

# 複合ビスマス酸化物に関する研究

1 9 8 0

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第23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 電気工学結晶研究会 .....	3
1. 5 執筆分担 .....	3
2. 層構造型複合ビスマス酸化物生成の可能性 .....	4
2. 1 序論 .....	4
2. 2 層構造型複合ビスマス酸化物(CBOL)の定義 .....	4
2. 3 イオン置換の形式と静電的中性の保存 .....	7
2. 4 既知CBOL化合物とそれを規制する因子 .....	7
2. 5 未知CBOL化合物生成の可能性 .....	11
2. 6 結言 .....	13
3. 新複合ビスマス酸化物の探索及びそれに関連する相平衡状態図に関する研究 .....	16
3. 1 序論 .....	16
3. 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系に含まれる化合物 .....	16
3. 3 $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系に含まれる化合物 .....	18
3. 4 新化合物群 $\text{Bi}_4\text{A}_{m+n-2}\text{B}_{m+n}\text{O}_{3(m+n)+6}$ .....	19
4. イオン置換による新化合物の合成 .....	24
4. 1 陰イオンの置換による新化合物の合成 .....	24
4. 2 $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ ( $n=2, m=1$ ) の合成 .....	24
4. 3 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ ( $n=3, m=1$ ) の合成 .....	26
5. 化合物の安定性 .....	28
5. 1 序論 .....	28
5. 2 合成実験 .....	28
5. 3 層構造型化合物の歪みに関するモデル .....	29
5. 4 計算結果の測定値との対応 .....	30
5. 5 弾性係数 $K$ の吟味 .....	31
5. 6 結論 .....	33
6. 結晶構造(微視的観察) .....	34
6. 1 電子顕微鏡によるインターグロースの観察 ; $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$ .....	34
6. 2 高 $n$ 値をもつ化合物の存在 .....	37

7. 特異な層構造を有する $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	40
7. 1 序論	40
7. 2 実験と結果	40
7. 3 考察	42
8. 液相—固相域の決定	44
8. 1 序論	44
8. 2 直接観察法	44
8. 3 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$	51
9. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ の単結晶育成	56
9. 1 フラックス法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の育成	56
9. 2 溶融塩電解法を応用した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶育成	56
9. 3 ブリッジマン法による $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶育成	57
10. 水熱合成法による化合物の合成及び単結晶の育成	60
10. 1 序論	60
10. 2 $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ 及び $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ の合成	60
10. 3 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の単結晶の育成	62
10. 4 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の合成及び単結晶の育成	64
11. $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系化合物の相転移	68
11. 1 転移温度に及ぼす格子の対称と歪みの影響	68
11. 2 誘電率と格子パラメータの温度依存性	70
12. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の多形転移	74
12. 1 序論	74
12. 2 実験と結果	75
12. 3 考察	76
13. 混合層型複合ピスマス酸化物の電氣的性質	78
13. 1 実験方法	78
13. 2 実験結果	78
14. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー温度以下での誘電異常	80
14. 1 序論	80
14. 2 誘電性	80
14. 3 光学性	81
14. 4 電気抵抗	82
14. 5 考察	82
14. 6 結論	82
14. 7 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の低温異常	83

15. 関連物質の研究	85
15. 1 $\text{PbTi}_3\text{O}_7$	85
15. 2 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ の高温形から低温形への相転移	86
15. 3 高温X線及びDSC測定	87
15. 4 考察と結論	88
16. $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$ のESRによる研究	90
16. 1 序論	90
16. 2 実験と結果の解析	90
16. 3 考察	92
16. 4 結言	93
17. 円柱形試料の一部にX線を照射した場合の回折X線の吸収補正因子	94
17. 1 序論	94
17. 2 吸収因子計算の基本概念	94
17. 3 吸収因子 $A(2\theta)$ の近似計算法	95
17. 4 吸収補正の実例	97
17. 5 注釈	99
17. 6 結言	100
18. チョクラルスキ法による酸化物単結晶の育成	101
18. 1 序論	101
18. 2 直径自動制御法	101
19. 残された問題と将来の展望	104
20. 研究成果	105
20. 1 発表論文	105
20. 2 試料提供	107
20. 3 特許	107
20. 4 受賞	107



# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

昭和50年4月から昭和55年3月までの5年間にわたって、第10研究グループは「複合ビスマス酸化物 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_m\text{O}_n$ )」に関する研究を行った。ここで、この酸化物は主として層構造型複合ビスマス酸化物を意味する。

研究目標は、イオン置換の可能な範囲と新化合物の生成、結晶構造、相平衡、相転移、単結晶育成、誘電特性などに関する研究である。

この物質はオプトエレクトロニクス用素子、例えば大型電子計算機の光メモリ素子や桌上電子計算機の固体表示装置の素子などとしての潜在能力があるとして注目されていた。筆者らが研究に着手した頃には、複合ビスマス酸化物の代表化合物としての  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  に関する研究報告が多く、その他の同族化合物に関する研究は貧弱なものであった。当研究グループは  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  についての不明瞭な点を解明すると同時に、広範囲にわたる同族化合物に関する研究を行い多くの成果を収めた。

## 1.2 研究概要

層構造型複合ビスマス酸化物は Aurivillius (1949, 1950) によって初めて発見された。彼は二三の化合物についてその結晶構造の原型を明らかにした。その後、当研究グループ及びペンシルバニア州立大学の Newnham らによって、これら同族化合物の結晶構造の詳細が明らかにされた。この構造の原型は第2章で説明される。その構造の詳細は第3章以下で説明される（特に超高压電子顕微鏡による構造像 (structure image) の観察を併せることによって明確にされた）。

第2章に説明されるように、層構造型複合ビスマス酸化物は  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  層と  $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  層との互層から成っている。前者は  $\text{BiO}_4$  ピラミッド型構造単位の2次元的広がりから成っており、後者はペロブスカイトと同型原子配置をもつ構造の2次元的広がりから成っている。両者の層は酸

素イオンを共有して結合している。 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層にはさまれるペロブスカイト様格子層の枚数(N)は一枚とは限らず、化学組成によって数枚のこともある。ここで、 $N=n-1$  の関係がある。

筆者らが研究に着手するまでは、ペロブスカイト様層の枚数は  $N \leq 4$  (すなわち  $n \leq 5$ ) に限られると思われており、事実  $N > 4$  の化合物は報告されていなかった。また、一つの化合物ではNが一定値しか採らないと思われていた。しかし、筆者らの研究により、 $N > 4$  が可能であること、及び一つの化合物でも2種以上のNをもつ混合層構造が可能であることが見いだされた。更に、格子歪み・弾性係数・陰陽イオン間距離のNによる変化などの研究をすることによって、これら化合物の安定性を論ずることができた。そして、一般に単一相(Nが一定)として安定な化合物が  $N \leq 4$  ( $n \leq 5$ ) に限られる傾向のある理由を推論することができた。

$n=1$  の化合物の例として  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  と  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  とがあるが、これはペロブスカイト様格子のAサイト欠損という特殊な構造をもっている。Aサイトイオン欠損のためか、他の複合ビスマス酸化物とはかなり異なる熱分析(DTA)的挙動を示し、その多形については不明であったが、詳細な追跡により多形の実態が明らかとなった。また高温相は降温転移にさいし、大きな体積変化のため粉化し、高温相の単結晶を室温に凍結固定化することは困難である。しかし、この化合物に不純物を添加することによって転移温度を室温にまで下げ高温相を室温に固定化することが可能となった。この高温相単結晶の構造を目下解析中である。一方、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6 \cdot \text{WO}_3$  (すなわち  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ) という新化合物を合成し構造解析した結果、一般の  $n=2$  相とは異なる特異な構造をもつことが分かった。しかし、これは  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  層と  $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$  層との互層から成っているため、層構造をもつという点では  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  も層構造型複合ビスマス酸化物の一つであると言える。

従来報告されたイオン置換は陽イオンに関する

ものであったが、水熱合成によって陰イオン置換すなわち  $O^{2-}$  を  $F^-$  で置換することが可能であり、 $Bi_2TiO_4F_4$  や  $Bi_2NbO_5F$  の単結晶合成に成功した。

$Bi_4Ti_3O_{12}$  の単結晶は雲母のように薄板状結晶になる。発達する面は (001) 面である。上下面に電極を付け、印加電圧の極性を正逆にすると、 $a_0$  (斜方  $a$  軸) 方向からみた光学的弾性軸が正逆電圧によって約  $40^\circ$  回転する。このような性質を利用して電子計算機メモリ素子として利用しようと言うのである。しかし、問題は結晶の厚みをもう少し大にすること、また良質結晶を育成することである。 $Bi_4Ti_3O_{12}$  は不一致溶融化合物であるからチョクラルスキ法を適用できずフラックス法で単結晶育成を試みた。フラックスは  $Bi_2O_3$  または  $Bi_2O_3 + B_2O_3$  である。(001) 面を大きく発達させるには後者の混合フラックスを使用するのがよい。しかし、 $c$  軸方向への構造的積み重なりのはれは混合フラックスの方が大きい。いずれのフラックスを用いるにせよ、厚みを大にするには冷却速度を十分にゆっくりとする必要があり、 $2^\circ C \cdot hr^{-1}$  の冷却速度では  $0.2mm$  以上の厚みを得ることは難しく、 $1^\circ C \cdot hr^{-1}$  以下の冷却速度が望ましい。

$Bi_4Ti_3O_{12}$  以外の化合物についても単結晶育成をチョクラルスキ法、フローティングゾーン法、フラックス法、水熱合成法などで試みたが、いずれも大きな単結晶を育成することは難しい。一般に  $n$  の値が大きいほど単結晶育成は難しく思われた。

一方、ブリッジマン法で、雲母を厚く合成すると同様な考え方で、 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$  ( $n=2$ ) の単結晶を育成したところ、半透明ではあるが  $2 \sim 3mm$  の厚みの結晶を得ることができた。

次に相転移について述べる。層構造型複合ピスマ酸化物の強誘電相転移温度 ( $T_C$ ) は種々様々で高温転移では  $950^\circ C$  にも達する。熱分析 (DTA, DSC) や誘電率の温度依存性を調べると、 $T_C$  に鋭いピークを示す以外に  $T_C$  温度以下でブロードなピークを示すものが少なくない。 $Bi_4Ti_3O_{12}$  の誘電率を調べると  $T_C = 675^\circ C$  に鋭いピークを示し、 $T_C$  より低温側でブロードなピークを示す。そこで、化学量論的及び非化学量論的組成の試料 (セラミック) について、周波数依存性を調べた結果、ブロードピークは空間電荷によると解釈し

てよさそうなことが分かった。

$La_xBi_{4-x}Ti_3O_{12}$  は  $La$  含有量の増加につれて  $T_C$  が低温側へ移行し、ついには強誘電相転移が消滅し固相全温度域で常誘電相となる。このときの  $T_C$  は格子パラメータ比 ( $a/b$ ) 及び格子歪みと密接に関係していることが分かった。また、 $La$  含有量の増加につれて 1 次から 2 次相転移の性格へ移ることも分かった。

$Bi_4Ti_3O_{12} \cdot mBaTiO_3$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12} \cdot mSrTiO_3$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12} \cdot mCaTiO_3$ , ( $m=0, 1, 2$ ), について光の透過率を調べ吸収端を測定したが、いずれの化合物も吸収端の値はほぼ等しい ( $380nm$ ,  $3.2eV$ )。したがって、エネルギーバンドギャップは  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$  などのイオンによって左右されないことが分かった。このギャップを主に支配するのは  $BiO_4$  (ピラミッド構造) または  $TiO_6$  配位子によるのであろうか。電気抵抗測定による活性化エネルギーでは上記  $3.2eV$  の約  $1/2$  になる。この値の相違が何によるかは検討していないが、欠陥に帰因する可能性はある。

セラミックコンデンサとして  $Bi_4Ti_3O_{12}$  に  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $MgTiO_3$  を適量混合焼結すると室温から  $150^\circ C$  位の間で、温度係数の小さい誘電率 ( $\epsilon=1,000 \sim 4,000$ ) 特性を得ることができ実用可能である (詳細な組成組み合わせによる検討はしていない)。

以上が主な研究概要であるが、これらの研究と関係していくつかの新しい相平衡状態図が作成された。また、液相線・固相線を決定する場合に、実験時間の節約に役立つ「直接観察法」も確立された。また、関連研究 (第15章以下) としても興味深い成果が得られた。

### 1.3 研究グループ構成員

複合ピスマ酸化物 ( $Bi_2O_3 \cdot R_mO_n$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第10研究グループ	昭和50年4月発足
総合研究官	後藤 優 (50年4月～52年3月)
総合研究官	島津正司 (50年4月～55年3月)
	(52年4月総合研究官)
主任研究官	後藤 優 (52年4月～54年3月)
	内田健治 (50年4月～51年3月)
	菊地 武 (50年4月～55年3月)

(52年5月主任研究官)

小玉博志 (50年4月～55年3月)

(50年8月主任研究官)

渡辺昭輝 (50年4月～55年3月)

(54年10月主任研究官)

宮沢靖人 (53年4月～55年3月)

(54年4月主任研究官)

## 研 究 員

村松国孝 (50年4月～55年3月)

森 泰道 (53年4月～55年3月)

田中順三 (53年4月～55年3月)

## 客員研究官

森本信男 (50年4月～52年3月)

田部浩三 (50年4月～53年3月)

江原 襄 (52年4月～53年3月)

中村哲郎 (53年4月～55年3月)

上江洲由晃 (53年4月～55年3月)

## 1.4 電気光学結晶研究会(54年度発足)

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	54. 5. 14	電気光学結晶 の結晶成長 $\text{LiNbO}_3$ , $\text{LiTaO}_3$ の光導波路変調器	中村哲郎 (東京工業大学) 上江洲由晃 (早稲田大学) 古畑芳男 (日立製作所) 川辺光央 (筑波大学)
2	54. 11. 15	電気光学結晶 の光学的旋光現象	中村哲郎 (東京工業大学) 上江洲由晃 (早稲田大学) 弘津俊輔 (東京工業大学)

## 1.5 執筆分担

各章の担当区分は、次のとおりである。

- 第1章 島津正司  
 第2章 島津正司  
 第3章 内田健治  
 第4章 小玉博志  
 第5章 菊地 武  
 第6章 島津正司, 村松国孝  
 第7章 渡辺昭輝  
 第8章 村松国孝  
 第9章 内田健治  
 第10章 小玉博志  
 第11章 島津正司  
 第12章 渡辺昭輝  
 第13章 菊地 武  
 第14章 村松国孝, 島津正司  
 第15章 村松国孝  
 第16章 田中順三  
 第17章 島津正司  
 第18章 宮沢靖人  
 第19章 島津正司

第10研究グループの当研究に関し御助力・御討論いただいた客員研究官の中村哲郎, 江原襄, 上江洲由晃の各先生に厚く御礼申し上げる。貴重なデータや論文をお送り下さって意見交換の労をとって下さったペンシルバニア州立大学の Cross 教授及びNewnham教授に深く感謝申し上げます。また, 当研究に関し測定・観察・解析などの御援助をいただいた当研究所の多くの方々, 特に超高圧電子顕微鏡観察に関して堀内繁雄, 松井良夫及び関川喜三, X線回析結晶構造解析に関して加藤克夫, 物性測定に関して月岡正至, 水熱合成に関して小松優及び泉富士夫の各位に厚く御礼申し上げます。

## 2. 層構造型複合ビスマス酸化物 生成の可能性<sup>6)</sup>

### 2.1 序 論

Aurivillius (1949, 1950)<sup>2,3,4)</sup> が層構造型複合ビスマス酸化物を初めて発見して以来、数十種の同型化合物が報告されている。これら化合物は、通例、強誘電体であるが、独特な結晶構造と光学的性質をもっている。それゆえに、光電子工学的(opto-electronic) 潜在能力が注目され、特に  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は詳しく調べられている<sup>27,28,31,34,35,36,39,47,49,58,59,60)</sup>。

層構造型複合ビスマス酸化物は今までに報告された化合物以外に存在しないのであろうか。この酸化物を系統的に合成して存在の範囲を明らかにするにはどのようにアプローチすればよいであろうか。このアプローチ方法を示すのが本報の目的である。2.2 でこの酸化物の定義を明らかにし、2.3以下でアプローチの方法を説明する。

### 2.2 層構造型複合ビスマス酸化物 (CBOL)\*の定義

CBOLは以下に述べるような化学式と結晶構造とによって定義されている。

#### 2.2.1 化学式

$$\text{Bi}_2\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+3}, \text{または} \\ (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}, (n: \text{正整数}), \\ \text{BiO層} \quad \text{ペロブスカイト様格子層} \quad (1)$$

ここで、M及びRは以下のような陽イオンの適切な組合せから成る；

$$\begin{aligned} \text{M} : & \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+, \\ & \text{Na}^+, \dots, \text{など}, \\ \text{R} : & \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}, \\ & \text{Mo}^{6+}, \dots, \text{など}. \end{aligned}$$

\*Complex Birmuth Oxides with Layer Structure :  
CBOL と略記する。

今までに報告された n の値は 1, 2, 3, 4, 5, 8 である(表1)。

#### 2.2.2 結晶構造

近年、構造解析された化合物として、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $n=1$ )<sup>41)</sup>,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  ( $n=2$ )<sup>52)</sup>, (Sr, Ba)  $\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $n=2$ )<sup>64)</sup>,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ )<sup>53)</sup>,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $n=4$ )<sup>37)</sup>, 及び  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $n=5$ )<sup>21)</sup> がある。

結晶構造のモデル図は他の報文<sup>20,21,41,42,55)</sup>にも記載されているが、一例として  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  を図1に示す。この化合物はX線・中性子回析の構造解析によれば斜方晶系であり、偏光顕微鏡観察によれば単斜晶系である。ただし、単斜晶系といっても結晶軸角  $\beta$  は  $90^\circ$  に極めて近い。また、斜方晶系の場合の格子定数は  $a_0=5.448$ ,  $b_0=5.411$ ,  $c_0=32.83\text{\AA}$ ,  $Z=4$  であり、 $a_0$  と  $b_0$  とを近似的に等しいと見なせば偽正方晶系となる。斜方晶系の格子軸を  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  で示し、偽正方晶系のそれを  $a$ ,  $b$ ,  $c$  で示すと、図1に示すような軸方向の関係にある。すなわち、 $c$  と  $c_0$  は一致するが、 $a$  と  $b$  との対角位(diagonal)が  $a_0$  となり、 $c_0$  と  $a_0$  とに垂直な方向が  $b_0$  となる。原子配置のモデル図は

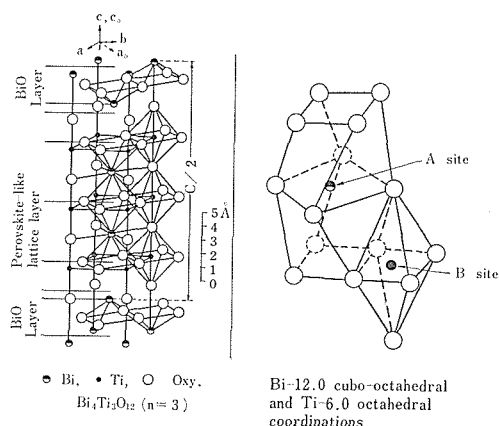
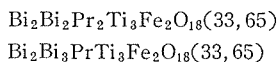
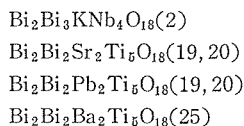


図1 層構造型複合ビスマス酸化物の原子配置

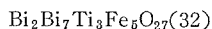
複合ビスマス酸化物に関する研究

表 1 層構造型複合ビスマス酸化物の既知化合物

n=1	
	Lu <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
	Yb <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
	Tm <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
	Er <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
	Y <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
	Ho <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Dy <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	Dy <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Tb <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	Tb <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Gd <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	Gd <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Eu <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	Eu <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Sm <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	Sm <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (23, 29, 30, 41, 49, 61)	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (29, 30)(4/6 coordinat.)
Nd <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	
Pr <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	
La <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (29, 30)	
n=2	
Bi <sub>2</sub> CaNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (2, 19, 20)	Bi <sub>2</sub> CaTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13, 19, 20)
Bi <sub>2</sub> SrNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (2, 19, 20)	Bi <sub>2</sub> SrTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13, 19, 20)
Bi <sub>2</sub> PbNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (2, 14, 19, 20, 66)	Bi <sub>2</sub> PbTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13, 14, 19, 20, 66)
Bi <sub>2</sub> BaNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (2, 19, 20)	Bi <sub>2</sub> BaTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13, 19, 20)
Bi <sub>2</sub> (Ca, Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13)	Bi <sub>2</sub> BiTiNbO <sub>9</sub> (2, 19, 20, 52, 55, 66)
Bi <sub>2</sub> (Sr, Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13)	Bi <sub>2</sub> BiTiTaO <sub>9</sub> (2, 19, 20)
Bi <sub>2</sub> (Sr, Pb)Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13)	
Bi <sub>2</sub> (Pb, Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (13)	
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (64)	
n=3	
Bi <sub>2</sub> Y <sub>0.2</sub> Bi <sub>1.8</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	Bi <sub>2</sub> PbBiTi <sub>2</sub> NbO <sub>12</sub> (14, 15)
Bi <sub>2</sub> Y <sub>0.8</sub> Bi <sub>1.2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	Bi <sub>2</sub> BaBiTi <sub>2</sub> NbO <sub>12</sub> (14)
Bi <sub>2</sub> Dy <sub>0.2</sub> Bi <sub>1.8</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2.93</sub> Hf <sub>0.07</sub> O <sub>12</sub> (56)
Bi <sub>2</sub> Dy <sub>0.8</sub> Bi <sub>1.2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2.93</sub> Zr <sub>0.07</sub> O <sub>12</sub> (56)
Bi <sub>2</sub> Gd <sub>1.4</sub> Bi <sub>0.6</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (56)	
Bi <sub>2</sub> Eu <sub>1.95</sub> Bi <sub>0.05</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (56)	
Bi <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (56)	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (3, 20, 24, 40, 53)	
Bi <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	
Bi <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (56)	
Bi <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (42, 56)	
n=4	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2.6</sub> Na <sub>0.5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (19, 20)	Bi <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> GaO <sub>16</sub> (19, 20)
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2.6</sub> K <sub>0.5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (19, 20, 37)	Bi <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>16</sub> (32, 38, 55)
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> CaTi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (19, 20)	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> SrTi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (13, 19, 20)	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> PbTi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (13, 14, 19, 20)	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (4, 14, 19, 20, 66)	
n=5	
Bi <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> NaNb <sub>4</sub> O <sub>18</sub> (2)	Bi <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>18</sub> (32, 33, 65)



$n=8$



表中の ( ) 内数字は引用文献番号である。

偽正方晶の格子軸のとり方をしており、 $c$  軸方向に約  $1/2$  の単位格子を示してある。 $\vec{c}$  軸に沿った上方  $1/2$  セルと下方  $1/2$  セルとは ( $\vec{a}/2$ ,  $\vec{b}/2$ ,  $\vec{c}/2$ ) 並進によって互に重なる (モデル的に見た場合に重なるが実際の原子配置では重ならない)。結晶構造は 3 種の構造単位からなっている。すなわち、 $\text{BiO}_4$  ピラミッド状 (pyramidal),  $\text{MO}_{12}$  立方 8 面体 (cubo-octahedral)\*, および  $\text{RO}_6$  8 面体 (octahedral) の配位多面体である。 $\text{BiO}_4$  ピラミッド状多面体は底面の稜を互に共有してつながっており、相隣るピラミッドの 4 角錐頂点は互に逆方向 ( $c$  軸方向に沿った正負方向) を向いている。ピラミッド連結体は層状に広がっており、“ $\text{BiO}$  層” と呼ばれる。これは (1) 式の  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  に対応する。 $\text{MO}_{12}$  と  $\text{RO}_6$  との多面体はペロブスカイト様格子を形成する。図 1 で、立方体状の副格子に着目すると各隅に  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが存在し、 $\text{Ti}$  は 6 個の酸素に囲まれて 8 面体を形成している。立方体状副格子の体心には  $\text{Bi}^{3+}$  イオンが 1 個存在し、12 個の酸素に囲まれて立方 8 面体を形成している。8 面体と立方 8 面体とは互に稜を共有してつながっている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の場合、 $c/2$  セル内にペロブスカイト様格子が 2 個含まれている。この副格子も  $\text{BiO}$  層と同様に  $ab$  軸面に平行に層状に広がる。“ペロブスカイト様格子層” は (1) 式の  $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  に対応する\*\*。結局、CBOL の構造は  $\text{BiO}$  層とペロブスカイト様格子層との互層からなっている。以上はおもに  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ ) について説明したが、 $n$  の異なる他の CBOL についても同様である。ただし、 $n=1$  は  $n \geq 2$  の場合と異なり、 $\text{M}$  イオンは含まれない (換言すればペロブスカイト様格子は形成されず、 $\text{BiO}$  層と  $\text{RO}_6$  8 面体層とのみからなる)。

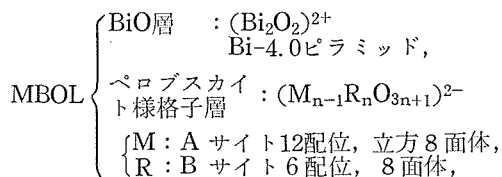
\* 10 個の 4 角形の面で囲まれた 10 面体であり、中心イオン  $\text{M}$  は 12 個の酸素に囲まれている (12 配位)。

\*\*  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の場合は  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ , ( $n=3$ ) となる。

$n \geq 2$  の場合、ペロブスカイト様格子層の層数は  $n$  の数によって異なる。CBOL の単位格子 (偽正方晶系として) を  $c$  軸方向に  $1/2$  切載するとき、ペロブスカイト様格子層の層数は  $n-1$  個であり、また、 $c/2$  軸上に並ぶ  $\text{R}$  イオンの数は  $n$  個である。

ペロブスカイト様格子の 12 配位 (12-fold coordination) イオン ( $\text{M}$ ) を  $\text{A}$  サイトイオンと総称し、同じくその 6 配位 (6-fold coordination) イオン ( $\text{R}$ ) を  $\text{B}$  サイトイオンと総称する。

以上までを総括すると、



となる。

なお、化学式が (1) 式を満足しても CBOL でない化合物はいくつも存在する。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (立方晶系) は  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (CBOL) と同様な化学式

表 2 層構造をもたない複合ピスマス酸化物

$n=2$
$\text{Bi}_2\text{ThTi}_2\text{O}_9(20)$
$n=4$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_{2.5}\text{Ag}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_{2.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_{2.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}(20)$
$\text{Bi}_2\text{CdBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_2\text{PbZr}_4\text{O}_{16}(20)$
$n=5$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_3\text{LiTi}_5\text{O}_{18}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_3\text{NaTi}_5\text{O}_{18}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_3\text{AgTi}_5\text{O}_{18}(20)$
$\text{Bi}_2\text{Bi}_3\text{KTi}_5\text{O}_{18}(20)$
$\text{Bi}_2\text{ThBi}_3\text{Ti}_5\text{O}_{18}(20)$

をもつが、前者の構造はCBOLと全く異なる。CBOLと同じ化学式をもちながら構造的にCBOLでない化合物は表2にも例示されている。以上でCBOLの定義を終る。

### 2.2.3 イオン置換と固溶限界

Armstrong & Newnham<sup>56)</sup>は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を基本として固溶体を合成し他種陽イオンによる固溶限界を明らかにし、次の事柄を結論した：

(i) Aサイトの $\text{Bi}^{3+}$ は他種の2価・3価イオンによってかなり容易に置換される。

(ii) Bサイトの $\text{Ti}^{4+}$ はAサイトの場合よりも置換の柔軟性に乏しい。

(iii)  $\text{BiO}$ 層の $\text{Bi}^{3+}$ を置換することはペロブスカイト様格子層におけるイオン置換に比べてはるかに困難である。

(iv) ペロブスカイト様格子のイオン半径から計算されるトレランスファクター $t$  (2.4.2参照)\*については、CBOLではペロブスカイト層に比べて $t$ 値の範囲が狭い。

(v) 上述の $t$ 値が狭い理由は、CBOLでは $\text{BiO}$ 層が寸法規制の原因となっているためである。

(vi) イオン置換の可否は、 $\text{BiO}$ 層とペロブスカイト様格子層との間の寸法の不一致 (dimensional mismatch) によって都合よく説明される。両層の寸法の不一致とは両層のイオン半径から算出される $a$ 軸長さの食い違いを意味する。

(vii)  $\text{Bi}^{3+}$ に関するイオン置換が $\text{BiO}$ 層またはAサイトのいずれで生じたかは回折X線強度測定から実証され<sup>42,56)</sup>、(i)(iii)の結論を得ている。

これらのことは2.4で具体的に説明する。

序文に述べたアプローチの方法を考えると、静電的中性の保存のみを考えても(化学式のみを考えても)イオン置換が可能かどうか、問題の核心に触れることは困難である。このことは、著者<sup>63)</sup>がNb-O系化合物について既に論じている。少なくとも構造的にみたイオン半径を考慮してCBOL生成の可能性を論ずべきである。このことを2.4で扱うが、上述のArmstrong & Newnhamの実験結果はその議論に役立つ。

\* ペロブスカイト層について良く知られている因子である<sup>45)</sup>

## 2.3 イオン置換の形式と静電的中性の保存

複雑なイオン置換を考えても、現段階のCBOLに関しては、余り意味がない。そこで、(1)式に関し、 $\text{BiO}$ 層のBiは置換されないとし、ペロブスカイト様格子層のAサイト(M)及びBサイト(R)のみのイオン置換を扱う。そして、両サイトはそれぞれ、最大2種のイオンの混合から成るとする(1種のみのイオンの場合も含まれる)。また、格子空孔などの欠陥はないと仮定する。いま、

$$\text{A サイトイオン(M)} : \text{A}_x^{a+} \text{ 及び } \text{C}_{n-1-x}^{c+}$$

$$(a, c, n, x : \text{正整数}, n-1-x \geq 0) \quad (2)$$

$$\text{B サイトイオン(R)} : \text{B}_y^{b+} \text{ 及び } \text{D}_{n-y}^{d+}$$

$$(b, d, n, y : \text{正整数}, n-y \geq 0) \quad (3)$$

とおく。A, C, B, Dはイオン種であり、 $a, c, b, d$ はそれぞれのイオンの原子価である。原子比はすべて整数比をなす場合のみを考える。(2)(3)式を(1)式に代入すると、

$$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} \{ (\text{A}_x\text{C}_{n-1-x})(\text{B}_y\text{D}_{n-y})\text{O}_{3n+1} \}^{2-} \quad (4)$$

となる。(4)式全体が静電的中性を保つためには、

$$(a-c)x + (b-d)y + (c+b-6)n - c = 0, \quad (5)$$

が成立しなければならない。 $a, c, b, d, n$ の値を与え、 $x$ を0から $n-1$ まで変化させれば、それについて $y$ の値も定まる。2.4で明らかにするように、Aサイトイオンとして1, 2, 3, 4価を、Bサイトイオンとして2, 3, 4, 5, 6価を考えれば十分である。このとき、各 $n$ に対して(5)式を満足する原子価の組合せは電子計算機を用いれば容易に求められる(表5, 後述)。これでイオン置換の大枠が定まったわけであるが、具体的なイオン種の選択については次節以下で述べる。

## 2.4 既知CBOL化合物とそれを規制する因子

既知CBOL化合物を表1に示す。 $n=1$ と $n \geq 2$ とではイオン置換の事情が異なる。 $n=1$ の場合、3価のランタニドイオンが $\text{BiO}$ 層の $\text{Bi}^{3+}$ を置換できるが、 $n \geq 2$ の場合ではこのような置換は一般に困難である<sup>29,30,42,56)</sup>。 $n=1$ に関し、Lu~Hoの $\text{WO}_6$ 化合物及びNd~Laの $\text{MoO}_6$ 化合物における $\text{W}^{6+}$ や

Mo<sup>6+</sup>は6配位でなく4配位イオンとなっているので<sup>30)</sup>, 表1から除いた. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>のMo<sup>6+</sup>は4~6配位イオンとされている<sup>30)</sup>. n=1がn $\geq$ 2に比べて特殊事情にあるのは, n=1ではペロブスカイト様格子をもっていないためである. 表2は化学式としては(1)式を満足するが, 構造がCBOLでない化合物を示している.

既知CBOLをイオン半径から考察するに必要な因子を以下に説明する.

#### 2.4.1 イオン半径

本報では, Shannon & Prewitt<sup>44)</sup>のイオン半径表を使用する. この表には, 配位数別イオン半径が掲載されている. しかし, 12配位イオン半径を記載しているイオン種が少ない. そこで, 12配位イオンの代用として8配位イオンの半径をAサイトイオン半径として用いる. また, 6配位イオン半径をBサイトイオン半径として用いる. 元来, イオン半径表の数値は相対的意味とイオン寸法の目安の意味しかもたないから, 上述のような代用を行っても, 今回の議論の目的に支障を生じない. 本節(5)(6)から結論されるところの必要なイオンの半径(r)を表3に示した.

#### 2.4.2 ペロブスカイト様格子のセルエッジとトレランス ファクター

これらの因子はペロブスカイト属について良く知られている<sup>45,56)</sup>. それをCBOLにも応用する. CBOLを偽正方晶系として扱う(図1), ペロブスカイト様格子のセルエッジa(c軸に垂直), をイオン半径から計算値として示すことができる. これは, Aサイトイオン(またはBサイトイオン)の中心を通りc軸に垂直な平面で切る場合, この平面上にのる陽イオン及び酸素イオンの幾何学的配置をみれば容易に理解できる. Aサイトイオン半径から算出したセルエッジをa<sub>A</sub>, Bサイトのそれをa<sub>B</sub>で示すと,

$$a_A = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + 1.40)(\text{\AA})$$

(r<sub>A</sub>はAサイトイオン半径)

$$a_B = 2(r_B + 1.40)(\text{\AA})$$

(r<sub>B</sub>はBサイトイオン半径) (8)

となる. ここで, 1.40(Å)はO<sup>2-</sup>のイオン半径である. a<sub>A</sub>, a<sub>B</sub>は便宜的イオン半径からの計算値を与えるものであるから実測値と一致しないのが普通である.

表3 イオン半径(r)<sup>44)</sup>

##### (1) A-サイトイオン(12-fold coordination)

No.	Ion	r (Å)	a <sub>A</sub> (Å)	$\frac{H_A}{(=a_A/3.83)}$
1	Na(1+)	1.16	3.620	0.945
2	Ag(1+)	1.30	3.818	0.997
3	K(1+)	1.51	4.115	1.075
4	Rb(1+)	1.60	4.234	1.108
5	Tl(1+)	1.60	4.234	1.108
6	Cd(2+)	1.07	3.493	0.912
7	Ca(2+)	1.12	3.564	0.931
8	Sr(2+)	1.25	3.748	0.979
9	Pb(2+)	1.29	3.804	0.993
10	Ba(2+)	1.42	3.988	1.041
11	Tb(3+)	1.04	3.451	0.901
12	Gd(3+)	1.06	3.479	0.908
13	Eu(3+)	1.07	3.493	0.912
14	Sm(3+)	1.09	3.521	0.919
15	Bi(3+)	1.11	3.550	0.927
16	Nd(3+)	1.12	3.564	0.931
17	Pr(3+)	1.14	3.592	0.938
18	Ce(3+)	1.14	3.592	0.938
19	La(3+)	1.18	3.649	0.953
20	Th(4+)	1.06	3.479	0.908

$$a_A = 2(r + 1.40)/1.4142.$$

8配位イオン半径で12配位イオン半径を代用した.

##### (2) B-サイトイオン(6-fold coordination)

No.	Ion	r (Å)	a <sub>B</sub> (Å)	$\frac{H_B}{(=a_B/3.83)}$
1	Ni(2+)	0.70	4.200	1.097
2	Mg(2+)	0.72	4.240	1.107
3	Co(3+)	0.61	4.020	1.050
4	Cr(3+)	0.615	4.030	1.052
5	Ga(3+)	0.62	4.040	1.055
6	As(3+)	(0.63)	4.060	1.060
7	Fe(3+)	0.645	4.090	1.068
8	Ti(4+)	0.605	4.010	1.047
9	Te(4+)	(0.68)	4.160	1.086
10	Sn(4+)	0.69	4.180	1.091
11	Hf(4+)	0.71	4.220	1.102
12	Zr(4+)	0.72	4.240	1.107
13	Nb(5+)	0.64	4.080	1.065
14	Ta(5+)	0.64	4.080	1.065
15	W(6+)	0.58	3.960	1.034
16	Mo(6+)	0.60	4.000	1.044

$$a_B = 2(r + 1.40).$$



いわゆるトレランス ファクター<sup>45)</sup>  $t$ は

$$t = \frac{a_A}{a_B} = \frac{r_A + 1.40}{\sqrt{2}(r_B + 1.40)} \quad (9)$$

となる。

#### 2.4.3 寸法の不一致H因子

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のa軸長(これを $a_t$ と記す)は,

$$a_t = 3.83(\text{\AA}) \quad (\text{実測値}) \quad (10)$$

である<sup>53)</sup>。他のCBOLについても $a_t$ は大略3.8~3.9( $\text{\AA}$ )である。Armstrong & Newnham<sup>56)</sup>は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を基本としたイオン置換(または固溶体)を検討し、2.2.3の(iv)(v)(vi)の結論を得ている。彼らの寸法の不一致(dimensional mismatch)の考え方は、単に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の置換系列のみならず、CBOL全般に拡張して差支えないであろう。これを適用すれば未知CBOLを予想するのに役立つはずである。そこで、3.83を基準として、種々のCBOLについて算出した $a_A$ または $a_B$ と3.83との比 $H_A$ ,  $H_B$ を求め、既知CBOLをH値で整理すれば、H値は一種の寸法の不一致のパラメータを意味し、H値はある範囲内に収まるはずである; すなわち、Hは

$$H_A = a_A / 3.83, \quad H_B = a_B / 3.83 \quad (11)$$

で示される。既知CBOLをH値で整理すると図2

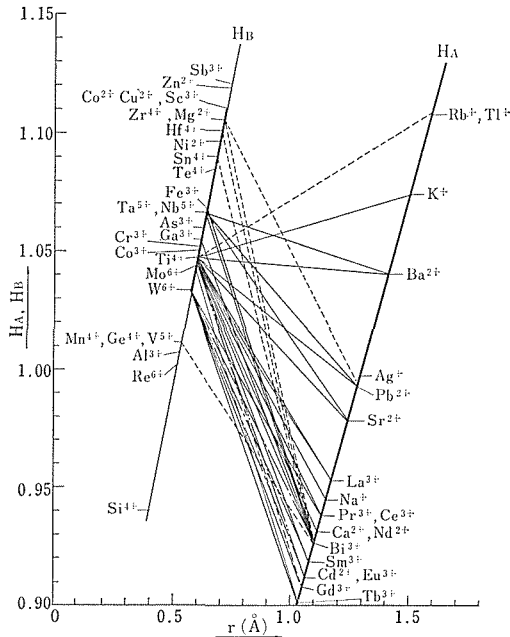


図2 層構造型複合ビスマス酸化物の組合せとH因子

のようになる。図2で、横軸はイオン半径( $r$ )であり、縦軸は $H_A$ および $H_B$ の値である。右側斜直線( $H_A$ )上に並ぶイオンはAサイトイオンであり、左側斜直線( $H_B$ )上に並ぶイオンはBサイトイオンである。たとえば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の場合、Aサイトイオンは $\text{Bi}^{3+}$ であり、Bサイトイオンは $\text{Ti}^{4+}$ である。両イオンは実際にCBOLとして存在するイオンの組合せであることを示すために、 $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ とを図上では実線で結んで示した。 $\text{Bi}_2(\text{Bi}_2\text{Ca})\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の場合は、 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 及び $\text{Bi}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ をそれぞれ実線で結ぶ、 $\text{Bi}_2\text{Bi}_2(\text{Ti}_{2.93}\text{Zr}_{0.07})\text{O}_{12}$ の場合は、 $\text{Bi}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ は実線で結ばれるが、 $\text{Bi}^{3+}-\text{Zr}^{4+}$ はZrがほとんど固溶されないで、その意味を示すために後者の対イオンを点線で結んだ。 $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{2.5}\text{Rb}_{0.5})\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ はCBOLとならないので、 $\text{Rb}^{+}-\text{Ti}^{4+}$ を点線で結んだ。このようにCBOLになるイオンの組合せを実線で結び、CBOLにならないイオンの組合せを点線で結んだ。しかしながら、 $\text{K}^{+}-\text{Ti}^{4+}$ の組合せをもつ化合物については、

$\text{Bi}_2(\text{Bi}_{2.5}\text{K}_{0.5})\text{Ti}_4\text{O}_{15}(n=4)$  (CBOLである)

$\text{Bi}_2(\text{BiK})\text{Ti}_5\text{O}_{18}(n=5)$  (CBOLではない)

のように、 $n$ の値や原子比によってCBOLになる場合とそうでない場合とがある。このような場合はCBOLになりうる例の方を採用し $\text{K}^{+}-\text{Ti}^{4+}$ を実線で結んだ。したがって、図2のイオンの組合せはCBOLを形成しうる一つの可能性を示しているにすぎない。

Bサイトイオンが $\text{W}^{6+}$ または $\text{Mo}^{6+}$ の場合、実例としては $n=1$ に関してしか報告されていない。この場合はAサイトとBサイトとの組合せでなく $\text{BiO}$ 層の置換イオン(ランタニドイオン)と6配位(8面体)イオンとの組合せを示している。

#### 2.4.4 Bサイトイオンに対するAサイトイオンの上限と下限

既知CBOLのうちで、Bサイトイオンが $\text{Ti}^{4+}$ の化合物が最も多く報告されている。図2で $\text{Ti}^{4+}$ に対するAサイトイオンの組合せをみると、大略な上限は $\text{K}^{+}(r=1.51\text{\AA}, H_A=1.075)$ であり、大略な下限は $\text{Eu}^{3+}(r=1.07\text{\AA}, H_A=0.912)$ である。 $H_B(\text{Ti})$ と $H_A(\text{K})$ または $H_A(\text{Eu})$ との比、すなわちトレランス ファクターの上・下限をそれぞれ $t_{AU}$ ,  $t_{AL}$ で示すと、

$$\text{上限: } t_{AU} = \frac{H_A(\text{K})}{H_B(\text{Ti})} = \frac{a_A(\text{K})}{a_B(\text{Ti})}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{4.115}{4.010} = 1.026 \\
 \text{下限: } t_{AL} &= \frac{H_A(\text{Eu})}{H_B(\text{Ti})} = \frac{a_A(\text{Eu})}{a_B(\text{Ti})} \\
 &= \frac{3.493}{4.010} = 0.871 \quad (12)
 \end{aligned}$$

となる。これはBサイトイオンが $\text{Ti}^{4+}$ の場合であるが、Bサイトが他のイオンであっても(12)式の値が上下限を規制すると仮定すれば、それぞれのBサイトイオンに対するAサイトイオンの上下限が必然的に定まる。この考え方は一つの仮定であるが、CBOL形成の可能性を追究する有効な手段と思われる。例えば、Bサイトが $\text{Nb}^{5+}$ の場合は

$$\begin{aligned}
 t_{AU} &= \frac{H_A(\text{上限})}{H_B(\text{Nb})} = \frac{H_A(\text{上限})}{1.065} = 1.026 \\
 H_A(\text{上限}) &= 1.093, \\
 t_{AU} &= \frac{H_A(\text{下限})}{H_B(\text{Nb})} = \frac{H_A(\text{下限})}{1.065} = 0.871 \\
 H_A(\text{下限}) &= 0.927
 \end{aligned}$$

となる。図2と表3とを参照して、 $\text{Nb}^{5+}$ に対するAサイトイオンの上限が $\text{K}^+$ であり、下限が $\text{Bi}^{3+}$ であることを予想できる。事実、表1の $n=2$ と $n=5$ とを見ると、 $\text{Nb}^{5+}$ に対するAサイトイオンが $\text{K}^+ \sim \text{Bi}^{3+}$ の範囲内にあることが分かる。このように、(12)式で上下限を規制する方法は決して不都合ではないことがわかる。

#### 2.4.5 Bサイトイオンの上限と下限

CBOL全体についてのBサイトイオンの範囲を吟味する。Armstrong & Newnham<sup>56)</sup>は $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{R}_x\text{O}_{12}$ について固溶限界を実験的に求めた結果、 $x=0.02(\text{Ge})$ ,  $0.05(\text{Sn})$ ,  $0.07(\text{Hf})$ ,  $0.07(\text{Zr})$ であった。 $\text{Bi}^{3+}$ に対するトレランス・ファクターはそれぞれ、 $t(\text{Ge})=H_A(\text{Bi})/H_B(\text{Ge})=0.915$ ,  $t(\text{Sn})=0.849$ ,  $t(\text{Hf})=0.841$ ,  $t(\text{Zr})=0.837$ である。 $t(\text{Ge})$ は(12)式の値 $1.026 \sim 0.871$ の範囲内にあるにもかかわらず、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ はCBOLにはならない(2.2.2の文末参照)。これは、Geの場合、寸法不一致のパラメータH値がCBOLであるための許容限界を越えているからであると考えられる。CBOLであるためにはH値が $H_B(\text{Ge})=1.013$ よりも大きな値でなければならない(図2参照)。そこで、CBOLであるためのBサイトイオンの下限は $\text{W}^{6+}$ となる。次に上限について検

討する。 $t(\text{Zr})$ は(12)式の下限值 $0.871$ よりも小さな値であるから、 $\text{Zr}^{4+}$ が $\text{Ti}^{4+}$ をほとんど置換できないことが理解される。 $\text{Zr}^{4+}$ に対しては $\text{Bi}^{3+}$ よりも大きなイオン半径のAサイトイオンである必要がある。このことは $\text{Hf}^{4+}$ や $\text{Sn}^{4+}$ についても同様である。Bサイトの上限は不明であるが、暫定的に $\text{Zr}^{4+}$ としておく。結局、Bサイトイオンの範囲は暫定的に、

$$\begin{aligned}
 \text{上限: } &\text{Zr}^{4+}(r=0.72\text{\AA}, H_B=1.107), \\
 \text{下限: } &\text{W}^{6+}(r=0.58\text{\AA}, H_B=1.034), \quad (13)
 \end{aligned}$$

とする。

#### 2.4.6 Aサイトイオンの上限と下限

CBOL全体についてのAサイトイオンの範囲を吟味する。(12)式の $t_{AU}$ と $t_{AL}$ 値を用いて、 $\text{W}^{6+}$ に対するAサイトイオンの下限及び $\text{Zr}^{4+}$ に対するAサイトイオンの上限を求めれば、CBOL全体に関するAサイトイオンの上・下限を知ることができる。その結果は、

$$\begin{aligned}
 \text{上限: } &\text{Rb}^+(r=1.60\text{\AA}, H_A=1.108), \\
 \text{下限: } &\text{Tb}^{3+}(r=1.04\text{\AA}, H_A=0.901), \quad (14)
 \end{aligned}$$

となる。

表4 トレランスファクター  $t = H_A/H_B = a_A/a_B$ .

A \ B		Ni(2+)	Mg(2+)	Co(3+)	Cr(3+)
1	Na	0.861	0.854	0.900	0.898
2	Ag	0.909	0.901	0.950	0.948
3	K	0.980	0.971	1.024	1.022
4	Rb	1.010	1.001	1.055	1.053
5	Tl	1.010	1.001	1.055	1.053
6	Cd	0.831	0.824	0.869	0.867
7	Ca	0.849	0.841	0.887	0.885
8	Sr	0.892	0.884	0.932	0.931
9	Pb	0.905	0.897	0.946	0.944
10	Ba	0.949	0.940	0.991	0.990
11	Tb	0.821	0.814	0.858	0.856
12	Gd	0.828	0.820	0.865	0.863
13	Eu	0.831	0.824	0.869	0.867
14	Sm	0.838	0.830	0.875	0.874
15	Bi	0.845	0.837	0.883	0.881
16	Nd	0.849	0.841	0.887	0.885
17	Pr	0.855	0.847	0.893	0.892
18	Ce	0.855	0.847	0.893	0.892
19	La	0.869	0.861	0.908	0.906
20	Th	0.828	0.820	0.865	0.863

表4 つづき

A \ B		Ga(3+)	As(3+)	Fe(3+)	Ti(4+)
1	Na	0.896	0.892	0.885	0.903
2	Ag	0.945	0.941	0.934	0.952
3	K	1.019	1.014	1.007	1.027
4	Rb	1.050	1.045	1.037	1.058
5	Tl	1.050	1.045	1.037	1.058
6	Cd	0.864	0.860	0.854	0.871
7	Ca	0.882	0.878	0.872	0.889
8	Sr	0.928	0.924	0.917	0.935
9	Pb	0.941	0.937	0.930	0.948
10	Ba	0.987	0.982	0.975	0.994
11	Tb	0.854	0.850	0.844	0.861
12	Gd	0.861	0.857	0.850	0.867
13	Eu	0.864	0.860	0.854	0.871
14	Sm	0.871	0.867	0.860	0.878
15	Bi	0.879	0.875	0.868	0.885
16	Nd	0.882	0.878	0.872	0.889
17	Pr	0.889	0.885	0.878	0.896
18	Ce	0.889	0.885	0.878	0.896
19	La	0.903	0.899	0.892	0.910
20	Th	0.861	0.857	0.850	0.867

A \ B		Te(4+)	Sn(4+)	Hf(4+)	Zr(4+)
1	Na	0.870	0.866	0.858	0.854
2	Ag	0.918	0.914	0.905	0.901
3	K	0.990	0.985	0.975	0.971
4	Rb	1.020	1.016	1.005	1.001
5	Tl	1.020	1.016	1.005	1.001
6	Cd	0.840	0.836	0.828	0.824
7	Ca	0.857	0.853	0.845	0.841
8	Sr	0.901	0.897	0.888	0.884
9	Pb	0.914	0.910	0.901	0.897
10	Ba	0.959	0.954	0.945	0.940
11	Tb	0.830	0.826	0.818	0.814
12	Gd	0.836	0.832	0.824	0.820
13	Eu	0.840	0.836	0.828	0.824
14	Sm	0.846	0.842	0.834	0.830
15	Bi	0.854	0.850	0.841	0.837
16	Nd	0.857	0.853	0.845	0.841
17	Pr	0.864	0.860	0.851	0.847
18	Ce	0.864	0.860	0.851	0.847
19	La	0.878	0.874	0.865	0.861
20	Th	0.836	0.832	0.824	0.820

(13)(14)式の範囲内にあるイオン種のイオン半径( $r$ ), セルエッジ( $a_A$ ,  $a_B$ ), 及び寸法不一致パラメータ( $H_A$ ,  $H_B$ )を表3に示した. また各Bサイトイオンに対するAサイトイオンとの間のトレランス・ファクター( $t=H_A/H_B=a_A/a_B$ )を表4に示した.

#### 2.4.7 既知CBOLのトレランス・ファクターの最大値と最小値

Aサイトイオン(またはBサイトイオン)に2種以上のイオンが存在するとき, 原子比を考慮した平均セルエッジ $\bar{a}_A$ (または $\bar{a}_B$ )を求めてから $t$ を計算するのが本来のやり方であるが, 実際には共存できないような大小のイオン半径をもつイオン種の混合であっても, 平均値 $\bar{a}_A$ (または $\bar{a}_B$ )を求めると, 一見CBOLを形成しそうな数値を示すことがある. これは明らかに不合理である. そこで,

Aサイトイオン:  $A^{a+}$ ,  $C^{c+}$ ;

Bサイトイオン:  $B^{b+}$ ,  $D^{d+}$ ; ((4)式参照)

のような場合には, 個々のイオンに対するトレランス・ファクター $a_A(A)/a_B(B)$ ,  $a_A(C)/a_B(B)$ ,  $a_A(A)/a_B(D)$ , および $a_A(C)/a_B(D)$ を求めて表わすことにする.

第1表の化合物のすべてについて $t$ 値を求めると, その最大値 $t_{\max}$ , 最小値 $t_{\min}$ はそれぞれ,

$$t_{\max}=1.027, \quad t_{\min}=0.868, \quad (15)$$

である. (12)式の $t_{AU}$ ,  $t_{AL}$ 値は1.027~0.868の範囲内にある. (15)式の範囲外にあるイオンの組合せであってもCBOLにならないという根拠はないが, (15)式の範囲を越えないイオン組合せを選ぶのが無難であろう. 表4は表3のイオンのすべての組合せについての $t$ 値を示してあるので(15)式の範囲外の組合せも含まれている.

