である(後述)。前述の  $H_{spin}^{hf}$ 、 $\langle r^{-3} \rangle$  の変化はこの非局在化の過程に対応して現われるものと考えられる。

Goodenough がいうように<sup>6)</sup>、LaVO<sub>3</sub> が  $b_x < b_c$  で局在した 3d 準位をもつと考えると、3d 電子の非局在化を担うものとして、(1) 3d 動径波動函数自身の広がり、(2) 共有結合性の増加、(3) 4s 軌道の混り等が考えられる。(3) の 4s の混りは  $H_{spin}^{hf}$  に正の寄与をし、NMR シフトの正方向への変化を説明するが、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で NMR への 4s の寄与は無視できること<sup>7)、27)</sup>、 $V^{4+}$  への 4s の混りは更に小さいと考えられることなどから否定して良いと考えられる。(1)の可能性も、自由な  $V^{4+}$  イオンの



動径は  $V^{3+}$  より小さく,  $La_{1-x}Sr_xVO_3$  系で  $x$  の増加と共に動径が広がることは考えにくいことから否定して良いと思われる。

$V_2O_3$  の場合, ドープした  $^{27}Al$  の NMR<sup>7)</sup>,  $^{17}O$  の NMR<sup>8)</sup> の結果から  $f_x \sim 14\%$  と非常に大きい共有結合性をもつことが知られている。  $LaVO_3$  も  $V_2O_3$  と同程度の共有結合性をもつことが考えられ, また, 序で述べたように, より塩基的な  $Sr^{2+}$  の導入が平均として V-O 結合の共有結合性を強めることが考えられる。したがって 3d 軌道の非局在化の主な原因として ii) の共有結合性を考えるのが最も適当だと思われる。

共有結合性の増加は  $\langle r^{-3} \rangle$  を小さくし,  $H_{spin}^M$  も変化させる。高温絶縁体相  $V_2O_3$  では大きい共有結合性のため表7に示しているように  $\langle r^{-3} \rangle$  が減少する。しかし同時に  $H_{orb}^M$  の絶対値がより大きく減少するために, 金属相と  $\chi$  はほぼ同じでありながら NMR シフトは正方向へシフトする。これと同様なことが  $La_{1-x}Sr_xVO_3$  の組成変化の際に起きているのではないかと思われる。

表7 バナジウム酸化物の NMR のまとめ

i) $V_2O_3$	
a) 金属相 <sup>13)</sup>	
$H_{spin}^{hf}$	$= -120 \text{ KOe}/\mu_B$
$H_{orb}^{hf}$	$= 2\beta\langle r^{-3} \rangle = 395 \text{ KOe}/\mu_B$
$\chi_{orb}$	$= 2.1 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$
$K_{orb}$	$= 1.23\%$
$K$	$= -0.61\% (175^\circ\text{K}) \sim -0.34\% (300^\circ\text{K})$
b) 高温絶縁体相	
$H_{spin}^{hf}$	$\sim -100 \text{ KOe}/\mu_B^{7)}$
	$= -82 \text{ KOe}/\mu_B^{15)}$
$\langle r^{-3} \rangle$	$= 2.8 \text{ a. u.}^{8)}$
$K$	$= 0.11\% (600^\circ\text{K}) \sim 0.21\% (800^\circ\text{K})^7)$
c) $Al_2O_3$ $V^{3+}$ $^{31}V$	
$H_{spin}^{hf}$	$= -133 \text{ KOe}/\mu_B$
ii) $VO_2$	
a) 金属相	
$H_{spin}^{hf}$	$= -85 \text{ KOe}/\mu_B^{12)}$
$K$	$= -0.38\% (100^\circ\text{C})^{10)}$ (異方的 NMR シフト)
$K_{orb}$	$= 0.28\%^{12)}$
b) 単斜晶系 $M_I$ 相 (絶縁体) <sup>12)</sup>	
$K_{iso}$	$= 0.28\%$ (異方的 NMR シフト)
$\nu_Q$	$= 490 \text{ KHz}$
$\eta$	$= 0.49$
c) 単斜晶系 $M_{II}$ 相 <sup>12)</sup>	
(局在し, 対を作っていない $V^{4+}$ )	

$$K = -0.13\%$$

$$FWHM \sim 70\text{Oe}$$

図17が示すように NMR シフトは温度と共に負の方向に変化する。  $x=0.225, 0.25$  の2試料は, 図1によれば  $-50^\circ\text{C}$  では擬正方晶系  $M_I$  相, 室温以上では菱面体晶  $R$  相にある。しかし, 図4, 図7に示されているように帯磁率はこの測定温度範囲で変化せず, 伝導度もほとんど変化していない。 Dougier 等の結果も同じで,  $M_I \leftrightarrow R$  相転移点で帯磁率, 伝導度ともに何の変化も示していない。高温の帯磁率も  $100^\circ\text{C}$  までは温度変化をしていない<sup>2)</sup>。  $x=0.20$  の試料では帯磁率は Curie-Weiss 的温度変化を少し示すが, NMR シフトの変化は帯磁率から予測されるのと逆の変化を示している。また, 線幅はすべての試料で温度とともに減少している。

これらの変化に対する説明は現在のデータからでは困難であるが, 一つの可能性として, 異方性 NMR シフトがこれらの試料の線幅に大きく効いているとすれば, その温度変化に説明を求めることができる。異方性 NMR シフトに負値を仮定する。もし温度と共に結晶の対称性が良くなれば異方性 NMR シフトは小さくなり, 線幅は狭くなり, 同時に見かけのシフトが小さくなるため NMR シフトの負方向への変化が帯磁率の変化を伴わず起こり得る。しかし, この推定の裏づけのためには今後, X線等による対称性の温度変化の測定, NMR の高磁場での測定と線形解析による異方性 NMR シフトの値の決定等が必要とされる。

もう一つの可能性としては, 線幅の温度変化を  $V^{3+}$  と  $V^{4+}$  の吸収線が一種の運動の先鋭化によって平均化される過程と見る考え方である。金属相  $V_4O_7, V_7O_{13}$  でも同様の挙動が報告されている<sup>27)</sup>。  $T_1$  をドープした半導体相  $VO_2$  の結果,  $200^\circ\text{K}$  付近でこの平均化が行われているという報告がある<sup>28)</sup>。しかし,  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  の  $^{55}Mn$  の NMR では  $4.2^\circ\text{K}$  の低温で  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  との平均化が終了するとの結果もあり<sup>29)</sup>,  $La_{1-x}Sr_xVO_3$  系の場合,  $V_4O_7$  の例が適用されるべきか,  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  の例によるべきか現在のところ結論を出していない。

以上, NMR を主測定手段としてこの試料の半導体金属転移機構を追求してきたが, 電子相関が極めて強い系での伝導現象という問題の難かしさとデータ不足のため, 現在のところ, 有効な知見はあまり得られてない. 今後この転移機構のより一層の究明のためには, より高磁場での NMR の測定, 時間積分法等で  $x$  の小さい値でより信頼性の高い NMR の温度依存性を測定すること, 測定温度点をより多くとり, 温度幅を広げること, 金属相での緩和の測定,  $\text{SrVO}_3$  の NMR, 低温の ESR の測定等多くの仕事が残されている.

## 参 考 文 献

- 1) P. Dougier et A. Casarot: J. Solid State Chem. 2 396 (1970)
- 2) P. Dougier et P. Hagenmuller: J. Solid State chem. 15 158 (1975)
- 3) N. Mott: Metal-Insulator Transitions (Taylor & Francis, 1974)
- 4) M. Sayer, R. Chen, R. Fletcher and A. Mansigh: J. Phys. C; Solid State Phys, 8 20 59 (1975)
- 5) J. B. Webb and M. Sayer: J. Phys. C; Solid State Phys 9 4151 (1976)
- 6) J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry (Pergamon, 1972) Vol. 5, p. 145.
- 7) A. C. Gossard, A. Menth, W. W. Warren, Jr and J. P. Remeika: Phys. Rev. B3 3993 (1971)
- 8) A. C. Gossard and J. P. Remeika: Solid State Commun. 15 609. (1974)
- 9) P. Dougeir, J. C. C. Fan et J. B. Goodenough: J. Solid State Chem. 14 247 (1975)
- 10) J. Umeda, H. Kusumoto, K. Narita and E. Yamada: J. Chem. Phys. 42 1458 (1965)
- 11) J. Umeda, S. Ashida, H. Kusumoto and K. Narita J. Phys. Soc. Japan 21 1461 (1966)
- 12) J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Derniers, A. Gossard, G. Villeneuve and P. Hagenmuller: Phys. Rev. B10 1801 (1974)
- 13) E. D. Jones; Phys. Rev. 137 A 978 (1966).
- 14) A. C. Gossard, D. B. McWhan and J. P. Remeika: Phys. Rev. B2 3762 (1970)
- 15) M. Mizoguchi and S. Iida: J. Phys. Soc. Japan 35 302 (1973)
- 16) A. L. Kerlin, H. Nagasawa and D. Jerome: Solid State Commun 13 1125 (1973)
- 17) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta Cryst A32 751 (1976)
- 18) M. Kestigan, J. G. Dickinson and R. Ward: J. Amer. Chem. Soc. 79 5598 (1957)
- 19) B. C. Tofield and W. R. Scott: J. Solid State Chem 10 183 (1974)
- 20) D. B. Rogers, A. Ferreti, D. H. Ridgley, R. J. Arnott and J. B. Goodenough: J. appl. Phys. 37 1431 (1966)
- 21) P. Dougier et P. Hagenmuller: J. Solid State Chem. 11 177 (1974)
- 22) N. F. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non Crystalline Materials (Clarendon Press, 1971)
- 23) M. H. Cohen and J. Jortner: Phys. Rev. Lett. 30 699 (1973)
- 24) T. Sakai, G. Adachi, J. Shiokawa and T. Shinike: Mat. Res. Bull, 11 1295 (1976)
- 25) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures (Interscience Publishers) Vol. 2
- 26) A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon Press, 1961)
- 27) A. C. Gossard, J. P. Remeika, T. M. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi: Phys. Rev, B9 1230 (1974)
- 28) T. Goto, K. Nishimura S. Kabashiba and T. Kawakubo: J. Phys. Soc Japan 30 1654 (1971)
- 29) G. Matsumoto: J. Phys. Soc. Japan 29 615 (1970)

## 4. $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3+y}$ の磁性研究

### 4.1 序 論

$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3+y}$  は興味ある振舞いを示す典型的な磁性酸化物としてよく知られている。Jonker と Van Santen (1950) の論文<sup>1)</sup>以来20報に近い論文が書かれ、一步一步と実験的、理論的研究が進められている。しかしながら、この物質についての全体的な描写が明らかにはなっていない。た理論の歴史的な流れを表1に示した。実験的な関連し研究としては結晶構造決定<sup>10~14)</sup>、磁気測定<sup>11)</sup>、<sup>12)</sup>、<sup>14)</sup>、<sup>15)</sup>、それに電気的測定<sup>16)</sup>、<sup>17)</sup>が報告されている。

これまでの論文では、結晶構造は粉末X線回折装置、粉末中性子回折装置を用いて調べられた。その結果は、 $\text{Mn}^{4+}$ <sup>10~13)</sup>の量や $\text{Ca}^{14)}$ の量を用いてまとめられた。それらのデータの間にはかなりのくい違いが認められる。Wollan 等<sup>11)</sup>は約25%以上の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンが含まれると、結晶格子が正方格子から立方格子になると述べている。Jonker<sup>12)</sup>は約16%以上の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンがあると単斜晶系から立方格子へ、Iserentant 等<sup>13)</sup>は約18%以上の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンで正方晶系から立方晶系へ、Matsumoto<sup>14)</sup>は約5%以上の Ca イオンがペロブスカイト型構造のAサイトに含まれると、単斜晶系から斜方晶系へ、又約14%以上の Ca イオンがあると斜方晶系から立方晶系になると述べている。 $\text{Mn}^{4+}$  イオンの量が増加すると体積が減少するという点ではすべての論文の結果は一致している。

これらのデータのくい違いは、1つのパラメータすなわち  $\text{Mn}^{4+}$  の量で整理した無理に起因していると思われるので、今回はCaの量と酸素不足の量の二つを注目すべきパラメータとして選んだ。

磁氣的、電気的性質も  $\text{Mn}^{4+}$  イオンの量<sup>11)</sup>、<sup>12)</sup>や Ca イオンの量<sup>14)</sup>、<sup>17)</sup>で整理されてきた。 $\text{LaMnO}_3$  は層状型 (A-型) 反強磁性体<sup>11)</sup>として知られている。そしてストイキオメトリックな  $\text{LaMnO}_3$ <sup>18)</sup> は、その固有の性質の一つとして、キャント角が0.4度ぐらいの弱フェロ磁性であることが知られ

表1 関連した理論の歴史的流れ

C. Zener (1951)	二重交換相互作用の機構を提案 <sup>2)</sup> 。
P. W. Anderson and H. Hasegawa (1955)	二重交換相互作用を定式化 <sup>3)</sup> 。
P. G. de Gennes (1960)	二重交換相互作用を $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ に応用した理論自発磁気モーメントが生じる。高磁場で磁化の飽和がない、中性子回折で強磁性と反強磁性の線が同時に見られる、スピン波のスペクトル2つつの強磁性のブランチが見られる。磁気相図 <sup>4)</sup> 。
K. Kubo, N. Ohata (1972)	二重交換相互作用、低温での電気抵抗がスピン波近似で温度の9/2乗に比例する。磁化-温度曲線、磁気抵抗 <sup>5)</sup> 。
K. Kubo (1972)	二重交換相互作用、ホルのグリーン関数。磁化の関数としての状態密度の幅、バンド幅とホルの数の関数としての磁気転移点 <sup>6)</sup> 。
N. Ohata (1973)	二重交換相互作用、体心立方格子と単純立法格子のときのスピン波の励起に関して最大全スピンは強磁性のときは安定で、面心立方格子のときはそれは強磁性のときは基底状態ではない <sup>7)</sup> 。
M. Umehara, T. Kasuya (1976)	UK相互作用、磁気相図、磁化-温度曲線、垂直磁化率-温度-キャリア数との関係 <sup>8)</sup> 。
M. Cieplak (私信)	二重交換相互作用の有効サイト・スピン相互作用のハミルトニアンを $S_i \cdot S_j$ の巾級数で定式化、その最大巾はサイト・スピンの値によって決められる。磁気相図は de Gennes によって提案された大きなスピンのバンド理論の予言と全く異なる。T=0Kで平均場近似理論を用いてキャリアの臨界濃度の計算、磁場がかかったときのスピン・コンフィギュレーション、このモデルに対するスピン波理論 <sup>9)</sup>

ている。また  $\text{CaMnO}_3$  は G-型の反強磁性体<sup>11)</sup>である。この2者の固溶体の中間領域で、電気伝導率の増大と共に強磁性が現われてくる<sup>1)</sup>。

Jonker と Van Santen<sup>1)</sup> (1950) は  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  が  $x=0.3$  ぐらいのとき強磁性を示すことを見いだした。またキューリー一点が約280K 以下で

あること、飽和磁気モーメントのデータを報告しその磁性が弱い  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$  相互作用と負の  $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$  の相互作用, それに強い正の  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  交換相互作用の結果であると考え、間接交換相互作用として、酸化物における正の交換相互作用の初めての明確な例であると述べた。これは Zener<sup>2)</sup> の二重交換相互作用の考えが出されるきっかけとなった。

この物質の中性子回折実験は Wollan と Koehler<sup>11)</sup> (1955) によって行われた。その結果 9 ~ 20% の 4 価の Mn を含んだ試料について、反強磁性と強磁性のピークが同時に観測されたが、X 線で調べてみると、これらの試料は単一の結晶学的相であった。散乱ベクトルに平行に磁場をかけたときの強磁性のピークと反強磁性のピークの強度変化から判定して、空間的な強磁性(図 1 の(b))の領域あるいはドメインと A 型の反強磁性(図 1 の(a))の領域あるいはドメインとのインコヒーレントな混合モデルが仮説として好ましいと述べた。

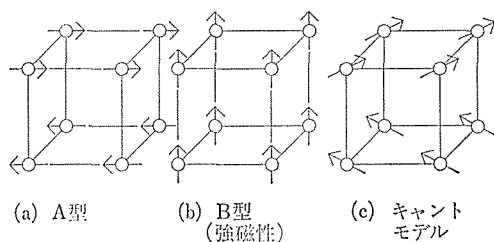


図1 磁気構造, 丸印は Mn イオン矢印は磁気モーメントの向きを示す。(a)はA型の反強磁性, (b)は強磁性, (c)はキャント・モデルの場合。

Matsumoto<sup>14)</sup>は Ca イオンの量が約0.18より少ないときは  $\text{Mn}^{3+}$  イオンと  $\text{Mn}^{4+}$  イオンの関連した  $\text{Mn}^{55}$  の NMR の二つのピークが観測され, Ca イオンが0.2以上のときは  $\text{Mn}^{3+}$  イオンと  $\text{Mn}^{4+}$  イオンのモーシヨナル・ナローイングが起こって, ただ一つのピークが観測されることを報告し, 磁化, キュリー点, ネール点, 常磁性キュリー温度, 多結晶体の円板と球のトルク曲線を測定した。また Wallan 等の中性子回折のデータからキャンティング・モデルに従ってキャント角を図示した。Ca イオンの量が0.1より少ないときは, 反強磁性の結晶の中にお互に相互作用していない強磁性の領

域があり, Ca イオンの量が0.1を越えるときは, 強磁性の領域がお互いに相互作用を及ぼし始め, 強磁性相互作用が結晶全体を支配するようになると述べている。

Matsumoto<sup>18)</sup>は温度の関数として  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  の電気抵抗を測定した。

今までに行われてきた実験は, 大部分は酸素不足については無視しているが,  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3+y}$  の  $y$  の値を0に近づける努力をして  $x$  の値を変えた実験も少しある。しかし今回の酸素分圧を制御して測定する熱天秤<sup>20)</sup>を用いた実験によると15 23K以上の温度では金属イオンの昇華が認められることが分かったので, 今までの論文の焼成温度は高すぎたと思われる。

今までに, この物質の磁性への酸素不足の影響を調べた報告はなかった。この研究の目的は液体ヘリウム温度から室温までの温度範囲の磁性と室温での格子定数を  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  と  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  の混合ガスを用い酸素分圧を制御して作成した試料について描写し, その強磁性発生の機構を調べることである。ここで酸素不足のパラメータ  $y$  の磁性への影響は大きなものであることが分かった。すなわち化学式当りの飽和磁気モーメントが18Kで  $3.5 \mu_B$  の強磁性体が化学式当りの飽和磁気モーメントが18Kで  $0.02 \mu_B$  以下の非常に小さな値のフェリ磁性体に変化することが分かった。ここで  $\mu_B$  はボーア磁子であり, その値は  $9.2732 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$  である。

温度- $y$  (酸素不足のパラメータ) 平面での磁気相図は温度- $x$  (Ca の量のパラメータ) 平面のそれと定性的には似ているが, 形式的な中性条件を適用すると

$$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x^{2+}) \text{Mn}_{1+z}^{3+}\text{Mn}_{z/2}^{4+}\text{O}_{3+y}, \quad z=2y+x$$

$y=0$ のときは  $z=x$  となる。また  $x=0.2$  のときは  $z=2y+0.2$  となる。ここで今までの実験の  $x$  と今回の実験の  $y$  の効果を比べるのに  $\text{Mn}^{4+}$  の量が等しいときに, 第零近似として, 同じ磁性を示すものと今までの理論から予想していたが, 実験結果は,  $y$  の値を約1/4に押し縮めれば両者はかなり良い一致を示すことを明らかにした。すなわち予想とは定量的にはかなり大きくない違いを示した。

このことは格子定数に対する今までの実験の  $x$

と今回の実験の  $y$  の効果を見てみても同様であることは注目に値する。

## 4.2 実験方法と結果

### 4.2.1 酸素分圧を制御した熱天秤

所定の酸素分圧 ( $10^{-1}$ – $10^{-19}$ MPa) を得るのに  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  の混合ガスを用いた。ここで圧力の単位は SI 単位の Pa を使用する (MPa =  $10^6 \text{N/m}^2 = 9.869233 \text{ atm}$ )。混合ガスを一定の混合比にするのに水柱の圧力と毛細管を用い、毛細管の両側の圧力差をフタル酸  $n$ -ブチルを入れた U 字管で読む、水柱の高さを水溜を上下して変え、また毛細管を交換して各々の気体の流量を所定の値にする。混合された気体は三方コックを通して電気炉へ導入される。三方コックは流量検定のときに片方のガスを止める役目をする。これはガスの流量が少ないとき、検定しない方のガスが水に溶けることによる誤差をなくす。石けん膜の移動する速さをストップウォッチで測定する流量測定は実験ごとに行う。

温度と U 字管の液柱差の酸素分圧に及ぼす誤差について例として 1523K,  $\text{CO}_2$  は No. 8 毛細管、 $\text{H}_2$  は No. 11 毛細管を用いて  $-\log p_{\text{O}_2}(\text{MPa}) = 11.99$  を実現する場合について述べる。この場合は  $\text{H}_2$  の液柱差が 1 mm ずれると  $-\log p_{\text{O}_2}(\text{MPa}) \approx 0.003$ ,  $\text{CO}_2$  の液柱差が 1 mm ずれると  $-\log p_{\text{O}_2}(\text{MPa}) \approx 0.01$  ずれることになる。また混合比が同じでも温度によって  $p_{\text{O}_2}$  は変わるが、その大きさは 1 K 温度があがると  $-\log(\text{MPa}) \approx 0.01$  だけ小さくなる。すなわち酸化側にずれる。

天秤は 0.1mg の読み取り感度のポインターの 7 A 型の下部をはずしたものを使用した。天秤の台のフレームはダブルナット方式のボルトの先端をとがらし、真ちゅう製の円板の上に円錐状のくぼみをつけて安定させる。天秤のクランプをはずしたときの下りは数 mm 程度と小さいので温度の変化はない。天秤で重さを測るときは、三方コックで一時的にガスの流れを電気炉に入れずに逃してやり、ガスの流れによる天秤の誤差をなくす。

水素の発火点は 858K で爆発限界の下限は 4.0 %、上限は 75% であることに注意し、また炉中で一酸化炭素が発生することにも注意する。

1523K では

$$p_{\text{CO}}(\text{MPa}) = 0.1013 \sqrt{2.662} [- (9.869 p_{\text{CO}_2}(\text{MPa}) - 1/2)^2 + 1/4]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

となる。すなわち始めの  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}_2$  の量が等しいとき発生する  $p_{\text{CO}}$  は最大で 0.08266MPa になる。これは大きな値であるが、炉から出るまでに冷えて大部分  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  に戻るから実際に炉から出てくる  $\text{CO}$  はこれより少ない。

白金炉は 3 ゾーンのうち上と中のゾーンにアルミナ管に 0.5 $\phi$  のニクロム線を巻いた外部抵抗をつなぎ、炉内の温度分布をコントロールできるようになっている。あまり均温帯を広げると端の温度勾配が急になり炉心管やヒータに無理がかかる。温度コントロールは大倉のオン・オフ式コントローラ EC-51/2B を用い、オフ時にはオン時の 75% 程度の電流を電気炉に流すようにした。炉のコントロール用熱電対、試料の位置の測温用熱電対は白金・白金ロジウム (13%) を用い、携帯用のポテンショメータで測定した。測温用の熱電対は 23g の金を用い、その凝固点 (1337.58K) で検定した。IPTS-68 の金の凝固点の値は IPTS-48 の値より 1.43K だけ高くなった。IPTS-68 (1968年国際実用温度目盛) によると、検定するときには金属の融点より数 K 高い様な温度に加熱し、それからゆっくり冷やさなければならない。また 1 回の凝固で少なくとも 5 分間にわたり一定に留まらねばならないとなっているので、それに従った。検定の結果、誤差は新品の熱電対で金点で 3.2K 低めで、2 年間ぐらい使用したものでは 6.6K 低めになっていた。

安定化ジルコニア電池による酸素分圧の測定を行った。隔壁として、西独のデグサ社の安定化ジルコニア ZR23( $\text{ZrO}_2$ ) (95%)、電極として白金ペースト、白金はく、白金線を用いた。このジルコニアをまず真空ポンプで内部を真空にしてリークテストを行い、もれのないことを確認した。拡散ポンプで約 20 分間引いて  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  になった。細いガラス管で白金ペーストを吸いあげ、ガラス管の外側を拭いて安定化ジルコニア管に入れ、白金ペーストを吹き出して電極とする。白金ペーストは 1100K で焼きつける。このジルコニア管の外側にダイヤモンドカッターで溝をつけて、そこにも白金ペーストをつけて電極とする。溝は外側の白金ロジウム (13%) 線を巻くためのものである。ゴ

ム管から酸素ガスを導入して4穴のアルミナ絶縁管の穴を通して、内側の電極のそばまで酸素ガスを導く。酸素はゴム栓の穴から外へ逃がしてやる熱起電力が室温付近で銅-白金(+)が $5.5 \times 10^{-3}$  mV/K, 銅-白金ロジウム(13%)は $0.0 \times 10^{-3}$  mV/Kと後者の方が小さいので、安定化ジルコニアの外側のリード線は白金ロジウム(13%)の方が良い。ゆえに、それを使用した。安定化ジルコニアは熱ショックに弱いので炉への出し入れは、ゆっくり(例えば5 mm/5分間)と行った。ジルコニア電池の内側に流す標準ガス(酸素ガス)の流量と起電力との関係を測定し、 $3 \text{ cm}^3/\text{s}$  ぐらい流すと起電力が一定なることを確かめてから使用した。 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}_2$  の流量比が1から大きくずれたときは、流量計から求めた  $r = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2}$  が不正確になるので、この領域ではこの電池は有効であり、また温度が低かったり、炉の均温部が短かすぎたり、ガスの流量が適当でないため、混合ガスが熱平衡に達していない可能性があるときは、計算値から実際の酸素分圧はずれてくるのでこの電池は有効となる。図2に1473Kでの計算値と実測値との差を示す。

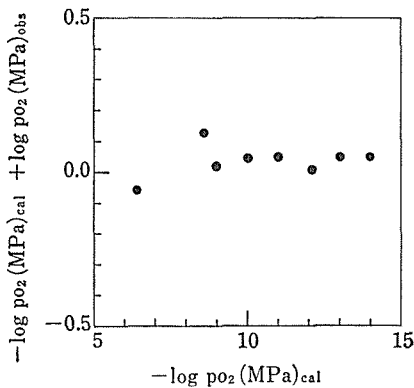


図2 酸素分圧の計算値-計算値と実測値との差の関係、温度は1473Kである。

#### 4.2.2 試料作製

出発原料は安定なもので組成が定まっているものが好ましいので、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を使用した。 $\text{MnO}_2$  を1372~1803K, 空气中で熱すると組成が極めて整数値に近い  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が得られる<sup>21)</sup>。これらをメノウバチに入れ、アセトンと共に数時間よく混ぜる。それをふた付のルツボに入れ

て ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  でガスが出る)、飛び散らないようにして1300K 付近でペロブスカイト型の化合物にする。この後再び混合して383K ぐらいで乾燥させ容器に密閉しておく、以上が前処理である。

次に酸素分圧、温度、酸素不足のパラメータ  $y$  の値との関係を求めるには、アルミナルツボ(外径23φ, 高さ21mm, 日本化学陶業のSSA-H)を特注して用いた。試料の量は1473K, 空气中で2.4427g であった。例えば  $-\log p_{\text{O}_2}(\text{MPa}) = 1.97$ , 1473K にすると24時間後は平衡状態に達し金属イオンの昇華も起こらないことが熱天秤でわかる。この試料では1523K 以上では金属イオン(おそらくMn イオン)の昇華が生じていることが熱天秤でわかった。1473K では24時間たつと重さが一定になり10日間保持しても重さは誤差の範囲で変わらなかった。石けん膜を用いた流量測定は毎回行う必要がある。熱天秤は  $y$  の値の相対値を小数点以下2桁程度の精度で決めることができるが、絶対値を決めるものではないので基準点が必要となる。還元すると  $\text{La}_2\text{O}_3$  等に分解するのでそれを利用した。この試料は  $-\log p_{\text{O}_2}(\text{MPa}) = 12.56$  で分解するが、 $\text{MnO}$  はこの温度、酸素分圧下では  $\text{O}/\text{Mn}$  の値が1に極めて近い<sup>22)</sup> ことを利用して、 $y$  の値の絶対値を決定した。図3に1473K での酸素分圧と  $y$  の値との関係を示す。

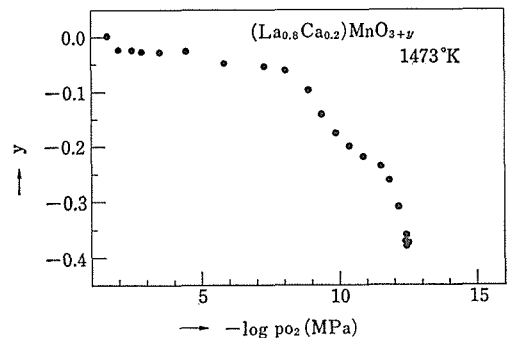


図3 1473K での酸素分圧と  $y$  との関係。

$y$  の値は温度と酸素分圧に依存するが、1473K 空气中で得られたものの  $y$  の値は0に極めて近いことがこの図より分かる。また酸素分圧の低いところでは約10%の酸素イオンの減少があることが分かる。そのときMnのまわりの最近接酸素の数

は6個であるから、最近接酸素のうち0.6個が不足していることになる。La(Ca)のまわりでは12個の最近接酸素のうち1.2個が不足していることになる。

次に比熱、電氣的測定などのために焼結体を作る場合は、前処理した試料を加圧して成型したものを白金線(0.5φ)でつくったカゴに入れる。このカゴを0.1φの白金の細線で炉中につす。24時間所定の酸素分圧にした後、白金細線に電流を流して切断して、まわりを水で冷した真ちゅうのフタの上に試料を落させ急冷する。

#### 4.2.3 格子定数

上記のようにして作製した試料について、Niのフィルター付きの銅のターゲットを用いた粉末X線装置で格子定数を測定した。格子定数の内部標準試料としてSi粉末を用いた。結果は表2と図4に示してある。またそのときの単位格子のとり方を図5に示してある。図5の $a_0$ は普通のペロブスカイト( $z=1$ )のときの格子定数を比較のため示したもので、立方格子のときは1辺の長さがその2個すなわち体積で8個の単位格子をとる。擬斜方格子のときは単位格子は4個の(La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3</sub>を含む、擬斜方格子の $a, b, c$ のとり方は慣例にならったが、一応比較のため Matsumoto<sup>14)</sup>の記法を $a', b', c'$ としてかつこの中に記しておく、表2に最小自乗法で求めた各 $y$ の値での $h, k, l$ と $d$ 値の観測値と計算値とを記した。ここでCaの量 $x$ はすべて0.2である。ここで擬斜方格子としたのは、最小自乗法のとき斜方

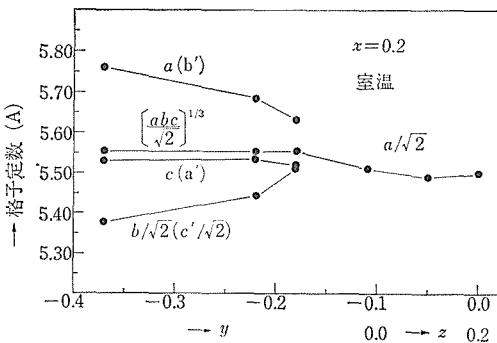


図4 室温での $y(z)$ の値と格子定数との関係、 $a, b, c$ は通常の記法で $a', b', c'$ は Matsumoto<sup>14)</sup>の記法。

格子と仮定して計算したからである。図4から分かるように $y$ の値が0.00から約-0.15のときは立方格子で、 $y$ の値が約-0.15から約-0.37のときは擬斜方格子である。

立方格子の領域では、 $y$ の値が減少するにつれて体積が増大している、また擬斜方格子の領域では、 $y$ の値が減少すると格子定数は変わるが、体積の方はほとんど一定となっている。擬斜方格子のときは、 $y$ の値が減少するにつれて、 $a$ は大きくなり、 $b$ は小さくなり、 $c$ はあまり変化していない。この二つの単位格子の格子定数だけからは酸素イオンの八面体の歪み工合は計算できないが、 $y$ の値が0.0から-0.15の立方格子のときでもMn<sup>3+</sup>イオンによるJahn-Teller効果による酸素イオンのつくる八面体の歪が生じていると思われる。Jahn-Teller歪のときはこの八面体の中心と頂点との距離が二つの長軸と四つの短軸になるというOpikとPryceの理論<sup>23)</sup>がある。一方ではそれに疑問を示しているLiehrとBallhausenの論文<sup>24)</sup>もある。実験的には唯一の例外(K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub><sup>25)</sup>)を除いてはOpikとPryceの理論と合うこのペロブスカイトの単結晶を用いたX線構造解析の遂行がこの問題と関連して期待される。

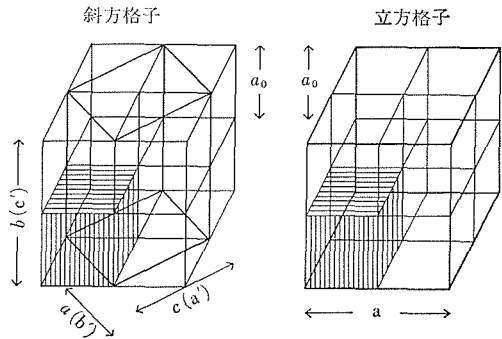


図5 単位格子の取り方、 $a_0$ は $z=1$ の普通のペロブスカイトのときの格子定数、 $a', b', c'$ は Matsumoto<sup>14)</sup>の記法。

(La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Mn<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Mn<sup>3+</sup><sub>x</sub>O<sub>3+y</sub>について形式的な中性条件は $z=2y+x$ 、ここで今 $x=0.2$ であるから、これは、 $z=2y+0.2$ となる。この $z$ を参考までに図4の横軸に $y$ の値と共に記しておく、今 $y=0$ とすると $z=x$ すなわちCaの量に一致するが、これを基に Matsumoto<sup>14)</sup>のCaの量を

変化したときの格子定数と比較すると  $y$  を約1/5  
ぐらい小さくすると定性的に両者は良く似てく  
る。

表2 粉末X線から求めた面間隔

$x=0.2$

$y=+0.00(3)$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}(A)$	$d_{cal}(A)$
2	0	0	3.9071	3.8912
2	1	0	observe	3.4804
2	2	0	2.7501	2.7515
3	1	1	observe	2.3465
2	2	2	2.2419	2.2466
4	0	0	1.9612	1.9456
4	1	0	observe	1.8875
4	2	0	1.7369	1.7402
4	2	2	1.5850	1.5886

立方格子

$a=7.78(2)A$

$y=-0.04(9)$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}$	$d_{cal}$
2	0	0	3.8801	3.8833
2	2	0	2.7468	2.7459
3	1	1	observe	2.3417
2	2	2	2.2424	2.2421
4	0	0	1.9414	1.9417
4	1	0	observe	1.8837
4	2	0	1.7369	1.7367
4	2	1	observe	1.6948
4	2	2	1.5853	1.5854

立方格子

$a=7.76(7)A$

$y=-0.11(2)$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}$	$d_{cal}$
2	0	0	3.9071	3.8981
2	1	0	3.4968	3.4866
2	2	0	2.7551	2.7564
2	2	2	2.2494	2.2506
4	0	0	1.9505	1.9491
4	1	0	observe	1.8909
4	2	2	1.5900	1.5914

立方格子

$a=7.79(6)A$

$y=-0.18(2)$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}(A)$	$d_{cal}(A)$
1	0	1	3.9413	3.9424
2	0	0	2.8176	2.8169
0	0	2	2.7600	2.7594

2	1	0	2.6914	2.6495
0	2	2	2.2472	2.2526
2	0	2	1.9709	1.9712
2	1	2	1.9294	1.9111
0	4	2	1.5925	1.5925

擬斜方格子

$a=5.63(4)A$

$b=7.80(0)$

$c=5.51(9)$

$y=-0.22(0)$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}$	$d_{cal}$
1	0	1	3.9673	3.9666
0	2	0	3.8503	3.8510
1	1	1	3.5268	3.5264
2	0	0	2.8412	2.8431
0	0	2	2.7642	2.7680
2	1	0	2.6688	2.6672
2	2	0	2.2878	2.2873
0	2	2	2.2478	2.2476
2	0	2	2.0010	1.9833
2	1	2	1.9123	1.9206
1	2	3	1.5971	1.5971

擬斜方格子

$a=5.68(6)A$

$b=7.70(2)$

$c=5.53(6)$

$y=-0.37$

$h$	$k$	$l$	$d_{ob}$	$d_{cal}$
1	0	1	3.9885	3.9905
0	2	0	3.7354	3.8064
2	0	0	2.8805	2.8807
0	0	2	2.7650	2.7661
0	1	2	2.5982	2.5998
0	2	2	2.2515	2.2377
1	3	1	2.1401	2.1413
1	2	2	2.0892	2.0859
2	1	2	1.9537	1.9301
1	1	3	1.6871	1.7114
3	2	1	1.6145	1.6378
1	2	3	1.5946	1.5947

擬斜方格子

$a=5.76(1)A$

$b=7.61(3)$

$c=5.53(2)$

#### 4.2.4 フェラデー法による磁化・磁化率<sup>33)</sup>

前にも述べたように、これまでに幾人かの入達  
によって行われてきた実験は Ca イオンの量  $x$  を



変化させた試料についての実験であった。大部分の論文は酸素不足については無視しているが、 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_{3+y}$ の  $y$  の値を零に近づける努力をして  $x$  の値を変化させて行った実験も少しある<sup>14)</sup>そのときの焼成温度を文献の酸素分圧と  $p_{CO_2}/p_{H_2}$  の値から計算してみると 1564~1523K となっており1523K よりかなり高い、この温度範囲では今回の熱天秤の測定からみると金属イオン(多分 Mn)の昇華が生じているので焼成温度は高すぎだと思われる。

表3に用いた試料の記号と  $y$  の値との関係を示した。(a), (b), (c)・・・の順にしたいに還元された試料となる。

表3 フェラダー法に用いた試料

試料の記号	$y$ の値
(a)	+0.00(3)
(b)	-0.04(9)
(c)	-0.11(2)
(d)	-0.18(2)
(e)	-0.22(0)
(f)	-0.37

