

無機材研ニュース

第39号

昭和51年6月

希土類—鉄—酸素3元系の新化合物

最近、希土類(Ln)—鉄—酸素の3元系の相平衡研究の過程において、一群の新化合物 $(LnFeO_3)_n \cdot FeO$ ($n=1, 2, 3, \dots$) が発見され、それらの標準ギブスエネルギーが決定され、かつ結晶構造が明らかにされた。

表題の3元系からなる化合物としては、既に $LnFeO_3$ (オルソフェライト), $Ln_3Fe_5O_{12}$ (鉄ガーネット) などが古くから知られており、いろいろの角度から研究の対象とされ、実用的にも重要なものとして利用されてきている。これらの化合物を構成する鉄イオンは、3価として存在するために、大気圧下で容易に合成され、(天然物も知られている。) 大型・良質の単結晶の人工育成も試みられている。

一定圧力、一定温度のもとに、気相中の酸素分圧値を変化させると、この3元系には、どのような相が、どのような関係をもって存在するだろうか。図1に、全圧が1(atm) 温度が1,200°Cの $Y_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系相平衡図を示した。酸素分圧値の変化範囲は、 $1 \sim 10^{-16}$ (atm) である。気相と固相との間の平衡は、熱天秤法

により決定され、気相中の酸素分圧値は、固体電池により求められた。 $YFeO_3$ と FeO との間に、 YFe_2O_4 相がかなり広い不定比性をもって存在することがわかる。平衡酸素分圧値の領域は、 $10^{-11.94}$ (atm) から $10^{-10.13}$ (atm) の間である。

定比の YFe_2O_4 中には、鉄は、2価イオンと3価イオンとが1対1の割合で存在している。0°Cに急冷して得られる試料の酸化還元滴定法による化学分析値と、1,200°Cでの熱天秤法により得られる結果とは、実験誤差範囲内で一致している。

この $Y_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系と本質的に同じ平衡状態図を示す系として、 $Ho_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系、 $Er_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系及び $Tm_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系がある。イオン半径が更に小さいイッテルビウムの場合には、もう少し複雑になる。 $Yb_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系は、図1と同一の条件下で、 $YbFe_2O_4$ 相の他に、 $Yb_2Fe_3O_7$ 相が出現する。温度を1,200°Cより高温にすると、 $Yb_3Fe_4O_{10}$ 、 $Yb_4Fe_5O_{13}$ が順次出現する。金属鉄と Ln_2O_3 と酸素ガスとから $LnFe_2O_4$ 、 $Ln_2Fe_3O_7$ が生成する際に伴う標準ギブスエネルギー値は、次のとおりである。(全て、1,200°Cにおける値で誤差は、 $\pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) YFe_2O_4 : 100.6, $HoFe_2O_4$: 101.0, $ErFe_2O_4$: 100.8, $TmFe_2O_4$: 100.6, YFe_2O_4 : 100.4, $LuFe_2O_4$: 100.3, $Yb_2Fe_3O_7$: 158.4, $Lu_2Fe_3O_7$: 158.2, 単位は $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。

これらの一群の化合物は、ある温度以下では、 FeO とオルソフェライトとの2相に分離し、ある温度以上では液相が現れる。このようにある限られた温度範囲のもとで、ある限られた酸素分圧値域のもとにおいてのみ安定に存在することが明らかにされた。多数の研究が、いろいろの国で昔からなされていることで有名な希土類—鉄—酸素の3元系において、現在に至るまでこれらの化合

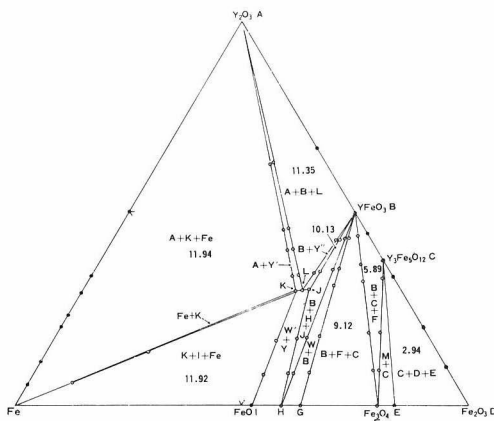


図1 $Y_2O_3-Fe-Fe_2O_3$ 系の相平衡図, 1,200°C全圧: 1(atm)

