

アモルファス・ペロブスカイト に関する研究

1 9 8 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第55号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 研究会	2
1.5 執筆分担	2
2. アモルファス・ペロブスカイトに関する研究	3
2.1 超急冷法により作製した KNbO_3 厚膜の焦電性及び強誘電性	3
2.2 超急冷法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 厚膜の合性と超電導性	11
2.3 アモルファス・ペロブスカイトの結晶化過程	20
3. ペロブスカイト系化合物に関する研究	23
3.1 (Ba, Pb) TiO_3 の合成と組成変動	23
3.2 La—Sr系, Nd—Sr系	28
3.3 Y—Ba系	32
3.3.1 高温超伝導初期研究	32
3.3.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の熱的挙動	33
3.3.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導転移温度の圧力効果	35
3.3.4 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_{1.06x}\text{Ba}_{2-0.06x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_{1.1x}\text{Ba}_{2-0.1x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	37
3.4 Bi—Sr—Ca—Cu—O系の超伝導転移温度の圧力効果	40
4. 高圧に関する研究	42
4.1 ABS_3 の高圧合成	42
4.2 高圧下の相転移	46
4.2.1 格子力学より見たB1—B2相転移の機構	46
4.2.2 ダイヤモンドセル内の非等方応力の測定	49
4.2.3 BaSの静水圧加圧, 一軸加圧による相転移の結晶方位関係	50

4.2.4 高圧下のInSbの(222)回折線強度	54
4.3 高圧力磁性	55
5. 6－8 アンビルの圧力発生の研究	65
6. 関連物質に関する研究	79
6.1 ゲルマン酸鉛固溶系の焦電性及び強誘電性	79
6.2 チタン錯体	82
7. 残された問題と将来の展望	93
8. 研究成果	94
8.1 発表論文	94
8.2 試料提供	96
8.3 特許出願	96

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本研究グループの研究期間中に Badnorz と Müller に始まる高温超伝導研究ブームという、材料科学研究史上でも極めて稀にしか起こり得ない画期的な事態を迎えた。本研究グループは、高温超伝導研究に直接かかわりあって出発したので、以下、その経過を述べる。

本研究グループの名称、「アモルファス・ペロブスカイト」はアモルファス状態を経て最終的にペロブスカイト構造をとる物質を意味する。ここでアモルファス状態を作る技術は超急冷法であるが、この方法は金属に用いられて目覚ましい成果をあげているので、酸化物の場合への適用が考えられた。そして既に酸化物でなされた少数の研究の中にも、特異な性質の芽のようなものが見られたことから、アモルファス酸化物が取上げられることになったのである。

一方、高圧力研究の立場から、ペロブスカイト型化合物に新超伝導体が見いだされるのではないかと、との期待が持たれた。その理由は4.1の冒頭に述べてある。しかしグループを形成するほどの賛同者が現れなかったため、アモルファス・ペロブスカイト研究の一部として研究を行うこととし、高圧合成法と急冷法との比較を試みる、ということに関連をつけることにした。

ペロブスカイト系化合物の超伝導体創製を目ざしながら、硫化物にかかわった事情は4.1に記した通りである。ここで LaCuO_3 や La_2CuO_4 の存在を知りながら、殆ど気にもとめなかったのは不明の一言に尽きる。また高圧合成以前の問題として、高圧相転移の研究等にかかわっていたことも合成の研究を遅らせる原因になった。

Bednorz, Müller 以降、急冷法でも高温超伝導材料がとり上げられ、高温超伝導の研究が主なテーマとなった。そして、速い流れの中で、高温超伝導プロパーの仕事をせざるを得ない状態になったため、またその必要も無くなったため、最初予定していた高圧合成法と急冷法との比較の研究は見

送られることになった。

1.2 研究の概要

アモルファス・ペロブスカイトの研究は2章で述べられる。新しい装置、ソフト・ローラ法でもろい酸化物の急冷製造が可能となり、それで作られた KNbO_3 並びに他物質添加の厚膜の結果が示されている。これは赤外線検出素子などへ発展する可能性がある。またこの厚膜試料は抗電界が大きいという特徴をもっている。急冷法はいま酸化物超伝導材料に用いられ、臨界電流は小さいが密度はほぼ100%の膜が作られている。

高温超伝導体の研究は主として3章で扱われている。La—Sr系に関しては、結晶化学の研究がある(3.2)、Y—Ba系では、初期の正方晶斜方晶の研究(3.3.2)、圧力効果(3.3.3)などがあり、その後、固溶体を用いて T_c と Cu の平均価数との関係を研究した(3.3.4)。またBi系では、やはり圧力効果を調べたが、その結果、いま有望視されている超伝導理論、RVB理論の予言するところと全く逆の値であることが示されている(3.4)。

1.1でふれた Bednorz, Müller 以前の、超伝導ペロブスカイト化合物合成を目的とした研究は4.1に述べた。硫化物では高圧合成でペロブスカイトになりにくいのではないか、と思われる。4.2に高圧の基礎的な研究がまとめてある。相転移を格子力学的不安定ととらえることがその主題で、最も簡単なNaCl型結晶がいかにして高圧下で不安定化するかを直観的に示した(4.2.1)。実験手段はこの場合、高・低圧相の結晶方位関係であるが、静水圧下で転移させるほか、一軸性を加えて相転移させると新しい情報が得られよう。そこでまず一軸圧を測る手段が開発され(4.2.2)、ついでそれを用いてBaSの静水圧・一軸圧転移の結果が述べられる。格子力学の観点から、一軸圧と静水圧とで何故に違ってくるのかの説明も与えた(4.2.3)。このような相転移にもし前駆現象があれば、便利であるし理解も深まる。しかし最も有望と思われる場合ですら、今のところ前駆現象というよ

うなものは見られない(4.2.4)。4.3は高圧力磁性である。

高圧合成のためには高圧装置の研究が必要である。実際の改良にまでは到らなかったが、6—8アンビルによる実験と各種データの解析から、アンビル破壊曲線は一本の線にのることが示された。これは最大剪断応力が平均圧力の一次関数であることを意味する(5章)。

関連物質としてゲルマン酸鉛固溶系で焦電センサーとして実用の域に達するものが作られた。(6.1)。また過酸化水素化チタンの単離、その化合物から高純度酸化チタンの合成があり、布状の酸化チタン網が作られている(6.2)。

1.3 研究グループ構成員

第5研究グループ 昭和58年4月発足

総合研究官

岡井 敏 (58年4月～63年3月)

主任研究官

高橋紘一郎 (58年4月～63年3月)

雪野 健 (58年4月～63年3月)

塩田 勝 (59年4月～63年3月)

藤田 武敏 (58年4月～60年3月)

田村 脩蔵 (58年4月～63年3月)

太田 正恒 (62年4月～63年3月)

研究員

吉本次一郎 (58年4月～63年3月)

下村 周一 (61年4月～63年3月)

客員研究官

作道恒太郎 (58年4月～63年3月)

鈴木 健之 (58年4月～63年3月)

1.4 研 究 会

相転移研究会が置かれ次の様に開催された。

回	年月日	議 題	出 席 者
1	59.4.19	アメリカにおける材料研究所計画の進展	R.ワシレフスキー (NSF顧問)
2	60.6.13	ルビーの蛍光X線による応力測定	藤城 都哉 (三重大学教授) 大西 樺平 (日本電気基礎研究所) 辻 和彦 (慶応義塾大学助教授) 若槻 雅男 (筑波大学教授)

高野 薫

(筑波大学講師)

毛利 信男

(東京大学教授)

石館 健男

(静岡大学助手)

3 63.3.8 新超伝導酸化物の固溶体

斎藤 好民

(東北大学教授)

庄野 安彦

(東北大学教授)

作道恒太郎

(筑波大学教授)

1.5 執 筆 分 担

1 は岡井敏, 2.1 は高橋紘一郎, 2.2 は高橋紘一郎と下村周一, 2.3 は雪野健, 3.1 は高橋紘一郎, 3.2 は岡井敏, 3.3.1 は太田正恒, 3.3.2 は雪野健, 3.3.3, 3.3.4, 3.4, 4.1, 4.2 は岡井敏, 4.3 田村脩蔵, 5 は吉本次一郎, 6.1 は高橋紘一郎, 6.2 は塩田勝, 7 は岡井敏がそれぞれ執筆した。

2. アモルファス・ペロブスカイトに関する研究

2.1 超急冷法により作製した KNbO_3 厚膜の焦電性及び強誘導性

A. KNbO_3 単味の場合

1. はじめに

超急冷法による厚膜合成は、金属関係で盛んに研究されているが¹⁾、セラミックスの分野では極めて少ない。その理由は、一般にセラミックスはもろく、長尺の厚膜が得にくいことによる。そこで我々は、セラミックスに適合した超急冷装置を考案した²⁻⁴⁾。これはゴムローラーと長尺の金属板を使ったローラープレート法という方法である。しかし、この方法はバッチ法の一環であり、連続製造が難しく、セッティングに時間がかかるという欠点がある。そこでソフト双ローラー法を考案した。これはもろい材料であるアモルファス厚膜の作製に適した装置である。

我々は、 KNbO_3 (KNOと略) という組成において超急冷法により、アモルファス (非晶質) 相 (少量のガラス成分添加による)、準安定相 (F相) およびペロブスカイト結晶相の三つの状態を作製することに成功した。この三者の性質の相異を比較検討することが、我々のグループテーマの主たる目的である。ここで、アモルファス・ペロブスカイトというのは、まずアモルファスを作り、次に熱処理することによって結晶に転移させることを意味する。即ち、ガラス・セラミックスと同一の発想に基づいて命名したものである。

ここでは、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系を素材として、このローラーの有効性を実証する。この系の非晶質および結晶性の材料は、高いイオン電導性および強誘電性を有するものとして興味深い。Nassauら⁵⁾は、この系の超急冷膜の準安定相および安定相の相関係およびいくつかの電気的特性について報告している。

KNO ペロブスカイト結晶については、焦電性および強誘電性に注目して研究を行った。特に、この結晶の融点は、酸化物中では比較的低く ($T_m =$

1039°C)、超急冷操作が容易である点も選択の理由の一つである。

2. 実験

超急冷装置の開発

図1 (原理図)、図2(a) (装置全景)、および図2(b) (ローラー部) に示すように、新しいタイプの双ローラーを開発した。(ソフトローラーと名付ける)⁶⁾これは、金属棒の周囲を弾性体 (たとえばゴム) の円筒でおおい、さらにそのまわりをステンレス鋼の円筒で保護する構造となっている。ここでステンレス鋼と円筒の肉厚は非常薄く (0.2~0.3mm)、しかも真円である。特にこの点が我々のローラーの特徴である。円筒は径方向に弾力があり、しかも折れ曲った部分はない (真円)。したがって、ゴムに弾性があること、またステンレス鋼の円筒の肉厚が薄いことにより、融体のドロップが二つのローラーを通過するとき、線接触でなくて面接触となる。

次に試料作製の流れ図を図3に示す。まずK: Nb=1:1 (モル比) より少し過剰の K_2CO_3 と Nb_2O_5 を混合し、仮焼 (800°C, 2h) 後、水洗してこの比より過剰の K^+ イオンを除去する。これを成形して1000°C, 15hで焼成して KNO 焼結体 (Ceramic SPR) を作製した。

KNO 粉末を直径5mmφの白金パイプに入れ、1250°Cで1分間熔融する。次に1000~1500rpmで回転しているローラーの上面に N_2 ガスを使って、この融体を吹き付け、厚膜を作製した。ペロブスカイト相を得るために、800°C, 0.5h熱処理した (Film: 試料)。一方、超急冷膜を粉碎して粉末と

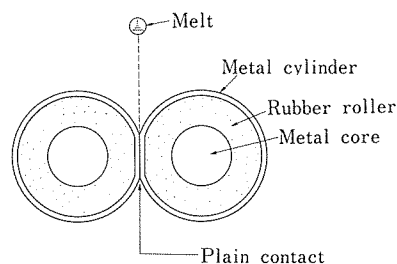
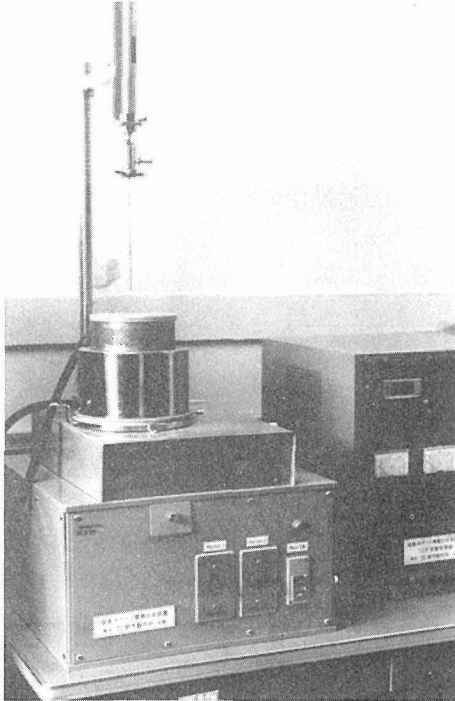
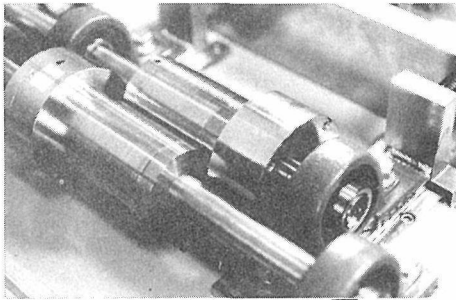


図1 ソフトローラー超急冷装置原理図



(a) 全景 (吹出部, 白金ノズル, シリコンカーバイド電気炉, 急冷部, 温度制御器)



(b) ソフトローラー部

図2 ソフトローラー超急冷装置写真

し, 混合し, プレスにより成形して, 1000°C , 15 h 焼結した試料も (Ceramic (RQ)) 比較のため作製した。

特性付けおよび電気的測定

超急冷法で作製した厚膜を粉碎し, DTA-TG 装置で熱分析を行った。また SEM および粉末 X 線解析により熱処理過程の構造変化を追跡した。

誘電率 ϵ は, YHP4275A 型の LCR メーターを用いて, 10 KHz で測定した, KNO のペロブスカイト

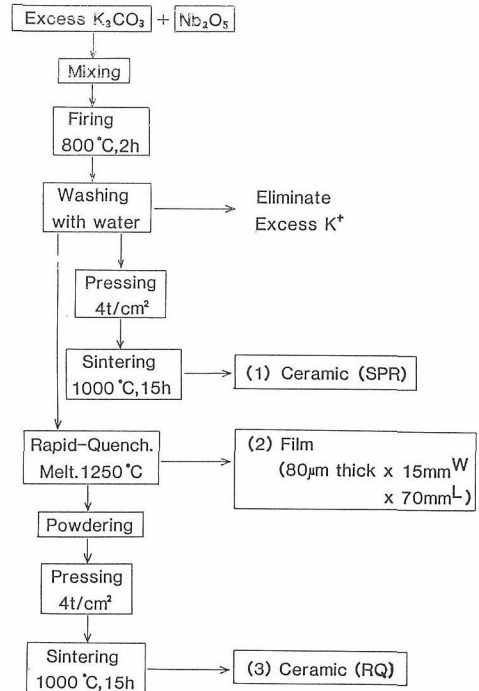


図3 KNbO_3 試料作製手順

強誘電相の履歴曲線をソーヤー・タワー回路により測定し, これより残留分極 P_r および抗電界 E_c を算出した。また試料に直流高電界 ($13 \sim 25 \text{KV/cm}$) を印加し, 分極処理を行った。タケダ理研製 (TR-8651 型) エレクトロメーターで一定昇温 (1.7°C/min) 法により焦電流を測定し, 焦電係数 $p (\mu\text{C/cm}^2\text{K})$ を求めた。さらに焦電素子としての性能を表わす, 電圧感度 $R_v (\text{V/W})$ および対雑音感度 $D^* (\text{cm}\sqrt{\text{Hz/W}})$ の測定は, NF 回路製 (LI-575 型) ロックイン増幅器を使用した。

3. 実験結果および考察

超急冷装置の検討

新しいタイプのソフトローラーを使って KNO 厚膜を作製した。厚さ $80 \mu\text{m} \times$ 幅 $10 \text{mm} \times$ 長さ 40mm 程度の大きさのものが得られた (図 4)。この厚さは, 低熱容量が要求される赤外線検出用の焦電センサー素子およびキャパシターを作るのに充分な薄さである。したがって, ゴム製および薄いステンレス鋼製シリンドラーの柔軟性を利用することにより, 融体が面接触で急冷されるから, この種のローラーは, もろいセラミックスやアモルファスの厚膜を作製するのに最適である。

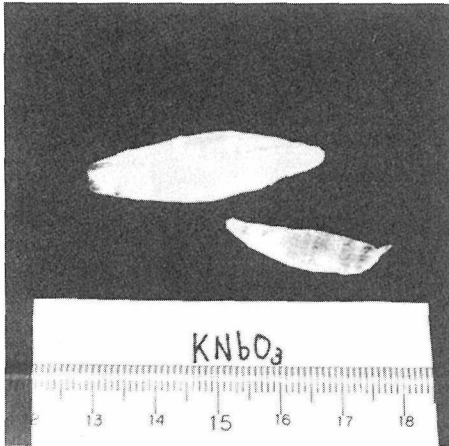


図4 ソフトローラーにより作製された超急冷厚膜（大きい試料：厚さ $80\mu\text{m}$ ×幅 10mm ×長さ 40mm ，準安定相の下相および非晶質部分より成る）

結晶転移過程

DTA-TG装置を用いて，超急冷膜の粉末試料の熱分析を行った（図5）． $35\sim 180^\circ\text{C}$ にわたる吸熱ピークがみられ， $4.8\text{Wt}\%$ の重量減があった．これは，試料中の水分の蒸発に対応するものと判断

される．さらに温度上昇させると， $660\sim 750^\circ\text{C}$ にわたって発熱ピークが観測される．粉末X線回折の結果から超急冷直後の膜は，準安定相であるF相と多少のアモルファス部分から成っている． 750°C 以上では，ペロブスカイト一相となる．したがって，この発熱ピークは，F相からペロブスカイト相への転移であることが判る．

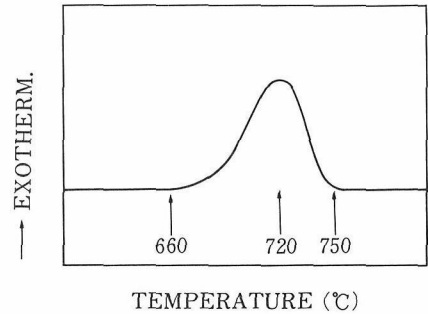


図5 超急冷膜の粉末のDTA図（昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ）

SEM観察

超急冷直後の厚膜およびそれを各温度で熱処理

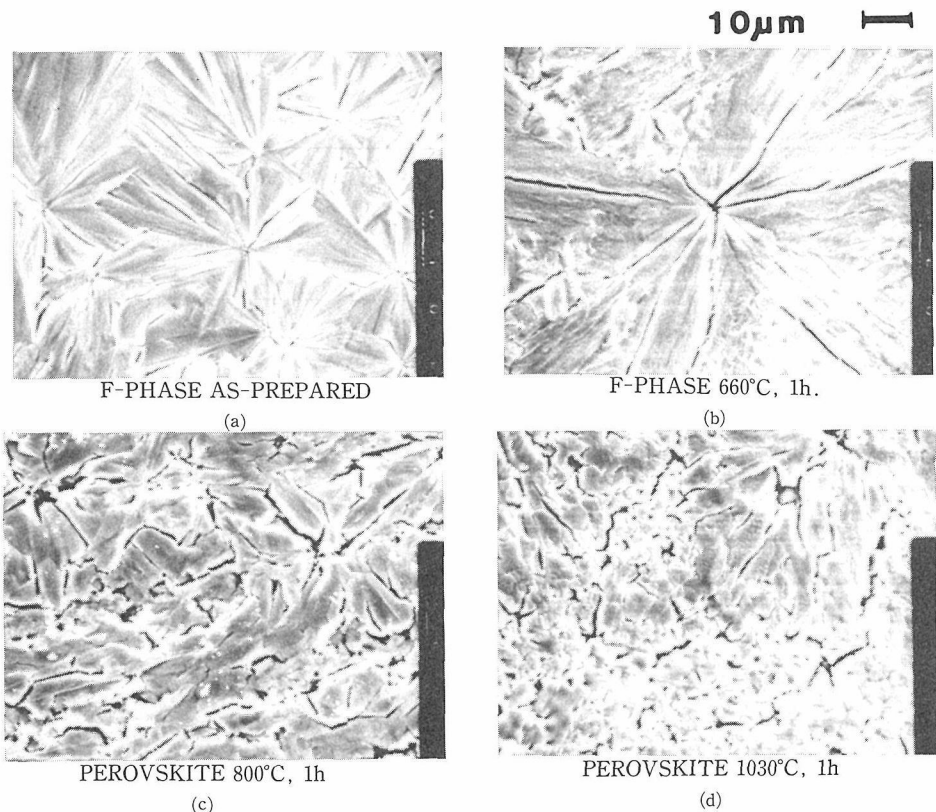


図6 KNbO_3 超急冷厚膜の熱処理過程における表面のSEM写真

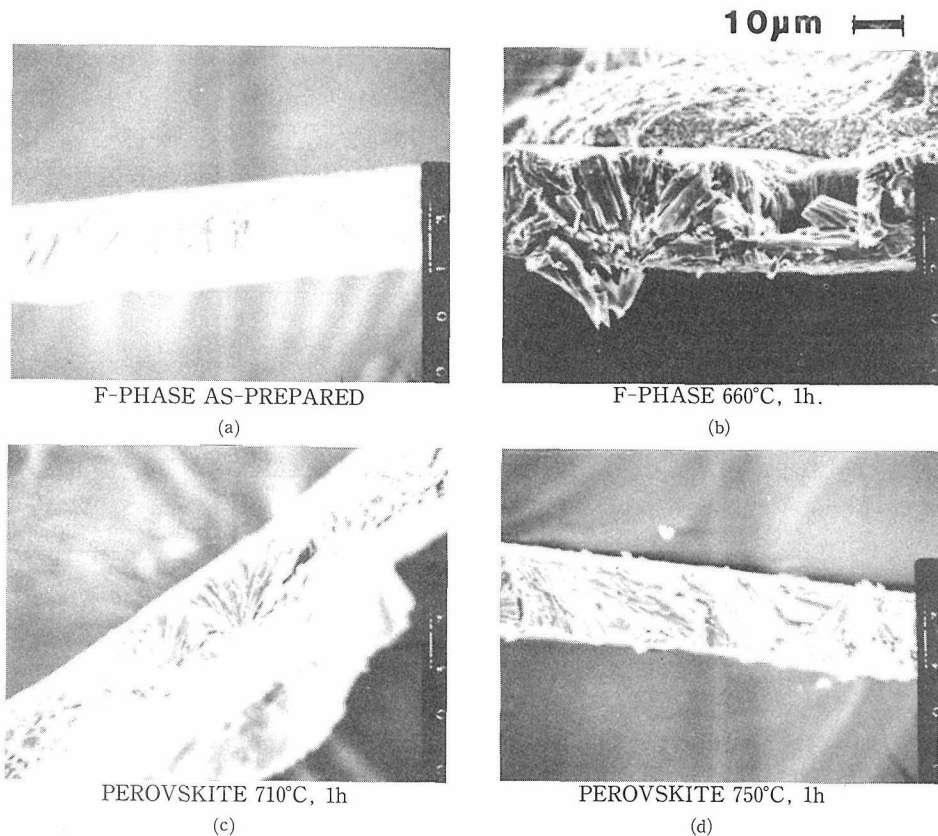


図7 KNbO₃超急冷厚膜の熱処理過程における断面のSEM写真

した試料のSEM観察結果を図6（表面）および図7（断面）に示す。超急冷直後の段階ですでに60μm程度の放射状結晶の折出が見られる。内部は、気泡のない密な膜である。710°CでF相からペロブスカイト相へ転移するが、このさいF相の結晶がこわれ、微細化（10μm程度）し、クラックが現われる。融点直下の1030°Cの熱処理では、結晶はさらに微細化（数μm）し、クラックの長さが短くなる。これは、燃結が進んだことを示している。断面には、導通したポアは見られない。

電気的性質

次に、試料の誘電率、焦電係数、焦電的感度、残留分極、抗電界などの電気的測定結果を示す。

表1に常温における電気的物性値および相転移温度T_cを示す。

誘導性および焦電性

超急冷直後の厚膜（F相）の特異な誘電特性について述べる。Lines⁷⁾は、アモルファス強誘電体が出現する可能性を理論的に示唆した。いくつかのアモルファスで、ガラス転移温度付近で誘電率

表1 KNbO₃ペロブスカイト相の誘電的性質

	Pb(Zr _{0.7} Ti _{0.3})O ₃ Ceram.	KNbO ₃				
		Single Crystal		Film* (RQ)	Ceram.* (RQ)	Ceram.* (SPR)
		theor.	obser.			
T _c (°C)	300		418	418	418	418
ε	450		600	450	438	92
E _c (kv/cm)				17	9.3	18
Pr (C/cm ²) × 10 ⁻⁶			26	0.88	2.9	0.09
P (C/cm ² K) × 10 ⁻⁹	31	30	6	1.7	4.6	
p/εcp' (A·cm/W) × 10 ⁻¹⁰	0.24	0.23	0.046	0.018	0.049	

T_c: キュリー温度, ε: 誘電率, E_c: 抗電界, P_s: 自発分極, P: 焦電係数, p/εcp': 焦電性能指数, cp': 体積比熱, * 本研究結果

ϵ の急激な上昇が観察されている⁸⁾。準安定結晶であるF相の ϵ の温度依存性を測定したところ、アモルファス類似の挙動を示した(図8)。すなわち200°C付近から上昇し、500°C付近では $\epsilon=8000$ にも達する異常現象が観測された。冷却過程でも同一の挙動を示すことから、再現性は良好である。

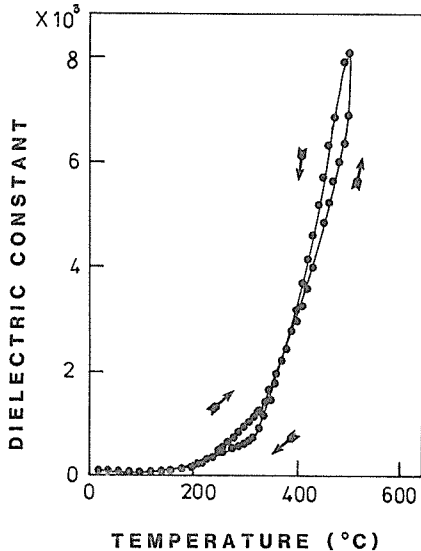


図8 KNbO_3 の準安定相(F相)の誘電率の温度依存性(試料: 600°C, 0.5h熱処理, 10KHzで測定)

この現象は、電界によるイオンの移動によるみかけの誘電率の上昇に起因するものと考えられる。

次にペロブスカイト相の誘電率の温度依存性を図9に示す。それぞれの試料について2つのピークが見られるが、210°Cのものは、斜方晶から正方晶への、また400°C付近のは、立方晶への転移を示す⁹⁾。Ceramic (SPR), FilmおよびCeramic (RQ)の3種の試料を比較検討した。 ϵ のピークは、この順に高く鋭くなっている。この原因は、この順に組成変動が小さくなり、組成の均質化がもたらされたためと考えられる。厚膜(Film)の ϵ は、Cer (SPR)より高いが、これは、前者の方が密度が高くなっているためと思われる。

焦電係数 P の温度依存性を図10に示す。Cer (RQ), Film共に温度勾配は小さいという特徴がある。常温でのCer (RQ)の値 $4.6 \times 10^{-9} (\text{C}/\text{cm}^2 \text{K})$ は、 KNO 単結晶の80%に達する。Filmの値は、市販されている $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 焦電センサー¹⁰⁾の30%に相当する。このことは、超急冷厚膜を使った焦電

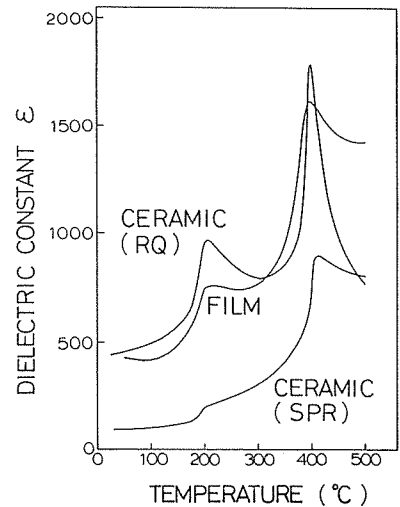


図9 KNbO_3 ペロブスカイトの誘電率 ϵ の温度依存性(試料; Cer (SPR): 固相反応による, 1000°C, 15, Film: 超急冷厚膜, 800°C, 15h熱処理, Cer (RQ): 超急冷膜粉砕後1000°C, 15hで焼結)

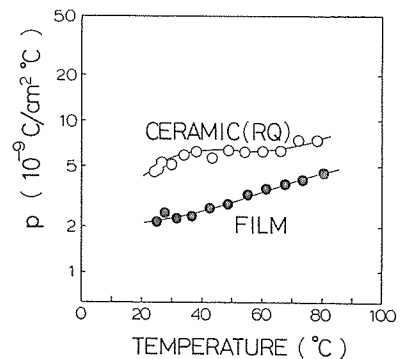


図10 KNbO_3 ペロブスカイトの焦電係数 P の温度依存性(試料; Film: 超急冷膜, 800°C, 15h熱処理, Cer (RQ): 超急冷膜粉砕後1000°C, 15hで焼結)

センサーの開発の可能性を示唆している。誘電率と焦電係数の測定結果から、常温における焦電性能指数 $F_p = p / \epsilon c_p' (A \cdot \text{cm} / W, c_p': \text{体積比熱})$ を計算した。Cer (RQ)に対する値 $F_p = 4.9 \times 10^{-12}$ は、 KNO 単結晶の値 $F_p = 4.6 \times 10^{-12}$ に匹敵する。Filmの場合($F_p = 1.8 \times 10^{-12}$)は、単結晶の40%に相当する。

赤外線検出性能

焦電的電圧感度 R_v および対雑音感度 D^* のチョッピング周波数 f 依存性を図11に示す。 $\log R_v$ は、 $\log f$ に対し直線的に減少する。 KNbO_3 ペロブスカイトのAサイトイオンであるKをNaで置換すると、 ϵ は降下する⁹⁾。Kを半分Naで置きか

えると、 $\epsilon=440$ から $\epsilon=300$ へと30%減少する。このように組成を変えると焦電性能が上昇する可能性がある。図11に示したように、Naを添加すると($(K_{1-x}Na_x)KNbO_3$ において、 $x=0.5$)、 $f=2\text{Hz}$ のところで R_v は2.7倍、また D^* は6.8倍と大幅に上昇した。 D^* の絶対値は、 $x=0.5$ のところで市販のセンサーの1/3の性能に相当する結果が得られた。

残留分極Prおよび抗電界 E_c の電界依存性

KNOペロプスカイト相よりなる厚膜に高電圧Vを印加して、ソーラー・タワー回路により履歴曲線をもとめた(図12、表1)。ある外部電圧 V_1 で見掛け上ループが飽和したように見えるが、それ以上の電圧 V_2 をかけると、Prおよび E_c は、さらに増加する。それ以上の電圧 V_b を印加すると絶縁破壊を起す。たとえば、外部電圧 $V=350\text{V}$ を試料にかけたとき、厚膜の厚さは約 $100\mu\text{m}$ であり、電界は 35kV/cm となる。単結晶の値 $E_c=2.3\text{kV/cm}$ (100°C で)と比べて、かなり大きな電界を印加し

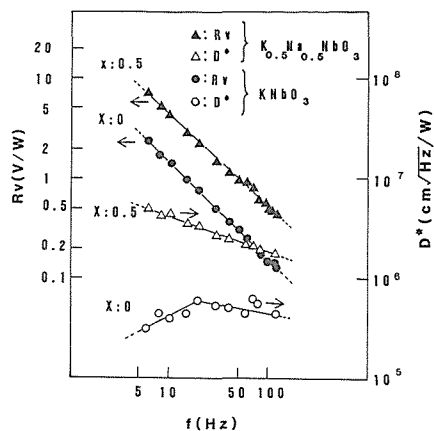


図11 焦電的電圧感度 R_v (V/(V/W))および対雑音感度 D^* ($\text{cm}^2/\text{Hz}/\text{W}$)のチョッピング周波数(f)依存性(試料： $K_{1-x}Na_xNbO_3$ 超急冷厚膜， 800°C ，1h熱処理，組成 $x=0$ および $x=0.5$)

たことになる。このような高電界をかけても残留分極の値はせいぜい $Pr=0.88\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、これは、単結晶(100°C で)の値の4%程度にとどま

$KNbO_3$ Film, 800°C , 0.5 h.

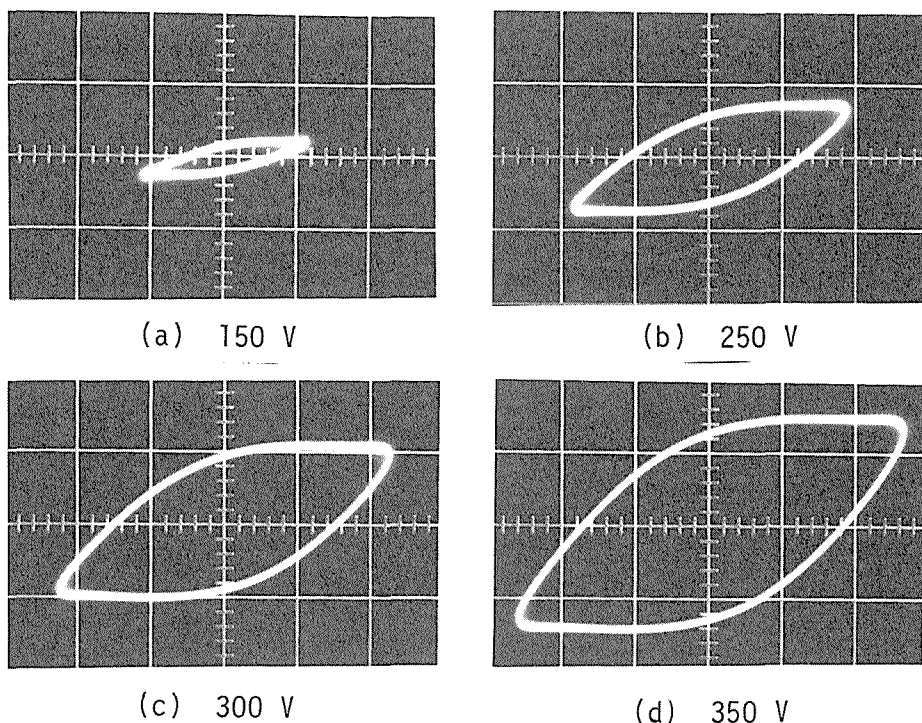


図12 $KNbO_3$ 超急冷厚膜(800°C ，0.5h熱処理，ペロプスカイト相)の履歴曲線の印加電圧依存性，(a)150V，(b)200V，(c)300V，(d)350V

る。この原因を以下に考察する。

図13に残留分極, また図14に抗電界の印加電圧依存性を示す。Cer (RQ) およびFilm両試料共に, 電界依存性がきわめて大きいことを表わしている。この原因は, 試料を構成する各粒子が小さく, したがって分域も小さいことから, 粒子相互の応力による束縛効果 (clamping effect) のた

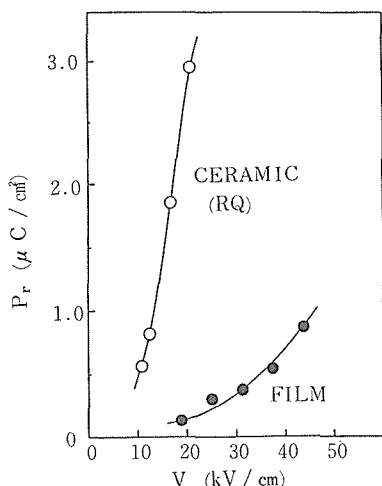


図13 KNbO_3 ペロブスカイトの見掛けの残留分極Prの印加電圧V依存性(試料; Film : 超急冷厚膜, 800°C , 15h熱処理, Cer (RQ): 超急冷膜粉砕後 1000°C , 15hで焼結)

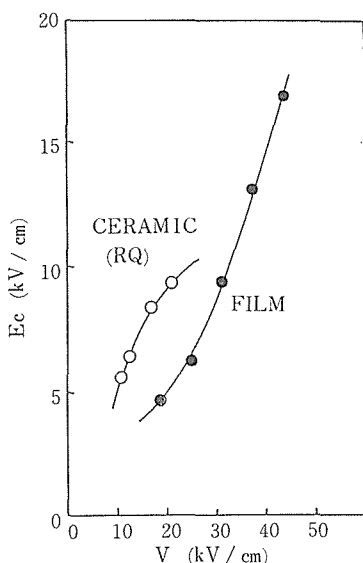


図14 KNbO_3 ペロブスカイトの見掛けの抗電界Ecの印加電圧V依存性(試料; Film : 超急冷厚膜, 800°C , 15h熱処理, Cer (RQ): 超急冷膜粉砕後 1000°C , 15hで焼結)

め, 分域中の双極子モーメントの反転が妨げられることが一因と考えられる。ここでまた, FilmのPrがCer (RQ) に比して極めて小さいことが注目される。これは KNO_3 が吸湿性のため, 表面に誘電率の低い層 (たとえば, $\epsilon \approx 10$) ができ, 内部のバルクにかかる電圧 V_2 を低下させていると考えられる。

図15のように厚膜表面に厚さ d_1 の常誘電相があるとして, 直列等価回路を考える。電圧V, キャパシタンスC, 誘電率 ϵ , 厚さd, または表面層1, バルク2とすると次式が成立つ。

$$\frac{V_2}{V} = \frac{1/C_2}{2C_2/C_1 + 1} = \frac{1}{2(\epsilon_2/\epsilon_1)(d_1/d_2) + 1} \quad (1)$$

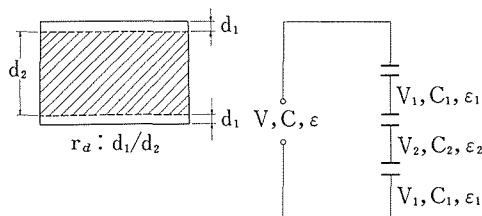


図15 超急冷厚膜の電気的モデル(a)および等価回路(b) (添字1, 2は, それぞれ表面層, バルクを示す, d: 厚さ, V: 電圧, C: キャパシタンス, ϵ : 誘電率)

ここで, 表面層に対し, $\epsilon_1 = 10$, $d_1 = 10\mu\text{m}$ (SEM写真より) またバルクに対し, $\epsilon_2 = 500$, $d_2 = 80$ とすると, $V_2/V_1 = 0.074$ となる。すなわち, バルクに対しては, 全電圧Vの約7%しかかかってないということが判る。厚膜では, バルク部分に比べ, 表面層の割合が大きくなる。後者は, 常誘電相と考えられるから, ϵ が低く, そのためこの部分に電界が集中して, バルクの方には, 電界がかかりにくくなる。それ故, 見掛け上, 自発分極が小さく観測されることになる。

B. KNbO_3 へのガラス成分 SiO_2 と添加の場合 1. はじめに

一般にアモルファスになり易さは, 物質の内部因子として, 電気陰性度, 配位多面体の配位数, 粘性など, また外部因子としては, 急冷速度, 装置の構造などに大きく依存する。アモルファスの基本構造である網目を構成するイオンの配位数が低い程, アモルファス化しやすい。一般には, 4配位以下の配位数のものが, いわゆるガラスとして知られている。今回取り上げた KNbO_3 は, 網目の中心元素であるNbは, 6配位をとり, アモル

ファス化しにくい物質である。そこで、4配位をとる SiO_2 および高粘性を示す Al_2O_3 などを加え、 KNbO_3 をアモルファス化することを試みた。

2. 実験

試料の調整

KNbO_3 単味の合成時と同様に K_2CO_3 、 Nb_2O_5 を原料として用い、 $(1-x)\text{KNbO}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ または $(1-x)\text{KNbO}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ となるように SiO_2 または Al_2O_3 をモル比で添加した。これを混合、粉碎をくりかえして、 800°C 、2hで焼成した。次に 1200°C で溶融し、 $1000 \sim 2000\text{rpm}$ で回転しているソフトローラーに吹きつけ超急冷し膜を得た。これらの厚膜を各温度で熱処理して結晶化過程を観察した。

3. 実験結果および考察

アモルファスの結晶化過程

KNO に Al_2O_3 10mol%添加した場合の超急冷厚膜の写真を図16に示す。得られた試料は、透明なアモルファス膜である。

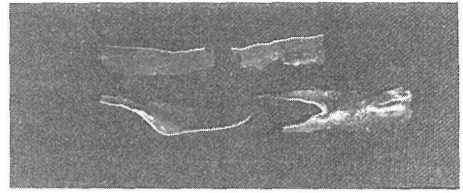


図16 アルミナを添加した KNbO_3 の透明なアモルファス膜(組成： $0.9\text{KNbO}_3 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ ×幅 6mm ×長 25mm)

一方、 SiO_2 を10mol%添加した場合の超急冷厚膜の結晶化過程は、以下のとおりであった。常温から 530°C までは、アモルファスであり、 600°C から 850°C まではF相が安定で、 1000°C 以上でペロブスカイト相となる。 KNO 単味の場合は、F相の安定領域は 750°C までであるから、 SiO_2 を加えるとF相の安定領域が 100°C 上昇する。この事実は、

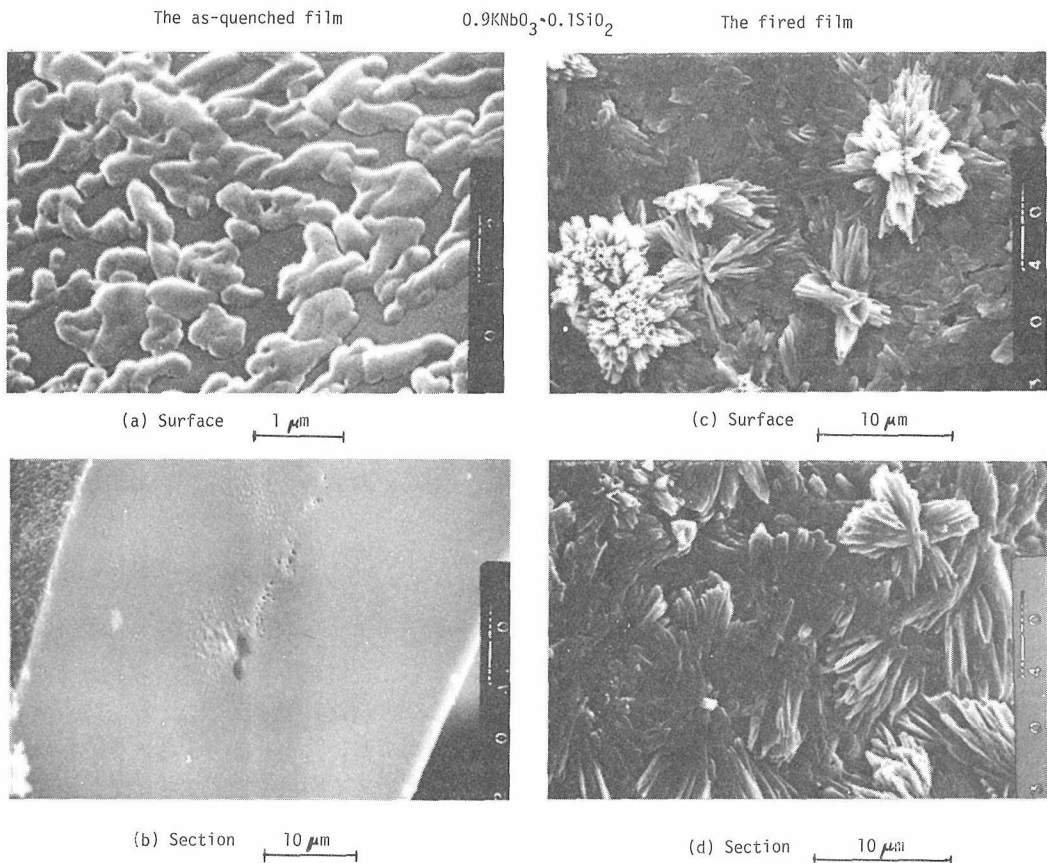


図17 SiO_2 を添加した KNbO_3 超急冷厚膜の熱処理前後のSEM写真(組成： $0.9\text{KNbO}_3 \cdot 0.1\text{SiO}_2$) 超急冷厚膜の表面(a)および断面(b)、熱処理 (1000°C) 後の表面(c)および断面(d)

SiO₂を加えることによって、F相が安定化し、また粘性が増すことによって、ペロプスカイト相への転移が妨げられると考えられる。

SiO₂添加厚膜の場合のSEM観察の結果を図17に示す。超急冷直後の膜の表面に分相状のものが見られる。試料は、化学耐久性が低いことから、このものは、空気中の水分がCO₂ガスとの反応生成物と推定される。この膜の断面は、ごくまれにサブミクロンの気泡が見られる他は、均一なアモルファスである。この膜を1000°Cで熱処理すると、表面、断面共にバラの花に似た大きさ数μmの放射状の結晶が現われる。これはKNO単味の場合の析出結晶の形状と全く異なる。この事実は、組成を少し変えることによって、結晶の形状、配向性を著しく変化させる可能性を示唆している。この技術は、今後のこの種の研究にとって有効であろう。

む す び

ソフトローラーと呼ぶ双ローラー超急冷厚膜合成措置を開発した。これは、もろい材質厚膜を作製するのにもっとも有効であることが判った。これを使ってKNbO₃系のアモルファスおよび結晶質の厚膜（厚さ50~100μm）の作製に成功した。特に、Al₂O₃10mol%またはSiO₂10mol%添加した場合は、透明なアモルファス膜となった。これらを熱処理することによって、アモルファス・ペロプスカイトを合成することに成功した。さらに、熱処理によってペロプスカイト相を析出させた厚膜について、誘電的、強誘電的、焦電的性質を測定した結果、焦電センサーへの応用の可能性を示唆するデータが得られた。

（本研究を進めるにさいし、有益な示唆を頂いた東京農工大工鈴木健之、セントラル硝子(株)宇部研上田洋史、土井正明、本社研究開発部小野哲弘、千葉大工掛川一幸の各氏に感謝したい。）

参 考 文 献

- 1) H.S. Chen and C.E. Miller, Rev. Sci. Instrum., vol. 41 (8) (1970) 1237.
- 2) T. Suzuki, M. Kohda, Y. Hashimoto and R. Satoh, Rev. Sci. Instrum., vol. 51 (4) (1980) 550.
- 3) 高橋 紘一郎, 鈴木 健之, 特許1411353 (1980).
- 4) T. Suzuki, H. Seki and A. Koukitsu, Rep. Asahi Glass Found. Indus. Technol., vol. 39 (1981) 209 (in

Japanese)

- 5) K. Nassau, C.A. Wang and M. Grasso, J. Am. Ceram. Soc., vol. 60 (1-2) (1979) 74.
- 6) Koichiro Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 24 (1985) Suppl. 24-2, pp. 616-618.
- 7) M.E. Lines, Phys. Rev. B, Vol. 15 (1) (1977) 388.
- 8) M. Glass, M.E. Lines, K. Nassau and J. Shiever, Appl. Phys. Letters. Vol. 31 (1977) 249.
- 9) L. Eerton and D.M. Dillon, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42 (9) (1959) 438.
- 10) Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, Jpn. J. Appl. Phys, Vol 22 (1983) suppl. 22-2, p. 73.