図6—図11にそれぞれの試料について11600 Oeで磁場中冷却した試料についての  $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_{3+y}$ 、当りの磁気モーメントの  $z$  成分をボーア磁子単位 ( $1\mu_B = 9.2732 \times 10^{-24} J \cdot T^{-1}$ ) で表わしたものの磁場変化を示してある。温度はグラフの上方の線から下方の線へ順次表4に示したように高くなっている。これらの温度は液体チッ素温度から室温の間にある。

表4 図6—図11に描かれているグラフの温度(K)

77	163	207.5
90	174	214
103	180.5	218.5
116	185	225
128	191.5	229.5
140	196	236
151	200.5	241
		248

図6に試料(a)の結果を示してある。低温では磁化は飽和しており、液体チッ素温度では約  $3.2\mu_B$

の値になっている。次第に温度が上昇するにつれて 10000 Oe 付近でも飽和しなくなり、更に温度が上昇すると磁場を 0 Oe に外挿すると、ほぼ  $0.0\mu_B$  となり常磁性になっていることを示している。

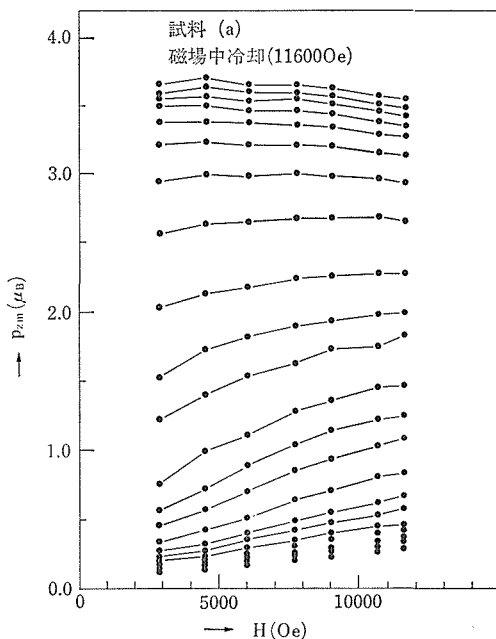


図6 磁場中冷却された試料(a)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

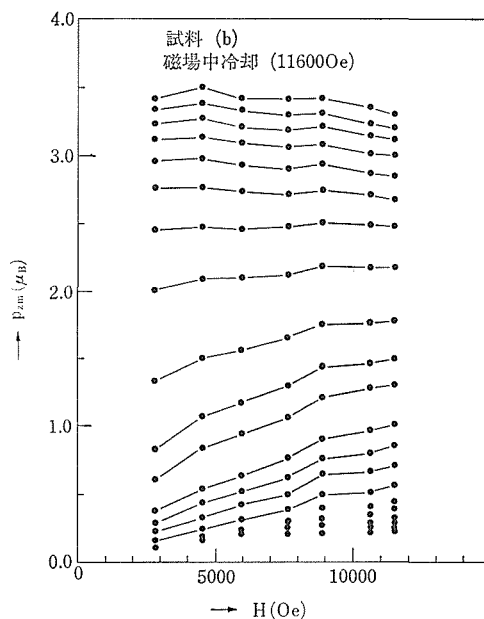


図7 磁場中冷却された試料(b)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

試料(c)になるとかなり磁気モーメントが小さくなってくる。試料(d)になると、もはや磁気モーメントの  $z$  成分は  $1\mu_B$  以下となり、試料(e),(f)になると  $0.1\mu_B$  以下となることが分かる。

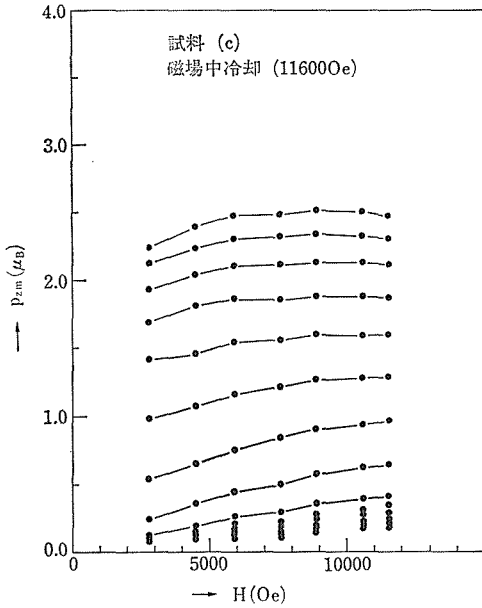


図8 磁場中冷却された試料(c)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

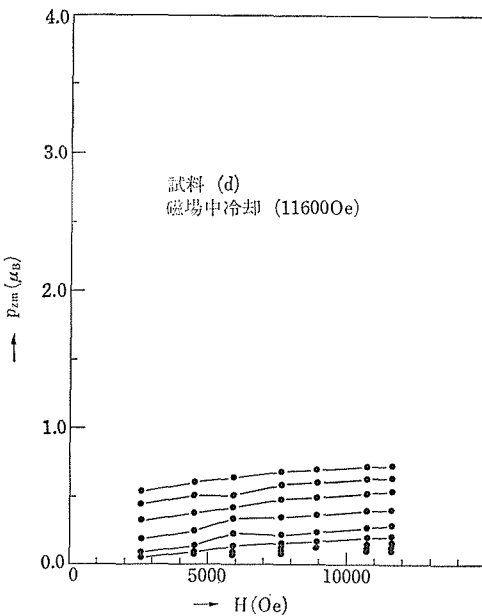


図9 磁場中冷却された試料(d)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

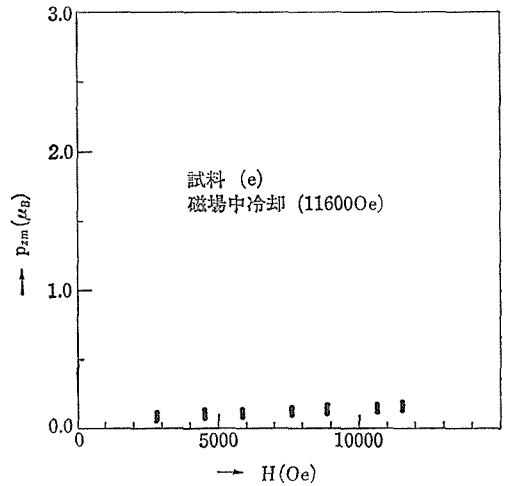


図10 磁場中冷却された試料(e)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

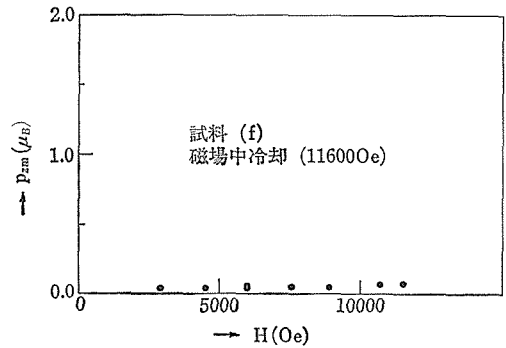


図11 磁場中冷却された試料(f)の磁場と磁気モーメントの  $z$  成分との関係。

次に各試料の磁場が11600Oeのときの磁気モーメントの  $z$  成分の温度変化を図12, 図13に示した。温度範囲は18Kから室温までの測定である。この試料は、磁場中冷却はしていない。この図より、次第に  $y$  の値が小さくなると、磁気的な転移点は下がってくる。試料(e)の磁気モーメントが27K付近で極大をもつことは、自発磁化が極めて小さなP型のフェリ磁性体であることを示唆している。また試料(f)の曲線も、155K付近に極めて小さな自発磁化が消失する磁気転移点をもっていることを示している。図13は(e),(f)の試料について図12を見やすく拡大したものである。

図14に約18Kでの各試料の式量当りの磁気モーメントの  $z$  成分の磁場変化を示してある。磁場中

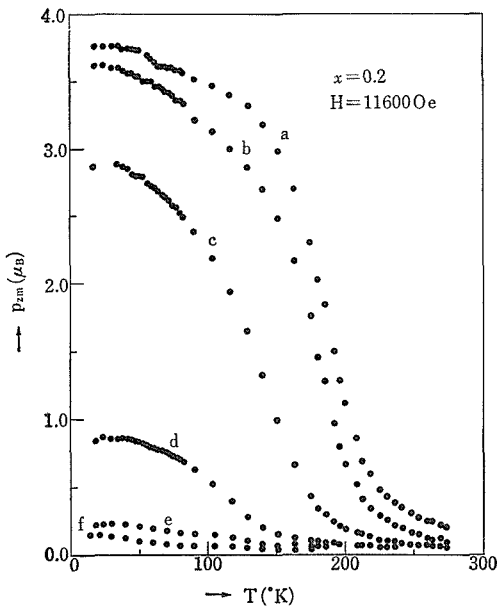


図12 磁場が11600Oe のときの磁気モーメントのz成分の温度変化。

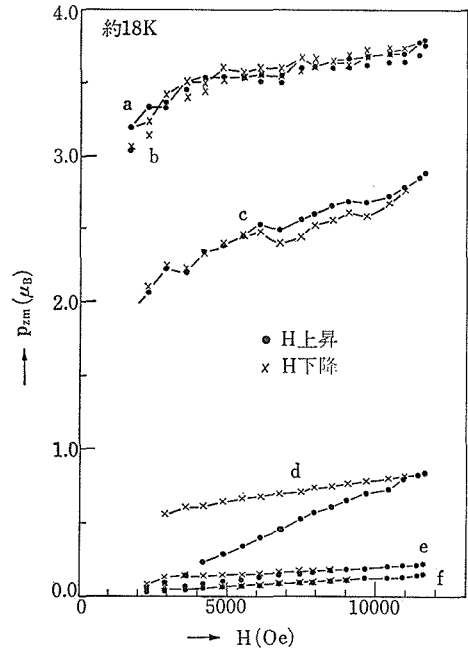


図14 約18K での磁気モーメントのz成分と磁場との関係。

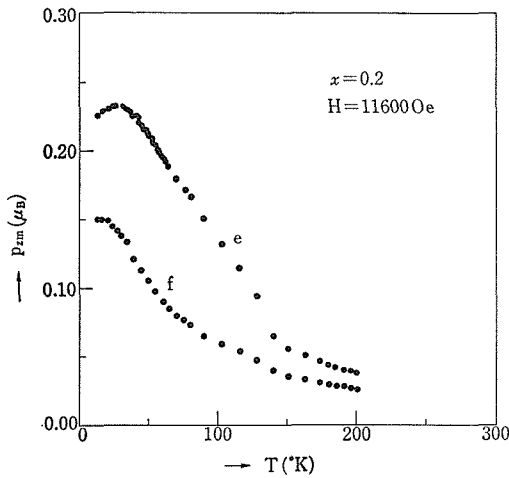


図13 図12の(e)と(f)の拡大図。

冷却にはなっていない。磁場を上昇していくときと下降するときの両方が記してある。試料(d)は磁場の上昇時と下降時とでかなりの差があるがこれは飽和しにくいことを示している。

次に磁化率の逆数を温度の関数として図15に描いてある。常磁性の温度領域での値はよく直線になっている。試料(d)が最も低温まで直線にっており、それよりその大きな試料は低い方の温度で

直線から上方にはずれ、試料(d)よりyの値が小さな試料では低温で直線から下方へはずれてきている。

以上のデータをもとにして、図16-18を描いている。図16は図14の磁場を下げるときの値を $H=0$ Oeに外挿した値をyの関数としてプロットしてある。y=+0.003のときの値は約 $3.5\mu_B$ であるが、これはスピン・オンリーのときの計算値 $3.8\mu_B$ にはほぼ等しいので $x=0.2$ , y=+0.003のときは約18Kで、ほぼ強磁性であることが分かる。yの値が小さくなるにつれて磁気モーメントのz成分は急速に小さくなり、y=-0.2では $0.25\mu_B$ 程度まで落ちる。このとき、キュント・モデルの言い方をすれば

$$3.8 \times 2 \cos \theta / 2 = 0.25$$

但し、 $\theta$ はスピン同士のなす角度

これより $\theta=176$ 度となり、ほぼ反強磁性体に近い磁気構造であることが分かる。参考までに $z=\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$ を中性条件から形式的に求めて横軸に併記してある、キュント・モデルにたてば、yが+0.003から-0.2ぐらゐに変わると、スピンのほぼ平行だったものが、しだいに間の角度が開いて

き、ついには、ほぼ反平行になると言える。これは、今まで考えられていた以上に、酸素不足が磁気構造に及ぼす影響が大きいことを示す例として注目される。

Matsumoto<sup>14)</sup> の Ca の量を変えた実験と 4.2.3 の格子定数のところでやったような比較をすると、 $y$  の値を約 1/3.3 ぐらい小さくすると定性的に両者は似てくる。

次に図 12, 13 からブリュアン関数を転移点付近のカーブにフィッティングして求めた磁気転移点と図 15 から求めた常磁性キュリー温度の  $y$  依存性を図 17 に示す。 $y$  の値が約 -0.15 より大きいときには、自発磁化が消える温度と常磁性キュリー温度がよく一致している。しかし  $y$  の値が約 -0.15 より小さいところでは、小さな自発磁化が消える温度はあまり変化しないが常磁性キュリー温度の方は 0 K にしだいに近くなっている。この図も Ca の量を変えた実験<sup>14)</sup> と 4.2.3 でやったような比較をすると、 $y$  の値を 1/3.6 ぐらい小さくすると定性的に両者は似てくる。

温度—磁化率の逆数のグラフ(図 15)から求めた磁気モーメントの  $y$  依存性を図 18 に示す。図中に  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  のスピン・オンリー磁気モーメントの計算値と多くの化合物から実験的に求めた、酸素イオンの八面体の中にある Mn イオンの磁気モーメントの値の範囲を記してある。この図をみると  $y$  の値が約 -0.15 より大きいときは、ほぼ  $Mn^{2+}$  のモーメントぐらいの値をもち、 $y$  の値が約 -0.15 より小さいときは、ほぼ  $Mn^{3+}$  の値をもっていることが分かる。この原因はまだよく分からないが、何らかの形で伝導電子の寄与が影響しているのかもしれない。伝導電子がなければ、右下りの曲線になることが予想されるのに、実験結果は右上りになっているからである<sup>26)</sup>。

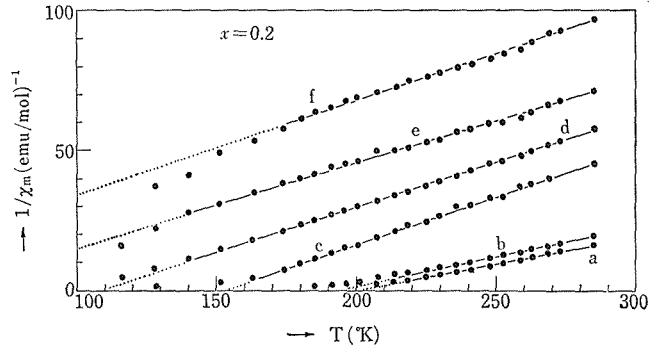


図 15 磁化率の逆数の温度変化

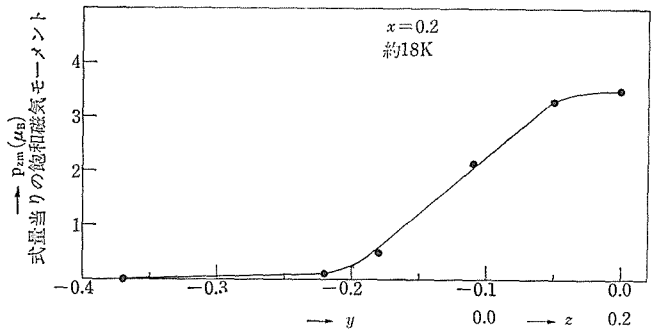


図 16 約 18K での  $y(z)$  と飽和磁気モーメントの  $z$  成分との関係

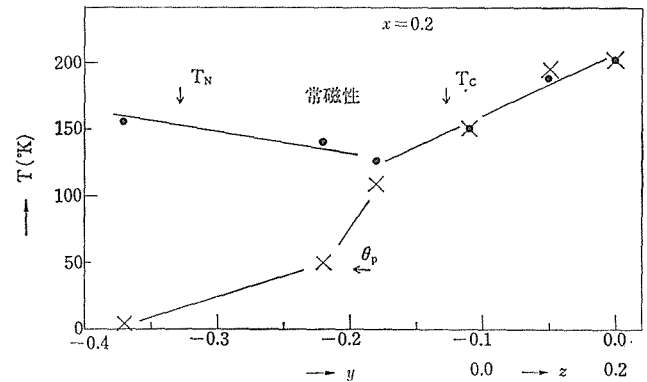


図 17 磁気転移点と常磁性キュリー温度との  $y(z)$  変化。

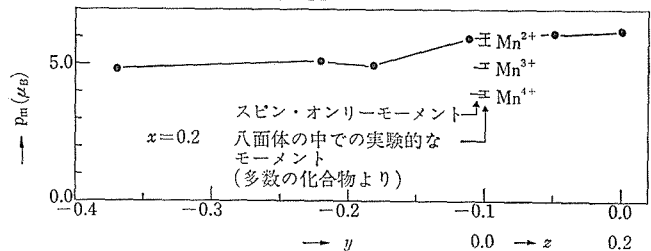


図 18 磁化率の逆数の温度変化より求めた磁気モーメントの  $y(z)$  変化。右方に比較のため、スピン・オンリーの磁気モーメントの計算値と多くの化合物から求めた酸素の八面体中の Mn イオンの磁気モーメントの実験値の範囲を示す。

4.2.5 磁気比熱<sup>34)</sup>

ルビーレーザーの 694.3nm の波長の光を約 1 ms の持続時間のパルスで発射して加熱する、レーザーフラッシュ法で比熱の測定を行った。反射ガラスでレーザー光の一部をフォトセルに導びき、そのエネルギーを積分型出力計でデジタル表示する。測温する熱電対は 0.05mmφ のクロメル・コンスタンタンでまずチッ素ガスを入れて液体チッ素で試料を冷やし、そのあとで  $2 \times 10^{-3}$  Pa ぐらいに真空に引いて断熱を良くしてから測定する。熱電対の出力は  $0.1 \mu\text{V}$  まで読めるデジタルで測定し、0.5秒おきにプリントアウトする。

試料は石英ガラスでできたピンで支えられ、タンタルの3重の反射板でかこまれ断熱をよくしてある。熱電対は室温で硬化する銀ペーストで試料に取り付ける。比熱の絶対値を室温で測定し、各温度 (110—300K) で相対値を測定し、その両者より各温度での比熱の絶対値を求めてある。室温で比熱の絶対値を求めるのに、グラッシーカーボンの受光板をシリコングリースでつけた、単結晶の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用い、レーザー光の発熱量とパワー

モニタとの関係の較正曲線(図19)を描く。

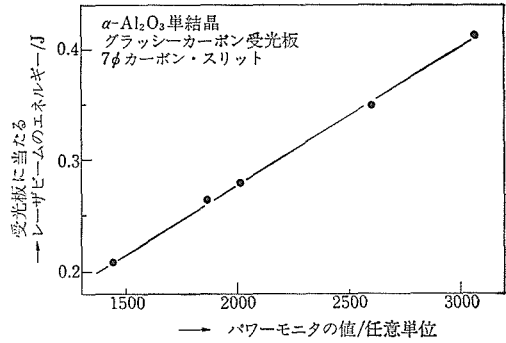


図19 パワーモニターの値と試料が吸収するレーザーのエネルギーとの関係。

図20にレーザーが光ってから時間と熱電対の出力との関係の3種の典型的な場合を示す。それぞれ15秒程度から直線にのってくる。この直線を0秒に外挿して、温度上昇を求め、始めの温度に上昇温度の半分を加えて、そのときの測定温度とする。

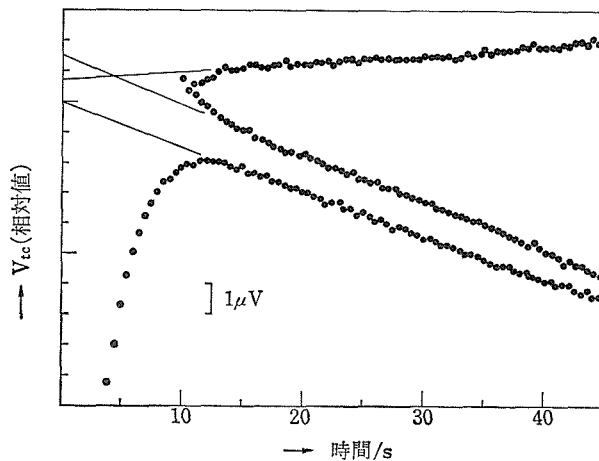


図20 試料につけた熱電対の起電力とレーザーが光ってから時間との関係を3種の典型的な場合について示す。

$\gamma$  の値が +0.003 のときの比熱を図21に示す。185K 付近に比熱のトビが見られ、二次転移の磁気比熱が見られる。この値は図17の磁化温度曲線の制移点は付近でブリュアン関数をフィッティングして求めた磁気転移点より18K ぐらい低い

この比熱から求めた値の方がより正しいと思われる。

図22に  $\gamma$  の値が -0.050 のときの比熱を示してある。これも 185K 付近に磁気比熱のピークが見られる。この値は図17の値より 3K ぐらい低めで

ペロブスカイト型化合物に関する研究

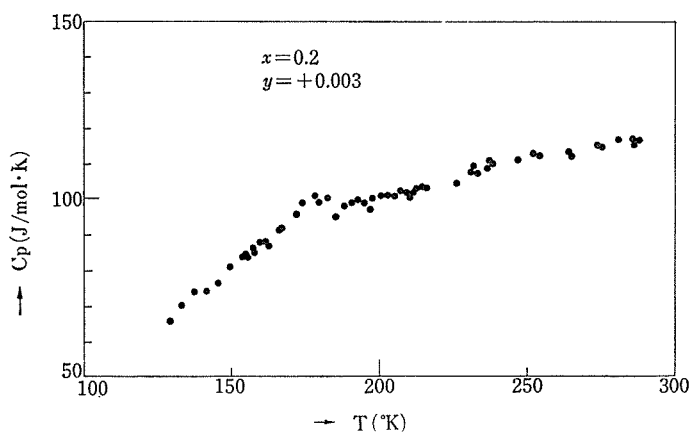


図21  $y=+0.003$ のときの比熱の温度変化.

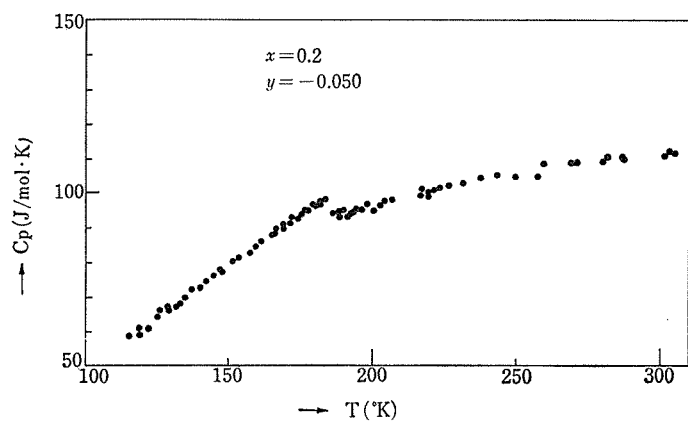


図22  $y=-0.050$ のときの比熱の温度変化.

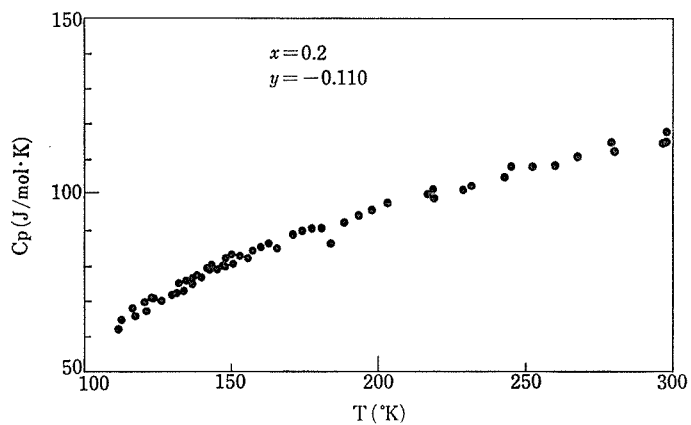


図23  $y=-0.110$ のときの比熱の温度変化.

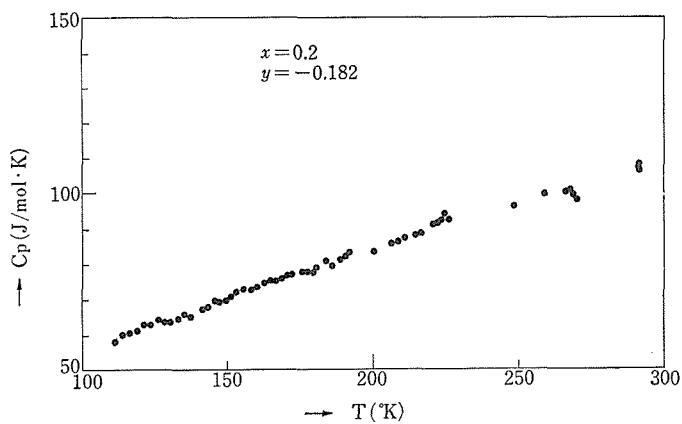


図24  $y=-0.182$ のときの比熱の温度変化.

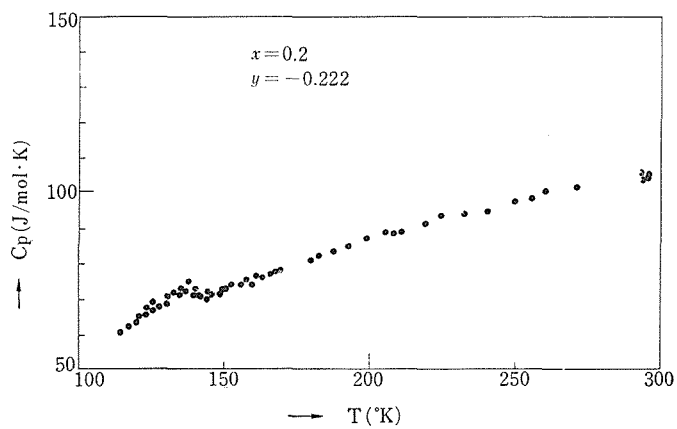


図25  $y=-0.222$ のときの比熱の温度変化.

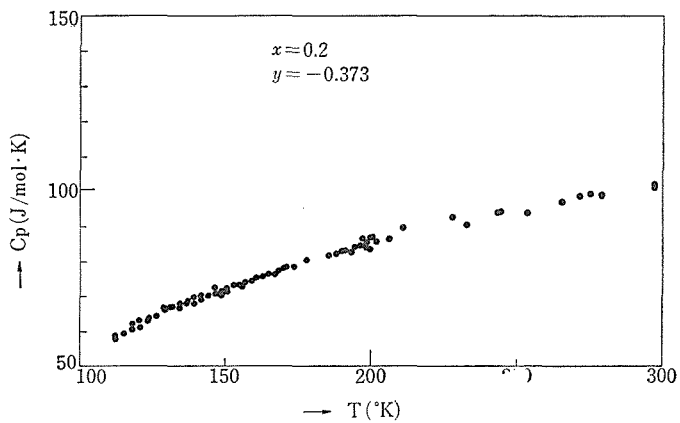


図26  $y=-0.373$ のときの比熱の温度変化.

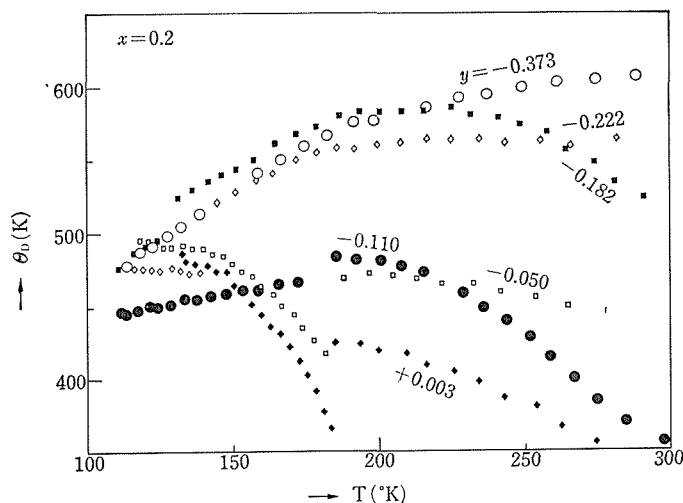


図27 各試料についてのデバイ温度の温度変化.

ある。これは比較的両者が一致している。 $y$  の値が  $-0.110$ ,  $-0.182$ ,  $-0.373$  のときは磁気比熱のピークは見当たらない,  $y$  の値が  $-0.222$  のときは,  $140\text{K}$  付近にピークがあり, これは図 17 の磁気転移点の値とよく一致している。

比熱から求めたデバイ温度を図27に示す。温度によってかなり変化していて, 単純なデバイモデルでは, 説明できないが, 求めたデバイ温度は傾向として, 酸素不足が多いほど, 室温付近で系統的に高くなっていることが分かる。この図を描くと, 磁気比熱の部分が分かりやすくなる。磁気転移点が見え点が見つかると思われる。少なくともこの実験では理論<sup>1)8)</sup>の予言するフェロ磁性とキャントした磁性との境界は見えていない。磁気比熱の理論もあるが, 実験の精度の関係で比較は今回は行わない。

#### 4.2.6 $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ の伝導現象

この物質の磁氣的性質と電氣的性質の間の相関関係を説明するのにいくつかの立場がある。その主なものは, バンド幅の広い  $s-d$  交換相互作用<sup>29)</sup>, バンド幅の狭い二重交換相互作用<sup>4)</sup>, 更に不純物伝導であるが<sup>19)30)</sup>, それらのどの機構がモデルとして妥当かはっきりしていない。

$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  で,  $x$  を変化させると  $\text{Mn}^{4+}$  の量が変化しキャリア濃度が変化する。それと同様にして,  $x$  を固定し酸素不足を導入すると, チャージバランスの必要性から  $\text{Mn}^{4+}$  の量が変化して

キャリア濃度が変化するはずである。この二つの操作が  $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$  系の伝導にどのような影響を与えるか比較することによって, その機構を考察する。

##### (1) $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ の電気伝導

$\text{LaMnO}_3$  に  $\text{CaMnO}_3$  を20%添加し, 酸素欠陥を制御した試料の電気抵抗の温度変化を図28に示した。図の一番下は,  $1,200^\circ\text{C}$ , 空气中で作製した  $y=0.00$  のものであり, キュリー温度は  $208\text{K}$  である。電気抵抗は, キュリー温度付近に極大をもち, それより高温で活性化タイプ, 低温側で金属的な性質を示している。また, 図の一番上は,  $y=-0.07$  の試料のものであり, キュリー温度は  $150\text{K}$  である。キュリー温度付近を境にして活性化エネルギーが変化しており, これは, 磁氣的な秩序化が伝導に影響を与えていることを示している。図の真中のものは,  $y=-0.04$  の結果である。キュリー温度は  $180\text{K}$  であり, 先の二つの中間的な挙動を示している。

この電気抵抗の実験結果は, 4.2.4 の磁気相図と同様に,  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  の  $x$  を変化させた松本の結果に定性的には似ている<sup>18)26)</sup>。すなわち, 酸素不足量の増加は  $\text{Ca}^{2+}$  の添加量の減少に定性的に対応している。

##### (2) $(\text{Ca}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ の磁気抵抗

図29は電気抵抗の温度変化を磁場をかけて測定した結果を示している。EuS, カルコゲンスピネル等の磁性半導体で見られるように, 磁場の強さを



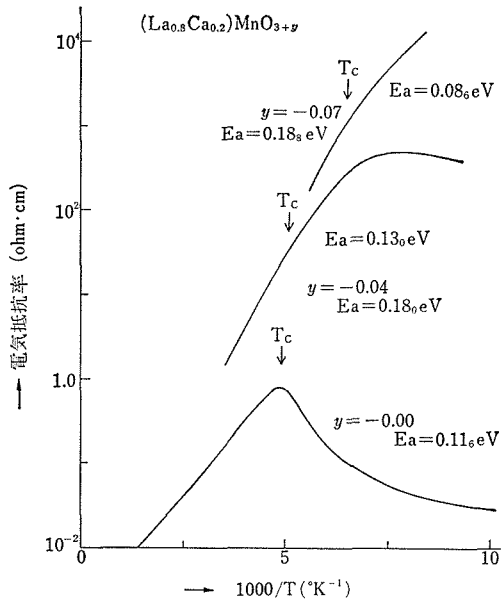


図28 電気抵抗の温度変化.  $E_a$ は高温側の電気抵抗より求めた活性化エネルギー.  $T_c$ は磁化より求めたキュリー温度.

大きくしていくと抵抗は減少していき、抵抗極大の位置はわずかであるが高温側に移っていく。

図30は磁場を9 KOe かけた時の磁気抵抗の温度変化を示したものである.  $y=0.00$ の試料のものは、キュリー温度より高い温度で立ち上がり、それより約15K 低い温度で極大値、33%になる. 150K 付近から若干大きくなるがほぼ一定になる. また、 $y=-0.04$ の磁気抵抗の温度変化は、キュリー温度付近より徐々に大きくなり始め、抵抗極大付近から一定になる.

この磁気抵抗の温度変化を説明するのに、C. Haas の理論があり、カルコゲンスピネルについては比較的实验結果と一致している.<sup>31)</sup>彼の理論は図31に示すように、不純物単位と広いバンドを仮定し、さらにキャリアは不

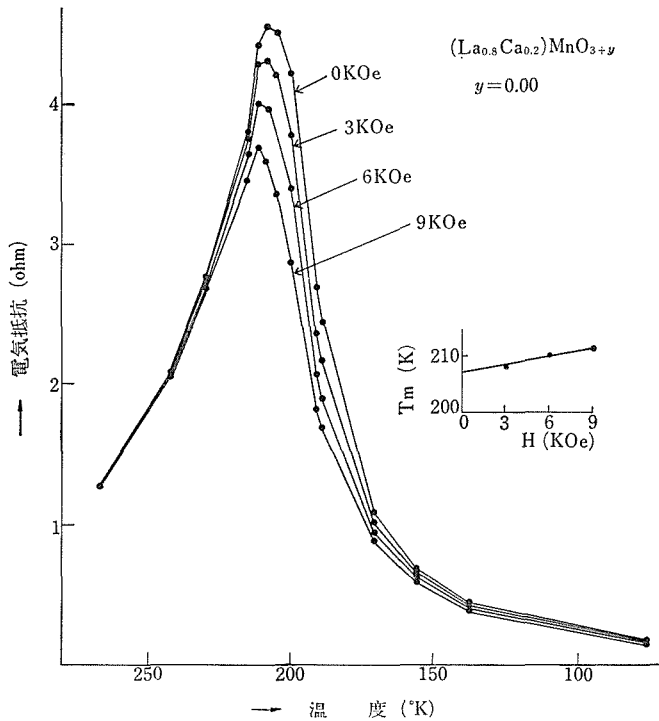


図29 電気抵抗の温度変化(磁場をかけた場合). 図の右のグラフは抵抗極大の温度 ( $T_m$ ) の磁場依存性.

