

# ニオブタンタル酸カリウムに 関する研究

1983

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第36号

# 目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究会	2
1. 4 研究構成員	2
1. 5 執筆分担	3
2. ニオブタンタル酸カリウム (KTN) の合成と物性	4
2. 1 トップシーディングによる KTN 単結晶育成	4
2. 2 炉温降下法及びブリッジマン法による KTN 単結晶育成	8
2. 3 $\text{KTaO}_3$ 及び KTN の半導体化	10
2. 4 $\text{KTaO}_3$ 及び KTN 半導体の物性	11
2. 5 KTN の加圧実験	14
2. 6 KTN 単結晶の応用の今後の見通しと、ペロブスカイト酸化物の物性の問題点	16
3. ガラス——結晶複合材及び関連化合物	18
3. 1 ガラス——結晶複合材料	18
3. 1. 1 チタン酸鉛非結晶体の結晶化	18
3. 1. 2 格子欠陥の精密測定法の研究	23
3. 1. 3 PZT の正方晶——三方晶間の電界誘起型緩漫相転移	26
3. 1. 4 (Ba, Pb) $\text{TiO}_3$ の組成変動	29
3. 1. 5 スクリーン印刷法によるゲルマン酸鉛厚膜の焦電性	31
3. 2 関連化合物	35
3. 2. 1 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ の相転移	35
3. 2. 2 Na-輝石の結晶化学	40
4. $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ の高圧力磁性	48
4. 1 ピストン・シリンダー型高圧装置の力学的解析	48
4. 2 低温高圧下での圧力媒体	59
4. 3 磁気転移点の圧力変化	61
5. イオン結晶の相転移	63
5. 1 高圧相転移の実験	65

5. 2	高压相転移の熱力学	72
5. 3	高压相転移の格子力学	83
6.	6-8アンビルによる圧力発生	90
6. 1	大型化に関する研究	90
6. 2	ストロークについて	93
6. 3	Blow out とアンビル破壊の問題	96
7.	結晶粒子の大きさと選択配向の簡単な評価法	100
8.	残された問題と将来の展望	109
9.	研究成果	110
9. 1	発表論文	110
9. 2	試料提供	111
9. 3	特許出願	111
9. 4	共同研究	112
9. 5	受賞	112

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本研究グループは系譜的にはペロブスカイト型化合物の研究に繋がるものである。グループ再編成に際して、欠陥構造のペロブスカイトの研究を望むものと、高圧相転移の研究を望むものとの二つの希望があり、ニオブ・タンタル酸カリウム ( $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , 略号 KTN) のグループとして発足した。そして上記二つの希望を次のようにしていることとなった。

まず欠陥構造のペロブスカイトを研究するために KTN を代表物質とすることは、以下の関係から生じたものである。そもそも欠陥構造をもつペロブスカイトは電気伝導性を持つが、特性的には縮退型と非縮退型とに分かれる。そして、経験則として、電気伝導性の縮退型であるペロブスカイトは誘電性からいえば常誘電体であり、電気伝導の非縮退のものは強誘電性をもつ、ということが知られている（誘電特性を論ずるときは、欠陥を含まないペロブスカイトで測る）。KTN は全域固溶であるが、その一方のエンドメンバー  $\text{KTaO}_3$  はこの経験則通りに、縮退伝導の常誘電相であり、他方のエンドメンバー  $\text{KNbO}_3$  は非縮退伝導の強誘電相である。そこで KTN は欠陥構造のペロブスカイトを研究する上で、象徴的にかかげられる物質であることが分るのである。

KTN が高圧相転移にかかわっているのは次のような事情による。上記 KTN の強誘電性は、ペロブスカイト型強誘電相の一般特性として、加圧により失われ、常誘電体となる。従って圧力をパラメーターとして、KTN の伝導と誘電性との関係が研究できるであろうし、KTN の転移をより広い高圧相転移の問題の一つとして見るができるであろう。

さて以上の立場でグループは発足したのであるが、まず KTN の加圧効果で、高圧相転移の問題と重ならない部分が次第に多くなった。つまり KTN の圧力実験では予想の傾向も見られるが、それよりも加圧の非静水圧性により欠陥構造の消

滅又は発生の問題が起こり、むしろ最初の状態での欠陥構造は何であったか、の問題に進んでいったからである。

このようにして、それぞれのもつ当初の問題点を中心にして研究を進めていくこととなったが、これらについては次の節で述べることとする。

## 1.2 研究概要

KTN 単結晶育成は従来、トップシーディング法によって行われていたが、良質単結晶が得にくかった。これはセルグロースするためであるが、ブリッジマン法を用いることにより、セルグロースのない単結晶が得られることが示された。この方法はインコングレントメルトからの単結晶育成で、セルグロースを起し易い場合一般に、適用できるものであろう。

KTN は半導体化がコントロールしにくい物質であって、偶然に半導体化することはあるが、結晶育成を水素雰囲気中で行っても、希望通りの半導体が得られない。それを達成するためには、雰囲気窒素と酸素の混合ガスにしなければいけないことが明らかになった。

半導体化された KTN の結晶には酸素欠陥があるのは確実であるが、それは伝導電子の存在とは無関係な幅広い光学吸収を示す。酸素欠陥と光の吸収とが関係しているのは、KTN に限らず他のものにもあることが見出されたが、光の幅広い吸収が電子のどのような状態に対応しているか、直ちに結びつかないところに、このような問題の難しさがある（以上 2 章）。

第 3 章前半は欠陥を含むペロブスカイト型化合物に関する問題を扱った。まずチタン酸鉛非晶体の結晶化の研究を通じて、欠陥構造の評価にデバイ・ワラー因子を用いることが述べられる。これは粉末 X 線の強度精密測定によって可能となったものであるが、それが欠陥量の定量化にも繋がるものであることが示される。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  の問題も扱われ、前者については、モルフोटロピック相境界附近の組成のものは、例え

最初一相でも二相へ永年変化すること、後者については、PZTと同じ方式で組成変動のないものが作られることが示された。ペロブスカイトではないがゲルマン酸鉛を用いて厚膜の焦電センサーも作られた。これはスクリーン印刷法によるもので、容易に厚膜が作り易いこと、及び熱処理により都合のよい粒配向性が生じる点に特徴があり、実用化の可能性が高い。第3章後半は関連化合物の研究に関するものである。

第4章では同じく欠陥を含むペロブスカイト型化合物 $(La_{0.8}Ca_{0.2})M_nO_{3+y}$ を磁気的性質から取扱う。特に高压での性質を調べようとするので、高压に関することが多く述べられた。

第5章は相転移の研究である。相転移という、ソフトフォノンという概念が定着しているが、これは体積変化を伴わない2次転移についてのものである。これに対して、転移で結晶構造と体積を大きく変える1次転移はほとんどこれまで扱われなかった。転移に際して原子が系統的な動きをすと思われなかったようである。しかし、温度、圧力等の外的条件によって、マクロ的に一意性が保たれるとするなら、ミクロ的な原子の動きにも一意性が現われるであろう、と考えることはむしろ自然である。原子が一意的な動きをする、ということは、ある特定の方向に原子変位に対する復元力がないということ、すなわちソフト・フォノンがなければならない。このように相転移に際して原子の運動に規則性を要請すると、結局ここまで来るのだが、この立場で研究を進めるとなると、次の順序で事柄が明らかにされねばならないであろう。(1): 転移前と転移後の結晶方位関係の存在、(2): 転移に際しての原子の変位径路の合理的な推測。これは(1)に抵触するものであってはならないし、変位径路に沿ってポテンシャルの山が非現実的に高くなってはならない、ということである。(3):(1),(2)を可能にするソフト・フォノンの存在。実験の容易さのために、ここではNaCl型→CsCl型の高压相転移が選ばれた。そして計算・実験の両面から、完全ではないが、上記の筋道が確められている。その結果、相転移の最も単純な形態は、高压、極低温でひき起こされたものというべきではないか、という認識に到達しつつある。

第6章は6-8アンビルを用いた圧力発生を扱い、第7章は粉末粒子の結晶粒子の大きさと選択

配向の簡単な評価法について述べる。第3章で粉末X線を用いた研究について述べたが、X線の回析強度をもとにしている以上、その精密測定には注意が必要なので、それを扱った。

最後の章では残された問題と将来の展望とを簡単に述べた。

### 1.3 研究会

高压相転移研究会が置かれ、次のように開催された。

回	年月日	議 題	出 席 者
1	55. 6. 2	ダイヤモンドアンビルの力学的問題点	吉川昌範(東京工業大学助教授) 川村春樹(金材研(筑波)主任研究官) 若槻雅男(筑波大学教授) 高野 薫(筑波大講師)
2	55. 7. 28	アルカリハライドの高压相転移	秋本俊一(東京大学教授) 八木健彦(東大物性研助手) 浜谷 望(東大物性研大学院) 藤原 浩(広島大学教授) 野村基之(広島大学講師)
3	55. 9. 26	超急冷法による非晶体厚膜の合成非晶体化と結晶化	鈴木健之(東京農工大学助教授)
4	56. 10. 21	固相転移の形態における対称性	J. W. Cahn(米国NBS)
5	57. 5. 25	ペロブスカイト型化合物の電気伝導性と光学特性	青木亮三(九州大学教授)
6	58. 3. 23	結晶構造と材料設計に関する最近の研究状況	R. E. Newnham (ペンシルバニア州立大学教授)

### 1.4 研究構成員

第5研究グループ 昭和53年4月発足

総合研究官

岡井 敏 (53年4月~58年3月)

主任研究官

雪野 健 ( " )

月岡正至 ( " )

高橋紘一郎 ( " )

## ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

藤田武敏	(	〃	)
田村脩蔵	(	〃	)
研究員			
吉本次一郎	(	〃	)
技術職員			
和田寿璋	(	〃	)
客員研究官			
掛川一幸	(	〃	)
弘津俊輔	(53年4月～55年3月)		
中村哲朗	(55年4月～57年3月)		
石垣 淳	(57年4月～58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章は月岡正至（2.5は岡井敏），第3章の3.1は高橋紘一郎・雪野健・和田寿璋，3.2は藤田武敏，第4章は田村脩蔵，第5章は岡井敏，第6章は吉本次一郎，第7章は雪野健，第8章は岡井敏であり，全体を岡井敏が取りまとめた。

## 2. ニオブ，タンタル酸カリウム (KTN) の合成と物性

KTNは代表的な Kerr 効果（二次の電気光学効果）の大きい物質として知られているが，特に  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  なる組成のものが最高の特性を持っている。しかし，単結晶の育成技術が困難なために実際に応用されるまでに至っていない。本研究ではインコングルメントメルトからの結晶育成の一環として，応用出来るような良質で大きな KTN 単結晶を目指し，以下に述べるような 3 つの方法によって育成した。ここではそれぞれの方法と，それらの方法によって育成された KTN 単結晶の比較とを出来るだけ詳細に述べ，結晶成長の理論的考察を扱う。更に，新しい方法によって育成された KTN 単結晶の応用に関する問題点について述べる。次に，外来型ペロブスカイト酸化物半導体の電気伝導性と光吸収との関係性を究明する研究の一環として， $\text{KTaO}_3$  及び KTN 半導体の研究を行ったので，報告する。

### 2.1 トップシーディング法による KTN 単結晶育成

トップシーディング法によって  $\text{KTaO}_3$ ， $\text{KTa}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ， $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  等<sup>1-3)</sup>の単結晶を育成した。ここでは使用した電気炉の構造や，結晶育成のプロセス，及びその結果について述べる。

#### (a) $\text{KTaO}_3$ 単結晶の育成

高周波加熱による電気炉によって  $\text{KTaO}_3$  単結晶の育成を行った。この結晶育成に使用した電気炉の構造や加熱の方式に関しては図 1 に示す。ルツボは外径 50mmφ，高さ 50mm，肉厚 1.5mm のイリジウムルツボか，同大の白金ルツボ，又は，外径 40mm，高さ 40mm，肉厚 1.5mm のイリジウムルツボか，同大の白金ルツボを使用した。ルツボの上部には結晶の成長方向に適当な温度勾配をつけて，結晶の急激な成長によって生ずる原料粉末の包含等を防ぐために円錐状のアフターヒーターを使用した。この結晶育成の結果いくつかの問題

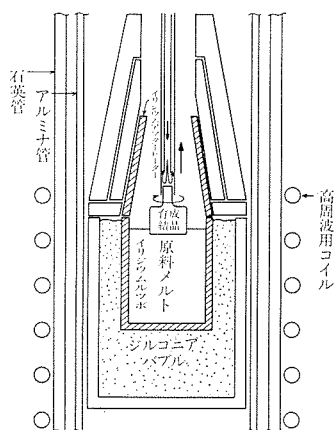
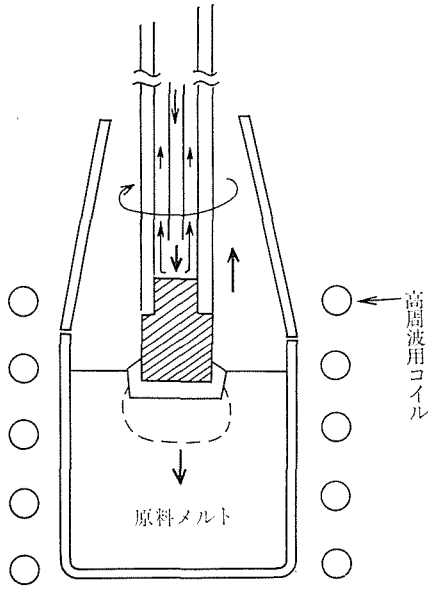


図1 高周波加熱による電気炉の概略図

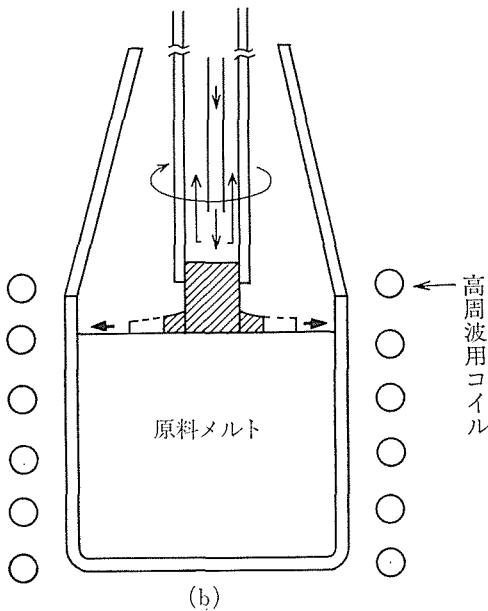
が提起された。次にここで提起された問題を実験結果と対比させて議論する。(1)ルツボの大きさの問題：単結晶は前述した大小 2 つのルツボで育成し，その特徴を比較した。

シード結晶を冷やすために図のように窒素ガスを吹きつけながら結晶育成を行ったが，この場合，吹きつけている窒素ガスがもれて，熔融メルトに当たらないように考慮した。もし，窒素ガスが熔融メルトの表面を吹きつけると，結晶は熔融メルトの表面にそって成長してしまっ，良質な結晶にはならない。実験の結果は小さなルツボの方がはるかに良かった。その理由を図 2 に示した実験結果から考えてみる。図 2 (a) の場合はルツボが  $45\text{cm}^3$  と小さく，充填する原料も 100~150 g と少量で，しかも上下方向の温度勾配を作り出しやすい。しかし，それに対して (b) の場合は原料も 500 g ~ 600 g と多く，それに上下方向の温度勾配を作り出しにくい。その欠点を補うために，種子結晶に多量の窒素ガスの吹きつけを試みたが，このような冷却を行っても，熔融体の液面にそって結晶が広がるだけで，出来た結晶は不良であった。このような現象が起る理由は種子結晶を含んだ育成単結晶の系とルツボも含んだ熔融体の系との熱



(a)

40ccの小さなルツボを使用した時は液内生長が行なわれ、良質な単結晶が得られる。

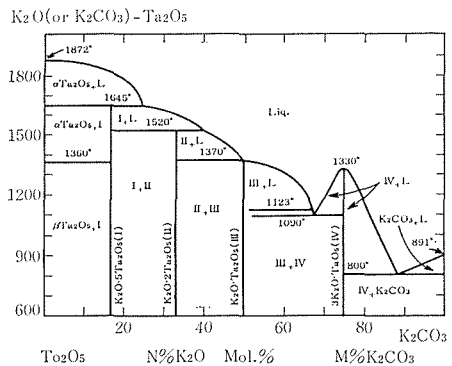


(b)

100ccの大きいルツボを使用した時は液面成長が行なわれ、良質な単結晶は得られない。

図2 高周波加熱の電気炉で結晶を育成した場合の、育成された結晶のルツボの大きさによる違い。

容量の問題であると思われる。つまり、大きなルツボを使用した場合は、熔融体の系の熱容量の方がはるかに大きいので、結晶が液内に入らずに、温度の低い液面に沿って成長するものと思われる。それに対して、小さいルツボを使用した場合には、結晶系と熔融体系の熱容量の大きさが近いので、結晶は液内でも育成されるものと思われる。この、液面成長よりも、液内成長の方が良い理由については不明であるが、大きさの著るしく異なるルツボでの単結晶育成の実験を通じて、液内成長させる一つの方法を見出したといえる。(2)原料比の問題；次に原料 ( $K_2CO_3$ 、 $Ta_2O_5$ ) の比の問題も重要で、特に、 $K_2CO_3 : Ta_2O_5 = 1 : 1$ に近い場合は相平衡図<sup>4)</sup> (図3) から明らかなように、結晶成長に際して、過飽和度が大きくなるために、結晶成長速度が早過ぎていわゆる「樹枝状結晶」を起し易い。しかし、 $K_2CO_3$  を多くして、 $K_2CO_3 : Ta_2O_5 = 6 : 4$ 位にすると、相図によると、混合された原料の融点は下り、過飽和度も下るので、そのような問題は解決されると思われる。実際にこの混合比の原料を使って育成された単結晶には「樹枝状結晶」は起らなかった。(3)最後の問題は結晶育成中の結晶近傍の組成変化である。相図 (図3) から分るように、 $KTaO_3$  の結晶育成に際して、結晶の育成が進むにつれて、ルツボ内の残留液は $K_2CO_3$  が多い組成になる。しかし、熔融状態での粘性が大きいためにこの $K_2CO_3$  の過剰の液は拡散によってあまり拡がらずに育成された結晶の近くにとどまっている。その結果、育成結晶のまわりの熔融体の融点は低くな



— System  $K_2CO_3$ - $Ta_2O_5$ . The region 0 to 75 mol. %  $K_2CO_3$  represents equilibrium between  $K_2O$  and  $Ta_2O_5$ ; between 75 and 100 mol. %  $K_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  is a binary component.

図3  $K_2CO_3$ - $Ta_2O_5$  系相図



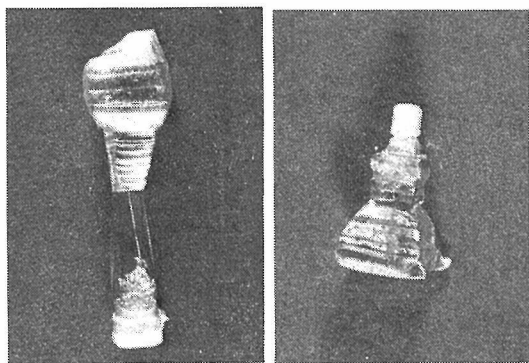


図4 トップシーディング法で育成された $\text{KTaO}_3$ 単結晶

り、育成結晶はある程度の長さまで引き上げるとやせ細ってくる。この現象を防止するにはADC装置 (Automatic Diameter Controller) を使用することも出来るが、一致溶融からの結晶育成の場合と異なって結晶の径のコントロールは非常に難しい。従って、このように結晶が細くなってきた場合にはもう一度シード付けのやり直しをやって、炉の電力を少々下げて、径が同じに成長する条件をさがしてから、引き上げを再開する方がよい。出来た結晶は図4に示す。

(b) KTN単結晶の育成

$\text{KTaO}_3$ 単結晶と同様、トップシーディング法によって、種々の組成のKTN単結晶の育成を行った。電気炉の加熱の方式や、使用ルツボ、またホットゾーン等は $\text{KTaO}_3$ の場合と全く同じである。この場合も液面成長よりも液内成長を行なわせた方が良質な結晶が出来ることは $\text{KTaO}_3$ 単結晶の育成の場合と全く同じであった。また、液内成長を行なわせるためには小さいルツボを使用した

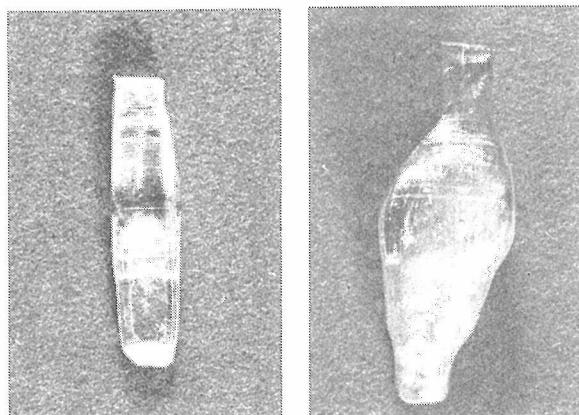


図5 トップシーディング法で育成された $\text{KTa}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 単結晶

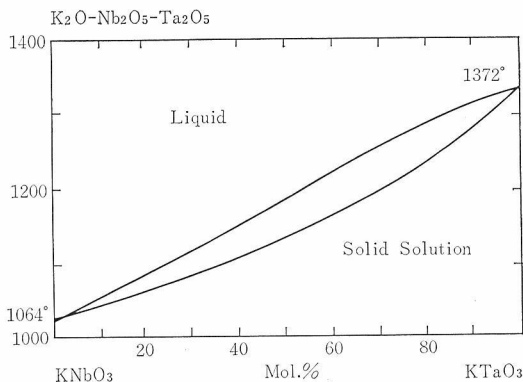
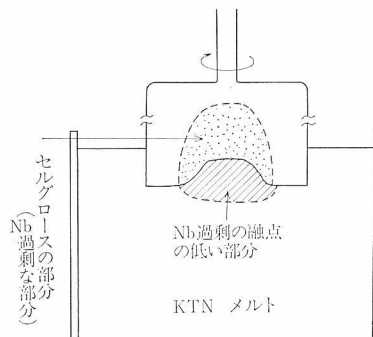


図6  $\text{KTaO}_3$ - $\text{KNbO}_3$ 系相図

方が有利であることも同じであった。ここでは $\text{KTa}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ なる組成の結晶を45ccと100ccのルツボを使って育成した例を図5に示す。この例からも小さいルツボの方が良質な結晶が得られることが分る。この結晶育成によって提起された問題は；(1)KTNの単結晶の中でNbの量が70%を起えると as-grown crystal は半透明になる。(2) KTN結晶のうちTaの量の多い組成程単結晶は出来やすく、Nbの量が多くなるにつれてセルグロースが生じやすくなり、結晶育成は難かしくなってくる。(1)の問題はさておき、(2)の問題について考えてみる。KTNの結晶は図6に示す相図に従って育成される。つまり、Aの組成の融液からBの組成の結晶が育成される。セルグロースの成因について次のような考え方がある。つまりKTNの単結晶が育成される時に、Nbイオンがはき出さ



相図によるとKTN単結晶が育成される時に、軽い(又は、拡散係数の小さい)Nbがはき出されるので、結晶の近くにNbの多い相が出来る。育成された結晶は回転しているので、結晶の外側の部分に接続しているメルトはよく攪拌されるのでNb過剰にならないが、中心に近い部分は攪拌の効果は少ないので、Nb過剰のメルトになる。その部分は融点が高いので、外側の部分よりも成長がおくれる。

図7 KTN単結晶のセルグロース

れるので、単結の近くの融液はNb 過剰になる。しかし、Nbイオンが軽いために、または、Nbイオンの拡散係数が非常に小さいために、このNbイオンは拡散されずに、結晶の近くにたまり(比重分離の原理)、不均一なNbイオン過剰な相が出来る。このために図7のように、結晶がある程度の大きさを持つと、結晶の回転のためにその外側の部分に近い融液の部分はよく攪拌されるが、中心部分はあまり攪拌されないので、Nb 過剰の組成のまま残る。従って、外側と中心部の融液の融点の差のために、結晶の外側は早く成長し、中心部はおそく成長する。その結果図のような結晶の底面がくぼんだ形の結晶になると考えられる。この結晶の中心部と外側の部分とは組成が相当違うことは屈折率の差からも分る。このような組成の異なる部分が出来ることを「セルグロース」と呼んでおり、固溶体の単結晶育成の一つの大きな問題となっている。

(c)  $\text{KTaO}_3\text{-LiTaO}_3$  系固溶体単結晶育成

固溶体単結晶育成の一環として、 $\text{KTaO}_3\text{-LiTaO}_3$  系固溶体の単結晶の育成を行った。 $\text{LiTaO}_3$  はイルメナイト構造をもち、一方 $\text{KTaO}_3$  はペロブスカイト構造を持っているが、その固溶体は比較的容易に単結晶の育成が出来る。この固溶体の結晶は図8に示すような相平衡図に従って育成される。この場合は結晶育成に際して、 $\text{K}^+$ イオンがはき出され、結晶の近傍は $\text{K}^+$ イオン過剰になる。しかし、この場合はKTNの場合と異なって、 $\text{K}^+$ イオンの拡散係数が大きいからと解釈しても、 $\text{K}^+$ イオンの比重が大きいために下に沈むからと解釈しても、この固溶体の単結晶がセルグロースを伴

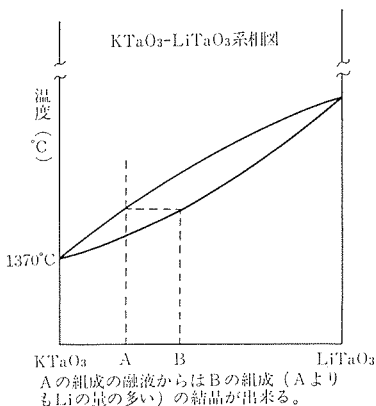
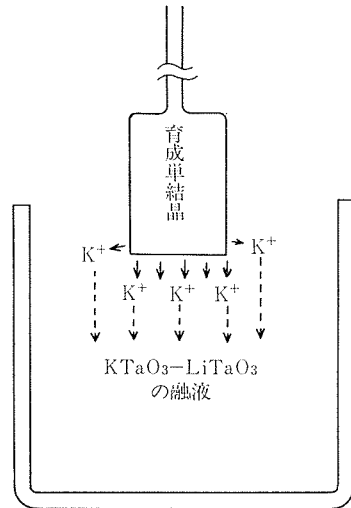
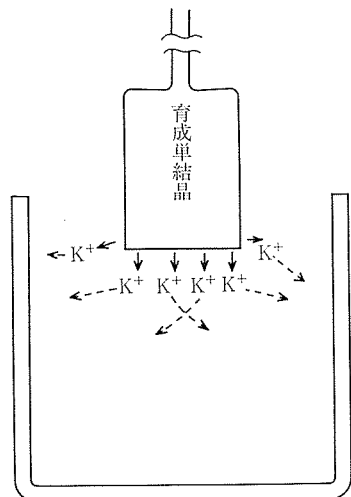


図8  $\text{KTaO}_3\text{-LiTaO}_3$  系相図



この結晶育成過程ではき出された $\text{K}^+$ は重いので、下方に沈み、育成された結晶の近傍に $\text{K}^+$ の多い(融点の低い)液相が出来ないのでセルグロースが生じないという考え方。

(a)

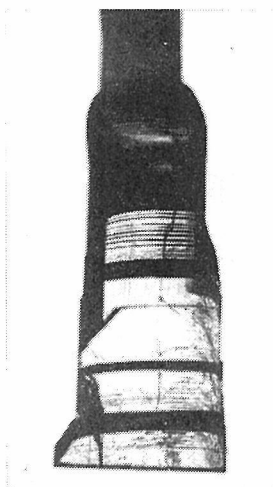


この結晶育成過程ではき出された $\text{K}^+$ は拡散係数が大きいので、融液内に容易に拡散して結晶の近傍に $\text{K}^+$ の多い(融点の低い)液相が出来ないのでセルグロースが生じないという考え方。

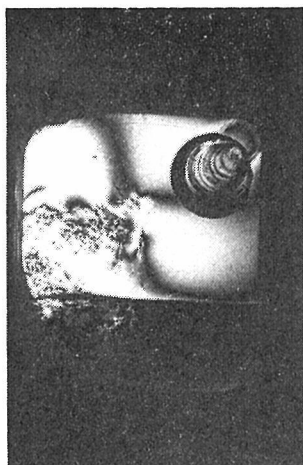
(b)

図9  $\text{KTaO}_3\text{-LiTaO}_3$  系固溶体単結晶の育成過程の解釈

わずに容易に育成出来ることが説明できる。図9ここでは  $\text{K}_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{TaO}_3$  の単結晶も育成した例を示す。図10この系の固溶体のうち実際に育成した組成は； $\text{K}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{TaO}_3$ 、 $\text{K}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{TaO}_3$ 、 $\text{K}_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{TaO}_3$ 、 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{TaO}_3$  で、Liが多くなるにつれて、育成単結晶の質は悪くなっている。しかし、 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{TaO}_3$  の組成でも、 $15 \times 15 \times 102\text{mm}^3$



20×20×60mm<sup>2</sup>



上の結晶の店面

図10 トップシーディング法で育成された $K_{0.96}Li_{0.04}TaO_3$ の単結晶

なる単結晶が得られた。

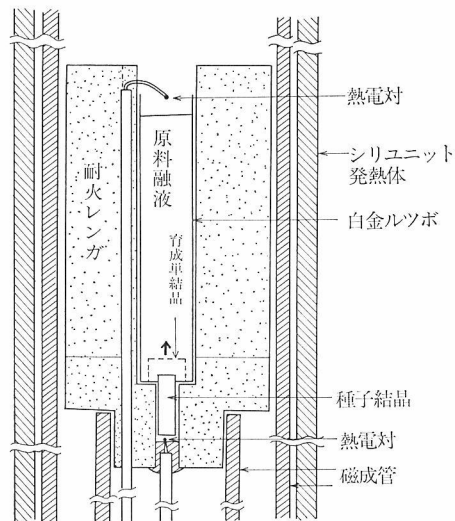
以上の研究結果から、固溶体のセルグロースの成因について、従来の考え方で一応の説明がつかうことが分った。この成因に関して更に新しい知見を得るために、別な方法（炉温降下及びブリッジマン法）でKTN単結晶の育成を試みた。

## 2.2 炉温降下法及びブリッジマン法による KTN 単結晶育成

(a) 炉温降下法によるKTN ( $KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$ ) 単結晶の育成

KTNのうち上記の組成のものが一番 Kerr 効果

が大きいので、ここではこの組成の結晶の育成に焦点をしばって記述することにする。まず、育成条件から記述することにする；(i)原料比は $K_2CO_3 : Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 53 : 15 : 32$  (mol 比)に配合し、よく混合攪拌した後に、 $900^\circ C$ で24時間焼き、 $14\phi \times 150$ (m/m)の大きさに成型して $15\phi \times 150$ (m/m)の白金ルツボに溶かし込んだ。(ii)育成結晶の方向をきめるために、融点の高い $KTaO_3$ のシード結晶をルツボの底に設置した。(iii)ルツボの下部を $1300^\circ C$ に上部を $1450^\circ C$ にして、 $2$ 時間保った後、 $2^\circ C/hr$ で下部の温度が $950^\circ C$ になるまで降温した。その後炉の運転を停止して、室温まで自然放冷した。出来た結晶はルツボの下部から種子結晶の $[100]$ 軸にそって成長しており、約 $14\phi \times 70$ (m/m)の大きさの単結晶が得られた。結晶育成に適用した電気炉系の概略を図11.12に示す。また、出来た単結晶の様子は図13に示す。図のBの部分は黒色の微結晶の集まりであり、化学分析の結果表1



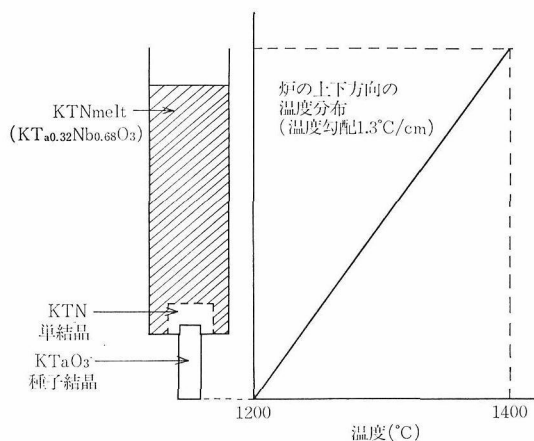
ルツボ系の熱容量は小さいので、ルツボを図のように耐火レンガでおおい、温度を安定させるようにした。

図11 炉温降下法で使用した電気炉系の略図

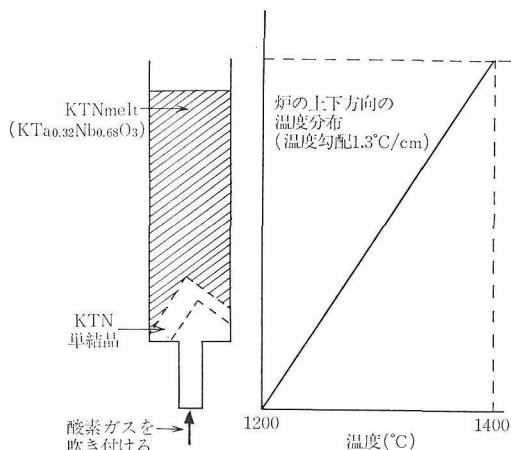
表1 図13のBに示した部分の化学分析の結果

試料	Ta		Nb	
	W%	Mol%	W%	Mol%
1	10.6	12	41.3	88
2	9.6	11	41.5	89
3	12.3	13	42.5	87

ピロガール吸光度法による標準添加法により測定



(a) 炉温降下法によるKTN単結晶の育成。この条件から2°C/hrで炉温を降下し、ルツボの上部の温度が1100°Cになるまで下げた後、炉の電源を切って自然放冷した。



(b) 種子結晶を使わずに、ルツボの底を酸素ガスを吹き付けながら結晶の育成を行った例である。この場合は育成結晶の成長方向がランダムである。

図12 炉温降下法によって育成されるKTN単結晶の育成過程

に示したように、Nbの濃度が非常に多いことが分る。また、出来た単結晶は図13(b)に示されているが、シード結晶を使わずに、ルツボの底面をピンホールから酸素ガスを吹き付けながら結晶を育成する時は育成される結晶の方位は一定しないが、シード結晶を使用した時は方位を一定にすることが出来る。

次に、出来た単結晶の組成変動をEPMAによって調べた。測定結果は図14に示した。KTNの相図によれば、Ta/Nbが32/68の組成をもつ融液からは $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ なる組成の単結晶が育成されるはずである。実際のデータは結晶が成長を始める下方の部分は $KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$ であることを示している。この事実はNbイオンの比重が

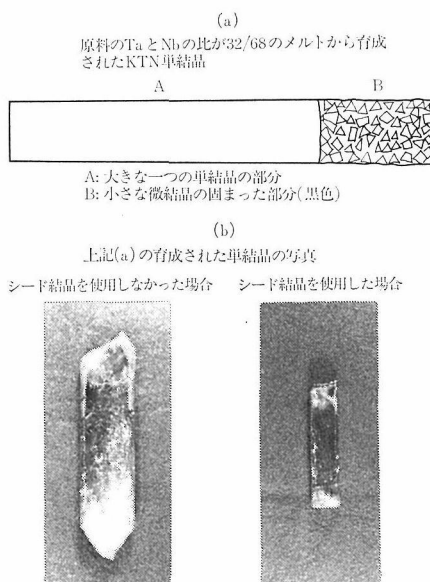


図13 炉温降下法で育成されたKTN単結晶

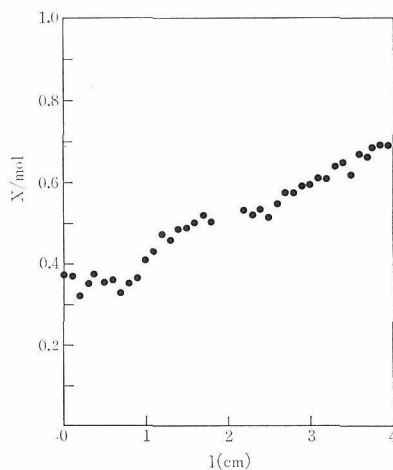


図14 炉温降下法によって育成されたKTN単結晶 Nbイオンの分布

小さいために上方に移動するという「比重分離」の原理が成り立っていることを示している。

(b) ブリッジマン法によるKTN単結晶の育成 全く同じ組成( $KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$ )の単結晶をブリッジマン法によって育成した。ルツボは炉温降下法に使用したものと全く同じものを使用した。ブリッジマン法の概略図を図15に示した。結晶育成の主な条件は；(i)シード結晶( $KTaO_3$ )をルツボの底面に設置した。(ii)シード結晶を融かさないようにするために、最初にルツボを相当に下部位置に設置して、

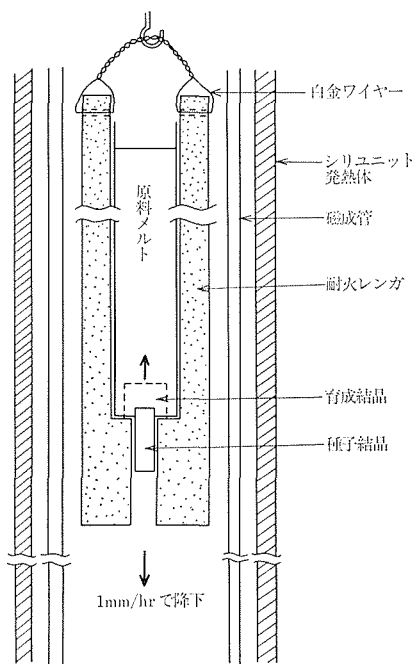


図15 ブリッジマン炉の概略図

炉温をその最高温部が 1450°C になるまで上昇させた後、ルツボを徐々に上げて行き、ルツボの上部温度が、1400°C、下部温度 1250°C になる所で、ルツボの上昇を止めて、そこで約24時間保った。そこから 1 mm/hrの降下速度で、約 25cmルツボを降下させた。得られた結晶は 14φ×70 (m/m) の単結晶で、EPMA の測定によっても炉温降下法で育成した場合と同様の組成分布があることが確かめられた。

(c) 炉温降下法及びブリッジマン法によるインコングルエントメルトからの単結晶育成法による特徴と問題点

(i)インコングルエントメルトから単結晶を育成する場合トップシーディング法を適用すると技術的に非常にむずかしくて、大型で良質な単結晶を育成することが非常に困難な場合が多い。しかし、炉温降下法やブリッジマン法を適用すると、適当な条件を選べば、容易に大型で良質な単結晶が出来ることが分った。(ii)また、EPMA の測定結果が示すように、KTN のような固溶体の単結晶育成の場合は組成変動の問題がある。しかし、それも原料に図16に示すような組成変動をもたせれば解決出来る。(iii)また、このような方法だと、育成された結晶がルツボから力を受けてヒビが入りやすい。(図13(b))しかし、それも、原料の比

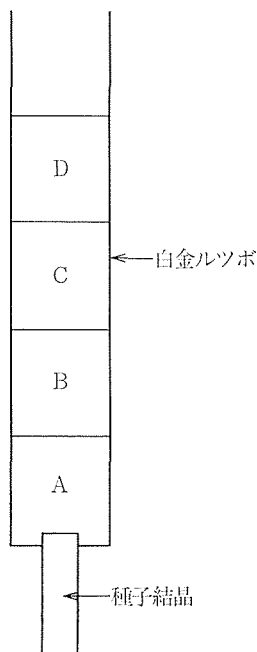


図16 組成一定の固溶体単結晶の育成法

率を多少変えることによって解決される。しかし、これの詳細についてはノーハウにしておきたいので、ここでは公表しない。

以上の研究結果から、インコングルエントメルトから育成される結晶も、ブリッジマン又は炉温降下法を適用すれば、応用出来るような大型で良質なものが容易に出来る可能性が出てきたといえる。

### 2.3 KTaO<sub>3</sub> 及び KTN の半導体化

ペロブスカイト酸化物の中にはストイキオメトリーな状態では電気的絶縁体であるが、還元雰囲気内で熱処理するか、不純物をドーピングすることによって容易に半導体になるものがある。

例えば、BaTiO<sub>3</sub><sup>5-9)</sup>, SrTiO<sub>3</sub><sup>10-16)</sup> NaNbO<sub>3</sub> 等がそれに当る。しかし、いかなる処理によっても容易に半導体化しなかったり、半導体化を制御出来ないものもある。その例として、KTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KTN 等があげられる。この節ではペロブスカイト酸化物の半導体化の問題を KTaO<sub>3</sub>, 及び KTN を中心に取り扱う。(1)KTaO<sub>3</sub> 及び KTN は結晶の育成過程を通じてのみ半導体化することは可能である。つまり、絶縁体の KTaO<sub>3</sub> や KTN 単結晶を水素ガス中で熱処理しても半導体化することは出来ない。逆に、半導体化したこれらの物質を酸素ガス中で高温で熱処理しても絶縁体には出来ない。本研究では高周波加熱による引き上げ炉と縦型のシリコン電炉とを使って、いろいろな雰囲気による半導体化の研究を行った。(1)引き上げ炉で、水素ガスの分圧を少しずつ変えて、トップシーディング法で単結晶育成を行った。次の三つの場合における結果を述べる。(a) N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 8 : 2, (b) N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 4 : 6, (c) H<sub>2</sub> 100%。実験結果は、(a)と(b)の場合育成された単結晶はわずかに黒みがかかっている半導体であるが、(c)の場合は酸素不足のためか、うまく結晶の育成が出来なかった。また半導体化

の度合も水素分圧にはほとんど関係なく、いずれの場合も、わずかに半導体化しているにすぎなかった。また、結晶の色も水素ガス中の育成過程で半導体化したものと、結晶育成中に偶然に半導体化したものとでは異っていて、前者は薄い黒色だが、後者は薄い青色から濃青色である。

以上の結果から、水素ガス中で結晶を育成すれば、必ず半導体化するので、酸素欠陥が伝導電子の供給源と関係があることは間違いないが、水素分圧を大きくしてもある程度までしか半導体化は促進されないという事実と、強く半導体化された結晶は水素ガス中で育成された結晶と異って濃い青色を示しているという事実とから、半導体化する原因は酸素欠陥だけではないと思われる。

(2)KTaO<sub>3</sub> や KTN の半導体化の効果としてよく知られている 2 価の金属イオン (Ca<sup>2+</sup>) のドーピングも試みた。しかし、原料粉末に 10ppm 程度の CaCO<sub>3</sub> を混合して、窒素ガス中で単結晶の育成を行ったが、水素ガス中で結晶を育成する程度の効果しかなかった。

(3)最後に、縦型のシリコニット電気炉中で炉温降下法を適用して、窒素ガスの分圧を変えることによって、KTa<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> の単結晶育成を次の三つの窒素分圧の場合について行った。(a)N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=2:8, (b)N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=5:5, (c)N<sub>2</sub>100。実験結果は(a)も(b)も紺色で、(a)よりも(b)の方が色は濃かった。しかし、(c)は酸欠のためか結晶は育成されずに、青黒色の粉末が出来ただけであった。この実験結果の意義は、この方法で半導体化の度合を制御出来たということである。しかも、この結晶の示す色は水素ガス中で育成された試料とは異っている。この事実はそれぞれの試料のカラーセンターの構造が異っているということを意味している。

この半導体化の度合に関して東芝の福田<sup>3)</sup>らは過剰なK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が大きな効果を示すことを報告したが、我々の実験でもシリコニット炉による炉温降下法で結晶を育成した時は大きな効果があったが、トップシーディング法で育成した時には全く効果がなかった。

## 2.4 KTaO<sub>3</sub> 及び KTN 半導体の物性

### (i) KTaO<sub>3</sub> 及び KTN 半導体のホール効果の測定

半導体化されたKTaO<sub>3</sub>及びKTNのキャリアーの挙動を知るために、ホール係数の測定を行った。測定は5端子法で行い、図17と図18に示すような結果を得た。この実験結果によると、KTaO<sub>3</sub>半導体は縮退半導体であり、KTN (KTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>)半導体は非縮退の外來型半導体であることが分る。また、両物質共n-型半導体であることが確認された。

### (ii) KTN及びKTaO<sub>3</sub>半導体の光吸収の測定

これらの半導体の伝導電子の挙動を更に詳しく

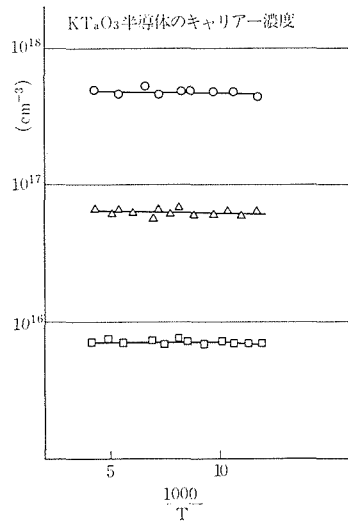


図17 KTaO<sub>3</sub> 半導体のキャリアー濃度の温度変化

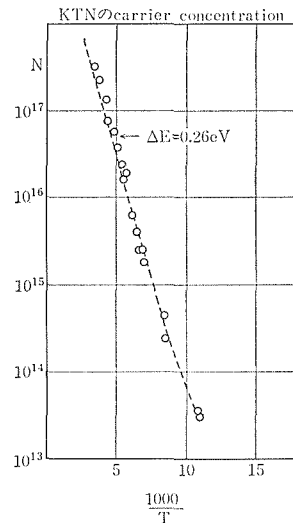


図18 KTN半導体のキャリアー濃度の温度変化

知るために、ホール系数測定の場合とほぼ同じ温度範囲で光吸収の測定を行った。測定は $300\text{m}\mu\sim 2.6\mu$ の範囲では透過で測定し、 $2.5\mu\sim 25\mu$ までは反射で測定した。温度変化の測定のために、オックスフォード SF-100 温度可変クライオスタットを使用した。 $300\text{m}\mu\sim 2.6\mu$ の波長範囲の光吸収率の測定結果は図19～図25に示した。測定結果は；(a)KTaO<sub>3</sub> 及び KTN (KTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>) 半導体の基礎吸収端が温度の下降と共に短波長側にずれるが、長波長側での吸収は温度が変化してもほとん

ど変化していない。(b)KTaO<sub>3</sub> 及び KTN (KTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>) 半導体の長波における光吸収は近赤外の

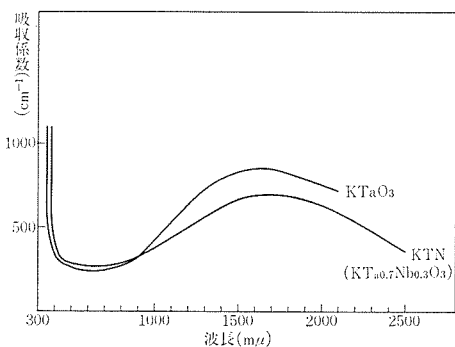


図19 室温でのKTaO<sub>3</sub>及びKTN半導体の光吸収

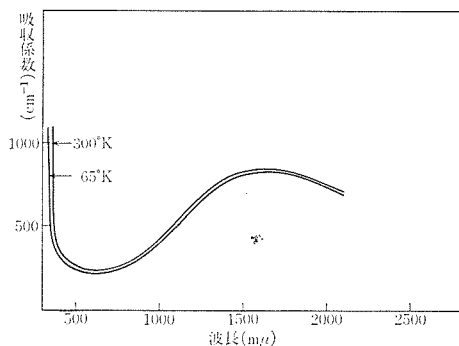


図20 KTaO<sub>3</sub>半導体の光吸収係数の温度依存性.

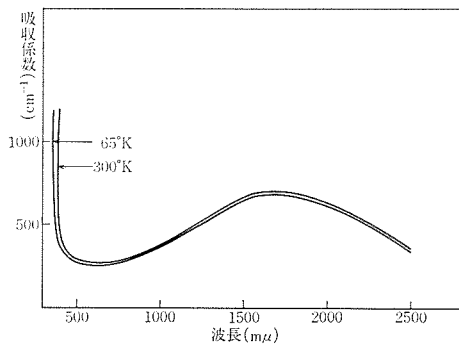


図21 KTN (KTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>) 半導体の光吸収率の温度依存性

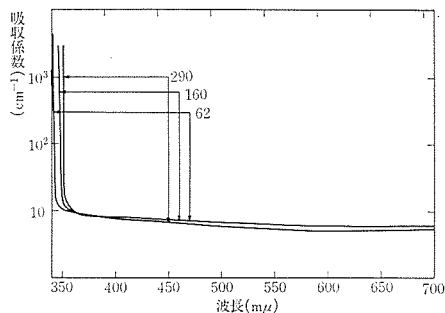


図22 絶縁体KTaO<sub>3</sub>の光吸収

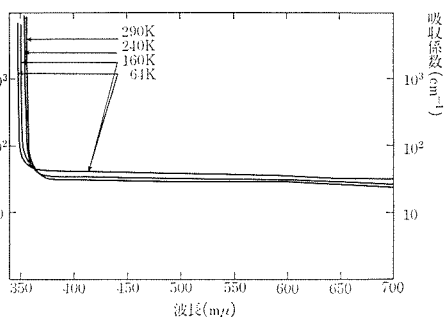


図23 絶縁体KTa<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>の光吸収

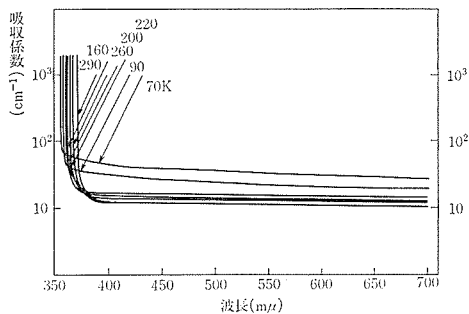


図24 絶縁体KTa<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>の光吸収

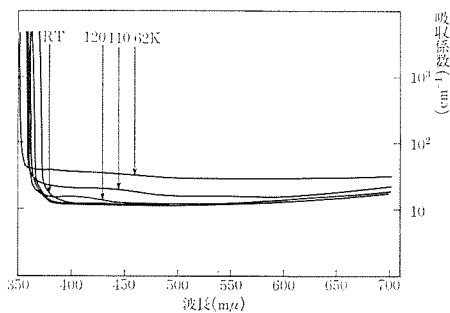


図25 KTa<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>半導体の光吸収

約1.5 $\mu$ にブロードなピークを持つ。(c)KTNのうちNbの多い物質は低温で少なくとも可視光領域で光吸収率が大きくなる。

基礎吸収端が温度の変化とともにずれることはすべての物質に見られる現象だが、半導体サンプルに見られる長波の光吸収は伝導電子のプラズマ吸収であると考えられている。実際にウェンブル<sup>17)</sup>はKTaO<sub>3</sub>半導体の光吸収率がDrude theory ;  $\eta$  (光吸収率)  $\propto \lambda^2 \cdot N$ ,  $\lambda$  波長,  $N$  キャリアー濃度,  $r$  散乱指数, に従って変化することを報告した。しかし、我々は、近赤外領域ではそれに従わないことを確かめた。(図19~21) この吸収線は約1.5 $\mu$ でブロードなピークを持つ。この事実はこの光吸収は従来考えられているように伝導電子の光吸収ではないことを示している。また、KTaO<sub>3</sub>半導体は縮退しているので、この長波の光吸収が伝導電子によるものであれば、Drude理論に従って、光吸収率は変化しないはずである。しかし、KTN半導体は非縮退の外來型半導体であり、 $N$  (キャリアー濃度)  $\propto \exp(-\frac{\Delta E}{2kT})$ , [ $k$  ボルツマン定数,  $T$  絶対温度,  $\Delta E$  活性化エネルギー $\sim 0.2$ eV] なる関係によって温度によって著しい変化をすることは著しく異っている。この事実はこの光吸収が伝導電子によらないことを示している。

一方、KTNは無色透明な絶縁体も青色の半導体も、可視光領域での光吸収がNbの多いものと少ないものとは低温では著しく異っているという事実に注目する。つまり、KTNのうちTaの多い組成(KTa<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)の物質はその光吸収率は温度の変化によってほとんど変わらないが、Nbの多い組成(KTa<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>)の物質は80°K以下の低温では可視光の全波長領域にわたって光吸収率が大きくなっている。これは、この物質がキューリー点以下でドメインを形成し、そのドメインウォールに光が反射するために起る現象と考えられている。この光吸収率の変化はキャリアー濃度の変化とは全く関係がない。なぜなら、この組成(KTa<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>)の無色透明な絶縁体にも青色の半導体にも同じ現象が観測されるからである。

### (iii) KTN半導体の光伝導性とESRの研究

次に、この光吸収が何によるものかという問題が出てくる。(a)まず考えられるモデルはドナーレベルから伝導帯への光励起である。もし、このモ

デルが正しければ、この光吸収に相当する波長領域の光を当てれば、光伝導現象が起るはずである。このことを確かめるために、我々は液体窒素温度(ここで使用したKTa<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>半導体では抵抗値は10<sup>6</sup>( $\Omega \cdot \text{cm}$ )になる温度)で、450 $\mu$ mから長波長にかけての光に対して光伝導度の測定を行ったが、光伝導は観測されなかった。この測定に使用した光源500Wはのクセノンランプで、450 $\mu$ mから800 $\mu$ mまでは $f = 3$ の明るい単色光の分光器を使い、それ以上の測定には赤ガラスフィルターを使用した。この実験の結果はこの可視光の長波から近赤外にかけての光吸収はドナーレベルから伝導帯への光遷移ではないことを示している。

また、キャリアー濃度の温度変化から求めた活性化エネルギー $\sim 0.26$ eVに相当する波長は約5 $\mu$ mであるが、この光をKTN半導体に当てた時に、この光が結晶を加熱するのに主として使われるか、ドナーから電子を伝導帯へ励起するのに使われるかが問題になる。2.5 $\mu$ mから25 $\mu$ mまでのKTNの光反射率の測定によれば、(図26) 12 $\mu$ m $\sim$ 25 $\mu$ mに格

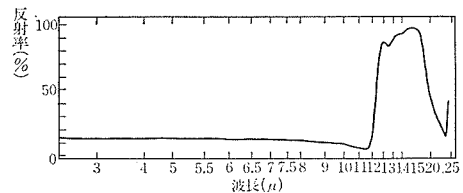


図26 KTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>半導体の赤外領域での反射率  
子振動による強い吸収が観測されているので、5 $\mu$ m程度の光はドナー電子の励起に使われていると考えてよいであろう。

また、ドナー(伝導電子の供給源)の構造を調べるために、KTN半導体のESR測定を行った。しかし、室温から液体ヘリウムまでの温度までの測定で、ドナーのESRシグナルを測定することは出来なかった。前節でも触れたように、この物質のドナーは酸素欠陥であることは間違いないと思われるが、ESRシグナルが観測されないところから、酸素欠陥に電子を2個トラップした構造になっていると考えるのが妥当であろう。しかし、ドナーが多量に出来るためには適当な不純物の導入が必要であると思われる。

最後に、充満帯から伝導帯への光遷移による光伝導が観測されるかどうかを確かめるために、300 $\mu$ mより短い波長の光に対して、光伝導の測定



を行った。光源は同じく 500W のクセノンランプを使い、モノクロや短波長フィルターを通さずに、クセノンランプの発する光全部を  $\text{KTaO}_3$  (無色透絶縁体) 及び KTN (無色透明絶縁物) に当てた。光照射は試料を液体窒素の中に入れて行った。しかし、この実験においても、光伝導は観測されなかった。基礎吸収に相当する光を当てれば必ず光伝導は生ずるはずであるが、それが観測されないことは不思議である。

## 2.5 KTNの加圧実験

1.1で述べた通り、KTNの加圧実験は最初、誘電特性と電気伝導性との関係を、圧力をパラメータとして調べる、ということが進められた。KTNの相図は図27に示すごとくであって<sup>19)</sup>、加圧により強誘電性が失われ、図の立方晶の領域が広がる。用いた試料は透明青色の  $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$  の組成で、これに加圧した。まず、液体を圧力媒体とする室温・静水圧の実験では、4端子測定 of 電気抵抗は加圧とともに減少し、Wempleの結果<sup>19)</sup>にはほぼ一致する。 $\text{K}(\text{Ta}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$  は図27から分るように、低温で強誘電性をもつもので、経験則通りに電気伝導性も非縮退型であり、加圧によって縮退型に移行するはずで、電気抵抗の変化の方向はこの見地から予期される通りのものであった。しかし上記の静水圧測定は約2万気圧どまりであったから(試料が不均一性のために、加圧で崩壊する)、もっと高圧が出せる固体圧縮を行う必要がある。そこで後に低温にすることも考慮して、静水圧性の悪いブリッジマンアンビルを用いたのであるが、結果は予想外のものであった。

ブリッジマンアンビルでのサンプリングは、当然、十分  $\text{AgCl}$  を入れるなどの工夫をして、非静水圧性を押えるよう努力はしてある。その電気抵抗測定の結果は図28に示してある。最初の電気抵抗の下りは、前記静水圧実験とほぼ同じである。しかし2万気圧を過ぎると、傾向は逆転し非常にゆっくりと、30~40時間かけて、1~2桁ふえる。ただしここで圧力をとどめずに増せば、変化はずっと急速になる。抵抗のこの変化は非可逆的であり、減圧しても高抵抗のままである。そして試料を取り出してみると、細かく割れているが透明であり、しかも色が黄色に変っているのが特徴であ

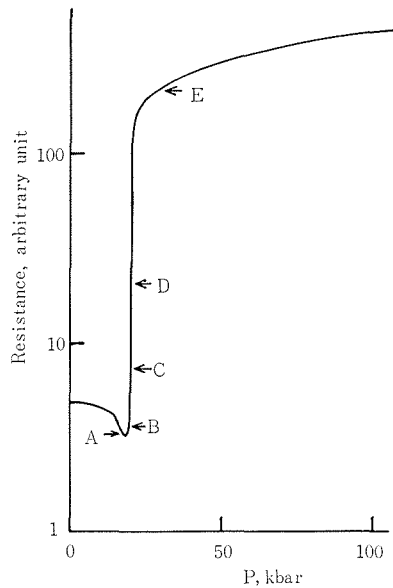


図28 ブリッジマンアンビルによる KTN の電気抵抗・圧力変化

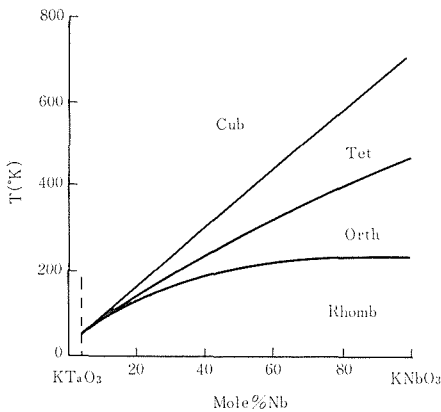


図27 KTNの相図

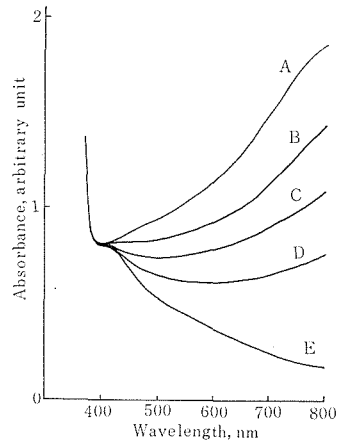


図29 図28の試料の光吸収曲線

る。

この色と抵抗変化との関係を調べるために、図28のA～Eの各点で加圧を戻し、試料を取り出してみると色が順次変っているのが分かる。Absorbanceの測定は図29に示すごとくである。As-grownの試料はAと同じ吸収曲線である。長波長側の吸収がA→Eで減少していることが青色→黄色の変化に対応する。なお結晶構造は色に無関係にペロプスカイトのまま、格子定数も $a = 3.975 \text{ \AA}$ と一定である。色・電気抵抗の変化は、常誘電——強誘電の転移とは無関係である。何故ならこの試料の転移温度は約 $250^\circ\text{K}$ で室温以下であり、かつ前述のように、加圧で更に下るからである。

図29では各吸収曲線が肩で揃えてあるが、これが差支えないことは、図30のダイヤモンドセル中の、同一試料( $\sim 0.4\phi \times 0.2\text{mm}$ )を用いての連続加圧変化の観測から分る。なお吸収曲線に対するダイヤモンド及び圧媒体の寄与は図31のごとくで、図30の結果に影響を与えているほどではない(ダイヤモンドセル自身の図は5章図3にある)。

図28, 29から、長波長領域での吸収と電気伝導とが同一の原因に由来することが分かる。しかしこの非可逆変化は圧力それ自身によって引き起こされたものではなく、大きい歪変形によるものであることが、次の実験から分かる。

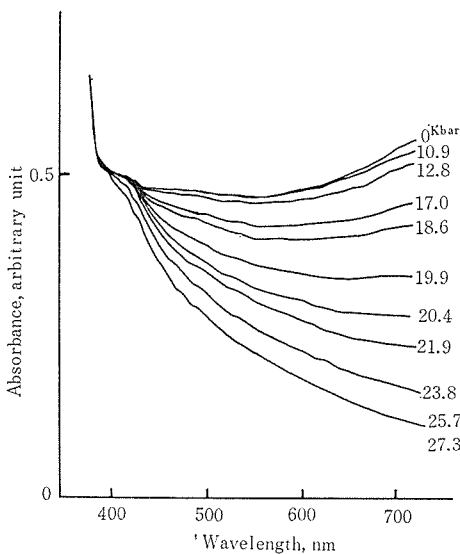


図30 ダイヤモンドセル中のKTNの光吸収曲線

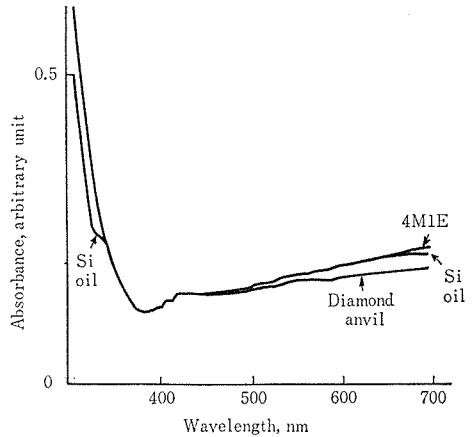


図31 ダイヤモンドアンビル容器の吸収, “Diamond anvil”はアンビルのみ. “Si oil”, “4 M1E”は何れも圧媒体を含めての吸収. “4 M1E”はメチル, エチルアルコール4:1.