#### 2.5 未知CBOL化合物生成の可能性

未知CBOL化合物を探る方法を述べる. 前節までに検討した結果, Aサイトに1, 2, 3, 4個のイオンを, Bサイトに2, 3, 4, 5, 6個を考えればよいことがわかった(表3). この条件を(5)式に入れて静電的中性を保つような原子価の組合せを各 $n$ 毎に求めると表5のようになる. 表5は, 紙数の都合上,  $n=1$ から5の途中までを示している. 表中で\*印を付した組合せは表1の既知CBOL化合物にみられる組合せである. 例えば,  $Bi_2PbBiTi_2Nb_{12}$  ( $n=3$ )は表5のNo.18に属する. 表5は各原子価原子(イオン)の原子比を示したものであるが, 零表

表5 化合物の原子比

No.	n	Bi	A サイト				B サイト					Oxy
			+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	
1)*	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6
2)*	2	2	0	1	0	0	0	0	0	2	0	9
3)	2	2	0	1	0	0	0	0	1	0	1	9
4)	2	2	1	0	0	0	0	0	0	1	1	9
5)	2	2	0	0	1	0	0	1	0	0	1	9
6)*	2	2	0	0	1	0	0	0	1	1	0	9
7)	3	2	1	1	0	0	0	0	0	3	0	12
8)	3	2	1	1	0	0	0	1	0	0	2	12
9)	3	2	0	2	0	0	0	0	1	2	0	12
10)	3	2	0	2	0	0	0	0	2	0	1	12
11)	3	2	2	0	0	0	0	0	1	0	2	12
12)	3	2	2	0	0	0	0	0	0	2	1	12
13)*	3	2	0	0	2	0	0	0	3	0	0	12
14)	3	2	0	0	2	0	0	2	0	0	1	12
15)	3	2	1	0	1	0	0	0	1	2	0	12
16)	3	2	1	0	1	0	0	0	2	0	1	12
17)	3	2	0	1	1	0	0	1	0	2	0	12
18)*	3	2	0	1	1	0	0	0	2	1	0	12
19)	4	2	2	1	0	0	0	0	0	4	0	15
20)	4	2	0	3	0	0	0	1	0	3	0	15
21)	4	2	0	3	0	0	0	2	0	0	2	15
22)	4	2	3	0	0	0	0	1	0	0	3	15
23)	4	2	0	3	0	0	0	0	2	2	0	15
24)	4	2	1	2	0	0	0	0	1	3	0	15
25)	4	2	0	3	0	0	0	0	3	0	1	15
26)	4	2	2	1	0	0	0	0	2	0	2	15
27)	4	2	3	0	0	0	0	0	0	3	1	15
28)*	4	2	0	0	3	0	0	1	3	0	0	15
29)	4	2	0	0	3	0	0	3	0	0	1	15
30)	4	2	1	0	2	0	0	0	3	1	0	15
31)	4	2	2	0	1	0	0	0	1	3	0	15
32)*	4	2	0	1	2	0	0	0	4	0	0	15
33)	4	2	0	1	2	0	0	2	0	2	0	15
34)	4	2	0	2	1	0	0	0	3	1	0	15
35)	5	2	3	1	0	0	0	0	0	5	0	18
36)	5	2	0	4	0	0	1	0	0	4	0	18
37)	5	2	1	3	0	0	0	1	0	4	0	18
38)	5	2	2	2	0	0	0	2	0	0	3	18
39)	5	2	0	4	0	0	0	0	3	2	0	18
40)	5	2	1	3	0	0	0	0	2	3	0	18
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

示はその原子価の原子がないことを示している。

表5の各No.の組合せに関して表3のイオン種を与えればよいのであるが、このとき(12)式に示したように、Bサイトイオンに対するAサイトイオンのトレランスファクター  $t = H_A/H_B = a_A/a_B$  が1.026から0.871の範囲内にあるようなイオン種の組合せを選ばばよい(表4参照)。

合成実験の順序として、まず、Bサイトイオンの上・下限を明らかにする必要がある。Bサイトイオンの上限として  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  が不適格であると仮定すると、CBOLの存在範囲はかなり限

られる。

nの値によってCBOL形成の可能性は異なると思われるが、これは後の問題である。一般論として上記のように述べてきたが、多少具体的に説明すると、表6のようである。すなわち、

- (1) Bサイトイオンを1種類とし、Aサイトイオンを1種または2種類とする場合
  - (2) Aサイトイオンを1種類とし、Bサイトイオンを1種または2種類とする場合、
- について、生成可能なCBOL化合物が導かれる。

表 6

(1) B-サイトイオン 1 種類, A-サイトイオン 2 種類 (原子価を異にする)

B-サイト	A-サイト		
	1 価 と 2 価	1 価 と 3 価	2 価 と 3 価
3 価	(不成立)	(不成立)	(不成立)
4 価	(不成立)	( $n=2$ , 不成立) $n \geq 3$ , 成立	( $n=2$ , 不成立) $n \geq 3$ , 成立
5 価	$n \geq 2$ , 成立	$n \geq 2$ , 成立	$n=2$ , 成立 ( $n \geq 3$ , 不成立)

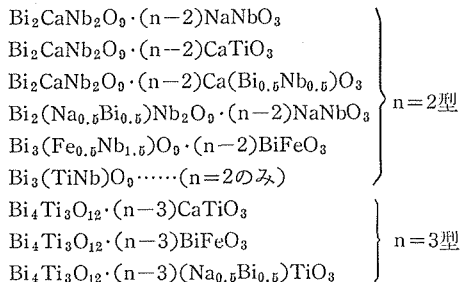
(2) A-サイトイオン 1 種類, B-サイトイオン 2 種類 (原子価を異にする)

A-サイト	B-サイト		
	3 価 と 4 価	3 価 と 5 価	4 価 と 5 価
1 価	(不成立)	(不成立)	(不成立)
2 価	(不成立)	$n \geq 2$ , 成立	$n \geq 2$ , 成立
3 価	( $n=2$ , 不成立) $n \geq 3$ , 成立	$n \geq 2$ , 成立	$n=2, 3$ , 成立 ( $n \geq 4$ , 不成立)

A-サイト  $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Na}(1.16 \text{ \AA}), \text{K}(1.51) \text{ など,} \\ 2 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Ca}(1.12), \text{Sr}(1.25), \text{Pb}(1.29), \text{Ba}(1.42) \text{ など,} \\ 3 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Bi}(1.11), \text{ランタニド など} \end{array} \right.$

B-サイト  $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Fe}(0.645) \text{ など} \\ 4 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Ti}(0.605) \text{ など} \\ 5 \text{ 価} \cdots \cdots \text{Nb}(0.64), \text{Ta}(0.64) \text{ など} \end{array} \right.$

(3) 実例の型



基本分子は  $n=2$  型と  $n=3$  型とに分れ, 添加ペロブスカイト分子の係数は  $n=2$  型のとき  $(n-2)$  であり,  $n=3$  型のとき  $(n-3)$  となる。

(3)の表は(1)(2)の表を整理した結果である。上表では  $n=1$  の場合 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  など) を除いた。一般に, 規則的構造をもつ単一相に限っていえば,  $n > 5$  の化合物を合成することは難しい。

## 2.6 結 言

(4)式で示される層構造型複合ビスマス酸化物 (CBOL) について, 静電的中性の保存及びイオン半径に基づく幾何学的条件 (トレランス・ファクター, 寸法不一致) を既知 CBOL について整理し, 未知 CBOL を探る方法を説明した。ただ

し, 本報では次の事柄を仮定している:

- (i)  $\text{BiO}$  層の Bi は置換されないで, ペロブスカイト様格子層の A サイトイオン及び B サイトイオンのみが置換される場合
- (ii) 格子空孔などの格子欠陥はない場合
- (iii)  $n$  の値による CBOL 形成可能性の差異を無視する (後の問題とする)

(iv) 熱力学的因子は考慮しない。

(ii)(iii)(iv)について、現段階でのCBOLの生成可能性の問題としては、これらの仮定の範囲を越える必要はない。この範囲外の事柄は、CBOLの大局的全貌を明らかにしてから考えたいと思っている(Hutchison, Anderson, & Rao<sup>67</sup>)はBa<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (n=5) についてその電子顕微鏡格子像の観察により、転位の存在することを明らかにしているが)。

### 参 考 文 献

- 1) Sillen, L. G. & Lundborg, K.: Z. anorg. allg. Chem., **252**, 2 (1943).
- 2) Aurivillius, B.: Arkiv. Kemi, **1**, 463 (1949).
- 3) Aurivillius, B.: Arkiv. Kemi, **1**, 499 (1949).
- 4) Aurivillius, B.: Arkiv. Kemi, **2**, 519 (1950).
- 5) Sinyakov, E. V. & Galporn, L. U.: Soviet Phys. -JETP, **3**, 541 (1956).
- 6) Chynoweth, A. G.: J. Appl. Phys., **27**, 78 (1956).
- 7) Zemann, J.: Heidelb. Beitr. Miner. Petrog., **5**, 139 (1956); Struct. Reports, **20**, 449 (1956).
- 8) Popper, P., Ruddlesden, S. N., & Ingles, T. A.: Trans. Brit. Ceram. Soc., **56**, 356 (1957).
- 9) Skanovi, G. I. & Demeshina, A. I.: Soviet Phys. -JETP, **4**, 524 (1957).
- 10) Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., & Agranovskaya, A. I.: Soviet Phys. -Solid State, **1**, 149 (1959).
- 11) Ismailzade, I. G.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., **24**, 1198 (1960).
- 12) Van Uitert, L. G. & Egerton, L.: J. Appl. Phys., **32**, 959 (1961).
- 13) Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., & Agranovskaya, A. I.: Soviet Phys. -Solid State, **3**, 651 (1961).
- 14) Subbarao, E. C.: J. Chem. Phys., **34**, 659 (1961).
- 15) Subbarao, E. C.: Phys. Rev., **122**, 804 (1961).
- 16) Subbarao, E. C.: Phys. Rev., **123**, 2202 (1961).
- 17) Roth, R. S. & Waring, J. L.: J. Res. NBS, (Phys. & Chem.), **65A**, 337 (1961).
- 18) Fang, P. -H., Robbins, C., & Forrat, F.: Compt. Rend., **252**, 683 (1961).
- 19) Subbarao, E. C.: J. Phys. Chem. Solids, **23**, 665 (1962).
- 20) Subbarao, E. C.: J. Amer. Ceram. Soc., **45**, 166 (1962).
- 21) Aurivillius, B. Fang, P. -H.: Phys. Rev., **126**, 893 (1962).
- 22) Fang, P. -H., Robbins, C. R., & Aurivillius, B.: Phys. Rev., **126**, 892 (1962).
- 23) Smolyaninov, N. & Belyaev, I. N.: Russ. J. inorg. Chem., **7**, 1345 (1962).
- 24) Belyaev, I. N., Smolyanov, N. P., & Kal'nitskii: Zh. Neorgan. Khim., **2**, 348 (1963).
- 25) Ismailzade, I. G.: Soviet Phys. -Cryst., **8**, 686 (1964).
- 26) Tambovtsov, D. A., Skorikon, V. M., & Zheludev, I. S.: Soviet Phys. -Cryst., **8**, 712 (1964).
- 27) Hanlet, J. M. W. & Requa, S. C.: IEEE Internat'l Conv. Rec., **12**, 38 (1964).
- 28) Cummins, S. E.: J. Appl. Phys., **36**, 1958 (1965).
- 29) Blasse, G.: J. inorg. nucl. Chem., **28**, 1124 (1966).
- 30) Blasse, G.: J. inorg. nucl. Chem., **28**, 1488 (1966).
- 31) Cummins, S. E.: J. Appl. Phys., **37**, 2510 (1966).
- 32) Ismailzade, I. G., Nesterenko, V. I., Miriskli, F. A., & Rustamov, P. G.: Soviet Phys. -Cryst., **12**, 400 (1967).
- 33) Miriskli, F. A. & Ismailzade, I. G.: Izvest. AN SSSR, Ser. Fiz., **33**, 91833 (1967).
- 34) Cummins, S. E. & Cross, L. E.: Appl. Phys. Letters, **10**, 14 (1967).
- 35) Cummins, S. E.: Proc. IEEE., **55**, 1536 (1967).
- 36) Cummins, S. E.: Proc. IEEE., **55**, 1537 (1967).
- 37) Newnham, R. E.: Mat. Res. Bull., **2**, 1041 (1967).
- 38) Ismailzade, I. G.: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., **11**, 1221 (1967).
- 39) Cummins, S. E.: J. Appl. Phys., **39**, 2268 (1968).
- 40) Acradams, S. G., Kurtz, S. K., & Jamieson, P. B.: Phys. Rev., **172**, 551 (1968).
- 41) Wolfe, R. W. & Newnham, R. E.: Solid State Comm., **7**, 1797 (1969).
- 42) Wolfe, R. W. & Newnham, R. E.: J. Electrochem. Soc., **116**, 832 (1969).
- 43) Luke, T. E.: IEEE. Trans., **ED-16**, 576 (1969).
- 44) Shannon, R. D. & Prewitt, C. T.: Acta Cryst., **B25**, 925 (1969).
- 45) 三井利夫, 達崎達, 中村英二: "強誘電体", P. 297, 楳書店(1969).
- 46) Hopkins, M. M. & Miller, A.: Ferroelectrics, **1**, 37 (1970).
- 47) Keneman, S. A., Taylor, G. W., Miller, A., &

- Fonger, W. H. : Appl. Phys. Letters, 17, 173 (1970).
- 48) Taylor, G. W. : Ferroelectrics, 1, 79 (1970).
- 49) Ismailzade, I. G. & Mirishli, F. A. : Sov. Phys. - Cryst., 14, 636 (1970).
- 50) Cummins, S. E. & Hill, B. H. : Proc. IEEE., 58, 938 (1970).
- 51) Cummins, S. E. : J. Phys. Soc. Japan, 28, Suppl. 396 (1970).
- 52) Wolfe, R. W., Newnham, R. E., & Smith, D. K. : Ferroelectrics, 3, 1 (1971).
- 53) Dorrin, J. F., Newnham, R. E., Smith, D. K., & Kay, M. I. : Ferroelectrics, 3, 17 (1971).
- 54) Cross, L. E. & Pohanka, R. C. : Mat. Res. Bull., 6, 939 (1971).
- 55) Newnham, R. E., Wolfe, R. W., & Dorrin, J. F. : Mat. Res. Bull., 6, 1029 (1971).
- 56) Armstrong, R. A. & Newnham, R. E. : Mat. Res. Bull., 2, 1025 (1972).
- 57) Ismailzade, I. H. : J. de Physique, Suppl., 33, C-237 (1972).
- 58) Taylor, G. W. & Kosonocky, W. F. : Ferroelectrics, 3, 81 (1972).
- 59) Cummins, S. E. & Luke, T. E. : Ferroelectrics, 3, 125 (1972).
- 60) Wu, S. Y., Takei, W. J., Francombe, M. H., & Cummins, S. E. : Ferroelectrics, 3, 217 (1972).
- 61) Newkirk, H. W., Quadffieg, P., Liebertz, J., & Kockel, A. : Ferroelectrics, 4, 51 (1972).
- 62) Macarovichi, C. Gh. & Morar, Gh. : Z. anorg. allg. Chem., 393, 275 (1972).
- 63) 島津正司 : 鉱物学雑誌 10, 326 (1972).
- 64) Newnham, R. E., Wolfe, R. W., Horsey, R. S., & Diaz-Colon, F. A. : Mat. Res. Bull, 8, 1183 (1973).
- 65) Sultanov, G. D., Mirishli, F. A., & Ismailzade, I. H. : Ferroelectrics, 5, 197 (1973).
- 66) 田草川大久, 本間健祐, 和田正信 : 東北大学電通談話記録, 43(2), 33 (May 1974).
- 67) Hutchison, J. L., Anderson, J. S., & Rao, C. N. R. : Nature, 225, 541 (June 12, 1975).
- 68) 島津正司, 菊地武, 渡辺昭輝 : 鉱物学雑誌, 12, 428 (1976).

### 3. 新複合ビスマス酸化物の探索及びそれに関連する相平衡状態図に関する研究

#### 3.1 序 論

前章で述べたように層構造型複合ビスマス酸化物に属する化合物は既に数十種に及んでいるが、これに関連する相平衡状態図に関する研究は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系<sup>1)</sup>を除いて皆無に等しい。本研究では $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を1成分とする新化合物、特に層構造型化合物の系統的探索を目的として、幾つかの3成分系平衡状態図を作製した。更に、それら3成分系に存在する新化合物について詳しい研究を行った。

#### 3.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系に含まれる化合物

##### 3.2.1 序 論

本系には層構造型複合ビスマス酸化物として $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ ) 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  ( $n=2$ ) が報告されている。しかしながら、3成分系化合物は上記 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ を除いては、いかなる化合物も報告されていない。本研究では、固相反応が容易に起こり得る温度として $1100^\circ\text{C}$ を選び、固相-固相間の安定関係を求めた<sup>2)</sup>。

##### 3.2.2 試料及び実験方法

試薬として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は岩城製薬製99.9%、 $\text{TiO}_2$ は東邦チタニウム製99.9%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ は三輪化学製99.9%のものを用了。これらの試薬を一定化学組成の試料として約7gになるように調合し、白金ルツボ中に入れ、約24時間、 $800^\circ\text{C}$ にて仮焼した。しかるのちにこれをメノウ乳鉢にて粉碎混合し、再びルツボに入れ、白金ロジウム線を用いた電気炉中にて $1100^\circ\text{C}$ で24時間加熱した。その後、試料は粉末X線回折法を用いて同定し、平衡に達していないと判断されたものについては、再びメノウ乳鉢にて粉碎混合し、再び $1100^\circ\text{C}$ で24時間保った。試料によってはこの操作を数回繰り返した。なお本相平衡図作製にあたり、約70種の試料を要した。

##### 3.2.3 実験結果

本研究で得られた相平衡図を図1に示す。図に示した3成分系化合物 $\text{Bi}_7\text{T}_8\text{N}_1$ 、すなわち、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ は層状構造を有する化合物であるが、従来

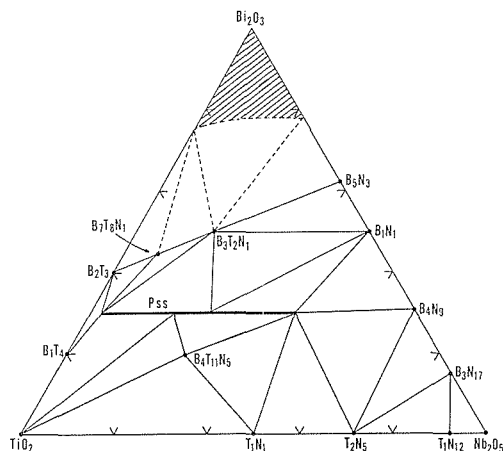


図1  $1100^\circ\text{C}$ における $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図

化学組成比  $1 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot m \text{ TiO}_2 \cdot n \text{ Nb}_2\text{O}_5$  の化合物は  $\text{Bi}_1\text{T}_m\text{N}_n$  ( $1, m, n$  は変数) と略記してある。パイロクロア固溶体域は Pss で示した。

の層構造型複合ビスマス酸化物とは異なった構造を有する新化合物である。この化合物については詳しい研究を行ったが、その結果は、3.4で説明する。そのほか3成分系化合物としては立方晶系パイロクロア構造を有する固溶体 (Pss)、及び新化合物 ( $\text{Bi}_4\text{T}_{11}\text{N}_5$ ) が存在する。図2にはTi/Nb比を変えたときのパイロクロア固溶体の格子定数の変化を示した。

$\text{Bi}_4\text{T}_{11}\text{N}_5$ 、すなわち、 $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$  で表わされる化合物に、約6.3重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ を加え白金ルツボ中にて $1150^\circ\text{C}$ から毎時 $10^\circ\text{C}$ の速度で徐冷した。その結果、1mm径ぐらいの単結晶を多数得た。多くは粉末X線法によれば、 $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ の相であるが、わずかにパイロク



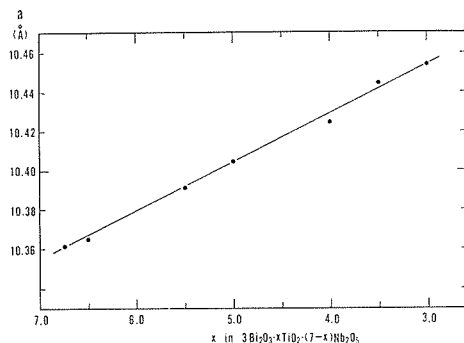


図2 パイロクロア固溶体  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot (7-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$  の組成と格子定数の関係

ロアの相も含まれる。前者の結晶をX線マイクロアナライザーにて分析したところ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (24.5%),  $\text{TiO}_2$  (49.2%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (26.2%) という結果 (カッコ内はモル%) を得た。また次節で述べるX線構造解析の結果によって、この化合物の正しい化学組成は  $\text{BiTiNbO}_6$  であることが明らかとなった。 $\text{BiTiNbO}_6$  の粉末X線回折データを表1に示す。面指数は構造解析の結果に基づいて付けた。

表1  $\text{BiTiNbO}_6$  の粉末X線データ ( $\text{CuK}\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$
6.39	15	002	2.378	5	$40\bar{6}$
4.76	60	$40\bar{2}$	2.336	7	620
4.43	15	400	2.329	7	$\bar{6}20$
3.491	100	$2\bar{2}0, 220$	2.311	10	$6\bar{2}\bar{4}$
3.405	80	$40\bar{4}$	2.303	10	$6\bar{2}\bar{4}$
3.202	30	004	2.215	7	800
3.063	60	402	2.176	5	
2.863	50	$22\bar{2}, 2\bar{2}2$	2.133	15	006
2.597	40	$2\bar{2}\bar{4}$	2.057	20	$80\bar{6}$
2.494	30	$6\bar{2}\bar{2}$	1.979	30	$622, 6\bar{2}\bar{2}$
2.486	30	$6\bar{2}\bar{2}$	1.899	25	040
2.457	20	$80\bar{2}$	1.777	10	$40\bar{8}$

### 3.2.4 $\text{BiTiNbO}_6$ のX線構造解析

前節で述べた  $\text{BiTiNbO}_6$  の単結晶の回折斑点はほぼ単斜晶系の対称を示し、C格子による指数付けが可能であるが、 $h+1/2$ ,  $k+1/2$ ,  $l+1/2$  または  $h-1/2$ ,  $k-1/2$ ,  $l-1/2$  (双晶では両方) の位置に弱い反射が出現し、これらを考慮して軸長を2倍に取ると、格子定数は  $a=19.722(4)$ ,  $b=7.589(1)$ ,  $c=14.252(4)\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.15(3)$ ,  $\beta=116.$

$26(2)$ ,  $\gamma=89.74(2)^\circ$  となり  $Z=16$ ,  $D_x=6.18\text{gcm}^{-3}$  となる。この単位胞は既約格子の単位胞 ( $a_r=6.900$ ,  $b_r=8.082$ ,  $c_r=5.275\text{\AA}$ ,  $\alpha_r=101.36$ ,  $\beta_r=98.21$ ,  $\gamma_r=120.12^\circ$ ) の8倍の体積を有し、既約格子に対して  $a_r=a/4+b/4+c/2$ ,  $b_r=b/2-c/2$ ,  $c_r=-a/4+b/4$  の関係を有する。

通常の方法によって、最初にサブセルの構造を求め、次に弱い反射のみによるパターン関数から超構造を決定した<sup>3)</sup>。精密化は、双晶のX線回折強度をそのまま用いて最小二乗法によって行った。 $|F|^2$  に関するR値は0.095であった。構造には対称中心があり、TiとNbの分布は超構造においても無秩序的であった。

表2には各原子の座標値を示した。図3は構造の(010)への投影図である。図では  $-0.05 < Y < 0.30$  の範囲の原子のみを示した。 $Y \approx 0$  の原子を細線で、 $Y \approx 1/4$  の原子を太線で描いてある。Nb/Ti(1), Nb/Ti(2)の原子は、それぞれNT(1), NT(2)と略記した。図4は構造の一部の(001)への投影図である。図では  $-2.0 < Z < 0.26$  の範囲の原子を示した。表3には金属原子と酸素間の距離を示した。

$\text{BiTiNbO}_6$  のサブセルの平均構造の空間群は

表2  $\text{BiTiNbO}_6$  の原子座標

	$x$	$y$	$z$
Bi	$-0.00484(4)$	$0.00550(13)$	$0.24888(7)$
Nb/Ti(1)	$0.08750(8)$	$0.0050(4)$	$0.05533(14)$
Nb/Ti(2)	$0.16120(8)$	$0.2550(4)$	$-0.06055(14)$
O(1)	$0.0098(5)$	$0.0125(2)$	$0.0927(9)$
O(2)	$0.1705(5)$	$0.0332(10)$	$0.1859(9)$
O(3)	$0.1399(4)$	$-0.0031(2)$	$-0.0518(7)$
O(4)	$0.2439(5)$	$0.2615(2)$	$-0.0909(9)$
O(5)	$0.0862(6)$	$0.2852(19)$	$-0.1918(11)$
O(6)	$0.0947(4)$	$0.2489(23)$	$0.0193(7)$

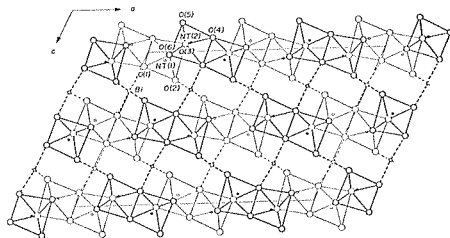


図3  $\text{BiTiNbO}_6$  の結晶構造・(010)面への投影図

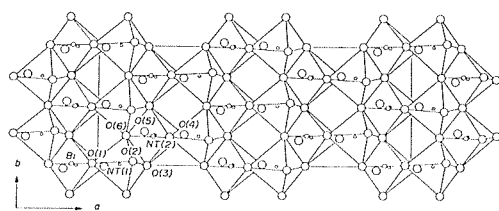


図4 BiTiNbO<sub>6</sub>の結晶構造の一部・(001)面への投影図

表3 金属原子—酸素間距離(Å)

対称操作

(i)  $-x, -y, -z$

(ii)  $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{2}-z$

(iii)  $-\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, z$

(iv)  $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

(v)  $-\frac{1}{4}+x, -\frac{1}{4}+y, \frac{1}{2}+z$

(vi)  $\frac{1}{4}-x, -\frac{1}{4}-y, -z$

(vii)  $\frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-y, -z$

(viii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$

金属原子	酸素との距離				平均値
Bi	O(1)	2, 37(1)	O(4 <sup>v</sup> )	2, 29(1)	2, 39
	O(2 <sup>ii</sup> )	2, 20(1)	O(5 <sup>i</sup> )	2, 64(1)	
	O(2 <sup>iii</sup> )	2, 50(1)	O(5 <sup>iv</sup> )	2, 32(1)	
Nb/Ti(1)	O(1)	1, 83(1)	O(3)	2, 19(1)	1, 99
	O(1 <sup>i</sup> )	2, 14(1)	O(3 <sup>vi</sup> )	1, 97(2)	
	O(2)	1, 87(1)	O(6)	1, 94(2)	
Nb/Ti(2)	O(3)	2, 02(2)	O(5)	1, 81(1)	1, 98
	O(4)	1, 86(1)	O(6)	2, 08(1)	
	O(4 <sup>viii</sup> )	2, 14(1)	O(6 <sup>vii</sup> )	1, 97(2)	

C2/mで、ThTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の構造と同形であるが、前者ではビスマス原子を中心とする酸素八面体が正八面体からかなり歪んでいる。このことはBi<sup>3+</sup>イオンの非結合電子対のためと考えられ、これがBiTiNbO<sub>6</sub>の超構造の原因になっていると推定される。またBiTiNbO<sub>6</sub>の組成をBiR<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (R=Ti及びNb)のごとく表わすと、他の多くのチタン酸塩やニオブ酸塩のように、酸素八面体の頂点共有による三次元網目状の結合様式が期待される。しかしながらBiTiNbO<sub>6</sub>ではそのような構造は形成されず、酸素の原子配列は著しく歪んでいるが、

立方最密充填に由来することが特徴である。

### 3.3 Na<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系に含まれる化合物

#### 3.3.1 序 論

本系には層構造型複合ビスマス酸化物として、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>のほか3成分系化合物Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (n=4)<sup>4)</sup>が報告されている。このほかペロブスカイト型化合物Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub><sup>5,6)</sup>が見いだされている。本3成分系相図では、特に、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (n=3)からNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (n=4)を通りNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (n=∞)に至る線上において、いかなるnの数の化合物が安定に存在するかという点で興味がある。本研究では1000℃における相平衡関係を求めた<sup>7)</sup>。

#### 3.3.2 試料及び実験方法

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>については3.2.2に記したものを、Na<sub>2</sub>Oについては試薬特級Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた。実験方法は3.2.2で述べた方法とほぼ同様である。ただしNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の吸湿性のために、メノウ乳鉢の壁にNa<sub>2</sub>O成分が選択的に吸着すること、焼成時にNa<sub>2</sub>O成分が蒸発することなどにより最終の試料において約2% Na<sub>2</sub>O成分が不足することが分かったが、粉末X線法による相平衡図作製には影響が少ないので試料調合時の補正は行わなかった。

#### 3.3.3 実験結果

1000℃における相平衡関係を図5に示す。この系では新たに二つの新化合物を発見した。図中Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>8.5</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub>は層構造を有する新化合物で、

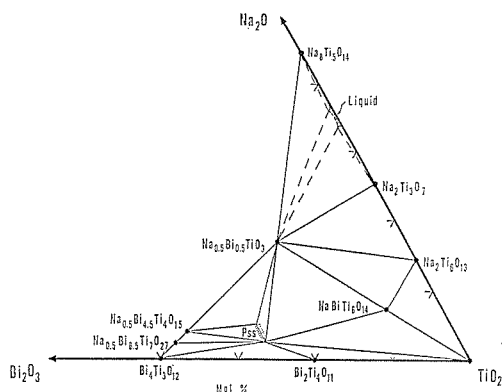


図5 1000℃におけるNa<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系の相平衡図。Pssは立方晶系ペイロクロア固溶体域を示す。

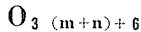
表4 NaBiTi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>の粉末X線回折データ  
(CuK $\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$
10.04	40	2.17	10
6.5	5	2.11	20
5.3	50	2.01	15
3.87	10	2.06	7
3.52	30	1.957	2
3.25	10	1.939	20
3.22	40	1.880	80
3.16	40	1.833	5
3.06	90	1.757	3
3.01	80	1.726	5
2.95	20	1.714	25
2.85	100	1.682	3
2.70	15	1.651	3
2.64	65	1.627	5
2.56	30	1.624	4
2.45	20	1.612	3
2.35	5	1.591	30
2.32	10		

3.2.3で述べたBi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>と同じ系列に属するものである。詳しくは3.4で述べる。このほかNaBiTi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>も新化合物であるが、単結晶を得ることができなかったために、結晶構造を明らかにすることはできなかった。NaBiTi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>の粉末X線回折データを表4に示す。

当初から期待していた化合物NaBi<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>( $n=5$ )及びそれ以上の大きな $n$ の値を持つ化合物について、1000℃及び1100℃で合成を試みたが成功しなかった。結果としてNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>とNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>が安定関係にあることが認められた。

### 3.4 新化合物群Bi<sub>4</sub>A<sub>m+n-2</sub>B<sub>m+n</sub>



#### 3.4.1 序 論

先に述べたように、Aurivilliusによって発見された層構造型複合ビスマス酸化物は(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>の層と(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>2-</sup>の層との規則的積み重ねによって構成されている。単位胞では図6に示したごとくc軸に沿って基本構造(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>2-</sup>の成す格子が2組積み重なっている。したがってc軸に垂直の2等分した半単位胞でも、ほぼ電気的中性が保たれる。ゆえに、 $n$ の値

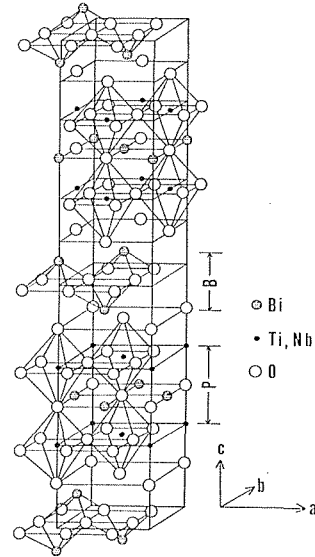
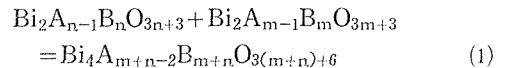


図6 Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>の結晶構造。Pはペロブスカイト層，Bは(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>層であり，ペロブスカイト層が2枚1組となって積み重なっている。

が異なる二つの化合物のそれぞれの半単位胞を重ね合せても境界附近における原子配置に不都合はなく、エネルギー的にもさほど不安定になるとは思えない。たとえば、Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>( $n=2$ )の半単位胞とBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>( $n=3$ )の半単位胞を重ね合せると図7の左側のような構造が得られる。3.2.3で述べた新化合物Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>は、まさに、この基本構造を有する。

この基本構造からなる化合物を二つの層構造型複合ビスマス酸化物からの反応生成物として示せば、



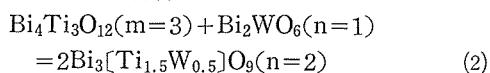
となる。上記化合物Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>は(1)式で( $m=2$ ,  $n=3$ )の場合に相当する。

もし(1)式で示される化合物が安定に存在し得るならば、層構造を有するビスマス複合酸化物の数は飛躍的に増大するはずである。また従来の層構造と同様に、(1)式で示される化合物もその多くは強誘電的性質を示すものと思われる。以下に述べる実験結果では、予期したとおり、十数種の新層状化合物の存在が確認され<sup>8~10)</sup>、我々はこの新化合物群の構造を“混合層型”と呼んでいる。

## 3.4.2 合成実験

実験方法は3.2.2に準じて行ったので主として実験結果について述べる。試料としては(1)式の( $m=1, n=2$ ), ( $m=2, n=3$ ), ( $m=3, n=4$ ), ( $m=4, n=5$ )及び( $m=1, n=3$ )などを用意したが、結果として( $m=1, n=2$ ), ( $m=2, n=3$ )及び( $m=3, n=4$ )の構造を有する化合物が合成された。各構造を有する代表的な化合物の粉末X線回折データを表5, 6, 7に示す。

ところで本実験で合成した化合物は $m$ と $n$ の差が1のものに限られている。この事情は図7(a)及び(b)を見れば明らかなように、( $m=1, n=3$ )すなわち $m-n=2$ の場合は



となり従来型の層状構造となり混合層は作らない<sup>8)</sup>。

一般に、 $m$ と $n$ の和が偶数の化合物の組合せからは従来型の層状構造のものが生成される。また、 $m$ と $n$ の和が奇数でその差が1より大きい組合せからは、結果的にペロブスカイト層の多い化合物から適当数のペロブスカイト組成を抜き去り、もう一方の化合物に加えることにより、やはり $m$ と $n$ の差が1になる化合物が生成する。すなわち、

表5  $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{16}$  ( $m=1, n=2$ ) の粉末X線回折データ( $\text{CuK}\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I-I_0$	$hkl$
10.4	1	002
6.97	20	003
5.22	6	004
3.82	1	110
3.76	3	111
3.35	3	113
3.09	100	114
2.98	6	007
2.71	10	200
2.70	10	020
2.61	30	008
2.27	3	
2.16	1	118
2.00	2	
1.913	10	220
1.879	15	{ 208 028
1.702	5	1111
1.629	10	314
1.623	10	134
1.585	7	1112
1.544	5	228

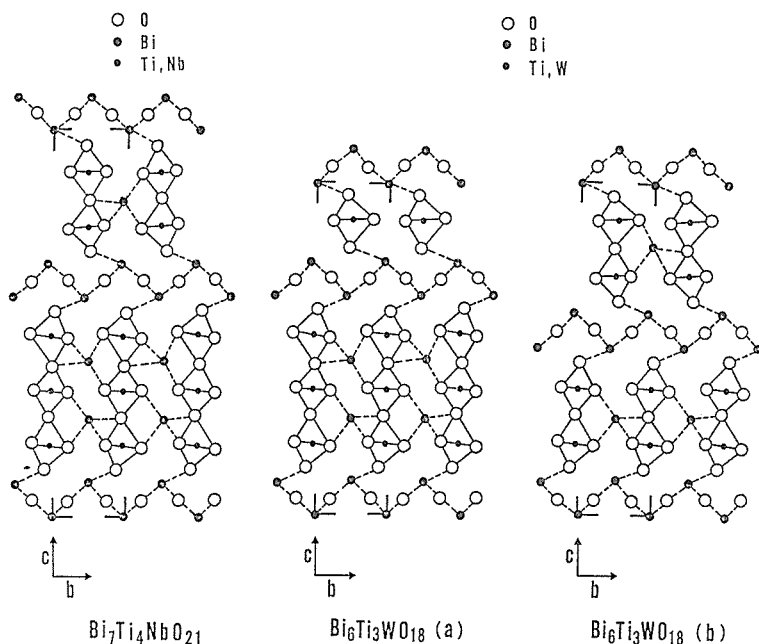
図7 混合層型複合ビスマス酸化物の結晶構造の説明・ $(100)$ への投影図

表6 BaBi<sub>6</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>21</sub>(m=2, n=3)の粉末X線回折データ(CuK $\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$
14.6	2	002	2.73	35	200,020
9.9	5	003	2.67	10	0011
7.3	10	004	2.45	70	0012
5.9	65	005	2.28	10	207,027
4.89	2B	006	2.20	3B	1111
4.21	30	007	2.10	10	0014
3.83	10	111	1.928	20	220
3.27	5	009	1.824	15B	2012,0212
3.03	100	116	1.750	2	227
2.95	5	0010	1.627	20	316,136

表7 BaBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub>(m=3, n=4)の粉末X線回折データ(CuK $\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$
7.5	1	005	2.09	2B	1115
5.34	10	007	2.07	2B	0018
4.15	10	009	1.924	20	220
3.83	20	111	1.909	5	1117
3.27	3B	116	1.810	1B	227
2.97	100	118	1.772	10	2016,0216
2.72	30	200,020	1.745	2	229
2.42	3B	207,027	1.719	3	311,131
2.34	10	0016	1.614	15	318,138
2.28	15	209,029			

表8 混合層型ビスマス複合酸化物の焼成温度及び格子定数

化合物	[m, n]	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	格子定数		
			$a(\text{\AA})$	$a/b$	$c(\text{\AA})$
Bi <sub>5</sub> Ti <sub>1.5</sub> W <sub>1.5</sub> O <sub>15</sub>	1, 2	1050	5.410	1.004	20.75
Bi <sub>5</sub> TiNbWO <sub>15</sub>	1, 2	1050	5.415	1.001	20.89
Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>4.5</sub> Nb <sub>2</sub> WO <sub>15</sub>	1, 2	1050	5.451	1.003	20.71
Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>21</sub>	2, 3	1100	5.410	1.002	28.90
Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> NbO <sub>21</sub>	2, 3	1100	5.458	1.006	29.09
Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> TaO <sub>21</sub>	2, 3	1100	5.433	1.006	29.03
SrBi <sub>6</sub> Ti <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>21</sub>	2, 3	1150	5.424	1.001	29.08
BaBi <sub>6</sub> Ti <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>21</sub>	2, 3	1130	5.460	1.002	29.47
SrBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3, 4	1150	5.453	1.004	36.97
BaBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3, 4	1130	5.463	1.002	37.47
PbBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3, 4	1140	5.418	1.000	37.07
Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>8.5</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3, 4	1100	5.449	1.006	36.77

混合層においてはmとnの差が1の場合が最も安定であることが実験結果から推定された。

表8には合成したすべての混合層型ビスマス複合酸化物を示す。

### 3.4.3 Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>の結晶構造

種々の混合層型化合物について、X線構造解析を行うための単結晶の育成を試みたが、いずれの化合物も分解溶融すること、化学組成が従来型の層構造化合物と類似しているためフラックス法においては混合層のみの育成条件を見だしにくいことなどの理由により適切な結晶を得られなかった。

しかしながら、最近、当研究所に設置された超高压電子顕微鏡による高分解能の格子像撮影法を利用すれば、微細な結晶粒を使用しても、結晶構

造に関する詳細な知見が得られるので、Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>(m=2, n=3)についてこれを行った<sup>11)</sup>。

Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>の結晶は次のようにして得た。まず、60Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・35TiO<sub>2</sub>・5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成の酸化物の混合体を800 $^{\circ}\text{C}$ で焼成し、その後1250 $^{\circ}\text{C}$ にて溶融し、次に950 $^{\circ}\text{C}$ まで毎分0.5 $^{\circ}\text{C}$ の速度で徐冷した。ルツボから取り出した試料はBi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>のほか、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、その他Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の多い相が含まれている。これを温めた希硝酸中に入れ、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の多い相を溶出した。残渣は微細な鱗片状結晶の集合体となった。

電子顕微鏡の格子像撮影に関する説明は、堀内らの論文<sup>11,12)</sup>に述べてあるのでここでは省略する。

Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>の電子線回折パターンによると格



図8 超高压電子顕微鏡による  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  の格子像(1000kV). 電子線の入射方向は $[110]$  晶帯軸に平行である.

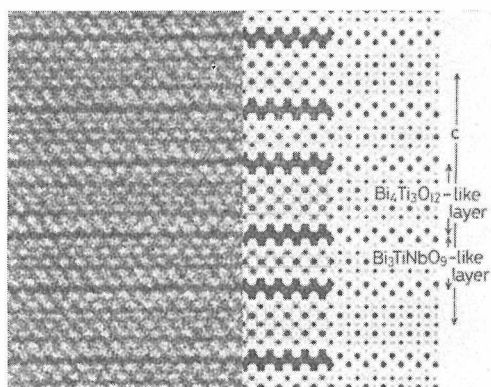


図9 図8の格子像の説明. 左から, 図8の一部を拡大したもの, 結晶構造と写真のコントラストとの対応, 右端は結晶構造 (大きい黒丸はBi, 小さい黒丸はTiあるいはNb, 白丸は酸素).

子定数は  $a=5.45$ ,  $b=5.42$ ,  $c=58.1\text{Å}$  となった.  $a$  軸及び  $b$  軸の長さは粉末X線法による測定結果と一致するが,  $c$  軸の長さは粉末X線法で得た値の丁度2倍となった.  $c$  軸に垂直な格子像は, 予想どおり, 鮮やかな混合層状のパターンを示した. 図8には  $[110]$  晶帯軸を電子線のビーム方向に合せた試料の写真を示す. 図8の一部 (Aと記したところ) の拡大写真と, それを基にして考察した  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  の結晶構造を図9に示す. 図

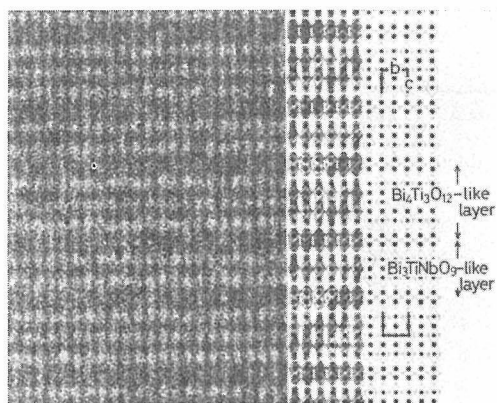


図10  $[100]$  軸に平行に電子線を入射した場合の格子像の説明 (図9参照).

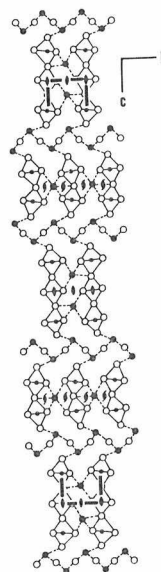


図11  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  の結晶構造モデルの  $(100)$  面への投影図.

10は同様に  $[100]$  軸を電子線方向に合せた試料の写真である. 最後に電子線回折パターンと図8, 9の格子像の解析結果を総合して,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  の空間群が  $I2cm$  であることを導き出した. これに基づいた結晶構造のモデルを図11に示す. 図に示したように, ペロブスカイト層の歪のために,  $a$  軸に沿って2回らせん軸と2回回転軸が現われる. このため, 粉末X線回折法では検出し得なかった超格子による反射が電子線の回折斑点として現れ,  $c$  軸の長さが基本構造のその2倍になったことが理解される.

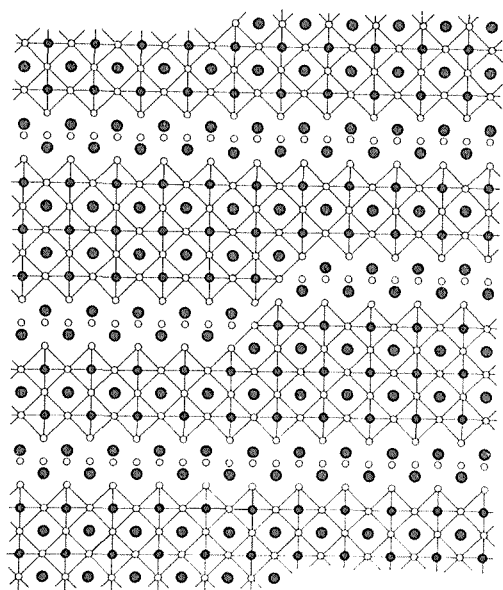


図12 図8の格子像に見いだされた格子欠陥の解釈

なお、図8において白い矢印で示した個所に格子欠陥が見受けられる。その部分を詳細に観察、検討した結果、格子欠陥附近の最も可能な原子配置として図12に示すようなモデルが推定された。

## 参考文献

- 1) E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, and V. I. Slavov, *Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), **1**, 213 (1965)
- 2) T. Kikuchi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 149(1977)
- 3) K. Kato and T. Kikuchi, *Acta Cryst.*, **B 34**, 2393 (1978)
- 4) E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 665 (1962)
- 5) G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. -Solid State* (Engl. Transl.), **1**, 1429 (1960)
- 6) G. A. Smolenskii, V. A. Ispov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. -Solid State* (Engl. Transl.), **2**, 2651 (1960)
- 7) K. Uchida and T. Kikuchi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61**, 5 (1978)
- 8) T. Kikuchi, *J. Less Common Met.*, **48**, 319(1976)
- 9) T. Kikuchi, *J. Less Common Met.*, **52**, 163(1977)
- 10) T. Kikuchi, A. Watanabe and K. Uchida, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 299 (1977)
- 11) S. Horiuchi, T. Kikuchi and M. Goto, *Acta Cryst.*, **A33**, 701 (1977)
- 12) S. Horiuchi and Y. Matsui, *Phil. Mag.*, **30**, 777 (1974)

## 4. イオン置換による新化合物の合成

### 4.1 陰イオンの置換による新化合物の合成<sup>1)</sup>

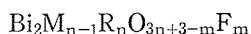
#### 4.1.1 新化合物存在の可能性について

層構造型複合ビスマス酸化物の存在が Aurivillius<sup>2)</sup>によって初めて発見されて以来、多くの研究者がこれらの酸化物群に属する未発見のメンバーの合成を試みた。これらの化合物が一般組成式を満足するための条件についての議論は先の章で既に詳しく述べられているので省略する。Aurivillius<sup>3,4)</sup>及び彼以後の研究者<sup>5~7)</sup>はその一般化学式中の陽イオンを次々と置換することによって、新しいメンバーである新化合物を合成することに成功してきた。

1952年に Aurivillius<sup>8)</sup>は一般式の  $n=1$  に属する化合物として  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  の3種類の化合物を合成した。これらの化合物はそれまでのものとは異なり、陰イオンつまり  $\text{O}^{2-}$  の一部が  $\text{F}^-$  と置換している。このことは他に多くの新化合物が存在する可能性を示唆しているが、その後、フッ素を含んだ層構造型複合ビスマス化合物についての報告はない。層構造型複合ビスマス化合物を表わす一般式、 $\text{Bi}_2\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+3}$ 、の中で置換が可能なのはMあるいはRで表わされる陽イオンだけではなく、Oイオンも他の陰イオンとの置換が可能である。Aurivilliusの合成したフッ素を含む層構造型複合ビスマス酸化物は酸素イオン1個をフッ素イオン1個と、あるいは酸素イオン2個をフッ素イオン2個と置換した  $n=1$  で表わされる化合物の例であるが、このような置換は  $n=2$  や  $n=3$  などで表わされる他の化合物でも可能である。例えば、 $n=2$  で酸素を1個、フッ素と置換すると、化学式は  $\text{Bi}_2\text{MR}_2\text{O}_8\text{F}$  となる。そして電気的中性を満足するためには、もしMが3価の陽イオンならば、Rは4価の陽イオンでなければならない。既に研究されているフッ素を含まない層構造型複合ビスマス酸化物において、例えば3価の陽イオンとして  $\text{Bi}^{3+}$ 、4価の陽イオンとして  $\text{Ti}^{4+}$  が適切なものとして知られて

いるので、これらを組合せると  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  となる。この新しい陽イオンの組合せは  $\text{O}^{2-}$  と  $\text{F}^-$  とを置換することによって生じたわけで、更に多数の新しい組合せ、つまり、新化合物の化学式が予想される。しかも、 $\text{O}^{2-}$  と  $\text{F}^-$  のイオン半径はほぼ等しくお互いに等しい配位数をとりうることから、層構造は保持されるものと推定される。

酸素の一部をフッ素で置換した化合物は一般式、



で表わされる。 $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  と  $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$  は  $n=1$ ,  $m=1$ ,  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  は  $n=1$ ,  $m=2$  の化合物である。本研究においては、既に研究されている層構造型複合ビスマス酸化物についての知識を活用して、上の一般式で記述される多数の新化合物の合成を試みこれに成功した。

### 4.2 $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ ( $n=2$ , $m=1$ ) の合成

#### 4.2.1 合成方法

試薬、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiF}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  を出発原料とした。一端を封じた白金管にそれらの混合物を入れたあと、空気をできるだけ除去してこの白金管を溶封した。この白金カプセルを更に透明石英管に封入した。原料中のフッ化ビスマスは加熱に際して一部蒸発するため、白金カプセルから漏れることがある。万が一漏れると、石英管と反応しそれを失透させる。それによって、出発原料が計画通り白金カプセル中で反応したのか、それとも一部漏れ出てカプセル外の酸素を取り込んで反応したかを確認することができる。また、石英カプセルの使用によって、加熱により生ずる白金カプセルの内圧と外圧の差を少しでも減ずることができる。この二重カプセルを電気炉中にて  $650^\circ\text{C}$  で約2時間加熱した後、更に  $750^\circ\text{C}$  で8~42時間加熱した。加熱時間が長くなるにつれて(001)面の良く発達した微結晶が得られた。良質の化合物を得るために注意すべき点は出発原料に用いた各種試薬の混合比である。化学量論的には、必要な  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  の混合モル比は4:1:6である。しかし、



この比率で混合したものを用いて得られた生成物は完全な $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ ではなく、その粉末X線回折のパターンは他の化合物の共存を示した。その理由はおそらく、白金カプセル中に残存していた酸素がフッ化物の生成を妨害することと、 $\text{BiF}_3$ それ自身やその他のフッ化物が加熱によって一部気化するために、反応物の実質的な混合モル比が最初の値からフッ素不足の方向へずれるからであろう。出発原料の混合比を化学量論的な値より $\text{BiF}_3$ 過剰の方向へ少しずらしてやることによって、ほぼ純粋な $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ を合成することができた。良い結果の得られる混合比は出発原料とそれを封入する白金カプセルの大きさによって異なる。一例をあげると、内径3.7mm、長さ45mmの白金カプセル中に約200mgの原料を静置した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{BiF}_3$ と $\text{TiO}_2$ の混合モル比は4:1.1:6であった。内径4.7mm、長さ65mmの白金カプセル中に約600mgの原料を静置した場合、その比は4:1.4:6であった。重量でそれぞれ0.9wt%と3.9wt%過剰の $\text{BiF}_3$ を混入したことになる。

#### 4.2.2 粉末X線解析

得られた生成物の粉末X線解析を行った。Cu  $K\alpha$  線を用い、高純度シリコンまたは石英を内部標準試料にして、ディフラクトメーターによってデータを得た。合成した化合物は $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ や $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ と類似構造であることが予想されるので、これら化合物について報告されているX線回折データ<sup>2)</sup>を参考にして、 $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ について観察された各ピークに指数づけを行った。その結果によると、新化合物は正方晶系で単位格子の大き