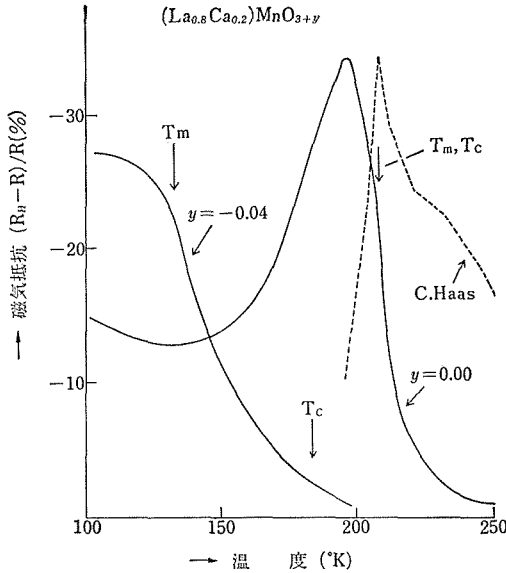


図30 磁気抵抗の温度変化。磁場は 9 kOe。実線は実験値、点線は C. Haas の理論値。

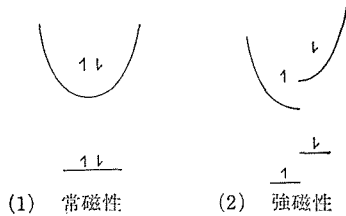


図31 C. Haas モデルのエネルギーダイアグラム。

純物準位から供給され、伝導は広いバンドで起こると仮定している。その準位とバンドは磁化が起きてキャリア濃度にスピとダウンスピンに分裂すると共に、アップ変化をもたらし、スピン無秩序散乱 (spin disorder scattering) が起こるというのである。その結果を示したのが図30の点線である。磁気抵抗の極大をもつ点は、 $y=0.00$  の試料の結果と同じであるが、極大の位置がずれていること、理論では低温側で鋭く立ち上がり高温側で尾を引いているが、実験結論はその逆の傾向を示している、その一致にあまり良くない。

図32は、磁気抵抗の磁場変化を温度を変えて測定した結果である。試料は  $y=0.00$  の酸素不足が殆んどないものである。キュリー点より高温側で磁気抵抗は磁場の二乗に比例するが、キュリー点に近づくにつれて磁場に比例する項が大きくな

る。キュリー点より低温で、ほとんど直線になり (199K), 更に低温で磁気抵抗はある磁場以上で飽和するようになる。この結果を C. Haas の理論と比較すると、彼の結果は高温側でむしろ実験結果の低温側に似ており (170K), 転移点付近で飽和する傾向があり、低温側でほとんど直線になる。これは実験結果と定性的にかなり異なり、先の磁気抵抗の温度変化と同様に C. Haas の理論を適用することはむずかしいと考えられる。すなわち、伝導は広いバンドで起こり、不純物準位は単にキャリアの供給源としてとらえる立場は、今の  $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$  系の伝導を説明することができないと考えられる。

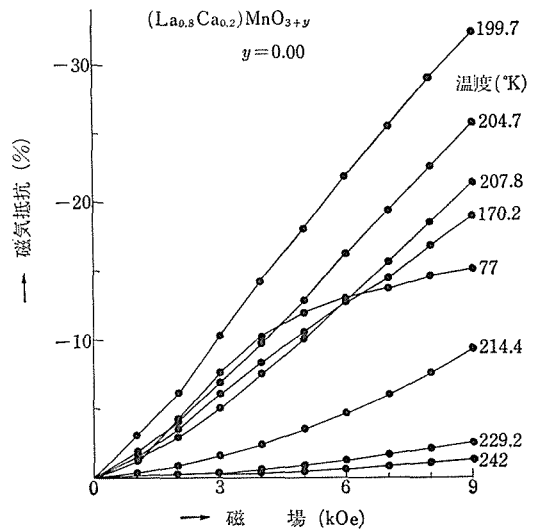


図32 磁気抵抗の磁場変化。

### (3) $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ の熱起電力

図33はゼーベック係数の温度変化を示したものである。この係数の符号からキャリアはホールであることが分かる。図の左の方で立ち上がっている方が  $y=-0.07$  の結果で、電気伝導は転移点前後で活性化エネルギーは変化するが全温度領域で活性化タイプの伝導を示すものに対応している。熱起電力は右下がり、これは活性化タイプの伝導と矛盾しない結果になっている。次に試料  $y=0.00$  の結果は、転移点以下の金属的な電気伝導に対応して温度とともに熱起電力も大きくなり、温度を 0 K に外挿するとゼロになる。したがって一応パラボリックな広いバンドの伝導と仮定してフ

フェルミ・エネルギーを求めると、 $0.5\text{eV}$ になる。これに、キャリア濃度を添加した  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度に等しいとして電子の有効質量を求めると、自由電子の1.63倍になる。この結果は後の述べるキャリア移動度の値と比較するとキャリア移動度がバンドの広さと有効質量の値に比べてあまりに小さすぎる。更に転移点より高温側の活性化タイプを広いバンドモデルでは説明できない点を考えるとこのモデルは伝導を説明するのに妥当ではないのである

う。転移点以上では、熱起電力は右下がりになり電気伝導の活性化タイプに対応している。ここでも、C. Haas 流のモデルを適用して活性化エネルギーを求めると、電気伝導より求めた活性化エネルギーの半分以下となり、熱起電力の実験からも C. Haas の立場はこの物質についてはよくあてはまらず、狭いバンドかあるいは不純物準位の伝導がモデルとして、より好ましいと思われる。

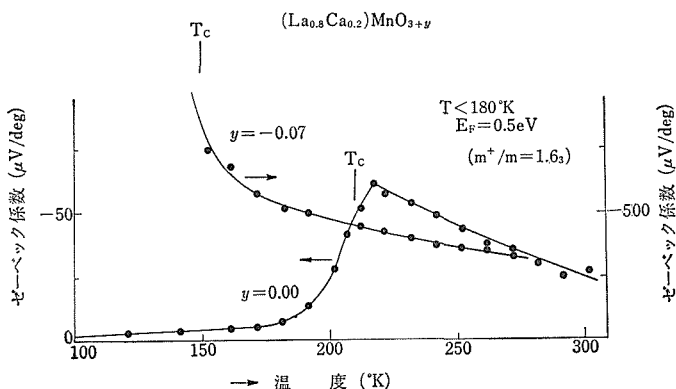


図33 熱起電力の温度変化。

### 4.3 結論

この物質は28年前に見つかった以来、多くの研究者の興味を引き、磁性の教科書にもよく載っている典型的な磁性酸化物である。この磁性酸化物は鉄を含まないが、強磁性をある条件下で示す。最近、海底のマンガン塊が世界的に注目され、その採取法が問題になっている。そのことを考えるとマンガン化合物の磁性体の研究は社会的な見地からも重要となってくると思われる。

现阶段での基礎的な磁性研究が将来、応用に結びつくことが期待される。

今回の研究で、この化合物の磁性が分かってしまったわけではなく、普通、研究が皆そうであるように、一つの研究は新たな問題を提起していくものだと思う。

いくつかの問題点と結論を記しておく。

イ) 本当に理論<sup>4)8)</sup>が予想するスピンのキャント(傾いた)した領域があるのであろうか、本文中でもキャントモデルを用いて、磁気モーメントの成

分の値からスピン同士のなす角を求めたりした。しかし現在までに、それを支持する実験は何一つとしてないことは、むしろ驚きだと思われる。de Gennes の理論が見事なため、ついその後の研究者が引きずられたのではないかとさえ思われる。de Gennes (1960) の理論の前に Wollan と Kohler (1955) の中性子回折の実験がある。ここで結晶学的には一相でも磁気的には反強磁性の母体に強磁性の領域が分散しているモデルを提唱している。de Gennes はキャント・モデルでも強磁性と反強磁性の中性子回折のピークが同時に観測されるから、キャント・モデルで良いとしているがそれは Wollan 等の散乱ベクトルに平行に磁場をかけたとき、強磁性散乱のピークのみが消えるという実験結果を説明できない。このことは再確認の必要があると思われる。今回の磁化-温度曲線磁気比熱の測定からも、キャント・モデルを積極的に支持する結果は得られていない。今後、感度の良い比熱測定を、もっと低温で行う必要があると思われる。

ロ) 今回の酸素分圧を制御して、 $y$  の値をコントロールした試料についての実験の結果、酸素不足の影響はキャント・モデルでの表現を用いれば、スピン同士のなす角を0度付近から180度付近まで回転させるほどの極めて大きなものであることが分かった。これほど、今までに酸素不足がスピンを回転させた例はないと思われる。このことは酸化物の磁性研究を精密化するのに、測定上の精密化だけでなく、試料作成上の精密化が重要なことを強調する格好の実例となった<sup>20)</sup>。この実例が刺激となって、磁性研究者が $y$ の値に注目しはじめることが期待される。

ハ)  $y$  の値を積極的に変化させた場合と、Caの量 $x$ を変化させた場合とを比べると、格子定数、磁気モーメントの $z$ 成分、常磁性キュリー温度の変化の具合がそれぞれ、 $y$ の値を約1/5, 1/3, 3, 1/3.6だけ小さく縮めると見掛上よく似てくるといふ事実は、やはり理論的な取り扱いが皆、そうなっているように伝導電子がこの物質の磁性に本質的な役割をはたしていることを示唆しているがなぜ $y$ の値を1/5~1/3.3程度小さく縮めなければならないかということ、酸素欠陥に捕えられた電子を考えることによって、考察を行っているところである。

ニ) イ)の問題があるため、ここでは、狭いバンドのモデルと広いバンドのモデルとどちがが良いかという問題については、触れなかった。ただ、図16から分かるように低温で $y$ の値が-0.2より小さいときは、磁気モーメントの成分が極めて小さいということを指摘しておくのみにとどめておきたい。

ホ) 電気的測定の実験結果から、 $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$ 系の伝導の機構を決定的に明らかにすることは現在むつかしい。その理由は、一つはキャリア濃度の温度変化をホール係数から求めることがホール起電力が小さく難しいことである。このホール起電力からおおよその移動度を求めると室温で $0.1\text{cm}^2/\text{v}$ 以下の値を示す。

松本は $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ の $x$ を変えた試料の $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ のNMRの実験より下純物伝導の可能性を示しているが、これはホール移動度の大きさと矛盾しないと思われる。電気伝導を不純物伝導の立場からとらえると、図28の $y=-0.07$ の二

つの活性化エネルギーをもつという結果は、常磁性温度領域のホッピング伝導に必用な活性化エネルギーが磁氣的秩序化に伴って低下させられたと考えられる。更に $y=0.00$ の伝導もKasuyaモデルの立場から考えると、転移点以下で活性化エネルギーを失い一見金属的な振舞いをすることは理解できる。このように不純物伝導の立場から考えたとき、多くの事柄を説明できるが、その定量的な比較は現在までなされていない。

今後、焼結体で行っている電気的測定を単結晶で行う、方向にもっていくつもりである。

「圧力というパラメータはどこまで磁性研究に寄与できるか」という理念よりみれば、酸素分圧( $10^{-1}\sim 10^{-19}\text{MPa}$ )は、この物質の磁性に重要なパラメータであることが分かった。今後、全圧(数GPa)の磁性研究への寄与(高圧力磁性)へと発展させていきたい。

#### 参 考 文 献

- 1) G.H. Jonker and J.H. Van Santen: *Physica* XVI 337. (1950)
- 2) C. Zener: *Phys. Rev.* 82 403. (1951)
- 3) P.W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.* 100 675. (1955)
- 4) P.G. de Gennes: *Phys. Rev.* 118 141. (1960)
- 5) K. Kubo and N. Ohata: *J. Phys. Soc. Japan* 33 21. (1972)
- 6) K. Kubo: *J. Phys. Soc. Japan* 33 929. (1972)
- 7) N. Ohata: *J. Phys. Soc. Japan* 34 343. (1973)
- 8) M. Umehara and T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Japan* 40 13. (1976)
- 9) M. Cieplak private communication.
- 10) Harry L. Yakel, Jr: *Acta Cryst.* 8 394. (1955)
- 11) E.O. Wollan and W. C. Koehler: *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- 12) G.H. Jonker: *Physica* XXII 707. (1956)
- 13) C.M. Iserentant and G.G. Robbrecht: *Science of Ceramics* 4 465. (1968)
- 14) G. Matsumoto: *J. Phys. Soc. Japan* 29 615. (1970)
- 15) G.H. Jonker and J.H. Van santen: *Physica* XVI (1950) 337.
- 16) T. Okamura and Y. Kojima: *Physica* XIX 412. (1953)
- 17) J. Volger: *Physica* XX 49. (1954)
- 18) G. Matsumoto: *Ferrites Proceedings of the International Conference* 578. (1971)

- 19) G. Matsuoto: J. Phys. Soc. Japan 29 606. (1970)
- 20) S. Tamura: Solid State Physics 13 105 (1978) [in Japanese].
- 21) W. C. Hahn, Jr. and A. Muir: J. Science, 258 66. (1960)
- 22) A. Z. Hed and D. S. Tannhause: J. Electrochem. Soc. 114 314. (1967)
- 23) U. Opik and M. H. L. Pryce: Proc. Roy. Soc. A238 425. (1957)
- 24) A. D. Liehr and C. J. Ballhausen: Ann. Phys. (N. Y.) 3 304. (1958)
- 25) H. Braekken and W. Scholten: Z. Krist. 89 448. (1934)
- 26) 田村脩蔵:第32回日本物理学会 予稿集 3 137. (1977)
- 27) 田村脩蔵, 栗山正明: 第33回日本物理学会 予稿集 3 33. (1978)
- 28) 田中順三, 田村脩蔵, 月岡正至: 第33回日本物理学会 予稿集 2 269. (1978)
- 29) P. G. de Gennes and J. Friedel: J. Phys. Chem. Solids, 4 71. (1958)
- 30) T. Kasuya and A. Yanase: Rev. Mod. Phys. 40 684. (1968)
- 31) C. Haas: Phys. Rev. 168 531. (1968)  
P. F. Bongres, C. Haas, A. M. J. G. Van Run and G. Zanmarchi: T. Appl. Phys. 40 958. (1969)
- 32) S. von Molnar and F. Holtzberg: AIP Conference Proceedings No. 10 Part 2 (1972) Ser. 39, p. 1259, American Institute of Physics.
- 33) S. Tamura: to be published.
- 34) S. Tamura and M. Kuriyama: to be published.

## 5. ペロブスカイト, III-V, IV 族等の高圧相転移

本研究グループにおいて, 高圧を手段とする研究は主として高圧相転移の研究に向けられた。以下その経過を述べる。

まず最初にペロブスカイト型化合物  $\text{SrTiO}_3$ , の  $\text{KMnF}_3$  の相転移が, より広い温度・圧力範囲で測定された。これらは高圧下で対称性の低い相へ相転移することがこれまでの研究から分かっていたが, より高い圧力の下でも, 同様の傾向を示すか否か, の興味が持たれたからである。

本グループが発足した当時, 非晶質の高圧下での挙動が注目されはじめ, 欠陥ペロブスカイトとの関連において本グループでもその研究がなされることになった。しかし最初電子遷移のように見えたものの多くは結局は相転移に伴う物性変化であることが知られ, また我々の研究でも結晶化を示す実験結果が求まったため, やはり高圧相転移それ自身を研究の目標にすべきであるとの認識に達し, 以後研究はその方向で進められることになった。

### 5.1 $\text{SrTiO}_3$ , $\text{KMnF}_3$ の相転移

我々の以前の測定では,  $\text{SrTiO}_3$  の転移点は最初, 1.8deg/kbar で,  $\text{KMnF}_3$  は 3.9deg/kbar で

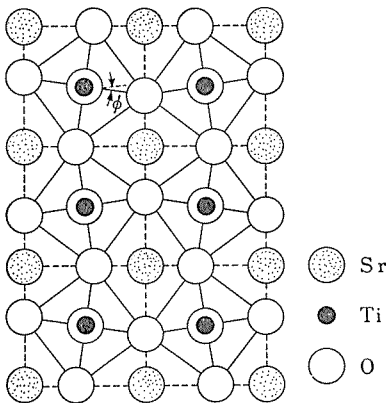


図1  $\text{SrTiO}_3$  の相転移における結晶構造の変化,  $\phi$  は O-正 8 面体の回転角

上昇する。転移でマイクロ構造は,  $\text{SrTiO}_3$  の場合, 図1のように変化する。すなわち, Ti を囲む正八面体が回転し, 対称性の低い puckered structure になる。圧力と共に転移温度が上昇するということは, 圧力によってこの回転の度が増加することを意味するが, それは無制限に増加するものでなく, 飽和するはずである。そこで  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$  の転移点を, より高圧で測定することが試みられた。測定方法はピストンシリンダー装置中での弾性波速度測定であるが, 詳細は「鉛ペロブスカイトに関する研究」を参照されたい。各試料の最高圧力附近での測定結果を図2, 3に示す。

転移点の圧変化は図4, 図5に見られるように予想と全く逆で, 圧と共に非線型的に上昇する。 $\text{SrTiO}_3$  の自由エネルギーは,

$$G = a/2 \cdot (T - T_0)\phi^2 + b/4 \cdot \phi^4 + 1/2 \cdot \{g_{11}\sigma_3 + g_{12}(\sigma_1 + \sigma_2)\}\phi^2 - 1/2 \cdot s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - s_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1) - 1/2 \cdot s_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2)$$

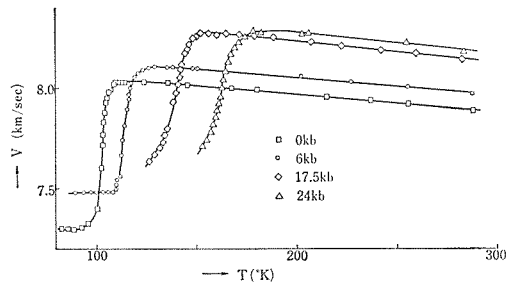


図2  $\text{SrTiO}_3$  の [100] 方向の縦波の速度変化

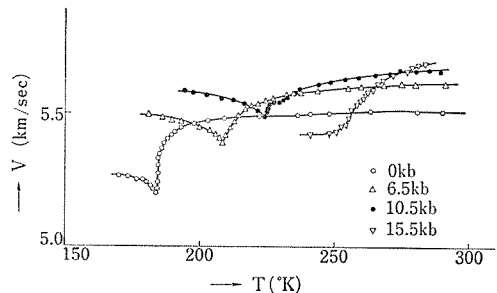


図3  $\text{KMnF}_3$  の [110] 方向の縦波の速度変化

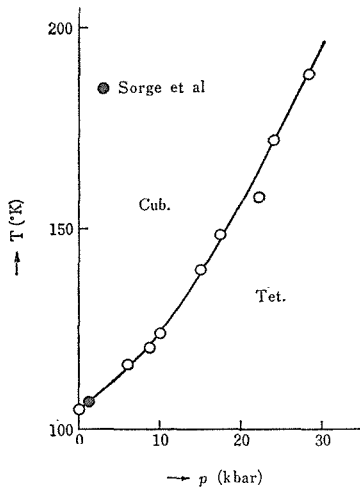


図4 SrTiO<sub>3</sub> の転移温度の圧依存性

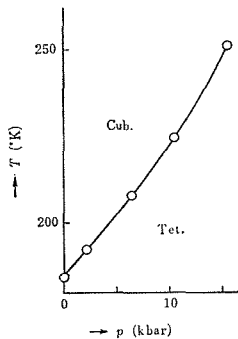


図5 KMnF<sub>3</sub> の転移温度の圧依存性

と記述され ( $\phi$  は Ti を中心とする正八面体の回転角,  $T_0$  は常圧における転移温度,  $\sigma_i$  は主軸方向応の力,  $s_{ij}$  は弾性コンプライアンス), 実験から係数  $a, b, g_{ij}$  の値も求められているが, 図4により

$$\{a(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) + \beta(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1) + \gamma(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2)\} \phi^2$$

の項が必要であることが分かる. ここに  $\alpha + \beta > 0$  である. また,  $\phi$  には上限があるから, 負の係数をもつ  $\sigma_i^2 \phi^2$  の項も存在しなければならない. 定性的ではあるが, これらが高圧実験から自由エネルギーに対して要請される枠である. 転移温度が圧力と共に上昇し, 更に高圧で飽和あるいは下降するであろう, という非常に奇妙な振舞いであり, 別の相転移の出現をも予想されるが, 今回はそこまで広い範囲の実験は行えなかった. なお KMnF<sub>3</sub> では自由エネルギーの形は多少複雑にな

るが, 大まかには SrTiO<sub>3</sub> で述べたのと同じ議論が成立する.

## 5.2 IV族, III-V族非晶質の加圧変化

IV族, III-V族非晶質を加圧すると, 結晶の場合と違った挙動を示す. ほとんどの場合, 半導体—金属の転移圧力が低下するほか, あるものは非晶質の構造を変化させずに圧力によって非金属—金属の転移を起しているように思われた. そこでこの物性変化に対応する構造上の変化を, X線的に, というより更にミクロ的に調べて, 対応をつけることに意義が生ずる.

そもそも非晶質の構造は—少なくともこの研究を始めた当時は—本当にランダムな非晶質であるのか, それとも微結晶子から構成されているのかに関して, 完全な合意が得られているのではなかった. Howie 等 (Phil. Mag, Vol. 26, '72, 235) は非晶質 Ge の暗視野電顕像の輝点の大きさの観察から微結晶子説の立場であった. 彼等の観察によると, 暗視野像における非晶質 Ge の輝点の大きさは, random network model から要請される 3Å ではなく, 10Å 以上であった. そこで「random network model は支持し難い, そして電子線回折に合うように構造をきめると, 最も適したものはウルツ型の大きさ 14Å の微結晶子である」と結論している. このほか, 非晶質構造には別の意味で高圧との関連が見いだされる. それは非晶質構造の代替物として, Ge III が使われることである. Ge III はダイヤモンド構造の Ge I を加圧相転移させた後, 常圧に戻したときに現れる simple tetragonal の相であるが, 5-fold ring があるために, ボンドに 5-, 6-fold ring のある random network model の近似構造として使われるのである (例えば Wearie et al., Phys. sta. sol(b), Vol. 49, '72, 619). もしそうであるなら, あるいは加圧することにより, 非晶質構造は容易に Ge III の構造に変化するかも知れない. そして早い半導体—金属転移は, あるいは Ge III の性質であるかもしれない, とも思われた. 以上のような理由から, 非晶質試料を加圧した後, 取り出して暗視野像を観察する, あるいは電子線回折測定する等の方法により, 物性の変化と構造の変化の有無とを対応させることは, 有意の結果を生ず

るであろう、と考えられたのである。

非晶質試料は薄くセメダインを塗布したマイカに Ge, InSb を蒸着して作成した。これは加圧した後回収し、電顕観察に薄膜を剝離するためである。真空度は  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下、蒸着用マイカの温度は水冷温度であり、試料の厚さは顕微鏡干渉計で測って約 500~1,500 Å であった。InSb の蒸着には flash 法を用い、真空中で加熱ヒーター上に粉末試料を極く少量ずつ滴下した。これは In と Sb の蒸気圧が異なるためである。作成された薄膜は X 線回折からも電子線回折からも非晶質構造であった。加圧は 26mmφ の Bridgman anvil を用い、試料を十分 AgCl 薄片でくるみ、準静水圧的に行われた。Ge の抵抗変化を図 6 に示す。転移圧は 85kbar であった。

電子顕微鏡を用いての測定中、暗視野電顕像の輝点の大きさを調べるほうは電顕の分解能の関係から行うことができなかったが、電子線回折はいくつかの試料について測定された。図 7 にその写真の一部をかかげる。まず(a)は作成したままの Ge 試料で、非晶質であることが分かる。(b)は 70 kbar 加圧、すなわち非金属—金属転移以前に降圧して回収した試料であるが、既にかかなりの部分が結晶化していることが分かる。(c)~(g)はすべて転移圧以上の 120kbar までの加圧を経た試料であるが、変化は一様ではない。あるものは非晶質と結晶状態とが共存している(c),(d)。あるものは全

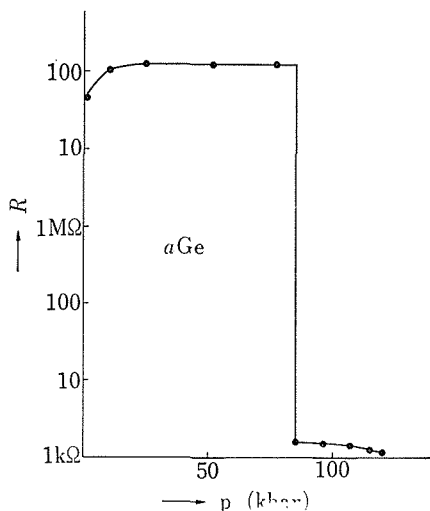


図 6 非晶質 Ge の電気抵抗の圧変化

く一相の単結晶のように配向してスポットが現れている(e)。しかしこれは稀であり、多くは、(f)同一結晶の複数のドメインから成り立っている。更には全く別種類の結晶構造の電子線回折が重なり合っているものもある(g)。InSbについても事情はほぼ同じで、(A)は蒸着試料、非晶質であり、70 kbarまで加圧したもの、(B)には、2種類の結晶構造が現れている。その一つは閃亜鉛型であるが、もう1種類は定かでない。

以上の電子線回折から得られた d 値を表 1 にかかげる。Ge I (ダイヤモンド型)、Ge III、非晶質 Ge(a-Ge) の d 値も並記し、InSb の場合には NaCl 型のも並べたが、加圧で結晶化した非晶質試料は、既知の結晶構造に対応しないものがほとんどである。恐らく新しい結晶構造の数は多く、また、隣接した領域で全く異なる d 値を示したり非晶質のまま存在したりすることから見て、結晶化過程は非常に多様であろうと思われる。そこでこの点について、これ以上の研究は進めなかった。むしろ、結晶の相転移のほうを既存の知識以上に詳細に知る必要があると思われたからである。

非晶質はその構造から考えて、場所的に原子の密なところと疎のところが生ずる。あるいは、結合の強い箇所、弱い箇所の空間分布が生ずるはずである。そこでこれを等方的に加圧しても、単結晶を等方的に圧したのとは異なった事情が生ずるであろう。しかし、現在までの研究には、単結晶を非等方的に加圧したような仕事はほとんどない。非晶質の研究以前に結晶の高圧相転移に関する知識の蓄積が望まれる。非晶質の相転移がもし仮に理解されるとすれば、それは結晶の相転移の理解の上に立ったものであるに違いない。

なお、非晶質は加熱によって結晶化するが、その結晶化温度は圧力と共に低下することが、Ge の場合に確かめられた。金属転移する以前の圧力領域において、圧力一定の下に 3 deg/cm の一定の速さで昇温させると、結晶化温度は 4 deg/kbar の割合で下降する。この事実は新しい固溶体を作成する場合の技術に役立つかもしれない。例えば結晶の Si に Al は 1% ほどしか固溶しないが、非晶質では 40% まで混った均一相が得られ、加熱することにより 20% まで Al が固溶したダイヤモンド構造が得られている。ただし 20~40



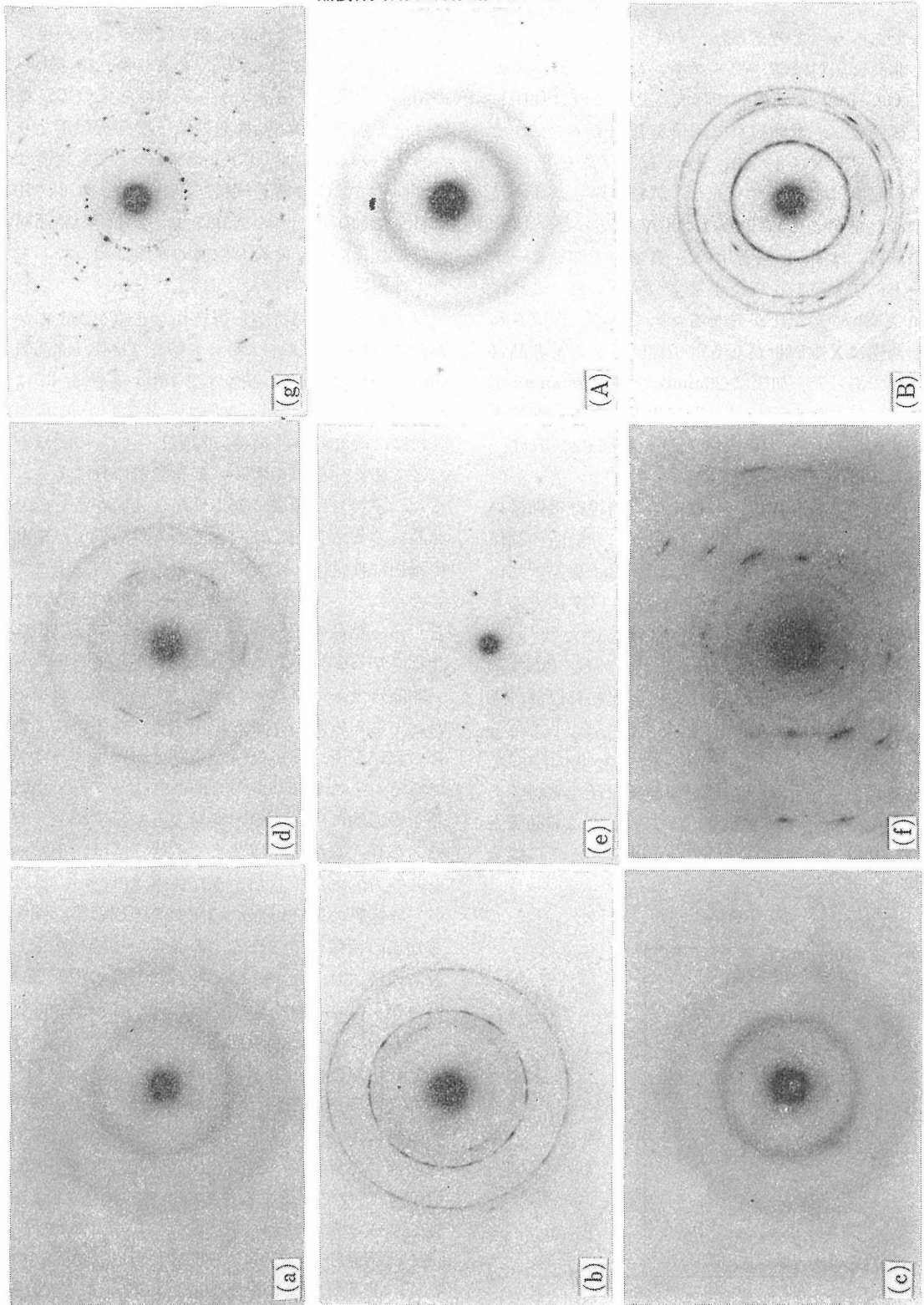
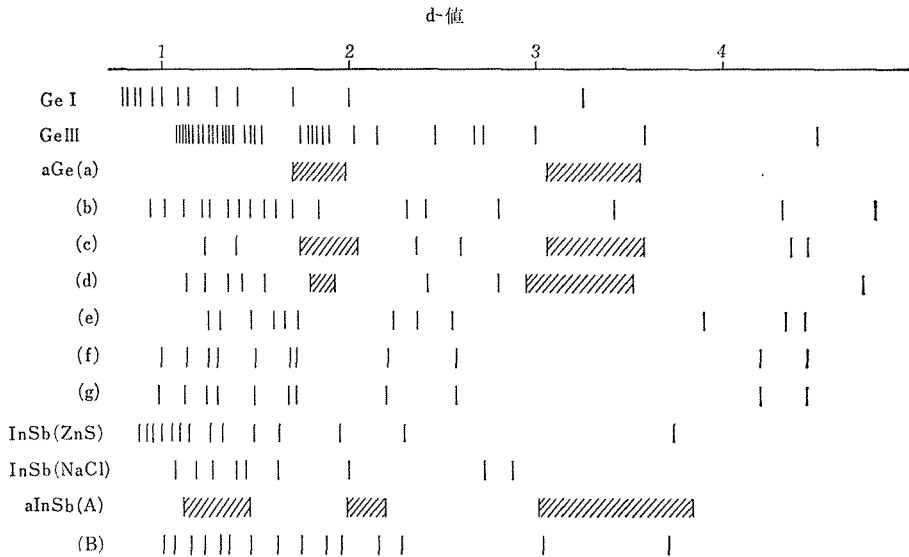


図7 非晶質薄膜の電子線回折, (a)~(g)は Ge, (A), (B)は InSb, (a)蒸着試料, (b)70kbar 加圧後, (c)~(g)120kbar加圧後, (A)蒸着試料, (B)70kbar加圧後

表1 非晶質薄膜の d-値, (b), (B) 70kbar 加圧後, (c)~(g) 120kbar 加圧後



%Al の場合には加熱により折出が起こる。加圧して結晶化温度を下げると、折出が防げるから、常圧で得られる以上の固溶範囲をもつ Si-Al ダイアモンド構造が作成されるであろう。

### 5.3 InSb の高圧相転移

前述の立場から最初に取り上げたのは InSb の高圧相転移である。InSb の半導体—金属転移は 30kbar と低く、扱いやすいというのが、最初に取り上げた主な理由であるが、この物質に不利な点がないわけではない。それは高圧相の構造が正方晶型の白錫相であるか、斜方晶であるか、全く疑問がないわけではないからである。もちろん、この点に重点をおいた研究もなされ、現在では常圧の閃亜鉛型に接する高圧相は白錫相でなく、斜方晶であるということになっている。しかし、急速加圧で転移させたときの相は高圧 X 線解析の結果、白錫相であったし、ゆっくり加圧させた場合は斜方晶となった、というような事情は以然として存在する。後の実験では、この両様の場合を考慮した。

InSb について 2 種類の実験がなされた。一つは非静水圧の応力が加えられる場合、結晶方位との関連で転移圧がどのように変化するかであり、静水圧のときより転移圧の値が下ることを期待する。このような実験を進めるに至った理由について

では既に述べた。もう 1 種類の実験は高低圧二相間の結晶方位の関係を調べることである。この点についても、多少説明を要する。

近年理論の研究が非常に進んで相転移の機構に関心が寄せられているように思われる。二次転移の場合、それは非常に顕著であって、ミクロ的にソフトフォノンで理解されるようになってきた。一次転移においても擬ポテンシャル法の計算が進歩して、凝集エネルギーが数値的に扱えるようになったから、相転移が理論的に論ぜられるようになった。例えば、擬ポテンシャル法に基づく自由エネルギーの比較から、Si, Ge, Sn などの相転移圧力と容積のトビが計算され、実験値と極めてよい一致をもつことが示された。しかし、温度圧力の関数として自由エネルギーを計算し、相転移を自由エネルギーの大小で論ずる立場にのみ立つならば、相転移は理解しきれない。その一例は加圧減圧による転移圧力のヒステリシスである。自由エネルギーは温度圧力等の状態量によって定まるから、転移にヒステリシスは存在し得ないのである。そこで一次相転移の場合も、二次相転移のようにミクロ的に原子に働く力から相転移を理解したいという願望が生ずる。自由エネルギーの大小の違いを一体原子はどのように感ずるのであるか。どのような力を受けたために、相転移し、新たな安定位置に移ったのか。これらのことを理

解するために、第一歩として、高低二相間の結晶方位関係を調べるのが役立つであろう。それは相転移に関して起こった事象を化石の形で保存している、と思われるからである。

本実験の高圧装置はすべてブリッジマンアンビルである。アンビル面は26mmφ径、圧媒体は生のパイロフィライトが使われた。パイロフィライトとディスクの厚さは2.00mmである。その中心部に3.0mmφのドリルで穴をあけ、径3.07mmφ、厚さ1.02mmの小ディスク2枚を挿入する。試料はこの2枚の小ディスクの間に置くが、荷重に対する発生圧力の較正曲線はあらかじめ作っておく。圧媒体を同一ブロックから切り出し、ガスケットの寸法精度を上記の程度におさえるなら、較正曲線の再現性は非常によい。圧力較正はBi I-II, 25.4kbar, Ba I-II, 55kbar, Bi III-V, 77kbarの圧力定点によったが、これは後述の1軸加圧の場合、アンビルの軸方向の応力となる。すなわち、Bi等のキャリブラントを水平に置き、2枚の薄い(0.02mm厚)のAgClでくるみ、前述の1.02mm×3.07φの2枚の小ディスク間にはさんだので、キャリブラントは軸方向の応力を流動性に富むAgClにより、準静水圧的に感ずるのである。これに対して、アンビル軸に垂直方向の応力は3.0mmφ中の穴に径3.07mmφ、厚さ2.05mmの2分割半円小ディスク2個を入れ、その分割の垂直面内にAgClで覆ったキャリブラントをはさんで測った。さきに述べたのと同じ理由によって、この場合、キャリブラントは軸に垂直な方向の応力を準静水化して感ずるはずである。この測定によって、本実験での圧媒体では、アンビル軸方向とそれに垂直な方向の応力比は77kbarまで1:0.76の一定の割合であることが分った。なお、本実験においては、圧力の値の大きさそれ自身が問題になるので、試料の大きさによる圧分布にも言及しなければならない。3mmφ穴内の圧の水平分布を知るために、わざと中心より1mm程度外した位置にキャリブラントを置くと、Bi I-II定点での中心に対する圧降下は17.5%程度であった。後述のように試料の大きさは中心より0.15mm以内にあるため、中心圧20kbar程度のとき、0.5~0.6kbar程度の圧分布を生ずる。本実験における圧力の不確かさはこの程度であると思われ

る。

単結晶InSb試料は住友電工製[111]方向成長、ノンドーピングN型であり、25°Cでの特性は比抵抗4.7~5.0×10<sup>-3</sup>ohm-cm。キャリア濃度1.8~1.9×10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>、易動度6.9~7.0×10<sup>4</sup>cm<sup>2</sup>/Vsecであった。ここから面が(100), (110), (111), (112)になるように切り出し、0.8×0.5×0.15mm<sup>3</sup>の大きさに成型して、前述の圧媒体小ディスク間にはさまみ、2端子で電気抵抗を測定した。今の場合、一軸性の効果を見るのが目的であるから、主軸間の応力差をなくすAgCl片は使わない。転移は純静水圧での起こり方と違って、非常に緩慢であった。一例として(112)試料の転移における時間変化を図8に示す。完全に転移を終えるのに、24時間以上が必要であった。この図から分かるように、転移は単一の緩和時間で記述されるような単純な起こり方をしていない。図9に全試料についての圧力に対する電気抵抗変化の様子を示す。相転移圧は予想どおり純静水圧の30kbarを下まわり、しかも結晶方位によって変化することが示された。結晶面、それに垂直な転移応力(アンビル軸方向の応力)、平均圧力(主応力の平均値)の関係は以下の通りである。

結晶面	面に垂直な転移応力	平均圧力
(100)	22kbar	18.5kbar
(112)	19.5kbar	16.4kbar
(111)	18.5kbar	15.5kbar
(110)	18kbar	15.1kbar

転移にヒステリシスが生ずることは既に述べたが、図8には戻りの抵抗変化も記入した。この際、較正曲線にはBi II-Iの圧力を22.5kbarとした

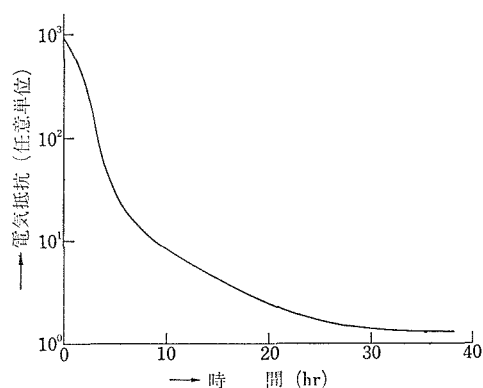


図8 InSb(112)試料の転移の時間変化

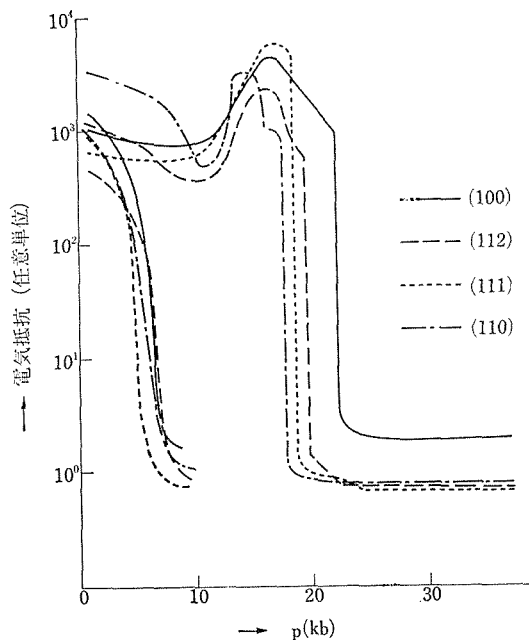


図9 InSbに一軸優越加圧をしたときの電気抵抗変化

が、これは以前に液体圧力媒体中にBiとマンガン線とを同時に挿入して昇降圧させた結果を使用したものである。

閃亜鉛型構造と金属相の結晶方位関係を見るために、高圧相の常圧下でのX線回折実験が必要であり、その試料を得るために高圧相凍結法が使われた。すなわち、加圧、金属転移後に試料を容器ごと液体窒素で冷し、210K以下にする。この温度は1気圧に取り出された金属相が常温常圧の閃亜鉛型構造に爆発的に戻る温度である。低温に保たれた試料の圧を抜き、常圧に取り出す。高圧装置はこの場合もブリッジマンアンビル。圧力媒体も同じであるが、試料をなるべく静水圧に近く保つために試料構成に多少の工夫が払われた。図10に示すように、26mmφ×2mmの生パイロフィライトの圧媒体にあける穴は4mmφで、不完全に充填するような形でAgCl片が挿入された。リン青銅のリングはAgClの流出を防ぐためである。