表 Katsura のホモロガス相の結晶学的データ

化合物	n	a (Å)	c (Å)	z	空間群	c / p	p*	u ⁺	v ⁺	w**
YbFe ₂ O ₄	1	3.455±0.001	25.05±0.01	3	R $\bar{3}m$	2.09	12	3	0	3
Yb ₂ Fe ₃ O ₇	2	3.476±0.001	28.43±0.01	2	P6 ₃ /mmc	2.03	14	4	2	2
Yb ₃ Fe ₄ O ₁₀	3	3.490±0.001	60.79±0.02	3	R $\bar{3}m$	2.02+	30	9	6	3
Yb ₄ Fe ₅ O ₁₃	4	3.503±0.002	53.03±0.02	2	P6 ₃ /mmc	2.04	26	8	6	2
YbFeO ₃	∞	a=5.231±0.001		4	Pbnm					
		b=5.562±0.001								
		c=7.569±0.001								

* p: 酸素層の数, + u: YbO_{1.5}層の数, + v: FeO_{1.5}層の数, ** w: Fe₂O_{2.5}層の数

物の存在が知られなかった主な理由は、上記の事実にあると推定される。厳密に外部変数（全圧・温度・分圧値・化学組成など）が、長時間、制御された条件下での実験が、相平衡研究の過程では、非常に重要であることが認識される。停電のない、24時間温度調節された室内での実験が望まれるゆえである。

このようにして、決定された平衡状態図に基づいて、単結晶育成が試みられた。液相から育った単結晶は、金属光沢をもち、板状にわれやすい、結晶学的に異方性の強い性質をもっている。得られた単結晶を用いて、X線結晶構造解析がなされた。図2は、YbFe₂O₄の構造モデルを示している。YbO_{1.5}の層とFe₂O_{2.5}の層とがc軸に直交して、交互に規則的に配列していることがわかる。

鉄の2価イオン、3価イオンは、結晶学的には、全く同一の位置を占めており、そのサイトは、五つの酸素イオンによって囲まれている。この構造は、新しいAB₂X₄型の構造であり、化合物中の鉄イオンの全てが、5配位であるという極めて特異な構造である。

Yb₂Fe₃O₇、Yb₃Fe₄O₁₀などの化合物も、結晶構造解析が行われ、一群の新化合物の構造上の関連性が明らかになった。表にそれらの大略の結果を記す。

おわりに、この一群の化合物の物理的性質について、簡単に記す。まだ一部分の実験データしか得られていないので、YFe₂O₄についてのみ述べる。室温付近で、磁気的には常磁性であるが、230K近傍で磁気変態がみられ反強磁性を示し、190K以下で弱い強磁性となる。

230Kの転移に伴って熱の吸発熱がみられ、1次の転移であろうと予測される。なお電気的には、半導体的挙動を示す。現在、精密な比熱測定と中性子線回折実験とが進められており、低温での物理的性質に関してより多くの知見が得られるであろうと期待している。現在までの研究は、3価の希土類元素と2価及び3価の鉄とからなる酸化物を中心にして、進められてきたが、将来は、これらの元素をいろいろの他の元素で置換して得られる同型化合物の研究が、結晶化学的な観点から興味もたれる。データの豊富な蓄積が期待される。

相平衡の研究は、単に『モノ』をつくる研究』とは大いに異なり、時間と労力を要する研究である。現在

までに報告されている日本人の多数の研究結果は、残念ながら必ずしも全てが全て、信用されている状況ではない。アメリカのN.B.S.やカーネギーのジオフィジカル・ラボラトリーからの報告は、昔から、その時代、時代において、最も信用のおけるものとして、世界中のこの方面の研究者から評価されてきている。一朝一夕にして得られることではないが、我々にもできないことではないであろうと思いたい。