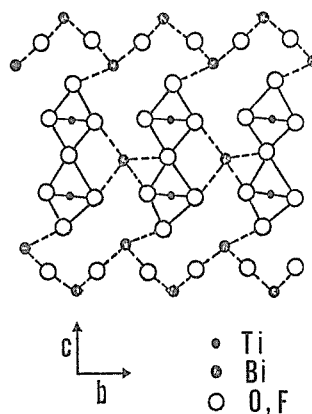


図1  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ の原子配置図

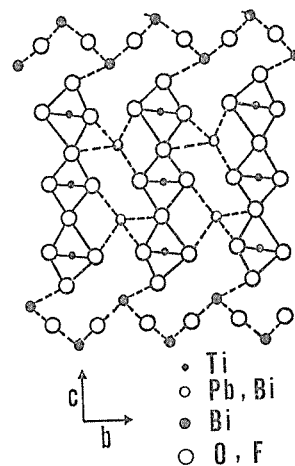


図2  $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ の原子配置図

表1  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ に関する粉末X線回折のデータ

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$h$	$k$	$l$
12.52	12.49	22	0	0	2	2.265	2.265	15	1	1	6
6.23	6.24	58	0	0	4	2.242	2.244	4	0	1	9
4.15	4.16	11	0	0	6	2.083	2.081	<1	0	0	12
3.776	3.774	15	0	1	1	2.040	2.042	3	1	1	8
3.464	3.470	4	0	1	3	1.910	1.909	9	0	2	0
3.359		7				1.831	1.833	18	1	1	10
3.120	3.121	14	0	0	8	1.782	1.784	<1	0	0	14
3.033	3.033	100	0	1	5	1.715	1.716	8	0	1	13
2.702	2.700	39	1	1	0	1.649	1.648	2	1	1	12
2.609	2.606	7	0	1	7	1.615	1.616	17	2	1	5
2.497	2.497	31	0	0	10						

さは、 $a=3.818\text{\AA}$ 、 $c=24.97\text{\AA}$ である。得られたX線回折の資料を表1に示す。

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  や  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  と類似構造をもつこと、これらの化合物中のNbやTaをTiによって、Oを1個Fによって置換した化合物であることから、この新化合物の構造は図1に示したものが予想される。

OとFはそのイオン半径が類似していること、それぞれの原子量にも大差がないことなどの理由によって、OとFの位置をX線回折のデータから決定することはおそらく不可能であろう。

フッ素含量の変化によって単位格子の大きさは変化しなかったので、化合物の組成は一定とみなしてよく、過剰なフッ素はX線回折パターンに現われない程度の不純物として存在していると思われる。

#### 4.2.3 $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ の熱的性質

合成した新化合物には酸素の代りに一部フッ素が置換していることから、純粋な酸化物とは異なる熱的性質を示すであろう。一般的には、フッ素の入った化合物は純粋な酸化物に比べて高温で不安定になる。これについて調べるために、示差熱分析を行った。雰囲気としては空気及びアルゴンガスを選んだ。空気中の加熱では、 $630^\circ\text{C}$  付近の温度で分解が始まるが、アルゴンガス中での加熱では、 $850^\circ\text{C}$  付近まで分解は起こらなかった。これは、空気中での分解は主としてフッ素と酸素との置換によるが、アルゴンガス中では、ビスマスやチタンのフッ化物のガス化によって分解が進行するからであろうと推定される。いずれの場合にも、分解生成物はビスマスとチタンの酸化物だけを成分とする化合物のはずである。分解生成物をX線回折パターンで調べてみると、代表的な層構造型複合ビスマス化合物の一つである  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  を主としている。もちろん、この化合物は  $n=3$  であるから、 $n=2$  の化合物である  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  のものとは明白に区別がつくX線回折パターンを示す。

このように、フッ素を含んでいるときには  $n=2$  の層構造型複合ビスマス化合物になり、フッ素が酸素と置換すると  $n=3$  の層構造型複合ビスマス化合物になるということは、 $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  が確かに合成されたことを示している。なぜなら、フッ素が入ることなしには  $n=2$  の化合物の存在はありえず、もしフッ素が入って  $n=2$  の化合物をつくる

表2  $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$  に関する粉末X線回折のデータ

$d_{\text{obs.}}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{calc.}}$ ( $\text{\AA}$ )	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs.}}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{calc.}}$ ( $\text{\AA}$ )	$h$	$k$	$l$
16.91	16.81	0	0	2	2.103	2.101	0	0	16
8.40	8.41	0	0	4	1.949	1.948	1	1	12
5.59	5.60	0	0	6	1.936	1.935	0	1	15
4.197	4.203	0	0	8	1.920	1.917	2	0	0
3.812	3.808	0	1	1	1.868	1.869	2	0	4
3.629	3.627	0	1	3		1.868	0	0	18
3.367	3.362	0	0	10	1.813	1.813	2	0	6
3.331	3.330	1	0	5	1.797	1.797	1	1	14
2.994	2.996	1	0	7	1.758	1.758	1	0	14
2.803	2.802	0	0	12	1.744	1.744	2	0	8
2.713	2.710	1	1	0	1.712	1.712	1	2	1
2.441	2.440	1	1	6	1.681	1.681	0	0	20
2.402	2.401	0	0	14	1.614	1.614	1	2	7
2.279	2.278	1	1	8	1.528	1.528	0	0	20
2.146	2.144	1	0	13	1.498	1.498	2	0	14

とすれば  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  しかありえないからである。

#### 4.3 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ ( $n=3$ , $m=1$ )の合成

先の節で、 $n=2$  でしかもフッ素が一部の酸素と置換している層構造型複合ビスマス化合物の存在が予想され、それが実際に合成できることが分かったので、この節では、更に  $n=3$  のフッ素を含む層構造型複合ビスマス化合物の合成を試みた。電気的中性を満たすために新しい陽イオンの組合せが必要となる。

##### 4.3.1 合成方法

粉末試薬、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{BiF}_3$  を 3 : 4 : 9 : 1.2 ~ 1.4 のモル比で混合したものを出発原料とした。過剰の  $\text{BiF}_3$  は前の節の  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  の合成実験のところで述べたのと同じ理由によって加えた。実験の方法、手順についても前述のものほとんど同一なので省略する。 $650^\circ\text{C}$  で約2時間予熱した後で、 $800^\circ\text{C}$  で更に6~48時間加熱すると目的とする化合物が得られた。加熱時間が長いほど(001)面が良く発達した。

##### 4.3.2 粉末X線回折

得られた生成物について粉末X線回折を  $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$  のときと同様に行った。新化合物は既に知られている化合物  $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$  と類似の構造をもつことが予想されるが、この酸化物についてのX線回折のデータは大変貧弱なため、まずこの化合

物についてX線回折の実験を行った。そして、そのデータを参考にして、新化合物についての指数づけを行った。 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ は正方晶系で単位格子の大きさは $a=3.833\text{\AA}$ 、 $c=33.62\text{\AA}$ である。得られたX線回折の資料を表2に示す。

$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ や $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{12}$ と類似構造をもつ化合物であること、これらの化合物中のニオブやタンタルをチタンによって、また、一部の酸素をフッ素によって置換した化合物であることから、新化合物の構造は図2に示したものが予想される。

#### 4.3.3 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ の熱的性質

$\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ を空气中で、 $900^\circ\text{C}$ で加熱すると、分解してその生成物は主として $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $n=4$ )と $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $n=5$ )の混合物になった。このことは分解前の化合物の組成が $\text{PbBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{11}\text{F}$ であったことを逆に示している。なぜなら、この化合物の熱分解生成物は鉛とビスマスとチタンの酸化物から成っているはずであり、これらの酸化物を成分とする層構造型複合ビスマス化合物は上

記の二つしか知られておらず、フッ素が上記のような式で構造中に入って、始めて $n=3$ の層構造型複合ビスマス化合物の存在が可能となるからである。熱分解後の生成物中のフッ素含量を分析したところ、 $0.015\text{wt}\%$ で無視できる値である。

#### 参 考 文 献

- 1) H. Kodama, F. Izumi and A. Watanabe, J. Solid State Chem. (印刷中)
- 2) B. Aurivillius, Ark. Kemi, 1, 463 (1949).
- 3) B. Aurivillius, Ark. Kemi, 1, 499 (1949).
- 4) B. Aurivillius, Ark. Kemi, 2, 519 (1950).
- 5) E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Solids, 23, 665 (1962).
- 6) E. C. Subbarao, J. Am. Ceram. Soc., 45, 166 (1962).
- 7) G.A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agronovskaya, Fiz. Tverdogo Tela, 3, 895 (1961). [Soviet Physics-Solid State, 3, 651 (1961).]
- 8) B. Aurivillius, Ark. Kemi, 5, 39 (1952).

## 5. 化合物の安定性

### 5.1 序 論

本化合物群は有用物質として知られているペロブスカイト相がピスマス酸化物層によって分割され、2次元の結晶構造を構成している点が特徴である。このため、ペロブスカイト層の結晶格子が歪むので直ちにペロブスカイト相における生成条件に関する知識を本構造に適用することはできない。

本研究では、この格子歪を考慮に入れて、本構造を構成し得るイオン種の判別、並びにその熱力学的安定性などを理解することを目的とした<sup>1)</sup>。

なお、前章までに述べた新しい知見と、今までに発表された文献をデータとして用いたが、なお足りない部分は新たに合成して補った。

### 5.2 合成実験

Aurivilliusの提唱した一般式  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  で示される化合物のうち、今までに報告がなく、かつ、合成できる可能性があって本研究の資料として重要と思われる化合物として、次のごとき化合物の合成を試みた。

(1)  $n$  の値が3もしくはそれよりも大きく、ペロブスカイト層の6配位イオンが5価のイオンで占められている化合物の合成。

(2) 一定成分系内において  $n$  の値を順次に増加させた場合の各化合物の合成、特に  $n$  の値が5以上の化合物の合成。

そこで、次の二つの化学反応式で示される反応物の合成を試みた。

表1 層構造型新化合物の焼成温度及び格子定数

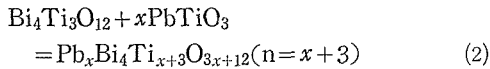
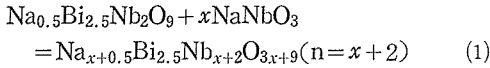
化 合 物	$n$	焼成温度(℃)	格子定数(Å)
$\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$	3	1050	$a_{\text{tet.}}=3.883$ , $c=32.8$
$\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$	4	1050	$a=5.480$ , $b/a=1.005$ , $c=40.0$
$\text{Na}_{3.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$	5	1150	$a=5.487$ , $b/a=1.006$ , $c=48.3$
$\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$	6	1100	$a=5.476$ , $b/a=1.000$ , $c=58.1$
$\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	7	1100	$a=5.485$ , $b/a=1.000$ , $c=66.2$

表2  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}(n=6)$ の粉末X線回折データ (CuK $\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$1/I_0$	$hkl$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$
7.3	2	008	2.285	25	2014, 0214
5.8	4	0010	2.249	1	1121
4.84	10	0012	2.233	6	0026
4.14	15	0014	2.116	2	1123
3.86	25	111	2.074	5	0028
3.80	3	113	1.992	1	1125
3.32	1	119	1.937	25	220, 0030
3.23	1	0018	1.901	1	2022, 0222
3.12	10	1111	1.880	8	1127
2.927	100	1113	1.838	1	2210
2.738	50	200, 020	1.814	4	0032
2.640	1	0022	1.798	1	2212
2.561	1	1117	1.755	3	2214
2.478	2	2010, 0210	1.731	15	2026, 0226
2.420	3	0024	1.654	3	2028, 0228
2.385	3	2012, 0212	1.615	30	1313, 3113

表3  $\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $n=7$ ) の粉末X線回折データ ( $\text{CuK}\alpha$ )

$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$hkl$
6.6	1	0010	2.207	3	0030
5.5	2	0012	2.070	4	1127, 0032
4.7	6	0014	1.940	25	220
4.1	15	0016	1.872	7	1131
3.86	25	111	1.798	2	2214
3.81	2	113	1.792	2	2028, 0228
3.26	1	1111	1.756	3	2216
3.09	6	1113	1.735	4	311, 131
2.914	100	1115	1.730	4	313, 133
2.742	50	200, 020	1.720	7	315, 135
2.456	1	2012, 0212	1.653	4	2032, 0232
2.373	2	2014, 0214	1.643	2	3113, 1313
2.286	25	2016, 0216	1.615	25	3115, 1315



合成方法は 3.2.2 で述べた方法と同様である。(1) 及び(2)式に従って合成された化合物を表 1 に示す。(1)式の反応生成物のうち  $n \leq 5$  までは合成できたが、 $n \geq 6$  では、単一相にはならず、粉末X線の回折ピークは巾広くなり、無秩序な格子になっていることが推定された。したがって熱力学的に安定な  $n$  の最大値は決定できなかった。

(2)式の反応生成物では、 $n \leq 5$  までは既に報告があり、 $n=6$  及び  $n=7$  の化合物は新たに単一相として合成することができた。 $n \geq 8$  の試料では、 $n=6$ 、あるいは  $n=7$  の相と未知の相が析出するので  $n$  の最大値は 7 とも思えるが、平衡状態図としての実験が不十分なので確定できなかった。 $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  ( $n=6$ ) 及び  $\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $n=7$ ) の粉末X線回折データをそれぞれ表 2, 3 に示した。

### 5.3 層構造型化合物の歪みに関するモデル

以下では擬正方晶系で単位格子を考え、斜方晶系で記載されている化合物は次式によって格子定数  $a$  を求めた。

$$a(\text{正方}) = (a+b)/2\sqrt{2}$$

いま ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) 層とペロブスカイト層とを分割して考えると、 $1/2$  単位胞の体積  $V$  は、

$$V = V_B + nV_P \quad (3)$$

となる。ここで  $V_B$  は ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) 層の体積、 $V_P$  はペロブスカイト層一枚の体積である。

$\text{Bi}_2\text{O}_2$  層とペロブスカイト層が弾性体であると仮定すると、各体積内には応力

$$f_B = -K_B(V_B' - V_B)/V_B' \quad (4)$$

$$f_P = K_P(V_P' - V_P)/V_P' \quad (5)$$

が存在する。ここで  $K_B$ 、 $K_P$  は体積弾性率、 $V_B'$ 、 $V_P'$  はそれぞれ ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) 層及びペロブスカイト層の互いの結合を切り離したときに生ずる仮想的な体積である。 $K_B$ 、 $K_P$  は体積弾性率ではあるが、単位体積  $V_B$ 、 $V_P$  内の原子の結合状態だけで定まるものではなく、 $V_B$ 、 $V_P$  を積み重ねて出来上がる単位格子に及ぼす他の格子中の原子からの寄与（すなわち静電力）も考慮されているものと仮定する。

正方晶系であることを考慮すると、(4)、(5)式は

$$f_B = -K_B(1 - a^2 c_B / a_B'^2 c_{B'}) \quad (6)$$

$$f_P = K_P(1 - a^2 c_P / a_{P'}^2 c_{P'}) \quad (7)$$

のごとく書ける。ただし  $a$ 、 $c_B$  は  $V_B$  のなす正方格子の軸長、同様に  $a$ 、 $c_P$  は  $V_P$ 、 $a_{B'}$ 、 $c_{B'}$  は  $V_{B'}$ 、 $a_{P'}$ 、 $c_{P'}$  は  $V_{P'}$  の軸長である。また  $(c_B + n c_P)$  は単位格子の  $c$  軸の長さの半分に相当する。

ところで Armstrong & Newnham<sup>2)</sup> によれば  $a_{B'} < a$ 、 $a_{P'} > a$  と考えられる。 $V_{B'}$  と  $V_{P'}$  を  $c$  軸を合せて張り合せれば、 $c$  軸方向の歪  $c_{B'} - c_B$ 、 $c_{P'} - c_P$  は  $a_{B'} - a$ 、 $a_{P'} - a$  に比べて十分に小さいと思われるのでこれを無視すると、

$$f_B = -K_B(1 - a^2 / a_{B'}^2) \quad (8)$$

$$f_P = K_P(1 - a^2/a_P'^2) \quad (9)$$

となる。(8), (9)式は2次元の膨脹または圧縮のみを考慮している。ここで扱う結晶は正方晶系なので弾性的に等方ではないが、上式は近似的には成立する。

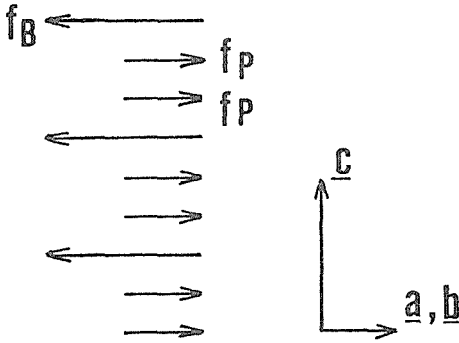


図1 ( $n=2$ )における応力  $f_B$ ,  $f_P$  の方位

実際の結晶格子では、 $f_B$ ,  $f_P$  は図1に示したような方位をもってつり合っているので

$$f_B = n f_P \quad (10)$$

と仮定し、(8), (9)式を結合すると

$$K (\equiv K_P/K_B) = -(1 - a^2/a_B'^2)/n(1 - a^2/a_P'^2) \quad (11)$$

となる。ただし  $K_P/K_B$  を  $K$  とする。 $K_B$  は  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$  層の性質の影響を大きく受け、 $K_P$  に比べてペロブスカイト層中の原子からの影響は少ないと思われる。ゆえに  $K_B$  を定数と考えると、 $K$  は  $K_P$  に比例することになる。

(11)式の右辺の変数は以下のようにして定めることができる。Armstrong & Newnham<sup>2)</sup>の研究によれば  $a_B'$  の推定値として約  $3.78 \text{ \AA}$  が適当と考えられる。また、 $a_P'$  はその組成のなすペロブスカイトの平均格子定数とし、次式によって推定される。

$$a_P' = 1.33r_B + 0.60r_A + 2.36 \text{ \AA} \quad (12)$$

ここで  $r_B$  はペロブスカイトの6配位イオンのイオン半径、 $r_A$  は12配位イオンのイオン半径である。ただしイオン半径はShannon & Prewittの“IR値”<sup>3)</sup>を使用するものとし、 $r_A$  は8配位のイオン半径を代用する。更に例外として、 $\text{Pb}^{+2}$  には  $1.34 \text{ \AA}$ 、 $\text{Bi}^{+3}$  には  $1.20 \text{ \AA}$  を用いる。

$\text{Bi}_2\text{O}_2$  層の膨脹、ペロブスカイト層の圧縮による歪エネルギーの総和は、(4), (5)式をそれぞれ  $V_B$ ,  $V_P$  について積分し、その和を取ればよい。結果として歪エネルギー  $E_s$  は

$$E_s = 0.5 K_B \Delta V \quad (13)$$

ただし

$$\Delta V = V_B'(1 - a^2)/a_B'^2 + n K V_P'(1 - a^2/a_P'^2)^2 \quad (14)$$

となる。(13)式の右辺の  $K_B$  は一定であるので、 $\Delta V$  を求めれば、化合物間の歪エネルギーの大きさを比較することができる。(14)式では  $V_B'$  は  $a_B'^2 c_B$  であり、二、三の構造解析の結果を基にして  $c_B$  の平均値を取り、 $V_B'$  として  $65.4 \text{ \AA}^3$  を仮定した。 $V_P'$  は  $a_P'^3$  として計算される。したがって、ある化合物の  $\Delta V$  は、実測値の格子定数  $a$  を使い(11)式によって  $K$  を定め、(14)式に代入することにより定めることができる。

ある化合物がある温度、圧力で安定に存在するか否かという問題は、その化合物の性質だけにより決まることではなく、この化学組成から構成し得るあらゆる化合物の組合せのもつ自由エネルギーの和とその化合物自身の自由エネルギーとの差の正負を調べなくてはならない。しかしながら歪エネルギーの増加は内部エネルギーの増加であり、自由エネルギーを増加させることになるので、他の不安定な化合物の組合せの持つ自由エネルギーとの差を減少させることになり、その化合物を不安定な状態へ向かわせることを示している。

#### 5.4 計算結果の測定値との対応

(11)式を書き換えると

$$a = [a_B'^2 a_P'^2 (nK + 1) / (a_P'^2 + a_B'^2 nK)]^{1/2} \quad (15)$$

となり、上式の右辺では  $K$  のみが未知数であり、 $K$  を仮定するとその化合物の格子定数  $a$  が推定される。

同一化学組成のペロブスカイト層からなる化合物間では弾性定数  $K_P$  はさほど違いがないであろうから  $K$  も同様であろうと考えられる。(1), (2)式の反応で得られる化合物、並びに文献から  $\text{R}_{n-3}\text{Bi}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $\text{R} = \text{Ba}, \text{Pb}$ ) で表わされる化合物を選び  $n$  と格子定数  $a$  の関係を求めた。結果を図2に黒丸、白丸で示す。図2によれば、各成分系化合物とも  $n$  が増加すると格子定数  $a$  も増加することが分かる。各成分系の化合物の  $K$  の値を(11)式から求めその平均値を求めると  $\text{Ba}_{n-3}\text{Bi}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$  では  $K = 0.31$ 、 $\text{Pb}_{n-3}\text{Bi}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$  では  $K = 0.26$ 、 $\text{Na}_{n-1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{NbO}_{3n+3}$  では  $K = 1.12$  となる、この

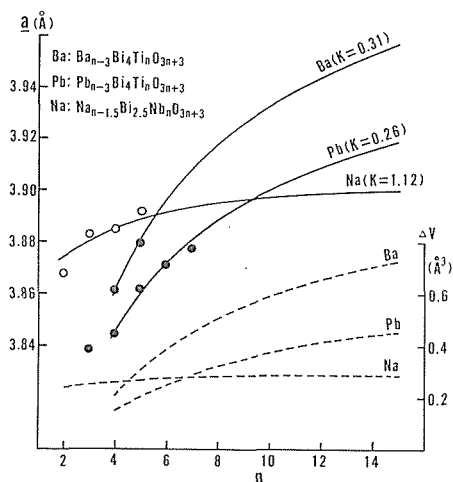


図2 一定成分系内における層構造型複合ビスマス酸化物の格子定数 $a$ の測定値, 計算値,  $\Delta V$ の値に対する $n$ の関係

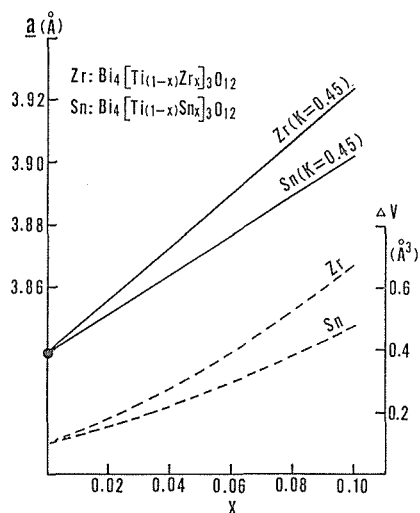


図3  $\text{Bi}_4[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_4[\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}]_3\text{O}_{12}$ の $x$ に対する格子定数 $a$ の計算値, 及び $\Delta V$ の値

値を使って(3)式により逆に $a$ を推定すると図2の実線で示したとき曲線が得られる. 更に, (3)式により $\Delta V$ を求め, 結果を破線で示した,  $n$ が増加すると $\Delta V$ も増加することが示されている. 図内では, 実在する化合物の $\Delta V$ は約 $0.4\text{Å}^3$ 以下である.

同様に,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の $\text{Ti}^{+4}$ の位置をより大きなイオン半径を有するイオン $\text{Sn}^{+4}$ ( $0.69\text{Å}$ ),  $\text{Zr}^{+4}$ ( $0.72\text{Å}$ )で置換した場合を計算した. 結果を図3に示す.  $\Delta V$ の値が $0.4\text{Å}^3$ よりも小さい化合物だ

けが安定であるとする,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ とも数パーセントしか固溶できないことが理解できる.

## 5.5 弾性係数 $K$ の吟味

表4には今までに合成された主な層構造型複合ビスマス酸化物の格子定数 $a$ の実測値, 計算値 $a_{p'}$ ,  $K$ ,  $\Delta V$ を示した.  $K$ の値は格子定数 $a$ の測定値の誤差と $a_{p'}$ の推定値の誤差によって著しく変り得る. 例えば,  $\pm 0.01\text{Å}$ の $a$ 及び $a_{p'}$ の誤差は $K$ の値に対して約40%の誤差を与える. したがって表4の $K$ の値を統計的に扱い以下のように $K$ の内容を吟味した.

先に述べたように,  $K$ の値はペロブスカイト層の体積弾性率に比例しているはずである. ゆえに, 当研究で採用した計算方法の妥当性を調べるためには, 全く異なる方法でペロブスカイト層の体積弾性率を推定し, 計算値 $K$ との比較をする必要がある.

等軸性イオン結晶の体積弾性率 $K_b$ は,  $\alpha$ をマードルング定数,  $r_0$ をその最近接イオン間距離とすれば

$$K_b \propto \alpha e^2 / r_0^4 \quad (16)$$

で表される<sup>4)</sup>.

$\text{ABVO}_3$ 型および $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ 型の立方晶系ペロブスカイトのマードルング定数及びその構成イオンの静電ポテンシャル $\alpha'_i$ をエワルドの方法で計算した. 各イオンの静電ポテンシャル $\alpha'_i$ と $\alpha$ との関係は

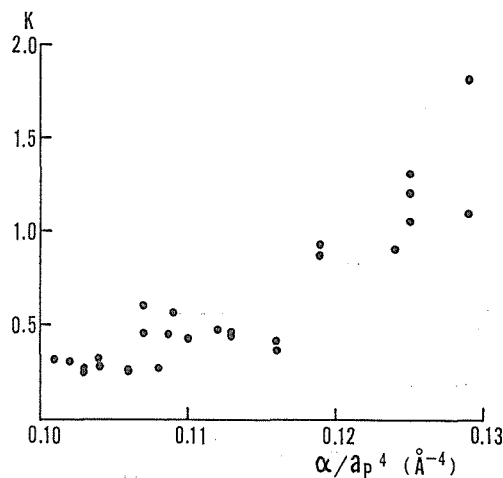


図4  $(\alpha/a_{p'}^4)$ に対する $K$ の値

表4 化合物, 格子定数,  $a$ , 及び計算結果

化 合 物	$n$	$a$ (Å)	$ap'$ (Å)	$K$	$\Delta V$
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	2	3.836	3.908	0.41	0.12
$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$	2	3.832	3.908	0.36	0.11
$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.860	3.883	1.81	0.15
$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	3.850	3.883	1.10	0.13
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.892	3.961	0.87	0.37
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	3.895	3.961	0.93	0.38
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.927	4.063	0.60	0.76
$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	3.929	4.063	0.62	0.77
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.887	4.015	0.46	0.45
$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	3.886	4.015	0.45	0.44
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.868	3.919	0.91	0.22
$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	3.893	4.024	0.47	0.49
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	3.839	3.885	0.45	0.11
$\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$	3	3.883	3.913	1.21	0.25
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.835	3.869	0.42	0.09
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.838	3.895	0.27	0.12
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.862	3.929	0.32	0.22
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.845	3.912	0.26	0.15
$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{16}$	4	3.836	3.890	0.27	0.11
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.849	3.881	0.56	0.12
$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{16}$	4	3.854	3.916	0.31	0.18
$\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$	4	3.885	3.911	1.06	0.25
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	3.862	3.900	0.45	0.18
$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	3.880	3.951	0.30	0.31
$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	3.862	3.927	0.27	0.21
$\text{Na}_{3.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$	5	3.892	3.910	1.31	0.27
$\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$	6	3.872	3.935	0.26	0.25
$\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	7	3.878	3.941	0.24	0.28
$\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$	8	3.887	3.917	0.47	0.27

表5 ペロブスカイト型化合物のマーデルング定数及び構成イオンの静電ポテンシャル

$\text{A}^{\text{I}}$ (1.68)	—	$\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ (29.27)
$\text{B}^{\text{V}}$ (36.04)		
$\text{O}^{2-}$ (6.94)		
$\text{A}^{\text{II}}$ (5.39)	—	$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (24.76)
$\text{B}^{\text{IV}}$ (24.76)		
$\text{O}^{2-}$ (6.46)		

$$\alpha = 0.5 \sum_i^m \alpha'_i \quad (17)$$

となる。ここで  $m$  は構成イオンの数である。計算結果を表5に示す。表によると、 $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$  型のペロブスカイトは  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$  型よりも大きなマーデル

ング定数を持っている。更にAイオンの静電ポテンシャルはBイオンに比べてはるかに小さく、Bイオンの価数がそのままマーデルング定数の大小と対応する。すなわちBイオンとして  $\text{Ti}^{4+}$  から成るペロブスカイトよりも  $\text{Nb}^{5+}$  から成るペロブスカイトの方が大きな  $\alpha$  を有し、(16)式において  $r_0$  があまり違わなければ体積弾性率も後者の方が大きくなることが期待される。(16)式の  $r_0$  に  $ap'$  を代入し、 $\text{A}^{\text{I}}_{n-1}\text{B}^{\text{V}}_n\text{O}_{3n+1}$  型のペロブスカイト層に  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$  型の  $\alpha$ , 29.27 を用い、同様に  $\text{A}^{\text{II}}_{n-1}\text{B}^{\text{IV}}_n\text{O}_{3n+1}$  型には 24.76 を用い、表4に与えたすべての化合物について  $(\alpha/ap'^4)$  を計算した。この値と対応する  $K$  の値をプロットし図4に示す。図から明らかなように  $(\alpha/ap'^4)$  の大きな化合物は  $K$  の値



も大きくなる傾向がある。

## 5.6 結 論

層構造型ビスマス複合酸化物の陽イオンの置換範囲を、構造中の歪に着目し、弾性体モデルによって熱力学的安定性を論じ以下のごとき結論を得た。

(1) 本化合物では ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 層とペロブスカイト層の格子寸法の一致に無理があるために、C軸に垂直な方向に応力が存在する。このため、歪エネルギーによって自由エネルギーが増加している。

(2) 同一化学組成から成る化合物群では、 $n$ の値が増加すると格子定数  $a$ ，歪エネルギーも増加する。これによって  $n$  の最大値が影響される。

(3) 一定の  $n$  の値を有する化合物に対してその構成イオンよりも大きなイオン半径のイオンを固溶させると、固溶量の増加とともに歪エネルギーが増加する。

(4) 任意の化学組成からなる本構造型化合物の格子定数  $a$  は本研究の結果得られた計算式によって推定される。

(5) 置換可能なイオンについて、そのイオン半径の大きさの上限はペロブスカイトの場合よりも制限が厳しく、 $n$  の値、弾性率係数  $K$  などによって定まる歪エネルギーの大きさによって影響される。

(6) イオン半径の小さいイオンの下限はペロブスカイトの場合と同様と思われる。

## 参 考 文 献

- 1) T. Kikuchi, Mat. Res. Bull., 14, 1561 (1979)
- 2) R. A. Armstrong and R. E. Newnham, Mat. Res. Bull., 7, 1025 (1972)
- 3) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925 (1969)
- 4) A. R. Levy, "Principles of Solid State Physics", 79 (Academic Press, New York, 1968)

## 6. 結 晶 構 造 (微視的観察)

### 6.1 電子顕微鏡によるインターグロースの観察<sup>13)</sup>; $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$

#### 6.1.1 序 論

従来、層構造型複合ピスマス酸化物は  $n \leq 5$  の相に限られていた。一つの例外として  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$  ( $n=8$  相当) が報告されているが、粉末X線回折 ( $00\ell$ ) の低次反射のデータが記載されておらず、果して  $n=8$  の相であるかどうか明らかでなかった。その後、Hutchisonら<sup>12)</sup> は同一化合物の電子顕微鏡構造像 (structure image) を観察し、この化合物は  $n=8$  の相ではなくて  $n=4$  と  $5$  の混合相であることを明らかにした。以下に述べる  $n$  値の大きな相が形成されるという事実は着目に値する。

筆者らは  $n > 5$  の相が生成され得るか否かに興味をもった。既に述べたように、許容因子 (tolerance factor) を参考にすると、 $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{NaNbO}_3$  系化合物は層の厚い構造のものが生成される可能性があると考えられる。すなわち、 $\text{NaNbO}_3$  (ペロブスカイト型) を添加することによって、 $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$  ( $n=2$ ) (図1),  $\text{Bi}_2\text{CaNaNb}_3\text{O}_{12}$

( $n=3$ ),  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  ( $n=4$ ), …… のように一連の  $n$  値の相が形成されるであろうと期待した。

本節では、これら組成物の構造を高分解能電子顕微鏡で観察した結果を報告する。1-MV 電子顕微鏡の分解能は  $2.3 \sim 2.4 \text{ \AA}$  である。したがって100kV 級電子顕微鏡に比べて、比較的高次散乱波を用いて結像をみることができる。

#### 6.1.2 実 験

あらかじめ合成した化合物- $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$  と  $\text{NaNbO}_3$  (いずれも純度 99.9%) - を用いて  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9 \cdot m\text{NaNbO}_3$  の混合物を秤量した。本節では  $m=4$  の場合の試料のみについて説明する。種々の  $m$  値の化合物については次節で説明する。試料の組成を均一にするために焼成・混合・粉碎を5回繰り返した; 粉末を  $1 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-2}$  で圧縮してペレット化し、 $1180^\circ\text{C}$ , 12hr 空気中で焼成した。焼結体の一部を破砕し、破断片を電子顕微鏡試料とした。電子顕微鏡の調整・観察法については他報にゆずる<sup>6,8,9,10,11)</sup>。像の観察はあらかじめ3万倍で行い、必要な視野に関しては20万倍で行った。この場合の対物絞り(objective aperture)は逆空間で  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$  である。

#### 6.1.3 実験結果と説明

##### (1) 電子回折

直径  $3000 \text{ \AA}$  の制限視野絞りを用いて回折像を観察した試料中にいくつかの  $n$  値の相が混在していることは  $c$  軸方向の回折斑点がストリークをひいていることから分かる。しかし、 $a$ ,  $b$  軸方向の回折斑点はストリークをひくことなく、その値もほぼ一定 ( $a=5.51$ ,  $b=5.47 \text{ \AA}$ , 斜方晶系) である。 $c$  軸方向のストリークの様子は  $2 \sim 3$  ミクロンの寸法の試料内 (粉粒子) においても視野ごとに異なっている。図2にストリークパターンのいくつかを示した。図3は  $n=5, 6, 7, 8$  について分離された場合の ( $00\ell$ ) 回折斑点を図示した。この二つの図を比較することによってそれぞれ優勢な  $n$  値の対応を知ることができる。ここで注目されるのは  $(0, 0, (2n+2)N)$  の回折が常に大きな強度で現われているということである。これは何を

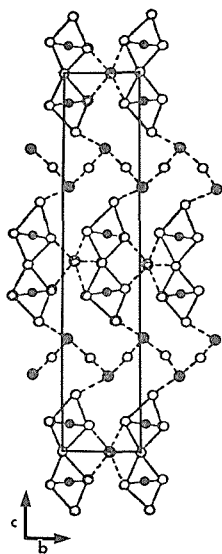


図1  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$  ( $n=2$ ) の構造モデル

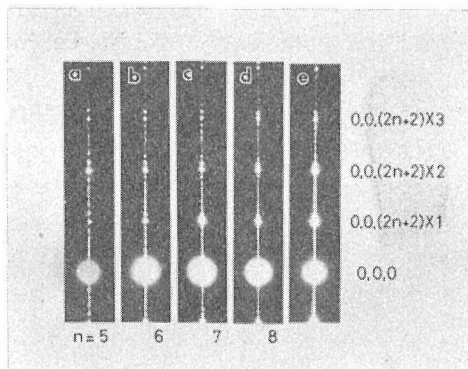


図2  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  化合物の  $(0,0,\ell)$  面の電子回折像

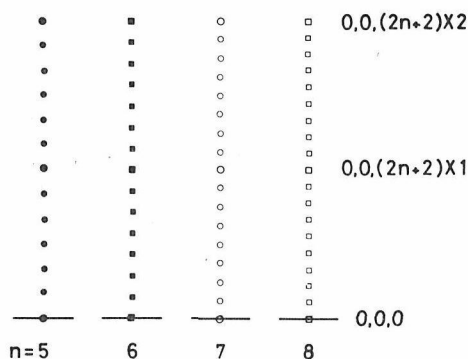
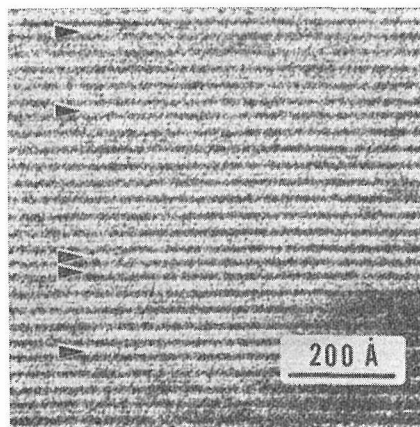


図3  $n=5, 6, 7$  または  $8$  の  $(0,0,\ell)$  面の電子回折モデル図

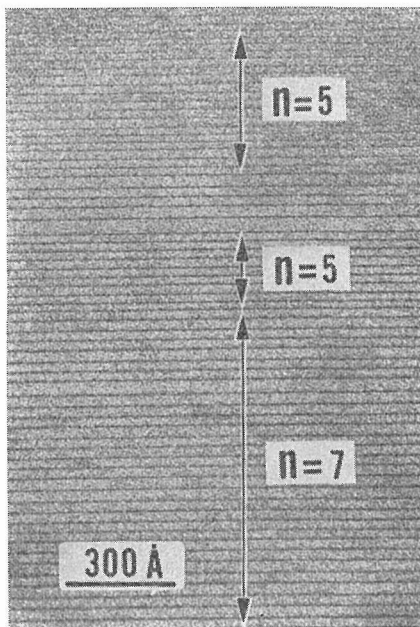
意味するかというと、例えば  $n=5$  のとき  $c=48.5\text{\AA}$  であるから  $(0,0,12)$  反射の格子面間隔  $d$  は約  $4\text{\AA}$  であり、 $(2n+n)N$  の  $N$  は  $1, 2, 3, \dots$  のように高次回折を意味するにすぎない。  $n=6$  では  $c=56.2\text{\AA}$  で、 $(0,0,14)$  の  $d$  はやはり  $4\text{\AA}$  である。すなわち、 $n$  の値のいかんをとわず約  $4\text{\AA}$  の格子面間隔は強い回折強度を示し、これはペロブスカイト様格子層の一枚の厚みに相当する。

#### (2) 低倍率における電子顕微鏡像の観察

低倍では  $c$  軸に垂直な格子縞がみられるにすぎない。図4(a)(b)はそれぞれ図2(c)(e)に対応する。図4(a)の方では  $n=7$  相が大部分であるが印を付けた部分は  $n=6$  相である。図2(e)はストリークの目立つ回折像であるが、これに対応する図4(b)では、 $n=7$  と  $5$  の相が多いが、他の  $n$  値の相も混在している。このように微小領域内で種々の相が錯列してインタグロースすることを



(a)



(b)

図4 1-MV 電子顕微鏡による格子像 (lattice fringe image).

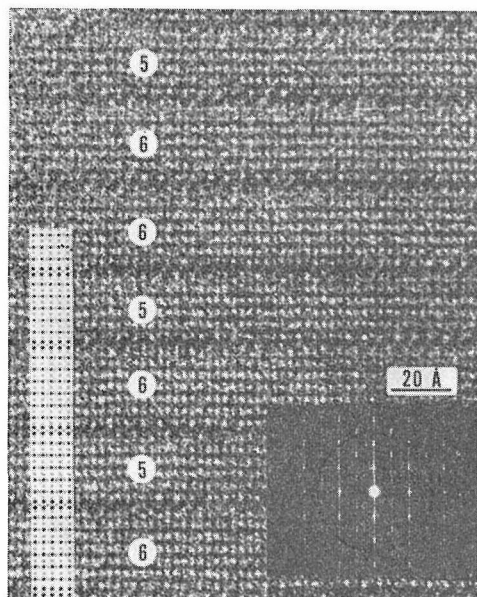
(a)図は図2(c)の回折像を与える領域の格子像

(b)図は図2(e)の回折像を与える領域の格子像

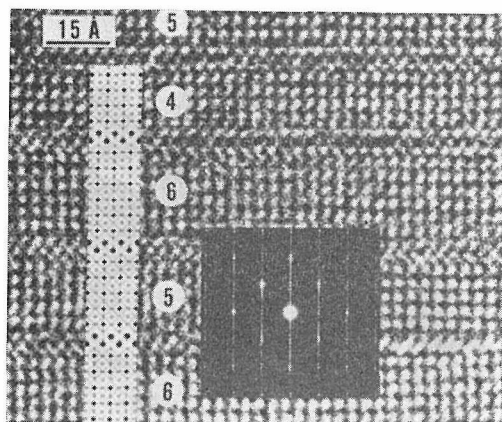
microsyntactic intergrowth という。ときには縞と縞との間隔が約  $76\text{\AA}$  にも達することがあり、これは  $n=18$  に対応する。いずれにしても、 $c$  の周期が保たれる部分はほとんどない。縞と縞との間の長さは  $c/2$  に対応する。

#### (3) 構造像 (structure image)

高倍率で構造像を観察したものが図5である。



(a)



(b)

図5 1-MV電子顕微鏡による構造像

図(a)では入射電子線は(100)面に垂直な方向である。挿入した回折像に印した円は使用した対物紋りの大きさを示す。図に印した5, 6の数字は $n=5$ ,  $n=6$ を意味する。黒色の細いバンドは対になっているビスマスイオンによって形成されており $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層である。この黒色バンドの間にあるのがペロブスカイト様構造層である。AサイトはCaとNa, BサイトはNbである。原子番号の大きいイオンの方が電子線散乱能が大きいので黒く見える。すなわち、ペロブスカイト様構造のBサイトはすべてNbであって黒く見える。CaとNaは

Nbに比べ白っぽく見える。酸素は散乱能が小さいので像として検出困難であるが、Nb, Ca, Naの位置が分かるから酸素の位置を想像できる。図5(b)は別の粉末粒子についての像で、電子線は(110)面に垂直な方向から入射している。像のコントラストについては(a)図と同様に説明される。ビスマスの配列がc軸に対してジグザクにみえる。これは構造からいって矛盾しない(X線回折による複合ビスマス酸化物の結晶構造の原型—第2章—参照)。

#### 6.1.4 考察

##### (1) $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$ の相の安定性

今回調べた試料は $n=6$ に相当する組成で合成されたものであるが、電子顕微鏡観察によって、少数例を除けば、 $n=5$ から8の相のインターグロスから成っていることが分かった。これらの各相は長距離範囲(long range)にわたっておらず、お互に微少域でさえ混合相として形成されている。この試料を更に $1180^\circ\text{C}$ , 200hr加熱(長時間加熱)するとか、または $1260^\circ\text{C}$ , 2hr加熱(高温加熱)してみたが、電子顕微鏡構造像に本質的な差異を見いだすことはできなかった。おそらく $n=5$ から $n=8$ の相は自由エネルギーの最小値に大差がなく、合成されるとき熱ゆらぎによって混合相を容易に形成しうるものと思われる。そういう意味では、この試料は準安定相といった方がよいかも知れない。

##### (2) 水との反応

試料を $\text{CCl}_4$ 溶液に浸しておく時間の長短によって異なる様相を認めることができる。 $\text{CCl}_4$ 溶液に1日中浸しておくくと構造が多少破壊される様子がみられる。そこで意識的に試料を $\text{CCl}_4$ 溶液に20日間浸してから、電子顕微鏡像を調べた結果、図6にみられるように、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層とペロブスカイト様層との境界面の構造が壊されて剝離現象があらわにみられる。このような現象は他の層構造型複合ビスマス酸化物— $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ <sup>9)</sup>,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ <sup>10)</sup>—ではみられなかった。今回の試料に含まれるCaやNaイオンに関係するものであって、 $\text{CCl}_4$ 溶液に含有される水(0.05wt%)との反応によるものと考えられる。 $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層とペロブスカイト様層とは共通の酸素によって結合されているが、後者層中のAサイトを占めるCaやNaが水と反応し易く、この結合を切り構造破壊を生じたのであろう。一

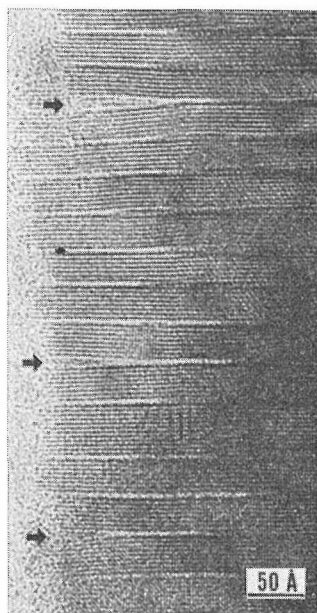


図6 1-MV電子顕微鏡による構造像(水との反応)

方、ペロブスカイト様層内では B サイトの  $\text{NbO}_6$  結合はお互に強いので、この結合を切ることは難しく、そのためにペロブスカイト様層内での構造破壊は生じ難いものと思われる。

## 6.2 高 $n$ 値を持つ化合物の実在

### 6.2.1 はじめに

6.1 で  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$ - $\text{NaNbO}_3$  系で  $n=5$ ,  $n=6$ ,  $n=7$  の存在を高分解能電子顕微鏡で確かめた。今回は主にこの系を  $m=0$  から 8 [ $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9 + m\text{NaNbO}_3$ ] まで試料調整、熱処理後、X線回折像をとり、化合物の存在と理由について、考察してみる。

### 6.2.2 実験

$\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$  と  $\text{NaNbO}_3$  の混合物は  $1170^\circ\text{C}$  で、機械的・化学的に 5 回以上熱処理粉碎混合をほどこし、十分に均質になるようにした。

論述するのに便利のために、 $m$  なる字を導入し、全化学組成、換言すると、生成のための見掛けの組成を表わすこととした。試料が単相として作られるならば、 $n$  と  $m$  の関係は、 $n=m+2$  となる。試料は  $m=0$  から 8 まで作った。

X線回折測定には、クロム・ターゲットを用いた。これは低指数回折ピークの観測を可能にし、ダブルットの分離に有効であった。

電子回折及び構造像観察には 1-MV 高分解能電子顕微鏡を用いた。その観察法は先に報告<sup>13)</sup>している。

### 6.2.3 結果

X線回折から分かることは、 $m \leq 3$  の場合、試料は二つまたは三つの相から成っており、 $m > 3$  の場合、試料は三またはそれ以上の相からなっている。例えば、 $m=1$  の試料では  $n=3$  が優勢であり、 $n=4$  も存在する。 $m=3$  の試料では同じぐらいの量で  $n=5, 6, 7$  相が存在する。 $m=8$  の試料では、 $n=6, 7, 8$  がほぼ等量に存在し、 $n=10$  の相は少量組成として含まれている。

$m \leq 3$  の場合、 $(0, 0, 2\ell)$ ,  $(1, 1, 0)$ ,  $(1, 1, 2\ell + 1)$ ,  $(2, 0, 0)$  および  $(0, 2, 0)$  面の回折ピークは鋭い。 $m > 3$  の場合、 $(0, 0, 2n)$ ,  $(2, 0, 0)$  と  $(0, 2, 0)$  面を除いてピークは弱く広がってしまう。 $(0, 0, 2n)$  回折の格子間隔は  $n$  値にかかわらず約  $4 \text{ \AA}$  である。しかし、正確な測定によると、 $n$  値の増加につれ、わずかに減少する。これらのピークの強度は  $n$  値とともに強くなっていく。 $c$  軸の値の増加率は  $n$  に対してほぼ一定である。

$(2, 0, 0)$ ,  $(0, 2, 0)$  及び  $(0, 0, 2n)$  ピークから計算した格子定数、 $a$ ,  $b$ , 及び  $c$  を表 1 に示す。

表 1 斜方晶系  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $n=2 \sim 10$ ) の格子定数  $a$ ,  $b$ , と  $c$ , 及び隣接する  $c$  値の差 ( $\Delta c$ )

$n$	$a$	$b$	$c$	$\Delta c$
2	5.476	5.435	24.90	7.90
3	5.491	5.452	32.80	7.85
4	5.496	5.461	40.65	7.85
5	5.498	5.466	48.50	7.90
6	5.500	5.466	56.40	7.92
7	5.504	5.468	64.32	7.99
8	5.504	5.470	72.31	7.90
9	5.506	5.471	80.21	7.81
10	5.507	5.472	88.02	

図 7 は、 $m=4$  試料の電子顕微鏡写真である。前回の報告<sup>13)</sup>によると、 $c$  軸に垂直な方向の狭い黒い帯は、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  シートに相当する。このシートの間の層がペロブスカイト型層である。microsyntactic intergrowth がしばしば観察され、ペロブスカイト型層は単位胞程度の尺度でいろいろの厚みをなしてインター・グロースしている。



図7 混合組成 $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $m=4$ ) の電子顕微鏡構造像

#### 6.2.4 検 討

##### (1) トレランス ファクター ( $t$ )

層構造型複合ピスマス酸化物の安定性を議論するためにあたり、最初にトレランス ファクターを考えてみる. 一般式は,  $t = (r_A + 1.40) / \sqrt{2} (r_B + 1.40)$  であり,  $r_A$  と  $r_B$  はペロブスカイト単位胞のA及びBサイト・イオンのイオン半径である.  $\text{O}^{2-}$  のイオン半径は $1.40 \text{ \AA}$ である.

二つ以上のイオンがある場合, その半径は濃度比を考えた平均値とする.  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  の計算した  $t$  値を表2に示す. となり合った化合物の  $t$  値の差,  $\Delta t$ , も示した.  $\Delta t$  の値は  $n \leq 5$  のとき, 比較的大きな値を示すが,  $n > 5$  では非常に小さい. このことは micro-syntactic intergrowth が  $n > 5$  の試料で起こりやすいことと関係があるように思える.

##### (2) micro-syntactic intergrowth の起因

表1に示したように格子定数  $a$  と  $b$  は  $n \leq 5$  範囲内で  $n$  値とともに顕著に増加する.  $n < 5$  では, 増加の割合が小さくなり, ほとんど一定値となる.

この意味を確かめるために, ペロブスカイト型層,  $[(\text{CaNa}_{n-2})\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$  の構造を考える.  $n$  が十分大きくなると  $[\text{NaNbO}_3]^0$  に近づく.

図8によると,  $\text{Na}(\text{Ca})$  と  $\text{O}$  間の結合距離  $R_A$  と,  $\text{Nb}$  と  $\text{O}$  の結合距離  $R_B$  は次の式のようになる.

表2  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  のトレランス・ファクター ( $t$ ) と隣接相間のトレランス・ファクターの差 ( $\Delta t$ )

$m$	$n$	$t$	$\Delta t$
0	2	0.8735	0.0069
1	3	0.8804	0.0023
2	4	0.8827	0.0012
3	5	0.8839	0.0007
4	6	0.8846	0.0004
5	7	0.8850	0.0004
6	8	0.8854	0.0002
7	9	0.8856	0.0002
8	10	0.8858	0.0002

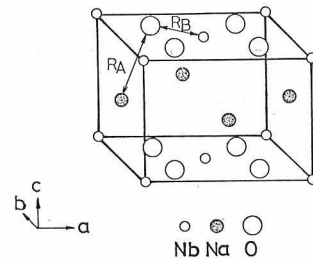
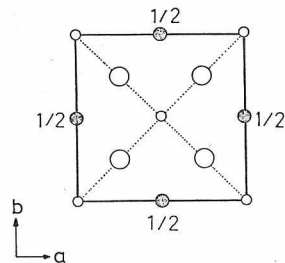


図8  $\text{NaNbO}_3$  (斜方晶系) の単位胞の理想的原子配置図

$$R_A = \sqrt{a^2 + b^2 + 4c_0^2} / 4$$

$$R_B = \sqrt{a^2 + b^2} / 4$$

この場合,  $c_0 = 3.95 \text{ \AA}$  を用いる.