出発試料は3mmφ×0.6mmの単結晶。相転移後、はっきり分かった最初の結晶面がどのように変化したかを見るために、3mmφの面として(111), (110), (100)の3種類を選んだ(以後、試料としてI(111)等の記述の仕方をする)。凍結試料のサイズはすべて約3.3mmφ×0.5mmである。

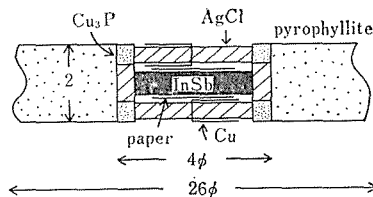


図10 InSbの金属相回収試料のサンプリング

たが、光学顕微鏡観察によると、クラックの線が何本か見えていたから、見かけの大きさはそれ自身としては余り意味があるわけではない。

出発試料は単結晶であったが、凍結試料は単結晶ではない。ラウエ写真にはスポットは現れない。そこで通常の $\theta-2\theta$ の低温X線装置により全試料の回折像を調べることとなった。試料ホルダーにはCu, Alの2種類を用い、ホルダーの回折線によって一度失なわれた試料の回折線に関する情報を次の回には收拾する。X線源はCu K $\alpha$ 試料につき、 $2\theta$ が20°から80°の間で数回測定を繰り返した。試料の温度には特別な考慮は払わなかった。測定中はほぼ液体窒素温度を保っていたが、貯蔵瓶からの出し入れ、なかんづく、ホルダーへの取り付けに際しては試料の温度が多少上

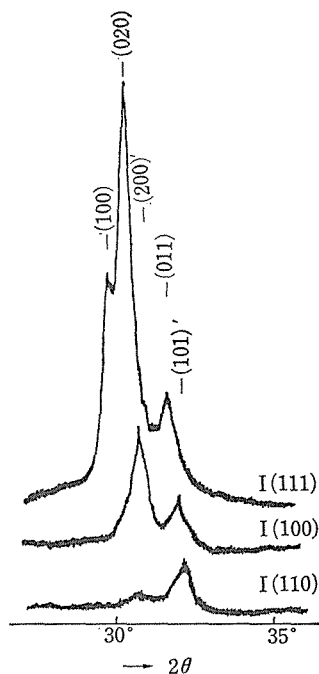


図11 InSbのI(110), I(100), I(111)試料のX線回折線

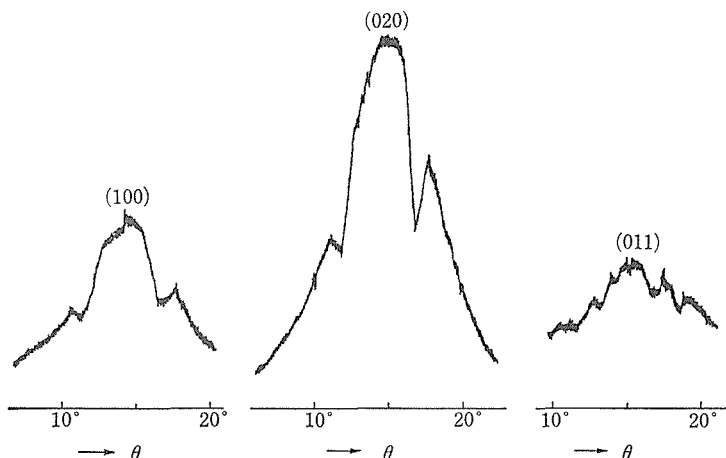


図12 InSbの I (110), I (100), I (111) 試料の  $\theta$ =固定,  $2\theta$ =変化のX線回折線

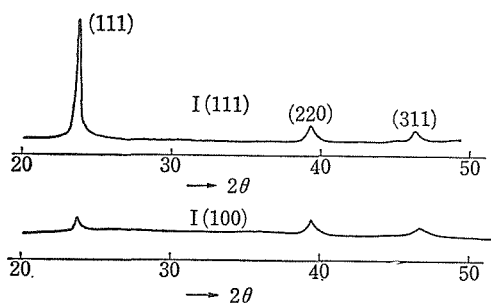


図13 InSbの加圧回収後の I (100), I (111) 試料の回折線

昇するのを防ぎ得なかった。

回折線測定からは、閃亜鉛型、白錫型、斜方晶型の3種類の相が同定された。これらの卓越した回折線はすべて  $2\theta=30^\circ$  の近傍に集中しているが、それは斜方晶型の (100), (020), (011), 白錫型の (200), (011) である (図15に見られるように、この二つの構造は類縁関係にあり、回折角が近いのは当然である)。回折線の様相は図11のごとくに、試料によって異なっていた。回折強度は I (110), I (100), I (111) の順に増加する。I (110) 試料では閃亜鉛型のほか、白錫相の回折線のみが見られた。これに対して I (100), I (111) 試料では高压相については白錫相、斜方晶型両方の相が見られる。実験は数回行われたが、場合により、I (100) では白錫相のみ、また I (111) では斜方晶のみ見られた。斜方晶型の強い線が見えたのは I (111) 試料のみである。

試料が選択配向しているか否かを知るために、

X線検出器の角度を回折方向に合わせた一定方向にし (すなわち  $2\theta$  を固定し)、試料 (すなわち  $\theta$ ) を回転させ、強度を測定した。図12に見られるごとく、回折の面はいずれの面においても、試料表面方向に集中して存在しているように思われる。

バルクの試料を調べた後、試料を液体窒素中で粉碎し、再び低温状態でX線回折の測定を行ったが、回折線に白錫相と常圧の閃亜鉛型のみであった。斜方晶相はこの両相に変態したのか、回折線は消失して現れなかった。

相転移を受けたあと、どの程度方位の関連性を保っているか、これを見る一つの方法として、常温で金属化したあと常温常圧に戻した試料、すなわち半導体—金属—半導体の転移を経た試料についてX線的に面の方位を調べてみた。低温X線と違って試料が扱いやすかったためと、2度の転移を経た、という点で興味があったからである、その一例として加圧回収後の I (100), I (111) 試料の回折パターンを図13に示す。最初の方位がある程度維持されていることは明瞭である。

さて以上の実験から転移の挙動について多少の議論を試みる。

まず一軸卓越加圧を行ったが、これは本当に試料にそのような応力として伝わっているであろうか。もし試料の圧縮強度が弱ければ、応力の非等方性は試料内で等方化される。実験条件では 20 kbar の軸圧縮に対し、側方加圧は 15kbar。試料がこの非等方性に耐えられるか否かの問題がある。これに対する答は、側方加圧が 11kbar 以上

ならば「耐えられる」。したがって試料には、与えたような応力が作用した、と見るができる。これは一つの十分条件を使っているのであるが、それは以下のごとくである。

いま円筒型の試料の圧縮強度試験をしてみると、荷重は円筒軸方向として、荷重を徐々に増加すると、試料は降伏し、遂には破壊する。しかし試料が半径方向に伸びるのが束縛されているとすれば、試料は塑性変形を起こし得ず、弾性体のままである。すなわち試料をピストンシリンダー剛体容器に入れて加圧したとすれば、弾性体としてとどまりつづける。剛体容器に入れなくても、剛体容器に入れたのと同じ応力を側面に与えるならば、試料は塑性変形しない。すなわち一軸加圧しても試料が塑性変形しない十分な値の側圧は上記の値の応力である（十分条件）。

一軸加圧に対するこの側圧の比を求めることは容易である。円筒軸を  $z$  方向にとるなら、変位が  $z$  方向のみに一様にあるときの  $z$  方向の応力と、それに直交する方向の応力の比が答となる。 $z$  方向が [100] 軸の試料であるなら、それは  $c_{11} : c_{12}$  である。本実験のように、 $z$  方向は [110], [111], [112] などを選ぶときは、弾性論を使って計算する必要があるが、それは簡単である。

InSb の弾性常数として  $c_{11}=6.72$ ,  $c_{12}=3.67$ ,  $c_{44}=3.02 \times 10^{11} \text{dyne/cm}^2$  を用いると、上記の応力値は次のように計算される。

試料面	一軸応力	側圧主応力 1	側圧主応力 2
(100)	6.72	3.67	3.67
(110)	6,705	3,685	3.67
(112)	6,705	3.68	3,675
(111)	6.70	3.68	3.68

ここに歪の量は 1, 応力の単位は  $10^{11} \text{dyne/cm}^2$  である。上の値から分かるように、側圧主応力の最大値は、どの場合も一軸応力の 55% 程度でしかない。したがって本実験のように 76% もの封圧を与えたときは試料は崩れない。事実、実験後試料を調べてみても、試料自身の塑性流動は見られなかった。

ただし問題がないわけではない。それは圧媒体のパイロフィライトが流動し、それに伴って試料も多少変型したであろう、ということである。これは恐らく小さな問題であり、クラックが入って

も一軸卓越加圧はなされているはずであるが、この影響をできるだけ避けるには、試料が圧媒体ディスクの中心部のみに存在するように、更に小さくすることを心掛けたい。また上記の議論で弾性常数の圧変化は考慮しなかった。以下の議論でも同様であるが、本質的な点は失われていない。

さて、一軸加圧が設定どおり行われるとして、自由エネルギーを計算してみる。一般の応力が働くときの Gibbs 自由エネルギー  $G$  は  $G = V_0 \{ \sum \sigma_{ij} / 3 - \sum \int \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} \}$ 。ここに  $V_0$  は応力  $\sigma_{ij}$  が働かないときのモル体積、 $\epsilon_{ij}$  は歪成分である。いま静水圧又は一軸性応力を  $p \text{ (GPa)}$  とすると静水圧の場合には  $G = V_0 \{ 10^3 p - ap^2 \}$  joule/mole。76% の封圧のある一軸加圧の場合には  $G = V_0 \{ 840 p - ap^2 \}$  joule/mole となる。InSb の場合  $V_0 = 40.86 \text{ (cc)}$  であり、 $a$  の値は前述の  $c_{ij}$  を用いて、弾性論の初等計算から次のように得られる。

静水圧	$p // [100]$	[112]	[111]	[110]
10.65	8.00	7.76	7.65	7.74

転移は熱力学的には 2 相の自由エネルギーが等しくなったところで起き、その圧力勾配は体積を示すから、転移点とそこでの 2 相の体積値が分かっていたら、高低圧両相の自由エネルギーが（少なくとも部分的には）書ける。図 14 はこのようにして書いた閃亜鉛相（鎖線）、金属相（実線）の自由エネルギーで、加圧が純静水圧か(A)、一軸卓越か(B)、また一軸方向がどの結晶軸であるか、等によって何本かの自由エネルギー曲線に分かれる。しかしこれらが真に平衡なエネルギー関係をあらわしているとすれば、理解し難い事情が生ずる。30kbar における純静水圧曲線(A)と一軸卓越曲線(B)を見る。すると、加圧条件の違いによるエネルギー差は高圧相（実線）のほうが低圧相（鎖線）よりも大きいことが分かる。これは奇妙である。なぜならば、高圧相の方が圧縮率が小さいから、加圧の異方性による自由エネルギーの変化はより少なく現れるはずだからである。同様な議論が一軸加圧の B 曲線群の間で云える。B 鎖線は図では 1 本のように見えるが、挿入図で分かるように、4 本の直線である。それに対応する高圧相（B 実線）は相互にかなりの程度分離した線である。これは異方性が閃亜鉛相よりも金属相でより顕著であることを示すが、理解しにくい。何故な

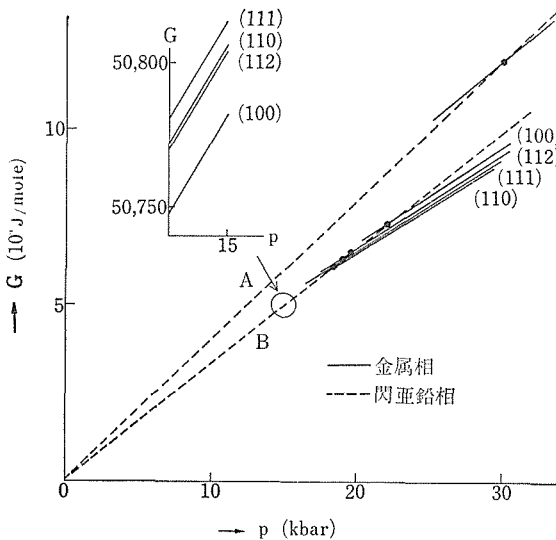


図14 InSb に静水圧(A), 一軸優越加圧(B) をかけたときの自由エネルギーG. 挿入図は部分の拡大.

らば、金属の特徴は動きやすい伝導電子によって等方的になりやすい、という点にあるからである。以上の議論から、InSbの相転移は普通の熱力学の教科書的な扱いでは片付けられない点を含

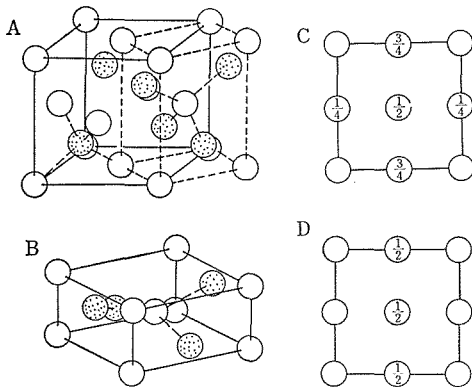


図15 InSb の高低圧相の結晶関係, A: 閃亜鉛相, B: 白錫型, C: そのC軸投影, D: 斜方型

んでいることが分かる。図8に示したこと——転移が時間の経過によって支配され、非常に緩慢にしか起こらないこと——も恐らくこの点に関係しているのでであろうと思われる。

InSb の高低圧相は図15に見られるように、結晶学的な原子の対応がつけやすい。すなわち閃亜鉛相Aの鎖線部分を取り出し(100)方向に50%収縮

させ、それに垂直な(100)方向に30%膨張させると白錫型Bとなる。Cは白錫型のC軸方向への投影。斜方型Dは白錫型の(110)面を1原子面おきに1/4cだけ動かしたもので、白錫型Cに類似な構造と見てよい。以上の構造関係から、閃亜鉛型から金属相への転移では、原子が実際に上記の対応のような動きをしているのではないか、という直観的推測が生ずる。しかし一軸加圧の方向を(100)にとったとき、転移圧が他の場合よりも高い、という事実はこの直観的推測を支援するものではない。そして金属凍結試料のX線測定結果も同様な結論を示している。

上記高低圧相間の原子の対応が可能であるとするならば、結晶方位間の対応はもちろん可能となる。表2には、I(110), I(111), I(110)の3試料が閃亜鉛相または斜方晶型に転移したとき、上記直観的な対応から表面が如何なる面に移り得るか、また実際に観測された回折線は何であったか等をまとめて示した。なお(hkl)は消滅則を考慮しても観測可能となる回折線、(hkl)は斜方晶、(hkl)'は白錫相を意味する。カギ括弧[(hkl)]は力の関係から起こりにくいと思われる方位。

表2

	a	b	c
試料	I(100)	I(111)	I(110)
斜方晶の面	(001), (002)	(102) (011)	(122) [(100) (010)]
白錫相の面	(001)'	(101)'	(111)' [(100)']
観測された回折線	(100)w, (020)m, (011)w, (200)'m, (101)'w	(100)s, (020)vs, (011)m, (200)'m, (101)'w	(200)'w, (101)'m

直観的な対応が起こっているとすれば、aの場合、白錫相の(002)'は消滅則のため観測されないけれども、斜方晶の(002)は禁制線でないから選択配向的に強くあらわれてよい。このd値は1.61で、CuK $\alpha$ 線源では2 $\theta$ の57.2°に相当する。I(100)試料では斜方晶、白錫型両相が共存していたが、57°附近には全く回折線があらわれなかった。マクロ的にも試料I(100)は他試料と同じく、厚さにおいて10%減、径10%増であるから、ここでも直観的な対応はあらわれていない、といえよう。bの場合、斜方晶の(011)、白錫相の(101)'

が強くあらわれるか否かが判定の基準となる。金属相転移後の試料にはこれら両相の回折線があらわれているが、最強線は斜方晶の(020)で、上記の2本の回折線は出現はするが、さほど強くない。(100), (020)あるいは(200)'などがかなりの強度で現れることは、転移に際し、結晶面の回転移動とか核生成とかが起こっていることを示唆する。cの場合、斜方晶が出現すれば(122)回折線が問題になるのであるが、白錫相のみしかあらわれず、この場合は余り判断の資料とはならない。しかし上の全結果を総合すると、とにかく直観的な対応をそのままの形で支持するものでないことは事実である。

それでは転移に際し、いかなる原子の動きが起こっているのだろうか。これまでのデータではそれに対して答えられない。しかし図11に見られたように、回折線の様相が試料ごとに異なっていることは、これに手がかりを与えるものである。例えばI(110)試料は非常に弱い回折線しか与えないが、この回折線にあずからない原子はいかなる方位配列をしているのであろうか。これを調べるには、不安定な凍結試料ではなく、高圧X線回折の実験を必要とする。ダイヤモンドアンビル等の装置が進んでいる現在、これは今後の問題である。

### 5.4 GaSb, InAs, Ge の高圧相転移

InSbで転移に対する一軸圧の結晶方位依存性が見られ、また静水圧のときより転移圧が下のの

が分かったので、これらの事柄が一般的にIII-V族及びIV族結晶に現れる現象であるか否かは興味のあるところである。そこでGaSb, InAs, Ge試料について調べることになった。これらを選んだのは第一に高圧装置がブリッジマンアンビルであるため、100kbar程度までで転移が終了するものがまず望まれたためである。そのほか結晶学的な点で、それぞれ個別の理由がある。InSbの高圧相は斜方晶ということになっていたが、我々の実験では白錫相も出現した。その点、GaSbは白錫相であることが分っており、InSbとの類似関係で選ばれた。InAsの高圧相はNaCl型である。これは白錫相、斜方晶と違って閃亜鉛構造から無拡散の原子変位では転移できない結晶構造である。そこで、そのような場合は様相はどう変わるか、の興味が生じた。Geはダイヤモンド構造から白錫相に変わる。その意味ではGaSbと同じであるが、単一元素から成立ちイオン性を全くもたない点に着目したい。

実験はInSbのときと同じく、一軸加圧下の電気抵抗観測による転移圧測定である。転移圧をなるべく正確に測定する必要があるため、試料と同等の位置に圧力キャリブレーションのBiを置き、同時測定をした。試料の構成は図16に示すごとくである。なお、実験に先立ち、いくつかの較正を行った。第一は試料とBiとが本当に同等の位置にあるか否かを見るために、試料の位置にBiを置き、Bi2Coで荷重に対する圧力発生を調べたことである。Bi I-II, III-IVの定点とも、また昇圧降

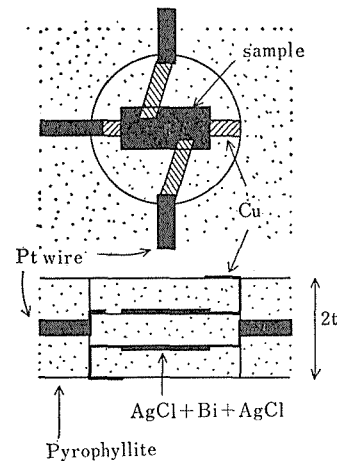


図16 試料4端子、キャリブレーション挿入のサンプリング

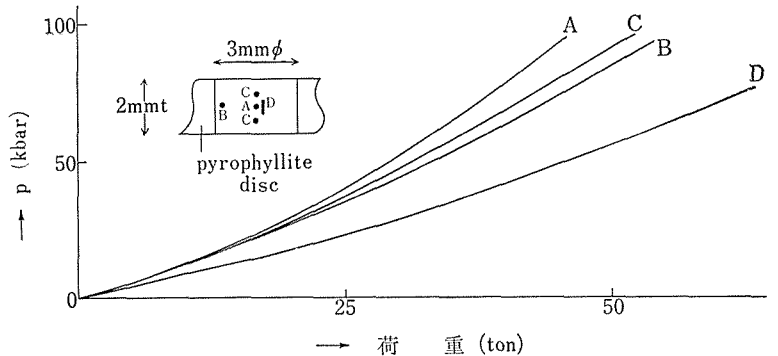


図17 26φブリッジマンアンビルにおける発生圧力と荷重の関係、A~Dは圧力媒体中における位置を示す、A~Cは試料水平、Dは試料垂直。



圧とも、二つの位置の同等性は完全であった。次にパイロフィライト圧媒体中の圧分布を調べるため、Bi を中心と中心から 1.3mm 離れた位置に置いたときの荷重—発生圧曲線を求めた。図17の曲線A, Bがそれぞれ、それに相当する。30kbar 程度の発生圧では余り差がなかったものが、80kbar 附近になるとかなり差を生ずるようになる。そこで試料のディスク中心附近の部分のみを測定するように、4 端子法を用いることにした。4 端子法は転移をより正確に感知もするはずである。図16のパイロフィライトディスク面に平行にあげられた穴は、4 端子のリード線のためである。図17の曲線Aはディスクの中心の発生圧であるが、いまの実験では試料と Bi を中心より上下にはずした位置におくため（図16）、荷重—発生圧曲線は図17のCとなる。また、アンビル軸に垂直方向の応力は今回の実験ではDのごとくであって、アンビル軸方向とそれに垂直な方向との応力比は 1 : 0.62 であった。InSb の折の 76% と違っているのは、使用したパイロフィライトのブロックの違い、ディスクの穴径の違い、小ディスクのサンプリングのわずかの設計値の違い、等による。

試料は GaSb, InAs は住友電工製、Ge は住友金属鉱山製のいずれも単結晶。前回と同じく(100), (110), (112), (111) 面を出し 80~100 $\mu$  厚に成型する。一軸加圧したとき、試料が塑性流動しないための側圧（十分条件）はInSbの場合と同様計算された（表3）。

表3より、GaSb の場合は封圧が一軸圧の50%、InAs の場合は54%、Ge の場合は45%あれば十分であることが分かる。

転移は InSb の場合と同じように時間的に非常に緩慢に起こった。しかも圧力に対しても往々ブロードに転移する。Ge の場合、それが殊に顕著であった。圧力に対して非常にシャープに転移したのは InAs であった。InAs の場合転移は(100) 試料を除き、部分的に時間的に不連続的な電気抵抗変化が起った。その様相の1例を図18に示す。

転移に際しての電気抵抗変化は図19(GaSb), 図20(InAs) 図21(Ge)に示した。転移圧は、すべての場合、非常に明瞭に読みとれるわけではないが、InSb を含め一覧にして表4に示す。

GaSb と InSb とは挙動にかなりの類似性があ

表3

試料面	一軸応力	側圧主応力 1,	側圧主応力 2,
(100)	8.85	4.04	4.04
(110)	8.61	4.28	4.04
(112)	8.61	4.36	4.20
(111)	8.53	4.20	4.20
$c_{11}=8.85, c_{12}=4.04, c_{44}=4.33 \times 10^{11} \text{dyne/cm}^2$ .			
2) InAs			
(100)	8.33	4.53	4.53
(110)	8.41	4.53	4.45
(112)	8.41	4.50	4.48
(111)	8.44	4.48	4.48
$c_{11}=8.33, c_{12}=4.53, c_{44}=3.96 \times 10^{11} \text{dyne/cm}^2$			
3) Ge			
(100)	12.89	4.83	4.83
(110)	12.21	5.51	4.83
(112)	12.21	5.28	5.06
(111)	11.99	5.28	5.28
$c_{11}=12.89, c_{12}=4.83, c_{44}=6.71 \times 10^{11} \text{dyne/cm}^2$			

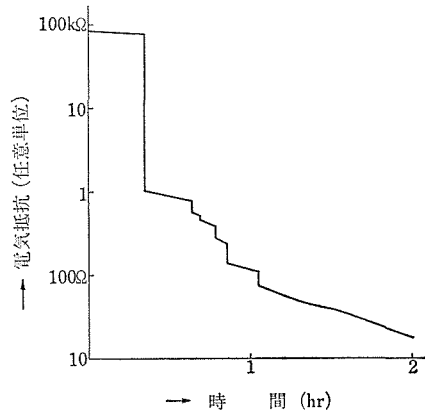


図18 InAs (110) 試料の転移の時間変化

表4

一軸方向 試料	[100]	[110]	[111]	[112]	静水圧
InSb	22kbar	18	18.5	19.5	30
GaSb	65~80	58~63	55~58	54~63	65~75
InAs	65~75	63~67	63~67	66.5~68	85~90
Ge	85~100	90~105		85~100	105~110

るといえよう。面の転移圧の軸方向依存性が完全に同じではないが、(100) 試料が遅い点、静水圧のときの転移圧より明瞭に低くあらわれる点等が共通している。GaSb の転移圧は InSb のそれよ

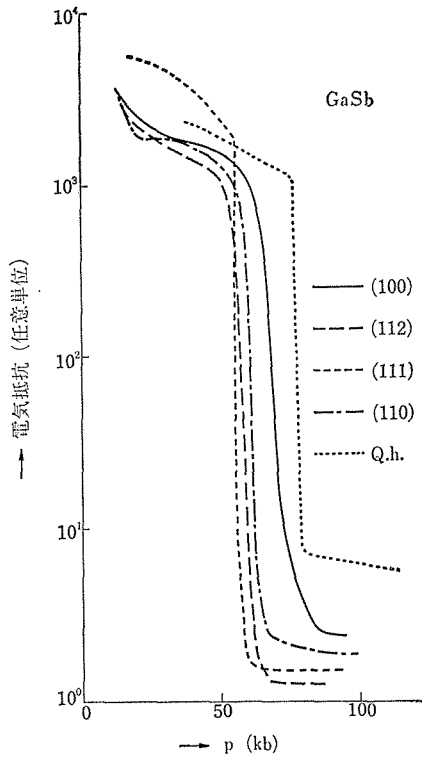


図19 GaSbに一軸優越加圧したときの電気抵抗変化  
Q.h. は6-8アンピルでの準静水圧加圧(Quasi-hydrostatic)

り相当高いため、常圧で求められた弾性常数を使つての自由エネルギーに関する議論は展開しなかつたが、同様な結論に達するのは明らかである。GaSbに対してInAsの場合、転移圧は静水圧のときに比べてやはり下まわつたが、面による相違は明瞭ではない。(100)試料が多少高めに出了が、これは誤差の範囲内であろう。そのほかInAsの転移に見られた奇妙な振舞いとしては、(111)、(100)の試料に現れたように、転移で抵抗が下つたあと、同一圧力下で自然に再び増大することである(図20)。加圧によって抵抗はまた減少していく。この傾向は(100)試料において、より顕著であつた。Ge試料では転移は圧力に対して最も緩慢であり、すべての試料において10kbar以上の圧力範囲を要した。実験は一定荷重で抵抗値が完全に平衡に達してから、更に荷重値を少しずつ増加させる、というやり方で進んだのはいうまでもない。にもかかわらず転移は圧力に対して緩慢であつた。また面の方向に対する転移圧の違いは全く明瞭でない。そして強いていうならば、InSb、

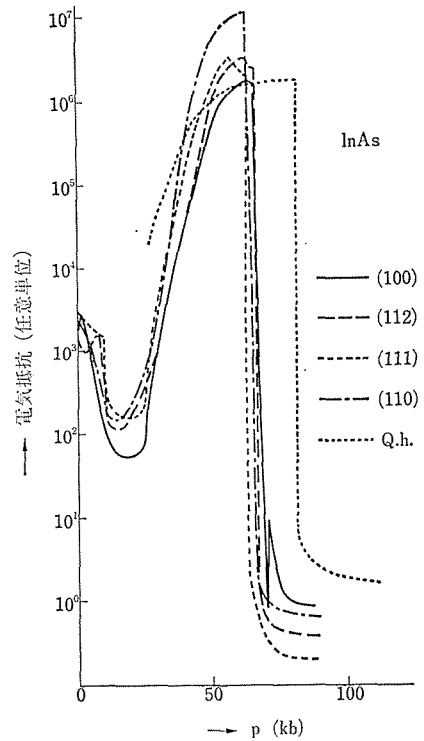


図20 InAsに一軸優越加圧したときの電気抵抗変化  
Q.h. は6-8アンピルでの準静水圧加圧(Quasi-hydrostatic).

GaSbの場合と違って(100)試料の転移はむしろ早い。昇降圧に際しての転移圧のヒステレシスにはIII-V族とGeとの間には明瞭な差異が生じた。概略測定値ではGaSbが35kbar、InAsが40kbarであつたのに対し、Geは90kbar程度である。一軸加圧のGeについて特徴的なことは金属転移以前に電気抵抗のかなりの低下が見られることである。これは結晶方位に無関係に生じているため、エネルギー面の応力変化による易動度の増大、エネルギーギャップ減少によるキャリア数の増加とは考えにくい。しかし電気抵抗の低下は静水圧の場合に比べて約2桁であり、キャリア数が約2桁増加していることを示している。試料内部に発生したクラックによる影響については、表3から分かるように封圧が一軸圧の37%~45%で十分であることから考えて、4種類の物質のうち、一番影響を受けにくいといえる。したがつてこの点に関しては現在不明であつて、一軸圧縮下での電気抵抗の温度変化を調べる等の今後の実験にまたねばならない。

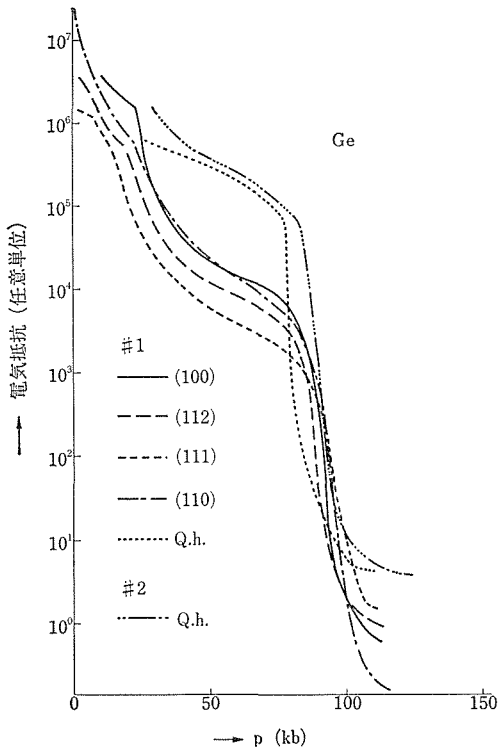


図21 Geに一軸優越加圧したときの電気抵抗変化  
Q. h. は6—8アンピルの準静水圧加圧 (Quasi-hydrostatic). #2のみ別試料

### 5.5 RbX の高圧ブリルアン散乱測定

相転移で最も基本的な結晶構造変化は  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CsCl}$  構造の転移であろう。このタイプは温度、圧力で相転移し、しかも2相の結晶構造の方位関係が一例については分かっている。M. Watanabe 等 (Acta Cryst. **A33**, '77, 294) によれば  $\text{CsCl}$  は  $446^\circ\text{C}$  で  $\text{CsCl}$  構造から  $\text{NaCl}$  構造に相転移するが、そのときの方位関係は次のごとくである (図22)。 $\text{CsCl}$  型の (110) 面がその面内の二つのベクトル  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  を新たな直交座標軸とするように面内で原子の移動を起こす。そして  $\text{CsCl}$  型の (110) 面は  $\text{NaCl}$  型の (100) 面となる。上述の  $\text{CsCl}$  型における二つのベクトルは  $\text{NaCl}$  型の構造では  $[010]$ ,  $[001]$  である。もう一つの直交ベクトル  $[100]$  は  $\text{CsCl}$  型では  $[110]$  であるが、 $\text{NaCl}$  構造の  $[100]$  が陽イオン陰イオンを結ぶ直線であるのに対し、 $\text{CsCl}$  構造の  $[110]$  方向に陽イオン陰イオンを結ぶと、ジグザグの折線となる (図23)。 $\text{CsCl}$  構造は  $\text{NaCl}$  構造に比べて収縮型であるが、その収縮の影響は集約してそこに現れているので

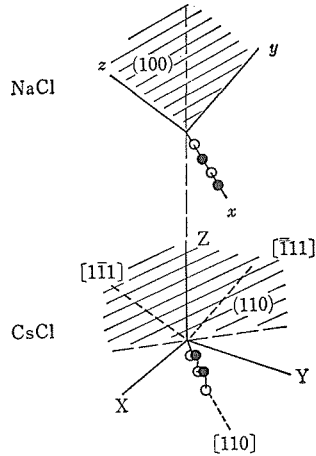


図22  $\text{CsCl}$  における  $\text{CsCl}$  型  $\text{NaCl}$  型 相転移の結晶方位関係

ある。(体積の収縮は約16%、ジグザグの折線は直線を16%縮ませたものである)。しかしこの変化が温度相転移に現れているとしても、それは原子振動の非調和性の問題であるから、これを研究するのは難しい。だがもしこれが圧力相転移なら、収縮は圧力の効果として理解しやすい。そこに高圧相転移の有利な状況が存在すると思われる。

$\text{RbBr}$ ,  $\text{RbCl}$  はいずれも 6 kbar 程度で  $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$  型の転移をする。この際の方位関係の研究にブリルアン散乱を高圧下で測定することが試みられた。ブリルアン散乱は一定波長の光が試料内の音響学的フォノンに散乱され、方向と波長を変える現象であって、音響学的フォノンの速度、すなわち物質の弾性波速度を知ることができる。高圧下で透明試料のブリルアン散乱を測定するには、一見、透明試料内の光の速さ、すなわち屈折率をあらかじめ知ってからでないといけないように思われていたが、極めて巧妙な方法を用いれば、ブリルアン散乱の測定のみで済まされることが示された (Whifield ら Rev. Sci. Instrum., **47**, '76, 842)。高圧装置にはダイヤモンドアンビル、圧媒体にはグリセリン、分光計にはファブリ・ペロ干渉計を用いる。試料は図23に示すように、 $\text{NaCl}$  構造の (100) 面が光路面になるようにし、かつ音響フォノンの波数ベクトルの方向  $\vec{q}$  が  $[100]$  方向になるようにする (図23では  $\vec{q} = [001]$  と書いてある)。

$\text{NaCl}$  構造から  $\text{CsCl}$  構造に変わるとき、もし結晶の方位関係が  $\text{CsCl}$  の温度相転移と同じ規則に従うなら、3種類の方位をもつ  $\text{CsCl}$  構造のドメ

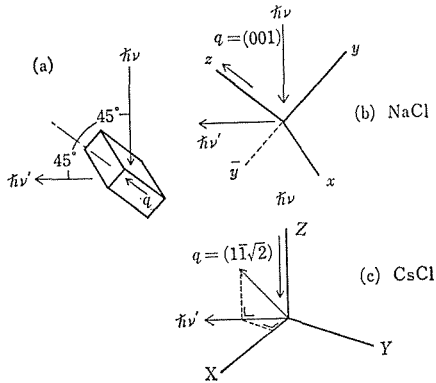


図23 ブリルアン散乱測定における試料(a), 結晶方位 (b): NaCl 型, (c): CsCl 型の一つの場合]と入射光  $h\nu$ , 散乱光  $h\nu'$  の幾何学的位置関係

インが生ずるはずである。図23(a)の NaCl 構造の  $yz$  面 ((100)面) が CsCl 構造の (110) 面に対応する仕方がその一つ。これは CsCl の  $Z$  軸が  $yz$  面内において NaCl の  $x$  軸に垂直な場合で “ $Z: yz-pl., \perp x$ ” と書くことにする。他の二つの場合は  $Z$  軸が  $zx$  面内において  $y$  軸に垂直なときと,  $xy$  面内において  $z$  軸に垂直なときである。今の実験で, 光が散乱で影響を受けるのは NaCl 構造のときの  $\vec{q}=[001]$  をもつフォノンによるのであって, 問題はこの  $\vec{q}$  が転移後の CsCl 構造でどのようなベクトルとして記述されるか, またその  $\vec{q}$  に対応する弾性波速度は CsCl 構造の弾性常数を用いてどう表わされるか, ということに帰着する。上記3種類の変換で, 波数ベクトルの方向  $q$  はそれぞれ次のように変わる。

- (1)  $Z: yz-pl., \perp x \quad \vec{q}=[1\bar{1}\sqrt{2}]/2$
- (2)  $Z: zx-pl., \perp y \quad \vec{q}=[\bar{1}1\sqrt{2}]/2$
- (3)  $Z: xy-pl., \perp z \quad \vec{q}=[1, 1, 0]/2$

図23に示したのは前述のごとく(1)の場合。(1)と(2)は本実験では同等であるから, 結局光は2種類の方位を感じるであろう。すなわち, はじめ1種類の縦波を感じていたものが, 転移後は2種類の縦波を感じるようになるはずで, 1本の散乱スペクトルは2本に分裂する。

CsCl 構造の波数ベクトルの方向  $\vec{q}$  が  $[110]$  であるときの弾性波速度は教科書に書いてあるように縦波が  $\{c_{11}+c_{12}+2c_{14}\}/2\rho\}^{1/2}$ , 横波が  $\{c_{11}-c_{12}\}/2\rho\}^{1/2}$  である。 $\vec{q}$  が  $[1\bar{1}\sqrt{2}]/2$  のときは多少複雑であるが, やはり容易に計算できて次のように求まる。

$$\begin{aligned} & \text{縦波の速度, } [\{3c_{11}+c_{12}+6c_{44} \\ & \quad + \sqrt{(c_{11}-c_{12}-2c_{44})^2+16(c_{12}+c_{44})^2}\}/8\rho]^{1/2} \\ & \text{横波の速度, } [\{3c_{11}+c_{12}+6c_{44} \\ & \quad - \sqrt{(c_{11}-c_{12}-2c_{44})^2+16(c_{12}+c_{44})^2}\}/8\rho]^{1/2}, \\ & \text{及び } \{(c_{11}-c_{12}+2c_{44})/4\rho\}^{1/2} \end{aligned}$$

