

電子セラミックス材料に
関する研究

(昭和52～54年度無機材質特別研究)

1980

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第26号

目 次

1	研究概要	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究概要	2
1.3	研究構成員及び執筆分担	3
2	ペロブスカイト半導体に関する研究	4
2.1	希土類添加型 BaTiO ₃ 半導体	4
2.2	水素還元 BaTiO ₃ 半導体の導電機構	7
2.3	(La,Ca)MnO ₃ の電気伝導と単結晶育成	9
2.4	La _{1-x} Na _x FeO _{3-δ} 系の電磁気的研究	11
3	圧電体に関する研究	16
3.1	PZT系圧電体	16
3.2	(Pb _{1-x} Na _y □ _{x-y})(Zr·Ti)O _{3-δ} 型圧電体	21
4	関連物質に関する研究	27
4.1	ZnO	27
4.2	NiO	34
5	実用材料への展開	39
5.1	境界層コンデンサー	39
5.2	組成変動のないPZTの合成と特性	39
5.3	透光性ZnO焼結体	40
5.4	ペロブスカイト型酸素センサー	40
5.5	その他の重要素材	40
6	研究成果	41
6.1	発表論文	41
6.2	特許出願	42

1. 研究概要

1.1 はじめに

本報告は、当研究所の電子セラミックス関係研究者が集合して、主としてペロブスカイト化合物及びNiO, ZnOなどの代表的酸化物を取り上げ、昭和52年4月から昭和55年3月までの3年間に行った特別研究の概要である。研究成果(報文, 特許)の多くは既発表となっているが、未発表のものも数多く残されており、これらは、更に詳細な検討を加えて、学会誌等に掲載されたり、特許申請の形で現れる予定である。なおこの研究は1部韓国のKIST(Korean Institute of Science and Technology)との協力によって行われたことを附記する。

BaTiO₃を典型的な例とするペロブスカイト化合物には、実に多様な物性や機能が付与されている。BaTiO₃, PbTiO₃に代表される強誘電体や、PbZrO₃とPbTiO₃との固溶体のいわゆる“PZT”圧電体は、われわれには大変身近な存在である。このような強誘電体BaTiO₃を水素中で還元したり、これに希土類を添加、焼成することなどによってn型半導体が得られ、このものはPTC(正の温度係数)サーミスターや粒界層コンデンサーのホストとして実用に供されている。一方、例えばABO₃ペロブスカイトのAまたはBイオンの一部を低原子価金属イオンで置換すると酸素の空格子点が生成し、酸素イオン導電性を示す。現在までのところ、酸素イオン導電体としての性能はカルシウム安定化ジルコニヤをはじめとするフローライト構造体に一步ゆずってはいるが、将来燃料電池への応用も期待され始めている。更にA³⁺B³⁺O₃とA²⁺B⁴⁺O₃ペロブスカイトの固溶体、例えばLa³⁺Mn³⁺O₃・Ca²⁺Mn⁴⁺O₃は、ある固溶域で強磁性体として知られ、機能材料としての可能性は今後の問題として残されているが、学理的興味の対象として多くの報告がある。おそらく、ペロブスカイト化合物は金属複酸化物としては、スピネル化合物とともに、機能材料として双壁をなしている。

上記の物性に基づいて、上記機能体の他にコンデンサー、フィルター、積層コンデンサー、赤外線センサー、温度センサー、各種オプトエレクトロニクス材料(フォトクロミック材料、光メモリ、画像蓄積・表示装置、光シャッター、光モジュレータ)など枚挙にいとまがないほどの機能材料が開発され、もしくは開発されつつあるのである。

このようなペロブスカイト機能材料は、どのようにして材料設計され、どのような手法で開発されたのであろうか、残念ながら、多くのペロブスカイト機能材料について、材料設計が可能なほど十分フィロソフィカルに開発が進められているとは思わない。特にセラミックス、粉体などの高次構造体を対象とするととなると、まだまだじゅうたん爆撃的開発手法が通用しているのである。

ペロブスカイト系セラミックスについて理想的な材料設計を可能とするためには、性質要因と組織要因・構造要因についての関係、更には組織要因・構造要因と製造要因との関係について広範、かつ正しい関係を集積しなければならない。ペロブスカイト型機能材料についての最近の開発のアクティビティには目を見張るものがあるが、上記要因の相関性についての学理的整理も不十分なものである。したがって、3年間の研究期間のうち前半期はこのような正しい相関性の確立に注がれ、多大の成果を挙げることができた。「材料研究開発の総合的推進策について(中間報告)」(科学技術庁、材料研究開発プロジェクト設定委員会)によれば、材料科学技術の延長線上にあるが、先端的材料として特別の研究開発の推進が必要な分野において(電子セラミックスを含む)民間企業が国の研究機関に寄せている期待は、物質の構造、組織物性を中心とする研究よりも、様々なプロセスで製造される材料の生産履歴の相違と材質の性質との関連を明らかにするような生産プロセスの確立に寄与する目的基礎研究を行うことであると、うたっているが、私どもの前半期に得られた成果はまさにこのカテゴリーに入るものとして理解される。いずれにしても電子セラミックスの関係する

基盤的諸現象についての理解の仕方が、多くの場合大変疑わしいものと結論されたのである。

このような目的基礎研究を基盤として、後半期に開発された素材は極めて多い。(1)組成変動のない高性能圧電体、(2)PNZT圧電体、(3)半導体ホストとして(La-Na)FeO₃を用いた境界層コンデンサー、(4)安定化ジルコニヤをりょう駕する酸素拡散係数をもつ“素材”、(5)透光性ZnO焼結体、(6)常温でも酸素ガスの離脱、導入が容易に起る“素子”、(7)p型↔n型転移が温度及び雰囲気の変化によって急速に進行する“素材”などである。これらの成果は更に詳細な検討が加えられて実用化されるはずである。

1.2 研究概要

特別研究の前半期は、電子セラミックスの機能のよってきたる原因を正確に理解することによって、開発や材料設計の基盤を確立することに注がれた。

電子材料セラミックスの中で、BaTiO₃に希土類を添加、焼成して得られる半導体は、粒界層コンデンサー、PTCR素子のホストとしての用途をもち、その半導体化機構や導電機構について、最も広く研究された素材である。その半導体化機構について、不純物添加Si半導性とのアナロジーによって説明され、BaTiO₃のA位置に導入された希土類3価陽イオンからドナー電子が発生するとか、あるいは置換した希土類の過剰プラス電荷を補償するためにTiが3価、4価の混合原子価をとりn型に半導化するものと考えられていた。このような考え方は大変疑わしいことが示され、新しく、いわゆる“熱解離半導体化機構”が提案された。このような基盤現象に対する正しい理解によって、実用的にも、学術的にも広範な波及効果を及ぼした。

一方、p型半導体、例えばNiOに高原子価、低原子価元素を添加した場合の欠陥平衡については、Wagnerから始まりKrögerまで詳細に検討されその成果は多くのテキストブックに現れている。高原子価元素を固溶した場合には、その電気的中性条件の要請は陽イオン空孔の生成によってのみ達成されるとするのが従来の考え方であった。私どもはこのような機構の他に、中性条件が陰イオン空孔の消滅によっても達成することを初

めて明らかにし、この事実に基づいてNiOにAl³⁺を添加した場合の導電性の変化が説明されたのである。いずれにしても不純物添加金属酸化物の欠陥構造をもう一度見直してみる必要があることが指摘された。

PZTはPbOとZrO₂、TiO₂混合物の固体間反応によって合成される。ZrO₂ rich側は菱面体晶、TiO₂ rich側は正方晶で、その相境界近傍の組成は高い電気機械結合係数をもち、圧電機能材として賞用されている。一般に相境界近傍組成のものは両相の共存体になることが知られており、この共存現象についてAri-GurとIsupovの二つの考え方が示されている。これに対して私どもは、二相共存が、ペロブスカイトABO₃のB位置にあるTiとZrの微視的組成変動の結果であるとした考え方を提案した。このような考え方は、結晶学的等価位置に2種、あるいはそれ以上の元素が導入可能な場合、その等価位置で各元素が極めて不均一に分布することによって当該固体の性状や機能に大きな影響を与える事実を明解に示したものとして評価される。

以上三つの例について電子セラミックスの基盤研究の従来の考え方が大変疑わしいことが明解になり、この様な考え方は、従来私どもが以前にグループ研究において新しく確立した、1)固体の非平衡構造の存在、2)固体の微細構造の構造敏感性、3)固体の構造敏感な物質移動の諸問題と共に固体の組織や構造についての重要な基盤として波及効果を及ぼすものと期待されている。

特別研究の後半期は、このような基盤目的基礎研究に立って、実際に実用材になり得るシーズの開発を目標とした。代表的な成果を簡単に以下に述べることとする。

(i) ZnOは6方晶ウルツ鉱型の結晶で、学術的な研究も広範にわたり、またセンサー、複写機用感光材料、表面波フィルター、として実用に供されている素材である。このような状況の中で、ZnO透光性セラミックスの製造に初めて成功し、将来完全透明体にする作業及び用途開発研究について問題が残された。

(ii) PZTの二相共存現象が、結晶学的等価位置にあるTiとZrの組成変動によることが明らかになった時点で、それではこのような組成変動を無くすることができたらどのような性能のPZTが

得られるかが興味の対象となった。ここで開発されたのがいわゆる“湿式-乾式組み合わせ合成法”で、得られたPZTには組成変動は認められず、相境界組成での誘電率や電気機械結合係数は極めて高いものであった。

(iii) 代表的オルソフェライト LaFeO_3 のLaの一部をNaで置換した $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ が合成され、このものは磁化が酸素雰囲気の変化に応じて急激に変化する様相が認められた。この原因がホスト中への酸素の導入及び離脱によるものであることが明らかになり、ガスセンサーとして有効に働くことが示唆された。

(iv) 湿式-乾式組み合わせ法によってPZTを合成することによって高性能PZTが得られることが判明したが、この手法を更に展開して $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y})(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ 型の欠陥を含む強誘電体が新しく合成され、このものはPZTと同様広い用途が期待された。

(v) 前記 $(\text{La}\cdot\text{Na})\text{FeO}_3$ は磁性半導体のカテゴリーに入るが、このものをホストにしたいいわゆる境界層コンデンサーは、従来の BaTiO_3 に希土類添加したホストを用いたものに匹敵する性能を示すことが判明した。

以上電子セラミックス材料の将来に多くの可能性を投げかけるようなシーズを発掘することができたが、これらの発明、発見はごく最近のことで

もあり、将来周辺技術のサーベイをも含めて、更に検討が加えられ、そのうちのいくつかは高性能材料として登場することが期待されるのである。

特別研究の終末期には更に驚異的なシーズが発掘されたことを附記する必要がある。材質の名称はひとまずおくとして、従来最もすぐれた酸素イオン導電体として、安定化ジルコニヤの存在はあまねく知れわたっているが、性能においてこれよりよゝ駕する酸素イオン導電体が発掘されたのである。更に、ある種のペロブスカイト化合物を変成した材質には、p-n転移が簡単に起こることが発見され、この転移温度は変成の程度によって制御することが可能であって、この限りにおいてガスセンサーとしての用途が大きく期待されたのである。

1.3 研究構成員及び執筆分担

本報告は、各研究者が執筆分担し、全体を白崎が統一的に整理したものである。

第1章 白崎信一

第2章 白崎信一、月岡正至、田中順三、山林博

第3章 掛川一幸

第4章 守吉佑介、白崎信一

第5章 白崎信一

第6章 白崎信一

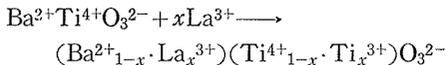
2. ペロブスカイト半導体に関する研究

2.1 希土類添加型 BaTiO₃ 半導体

2.1.1 従来の研究状況

BaTiO₃ は代表的強誘電体 ($\rho = 10^{10} \Omega \text{cm}$) であるが、これに希土類を微量添加(約0.3%)して、高温(約1,400°C)で焼成すると室温での比抵抗が著しく小さくなって($\rho = 10 \sim 10^3 \Omega \text{cm}$)半導体化する¹⁾。この種半導体磁器は、Si, Ge半導体には遠く及ばないとしても、十分広範な用途もって、研究も盛んである。正特性抵抗体としての用途は特に重要で²⁾、これは希土類添加型 BaTiO₃ 半導体を空气中で高温焼成したあとで徐冷して得られる。実際は Mn などを添加、変成して実用に供している。モーターの過熱防止装置、蛍光灯の過電圧防止、大電流制御加熱装置、交流分相モーターの起動スイッチ、カラー TV の自動消磁などは代表的実用例である。他に粒界堰層型コンデンサーとして用途も重要で、これは添加型 BaTiO₃ 半導体磁器に Bi₂O₃ などの酸化物を塗布したのち熱処理して得られる³⁾。この熱処理過程で、Bi は粒界に拡散して高抵抗層を形成し、このもの見掛け比誘電率は 100,000 にも達する。ちなみに BaTiO₃ の比誘電率は 2,500 程度である。このものは周波数特性が良く、広帯域用パコンとして実用化されている。

さて、BaTiO₃ (ペロブスカイト構造)に希土類(La, Y, Gd, Sm など)を添加、焼成した場合、なにゆえに半導体化するのであろうか。早く佐分利⁴⁾は Wagner, Verwey⁵⁾ 流の原子価制御理論に基づき、次のような機構を考えたのである、



すなわち、La³⁺ イオンがペロブスカイト A²⁺B⁴⁺O₃ (A位置イオンは酸素12配位、B位置イオンは酸素6配位)のA位置に置換し、その結果電気的中性条件を満足するためにTi⁴⁺の一部がTi³⁺に変化するであろう。その結果、Tiの3d電子がTi³⁺⇌Ti⁴⁺の交換を行うためn型の半導体になるとするものである。もう一つの考え方は、

Ba²⁺がLa³⁺に置換され、その結果、シリコン半導体にAs⁵⁺を添加した場合と同じように考えて、ドナー電子が発生しn型半導体になるとするものである。このような考え方は一見極めて妥当なように見えたが、BaTiO₃の被置換原子Ba²⁺より低原子価のAg⁺, Li⁺を添加した場合でも同じくn型に半導体化する事実^{6,7)}に遭遇して、原子価制御理論が疑問視され始めたのも事実である。更に問題を大きくしたのはESR測定によってTi³⁺の存在が確認され得ないことであった⁸⁾。

この種添加型半導体のもう一つの興味ある事実は BaTiO₃ に約0.3%程度の希土類を添加焼成した場合には半導体化するけれども、このレベルを少しでも越えると半導体化しなくなることである⁴⁾。このような奇妙な事実を説明するために、0.3%の“添加限界”を越えるとLa³⁺はTi⁴⁺位置に置換し始め、その結果トラッピングセンターが形成されて高抵抗になるものと考えた⁹⁾。実際、牧島らは、Smを添加したBaTiO₃のルミネッセンスの研究において¹⁰⁾、また竹田らはGd³⁺添加したBaTiO₃のESRの研究において⁸⁾、希土類がペロブスカイトABO₃のB位置に置換可能であることを示唆している。

いずれにしても、Si, Ge半導体についての不純物添加効果についての輝かしい成果とは裏腹に、希土類添加型BaTiO₃の半導体化の機構は混迷状態にあったといえることができる。この種半導体の半導体化の機構を明らかにすることは、ひとりこの系の理解はとどまるものではない。Wagner, Verwey⁵⁾らによって打ち立てられた原子価制御機構は、おそらく無機固体中の不純物の役割や不純物添加効果を理解するたった一つのよりどころであるし、実際この理論によってZnO, NiOなどの金属酸化物の電気伝導度に対する不純物添加効果は定性的にうまく説明できるのである。

2.1.2 新しい半導体化の機構¹¹⁾

前節に述べた多くの実験結果の相互矛盾から逃れることのできる正しい半導体化機構とは、どの

ようなものであるだろうか。以下私どもの仕事¹¹⁾を中心に話を進めることとする。

(1) 陽イオン欠損構造の形成

希土類添加 BaTiO₃ 組成として Ba_{0.9}La_xTiO_{3+δ} (δ=(3x-0.2)/2) を考え、x を変化させてみよう。この組成は、微量の希土類を添加した BaTiO₃ 組成に比較して、その欠陥構造を実験的に明確に特長づけやすいであろう。この組成の欠陥構造はどのようなものであろうか。今仮りに La³⁺ を添加した場合、その電気的中性条件はすべて陽イオン

の空孔の形成によって補償されるものと考えてみよう。この場合ペロブスカイト ABO₃ の A 位置と B 位置の位置数は空孔位置を含めて 1 : 1 の割合である必要がある。もちろん Ti³⁺ の存在は考えない(このことは ESR の実験事実にかなっている)。そうすると上記組成の点欠陥構造を計算によって求めることができる。その一般式は (Ba_{x'}²⁺La_{y'}³⁺□_{z'}) (Ti_{u'}⁴⁺□_{v'})O₃ のように示され、x', y', z', u', v' の値は x の関数として表 1 に与えられる。実際このような構造が La³⁺ を添加した場合

表 1 Ba_{0.9}²⁺La_x³⁺Ti₁⁴⁺O_{3+δ} の欠陥構造と計算密度及び観測密度

x in "Ba _{0.9} ²⁺ La _x ³⁺ O _{3+[(3x-0.2)/2]} "	0.100	0.115	0.120	0.125	0.130
x' } y' } z' } in (Ba _{x'} ²⁺ La _{y'} ³⁺ □ _{z'}) (Ti _{u'} ⁴⁺ □ _{v'})O ₃ ²⁺ u' } v' }	0.885	0.879	0.876	0.875	0.872
	0.0984	0.1123	0.1169	0.1215	0.126
	0.0164	0.0088	0.0065	0.0037	0.0017
	0.984	0.976	0.974	0.972	0.967
	0.0164	0.0234	0.0260	0.0280	0.0308
計算密度(g/cm ³)	5.98 ₃	6.00 ₃	5.99 ₉	5.99 ₇	6.00 ₇
観測密度(g/cm ³)	5.97 ₃	5.99 ₃	5.99 ₃	6.02 ₁	5.98 ₇

得られるであろうか？このことを証するために、上記計算組成と格子定数とから決定される計算比重とピクノメーターを用いて決定された観測比重とを比較する(表 1)。両比重の一致は十分良好で、La³⁺ を添加した場合このような陽イオン空孔構造の形成されることが結論づけられるのである。

このような陽イオン空孔構造が形成されることは X 線回折強度の測定結果からも証明されていることを付記しておこう。つまり佐分利⁴⁾、Verwey⁵⁾ らの陽イオン空孔構造を無視した機構は実際的ではないことが結論される。