図32の65kb→0と記した試料は、大容量ベルト装置で加圧した後、常圧に戻したものであるが、一つの試料中に青色を失わない部分と、褪色した部分とがある。大容量ベルト装置は前記ブリッジマンアンビルより、はるかに静水圧性がよいので、歪の少ない部分は青色のままであり、烈しく歪まされた部分は黄色になる。そこで単結晶を粉末にして absorbance を測ってみると、やはり黄

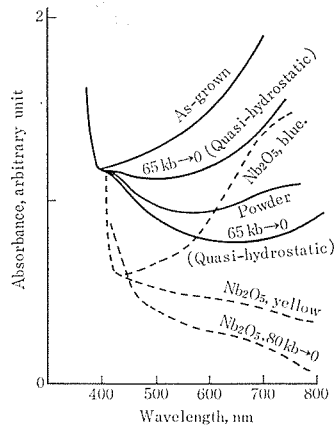


図32 各種試料の吸収曲線. 実線は, KTN, 点線は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , “65kb→0”, “80kb→0”などは加圧後回収した試料. “ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , blue”, “ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , yellow”はそれぞれ最初から青色, 黄色であったもの.

色に近い吸収を示す(図31)。恐らく変形を受けた際、酸素欠陥を微量の酸素が補って消滅させたものであろう。ブリッジマンアンビル中にもその程度の微量の酸素は存在するし、ダイヤモンドアンビルの圧媒体に酸素が存在することも、別の実験から確かめてある。図28で変化のあらわれる10 kb 以上は圧媒体 Si oil の凍る圧力である。

同じ傾向を示すデータとして、 $Nb_2O_5$ の結果もここに加えたい。酸素欠陥をもつ $Nb_2O_5$ 単結晶は透明青黒色であるが、数年放置しておくといびびが入り、それに沿って次第に褪色し、やはり黄色となる。これは明らかに空気中の酸素による酸素欠陥消滅でしかありえない。そしてこの青黒色 $Nb_2O_5$ 試料をブリッジマンアンビルで加圧した後、取り出してみると、やはり黄色に変化する(図32)。

粉末試料に空气中で熱処理をほどこしても、absorbance はほとんど変化しなかったが、これは2.3に述べた事情に対応するものと思われる。なお青色試料の吸収は図33に示すように $\lambda^{0.5}$ と記すのが一番近いようで、Drudeの近似式 $\lambda^2$ からは大きく外れている。KTNに限らず、酸化物中には酸素欠陥によって光吸収が生じることは、上記一連の実験でも示されたが、光吸収のメカニズムそれ自身の解明は今後の問題である。

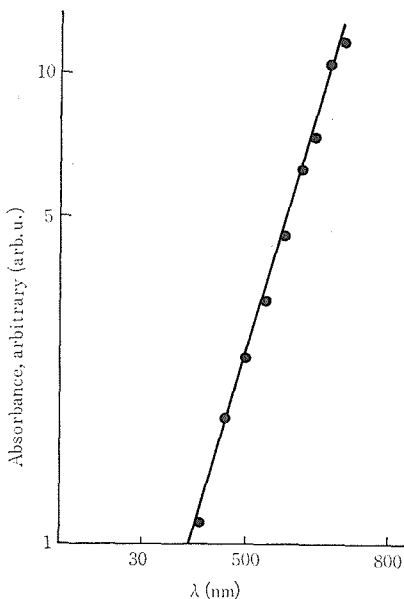


図33 Absorbance  $\propto \lambda^{0.5}$  の関係

## 2.6 KTN 単結晶の応用の今後の見通しと、ペロブスカイト酸化物の物性の問題点

### (a) KTN単結晶の応用の今後の見通し

単結晶育成の節でも詳細に扱ったように、新しい単結晶育成方法によって、良質で大型のKTN単結晶の育成が可能になった。今まで、この系の物質はKerr効果の応用が主として考えられてきたが、この系の物質が持つ大きな圧電効果と、キュリー点以下での小さい温度係数を考えると、 $LiTaO_3$ に代わる圧電素子として応用出来る可能性がある。また、 $x=1$ の組成、つまり $KNbO_3$ はSHGへの応用の可能性があり、本研究で得た経験を生かして、この系の物質の単結晶の育成研究を更に推し進めることは価値がある。

### (b) ペロブスカイト酸化物の物性

KTNだけでなく、ペロブスカイト半導体で、電子伝導による光伝導が報告されたことはない。しかし、すべてのペロブスカイト酸化物は $300m\mu$ ~ $350m\mu$ にかけて基礎吸収端を持っており、それは充満帯から伝導帯への遷移を表わしていると考えられている。また、ホール係数測定から得られたキャリアー濃度の温度変化はこの物質の電気伝導性はバンドモデルに従っていることを示している。しかし、光伝導の測定の結果はこの物質のバンド構造を考え直す必要があることを示唆している。同様の問題はすべてのペロブスカイト酸化物にあり、これらの物質の性質を詳しく知る上でこの問題を解決する必要がある。

### 参考文献

- 1) W. A. Bonner et. al., Ceramic Bulletin, Vol. 44 (1951)9~11PP.
- 2) 福田承生, 小出重直, 平野均, 応用物理 38巻 (1969)995~999PP.
- 3) 平野均, 福田承生, 小出重直, 応用物理 38巻 (1969)928~936PP.
- 4) Arnold Reisman, et, al., J. Am. Chem. Soc., vol. 78 (1956)4517P
- 5) O. Saburi, J. Phys. Soc. Japan, vol. 14 (1959) 1159~1174PP.
- 6) G. Goodman, J. Am. Ceram Soc, vol. 46 (1963) 48~54PP.
- 7) 竹田武司, 渡部昭典, National Technical Report, 12巻, (1966)155~164PP.

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

- 8) T. Murakami, M. Nakahara, T. Miyashita, and S. Ueda, J. Am. Ceram. Soc, vol, 56. (1973) 291~293 PP.
- 9) T. Murekami, T. Miyashita, M. Nakahara, and E. Sekine, J. Am. Ceram. Soc, vol 56, (1973) 294~297pp
- 10) C. Lee et. al., Phys. Rev. B, vol 11, (1975) 2299~2310PP
- 11) T. Mitsui et. al., phys. Rev. vol 124(1961)1354~1359PP
- 12) J. F. Schooley. et. al., phys Revva 1159 (1967) 301~305PP
- 13) O. N. Tufufte, et. al., phyo. Rev vo 1155 (1967) 796~892PP
- 14) J. Appel, Phys. Rev vo 1180 (1969) 508~516PP
- 15) J. F. Schovley et, al., phys, Rev Lett, vol 14 (1965) 305~307PP
- 16) H. P. R. Frederikse, et. al., Rhys, Rev. vol 161 (1967) 822~827PP
- 17) S. H. Wemple, phys. Rev. val 137, (1964) A 1576~A 1582PP
- 18) S. H. Wemple et al., Phys. Rev. Lett. (1966) 17 142
- 19) C. H. Perry et al., Proc. 3rd Int. Conf, Light Scattering (1976) p. 812

### 3 ガラス—結晶複合材料及び関連化合物

#### 3.1 ガラス—結晶複合材料

##### 3.1.1 チタン酸鉛非晶体の結晶化

###### 1. はじめに

最近ファインセラミックスの掛け声とともに、超微粒子に対して関心が高まっている。粉体が超微粒子化すると構造の欠陥、あるいは乱れが問題となり、ガラスまたは非晶体との対比が興味の対象となる。従来ガラス研究者によるガラス結晶化過程の研究は速度論 (kinetics) が中心であった<sup>1)</sup>。結晶とガラスが別々に研究されていた段階では、両者は別物と考えられてきたが、その溝は次第に埋められつつある。現在、ガラスが結晶化したとき、直ちに完全な結晶とはならないで何らかの原因で不完全なものができて、それが徐々に解消されていくという風に認識されつつある<sup>2-5)</sup>。

ここでは伝統的なガラス (シリケート、ボレートなど) ではない PbO-TiO<sub>2</sub> 系非晶体について、どのような性質があり、それが結晶化過程でどのような構造変化をするか説明したい。PbO-TiO<sub>2</sub> 系結晶のうち安定に存在するのは PbTiO<sub>3</sub> と PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の 2 種のみである。前者は代表的な強誘電体であって、Pb<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-x</sub> なる欠陥を有する結晶構造が比較的安定に存在する<sup>6,7)</sup>。構造的には Pb が 12 配位、Ti が 6 個の酸素によって囲まれており、Ti に注目すると Ti-O 単結合は 73 (kcal/mol) であって、これは網目形成原子と修飾イオンの中間に属する。Zachariasen の規則<sup>8,9)</sup> に従えば、ガラス化しにくい系である。ところが湿式法を使うとほとんど水を含まない非晶体を合成することができる。この過程で NaOH を使用するので Na イオンの混入を防げないが PbO と TiO<sub>2</sub> の比が 0.7~1.0 の間では、Na<sub>2</sub>O として、0.8mol % 以下である。

上記のような合成法によって非晶体の結晶化過程における構造変化を解析したので報告する。

###### 2. 実験

###### 1) 試料の作製<sup>7)</sup>

まず Pb(Ac)<sub>2</sub> (Ac ; 酢酸基) を過剰の NaOH に溶解し、ビーカー中で 90~100°C に保ち、TiCl<sub>4</sub> 溶

液を滴下して反応させ、チタン酸鉛の水和物を作った。これを水で洗浄した。このさいチタン酸鉛中の Pb 濃度の高い試料を作るために、(Pb(Ac)<sub>2</sub>+HAc+NH<sub>4</sub>OH) の弱酸性溶液で Na<sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup> イオンを洗い落した。HAc を添加したのは NH<sub>4</sub>OH による Pb(OH)<sub>2</sub> 沈殿生成を抑制するためである。その後、沈殿をろ過し、約 120°C で乾燥した。

###### 2) 熱的性質

長計量器製示差熱天秤を使用して、合成したチタン酸鉛の熱分析を行った。(昇温速度: 10°C/min, DTA: 50μV フルスケール)

420°C, 0.5h 乾燥した試料を断熱型比熱計 (真空理工製) を用いて測定した。

###### 3) X線回折

湿式により合成された試料を表 1 のごとく熱処理した。これらの試料を対象に、フィリップス社製自動粉末 X線回折計により、ステップスキャン法を使って、プロファイル解析<sup>10)</sup> を行い、格子定数、面間隔の変動値、結晶子の大きさを求めた。

結晶構造解析は次の方法で行った。見掛けの各ピーク積分強度と、バックグラウンドの強度の測定

表 1 湿式合成チタン酸鉛の化学分析値

NO	state	firing conditions	(Pb <sub>1-x</sub> Na <sub>y</sub> )TiO <sub>3-x+y/2</sub>	
			1-x	y
VII 1.2	amorphous	120°C, 1day	1.03	0.027
4.2	"	420°C, 0.5h		
4.85	crystalline	485°C, 1min		
6	"	600°C, 0.5h		
6.5	"	650°C, "		
7	"	700°C, "		
8	"	800°C, "		
9	"	900°C, "		
II	amorphous	120°C, 1day		
IV	"	" "	0.70	0.0075
[4]	"	" "	0.43	0.21
[6]	"	" "	0.24	0.48

を行ない前者から後者を差引いて真の強度  $I$  を求めた。

粉末回折線の相対強度は次式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$I = |F|^2 \cdot S \cdot A \cdot P (1 + (\cos^2 2\theta) / \sin\theta \cdot \cos\theta) \times \exp(-2B_{eff} \cdot \sin^2\theta / \lambda^2) \dots\dots\dots(1)$$

ここで  $F$ : 構造因子,  $S$ : スケール因子,  $A$ : 吸収因子,  $P$ : 多重度因子,  $B_{eff}$ : 有効デバイ, ウォラー因子,  $\theta$ : 回折角

$$F = \sum_1^N (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) r_n \times \exp[2\pi i(u_n h + v_n k + w_n l)] \dots\dots\dots(2)$$

$u_n, v_n, w_n$ : 原子  $n$  の分数座標,  $r_n$ : 原子  $n$  の占有率,  $f_n$ : 原子  $n$  の原子散乱因子,  $\Delta f'_n, i\Delta f''_n$ : 異常分散に対する補正項。化学量論組成の  $PbTiO_3$  に対しては,  $r_n=1$  として計算した。

(1)と(2)式から

$$\ln[I_{obs}(hkl) / I_{calc}(hkl)] = \ln SA - 2B_{eff} (\sin^2\theta / \lambda^2) \dots\dots\dots(3)$$

ここで  $I_{obs}$ : 各回折線の積分強度,  $I_{calc}$ : 強度の計算値。従って  $\ln[I_{obs}(hkl) / I_{calc}(hkl)]$  と  $(\sin^2\theta / \lambda^2)$  を点綴して直線となれば, 仮定した構造モデルが正しいことになる。その直線の勾配から  $B_{eff}$  が求まる。

高温時での結晶化過程を観察するため, 高温 X線回折を行った。測定条件は最大強度を持つ  $\{110\}$  面, また昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  であった。

4) 化学分析

非晶質試料を 1N  $\text{HNO}_3$  で溶解し, ポーログラフで,  $\text{Pb}^{2+}$  の分析を行った。 $\text{Ti}^{4+}$  の場合は, 1N  $\text{-HCl}$  に溶解し, 発色剤として 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を加え, 比色分析計により定量した。また  $\text{Na}^+$  の場合は,  $\text{HNO}_3$  に溶解し, 炎光分析計により求めた。

3. 実験結果および考察

1) 高温 X線回折

化学量論比に近い組成の試料 (VII.1.2) では (図 1) 常温から DTA の結晶化のピーク温度  $T_{em}$  である  $485^\circ\text{C}$  付近までピークは認められず, これ以上の温度ではピークがバックグラウンドから区別できる程度に顕著となり, DTA の結晶化の終了点温度  $T_{ee}$  付近でピークの高さは飽和状態となる。従っておおむね  $485^\circ\text{C}$  付近までは非晶体であり, それ以上で現われるピークは, 正方晶の (101) と (110) 面の合体した単一のピークであるから,  $485^\circ\text{C}$  以上で立方晶であることがわかる。

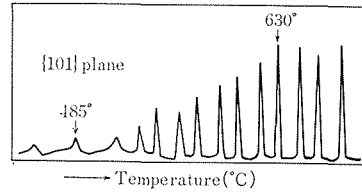


図 1  $\text{Pb}_{1.03}\text{TiO}_{3.03}$  非晶体の高温粉末 X線回折図 (昇温速度:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

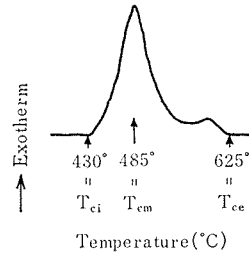


図 2  $\text{Pb}_{1.03}\text{TiO}_{3.03}$  非晶体 DTA 曲線 (昇温速度:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

2) 熱的性質

示差熱分析: 図 2 に  $\text{Pb}_{1.03}\text{TiO}_{3.03}$  非晶体の DTA 曲線を示す。ここで,  $T_{ei}$ : 結晶化の開始温度,  $T_{ee}$ : その終了温度,  $T_{em}$ : 発熱の最高温度である。試料 II は,  $T_{ei}$  と重複して吸熱ピークがあらわれ, これがガラス転移温度  $T_g$  に相当すると考えられる。湿式合成法による試料 ( $\text{Pb}_{1.03}\text{TiO}_{3.03}$ ) に関して,  $T_{ei}=703\text{K} \div T_g$  とすると,  $r = T_g(\text{K}) / T_m(\text{K}) = 0.45$  となる。この値は一般のガラスの  $2/3$  よりかなり低い。このことは, 結晶化は比較的低温で起こることを意味している。すなわち, チタン酸鉛非晶体の構造は, より結晶の構造に近いと考えられる。湿式法の試料の  $r=0.45$  は超急冷から合成された非晶体  $r=0.48$  に比して<sup>11-13)</sup> 小さい。このことは, 前者の試料中のイオンは, 後者に比べて動きやすいことを示唆している。と言うのは, 前者の非晶体構造の方が疎なイオンの充てん構造をとっていると考えられる。結晶化開始温度  $T_{ei}$  と非晶体の構造との間に相関関係があるかどうかを図 3 および図 4 に示した。

図 3 では, このチタン酸鉛非晶体において  $\text{TiO}_6$  の 8 面体が網目構造をとり,  $\text{Pb}^{2+}$  および  $\text{Na}^+$  が修飾イオンとして存在すると考えて, 後者の両イオンの合計  $\{(1-x)+y\}$  と  $T_{ei}$  との相関々係を見た。この図から規則性はほとんどないと判断される。次に  $\text{Pb}^{2+}$  の量のみと  $T_{ei}$  と  $T_{em}$  の関係を図 4 に示す。この図から

$T_{ei}$  及び  $T_{em}$  は  $\text{Pb}$  の割合が増える ( $\text{TiO}_2$  の割合

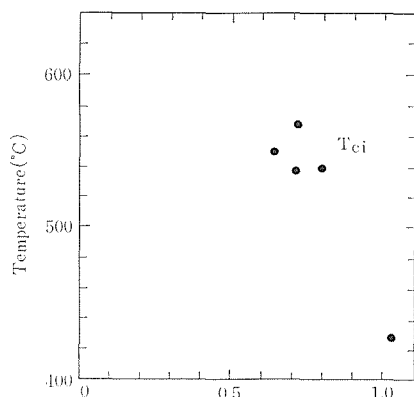


図3 チタン酸鉛非晶体 (Pb<sub>1-x</sub>Na<sub>y</sub>) TiO<sub>3-x+y/2</sub> の DTA 曲線から求めた結晶化開始温度 T<sub>ci</sub> (°C) の組成依存性.

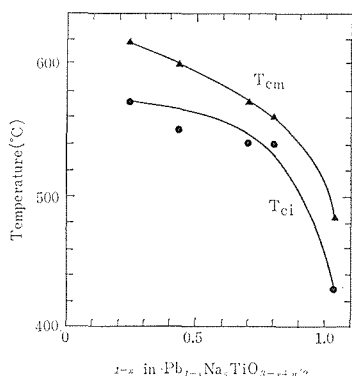


図4 チタン酸鉛非晶体 (Pb<sub>1-x</sub>Na<sub>y</sub>) TiO<sub>3-x+y/2</sub> の DTA 曲線から求めた結晶化開始温度 T<sub>ci</sub> (°C) 及び発熱ピーク温度 T<sub>cm</sub> (°C) の組成依存性

が減少する) とともに低温側にずれていることが分る. Pb-O-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> 系の非晶体において, Pb-O, Na-O などの弱い結合と Ti-O の強い結合の割合によって熱的な安定性が決ると言える. 図3と合せて考えると Pb<sup>2+</sup> と異って Na<sup>2+</sup> のすべての量が非晶体の構造の中に組み込まれていないと推定できる. Pb<sup>2+</sup> イオンの量と T<sub>ci</sub> および T<sub>cm</sub> に相関々係があることは PbO, TiO<sub>2</sub> が別々の共沈物として存在するというよりも, 何らかの結合状態にあることを意味している.

次に試料の結晶化過程及び相転移におけるエンタルピー変化を断熱型比熱計を用いて測定した結果を図5および表2に示す.

図5(a)は, 420°Cで0.5h乾燥した非晶質試料を加熱する際の熱的变化を示している. 一方, 図5

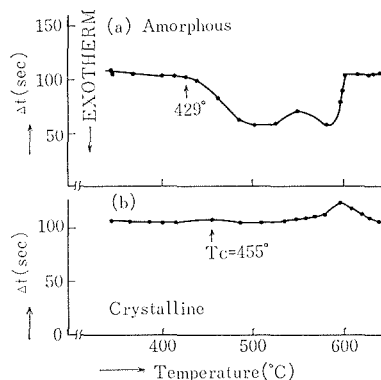


図5 断熱型比熱計による転移熱の測定 (a) Pb<sub>1.03</sub>TiO<sub>3.03</sub>非晶体の加熱変化 (b) 図(a)の最終到達温度 (640°C) に達した試料を再び加熱した時の温度変化

表2 Pb<sub>1.03</sub>TiO<sub>3.03</sub>の転移点(Tc)でのエンタルピーおよびエントロピー変化

	FIRING TEMP. (°C)	TRANSITION	TRANS. TEMP. (°C)
AMORPHOUS		AMOR. → CRYST.	430
CRYSTAL	1100	TET. → CUB.	490
	640	TET. → CUB.	455

ΔH <sub>T</sub> (CAL/MOL)	ΔS <sub>T</sub> (CAL/DEG) per G ATOM	c/a
2460	0.70	
1150	0.30	1.063
70	0.02	1.058

(b)では(a)の最高到達温度 (640°C) まで加熱した試料の再加熱曲線を示している. 実測された結晶化熱 (2460cal/mol) は, 強誘電相-常誘電相の転移熱 (1150cal/mol) に比して2倍程度大である. またこの値は, 無機化合物の融解熱に相当するほど大きい. 無機化合物の融解エンタルピー<sup>14)</sup>は ΔS<sub>f</sub>=1.5~3.5 (平均2.4) (cal/deg·g·atom) 程度である.

チタン酸鉛非晶体の結晶化熱を T<sub>ci</sub>(K) で割り, 更に g·atom に直すと, ΔS<sub>f</sub>=0.7 (cal/deg·g·atom) となり融解の場合の約1/3程度の値となる. 結晶化の際のエントロピー変化は, 結晶の相転移の ΔS<sub>f</sub>=0.11 よりも大きく結晶の融解の ΔS<sub>f</sub> より小さいという結果は融体, 非晶体, 結晶の乱れの状

態を考えると、ほぼ妥当な線であるだろう。

3) 結晶化における構造変化

チタン酸鉛非晶体を加熱して結晶化させた場合の格子定数の変化を図6に示す。格子定数及び正方ひずみが焼成温度によって著しく変化することは注目に値する。焼成温度が増すにつれて結晶化した試料のc軸及び正方ひずみは約600°Cまでは顕著に増加する。それ以上の温度で一定となる。一方a軸は約600°Cまでわずかに減少し、それ以上の温度で飽和する。このような興味ある現象を定説に従って説明すると次のようになる。

非晶体の結晶化に対する粒径の大きさの効果を考える。チタン酸バリウムの微粒子の研究において、Kaenzigは次のような機構を提案している<sup>15)</sup>。

“粒径が減少すると、バルクに対する表面層の体積比が増大する。表面近くの空間電荷層は粒子に対し、分域がお互いに束縛し合い、通常の自発ひずみ(c/a-1)を小さくするような分域構造をとらせるように作用する。この束縛効果は粒径が減少するにつれて完全となる。”

この学説は粒子の大きさと自発ひずみとは強い相関関係があることを示唆している。そこで焼成温度に対して結晶子の大きさ(D)の変化を図7に点綴した。図6と7を比較すると結晶化過程において結晶子の大きさが增大する程c/aは大きくなる傾向にあるから、この説は見掛上この系に適用できる。しかしながら、これは外部的な因子が結晶それ自身の原子配列にどのような影響を与えるかについての具体的な裏付けを欠いている。

図8に焼成温度と局面隔の変動  $\Delta d/d$  の関係を

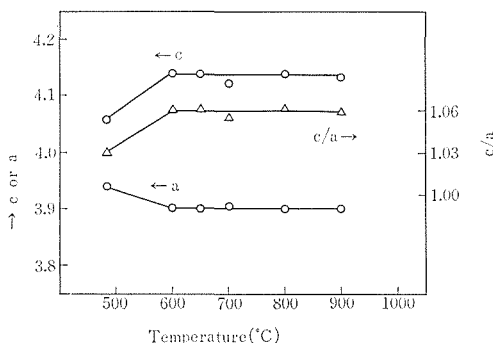


図6 焼成温度に対するチタン酸鉛非晶体(Pb<sub>1.03</sub>TiO<sub>3.03</sub>)の格子定数c, a及び軸比 c/aの変化 (常温にて測定)

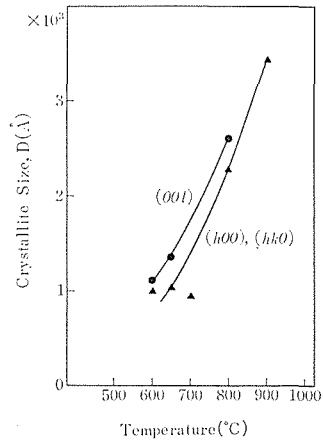


図7 焼成温度に対するチタン酸鉛結晶 (見掛けの組成: Pb<sub>1.03</sub>TiO<sub>3.03</sub>)の結晶子の大きさの変化 (常温にて測定) ●(00l)面, ▲(h00)および(hk0)面の半価幅より計算

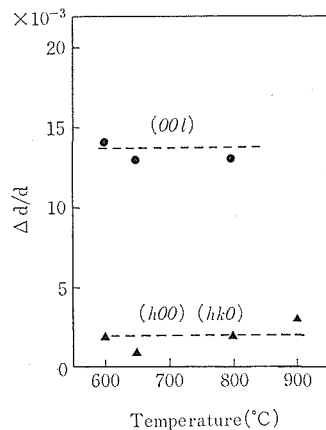


図8 チタン酸鉛結晶 (見掛けの組成 Pb<sub>1.03</sub>TiO<sub>3.03</sub>)の焼成温度に対する面間隔の変動値  $\Delta d/d$  ((00l), (h00)および(hk0)面)の変化

示す。この物理的科学的意味は、結晶化に加わっている不均一な応力による歪と組成変動の2つある。また(00l)面の  $\Delta d/d$ は格子定数cの変動  $\Delta c/c$ に対応し、(h00)と(hk0)面の  $\Delta d/d$ はa軸の変動  $\Delta a/a$ を意味している。 $\Delta a/a$ ( $\cong 2 \times 10^{-3}$ )は極めて微小であるが、 $\Delta c/c$ ( $\cong 14 \times 10^{-3}$ )は、その約7倍である。

粉末であるから外部応力による歪は無視できると考えられるから  $\Delta c/c$ の存在は、組成変動による



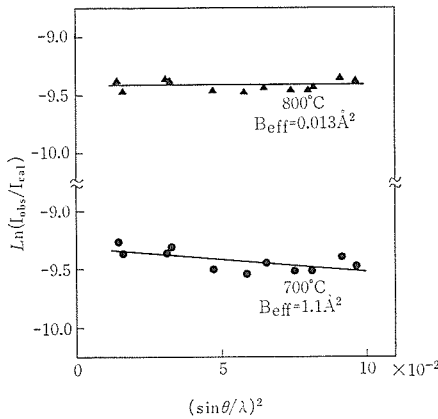


図9 チタン酸鉛結晶 (見掛けの組成  $Pb_{1.03}TiO_{3.03}$ ) の構造解析,  $\ln(I_{obs}/I_{cal})$  対  $(\sin\theta/\lambda)^2$  の点綴 (I: X線回折強度,  $I_{obs}$ : 測定値,  $I_{cal}$ : 計算値,  $\theta$ : 回折角,  $\lambda$ : 波長,  $B_{eff}$ : 温度因子,  $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$  の組成において  $x=0$  として計算)

と考えられる。この値が  $600^{\circ}C$  から  $800^{\circ}C$  までほぼ一定であるということは低温で存在する組成変動は  $200^{\circ}C$  程度の温度差では容易に解消されないことを示している。

次に粉末X線回折計により回折強度を測定し、構造解析を行った結果を図9に示す。 $700^{\circ}C$  と  $800^{\circ}C$  焼成の試料共に、 $\ln(I_{obs}/I_{cal})$  対  $(\sin\theta/\lambda)^2$  の点綴は直線関係となる。これらの直線の勾配から有効デバイ・ウォーラー因子 ( $B_{eff}$ ) を求めて、焼成温度に対して図10に点綴した。 $B_{eff}$  は焼成温度に対して直線的に減少する。 $c/a$  が焼成温度の増加につれて増大するのは、 $B_{eff}$  の減少によるものと考えられる。すなわち、結晶化直後の結晶は構造的に大きく乱れており、焼成温度が増大するにつ

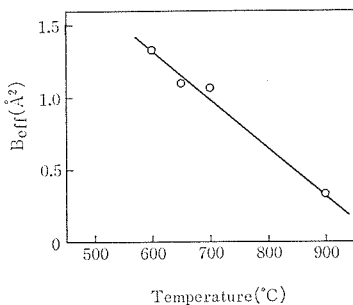


図10 チタン酸鉛結晶 (見掛けの組成  $Pb_{1.03}TiO_{3.03}$ ) の焼成温度に対する有効デバイ・ウォーラー因子  $B_{eff}$  ( $\text{Å}^2$ ) の変化

れてその乱れが解消され、単結晶のような理想的な結晶構造に近づいて行くものと考えられる。この結果は稲垣ら<sup>16)</sup>の  $BaTiO_3$  微粉末の準安定相から安定相への転移における  $B_{eff}$  因子の減少という報告と良く一致している。結晶化過程においてデバイ・ウォーラー因子が減少していくという事実は、結晶それ自身の原子配列の変化をとらえたものである。上記の結果からKaenzigの外部誘因説を必ずしも否定できないが、非晶体の結晶化過程の構造緩和現象の理解のために、我々の説はより本質的なアプローチであるだろう。(この項、泉富士夫、白崎信一および千葉大(工)掛川一幸の各氏の協力を得て執筆しました。)

参考文献

- 1) K. Takahashi, T. Sakaino, Bull. Tokyo Inst. Technol., (104)1, (1971)
- 2) 功刀雅長編, “無機材料科学”, 誠文堂新光社 (1972)
- 3) T. Kokubo, H. Nagao and M. Tashiro, Yogyo-Kyokai-Shi, 77, 293 (1963)
- 4) A. Herczog, J. Am. Ceram. Soc., 47, 107 (1964)
- 5) 小久保正, 作花濟夫, 田代仁, 窯協誌, 74, 128 (1966)
- 6) Shin-ichi Shirasaki, Koichiro Takahashi and Kazuyuki Kakegawa, J. Am. Ceram. Soc., 56, 430-35 (1973)
- 7) Shin-ichi Shirasaki, Koichiro Takahashi, Hiroshi Yamamara, Kazuyuki Kakegawa and Jun-ichi Mohri, J. Solid State Chem. 12, 84-91 (1975)
- 8) 作花濟夫, 齋藤肇, “無機材料化学, II”, コロナ社 (1977) p. 39
- 9) 横田良助, 岸井貫, 押田勇雄, 都築卓司, “液体・非晶体の物性工学” オーム社 (1966)
- 10) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一, 日化誌, 1976, (5) p. 717-721
- 11) M. Takashige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Uno, N. Tsuya and K. Arai, JJAP Lett., 19, L255-58 (1980)
- 12) 中村輝太郎, 高重正明, 固体物理, 15, 99-105 (1980)
- 13) 高重正明, 中村輝太郎, エレクトロニク・セラミクス, 春号 (アモルファス材料特集) 27-32 (1981)
- 14) O. Kubashevski, E. L. Evans and C. B. Alcock, “Metallurgical Thermochemistry”, Pergamon Press, Oxford (1967) p. 214
- 15) W. Kaenzig, “Ferroelectrics and Antiferroelectrics”, Academic Press, New York (1957) Chap. 2
- 16) Michio Inagaki and Shigeharu Naka, 材料, 27

(298) 604~609(1978)

(本項の主要部は次に掲載: Koichiro Takahashi, K. Muramatsu, H. Yamamura, K. Kakegawa and S. Shirasaki, Proc. 25th Japan Congress on Mat. Res., p. 209(1982), 17 高橋紘一郎, セラミックス [4](1982) p. 246)

3. 1. 2 格子欠陥の精密測定法の研究

1. 積分強度測定法によるチタン酸鉛粉末の結晶構造解析

1) はじめに

化合物の合成法あるいは合成条件によって物性値が著るしく異なる現象を構造敏感性というが、これはセラミックスの分野における最も重要な問題である。しかしながらその起因は多くの場合明かでない。ここでは欠陥構造と物性の関係を粉末の精密な構造解析によって明確にすることを目的として実験を行った。

従来の型の粉末X線回折計では特性X線による隣接した回折ピークの分離は困難であり、また強度測定の際データをデジタルとして採取できなかった。しかし近年精度のよい装置の出現と、コンピュータの発達によって精密な構造解析が可能となりつつある。しかるに具体的にどのような測定を行えば正確なデータが得られるのか報告例は少ない<sup>1)</sup>。そこで本項では回折線の積分強度を測定する場合の測定誤差について述べる。

2) 実験

測定に使用した試料の合成法および化学組成を表3に示す。固相反応(Dry technique)により、PT-3FとPT-2の試料を合成した。PT-3Fの場合、PbO(和光純薬特級)とTiO<sub>2</sub>(関車化学特級, アナターゼ)を0.83対1.0の割合に20min, アルコール中でらいかい機で混合したのち, 700°C, 1h, 焼成した。残存するTiO<sub>2</sub>(アナターゼ相)をX線回折強度を測定して定量した。PT-2

表3 測定に使用した試料の組成

Sample	Prepar. techniq.	(Pb <sub>1-x</sub> Na <sub>y</sub> )TiO <sub>3-x+y/2</sub>		Analyt. techniq.		
		theoretical.			observed.	
		1-x	y		1-x	y
PT-3F	Dry	—	—	0.885	0	X-ray
PT-2	"	1.00	0	—	—	—
WPTVII-6	Wet	—	—	1.03	0.027	Chemical
" " 8	"	—	—	"	"	"

についてはPbO(純正化学特級)とTiO<sub>2</sub>(岸田化学特級, ルチル)を1対1の比に秤量し, 良く混合して密封した白金管中で1000°C, 2h焼成した。WPTVII-6と8は湿式法で作製した。(3.1.1の項参照)

3) 実験結果および考察

積分強度の測定誤差:

フィリップス社製自動X線粉末回折計を使用して, 回折線の積分強度の測定を行った。試料としてPT-2を用い, 積分強度の誤差を調べた。(表4)この際, CuKαの波長を使い, 2θ=20~60°の範囲に含まれるの12ピークを5回づつ測定し, 各表4 組成, 有効デバイ・ウォラー因子の測定誤差

	RUN	(1-x) AT MIN. OF E	(1-x)=1.00		
			E x10 <sup>-3</sup>	B <sub>eff</sub> [A <sup>2</sup> ]	√⟨u <sup>2</sup> ⟩ x10 <sup>-2</sup> [A]
POLY-CRYSTALLINE (PT-2)	1	0.97	2.08	0.522	8.13
	2	0.96	1.81	0.607	8.77
	3	0.97	1.82	0.520	8.12
	4	0.96	1.78	0.572	8.51
	5	0.97	1.84	0.557	8.40
	AVE.	0.97	1.77	0.555	8.39
SINGLE CRYSTAL		1.00		0.57	8.5

$E = (\sum \epsilon_i^2 / N)$        $B_{eff} = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle$

平均値からの誤差を計算した。全測定誤差は0.76%であった。図11に相対強度に対する積分強度の測定誤差を点綴した。当然のことながら弱いピーク程誤差が大きいという結果を得た。従って精密測定をするためには, 弱いピーク程繰返し測定する必要がある。

組成分析および有効デバイ, ウォラー因子(D. W. 因子)の測定誤差:

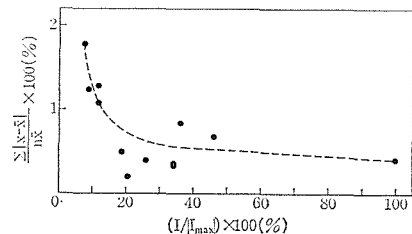


図11 強度測定の際の強度値の誤差 (I:強度, I<sub>max</sub>:試料の最大強度の回折線, x:各測定における強度,  $\bar{x}$ 強度の平均値, n:測定回数)

X線回折の積分強度の解析からどの程度の組成分析が可能であるか検討した。3.1.1の(2)式により<sup>2)</sup>、以下を計算する。組成を $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ と仮定すると、占有率は、 $r_{Pb}=1-x$ 、 $r_O=3-x$ となる。各イオンの変位については、単結晶の値を用いて、 $c/a=1.063$ のとき  $Ti^{4+}$  の変位は、 $\delta_{Ti}=0.30(\text{\AA})$ 、 $\delta_{Pb}=0.47(\text{\AA})$ 、また  $c/a=1.000$  のとき  $\delta_{Ti}=\delta_{Pb}=0.000$  とし  $c/a$  と変位は正比例の関係にあるとして未知の変位量を決定した。次に占有率を仮定し、 $F$ を計算し、 $\ln(I_{obs}/I_{cal})$  対  $(\sin\theta/\lambda)^2$ を点綴し、これらの点を最小2乗法で近似した。試料PT-2に対して理論組成、 $1-x=1.00$ 、またPT-3Fについては、分析値  $1-x=0.88$ とすると  $\ln(I_{obs}/I_{cal})$  対  $(\sin\theta/\lambda)^2$  の点綴は直線となる。後者の試料について欠陥がない ( $1-x=1.00$ ) として上記と同様の点綴を行うと直線性は極めて悪い。このことからPT-3Fの試料にはPbとOのペアベイカンシーが存在することが判る。図2の直線から  $B_{eff}$  を求めると欠陥のない試料(PT-2)では  $B_{eff}=0.56(\text{\AA}^2)$  で単結晶の値  $0.57(\text{\AA}^2)$  に近い。一方欠陥のある試料では  $2.1(\text{\AA}^2)$  と前者に比して大きな値を示す。この原因は欠陥が発生したことによる乱れの増大と、熱振動の増大が考えられる。この2つのどちらの寄与が大きいについては今後の研究に待たねばならない。いずれにしても従来は強度を記録紙の重さを秤量して測定するという誤差の多い方法で行った<sup>2)</sup>が、

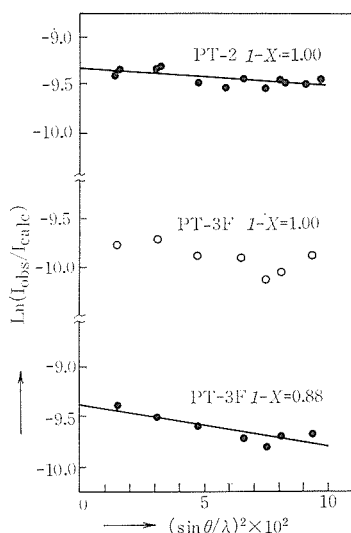


図12 チタン酸鉛の欠陥のない場合(PT-2)とある場合(PT-3F)の構造解析

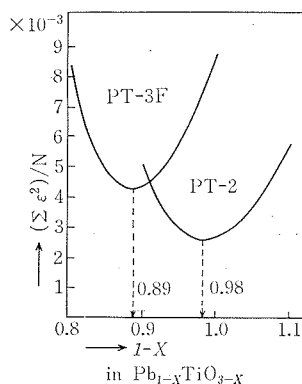


図13 チタン酸鉛の欠陥のない場合(PT-2)とある場合(PT-3F)の粉末X線強度による組成分析

今回精度の良い裁置でデジタルとしてデータを採用した結果欠陥チタン酸鉛の存在を確認した。

次に図12の各直線上の点と、 $\ln(I_{obs}/I_{cal})$  の値との差  $\epsilon_i$  とすると各点の平均誤差は  $E=(\sum \epsilon_i^2)/N$  となる<sup>3)</sup>。これを組成  $(1-x)$  に対して点綴すると図13のようになる。これらの曲線から、PT-2の最適値は  $1-x=0.98$  となり、理論値  $1.00$  にかなり近い値が得られた。またPT-3Fについて、最適値  $1-x=0.89$ 、分析値  $0.88$  であるから、両者はほぼ一致する。従ってチタン酸鉛の組成分析をかなりよい精度で行えることを見出した。

#### 参考文献

- 1) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋絏一郎, 山村博, 白崎信一, 日本化学会誌, 1976, (5) P. 717~721.
- 2) Shin-ichi Shirasaki, Koichiro Takahashi, Hiroshi Yamamura, Kazuyuki Kakegawa and Jun-ichi Mohri, J. Solid State Chem., 12, 84-91 (1975)
- 3) Koichiro Takahashi, Shin-ichi Shirasaki and Kazuyuki Kakegawa, Proc. Ferroelectric Materials and Their Applications, 281 (1977)

#### 3.2.1 Rietveld 法によるチタン酸鉛粉末の結晶構造解析

##### 1) はじめに

泉<sup>1~2)</sup>の改良した Rietveld 法のコンピュータープログラム (Ver. 2.0) によってチタン酸鉛粉末のX線構造解析を行った。Rietveldの方法は次の通りである。

回折角  $2\theta_i$  において  $m$  個の反射が重なっており、それぞれの反射が  $n$  個の異なる波長の回折線より成立っているとき、回折強度  $y_i(c)$  は次式で与えられる。

$$y_i = s \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^n \{p_k \cdot L_k \cdot |F_k|^2 \cdot G(2\theta_i - 2\theta_{kl}) \cdot P_k + y_{ib}(c) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $s$  : スケール因子,  $p_k$  : 多重度,  $L_k$  : ローレンツおよび偏光因子,  $F_k$  : 構造因子,  $\theta_{kl}$  : ブラッグ角,  $G(2\theta_i - 2\theta_{kl}) \equiv G(\Delta\theta_{ikl})$  : プロファイル関数,  $P_k$  : 選択配向関数,  $y_{ib}(c)$  : バックグラウンド強度, である。(1)式には格子定数, 席占有率, 温度因子, 原子座標が精密化すべきパラメーターの一部として含まれている。非線形回帰分析によって

$$R = \sum_i [\omega_i \{y_i(0) - y_i(c)\}^2] \dots\dots\dots (2)$$

( $\omega_i$  :  $i$  番目の観測データに割当てられる重み), この  $R$  を最小とする一組のパラメーターを求めるのが Rietveld 法の原理である。ただし, チタン酸鉛にこれを適用する場合, 結晶子の形は球とする, また組成変動はないと仮定して計算した。

2) 実験

Philips 社製自動 X 線粉末回折計を用い, 次の条件で測定を行った。線源管球 : CuK $\alpha$ , 測定角度範囲 :  $2\theta = 18 \sim 155^\circ$ ,  $2\theta = 2/100$  度毎に, 20sec, ステップスキャンニング, X 線強度 : 35kV, 15mA。

3) 実験結果および考察

Rietveld 法 (R. V 法) を用いてチタン酸鉛粉末の格子定数を測定した。(表 5) 従来の方法では標準物質を用いて機械的な誤差を取り除くのであるが R. V. 法では結晶構造に適合するように回折

表 5 格子定数に関する Rietveld 法と他の方法との比較

Sample	technique	lattice constant		tetrago- nality	lattice volume
		c(Å)	a(Å)	c/a	v(Å <sup>3</sup> )
WPTVII・6	P. L. P.	4.1395	3.9018	1.0609	63.02
	R. V.	4.1418	3.9025	1.0613	63.08
WPTVII・8	P. L. P.	4.1397	3.9005	1.0613	62.98
	R. V.	4.1424	3.9010	1.0619	63.04
PT-2	P. L. P.	4.1526	3.9000	1.0648	63.16
	R. V.	4.1531	3.8998	1.0650	63.16
Single crystal.	by Shirane	4.152	3.904	1.063	63.28

P. L. P. : (111) と (200) より計算, R. V. : Rietveld

角を決定するので, 標準物質は不用である。表中に P. L. P. とあるのは, CuK $\alpha$  線を使って (111) と (200) のピークをステップスキャンニングし, コンピューターによって K $\alpha_1$  と K $\alpha_2$  のピークを分離し<sup>3)</sup>, 外部標準 (Si) によって正確な  $2\theta$  を求め, 格子定数を計算したものである。2つの方法による結果を比較すると, 概略, 小数以下 3 桁目まで良い一致を得た。

表 6 に R. V. 法により求めた各原子の分数座標を示す。比較のために Shirane ら<sup>4)</sup> による単結晶の測定値を使って比例配分によって求めた値を示す。2つの方法による相異は約 6% でかなり良く一致する。特に欠陥も少なく, 均一であると思われる PT-2 の試料では 2つの方法の差はわずか 2.3% である。したがって R. V. 法によって決定された原子座標は信頼できるものと考えられる。

表 7 に R. V. 解析により得られた各原子の温度因子を示す。参考のために Shirane らによる単結晶のデータを併記した。PT-2 と単結晶は両方共, 化学量論組成であるが, 必ずしも良い一致は得られなかった。乱れを含んだ結晶 (WPTVII・6) と含まない PT-2 の差について, 現段階では物理的な意味を引出すまでには至っていない。今後中

表 6 原子座標(分数座標)

Sample	R. A. C.	Pb( $\omega$ )	Ti( $\omega$ )	O <sub>2,3</sub> ( $\omega$ )
	WPTVII・6	Prop.	0.110	0.570
R. V.		0.134	0.592	0.511
WPTVII・8	Prop.	0.110	0.571	0.5
	R. V.	0.128	0.593	0.511
PT-2	Prop.	0.116	0.574	0.5
	R. V.	0.122	0.582	0.497

R. A. C. : 分数原子座標 ( $\omega$  : c 軸方向)

Prop : Shirane の単結晶の値から比例配分により求めた値

R. V. : Rietveld 法により求めた分数原子座標

表 7 Rietveld 法で得た各原子の温度因子

	Pb (Å <sup>2</sup> )	Ti (Å <sup>2</sup> )	O <sub>I</sub> (Å <sup>2</sup> )	O <sub>I,II</sub> (Å <sup>2</sup> )
WPTVII・6	0.805	0.127	2.11	0.178
PT-2	0.705	0.147	0.810	0.864
monocrystal	0.57	0.62	0.76	0.76

性子回折を併用することによって、平衡状態である結晶、非平衡結晶、また欠陥を含む結晶の差異が明らかになって行くものと考えられる。(本項は、無機材研 泉富士夫、白崎信一、千葉大(工) 掛川一幸の各氏の協力を得ました。)

#### 参 考 文 献

- 1) Fujio Izumi, J. Solid State Chem., in press.
- 2) 泉富士夫, X線分析討論会予稿集(1981)
- 3) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一, 日化誌, 1976(5) 717-721
- 4) Gen Shirane and Ray Pepinsky, Acta Cryst. 9 (1976) 131

### 3. 1. 3 PZT の正方晶—三方晶間の電界誘起型緩漫相転移

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) が固相反応 (D法) によって作製される場合には、モルフォトピック相境界 (MPB) 付近の組成では正方晶 (T相) と三方晶 (R相) が必ず共存する。ただし特殊な製法を用いれば  $\text{ABO}_3$  ペロブスカイトの B 位置において組成変動のないものを合成しうる。ところがこのような単相の多結晶体も分極処理 (以下分極と略) した後、ある期間置くと二相に分解することが判った。この現象を熱力学的に解釈した。この事実は圧電体の劣化現象の原因に関係があると考えられ、工業的には重要な発見である。

#### 1) はじめに

T-R相のMPB付近のPZTは圧電素子として広く使われている<sup>1),2)</sup>。常温においてTi側ではT相、Zr側ではR相である。一般にPZTはPbO, ZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>の間のD法によって作製できる<sup>3)</sup>。この方法ではMPB付近の組成で必ず二相共存となる。我々はこの共存はTiとZrイオンの組成変動と関係があることをすでに報告した<sup>4,5)</sup>。またTiとZrイオンを均一に分布させ、MPB付近で単一相となるPZTの作製法を発見した。D法のPZTは組成変動が存在するためにMPBは鮮明ではなく、従来の報告<sup>6-8)</sup>では、それは $x=0.53$ から $0.55$ までまちまちである。我々の組成変動のない均質な試料ではMPBは $x=0.53$ と $0.54$ の間である<sup>5)</sup>。我々はこのMPB付近の単一相物質でさえ、分極後長時間たつと二相 (TとR相) に分解する事実を発見し、これを熱化学的に解釈した。この二相分離現象は、圧電材料にしばしば見出される劣化現象の原因の一つであると解釈できる。

## 2) 実験

### (1) 試料の作製

D法によりPZTを合成する。まずPbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>の粉末を所定のモル比に完全に混合し、10 MPaの圧力を加えて成形し、まわりをPbO粉末で囲んで1100°Cで密封中で焼成した。(焼成後の試料のカサ密度は約 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 粒径約 $5\mu\text{m}$ ) 一方新しい方法によってPZTを合成した。TiCl<sub>4</sub>とZrOCl<sub>2</sub>の溶液を所望の割合で混合し、3N NH<sub>4</sub>OH溶液に滴下した。得られた沈殿を洗浄、乾燥し、900°Cで1h、焼成した。所望のモル比と化学分析の相違は、2~3%である。この白色沈殿を乳鉢でPbO粉末と共に乾式混合し、圧縮成形し、D法と同一条件で焼成した。この方法を湿式—乾式組合法 (W-D法) と呼ぶ。この方法によって作製したPZTの密度は $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ , また粒径は $5\mu\text{m}$ であった。

### (2) X線回折

X線回折計によって相の格子定数の測定を行った。そのため、正方相の場合、002, 200, を、三方晶の場合、200の回折線を選んだ。また回折線の幅から真の半価幅をもとめ<sup>9)</sup>,  $\beta\cos\theta$  対  $\sin\theta$  の点綴を行ない、 $d/d$  を求めた。

### (3) 分極処理

Agペーストを焼結体の表面に焼付け、シリコン油中で100°C, 1h, 15kV/cmの直流電界をかけた<sup>10-12)</sup>。この試料を空气中で約1年間放置し、その構造変化を調べた。

## 3) 実験結果および考察

図14にW-D法とD法により作製した $x=0.52$ の2つの試料に対する $\beta\cos\theta$ 対 $\sin\theta$ の点綴を示す<sup>13)</sup>。これらの直線の勾配( $d/d$ )はD法で0.00631, またD-W法ではほとんど0であった<sup>14)</sup>。このことから後者の試料ではB位置でのTi<sup>4+</sup>とZr<sup>4+</sup>のイオンは均一に分散していると判断できる<sup>4,5,14)</sup>。またW-D法の試料ではすべての組成範囲に

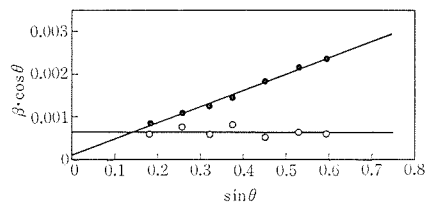


図14  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  の典型的な試料に対する  $\beta\cos\theta$  対  $\sin\theta$  の点綴, ○湿式—乾式組合法, ●固相反応法 (1100°C, 8h 焼成)

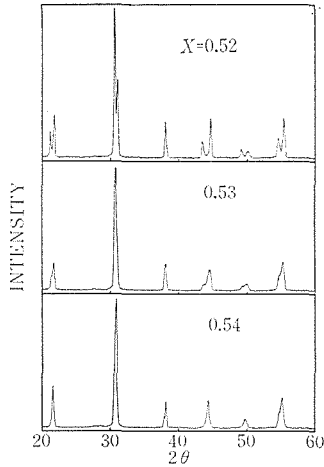


図15 湿式-乾式組合せ法により作製した単一相 PZT の X 線回折図形 (1100°C, 1h 焼成試料を使用)

亘って単一相である。ここで我々は T 相と R 相の 2 相共存がない理由は B 位置における  $Ti^{4+}$  と  $Zr^{4+}$  イオンの均一な分布が実現できたことによると考える。

図15に W-D 法試料のいくつかの組成の X 線回折図を示す。ここで  $2\theta = 45^\circ$  に特に注目すると  $x = 0.52$  と  $0.53$  では、2 つのピークが現われている。これらは T 相の 002 と 200 の回折線である。 $x = 0.54$  では、R 相の 200 のピークのみである。これらの回折図から W-D 法試料はすべてこの段階では単一相である。

ところがこれらの試料を分極し、約 1 年放置すると、図16のような回折図を示す。ここで注目す

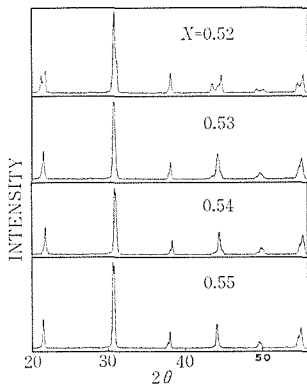


図16 湿式-乾式組合せ法により作製し、分極処理後 1 年間放置した PZT の X 線回折図形

べきことは、R と T 相の回折線が同時に現われることである。この現象はいままで発見されていなかった事実である。ここで  $x = 0.55$  では、R 相のみである。2 相共存かどうかを次のような手法で決定した。 $2\theta = 46^\circ$  付近の回折線を次の式で表わす。

$$I = A_1 \left[ \frac{1}{\{1 + B_1(\theta - C_1)^2\}^2} + \frac{0.5}{\{1 + B_1(\theta - C_1 - D_1)^2\}^2} \right] + A_2 \left[ \frac{1}{\{1 + B_2(\theta - C_2)^2\}^2} + \frac{0.5}{\{1 + B_2(\theta - C_2 - D_2)^2\}^2} \right] + A_3 \left[ \frac{1}{\{1 + B_3(\theta - C_3)^2\}^2} + \frac{0.5}{\{1 + B_3(\theta - C_3 - D_3)^2\}^2} \right]$$

ここで、 $I$ : 強度、 $D$ :  $CuK\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  の分離幅、 $\theta$ : 回折角、 $A, B, C$ : 定数、添字 1, 2, 3: それぞれ、T 相の 002, R 相の 200, T 相の 200 回折線。この式を使って最小 2 乗法により解析すると<sup>15, 16)</sup>、共存現象が確認できた。W-D 法の  $x = 0.52$  組成について処理条件をかえて実験した。A 試料は分極せず、約 1 年空气中に放置した。B は 15kV/cm で分極し、4 日間放置した。しかし、A, B とも回折図形は不変であった。これらの場合には、二相共存は見出されなかった。従って二相共存を実現するためには分極とエイジングが必要である。

PZT の 2 種類の試料について格子定数の組成依存性を調べた。(図17) 1 つは二相共存を示す分極後 1 年経過した試料 (白抜きの方角), もう 1 種は W-D 法による単一相の PZT (白抜きの円) である<sup>4, 17)</sup>。ここで重要なことは、前者は R 相傾

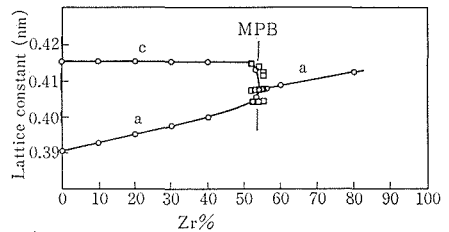


図17 湿式-乾式組合せ法により作製した単一相の PZT 試料 (○) の格子定数と組成の関係、分極処理後 1 年間経過した正方晶と三方晶が共存している試料 (□) についても同時に点綴した。

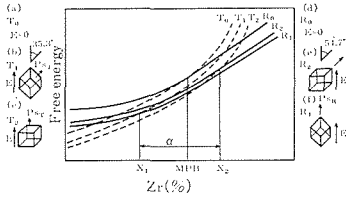


図18 PZTの組成に対する自由エネルギーの関係図

域がZrの低い側に伸びていること、またT相はZrの高濃度側に伸びていることである。分極処理とエイジングによって二相共存を示す $x = 0.52$ の試料について、R相の $h00$ ピークとT相の $h00$ と $00l$ ピークの $\beta\cos\theta$ 対 $\sin\theta$ 点綴の結果すべての勾配は0であった。この事実、この物質がB位置において均一であることを示している。R相の $h00$ に対する同様の点綴の直線の $\beta\cos\theta$ 軸切片は非常に大きい。 $(\beta\cos\theta \approx 0.0035)$  すなわち新しく誘起されたR相の結晶子の大きさはもとの $100\mu\text{m}$ に比べて非常に小さいことを示している。

結晶のGibbsの自由エネルギーは次式で与えられる。(図18)

$$G = U - TS - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{X}$$

ここで、 $U$ : 内部エネルギー、 $T$ : 温度、 $S$ : エントロピー、 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$ : 電気エネルギーの項 (スカラー積)、 $\mathbf{x} \cdot \mathbf{X}$ : 弾性エネルギー項。

$\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$ は、強誘電的と常誘電的の2つの項からなる。前者は自由エネルギー変化は $-\mathbf{P}_S \cdot \mathbf{E}$ で表わされる。 $\mathbf{P}_S$ のベクトルが印加電界に反平行であれば系の自由エネルギーは増加する。逆に $\mathbf{P}_S$ が $\mathbf{E}$ に平行であれば系の自由エネルギーは減少する。ここで $\langle 111 \rangle$ 方向が $\mathbf{E}$ に平行であるT相の結晶子を考える。この場合、 $|\mathbf{P}_{ST}| \cdot |\mathbf{E}| \cos 35.3^\circ = 0.816 |\mathbf{P}_S| \cdot |\mathbf{E}|$ である。(図5(b))ここで $|\mathbf{P}_{ST}|$ はT相の自発分極の大きさである。一方、T相からR相へ転移可能であるとすれば、強誘電項は $|\mathbf{P}_{SR}| \cdot |\mathbf{E}|$ だけ減少する。 $(|\mathbf{P}_{SR}|$ はR相の自発分極の値)。というのは自発分極の方向は、電界に平行だからである。ここで $|\mathbf{P}_{SR}| \div |\mathbf{P}_{ST}|$ とすれば、 $0.816 |\mathbf{P}_{ST}| \cdot |\mathbf{E}| < |\mathbf{P}_{SR}| \cdot |\mathbf{E}|$ であるから、T相からR相への転移が選択的に起る。

次に $\langle 100 \rangle$ 方向が印加電界に平行となるR相の結晶子を考える。この場合には、 $180^\circ$ と $71^\circ$ の分域の反転によって $|\mathbf{P}_{SR}| \cdot |\mathbf{E}| \cos 54.7^\circ = 0.577 |\mathbf{P}_{SR}| \cdot |\mathbf{E}|$ (図5(e))だけ自由エネルギーを下げるができる。R相からT相へと転移が起こる

場合、自発分極の方向は電界の方向と平行であるから、自由エネルギー変化は $|\mathbf{P}_{ST}| \cdot |\mathbf{E}|$ である。もし $|\mathbf{P}_{ST}| \approx |\mathbf{P}_{SR}|$ であるとすると転移は起こりうる。実際の多結晶体では結晶子の方向が無秩序に配列しているから、状況はもっと複雑である。

図5に前記の場合の自由エネルギー対組成の関係を示す。ここで、T: 正方相、R: 三方晶、添字0, 1, 2: 電界強度が、それぞれ0,  $\langle 111 \rangle$ の方向が電界に平行、 $\langle 100 \rangle$ の方向が電界に平行。電界を印加しない時の自申エネルギー曲線を示す。 $(T_0$ : T相,  $R_0$ : R相) 2つの曲線の交点はMPBを示す。次に注目する結晶子の $\langle 111 \rangle$ 方向に平行に電界を印加した時の自由エネルギー曲線は $T_1, R_1$ で表わされる。この場合にはMPBはチタン酸鉛側( $x_1$ )にずれる。一方、 $\langle 100 \rangle$ 方向が電界に平行である時にはMPBは、ジルコン酸鉛側( $x_2$ )に移行する。上記2つは極端な場合であって実際にはこの両極端の間の $\alpha$ の領域に2相は共存する。

電界を印加することによって生成する核の成長は、非常に遅いと考えられる。というのは母体結晶と核の間に生成する歪を克服する必要があるからである。従ってX線回折によって共存現象が検知しうるまで長期間を必要とするであろう。分極処理のために印加した電界を除去した直後では反電界が現われ、それが核の成長を助けるであろう。分極処理したPZTの圧電的性質は時間依存性があることが知られている。この劣化現象の起因は多くの研究者によって報告されているが<sup>18-20)</sup>、いまだに具体的結論が出ていない。おそらくこの起因の一つは本研究で見出された時間経過による共存現象であろう。X線回折により分極処理直後の試料では共存現象が見られなかった。この試料中で新しく現われる相の非常に小さい核が母体結晶中に形成される。W-D法の $x = 0.53$ の試料を分極後1年間放置した。これをキュリー温度以上の $600^\circ\text{C}$ でX線回折を行なうと、立方晶のみ観測される。さらにこの立方晶を室温まで冷却すると二相が現れる。(図19(A))その際熱処理時間が長くなれば長くなる程第2相の割合が少なくなる。(図19(B))この事実は材料が過去の履歴を記憶していることを示し、キュリー温度以上でさえ母体結晶と共に第2相の微粒子又は核が生成することを示唆している<sup>21)</sup>。(本項は千葉大学(工)

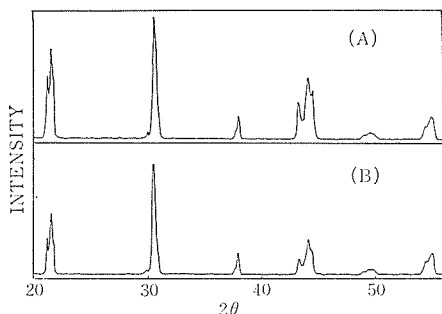


図19 600°Cで(A)10min, (B)40min, 各熱処理したPZTのX線回折図形, ここで正方晶と三方晶が存在するが, 組成変動は見られない。

掛川一幸, 毛利純一, 無機材研白崎信一, 竹之内智, 小林美智子の各氏の協力を得ました。

参考文献

- 1) B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., 25, 809 (1954).
- 2) T. Tanaka, Electric Ceram., 2 [11]18 (1971).
- 3) Y. Matsuo, H. Sasaki, J. Amer. Ceram. Soc., 48, 289 (1965).
- 4) K. Kakegawa, J. Mhori, K. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, Nippon Kagaku Kaishi, 1976[5]717.
- 5) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, S. Shirasaki, Solid State Commn., 24, 769 (1977).
- 6) E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 8, 615 (1953).
- 7) G. Shirane, K. Suzuki, J. phys. Soc. Jpn., 7, 333 (1952).
- 8) R. L. Moon, Tech. Rept., UCRL-17545, 85, 7 (1967).
- 9) H. P. Klug, L. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", Wiley, New York (1954) p. 500
- 10) B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, J. Res. Nat. Bur. Std., 55, 239 (1955).
- 11) S. T. Liu, J. D. Heaps, O. N. Tufte, Ferroelectrics, 3, 281 (1972).
- 12) A. H. Webster, T. B. Weston, R. R. Craig, J. Can. Ceram. Soc., 34, 121 (1965).
- 13) A. R. Stokes, "X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chapter 17", Chapman & Hall Ltd, London (1960) p. 413
- 14) K. Kakegawa, K. Watanade, J. Mohri, H. Yamamura, S. Shirasaki, Nippon Kagaku Kaishi, 1975[3]413.
- 15) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, Nippon Kagaku Kaishi, 1976[5]717.
- 16) N. Kasai, Y. Nishida, T. Kiinoshita, Y. Yamaguchi, Bull. Electrotech. Lab., 44, 41 (1980).
- 17) H. P. Klug, L. Alexander, "X-Ray Diffraction

Procedures", Wiley, New York (1954) p. 297.