実験はまず NaCl 型の RbCl に関して,  $\vec{q}=[110]/\sqrt{2}$ ,  $\vec{q}=[100]$  の二つの場合についてチェックがなされた。図24 a), b)はその測定結果で横軸は波長スイープ。縦軸は散乱光強度。速度が大きく散乱能の大きい縦波 L と低速で散乱能の小さい横波 T がスペクトルとなって見られる。左右両側に対称的にシグナルが現れるのは装置の波長スイープが折返すためである。さて, CsCl 構造に転移した RbCl と RbBr のブリルアン散乱測定結果は図24の c), d)のごどくとなった。横波はノイズに隠れて見えないが縦波は予想どおり2本の線になって分裂する。まだ弾性波速度の値を求めるには至っていないが, 圧力相転移において結晶が予想したような方位関係を保ちながら変形したことが認められたといえよう。

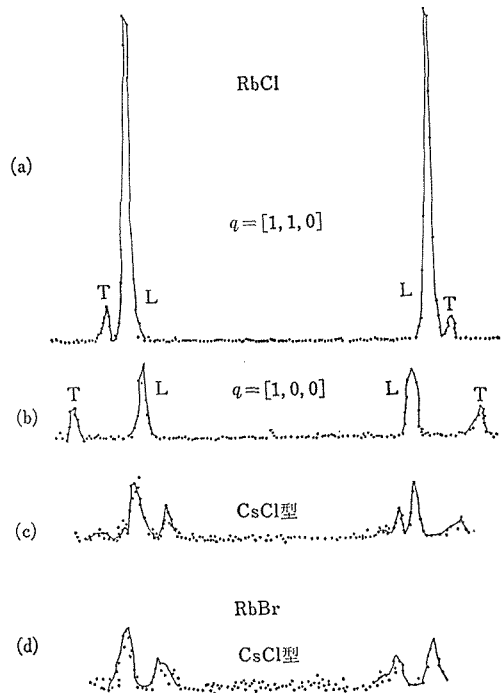


図24 ブリルアン散乱測定結果, a) RbCl (NaCl 構造)の  $[110]$  方向の縦波と横波, b) RbCl (NaCl 構造)の  $[100]$  方向の縦波と横波, c) RbCl (CsCl 構造)の2つの方向の縦波, d) RbBr (CsCl 構造)の2つの方向の縦波,

## 6. ABO<sub>4</sub> の高圧相転移

### 6.1 シーライト型化合物の高圧相転移

高圧力を武器として行う実験のうちで、高圧の威力、魅力を最も強く印象づけるものは、高圧をかけることによって初めて見いだされる現象と物質であろう。このような物質で、最もよく知られているのはダイヤモンドであり、その高価なことと硬さで常に注目され続けている。ダイヤモンドは、グラファイトに高温、高圧をかけることによって、起こる相転移の結果の生成物であるが、これと同様な現象は他の物質についても広く見られることである。現在まで知られているこうした相転移の生成物は、その大部分は常圧ですでに知られている結晶形である。すなわち NaCl 型化合物に高圧をかけると CsCl 型構造に変ることなどが代表的な例である。石英に高圧をかけることによって得られた、ステイショバイトはルチル型構造であり、これまた既知構造への転移であるが、地球科学的な意義は非常に大きい。高圧型が常圧ですでに知られている構造でも、このように重要なものが数多くあるが、これとは別に常圧では全く知られていない構造へ転移する例も少数知られている。その代表的な例は、Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等で見いだされたオリビン構造から、変型スピネル構造という高圧相への相転移である。この新しい構造の発見は、地球科学的な面での意義の他に結晶化学的にも大きな注目を集めた。

ABO<sub>4</sub> 組成の複酸化物には、ルチル型、ジルコン型、バライト型、石英類似型、シーライト型、ウォルフラマイト型等々の多くの構造をもつ化合物群が存在する。これら化合物の圧力による相転移の報告もかなり多くなされているが、やはり大部分の高圧相は常圧で既知の構造であり、例えば、低温石英型からルチル型へ、ルチル型からウォルフラマイト型、ジルコン型及び CrVO<sub>4</sub> 型化合物のシーライト型への転移等が知られている。シーライト型構造は、圧力による相転移ではいずれも生成物としてのみ今まで登場してきたにすぎ

ないが、我々は圧力により新化合物を合成し、物質の結晶化学的側面からの理解を深めるという立場からこの型の化合物を出発物として取り扱った。

1971年に、Chang は、PbO-WO<sub>3</sub> 系の相関係についての論文を発表した<sup>1)</sup>。その中で、常圧の温度—組成相図の他に、中間化合物である PbWO<sub>4</sub> の多形の一つであるラスパイト型構造の安定領域を探る一つの手段として、圧力、温度を変えた実験を行い、PbWO<sub>4</sub> の温度—圧力相図も提出した。高圧実験でも、彼の目的であったラスパイト型の安定領域は見いだされなかったが、20Kb-500°C 以上程度の条件<sup>注1)</sup>では、常圧相とは異なった生成物が得られることを見いだした。彼は、この新しい相には注意を払わずに、その d-値を報告しているのみである。この PbWO<sub>4</sub> なる化合物の常圧での安定形は、ストルツァイトという鉱物名のシーライト型化合物である。前述のようにこのシーライト型構造は ABO<sub>4</sub> 型の圧力による相転移では、今までかなり登場してきたものである。しかしそれは常に、相転移の結果、すなわち高圧相としてであって、それが更に転移するという報告は皆無であった。我々は、このことに注目し Chang の報告の X 線回折の結果を検討した結果、未知の新構造をもつものとの確信をいただき、シーライト型構造をもつものを出発物質として選び、新しい結晶構造の物質を合成することとした。

ところで ABO<sub>4</sub> 型組成をもつ化合物中でもシーライト型構造のものは表 1 に示すように数多く存在する。A イオンは、最大の <sup>注2)</sup> <sup>注3)</sup> <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> 1.67Å から最小の <sup>171</sup>Hf<sup>4+</sup> の 0.71Å の間の大きさであり、B イオンは、<sup>52</sup>Cr<sup>4+</sup> の 0.44Å から <sup>185</sup>Re<sup>7+</sup> の 0.38Å の間に分布しかなり大きな選択の自由度を有す

注1) 我々の実験では同じ 500°C では 27kb 以上必要。これは高圧装置の相違のためと考えられる。

注2) イオンの左上のローマ数字に配位数を示す

注3) イオン半径は R. D. Shannon: Acta Cryst. A32 761(1976)

表1 シーライト型構造の化合物

BO <sub>4</sub>	IO <sub>4</sub>		ReO <sub>4</sub>		TcO <sub>4</sub>		A	GeO <sub>4</sub>	
	a(A)	c(A)	a(A)	c(A)	a(A)	c(A)		a(A)	c(A)
Cs			5.945	14.27*	5.898	14.38*	Th	5.137	11.53
Rb	5.921	13.052	5.803	13.167	5.758	13.54	Pa	5.106	11.38
K	5.730	12.604	5.675	12.700	5.630	12.87	U	5.080	11.24
Na	5.337	11.952	5.362	11.718	5.337	11.88	Np	5.061	11.16
Tl			5.767	13.33*	5.665	13.47*	Pu	5.040	11.11
NH <sub>4</sub>	5.983	12.790	5.883	12.979	5.794	13.29	Am	5.033	11.05
Ag	5.374	12.094	5.378	11.805	5.317	11.87	Ce	5.045	11.167
BO <sub>4</sub>	WO <sub>4</sub>		MoO <sub>4</sub>		CrO <sub>4</sub>		Hf	4.866	10.49
	a(A)	c(A)	a(A)	c(A)	a(A)	c(A)	Zr	4.866	10.55
Ba	5.613	12.720	5.580	12.821			ZrSiO <sub>4</sub>	4.730	10.480**
Sr	5.417	11.951	5.394	12.020					
Ca	5.242	11.372	5.226	11.43					
Pb	5.462	12.049	5.435	12.11					
Cd			5.115	11.194	4.960	11.548**			

\* 高温型  
\*\* 高压型

O. Muller and R. Roy: The Major Ternary Structural Families(1974) Springer-Verlag より

る。一方シーライト型構造は、かなり等方的なしっかりしたものでA イオンの配位数は 8, B イオンは 4 であり, ABO<sub>4</sub> 型化合物の中では配位数が最大のものの一つである。この高配位数という事実は、すなわちこの構造が稠密なものであるということで、今まで、高压相転移では常に生成物の構造として現われてきた事実と直接対応するものでもある。この構造については、Nicol と Durana<sup>2)</sup> 及び Sleight<sup>3)</sup> による高压実験及び高压相の予測があった。Nicol と Durana は、シーライト型の CaWO<sub>4</sub> と CaMoO<sub>4</sub> の高压ラマンスペクトル測定を行い、それぞれのスペクトルに起こった変化をウォルフラマイト型への転移の結果として解釈した。また Sleight は、シーライト型とウォルフラマイト型両構造を比較検討し、ウォルフラマイト型の方が高压下ではやや有利であろうとの推測をし、二、三の化合物について 65Kb までの高压実験を行った。しかし、クエンチされた生成物には何の変化も認められず、恐らくこの高压転移がクエンチされないためであろうと推測した。

本研究で使用した出発試薬類は、いずれもジョンソンマッセイ社製の高純度 (99.99% 以上) 試薬である。鉛化合物の場合には酸化鉛を WO<sub>3</sub> 又

は MoO<sub>3</sub> と混合したが他のアルカリ土類イオンを含む化合物については、その炭酸塩を WO<sub>3</sub> 又は MoO<sub>3</sub> と混合した。混合物を、常圧下、750~800°C で1日焼成し、シーライト型化合物とした。なおこの焼成生成物は、メノウ乳バチで粉碎混合され、再び焼成を行った。この繰返しは、通常最低2回行われた。このようなプロセスで、X線のにも1相のシーライト型化合物であることを確認された生成物が高压実験用の出発原料となる。高压実験は、4~25Kb についてはピストンシリンダー型装置 20~55Kb の範囲は DIA 20型装置によって行い、これより 75Kb までの圧力についてはフラットベルト型を試験的に用いた。圧力の較正は、NBS の1969年スケールに基づき Bi 及び Ba の電気抵抗変化を室温で測定することにより行った。熱電対は、クロメル・アルメルを用いたが起電力に対する圧力効果の補正は行っていない。化学種の出入りを少なくするために、フラットベルト以外を用いた実験では、出発原料は白金チューブ中に熔接封入された。

圧力によるシーライト型の相転移は現在までのところ、PbWO<sub>4</sub>, PbMoO<sub>4</sub> 及び BaWO<sub>4</sub> についてそれぞれ確認された。得られたそれぞれの高压相

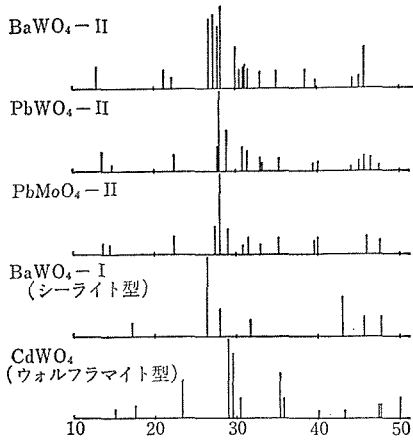


図1 X線回折パターンの比較 (CuK $\alpha$ )

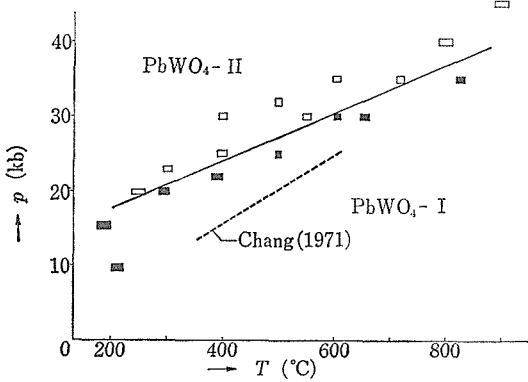


図2 PbWO $_4$  の P-T ダイアグラム

のX線回折パターンをシーライト型の PbWO $_4$  及びウォルフラマイト型 CdWO $_4$  と共に図1に示した。得られた高圧相は明らかに出発のシーライト型とは異なり、また Sleight 等によって予想さ

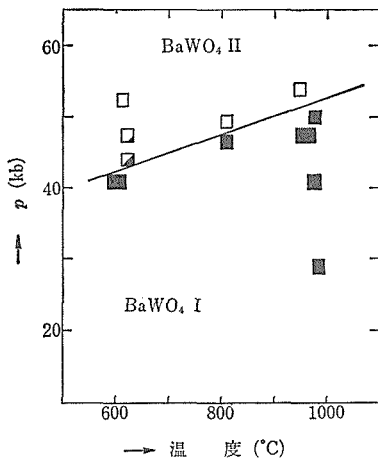


図3 BaWO $_4$  の P-T ダイアグラム

れたウォルフラマイト型でもない。3つの高圧相では、BaWO $_4$  が他のものとやや異なっているようにも見えるが、これは、同一の構造ではあるが、格子定数がやや異なるためであることが分かった。PbWO $_4$  及び BaWO $_4$  の高圧実験の結果をそれぞれ図2及び図3に示す。PbWO $_4$  の相境界線は Chang の報告より高圧側にずれ、勾配もやや異なり  $P(\text{Kb}) = 11.4 + 0.0317T(^{\circ}\text{C})$  ( $T = 300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ) との結果を得た。一方 BaWO $_4$  の相境界はかなり高圧側にずれており  $P(\text{Kb}) = 26.7 + 0.0265T(^{\circ}\text{C})$  ( $T = 600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) となった。PbMoO $_4$  については、実験例は少なく、70Kb 以上と推定される圧力条件で高圧相が得られた。単結晶は PbWO $_4$  及び BaWO $_4$  について得られ構造解析に成功した。表2に両者の格子定数を示す。相方共に  $P2_1/n$  という同一の空間群に属するが、 $\beta$ 角が BaWO $_4$ -II (高圧相) の方が大きく PbWO $_4$ -II (高圧相) では  $90^{\circ}$  に近いために粉末のパターンは第1図に示したように BaWO $_4$ -II の方が複雑と

表2 高圧相の格子定数

	BaWO $_4$ -II	PbWO $_4$ -II
a(A)	13.159 0.012	12.692 0.008
b(A)	7.161 0.003	7.046 0.005
c(A)	7.499 0.006	7.335 0.005
$\beta(^{\circ})$	93.76 0.05	90.56 0.07
V(A $^3$ )	705.2 1.0	655.9 0.7

空間群  $P2_1/n$   $Z=8$

なる。このデータから計算された密度は、 $7.26\text{g}/\text{cm}^3$  (BaWO $_4$ -II) 及び  $9.22\text{g}/\text{cm}^3$  (PbWO $_4$ -II) であり、BaWO $_4$ -II については、実測値  $7.19\text{g}/\text{cm}^3$  とほぼよい一致を得た。最終の信頼度因子 R は、BaWO $_4$ -II については、2308反射について 0.077、PbWO $_4$ -II では6319反射について 0.079 となった。構造解析の結果得られたデータを表3から表6まで示す。また BaWO $_4$ -II の a 軸及び b 軸からの投影図をそれぞれ図4及び図5に示した。

図4及び図5より明らかなようにこの高圧相は W の配位 8 面体が互に頂点共有と稜共有をすることにより b-c 面に並行な、8員環及び4員環が組合わさった網状構造により特徴づけられる。Ba イオンはこの WO $_6$  8 面体のネットワークを互に結びつける役目をしておりと同時に酸素イオン

ペロブスカイト型化合物に関する研究

表3 原子座標

	BaWO <sub>4</sub> -II				PbWO <sub>4</sub> -II		
	x	y	z		x	y	z
Ba(1)	0.15779(14)	0.65295(34)	0.15643(27)	Pb(1)	0.14897(10)	0.68849(17)	0.15693(15)
Ba(2)	0.14304(15)	0.93648(33)	0.64178(27)	Pb(2)	0.14451(11)	0.94086(18)	0.63166(14)
W(1)	0.08053(10)	0.15756(20)	0.09206(17)	W(1)	0.08407(9)	0.16436(15)	0.08750(13)
W(2)	0.08515(9)	0.44516(20)	0.65503(17)	W(2)	0.08919(8)	0.45166(15)	0.64979(12)
O(1)	0.1091(16)	0.0245(32)	0.2972(29)	O(1)	0.1104(20)	0.0139(33)	0.2994(26)
O(2)	0.1745(16)	0.5851(32)	0.7939(29)	O(2)	0.1816(18)	0.5845(31)	0.7875(25)
O(3)	0.0524(16)	0.6357(33)	0.4705(28)	O(3)	0.0576(16)	0.6412(27)	0.4679(22)
O(4)	0.2110(16)	0.2530(32)	0.0571(29)	O(4)	0.2226(21)	0.2453(34)	0.0549(28)
O(5)	0.0499(16)	0.2709(32)	0.8235(29)	O(5)	0.0603(20)	0.2659(32)	0.8321(26)
O(6)	0.1716(16)	0.3995(32)	0.5222(29)	O(6)	0.1618(21)	0.3057(36)	0.5021(27)
O(7)	0.0219(16)	0.3651(33)	0.1887(29)	O(7)	0.0207(18)	0.3774(30)	0.1903(25)
O(8)	0.0740(16)	0.9304(33)	0.9467(29)	O(8)	0.0836(15)	0.9200(26)	0.9399(21)

表4 異方性温度因子

BaWO <sub>4</sub> -II	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ba(1)	90(8)	386(32)	305(25)	-11(15)	6(12)	-1(29)
Ba(2)	123(9)	397(34)	258(24)	-45(15)	47(12)	-10(28)
W(1)	52(5)	170(18)	-3(14)	-3(9)	-14(9)	-16(17)
W(2)	38(5)	172(19)	87(14)	-2(9)	-20(7)	47(17)
PbWO <sub>4</sub> -II						
Pb(1)	127(5)	421(18)	595(16)	26(8)	36(8)	80(14)
Pb(2)	158(6)	595(20)	432(16)	-62(10)	75(8)	9(14)
W(1)	55(4)	130(14)	89(11)	4(7)	8(6)	-14(11)
W(2)	44(4)	146(14)	84(11)	8(7)	5(6)	26(11)

これらの因子は次のように表現されている

$$T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

表5 WO<sub>6</sub> 8面体の原子間距離 [Å]

[BaWO <sub>4</sub> -III]				[PbWO <sub>4</sub> -II]			
W-O		W(2)		W-O		W(2)	
	W(1)	O(2)	W(1)		W(1)	O(2)	W(1)
O(1)	1.83(2)	O(2)	1.83(2)	O(1)	1.91(2)	O(2)	1.80(2)
O(4)	1.88(2)	O(3)	1.97(2)	O(4)	1.87(3)	O(3)	1.93(2)
O(7)	1.84(2)	O(5)	1.86(2)	O(7)	1.87(2)	O(5)	1.91(2)
O(5 <sup>i</sup> )	2.18(2)	O(6)	1.84(2)	O(5 <sup>i</sup> )	2.03(2)	O(6)	1.81(2)
O(8 <sup>ii</sup> )	1.96(2)	O(3 <sup>iii</sup> )	2.07(2)	O(8 <sup>ii</sup> )	2.03(2)	O(3 <sup>iii</sup> )	2.15(2)
O(8 <sup>iii</sup> )	2.13(2)	O(7 <sup>iii</sup> )	2.33(2)	O(8 <sup>iii</sup> )	2.22(2)	O(7 <sup>iii</sup> )	2.19(2)
平均	1.97	平均	1.98	平均	1.99	平均	1.97
O-O		O-O		O-O		O-O	
最小	2.37(4)	最小	2.44(5)	最小	2.57(4)	最小	2.52(4)
最大	3.01(3)	最大	2.98(3)	最大	3.05(3)	最大	2.91(3)
平均	2.76	平均	2.77	平均	2.76	平均	2.75



位置のコード		位置のコード
i: x, y, -1+z		i: x, y, -1+z
ii: x, -1+y, -1+z		ii: x, -1+y, -1+z
iii: -x, 1-y, 1-z		iii: -x, 1-y, 1-z

表6 高圧相のA-O原子間距離 (Å)

BaWO <sub>4</sub> -II				PbWO <sub>4</sub> -II			
Ba(1)		Ba(2)		Pb(1)		Pb(2)	
O(1 <sup>i</sup> )	2.95(2)	O(1 <sup>i</sup> )	2.67(2)	O(1 <sup>i</sup> )	2.57(2)	O(1 <sup>i</sup> )	2.52(2)
O(2 <sup>ii</sup> )	2.76(2)	O(2)	2.67(2)	O(2 <sup>ii</sup> )	2.84(2)	O(2)	2.80(2)
O(3)	2.81(2)	O(2 <sup>v</sup> )	2.64(2)	O(4 <sup>iii</sup> )	2.69(2)	O(3)	2.66(2)
O(4)	3.05(2)	O(3)	2.74(2)	O(5 <sup>iv</sup> )	2.67(2)	O(4 <sup>iii</sup> )	2.58(2)
O(4 <sup>iii</sup> )	2.76(2)	O(4 <sup>iii</sup> )	2.83(2)	O(6 <sup>iii</sup> )	2.73(3)	O(5 <sup>i</sup> )	2.93(2)
O(5 <sup>iv</sup> )	2.80(2)	O(5 <sup>i</sup> )	3.05(2)	O(7)	2.74(2)	O(6 <sup>i</sup> )	2.76(2)
O(6 <sup>iii</sup> )	2.91(2)	O(6 <sup>i</sup> )	2.85(2)	O(8 <sup>ii</sup> )	2.42(2)	O(8)	2.40(2)
O(7)	2.75(2)	O(8)	2.52(2)	O(3)	2.59(2)	O(2 <sup>v</sup> )	2.49(2)
O(8 <sup>ii</sup> )	2.72(2)						
平均	2.83	平均	2.76	平均	2.66	平均	2.64

位置のコード		位置のコード
i: x, 1+y, z		i: x, 1+y, z
ii: x, y, -1+z		ii: x, y, -1+z
iii: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z		iii: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
iv: -x, 1-y, 1-z		iv: -x, 1-y, 1-z
v: 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z		v: 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z

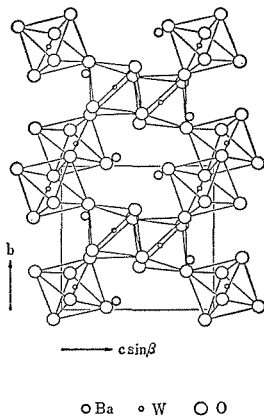


図4 BaWO<sub>4</sub>-II a軸からの投影図

と共に基本的なパッキングを作っている (ペロブスカイト型構造のAイオンと同じ)。配位数は、Baが9及び8で、Wは6となっており、出発のシーライと型で各々8及び4であったのに比べ増加し、高密度の高圧相になったことを示している。また体積の減少率は、12.1%と計算され、上記の配位増加を反映して割合大きな値となっている。

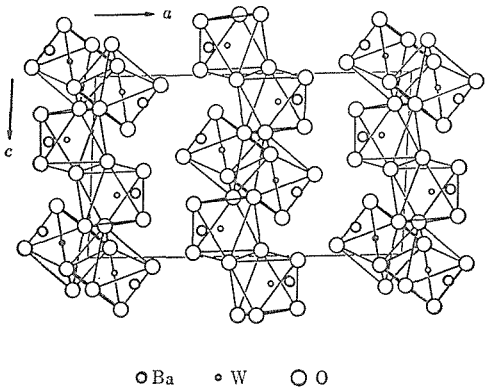


図5 BaWO<sub>4</sub>-II b軸からの投影図

PbWO<sub>4</sub>-IIの構造はBaの場合とほとんど同じであるが、Pbの配位数が、表6に示したようにPb(1)、Pb(2)共に8となっている。体積の減少率は、8.8%とBaの場合より少ないが、これについては後で検討を加えることとする。

PbMoO<sub>4</sub>-IIは、X線パターンが得られているのみで最も知見が少ないが、第1図に示したようにそのパターンはPbWO<sub>4</sub>-IIとほとんど同一で似た構造をとっているものと思われる。

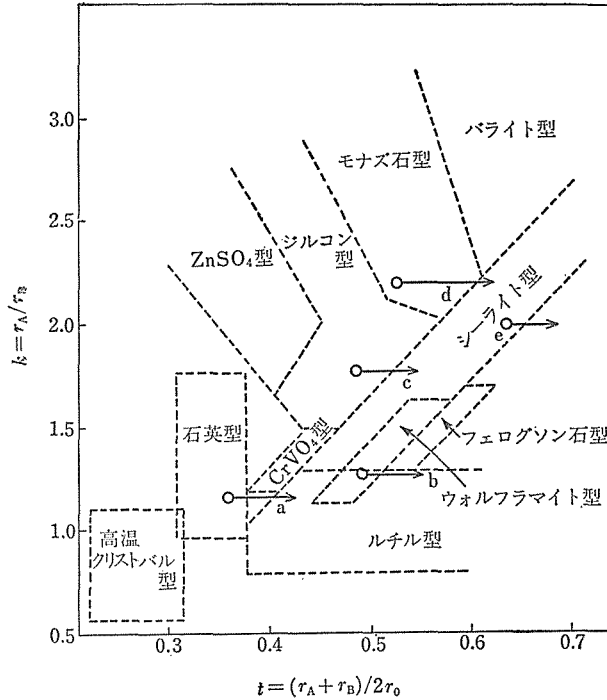


図6 ABO<sub>4</sub> 型化合物の  $k \cdot t$  プロットと圧力相転移の例

(a) AlAsO<sub>4</sub> (b) InSbO<sub>4</sub> (c) LuVO<sub>4</sub> (d) PrAsO<sub>4</sub> (e) PbWO<sub>4</sub>

以上の高圧相 (BaWO<sub>4</sub>-II 型と称する) の特徴を以下にまとめて議論する。Ba 高圧相の所でも少し触れたが、BaWO<sub>4</sub>-II 型構造では Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 等の A イオンは、それぞれ 8 配位のイオン半径は 1.42Å, 1.29Å とかなり大きく、構造中でもペロブスカイトと構造での A イオンが酸素と共に充填層を作っているのと同じ役割をしているとみなせるであろう。すなわちこの構造が安定になるには A-イオンが酸素イオン (1.40Å) と同程度の大きさであることが必要である。このような解釈によれば以下の三つの事実が容易に説明できる。

(a) BaWO<sub>4</sub>-II 型は、シーライト型の中でも A-イオンの大きな Ba, Pb 化合物についてのみ見いだされ、Sr 以下では 50Kb 程度の圧力では転移が起こらなかった。

(b) 転移に伴う体積減少率は、Ba で 12.1%, Pb で 8.8% ほどであったが、これは Ba<sup>2+</sup> の方が酸素イオンの大きさに近いため、高圧相を能率よく作れることの反映である。

(c) BaWO<sub>4</sub>-II と PbWO<sub>4</sub>-II の格子定数の比は、 $r(a \cdot \sin \beta)^* = 1.035$ ,  $r(b) = 1.016$ ,  $r(c) = 1.022$  { $r(a \cdot \sin \beta) \equiv a \cdot \sin \beta(\text{BaWO}_4\text{-II}) / a \cdot \sin \beta(\text{PbWO}_4\text{-II})$

II} であるが、これらの値も構造の特徴を表わしている。つまり b 軸は酸素と A イオンよりなる充填層の厚みを示すものであり A イオンのサイズが変わっても、数の多い酸素に打消され、その影響は小さく r(b) は最小である。それに対し  $a \cdot \sin \beta$  ((100) に垂直な方向に投影された a 軸の長さ) は図 5 からわかるように、WO<sub>4</sub> 8 面体層の厚さその間の A イオン層の厚さと考えられ A イオンサイズの効果を強く反映する。

さて、すでに今回見いだした BaWO<sub>4</sub>-II 型構造は、今まで常圧下では知られていなかった新しい構造であることを指摘したが、このことは福長・山岡によって提案された複酸化物の高圧相転移についての経験則<sup>4)</sup>によって、更に明確に認識することができる。彼らによる ABO<sub>4</sub> 型化合物の整理を図 6 に示す。この図は縦軸に A, B 両イオンの半径の比  $k = r_A / r_B$ , 横軸に酸素に対する A, B 両イオンの相対的な大きさ  $t = (r_A + r_B) / 2r_O$  をとっているが、圧力を加えた場合、陽イオンの縮みは小さく k は変化しないのに対し、大きな陰イオンの縮みは大きく t の値は増加すると考えられる。したがって高圧相転移は、k が一定でより t が大

きな構造へ移行すると考え、実際の相転移もこの考えでよく説明されるというものである。この図では、今まで取扱ってきたシーライト型構造は、 $t$ の最も大きいものに属し、それより更に右側には化合物は存在しない。すなわち今までの高圧相転移は、シーライトより左側の  $\text{CrVO}_4$  型、ジルコン型あるいはモナズ型構造のものがシーライト型構造となったもしシーライトに高圧相転移が起こるならその高圧相は、 $k-t$ 図で更に右側にある構造になるはずだが、そこにはもう既知の化合物はない。本研究の対象となった  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  の高圧相は、この考え方でいくと未知の新構造であるはずで、実際に明らかにされた  $\text{BaWO}_4$ -II 型構造もそうであった。

$\text{PbMoO}_4$ -II は、B イオンが Mo で得られた書初めの  $\text{BaWO}_4$ -II 型であるが、高圧相のクエンチのされ方が弱く、数か月後には X 線パターン上で高圧相と常圧相が同程度の強度となってしまう。このことは基本的な構造は、 $\text{PbWO}_4$ -II と同じであるが、この現象を引き起こすものとなる異なった部分の存在する可能性を示すものと考えられる。 $\text{Mo}^{6+}$  と  $\text{W}^{6+}$  は、イオン半径がほとんど同じであるにもかかわらず、一般に Mo 化合物の方が高圧相転移圧が高いことが知られているが（例：ブロンズ型化合物の合成、ウォルフラマイト型化合物の合成）、このシーライト型の相転移もその例にもれず、 $\text{PbMoO}_4$  は  $\text{PbWO}_4$  に比べ 40Kb 近く余分の圧力を必要とするし、他の Mo を含むシーライトの相転移は何も実現されていない。このことは、前述の高圧相の不完全クエンチと共に興味深く、 $\text{PbMoO}_4$ -II の単結晶構造解析の期待されることである。

## 6.2 ラスパイト型構造と高圧相

シーライト型の高圧相転移では、 $\text{PbWO}_4$  を扱ったが、そこでも触れたように、この化合物には天然に、ストルツァイトというシーライト型の鉱物と、ラスパイトという希に存在する鉱物が知られていた。このラスパイトは今のところオーストラリア、ブラジル及びメキシコの各一箇所での産出が報告されているのみである。その性質については、(1)化学分析により組成がほぼ  $\text{PbWO}_4$  であること、(2)空気中での加熱では  $400^\circ\text{C}$  位迄に非

可逆的にシーライト型へ転移すること、(3)構造については、ラフな解析がありシーライトとの類似性の報告<sup>8)</sup>があった。この(2),(3)は、ラスパイトとシーライトの関係が極めて近いものであることを予測させるものと考えられ、前項で述べた Nicol と Durna の高圧ラマン測定実験で観測された変化及び Sleight によるシーライトのウォルフラマイト型への高圧相転移の予測との関係からラスパイトが彼らの予測の高圧相であることも考えられ、そのことを検討することを目的として研究を行った。

前述のようにラスパイトの産地は非常に限られているが、幸いにしてメルボルン国立博物館の W. D. Birch 博士及び北海道大学の八木健三教授の御好意により、オーストラリア、New South Wales 州 Broken Hill 産出の貴重な試料を入手することができた。得た試料は、褐色、透明の板状結晶で文献<sup>9)</sup>の記述と同様に表面の筋状模様及び双晶関係がみられた。また同じ文献には不純物として 1.43% の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{MnO}$  の存在が記載されており、実際の結晶の色からも同じ不純物の混入が予想されたのでまず EPMA による Fe と Mn の分析を行った。しかし、これらの原子によるシグナルはなく、不純物は 500p. p. m より少なくほぼ化学量論的な割合の化合物であると結論された。

単結晶構造解析は、約  $230 \times 100 \times 40 \mu\text{m}$  の大きさの試料を用いて行った。 $2\theta \leq 60^\circ$  の範囲で 3998 の独立な反射の測定を行ったが、2144 反射についてのみ実際のデータが得られた。消滅則は、 $h0l$  については  $h=2n+1$  であり、 $0k0$  では  $k=2n+1$  で空間群は  $P2_1/a$  と定められた。実測データには吸収補正をほどこして、構造解析を行った。最終の信頼度因子 R は 0.080 となった。

得られた結晶構造の a 軸及び b 軸からの投影をそのぞれ図 7, 図 8 に示す。又表 7, 表 8, 表 9, 表 10 に原子位置、温度因子、原子間距離、W 8 面体の酸素-W-酸素角度を示した。この研究により定められた格子定数他のデータは

$$a=13.555 \pm 0.011 \text{ \AA} \quad b=4.976 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c=5.561 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad \beta=107.63 \pm 0.07^\circ$$

$$Dx=8.45 \text{ g/cm}^3 \quad V=357.5 \pm 0.4 \text{ \AA}^3$$

となっている。

表7 原子座標

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pb	0.14961 (8)	0.19405(24)	0.16670(21)
W	0.07708 (7)	0.74944(24)	0.61185(19)
O (1)	0.0163 (13)	0.0515 (40)	0.7290 (35)
O (2)	0.0595 (14)	0.4346 (44)	0.3882 (40)
O (3)	0.1510 (16)	0.6148 (50)	0.9000 (46)
O (4)	0.1903 (15)	0.8829 (47)	0.5386 (42)

表8 温度因子

$$T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{22})] \beta \times 10^5$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
bP	126(4)	1124(35)	991(22)	25(10)	191(8)	-46(24)
W	59(3)	531(28)	682(19)	10 (9)	84(7)	25(23)

等方性温度因子

O (1)	0.68(22)	O (2)	0.95(25)
O (3)	1.42(32)	O (4)	1.10(27)

表9 原子間距離 (Å)

Pb-O		W-O	
O (3 <sup>i</sup> )	2.65(2)	O (3 <sup>iii</sup> )	2.17(2)
O (3 <sup>ii</sup> )	2.77(2)	O (3 <sup>v</sup> )	1.92(2)
O (4)	2.31(2)	O (4)	1.97(2)
O (5 <sup>i</sup> )	2.68(3)	O (4 <sup>iii</sup> )	2.07(2)
O (5 <sup>vi</sup> )	2.85(2)	O (5)	1.70(2)
O (6 <sup>iv</sup> )	2.51(2)	O (6)	1.83(2)
O (6 <sup>vi</sup> )	2.47(2)	平均	1.94
平均	2.61	W-W <sup>iii</sup>	3.241(2)

位置のコード

i :	<i>x</i> ,	<i>y</i> ,	1- <i>z</i>
ii :	- <i>x</i> ,	- <i>y</i> ,	1- <i>z</i>
iii :	- <i>x</i> ,	1- <i>y</i> ,	1- <i>z</i>
iv :	<i>x</i> ,	-1+ <i>y</i> ,	<i>z</i>
v :	<i>x</i> ,	1+ <i>y</i> ,	<i>z</i>
vi :	1/2- <i>x</i> ,	-1/2- <i>y</i> ,	1- <i>z</i>
vii :	<i>x</i> ,	-1+ <i>y</i> ,	-1+ <i>z</i>

表10 WO<sub>6</sub> 8面体の O-W-O 結合角(°)

	O (3 <sup>v</sup> )	O (4)	O (4 <sup>iii</sup> )	O (5)	O (6)
O (3 <sup>iii</sup> )	75.1(0.8)	83.4(0.8)	85.2(0.7)	171.0(1.0)	86.9(0.8)
O (3 <sup>v</sup> )		148.7(0.7)	82.6(0.8)	96.8(1.0)	105.5(0.9)
O (4)			73.2(1.0)	105.6(1.0)	95.6(0.9)
O (4 <sup>iii</sup> )				97.7(1.0)	166.9(0.9)
O (5)					91.7(1.0)

この構造は、図7、図8から明らかなように WO<sub>6</sub> 8面体が稜共有によってb軸方向に1次元

的に伸び、この8面体の鎖同志を鉛が7配位の不規則な多面体を形成しつつ結びつけている。シー

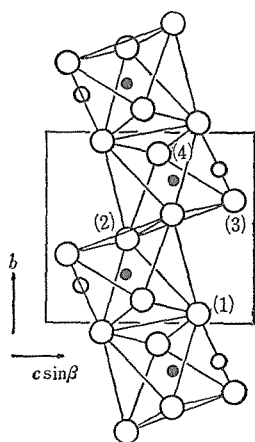


図7 ラスパイト・a軸からの投影図  
(1), (2), (3), (4)は表7に対応

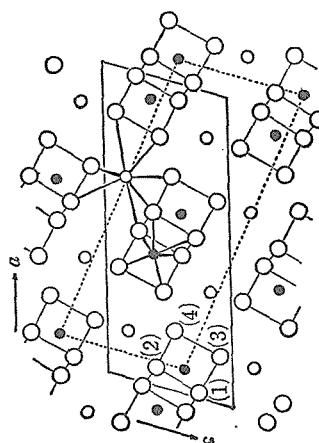


図8 ラスパイト・b軸からの投影図  
記号は図7と同じ

ライト型構造では陽イオンの配位数は、鉛で8、タングステンでは4であったので、配位の面ではかなり異なっているようにも考えられるが、構造を詳細に検討した結果、シーライト型構造の単位格子は図8の点線のように表わされることが分かった。このことは、両者の単位格子ベクトルに  $a_r = -b_s + c_s$ ,  $b_r = a_s$ ,  $c_r = b_s$  ( $r$ はラスパイトの格子を、 $s$ はシーライトを示す) の関係のあることを意味する。図8では表わされていない上下方向の位置の差も両構造では、大きな差はみられない。このように両構造は、いわゆるトポタクテックが関係で関連し、実際に観測されたラスパイトからシーライト型への転移の逆の転移にも原理的にそう困難はなさそうに考えられる。このことは、NicolとDuranaがラマンスペクトルで観測した可逆的な高圧相転移は、彼らの考えたウォルフライム型ではなく、このラスパイト型との間の相転移であった可能性を示唆するものと考えられる。ラスパイト型とシーライト型  $PbWO_4$  の体積も互に近い値で、0.53%だけ前者が小さく、この点からも両者間の転移にそう大きな歪みは伴わないことを予想させる。前項図2の  $PbWO_4$  のP-T図では、200°C近くというかなり低温領域までの実験を行ったが、これはラスパイトの安定領域がもしあるとしたら体積の関係からは、シーライト型よりは高圧側で、Shaw and Claringbullの実験からは400°Cより低温側と考えたためだが、実験で得た試料はすべてシーライト相又は  $PbWO_4$ -II型相であった。このことは(1)ラスパイトの熱力学的安定領域はない(2)ラスパイトの安定領域はあるのだが、全然クエンチされないために分からない、の二つの理由が考えられる。これをはっきりさせるためには、高圧下でのX線回折実験を行わねばならないが、最近ダイヤモンドアンビルを用いた高圧装置と高輝度X線発生装置されたので、確認実験を行う計画である。この非クエンチ高圧相への転移は、今まで取扱ってきたような大きなAイオンのシーライト型化合物のみでなく、Nicol and Duranaが対象とした  $Ca^{2+}$  及び  $Ca^{2+}$  のような小さなAイオンの化合物についても可能性が大いにあるとも考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) L. L. Y. Chang; J. Amer. Ceram. Soc., 54, 358(1971)
- 2) M. Nicol and J. F. Durana; J. Chem. Phys, 54, 1436(1971)
- 3) A. W. Sleight; Acta Cryst.; B28, 2899(1972)
- 4) 福長脩, 山岡信夫: 第16回高圧討論会要旨集, 95(1975)
- 5) 藤田武敏, 山岡信夫, 福長脩, 加藤克夫, 川田功: 第16回高圧討論会要旨集, 97(1975)
- 6) T. Fujita, S. Yamaoka and O. Fukanaga; Mater. Res. Bull., 9, 141(1974)
- 7) I. Kawada, K. Kato and T. Fujita; Acta Cryst., B30, 2069(1974)
- 8) R. Shaw and G. F. Claringbull, Amer. Mineral., 40, 933(1955)
- 9) C. Palache, H. Berman, C. Frondel: The Systems of Mineralogy, 2 7th ed., 1089 John Wiley, New York (1966)
- 10) T. Fujita, I. Kawada and K. Kato; Acta Cryst., B33, 162(1977)