(2) 伝導度と陽イオン空孔量との関係

La³⁺ 添加物によって陽イオン空孔が生成したとしても、これだけから電子伝導が大きくなることは説明できないのである。このことは La³⁺ のホストへの固溶が完成すると考えられる 900 ~ 1,200°C での焼成では半導体化が起らないことと対応している。もし Verwey らの考えが妥当なものであるとすれば、固溶が完了する上記温度近傍での熱処理によって既に半導体化してしかるべきである。事実はそのようにならないのである。

このような La³⁺ 添加物を更に高温に焼成した

のち(約 1,400°C)、常温まで急冷し伝導度を測定してみよう。その結果を図 1 に与えた。x ≤ 0.133 の La³⁺ 添加体は半導体化するけれども、それ以上の濃度の La³⁺ 添加体では半導体化しない事実に注目しよう。この事実は BaTiO₃ に希土類を添加した場合、約 0.3% の希土類濃度では半導体化するが、それ以上の濃度では半導体化しない事実と調和している。

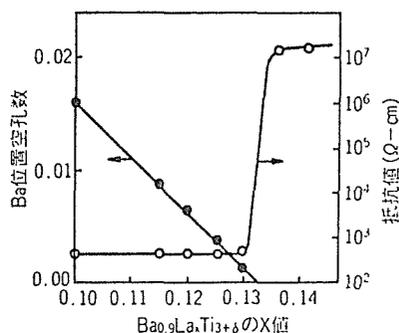


図 1 Ba_{0.9}La_xTi_{3+δ} 組成の x の値と Ba 位置空孔数と電気抵抗値との関係

図 1 に A 位置空孔量の組成による変化を重ねて記録してみよう。A 位置空孔量が存在しなくなると、伝導度が急激に減少して絶縁化する事実が認

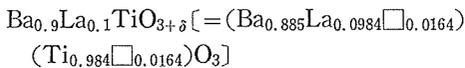
められる。このことから得られる重要な結論は、A位置空孔が存在することが、直接あるいは間接に La^{3+} 添加体の半導体化に関係するというのである。それならば、この両者の直接的関係あるいは間接的關係とは如何ようなものなのだろうか。

(3) 酸素空孔量とA位置陽イオン空孔量との関係

従来の考え方に従えば、ショットキーの平衡を考慮する限り、陽イオン空孔量が増大すると陰イオン空孔量が減少することになる。このような考え方は普遍的に成立するのだろうか。

酸素イオン空孔の生成を確認する最も適切な方法は、酸素の自己拡散係数を測定することである。一般に拡散係数の温度依存性、つまり活性化エネルギーは、低温域の低い活性化エネルギーと高温域の高い活性化エネルギーによって特徴づけられる。低い活性化エネルギーは不純物によって誘起された欠陥の移動に要するエネルギーで、その拡散係数自体の大きさは当該欠陥の存在量に比例している。また高い活性化エネルギーは、この欠陥の移動のエネルギーと欠陥生成のエネルギーとの和として与えられ、したがって高温域の拡散特性から昇温に伴う欠陥(空孔, 格子間イオン)の生成の状況が把握されるのである¹²⁾。

図2には BaTiO_3 と高温焼成によって容易に半導体化可能な組成としての



の酸素の体積自己拡散特性^{13,14)}を示したものである。 La^{3+} 添加体の拡散特性と BaTiO_3 のそれとは

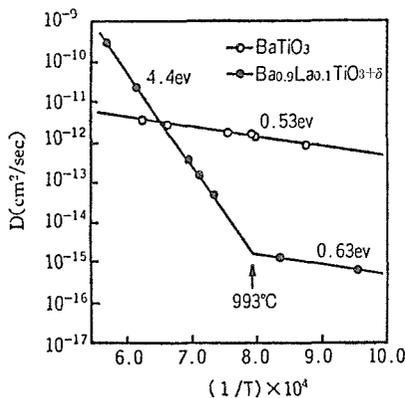


図2 BaTiO_3 “ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3.06}$ ” 多結晶 グレンに対する酸素の体積拡散係数

似ても似つかないものであることに注目しよう。 La^{3+} 添加によって低温域の拡散レベルは約4桁減少している。このことは La^{3+} 添加によって、極めて微量の La^{3+} が酸素空孔の減少に使用されることを示している。ただこの種の空孔の増減は伝導電子の生成に基本的には関係しない。特徴的なことは、 La^{3+} 添加体では、ある温度から急激に酸素空孔量の増大が認められることである。この温度域でBa, La, Tiなどが飛散することはちょっと考えられないから、このような酸素空孔の生成は酸素の熱解離の結果とみることができよう。もしそうであるならば、電気的中性条件を維持するために、酸素空孔には酸素空孔1個当たり2個の電子がトラップされることになるだろう。この電子がn型の不純物準位を形成するのである。図2には陽イオン空孔を含まない例として BaTiO_3 の拡散特性のみを掲げたが、 La^{3+} を添加してもA位置空孔を含まない(巨視的な意味で)試料を合成することは可能で(表1参照)、このものの酸素の自己拡散特性には、酸素空孔の熱的生成過程に対応する高い活性化エネルギー領域は認められず、この限りにおいて BaTiO_3 の拡散特性と変わるところはない。

以上総括してみると、希土類の添加はペロブスカイト $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ のA位置に陽イオン空孔の生成に寄与する。その結果、Ti-Oの結合強度が低下して、このものを高温で熱処理した場合に容易に酸素を熱解離してホストに電子をトラップした酸素空孔を生成するのである。これがこの種n型半導体のドナーとなることができるのである。

(4) ESRによる半導体化機構の解明

もし従来考えられてきたように Ba^{2+} を置換した希土類からキャリアが発生するとすれば、 Gd^{3+} 添加型 BaTiO_3 の Gd^{3+} のESRシグナル強度の温度依存性は伝導度の活性化エネルギーと対応していなければならないはずである。事實は Gd^{3+} のESRシグナルの強度の温度依存性はほとんど認められない。更に Gd^{3+} に対する水素様ドナーを考えてその伝導の活性化エネルギーを計算すると 10^{-5}eV 程度となり、これは実測値 0.24eV とマッチしない。

これに対して添加型半導体のFセンターのESRシグナルのスピンの強度の温度依存性を測定するとこれは伝導の活性化エネルギーと良い一致を与え

るのである¹⁵⁾。したがって添加型半導体は本質的に還元型 BaTiO₃ 半導体と変わるところはない。このことは私どもの提出した新しい半導体化機構と良く調和しているのである。

(5) 従来の未解決な問題に対する説明

上記一連の新しい半導体化機構に基づいて、従来の未解決な問題を解きほぐすことができる。

ある希土類添加量以上で半導体化の起らないことを、従来希土類が Ti⁴⁺ 位置に置換することによって、電子のトラッピングセンターが形成されることが説明されてきたが、このような考え方も実に疑わしい、図1に示すように、ある La³⁺ 添加濃度以上では、A位置空孔は消滅し、その結果このものを高温で熱処理しても酸素解離が起らず、酸素空孔にトラップされた電子の生成も起らないとするのが妥当であろう。

また、Ag⁺, Li⁺ 添加によって半導体化する事実は、このものの BaTiO₃ 中への導入によって、系の Ti-O の結合強度が弱まるものとなれば良く理解できよう。このことについては機会があったら解説することとしたい。

参 考 文 献

- 1) P. W. Haayman, German Pat. No. 929,350.
- 2) O. Saburi and K. Wakino, 電子材料 1, 92 (1962)
- 3) R. R. Roup, J. Amer. Ceram. Soc. 41, 499(1958)
- 4) O. Saburi, J. Phys. Soc. Jap. 14, 1159(1959), J. Amer. Ceram. Soc. 44, 54(1961)
- 5) E. J. Verwey, Philips Res. Rep. 5, 173(1950)
- 6) A. J. Mowstavala, J. Amer. Ceram. Soc. 53, 53 (1970)
- 7) H. Ikushima and S. Hayakawa, Japan J. Appl. phys. 4, 328(1965)
- 8) T. Takeda and H. Watanabe, J. Phys. Soc. Jap. 21, 267(1966)
- 9) G. H. Jonker, Solid State Electronics 7, 895 (19 64)
- 10) T. Makishima, Japan J. Appl. Phys. 5, 456 (19 66)
- 11) S. Shirasaki, H. Tsukioka, H. Yamamura, H. Oshima and K. Kakegawa, Solid State Commun. 19, 721(1976)
- 12) D. Mapother, H. N. Crooks and R. Maurer, J. Chem. Phys. 18, 1231(1950)
- 13) S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda, Chem.

phys. Letters 50, 456(1977)

14) K. Kijima and S. Shirasaki J. Chem. Phys. 65, 2668(1976)

15) M. Tsukioka and J. Tanaka, 未発表

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

17) S. Shirasaki, et. al. J. Solid State Chem. 12, 84 (1975)

2.2 水素還元BaTiO₃半導体の導電機構

チタン酸バリウム半導体の半導体化の機構についてはいろいろな議論がなされてきたが、いずれも十分な説明が得られていない。また、この半導体の電気伝導性に関しても同様に十分な説明が得られていない。これらの問題の解決の糸口をつかむために、下記の実験を行った。ここではそれらの実験結果と、その結果から得られた結論を報告する。

Remeika 法で育成された BaTiO₃ を水素ガス中で高温で(950℃~1350℃)還元すると半導体化するが、それに伴ってこの試料には ESR シグナル ($g_{\parallel}=1.930$, $g_{\perp}=1.911$) が観測される(図3, 6)。今までの報告ではこれは酸素欠陥の ESR シグナルであると解釈されてきた。しかし、我々は、この

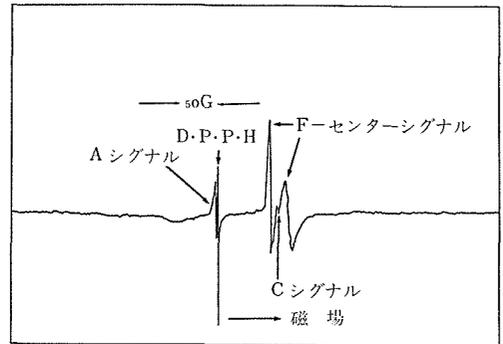


図3 60K, H // [100] の条件で得られた H₂ 還元 BaTiO₃ 単結晶の ESR スペクトル

ESR シグナルが還元して半導体化した他のいかなる試料にも観測されないこと、それにもかかわらず同じ電気伝導性をもつことからこの ESR シグナルは酸素欠陥によるものではないと考えていた。この ESR シグナルの角度変化の測定を 65°K で行い、この ESR シグナルが酸素欠陥ではなしに Ti³⁺ (3d¹) の ESR であることが確認された。

また、この ESR のスピン濃度の温度変化を 77 K

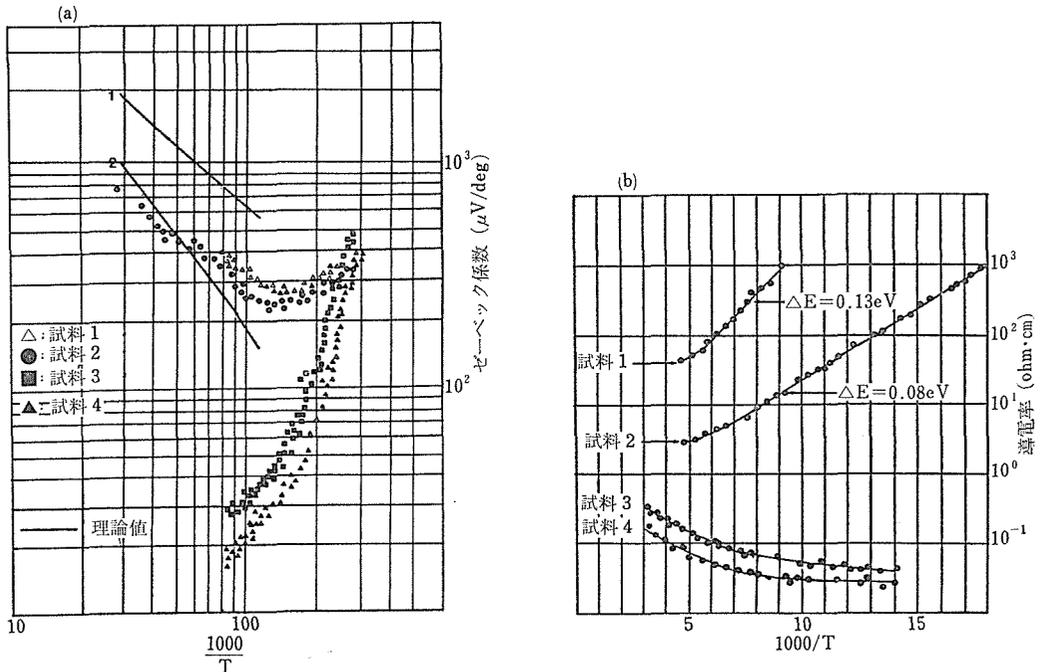


図4 (a) 半導性BaTiO₃セラミックスのゼーベック係数の実験値と理論値, 実線1と2は試料1と2の理論値. (b) 上記試料の伝導度

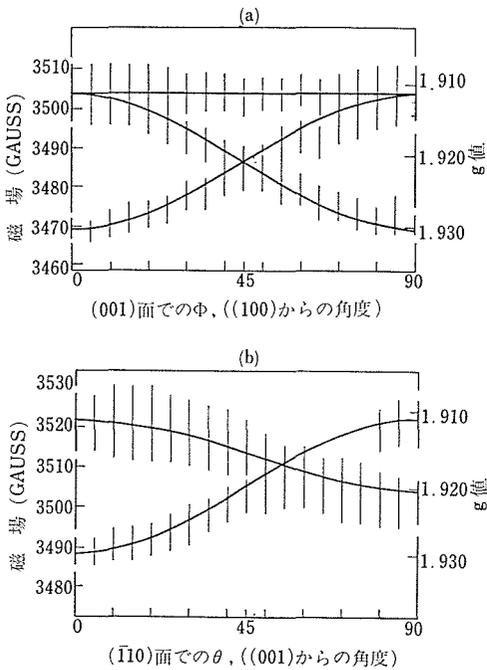


図5 900°Cで還元した結晶のシグナルBの角度相関(55°K)磁場は(001)面, (a), (110)(b), 理論カーブを示されており. タテ軸に平行な線群はピークとピークとの幅である.

以下で行い, それが $\exp(\Delta E/kT)$ に従って変化することが確認された(図5). しかし, もしこのESRが酸素欠陥F-センターであるとするれば, そのESRシグナルのスピンの濃度は下記の式に従って変化しなければならない.

$$n_d = \frac{N_d}{1/2 \exp \frac{E_d - E_F}{kT} + 1}$$

n_d : unionized donor.

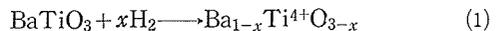
N_d : total donor.

E_d : donor level.

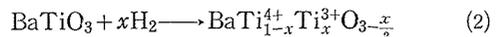
E_F : Fermi Energy.

これは実験結果と著しく異なっている. この温度変化の測定からもこのESRシグナルは酸素欠陥によるものではないことが結論される.

還元された試料が半導体になる機構は次の二つが考えられる.



(酸素欠陥がドナー)



(Ti³⁺がdonorまたはTi⁴⁺とTi³⁺の間のhopping伝導)

(2)の場合は Remeika 法以外のすべての方法で作成された水素還元試料に Ti^{3+} が観測されないので不適で、結局(1)の場合が適当と思われる。

一方 $BaTiO_3$ セラミックスを水素ガス中でいろいろな温度 (1100℃, 1200℃, 1300℃, 1350℃) で還元し、それらの試料の電気抵抗と熱起電能の温度変化測定を行った (図4)。電気抵抗測定の結果によると還元温度が高くなるにつれて電気抵抗は小さくなり最後には縮退することが分かる。つまり、この半導体の電気伝導性は band 的であり、Hopping 的でないとはいえる。また、熱起電能の測定結果も還元温度が低い試料の Seebeck coefficient はキャリアの指数関数的な変化に従って変化し、還元温度が高い試料のそれは、完全に縮退していることを示している。

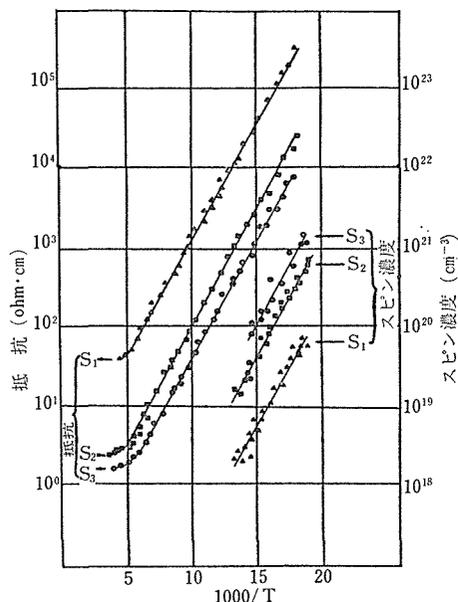


図6 試料 S_1 , S_2 , S_3 の F センターシグナルのスピンの濃度と電気伝導度, \blacktriangle : 700℃で還元した試料 S_1 , \blacksquare : 1000℃で還元した試料 S_2 , \bullet : 1050℃で還元した試料 S_3

以上(1), (2)の実験結果の考察から水素還元で得られた $BaTiO_3$ 半導体の電気伝導性は Band 的で、donor は酸素欠陥であると結論される。

2.3 (La, Ca) MnO_3 の電気伝導と単結晶育成

$LaMnO_3$ - $CaMnO_3$ 系については従来多くの研究

がなされた。この固溶系の両端付近では反強磁性絶縁体 ($LaMnO_3$; A-タイプ, $CaMnO_3$; G-タイプ反強磁性) であるが、 $CaMnO_3$ を 20~30モル%添加すると強磁性半導体になる。この磁気的性質と伝導現象との間の相関関係は、強磁性的な秩序が伝導現象を(あるいはその逆を)誘起していることを示していると考えられた^{1,2,3}。しかし、いまだその強磁性発生の機構、伝導機構の明確な説明はなされていない。

この研究の目的は、酸素欠損量を制御した ($La_{0.8}Ca_{0.2}$) MnO_{3-y} 系の磁気転移点以上での伝導機構の詳細を調べることであり、更にその研究を進展させるために (La, Ca) MnO_3 系の単結晶育成を試みることである。そのことにより、ペロブスカイト型化合物半導体の電気的特性を明らかにし、応用への可能性を調べることである。

2.3.1 伝導現象

($La_{0.8}Ca_{0.2}$) MnO_{3-y} 系の電気抵抗と熱起電力については、既に測定法と結果の一部は報告しているが、更に詳しい実験と解析を行った^{4,5}。測定は磁気転移点 (150K~200K) から 300K の間で焼結体を用いて行った。酸素欠損量 y の値を変えたいくつかの試料についての結果を図7に示す。