2.2 超急冷法によるYBa₂Cu₃O_{7-x}厚膜の合成と超電導性

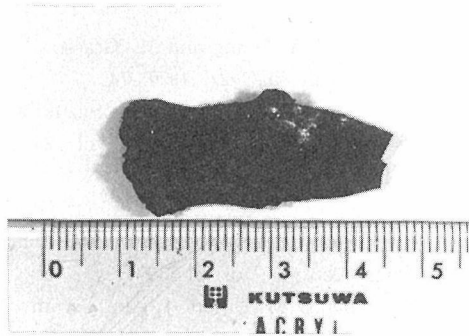
1. はじめに

酸化物高温超電導体がBednorzおよびMüllerにより発見されてから¹⁾、多くの研究機関で活発な研究が進められ、液体窒素温度以上で超電導性を示すYBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCOと略記) が発見された²⁾。YBCOはセラミックスであるので加工が困難であるという点があり、また現在までのところでは十分な電流密度が得られていないという問題点がある。固相反応で合成された焼結体は、気孔率が大きく、密度が小さくなるので、電流密度を小さくしている原因のひとつと考えられる。またYBCOの臨界温度(T_c)は酸素の量が多い時に高くなるので、十分な酸化を行なえることが必要となる。小松らは融体急冷法により厚膜を合成しているが、厚さは1~2mmである^{3,4)}。より薄い膜を合成することは、十分な量の酸素を供給することに加えて⁵⁻⁷⁾、熱容量が小さくなるのでセンサー等の応用にも適する。

ここでは超急冷法により合成したYBCOの厚膜について報告する。YBCOを溶融してから厚さ100μm程度の膜を形成する方法であり、密度の大きい膜が得られる⁸⁾。

2. 実験の結果および考察

厚膜の合成は以下に述べる手順で行なった。Y₂(CO₃)₃, BaCO₃, CuOの粉末の試薬をYBa₂Cu₃O_{7-x}の組成になる様に混合して950°Cで14時間焼成した。この試料を白金管の中に入れ、1300°Cで1分間加熱することにより溶融させる。白金管に

図1 超急冷法により合成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の厚膜

窒素ガスの圧力を加えて、溶けた試料を押し出し、回転している2つのローラーの間に落とすことにより厚膜を形成した。この厚膜を図1に示す。厚さ $50\mu\text{m}$ 、幅 10mm 、長さ 30mm 、程度の大きさの膜が得られたが、これは超電導性を示さない。この膜を空气中で 950°C で8時間熱処理を行ない、炉冷すると超電導性を示すようになる。

図2には、超急冷直後の厚膜についてDTA観察を行なった結果である。 261°C と 350°C に発熱のピークが存在し、 851°C と 934°C 付近に吸熱のピークが存在し、

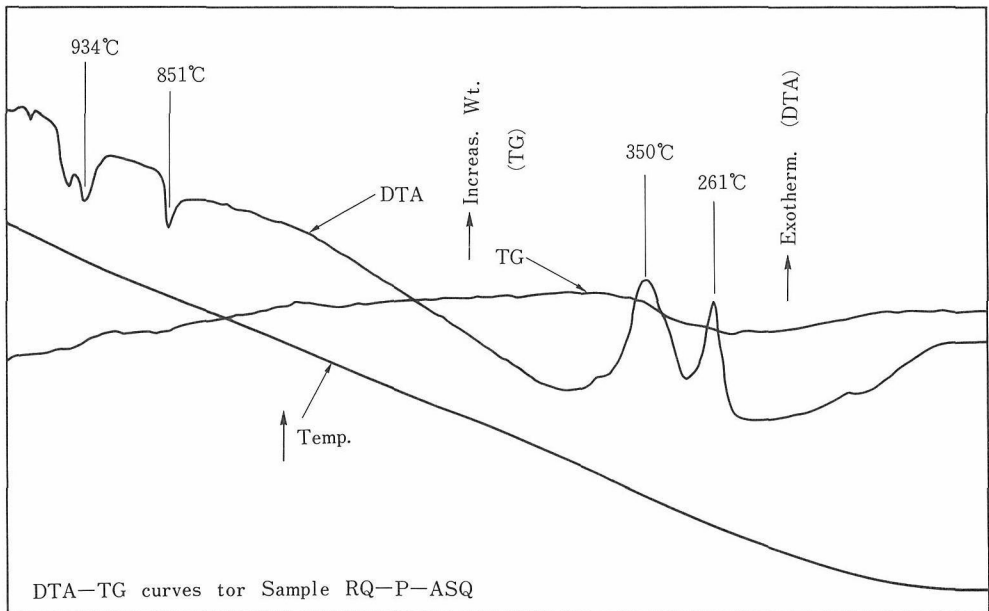


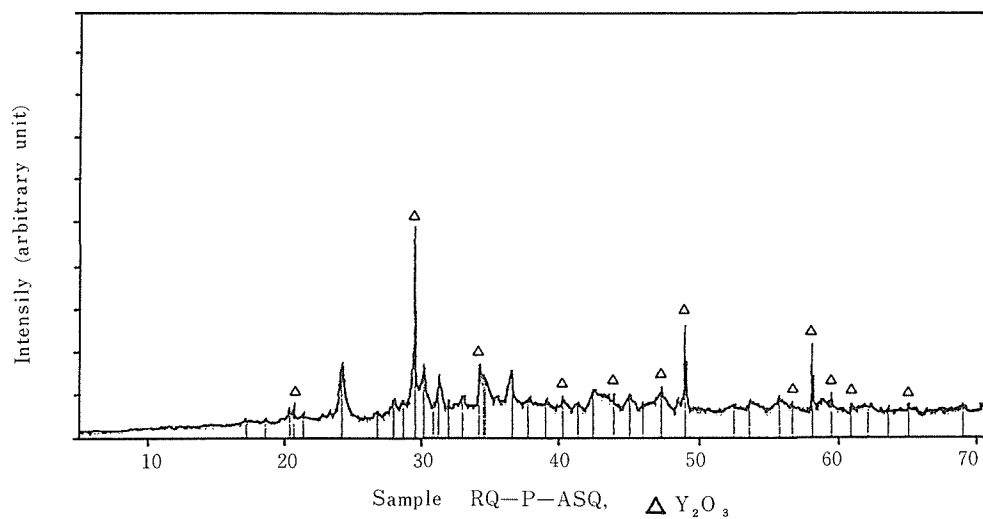
図2 超急冷試料に対するDTA-TG曲線

クが存在した。

次に粉末X線回折の結果を示す。図3(a)~(d)は超急冷直後と、 480°C 、 800°C 、 950°C で熱処理を行なった時の粉末X線回折図形である。超急冷直後では Y_2O_3 のピークと未知のピークがみられる。 480°C で熱処理した時も超急冷直後と同様であるが、未知のピークの中で強度が強くなっているものと弱くなっているものがある。熱処理温度を 800°C にすると Y_2O_3 の他に BaCuO_2 のピークが現われる。さらに、 480°C 以下の未知のピークとは異なる未知のピークが存在する。 950°C で熱処理を行なうと Y_2O_3 や BaCuO_2 などのピークはなくなり、YBCOのピークが現われる。以上のX線で検出された相をまとめて表1に示す。次に超急冷膜の表

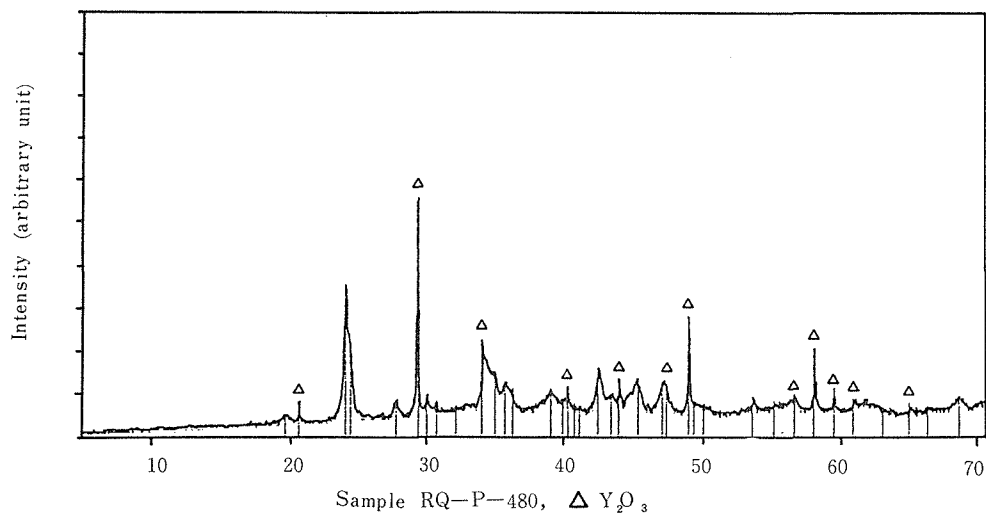
面のX線回折の結果を示す。図4(a)は超急冷直後の膜面のX線回折図形である。いくつかみられるピークは Y_2O_3 に対応し、その他の部分はアモルファスになっている。この膜を 950°C で熱処理を行ない、膜の状態で行なったのが図4(b)である。図4(b)ではYBCOのピークがみられる。図4(c)に比較のために固相反応で合成したYBCOの焼結体の粉末X線回折図形を示す。これと比べると図4(b)ではピークの強度が異なっているが、これは粒界の方向が異なることによるものであると考えられる。膜と焼結体のX線回折ピークの強度比を表2に示す。標準とした焼結体の粉末X線回折ピークの強度を I_p 、膜の場合の強度を I_f として、その比を I_f/I_p として示してある。(100)につ

Rapid Quench

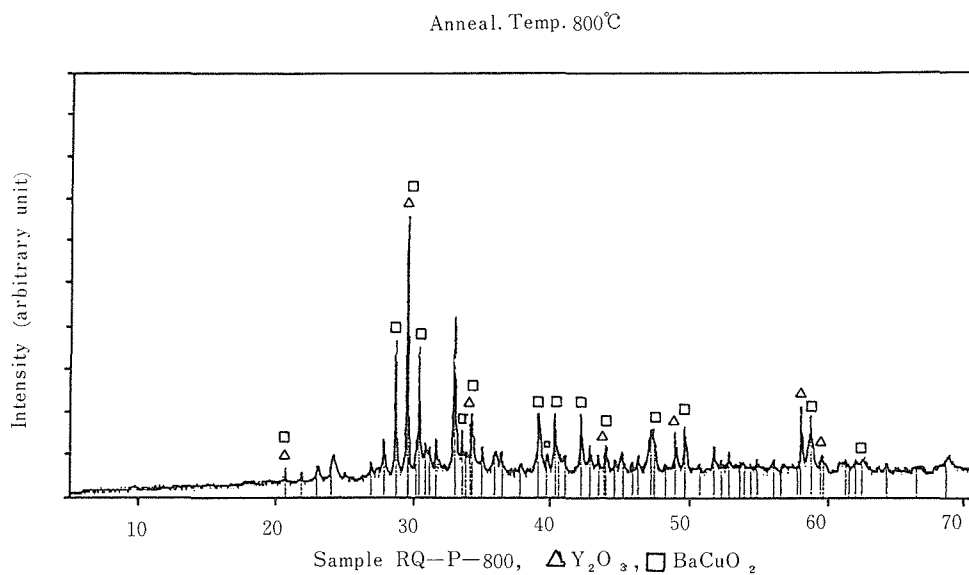


(a) 超急冷直後の場合

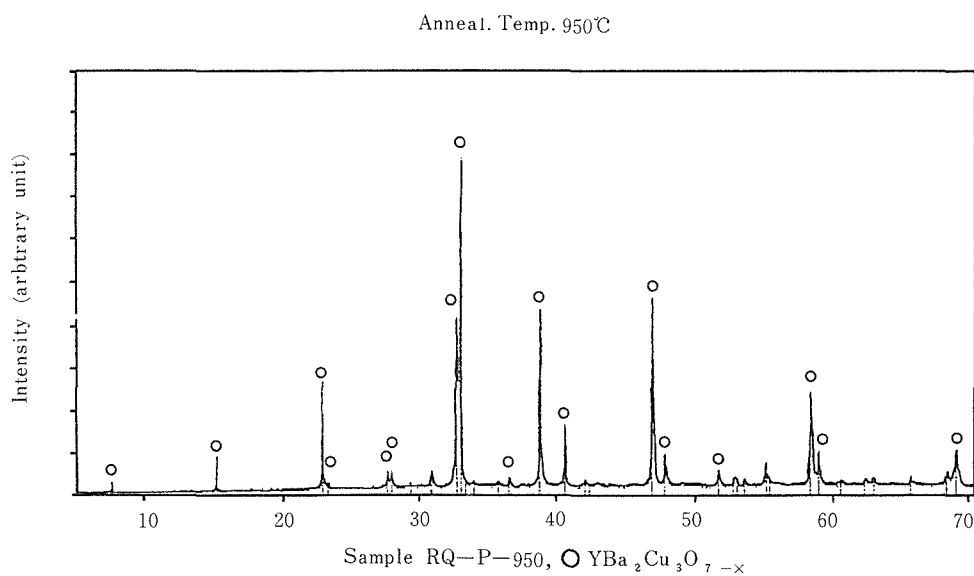
Anneal. Temp. 480°C



(b) 480°Cで熱処理をした場合

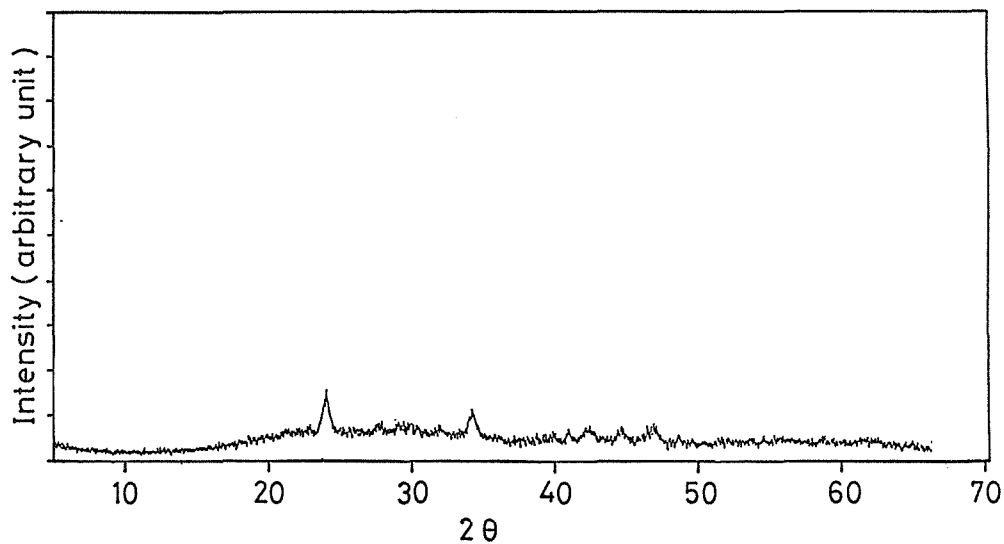


(c) 800°Cで熱処理をした場合

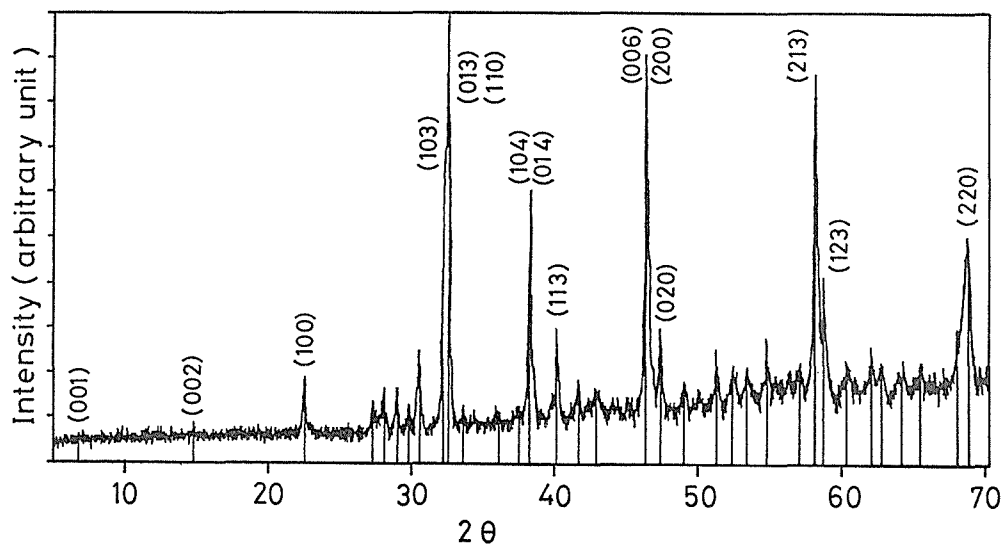


(d) 950°Cで熱処理をした場合

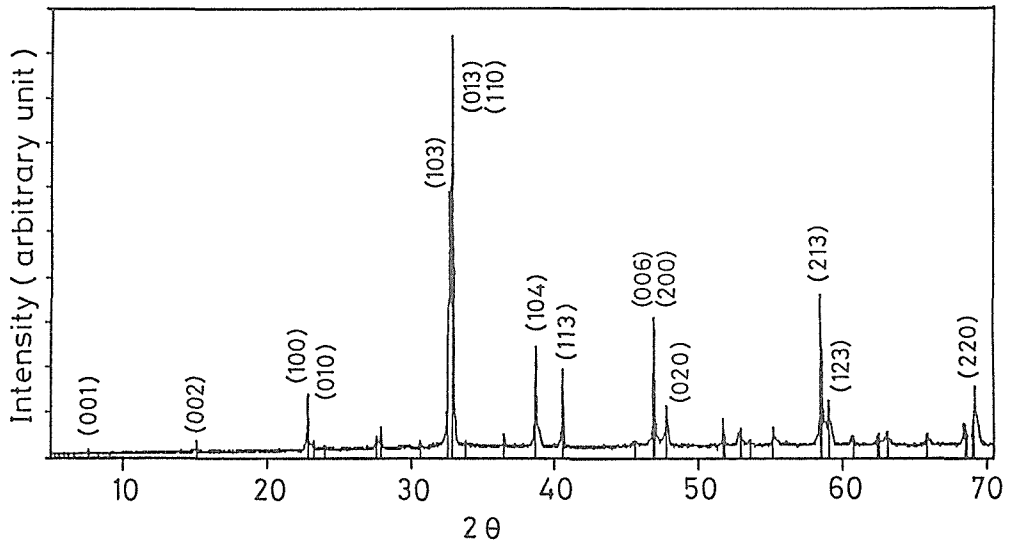
図3 超急冷試料の粉末X線回折図形



(a) 超急冷直後の膜面のX線回折図形



(b) 950°Cで熱処理を行なった膜面のX線回折図形



(c) 固相反応による焼結体の粉末X線回折図形

図 4

表 1 超急冷試料の熱処理過程で析出する結晶相

Samples	Detected phases
RQ-P-ASQ	Y ₂ O ₃ , the unknown.
RQ-P-480	Y ₂ O ₃ , the unknown.
RQ-P-800	Y ₂ O ₃ , BaCuO ₂ , the unknown.
SPR-P-950	YBCO
RQ-P-950	YBCO

いては I_f と I_p はほぼ等しいが、(020)では $I_f/I_p=2.2$ と I_f の方が大きく、(002)では逆に $I_f/I_p=0.5$ と I_f の方が小さくなっている。このことから膜においては一部分のC軸が膜面と平行になっていると考えられる。

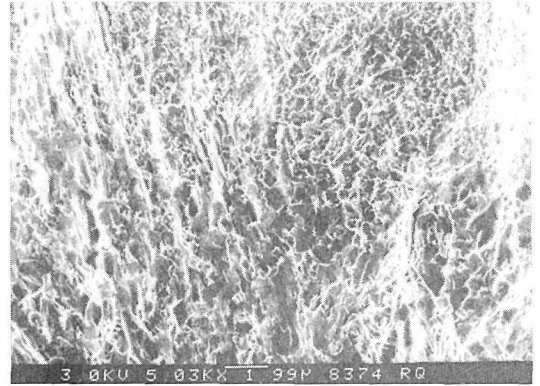
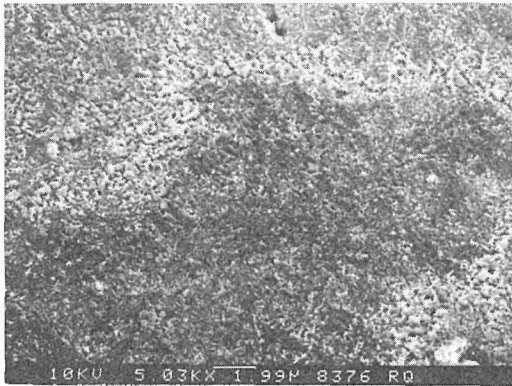
図5(a)~(e)に超急冷直後の膜を熱処理した場合のSEM像を示す。図5(f)には比較のために焼結体のSEM像を示す。図5(a)では超急冷直後の膜の表面と断面を示す。表面には $0.5\mu\text{m}$ 程度の気孔の様な穴がみられるが、断面にはほとんど気孔はみられず、膜が緻密であることがわかる。400°Cで熱処理をした膜の様子を図5(b)に示す。表面は多少の

表 2 YBCOの熱処理(950°C, 8h)後の厚膜と標準粉末のX線回折強度

Sample		Film	Standard	Ratio
<i>hkl</i>	2θ	I_f	I_p	I_f/I_p
001	7.63	1.2	0.8	1.5
002	15.21	1.5	2.9	0.5
100	22.89	13.8	13.6	1.0
010	23.31	0	2.5	0
103	32.60	57.0	61.5	0.93
013	32.90	100	100	1.0
110	32.90	100	100	1.0
113	40.43	22.1	19.3	1.1
020	47.62	21.2	9.8	2.2
213	58.27	62.1	38.0	1.6
123	58.86	26.0	11.6	2.2
220	68.85	33.6	13.8	2.4

2θ in CuK α , I_f : the intensity for the heat-treated film and I_p : for the standard sample (powder).

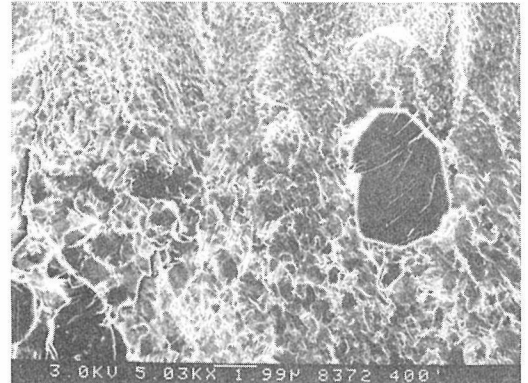
うねりがあるが比較的なめらかな表面部分が多い。断面には直径 $3\sim 4\mu\text{m}$ 程度の粒がみられる。図5(c)に800°Cで熱処理をした膜を示す。膜の表面は多少荒らくなり、断面では粒以外の部分に結晶化が起っている様にみられる。900°Cで熱処理をした



2μm



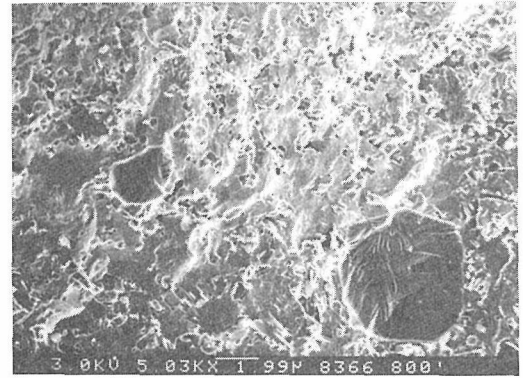
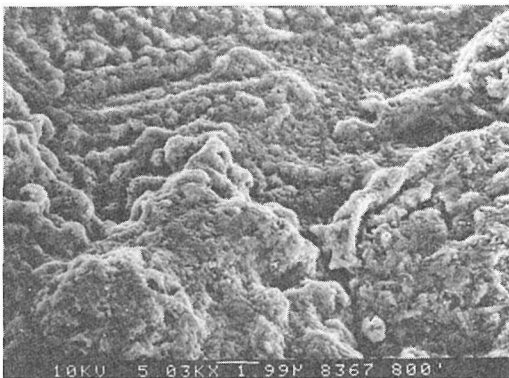
(a) 超急冷直後の場合
sample RQ-F-ASQ (RQ Film)
Surface Section



2μm



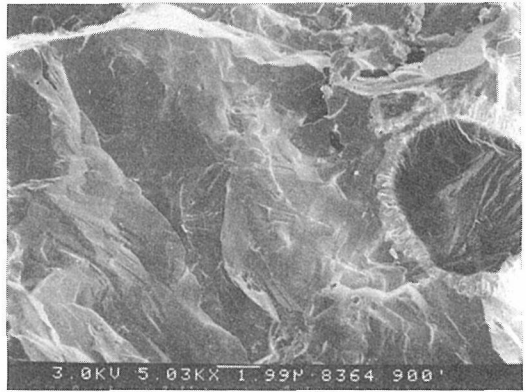
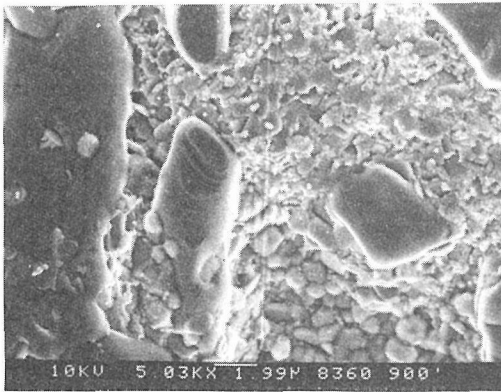
(b) 400°Cで熱処理をした場合
sample RQ-F-400 (Anneal. Temp. 400°C)
Surface Section



2μm



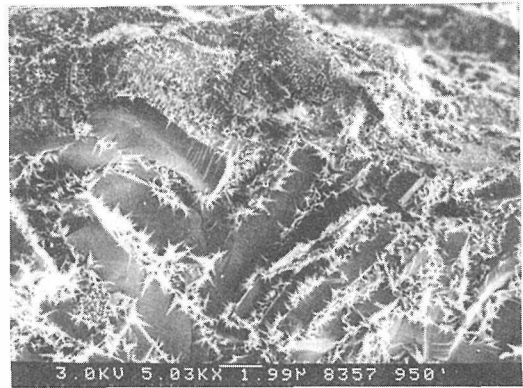
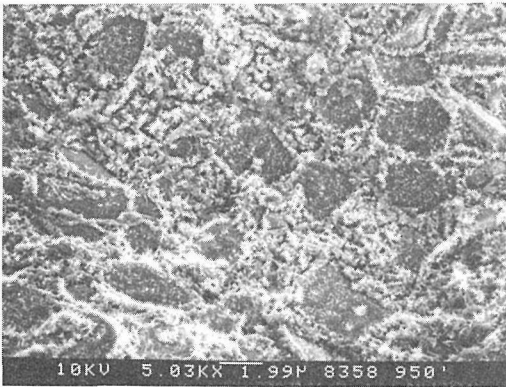
(c) 800°Cで熱処理をした場合
sample RQ-F-800 (Anneal. Temp. 800°C)
Surface Section



2μm



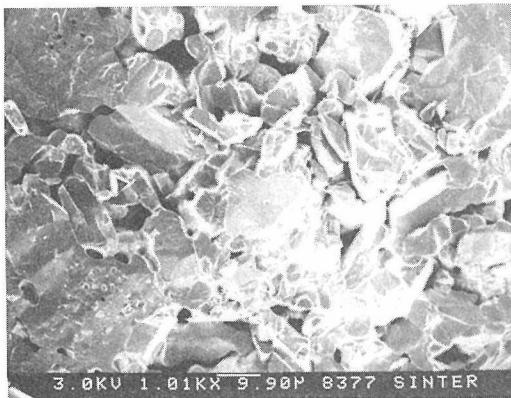
(d) 900°Cで熱処理をした場合
sample RQ-F-900 (Anneal. Temp. 900°C)
Surface Section



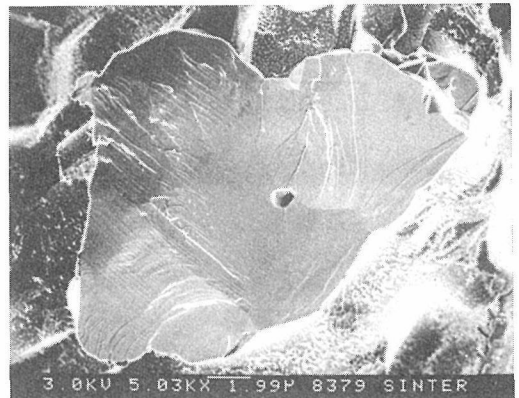
2μm



(e) 950°Cで熱処理をした場合
sample RQ-F-950 (Anneal. Temp. 950°C)
Surface Section



10μm



2μm



(f) 固相反応による焼結体の場合
sample SPR-B-950 (Sintered Body)

図5 SEM観察像

図 5(d)では表面に 5~10 μm 程度の粒がみられ、断面では更に結晶化が進んでいる様にみられる。950°Cで熱処理をした図 5(e)では、表面には 2 μm 程度の粒がみられ、断面では幅 1~2 μm 長さ 6 μm 程度の粒がみられ、これがYBCOに対応していると考えられる。また粒界には同定できてはいない別の相が針状になって存在している。断面像の中には、ほとんど気孔はみられない。焼結体では図 5(f)に示す様に、10~20 μm の大きな粒がみられ、その間に空隙があり、密度が低くなっている様子がわかる。

表 3 に密度の測定結果を示す。密度はアルキメデス法より四塩化炭素を用いて測定した。超急冷直後(RQ-F-ASQ)では5.66g/cm³、950°Cで熱処理をした後(RQ-F-950)では6.48g/cm³であった。また焼結体では5.98g/cm³であった。YBa₂Cu₃O_{6.9}とした時の理論密度は、6.40g/cm³となるので、これに対する各々の相対密度をパーセントで示す。

表 3 YBCOの密度

Samples	Density (g/cm ³)	Relative density dr (%)
RQ-F-ASQ	5.66	88
RQ-F-950	6.48	101
SPR-B-950	5.98	93

Theoretical density of YBa₂Cu₃O_{7-x} : 6.40

RQ-F-ASQでは酸素の量が少ないことや表面にSEMでみられた様な多少の気孔などのために密度が低くなっていると考えられる。RQ-F-950では、ほぼ100%の密度となっている。しかし図14のSEM像にみられる様な他の相が含まれているのでYBCOだけの100%の密度ではないがSPR-B-950の様に気孔のために密度が小さくなっている試料に比べると、超急冷法ではより高い密度の試料が合成できる。

表 4 に組成分析の結果を示す。焼結体の試料(SPR-B-950)ではYとBaとCuの組成比は理

表 4 YBCOの組成分析値

	Y	Ba	Cu
RQ-F-950	1	1.63	2.63
SPB-B-950	1	1.95	3.06

論値の 1 : 2 : 3 に近いが、超急冷法で合成した膜ではYに対してBaとCuが少なくなっている。

図 6 に超急冷法による試料の電気抵抗の温度依存性を示す。オンセットは98K、電抵抗は87Kである。この時の臨界電流密度は1.3A/cm²と小さな値であった。図 7 に交流磁化率の温度依存性を相対値で示す。超急冷直後の試料には磁化率の変化はみられないが、熱処理を行なった試料は92.6Kから反磁性を示しはじめる。焼結体の場合は93.6Kから変化を始める。超急冷後に熱処理をした試料は焼結体の超電導相の体積に対して、およそ70%の体積が超電導を示している。図 6 で測定した臨界電流密度はたいへん小さな値を示している。この原因としては表 4 で示した分析結果から理想的な組成比からのずれがあることや、図 5(e)のSEM像にみられるYBCO以外と考えられる相が含まれているなどが考えられる。YBCOはc軸と垂直な方向に電気が流れやすいが⁹⁾、ここで合成した膜は表 2 のX線強度にみられる様にc軸が膜面と平行になっている部分が焼結体よりも多いので、これも臨界電流密度を小さくする原因の一部である

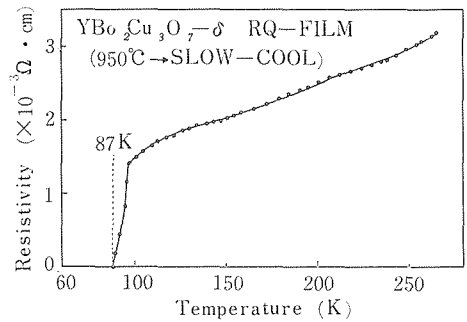


図 6 超急冷厚膜における電気抵抗の温度依存性

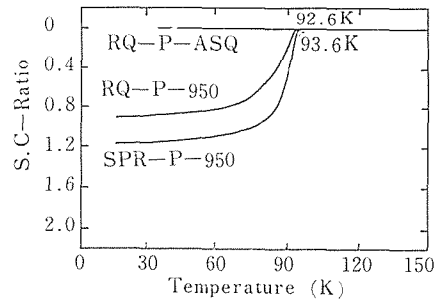


図 7 超電導相対体積比率の温度依存性

RQ-P-ASQ : 超急冷直後の試料
RQ-P-950 : 950°Cで熱処理をした試料
SPR-P-950 : 固相反応(950°C)による試料

と考えられる。合成条件を変えて、より適した粒の方位を持つ膜を合成することにより、より大きな電流密度が得られると考えられる¹⁰⁾。

(本論文は、参考文献11)と12)に掲載されている。また本研究を行なうにさいし、(日立電線金研)清藤雅宏、(細野史一、(千葉大工)掛川一幸、(無機材研)提正幸、小須田幸助の各氏の協力を得た。謝意を表したい。)

参 考 文 献

- 1) J.B. Bednorz and K.A. Müller: Z. phys. B. **64** (1986) 189.
- 2) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu: phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- 3) T. Komatsu, K. Imai, K. Matusita, M. Takata, Y. Iwai, A. Kawakami, Y. Kaneko and T. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1148.
- 4) T. Komatsu, K. Imai, K. Matusita, M. Ishii, M. Takata, and T. Yamashita; Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1272.
- 5) A. Ono and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1043.
- 6) A. Ono S. Sueno, M. Kobayashi and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1687.
- 7) K. Yukino, T. Sato, S. Ooba, M. Ohta, F.P. Okamura and A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L869.
- 8) K. Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki, K. Kakegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) Suppl. 24-2, p. 616.
- 9) K. Hayashi, K. Murata, K. Takahashi, M. Tokumoto, H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, N. Koshizuka and Y. Kimura: Jpn. j. Appl. Phys. **26** (1987) L1240.
- 10) S. Shimanuki, S. Hashimoto and K. Inomata; Ferroelectrics, **51** Part 2 (1983) 53.
- 11) Koichiro Takahashi, S. Shimomura, A. Nagasawa, M. Ohta and K. Kakegawa. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, No. 12 (1987) L155-157.
- 12) koichiro Takahashi, S. Shimomura, M. Tsutsumi, M. Seidoh and K. Kakegawa, to be published in Proc. International Conference on High-Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988.3月, Interlaken, Switzerland)

2.3 アモルファス・ペロブスカイトの結晶化過程

§1. はじめに

アモルファスからの結晶化過程を観察する方法として前節で述べてあるようにアモルファスを熱処理した後、急冷法により試料を作製し、X線回折法・赤外吸収・SEM等の手段による観察から、熱処理の各段階を調べる方法がある。この熱処理中の結晶化過程・粒成長過程を直接観察する方法は高温粉末X線回折法がある。このX線回折法は通常の $\theta-2\theta$ 走査法で、その回折線の半価幅から、結晶粒子の大きさの測定範囲はおおよそ200~5000Åと言われている。今回、直接観察の手段とし ϵ 走査法¹⁾が有効であることが分かった。この ϵ 走査法は結晶粒子の角度分布(その大きさと配向性)を検出し測定する手段として有効である。更に、結晶粒子の二次元あるいは三次元分布を観察する手段として、X線顕微法の一つである τ 走査法²⁾を開発した。

§2. τ 走査法による結晶粒子の分布の観察

τ 走査法による試料片中の結晶粒子の分布を観察する装置を設計・製作した。更にこれを用いて結晶粒子の分布を観察した。 τ 走査法概念図を図1に示す。この原理は ϵ 走査法が粉末X線回折計を用い、その光学系を任意の回折線のブラッグ条件を満たすように位置に固定し、試料のみを θ 軸回転し回折図形を描く方法に対して、 τ 走査法では試料のみをその表面に平行に移動し回折図形を描く方法である。

粉末X線回折計用Si円盤中に含まれるSi結晶粒子の分布を τ 走査法によって観察した。用いたSi円盤のSEM像を写真1示す。その像から最大100

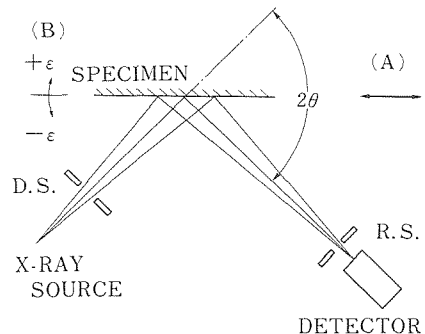


図1 τ 走査法 (A) と ϵ 走査法 (B) の概念図

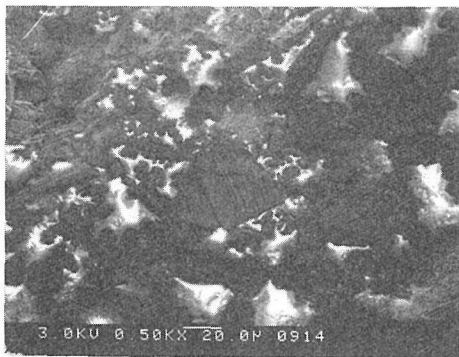


写真1 粉末X線回折計の光学系調整用のSi圧粉体のSEM像



写真2 粉末X線回折計の光学系調整用のSi圧粉体の回折像

μm の粒子が含まれていた。また、回折計の光学系をSi111反射のピークに合わせ、X線フィルムを試料の前に斜めにおいた場合の回折像を写真2に示す。これはSEM像から予想されるように比較的大きな回折斑点が見られる。 τ 走査法の装置(写真3)によるSi111反射の回折図形を図2に示す。 τ 走査法による反射強度は格子面の方向が試料表面の法線に対して入射X線の発散角の $1/2$ 及びソーラー・スリットの発散角の $1/2$ の角度範囲にある粒子からの寄与であり、その範囲にある粒子の大きさ及び数に依存する。また、図2の回折図形は反射線のピークの高さの場所依存性を示すことが分かる。写真3は上記の機能に加えて試料の面内回転、更にこれらの測定を真空中で行なえるように

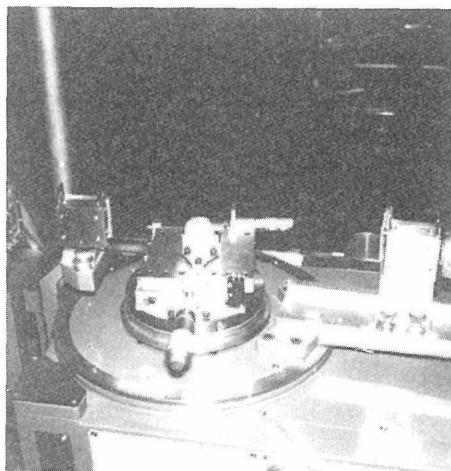


写真3 τ 走査装置

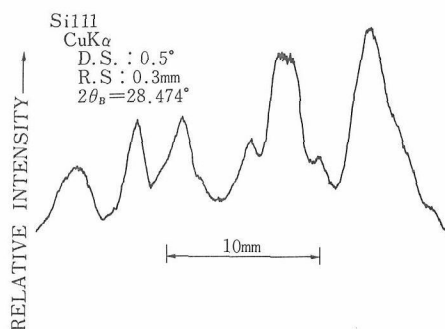


図2 粉末X線回折計の光学系調整用のSi圧粉体の τ 走査法による回折像

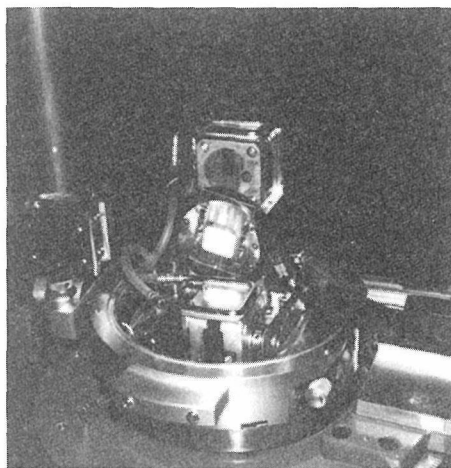


写真4 τ 走査・試料面内回転装置

した装置である。最後に、装置の設計・制作に協力して頂いた技術課の和田寿璋・増田安次の両氏及びSEM像を観察して頂いた同課の提正幸氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) K. Yukino and R. Uno: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 661.
- 2) 雪野 健, 和田寿璋・増田安次; 窯業機関東支部研究発表会 昭62. 8

3. ペロブスカイト系化合物に関する研究

3.1 (Ba,Pb)TiO₃の合成と組成変動

1. はじめに

鉛イオンとバリウムイオンを炭酸塩の形で共沈させ、このものと酸化チタン (IV) との固体間反応で、組成変動のない (Ba,Pb)TiO₃固溶体を得ることに成功した。この合成法は、同一サイトの陽イオンのみを湿式で調整すればよいので、全構成陽イオンを沈殿させる普通の湿式法にくらべて実現が容易であるという利点がある。

一般に、乾式で合成された固溶体には組成変動が起こりやすい。本実験で (Ba,Pb)TiO₃固溶体の組成変動幅を定量する新しい方法を考案し、それを使って測定した結果、乾式合成による (Ba,Pb)TiO₃固溶体では、組成変動がつねに存在した。本実験で開発した合成法により、(Ba,Pb)TiO₃の組成変動を解消することに成功した。

組成変動をもつ (Ba,Pb)TiO₃では、Curie温度付近で正方晶と立方晶の混在する広い温度領域があったが、組成変動のない試料では、正方晶から立方晶への転移は急激であった。

組成変動のない (Ba,Pb)TiO₃をふたたび焼成した場合、組成変動の発生する現象が見いだされた。このことは、PbOの蒸発と関連していると考えられ、組成変動を減少させるために、固体間反応により高温かつ長時間焼成処理をするという従来の方法は必ずしも当を得ていない。

ペロブスカイト型構造をもつ化合物の多くは強誘電性を示し、電子材料として広く用いられている。三酸化チタンバリウム (チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、そのなかでもっとも重要な材料の一つである。この物質のCurie温度 (T_c) は比較的低く、約120°Cである。この T_c を高温側に移動させるには三酸化チタン鉛 (II) (チタン酸鉛) を添加し、(Ba,Pb)TiO₃型の固溶体にする。

一般に固溶体では組成変動が生じやすい。著者らは、すでに、Pb(Zr,Ti)O₃系について、固体間反応で合成したものの組成変動について報告している¹⁾²⁾。組成変動があると、正方晶から立方

晶への転移のように急激に起こるべき現象が緩慢になったり^{3)~5)}再現性がわるくなったりする。また、組成変動を考慮に入れないと、相境界での挙動に対して誤った判断をしてしまう場合もある。たとえばPb(Zr,Ti)O₃のモルホトロピック相境界付近は正方晶と三方晶の共存する領域があると考えられていた⁶⁾⁷⁾。しかし、著者らの指摘⁸⁾によって、その原因は組成変動であることが明らかになった。組成変動のない材料であれば、そのような領域は現われない。モルホトロピック相境界付近の組成のPb(Zr,Ti)O₃で単一相 (正方晶または三方晶) となったものを分極処理して長時間放置すると正方晶と三方晶の二つの相の混在状態に変化することが見いだされた⁹⁾。この現象は組成変動のない材料にしてはじめて見いだした現象である。したがって固溶体で組成変動のない材料を得ることとその組成変動を把握することは重要である。

組成変動の定量法については、すでに、Pb_{1-x}TiO_{3-x}系⁴⁾およびPb(Zr,Ti)O₃系¹⁾²⁾において示されている。面間隔の変動 $\Delta d/d$ をX線回折により求め、組成と格子定数との関係から実測の $\Delta d/d$ を生じさせるための組成の分布幅を見積る方法である。しかし、面間隔の変動は、組成変動だけでなく、機械的ひずみによっても起こり得る。 $\Delta d/d$ から組成の分布幅を見積る場合、機械的ひずみは、大きな誤差の原因となる。したがって、なんらかの方法で $\Delta d/d$ の測定値から機械的ひずみの項を差し引く必要がある。Pb_{1-x}TiO_{3-x}、Pb(Zr,Ti)O₃系においては、機械的ひずみが無視できる程度であることが示されている。本論文で、 $\Delta d/d$ の測定値から機械的ひずみの項を分離して (Ba,Pb)TiO₃の組成変動を見積る新しい方法を述べる。

組成変動のない材料を得るには、湿式合成が有力であるが、固溶体のように多くの陽イオンを含む材料では、全構成陽イオンを同時に沈殿させることが、かなりむずかしくなる。ときには、全構成陽イオンの共存する溶液を調整することさえ困

難な場合がある。著者らは $A(B_I, B_{II})O_3$ 型の Pb (Zr, Ti) O_3 において、(1)組成変動は B 位置に起こること、(2) $PbTiO_3$ では PbO と TiO_2 との固体間反応で合成しても組成変動のない材料が容易に得られること、などに注目してジルコニウムチタンの同時沈殿物と PbO との固体間反応で組成変動のない固体を合成することに成功している⁸⁾¹⁰⁾。これによれば、一部の陽イオンのみを湿式で沈殿させればよいので、より容易な方法である。今回、

$(A_I, A_{II})BO_3$ 型である $(Ba, Pb)TiO_3$ 固溶体について同様の考えを適用し、 A 位置の Ba と Pb とを共沈で得たのち TiO_2 と固体間反応させる方法を試みた。

2. 実 験

試料の調整

一酸化鉛(純正化学製、特級)、炭酸バリウム(Johnson Matthey Chemical Ltd.製、99.999%)、酸化チタン(IV)(富士チタンTP-3 99.98%)を所定のモル比で調合し、めのう乳鉢を用いて乾式で約30分間混合したのち、約75MPaで圧粉体に成形して焼成して $(Ba, Pb)TiO_3$ (以下BPTと省略する)を得た。以下、この方法を純乾式と呼ぶ。

純乾式による試料とは別に、以下に示すような新しい方法によってBPTを得た(図1参照)。酢酸鉛(II)三水和物 $(Pb(CH_3 \cdot CO_2) \cdot 3H_2O)$ 、和光純薬

製、特級)酢酸バリウム $(Pb(CH_3 \cdot CO_2)_2)$ 、関東化学製、特級)を所定量秤量し、それぞれ蒸留水に溶解させたのち、両溶液を混合した。十分かきまぜたのち、約6 mol/lの炭酸アンモニウム水溶液に滴下し沈殿を得た。沈殿を十分洗浄後200°Cで5時間乾燥させた。このものと酸化チタン(IV)を化学量論組成で調合、めのう乳鉢で十分に混合し、圧粉体に成形し、焼成した。以下、この方法を湿式-乾式組み合わせ法と呼ぶ。

湿式-乾式組み合わせ法、純乾式法ともに焼成にさいしては PbO の蒸発を防ぐために図2に示すような容器に試料を入れた。まずつばAに白金板で仕切って試料を積み重ねる。Aより小さいつばBをさかさにしてAの内部に入れ、試料をおおう。つぎにDの部分に試料と同組成の粉末を滴して試料を密封する。

共沈体中の鉛とバリウムの比は蛍光X線分析(理学電機製3064型)によって求めた。

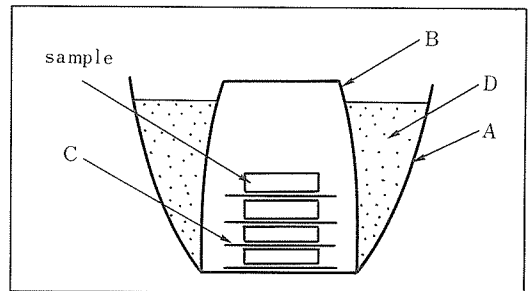


図2 $(Ba, Pb)TiO_3$ 固溶体を焼成するための方法
A, B: セラミックスのつば, C: Pt板
D: BPTの粉末

X線回折

粉末X線装置は理学電機D6C, SG-7型を用いた。ターゲットはCuを用い、ダイバージェンススリット、スキヤタリングスリットは 1° 、レシービングスリットは $0.3mm$ 、フィルターはニッケルを用いた。格子定数の測定は、ケイ素(高純度化学研究所製、99.9%)を内部標準としてBPTの200, 002回折から求めた。

X線回折ピークを最小二乗法により、次式を使ってフィッティングさせた。

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

ここで $I(2\theta)$ は回折角 2θ での回折強度からバックグラウンドを差し引いた値、 a, b, c は定数、 d

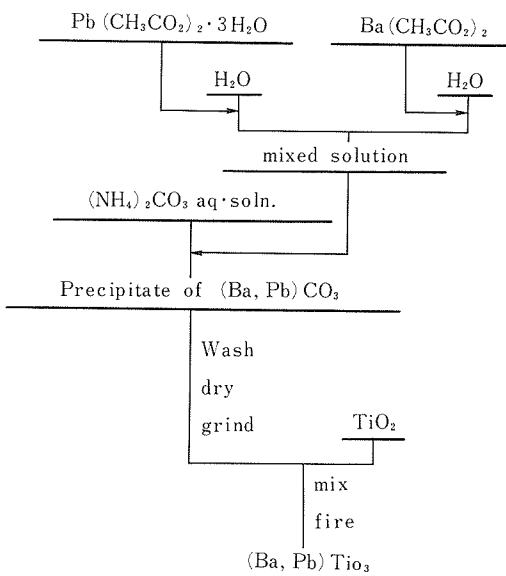


図1 $(Ba, Pb)TiO_3$ 作製のための手順

は回折角 2θ での $\text{CuK}\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 二重線の回折角の差である。このフィッティングにより試料の単一波長 X 線に対する回折ピークの半値幅が求められる。ケイ素を標準試料として、単一波長に対する半値幅 b を求め、 $2\theta \sim b$ との関係プロットする。 b の値を X 線回折装置の分解能に広がりともみなす。BPT 試料についても同様のフィッティングにより単一波長 X 線に対する半値幅 B を求め、この角度での b の値を内挿して差し引く。これにより求められた値を試料自体による回折線の広がり β とした。X 線回折ピークを Cauchy 曲線に近似させた。場合 $B = \beta + b$ なる関係がある。

回折強度は、回折ピークの積分値を採用した。

3. 結果と考察

湿式—乾式組み合わせ法において最初に調製した鉛バリウム沈殿物を 200°C で乾燥させたものの粉末 X 線回折図形は PbCO_3 あるいは BaCO_3 の回折図形に近似した単一相のパターンを示した。 PbCO_3 、 BaCO_3 ともに同じ結晶構造のアラレ石型構造をもち、どちらも斜方晶で格子定数も近い。すなわち PbCO_3 では $a=8.468\text{ \AA}$ 、 $b=6.346\text{ \AA}$ 、 $c=5.166\text{ \AA}$ 、 BaCO_3 では $a=8.835\text{ \AA}$ 、 $b=6.549\text{ \AA}$ 、 $c=5.251\text{ \AA}$ である¹¹⁾。沈殿にさいし、両者は固溶体を形成し、共沈するものと考えられる。 $\text{Pb}:\text{Ba}=0.7:0.3$ になるように調合し、共沈させた試料 3 点の分析結果を表 1 に示す。分析結果は調合比と一致しており、共沈が定量的に行なわれていることを示している。

表 1 共沈法試料の化学分析結果

Sample	Desired	Analyzed
A	0.7	0.703
B	0.7	0.696
C	0.7	0.696

図 3 に乾式で得られた BPT の室温での組成と格子定数との関係を示す。湿式—乾式組み合わせ法による試料でもほぼ同様の結果が得られている。ここでかりに Δx の幅の組成変動のあった場合を考えてみる。その場合、図示したような Δa 、 Δc なる格子定数の変動が予想される。 a 幅にくらべて c 軸の方が組成依存性が大きいいため Δc の方が大きくなる。図 4 に純乾式と湿式—乾式組み合わ

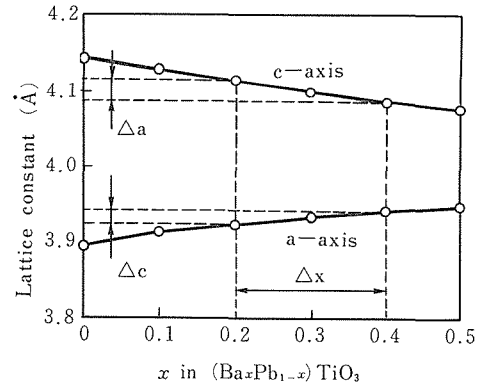


図 3 格子定数と組成の関係

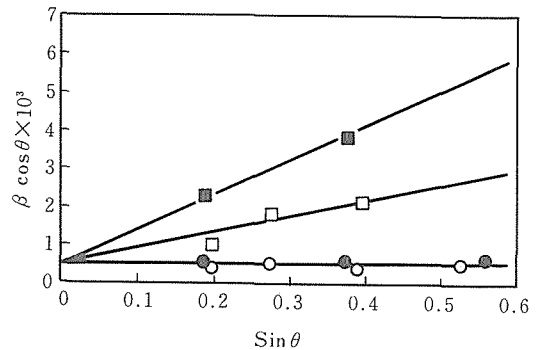


図 4 $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ の点綴

- ：湿式—乾式組合せ法により作製した BPT の hko 回折線
- ：湿式—乾式組合せ法による BPT の 001 回折線
- ：固相反応法による BPT の hko 回折線
- ：固相反応法による BPT の 001 回折線

せ法による $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$ 試料 (1100°C 、1 時間焼成) についての $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ のプロットを示す。この直線の勾配は面間隔の変動に対応する。001 回折は c 軸の長さのみで決定されるので、001 回折についてのプロットの勾配は c 軸の長さの変動 $\Delta c/c$ を表わしていることになる。また、 hko 回折は a 軸の長さのみで決定されるので hko 回折についてのプロットの勾配は a 軸の長さの変動 $\Delta a/a$ を表わす。純乾式法の試料のプロットの結果、 $\Delta a/a$ も $\Delta c/c$ も 0 ではなく、しかも $\Delta c/c$ が $\Delta a/a$ より大きい。このことは組成変動のあることを示している。湿式—乾式組み合わせ法による試料では、001、 hko 回折についての両プロットとも勾配がなく $\Delta a/a$ も $\Delta c/c$ も 0 であった。このことは、湿式酢乾式組み合わせ法によって組成運動のない

BPTを得ることができたことを意味している。

$\Delta d/d$ は組成変動だけでなく、機械的ひずみが存在しても0ではなくなる。したがって $\Delta d/d$ が0でないときは機械的ひずみに対する検討も必要である。これまで著者らは $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系および $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ 系で機械的ひずみを無視できることを示してきた^{1)~3)}が、ここでは機械的ひずみと組成変動による寄与を分離して求める新しい方法を提案する。