表1の格子定数を用いて計算した結果を図9に示す.  $R_A$  及び  $R_B$  値は  $n \leq 5$  範囲内で  $n$  値の増加とともに顕著に増加する. しかし,  $n > 5$  領域になると増加量は減少する.  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  シート間のペロブスカイト型サブセルの数は  $n=5$  の場合4個であるから,  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  シートは最隣接2個のペロブスカイト・サブセルに強く影響を及ぼす. 他方,  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  シートから遠く離れたペロブスカイト・サブセル

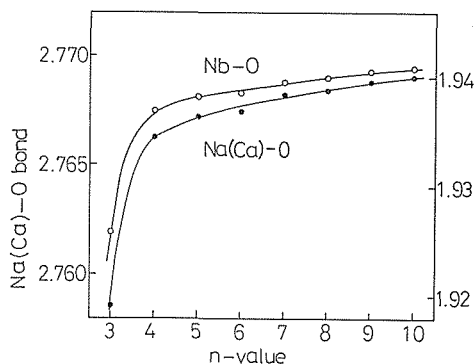


図9  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $n=2\sim10$ )の陽イオン-酸素・結合距離の変化

への影響力は小さい。

それゆえ、 $n>5$ では添加ペロブスカイトが比較的簡単に層中に挿入される。micro-syntactic intergrowthが、 $n>5$ では、しばしば起こるのはこういったことによると思われる<sup>14)</sup>。

#### 6.2.5 化合物の安定性と相平衡

$m=0$ から8までの化合物が相図中でどの位置を占めるかを検討するために8で述べた直接観察法により、相図作成を試みた。

得られた結果は、一つの共融点をもつ簡単な二成分系相図となり、液相線、固相線を見る限り、この二成分系中には安定相がないように見える。固相内の検討を急冷法で得た試料について行った。

先に述べたように、ペロブスカイト層に  $\text{NaNbO}_3$  ペロブスカイトが入りやすいことを考えると、我々が得た粉末は、機械的・化学的に処理されたために、準安定相が取り出されたものと考えられる。このことについては検討中である。

#### 参考文献

- 1) B. Aurivillius, Ark. Kemi, **1**, 463 (1949)
- 2) E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Soc., **23**, 665 (1962)
- 3) R. E. Newnham, R. W. Wolfe, and J. F. Dorrian, Mater. Res. Bull. **6**, 1029 (1971)
- 4) M. Shimazu, T. Kikuchi, and A. Watanabe, J. Mineral. Soc. Japan **12**, 428 (1976)
- 5) I. G. Ismailzade, V. I. Nesterenko, F. A. Mirishli, and P. G. Rustamov, Sov. Phys. Crystallogr., **12**, 400 (1967)
- 6) S. Horiuchi, K. Muramatsu, and Y. Matsui, Acta Crystallogr. Sect. A **34**, 939 (1978)
- 7) M. A. O'Keefe, P. R. Buseck, and S. Iijima, Nature (London) **274**, 322 (1978)
- 8) S. Horiuchi, Y. Matsui, and Y. Bando, Japan. J. Appl. Phys. **15**, 2483 (1976)
- 9) S. Horiuchi, T. Kikuchi, and M. Goto, Acta Crystallogr. Sect. A **33**, 701 (1977)
- 10) Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto, and S. Horiuchi, Acta Crystallogr. Sect. A **35**, 142 (1979)
- 11) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bands, T. Katsuta, and I. Matsui, J. Electron Microsc. **27**, 39 (1979)
- 12) J. L. Hutchison, J. S. Anderson, and C. N. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **355**, 301 (1977)
- 13) S. Horiuchi, K. Muramatsu, and M. Shimazu, J. Solid State Chem., **33** (1), (1980) (in press).
- 14) K. Muramatsu, M. Shimazu, and S. Horiuchi, J. Solid State Chem., **33** (3), (1980) (in press).



## 7. 特異な層構造を有する $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

### 7.1 序 論

これまでに報告された $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ 二成分系平衡状態図<sup>1,2)</sup>は、化合物の組成と数に関して不一致が見られ、いまだ確立されていないが、化合物 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $=\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ ) については、層構造型複合ビスマス酸化物群に属し、一般式の $n=1$ に相当するものであり、キュリー点が約 $950^\circ\text{C}$ の強誘電体であることは多くの研究者によって主張されている<sup>3,4,5)</sup>。一方、隣接化合物 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  ( $=\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ ) は、格子定数が $a=5.42$ ,  $b=5.41$ ,  $c=23.7\text{\AA}$ の斜方晶系に属すること以外に構造については知られていないが、これらの格子定数は $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ が層構造型複合ビスマス酸化物の一つ( $n=2$ に相当)であることを示唆している。事実、 $n=2$ に属する化合物 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の格子定数は $a=5.431$ ,  $b=5.389$ ,  $c=25.050\text{\AA}$ <sup>6)</sup>である。更に前述の一般式において、Aを空孔、Bに $\text{W}^{6+}$ として $n=2$ とすれば、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ が得られる。

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の熔融特性(すなわちcongruentかincongruentか)及び $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ に対する熱的安定性に関しても、報告された平衡状態図に矛盾が見られる。すなわち、Speranskaya<sup>1)</sup>によれば、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は $880^\circ\text{C}$ で分解(incongruent)熔融し、室温から融点まで安定である。他方、HodaとChang<sup>2)</sup>によれば、この化合物は $925^\circ\text{C}$ で一致(congruent)熔融し、安定領域は $675^\circ\text{C}$ から融点までであり、 $675^\circ\text{C}$ 以下では不安定と結論しているが、その根拠は化学量論的に混合された $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ の粉末固相反応は $675^\circ\text{C}$ 以下では4週間保持しても、得られた結果が $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ と $\text{WO}_3$ の混合物であったからである。したがって、ここでは $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ について、その結晶構造、熔融特性、熱的安定性及び誘電特性について検討した。

### 7.2 実験と結果

#### 7.2.1 試料の調整

それぞれ99.9%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ の粉末をモル比1:2の割合で秤量した後、メノウ乳鉢を用いて

エタノール中で湿式混合し、乾燥後白金ルツボ中で $800^\circ\text{C}$ 、24時間加熱することにより $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の白色粉末試料を得た。X線による精密な格子定数測定の結果は、室温において $a=5.4137$ ,  $b=5.4319$ ,  $c=23.6945\text{\AA}$ であった。 $2\theta=60^\circ$ までの粉末X線回折図の指数と面間隔を表1に示す。示差熱分析による結果は、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は $880\sim 890^\circ\text{C}$ で分解熔融することが確認された。更に融液の徐冷によって得られた固体が $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 以外に $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ と $\text{WO}_3$ を含むことから分解熔融することは明瞭である。

#### 7.2.2 超高圧電子顕微鏡による結晶構造の同定

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は純粋な単結晶が得られなかったため、X線による構造解析は不可能であった。そこで超高圧電子顕微鏡による格子像の直接観察に基づいて検討することにした。用いた試料は、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の融液を $950^\circ\text{C}$ から毎時 $2^\circ\text{C}$ の冷却速度で $850^\circ\text{C}$ まで徐冷した後、室温に急冷して得た塊状のなかから選別されたものである。電子線回折による結果は消滅則から空間群が $\text{Pbn}2_1$ であることを示した。図1には、 $[110]$ 方向に垂直な面の格子像が示されている。格子像は予想どおり、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層と $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ 層とが交互するものであり、層構造型複合ビスマス化合物の一種であることが分かる。

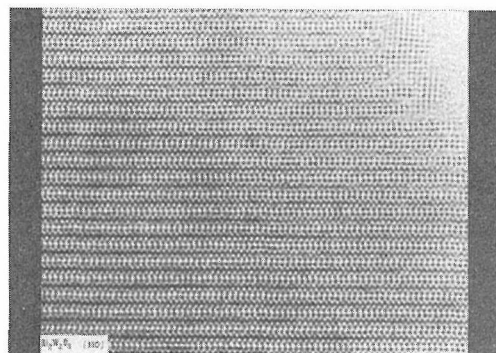


図1  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の格子像。電子線は $110$ 方向に平行



表1  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  の粉末X線回折データ

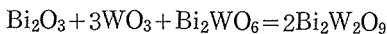
$h$	$k$	$l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	0	2	11.85	11.90	13	2	2	1	1.911	1.912	39
0	0	4	5.924	5.933	1	2	2	2	1.893	1.891	26
1	0	3	4.465	4.470	2	0	2	10	1.785	1.783	9
0	0	6	3.949	3.952	14	1	2	9	1.785		
1	1	1	3.785	3.790	38	2	0	10	1.783		
1	0	5	3.566	3.568	3	2	1	9	1.783		
1	1	3	3.449	3.456	53	2	2	5	1.777	1.779	8
1	1	4	3.219	3.222	88	3	0	3	1.759	1.758	4
1	1	5	2.981	2.983	100	1	1	12	1.755	1.754	8
0	0	8	2.962	2.965	57	1	0	13	1.727	1.727	2
1	1	6	2.751	2.753	11	2	2	6	1.725		
0	2	0	2.716	2.710	65	3	1	1	1.708	1.711	4
2	0	0	2.707	2.705	65	0	0	14	1.692	1.693	4
0	2	2	2.647	2.643	2	0	2	11	1.688	1.690	4
0	2	3	2.568	2.570	3	3	0	5	1.686		
1	2	0	2.428	2.424	2	1	3	3	1.678	1.676	7
2	1	0	2.423			3	1	3	1.674		
0	0	10	2.369	2.371	9	2	2	7	1.668	1.669	6
1	2	4	2.246	2.247	2	1	3	4	1.649	1.650	38
2	1	4	2.242			1	1	13	1.646	1.646	62
1	1	9	2.173	2.171	3	3	1	4	1.645		
0	2	7	2.118	2.119	4	2	2	8	1.609	1.611	20
1	1	10	2.016	2.017	3	1	3	6	1.575	1.576	4
0	2	8	2.002	1.999	26	3	1	6	1.571	1.572	4
2	0	8	1.998			2	2	9	1.550	1.550	29
0	0	12	1.975	1.975	2	1	1	14	1.548		
2	2	0	1.917	1.918	15						

### 7.2.3 誘電特性

層構造型複合ビスマス酸化物の多くは強誘電体であることが確認されているため、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  に関しても強誘電性が期待される。誘電率の温度変化は、加圧成型されたセラミックディスク（ $15\phi \times 2^t$ ）を  $800^\circ\text{C}$  で焼成した後その両面に白金ペーストにより電極を設け、電気炉中で  $1\text{MHz}$  の周波数により測定された。結果は図2に示されている。 $720^\circ\text{C}$  以上では電気伝導が大となり、容量の測定は不可能であった。

### 7.2.4 熱的安定性

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  に対する  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  の熱的安定性の検討は次の反応に基づいて、石英ガラス封管中、 $\text{BiOCl}$  雰囲気下で行われた。



$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  が  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  に比較して、ある温度下で熱

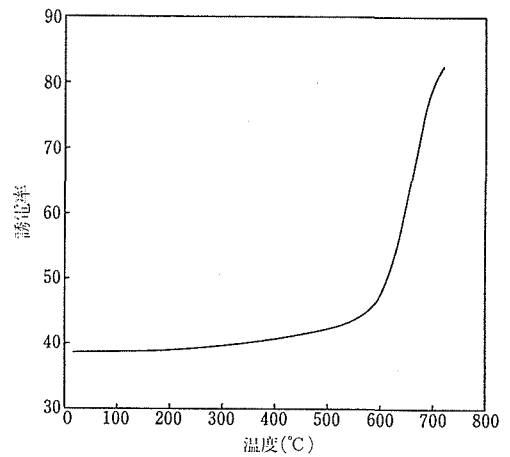


図2  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  の誘電率の温度変化。測定周波数は  $1\text{MHz}$ 。

的に安定であれば、上式左辺の反応系はすべて右辺の $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ になるが、逆の場合は生成物として $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ と $\text{WO}_3$ の混合物が確認されるはずである。実験は左辺反応系の粉末全量600mgと130mgの $\text{BiOCl}$ の混合粉末を内径10mmの透明石英管(全長100mm)に真空封入した後、温度勾配を有した堅型電気炉中に静置し、封管の底部を590℃、上部を670℃で5.5日間保持することにより行われた。すなわち、反応物は $\text{BiOCl}$ の蒸気圧下で590℃で反応せしめられたことになる。その結果、反応生成物はすべて $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ であった。このことから、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は675℃以下でも $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ に比較して熱的に安定であると結論できる。反応生成物として得られた $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の外観は微細な板状結晶から成っていた。 $\text{BiOCl}$ を除去した後の生成物の外観を図3に示す。

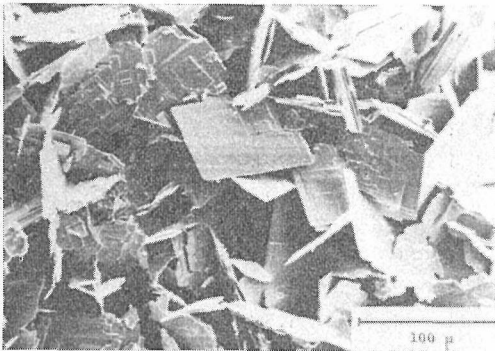


図3  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の走査電顕像。生成温度は590℃、雰囲気は $\text{BiOCl}$ である。

### 7.3 考察

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の溶融特性と熱的安定性に関する実験結果は、これまでに報告された2種の相図のうち、Speranskaya<sup>1)</sup>によるものが正しいことを示している。

超高圧電子顕微鏡により観察された格子像と空間群 $\text{Pbn}2_1$ の対称性から導き出される結晶構造は、図4に示された(a)と(b)のいずれかであると結論される。 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の特徴は、ペロブスカイト層のAサイトがすべて空孔であるため、 $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ 層の上下2個の $\text{WO}_6$ 八面体が一樣に傾斜していることである。この結果、通常の $n=2$ 型の化合物(空間群は $\text{A}2_1\text{am}$ )に比較してC軸の長さが短くなるのみならず、(c)の $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の構造図に示された対称面mが存在しない。したがって

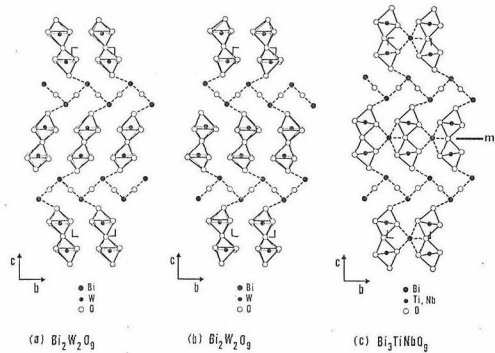


図4  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の推定される結晶構造

対称性は一面心格子(A)から単純格子(P)となる。

図4(b)のような構造は、 $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ 層が成分物質である $\text{WO}_3$ の構造に類似している。すなわち、単斜晶系 $\text{WO}_3$  ( $a=7.306$ ,  $b=7.540$ ,  $c=7.690$  Å,  $\beta=90.88^\circ$ <sup>7,8)</sup>)の隅共有酸素八面体はa軸の回りに8度だけ隣接八面体がそれぞれ逆向きにねじれるように回転している。他方(b)の構造では $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ 層の隅共有酸素八面体においてこのねじれが消失したものに相当している。ねじれ消失の原因は $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ 層の頂点酸素が隣接の $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層のBiと強固な結合を形成するためである。

化合物 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ は化学式のみからは、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ と同じ構造になるものと思われるが、全く異なった構造となる<sup>9,10)</sup>。同様に $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ あるいは $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ここでLnは希土類元素またはLa, Yである)も別の構造を有している。したがって、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は $n=2$ の層構造型複合ビスマス化合物に属するが、その構造はAサイトが空孔である特異なものである。更に、数多くの層構造型複合ビスマス化合物のうち、二成分系のもは $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $n=1$ ),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ( $n=1$ ),  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  ( $n=2$ )そして $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n=3$ )の4種であることが確認できる。

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の誘電率の温度変化は図2に示されているように、720℃以上にピークが存在するように見えるが、このピークがキュリー温度に相当するかどうかは不明であり、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ が強誘電体であるか否かは、今後の検討課題である。

### 参考文献

- 1) E. I. Speranskaya, Inorg. Mater. (USSR), 6, 127 (1970).

- 2) S. N. Hoda and L. L. Y. Chang, J. Am. Ceram. Soc., 57, 323 (1974).
- 3) R. W. Wolfe, R. E. Newnham and M. I. Kay, Solid State Commun., 7, 1797(1969).
- 4) H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, Ferroelectrics, 4, 51 (1972).
- 5) V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, A. L. Aleksandrovskii and V. A. D'yakov, Sov. Phys. Dokl., 20, 306 (1975).
- 6) R. W. Wolfe, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, Ferroelectrics, 3, 1 (1971).
- 7) B. O. Loopstra and P. Boldrini, Acta Cryst., 21, 158 (1966).
- 8) B. O. Loopstra and H. M. Rietveld, Acta Cryst., B25, 1420 (1969).
- 9) T. Chen and G. S. Smith, J. Solid State Chem., 13, 288 (1975).
- 10) A. F. van den Elzen and G. D. Rieck, Mat. Res. Bull., 10, 1163 (1975).

## 8. 液相—固相域の決定

### 8.1 序 論

層状ビスマス複合酸化物は Cross<sup>1)</sup>, 島津ら<sup>2)</sup>に列記されているように, 多くの化合物が存在する. これら多くの化合物は, 化合物中にペロブスカイト, 例えば  $\text{BaTiO}_3$  が入りやすく, ペロブスカイト層の厚みを殖す傾向がある. 入りやすさの幾何学的検討は, 島津ら<sup>2)</sup>により, トレランス・ファクターとして, 入るべきペロブスカイト形成イオンのイオン半径より求められている. しかし, これはあくまでも, 一連の層構造型複合ビスマス酸化物を一般的に解釈するためのものである. 実際には個々の化合物の性状により異なる. ペロブスカイト形成イオンが層構造型複合ビスマス酸化物形成イオンと同じイオンからなる系,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaTiO}_3$  系,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{WO}_3$  系などを例にとり, ペロブスカイトが単位格子内のどの位置に入るのか, 化合物の存在の有無, 及び化合物の完全溶融 (Congruently melting) または不完全溶融 (incongruently melting) 状態を知ることによって, 引上法, フラックス法での結晶育成をはかる上に有効な知見を与えてくれるに違いない.

直接観察法と名うち, 非平衡系での測定法を開発し, その方法の特色を明らかにした. その後, 実際の系での液相—固相域を決定した.

また, 層構造型複合ビスマス酸化物同志の擬似二成分系を考え, 液相—固相域を決定することによって, お互いの固溶の仕方, 同じ結晶構造をもつかいなかの検討を行った.

### 8.2 直接観察法

相図を作成する方法には, いろいろあるが大別して次の2種類に分類される.

平衡系法

非平衡系法

平衡系法は無限時間, 一定温度下で熱処理し, その温度での安定相をつくり, それを図に作りあげる方法である. 非平衡系法は, 逆に有限時間内で安定相ができる変化の過程を追跡する方法であ

る.

相図は一般に変数として, 温度, 組成及び圧力の三つがある. 今回の相図作成では, 圧力変数を固定し, 温度( $T$ )と組成( $C$ )変化による,  $TC$ 相図を求める.

今までに, この $TC$ 相図を作成するのに, 良く用いられている方法は平衡系法中の急冷法である. この方法は非常に時間を要し, 手間のかかるもので, しかも微細領域の判定には, 後で述べるが不向きである点が多々ある.

我々は, 非平衡法のうち, Methods using Visual Observationを発展させ, 直接観察法 (Direct Observation Method) と名うた. 今までに用いられてきた手段として, 顕微鏡下で高温観察する方法, 温度センサーの接合部にくぼみをつけ, その上に試料をのせ観察する方法, それに有機物の融点を測定するときに用いる方法…水銀温度計のガラスにくぼみをつけ, 試料をのせ観察する, などがある.

これらの方法の欠点は次のごとくである. ①見ることを主眼とするあまり覗き窓をつけたり, 加熱領域を極端に狭めたりするため, 相図作成において最も重要視されなければならない温度を軽視することになる. ②装置・物品を汚したり, また反応が起ってしまう場合がある. ③微量量の試料での判断をよぎなくされることから, 試料の均一性が達成されているかどうか疑問である. ④微小領域中に試料を入れるので, 試料が界面張力のため溶けて逃げ出す可能性が大きい.

我々は 10ml の白金ルツボを使い, 電気炉の等温性を確かめ, 測定温度誤差を最小限にすることを心がけた. また試料量も比較的多量 (ルツボ底部全部覆うぐらいの質量) で均質化をはかった. 別に熱天秤法で各測定試料の蒸発量を求め, 直接観察法の使用可能温度領域を決め組成精度を高めた.

#### 8.2.1 装 置

試作した直接観察装置を図1に示す. 複ら管 SiC 堅型電気炉を用い, 13%Rh 入り白金—白金ロ

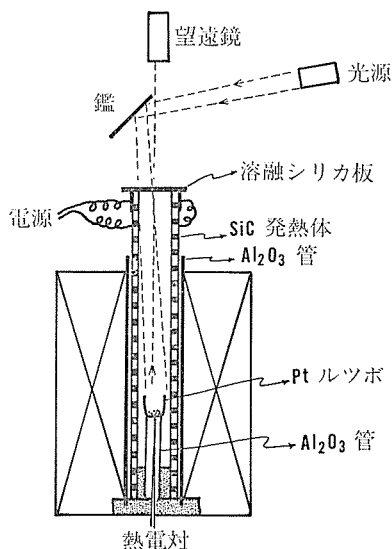


図1 直接観察法装置図

ジウム熱電対によりコントロールと測温が同時になされている。ルツボはその熱電対を内蔵したアルミナ管で保持され、熱電対の接合部はルツボ底に触れんばかりのところに固定されている。電気炉上部は石英の透明板で覆われており、試料を望遠鏡により3~5倍に拡大して観察するものである。炉深と温度の関係を空の白金ルツボを入れた場合での測定例によって図2に示す。

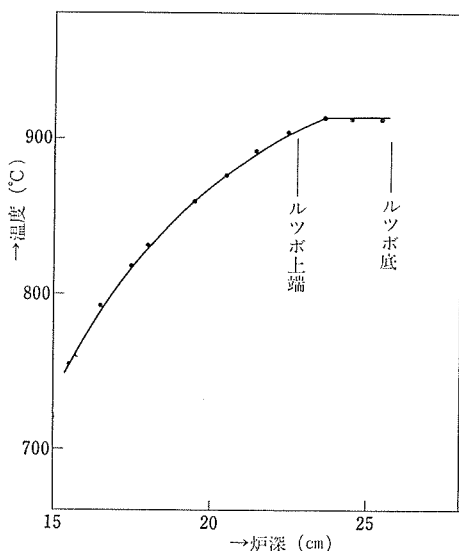


図2 炉深と温度の関係

ルツボ保持用アルミナ管と電気炉底部は外気の流通がないように、耐熱セメントで硬く固定した。そのため、雰囲気対流が抑えられ、石英板をとりはずしても測定温度領域での温度変化はなかった。

## 8.2.2 測定

### (1) 温度検定

熱電対位置と試料位置とがわずかながら異なる。そこで、試料位置の温度を標準試料によって換算しなければならない。標準試料として、金線(1063°C)を用いた。白金ルツボ(10ml)中に白金ボートを浮かばせ、その上に金線(0.2φ)を約5mm長に切ったものを入れ、直接観察し、金線の融解する温度をもって補正した。

### (2) 昇温速度の影響

#### a) 降温時での測定の不利

化合物(物質)によって各自の融解熱などが異なることは当然のことである。図3の1に示すように、理想的な冷却曲線での化合物の融点は温度に対して一定値を示す。潜熱、冷却速度などが影響を及ぼして、この一定値の長さが決まる。実際に測定してみると、図3の1のような理想的な冷却曲線を得るのは難しく、大部分、図3の2に示すような形をなす。また化合物以外のものでは、図3の3が理想形で実際には図3の4のようになる。この現象の原因となるものが過冷却であり、融点測定には不利な効果として作用する。直接観察法は冷却曲線法と同じく、非平衡系測定法の一つであるので、やはり冷却時には過冷却が見込まれる。そこで非平衡系測定法で融点を測定する場合

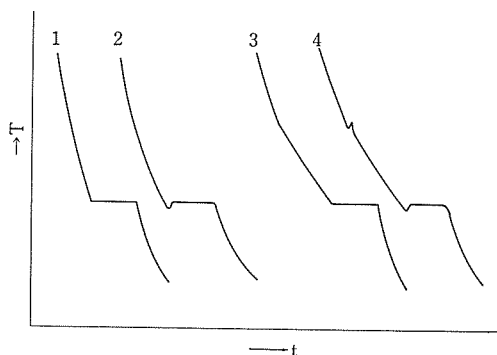


図3 冷却曲線

- 1 化合物の理想的冷却曲線
- 2 化合物の一般的冷却曲線
- 3 組成物の理想的冷却曲線
- 4 組成物の一般的冷却曲線

合、昇温時での測定が望まれる。幸に、直接観察法は、溶け始める温度と溶け終わる温度を明瞭に観察することができる。先の図3の1または3の冷却曲線を逆にたどる軌跡に相当するものと考えられる。これを模式的に図4に作図してみる。

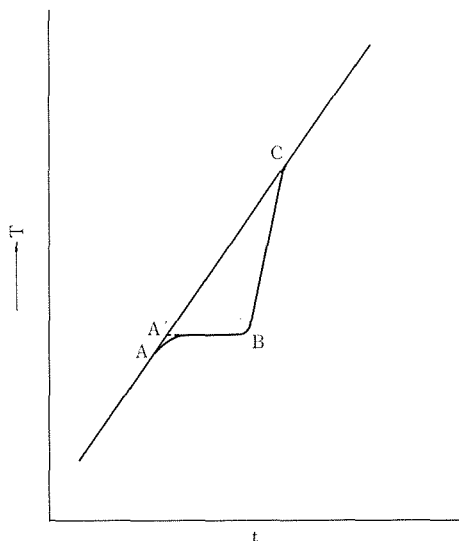


図4 加熱曲線

#### b) コングルエント化合物

図4の1に示すような軌跡を描いて溶融する物質系にはコングルエント化合物がある。

図中、A点で溶け始め、C点で融解が終了する。融解に必要な熱量を試料がため込むことにより、本来試料が示す温度の軌跡はABC線になり、A点を融点とするはずであり、金の溶融過程はまさしく理想的な軌跡を示す。実際には、物質の熱伝導性、融解熱量など、及び昇温速度の影響などによって、観察される温度はAC線である。

昇温速度の影響につき、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  及び  $\text{KF}$  を例にとり検討してみる。昇温速度を無限小にすれば、熱量を十分にため込むことができるため、C点からA点に融解の終了点は近づくはずである。溶け始め、溶け終わり点と昇温速度の関係を求め、図5に $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、図6に $\text{KF}$ を示す。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の場合、C点がA点に近づくことなく、一定温度間隔で存在する。示差熱分析による、融体からの冷却時に発熱ピークが二つ観測される。このことは融点近くに結晶の相転移があり、そのために熱量を要求されるため融点が一定点に収束しないのではないかと考えられる。

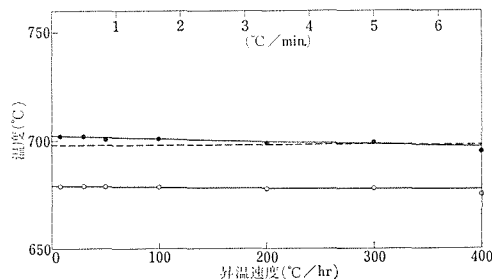


図5  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  の場合での、溶け始め、溶け終わり点と昇温速度の関係  
点線……融点 $698^\circ\text{C}$ (化学便覧から)

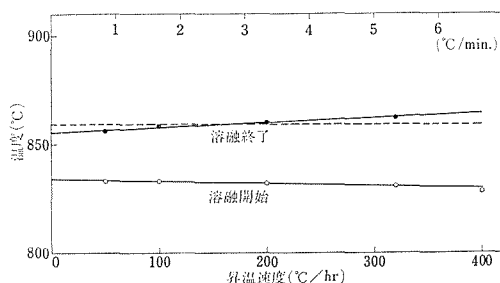


図6  $\text{KF}$  の場合での、溶け始め、溶け終わり点と昇温速度の関係  
点線……融点 $859.5^\circ\text{C}$ (化学便覧より)

$\text{KF}$  の場合は、昇温速度が無限小になると収束する傾向がある。化学便覧による $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の融点は $698^\circ\text{C}$ であり、 $\text{KF}$ は $859.5^\circ\text{C}$ である。これは化合物が完全に溶け終わる温度と良い一致を見る。それゆえ、化合物の融点測定には、この完全に溶け終わる温度を採用する。しかしながら、融点がわずかにずれるのは、用いた化合物中に含まれる微量の不純物によって引き起こされているものと考えられる。融点以下での融体の生成は、このわずかな不純物によって融点降下を起こしているに違いない。化合物の融点測定には高純度物質を用いる必要がある。共融組成物の場合も原理的には化合物の場合と同じである。しかしながら現実としては次に述べるように、固相線位置と一致する。この原因については、検討する余地を含んでいる。

#### c) 固相線と液相線

コングルエント化合物以外の物質が溶融していく過程では、理想的には図4の2のような軌跡を描く、組成が化合物よりずれるため、先の不純物の影響は消え、または影響力が減少し、本来の軌跡を描くようになる。

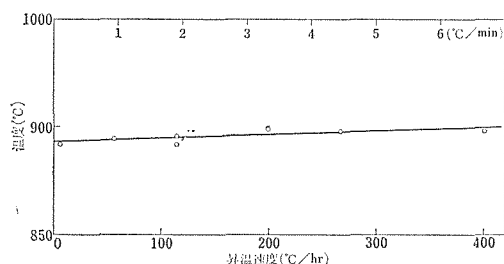


図7 昇温速度変化による溶解温度の変化  
(10mol %  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  - 90mol %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  の場合)

A点は溶け始める温度で、固相点とすることができる。いろいろの系で固相線を求めたが、測定誤差は $\pm 3^\circ\text{C}$ であった。B点は完全に溶融する温度で液相点とすることができる。図7に昇温速度変化による、B点の影響についての一例を示す。これは $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の $\text{Na}_2\text{WO}_4$ フラックスによる溶解度を求める<sup>3)</sup>ときに得たもので、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ が10mol%入っている。昇温速度が早くなるにつれ、液相点は高温側にずれる。測定昇温速度内で、無限小昇温速度(昇温速度を0に外挿した場合)と、400 $^\circ\text{C/hr}$ で昇温した場合の温度差は7 $^\circ\text{C}$ である。

相図作成にあたっては、図7と同じような昇温速度の変化を求め、0に外挿すると精度の良い結果が得られる。しかしながら、温度誤差を $\pm 5^\circ\text{C}$ とするならば、図8から判断しても、すべての昇温速度でこの条件を満たす。また3 $^\circ\text{C/min}$ の昇温速度であると、温度誤差は $\pm 3^\circ\text{C}$ となる。それゆえ、温度誤差を $\pm 5^\circ\text{C}$ とするならば、昇温速度の影響は考慮しなくて良い。以後、昇温速度は3 $^\circ\text{C/min}$ に固定する。

### (3) 観 察

同一バッチはもとより、バッチの異なる同一組成物の融点の平均偏差を求める必要がある。今までに多種類の化合物にわたって測定を行った結果、平均偏差値は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に入ることを確かめている。観察段階で問題となるのは固体が完全に溶け終わっているかどうかである。

試料量は溶融したときの質量に関する。あまり量が少なすぎると、融液の界面張力のために白金ルツボ底(直径約17mm)全部に融液が広がらず、融液の島を形成し、融液の均質化が達成されない。また、あまりが多すぎると観察を妨害する要因となる。2~3回試行錯誤することによって試料量を判断する。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ のフラックス育成<sup>3)</sup>

の場合、平均3gが適当であった。

白金ルツボは測定及び洗浄の時点で逐次疲労していく。改鑄を重ねて、常により環境で観察するのが望まれる。

白金ルツボ底が観察されないと、完全に溶けているかどうかを判断する決定値とはならない。そのため、融液試料の透明度の良いものだけに限られる。しかしながら融液は一般に色を持っているものが多く、すべての試料を測定可能にするため、“融液表面上で固体(大体は結晶)がなくなる温度をその試料の融点とする”。なる便法を用いた。この方法は、透明体での融点測定で、まだ溶けていない固体が融液表面に浮かび、その後、完全に溶解することを観察していることから正当化される。

粘性の高い融液の共存する場合、実験例がないので、不明である。

例外として、試料がインコングルエント化合物を含む場合である。融液表面上に結晶が出てこず、融液が固体を含むことによって「にごって」存在する。融点を知るのが困難なものの一つである。

次にSiC炉が1400 $^\circ\text{C}$ まで昇温することができることから観察可能温度領域もまた1400 $^\circ\text{C}$ まで可能である。別に熱天秤を用いて試料の蒸発温度を測定し、組成変動が起こらない温度領域内での検討にとどめると再現性を高めることができる。

### 8.2.3 相 図 作 成

先にも述べたが、融液-固体間の平衡現象をとらえるのに、この直接観察法は有効な働きをする。反面、熱量測定及び固相内現象の把握には不足する。今回は二成分系相図を例として、定圧下での温度と組成の関係について模式的相図作成を試み、直接観察法の働きと観察について述べる。

直接観察法で、固相線、液相線と融点が決まる。これらから相図の骨組みができてあがる。他の測定方法で、固相における相関係、熱力学的考察などをほどこし、肉づけし完全な相図とするものである。

操作手順を図8に示す。

#### (1) 共融点をもつ系

図9に共融点をもつ系の一例をのせる。e点が共融点であり、この温度で、固体AとBそれにe

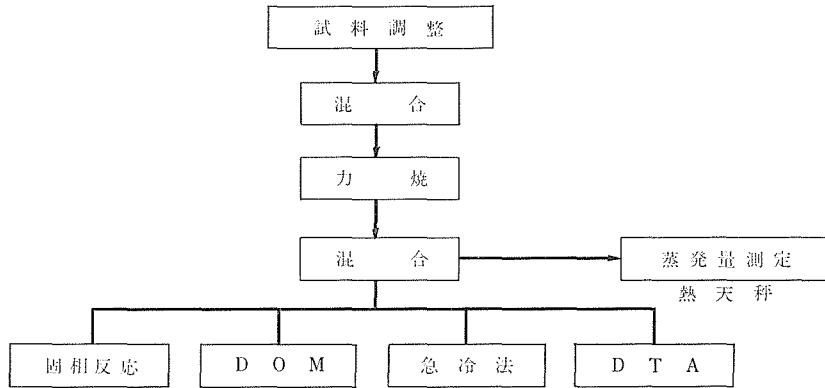


図8 相図作成操作手順

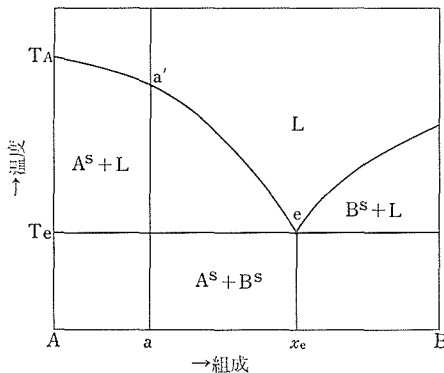


図9 共融点をもつ二成分系相図

の組成の融液 ( $A^S + B^S + Le$ ) が平衡に存在する。a 組成の場合、 $T_e$  点で融解しはじめ、 $a'$  点で完全に融解する。それゆえ  $T_e$  点が固相温度であり、 $a'$  点が液相温度である。

本来、a 組成が  $x_e$  組成に近づくにつれ、固相線には変化がないが、 $T_{a'}$  が降下し、ついに e 点で固相線と液相線とが一致するようになるはずである。しかしながら溶け終わる温度は、固相線とは一致せず、より高い温度を示す。

共融組成を決定するとき、このゴーストが生ずるため  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度での液相線は正確さに欠ける。それゆえ、一応の直接観察法での相図作成が終わった時点で、共融組成らしい組成の近傍を細区分し、昇温速度を無限小 (今実験では  $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ ) にすることによって、液相線が極小になる点を捜す、このような実験によって共融組成が決定される。共融温度の決定は、DTA からもある。

## (2) インコングルエント化合物をもつ系

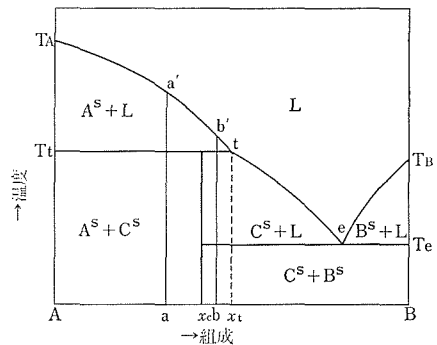


図10 イン・コングルエント化合物をもつ二成分系相図

コングルエント化合物と対比される化合物として、インコングルエント化合物があり、図10に示す。

直接観察法で t 点を求めることは困難である。

a 組成物では、溶け始める点が  $T_t$  であり、その前には融体は存在しない。それゆえ  $T_t$  点の温度は求まる。また  $b'$  点も原理的には求まる。しかし、融液が微小固体を含むことによって「にがり」を生ずるため、観察しづらくなり、信頼性に欠ける。

a 組成物の  $T_t$  を、A 化合物 過剰側で何点かとり、固相線を求め、B 化合物方向へ延長をはかる。液相線と交錯する点をもって t 点とする。それゆえ、t 点は測定によってではなく、外挿点である。しかし、液相線にクリックが生ずることから大体の判断はつく。このクリックと  $T_t$  の一致する点をもって t 点と最終決定する。

今までに得られた結果を図11に示す。また  $\text{Bi}_4$



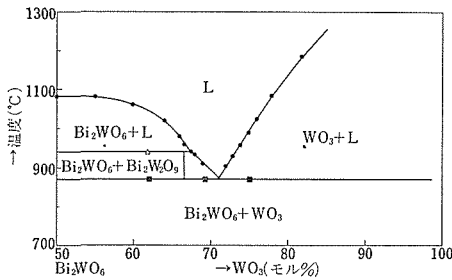
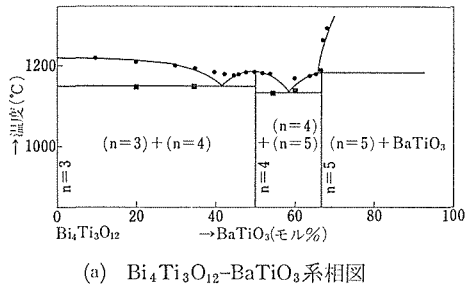


図11 相図作成例

$\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のインコングルエント溶融点の測定の結果、文献値<sup>4)</sup> 1215℃に対し、直接観察法では1218℃となり、良い一致を見た。

### (3) 共析

図12に示すように、ある温度( $T_1$ )で $\text{C}^{\text{S}} \rightleftharpoons \text{A}^{\text{S}} + \text{B}^{\text{S}}$ なる反応が起こり、 $T_1$ 以下では $\text{C}^{\text{S}}$ は不安定となる化合物がある。この現象を共析現象といい、相図作成上、困難な現象の一つである。この現象を直接観察法で観察してみる。昇温時、この反応は固体内反応であるため、明瞭な現象としては、現われてこない。しかし降温時には、融体から結晶が育成され、 $T_e$ 温度で液相がすべて固化(結晶化)する。より温度を下げていくと、 $T_1$ 温度で、

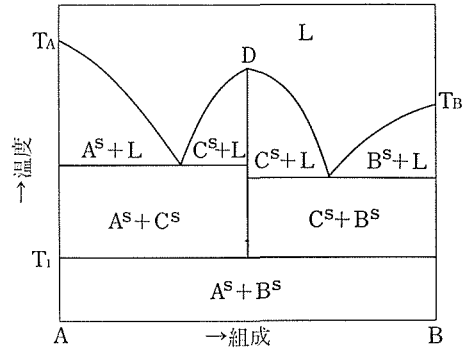


図12 共析現象を伴う相図

$T_e$ までに育成された結晶が突然こなごなに分解する破壊現象が観察される。分解温度を決めるには DTA などの熱測定によりなされる。

### (4) 完全固溶系

従来の方では、液相線と固相線を求めるには、生成組成の吟味が常に要求されることであった。今回の直接観察法では、液相点と固相点だけを求めるだけで相図作成が完了する。

今まで述べてきた現象と直接観察法との関係及び他の相図作成法よりの援助について表1にのせる。直接観察法が大部分、液相の共存状態を測定するための方法であるため、特に固相内の検討は他にゆだねるしかない。

他の相図作成法と比較してみたが、直接観察法は他測定法より短時間で固相線と液相線を求めることができる特徴を持っている。

### 8.2.4 結晶育成

特にフラックス育成法を考える。操作手順は図13に示すように、図8の相図作成手順より、はるかに簡単な操作であり、特に他の相図作成法を使わずに結論に到達する点で便利である。これらを基にして、大容量試料系で別途電気炉内で結晶育

表1 現象別直接観察法により求めるファクター

	相 図	求めるファクター	他 装 置 の 援 助
①	共融点	温度と組成	組成は急冷法
②	コングルエント溶融点	温度と組成	組成は急冷法
③	インコングルエント溶融点	温度	組成は急冷法と結晶成長
④	共 析	現象(冷却時)	温度, 組成共, 急冷法
⑤	ミッシェリティー・ギャップ	×	×
⑥	固 相	×	×
⑦	固溶域	×	×

×印：他装置だけで直接観察法の寄与するところのないことを意味する。

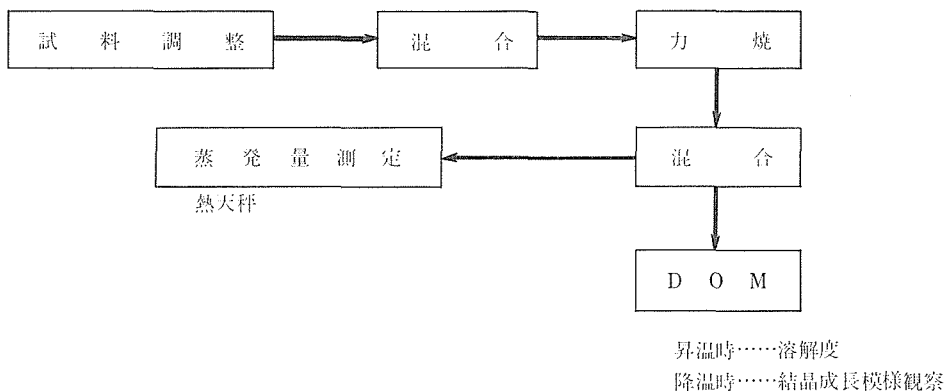


図13 フラックス育成法の操作手順

成を行い大きな結晶を得ようとするものである。そのために結晶を育成する適正条件を模索する必要がある。適正条件の設定に必要な要素としては、フラックスの選定、溶質の溶解度、フラックスの蒸発、結晶析出過程の観察（過冷却効果、結晶核コントロール）、融液の粘性などがある。これらの各要素を逐次吟味していく。

#### (1) フラックスの選定

フラックスの選定で一番重要なことは、目的化合物以外の化合物（異種化合物）の生成があってはならないということであり、図9に示すような共融点を一つ持つような擬似二成分系が良い。操作としては、溶質を5 mol %含むフラックス試料を作成し、直接観察法で試料の溶解現象を観察した。フラックスを取り除いて、生成物のX線同定を行い、適否を模索する。

その際、適正温度領域（液相線と固相線）、過冷却効果、定性的なフラックスの蒸発量などが知れる。

#### (2) 溶解度測定

従来の溶解度測定は、一定温度下でフラックス中に目的化合物の単結晶または焼結体を浸し、長時間保持後、フラックス中より未溶解物を取り出し、重量分析により溶けた重量を逆算して、溶解度を求める例が多く、フラックスの混入または飛散などによる測定精度の欠如をきたす。本実験では、フラックスの飛散を前もって熱天秤法で測定しておけば、飛散開始以前の温度域内で、溶質がそれぞれのバッチで完全に溶ける温度を測定することによって、精密な測定精度を達成することができる。

溶解度測定例として、 $\text{LiKF}_2$  フラックスへの

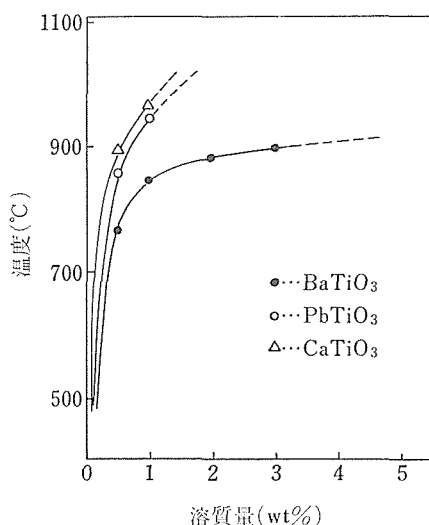


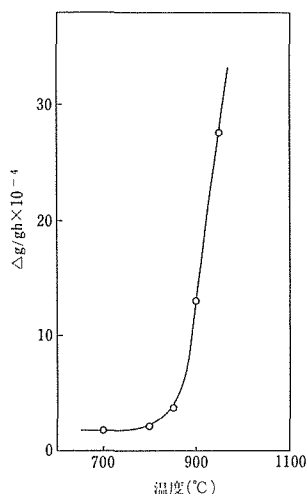
図14 溶解度測定例

$\text{LiKF}_2$  フラックスへの  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$  及び  $\text{CaTiO}_3$  の溶解

$\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$ 及び $\text{Ca}$ のタイタネイトの溶解度を図14に示す。また、そのフラックスの蒸発量を図15に示す。

#### (3) 結晶析出過程の観察

Bruton<sup>5)</sup>が、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  育成段階で過冷却に起因する核生成量をおさえる目的で、結晶析出過程の観察を行っている。各々の装置による測定試料の過冷却度は異なり、真の過冷却度は一般に知ることとはできない。しかし、直接観察法で試料が完全に溶け終わる温度と結晶析出温度を測定すると、過冷却度を定性的に知ることができる。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KF}$ を標準化合物として選び、結晶析出温度を融点として、温度補正をほどこした。


 図15 フラックス,  $\text{LiF}_2$  の蒸発

過冷却度の高い物質の結晶育成は、結晶核が沢山でき大きな結晶を得ることはできない。それゆえ、過冷却度を緩和する手段を講じる必要がある。一つの手段は温度勾配域の設定である。この手段はフラックス育成において主に行われてきたものである。もう一つは、先に述べた<sup>5)</sup>ように、生じた沢山の結晶核を再度昇温することによって一つの結晶核とし、降温を始め成長を促す手段である。

### 8.3 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

#### 8.3.1 転移点以下での $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 単結晶のフラックス育成

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  は層構造型複合ビスマス酸化物のうち一番簡単な化合物の一つであり、高温で転移点をもつ強誘電体である。

今まで  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の大きな単結晶は、約935°C<sup>6)</sup>に構造破壊型相転移があるために育成されていない。それゆえ、この転移点以下での結晶成長が、歪のない大きな結晶を作るのに不可欠である。

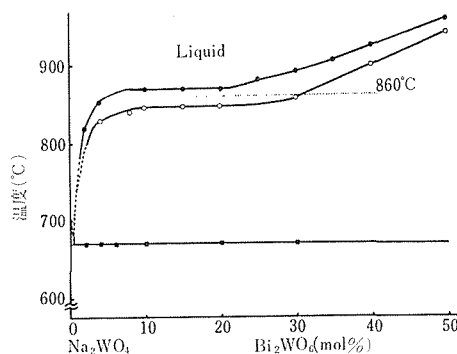
Payne and Theokritoff<sup>7)</sup> は水熱法で  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  を400°Cで育成した。得られた結晶は約1mmの歪のない単結晶であった。より大きな結晶を得るためにいろいろのフラックスを用いて、その転移点以下で  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  を育成してみた。その中で、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  がフラックスとして最適であることが分かった。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  擬似二成分系を考え、液相線及び固相線を2~50mol%  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の組成領域で決めた。これらの結果をもとに、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の単結晶を自発核生成法で育成した。

先に述べた直接観察法で固相線及び液相線を求めた。

約3gの試料を白金ルツボに入れ、望遠鏡を通して、試料の溶け方を観察した。昇温及び降温速度は、それぞれ20及び2°C・h<sup>-1</sup>であった。

図16に求めた相図を示す。固相温度は昇温、降温で同じ値を示した。しかしながら、液相温度は20°C・h<sup>-1</sup>の昇温速度と2°C・h<sup>-1</sup>の降温速度では大きな温度差があり、過冷却効果があることが分かった。

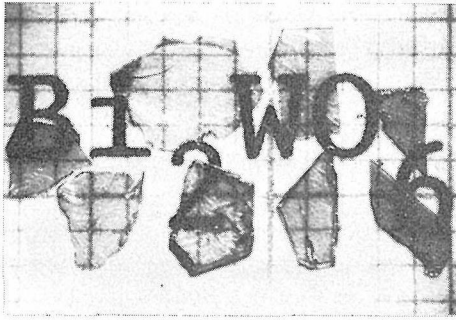

 図16  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  二成分系相図

- : 固相線
- : 昇温時の液相線
- : 降温時の液相線

実際の  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  結晶の成長は、2°C・h<sup>-1</sup>の降温速度で行われ、図16の温度の低い方の液相線に相当する。

粉末X線回折によると、育成結晶  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  とフラックス  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  に加えて、他に2種の相がある。一つは  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ <sup>8)</sup> で、もう一つの相は同定できなかったが、EPMAと原子吸光分析から、 $\text{Na}_2\text{O}$ を含む物質で、約630°Cに転移点を持っている。幸に、これらの望まれない化合物は非常に量が少なく、粉末形をしているので、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  板状結晶は手で簡単に分離できた。

図17は育成物の中で一番大きな結晶(3×3×0.2mm)を示す。偏光顕微鏡によって、結晶観察を行ってみると、強誘電体としてのドメイン構

図17  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  育成結晶

造は観察されなかった。

粉末X線パターンは Wolfe ら<sup>9)</sup> のデータと非常に良く一致した。セラミック試料の熱測定では、相転移は、 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  の速度で昇温した場合、 $935^\circ\text{C}$  であり、降温した場合、 $840^\circ\text{C}$  を示した。先の転移温度は Newkirk ら<sup>6)</sup> の結果と非常に良く一致する。他方、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  単結晶の DTA 結果は昇温した場合、 $962^\circ\text{C}$  で降温した場合、 $860^\circ\text{C}$  で転移が起こる。

降温時の転移点、 $860^\circ\text{C}$  が大きなドメインのない結晶を得るために重要視されなければならない。高温で育成された結晶が降温時にその転移温度を通過するとこなごなに壊れてしまうことを  $50\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  組成物からの析出結晶の直接観察で確認している。同様な観察を Payne and Theokritoff<sup>7)</sup> が行っている。

図16から分かるように、降温時に観測される液相線は 0 から約  $30\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の組成領域でその極限温度  $860^\circ\text{C}$  以下となる。 $2\sim 23\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  領域の融体からの育成では、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の板状様結晶の凝集を起こしていることが見いだされ、上述したように、わずかの付加相を含んでいる。それゆえ、大きな単結晶を育成するための、適正

組成領域は23から  $30\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の組成物である。

### 8.3.2 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の高温形の室温への固定化

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  は昇温時  $1010^\circ\text{C}$  で転移し、降温時には  $860^\circ\text{C}$  で構造破壊形相転移を起こす強誘電体であるということは、先に述べた。この強誘電性と転移の関係を明らかにすることは非常におもしろいことであると考えた。そのためには、ぜひとも高温形を知る必要がある。高温形はその狭い安定温度領域( $1080^\circ\text{C}$  で融解<sup>8)</sup>)、高い転移温度それに構造破壊形相転移のためにまだ同定されていない。

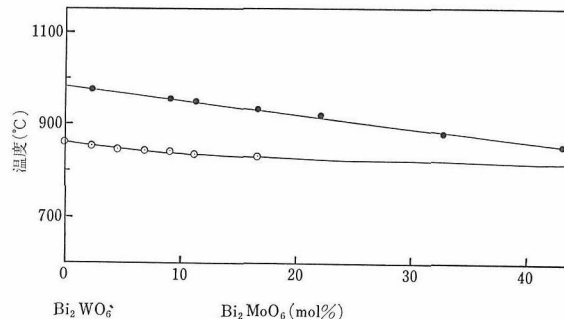
高温相を室温にとり出す目的で、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  と  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  を入れ、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  系、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{La}_2\text{MoO}_6$  系相図作成を試みる。また得られた相図より、これら三つの化合物、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  及び  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  の構造的類似性について検討する。

#### (1) 転移点の降下

転移温度の降下は DTA によって決定した。

図18に  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  量による転移温度の降下図を示す。転移のヒステレシスは  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  単味の場合と同様観測され、お互いに逐次減少する。得られた転移点の降下温度はわずか  $100^\circ\text{C}$  前後であり、しかも DTA ピーク強度はすべての組成領域にわたってあまり変化がなかった。室温での X 線回折パターンから格子定数を求めたが、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の低温相に大きな変化は見られなかった。Wolfe<sup>9)</sup> は  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  が約  $600^\circ\text{C}$  で不可逆的に Koechlinite から  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  構造に相転移することを示した。この転移が、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の構造破壊形相転移点の室温への引下げを防いでいるものと思われる。それゆえ、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の高温相を取り出すことに失敗した。

他の相転移点を持たない化合物が安定剤として要求され、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の高温型と思われる  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  を選び出した。

図18 転移温度の降下 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  系)

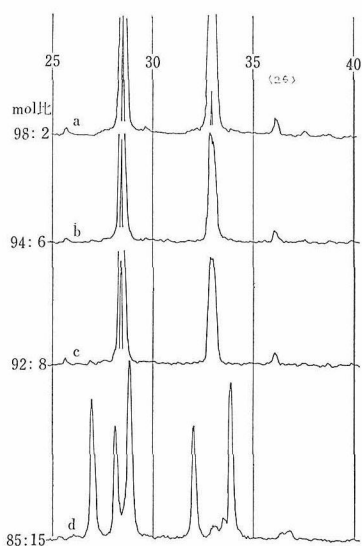


図19  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-La}_2\text{MoO}_6$  系 X線パターン図

a	モル比 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{La}_2\text{MoO}_6$	$= 98/2$
b	" "	$= 94/6$
c	" "	$= 92/8$
d	" "	$= 85/15$

$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-La}_2\text{MoO}_6$  系での転移点の降下は DTA  
及び X 線測定で求めた.