- 18) T. Nakamura, Ceramics, 14, 894 (1979).
- 19) N. Uchida, T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys., 7, 1219 (1968).
- 20) F. Kulcsar, J. Amer. Ceram. Soc., 42, 343 (1959).
- 21) B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press, London (1971).

(本項の主要部次に掲載: 白崎信一, 高橋紘一郎, 掛川一幸, セラミックス, 15[11], 892 (1980), Kazuyuki Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and Koichiro Takahashi, J. Am. Ceram. Soc., 65[10], 515 (1982)

3. 1. 4 (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub>の組成変動

BaCO<sub>3</sub>, PbO および TiO<sub>2</sub> を原料とする通常の固相反応を用いて, (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> ペロブスカイト固溶体で組成変動のないものは従来作製不可能であった。このことは粉末X線回折を使って $d/d$ の測定をし, 確認した。今回新しい方法によって組成変動のない(Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> 固溶体を作製することに成功した。

1. はじめに

多くのペロブスカイトは強誘電性を示し, 各種の電子回路に利用されている。たとえば BaTiO<sub>3</sub> の場合, 低いキュリー温度(T<sub>c</sub>)を持つが, これを高めるためには, ABO<sub>3</sub>のA位置にPb<sup>2+</sup>イオンをいれて, (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> 固溶体(BPT)を作製すると良い。一般的には固溶体は組成変動を伴ない易く, しばしばこれは常誘電-強誘電転移を拡散型にし, 物性に悪影響を与える。特に圧電体として重要なモルフォトロピック相境界(MPB)にはこの組成変動が影響を与え, この付近での物性を複雑化する<sup>1,2)</sup>。それを排除するために, 液相中での化学反応が有効である。しかし共沈によって作製できるペロブスカイトは数例に限られている。というのはすべての構成イオンを同時共沈させるための共通の条件を見出すことはしばしば困難だからである。ほとんどのA位置陽イオンは単純な水酸化物によって沈殿させることは難しい。Ti<sup>4+</sup>やZr<sup>4+</sup>などの陽イオンに安定な溶液中に存在するCl<sup>-</sup>のような陰イオンはPb<sup>2+</sup>のような陽イオンを不溶にする。たとえばTiCl<sub>4</sub>とPb(Ac)<sub>2</sub>の混合溶液を作ることは不可能である。従ってすべての構成陽イオンを含む1つの溶液を作ることは難かしい。次の2つの事実に注目したい。

1) PbO (A位置成分)とTiO<sub>2</sub> (B位置成分)との固相反応(D法)によって組成変動のない



PbTiO<sub>3</sub>を作製しうる<sup>3,4)</sup>。

2) PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>のD法によるPZTは組成変動を有する<sup>5,6)</sup>。

これらの事実を考えるとA位置構成イオンの共沈物とB位置イオンの共沈物との間の固相反応によって作製(W-D法)された固溶体の組成変動を調べることは興味深い。この方法によって組成変動のない固溶体が得られるならば実用上極めて有用である。我々はすでにW-D法によって組成変動のないPZTの合成に成功した。これはB位置置換の固溶体の例である。今回はA位置構成イオンとB位置成分の間の固相反応を試みた<sup>7)</sup>。Pb<sup>2+</sup>とBa<sup>2+</sup>の両イオンを同時にかつ均一に共沈させることは困難である。例えばシュウ酸イオンとして両者を共沈させる試みは成功しなかった<sup>7)</sup>。

2. 実験結果および考察

比較のためにまずD法により試料を合成した。まずBaCO<sub>3</sub>, PbO, TiO<sub>2</sub>の粉末を良く混合して成形後、所望の温度で焼成した。この際PbOの蒸発を防ぐためにその成形物を入れた小さなつぼの周りを同じ組成の粉末でおおうようにした。一方湿式法を一部使って固溶体を合成した。Pb(Ac)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>OとBa(Ac)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの混合溶液を調整した。これを(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の溶液に滴下して白い沈殿を得、さらにこれを洗浄後200°Cで乾燥した。X線回折の結果これは(Ba, Pb)CO<sub>3</sub>の単相であった。(アラゴナイト構造をとる)化学組成比Pb/Baは蛍光X線分析により決定した。表8に出発物質での比と分析値を示す。所望の値と分析値が良く一致することから、上記の共沈は定量的に進行することが判った。この共沈物を700°C, 1hで焼成し、TiO<sub>2</sub>と混合しBPT固溶体を合成した。

図20に高温X線回折によるBPTの生成経過を示す。以下にそれを略記する。

1) (Ba, Pb)CO<sub>3</sub>の分解反応

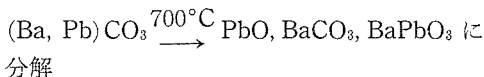


表8 共沈物の化学分析

Sample	Pb/(Pb+Ba)	
	desired	analysed
A	0.7	0.703
B	0.7	0.696
C	0.7	0.696

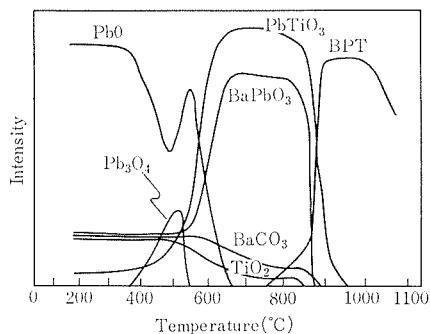
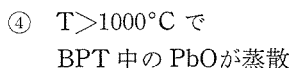
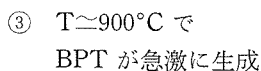
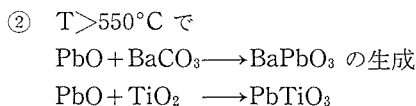
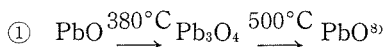


図20 湿式-乾式組合せ法により作製したBPTの反応過程  
X線走査範囲: 2θ=23~25°および25~35°  
昇温速度: 5°C/min

2) PbO, BaCO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub>にTiO<sub>2</sub>を加えて反応させる場合



(開放系ではPbOが蒸散するので、化学量論比のBPTをうるためには密封系で反応を行わせる必要がある。)

BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>系は、すべての組成域に渡って完全固溶体を形成し、しかも、しかも正方晶である。この系の中でPbTiO<sub>3</sub>単味のc/aの値が最も大きい<sup>9)</sup>。(Ba<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>のxが増加するにつれてc軸は減少し、a軸は増加する。一方c/aは減少する。c軸の組成(x)依存性は、a軸のそれよりいくらか大きい。物質の面間隔の変動(Δd/d)はβcosθ対sinθの点綴の勾配から一般に決定できる<sup>10)</sup>。D法によって1200°C, 1hで作製したBPT(x=0.3)に対する同様の点綴を図21に示す。ここでhk0と00lの2種の回折角を区別して示した。この図に見られるようにhk0と00l面の勾配は正であって00l面のそれの方が大きい。この勾配はこの物質の組成変動を反映したものと解釈できる。通常のD法による単身のBaTiO<sub>3</sub>とPbTiO<sub>3</sub>はこの種の点綴の勾配は0であるからこれらには組成変動は存在しない。図2にW-D法によるBPT(x=0.3)に対するβcosθ対sinθの点綴を示す。

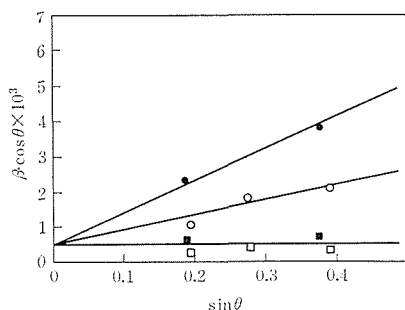


図21 (Ba<sub>0.3</sub>Pb<sub>0.7</sub>)TiO<sub>3</sub>組成の試料のβcosθ 対 sinθ の点綴

- (1) 固相反応により作製した試料
  - hk0 回折
  - 00l //
- (2) 湿式-乾式組合せ法により作製した試料
  - hk0 回折
  - 00l //

hk0 と 00l に対する勾配は 0 であるから、この物質には組成変動は無い。その理由は Pb<sup>2+</sup> と Ba<sup>2+</sup> の両イオンの溶液を均質に混ぜたことによると考えられる。高温 X 線回折の結果から中間生成物として BaPbO<sub>3</sub> と PbTiO<sub>3</sub> が認められた。これら両者の共存から、最終的には Pb<sup>2+</sup> と Ba<sup>2+</sup> の均質化へと向うことから、これら 2 つの生成物もまた均質に混じり合っていることを示している。

結論として A 位置同志の共沈物と B 位置成分との間の固相反応によって、組成変動のない A 位置置換型の固溶体の合成に成功した。この方法によって得られる強誘電物質は実用上極めて重要である。これは、このような方法によって組成変動のない (A<sub>I</sub>, A<sub>II</sub>) (B<sub>I</sub>, B<sub>II</sub>) O<sub>3</sub> 型ペロブスカイト固溶体を得る第一歩である。(本項は、千葉大学 (工) 掛川一幸, 毛利純一, 石黒宏之, 無機材研白崎信一の各氏の協力を得て執筆しました。)

参 考 文 献

- 1) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, and S. Shirasaki, Solid State Commn., 24, 769(1977).
- 2) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, and K. Takahashi, J. Amer. Ceram. Soc., 65, (10), 515 (1982)
- 3) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, H. Yamamura, and K. Takahashi, Nippon Kagaku Kaishi, 1974, 10.
- 4) K. Kakegawa, J. Mohri, H. Yamamura, and S. Shirasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 12, 1821(1973).
- 5) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki, Nippon Kagaku Ka-

ishi, 1976, 717.

- 6) K. Kakegawa, k. Watanabe, J. Mohri, H. Yamamura, and S. Shirasaki, Nippon Kagaku Kaishi, 1975, 413.
- 7) J. Mohri, K. Kakegawa, H. Ishiguro, K. Takahashi, and S. Shirasaki, Presented in The 19th Meeting on Ceramic Science(1981), Nagoya.
- 8) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. VII, Longmans, Green and Co Ltd, London (1963) p. 674.
- 9) G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., 5, 453(1950).
- 10) A. R. Stokes, "X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chapter 17," Chapman & Hall Ltd., London(1960).

(本項は次に掲載 : Kazuyuki Kakegawa, J. Mohri, H. Ishiguro, Koichiro Takahashi and S. Shirasaki, Chem, Letters, p.1655(1982))

3. 1. 5 スクリーン印刷法によるゲルマン酸鉛厚膜の焦電性

ガラス-結晶複合材料の一方成分である PbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の合成条件, 誘電性, 焦電性について検討を加えた。

1. はじめに

低エネルギーの輻射線である赤外線は我々の日常生活に不可欠である。これを検出する代表的な素子は InSb, Si などの半導体でできており、応答感度は極めて高い<sup>1)</sup>。しかし、熱雑音に弱く、液体窒素以下の温度に冷却する必要があるため、携帯に不向きである。それに対して、焦電型検出器のほうは感度が幾分劣るが、波長による感度差がない、検出可能波長領域が広い、常温で動作するので冷却する必要はなく軽便である。また堅牢性良く寿命が長いことなどの利点をもつことから研究開発が進められている。

焦電検出素子を作る場合熱の出入を良くするために、材料を薄くする必要がある。(30~100μm) 普通のやり方では大きな単結晶又は数 mm の厚さの焼結体を切断し、研磨して、厚膜化する<sup>2)</sup>。しかし一般にセラミックスはもろいので、この加工過程でひびが入ったり割れたりするケースが多い。この技術は細心の注意が必要なので多くの人手がいる。この煩わしさを避けるのは "As-grown 又は As-prepared" の思想が役に立つ。これは結晶を作る場合、特定の用途まで考えに入れて、所

望の形状, 大きさ, また希望する性能のものをいきなり作ってしまおうという考え方である。そうすれば結晶作製後加工する必要はなく省力化となる。

筆者等の新しいアイディアに基づくガラス再溶融結晶化法<sup>3,4)</sup>という PGO と PGSO の簡単な製法を紹介する。

この方法によれば厚さ 50~300 $\mu\text{m}$ , 3 × 9 mm 角の六角板状単結晶を得ることができる。これらは淡黄色で透明である。この結晶の薄さは焦電素子を作る際に理想的であり, また表面積も十分広い。分極軸が表面と垂直をなしており, このことは, 焦電素子の電極をつけるさいに非常に都合が良く, 最大の焦電圧を得ることができる。

焦電材料の一例として  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (PGO と略) および  $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$  結晶 (PGSO と略) を紹介する。

PGO 結晶は常温で強誘電体であり, 空間群  $P_6(3)$  ( $C'_3$ ) に属し, 斜方晶系であり, 177°C 以上では  $P_6(3m)$  の六方晶系に転移し, 常誘電体となる<sup>5,7)</sup>。PGO の融点は 738°C と低く, 化学的に安定であり, 焦電係数も大きく, 誘電率は低いので, 焦電材料として期待がもてる<sup>8,9)</sup>。

今回, 厚膜を作る方法として印刷法を取上げた。これによれば単結晶と違って, 切斷, 研磨の必要はなく, 簡便な方法である。その結果, ピンホールのない厚膜の作製に成功した。

## 2. 実験

比誘電率の測定: 固相反応により作製した PGSO 粉末を円盤状にプレス成形 ( $\text{lt}/\text{cm}^2$ ) し, 融点から約 20°C 低い温度で焼成し, 銀ペーストを両面に塗布して試料とした。これら試料を YHP 製 4274 型 LCR メーターを用いて 100 kHz で誘電率を測定した。

焦電係数の測定<sup>10,11)</sup>: 誘電率測定に用いた試料の両電極間に 25 (kV/cm) の直流電流を加え, 室温で 2 h 分極処理を行った。タケダ理研製エレクトロメーター (TR-8651) を用いて, 定速度温度上昇 (0.85~0.90 (°C/min) 下で流れる電流を測定し, 焦電係数  $p(\text{C}/\text{cm}^2\text{C})$  を求めた。

焦電体厚膜の作成: PGSO 多結晶粉末と有機質粘着剤 (ビークル) を混練しペーストを作り, これを厚さ 20 $\mu\text{m}$  の金箔上にスクリーン印刷した。この印刷物を 110°C で乾燥した後, 400°C で約 1

h, 電気炉中で焼成し, ビークルを焼失させる。次に 690~730°C (融点より下の温度) で 0.5h 焼成した。

作製したセラミック膜表面を実体顕微鏡で観察し, ピンホールが存在した場合は, 再度ペーストを印刷し, 焼成した。

配向度の測定: 印刷法により作製した PGSO 厚膜の X 線回折を行ない結晶粒の配向度 (F) を調べた。F の評価は, Lotgerling の方法<sup>12)</sup> によった。すなわち

$$F = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \times 100 (\%)$$

$$\text{但し } p = \frac{\sum I(\text{特定面})}{\sum I(hkl)}$$

$p_0$ : 特定配向の全くない粉末試料についての  $p$

$\sum I(hkl)$ : 全ピーク強度の総和

$\sum I(\text{特定面})$ : 特定面のピーク強度の総和

PGSO の特定面のうち a 面として (200), (300), (400) を, c 面として (003), (006) を選択し, 配向性の評価を行った。

焦電感度の測定<sup>13)</sup>: PGSO ( $x=0.3$ ) ペーストを金箔にスクリーン印刷し, 乾燥, 焼成 (720°C, 1 h) し, ピンホールのない厚さ約 30 $\mu\text{m}$  の焼結膜を得た。この膜の表面 2 mm $\phi$  に Cr と Au を蒸着し電極とし, 銀ペーストを塗ってリード線を取り出し, カーボンプレーを吹きつけ, 赤外線吸収を良くした。分極処理は室温で, DC30V を 8h 印加して行った。黒体炉を 500°K に保持し, 赤外線光源とし, これを試料に当て, NF 回路製 LI575 ロックイン増幅器で出力電圧を測定した。

## 3. 結果および考察

比誘電率の温度依存性 (図22):  $\text{SiO}_2$  成分 ( $x$ ) が多くなると, ピークの高さは減少し, また拡散し, キューリー温度 ( $T_c$ ) が減少する<sup>14)</sup>。常温において  $\epsilon = 27 \sim 33$  であり, PZT ( $\epsilon \approx 1900$ ) などに比べて焦電感度が高いものが得られる可能性がある。焼結体の  $\epsilon$  が単結晶に比べてどの程度の値をとるかを推定した。PGO の六方格子の c, a 軸方向の  $\epsilon$  は単結晶のデータから判っている<sup>7)</sup>。しかも c 軸と a 軸は垂直である。焼結体では結晶粒子があらゆる方向を向いている。また 3 次元の 3 軸のうち, a 軸は 2 本, c 軸は 1 本であるから,  $\epsilon_a, \epsilon_c$  について重みをつけた平均値をとる。 $\bar{\epsilon}_{\text{cal}} = \epsilon_a^{2/3} \cdot \epsilon_c^{1/3}$

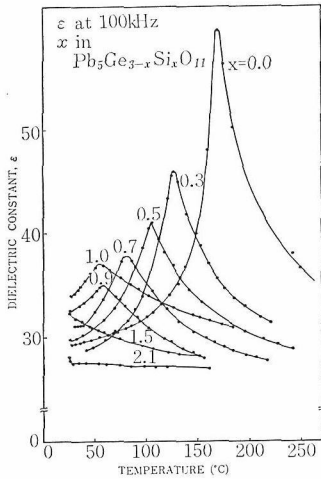


図22  $Pb_5Ge_{3-x}Si_xO_{11}$ 焼結体の比誘電率( $\epsilon$ )の温度依存性

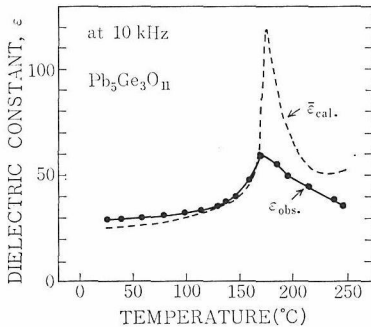


図23  $Pb_5Ge_3O_{11}$ 多結晶体の比誘電率( $\epsilon$ ) ( $\epsilon_{obs}$ :測定値,  $\bar{\epsilon}_{cal}$ :単結晶のa, c軸に平行に測定された値 $\epsilon_a, \epsilon_c$ からの計算値)

$\bar{\epsilon}_{cal}$ と $\epsilon_{obs}$ をプロットすると図23のようになる。両者は  $T_c$  付近の誘電異常の部分を除いてほぼ一致する。パイロセンサーは  $T_c$  以下の温度で作動するので、この結果は意味がある。

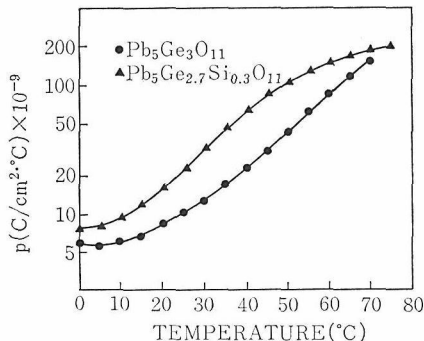


図24  $Pb_5Ge_{3-x}Si_xO_{11}$ 焼結体の焦電係数( $p$ )の温度依存性

焼結体の焦電係数 (図24) : 常温における PGSO の焦電係数は、 $p \approx 10 \sim 20 \times 10^{-9} (C/cm^2 \cdot ^\circ C)$  であり、単結晶の1/2程度の値<sup>4)</sup>を有している。焼結体の物性値は、単結晶に比して1~2桁低い場合が多いのが通例であることからすると、この値はかなり高いとみることができる。pは、約100°Cの温度上昇に対し、1桁増加する。

Glassら<sup>15)</sup>は、PGOガラスから結晶化したものは、常温で $p = 5.4 \times 10^{-9} (C/cm^2 \cdot ^\circ C)$ となることを報告している。この値は我々の値の約半分である。この理由はGlassらは結晶性の低い結晶化物を使ったためと考えられる。

スクリーン印刷法による厚膜の作製: 印刷法により、ピンホールのない厚膜 (厚さ30~40 $\mu m$ ) を作製することに成功した。PGSO ( $x = 0.5$ ) 焼成過程の粒組織の変化をSEM写真 (図25) で示す。低温焼成では粒の形態がはっきりせず、ピンホールも多くみられるが高温になるにつれて、粒の形が長方形または六角板状とはっきりし、粒成長も顕著となり (710°Cで、約15 $\mu m$ ) ピンホールも消失しているのが判る。

xが大なる程、より低い温度で粒成長が起こる。これはxが増加すると融点が降下することと対応している<sup>3)</sup>。

X線回折 (図26) : PGSO厚膜表面に垂直にX線をあて、回折図を得た。図26(b)に示した如く、a面およびc面に対応する回折角の強度が著しく高い

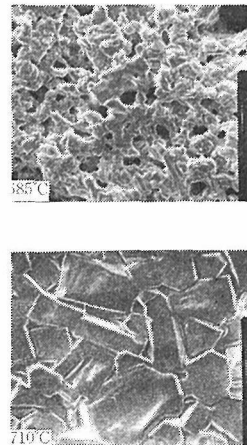


図25 スクリーン印刷法による  $Pb_5Ge_{2.5}Si_{0.5}O_{11}$ 厚膜表面のSEM写真

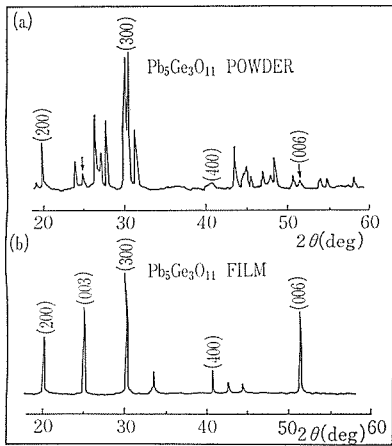


図26 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 粉末と印刷法焼成厚膜のX線回折図

(a) 粉末：配向性なし、(b)印刷法による厚膜：配向性あり  
(T<sub>f</sub>=725°C, 1h 焼成)

表 9

Sample	x	0	0.1	0.3	0.5	1.0
	T <sub>f</sub> (°C)	725	720	715	710	705
F(00l) (%), c-plane		39	7	21	8	20
F(h00) (%), a-plane		29	21	31	24	53

印刷法によるPb<sub>5</sub>Ge<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>11</sub>厚膜の配向度の組成依存性

(F(hkl) : 配向度, x: 組成, T<sub>f</sub>(°C) : 焼成温度)

ことは注目される。

配向度の測定結果を表9に示す。a面、c面のFを比較すると、xのほとんどの組成に対してa面の方が強く配向する。c面のFは、xが小なる程、またa面のFはxが大なる程、大きくなる傾向がある。

我々は、PGSOの熔融体から冷却することによって、c面配向した板状単結晶を合成することを報告しているが<sup>3,4)</sup> 本実験での、融点(T<sub>m</sub>)以下でも顕著な配向が起るとい現象は極めて興味深い。aおよびc面が最終的に顕著に現われるということは、安定な低エネルギー面と推測される<sup>10)</sup>。印刷後の粒配向は方向性はない、この膜を融点直下で加熱すると、構成イオンないし原子は激しい熱振動をし、表面エネルギーの大きい部分(粒の角、小粒子)中のイオンないし原子が物質移動をおこし、粒成長が起こる。この際、高いエ

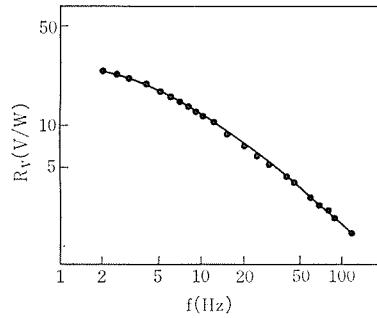


図27 印刷法による Pb<sub>5</sub>Ge<sub>2.7</sub>Si<sub>0.3</sub>O<sub>11</sub> 厚膜の焦電感度 (R<sub>v</sub>)の周波数 (f) 依存性

ネルギー面から低いエネルギー面 (a, c 面) が表面に露出するようにイオン又は原子の再配列が進行するものと考えられる。

焦電感度 (R<sub>v</sub> (V/W)) の結果：印刷法によって作製したPGSO厚膜(x=0.3)に対する焦電感度の周波数 (f) 依存性を図27に示す。この曲線は焦電センサー特有のものである。

感度の大きさも十分な値を示しており、実用化の可能性が高い。(本研究は、1980.5.20~1981.9.30の約1年半(株(住友金属鉱山中央研究所との共同研究の結果による。同社の御手洗証明、高松恵二、小林伸夫、丸山修、また無機材研白崎信一、千葉大学(工)掛川一幸、筑波大(物質工学)山香英三、東北大学(科学計測研)大坂俊明、三洋電機中野昭一、松下技研中村邦雄、計量研服部善の各氏の協力を得ました)

#### 参 考 文 献

- 1) 伊藤聡, 安藤日出夫, 中川喜彦, 藤島啓, 電子展望, (1979)12月号, P.57
- 2) 中野昭一, 今井照豊, 桑野幸徳, エレクトロニクス, (1979)7月号, P.761
- 3) W. Eysel, R. W. Wolfe and R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc., 56, (1973) No. 4, 185.
- 4) K. Takahashi, L. E. Cross and R. E. Newnham, Mat. Res. Bull, 10, (1975) 599.
- 5) S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi and Y. Kondo, J. Phys. Soc. Japan 31, (1971) 616.
- 6) H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, N. Niizeki, Appl. Phys. Letters 18, (1971) 444
- 7) H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii and N. Niizeki, J. Appl. Phys. 43, (1972) No. 12, 4907.
- 8) G. R. Jones, N. Shaw and A. W. Verre, Electronics Letters, 8, (1972) No. 14, 345.
- 9) K. Takahashi, L. H. Hardy, R. E. Newnham and

L. E. Cross, 1979 Proceedings of the 2nd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, (1979) 257.

- 10) A. G. Chynoweth, J. Appl. Phys., 27, (1956) 78.
- 11) R. L. Byer and C. B. Roundy, Ferroelectrics, 3, (1972) 333.
- 12) F. K. Lotgerling, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, (1959) 113.
- 13) E. H. Putley, "The Pyroelectric Detector", Semiconductors and Semimetals, R. K. Williams and A. C. Beer, Editors (Academic Press, N. Y. 1970) Vol. 5.
- 14) H. Hasegawa, M. Shimada and M. Koizumi, to be published.
- 15) A. M. Glass, K. Nassau and J. W. Shiever, J. Appl. Phys. 48, (1977) No. 12, 5213
- 16) K. Sugii, H. Iwasaki and S. Miyazawa, Mat. Res. Bull. 6, (1971) 503.

(本項は次に掲載予定 : Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai, and K. Kakegawa, Jpn. J. Appl. Phys. Supplement (1983))

### 3.2 関連化合物

#### 3.2.1 $Pb_2WO_5$ の相転移

$PbO$  及び  $PbWO_4$  を端成分とする擬 2 成分系相図の研究は、80年以上も前に行われ、シーライト型構造である  $PbWO_4$  の高温での相変態及び

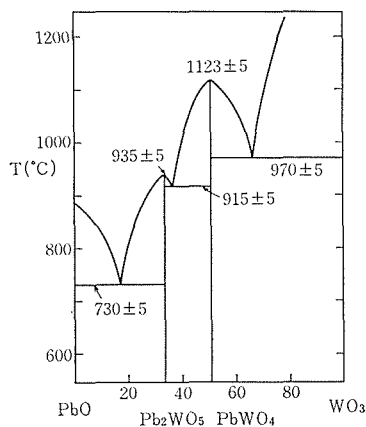


図28  $PbO-WO_3$  系の相図<sup>2)</sup>

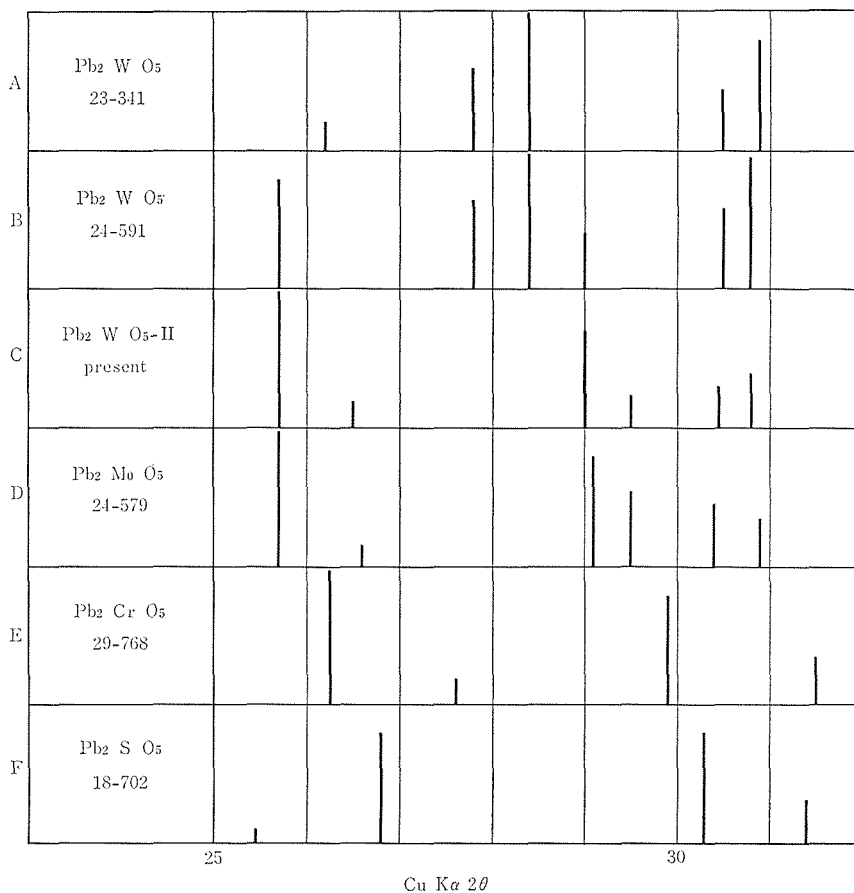


図29 主な  $Pb_2MO_5$  型の粉末図形, 化学式の下に数字は JPCDS カードの番号

PbOとPbWO<sub>4</sub>の中間に調和熔融する新化合物Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>の存在が明らかにされた<sup>1)</sup>。その後近年、これより組成領域を広げ、PbO及びWO<sub>3</sub>を端成分とした系の相関係についての研究が行われた。PbWO<sub>4</sub>の相変態は否定されたが、基本的な相関係、温度などはほとんど同じであり、Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>の存在も確認された<sup>2)</sup>(図28)。単結晶合成は、同じ構造とされるPb<sub>2</sub>MO<sub>5</sub>(M=S, Cr, Mo)と共に試みられたが、Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>については薄片状の粉末が出来るのみで未知の高温相の存在が示唆された<sup>3)</sup>。図29に主なPb<sub>2</sub>MO<sub>5</sub>型の粉末図形を示したが、同じPb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>であっても2つの報告のパターンが異なるのは、未知の高温相の影響の可能性が考えられる。一方この化合物と同じ組成を持つA<sub>2</sub>BO<sub>5</sub>は、複合酸化物の中では非常に数が少なく、最近のJPCDSカードに記載されているものを拾ってみても約100種程度しかない。この中で比較的良好に知られているものは、pseudo-brookite型のFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>等であろう。Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>のこのA<sub>2</sub>BO<sub>5</sub>組成の化合物中で占める位置を相転移と関係が深い体積のデータと共に表10に示した。Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>は、問題のW化合物と結晶学的な性質がよく似ていると考えられるが、その体積をSr<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>及びBa<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>と比べた時、かなり大きく、構造がより粗で、例えば、圧力をかけた時相転移の可能性の大きいことが期待された。従って第1に、常圧下での高温相の存在の有無を明らかにすること第2に高压下での挙動を調べることを目的とした。

表10 主なA<sub>2</sub>BO<sub>5</sub>型化合物、数字は1化学式当りの体積(Å<sup>3</sup>)

				Cd <sub>2</sub> UO <sub>5</sub>
				115.7
				Ca <sub>2</sub> UO <sub>5</sub>
				116.7
		Eu <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub>	Sr <sub>2</sub> WO <sub>5</sub>	Sr <sub>2</sub> UO <sub>5</sub>
		130.77	109.58	129.3
Pb <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> WO <sub>5</sub>	
123.51	128.49	137.97	138.32	
		Ba <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub>	Ba <sub>2</sub> WO <sub>5</sub>	
			121.80	

#### (1) Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>の高温相及びその低温相への転移

##### (1) a 実験

試薬WO<sub>3</sub>は、99.99%純度のもの、PbO(黄色型)及びNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>は、市販の一級を用いた。固体間反応の場合は、各試薬を化学当量に秤量、混合(エタノール中で数回)したものを出発

原料とした。急冷実験の場合この原料は、金カプセルに封入されまた通常の反応には白金ルツボが用いられた。結晶育成実験は、当量組成、PbOを過剰に加えフラックスとしたもの、原料にフラックスとしてNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>を加えたものについて行われた。育成は、ルツボ上面が観察できる望遠鏡付きの縦型炉を用い、完全熔融を確認の後、3-5°C/時間の割合で温度を下げて行った。高温相の確認のため、約25-750°Cの温度範囲でのX線回折を行った。試料は、ヒーターを兼ねる白金製試料板にセットされ、温度の変化率は、約20°C/分とした。相転移温度及び転移熱量測定のため、DSC(示差走査熱量計)を用いた実験を約25-600°Cの範囲で行った。温度は、KNO<sub>3</sub>(128°C)、KClO<sub>4</sub>(299.7°C)の転移温度及びPbO(327.4°C)の融点を参照して補正され、熱量は、KNO<sub>3</sub>(12.8cal/g)、KClO<sub>4</sub>(23.7cal/g)を基準として計算された。昇温速度は、20°C/分とした。なおこの装置で重量変化も同時に測定した。

##### (1) b 結果

##### イ) 結晶育成

フラックス無添加の場合、出発原料は、図28の融点にほぼ等しい温度で融解した。結晶の折出は、液相線より10-20°C程低温で始まる。結晶の成長は非常に速く、しばしばデンドライト様の結晶が生じた。大きな結晶を得るためには—①冷却速度をできるだけ小さくする(実験条件とした、毎時3-5°Cという値は、用いた制御系での最も小さな値であった)。②核となる最初に折出する結晶数を可能な限り少なくする(折出点付近での温度の上げ下げにより、多くの実験は成長核を1ヶとすることができた)。③PbOをフラックスとしたPbO:WO<sub>3</sub>のモル比を80:20付近の組成を原料とする。一の三条件が必要であった。この条件で六角形の相対する2辺を引き伸ばしたような形状の結晶の成長が観察された。よい条件のもとでは、長軸方向の長さは、用いた白金ルツボの内径にほぼ等しい、約2cmにも達した。得られた結晶は、更に冷却されたが、400-200°Cの温度領域になると、長軸に並行に割れが走り、透明だった単結晶は、白色の図30に示すような粉末(薄い柱状のものが多い)となってしまふ。このことは、DeVreis及びFleischerの記載<sup>3)</sup>と一致する。冷却速度、組成を変えた実験をしたが、高温

での単結晶を室温で取り出すことは出来なかった。このようにして得られた粉末のX線回折パターンも図29Aのものとはほぼ一致したものであった。又 PbO が、高温の溶融状態では非常に蒸散しやすいということを考慮して、組成の分析をEPMAにより行い、Pb : W の割合として、1.95 : 1 を得、PbO がやや少ないが、ほぼ化学式に近い組成であることが明らかとなった。

ロ) 固体間反応

固体間反応による生成物は、直径にして20-100 $\mu\text{m}$ の塊状の粒子で、条件によっては互に焼結した粒子も見られる(図31)。この生成物の組成は、化学分析によれば、 $\text{Pb}_{1.99}\text{W}_{0.98}\text{O}_{4.98}$ とほとんど定比であった。粒子のうちのあるものは、各面が平滑な多面体の単結晶のように見えた。

しかしながら、この様な粒子によるX線回折写真のスポットはシャープではなく、ストリークを引いたり、やや広がりがあったりして、格子の乱れが予測されるようなものであった。図31に示されたものは、固体間反応の直後ルツボから取り出されたもので、いくつ

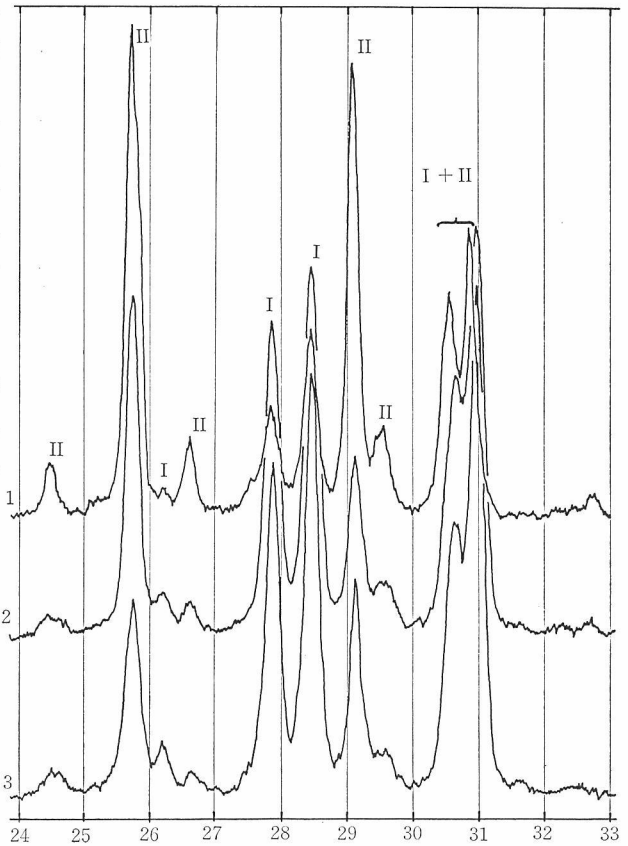


図32 固体間反応 (750°C, 24時間) 後、急冷したもののX線回折図形の時間変化



図30 単結晶合成実験の生成物

500 $\mu\text{m}$

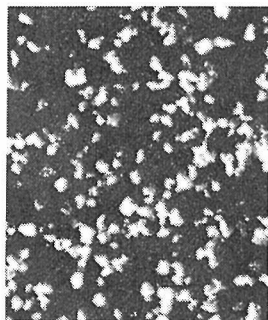


図31 固体間反応の生成物

かの透明粒子が認められる。

これらの事柄をより詳細につめるために急冷実験を行った。750°Cにて24時間反応の後氷水中に落して急冷した試料の室温でのX線図形の時間変化を図32に示した。時間と共にIと印したピークは強くなり、IIの各ピークは弱くなり、Chang<sup>2)</sup>の示した図形に似たものとなる(図29B)。この回折パターンの変化は、図29C→B→Aに対応し、ピークII→Iへの移り変りは、高温相の $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -II (II相)と低温相の $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -I (I相)に相当するものと考えられる。

ハ) 高温X線とDSC測定

高温相のII相の確認は、粉末高温X線回折実験によりなされた。出発試料は、I相単相と思われる、単結晶合成実験の生成物とした(フラックス部分を避けて)。その結果図33に示したように340-430°Cの温度範囲で、ピーク強度の変化が認められた。より高温ではピークIは消え、ピークIIが最高温度の750°C迄安定であった。降温時に



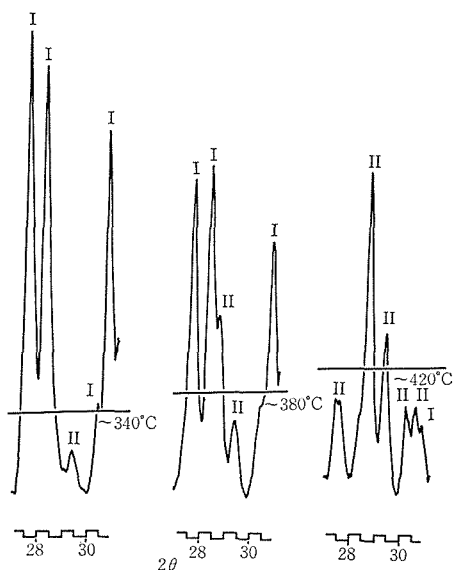


図33 高温X線回折図形 (出発相: I相)

表11 Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>-II の粉末線回折データ

hkl	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>
001	6,716	6,722	1
200	6,494	6,494	3
-201	6,052	6,055	1
111	3,860	3,368	5
-202	3,646	3,646	10
310	3,469	3,468	100
002	3,358	3,358	20
400	3,247	3,243	5
-112	3,075	3,014	70
-402	3,026	3,028	25
-312	2,936	2,936	30
020	2,900	2,899	40
311	2,741	2,741	1
112	2,645	2,644	3
202	2,586	2,586	25
401	2,547	2,548	15
-203	2,443	2,443	1
-512	2,399	2,398	5
510	2,371	2,371	7
-602	2,290	2,291	15
022	2,195	2,195	10
600	2,165	2,165	15
-422	2,094	2,094	20
-603	2,217	2,019	1
222	1,930	1,930	20
-711	1,899	1,898	10
-404	1,823	1,822	15
-622	1,797	1,798	10
330	1,765	1,765	20
620	1,735	1,734	7
-132	1,706	1,706	12
-114	1,683	1,682	20
512	1,668	1,669	15
800	1,624	1,624	1
711	1,567	1,566	7
-714	1,553	1,552	15

$a=14,20(2)\text{\AA}$ ,  $b=5,799(1)\text{\AA}$ ,  $c=7,346(1)\text{\AA}$   
 $\beta=113^\circ54(0.9)'$ ,  $v=553.3(1)\text{\AA}^3$

は、このピークIIの顕著な変化はなく室温でのピークIの成長がわずかに見られた。

DSC測定を、転移温度をより正確に決めるために行った。I相からII相への転移は、 $3.4 \pm 0.5$  e.u.の吸熱を伴って、 $330 \pm 10^\circ\text{C}$ で起こる。降温過程でのシグナルは観測されなかったが、これは高温X線の同じ降温過程でII相が変化しないことに対応する。これに加えて、加熱、冷却を繰り返したり、粉末の粉碎をすると高温相であるII相は室温での安定性を増す傾向がみられた。室温でのII相の粉末X線回折は、このようにして安定性を増した試料についてなされたもので、表11のデータはPb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>と酷似しており指数付けは容易であった。

(1)C 検討及び結論

今回確認された高温相、II相はPb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub><sup>4)</sup>と同型であり、体積、 $553.3\text{\AA}^3$ はMo化合物よりわずかに $1.4\text{\AA}^3(0.25\%)$ 大きいのみで、W<sup>6+</sup>がMo<sup>6+</sup>より $0.1\text{\AA}$ だけ大きい<sup>5)</sup>ということとよく対応している。II相よりI相への転移の仕方に関する変化があるのは、II相の凍結のされ方の多様さの反映であり、両相相互の転移とその条件を図34にまとめた。昇温に伴うI相からII相への転移は、常に決った転移点である $330^\circ\text{C}$ 付近で起り、しかも迅速であり通常の一次転移である。(B, E→F)。これに対して、降温時のII相からI相への転移はII相の結晶の大きさにより大きく影響される。一般に大きなII相の結晶は、室温より高い温度でI相に戻る(A→B)。温度は転移点とは違っていても転移が始まると急速に結晶全体に伝播する。しかし固体間反応生成物のような小結晶ではII相は室温迄保存され(C→D)、室温下で徐々にI相に転移する(D→E)。図2BのChangの回折パターンは、この室温にまでもちきたされたII相と転移生成したI相との混合物であることは明らかである。II相からI相への転移に対する結晶サイズの効果は、次の三つの観測により更にはっきりする。

①室温でのII→Iへの転移速度は、E→F→Dのサイクルにより生成するII相については、更に小さい。これはE→Fの転移により結晶がこわされより小さなII相を生じるためである(サイクリング効果)。

②同じE→F→DでもF状態での温度を転移点

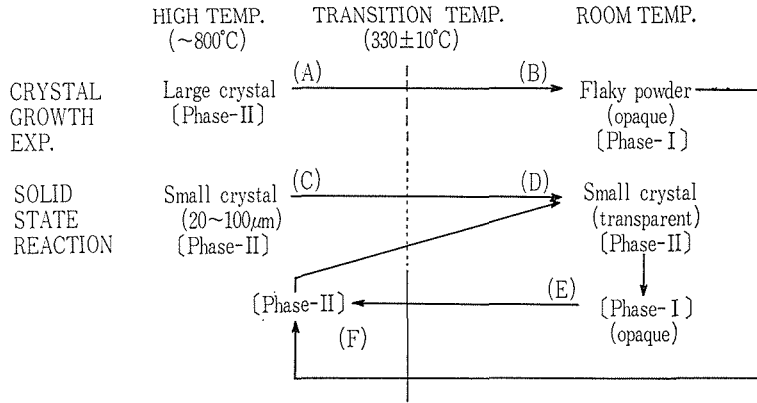


図34  $Pb_2WO_5$  の相転移現象の模式図

よりはるかに上げると ( $\sim 750^\circ C$  以上),  $D \rightarrow E$  の転移は, もとの速さ程度に戻る. これは, F 状態での処理温度が高いことにより II 相の結晶サイズが大きくなったことによる.

③ 固体間反応生成物を乳パチにて摩砕すると,  $D \rightarrow E$  の転移速度は明らかに低下し, ほとんど転移は進行しなくなる. これは, 結晶サイズ効果そのものである.

本研究により見いだされた相転移に対する結晶サイズの効果は, 正方晶  $ZrO_2$  の室温への安定化についての議論<sup>6)</sup> を連想させる. これら 2 つの物質での転移は, 高温相の結晶サイズが小さくなれば, 室温でより安定となるという点では似ているが, 以下の三点について  $Pb_2WO_5$  は  $ZrO_2$  とは異なる.

①  $Pb_2WO_5$ -II は室温での安定化するための結晶サイズが約 3 桁も大きい.

② 本物質での転移は, athermal ではない, すなわち,  $D \rightarrow E$  の転移速度は温度によりほとんど影響されない.

③ 超音波による振動及び摩砕に関しても転移は影響されず (既述の結晶サイズの変化の効果は別として) 機械的な刺激は効果がないようである.

既に記したように, 急冷された固体間反応生成物中の透明結晶の白色不透明結晶への変化が観察されたが, この場合には, 2 つの相が 1 ケの粒子内で安定に共存するいわゆるハイブリッド結晶<sup>7)</sup> なるものは認められなかった. 図32の粉末 X 線回折図形の変化は, I 相及び II 相の結晶粒子の割合の変化を示していると解釈できる. 以下の現象論的図式により, 観測された転移現象は説明され

る.

[ II 相間に, ある臨界サイズの I 相の核が生ずると, 相転移は結晶全体へ急速に進行する. この核生成の確率は, II 相の結晶サイズのべき乗 (数値は不明) に比例する.]

#### (2) $Pb_2WO_5$ の高圧下での相転移

表10に示したように  $Pb_2WO_5$  の 1 化学式当りの体積は,  $Sr_2WO_5$  及び  $Ba_2WO_5$  より相当大きく圧力印加によるより密な構造への転移が期待されたので, P-T 条件を変えた時の相変化を検討した, 更に同形であるといわれる  $Pb_2SO_5$  の構造解析の結果によれば<sup>8)</sup>, これらの構造中で鉛原子は 4 角錐の頂点に位置し, 同一平面上の 4 ケの酸素原子に配位して, 不對電子対を酸素と反対側に向けた形をとっている. これは, 正方晶  $PbO$  (黄色型) と同じ配位形態だが, 鉛原子は  $PbO$  に見られるような完全な層を形成せず b 軸方向の板として存在する. しかしこの板の面は (201) に並行であり, 同型の  $Pb_2MoO_5$  のヘキ開面の記述と併せ合理的である.

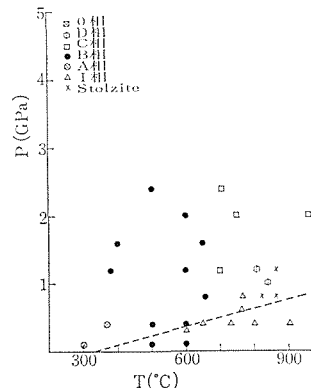


図35  $Pb_2WO_5$  の P-T 図

高压相転移の実験は、0.1GPa 付近の圧力領域のものは、ステライト製のテストチューブを用いた水熱型の実験により、又0.4~3GPa 領域では、Boyd England 型<sup>9)</sup> ピストンシリンダー型装置によって行いそれより高い5GPa 付近の実験は六方押し型の裁置により行った。出発原料としては、① I 相、② II 相及び③  $2\text{PbO} + \text{WO}_3$  の三種類を選び得るが、③では結果の再現性はよくなくしかもしばしば  $\text{PbWO}_4$  を多く反応生成物として生じたので、既に反応が終了している④又は②を使用することとしたが、室温で安定な④を多用した。

この系は、出発原料に関しても敏感であったが、実験結果は図35のようになり、予想以上の多彩なふるまいを圧力場で見せた。図中の直線は、I 相の予備的な指数付けにより求めた I 相の単位胞体積より計算される II 相との体積差及び DSC 測定により求めた転移エントロピーより計算した I/II 境界の高压への延長線である。P-T 相図を作る実験の目的の一つに、この計算の妥当性、ひいてはまだ不明確である I 相の体積計算、指数付けのチェックがあった。この線を境に I/II 相が分れることはなかったが線自体何らかの境界として意味がありそうである。しかしながら常圧高温側で確認された II 相が全く見られない理由を見出すことはむづかしい。しいて想像するなら、両相共高压下でもある限られた範囲内で存在するが、圧力を抜いたり温度を下げる時 II 相は I 相に変わり、I 相は、PT 条件により他の相へと転移してしまうということであろうか。これが当たらないにしても  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  という物質は、圧力場で非常に複雑な挙動をとるという特徴を明らかにできた。II 相と同型である  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  の予備的な高压実験では、Mo の場合の PT 図は、はるかに単純で常圧相と O 相に相当すると考えられる高压相の 2 つの相が見られただけである。

### (3) 結論、今後に残された問題

$\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -II の存在を確認出来、現象論ではあるが II 相 → I 相への転移現象をまとめることにより過去この物質について見られた矛盾を合理的な説明により解明できた。高压条件下では、同型の  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  に比べはるかに複雑なふるまいをすることも明らかになった。しかしこれらのことは問題の解決ではなく新しい問題の提出である。つま

り、以上の 2 つの興味深い現象の存在は明らかとなったがその現象の原因に迫ることは全く出来なかった。これを可能とするためには、地道ではあるがより精密な現象の追跡、例えば、II 相 → I 相の転移については、粒子サイズ、温度等の影響を定量化して追うこと、高压下での挙動については、より信頼できる PT データの集積による相図作り (W, Mo 両化合物について) やダイヤモンドアンビルを用いた、高温、高压下での X 線のその場回折が必要であろう。これとは別のアプローチとしてこれらの現象の本質に深くかゝっているに相違ない各相の構造を明らかにすることも重要である。

### 参考文献

- 1) F. M. Jager and H. C. Germs, *Z. Anorg. Chem.*, 119, 145(1921)
- 2) L. L. Y. Chang, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 357(1971)
- 3) R. C. DeVreis and J. F. Fleischer, *Mat. Res. Bull.*, 5, 87(1970)
- 4) S. Miyazawa and H. Iwasaki, *J. Cryst. Growth*, 8, 359(1971)
- 5) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A 32, 751(1976)
- 6) R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 82, 218(1978)
- 7) A. R. Ubbelohde, *Reactivity of Solids*, P. 249 Elsevier, Amsterdam(1961)
- 8) W. P. Binnie, *Acta Cryst.*, 4 471(1951)
- 9) F. R. Boyd and J. L. England, *J. Geophys. Res.*, 65 741(1960)

### 3.2.2 Na-輝石の結晶化学

輝石 (パイロキシン) は、よく知られた主要造岩鉱物の一つであり、温度、圧力、組成等により多種多様のふるまいを見せ、これを研究する鉱物

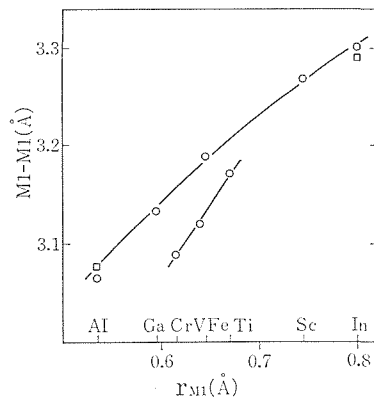


図36 Na-輝石の MI-MI 距離と MI イオン半径 (3 価, 6 配位) との関係

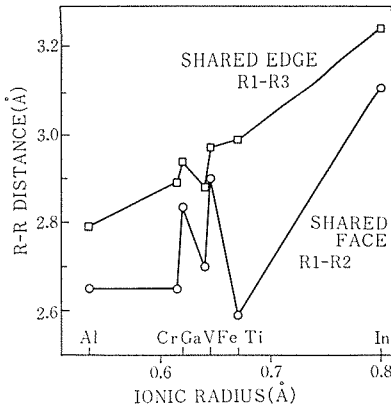


図37 コランダム型構造酸化物の3価イオン間距離とイオン半径(R1~R3:陽イオンの記号<sup>6)</sup>)

学者は数多い。本研究で取扱ったものは、Naが8配位のM2位置\*に入り、4価のTイオンはSiに固定し、3価のM1イオンを変えたものである。Na-輝石では、M1イオンは0.535ÅのAl<sup>3+</sup>から0.800ÅのIn<sup>3+</sup>の範囲での化合物が知られているが、このうちのNaCrSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>（コスモクロル輝石、以後NaCrと表わす。他の輝石も鉱物名ではなくSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を省略したこの型で記すこととする）は、CaMg（ダイオプサイド）との固溶体生成の挙動が、NaAl-CaMg及びNaFe-CaMg系に比べると、特異であり、後の2つの系が高圧又は1気圧で完全固溶体を形成する<sup>2-4)</sup>のに比べ、Cr<sup>3+</sup>のイオン半径がAl, Feの中間であるにもかかわらず1.5GPaでもおよそ1/4の範囲にわたっての二相共存域が存在する<sup>5)</sup>。更に構造の面でも、最近接M1-M1距離（以下単にM1-M1とする）を他のNa-輝石と比べるとCrのイオン半径に比べ異常に短い（図36）。一方A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型のコランダム型構造酸化物では、3価のA陽イオンが、輝石と同じくAlからInにわたって化合物を作ることが知られている。この物質についての研究は、物性論的立場から非常に数多い。陽イオン間の距離のイオン半径依存性（図37）は、Cr, V, Tiでそれぞれ短くなっている。このような輝石、コランダム両構造での化学反応性、構造上での特異性の原因及

\* 輝石の一般式は、ABT<sub>2</sub>O<sub>6</sub>であり（A, B, Tは陽イオン）、今回対象としたものではTイオンはSi、一番大きなAイオンの入る8配置のすきまがM2位置でありAイオンはM2イオンともいわれる。中間のBイオンはM1位置と呼ばれる6配置のすきまに入りM1イオンと呼ばれる<sup>1)</sup>。

び両者の関連を、両構造を比較しつつ研究することを目的としNaCr-CaMg系\*及びNaVについて構造を明らかにし検討を行った。

(1) 実験

(1)-a 合成

Ko-Di系では、Koが75, 50及び25%である合成結晶を用いた。常圧下での数多くの反応により出発物質を調整した後ピストンシリンダー型装置による約1200°C, 2GPaの条件で40-48時間反応させて得たものである。<sup>7)</sup> EPMAより分析した組成は、原子により最大4%程度目標組成に比はずれていたが、他のものでは、1~2%のずれしかなく、理想的な組成であるものと仮定し処理が進められた。

NaVは、Na<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ1:3:1の割合で混合したものを出発原料とした。これをKo-Diと同様内径3mmの白金カプセル中に熔封し、ピストンシリンダーにより、約1000°C, 1.5GPaで、18時間反応させて得たもので、Ko-Di.と同じく柱状~板状の長さ~100µmの自形を持つ結晶が得られた。なおNaVについては組成分析は行わず理想組成を仮定したが、矛盾は生じなかった。

(1)-b 強度データ測定及び構造の精密化

X線の振動写真及びワイセンベルグ写真により良質の結晶を選び出した。また、ワイセンベルグ写真による消滅則のチェックによると空間群はいずれもC2/cで、他の斜方輝石と同一であった。単位格子の大きさは、理学電機AFC-III型4軸回折計によりデータを収集し、最小2乗法により決定された。表12に格子定数、理論密度、用いた結晶の大きさ及び線吸収係数を示した。強度測定は単色化されたMoKα<sub>1</sub>により、2θ<63°の範囲で、走査速度毎分2°の条件で行われ、2σ（σは、計数統計処理により定められる）以上の値のピークを有効な反射として測定した。結晶の大きさも、線吸収係数も十分小さいので吸収補正は行わなかった。構造精密化のために用いたプログラムはMINEPAC<sup>8)</sup>であり、原子の初期値としては、Ko-Di系では、Ko及びDiのデータ<sup>9)</sup>から成分に応じて計算したものNaVではイオン半径の近いNaFe<sup>9)</sup>の値を用いた。原子散乱因子としては、

\* この系については今後NaCrをKo, CaMgをDiとする。

表12 格子定数, 結晶の大きさ等

	Di <sup>93</sup>	KO <sub>25</sub> Di <sub>75</sub>	KO <sub>50</sub> Di <sub>50</sub>	KO <sub>75</sub> Di <sub>25</sub>	Ko <sup>93</sup>	NaV
a(Å)	9.746(4)	9.691(3)	9.633(4)	9.594(3)	9.550(16)	9.616(3)
b(Å)	8.899(5)	8.868(2)	8.808(2)	8.748(3)	8.712(7)	8.731(2)
c(Å)	5.251(6)	5.249(2)	5.254(2)	5.256(2)	5.273(8)	5.289(1)
$\beta$ (°)	105.63(6)	106.13(2)	106.45(4)	106.94(2)	107.4(2)	106.89(1)
V(Å <sup>3</sup> )	438.6(3)	433.4(2)	427.5(3)	422.0(3)	418.6(1)	424.9(2)
$\sigma_{\text{calc}}(\text{g}/\text{cm}^{-3})$	3.278	3.361	3.448	3.535	3.603	3.534
crystal size(um)		35 × 80 × 80	35 × 60 × 80	30 × 30 × 80		50 × 60 × 90
linear absorption coefficient(cm <sup>-1</sup> )		20.3	27.2	34.2		30.7

表13 反射強度測定時及び, 精密化時の反射排除の条件

crystal		KO <sub>25</sub> Di <sub>75</sub>	KO <sub>50</sub> Di <sub>50</sub>	KO <sub>75</sub> Di <sub>25</sub>	NaV
No of reflections					
measured		764	750	742	745
observed		659	626	614	636
used in refinement		655	618	608	636
Condition of rejections					
	X: $\Delta F$	20.0	20.0	20.0	-
$\Delta F > X$	Y: $\Delta F/\sigma F$	5.0	7.0	7.0	-
or	Z: Fo	30.0	30.0	30.0	-
	$\Delta F/\sigma F > Y$ and $F_0 < Z$				
Final R-factors					
unweighted	R	0.026	0.024	0.023	0.033
weighted	R	0.025	0.020	0.021	0.033

表14 a NaV の温度因子, 熱振動変位楕円体

Atom	B-equiv	Axis	rms amplitude(Å)	angle(°) with <b>a</b>	angle(°) with <b>b</b>	angle(°) with <b>c</b>
M1	.19(1)	1	0.040(4)	18(14)	90	89(14)
		2	0.052(3)	72(14)	90	179(14)
		3	0.055(3)	90	0	90
M2	.87(4)	1	0.078(6)	63(4)	90	44(4)
		2	0.90(6)	90	180	90
		3	0.137(4)	153(4)	90	46(4)
Si	.22(2)	1	0.043(5)	7(12)	83(12)	107(22)
		2	0.051(4)	89(23)	102(17)	161(21)
		3	0.062(3)	83(11)	166(15)	81(17)
O1	.28(4)	1	0.039(14)	33(29)	83(37)	75(37)
		2	0.050(11)	72(45)	46(15)	136(22)
		3	0.087(7)	116(10)	44(12)	50(11)
O2	.45(4)	1	0.047(13)	146(8)	124(8)	75(13)
		2	0.079(7)	84(16)	100(19)	165(13)
		3	0.094(7)	57(9)	144(10)	88(21)
O3	.37(4)	1	0.046(11)	100(28)	84(9)	9(21)
		2	0.061(8)	169(27)	87(14)	84(28)
		3	0.090(6)	94(14)	174(11)	84(9)

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

b  $\text{Ko}_{25}\text{Di}_{75}$  の温度因子熱振動変位楕円体

Atom	B-equiv	Axis	rms amplitude(Å)	angle(°) with a	angle(°) with b	angle(°) with c
M1	.452(15)	1	0.068	53(10)	90	53(10)
		2	0.077	90	180	90
		3	0.081	143	90	37(10)
M2	.744(14)	1	0.077	66(2)	90	40(2)
		2	0.083	90	180	90
		3	0.124	156(2)	90	50(2)
Si	.352(12)	1	0.063	51(31)	76(13)	58(33)
		2	0.065	45(31)	79(17)	148(33)
		3	0.072	73(13)	162(13)	92(15)
O1	.539(27)	1	0.067	40(13)	97(8)	67(14)
		2	0.084	52(14)	96(20)	157(14)
		3	0.095	80(14)	10(14)	93(18)
O2	.662(29)	1	0.077	118(8)	150(14)	75(26)
		2	0.086	80(15)	103(24)	165(26)
		3	0.109	30(7)	116(7)	90(9)
O3	.545(26)	1	0.072	33(67)	92(33)	73(69)
		2	0.075	61(72)	115(9)	151(45)
		3	0.099	104(8)	155(9)	67(9)

c  $\text{Ko}_{50}\text{Di}_{50}$  の温度因子熱振動変位楕円体

Atom	B-equiv	Axis	rms amplitude(Å)	angle(°) with a	angle(°) with b	angle(°) with c
M1	.402(11)	1	0.062	20(17)	90	86(17)
		2	0.068	70(17)	90	176(17)
		3	0.082	90	0	90
M2	.920(16)	1	0.085	66(2)	90	41(2)
		2	0.100	90	180	90
		3	0.133	156(2)	90	49(2)
Si	.435(10)	1	0.062	1(10)	90(4)	107(11)
		2	0.0719	1(11)	97(5)	162(10)
		3	0.088	90(4)	173(5)	83(5)
O1	.589(26)	1	0.061	38(10)	89(5)	68(9)
		2	0.084	53(10)	104(8)	154(9)
		3	1.108	98(6)	166(8)	76(7)
O2	.742(28)	1	0.078	52(10)	54(7)	70(16)
		2	0.092	63(12)	73(11)	159(15)
		3	0.117	49(6)	139(5)	96(7)
O3	.550(24)	1	0.068	27(48)	87(13)	80(47)
		2	0.073	64(48)	103(7)	163(30)
		3	0.105	93(6)	167(6)	77(6)

Cromer 及び Mann によるもの<sup>10)</sup>を用い、陽イオンは、化学式で期待される通りの電価を、酸素については  $\text{O}^-$  を仮定した。異常分散補正は Cromer ら<sup>11)</sup>の係数を用いて行った。初期の段階では等方温度因子を用い、収束が進んだ段階で非等方性温度因子とした。Ko-Di系ではこの段階でいくつか

の反射が、精密化データとしては除かれたが、これらのデータは R 値等と共に表13に掲げた。温度因子、熱振動変位楕円体等のデータは、表14に示した通りである。

(2) 構造

Na 輝石の M1 イオン半径に対する M1-O の平

d  $Ko_{75}Di_{25}$  の温度因子熱振動変位楕円体

Atom	B-equiv	Axis	rms amplitude(Å)	angle(°) with a	angle(°) with b	angle(°) with c
M1	.329(9)	1	0.055	40(6)	90	66(6)
		2	0.068	50(6)	90	156(6)
		3	0.069	90	0	90
M2	.949(18)	1	0.036	66(2)	90	41(2)
		2	0.095	90	180	90
		3	0.140	156(2)	90	49(2)
Si	.360(9)	1	0.058	15(6)	76(5)	100(9)
		2	0.068	85(9)	86(10)	168(10)
		3	0.076	76(5)	165(6)	97(10)
O1	.493(24)	1	0.060	32(10)	99(7)	76(10)
		2	0.081	58(10)	72(17)	156(15)
		3	0.092	91(11)	20(15)	70(16)
O2	.632(29)	1	0.076	52(7)	40(6)	90(16)
		2	0.089	77(12)	86(14)	174(11)
		3	0.107	40(7)	130(6)	96(10)
O3	.506(23)	1	0.057	93(17)	72(5)	22(9)
		2	0.071	168(7)	80(7)	80(16)
		3	0.105	102(6)	159(5)	70(4)

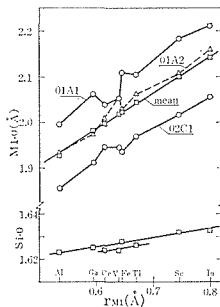


図38 M1-O 及び平均の Si-O 距離とイオン半径, 太線は  $\langle M1-O \rangle$  と  $r_{M1}$  の最小 2 乗の結果であり次式で表わされる.  $\langle M1-O \rangle = 0.810 \times r_{M1} + 1.504$

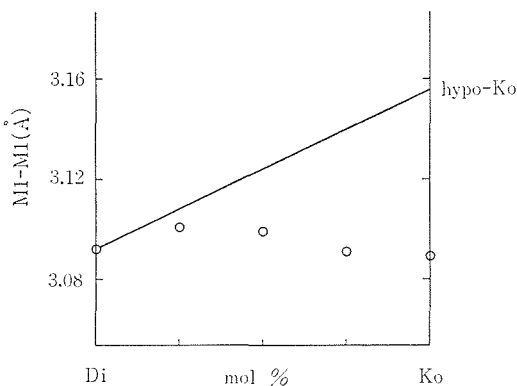


図39 Di-Ko 系での組成と M1-M1 距離

均距離 ( $\langle M1-O \rangle$ ) 及び個々の M1-O 距離の変化は図38に示したようになっており,  $\langle M1-O \rangle$  のイオン半径に対する比例性は非常によい. ただし Ga のイオン半径は, Na-輝石に限って Shannon らの値, 0.610Å ではなく以下の理由により 0.595 Å とした.