一気圧下であれ、高圧下であれ、熱力学的平衡状態なるものの存在を前提として考える立場（これは、一つの哲学かもしれないが）にたち、温度、圧力、体積、比熱…などの最も基本的な熱力学的変数を着実に実験的に求め、積み上げてゆくならば、それに対応して、おのずから、誰がみてもなるほどチャンスとした試料であるとうなずかせるにたる試料が生まれてくることは、想像にかたくない。かなりの多義性をもって、『よく特性づけられた試料』という言葉が最近用いられている。古典熱化学的立場になっての相平衡研究の結論から得られる試料は、もともと完全に『特性づけ』された試料といえよう。この立場は、再現性のある試料を得るためにもっとも迂遠のようにみえるが、もっとも着実であり、そして、結局は、もっとも早い方法をもたらすのではないだろうかと考える。

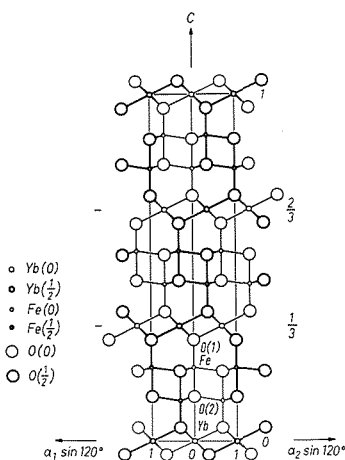


図2 YbFe₂O₄の結晶構造モデル

窒化けい素(Si_3N_4)の焼結法

窒化けい素は強度が大きく、熱膨張係数が小さい特徴を持つため高温機械材料への応用が期待される物質である。(本ニュース、第29号参照)

多くの共有結合化合物と同様、実用化への大きな障害は焼結しにくいことである。そのため従来、次の二つの方法を用いて焼結体が作製されてきた。

- (1) MgO , BeO , Al_2O_3 等の添加物を加えて行うホットプレス法
- (2) 窒素粉末を所定の形に成形し、高温で窒化させることにより焼結体を得る反応焼結法 珪

(1)の方法では理論密度まで焼結を行うことができるので強度の大きい物が得られるが、複雑な形状の物を作製することは困難である。(2)の方法では複雑で、寸法精度の高い物が得られるが理論密度の85%以上の高密度焼結体を得ることは困難であり、強度が小さい。

窒化けい素焼結体に最も期待されている性質は1,100℃以上の高温で強度が大きいことである。焼結法としては(1)高密度、(2)高純度であり、(3)任意の形状を持ち、(4)粒径及び(5)粒界相の組成、性質の制御された焼結体を得られる方法が望ましいのはいうまでもない。現実にはこれらすべての条件を満たす方法は見出されていないが、それぞれの方向から焼結体の性質を向上させる努力がなされている。

また実用上の立場からすると、たとえ添加物を加えても常圧焼結(*pressureless sintering*)で高密度の焼結体を得られれば、複雑な形状で強度の大きい物が得られるので非常に有効である。 AlN 及び SiC では適当な添加物を加え、任意の形にしたものを焼成するだけで(常圧焼結)ほぼ理論密度の焼結体を得られており、注目されている。 Si_3N_4 では1974年アメリカで MgO を加えて理論密度の90%程度の焼結体を得られた。しかもその強度はホットプレスで得た焼結体に匹敵するといわれている。