## 7. 高圧力発生の研究

100kb 以上の圧力領域で十分に使い得る高圧装置はここ5年間に急速に進歩している。その一例として主に N. B. S<sup>1)</sup>で<sup>1)</sup>その発達をみたダイヤモンドアンビルがある。この装置は小型軽量であること及びダイヤモンドの透明性などから、いまや光学的その他の高圧物性の花形である。一方多面体方式による二段加圧、6-8 アンビル<sup>2)</sup>や MASS アンビル<sup>3)</sup>は阪大や名大で考案され発展した装置である。多面体方式はダイヤモンドアンビルに比べて圧力空間が大きく、また装置の大規模化をいとわなければ圧力空間の大型化が可能な装置である。6-8 アンビル、MASS アンビル共に高圧合成装置、高圧下での X 線測定装置として100kb 以上の圧力領域で現在活躍中である。

しかしこれから議論しようとする 6-8 アンビルでの圧力発生機構については十分特性が解析されていず、多くは携きわっている人の経験や勘に頼られている感があつた。

未到達の高圧力を発生した場合の圧力値を決めることは大問題である。Onodera<sup>4)</sup>等により GaP の絶縁体-金属転移が 6-8 アンビルで最初に確認されたとき、彼らに低圧側の圧力定点をもとにして加重と内部発生圧力のカーブをスムーズに延長することにより~500kb と決定した。その後 Piermarini<sup>5)</sup>はダイヤモンドアンビルで同じ転移を確認したが、ルビーの R-line の red-shift を内部標準として圧力を決定することにより220kb と決めている。ダイヤモンドアンビルが高圧物性で調法に使えるようになったのは圧力測定が精度よく簡便になったからである。

6-8 アンビルの圧力到達可能性や圧力空間の大型化を目指すとき WC アンビルや圧力媒体のパイロフィライトの弾性、塑性的な性質より、加圧下での応力状態やアンビル、圧力媒体、ガスケットの歪状態を解析する必要がある。

有限の圧縮強度をもつ高圧装置を用いて無限の圧力発生が可能であろうか、Kumazawa<sup>3)</sup>や Bu-

ndy は次のような議論を行っている。アンビルの圧縮強度を  $\sigma_{\max}$ 、アンビルに働く主応力を  $P_{\perp}$ 、 $P_{//}$  と置くとき、アンビルが破壊しないための条件は、

$$\sigma_{\max} \geq P_{\perp} - P_{//} \dots\dots\dots(1)$$

となる。上の関係が満足されるようにアンビル面に、支える力  $P_{\perp}(r)$  がかけると内部発生圧力  $P_0$  は

$$P_0 = \sigma_{\max} \left[ 1 + 2 \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \right] \dots\dots\dots(2)$$

となる。すなわち有限の圧縮強度  $\sigma_{\max}$  で  $(r/r_0)$  の比を大きくすれば適当な大きさの圧力空間  $r_0$  にいくらかでも高い圧力発生が可能とある。しかし Bundy は  $r_0/r$  の比が圧力発生に対数関数で寄与することに着目し  $\sigma_{\max}$  の大きな材料を使うことの有利さを指摘している。Bundy はこのことから先端部に焼結ダイヤモンドを付けたドリルカメラにて GaP (220kb) の転移点までの圧力を発生している。

しかし(2)式は非常に単純な仮定であり  $\sigma_{\max}$  の圧力依存性や加圧状態での応力の複雑さを考慮すると、まず第一には有限の圧縮強度で力の支え方を工夫することにより無限の圧力発生の可能性を示した式と取りたい、ただしあとで我々が実験で示しているが、圧縮強度の大きな材料を使った方が高圧を発生させるのに有利なことはもちろんである。

図1は6-8アンビルの8アンビルの部分でアンビルとガスケットを模型的に描いたものである。図から明らかのようにガスケットはブリッジマンアンビルが互いに直交するような三次元的な配列をしている。中心部八面体に発生する圧力は隙間  $\delta$  の減少に伴う八面体の体積減少により起こされるしたがってガスケットの厚み  $\delta$  の値がこの装置での圧力発生の行き止りも可能性も決定していることになる。

Wakatsuki<sup>7)</sup>や我々<sup>8)</sup>によりブリッジマンアン

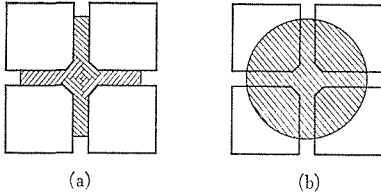


図1 6-8アンビルのアンビルとガスケットの模型図。(a)組み上げ図 (b)ガスケットが広がっている面の断面図

ビルでのガスケットの流動が験べられている。図2に示されたようなモデルで円板ガスケットの塑性流動状態での力の釣合いを考えると。

$$dP/dr + a\tau(p)/h = 0 \dots \dots \dots (3)$$

という式がなりたつ(3)式で  $\tau(p)$  ではガスケットの最大剪断応力、 $h$  は円板ガスケットの厚さ、 $a$  は半径である。この式からガスケット材の性質によって決まる  $\tau(p)$  がガスケットの critical な厚み  $hc$  で特徴づけられる。この  $hc$  が図1での  $\delta$  が決まるときに関係する量である。また大型ブリッジマンアンビル<sup>9)</sup>の実験から  $hc$  に相似則の成立することが分かっている。このことはストローク  $\delta$  をかせぐためにはより大きな  $hc$  を得ると同様な方法で  $a$  を大きくする、すなわちアンビルの大型化が必要であろうと思われる。

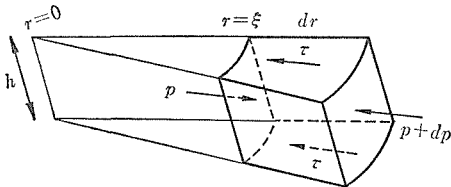


図2 ブリッジマンアンビルのガスケットが流動している場所での力の釣合を示す。  $\tau$  は剪断応力  $h$  はガスケットの厚み

ダイヤモンドアンビルで 1 Mb 以上の圧力が発生できたという報告がある。我々がこれから議論しようとする6-8アンビルでの到達圧力を更に広げるための努力はアンビルや圧力媒体の弾性塑性的な性質を手掛りとして、この装置を解析していくのが本筋であろう。我々はまずタングステンカーバイトとパイロフィライトの弾性定数を基にしてこの装置の圧力発生機構を説明した。到達圧力は GaP の転移点 (220kb) までであるが、更に高い圧力領域を得るための指針も得られている。

### 7.1 加重と発生圧力

図3は6-8アンビルの一段目、二段目アンビルである。一段目アンビルは六方押し型装置であり、アンビルの正方形の一辺の長さは20mmである。その中に8個の一辺10.5mmの立方体アンビルが入り、各々の頂点は切りかいてある。中心部に八面体の体積ができるように8アンビルは重ねられている。図中で  $\Delta$  は切りかきの長さ、 $w$  と  $t$  はガスケットの幅と厚みを  $\delta$  は8アンビルのストロークにあたる隙間の大きさを示すものである。プレスは神戸製鋼製 2,500 トンプレスにて実験を行った。

内部発生圧力の較正には次の定点を用いた。

Bi I - II = 25.5kb	Ba I - II = 55kb
Bi III - V = 77kb	Ba II - III = 120kb
Pb I - II = 130kb	ZnS I - M = 150kb
GaAs I - M = 190kb <sup>10)</sup>	GaP I - M = 220kb <sup>5)</sup>

加圧前ガスケットの種類及び幅  $w$  と厚さ  $t$  の各組み合わせ、圧力媒体の八面体パイロフィライトの一辺の長さ及び立方体アンビルの八面体の切りかきの大きさ、タングステンカーバイトの種類、及びアンビルの形状等 各種の組み合わせに対して一次側加重に対する内部発生圧力が調べられた。

一段目と二段目のアンビルの間には電気的絶縁及び二段目8アンビルのセッティングと進行に対する摩擦を少なくする意味で厚さ 0.1mm の雲母板が敷かれている。一段目アンビルは横方向のサポートがないので加えられる加重の最大は一段目

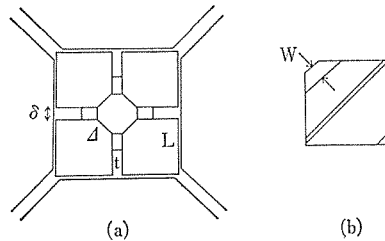


図3 (a) 6-8アンビルの一段目と二段目アンビルの組み合わせられた状態と各部の長さの記号を示す  $L$  8アンビルの一辺の長さ、 $\Delta$  八面体の切りかきの一辺の長さ  $\delta$  は加圧状態でのアンビルの隙間、 $t$  はガスケットの厚み、(b) 8アンビルのガスケットのサンプリングを示す。  $w$  はガスケットの幅、対角線と後側のコーナにあるのは紙ガスケット。

アンピルの面圧 60kb までとした。したがって最大加重は 720ton である。

### 7.1.1 紙ガasket を用いた場合

ガasket としてボール紙（菓子箱などに使われているもの）を用いた。一枚の厚さは 1.45mm である。適当な幅  $w$  に切断したものを厚みを  $t$  にするために数枚のりづけして重ねたのも八面体出口のりで貼りつけた。アンピルは東和冶金製タングステンカーバイト WH30 を使った。切りかきの長さ  $\Delta = 3\text{mm}$  である。圧力媒体はあらかじめ八面体に整形した自然のピロファイライトである。図 4 に一次側加重に対する発生圧力の関係が示してある。図で  $5w \times 4$  とあるのは幅が 5mm の紙を 4 枚重ねたことを示し、( ) の中は出発時の圧力媒体八面体の一辺の長さを示している。6-8 アンピルの圧力発生効率はだいたい 1 割程度である。実験結果もよくこのことを物語っており、図 4 で効率を支配しているのはほとんど出発時の紙の大きさであった。すなわち紙の幅  $w$  及び枚数を少なくするほど効率が上がり、小さな加重で高い圧力に到達した。二次的には同じ大きさの紙ガasket を選んだ場合には出発時のピロファイライト八面体の大きさを大きくした方が効率が上がった。効率を上げるために紙ガasket の幅  $w$  及び枚数を小さくすると blow out が起こり効率を上げることに限界があった。（図で縦線は blow out を示す）この Sampling では hiBa 点 (120kb) を過ぎると極端に効率が下がり Pb 点 (130kb) の圧力を得ることができなかった。

これらの測定では効率を上げれば到達圧力も高

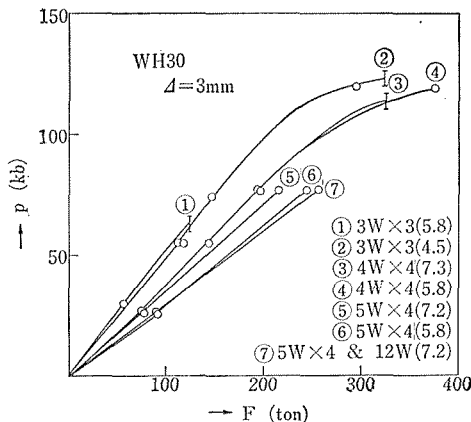


図 4 紙ガasket を使ったときの加重と発生圧力

くなるという考え方で加重と発生圧力の関係を調べているが、最高 120kb までしか圧力を発生することができなかった。

### 7.1.2 パイロファイライトガasket を用いた場合

紙のかわりにピロファイライトを幅  $w$  及び厚さ  $t$  の台形に整形してガasket として初期的に置いた。アンピルの種類は紙ガasket の場合と同じく WH30、切りかき  $\Delta = 3\text{mm}$  である。このサンプリングは同じ幅と  $w$  と厚さ  $t$  の紙ガasket でのサンプリングに比べて効率は下がっているが blow out が起こらなくなった。

図 5 は幅  $w$  と  $t$  の各種の組み合わせに対する一次側加重と発生圧力を示している。圧力媒体のピロファイライト八面体の一辺の大きさは 5.4mm である。（ただしガasket 1.5w × 2.0t のものは八面体の一辺の長さ 7.2mm）紙ガasket の場合と同様にガasket を小さくするほど効率が上がっている。これらのサンプリングで最も効率がの高いガasket の大きさが 1.5w × 1.5t のものが到達圧力が Pb 点 (130kb) までと紙ガasket の場合に比べて高い圧力が発生できた。しかし、120kb を過ぎてから極端に効率が下がっており 130kb 以上の圧力を発生させることは不可能であった。ガasket の大きさを他の大きさに選んだサンプリングでは紙ガasket のときと同様に Pb 点 (130kb) に到達することができなかった。

120kb 以上の圧力発生が極端に効率が悪いことから、ストロークを改善することが試みられた。ブリッジマンアンピルでのガasket のクリティ

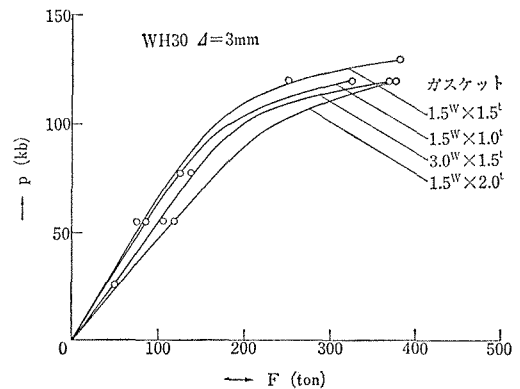


図 5 パイロファイライトガasket を使用したときの加重と発生圧力。



カルな厚さ  $h_c$  の測定では、同じ加重に対して焼成したパイロフィライトの方が厚み  $h_c$  が大きい。図6にガスケットとして焼成したパイロフィライト ( $600^{\circ}\text{C}\times 3\text{hrs}$ ) と自然のままのパイロフィライトを使った場合の圧力発生が比較されている。焼成したパイロフィライトガスケットを使った方が  $P_b$  点が小さく  $hiBa$  点が大い加重で発生することにより120kb と130kbの間の効率が改善され P-L カーブを見るかぎりでは更に高い圧力を発生させる可能性に近づいているかに見える。更に以後のサンプリングにおいては図3に示されているように8アンピルの面対角線の位置に幅1mの紙ガスケットを3枚重ねて置くこととした。これは初期的にガスケットのパイロフィライトがくずれて落ちてしまうことなどを防ぐ意味があり、ガスケットが均等にアンビル面を覆うことからアンビルの塑性変形が少なくなった。ただし後れ破壊でアンビルが二つに割れてしまうという現象が出始めた。

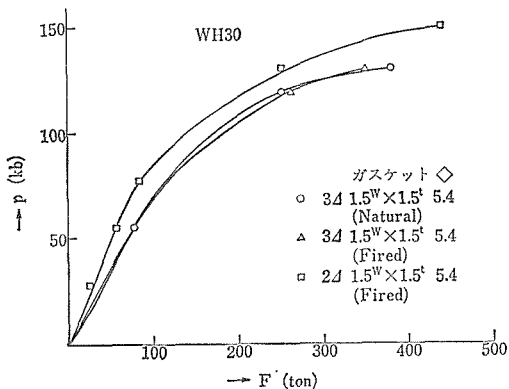


図6 パイロフィライトガスケットで生のものと  $600^{\circ}\text{C}\times 3\text{hrs}$ で焼成したもの及び焼成ガスケットを使いアンビルの切りかき  $d=2\text{mm}$  に減少したものが加重と発生圧力。

次にガスケット  $1.5w\times 1.5t$  焼成 ( $600^{\circ}\text{C}\times 3\text{hrs}$ ) パイロフィライト、圧力媒体八面体の一辺が  $5.4\text{mm}$  の生のパイロフィライトアンビルの切りかき  $d=2\text{mm}$  に減少したもので圧力発生を試みた。図6から分かるように  $hiBa$  点と  $P_b$  点の P-L カーブの傾斜が改善されると共に到達圧力も ZnS の絶縁体-金庫転移点 ( $150\text{kb}$ ) と広げることができた。

$150\text{kb}$  の圧力発生が可能になったことは  $200\text{kb}$

までの圧力発生の一つのとっかかりになった。今になってみるとガスケットを焼成パイロフィライトに換えたことよりも、切りかき  $d$  を  $3\text{mm}$  から  $2\text{mm}$  に減少したことがストロークの改善としては大きかったであろう。このことにより到達圧力領域もより広がった。

### 7.1.3 アンピルの種類及び形状の差と圧力発生

今まで WC アンビルとしては WH30 (東和冶金製) 1種類を用いてきたが、一連の同社の他の種類の WC を用いた場合の圧力発生が図7である。アンピルの切りかき  $d=2\text{mm}$  ガスケットは  $1.5w\times 1.5t$  焼成パイロフィライト ( $600^{\circ}\text{C}\times 3\text{hrs}$ ) 圧力媒体のパイロフィライト八面体の一辺の長さは  $5.4\text{mm}$  である。図中に示されている WH30, WH10, WH05 という記号の番号が小さくなるほど粉末整形するときに Co の含有量が少なくなるしたがって一般的に硬くなっていると思われる。

アンピルの「硬さ」の差による、圧力発生効率への寄与は絶大であった。WH30 アンビルで  $120\text{kb}$  以上の圧力を発生させるために行なった工夫のどれよ硬いアンビルを選ぶことですべてが解決するような感があった。「硬く」なるほど効率が上がると共に到達圧力も GaAs 転移点 ( $190\text{kb}$ ) と拡大された。同様のサンプリングで WH10, WH05 共に GaP の転移点を得るために実験を行った。一段目アンビルの面圧の制限を  $60\text{kb}$  までとして一次加重  $700\text{ton}$  まで加圧した範囲では転移点を確認することができなかった、 $700\text{ton}$  までの加重範囲で GaP の転移点、を得るためには、更に効率を上げる必要があると考えた。あとで議論することであるが、到達圧力を広げるためには八面体体積に閉じ込める圧力媒体の体積を大きくすることが必要である。そのためには八面体の出口のすぐそばのサポートの力を大きくして圧力媒体の流出を防ぐことにした。図8に示すように八面体の出口のところからガスケットのあるアンビル面にテーパをつけた。テーパをほどこすことはもう一つ八面体の後側のガスケットのサポートの力が小さくなり効率の改善にもつながると思える。

図7の④と⑤がテーパアンビル1/100 ( $T_{01}$ ) と2/100 ( $T_{02}$ ) の結果である。テーパのないアンビルに比べて効率が更に増大した。また効率はテー

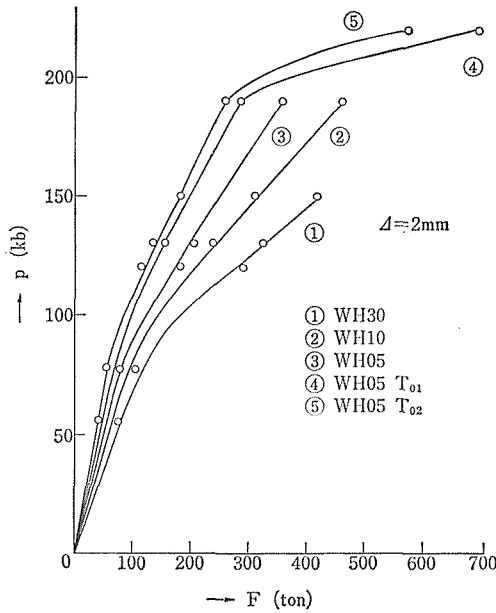


図7 各種のアンビル及び WH05 でアンビル面にテーパをつけたときの加重と発生圧力。アンビルの切りかき  $\Delta=2\text{mm}$  ガスケット1.5W×1.5t 600°C×3hrs 焼成パイロフィライト 圧力媒体一辺5.4mm の八面体パイロフィライト。

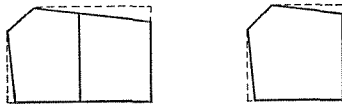


図8 アンビル面のテーパ

パの大きさに敏感でありテーパが大きくなるほど効率が上がった。図7には示されていないがテーパ値が4/100の場合も実験されている。このときには GaAs 転移点が188tonの加重で得られ2/100の263tonに比べて大きく効率が增大しているが、これ以上の加圧では blow out が起こった。すなわちテーパを大きくすると効率は大きくなるが blow out の危険性も増した。またアンビル WH05でテーパ2/100( $T_{29}$ ) ガスケット1.5w×1.5t焼成パイロフィライト (600°C×3hrs) 圧力媒体のパイロフィライト八面体の一辺の長さ 5.4mm と同じアンビルで  $T_{04}$ 、ガスケット20w×2.0t 圧力媒体 5.4mm の P-L カーブが全く同じになっている。

テーパアンビルでは効率が增大すると共に圧力領域が拡大され GaP の転移点 (220kb) も確認された。図7から明らかなように GuAs 転移点 (190kb) を過ぎてから効率が著しく減少し P-L カーブが非常に寝ているのがわかる。  $T_{01}$  に比べて  $T_{02}$  は効率が良くなっているが更にテーパを大きくすると blow out が起こり単純には効率を改善することができなかった。

これまでの圧力発生実験を振り返ってみると有効に高い圧力を発生させるためには、1)アンビルの力学的性質が重要であり「硬い」アンビルほどよい。2)アンビルの形状を工夫する(テーパをつける)の二点が基本的なことであった。GaP 転移点 (220kb) より更に高い圧力を発生させるためにはさらにより硬いアンビルを使うことが重要なことであるが、ここでは以後今までの実験結果から 6-8 アンビルの圧力発生状態をさらに解析していく。

## 7.2 アンビルの弾性的性質

各アンビルの弾性定数の値を知るために、pulse-echo-overlap<sup>11)</sup>法 (MATEC. INC.)にて弾性波速度の測定を行った。

図9に測定のプロックダイアグラムが示されている。c.w. signal generator から発振された信号は Decade Dividers に入り、矩形波に変換されると共に、発振器からきたそのままの周波数の信号 (Master Sync.) と周波数が1/10か1/100に通倍された (Divided Sync.) の二つの出力としてあらわれる。Divided Sync. の信号により超音波発振器が駆動されパルス波が測定サンプルの振動子 (Transducer) を励起してサンプルに弾性波を伝える。サンプル中を伝わる弾性波は端面間を echo として往復するがその信号は再び Transducer でとらえられ、広帯域増幅器にて増幅されてシンクロスコープY軸に入る。同じくX軸にDivided Sync. の信号をトリガーとしてこの信号を見たのが図10(a)である。サンプル往復のエコー列がよく見えている。次に同じく Divided Sync. により駆動された二現象のストロボ発振器をシンクロスコープのZ軸に入れ、ディレイタイムを適当に選んで二つのエコーを選び出す。シンクロスコープのX軸トリガーを(a)とは異り Master Sync. に

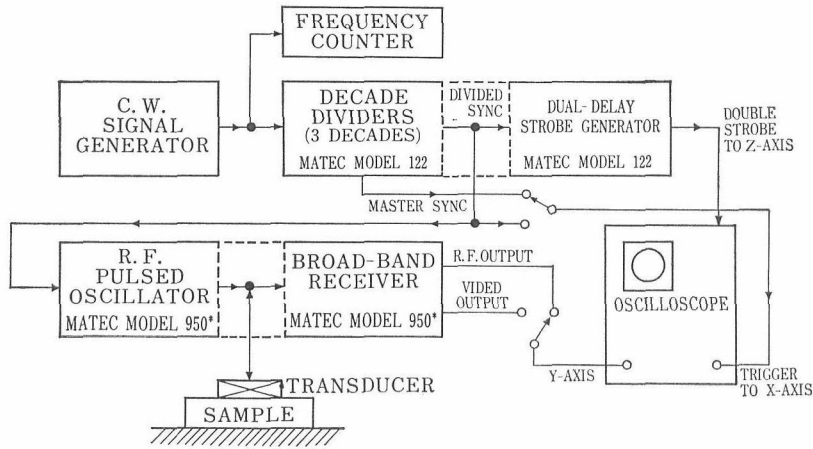


図9 Pulse-echo-overlap 法のブロックダイアグラム。

選んでトリガーしたものが図10(b)であり二つのエコーが重なるように c.w. signal generator の周波数を選ぶ。そのときの周波数をカウンターにて読みとるとする。あらかじめエコーの進行するサンプルの長さを測定しておき、それを  $l$  と置くととき弾性波速度  $v$  は次式で与えられる。

$$v = 2l \times f \dots\dots\dots(4)$$

測定したタングステンカーバイトアンビルは一辺  $10.5 \pm 0.02$  mm の寸法精度をもっている立方体である。測定周波数は 20 MHz であり、縦波に応じて X-cut, Y-cut の水晶振動子が用いられる。振動子と Sample の接着は Nonaq 真空グリースで行った。また比重の測定は弾性波速度の測定に使った Sample をそのまま重量の実測と長さの実測から体積を計算したものの比として決めた。

等方弾性体の弾性定数いわゆるラメの定数 ( $\lambda$ ,  $\mu$ ) と縦波 ( $v_L$ ) 横波 ( $v_i$ ) 速度とは次式で結ばれる。

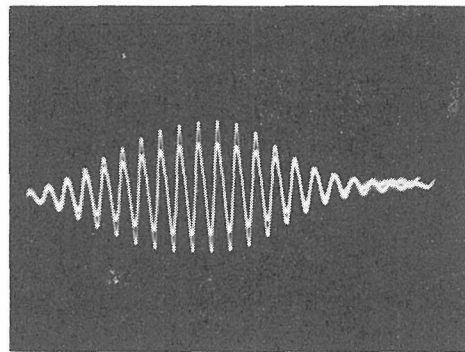
$$Lv = \sqrt{(\lambda + 2\mu) / \rho} \dots\dots\dots(5-a)$$

$$v_i = \sqrt{2\mu / \rho} \dots\dots\dots(5-b)$$

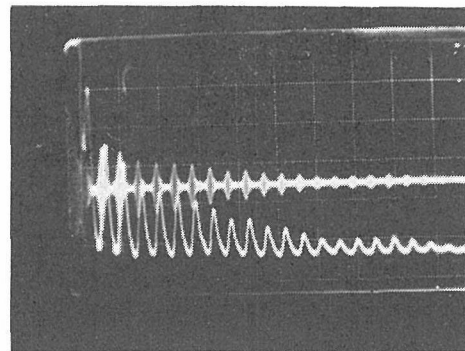
上式で  $\rho$  は密度である。

これ等の測定値よりヤング率 ( $\lambda + 2\mu$ ) と体積弾性率 ( $\lambda + 2/3\mu$ ) が計算され、タングスランカーバイトアンビルの各種類について表 1 にまとめている。

またアンビルの塑性的な性質を知る意味でロックウェルの A スケールの硬度も同時に掲載した。



(a)



(b)

図10 (a)サンプル中を通過している echo-train のシンクロスコープ画面の像。下側の信号は検波したものである。sweep 5 μsec/cm (b) a 図の適当な 2 つのエコーを選び出し重ね合わせた像 sweep 0.2 μsec/cm.

表1 各アンピルの弾性定数とロックウェル硬度

	$V_L$ km/s	$V_T$ km/s	$\rho$ g/c. c.	$\lambda+2\mu$ kb	$\mu$ kb	$B$ kb	$H_{RA}$	Ch. C.
WH01	6.89	4.18	14.9 <sub>6</sub>	7102	2613	3618	93.6	WC-TaC-Co
WH05	6.86	4.09	14.8	6969	2477	3666	93.1	WC-TaC-Co
WH10	6.86	4.14	14.9	7011	2554	3605	92.3	WC-TaC-Co
WH20	6.82	4.17	4.17 <sub>5</sub>	6861	2565	3441	90.6	WC-Co
WH30	6.82	4.17	14.7	6837	2556	3429	90.2	WC-Co

$V_L$ :縦波速度  $V_T$ :横波速度  $\rho$ :比重  $B$ :体積弾性率  $H_{RA}$ :ロックウェル硬度  $A$  スケール

先にアンピルの「硬さ」の差によって圧力発生  
の効率が上がることを述べたが、このことは弾性  
的な性質にも塑性的な性質にもあらわれており、  
WH30から WH01へと圧力発生効率が上がるとヤ  
ング率もロックウェル硬度も大きくなっている。  
しかしその差は小さくせいぜい、5%程度であっ

た。

### 7.3 加圧後のガスケットの厚み変化

加圧後6-8アンピルから12枚のガスケットと  
八面体の部分がはっきりと分かれた形で取り出せ  
る。実験時の降圧過程ではガスケットの流動がほ

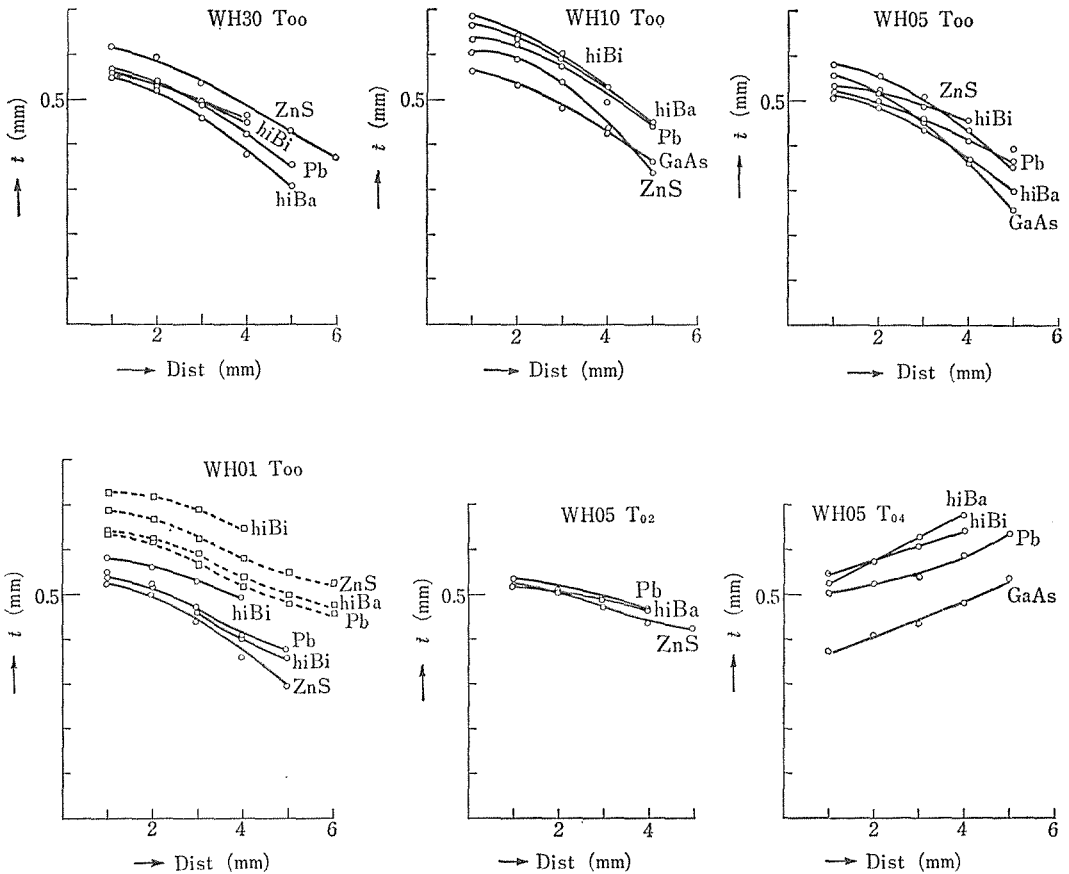


図11 各サンプリングでの取り出したガスケットの八面体出口から外側への厚み変化。アンピルの切りかき  $A=2$  mm 特にかかわらずかぎりガスケット1.5w×1.5t 600°C×3hrs 焼成パイロフィライト。圧力媒体一辺5.4mm のパイロフィライト。

とんどないと考えると、取り出したガスケット及び八面体は加圧状態での情報を多く持っていると思われる。この考え方はあとでの議論のよい一致や八面体体積の流動が止まっていることなどからよく支持されていると思われる。

図11にはアンビルにテーバがない場合 ( $T_{00}$ ) の各アンビルの種類によるそれぞれの圧力発生の加圧状態から降圧して取り出したときの八面体中心部からのガスケットの厚み変化を距離の関数として測定したものをまたテーバアンビル ( $T_{01}$ ,  $T_{02}$ ,  $T_{04}$ ) についても同様の測定を各々について示してある。

$T_{00}$  については中心部からなだらかに厚みが減少していることと概して高い圧力値の実験をしたものほどガスケットの流動のため厚さが減少している。テーバアンビルではガスケットの厚みの径方向の減少が小さくなり、またテーバが大きくなると通常の径方向の厚み変化とは逆に八面体中心部から増加するものもある。

これと同時に各加圧状態でのアンビルの隙間の大きさをすることも重要である。図3での8アンビルの八面体の出口と反対側の三角形の紙の位置のすぐ前に0.8φmm長さが2mm程度のヒューズを置いた。この場所は加圧状態でも応力が働いていない。しかもヒューズは隙間の減少に応じて自由に流動して各加圧状態での隙間の大きさをそのまま取り出したときに伝えている。

この二つの測定結果からアンビルのラテラルサポートは対する議論をこの次に行う。

#### 7.4 8アンビルでの応力模型とラテラルサポート

6-8アンビルでの応力状態をできるだけ考えやすく実情をよく伝える模型で説明することを考えた。このことは圧力領域の拡大や圧力空間を大型化する場合の指針になるものとする。

図12は8アンビルでの応力のモデルを示すものであり  $P_0$ ,  $P_{\perp}$ ,  $P_{//}$  の三つの応力コンポーネントで加圧状態を説明しようとするものである。 $P_0$  は八面体体積に働いている静水圧であり、我々はこの力を測定してこの装置の発生圧力を決定している。ガスケットの部分ではアンビル面から垂直にうける応力  $P_{\perp}$  と、八面体内部に発生した圧力

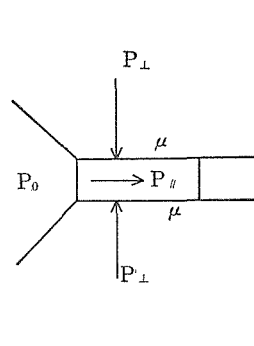


図12 8アンビルの応力模型

$P_0$  を支持するために使われているアンビル面に平行な応力  $P_{//}$  の二つのコンポーネントに分けられると考えた。

$P_{\perp}$  とは初等的な静力学の、摩擦が働いている場合の力の釣合いの式として関係づける。ガスケットの単位長さを持ってきたとき、

$$\delta_r(P_{//}^1 - P_{//}^2) \leq 2\mu P_{\perp} \dots\dots\dots (6)$$

となる。 $P_{//}^1, P_{//}^2$  は単位長さを隔てた両端の応力  $\delta_r$  はガスケットの厚さ、 $\mu$  はアンビルとガスケット面との摩擦係数である。

中心部からの圧力勾配に対応する  $P_{//}$  という力がガスケットに働いているにもかかわらず、アンビル面にガスケットが静止しているのは、アンビル面とガスケットの摩擦係数  $\mu$  を介して、加重としてガスケットが受ける力  $P_{\perp}$  のためである。我々は今までの議論で効率を上げようと努力してきたがこのことは(6)式でみると右辺の  $P_{\perp}$  をなるだけ小さな値でガスケットが流動するのを抑えようとするのである。

ブリジマンアンビルのガスケットに働く応力を我々は(3)式で考えてきた。この式では応力は一つのコンポーネントで全部を説明しているため、サポートがすべて  $\tau(p)$  の中に含まれてしまう。そのため critical な厚み  $h_c$  しか議論できずアンビル面に働いている応力状態をみるのができなかった。

図13は8アンビルが  $\Delta t$  進行したときのガスケット及びアンビルの弾性変形を考慮したものの図を示す。

$\Delta t$  はアンビルの弾性縮み  $2\Delta L$  (両側にあるた

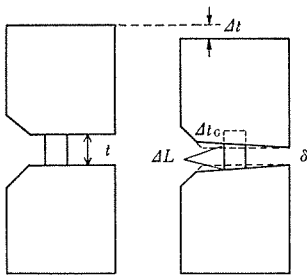


図13 8アンピルの加圧過程でのアンピルの進行と各部の弾性変形 (a)加圧後加重0の状態 (b)加圧状態

め2倍)とガスケットの縮み量  $\Delta t_G$  の和としてあらわされる。

$$\Delta t = \Delta t_G + 2\Delta L \quad \dots\dots\dots(7)$$

ガスケットの縮み量  $\Delta t_G$  は厚みを  $t$  とするとき (単位面積で考える)

$$\Delta t_G = \frac{t}{B} P_{\perp} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$B$  はパイロフィライトの体積弾性率である。