① 8 種もの同型化合物シリーズがあるうち NaGa のみ Shannon のデータでは, 0.025Å という大きなずれを生じるが他のイオンでは 0.005Å 以下である. ②  $\langle M1-O \rangle$  は, そもそも  $r_{M1}$  を直接的に反映するものでイオン半径決定の基礎データである. ③ 本稿では示さなかったが, 他の構造データ (例えば  $\langle M2-O \rangle$ ) もこの半径の方が調和的である. ④ 輝石の 6 面体の歪の値は割合小さく, 歪による見かけの距離の増大効果は<sup>12)</sup> 無視できる.

Ko-Di 系での M1-M1 距離は図39のようになっており, Di 側の  $Ko_{25}Di_{75}$  及び中間の  $Ko_{50}Di_{50}$  で長くなる. 合成条件での非混和領域もまたこの両組成の中間にある. 直線は Ko が NaFe, NaAl 等と同じ性質を持っているとした場合に予期される仮想的な Ko (右上に hypo-Ko と記されている) と Di との固溶体の M1-M1 距離である.

(3) 検討, 考察

(3)-1 M1-M1 距離

コランダム型構造の陽イオン間距離と同様に、 $M1=Cr, V$ 、及び  $Ti$  で  $M1-M1$  距離が、他のものに比べ短くなっていることが明らかになった。これは、 $\langle M1-O \rangle$  とイオン半径との関係 (図38) と比較すると全く対称的である。このように金属イオン間距離の短いことは、コランダム型酸化物の場合によく対応している。

最近、 $Ti_2O_3$  及び  $V_2O_3$  の電子密度分布についての興味深い研究結果が発表されている<sup>13)</sup>。それによると  $Ti_2O_3$  では、 $c$  軸方向の面共有した八面体対の  $Ti$  間で、金属結合による電子分布を、 $V_2O_3$  では  $c$  軸に垂直な  $a-b$  面内の稜共有八面体対の  $V$  間で結合によると考えられる電子密度の高まりがある。この結果は、 $Ti_2O_3$  での  $R1-R2$ 、 $V_2O_3$  での  $R1-R3$  距離の大きな縮みによく対応しており、この構造での金属間距離の大きな縮みは、金属間の結合でほぼ説明がつくとはいえよう。しかし輝石の  $M1-M1$  の異常については、このような直接的な金属間の相互作用は、以下の理由により考えられない。

まず、 $M1-M1$  距離は、 $Cr, V, Ti$  化物で 3.09, 3.12, 3.17Å だが、対応するコランダム型構造での 2.65, 2.70, 2.59Å<sup>6)</sup> という値に比べまだまだ長すぎる。すなわち  $Cr_2O_3$  は、金属的電気伝導体ではないが室温では、反強磁性 ( $T_N=308K$ ) を示し、 $V_2O_3$  は室温下で良電気伝導体であり、 $Ti_2O_3$  は 400K 付近で半導体から金属的へと性質を変える<sup>14)</sup>。従って、コランダム型構造の金属間距離が、八面体対の中心にある金属の相互作用を起す臨界的な値と考えられ、これよりかなり距離の長い輝石ではこういった作用は期待できない。事実  $Ko$  の帯磁率の測定を 20K 迄の温度領域で行ったが磁氣的な異常はなく、磁気モーメント  $3.78\mu_B$  の常磁性体 (三ヶの不对  $d$  電子を持つとしての計算値は  $3.87\mu_B$ ) であり、低温領域でも相互作用のかけらさえないことが明らかになった。

高温領域迄の輝石の構造解析のデータ<sup>15)</sup> より  $M1-M1$  距離の温度上昇に伴う伸びを  $NaAl, NaCr, NaFe$  について計算したところ、 $NaCr$  の伸びは三者中で最も小さく、 $M1-M1$  の短いことは高温 (文献のデータは  $600^\circ C$  迄) 域でますます強調されることがわかった。従ってこのことは、試料が合成されたり相図作りの行われた、より高温の  $1000^\circ C$  領域迄続いているとしてもよいである

うし、これと同じことは  $NaV, NaTi$  でも同様に起きていると考えられる。こうしてみると  $M1-M1$  を短縮している力はかなり強いものであり、 $M1-O_6$  分子軌道そのものであると思われる。別の言い方をすれば  $M1-M1$  を近づけているものは“ $M1-O_6$  軌道の幾何学的特性”である。

以上の見方を通し、 $Na$ -輝石の  $M1-M1$  の変化とコランダム型構造の稜共有八面体対の金属間距離 ( $R1-R3$ ) を比較すると、金属間距離の短縮に対し次のような仮説が立てられる。すなわち、金属間距離の短縮の原因として、①金属-金属原子の直接の結合②  $M1-O_6$  幾何学的特性、2つがある。 $V_2O_3$  の  $R1-R3$  は①と②が同時に作用した結果であり、 $Na$ -輝石の  $M1-M1$  は②の力によってのみ縮んでいる。 $NaV$  と  $V_2O_3$  の縮みを比べると  $V_2O_3$  の方がやゝ大きいのは、 $NaV$  より①の力が余計に働いているためと考えられる。

(3)-2  $M1-O_6$  八面体

$M1-O$  の平均値、 $\langle M1-O \rangle$  とイオン半径との比例性は非常によく、 $M1-M1$  の変化とは対称的であるが、個々の  $M1-O$  距離の変化は、 $Cr, V, Ti$  (以後、これらのイオンを  $Cr$ -グループ、これ以外のものを  $Fe$ -グループと総称する) で特徴がある。すなわち、 $NaCr$  では、個々の距離は互に

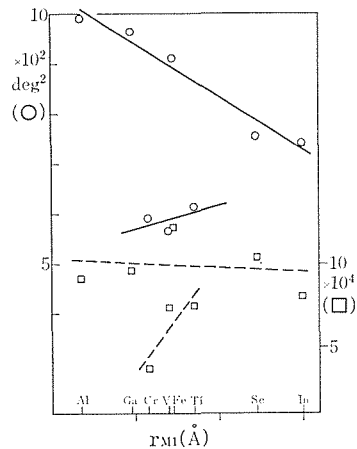


図40  $Na$ -輝石  $M1-O_6$  八面体の歪みとイオン半径

- : 理想的な角度の  $90^\circ$  又は  $180^\circ$  からのそれぞれの角度のずれの自乗和
- :  $\frac{1}{6} \sum_i \{ (R_i - \bar{R}) / \bar{R} \}^2$ , ただし  $R_i$  = 個々の結合距離,  $\bar{R}$  結合距離の算術平均



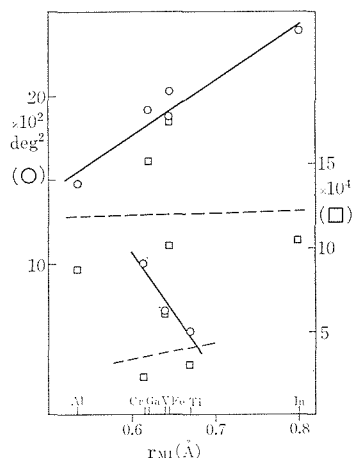


図41 コランダム型酸化物の陽イオン八面体の歪み

平均値に近づいており、同様なことは NaTi でも若干認められる。これに対し NaV では O1A2-M1 距離が異常に長い。図には示さなかったが、Cr-グループでは、八面体の共有稜長が Fe-グループに比べやや長めとなっていることも認められたので、八面体の歪みを結合距離、角度について計算した (図40, 41)。両図でわかるように Na-輝石、コランダム型酸化物の相方に共通して、Cr-グループと Fe-グループ化合物の八面体の歪み (理想的八面体からのずれ) には、明らかな差であり、特に角度に関してははっきりしている。この Cr-グループ八面体は歪みが小さく Fe-グループに比べより理想の八面体に近いということは、先に議論した、金属イオン間距離の短かさに加えたもう一つの重要な特徴である。先に触れた共有稜長が長いということは、Cr-グループの2つの特徴を関連付けるものであるが、これらの原因は何であろうか？

Cr 及び Fe-グループのイオンを比べると電子構造において前者は全て非球対称で  $e_g$  軌道には電子が一つも入っていないのに対し、後者は共通して球対称イオンである。従って Cr-グループ化合物の特異性の原因として、先ず第一にこの非球対称性及び空の  $e_g$  軌道を考えるのは妥当であろう。3 価の Mn と Co はそれぞれ  $3d^4$  及び  $3d^6$  という電子状態の非球対称イオンであり、ハイ-spin 状態では  $e_g$  にそれぞれ 1 ケ及び 2 ケの電子が入り、しかもその半径は  $0.645$  と  $0.61\text{\AA}$  である。従ってもし、これらのイオンを M1 に持つ Na-輝石が得られれば、特異性の原因は特定できることが

期待される。しかしながらこの合成は非常に難しく今の所成功していない。

### (3)-3 M1-M1 距離と不混和性

Ko-Di 系での M1-M1 距離は、不混和領域の両側で大きな値となっている (図 39)。このことを、Cr が Fe-グループの性質を持つと仮定した時の仮定の Ko である kypo-Ko と Di を結ぶ図中の直線と比べると、Di に近い側での Ko-Di 固溶体は、理想溶体としてふるまおうとしているように見える。Ko が増えるに従って理想状態からのずれは次第に大きくなり、 $Ko_{25}Di_{75}$  より少し Ko が増えたと Ko は Di 互に混和せず個性の強い Ko の性質が支配する Ko-rich 側の溶体へと飛び移る。この直線と M1-M1 との関係は、溶体でのヘンリーの法則及びラウールの法則を想起させる。ここで予測されることは、Di 側での溶体中の Cr はその濃度が薄いため Cr 間の相互作用が出来ないようなバラバラ (性質上) になっているが、Ko 側で Cr は間の相互作用が十分にあり、その“幾可学的特性”が発揮されているということである。

このことを、表 3 のデータと比較すると M1 についていくつかの興味深い点が見られる。等方性温度因子は、Si, O1, O2, O3 では、 $Ko_{50}Di_{50}$  で、M2 では  $Ko_{75}Di_{25}$  で最大である。前者は、混合の効果のためであり、後者は Na-O 結合の弱さと混合効果の加算の結果であろう。これに対し M1 では、 $Ko_{25}Di_{75}$  が最大の等方性温度因子となっているが、側溶体中での M1 位置で、 $Cr^{3+}$  と  $Mg^{2+}$  がバラバラに分布しているためであろう。この M1 位置の振動変位楕円体では、 $Ko_{50}Di_{50}$  での b 軸方向の変位が最大となっているが、この組成では Cr-O-Cr の部分と、Mg, Cr がバラバラの部分がある程度共存しているために、位置の不確実性が生じているのであろう。

### (4) 結論、今後の問題点

NaCr で注目されていた異常に短い M1-M1 は、NaTi と共に NaV にも存在することが明らかになった。これはコランダム型構造酸化物の稜共有の金属イオン間距離とよく対応するが、高温での構造解析データ等と併せ検討の結果これを引き起す力には：① Metal-O<sub>6</sub> 軌道の幾何学的特性 ② 金属間の直接的な結合：の 2 つがあり  $V_2O_3$  の R1-R3 は①、②相方により、また Cr-グループ輝石の M1

-M1は①の原因により短くなっているであろうことを明らかにした。更に Cr-グループの Metal-O<sub>6</sub> 八面体は、Fe-グループのものに比べ理想的な形により近いことが明らかになり、これが共有稜長を長くすることにより金属内距離を短くしていることがわかったが、これが“幾何学的特性”の中味である。両グループイオンの電子状態を比べることにより、この特性は：①イオンの非球対称性 ②空の e<sub>g</sub> 軌道：のいずれかにその源があると予測された。これを区別するために M1 に Mn あるいは Co の三価イオンを含む輝石のデータが必要であり、先ず合成の努力が払われねばならない。

Ko-Di 系固溶体での非混和領域にも Cr イオンの特異性が関わっている。すなわち Cr イオンが、Cr-O<sub>6</sub> 八面体の幾何学的特性を発揮するような溶体とバラバラに存在するような溶体の共存は一般的に不安定である。このことは、他の Cr-グループ化合物と Fe-グループ化合物間固溶体の相平衡状態研究により、より明確になるであろうし、それが望まれる所である。

参 考 文 献

- 1) C. W. Burnham, J. R. Clark, J. J. Papike and C. T. Prewitt, *Z. Krist.*, 125 109(1967)
  - 2) K. Yagi, *Am. Mineral.*, 51 976(1966)
  - 3) R. M. Cassie, *Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 69 170(1971)
  - 4) P. M. Bell and B. T. C. Davis, *Amer. J. Sci* 267 A17(1969)
  - 5) K. Ikeda and H. Ohashi, *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 69 103 (1974)
  - 6) R. E. Newnham and Y. M. de Haan, *Z. Krist.*, 117 235(1962)
  - 7) H. Ohashi, *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 72 259(1977)
  - 8) M. Miyamoto, H. Takeda and Y. Takano, *Sci Pap. College Gen. Ed. Univ. Tokyo*, 24 115 (1974)
  - 9) J. R. Clark, D. E. Appleman and J. J. Papike, *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 231(1969)
  - 10) D. T. Cromer and J. B. Mann, *Acta Cryst* A24 321(1968)
  - 11) D. T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 1918(1970)
  - 12) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 751(1976)
  - 13) J. Ashkenazi, M. G. Vincent, K. Yuvon & J. M. Honig, *J. Phys. C*14 353(1981)
  - 14) M. F. Mott, *J. Physique*, 42 277(1981)
  - 15) M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt & J. J. Papike, *Am. Mineral.*, 58 594(1973)
- 以下は図中のデータの出典
- 16) F. C. Hawthorne and H. D. Grundy, *Acta Cryst.*, B29 2615(1973)
  - 17) F. C. Hawthorne and H. D. Grundy, *Acta Cryst.*, B30 1882(1974)
  - 18) H. Ohashi, T. Fuita, *J. Japan Assoc. Mineral. Econ. Geol.* 77 305(1982)
  - 19) H. Ohashi, T. Fuita and T. Osawa, *J. Japan Assoc. Mineral. Econ.* 78 159(1983)

## 4. (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub> の高圧力磁性

### 4.1. ピストン・シリンダー型高圧装置の力学的解析

#### 4.1.1 はじめに

圧力は全圧 (total pressure) と分圧 (partial pressure) とに分けられる。たとえば、酸化物を合成するときの酸素分圧がその磁性に大きな影響を与えたり ((La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>), 全圧が磁性体の磁気転移点を変化させたりする。ここでまず圧力に関する基礎的な事柄を明確にしておきたい。

“高圧”を分析的にみると、(イ)質 (静水圧に近いかどうか、高さの精度)、(ロ)高さ、(ハ)容積、(ニ)保持時間、などが要素になっている。たとえば衝撃波を用いて高圧力 (厳密には高応力) を発生する場合は、圧力の質は悪い、高さは高い、保持時間は短くなる。また最近多く用いられてきたダイヤモンド・アンビルを用いた場合は高さは高いが容積は小さく保持時間は長いということになる。目的に応じて、これらの要素を考えて高圧力発生の方法を選ぶ必要がある。

以下では中心部の孔の中にテフロンなどに液体を入れた液圧セルを入れて用いると圧力の質が良く、高さは数 GPa、容積は 10cm<sup>3</sup> 程度、保持時間は長いピストン・シリンダー型・高圧装置の設計について述べる。

#### 4.1.2 高圧力・多重シリンダーの設計 (解析的方法)<sup>1)</sup>

##### 4.1.2.1 基礎になる式

円筒の肉厚が厚いときには円筒内の応力分布は薄肉円筒のときと異なって一様ではない。円筒に対する接線方向には接線応力  $\sigma_t$  が作用し、円筒の半径方向には半径応力  $\sigma_r$  が作用する。微小要素に働く力を考え、半径方向の力の総和を零とおいた式から

$$\sigma_t = \sigma_r + r d\sigma_r / dr \quad (1)$$

次に半径方向の変位を考え、 $r$  の位置における変化を  $u$  とすれば、(1)式を用いて

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} = 0 \quad (2)$$

これの一般解は

$$u = C_1 r + \frac{C_2}{r} \quad (C_1, C_2 \text{ は定数}) \quad (3)$$

$r=r_1$  で  $\sigma_r = -P_1$  (内圧),  $r=r_2$  で  $\sigma_r = -P_2$  (外圧) とおいて

$$\sigma_r = \frac{r_1^2 P_1 - r_2^2 P_2}{r^2 - r_1^2} - \frac{(P_1 - P_2) r_1^2 r_2^2}{r^2 (r_2^2 - r_1^2)} \quad (4)$$

$$\sigma_t = \frac{r_1^2 P_1 - r_2^2 P_2}{r^2 - r_1^2} + \frac{(P_1 - P_2) r_1^2 r_2^2}{r^2 (r_2^2 - r_1^2)} \quad (5)$$

(4)と(5)式から  $\sigma_r + \sigma_t$  は  $r$  によらない。円筒軸 (長さは無限) 方向のひずみ  $\epsilon_z$  は

$$\epsilon_z = \sigma_z / E - (\sigma_r + \sigma_t) \nu / E \quad (6)$$

ただし、 $\nu$  はポアソン比、 $E$  は縦弾性率係数。

$r$  の位置における最大主せん断応力  $\tau$  は

$$\tau = \frac{(\sigma_t - \sigma_r)}{2} = \frac{(P_1 - P_2) r_1^2 r_2^2}{r^2 (r_2^2 - r_1^2)} \quad (7)$$

(5)式で  $P_2 = 0$  とおくと、 $\sigma_t$  は内周で一番大きく、内圧  $P_1$  より大きい。いま、この内円筒 (I) の外側に円筒の外径よりも小さい内径を有する外円筒 (II) を押しはめして、円筒 I にあらかじめ圧縮応力を作用させる。こうすると内圧による内周の応力を小さくすることができる。(内圧による内周の  $\sigma_t$  は引張り応力で、II リングの締めつけによる I リングの内周の  $\sigma_t$  とは逆符号だから)。第 1 図のように記号を決める。ただし  $P_m$  は 2 重円筒のはめ合いによる接触圧力で、内圧  $P_1 = 0$  のときの  $P_m$  を  $P_{m0}$  と書く。

$P_m$  は  $P_{m0}$  と内径  $r_1$ 、外径  $r_3$  の円筒に内圧  $P_1$  が働いたときの  $r=r_2$  での  $\sigma_r$  との代数和に等しい。

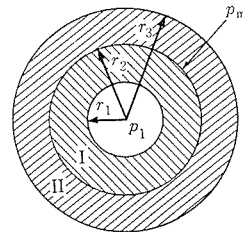


図1 組合せ円筒。II リングに少し太めの I リングを押しはめる。内圧が零のとき、I と II リングの接触圧力は  $P_{m0}$ 、内圧が  $P_1$  のとき  $P_m$  とする。

$$P_m = P_{m0} + \frac{P_1 r_1^2 (r_3^2 - r_2^2)}{r_2^2 (r_3^2 - r_1^2)} \quad (8)$$

いまⅠリングの外半径がⅡリングの内半径より  $\delta$  だけ大きいものを押しばめたすると

$$P_{m0} = \delta / r_2 \left\{ \frac{r_1^2 + r_2^2}{E_1 (r_2^2 - r_1^2)} + \frac{r_2^2 + r_3^2}{E_2 (r_3^2 - r_2^2)} + \frac{\nu_2}{E_2} - \frac{\nu_1}{E_1} \right\} \quad (9)$$

ここで  $E_1, E_2$  はそれぞれ内外円筒材料の縦弾性係数で,  $\nu_1, \nu_2$  はそれぞれのポアソン比である.

同一材料のときは

$$P_{m0} = (r_2^2 - r_1^2) (r_3^2 - r_2^2) \cdot \frac{E\delta}{2r_2^3 (r_3^2 - r_1^2)} \quad (10)$$

#### 4.1.2.2 材料の降伏条件

材料の降伏条件には, (イ)最大主応力説, (ロ)最大せん断力説などがあるが, (イ)は一般にぜい性材料にあてはまり, (ロ)は引張り材料にあてはまると考えられている.

高圧シリンダーは内側から Co をバインダーとして含んだ炭化タングステン (イ説を適用), その外側を 2 重の SNCM8 鋼 (あるいはマルエージング鋼等) (ロ説を適用), その外側を軟鉄の安全リングという構成になっている. 安全リングは力の計算のときには考えに入れない.

最大主せん断応力  $\tau$  は第 1 図のⅠ, Ⅱリングともその内周で最大になる. それを  $\tau_{1max}, \tau_{2max}$  と書く.  $\tau_{1max}$  と  $\tau_{2max}$  を等しくしておいて (Ⅰ, Ⅱリングは同じ種類の鋼にしているから), かつその値を最小にするように  $r_2$  を決める.  $\tau_{1max}$  と  $\tau_{2max}$  とが等しいから(7)式より

$$\frac{(P_1 - P_m) r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} = \frac{(P_m - 0) r_3^2}{r_3^2 - r_2^2} \quad (11)$$

(8)式(11)を式に代入して

$$P_{m0} = P_1 (r_3^2 - r_2^2) \times \left\{ \frac{r_2^2 - r_1^2 (r_3^2 - r_2^2)}{r_3^2 - r_1^2} - \frac{r_1^2 r_3^2 (r_2^2 - r_1^2)}{r_2^2 (r_3^2 - r_1^2)} \right\} \div \{ r_3^2 (r_2^2 - r_1^2) + r_2^2 (r_3^2 - r_2^2) \} \quad (12) = BP_1 \text{ とおく}$$

(11), (8), (12)より, そのとき  $\tau_{max} = \tau_{1max} = \tau_{2max}$  の値は

$$\tau_{max} = P_1 \left[ \frac{r_3^2 \{ r_2^4 (r_3^2 - r_1^2) - r_1^2 (r_3^2 - r_2^2) r_2^2 - r_1^2 r_3^2 (r_2^2 - r_1^2) \}}{r_3^2 (r_2^2 - r_1^2) + r_2^2 (r_3^2 - r_2^2)} + r_2^2 (r_3^2 - r_2^2) \right] \times r_2^2 (r_3^2 - r_1^2) + \frac{r_1^2 r_3^2}{r_2^2 (r_3^2 - r_1^2)} \quad (14)$$

$= AP_1$  とおく.

ここで SNCM8 (あるいはマルエージング鋼) については最大せん断力説をとるから, 内圧  $P_1$  がかかったときに,  $\tau_{max}$  が最小になるように, すなわち A の値を最小にするように  $r_2$  の値を決めてやればよい.

次にⅠリングを 20% Co を含む炭化タングステンとして考える. この場合は, ぜい性材料であるから, 最大主応力説を適用する. 最大の主応力はⅠリングの内周の  $\sigma_t$  である (これを  $\sigma_{tmax}$  と書く) から(5)式より

$$\sigma_{tmax} = \frac{P_1 (r_1^2 + r_2^2) - 2r_2^2 P_{mc}}{r_2^2 - r_1^2} \quad (16)$$

ただし  $P_1$  は内圧,  $P_{mc}$  は  $P_1$  がかかったときの, はめあいによる接触圧力である.

次に, 20% Co を含んだ炭化タングステンでつくったコアに, マルエージング鋼 (18Ni-250) でつくったⅠとⅡのリングを押しばめた 3 重シリンダーを考える (第 2 図参照). コアに孔 (半径  $R_1$ ) があるのはここに液圧セルを入れるためである. マルエージング鋼の降伏点:  $\sigma_{ym} \sim 175 \text{kg/mm}^2$  だから安全率を 1/0.7 にとって  $\sigma_{ym} \sim 123 \text{kg/mm}^2$  (これくらいだと遅れ破壊に対しても, ほぼ安全になってくる). 最大せん断力説の Tresca 説だと

$$\tau_{max} = \sigma_{ym} / 2 = 62 \text{kg/mm}^2 \quad (17)$$

まで破損しない. コアについては最大主応力説で,

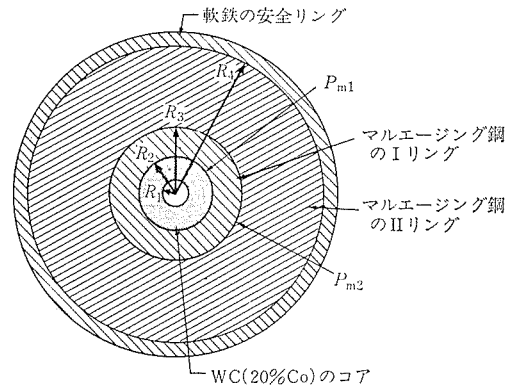


図 2 3 重シリンダー. 20% Co が混った WC (炭化タングステン) のコアの外側に, マルエージング鋼でつくったⅠとⅡのリングを押しばめする. 軟鉄の安全リングは耐圧力を増すのには関係ないが, シリンダーがこわれたとき外部に被害を与えないようにする.

$$\sigma_{lmax} = \sigma_{yw} = 150\text{kg/mm}^2 \quad (18)$$

まで破損しない。ここでコアの降伏点： $\sigma_{ym} \sim 150\text{kg/mm}^2$  (引張り),  $\sim 380\text{kg/mm}^2$  (圧縮) である。また、マルエージング鋼のヤング率： $E_m \sim 19000\text{kg/mm}^2$ 。コアのヤング率： $E_w \sim 50000\text{kg/mm}^2$ 。マルエージング鋼のポアソン比は、0.3, 20% Co-WC のポアソン比は 0.24 を採用する。

#### 4.1.2.3 設計手順と数値計算の結果

(1) 2重リングへの最大せん断力説の適用

(18)式のAの値を最小にする、すなわち耐内圧が一番高くなる  $r_2$  の値は  $r_1$ ,  $r_3$  の値を与えて数値計算してみると

$$r_2 = \sqrt{r_1 r_3} \quad (19)$$

であることがわかる。これは最大主応力説のときにも成立している。

(2) 3重シリンダーの設計手順

(i) コアの内径： $R_1$ を決める (第2図参照)。

(ii) 内圧  $P_1 = 0$  のときのコアの内周の  $\sigma_t$  が適当な値となるようにするため、コアの外径： $R_2$  を通常  $2R_1 \sim 5R_1$  とする。

(iii) 重さと耐圧力の兼ね合いから、IIリングの外径： $R_4$  を通常  $12R_1 \sim 20R_1$  とする。

(iv) (19)式を用いて、 $R_2$  と  $R_4$  とから  $R_3$  を求める。

(v) (14)式で  $\tau_{max}$  はマルエージング鋼の値 ((17)式から  $62\text{kg/mm}^2$ )、 $P_1 \rightarrow P_{m1}$ ,  $r_1 \rightarrow R_2$ ,  $r_2 \rightarrow R_3$ ,  $r_3 \rightarrow R_4$  としてコアとIリングの最大接触圧： $P_{m1}$  を求める。

(vi) (12)式で  $P_{m0} \rightarrow P_{m20}$ ,  $P_1 \rightarrow P_{m1}$ ,  $r_1 \rightarrow R_2$ ,  $r_2 \rightarrow R_3$ ,  $r_3 \rightarrow R_4$  として  $P_{m1} = 0$  (すなわちIIリングにIリングを押しばめするときには、コアはまだ入れないようにする) のときの、IリングとIIリング間の接触圧  $P_{m20}$  を求める。(10)式で  $P_{m0} \rightarrow P_{m20}$ ,  $r_n \rightarrow R_{n+1}$ ,  $E$  をマルエージング鋼のヤング率、 $\delta$  を  $\delta_2$  として、 $\delta_2$  を求める。 $\delta_2$  から次式で差高  $h_2$  を求める。

$$\delta_2 = h_2 \tan \theta_2 \quad (20)$$

$\theta_2 = 2^\circ$  とする (第3図参照)。

(vii) (v)で求めた  $P_{m1}$  を用いて、(8)式で  $P_m \rightarrow P_{m1}$ ,  $P_{m0} \rightarrow P_{m10}$ ,  $r_n \rightarrow R_n$  としたものから、コアに内圧がかかっていないときの、コアとリング間の接触圧： $P_{m10}$  を求める。ここで重要なことは、IIリングにIリングを押しばめると、Iリングの内周は小さくなるが、こうしておいて、それに現物合わせてコアとIリングとの差高を測る

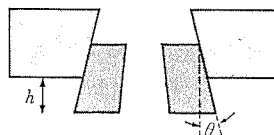


図3 テーパーばめの角度  $\theta$  と差高  $h$ 。

ようにする。その結果、Iリングの内周の縮みは計算しなくてよい。

(viii) (9)式で  $P_{m0} \rightarrow P_{m10}$ ,  $\delta \rightarrow \delta_1$ ,  $r_1 \rightarrow R_1$ ,  $r_2 \rightarrow R_2$ ,  $r_3 \rightarrow R_4$ ,  $E_1 \rightarrow$  コアのヤング率,  $E_2 \rightarrow$  マルエージング鋼のヤング率,  $\nu_1 \rightarrow$  コアのポアソン比,  $\nu_2 \rightarrow$  マルエージング鋼のポアソン比とし、 $\delta_1$  を求める。

$$\delta_1 = h_1 \tan \theta_1 \quad (21)$$

から、コアとIリング (viii)よりすでにIIリングと押しばめしてある) との差高： $h_1$  (第3図参照) を求める。 $\theta_1 = 1.5^\circ$  とする。

(ix) IIリング、Iリングとコアを押しばめたときの、コアの内半径は  $2R_1 R_2^2 P_{m10} / E_1 (R_2^2 - R_1^2)$  だけ縮むことを考慮して、押しばめする前のコアの内半径を決める。

(3) 3重シリンダーの数値計算の結果

コアに WC-20% Co, I, IIリングにマルエージング鋼を用いたときの、数値計算の結果を第1表に示した。この表は、 $R_2/R_1 = 2, 3, 4, 5$ ,  $R_4/R_1 = 12, 15, 20$  としたときのものである。I, IIリングをこわれにくくするために、マルエージング鋼のみ、安全率を  $1/0.7$  にとってある。こわれるときには、コアがこわれるようにして、コアを交換する方が楽である。

内圧が0のときコアの内周の  $\sigma_{tc00}$  は(5)式から

$$\sigma_{tc00} = -2R_2^2 P_{m10} / (R_2^2 - R_1^2) \quad (22)$$

すなわち圧縮応力が働いている。このコアの圧縮強度は  $380\text{kg/mm}^2$  である。

#### 4.1.2.4 シリンダーとピストンの設計例

シリンダーの厚さを  $50\text{mm}$  とすると、両手で持ち運べるのは安全リング (軟鉄) の外径が  $300\text{mm}$  ぐらいまでである。そのことを考えて、 $R_1 = 9\text{mm}$ ,  $R_2 = 40\text{mm}$ ,  $R_4 = 135\text{mm}$ , 安全リングの外半径を  $150\text{mm}$  とした。数値計算から  $R_3 = 73\text{mm}$ ,  $h_1 = 11.1\text{mm}$ ,  $h_2 = 9.6\text{mm}$ ,  $P_{1max} = 2.9\text{GPa}$ ,  $R_{1b} = 9.03\text{mm}$  となる。また  $P_{m10} = 76\text{kg/mm}^2$ ,  $P_{m1} = 87\text{kg/mm}^2$ ,  $P_{m20} = 23\text{kg/mm}^2$ ,  $P_{m2} = 43\text{kg/mm}^2$ ,  $\sigma_{tc00} = -160\text{kg/mm}^2$  (安全率は 2.4) である。また設計の手順から、わかるように、コア

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

表1 3重シリンダーの計算結果. コアはWC-20%Co,  
I, IIリングは マルエージング網 (18Ni-250).  
R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は半径(mm), h<sub>1</sub>とh<sub>2</sub>は差高(mm), P<sub>1max</sub>  
は耐圧力(GPa), R<sub>1b</sub>は押しばめしたときに, 内  
半径が R<sub>1</sub>になるような, 押しばめする前のコア  
の内半径 (mm). σ<sub>tc00</sub>は内圧が零のときのコア  
の内周の接線応力(kg/mm<sup>2</sup>).

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	P <sub>1max</sub>	R <sub>1b</sub>	σ <sub>tc00</sub>
7	35	54	84	9.4	5.9	2.7	7.02	-136
6	30	46	72	8.0	5.0	2.7	6.02	-136
5	25	39	60	6.7	4.2	2.7	5.01	-136
4	20	31	48	5.4	3.3	2.7	4.01	-136
3	15	23	36	4.0	2.5	2.7	3.01	-136
10	50	87	150	13.9	10.8	2.9	10.03	-154
9	45	78	135	12.5	9.8	2.9	9.03	-154
8	40	70	120	11.1	8.7	2.9	8.02	-154
7	35	61	105	9.7	7.6	2.9	7.02	-154
6	30	52	90	8.4	6.5	2.9	6.02	-154
5	25	44	75	7.0	5.4	2.9	5.02	-154
4	20	35	60	5.6	4.3	2.9	4.01	-154
3	15	26	45	4.2	3.3	2.9	3.01	-154
10	50	100	200	14.6	13.8	3.1	10.04	-173
9	45	90	180	13.1	12.5	3.1	9.03	-173
8	40	80	160	11.7	11.1	3.1	8.03	-173
7	35	70	140	10.2	9.7	3.1	7.03	-173
6	30	60	120	8.8	8.3	3.1	6.02	-173
5	25	50	100	7.3	6.9	3.1	5.02	-173
4	20	40	80	5.8	5.5	3.1	4.01	-173
3	15	30	60	4.4	4.2	3.1	3.01	-173
10	20	49	120	3.6	7.6	2.5	10.03	-126
9	18	44	108	3.3	6.8	2.5	9.02	-126
8	16	39	96	3.0	6.1	2.5	8.02	-126
7	14	34	84	2.5	5.3	2.5	7.02	-126
6	12	29	72	2.2	4.6	2.5	6.02	-126
5	10	25	60	1.8	3.8	2.5	5.01	-126
4	8	20	48	1.4	3.0	2.5	4.01	-126
3	6	15	36	1.1	2.3	2.5	3.01	-126
10	20	55	150	3.6	8.9	2.6	10.03	-129
9	18	50	135	3.3	8.0	2.6	9.02	-129
8	16	44	120	2.9	7.1	2.6	8.02	-129
7	14	39	105	2.5	6.2	2.6	7.02	-129
6	12	33	90	2.2	5.3	2.6	6.02	-129
5	10	28	75	1.8	4.5	2.6	5.01	-129
4	8	22	60	1.5	3.6	2.6	4.01	-129
3	6	17	45	1.1	2.7	2.6	3.01	-129
10	20	63	200	3.7	10.6	2.6	10.03	-131
9	18	57	180	3.3	9.5	2.6	9.02	-131
8	16	51	160	2.9	8.5	2.6	8.02	-131
7	14	44	140	2.6	7.4	2.6	7.02	-131
6	12	38	120	2.2	6.4	2.6	6.02	-131
5	10	32	100	1.8	5.3	2.6	5.01	-131
4	8	25	80	1.5	4.2	2.6	4.01	-131
3	6	19	60	1.1	3.2	2.6	3.01	-131
10	30	60	120	7.4	8.3	2.8	10.03	-153
9	27	54	108	6.7	7.5	2.8	9.03	-153
8	24	48	96	6.0	6.6	2.8	8.02	-153
7	21	42	84	5.2	5.8	2.8	7.02	-153
6	18	36	72	4.5	5.0	2.8	6.02	-153
5	15	30	60	3.7	4.2	2.8	5.02	-153
4	12	24	48	3.0	3.3	2.8	4.01	-153
3	9	18	36	2.2	2.5	2.8	3.01	-153
10	30	67	150	7.6	10.0	2.9	10.03	-161
9	27	61	135	6.9	9.0	2.9	9.03	-161
8	24	54	120	6.1	8.0	2.9	8.03	-161
7	21	47	105	5.3	7.0	2.9	7.02	-161
6	18	40	90	4.6	6.0	2.9	6.02	-161
5	15	34	75	3.8	5.0	2.9	5.02	-161
4	12	27	60	3.0	4.0	2.9	4.01	-161
3	9	20	45	2.3	3.0	2.9	3.01	-161
10	30	78	200	7.8	12.3	3.0	10.03	-169
9	27	70	180	7.0	11.1	3.0	9.03	-169
8	24	62	160	6.3	9.8	3.0	8.03	-169
7	21	54	140	5.5	8.6	3.0	7.02	-169
6	18	47	120	4.7	7.4	3.0	6.02	-169
5	15	39	100	3.9	6.1	3.0	5.02	-169
4	12	31	80	3.1	4.9	3.0	4.01	-169
3	9	23	60	2.3	3.7	3.0	3.01	-169
10	40	70	120	10.6	8.7	2.8	10.03	-149
9	36	63	108	9.6	7.8	2.8	9.03	-149
8	32	56	96	8.5	6.9	2.8	8.02	-149
7	28	49	84	7.4	6.1	2.8	7.02	-149
6	24	42	72	6.4	5.2	2.8	6.02	-149
5	20	35	60	5.3	4.3	2.8	5.01	-149
4	16	28	48	4.2	3.5	2.8	4.01	-149
3	12	21	36	3.2	2.6	2.8	3.01	-149
10	40	78	150	11.0	10.6	3.0	10.03	-163
9	36	70	135	9.9	9.5	3.0	9.03	-163
8	32	62	120	8.8	8.4	3.0	8.03	-163
7	28	54	105	7.7	7.4	3.0	7.02	-163
6	24	47	90	6.6	6.3	3.0	6.02	-163
5	20	39	75	5.5	5.3	3.0	5.02	-163
4	16	31	60	4.4	4.2	3.0	4.01	-163
3	12	23	45	3.3	3.2	3.0	3.01	-163
10	40	90	200	11.4	13.4	3.1	10.04	-176
9	36	81	180	10.3	12.0	3.1	9.03	-176
8	32	72	160	9.1	10.7	3.1	8.03	-176
7	28	63	140	8.0	9.3	3.1	7.02	-176
6	24	54	120	6.9	8.0	3.1	6.02	-176
5	20	45	100	5.7	6.7	3.1	5.02	-176
4	16	36	80	4.6	5.3	3.1	4.01	-176
3	12	27	60	3.4	4.0	3.1	3.01	-176
10	50	77	120	13.4	8.4	2.7	10.03	-136

9	45	70	108	12.1	7.5	2.7	9.02	-136
8	40	62	96	10.7	6.7	2.7	8.02	-136

の  $\sigma_{tmax}=150\text{kg/mm}^2$ , IリングとIIリングの  $\tau_{max}=62\text{kg/mm}^2$  である。

安全リングには, シリンダーを両手で持つための取手をつけるネジ穴, Iリングには, シリンダーの上にくるエンド・プレートを中心を合わせるための, ピン孔をつける。

コアの内側の孔の上部は  $3^\circ$  のテーパをつけて, ふちの部分を欠けにくくする。コアの交換の便のため(こわれたコアを押し出すとき, Iリングの内壁を傷つけるのを防ぐため), コアの外周はテーパをつけず, コアのすぐ外に薄いシム(shim)にテーパをつける(第4図参照)。安全リングをIIリングに焼きばめし(焼きばめ代は直径で0.02~0.04mm), IIリングにIリングを押しばめする。次にシムを焼きばめしたコア(焼きばめ代は直径で0.02~0.04mm)をIリングに押しばめする。押しばめするときには, 潤滑剤の二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )をうすく塗る。

ピストンは3GPaかけたときに, 半径で  $\sim 2 \times 10^{-2}\text{mm}$  広がる。ピストンはコアの孔に平行に上下するとは限らないので, 摩擦を小さくするために半径で0.05mmだけさらに小さくする。結局,

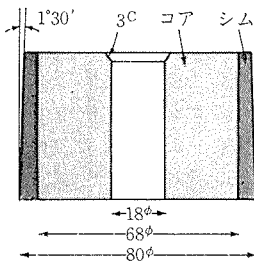


図4 計算では, コアの外半径を40mmとしたが, 実際はマルエージング鋼(18Ni-250)のシムの外半径(太い所)を40mmにする。シムの外面には $1.5^\circ$ のテーパがついている。シムはコアに焼きばめしてある(焼きばめ代は直径で0.02~0.04mm)。シムはコアがこわれたときに交換をしやすくするためである。

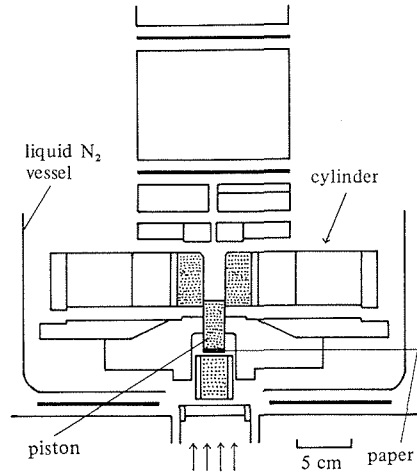


図5 実際のピストン・シリンダー型高圧装置。液体チッ素で約80Kぐらいまで冷せる。肉太の横線はガラス・エポキシの断熱板。シリンダーのコアの部分を100~200ton重で, 上下からはさみつけて, コアをこわれにくくする。プレスは2段式になっている(コアをはさみつけるものと, ピストンを押し上げるもの)。シリンダーの上方のものは, リード線の取り出し口とスペーサである。シリンダーの中心は安全リングの内周とシリンダーを受け台との, はめ合いでだしている。

ピストンの半径は8.93mmにする。炭化タングステンはCo量が少ないほど圧縮強さは大きくなるが, 引張り強さは小さくなるので, コアにはCo量20%, ピストンには6%のものを用いる。コアの上下から100~200ton重の力で, シリンダーの上方のスペーサーとシリンダーの受け台とではさみつけると耐圧力が増すことが知られているが, はさみつけると耐圧力が増すことが知られているが, はさみつけなしでも使用される(第5図参照)。

ピストン・シリンダー型高圧装置は, 高圧装置としては, 単純なものであるが, ガasketを用いないので圧力の精度が良い。また, コアの孔(半径 $R_1$ )のなかに液圧セルを入れることによって, 質の良い圧力を発生させることができ, 低温に冷やすことも可能である。容積も $\sim 10\text{cm}^3$ 程度とれる。

以上, 高圧力・多重シリンダーの設計について解析的方法を用いて述べた。実際には, 液圧セルが圧縮されてピストンは $\sim 17\text{mm}$ 程度シリンダー

の下端より上にはいる。このためコアの孔（半径  $R_1$ ）の内面の全面に内圧がかかるわけではない。またピストンの受け台に関して、受け台の上面の中心付近の一部にだけピストンからの応力を受ける。シリンダーの設計については以上述べた解析的方法で十分であるが、次節で有限要素法を用いて、より詳細に力学的解析を行なう。

#### 4.1.3 高圧力・多重シリンダーとピストンの有限要素法による力学的解析

##### 4.1.3.1 はじめに

有限要素法のプログラムはFACOMのFEM II、計算機はFACOMのM-140Fを使用した。計算機から打ち出される結果はプリンター用紙で数10cmぐらいの厚さになったが、計算時間は全体で1時間程度であった。

円筒座標を使用し、節点の間隔は1mmで要素は正方形にとってある。ここで各被解析物は軸対称なので軸を含む平面内で解けば良く、各条件の入力も楽である。

以下、ピストン、ピストンの受け台、シリンダー、エンドプレート付シリンダーについての計算結果について述べる<sup>2)</sup>。

##### 4.1.3.2 ピストン

ピストンの形は図6に示してある。この形はx軸のまわりに軸対称なのでx, z面内で $x \geq 0$ の部分について描かれている。ピストンの材質は炭化タングステンにコバルトをバインダーとして焼結したもの(WC-6%Co)で、ヤング率は $6.2 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2 = 610 \text{ GN/m}^2$ 、ポアソン比は0.21である。圧力( $296 \text{ kg/mm}^2 = 2.9 \text{ GPa}$ )が上面( $z = 46 \text{ mm}$ )に加えられ、底面( $z = 0 \text{ mm}$ )のz方向の変位は零である。計算されたz方向の変位は図7に示してある。x方向の変位はすべて0.01mm以下である。z方向の各部の応力はほとんど $-296 \text{ kg/mm}^2 = -2.90 \text{ GN/m}^2$ に等しく(圧縮だから負の符号)x方向の各部の応力は $3 \text{ kg/mm}^2 = 29.4 \text{ MN/m}^2$ より小さく、周方向(z軸に関して)の各部の応力は $6 \text{ kg/mm}^2 = 58.8 \text{ MN/m}^2$ より小さい。

##### 4.1.3.3 ピストンの受け台

ピストンの受け台の形はz軸に関して軸対称で、図8に示してある。この受け台の上面( $z = 42 \text{ mm}$ )の中心部( $x \leq x_p$ )にピストンが置かれる。受け台の材質はWC(6%Co)である。上面( $z = 42 \text{ mm}$ ,  $x \leq x_p$ )にピストンからの応力(296

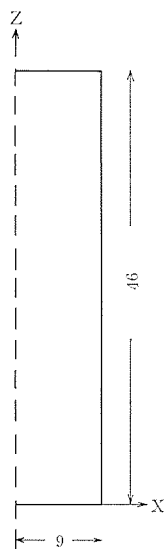


図6 ピストンの形状

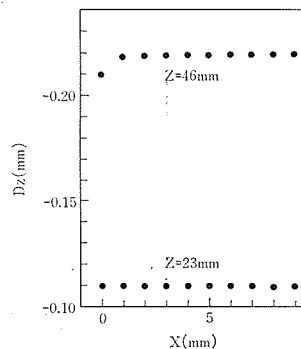


図7 xと $D_z$ : z方向の変位との関係

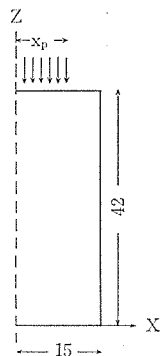


図8 ピストンの受け台の形

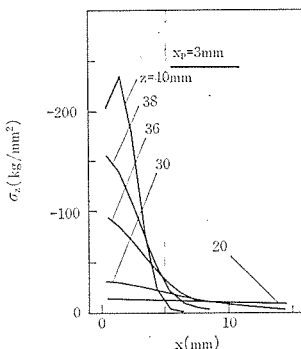


図9 xと $\sigma_x$ : z方向の応力との関係. ( $x_p = 3 \text{ mm}$ )

$\text{kg/mm}^2 = 2.9 \text{ GPa}$ )が加えられ、底面( $z = 0 \text{ mm}$ )のZ方向の変位は零である。

$x_p = 3 \text{ mm}$ のときの計算されたz方向の応力を図9に示す。zが小さくなるにつれてz方向の応力( $\sigma_z$ )はx方向に関して均一に近づき、 $z = 20 \text{ mm}$ のところではほとんどxに依らなくなる。

$x_p = 6 \text{ mm}$ ,  $x_p = 9 \text{ mm}$ のときの $\sigma_z$ を図10と図11に書いてある。 $\sigma_z$ は $z = 20 \text{ mm}$ のところではほとんどxに依らなくなる。

以上のことから、ピストンの受け台の高さは約20mm以上が望ましいということが明らかになった。

##### 4.1.3.4 シリンダー

シリンダーの形を図12に描いた。z軸に関して



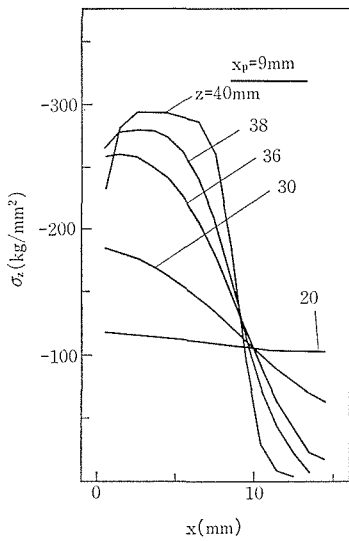


図10 xと $\sigma_x$ との関係( $x_p = 6 \text{ mm}$ )

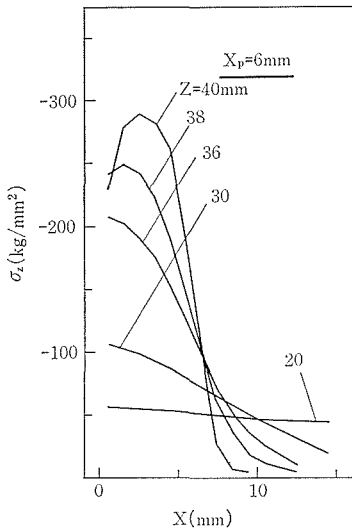


図11 xと $\sigma_z$ との関係( $x_p = 9 \text{ mm}$ )

軸対称で、シリンダーの高さは50mm、内径は18mmで外径は68mm(図2のコアの部分)である。シリンダーの形は $z = 0 \text{ mm}$ の面に関して対称だから、第12図の実線の部分だけ計算を行った。 $z = 0 \text{ mm}$ の面の $z$ 方向の変位は零である。

計算は3種の荷重ケース((LC1:  $P_i$ だけ, LC2:  $P_i$ と $P_e$ , LC3:  $P_i$ ,  $P_e$ と $P_u$ ),  $P_i$ : 内圧力,  $P_e$ : コアのまわりの締めつけリングによる応力,  $P_u$ : シリンダーの上下から締めつけるエンド・プレートによる応力)について計算を行った。内圧力 $P_i$ は図12からわかるように、シリンダーの円筒形の内面の一部( $x = 9 \text{ mm}$ ,  $z \leq z_p$ ,  $z_p = 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mm}$ )に加えられている。 $P_i = 296 \text{ kg/mm}^2 (= 2.9 \text{ GPa})$ ,  $P_e = 87 \text{ kg/mm}^2 (= 0.85 \text{ GPa})$

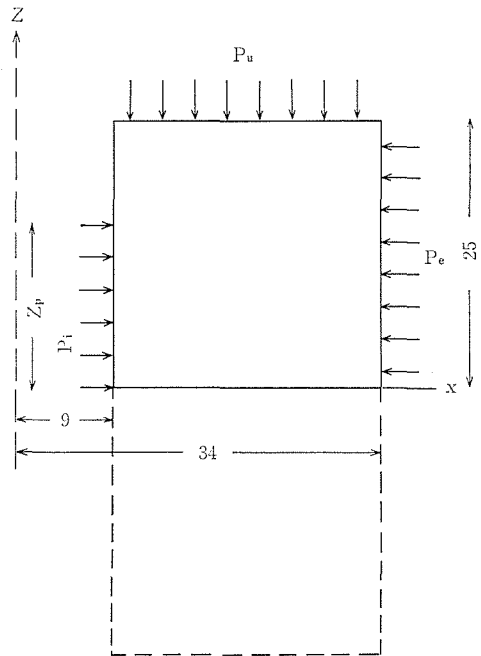


図12 シリンダーの形状・ $P_i$ : 内圧力,  $P_e$ : 外側の締めつけリングによる応力,  $P_u$ : エンド・プレートによる上下からのはさみつけ応力。

( $P_a$ ),  $P_u = 29.6 \text{ kg/mm}^2 (= 0.29 \text{ GPa})$ として図13-26は描かれている。シリンダーの材質は炭化タングステンWC(20%Co)で、ヤング率は $5.0 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2 = 490 \text{ GN/m}^2$ , ポアソン比は0.24である。

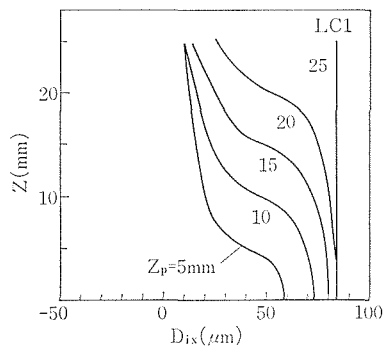


図13 ロード・ケース1 ( $P_i$ のみ)で( $x_p = 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mm}$ のときの $z$ と $D_{ix}$ : 内面( $x = 9 \text{ mm}$ )の $x$ 方向の変位との関係

図13は $D_{ix}$ : 内面( $x = 9 \text{ mm}$ )での $x$ 方向の変位, と $z$ との関係をロード・ケース1 ( $P_i$ のみ),  $z_p = 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mm}$ の場合について書いてある。 $z_p = 25 \text{ mm}$ (すなわち, シリンダーの内

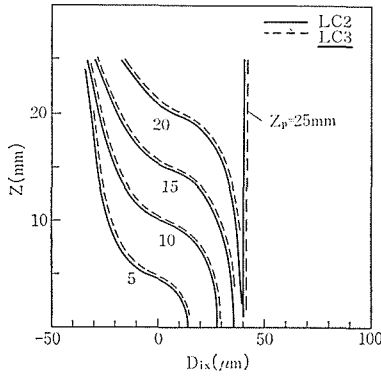


図14 ロード・ケース2と3のときの  $z$  と  $D_{ox}$  との関係.

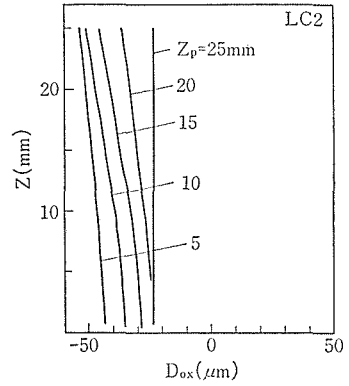


図16 ロード・ケース2のときの  $z$  と  $D_{ox}$  との関係

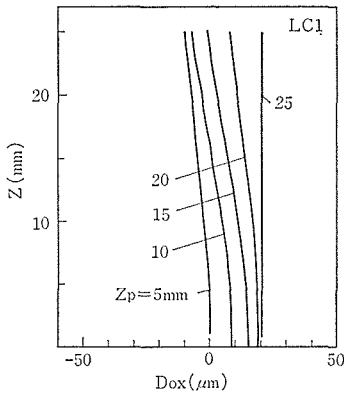


図15 ロード・ケースの1のときの  $z$  と  $D_{ox}$ : 外面 ( $x=34\text{mm}$ ) での  $x$  方向の変位との関係

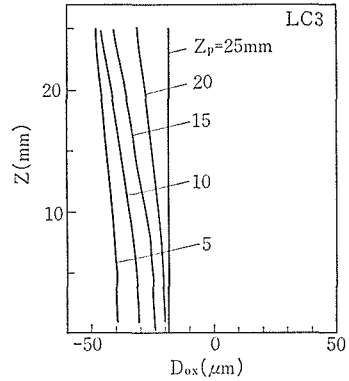


図17 ロード・ケース3のときの  $z$  と  $D_{ox}$  との関係

面全体に内圧力が加わったとき) のときは変位は  $z$  に無関係であり, 無限長シリンダーのときの解析的な結果と一致する.

図15は  $D_{ox}$ : 外面 ( $x=34\text{mm}$ ) での  $x$  方向の変位, と  $z$  との関係ロード・ケース1,  $z_p=5, 10, 15, 20, 25\text{mm}$  の場合について示したものである.  $z_p=25\text{mm}$  のときは変位は  $z$  に依らない.  $z=0\text{mm}$  のところでの変位は  $z_p$  が小さくなるにつれて小さくなる. 曲線のスロープは図13に比べて直線に近くなる. また  $D_{ox}$  の値は  $D_{ix}$  の値に比べて小さい.  $z_p=25\text{mm}$  のときの結果は無限長のシリンダーを解析的に解いた場合と一致する. ロード・ケース2とロード・ケース3のときの結果は図16と図17に描いてある.

ロード・ケース1のときの  $D_{ix}$ : 内面 ( $x=9\text{mm}$ ) の  $z$  方向の変位, と  $z$  との関係を図18に示した.  $z_p=25\text{mm}$  のときは直線となる.  $z_p=25\text{mm}$  のとき以外の曲線は  $z=z_p$  で極小値を持つ.

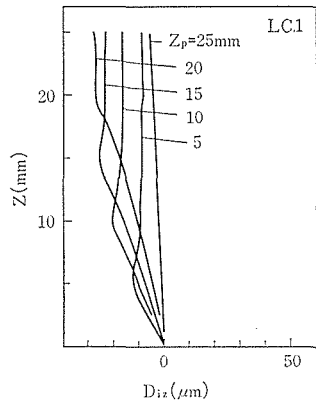


図18 ロード・ケース1のときの  $z$  と  $D_{ix}$ : 内面 ( $x=9\text{mm}$ ) での  $z$  方向の変位との関係

ロード・ケース2とロード・ケース3のときの結果を図19, 20に示す.

図21, 22, 23に  $D_{ox}$ : 外面 ( $x=34\text{mm}$ ) での  $z$  方向の変位, と  $z$  との関係をロード・ケース1, 2, 3の場合について描いた.