図19は室温での0～20モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成領域で得られたX線パターンを示す。10モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成領域では、X線パターンは  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の低温相を示し、15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成領域以上では、Wolfe<sup>9)</sup> による1050℃での高温形X線パターンと同一構造を示すようになる。加えて、2～3の同定できないX線ピークが、強度は非常に弱く現われてくる。このことは固溶限がこの熱処理温度でこの組成領域(15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ )近くで存在しているのではないと思われる。

図20はDTAで求めた  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-La}_2\text{MoO}_6$  系の転移温度の降下とヒステレシスを示す。DTA ヒステレシスはお互いに  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  量が増すに伴い、弱くなり、広がっていく。このヒステレシスを示す2ピークは10モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成以上で消失する。室温までこの線を外挿すると、約15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成物となる。この結果は、図20の低温相がなくなる点と非常に良い一致を見る。それゆえ、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の高温相は15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  の組成領域以上で安定化された。

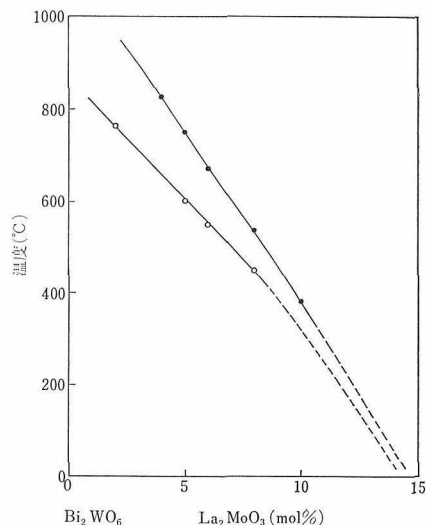


図20 転移温度の降下 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-La}_2\text{MoO}_6$ 系)

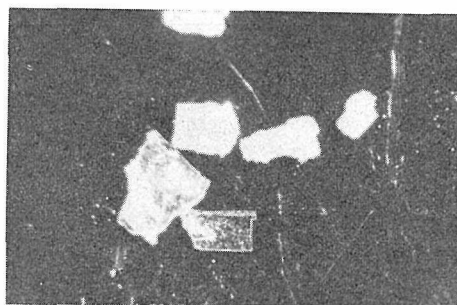


図21 育成結晶 (試料 85モル%  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ —15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ )

## (2) 結晶成長

2種類の結晶成長を試みた。そのいずれの場合も、育成しようとする結晶組成は、15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  組成物になるようにした。

一つは組成物自体の融液からの成長であり、冷却速度（育成速度）の違いによる二つの場合について実験した。

急激な冷却速度、( $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) の場合、図 21 に示すように、育成結晶は、細かな透明なシートと黄味をおびたブロックとからなり、多くの欠陥とクラックを含んでいる。この中の良質結晶（シート）を X 線構造解析用を選び出した。冷却速度を遅くした場合 ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) も同様の結果を得た。それゆえ、冷却速度の違いによる育成結晶の良悪は変わらなかった。

他の育成法はフラックス育成で、大きな欠陥の

ない結晶を得る目的で実験を行った。先の8.3.1で、良質の $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 単結晶を、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ フラックスから育成した。今回も $\text{Na}_2\text{WO}_4$ をフラックスとして選び、15モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 組成物を10wt %含む混合物をつくり、 $950^\circ\text{C}$ から、 $5^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の冷却速度で育成をほどこした。しかし、得られた結晶は $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の低温相であり、高温相としては得られなかった。

### (3) 相 図

擬似二成分系、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 及び $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 系をそれぞれ8.2の直接観察法で、液相線、固相線を求め相図を作成した液相線、固相線の測定には $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度の状態観察より判断した。図22に $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 系の相図をのせる。一つの最小値をもつ完全固溶系であった。

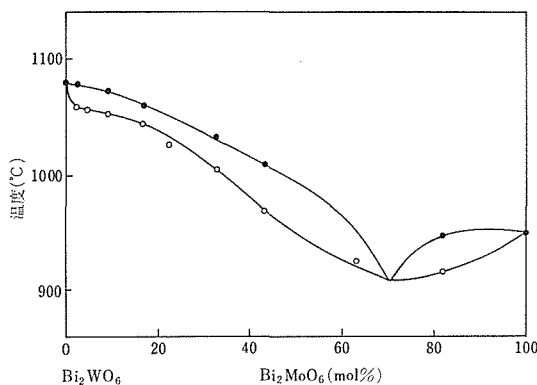


図22  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 系相図

図23に $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 系の0から50モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 組成領域の相図を示す。中間化合物を持たない、簡単な二成分系であった。50モル%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 組成を越えると、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の優先的な蒸発によって、直接観察法では液相線を決めることはできなかった。

これら三つの化合物はもちろん、結晶学的にそれぞれ構造解析されなければならないが、これらの化合物間の類似性は相図から定性的に類推できる。

1) 完全固溶系では、それぞれの化合物の結晶構造は、その温度領域で同じ構造を示す。それゆえ、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ と $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の高温形はお互いに同じ構造をもつものと思われる。

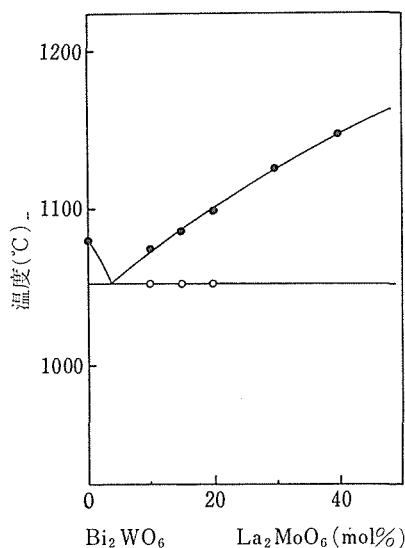


図23  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 系相図  
(0~50 mol%  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ 組成領域)

2) 中間化合物を持たない系では、化合物の結晶構造はお互いに異なる。それゆえ、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の高温形は $\text{La}_2\text{MoO}_6$ の構造と異なる。

### (4) 結 論

結晶構造解析は中途段階であるが、プリセッション・カメラで、シート結晶の厚み方向がc軸であることが、分かり、また偏光顕微鏡観察で二軸性を示し、斜方晶系であることがうかがえる。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ の構造上の類似性について検討できた。

### 参 考 文 献

- 1) L. E. Cross, Private communication (Report in the Penn. State Univ.) (1971)
- 2) M. Shimazu, T. Kikuchi and A. Watanabe, J. Mineral. Soc Japan Koobutsugaku Zasshi 12, 428 (1976)
- 3) K. Muramatsu, A. Watanabe and M. Goto, J. Cryst. Growth. 44, 50 (1978)
- 4) E. I. Speranskaya et al, Russ. J. Inorg. Materials 214 (1965)
- 5) T. M. Bruton, J. Cryst. Growth 35, 36 (1976)
- 6) H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, Ferroelectrics 4, 51 (1972)
- 7) D. A. Payne and S. Theokritoff, Mater. Res. Bull, 10, 437 (1975)

複合ビスマス酸化物に関する研究

- 8) S. N. Hoda and L. L. Y. Chang, J. Am. Ceram. Soc., 57, 323 (1974)
- 9) R. W. Wolfe, R. E. Newnham and M. I. Kay, Solid State Commun., 7, 1797 (1969)
- 10) R. W. Wolfe; A study of the Biomuth Titanate Family, Ph. D. in Solid State Science 1971 The Pennsylvania State University.

## 9. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ の単結晶育成

### 9.1 フラックス法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の育成

#### 9.1.1 序 論

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は本化合物群のうち最も研究報告の多い物質である。結晶育成に関しても、幾つかの困難な点があるにもかかわらず良質の結晶を得るために多大な努力が払われている<sup>1~3)</sup>。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は  $1210^\circ\text{C}$  で分解熔融するため<sup>4)</sup>、引き上げ法は用いられない。結晶構造は斜方晶系で空間群  $\text{B}_{2\text{cb}}$  に属するが<sup>5)</sup> 厳密には単斜晶系であることが物性測定から明らかにされている。結晶は  $c$  面が発達し薄板状になりやすいが、有用材料としての見地から、 $c$  軸方向の厚みを増加させることが結晶育成上の課題である。

#### 9.1.2 実験方法及び結果

研究の出発点として物性測定に必要な結晶の大きさを確実に得るために、今までに報告された育成法のうち最も良い結果が得られている方法<sup>2)</sup> を踏襲することにした。

炉は上下方向に急激な温度勾配を持たせるために、炭化ケイ素棒を井桁状に組んだものを作製した (図6の炉の部分参照)。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  をフラックスとした一定化学組成の試料を直径 40mm、

高さ 40mm の白金ルツボに入れ、上部を約  $1000^\circ\text{C}$ 、下部を  $1100^\circ\text{C}$  ぐらいに加熱する。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 68 モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  20%、 $\text{TiO}_2$  12% の試料では、図1に示した状態図<sup>2)</sup> にしたがって、この組成からは約  $920^\circ\text{C}$  で  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  が析出する。そこで炉体の温度を毎時  $4^\circ\text{C}$  の割合で下げ、ルツボ中の融液の表面から結晶を析出させた。約  $800^\circ\text{C}$  に達したのち、炉の電源を切り自然放冷した。析出した結晶の例を図2に示す。得られたものは淡黄緑色の単結晶で、一見したところ  $c$  軸方向の厚みは数ミリに及ぶが、顕微鏡で観察したところ多くの場合数枚の単結晶が積み重なっていることが分かった。板状単結晶間の空隙にはフラックスが取り込まれている場合が多い。しかしながら部分的には、単結晶としての最大厚み約 2 mm のものも得られた。

### 9.2 熔融塩電解法を応用した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶育成

#### 9.2.1 序 論

結晶育成法の新しい試みとして熔融塩電解法を応用した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  結晶の育成を行った<sup>6)</sup>。

この方法はフラックス徐冷法に類似しているが、フラックス法が温度を降下させつつ目的の結晶を析出せしめるのに比して、本法では、一定温

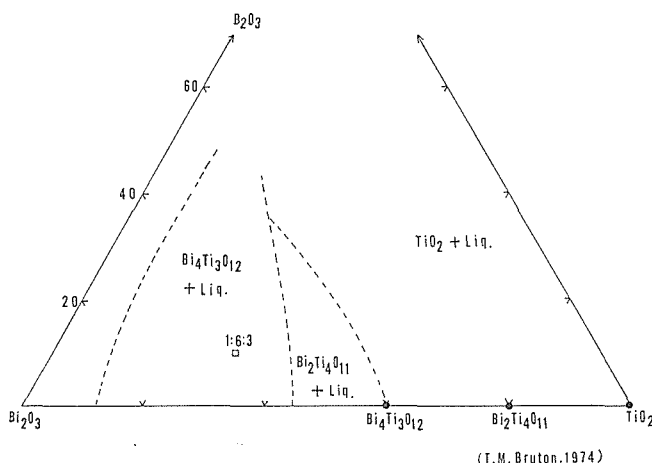


図1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  系の状態図



図2 育成した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の単結晶

度に保った融体を電解することにより特定成分を析出、系外に除去することにより、融液の組成を目的の結晶のそれに近づけさせ、結晶を育成することを特徴とする。

この方法は従来の方法に比べて、結晶育成の電氣的制御が容易であることが利点であり、ある種の化合物の結晶育成に応用されることが期待される。

### 9.2.2 実験方法及び結果

特級試薬の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  95 g,  $\text{TiO}_2$  2.5 g,  $\text{B}_2\text{O}_3$  2.5 g から成る混合体をアルミナ製ルツボに入れ、堅型電気炉中で加熱熔融し、約  $970^\circ\text{C}$  に保った。融液の深さは約 26 mm であり、ルツボの外壁における上下方向の温度勾配は  $3^\circ\text{C}/\text{mm}$  で上部の温度を低くした。この状態で 24 時間保った後、直径 3 mm の金属チタニウム棒 2 本を融液中に挿入し、100 ミリアンペアの定電流で 96 時間、電解を行った。電解の進向に伴い陰極に金属ビスマスが析出する

と同時に液滴となってルツボ底部に沈積し、陽極ではこれに応じて酸素が発生する。その結果、融液の組成は、図 3 に示した状態図の S の組成から点線に沿って移動し、やがて  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の初晶域の  $970^\circ\text{C}$  の等温曲線と交わる。この時点から  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  が融液の表面に析出し、液の組成はこの等温曲線に沿って  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  と変化する。

電解終了後、炉の電源を断ち、炉の温度が約  $650^\circ\text{C}$  に達した時、ルツボを炉中から取り出し、空冷後、3 規定の温硝酸で洗浄し、フラックス成分を溶出させた。

図 4 にルツボ中に析出した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の結晶を示す。結晶の大きさは最大  $10 \times 7 \times 0.1 \text{ mm}$  程度であった。

## 9.3 ブリッジマン法による $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶育成

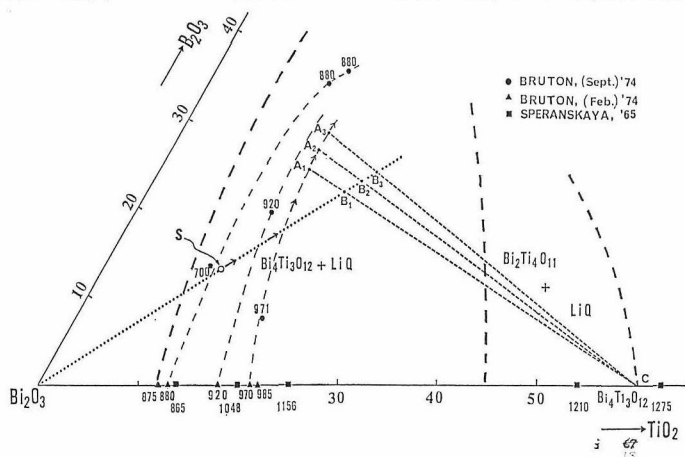
### 9.3.1 序 論

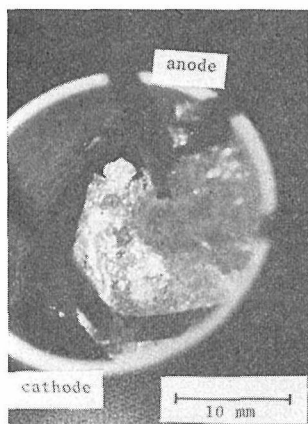
先に述べたように本化合物の多くは分解・熔融し、一般に、その層状構造に起因して c 面が発達し雲母状となり厚みのある結晶は得にくい。

本実験では c 面の方位を制御するために（雲母の合成法<sup>7)</sup>に用いられているごとく）平行板状のブリッジマンルツボを使用し幾つかの化合物の合成を試みた。実験結果では、結晶の方位を制御するという当初の目標は必ずしも達成されなかったが、良質の単結晶が得られた場合もあり、今後さらに検討し改良すべきかと思う。

### 9.3.2 実験方法

試料は所定の化学組成を約  $800^\circ\text{C}$  で仮焼し粉末

図3  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  系の状態図と電解に伴う融液組成の移動経路

図4 育成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶

化したものをブリッジマンルツボに入れた。ルツボは厚さ0.15mmあるいは0.3mmの白金製で図5に示すような外形のものを使用した。ルツボは図6に示すように円筒状の耐火レンガのケースに収め、その隙間にアルミナ粉末を詰めて、炭化ケイ素棒を井桁に組んだ電気炉内に置いた。円筒状のレンガのケースはアルミナ管の支持棒に支えられ、ルツボの先端には白金・白金ロジウム13%の熱電対が取り付けられている。ルツボの支持棒はギアを介してシンクロナス・モーターにつながっており、毎時最小0.3mmの速度で降下させることができる。炉内の最高温度を1400℃に保ったとき、上下方向の温度勾配は1200℃附近で約50℃/cmとなった。ルツボは通常1250℃から毎時0.5mmの速度（すなわち冷却速度は毎時3℃）で降下させ、ルツボ底部が約900℃になるまで続けた。その後はルツボの降下を止め、炉体の温度を毎分1℃で冷却した。育成した結晶はラウエ法で方位の決定を行った。

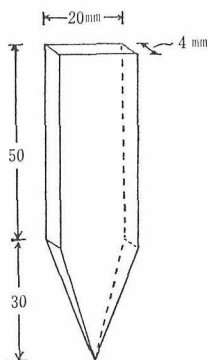


図5 ルツボの外形及び寸法

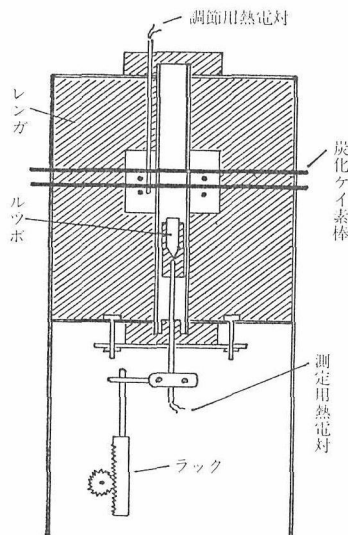


図6 結晶育成用電気炉の断面図

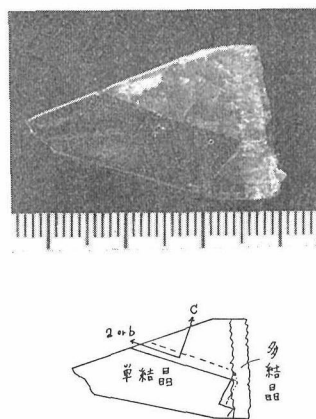
### 9.3.3 実験結果

#### (1) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ( $n=2$ ) の育成

本化合物は一致熔融する数少ない物の一つで、最近、引上げ法により単結晶が得られている<sup>8)</sup>。融点は1210℃である。ブリッジマン法による育成では最も良い結果が得られた(図7)。結晶は黄味を帯びた半透明から透明に近いもので、ルツボの先端からルツボ容積一杯に単結晶化されている。結晶の外形はルツボの内形によって規制されており結晶面は現れていない。結晶の方位は図7に示すようにルツボの型とは無関係であった。

#### (2) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $n=3$ ) の育成

この化合物は1210℃で分解熔融し、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ が析出するとされている<sup>4)</sup>。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の粉末をルツ

図7 育成した $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $n=2$ ) の単結晶

ボに入れ、1250℃から降下させた結果では、ルツボの先端に  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  の結晶は認められず、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の多結晶が析出する。

更にルツボ中部から上部においてパイロクロア相の単結晶が析出した。この相は相平衡状態図には記載されていないものであり、相図の再検討の必要がある。

酸化ビスマス成分の多い試料 ( $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ) では、ルツボの先端から雲母状の単結晶数枚がルツボの平板面に c 面を合せて成長するが、層間にビスマス成分の多い相 ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) を取り込んであり、実際の c 軸方向の厚みは最大 0.5mm 程度であった。

## 参 考 文 献

- 1) A. D. Morrison, F. A. Lewis, and A. Miller, *Ferroelectrics*, **1**, 75 (1970).
- 2) T. M. Bruton, *Ferroelectrics*, **7**, 259 (1974).
- 3) T. M. Bruton, *J. Cryst. Growth*, **36**, 36 (1976).
- 4) E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, and V. I. Slavov, *Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), **1**, 213 (1965).
- 5) J. F. Dorrian, R. E. Newnham, and D. K. Smith, *Ferroelectrics*, **3**, 17 (1971).
- 6) K. Uchida, *J. Less Common Met.*, **48**, 315 (1976).
- 7) 野田稲吉・他, “結晶工学ハンドブック” 共立出版, 1063 (1971)
- 8) 本間健祐・和田正信, *Proc. Ist Meeting Ferroelectric Mat. Appl.* 165 (1978).

# 10. 水熱合成法による化合物の合成及び単結晶の育成

## 10.1 序 論

層構造型複合ビスマス化合物のうち  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の単結晶の育成は比較的多数の研究者<sup>1~4)</sup> によって手がけられたものの、他の組成のものについての研究例は少ない。層構造型複合ビスマス化合物のなかには、比較的低い温度に転移点があり、しかも転移にともなって大きな体積変化を示すものや、高温で熱分解してしまうものなどがある。水熱合成法はこれらの化合物の合成やその単結晶の育成に最も適した方法の一つなので、いくつかの層構造型複合ビスマス化合物について、これを試みた。

水熱合成を行うにあたって、これを成功へ導くために最も重要な因子の一つは、出発原料を良く溶解する液体を見つけ出すことである。層構造型複合ビスマス化合物の成分は複数の酸化物が主であり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  などである。これらの単一酸化物についての水熱合成の実験データがあるなら、それを活用して、多成分系についての実験の予測をすることができるわけであるが、 $\text{TiO}_2$  に関するデータ<sup>5,6)</sup> を除いて、参考になる研究例があまりなかった。そこで、最初、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>7)</sup>、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>8~10)</sup>、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>11)</sup> の単成分についての水熱合成実験を行い、その結果に基づいて、多成分系へと研究を発展させた。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  や  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  などの水熱合成実験については、1979 年の「酸化チタンに関する研究」(無機材質研究所研究報告書第19号) で既に報告されているので、ここでは省略した。

## 10.2 $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ 及び $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ の合成

### 10.2.1 はじめに

これらのフッ素を含む化合物は一般式の中で  $n=1$  と置くことによって得られる層構造型複合ビスマス化合物の一員である。これらは室温付近にキュリー点のある誘電体であるとの研究<sup>12)</sup> もあ

り、今後注目すべき化合物であるが、高温で熱分解しやすく、高温での合成は困難である。いずれの化合物も 1952 年に、Aurivillius<sup>13)</sup> によって初めて合成されたが、彼の合成の方法では純粋な化合物を得られていない。本研究では、水熱合成法でこれらの純粋な化合物の合成を試み成功した。

### 10.2.2 実験方法

この化合物は酸素の一部をフッ素で置換していることから、溶液中にフッ素イオンを含むと合成に好都合であることが予想される。幸いなことに、フッ化アンモニウム溶液は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の両方を溶かしうる溶液なので、これを溶媒として水熱合成を行った。 $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  合成の場合には  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{BiF}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を 2:2:3 のモル比で、 $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  合成の場合には  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{BiF}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を 5:2:3 のモル比で混合したものを出発原料とした。この混合粉末試料約 100mg を外径約 4 mm、長さ約 45mm の白金カプセルに入れた後、100 $\mu\text{l}$  のフッ化アンモニウム溶液をマイクロピペットで注入した後、その白金カプセルを溶封した。これよりも多めの原料、例えば 600~800mg、を用いたときには、もっと太めの白金カプセル、外径約 5 mm、長さ約 65mm のものを使用した。これらのカプセルは水熱合成用の反応容器の中に、高温

表 1  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  及び  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  の合成条件

	溶液濃度 $\text{mol dm}^{-3}$	温度 $^{\circ}\text{C}$	圧 力 $\text{kg cm}^{-2}$	保持 時間 (日)	試料の重量(mg) 溶液の容量 ( $\text{cm}^3$ )
a	1.0	396	500	3	802/0.5
	2.0	400	500	3	601/0.5
	1.0	500	750	3	104/0.1
	2.0	500	750	6	807/0.5
b	0.5	402	500	3	102/0.1
	1.0	400	500	3	605/0.5
	1.0	402	500	3	802/0.5
	2.0	402	500	3	108/0.1

a :  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  の合成条件

b :  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  の合成条件

表2  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  に関する粉末X線回折のデータ

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l
8.16	8.18	40	0	0	2	1.624	1.627	24	1	1	8
4.082	4.088	2	0	0	4	1.559	1.559	10	0	2	6
3.708	3.703	11	0	1	1	1.509	1.509	4	2	1	5
3.118	3.118	100	0	1	3	1.391	1.392	1	0	2	8
2.719	2.725	25	0	0	6	1.382	1.384	3	0	1	11
2.691	2.684	28	1	1	0	1.360	1.363	2	0	0	12
2.555	2.554	8	1	1	2	1.345	1.344	3	2	2	0
2.478	2.479	18	0	1	5	1.327	1.326	1	2	2	2
2.247	2.246	9	1	1	4	1.240	1.241	7	1	2	9
2.041	2.044	1	0	0	8	1.236	1.234	3	0	3	3
1.912	1.914	24	1	1	6	1.214	1.215	3	1	1	12
1.903	1.901	16	0	2	0	1.206	1.206	3	2	2	6
1.852	1.852	3	0	2	2	1.204	1.202	3	1	3	0
1.693	1.691	2	1	2	1	1.191	1.190	1	1	3	2
1.636	1.639	17	0	1	9	1.182	1.182	1	0	3	5

表3  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  に関する粉末X線回折のデータ

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l
8.337	8.315	26	0	0	2	1.638	1.638	18	2	1	3
3.739	3.736	3	0	1	1	1.576	1.577	11	2	0	6
3.155	3.153	100	1	0	3	1.525	1.524	2	2	1	5
2.774	2.772	36	0	0	6	1.407	{1.406	7	{1	0	11
2.712	2.711	25	1	1	0		{1.409		{2	0	8
2.578	2.576	4	1	1	2	1.387	1.386	3	0	0	12
2.513	2.512	12	1	0	5	1.356	1.356	2	2	2	0
2.272	2.271	3	1	1	4	1.339	1.338	<1	2	2	2
2.080	2.079	1	0	0	8	1.257	{1.256	7	{2	0	10
1.940	1.938	22	1	1	6		{1.257		{2	1	9
1.918	1.917	16	2	0	0	1.246	1.245	3	3	0	3
1.868	1.868	2	2	0	2	1.234	1.234	2	1	1	12
1.706	1.706	<1	1	2	1	1.218	1.218	3	2	2	6
1.665	1.665	16	{1	0	9	1.215	1.213	2	1	0	13
			{0	0	10	1.213	1.212	3	3	1	0
1.649	1.650	3	1	1	8						

高圧下に置かれた。装置の詳しい図及びその取り扱いについては次節の  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の合成のところを参考にされたい。合成の際の詳しい実験条件は表1にまとめてある。

反応生成物の同定は粉末X線回折計で行った。格子定数測定の際の内部標準には高純度石英を用いた。

生成物中のフッ素含量の分析を行ったがその方法は次のとおりである。試料を  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  で溶融した後、水蒸気蒸留してフッ素を他成分より

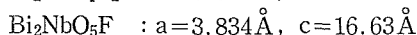
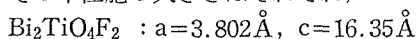
分離する。これをドータイト・アルフッリンを用いて発色させ吸光度定量を行った。これら一連の分析は当研究所の技術課が担当して行った。

### 10.2.3 結果及び考察

これら生成物のX線構造回折の結果は表2及び表3に各々与えられている。これらの表から明らかなように、生成された  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  と  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  はX線的に純粋な化合物である。Aurivilliusの合成した化合物は  $\text{BiOF}$  が大量に混入していたり、そのX線のデータに関して、指数づけのでき

ないピークがいくつか出てたきりしており問題であるが、水熱合成法で作った化合物にはそのようなことは観察されなかった。

得られた二種類の化合物は共に正方晶系であり、その単位胞の大きさはそれぞれ、



である。Aurivilliusの結果は、これらの値と良く一致している。

念のために、生成物中のフッ素の含量を分析したところ、 $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  の場合の分析値は 6.6wt% であった。これの理論値は 6.7wt% で大変良く一致している。また、 $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  の場合の分析値は 3.1wt% であり、その理論値 3.2wt% と良い一致を示した。

### 10.3 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の単結晶の育成<sup>14)</sup>

#### 10.3.1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  は層構造型複合ビスマス化合物を表わす一般式の中では  $n=1$  で表われる最も簡単な構造をもつ化合物の一つである。この単結晶を Newkirkら<sup>15)</sup> は引上法によって育成しようとしたが、935℃ 付近の転移点を通過する際、冷却過程でクラックが生じてうまく行かなかった。この化合物の単結晶の育成に成功するためには、この転移温度以下での育成が必要条件と思われる。水熱合成法は比較的低温での結晶の育成が可能なので、この化合物の単結晶の育成に有効な方法の一つと思われる。最近、KF 溶液を用いた水熱合成法で  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の単結晶の育成に成功したとの報告<sup>16)</sup> もあり、また、フラックス法によっても、転移温度以下で  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の単結晶の育成に成功したようである<sup>17,18)</sup>。本研究では  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液を用いて水熱合成法による  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の単結晶の育成を試み、これに成功したのでここに報告する。

#### 10.3.2 実験方法

結晶の育成は温度差法によった。この方法は原料部と成長部との間に温度差をつけ、溶解、折出反応を利用して単結晶の育成を行うもので、前述のように、溶媒にはフッ化アンモニウム溶液を用いた。出発原料には  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{WO}_3$  との混合物をそのまま用いた。これを加熱、反応させて  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  になったものの粉末試料も用いたが、前者に比べて輸送速度が小さかった。約 200mg の出発物質を

一端を封じた白金または金製の小チューブ（外径 4 mm, 有効長 10mm）に入れ、これの他端を溶液の出入りは自由であるが原料がこぼれ出ない程度に閉じた。この小カプセルを少し太めの白金カプセル（外径 5 mm, 有効長約 65mm）の一端に固定した後、500 $\mu\text{l}$  の  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液をマイクロピペットで注入し、注意深く白金管を溶封した。そして、この白金の二重カプセルを圧力容器（容積約 22 $\text{cm}^3$ ）の中に静置し、この容器を閉じた後、外部から手動ポンプによって加圧し、一定の圧力に保ちながら、電気炉中にて一定温度で加熱した。実験装置の概要を図 1 に示す。図中のフィラー・ロッドと記した金属棒は、熱電対が接している反応容器外側の温度に、内側試料部の温度を近づけるのに効果が有る<sup>19)</sup>。

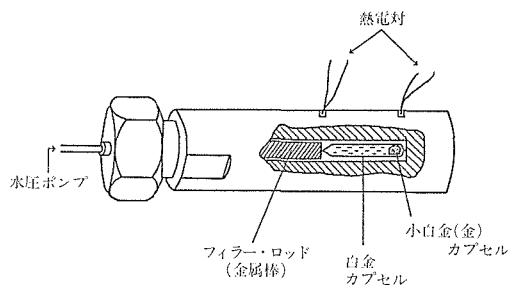


図1 高圧容器

#### 10.3.3 結果及び考察

水熱合成法におけるフッ化アンモニウム溶液の有用性は既に  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$ <sup>5)</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>20)</sup> の単結晶の育成において報告されているが、いずれの場合にも、低温部におかれた出発物質が高温部で折出して単結晶として育つ、いわゆる逆溶解反応を行わしめる液体として知られている。しかしながら、ここで行われた  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  単結晶の育成実験ではそれとは異なる結果を示した。得られた結果によると、約 400℃ 以下で出発原料が加熱された場合には、物質輸送は高温部から低温部へ行われた。しかし、原料が 450℃ 以上の温度に保持された場合には、この方向への輸送は行われず、逆に低温部から高温部への物質輸送のみが観察された。2M の  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中での実験結果を表 4 に示してある。また、表 5 には 1M 及び 4M の  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中での実験結果を示してある。そこでも、輸送方向に関して、2M の  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中で行われた実験結果

表4 2Mの $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中での  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の結晶化実験

温度 ( $T_1/^\circ\text{C}$ )	輸送 方向	温度 ( $T_2/^\circ\text{C}$ )	圧 力 ( $\text{kg cm}^{-2}$ )	保持 時間 (日)	溶 液	結果
365	←	400	600	7	2M- $\text{NH}_4\text{F}$	○
372	←	400	1000	8	"	○
371	→	401	600	7	"	×
413	←	448	600	15	"	×
413	→	448	600	15	"	×
448	→	499	750	9	"	○
482	→	518	800	10	"	○
435	←	503	700	7	"	×
518	→	550	900	8	"	○
518	←	550	900	8	"	×
542	→	607	1000	7	"	○
542	←	607	1000	7	"	×
543	→	604	1200	7	"	○

表5 1M及び4Mの $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中での  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の結晶化実験

温度 ( $T_1/^\circ\text{C}$ )	輸送 方向	温度 ( $T_2/^\circ\text{C}$ )	圧 力 ( $\text{kg cm}^{-2}$ )	保持 時間 (日)	溶 液	結果
376	→	400	800	18	1M- $\text{NH}_4\text{F}$	×
376	←	400	800	18	"	○
472	→	499	800	9	"	○
472	←	499	800	9	"	×
380	→	400	600	7	4M- $\text{NH}_4\text{F}$	×
380	←	400	600	7	"	○
469	→	501	800	10	"	×
469	←	501	800	10	"	×
508	→	551	950	8	"	○
508	←	551	950	8	"	×

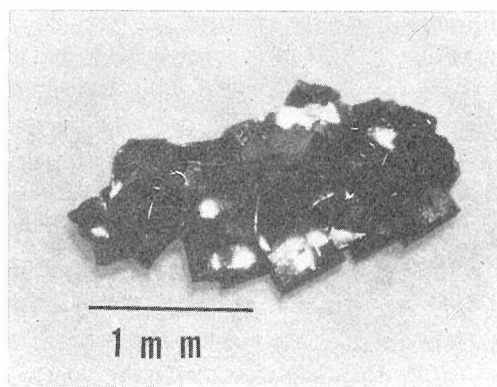
と同じような傾向が観察された。

輸送方向がある温度を境いとして逆転する現象は溶解度曲線の温度依存性を知ることによって説明できる。例えば、 $\text{SiO}_2^{21)}$ が水に溶解するときの溶解度曲線は、ある一定圧力で、極大値をもつ曲線として描かれることが知られている。このような溶解度曲線を示す物質をその溶液中で、溶解折出反応を通じて輸送する場合、その極大点付近の温度を境として、高温側では低温部から高温部への、低温側ではその逆方向への輸送が予想される。最近、Kuznetsovら<sup>22)</sup>によって報告された実験では、 $\text{TiO}_2$ の $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液への溶解度曲線が $270^\circ\text{C}$ 付近に極大点をもつ曲線として描かれることを明らかにした。以前に報告された $\text{TiO}_2$ の輸送方向<sup>5)</sup>

表6 2Mの $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中での  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ の輸送に関する実験の結果

原料	温 度 ( $T_1/^\circ\text{C}$ )	輸送 方向	温 度 ( $T_2/^\circ\text{C}$ )	圧 力 ( $\text{kg cm}^{-2}$ )	保持 時間 (日)	結果
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	359	→	394	600	7	×
"	359	←	394	600	7	○
"	432	→	480	680	8	×
"	432	←	480	680	8	×
"	552	→	598	1000	8	×
"	552	←	598	1000	8	×
$\text{WO}_3$	365	→	399	600	7	×
"	365	←	399	600	7	×
"	497	→	547	950	8	○
"	497	←	547	950	8	×
"	538	→	591	1000	9	○
"	538	←	591	1000	9	×

はそれによってうまく説明される。しかし、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の輸送においては、問題はより複雑である。なぜならば、この化合物は成分が単一ではなく、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ の複数であるので、この二つの酸化物のフッ化アンモニウム溶液中への溶解反応の和として、輸送反応が表わされるからである。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ がそれぞれ単一成分だけで $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中で輸送された場合の輸送方向について知るために行った実験結果が表6にまとめてある。この表から言えることは、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ の単結晶育成の際の輸送の方向は $400^\circ\text{C}$ 以下では $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のそれと、そして、 $450^\circ\text{C}$ 以上では $\text{WO}_3$ のそれと一致しており、お互に逆方向であるということである。残念ながら、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ や $\text{WO}_3$ の $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中への溶解度についてのデータが無いので、これ以上の議論を進めることができない。

図2  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  単結晶の集合体

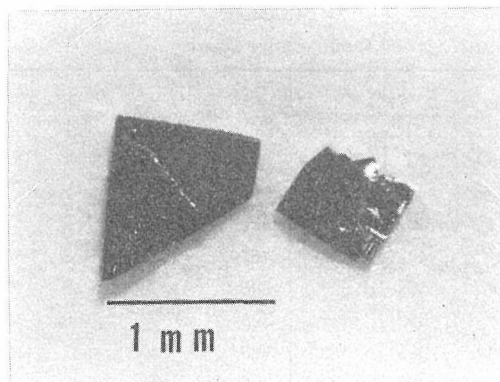
図3  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  の単結晶

図2に育成した  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  単結晶の集合体の写真を示してある。図3に示すように、その一つ一つは黒い板状結晶で最大約1mmの大きさであり、(001)面が良く発達している。この黒色は成長中に微量のFが結晶中に取り込まれたために、金属イオンが混合原子価を持ったためと思われる。この黒色単結晶を750℃で3時間空气中で加熱したところ、黄緑色に変化した。結晶の形は変化しなかった。また、加熱の前後でX線のパターンも変わらず  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  であることを示した。

## 10.4 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の合成及び単結晶の育成<sup>23)</sup>

### 10.4.1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ 系にはいくつかの化合物が存在し、その相図なども盛んに研究されているが<sup>24)</sup>、不明な点も少なくない。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ はこの系に含まれる化合物の一つであるが、この組成の化合物には多数の多型が報告されており、その中の一つがkoechliniteとして天然に産出する。これは、後に  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ と名づけられて、主に触媒研究者によって研究されてきたが<sup>25)</sup>、他の多型との熱力学的安定関係が不確かで、つい最近まで、相図上での位置づけが明白でなかったが、これについては、他の章で述べられているように当研究グループの研究によって明らかにされた。

$\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の合成を初めて行ったのはElmanら<sup>26)</sup>である。彼らはビスマスとモリブデンの塩を水に溶かした後、その共沈物を熱処理して合成した。後に、Bleinenbergら<sup>27)</sup>は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と  $\text{MoO}_3$ の混合物を、空气中、600℃で20時間加熱して  $\gamma$ - $\text{Bi}_2$

$\text{MoO}_6$ を得たが、この  $\gamma$ -型は600℃以上で加熱されると、急速にしかも不可逆的に高温型へ転移するため、純粋な  $\gamma$ -型をこの方法で合成するのはそれほど容易ではない。まして、このような温度での  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の単結晶の育成は大変困難で、今まで報告例はない。しかし、 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の触媒作用には、この化合物のもつ層構造が特異な働きをしているとの報告もあり、単結晶の育成が期待されている。また層構造型複合ビスマス化合物の一員であることから、強誘電体であることも期待される。本研究では水熱合成法によって、 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の合成、その単結晶の育成を試み、成功した。

### 10.4.2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ と  $\text{MoO}_3$ を1:1のモル比で混合したものを出発物質として用いた。また、その混合物を空气中で加熱反応させて、 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (高温型)となったものの粉末も出発物質として用いた。水熱合成法についての装置、実験の手順などについては前節で述べたものと同一なので省略する。初めに、この化合物の合成に適した溶媒を見つけ出し、それについての温度、濃度等に関する最適実験条件を知るために、等温加熱実験によって詳しく検討した。この実験には白金小カプセル(外径:4mm,有効長:45mm)中に、約70mgの出発物質を、100 $\mu\text{l}$ の熔液とともに入れたものを用いた。そして、その等温加熱合成実験の結果を利用して、温度差法により、 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の単結晶を育成した。

### 10.4.3 等温合成実験の結果及び考察

等温合成実験はすべて600℃以下で行われた。硝酸ビスマスとモリブデン酸アンモニウムかまたはモリブデン酸ナトリウムとを純水中で反応させ

表7 純水中における硝酸ビスマスとモリブデン酸アンモニウム及びモリブデン酸ナトリウムとの水熱反応

出発物質	モル比	温度(℃)	圧力(kg cm <sup>-2</sup> )	保持時間(日)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14:1	247	100	4
〃	〃	347	200	8
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2:1	247	100	4



複合ビスマス酸化物に関する研究

表8 純水中における三酸化ビスマスと三酸化モリブデンとの水熱反応

実験番号	出発物質の重量 (mg) 水の容量 (cm <sup>3</sup> )	温度 (°C)	圧力 (kg cm <sup>-2</sup> )	結果
1	52.6/0.1	398	500	○
2	47.6/0.1	508	850	○
3	55.3/0.1	609	1050	×
4	104.8/0.1	398	500	○
5	100.6/0.1	501	800	○
6	102.7/0.1	609	1050	○
7	202.0/0.1	398	500	○
8	201.0/0.1	501	800	○
9	203.2/0.1	609	1050	×
10	529.4/0.5	503	800	○
11	874.0/0.5	503	800	○

表10 KF及びNaF溶液中での三酸化ビスマスと三酸化モリブデンとの水熱反応

実験番号	溶 液	濃 度 (mol dm <sup>-3</sup> )	温度 (°C)	圧 力 (kg cm <sup>-2</sup> )	保持時間 (日)	結果
1	KF	1.5	104	50	5	○
2	"	"	204	100	5	○
3	"	"	297	300	5	○
4	"	"	395	420	3	×
5	"	2.5	300	500	4	×
6	NaF	0.8	204	100	5	○
7	"	"	299	300	4	○
8	"	"	395	420	3	○
9	"	"	508	850	3	○
10	"	"	501	800	3	×
11	"	"	501	800	3	×

表9 各種塩化物溶液中での三酸化ビスマスと三酸化モリブデンとの水熱反応

実験番号	溶 液	温 度 (°C)	圧 力 (kg cm <sup>-2</sup> )	保持時間 (日)	結果
1	LiCl	203	175	4	○
2	"	300	150	4	○
3	"	390	400	3	○
4	"	500	800	3	×
5	NaCl	203	175	4	○
6	"	300	150	4	○
7	"	390	400	3	○
8	"	500	800	3	×
9	KCl	203	175	4	○
10	"	300	150	4	○
11	"	390	400	3	○
12	"	500	800	3	×
13	NH <sub>4</sub> Cl	203	175	4	○
14	"	300	150	4	○
15	"	390	400	3	×

表11 NH<sub>4</sub>F溶液中での三酸化ビスマスと三酸化モリブデンとの水熱反応

実験番号	溶 液	濃 度 (mol dm <sup>-3</sup> )	温度 (°C)	圧 力 (kg cm <sup>-2</sup> )	保持時間 (日)	結果
1	NH <sub>4</sub> F	0.5	100	50	6	○
2	"	"	203	200	4	○
3	"	"	300	500	4	○
4	"	"	503	700	3	○
5	"	1.0	100	50	6	○
6	"	"	203	200	4	○
7	"	"	300	500	4	○
8	"	"	503	700	3	○
9	"	2.0	100	50	6	○
10	"	"	203	200	4	○
11	"	"	300	500	4	○
12	"	"	503	700	3	○

(すべての溶液の濃度は1Mである。)

て、純粋な $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>が生じた条件を表7に示してある。これらの塩を用いずに、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMoO<sub>3</sub>それ自身を純水中で反応させても $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>が得られた。結果を表8に示してある。この表で○印はX線的に純粋な $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>が得られた実験、×印は生成物に不純物が混入したことを意味している。

更に、表9には、LiCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl溶液中で合成した実験結果を示してある。表10及び11には、NaF, KF, NH<sub>4</sub>F溶液を用いた合成実験

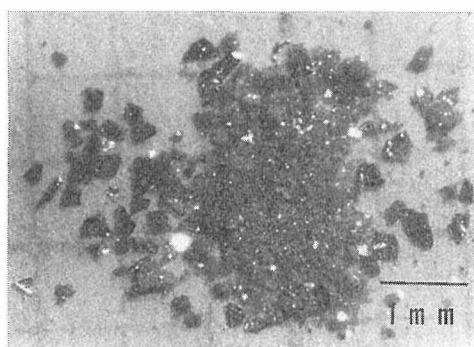
の結果を示してある。KFやNH<sub>4</sub>F溶液は試料の反応開始温度を著しく引き下げており、わずか100°Cでも $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>が生成している。この溶液内反応は温度だけではなく高圧力によっても促進されているのかもしれない。 $\gamma$ -型は $\gamma'$ -型よりも10%も密であり<sup>28)</sup>、高圧環境は $\gamma$ -型の生成に有利に働くと思われるからである。

表10中のRun No.5やRun No.10と11とから、 $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>の合成において、溶液濃度また溶液中に含まれる出発物質の量が結果を左右する因子の一つであることが分かる。反応生成物は高温で生じたものは小さな単結晶であるが、温度が低くなるにつれて粉末状となる。色は黄、黄緑、緑、暗緑色など、使用した溶液の種類及び加熱温度に

表12 KF及びNH<sub>4</sub>F溶液中でのBi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>の輸送反応

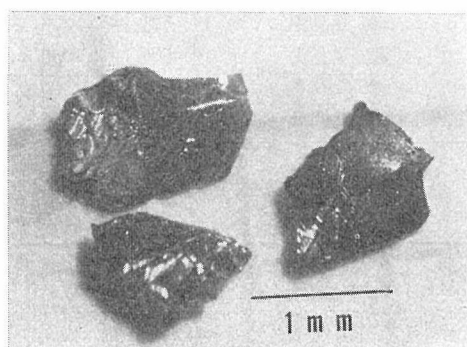
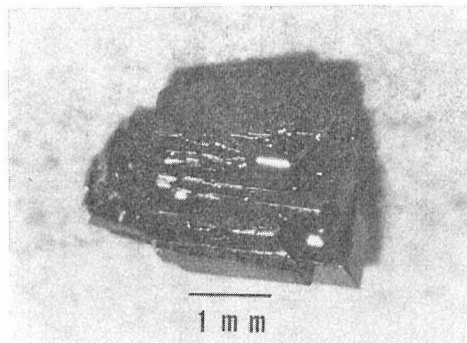
実験番号	溶 液	濃 度 (mol dm <sup>-3</sup> )	温 度 (°C)	輸送方向	温 度 (°C)	圧 力 (kg cm <sup>-2</sup> )	保持時間 (日)	結果
1	KF	1.5	399	→	369	600	15	○
2	"	"	448	→	421	600	14	○
3	"	"	477	→	434	700	6	○
4	"	"	501	→	458	850	7	○
5	"	"	555	→	502	800	8	○
6	NH <sub>4</sub> F	2.0	400	→	365	600	8	○
7	"	"	453	→	413	750	8	○

よって異なり、例えば、純水中で生成したものは黄色であり、NH<sub>4</sub>F溶液中で生成したものは黄緑色から暗緑色である。これらの色の違いは、結晶の大きさ、結晶中に微量とり込まれると思われるフッ素イオンなど不純物の種類、その量などの違いなどによって生ずるものと思われる。生成した典型的な $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>の写真を図4に示した。(001)面の良く発達した板状結晶である。

図4 等温合成によって得た $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

#### 10.4.4 温度差法による単結晶育成の結果

等温合成に適した溶媒が多数明らかになったが、これらがすべて温度差法に適しているわけではない。溶解度の温度係数が小さすぎるものは輸送速度が遅すぎることが多いからである。結果的には、それら多数の溶液の中で、KFとNH<sub>4</sub>F溶液とが特に $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>の単結晶の育成に適していることが分かった。この二種類の溶媒を用いて温度差法によって水熱合成を行った結果を表12に示してある。フッ化カリウム溶液の濃度は1.5mol dm<sup>-3</sup>であった。この溶液中では、出発物質は高温部で溶解し低温部で折出した。高低両温度帯の間の温度差は約30°Cであった。原料を高温にして置くほど輸送速度は大きかったが、500°C以上では、

図5 KF溶液中で成長した $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>の単結晶図6 NH<sub>4</sub>F溶液中で成長した $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>単結晶の集合体

生成物の中に不純物が混入してくる。400°C以下では輸送速度が小さすぎて実用的でない。図5にKF溶液中で成長した典型的な単結晶の写真を示してある。暗緑色の荒れた表面を持つ板状結晶である。

NH<sub>4</sub>F溶液を用いた場合の最適濃度は2mol dm<sup>-3</sup>であった。原料は高温部から低温部へ輸送されたが、育成可能な温度範囲はそれほど広くなくて、原料部で400°C～450°Cであった。

図6にNH<sub>4</sub>F溶液中で成長した結晶の写真を示

してある。黒色の板状結晶の集合体で、この色は酸素に代ってフッ素が一部とり込まれて陽イオンが混合原子価を持ったために生じたものと推定される。

# 参 考 文 献

- 1) A. D. Morrison, E. A. Lewis and A. Miller, *Ferroelectrics*, **1**, 75 (1970).
- 2) M. L. Barsukova, V. A. Kuznetsov, A. N. Lobachev and Yu. V. Shaldin, *J. Cryst. Growth*, **13**, 14, 530 (1972).
- 3) T. M. Bruton, *J. Cryst. Growth*, **36**, 36 (1976).
- 4) 本間健祐・和田正信, *エレクトロニク・セラミクス* **4**, 9 (1973).
- 5) V. A. Kuznetsov, *J. Cryst. Growth*, **3**, 4, 405 (1968).
- 6) 無機材質研究所, 「酸化チタンに関する研究」, (1979).
- 7) H. Kodama, Unpublished data (to be published)
- 8) F. Izumi, H. Kodama and Y. Fujiki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 157 (1977).
- 9) F. Izumi and H. Kodama *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **440**, 155 (1978).
- 10) F. Izumi and H. Kodama, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **441**, 196 (1978).
- 11) F. Izumi and H. Kodama, *J. Less-Common Met.*, **63**, 305 (1979).
- 12) I. H. Ismailzada, *Supplément au Journal de Physique*, Tome 33, Fasc. 4, c-2, 237 (1972).
- 13) B. Aurivillius, *Ark. Kemi*, **5**, 39 (1952).
- 14) H. Kodama and F. Izumi, Unpublished data (to be published)
- 15) H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz, and A. Kockel, *Ferroelectrics*, **4**, 51 (1972).
- 16) D. A. Payne and S. Theokritoff, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 437 (1975).
- 17) V. I. Voronkova and V. K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **22**, 244 (1977).
- 18) K. Muramatsu, A. Watanabe and M. Goto, *J. Cryst. Growth*, **44**, 50 (1978).
- 19) A. L. Boettcher and D. M. Kerrick, in: *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, ed. G. C. Ulmer, (Springer-Verlag, New, York, 1971).
- 20) Y. Fujiki and Y. Suzuki *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **68**, 277 (1973).
- 21) G. C. Kennedy, *Econ. Geol.*, **45**, 629 (1950).
- 22) M. L. Barsukova and V. A. Kuznetsov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **24**, 322 (1979).
- 23) H. Kodama and F. Izumi, *J. Cryst. Growth* **50**, 515 (1980)
- 24) Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Mo, Teil B1, pp. 146-157, (Verlag Chemie, GmHb, Weinheim/Bergster. 1970).
- 25) K. Aykan, *J. Catal.* **12**, 281 (1968).
- 26) L. Ya. Erman, E. L. Gal'perin, I. K. Kolchin, G. F. Dobrzhanskii and K. S. Chernyshev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9**, 1174 (1964).
- 27) A. Bleinjenberg, B. Lippens and G. Schuit, *J. Catal.*, **4**, 581 (1965).
- 28) T. Chen and S. Smith, *J. Solid State Chem*, **13**, 288 (1975).