組成変動 Δx が (hkl) 面の面間隔の変動 $(\Delta d/d)_{hkl}$ にどの程度影響を与えるかは、その面の面間隔と組成との関係によって決まる。面間隔が組成に依存しないような面では大きな組成変動がすべての結晶の面間隔が同一であるから面間隔の変動は起こらない。組成により間隔が大幅に変化する面では、わずかな組成変動があっても、面間隔の変動は大きくなる。 Δx なる組成変動が存在するとき $\Delta d/d$ にどの程度影響をおぼすかを示す係数を α で表わすと $\Delta d/d$ のうち組成変動に起因する項は

$$(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{comp.fluc.}} = \alpha_{hkl} \cdot \Delta x \quad (2)$$

となる。また、試料中に機械的応力が発生しても面間隔が変化するため、 $\Delta d/d$ の機械的ひずみによる項も考慮しなければならない。この項を $(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{comp.fluc.}}$ とすると実測される $\Delta d/d$ は

$$(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{obs.}} = (\Delta d/d)_{hkl}^{\text{comp.fluc.}} + (\Delta d/d)_{hkl}^{\text{mech.strn.}} \\ = \alpha_{hkl} \cdot \Delta x + (\Delta d/d)_{hkl}^{\text{mech.strn.}} \quad (3)$$

$(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{mech.strn.}}$ は α に無関係である。機械的ひずみに方向性がないと仮定すれば $(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{obs.}}$ と α_{hkl} の関係は直線的になる。縦軸に $(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{obs.}}$ を横軸に α_{hkl} をとり、すべての面についてプロットすると直線関係が成り立ち、その勾配は Δx 、すなわち組成変動幅になる。切片からは機械的ひずみによる面間隔の変動が求められる。

α_{hkl} はつぎのようにして求める。いま問題にする組成を x_0 とおきそのときの (hkl) 面の面間隔を d_0 と置く。組成と d/d_0 を (hkl) 面ごとに図示する。 $x_0=0.3$ のときの関係を図5に示す。その勾配は

$$\Delta \frac{d}{d_0} / \Delta x \quad (4)$$

であるからその絶対値をとって hkl の値とすることができる。

$(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{obs.}}$ は同一の α の値をもつ回折をひとま

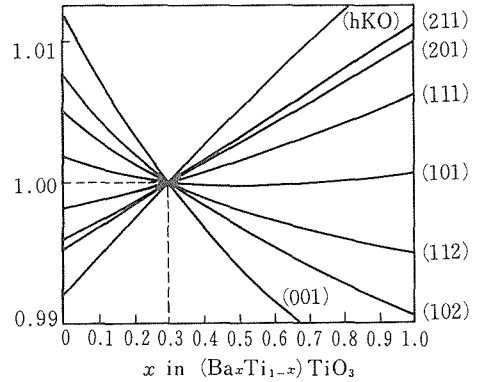


図5 d/d_0 と組成 x の関係

とめにして $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットをして、その勾配から求められる。たとえば100, 110, 200, 210, 300, 400回折, 001, 002, 003, 004回折は、それぞれ同一の α の値をもつ。ほかに同一の α の値をもたない面については、 $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットが一点だけとなるから直線を引くことができない。しかし、 $\beta \cos \theta \sim \sin$ の関係で $\sin \theta = 0$ の切片は結晶子の大きさによってのみ決まるので、一つの試料については、一定値になる。このことに注目すれば、その実測の一点と他の組のプロットの切片とを結ぶことにより、そのような面についても $(\Delta d/d)_{hkl}^{\text{obs.}}$ を見積ることができる。

図6の黒字は $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$ 試料(1100°C, 1時間焼成)についての $\Delta d/d \sim \alpha$ のプロットである。この図において α を0に外挿した切片は0であるからこの系の機械的ひずみは無視できることがわかる。この勾配から $\Delta x \approx 0.16$ の値が見積られる。組成変動が、中心組成のまわりに対称的

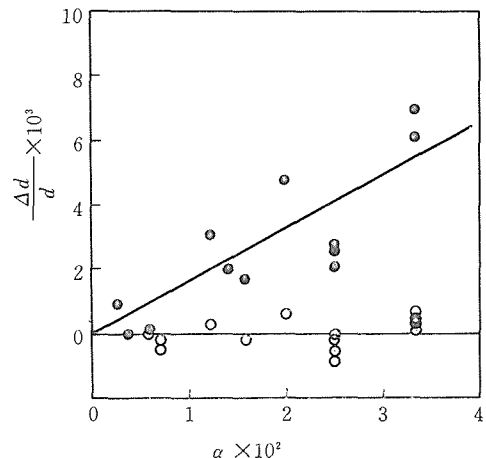


図6 $\Delta d/d$ VS, α の点線

に起こっているとすると、この試料内には $(\text{Ba}_{0.22}\text{Pb}_{0.78})\text{TiO}_3$ ($x=x_0 - \Delta x/2$) から $(\text{Ba}_{0.38}\text{Pb}_{0.62})\text{TiO}_3$ ($x=x_0 + \Delta x/2$) の間の組成分布があることになる。

一方、図6の白丸は湿式-乾燥式組み合わせ法によるもので、勾配は0とみなせる。したがって、湿式-乾燥式組み合わせ法によるBPTは組成変動が、純乾式によるものにくらべて十分小さいことがわかる。

組成変動をもつ試料では相転移にさいして、試料内すべての粒子の転移が同時に起こるとはかぎらず、幅広い温度範囲で転移の起こることが予想される。 $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$ は室温では正方晶で、温度を上げると390°C付近のCurie温度で正方晶から立方晶に転移する。チタン酸バリウムやチタン酸鉛では、この転移は一次であると言われていて、Curie温度で急激に正方晶から立方晶に転移する。このため、試料中の立方晶の割合は、 T_c 以下では0%で、 T_c 以上では100%となる。組成変動のある試料では、組成変動幅中の組成に応じて様々 T_c の粒子が含まれるので、見かけの T_c の付近で正方晶の粒子と立方晶の粒子が混在することが起こり得る。そのためCurie温度付近で立方晶の割合を測定すると、組成変動のある試料では、温度上昇につれて立方晶の割合が0%から急激に100%になるのではなく、除々に立方晶の割合が増加することが予想される。試料中の立方晶の割合はつぎのようにして求めることができる。正方晶の002回折と200回折の積分強度の比は1:2である。また立方晶の α 軸の長さは正方晶の α 軸の長さに近いので、立方晶が混在すると立方晶の200回折は、正方晶の200回折に重なる。このため002回折と200回折の比が1:2からずれる。002回折の積分強度 I_{002}^T 、200回折（正方晶と立方晶の重なったもの）の積分強度を $I_{200}^{T \div C}$ とすると立方晶相からの回折強度 I_{200}^C は

$$I_{200}^C = I_{200}^{T \div C} - 2 \cdot I_{002}^T \quad (5)$$

である。立方晶の割合は

$$\frac{I_{200}^C}{I_{002}^T + I_{200}^{T \div C}} = 1 - \frac{3 \cdot I_{002}^T}{I_{002}^T + I_{200}^{T \div C}} \quad (6)$$

で求められる。図7の黒字は純乾式法による $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$ 試料 (1100°C, 1時間焼成) についての測定結果である。 T_c 付近の広い温度範囲で正方晶と立方晶の混在している領域がみられ、

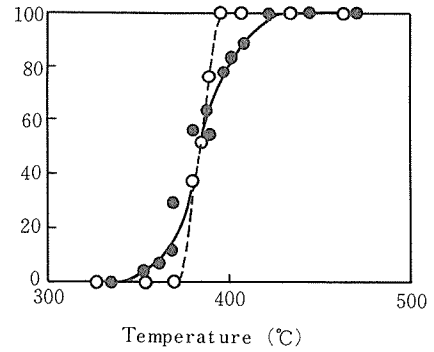


図7 立方晶の割合と温度の関係

○: 湿式-乾燥式組み合わせ法により作製した $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$
●: 固相反応法による $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$

組成変動の結果であると考えられる。湿式-乾燥式組み合わせ法による同組成で、同焼成条件によるBPTについての測定結果を図7白丸で示す。この試料では組成変動がないため正方晶から急激に立方晶へ転移していることがわかる。

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ などでは、原料混合物の均一性が達成されれば、必ず組成変動のない生成物が得られている。しかし、高温で揮発する成分を含む系では、成分の蒸発が組成変動の原因となることがありうる。湿式は乾式組み合わせ法による $\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{TiO}_3$ 試料 (1100°C, 1時間焼成) をさらに1100°C, 1200°Cで1時間焼成したもの $\Delta c/c$ と $\Delta a/a$ を測定した。その結果を図8に示す。1000, 1100°Cでの焼成時には $\Delta c/c$ と $\Delta a/a$ も組成変動のないことを示しているが、1200°Cでは $\Delta c/c$ と

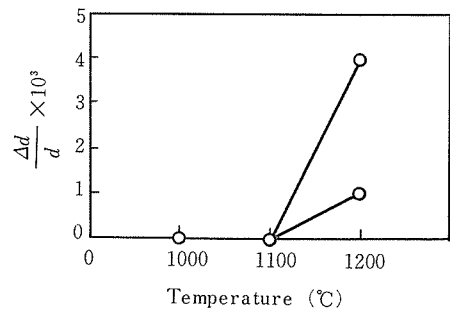


図8 $\Delta d/d$ を焼成温度との関係

$\Delta a/a$ とともに上昇している。これは鉛の蒸発により組成が変化して、組成の変動が起こったものと解釈される。詳細に観察すると、 $\Delta c/c$ の値が $\Delta a/a$

a の値より大きく、図5の(001)面と(hko)面の勾配の比よりさらに大きくなっている。一方、著者らは PbTiO_3 系で鉛が欠損した $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ では $\Delta c/c$ が大きな値となる事実を見いだしている⁹⁾。この試料に関してはBa-Pbイオンの組成変動のほかにはA位置空孔の発生も考えられる。一般に焼成時間を長くしたり、高温で焼成することにより、組成変動を徐々に小さくすることができるが、BPTのような、高温で蒸発しやすい成分を含んでいる系では、それができないので、本研究で考案した湿式-乾式組み合わせ法など均一な原料を得る方法が重要になる。

4. む す び

(A_I, A_{II}) BO_3 型の固溶体である(Ba, Pb) TiO_3 について組成変動を求めた結果、乾式法によるものでは大きな組成変動が存在した。A位置成分のバリウムと鉛とを共沈させ、このものとB位置成分の TiO_2 とを固溶体間反応させることにより組成変動のない固溶体を得ることができた。

固溶体の組成変動の発生は、原料の混合過程および高温焼成過程で生ずる。したがって、組成変動のない、再現性のよい材料を得るために、前者では、湿式法などによる原子、イオンレベルでの均一な混合、後者では、一方成分のみの蒸発を防ぐ対策が必要である。(本論文は、参考文献12)に記載されている。

本研究を行なうにさいし、(千葉大工)掛川一幸、毛利純一、千葉俊一(無機材研)白崎信一の各氏の協力を得た。謝意を表したい)

参 考 文 献

- 1) 掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1975, 413.
- 2) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1976, 717.
- 3) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 430 (1973).
- 4) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎, 日化, 1974, 10.
- 5) 白崎信一, 高橋紘一郎, 掛川一幸, セラミックス, **15**, 892 (1982).
- 6) V.A. Isupov, *Solid State Commun.*, **17**, 1331 (1975).
- 7) P. Ari-Gur, L. Benguigui, *ibid.*, **15** 1077 (1974).
- 8) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamira, S. Shirasaki, *ibid.*, **24** 769 (1977).

- 9) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 515 (1982).
- 10) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C2 (1982).
- 11) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures, Vol. 2", John Wiley and Sons, Inc., New York (1964) p. 367.
- 12) 掛川一幸, 毛利純一, 千葉俊一, 白崎信一, 高橋紘一郎, 日化, Vol. 1985 (1) 9.

3.2 La-Sr系, Nd-Sr系

高温伝導体の研究が最初La-Sr系であったとき、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{CuO}_{4-y}$ の半導体試料を高酸素圧処理して、 $T_c = 40\text{K}$ の超伝導相を得た。処理条件のみを記しておく、常圧では 1180°C , 17時間加熱。この試料と PtO_2 粉末とを白金カプセルに封入し、50kbar, 1000°C , 1時間処理すると電流密度 J_c が非常に小さいながら超伝導相が現れる。

しかし間もなくY-Ba系が出現したため、La-Sr系の超伝導研究は発展させず、 La_2CuO_4 構造にかかわる結晶化学に力点を置いた研究を行うことになった。

いま酸化物新超伝導体で超伝導になっている、と思われているのは CuO_2 層である。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ にも $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ にも、更には最近見出されたBi系, Tl系超伝導体にも CuO_2 層はある。 CuO 鎖はこれに対して CuO_2 層に影響を与えるもの、と見られている。ここで最も簡単、且つ純粋に CuO_2 層, CuO 鎖をもつ物質は、といえばそれぞれ Nd_2CuO_4 と Sr_2CuO_3 である(図1(a), (b))。これらは、 La_2CuO_4 の構造と類縁関係にある。図1(a), (b), (c)の比較から分かれるように、 La_2CuO_4 の酸素を取去ったり、移動させたりすると、 Nd_2CuO_4 と Sr_2CuO_3 が得られる。従って Nd_2CuO_4 - Sr_2CuO_3 のシリーズを調べれば、上記3結晶の結晶化学的關係が分かるであろうし、場合によっては途中に超伝導相が出現することも期待される。

Nd_2CuO_4 - Sr_2CuO_3 系試料作成は、原料を $(1-x)\text{Nd}_2\text{O}_3 : 2x\text{SrCO}_3 : 1\text{CuO}$ の比で混合攪拌、 900°C , 3時間仮焼後、圧粉成型し、 1130°C で16時間、空気中で焼結して行った。この熱処理のほか、試料のあるものに対しては 1130°C に再加熱後、酸素気流中で20時間かけて 300°C へ徐冷した。試料の構造は粉末X線で解析し、格子定数は最小自乗法で求めた。電気抵抗測定は通常四端子法

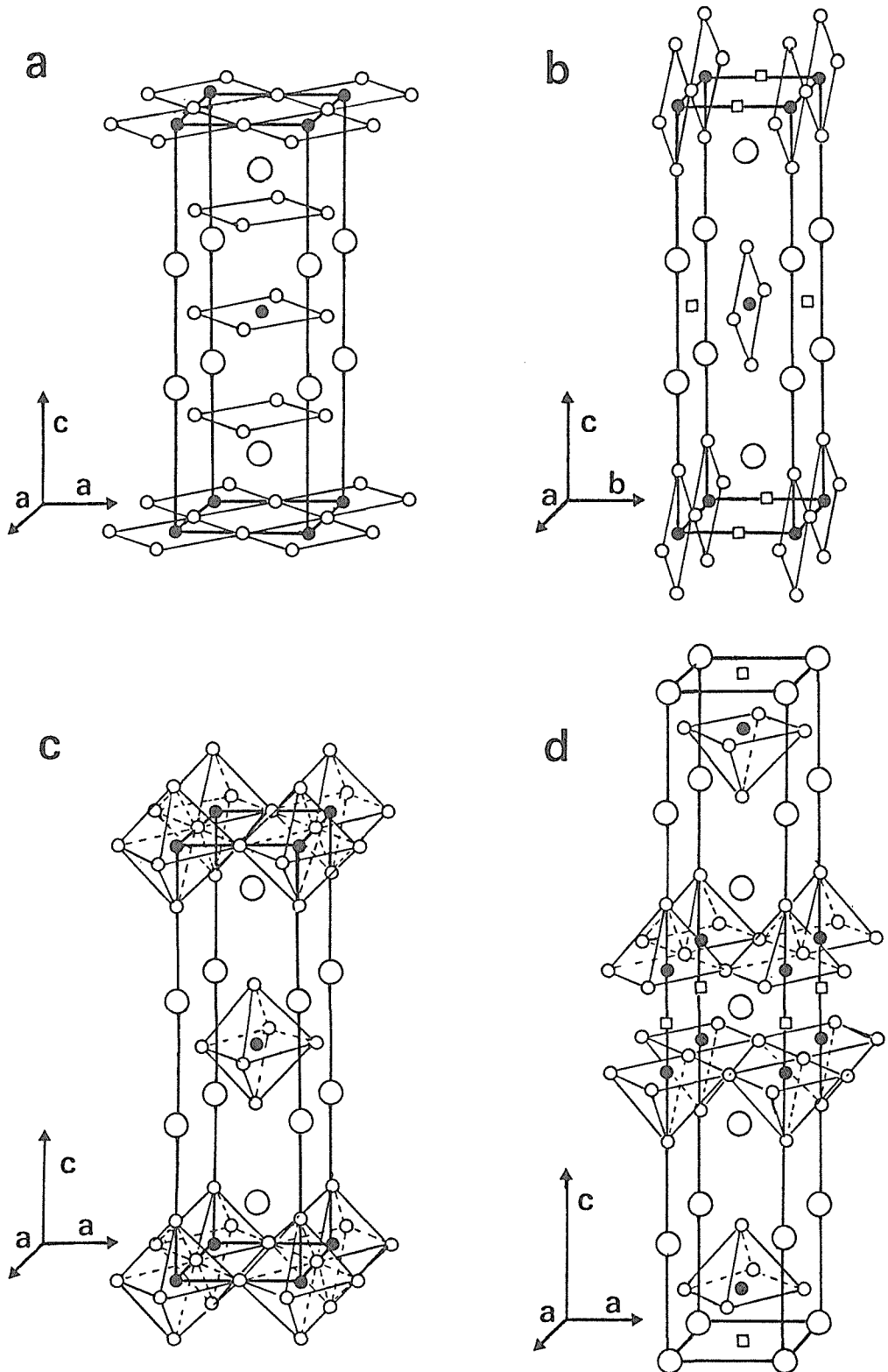


図1 Nd_2CuO_4 — Sr_2CuO_3 系の結晶構造 (a) Nd_2CuO_4 , (b) Sr_2CuO_3 , (c) La_2CuO_4 , (d) $\text{La}_2\text{SrCuO}_6$ ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型) 大白丸: Nd, La, Sr. 黒丸: Cu. 小白丸: O

である。酸素量の測定は行わなかった。粉末X線パターンは図2に示す。組成 x に対する相は表1にまとめてある。

表1の相A, Fはそれぞれ Nd_2CuO_4 , Sr_2CuO_3 構造である。相B, Cは共に図1の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型である。従ってB, C相は必然的に $(\text{Nd}, \text{Sr})_2\text{O}_3$ (X

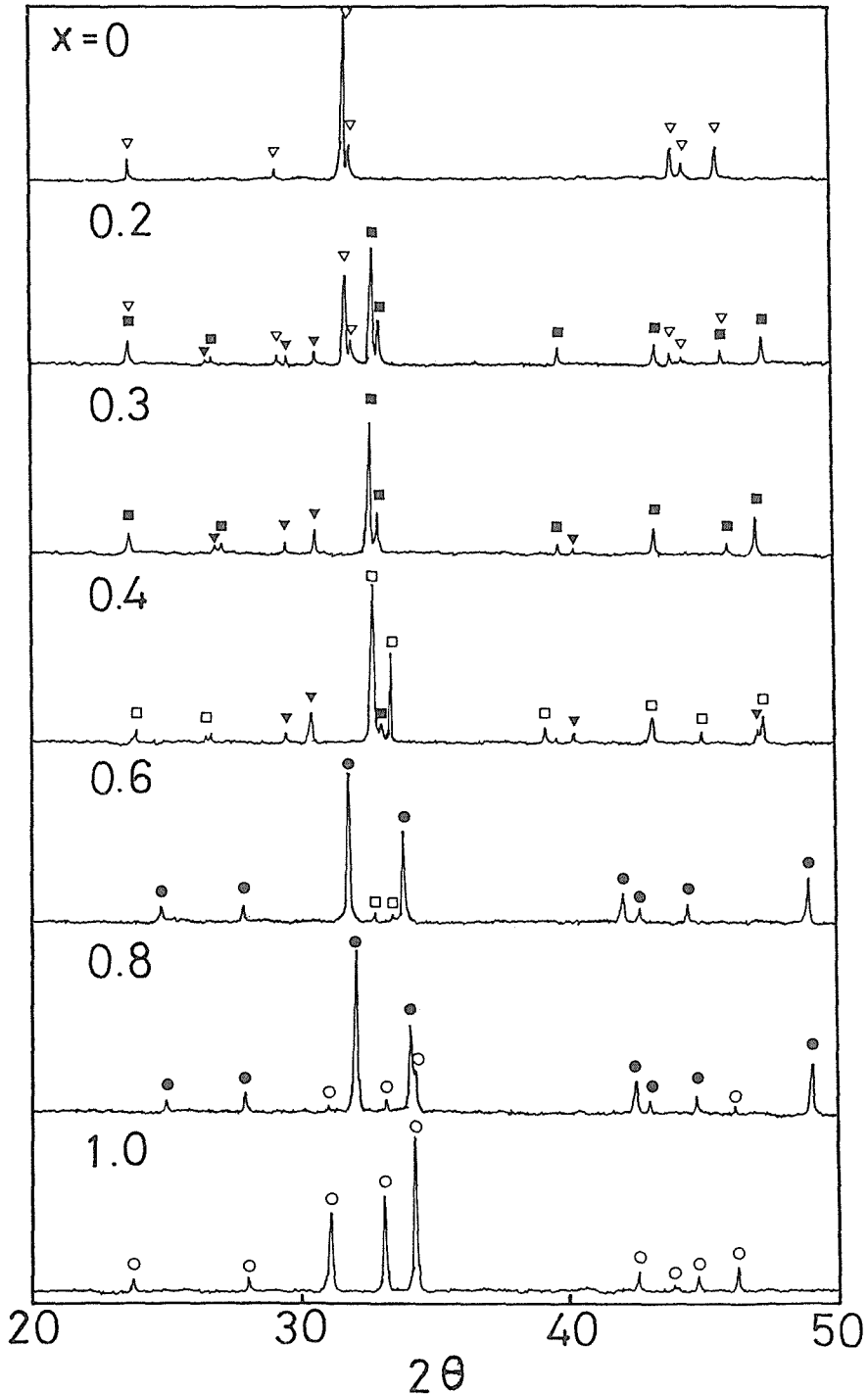


図2 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の各 x におけるX線回折線。
▽: A, ■: B, □: C, ●: D, ○: E, ▼: x

表1 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ の各xにおいて出現した相

X	Phase
0	A
0.1	A+B+X
0.2	A+B+X
0.3	B+X
0.4	C+X
0.5	C+D+X
0.6	D
0.7	D
0.8	D+E
0.9	D+E
1.0	E

相)を伴う。この相を除くために、 $(\text{Nd}_{1-z}\text{Sr}_z)_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$ ($0.2 \leq z \leq 0.6$) の合成も行った。合成条件はさきに述べたものと同じである。この組成試料作成では、もちろん、X相は検出されなかった。xが0.55~0.75の範囲でのみ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ は固溶体を形成した。このときの結晶構造は K_2NiF_4 で、正方晶、斜方晶などの細かい別を除くなら、 La_2CuO_4 と同一構造である。上記各相の共存領域における割合は、X線回折線強度の比較によって求められた。形式的な組成 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ 、 $(\text{Nd}_{1-z}\text{Sr}_z)_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$ に対する各相の比率は図3の(a)、(b)にそれぞれ示してある。但しこの図には運動学的な問題が含まれていて、例えば長時間熱処理では図3(b)のAの面積は減少する。A~E相の各構造と格子定数とは表2にまとめてある。図4にA、B、D相の電気抵抗の温度変化を示した。どの相も、期待に反して超伝導を示さず、半導体的である。相C、Eは室温で既に高抵抗であり、測定しなかった。また酸素気流中での炉冷も特に目立った変化を与えない。

上記の如く、 Nd_2CuO_4 — Sr_2CuO_3 シリーズで超

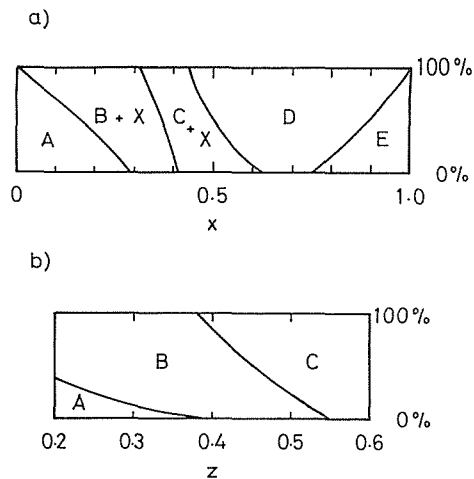


図3 各相の体積比
(a) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ (b) $(\text{Nd}_{1-z}\text{Sr}_z)_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$

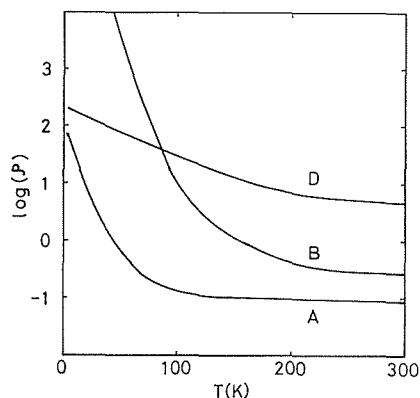


図4 電気抵抗の温度変化
A: Nd_2CuO_4 , B: $\text{Nd}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$, D: $(\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_2\text{CuO}_{4-y}$

伝導は起こらなかったが、結晶学的問題は或程度、明らかになったといつてよい。まず La_2CuO_4 構造がこのシリーズに現れたことは予想通りであった。 La_2CuO_4 型は Nd_2CuO_4 型と Sr_2CuO_3 型の中間に

表2 $(\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ — Sr_2CuO_3 に現れた各相と格子定数

Phase	Composition	Structure	Sys.	Lattice Parameter (Å)		
				a	b	c
A	Nd_2CuO_4	Nd_2CuO_4 -type	Tet	3.95	—	12.17
B	$\text{Nd}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type	Tet	3.84	—	19.60
C	$(\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55})_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type	Orth	3.78	3.77	20.15
D	$(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$	K_2NiF_4 -type	Tet	3.73	—	12.82
	$0.55 < x < 0.75$			~3.71		~12.76
E	Sr_2CuO_3	Sr_2CuO_3 -type	Orth	3.91	3.48	12.68

位置するからである。但し、酸素数は一致しないものの Sr_2CuO_3 型の方が Nd_2CuO_4 型より La_2CuO_4 型に近い。すなわち組成を連続的に変えると、 Sr_2CuO_3 型は直接 La_2CuO_4 型に接して位置するのが判明したが、 Nd_2CuO_4 型と La_2CuO_4 型の間には、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型が介入している、という関係にある。次に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ 型の固溶体部分 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$, ($0.55 \leq x \leq 0.75$) について。これは同型の ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$, ($0 \leq x \leq 0.67$) と対比される。格子定数は ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$ では $a = 3.73 \sim 3.71 \text{ \AA}$, $c = 12.82 \sim 12.76 \text{ \AA}$ で、 x の同一領域内における ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$ の格子定数は $a = 3.76 \sim 3.75 \text{ \AA}$, $c = 12.95 \sim 12.90 \text{ \AA}$ となっており、 $\text{La}-\text{Sr}$ 系の方がやや大きい (N, Nguyen et al. J. Solid State Chem. **39** (1981) 161)。この差は Nd^{3+} と La^{3+} のイオン半径の差 (Nd^{3+} : 1.163 \AA , La^{3+} : 1.216 \AA) に起因すると考えてよい。ところで ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$ の格子定数は $x > 0.5$ の領域では La_2CuO_4 の値より連続して単調に減少しており、組成解析などから、 Cu^{3+} が存在しないために O^{2-} の数が減少していること、つまり O の欠陥があるため、とされている。($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$ の格子定数の値から考えて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_{4-y}$ においても事情は全く同様であろうと考えられる。

3.3 Y-Ba系

3.3.1 高温超伝導初期研究

Bednorz と Müller¹⁾ による $\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ の 30 K における超伝導遷移温度 (T_c) の可能性を示唆した論文が独の物理学雑誌に登したのはずから 2 年足らず前の 1986 年秋であったが、その後 $\text{La}-\text{Sr}$ 系の 40 K ²⁾, $\text{Y}-\text{Ba}$ 系の 90 K ³⁾, $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 系の 108 K ⁴⁾ へと急展開してきた。なかでも衝撃的かつ最も印象深いのは、人類史上始めて T_c が液体窒素温度をこえた $\text{Y}-\text{Ba}$ 系であろう。1973 年 Gavalier⁵⁾ による Nb_3Ge 合金の $T_c = 22.3 \text{ K}$ の発見以来 13 年以上にわたって停滞していたからなおさらの感が強い。 $\text{Y}-\text{Ba}$ 系発見以前に、中国科学院が $\text{La}-\text{Ba}$ 系で 70 K 付近の高温超伝導の兆候を見出していたが¹¹⁾、この時すでに高温超伝導時代は始まっていた。ここでは 1986 年秋以来、当グループで取り組んできた経過の一部や、その後判明したこと等を手短かに触れておくこととする。

金材研グループの $\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CuO}_y$ の $T_c = 93 \text{ K}$ の新聞発表からほどなく Ono と Tsutsumi⁶⁾ は、EPMA 分析から Y/Ba 比が $1/2$ であることを明らかにしたが、当グループではそのデーターを基に、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ 比が $1:2:3$ 及び $1:2:3.5$ の元素混合比をもつ出発原料からの焼結体作製 (多くの場合、空气中焼成後、試料入りのアルミナボートを管状炉端へ引き出すという操作による) を試みた。前者では Izumi ら⁷⁾ によって計算された斜方晶リートベルト X 線回折パターンと良い一致を見たが、後者では CuO による最強ピーク 2 本 ($2\theta = 35.5, 38.7^\circ$) が消えないため $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が超伝導相であることを明らかにした。さらに $1:2:3.5$ 比からの場合 T_c が $\sim 78 \text{ K}$ と大きく低下していることより、(1) CuO による酸化還元の影響、(2) Cu 欠陥との関連が予測された⁸⁾。その後 Ono による精細な研究 (O_2 含量, c 軸長等) により、(1) が関係していることが明らかにされた⁹⁾。なお、(2) の Cu 欠陥が入り易いのは、アルミナ容器からの Al 混入の可能性が大きいとされている。他方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 焼結体ペレットの走査電顕 (SEM) 像を精力的に追求した結果、世界に先がけて斜方晶粒内破断面 (図 1) の明瞭な層状構造をとらえることに成功した⁸⁾。当時、 Y 層の酸素がすべて欠落していることから、(001) 面に平行と報告したが、その後、モルフォロジーや周期性等から Syono ら¹⁰⁾ によって見出された (110) 双晶面であることが分った。このような鮮明な像が得られたのは、粒成長の著しい焼成法のたまものであるが、逆に臨界電流が大へん小さかった原因でもあった。高温超伝導機構の本質は、未だ不明であるが、 $\text{Y}-\text{Ba}$ 系出現当時脚光をあびた RVB 理論も、 Bi 系の登場以来、その熱も冷やされつつある (3.4 参照)。

参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986)
- 2) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, Chem. Lett., 429 (1987)
- 3) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, L314 (1987)
- 4) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett.
- 5) J.R. Gavalier, Appl. Phys. Lett., 23, 480 (1973)

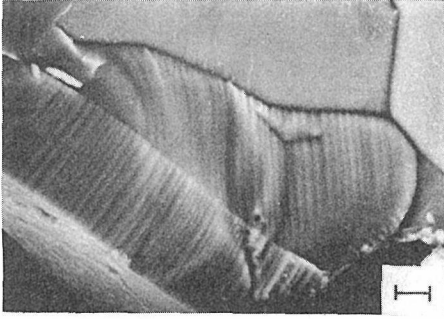


図1(a) 斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶粒の破断面の走査電顕像
(黒部は空隙，平坦部は自由表面)

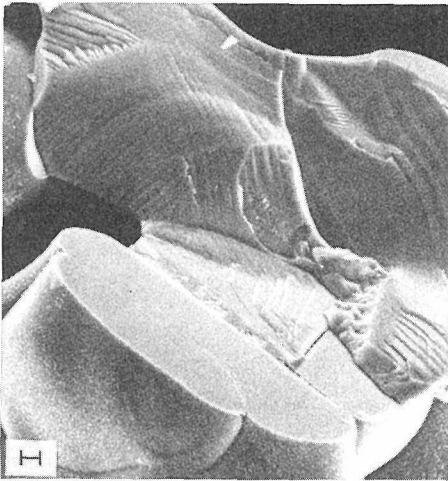


図1(b) 任意の曲面で破断された場合
($\text{H}=300\text{nm}$)

3.3.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の熱的挙動

§ 1. はじめに

最近, Bednorz & Muller¹⁾により超電導物質 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の発見以来, 高い転移温度を有する酸化物超電導体が話題になり, 世界中に超電導ブームを引き起こした。さらに, 90K級の転移温度を有するBa-Y-Cu-O系がChu等²⁾, 氷上等³⁾及びWu等⁴⁾によってそれぞれ独立に発見された。小野と堤によって粉末X線回析法により斜方晶系で指数付けられる殆ど純粋な相の化合物が合成された⁵⁾。この物質のラメラ状組織のSEM像から, より対称性の高い高温相の存在を予想した。また, 泉等^{6,7)}はX線回析像のいわゆるRietvelt解析法により結晶構造モデルを提案した。Siegrist等⁸⁾も同様な構造モデルを得た。同時に, 岡村等⁹⁾は正方晶系の実在を示し, 単結晶X線回析法により結晶構造と化学組成を決定した。ここで述べることはこの物質の相転移と熱的挙動についてである。

§ 2. 実 験

Ba-Y-Cu-O系の熱的挙動の観察の実験には二種類の試料が用いられた。これは：(1)転移温度 $T_c=88\text{K}$ のものと(2)4.2Kまで半導体であり還元条件で合成されたものである。それはP-試料(ペレット試料)とRP-試料(P-試料を還元したペレット試料)と記載されたものと同じである。これらは酸素分析器(LECO, TC-136)による酸素量の分析とDTA-TG分析器(ULVAC, TA-1500)による熱天秤(TG)分析からP-とRP-試料はおおよそ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ と決定した。¹⁰⁾

T_c の測定後, P-試料は粉碎して, 横型の粉末X線回析計(Rigaku製)に取り付けられるクライオスタット(Oxford製)の試料ホルダーに充填した。入射線をグラファイト湾曲結晶で単色化した $\text{CuK}\alpha$ (45KV, 40mA) による回析データは $\theta-2\theta$ 走査法により 2θ で5から120度の範囲をステップ走査法で収集され, 測定温度は70, 84, 107, 200, 300Kである。

次に, P-試料とRP-試料の高温回析のデータはNi-フィルタで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用して $\theta-2\theta$ 走査法で測定した。この回析計(Rigaku製)は試料水平固定で直接加熱型の平板白金試料

- 6) A. Ono and M. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 3035 (1987)
- 7) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F. P. Okamura, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 26, L611 (1987)
- 8) M. Ohta, K. Takahashi and B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 26, L818 (1987)
- 9) 長谷川安利, 岡村富士夫, 小野晃, 「超伝導セラミックス」3章P. 54
- 10) Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 26, L498 (1987)
- 11) 趙忠賢ら, 科学通報, 1987年2月号

ホルダーを有している。また、制御用熱電対は側温用熱電対を兼ね、試料ホルダー板の下面に接触させてある。測定温度範囲は293から1173Kである。温度の上昇・下降速度は5 K/minである。約100 Kの温度間隔で200, 020及び006反射のプロファイルを内部標準として α - Al_2O_3 と共に精密な格子定数を得るために0.25°/minの低速度で測定した。P-試料に対する測定は空気中と窒素ガス中でなされた。一方、RP-試料は窒素気流中で測定した。

§ 3. 結果と検討

70 Kから300 K範囲では何の変化もなかった。この事実は室温で見いだされた異常に温度因子が大きいのは結晶構造の中で原子の静的変位から生じているからと思われる。他方、293 K以上のP-試料は全く異常な熱的な挙動を示す。図1に示すように、斜方晶系の格子定数 a と b は空気中で923 Kまで温度と共に直線的に増加する。この段階で、 a と b の両方とも熱膨張率 α はおおよそ $1.1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。923 K以上の転移点、943 Kまでにおいて、急に格子定数 a は減少しそして b は増加し、正方晶系の a に集まる。格子定数 c は転移点近傍の大きな曲がりまで殆ど直線的に熱膨張している。その α は298—873 Kの温度範囲で約 $2.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。これは昇温過程・降温過程の結果はおおよそ再現性があった。更に、格子定数の測

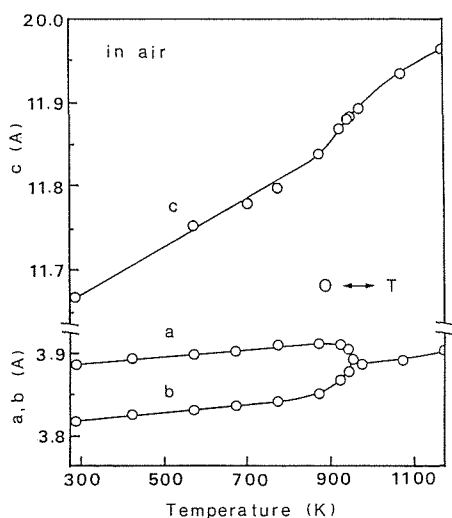


図1 Cell parameters a , b and c of P-specimen as functions of temperature (in air). O: orthorhombic, T: tetragonal

定とあわせて ϵ 走査法¹¹⁾による観察を行なった結果、おおよそ1070 Kから粒成長が起こることが分かった。

図2は N_2 ガス中における結果である。その熱膨張の振舞いは723—873 Kの温度範囲を除いて図1のそれと類似している。相転移は773 Kで起こっている。そして、同時に格子定数 c の熱膨張はかなり大きいことが観測される。 N_2 ガス中で測定したのと同じ試料のTG曲線がこの温度範囲で酸素の欠損による大きな重量損失を示すことを注意すべきである¹⁰⁾。

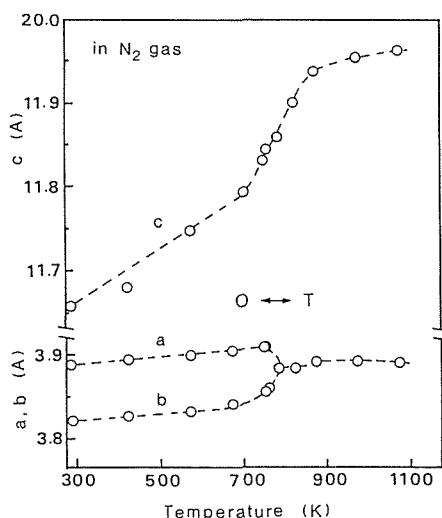


図2 Cell parameters a , b and c of P-specimen as functions of temperature (in N_2 gas).

図3にRP-試料の結果を示す。相転移は観測されていない。正方相は N_2 ガス中で1193 Kまで安定である。格子定数 c の熱膨張は $2.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ で a のそれは $0.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。1193 Kから化学反応が起こり、昇温過程・高温過程の実験を中止した。

上記に述べたことを図4に纏めて示す。図1, 2, 3のデータは一点鎖線のようにそのまま用いられた。格子定数の熱膨張は酸素量の大きな違いにもかかわらず全ての場合でも類似している。なおかつ、斜方相と正方相との熱膨張の違いは非常に僅かである。格子定数 c の熱膨張もまた前に述べたように723—873 Kの温度範囲で N_2 ガス中で還元されたP-試料のそれを除いて、相互に類似である。12G総合研究官石沢博士の電気抵抗の測

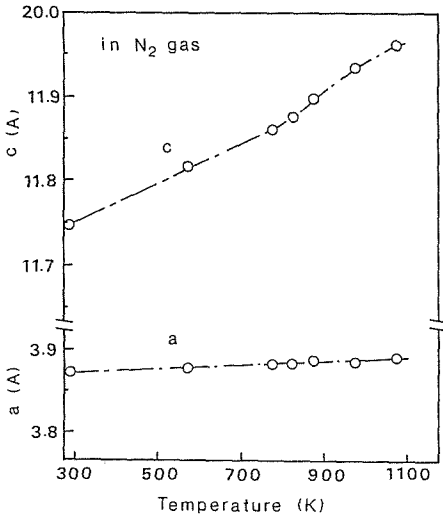


図3 Cell parameters a and c of tetragonal RP-specimen as functions of temperature (in N_2 gas).

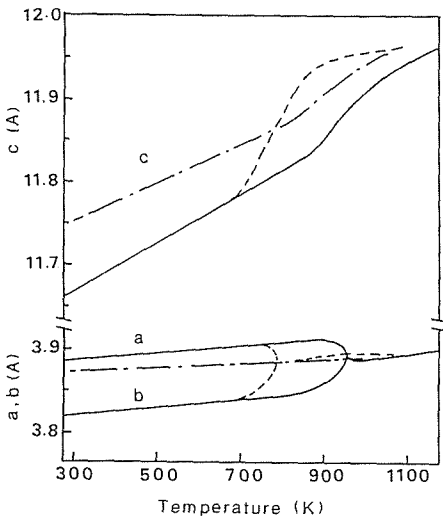


図4 Figs. 1, 2 and 3 superposed for comparison (see text).

定及び筑波大学助教授末野博士の有意義な討議に対して感謝する。

参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller : Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- 2) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 405.
- 3) S. Hikami, T. Hira and S. Kagosima : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L314.
- 4) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H.

- Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu : Phys. Rev. **58** (1987) 908.
- 5) A. Ono and M. Tsutsumi : Bull. Chem. Soc. Jpn. **60** (1987) 3035.
- 6) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F. P. Okamura : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L611.
- 7) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L617.
- 8) T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak : Phys. Rev. Lett. (1987) (preprint).
- 9) F.P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai and A. Ono : Mater. Res. Bull. **22** (1987) 1081.
- 10) A. Ono and T. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L825.
- 11) K. Yukino and R. Uno : Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1987) 661.

3.3.3 $YBa_2Cu_3O_y$ の超伝導転移温度の圧力効果

$Y-Ba-Cu-O$ の超伝導酸化物が発見されたのはChuによってであり、Chuは高圧且つ超伝導の専門家であるから、その超伝導転移温度 T_c の圧力効果は物質発見とほぼ同時期になされた。Chuらによると dT_c/dp は 0.7 deg/GPa である。Chuは形式組成 $(Y_{0.6}Ba_{0.4})_2CuO_{4-x}$ のもので測定した。これは発見当初で $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ の影響が強く残っているときの研究であり、組成も分らなかったことを考えれば当然の成行きである。むしろChuの試料の超伝導開始温度 T_{c0} が 93 K であり、 $Y-Ba-Cu-O$ 系で通常的手段で合成できる超伝導体は $YBa_2Cu_3O_y$ のみであることを考えれば、Chuはまさに、 $YBa_2Cu_3O_y$ の dT_c/dp を測っていたといえる。しかし後になって電総研のグループによって、 0.8 GPa までの測定で $dT_c/dp = -1.25 \times 10^{-2} \text{ deg/GPa}$ とされた。これは無視できない不一致であり、正しい値を確認する必要がある。そこで圧力実験の追試を行うことになった。後に述べるように、われわれの装置は静水圧性はそれ程よくないが、圧力範囲は 12 GPa と広い。電総研のは、前述の如く 0.8 GPa までで、Chuのも 2 GPa 以下の実験である。そこで 12 GPa までの実験を行えば、低い圧力で分からなかった点も明らかになるであろう、と考えたのである。

試料は $YBa_2Cu_3O_y$ と $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$ の組成で作成した。手順は通常の仮焼・焼成の固相反応。

熱処理温度は900°C. 空气中で炉冷する. X線回析線はほぼ同一の一相を示し, 斜方晶で, $a=3.93$, $b=3.84$, $c=11.78 \text{ \AA}$ の格子定数であった. しかし転移温度は違っており, 転移開始温度 T_{co} , ゼロ抵抗温度 T_{cf} は $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$ ではそれぞれ93.2 Kと90 Kとであったが, $YBa_2Cu_3O_y$ の T_{co} , T_{cf} はそれぞれ約10度低かった. これは粉碎攪拌が不十分であったためと思われるが, 液体窒素温度以上でしか使えない圧力容器中で, 試料が $dT_c/dp < 0$ を示すようでは実験ができなくなるので, $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$ 試料を用いることとした.

圧力発生にはセンターフラット26mmφのブリッジマンアンビルを用いた. 厚さ2 mmの天然のパイロフィライトを圧媒体とする. その中心に4 mmφの穴をあけ, 試料はこの中に入れ, 上下4 mmφ×1 mmのディスクで蓋をする. 試料へ加わる圧力の静水圧性を改善するためにディスクと試料間には厚さ0.05mmのAgCl板を挿入した. 圧力は圧力定点を予め測定し, 1次圧との間に較正曲線を作っておく. 1次圧対発生圧の再現性は非常によい. 温度は試料に接しておいたアルメル・クロメル熱電対で測る. この場合, 温度測定が一番大切であるから, 熱電対の起電力の圧効果も求めておかねばならない. 熱起電力は77 Kにおいて10 GPaあたり0.023 mV減少する. 試料の抵抗測定は四端子で行う. 上下アンビルを電流端子とし, 電圧端子2本と熱電対の2本とは, 厚さ2 mmのパイロフィライトディスクの側面に穴をあけて挿入した. 試料の大きさは約0.2×1×2 mm²であり, 焼結体の中からできるだけ近づけて, 5コ切り出した. アンビルの冷却は, アンビル下部に敷いたビニールシートでアンビルを包み込むようにした中へ, 直接液体窒素を注入して行った. 超伝導体の圧力実験がこのように簡単に行えるのは, まさにいまの超伝導研究の進歩の賜物である.

試料はさきに述べたように, 90 Kで抵抗ゼロを示したが, 高压装置内では加圧しなくても, 抵抗はゼロにならない. 図1のAmbientと記してある試料は通常の測定によるもので, 0 GPaと書いてあるのは, ブリッジマンアンビルで, 辛うじて電氣的接触がとれる程度に加圧した状態であるが, 図で分るように超伝導状態となっても抵抗ゼロにならない. これはブリッジマンアンビルの非静水圧性のためでもあらうと思われるが, もっと静水

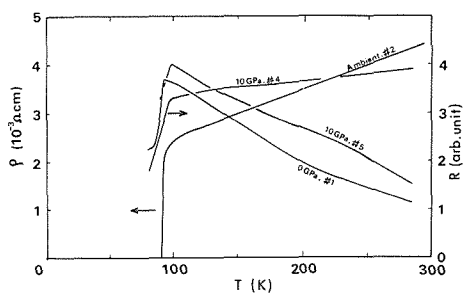


図1 抵抗の温度変化. "Ambient" は常圧. "0 GPa" は圧力容器中で電氣的接触を生じた状態. 10 GPaは2試料.

圧性のよいピストン・シリンダー装置でもそのようである. 要するに試料は多結晶の集合体であるから, 静水圧でも試料内部に非等方的な応力をひき起こし, 塑性変形を生じさせる. すると超伝導の回路の途中に常伝導の部分が入り, 残留抵抗を生じさせるのであろう. 圧力媒体内の微小応力はまた, T_{cf} を下げる. やはり電氣的接触がかるうじて得られる状態で, T_{cf} は90 Kから83.7 Kに低下した.

電気抵抗の温度変化を各圧力について記録したものが, 図1, 2である. 図1は室温を含む広い温度範囲での挙動で, 常伝導状態では同じ圧力でも場合によっては金属的, 場合によっては半導体的と非常に微妙である. 図2は転移附近の挙動のみを示したものである.

圧力測定の結果をまとめると図3に示す如くである. T_{co} は0.45 deg/GPaで圧力と共に上昇し,

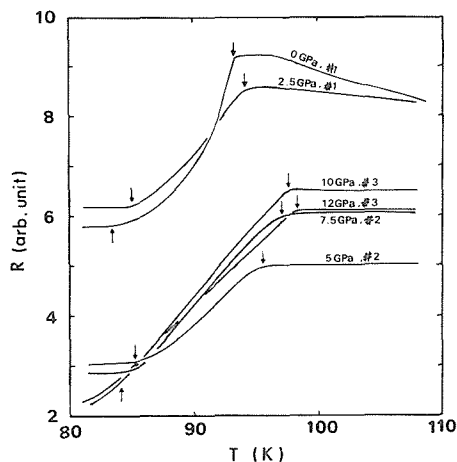


図2 各圧力における抵抗の温度変化. 矢印は超伝導開始と終了.