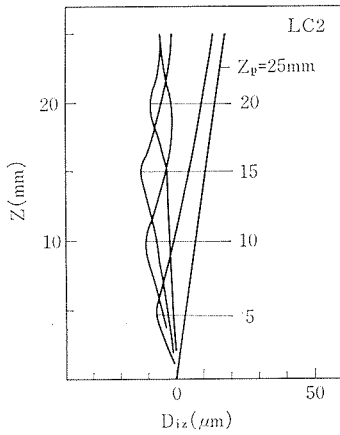


図19 ロード・ケース2のときの  $z$  と  $D_{iz}$  との関係

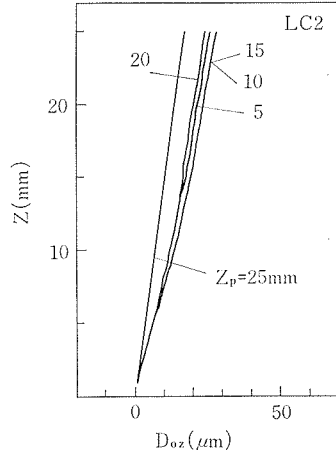


図22 ロード・ケース2のときの  $z$  と  $D_{oz}$  との関係

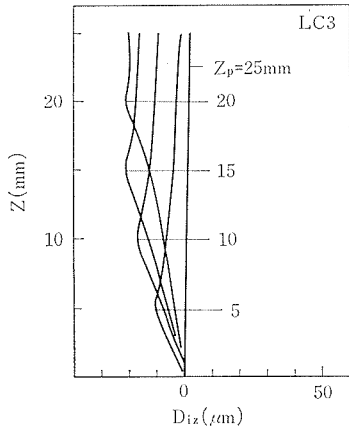


図20 ロード・ケース3のときの  $z$  と  $D_{iz}$  との関係

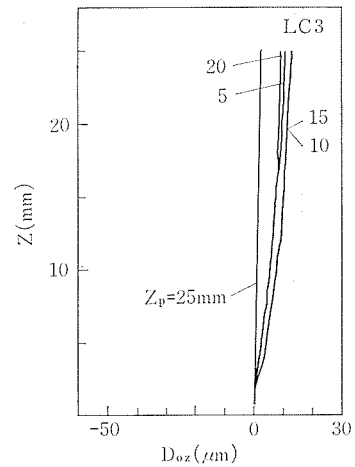


図23 ロード・ケース3のときの  $z$  と  $D_{oz}$  との関係

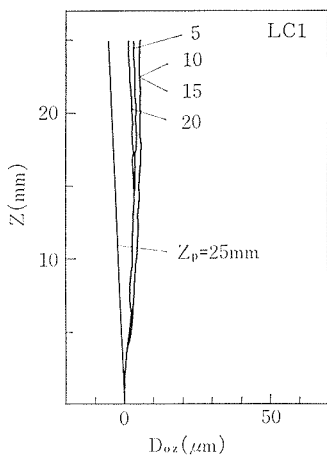


図21 ロード・ケース1のときの  $z$  と  $D_{oz}$  : 外面 ( $x=34\text{mm}$ ) での  $z$  方向の変位との関係

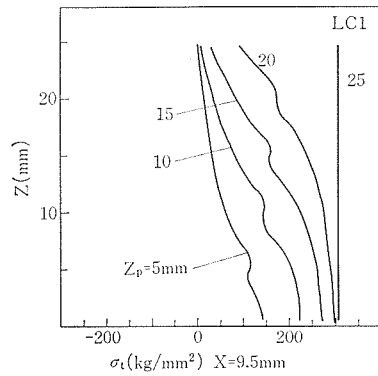


図24 ロード・ケース1のときの  $z$  と  $\sigma_t$  :  $x=9.5\text{mm}$  での接線応力との関係

図24に  $\sigma_t$  :  $x=9.5\text{mm}$  での接線応力, と  $z$  との関係を示す.  $z_p=25$

mmのときを除いて, 各曲線は  $z=z_p$  のところに変曲点を持っている.  $z_p=5, 10, 15, 20\text{mm}$  のとき,  $\sigma_t$  の値は  $z=z_p$  の付近を除いて  $z$  が大きく

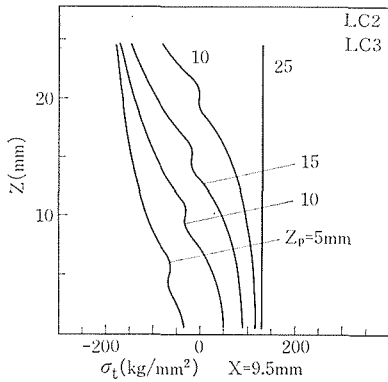


図25 ロード・ケース 2, 3 のときの  $z$  と  $\sigma_t$  との関係.

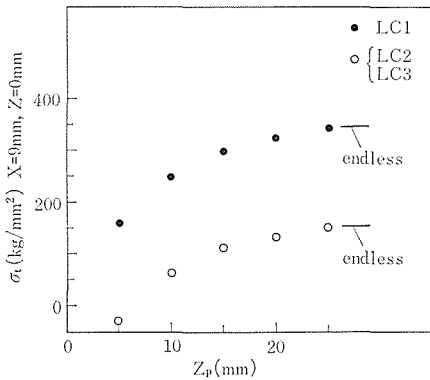


図26 ロード・ケース 1, 2, 3 のときの  $z_p$  と最大の  $\sigma_t$  (内面の  $z = 0 \text{ mm}$  での値) との関係. 図中の endless とは無限長のシリンダーを解析的に解いたときの値.

なると小さくなっている. ロード・ケース 2 とロード・ケース 3 の場合は曲線は一致している (図 25 参照). 内面の  $z = 0 \text{ mm}$  ところで  $\sigma_t$  は最大になるが, その値と  $z_p$  との関係を図 26 に示す. 最大の  $\sigma_t$  は  $z_p$  が小さくなると小さくなるのがわかる. このことは,  $z_p$  が小さくなると耐内圧力は増加することを意味している. 無限長のシリンダーのときの式 (4.1.2.1 の (5) 式) で求めた値も図 26 に記してある. この値と  $z_p = 25 \text{ mm}$  のときの有限要素法による値とは一致している.

図 27 に内圧  $P_i$  と内面の  $z = 0 \text{ mm}$  での  $\sigma_t$  (この場所で接線応力は最大となっている) との関係を示す. ロード・ケース 2 とロード・ケース 3 (図 27 だけは, ロード・ケース 1, 2, 3 で  $P_i$  (内圧力) の大きさを変化させてある) のときの曲線は一致している. この図から, たとえば  $z_p = 5 \text{ mm}$  のときは, シリンダーの引張り強度が  $150 \text{ kg/m}$

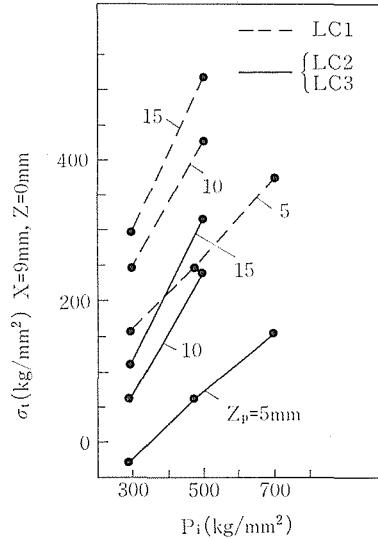


図27 ロード・ケース 1, 2, 3 のときの  $P_i$ : 内圧力と最大の  $\sigma_t$  (内面の  $z = 0 \text{ mm}$  での値) との関係. この図だけロード・ケース 1, 2, 3 で  $P_i$  (内圧力) の大きさを变化させてある.

$\text{m}^2 = 1.47 \text{ GN/m}^2$  として内圧力  $P_i$  は  $270 \text{ kg/mm}^2 = 2.65 \text{ GPa}$  (ロード・ケース 1 のとき) までこわれない. また  $z_p = 15 \text{ mm}$  でロード・ケース 2 や 3 のときは内圧力  $P_i = 330 \text{ kg/mm}^2 = 3.24 \text{ GPa}$  までこわれないことがわかる. このように,  $z_p$  の値が小さいときほど, 耐内圧力が大きくなるのは “massive support” の 1 つの現われであると思ふことができると思われる.

#### 4.1.3.5 エンド・プレートとシリンダー

シリンダーは上下からエンド・プレートではさみつけると耐内圧力が増加することが知られている.

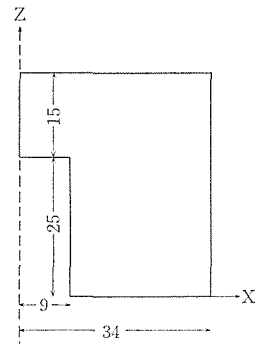


図28 エンド・プレート付きのシリンダーの形状.

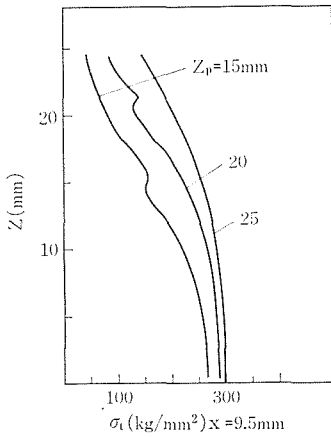


図29 ロード・ケース1のときのzと $\sigma_t$  ( $x=9.5\text{mm}$ )との関係。

$P_u$  (図12参照) の最大の  $\sigma_t$  ( $z=0\text{mm}$  での内面) に与える影響は無視できる程小さい (図26, 27参照) のでエンド・プレートではさみつけると耐内圧力が増す効果の原因は別に探さなければならぬ。ここで、エンド・プレート付のシリンダーの力学的解析を行なう。エンド・プレートの厚さは15mmでシリンダーは図12のものと同じである。エンド・プレートの材質は炭化タングステン: WC (20%Co) である。 $P_u$  によって生じたまさは、エンド・プレートとシリンダーをくっつけたものとみなすことを許すと思われる (図28参照)。図29に  $x=9.5\text{mm}$  での接線応力と  $z$  との関係を示す。図29と図24とから、 $z=0\text{mm}$  での最大の  $\sigma_t$  はエンド・プレートによってほとんど影響されないことがわかる。

4.1.3.6 上下からシリンダーをはさみつけると耐内圧力が增加する原因

$z_p$  (図7参照) が25mmより小さいとき、内面付近 ( $x=9.5\text{mm}$ ) の  $z=z_p+\alpha$  ( $\alpha$  は約2mm) 付近と外面付近 ( $x=33.5\text{mm}$ ) の  $z=0\text{mm}$  付近に極大の  $\sigma_z$  引張り応力が働いている (図30, 31) が、その値は最大の  $\sigma_t$  より小さい。しかし、内面付近、 $z=z_p+\alpha$  での  $\sigma_z$  の  $x$  変化は図32に示すように急峻で外挿の仕方によっては内面 ( $x=9\text{mm}$ ) の  $\sigma_z$  は150kg/mm<sup>2</sup> を越してしまう。これが  $z$  軸で垂直な面内での割れをひきおこすと思われる。これを防ぐにはシリンダーを上下からはさみつけることが有効だと思われる。一方、外面付近の  $\sigma_z$  の  $x$  変化は穏やかで (33図), 外面 ( $x=34\text{mm}$ ) に外挿しても大きな引張り応力とはならず破

壊には結びつかないと思われる。

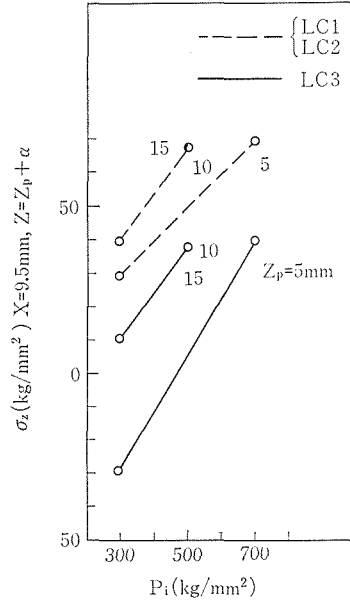


図30 ロード・ケース1, 2, 3のときの  $P_i$ : 内圧力と  $x=9.5\text{mm}$ ,  $z=z_p+\alpha$  ( $\alpha$  は約2mm) での  $z$  方向の応力 (負符号は圧縮)。この図は  $P_i$  を変化させてある。

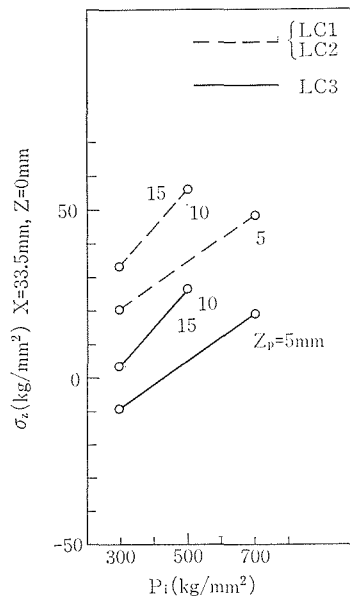


図31 ロード・ケース1, 2, 3のときの  $P_i$ : 内圧力と  $x=33.5\text{mm}$ ,  $z=0\text{mm}$  での  $z$  方向の応力 (負符号は圧縮)。この図は  $P_i$  を変化させてある。

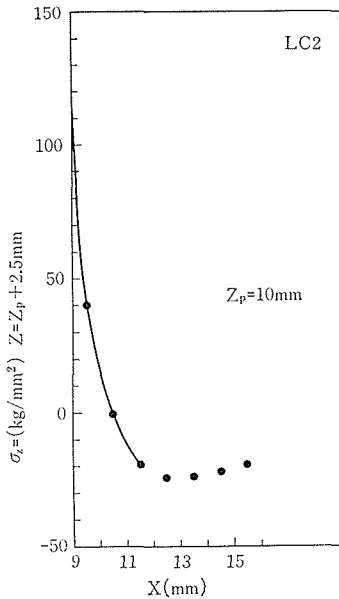


図32 ロード・ケース 2,  $z_p=10$ mm のときの内面付近での  $z$  方向の応力 ( $z=z_p+2.5$ mm):  $\sigma_z$  の  $x$  変化.  $x=9$ mm に外挿すると  $\sigma_z$  は大きな値になる.

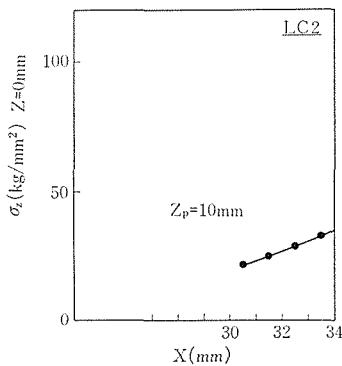


図33 ロード・ケース 2,  $z_p=10$ mm のときの外面付近での  $z$  方向の応力  $\sigma_z$  の  $x$  変化.

#### 4.1.4 おわりに

18φピストン・シリンダー型高压装置について述べた。設計をするのには 4.1.2 で述べた解析的方法で十分である。4.1.3 で有限要素法を用いてより詳細に力学解析を行った。有限要素法のプログラムは FACOM の FEM II を用い、計算機は FACOM M-140F を使用した。計算機から打ち出される結果はプリンター用紙で数 10cm ぐらいの厚さになったが、計算時間は全体で 1 時間程度であった。

## 4.2 低温高压下での压力媒体

### 4.2.1 はじめに

低温と高压力とはどちらとも一般に液体を凍らす方向に働く。ここでは低温 (77K 以上)、高压力 (2 GPa 以下) で使用する压力媒体について述べる。

“压力の定義”には、初等的な張力に対する言葉としての压力というものから、テンソルを用いた定義までいろいろある。ここでは後者を取りたい。压力は応力の特殊なものとして定義されている。压力は“スカラー量”であり、応力は“テンソル量”である。一般に応力は“応力テンソル”で表わされる。場所  $x$  と時間  $t$  との関数として 6 個の独立な要素  $[T_{ij}(x, t) (i, j = 1, 2, 3), T_{ij}=T_{ji} (i \neq j)]$  で応力テンソルは表わされる。これを主軸変換すると (互いに直角な固有ベクトルの 3 つの方向を座標軸に選んで)  $T_{ij}=0 (i \neq j)$ , すなわち対角テンソルになる。このとき,  $T_{11}=T_{22}=T_{33} (= -P(x, t))$  と書く) のとき, 点  $(x, t)$  でこの応力を“压力”という [定義]. またときとして,  $\bar{P} = -(T_{11}+T_{22}+T_{33})/3$  を平均压力ということがあるが, 平均压力が定まっても, それは 1 つの状態に対応せず, 同じ平均压力下でも現象が異なってくることに注意せねばならない。故に, 低温・高压下で測定を行なう場合に静水压に近い压力を発生することが重要になってくる。

操作性の観点から压力媒体としては室温, 1 気圧のもとで気体ではなく液体のものを選ぶ。室温で液体のすべての物質は 77K (液体チッ素の温度) で凍ってしまう。だから, 2 GPa, 77K でたとえばグリセリン状に柔らかく凍るものを見つければ静水压に近い压力を発生するときに良い压力媒体となる<sup>3)</sup>。

### 4.2.2 1 気圧, 77K での压力媒体の凍った状態

压力は凍った压力媒体を固くする方向に作用すると思われる。まず, 手順として 1 気圧, 77K で各種の压力がどのような状態に凍るかを調べた。その結果 (i) 室温でのグリセリン状に柔らかく凍るもの, (ii) 容易に割れる氷のように凍るもの, (iii) 固く氷のように凍るもの, の 3 種に区分されることが明らかになった。表 2 に結果を示した。

次に, (i) の室温でのグリセリン状に柔らかく凍

表2 1気圧, 液体チッ素温度(77K)での各種圧力媒体の凍った状態.

(i)	Similar to glycerin at room temperature (soft): 1-pentene, isopentane, 1 : 1 n-pentane-isopentane, 1 : 1 methyl alcohol-isopentane.
(ii)	Similar to easily broken ice: kerosene, silicone oil, 1 : 1 kerosene-isopentane, 1 : 3 kerosene-isopentane.
(iii)	Similar to hard ice: n-pentane, isoamyl alcohol, 3-methylhexane, methanol, ethanol, 4 : 1 methanol-ethanol, 1 : 1 n-pentane-isoamyl alcohol, 1 : 1 isoamyl alcohol-isopentane 1 : 1 ethanol-isopentane.

るものを圧力媒体として低温高圧下でマンガンの電気抵抗を測定した。マンガンの電気抵抗は非静水圧性(せん断応力)に敏感に反応し, 静水圧下での値から変化することが知られている。

#### 4.2.3 マンガニンの低温高圧下での電気抵抗

ピストン・シリンダー型高圧装置(図5参照)を用いた。シリンダーの中心の孔に入れるエポキシ・シール型液圧セルを図34に示す。ピストンの下に1mmの厚さの紙を敷くとピストンのまさつを減らすことができる。4本の電気抵抗を測るためのリード線とクロメル・アルメル熱電対をアルミナ絶縁管(6穴)を通して液圧セルの中に導入している(図34参照)。マンガニ線は東京ワイヤーKKのDSCMAA(直径が0.10mmの絹巻線)である。これをコア無しに無誘導に巻き約100Ωにして使用した。このコイルをタービン油の中で20時間423Kに保ちシーズニングを行った。コイルの電気抵抗を4端子法で測定(ヒューレット・パッカード社の3455A装置)し, 熱電対の起電力をデジタル電圧計(タケダ理研のTR 6854)で測った。

圧力媒体として1 : 1 n-pentane-isopentane(これは1気圧, 77Kではグリセリン状に柔らかく凍っている)を用いたときはマンガニンの電気抵抗を高圧下で測定した場合に, その温度変化の曲線が圧力媒体の凝固点で折れ曲り異常を示した。この異常はこの圧力媒体が低温高圧力で許されない程, 固く強固になったことを示す。

1-pentene ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 凝固点108K; 沸点303K)は1気圧, 77Kでグリセリン状

に柔らかく凍っている。1-penteneを圧力媒体としたときは低温高圧下でマンガニンの電気抵抗に異常が見られないので, 低温高圧下でも柔らかく静水圧を保ち低温高圧下で用いる圧力媒体として優れていることが明らかになった(図35参照)。

低温用のアSEMBリー(図5参照)を用いたときのピストンのまさつは室温用のアSEMBリー(液体チッ素溜と断熱のためのエポキシ板をはずしたもの)のときよりも大きい。このことは液体チッ素溜と断熱のためのエポキシ板のためにピストンとシリンダーの孔との平行度が少し落ちるためと思われる。そのために室温でのマンガニンの電気抵抗の圧力係数 $\Delta R/(R_0\Delta P)$ を求めるときには, 室温用のアSEMBリーを用いた( $R_0$ は1気圧, 290Kでのマンガニンの電気抵抗)。ピストンのまさつはピストンを上げるときと下げるときとは等しいと仮定して, 昇圧と降圧時の値を平均して圧力Pを求めた。この較正のときのまさつは圧力の約5%であった。室温で $\Delta R/(R_0\Delta P)$ の値は $2.2 \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ であった。低温用のアSEMBリーにおいて, ピストンの下に厚さ1mmの紙を敷くことによってピストンのまさつを小さくすることができる(図5参照)。ピストンとシリンダーの孔の平行度の狂いをこの紙で自動的にピストンを傾けて減少させるためだと思われる。ヒステリシス・ループから, 低温用のアSEMBリーのとき

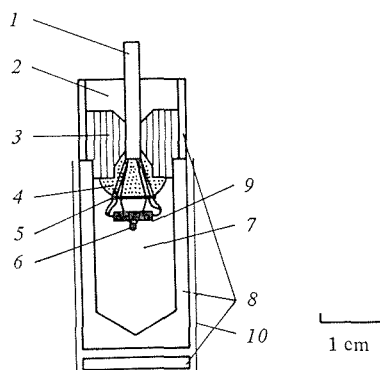


図34 エポキシ・シール型液圧セル。1: アルミナ絶縁管, 2: Sauereisen セメント (No. 8), 3: 焼き入れしてない鋼 (SK4), 4: エポキシ系接着剤, 5: 厚紙, 6: クロメル・アルメル熱電対, 7: 1-Pentene (圧力媒体), 8: テフロン (PTFE), 9: マンガニンのコイル, 10: 鉛箱, シリンダー(図5)の孔に入れて使用する。

は室温でまさつは10%以下で77Kのときは25%以下である。77Kと室温の間の温度では温度は時間的に一定に保つことはできない。

一般に熱電対の起電力は圧力だけでなく、熱電対の通っている経路の温度勾配と圧力勾配に依存する。このアセンブリーでのクロメル・アルメル熱電対の起電力の変化は77K, 2 GPaで± 1 K以下であった。

昇温過程で測定するときには、まさつが無いと仮定して計算された値より液圧セル中の圧力は高い。なぜならピストンは外側に抜きながら圧力を一定に保たねばならないので、まさつ力とピストンを押す油圧ラムの力が液圧セルを押すからである。それ故に図35, 36に示された圧力の値は低温から室温に戻ったときのマンガニンの電気抵抗と先き程述べた圧力係数： $2.2 \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ とから求めた。圧力の精度は77Kのときより室温でのときの方が良い。室温での圧力の不正確さは5%より小さく、77Kでは圧力の真の値は約15%（室温と77Kとでのまさつの差）だけ測定値より高い。

図35に  $R/R_0$ 、温度と圧力の関係を示す。  $R_0$  はすでに述べたものと同じものである。この温度領域ではマンガニンの電気抵抗は温度が下がると小さくなる。また圧力が大きくなると電気抵抗は大きくなる。

ここで次の式で  $C$  を定義する。

$$C \equiv \frac{R(P, T) - R(0, T)}{R(0, T)} \quad (23)$$

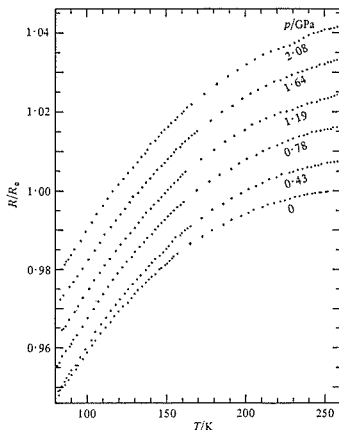


図35 温度と圧力によるマンガニンの電気抵抗の変化。  $R_0$  は290 K, 1気圧のときのマンガニンの電気抵抗

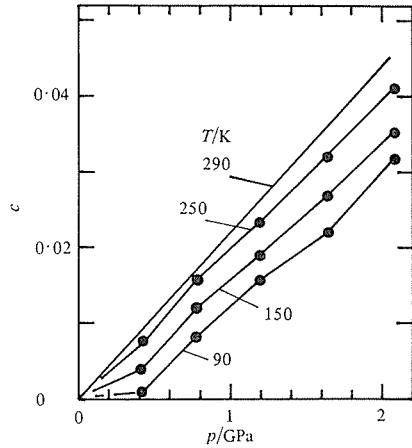


図36 C (23式) と圧力, 温度の関係。

$R(P, T)$  は温度  $T$ 、圧力  $P$  のときのマンガニンの電気抵抗である。  $C$  と圧力と温度の関係を図36に示す。  $C$  は温度が下がると小さくなる。0.4 GPa 付近の  $C(P)$  の傾きの変化は注目すべきである。先に述べたように、低温での真の圧力は測定値より高いのでこの変化はピストンのまさつのせいではない。この曲線の主要部分の傾きは290-150Kの範囲で低温になる程小さくなる。

### 4.3 磁気転移点の圧力変化

#### 4.3.1 はじめに

$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  ( $x$  は  $\text{Ca}$  の比率) は興味深い磁性を示す典型的な酸化物磁性体として知られている。圧力は全圧と分圧とに分けられる。この酸化物を合成するときの酸素分圧<sup>4,6)</sup>が比熱<sup>5)</sup>、格子定数<sup>6)</sup>、磁氣的性質<sup>7)</sup>、電子的輸送現象<sup>8)</sup>に大きく影響する。

$(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{c+y}$  ( $y$  : ノンストイキオメトリーのパラメタ) に関して、酸素不足は磁気構造に大きく影響する、すなわち  $y=0.0$  のとき強磁性であったものが  $y \approx -0.2$  でほとんど反強磁性になる。

この研究の目的はこの酸化物磁性体の磁気転移点に対する全圧の影響を明らかにする<sup>10)</sup> ことである。

#### 4.3.2 実験と結果

透磁率を低温・高圧力下で測定した。高圧力を発生するのにピストン・シリンダー型高圧装置(図5参照)を用いた。内径18mm, 外径300mmの多重シリンダー(WCのコアと鋼のリング)と直径17.86mmのWC製ピストンとを40リッター



の液体チッ素を断熱材で包んだ容器に入れて冷した。約1.5時間内に約80Kまで温度は下がる。シリンダーはコアの部分を油圧プレスで500~1000kNではさみつけて使用した。エポキシ・シール型液圧セル(図34で図中の9をリング状のサンプルに銅線を巻いたものに置き換えたもの)をシリンダーの円筒形の孔に入れ、ピストンを第2の油圧プレスで押し上げるにより圧力を発生させた。

4本のリード線とクロメル・アルメル熱電対を6穴のアルミナ絶縁管を通して液圧セルの中に導入した(図34参照)。Sauereisenセメント(No.8)はアルミナ絶縁管が爆発的に抜けるのを防ぐのに有効である。液圧セルのまわりに巻いた鉛箔とピストンの下の厚さ1mmの紙はピストンのまさつを小さくするのに有効である。1-penteneはこの温度・圧力の領域で圧力媒体として勝れている<sup>9)</sup>のでこの実験でも使用した。

[(La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>, Y:ノンストイキオメトリーのパラメタ]の合成法は文献<sup>1,6)</sup>と同じである。Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaCO<sub>3</sub>を混ぜて空气中、1300Kで96時間熱した後、0.26GN/m<sup>2</sup>でプレスしてリング状にした。これを所定の酸素分圧のもとで1473Kに24時間保ち平衡状態にした。Yの値を決めるのはサンプルを作成するときの温度と酸素分圧であるので、CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガス<sup>4,9)</sup>を用いて酸素分圧を制御した。Yの相対値を測定するのに0.1mgの感度をもつ熱天秤を用い、酸素分圧を測定するのにZrO<sub>2</sub>セルを用いた。

1250°C(1523K)以上では、サンプルの重さが減少するので金属イオンが蒸発していることがわかる。だから試料は1200°C(1473K)で作成した。

磁気転移点を測定するために、リング状の試料に300-400回コイルを巻き、10kHzで自己インダクタンスを4端子法で測定した。自己インダクタンスは近似的に透磁率に比例する。約10Oeの磁場で自己インダクタンスを横河ヒューレット・パッカー社のデジタルLCRメータ(4262A)で測り、温度をクロメル・アルメル熱電対とヒューレット・パッカー社のデジタル電圧計(3455A)とで測定した。

一般に、熱電対の起電力は圧力だけでなく温度勾配と圧力勾配に依存する。このアセンブリーでの熱電対の起電力の変化は77K, 2GPaで±1Kより小さい。

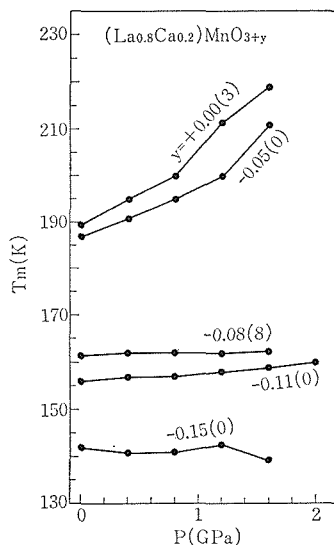


図37 各々のy(ノンストイキオメトリーのパラメタ)についての磁気転移点と圧力との関係。

測定はピストンを押し上げる油圧プレスの油圧を一定に保ち、液体チッ素の蒸発による自然昇温過程(1.5-0.3K/min)で行った。

図37に各々のY(ノンストイキオメトリーのパラメタ)の試料について、磁気転移点と圧力との関係を示す。Y≥-0.07のときは圧力係数は大きな正の値を持ち、Y≤-0.07のときは圧力係数は大変小さい。Y=-0.15(0)のときは圧力係数は小さな負の値を持っているように思われる。

#### 参考文献

- 1) 田村脩蔵, 固体物理, 15, 561(1980).
- 2) 田村脩蔵, 固体物理, 18, 339(1983).
- 3) S. Tamura, High Temp.-High Pressures, 14, 307(1982).
- 4) 田村脩蔵, 固体物理, 13, 105(1978).
- 5) S. Tamura and M. Kuriyama, Phys. Letters 70 A, 469(1979).
- 6) S. Tamura and A. Yamamoto, J. Mater. Sci., 15, 2120(1980).
- 7) S. Tamura, Phys. Letters 78A, 401(1980).
- 8) J. Tanaka, M. Umehara, S. Tamura, M. Tsukioka and S. Ehara, J. Phys. Soc. Jpn., 51, 1236(1982).
- 9) L. S. Darken and R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1398(1945).
- 10) S. Tamura, Proceedings of the International Conference on Magnetism, Kyoto, Japan(1982), S. Tamura, J. Magn. Magn. Mat. 31-34(1983) 805.

## 5. イオン結晶の相転移

相転移は物質を構成する粒子の協力現象として数多く起こっており、物性に深くかかわっている問題であるにもかかわらず、研究が非常に進んでいるとは言い難い。しかし、このようにいうと直ちに異論が出てきそうである。あるモードの格子振動が復元力を失い不活発になる現象はソフトモードとして確立され、これが相転移に深くかかわり合っていることは、他の分野の研究者にとっても周知の事実となっているほどだからである。だがこれはあくまでも、2次相転移に關してであって、自然界に現れる相転移のほとんどは1次相転移であるから、研究がそれ程進んでいないといういい方にも、ある程度の納得が得られるであろう。

温度・圧力を変えたときに現れる1次相転移の現象については、膨大なデータがある。ある温度・圧力で現れる安定構造は何か、どのような結晶構造が、例えば圧力を変えたときに次々現れる構造として系列化されるか、等については色々調べられている。ここでは温度・圧力等の外部条件によって安定構造は一意的に決まるもの、としての認識がある。しかしながら、ミクロのレベルまで下ったとき、相転移に際して原子が本質的に一意的な運動をすべきものである、との認識は研究者の間でも乏しかったようである。1次相転移に伴う大きな体積変化、劇的な構造変化のゆえに、原子はバラバラな動きをし、ともかく最終的に安定構造に落ちつく、と考えられるのが通例のようであった。しかし外部条件——境界条件によって、マクロ的に一意的に定まるならば、ミクロ的に全く無秩序な動きをするということは考えにくい。特に外部条件として圧力を変化させて相転移をさせる場合、出来事は純粋に力学の問題である。構成要素の数は膨大なものになろうとも、初期条件・境界条件によって一意的に決まるべき事柄である。もちろん、系を構成する要素の数が膨大なものであること、および運動の規模が非常に大きいものであること等のために、パチンコの玉が小さな初期条件の変化で大きく結果を変えるよ

うに、複雑化することは否めない。だがこれはあくまでも付随的な問題であって、系を駆動する力——それが相転移をひき起こすのであるが——のほうが本質的なものはずである。

さて1次相転移においても、原子は秩序運動をするはずだという認識は、相転移に際して対象物質のいかなる挙動を予想するであろうか。まず結晶構造に關していえば——P-T相図の隣り合った相の間では、互の結晶方位について関係を持たなければならない。最初単結晶から出発して相転移をひき起こさせたとき、新しい相の結晶方位は微細粉末の集合のように全くランダムな方向を向いているのではなく、選択配向をしていなければならないということである。もちろん理想的には単結晶から単結晶への転移となることが考えられるが、前述のように原子は大きな変位をするから、完全な秩序は崩れて理想状態のまわりにバラついた状態が出現するであろう。これが選択配向である。そこで相転移の研究にはまず、互の相の結晶方位依存性の研究から出発することにした。

次にこの方位依存性が実験的に示されたとなると、これを満たすような原子の運動が示されねばならない。一つの結晶構造から別の結晶構造へ移るためには、原子はいかなる変位を必要とするか。この径路が実在のものであるとすれば、他の実験事実と少くとも矛盾してならないのはいうまでもないが、その点どうか。その径路に沿って原子が動くとするれば、もしエネルギーの山があるとしても、所定の温度・圧力でちょうど越えられるものでなければならない。つまり温度・圧力の相図の実験結果を説明できなければならない。例えば相境界線にヒステレシスがあれば、このモデルからそれは説明されねばならない。このようにして問題は相転移の熱力学に進まねばならない。

最後に最も本質的なことは、上記の径路に対応する格子運動のモードが、相転移に際して不安定となるのを示すことである。数多くのモードの中で、それが力学的に不安定になるが故に、結晶はその構造を捨て、より安定構造を旨として相転移

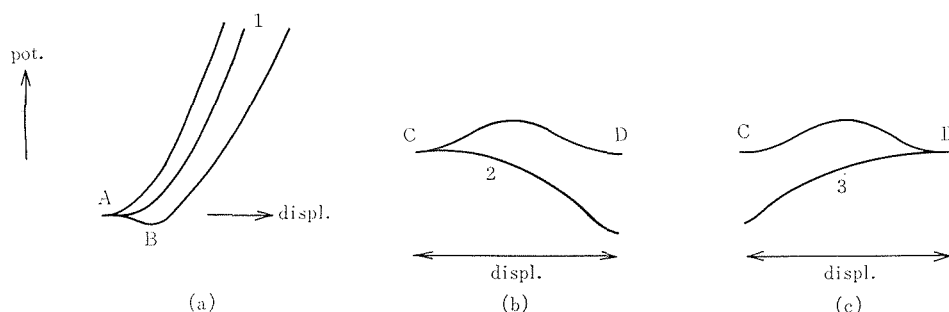


図1 1次相転移 (b, c) と2次相転移(a)について、変位(displ.)とポテンシャル(pot.)の関係の説明  
 図. 図の1はA, B両相から見てソフト. 2はC相, 3はD相から見たときのみソフト.

をひき起こす. 原子の運動が相転移時においても秩序あるものであるならば, 相転移としてはこのような経過しか考えられないが, これは2次相転移のソフト・モードの事情に他ならない. そこで最初に述べた立場に立つとすれば, 1次相転移もソフト・モードによってひき起こされる, ということが必然的に出て来るはずだが, われわれはそのような予想の下に研究を行った.

なお, ここでソフト・モードという言葉遣いについて一言説明しておく必要があると思われる. これまでは2次転移に用いられていたのであるが, 2次転移では相A ↔ 相Bの転移に際して格子運動にかかわるポテンシャルは図1(a)に示すように変化し, 相転移時には1の状態となり, 相A, 相B何れから見ても復元力をもたない. すなわちソフト・フォノンとなる. これに対して1次転移の場合, 図の(b, c)に示すように, 相転移時のポテンシャルはC → Dの場合は2, D → Cの場合は3のようになっているはずであり, 2の状態のとき, C相の当該モードは復元力0であるが, そこから出発してD相にたどりついたとき, D相のモードの復元力はゼロではない. D → Cについても同様である. そこでこのとき, 2をソフト・モードでないかのように主張する人がいるが, ソフト・モードとは復元力ゼロのことであり, 一方の相からみてその状態になっていれば十分である. 「両方の相から見て復元力がゼロである」という必要はない. そこで, 以下そのような意味でソフト・モードという言葉を使うことにする.

以上, 一般的な議論をしたが, 相転移の研究にいかなる物質を扱うかについては述べなかった. 次にこれについて言わねばならない. われわれは相転移の機構を研究しようとするが, 相転移の機

構というとき, 働いている力の性質を調べること, いかなる力学状態のとき相転移が起こるかを調べることとの2つの問題がある. 電子-格子相互作用とか, 格子-格子相互作用とかというときは前者の問題であるが, われわれの関心は専ら後者にある. そこで働いている力の性質としては, 性質の分かり切ったもので, 結晶構造もできるだけ簡単なものが好ましい. こうしてイオン結晶の, しかも最も単純なNaCl型 ↔ CsCl型相転移を扱うこととなった. 実をいうと, 以上のような問題設定は, 明確な形ではないが, 「ペロプス

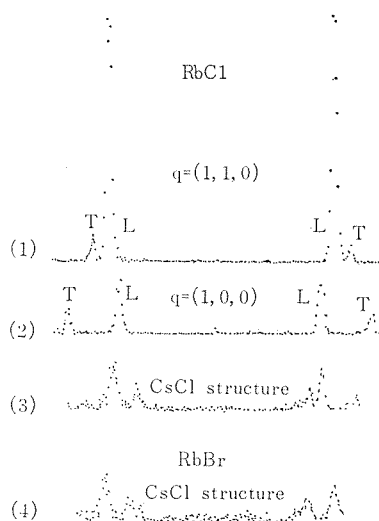


図2 高圧下のブリルアン散乱. (1) ~ (3)は, RbCl. (1), (2)は単結晶NaCl相, 波数ベクトルがそれぞれ $q=[110]$ ,  $[100]$ のとき. (3)は(2)の試料を高圧相転移させ, CsCl相としたもの. (4)はRbBrで, (3)に対応する.

カイト型化合物の研究」において抱いていたものであり、同研究の末期に予備的な実験として、RbCl, RbBr の相転移におけるブリルアン散乱測定を行い、ある程度の見通しをつけていたものである。図2にその測定結果を再録する(測定はRochester 大学において一度だけなされたものであり、それ以後の測定はない)。説明は詳しく述べないけれども、NaCl 型構造単結晶試料で1本であった縦波が、転移後の CsCl 型構造において2本に分裂しているのが分かるであろう(横波が混入したのでないことは、速度の大きさと散乱光強度比から云える)。これは相転移に際して、NaCl 型、CsCl 型の間に結晶方位関係があることを示すものである。何となれば、CsCl 構造がもし全く無秩序にランダムな様な方位分布をするものだとすれば、縦波の速さを示す散乱光は決して2本になど分裂せず、なだらかな山となって分布するはずだからである。

以上を前おきとして、以下高压相転移の実験、熱力学、格子力学の順に述べることにする。

### 5.1 高压相転移の実験

NaCl 型—CsCl 型構造相転移の結晶方位依存性を調べるには、単結晶試料から出発して加压相転移させ、試料がいかなる結晶方位をとるかを測定すればよい。そのためにはなるべく低圧で相転移するものが扱いやすく、RbX, KX (X=F, Cl, Br, I) などが適当である。転移圧力は室温で RbI (4.0 kbar, 4.7~5.1), RbBr (5.1, 4.0), RbCl (5.26, 7.5, 4.9), RbF (12), KI (17.8), KBr (18.0), KCl (19.52, 19.7), KF (20) となっている。併記された数値はそれぞれ発表値を並べたもので、ここではその正確な値が必要になるわけではなく、大よその値で十分である。

転移後の結晶方位を測る、といったが、これはつまり高压容器中の試料のX線測定であり、実験を容易にしたのは近頃急速に発達したダイヤモンド・アンビルセルの故である。とはいえ既存のダイヤモンドセルが満足すべき状態にあった訳でなく、小さな改良をほどこした。今の場合、低圧の単結晶試料用であるから、使ったセルは図3に示すような Merrill-Bassett 型のダイヤモンドアンビルで、台座(図の点々をほどこしてある部分)にアンビルのダイヤモンドを喰い込ませてある。

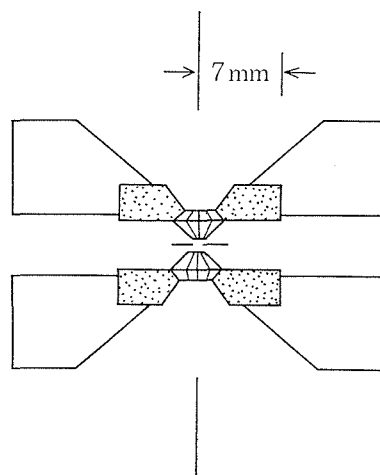


図3 実験に用いたダイヤモンドアンビル。Merrill-Bassett 型の台座部分に少し変更を加えたもの。

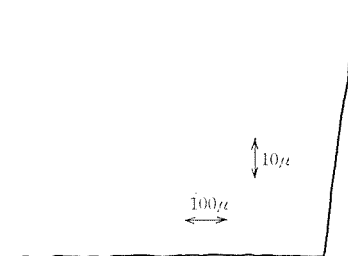


図4 WC受台にダイヤモンドのアンビルであけた凹状の穴。Talysurf 10 で粗さとエッジ形状を測定。

これはもちろん、試料からの回折X線がなるべく広角までとれるようにするためであり、超音波加工機の振動棒先端にアンビルとなるダイヤモンドをはりつけ、台座にピッタリの穴を掘って作られる。ここでは台座はステンレスのような柔らかい材料が使われたため、穴の形はややダレたものになったが、これがもしもっと硬い材料であったなら、穴は非常に綺麗に仕上がる。図4はWCにダイヤモンドアンビルであけた穴を Talysurf 10 で測定した一例であるが、穴の面の凹凸、穴のエッジのシャープさ等は図示の程度である。このような加工を台座にほどこすことにより、回折角 $\pm 22^\circ$ までが得られる。なお台座に Be 又は  $B_4C$  を使えば穴の加工をしなくてよいが、やはり回折線の多少の吸収は免れない。

まず最初に試みた試料は RbI であり、Dr. Karl Korth Monokristalle-Kristalloptik oHG から入

手した。実験に用いたのは  $0.3 \times 0.3 \times 0.1$  mm 程度の大きさで、ほとんどの場合、NaCl 構造 ( $B_1$  型) の (100) 面をダイヤモンドアンビル面にはりつけて行うので、ヘキ開して切り出す。他の面を必要とする場合——(110) 面や (111) 面のとき——にはかみそりで適当に切って作る。なお、以後、上記の面を  $(100)_{B_1}$  などと記す。転移して CsCl 構造 ( $B_2$  型) となったものの (100) 面は、従って  $(100)_{B_2}$  と書かれる。

図3のガスケットは 0.3 mm 厚のインコネルで、0.6 mm $\phi$  の穴をあける。圧媒体は Toshiba Silicone Co. の TSF 433 シリコンオイルを使った。これは RbI を潮解せず、また 4 kbar 程度では凍らない。測圧にはルビーの薄片を用いた。

アンビル面にはりつけられた試料について、アンビル面に対する相対方位を正しく求めるには、ダイヤモンドアンビルを通常のゴニオメータに搭載し、プレセッション・カメラを使ってなされる。転移後の方位分布を調べるのは通常の X 線回折法であり、共に Polaroid Type 57 Land film に記録する。露出時間は各12時間程度。X 線管球は 1 kW ファインフォーカスで、通常は Zr フィルターを用いる。ピンホールコリメータは 0.5 mm $\phi$  径である。なお加圧はダイヤモンドアンビルをゴニオメータから外して行われ、その後またゴニオヘッドにセットするが、これで方位が狂うことはない。

図5に示すのは転移前のプレセッション写真で、試料は入射 X 線に対して (100) 面が垂直にセットされている (以下この試料を  $(100)_{B_1}$  試料ということとする)。試料の入射 X 線方向が  $[100]_{B_1}$  であるとすれば、他の四回軸  $[010]_{B_1}$ ,  $[001]_{B_1}$  は

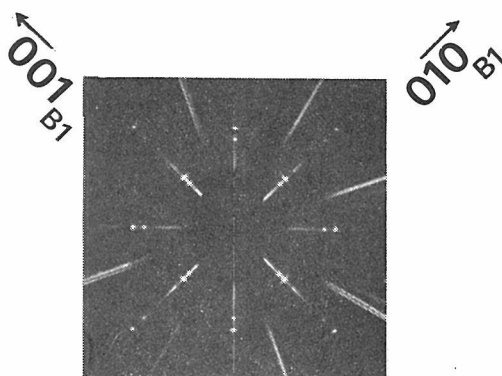


図5 ダイヤモンドアンビル中の RbI 単結晶試料のプレセッション写真。  $(100)_{B_1}$  試料。

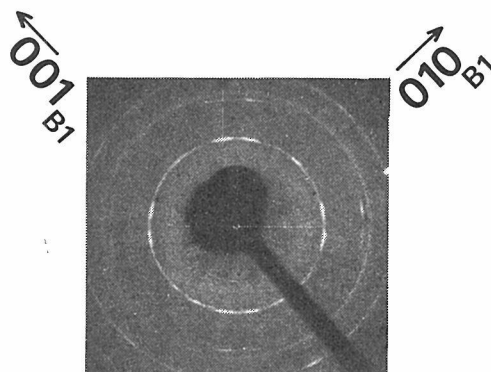


図6 図5の RbI  $(100)_{B_1}$  試料の転移後の X 線回折写真。リングの形態・濃淡に関しては本文参照。

写真面内にあり、図では左上方  $45^\circ$  の方向に向っている。なおこの写真では Zr のフィルターは使われていない。また写真で線条となって現れているのはダイヤモンドアンビルに由来するものである。

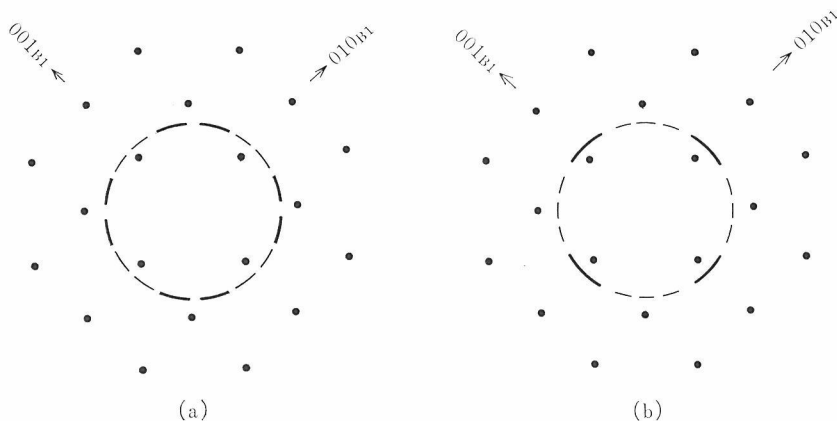


図7 (a)は図5, 6を重ね合わせたもの。(b)は当初予想した X 線回折パターン。

加圧相転移後、試料の方向をそのままにしてX線回折写真をとると、図6のようなものが得られる。最も内側のデバイ環は $\{110\}_{B2}$ 面によるもので、環の明るさは一様でない。上下、左右の方向に強く、円環は16コの円弧から成り立っているのが分かる。その外側の回折線は上下左右の方向にしか現れない（なお、そのすぐ外、及び一番外の円周はインコネルガスケットの回折線である）。ともかく、これによって、 $B2$ 相は決して無秩序化された一様な方向を向いているのではなく、選択方位を持つものであることが分かる。

しかし回折円弧が図6のようなパターンで現れることは予想外であった。図7(a)に図5と図6を重ね合わせて模式的に書いたが、われわれの予想したのは図7(b)のようなものだったからである。図7(b)は一つの $(100)_{B1}$ が $(110)_{B2}$ に、また一つの $(110)_{B1}$ が $(100)_{B2}$ に変る変換の場合に現れるX線像であるが、これはCsCl自身が常圧 $446^{\circ}\text{C}$ でCsCl型構造からNaCl型構造に転移する際、見出された規則性であったり。そこでRbIの高圧相転移においても、当然この関係が出現するであろうと予測するのは自然なことであった。しかしともかく、図7(a), (b)が互に違うことは明白であるから、まず方位分布の状態を出来るだけ数多く測定して規則性を見出さなければならない。そのためにいま出来ることは、試料を内蔵するダイヤモンドアンビルを入射X線に対して傾けた測定を数多くすることである（このためにアンビルの開口角を上げた）。一例を図8に示した。これは図6の試料を、図の水平線を軸に $14^{\circ}$ 回転したものである。回折線の強度分布が多少変っているのが分

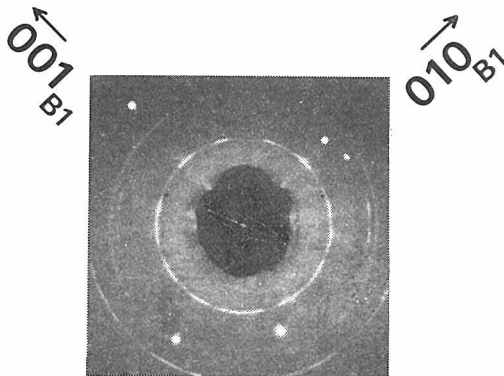


図8 図6の試料を、図の水平線を軸に $14^{\circ}$ 回転したときのX線回折線。

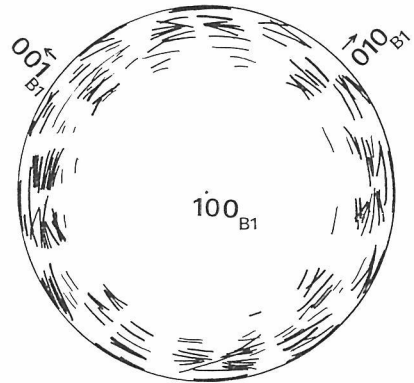


図9 RbI $(100)_{B1}$ 試料の $\{110\}_{B2}$ 極点図。投影面は $(100)_{B1}$ 面。

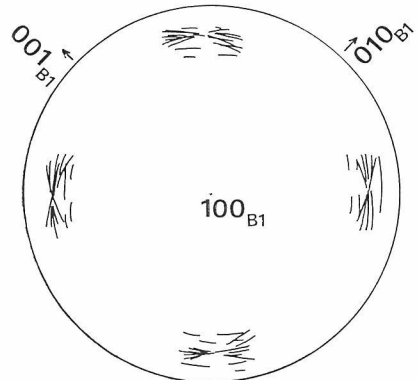


図10 RbI $(100)_{B1}$ 試料の $\{200\}_{B2}$ 極点図。投影面は $(100)_{B1}$ 面。

かる。このようにして得た回折線の強度分布をステレオ投影すると、全体の方位分布が得られる。投影面は今の場合 $(100)_{B1}$ 面で、これに $\{110\}_{B2}$ ,  $\{200\}_{B2}$ を投影して画いた極点図がそれぞれ図9, 図10である。大まかに見れば、これらは中心 $[100]_{B1}$ に関して4回対称の回転軸をもっているのが分かる。更に、これらは $B1$ 構造の対称軸——例えば図5の $[010]_{B1}$ ,  $[001]_{B1}$ ,  $[011]_{B1}$ ,  $[01\bar{1}]_{B1}$ ——に関して対称であることも読みとれる。そこで方位分布は立方対称をもっていることが推測されるが、これは不自然な推測ではない。何となれば出発の結晶構造は立方晶であり、加圧は等方的だったからである。図9, 10は極点図としては、明らかに完成されたものでないから、以上の対称操作を測定できない部分（ダイヤモンドアンビルの影になる部分）に拡張して完成させることが許されるに違いない。しかし、これでもなおカバーできない部分が残ることが分かる。そこで $(110)_{B1}$ 試料の $\{110\}_{B2}$ ,  $\{200\}_{B2}$ 極点図が求められた（図

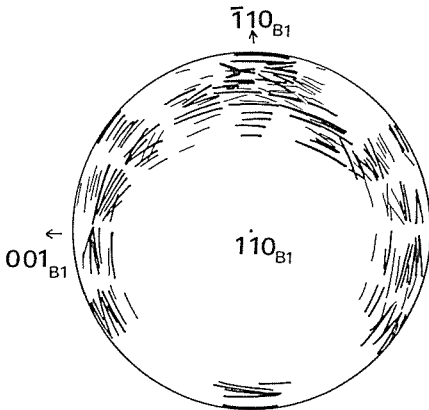


図11 RbI(110)<sub>B1</sub> 試料の {110}<sub>B2</sub> 極点図. 投影面は (110)<sub>B1</sub> 面.

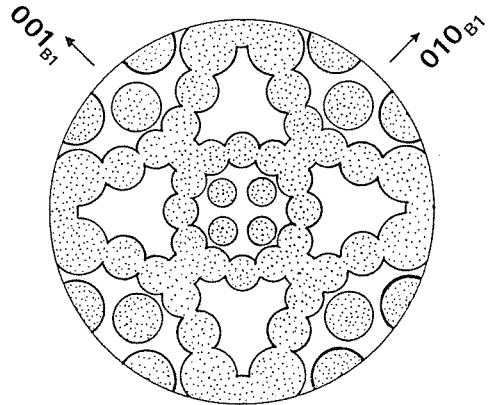


図13 RbI(100)<sub>B1</sub> 面へ投影した {110}<sub>B2</sub> の全方位極点図.

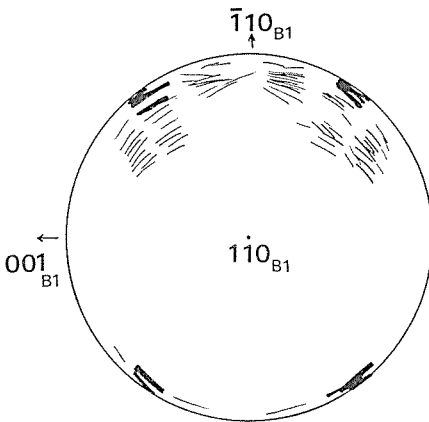


図12 RbI(110)<sub>B1</sub> 試料の {200}<sub>B2</sub> 極点図. 投影面は (110)<sub>B1</sub> 面.

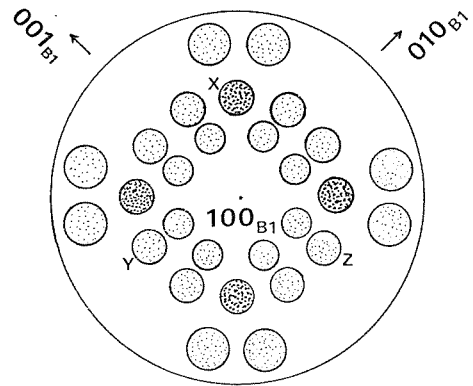


図14 RbI(100)<sub>B1</sub> 面へ投影した {100}<sub>B2</sub> の全方位極点図.

11, 12). これらは図9, 10を補うものであり, オーバーラップの部分は図9, 10とコンシステントである. 更に(111)<sub>B1</sub>試料の測定も行われたが, これまでの極点図と完全に一致するものが得られた. もちろん, 前にも述べたように, 相転移で体積が大きく減小し, そのために生じた空隙を原子が埋める, というように運動が起こるから, 運動は烈しく, 従って乱れが生じることは止むを得ない. しかし全体として見たとき, 規則的な図形が求まっていることは否定できないであろう. 以上の結果をまとめると, (100)<sub>B1</sub>面への極点図{110}<sub>B2</sub>, {100}<sub>B2</sub>がそれぞれ図13, 14のように完成される.

さて, これらの極点図から, 相転移後のB2構造の方位分布それ自身を如何に求め得るであろうか. 図14の{100}<sub>B2</sub>の方が単純であるので, これを使って考えてみる. 図14の{100}<sub>B2</sub>の方向は限定された分布をしているが, これらは同じ方位を

持った結晶の組に分けられるはずである. 例えば図14のX点が, あるB2結晶粒の[100]<sub>B2</sub>であるとすれば, その結晶の[010]<sub>B2</sub>と[001]<sub>B2</sub>とは一つにまとめることができる. そこでX点から90°の角度位置にある極点を捜すと, これがY, Z点であることがわかる. すなわちYが[010]<sub>B2</sub>であり, Zが[001]<sub>B2</sub>でなければならない. このように, 三つの極点を一組にまとめる操作を繰返してもよいが, 図14の成り立ちから考えて, まずX, Y, Z点に立方対称の操作をほどこして, 図14の極点と一致するものを消してゆけば, 全部の極点がそれで説明し切れるか, 残ったものの起源を更に問うか, のようにすることができる. 実は前者で話は済みこのようにして極点図形は図15のように再現することができる. 図15は図14と位置のみならず, 強度も一致している. 図15の三重点は三倍に重なって現れるはずであるが, 実験でもそのようになっている. 図13の極点図にも全く同様な解析

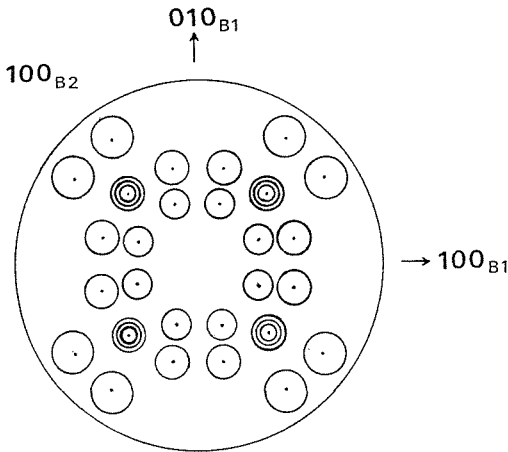


図15  $(100)_{B1} // (111)_{B2}$ ,  $(111)_{B1} // (100)_{B2}$  より期待される  $\{100\}_{B2}$  の極点図. 投影面は  $(100)_{B1}$  面.

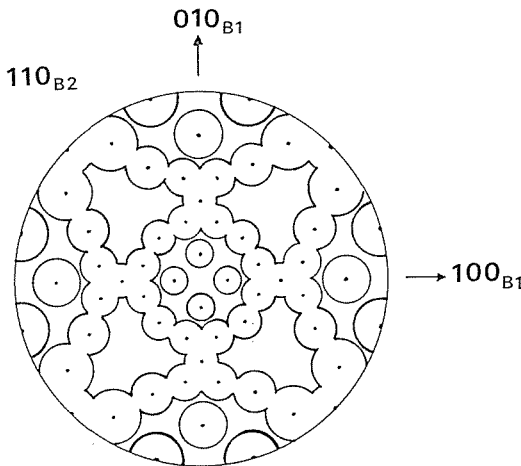


図16  $(100)_{B1} // (111)_{B2}$ ,  $(111)_{B1} // (100)_{B2}$  より期待される  $\{110\}_{B2}$  の極点図. 投影面は  $(100)_{B1}$  面.

をほどこすことができる. 図16はそのような操作で得られた  $\{110\}_{B2}$  の極点図であるが, これは図13と完全に一致している.

以上の操作は, 結晶 B1 と B2 の間の如何なる方位関係をみたくものであるか. 図14の X 点は  $(100)_{B1}$  結晶の  $[111]_{B1}$  方向にある. 従って  $(100)_{B2} // (111)_{B1}$  の関係がまず成立していることが分かる. 次に X, Y, Z 点は図の中心  $(100)_{B1}$  から等距離にあることから知られるように,  $(111)_{B2} // (100)_{B1}$  である. 図16の極点図がこの関係をみたくしているのはいうまでもない. この関係を要約すれば, RbI の B1-B2 の高压相転移においては, 互の  $(100)$  と  $(111)$  とを交換し合うような形で

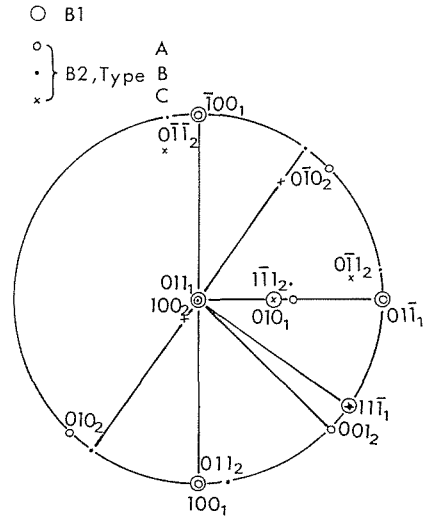


図17 3つの方位関係 Type A, B, C の関係を説明.

- Type A :  $[100]_{B1} // [110]_{B2}$ ,  $[110]_{B1} // [100]_{B2}$
- Type B :  $(111)_{B1} // (001)_{B2}$ ,  $[011]_{B1} // [100]_{B2}$
- Type C :  $[100]_{B1} // [111]_{B2}$ ,  $[111]_{B1} // [100]_{B2}$

結晶構造を変えている, ということができる. なお, この方位関係は後に広島大学のグループによって4軸回折装置を使ってより精密に測定され, 上記の規則性が成り立っていることが確かめられた<sup>2)</sup>. その報告によれば<sup>2, 3)</sup>, この選択方位の分布には更に微細構造があること, 及び B2 → B1 の減圧過程による相転移で, 再び最初の方位がほぼ完全に回復されること, などが分かっている.

ここでさきに述べた Watanabe らの方位関係との関係を求めておく. 図17は  $(110)_{B1}$  面であるが, Watanabe の方位関係:  $[110]_{B2} // [100]_{B1}$  and  $[100]_{B2} // [110]_{B1}$  を Type A とし, いまの方位関係を Type C とすると, これらは互に少し傾き合った関係にあることが分かる. また, この他にもアンモニウムハライドで  $(111)_{B1} // (001)_{B2}$  and  $[011]_{B1} // [100]_{B2}$  という関係も見出されているので, これを Type B として図17に書き加えた. これは Type A と Type C との中間の方位を占めるといってよい.

なお, Watanabe らの方位関係は非常に分かりやすいので, その説明図を彼等の論文から再録しておく. 図18に示すように, CsCl の温度相転移においては,  $(110)_{B2}$  面がほぼ面密度をそのまま



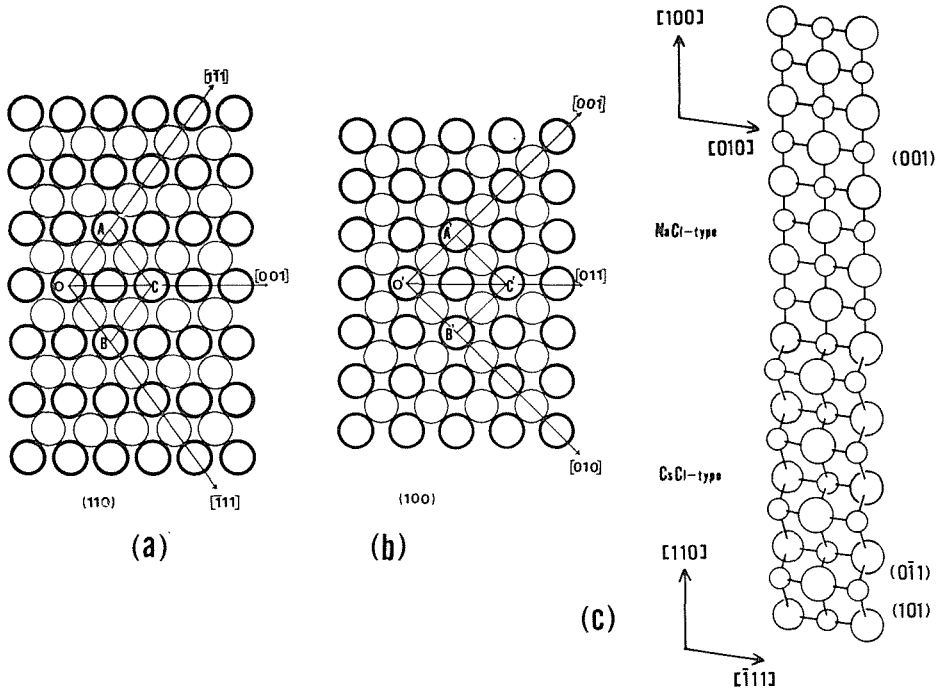


図18  $[100]_{B1} // [110]_{B2}$ ,  $[110]_{B1} // [100]_{B2}$  の方位関係のときの原子の変位の説明図(Watanabe et al.<sup>1)</sup>より引用). (a)の $(110)_{B2}$ と(b)の $(100)_{B1}$ とが対応. それに垂直な方向は B1 型のチェーンが B2型でジグザグになる(c). すなわち面のジグザグ型相対移動.