## 11. $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系化合物の相転移

### 11.1 転移温度に及ぼす格子の対称と歪みの影響<sup>16)</sup>

#### 11.1.1 序 論

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $n=3$ )の結晶構造の原型はAurivillius<sup>1)</sup>によって最初に報告され、後にDorrianら<sup>2)</sup>によって精密な構造解析がなされた：斜方晶系， $a=5,448$ ， $b=5,411$ ， $c=32.83\text{\AA}$ 及び $Z=4$ 。

層構造型複合ビスマス酸化物の相転移温度は様々で、高温のものでは $600^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ に及ぶ。キュリー温度の差異は化学組成やペロブスカイト様サブセルの数にも関係がある。キュリー温度を支配する主な因子は何であろうかを検討する。

Newnham ら<sup>9)</sup>はペロブスカイト様サブセルの数， $n-1$ ，が奇数の場合は二つの転移温度をもち、偶数の場合は一つの転移温度をもつと報告している。Wolfe ら<sup>10)</sup>及びArmstrong ら<sup>11)</sup>は $\text{M}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $\text{M}$ ：希土類元素)系の固溶体について転移温度を調べているが、 $x$ に関する組成点の選び方が少ない。

筆者らは、 $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ について $x$ の組成を更に細分化し、相転移について調べた。新たに格子の対称性と歪みを考慮して、この系の化合物の相転移温度(キュリー温度、 $T_c$ )の変化が格子パラメータの比 $a/b$ と格子歪みとに密接に関係することを見いだした。

#### 11.1.2 実験と結果

##### (1) 試 料

試薬  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ， $\text{TiO}_2$ ，及び  $\text{La}_2\text{O}_3$  (いずれも99.9%)を使用し表1に示す化合物(多結晶体)を合成した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は約 $825^\circ\text{C}$ で溶融しその時点で揮発しやすい。そこで、目的の混合粉末ペレット( $1\text{ ton}\cdot\text{cm}^{-2}$ プレス)を $800^\circ\text{C}$ で仮焼・粉碎・混合し、次に表1に示した温度で12hr焼成した。焼成体の組成を均一にするために、この焼成・粉碎・混合操作を5回以上繰返した。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単位格子は $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層にBiイオン8個分、ペロブスカイト様層にBiイオン8個分を所有している。例えば、 $\text{L-2}(x=2)$ の化合物では、Aサイトはすべて $\text{La}^{3+}$ イオンで占められている。 $\text{BIT}(x=0)$ 及び $\text{L-2}$ 以外の化合物では、Aサイトは $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{La}^{3+}$ とで占められており、この二種類イオンの配置は統計的にランダムである<sup>10,11)</sup>。Bサイトはいずれの化合物でも $\text{Ti}^{4+}$ で占められている。 $x>2$ の領域では、 $\text{La}^{3+}$ はAサイトの $\text{Bi}^{3+}$ を優先的に置換し、残りの $\text{La}^{3+}$ が $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層の $\text{Bi}^{3+}$ を置換する。Laの固溶限は $x=2.8$ とされている<sup>10,11)</sup>。

##### (2) 常温での格子パラメータ

X線ディフракトメータにCrのX線管を用いた。それは低次反射を観測し易く、またダブルットの分離に有効であるためである。表1に示した化合物のX線粉末回折像はお互に酷似しており、化合物を区別するには精密測定を要する。これらの化合物は斜方晶系または正方晶系に属する。 $(0,0,8)$ ， $(0,1,4)$ ， $(0,0,12)$ ， $(2,0,0)$ ， $(0,2,0)$ ，

表1  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系化合物

記 号	$x$	化 学 式 ( $Z=4$ )	m	合成温度 ( $^\circ\text{C}$ )	融点：固相線(液相線) ( $^\circ\text{C}$ )
BIT	0	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0	1,080	1,210 (1,270)
L-1/4	0.25	$\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{3.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1	1,180	1,226 (1,309)
L-1/2	0.50	$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{3.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	2	1,180	1,265 (1,368)
L-3/4	0.75	$\text{La}_{0.75}\text{Bi}_{3.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	1,180	
L-1	1.00	$\text{LaBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	4	1,230	
L-2	2.00	$\text{La}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	8	1,230	

m：単位格子に含まれる $\text{La}^{3+}$ イオンの個数      単位格子は上記化学式の4倍分子で示される( $Z=4$ )。

(2, 0, 8), 及び(0, 2, 8)反射の格子面間隔から格子パラメータ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  を決定し, その結果を図 1, 図 2 に示した.  $x$  の値の増加につれて  $a/b$  値は 1 に近づく.  $1 > x \geq 0$  では斜方晶系に属し,  $2 \geq x \geq 1$  では正方晶系に属する.

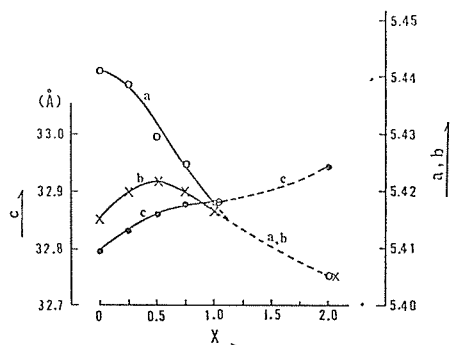


図 1  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  系列化合物における常温の格子パラメータ ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) の値

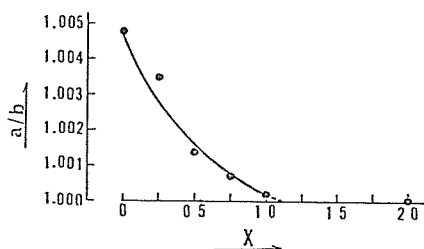


図 2 常温における格子パラメータの比  $a/b$  の値

### (3) 差動熱量計 (DSC) による相転移温度の測定

理化学電機社 8, 056 型 DSC 装置を用いた; ここで,  $\pm 4 \text{ mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$  (DSC レンジ),  $\pm 100 \mu\text{V}$  (DTA レンジ), 及び  $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  (チャート速度) とした. 各試料とも約  $0.2 \text{ g}$  で加熱昇温速度を  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  とし, 強誘電相から常誘電相への相転移に伴う吸熱ピーク温度を測定した. この測定に関し, あらかじめ試料を  $800^\circ\text{C}$  まで昇温してから室温に冷却するというダミー (dummy) 測定を行い, 続いて本実験を行った.

相転移温度 (吸熱ピーク温度) を図 3 に示した. ピーク温度は動的溫度測定によるものであるからキュリー温度 ( $T_c$ ) と正確には一致しないが数度の誤差範囲内で一致する. 吸熱ピーク面積は相

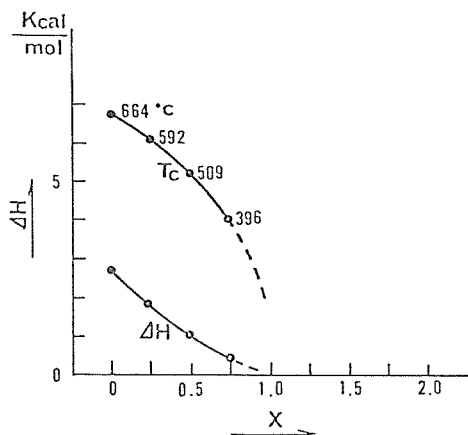


図 3 相転移温度 ( $T_c$ ) と転移エンタルピー ( $\Delta H$ ) の値

転移エンタルピー ( $\Delta H$ ) に対応する. 標準エンタルピーを求めるために石英の相転移ピーク面積を測定した. ここで,  $\Delta H$  (石英,  $573^\circ\text{C}$ )  $= 290 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$  の値を用いた<sup>13)</sup>. ここで用いた石英粉末はブラジル産透明水晶を粉砕したものである. 粉砕時に生じる粉末粒子表面の乱れ層 (disturbed surface layer) を除去するために水酸化ナトリウム水溶液で煮沸し, 水洗後  $5 \sim 0.5$  ミクロンの粉末粒子を回収して, 上記測定用標準石英粉末とした.

図 3 から分かるように, 化合物の  $x$  値の増加につれて  $T_c$  は低温となり, 外挿すると  $x \approx 1$  の化合物において,  $T_c$  は  $0^\circ\text{C}$  以下になるか, または転移が消滅するかにみえる.  $\Delta H$  の値で外挿すると  $x \approx 1$  において転移は消滅するといえる.  $x \approx 1$  は  $a/b \approx 1$  に対応し, 斜方晶系から正方晶系へ化合物が変ることを意味する. すなわち, 斜方領域では強誘電相転移が存在するが, 正方領域では転移が存在せず常誘電相のみになるといえる.

### (4) 室温における格子歪み

結晶格子歪み (lattice distortion) の相対値は Hall-Mazur の測定方法<sup>14, 15)</sup> によって見積ることができる. この方法は X 線粉末回折線の半値幅を測定することに帰する. 観測ブロードニングは真のブロードニングとスリット系ブロードニングとの畳み込み (convolution) によって示される. しかし, 筆者らは仕事時間の節約のために真ブロードニングを算出することなく観測ブロードニング

をそのまま用いた。この簡便法は、今回の場合、 $2\theta \leq 40^\circ$ では差支えない。なぜなら、この範囲内では回析線のプロファイルがおおよそ対称形をなしているからである。回析線の多くは他の面指数のそれと重なることが多いが、 $2\theta < 40^\circ$ の $(0, 0, \ell)$ 反射は他と重ならないので、 $(0, 0, 2)$ 、 $(0, 0, 4)$ 、 $(0, 0, 8)$ の三本の反射について測定することにした。したがって、c軸方向のみの格子歪み情報を得ることになる。

測定結果を第図4、図5に示した。ここで $\beta^\circ$ は

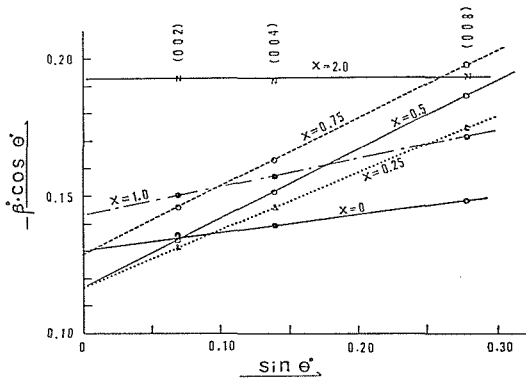


図4 X線粉回析における $(0, 0, 1)$ 反射の半値幅の  
関係。  $\beta$  : 半値幅,  $\theta$  : ブラッグ角。

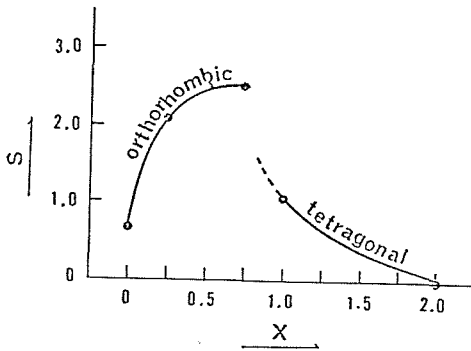


図5 格子歪みの相対的大小関係

半値幅、 $\theta^\circ$ はBragg角である。Hall・Mazur理論によれば、図の直線の勾配 ( $S$ )、すなわち  $S = d(\beta \cdot \cos \theta) / d(\sin \theta)$ 、は格子歪みの相対的な大きさを示す。図5で分かるように化合物が正方晶系へ移行する手前の斜方晶系のものが格子歪み最大となる。

### 11.1.3 考 察

以上の実験結果から、 $a/b$ (図2)、 $T_c$ (図3)、及び $S$ (図5)の三つの値の間には密接な関係のあ

ることが分かる。斜方晶系領域では、化合物が正方晶系領域に移行する直前において格子歪み $S$ が最大となる。斜方晶系から正方晶系に移り変わるや否や $S$ は目立って減少する。この事実から、次のような推測が可能である。化合物が格子内の歪みに耐えられる限りは斜方対称を保つことができるが、歪みが更に増大して化合物がその歪みに耐えられなくなると、格子は過剰な歪みを放出せざるを得なくなり、その結果として正方対称格子へ変化する。大きな歪みを内蔵する状態では、格子の安定度は悪くなり、外界からの小さな熱エネルギーが供給されるだけでも不安定となり斜方格子(強誘電相)から正方格子(常誘電相)へ転移する(11.2)；換言すると、相転移が相対的に低温で生じる。この格子歪みは自発分極(強誘電性)に関係して生じるものであろう。

$\Delta H$ の変化から分かるように、 $x \geq 1$ (正方晶系領域)では転移現象が起こらない。Wolfeら<sup>4)</sup>は $M_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $M$ :希土類イオン)系について、 $M$ の種類が一定であるとき $T_c$ は $x$ の1次関数、 $T_c = 660^\circ - A(r) \cdot x$ 、で示されると述べている。ここで、 $A(r)$ は希土類イオンの半径である。この数式はおおまかには正しいであろう。しかし、筆者らの測定(図3)から明らかにように、 $T_c$ は $x$ に関し非線型関数である。

## 11.2 誘電率と格子パラメータの温度依存性

### 11.2.1 序 論

前節では $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $x < 1$ )は斜方晶系であるとして扱った。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は2.2で述べたように、厳密には斜方晶系ではなく単斜晶系に属する。自発分極の大きさは斜方c軸方向では小さく $4 \pm 0.1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、斜方b軸方向では大きく $50 \pm 10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ である<sup>4)</sup>。対称が $B2_{cb}$ (斜方)であるならば、自発分極の成分は一方向のみでなければならない。したがって、厳密には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は単斜晶系に属する。通常の強誘電体とは逆に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では温度が上昇するにつれて、飽和分極も抗電場も増加する<sup>5)</sup>。Biの数パーセントがLaなど希土類イオンで置換されるとc軸方向の分極は消えてb軸方向の分極が残る<sup>10)</sup>。

このような構造的にも光学的にも特異な性質を持つために、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は情報蓄積・電気光学的

デバイスとしての利用が考えられた<sup>6,7,8)</sup>. しかし, b軸方向の分極を利用するには結晶がc軸方向に厚い必要があるにもかかわらず, 厚みのある結晶, 良質の結晶を育成することは非常に難しいことを筆者らは経験した.

さて, 以上のような物性知識を背景にして, 前節と同じ化合物  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の相転移について誘電率の温度依存性の実験を行った.

### 11.2.2 誘電率の温度依存性

測定試料は直径16mm, 厚さ2mmの表面研磨した円板状焼結体である. 焼結体の色はLaの含有量によって異なるが褐色を帯びた白色または白色である. 複合ビスマス酸化物は一般に還元反応を生じ易く, 真空中で約300℃以上で加熱すると灰黒色に変化する. また, 電極用銀ペーストを塗布し, 空气中で焼付けるとペーストに含まれる有機物と反応して試料は灰黒色に変化する. この変色は試料の内部にまで及ぶ. このような変質をさけるため, Auメタル・スパッタリング(室温, Ar雰囲気中)によって電極付けを行った.

誘電率測定にあたってQメータでは良い結果が得られなかった. すなわち, 室温では絶縁体であるが, 空气中で昇温すると電気抵抗が減少し0.1 MΩ以下となり, 誘電率測定が不可能であった. この導電性の原因は明らかでない(第8章で  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  について調べられた). キャパシタンス・ブリッジ(capacitance bridge, 安藤電気社TR-10C型)を用いて誘電率を測定した. 導電性があるため, 1KHzでは良いデータが得られず300KHzの周波数を用いて測定した.

測定結果を図6から図10に示した, 図6は誘電率( $\epsilon$ )の測定データである.  $x \leq 1$ の化合物では強

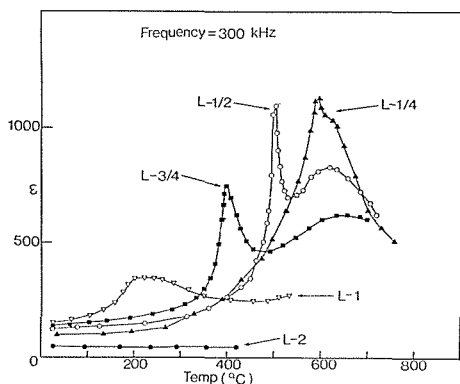


図6  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 化合物の誘電率の温度依存性

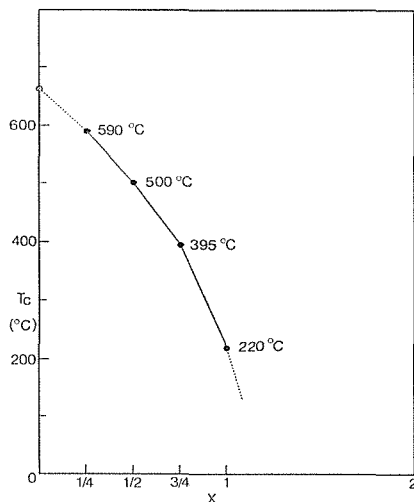


図7 Curie温度( $T_c$ )

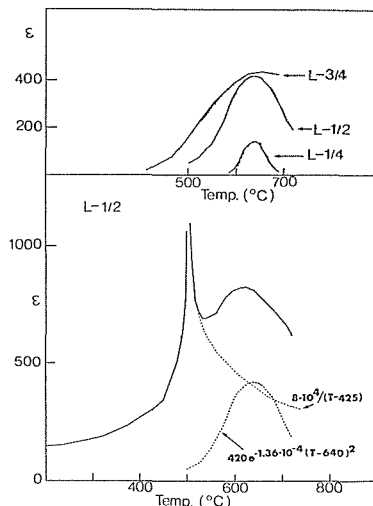


図8 誘電率の温度依存曲線における主ピークとブロードピークとの分離

誘電相転移による主ピークの他に, 組成に関係せず約650℃にブロードピークがあらわれている. 主ピークの温度( $T_c$ )をプロットすると図7のようになる. 11.1で示したDSC測定(図3)では $x=1$ の化合物における吸熱ピーク( $T_c$ )を検出できなかったが,  $\epsilon$ 測定ではブロードではあるがピークが観測された.  $T_c$ に関する $\epsilon$ ピークの鋭さは $x$ の値が小さいほど鋭い傾向があるようにみえる. 図8は主ピーク( $T_c$ )とブロードピークを分離する操作を示している. すなわち,  $T_c$ 以上の温度では曲線がCurie-Weissの法則に従うべきであると仮定

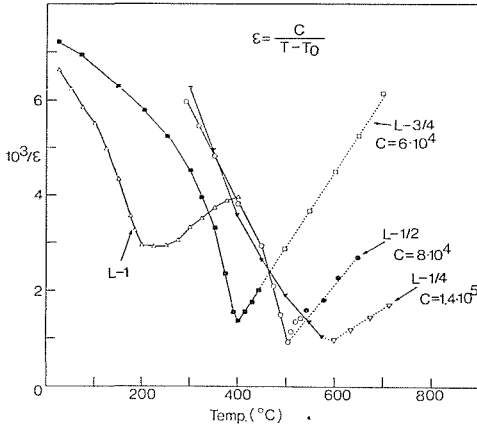


図9 誘電率のCurie-Weiss法則

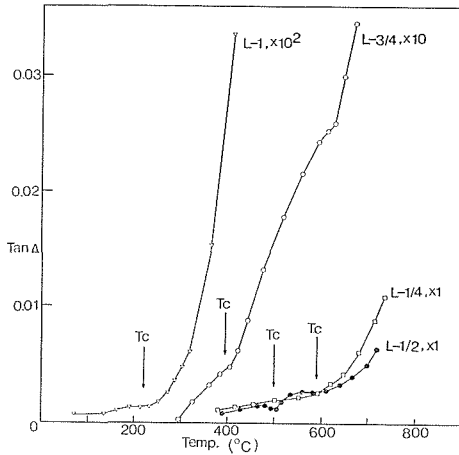


図10 誘電体損tanδ

して曲線を外挿したものである。図の上部に、分離されたブロードピークを示したが、このピークの大きさはLaの含有量の多いほど大きい傾向を示している。このブロードピークの出現は第8章で説明されているように空間電荷によるものと推定される。次に、主ピークについて（ブロードピーク除去）温度に対する $1/\epsilon$ をプロットした曲線を図9に示した。ここで、 $C$ はCurie-Weiss定数、 $T_0$ はCurie-Weiss温度、 $T$ は観測温度、ピーク温度がCurie温度 $T_c$ である。 $T_c - T_0$ の差は $x$ の増大につれて小さくなる傾向があるようにみえる。このことから、 $x$ の増加につれて相転移が2次の性質を強く帯びているといえよう。これは11.1のDSC測定におけるピーク面積の変化の傾向と矛盾するものではないが、2次相転移であることを明らかにするために、次節で格子パラメータの温度

依存性を調べる。

### 11.2.3 格子パラメータの温度依存性

11.1に表したと同一試料粉末につき、X線回折法によって格子パラメータを測定した。X線発生装置として理学電機RU-200型(60kV, 200mA)を（ゴニオメータとしてパルスモータ型のもの）を使用した。また、赤外線集中加熱炉をゴニオメータに装着して試料を加熱した。この加熱炉は回転楕円体内壁（内壁はAuメッキ）をもち、一方の焦点にハロゲンランプを点灯させ、ランプより放射される赤外線を他の焦点に集中させ、後者の焦点に試料を置いて加熱（最高1,700℃）するという方式をとっている。輻射加熱であるから試料を単時間で昇降温させることができるという長所がある。しかし、電気抵抗加熱炉と異なり炉全体の有効熱容量が小さいので、測温用熱電対の線を極力細くする必要がある。筆者らは0.1mmφのPR13熱電対素線を使用した。

X線発生装置の回転対陰極としてCrを使用するのが望ましいが、Cuを用いた。そのため(11.1.2参照)、格子パラメータとして $a$ ,  $b$ を正確に求めることは困難で、(0,0,8)反射測定によって $c$ 軸のみを求めた。測定にあたって、ステップスキャン方式によって格子面間隔を正確に求めた。加熱に伴い粉末試料表面の機械的位置が狂うおそれがあるので、あらかじめ750℃まで昇温してから室温に戻し、その時点で角度の再調整を行ってから測定を開始した。余り高温に達すると粉末粒子が焼結し始め、試料表面の機械的位置の狂うことがあるので約850℃以下で測定した。

測定結果を図11に示した。図の縦軸は $c$ 軸の長さを示すが、室温における値を各曲線の出発点に記した。スケールは図中に記したように2目盛が0.1Åである。BIT( $x=0$ )では676℃に明らかな不連続点をみることができる。すなわち、転移点で低温相（強誘電相）は $c$ 軸方向に最大に膨脹し、高温相（常誘電相）に転移すると収縮する。低温相の膨脹曲線を低温側から高温側に沿って外挿すると転移温度付近で $c$ 軸が無限大になる。これは曲線が転移点で明らかに不連続であることを意味する。すなわち、1次相転移である。なぜなら、このような状況はエントロピーの不連続とみてよいからである、 $x$ が増加するにつれて $c$ 軸膨脹曲線の不連続性は認められず、 $\partial c / \partial T$ において不連



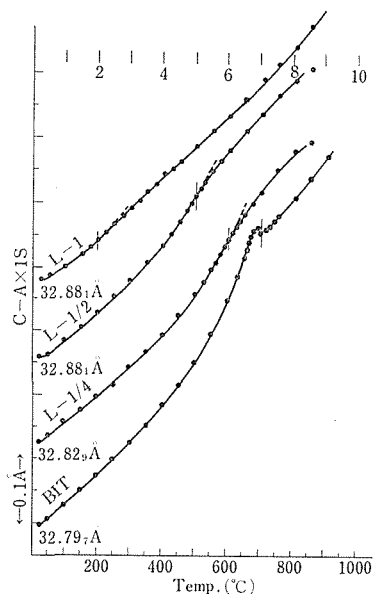


図11  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 化合物のC軸の温度依存性

続がみられる。すなわち、2次相転移の様相が強くなる。

#### 11.2.4 結 言

DSCによる吸熱ピーク測定、誘電率の温度依存性、格子パラメータの温度依存性などから総合して相転移に関し次のことを結論できる。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の676°Cにおける変化は1次相転移である。LaがBiを置換すると転移温度は低温へ移行し、かつ2次相転移の様相を示すようになる。 $x > 1$ においては強誘電相転移は観察されなくなる。

#### 参 考 文 献

1. B. Aurivillius, *Aktiv. Kemi.* 1, 463, 499 (1949); 2, 519 (1950).
2. J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, *Ferroelectrics* 3, 17 (1971).
3. S. E. Cummins and L. E. Cross, *Appl. Phys. Letters* 1, 14 (1967).
4. S. E. Cummins and L. E. Cross, *I. Appl. Phys.* 39, 2268 (1968).
5. E. Sawaguchi and L. E. Cross, *Mat. Res. Bull.* 5, 147 (1970).
6. S. E. Cummins and R. H. Hill, *Proc. IEEE.* 58, 938 (1970).
7. T. E. Luke, *IEEE. Trans.* ED-16, 576 (1969).
8. S. E. Cummins, *J. Phys. Soc. Japan* 28, 396 (1970).
9. R. E. Newnham, R. W. Wolfe and J. F. Dorrian, *Mat. Res. Bull.* 6, 1029 (1971).
10. R. W. Wolfe and R. E. Newnham, *J. Electrochem. Soc.* 116, 832 (1967).
11. R. A. Armstrong and R. E. Newnham, *Mat. Res. Bull.* 7, 1025 (1972).
12. J. Holakovsky, *Phys. Stat. Sol. (b)* 69, 575 (1975).
13. D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables," 2nd ed., p. 1047, NSRDS-NBS 37, Nat. Bur. Stand. (1971).
14. W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. A* 62, 741 (1949).
15. J. Mazur, *Nature* 164, 358 (1949).
16. M. Shimazu, J. Tanaka, K. Muramatsu, and M. Tsukioka, *J. Solid State Chem.*, 33(1), (1981), (in Press).

## 12. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の多形転移

### 12.1 序 論

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{MoO}_3$  のモル比が 1 : 1 の化合物  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  に関する相関係は、これまでに幾人かの研究者によって検討されてきた。それらの結果と本研究における結果を並記して図 1 に示す。図から明らかなように、転移温度、出現する相の数とそれら相互の熱的安定関係及び融点と熔融特性の各々について矛盾が見られる。更に、多形の命名法が研究者により異なっているが、ここでは Erman と Gal'perin<sup>3)</sup> が用いた、 $\gamma$ ,  $\gamma'$  そして  $\gamma''$  を採用することにした。

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  には常温で二種の多形が存在することは確実であり、それらは  $\gamma$  型（または Koechlinite 型）と  $\gamma'$  型である。これら両者の結晶学的デー

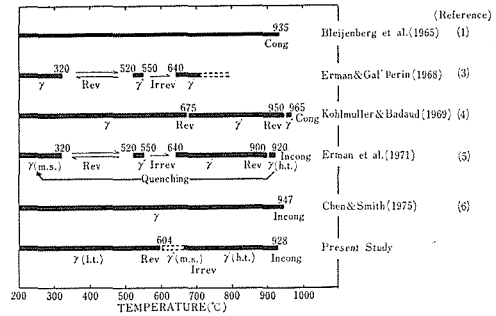


図 1 これまでに報告された  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の多形と転移温度 Rev は可逆転移, Irrev は不可逆転移, Cong は一致熔融, Incong は不一致熔融, m. s. は準安定状態, l. t. は低温安定相, h. t. は高温安定相をそれぞれ表す。

表 1  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  多形の結晶学的データ<sup>6,7)</sup>

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	晶 系	空間群	格 子 定 数 (Å)	Z	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粉末の色
$\gamma$ 型	斜 方	$P2_1ab$	$a = 5.506, b = 5.487, c = 16.226$	4	8.26	黄 緑
$\gamma'$ 型	単 斜	$P2_1/C$	$a = 17.251, b = 22.422, c = 5.851$ $\beta = 89^\circ 30.2'$	16	7.495	薄 黄

タ<sup>6,7)</sup>を表 1 に掲げる。  $\gamma$  型は  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{MoO}_4)^{2-}$

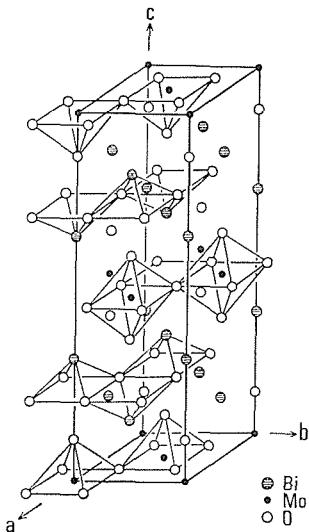


図 2  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  結晶構造概念図

で表現されるように、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層と  $\text{MoO}_4$  層とが交互に繰り返される層状構造である。この構造の単位胞原子配置の概念図を図 2 に示す。類似の層構造を有する複合ビスマス酸化物群は、約 60 種知られているが、天然に見いだされるものは  $\gamma$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  が唯一のものであり、鉱物名 Koechlinite として知られている。人工的には水溶液からの共沈により粉末が得られており<sup>5,8)</sup>、不飽和炭化水素（オレフィン類）の酸化触媒として注目されている。他方、 $\gamma'$  型は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{MoO}_3$  の粉末をモル比で 1 : 1 に混合したものを 700~800℃ 程度の温度で固相反応させることにより容易に得られる<sup>2)</sup>。また  $\text{MoO}_3$  をフラックスとして用いることにより単結晶も容易に育成される<sup>6)</sup>。

上記の両相とも見掛け上、常温で安定であるのでどちらが低温安定相であるかについては、異論がありこれまでに確定していない。また、 $\gamma$  型には多形転移の存在が確認されているが、 $\gamma'$  型には

認められないことが報告されている．本研究では，固相反応による $\gamma$ 型の合成法を確立するとともに，水熱合成法による $\gamma$ 型の試料についても熱分析法により多形転移の検討を行った．更に， $\gamma$ 型と $\gamma'$ 型の熱的安定性についても，水熱条件下での等温平衡実験で検討した．

## 12.2 実験と結果

### 12.2.1 試料の調整

水溶液からの共沈による $\gamma$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 試料作製法は，複雑な操作と相当の時間を要すること，更には純度の点で問題があり，均一で多量の $\gamma$ 型試料を供するためには不適であるので，以下のような条件下で固相反応させることにより容易に均一な黄緑色の $\gamma$ 型試料を得た．すなわち， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{MoO}_3$ の粉末をモル比1:1の割合で秤量した後エタノールとともにメノウ乳鉢中で混合し，乾燥後白金ルツボ中で520～590℃の比較的低温域で20時間程度加熱することによって $\gamma$ 型試料が得られる．

微細な $\gamma$ 型単結晶は次に示される水熱条件下で合成された． $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{MoO}_3$ のモル比1:1の混合粉末を濃度が $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{NH}_4\text{Cl}$ または $\text{NH}_4\text{F}$ の水溶液とともに白金チューブに封入し，450℃， $700\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で60時間保持する．かくして得られた $\gamma$ 型試料は，その粉末X線回折像から純粋な $\gamma$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ であることが確認された．

### 12.2.2 示差熱分析(DTA)

装置は， $\text{K}_2\text{SO}_4$ の $\alpha$ - $\beta$ 転移(585℃)と $\text{NaCl}$ の融点(800℃)によって補正された．標準試料は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ である．その結果，温度の精度は $\pm 2^\circ\text{C}$ であった．白金製の試料容器には，約1gの $\gamma$ 型試料がパッキングされた．試料の加熱，冷却速度は1.25, 2.5, 5, 10または $20^\circ\text{C min}^{-1}$ であった．転移温度は，加熱曲線上のピーク値が採用された．

得られたDTA曲線を図3に示す．昇降温速度は $5^\circ\text{C min}^{-1}$ である．602℃に見られる小さな吸熱ピークは可逆的転移であり，この転移を経過した直後に試料を冷却すると，対応する発熱ピークが観察される．しかしながら，661℃に出現する二番目のピークは図から明らかなように非可逆転移をする．最初のピーク( $\gamma \rightarrow \gamma'$ 転移に相当する)から得られる転移温度は昇温速度に依存することなく常に $604 \pm 3^\circ\text{C}$ の範囲内に観測されるが，二

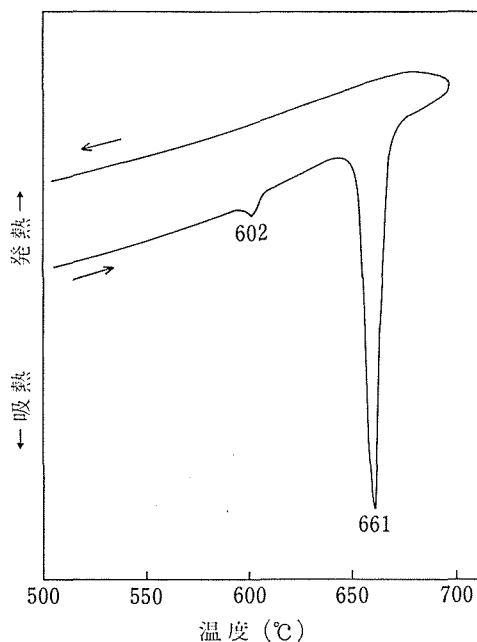


図3  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の示差熱分析曲線

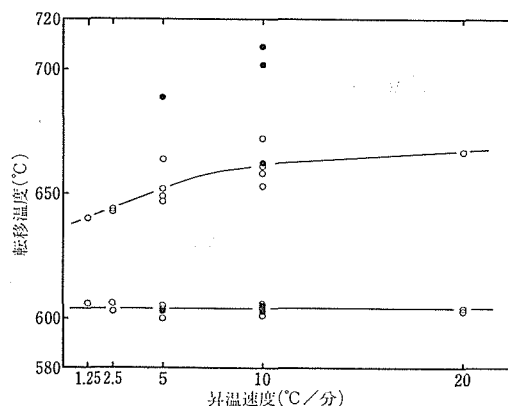


図4 示差熱分析曲線から求められる転移温度の昇温速度依存性

番目のピーク( $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 転移に相当)に対応する転移温度は昇温速度に大きく依存する．この様子を図4に示す．すなわち，二番目の非可逆転移温度は $2.5 \sim 20^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度によって，ほぼ $630 \sim 670^\circ\text{C}$ の温度領域に再現性悪く出現する．この原因は，二つの吸熱ピークの間に存在する中間相 $\gamma''$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ が準安定相であることによるものと推定される．二番目の非可逆転移を経過した試料は薄黄色の $\gamma'$ 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ である．

### 12.2.3 熱膨張測定

装置は堅型示差熱膨張計を使用した、標準試料は透明石英ガラスである。棒状 ( $5\phi \times 15\ell$ ) に加圧焼結された  $\gamma$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  試料の伸縮は、差動トランスによって検出された。昇降温速度は  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  である。棒状試料の作製手順は次のようである。 $\gamma$  型の粉末を  $900\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  でラバープレスすることにより棒状とし、それを  $580^\circ\text{C}$  で8時間加熱する。

図5に示された示差熱膨張曲線も DTA 曲線と

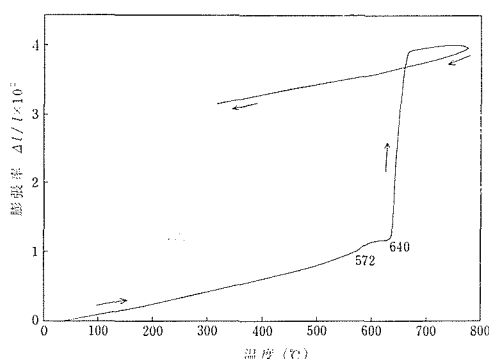


図5  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の熱膨張曲線

同様に、二つの転移点に対応して二つの膨張異常が認められるが、それらの転移温度は DTA 曲線から得られた結果より低い。この温度差は、一般に転移に際しての体積変化は、転移自身の前駆現象として現われるという事実から説明される。DTA 曲線の場合と同様に、最初に見られるわずかな膨張は可逆的であり、この転移直後に試料を冷却すると、それは収縮することが認められる。二番目の急激な膨張は非可逆であり体積増加は室温に冷却後も保持される。すなわち、転移後の  $\gamma'$  型の方が  $\gamma$  型より空隙の多い構造となっており、この結果は表1に掲げられた密度の値に反映されている。

#### 12.2.4 差動熱量計による転移熱の測定

標準試料として、 $585^\circ\text{C}$  での転移熱  $2.14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  をもつ  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を用いた。白金試料皿には、 $20 \sim 70\text{mg}$  の  $\gamma$  型試料がバックングされた。昇降温速度は  $5$  または  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  であった。ピークの面積は、面積計で算出された。

最初のピークに対応する転移熱は約  $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  であり、二番目のそれは約  $3.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  であった。これまでに報告された  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の多形転移についての示差熱分析の結果は、後者の非可逆

転移に関するもののみであり、前者の可逆転移の記載は見いだされない。この原因は、可逆転移の転移熱が非常に小さいからであり、そのために検出されなかったのである。

#### 12.2.5 熱的安定性

前述したように、 $\gamma$  型と  $\gamma'$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  はともに室温で存在するために、どちらが低温安定相であるかについては未知であった。ここでは、両相を転移点  $604^\circ\text{C}$  以下の任意の一定温度に保たれた水熱条件下で処理した場合、どちらの相が消失するかによって安定性を検討した。

$\gamma$  型と  $\gamma'$  型の混合粉末試料  $50\text{mg}$  を濃度  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液とともに白金チューブに封入し  $500^\circ\text{C}$ 、 $750\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  の水熱条件下で6日間保った。あるいは、混合試料  $50\text{mg}$  を濃度  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液とともに、 $404^\circ\text{C}$ 、 $650\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  の水熱条件下で3日間保持した。これらの実験ではいずれも生成物として  $\gamma$  型のみが確認され、 $\gamma'$  型は消失していた。したがって、 $\gamma$  型が低温安定相であり、 $\gamma'$  型が高温安定相であると結論できる。

### 12.3 考察

示差熱分析の結果を再確認すると、 $\gamma$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  は昇温過程において  $604 \pm 3^\circ\text{C}$  で可逆的に  $\gamma''$  型へ転移し、更に  $\gamma''$  型は昇温速度に依存して約  $630 \sim 670^\circ\text{C}$  の温度領域で  $\gamma'$  型へ非可逆的に転移する。しかしながら、 $\gamma''$  型が安定と思われる温度領域 ( $604^\circ\text{C}$  より高く、非可逆転移を生ずる温度より低い領域) で試料を長時間熱処理すると、すべて  $\gamma'$  型へ転移してしまうことが認められた。また、処理温度を低く ( $604^\circ\text{C}$  に近く) 更に処理時間を短縮すると、 $\gamma$  型と  $\gamma'$  型の混合試料が得られる。この現象は  $\gamma''$  型が  $604^\circ\text{C}$  以上では、徐々に  $\gamma'$  型へ転移してしまうことに原因がある。前述したように  $\gamma''$  型から  $\gamma'$  型への転移は、著しい体積増加を伴うため、この緩慢な現象は熱膨張計によって検出が可能である。図6は  $608^\circ\text{C}$  における試料の膨張の時間変化曲線である。初期に見られる収縮は  $\gamma''$  相の焼結効果によるものと考えられる。 $\gamma''$  型から  $\gamma'$  型への転移の割合は、処理温度と時間に依存する。また、 $\gamma''$  型は冷却すると再び  $\gamma$  型へ可逆的に転移するのであるから、熱処理条件により、 $\gamma$  と  $\gamma'$  型の混合試料が得られることになるのである。このように、中間相である  $\gamma''$  型

は、一方では緩慢な転移により、他方では昇温速度に依存して急激に $r'$ 型へと非可逆的に変化することから、準安定相であると結論できる。したがって、純粋な $r$ 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  を固相反応によって得るためには、反応温度を  $604 \pm 3^\circ\text{C}$  より低く保たなければならない。実際は、反応速度と炉の温度ゆらぎを考慮して約  $520 \sim 590^\circ\text{C}$  の温度範囲で20時間程度加熱することが望ましい。単結晶育成は水熱法が最適であり、実際に水熱法により得られた $r$ 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ <sup>9)</sup>と、比較のためにフラックス法によって育成された $r'$ 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  の単結晶を図7に示す。前者が濃緑板状であるのに対し後者は淡黄柱状である。

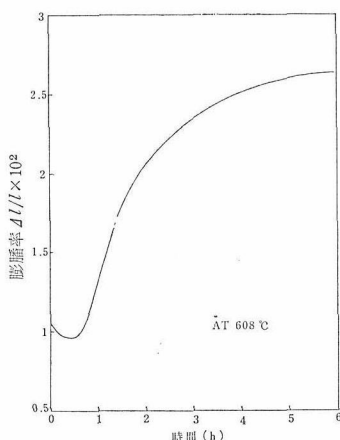
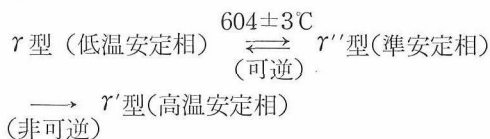


図6 時間の関数としての $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の熱膨張変化

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の多形に関する研究の報告数は余り多くない上に、それらの結果の不一致は試料の調整に原因があると思われる。すなわち従来の $r$ 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の調整法は、水溶液からの沈殿によるものであるため(操作が繁雑である)、均一で純粋な試料を容易に合成できないという点である。固相反応によって $r$ 型の試料を合成したという報告も散見されるが、いずれも系統的に研究されていない上に、明らかに間違っていると見なされる報告もある。

最近、Ismailzadeら<sup>10)</sup>は、 $r$ 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の強誘電性を報告しているが、彼らの試料調整法は、量論的に秤量混合された酸化物粉末を  $700^\circ\text{C}$  で3時間、次いで  $850^\circ\text{C}$  で1.5時間反応させている。彼らが合成した試料は、明らかに $r'$ 型のものである。

最後に、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の多形転移をまとめると下記のようになる。



準安定相 ( $r''$ ) から高温安定相 ( $r'$ ) への転移は  $604 \pm 3^\circ\text{C}$  以上で徐々に開始する。高温安定相はそのまま室温へクエンチされる。

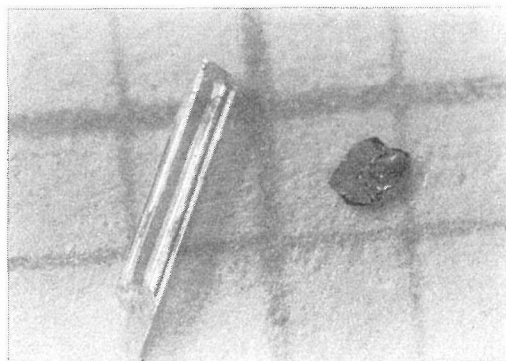


図7  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の単結晶。左側が $r'$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ であり、右側が $r$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ である。目盛は1mmある。

## 参考文献

- 1) A. C. A. M. Bleijenberg, B. C. Lippens and G. C. A. Suit, J. Catal., 4, 581 (1965).
- 2) G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1124 (1966).
- 3) L. Ya. Erman and E. L. Gal'perin, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 13, 487 (1968).
- 4) R. Kohlmuller and J.-P. Badaud, Bull. Soc. Chim. France, 3434 (1969).
- 5) L. Ya. Erman, E. L. Gal'perin and B. P. Sobolev, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 16, 258 (1971).
- 6) T. Chen and S. Smith, J. Solid State Chem., 13, 288 (1975).
- 7) A.F. van den Elzen and G.D. Rieck, Acta Cryst., B29, 2436 (1973).
- 8) K. Aykan, J. Catal., 12, 281 (1968).
- 9) H. Kodama and F. Izumi, J. Cryst. Growth, in press, 50, 515 (1980).
- 10) I. H. Ismailzade, I. M. Aliyev, R. M. Ismailov, A.I. Alekberov and D.A. Rzayev, Ferroelectrics, 22, 853 (1979).

# 13. 混合層型複合ビスマス酸化物の電気的性質

## 13.1 実験方法

3.4に述べた混合層型複合ビスマス酸化物について、直径8mm、厚さ2～3mmの円板状の焼結体を焼成した。試料の両面に白金ペーストを塗布し焼成したのち、堅型の電気炉に入れ、上下から白金電極を圧着し、誘電率の温度依存性に関する実験を行った<sup>1)</sup>。誘電率の測定には、自動キャパシタンス・ブリッジ（横河・ヒューレットパッカード、モデル4270A）を使用した。また自発分極の有無を調べるためソーヤー・タワーの回路を作製し用いた。

## 13.2 実験結果

( $m=1$ ,  $n=2$ )の試料、すなわち $\text{WO}_3$ を主成分として含む試料では、温度の増加とともに誘電率も増加する傾向が認められるが、約400℃で電気伝導率が増加するため、電気容量の測定は不可能になった。

( $m=2$ ,  $n=3$ )の試料では図1に示したように、いずれも2個所の誘電異常温度が現れる。一方( $m=3$ ,  $n=4$ )の試料では、図2に示すごとく1個所の誘電異常温度が存在する。これらの誘電異

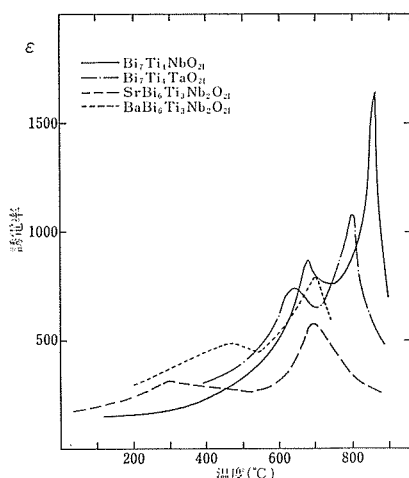


図1 ( $m=2$ ,  $n=3$ )型混合層化合物の誘電率の温度依存性

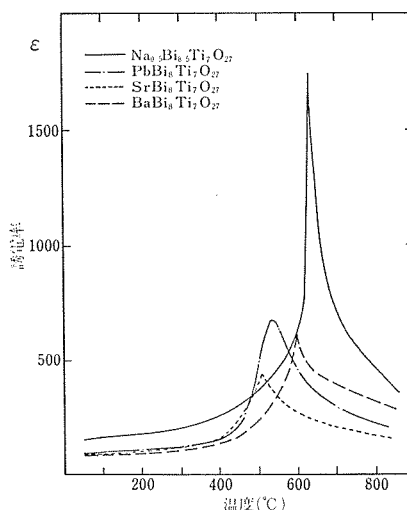


図2 ( $m=3$ ,  $n=4$ )型混合層化合物の誘電率の温度依存性

常温度は、試料を高温側から温度を下げてても存在し、その際、異常温度が低温側へずれる。これらの誘電率のピークは構造の2次的な転移によるものと思われるが、詳細は不明である。熱転移の有無については示差熱分析法でも調べたが検出されなかった。

ソーヤー・タワーの回路により、D-Eヒステリシス・ループの観察を行ったが、絶縁破壊が起こるため、十分に印加電圧を上げることができず、自発分極の値は測定できなかった。観察したD-Eヒステリシス・ループの一例を図3に示す。

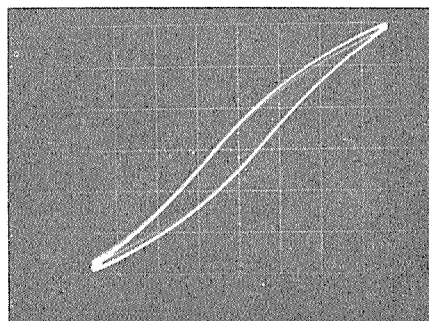


図3  $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$  ( $m=2$ ,  $n=3$ )のD-Eヒステリシスループ。(415℃, 印加電圧3 kV/cm)

参 考 文 献

- 1) T. Kikuchi, A. Watanabe and K. Uchida, Mat.  
Res. Bull., 12, 299 (1977).