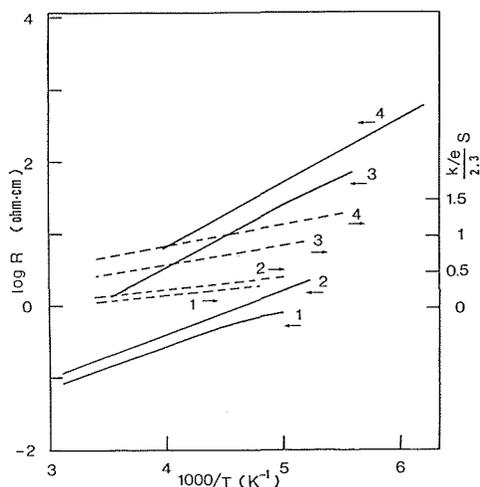


図7 電気抵抗と熱起電力の温度変化

電気抵抗 ρ は対数で、熱起電力 S は $2.3 \cdot (k/e)$ 単位で、 $10^3/T$ に対してプロットしてある。この図より電気抵抗の対数と熱起電力は温度に逆比例していることが分かり、この系の磁気転移点以上での伝導キャリアは非縮退していることを示してい

ると考えられる。以下、次の2つの式を用いて伝導機構を解釈する⁶⁾。

$$\rho = (ne\mu)^{-1} \quad (1)$$

$$S = (k/e) \cdot [\ell_n(N_V/n) + A] \quad (2)$$

ここで、 n はキャリア濃度、 N_V は状態密度、 μ はキャリア移動度、 A は定数である。②式の中で温度に依存する項は n だけであるので、 S が $1/T$ に比例することにより、 n は $\exp(-E_t/kT)$ で表わされる温度依存を示し、キャリアはマックスウェル・ボルツマン分布をしていると考えられる。

①式で温度に依存する項は、 n と μ であり n は $\exp(-E_t/kT)$ に比例するから、 μ が温度のべきで展開される程度の温度依存性しか示さないとすると、 ρ の活性化エネルギーは E_t に等しいはずである。図7の傾きからわかるように、各々の試料の抵抗と熱起電力から求めた活性化エネルギーは異なっており、前者の活性化エネルギー E_r は後者のものより大きい。得られた活性化エネルギー E_t 、 E_r は表2に示してある。これらのこと

表2 (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_{3-y}の活性化エネルギー

試料番号	y	T _c (K)	E _r (eV)	E _s (eV)
1	0.00	208	0.10	0.028
2	0.02 ₅	196	0.11	0.030
3	0.04	188	0.16	0.047
4	0.07	174	0.17	0.056

より、キャリア移動度 μ は強い温度依存性、即ち $\exp[-(E_r - E_t)]$ 依存性をもつことが分かる。それゆえ、キャリアの移動はバンドによらないでホッピング伝導によっていると考えられ、good-enoughが示唆したように、スモール・ポーロンによって記述できると考えられる。

以上のことより、この系の磁気転移点以上での伝導は、キャリアの不純物準位から伝導準位への熱的励起、その伝導準位でのホッピング伝導という二つの過程によって説明できる。このホッピング伝導に関与する準位の内容を記述するには、更に詳しい実験が必要であり、次節に述べるような単結晶育成へとつながるが、Mnのd-軌道が関与していると考えるのは、むしろ自然と考えられる。このように、(La, Ca) MnO₃系のMnのd-軌道がバンドを形成せず(したとしても非常に狭

いバンド幅しかもたないだろう)、レベルとして存在する点は興味深い点である。既に、誘電体であるBaTiO₃、NaNbO₃等の還元型半導体がバンド伝導で記述でき、(La, Ca) MnO₃系がポーロンによるホッピング伝導で説明できることである^{7,8)}。(La, Ca) MnO₃に似たような現象は(La, Sr) VO₃⁹⁾でも観測できるが、これらのタイプの固溶体はP-型半導体であり、ペロブスカイト型酸化半導体のうちで、誘電体の還元型半導体の一つのジャンルであるのに対して、もう一つのジャンルを為しており、今後とも重要な研究対象であると考えられる。

2.3.2 単結晶育成

以上の伝導機構を更に詳細に調べることは、(La, Ca) MnO₃系の強磁性発生の機構を明確にすることに結びついて重要である。そのためには、単結晶による諸測定が必要となり、その育成条件を確立することが望まれる。それゆえ、ここでは単結晶育成をフローティング・ゾーン法によって試みた¹⁰⁾。

用いた装置は、6.5KWのXe-アークを熱源にしたイメージ炉である。原料棒の大きさは5 mm ϕ × 70 mm ℓ で、種結晶は方位が[111]であり成長速度8 mm/hr、回転速度30rpmで育成を行った。図8に示したのは、育成された(La_{0.8}Ca_{0.2}) Mn

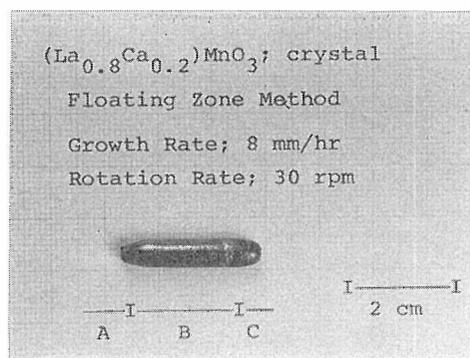


図8 FZ法で育成した結晶

O₃の結晶である。図のAはネッキングした部分であり、Bは後で示すように均一組成の領域であり、更にまたCは移動してきた溶融体の領域である。図9に、BとCの領域でのLa, Ca, Mnの含有量変化を示すEPMAの結果を示す。Cの領域でCa含有量が増加し、La含有量が減少することより、LaMnO₃に近い固溶領域では、組成-温度相

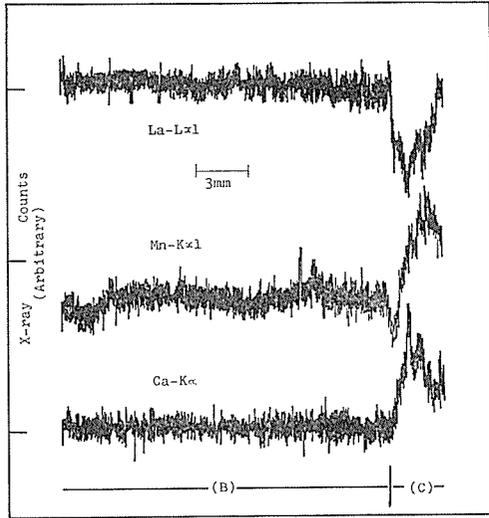


図9 含有成分量の成長方向における変化

図でCaMnO₃濃度が増すに従がい液相線、固相線の温度が下がることが知れる。

参考文献

- 1) G. H. Jonker and J. H. Von Santen, Physica, XVI, 337 (1950).
- 2) G. H. Jonker, Physica, XVII, 707(1956).
- 3) G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Japan, 29, 615 (1970).
- 4) 無機材質研究所報告第16号, 4章(1978).
- 5) J. Tanaka, S. Tamura, M. Umehara, M. Tsukioka and S.Ehara, to be submitted.
- 6) N. F. Mott, and E. A. David, Electron Processes in Non-crystalline materials, Clarendon Press, Oxford, England (1971).
- 7) M. Tsukioka, T. Tanaka, and Y. Miyazawa Solid State Common. 32, 223(1979)
- 8) J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Miyazawa, Y. Mori and M. Shimazu, Solid State Common, 34, 221(1980)
- 9) P. Dougier and P. Hagenmuller, J. Solid. State. Chem. 15, 158(1975).
- 10) J. Tanaka, E. Bannai, M. Tsutsumi, M. Tsukioka and S. Ehara, to be submitted.

2.4 La_{1-x}Na_xFeO_{3-δ}系の電磁気的研究

本研究は一連のオルソフェライト系のうち代表的な化合物である, LaFeO₃のLa³⁺の一部をNa⁺

で置換固溶した系 La_{1-x}Na_xFeO₃ (x≤0.25)の電子セラミックスとしての応用を期待し, その磁氣的及び電気的特性を研究したものである. LaFeO₃の空間部はP_{bmm}(D_{2h}¹⁶)であり歪んだ四つのペロブスカイト型構造単位より成っている¹⁾. その磁気構造はスピンの互いに反平行に並ぶ, いわゆるG型の反強磁性物質であるが, 同時にスピンのカンテングに起因する寄生強磁性をも伴っている²⁾.

既にLa_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}³⁾系及びSrFeO_{3-δ}⁴⁾において知られているように, 酸素欠陥を伴うペロブスカイト型フェライト中の鉄イオンはしばしばFe³⁺, Fe⁴⁺の混合原子価状態になる場合があるが, その欠陥構造についてはまだ不明の点が多い. 最近CaTiO₃-Ca₂Fe₂O₅系においてペロブスカイト型及びブラウンミラーライト型構造の中間的構造を有する相が存在することが明らかにされた⁵⁾.

2.4.1 試料の調製及びそのキャラクタリゼーション

本固溶系試料は市販特級試薬α-Fe₂O₃, La₂O₃, Na₂CO₃を出発原料として所定の組成になるようにはかり取り, 十分乾式混合した後1000℃空气中で仮焼した. 仮焼試料は粉碎, 混合後ペレット状にプレスした後, 空气中1200℃で焼成した. 焼成時間は2~20時間で, Na量の多い試料ほど短い時間で焼成した. これは焼成によるNaの蒸発量を少なくすることと, Naを多量に含む試料ほど焼結性がよいことなどの理由による. Naの蒸発量を調べるために焼成試料中のNaを蛍光分析法で定量した. この結果X=0.05及び0.10の組成を有する試料に関してはNaの蒸発は認められなかったが, それ以上のNaを含む試料では約10at%の蒸発が認められた.

X線回折で調べた結果, この固溶系はx=0.0~0.30の組成範囲で斜方相のGaFeO₃型構造を保ち, それ以上xが増加するとβ-NaFeO₂(高温相)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10に示す. 但し図中で示した格子定数は立方相に近似した値を示してある.

La³⁺の一部がNa⁺で置換固溶した場合, 当然陽イオン不足となり, 酸素欠陥あるいはFe⁴⁺が生成して, この効果を補償することが予想される. Fe⁴⁺の生成は真空焼成で抑制されることが

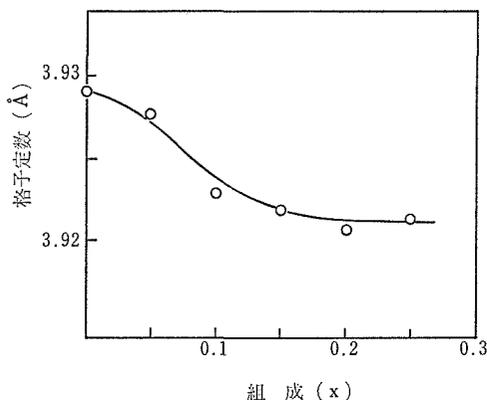


図10 組成による格字定数の変化

知られているので、究空气中焼成試料を真空中 ($\sim 2 \times 10^{-5}$ mmHg), 800°C で熱処理した後、再び空气中で加熱して、そのときの重量増加を測定することによって Fe⁴⁺ の量を算出した。その結果、 $x=0.05$ の試料中の中の Fe⁴⁺ は全鉄量に対して 0.8 at% となり、Na 含有量が多くなるに従って、Fe⁴⁺ もまた増加することが判明した。それゆえ本固溶系の化学組成は $\text{La}_{1-x}\text{Na}_y\text{Fe}_{1-z}^{3+}\text{Fe}_z^{4+}\text{O}_{3-(3x-y-z)/2}$ と表記できる。前式において、 x, y 及び z はそれぞれ、La 量、Na 量、及び Fe⁴⁺ 量を示す。表 3

表 3 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_y\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{3-\delta}$ の化学式

組成 (x)	化学式
0.0	LaFeO_3
0.05	$(\text{La}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{Fe}_{0.992}^{3+}\text{Fe}_{0.008}^{4+}\text{O}_{2.954}$
0.10	$(\text{La}_{0.10}\text{Na}_{0.098})\text{Fe}_{0.998}^{3+}\text{Fe}_{0.012}^{4+}\text{O}_{2.905}$
0.15	$(\text{La}_{0.85}\text{Na}_{0.135}\square_{0.015})\text{Fe}_{0.987}^{3+}\text{Fe}_{0.013}^{4+}\text{O}_{2.847}$
0.20	$(\text{La}_{0.80}\text{Na}_{0.179}\square_{0.021})\text{Fe}_{0.984}^{3+}\text{Fe}_{0.016}^{4+}\text{O}_{2.798}$
0.25	$(\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.220}\square_{0.028})\text{Fe}_{0.983}^{3+}\text{Fe}_{0.017}^{4+}\text{O}_{2.744}$

にその結果をまとめた。その結果から明らかのように La³⁺ の一部が Na⁺ と置換固溶することによって生じた陽イオン不足は大部分が酸素欠損によって、一部 Fe³⁺、Fe⁴⁺ の混合原子価の生成によって補償されていることが判明した。

2.4.2 電磁的性質

本固溶系の磁的性質を調べるためファラデー型磁気天秤を用いて、磁化率及び磁化の強さを測定した。すでに触れたように本固溶系は寄生強磁性を伴う反強磁性物質である。そこで磁化を σ_g 、

磁化率を x_g 、寄生強磁性成分を σ_0 、磁場を H としたとき、 $\sigma_g = \sigma_0 + x_g H$ なる関係を用いて、自発磁化及び磁化率を分離した。その結果、寄生強磁性成分は試料の Na 含有量、測定雰囲気、及び磁場中冷却などによって変化することが認められた。

表 4 に磁気測定結果をまとめた。 x_g 及び σ_0 の値は

表 4 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_y\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{3-\delta}$ の磁気データ

組成 (x)	$x_g \times 10^6$ a) (emu/g b)	$x_g \times 10^6$ b) (emu/g)	σ_0 a) (emu/g)	σ_0 b) (emu/g)	T_N (°C)
0.0	8.7	8.7	0.018	0.018	461
0.05	16.0	13.3	0.830	0.587	425
0.10	33.7	30.9	2.12	1.79	415
0.15	47.7	50.0	2.76	2.40	410
0.20	60.0	62.7	3.89	3.53	400
0.25	31.1	39.3	2.27	1.95	407

注：a), b) は各々空气中、真空中でのデータである。

Na 固溶量の増加とともに急激に増加して $x=0.25$ で減少する傾向が認められた。また本固溶系の特徴の一つは x_g が増加するのに比例して、 σ_g もまた増加することである。そこで磁化率 (x_g) と強磁性成分との関係を改めて検討するために縦軸に x_g 、横軸に σ_0 をプロットした結果図 11 に示すような直

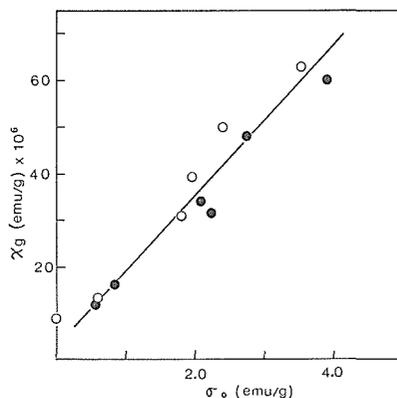


図 11 磁化率 (x_g) と磁化 (σ_0) の関係

線関係になることが明らかになった。この直線関係は σ_0 と x_g の組成による変動が一つの要因で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、Na の磁性に及ぼす効果は小さいと推定されるので、上述の要因としては酸素欠陥の存在あるいはそれに起因して起る斜方歪みの変化、更には Fe⁴⁺ の生成などが挙げられよう。

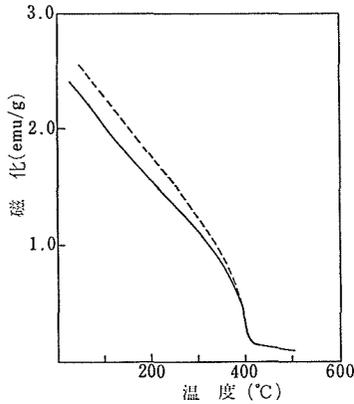


図12 磁化の温度変化 試料 $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$

本固溶系試料の σ_g の温度変化を調べた結果、図12で $x=0.25$ の試料を代表例として示したように、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。この現象はオソフエ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り、“thermoreidual magnetization”と呼ばれている。この磁化の増大は磁場依存性を調べることによって強磁性成分の増大に起因することが判明した。加熱時と磁場中で冷却したときの室温における σ_g の変化の割合は LaFeO_3 に対して 3.67であったが、 x が 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 及び 0.25 と Na 固溶量が増加するにつれて 1.33, 1.20, 1.14, 1.07, 1.10 と減少する傾向が認められた。Belov らは 1000Å 以下の粒径を持つ LaFeO_3 の磁気ドメインが 20kOe もの磁場の下でも回転しないことを報告している⁶⁾。本研究の LaFeO_3 の顕微鏡観察により比較的大きい粒子に混って、 1000Å 以下の粒子が散在していることが認められている。また Na 固溶量が多くなるに従って微少粒子の平均粒径が増加していることと熱ヒステリシスの割合が減少することは上記の考え方が正当であることを示すものである。

図13は電気伝導度 (σ_c) の温度変化を示す。室温における LaFeO_3 の σ_c は $2.8 \times 10^{-8} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で、その活性化エネルギーは 0.58eV であった。また Na 固溶量が多い試料ほど σ_c は増大し、活性化エネルギーは低下する ($\sim 0.20\text{eV}$) 傾向が認められた。このような高電導度、低活性化エネルギーは混合原子価状態の存在を示唆するものであり、前節で述べた Fe^{3+} , Fe^{4+} の結論と一致する。

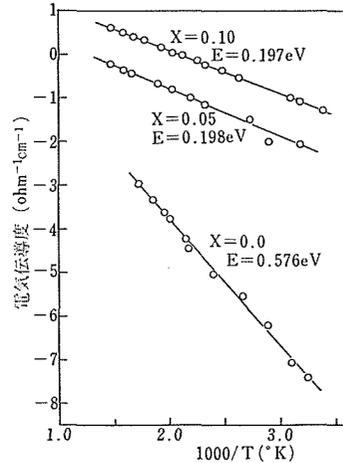


図13 電気伝導度の $1/T$ プロット

多量の酸素欠陥を有すると思われる本固溶系の欠陥構造を調べるためにメスbauer効果の適用を試みた。その結果得られたスペクトルの代表例を図14に示す。スペクトルはすべて室温で測定し