Chuの結果と定性的に一致する。 T_{cf} は大部分複雑で、最初圧力と共に上昇するが、後下降し、10GPaを過ぎると81K以下となり測定できなかった。最初試料を容器の中に入れたときの現象とあわせて考えると、 T_{cf} の測定は直ちに圧力効果を表わしているのではないのかもしれない。なお後にオランダの研究者たち³⁾によって、17GPaまでの測定がなされたが $dT_c/dp=0.43\text{deg/GPa}$ と出され、われわれとの一致は非常によい。

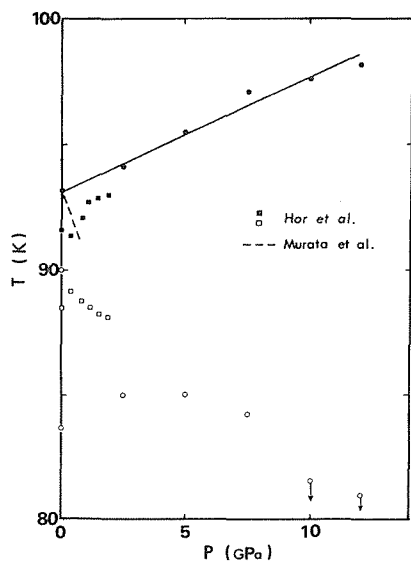


図3 超伝導転移温度の圧力変化。黒印は開始、白印は終了。

参考文献

- 1) P.H. Hor et al. : Phys. Rev. Lett. **58**, 911 (1987)
- 2) K. Murata et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L471 (1987)
- 3) A. Driessen et al. : Phys. Rev. **B36**, 5602 (1987)

3.3.4 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_{1.06x}\text{Ba}_{2-0.06x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_{1.1x}\text{Ba}_{2-0.1x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同型の $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{RE}=\text{La}$, Nd , ..., Yb)では、REが磁性イオンであっても超伝導性に全く影響を及ぼさない。それではこのY-サイトに3価でないイオンが入ったらどうか。この点を調べるため、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の合成が試みられ、それからY-Pr系、Y-Ca系へと進んだ。

以下合成はすべて固相反応で、 Pr_6O_{11} , BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 , CaCO_3 等の試薬を適当混

合。仮焼、圧粉体成型、焼成の通常の手順である。雰囲気は空气中又は酸素気流中、超伝導性の為には酸素気流で炉冷を行った。急冷は特別な場合に限った。また420°C酸素雰囲気中で熱処理したものもある。

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 合成の問題点は熱処理温度とストイキオメトリからのズレである。前者の問題となったのは狭い温度範囲で、空气中では890°~930°C、酸素気流中では880°~940°C、これより高くても低くても他相が混ざる。後者では BaCuO_2 の析出からPrがBaサイトに入ることが判明し、 $\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_y$ が最良の組成であることが分かった。この組成で BaCuO_2 の析出は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 程度の最小値になるのみならず、これよりPrがふえると BaPrO_3 が突如として現れる(図1)。従ってY-Pr系の固溶体組成は $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_{1.06x}\text{Ba}_{2-0.06x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ となる。Y-Pr系では全域固溶である。Y-Ca系についても同様にストイキオメトリからのズレがあり、組成は $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_{1.1x}\text{Ba}_{2-0.1x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ となる。この場合固溶範囲はCaの20%までである。

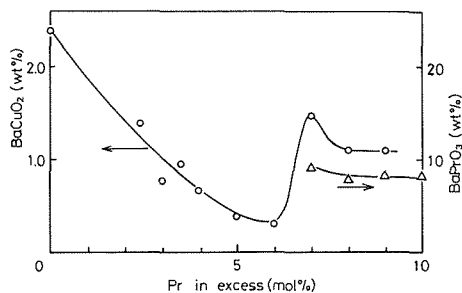


図1 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ における BaCuO_2 と BaPrO_3 の析出。

酸素量はLECO, TC-136で求められた。Pr-Y-Ca系炉冷試料の結果を図2に示す。これ以外の試料の価を示しておくと、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の急冷試料では $y=6.8$, 420°C, O_2 中24時間アニールでは $y=7.0$ 。レファレンスとしての $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の急冷、炉冷はそれぞれ $y=6.3$ と7.0とであった。

図3に同じくPr-Y-Ca系の格子定数を示す。エンドメンバー $\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_{7.23}$ の値は $a=3.926\text{Å}$, $b=3.864\text{Å}$, $c=11.709\text{Å}$ である。

Prの価数は帯磁率測定によって求められた。図4に $\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の急冷・炉冷試料と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ との帯磁率の温度変化の様相を示す。Pr

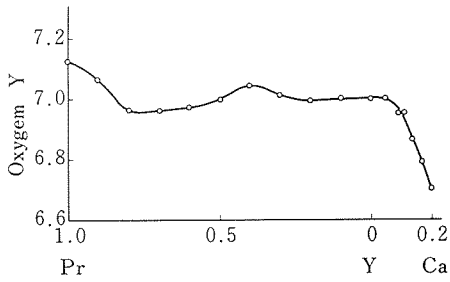


図2 Pr-Y-Ca系の酸素量

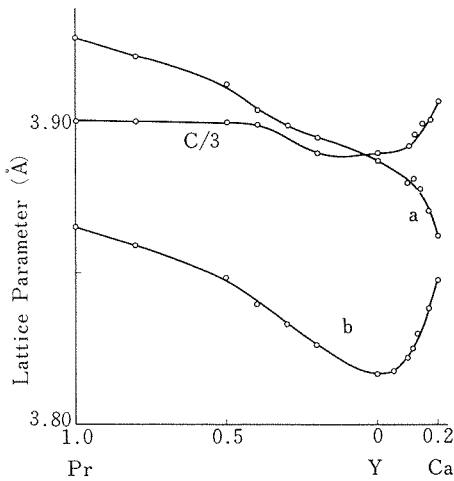
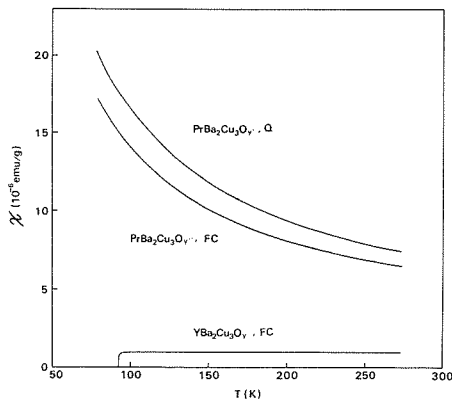


図3 Pr-Y-Ca系の格子定数

図4 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の炉冷 (FC), 急冷 (Q), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 炉冷試料の帯磁率の温度変化

—Y固溶系全試料についてキュリー・ワイス則があたりはまり(図5), 有効磁気モーメントがPrイオン1コについて $2.67\mu_B$ と求まる. これを $3.58\mu_B$ の Pr^{3+} と $2.54\mu_B$ の Pr^{4+} に比例配分すると $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{4+}$

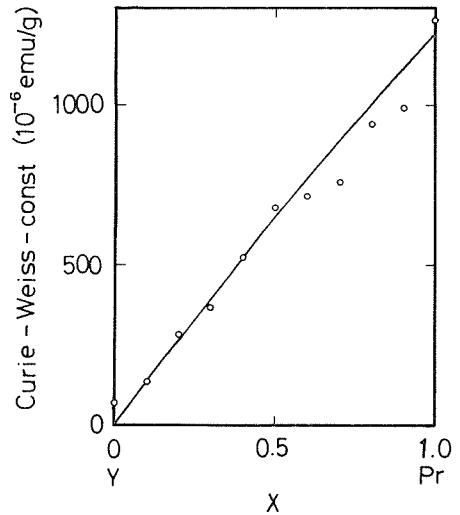
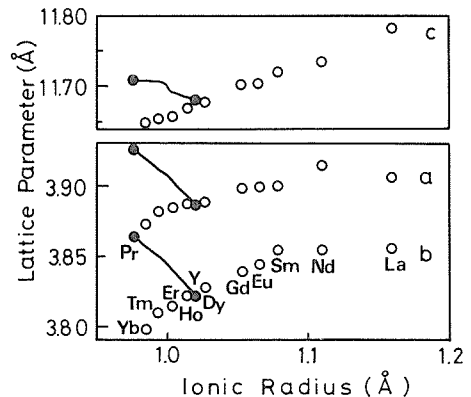


図5 Pr-Y系のキュリー・ワイス定数

の比が0.1:0.9と求まり, Prの価数 z が3.9価となる. Cuイオンの磁気モーメントは無視したが, $0.5\mu_B$ としても3.9価の値は殆ど変わらない. なお $\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の急冷試料のPr価数は3.6となった.

$\text{Pr}^{3.9+}$ のイオン半径はShannon (Acta Cryst. A32, 751 (1976))より 0.978\AA と求まる. 一方 Y^{3+} は 1.019\AA である. 従って, 格子常数は $\text{Y}\rightarrow\text{Pr}$ で減少してよいのに増大する. $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 全体の中でもY-Pr系は異常である(図6). “1-2-3”構造の1の層(Yの層)に価数の多い $\text{Pr}^{3.9+}$ イオンが入ったため, Oがこの層に入ってきたのであるうか.(Rietveld解析はうまく結果がでてこなかった.) Y-Ca側の格子定数変化はこれに対して正

図6 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のイオン半径と格子定数. 黒線は $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{2-0.06x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

常である。Caの変化は、 Ca^{2+} と Y^{3+} のイオン半径がほぼ等しいことと、Ca10～20%におけるOの減少によるcの増加並びに正方晶への移行のためと解されるからである。

$\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_y$ は超伝導でないのみならず、金属的でもない。ただし伝導にはやはり酸素の欠陥が寄与していることは、炉冷、低温アニール、急冷試料の電気抵抗の差から推測することはできる(図7)。

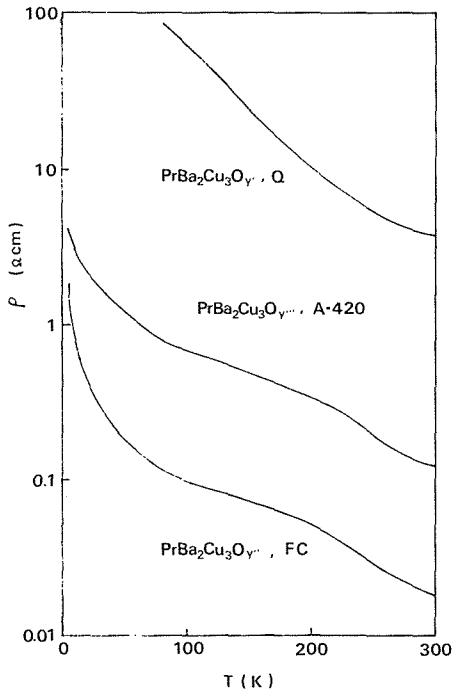


図7 $\text{Pr}_{1.06}\text{Ba}_{1.94}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の急冷(Q) 420°Cアニール(A-420)、炉冷(FC)各試料の抵抗の温度変化

Pr-Y-Ca系の超伝導転移温度 T_c は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ をピークとして変化する(図8)。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ での T_c の変化はCuの平均価数との対応で見られていたので、Pr-Y-Ca系においてもCu平均価数を測定酸素量から求めた(図9)。ここでももちろんPrは3.9価とした。しかしこのCuの平均価数と T_c とはいかなる意味においても1:1の対応をしない。また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における関係とも合わない。いま $\text{Y}_{99}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を作って T_c を測ったところ、Cuの平均価数はY単体のときと変わらないはずであるが、 T_c はそれぞれ図8の三角印、四角印の値であった。Yを

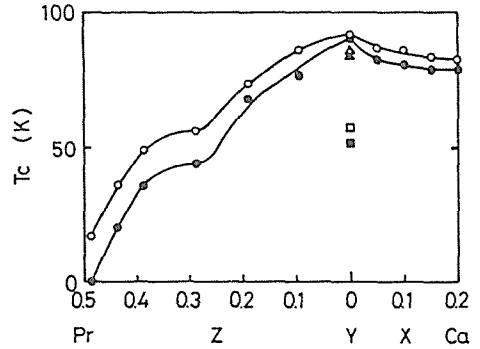


図8 Pr-Y-Ca系の超伝導転移温度。開始(白)と終了(黒)三角印は $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、四角印は $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 。

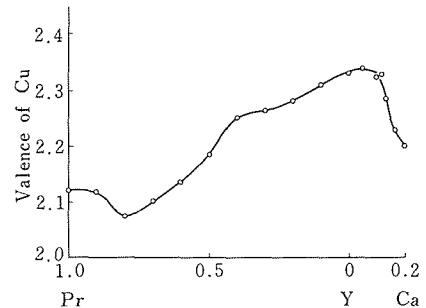


図9 Pr-Y-Ca系のCuの平均価数

10%他のイオンで置きかえたものは殆ど同じ T_c を示すから、これは電荷変動のためかもしれないが、問題はもっと複雑なものであらうと思われる。直流帯磁率の測定を図10に示す。顕著なことは、

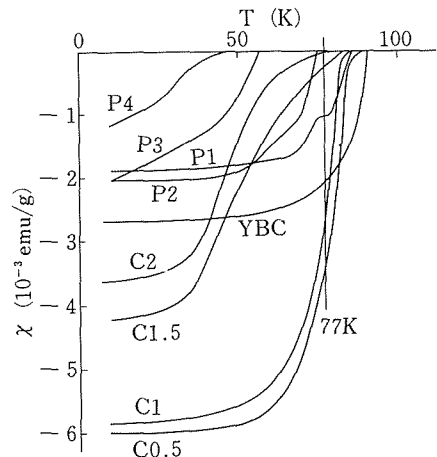


図10 Pr-Y-Ca系各試料の超伝導反磁性帯磁率。
Pz: $\text{Y}_{1-0.12}\text{Pr}_{0.106}\text{Ba}_{2-0.06}\text{Cu}_3\text{O}_y$, Cx: $\text{Y}_{1-0.01}\text{Ca}_{0.11}\text{Ba}_{2-0.01}\text{Cu}_3\text{O}_y$, YBC: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Caが5%, 10%入った試料では, 0%のものに比べて T_c は下るにもかかわらず, マイスナー効果は逆に大きくなっていることである. $T=77\text{K}$ における超伝導体の容積率をCa量の関数で見ると, 図11で分かるように, Caの量が5%で最大になっている. そこで $T=77\text{K}$ で臨界電流密度 J_c を測定したところ, J_c はやはりCa 5%で最大となる. しかも0%→5%のときの容積率の増加より J_c の増加の割合が大である. J_c を高める何か都合のよい条件が出現しているものと思われる.

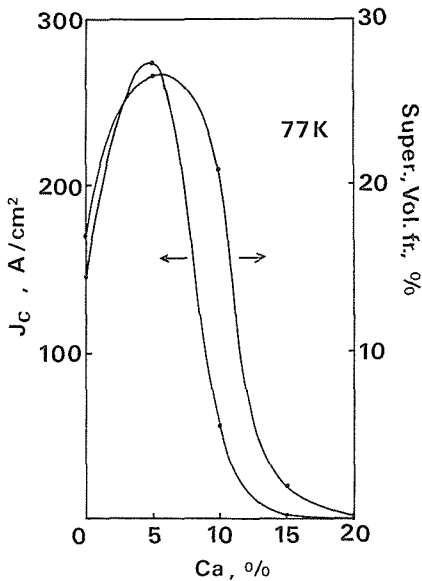


図11 $\text{Y}_{1-0.1x}\text{Ca}_{1.1x}\text{Ba}_{2-0.1x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ における超伝導の体積比 (Super. Vol. fr.) と超伝導臨界電流 (J_c). 温度は77K

3.4 Bi—Sr—Ca—Cu—O系の超伝導転移温度の圧力効果

前田らによって約80K (T_{c1}) と110K (T_{c2}) に転移温度をもつBi—Sr—Ca—Cu—O系の超伝導体が発見されて以来, 結晶構造の研究が各地で活発にくりひろげられた. その結果, またも CuO_2 層状構造であることが判明し, われわれはここに4種類の CuO_2 層状構造を持つことになった. 即ち $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$ 又は Ca), $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R}=\text{稀土類元素}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. そこでこれら CuO_2 層を持つ構造の dT_c/dp の値に興味を持たれる. $T_c \sim 40\text{K}$ クラスの $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ は $3 \sim 6 \text{ deg/GPa}$ と大きく^{1,2)} T_c

$\sim 90\text{K}$ クラスの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は 0.45 deg/GPa ³⁾, 0.43 deg/GPa ⁴⁾などとなっている. Bi—Sr—Ca—Cu—Oの T_{c1} , T_{c2} の圧変化は $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ タイプであろうか, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ タイプであろうか. $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ の構造が似ていることから考えて, T_{c1} , T_{c2} は同様な圧変化をすることが予想された.

試料としては, 110K, 80Kでそれぞれ可成りシャープに転移するものがあつたが, T_{c1} , T_{c2} に類似の圧変化が予想されることから, 二つの T_c をもつ試料が選ばれた. 試料は $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ の形式組成で作成した. 通常通り, 混合攪拌した試料は $800 \sim 820^\circ\text{C}$ で5時間仮焼し, 再粉碎, 圧粉体化の後, 890°C で20分, 続いて 870°C で9時間焼成した. 冷却は5時間かけて 400°C までの炉冷である. 粉末X線回析線から, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ を含む4相から成立つものであることが分かった. 電気抵抗並びにAC帯磁率の温度変化から110Kと80Kに超伝導転移温度をもつことを確認した (図1).

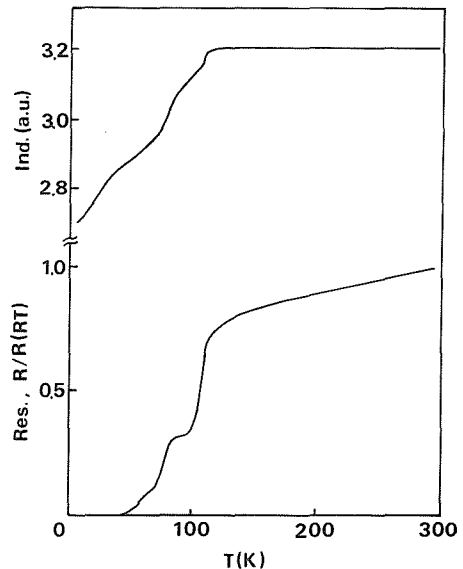


図1 形式組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ の抵抗, AC帯磁率の温度変化.

圧力実験は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の時と全く同じである. 温度と圧力の変化の仕方だけを述べると, まず電氣的接触が保たれる程度の殆ど0 GPaの状態のとき液体窒素で冷却し, 150Kまでの自然昇温させ, 0 GPaの測定を完了する. ついで圧力を2.5 GPaまで上げ, 再び液体窒素で冷却し, という工合にし

て、2.5GPaごとの測定を行い、最後は12GPaまで加圧する。

各圧力における温度に対する電気抵抗の変化を図2に示す。図1と比較して、残留抵抗が圧力容器の中で増加するのが分かる。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 測定のとときと同様である。転移温度付近で、転移

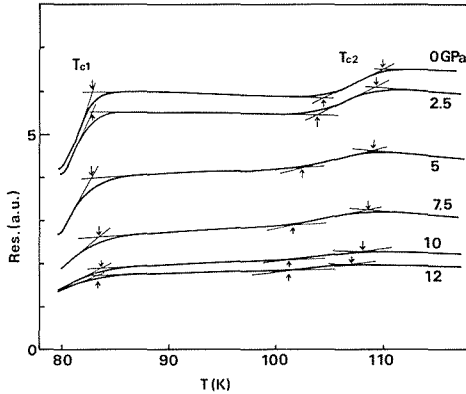


図2 形式組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ の抵抗の各圧力における温度変化。

点上下で曲線に接線を引き、その交点をとることにより、転移点の値を決めた。 T_c の圧力変化を図3に示す。 dT_{c1}/dp は 0.06deg/GPa であって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の dT_c/dp より一桁小さい。しかし全く予想外だったのは、110Kの転移点が加圧によって低下したことである。転移開始点では dT_c/dp

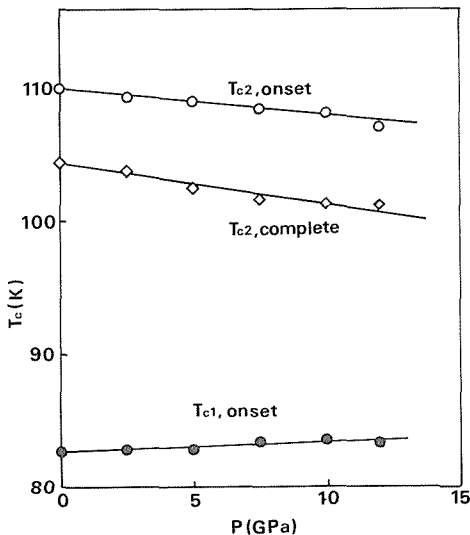


図3 Bi—Sr—Ca—Cu—O系の超伝導転移温度の圧力変化

$dp = -0.2\text{deg/GPa}$, 終了点では -0.3deg/GPa である。これはいま、新超伝導機構として最も期待されているAndersonの共鳴価電子バンド (RVB) 理論に問題を投げかけるものであらうと思われる。何となれば、Andersonによれば、加圧によって T_c は上昇するはずだからである。"pressure will increase t and, within limits, increases T_c as well" ⁵⁾。但しこの t はsite-hoppingの行列要素である。

RVBの強結合のリミット($t^2 < U$)で、Andersonは $T_c \leq t^2/U$ としている。但し U は同一原子軌道中の反対スピン間の反発力である。従って U はほぼ圧力に不変である。一方、 t は $(pd\sigma)$ のトランスファー・インテグラルであるから、圧力によって増加する。従ってAndersonのあの結論となるのである。

Andersonの枠の中であるが、他の計算もある。FukuyamaとYosida⁶⁾は $U \gg t$ の極限での T_c に関して、BCSの公式に似た式を出しているが、この式からも $dT_c/dp > 0$ である。Cyrotは別のルートから同様な式を出しており⁷⁾、Griessenは $t = 0.5\text{ eV}$, $U = \text{eV}$ の場合、具体的に T_c の計算をしているが⁸⁾、ここでも $dT_c/dp > 0$ となる。

RVB理論は、まわりのOのpレベルと強く結合したCuの超伝導体に関して出された理論である。Bi—Sr—Ca—Cu—Oがその超伝導体の一つであることは明らかで、問題の解決が望まれる次第である。

参考文献

- 1) S. Yomo et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L602 (1987)
- 2) C.W. Chu et al. : Phys. Rev. Lett. **58**, 911 (1987)
- 3) B. Okai et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 820 (1987)
- 4) A. Driessen et al. : Phys. Rev. **B36** 5602, (1987)
- 5) P.W. Anderson : Science **235**, 1196 (1987)
- 6) H. Fukuyama and K. Yosida : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L371 (1987)
- 7) M. Cyrot : Solid State Commun. **62**, 821 (1987)
- 8) R. Griessen : Phys. Rev. **B36**, 5284 (1987)

4. 高圧に関する研究

4.1 ABS₃の高圧合成

本グループ成立の経緯に述べたように、新ペロブスカイト型化合物の創成により、超伝導物質の探索を試みる、というのが最初の計画の一つであった。もちろんBednorzとMüllerによる酸化物新超伝導体発見以前の話である。

その当時の状況を振り返ると、1973年にNb₃Geで超伝導転移温度 $T_c=23.2\text{K}$ が得られてから10年以上、 T_c の上昇は見られず、超伝導のBCS理論からは、この辺が T_c の限界であろうとも述べられて、閉塞の状態であった。僅かに1975年にSleightらによって発見されたペロブスカイト型のBaPb_{1-x}Bi_xO₃が $T_c=13\text{K}$ ながら、突破口になりそうな感じであった。それはこの物質の電子濃度が $5 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 程度と異常に小さく、しかも x の変化によってキャリア密度 n と T_c とがパラレルに変化していたためである。

BCS理論の最も簡単な場合、 T_c は、電子・格子間相互作用を介した電子間相互作用 U 、フェルミ準位における電子の状態密度 N 、デバイ温度 θ を使って、

$$T_c = 1.14\theta \exp[-1/UN]$$

と書ける。BaPb_{1-x}Bi_xO₃で N が小さいにもかかわらず、 T_c が比較的高いのは、ABO₃ペロブスカイト構造のBO₆ 8面体を膨脹、収縮させるフォノンのbreathing modeと電子とのcouplingが強いと考えられている。この事情はBaPb_{1-x}Bi_xO₃に限らず、ペロブスカイト型化合物一般の性質と思われるため、ペロブスカイト型化合物の中から新超伝導物質が見つかってよい。但しペロブスカイト型酸化物はA(B, B')O₃のような複酸化物も含めると、1969年発行のFrancis S. GalassoのStructure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compoundsによれば、600コ以上あるが、そのうち超伝導になるものは上記BaPb_{1-x}Bi_xO₃とSrTiO_{3-x}の2コに過ぎない。そこでもっと組織的に物質探索できて、しかもキャリア数の多そうな物質群を扱った方が効率的であろう。こ

うして硫化物のペロブスカイトを高圧合成することになった。

まず硫化物ペロブスカイトのキャリア数について、酸化物ペロブスカイトABO₃のバンド構造を決めるのは、酸素原子の2p電子のレベルとB原子の電子レベルである。例えばSrTiO₃バンド構造は図1に示す如くであるが(Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solidsによる)、伝導帯の底の位置はTi原子のd電子のレベル $\epsilon_d = -11.04\text{eV}$ であり、価電子帯の頂はほぼO原子の2p電子の $\epsilon_p = -14.13\text{eV}$ である。このようにしてバンドギャップが決まる。ここでO原子の代わりにS電子を用いるなら、価電子帯の頂はSの3p電子の $\epsilon_p = -10.27\text{eV}$ となるはずである。

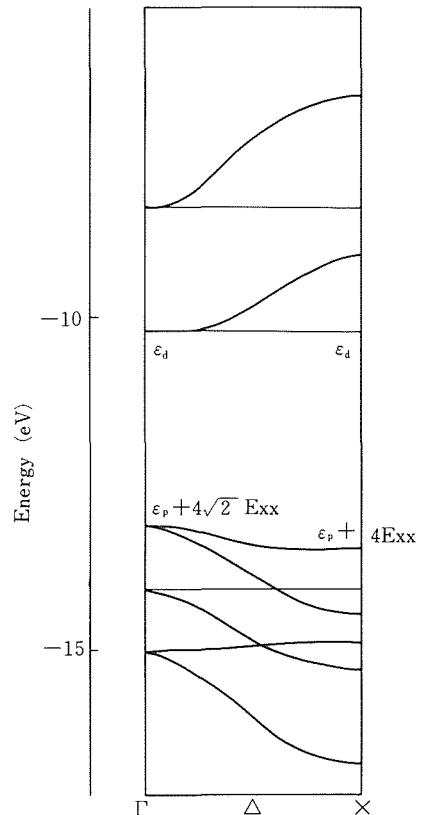


図1 SrTiO₃の伝導バンドと価電子バンド。 ϵ_d , ϵ_p は原子内電子レベル、 E_{xx} は隣接O原子間のp軌道重なり積分。

このときバンドギャップは消失し、金属となるはずである(原子内の電子レベルの値は、上記Harrisonの本の巻末のSolid State Table of the Elementsより引用した)。従って酸化物ペロブスカイト ABO_3 に対応する硫化物ペロブスカイト ABS_3 が得られれば、キャリア数は増加し、 T_c を高める方向へゆくであろうと思われた。

研究発足当時、硫化物ペロブスカイトとして存在していたのは、 $BaZrS_3$, $SrZrS_3$, $CaZrS_3$, $BaUS_3$, $BaHfS_3$, $CaHfS_3$, $EuZrS_3$, $EuHfS_3$, $BaTa_{0.8}S_3$, $BaNb_{0.8}S_3$ で何れも $GdFeO_3$ 型で、立方晶ではない。ペロブスカイト類縁構造としては、 $CsNiCl$ 型(六方 $BaTiO_3$ 型)の $BaVS_3$, $BaTaS_3$, $BaNiO_3$ 型の $SrTiS_3$ がある。また、 $BaTiS_3$ は $CsNiCl$ 型とも $BaNiO_3$ 型とも記載されている。なお、立法晶ペロブスカイトと $CsNiCl$ 型と $BaNiO_3$ 型の関係を述べると、 ABO_3 の中での大きなイオン、AとOとが作る最密充填面の積み重ねの違いによって、これらの構造の違いが生ずるのであって、順番にabc, abcacb, abのstackingとなっている。

新しい硫化物ペロブスカイトを得る方法としては、上記Galassoの本に出ている600余種類をすべて酸化物から硫化物に変えることが考えられる。もちろん、化学的方法によって、構造を変えずに簡単に硫化物に変わるとは思えないので、高圧下で再度熱処理することとした。これはペロブスカイト構造が稠密構造で、酸化物ペロブスカイトのうち、高圧下でしか合成されないものがあること、 $CsNiCl$ 型、 $BaNiO_3$ 型のような六方晶のものが高圧下で立方晶へ相転移すること、などの理由によるものである。なお ABO_3 ペロブスカイトで加圧により六方晶→立方晶の相転移が起こるのは、恐らくB陽イオン同士のクーロン反撥力を避けるためであり、 ABS_3 ではSの大きなイオン半径のために、このクーロン反撥力は普通の高圧でなく超高圧になって初めて効くものであるかも知れない。従って ABS_3 の六方晶→立方晶相転移は余り期待できないとも考えられた。

ABS_3 の合成は対応する ABO_3 を硫化する、という方法で行われた。まず ABO_3 は ACO_3 (A=Ba, Srなど)と BO_2 (B=Ti, Zr, Snなど)を等モル混合攪拌し、4~5時間の間、1200~1400°C加熱して合成した。生成物はX線回折線からはすべて

単相であることが判明した。次に ABO_3 のOをSで置換する方法について述べると、試料を納めた石英管にArをキャリアとする CS_2 ガスを流し、数時間から一昼夜、800°C~1100°Cに加熱する。ガスの流量は CS_2 を通ったアルゴンで30cc/minの程度、 CS_2 では約3 cc/hである。なお石英管を出たArガスは0°Cの容器を通して、 CS_2 をトラップした。試料の反応状況はX線によって調べた。

高圧処理は六方押しのリンク装置を用いて行った。試料はh-BNカプセルの中に納められ、黒鉛の円柱状ヒーター中に挿入される。圧媒体はパイロフィライトで、試料は中心部に置かれ、静水圧性を上げるために、ヒーターを含む部分とパイロフィライト圧媒体の間はタルクで充填される。試料温度は白金-白金ロジウム熱電対、乃至はクロメル-アルメル熱電対で測る。熱起電力の温度補正は行っていない。発生圧力は圧力定点に対する一次圧を知り、一次圧の内挿で求めた。試料に圧力がまず加えられ、後、所定の温度に昇温される。一定時間後、ヒータ電源が切断されると、試料は圧力下で急冷される。生成物はX線回折によって同定された。結果は次に示すごとくである。

1) $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)S_3$.

常圧では $BaTiS_3$, $Ba(Ti_{0.75}Zr_{0.25})S_3$ は $BaNiO_3$ 型の六方晶ペロブスカイトである。 $BaZrS_3$ は $GdFeO_3$ 型の斜方晶に歪んだペロブスカイト構造である。その間の組成のものは、六方晶と斜方晶の混晶である。高温高圧処理条件は60Kbar, 1000°C, 1時間とした。このシリーズの両端の組成はこの高温高圧処理では変化しない。すなわち、 $BaTiS_3$, $Ba(Ti_{0.75}Zr_{0.25})S_3$ は六方晶ペロブスカイトのままであり、 $BaZrS_3$ は加圧熱処理後も依然として $GdFeO_3$ 型の斜方晶ペロブスカイトであった。しかし、 $Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S_3$ のみは、一相の正方晶ペロブスカイト構造に転移した。格子常数は $a = 4.880 \text{ \AA}$, $c = 5.042 \text{ \AA}$ である。この正方晶は常圧の斜方晶 $BaZrS_3$ に関係するものと思われる。何となれば、常圧で斜方晶と六方晶の混晶であった $Ba(Ti_{0.375}Zr_{0.625})S_3$, $Ba(Ti_{0.5}Zr_{0.5})S_3$ などは、加圧処理後、正方晶と六方晶の混晶と変ったからである。しかし、 $BaZrS_3$ 自身は転移しなかった、という奇妙さがある。また、この正方晶ペロブスカイトの固溶範囲を調べる目的で、 $Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S_3$ の組成近傍に加圧処理を行ったが、正方晶になったの

はこのTi:Zr=1:3の組成のもののみであった。Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃の存在する温度圧力範囲を調べると、図2の如く、高温高压型である。Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})O₃から出発して、Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃常圧相、高压相と変化したときのX線チャートを図3に示す。

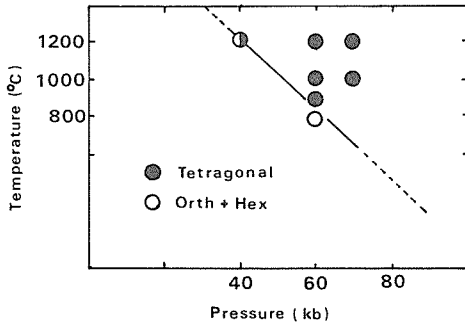


図2 正方晶Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃の安定領域 (黒丸)

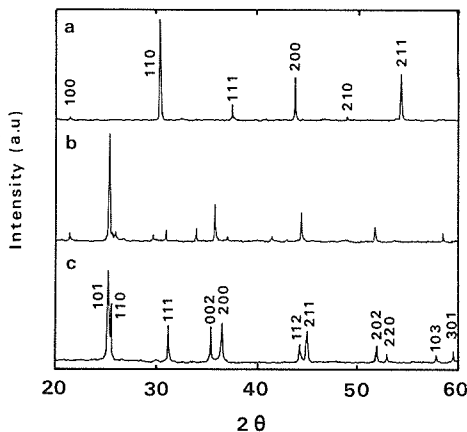


図3 a) Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})O₃
b) Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃常圧相
c) Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃高压相のX線チャート

2) Sr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃.

このシリーズも常圧に於ては、Ba(Ti_{1-x}Zr_x)S₃のシリーズと同じく、エンドメンバーの一方のSrZrS₃はGdFeO₃型の斜方晶ペロブスカイトであり、もう一方のSrTiS₃はBaNiO₃型の六方ペロブスカイトである。この間の組成はこれらのエンドメンバーの混晶である。加圧処理も前と同じく、60kbarのもとで1時間、1000°Cに保って行なわれた。しかし結果は全く異って、すべてNH₄CdCl₃型の斜方晶に転移した。各xに対する格子定数を図

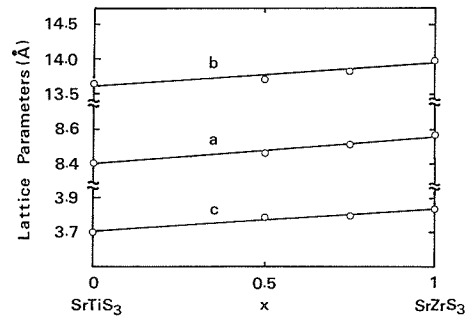
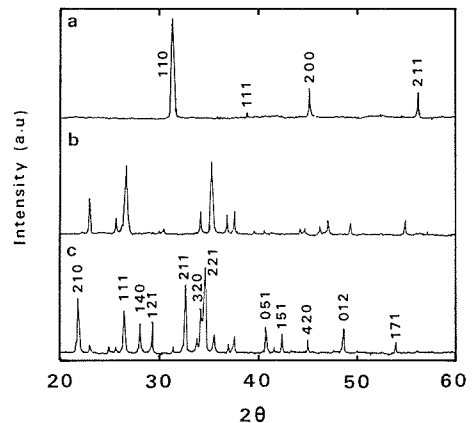


図4 Sr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃高压相の格子定数

4に示す。酸化物から硫化物、更にその高压型へと変化したときのSr(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃, Sr(Ti_{0.5}Zr_{0.5})S₃のX線チャートを図5に示す。



5 a) Sr(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃
b) Sr(Ti_{0.5}Zr_{0.5})S₃常圧相
c) Sr(Ti_{0.5}Zr_{0.5})S₃高压相

3) BaSnS₃, SrSnS₃

これらの化合物は以前山岡ら (S. Yamaoka and B. Okai: Mat. Res. Bull, 5, 789 (1970)) によって500°C、20kbarの条件でS, Sn, BaS, SrS, SnS₂等から作られた。しかし、これらの化合物が常圧でも合成されるものか、それとも高压でしか合成できないものかは明らかでない。そこでBaSnO₃, SrSnO₃から出発して、その硫化物をまず作成した。しかし生成物のX線チャートは図6(b)に示すように (BaSnS₃)、非常に複雑で多相から成立つことが分かる。これを60kbarに加圧し、800°C、1時間の熱処理をほどこすと、BaSnS₃, SrSnS₃ともにNH₄CdCl₃構造に変わった。

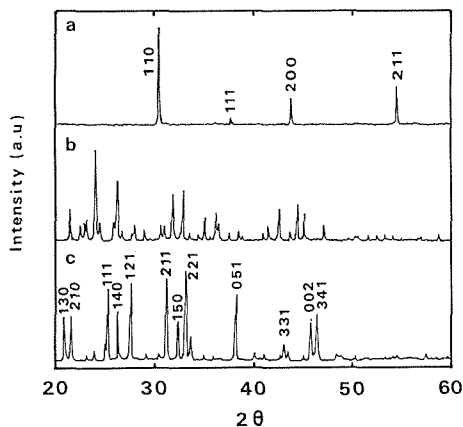


図6 a) BaSnO₃
b) BaSnS₃常圧相
c) BaSnS₃高圧相

X線チャート(BaSnS₃)は図6(c)の如くで、格子定数はさきに山岡らによって求められたものと一致する。そこでNH₄CdCl₃構造のBaSnS₃, SrSnS₃は高圧合成でのみ得られるものであることが分かった。

以上の実験から、低圧相と高圧相の結晶構造関係を考える。Sr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃は常圧では両端のエンドメンバー、斜方晶ペロブスカイト、六方晶ペロブスカイトの混晶であったが、高圧ではすべてNH₄CdCl₃型の固溶体となる。すなわち、斜方晶ペロブスカイトの高圧型も、六方晶ペロブスカイトの高圧型もNH₄CdCl₃構造である。低圧相と高圧相の体積関係をみると、図7(a)に示すように、高圧相の体積V_pは低圧相の両端を結ぶ比例配分に

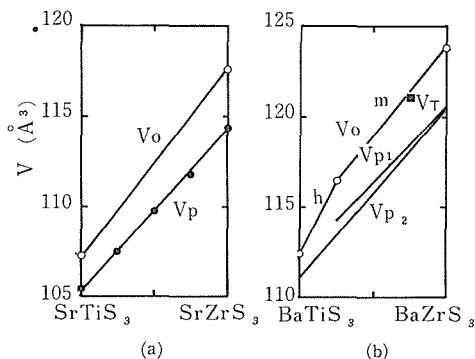


図7 (a) Sr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃と(b) Ba(Ti_{1-x}Zr_x)S₃の常圧相、高圧相の単位格子体積、V₀とV_p。Sr系は実験、Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃のV_Tも実験。Ba系のV_pはSr系のV₀/V_pをBa系に外挿したもの。V_{p1}はBa(Ti_{0.75}Zr_{0.25})S₃とBaZrS₃をエンドメンバー、V_{p2}は左端をBaTiS₃ととったときの関係。

よる体積V₀から約2%減じた値になっている。Ba(Ti_{1-x}Zr_x)S₃のシリーズで積極的に高圧型をとったものはBaTi_{0.25}Zr_{0.75}S₃のみであるが、ここで仮想的にNH₄CdCl₃構造をとったときの体積をSr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃から推測してみる。Ba(Ti_{1-x}Zr_x)S₃もSr(Ti_{1-x}Zr_x)S₃と同じく、両エンドメンバーは、SrZrS₃の斜方晶とBa(Ti_{0.75}Zr_{0.25})S₃又はBaTiS₃の六方晶である。Ti側のエンドメンバーを前者として、SrZrS₃—Sr(Ti_{0.25}Zr_{0.25})S₃のV₀:V_pの関係をBa(Ti_{1-x}Zr_x)S₃に引きうつしたときの、仮想的なNH₄CdCl₃の体積をV_{p1}とし、Ti側のエンドメンバーをBaTiS₃として、SrZrS₃—SrTiS₃のV₀:V_pの関係を移したものをV₀:V_{p2}とすると、それらの曲線は図7(b)に示すようになる。ここでさきに求めたBa(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃の体積を図8にプロットすると、V_Tの位置に来る。注目すべきは、V_{p1}もV_{p2}もV_Tより小さいということ、つまり、NH₄CdCl₃型の方が高圧下では正方晶Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃より安定であろう、ということである。60kbarの加圧下で、Ba(Ti_{0.25}Zr_{0.75})S₃が正方晶をとったのは、Ti:Zrが1:3という特殊事情によると思われる。このために、その組成近傍で固溶系を作らなかったであろう。こう見てくると、Sの3p電子は高圧下でペロブスカイト型構造を作り易いOの2p電子とは違うようである。

NH₄CdCl₃構造は面共有の酸素八面体が一方方向につながった形をしている。これに加圧したとき、反撥力のために、酸素八面体の列はいつまでも安定ではあり得ない。一段上の高圧系に転移することは必至であるが、それがどんな結晶形であるかは今のところ、不明である。ただ加圧により、斜方晶ペロブスカイト→NH₄CdCl₃型の転移は既に起ったのだから、今後NH₄CdCl₃型→立方晶ペロブスカイト型の転移が起こることは、あり得ないだろうと思われる。

4) BaVS₃

試料は酸化物の硫化によるのではなく、直接BaS, V₂S₃, Sの適量を石英封入管の中で反応させて作った。熱処理条件は920°C, 10日間の加熱である。既に知られている六方晶ペロブスカイトが得られた。加圧処理は60kbar, 1000°C, 1時間で行われたが、全く相転移しなかった。

5) $\text{Ba}(\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{S}_3$

超伝導の $\text{Ba}(\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{O}_3$ の硫化は 850°C 、4時間から 400°C 、40時間まで、各種行ったが、まず出発物質からして満足すべきものではない。これに70kbar、 1400°C までの高压処理をほどこし、新しい相が得られたが、ペロプスカイト系のものではなかった。

〔付記〕 この他手がけた物質は以下の如くである。

- 1) SrTeO_3 Teは Te^{4+} と考えられるが、加圧してペロプスカイトとなり、しかも $\text{Te}^{6+} + 2e$ となることを期待した。60kbar、 800°C 、1時間の熱処理で常圧相より対称性のよい透明な構造に相転移する。更に130kbar、 800°C 、1時間の処理でもう一度転移し、黒色の500k Ω 程度導通のある相に変わる。ともにペロプスカイト系の相ではない。
- 2) BaTeS_3 高压相転移させるまでには到らなかった。
- 8) $\text{PbTiO}_3\text{—PbTeO}_3$ Ti:Te=7:3 から3:7まで固溶体を形成する。Ti:Te=8:2～9:1では常圧下の反応(770°C 、12時間)では一相にならないが、60kbar、 1200°C 、1時間の高压処理で一層化し、且つ金属的になる。但し結晶構造の回析まで進んでいない。

4.2 高压下の相転移

前節で述べた ABS_3 の高压合成は結局、高压相転移である。従って高压下の相転移に関する一般的な理解を得ることは有益であろう。本節では一次相転移の基礎的な問題について述べる。

4.2.1 格子力学より見たB1—B2相転移の機構

高压下でのB1—B2型(NaCl — CsCl 型)相転移は結晶方位依存性があることから¹⁾、この相転移は原子の規則的な集団運動であることが分かる。それならば、高压下でB1構造の格子振動に不安定性が現れるであろう。このような予想のもとにモデル計算を行ったところ、高压下でB1構造のTA[100]モードが不安定になることが示された²⁾。電子分極のない剛体球イオンモデルでは $\mathbf{q}=0$ の Γ 点から不安定化し(図1)、電子分極をとり入れると $\mathbf{q}=1$ のゾーン境界のX点から不安定化する(図2)。しかしこれは計算結果であって、その物理的内容を示すことはできなかった。何故に不安

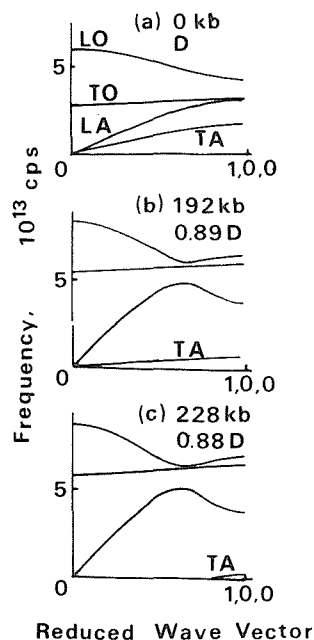


図1 剛体球イオンモデル、NaClの高压下のフォノン分散曲線

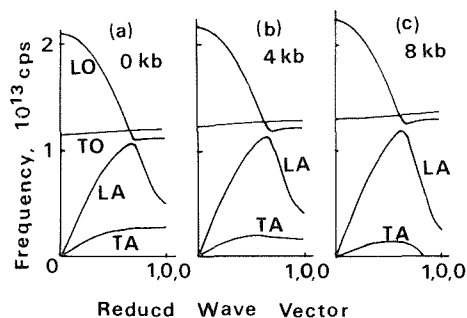


図2 電子分極モデル、RbIの高压下のフォノン分散曲線

定化するかは直観的に説明されなければならない。

この点を明らかにするために、高压下で不安定化するB1構造の格子力学を再びとり上げた。機構解明が目的であるから、モデルとしては、できるだけ簡単なものがよく、静電引力のほかは、最近接異種原子間に反撥力が働くだけ、という場合を考える。これはKellermannが格子力学の計算を最初に始めたときのモデルそのままであるが³⁾、ここでは圧力を加えるため、最近接原子間反撥ポテンシャル $v(r)$ として $Ae^{-r/\rho}$ の形を仮定する。KellermannがNaClについてとった数値をそのまま使うと(Kellermannは反撥力を定数としている)、最近接原子間距離 r_0 は 2.814 \AA であり、 ρ は

0.322 Å, A は 0.1703×10^{-8} erg と求められる。また単位胞 u_a は 0 kbar で $2r_0^3$ であり、単位胞あたりのポテンシャルエネルギー ϕ は $-\alpha e^2/r + 6v(r)$ である。但しここで α は Madelung 定数で NaCl 型の場合、1.7476 と求められている。

格子力学の計算は全く普通どおりである。運動方程式は、全ポテンシャル・エネルギー ϕ と原子の平衡点からの変位 \mathbf{u} を使って、

$$m_k \ddot{u}_{kx} = \sum_{l, l', k'} (\phi_{k-l}^{l-l'})_{xy} u_{k'y}^{l'} \quad (1)$$

と書ける。但し m は原子の質量、 l, l' は単位胞の番号、 k, k' は原子種、 $(\phi)_{x,y}$ は ϕ の x, y 方向への微分を意味する。また u_x は \mathbf{u} の x 成分であり、 \sum_y は

$\sum_{y=1}^3$ である。ここで

$$\mathbf{u}_k^l = \mathbf{U}_k \exp[i(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] / \sqrt{m_u} \quad (2)$$

として、原子の変位を波数ベクトル \mathbf{k} 、周波数 ω の波動から成り立つものとして、(2) を (1) に代入すると 6 コの式が得られる ($k=1, 2, x, y=1, 2, 3$)。

$$\omega^2 U_{k,x} = \sum_{k'} [\phi_{k-k'}^{k-k'}] U_{k',y} / \sqrt{m_k m_{k'}} \quad (3)$$

但し $[\phi_{k-k'}^{k-k'}] = -\sum_l (\phi_{k-l}^{l-l'})_{xy} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{l-k'}} \cdot \mathbf{r}_{l-k'}$ 。問題はこの 6 コの式を解くこと、すなわち 6 次の行列の固有値を求めることに帰着する。

$$\det |\omega^2 - [\phi_{k-k'}^{k-k'}] / \sqrt{m_k m_{k'}}| = 0 \quad (4)$$

この 6 行 6 列の行列要素 $[\phi_{k-k'}^{k-k'}]$ は ϕ の関数形を与えられているから計算できる。ところでこの行列は結晶が立方晶であることから、 \mathbf{k} が特定の場合約でき、行列式は因数分解できる。特にわれわれの目的の [100] 方向では、

$$\det = \begin{vmatrix} a' - \omega^2 & b' - \omega^2 \\ c' - \omega^2 & b' - \omega^2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a - \omega^2 & b - \omega^2 \\ c - \omega^2 & b - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

という非常に簡単な形になり、 $\omega(q)$ も以下のように求まる。

$$(\omega_{0,A}^T)^2 = \frac{e^2}{u_a} \left[\frac{a+b}{2} \pm \sqrt{\left\{ \left(\frac{a+b}{2} \right)^2 - (ab-c^2) \right\}} \right] \quad (6)$$

$$(\omega_{0,A}^b)^2 = \frac{e^2}{u_a} \left[\frac{a'+b'}{2} \pm \sqrt{\left\{ \left(\frac{a'+b'}{2} \right)^2 - (a'b'-c'^2) \right\}} \right] \quad (7)$$

但し T, L は横波、縦波で、複合 $+$, $-$ は O (光学モード), A (音響モード) に対応する。

そこで $TA[100]$ モードが安定であるか、不安定であるかは (1) の $(ab-c^2)$ が正であるか負であるかによるが、ここに a, b, c は前記行列要素を使って次のように表わされている。

$$a = \left[\frac{1}{y} \frac{1}{y} \right] / m_1, \quad b = \left[\frac{1}{y} \frac{1}{y} \right] / m_2,$$

$$c = \left[\frac{1}{x} \frac{2}{y} \right] / \sqrt{m_1 m_2}$$

従って問題は $\left| \left[\frac{1}{y} \frac{1}{y} \right] \right|$ と $\left| \left[\frac{1}{x} \frac{2}{y} \right] \right|$ との大小関係といえるが、これらは

$$\left| \left[\frac{1}{y} \frac{1}{y} \right] \right| = \frac{\alpha e^2}{3r_0^2} e^{(r_0-r)/\rho} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2}{r} \right) - \frac{e^2}{2r^3} f_1(q_x) \quad (8)$$

$$\left| \left[\frac{1}{x} \frac{2}{y} \right] \right| = \frac{\alpha e^2}{3r_0^2} e^{(r_0-r)/\rho} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1 + \cos \pi q_x}{r} \right) - \frac{e^2}{2r^3} f_2(q_x) \quad (9)$$

と計算できる。 f_1, f_2 はクーロン力 $1/r$ に由来する項で、既に Kellermann³⁾ によって計算されており (図 3)、それ以外は見て明らかなように反撥力に由来する。式 (8), (9) の大小関係は

$$D \equiv \frac{2(r^3/e) [(8) - (9)]}{1 - \cos \pi q_x} = \frac{f_2(q_x) - f_1(q_x)}{1 - \cos \pi q_x} - \frac{\alpha/3e^{(r_0-r)/\rho}}{1/2(r_0/r)^2} \quad (10)$$

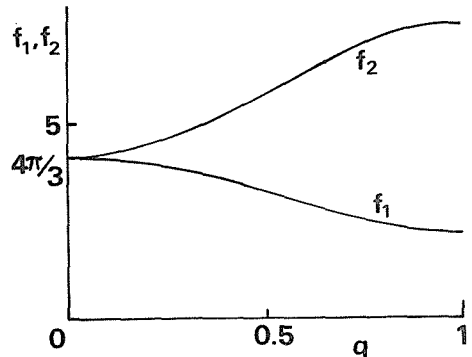
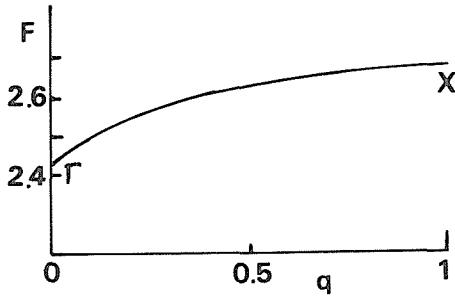
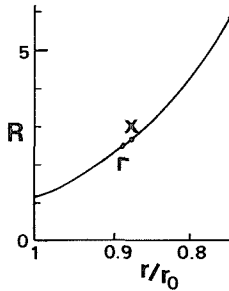


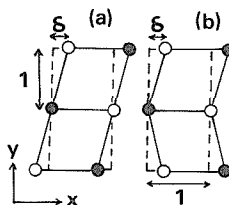
図 3 式 (8), (9) の関数 f_1 と f_2

を作れば見易くなる。式 (10) にあらわれる量の第 1 項 $\{f_2(q_x) - f_1(q_x)\} / (1 - \cos \pi q_x)$ 、第 2 項 $2\alpha/3e^{(r_0-r)/\rho} (r/r_0)^2$ はそれぞれ図 4、図 5 に示す通りで

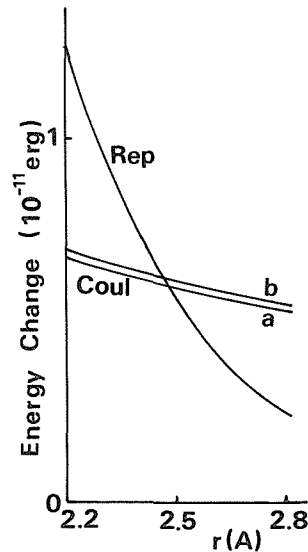
図4 式(10)の第1項. Γ , Xは図5に対応図5 式(10)の第2項. Γ , Xは図4に対応

あり, 第1項の最小値2.43に第2項が達するのは r/r_0 が0.887に圧縮されたときであり, ここで Γ 点の不安定化が始まる. 更に圧縮して r/r_0 が0.875になると第2項は2.67になって, q_x の全領域で第1項よりも大きくなるから, X点でもTA[100]モードは不安定になる. Kellermannのモデルを使って計算した以前の結果(図1, 加圧でTA[100]の不安定化)はこれを示す.

以上, 加圧してB1相を不安定化させるものは, 静電引力に打ち勝つ反撥ポテンシャルであることが分かったが, この事情を更に明らかにするため, q_x の Γ 点, X点に対応するズレを与えて, エネルギー変化を調べてみる. 図6に2種の変形を示す. (a)が Γ -タイプ, (b)がX-タイプで, この等積変型を過程Iと名づけることとする. ズレ δ に対して

図6 B1相の2種の変型. (a) Γ タイプ, (b) Xタイプ.