## 14. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー温度以下での誘電異常\*\*

### 14.1 序 論

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は層構造型複合ビスマス酸化物の中で最も良く知られた物質である。結晶構造はX線解析では斜方晶系であり、光学測定では単斜晶系に属する。

現在までに強誘電的性質については幾多の研究<sup>1,2,3)</sup>がなされており、Pulvari<sup>2)</sup>は  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶の c 軸方向にキュリー点近くに 2, 3 個鋭い誘電異常ピークを最初に観察し、ある種の相転移が起こっているものと考えた。久野ら<sup>4)</sup>はセラミック  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のラマン・スペクトルをとった際 250℃ で凍結するソフト・モードを観察し、ある種の相転移がキュリー点以下で起こっているものと考えた。他方 Fouscova and Cross<sup>5)</sup> は誘電率を測定した際に、b 軸にそって一つ、c 軸にそって二つのピークをキュリー点近くで見つけた。これらのピークの大きさは温度の影響を受けやすく、周波数を高めるとピークが小さくなる。

これらのことから、彼らは、結晶内か表面かで電気伝導度に不均質さが生じそれに誘起された空間荷電によるピークであると考えた。Newnham ら<sup>6)</sup> は層構造型複合ビスマス酸化物のうち、ビスマス層  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  にはさまれるペロブスカイト層の枚数  $m$  と関係する数  $n$  ( $n=m-1$ ) が奇数の場合、相転移は一つで、 $n$  が偶数の場合、二つの相転移をもつと予言した。彼らの予言によると、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は  $n=3$  であるため、二つの相転移を持つてはいけないことになる。

相転移と誘電異常の起因との関係を明らかにすることはそれゆえ意味深いものである。

単結晶  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  と  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を育成し、誘電測定、光透過スペクトル、電気抵抗測定などを試みた。

### 14.2 誘電性

電極材料としてオーミック・コンタクトとノン・オーミック・コンタクトの二つを考え、誘電率を測定した。In-Ga 合金電極は図 1 からオーミッ

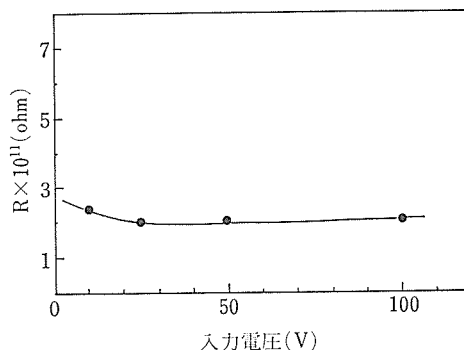


図 1  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶への In-Ga 電極のオーミック・コンタクト

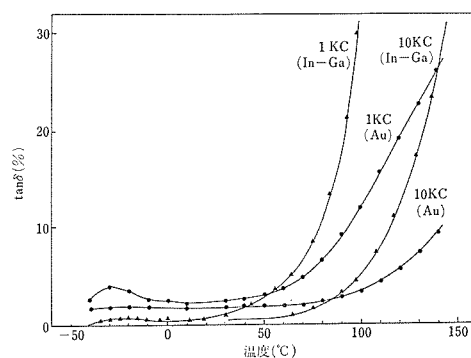


図 2 In-Ga 及び Au 電極で 1kc と 10kc における c 軸に平行な方向での誘電損失

ク・コンタクトを形成することが分かった。

一方金電極はノン・オーミックを示す。

図 2 に示すように、c 軸に平行な誘電損失の測定にはこれら二つの電極を用いた。1kc と 10kc でこの電氣的接触の違いを反映して、異なった挙動を低温ですら示す。

Au 電極を用いたとき、-30℃ のところに一つの小さな「こぶ」が観測されたが、In-Ga 電極の場合、観測されなかった。

それゆえ、この誘電損失のこぶの起因は、ノン・オーミック表面壁中に蓄積されている表面電荷によるものと考えられる。

c 軸に垂直、及び平行な誘電率  $\epsilon_{\perp c}$  と  $\epsilon_{\parallel c}$  の実数部は In-Ga 合金のオーミック電極で測定し、



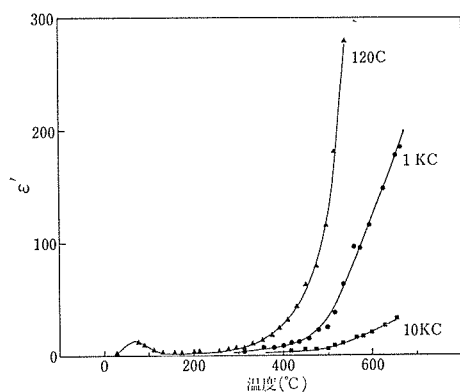


図3 In-Gaオーミック電極でのc軸に垂直な方向での誘電率の実数部

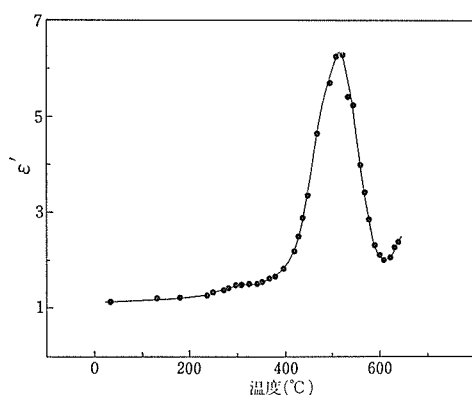


図4 In-Gaオーミック電極でのc軸に平行な方向での誘電率の実数部

図3と4に結果を示す。キューリー温度まで単調に増加する。70°C近辺に小さなこぶがある。 $\epsilon \perp c$ のこの誘電分散はあるガラスまたはポンピング伝導性<sup>9,10</sup>をもつ物質に観測されている。

Fouscova & Cross<sup>5)</sup>によると、b軸に平行な誘電率 $\epsilon \parallel b$ の実数部は1kcで、500°C近傍に大きなピークを示しているが、今回の実験では、観測されなかった。この差異は電極の接触性の違いによるものと考えられる。

他方 $\epsilon \parallel c$ は、Fouscova & Crossの場合と同様、550°Cに大きなピークを示すが、300°Cで観測された小さなこぶは今回の実験では観測されなかった。それゆえ、300°C付近の小さなこぶは表面荷電によるものと考えられる。

120cpsから10kcまでの周波数領域で、測定した $\epsilon \perp c$ と $\epsilon \parallel c$ は強い分散(dispersion)を示し、

このことから誘電異常は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ secのオーダーの緩和時間内に起こることが想像される。

図5に誘電定数の虚数部の分散の温度依存性を示す。

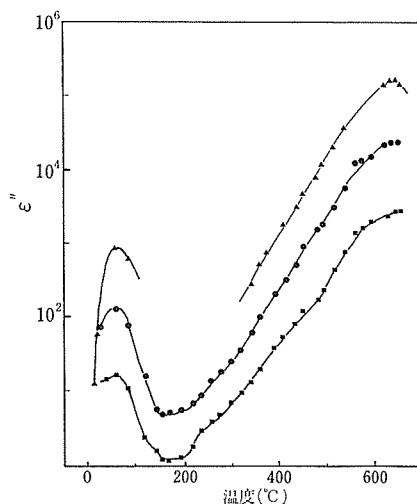


図5 c軸に垂直な方向での誘電定数のロス・ファクターの温度依存性

### 14.3 光 学 性

この物質の光学的及び電気的性質を理解するために、透過スペクトルと吸収端についての情報を得ることは、興味があるところである。室温でc軸にそった $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の透過スペクトルは図6(a)に示す。

透過スペクトルは約380nmから約10.5nmまでの間で検出される。それゆえ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の吸収端は約380nmと見積られ、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の場合

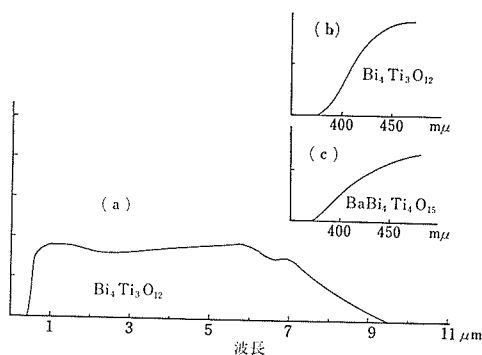


図6 室温で観察されたc軸方向の光透過スペクトル (a)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (b)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , (c)  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

もほとんど同じように見える。それらを図 6b と 6c にそれぞれ示す。この吸収端から見積られるバンド・ギャップ( $E_g$ )は約 3.2eV である。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と  $\text{BaTiO}_3$  の吸収端値がほとんど同じであるということは、これらの物質のエネルギー・ギャップは  $\text{TiO}_6$  の同一性に依存しているものと思われる。

#### 14.4 電気抵抗

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の電気抵抗の温度依存性を測定した。図 7 に示すように、直線性を示す。加えた電圧に従って抵抗値が変化することから、ノン・オ

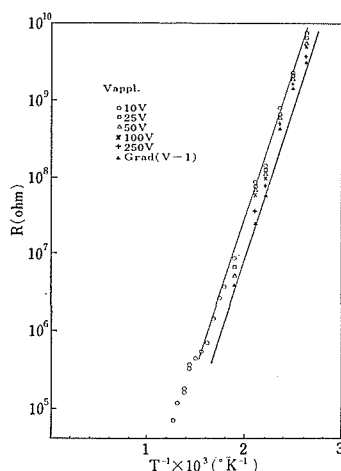


図 7 c 軸に垂直な  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶の電気抵抗の温度依存性

ミック接触の効果は明らかである。c 軸に垂直な活性化エネルギーは  $1.1 + 0.2\text{eV}$  と計算され、c 軸方向の活性化エネルギーは  $1.3 + 0.2\text{eV}$  で、電流が  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  層に垂直によぎることによって活性化エネルギーがわずかに高い値を示すことが分かった。

抵抗から求めた活性化エネルギーは、光吸収端から予測されたバンド・ギャップの半分以下の値を示している。このことは、バンド・ギャップを通して電子が励起するという考えより、他の伝導機構を考える必要がある。

#### 14.5 考 察

キューリー点以下で観測された誘電異常性は電極と試料間の電氣的接触の状況によってかわり、Fouscova & Cross の観測したいくつかの誘電ピ

ークは、試料にオーミック接触させることにより消失した。このことと、キューリー点以下での誘電異常の温度依存性から、Fouscova & Cross が指摘したように、空間荷電に起因することが確かめられた。

しかし、彼らの結果は明らかに、電極に接触するノン・オーミック壁に蓄積された表面電荷をも含んでいる。表面電荷が  $350^\circ\text{C}$  近傍で  $\epsilon \perp c$  のこぶの原因になっていることから想像される。

$\epsilon \parallel c$ ,  $550^\circ\text{C}$  での大きなピークはオーミック接触でも観測されることから、真性の空間荷電に起因するものと考えられる。

ガラスまたは非晶質物質の場合、ホッピング電荷が同様に Debye 型低周波数誘電分散を引き起こすことは良く知られているところである。 $\epsilon \perp c$  の周波数依存性と温度依存性は Debye の式に一致する。誘電ピークの起因の一つは  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層のポテンシャル壁を横ぎる空間荷電が寄与しているものと思われる。

#### 14.6 結 論

観測された誘電異常は空間荷電に起因し、相転移ではないことが見いだされた。またノン・オーミック接触での表面電荷と空間電荷が誘電ピークを引き起こすことも見いだした。

#### 参 考 文 献

- 1) R. E. Newnham et al, *Ferroelectrics* **3**, 17 (1971).
- 2) C. F. Pulvari, *Proc. Intern. Mtg. Ferroelectricity* **1**, 347 (1966).
- 3) P. H. Fang & C. R. Robbins *Phys. Rev.* **126**, 892 (1962).
- 4) K. Hisano and K. Toda *Solid State Communication* **18**, 585 (1976).
- 5) A. Fouscova and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **41** [7], 2834 (1970).
- 6) R. E. Newnham, R. W. Wolfe and J. F. Dorrian, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1029 (1971).
- 7) M. Gevers, *Philips Research Reports* **1**, 298 (1946).
- 8) (a) M. Gevers and F. K. dupr'e, *Trans. Faraday Soc. (Discussion)* **42A**, 47(1946).  
(b) M. J. O. Strutt, *Arch. Elektroteck.*, **25**, 715 (1931).

## 14.7 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の低温異常

### 14.7.1 序 論

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の675℃における強誘電相転移は1次転移であると言われている<sup>1~8)</sup>。沢口ら<sup>10)</sup>は室温以下の誘電特性を測定したが室温から-120℃の間に特に異常はみられなかった。筆者らは、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の単結晶とセラミックについて誘電率及びX線回折強度を測定したところ、-30℃~-80℃の間に異常を観測した。しかし、示差熱分析(DTA)によっては何の異常もみられなかった。

前章では電極のオーミック接触か否かという注意深い実験を行ったが、本章では予備実験程度の実験であるのでこの異常が何に原因するか結論できない。実験とその結果を示すにとどめる。

### 14.7.2 実験と結果

誘電率測定にさいし、円板形電極を用いた。このとき  $C = A \cdot \epsilon / d$  の関係がある； $C$ はキャパシタンス( $pF$ )、 $A$ は電極面積、 $\epsilon$ は誘電率、 $d$ は円板試料の厚みである。測定はキャパシタンスブリッジを用いた。測定値は $C$ と $\tan\delta$ である。ここで電極にAgペーストを用いたが、この焼付けのさいに生じる試料物質に変質の生ずるという問題がある。25℃でのキャパシタンス $C$ 及び $\tan\delta$ の値を基準とし、他の温度での値との相対偏差百分率  $\Delta C/C_{25}(\%)$  及び  $d\tan\delta/\tan\delta_{25}(\%)$  で表現することにする。図8は焼結体についてのデータ、図9は単結晶についてのデータである。単結晶の場合は $c$ 軸に平行に電圧が加えられた場合である。印加交流の周波数は1kcである。

0℃近くの低温では、しばしば水分による影響が心配されるので、真空状態( $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ Torr.)で150℃付近まで加熱して水分を除去してから、真空状態のまま-100℃付近まで冷却し-50℃から測定を開始した。したがって、以下に示す低温異常が水分によるものでないことは確かである。

$C$ の温度依存性について、焼結体では異常が明らかでないが、単結晶( $\epsilon \parallel c$ )では明らかに異常がみられる。誘電損失 $\tan\delta$ の温度依存性は焼結体でも単結晶でも明らかに認められる。この場合も空間電荷によると考えても特に矛盾はない。この異常量は小さい。

粉末試料について低温X線回折実験を行った。

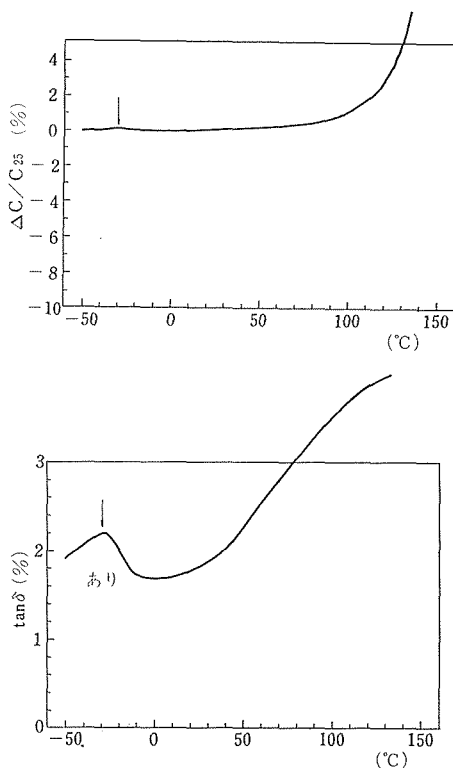


図8 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>焼結体の誘電特性

測定精度を高めるために、Si(Li) 固体検出器と強力X線発生装置(200mA, 60kV)とを組合せたX線ディフракトメータ<sup>11,12)</sup>を使用した。X線回転対陰極はCuである。測定は真空中に保存した試料(水分除去)について行った。他の面指数と重ならない(0,0,1)反射は比較的 low angle のブラッグ反射として現われるので、精度よい格子面間隔測定には適さない。そこで、 $2\theta = 51.52^\circ$  ( $d = 1.71\text{\AA}$ ) に出現する(2,0,14)(0,2,14)反射<sup>9)</sup>を測定した。

図10に示すように、 $d(2,0,14)$ は温度に対してほとんど1次元的变化を示すのみで異常は認められない。しかし、回折強度には異常がみられる(図11)。この回折強度の変化が誤差範囲をこえているかどうかを確かめるために、二つの方法をとった。一つにはTiの蛍光X線をモニターとして観測した。もう一つは、図12に示すように、室温における $d = 1.71\text{\AA}$ 線の回折強度の時間に対する変化を測定した。これらのことから、図11の回折強度の異常は事実であって測定誤差の範囲をこえ

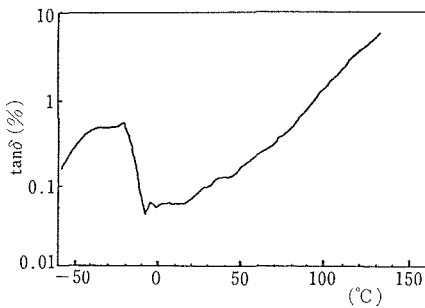
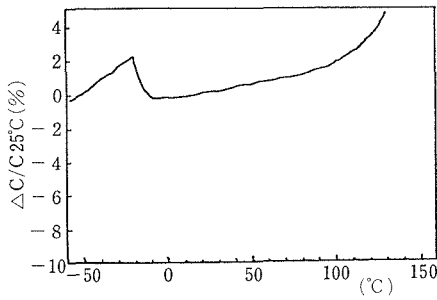


図9  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の誘電特性

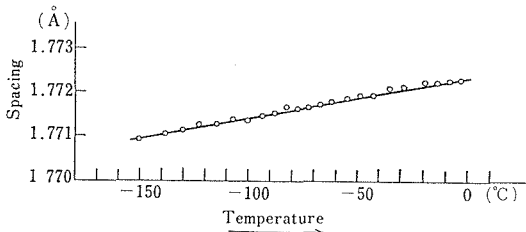


図10 格子定数の温度依存性

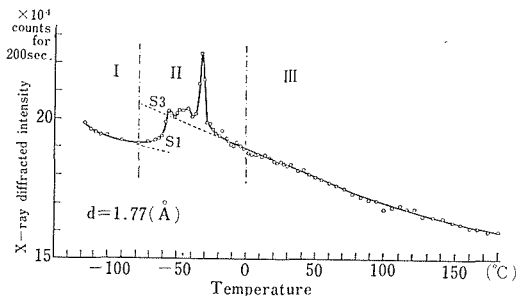


図11 回折強度の温度依存性

ていることは確かである。

図11で、曲線S1とS2とでは明らかにベースが異なる。ゆえに相Iと相IIIとは異なる相といえる。そして相IIは中間状態にあるといえる。格子

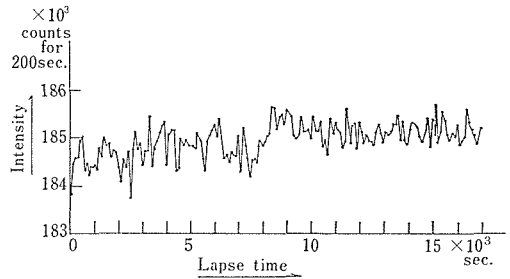


図12 室温における回折強度のバラツキ

面間隔に異常がなく回折強度に異常があるということは電子分布に多少なりとも変化を生じたことは確かである。これが空間電荷に対応するか否かは明らかでない。

誘電特性にしても、回折強度にしても、この異常は定性的には再現性があるが定量的には再現性がない。

## 参考文献

1. E. C. Subbarao, Phys. Rev. 122, 804(1961).
2. P. H. Fang and C. R. Robbins, Phys. Rev. 126, 892(1962).
3. S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, and P. B. Jamieson, Phys. Rev. 172, 551(1968).
4. S. E. Cummins and L. E. Cross, J. Appl. Phys. 39, 2268(1968).
5. L. E. Cross and R. C. Pohanka, Mat. Res. Bull. 6, 939(1971).
6. R. E. Newnham, R. W. Wolfe, and J. F. Dorrian, Mat. Res. Bull. 6, 1029(1971).
7. R. W. Wolfe: 'A Study of the Bismuth Titanate Family', Ph. D. in Solid State Science (Penn. State Univ.) (1971).
8. R. Pohanka: 'Ferroelectricity in Bismuth Titanate', Ph. D. in Solid State Science Penn. (State Univ. U. S. A.) (1971).
9. J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith, and M. I. Kay, Ferroelectrics, 3, 17(1971).
10. E. Sawaguchi and L. E. Cross, Mat. Res. Bull. 5, 147(1970).
11. M. Shimazu and H. Nakazawa: 'Semiconductor Detector and Its Applications to the X-ray Diffraction Method', J. Mineral. Soc. Japan, 11, 411 (1974).
12. M. Shimazu and A. Watanabe, J. Appl. Cryst. 7, 531(1974).

# 15. 関連物質の研究

## 15.1 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

### 15.1.1 結晶の構造決定

Aykan<sup>1)</sup>は粉末系で、PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>を合成し、合成条件及びPbTiO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>への分解温度及び過程を議論している。

V. A. Kuznetsov<sup>2)</sup>はPbTiO<sub>3</sub>を原料とし、KF水溶液をフラックスとして、水熱合成法でPbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の単結晶育成に成功した。しかしながら、その結晶構造を明らかにしなかった。我々はPbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>単結晶を、構造決定に供するために育成をはかった。

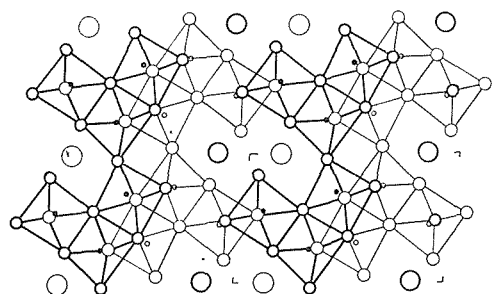
育成法には、フラックス法を用い、PbCl<sub>2</sub>をフラックスとした。PbO、TiO<sub>2</sub>及びPbCl<sub>2</sub>をモル比1:3:12の割合で混合し、900℃から8℃/hrの冷却速度で育成した。

得られた結晶は淡黄色の数mmの大きさの針状結晶であり、X線分析より主に(0,1,0)面が発達した結晶である。

四軸X線回折装置(理学)を用い、MoK $\alpha$ 照射で測定した。測定及び計算の詳細についてはKatoら<sup>3)</sup>が報告している。

得られた結晶構造は、対称が単斜晶系(monoclinic)に属し、空間群はP2<sub>1</sub>/m、格子定数はa=10.718(5), b=3.812(1), c=6.577(7)Å,  $\beta$ =98.27(7)°であった。

図1に(0,1,0)面に投影したPbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の構造図を示す。



○Pb(1/4)○Pb(3/4)●Ti(1/4)●Ti(3/4)○O(1/4)○O(3/4)

図1 (0,1,0)面上に投影したPbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の構造

TiO<sub>6</sub>八面体がお互いにコーナーとエッジで一端を共有し、三次元的にTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の組成を形成している。Pb原子は7個の酸素にとり巻かれている。これら金属と酸素の結合距離は、Ti-Oでは、1.73から2.30Å、Pb-Oでは2.36から3.04Åの間にあることが分かった。

### 15.1.2 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の光伝導性

今回の実験に用いた結晶の大きさは、1×1×2 mmのものであり、結晶への電気的接触は市販の伝導性銀エポキシ樹脂ペーストを用いた。

光伝導性測定はHewlett Packard 4329型抵抗測定装置を用い、タングステン・ランプによる入射光の波長を300nmから500nmの領域で変化させた。

実験はすべて、室温で行われ、b軸に垂直な方向と平行な方向での抵抗値の波長依存性を図2に

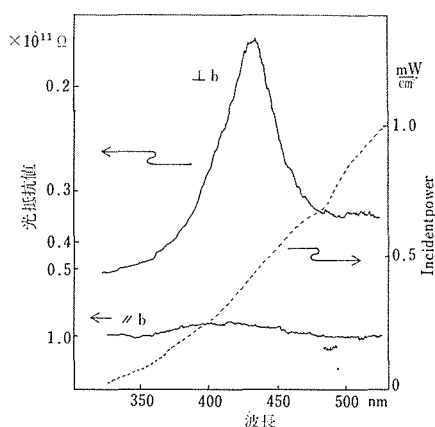


図2 光抵抗値の波長依存性

⊥b: b軸に垂直な方向での測定

//b: b軸に平行な方向での測定

点線: 入射スペクトルの強さ

示す。また、入射光の強度も点線で図にのせる。この入射光の強度は430nmのところでは0.5mV/cm<sup>2</sup>であるが、遠紫外部(ultraviolet)領域で急激に減少していく。b軸に平行な抵抗値は200nmまでの波長領域で、強度の変化はない。

光伝導が入射光と比例して強度が高まると仮定

すると  $b$  軸に垂直な光抵抗スペクトルは、光強度を  $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$  として、おおまかに計算できる。これを図 3 にのせる。

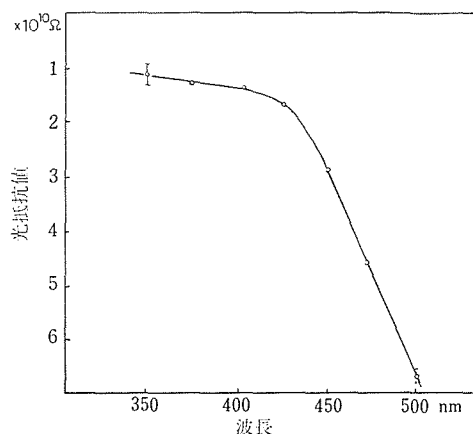


図 3 波長に対する補正した光抵抗値

別に光透過スペクトルを比較のために測定してみた。

エポキシ樹脂でかためた結晶は約  $200\mu\text{m}$  の厚さにカットされ、研磨材とダイヤモンド・ペーストで磨かれた。

光透過が  $430\text{nm}$  から起こり、その強度は、赤外領域まで単調に増加する。 $b$  軸に垂直及び平行な透過スペクトルは室温で図 4 に示すように明確な

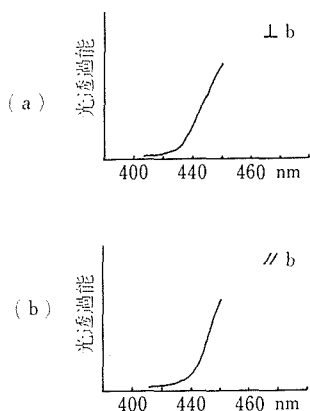


図 4  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  の光透過性

- (a)  $b$  軸に垂直な方向での吸収端
- (b)  $b$  軸に平行な方向での吸収端

区別はなく、 $b$  軸に垂直及び平行なバンドギャップがほとんど同じであることを示す。その吸収端は  $430\text{nm}$  であり、この波長は光伝導の起こる点と

まさしく一致する。それゆえ、この光伝導性は明らかに真性のものであり、 $b$  軸方向のバンド・ギャップは約  $2.9\text{eV}$  であると結論される。

## 15.2 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ の高温形から低温形への相転移

### 15.2.1 はじめに

Jager and Germs<sup>4)</sup> は  $\text{PbO}-\text{WO}_3$  の相図作成を行って、 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  がコングルエント・メルティング化合物であると言っている。Chang<sup>5)</sup> は再びこの系の研究を行い、ほとんど同じ相図を与えた。DeVries and Fleischer<sup>6)</sup> は  $\text{Pb}_2\text{MO}_5$  ( $\text{M}=\text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}$  及び  $\text{W}$ ) 型化合物を Czochralski 法で結晶育成を試みた。 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  単結晶の育成は不成功におわり、室温に得られた生成物は薄くはがれやすい粉体であった。彼らはこの化合物の高温形がノン・クエンチアブルであると想像した。 $d$ -空間値のリストは、DeVries and Fleischer と Chang によってそれぞれ独立に提出されている。図 5 に示すように、

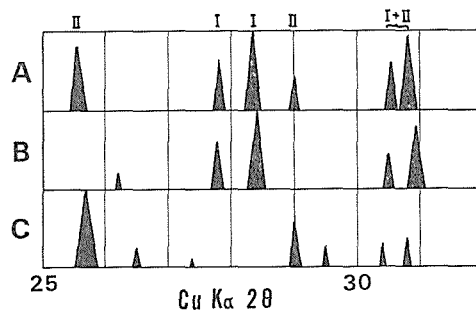


図 5  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  の粉末 X 線パターンの比較

A : Chang<sup>5)</sup>, B : DeVries and Fleischer<sup>6)</sup>

C :  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  (今実験), I 及び II はそれぞれ低高温相を表わす

これら 2 つのデータはお互いに基本的に類似するが、しかし、いくつかの  $d$ -値及び強度に相違がある。その相違が高温相の部分的な凍結によって引き起こされているものと思われる。

それゆえ、高温相を確かめ、高温相の安定領域を決定する。

### 15.2.2 結晶成長

$\text{PbO}$  フラックスを用いて、何回となく結晶成長を試みた。そのときの固相線及び液相線は先の研究<sup>4,5)</sup> と非常に良く一致した。結晶は  $10^\circ\sim 20^\circ\text{C}$  液

相線より低い温度から成長を開始する。結晶の成長速度は非常に速くしばしば樹枝状結晶が観察される。

非常に大きな結晶が、 $\text{PbO}$ と $\text{WO}_3$ の組成モル比が80:20の場合で、高温時に六角形をした透明結晶として、フラックス中に浮いて観察された。温度を $400^\circ$ から $200^\circ\text{C}$ までの領域に冷却すると、その育成結晶の表面をクラックがはしる。これらのクラックは結晶外形の長い軸に平行に起こり、最終的に、結晶は白色不透明多結晶体となる。

この過程で得られた生成物の一例を図6に示す。各柱状物または板状物は多結晶体からなっ



図6 結晶成長物図

おり、X線写真像は非常に広がったスポットを与えるだけであった。

この物質の粉末X線パターンは DeVries and Fleischer<sup>6)</sup>の報告と良く一致した。

これらの多結晶体の EPMA 分析でPbとWの比は $1.95 \pm 0.03$ であった。

### 15.2.3 固体反応

$2\text{PbO}$ と $\text{WO}_3$ の化学量論組成から得た粉末粒の大きさは図7に示すように、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。化学分析してみると、 $\text{Pb}_{1.99}\text{W}_{0.98}\text{O}_{4.93}$ とな

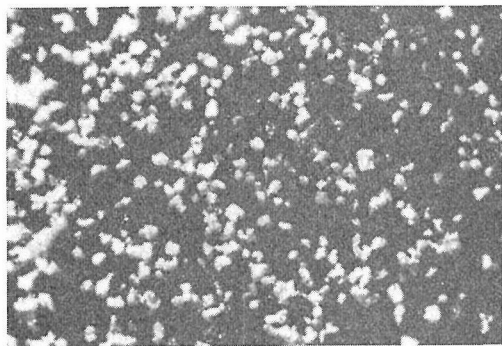


図7 固体反応生成物図

り、化学量論組成をなしているとみてよい。いくつかの粒子は、ポリヘドラルな形をしており、その表面はなめらかで、一見単結晶のように見える。しかし、これらの粒子もまた、X線写真で広がったスポットを与える。高温状態から室温に、ルツボを出して観察してみると、粒子のいくつかは無色透明体であった(図7)。それらは逐次不透明になっていく。これらの現象をより正確に観察するために、急冷法で試料を作成した。得られた粉末は時間の関数として、何回もX線測定に供された。X線回折図を図8に示すように、時間とと

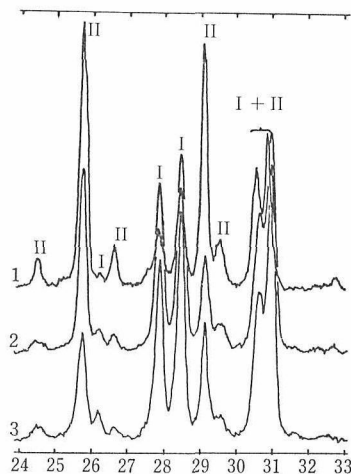


図8  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ 急冷物 $750^\circ\text{C}$ , 24hrの粉末X線パターンの経時変化

1: 10—20min. 2: 60—70min. 3: 160—170min.

もに変化が起こっている。Iと銘記したピークは強度が逐時つよくなり、それにひきかえ、IIと銘記したピークは弱くなっていく。急冷後、2～3時間後、X線回折図はChang(図5A)が報告したものとよく似てくる。

回折パターンのこれらの変化はCからAまでのパターンの変化に相当する。最後には図5のBに示すパターンとなる。

このIIからIへのピークの変化は高温相から低温相への転移に相当する。これ以後、高温相を $\text{Pb}_2\text{WO}_5\text{-II}$ (またはphase-II)、低温相を $\text{Pb}_2\text{WO}_5\text{-I}$ (またはphase-I)と書く。

### 15.3 高温X線及びDSC測定

$\text{Pb}_2\text{WO}_5\text{-II}$ の確証には、高温粉末X線装置を用いた。

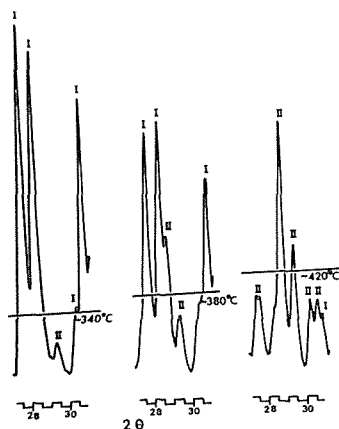


図9 高温粉末X線で観察した相変化 I と II は Phase-I と Phase-II のピークをそれぞれ表わす。

表1  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -II (高温形) の指数付と格子定数

<i>hkl</i>	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
001	6.716	6.722	1
200	6.494	6.494	3
-201	6.052	6.055	1
111	3.860	3.868	5
-202	3.646	3.646	10
310	3.469	3.468	100
002	3.358	3.358	20
400	3.247	3.243	5
-112	3.075	3.074	70
-402	3.026	3.028	25
-312	2.936	2.936	30
020	2.900	2.899	40
311	2.741	2.741	1
112	2.645	2.644	3
202	2.586	2.586	25
401	2.547	2.548	15
-203	2.443	2.443	1
-512	2.399	2.398	5
510	2.371	2.371	7
-602	2.290	2.291	15
022	2.195	2.195	10
600	2.165	2.165	15
-422	2.094	2.094	20
-603	2.017	2.019	1
222	1.930	1.930	20
-711	1.899	1.898	10
-404	1.823	1.822	15
-622	1.797	1.798	10
330	1.765	1.765	20
620	1.735	1.734	7
-132	1.706	1.706	12
-114	1.683	1.682	20
512	1.668	1.669	15
800	1.624	1.624	1
711	1.567	1.566	7
-714	1.553	1.552	15

$$a = 14.206(2)\text{\AA}, \quad b = 5.799(1)\text{\AA}, \quad c = 7.346(1)\text{\AA}, \\ \beta = 113^\circ 54(0.9)', \quad v = 553.3(1)\text{\AA}^3$$

図9に示すように、ピーク強度の変化は昇温時に、 $340^\circ\sim 430^\circ\text{C}$ の温度領域で起こる。

高温域ではIと記したピークは消失し、IIと記したピークが $750^\circ\text{C}$ まで安定であった。冷却時には、ピークIIに顕著な変化はなかった。

より正確な転移温度を知るためにDSC測定を行った。

昇温時の転移のエントロピーは、 $3.4 \pm 0.5 \text{ e.u.}$ で、転移温度は $330 \pm 10^\circ\text{C}$ であった。冷却時には、ピークは観察されなかった。この現象は高温X線測定するとき、冷却時に phase-II に変化がなかったことと一致する。

$\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -IIは、加熱、降温のサイクルが繰返されたり、粉末を十分砕いたときに、室温で安定化される。

表1のように、 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -IIのX線データは $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ <sup>7)</sup>がほとんど同じ形の回折パターンを示すことから、簡単に指数付できる。

## 15.4 考察と結論

この研究で新しく得られた高温相、 $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ -IIは他の $\text{Pb}_2\text{MO}_5$  (M=Mo, Cr及びS) 形化合物と同形である。セル容積、 $553.3\text{\AA}^3$ は $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ のセル容積 ( $551.9\text{\AA}^3$ ) よりわずかに大きい。これは $\text{W}^{6+}$ のイオン半径<sup>8)</sup>が $\text{Mo}^{6+}$ よりわずかに大きいことを反映している。

$\text{Pb}_2\text{WO}_5$ は、高温形と低温形の二つの形態があり、phase-IIの幅広い、クエンチ能に起因するいろいろの転移現象が現われる。この転移現象を図にしてみると図10のようになる。phase-Iから

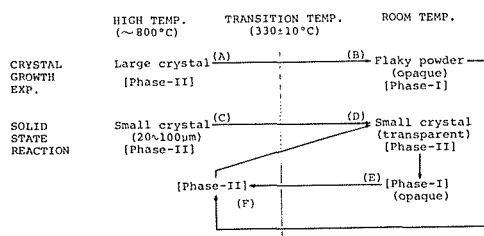


図10  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ の転移の起こり方の模式図

IIへの転移速度は常に急激で(B, E→F), その転移は一定温度 ( $330^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ ) で起こる。phase-IIからIへの転移速度は、phase-IIのときの結晶粒径によって多大に左右される。

一般に、phase-IIの大きな結晶はphase-Iに急激に転移するが、phase-IIの小さな結晶 (i.e. 固



相反応の生成物)は室温まで( $C \rightarrow D$ )転移せずに残り, 逐次 phase-I ( $D \rightarrow E$ )に変化する. Chang (図5 A)によって報告された回折パターンは明らかにphase-I とIIの混合物である.

phase-IIからIへの転移を起こす, phase-IIの結晶粒径の効果は, 次の観察によって認められる.

- (1) phase-IIからIへの転移速度(室温)は phase-II(D)が次の過程 $E \rightarrow F \rightarrow D$ で作られるとき, 減少する.
- (2) Fの最大熱処理温度が約 $>750^{\circ}\text{C}$ となると, ( $E \rightarrow F \rightarrow D$ )室温での phase-I への復帰が速くなる.
- (3) 固相反応生成物がモーター内で粉碎されると, phase-IIからIへの転移速度は明確に減少し, 転移が起こらないようになる.

それゆえ, phase-Iの結晶核の有限な粒径をもつ粒子が生ずると, その転移が進行し始める. この核生成の確率は  $\text{Pb}_2\text{WO}_4$ -II の結晶粒径のあ

る力(この力は何であるかわからない)に比例しているものと考えられる.

#### 参 考 文 献

- 1) Kamran Aykan; J. Am. Ceram. Soc., **51**[10], 577 (1968).
- 2) V. A. Kuznetsov; J. Cryst. Growth **3**, **4**, 405 (1968).
- 3) K. Kato, I. Kawada and K. Muramatsu; Acta Cryst. **B30**, 1634 (1974).
- 4) F. M. Jager and H. C. Germs, Z. Anorg. Chem., **119**, 145 (1921).
- 5) L.L. Y. Chang, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 357 (1971).
- 6) R. C. De Vries and J. F. Fleischer, Mat. Res. Bull., **5**, 87 (1970).
- 7) S. Miyazawa and H. Iwasaki, J. Cryst. Growth, **8**, 359 (1971).
- 8) R. D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).

## 16. $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$ のESRによる研究

### 16.1 序 論

$\text{MgO-TiO}_2$  系の単結晶育成は相平衡に関連して、進藤らによって精力的に研究がなされた<sup>1)</sup>。

彼らは、 $\text{TiO}_2$  過剰の溶融体を移動させることによって、インコングルエント組成をもつ  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  の単結晶を育成した (Travelling Solvent Floating Zone method; TSFZ法)。単結晶育成に関する詳細は進藤らの報告に与えられているので、ここでは  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  を添加した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  のESRによる研究の結果を報告する。

$\text{Cu}^{2+}$  は  $[3d^9]$  の電子構造をもち、ヤーン・テラーイオンであることは良く知られている。また  $\text{Ni}^{2+}[3d^8]$  イオンはX線を照射することによってヤーン・テラーイオンである  $\text{Ni}^{3+}[3d^7]$  あるいは  $\text{Ni}^{+}[3d^9]$  に変えることができる。この二つの不純物イオンの  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  内でのスピン・ハミルトニアンのパラメータを決定し、置換サイト、配位状態を調べた<sup>2)</sup>。また、そのことより、TSFZ法で育成した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  単結晶の内部歪みについての定性的な知見を得ることができた。

### 16.2 実験と結果の解析

TSFZ法で育成した単結晶 ( $5\text{ mm}\phi \times 40\text{ mm}\ell$ ) は、背面ラウエ法で  $(0, 1, 0)$  面、 $(0, 1, 1)$  面が決められ、切り出された。その後、内部歪みを取り除くため、 $1000^\circ\text{C}$  で24時間熱処理された。ESRの測定はX-バンドを用い、磁場の測定は水素の核磁気共鳴を使った精密磁場測定器を用いて行った。

#### 16.2.1 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Ni}^{3+}$

$\text{Ni}^{2+}$  を添加した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  は明緑色であるが、X線 ( $\text{Mo-K}\alpha$ ) を短時間照射した後は、うすい褐色に変化する。照射前は、室温 (RT) でも液体ヘリウム温度 (LHeT) でも、X-バンドでESR信号は観測されなかった。照射後は、図1に示すように磁場を  $[2, 0, 1]$  方位にかけたとき、3本の信号がRT, LHeT いずれでも観測される。このことは、 $\text{Ni}^{2+}$  が、一般に知られている

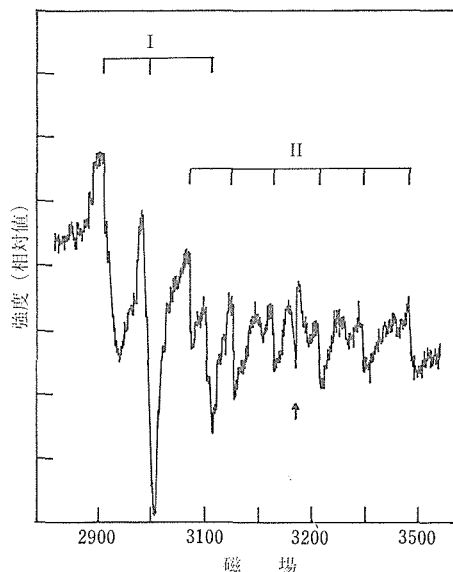


図1 X線照射した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Ni}^{2+}$  のESRスペクトル。マイクロ波周波数:  $9140\text{ MHz}$ , 温度:  $77\text{ K}$ , 磁場方位:  $[2, 0, 1]$ 。Iは主軸が  $[1, 0, 0]$ ,  $[0, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 1]$  である等価なサイトに置換した  $\text{Ni}^{3+}$  による。IIは  $\text{Mn}^{2+}$  による。矢印はDPPHである。

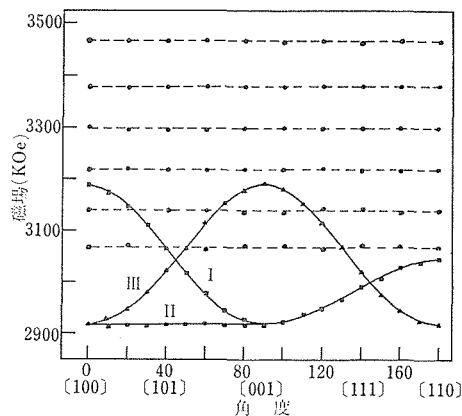


図2  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Ni}^{3+}$  の  $(0, 1, 0)$ ,  $(0, 1, 1)$  面内での角度依存性。温度  $4.2\text{ K}$ 。I, II, IIIはそれぞれ、 $[1, 0, 0]$ ,  $[0, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 1]$  方向に歪んだサイトに置換している  $\text{Ni}^{3+}$  による。破線は  $\text{Mn}^{2+}$  によるESRシグナルである。

ように  $\text{Ni}^{2+}$  あるいは  $\text{Ni}^{3+}$  に変化したことを示している。後程、 $\text{Ni}^{3+}$  に変化したことが明らかにされるが、ここでは  $\text{Ni}^{3+}$  と仮定しておく。図 2 に、信号の共鳴磁場と結晶方位の関係を示す。図より、4 回対称の主軸が  $[1, 0, 0]$ ,  $[0, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 1]$  である 3 本の等価な信号が確認できる。これらはスピン  $S$  が  $1/2$  の典型的な振るまいをしていることがわかる。したがって、解析はスピン・ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \beta(S \cdot g \cdot H) + (S \cdot A \cdot I) \cdots \cdots (i)$$

を用いて行った<sup>3)</sup>。ここで  $\beta$  はボーア・マグネトン、 $S$  は電子スピン、 $g$  は  $g$  値テンソル、 $H$  は外部磁場、 $A$  は超微細相互作用テンソル、 $I$  は核スピンである。最小二乗法で実験値を処理すると、表 1 に示すような  $g$  値を得る。 $g_{\parallel}$  は主軸方向、

表 1  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  の結晶場パラメータ。  
 $g$ -シフトの比,  $(g_{\parallel} - g_s)/(g_{\perp} - g_s)$  は  $\text{Cu}^{2+}$  については 4,  $\text{Ni}^{3+}$  については  $1/5.2$  である。

$\text{Cu}^{2+}$	$g_{\parallel} = 2.333 \pm 0.001$ $g_{\perp} = 2.080 \pm 0.001$ $ A_{\parallel}  = 108 \pm 1 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ $ A_{\perp}  = 1 \pm 5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$\lambda/\Delta = 0.041 \pm 0.001$ $K = 0.28$ $\langle r^{-3} \rangle = 7.60 \text{ a. u.}$
$\text{Ni}^{3+}$	$g_{\parallel} = 2.048 \pm 0.001$ $g_{\perp} = 2.239 \pm 0.001$	$\delta = 2300 \text{cm}^{-1}$ $10Dq = 17600 \text{cm}^{-1}$
$\text{Mn}^{2+}$	$g = 2.003$ $ A  = 75 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	

$g_{\perp}$  は主軸に垂直方向の  $g$  値成分であり、 $g_{\parallel} < g_{\perp}$  であった。計算結果は図 2 のように実験値と良い一致を示す。

### 16.2.2 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$

$\text{Cu}^{2+}$  を添加した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  では磁場を  $[1, 0, 0]$  方向にかけたとき、RT でも LHeT でも図 3 に示されるような、4 本の組になった信号と 3200 Oe 付近に独立した 1 本の信号を観測することができる。間隔が約 100 Oe のこの 4 本の信号は、 $\text{Cu}^{2+}$  の核スピンによる超微細相互作用の分裂の特徴である。図 4 に共鳴磁場の結晶方位依存性を示す。このイオンの場合も、 $\text{Ni}^{3+}$  同様、4 回対称の主軸が  $[1, 0, 0]$ ,  $[0, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 1]$  であり、スピンの  $1/2$  であることが分かる。したがって、式①を用いて最少二乗法により、表 1 に示すようなスピン・ハミルトニアンのパラメータを求めることがで

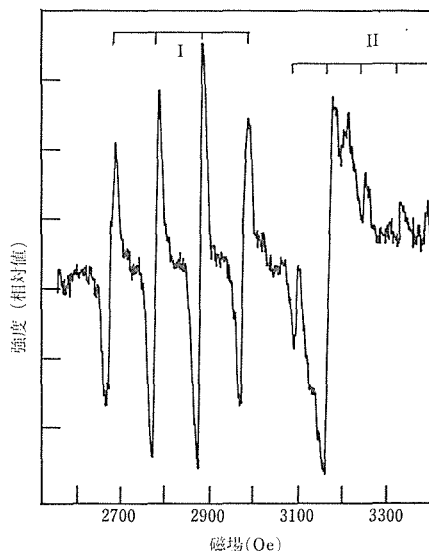


図 3  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$  の ESR スペクトル。マイクロ波周波数: 9310 MHz, 温度: 4.2 K, 磁場方位:  $[1, 0, 0]$ 。I は  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  のカルテットである。II は  $\text{Mn}^{2+}$  による。

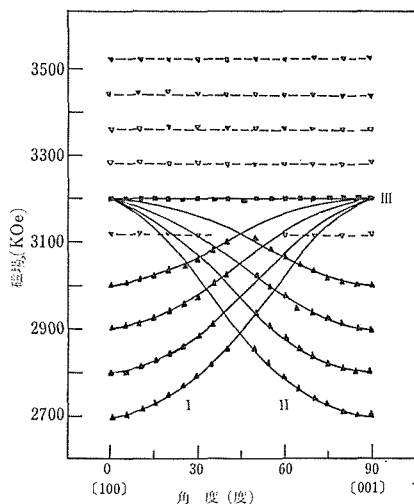


図 4  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$  の  $(0, 1, 0)$  面内での角度依存性。温度 4.2°K。I, II, III はそれぞれ  $[1, 0, 0]$ ,  $[0, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 1]$  方向に歪んだサイトに置換している  $\text{Cu}^{2+}$  による。破線は  $\text{Mn}^{2+}$  による ESR シグナルである。

きる。計算結果は図 4 に示してある。この場合は、 $\text{Ni}^{3+}$  とは逆に  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  である。

## 16.3 考 察

### 16.3.1 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Ni}^{3+}$

表2に  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+,3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  の酸素の配位数が4, 6の場合のイオン半径を示す.

表2 有効イオン半径. 6 配位  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  のイオン半径は, 6 配位  $\text{Mg}^{2+}$  にもっとも近い.

イオン	配位数	イオン半径	イオン	配位数	イオン半径
$\text{Mg}^{2+}$	4	0.49	$\text{Ni}^{3+}$	6 (1. s.)	0.56
	6	0.72		6 (h. s.)	0.60
$\text{Ti}^{4+}$	6	0.605	$\text{Mn}^{2+}$	6	0.82
$\text{Cu}^{2+}$	6	0.73			
$\text{Ni}^{2+}$	6	0.70			

$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  は逆スピネル構造をもつから,  $\text{Mg}^{2+}$  の1個は4配位で, 残りの1個と  $\text{Ti}^{4+}$  は6配位である. 表より,  $\text{Ni}^{2+}$  は電荷数が同じ6配位  $\text{Mg}^{2+}$  を置換すると考えられる. このことは, ESRの結果からも確認でき, 6配位  $\text{Ni}^{3+}$  以外は次のように否定される.

(1) 4配位  $\text{Ni}^{3+}$ ; 理論的には,  $g_{\parallel}$  を  $g_{\perp}$  でプロットすると,  $(g_{\parallel}, g_{\perp})$  は一つの楕円内に位置するはずであるが, 実験値はその外にある<sup>3)</sup>.

(2) 4配位  $\text{Ni}^{+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$  と同じ共鳴磁場の角度依存性が期待されるが, 結果は異なる<sup>3)</sup>.

(3) 6配位  $\text{Ni}^{+}$ ; この場合は, 理論的に  $\text{Ni}^{3+}$  と区別できないが, 多くの物質の  $g$  値の比較から否定される<sup>4)</sup>.

以上より,  $\text{Ni}^{2+}$  は6配位  $\text{Mg}^{2+}$  サイトに置換し, X線照射によって  $\text{Ni}^{3+}$  に変化すると考えられる. したがって,  $g$  因子は次のいずれかによって与えられる<sup>4)</sup>.

$$g_{\parallel}(\text{E}) = g_{\text{S}} + Z\zeta^2/\delta^2,$$

$$g_{\perp}(\text{E}) = g_{\text{S}} + 2\zeta^2/S^2 + 3\zeta/E \cdots \cdots (\text{ii})$$

$$g_{\parallel}(\Theta) = g_{\text{S}} + 2\zeta^2/\delta^2 + 4\delta/E,$$

$$g_{\perp}(\Theta) = g_{\text{S}} + 2\zeta^2/g^2 + 2\delta/E \cdots \cdots (\text{iii})$$

ここで  $\Theta$ ,  $\text{E}$  は  $\text{Ni}^{3+}$  の基底状態であり,  $S$  はスピン軌道のカップリング定数,  $\delta$ ,  $E$  は基底状態と励起状態のエネルギー差で決まるパラメータである.  $g_{\text{S}}$  は自由電子の  $g$  値で2.0023である.  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  であるから基底状態は  $\text{E}$  であると考えられる. すなわち,  $d_{2^2}$  軌道に電子を1個をもっている状態に対応している. したがって, 田辺・菅野のエネルギー・ダイアグラムより表1に示すよう

な結晶場パラメータを得ることができる<sup>4,5)</sup>.

### 16.3.2 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$

$\text{Ni}^{2+}$  の場合と同様, イオン半径, 電荷平衡より  $\text{Cu}^{2+}$  も6配位  $\text{Mg}^{2+}$  サイトに置換すると期待され, またESRの結果からも4配位  $\text{Mg}^{2+}$  サイトへの置換は  $\text{Ni}^{2+}$  の場合と同じ理由で否定される. 6配位  $\text{Cu}^{2+}$  の  $g$  因子は次式で与えられる<sup>2)</sup>.

$$g_{\parallel}(\epsilon) = g_{\text{S}} - 8\lambda/D, \quad g_{\perp}(\epsilon) = g_{\text{S}} - 2\lambda/D \cdots \cdots (\text{iv})$$

$$g_{\parallel}(\theta) = g_{\text{S}}, \quad g_{\perp}(\theta) = g_{\text{S}}\zeta - 6\lambda/D \cdots \cdots (\text{v})$$

ここで  $\theta$ ,  $\epsilon$  は  $\text{Cu}^{2+}$  の基底状態であり,  $\lambda$  はスピン・軌道のカップリング定数,  $D$  は基底状態と励起状態のエネルギー差である. 実験値は  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  であるから,  $\text{Cu}^{2+}$  の基底状態は  $\theta$  であり,  $d_{x^2-y^2}$  軌道にホールが1個つまった状態である. 結晶場パラメータは表1に与えてある.