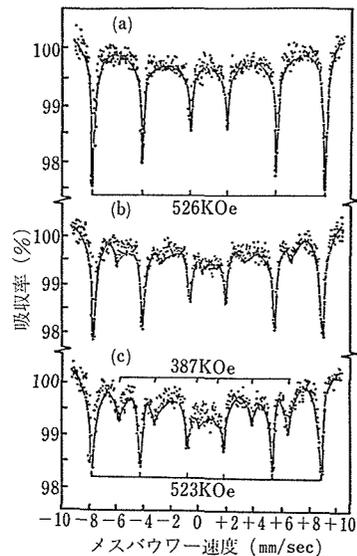


図14 室温におけるメスbauerスペクトル

- (a) LaFeO_3 (b) $\text{La}_{0.86}\text{Na}_{0.14}\text{FeO}_{3-\delta}$
- (c) $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$

たものである。 LaFeO_3 の室温におけるメスbauerスペクトル(図14(a))は6本に分裂しており、内部磁場 (H_i) 及び異性体シフト (δ) はそれぞれ 526kOe 及び $+0.403\text{mm/sec}$ で、これらの値は既に報告された LaFeO_3 の酸素 6 配位の Fe^{3+} によく一致している。 $x=0.15$ 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。しかもこの新しい吸収線はNa固溶量が増加するに従って強くなる傾向がある。新しい吸収線の δ , H_i および四極子分裂(ϵ)はそれぞれ+0.193mm/sec, 387kOe, 0.010mm/secであった。新しい吸収線の δ , H_i 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新しい吸収線の強度比は約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6配位と4配位の割合(0.75/0.25=3.0)とよく一致している。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+} であると結論された。ところで電気伝導度の測定などから Fe^{4+} の生成が示唆されているが、メスbauer効果からは Fe^{4+} の存在は認められなかった。しかし、これは Fe^{4+} の分析から得られているようにその濃度は全鉄量に比較してたかだか1.7%にすぎないこと、更には Fe^{3+} と Fe^{4+} の間での速い電子の交換が起るため Fe^{4+} は検出されなかったと推量される。

2.4.3 酸素センサーとしての可能性

既に触れたように磁化 σ_g は酸素欠陥量、磁場中冷却によって変化するが、測定雰囲気によっても変化する。この節で測定雰囲気による磁化の変化をやや詳細に検討し、センサーとしての可能性を検討することにする。

まず空气中で磁化を測定し($\sigma_g(0)$)、続いて測定系を排気したときの σ_g の時間変化を追った($\sigma_g(t)$)。図15に $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ で整理した結果を示す。 $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ は最初の段階では急激に減少

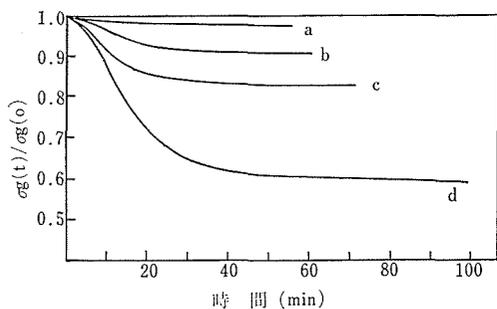


図15 $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ の時間変化

- (a) $La_{0.95}Na_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (b) $La_{0.90}Na_{0.10}FeO_{3-\delta}$
- (c) $La_{0.85}Na_{0.15}FeO_{3-\delta}$ (d) $La_{0.75}Na_{0.25}FeO_{3-\delta}$

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 $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ 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ほとんどこの現象は認められなかった。また $\sigma_g(t)/\sigma_g(0)$ の値が真空中で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、一晩放置するとほぼ完全に元の状態に戻ることが判明した。更に真空中と空气中での磁化の変化が可逆的に起ることも確認された。また真空状態の試料系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は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磁気挙動は雰囲気中の酸素分圧に密接に関係しているものと推定される。そこで磁化の磁場依存性を調べることにより x_g と σ_0 の二成分を分離した。図16に $x=0.25$ の試料について、(a)大

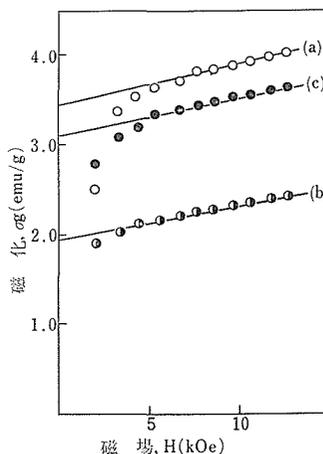


図16 試料 $La_{0.75}Na_{0.25}FeO_{3-\delta}$ の磁化の磁場依存性
(a) 空气中 (b) 真空中 (c) 再び空气中に戻した時

気圧中、(b)減圧中($\sim 10^{-3}$ mmHg)、(c)再び大気中に戻して一晩放置後の磁化特性を示した。これら三種の直線部分の勾配は測定条件に依存せず常に一定で強磁性成分のみが変化していることが判明した。

このように周囲の酸素分圧によって磁化が変わることは本研究が始めてであり、酸素センサーとしての応用が期待される。しかしながら現段階では(1)応答速度、(2)感度、さらには(3)検出器のいずれにも問題は残っているのでこれらの点を更に改良することが必要であろう。

参考文献

- 1) S. Geller and F. E. Wood, Acta Crystallogr, 9, 563(1956).
- 2) H. Forestir and G. Guiot-Guillain, Compt. Rend., 230,1844(1957)
- 3) U. Shimony and J. B. MacChesney, Symposia of the Faraday Soc., No. 1, The Mössbauen Effect (1968), p. 40.
- 4) J. B. MacChesney, R. C. Sherwood and J. F. Potter, J. Chem. Phys., 43,1907(1965)
- 5) Jean-Clande Grenier, Gerard Shiffmacher, Paul Caro, Michel Pouchard, and Paul Hagenmuller, J. Solid State Chem., 20,365(1977)
- 6) K. P. Belov, V. I. Iveronova, M. A. Zaitseva, A. M. Kadomtseva, A. A. Katanel' son, and K. Yatskul'yak, Soviet Phys. Solid State, 6,80 (1964)

3. 圧電体に関する研究

3.1 PZT系圧電体

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (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ピック相境界組成で顕著な圧電性を示すことが Jaffe ら¹⁾ 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²⁾ 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-Namara³⁾ (共沈法)やThomson⁴⁾ (Freeze dry法)らによってなされている. 本報告ではまったく新しい均一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著者らは欠陥チタン酸鉛系 $(\text{Pb}_{1-x}\square_x)\text{TiO}_{3-x}$ ^{5,6)} 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.

3.1.1 試料

実験に用いた薬品は, PbO (純正化学(株), 特級), ZrO_2 (三津和化学(株), 99.9%), 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), TiCl_4 (関東化学(株), 特級)である. PbO , ZrO_2 , 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 PbO の蒸発を防止するため, PbO と ZrO_2 の等モル混合物 (POZ)⁷⁾ の圧粉体を白金容器中に同封した. 焼成前の混合物を本論文中では $\text{PbO} : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2$ 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°C で1時間焼成したものはD-30 (1100°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”⁸⁾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 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 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.

3.1.2 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, 半価幅及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. また必要に応じて $\text{FeK}\alpha$ (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) 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その回折が(1)式に従

うものとして、各回折線について最小二乗法によ

$$I = A \left\{ \frac{1}{1+B(2\theta-C)^2} + \frac{0.5}{1+B(2\theta-C-D)^2} \right\} \quad (1)$$

I : 回折強度, A, B, C : 定数, D : $K\alpha, K\alpha_2$ 二重線の幅

り A, B, C を求め、半価幅を求めた結果、全角度範囲で $RS=0.3\text{mm}$ のとき 0.13° , $RS=0.5\text{mm}$ のとき 0.10° であった。

また各PZT系組成の回折線の半価幅を測定し、Jonesの方法⁹⁾により試料自体による回折線の広がり B 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。

3.1.3 結果及び考察

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 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

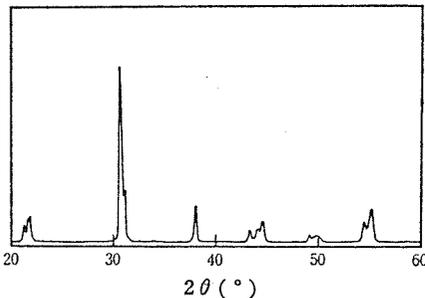


図1 試料D (1100°C, 8 hr)の室温でのX線回折図形

られない。図1にD-52 (1100°C, 8 hr) 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、 $a=4.037\text{\AA}$, $b=4.076\text{\AA}$, $c=4.148\text{\AA}$ だった。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と同じ半価幅をもつとして回折図形を計算した(図2)。回折角は実測値にはほぼ一致するが強度比が全く異なることから、図1の回折図形は斜方晶の

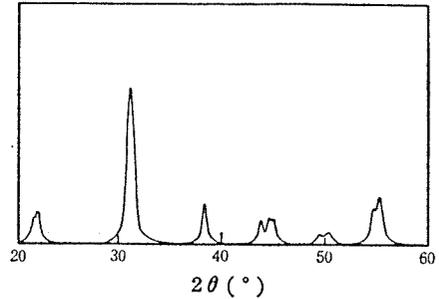


図2 D-52(1100°C, 8hr.)が斜方晶であると仮定した場合に予想されるX線回折図形

ものではないと判断される。

一方、固体間反応で得た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¹⁰⁾。 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。

反応過程で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3(a), (b)にW-0~W-70の室温における格子定数~組成及び正方ヒズミ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6参照)、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る。格子定数をどの組成に対してもCurie温度以上である550°Cで測定した結果を図4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組の組成のPZTの共存と仮定した場合には各回折線は多かれ少なかれ分離様相を示すべきである。図1に用いたものと同じ試料D-52

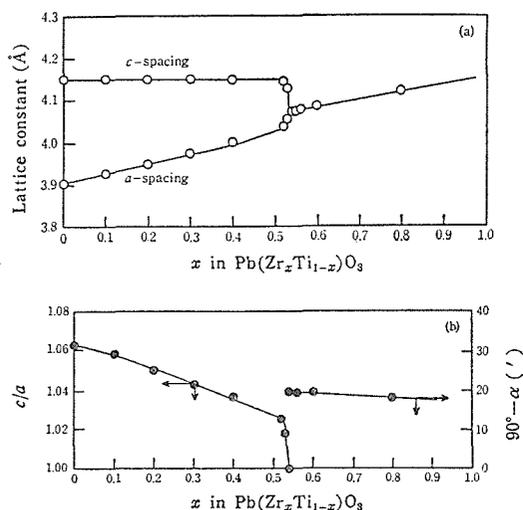


図3 W-0~80(1100℃, 1 hr.)の格子定数と組成との関係

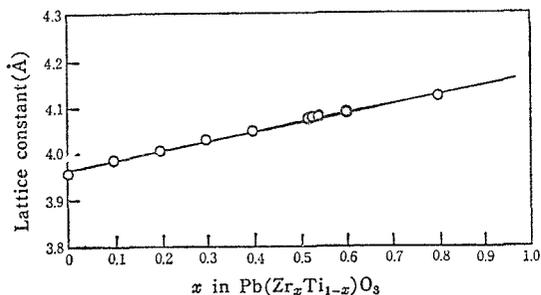


図4 W-0~80(1100℃, 1 hr.)についての550℃(立方晶相)での格子定数と組成との関係

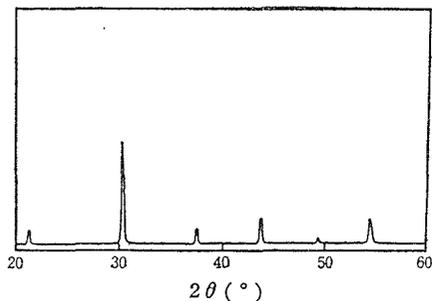


図5 D-52(1100℃, 8 hr.)の550°でのX線回折図形

(1100℃, 8hr)の550℃での回折図形を図5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いる.

図3において仮に Δx の組成変動があるとする, X線回折には Δd として回折図形に影響が現われる. 逆にX線回折から Δd 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6はD-52を1100℃で1, 2, 4, 8時間焼成したもの

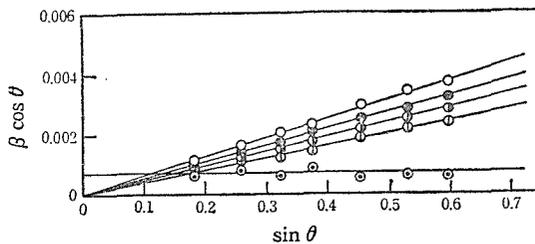


図6 D-52(1100℃, 1 hr.~8 hr.)とW-52(1100℃, 8 hr.)の550℃のX線回折により求めた $\beta\cos\theta\sim\sin\theta$ 点綴

○: D-52(1100℃, 1 hr.) ●: D-52(1100℃, 2 hr.)
 ⊕: D-52(1100℃, 4 hr.) ⊖: D-52(1100℃, 8 hr.)
 ⊙: W-52(1100℃, 8 hr.)

と, W-52(1100℃, 1hr)について550℃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℃, 1hr)以外の試料はすべて勾配が0でない. W-52(1100℃, 1hr)はB位置におけるZr⁴⁺とTi⁴⁺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 Δa 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4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7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る. 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

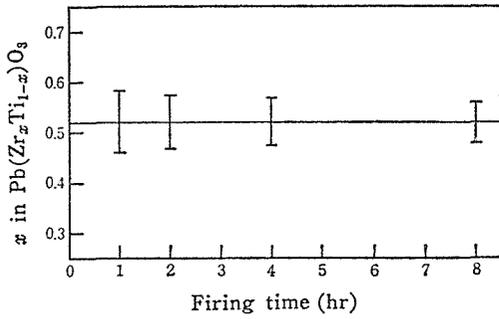


図7 D-52 の組成変動幅と焼成時間との関係(焼成温度1100℃)

モルホトロ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直されるべきであろう。

Ad/d の値は著者らの考える B 位置のイオンの不均一な分布によるもののほかに、機械的不均一ヒズミ¹¹⁾や欠陥チタン酸鉛に見られた鉛-酸素欠陥量の変動⁹⁾¹¹⁾によるものが考えられる。機械的不均一ヒズミについては、試料をホットプレスや急冷、摩砕など機械的ヒズミ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前回もややくわしく報告⁸⁾した。本報告では Ad/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℃ 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 8 -○-) と 550℃ における $\Delta a/a$ の値 (図 8 -●-) 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 Δa の値と各温度 (室温と 550℃) における格子定数～組成の関係を用いて、組成の変動幅 Δx 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℃ 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

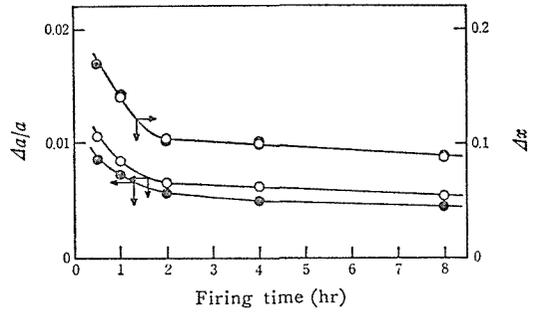


図8 試料D-30の $\Delta a/a$ と焼成時間との関係及び Δx と焼成時間との関係(焼成温度1100℃)
○室温での測定結果
●550℃での測定結果

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 線回折図形が正方形と、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従うものとする。
- (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 3(a), (b)) を用いた。 (hkl) 面の間隔 $d_{m,i}$ は集合が正方晶の場合 ($x_i \leq 0.54$) は

$$d_{m,i} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}}} \quad (2)$$

三方晶の場合は、

$$d_{m,i} = \sqrt{\frac{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}{(h^2+k^2+\ell^2)\sin^2\alpha+2(hk+k\ell+\ell h)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}} \quad (3)$$

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

$$\theta_{m,i} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} / 2}{d_{m,i}} \quad (4)$$

で与えられ, $\text{CuK}\alpha_2$ X線に対するBragg角 $\theta'_{m,i}$ は

$$\theta'_{m,i} = \sin^{-1} \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha_2} / 2}{d_{m,i}} \quad (4')$$

で与えられる. 組成 x_i のPZTの構造因子 $F_{m,i}$ は次式で与えられる.

$$F_{m,i} = f_{\text{Pb}} + \{x_i f_{\text{Zr}} + (1-x_i) f_{\text{Ti}}\} \exp\{2\pi j(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}\ell)\} \\ + f_{\text{O}}[\exp\{2\pi j(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)\} + \exp\{2\pi j(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}\ell)\} + \exp\{2\pi j(\frac{1}{2}\ell + \frac{1}{2}h)\}] \quad (5)$$

ただし, $j^2 = -1$, f_n は n 原子の $\sin \theta / \lambda (= 1/d_{m,i})$ における原子散乱因子である. 次に集合 i の分布曲線が正規分布にしたがい, 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 σ 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.

$$P_i = \frac{\delta x}{2\pi\sigma} \exp\left\{-\frac{(\bar{x} - x_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (6)$$

ただし, \bar{x} は平均組成である. したがって集合 i の $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_2$ 線によるX線回折強度はそれぞれ次の値に比例する.

$$A_{m,i} = P_i \cdot g_m \cdot L_{m,i} \cdot |F_{m,i}|^2 \quad (7)$$

$$A'_{m,i} = P_i \cdot g_m \cdot L'_{m,i} \cdot |F_{m,i}|^2 \quad (7')$$

ただし, g_m は m 回折の多重度, L , L' はLorentz片寄り因子で次式で与えられる.

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{m,i}}{\sin^2 \theta_{m,i} \cos \theta_{m,i}} \quad (8)$$

$$L' = \frac{1 + \cos^2 2\theta'_{m,i}}{\sin^2 \theta'_{m,i} \cos \theta'_{m,i}} \quad (8')$$

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6), 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, $\text{DS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3\text{mm}$, $\text{SS} = 1^\circ$ 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 $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ 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.