アンピル面は互いに直交する三つの面に応力  $P_{\perp}$  を受けているので他の二面  $P_{\perp}$  による変形はポアソン比  $\sigma$  のを介して引張り量としてあらわれるので

$$\begin{aligned} \Delta L &= (1-2\sigma)\Delta L' \\ &= (1-2\sigma)\frac{L}{\lambda+2\mu}P_{\perp} \quad \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

$L$  は8アンピルの一辺の長さ、 $\Delta L'$  は他の二面に応力が働いていない場合のアンピルの縮み量である。

表1より各アンピルともラメの定数は  $\lambda \approx \mu$  である。このときポアソン比は1/4と与えられる。

(7), (8), (9) 式をら  $P_{\perp}$  を決めると

$$P_{\perp} = \frac{\Delta t}{\frac{t}{B} + \frac{L}{\lambda+2\mu}} \quad \dots\dots\dots(10)$$

で与えられる。

(10)式でパイロフィライトの体積弾性率  $B$  の値は Vaidya-Kennedy<sup>12)</sup>のデータを使った。ピストンシリンダー型装置で45kbまでの圧力範囲で測定されたものである。我々はデータより400kbと読みとった。体積弾性率の値を必要とするのは、 $\sim 200$ kbまでの圧力領域である。しかし急激にパ

イロフィライトが硬くならないと考え、45kbまでの測定値をそのまま使った。(このことについては Bandy も同様の議論を行っている<sup>6)</sup>) タングステンカーバイトアンピルのヤング率 ( $\lambda+2\mu$ ) は pulse-echo-overlap 法によりすでに測定されている。

図11に示したようにガスケットの厚み  $t$  は径方向の関数として測定されている。したがって最終加重での8アンピルの隙間に対応する  $\delta$  をヒューズの厚みから求めれば各部分での  $\Delta t$  は分かる。

( $\Delta t = t - \delta$ ) 以上の値を使ってアンピルの各部分での  $P_{\perp}$  の値を(10)式で計算することが可能である。

図14には(10)式により  $P_{\perp}$  を計算したものが掲げられている。いずれも特に断らないかぎりガスケットは 1.5w×1.5t の焼成パイロフィライト (600°C×3hrs) 圧力媒体は一辺5.4mmの八面体に整形した生のパイロフィライトである。

八面体の出口のところの  $P_{\perp}$  の値と内部発生圧力の相関を各アンピルで比較してみると圧力発生効率の差がよく対応づけられている。すなわち、アンピルが WH30から WH05へと効率があがるほど同じ圧力  $P_{\perp}$  を得るのに小さな  $P_{\perp}$  の値になり、同じ WH05アンピルでテーパアンピルにするときにさらに小さな  $P_{\perp}$  の値となっている。これは(6)式での不等号の差が効率があがってくるほど小さくなり、余分なラテラルサポートをせず有効な圧力発生になっていることを物語るものである。テーパアンピルでは更に  $P_{\perp}$  の分布が急激となってアンピルの後方での応力を小さくして効率を上げている。

次に  $P_0$  と  $P_{\perp}$  を圧力媒体及びガスケットの全面について積分してみた。すなわち

$$3[P_0 dS_1 + P_{\perp} dS_2] = F \quad \dots\dots\dots(11)$$

$F$  は加重である。

図15には図14の各々について(11)式から計算された  $F$  の値と実際の実験値での最終加重の値が比較されている。

計算値と実験値の一致がよいことから  $P_{\perp}$  の計算値が実際の応力値に近いものをあらわしていると思える。

WH30と WH05アンピルの圧力発生効率の差を説明できるであろうか。(11)式では実験値と計算

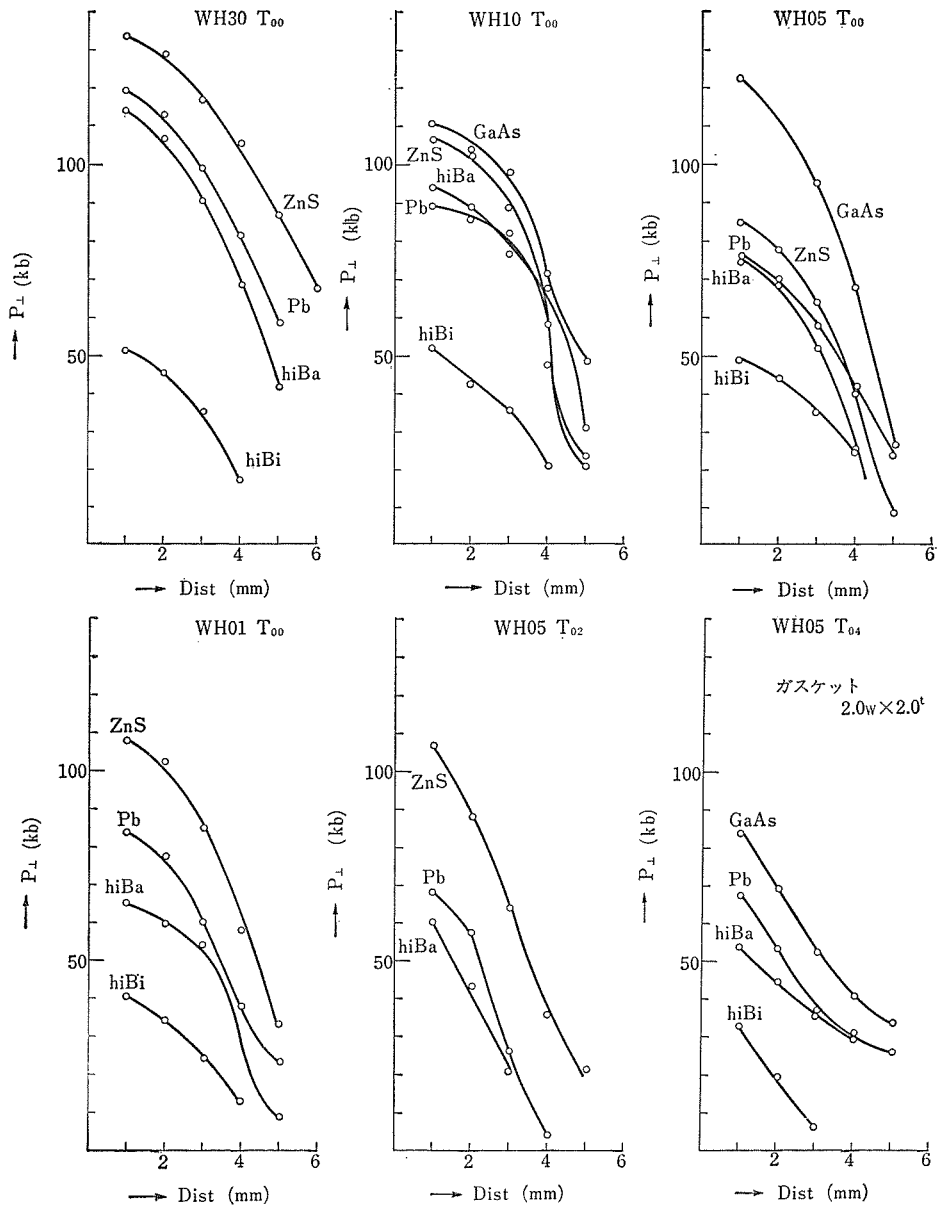


図14 各サンプリングでのラテラルサポート  $P_{\perp}$  の分布. アンピルの切りかき  $d=2$  mm 特にことわらないかぎるガスケット  $1.5w \times 1.5t$  焼成パイロフィライト ( $600^{\circ}\text{C} \times 3\text{hrs}$ ) 圧力媒体八面体一辺  $5.4\text{mm}$  のパイロフィライト.

値はよい一致を示した. ということは(10)式での  
 ン両アンピルの弾性定数の値  $(\lambda+2\mu)$  の差にすべ  
 ておしつけて両アンピルの効率の差を説明できる  
 であろうか, 先に弾性波の測定のところでも述べた  
 ように弾性定数の違いは5%と非常に小さい. 極  
 端なことをいうと(10)式で  $L/(\lambda+2\mu)$  という値を

取り替えて計算したところで  $P_L$  の値にはほとん  
 ど影響していない. (10)式で WH05 と WH30 の  
 $P_{\perp}$  の値に差が出てくるのは  $\Delta t$  の値が大きく違  
 うためである. すなわち(6)式での  $\delta_r$  がより大き  
 くなって, 不等号の差が接近し効率が上がってい  
 るといえる.

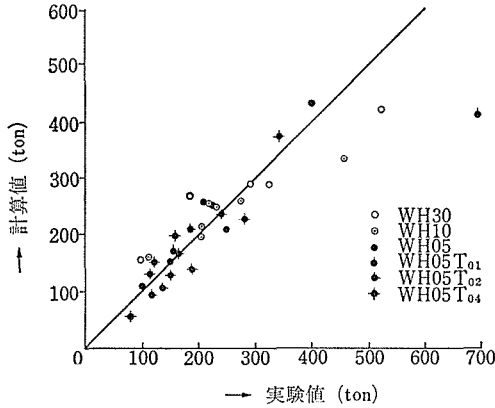


図15 計算された  $P_{\perp}$  より求めた全加重の計算値と実験値の比較図。

### 7.5 8アンビルの進みと内部発生圧力 $P_0$ の計算

前節では8アンビルに働く応力模型をたてその値を計算したものが実状をよく伝えていることを述べた。しかし WH30, WH05など弾性定数が少ししか変わらないアンビルでいかにして大きな効率の差が出てくるかについて明確に説明することができなかった。

#### 7.5.1 8アンビルの進行

加圧過程でのアンビルの進行をみるために一段目アンビルの動きを、差動トランス変位計にて各加重に対して連続的に測定した。差動トランスは1/100mmの変位に対して5.3mVの出力に変換される。また Cubic 装置全体の加圧下での変形を

知るために一辺21.5mmのタングステンカーバイドの立方体をブランクテストして加圧し、測定値を補正した。絶対値はあらかじめ挿入されているヒューズの厚みをもとにして決めた。

図16にはガスケット 1.5w×1.5t 焼成パイロフィライト (600°C×3hrs), 圧力媒体は一辺5.4mmの八面体に整形した生のパイロフィライト, アンビルの切りかき  $\Delta = 2\text{mm}$  の場合の WH30, WH05, WH01 アンビルの各々についての一次側加重とアンビル間の隙間  $\delta$  の関係が示されている。WH05 と WH01 にはほとんど効率に違いのないことからアンビルの進行の様子もほとんど差がない。ところが WH05 と WH30では様子が随分違ってきている。しかも加圧過程の初期の小さな加重のところで差が出てきて、加重が大きくなったところではいずれのアンビルも加重に対するアンビルの進行が悪くなっている。(効率を下げる原因)

WH05 と WH30 の加圧後のガスケットの厚み及び後で議論する圧力媒体の八面体体積 ( $V_R$ ) にはそれほど大きな差はなかった。またアンビルの小さな弾性定数の差で説明するには加重の小さなところで差が出ているため困難である。しかし(10)式での WH05と WH30の差が  $\Delta t$  の差であるということはアンビルの進行を測定することによりよりはっきりとした。

図17には WH05 アンビルでテーパが0の場合 ( $T_{00}$ ) とテーパが2/100 ( $T_{02}$ ) と4/100 ( $T_{04}$ ) の場

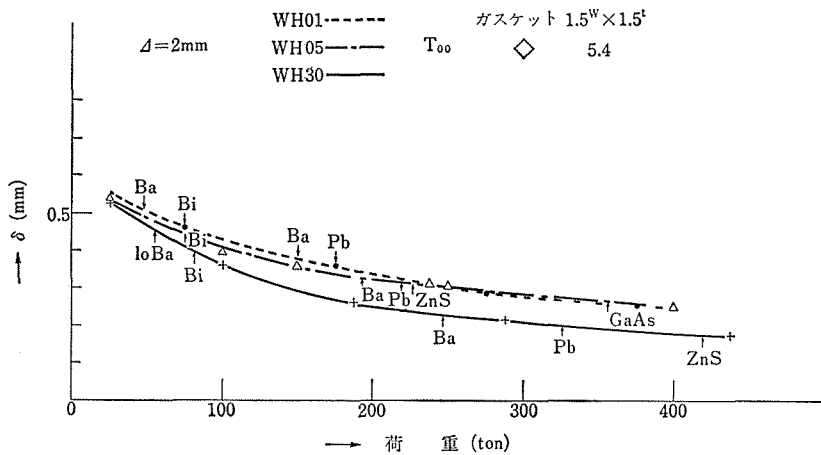


図16 アンビル面にテーパがないとき ( $T_{00}$ ) の加重と8アンビルのストローク。



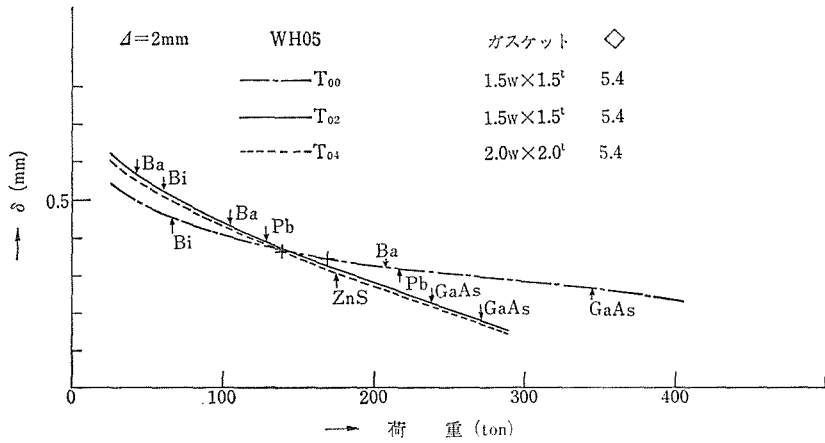


図17 WH05アンビルでのラーベがないとき ( $T_{00}$ ) とテーバが  $T_{02}$ ,  $T_{04}$  の場合の加重と8アンビルのストローク。

合のアンビル隙間  $\delta$  と一次側加重の関係が示されている。

初期加重のところでテーバアンビルの隙間  $\delta$  がテーバ0の場合に比べて大きいことから、アンビルにテーバをつけるときに意図したことであるがアンビル八面体に閉じ込められる体積 ( $V_R$ ) が大きくなっていると思われる。また  $T_{00}$  アンビルでは加重の大きなところでアンビルの進みが悪くなっているが、 $T_{02}$ ,  $T_{04}$  アンビルでは加重に対してほぼ一様に進行している様子がよく分かる。加圧下でのアンビルの弾性変形を考えると  $T_{00}$  アンビルではガスケットが外側へ向かうほど隙間が狭くなるが、 $T_{02}$ ,  $T_{04}$  アンビルではテーバがちょうどこの変形を補正しガスケットの流動がじゃまされない。よってテーバアンビルでは大きな加重のところでもストロークがスムーズである。

各種のサンプリングの差に対して圧力発生効率の差がアンビルのストローク  $\delta$  の差で説明されたしかし  $T_{00}$  アンビルで WH05と WH30に初期加重のところになぜストロークの差が出てくるのかはまだ説明できなかった。

### 7.5.2 WH01アンビルと WH30アンビルの歪量の差

立方体8アンビルの strain-stress の関係を歪ゲージにて測定した。立方体の一つの軸方向に応力が加えられ、他の四つの面に歪ゲージをアロンアルファにて貼りつけ、その抵抗値の変化をブリッ

ジ法にて測定した。4面にゲージをはつたため感度が2倍となりまた測定ミスも減少されている。

図18に測定結果が示されている。Strain-Stressカーブの応力0のところからヤング率 ( $\lambda+2\mu$ ) を計算すると、WH01 10.6Mbar WH30 8.6Mbar とそれぞれ弾性波の測定より大きな値になってしまった、しかし弾性波の測定から求めたヤング率

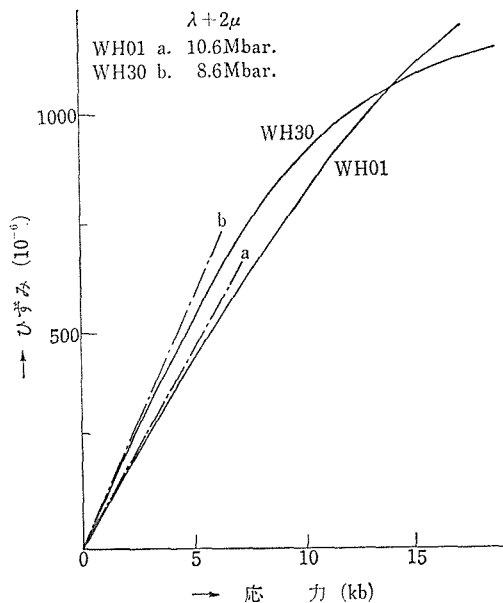


図18 歪抵抗計より測定した Strain-Stress カーブ。及び Stress 0のところから求めたヤング率の値

では WH01 と WH30 の差が非常に小さかったが、Strain-Stress カーブより求めたものは約20%と大きな差である。また加重の小さな初期状態で差が大きく出ていることから WH01 と WH30 の  $\delta$  と加重関係の初期加重での差をこの Strain-Stress カーブはよく説明していると思われる。

このことを支持するデータが前のデータの中にひそんでいた。図19は図15の加重の小さなところで WH30 の実験値だけを取り出してきたものである。他のアンビルでは  $F_{cal}$  と  $F_{exp}$  の一致がよいが WH30 では図のように大きくずれている。(10)式で WH30 アンビルの  $L/(\lambda+2\mu)$  の値は表1の WH30 のヤング率6837kb を代入することにより  $1.5 \times 10^{-4} [\text{cm}/\text{kb}]$  という値になる。ところがこれで計算すると圧力 hiBi (77kb) の加重の実験値が113ton に対して計算値が171ton となり大きくずれてしまう。hiBa 点 (120kb) の圧力発生に対応する加重が 300ton 付近では実験値と計算値の一致がよい。またその中間の加重では実験値が188ton に対して計算値が273ton である。hiBi の実験の加重の計算値と実験値を一致させるための  $L/(\lambda+2\mu)$  の値は  $3.5 \times 10^{-4} [\text{cm}/\text{kb}]$  であった。次に中間の実験値が188ton のところで  $L/\lambda+2\mu$  の  $2.0 \times 10^{-4} [\text{cm}/\text{kb}]$  値をで計算してみると計算加重が198ton となりよい一致を示した。

WH01 と WH30 の Strain-Stress カーブの初期加重より求めたヤング率の差は20%で (10) 式の WH30 の  $L/(\lambda+2\mu)$  の値  $1.5 \times 10^{-4} [\text{cm}/\text{kb}]$  と  $3.5 \times 10^{-4} [\text{cm}/\text{kb}]$  の値の差を直接に説明することはできないが、加重の大きなところで弾性波で求めた弾性定数に収束するような中間値が存在することなどから、 $P_{\perp}$  のラテラルサポートにも WH30 と WH05 の初期の弾性歪の差が大きい証拠があったのである。

すなわち WH30 アンビルと WH05, WH01 アンビルの圧力発生効率の差は弾性波から求めた弾性定数では各アンビルで差が小さく説明できなかったが、Strain-Stress カーブでは初期加重のところに20%と大きなヤング率の差が出ることから説明できると考える。図16の WH30 と WH01 の初期加重での  $\delta$  の縮まり方の差は WH30 のヤング率が初期加重のところで小さいことに対応している。またラテラルサポートも (10) 式で  $P_{\perp}$  を計算

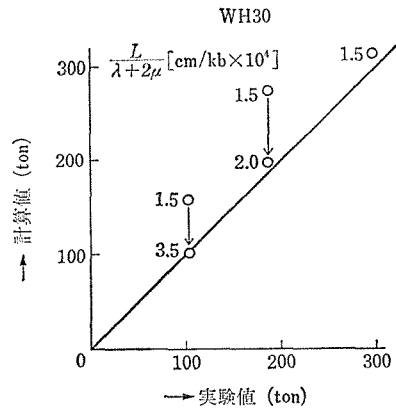


図19 全加重の計算値  $F_{cal}$  と実験値  $F_{exp}$  の対応図のうち WH30  $T_{00}$  を選んだもの、低い加重のところだけを取り出す。

するとき  $\Delta t$  の小さい初期加重のところで  $L/(\lambda+2\mu)$  の値に WH05 と WH30 では2倍程の差があったのである。WH30 アンビルは加重の小さなところで WH05, WH01 アンビルに比べて弾性定数が小さく、加重の大きなところではほぼ同一の弾性定数をもつと思われる。

以上のように WH30 と WH05, WH01 アンビルを用いての圧力発生効率の差は初期加重の弾性定数の差によることが説明できた。しかしもともと応力モデル自身が Simple な形で出発しているため、(10)式での  $L/(\lambda+2\mu) [\text{cm}/\text{kb}]$  の値にそのままヤング率の測定値を代入して量的な議論ができるところまではいかなかった。また Strain-Stress カーブでのヤング率の値と弾性波速度から決めた弾性定数の値の不一致についても今のところ説明できない。これらについて今後検討が必要であろう。

### 7.5.3 圧力媒体の体積 ( $V_R$ ) と内部発生圧力の計算

加圧実験後取り出したガスケットの厚み変化を測定したのと同様に圧力媒体の八面体の体積を測定した。パイロフィライト八面体の互いに平行な面間距離を測定しその値から体積を計算するものである。

$$d_r = \frac{2}{\sqrt{6}} \Delta + \sqrt{3} \delta \dots\dots\dots (12)$$

$$V_R = \delta^3 + \frac{6}{\sqrt{2}} \Delta \delta^2 + 3 \Delta^2 \delta + \frac{2}{3\sqrt{2}} \Delta^3 \dots (13)$$

$\Delta$  はアンピルの切りかきの長さ、 $\delta$  はアンピルの隙間の大きさである。

図20にはアンピル面のテーパが0 ( $T_{00}$ ) でガセット 1.5w×1.5t 焼成パイロフィライト、圧力媒体は八面体の一辺が 5.4mm のパイロフィライト、アンピルの切りかき  $\Delta=2$ mm の場合の取り出した圧力媒体の体積  $V_R$  と加圧過程での最終隙間に対応するヒューズの厚み  $\delta$  との関係を各々のアンピルの圧力発生について示してある。hiBi以上の実験ではどのアンピルを選んだ場合にも圧力媒体の流出は起こっていない。

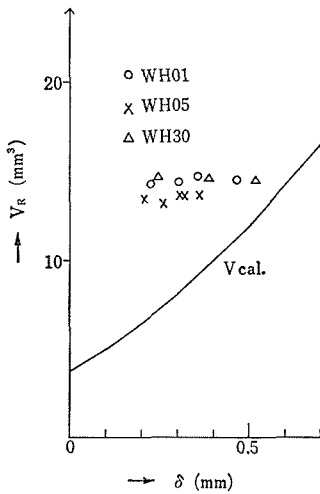


図20 加圧状態での隙間の大きさにあたるヒューズの厚み  $\delta$  と取り出した八面体圧力媒体の体積。

同図の  $V_{Rcal}$  と書かれているのは (13) 式で  $\Delta=2$ mm と選んだときの八面体体積の計算値である。 $V_R$  は  $\delta$  の三次式であるので  $\delta$  が大きいほど  $V_R$  の計算曲線の接線に対応する  $\Delta V_R / \Delta \delta$  の値が大きくなる。したがって隙間の大きいところほど圧力発生にとっては有利である。しかし図20での  $V_R$  の値が  $\delta$  に対して一定であることから  $\Delta V_R$  が十分に大きいところというよりもラテラルサポートが次第に強くなるような  $\delta$  の値で実験がなされているようである。すなわち (6) 式で考えれば不等号の差がますます大きくなって来るような領域で加圧されている。

次に取り出した圧力媒体の体積は約 15mm<sup>3</sup> 付近でアンピルの種類により多少のパラつきが認め

られる。出発時のパイロフィライト圧力媒体の体積が 72 mm<sup>3</sup> であるからパイロフィライトの密度増加がないとするとその約 1/5 が有効に圧力媒体として働いているのみである。すなわちハミダシの大きなサンプリングで実験を行っていることになる。

$V_R$  の値がアンピルの隙間  $\delta$  の減少に対して流出せず一定であることから八面体内部での圧力発生は  $P_0 = B \Delta V / V_R$  で計算されるはずである。ところがラテラルサポートのところでも議論したように圧力発生に寄与するのは圧力媒体の体積減少であり、アンピルの弾性変形に伴う体積変化は見掛け上の値から差し引かねばならない。すなわち見掛け上の体積減少を  $\Delta V$  とすると、

$$\Delta V - \Delta V_A = \Delta V_P \dots\dots\dots (14)$$

$\Delta V_A$  はアンピルの弾性変形による八面体の体積変化 (符号は含まない)  $\Delta V_P$  はパイロフィライトの体積変化である。

パイロフィライトの体積変化  $\Delta V_P$  は

$$\Delta V_P = \frac{P_0}{B} V_R \dots\dots\dots (15)$$

$B$  はパイロフィライトの体積弾性率、 $V_R$  はパイロフィライト八面体の取り出したときの体積で図20に与えられている。

次にアンピル八面体の面間距離が  $d_r$  であったときの八面体の体積  $V_A$  は

$$V_A = \frac{\sqrt{2}}{2} d_r^3 \dots\dots\dots (16)$$

(16) 式の微小変形  $\Delta d_r$  を考えると

$$\Delta V_A = \frac{3\sqrt{3}}{2} d_r^2 (\Delta d_r) \dots\dots\dots (17)$$

$\Delta d_r$  はアンピルの変形である。八面体アンピル面に垂直に  $P_0$  という応力が働くので

$$\frac{1}{2} \Delta d_r = \Delta L = \frac{\sqrt{3} L}{\lambda + 2\mu} P_0 \dots\dots\dots (18)$$

(14), (15), (17), (18) 式より  $P_0$  の値を求めると

$$P_0 = \frac{\Delta V}{\frac{V_R}{B} + \frac{3\sqrt{3}}{2} d_r^2 \frac{2\sqrt{3} L}{\lambda + 2\mu}} \dots\dots\dots (19)$$

で与えられる。

(19) 式で  $V_R$  は加圧後取り出したパイロフィライト圧力媒体の体積である。 $B$  はパイロフィライトの体積弾性率で 400kb とした。 $\Delta V$  はアンピルの弾性変形を考慮しないときの圧力発生点でのア

ンビル八面体の体積  $V_C$  と  $V_R$  の差で与えられる ( $\Delta V = V_R - V_C$ ),  $V_C$  を求めるには図16か図17より圧力発生加重に対応する  $\delta$  の値  $\delta_C$  を求め (13)式から  $V_C$  を計算する.

次に  $\frac{\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}$  [cm/kb] という値はアンビル立方体の各面が自由の状態では単位強さ [kb] の応力を立方体の体対角線の方向に加えたときの縮み量 [cm] である. しかし現実にはアンビル立方体の各面は自由でなく, ガスケットのある面では  $P_1$  ( $r$ ) は分布の応力があり, また一段目アンビルと接している面は一様な応力状態にある. 立方体の各面に応力が働く, 場合には (9) 式のようにポアソン比を導入して変形量が決められた. しかし体対角線方向の応力  $P_0$  は作用しているアンビル面が全体に比して微小なことから (18)式自身のごくあらっばい議論となっている.

我々は WH30, WH05, WH01のテーパのないアンビルでの hiBi 点の実験値を (19)式での  $P_0$  の計算値が77kb を示すように  $\frac{2\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}$  の値を選んだ. その値を  $\left(\frac{2\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}\right)^*$  と記し各アンビルの計算値を表2に掲げてある. この補正値を用いてテーパが0の場合 ( $T_{00}$ ) の WH30, WH05, WH01の他の圧力定点を実験値を導入する事により計算

してみた. 表3に示されているように圧力定点と (19)式からの  $P_0$  計算値がよく一致している. このことから  $\left(\frac{2\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}\right)^*$  の補正項は有効であるとともに, (19)式の表現は圧力発生状態をよく表現していると考えられる.

その他に表3には WH01アンビルで  $T_{00}$ , ガスケット2.0w×2.0t 焼成パイロフィライト (600°C×3hrs) 圧力媒体一辺5.4mm 生パイロフィライトの計算値が示されている. ガスケットが大きくなった場合であるが,  $\left(\frac{2\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}\right)^*$  をガスケット1.5w×1.5t で求めた値を使って各圧力点を計算した. hiBi 点の計算値が44kb と小さく出ているのは, ガスケットが大きくなったときには hiBi 点付近までは圧力媒体八面体の流出が起きているためである. hiBa 点 (120kb) 以上の圧力定点で

表2 各アンビルの弾性変形の補正項の値

	WH30	WH05	WH01
$\frac{L}{\lambda+2\mu}$ (10 <sup>3</sup> cm/kb)	lo 3.5 hi 1.54	1.51	1.48
$\left(\frac{2\sqrt{3}L}{\lambda+2\mu}\right)$ (10 <sup>3</sup> cm/kb)	4.62	1.24	1.1

表3  $P_0$  計算値と実験値の比較

kb	Anvill	WH30 $T_{00}$ 1.5wt	WH05 $T_{00}$ 1.5wt	WH01 $T_{00}$ 1.5wt	WH01 $T_{00}$ 2.0wt	WH05 $T_{02}$ 1.5wt	WH05 $T_{04}$ 2.0wt
Bi I-II 25.4kb		33.2	21	33			24
Ba I-II 55kb		41	67.3	61		55	49
Bi III-V 77kb		77	77	77	44		77
Ba II-III 120kb		127	125	122	110	115	119
Pb I-II 130kb		133	131	140	133	130	131
ZnS I-M 150kb			129	164	145	170	
GaAs I-M 190kb			179			211	167
remarks		$4.62 \times 10^{-3}$ [cm/kb]	$1.24 \times 10^{-3}$ [cm/kb]	$1.1 \times 10^{-3}$ [cm/kb]		$V_R$ (loBa) 15.5mm <sup>3</sup>	$V_R$ (hiBi) 15.5mm <sup>3</sup>

(注) 圧力媒体 パイロフィライト八面体一辺 5, 4mm

は計算値がよい一致を示している。

ガスケットの大きさを  $1.5w \times 1.5t$  から  $2.0w \times 2.0t$  にかえると一枚の重さが  $22\text{mg}$  から  $44\text{mg}$  と約2倍になる。したがって  $V_R$  の値も大きくなり前者が  $14.5(\text{mm})^3$  に対して  $15.6(\text{mm})^3$  である。このことは後程ふれるがストロークを改善し到達圧力領域を広げるための一つの実験事実であると考える。

WH05でテーパアンビル  $T_{02}, T_{04}$  の実験は降圧時にそのまま  $V_R$  を取り出すことが困難であった。補正項は  $T_{00}$  の値をそのままつかい、ガスケット  $1.5w \times 1.5t$   $T_{02}$  は loBa 点で  $P_0$  の計算値が  $55\text{kb}$  になるように  $V_R$  を決め同じくガスケット  $2.0w \times 2.0t$ ,  $T_{04}$  は hiBi 点で  $V_R$  を見積った。それ等の  $V_R$  で他の圧力定点の  $P_0$  を計算すると表3に示すようにより一致を示している。WH05でテーパアンビルでは  $V_R = 15.5(\text{mm})^3$  に対してテーパのない場合は  $13.8(\text{mm})^3$  である。テーパアンビルにすることにより閉じ込められる圧力媒体の体積は確かに大きくなっている。

$P_{\perp}, P_0$  の値を計算したときにいずれも  $\frac{L^*}{\lambda + 2\mu}$  [cm/kb] がアンビル変形の補正項として入っている。表2でこの両者の補正項の差をみると(19)式に入る補正項が(10)式に入るものに比べていずれも約1/2程度である。またこの補正項の正確な意味づけはなされていない。WH30アンビルでの低加重側と高加重側での値の差が圧力発生効率を決めていることを考えるとき今後更に硬い物質の焼結体でアンビルをつくる場合、 $\left[\frac{L}{\lambda + 2\mu}\right]^*$  の意味をより明確にしていかなければならない問題であろう。

## 7.6 ストロークの改善と 圧力領域拡大のための指針

図16と図17の一次側加重と  $\delta$  の値をみてみると、いずれのサンプリングでも  $200\text{kb}$  付近の圧力領域でストロークは行き止まりである。テーパアンビルで圧力発生効率は上がっているがストロークをみると GaAs の転移点ですでになく、GaP 点の圧力を発生するには効率が下がるゆえんである。次にアンビル面でサポートの状態を見てみよう。(6)式をガスケットの径方向に単位長さの同

心円でわけ広がりを見無視した単位幅の円弧を取ると

$$\delta_r^0(P_{//}^0 - P_{//}^1) + \delta_r^1(P_{//}^1 - P_{//}^2) + \dots + \delta_r^{n-1}(P_{//}^{n-1} - P_{//}^n) \leq 2\mu(P_{\perp}^0 + P_{\perp}^1 + \dots + P_{\perp}^n) \quad (6')$$

となる。又  $\delta_r^n$  は

$$\delta_r^n = t^n \left\{ 1 - \frac{P_{\perp}^n}{B} \right\} \dots \dots \dots (20)$$

$t^n$  は場所  $n$  での取り出したガスケットの厚み、 $P_{//}^0$  と  $P_{//}^n$  は八面体出口とガスケットの一番外側でのガスケットに働くアンビル面に平行な力であるから

$$P_{//}^0 - P_{//}^n = P_0 \dots \dots \dots (21)$$

$P_0$  は内部発生圧力。

(21)と(6)'式より  $\mu^*$  を次式で定義する

$$2\mu^* = \frac{P_0}{\sum \frac{P_{\perp}^n}{\delta_r^n}} \dots \dots \dots (22)$$

これに基づいて各サンプリングでの各々の圧力定点での  $2\mu^*$  を計算したものが表4にあげてある圧力発生効率の大きなサンプリングで実験したものは、 $2\mu^*$  の値が確かに大きくなっているがいずれのサンプリングでも hiBi 点で計算された  $2\mu^*$  に比べて Pb 点で明らかに小さくなっている。すなわちこの  $2\mu^*$  の傾向からストロークにあまり余裕のないような状態で常に圧力発生がなされ、余分なサポートに常に加重が使われていることになる。ではストロークを稼せざる有効なサポート  $P_{\perp}$  が保持されるような領域で圧力発生を行うにはどうすればよいか。(1)アンビルの切りかき  $\Delta$  を小さくする。(13)式から分かるように切りかき  $\Delta$  の値を小さくすることにより  $\delta$  の値が小さな値になるまで有効な  $\Delta V_R / V_R$  の値が得られる。(2)ガスケットの出発時の大きさを大きくする。我々は大型ブリッジマンアンビルの実験からアンビルの半径  $a$  と critical なガスケットの厚み  $hc$  の比  $hc/a$  がガスケット材により一定であることを示した。6-8アンビルでは出発時のガスケットの大きさを大きくすることがブリッジマンアンビルでの  $a$  を大きくすることに対応している。すなわち  $hc$  が相似則で大きくなった分だけストロークが大きくなり  $V_R$  も大きくなるであろう。表5には WH 01アンビルで  $T_{00}$ ,  $\Delta = 2\text{mm}$  の場合の出発時の

表4 各圧力定点点で  $\mu^*$  の計算値

	WH30 $T_{00}$ 1.5wt	WH05 $T_{00}$ 1.5wt	WH01 $T_{00}$ 1.5wt	WH01 $T_{02}$ 2.0wt	WH05 $T_{02}$ 1.5wt	WH05 $T_{04}$ 2.0wt
Bi III-V 77kb	0.27	0.23	0.35	0.36		
Ba II-II 120kb	0.10	0.21	0.25	0.21	0.45	0.38
Pb I-II 130kb	0.13	0.19	0.19	0.23		0.28
ZnS I-M 150kb	0.08	0.20	0.14	0.37	0.18	
GaAs I-M 190kb		0.14				0.23

(注) 圧力媒体 パイロファイライト八面体の一辺5.4mm

表5 WH01  $T_{00}$  で各サンプリングでの  $V_R$  の値  
(加重に 125ton 一定)

gas ket mm×mm	Octahedron mm	$V_R$ mm <sup>3</sup>
1.5W×1.5t	5.4	14.5
2.0W×2.0t	4.5	15.6
2.0W×2.0t	5.4	15.9
2.5W×2.5t	4.5	19.1
3.0W×2.0t	5.4	23.9

ガスケットと圧力媒体の大きさを種々に選び加重125tonまで加圧し、取り出したときの八面体体積が測定されている。予想どおり出発時のガスケットの大きさを大きくするほど  $V_R$  が大きくなっているのが分かる。ガスケットが多くなると圧力発生効率が下がる。一段目アンピルの面圧が60kbと抑えられていたため加重が制限をうける。これには(1)番の切りかきの長さ  $l$  を小さくして効率を上げるか、8アンピルの一辺の長さを大きくすればよい。また8アンピルの一辺の長さを大きくする必要性は大量のガスケットを流動させるのにも必要である。すなわち装置全体を大型化することにより到達圧力領域が拡大されるであろう。

表5の(3)のサンプリングについて圧力発生実験を行ってみた。ガスケットが2.0w×2.0tの方が図21より効率が下がっているのがよく分かる。しかし図22を見るとストロークは明らかに改善さ

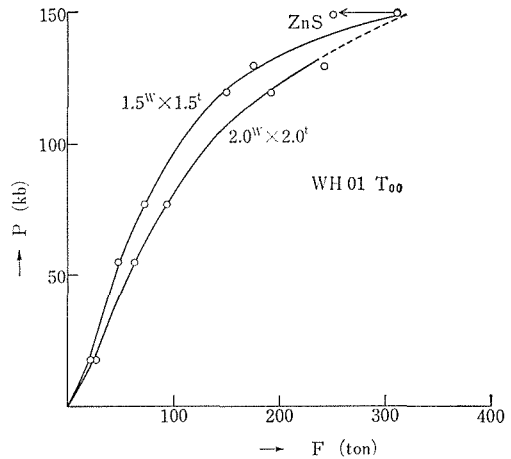


図21 WH01,  $T_{00}$ ,  $l=2$  mm 圧力媒体パイロファイライト八面体の一辺5.4mm でガスケットを焼成パイロファイライト(600°C×3hrs) で大きさ2種類(1.5w×1.5t, 2.0w×2.0t) 選んだときの加重と発生圧力。