に保ちながら  $(100)_{B1}$  面となり, これに垂直な  $[110]_{B2}$  方向のジグザグ鎖が  $[100]_{B1}$  となる. つまり原子の動きは, 面内での微小変動と面同士の相互的なズレとが結合したものとあわせて.

さて以上は RbI であったが, 最初に RbBr, RbCl のブリルアン散乱測定で述べたように, 同じ結果が他の RbX, KX ( $X = F, Cl, Br, I$ ) についても期待される. 実験は同じようになされた. 試料は RbBr, RbCl については RbI 同様 Dr. Karl Korth Monokristalle-Kristalloptik oHG のもの, KX については試薬特級の水溶液から析出させた単結晶である. RbF の単結晶試料は得られなかった.

実験結果は RbI と全く同様である.  $(100)_{B1}$  試料の  $\{100\}_{B2}$  の極点図として, KCl と KF のものをそれぞれ図19, 20に示した. ほとんどの極点図の乱れは図19の程度であり, KF のは最も乱れが烈しい. この乱れは転移圧, 転移における体積減少率などによって説明されるものではない. 例えば KF と KCl の転移における  $-dV/V$  はそれぞれ, 10.8%と10.2%でほぼ等しいから, KF の乱れは体積減少率の違いのためではない. KF の

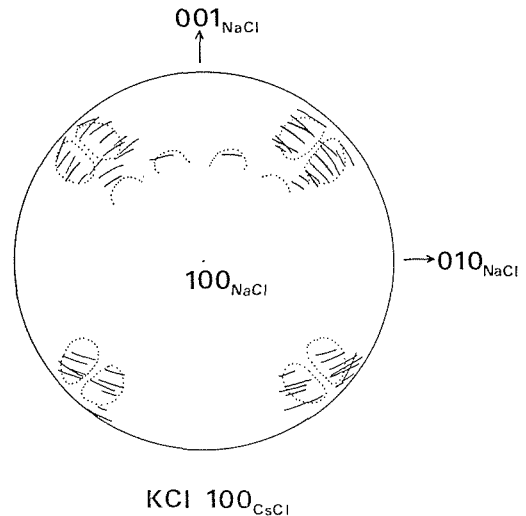
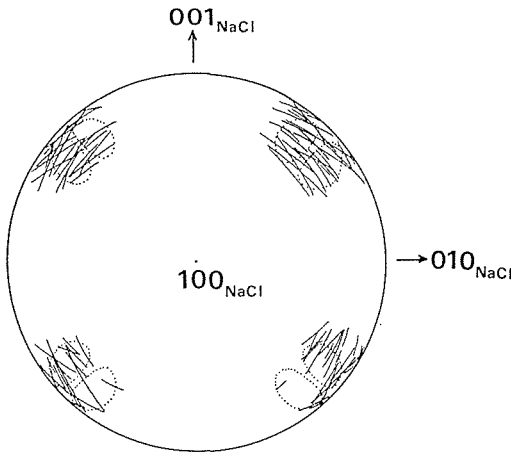


図19 KCl の  $(100)_{B1}$  試料の  $\{100\}_{B2}$  極点図. 投影面は  $(100)_{B1}$ .

転移圧は KCl のよりも高いが, 転移圧の大きく違う KCl, RbI の乱れはほぼ同じ程度であるから, 転移圧が高いためでもないだろうと思われる. 物質固有の性質, あるいは試料の良し悪しに帰せられるようである.

これに関連して, 温度を変化させて相転移させたときの様相を調べることも有益であろうと思わ



KF  $100_{CsCl}$   
 図20 KFの $(100)_{B1}$ 試料の $\{100\}_{B2}$ 極点図. 投影面は $(100)_{B1}$ .

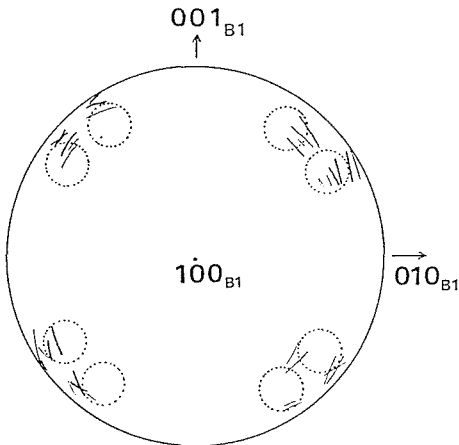


図21 液体窒素温度で転移させたRbI $(100)_{B1}$ 試料の $\{100\}_{B2}$ 極点図. 投影面は $(100)_{B1}$ .

れたが、実験は予備的な段階に止まった。高温の場合、 $150^{\circ}\text{C}$ 程度の炉の中で、また低温の場合、液体窒素にダイヤモンドセルをつけた状態で、何れも実体顕微鏡で観察しながら加圧相転移させることができる。低温でRbIを相転移させると、多少の乱れはあるが、ほぼ室温の場合と同様である(図21)。 $150^{\circ}\text{C}$ 程度で相転移させると、室温の方位関係は必ずしもみだされないが、新しい規則性を同定するには至らなかった。ただし、室温に比べて、より単結晶性を保つ傾向にある、等の特徴はある。また、実際に行わなかったけれども、一軸性の勝った加圧による相転移は、相転移に関する機構解明に実験の面から新たな光を投げけるはずである。これも予備実験として、一軸性応力の

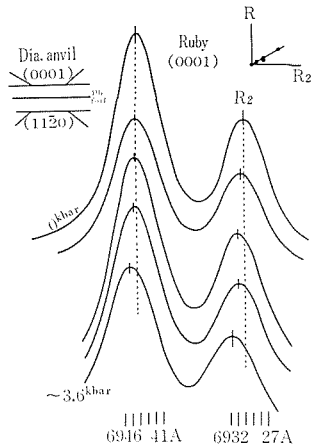


図22 ルビーの $(0001)$ 面に垂直に一軸応力を加えたときの $R_1$ 線、 $R_2$ 線のシフト.

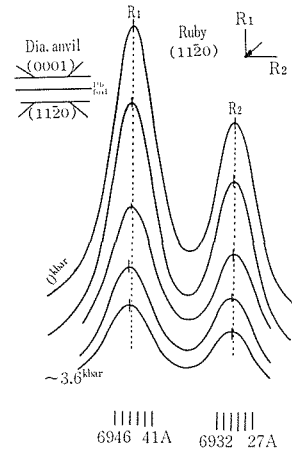


図23 ルビーの $(1120)$ 面に垂直に一軸応力を加えたときの $R_1$ 線、 $R_2$ 線のシフト.

測定の可能性が調べられたに止まった。しかし予備的な段階だけでも記すと次の如くなる。応力測定には応力場中、測圧子のルビー単結晶の方向を色々かえて置き、そのR線を測ると、平均圧力と一軸性応力が分離されて求まると思われる。いまダイヤモンド・アンビルの両アンビル間にルビーの $(0001)$ 面と $(1120)$ 面との二枚の試料をはさむと、両試料にかかる一軸応力は等しい。しかしR線の波長変化の挙動は図22、図23に見られるように明らかに違う(両試料の間に鉛箔を置き、それぞれの試料に別々に励起線をあてて、発光R線を測定する)。そこで、圧力媒体を適当に選び、

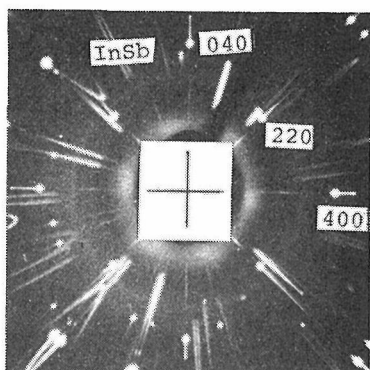


図24 ZB型 InSb の (100) 試料のプレセッション写真.

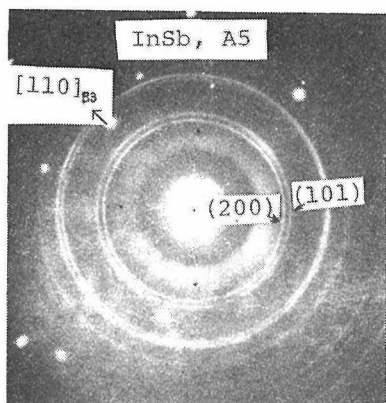
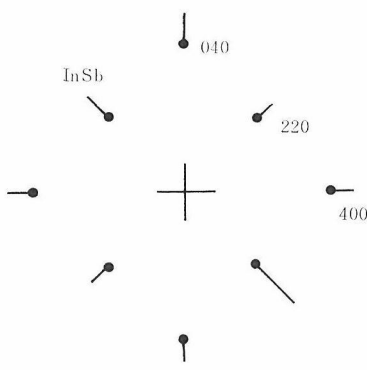


図25 図24試料の相転移後のX線回折写真. A5型.

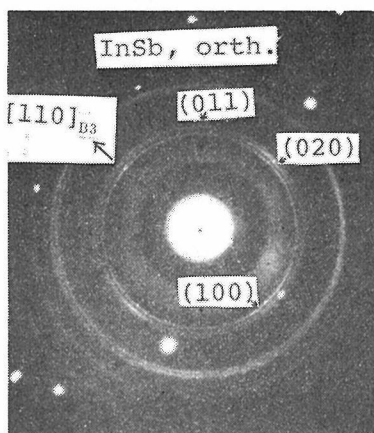


図26 図25試料の一日経過後のX線回折写真. 結晶構造は orthorhombic.

一軸性が勝った状態にして, 上記(0001), (1120)のルビーチップをアンビル面に平行に入れて別々に測光すれば, 一軸性応力の発生と測圧とは可能になる.

RbX, KX 以外の高圧相転移実験として, InSb の測定が極く予備的になされた. Zinc blende型(B3)のInSb試料の(001)面をX線に垂直に置く(図24).  $[100]_{B3}$  軸は図の水平方向である. これに加圧し, 相転移させると白スズ型(A5)になるが, 最内部の(200)<sub>A5</sub>, (101)<sub>A5</sub> 回折線は  $[110]_{B3}$  方向に強く, やはり撰択方位をもつことが分かる(図25). なお, このことはダイヤモンドアンビル実験以前に分かっていたことで<sup>18)</sup>, 前回の報告書にも述べた(時間的順序から云えば, RbX の方位依存性の結果より InSb の方が先である). ところで奇妙なことに, 約一日後, これは orthorhombic に変化した(図26). 図26では図25と違って最内部の2本の回折線が3本に分かれているのが分かるであろう. これらは内から順に orthorhombic 相

の(100), (020), (011)と同定される.  $[110]_{B3}$  方向がやや強いという事情は変わらない. InSb の高圧相並びに相図については, これまで議論が絶えなかったが, この実験方法は高圧相転移の機構を明らかにするという事を通じて, 論争のあった問題に解決の手助けを与えるかもしれない, と思われる.

## 5.2 高圧相転移の熱力学

高圧相転移の研究に熱力学をとり上げる理由は, 問題の性質からいって, 最初の理解は熱力学のレベルでなされるのが当然だからである. 原子間に働くと思われる力から出発して, 実験結果がコンシステントに説明できるであろうか. “実験結果”とは加圧でNaCl型→CsCl型構造の相転移が起こること, 5-1の方位依存性が説明できること等である. この後者の中には, “方位依存性を説明するための原子の運動径路に沿って, エネルギーの山が適当であること”, を含む.

ここで“エネルギー”と漠然とした言葉を使っ

たが、温度・圧力を変数とする熱力学で扱われるエネルギーは、ギブスの自由エネルギーである。これは当然のことを云っているようであるが、往々、熱力学的諸関数は熱平衡のときのみ使えるのであって、上記のような“原子の運動径路に沿って”というような非平衡状態には使えない、という批判があるので、一言説明しなくてはならない。本節では実は温度を使って論ずるところまで進まなかったため、絶対零度の問題に限って述べると、ギブス自由エネルギー  $G = U + pV$  は、圧力  $p$  の環境に置かれたときの系の力学的なエネルギーそれ自身に他ならない、従って、非平衡状態にも使える、ということである。  $G$  が力学的エネルギーそれ自身である、ということは次のようにして分かる。系の I, II の状態の内部エネルギー  $U_I, U_{II}$  が等しいとし、体積のみは  $V_I < V_{II}$  であるとす。そのとき圧力  $p$  が働くことによって、系は  $p(V_{II} - V_I)$  だけエネルギーを減することができるから、I の状態に落ちつくはずである。従って系の力学的安定を論ずるのは、ギブスの自由エネルギー  $G$  でなければならない。

もう一つ注意を述べておく。上記運動径路に沿って、  $G$  が  $\min$  になるように、適当なパラメータ  $\delta$  をとって、  $G$  の値を求めてゆくのであるが、その際、  $p = p_0$  と固定すれば、自動的に系は  $p_0$  の状態に置かれたことになるのである。すなわち  $G(V(\delta)) = U(V(\delta)) + p_0 V(\delta)$  において、

$$\partial G / \partial V = \partial U / \partial V + p_0 = 0$$

であるから、  $\partial U / \partial V = -p_0$  の関係は絶えず充たされており、これは系が圧力  $p_0$  のもとにあることを示す。

さて、  $G$  を計算するためには原子間力を知らねばならないが、これは最初に述べたようにイオン結晶の場合、単純である。イオンは単位電荷をもった剛体球とし、その間に静電力、ファンデアワールスの引力、それにパウリの排他律による斥力が働くとすれば、イオン  $i, j$  の間に働く力  $\phi_{ij}$  は次のように書ける。

$$\phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{R_{ij}} - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} - \frac{d_{ij}}{R_{ij}^8} + A_{ij} e^{-R_{ij}/\rho}$$

ここに  $R_{ij}$  はいうまでもなくイオン間距離。ファンデアワールスの引力としては逆6乗と逆8乗の2項をとる。斥力は exponential の形を仮定し、関数のパラメータ  $\rho$  はすべてのイオン間共通とす

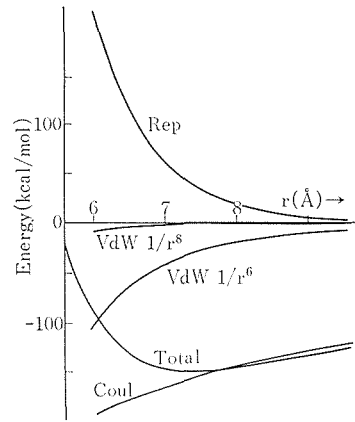


図27 RbI のエネルギー各項の格子定数( $r$ )依存性. Coul: 静電力項. Rep: 反撥力項.  $VdW 1/r^6$ : ファンデアワールス逆6乗項.  $VdW 1/r^8$ : 同逆8乗項. Total: 上記各項の総和, 全エネルギー.

る。また係数  $A_{ij}$  はイオンの正負の組合せ分に相当して  $A_{+-}, A_{++}, A_{--}$  の3コが出現するが、いま必要な関数は内部エネルギー  $U = \sum_{i,j} \phi_{ij}$  であり、和をとるとき、  $A_{++} + A_{--}$  の形になるから、  $A = \frac{1}{2}(A_{++} + A_{--})$  に還元できる。以上のパラメータのうち、  $c_{ij}, d_{ij}$  にはデータがあり<sup>5)</sup>、  $A_{+-}, A, \rho$  の3コは他の実験データに合わせるようにきめる。その3種類の実験値としては、NaCl相 ( $p=0$ ) の格子定数  $a$ 、転移圧力  $p_{tr}$  の値、それに  $p=0$  でのNaCl相の体積弾性率  $B$  をとる。以下RbIについてまず述べるので、その値を記すと  $a = 7.342 \text{ \AA}$ 、  $p_{tr} = 4 \text{ kbar}$ 、  $B = 0.11094 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  より、  $A_{+-} = 0.23199 \times 10^{-8} \text{ erg}$ 、  $A = 0.2222 \times 10^{-8} \text{ erg}$ 、  $\rho = 0.42933 \text{ \AA}$  となる。なおNaCl型イオン結晶のような最も簡単な結晶についても、各項の相対的な大きさ、その距離依存性等については案外知られていないので、その様相を図27に示すことにした。ファンデアワールスの逆6乗の項の寄与が予想外に大きいのが分かる。

以上の力を及ぼし合っているイオンに変位をさせて、NaCl構造をCsCl構造に変化させるわけであるが(そしてその際の  $G$  を計算するのであるが)、どのような原子の径路が考えられるであろうか。実験の  $(100)_{B1} // (111)_{B2}$ 、  $(111)_{B1} // (100)_{B2}$  を満足させる最も簡単な径路は図28に示す如くである。これを Path O1 と名づけることにする。

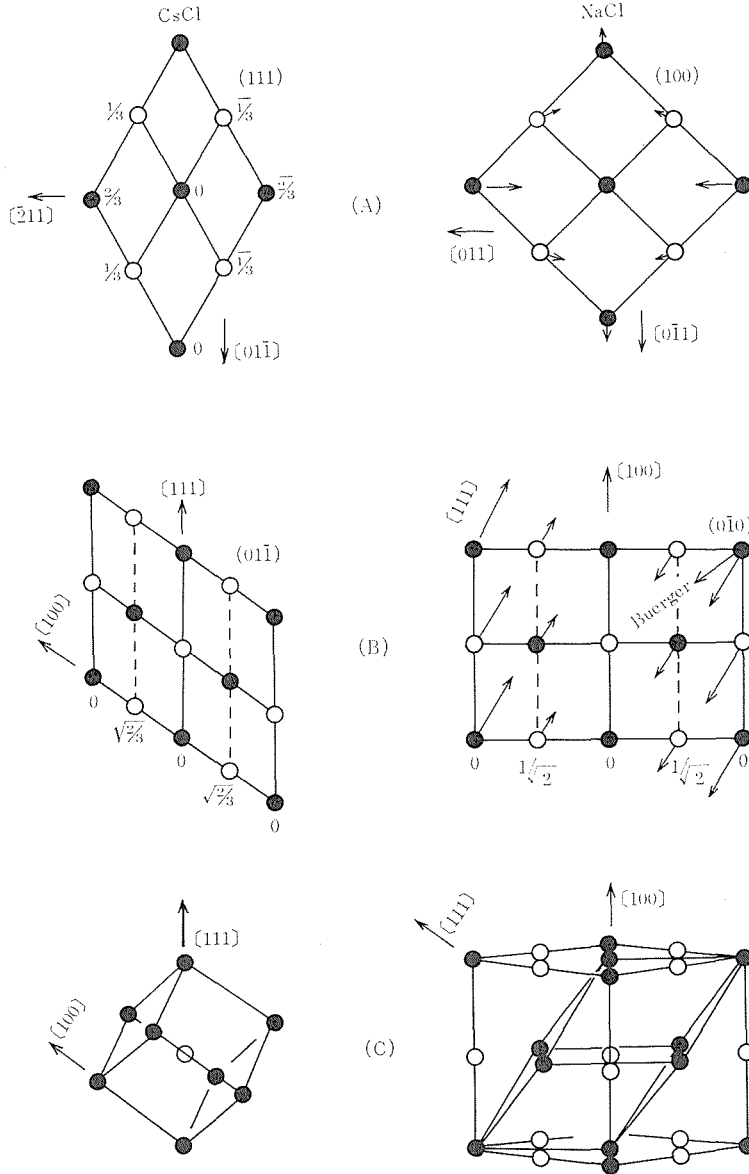


図28  $(100)_{B1} // (111)_{B2}$ ,  $(111)_{B1} // (100)_{B2}$  を満足させるための最も簡単な原子の変位. (A):  $(100)_{B1}$  面の変化. (B):  $(010)_{B1}$  面の変化. Burger は図29の変位. (C): 見取り図.

他に仮想的な変形径路ではあるが、世に流布されている度合が一番多く、かつ単純なものとして、Burger が出したものがある。これを Path B とする (図29)。Watanabe らの関係をみたくすものも調べる必要もある。ただし前に述べた面同士の相対運動については、何通りもの種類が考えられる。図30に径路の対応を示すと、図30の(1), (2), (3)……のようなものが無数に考えられるが、ここでは全体が一方へズれる(1), 面が一枚ごとに反対方向へズれる(2), 二枚ごと(3), の3種類だけ

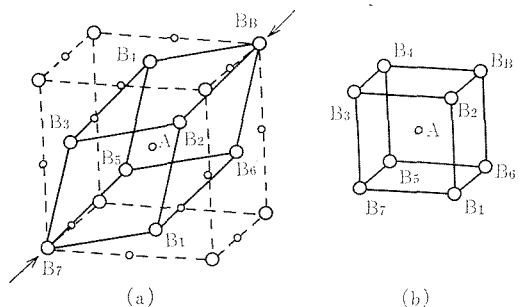


図29 Burger のモデルによる B1-B2 相転移時の原子の変位.

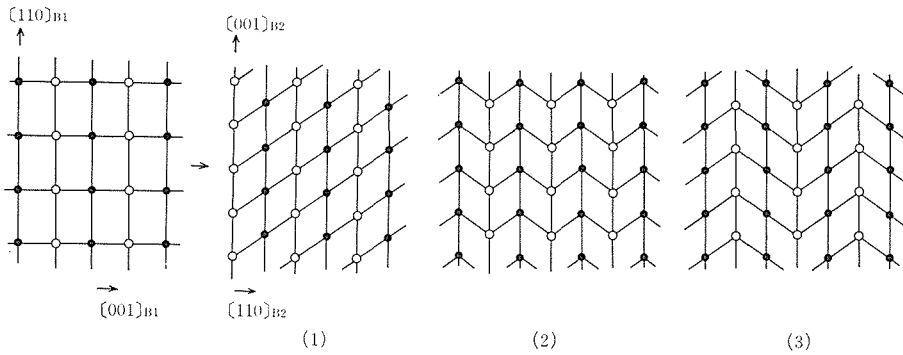


図30  $(110)_{B1} \parallel (100)_{B2}$ ,  $(100)_{B1} \parallel (110)_{B2}$  の方位関係を満足させる原子の変位. 左端が B1 型. (1), (2), (3) はそれぞれ格子が図示のような変形を受けて, B2 型になったことを示す.

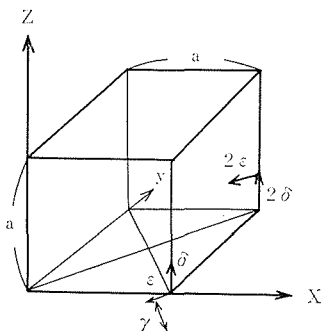


図31 Path O1 の格子変形 (図29 に対応).

を考え, それをそれぞれ Path W1, W2, W3 と名づける.

まず Path O1 の変形には図31のようにパラメーター  $\delta, \epsilon, \gamma, \alpha$  をとり, 格子を NaCl 型構造から CsCl 型構造へと連続的に変型させる. すなわち最初の直交系をなす単位ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  が  $\tilde{\mathbf{a}}_1, \tilde{\mathbf{a}}_2, \tilde{\mathbf{a}}_3$  へと変ってゆく.

$$\mathbf{a}_1 = a[1, 0, 0] \quad a[1 - (\epsilon - \gamma)/\sqrt{2}, -(\epsilon + \gamma)/\sqrt{2}, \delta] = \tilde{\mathbf{a}}_1$$

$$\mathbf{a}_2 = a[0, 1, 0] \rightarrow a[-(\epsilon + \gamma)/\sqrt{2}, 1 - (\epsilon - \gamma)/\sqrt{2}, \delta] = \tilde{\mathbf{a}}_2$$

$$\mathbf{a}_3 = a[0, 0, 1] \quad a[0, 0, \alpha] = \tilde{\mathbf{a}}_3$$

このときイオン間距離は変り, 従ってギブス自由エネルギー  $G(a, \delta, \epsilon, \gamma, \alpha)$  も変るのであるが, ある圧力のもとで (つまり, 最近接イオン間距離  $a$  を一定にして),  $\delta$  を順次増大させて  $G$  が min になるように最適の  $\epsilon, \gamma, \alpha$  を与えてゆくのである. この操作は Simplex の方法を使って行われる. なお, 静電エネルギーが Ewald の方法で計算されるのはいうまでもない. またファンデアワールスカや反撥力は最近接イオン, 第2近接イオン

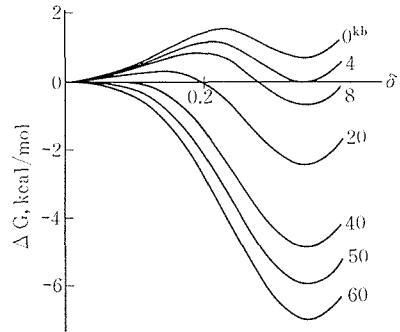


図32 Path O1 (図28, 31) の格子変形をしたときの RbI ギブス自由エネルギー  $G$  の変化.  $\delta=0$ : B1 型. 右側  $G$  の極小位置のとき B2 型.

ン……といわず, 値が十分小さくなるまで何項でも取った. これは格子変形により, 第2近接イオンであったものが最近接イオンになったりする事情をスムーズに取り入れるためである. ただしこの操作により, あるイオンから見て遠くのイオンが, その間に来る他のイオンのあるなしにかかわらず, 同様の反撥力を及ぼす, という不都合を生ずることになるが, この誤差は小さく, かつ NaCl 型と CsCl 型とで互に相殺し合っているものと思われる. とにかくこのようにして, 一定圧力のもとで  $G$  が  $\delta$  のみの関数  $G(\delta)$  として求められる.  $\delta$  が 0 からほぼ 0.35 に増大すると, NaCl 型構造は CsCl 型になる.

図32はこのような  $G(\delta)$  の Path O1 に関する計算結果である. さきに述べたように, 4 kbar で NaCl 型構造と CsCl 型構造の  $G$  が等しくなるように選んであるが, このとき, バリアの高さは 1 kcal/mol を少し越える. これは室温で越えるには高過ぎる値であろうと思われるが, ここではこ

の考察をせず、絶対零度で転移が起きるためには、どれだけの圧力が要るかを考える。これは  $kT = 0$  の条件であるから、励起エネルギーがなくとも転移を起こす状態である。すなわちこのとき、 $G$  は  $\delta$  に関して正の勾配をもつことができないはずであるが、これは図32に見られるように 50kbar を必要とする。60 kbar になると NaCl 構造は準安定でもあり得なくなる。

ところで RbI に関しては低温まで、実験に基いた相図が作られている (図33)<sup>9)</sup>。液体ヘリウム温度で B1→B2 の相転移が起こるのが 8 kbar 程度であるから、絶対零度でもこの程度であろう。50 kbar に達するとはとても思えない。上の計算のエネルギーバリアは高過ぎるのである。

他の径路での  $G$  はどうか。Buerger のもの、Path B を考える。この変形は [111] 方向を縮ませ、それに垂直方向に伸縮の自由度を与えるもので、格子ベクトルは次の変化をする (前回同様、最初の格子ベクトルは直交座標系に準拠する)。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a[1, 0, 0] & a\{[1, 0, 0] + \delta[1, 1, 1] + \varepsilon[2, \bar{1}, \bar{1}]\} &= \tilde{\mathbf{a}}_1 \\ \mathbf{a}_2 &= a[0, 1, 0] & a\{[0, 1, 0] + \delta[1, 1, 1] + \varepsilon[\bar{1}, 2, \bar{1}]\} &= \tilde{\mathbf{a}}_2 \\ \mathbf{a}_3 &= a[0, 0, 1] & a\{[0, 0, 1] + \delta[1, 1, 1] + \varepsilon[\bar{1}, \bar{1}, 2]\} &= \tilde{\mathbf{a}}_3 \end{aligned}$$

前と同様に、 $a$  は最近接イオン間距離で、所定の  $\delta$  のもとで  $\varepsilon$  を変化させ、min の  $G$  を求める。結果は図34の如くであり、Path O1 とほとんど同じである。

Watanabe らの変形ではどうか。図30(1)に対する Path W1 では、格子ベクトルを次のように変

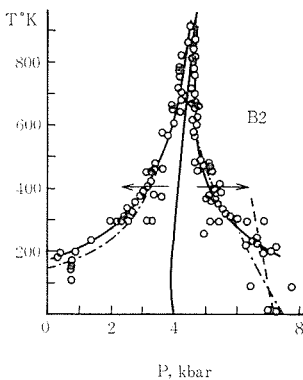


図33 実験から求めた RbI の相図. (Laukhin et al.<sup>9)</sup> より引用).

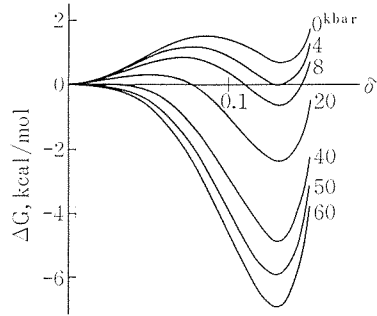


図34 Path B (図29) の格子変形をしたときの RbI ギブス自由エネルギー  $G$  の変化.  $\delta = 0$ : B1 型. 右側  $G$  の極小位置のとき B2 型.

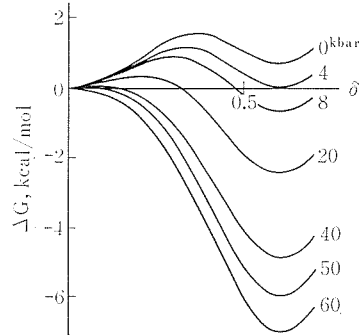


図35 Path W1 (図30(1)) の格子変形をしたときの RbI ギブス自由エネルギー  $G$  の変化.  $\delta = 0$ : B1 型. 右側  $G$  の極小位置のとき B2 型.

形させる。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a[1, 0, 0] & a[1 + \gamma, -\alpha, 0] &= \tilde{\mathbf{a}}_1 \\ \mathbf{a}_2 &= a[0, 1, 0] & a[-\alpha, 1 + \gamma, 0] &= \tilde{\mathbf{a}}_2 \\ \mathbf{a}_3 &= a[0, 0, 1] & a[\delta/\sqrt{2}, \delta/\sqrt{2}, 1 - \varepsilon] &= \tilde{\mathbf{a}}_3 \end{aligned}$$

例によって独立変数は  $\delta$  で、パラメーター  $\alpha, \gamma, \varepsilon$  を変化させたときの  $G$  の最小値を求める。なお最初にとったベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  はこれまでのものと同じである。結果は図35に示すが、これも同じカーブを与えるに過ぎない。

Path W2 のときの変形は図36に示したが、 $Z$  座標が最初、偶であるものは  $\mathbf{a}_3 = 2a[0, 0, 1] \rightarrow 2a[0, 0, 1 - \varepsilon] = \tilde{\mathbf{a}}_3$  を  $Z$  方向の単位ベクトルにとり、奇であるものは  $\mathbf{a}_3' = a[0, 0, 1] \rightarrow a[\delta/\sqrt{2}, \delta/\sqrt{2}, 1 - \varepsilon] = \tilde{\mathbf{a}}_3'$  だけ偶の面の反対イオンの格子点から変位したものになる。Path W3 では  $Z$  方向のこの周期が2倍に伸びる。結果は図37, 図38の通りで、どれも全く同じバリアを出現させるのみである。

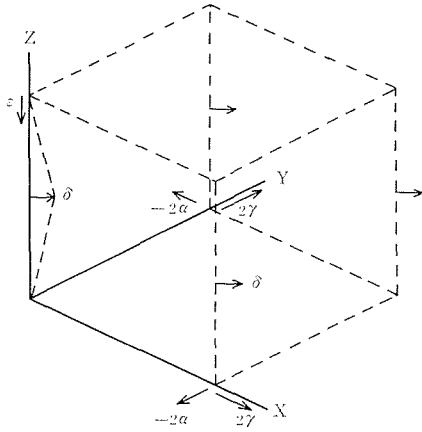


図36 Path W2の格子変形(図30(2)に対応).

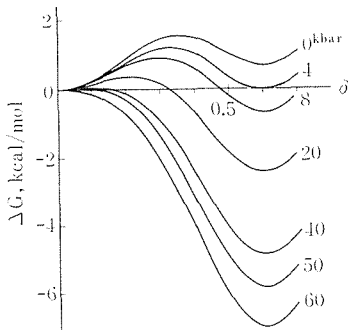


図37 Path W2(図30(2), 36)の格子変形をしたときのRbIギブス自由エネルギーGの変化.  $\delta=0$ : B1型. 右側Gの極小位置のときB2型.

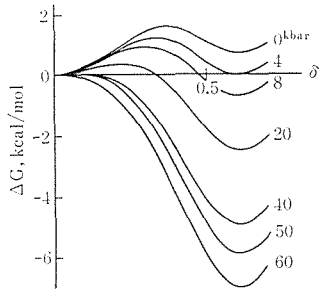


図38 Path W3(図30(3))の格子変形をしたときのRbIギブス自由エネルギーGの変化.  $\delta=0$ : B1型. 右側Gの極小位置のときB2型.

以上, 5種類の変形を与えたが, 結果は驚くほど同一であった.  $(100)_{B1} \parallel (111)_{B2}$ ,  $(111)_{B1} \parallel (100)_{B2}$ の方位関係にそうと思われた Path O1も何等の

優越性を主張し得ない. その理由は図17に示したように, 色々な方位関係といっても, 互に少しの角度傾き合ったものに過ぎないからであろう. この間の事情を再び図示すると, 図39で  $(110)_{B1}$ 面が  $(110)_{B2}$ 面になるとき, 外枠の B1型格子が内の B2格子となるのに, (a)Path W1, W2でも, (b)Path Bでも, (c)Path O1でも余り変化がない. そこでエネルギーバリアにもそれ程の差が生じない, ということであろう. しかし差異が全くない

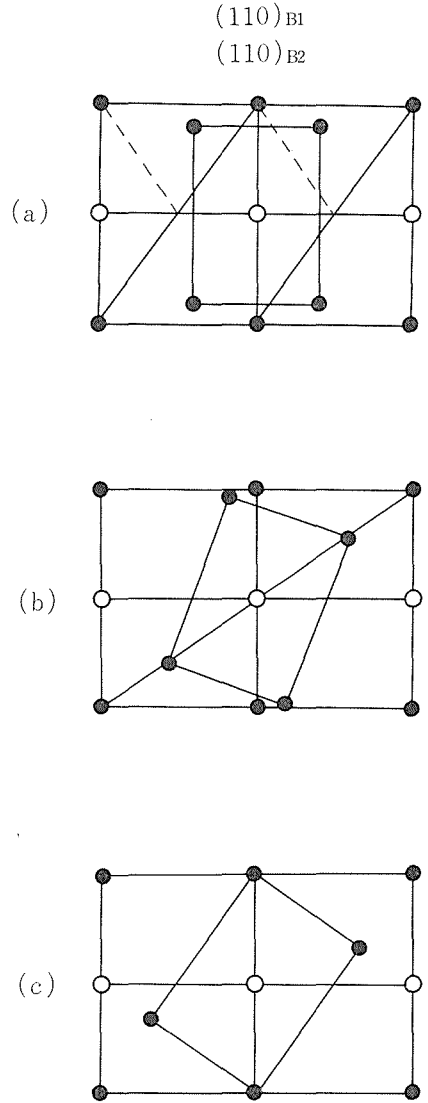


図39 各格子変形の方位関係.  $(110)_{B1}$ 面 ( $(110)_{B2}$ 面でもある)の様相. (a): 実線は Path W1(図30(1)), 点線とそれに繋る実線は Path W2(図30(2))に対応. (b): Path B(図29). (c): Path O1(図28, 31).



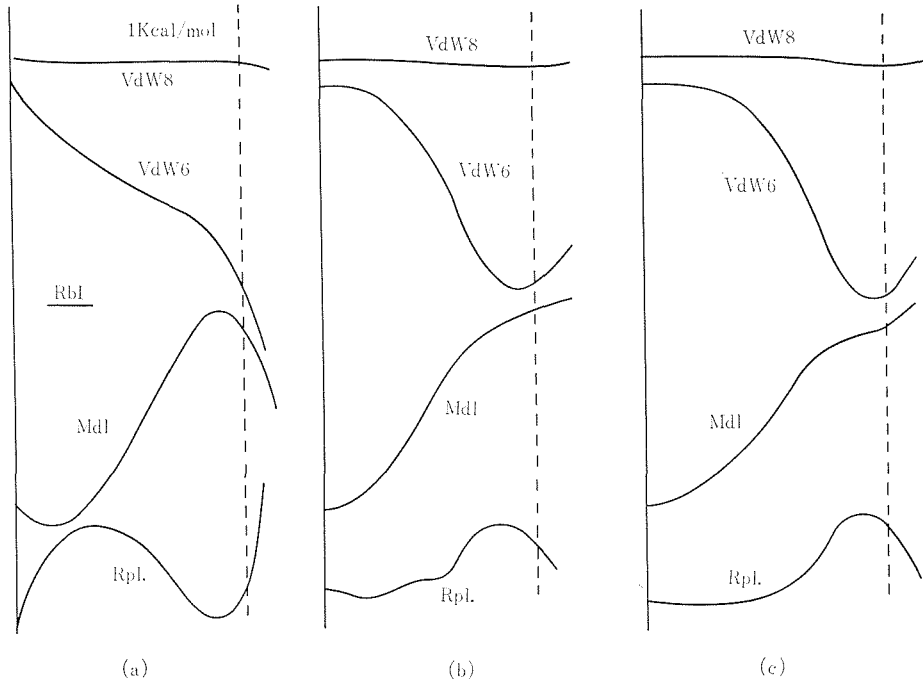


図40 格子変形するときの RbI 各エネルギー項の径路に沿っての変化の様相. 縦軸方向に任意に平行移動してある. 縦棒実線は B1 相, 点線は B2 相. Mdl: 静電力項. Rpl: 反撥力項. VdW 6, 8: ファンデアワールス逆 6, 8 乗項. (a)Path B (図29). (b)Path W1 (図30(1)). (c)Path O1 (図28, 31).

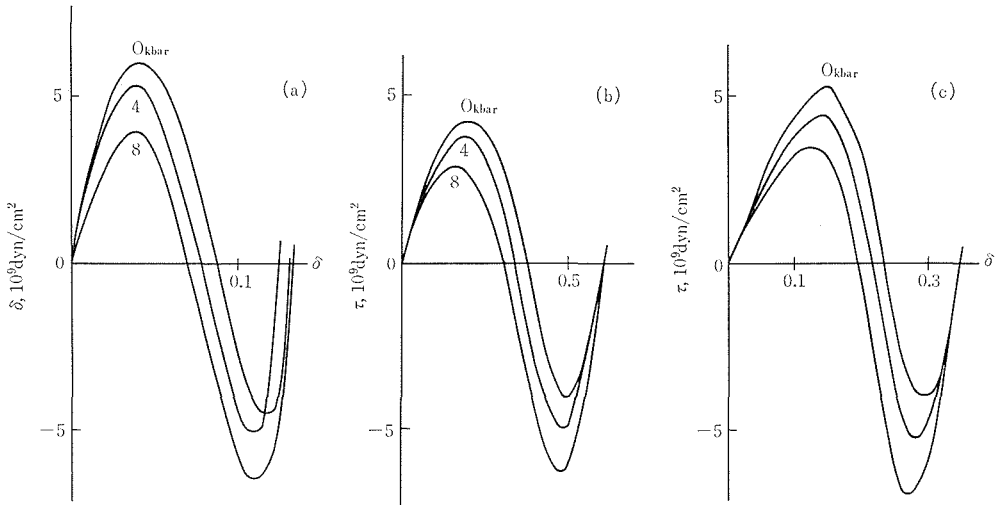


図41 格子変形させたとき, 径路に沿っての応力値. (a)Path B (図29) の一軸圧縮力  $\sigma$ . (b)Path W1 (図30(1)) の剪断応力  $\tau$ . (c)Path O1 (図28, 31) の剪断応力  $\tau$ . それぞれ  $\delta=0$  は B1 型. 応力極小が B2 型に対応する.

かというとはなく, G を構成するクーロンエネルギー, ファンデアワールス力, 反撥力の各項別にみると, 各々の径路は違った様相を示す. 図40 は  $p=4$  kbar のときの (a)Path B, (b)Path W1, (c)Path O1 についてこれを示したものである (各項の縦軸の相互位置は任意にずらしてあ

る). この様相は圧力を変えても各径路別の特徴を失わないようである.

剛体球イオンモデルでは絶対零度で非常に相転移を起こしにくいことが, エネルギーバリアを用いて示されたが, これは別のやり方でも説明される.  $\delta$  を変化させてエネルギーバリアを生ずる,

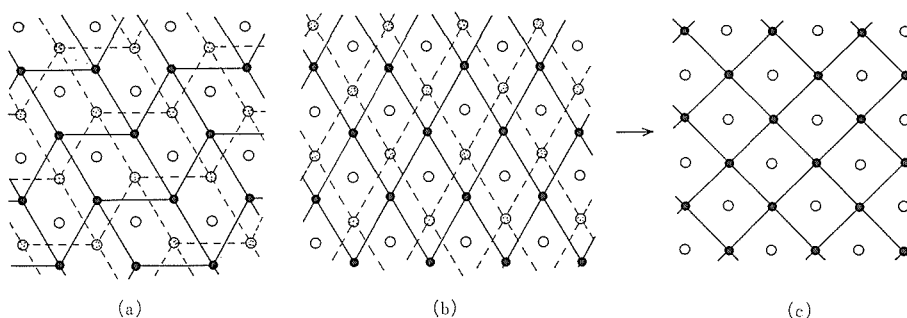


図42 Path O2 の説明図. (a) の  $(111)_{B1}$  面が(c)の  $(100)_{B2}$  面となる. 黒丸は  $(111)_{B1}$  面の最上層, 白丸は次の層, 灰色丸は第三層. (b)は Path O1. 本文参照

ということは、無理に変形させることであり、それは内部の応力となって力の非平衡状態を出現させる。いまの場合、Path B では一軸性の余分な圧縮力となって(a), また (b)Path W1, (c)Path O1 では剪断応力となって現れるが、その大きさは図41に示す程度のもので、熱エネルギーがこれを克服して相転移を起こすとは、なかなか考えにくいところである。

そこで径路に沿ってのエネルギー値を下げる何かの機構が見出されるか、低いエネルギー値の新しい径路が見出されねばならない。直観的に考えられるのは、何か結晶内部に源を有する電場  $\mathbf{E}$  が働いて、イオン分極し分極のベクトル  $\mathbf{P}$  を持つとき、エネルギーが  $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$  下がる、という効果である (和を考えると  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$  に  $1/2$  の係数がかかる)。しかし変形の際、各イオンが絶えず中心対称にあるような位置を占めるとき、このエネルギーはゼロとなる (強誘電体のように自発分極が生ずる可能性は余り考えられないし、その効果によるエネルギー変化は非常に小さいであろう)。そこでイオンが中心対称でない変形の径路が求められねばならないが、これまで論じられたものについていえば、Path W2, Path W3 などがあるのみである。 $(100)_{B1} // (111)_{B2}$ ,  $(111)_{B1} // (100)_{B2}$  の関係を満足させ、しかもイオンが中心対称の位置を占めないような径路はないだろうか。

図 41 にそのような径路の一例を挙げた (Path O2)。図 42(a) は  $B1$  構造を  $[111]_{B1}$  方向から見たもので、黒丸と点々の入った丸とが同種イオン。白丸が異種イオン。上から、黒丸、白丸、点入り丸の順に並ぶ。相転移では黒丸を結ぶ菱形と、点入り丸を結ぶ菱形とが白丸を中心に収めて正方形に収斂するようなかっこうで重なり、図の(c)の  $B$

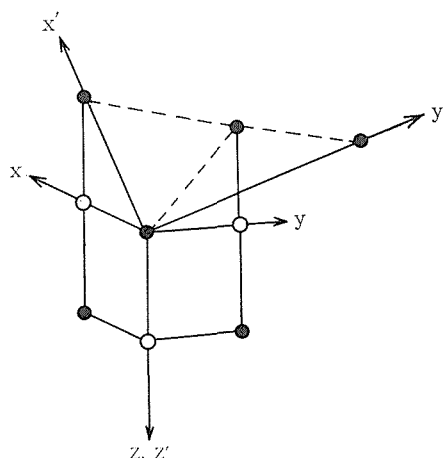


図43 Path O2(図42(a))のときの座標系  $x'y'z'$ . 直交系は  $xyz$ .

2 構造の  $(100)_{B2}$  となる。Path O1 も参照のために図の(b)として書き入れてあるが、これは平行に並ぶ菱形が図の上下方向のずれを戻し、かつ正方形になって(c)となる、という素直な変形である。

Path O2 は図42の  $(111)_{B1}$  内の変形が主な動きであるから、座標軸は図43の  $x'y'z'$  のようにとる。 $x'y'$  面が  $(111)_{B1}$  面であり、直交系  $xyz$  との対応は図43に示されている。すなわち  $x'$  方向の基本ベクトル  $\tilde{\mathbf{a}}_1$  は  $xyz$  座標で表示して、 $a[10\bar{1}]$ ,  $y'$  方向の基本ベクトル  $\tilde{\mathbf{a}}_2$  は同じく  $a[\bar{1}2\bar{1}]$  となる。 $z'$  方向の基本ベクトルは元の直交系の通り  $a[001]$  である。さて、ここで原子に変位を与えるわけであるが、余り勝手に動かすと計算量が膨大になり收拾がつかなくなるので、いくつかの拘束条件を与える。まず  $(111)_{B1}$  面内のイオンは面内に拘束され、かつ隣合ったイオンとの距離はすべて同一とする。従って図42(a)に書込んだ菱形は、つねに菱形の形を保ったまま変形することになる。次に  $z$  方向につながる正負のイオンは、全体

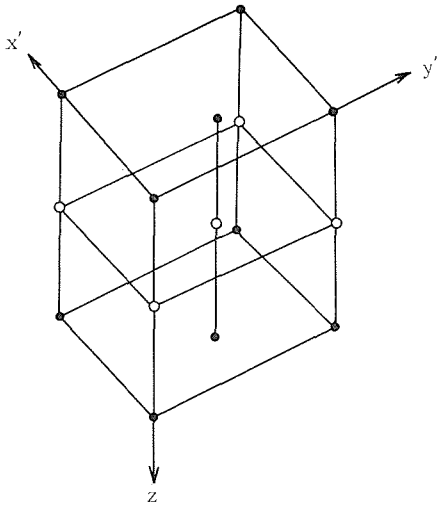


図44 Path O2 (図42(a), 43) の単位胞.

の鎖の長さを変えるだけで、相互位置を変えず、また鎖の方向も変えないものとする。

すると変形の際、単位胞は図44のようになり、基本ベクトルは  $\tilde{\mathbf{a}}_1 = a\{\varepsilon[10\bar{1}] - \delta[\bar{1}2\bar{1}]\}$ ,  $\tilde{\mathbf{a}}_2 = \gamma a\{3\delta[10\bar{1}]/\varepsilon + [\bar{1}2\bar{1}]\}$ ,  $\tilde{\mathbf{a}}_3 = \alpha a[001]$  である。ここに  $\delta$  は独立のパラメーター、 $\varepsilon, \gamma, \alpha$  は調節用のパラメーターで B1 型るとき、 $\delta = 0, \varepsilon = \gamma = \alpha = 1$  である (以上の座標値はすべて図43の  $x' y' z$  系に基くものである)。図43の原点の黒丸の座標を (000) とすれば、(111)<sub>B1</sub> 面上のもう一つの黒丸の座標は  $(\sqrt{4\varepsilon^2 - 3\gamma^2}/2\varepsilon, 1/2, 0)$  となる。なおこの座標値は  $xyz$  系でなく、 $\tilde{\mathbf{a}}_1, \tilde{\mathbf{a}}_2, \tilde{\mathbf{a}}_3$  に準拠するものである。

このときの  $G(\delta)$  の値は図45に示した。とがった部分はこれまでに得られたエネルギーバリアとほぼ同じ値を示す。また、絶対零度で転移しうる

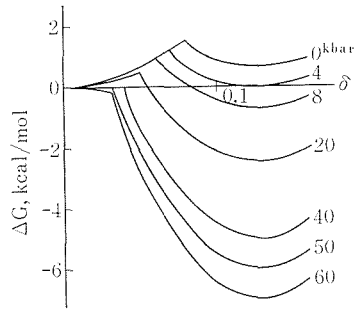


図45 Path O2 (図42(a), 43) の格子変形をしたときの RbI ギブス自由エネルギー  $G$  の変化.  $\delta = 0$ : B1 型. 右側  $G$  の極小位置のとき B2 型.

圧力は、やはり 50kbar となる。

さて、ここから電子分極の効果を入れるわけだが、実は同時にまだ考慮していなかった他の効果も取り入れる必要がある。それはイオンの変形による同様な効果である。イオンのまわりの電子雲が変形すると、イオンが球対称からずれるから、近似的に電気分極が重畳したのと同じ状態になる。そこに電場が働けば、エネルギーは変化する。この変形イオンによる電気分極としては、現象論的に、最初から電気分極が対称的に分布していたのが、バランスを欠いたとき、差引項として現れると考えてもよい<sup>9,10)</sup>。図46(a)にそれを模式的に示す。なお図の(b)は電子分極である。電気分極の双極子は各イオンから他種イオンに向けて配置されているものとし、 $\mathbf{d} = d_0 \exp(-r/\rho)$  の形をしているものとする。ここに  $r$  はイオン間距離、 $\rho$  は前出の反撥力に現れたパラメーターである。実はここでは  $d$  は陰イオンのみにあると仮定するか

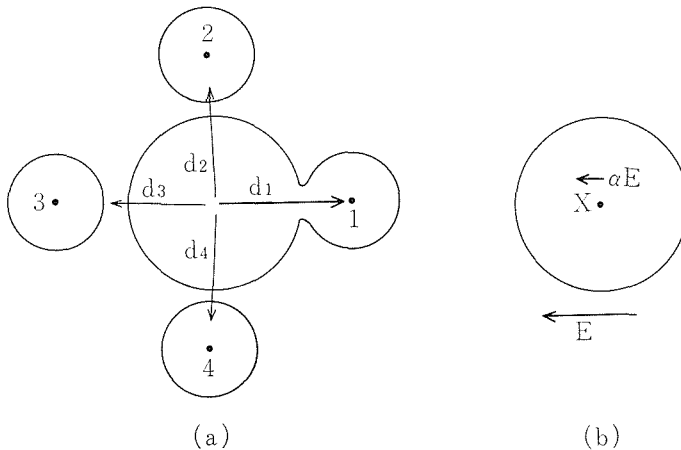


図46 変形双極子(a)と電子分極(b).

ら,  $d_0$  は Szigeti の第 2 関係式の実効電荷  $e^{*10,13)}$  で定められる. なおイオンの変形効果は Shell model<sup>11)</sup> で扱うこともできるが, 今のモデルと同じことになる. 何れにせよ, 電子分極を考慮する際, この歪の効果を入れないと, 現実のイオンと違って常圧で不安定性があらわれることが Lyddane らと Woods らによって見出され, 彼等の論文に注意として述べてある<sup>11, 12)</sup>.

以上をまとめると, 単位胞の各イオン  $k$  の双極子モーメント  $\mathbf{P}$  は, 電子分極を  $\alpha$ , 電場を  $\mathbf{E}$  とすると

$$\mathbf{P}(k) = \alpha(k) \mathbf{E}(k) + \mathbf{d}(k) \quad (1)$$

となる. ただし  $\mathbf{E}(k)$  は

$$\mathbf{E}(k) = \mathbf{E}^I(k) + \mathbf{E}^D(k) \quad (2)$$

で, イオン点電荷による分  $\mathbf{E}^I$  と双極子モーメント  $\mathbf{P}$  による分  $\mathbf{E}^D$  とから成り立っているから, 全体をコンシステントに解かなければならない. これには

$$E_i^D(k) = \sum'_{l, k', j} p_j(k') \frac{\partial^2}{\partial (x_{k', k}^i)_i \partial (x_{k', k}^j)_j} \left( \frac{1}{r_{k', k}^i} \right) \quad (3)$$

を(2), (1)に代入し,  $P_i(k)$  を  $\mathbf{E}^I$  と  $\mathbf{d}$  の関数として求めればよい. ここに(3)の  $(x_{k', k}^i)_i$  は第  $l'$  番目の単位胞の  $k'$  番目のイオンと, 原点にある単位胞の  $k$  番目のイオンとの距離  $r_{k', k}^i$  の  $i$  座標であり, 和  $\Sigma'$  は距離がゼロとなる組合せを除くのである. こうして結局, 電気的エネルギーとして

$$-\sum_k \mathbf{p}(k) \mathbf{E}^I(k) - \sum_k \mathbf{p}(k) \mathbf{E}^D(k) / 2 \quad (4)$$

( $k$  は単位胞のイオンについての和), だけ全体のエネルギーを下げることになる.

なお, ここで一つ注をつけ加えておかねばならない. それは(3)の形の和は試料の形状——球状であるとか, 板状であるとか——によって値が変わるので, その分だけ不定性が残るという点である. 物理的にいえば, 形状によって反電場係数が異なる, ということに対応する. いま, われわれは(3)の和を Ewald の方法で計算しているから, 等方形状, すなわち球状と仮定していることになる. これは試料, あるいは分域が 2 次元的, 1 次元的にならない限り, 実情から離れている仮定ではない.

このようにして Path O2 について  $G$  を Simplex で計算し直すと, 図47の如くであった.  $G$  は多少

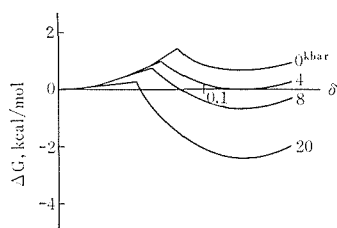


図47 変形双極子と電子分極を考慮したときの, Path O2 径路に沿うギブス自由エネルギー  $G$  の変化. RbI. 図45に対応.

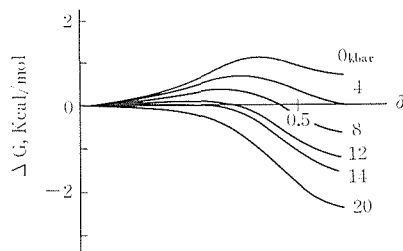


図48 変形双極子と電子分極を考慮したときの, Path W2 径路に沿うギブス自由エネルギー  $G$  の変化. RbI. 図37に対応.

は下るが大した減り方ではない. むしろ Path W2 の方の下りの方が著るしく(図48), 絶対零度での転移圧力は 14kbar となり, 実測値に近くなった. Path O2 には, 余りに拘束条件を加え過ぎたことが影響したのであろうか. ここで相転移の実験を再び思い起こすと, CsCl の温度相転移では Path W2, あるいはそれに近いものが起こっているという事実, 並びに温度 150°C 程度での高压相転移では必ずしも (100)<sub>B1</sub> // (111)<sub>B2</sub>, (111)<sub>B1</sub> // (100)<sub>B2</sub> の方位関係が守られていないという事実があるから, 各方位間係間のエネルギー差は非常に小さいに違いない. そこで上記の Path W2 の計算結果は, 現実に近いものであろうと思われる.

ここで上記の電子分極・変形双極子モデルに現れるエネルギー各項の大きさの見つもりをしておくのは無益ではあるまい. 物質定数としては, 単位電荷  $e = 4.8 \times 10^{-10}$  静電クーロン, RbI の最近接原子間距離  $r = 3.67 \text{ \AA}$ ,  $I^-$  イオンの電子分極率  $\alpha \div 6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ , 前述の電気分極  $d = 0.0654 e \text{ \AA} = 0.314 \times 10^{-18}$  静電クーロン・cm を使う ( $d$  は前述のように  $e^*$  から求めた). まず圧倒的に大きい項は点電荷イオンによる静電エネルギーで, これは  $e^2/r$  と考えれば  $6.27 \times 10^{-12} \text{ erg} = 90.3 \text{ kcal/mol}$  である. 電子分極  $p = \alpha E$  によるエネルギーは二つの部分から成り立つ. 点電荷イオンが格子変形

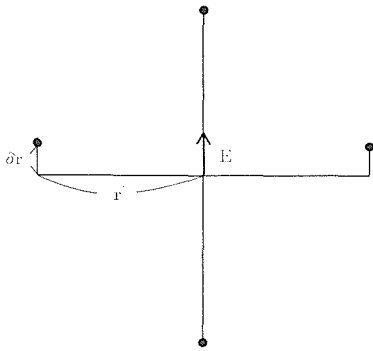


図49 イオンが中心対称性を失って生ずる電場Eの概念図。

の過程で、中心対称性を失い電場  $E'$  を生じたことによる部分と、電子分極  $p$  同士の相互作用  $E''$  による部分とである。前者の分として図49のように、原子が  $\delta r$  ( $\delta r/r \sim 0.2$  程度) のズレを起こしたときの電場を考える。  $E$  は  $0.2e/r^2 = 0.7 \times 10^5$  静電クーロン/cm<sup>2</sup> であり、上述の  $\alpha$  を使うと、  $p = 4 \times 10^{-19}$  静電クーロン $\cdot$ cm. そこでエネルギー  $p \cdot E$  は  $3 \times 10^{-14}$  erg = 0.4 kcal/mol となる。一方、双極子—双極子相互作用としては、陽イオン分極率  $\alpha = 1 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> を考えても、陽イオンの  $p_+$  と陰イオンの  $p_-$  とから来る  $p_+ p_- / r^3$  は  $5 \times 10^{-16}$  erg = 0.007 kcal/mol に過ぎない。要するに圧倒的に大きな点電荷クーロンカを補正するものとしては、点電荷イオンの変位による電場の項が考えられるのである。変形双極子  $d$  によるエネルギー変化についても事情は同じで、点電荷イオン変位の電場による分  $d \cdot E'$  が  $2 \times 10^{-14}$  erg = 0.3 kcal/mol であるのに対し、双極子—双極子相互作用  $d \cdot d / r^3$  は  $2 \times 10^{-16}$  erg = 0.003 kcal/mol に過ぎない。図46と図36とを比較すると、0.5 kcal/mol 程度のエネルギー低下が見られるが、これに寄与しているのは、上述の  $p \cdot E$ 、  $d \cdot E$  の項であろう。

以上 RbI について述べたが、他のアルカリハライドについても事情はほぼ変わらないと思われるため、他に多少手がけたものとしては、RbCl があるに過ぎない。RbCl の場合は、RbI のようなやり方で実験事実合うように反撥力のパラメータを選ぶことが多少困難であった。前回と同種のデータでは、転移圧力が実測の約 4 kbar を大きくこえ、12.8 kbar になる。試行錯誤の結果、体積弾性率を  $0.156 \times 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>、1 気圧での格子常数を  $6.32 \text{ \AA}$  (測定値は  $6.582 \text{ \AA}$ ) とし、しかも逆

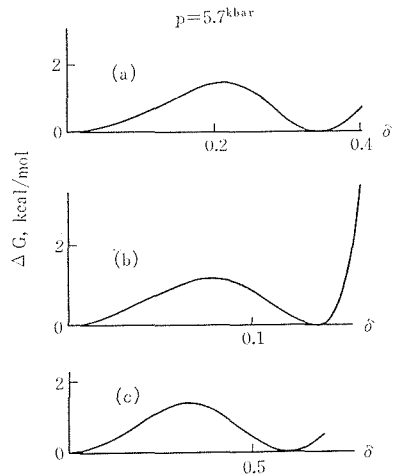


図50 RbCl の格子変形径路に沿っての自由エネルギー  $G$  の変化。  $\Delta G = 0$  の左端が B1, 右端が B2 に対応。(a) Path O1, (b) Path B, (c) Path W1.

6 乗のファンデアワールス係数  $C_{ij}$  に Jain の<sup>5)</sup>でなく、Fowler<sup>14)</sup>の値を使う、というような弥縫策を重ねても、転移圧力が 5.7 kbar になるに過ぎない。しかし以上の数値を用いて Path O1, Path B, Path W1 について  $G$  を求めた。その結果は図50に示されているが、RbI のときの様相がそのまま再現されているというべきであろう。他の Rb-X, KX についても同様な結果であると意われる。

Laukhin ら<sup>8)</sup>の RbI に関する相図は重要な測定であり、同様の実験をすることが他のアルカリハライドについても望まれる。特に低温での相転移圧を昇圧・減圧過程とも正確に求める必要がある。この実験は液体ヘリウム温度でダイヤモンドアンビルに加圧・減圧をさせると共に、相転移が起こったかどうかの観測、並びに圧力測定を行うだけで済むから簡単にできる。相転移生起の観察は可視光の透光度測定で十分である。光はオプティカルファイバーで導けばよい。ただしそれが本当に可能か否かは確かめる必要があり、図51で曲げたオプティカルファイバーの、温度サイクルに対する再現性、図52で、B1, B2型の透光度に有意の差が出るかなどを調べた。実験は十分可能であるから、近く行われるであろう。

最後にもう一度、図32, 34, 35, 37, 38に戻る。これらでは何れも 50 kbar において、熱的励起エネルギーを必要とせずに相転移することが示され

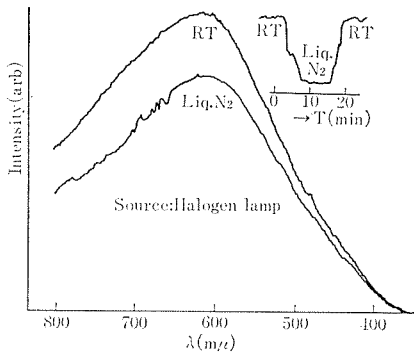


図51 オプティカルファイバを曲げて冷したときの光の透過性. 室温の性能と比較. 右上の挿入図は性能の再現性を示す.

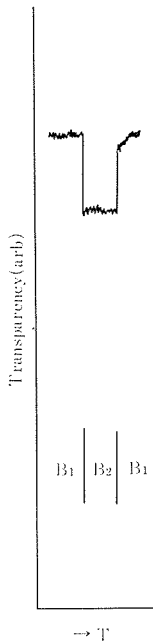


図52 ダイヤモンドアンビル中で  $B1 \leftrightarrow B2$  転移をさせたときの光の透過性の変化. 試料は RbI.