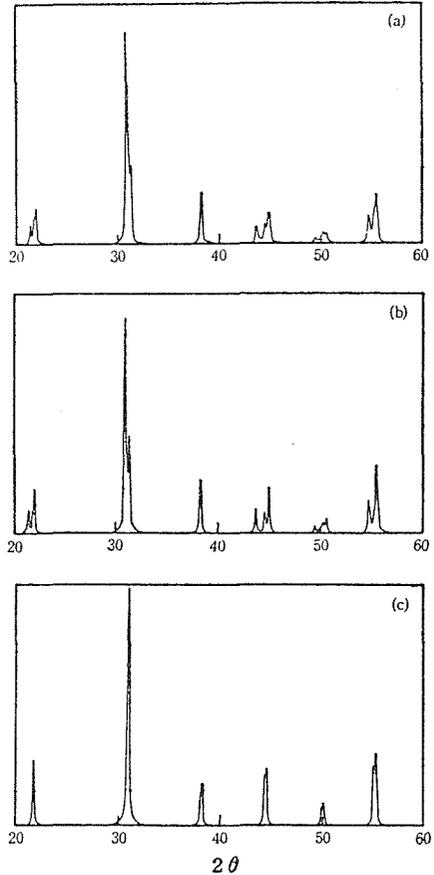


図9 D-52(1100°C, 8hr.)について電算機により計算されたX線回折図形
(a) 組成変動を仮定した場合(室温)
(b) 2種の異なる均一な組成の混合物であると仮定した場合(室温)
(c) 2種の異なる均一な組成の混合物であると仮定した場合(550°C)

$$I_{m,i} = \frac{A_{m,i}}{1 + b(\theta - \theta_{m,i})^2} + \frac{0.5A'_{m,i}}{1 + b(\theta - \theta'_{m,i})^2} \quad (9)$$

ただし、 $b=(2/0.13)^2$ 、 θ は回折角である。したがって試料全体のCuK α 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。

$$I(\theta) = \sum_{m,i} I_{m,i} \quad (10)$$

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9(a)に示す。結果は図1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2相共存のような回折を与えることが分かる。

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9(b))。このさい図1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3(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。その結果、 $x_1=0.51$, $x_2=0.55$, $P_1=0.778$, $P_2=0.222$ だった。実測(図1)に比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、 Δa 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9(c)のようになり明らかに分離様相を示した。

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, 日化, 1974, 10.

- 7) 岡崎清, 窯協, 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 (1954) p.501.
- 10) 掛川一幸, 渡辺潔, 毛利純一, 山村博, 白崎信一, 日化, 1975, 413.
- 11) B. D. Cullity 著, 松村源太郎訳, "X線回折要論" アグネ(1969) p.266.

3.2 (Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr·Ti)O_{3- δ} 型圧電体

BaTiO₃ 発見以来数多くのプ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¹⁾。その後ペロブスカイト型酸化物ABO₃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²⁾。この中にはPb(Zr _{λ} Ti_{1- λ})O₃ (以下PZTと略記する)のようにならでも広く用いられている優れた圧電体も含まれる。更にA²⁺[B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3}]O₃, A²⁺[B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2}]O₃, A²⁺[B²⁺_{1/2}B⁶⁺_{1/2}]O₃, A²⁺[B³⁺_{2/3}B⁶⁺_{1/3}]O₃, A³⁺[B²⁺_{1/2}B⁴⁺_{1/2}]O₃, [A¹⁺_{1/2}A³⁺_{1/2}]B⁴⁺O₃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¹⁾、固溶体の範囲は一段と拡大された。またSr_{1-x}M_xFeO_{3- δ} (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³⁾。

著者らは湿式合成によって(Pb_{1-x}□_x)TiO_{3-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⁴⁾、Pb-O欠陥対の存在と物性との関係を明らかにしてきた⁵⁾。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⁶⁾。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唆された。

一方、PZT系固溶体の合成を最初にTiO₂とZrO₂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. 今回の報告は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ものである.

3.2.1 試料

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 mol/l, 1 mol/l) を所定の割合で混合し, 約 3 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 mol/l のアンモニア水で洗浄し, 乾燥後 900°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

表 1 ペロブスカイト型化合物の原料組成

	PtO	Na_2CO_3	ZT(Zr:Ti)	ZrO_2	TiO_2
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

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 13mm, 厚さ約 1mm の円板状に成形し, これを 15~20ml 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°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 10ml 以下の小容量の白金容器に封入して同じ温度で焼成した場合. わずかの

ZrO_2 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) ベレットの調製には特別な配慮を行った. 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 $a = 4.004 \text{ \AA}$, $c = 4.089 \text{ \AA}$ 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.

3.2.2 X線回折

粉末 X 線回折には理学電機 X 線回折装置 (D-6 C, 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. 回折強度は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_2 , ZrO_2 , $NaCO_3$, $(Ti, Zr)O_2$ 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_2 , 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 $= 1^\circ$, 受光スリット $= 0.3 \text{ mm}$, 散乱スリット $= 1^\circ$ 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) をも用いた.

この場合, 特に受光スリット $= 0.15 \text{ mm}$ とした. 測定値は結晶性のきわめて良好な Si を標準とし, Jones の方法⁷⁾により試料自身による回折線の広がり β を述べた. Si の回折幅は回折線の形 $I(\theta)$ が

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

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. ここで, d は $K\alpha$ 二重線の幅, a , b , c は定数である.

3.2.3 化学分析

TiCl₄ 及び ZrOCl₂·8H₂O 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 TiO₂, ZrO₂ 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 型炎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.

3.2.4 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.

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

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, ρ_{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 ρ_{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.

3.2.5 誘電率の測定

直径約 13 mm, 厚さ約 1 mm 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, ϵ は比誘電率, d は試料の厚さ, C は電気容量, ϵ_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.

3.2.6 結果及び考察

PbO, Na₂CO₃, TiO₂, ZrO₂ 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, TiO₂ (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 Na₂CO₃ は非晶

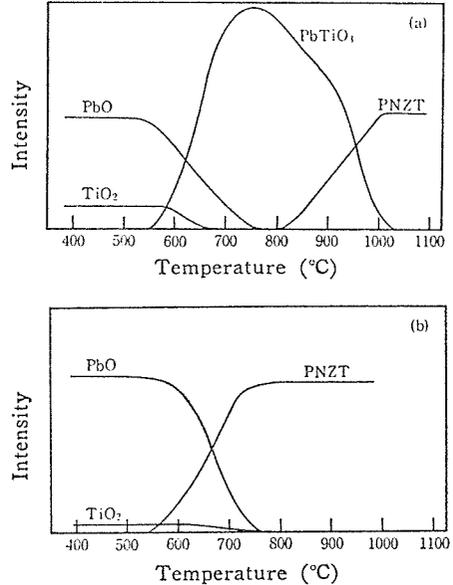


図10 高温 X 線回折装置による反応の追跡
(a) 試料 D' (b) 試料 D

体であり, ZrO₂ 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 ZrO₂ と TiO₂ を用いた試料 D' を約 550°C まで昇温すると PbO と TiO₂ 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)O₂ を用いた試料 D の高温 X 線解折結果ではチタン酸鉛の生成はみられず, 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 1000°C 以上で焼成すると ZrO₂ 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_{1-y}Na_y)(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-y/2} 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_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+y/2} のような組成と考えら

表2 未反応の炭酸ナトリウム量と化学組成

Unreacted Na ₂ CO ₃ per 1g raw material(g)	Chemical formula
A —	Pb(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₃
B 0.00979	(Pb _{0.9} Na _{0.046} □ _{0.055})(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O _{2.9225}
C 0.0183	(Pb _{0.8} Na _{0.1} □ _{0.1})(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O _{2.85}
D 0.0338	(Pb _{0.7} Na _{0.13} □ _{0.17})(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O _{2.765}
E 0.0531	(Pb _{0.6} Na _{0.16} □ _{0.25})(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O _{2.675}
F 0.0700	—
G 0.100	—

れる (Na のイオン半径 (9 配位) 1.42 Å, Pb のイオン半径 (12 配位) 1.67 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 Na₂CO₃ だけを除いた組成の混合物からは, 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 (Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})TiO_{3-x+y/2} の場合⁵⁾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11に示す. ここで注目すべき点は, x

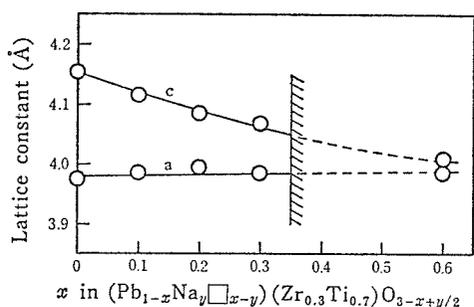


図11 (Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+y/2} の組成, x と格子定数との関係 (試料 A~G (800°C, 1 hr.))

の増加にしたがって c 軸のみが縮小し, 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関係と類似している. このような事実は Pb(Zr_λTi_{1-λ})O₃ の λ 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 ABO₃ の A 位置に空孔が導入されるとその自発極の度合が減少し, 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 (Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+y/2} の化学式のモデルから理論密度 ρ_{cal} を算定できる(図3, -●-部).

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

ここで, M はモデルの分子量, N は Avogadro 数, a , c は正方品の軸長である.

このモデルの妥当性を確かめるため比重ビンを用いて密度を測定した(図12-O-部). その結果, 実測密度と理論密度とはよい一致が得られた.

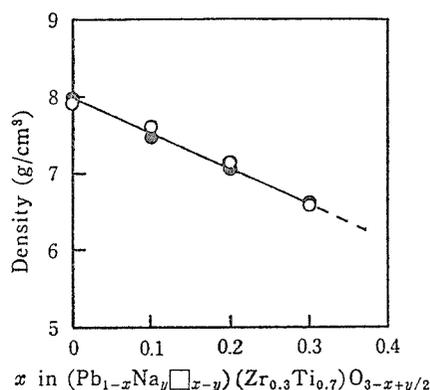


図12 試料 A~D (800°C, 1 hr.) についての実測密度(-●-)と計算密度(-○-)との比較

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.

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

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 因子 (= $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$), $P(hkl)$ は多重度, $F(hkl)$ は構造因子 (= $\sum_{n=1}^N f_n \cdot \exp\{2\pi i(hu_n + kv_n + l\omega_n)\}$), $\exp(-2B_{eff} \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$ は温度因子, B_{eff} は有効温度因子である.

このうち温度因子以外の項は構造モデルを仮定することにより計算できる. これを $I_{cal} (= K_2 \cdot L(\theta) \cdot P(hkl) \cdot |F(hkl)|^2)$ とすると,

$$\ell_n(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}}) = -2B_{\text{eff}} \cdot (\sin^2 \theta / \lambda^2) + \ell_n(K_1/K_2) \quad (5)$$

となり、 $\ell_n(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}})$ と $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ とは直接関係が成立する。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13は試料D(800°C

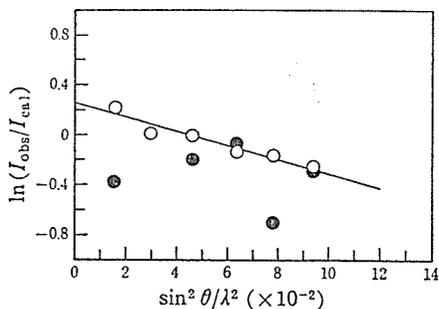


図13 $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}}) \sim \sin^2 \theta / \lambda^2$ の点綴

- 構造を $(\text{Pb}_{0.7}\text{Na}_{0.13}\square_{0.17})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{2.765}$ とした時の計算結果
- 構造を $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ とした時の計算結果

1 hr) について、 $\text{Pb} \cdot (\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (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 PbO が蒸発して 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14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 PZT⁸⁾ 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。

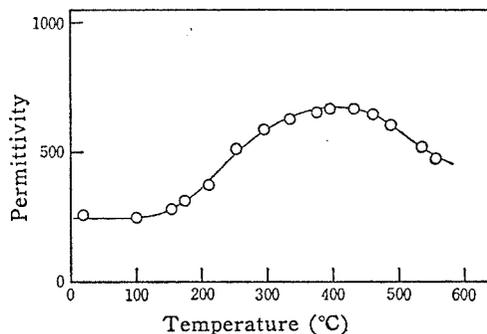


図14 試料Drの誘電率の温度特性

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 線の回折線の広がりから求めた β を用い、 $h00$ 回折と 00ℓ 回折線について $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴を行った(図15)。

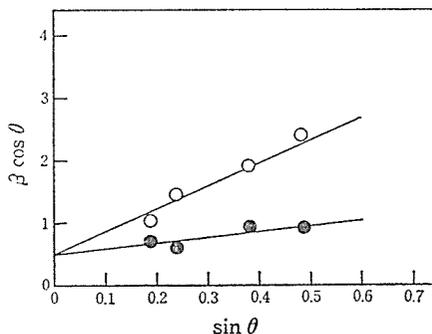


図15 $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴

- 00ℓ 回折
- $h00$ 回折

$h00$ 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 Curie 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, 日化, 1972, 2231.
- 4) S. Shirasaki, Solid State Commun., 9, 1217 (1971)
- 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, 日化, 1974, 10.
- 7) H. P. Klug, L. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley (1954)p. 501.
- 8) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一, 日化, 1976, 717.

4. 関連物質に関する研究

4.1 ZnO

ZnO は乾式複写機用電子材料、バリスター、表面弾性波フィルターなどに賞用されており、最近では焦電体、圧電体、低速電子線用蛍光体、各種のガスセンサ材料などとして新たな用途が期待されている。また ZnO は無公害物質で、しかも安価であることから、上記のような広い応用と相まって、その使用の増大傾向はもちろんのこと、更に新しい応用の開拓が活発に行われている。

しかしながら、他方 ZnO は製造履歴や不純物などに対して極めて構造鋭感である。これが品質管理上の問題の一つとなっている。ZnO に今までにない新たな特性を付与した焼結体の調製を行うような場合には、特にこの構造鋭感な性質を制御することが重要である。

ZnO の透明体は flux 法 や水熱合成法によって板状や粒状の小さな単結晶が知られている。しかしながら、多結晶体で透光性のあるものはいまだ報告されていない。本研究は ZnO の透光性焼結体を得ることを最終目標に設定し、それに向けて、易焼結性粉末の合成、焼結における粒成長、加圧焼結の特異性及びその微構造の研究を基礎的立場から行ったものである。ここではこれら一連の研究の概要を述べる。

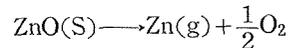
透光性 ZnO 焼結体がいったい何に利用されるのかに対して確固たる答はないが、この研究過程でえられる種々の知見は、セラミック材料製造プロセスの特異性を理解する上に、極めて有意義な基礎的情報を提供するものであろう。

4.1.1 ZnO の諸物性と粉末の合成

ZnO は紅亜鉛鉱として天然に産出する六方晶系ウルツ鉱型の結晶である。格子定数は $a=3.249 \text{ \AA}$ 、 $c=5.205 \text{ \AA}$ で、結晶密度は 5.78 である。昇華点、融点はそれぞれ 1720°C 、 1970°C と報告されている。ZnO は金属過剰の n 型半導体で一般に Zn_{1+x}O の組成であらわされる¹⁾。伝導度の酸素圧依存性は、 $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}^{1+} + e + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ないしは

$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の平衡関係によって、 Po_2 の $-1/4 \sim -1/6$ 剰に比例する。

ZnO の帯構造は Hauffe²⁾ によって報告されており、それによると禁制帯の幅は 3.2eV で、伝導帯直下にドナー準位がある。ZnO は次式に従って高温で解離蒸発する。



その解離圧は次式で与えられる³⁾。

$$\log K_P(\text{atm}^{3/2}) = -\frac{20250}{T} + 8.00$$

ここで $K_P \sim 2\text{Po}_2^{3/2}$ である。上式より概算される解離圧は 1000°C 、 1200°C 及び 1400°C で 10^{-3} 、 5×10^{-2} 及び 1 torr 程度で高温になると可成り大きい。

c 軸に垂直な面は、酸素面、亜鉛面、酸素面、亜鉛面が交互に並んでいる。ZnO を c 軸に垂直に切断した場合、両端面が酸素面だけであったり、逆に亜鉛面だけである場合は決してなく、片側が酸素面であればもう一方は必ず亜鉛面である。両面の化学試薬に対する腐食性の違いは多結晶 ZnO の配向性を知る簡便法⁴⁾ として利用できる。

ZnO 粉末の合成は金属 Zn を気相酸化しても容易にえられるが、この場合、調製条件によって粒状や針状になり、一定した性状のものが得がたい。

Zn の塩類を酸化酸化雰囲気中で熱分解すると ZnO 粉末が容易にえられる。主な塩の分解温度は次のようである。Zn(OH)₂(-H₂O; 125°C)、ZnCO₃ 及び ZnCO₃·Zn(OH)₂ (-CO₂; 300°C)、ZnSO₄(-SO₃; 740°C)、Zn(NO₃)₂·9H₂O(-NO₃; 300°C 以上)。このうち本研究の目的には ZnCO₃ と ZnCO₃·Zn(OH)₂ が最も好ましく、これを 300°C 24 時間真空中で熱分解し、更に 500°C で 24 時間空气中で処理して試料とした。試料の平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 程度であった。出発物質には特級試薬を用いた。試料中の不純物の全量は約 0.02% で、発光分析の結果、主な不純物は Mg であった。

4.1.2 ZnO の粒成長

前述の方法でえた ZnO 粉末を錠剤に成形し、

それを1150°から1320°Cの温度範囲で空気中で焼結して粒成長を調べた。ZnO中のO²⁻イオンの自己拡散係数はO¹⁸の固相一気相交換反応により測定した。拡散係数測定のためには1000°C 20時間空気中で焼結したものを用いた。

粒成長のデータを図1に示した。1250°C 120分焼結した試料の透過電子顕微鏡写真の1例を図2

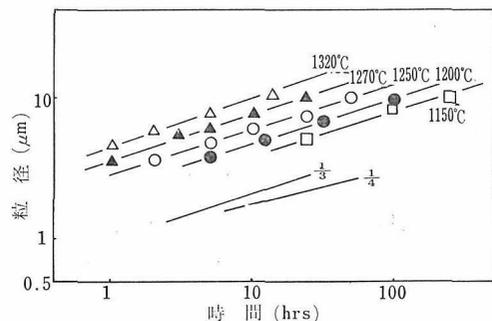


図1 粒径と時間の関係

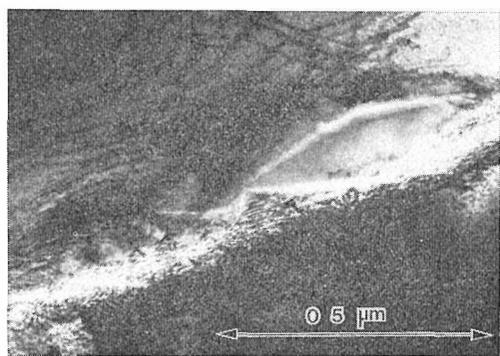


図2 ZnO 焼結の粒界の電顕写真。1250°C 120分空気中で焼結

に示した。局部的にこのような不純物の析出が観察され、また一般に転位は粒子の中央部よりも粒界に沿って存在する。すなわち、粒界近傍は不純物の析出や転位の集積があって粒子の内部とは異なることが分かる。この内部と異なる粒界近傍の幅は 1.7×10^{-5} から 10^{-6} cmである。この試料の粒径が20μm程度であるから、粒子半径 R と粒界の幅の比は次式のようにになる。

$$\frac{W}{R} = K_1 = 1.7 \times 10^{-2} \sim 10^{-3} \quad (1)$$

Kröger⁵⁾はアルミナにTi⁴⁺をドーブした試料のTi⁴⁺の濃度が指数関数的に変化することを報告しており、この関係を粒内と粒界の空孔濃度に適用すると次のようになる。

$$C = C_0 + (C_{gb} - C_0) \exp\left(-\frac{R-r}{W}\right) \quad (2)$$

ここで C_0 及び C_{gb} は粒内及び粒界での空孔濃度である。 r は粒子の中心からの距離である。また C_{gb} は粒子は半径 R に依存して次のようにあらわされるから、

$$C_{gb} = \frac{2C_0 r \Omega}{kTR} + C_0 \quad (3)$$

(2)式は次のようになる。

$$C = C_0 + \frac{2C_0 r \Omega}{kTR} \exp\left(-\frac{R-r}{W}\right) \quad (4)$$