静電ポテンシャルは $0.64e^2\delta^2/r$ (Γ -タイプ), $0.66e^2\delta^2/r$ (X-タイプ)だけ上昇することが計算で求まる. また反撥ポテンシャルは解析的に明らかないように, $Ar/\rho \cdot e^{-r/\rho}\delta^2$ だけ減少する. 図7から, r が減少するとき, Γ 点, X点の r の値で, それぞれのタイプの不安定が起こるのが分かる. もっと直観的にいうと, 図6から分かるように, 最近接イオン間距離が δ によって $1 \rightarrow \sqrt{1+\delta^2}$ と伸びるため, 反撥力が大きい高压下では, この反撥力が著しく減り, ズレの方が安定になるからB1構造が崩れる, という次第である.

図7 図6の変形 δ によるエネルギー変化 (単位は δ^2). Rep: 反撥エネルギー. Coul: 静電エネルギー. a, bは図6に対応

なお, 以上は力学の範囲での話であるから, 熱力学の立場からの検討を加えなければならない. 過程Iの段階では, 体積の変化を考えない($\Delta I V = 0$)から, ギブスの自由エネルギー G は内部エネルギー ϕ に等しい: $\Delta I G = \Delta I \phi$ (この値は r が上記臨界昇値以下になるとマイナスになる). しかしこの状態は実は平衡状態ではない. ズレの面にかかる圧力が δ^2 に比例して減少するから, 結晶はズレ面に垂直な方向に δ^2 のオーダー縮み, 外圧 P と平衡を保たねばならない. 他方向では, やはり δ^2 のオーダー伸びて外圧 P と釣り合わねばならな

い. この過程 (II と名付ける) では $\Delta_{II}V < 0$, $\Delta_{II}\phi = -p\Delta_{II}V > 0$. 合計 $\Delta\phi = \Delta_I\phi + \Delta_{II}\phi$ の $\Delta\phi$ は

$$\Delta\phi = \left[\frac{e^2\rho}{r} \left\{ \frac{0.35}{\rho} - \frac{0.64}{r} \right\} + \frac{0.18e^2\rho}{Ar^3} \exp(r/\rho) \right] \frac{e^2\rho}{r} \phi^2. \quad (11)$$

式(11)で ρ は前に述べたように 0.322\AA , r は約 2.5\AA である. 従って明らかに $\Delta\phi > 0$ で, 力学的エネルギー ϕ を扱う限りにおいては, 相転移となる不安定は起こらないように見える. しかし, G をとると話は全く違って来る. $\Delta_{II}G = \Delta_{II}\phi + p\Delta_{II}V = 0$. 故に前の通り $\Delta G = \Delta_I G + \Delta_{II}G < 0$ となり, 変位は進み, 不安定は確かに生ずる.

まとめると, 格子力学で扱う段階では (過程 I), $\Delta_I\phi = \Delta_I G$ であるから, ポテンシャルは ϕ でも G でも同じであること, 従って図 5 のような計算は ϕ でさしつかえないこと, また“外圧 p と平衡を保たせる”という条件 (過程 II) を加えても $\Delta G < 0$ であるから, $\Delta\phi > 0$ にもかかわらず, B1 構造の格子不安定は確かに進行しうること, などが示された.

参 考 文 献

- 1) B. Okai: J. Phys. Soc. Jpn, 48, 514 (1980), 50, 3189 (1981)
- 2) B. Okai: J. Phys. Soc. Jpn, 52, 2289 (1983)
- 3) E.W. Kellermann: Philos. Trans. R. Soc. London A238, 513 (1940)

4.2.2 ダイヤモンドセル内の非等方応力の測定

ダイヤモンドセルが普及して, 本章で述べる結晶方位関係の測定も容易に行えるようになっていく. その測圧は周知のようにルビーの蛍光 R 線の波長測定による. しかし圧力媒体が凍った場合, あるいは最初から固体圧力媒体を用いた場合も, 通常, 静水圧での波長圧力依存性をそのまま適用し, 1 コの応力値を算出するのみである. しかし, こうして求めた値は不正確であるのみならず, 測定の物性値に対する非静水圧性の影響, という貴重な情報をも失うことになりかねない. 本節ではダイヤモンドセル内の非静水圧性の測定方法について述べる.

ダイヤモンドセル内に応力の異方性が現れるとすれば, 主なものは加圧軸方向の応力 p_z と, それに垂直な方向の応力 p_r とであろう. ルビーは立方晶ではないから, この応力場に於て種々の結晶方位をとらせるとき, R 線の波長変化は違って来るはずである.

一般に, ルビーの a , b , c 軸方向に垂直応力 p_a , p_b , p_c が働くとき, 波長変化 $\Delta\lambda$ は次の式で表わされるであろう.

$$\Delta\lambda = \alpha(p_a + p_b) + \beta p_c \quad (1)$$

いま, ルビーチップの (0001) 面, あるいは (1120) 面がアンビルに平衡に置かれたとすると, 波長変化は (1) から次のようになる.

$$\Delta\lambda(0001) = 2\alpha p_r + \beta p_z \quad (2)$$

$$\Delta\lambda(1120) = (\alpha + \beta)p_r + \alpha p_z$$

そこで α , β が分かていれば, この 2 コの波長測定から p_r と p_z とが分離して求まる.

α , β の値はそれぞれ (1120), (0001) 面へ垂直応力をかけて求めた. $\alpha = 0.161\text{nm/GPa}$, $\beta = 0.055\text{nm/GPa}$ である. ダイヤモンドアンビルに入れるルビーチップは, 上記結晶面を持つ 2 種の薄片 ($10 \sim 15\mu\text{t}$) を劈開して作った. 図 1 の挿入図に示すように, それぞれ 2 コを $0.2\text{mm}\phi$ のガスケット

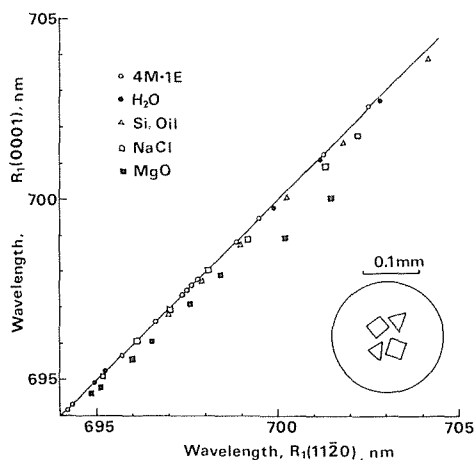


図 1 ダイヤモンドセル中の 2 コのルビー試料の R_1 線波長関係. (1120), (0001) はアンビル面に平行なルビーの面. 挿入図は 4 試料配置の例. 三角は (0001) 試料. 四角は (1120) 試料.

穴中に挿入し, $\Delta\lambda$ の平均値をとった. 圧力媒体には, 4 メタノール・1 エタノール混液 (4M-1E), H_2O , シリコンオイル (TSF 433), NaCl,

MgOの5種類を用いた。そして2コの波長変化(図1)から(2), (3)式を用いて p_r , p_z を求めると、図2のようになる。上記の圧媒体は、記載の順番が静水圧性の順番になっているのが読みとれよう。また非静水圧性の程度がどの程度であるかも分かる。Mao, Bellらはランダムな方向を持つルビー片の波長測定から、現在までに発生させた圧力値を200GPa以上としているが、 p_z は恐らくその値を更に上まわるであろうし、 p_r はそれよりずっと小さい値であろう。

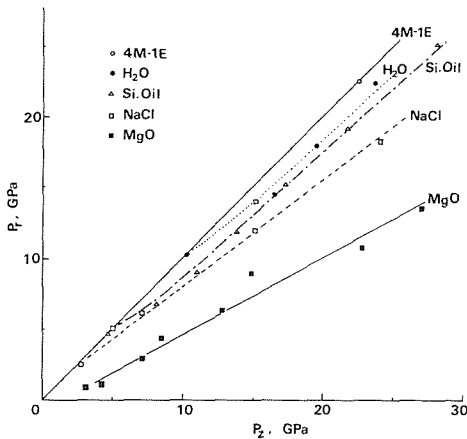


図2 ダイヤモンドセル中、各種圧媒体における P_z と P_r の関係。

なお本測定方法では2コの測定値さえあればよいから、方位の分った1コのルビーチップの R_1 と R_2 とを用いてもよいはずである。図3に見るように、応力下に置かれた1コのルビーチップから R_1 , R_2 の定性的な変化は出る。しかしこの波長変化から p_r , p_z を計算しようとする、不都合な点が出てくる。1コのルビーチップによる測定法の開発は今後の課題である。

本研究に用いたルビー試料は元信光社副社長廣瀬三夫博士から昭和53年に本測定法開発のためにいただいたものです。ここに深甚な謝意を表します。

4.2.3 BaSの静水圧加圧・一軸加圧による相転移の結晶方位関係

アルカリハライドの $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ 型高压相転移で、 $[100]_{\text{NaCl}} // [111]_{\text{CsCl}}$, $[111]_{\text{NaCl}} // [100]_{\text{CsCl}}$ の方位関係が得られたので、BaSの65kbarの $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ 型相転移でも、同じ結晶方位関係が求まる

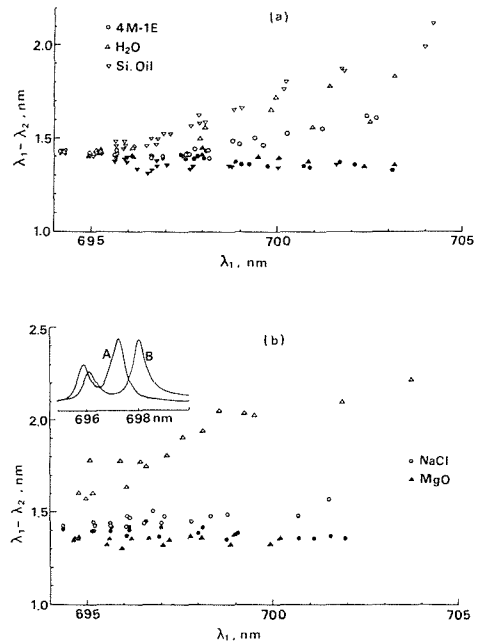


図3 ダイヤモンドセル中、 λ_1 と $\lambda_1 - \lambda_2$ との関係。白印はルビー(1120)面がアンビル面に平行。黒印は(0001)面がアンビル面に平行。挿入図は圧媒体MgOにおけるR線。A, Bは黒：白印に対応

であろう。アルカリハライドもBaSも、静電引力と反撥力で結晶が成り立っていて、この二つの力のバランスによる安定、不安定で相転移が起こるのだから、結晶方位関係の規則は同じはずである。それを確かめるのが実験の一つの目的であるが、もう一つの目的として、静水圧に一軸性応力が加わったときの相転移の挙動を見ることが考えられた。これはBaSの転移圧が、今迄に扱ったアルカリハライド RbCl , KCl などの転移圧を大幅に上まわるので、一軸加圧するのに都合のよい状況となっているためである。例えばシリコンオイルTSF 433では65kbarで約10kbarの余分な一軸圧をダイヤモンドアンビル中に加えることができる。このようなことが前節の一軸圧の実験で分ったので、ここでは静水圧実験には4メタノール、1エタノール混液が、また一軸性実験には上記シリコンオイルが選ばれた。

ダイヤモンドアンビルセルは時計型で、センターフラットは1mmφ。ガスケットは約100μm厚のU700で、中心に300μmφの穴をあける。試料は150×150×50μm程度のBaS単結晶で、殆んどが(100)面の劈開を利用してカットさせる。(110)面

が必要なときはカミソリで切り出す。この単結晶片にごく少量のシリコングリスをつけて、ガスケット穴内のダイヤモンドアンビル面にとめる。圧力のモニターのために、ルビーチップを挿入しておく。穴の中へ圧媒体を入れて加圧する。最初は静水圧媒体を用いる。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。X線は $\text{MoK}\alpha$ 線を使う。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。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。

転移後、円弧から成り立つデバイ環が得られる。

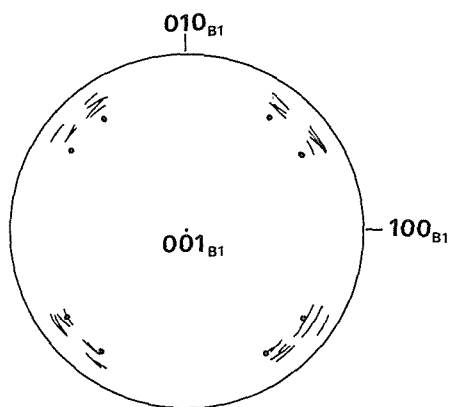


図1 $(100)_{B1}$ 試料の $\{100\}_{B2}$ 極点図。静水圧黒丸は(A), (B)関係成立のとき。

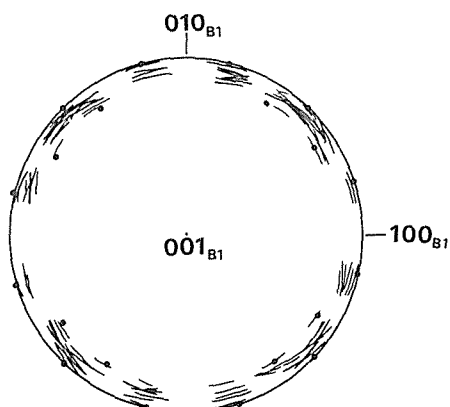


図2 $(100)_{B1}$ 試料の $\{110\}_{B2}$ 極点図。静水圧黒丸は(A), (B)関係成立のとき。

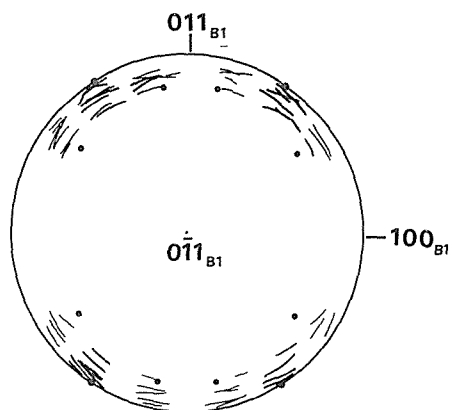


図3 $(110)_{B1}$ 試料の $\{100\}_{B2}$ 極点図。静水圧黒丸は(A), (B)関係成立のとき。

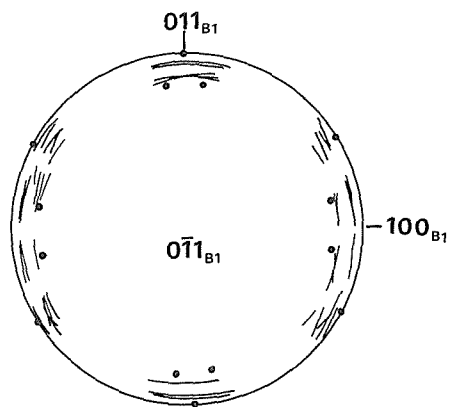


図4 $(110)_{B1}$ 試料の $\{110\}_{B2}$ 極点図。静水圧黒丸は(A), (B)関係成立のとき。

このデバイ環は試料の方位を傾けると変化する。これは結晶方位の分布に対応するから、そのようなデバイ環の強度分布をステレオ投影して重ね合わせると、全体の方位分布が得られる。すなわち、元の NaCl 構造の $(100)_{\text{NaCl}}$ 面や $(110)_{\text{NaCl}}$ 面上での $\{110\}_{\text{CsCl}}$, $\{100\}_{\text{CsCl}}$ 極点図などを画くことができる。これらはアルカリハライドで得られた極点図と同じで、デバイ環円弧は $(100)_{\text{NaCl}} // (111)_{\text{CsCl}}$, $(111)_{\text{NaCl}} // (100)_{\text{CsCl}}$ の関係が成り立つときの方位(黒点で示す)のまわりに分布しているから(中央の空白部分はダイヤモンドアンビルのdead space), BaS の $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ 型相転移でも上記方位関係が成立しているのが分かる。なお $\{111\}_{\text{CsCl}}$ の極点図は投影面が $(100)_{\text{NaCl}}$ 面でも $(110)_{\text{NaCl}}$ 面でも、大円の $\langle 100 \rangle_{\text{NaCl}}$ 方向にのみ現れているから、この点からだけ見ても、上の方位関係の半分

$(100)_{\text{NaCl}} // (111)_{\text{CsCl}}$ の成立は直接、検証することができた。

次に、一軸性が加わった加圧の場合について、ダイヤモンド面に接する試料面は、静水圧のときと同じく、 $(100)_{\text{NaCl}}$ と $(110)_{\text{NaCl}}$ の2種類とした。このときも $\{111\}_{\text{CsCl}}$ の極点図は、静水圧加圧の場合と同じく、 $(100)_{\text{NaCl}}$ 面、 $(110)_{\text{NaCl}}$ 面の大円の $\langle 100 \rangle_{\text{NaCl}}$ 方向に現れるから(図5)，紙面に垂直に

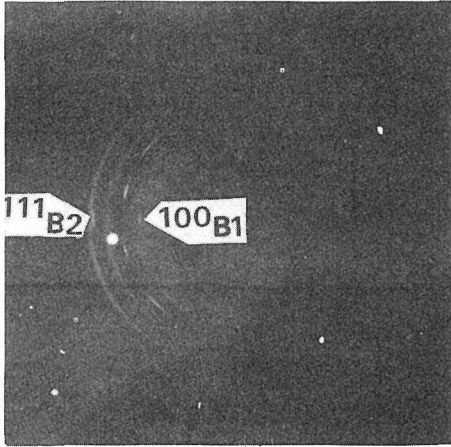


図5 $(110)_{\text{B1}}$ 試料、一軸圧縮の相転移後のデバイ写真。試料の法線とX線方向とは傾きがある。 $[100]_{\text{B1}}$ と $[111]_{\text{B2}}$ との方向が一致していることに注意

一軸圧が加わっても $(100)_{\text{NaCl}} // (111)_{\text{CsCl}}$ の関係(関係A)は成り立っている。しかしこれらの面上での $\{100\}_{\text{CsCl}}$ 、 $\{110\}_{\text{CsCl}}$ の極点図はやや様相を異にしている(図6—9)。従ってもう一つの関係 $(111)_{\text{NaCl}} // (100)_{\text{CsCl}}$ (関係B)は成り立っている

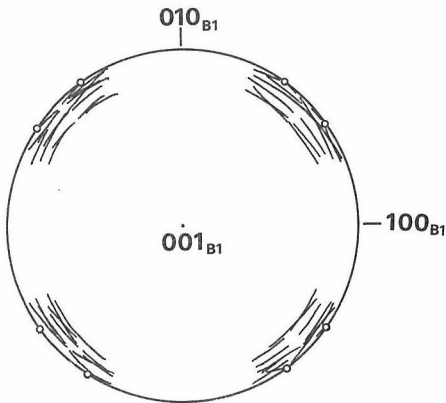


図6 $(100)_{\text{B1}}$ 試料の $\{100\}_{\text{B2}}$ 極点図。静水圧プラス一軸圧// $[001]$ 。白丸は(A)，(C)関係成立のとき。

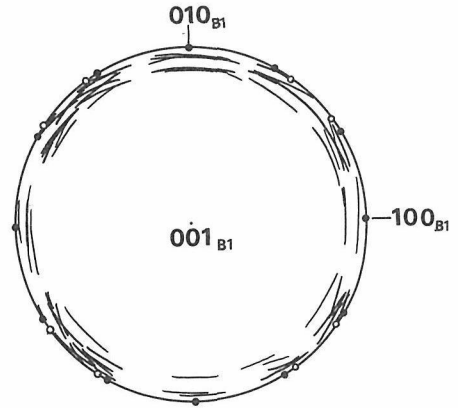


図7 $(100)_{\text{B1}}$ 試料の $\{110\}_{\text{B2}}$ 極点図。静水圧プラス一軸圧// $[001]$ 。丸印は(A)，(C)関係成立のとき。黒丸は回転軸(本文参照)が一軸圧に平行のとき、白丸は垂直のとき。

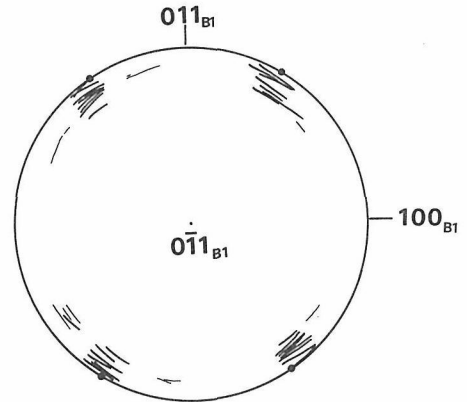


図8 $(110)_{\text{B1}}$ 試料の $\{100\}_{\text{B2}}$ 極点図。静水圧プラス一軸圧// $[110]$ 。黒丸は(A)，(C)関係成立のとき。

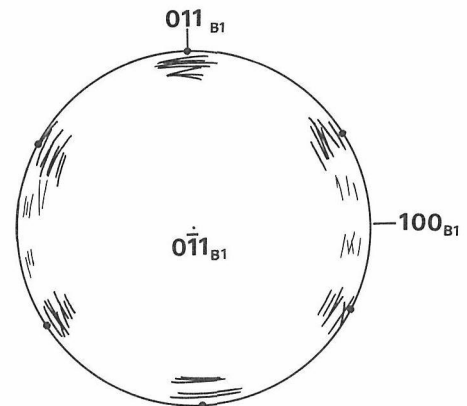


図9 $(110)_{\text{B1}}$ 試料の $\{110\}_{\text{B2}}$ の極点図。静水圧プラス一軸圧// $[011]$ 。黒丸は(A)，(C)関係成立のとき。

か否か疑問である。いかなる関係かは調べなければならない。そこで結晶の座標軸をはっきり決めておく必要があるが、それは図6～9に記入してある通りとする。

まず(100)_{NaCl}試料について、これは図6, 7の座標からいうと、(001)_{NaCl}試料というべきであろう。一軸圧の方向は $[00\bar{1}]$ である。関係(A)が成り立つNaCl構造の $\langle 100 \rangle$ 軸は一軸方向に平行な場合($[001]$)と垂直な場合($[100]$, $[010]$)の二つの場合がある。実は実験的に得られた(A)の直接測定データは、垂直な場合だけであったが、いま仮定として、平行な場合も成立つものとする。すなわち、いまの座標で正確に書くと、(A): $(001)_{NaCl} // (111)_{CsCl}$ である。静水圧の場合、これに更に(B): $(111)_{NaCl} // (100)_{CsCl}$ であるが、いまやや天下り的に、この関係に更に $[001]_{NaCl}$ 軸のまわりに $[100]_{NaCl} \rightarrow [010]_{NaCl}$ の方向に、CsCl結晶を 15° 回転させてみる。すると、NaCl型とCsCl型の方位関係は、(B)が破れて、(C): $(\bar{1}10)_{CsCl} // (010)_{NaCl}$ で、そのとき $\{100\}_{CsCl}$, $\{110\}_{CsCl}$ の極点は図6, 7の黒丸になる($\{100\}_{CsCl}$ の極点は大円の付近には来ないので、実は書いてない)。これら黒丸は、実験から得られた $\{100\}_{CsCl}$, $\{110\}_{CsCl}$ 極点図に矛盾しない。なお(C)の関係はやや分りにくいが、(A), (C)合わせていうと、(A): NaCl型の1つの $\{100\}$ の方位と、CsCl型の一つの $\{111\}$ の方位とが合致すること、(C): CsCl型の $\{110\}$ のうち、上記 $\{111\}$ に垂直なもの方位と、NaCl型の(A)に垂直な $\{100\}$ の方位とが合致すること、と言い表わすことができる。

次にこの(001)_{NaCl}試料で、関係(A)が成り立つ方位が、一軸圧方向に垂直な場合について、 $[100]$ でも $[010]$ でも同じことだから、その $\langle 100 \rangle$ を $[100]_{NaCl}$ にとる。すると(A)は $(100)_{NaCl} // (111)_{CsCl}$ である。ここで(B)が成り立つとすれば、例えば $(11\bar{1})_{NaCl} // (100)_{CsCl}$ であるが、ここでまた $[111]_{CsCl}$ を軸として、CsCl結晶を 15° 回転させる。回転の向きは $[010]_{NaCl} \rightarrow [00\bar{1}]_{NaCl}$ 、すなわち、 $(11\bar{1})_{NaCl}$ を一軸圧の方向 $[00\bar{1}]_{NaCl}$ に近付けるようにする。すると $(\bar{1}10)_{CsCl} // (001)_{NaCl}$ (C)となる。この場合にも(A), (C)を合わせた方位関係は、上のパラグラフで述べたのと同じ内容の関係になる。そこで、この操作に対等な操作すべてを行い $\{100\}_{CsCl}$, $\{110\}_{CsCl}$ の極点図を作ると図6, 7の白丸の位置に来るが、これは実験的に求めた円弧よ

り成立つ $\{100\}_{CsCl}$, $\{110\}_{CsCl}$ の極点図と矛盾しない。こうして(001)_{NaCl}試料の方位関係は説明できた。

もう一つの試料、 $(110)_{NaCl}$ 試料は、図8, 9の座標軸を使うと、 $(0\bar{1}1)_{NaCl}$ 試料となる。一軸圧の力の方向は $[01\bar{1}]_{NaCl}$ である。この一軸圧は、しかし乍ら、 $(010)_{NaCl}$ 面と $(001)_{NaCl}$ 面への一軸圧の重なったもの、と分解できる。まず(A)の関係はみだされなくてはならない。すなわち $[100]_{NaCl}$ の一つの軸が $(111)_{CsCl}$ とならなくてはならないが、その軸は $(010)_{NaCl}$ 面と $(001)_{NaCl}$ 面両方の共通軸でなければならないから、 $[100]_{NaCl}$ 以外にはない。すなわち(A): $(100)_{NaCl} // (111)_{CsCl}$ 。しかし、前試料のところで述べた $(111)_{CsCl}$ のまわりのCsCl結晶の回転は、 $(010)_{NaCl}$ 面への一軸圧と、 $(001)_{NaCl}$ 面への一軸圧では向きが逆になる。従って回転は消し合って、ゼロとなり、この場合、もとの(B)の関係が成立つのみである。 $\{100\}_{CsCl}$, $\{110\}_{CsCl}$ の極点は図8, 9の黒丸のようになり、実験結果を説明する。

方位関係の基本は、結局、(A): $(100)_{NaCl} // (111)_{CsCl}$, (C) $(010)_{NaCl} // (\bar{1}\bar{1}0)_{CsCl}$ である。われわれは(A), (B)から出発して、軸の回転を加えて(C)を作ったが、実は(C)が基本で、 $(110)_{NaCl}$ 試料への一軸応力実験で分かったように(A), (C)の関係を直交する二つの面で満足させようとすると、妥協の産物として(A), (B)の関係になる。静水圧は直交する三つの面への一軸圧であるから、このときも(A), (B)の関係にならざるを得ないのである。

それでは、(A), (C)の関係が何故に基本であろうか。このときの原子の運動は、稠密面 $(100)_{NaCl}$ 面内での原子の小さな動きと、稠密面 $(100)_{NaCl}$ 面相互のズレである。この面のズレは、面間の反撥力が臨界状態になったのを避けるものであるから(4.2.1), 棒の座屈(buckling)に等しい。座屈が起こりそうな棒に対して、軸方向に余分の一軸圧を加えても、棒に直角方向に力を与えても、座屈は起こる。同様な現象がNaCl型 \rightarrow CsCl型相転移で起こっているのである。

さきにWatanabeら¹⁾はCsCl単結晶を一方方向に加熱して、 $(100)_{NaCl} // (110)_{CsCl}$, $(110)_{NaCl} // (100)_{CsCl}$ の結晶方位関係を作ることができるのを示した。これはやや人為的に作られた感じの状況での方位関係ではあるが、いまのわれわれの方位

関係とどういう関係にあるであろうか。われわれの(001)_{NaCl}試料に[001]_{NaCl}方向の一軸圧が働いた場合、方位関係は(A): (100)_{NaCl}// (111)_{CsCl}, (C): ($\bar{1}10$)_{CsCl}// ((001)_{NaCl}であったが、ここでCsCl試料を[001]_{NaCl}軸のまわりに10°, [100]_{NaCl}→[010]_{NaCl}の向きに回転すると(A)の関係は破れ、代りに(D): ($\bar{1}10$)_{NaCl}// (001)_{CsCl}が成立する。(C)と(D)がWatanabeらの関係であった。

本研究に用いたBaS単結晶試料は東大工学部国府田教授よりいただいたものです。深甚な謝意を捧げます。

参 考 文 献

- 1) M. Watanabe et al.: Acta Cryst., A33, 294 (1977)

4.2.4 高圧下のInSbの(222)回折線強度

一般に第1種相転移の前駆現象のようなものは観測されない。そこで、SiとInSbの半導体-金属転移直前に前駆現象が見られた、とするYoder-Shortらの報告¹⁾は注目すべきものに思えた。彼等が見出したことは、これらの試料に加圧すると、金属転移近くで回折線(222)が急激に強度を減少させる、というものである。回折線(222)はSiでは禁制線であり、InSbではInとSbの部分格子による相殺が完全でないための弱い回折線となる。単結晶を使って簡単に強度を測ってみた程度では、I(111): I(333): I(222)の強度比は、Siでは100:13:0.03であり、InSbでは100:2.5:0.008であった。ところで、もしダイヤモンド構造において、原子間のボンド電荷が増すとI(222)は増加する。そこでYoder-ShortらはI(222)の転移直前のI(222)の急激な減少は、ボンド電荷が空間的に一様になったものか、あるいはフォノンの非調和振動が増加したためか、何れかによるとしたのである。

この研究の目的はYoder-Shortらの解釈を実験的に確かめることにある。もし(222)回折線強度がYoder-Shortらのいうように、相転移前のある臨界圧力 P_c (InSbでは約30kbar)で急速に減少するものであれば、それ以上の圧力に加圧するとしても、試料をダイヤモンド構造から相転移させさなければ、I(222)は減少したままであろう。InSbに30kbarの圧力を加えて、なお相転移しない領域は低温域である。液体窒素温度では転移圧は約45

kbarに上昇するから、液体窒素温度で30kbarから45kbarまでの間でI(222)が小さな値のままかどうか確かめられる。ひょっとして、I(222)は減少を更に続けるものか否か、調べられるかもしれない。こうしてInSb単結晶のI(222)を液体窒素温度で調べることになった。

単結晶試料は(112)面を出すようにカットした。この面がダイヤモンドアンビルにはりつけられる。一方、ダイヤモンドアンビルは面が垂直になるように低温装置の中にセットされるので、試料の[$\bar{1}10$]方向が最終位置で垂直になるようにする。そうすると水平入射のX線の反射面が(11 $\bar{1}$)面になる。アンビルのセンターフラットは1mm ϕ , gasketはU700の0.12mm厚。穴は0.45mm ϕ , 試料の大きさは200×200×70 μ m程度の大きさ。圧媒体は4メタノール・1エタノールである。X線は高エネルギー研究所の放射光で、エネルギー分析で強度を見るから、入射・反射角はいかようにも選べるはずであるが、ダイヤモンドアンビル中の入射光のエネルギー分布の強度最大のところ(約15keV)が(2,2,2)回折線に一致するようにしておく、測定がやり易い。そこで入射・反射角が6~7°に選ばれた。多重Bragg反射を避けるため試料のおき方の工夫は一切しなかった。試料を回転する自由度がないことがその主な理由であるが、実験に差支えないことが後に示される。積分強度I(111), I(222), I(333)が測られた。試料全体の強度が変化する可能性があるので、I(222)を他の回折線強度との比で見るとためである。実験は室温と窒素温度両方でなされた。加圧はダイヤモンドアンビルにとりつけたペローズにHeガスを送って荷重する、という方法である²⁾。

図1にI(222)/I(111)の測定結果を、図2にI(222)/I(333)の結果をそれぞれ示す。白丸は室温での測定、黒丸は液体窒素温度のものである。両温度とも、Yoder-Shortらのいう $P=P_c$ におけるI(222)の急激な減少は見られなかった。室温でI(333)が加圧によって小さくなったので、I(222)/I(333)は上昇していて、全測定値の傾向は必ずしも同じでないが、とにかく室温でも、窒素温度でも $P=P_c$ でI(222)が急激に減少するとか、あるいは圧変化の勾配が変るとかのことは一切見られず、あくまでも連続単調な圧変化であった。従って、われわれは、Yoder-Shortらによって報告された

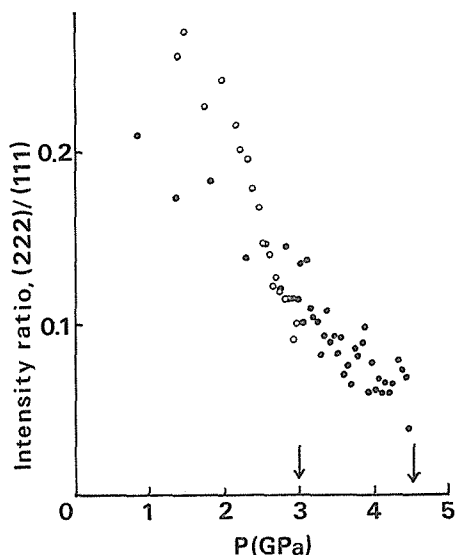


図1 回折線の強度比 $I(222)/I(111)$ の圧力変化. 白丸は室温. 黒丸は77K. 矢印は室温(3GPa)と77k(4.5GPa)の転移圧力.

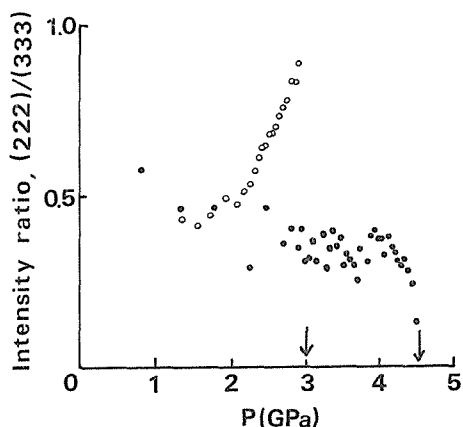


図2 回折線の強度比 $I(222)/I(333)$ の圧力変化. 白丸は室温. 黒丸は77K. 矢印は室温(3GPa)と77k(4.5GPa)の転移圧力.

$I(222)$ の急激な減少は、ボンド電荷の急激な拡がりとか、Dawson-Willisの非調和振動の力の定数が急に変わったためである、とは考えない。今回の実験でも、液体窒素温度では、転移の直前で $I(222)$ は急激に減少した(図1, 2)。この様相はYoder-Shortらの結果によく似ている。恐らくこれは転移が部分的に起こったとか、試料が劣化したとか、可成り非本質的な理由によるものと思われる。

なお、本実験における多重反射の悪影響は、 $P=P_c$ における $I(222)$ の急激な減少が多重反射と区別できない場合のみであるが、そもそも急激な減少が起こらなかったのだから、多重反射を心配する必要はなかったのである。

参考文献

- 1) D.R. Yoder-Short et al.: Phys. Rev. Letters **49**, 1438 (1982)
- 2) K. Tsuji: Solid State Physics under Pressure, edited by S. Minomura, P. 375 (KTT and Reidel, 1984)
- 3) D. Keating et al.: Phys. Rev. **B4**, 2472 (1971)

4.3 高圧力磁性

4.3.1 クロム (Cr)

単体のクロムは体心立方格子をつくっている。磁気構造は正弦的スピン密度波 (sinusoidal spin density wave) である。クロムのフェルミ面の Γ 点を中心とした電子の八面体形のフェルミ面の平らな面がH点を中心とした正孔の八面体フェルミ面に $\langle 100 \rangle$ 方向の波数ベクトル $q = (2\pi/a)(1 \pm \delta)$ 、(a は格子定数)で結合している。この q がスピン密度波の周期性の波数を与えている。

磁気モーメント (\vec{S}) は高温では正弦波の伝播する波数ベクトル (\vec{Q}) が直交する横正弦波 (transverse sinusoidal) 構造であるが、 $T_F = 122$ K以下で $\vec{S} \parallel \vec{Q}$ の縦正弦波 (longitudinal sinusoidal) 構造に転移する。

常磁性状態では磁気モーメントをもたないことが比熱、磁化率、中性子散乱の実験から示されSDW (スピン密度波) の実現とともにクロムが典型的な遍歴型反強磁性体であることを示している。

磁気モーメントの大きさは0 Kで $0.59\mu_B$ (最大振幅値)で温度上昇とともに $J = 1/2$ のブリュアン関数にほぼ従って減少し、ネール点で1次転移的に消失する。この転移点では $0.25 \pm 0.08 \text{ cal/mol}$ 程度の潜熱も観測されている。ネール点で輸送現象、磁化率、磁気異方性、結晶ひずみ等の異常を示す。

今回、クロムの熱膨張のネール点での異常を高圧下で測定した²⁾。ピストン・シリンダー型高圧装置^{3,9,10)} (図1) のシリンダーの中にエポキシ・シール型液圧セル⁴⁾ (図2) を入れ、圧力媒体として高圧 ($P \lesssim 2 \text{ GPa}$)。低温 ($T \gtrsim 80 \text{ K}$) で静水圧性の

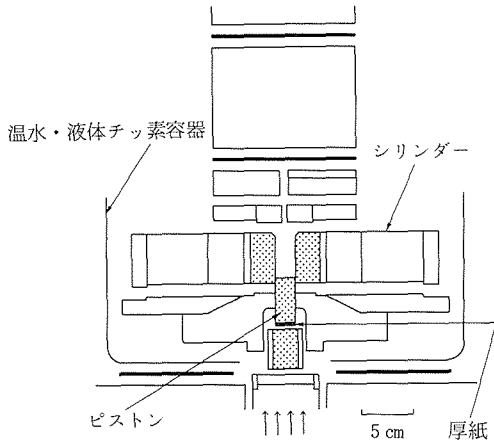


図1 ピストン・シリンダー型高压装置。シリンダーのなかにエポキシ・シール型液圧セルを入れて使用する

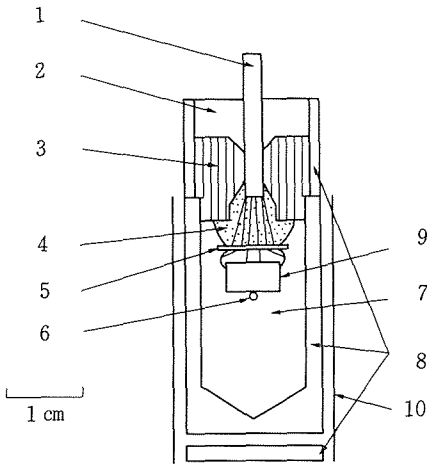


図2 エポキシ・シール型液圧セル。1：アルミナ絶縁管，2：Sauereisen セメント (No. 8)，3：鋼，4：エポキシ樹脂，5：紙，6：クロメル・アルメル熱電対，7：液体の圧力媒体 (1-pentene)，8：テフロン (TFE)，9：サンプル，10：鉛箔。

すぐれた 1-pentene³⁾を使用した。1-penteneがこの圧力・温度の範囲で静水圧性が良いことは、非静水圧に敏感なマンガニンの電気抵抗の測定から分かっている³⁾。室温以下では図1の容器に液体チッ素を入れて冷やし、室温以上では図1の容器に温水を入れて暖めて使用した。

用いたクロムの試料は約 8 mm × 5 mm × 1 mm の大きさの多結晶体である。純度は99.99% (レアメタリック社) である。

熱膨張のネール点での異常を観測するのに、半

導体型のストレン・ゲージ (キョウワ・エレクトロニクス・インスツルメント社の KSPC-1-350-E3-11) を用いた。

ゲージ因子 (G) は次のように定義される。

$$\frac{\Delta R}{R} = G \frac{\Delta L}{L} \quad (1)$$

ここで、 ΔR はゲージの電気抵抗の変化、 R はゲージの電気抵抗、 ΔL は試料の歪で L は試料の長さである。上記の半導体ゲージは、 $G=162$ で、 R は298 Kで343.8Ωである。

クロムの小片はまずガラス板の上でアルミナ粉で磨かれ、次に120番のサンドペーパーで磨かれた。この小片をアセトンで洗ってからエポキシ樹脂でストレン・ゲージをはりつけた。

ストレン・ゲージの電気抵抗を四端子法 (ヒュレット・パッカード社の3455A型) で測り、試料に接触させたクロメル・アルメル熱電対の起電力をデジタル電圧計 (タケダ理研のTR6841型) で測定した。これらの測定器はGP-IB⁵⁾を用いパーソナル・コンピュータ (NECのPC-8800型) で制御され、データ処理が行われた。

ゲージの抵抗-温度曲線は直線的ではないので、ゲージの抵抗の温度微分-温度のグラフからネール点での熱膨張の異常を検出した。この温度微分値は5点放物線・最小自乗法による数値微分で求めた。

図3にクロムのネール点と圧力との関係を示す。0～2 GPaまでの結果に直線を最小自乗法であてはめると、クロムのネール点は圧力とともに、小さくなる ($-40 \pm 1 \text{ K GPa}^{-1}$)。図3から直線をあてはめるより下に凸の曲線をあてはめる方がさらに良いように思われる。

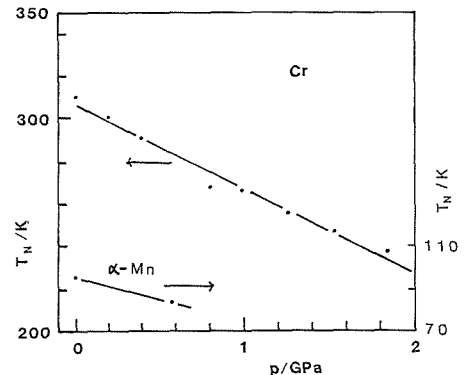


図3 クロムとα-マンガンのネール点 (T_N) の圧力変化。

FletcherとOsborne⁶⁾やRice等⁷⁾の圧力変化の理論があるが実験値と定量的に比べることはできない。

4.3.2 アルファ・マンガン (α -Mn)

単体の α -Mnは4つの同素体をもつMnの最低温相であり、1003K以下で安定である。結晶構造は29のマンガン原子から成るクラスター2個を含む体心立方格子をもっている。ネール点以下で4つの部分格子にそれぞれ異った磁気モーメントをもっている。単結晶の中性子回折による磁気構造解析の結果、磁気モーメントは隣接原子間で互いにある角度をもつ反強磁性体であることが知られている。なお反強磁性状態で寄生強磁性が存在することが一時議論の対象となったが、これは α -Mnに含まれている Mn_3O_4 のせいであることが分かっている。ネール温度での転移が一次転移であるという証拠は見つかっていない。

低温高圧力で熱膨張の測定を行ない、ネール温度の圧力変化を求めた。ピストン・シリンダー型高圧装置にエポキシ・シール型液圧セルを入れて用いた。圧力媒体は1-ペンテンである。

試料は7mm×4mm×1mmの大きさの多結晶体である。純度99.999% (ジョンソン・マッセイ・ケミカル社) で、真空 (6.1×10^{-4} Pa) に引いた石英管の中に α -Mnを入れて898Kで約48時間アニールした。アニール温度は α -相が安定な温度に選んである。

試料はガラス板の上でアルミナ粉でこすり、次いで120メッシュのサンドペーパーで磨いた。歪ゲージは金属型 (キョーワ・エレクトロニック・インスツルメント社のKFL-1-C1-16) で(1)式の $R=120.0\Omega$ (298K), ゲージ因子: $G=2.01$ である。歪ゲージを試料にエポキシ樹脂ではりつけた。歪ゲージの電気抵抗は4端子法でヒューレット・パッカード社の3455A型で測定し、温度はクロメル・アルメル熱電対の起電力をタケダ理研のTR6841型デジタル電圧計で測った。これらの測定器はパーソナル・コンピュータ (NEC社のPC-8800型) を用い、GP-IBを用いて制御された。

α -Mnのネール温度は歪ゲージの電気抵抗-温度のグラフの折れまがり点から決めた。ネール温度の圧力変化は図3に示してある。

α -Mnのネール温度は圧力とともに、20 K/GPa⁻¹の割合で小さくなる。現在までに α -Mnのネール温度の圧力依存性の理論は提出されてい

ない。

4.3.3 ヘマタイト (α -Fe₂O₃)

ヘマタイトの結晶構造はコランダム型であり、格子は菱面体格子をもっている。ネール温度以下で自発磁化が0.03ボーア・マグネトン程度の弱強磁性が反強磁性に重なっている。これはモーリン温度 (T_M) 以下で消える。モーリン温度はスピン軸が温度の降下とともにc面からc軸に向く温度である。この弱強磁はDzyaloshinski-Moriyaの異方的交換相互作用によるものである。この相互作用は主として軌道角運動量より生じた磁気モーメントによって出てきたものである。モーリン温度以下で弱強磁性の消えることはスピン・フリップに本質的に関係している。スピン・フリップには単イオン異方性エネルギー、磁気相極異方性エネルギーや超交換異方性エネルギー間のバランスが効いていると思われるが、スピン・フリップの起きる原因は充分にはわかっていない。

高圧下の透磁率の測定を行った⁸⁾。エポキシ・シール型液圧セルをピストン・シリンダー型高圧力装置の中に入れて使用した。圧力媒体は1-ペンテンである。

α -Fe₂O₃の純度は99.999% (ジョンソン・マッセイ・ケミカル社) である。粉末試料を0.26GNm⁻²でリング形にプレスした。このリング状の試料を酸素分圧、0.101MPa (1気圧) のもとで1473Kで約22h焼結させた。モーリン温度を測定するために、リング状の試料に355回、コイルを巻き、100 KHzで自己インダクタンスを測定した。この自己インダクタンスは試料の透磁率に比例する。20 Am⁻¹ (~ 0.30 e) の磁場中でデジタルLCRメータ (アンドウのAG-4311) を用い自己インダクタンスを測定した。試料に接触させたクロメル・アルメル熱電対の起電力をヒューレット・パッカード社の3455A型デジタル電圧計で測定した。これらの測定器はGP-IBを用いパーソナル・コンピュータ (NEC, PC-9801UV型) でコントロールとデータ処理が行なわれた⁵⁾。

ピストン・シリンダー型装置の容器に液体チッ素や熱湯を入れて温度を変化させた。測定後、試料を粉末X線回折装置を用い調べたところ、確かにヘマタイトであることを確認した。

図4に1.6GPaの圧力下での昇温過程と降温過程での相対透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率)

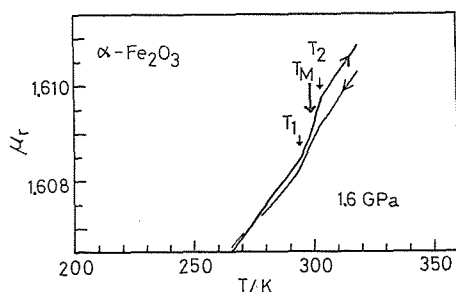


図4 昇温過程と降温過程での1.6GPaでの相対透磁率 (μ_r) と温度 (T) との関係図 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). T_1 と T_2 の定義, $T_M = (T_1 + T_2)/2$.

と温度との関係を示す。 T_1 以下の温度と T_2 以上の温度ではグラフはほぼ直線的である。 T_1 と T_2 との間で $d\mu_r/dT$ の値は大きい。 コイルの多層効果の補正をやっていないので μ_r の値は真の値より大きいと思われる。

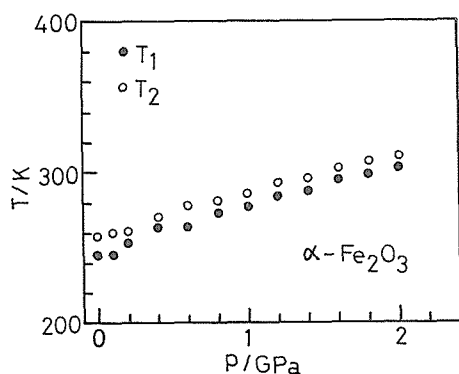


図5 T_1 と T_2 の圧力依存性。

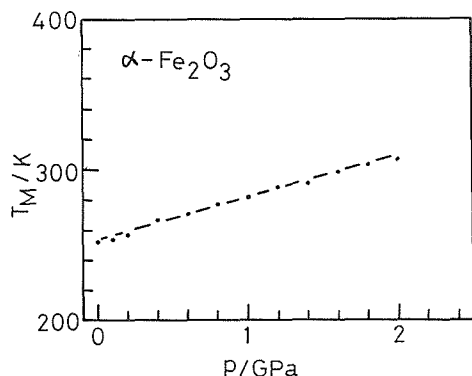


図6 モーリン温度 (T_M) の圧力依存性。

図5に T_1 と T_2 との圧力依存性を示す。 $T_2 - T_1$ の平均値は10Kである。 モーリン温度 (T_M) は $(T_1 + T_2)/2$ で定義される。

図6にモーリン温度の圧力変化を示す。 最小自乗法を用いて、モーリン温度の圧力変化は

$$T_M/\text{K} = (28 \pm 0.6) \text{ p/GPa}^{-1} + (253.5 \pm 0.6) \quad (2)$$

で表わせる。 Worlton等¹²⁾が報告した0.6GPaでのモーリン温度と圧力とのグラフの折れ曲りは認められない。 昇温過程と降温過程でのモーリン温度のヒステリシスは2K以下であった。

4.3.4 マグネタイト ($\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$)

結晶構造は逆スピネルで $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ のイオン配置をもち Verwey 転移温度以上では B 位置 (6 配位) に Fe^{2+} と Fe^{3+} とが無秩序に分布している。 この温度範囲では単位格子は立方格子である。 Verwey 転移温度以下では Fe^{2+} と Fe^{3+} とが規則的な配列をとるとともに三斜晶系 (近似的には単斜晶系) になる。 2 価と 3 価の鉄イオンの配列についてはいくつかモデルがあるが、まだ確定はしていないようである。 この転移温度以上では電子伝導度が鋭く大きくなる ($50 \rightarrow 4000 \text{ Sm}^{-1}$)。 Aragón 等¹³⁾は常圧下で透磁率の測定を行い、 $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ のノンストイキオメトリーと Verwey 転移温度 (T_v) との関係を報告している。 y の値が大きくなると T_v は小さくなる。

不定比マグネタイトの透磁率を低温高圧下で測定した。 ピストン・シリンダー型高圧力装置に圧力媒体として 1ーペンテンを入れたエポキシ・シール型液圧セルを入れて使用した。

出発原料 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の純度は99.999% (ジョンソン・マッセイ・ケミカル社) である。 まず、出発原料の粉を 0.26 GNm^{-2} でリング状にプレスし、いろいろな酸素分圧下で温度1473Kで焼結させ、 $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ を作った。 y の値を決めるのは温度と酸素分圧とである。 だから、 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ や $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の混合ガスを用いて酸素分圧 (P_{O_2}) を制御した¹¹⁾。 表1に試料作成の条件を示す。

Verwey 温度を測定するために、リング状の試料 (外径=約6.6mm, 内径約3.4mm, 高さ=約3.5mm) に約350回コイルを巻き10KHzで自己インダクタンスを測定した。 自己インダクタンスは試料の透磁率に比例する。 自己インダクタンスはデジタルLCRメータ (アンドウのAG-4311型) を用い40

表1 不定比マグネタイト ($\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$) の合成条件.
 p_{O_2} : 酸素分圧.

y	$-\log(p_{\text{O}_2}/\text{MPa})$	温度/K	時間/h
0.000	7.39	1473	52
0.0063	5.2	1473	42
0.019	4.9	1473	47
0.033	4.2	1473	42

Am^{-1} (約0.50e) の磁場中で測定した. 試料に接触させたクロメル・アルメル熱電対をデジタル電圧計 (ソーラトロン社の7081型やタケダ理研のTR6841型) で測定した¹⁴⁾. これらの測定器はGP-IBを用い, パーソナルコンピュータ (NECのPC-9801UV2) で制御とデータ処理を行なった. 測定時の昇温速さは $1.5-0.3\text{Kmin}^{-1}$ である.