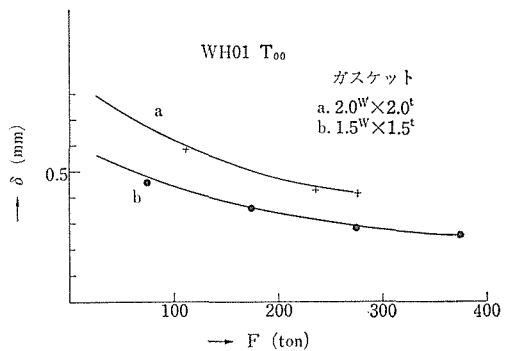


図22 WH01  $T_{00}$   $l=2$  mm 圧力媒体パイロファイライト八面体の一辺5.4mm でガスケットを焼成パイロファイライト(600°C×3hrs) で大きさ2種類(1.5w×1.5t, 2.0w×2.0t) 選んだときの加重  $F$  とストローク  $\delta$ 。

れているため圧力領域を拡大するため十分に余裕がある。ストロークと  $V_R$  の値から予想すると ZnS 点(150kb) はガスケットが2.0w×2.0tの方が早く出そうである。一回の実験しかなくまたその実験がたまたま  $V_R$  が大きくなってしまった一段と効率が上がってしまったが、確かに高圧側で  $V_R$  が大きいこととストローク  $\delta$  が大きい

ために効率が上がってきている。

実験はまだ始まったところであり GaAs 点以上の効率を改善し GaP 点以上の圧力を発生する段階まで示すことができない。しかし以上の指針でさらに高い圧力を発生する可能性は出ていると思う。

### 7.7 超高压力の発生と 6-8 アンビルの応用のために

前節でストロークを改善するには出発時のガスケットを大きくすることが必要であることをのべた。それに伴って 8 アンビルの大型化が必要であり一段目アンビルも大型化される。今までの実験では加重はせいぜい 500ton 程度しか使われていない。使用しているプレスは 2500ton である。まだまだ大型化の可能性があり、また当研究所には 14,000ton プレスもある。サンプリングのデザインを工夫して、アンビル面にテーパをつけ効率を上げながらストロークを稼せぐための潜在的なパワーは無限にあると考えてよい。

アンビルの材質はどうであろうか、(10)式、(19)式の  $\frac{L}{\lambda+2\mu}$  と(2)式の  $\sigma_{\max}$  とは対応するものであろう。圧縮強度  $\sigma_{\max}$  が大きくなるとアンビルの変形量  $L/(\lambda+2\mu)$  が小さくなり(2)、(10)、(19)式共に有効に圧力が発生することを示唆しているからである。いずれの式も初等的な表現であるので今後ともアンビル材質の機械的な性質でよりよく圧力発生を説明できるような解析が必要であらう。将来ダイヤモンドの焼結体を 8 アンビルとして使うことが可能にならうが、焼結性と  $L/\lambda+2\mu$  の値を関係づける必要があらう。

高温実験は手を付けることができなかった。アンビルを大型化したとき、切りかき  $\delta$  を大きくとり大容量で高温高压実験を行いたい。圧力の静水圧性や圧力領域からも魅力的な合成装置となる可能性が大きい。

物性測定用としては計画がある。500ton プレス用いて高压下の陽電子消滅を測定しようとしている。図 23 にその概略図がある。6-8 アンビルは圧力媒体のパイロフライライトがあるため光学用

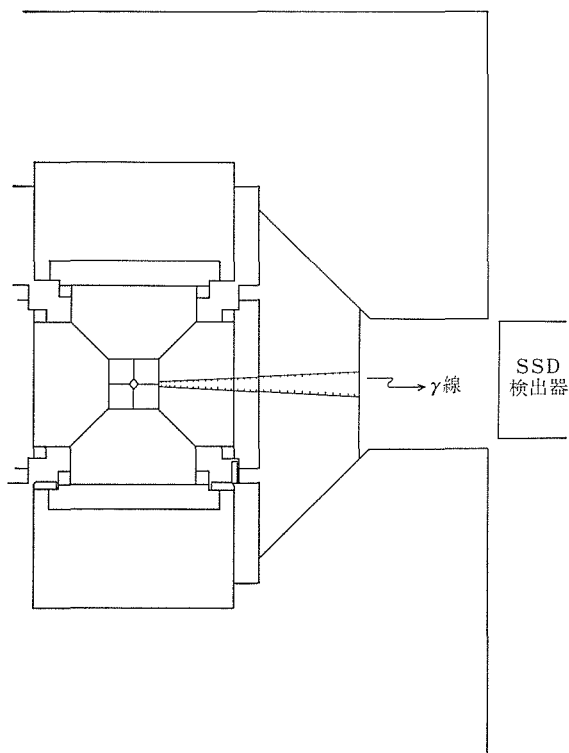


図23 500ton プレスでの 6-8 アンビル実験用ガイドブロックの設計図。アンビルの後方から  $\gamma$  線をとって測定する。

かX線用には不利である。しかし Sample の量を多量に必要とするときにはその特質が生かされ、 $\gamma$  線のようにエネルギーの高い線源ではパイロフィライトは障害にならない。この設計では $\gamma$ 線測定用の窓は通常よく使われているように一段目アンビルの隙間を使わず、8 アンビルの最も隙間の大きな位置、すなわち正方形の中心に $2\phi$ の穴をあけできるだけ SN 比を稼せぐことを考えている。

Cubic 装置の部分を工作室の小倉好次氏と増田安次氏に作ってもらった段階である。

また工作室の二人の方には実験を進める上でお世話になった。素人の我々がアンビルの切りかき面を角度、長さとも精度よく出したりテーパをつける方法が分からなかったが図24のサインバーを教えて頂いたおかげで、実験の精度が上がった。計算値が実験値を説明するには工作精度を上げる

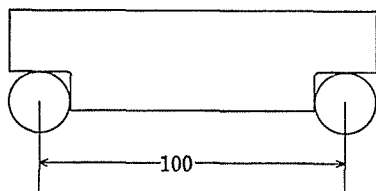


図24 サインバー、全長 100mm 一定で、円筒の部分にブロックゲージを置くと任意の傾斜角が得られる。

ことが重要である。また、8 アンビルを今後大型化していくが、それはとりもなおさず大きなものを使って小さい部分を制御しようとするのであり今後、更に各部の工作精度が問題になってくるであろう。

#### 参考文献

- 1) G. J. Piermalini: Phys. Today 29 No.9 44
- 2) N. Kawai and S. Endo: Rev. Sci Instr. 41 1178 (1970)
- 3) M. Kumazawa: High Temp.-High Press. 5 599 (1973)
- 4) A. Onodera, N. Kawai, K. Ishigaki and I. L. Spain: Solid State Commun. 14 803 (1974)
- 5) G. J. Piermarini and S. Block: Rev Sci Instr. 46 973 (1975)
- 6) F. P. Bundy: Rev. Sci. Instr. 48 591(1977)
- 7) M. Wakatsuki, K. Ichinose, and T. Aoki, Japan J. Appl. Phys. 11 578 (1972)
- 8) B. Okai and J. Yoshimoto: Japan J. Appl. Phys. 10 534 (1971)
- 9) B. Okai and J. Yoshimoto: High Temp. High Press 5 675 (1973)
- 10) T. Yagi and S Akimoto: J. Appl. Phys. 47 3350 (1976)
- 11) E. P. Papadakis: J. Appl. Phys. 35 1474 (1964)
- 12) S. N. Vaidya and G. C. Kennedy: J. Phys. Chem. Solids 31 2329 (1970)



## 8. 関連研究

### 8.1 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 及び $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{11}$ 単結晶の作製と強誘電的性質

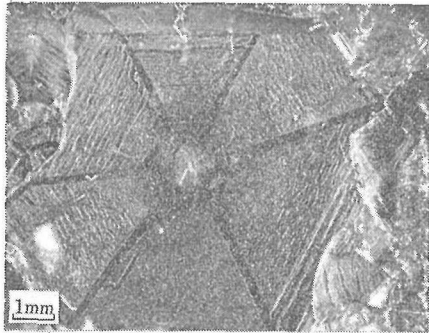
$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (PGO と略記) 及びその固溶体である  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{11}$  (PGSO と略記) は  $0 < x < 1$  の範囲で、常温で強誘電体であり、<sup>1-3)</sup> 光学活性を有する。<sup>4-5)</sup> キュリー温度は、 $X=0\sim 1.5$  の組成範囲で  $T_c = -30\sim 177^\circ\text{C}$  まで変わり得る。これらの結晶は、大きな焦電係数を有し、比較的小さい誘電率を示すので、赤外線検出素子として有望である。<sup>6)</sup> PGO の単結晶は、 $\langle 100 \rangle$  及び  $\langle 001 \rangle$  方向にチョクラルスキー法によって融液からの成長により得られている<sup>7)</sup>。PGO の融点は、およそ  $740^\circ\text{C}$  であり、Si を置換することにより、わずかに低

下する<sup>6)</sup>。Eysel 等<sup>6)</sup> は PGO 及び PGSO の結晶粉末を熔融して、小さな六角板状単結晶を作製した。

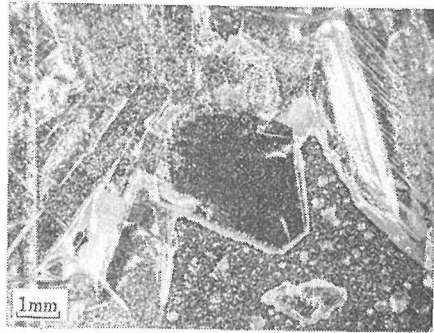
感度のよい赤外線検出素子を得るためには、表面積が大きく、非常に薄い結晶が要求されるので、ガラス再結晶化法が有利である。この方法によれば、素子の作製時に、手間のかかる切断や研磨の必要はなく、ガラス厚膜を熱処理して結晶化させるだけでよい。

作製された単結晶の、残留分極、抗電界、誘電率、及び誘電損失の温度変化を測定した。また焦電圧を測定し、市販の  $\text{LiTaO}_3$  単結晶赤外線検出素子の数倍程度の性能を有することが判明した。

#### 8.1.1 ガラス再結晶化法による単結晶の作製



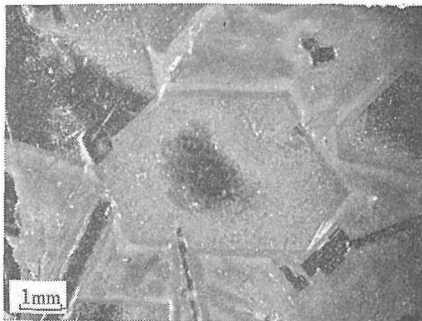
(a)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$



(b)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{2.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{11}$



(c)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$



(d)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{11}$

図1 ガラス再結晶化法で得られた  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  及び  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$  単結晶

まず次の反応で、一相の多結晶粉末を得た。(550°C, 100~120hr.)  $5\text{PbO} + (3-X)\text{GeO}_2 + X\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Pb}_5(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{11}$ ,  $0 \leq X \leq 1.5$ , PGO または PGSO 結晶粉末を金ルツボ中で 800~820°C, 20min 保って溶融した後, アルミ板の上に流し出し, アイロンでプレスし, ガラス厚膜とした。これを金ばくの上に置いた後, 再溶融し, 常温に冷やすことなく, 600~720°C, 1~72hr. 保ち徐冷すると, 薄い六角板状結晶が得られた。厚さ0.05~0.3mm, 大きさ 3~9 mm × 3~9 mm の, 大きな六角板状の単結晶であった。(図1) この大きさは, 赤外線検出素子として使用するに十分である。

入射X線を試料表面に垂直にあてて, ラウエ背面写真を撮ったところ, 六回対称軸を有するスポットが現われc軸は試料表面に垂直であることが判明した。自発分極の方向がc軸に平行であることから, 赤外線検出素子として使用される場合に都合のよい配向となっている。

### 8.1.2 強誘電性及び焦電性の測定

金ばく上に成長した六角板状単結晶を4×4mm<sup>2</sup>程度にワイヤーソーで切断した。その表面は, 切削や研磨することなく, そのまま使用し, Cr と Au を蒸着した。試料の厚さは, それぞれ, X=0 の試料で 146μ, X=1.0 で 265μ, また電極面積は, それぞれ, 2.09, 1.92mm<sup>2</sup>である。電極は一端を金ばく, 他端を蒸着した金膜から取り出した。

履歴曲線はカーボラダム製ソウヤータワー回路を用いて測定した。軸方向の誘電率の測定にはヒューレットパッカード製自動キャパシタンスブリッジを用いた。焦電圧の測定の際, 赤外線の吸収を良くするため, 黒色ペンキを塗布した。また抗電界 ( $E_c$ ) の3倍程度の直流電界を一昼夜試料にかけ, ポーリングを行った。メテロロジック社製 He-Ne レーザー (6328Å, 5mW) 光を光学チョッパーを通してパルス化し試料に投射した。誘起された電圧を, FET トランジスターと  $1.5 \times 10^{11}\Omega$  の抵抗によって増幅し, PAR 社製ロックイン増幅器により増幅して測定した。

### 8.1.3 ガラス再結晶化法による厚膜単結晶の作製

一般にシリケートとゲルマネイトは高温で過冷却液体となる。高粘性液体からの結晶の折出の特

徴は, 過冷却度  $D(D = (T_m - T)/T_m, T_m$ : 結晶の融点 [°K],  $T$ : 温度 [°K]) とすると,  $D_1=0$  から核生成速度がやや顕著となる温度  $D_2$  の領域が極めて大きいことである。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  で  $D_2=0.31^{(8)}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  では  $D_2=0.54$  である<sup>9)</sup>。(両者の平均  $D_2=0.43$ ),, 一方,  $D_1$  から  $D_2$  の範囲で結晶成長速度は十分大きい。高粘性液体から大きな単結晶を得るためには,  $D=0 \sim D_2$  の範囲内で熱処理すればよいことになる。本実験で大きな板状単結晶が得られた理由は, 熱処理温度 (600~700°C:  $D=0.136 \sim 0.038$ ) が,  $0 < D < 0.43$  の範囲に入っていたこと, 供給したガラスの形状を薄くし, 内部からの核発生の確率を小さくしたことのためであろう。

### 8.1.4 強誘電性及び焦電性

ガラス再結晶化法により作製した PGO 及び PGSO 単結晶の強誘電性及び焦電性に関する評価を行った。

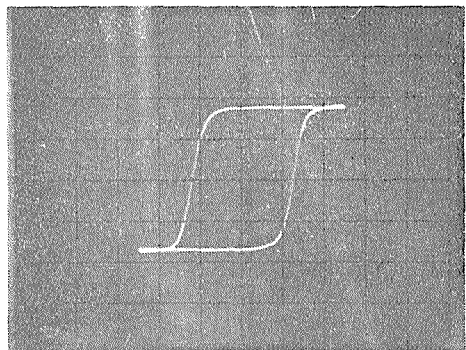


図2 表面に垂直方向に測定された常温での  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  の強誘電的履歴曲線

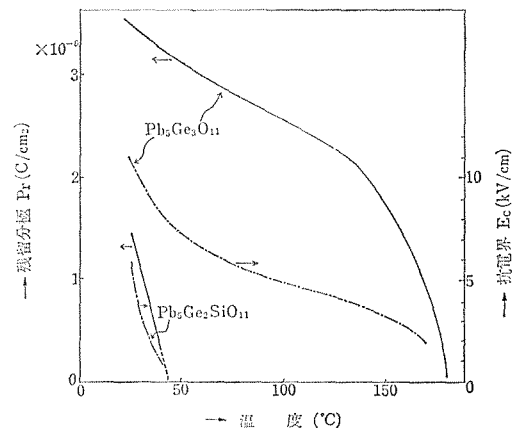


図3  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  と  $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$  単結晶の残留分極  $P_r$  ( $\text{C}/\text{cm}^2$ ) と抗電界 ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) の温度変化 (表面に垂直に測定された)

図2に PGO 表面に垂直方向の(c軸に平行)履歴曲線を示す。歪みのない理想的な図形を示している。図3に残留分極  $P_r$ (coul/cm<sup>2</sup>)及び抗電界の温度変化を示す。PGOに比して、PGSOは、 $P_r$ の温度変化が急激(すなわち焦電係数が大きい)であることを示している。図4に比誘電率及び誘電損失の温度変化を示す。表1に、Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>及びPb<sub>5</sub>(Ge<sub>2</sub>Si)O<sub>11</sub>の組成の、各物性値を、本方法で作製した試料とチョクラルスキー法でのものとを比較してある。<sup>10)</sup>ここで、 $T_c$ (°C):キュリー温度、 $P$ (Coul/cm<sup>2</sup>·°C):焦電係数、 $E_c$ (volt/cm):抗電界、 $C$ (Joul/cm<sup>3</sup>):体積比熱である。ガラス再結晶化法で得た試料は、チョクラルスキー法で得たものとほとんど変わらない、優れた特性を示す。PGOについて、本法で作製した試料のにおける誘電率  $\epsilon=820$ 、はチョクラルスキー

法での  $\epsilon=3000$  に比して、かなり小さい。これは、試料中にガラスがわずかに残存するためと思われる。

図5に焦電圧と赤外線パルスの周波数依存性を示す。

Putley<sup>11)</sup>は焦電材料の電圧感度  $R_V$ (Responsivity)を次式で表現した。

$$R_V = \frac{(\omega p A R / G)}{(1 + \omega^2 \tau_T)^{1/2} (1 + \omega^2 \tau_E)^{1/2}} \quad (1)$$

ここで  $\tau_T = H/G$ :熱時定数 ( $G$ :熱伝導度,  $H$ :熱容量,  $\tau_E = RC$  電気時定数, ( $R$ :素子と負荷との等価回路の抵抗,  $C$ :容量),  $A$ :素子面積  $p = \Delta P_s / \Delta T$ :焦電係数 ( $P_s$ :自発分極),  $\omega$ :角周波数

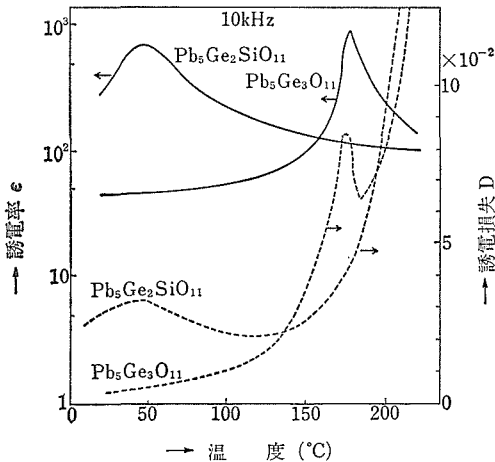


図4 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>とPb<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>SiO<sub>11</sub>単結晶の誘電率及び誘電損失Dの温度変化(表面に垂直に測定された)

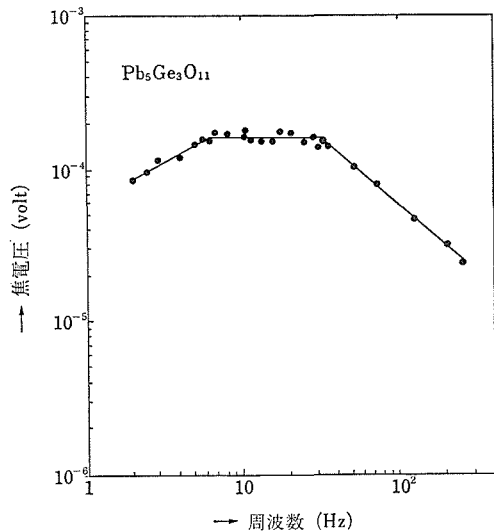


図5 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>単結晶の光東断続周波数(Hz)と焦電圧(Volt)との関係

表1 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>とPb<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>SiO<sub>11</sub>単結晶の強誘電的及び焦電的性質チョクラルスキー法とガラス再結晶化法によって調整された試料の比較

		$T_c$ [°C]	$\epsilon$ at $T_c$	$\epsilon$ at R. T.	Curie Const. $\times 10^4$	$D$ [%] at R. T.	$P_r$ [C/cm <sup>2</sup> ] at R. T. $\times 10^{-6}$	$p$ [C/cm <sup>2</sup> °C] at R. T. $\times 10^{-8}$	$E_c$ [V/cm] at R. T. $\times 10^{-10}$	$p/c\epsilon$ [(C·cm) (°C·J)] at R. T. $\times 10^{-10}$	$R_V$ [V/W]
Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	Czochralski	177	3000	41	1.04	0.03	4.8	0.95	16		
	This study	178	820	44	0.694	0.3	3.48	1.5	10.7	1.6	263
Pb <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> SiO <sub>11</sub>	Czochralski	60	900	150	1.28		1.7		4.8		
	This study	45	720	340	1.70	3	1.51	7.2	6.4	1.0	96

$T_c$ (°C):キュリー温度,  $\epsilon$ :比誘電率,  $D$ (%):誘電損失,  $P_r$ (Coul/cm<sup>2</sup>):残留分極,  $p$ (Coul/cm<sup>2</sup>·°C):焦電係数,  $E_c$ (Volt/cm):抗電界,  $c$ (Joul/cm<sup>3</sup>):体積比熱,  $R_V$ (Volt/Watt):焦電的感度(FET増幅器を付けて測定された)

$R_V$ は $f=0$ で、 $\omega < 1/\tau_T$ のとき、 $\omega$ に比例し、 $\omega > 1/\tau_E$ のとき $1/\omega$ に比例する、また $\omega$ の中間域では、 $\omega$ によらない。図5はこの理論式の典型的な形を示し、本法で作製された結晶が、安定性のよいものであることを表わしている。表1に示すように、PGOとPGSOの $R_V$ は前者の方が、後者に比して2.7倍と高くなっている。 $R_V$ は概略 $p/ce$ に比例する。PGOはPGSOに比してこの値は1.6倍になっている。両者の比熱はほとんど変わらないと考えられるから、PGSOは、 $p$ が大きい、 $\varepsilon$ が大きいため $p/ce$ が小さく、したがって $R_V$ が小さくなったと考えられる。市販のLiTaO<sub>3</sub>単結晶素子と比較して、PGOは数倍程度の焦電圧を示すことから、十分実用に耐えることが判明した。しかも本法によれば、薄片化、研磨という煩鎖な工程なしに、小型電気回路のアクセソブリに組込めるので、実用上メリットは大きい。

本研究は、米国ペンシルベニア州立大学において、クロス教授及びニューナム教授の指導のもとに行われたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, N. Niizeki: Appl. Phys. Lett. 18, 444(1971).
- 2) S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Koi and Y. Kondo: J. Phys. Soc. Japan 31, 616(1971).
- 3) J. Dougherty, E. Sawaguchi and L. E. Cross: Appl. Phys. Lett. 20, 364(1972).
- 4) H. Iwasaki, K. Sugii, N. Niizeki and H. Toyoda: Ferroelectrics 3, 157(1972).
- 5) R. E. Newnham and L. E. Cross: Endeavour 118, 18 (1974).
- 6) W. Eysel, R. W. Wolfe and R. E. Newnham: J. Amer. Ceram. Soc. 56, 185 (1973)
- 7) K. Sugii, H. Iwasaki and S. Miyazawa: Mat. Res. Bull. 6, 503(1971).
- 8) M. Ito, T. Sakaino and T. Moriya: Bull. Tokyo Inst. Tech. 88, 127 (1968)
- 9) K. Takahashi and T. Sakaino: Bull. Tokyo Inst. Tech. 104, 1 (1971).
- 10) H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii and N. Niizeki: J. Appl. Phys. 43 12, 4907-14, (1972),
- 11) E. H. Putley: Semiconductors and Semimetal (Academic Press, 1970) 5 Infrared Detectors, p. 259.

## 8.2 鉄を添加した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のメスバウアー効果

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は高温材料として最近注目されつつあるが、シリコンの窒化による合成に際して、Feの添加がこの窒化反応を著しく促進することが知られている<sup>1)2)</sup>。そこでSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造中のFeの役割を明らかにするため<sup>57</sup>Feによるメスバウアー効果を試みた。

メスバウアー効果用の試料の作製はシリコン粉末(99,999%)に少量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(94% <sup>57</sup>Feに濃縮したもの)を混合し、ペレットにしたものを窒化した。窒化に際してこのペレットをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ボートとの直接の接触を避けるためSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ダミーペレットの上に置いた。窒化反応は最高1,430°Cの温度で窒素ガス雰囲気(O<sub>2</sub><0.5ppm, 露点60°C以下)中で行った。メスバウアー効果は等加速度モードで室温で測定した。用いた線源は<sup>57</sup>Co in Cuで速度の検量には鉄はく及びニトロプルシットナトリウムを用いた。

生成物はX線回折により少量のβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を含むα-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であることが確認された。

図1に代表例として0.41 at. % FeをドーブしたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のメスバウアースペクトルを示す。このスペクトルは等しい強度をもつ2本の吸収線からなっており、これを四極子分裂をした1組の吸収線であると見なすと、異性体シフト( $\delta$ )は+0.277

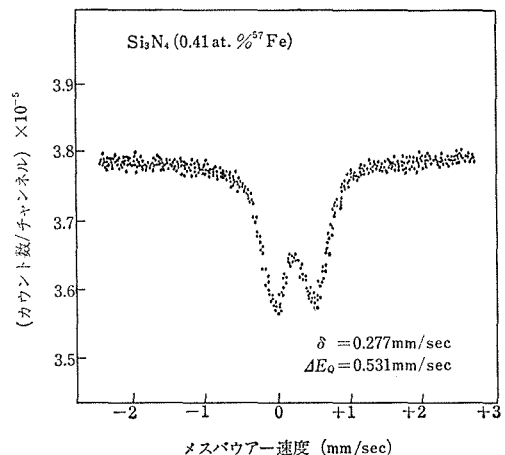


図6 0.41at. %<sup>57</sup>FeをドーブしたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の室温におけるメスバウアースペクトル

mm/sec, 四極子分裂 ( $\Delta E_Q$ ) は 0.531mm/sec と算出された。異性体シフトの大きさからは  $Fe^{3+}$  であると推定されるが,  $Fe^{3+}$  は S-state ( $3d^5: {}_6S_{5/2}$ ) であり, それ自身電場勾配はもたないはずである。それゆえこの比較的大きい  $\Delta E_Q$  は  $Fe^{3+}$  イオンの周囲の配位イオンの球対称からの歪みから生じたと考えられる。線幅は 0.389mm/sec でニトロプルシッドナトリウムのそれ (0.248mm/sec) と比較して大きくなっている。Fe のドーパ量が 0.63at. % までは図6と同様のスペクトルが観測された。このときのメスバウワーパラメーターは Fe のドーパ量に依存せず一定であった。0.63at. % 以上では上記吸収線以外に磁気分裂した吸収線が現われた (図7)。このスペクトルの内部磁場及びピーク位置は金属鉄のそれと一致している。この実験事実から  $Si_3N_4$  への鉄の固溶限界は 1430°C で 0.6at% 付近であることが判明した。

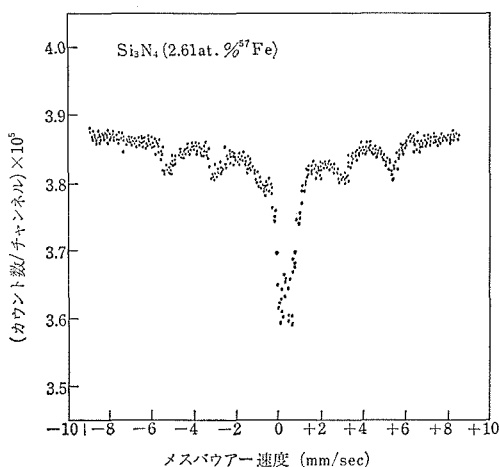


図7 2.61at%  $^{57}Fe$  をドーブした  $Si_3N_4$  の室温におけるメスバウワースペクトル

観測された四極子分裂の原因を調べるために実測値を種々のモデルに基づいて計算した値と比較した。この場合電場勾配 (eq), 非対称パラメーター ( $\eta$ ) は  $\Delta E_Q$  と次式で関係づけられることが知られている。

$$eq = V_{zz}$$

$$\eta = |V_{xx} - V_{yy}| / V_{zz}$$

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q' Q \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2}$$

ここで  $e$  は電荷で, 対角要素 ( $V_{jj}$ ) は  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  になるように選んだ。また  $q' = (1 - \gamma_\infty)q$  で  $Q$  は  $^{57}Fe$  の第1励起状態の四極子モーメントで 0.20barn を採用した。  $\gamma_\infty$  は Sternheimer の antishielding factor で  $Fe^{3+}$  に対して使用されている値は -9.14 である。

$\alpha-Si_3N_4$  の結晶構造は X線回折によって決定され, その空間群は P31c であることが知られている<sup>3)</sup>。シリコンの位置に Si(1) と Si(2) の二つの格子位置があり, その各々が窒素原子の四面体にとり囲まれている。Si が Fe で置換されたとして Pauling の式から Fe-N 結合のイオン性を見積ると 30% と計算された。

以上のことを基礎にして点電荷モデルに従って Fe の周囲の窒素イオンによる  $\Delta E_Q$  を計算した。四面体及びすべて窒素によって占められているときの  $\Delta E_Q$  の計算値は Si(1) 及び Si(2) 位置に対してそれぞれ 0.19mm/sec 及び 0.12mm/sec となり, これは実測値 0.531mm/sec に比較して非常に小さく求められた。更に計算は四面体位置に窒素イオン空孔を考慮し, 残りの窒素の位置は変わらないと仮定して行われた。窒素欠陥を含む  $Si_3N_4$  に対して算出された  $\Delta E_Q$  は Si(1), Si(2) 位置に対してそれぞれ 0.765mm/sec 及び 0.780mm/sec

表2 窒素欠陥を含む Fe 添加  $Si_3N_4$  の四極子分裂の計算

Vacant site around Si(1)	$q \times 10^{24}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$\Delta E_Q$ (mm sec <sup>-1</sup> ) ionicity		Vacant site around Si(2)	$q \times 10^{-24}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$\Delta E_Q$ (mm sec <sup>-1</sup> ) ionicity	
			30%	20%				30%	20%
N(1)	0.378	0.417	0.770	0.513	N(1)	0.420	0.104	0.833	0.555
N(1')	0.324	0.347	0.655	0.436	N(2)	0.416	0.132	0.826	0.551
N(2)	0.422	0.056	0.834	0.557	N(2')	0.347	0.559	0.721	0.481
N(3)	0.378	0.217	0.754	0.534	N(4)	0.369	0.288	0.740	0.493
		av.	0.765	0.502			av.	0.780	0.520

と得られた (表 2).

これらの値は実測値と比較的よく合っている。一方 20% イオン性に基づいて計算したところ,  $\Delta E_Q$  は Si(1), Si(2) に対してそれぞれ 0.502 及び 0.520mm/sec と得られた。

以上の計算から Fe ドープの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  で認められた比較的大きい  $\Delta E_Q$  は窒素欠陥の存在によって説明できることが判明した。この結論は Fe を添加した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の N の自己拡散の研究によっても支持されている。<sup>4)</sup>

#### 参 考 文 献

- 1) H. Suzuki: Bull. Tokyo Inst. Tech. **54**, 163 (1958).
- 2) D.R. Messier and P. Wrong: J. Am. Ceram. Soc. **56**, 480 (1973).
- 3) K. Kato, S. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, and T. Yamane: J. Am. Ceram. Soc. **58**, 90 (1975).
- 4) K. Kijima, H. Yamamura, S. Shirasaki, Y. Inomata and H. Suzuki, to be published.

## 9. 今後の問題

ペロブスカイト型化合物の5年間の研究から、今後伸ばしたい方向として主として、次の三つのものが浮び上ってきた。

第一はガラス——ペロブスカイト複合材料に関するものである。欠陥をペロブスカイトの研究から発生したこの問題は、従来の立場に視点をすえて更にその発展を目標とする。非晶体と結晶の相違を定量的に理解すること、非晶体——非平衡結晶——結晶間の関係を明かにすること、非晶体と結晶とを組合せた場合、どのような現象が起こるかを実験的に求め、その機構を解明し、実用材料としての可能性を追求すること、等がその内容である。我々の立場は結晶の構造敏感性を粒径等の巨視的な量で整理するのではなく、欠陥量・組成変動・構造の乱れ等で理解してきたが、できる限りアトミックなオーダーの量で解釈を進めようとするものである。

第二は半導体ペロブスカイトの伝導の問題を焦点を絞って研究しようとするものである。本文にも述べたようにペロブスカイト半導体のうちで強誘電相をもたないもの ( $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  など) は縮退半導体になり、強誘電相をもつもの ( $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  など) は非縮退半導体になる。またこれらの固溶体についてもこの規則はなりた

っている。これはペロブスカイト半導体の半導体機構をさぐる上で非常な手掛りになる。エネルギーレベルの問題、キャリアーの問題等にはっきりとした回答が出て、半導体ペロブスカイトの伝導一般に展望が得られそうな期待を抱かせる。

第三は高圧相転移である。高圧による相転移のデータは非常に多いが、物理的な理解に至っていない。それを理解する第一歩として、高低圧2相間の結晶方位関係を調べる必要のあることは本文に述べた。ここに高圧技術の発達をそれを容易にしつつある、という事情がある。それはダイヤモンドアンビルの発達である。この装置を用いることにより、問題をX線的に、あるいは光学的に調べることは有利である。更に温度相転移よりも高圧相転移はより直観的な理解に結びつきやすい、という希望的観測もある。そしてここで、5章に述べたような一軸優越加圧の手法はその方向への助けとなるであろう。一軸優越加圧は従来の静水圧を目指した加圧法に対して、少なくとも加圧の種類を広げたという意味はある。そこで、もし仮にこの方向の研究が相転移のメカニズムに対して寄与をなし得ないとしても、圧力—温度の相図を応力—温度の相図に書き加える、という量の多い仕事だけはなしておかなばならないであろう。

## 10. 研究 成 果

### 非平衡欠陥を含むペロブスカイト

1) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村博, 高橋紘一郎 “欠陥チタン酸鉛の乾式合成及びその誘電的性質” 日本化学会誌 10(1974)

2) K. Kakegawa, H. Yamamura and S. Shirasaki “Defect Ferroelectric Material of Type  $Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+y/2}$ ” Japan. J. Appl. Phys. 12 1821 (1973)

3) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村博 “Pb ( $ZrTi_{1-x}$ ) $O_3$  の組成変動” 日本化学会誌 413(1975)

4) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一 “Pb( $Zr_xTi_{1-x}$ ) $O_3$  の正方晶・三方晶境界での組成変動” 日本化学会誌 717(1976)

5) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一 “( $Pb_{1-x}Na_y□_{x-y}$ ) ( $Zr_{0.3}Ti_{0.7}$ ) $O_{3-x+y/2}$  の合成と誘電特性” 日本化学会誌 297(1977)

6) T. Takahashi, S. Shirasaki, H. Yamamura and K. Kakegawa “The Formation of Defect Lead Titanate Prepared by the Reaction between  $Pb_4SiO_6$  Glass and  $TiO_2$ ” Proceedings of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications 281 (1977).

7) K. Kakegawa, J. Mori, K. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki “A Compositional Fluctuation and Properties of Pb (Zr, Ti)  $O_3$ ” Solid State Communications 24 769 (1977)

8) 山村博, 大島弘哉, 白崎信一, 高橋紘一郎, 福長脩, 掛川一幸 “非平衡欠陥を含む  $LaFeO_3$  の磁性” 窯業協会誌 84 10 (1976)

9) H. Yamamura, S. Shirasaki and H. Oshima “Magnetic Properties of Lanthanum Orthoferrites Containing Lattice Defects” J. Solid State Chem. 18 329 (1976)

10) H. Yamamura, S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa “Mössbauer Effect in the Defect Perovskite System  $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$ ”

J. Am. Ceram. Soc. 59 11 (1976)

12) H. Yamamura, S. Shirasaki and H. Oshima “Magnetic Property Associated with Oxygen Vacancies in the Defect Perovskite System  $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$ ” J. Am. Ceram. Soc. (投稿中)

ペロブスカイト化合物半導体の半導体化機構と伝導機構

1) M. Tsukioka and J. Tanaka “Electrical Conduction Mechanism in Semiconducting  $KTaO_3$ ” J. Phys. Soc. Japan (投稿中)

2) M. Tsukioka and J. Tanaka “Electrical Conduction Mechanism in  $H_2$ -reduced  $BaTiO_3$ ” Japan. J. Appl. Phys. (投稿中)

( $La_{1-x}Ca_x$ )  $MnO_{3+y}$  の磁性研究

1) 田村脩蔵 “酸素分圧を制御して測定する熱天秤の製作” 固体物理 13 105 (1978)

ペロブスカイト, III-V, IV 族等の高圧相転移

1) B. Okai and J. Yoshimoto “Pressure Dependence of the Structural Phase Transition Temperature in  $SrTiO_3$  and  $KMnF_3$ ” J. Phys. Soc. Japan 162 39 (1975)

2) B. Okai and J. Yoshimoto “Phase Transition of InSb” Proceedings of the 6th AIRAPT Meeting (1978)

3) B. Okai and J. Yoshimoto “Stress-induced Phase Change of Single-crystalline InSb” J. Phys. Soc. Japan 45 No. 6 (印刷中)

4) B. Okai and J. Yoshimoto “Stress-induced Metallic Transition of Single-crystalline Ge, GaSb and InAs” 45 No. 6

J. Phys. Soc. Japan (印刷中)

$ABO_4$  の高圧相転移

1) T. Fujita and, S. Yamaoka O. Fukunaga “Pressure Induced Phase Transformation in  $BaWO_4$ ” Mat. Res. Bull., 9 141 (1974)

2) I. Kawada, K. Kato and T. Fujita  $BaWO_4-II$  (A High Pressure Form” Acta Cryst,



B30 2069 (1974)

3) T. Fujita, I. Kawada and K. Kato  
"Raspite from Broken Hill"

Acta Cryst, B33 162 (1977)

圧力発生の研究

1) J. Yoshimoto and B. Okai "Some Mechanical Properties of 6-8 Type Anvils" Proceedings of the 6th AIRAPT Meeting (1978)

関連研究

1) K. Takahashi, L.E. Cross and R.E. Newnham "Glass-Recrystallization of Ferroelectric  $\text{PbGe}_3\text{O}_{11}$ "

Mat. Res. Bull. 10 599 (1975)

2) H. Yamamura, K. Kijima, S. Shirasaki, Y. Inomata and H. Suzuki

"Mössbauer Effect of  $^{57}\text{Fe}$ -doped Silicon Nitride"

J. Mat. Science 11 1754 (1976)

---

無機材質研究所研究報告書第16号

ペロブスカイト型化合物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒300-31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---