ここで r ; 表面エネルギー, Ω ; 原子体積, k ; ボルツマン定数, T ; 絶対温度である。

これらの関係をFickの第1法則に適用して、常法⁶⁾により計算すると、最終的に次式がえられる。

$$G^3 - G_0^3 = \frac{48K_2 r \Omega D t}{K_1 k T} \quad (5)$$

ここで G と G_0 は t 時間後の粒径と初期の粒径, K_2 ; 粒子の配位数を示す定数, D ; 拡散係数, t ; 時間である。

図3には図1のデータの5式によるプロットを

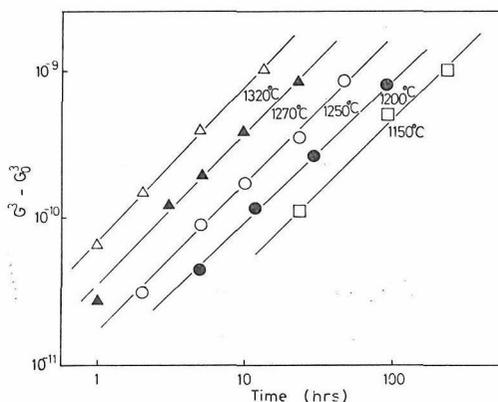


図3 粒径の5式によるプロット

示した。きわめて良い直線となり、データが5式によって良くあらわされることが分かる。(5)式に $K_2 = 6$ (6配位), $r = 1000$ ergs/cm²及び図1のデ

ータを入れて計算すると粒成長における拡散係数が算出される。

O¹⁸を用いた固相一気相交換反応より ZnO 中の O²⁻イオンの拡散係数は次式で与えられる。

$$D = 6.32 \times 10^{-4} \exp - \frac{42.5}{RT} \quad (6)$$

Moore⁷⁾は我々と同様の方法で、ZnO中のO²⁻イオンの拡散係数を測定して次式を報告している。

$$D = 6.5 \times 10^{11} \exp - \frac{165}{RT} \quad (7)$$

(6)式と(7)式を比べてみると、後者は極端に大きな頻度因子である。この理由として彼らは転位を介した拡散を指摘しているが、拡散試料の調製時に導入される転位なのか、粒内に既に存在する転位の寄与なのか明確でない。また ZnO は不純物に極めて構造鋭感であるので、この点も両者の差異の原因となろう。いずれにせよ両者の大きな違いは説明されない。

図4には粒成長より算出される拡散係数と実測

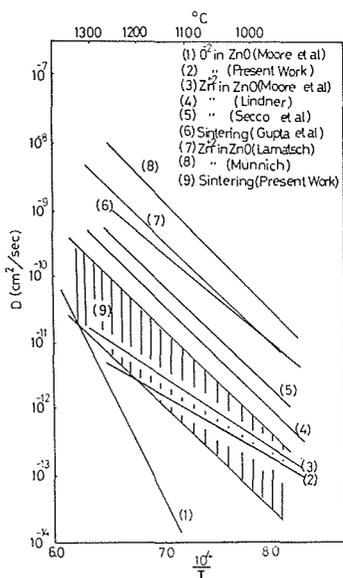


図4 ZnO中のO²⁻とZn²⁺イオンの拡散係数

の拡散係数を文献の拡散係数^{8~12)}とともに示した。図の斜線は(1)式から分かるように、 W が 1.7×10^{-5} から 10^{-6} cmの幅をもつことに対応する。

ZnO 中の Zn²⁺ イオンの拡散の活性化エネルギーは、43.5Kcal/mol という小さな値を例外として、ほぼ 70~76Kcal/mol の範囲にあり、本実験

でえられた値は 72.2Kcal/mol でこの値と極めて良く一致する。しかしながら、実測された O²⁻ の拡散の活性化エネルギー 42.5Kcal/mol とは一致しない。

拡散係数の値を比較してみると、粒成長のデータよりえられるものは ZnO 中の Zn²⁺ イオンのそれより小さく、Moore のデータよりはるかに大きい。しかし、我々の実測の O²⁻ イオンのそれに近い値である。活性化エネルギーが Zn²⁺ イオンのそれに一致し、拡散係数の値が実測される O²⁻ イオンのそれと同程度であるという矛盾はなぜだろう。これに対する明確な解答はない。考えなければならない問題として、粒成長過程の拡散現象とガス交換反応による測定との間には異質な要素の存在があげられる。すなわち後者の測定には、あらかじめ十分粒成長を起こさせて緻密化した試料を粉碎したものについて行っている。ZnO が非常に構造鋭感であることを考えると、試料調製の履歴の差異が原因になっているのかもしれない。したがって、本実験のデータだけから粒成長を支配する拡散種が陰陽どちらであるかの推定はできない。これらの解答は今後の系統的な研究にまきたい。

4.1.3 加圧焼結とそのキャラクターゼーション

前述の試料を図5に示すような多結晶アルミナの金型に入れ、上下から圧縮して加圧焼結した。BN 粉末は型離れをよくするために用いた。加圧

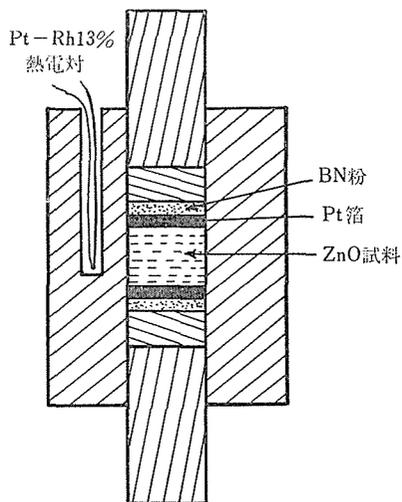


図5 ホットプレスの金型

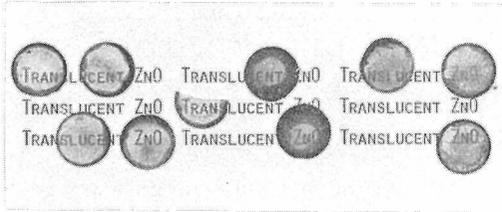


図6 ZnOの透光性焼結体

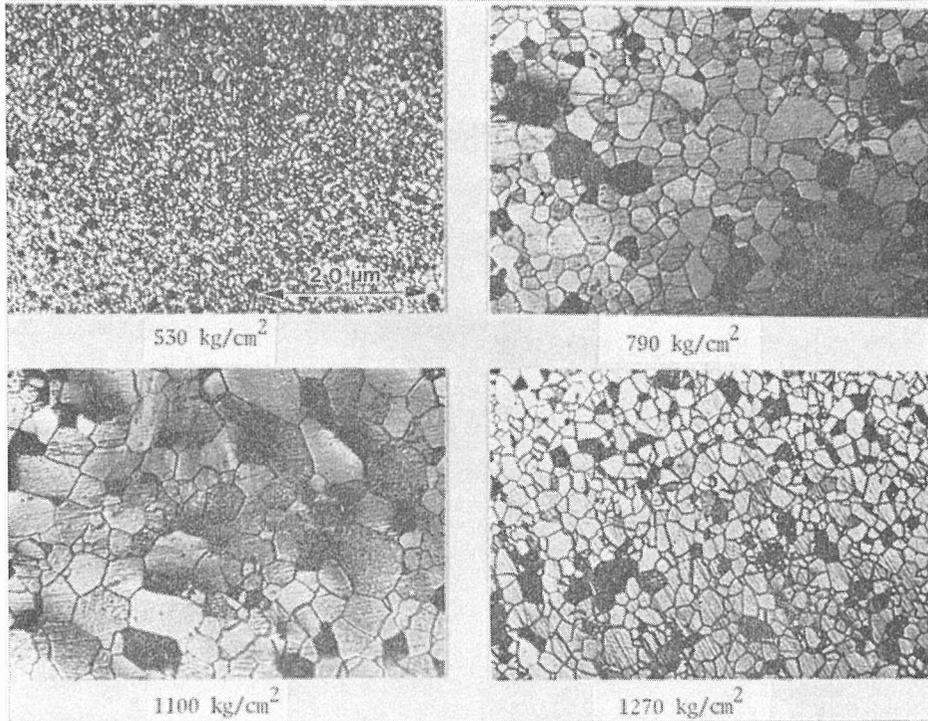


図7 ZnO加圧焼結体の光学顕微鏡写真, 800°C, 2.5時間焼結

力は0から1400kg/cm²とし、温度は800°Cで所定時間焼結した。焼結後の試料を機械的に300μm程度まで薄くし、その後、リン酸による化学研磨で厚さ約50μmとした。最後にイオン衝撃法で透過電子顕微鏡観察用の薄膜にした。

図6にはえられた焼結体の例を、また図7にはその組織の光学顕微鏡写真を示した。図から分かるように、圧力とともに著しく粒成長が促進され、ある圧力をピークにそれより高圧力側で粒成長がおさえられることが分かる。粒成長は均一に起こるのではなく、試料の中央部や真ん中をのぞいたドーナツ状に成長し、大きな粒子が小さな粒子を食っていくように進行する。

図8には、800°C2.5時間加圧焼結した場合の粒径と圧力のデータを示した。図から粒成長の圧力依存性が明らかであるが、このような種々の圧力で加圧焼結した試料の内部欠陥構造にはどのようなものが観察されるだろうか。

図9には、530, 790, 1100, 1200及び1400kg/cm²で加圧焼結した試料の透過電子顕微鏡写真を示した。写真から分かるように、特徴的な内部欠

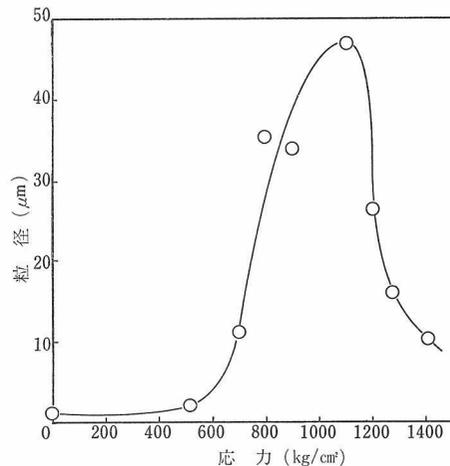


図8 粒成長の圧力依存性, 800°C2.5時間加圧焼結

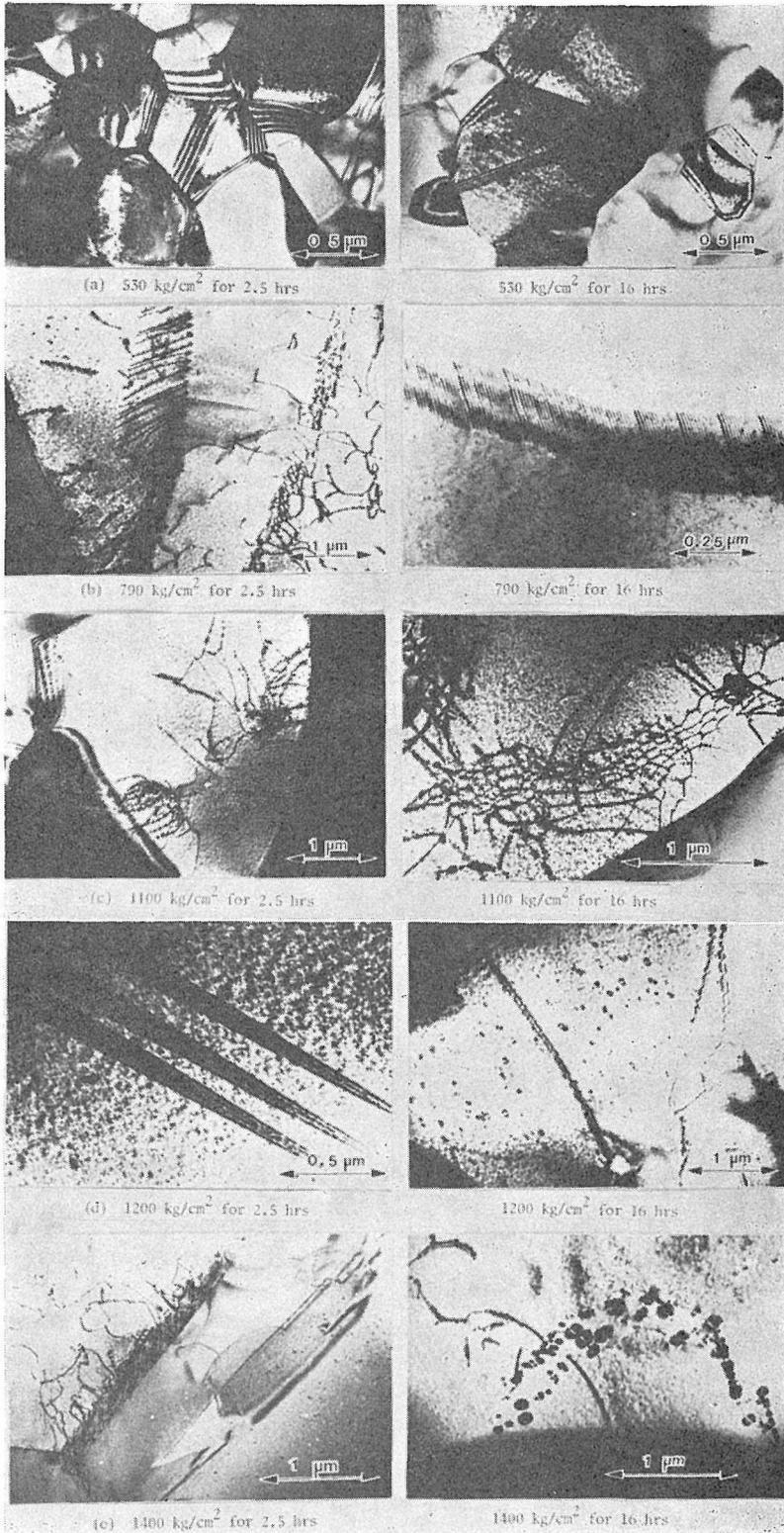


図9 ZnO加压焼結体の透過電子顕微鏡写真

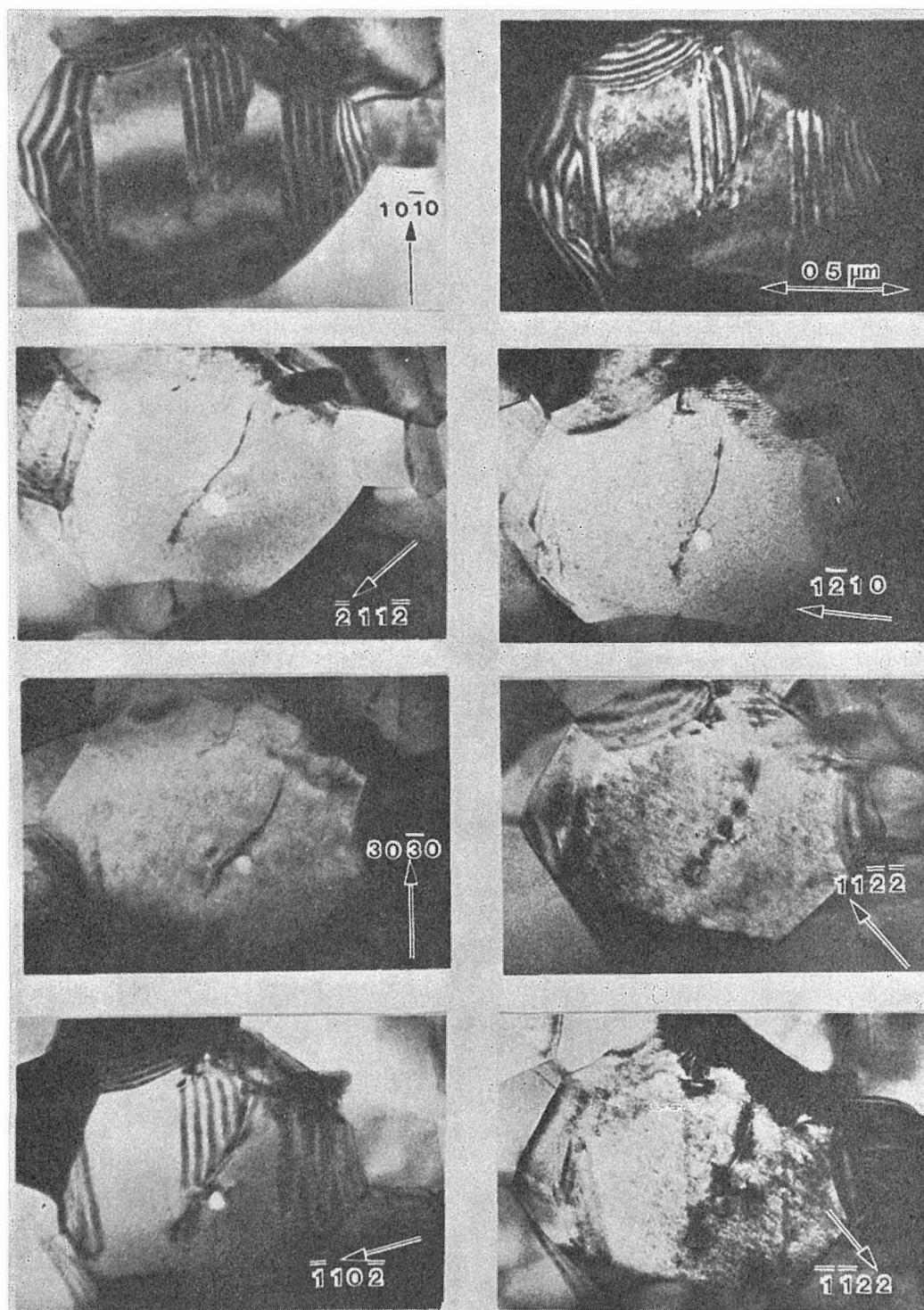


図10 種々の回折条件で撮影した積層欠陥

陥構造は、積層欠陥、転位及び不純物の析出である。530kg/cm²で加圧焼結した試料には図9 aに示したように積層欠陥がある。しかし、転位はほとんど観察されない。試料の平均粒径が数μmで比較的小さく、このため加圧焼結中で発生した転位はほとんど粒界で消滅し、積層欠陥だけが残ったと考えられる。焼結時間を長くしても、内部欠陥構造の様子はほとんど変わらない。積層欠陥のキャラクタリゼーションについては後に述べる。圧力が790kg/cm²になると、やはり粒内には多数の積層欠陥が観察されるが、このような圧力状況になると、転位が観察されるようになる。その特徴的なものは、図9 bに示すように小傾角粒界を形成した転位である。圧力が1100kg/cm²では、積層欠陥と転位が観察される。そして焼結時間を長くすると、図8 cの右側写真のように、転位がポリゴン化して網目状になる。これはこのような圧力下で転位の上昇運動（拡散）が起きていることを示すものである。図9 d, 図9 eに示すように、圧力が1200kg/cm²以上になると、積層欠陥や転位の存在状況は低圧力の場合と同様である