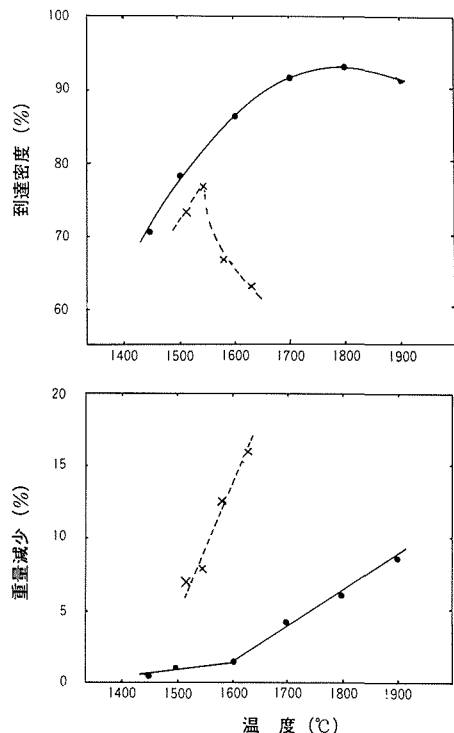
本研究所においても、ほぼ同時に MgO を加えた Si_3N_4 が焼結性を持つことに着目し、常圧焼結機構の解析を行ってきた。その結果、焼結は加えた MgO と Si_3N_4 粒子表面の SiO_2 が反応してできる MgO-SiO_2 系の粒界相が1,450℃以上の温度で液相となり、それを媒介として進行する液相焼結であることが明らかとなった。液相焼結は(1)粒子の再配列、(2)液相を介しての溶解-析出の過程により密化が進行する。 MgO の添加量が少ない本法では(2)の寄与が最も大きい。溶解-析出過程は当然温度上昇とともに反応速度が大きくなるはずであるが、常圧焼結では1,600℃以上の温度では Si_3N_4 の熱分解のため、

かえって密度が低下してしまう。

熱分解を抑えれば、焼結を進行させることができるので、窒素雰囲気を加圧して行った。(雰囲気加圧焼結法)窒素ガス10気圧下で1,450~1,900℃に30分間保った試料の到達密度、及び重量減少を図に示した。雰囲気を加圧することにより重量減少を1/7程度に抑えることができた。したがって図に示したように1,700℃以上でも密化が進行した。1,800℃で最高、理論値の95%の焼結体を得ることができた。

また常圧焼結では分解反応が早いため、焼結体の表面で再結晶による粒子の異常成長が認められたが、雰囲気加圧焼結では認められなかった。

窒化けい素焼結体の高温における強度の低下は粒界相の粘度が低下すること起因するので、融点の高い粒界相を持つ高密度の焼結体を得られれば高温強度の向上が期待できる。雰囲気加圧焼結法の特長は1,700℃以上の高温で焼結できることにあるので、 Al_2O_3 , Y_2O_3 等を添加して MgO-SiO_2 系より高い融点の粒界相を持つ焼結体を作製することに应用できる。



雰囲気加圧焼結法による到達密度と重量減少
(点線は常圧焼結の結果を示す)

超高压電子顕微鏡について

本研究所に設置された超高压電子顕微鏡（日立製作所製）は加速電圧を 1,250 kV から 200 kV まで連続的に変えることができ、倍率は試料傾斜装置付で最高50万倍である。この超高压電子顕微鏡の特徴を一言でいえば、“高性能型”であるといえる。すなわち、加速電圧1,000 kVにおいて、電子線を電子レンズの光軸に沿って入射させる、いわゆる軸上照射の条件下で、 2.0\AA の格子縞を2方向以上に同時に分解視し得る。この値は従来のいかなる電子顕微鏡も達成し得なかったものであり、世界的に最高の性能を有するといえる。

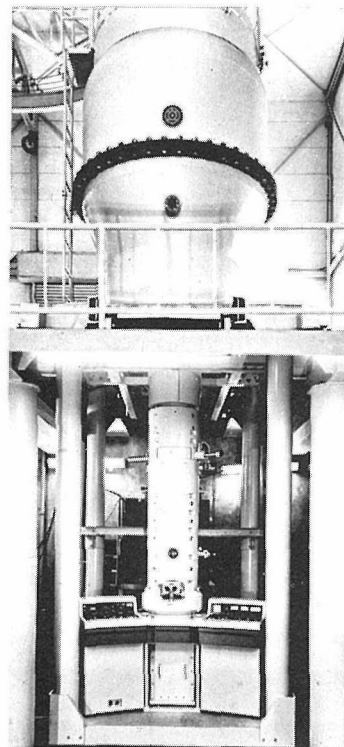
加速電圧が 300 kV 以上のいわゆる超高压電子顕微鏡は、これまでかなりの台数が生産された。現在国内で15台、国外で約25台稼働している。これらは主として金属関係の研究分野、とりわけ転位の観察に用いられてきた。この分野に超高压電子顕微鏡の応用研究が集中したのは、100kV級の電子顕微鏡では透過することが不可能な、約 1μ 以上の厚みにおいてのみ真の転位機構が存在するという理由によっていた。転位構造を見るためには、電子顕微鏡の分解能が高い必要はなく、むしろ電子顕微鏡内で試料を加熱、冷却あるいは機械的に変形させながら、転位の運動を見るための付属装置を開発することに主眼が置かれた。平たくいえば、高い透過力を用いて超高压電子顕微鏡を“万能的”に利用したといえる。