た. Path B のように,  $B1$  型を  $[111]_{B1}$  の方向に一軸圧縮するだけ, という場合においてすら, 結晶は変形に対して抵抗を示さない, というのである. これは格子振動のモードの多くが 50 kbar のもとで, 復元力を失っているということではないか. そこで次に  $B1$  型構造の格子力学について調べるようになった.

### 5.3 高圧相転移の格子力学

$B1$  型構造の格子力学は Kellermann に始ま

り<sup>15)</sup>, 中性子非弾性散乱測定の実験開始に伴って詳しく論じられるようになったが<sup>11,13)</sup>, 高圧下での格子力学研究は非常に乏しいようである. ただし高圧下での格子力学研究といっても, 何も特別なことをやるわけではなく, 格子定数を縮めて与えるに過ぎない. そのとき 1 気圧に比べて変化するのは各イオン間のクーロン力や反撥力  $Ae^{-r/\rho}$  の距離依存性の分だけである. 従って 1 気圧の問題のむし返しとも見られそうだが, それをやるかやらないかは, 高圧下で異常を予期するか否かの認識の相異による.

さて, 前節の立場を続けて, 本節でも立式の基礎になるモデルとしては, 電子分極・変形双極子モーメントのイオンから成立つものとする. もっとも, 電子分極ゼロ, 変形双極子モーメント・ゼロとすることができるから, これは剛体球イオンモデルを含むものである. 式は Hardy<sup>9)</sup> によって作られたものをそのまま使う. 違いはファンデアワールス項を入れたところぐらいである (図27で見たように, この項が意外に大きい点に注意). なお Hardy の式は, 変形双極子モーメントが最近接イオン間のみを設定されており, 熱力学のときの計算と違って, 本節では Hardy に従った.

格子力学の基本式は dynamical matrix の固有値を求めることであり, 波数ベクトル  $\mathbf{K}$ , 角振動数  $\omega$  をもって進行する格子波  $\mathbf{Q}_k e^{2\pi i \mathbf{K} \mathbf{r}_k^l - i\omega t} / \sqrt{m_k}$  の  $\mathbf{K}$  と  $\omega$  の関係, すなわち, フォノンの分散曲線を求めることに尽きる (格子波の上式は  $\mathbf{r}_k^l$  における変位. ただし,  $k$  はイオンの種別,  $l$  は単位胞の番号をあらわす添字で 5.2 の符号のつけ方と同じである.  $m_k$  はイオン  $k$  の質量). 運動の式は

$$[\mathbf{M} - \omega^2 \mathbf{I}] \mathbf{Q} = 0 \quad (1)$$

となり,  $\mathbf{M}$  は dynamical matrix で 後で内容を説明する.  $\mathbf{I}$  は単位マトリックス.  $\mathbf{Q}$  は  $(Q_1, Q_2, \dots)$  の 1 次元列ベクトルで, いまの場合は 2 種類のイオンだから 6 成分 1 次元ベクトルとなる. 従って  $\mathbf{M}$  は  $6 \times 6$  マトリックスである.

$\mathbf{M}$  は少しやっかいだが, 次のように書きあらわせる.

$$\mathbf{M} = -X[\mathbf{K} + \mathbf{H}\mathbf{U}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{H} + (\mathbf{I} + \mathbf{S}\mathbf{U})\mathbf{H}\mathbf{U}(\mathbf{I} - \mathbf{a}\mathbf{U}\mathbf{H}\mathbf{U})^{-1}\mathbf{a}\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{I} + \mathbf{U}\mathbf{S}) + \mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{H}\mathbf{U}\mathbf{S}]X \quad (2)$$

このゴチックの大文字はすべて  $6 \times 6$  マトリッ

クスで、 $X = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}/(m_k)^{1/2}$  ( $\alpha, \beta$  は座標軸,  $k, k'$  はイオン種をあらわす添字),  $U = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}/e_k$  ( $e$  はイオンの電荷),  $\alpha = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \alpha_k$  ( $\alpha$  は電子分極率),  $\bar{S}$  は  $S$  の転置マトリックスである. その他については別に説明せねばならない.

まず  $S$ .  $S$  は変形双極子モーメントに由来し, 次のように書けるが,

$$S = -b(k) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} + a_\alpha(k') \delta_{\alpha\beta} (1 - \delta_{kk'}) \quad (3)$$

ここに  $b(k)$  は, 変形双極子モーメント  $d(k)$  を

$$d = d_k \exp(-r/\rho) \quad (4)$$

とし, 最近接イオン間距離を  $r_0$  としたときの

$$b(k) = 2d_k [-1/\rho + 2/r_0] \exp[-r_0/\rho] \quad (5)$$

である. また  $a_\alpha(k)$  は

$$a_\alpha(k) = 2[\gamma_{k'} \cos 2\pi k_\alpha r_0 + \gamma_k (\cos 2\pi k_\beta r_0 + \cos 2\pi k_\delta r_0)] \quad (6)$$

であって,  $k_\beta$  などは波数ベクトル  $K$  の成分であり,  $\alpha, \beta, \delta$  は 1, 2, 3 で, 互にすべて異なる数を現わし,  $\gamma_k$  と  $\gamma_{k'}$  は以下の如くである.

$$\gamma_k = \frac{d_k}{r_0} \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \quad (7)$$

$$\gamma_{k'} = -\frac{d_{k'}}{\rho} \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \quad (8)$$

最後に  $K, H$  について述べる.  $K$  の成分  $K_{k\alpha, k'\beta}$  は

$$K_{k\alpha, k'\beta} = \sum_l (\phi_{k'k}^l)_{\alpha\beta} \exp 2\pi i (K \cdot r_{k'l}^l) \quad (9)$$

である. ただし  $\phi$  はポテンシャルでクーロン力, 反撥力, ファンデアワールス力の和で,  $H$  は  $\phi$  がクーロン力のみときの(9)の右辺に等しい. また  $r_{k'l}^l$  や  $\phi_{k'k}^l = \phi(r_{k'l}^l)$  はこれまでの使い方の通りであり,  $(\phi)_{\alpha\beta} = \partial^2 \phi / \partial x_\alpha \partial x_\beta$  の意である. なお(9)の  $(\phi_{k'k}^l)_{\alpha\beta}$  に関しては

$$(\phi_{k'k}^l)_{\alpha\beta} = -\sum_{k''} \sum_{l'} (\phi_{k''k'}^{l'})_{\alpha\beta} \quad (10)$$

が成り立たねばならない.

さて以上の式を使ってフォノン分散曲線を求めるのだが, まず Kellermann の NaCl に関する剛体力学モデルでの計算を高圧に延長することとした. 理由は 2 つある. 一つは電子分極のない場合の様相を押えておく必要があると思われたからであり, もう一つには, Kellermann の結果とわれわれの常圧での結果とが一致するか否かのチェックを行うためである. 後の理由は説明を要しないが, 前の理由には注が要るであろう. 5.2 に述べたことだが, 以前, B1 型格子力学の計算に(もちろん常圧である), 電子分極の効果を取り入れ

て行ったところ, 1 気圧で安定であるべきアルカリハライドの結晶が不安定になる, という誤った結果が得られたことがあった<sup>11, 12</sup>. これが変形双極子モデル<sup>9)</sup> やシエルモデル<sup>11)</sup> に至った理由であるが, それならばまず, 疑惑をもたらさないためにも, そのような効果が全く入ってこない剛体球イオンモデルで調べるのが安全であろう.

Kellermann の扱ったのは NaCl で, 必要な物性値はすべてその値を使った. ここにそれを再録すると, 格子定数は 5.628 Å, 従って  $r_0 = 2.814$  Å. ファンデアワールス力は一切考えない. 反撥力  $v$  は最近接イオン間のみに働くとし, Kellermann はその 1 次微分, 2 次微分を次のようにおいて

$$\frac{dv}{dr} = \frac{e^2}{4r_0^2} B \quad (11)$$

$$\frac{d^2v}{dr^2} = \frac{e^2}{4r_0^3} \bar{A} \quad (12)$$

$\bar{A}, B$  を  $\bar{A} = 10.18, B = -1.165$  と与えている(これはもちろん, 普通やるように, 1 気圧での平衡の条件と圧縮率とから求めたものである). そこでいま  $v = A_{+-} e^{-r/\rho}$  とおけば,  $A_{+-}$  と  $\rho$  は容易に求まる:  $A_{+-} = 0.1703 \times 10^{-8}$  erg,  $\rho = 0.322$  Å である (5.2 の  $A = (A_{++} + A_{--})/2$  はいまの場合ゼロである). 以上のデータで計算し, [100] 方向のフォノンの分散曲線を求めてみると, 波数ベクトル  $q$  ( $q = 2r_0 K$ ) の大きいところで Kellermann の結果と多少くい違う (図53(a)). しかし dynamical matrix の各要素は Kellermann の値と誤差の範囲で一致しているから, 図53(a)に誤りがあるとは思えない. 計算された dynamical matrix の値と Kellermann の値とを念のために表 1 に示す. 表は  $e^2/v_a$  を単位として書いてある.  $v_a$  は単位胞体積,  $H$  はクーロン力の項,  $R$  は反撥力項である. (9)の  $K_{k\alpha, k'\beta}$  と違って  $R_{1x, 2x}$  のような添字の使い方をしたが, その意味は明瞭であろう.

さて, ここでいよいよ圧力を加えた結果に入る. 図53(b)は格子定数を 1 気圧の値の 0.89 倍にしたものである. 音響横波 (TA モード) の値が小さくなっているのが分かる. すなわち横波の弾性波速度が遅くなる. (c)で格子定数が 0.88 倍になると, 原点 ( $\Gamma$  点) 付近 TA のモードは消える. もっと格子定数を縮めて 0.8 倍にすると (d), TA モードはすっかり消失する. (e)で 0.75 倍になったと

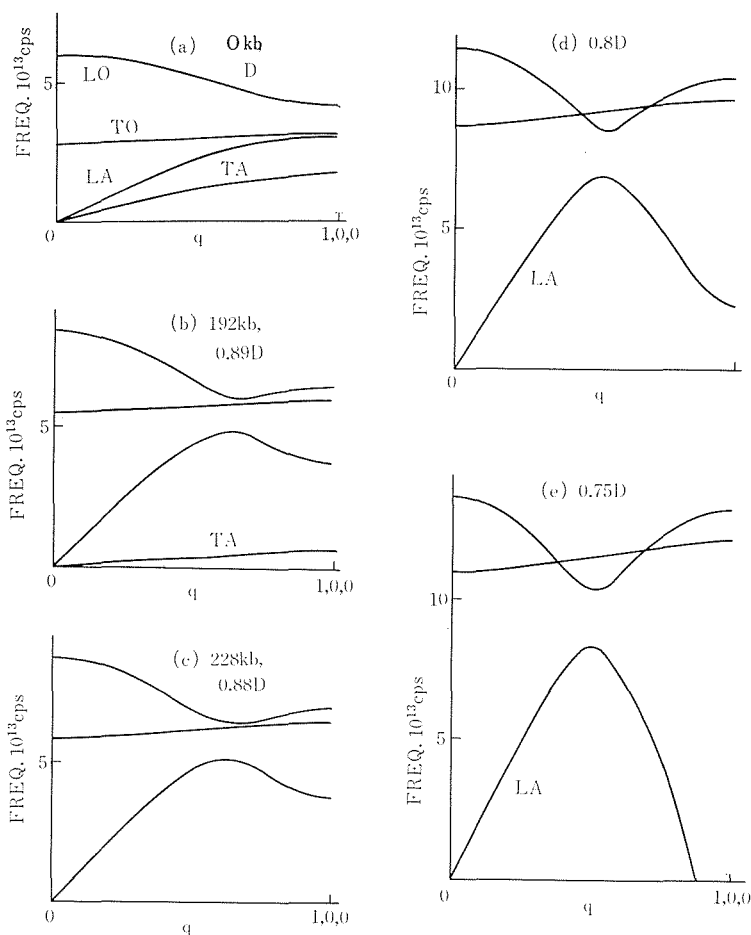


図53 高圧下のフォノン分散曲線. Kellermann の NaCl モデル<sup>19)</sup> を高圧に拡張したもの. 剛体球イオンモデル. TA モードが原点から不安定化し, LA モードも X 点で不安定になる. D は格子定数. 圧力値は目安の値.

き, 今度は LA モード (音響縦波) もゾーン境界 (X 点) で消失する. 以上の結果は Kellermann の剛体球イオンモデルでも, 加圧により NaCl 型構造が安定でなくなることを示すものである. これは相転移する他ない. なお, Kellermann の model の格子定数で, 直ちに, そのとき格子が置かれた圧力を求めるのは正確を欠くかもしれないが, Decker の  $k$ - $V$  曲線から求めてみると, およそ 200 kbar という値が得られる. これは実際の値 300 kbar に比べて悪い値ではない. なお TA モードが消失する有様を, もう少し詳しく図54に記した. 波数ベクトル  $\mathbf{q}$  の他の方向, 例えば [110], [111] など容易に計算できるが, 以上の特徴は集中して [100] 方向に現れているので, 他方向の結果はここに述べない.

次に電子分極, 変形双極子, ファンデアワールス等の項をすべて入れた計算を RbI について行った. 物質定数のデータは 5.2 に述べたままの値を使う. ただし  $A = (A_{++} + A_{--})/2$  でなく,  $A_{++}$  と  $A_{--}$  に分けなければならないので, やや恣意的であるが, イオン半径比で分けた. 図55に計算結果を示す. 常圧(a)から加圧してゆくと, TA モードの曲線がゾーン境界 (X 点) で下り始め, 4 kbar(b) ではそれが明瞭に見られる. 8 kbar(c) になると, TA モードは X 点で消失する. 12 kbar(d) では TA モードの消失区域が更に拡大するのみならず, LA モードの X 点での消失も見られる. 20 kbar (e) で TA モードは完全に姿を消す寸前であり, 25 kbar(d) になると全く見られなくなる. LA モードの X 点付近での消失区域もわずかずつであるが



表1 Dynamical matrix の要素の値

qx	qy	qz	H <sub>1x, 1x</sub>		H <sub>1y, 1y</sub>		H <sub>1x, 2x</sub>		H <sub>1y, 2y</sub>	
0.2	0	0	-8.013	-8.011	3.997	4.007	8.994	9.026	-4.491	-4.463
0.4	0	0	-6.987	-7.036	3.512	3.516	10.623	10.747	-5.313	-5.187
0.6	0	0	-5.782	-5.784	2.891	2.888	12.683	12.912	-6.344	-6.103
0.8	0	0	-4.738	-4.724	2.366	2.362	14.386	14.688	-7.193	-6.861
1.0	0	0	-4.330	-4.280	2.160	2.158	15.043	15.348	-7.520	-7.156

qx	qy	qz	H <sub>1x, 1y</sub>		H <sub>1y, 1z</sub>		H <sub>1x, 2y</sub>		H <sub>1y, 2z</sub>	
0.2	0	0	0	-0.7 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.2 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.2 × 10 <sup>-6</sup>	0	0.4 × 10 <sup>-6</sup>
0.4	0	0	0	0.1 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.7 × 10 <sup>-6</sup>	0	0.5 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.5 × 10 <sup>-6</sup>
0.6	0	0	0	0.1 × 10 <sup>-5</sup>	0	-0.6 × 10 <sup>-6</sup>	0	0.1 × 10 <sup>-5</sup>	0	-0.6 × 10 <sup>-6</sup>
0.8	0	0	0	0.5 × 10 <sup>-7</sup>	0	0.7 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.5 × 10 <sup>-7</sup>	0	-0.9 × 10 <sup>-7</sup>
1.0	0	0	0	0.7 × 10 <sup>-7</sup>	0	0.3 × 10 <sup>-6</sup>	0	-0.1 × 10 <sup>-6</sup>	0	0.3 × 10 <sup>-6</sup>

qx	qy	qz	R <sub>1x, 1x</sub>		R <sub>1x, 2x</sub>		R <sub>1y, 2y</sub>	
0.2	0	0	-7.85	-7.859	5.906	5.913	8.073	8.077
0.4	0	0	-7.85	-7.859	0.816	0.820	8.655	8.649
0.6	0	0	-7.85	-7.859	-5.476	-5.474	9.375	9.356
0.8	0	0	-7.85	-7.859	-10.566	-10.566	9.957	9.928
1.0	0	0	-7.85	-7.859	-12.510	-12.510	10.180	10.140

左側が Kellerman<sup>15)</sup>  
 右側が現在の計算

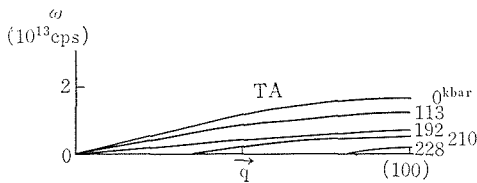


図54 図53の TA モードの消失してゆく有様。圧力値は目安の値。

がっている。なお TA モード X 点での不安定は Path W2 に対応するものである。

この場合の圧力は 5.2 の熱力学の考察のときの値と対照して読みとることができる。電子分極・変形双極子モーメントのモデルでは、ギブス自由エネルギー  $G$  を考えると、絶対零度のとき 14 kbar で CsCl 型へ相転移するはずであった。そこで、8 kbar で格子が不安定になるといういまの結果とほぼコンシステントである。しかし 14 kbar と 8 kbar との違いは何故か。8 kbar のときの内部エネルギー  $U$  を Path W2 で計算してみる (図56)。すると変形により最初復元力をもたないことがわかる。これは図55(c)に対応するものである。何故この場合相転移が起こらないかといえは、変形  $\delta > 0$  で  $\Delta U < 0$  となっても  $G = U + pV$  の変化  $\Delta G$  は正となるからである。それに変形量  $\delta$  の大きい

ところでは、依然として内部エネルギーもふえているからである。これで分かるように、格子力学の議論を熱力学の議論とは相補うものである。

高圧をかけた場合、不定定の特徴が  $q$  の [100] 方向にあらわれ、[110], [111] 方向はそれに引きづられるだけであるという点は、いまの RbI でもさきの NaCl でも変りなかった。ところでこの RbI のモデルで電子分極と変形双極子モーメントとを取り除くと結果はどう変わるであろうか。これは普通の剛体球イオンモデルにファンデアワールス項を加味したものになるが、TA モードの挙動は図 57 に示す如くであった。20 kbar を過ぎてようやく不安定性が生じていて、実情とかけ離れているのは、与えた条件から当然であるが、ともかく TA モードが不安定になるという傾向は変わらない。これは恐らくモデルの如何にかかわらず成り立つことではあるまいか、事情は化学結合の bonding, antibonding と同じであろうと思われる。つまり結合の場合、相互作用が強いと bonding level は下り、antibonding level は上る。格子の相互作用でも、圧力が高くなり原子間距離が縮まると、クーロン相互作用も反撥力も強まる。するとフォノン分散曲線の低いレベル側の音響モード

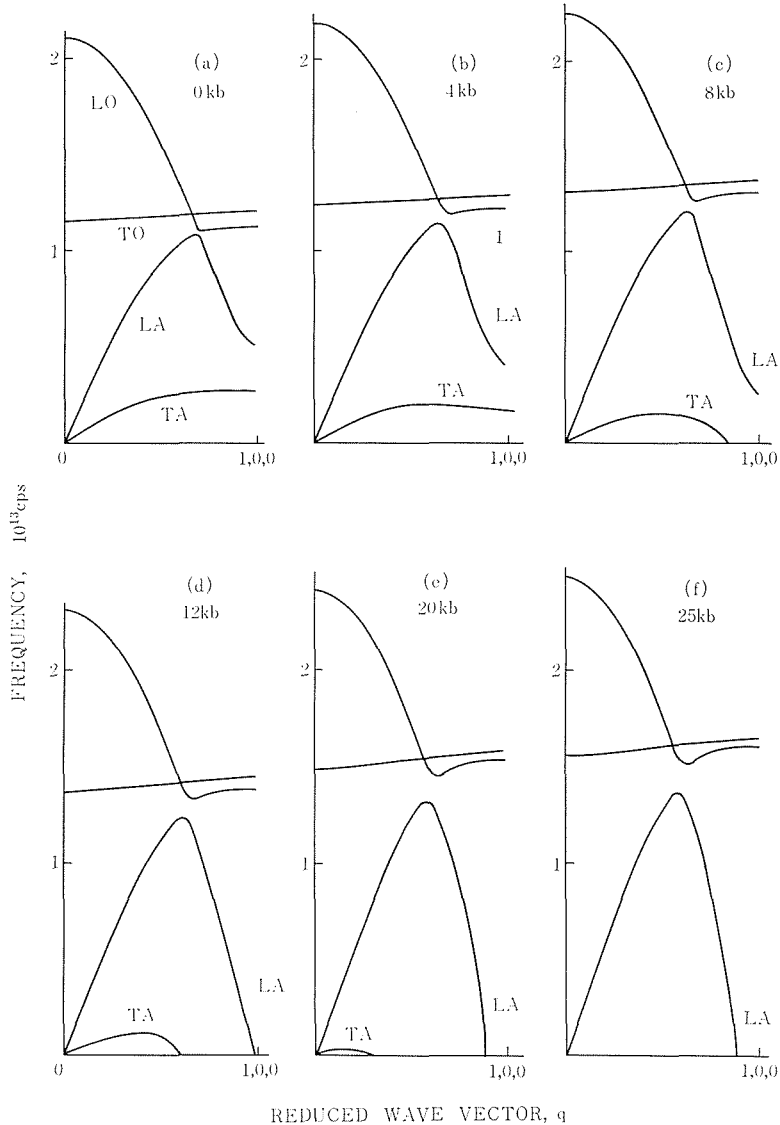


図55 高圧下のフォノン分散曲線. 電子分極・変形双極子モデルのRbI. TAモードが、ついでLAモードがX点から不安定化する.

は下ろうとし、高いエネルギーレベルにある光学モードはよりレベルを上げようとする。そこで高圧下では、モデルの如何によらず、TAモードが不安定化するのではある。また縦波は音響波モードと光学モードとが、ある $q$ の値で交り合うような状態であるので、音響波モードも光学モードに連れられてレベルを上げる。しかし、ゾーン境界ではやはり、bonding, antibondingの関係が強く働いてレベルを下げ不安定化するに違いない。

電子分極、変形双極子モーメントモデルのRbIで、TAモードが不安定化する様相をもう少し詳しく見てみると、図58のようになる。7kbarを過

ぎて急速にX点での振動数を下げ、ほぼ7.35kbarで消失する。圧力に対してX点での振動数を画くと図58(b)の如くであるが、これは $(p_{tr}-p)^{1/2}$ 、あるいは $(r-r_{tr})^{1/2}$ の関係を図59に示すように驚くべきほどよくみだしている( $p_{tr}, r_{tr}$ はそれぞれ転移圧、転移時の最近接原子間距離)。何故この関係がみだされているのか、今のところ不明である。しかし、それはともかく、絶対零度で $p_{tr}$ に近づいたとき、フォノンがソフト化しているはずである。

以前にSaundersonはこの点を調べようとして室温で4kbarまで加圧して、中性子非弾性散乱

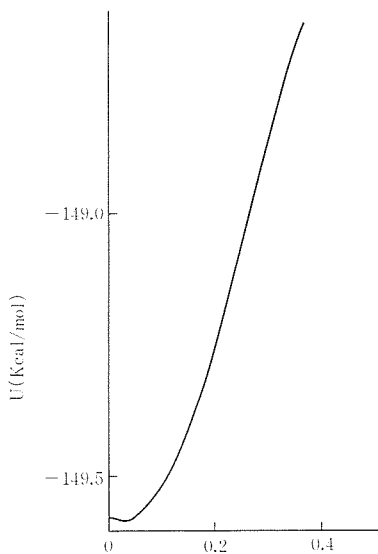


図56 電子分極・変形双極子モデルのRbI. Path W2の径路に沿うUの値. p=8 kbar.

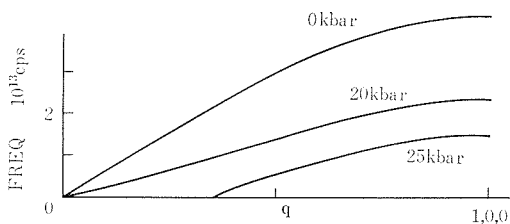


図57 高压下のフォノン分散曲線. 図55のRbIを剛体球イオンモデルにしたときの結果.

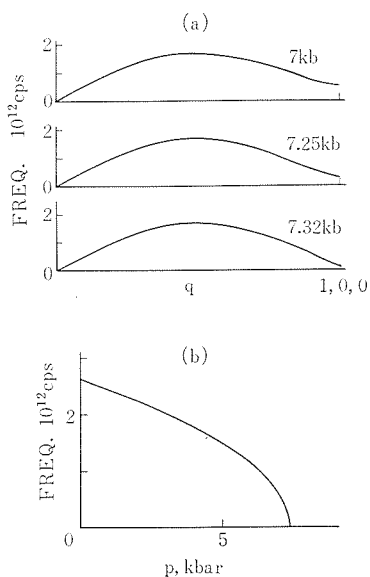


図58 図55のTAモードの変化(a)と、X点のTAモード周波数の圧力変化(b).

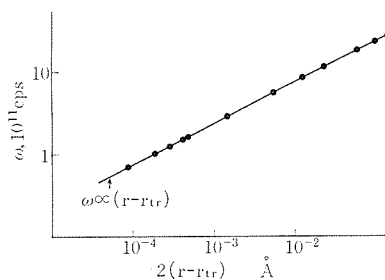


図59 図58の周波数と $(r-r_{tr})$ の関係 (r: 最近接イオン間距離.  $r_{tr}$ : その周波数をゼロにさせるときのr).

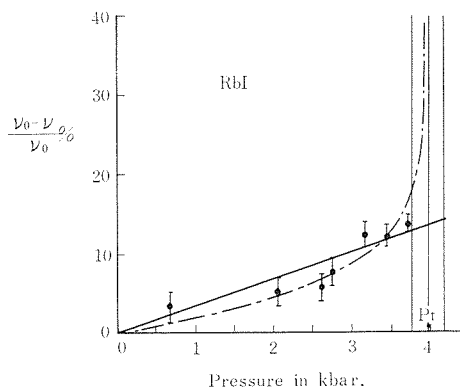


図60 RbIのTAモードX点の周波数と圧力との関係. 圧力下の中性子非弾性散乱実験による測定値. 室温. (Saunderson<sup>17)</sup>より引用).

測定実験でX点のTAモードを調べた(図60). 結果は図に示すように、振動数を16%減少させたことが見出されたが、振動数ゼロの状態が得られなかったことから、彼は相転移はTAモードのソフト化によって引き起こされるのではないと結論したのであった. しかしこれは考が至らず、従って実験が不完全だったことを示すに他ならない. 室温ゆえに、TAモードのソフト化が出現する前に、熱エネルギーを介添として、B2構造へポンと飛び越えてしまったのであろう. そのためにTAモードのソフト化が見られなかったのである.

それではどうすればよいか. Laukhinらの相図(図33)で直ちに分かるように、液体ヘリウム温度で加圧し測定することである. 普通この種の実験ではクランプ法が使われるのが通例で、まず室温で加圧し、クランプして圧力を保持させ、その後冷却して低温高压状態を得るのであるが、これでは何も得られない. 冷却と加圧の順序を逆にしなければならない. そしてこの低温高压で中性子

非弾性散乱測定することは、十分技術的に可能である。

相転移の物理的な研究は、これまで高压の分野でほとんどなされなかった。しかし相転移を引き起こしているのはソフトフォノンであろうし、その観測は高压下でしか行なえないものである。こう考えると、相転移研究は高压を使ってこそ、なされねばならぬということが分かる。NaCl の剛体球イオンモデルで見られたように、TA モードが  $\Gamma$  点で不安定になることもありうる。そうなると高压下での Brillouin 散乱測定が必要で、本章の最初に述べた実験の必要さを再び強調することになる。

以上の研究を通じてキチンと問題は解決されたわけではない。(100)<sub>B1</sub>//(111)<sub>B2</sub>, (111)<sub>B1</sub>//(100)<sub>B2</sub> の方位依存性が何故他の方位関係にまして優越性をもつか、は未解決であり、温度が入った場合の考察にも立ち入れなかった。その他、RbCl の反撥力のパラメーターを定めるのに難渋したように、中性子非弾性散乱測定から求められたフォノン分散曲線を含め、すべての実験データを満足させるようなパラメーターを用いて議論するということまで至らなかった。イオン結晶のうち、アルカリハライドとして、わずかに KX, RbX をあげたけれども、しかもそのうち多少なりとも詳しく扱ったのは RbI に過ぎない。イオン結晶に限らず他の結晶をも扱うなどは、とてもできなかった。しかし、それにもかかわらず、以上述べた筋道こそが相転移の機構であり、われわれはそれをほぼ示したと思っている。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Watanabe, M. Tokonami and N. Morimoto : Acta Crystallogr. A33 294 (1977)
- 2) H. Fujiwara, N. Nakagiri and M. Nomura : J. Phys. Soc. Japan 52 1165 (1983)
- 3) H. Fujiwara, N. Nakagiri and M. Nomura : 第23回高压討議会講演要旨集 p.66 (1982)
- 4) S. W. Kennedy, J. H. Patterson, R. P. Chaplin and A. L. Mackay : J. Solid State Chem. 10 102 (1974)
- 5) J. K. Jain, J. Shanker and D. P. Khandelwal : Phys. Rev. B13 2692 (1976)
- 6) M. J. Buerger : Phase Transformations in Solids, ed. Smoluchowski, Mayer and Wegl (Wiley, New York, 1951) p.183
- 7) Z. P. Chang and G. R. Barsch : J. Phys. Chem. Solids 32 27 (1971)
- 8) V. N. Laukhin, A. G. Rabin'kin and É. I. Éstrin : Sov. Phys. -Solid State 14 1551 (1972)
- 9) J. R. Hardy : Phil. Mag. 7 315 (1962)
- 10) M. Born and K. Huang : Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Oxford University Press, London, 1956)
- 11) A. D. B. Woods, W. Cochran and B. N. Brockhouse : Phys. Rev. 119 980 (1960)
- 12) R. H. Lyddane and K. F. Herzfeld : Phys. Rev. 54 846 (1938)
- 13) J. R. Hardy and A. M. Karo : The Lattice Dynamics and Statics of Alkali Halide Crystals (Plenum Press, New York and London, 1979)
- 14) R. H. Fowler : Statistical Mechanics (MacMillan, New York 1936)
- 15) E. W. Kellermann : Phil. Trans. A238 513 (1940)
- 16) L. D. Decker : J. Appl. Phys. 42 3239 (1971)
- 17) D. H. Saunderson : Phys. Rev. Letters 17 539 (1966)
- 18) B. Okai and J. Yoshimoto : J. Phys. Soc. Japan 45 1880 (1978)

## 6. 6-8アンビルによる圧力発生

高圧裁置を発生圧力と体積で概観するとき、マルチアンビル装置は、圧力ではダイヤモンドアンビルに及ばないにしろ、体積は大きく、発生圧力は高く静水圧であるすぐれた装置である。我々のところでは、この節の主題である、6-8アンビルでの圧力発生を進めている。これは二段加压のマルチアンビルであり、250 kbar までの圧力は容易に得られ、合成を行なうに十分な体積があり、又物性測定のいろいろな工夫を加えることが出来る。しかし400 kbar あるいは更に500 kbar 発生圧力を上げようとする、色々な困難がともない、すぐには解決されないのが現況である。ダイヤモンドアンビルは対向アンビルの間に圧力を発生させ、アンビル材のダイヤモンドは、一軸応力下にある。ガasket作用により中心部に、応力集中がおこるよう工夫されているが、発生圧力はダイヤモンドそれ自身の剪断破壊が限界になるであろう。

一方6-8アンビルでは、二段式加压の出発点において、より高い圧力下にある二段目8アンビルの応力状態が、単純な一軸加压では破壊する応力を越えるよう、囲りからサポートを行ない、アンビル材の破壊強度を越えたところで、圧力発生を考えている。我々はブリッジマンアンビルにおいて、中心部平面の径が26 mm  $\phi$  と78 mm  $\phi$  の圧力発生の対応から、相似則の成立することを示した<sup>1)</sup>。高圧装置の大型化は、相似則から、小型装置での応力状態がそのまま大型装置に成立する。しかし、より高い圧力を発生させようとする、圧力媒体の体積弾性率が大きくなり縮まなくなったり、アンビルに塑性変形による大きな歪が生じたりで、低い圧力下での応力状態からのリニアな関係は成立しない、又実験上では、ぎりぎりの圧力発生を行なっている状態の加压後のいろいろなデータを取り出すことも難かしく、より高い圧力発生には種々な困難が重なりあってくる。

前回我々は6-8アンビルの簡単な応力模型を示し、この模型が実際の応力状態をよくあらわしている事を示した。又、それとともに、現在の圧力

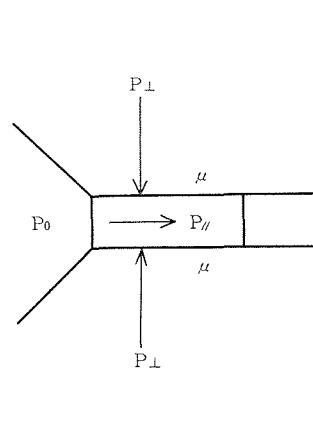


図1 6-8アンビルの応力模型

発生が行き止まりをも示した。今回これ等について改善を試みた点について、その結果と、新たに発生して来た問題を議論し、6-8アンビルの圧力発生の状態をより多く明らかにしたい。

### 6.1 大型化に関する研究

図1に6-8アンビルの応力模型を示す。中心部の圧力  $P_0$  は、アンビルの進みによる八面体圧力媒体の体積減少で発生し、一次側荷重で、ガasketにアンビル面に垂直に働く応力  $P_{\perp}$  が誘起し、ガasketの流動がおさえられ、中心部圧力  $P_0$  が保持される。ガasketの流動により、流動方向に発生する応力が  $P_{//}$  である。一辺10.5mmの8アンビルを使つての圧力発生の詳細な結果は前回の解散報告書を参照されたい<sup>2)</sup>。圧力発生効率は8アンビルのWC材質が硬くなるほど効率が上がった。又アンビル面にテーパをつけることにより、テーパのない時に較べて、圧力発生効率は更に上がり、テーパアンビルで始めてGaPのM-I転移点(253 kb<sup>3)</sup>)を確認する事ができた。図2は、テーパアンビルと、テーパのないアンビルでの荷重とストロークの関係を示したものである。テーパマンビルでは、荷重に対して8アンビルの進みが早いのがわかる。このことが圧力発生効率の増大の原因であった。しかしGaP以上の圧力が発生出来るかを見てみる。図から、同じ圧

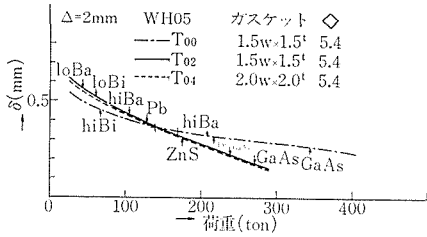


図2 荷重とストローク. テーパーがない時とある時の比較

力点では、テーパアンビルの方が少し  $\delta$  の値は大きいですが、ほぼ同様の値であり、GaAs 点 (188kb) で、どちらのアンビルでも、ストロークに余裕がなくなっている。テーパアンビルの実験での GaP 点は、アンビルの行き止まりになっていることがわかる。従って GaP 以上の圧力を発生させるには、ストロークに余裕がなく、これ以上、圧力媒体を縮める事が出来ない<sup>4)</sup>。

6-8アンビルの中心部八面体の体積はアンビルギャップ  $\delta$  の三次式であらわされる。

$$V = \delta^3 + 3\sqrt{2}\Delta\delta^2 + 3\Delta^2\delta + \frac{2}{3}\sqrt{2}\Delta^3$$

ここで  $\Delta$  は切りかきの一辺の長さ。従って  $\delta$  に対する  $V$  の減少率  $dV/d\delta$  は二次式となり、 $\delta$  すなわちストロークの大きい所で圧力発生を行なうなど、体積の縮みが大きくなる。8アンビルのガスケット部分は、ブリッジマンアンビルのガスケットの挙動が当てはまる。ブリッジマンアンビルの中心平面の半径  $a$  と加圧後の critical なガスケットの厚み  $h_c$  の間には、発生圧力に対して  $h_c/a$  が一定という関係が成立する。従って同じ圧力値に対して、 $a$  を大きくすると、すなわち装置を大型化すると、 $h_c$  すなわちストローク  $\delta$  の値が大きくなる。アンビルギャップ  $\delta$  に対する中心部八面体の変化率が  $\delta$  の二次式で変化することにより、 $\delta$  の大きな値に対しより大きな体積変化が得られ、さらに高い圧力を発生出来ると考えられる。ブリッジマンアンビルでは、出発時のガスケットの厚み  $h_i$  に対して、ある圧力値  $P$  では、アンビル  $a$  に対して  $h_i > h_c$  のガスケットの厚みのものは  $h_c$  に減少する。しかし今  $a$  を無限大のアンビルに選んだとすると、出発時のガスケットの厚み  $h_i$  をいくら大きくしても、発生圧力  $P$  に応じて  $h_c/a$  が定まり、 $h_i$  の増大に応じて  $a$  が大きくなりそれにつれて  $h_c$  も大きくなる。すなわち、出発のガスケット量を増せば、増しただけの

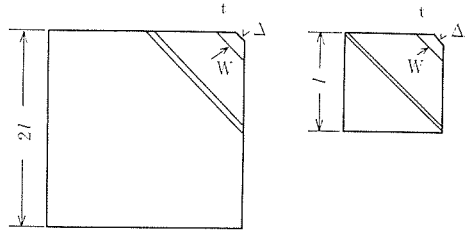


図3 立方体 8 アンビル一辺 10.5 mm と 21.5mm のサンプリングの比較. 後方は紙ガスケット

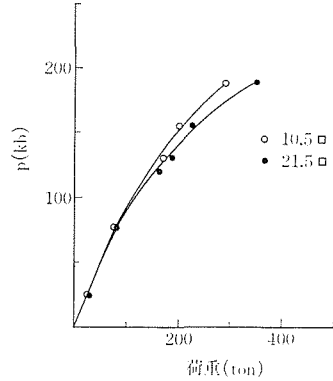


図4 荷重と発生圧力. 8 アンビルの一辺 10.5mm と 21.5mm の立方体の場合. ガスケット 1.5<sup>w</sup> × 1.5<sup>t</sup>

ストロークの増大が得られることになる。

以上より、まず 8 アンビルのアンビル面を大きくするため、一辺を 10.5mm から 2 倍にした 1 辺 21.5mm のアンビル大型化した実験をはじめた<sup>5)</sup>。切りかき  $\Delta$  の大きさは 2 mm で旧アンビルと同じである。8 アンビルの一辺が 2 倍になった事により、一段目キュービックアンビルの一辺の大きさが 40mm になった。WC の圧縮破壊強度を 60kb とすると、一段目アンビルに加えられる荷重は 2880 トンとなり、2500 トンプレスの全能力を使えることとなる。

さてアンビル材質に、東芝タンガロイ製マイクロアロイタングステンカーバイトを使い、アンビルの大きさを 10.5 と 21.5 の荷重と発生圧力の関係を図 4 に示す。切りかき  $\Delta = 2$  mm で、ガスケットの大きさ 1.5<sup>w</sup> × 1.5<sup>t</sup>、パイロフィライトオクタヘドロン一辺の長さ 5.4mm は共通である。低圧側で 2 つの実験値はほぼ一致しているが、高圧側でだんだん差が出て、21.5mm の方が効率が悪くなっている。加圧後のガスケットの厚みは、八面体出口のすぐそばで比べると、 $\sim 0.54$ mm が

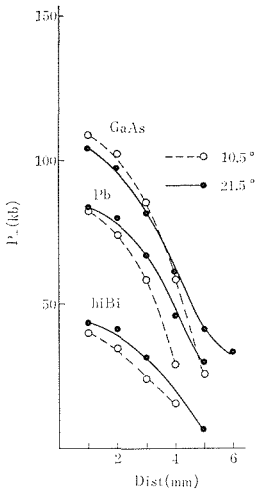


図5 ガasket内のP<sub>1</sub>の分布. ガasket 1.5w×1.5<sup>l</sup>. 8アンピルの一辺10.5mmと21.5mmの場合

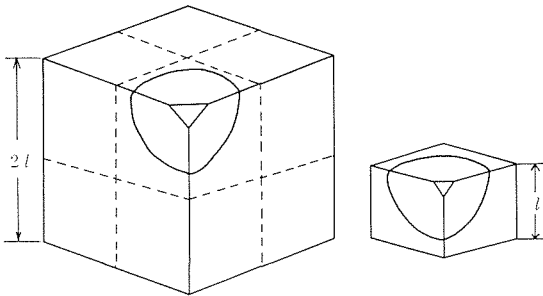


図6 立方体アンピルの一辺が10.5mmと21.5mmの場合のガasketの広がり比較

~0.52mmと少し薄くなっているがほとんど変わらない。又加圧後の八面体の体積は~13 mm<sup>3</sup>で両者の間で差はなかった。図5に、加圧後のガasketの厚み変化から計算したP<sub>1</sub>の値を示す。10.5mmと21.5mmでほとんど差が認められない。ただP<sub>2</sub>の計算において、二段目アンピルの大きさは2倍になったのであるが、アンピルの弾性変形の長さの項を2lとおけず、 $\frac{3}{2}l$ とおいた方が、P<sub>1</sub>をガasketの広がっている表面について積分した荷重値 $\int P_1 ds$ と実験での荷重値の一致がよいので、 $\frac{3}{2}l$ とした。これは図6より明らかなように、ガasketはアンピル全面に広がっていないための効果である。ガasketを大きくして、広がりが大きくなるにつれ、 $\frac{3}{2}l$ から $\frac{7}{4}l$ にした方が実験値との一致がよくなったので、このことは支持されている。さて二段目アンピルを大型化することにより効率が下がっているが、これは

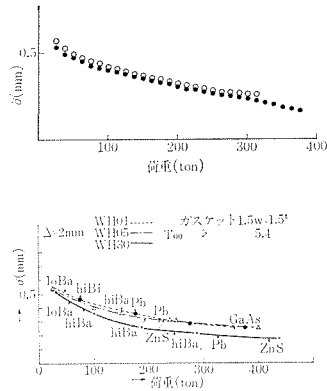


図7 (a)荷重とストローク $\delta$ . 立方体アンピルの一辺10.5mmと21.5mmの場合. ガasket 1.5w×1.5<sup>l</sup> (b)荷重とストローク $\delta$ . アンピル材質を弾性変形の大きいWH30からWH01に変えた場合.

10.5mmと21.5mmアンピルで切りかき $\Delta=2$ mmで中心部体積は同じであるが、21.5mmでアンピルが大きくなった分だけ、弾性変形が大きくなったためである。10.5mmアンピルでは八面体の弾性変形を考慮せずに、ストロークからの体積減少を全部パイロフィライトにして中心部圧力P<sub>0</sub>を計算した値と実験値がよく一致したが、21.5mmはアンピルの弾性変形を考慮した補正を行わなければ、実験の圧力値を説明出来なかった。10.5mmの圧力発生で同様の事があった。アンピル材質を弾性変形の大きいWH30から変形の少ないWH01の圧力発生を行なったが、その時WH30の圧力発生効率が悪いのは、八面体部分の弾性変形補正が3.7倍効率のよいWH01に比べて大きいためであった。すなわち同じ材質のアンピル、同じサンプリングで、アンピルの大きさを変えただけの実験では、八面体体積に対するアンピルの弾性変形が大きくなり、弾性変形の大きなすなわちやわらかいアンピルを使ったのと同じ効果があらわれている。ストロークにも同様な対応がある。図7で21.5mmの方が10.5mmに比べてストロークがよく進んでいる。この原因として、アンピル面が大きくなりガasketの流動が容易になったことと、アンピルの弾性変形が大きくなったため、変形のない部分で測定しているアンピルギャップ $\delta$ が見掛上小さくなるの、2つが考えられる。アンピル材質を変えた実験でもWH30がやはり硬いWH01に比べてストロークの進みが

早く、10.5mmアンビルでガスケットの流動がおさえられている形跡がなくとも進みが早くなっている。また21.5mmアンビルのガスケットの厚みが10.5mmとほぼ同一である等を考えあわせると、ストロークが早く進むのはアンビル変形量が大きくなったためであると結論出来る。

以上のようにアンビルの大型化は、以前のアンビル材質を変えた時の圧力発生実験でやわらかいアンビル側への推移で説明が付き、アンビルが大きくなると弾性変形量が大きくなることを考えあわせると、もっともな結論である。又、より高い圧力を発生させる時に切りかき $\Delta$ を小さくすることがよくあるが、この時も今回の $\Delta$ を一定にして、アンビルを大型化したのと同様に、新たにアンビルの弾性変形を考慮する必要が生じ、 $\Delta$ を小さくしたそのままでは圧力が上がるのではなく、効率の減少を考える必要があると類推できる。

### 6.2 ストロークについて

2段目8アンビルの大型化は、やわらかいアンビルへの推移を意味し、弾性変形量はガスケットの広がり依存することがわかった。この節ではストロークの改善について議論するが、ガスケットが広がればより変形量が大きくなることでもある。

ストロークの測定は、マグネスケールにより、一段目アンビルの変位を測定した。マグネスケールの分解能は $1\mu\text{m}$ である。あらかじめブランケットとして、一辺45mmのタングステンカーバイト立方体を、6-8アンビルのサンプリングに近くする意味で、その立方体面にマイカ板をはり、加圧した。このブランケットにより装置全体の荷重による一様な圧縮は測定される。次に加圧過程で測定される、一段目アンビルの進行は、装置全体の進行（この中には2段目8アンビルの一様な圧縮による弾性的変形が含まれる）と、2段目加圧過程でのガスケット流動によるアンビルの進み、それにガスケットに誘起された $P_{\perp}$ のためのアンビル変形による進みがたしあわされたものである。この加圧過程のアンビルの進行から、あらかじめ測定してあるブランケットの進みを引きさることにより、圧力発生過程のみに寄与しているアンビルの進行がわかる。

図8は、ガスケットの大きさを変えた時の荷重

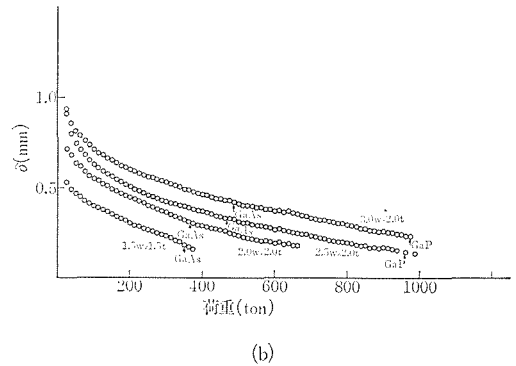
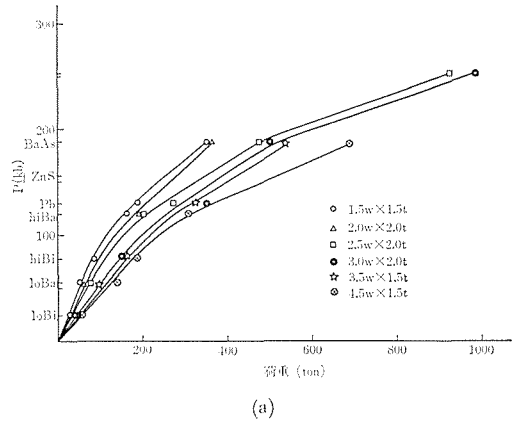


図8 (a)荷重と発生圧力、立方体アンビル21.5mmでガスケットの大きさを変えた時  
(b)荷重とストローク $\delta$ 。

と発生圧力及び荷重とストロークの関係を示す。アンビルは東芝タンガロイ製マイクロアロイ、一辺21.5mmの立方体、中心部八面体の一辺の長さにあたる切りかき $\Delta = 2\text{mm}$ でアンビル平面はテーパがなくフラットである。ガスケットは $600^{\circ}\text{C}$ で3時間焼成したパイロフィライトを使い、中心部八面体は一辺5.4mmの生のパイロフィライトを使った。(サンプリング $3.5\text{w} \times 1.5\text{t}$ のみ、パイロフィライト八面体の一辺の長さ4.5mm)。

アンビル平面が十分に大きく、ガスケットが流動に応じて任意に広がる時、相似則は $(h + \Delta h)/(a + \Delta a) = b/a$ となる。これを計算して書きなおすと次式を得る。

$$\Delta a/a = \Delta h/h = \frac{1}{3} \Delta V/V \quad (1)$$

最後の等号は $V = \pi a^2 h$ として求めたものであ



る。

パイロファイライトガスケットの体積は関与するのは比の形なので重量を測定し、その値をそのまま使う。図8で各サンプリングの圧力発生及びストロークのグラフから、一見して、ガスケットが多くなるほど、ストロークが大きくなっている。(1)式にもとずいて、ストロークの様子をみる。ストロークは、6-8アンビルの機構を考慮すると、ガスケットのみならず中心部の圧力媒体も考慮する必要がある。我々は加圧後の八面体圧力媒体の体積を測定している。圧力媒体の体積  $V_R$  とアンビルが剛体として中心部に  $V_R$  を与えるためのアンビルギャップを  $\delta_R$  とする。各サンプリングでの、初期ガスケットの体積  $V$  と  $V_R$ 、 $\delta_R$  を表にしてあらわしたのが表1である。

表1の左端の  $h_1$  は(1)式より求めた。(1)式の  $V$  には  $1.5^w \times 1.5^t$  のガスケットの体積を、 $h$  には同じく  $\delta_R$  を代入し、各サンプリングでのガスケットの重量の差  $\Delta V$  から  $\Delta h$  を求め  $h_1 = \Delta h + \delta_R$  ( $1.5^w \times 1.5^t$ ) とした。 $2.5^w \times 2.0^t$  まで  $h_1$  の値は実測された  $\delta_R$  よく一致しているが、 $3.0^w \times 2.0^t$  からはずれている。 $3.0^w \times 2.0^t$  より大きなガスケットで、 $V_R$  の値を2つ書いてあるのは、 $h_1 B_1$  点 (77 kbar) までの  $V_R$  とそれより高い圧力値での  $V_R$  の値が違っているためである。すなわち 100kbar 付近まで、八面体圧力媒体の流出があり、それ以降流出が止まっている。 $1.5^w \times 1.5^t$  から  $2.5^w \times 2.0^t$  までの  $V_R$  がガスケット部分の相似則で説明

表1 ガスケットの体積  $V$ (mg) を変えた時の加圧後の八面体体積とそれに対応するアンビルギャップ  $\delta_R$

サンプリング	$V$ (mg)	$V_R$ (mm <sup>3</sup> )	$\delta_R$ (mm)	$h_1$ (mm)
$1.5^w \times 1.5^t$	413.9	13.80	0.581	0.581
$2.0^w \times 2.0^t$	682.4	16.93	0.710	0.706
$2.5^w \times 2.0^t$	929.5	19.62	0.811	0.822
$3.0^w \times 2.0^t$	1264.7	23.42	0.942	0.979
		21.32	0.882	
$3.5^w \times 1.5^t$	1252.3	22.29	0.904	
		20.17	0.831	
$4.5^w \times 1.5^t$	1901.1	24.74	0.984	
		23.95	0.958	

される。初めに意図したとおり、ストロークが改善されているかどうかをみる。 $1.5^w \times 1.5^t$  での GaAs 点(188kbar) に対応するストローク  $\delta_{As}$  は図8のストロークのデータより 0.175mm であり、アンビルを剛体として計算した中心部八面体の体積は  $U_{As} = 6.14 \text{ mm}^3$  である。 $\Delta V = V_R - V_{As}$  として、各サンプリングについて、 $\Delta V/V_R$  を求めると、 $1.5^w \times 1.5^t$  が 0.56,  $2.0^w \times 2.0^t$  0.64,  $2.5^w \times 2.0^t$  0.69 と明らかにストロークは増大している。実際に、図8のストロークと荷重の図からも明らかなように  $1.5^w \times 1.5^t$  から  $2.5^w \times 2.0^t$  へと、同一荷重のストロークの値  $\delta$  はあがっている。また同じ圧力の GaAs 点 (188 kbar) での  $\delta$  の値を比較すると  $1.5^w \times 1.5^t$   $\delta_{As} = 0.175$ ,  $2.0^w \times 2.0^t$   $\delta_{As} = 0.283$ ,  $2.5^w \times 2.0^t$   $\delta_{As} = 0.334$  と大きくなっている。この値がそのまま、より高い圧力への余裕を示すのではないにしろ、明らかにストロークは改善されている。さらに  $2.0^w \times 2.0^t$  で荷重値 625 トンまで加圧したが GaP の転移を確認する事が出来なかった。しかし  $2.5^w \times 2.0^t$  で 925 トンに GaP 点 (254 kbar) を確認することが出来た。今までテーパのないアンビルでは、GaP 点を確認するまでの圧力を発生することが出来なかった。(10.5 mm アンビルで確認された GaP 点はいずれもテーパアンビルによるものである。)しかし、 $2.5^w \times 2.0^t$  で GaP 点を確認できたことにより、前の結果から、さらに高い圧力を発生できない原因を類推し、その解決を図ることにより、一段高い圧力点に到達できた。それが新しい圧力点でないにしろ意義のあることである。

しかし、ここで又新たな問題が起こって来たのであるが、その点は節を改めて議論し、先に、図7での  $2.5^w \times 2.0^t$  より大きなガスケットでの圧力発生の結果について述べる。

最初に述べたが、一段目アンビルの破壊強度をこの圧力発生実験での一次側荷重の最大荷重であるとする、2880 トンまでは大丈夫である。 $2.5^w \times 2.0^t$  での GaP 点は 925 トンであり、荷重能力からは 1/3 を使ったに過ぎない。もっとガスケットを大きくし、効率が落ちたとしても、さらに高い圧力が発生できれば、目的は達成されている。

前述の表で、 $1.5^w \times 1.5^t$  の GaAs 点のアンビ

ル体積  $V_{As}=6.14\text{mm}^3$  と  $V_R$  との差から、前と同じように、 $\Delta V/V_R$  を求めてみると、 $3.0^w \times 2.0^t$  0.71,  $3.5^w \times 1.5^t$  0.70,  $4.5^w \times 1.5^t$  0.74 と、いずれも  $2.5^w \times 2.0^t$  からさらに大きくなり、さらにストロークが大きくなっていることがわかる。なお  $V_R$  としては、いずれも高圧側の  $V_R$  で計算した。しかし  $h_i$  と  $\delta_R$  の関係では、 $\delta_R$  は  $1.5^w \times 1.5^t$  を基準として、(1)式より計算したものより小さくなっている。ブリッジマンアンビルでは、 $h/a$  は物質定数として定まり常に(1)式が成立するはずである。しかし、6-8アンビルではガスケットが多くなると成立しなくなっている。図1の応力模型で、 $P_0$  はアンビルギャップ  $\delta$  の二次式で圧力媒体が圧縮され、誘起した応力であるのに対して、 $P_{\perp}$  は  $\delta$  に依存しない常に一定の圧縮で誘起されたものである。したがって、初期ガスケットが多くなり、 $h$  の値が大きくなると、中心部は二次の効果で圧縮が大きくなり、 $P_{\perp}$  は中心部の  $P_0$  を支えきれなくなり、ガス

ケットが流動して広がり  $h$  が小さくなる。 $\delta$  の増大による  $P_0$  の増大が(1)式の常に成立しない原因である。

$3.0^w \times 2.0^t$  より大きなガスケットでの圧力発生では常に  $h_i B_i$  点 (77kbar) 付近まで、中心部圧力媒体の流出が起こっているようである。このように、圧力媒体が加圧過程で流出している領域では、加圧後取り出した八面体圧力媒体が全部圧力発生に奇与しているのではないようである。 $P_0$  の計算上からは、100kbar 以上で流出が起これなくなる体積  $V_R$  が圧力媒体として作用しているとすると、矛盾なく実験値を説明出来る。図10に示すように、中心部圧力媒体を、流出する部分と中に留まる部分に分けると、流出する部分には剪断応力が誘起されると仮定できる。したがって流出部分では体積減少がなく、圧力発生  $P_0$  には何等奇与しなくなる。

次に  $3.0^w \times 2.0^t$  で高圧側の実験の結果について述べる。図7より、 $P_b$  点 (130kbar) 付近では、 $2.5^w \times 2.0^t$  に比べて荷重値はかなり大きく、効率が落ちている。しかし GaAs 点 (188kbar) で、ほぼ同様の値となり効率が上がっている。GaAs 点でのストローク  $\delta_{As}$  は  $2.5^w \times 2.0^t$  0.334 に対して  $3.0^w \times 2.0^t$  0.427 である。GaP 点 (253kbar) は 988 トンに確認されたが、転移途中で blow out が起こった。前述した新たな困難とは blow out である。

$3.5^w \times 1.5^t$  及び  $4.5^w \times 1.5^t$  は、blow out の解決として始めたものであるが、まだ始めたばかりである。 $3.0^w \times 2.0^t$  に対して、 $3.5^w \times 1.5^t$  はガスケットの重さは同じで厚みを薄くし、さらに圧力媒体の八面体の一辺の長さも 5.4mm から 4.5mm へ小さくした。これにより  $V_R$  が小さくなったのにガスケットが変わらないから、blow out に効果があるのではないかと考えた。 $V_R$  は小さくなったが同様に blow out は起こった。 $4.5^w \times 1.5^t$  も同様の実験である、GaAs 点で効率が落ちた結果が得られているが、まだ実験途中である。

我々は6-8アンビルの圧力発生を始めた時、 $\delta$  の大きな所でこの装置を働かせれば、中心部の圧縮は  $\delta$  の二次式で大きくなるので得るはずであるというアイデアを持っていた。この得ることの実験が今回のストロークの改善である。ブリッジ

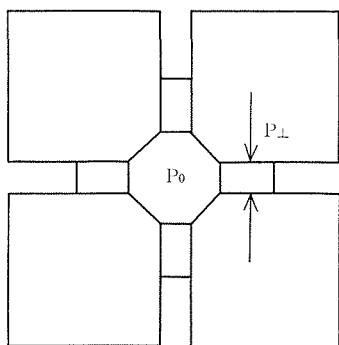


図9 立方体8アンビル内での、中心部圧力  $P_0$  とガスケット内応力  $P_{\perp}$  の関係

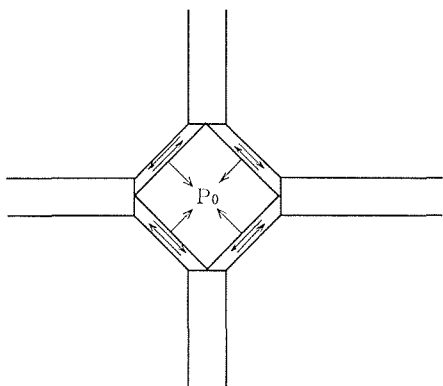


図10 圧力媒体の流出がある場合の八面体内での応力。

ンアンピルの  $h_c/a = \text{一定}$  という式で、 $h_c$  が大きくなってくると、 $P_0$  がどんどん大きくなっていくので、圧力媒体の流動により一定値が徐々に小さくなっていくにしろ、ストロークは改善されている事は事実である。

### 6.3 Blow out とアンビル破壊の問題

前節で、 $3.0^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  で  $2.5^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  より更にストロークを改善し、GaP 点(253kbar)より高い圧力を発生しようという意図は、GaP 点で blow out がおこり進展していないことを述べた。圧力発生を行なう時に、blow out は最もやっかいな問題である。なぜ起こったのかと聞かれれば、たいいてい、中心部に高い圧力を発生したため支えきれなくなって、突出したのだと答える。blow out 後の試料を取り出してみても、たいいていは流動により大きくかきまわされているので、原因をつかみにくい。我々は最初6-8アンピルの圧力発生にとりかかったとき、今の焼成パイロクトライトのガスケットを置いている部分に、紙を数枚重ねて置いていた。この時に中心部圧力媒体の量を多くすると blow out はよく起こった。紙をパイロファイライトに変えてから blow out は起こらなくなっていた。あとはテーパアンビルにした時、GaAs 点のデータを取りたく、ゆっくりと荷重を降したが、いくらゆっくりと動かしても最後の100トン程度のところで、blow out してうまくいかなかった記憶がある。このように blow out はしばらく起こらなかったのであるが、新たに発生してきた問題である。

今回の blow out を整理すると、 $2.5^{\circ} \times 2.0^{\circ}$ 、 $3.0^{\circ} \times 3.0^{\circ}$  とともに、GaAs 点(188kbar)までの加圧実験では、増圧過程、降圧過程ともに、blow out はなかった。GaP 点(253kbar)の圧力発生では、 $2.5^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  では増圧過程で blow out は起こらず、減圧過程で blow out した。又 blow out は減圧後すぐに起こった。 $3.0^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  では、増圧過程で blow out が起こった。加圧後取り出しの観察では、ガスケットは一面にうすく広がっており、中心部圧力媒体は約  $10\text{mm}^3$  と半分ぐらいになっている。またアンビルは必ず1個破壊しており、そのまわりの3つのガスケットだけが異常に厚くなっていた。

さてまず blow out がよく起こる降圧過程を考

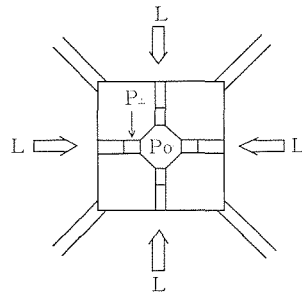


図11 一次荷重Lと立方体内の応力。

えてみる。blow out は、減圧を始めると早い時期に起こっている。図11で一次側荷重Lが小さくなり始めると、8アンビルが入っている全体の体積は少し大きくなるはずである。従って、力の釣合いをたもつためには、アンビルが少し後退して全体の体積を大きくするか、8アンビルが弾性的に伸びるかである。アンビルが後退するためには、摩擦力に打ち勝たねばならぬ。従ってまず弾性的に力が抜けていこうと考えられる。 $P_0$  はアンビルの進行による、圧力媒体の圧縮で発生したものである。したがって、まずラテラルサポートの  $P_L$  から力がぬけていこう。図1の応力モデルで力の釣合は

$$h\Delta P_{\parallel} < \mu P_L \quad (2)$$

で与えられる。上式で、 $h$  は、この応力状態でのガスケットの厚み。 $\Delta P_{\parallel}$  は例えば八面体の出口のすぐそばと単位長さ外側とのアンビル面に平行な応力の差である。又  $\mu$  は摩擦係数である。

従来、圧力発生実験において降圧過程は、ゆっくりと時間をかけて行なっている。高い圧力を発生した時など、2昼夜かけて降圧するのまればではない。

先に述べたように、一次側荷重がぬけると、まず  $P_{\parallel}$  が小さくなるとすると、(2)式が不安定になる方向へ  $P_0$  と  $P_{\parallel}$  が進む。ゆっくりと降す効果はここにある。 $P_L$  をゆっくりぬいて、不安定になりはじめた所で、アンビルを後退させ、 $P_0$ 、 $P_{\parallel}$  も小さくして(2)式を再び安定な方向に持っていく。これをくりかえしながら、降圧すると blow out が起こらないわけである。

さて GaP 点の実験で、 $2.5^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  では降圧を始めるとすぐに blow out があり、 $3.0^{\circ} \times 2.0^{\circ}$  では、加圧過程でおこったことより、この付近の圧力で(2)式が不安定になるような要因があるのであろうか。(2)式が原因で blow out が起こったと

表2 サンプルング 2.5<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> と 3.0<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> の各圧力点での  $hp_0/p_2$  の値

	Pb(130kbar)	GaAs(188kbar)	GaP(253kbar)
2.5 <sup>w</sup> ×2.0 <sup>t</sup>	0.639×130/62.5 1.33	0.535×188/96.0 1.04	0.454×253/151.5 0.76
3.0 <sup>w</sup> ×2.0 <sup>t</sup>	0.708×130/64.0 1.44	0.635×188/107.5 1.11	0.496×253/146.6 0.85

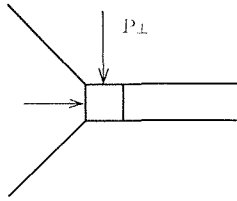


図12 ガスケットの単位長さ外側で圧力が0になるとしてのガスケットの釣合の模型

すると、ガスケットと圧力媒体の力の釣合の問題で起こったことになる。ガスケットが大きくなると、 $h$ が大きくなり、中心部がよく圧縮される領域で圧力発生を行なっているからもっともなように思える。しかし、blow out 後の観察では、アンビルの破壊も起こっていた。blow out が起こり、アンビルが急激に押し込まれるのであるから、変なわれ方をしてもおかしくない。しかし、8個のアンビルのうち、破壊が起こっているのは常に1個であった。それに、われ方はいつも同じで、単純な機構が起こったの破壊のように思えた。以上考えると、blow out の原因は(2)式の不安定のみではない。アンビル破壊が起こったとしても blow out が起こる。blow out 後取り出した圧力容器の状態から、どちらが先であるかは即断出来ない。ここで blow out の原因をガスケットとアンビルにわけて、どちらが原因であったかをもう少し詳しく見てみる。

2.5<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> と 3.0<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> で、(2)式にもとずいて、ガスケット圧力媒体の様子をみる。(2)式の  $\Delta P_{\parallel}$  は見積れない。八面体出口のすぐそばのガスケットを考えているとする。 $\Delta P_{\parallel}$  を一番極端に考えて  $P_0$  とする。すなわち単位長さ外へ行くと、圧力が0になるような極端な圧力分布が、ガスケット部分に存在するとする。2つのサンプルングについて  $hP_0/P_{\perp}$  を各圧力値について計算すると表2のようになる。表2において、GaP点(253kbar)の計算は、2.5<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> 3.0<sup>w</sup>×3.0<sup>t</sup> と

もに blow out が起こり、ガスケットや八面体圧力媒体のデータがないので不可能である。それで 2.5<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> については、690トン約200kbarまで加圧して取り出したデータを、3.0<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> については GaAs 点(188kbar)のデータをそのまま加圧されたとして計算した。ここで問題は厚めのガスケットを押ししたとして計算してしまうので、少し  $P_{\perp}$  は大きくなるかもしれないが、実験値の荷重と  $P_{\perp}$  から計算した荷重の一致が良いのであまり問題にならないと考えた。

実験では GaAs 点では blow out が起こらず、GaP 点で blow out が起こったが、表2の GaAs 点と GaP 点を比べてみると、傾向は逆である。増圧過程において、(2)式がより安定な方向に進んでおり、GaP 点において何等特殊なことは起こっていない。また 2.5<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> に比べて 3.0<sup>w</sup>×2.0<sup>t</sup> は値が大きくなっているが、極端に大きくはなく、GaAs 点で blow out が起こらないとすると、GaP 点で blow out するとはやはり考えにくい。又この傾向は両者の GaAs 点より低圧側でも共通の事である。低圧側でより(2)式が不安定になる傾向があらわれており、表2のデータは高压側で(2)式が不安定になることとは逆の傾向である。

前に、加圧過程で八面体圧力媒体が流出している低圧領域では、八面体圧力媒体は2つの部分に分けられ、流出する部分には剪断応力が働いていることを述べた。すなわち中心部の圧力  $P_0$  が大きくなりすぎて blow out につながるような時には、中心部八面体を形成していてもガスケット作用をし、blow out がおこらないように作用しているのであろう。このように増圧過程においては準静的に、力の釣合いをとりながら、増圧されていくはずであり、6-8アンビルの  $\delta$  と中心部体積の関係を考慮しても  $\delta$  の小さくなるのに従って、より blow out が起こらない方向に向っているはずである。以上のようにガスケット部分で blow out の原因になるような事実を見い出せな

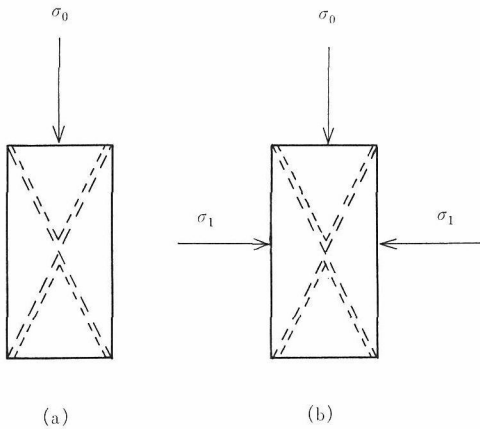


図13 圧縮破壊の模型

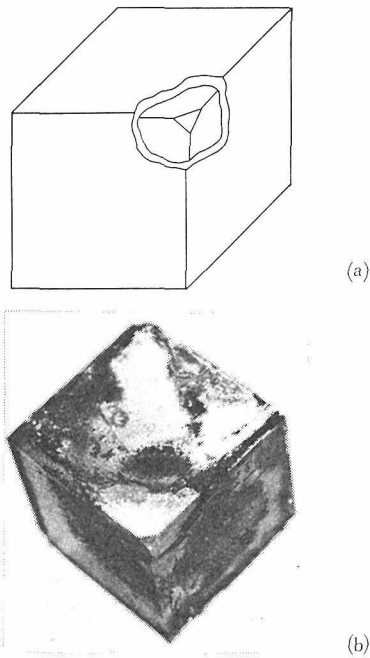


図14 blow out が起こった実験後の破壊したアンビルの様子  
(a) 模式図 (b) 写真

かった。(名大米田明氏らは6-8アンビルで圧力媒体とガスケットから blow out を説明している<sup>6)</sup>)

もう一度, blow out 後の6-8アンビルの観察を振り返ってみると, 必ずアンビルが1つ破壊していた. そして破壊の仕方は単純な応力作用による破壊であった. ガスケットの釣り合いだけの問題では GaAs 点と GaP 点の間で何等, 臨界的なことが起こらなかったばかりか, 釣り合いが安定する方向に向っていた. しかし blow out はアンビル破壊が原因であればどうであろうか. そうすると1つアンビルが破壊していることも, 単純な応力作用による破壊であることも説明がつく. 何よりも GaP 点付近での臨界的な現象が見つかったことになる.