が、注目すべき現象として、転位や積層欠陥及び粒界などに沿っておこる不純物の析出現象があげられる。特に、焼結時間が長いと顕著である。これは、高圧力下の粒成長阻害(図8)と不純物の析出の関係をはっきりと示すものである。

転位は一般に粒子の中央部よりも粒界近傍に多く存在する。これは粒界近傍が高い応力状態にあることを示すものであろう。すべり面を異にした転位の合体は点欠陥や格子間原子の濃度を高める。その結果、圧力が高くなると拡散が促進されて粒成長速度が増す。あまり圧力が高くなると、前述のように、不純物が析出して粒成長がおさえられる。

図10は800℃, 530kg/cm²で50時間加圧焼結した試料の積層欠陥を種々の回折条件で撮影したものである。積層欠陥は粒子の中央で終わっている。図から分かるように、積層欠陥は10 $\bar{1}0$ と $\bar{1}10\bar{2}$ 反射の場合だけ見えて、その他の回折条件では見えない。電子線に関する動力学的理論によれば、回折面の逆格子ベクトル \underline{g} と積層欠陥の位相ベクトル \underline{R} の内積が整数になるとき、積層欠陥のコン

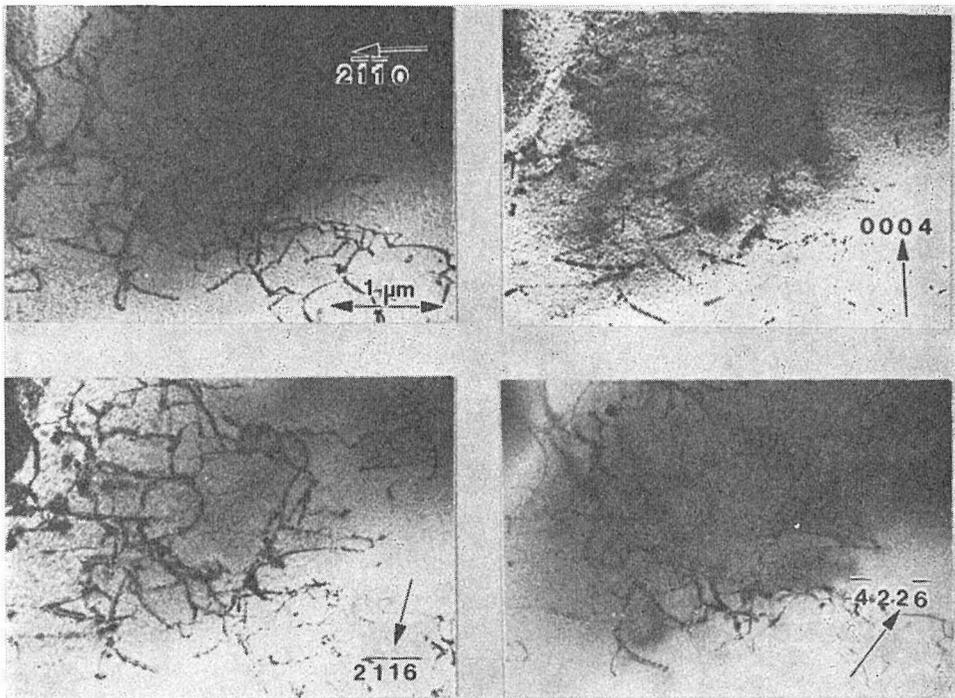


図11 種々の回折条件で撮影したZnO中の転位

表1 位相ベクトルと逆格子ベクトルの関係

g	R	$(1/2)C+(1/2)a$			
	$(1/2)C+P$	$\frac{1}{6}\langle 2\bar{0}\bar{2}3 \rangle$	$\frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle$	$\frac{1}{6}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$	$\frac{1}{6}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$
$10\bar{1}0$	$\frac{1}{3}\pi$	π	0	π	π
$\bar{2}11\bar{2}$	0	0	π	π	π
$1\bar{2}10$	0	π	0	π	π
$30\bar{3}0$	0	π	0	π	π
$11\bar{2}\bar{2}$	0	π	π	0	0
$\bar{1}10\bar{2}$	$\frac{2}{3}\pi$	π	π	0	0
$\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$	0	π	π	0	0

$$a = \frac{1}{3}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle, P = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle, C = [0001]$$

トラストは得られない。そこで図10の結果を報告されている可能な位相ベクトル R について調べてみると表1のようになる。表1の結果は図10のデータの位相ベクトル R が $(1/2)C+P$ であることを示している。

図11は、800°C 16時間、790kg/cm² で加圧焼結した試料の種々の回折条件での写真である。図から分かるように、 $2\bar{1}\bar{1}0$ 、 $2\bar{1}\bar{1}\bar{6}$ 、 $4\bar{2}2\bar{6}$ 反射では転位のコントラストがあり、0004反射では見えない。 $g \cdot b = 0$ のとき、転位のコントラストが失なわれることから推定して、これらの転位はc軸に垂直なバーガスベクトルを持つことが分かる。また、0004反射の写真には、転位線に沿って析出した不純物がみえる。このように不純物は転位に析出する場合がきわめて多い。

以上、ZnOの加圧焼結とそのキャラクタリゼーションの概要を述べた。最後に透光ZnO焼結体の調製条件を簡単に述べる。それは、(1)温度1000°C以下、(2)圧力300kg/cm²以上できるだけ大きくすること、(3)不純物としてはアルカリ元素が有効であること、の3点に要約される。ここで得られた成果は現在、“透光性ZnO焼結体の製造法”として特許出願中である¹³⁾。

参 考 文 献

- 1) K. I. Hagemark et al, J. Electrochem. Soc., 122, 992 (1975)
- 2) K. Hauffe und A. L. Vierk, Z. Phys. Chem., 196, 160 (1950).
- 3) K. Kodera et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1039

(1968)

- 4) Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, H. Ooshima, T. Tsutsumi, and I. Shindo Kristall und Technik, 13, 1225 (1978)
- 5) F. A. Kröger, J. Am. Ceram. Soc., 58, 355 (1975)
- 6) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, Yogyo-Kyokai-Shi, 86, 42 (1978)
- 7) W. J. Moore and E. L. Williams, Discussions Faraday Soc., 28, 86 (1959)
- 8) F. Münnich, Naturewissenschaften, 42, 340 (1955)
- 9) Lamatsch, Discussions Faraday Soc., 28, 123 (1959)
- 10) E. A. Secco and W. J. Moore, J. Chem. Phys., 26, 942 (1957)
- 11) E. A. Secco, "Reactivity of Solids," Ed. by J. H. de Boer et al. Elsevier Publishing Co., Princeton, N. J., 1961.
- 12) R. Lindner, Acta Chem. Scand., 6, 457 (1952).
- 13) Y. Moriyoshi, T. Ikegami, O. Maruyama, H. Yamamura, A. Watanabe, and S. Shirasaki, Z. Phys. Chemie, in press.

4.2 NiO

金属酸化物P型半導体と呼ばれる一連の物質がある。NiOを始めとして、CoO、Cr₂O₃、Bi₂O₃、Y₂O₃、Cu₂O、FeO、Co₃O₄、Mn₂O₃、Ag₂O、CdO、PbO、UO₂、MoO₂などが知られている。電子セラミックス材料におけるこれらの役割は大変重要なものである。

1930年代、LangeのCu₂Oについての研究は光電池に先鞭をつけるものであったし¹⁾、現在の太陽電池、原子電池もこの流れに沿うたものとみることができる。同じく1930年代に登場したものに汎用サーミスター(Mn-Co-Ni-Cu系酸化物)があり、この流れは現在、より高温(1,000°C前後)で使用可能な、いわゆる高温サーミスターとして、MgAl₂O₃(n型)-MgCr₂O₃(p型)-MgFe₂O₄(n型)系固溶体及びこれのMgOによる変成体(p型)の開発²⁾となって、自動車の排気ガス対策としての触媒コンバーター、熱反応器の温度異常警報器に組み込まれている。自動車とえば、エンジンの空燃比の制御用センサーとして特に有望視

されているものに、NiO, CoO³⁾系のガス検知素子があり、酸素センサーとしては、SnO₂やZnOなどのn型半導体よりも有利と考えられている。

上記例は、酸化物p型半導体が電子セラミックスの機能の主役を演じている例であるが、一見、脇役風で実は対等の主役となっている例も多い。最近華々しく登場した、いわゆるゼットラップ・バリスター(ZnO-La₂O₃-Pr₆O₁₁-Cr₃O₄系)⁴⁾やBi₂O₃添加ZnOバリスター⁵⁾などがこれである。これらはいずれもp型半導体が粒界近傍に析出し、n型半導体ZnOとの界面に形成されるp-n接合、つまりSchottkyバリアーの示す逆方向バイアス特性に起因する非直線電流電圧特性を利用したものである。

電子セラミックス材料が単結晶やガラス材料にみられない特長は、粒界を積極的に機能させることができる点にある。上記バリスターもその代表的なものであるが、ほかにもPTCサーミスター(正温度特性抵抗体)⁶⁾とか粒界層コンデンサー⁷⁾などを挙げることができる。

PTCサーミスターはBaTiO₃に希土類を添加、焼成して本来n型に半導体化したものを、空气中で徐冷することによって生成した薄い粒界絶縁層の導電特性がキュリー点で著しく変化する性質を利用したものであるが、これに極めて微量のp型半導体(Mn₂O₃, Bi₂O₃, Cu₂Oなど)を添加するとその特性が著しく改善されるのである。PTCサーミスターの薄い絶縁層を十分厚い層にまで育成させれば粒界層コンデンサーが得られる。これは希土類添加型SrTiO₃, BaTiO₃半導体の表面にp型酸化物半導体粒子を塗布したのち、熱処理して粒界に熱拡散させることによって達成される。このものの比誘電率は10,000にも達し、周波数特性が良く、広帯域用バスコンとして広く実用化されている。

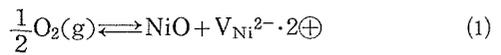
このようなp型半導体の機能を理解する手始めは、真性体(不純物無添加)、変成体(不純物添加)のバルクの欠陥平衡を正確に知ることであろう。もちろんこれだけで十分と言うことではなく、いわゆるセラミックスの微構造、更には粒界の高次構造についての理解も必要となろう。このような欠陥平衡の概念は、Schottky, Wagner⁸⁾らにより見いだされ、Verwey⁹⁾, Hauffe¹⁰⁾らによってその基礎が固められ、Kröger, Vink¹¹⁾に

より系統づけられたもので、以来、無機固体の諸性質を理解する重要な基盤を与えている。それならば、この概念の問題点はどのようなものなのであろうか。今回は代表的p型酸化物半導体であるNiOセラミックスを例にとって新しい視点から解説することとする。

4.2.1 NiOの欠陥平衡についてのWagnerらの考え方

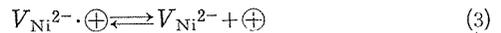
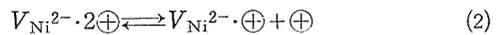
酸化ニッケルは一般にNi_{1-δ}Oと記述されるように大量の陽イオン空孔を含んでおり、δの最大値は10⁻³程度である。同型のFe_{1-δ}Oではδ_{max}=1.6×10⁻¹とかなり大きい。

Wagnerら⁸⁾によれば真性体の欠陥平衡は次のように記述される。



ここでV_{Ni²⁻}は正孔を離れた状態のNi空孔で、⊕は正孔である。この式ではNi空孔にホールトラップされていることを示している。上つき荷電はその格子点が本来持つべき荷電を基準にしているもので、V_{Ni²⁻}はNi²⁺より2価負の荷電、つまり中性状態を意味している。

昇温とともに欠陥平衡式は上式で記述できなくなり、次式に従ってホールの熱解離が進行する。



(1), (3)式から、

$$[\oplus] \propto \text{Po}_2^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

(1), (3), (4)式から、

$$[\oplus] \propto \text{Po}_2^{\frac{1}{6}} \quad (5)$$

を得る。伝導度σ(=neμ; n:担体濃度, μ:移動度)において、μが温度によって変化しないと仮定するとn=[⊕]とおけるゆえ、次式が得られるのである。

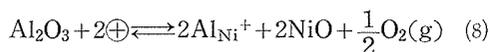
$$\sigma \propto \text{Po}_2^{\frac{1}{6}} (n=4 \text{ または } n=6) \quad (6)$$

実験的にlogσとlogPo₂とを点綴すれば、nを決定することが可能で、n=5.6~5.8程度の結果が得られる。結局、⊕が完全に解離した状態が測定温度範囲で実現されるのである。

次にNiOに高原子価陽イオン、例えばAl₂O₃を固溶させたらどのようなになるであろうか。Wagner¹²⁾はこれを次のように記述している。



ここで Al_{Ni}^{+} は Ni^{2+} に置換した Al^{3+} を示している。この式と(1), (3), (4)式を組み合わせると次式を得る。



この式は、 Al_2O_3 を NiO に固溶させることによってホール、つまり伝導度が減少することを示している。実際にはどのようになるであろうか。

図12は Al_2O_3 の代わりに Cr_2O_3 を固溶させた場合の Cr_2O_3 量と伝導度との関係を示している¹³⁾。明

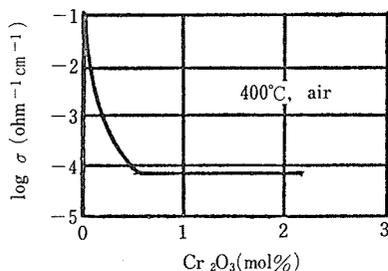


図12 NiO- Cr_2O_3 系酸化物の Cr_2O_3 含有量と導電率との関係

らかなように、 Cr_2O_3 の固溶と共に伝導度は減少して、(8)式の妥当性が定性的に裏付けられるのである。

n 型酸化物半導体 (ZnO , TiO_2 , Nb_2O_5 など) の場合も同様に取扱われていて、不純物で変成した場合の伝導度変化をうまく説明できるのである。

4.2.2 NiO 真性体、変成体の欠陥平衡についての新しい考え方

固体に大量の欠陥が導入される場合、その存在を特徴づけるために、計算比重と実測比重とを比較したり、理論X線回折強度と実測回折強度とを比較するなどの方法が採られる。しかし二種あるいはそれ以上の欠陥種が存在している場合、特にそれが微量の場合には、各々を分離決定することは並大抵の仕事ではない。微量の酸素空孔の消長を知る最も有効な方法は、当面、酸素の自己拡散係数を測定することであり、陽イオン空孔の消長を独立に決定する方法は陽イオンの拡散係数を測定するか、特にホールトラップされてない場合には、陽電子消滅による方法も有効かと思われる¹⁴⁾。しかし、酸素の自己拡散係数を測定しただけで、事は済まないのであって、それがどのような機構で起こるかを決定しておかないと、欠陥種

と欠陥量についての知見が不鮮明になる。

現在までに測定をされてきた金属酸化物の陽イオン、陰イオンの自己拡散係数は Kingery 教授の著書 "Introduction to Ceramics" に総括されているが、測定の下限は $10^{-15} \text{cm}^2/\text{sec}$ 程度であって、この限りにおいて知見は限定されてくる。著者らは多結晶体から体積拡散係数を算定する簡便法を提案しているが¹⁵⁾、この方法によれば、測定可能な下限は $10^{-20} \text{cm}^2/\text{sec}$ といった驚異的なものとなる¹⁶⁾。

(1) NiO 及び Al 添加 NiO セラミックスの体積拡散係数 (D_V) の決定¹⁷⁾

図13は NiO 真性体、Al 添加体の酸素の自己拡散係数の測定結果を総括したものである。大変わかりにくい図なので一つ一つ簡単に説明してみよう。その前に、拡散係数の測定法のあらましを記述しなければならない。

NiO 粉末を適当な温度で焼結したものを粉碎して 14~16, 48~80, 115~170, 200~250 メッシュ

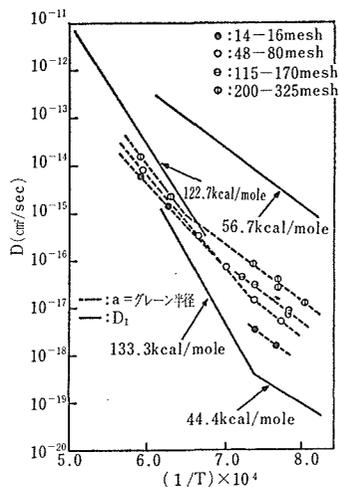


図13 NiO 及び Al 添加 NiO の酸素の自己拡散係数の温度変化

の四段階の粒子径をもった粒子を調製する。この粒子と O^{18} を含む酸素ガスを閉鎖系に導入して、所定温度で O^{18} をトレーサーとして固-気交換速度を質量分析装置を用いて測定するのである。交換量とパラメータ α (球体試料の半径)、 D , t (拡散時間)、 α (固体中酸素と気体酸素の量比) との関係は Carman-Hall の式で与えられる。このう

ち a 値が実は大変重要なパラメーターであって、多結晶体を取扱う限り、粒子の半径とグレーンの半径とを想定できるのである。

図13で、例えば点線で示されるデータに注目してみよう。これは a 値に、多結晶粒子に含まれるグレーンの半径を与えて計算したものである。明らかなように、大きな粒子を使用すると、得られる D 値は小さな値となっており、この限りにおいて D の内容は不鮮明なものとなっている。このような見掛けの D 値の対数と粒子の大きさの対数とは直線関係が成立するので、この直線上で、(粒子の大きさ) = (グレーンの大きさ) のところまで補外することによって、NiO セラミックスのグレーンに対する D_i が各温度で得られるのである。この結果が 56.7kcal/mole (不純物制御域) 及び 122.7kcal/mole (真性領域) の活性化エネルギーをもった実線で与えられるのである。この方法による多結晶での D_i の決定法の妥当性については文献を参照されたい¹⁵⁾。

同様にして 1at. % Al 添加 NiO 多結晶体中の体積拡散係数 (133.3kcal/mole 及び 44.4kcal/mole の実線) が決定される(図13)。