一方、無機化合物では、特にその不定比性と関連して、結晶内での原子の置換、侵入あるいは空孔などによる点欠陥、及び積層不整あるいは双晶などの面欠陥が熱力学的に安定に存在する。これらの欠陥の配列又は性格は合成条件に強く依存する一方、結晶の物性に大きな影響を持つ。したがってその解析は重要であり、そのために、電子顕微鏡は有力な観察手段として用いられてきた。

近年、エレクトロニクスの進歩に伴って、電子顕微鏡の製造技術も大きく向上した。100 kV電子顕微鏡では、生産台数も多く、これ以上の改良はもはや本質的に無理であろうといわれるほどである。特に分解能が著しく改良されたために、結像法として従来の回折コントラスト法ばかりでなく、光の位相差顕微鏡と原理的に同じである、位相コントラスト法が可能となった。後者の方法の特徴は、観察条件を整えると結晶ポテンシャルの投影図を表す結晶格子像が撮影できることである。この高分解能格子像上には、周期的のみならず、非周期的に存在する各種の格子欠陥が、原子の大きさのオーダーの分解能で、直接見ることができるから、結晶の欠陥構造に関する研究が飛躍的に進歩することが期待される。

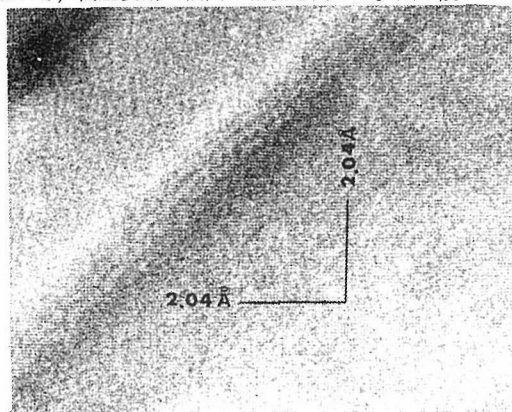
上記の観察条件とは、(1)軸上照射で行う。(2)結晶の晶帯軸を入射電子線と平行に配置させる。(3)レンズの球面収差との兼ね合いで、ピントを適当にずらすことなどである。条件(3)により全散乱波の位相がそろえられたときの分解能は分解限と呼ばれる。最高の性能を発揮するよう良く調整された場合、100 kV電子顕微鏡の分解限は 3.5\AA である。

理論的考察によれば、分解限は電子線の波長の減少とともに小さい値になる。波長は加速電圧 100 kV のとき 0.037\AA 、1,000 kV のとき 0.0087\AA であるから、超高压電子顕微鏡の本質的な長所として、電子線の波長が短いことを利用できるはずであった。事実、これまでの予備的な実験によってこの予測は正しいことが裏付けられた。これらの結果に基づいて、本研究所の超高压電子顕微鏡は加速電圧1,000 kVで分解限が 2.0\AA になるよう設計された。分解限を従来の 3.5\AA から 2.0\AA にすることの重要性は原子の大きさを考慮すれば明らかである。このように、超高分解能観察のための専用機として製造された1,000 kV級電子顕微鏡は世界で初めてのものである。



1250kV超高压電子顕微鏡

このような高性能型超高压電子顕微鏡を設置するにあたって電子顕微鏡本体及び建物に関して、次のような注意が払われた。まず、電子顕微鏡本体に対しては、(1)外部の振動が鏡体に伝達するのを避けるために、鏡体及び電圧発生部を載せた架台を、防震ゴムを媒体として、支持台の上から吊下げた。(2)電子レンズ、特に対物レンズの球面収差を小さくするよう配慮した。(3)高電圧の安定度を高めるために、コッククロフト・ウォルトン型昇圧回路において、高圧変動の検出の精度を高めた。(4)5段レンズ