図7に $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ ($y=0.000$) の相対透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率) を圧力と温度の関数として示してある. 同様に図8に $y=0.0063$, 図9に $y=0.019$, 図10に $y=0.033$ について示してあ

る. y の値はAragón等¹³⁾の文献値を用いて試料の T_v の値から求めた. この方法は純度のよい試料について用いることができる. 各々の y の値の相対透磁率は圧力とともに小さくなり, 温度があがって $T=T_v$ のところで急に大きくなる. 透磁率は1次の磁気異方性定数 (K_1) の逆数に比例する. マグネタイトの K_1 は温度が高くなると小さくなり, $T=T_{k0}$ で零になる¹⁵⁾. だから各々の y と各々の圧力に対して透磁率のピークの温度は T_{k0} に対応する (図7—図10). T_{ka} は y が小さくなると T_v に近づき, 各々の y について圧力が高くなると小さくなる.

T_v (Verwey転移温度) は相対透磁率と温度との関係図で急に立ち上がる部分の接点と低温領域の部分との交点である. 一例として, $P=0.00\text{GPa}$, $y=0.033$ のときについて図7を拡大した図11に T_v の決め方を示す.

図12に各々の y について圧力とVerwey転移温度との関係を示す. 圧力が高くなるにつれて T_v は

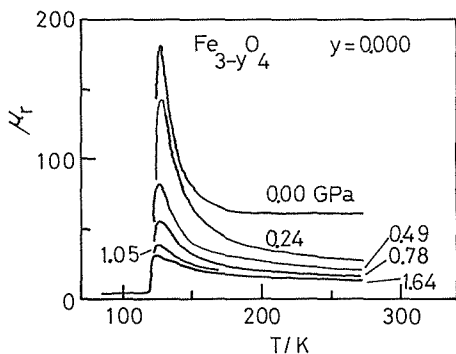


図7 $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ の温度と圧力による相対透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率) の変化 ($y=0.000$).

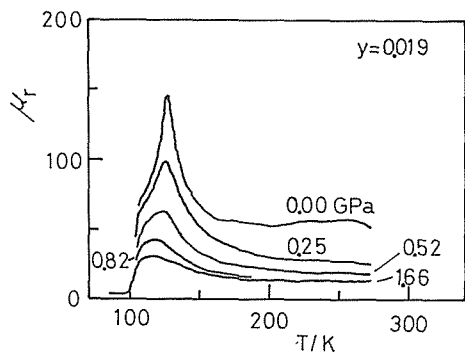


図9 $y=0.019$ の試料.

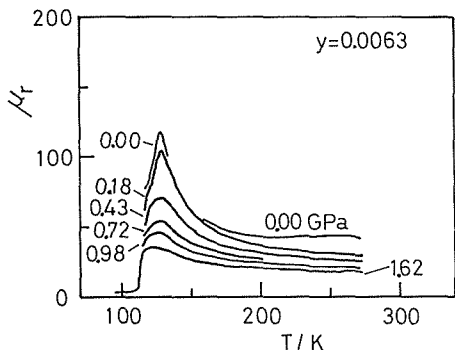


図8 $y=0.0063$ の試料.

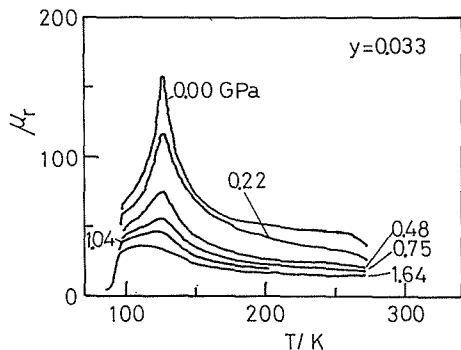


図10 $y=0.033$ の試料.

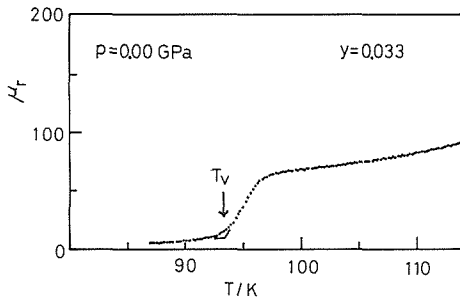
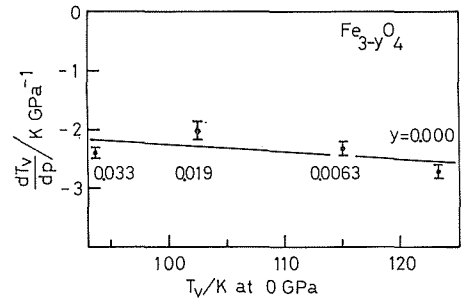
図11 Verwey転移温度 (T_v) の決定。

図13 0 GPaでのVerwey転移温度とVerwey転移温度の圧力係数との関係。

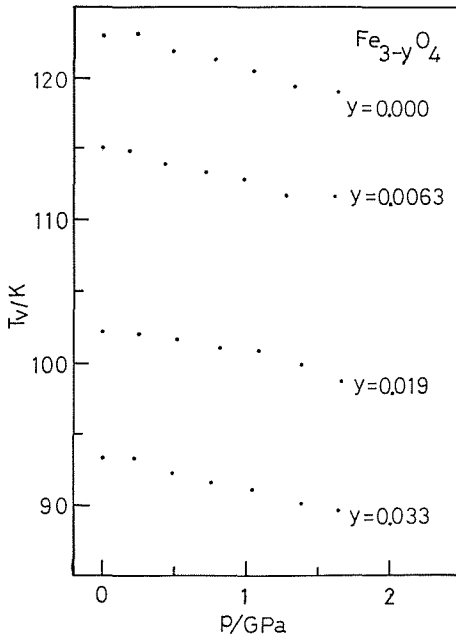


図12 各々のyについての、Verwey転移温度の圧力変化

小さくなる。各々のyについてVerwey転移温度の圧力係数を表2に示す。

図13に0 GPaでの T_v と T_v の圧力係数との関係を示す。 $y \leq 0.019$ のときyが大きくなると T_v の圧力係数は大きくなる。

表2 不定比マグネタイト ($\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$) についてのVerwey転移温度 (T_v) の圧力係数。

$\frac{dT_v}{dp} / \text{K GPa}^{-1}$	y
-2.7 ± 0.1	0.000
-2.3 ± 0.1	0.0063
-2.0 ± 0.2	0.019
-2.4 ± 0.1	0.033

Srivastava¹⁶⁾によってPCTM(phonon-induced correlated electron transfer mechanism)の理論が提出されている。この理論はフォノンモードの凝縮がVerwey転移をひき起こすという立場をとっている。この理論は T_v の圧力係数を定量的に予言でき、相関した電子移動が縦型光学フォノンモードの振動の最小振幅のときのみ起こり、この最小振幅はVerwey転移温度で実現される。この理論はマグネタイトのVerwey転移温度の上下での複雑な電子の輸送現象を説明するものである。

PCTMから導かれる関係式は

$$\frac{dT_v}{dp} = -2 T_v \beta (\gamma_c + 1/3) \quad (3)$$

ここで β は圧縮率で γ_c はグリュナイゼン定数である。マグネタイトの今回と別の方法によるグリュナイゼン定数は報告されていない。圧縮率(β)の値は $5.6 \times 10^{-3} \text{GN}^{-1} \text{m}^2$ ($= 5.6 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{dyn}^{-1}$)である。 β を今yにかかわらず一定と仮定し、 dT_v/dp 、 T_v を各々のyの実験値を用いて(3)式に代入すると、グリュナイゼン定数は直接的に1.6 ($y=0.000$)、1.5 ($y=0.0063$)、1.4 ($y=0.019$)そして2.0 ($y=0.033$)と求められた。たとえばNaのグリュナイゼン定数は1.25であり、Ptの値は2.54である。だから今回得られた各々のyのマグネタイトのグリュナイゼン定数の値はうなずけるものと言うことができるであろう。しかし、たとえばデバイ温度の圧力係数の測定など他の方法によるグリュナイゼン定数の実験がなされればさらにPCTMの正当性を確かめることができると思われる。

4.3.5 マンガノサイト (MnO_{1+y})

マンガノサイト (MnO_{1+y}) の結晶構造はNaCl型である。磁気構造は[111]方向に垂直な面内のす

すべてのMnイオンのスピンの平行で、[111]方向に互いがいに上向き下向きのスピンがならんでいる。スピンの向きは[111]方向である。結晶構造はネール温度以下で菱面体に至む。この転移は1次転移であり、理論的にもこのことは説明されている。

MnO_{1+y} は高温で酸素分圧が高くなるにつれて陽イオンの欠損が増えてくる。酸素欠陥やMnイオンの侵入型の欠陥によるMnの過剰はないと言われている。また、Mn/MnOの平衡に近い低い酸素分圧のときでさえMnイオンの欠損がある¹⁷⁾。

エポキシ・シール型液圧セルに圧力媒体として1ーペンテンを入れ、それをピストン・シリンダー型高压装置に入れて実験を行なった。

出発原料は $\beta\text{-MnO}_2$ でその純度は99.999% (ジョンソン・マッセイ・ケミカル社) である。出発原料の粉を円板状に 0.19GNm^{-2} でプレスして、各種の酸素分圧下、1473Kの温度で約20時間保ち燃結させた。酸素分圧は $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用いて制御した。試料の作成条件は表3に示してある。 y の値はBransky等¹⁸⁾の結果を用いて求めた。焼結体のサイズは直径：7 mm，厚さ：1.5mmである。試料は片面を120メッシュのサンドペーパーで磨きアセトンで洗った後、金属型歪ゲージ(キョーワ・エレクトリック・インスツルメント社のKFL-1-C1-16, 298Kで 120.0Ω)をエポキシ接着剤ではりつけた。

表3 MnO_{1+y} の試料作成条件。出発原料は $\beta\text{-MnO}_2$ である。

y	$-\log(p_{\text{O}_2}/\text{MPa})$	温度/K	時間/h
0.00101	10.79	1473	18
0.0046	8.17	1473	20

歪ゲージの電気抵抗を四端子法(Solartron社の7081型)で測定し、クロメル・アルメル熱電対の起電力をディジタル電圧計(ケースレー社の195A型)で測った。これらの装置はGP-IBを用い、パーソナル・コンピュータ(NEC PC-9801UV2型)で制御やデータ処理を行なった。

ネール温度(T_N)は歪ゲージの電気抵抗と温度のグラフで急に増大する部分の中央の温度から求めた(図14)。

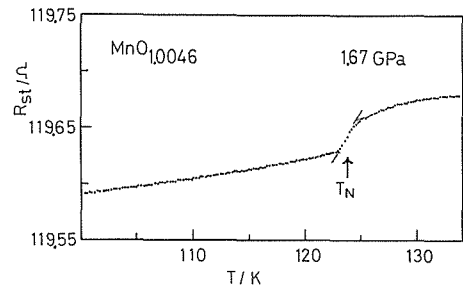


図14 $\text{MnO}_{1.0046}$ の1.6GPaでの歪ゲージの電気抵抗と温度との関係。ネール温度の決め方。

図15に2つの y の値の試料について測定したネール温度の圧力依存性を示す。最小自乗法を適用して以下のような実験式が得られた²⁰⁾。

$y = 0.00101$ のときは

$$T_N/K = (3.5 \pm 0.2)p/\text{GPa} + (117.4 \pm 0.2) \quad (4)$$

$y = 0.0046$ のときは

$$T_N/K = (3.4 \pm 0.2)p/\text{GPa} + (118.2 \pm 0.2) \quad (5)$$

ネール温度の圧力係数は $y = 0.00101$ の試料と $y = 0.0046$ の試料とでは実験誤差の範囲内で一致する。また、 $y = 0.00101$ のときのネール温度は各圧力のもとで $y = 0.0046$ のときのネール温度より0.8Kだけ低い。

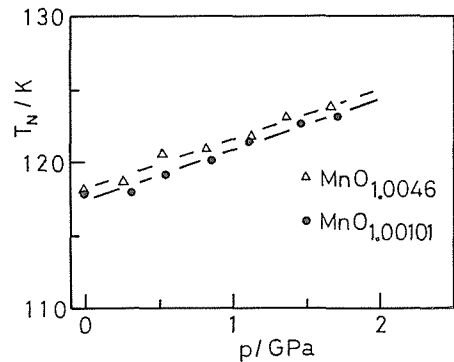


図15 MnO_{1+y} の各々の y の値に対するネール温度の圧力変化。

$(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ のときは不定比パラメータ(y)の磁気転移温度の圧力依存性への影響は大きかった¹⁹⁾がマンガノサイトのときは無視できる程小さい。MnOのネール温度の圧力依存性の理論はまだない。

4.3.6 ベータ・二酸化マンガン ($\beta\text{-MnO}_2$)

$\beta\text{-MnO}_2$ の結晶構造はルチル型である。Mnイ

オンには6個の酸素イオンが正八面体型に配位している。磁気構造はネール温度以下でスクリュウ型でスピンはc面平行でスクリュウの軸はc軸に平行である。c軸方向の磁気単位格子の長さは化学的な単位格子の7倍である。

$\beta\text{-MnO}_2$ の電気抵抗は抵抗極大の温度以上では半導体である。抵抗極大の温度はほぼネール温度と一致している。

高純度の $\beta\text{-MnO}_2$ (ジョンソン・マッセイ・ケミカル社, Al<1 ppm, Ca<1 ppm, Mg<1 ppm; 他の元素は不検出)を使用した。酸素に対するマンガン比は1:2.01である。この試薬はほとんど粉であるが、いくつかの平板状のかたまりを含んでいる。このような平板 (近似的なサイズは4 mm×1.5 mm×0.3 mm) を低温高压下の電気抵抗の測定に用いた。この平板状の試料をバーガのプリセッション・カメラで調べたところX線粉末回折像が得られた。だからこの試料は多結晶体である。

導電ペースト (タムラカケン社のVL-10) で銅線を試料にとりつけ、試料全体をエポキシ樹脂でカバーした。電気抵抗は四端子法 (ヒューレット・パッカード社の3455A型) で測定し、クロメル・アルメル熱電対の起電力をデジタル電圧計 (タケダ理研, TR6841型) で測定した。これらの測定器はGP-IBを用い、パーソナル・コンピュータ (NEC, PC-8800型) で制御やデータ処理を行った。高压装置はピストン・シリンダー型で、シリンダーの中に圧力媒体として1-ペンテンを入れたエポキシ・シール型液圧セルを入れて使用した。ピストンを押し上げる油圧プレスの油圧を一定にしながら測定した。昇温の速さは1.5—0.3 Kmin⁻¹である。

図16と図17とに $\beta\text{-MnO}_2$ の電気抵抗率 (ρ) の自然対数と絶対温度の逆数の関係を示す。P (圧力) が1.97 GPa以下のときは一定温度で比べると圧力が高くなると抵抗率は小さくなる。 ($-\Delta\rho/\Delta p$) の減少の割合は圧力が0.296~1.97 GPaの全領域で低圧程、増大する。

圧力が0.197 GPa以下のとき曲線の折れ曲がりが見える。折れ曲がりの温度 (T_k) と圧力との関係を図18に示す。 T_k は圧力が高くなると急に小さくなり、約0.25 GPaで抵抗極大の温度と等しくなる。この関係は近似的に次の式で表わされる。

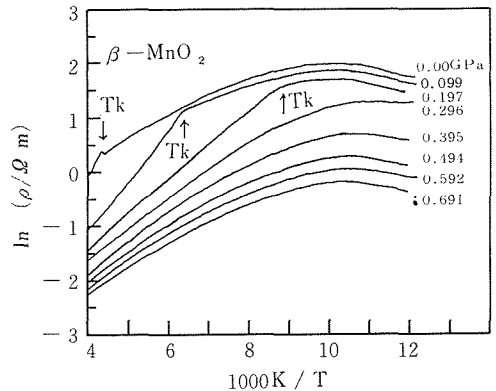


図16 $\beta\text{-MnO}_2$ の温度と圧力 ($P \leq 0.691$ GPa) による電気抵抗率の変化。 T_k はグラフが折れ曲がる温度。

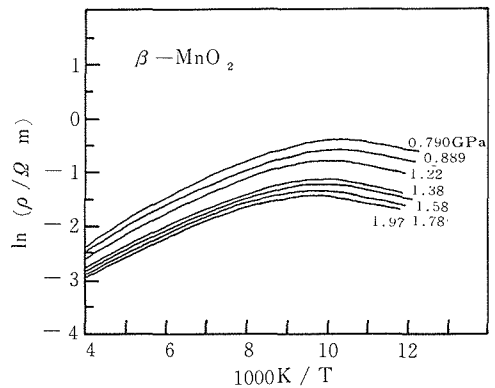


図17 $\beta\text{-MnO}_2$ の温度と圧力 ($P \leq 0.691$ GPa) による電気抵抗率の変化。

$$T_k/K = 225 - 592p/\text{GPa} \quad (6)$$

常圧下では T_k は約333 K (Druihe²¹⁾, 388—413 K (Wiley等²²⁾) であることが報告されている。Wiley等はこの折れまがりの原因として、(a)エクストリンシック—イントリンシック伝導の転移、(b)強誘電体のキュリー温度、(c)試料からの脱水の3つを挙げた。最後の機構は今回の常圧での $T_k = 230$ K (図18参照) という値から不適当だと思われる。なぜなら、この温度は水の氷点よりもずっと低いからである。 T_k の付近で誘電率を測定しようと試みたが、 $\beta\text{-MnO}_2$ の抵抗率が小さすぎてできなかった。

T_k は230 K (今回の実験結果) から413 K (Wiley等) と試料によって大きく変化する。これは強誘電体の試料毎のキュリー点のばらつきよりもずっと大きい。だから(b)の機構は折れ曲がりの機構の説明としては不適当である。(a)の機構がもっとも適

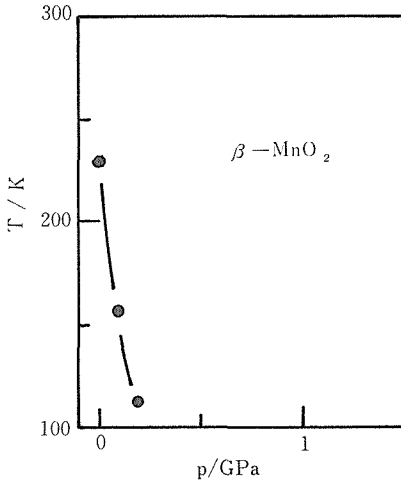


図18 T_k , グラフが折れ曲がる温度 (エクストリンシック-イントリンシック伝導転移の温度) と圧力との関係。

当たと思われる。この機構だと $dT_k/dp < 0$ であることも、圧力が上がると低温側の活性化エネルギーが小さくなるのうなづかれることだと思われる (図19参照)。

図19に圧力による活性化エネルギーの変化を示す。抵抗率の温度依存性に次式を適用した。

$$\rho = C \exp(E_a/kT) \quad (7)$$

ここで、 C は定数、 E_a は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。(7)式の適用温度範囲は $p \geq 0.197 \text{ GPa}$ のときは $1000T^{-1}k = 4 \sim 9$ 、 $p = 0.099 \text{ GPa}$ のときは $1000T^{-1}k = 4 \sim 6$ (高温領域) あるいは $1000T^{-1}k = 6.4 \sim 9$ (低温領域) である。また $p = 0.00 \text{ GPa}$ のときは $1000T^{-1}k = 4 \sim 4.33$ (高温領域) あるいは $1000T^{-1}k =$

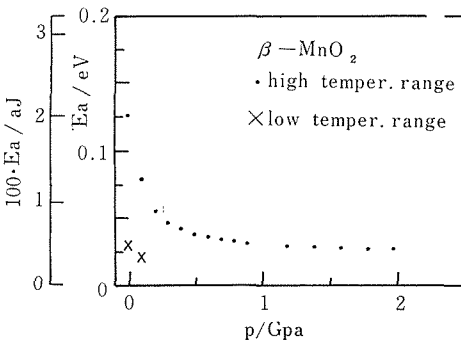


図19 活性化エネルギーの圧力変化。高温領域とは $T > T_k$ の温度範囲であり、低温領域とは図16で $T < T_k$ のほぼグラフが直線的である温度範囲である。

4.66~9 (低温領域) である。

高温領域での活性化エネルギーは 0.00 GPa で 0.0203 aJ ($= 0.0203 \times 10^{-18} \text{ J} = 0.127 \text{ eV}$) である。この値はイントリンシック半導体に対するエネルギー・ギャップ: $E_g = 0.0405 \text{ aJ}$ ($= 0.253 \text{ eV}$) 対応する。そしてこの値は赤外吸収スペクトルから得られた値 $E_g \approx 0.05 \text{ aJ}$ ($= 0.3 \text{ eV}$)²³⁾ と一致する。

高温領域 ($T > T_k$) での活性化エネルギーは低圧では圧力とともに急激に小さくなる。高圧のところでは圧力とともに緩やかに小さくなり、 1.97 GPa (図19参照) では 0.00433 aJ ($= 0.027 \text{ eV}$) になる。

低温領域 ($T < T_k$, すなわち図16の近似的に直線の部分) での活性化エネルギーは $-0.027 \text{ aJ GPa}^{-1}$ ($= -0.17 \text{ eV GPa}^{-1}$) の割合で圧力の増加とともに小さくなる。そして $p > 0.25 \text{ GPa}$ で T_k は抵抗極大の温度に近づき、低温領域の直線性はなくなる (図19)。Jonker等²⁴⁾の結果によると常圧下で $70 \sim 35 \text{ K}$ の温度で電気抵抗率はほとんど温度によらなくなる。これは反強磁性酸化物として特殊なふるまいである。このことはバンド幅の広い伝導を暗示している。抵抗極大温度以下の伝導機構についてさらに研究することが望まれる。

最初に述べたように、抵抗極大の温度とネール温度は常圧でほぼ一致している。図20に抵抗極大の温度と圧力との関係を示す。 $p \leq 0.197 \text{ GPa}$ でこの温度はほぼ1定であり、約 0.25 GPa で急に 7.4 K だけ小さくなる。そして $p \geq 0.3 \text{ GPa}$ で圧力とともに増大する。この急激な変化は約 0.25 GPa での低温領域のエクストリンシック伝導 (図16と図19図参照) が見えなくなる圧力に一致する。したがって、 $\beta\text{-MnO}_2$ の抵抗極大の温度はネール温度に対応してないかもしれないと思われる。

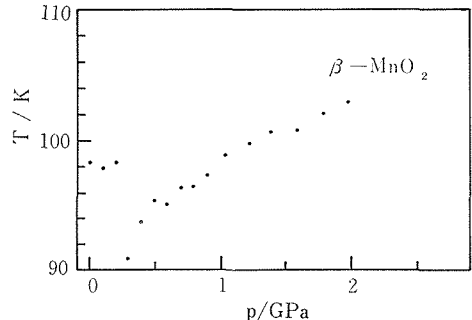


図20 抵抗極大の温度と圧力との関係。

参 考 文 献

- 1) 近角聡信, 太田恵造, 安達健五, 津屋昇, 石川義和編集: 「磁性体ハンドブック」(朝倉書店, 1978)
- 2) S. Tamura: High Temp.-High Pressures 18 95. (1986)
- 3) S. Tamura: High Temp.-High Pressures 14 307. (1982)
- 4) S. Tamura: J. Magn. Magn. Mater. 31-34 805. (1983)
- 5) 田村脩蔵: 固体物理 18 525. (1983)
- 6) G.C. Fletcher and C.F. Osborne: J. Phys. F3 L22. (1973)
- 7) T.M. Rice, A.S. Jr. Barker, B.I. Halperin and D.B. McWhan: J. Appl. Phys. 40 1337. (1969)
- 8) S. Tamura: High Temp.-High Pressures 18 411. (1986)
- 9) 田村脩蔵: 固体物理 15 561. (1980)
- 10) 田村脩蔵: 固体物理 18 339. (1983)
- 11) 田村脩蔵: 固体物理 13 105. (1978)
- 12) T.G. Worlton, R.B. Bennion and R.M. Brugger: Phys. Lett. A24 653. (1967)
- 13) R. Aragón, D.J. Buttrey, J.P. Shepherd and J. M. Honig: Phys. Rev. B31 430. (1985)
- 14) S. Tamura: High Temp.-High Pressures投稿中
- 15) L.R. Jr. Bickford: Phys. Rev. 78 449. (1950)
- 16) C.M. Srivastava: Bull. Mater. Sci. 5 247. (1983)
- 17) R. Dieckman: Solid State Ionics 12 1. (1984)
- 18) I. Bransky and N.M. Tallan: J. Electrochem. Soc. 118 788. (1971)
- 19) S. Tamura: J. Magn. Magn. Mat. 31-34 805. (1983)
- 20) S. Tamura: High Temp.-High Pressures 19 657. (1987)
- 21) M.R. Druilhe: C.R. Acad. Sci. (Paris) B263 653. (1966)
- 22) J.S. Wiley and H.T.: J. Electrochem. Soc. 111 656. (1964)
- 23) R. Druilhe and J.P. Suchet: Czech. J. Phys. Ser. B17 337. (1967)
- 24) G.H. Jonker and S. van Houten: Magnetic Oxids Part 1 (New York: John Wiley and Sons) (1975)
- 25) S. Tamura: High Temp.-High Pressures 19 519. (1987)

5. 6—8アンビルの圧力発生の研究

5.1 はじめに

「6—8アンビルの圧力発生」というテーマで、今回を含め都合3回解散報告を行っている^{1,2)}。たかが一つの高圧装置にかくもながくこだわる理由は単純である。一つの装置について、圧力発生の機構を、より正確に余すところなく理解し、その装置（6—8アンビル）の到達圧力の限界の原因をはっきり示すことにある。それが初歩的な技術上のミスであればすぐに解決がつくであろうし、解決のつかない問題を含んでいれば、本質的なメカニズムの問題を提起し得るであろう。

しかし、高圧装置という性格上、圧力発生状態では、すべて閉じ込められた中にあり、又大掛かりな装置の割りには、圧力発生部分はごく小さな中心部分である。よって機構を知るための、種々の測定は極めて困難である。例えば、圧力発生時にトラブルが起こったとして、それが初歩的な操作上のミスか、解決のつかない問題の提起であるかを、はっきりさせることはなみだいてのことではない。

一方、弾性論や破壊力学から、一つの高圧装置にとらわれず、より高い圧力発生のための議論がある。しかし、極論ではあるが、これらの主張は弾性論や破壊論の基本的な原理の復唱の域を出るのは至難のわざである。例えばアンビルの破壊せず無限大の圧力を発生するためには、最大剪断応力説の要請から、サポートの外力によりアンビル内の剪断応力がクリティカルな圧縮強度をこえないような応力状態をアンビル内に実現する^{3,4)}。いまそのような外力が実現できたとして球対称な高圧装置の解は発生圧力がアンビルの大きさの対数関数になる。即ち2倍到達圧力をあげるためには、リニアディメンジョンで10倍のアンビルがあれば可能である。アンビルの材料が有限の値の圧縮強度でもサポート応力を工夫してアンビルを大きくさえすればいくらかでも到達圧力は上げることができるというのが主張である。しかし今回の報告の主要なテーマとして後述するが、6—8アンビル

の圧力発生状態の解析から、アンビルの破壊は最大剪断応力説では合わない。又アンビル内の応力状態を意のままに作る技術的な課題は、圧力発生の中心の問題であり、今のところいきあたりばったりでさぐるより仕方がないむつかしい問題である。思うにこの場合最大剪断応力説での破壊をふせぐようなサポートをしなさいという破壊の基本原理の主張以上のものをよみとれるだろうか。よって、我々がとっている「一つの高圧装置の圧力発生の機構を明らかにしていく」という立場が、むしろ正当な方法ではなからうか。

前回、6—8アンビルの到達圧力の限界となっているのは、ブローアウトであることをのべた。又ブローアウトの原因はアンビルの破壊であることを明らかにした。今回、アンビル内の応力状態を計算し破壊に至る過程を解析することによりアンビルの破壊機構があきらかになった。又高圧装置のサポートに一般に使われているマッシブサポートを弾性と破壊の力学から説明できた。即ち一つの高圧装置の動作状態に着目してきたが、その装置のクリティカルな振る舞いの解析から高圧装置に共通な問題にも触れることができた。

次に6—8アンビルは、ある程度の圧力空間の体積を有する装置としては、最も高い圧力を発生できる高圧装置である。ルーチンに運転している100kb以上の圧力領域での合成装置はこれ以外にないと言って過言であるまい。したがって300kbやそれ以上の高い圧力領域で、ある程度圧力空間の体積を有する装置を考えると6—8アンビルを出発点とするのは、あながち悪い選択ではあるまい。

さて、今回の報告は6—8アンビルの圧力発生の研究として一つの段落であると考えている。初めに意図したようにより高い圧力の発生はできていないが、行き止まりの原因及びここまでのある程度のメカニズムの解析ができた。ここで今までの経過も含めて、特に今回の報告主旨であるブローアウト、アンビルの破壊機構及び、マッシブサポートの弾性、破壊力学からの説明について報告する。

なお一回目の報告では、アンビルの種類の違いによる圧力発生効率の差を説明できなかった。こんどアンビルの塑性変形を考慮することにより定量的な結果が得られたので改めて報告する。

5.2 圧力発生の機構

5.2.1 ガasket

6—8アンビルの圧力発生の機構は大きく二つの部分に分けて考えることができる。第一は二段目アンビルの立方体平面でのガasketの流動の部分であり、第二は八面体圧力空間での圧力媒体の圧縮部分である。

ガasket部分ではブリッジマンアンビルのガasketの流動機構がそのまま成立すると考えられる。ガasketは最大剪断応力で周辺部より流動が始まる。このため中心部の厚さがより厚くなり、よく圧縮されるため流動が次第に中心部まで及び、圧力が中心に集中する。ガasket内の力の釣り合いはガasketの厚さ方向の縮みにより

誘起するアンビルに垂直な応力 P_{\perp} と流動方向に作用するアンビル面に平行な応力 P_{\parallel} の二つで考えられる。出発のガasketの厚み h_i の増大に応じて加圧後のガasketの厚み h_f が増大するが、いわゆるWakatsukiのガasketのクリティカルな厚み h_c が存在し^{5,6,7)}、 h_i を増大しても h_f は h_c の厚さをこえない。 h_c は物質により決まる量であり、最大剪断応力でガasketが流動していることにより、物質の剪断強度に対応する。 h_c には相似則が成立し⁸⁾アンビルのセンターフラットの半径 a との間に h_c/a が一定となる。相似則は別の見方ができる。あらかじめ充分大きなアンビルを選んでおくと、出発のガasketの量により適当なアンビルの大きさが選ばれ、そのアンビルの大きさに応じて h_c が決まることになる⁹⁾。6—8アンビルのガasketは八面体出口のすぐそばにあるだけでアンビルの立方体平面は充分大きくまさにこの場合に当たる。

図1には、出発のガasket量を多くしていつ

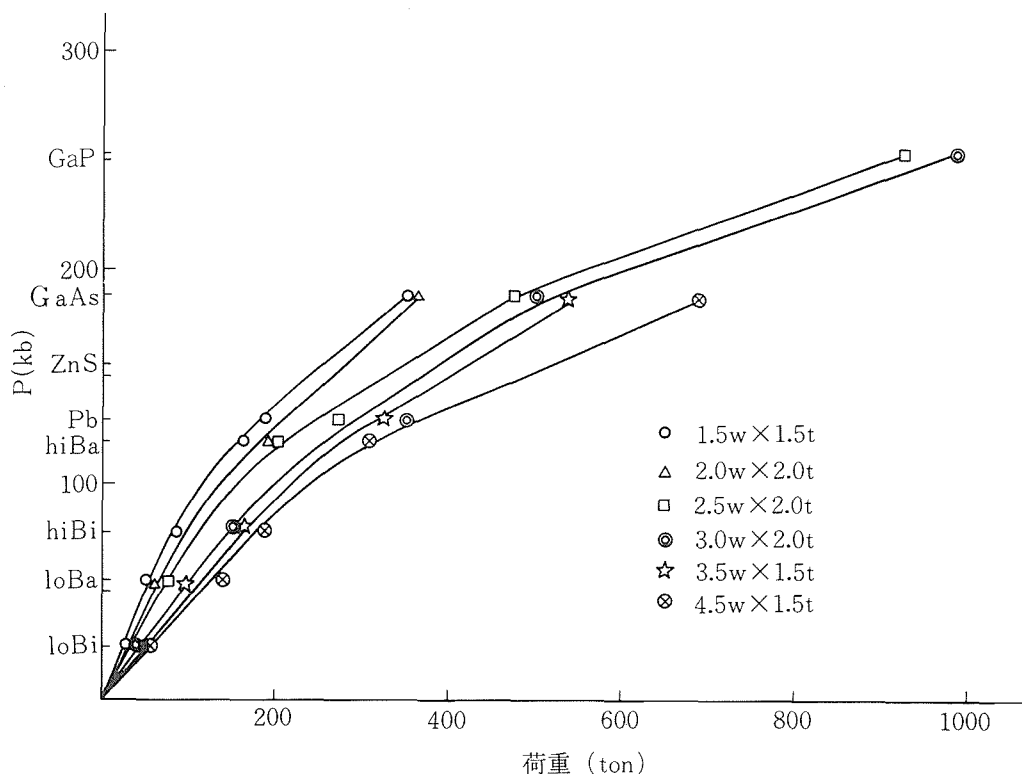


図1(a) 出発のガasketの大きさを変えた時の荷重と発生圧力 21.5[□]mm立方体アンビル 切りかき△=2mm

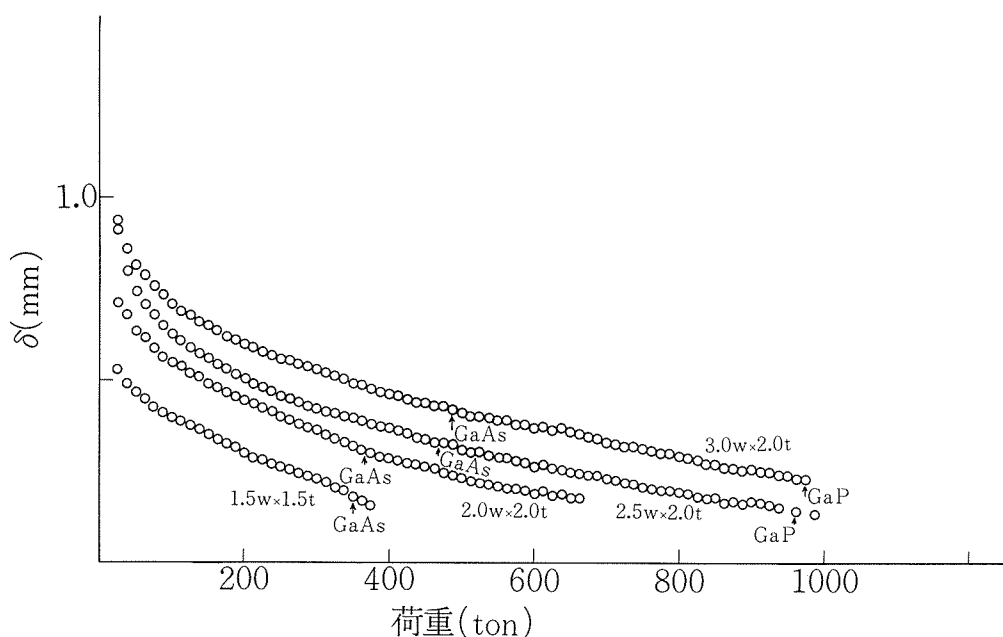


図1(b) 荷重とストローク

た場合の圧力発生及びストロークを示す。圧力発生、ストロークとも明らかにガスケットにより支配されているのがわかる。さらに詳しくみるために、これらの実験の出発のガスケット量及び加圧後の圧力媒体の体積を表1にまとめた。指標とな

表1 出発時のガスケットと加圧後の圧力媒体の体積及びそれに対応するアンビルギャップ

gasket	V (mg)	v_R (mm ³)	δ_R (mm)	h (mm)
1.5W×1.5t	413.9	13.80	0.581	0.581
2.0w×2.0t	682.4	16.93	0.710	0.706
2.5w×2.0t	929.5	19.62	0.811	0.822
3.0w×2.0t	1264.7	23.42 21.32	0.942 0.882	0.979
3.5w×1.5t	1252.3	22.29 20.17	0.904 0.831	0.973
4.5w×1.5t	1901.1	24.74 23.95	0.984 0.958	1.276

るのは、加圧後取り出した八面体圧力媒体の体積である。その体積に対応するアンビル間隙 δr がブリッジマンアンビルの hc に対応する。サンプリン

グの1.5w×1.5tを基準にしてブリッジマンアンビルとして相似則から計算した h と各サンプリングの加圧後の圧力媒体の体積に対応する δr がよく一致している。 hc/a の値はブリッジマンアンビルでは ~ 0.094 に対して、6—8アンビルの2.5w×2.0tまでは ~ 0.088 3.5w×1.5tでは ~ 0.085 で両装置でほぼ近い値となっている。したがって6—8アンビルはまずブリッジマンアンビルのガスケットの流動機構に支配されて hc が決まり、その hc により中心部八面体に圧力媒体が閉じ込められる。

次に図2はガスケット内の垂直応力(P_{\perp})の分布¹⁾である。1.5w×1.5tと3.0w×2.0tで八面体圧力空間のすぐそばの P_{\perp} は、発生圧力点と同じだとほぼ同じ値であり、1.5w×1.5tと3.0w×2.0tの δr の値をそれぞれ δ_1 , δ_2 とするとき分布の形は、3.0w×2.0tは1.5w×1.5tの(δ_2/δ_1)倍にほぼ広げた形となっている。ガスケットの量により P_{\perp} の値が変わらないことから流動は最大剪断応力で起こっており、又分布の形より相似則も成立しているのがわかる。

しかし、6—8アンビルはブリッジマンアンビルとは中心部に三次元で縮む八面体の圧力空間が

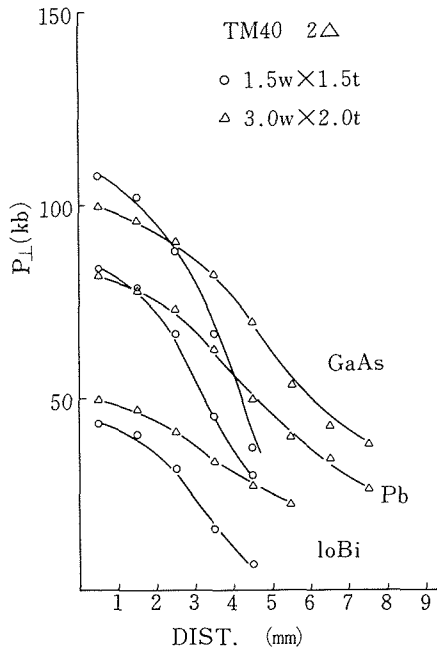


図2 各圧力点でのガスケット内 P_{\perp} 応力の分布
○1.5w×1.5t △3.0w×2.0t

あるといういみで違っている。ふたたび表1でガスケットが多くなった3.0w×2.0t以上では δr は hc より小さい。これは圧力空間の中心部八面体の体積はアンビル間隙 δ の三次式であるが、ガスケット部分は一次式である。そのため δ の大きなところで δ の変化に対して八面体部分の体積変化がだんだん大きくなり、圧力媒体がよく圧縮されガスケットが圧力媒体をささえきれなくなり圧力媒体の流出がおこるためである。また先に、 hc/a の値はブリッジマンアンビルと6—8アンビルでほぼ同一であるとしたが、注意ぶかくみると6—8アンビルでは全般に小さく、圧力媒体の流出にともなって3.0w×2.0t以上ではさらに小さくなっている。このように6—8アンビルはブリッジマンアンビルと異なり中心部に別の増圧機構をもっていることが少し顔を出している。

次に3.0w×2.0tの圧力発生点を基準にして1.5w×1.5t, 2.0w×2.0tの圧力発生点を相似則にしたがって3.0w×2.0tの δr に対する比の二乗分だけ、即ちガスケットの広がり面積比を各圧力の荷重値にかけあわせて、3.0w×2.0tの圧力発生と荷重のグラフに重ねてみる(図3)。低圧側では相似則が成立しほぼ一致しているが、高圧側とくに

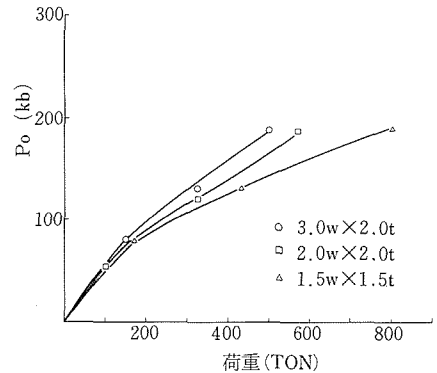


図3 1.5w×1.5t, 2.0w×2.0tの荷重と発生圧力を相似則で3.0w×2.0tの荷重と発生応力にあわせた図

188kb (GaAs点) でははっきりとガスケットの厚いほうが効率がよくなっている。100kbを過ぎると圧力媒体の流出はおこらない。したがってガスケットが多くなりストロークが増えた分、中心部の三次元の増圧機構の効果があらわれている。

以上、ガスケットの流動はどのサンプリングでも同一であり6—8アンビルの圧力発生において支配的であり、相似則もほぼ成立していることがわかる。即ち大局的にはブリッジマンアンビルとしてガスケットに支配されて、中に閉じ込められる圧力媒体の体積及びストロークがきまる。しかしブリッジマンアンビルとの相違は中心部にアンビルの進みにたいして三次元で縮む増圧機構を持っていることであり、ガスケットが増えストロークが大きくなると、その分中心部がよく圧縮されるようになるため低圧部では圧力媒体は流出し、高圧部では圧力発生効率が上がってくる。それが図3に於けるGaAs点の効率の増大である。

5.2.2 アンビルの種類

前節でガスケットが圧力発生の状態を決めていることを述べた。しかし同一のガスケットを選んでも立方体アンビルの超硬の種類がかわると圧力発生効率に大きな違いがあらわれる。図4にその結果を示す。Wh30, Wh05, とあるのは東和冶金製タングステンカーバイトの種類であり、粉末焼結するさいのバインダーのCo量がWh30の方が多い。実験の出発点のガスケットは1.5w×1.5tである。加圧後の圧力媒体の体積は15mm³、ガスケットの中心部の厚さは0.5mm, Wh30, Wh05とも共通である。従ってガスケット、圧力媒体の状態は両アンビルとも同一である。圧力発生効率の差は中心

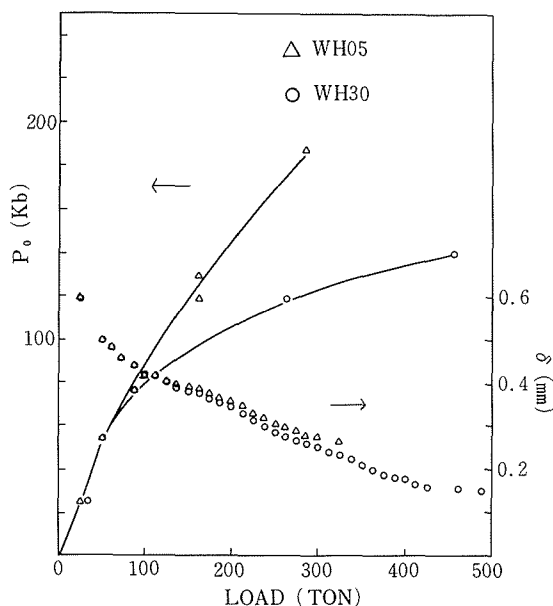


図4 WH05とWH30の荷重と発生圧力及びストローク
10.5°立方体アンビル 切りかき $\Delta=2\text{ mm}$ ガス
ケット1.5w \times 1.5t 圧力媒体八面体一辺5.4mm

部八面体のアンビルの変形の差であろうことは容易に想像がつく。弾性定数は超音波での測定結果よりWh30とWh05で6837kbと6969kbで差はわずかに0.5%である。したがって圧力下でアンビルの弾性変形にはほとんど差がないであろう。

次に塑性変形を測定する目的で、圧力発生後のアンビルの変形をマイクロメーターにて測定した。図5よりWh05とWh30の各圧力発生後の変形の

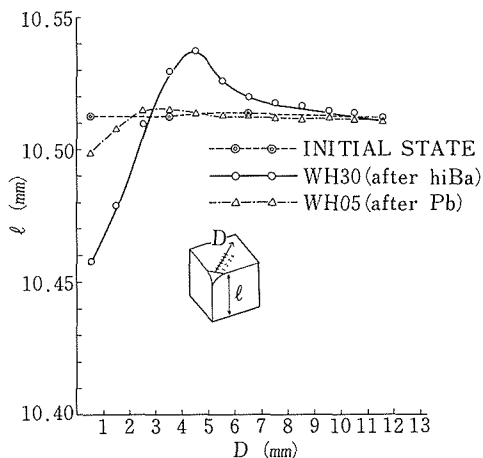


図5 加圧後アンビルの塑性変形

違いは明らかであろう。大きな差は塑性変形にあった。八面体圧力空間への直接の影響を見るため、体対角線の長さの各圧力発生後の縮み量を図6に示す。Wh30では150kb (ZnS点) 発生後約0.3

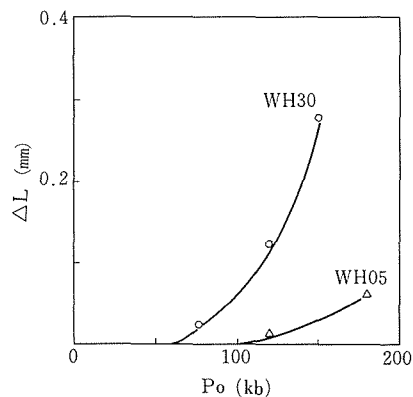


図6 アンビル面を含む体対角線方向の塑性変形による縮み量

mm縮んでいるのに対しWh05は188kb (GaAs点) 発生後でも僅かに0.06mmである。体対角線の全長が約18mmのところではずれにしる絶対値は小さな量であるが、中心部八面体の体積が小さく変形が全部ここに集中するので圧力発生に与える影響がいかに大きいかを次に見る。

まず圧力媒体のパイロフィライトのp-v関係はMurnaghan-Birchの状態方程に従うとし、S.N. Vaidyaによる45kbまでの測定データ¹⁰⁾に最小二乗法にてあわせた展開係数を決めた。高次の項を一つ含む式での計算結果を図7に示す。高次の項

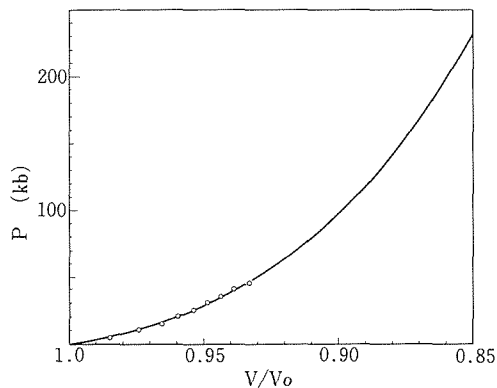


図7 パイロフィライトのp-v関係

を含まないと200kbで約10%やわらかくなる。

加圧過程での圧力空間の体積減少分は加圧後の圧力媒体の体積 V_r と圧力発生点でのアンビルギャップから求めたその位置での中心部八面体の体積 V_i との差 $\Delta V_{ri}=V_r-V_i$ である。 ΔV_{ri} の中には圧力媒体の縮み ΔV_{py} とアンビルの弾性変形による圧力空間の体積増大分 ΔV_{el} と塑性変形分 ΔV_{pl} を含む。各圧力点におけるそれぞれの値を表2に示す。 V_r は測定値であり、 ΔV_{py} は図7の計算

表2 WH05 WH30の加圧過程での各々の体積変化量(mm³)

		77 (hiBi) kb	120 (hiBa) kb	150 (ZnS) kb	188 (GaAs) kb
W H 0 5	V_r	14.80	14.80		14.80
	ΔV_{ri}	3.96	5.46		6.96
	ΔV_{py}	1.31	1.65		2.03
	ΔV_{el}	2.65	3.58		4.91
	ΔV_{pl}	0	0.4		0.72
	ΔV_{ri}^*	3.96	5.63		7.66
W H 3 0	V_r	15.68	15.68	15.68	
	ΔV_{ri}	4.72	7.95	9.78	
	ΔV_{py}	1.39	1.65	1.94	
	ΔV_{el}	2.58	3.00	3.12	
	ΔV_{pl}	0.75	2.81	5.24	
	ΔV_{ri}^*	4.72	7.46	10.30	

値よりもとめた。塑性変形による圧力空間の増大分 ΔV_{pl} は測定した体対角線の縮み量より計算した。弾性変形分は、77kb (hiBa点) で、 ΔV_{ri} から ΔV_{py} と ΔV_{pl} を差し引いた残りが77kbでの ΔV_{el} であるとして体対角線の弾性変形による縮み量を計算した。この値とヤング率より見積もった縮み量がほぼ一致したので、この値を基準として他の圧力点での弾性変形分 ΔV_{el} を計算した。表2において全般に $\Delta V_{ri}=\Delta V_{py}+\Delta V_{el}+\Delta V_{pl}$ が成立している。よって、弾性変形の見積もり及びその他の変形量も精度内にあると考えられる。加圧過程は表2のように各部の体積変化のあわさったものである。まずWh30, Wh05ともアンビルの進行による、体積減少分 ΔV_{ri} は圧力媒体を縮めているのは勿論であるが、圧力空間のアンビルの変形による目減りが大きなウェイトを占めている。特に高

圧側でこの傾向が著しい。例えばWh30で120kbから150kbまでで圧力媒体の変化量 ΔV_{py} は僅かに0.19mm³であるがアンビルの弾塑性による体積変化は2.55mm³である。Wh05の120kbから180kbでは ΔV_{py} は0.33mm³に対してアンビル変形分は1.39mm³と両アンビルとも加圧過程の殆どがアンビル変形に費されている。

次にWh30とWh05の塑性変形による ΔV_{pl} に注目する。弾性変形による ΔV_{el} は両者で同程度であるが塑性変形の差が著しい。極端な言い方をすればWh05では塑性変形を無視してもさしつかえないくらいである。詳しくみると、塑性変形の始まる圧力点はWh30では77kb (hiBa点) であるのに対しWh05では120kb (hiBa点) である。又大きさはWh05の188kb (GaAs点) での値がWh30での77kb (hiBi点) の塑性変形の始まりの値に対応するという違いようである。

このように圧力媒体の大きさ及びガasketの状態とも同一で同じように加圧されていても圧力空間のアンビル変形のうち塑性変形に大きな差がありしかもその値が大きいためWh30とWh05の圧力発生において図4にみるような大きな効率の差が出た。またWh30の効率は塑性変形の始まる77kb (hiBi点) から下がりは始めている。

以上、6—8アンビルの圧力発生においては、まず第一にガasketの流動はブリッジマンアンビルと対応がありブリッジマンアンビルのhcを目安にして、中心部の圧力媒体の体積が決まること。第二にブリッジマンアンビルとの差は6—8アンビルではアンビルの進みに対して三次元で圧縮される圧力空間を中心部に持っていること。第三にその圧力空間内でのアンビルの小さな変形が圧力発生状態、到達圧力に大きく影響することがわかった。

5.3 BLOW OUT

出発のガasketを増やすことにより、ストローク δ が大きくなり、253kb (GaP点) の圧力が発生できたところでブローアウトが起こりそれ以上高い圧力を発生することが不可能となった。前回の報告でブローアウトの原因はガasketが圧力媒体を支えきれなくなったためでなく、アンビル破壊が原因であると結論した。その根拠をもう