(2) 拡散の機構

拡散がどのような機構で進行するかを推定する一つの方法は Eyring の遷移状態理論から結論される次式に含まれるエントロピー項を検討することである¹⁸⁾。

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (9)$$

$$D_0 = (kT/h)a^2 \exp\{(4S_f + 4S^0)/R\} \quad (10)$$

ここで、 $4S^0$ 、 $4S_f$ は各々欠陥生成、欠陥移動の場合のエントロピー変化であり、 k はボルツマン定数、 h はプランクの定数、 a はジャンプの距離である。 $(kT/h)a^2$ は拡散係数と同じ単位をもち、1,000°C で大略 10^{-2} cm²/sec の値をもっている。

拡散がもし空孔機構によるものであれば、その空孔生成は一般に次式で書き表される。



気体酸素のエントロピー (1,300°K で約 60.4cal/mole·deg) と生成した空孔周辺での格子の弛緩によるエントロピー変化からの寄与によって、上記反応のエントロピー変化は正で大きな値をもっている。

一方、拡散が格子間機構で進行するとした場合、その格子間酸素の生成は一般に次式で与えら

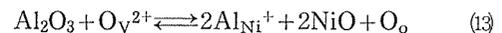
れる。



この場合は、エントロピー変化は負となり、 $\exp(4S/R)$ は大略 10^{-5} 程度となるから、 $D_0 \approx 10^{-7}$ cm²/sec となる。なお移動のエントロピー変化は点欠陥機構で拡散が進行する限り、無視できる程度に小さい。つまり D_0 が 10^{-2} cm²/sec より大きければ空孔機構、小さければ格子間機構によって拡散が進行するものと推定できるのである。実測値は、拡散の真性領域において NiO 真性体が $D_0 = 2.0 \times 10^2$ cm²/sec、Al 添加体が $D_0 = 1.26 \times 10^3$ cm²/sec で、いずれも空孔機構で進行することが推定されるのである。

(3) 新しい欠陥平衡式の提案——不純物制御域——

最初に、無添加、Al 添加 NiO の不純物制御域の拡散係数のレベルに注目してみよう。明らかなように両者の活性化エネルギーはほぼ等しいが、Al 添加によってレベルが約 4 桁半ほど減少する事実が認められるのである。酸素拡散が空孔機構で進行するとすれば、上記事実はこの桁数だけ酸素空孔量が減少することを意味している。したがって NiO 中へ Al₂O₃ が固溶した場合の欠陥平衡は、例えば次式によっても表現することができる。

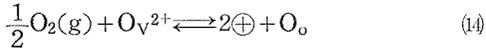


ここで O_o は酸素位置が O^{2-} によって占められることを示している。ちなみに Wagner らの欠陥平衡式では、酸素空孔量の増減を考慮していない。(7式参照)。両式はそれほど差異がないように見えるが、NiO の欠陥構造のキャラクターゼーションの視点からみた場合、本質的に異なったものとするべきである。但し、注意すべきことは、(7)式が成立するかどうかは現時点で結論することはできないのであって、少なくとも(13)式の欠陥式が成立することだけが明らかなのである。(7)式の成立の可否については今後の研究を待ちたいものである。

結局、NiO 中には陽イオン空孔ほどではないにしても、十分多量の酸素空孔を含んでいて、不純物添加によってその量が消長する過程があることは結論できそうである。このような過程はひとりこの系にとどまらず、多くの系についても成立することを付記して置こう。

(4) 新しい欠陥平衡式の提案——真性領域——

図2の無添加, Al添加NiOの酸素拡散には, 真性領域が現れることに注目しよう. このことは昇温とともに酸素空孔が生成するプロセスが存在することを意味している. この場合の欠陥平衡式は次のように記述できよう.



この表式も Wagner らの考え方とは基本的に異なっているとしなければならない.

真性領域と不純物制御領域とが交叉する温度は約1,700°Cで, このあたりになると \oplus が極端に減少して, もしかすると *n*型半導体になる可能性がある.

(5) 伝導度の Al₂O₃ 添加効果

Wagner らの提案した(8)式に着目してみよう. Al₂O₃の固溶によって, \oplus , つまり伝導度は減少する. 実験事実もこのことと矛盾していない. それでは今回提案した二つの式からは Al₂O₃を添加した場合の伝導度変化についてどのような結論が得られるのであろうか. 計算結果は(8)式と同一式になることが結論されるのである. このことは提案式によっても実験事実が説明できることを示している.

上記提案式では, 酸素空孔として, O_v²⁺つまり, 電子を解離した酸素空孔を考慮したが, O_v⁺やO_v^xから出発しても, 最終的に(8)式が得られるのである. いずれにしても, 今回多くの実験結果が, この問題について蓄積されることを望みたいものである.

参 考 文 献

- 1) 小林秋男, “半導体”岩波書店(1957)
- 2) 松尾嘉浩, National Tech. Report 22,741(1976)
- 3) E. M. Logothetis et al., Appl. Phys. Letters 26, 209(1975)
- 4) K. Mukae et al., Jap. J. Appl. Phys. 16, 1361 (1977)
- 5) K. Eda, J. Appl. Phys. 49, 2964(1978)
- 6) O. Saburi and K. Wakino, 電子材料 1, 92(1962)
- 7) R.R.Roup, J. Amer. Ceram. Soc. 41, 4991 (1958)
- 8) C. Wagner et al., Z. Phys. Chem. B22, 199 (1933)
- 9) E. J. W. Verwey et al., Philips Res. Rep. 51, 1731(1950)
- 10) K. Hauff and A. L. Vierk, Z. Phys. Chem. 196, 160 (1950)
- 11) F. A. Kröger, H. J. Vink and J. V. Boomgard, Z. Phys. Chem. 203, 1 (1954)
- 12) C. Wagner and W. Schottky, Z. Phys. Chem B 11, 163 (1931); C. Wagner, J. Chem. Phys. 18, 32 (1950)
- 13) K. Hauffe and J. Block, Z. Phys. Chem. 196, 438 (1950)
- 14) T. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev and T. Chiba, J. Phys. Soc. Japan 44, 914 (1973)
- 15) S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda, Chem. Phys. Letters 50, 456 (1977)
- 16) K. Kijima and S. Shirasaki, J. Chem. Phys. 65, 2668 (1976)
- 17) S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and H. Haneda, Presented at International Symposium on Factors in Densification and Sintering on Oxides and Non-oxides Ceramics, Hakone, 1978
- 18) M. O' Keeffe, “Sintering and Related Phenomena”, Edited by G. C. Kuczynski, Material Science Research Vol. 6 Plenum Press, New York, 1973

5. 実用材料への展開

5.1 境界層コンデンサー

境界層コンデンサーのホストとしての半導体酸化物として La 添加 BaTiO₃, ZnO, (LaNa)FeO₃, P型半導体としての (La_{1-x}Ca_x)MnO_{3+y} などが検討されたがその中で (LaNa)FeO₃ 系が良好な結果が得られた。ここでは他の場合についての結果を省略して, (LaNa)FeO₃ をホスト半導体として使用した場合について記述することとする。

(LaNa)FeO₃ は導電率が $\approx 5.8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の (1360°C 焼成) 半導体である。これに Bi₂O₃ を添加して, 所定温度で焼成した場合の導電率, $\tan \delta$ 誘電率 (1 KHz) の値を表 1 に示した。 $\tan \delta$ はやや大きいが誘電率は十分な値である。 $\tan \delta$ を更に小さくする試みを焼成雰囲気を変へて検討しているが, まもなくメドがつきそうである。

他に LNF+Bi₂O₃ 系に Mn, Co もしくは Co 単味, Co+SiO₂ 添加系を実行したが, 状況は表 1 の場合の値と前後し, この場合も $\tan \delta$ はやや大きく, 調製時の雰囲気を制御することによって良い結果を生みそうな段階である。

表 1 LNF系境界層コンデンサーの諸特性

種別	誘電率 (1KHz)	tan δ	試料調製法
1	46,000	0.564	LNF+Bi ₂ O ₃ 3wt%; 1360°C·1hr
2	22,000	0.336	図上に, Bi ₂ O ₃ を片面塗り, 1000°C·15分
3	75,000	1.152	LNF+Bi ₂ O ₃ 3wt%; 1200°C·1hr
4	12,400	0.411	LNF+Bi ₂ O ₃ 3wt%, 1350°C·1hr; Cu酸化物塗り, 1200°C·15分
5	12,300	0.495	LNF+Bi ₂ O ₃ 3wt%, 1200°C·1hr; Bi ₂ O ₃ 塗り, 1000°C·15hr

5.2 組成変動のないPZTの合成と特性

5.2.1 新しい湿式-乾式組合せ合成法の開発

前述したように正方晶と菱面体晶の相界面で電気機械結合係数は極大をもち, この組成のものは, PZT 圧電体として賞用されている。したがってもし, 相界面組成に組成変動があれば, 結合係数は多かれ少なかれ減少することになる。

逆に組成変動を無くすことができれば, 結合係数が増大して優れた圧電体を得ることができるは

ずである。それならば, どのようにしてこのような組成変動を無くすことができるだろうか。Zr⁴⁺と Ti⁴⁺の混合溶液の中では二つのイオンは均一に分布されて組成の変動はない。この状態をそのまま固相に移すことができれば組成変動のない固相を得られることになる。かくして共存溶液をアルカリによって共沈させ, この共沈体と PbO 粉末を乾式混合, 焼成して Pb(Zr_x·Ti_{1-x})O₃ を合成する方法が考えられたのである。この場合, PbO 粉末と共沈体を乾式で混合したとしても PbO と Zr, Ti とは結晶学的位置を異にしているのだからここからは組成変動は発生しないはずである。

このようにして得られた例えば Pb(Zr_{0.52}·Ti_{0.48})O₃ は予想どおり $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の点綴は勾配をもたないし, 二相共存することもない。この事実は, Isupov や Ari-Gur の考え方は明らかに間違っているということである。

5.2.2 組成変動のない PZT の特性

上記の一連の思考過程が正しいものであれば, 組成変動のない Pb(Zr_x·Ti_{1-x})O₃ は, 組成変動のないものに比較して, 誘電率や電気機械結合係数の平均組成依存性はシャープであるべきである。やや低温で焼成された真性セラミックスについての誘電率の平均組成依存性は明らかに, このことを示している(図 1)。いずれにしてもこの手法で得られた真性 PZT セラミックスは種々の不純物によって変成されて実用化の道を進むことと思われる。

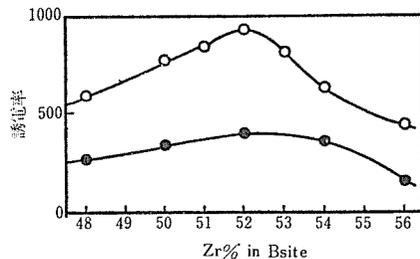


図 1 Pb(Zr_x·Ti_{1-x})O₃ 固溶体の誘電率の平均組成依存性;

白丸: W-series

黒丸: D-series

5.3 透光性ZnO焼結体

透光性 ZnO 焼結体の最も有望な応用は、光フィルターである。坂上と長谷川が報告しているように、純 ZnO は波長 400nm 以上の可視光と赤外線を透過する。微量不純物のドーピングは、この領域内にドーパント特有の吸収帯を生成する。したがって、ドーパントを選択することによって、ある波長の光だけを優先的に取り出す光フィルター素子として利用することが可能である。

水熱合成法、フラックス法などに比べて、Hot-pressing 法では大型の透光性 ZnO 焼結体が容易にえられるうえ、ドーパント量の制御がはるかに簡単である。

しかしながら、本研究は特研という限られた期間内に行われた研究の Seeds であり、今後、ドーパントの種類や量の問題や六方晶ウルツ鉱型という ZnO の特性をいかした配向性の問題などを解決して、更に新たな機能を付与すべく外くの研究課題が残されているように思われる。

5.4 ペロブスカイト型酸素センサー

LaFeO₃ の La の一部を Na で置換固溶した系 La_{1-x}Na_xFeO_{3-δ} について調べたところ種々の興味ある結果が得られた。すなわち比較的多量の酸素欠陥を含むこと、Fe が 3 価、4 価の混合原子価状態で存在すること、更に磁化の強さが酸素分圧によって変わることなどが挙げられる。酸素分圧による磁化の変化が酸素センサーとして有用であることは既に述べた。また異状原子価状態、酸素欠陥の存在は固体触媒としての有用性が十分期待されよう。2章図13から明らかなように Na 固

溶試料は電気伝導度が高く、温度による変化も大きいことから感温素子としての利用も考えられよう。いずれにしてもこの系の研究でも明らかなように酸素欠陥及び混合原子価等を制御することが今後ますます重要になり、それによって新しい電子材料が開発されると考えられる。

5.5 その他の重要素材

特別研究後期に多岐にわたって展開した仕事は、二つの重要な発見となった。一つは温度の変化、酸素雰囲気の変化に応じて p-n 転移が起るような素材の発見であり、このような素材は現在のところ発見されていないのである。恐らく酸素ガスを始め各族ガスセンサーとして重要な素材となることが期待される。従来センサーの作動は電流変化もしくは電圧変化を取り出す形のもであったが、この作動方式は誤動作が多い欠点もっている。p-n 転移を利用する方式のものはこの点すぐれておる。この転移温度はペロブスカイトにある種のドーパントを添加することによって 200~1000℃ の間で自在に制御することができるし、一定温度に設定した場合に任意の Po₂ に転移点が来るように操作することができる。このような特性はセンサーとして極めて便利なものである。

もう一つの発見は安定化 ZrO₂ をりょう駕するペロブスカイト素子の発見である。安定化 ZrO₂ は酸素イオン導電体として最高の性能をもつ素材であって、ガスセンサー、Po₂ 検出器、燃料電池などとして賞用されたり、あるいは期待をもたれている。今回発見された素材が、このような応用に対してどのように対応できるかは今後の問題として置こう。

6. 研究成果

6.1 発表論文

- 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一
“ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の正方晶, 三方晶境界での組成変動”日本化学会誌[5]717(1976)
- 山村博, 大島弘蔵, 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, 1(1976)
- H. Yamamura, S. Shirasaki, H. Oshima, and K. Kakegawa
“Magnetic Properties of Lanthanum Orthoferrites Containing Lattice Defects” J. Solid State Chem. 18, 329(1976)
- S. Shirasaki, M. Tsukioka, H. Yamamura, H. Oshima, and K. Kakegawa
“Origin of Semiconducting Behavior in Rare-Earth-Doped Barium Titanate” Solid State Commun. 19, 721(1976)
- H. Yamamura, S. Shirasaki, K. Takahashi, and K. Kakegawa.
“Mössbauer Effect in the Defect Perovskite System $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{3-\delta}$ ” J. Am. Ceram. Soc. 59, 11(1976)
- 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一
“ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+(y/2)}$ の合成と誘電特性”日本化学会誌[3]297(1977)
- K. Kakegawa, J. Mōri, K. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki
“A. Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ ” Solid State Commun. 24, 769 (1977)
- K. 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 ” Proc. of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications. p.281(1977)
- S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda
“Relationships between Oxygen Diffusion Characteristics of Polycrystalline and Single Crystal $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ ” Chem. Phys. Letters 50, 459(1977)
- N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, Troio Troev and T. Chiba
“Life time Spectra of Positrons in $(\text{Ba}_{1-1.5x}\text{Gd}_x\cdot\text{□}_{0.5x})\text{TiO}_3$ ” J. Phys.-Soc. Jap. 44, 914(1978)
- Y. Moriyoshi, W. Komatsu, M. Isobe, and T. Hasegawa
“The Fabrication of Translucent ZnO by Sintering” J. Mat, Sci 12, 2347(1978)
- Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, Hungsan Li, M. Isobe and. M. Tsutsumi
“Segregation of Li_2O at Grain Boundaries of ZnO” J. Am. Ceram. Soc. 61,183(1978)
- Y. Moriyoshi and W. Komatsu
“A Method for Obtaining Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data” 窯協誌86, 42(1978)
- Y. Moriyoshi S. Shirasaki, H. Oshima, and I. Shindo

- “A. Simple Determination of Crystallographic Orientation of Grains in Polycrystalline ZnO” Cryst. Technik 13, 1225(1978)
- S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and H. Haneda.
“Defect Structure and Oxygen Diffusion of Undoped and Al-doped Polycrystalline NiO” Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics. 174(1978)
- Y. Moriyoshi T. Ikegami, O. Maruyama
“Grain Growth in ZnO” ibcd. 228(1978)
- 白崎信一
“構造敏感的性質”化学と工業 31, 694(1978)
- M. Tsukioka, and J. Tanaka
“Electrical Conduction Mech. of H₂-reduced Barium Titanate” Solid State Commun. 32, 223(1979)
- 白崎信一
“代表的電子セラミックスについての新しい考え方—希土類添加型 BaTiO₃ 半導体” Future Oriented Processing 4,[1]21(1979)
- 白崎信一, 掛川一幸, 眞鍋和夫
“代表的電子セラミックスについての新しい考え方—PZT圧電体” Future Oriented Processing 4[3]4(1979)
- 白崎信一
“代表的電子セラミックスについての新しい考え方—PbTiO₃, BaTiO₃ 強誘電体” Future Oriented Processing 4, [5] 19 (1979)
- 白崎信一
“代表的電子セラミックスについての新しい考え方—NiO P型半導体” Future Oriented Processing 4,[8]37(1979)
- 白崎信一
“無機材料開発の諸問題”化学工場23,1(1979)
- 白崎信一
“ペロブスカイト機能材料の設計要因”材料科学 16,238(1980)
- J. Tanaka and M. Tsukioka
Electrical Conduction Mech. of Semiconducting (La·Ca)MnO₄ J. Phys. Chem. Solids 投稿中
- Y. Moriyoshi, O. Maruyama, S. T. Ikegami, H. Yamamura, A. Watanabe Shirasaki
“Structural Defects in Hot-pressed ZnO” 印刷中
- H. Yamamura, H. Haneda, and S. Shirasaki
“Magnetic and Electrical Properties in the Defect Perovskite System La_{1-x}Na_x·FeO_{3-δ}” J. Solid State Chem. 印刷中
- S. Shirasaki, K.Kakegawa H. Yamamura. and H. Haneda
“Defect Structure and Oxygen Diffusion in Undoped and Rare-Earth-Doped Polycrystalline BaTiO₃” J. Chem. Phys. (Oct. issue 1980)
- S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, H. Yamamura, and H. Haneda
“Defect Structure and Oxygen Diffusion in Undoped and Al-doped Polycrystalline NiO” J. Am. Ceram. Soc., 印刷中

6.2 特許出願(国有特許)

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
54. 4. 16	54- 46527	酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法	守吉佑介, 白崎信一
54. 5. 25	54- 65221	酸素センサー	山村 博, 白崎信一
54. 11. 9	54-145797	酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法	守吉佑介, 丸山 修, 白崎信一

無機材質研究所研究報告書第26号

電子セラミックス材料に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 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