金の(200)面の格子像, 倍率×450000

式結核系において各レンズの磁場の漏洩がないよう配慮した。

一方、建物は鉄筋コンクリート地下1階地上1階建とし、延面積は412m²である。特徴としては、(1)地面を伝わる表面波をカットするために半地下式とした。(2)鏡体の周囲の温度の変動を小さく抑えるために、24時間連続運転可能な独立ユニットの空調装置を設置した。(3)実験の機能性を考慮して試料調整室及び100 kV級補助電子顕微鏡室を、超高压電子顕微鏡室に隣接して設けた。

本超高压電子顕微鏡を用いて行う研究としては、まず、(1)超高分解能格子像の観察による無機化合物結晶内の欠陥構造の解明。その他には(2)広範囲にわたって電圧が変えられることを利用して、電圧に依存する回折効果を動力学的に解析することにより精度よく結晶構造を決める。例えば、NaCl型結晶内での4配位位置への原子の侵入確率を求めること。場合によっては電子構造も判明する。(3)高透過力を利用して、厚い結晶を観察する。例えば結晶成長の各段階の観察など。(4)非弾性散乱の小さいことを利用して、熱的に弱い物質、例えば含水結晶あるいは珪酸塩化合物を損傷の無い状態で観察する。(5)極微少領域(250Åφ)からの回折像を撮影して、例えば焼結体における各部の構造を調べる。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Zur Halbleitenden S-Se-Eutektoidschicht auf Eisenblech The de Haas-Van Alphen Effect in LaB ₆	山口 成人・長谷川 泰 田賀井秀夫 石沢 芳夫・田中 高穂 河合 七雄・坂内 英典 川田 功・小野田みつ子 石井 紀彦・佐伯 昌宣 中平 光興	Exp. Tech. Phys. 23 4 375 (1975) Proceeding Low Temperature Physics-LT14 3 137 (1975) J. Solid State Chem. 15 246 (1975)
Crystal Structures of V ₃ S ₄ and V ₅ S ₈	大坂 敏明・中沢 弘基 大島 弘蔵・山村 博 白崎 信一	Nature 259 5539 109 (1976) Bull. Chem. Soc. Japan 49 1 333 (1976)
Cementite Structure for Iron Sulphide, Some Aspects of the Solid-solid Reaction Products between MgO and V ₂ O ₃ Zum Aufbau von Metalloberflächen, die als Sonnenlichtabsorber dienen Growth of Single Crystals of Aluminum Nitride	山口 成人 石井 敏彦・佐藤 忠雄 岩田 稔 小野田みつ子・山岡信夫 雪野 健・加藤 克夫 川田 功 梅原 雅捷・糟谷 忠雄	Exp. Tech. Phys. 23 5 551 (1975) Mineral. J. 8 1 1 (1975) J. Less-Common Met. 44 341 (1976)
A Trigonal Phase V _{1+x} S ₂ Prepared under High Pressure	山口 成人	J. Phys. Soc. Japan 40 2 340 (1976)
A Theory for a Self-Trapped Antiferromagnetic Polaron at Finite Temperatures Covalency Effects on Momentum Distributions in Compounds: Positron Annihilation in Fe ₃ O ₄	千葉 利信	J. Chem. Phys. 64 3 1182 (1976)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
SmFeO ₃ のスピンの再配列温度領域のスピンの動特性	浜崎 達一・橋本 巍洲 阿部 正紀・森 泰道	日本物理学会	10月10日
SmFeO ₃ の磁歪	阿部 正紀・野村昭一郎 森 泰道	日本物理学会	10月10日
ReO ₃ , LaB ₆ の物体	石沢 芳夫	東北大学, 金属材料研究所	3月10日