一度次に示す。

(1) ガasket内での力の釣り合いは、中心部の発生圧力を P_0 、ガasketの垂直応力を P_{\perp} 、厚みを h 、ガasketとアンビルの間の摩擦係数を μ とすると、 $hP_0 < \mu P_{\perp}$ で与えられる。ただし中心部の圧力がガasketの単位長さにすべてかかったとしている。GaP点でブローアウトのあったサンプリングについて各圧力点の μ の値をまとめたのが表3である。高圧側ほど $\mu = hP_0/P_{\perp}$ の値が小さくなることよりガasketは安定する傾向にある。圧力を高くするとブローアウトがおこりにくくなる傾向になっている。

表3 ガasketとアンビル間の摩擦係数 μ

gasket	Pb(130kb)	GaAs(188kb)	GaP(253kb)
2.5w×2.0t	1.33	1.04	0.76
3.0w×2.0t	1.44	1.11	0.85

(2) 発生圧力 P_0 と八面体出口のすぐそばのガasketの垂直応力 P_{\perp} との差 $P_0 - P_{\perp}$ を各サンプリングの各圧力点についてまとめた。 $P_0 - P_{\perp}$ の値は高圧側ほど大きくなり、この表でみると高い圧力を発生するといつか必ずアンビルは破壊する。

表4 各圧力点でのアンビル先端部での応力差 $P_0 - P_{\perp}$ (kb)

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

これからブローアウトはアンビルの破壊が原因であろうと結論した。又内部発生圧力 P_0 と垂直応力 P_{\perp} の差が高圧側ほど大きくなるのは、さきにのべた6-8アンビルの中心部圧力空間が三次元で圧縮されるための特性であり6-8アンビルでの圧力発生機構の本質的なところからアンビル破壊がおこりブローアウトに至っていると考えた。又ブローアウト後の八個の立方体アンビルのうち必ず一個破壊しており、それらは写真1に示すような割れかたでありいつも同じ形の破壊がみられた。

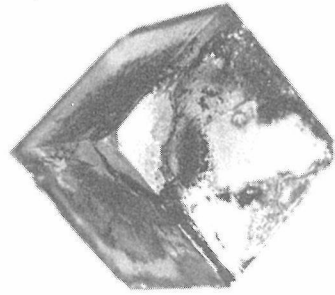


写真1 ブローアウト時に破壊した立方体アンビル

5.4 応力計算

ブローアウトの原因はアンビル破壊であった。また破壊の原因であるアンビルに作用する応力は6-8アンビルの圧力発生特性からおこっているように予想された。しかしこの予想はアンビル全体についての応力の状態が決まり、確かに $P_0 - P_{\perp}$ で破壊がおこっているということを証明してからの話であろう。

二段目立方体アンビルの応力状態を有限要素法にて数値計算した¹¹⁾。立方体アンビルは図8(a)に示すような外力をうけている。 P_0 は発生した圧力であり立方体の平面ではガasket内の垂直応力 P_{\perp} が作用する。有限要素法で計算するにあたっては、アンビルは圧力空間を含む体対角線を軸とした回転体であると近似し、図8(b)に示すような軸対称の問題として解いた。回転体の断面の形は直角二等辺三角形と辺の比が $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ のもの

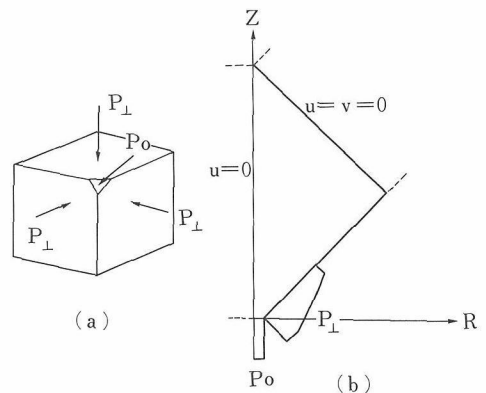


図8(a) 立方体アンビルに作用する外力の模式図、 P_0 内部発生圧力 P_{\perp} ガasketからの垂直応力
(b) 軸対称回転体として有限要素法で近似計算したアンビルのR-Z断面図

について計算したが、結果に大きな差はなかった。境界条件は外力として、先程の発生圧力の P_0 及び測定したガスケット内の垂直応力 P_{\perp} である。一段目アンビルと接触している辺はR、Z方向とも拘束し、中心線はR方向に拘束されているとした。タングステンカーバイトのヤング率は6318kb、ポアソン比は0.21である。プログラムは三好俊郎他

著『有限要素法』(実教出版)に掲載されているものをつかった。但し軸対称応力の計算をできるようにしたこと、入力 of 節点要素の自動読み込み、計算結果をX-Yプロッターに等応力線図等を描かせる、などの工夫をおこなった。

軸対称で計算される応力は σ_r σ_{θ} σ_z τ_{rz} の四種類である。図9に188kb (GaAs点)での各応

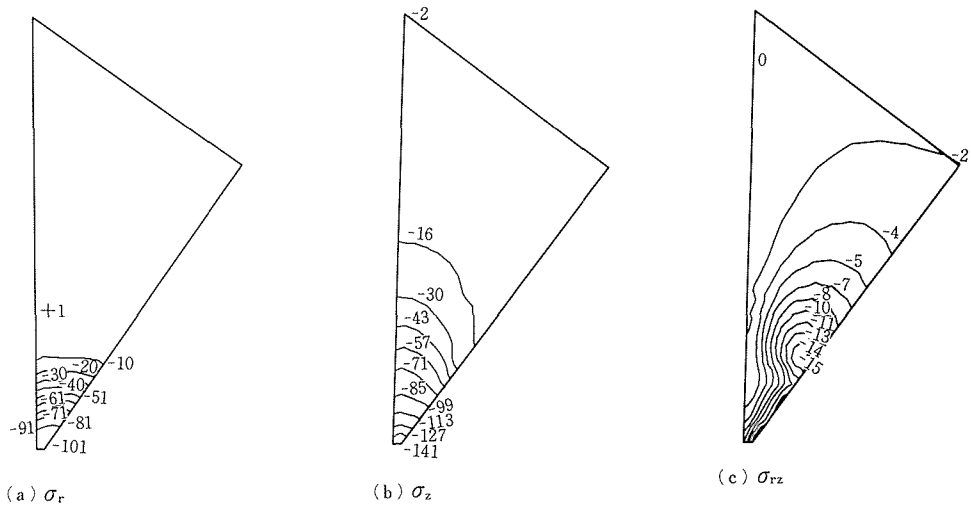


図9 188kb (GaAs点)での各応力の等応力線図

力の等応力線図を示す。 σ_{θ} は σ_r とほとんど変わらないので図では省略した。荷重点付近の先端部では線が混みあい応力の変化が大きい。 σ_r はR軸にほぼ平行に等応力線が走っており、 σ_z は先端の応力は発生圧力に対応し先端から同心円的に等応力線が分布している。剪断応力の τ_{rz} はガスケットの切れ目にあたる部分と、圧力空間の出口の部分に極大値にあたる山がみられる。上の応力状態はどの圧力点でも値が変わるだけで同じ分布状態であった。例えば、ブローアウトの起こった253kb (GaP点)でも同じ結果が得られた。

次に、von Misesの相当応力の計算結果を図10に示す。von Misesの相当応力 σ_0 は応力テンソルを座標変換するさいの二次の不変量で単軸応力状態で同じ値になるように係数をかけてあるので相当応力と呼ぶ。トレスカの最大剪断応力説にもとづく降伏条件とおなじく剪断をもとにしており垂直応力の偏差応力と剪断応力の二次式であらわさ

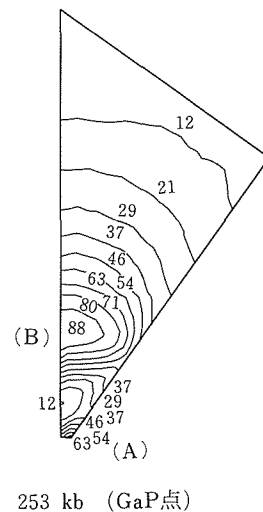


図10 253kb (GaP点)におけるvon Misesの相当応力の等応力線図

れ降伏条件を課すると剪断ひずみエネルギー説と一致する。トレスカの条件にくらべてミーゼスは主応力を知る必要はなく状態量として扱える取り扱いの便利さがある。

von Misesの相当応力の各圧力点での等応力線の分布は他の圧力と同様各圧力で同じ形をしており圧力とともに大きくなっている。いずれの圧力でも極大値の山がアンビル先端部(A)とガスケットの切れ目あたり(B)の二カ所にあり剪断応力 τ_{rz} の極大値の場所とほぼ同じである。図10では極大値はアンビル先端部(A)はアンビル表面付近であるがガスケットの切れ目の場所(B)では内部に極大がある。しかしアンビルの断面を直角二等辺三角形として計算するといずれもアンビルの内部に極大ができる。(A)と(B)の場所の極大値の大きさは130kb (Pb点)では(A)188kb(GaAs点), 225kb, 及び253 kb (GaP点)では(B)位置の極大値が大きい。アンビルの破壊はvon Misesの相当応力の極大のある(A)か(B)のどちらかから始まるであろう。

次に、ガスケットからの外力は垂直応力 P_{\perp} のみならずガスケットの流動にともなう剪断応力 P_{\parallel} も考慮したほうが現実の外力にちかくなる。剪断応力は我々のブリッジマンアンビルでの測定から

$P_{\parallel}=0.22(P_{\perp}+1.14)^{7)}$ であたえられる。ガスケットからの外力を $P_{\perp}+P_{\parallel}$ として同様に応力計算をおこなった。各圧力、各応力とも P_{\perp} のみのときとあまり変わりはない。von Misesの相当応力も図10と同様の結果が得られやはり(A), (B)二ヶ所に極大の山ができる。応力分布の形は外力に剪断応力がない場合と変わらないが、 P_{\parallel} が加わった分全体に値が大きくなっている。又極大の値はすべての圧力点でアンビルの先端部(A)のほうが大きくなり、 P_{\perp} のみの時とは逆になっている。

von Misesの相当応力の計算よりアンビル内には先端部の(A)とガスケットの切れるあたり(B)の二ヶ所に極大の山ができることがわかった。(A)と(B)の極大の値には大きな差はなくほぼ同じ値である。破壊は大きい方の極大のある場所から始まるであろうが、(A)から始まるか(B)か、それとも(A), (B)ほぼ同時に始まりどちらとも言えないのかははっきりしない。

そこで、von Misesの相当応力 σ_0 の極大値をその場所での平均垂直応力 σ_m (応力変換の一次の不変量にあたりスカラー量で状態量となる) にたいしてプロットしてみた(図11)。(A)と(B)の場所の極

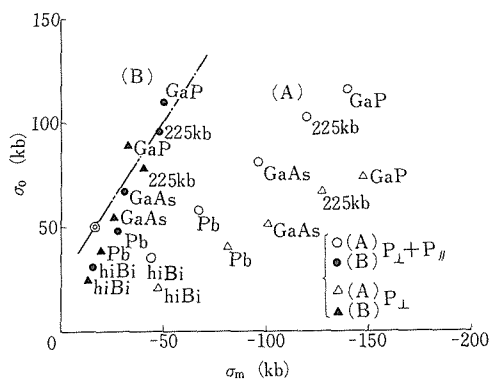


図11 (A), (B)のvon Misesの相当応力の極大値と平均垂直応力のプロット

大値が図ではっきりと二つのグループにわかれている。次にタングステンカーバイドの丸棒の圧縮強度は50kbとして図11の $\sigma_0=50\text{kb}$ $\sigma_m=16.7\text{kb}$ の位置に◎印を付け加えた。図で225kbとあるのはガスケット2.5w×2.0tでブローアウトが起こらずにデータのとれた最高の圧力発生点である。

先程の丸棒の破壊点とアンビル破壊がおこっていないという意味で225kbの(B)点を結ぶと、GaP点の(B)位置の極大値のみがこの直線の反対側にきた。破壊したアンビルはGaP点の圧力を発生したアンビルのみである。これにより破壊は(B)位置、ガスケットの切れ目あたりのアンビル中心部から始ま

と考えられる．さらに(B)位置の極大値が先程の直線に向かって発生圧力が高くなるにしたがって大きくなっていくのがよくわかる．

更に、(A)と(B)の場所の von Mises の相当応力の極大値の原因をはっきりさせる必要がある．そこでアンビルの先端からガスケットの切れるところまで一様に60kbの外力がかかっているとして応力計算をおこなった．von Mises の相当応力の結果は図12の(a)である．従来のアンビルの先端(A)の



写真2 破壊したアンビルを面対角線の方向に切断した断面

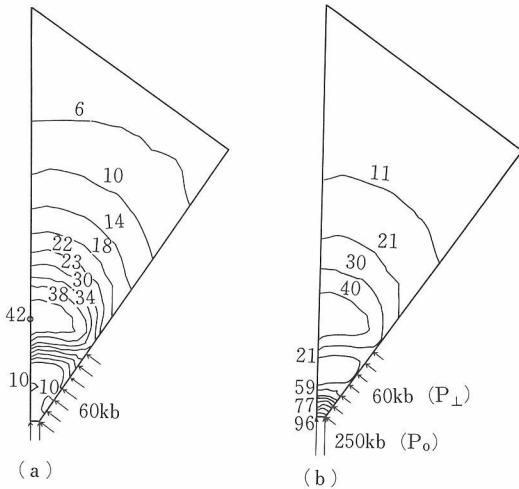


図12 von Misesの相当応力の等応力線図 (a)外力 $P_o = P_{\perp} = 60\text{kb}$ (b)外力 $P_o = 250\text{kb}$ $P_{\perp} = 60\text{kb}$

場所には極大はなくガスケットの切れ目の(B)の場所のみに極大ができた．次にこの外力の状態に更にアンビル先端に190kbの外力を重畳し計算すると、図12(b)に示すとおり(A)と(B)の場所に極大があらわれた．以上より(A)の場所の極大は $P_o - P_{\perp}$ であり、(B)の極大は大きなアンビルの一部に作用している外力全体からおこることがわかった．

3節でブローアウトの原因はアンビル破壊であるとした． $P_o - P_{\perp}$ が発生圧力とともに大きくなりいずれはクリティカルな値を越えるだろうというのがその根拠であった．しかし詳しい応力計算の結果から von Mises の相当応力にはアンビル内に二ヶ所極大になる山があった．一つは指針に使った $P_o - P_{\perp}$ から起こるものでアンビルの先端付近(A)である．あと一つは、アンビルのいわゆるマッシュサポートでありアンビルの一部にガスケットがひろがっているとき、ガスケットに作用する全

荷重によりガスケットの切れ目付近に極大の山ができる．この二つの極大の山のうちアンビルの破壊はマッシュサポートの極大の山(B)からおこってくると図11から推論した．応力計算から(A)、(B)とも極大値が発生圧力とともにほぼ同じように大きくなっている．最初の指針はアンビルが破壊することを予言していても正しいものではなかった．ここで、今一度破壊したアンビルの写真(写真1)を見直してみると、破壊はアンビル先端から5mm付近でおこっており、ちょうどガスケットの切れ目あたりである．更に詳しく破壊の様子をみるために先端の切りかきを通して[110]方向に、破壊したアンビルをダイヤモンドカッターにて切断した．断面の様子は写真2に示すとおりである．内部の破断線が交差しているあたりから破壊が起こったものとおもわれる．従って応力計算の結果は実際の破壊したアンビルとよくあっている．更に、5・2・2節で述べたアンビルの塑性変形がこの破壊にむかっただけの変形であったことが図5と写真1の破壊したアンビルを比べるとよくわかる．図5の破壊に至るであろうアンビルの膨らみの場所が破壊した場所とよく対応している．

以上6—8アンビルの圧力発生における応力はこの節でしめしたような状態で推移し、マッシュサポートでささえきれなくなったところでアンビルが破壊しブローアウトに至り、それ以上の圧力を発生できなくなっている．しかしブローアウトの原因をさぐった時に指針にした $P_o - P_{\perp}$ では破壊していなかった．いわゆる高い圧力 P_o が発生したことが直接の原因で破壊がおこったのではなかった．今の253kb (GaP点)の圧力を発生したガスケットの状態アンビルの先端部でも破壊が起こるためには図11から発生圧力 P_o には約50kbの

余裕がある。P₀=300kbとしてもガスケットの力の釣り合いはμが0.76から0.9になる程度で破れない。即ち内部発生圧力に余裕を残しての行き止まりである。300kbの圧力発生の実験はまだ成功していない。今後の問題としてのこっている。

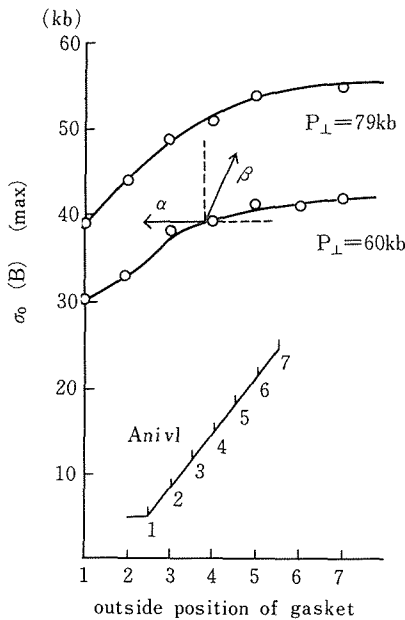
ここで、増圧過程におけるマッシブサポートの状態を理解するために単純化した一定の外力がアンビルに作用しているモデルを考えてみよう。図13はある一定の外力を徐々にアンビル先端からくわえていったときのvon Misesの相当応力の極大値である。ガスケットのひろがりがいちさいと極大値は小さくガスケットがひろがると急に極大値は大きくなり、その後ガスケットの広がりに対して緩慢に上昇していく。外力が60kbと79kbの二つについて図13に示した。ここで高圧装置の増圧過程を考えてみる。内部発生圧力とガスケットの

応力の増分をそれぞれ ΔP_0 、 ΔP_{\perp} とすると、増圧過程は $\Delta P_0 > 0$ 、 $\Delta P_{\perp} > 0$ である。したがって外力が60kbの曲線から79kbの曲線にむかう何等かのみちすじが増圧過程である。通常はガスケットが広がりながら P_{\perp} も大きくなるので、図中に点線で囲まれた範囲の β にそのようなみちすじをとるであろう。従って増圧過程では必ずvon Misesの相当応力の極大値は増大する。一方前がきにも触れたが、von Misesの相当応力を一定にして増圧すればアンビルは破壊しないというKumazawaの条件増圧³⁾の過程はどうなるであろうか。極大値が一定で P_{\perp} が大きくなるためには図中の α のみちすじ一本しかない。これはガスケットを引き込みながら増圧することになり実際の高圧装置には現実的でない。条件増圧ではさらに増圧はできないことである。したがって増圧過程においてはvon Misesの相当応力の極大値は必ず増大する。いつかアンビルの破壊に至る行き止まりがある。

5.5 マッシブサポート

6—8アンビルの圧力発生の行き止まりはマッシブサポートでおこっている。マッシブサポートは高圧装置に共通に使われているサポート方法である。高圧装置は圧力空間にくらべて巨大なのはマッシブサポートのおかげである。

まずマッシブサポートのオリジンを簡単な模型で考えてみる¹²⁾。図14は丸棒の先端に一樣な荷重



更に増圧

$$\Delta P_0 > 0$$

$$\Delta P_{\perp} > 0$$

$$\alpha : \Delta \sigma_0 = 0 \quad \Delta r < 0$$

$$\beta : \Delta \sigma_0 > 0 \quad \Delta r > 0$$

α 条件増圧過程

β 普通の増圧過程

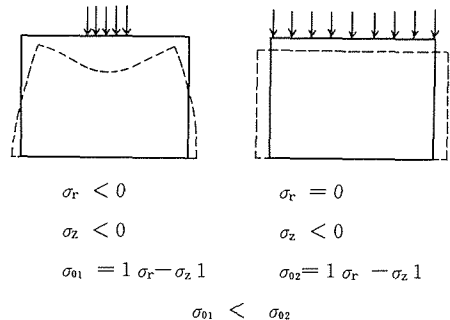


図14 マッシブサポートの模式図

がかかった場合と一部だけに荷重がかかったばあいの変形を比較したものである。点線で描いたのが荷重印加後の変位である。今丸棒の軸方向をZ、半径方向をRとする。一樣荷重の場合、よく知られているようにZ軸方向に一樣に縮み、ポアソン

図13 ガスケットから一樣な外力が作用しているとき、ガスケットの広がりやvon Misesの相当応力の極大値

比でR方向に膨らむ．この変形の状態で応力 $\sigma_z < 0$, $\sigma_r = 0$ である．von Misesの相当応力 $\sigma_{01} = |\sigma_z|$ となる．次に丸棒の中心部に一部だけ荷重のある場合はZ方向の変位は荷重点付近が大きく，周辺ではほとんど0となる．荷重点近傍が凹形に変形するので，R方向の変位も影響をうけ，くぼんだところでは内側に縮むようになる．一樣荷重を参考にすれば軸方向の縮みにたいしてR方向に膨らんだ状態で $\sigma_r = 0$ であった．本来膨らむ方向に変位して応力 $\sigma_r = 0$ であるのだから，R方向に縮んでいればそこには $\sigma_r < 0$ の応力がうまれる．その結果von Misesの相当応力は $\sigma_{02} = |\sigma_z - \sigma_r|$ となり， $\sigma_{01} > \sigma_{02}$ でサポートが生まれたことになる．以上が模型によるマッシブサポートの説明である．

マッシブサポートの破壊実験はTsuji等によってなされている¹³⁾．図15には彼らが行った実験の

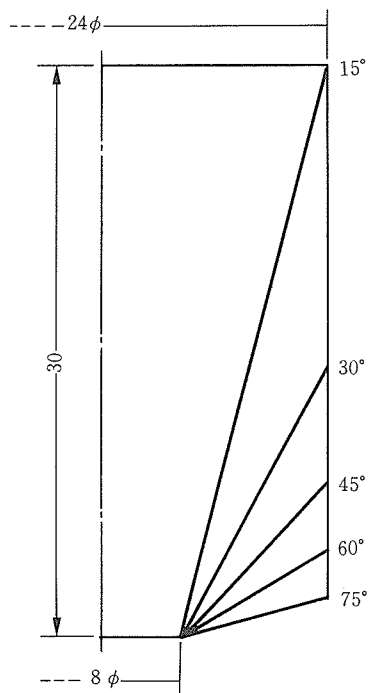


図15 Tsujiの破壊実験に使われたテーパアンビルのR-Z断面図

うちの，上下のセンターフラットの径比を一定にして側面のテーパ角度をかえた実験に使用したアンビルの断面図を示す．上部センターフラットの直径は8mm，径比は1：3である．丸棒の破壊応力を基準にした各テーパでの破壊実験の結果を図

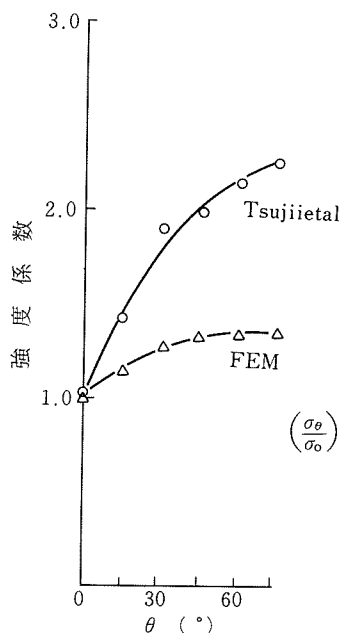


図16 テーパアンビルの角度0°(丸棒)のアンビルの1とした強度指数，FEMは有限要素法で計算したvon Misesの相当応力の極大値で50kbを除いた値

16に示す．さてこの破壊実験を有限要素法で応力計算してみた¹⁴⁾．まず上部センターフラットに一樣な50kbの外力がかかったとした．von Misesの相当応力を計算すると等応力線図はこれまでと同様極大値にともなう山ができる．それぞれのアンビルの極大値で50kbをわって図16の破壊実験の結果にならべてプロットした(FEM)．von Misesの相当応力の変形によるサポートの効果のみで破壊が決まるなら，Tsujiの実験に一致するはずであるが，実験と計算の不一致は大きい．Tsujiの破壊実験では最高2.3倍に達しているのに有限要素法では1.36倍である．マッシブサポートの極限である無限円筒の解析解からでもポアソン比を0.21として1.41倍である．図16から明らかなようにすぐに解消されるような実験と計算のひらきではない．そこでTsujiの破壊実験の結果に計算をあわせた．即ちアンビル先端にTsujiの実験で破壊した荷重を各アンビルに作用させ計算をおこなった．そして各アンビルのvon Misesの相当応力の極大値をその場所での平均垂直応力に対してプロットした．図17から $\sigma_0 - \sigma_m$ がリニアな関係でもとまった．次に，先に求めた図11の6-8アンビルの各圧力点での値を同じ図にプロットするとGaP

点でTsujiの直線と交わった。6—8 アンビルではGaP点で破壊がおこっている。独立にされたタングステンカーバイトの破壊が一つの方法で説明された。図17のTsujiの直線はタングステンカーバイトの破壊直線である。

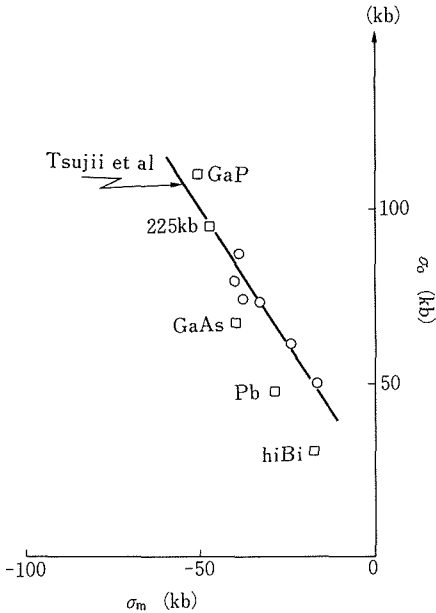


図17 Tsujiの破壊実験のvon Misesの相当応力の極大値と平均垂直応力のプロット。□ 6—8 アンビルの(B)位置の極大値の同様のプロット

結局、マッシュサポートとは一様な応力がかかった時に比べて変形の違いから生まれた横方向の応力のサポートの効果だけでなく、破壊にいたるvon Misesの相当応力が破壊の機構から負の平均垂直応力とともに大きくなる二つの効果のあわさったものである。破壊に至るvon Misesの相当応力が $\sigma_0 = S_0 - f\sigma$ であたえられる。タングステンカーバイトの S_0 と f の値は図17の切片と勾配より25kbと1.5と求まった。

アンビルの破壊は、圧縮を受けている脆性物質の破壊にあたり剪断破壊であろう¹⁵⁾。剪断破壊は最大剪断応力の面又は円錐に沿って起こるが、最大剪断応力説はその最大剪断応力が、物質の剪断強度というある一定値に達したときに破壊が起こるとするものである。しかし最大剪断応力説は実際の破壊とはあわない。最大剪断応力説は定性的に多くの事実に合うような型にNavierによって修正された。それによると破壊にいたる剪断応力

が $|\tau| = S_0 - f\sigma$ とあらわされるとする。即ち破壊をおこす剪断応力が最大剪断応力説と異なり垂直応力により値がかわってくる。 f は一般の摩擦とのアナロジーから内部摩擦係数とよばれる。又 f は破壊の面を決定し法線の方向が最小主応力と $\tan(2\theta) = 1/f$ の角度 θ をなす。

図17のTsujiの破壊直線はNavierの説と最大剪断応力説をとりいれた形になっている。Navierは破壊をおこす剪断応力が垂直応力により変わるとしたが、まさに破壊に至るvon Misesの相当応力が平均垂直応力の負の増大に応じて増大している。変形によるサポートの効果だけでTsujiの破壊実験を説明できなかったのはここにあった。しかしNavierの破壊の条件式はテンソル量の垂直応力と剪断応力の和 $f\sigma + |\tau|$ と破壊のスカラー量 S_0 を対応させている。破壊のスカラー量に一致させているのは応力のテンソル量である。したがって、最初に S_0 に達するテンソルの成分を求めて破壊の面を決めている。一方最大剪断応力説の最大剪断応力は応力の状態量でありスカラーである。破壊の条件は破壊のスカラー量の物質の剪断強度と応力のスカラー量の最大剪断応力の一致で決めている。今回のTsujiの破壊実験を整理したvon Misesの相当応力 σ_0 と平均垂直応力 σ_m は応力変換の二次と一次の不変量であり、やはり応力状態のスカラー量である。最大剪断応力説と同様、破壊と応力のスカラー同士を対応させている。条件式は応力の状態量のパラメーターを一つ増やして剪断をあらわすvon Misesの相当応力と平均垂直応力の二つの応力のスカラー量と破壊のスカラー量の一致できめている($\sigma_0 + f\sigma = S_0$)。即ち最大剪断応力説にパラメーターを一つ増やして近似を上げた形になっている。要するにTsujiの破壊実験を整理した我々の方法はNavierの説のように破壊に至る剪断応力が垂直応力に依存する破壊条件になっているが、Navierの説のようにテンソル量の応力でなく最大剪断応力説と同様にスカラー量で取り扱い最大剪断応力説にパラメーターを一つ増やした形となっている。

Navierの説では f は破壊の起こる面と結びついていて、我々の場合はいずれもスカラー量の間の関係式であるため破壊の面を考えることはできない。最大剪断応力説では圧縮強度が C_0 のときその半分の最大剪断応力で破壊するとしている。破

壊のスカラー量が圧縮強度の半分の値、即ち $S_0 = 1/2C_0$ が常に成立するならば、von Misesの相当応力と平均垂直応力で結ばれた破壊の条件式では三次元の応力状態なら $f = 3/2$ 、二次元なら $f = 1$ となる。Tsujiiの破壊直線では $f = 1.5$ である。表5にJ.C. Jaeger著（飯田汲事訳）「弾性・破壊・流動論」（共立出版）に掲載されたいろいろな物質についての圧縮強度と引張強度の値を示す。 f が応力の次元によってきまるならば一軸引張のときの破壊に至る von Misesの相当応力は0となる。表5の引張強度はいずれも0に近い値であり、応力

表5 いろいろな物質の引張強度と圧縮強度
J.C. Jaeger著（飯田汲事訳）「弾性・破壊・流動論」
（共立出版）P. 80

物質名	張 力 (bar)	圧縮力 (bar)
花 崗 岩	39	1370
大 理 石	58	980
石 灰 石	39	880
砂 岩	19	690

状態の次元と f の値は支持されているように見える。もし事実ならばTsujiiの破壊実験を説明した条件式は最大剪断応力説とまったく同様になる。破壊のスカラー量として圧縮強度をきめればよく、条件式に平均垂直応力のパラメーターが一つ加わっただけである。しかし $S_0 = 1/2C_0$ という条件が成立しての話であり今後多くの物質について破壊実験によって確かめねばならない問題である。

最後に無限円筒のマッシュサポートは丸棒に比べて1.4倍の強度にすぎないと先にのべた。しかしこれまでの議論から破壊に至る von Misesの相当応力は一定値ではなく、係数が1.5で負の平均垂直応力値の増大に応じて大きくなる。無限円筒の von Misesの相当応力はTsujiiの破壊曲線とはまじわらない。無限円筒では破壊がおこらず無限大の圧力までサポートが可能である。

参 考 文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告第16号 p. 103 (1978)
- 2) 無機材質研究所研究報告第36号 p. 90 (1983)
- 3) M. Kumazawa: High Temp.-High Press, 5 (1973) 599
- 4) F.P. Bundy: Rev Sci Instr. 48 (1977) 591
- 5) M. Wakatsuki: Japan. J. appl. Phys, 4 (1965) 540
- 6) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki: Japan J. appl. Phys. 11 (1972) 578
- 7) B. Okai and J. Yoshimoto: Japan J. appl. Phys. 10 (1971) 534
- 8) B. Okai and J. Yoshimoto: High Temp.-High Press. 5 (1973) 675
- 9) 吉本次一郎: 第24回高圧討論会講演要旨集 (1983) 20
- 10) S.N. Vaidya and G.C. Kennedy: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2329
- 11) 吉本次一郎: 第25回高圧討論会講演要旨集 (1984) 194
- 12) 吉本次一郎: 第26回高圧討論会講演要旨集 (1985) 202
- 13) 辻井清一郎・地主美智男: 第11回高圧討論会講演要旨集 (1970) 15
- 14) 吉本次一郎・岡井敏: 第27回高圧討論会講演要旨集 (1986) 178
- 15) J. C. Jaeyer著（飯田汲事訳）弾性・破壊・流動論（共立出版）(1968) 78

6. 関連物質に関する研究

6.1 ゲルマン酸鉛固溶系の焦電性及び強誘電性

6.1.1 はじめに

ゲルマン酸鉛 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGOと略)は、新しい強誘電体であって^{1,2)}、 177°C という比較の高いキュリー温度を有する。その単結晶は、大きな焦電係数と小さな誘電率をもつから、焦電型赤外線検出素子として適切と考えられる。

我々は、アモルファス・ペロプスカイトという主テーマで、 KNbO_3 系を採り上げたが、この材料は、焦電センサーとするには、誘電率が高いという難点がある。そこで誘電率の低いPGOを関連物質として研究対象とし、比較検討した。

一般的に、焦電センサー素子に単結晶を使うことは、完成品となるまでに、結晶成長、切断、研磨などの複雑な工程を必要とする。それゆえ、単結晶センサー素子は、高価となる。一方、焼結体の場合は、製造工程が簡単のために、大量生産が可能なことなど、単結晶に比して有利である。我々は、すでにスクリーン印刷法^{3,4)}により、このPGOが焦電センサーとして有力であることを報告してきた。本研究の目的は、単結晶と同程度の焦電性能を有するPGO固溶体を見出すことである。

6.1.2 実験

試料の調整

まず原料として、 PbO 、 GeO_2 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Ag_2O 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 MgO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 および Al_2O_3 を使用した。これらを $\text{Pb}_{5-x}\text{A}_x\text{Ge}_{3-y}\text{ByO}_{11}$ (A: Ca, Sr, Ba, Bi, La, Bi-Ag; B: Si, Ti, Zr, Hf, Mg-WまたはAl-Nb, ここで $0 \leq x \leq 0.7$, $0 \leq y \leq 2.0$)の組成となるように秤量した。これらの原料をメタノール中で混合し、 650°C 、3hで仮焼し、白金のつぼ中 850°C 、10min熔融した後、水中に急冷した。この急冷物を 650°C 、3hで再結晶化した。電気的測定をするために、直径 $10\text{mm}\phi$ 、厚さ 1mm の成形体をつくり、 $700\sim 720^\circ\text{C}$ 、3h焼結した。それらの焼結密度は、95%以上であった。試

料表面に 500°C で銀ペーストを焼付けて電極とした。これらを使って、電気抵抗、誘電率、焦電係数、履歴曲線を測定した。

6.1.3 実験結果および考察

固溶範囲

粉末X線回折により、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ への各元素の固溶範囲を求めた。BaとSrの場合は、Pbとそれぞれ $x=0.3$ 、また0.7まで置換可能である。その他の元素の場合には、 $x=0.1$ を越えると Pb_3GeO_5 または未知物質が現われる。Geのサイトに関しては、Si ($y \leq 2.0$)、Ti ($y \leq 0.1$)、Mg-W ($y \leq 0.025$)、Al-Nb ($y \leq 0.025$)が、それぞれかっこの範囲で置換しうる。

電気抵抗

焦電流を発生させるためには、分極処理をする必要があるが、このさい試料の抵抗は高い程良い。試料に100Vの直流を印加して、抵抗の測定を行った(図1)。PGO単味の焼結体に比し、すべての固溶体の抵抗率は、高かった。置換量が増すにつれて抵抗率は増加した。他元素の置換に比べて、Si置換の場合は、低い抵抗率を示した。

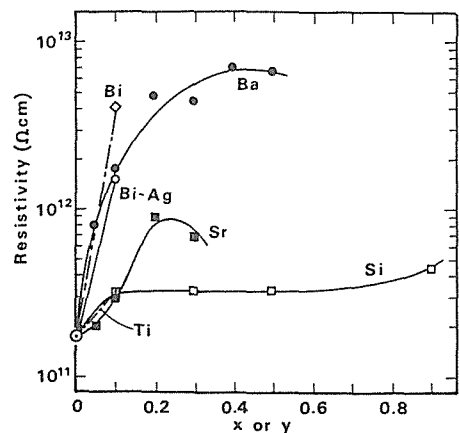


図1 置換量に対する $\text{Pb}_{5-x}\text{A}_x\text{Ge}_{3-y}\text{ByO}_{11}$ の抵抗値 (ここで、A: Ba, Sr, Bi, Bi-Ag, B: Si, Ti, また測定は、室温で、DC10Vを印加して行った。)

誘電特性

常温から 250°C の範囲で、試料に100KHz、5Vの

電圧を印加して誘電率を測定した。いずれの試料でも置換量が増加するにつれて、キュリー温度 T_c は降下し、ピークは広がる傾向が見られた(図2)。PGOの $T_c=177^\circ\text{C}$ より高い T_c を有する固溶体は発見されなかった。

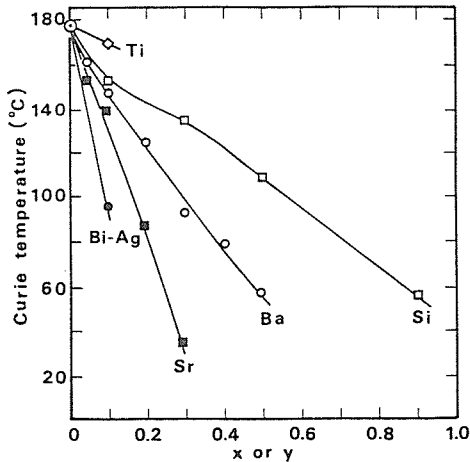


図2 置換量に対する $\text{Pb}_{8-x}\text{A}_x\text{Ge}_{8-y}\text{B}_y\text{O}_{11}$ のキュリー温度
(ここで、A: Ba, Sr, Bi-Ag, B: Si, Ti)

焦電係数

一定昇温法を用いて、焦電係数($p = \Delta P_s / \Delta T$)の測定を行った。室温で2h, 25kV/cmの直流を印加し、分極処理を行った。分極後の試料は、電極を短絡したまま 100°C で数時間放置した。 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の間、焦電流を測定した。ほとんどの試料の焦電係数は、室温でPGO焼結体より小さな値を示した。ただし、Si置換体については、 $y \geq 0.9$ でPGO焼結体より高い値をえた。ただし、それらの T_c は 60°C より低く、応用には不向きである。 $T_c \geq 120^\circ\text{C}$ の条件を満たすものは、Ba (PBGO) または Sr (PSGO) 置換体であって($0.025 \leq x \leq 0.100$)、これらはPGO焼結体より高い値を示した。PGO単結晶と焼結体、またPBGOとPSGOの焼結体($x = 0.05$)の焦電係数 p の温度依存性を呈示する(図3)。PGO単結晶(PGOs.c.)の p は、 40°C 以下で高い値をとるが、温度依存性が高い。一方、焼結体の方の p 値は、PGOs.c.に比して低いが、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の間でほぼ一定の値を示す。

表1に室温における焦電性能指数 $F_m = p/c_p \epsilon_r$ 、キュリー温度 T_c 、焦電係数 dP_r/dt および誘電率 ϵ_r

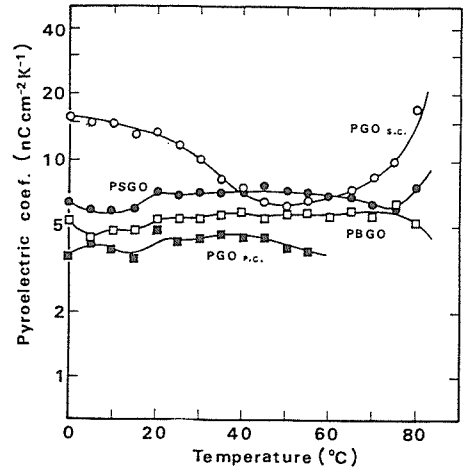


図3 焦電係数の温度依存性(試料: PGOs.c.: 単結晶, PGO p.c.: 焼結体, PSGO: 焼結体 (S: Sr, $x = 0.05$), PBGO: 焼結体 (B: Ba, $x = 0.05$))

表1 PGO, PBGOおよびPSGOの焦電性能指数 F_m および誘電特性

	PGO		PBGO					PSGO			
	s.c.	p.c.	x =					x =			
			.025	.050	.075	.100		.025	.050	.075	.100
T_c	177	177	160	157	147	145	157	149	136	126	
dP_r/dt	11.7	4.0	4.5	6.0	5.6	4.5	7.0	7.4	6.3	4.7	
ϵ_r	50	30	35	32	37	37	31	35	33	39	
F_m	.117	.067	.064	.094	.076	.061	.113	.106	.095	.060	

T_c : キュリー温度($^\circ\text{C}$), dP_r/dt : 焦電係数($10^{-9}\text{C}/\text{k}\cdot\text{cm}^2$),
 F_m : $10^{-9}\text{C}\cdot\text{cm}/\text{J}$, s.c.: 単結晶, p.c.: セラミック

を表示する。ここで、PBGO ($x = 0.05$) および PSGO ($x = 0.025 \sim 0.075$) の F_m は、PGO単結晶と同等の値を示すことが注目される。

履歴曲線

PGO単結晶, PBGO焼結体($x = 0.05$) および PSGO焼結体($x = 0.05$)の残留分極 P_r また抗電界 E_c の電界依存性を図4, 図5にそれぞれ示す。焼結体の厚さは、 $80\mu\text{m}$ であり、その厚膜にAu電極を付加した。これらは、ソーヤー・タワー回路により室温で50Hzの交流電界を印加して測定されたものである。単結晶の P_r は比較的低い電界で飽和する。しかし、PBGOおよびPSGOの場合は、およそ50kV/cmというかなりの高電界をかけないと飽和しない。 P_r の実験値は、それぞれPGO単結晶($4.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$), PBGO (0.9) また PSGO (0.5) である。

PGO単結晶の E_c は、低電界で飽和する。焼結体

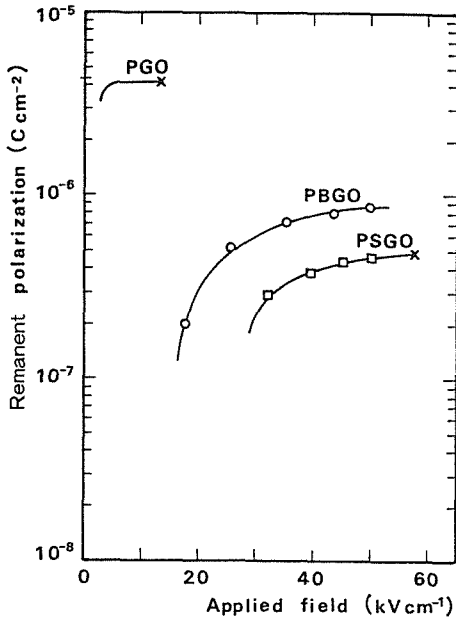


図4 残留分極の印加電圧依存性 (試料: PGO単結晶, PBGOおよびPSGO焼結膜, ×印の点で絶縁破壊が起った.)

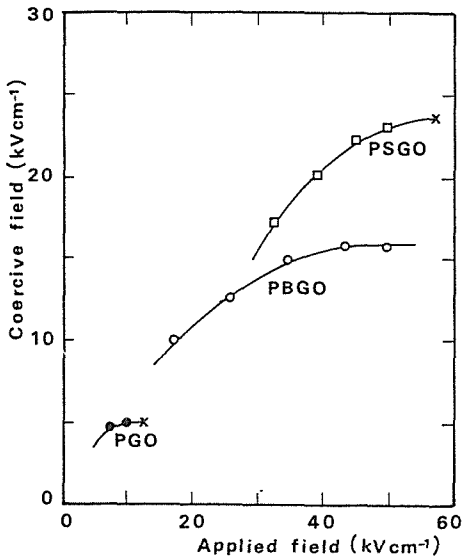


図5 抗電界の印加電圧依存性 (試料: PGO単結晶, PBGOおよびPSGO焼結膜, ×印の点で絶縁破壊が起った.)