圧縮応力による破壊は最大せん断応力説によって説明出来る. 図13<sup>9)</sup>に示すように, 囲りにサポートがない場合に一軸性応力  $\sigma_0$  が作用するところの物質の圧縮強度  $\sigma_0$  にあたる応力で図に示されるようなすべり面にそって破壊がおこる. 囲りにサポートがある場合には, 中心部応力  $\sigma_1$  と囲りのサポートの応力  $\sigma_2$  が次式の関係を満たす時,  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  の間に法線を持つようなすべり面で破壊が生ずる.

$$(\sigma_1 - \sigma_2) = A\sigma_0 \quad (3)$$

我々の実験で blow out 後の破壊したアンビルは常に同じ破壊のしかたでこわれていた. 図14にはこわれたアンビルの破壊の様子を示してある. 中心部八面体には圧力  $P_0$  が作用している. アンビルの切りかき面が  $P_0$  と  $P_L$  の間に法線を持つようなすべり面にそって陥没している. ガスケットが流動する立方体面では, 切りかき面の陥没にもとずく段差が生じている. このようにアンビルは最大剪断応力説にあてはまるような破壊が起きている. 従って 式の  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  に  $P_0, P_L$  を代入

表3 ガスケットの大きさを変えた各サンプリング, 各圧力点での  $p_0-p_2$  の値.

	hiBi(77kbar)	hiBa(120kbar)	Pb(130kbar)	GaAs(188kbar)	GaP(253kbar)
1.5 <sup>w</sup> × 1.5 <sup>t</sup>		55.1	46.3	84.9	
2.0 <sup>w</sup> × 2.0 <sup>t</sup>		57.3		88.7	
2.5 <sup>w</sup> × 2.0 <sup>t</sup>		49.1	67.5	87.2	101.5
3.0 <sup>w</sup> × 2.0 <sup>t</sup>	26.4		66	80.5	107

し、 $P_0$ と $P_1$ に(3)式を満たす関係になった時、アンビル破壊が起こると考えられる。

各圧力発生点 $P_0$ において、八面体出口のすぐそばの $P_1$ の値をとり、 $P_0-P_1$ の値をガスケットを変えた各々の圧力発生実験について計算した。表3にその結果を示す。 $P_0-P_1$ の値は、ガスケットの厚み変化についてあまり変わらない。しかしいずれのサンプリングにおいても、高圧側に行くほど、 $P_0-P_1$ の値は大きくなっており、高い圧力を発生していくと、必ずアンビル破壊がおこることを物語っている。なお表3の $2.5^w \times 2.0^h$ と $3.0^w \times 2.0^h$ の2つのデータの差から、GaP点近傍での実験であられた2つのサンプリングでのblow outの差を説明出来ない。また降圧過程の方がblow outが起こりやすい現象は、降圧過程では先に $P_1$ がぬけることから、(3)式より、アンビルが破壊しやすくなることで説明できる。

以上 blow out の原因をガスケットとアンビルにわけて圧力発生実験のデータから検討した。我々はアンビル破壊が blow out の原因であるという結論を得た。blow out が起こるには、加圧過程、減圧過程にしろ何か臨界的な釣り合いの破れが生じている。加圧過程において、ガスケットの釣り合いに作用している2つの力 (ton) はより安定する傾向にあり、一方この2つの応力 (ton/cm<sup>2</sup>) の差は大きくなりアンビルは破壊する。 $P_0$ はアンビルの進み $\delta$ に対して、2次の圧縮をうけて誘起し、一方 $P_2$ は一定の圧縮値で増大する。従って $\delta$ の行程が長くなると $P_0$ と $P_1$ は差が広がってくる。すなわち blow out は6-8アンビルの圧力発生の本質的な問題が引き金となって起こった現象である。

ここでアンビルの破壊による blow out のシナリオを記しておく。アンビル破壊により、破壊したアンビルの中心部八面体面が後退する。とそれに応じてガスケットは膨張するが、アンビルの八面体面の後退は破壊によるものであるから、変位が大きく、ガスケットの膨張で相殺することが出来ず、圧力媒体の流出が起こる、と同時にアンビルが前進する。マンビルが動くと、今まで静摩擦係数で釣り合いを保っていた、ガスケット部分が動摩擦係数となり、釣り合いが破れて blow out に至る。以上が我々の類推したアンビル破壊が引き金となる blow out である。

上の考察より、アンビル破壊により blow out は起る。そしてアンビル破壊は、加圧過程での行程の長さから $P_0$ と $P_1$ の値の差が大きくなり生じたものである。この加圧機構は、いわばマルチアンビル型高圧装置に共通の問題である。すなわち、中心部はストロークの進みに対して二次の体積変化をするのに対して、側面は常に一定の体積変化しか受けない。より高い圧力を発生させるためには大きなストロークが必要である。ストロークが大きくなり、行程が長くなると、だんだんと $P_0$ と $P_1$ の差が大きくなり、アンビルが破壊する。

今回の圧力発生実験で、アンビルの大型化は材質を変えたアンビルでのよりやわらかいアンビルへの推移と対応し、ブリッジマンアンビルの相比例を6-8アンビルのガスケット部分に適用して、ストロークを大きくする事が可能であることを示した。しかし、ストロークが大きくなり行程が長くなると、中心部と側面の体積のストロークに対する変化率の次元の差により、 $P_1$ と $P_0$ の差が大きくなり、アンビルが剪断破壊をする。最初に述べたように、 $P_1$ と $P_0$ の差を制御しながら、アンビルの剪断破壊強度を超えた所でいかにして圧力を発生させるかという問題が、blow out という形で具体的にあらわれてきた。blow out を制御するのは今後の問題である。

#### 参 考 文 献

- 1) B. OKai. and J. Yoshimoto High Temp. High Press 5 675 (1973)
- 2) 無機材質研究所研究報告書16号 p.103 (1978)
- 3) 大谷昭仁 小野寺昭夫 圧力技術 18 225 (1980)
- 4) 吉本次一郎 岡井敏 第18回高圧討論会要旨集 19 (1977)
- 5) 吉本次一郎 岡井敏 第21回高圧討論会要旨集 195 (1980)
- 6) 米田明・山本樹・加藤学・沢本紘・熊沢峰夫 第22回高圧討論会要旨集 102 (1981)

## 7. 結晶粒子の大きさと選択配向の簡便な評価法

### はじめに

粉末デフラクトメータ法による反射強度測定、特に原子散乱因子及び電子密度分布を求めることは、1968年日本結晶学会誌に“結晶構造因子の精密測定と電子分布”が特集<sup>1)</sup>されて以来、三宅先生の掲げられた粉末法では0.5%の努力目標<sup>2)</sup>にもかかわらず、下火になっているように思われる。特に1968年のケンブリッジ会議 (International Meeting on Accurate Determination of X-Ray Intensities and Structure Factors) の細谷の報告<sup>3)</sup>によると、世界各地に配布されたニッケル粉末試料の反射強度の測定結果については「がっかりするものであった」の表現の通り無残なものであったらしい。これには著者自身も参加したが、11試料が10研究室で測定され、それをまとめた結果、 $|F|^2$ の相対値と比較して5%以上の信頼性はないということであった。その後の学会報告によると、弱いピークでは20%以上の相違があったと聞く。一方、粉末法による構造解析では、回折図形に Rietveld 法<sup>4)</sup>を適用して結晶構造を精密化する報告が多くなっている<sup>5)</sup>。また、合成した試料の回折線の強度と ASTM カードを比較して、強いピークでも50%以上の違いがあることを日常経験する。これらの相違の原因の一つに、精密測定においても同定においても、試料の調整及び評価があげられる。粉末回折法では、特に試料の結晶粒子の大きさと選択配向が重要である。一般的な試料調整については多くの人により述べられている<sup>6-9)</sup>。結晶粒子の大きさの反射強度に及ぼす影響については Alexander らの教科書<sup>9)</sup>に述べられ、この水晶の実験以来、結晶粒子の大きさは $5\mu$ 以下といわれるようになった。また、選択配向の有無についてはその結晶の晶癖と反射強度の異常から推定され、その補正については虎谷・丸茂<sup>10-11)</sup>の報告がある。ここで述べる $\theta$ 走査法は結晶粒子の大きさの評価と選択配向の存在の有無の判定が同時に簡便に出来、選択配向の角度分布を測定することが出来る<sup>13)</sup>。Alexander の実験では、結晶粒子に対する反射強度と

その誤差を測定するのに対して、 $\theta$ 走査法では、回折線のブラッグ角の前後 $2 \sim 3^\circ$ の $\theta$ 走査した回折図形から、 $\theta-2\theta$ 走査法のピークの高さとその誤差の最大値を推定することが出来る。

### 原理

この方法は、通常粉末デフラクトメータを使用し、 $\theta-2\theta$ 走査法の測定条件そのままの状態、粉末試料の結晶粒子の大きさと選択配向が回折線のピーク値及び積分強度にどの程度影響を及ぼすかを評価する方法で、粉末デフラクトメータは通常 $\theta-2\theta$ 走査法により粉末回折図形を描くのに対して、この方法では検出器をブラッグ条件を満たす位置( $2\theta_B$ )に固定し、試料軸のみを回転 $-\theta$ 走査し、粉末回折図形を描き、その回折図形のブラッグ角からのずれに対する反射強度の変化を解析する方法である。(図1)

平行光線及び平板粉末試料において、その反射強度  $I_r$  は

$$I_r = \frac{I_0 S}{\mu_p} \cdot \frac{\sin\beta}{\sin\alpha + \sin\beta} [1 - \exp(-\mu_p t (\cos\alpha + \cos\beta))] \quad \dots\dots(1)$$

となる<sup>9)</sup>。ここで  $I_0$  は吸収がない場合の反射強度、 $S$  は入射線の面積、 $\mu_p$  は粉末試料の吸収係数、 $\alpha$  は試料面と入射線のなす角、 $\beta$  は試料面と反射線のなす角、 $t$  は平板粉末試料の厚みであ

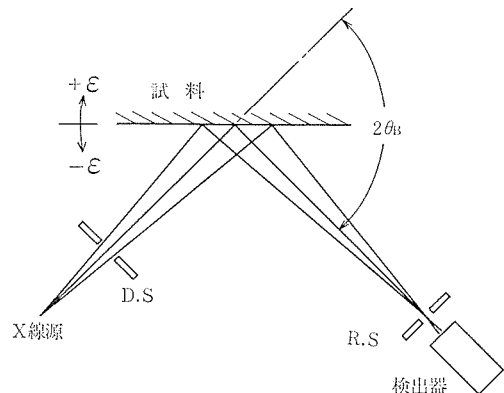


図1  $\theta$ 走査による結晶粒子の大きさと選択配向の評価法の概念図。  $\epsilon$ : 試料面のブラッグ角 $\theta_B$ からのずれ, D.S.: 発散スリット, R.S.: 受光スリット

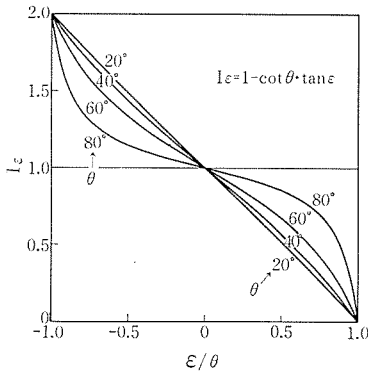


図2 平行X線及び平板粉末試料における、試料面のブラッグ角 $\theta$ からのずれ $\epsilon$ に対する反射強度 $I_e$ の変化

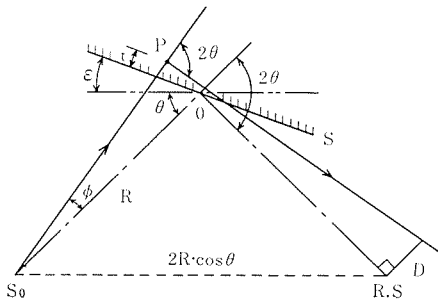


図3 反射X線の焦点からのずれ $D$ .  $S_0$ : X線源, R.S.: 受光スリット, R: ゴニオメータ半径, O: ゴニオメータの中心,  $\phi$ : 発散角,  $\epsilon$ : 試料面のブラッグ角 $\theta$ からのずれ,  $t$ : 平板粉末試料S内の点Pの深さ

る。試料が十分厚い ( $t \rightarrow \infty$ ) として、試料面のブラッグ角 $\theta$ からのずれを $\epsilon$ とし、その変化分のみをとると、その反射強度 $I_e$ は

$$I_e = \frac{2 \sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} = 2A \quad \begin{cases} \alpha = \theta + \epsilon \\ \beta = \theta - \epsilon \end{cases}$$

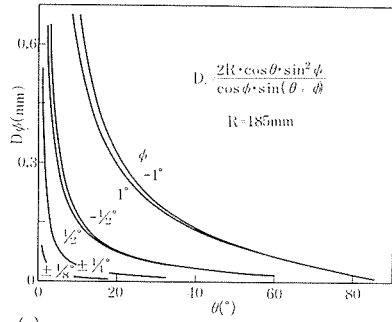
$$= 1 - \cot \theta \cdot \tan \epsilon \quad \dots\dots(2)$$

となる。ここで、 $A$ は吸収因子である。

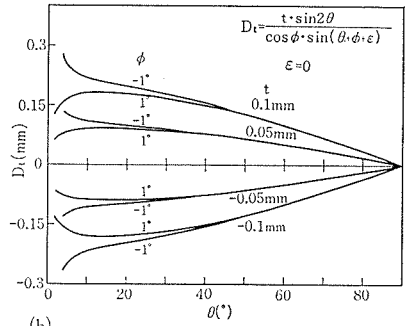
$I_e$ は $-\theta \leq \epsilon \leq \theta$ の範囲で2から0まで変化し、 $\epsilon = 0$ のとき1となり、吸収因子は1/2となる。すなわち通常の $\theta - 2\theta$ 走査法の場合の吸収因子と同じである。

規格化した目盛 $\epsilon/\theta$ に対して、その変化の様子を図2に示す。ただし、Brindleyらの図<sup>9)</sup>と入射角のとり方が異なる。

発散X線及び平板粉末試料を用いた集中法では、反射X線は厳密には一点に集中せず拡がりを



(a)



(b)

図4 発散X線及び平板粉末試料による焦点のずれ

生ずる<sup>9)</sup>。

図3において点Pからの反射X線の焦点からのずれ $D$ を、発散角 $\phi$ による項を $D_\phi$ 、試料表面のブラッグ角 $\theta$ からのずれ $\epsilon$ による項を $D_\epsilon$ 及び試料表面からの深さ $t$ による項を $D_t$ として計算すると

$$D = D_\phi + D_\epsilon + D_t$$

$$= 2R \cdot \cos \theta \frac{\sin \phi}{\cos \phi \cdot \sin(\theta + \phi)}$$

$$\left\{ \sin \phi + \frac{\sin \theta \cdot \sin \epsilon}{\sin(\theta + \phi + \epsilon)} \right\}$$

$$+ \frac{t \sin 2\theta}{\cos \phi \cdot \sin(\theta + \phi + \epsilon)} \quad \dots\dots(3)$$

となる。ここにおいて、 $R$ はゴニオメータ半径であり、 $2R \cdot \cos \theta$ はX線源と受光スリットとの距離である。第1項と第3項による焦点のずれをそれぞれ図4(a)(b)に示す。通常これらの項は、反射X線を低角側にずらす効果がある。試料面が回転軸より前にある場合 ( $t < 0$ ) は第3項が負になり、反射X線は高角側にずれる。線吸収係数の小さい結晶粉末あるいは充填率の低い試料では粉末試料の吸収係数は小さいので第3項による焦点のずれは無視出来ない。



$\theta$  走査法の場合、以上述べた第1項と第3項に、第2項が加わり、その反射X線の拡がりは大きくなる。従ってスリット系を通常の $\theta-2\theta$ 走査法の測定条件にした場合、試料、受光スリット及び検出器は有限であるために、その反射X線は切られる。平行光線近似が適用できるのは $\epsilon$ が0付近のみとなり、反射X線強度は $|\epsilon|$ が大きくなると漸次小さくなり、その回折図形は山状になる。

大きい結晶粒子のみの試料の場合、ブラッグ条件を満す粒子のみが反射を生ずるので、試料を固定した時のデバイ・シユエラーの写真<sup>8)</sup>と同様に、鋭いピークが林のように乱立する。細かい結晶粒子の中に大きい結晶粒子が混入している場合は、その回折図形上に鋭いピークを生ずる。

試料に選択配向が存在する場合、その回折図形は、理想的な粉末試料、すなわち結晶粒子が細かく、選択配向が無い場合の回折図形と較べ、差違を生ずる。試料の厚さ受光スリット等が有限で、選択配向の無い場合の反射強度 $I_0(\epsilon)$ に対する選択配向の有る場合の反射強度 $I_p(\epsilon)$ の比 $r_p(\epsilon)$ はその粉末試料の選択配向の角度分布を与える。

$$r_p(\epsilon) = \frac{I_p(\epsilon)}{I_0(\epsilon)} \quad \dots\dots(4)$$

又強い反射の場合、発散角を出来る限り小さくし、受光スリットを拡げて測定することにより $I_0(\epsilon)$ は式(2)により計算される。

## 実験

### 試料及び装置

LiF は和光純薬製試薬特級、ZnSe はメルク製粉末試料をメノー乳鉢で更に粉碎し、キシレン中で沈降法により $3\mu$ 以下の粒子を選んだ。GaAs は単結晶を粉碎し ZnSe と同様に $3\mu$ 以下の粒子を選んだもので、ZnSe<sup>13)</sup> と GaAs<sup>14)</sup> は強度測定がなされたものと同じ試料である。結晶粒子の大きさに関する試料は市販の Si 粉末を用いた。それらは和光純薬製の100メッシュ、三津和化学製とレアメタリック製の300メッシュ、高純度化学製の325~300メッシュ及び $20\mu$ 、NBS製の $2\mu$ (325メッシュのふるいを通した後ジェットミルで $2\mu$ に粉碎された)、フィリップス製のペレット試料である。選択配向に関する試料は直径2mm $\phi$ 以下のマダガスカル産グラファイトである。

結晶粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で測定された。この結果、LiF 試

料は $2\mu$ 以下で、サイコロ状の形のものが多く含まれており、ZnSe 及び GaAs 試料は $3\mu$ 以下であった。Si 試料については、三津和化学製の300メッシュのものは最大 $90\mu$ 、レアメタリック製の300メッシュのものは最大 $30\mu$ 、高純度化学製の325~300メッシュのものは最大 $100\mu$ 、 $20\mu$ のものは最大 $90\mu$ 、NBS製の $2\mu$ のものは最大 $10\mu$ の結晶粒子が含まれていた。

使用した粉末デフラクトメータは理学電機K.K製で、入射側にパイロリテック・グラファイトの湾曲モノクロメータを有し、ゴニオメータ半径は185mmである。X線源はCu封入管、検出器はNaI(Tl)-シンチレーションカウンターである。

### 測定結果と考察

測定はステップ走査法を併用し、レートメータ法を用いて行った。LiF 111 反射の $\theta-2\theta$ 走査法と $\theta$ 走査法による回折図形(発散スリット: $1/2^\circ$ , 受光スリット: $0.3\text{mm}$ )をそれぞれ図5(a),(b)に示す。

図5(a),(b)の右上に $\theta-2\theta$ 走査法による回折線のピークに光学系を固定した時の反射強度の時間変化を示す(以下同様)。これはゴニオメータを駆動しない時の統計変動を含む測定系の時間的安定度を示す。 $\theta$ 走査法の回折図形は十分滑らかであり、そのゆらぎは右上の時間的ゆらぎと比較して区別出来ない。これはLiF粉末試料の結晶粒子の大きさがX線粉末回折法において十分小さいことを示す。

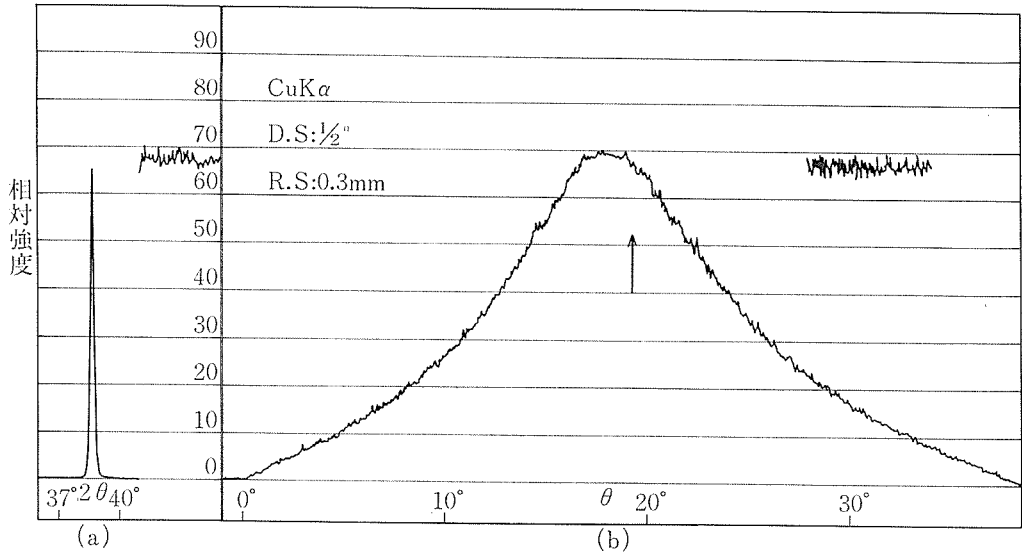


図5 LiF 111 反射の  $\theta$ - $2\theta$  走査法(a)及び  $\theta$  走査法(b)による回折図形, 右上は  $\theta$ - $2\theta$  走査法によるピークの時間変化

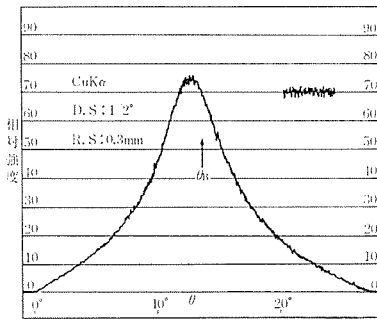


図6 ZnSe 111 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

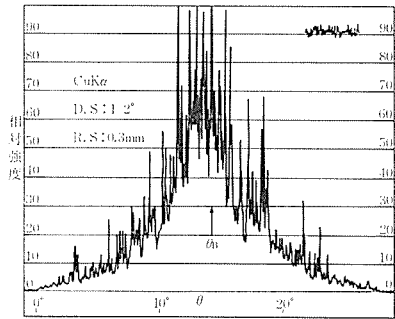


図8 Si 111 (100メッシュ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

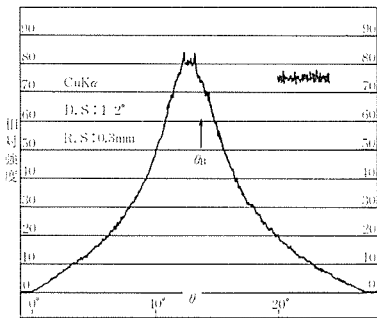


図7 GaAs 111 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

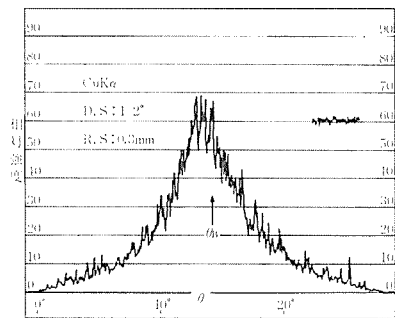


図9 Si 111 (300メッシュ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

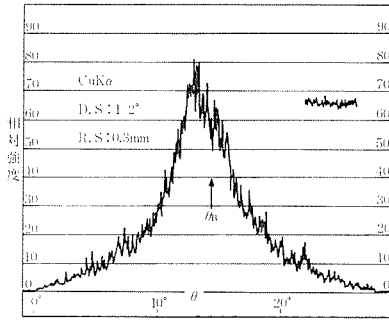


図10 Si 111 (300 メッシュ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

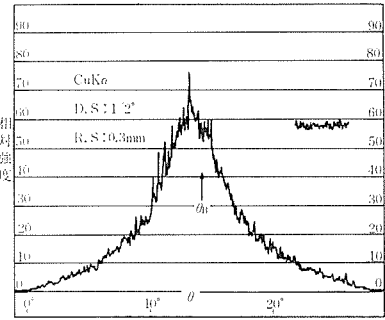


図13 Si 111 ( $2\mu$ ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

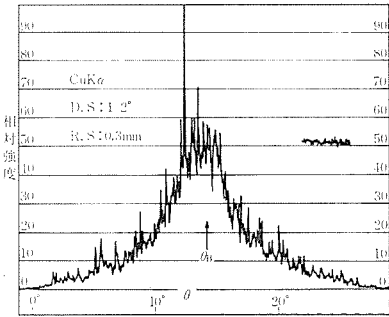


図11 Si 111 (300~325 メッシュ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

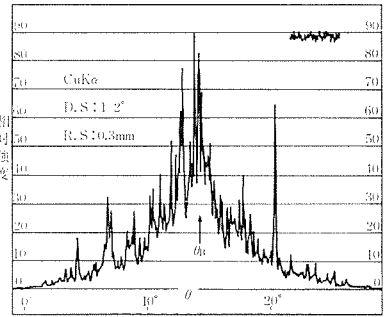


図14 Si 111 (ペレット) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

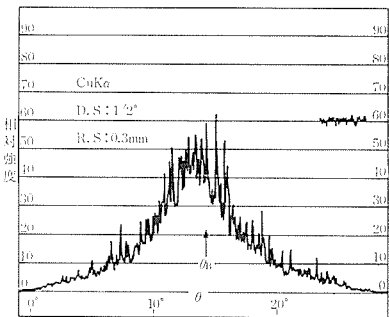


図12 Si 111 ( $20\mu$ ) 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

次に ZnSe 及び GaAs の場合をそれぞれ 図 6 及び図 7 に示す。

ZnSe の場合は LiF と同様に十分に滑らかな回折図形であるが、GaAs の場合、時間的変動より少し大きいピークが 2~3 本現われる。図には富士山のような回折図形を示したが、試料の詰め替え、回折する場所の移動等により出現する位置は移動する。その出現する本数と高さはほぼ同じであるので、GaAs 試料には比較的大きい結晶粒子が少し含まれていると思われる。次に Si 試料

の場合を図 8~14 に示す。これらの回折図形には林のように回折線が出現している。電子顕微鏡の結果と比較して、これらのピークの高さは結晶粒子の大きさに相関があるように思われる。また  $\theta$ - $2\theta$  走査法による回折線のピークの高さ(図の右上)のばらつきは大きい。試料中に比較的大きい結晶粒子が存在する場合、その詰め替え、照射位置の移動により、その回折図形は変化し、 $\theta$ - $2\theta$  走査法のピークの高さは変わる。Si 試料の場合、図12, 14のように、極端に高いピークにゴニオメータが合っている場合もあるが、通常、振幅の中間にあることが多い。従って、 $\theta$  走査法の回折図形のブラッグ角の反射強度は、 $\theta$ - $2\theta$  走査法のピークの高さに等しいので、その変動の振幅はピークの高さの変動であり、 $\theta$ - $2\theta$  走査法の反射強度の誤差の最大値と考えられる。すなわち、 $\theta$  走査法の回折図形を平滑することにより、 $\theta$ - $2\theta$  走査法のピークの高さの平均値が求められ、その変動の振幅から反射強度の誤差の最大値が推定される。

100 メッシュと  $20\mu$  の Si 試料の場合、その試

表1 Si 粉末の結晶粒子の大きさによる回折線の回折角とピークの高さのばらつき

111

結晶粒子の大きさ	回折角			ピークの高さ			
	平均値	最小値	最大値	平均値	誤差	最小値	最大値
100 メッシュ	28.477°	28.466°	28.485°	100	31%	73	158
20 μ	28.474°	28.472°	28.478°	100	18%	76	126

220

100 メッシュ	47.349°	47.343°	47.352°	44	8%	41	50
20 μ	47.349°	47.343°	47.358°	41	10%	32	48
ASTM				51			

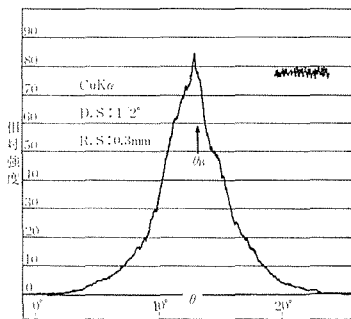


図15 マダガスカル産グラファイト 002 反射の  $\theta$  走査法による回折図形

料板を中心から左右に 1 mm の範囲で移動して、 $\theta$ - $2\theta$  走査法で、その回折線の回折角及びピークの高さを測定した。その結果を表 1 に示す。回折角に対する結晶粒子の大きさの影響は小さいが、反射強度に対するそれは非常に大きい。100 メッシュと 20 $\mu$  の場合、図 8、12 より Si の 111 反射のピーク値の誤差の最大値はそれぞれ 46%、35% と推定され、反射位置の移動による誤差はそれぞれ 31%、18% であった。GaAs 111 反射の場合、図 7 より推定される誤差の最大値は 4% であり、その積分強度の誤差<sup>12)</sup>は、0.4% であった。なお、この影響を軽減するために試料の詰め替え及び試料面回転法が採用される。後者の場合はその軽減する度合は大きく<sup>7)</sup>、 $\theta$  走査法における回折図形の  $\varepsilon = 0$  から入射線の発散角  $\pm\phi$  の幅でその強度の平均を行っていることになる。

次にマダガスカル産グラファイトの場合を図 15 に示す。選択配向を調べるための試料 (2mm $\phi$ 以下) で、ガラスホルダーにコロジオンで固めたも

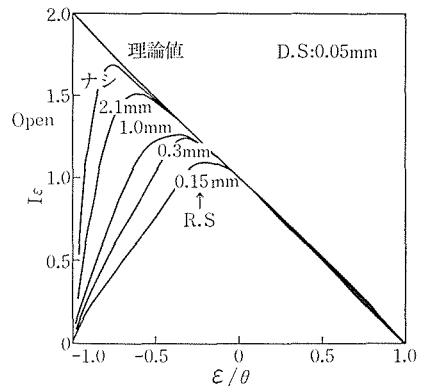


図16 発散スリット(D.S)を細め、受光スリット(R.S)を拡げた場合の LiF 111 反射の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\varepsilon$

のである。その回折図形には小さなピークや肩があるが、期待に反して滑らかである。これは結晶が比較的薄くそして湾曲しているためと思われる。しかし選択配向の存在のために、その回折図形の幅は狭い。

平行光線及び平板粉末試料に対する吸収因子の式(2)を調べるために発散スリットを狭くして実験を行った。発散スリットを 0.05mm に固定し、受光スリットの幅を拡げた場合、LiF 111 の反射強度の実験値及び理論値  $I_\varepsilon$  を図 16 に示す。

$$I_\varepsilon = \frac{I(\varepsilon)}{I_B} \quad (\varepsilon = \theta - \theta_B) \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 $I(\varepsilon)$  は試料面のブラッグ角  $\theta_B$  からのずれ  $\varepsilon$  に対する反射強度、 $I_B$  はブラッグ角にある時の反射強度である。これらの値は反射強度  $I(\varepsilon)$  をチャート紙から読み取り、5 点放物線の移動平均法<sup>15)</sup>で平滑を行った(以下同様)。受光スリ

ットがない場合，実測値は平行光線による理論値と良く一致している．そして受光スリットが狭い場合でも  $\epsilon$  が正の時，実測値は理論値と良く合う．これは式(3)から分かるように反射X線の拡がり小さいので，受光スリットによって反射X線は切られない． $\epsilon$  が負のときは，反射X線の拡がり大きくなるので，受光スリットによるスリット効果が現われる．スリット効果は受光スリットの幅の拡がりと共に小さくなるが，零にはならない．これは試料と検出器が有限であるのと検出器のX線検出効率が場所により異なるためとも，あるいは試料面が滑らかでないためとも考えられる．

発散スリットを拡げた場合の LiF 200 反射の強度  $I_\epsilon$  の変化を図17に示す．発散スリット：0.05 mm，受光スリットがない場合は 111 反射同様に理論値に良く合う．発散スリットの幅と共に反射強度  $I(\epsilon)$  は増加するが，反射X線が拡がるため  $I_\epsilon$  は減少する．又，受光スリットの幅と共に  $I_\epsilon$  と  $I_\epsilon$  は共に増加する． $\epsilon$  が正の時，発散スリットの幅が狭く，受光スリットの幅が広い場合は理論値に近い．

発散スリット  $1/2^\circ$ ，受光スリット 0.3mm の場合，LiF, ZnSe, GaAs 及びグラファイトの  $\theta$  走査法による回折図形をそれぞれ図18, 19, 20及び21に示す． $I_\epsilon=0.5$  における  $\epsilon/\theta$  の正負に対する半価幅をそれぞれ  $W_P$ ,  $W_N$  とし，その和を  $W_H$  とし，それらの変化を図22に示す．半価幅はスターリングの公式<sup>15)</sup>により算出した．LiF の場

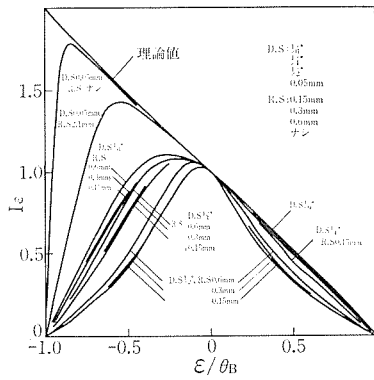


図17 発散スリット(D.S)と受光スリット(R.S)を変えた場合の LiF 200 反射の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\epsilon$

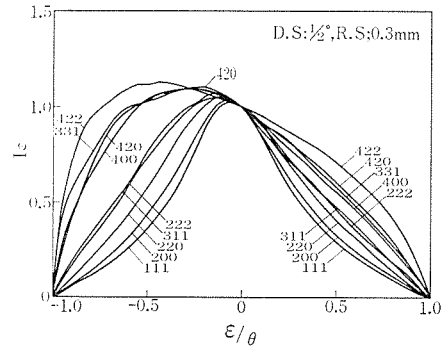


図18 LiF の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\epsilon$

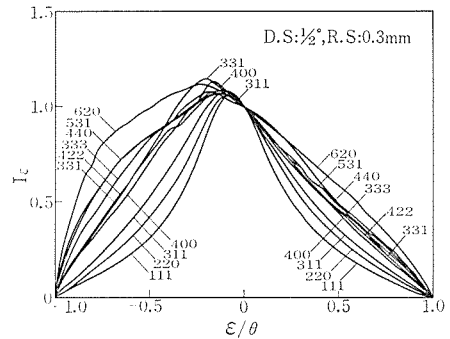


図19 ZnSe の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\epsilon$

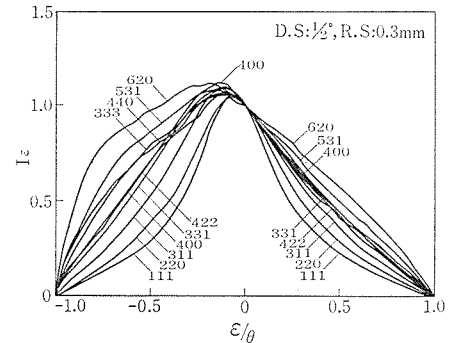


図20 GaAs の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\epsilon$

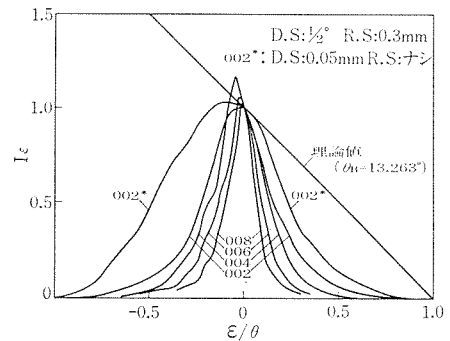


図21 Graphite の  $\theta$  走査法による反射強度  $I_\epsilon$

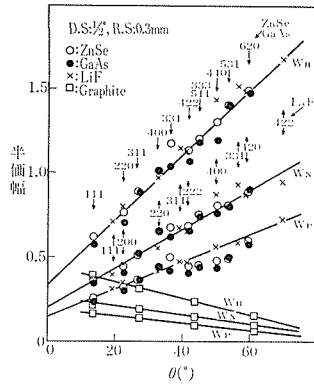


図22  $\theta$  走査法による回折図形の半幅  $W_H$  及び  $\epsilon/\theta$  の正負に対する半幅  $W_P, W_N$

合、その回折角と共に回折図形は拡がり、311と222が重なり、 $\epsilon$ が負側で400, 331, 420が重なっている。この回折図形の拡がりの目安として半幅幅を図22で見ると、 $W_P$ はほぼ直線に載り、400と331を除いて、 $W_N$ も $W_H$ もほぼ直線に載る。ZnSeとGaAsの場合(図19, 20)、その回折図形は似ている。 $\epsilon/\theta$ が正の時、400~531まで密になり、負の時、400~422は密になっている。ZnSeの331, GaAsの220, 422, 440を除いて、 $W_H$ はほぼ直線に載る。発散スリット: 0.05mm, 受光スリットなしの場合、図示してないが、これらの111反射はLiF 111・200と同様に理論値に一致した。

LiF, ZnSe及びGaAsの半幅幅はほぼ同一直線上に載る。その直線からのはずれは粉末試料の特性と考えられる。この直線はスリットによらずれば、これらの半幅幅の直線より下にある反射面は試料面に平行な面が多く存在し、上にある時、その反射面の存在は少ないこと意味する。

GaAsの回折線の積分強度はこの半幅幅 $W_H$ のばらつきから定性的に説明されるが、ZnSeの場合は説明されない。LiFの場合、サイコロ状の粒子が多く存在していることを考慮しても説明することは困難である。

グラファイトの場合、その回折図形はLiF等と比較して異なり、その幅は回折角が大きくなると共に小さくなる。また半幅幅はLiF等と同様に直線に良く載るが、その勾配は逆の負になる。これらの反射は00 $l$ からの反射であるので、その角

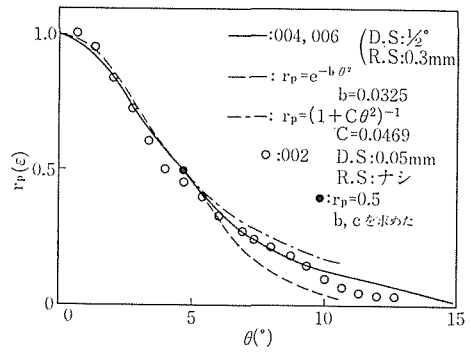


図23 Graphiteの選択配向の角度分布  $r_p$

度分布は同一であることから予想される。図22において、ほぼ直線に載り、グラファイトの回折角に近い他の試料の反射強度を用いて、選択配向のない場合の反射強度  $I_0(\epsilon)$  を比例配分して求め、グラファイトの選択配向の角度分布  $r_p(\epsilon)$  を算出した。004及び006反射の  $r_p(\epsilon)$  を図23に示す。これらは良い一致を示した。半幅幅がほぼ直線に載ることと合せて、この  $r_p(\epsilon)$  はこのグラファイトの00 $l$ 面の選択配向の角度分布としてよい。この分布をガウス分布として  $r_p(\epsilon) = 0.5$  の所で合せると、虎谷らによる  $b_2$  は 0.032 となり、ローレンツ分布  $(1 + C\theta^2)^{-1}$  とすると、 $C = 0.047$  となる。また、発散スリット: 0.05mm, 受光スリットがない時の002の反射強度と理論値を比較した  $r_p(\epsilon)$  も図に示した。前の実験値とほぼ一致するが、その差異はX線の照射面積が異なるためと考えられる。

まとめ

$\theta$  走査法——光学系をブラッグ条件の位置に固定し、試料軸のみを回転して回折図形を測定する方法を用いてLiF, ZnSe及びGaAs粉末試料により、平板粉末試料の反射強度に及ぼす吸収効果が確められた。発散光線及び平板粉末試料の反射強度の拡がりが計算され、受光スリットによるスリット効果が確められた。

Si粉末試料により、結晶粒子の反射強度に及ぼす影響が確められた。また、グラファイト試料を用い、その選択配向の角度分布が $\theta$ 走査法で測定された。しかし、受光スリットによるスリット効果は、試料の特性自身及ぼす影響であるか、この光学系の持つ特性であるか、決定できなかった。さらに精密な測定が必要である。以上のように、この方法は、通常の $\theta$ -2 $\theta$ 走査法デフラクト

メータ法に使用される粉末試料の評価に有用であることが確められた。すなわち、デフラクトメータ法における回折線の回折角、反射積分強度及びそのプロフィールに及ぼす試料そのものによる誤差の原因を $\theta$ 走査法を用いて追求することが出来る。これらの誤差の原因を

- 1) 結晶粒子の大きさによる反射強度のばらつき
- 2) 試料に含まれる大きな粒子の存在
- 3) 選択配向の存在
- 4) 吸収係数の小さい試料の反射強度に及ぼす影響（線吸収係数の小さい結晶の粉末試料及び充填率の低い Porosity のある試料等）
- 5) 反射強度を測定する場合の発散スリット及び受光スリットの適否

に分けて誤差を見積ることが出来る。1)と2)は、 $\theta$ 走査法における反射強度の振幅幅によって検出することが出来る。3)と4)は、回折図形の形によるもので、選択配向によるものと吸収係数によるものとは受光スリットを拡げることによって区別することが出来る。ただし、その回折図形に隣接している回折線によるものが重なる場合もあるので注意を要する。

5)は吸収係数の小さい試料の場合、内からの反射X線が受光スリットによって切られるため式(1)の第2項は無視出来ない。従って $\theta-2\theta$ 走査法の回折線の角度幅の範囲で式(2)の曲線に合うスリット幅を選ぶ必要がある。ただし精密測定を要する。

$\theta$ 走査法は粉末デフラクトメータを使用して、 $\theta-2\theta$ 走査法の実験条件そのままの状態でも簡便に以上のことを確かめることが出来る。さらに、

- 1) 回折ピークの高さの測定
- 2) 選択配向の角度分布の測定

が出来る。2)の選択配向の測定においては反射強度が大きく、吸収係数が大きい場合は実験で示したグラフィイトのように光学系によって決まる定数を求めないで、直接に測定することが出来る。これは発散スリットを出来る限り絞り、受光スリットをスリット効果のない程度に広げて測定し、選択配向のない時の反射強度として理論値をそのまま使用して、選択配向の角度分布を測定出来る。ただし、発散スリットを絞ったときの選択配

向の角度分布と広い照射面積の平均的な選択配向の角度分布と相違する場合が考えられる。

この方法で選択配向の角度分布を測定する場合、板状結晶には適しているが、針状結晶のように反射面が試料面に直角に近い場合は適用できない。しかし、このような場合、薄板試料を直角にして透過法により測定することが可能である。

$\theta-2\theta$ 走査法により回折線の回折角、積分強度及びそのプロフィールを精密測定する場合、この $\theta$ 走査法を用いて、粉末試料の結晶粒子の大きさ、選択配向の度合及び Porosity 効果の評価を行なった後、試料の詰め替え等により、測定を繰返して、誤差の統計処理を行う必要がある。反射強度の弱い回折線については、 $\theta-2\theta$ 走査法と同様に統計誤差を含むので、簡単なレートメータ法では、ばらつきが大きくステップ走査法が必要である。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本結晶学会誌：10 (1968) 207
- 2) 三宅静雄：日本結晶学会誌 10 (1968) 208
- 3) 細谷資明：日本結晶学会誌 10 (1968) 313
- 4) H. M. Rietveld：J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65
- 5) 泉富士夫：X線分析討論会 昭和56年9月
- 6) 深町共栄：日本結晶学会誌 10 (1968) 211
- 7) R. J. Weiss：X-Ray Determination of Electron Distributions (Nouth-Holland 1966)
- 8) H. P. Klug and L. E. Alexander：X-Ray Diffraction Procedures (JOHN Wiley & Sons 1954) P. 196, P. 290~305
- 9) H. S. Peiser, H. P. Rooksby and A. J. C. Wilson：X-Ray Diffraction by Polycrystal-line Materials (Inst. Physics, London, 1960) P. 145~161
- 10) H. Toraya and F. Marumo, Mineral. J., 10 (1981) 211
- 11) Y. Sasa, and M. Uda, J. Solid State Chem., 18. (1976) 63
- 12) 雪野 健, 和田寿璋, 宇野良清：日本物理学会 (1983) 投稿中
- 13) 宇野良清, 石垣 淳, 雪野 健：日本結晶学会年会 (1982)
- 14) R. Uno, T. Okano, K. Yukino：J. Phys. Soc. Japan 19 (1970) 437
- 15) 沼倉三郎：測定値計算法 (森北出版 1968) P. 160, 269

## 8 残された問題と将来の展望

本文で述べたように、ブリッジマン法による単結晶育成は、ペロブスカイト型結晶の固溶体試料作成に広く適用できるものであるから、今後、多くの新材料を作るのに使われるであろう。電氣的・光学的に面白い性質を示すペロブスカイトは、屢々固溶体となって現れるから、この面での発展が期待される。

欠陥をもつペロブスカイトの電気伝導性・光学特性が、欠陥やその電子状態から統一的に理解されることは非常に望ましいが、これは電気伝導性酸化物の電子状態という大きな問題の一環であろう。従ってこの問題の解明には将来の本格的な研究をまたねばならない。

第3章ではガラス-結晶複合材料として非晶体をとり上げた。ここでの問題は欠陥等、結晶構造の秩序変化によって物性が敏感に変わるといふ、いわゆる構造敏感性の問題である。これは物性——例えば誘電率——を温度の関数としてデザインする、などというためにはキチンと解決しておく必要のある問題である。しかし3章で見た試料は水溶液からの特殊な作成法によるもので、一般的ではない。また他のイオンの混入の不安もある。そこでもっと一般的に、かつ純粋に非晶体が作れるものならば、広い範囲の組成をもつペロブスカイトで上記の問題が研究できるであろう。さいわいペロブスカイト組成のいくつかの物質は融液からの超急冷でアモルファスが得られる。このような方法を用いて、われわれは再び構造敏感

性の問題を系統的に扱うこととなった。超急冷による試料作成は普通とは異なる方法であるから、従来高压下でしか得られなかった組成のものも作成できるかもしれない。あるいは全く新しい組成のものが得られる可能性もあろう。従って超急冷法による試料作成は、構造敏感性の研究を包括しつつそれをこえて広い立場で、物性・組成・構造に関する研究に材料を提供するものとなる。

高压相転移の研究で現在、明らかに欠けている部分はソフト・フォノンの実験的検証がなされていない点である。実験は具体的には低温高压下の中性子非弾性散乱測定である。本文の物質RbIでは液体ヘリウム温度でも、1万気圧の圧力で足りるから、これは技術的に十分可能な範囲である。この実験は現在計画中であり、結果が出るのは時間の問題であると考えられる。しかし実験はこの確立された中性子非弾性散乱しかないだろうか。極低温の相転移近傍において、X線散漫散乱のようなものは現れないだろうか。本文の格子力学の結果はまだ、研究初期の段階であり、考察を進めながら実験の可能性をさぐってゆく必要があろう。殊に本研究所は放射光施設を利用するのに便利な位置にあるから、X線非弾性散乱を含めて、その可能性を研究したい。本文ではアルカリハライドのみを取り上げたが、明らかに分かるように、ソフト・フォノンはイオン結晶に限らないので、広く他の結晶についても相転移を調べることが、これから始まるはずである。



## 9 研究 成 果

## 9.1 研究 発 表

- B. Okai, M. Tsukioka and T. Fujita, "Pressure-Induced Resistance and Color Change in KTN", Japanese Journ. Appl. Phys. 19 L248(1980)
- 高橋紘一郎, "乱度科学の夢", セラミックス16巻 [6], 649 (1981)
- Koichiro Takahashi, K. Muramatsu, H. Yamaura, K. Kakegawa and S. Shirasaki, "Crystallization of Amorphous Lead Titanate Prepared from an Aqueous Solution", Proceedings of the 25th Japan Congress on Materials Research, p. 209 (1982)
- 高橋紘一郎, "セラミックス粉体の非晶体化と結晶化", セラミックス, Vol. 17 [4] (1982) p. 246
- 白崎信一, 高橋紘一郎, 掛川一幸 "強誘電体転移とセラミックス", セラミックス, 15巻[11]892 (1980)
- K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and Koichiro Takahashi, "Sluggish Transition between Tetragonal and Rhombohedral Phases of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  Prepared by Application of Electric Field", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, (10) (1982) p. 515
- K. Kakegawa, J. Mohri, H. Ishiguro, Koichiro Takahashi and S. Shirasaki, "Synthesis of (Ba, Pb)  $TiO_3$  Solid Solution Having No Compositional Fluctuation", Chem. Letters. p. 1655 (1982)
- Koichiro Takahashi, L. H. Hardy, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Pyroeffect in  $Pb_5Ge_3O_{11}$  and  $Pb_5Ge_2SiO_{11}$  Monocrystals Prepared by Glass-recrystallization", 1979 Proceedings of the 2nd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, p. 257 (1979)
- 高橋紘一郎, "熱線センサーの世界", セラミック  
ス, 15巻, [10] 831 (1980)
- 高橋紘一郎, 掛川一幸, "焦電体の電氣的測定", 化学綜説「機能性セラミックスの設計」p. 33 (1982) 日本化学会
- 高橋紘一郎, 掛川一幸, "セラミックス焦電体—新しい感温センサー—" セラミックスを知る事典, 作花濟夫編 p. 337(1982), アグネ社
- 高橋紘一郎, "赤外線センサ材料, 焦電性セラミックス", 新素材百科, NK MOOK 12(1982), p. 88 日刊工業新聞社
- 高橋紘一郎, "ゲルマン酸鉛焦電厚膜—ガラス再溶融結晶化法—" セラミックス, vol. 17, [8], 593 (1982)
- Koichiro Takahashi, Shin-ichi Shirasaki, Keiji Takamatsu, Nobuo Kobayashi, Yukuaki Mitarai and Kazuyuki Kakegawa, "Pyro-effects of Preferably-Oriented  $Pb_5Ge_{3-x}Si_xO_{11}$  Thick Films Prepared by the Printing Technique, to be published in Japanese J. Appl. Phys. Supplement. (1983)
- Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, Eung Sang Lee, Koichiro Takahashi, Mitsumasa Isobe and M. Tsutsumi, "Segregation of  $Li_2O$  at the Grain Boundaries of Zinc Oxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 61 (3-4) 184 (1978)
- 高橋紘一郎, "歌うガラス・ファイバー" セラミックス, 15巻, [8], 586(1980)
- 掛川一幸, 毛利純一, 高田功, 高橋紘一郎, 白崎信一, "銀を含むチタン酸バリウム系半導体の電導機構", 日本化学会誌, Vol. 12, 1813(1980)
- Koichiro Takahashi, H. Yamamura, K. Muramatsu S. Shirasaki, "A New Phase of  $CaMnO_{2+\delta}$ ", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 55, 619 (1982)
- J. Tanaka, Koichiro Takahashi, Yoshiyuki Yajima and M. Tsukioka, "Lattice Constants of Monoclinic  $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ ", Chem. Letters, p. 1847(1982)
- 高橋紘一郎, "強誘電体, 圧電体, 焦電体", 化学

- 綜説「機能性セラミックスの設計」p.17(1982)  
日本化学会
- T. Fujita and K. Muramatsu, "High Temperature Form of  $Pb_2WO_5$  and Transformation Phenomena to Its Low Form", *Mat. Res. Bull.*, 14 5(1979)
- H. Ohashi and T. Fujita, "Crystal Chemistry of Kosmochlore-Diopside Solid Solutions", *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 74 11(1979)
- H. Ohashi, T. Fujita and S. Ohsawa, "Structure of  $Co_3Al_2Si_3O_{12}$  Garnet" *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76 58(1981)
- 田村脩蔵, "高圧力・多重シリンダーの設計", *固体物理* 15, 561(1980)
- 田村脩蔵, "熱雑音温度計—高圧力下の测温", *日本物理学会誌* 34, 1051(1979)
- G. Blasse, A. H. Buth, and S. Tamura, "The Luminescence of the High-Pressure Modification of Gallium Niobate ( $GaNbO_4$ )", *J. Solid State Chem.* 37, 264(1981)
- 田村脩蔵, 泉富士夫, "FORTRAN 77 について", *金属物理セミナー* 5, 79(1981)
- S. Tamura, "Electric Resistance of Manganin to 2GPa and 80k", *High Temp.-High Pressures* 14, 307(1982)
- J. Tanaka, M. Umehara, S. Tamura, M. Tsukioka and "S. Ehara, Study on Electric Resistivity and Thermoelectric Power in ( $La_{0.8}Ca_{0.2}$ )  $MnO_{3-y}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 51, 1236(1982)
- S. Tamura, "Effect of Hydrostatic Pressure on the Magnetic Transition Temperature of Mixed-valence Perovskite ( $La_{0.8}Ca_{0.2}$ )  $MnO_{3+y}$ ", *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34, 805 (1983)
- 田村脩蔵, "18φピストン・シリンダー型高圧装置の有限要素法による力学解析", *固体物理* 18, 339(1983)
- B. Okai, "Preferred Orientation of CsCl Type, RbI in the Change  $NaCl \rightarrow CsCl$  Type", *Journ. Phys. Soc. Japan* 48 514(1980)
- B. Okai, "Effect of Uniaxial Stress and Orientation Relation with Hig-Pressure Structures at the Transition of A4, B1 and B3 Type Crystals" *High Pressure Science and Technology* (ed. B. Vodar and Ph. Marteau) Vol. 1, p. 414 (1980, Pergamon)
- B. Okai, "Preferred Orientation of B2-Type Rb and K Halides in the Change  $B1 \rightarrow B2$ -Type", *Journ. Phys. Soc. Japan* 50 3189 (1981)
- B. Okai, "Mode Instability in  $NaCl$  Structure under Pressure" *Journ. Phys. Soc. Japan* 52 2289 (1983)
- 岡井敏 "超高圧下の固体物性——構造と性質", *化学綜説* 22 119(1979)

9.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料
54. 8. 17	高橋紘一郎	松下技研	ガラス再溶融結晶化法によるゲルマン酸鉛 (PGSO) $GaNbO_4$
55. 9. 10	田村 脩蔵	G. Blasse (オランダ)	

9.3 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
55. 8. 5	55-108033	非晶質膜の製造方法	高橋紘一郎
55. 7. 16	55-096257	焦電性磁器薄膜の形成方法	高橋紘一郎, 御手洗征明 高松恵二
56. 8. 14	56-127399	急冷法による非晶質膜の製造方法	高橋紘一郎, 鈴木健之

#### 9.4 共同研究

研究課題「ガラス結晶複合材料を用いた厚膜焦電体に関する共同研究」(高橋紘一郎)

共同研究者 (株)住友金属鉱山中央研究所  
御手洗征明, 高松恵二, 小林  
伸夫

期間 55. 5. 20—56. 9. 30

#### 9.5 受賞

高橋紘一郎 (御手洗征明, 高松恵二)  
「焦電性磁器薄膜の形成方法」  
科学技術庁 注目発明に選定  
昭58. 4. 18

---

発行日 昭和58年11月25日

無機材質研究所研究報告書第36号

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

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

---