LaB₆ などの金属硼化合物単結晶の合成とその二、三の性質

LaB₆ 単結晶の表面観察Ⅱ, C不純物

LaB₆ のcoating膜の作製とその性質

LaB₆ 単結晶Tipをカソードとして用いたCRT用電子銃

オーステナイト鋼の鏡面

TiO₂ · nH₂O-NaOH系の水熱反応その(Ⅰ)

セメンタイト構造をもつFe₃S薄膜

融液の電解還元による結晶成長

(第1報 ビスマス・チタン複合酸化物)

LaB₆ の新しいドハース・ファンアルフェン振動

層構造BNのマルチバンド ルミネッセンスⅠ

V₇S₈の電顕格子像のコントラスト

ReO₃の弾性定数

絶縁体での陽電子消滅エンハンスメント

NiAs型化合物での陽電子消滅

ReO₃の赤外吸収

液体Biでの陽電子消滅

塩化セシウムの転移について

田中 高穂	東北大学 金属材料研究所	3月10日
大島 忠平	応用物理学会	3月27日
坂内 英典	応用物理学会	3月27日
村中 重利	応用物理学会	3月30日
志水 隆一	応用物理学会	3月30日
田中 高穂	日本化学学会	4月2日
山口 成人	日本金属学会	4月5日
渡辺 遵	電気化学協会	4月5日
大坂 敏明	日本物理学会	4月5日
内田 健治	日本物理学会	4月5日
石沢 芳夫	日本物理学会	4月5日
河合 七雄	日本物理学会	4月5日
江良 皓	日本物理学会	4月5日
月岡 正至	日本物理学会	4月7日
佐藤 忠夫	日本物理学会	4月7日
堀内 繁雄	日本物理学会	4月7日
津田 惟雄	日本物理学会	4月7日
大野 一郎	日本物理学会	4月7日
千葉 利信	日本物理学会	4月7日
Gottfried B. Dürr	日本物理学会	4月7日
野口 正安	日本物理学会	4月7日
佐伯 昌宣	日本物理学会	4月7日
石井 紀彦	日本物理学会	4月7日
津田 惟雄	日本物理学会	4月7日
赤羽 隆史	日本物理学会	4月7日
津田 惟雄	物性研高压セミナー	4月27日
渡辺 遵		
森本 信男		

★ MEMO ★

研究会

焼結研究会(第15回), 3月16日, 「酸化マグネシウムの転位の動的挙動の連続観察」の議題で開催され, 討論が行われた。

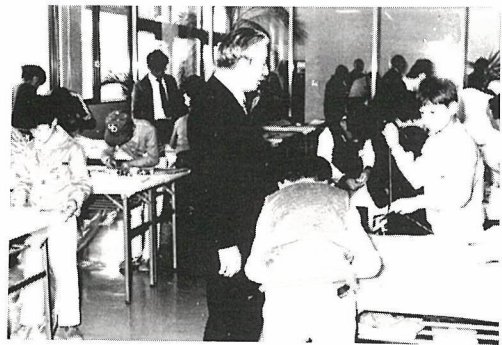
不定比化合物研究会(第18回), 3月23日, 「結晶構造解析の二つの側面」の議題で開催され, 討論が行われた。

チタニア研究会(第5回), 3月26日, 「単分散コロイドによる物質モデル」の議題で, 東京教育大学光学研究所 蓮 精教授を招いて講演が行われた。

所内一般公開及び風揚げ教室

科学技術週間に伴い当研究所は, 4月16日所内を一般に公開するとともに当研究所長による講演会(やきものはなし)を開催した。当日は周辺地域及び近郊都県から多数の見学者が来訪した。

更に, 4月17日東京学芸大学 広井力教授を招いて, 小学校高学年を対象とした風揚げ教室を開催した。当日は地元をはじめ, 近隣の小学生 180余名が参加, 風作りや風揚げを楽しみ盛況であった。



風作り風景

来訪

3月29日, 韓国科学技術処 総合計画官 権原 基氏が来訪して所内を見学した。

4月17日, 韓国科学技術処 企画管理室 金 黄洙氏が来訪した。

発行日 昭和51年6月1日 第39号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電話 0298-57-3351