の場合は、電界が増加するにつれて、 E_c は見掛け上上昇する。PBGOの場合は、50kV/cm付近で飽和するが、PSGOの場合は、このような高電界をかけても飽和せずそれ以上の電界で絶縁破壊を起こす。

PGO単結晶においては、177°Cで二次転移が起る⁵⁾。固溶系であるPBGOにおいても同様の転移が

起るものと推定される。Tc以下では、次の式が成立つ。

$$Pr(T) = K(T_c - T)^{1/2} \quad (1)$$

これをTで微分して焦電係数をもとめると、

$$pc(T) = -(1/2)K(T_c - T)^{-1/2} \quad (2)$$

(1)と(2)式から

$$pc(25) = -(1/2)Pr(25)(T_c - 25)^{-1} \quad (3)$$

ここで、 $pc(25)$ は、25°CにおけるPrの飽和値である。(3)式により、PGO単結晶およびPBGO焼結体 ($x=0.05$) の室温における焦電係数 $pc(25)$ を求めると、それぞれ14.1および3.4 (nC/Kcm²) となる。これらは、測定値 (それぞれ11.7および6.0 (nC/Kcm²)) とほぼ一致する。

6.1.4 む す び

ゲルマン酸鉛固溶体の焦電現象について研究した。PBGOおよびPSGO焼結体は、PGO焼結体より高い焦電係数を有する。PBGO ($x=0.05$) およびPSGO ($x=0.025 \sim 0.075$) 焼結体の焦電性能指数は、PGO単結晶の値より優れている。したがって、これらは、焦電型赤外線センサー素子として有望な候補である。

(本論文は、参考文献6) および7) に掲載されている。榎住金鉦との共同研究により開発したPGO焦電型赤外線センサーは、現在工業化されている。本研究を推進するにあたって、同社中研の松本和順、小林伸夫、高田功、高松恵二、市村博司、御手洗征明の各氏に感謝致します。)

参 考 文 献

- 1) H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada and N. Niizeki: Appl. Phys. Lett.: vol. 18 (1971) 444.
- 2) S. Nanamatsu, H. Sagiya, K. Doi and Y. Kondo: J. Phys. Jpn. vol. 31 (1971) 616.
- 3) Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, Jpn J. Appl. Phys. 22, Suppl. 22-2, 73 (1983)
- 4) Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, J. Mat. Sci. Lett., 3, (3) 239 (1984)
- 5) H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii and N. Niizeki: J. Appl. Phys. vol. 43 (1972) 4907.
- 6) K. Matsumoto, N. Kobayashi, K. Takada, K. Takamatsu, H. Ichimura and Koichiro Takahashi, Jpn J. Appl. Phys. 24, Suppl. 24-2 (1985) 466-68.
- 7) Koichiro Takahashi, Fine Ceramics, pp. 240-253, (1987) Editor-in-Chief: S. Saito, Ohmsha Ltd., Tokyo

6.2 チタン錯体

6.2.0 要 約

水素化チタン微粉末、或いはテトライソプロポキシチタンに過酸化水素水溶液を加えて、過酸化水素化チタン錯体を合成した。後者を用いた際は、同錯体がイソプロパノール溶液中に存在すると考えられる挙動をする。合成の初期時に、イソプロパノール、過酸化水素、水、水酸イオン、の配位子交換に基因すると思われる、色（光吸収）変化がある。同錯体溶液は低温度下では比較的安定であるが、高温度になる程不安定になる。また同錯体中の過酸化水素割合が高くなる程不安定になる。同割合が或程度以上、且つ高温度になると、即ち、30%—過酸化水素濃度溶液を減圧蒸留し、液が殆ど溜出し、室温に達すると、自発的に爆発的に分解し、酸化チタンを生成した。また同割合が低い溶液では徐々に分解が進み、ゾル、ゲルを生ずる。ゾル、ゲルは已知の方法によって、他の基体上に塗布し、風乾し、被膜状固体とすることが出来た。或いはそのまま風乾して塊状固体に、或いは、凍結乾燥も行い、液体窒素で急速に凍結した際には、微細状物となった。風乾した固体過酸化水素化チタン錯体は500°C以上で酸化チタンに変化した。これらの過程を光吸収スペクトル、DTA、TG、SEM、TEM、発生ガス量、過酸化水素量の測定によって追跡した。

6.2.1 初 め に

液相から固相を析出する際に非晶質として得られる、ゾル—ゲル法が知られている。例えば塩化チタンからチタン酸ゲル、或いはケイ酸水溶液からケイ酸ゲル（シリカゲル）の生成がある。この様にして得られる非晶質は熟成、脱水或いは加熱によって、粒子の成長、縮合、遂には結晶化に至る。

また物質種について見れば、金属アルコキシ化合物から加水分解法で金属水酸化物を得ることが広く研究されている。

酸化チタンはペロブスカイトを構成する一成分であり、本研究報告では、その原料として未開発の過酸化水素化チタンを取りあげ（密接に関連する物質として、過酸化水素化イソプロポキシチタンを主にして）、その性状とゾル、ゲル化過程、中間生成物、即ち非晶質物質の生成と分解について

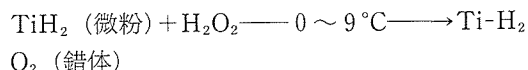
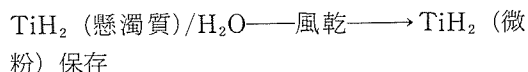
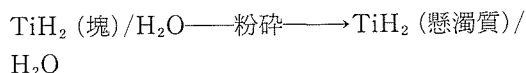
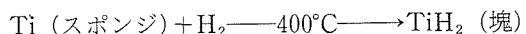
若干述べる。即ち、系の合成、同錯体についての光吸収スペクトル、同不安定性、同自発分解、同加熱分解に関するものである。

従来、過酸化水素化チタン錯体として、強酸、例えば硫酸、塩酸、或いは有機酸、例えば酒石酸、クエン酸の存在下でその存在が知られている¹⁻²³⁾。

6.2.2 過酸化水素化チタン水溶液の合成法^{25,26)}

6.2.2.1 概 略

以下に述べる過程によって、原料としての金属スポンジチタンから水素化チタンへ、更に過酸化水素化チタンへと導かれる。それらを次式に示す。



6.2.2.2 水素化チタン微粉末の調製法

水素化チタンは高純度スポンジチタンに高純度水素を約400°Cで接触させて合成した。塊状乃至粗粒状の水素化チタンを、酸化を防ぎながら粉碎する意図で、水中で粉碎し、常温で風乾して乾燥微粉末とした。なお、水素化チタンは非常に砕け易く、粉碎して容易に微粉末とすることが出来るが、同時に酸化も容易である。

6.2.2.3 水素化チタン微粉末の過酸化水素水への溶解

水素化チタン微粉末80mgと20mlの30%高純度過酸化水素水とを混合して、懸濁させて、数°Cに保つと、徐々に反応して、数時間後に黄色系色調の高純度過酸化水素化チタン水溶液が得られた。

なお、水素化チタンは過酸化水素水との溶解反応以外に、過酸化水素の分解反応および先に生じた過酸化水素化チタンの縮合反応に触媒作用を持ち、両反応を促進する。溶解反応を優先させるために、水素化チタンは微粉末として使用し、且つ室温以下で攪はんして速かに溶解させて、不要の水素化チタンは出来るだけ系中に存在させないことが好ましい。

過酸化水素濃度は高いほど溶解速度は速くなり、また分解する分もあるので、30%程度が好ましく、

溶解後は水で希釈しても差し支えない。

6.2.2.4

過酸化水素化チタン水溶液の安定性 上記の溶液を5倍に蒸留水で希釈し、 $1.49 \times 10^{-2} \text{M/L-Ti(H}_2\text{O}_2)_n$ とし、それを数°Cに保存した。この溶液中の過酸化水素分は過マンガン酸カリウム滴定によって測定した、その結果を図1に示す。³¹⁾

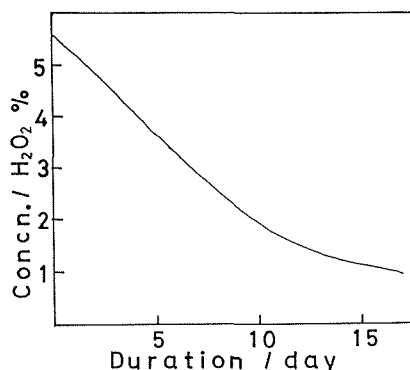


図 1

6.2.2.5 過酸化水素化チタンの光吸収スペクトル

過酸化水素化チタンの光吸収スペクトルを過酸化水素濃度を変えて測定した、他共存塩として、 0.2M/L-NaOH , $0.1 \text{M/L-Na}_2\text{CO}_3$, 0.1M/L-NaHCO_3 , 1.4M/L-HAcO , $2.9 \text{M/L-H}_2\text{SO}_4$ を加えたものについても行った、なお10mmセル長、対照液にはチタン塩のみを除いた等共存塩を含む等濃度過酸化水素溶液を用いた。測定はアルカリ性溶液については調製後1, 2時間以内に行い、無添加および酸性溶液については24時間後に行った。又純過酸化水素化チタン溶液を石英板に塗布し、被膜としたものについても測定した。結果を図2に、その際の条件を表1に示す。

図2に示される様に、共存塩の有無にかかわらず、過酸化水素濃度によって吸収スペクトルは変化する、過酸化水素濃度の最も稀薄な溶液および乾燥塗膜は265nm付近に最大吸収がある。

6.2.3 テトライソプロポキシチタンの過酸化水素水溶液への溶解^{25,31)}

6.2.3.1 概 観

氷水で冷却したビーカー内でテトライソプロポキシチタン（日本曹達(株)製）と30%以上濃度の過酸化水素水（三徳化学工業(株)製最純品）を徐々に

表 1

Fig. 共存物	a 0.2M/L- NaOH	b 0.1M/L- Na ₂ CO ₃	c 0.1M/L- NaHCO ₃	d 無	e 1.4M/L- HAc	f 2.9M/L- H ₂ SO ₄
線番号	a, b, c; (mins.)			%H ₂ O ₂ d, e, f; 24hrs.		
1	0.162 (25)	0.194 (41)	0.224 (63)	0.166	—	0.067
2	0.324 (28)	0.388 (44)	0.448 (63)	0.233	0.296	0.134
3	—	0.776 (49)	0.896 (73)	—	0.591	0.269
4	—	1.59 (53)	1.62 (77)	1.51	1.54	1.46
5	2.95 (37)	—	3.01 (83)	2.91	2.94	2.86
6	—	4.38 (62)	4.41 (91)	4.30	—	4.25
7	7.14 (39)	7.17 (70)	7.20 (92)	7.09	—	7.04
8	14.11 (41)	14.15 (73)	14.18 (95)	14.07	14.10	14.02
9	—	—	—	* 2	—	—
10	—	—	—	* 3	—	—

note * 1 : Na 1-8 : $5.95 \times 10^{-4} \text{M/L-Ti(H}_2\text{O}_2)_n$

* 2 : Na 9 : $0.00209\% \text{-H}_2\text{O}_2$, $3.3 \times 10^{-5} \text{M/L-Ti(H}_2\text{O}_2)_n$

* 3 : Na 10 : $22 \mu\text{gTi/cm}^2$, 乾燥塗膜

攪はんして、黄色ないし赤色の過酸化水素化テトライソプロポキシチタン水溶液を合成した。この時の溶解反応熱は大であり、且つ高温になる程反応が激しくなるので、混合を徐徐に行い、除熱を行いながら、温度上昇を抑えることが好ましい。なお、高温になると過酸化水素およびチタン錯体の分解、および重合が激しくなり、不溶固形物を生じて不都合である。

調製した直後の溶液はその色調の変化は著しく、又過酸化水素濃度の高いものは赤色がかかり、低いものは黄色がかかる。これらを光吸収スペクトル測定によって明らかにした。

6.2.3.2 過酸化水素濃度因子

過酸化水素濃度による吸収スペクトルを図3に示す。³¹⁾

それらのテトライソプロポキシチタン濃度(M/L表示)はAからI迄 1.28×10^{-4} :J 2.15×10^{-2} である。過酸化水素濃度は(%表示)はA—0.00142: B—0.054: C—0.107: D—0.277: E—0.808: F—1.37: G—2.75: H—6.88: I—20.6: J—0.399である。それらの溶液は温度25°C, 調製21時間後のものである。図3に示される様に、過酸化水素濃度が高くなるにしたがって

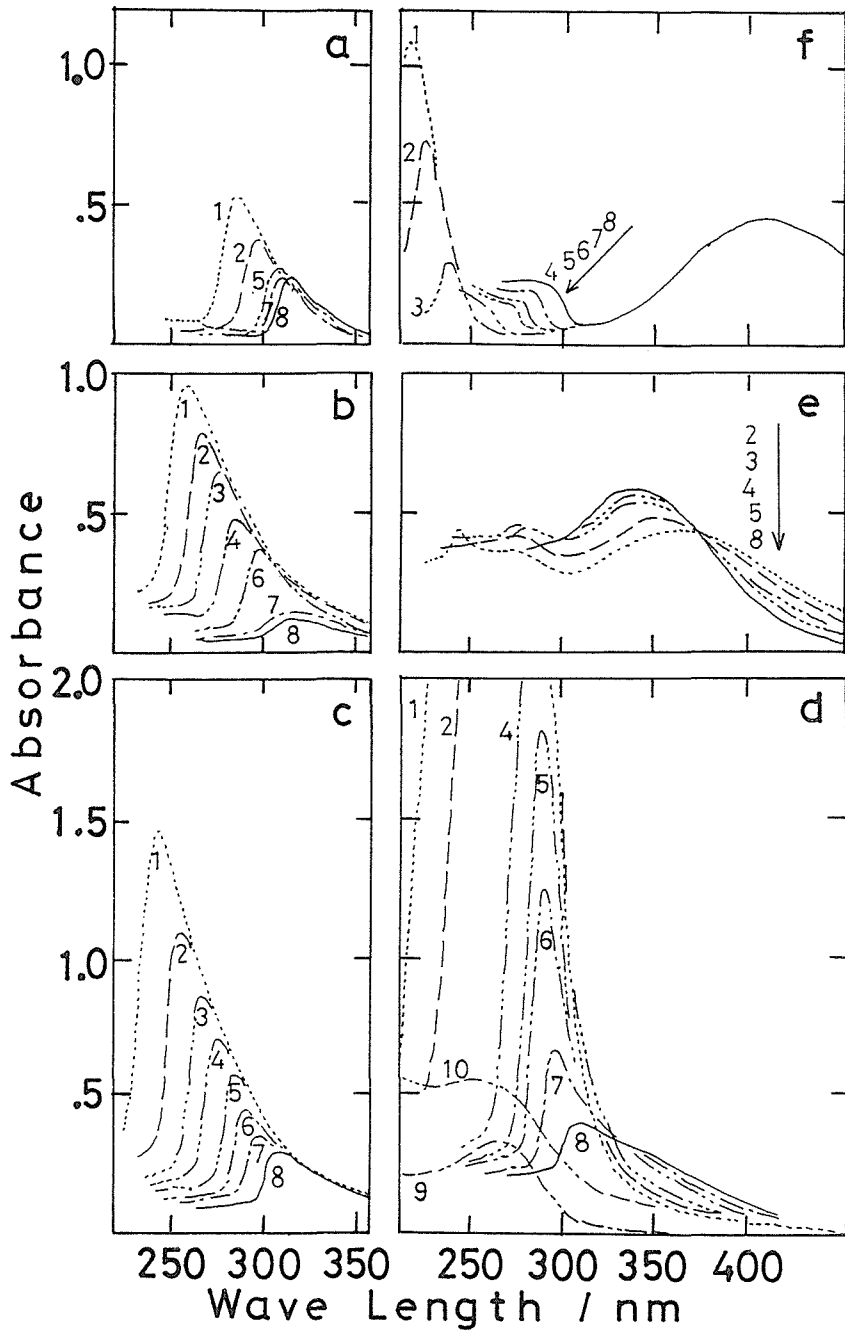


図 2

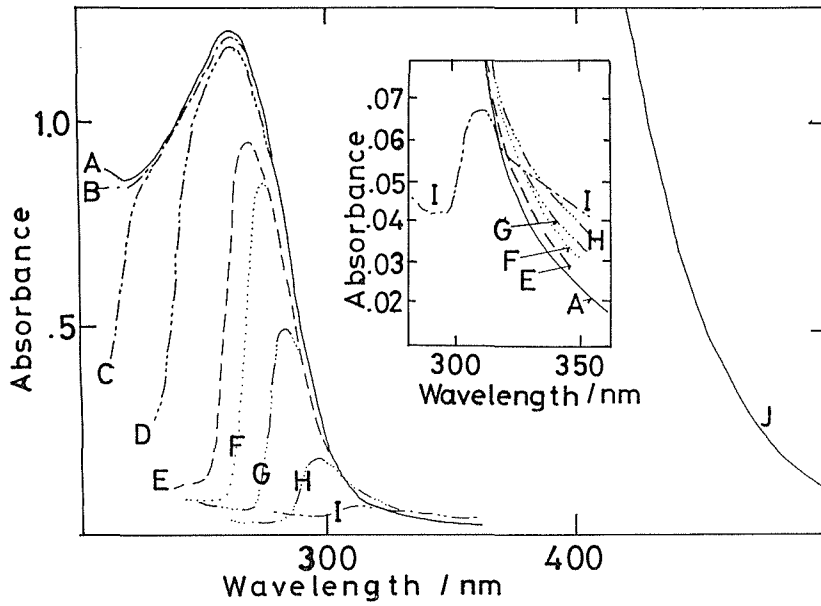


図 3

(Iの>Hの>Gの>Fの>Eの), 吸収極大波長は長く(Iの>Hの>Gの>Fの>Eの), その吸収量は少に(Iの<Hの<Gの<Fの<Eの)なる. 330nm以上では, 過酸化水素濃度が大になるに

したがって, 吸光度が少し大となる. 最も低濃度のAでは265nm付近に極大吸収がある. 吸光度は波長が長くなるにしたがって, 少になる.

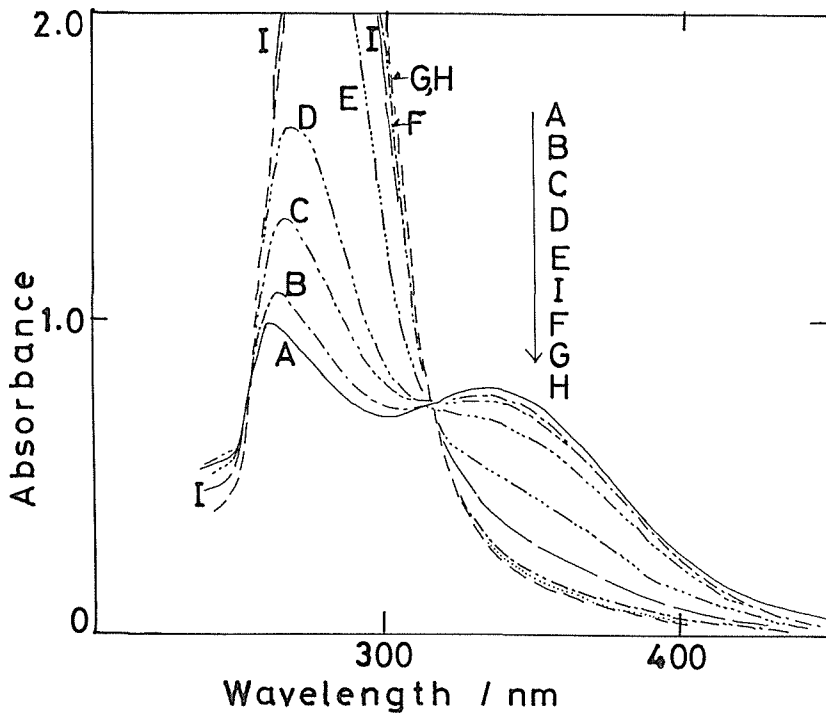


図 4

6.2.3.3 時間因子

試料溶液の調製後光吸収スペクトルの時間的変化を以下に記す。

テトライソプロポキシチタンを30%過酸化水素水溶液に溶解し、それを蒸留水で稀釈し、チタン塩 8.57×10^{-4} M/L、過酸化水素分0.6%溶液を調製し、25°Cで、稀釈後の経過時刻に於ける吸収曲線を図4に示す。³¹⁾ 図中、A：9分、B：21分、C：35分、D：50分、E：100分、F：160分、G：4時間、H：6時間、I：23時間、一連のスペクトル測定に約6分間を要した。6時間でほぼ極限に近づき、23時間に僅か戻る。

稀釈—調整による、吸光度の時間的変化は、314 nm近傍を境に長波長の領域では減じ、それより短波長側260 nm近傍迄の領域では増大することが示される。

試料溶液を調製する際に、過酸化水素濃度の調整を伴う、この操作によって錯体の配位子交換が生じ、この変化に応じて光吸収スペクトル変化が生れると理解される。

6.2.4 過酸化水素化イソプロポキシチタン水溶液の減圧蒸留^{27,31)}

過酸化水素化アルコキシチタン水溶液を蒸留器（ガラス質、10 cm直径、50 長、技術課佐藤晃氏作製）に入れて、液体窒素で冷却したトラップと接続し、油回転ポンプ（50 L/min）で 10^{-2} ないし 10^{-3} torr.に減圧して、過酸化水素によって置換されて、遊離したイソプロパノールおよび若干量のアルコールの酸化生成物のアセトン、を水および遊離の過酸化水素と共に、蒸留除去して、赤色の残留固体が得られた。一回の蒸留で大部分のイソプロパノールが溜出し、僅かのそれが残留物中にガスクロマトグラフで検出された。高濃度の過酸化水素を用いて、速やかに溜出させると、残留固体は爆発性を示す様になる。蒸留を続けている間は、液温度は0°C以下に保たれているが、液量が少なくなるにつれて室温度に近づいてくる。液が無くなった時に蒸留を止める。蒸留器に空気を導入した。すると間もなく自発的に、激しい場合には爆発的にアナターゼ型酸化チタンとガスに分解した²⁹⁾。爆発の生じない際は蒸留器外に熱湯を注いで反応を誘発することも出来た。実験結果を表2

表 2

過 程	実 測 値				計 算 値		
	反 応 物		生 成 物		溜出物	反応溶液	酸素ガス又は残さ
化 学 式 単位又はモル比	Ti(iOPr) ₄ g	30%-H ₂ O ₂ mL	TiO ₂ g	O ₂ mL	H ₂ O ₂ mM	H ₂ O ₂ /Ti	H ₂ O ₂ /Ti
番 号							
1	1.738	12.5	0.390	800	56.0	21.3	10.7
2	3.293	15.0	0.921	1450	30.8	13.5	10.2
3	1.445	10.4	不明	460	50.2	21.3	7.4
4	2.587	17.0	0.604	800	74.2	19.5	7.2
5	1.452	10.4	0.252	300	54.0	21.2	4.8
6	1.960	14.1	0.461	340	69.1	21.3	4.0
7	1.437	10.3	0.313	200	52.3	21.3	3.2
8	0.761	5.5	0.147	90	29.4	21.3	2.8
9	1.345	9.7	0.350	90	54.4	21.3	1.6
10	1.515	10.9	0.272	90	49.3	21.3	1.4
11	0.914	6.6	0.185	40	33.4	21.3	1.0

に示す。表1の左欄から、実験番号、採取したテトライソプロポキシチタン量、同30%—過酸化水素水溶液量、生成物酸化チタン量、同酸素ガス量（水上置換法で捕集、秤量）、トラップされた過

化水素量、計算値—試料溶液中のチタンに対する過酸化水素のモル比、捕集された酸素ガス量から計算される残留物中のチタンに対する過酸化水素のモル比、の順に示す。表2では、残留物中のチ

タンに対する過酸化水素のモル比の最大値は10.7であり、最小値は1.0であった。

残留物中のチタンに対する過酸化水素のモル比をより正確に求めるために、残留物を純水に溶解

し滴定法を適用した。爆発を防ぎながら、残留物を溶解するために、蒸留終了後に蒸留器を液体窒素で冷却した後に空気を導入して処理した。結果を表3に示す。表の左欄から、実験番号、採取し

表3

過 程	一 次					二 次					三 次				
	反 応 物		蒸 溜			追加品	蒸 溜			追加品	蒸 溜			追加品	追加品
	化学品		溶液	溜出物	残さ		溶液	溜出物	残さ		溶液	溜出物	残さ		
単 位	Ti(OPr) ₄ gr	H ₂ O ₂ %-ml	モル比	H ₂ O ₂ /Ti		H ₂ O ₂ %-ml	モル比	H ₂ O ₂ /Ti		H ₂ O ₂ %-ml	モル比	H ₂ O ₂ /Ti			
番 号															
1	2.022	30-14	20.5	6.9	不明	30-10	>15	10.6	5	0-25	5.0	2.7	1.5		
2	2.438	30-22	26.8	不明	不明	30-20	>24	不明	2						
3	1.651	30-22	39.5	不明	10.9	0-100	10.9	8.6	不明						
4	1.507	30-14	27.5	14.4	6.2										
5	1.879	30-22	34.7	不明	2.9										
6	2.552	30-22	25.6	不明	7.3										
7	1.803	60-22	75.5	不明	3.5										
8	1.991	60-25	77.7	64.8	3.4										

たテトライソプロポキシチタン量、同過酸化水素水溶液の濃度および体積、計算値一試料溶液中のチタンに対する過酸化水素のモル比、トラップに捕集された過酸化水素量（試料溶液中のチタンに対してのモル比）、残留物中のチタンに対する過酸化水素のモル比、更に残留物を過酸化水素水溶液（実験番号1, 2）或いは水で溶解して2度目の蒸留を行い（実験番号1～3）その際の条件および結果を1回目の蒸留時同様繰り返した、なお番号1については3度目の蒸留を行い、その際の条件および結果を1回目の蒸留時同様繰り返した。

残留物中のチタンに対する過酸化水素のモル比の最大値と最小値は10.9と1.5である。表3一番号7, 8に示される様に、試料溶液中でのその比率が高くて、残さ中の同比は必ずしも高くなるとは保証されない。表3一番号1—3度目蒸留に示される様に、その比が低い溶液からですら、過酸化水素は溜出して、低比残留物を製する。

30%一過酸化水素溶液では、数℃に於いて少量の酸素ガスを生じている、その溶液の調製から、残留物析出迄の時間が長い程、過酸化水素分は分解が進み、低比となる様に見られた、本実験に於いては全操作過程を2ないし3時間で行った。

6.2.5 過酸化水素化イソプロポキシチタン水溶液の加熱による変化

6.2.5.1 概 観

過酸化水素化アルコキシチタン水溶液並びに高純度過酸化水素化チタン水溶液は冷温下では準安定であるが、最初に遊離の過酸化水素を分解して多量の酸素ガスを放出する、それが終わるとチタン錯体に縮合が起こり、縮合度を徐々に増して行き、粘ちよう性が増加して行き、同時に濁りを生じ、ゾル、そしてゲル状になる。一般的には、室温下では数時間から数日間、或いは100℃下では数分間から数時間にわたって、この状態が続く。遂には離しょう、沈澱が生じ、室温下で数ヶ月後には沈降物は水酸化チタンに変化する。

6.2.5.2 100℃下に於ける光学的濃度変化と凍結変化³¹⁾

100℃下に於けるテトライソプロポキシチタン一過酸化水素水溶液の光学的濃度を経時的に追跡した。その結果を図5に示す。なお各線について、次の順で諸条件を示す。テトライソプロポキシチタン濃度 (M/L), 過酸化水素濃度 (%), 照射単色光波長 (nm). A ; 0.0215M/L-1.2%-440nm : AF ; A液を急速凍結,そして解凍して後のもの : B ; 0.0176M/L-0.5%-440nm : C ; 0.00141M/

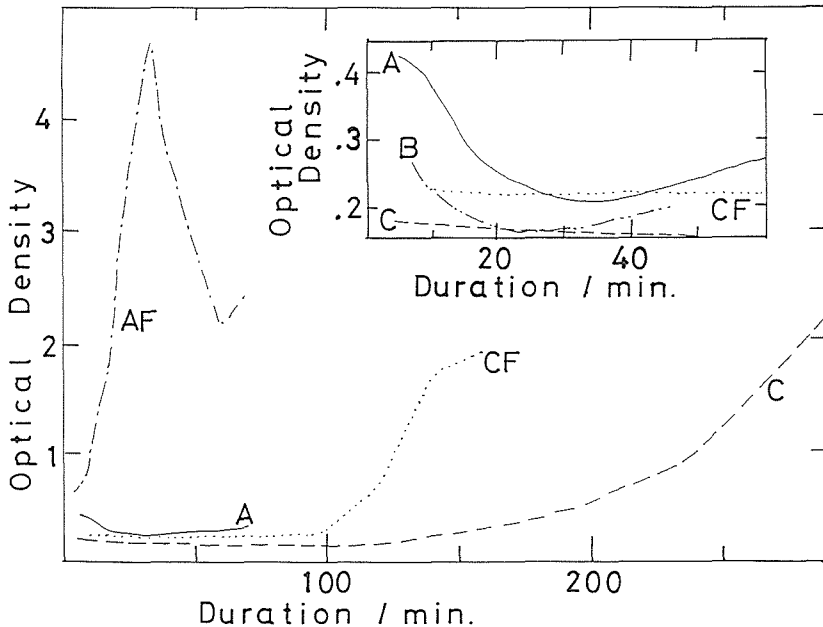


図 5

L-0.04%-360nm: CF; C液を急速凍結, そして解凍して後のもの: 他; 0.0704M/L-2.0%11分後ゲル化して測定不可能であった。

単色光は光学的濃度が適する範囲に納まる様に, 高濃度の試料に対しては440nmを, 低濃度のものに対しては360nmを選んだ。

測定は恒温槽より試液を取り出した直後, および測定後同液を液体窒素中に投入し, 急速凍結し, 後室温で解凍したものを再び測定した。これらのゾルはこの凍結, 解凍操作によって, 非可逆的に疎水的, 粗大化して, 光をより効果的に遮蔽するものと理解出来る。A (AF), B試料液は液調製直後のものを用い, C (CF) の試液は調製後一日経過したものを用いた。A, B, C, らの光学的濃度は極小値を経て増大する。最初の過程の減少は試液中の遊離の過酸化水素が消失する過程も含む, 過酸化水素量と吸収の関係は図3の通りである。増大の過程はゾル粒の成長によるものと理解出来る。AFは数分後から増大が生じている, このことはAにおいてゾルの成長が数分後に始まっていることを示唆している。AFでは30分後に極大値に達し, その後減少している。このことは30分後のAFは最も効果的に光を遮蔽し, それ以後は粒径が大となり粒子数が減少するためと理解出来る。C, CFはA, AFに比して, 光学的濃度は遅れて増

大することが示される。このことは, チタン錯体濃度の高いもの程反応が速やかであることを示している。CFの減少過程に於いて, Cのそれよりも高いのは, 凍結-解凍操作に於ける汚染によるものと思われる。

6.2.6 縮合過酸化水素化チタン固体の収集³¹⁾

6.2.6.1 概 観

ゾルあるいはゲル中のコロイド粒子は乾燥或いは凍結によって凝集する。ゾル液を固体上に塗布して, これを室温下で風乾すると均一な固体被膜が出来る²⁸⁾, 或いは徐々に乾燥させるとガラス状になる, 或いはゲルを急速に凍結すると, コロイド粒と固体の水が微細に混じた凍結体となる, それをそのまま減圧乾燥すると固体の水の占めていた部分が空隙²⁴⁾なる, その空隙の形状は固体の水の成長を示している, 残部として, 蜂の巣状, 繊維状物³⁰⁾が出来る。ゲルを徐々に凍結すると粗粒或いは粗大片となる。

6.2.6.2 熱 分 析

ゾルやゲルを凍結乾燥したコロイドについて, DTA, TGA, 発生ガスの過程について実験した。それを以下に示す。結果は図6に, 条件は以下の通りである。

試料は0.119M/L-Ti(iOPr)₄, 13%-H₂O₂液を

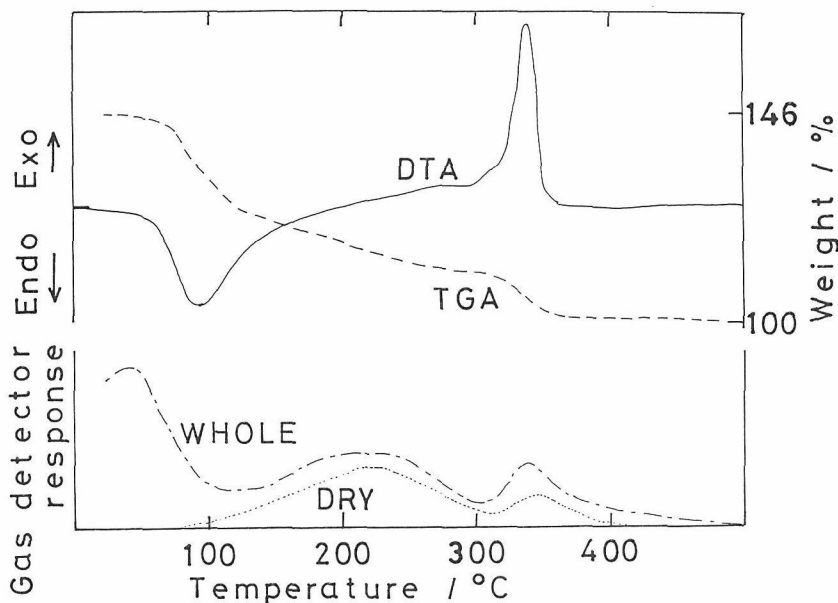


図 6

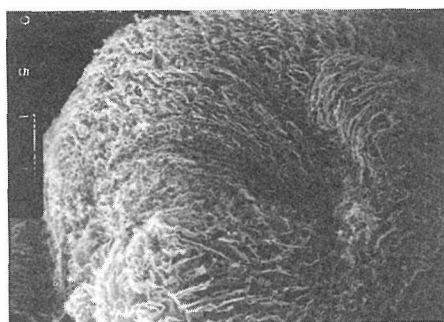
70°Cに数分間保持したものを、液体窒素で凍結乾燥して得たもの、37.4mgを2°C/分の昇温速度でDTA TGAを同時に行った。またガス発生用の試料には0.0644M/L-Ti(iOPr)₄-5.9%-H₂O₂液を25°C、24時間保持してゾル化させ、これを銅盤上に落下させ、そて凍結乾燥させたコロイドを用いた、なおこの銅盤の下部は液体窒素中に漬けてある。これを1°C/分の昇温速度、10mL/minのHe気流中で加熱し、その気流を直接ガスクロマトグラフに導いた。その結果を図6-WHOLEに示す。また発生ガスはシリカゲルのカラムを通じた後に測定した、それをDRYで示す。試料量は装填時、WHOLEでは6.01mg、DRYでは6.35mgである。試料部からガスクロマトグラフ迄気流は約4分間を要して達した。WHOLEとDRYの差は水分の存在を表し、DRYは酸素を表す。80°C近くから吸熱と脱水が生じ、340°C近くに急激な発熱と重量減がある。100°Cから270°Cにわたって徐々に酸素と水分の放出がある。

過酸化水素の酸素と水への分解は大な発熱反応であることが知られている。凍結乾燥したゲルはX線回折図で3.424Åにハローピークを示し、440°Cでアナターゼ型を生じ、700°Cでルチル型を生じた。凍結乾燥コロイドは二酸化チタン、水と過酸化水素分を含んでいるものと理解出来る。

6.2.7 生成物の外観

生成物をSEM、TEM、電子線回折図(技術課堤正幸、北見喜三、両氏撮影)によって観察した。

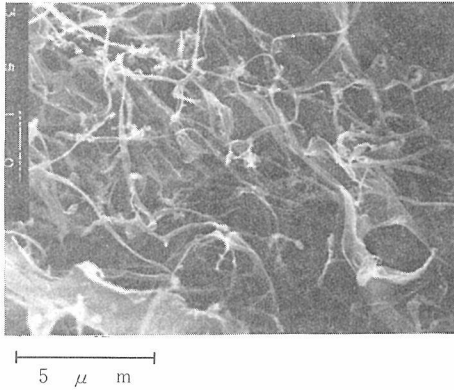
図7-AはSEM、ゾル(Ti(iOPr)₄-0.0141M/L:H₂O₂-0.4%:40~50°C10秒間保持)を球状にして、液体窒素中に滴下、凍結乾燥した外部面を示す。ほぼ中央に窪みが見られる、乾燥時に収縮が起ったためと思われる。



A) SEM: 液体チッソに投入凍結乾燥した球状の表面○○○○○○○○H₂O₂濃度0.4%, ○○○○○○10秒間

図 7-A

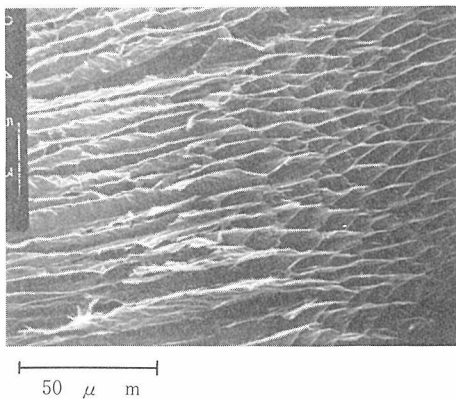
図7-BはSEM、-Aに示したものの内部を示す。箔或いは繊維状に見られる。



B) SEM; 写真Aの内部

図7-b

図7-CはSEM, ゼル ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ -0.0704M/L : H_2O_2 -4.6% : HAc -1% : 100°C 7分間保持) をガラス製筒状容器に入れたまま, 液体窒素中に浸し, 凍結乾燥した内部切断面を示す。凍結の進行時に水結晶の発達の後を示すものと思われる。なお酢酸を少量添加するとゲル化が促進され, 又ゲル状態も異なるものと思われる。

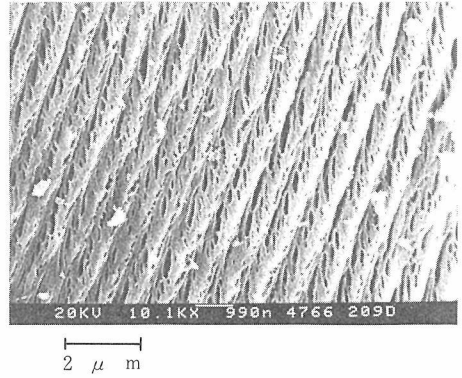


C) SEM; 筒に入れたまま, 液体チツソに入れて, 凍結乾燥した。

ゲル; $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$: 0.074M/L, H_2O_2 4.6%, + 1% HAc , 100°C -7分間保持

図7-c

図7-DはSEM, 表2番号1で得た粉末を示す。小さな細長い空隙はガスの放出の方向性を示すものとも理解出来る。



D) SEM; 爆発粉, 表1-No.1

図7-EはSEM, 溶液 (TiH_2 を H_2O_2 に溶解した) をガラス板上に塗布し, 風乾し, それを約 600°C まで徐々に昇温した膜の表面を示す。溶液は室温下で徐々にゲル化して風乾膜となるが, ゲル化進行の度合によって収縮の強弱の偏りが生じ, それが凹凸となって表れるものと思われる。

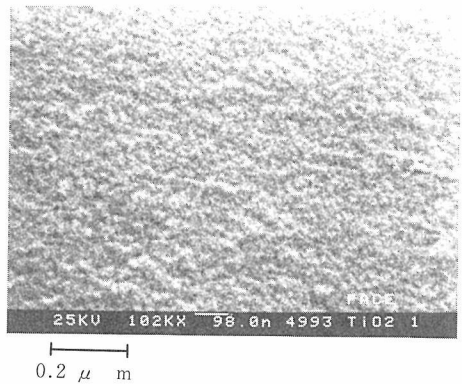
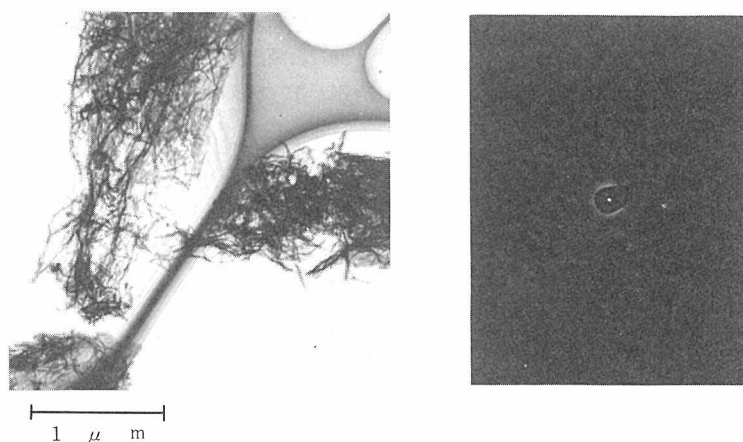
E) SEM; $\text{TiH}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶解, ガラス板上塗膜, 600°C 焼成表面

図7-Fの左はTEM, 熱分析-WHOLE並びに-DRYを行ったと同一試料。箔がもまれた様に見られるが, これは観察のために, 四塩化炭素中で超音波照射を行ったためと思われる。



F) 左; TEM, 図6熱分析, WHOLEとDRYに用いた, Ti
(iOPr)₄:0.064M/L, H₂O₂ 6%, 100°C—数分間
保持, 液体チッソで冷却した銅塊上に落下して凍
結乾燥
右; 同試料の電子線回折図

図7—Fの右には左に示したものの電子線回折図を示す。回折線が僅かに見える。

6.2.8 結 び

過酸化水素化イソプロポキシチタン溶液から減圧蒸留によって, 有機分が除去出来る。同液はゾル—ゲル化し, 乾燥物は非晶質で, 加熱によって, 酸化チタンとなる過程が明らかになった。過酸化水素化チタン (その組成を, $\text{Ti}_q(\text{H}_2\text{O}_2)_r(\text{H}_2\text{O})_t(\text{OH})_z$ と表すならば), r/q は共存する過酸化水素の濃度によってその組成が異なることが, 光吸収スペクトル, および蒸留残渣の分析によって明らかになった。一度チタンに配位した過酸化水素が水或いは水酸イオンによって置換されるには約6時間要することが示された。本報告に述べられた酸化チタンは形状としては非球形, 質的には高純度指向型, 合成法の特徴としては沈澱剤不要, ゾル—ゲル型, 且つ水洗不要型である。

参 考 文 献

- 1) W.B. Blumenthal, *Ceram. Age.*, **51** (1948) 320.
- 2) R. Schwarz and W. Sexauer, *Ber.*, **60** (1927) 500.
- 3) Schoenn, *Z. anal. Chem.*, **9** (1870) 41.
- 4) Schoenn, *Z. anal. Chem.*, **9** (1870) 330.
- 5) Edward Jackson, *The Chem. News*, **47** (1883) 157.
- 6) Oscar Milner, Kenneth L. Proctor and Sidney Weinberg, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17** (1945) 142.
- 7) Alfred Weissler, *ibid.*, **17** (1945) 695.
- 8) Alfred Weissler, *ibid.*, **17** (1945) 775.
- 9) G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta*, **2** (1948) 662.
- 10) F.C. Palilla, Norman Adler and C.F. Hiskey, *Anal. Chem.*, **25** (1953) 926.
- 11) Philip B. Sweetser and Clark E. Bricker, *ibid.*, **26** (1954) 195.
- 12) W.T.L. Neal, *Analyst*, **79** (1954) 403.
- 13) G.W.C. Milner and P.J. Phennah, *ibid.*, **79** (1954) 414.
- 14) Sir A. C. Egerton, A.J. Everett, G. J. Minkoff, S. Rudrakanchana and K C. Salooja, *Anal. Chim. Acta.*, **10** (1954) 422.
- 15) David Lewis, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 1145.
- 16) William G. Scribner, *Anal. Chem.*, **32** (1960) 966.
- 17) Marie-Ellsa Rumpf, *Compt. Rend.*, **200** (1935) 317.
- 18) Marie-Ellsa Rumpf, *Ann. Chim.*, **8** (1937) 456.
- 19) Maximiliane Bendig and H. Hirschmueller, *Z. anal. Chem.* **120** (1940) 385.
- 20) Rumpf M.E., *Bull. Soc. Chim. de France*, **12** (1945) 283.
- 21) Yvonne Schaeppi and W.D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta*, **31** (1948) 577.
- 22) V.P. Vasil'ev and P.N. Vorob'ev, *J. Anal. Chem. USSR*, **22** (1967) 613.
- 23) Ringbom A., 15 *Congresso Internacional de Quimica Pure e Aplicade 1956. Proceedings, Lisbon*.
- 24) Walter Mahler and Max. F. Bechtold, *Mature*, **285** (1980) 27.
- 25) M. Shiota, A. Sato, M. Tsutsumi, K. Muramatsu and S. Honma. *The Chemical Society of Japan 53rd annual autumn meeting* (1986) 1R19. P. 817

- 26) 公開特許公報(A)昭62-252302
- 27) 公開特許公報(A)昭62-252301
- 28) 公開特許公報(A)昭62-252319

- 29) 公開特許公報(A)昭62-252318
- 30) 公開特許公報(A)昭62-252320
- 31) M. Shiota, J. Mater. Sci. 23, 1718 (1988)

7. 残された問題と将来の展望

残された問題といえは、一に酸化物新超電材料の研究に集約される。再編成グループもそのため、銅ペロブスカイト研究グループとなった。また新グループ発足と同時に超電導研究マルチコア・プロジェクトも発足し、われわれもそれに加わるようになった。われわれの大部分が属するのは新物質探索コアであり、これは新グループの性格を示している。このように研究の便宜がはかられるようになった背景には、新超伝導材料の研究が非常に重要であるという認識と、研究が世界各地でくり上げられているという事情があり、今までと違った意味での研究の難しさに向ってゆく必要がある。もちろん、これはどこでも同じことであろうが、われわれが立ち向うとすれば、やはり物質創成を通じてでなければならない。高压、超急冷はその手段であり、新たに気相合成の新しい手法を取り入れることも予定されている。また高压合

成についても、アンビル破壊機構の知識の上に立って、温度・圧力領域を拡げることが検討されている。

圧力相転移などの基礎研究は本グループにおいて展開されたもので、実用とは結びつかないものの、自然認識という点で、今後も研究すべきものであらうと思われる。例えば温度相転移との関係であるが、温度相転移は通常エントロピーの介在した問題と捕えられており、直観的な理解は得にくい。しかし、 p - T 面上の相境界を温度変化して横切るか、圧力変化して横切るかで、温度相転移となり、圧力相転移となるのである。従って統一的に捕えなければならない。さいわい圧力相転移はいまのところ力学の問題に還元でき、直観的な理解が容易である。従って、圧力相転移の研究はより一般的な現象、温度相転移の理解に役立つに違いないと思われるのである。

8. 研 究 成 果

8.1 研究発表

- B. Okai, "B1-B2 Transition of Rb and K Halides", Mat, Res. Soc. Symp. Proc. **22**, 153 (1984)
- 岡井 敏, "イオン結晶のB1-B2構造相転移の問題点" 日本結晶学会誌**26**, 157 (1984)
- B. Okai, "B1-B2 Transition and Mode Instability at Pressures", Solid State Physics under Pressure, ed. Minomura, p. 177 (KTK-Reidel, 1985)
- B. Okai, "Mechanism of Instability of B1 Structure of Alkali Halides under Pressure" J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 3396 (1985)
- B. Okai, "Mechanism of B1-B2 Transition of Ionic Crystals under Pressure" Physica **139 & 140B**, 221 (1986)
- B. Okai, O. Shimomura and I. Fujishiro "Measurement of Anisotropic Stress Field in a Gasketed Diamond-Anvil Cell", Physica **139 & 140B**, 799 (1986)
- B. Okai, Koh Takahashi and M. Ohta "Effect of Pressure on Superconducting Transition Temperature of $Y_{0.4}Ba_{0.6}Cu_3O_y$ " Jpn. J. Appl. Phys. **26** L820 (1987)
- B. Okai, Koh Takahashi, H. Nozaki, M. Saeki, M. Kosuge and M. Ohta "Preparation and Physical Properties of $PrBa_2Cu_3O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **26** L 1648 (1987)
- 藤城郁哉, 中村裕一, 川瀬威, 岡井敏 "ルビー高圧力センサーの一軸圧縮応力下の特性" 日本機械学会論文集 (C編) **53** 2121 (1987)
- I. Fujishiro, Y. Nakamura, T. Kawase and B. Okai "The Property of a Ruby High Pressure Sensor under Uniaxial Compressive Stress", JSME International Joarnal, SeriesIII **31**, 136 (1988)
- B. Okai "Preparation and Physical Properties of $(Pr_xY_{1-x})_{1+\delta}Ba_{2-\delta}Cu_3O_y$ " Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L41 (1988)
- B. Okai, "Effect of Pressure on Superconducting Transition Temperatures in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L674 (1988)
- M. Kosuge, B. Okai, Koh Takahashi and M. Ohta "Preparation and Physical Properties of $Y_{1-x}Ca_{1.1x}Ba_{2-0.1x}Cu_3O_y$ " Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1022 (1988)
- Koh Takahashi, B. Okai, M. Kosuge and M. Ohta "Crystallographic Study in the Nd_2CuO_4 - Sr_2CuO_3 System", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1374 (1988)
- B. Okai, K.J. Takano, J. Yoshimoto, H. Takahashi, A. Izawa and K. Tsuji, "Intensity of X-ray (222) Line in InSb under High Pressure", J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中
- B. Okai, M. Kosuge, Koh Takahashi and M. Ohta "Enhancement of J_c in $Y_{1-x}Ca_{1.1x}Ba_{2-0.1x}Cu_3O_y$ " Jpn. J. Appl. Phys.印刷中
- B. Okai, Koh Takahashi, M. Saeki and J. Yoshimoto, "Preparation and Crystal Structures of Some Complex Sulfides at High Pressure", Mat, Res, Bull.印刷中
- B. Okai and Koh Takahashi "Preferred Orientation of BaS in the Change B1→B2 Type under Pure and Non-Hydrostatic Pressures". J. Phys. Soc. Jpn.投稿中
- 高橋紘一郎, "クロスオーバーの時代", 耐火物, No. 4 (1982) 54.
- J. Tanaka, Koichiro Takahashi, K. Yukino and S. Horiuchi, "Electrical Conduction of $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ with Homogeneous Ionic Distribution", Phys. Stat. Sol., (a) **80**,

- 621 (1983)
- 高橋紘一郎, “ゲルマン酸鉛焦電センサー, ガラス再熔融結晶化法”, New Glass Technology, vol. 3 (3) (1983) 18-29.
- Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, “Pyroelectricity of Preferably-Oriented $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$ Thick Films Prepared by the Printing Technique”, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, Suppl. 22-2, 73 (1983)
- Koichiro Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, “Oriented $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$ Thick Films Prepared by the Printing Technique”, J. Mat. Sci. Lett., **3**, (3) 239 (1984)
- 高橋紘一郎, 高松恵二, 中山文敏, “多結晶赤外線感応素子の開発とその応用”, 計装, vol. 27 (7) (1984) 26-29.
- K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and Koichiro Takahashi, “Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ through the Use of Cuferron”, Commun. J. Am. Ceram. Soc., **67**, (1) C-2 (1984)
- 掛川一幸, 毛利純一, 千葉俊一, 白崎信一, 高橋紘一郎, $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ の合成と組成変動の検討, 日化, vol. 1985 (1) (1985) 9-13.
- 掛川一幸, 毛利純一, 今井 賢, 白崎信一, 高橋紘一郎, “アルコキシドによる $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の合成と組成変動”, 日化, vol. 1985 (4) (1985) 692-697.
- Koichiro Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa, “Dielectric Properties of KNbO_3 Prepared by Rapid-quenching”, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 616-618 (1985)
- K. Matsumoto, N. Kobayashi, K. Takada, K. Takamatsu, H. Ichimura and Koichiro Takahashi, “Dielectric Properties of Ceramic Lead Germanate Derivatives,” Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 466-68 (1985)
- 高橋紘一郎, 高松恵二, 掛川一幸, “新しい赤外線素材—ゲルマン酸鉛について”化学工業, vol. 37, (8) (1986) 65-69.
- Koichiro Takahashi, “Ferroelectric Sensors of Lead Germanate”, Fine Ceramics, (1987) pp. 240-253, Editor-in-Chief : S. Saito, Ohmsha Ltd., Tokyo
- Koichiro Takahashi, S. Shimomura, A. Nagasawa, M. Ohta and K. Kakegawa, “Preparation of Superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by the Rapid-Quenching technique”, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, (1987) L155-157.
- Koichiro Takahashi, S. Shimomura, M. Tsutsumi, M. Seidoh and K. Kakegawa, “Firing Process of Superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by Rapid-Quenching” Proc. International Conference on High-Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988. 3 月, Interlaken, Switzerland) Physica C **153-155**, 385 (1988)
- Koichiro Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa, “Ferroelectric Properties of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ Thick-films Prepared by Rapid-quenching”, to be published in Ferroelectrics (1988) (Proc. the Fourth Japanese-Soviet Symposium on Ferroelectricity).
- S. Shimomura, Koichiro Takahashi, M. Ohta, A. Watanabe, M. Seidoh and F. Hosono, “Preparation of Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid-Quenching”, to be published (1988).
- A. Watanabe, S. Shimomura and Koichiro Takahashi, “Synthesis and Characterization of New Conductive Oxide, $\text{Sr}_{3.7}\text{Cu}_{6.3}\text{O}_{10}$ ” to be published (1988).
- 高橋紘一郎, “焦電性”, セラミック工学ハンドブック, 日本セラミックス協会編, (株)技報堂出版, 出版予定 (1988)
- K. Yukino and R. Uno : “ ϵ -Scanning”—A Method of Evaluating the Dimensional and Orientational Distribution of Crystallites by X-Ray Powder Diffractometer”, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 661 (1986).

- J. Tanaka, K. Takahashi, K. Yukino and S. Horiuchi : "Electric Conduction of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ with Homogeneous Ionic Distribution". Phys. State. Sol. (a) **80**, 621 (1983).
- A. Nukui, K. Yukino and H. Morikawa : "RDF Study of $\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ Glass Employing Anomalous Dispersion Effect". Photon Factory Activity Report 1985/86.
- K. Yukino, T. Sato, S. Ooba, M. Ohta, F.P. Okamura and A. Ono : "Studies on the Thermal Behaviour of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ by X-Ray Powder Diffraction Method". Jpn. J. Appl. Soc. **5**, L869 (1987)
- E. Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato : "Thermogravimetric and High-Temperature X-ray Studies on the Orthombic-to-Tetragonal Transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ". Jpn. J. Appl. Soc. **5**, 1665 (1987).
- M. Shiota, "Some Properties of Aqueous Titanium Isopropoxide-hydrogenperoxide Solutions and Their Decomposition to Produce Titanium Dioxide", J. Mat. Sci. **23**, 1718 (1988)
- 田村脩蔵"PC—8800のGP—IBと高圧力・透磁率測定" 固体物理**18** 525 (1983)
- S. Tamura "Effect of Hydrostatic Pressure on the Electrical Resistivity and Néel Point of α -Mn" International Symposium on Solid State Physics under Pressure (1984)
- S. Tamura "Pressure dependence of the Néel temperature of Chromium and α -manganese with a strain gauge to 2GPa" High Temp. —High Pressures **18**, 95 (1986)
- S. Tamura "Pressure dependence of the Morin temperature of α - Fe_2O_3 obtained by magnetic permeability measurements to 2GPa" High Temp.—High Pressures **18**, 411 (1986)
- S. Tamura "Pressure dependence of the resistivity of β - MnO_2 measured to 2GPa" High Temp.—High Pressures, **19**, 519 (1987)
- S. Tamura "Pressure dependence of the Néel temperature of MnO_{1+y} measured with a strain gauge to 2GPa" High Temp.—High Pressures, **19**, 657 (1987)
- S. Tamura "Pressure dependence of the Verwey temperature of $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ obtained by magnetic permeability measurements to 2 GPa" High Temp.—High Pressures (投稿中)
- M. Ohta, A. Ono and F.P. Okamura "Protonic Conduction in $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Crystals" J. Mater. Science Lett., **6**, 583 (1987)
- M. Ohta, K. Takahashi and B. Okai "Preparation and High T_c Superconductivity of Ba-Y-Cu- Oxides", Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **26**, L818 (1987)
- M. Ohta, K. Takahashi and M. Kosuge "Superconductor with a Layered Structure in Bi-Sr-Ca-Cu Oxides", Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **27**, L567 (1988)

8.2 試料提供

提供年月 1985. 9. 5
 提供者名 高橋紘一郎
 試料提供先 Prof. L.A. Bursill, オーストラリア, メルボルン大学物理学部
 試料 超急冷厚膜 (KNbO_3 ペロブスカイトおよび関連化合物)

8.3 特許出願

(特許取得)
 白崎信一, 高橋紘一郎, 松村国孝, "ペロブスカイト型複合酸化物の製造法", 特許第828681号, (1976年特許出願)
 高橋紘一郎, 鈴木健之, "非晶質膜の製造方法", 特許第1411353号 (1980年特許出願)
 (特許出願)
 白崎信一, 掛川一幸, 守吉佑介, 高橋紘一郎, "易焼結性ペロブスカイト固溶体原料粉末の製造方法" 出願日 1984年 8月18日
 高橋紘一郎, 上田洋史, "セラミック薄膜焦電体の製造方法" 出願日 1986年 1月31日
 高橋紘一郎, 下村周一, "超電導性セラミック厚膜の形成方法" 出願日 1987年 8月1日

高橋紘一郎, 下村周一, “超電導体セラミック粉末の合成法” 出願日 1987年8月1日

高橋紘一郎, 下村周一, 太田正恒, 渡辺昭輝, “ビスマス系超電導性セラミック厚膜の形成方法” 出願日 1988年3月

渡辺昭輝, 高橋紘一郎, 下村周一, “斜方晶系の層状構造を有するストロンチウム・銅酸化物 $\text{Sr}_{37}\text{Cu}_{63}\text{O}_{100}$ およびその製造法” 出願日 1988年3月

太田正恒, 小須田幸助, 高橋恒, 小菅道和, “Ca-Sr-Cu酸化物の固溶体” 出願日 1988年5月2日

公開特許公報(A)昭62-252302

「高純度過酸化水素化チタン水溶液の製造法」(塩田勝)

特願昭61-93584, 出願昭61年4月23日

公開特許公報(A)昭62-252301

「高純度過酸化水素化チタン水溶液の製造法」(塩田勝)

特願昭61-93583, 出願昭61年4月23日

公開特許公報(A)昭62-252319

「高純度酸化チタン膜の製造法」(塩田勝・佐藤晃)

特願昭61-93580, 出願昭61年4月23日

公開特許公報(A)昭62-252318

「高純度酸化チタン微粉末の製造法」(塩田勝・佐藤晃)

特願昭61-93581, 出願昭61年4月23日

公開特許公報(A)昭62-252320

「高純度酸化チタンの空隙を有する繊維構造体の製造法」(塩田勝)

特願昭61-93585, 出願昭61年4月23日

発 行 日 昭和63年11月21日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 55 号

アモルファス・ペロブスカイトに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