### 16.3.3 ヤーン・テラー効果

対称性の高い配位子場中の基底状態が軌道縮重している場合, ヤーン・テラー効果によってその縮重が解かれることはよく知られている<sup>2)</sup>.  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  中の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  の両イオンが置換する  $\text{Mg}^{2+}$  サイトは, 本来  $\text{O}_h$  対称であるにもかかわらず, これらイオンが  $\text{T}_{4h}$  対称を示すのは, このヤーン・テラー効果によっていると考えられる. すなわち,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  イオンはともに  $\text{O}_h$  対称場中で  $\text{E}_g$  の基底状態を持ち, 軌道縮重しているが, ヤーン・テラー効果により配位している酸素八面体が歪み  $\text{T}_{4h}$  対称になると考えられる. 先に求めたように,  $\text{Cu}^{2+}$  の基底状態は  $\theta$  であり,  $\text{Ni}^{3+}$  は  $\text{E}$  をもつ. この事実は, 両者ともに酸素八面体が, 引きのばされた (elongational) 方向に歪みをうけていることを示している. ここで観測されたヤーン・テラー効果は静的な振るまいを示しており, Hamによって指摘されたように結晶場中に存在する内部歪みによって安定化されていると考えられる<sup>6)</sup>. しかしながら, 静的ヤーン・テラー効果は多くの物質で, 数+Kで平均化される. 一本の等方的な電子スピン共鳴吸収を示すようになる.  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  でヤーン・テラー歪みが室温まで安定化されている事実は, TSFZ法で育成した結晶がかなり大きな内部歪みをもっていることに対応していると考えられる. 一般にフラックス法で育成した単結晶は, そうでないものに比して内部歪みが大きく, TSFZ法はこのようなフラックスを用いると同時に温度勾配の急な条件下で

育成されたことを考慮するとこの結果は妥当であると結論される。

## 16.4 結 言

TSFZ 法で育成した  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  の ESR の解析から, これらイオンの置換サイト, 結晶場定数を求めた。また基底状態を知ることによって, これら不純物イオンは比較的大きな内部歪みによって安定化された酸素八面体を引きのばす方向のヤーン・テラー歪みをうけていることを明らかにした。

## 参 考 文 献

1. I. Shindo, S. Kimura & K. Kitamura, J. Mat. Sci., 14, 1907 (1979)
2. J. Tanaka, I. Shindo & M. Tsukioka, J. Phys. Soc. Jap. 49 (1980)
3. A. Abragam & B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press (Oxford) (1970)
4. R. Lacroix, U. Hochli & K. A. Muller, Helv. Phys. Acta., 37, 627 (1964)
5. Y. Tanabe & S. Sugano, J. Phys. Soc. Jap. 9, 753 (1954)
6. F. S. Ham, Jahn-Teller effects in electron Paramagnetic resonance Spectra, Electron Paramagnetic Resonance, Plenum Pub. Co., (New York) (1969)

1. I. Shindo, S. Kimura & K. Kitamura, J. Mat.

## 17. 円柱形試料の一部にX線を照射した場合の 回折X線の吸収補正因子<sup>2)</sup>

### 17.1 序 論

X線束に完浴する円柱形試料の回折X線吸収補正因子の計算はよく知られており、International Table<sup>1)</sup>にも表示されている。しかし、試料直径が、例えば4~5mm<sup>2)</sup>というように、十分に小さくないときは、角度分解能から考えて線束の幅を広くするわけにはいかず完浴することができない。このような部分照射の場合の吸収補正因子の計算方法を説明する。また、計算方法が妥当であることを示すために、ガラス棒の吸収補正された回折像とガラス粉末平板試料の回折像とを比較する。

本報での吸収補正因子の計算方法の特徴は計算時間を大幅に節約するために級数分割法を新に導入したことにある。換言すれば、試料を数学的に分割して、その分割点を通るX線の吸収因子を求め、それら吸収因子を数値積分して最終解であるところの補正因子を求めるのであるが、この場合に、回折強度に重大に寄与する試料内の部分については細かく分割し、そうでない部分については粗く分割するという級数分割を意味する。

### 17.2 吸収因子計算の基本概念

粉末X線ディフラクトメータの試料ホルダ中心に円柱試料の側面が一致するようにセットする。入射側スリット（またはコリメータ）を通してX線束は、図1に示すように、円柱の一部分（斜線部）を照射する。回折角度( $2\theta$ )に対する回折強度を相対値として求める場合は円柱の断面円のみについて考えれば十分である。

吸収補正因子を求める方法としていくつか考えられるが、本報では最も単純な考え方によって行う。図2に示すように、半径 $r$ の円 $O$ の中心に原点をもつ直交座標を設ける。直線 $\overline{EW}$ はX線照射部と非照射部の境界線である。 $x$ 軸及び $\overline{EW}$ は入射X線に平行である。 $\overline{EW}$ の $y$ の値を $d$ とし、常に $d > 0$ とする。任意の一点 $P$ で回折する場合、

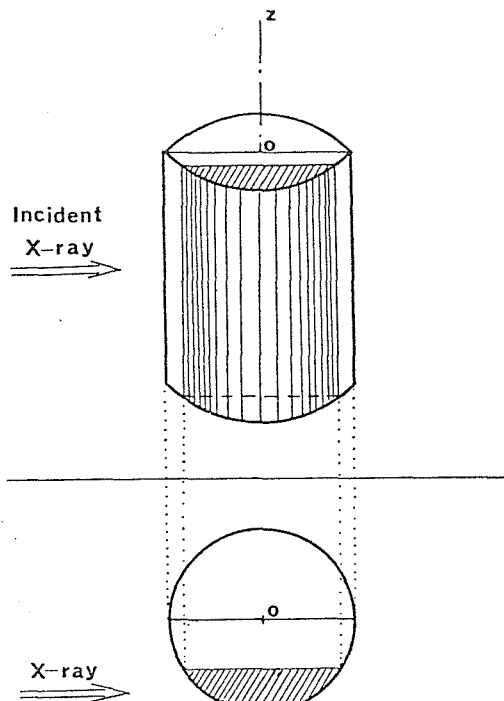


図1 円柱形試料の部分照射

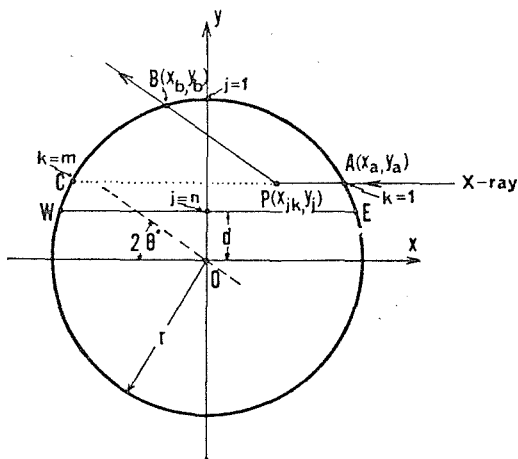


図2 X線の回折点 $P$ と光路長さ $l$

$a = \overline{AP}$ ,  $b = \overline{PB}$ ,  $l = a + b$ , そして線吸収係数を

$\mu$ とすると、この光路の吸収因子 $A_p$ は明らかに、

$$A_p = e^{-\mu \cdot l} \quad (2.1)$$

である。 $I_0$ を入射X線の強度、 $(x, y)$ を回折点 $P$ の座標 $l$ を点 $P$ で回折する光路長とすると( $l$ は関数 $l(x, y)$ で示される)、照射領域全体の吸収補正因子 $A(2\theta)$ は

$$A(2\theta) = \frac{I_0 \int_{y=r}^d \int_{x=x_a}^{x_c} \exp\{-\mu \cdot l(x, y)\} \cdot dx \cdot dy}{I_0 \int_{y=r}^d \int_{x=x_a}^{x_c} dx \cdot dy} \quad (2.2)$$

であらわされる。ここで、 $I_0$ は一定であるから式から消える。分母の積分は照射領域の面積に他ならない。受光スリット系が各 $2\theta$ 角度での回折光量をすべて受光すると仮定すれば、分母は $2\theta$ に関係なく一定であるから、(2.2)式は次のように書きかえられる、

$$A(2\theta) = (\text{定数}) \cdot \int_{y=r}^d \int_{x=x_a}^{x_c} \exp\{-\mu \cdot l(x, y)\} \cdot dx \cdot dy \quad (2.3)$$

$I_{\text{obs}}(2\theta)$ を観測回折強度、 $I_{\text{corr}}(2\theta)$ を吸収補正後の回折強度とすれば、相対値として次式が与えられる。

$$I_{\text{corr}}(2\theta) = I_{\text{obs}}(2\theta) / A(2\theta) \quad (2.4)$$

(2.3)式の $l$ を求める方法を説明する。図2を参照して、いま便宜上、 $P$ 点座標を $(x_p, y_p)$ で示す。ここで、 $y_p = y_a$ であるから、 $y_p$ の代りに $y_a$ であらわすと、 $a, b, l$ の関係は明らかに、

$$a = x_a - x_p \quad (2.5)$$

$$b = \{(x_p - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2\}^{1/2} \quad (2.6)$$

$$l = a + b \quad (2.7)$$

である。点 $A, P$ の座標は概知であるとする。点 $B$ の座標は直線 $\overline{PB}$ の方程式と円 $O$ の方程式とから求められる。直線 $\overline{PB}$ の方程式は

$$y = -t \cdot x + y_a + t \cdot x_p \quad (t \equiv \tan 2\theta) \quad (2.8)$$

円 $O$ の方程式は、次のようになる。

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (2.9)$$

(2.8)(2.9)式から $x$ を消去して $y$ について解けば点 $B$ の座標 $y_b$ を得る。

$$y_b = \frac{(tx_p + y_a) \pm t\{(1+t^2)r^2 - (tx_p + y_a)^2\}^{1/2}}{1+t^2} \quad (y_b > 0) \quad (2.10)$$

前述の仮定で $b > 0$ としたから $y_b > 0$ である。 $y_b$ は複根のうち小ならざる方の値である。(2.10)式を(2.8)式に代入して $x_b$ を得る、

$$x_b = \frac{1}{t}(tx_p + y_a - y_b) \quad (x_b \geq 0) \quad (2.11)$$

$x_b, y_b$ を知って、(2.5)(2.6)(2.7)式により、 $a, b, l$ を求めることができる。

なお、 $2\theta = 90^\circ$ では(2.10)(2.11)式中の $t$ が無大となり解が得られないので、(2.9)式を用いて $y_b$ を求める。まず、

$$x_b = x_p \quad (2\theta = 90^\circ) \quad (2.12)$$

は明らかであるから、

$$y_b = (r^2 - x_p^2)^{1/2} \quad (2\theta = 90^\circ) \quad (2.13)$$

となる。

このように、 $l(x, y)$ の具体的な形は簡単ではないから、 $l$ を器にもつ指数関数の積分(2.3)式の解を直ちに得ることは困難である。したがって、次章に述べるように数値計算法(近似式)によって(2.3)式の積分値を求める。

### 17.3 吸収因子 $A(2\theta)$ の近似計算法

まず、円を分割し、その分割点(回折点)に関する光路の吸収因子 $A_p$ を求め、 $A_p$ に関して区分解積分の方法によって総和を求め $A(2\theta)$ の値とすることができる。近似精度を良好ならしめるには細かく分割しなければならない。しかし、等分割した場合、一般に分割点の数は多大で計算時間が長く、 $A(2\theta)$ を求める方法としての実用的価値が失われる。計算時間を節約するためには等分割法をさけて級数分割法によるのがよい。

#### 17.3.1 級数分割

図2に示すように、 $x$ 軸に平行な一連の線分 $\overline{AC}$ を用意する。 $\overline{AC}$ は $y$ 軸を切るのので $y$ 分割と呼ぶ。値が $r$ に等しい $y$ 軸上の点を $y_1$ とし、順次、 $y_2, y_3, \dots, y_j, y_n (=d)$ のように添数字をし付けて $\overline{AC}$ の位置をあらわす。次に、任意の $\overline{AC}(y_j$ の値で $y$ 軸を切る)について、X線の入射点(第一象限における $\overline{AC}$ と円周の交点)を $x_{j1}$ とし、順次、 $x_{j2}, x_{j3}, \dots, x_{jk}, \dots, x_{jm}$ とする：これを $x$ 分割と呼ぶ。任意の分割点(回折点) $P$ の座標は $(x_{jk}, y_j)$ で示される。 $j$ が一定であることが自明のときは、簡単のため $(x_k, y)$ で示す。

$\overline{AC}$ 上の2点について、光路 $l$ (回折する光路の意)の吸収因子 $A_p$ (2個の値)の相対偏差がある値 $\delta_0$ であるための光路差(長さの差)を $\Delta l_0$ とすると、 $\Delta l_0$ は

$$\Delta l_0 = 2.3026 \cdot \log(1 + \delta_0) / \mu \quad (3.1)$$

で与えられる (17.5.1).

$\overline{AC}$ を分割するに当って, 一定値  $\Delta l_0$ を保つように分割しようとする場合,  $\overline{AC}$ 上の隣接2点間の距離  $\Delta a (=a_{k+1}+a_k)$ は  $a$ の値 (すなわち, 分割点の位置) によって変化する. このことは煩わしいので,  $\Delta a$ の最小値  $\Delta a_0$ の代用として  $\Delta l_0$ を用いる. すなわち,  $\overline{AC}$ 分割の最小長さを  $\Delta l_0$ とする. この代用によっても,  $A_p$ の相対誤差を  $\delta_0$ 以下におさえることができる (17.5.2). また,  $y$ の分割の最小長さとして  $\Delta v_0 (= \Delta l_0/S')$ を用いる. いずれにせよ,  $\Delta l_0$ の値が基本となる. (3.1)式で明らかにように, 同一試料では  $\delta_0$ を与えれば一定値としての  $\Delta l_0$ が得られる.  $A(2\theta)$ の真値に対する相対誤差を0.01以下におさえるには  $\delta_0$ を0.01とし, それによって得られる  $\Delta l_0$ を分割の基本長として運用すればよい\*,

さて,  $A(2\theta)$ の値に寄与するのは  $l$ の値が小さい部分である (すなわち, 図2で第1象限円周近傍の回折点). したがって, この円周近傍部分では細分割し, 円の内深部では粗分割する. 換言すれば,  $j$ 及び  $k$ 共に番号の低いところでは細分割し, 番号の高いところでは粗分割するという級数分割をすればよい. どのような級数を用いるかは任意性があるが, 次の級数分割法で目的を果すことができる.

$$x_k = x_1 - a_k$$

$$a_k = \Delta l_0 \cdot k(k-1)/2 \quad (a_k \geq 0, k: \text{正整数}) \quad (3.2)$$

同様に,

$$y_j = r - v_j$$

$$v_j = \Delta l_0 \cdot j(j-1)/s \quad (v_j \geq 0, j: \text{正整数}, s: \text{正実数}) \quad (3.3)$$

ここで,  $s \geq 2$ である.  $r$ が数mm程度のとき  $s$ は4~10程度である.

級数分割法の場合は  $A_p$ を直線近似することができないで, 17.3.3に説明するような2次式近似を必要とする.

### 17.3.2 無視可能な $A_p$ の限界値, $A_{p0}$

\* 上記のような分割単位 ( $\Delta l_0, \Delta v_0$ ) で等分割する場合, 分割点の個数は数多く, 計算に多大の時間を要す. 例えば,  $2\theta$ を1°間隔として, 8°から150°までの  $A(2\theta)$ を求めるのに, 電子計算機(FACOM270-20)は十数時間を要した. これでは実用にならない.

計算時間を節約するには級数分割法の他に限界値  $A_{p0}$ 以下の  $A_p$ の計算を省略する必要がある (17.5.3参照). いま,  $A_{p0}$ をある定められた値とする.  $A_p \leq A_{p0}$ の  $A_p$ 値を零と見なして計算を省略する.  $\overline{AC}$ 線に沿った  $a$ に対する  $l$ の変化は, 例えば図3のようである (17.4.1参照).  $l$ が増加するということは  $A_p$ が減少するということである.  $a$ が増加すると  $A_p$ は  $A_{p0}$ 値に達する. このときの  $a$ を  $a_0$ とする.  $a \geq a_0$ のすべての  $a$ に対応する  $A_p$ の計算を省略してよい.  $A(2\theta)$ の相対誤差を0.01以下におさえるための  $A_{p0}$ の値は,  $r$ や  $\mu$ によって異なるが,  $r$ が数mm程度なら  $A_{p0} = 10^{-6} \sim 10^{-9}$ 程度である.

### 17.3.3 $\overline{AC}$ 線上の回折点に関する吸収因子の積分

級数分割法による場合,  $l$ や  $A_p$ に関して直線近似を行うことは不適當で, 本節に説明するような2次式近似を必要とする. 図3を参照しながら説明する. まず, 近接3分割点の範囲を一つの小区間とし, 次のような座標変換を行う.

$$X_1 = a_k - a_k = 0,$$

$$X_2 = a_{k+1} - a_k,$$

$$X_3 = a_{k+2} - a_k \quad (3.4)$$

$X$ に対する  $l$ を次の2次式で近似する.

$$l(X) = \alpha X^2 + \beta X + \gamma \quad (\alpha, \beta, \gamma: \text{定数}) \quad (3.5)$$

ここで,  $\gamma = l(X_1)$ である. (3.4)式の座標変換を行ってから  $\gamma$ を定めることが重要である.  $\alpha, \beta$ は2元1次連立方程式 (行列式) によって解かれるが, 電子計算機による場合, Gauss-Jordan法 (一般に, sweep out法と呼ばれる) のプログラムを使用するのがよい. さもないと, 電算機の計算機構上, 大きな誤差を生じることがある.

(3.4)式の3点の小区間内での吸収因子  $A_p$ の積分を  $AKU$ で示すと,

$$\begin{aligned} AKU &= \int_{a=a_k}^{a=a_{k+2}} A_p \cdot da = \int_{X=0}^{X_3} e^{-\mu \cdot l(X)} \cdot dX \\ &= e^{-\mu \cdot \gamma} \cdot I_1 \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで,

$$I_1 = \int_{X=0}^{X_3} e^{-\mu \cdot L(X)} \cdot dX \quad (3.7)$$

$$L(X) = \alpha X^2 + \beta X \quad (3.8)$$

となる. いま,

$$\xi = \frac{1}{\mu\alpha}, \quad \eta = \frac{2\alpha}{\beta} \quad (3.9)$$



とおくと, 17.5.4で説明するように,  $I_1$ の積分近似値は次式で与えられる.

$$I_1 = \frac{e^{-\mu \cdot L(X_3)}}{1+10\xi\eta+15\xi^2\eta^2} \times [-(\xi+9\xi^2\eta+8\xi^2\eta^2) + (\xi\eta+7\xi^2\eta^2)X_3 - (\xi\eta^2+4\xi^2\eta^3)X_3^2 + \xi\eta^3X_3^3 - \xi\eta^4X_3^4] - \frac{1}{1+10\xi\eta+15\xi^2\eta^2} \times \{-(\xi+9\xi^2\eta+8\xi^2\eta^2)\} \quad (3.10)$$

$\overline{AC}$ 線に属する回折点の吸収因子全体の積分を  $AJ$  であらわすと,  $AJ$  は

$$AJ = \sum_k |AKU| \quad (k=1, 3, 5, 7, \dots) \quad (3.11)$$

で与えられる.  $v=r-y$ とおくと,  $AJ$ は  $v$ の関数となるので, 次節では  $AJ(v)$ の形で示す.

### 17.3.4 X線照射全領域の吸収因子の積分

$AJ(v)$ を  $v$ について積分すれば吸収補正因子  $A(2\theta)$ が求まる.  $v$ に対する  $AJ(v)$ の変化は, たとえば, 図4のようである(17.4.2参照). 図から分かるように,  $v$ の小さい領域では急激な変化があるが, 他の領域では単調でゆるやかに変化する. したがって,  $v$ の小さな領域では細かく分割する必要がある. (3.3)式の  $s$ が2より大である必要があるのはこのためである. こうした場合, 前項とは異なり,  $AJ(v)$ 自身を2次式で近似することができる. 前節では  $l(a)$ を  $a$ の2次式で近似し, しかる後  $A_p = \exp(-\mu \cdot l)$ を求めるという形をとった; というのは,  $a$ に対して  $l$ はゆるやかな変化であるが,  $A_p$ は急激な変化であるからである.

さて,  $v$ について ( $j$ について) 近接3分割点を, 前項と同様に, 一つの小区間と見なし, 次のような座標変換を行う.

$$\begin{aligned} Y_1 &= v_j - v_j = 0, \\ Y_2 &= v_{j+1} - v_j, \\ Y_3 &= v_{j+2} - v_j \end{aligned} \quad (3.12)$$

$Y$ に対する  $AJ$ を次の2次式で近似する.

$$AJ(Y) = \alpha' Y^2 + \beta' Y + \gamma' (\alpha', \beta', \gamma' : \text{定数}) \quad (3.13)$$

ここで,  $\gamma' = AJ(Y_1)$ である.

(3.12)式の3点の小区間内での  $AJ$ の積分を  $AJU$ で示すと,

$$\begin{aligned} AJU &= \int_{Y=0}^{Y_3} AJ(Y) \cdot dY \\ &= \frac{1}{3} \alpha' Y_3^3 + \frac{1}{2} \beta' Y_3^2 + \gamma' Y_3 \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる. X線照射全領域の吸収因子  $A(2\theta)$ は,

$$A(2\theta) = \sum_j |AJU| \quad (j=1, 3, 5, 7, \dots) \quad (3.15)$$

吸収で与えられる. (3.15)式を(2.4)式に代入すれば補正された回折強度が得られる.

以上により, (1)級数分割, (2)限界値  $A_{p0}$ 以下の値の  $A_p$ の計算省略, そして(3)2次式近似, の三つの手段を導入して, 適当な時間内で計算を実行し  $A(2\theta)$ の答を得ることができる.  $A(2\theta)$ を1°ステップで8°~150°まで計算するのに,  $A(2\theta)$ の相対誤差を0.01程度におさえる場合として, 電算機による計算時間は1時間程度である(FACOM270-20型).

## 17.4 吸収補正の実例

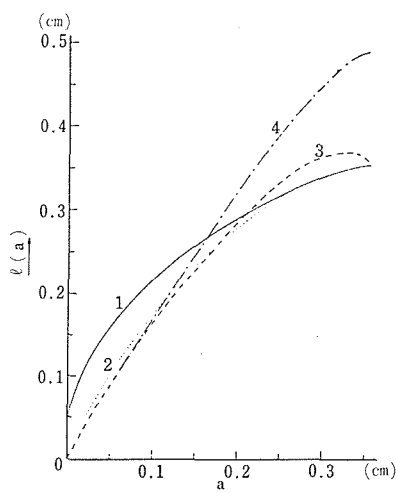
シリカガラス棒についての例を示す. 試料は無色透明で, 半径  $r=0.24\text{cm}$  及び線吸収係数  $\mu=83.20\text{gcm}^{-1}$  (CuK $\alpha$ のX線に対する値)の円柱形である. 測定には理学電機株式会社製の粉末用X線ディフラクトメータ (カメラ半径185mm)を用いた. X線はCuK $\alpha$ (Ni-filtered)線である. スリット系は  $DS=1/2^\circ$ ,  $RS=0.3\text{mm}$ ,  $SS=1^\circ$ である. 試料は円柱状であるから集中法というよりは一種の平行束法に類似する.  $SS$ を  $1/2^\circ$ でなく  $1^\circ$ としたのは,  $2\theta$ での回折線をすべて受光させるためである(2.2式の分母に関する説明参照). 試料円柱の主軸に平行な側面線が試料ホルダの中心線に一致するように試料をセットした. この場合の  $d$ は  $0.159\text{cm}$ である(図2参照).

### 17.4.1 $a$ と $l(a)$ との関係

$\delta_0=0.01$ とにおいて  $dI_0$ を求め(5.5式参照)次式により  $\overline{AC}$ を等分割する.

$$a_k = dI_0 \cdot (k-1) \quad (4.1)$$

17.2に述べた方法で  $a$ に対する  $l$ の値を算出し図3に示した. この  $l(a)$ 曲線は  $\overline{AC}$ の  $y$ の値及び  $2\theta$ の値によって変化する. ここでは,  $y_j=0.161\text{cm}$ の  $\overline{AC}$ に関し,  $2\theta=43^\circ, 78^\circ, 113^\circ, 148^\circ$ の場合について示した.  $a$ の増加とともに  $l$ は増加するが,  $a$ の値の大きい領域で  $l$ の極大がある. いま,  $l$ に対する  $A_p$ を調べると,  $l=0.101\text{cm}$ で  $A_p=2.24 \times 10^{-4}$ ,  $l=0.20$ で  $A_p=5.0 \times 10^{-8}$ ,  $l=0.30$ で  $A_p=14.8 \times 10^{-11}$ である. 17.5.3の方法で限界値を見積ると  $A_{p0} \approx 10^{-8}$ である.  $A_{p0}$ に対する  $a$ を  $a_0$ とし,  $A_p$ 最大値に対する  $a$ を  $a_M$ とする. 図からわかるように,  $a_M$ より大きい  $a$ に対する  $l$ はすべて  $a_0$ に対する  $l$ よりも大きい; したがって,

図3 入射光路長 $a$ と全光路長 $l$ との関係

$a > a_0$  の  $A_p$  はすべて  $A_{p0}$  よりも小さい。ゆえに、 $a_0$  より大きい  $a$  領域の  $A_p$  を無視して差支えない。

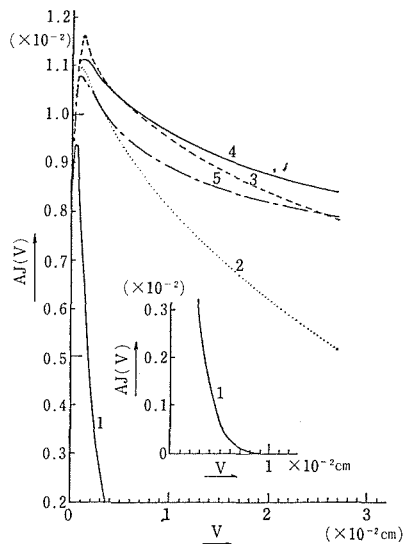
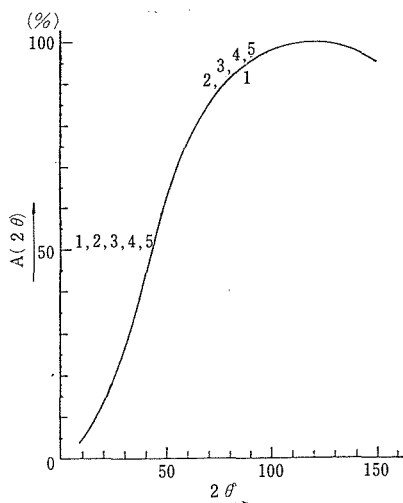
17.3.1 (級数分割) 及び 17.3.3 (2 次式近似) に従って  $AJ(v)$  を求め、等分割法による  $AJ(v)$  値と比較したところ、非常によい一致をみた；ここで最初の  $\delta_0$  を 0.01 としたとき、 $AJ$  の比較相対差は 0.01 よりも十分に小さかった。

#### 17.4.2 $v$ と $AJ(v)$ との関係

$2\theta = 8^\circ, 43^\circ, 78^\circ, 113^\circ, 148^\circ$  の場合について、 $v$  と  $AJ(v)$  との関係を計算し、その結果を図 4 に示した。この場合、 $v$  の小さな領域で  $AJ$  の急増と極大がみられる。したがって、級数分割にさいし、 $v$  の小さな領域で細分割する必要がある。すなわち、(3.3) 式の  $s$  を 2 より大にとる必要を推察できる。 $s=2, 4, 8, 10, 20$  の場合について (いずれも  $\delta_0=0.01$ )、 $A(2\theta)$  を計算して比較した結果が図 5 のようである。 $s=2$  では誤差がやや大きい、 $s \geq 4$  ではよく近似した値を示した。

#### 17.4.3 $2\theta$ と $A(2\theta)$ との関係

$\delta_0=0.01$ ,  $s=4$ ,  $A_{p0}=10^{-8}$  の条件を一定とし、 $d=0.213, 0.200, 0.170, 0.160, 0.159, 0.150\text{cm}$  の場合の  $A(2\theta)$  を図 6 に比較した。 $d=0.159$  と  $0.160$  ( $\Delta d=0.001\text{cm}$ ) との  $A(2\theta)$  値はほとんど同じとみて差支えない。しかし、 $d=0.160$  と  $0.150$  ( $\Delta d=0.010\text{cm}$ ) との  $A(2\theta)$  値には 2~4 % の差がみられる。この事実はかなり厳しい測定

図4  $y$  軸上の長さ  $v$  と  $AJ$  との関係図5 吸収補正因子  $A(2\theta)$ 

を要求することになる。すなわち、最初の試料セットを厳密に行い  $d$  の測定を正確に行わなければならない。これは X 線完浴条件を満たさないことによる欠点である。

#### 17.4.4 吸収補正後の回折像

図 7 には、4 通りの場合、すなわち、(1) 吸収補正前のガラス棒の回折像、(2) 吸収補正因子  $A(2\theta)$  ( $\delta_0=0.01$ ,  $d=0.159\text{cm}$ ,  $s=4$ )、(3) 吸収補正後のガラス棒の回折像、及び (4) このガラス棒を粉末

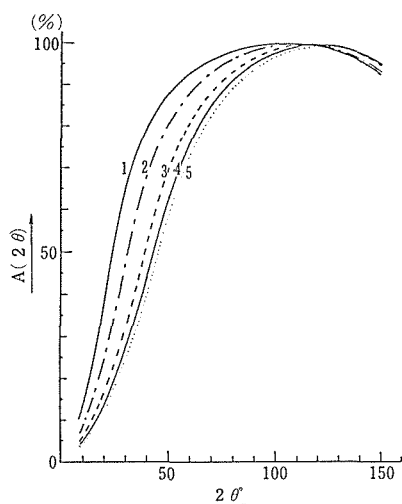
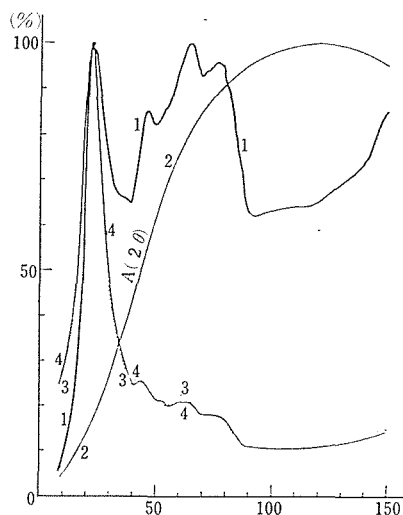
図6 吸収補正因子 $A(2\theta)$ の $d$ 依存性

図7 ガラスのX線回折像

にし平板状試料として集中法によって得た回折像、について示した。(3)と(4)とは数%の差異をみるが大略近似している。したがって吸収補正の計算方法は合理的であったといえる。誤差の原因は測定にあるが、第一はディフラクトメータでステップキャンするときの各 $2\theta$ での測定時間不足、第二に17.4.3で述べた $d$ 測定の不正確さによる。

## 17.5 注 釈

### 17.5.1 $\Delta l_0$ の式の誘導

$\overline{AC}$ (図2)上の2点(回折点)の吸収因子をそれぞれ、

$$A_p(k) = e^{-\mu \cdot l}$$

$$A_p(k') = e^{-\mu(l \pm \Delta l)} \quad (\Delta l > 0) \quad (5.1)$$

とする。両者の相対偏差を $\delta$ とすると、

$$\delta = \left| \frac{e^{-\mu(l \pm \Delta l)} - e^{-\mu l}}{e^{-\mu l}} \right| \quad (5.2)$$

である。(5.2)の複号に対応してそれぞれ $\delta_1, \delta_2$ とすると、

$$\delta_1 = e^{\mu \cdot l} - 1, \quad \delta_2 = 1 - e^{-\mu \cdot \Delta l} \quad (5.3)$$

そして、

$$\begin{aligned} \delta_2 \cdot e^{\mu \cdot \Delta l} &= e^{\mu \cdot \Delta l} - 1 \\ &= \delta_1 \end{aligned} \quad (5.4)$$

である。ここで、 $\exp(\mu \cdot \Delta l) > 1$ であるから $\delta_1 > \delta_2$ である。すなわち、同じ値の $\Delta l$ に対して相対差は $\delta_1$ の方が大きい。ゆえに、逆に、相対差を一定値 $\delta_0$ よりも小さくおさえるに必要な $\Delta l$ (これを $\Delta l_0$ で示す)は、 $\delta_1$ を $\delta_0$ に等しいとおいて(5.3)の第一式から求めればよい。 $\Delta l_0$ は

$$\Delta l_0 = 2.3026 \cdot \log(1 + \delta_0) / \mu \quad (5.5)$$

で与えられる。例えば、半径 $r = 0.240\text{cm}$ 及び $\mu = 83.204\text{cm}^{-1}$ のガラス棒の場合、 $\delta_0 = 0.01$ であるための $\Delta l_0$ は1.195ミクロンである。

### 17.5.2 $\Delta l_0$ を分割の基本長さとして (17.3.1)

図3にみるように、 $a$ に対する $dl/da$ の変化はゆるやかである。したがって、 $\delta_0$ が小さな値(たとえば、0.01)であるとして得られる。 $\Delta l_0$ 値(5.5式)でもって $\overline{AC}$ 分割の最小長さの代用をしてよさそうである。すなわち、 $\Delta a = \Delta l_0$ とおいた場合、小区間 $[a, a + \Delta a]$ 内では、 $a$ と $l$ とは直線関係にあると見なしてよい。この関係によって求められる $A_p(= \exp(-\mu \cdot l))$ の相対誤差は $\delta_0$ 以下である。

次に、 $y$ 分割の単位について考える。(3.3)式により、 $v = r - y$ である。いま、

$$AJ(v) = \int_{a=0}^{\overline{AC}} A_p(a) \cdot da \approx \sum_k \int_{\Delta a=0}^{\Delta l_0} A_p \cdot d(\Delta a) \quad (5.6)$$

(3.6, 3.11式参照)

$$\Delta AJ = |AJ(v_{j+1}) - AJ(v_j)| / AJ(v_j) \quad (5.7)$$

$$A(2\theta) = \int_{v=0}^d AJ(v) \cdot dv \approx \sum_j \int_{dv} AJ \cdot d(4v) \quad (5.8)$$

(3.14, 3.15式参照)

とおく.  $4AJ = \delta_0$  になるような  $4v$  を求めると,  $4v$  は  $v$  によって変化し,  $v$  の小さいほど  $4v$  の値が小さくなることが分かる.  $4v$  は, また, 22 によっても変化する. このことは煩わしい. そこで, 数種の  $2\theta$  について,  $\delta_0$  以下におさえられる  $4v$  ( $v$  の値の小さなところでの  $4v$ ) を求め, それらのうちで最小の  $4v$  を  $4v_0$  とし,  $y$  分割の最小長さとする. これらの決定には試行を余儀なくされる. 一般に,  $4v_0$  は  $4l_0$  よりも小さな値である必要がある.  $\delta_0 = 0.01$ ,  $r =$  数 mm の場合,

$$4v_0 = 4l_0/s' \quad (s' = 2 \sim 5) \quad (5.9)$$

である.

### 17.5.3 無視可能な $A_p$ の限界値 ( $A_{p0}$ ) の見積り方(17.3.2)

$A_{p0}$  の値は  $A(2\theta)$  を所望の誤差範囲内におさめるのに十分な値であれば, 大略の値でよい. まず, 前項によって  $4l_0$  と  $4v_0$  とを定める. これらを 2 辺とする要素 4 角形で問題の円内照射面を等分割状に仕切る. 各要素 4 角形はそれぞれ配当される  $A_p$  値をもつとする. 照射面内に含まれる要素 4 角形の個数  $N$  は,

$$N = \frac{\pi r^2 (2\phi/360) - d \cdot (r^2 - d^2)^{1/2}}{4l_0 \cdot 4v_0} \quad (5.10)$$

で与えられる. ここで,  $2\phi$  は, 第 2 図において, 弦  $\overline{EW}$  が円  $O$  の中心に対して張る角度である.  $A_p$  の最大値は 1 である. そこで,

$$N \cdot A_{p0} = \delta_0 \quad (5.11)$$

が成立するような  $A_{p0}$  を求める.  $A_p \leq A_{p0}$  の  $A_p$  を零と見なす; この  $A_p$  の個数は実際には  $N$  より少ない. ゆえに,  $A_{p0}$  は限界値としては十分に安全な小さな値である; すなわち, この  $A_{p0}$  を限界値として計算した  $A(2\theta)$  の真値に対する相対誤差は  $\delta_0$  よりも十分に小さい. このようにして求めた  $A_{p0}$  の値は級数分割法の場合にも適用できる. 前述のガラス棒の場合,  $\delta_0 = 0.01$  のとき  $A_{p0}$  は大略  $10^{-8}$  となる.

### 17.5.4 2 次式の冪をもつ指数関数の積分

(3.7) 式の  $I_1$  について部分積分法により展開す

ると,

$$I_1 = -\xi \cdot e^{-\mu L} - \eta I_2,$$

$$I_2 = -\xi \cdot e^{-\mu L} \cdot X + \xi I_1 - \eta I_3,$$

.....

$$I_i = -\xi \cdot e^{-\mu L} \cdot X^{i-1} + (i-1)\xi I_{i-1} - \eta I_{i+1}$$

$$(i: \text{正整数}) \quad (5.12)$$

となる. 一般に,  $2r \ll 1.0 \text{ cm}$  であるから,  $X \ll 1.0$  である.  $i$  が大きくなると, (5.12) 式の第 1 項は零に近づく.  $i$  の十分に大きい  $I_{i+1}$  を省略すれば, 逆算によって  $I_1$  を解くことができる. 一般に  $i > 5$  を省略してよい. すなわち  $I_i \geq I_6$  を無視して解いた結果が (3.10) 式である.

## 17.6 結 言

円柱形試料の一部に X 線照射して (17.1) 得られる回折像の吸収補正因子  $A(2\theta)$  の計算方法と実験例を示した. ここで, 相対値としての  $A(2\theta)$  を求めるのが目的であるから, 円柱断面すなわち円の X 線照射部分のみについての吸収を考えればよい.

$A(2\theta)$  を求める基本的な考え方は区分求積類似の手法によっている (17.2). 計算は電子計算機に頼らなければならないが, 円の分割に際し, 等分割法では分割個数が多く計算に多大の時間を要するので実用的でない. 計算時間を浪費しないために, (1) 級数分割法を用いる. (2) ある値  $A_{p0}$  よりも値の小さい吸収因子  $A_p$  を無視して計算を省略する, そして (3) 2 次式近似を行う, などの方法を導入した (17.3).

ガラス棒について回折強度を実測し, 吸収補正因子  $A(2\theta)$  の計算方法が妥当であることを実証した (17.4, 図 7). しかし, 試料をディフラクトメータにセットするときの光学系の幾何学的精度が  $A(2\theta)$  の精度に敏感に影響する (図 6). これは X 線束完浴条件を満たせないことによって生ずる欠点である.

## 参 考 文 献

- 1) "International Tables for X-ray Crystallography", Vol.2(Internat. Union of Crystallography by Kynoch Press) (1972)
- 2) 島津正司, 鉱物学雑誌, 13, 231(1977).

## 18. チョクラルスキ法による酸化物単結晶の育成

### 18.1 序 論

チョクラルスキ法 (CZ法) はるつぼ中の融液から結晶を回転しながら引上げるので、回転引上げ法とも呼ばれ、もともと低融点金属やイオン単結晶育成に用いられてきた方法であるが、1950年代に、ゲルマニウムやシリコンの半導体単結晶の育成に応用されて以来、にわかに脚光をあびるようになった。以後電子工業の急速な発展に伴い、より大型、より完全な結晶を安価に製造する方法で CZ 法の技術は着実に進展している。現在では、省力化、再現性の向上を図るための直径自動制御 (ADC) 技術も実用化されている。この CZ 法が酸化物単結晶育成法として工業的に利用され始めたのは1960年代前半で、 $\text{Cr} : \text{Al}_2\text{O}_3$  (ルビー)、 $\text{Nd} : \text{YAG}$  等がレーザー用に使用された。1970年代になって酸化物単結晶が、種々の電子デバイスの基板材料に使用されるようになり、大型単結晶を安価に育成することが要求され始めた。その結果、酸化物単結晶の育成においても、直径自動制御装置の導入が常識となっている。我々も、チョクラルスキ法による結晶育成を始めるにあたって、良質な単結晶を再現性よく育成するには、なんらかの自動制御が不可欠であると考えて、当初から直径自動制御技術を導入して、研究を行ってきた。

### 18.2 直径自動制御法

結晶引上げの自動化の一つの方式としては、以前から行われている。経験に基づいて適当な育成条件を求めて、それから育成パラメータをプログラム化するオープン・ループ制御方式がある。これに対するクローズド・ループ制御の例としては、1967年にIBMが開発したADC法がある<sup>1)</sup>。これは輻射温度計により fusion ring の温度変動をとらえて、コンピュータにより育成パラメータを制御する方式である。このようなADC法には今までいろいろな方法が発表されてきたが、これらは大別して、次の一つのいずれかの原理に基づく。

(1) 重量法 (結晶重量法<sup>2)</sup>、あるいは融液重量法<sup>3)</sup>)

(2) 光学法<sup>4)</sup> (直径変化を直接光学的に検出する方法)

この二つの方法の中では、(1)の重量法が酸化物単結晶育成には最も多用されている。この重量法には引上げ中の結晶の重量を直接測定する方法と、逆に融液の重量の減少を測定する二つの方法がある。そして、この結晶の重量増加率が一定になるように融液の温度を調節すれば、一定直径の結晶が育成できる。もう一方の光学的方法是、結晶成長中の固液界面近傍の結晶の直径を光学的に検知して、一定直径になるように融液の温度を制御する方法で、IBMの方式はこれの変形である。

上記の2種類の方式を比較検討してみると、いずれも利害得失があるが、酸化物単結晶においては、引上げ速度が比較的小さいことと、融点が高いため、炉体の構造に考慮を払わないと熱歪みが導入されやすいので、対策を施すと、外部から観察し難くなるので光学的方法是かなりの難点がある。必然的に、われわれは、重量法を採用することに決定した。この重量法の中で、結晶重量法と融液重量法を比較すると、前者の利点は、

- (1) 高周波による浮揚力を考える必要がない。
- (2) 風袋がないので重量検出系の感度が高い。
- (3) 炉全体が秤の上に乗っている必要がないので安定である。

一方欠点としては、

- (1) 結晶回転に伴い、ノイズが出やすい。
- (2) 引上げ装置の大幅な改造が必要。
- (3) 結晶引上中に、水平方向に振れる可能性がある。

以上の点を考慮すると、どちらがより良いか結論はでないで、一応結晶重量法を採用することとした。現在は比較の意味も兼ねて、融液重量法の装置も導入中であるので、いずれ結論が出るかもしれない。採用した装置は通常の酸化物引上装置を改造して、大倉電気製高感度ロードセル (感度0.01gr, 測定範囲0~3 kg) を取り付けて重量

センサーとして用いた。当初は、アナログのPID制御方式を採用し、種付けから肩出しまでは手動で行い、直胴部に入るところから自動制御に切換えて育成を行った。実際にこの方法で  $\text{LiNbO}_3$  単結晶を育成したときは、比較的良好な結果が得られたが、YAG 単結晶の場合は、回転数が 40rpm を越えると、ノイズの影響が極めて顕著になり制御特性に影響を及ぼすため、低域波回路を附加して、PID を適当に調節することによって、直径

変動が小さく、しかも高周波出力変動も小さい結晶を再現性よく育成することが可能となった。

次にいよいよ本来の目的である、種付け以後からの育成自動化作業に着手した。これには、アナログPID 制御方式でも可能で実際に成功している例も発表はされているが、より単純で、しかも汎用性のある、ディジタル制御方式を採用した。図1にこの装置のブロック・ダイアグラムを示す。まず、重量検出器であるロードセルの出力電圧を

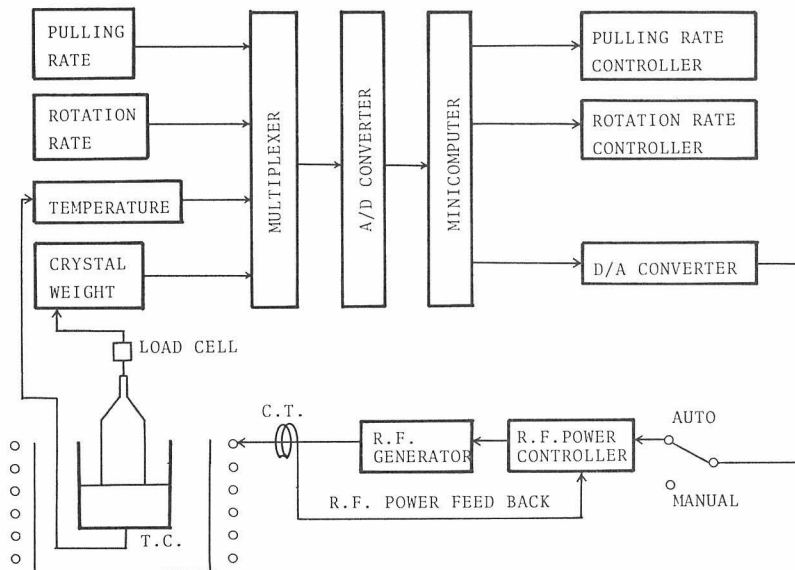


図1 酸化物単結晶自動育成装置のブロックダイアグラム

A/D変換器を介して、マイクロ・コンピュータに取り入れ、あらかじめ定められたプログラムに従って演算を施こされた結果、適当な制御電圧がD/A変換器を通して高周波発振機の制御部分に入力されて、融液の温度を変化させるように動作する。極めて簡単なハード・ウェアで構成されている。プログラムは、最初PID制御方式をディジタル制御にそのまま置き換えたものを使用した。これで、種付け後のネッキング、肩出し、直胴部、結晶のティル・カットの一連の操作の自動化が可能となった。図2に育成した単結晶の一例を示す。現実の結晶育成のプロセスは、かなり複雑で、いまだ解決されていない問題がいくつかあるので、単純なPID制御ではうまくいかない場合がある。また、一つのはっきりした大きな問題は、今までにも述べてきたが、ロード・セルの出力に含まれる雑音の影響である。この雑音のために、

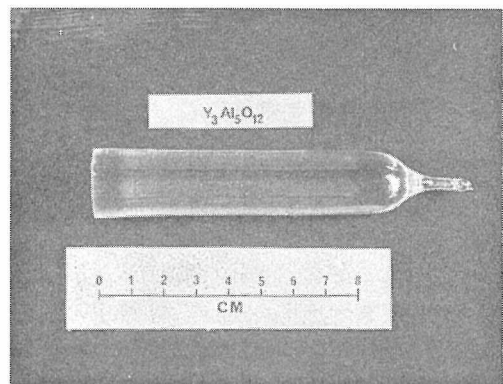


図2 自動育成したYAG単結晶

制御が全く不可能になる場合もある。この雑音は大ざっぱに三種類ある。

- (1) 回転と同期して表われる、ほとんど正弦波状の雑音。

(2) 回転角がある角度の近傍に来たときにだけ表われる鋭いピークを持つデルタ函数的な雑音

(3) 回転, または回転以外の原因による解析不可能な白色雑音.

これらの雑音の中で, 回転と同期している部分は周期が非常にゆっくりしている(1秒~30秒)のと, 単結晶の成長状況により変化するもので, 一般的によく使用されるアナログの渡波回路では, 応答が悪くなり制御が十分に行えないので, コンピュータを用いたデジタル渡波回路の活用により, デジタル制御採用のメリットが生きてくる. 本実験では, 有名なカルマン・フィルタのアルゴリズムを採用することにより好結果が得られた.

更に一歩進めるならば, この雑音除去ばかりではなく, 結晶成長状況に応じて刻々変化していながら, はっきりつかめない成長パラメータ(例えば, 融液中の対流の変化, 固液界面近傍の温度勾配)の変動を統計的ダイナミックシステムとして捕えて, 近代制御理論を応用することにより, コ

ンピュータを利用したデジタル制御システムの意義が明確になされたとともに, 良質単結晶の自動育成への道が一步前進するであろう. 更に, この良質単結晶の育成には, このようなクローズド・ループ制御ばかりでなく, 他の制御可能な育成パラメータのプログラムによるオープン・ループの制御の併用も必要不可欠であると考え. これらのパラメータの例としては, 結晶回転数, 引上速度, ふん囲気ガスの流量などがある. 幸いこれらのパラメータのコンピュータ制御を行うためのインターフェイスが完成したので, 今後はこの方向での研究も進めていくつもりである.

#### 参 考 文 献

- 1) E. J. Partner et al.:SCP & Solid State Tech. 10, (1967) 25.
- 2) W.Bardsley et al.:J. Cryst. Growth 10, (1972) 277.
- 3) A. E. Zinnes:J. Cryst. Growth 19, (1973) 187.
- 4) D. F. Okane et. al.:J. Cryst. Growth 21, (1974) 310.

## 19. 残された問題と将来の展望

層構造型複合ビスマス化合物はペロブスカイト型化合物と同様に種々のイオンで置換できるという点で興味深い物質である。置換の許容範囲はペロブスカイト型化合物よりやや狭いが、これは構造的に $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層を含むためである。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層の存在により、結晶学的異方性が顕著であり、したがって光学性・誘電性などの物性的異方性も著しい。この異方性のために、 $c$ 軸方向に厚みのある単結晶を育成することはかなり難しいが、厚みを期待する一つの育成方法としては $(0, 0, 1)$ 面の発達空間を制限することである。もう一つの困難は、 $c$ 軸方向への層構造の積み重なり乱れを生じやすいことである。このため、独特な特性をもちながらオプトエレクトロニクス用結晶として実用化することは生産性において困難であろう。おそらく薄膜単結晶生成の方向へ努力する方が賢明であろう。一方、セラミックコンデンサとしての実用化は可能と思われる。この場合、層構造型複合ビスマス酸化物のみでなく、 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ などを十分に混合して焼結させる必要がある。複合ビスマス酸化物には高温相転移のものが少なくないから、室温から $150^\circ\text{C}$ 位の間に誘電

率 $\epsilon$ の温度係数の小さなものを得ることは難しい。成分調整のいかんによって $\epsilon=1000\sim 4000$ 程度は可能と思われる。

当研究グループでは結晶化学的研究に重点がおかれたが、物性的研究は余りなされなかった。強誘電性発生の原因、相転移の物性的研究が残されている。この化合物はいくつかの小さなステップを経た変化の後に強誘電転移が起こるように思われてならない。また、歪みと密接に関係することは確かであるが、更に深い研究が必要である。この化合物は合成のときに高温で $\text{Bi}$ が逸散する傾向があるように思われるので非化学量論的な問題も残されている。また、還元されやすい傾向があり酸素欠陥を生じやすいのではなかろうか。還元した化合物についての半導性の問題も残されている。

ペロブスカイト・サブセル内の陽イオンの配列が規則的か不規則か明らかにする問題。特に $n$ 値が大なるとき、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層付近のサブセルに特定の陽イオンが選択的に配置されているかどうかの問題が残されている。



## 20. 研 究 成 果

## 20.1 発 表 論 文

- 1) M. Shimazu, T. Kikuchi and A. Watanabe  
"Possibility of the Formation of Mixed Bismuth Oxides with Layer Structure", J. Mineral. Soc. Japan, 12, 428 (1976).
- 2) T. Kikuchi  
"Synthesis of New, Layered Bismuth Titanate,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  and  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$ ", J. Less-Common Met., 48, 319 (1976).
- 3) K. Uchida  
"A New Method of Growing Crystals of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", J. Less-Common Met., 48, 315 (1976).
- 4) H. Kodama and H. Komatsu  
"The Growth of Single Crystals of NbO by Chemical Transport Reactions", J. Cryst. Growth, 36, 121 (1976).
- 5) T. Kikuchi  
"Synthesis of a New, Mix-layered Bismuth Titanate,  $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ", J. Less-Common Met., 52, 163 (1977).
- 6) S. Horiuchi, T. Kikuchi and M. Goto  
"Structure Determination of a Mixed-layer Bismuth Titanate,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  by Super-High-Resolution Electron Microscopy", Acta Cryst., A33, 701 (1977).
- 7) T. Kikuchi, A. Watanabe and K. Uchida  
"A Family of Mixed-layer Type Bismuth Compounds", Mat. Res. Bull., 12, 299 (1977).
- 8) F. Izumi, H. Kodama, and Y. Fujiki  
"Hydrothermal Crystallization of Titanium (IV) Oxide and Oxofluorides of Niobium (V) from Hydrofluoric Acid", Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13, 157 (1977).
- 9) M. Shimazu  
"Absorption Correction Factor to the Diffraction Intensity in the Case of a Cylindrical Sample Partially Irradiated by X-ray Beam in Diffraction", J. Mineral Soc. Japan, 13, 231 (1977).
- 10) Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Homma and K. Kitamura  
"Interface Shape Transitions in Czochralski Grown YAG Crystals", Mat. Res. Bull., 13, 676 (1979).
- 11) Y. Miyazawa, Y. Morri and S. Homma  
"The Growth of  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ", J. Mat. Sci., 13, 2272 (1978).
- 12) T. Kikuchi  
"Subsolidus Phase Equilibria in the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_6$ ", J. Am. Ceram. Soc., 60, 148 (1978).
- 13) K. Uchida and T. Kikuchi  
"Subsolidus Phase Equilibria in the System  $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_5$ ", J. Am. Ceram. Soc., 61, 5 (1978).
- 14) K. Kato and T. Kikuchi  
"Die Kristallstruktur Von Wismuttitanoniobat  $\text{BiTiNbO}_5$ ", Acta Cryst., B34, 2393 (1978).
- 15) A. Watanabe and M. Goto  
"Characterization of  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  Having a Unique Layered Structure", J. Less-Common Met., 61, 265 (1978).
- 16) F. Izumi and H. Kodama  
"Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ ", Z. anorg. allg. Chem., 441, 196 (1978).
- 17) F. Izumi and H. Kodama  
"Crystallization and Relative Stabilities of polymorphs of Niobium(V) Oxide under Hydrothermal Conditions", Z. anorg. allg. Chem., 440, 155 (1978).
- 18) K. Muramatsu, A. Watanabe and M. Goto  
"Flux Growth of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Single Crystal below the Transformation Temperature", J. Cryst. Growth, 44, 50 (1978).

- 19) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui  
"The Crystal Structure of  $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$  Studied by 1-MV High-Resolution Electron Microscopy", *Acta Cryst.*, **A34**, 939 (1978).
- 20) S. Ehara, K. Muramatsu, T. Hattori, T. Mashio and M. Shimazu  
"Photo-conduction of Lead Trititanate", *Japan J. Appl. Phys.*, **17**, 1153 (1978).
- 21) M. Shimazu and A. Watanabe  
"Experimental Elimination of Compton part in Scattering from Amorphous Materials", *Acta Cryst.*, **A34**, S335 (1978).
- 22) M. Tsukioka, J. Tanaka and Y. Miyazawa  
"Electrical Conduction in Semiconducting  $\text{KTaO}_3$ ", *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 1785 (1979).
- 23) M. Tsukioka, J. Tanaka, Y. Miyazawa, Y. Mori, H. Kojima and S. Ehara :  
"Experimental Studies of Electrical Conduction Mechanism of  $\text{H}_2$ -reduced  $\text{BaTiO}_3$ ", *Solid State Commun.*, **32**, 223 (1979).
- 24) T. Kikuchi  
"Stability of Layered Bismuth Compounds in Relation to the Structural Mismatch". *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1561 (1979).
- 25) Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto and S. Horiuchi  
"New Layered Structure of  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  Determined by 1-MV High-Resolution Electron Microscopy", *Acta Cryst.*, **A35**, 142 (1979).
- 26) F. Izumi, H. Kodama and A. Ono  
"Growth of Anatase ( $\text{TiO}_2$ ) Crystals by Chemical Transport Reactions With  $\text{HBr}$  and  $\text{HCl}$ ", *J. Cryst. Growth*, **47**, 139 (1979).
- 27) F. Izumi and H. Kodama  
"A New Modification of Tantalum (V) Oxide", *J. Less-Common Met.*, **63**, 305 (1979).
- 28) T. Fujita and M. Muramatsu  
"High Temperature Form of  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  and Transformation Phenomena to Its Low Form", *Mat. Res. Bull.*, **14**, 5 (1979).
- 29) H. Monma, J. Tanaka and S. Ueno  
"Nonstoichiometric Hydro-apatite and Fluor-apatite", *Gypsum and Lime*, **165**, 60 (1980).
- 30) J. Tanaka, I. Shindo and M. Tsukioka  
"Electron Spin Resonance of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  in  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ", *J. Phys. Soc. Japan*, **49** (1980) [in press].
- 31) J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Miyazawa, Mori and M. Shimazu  
"The Electrical Conduction Mechanism in the Semiconducting Sodium Niobate", *Solid State Commun.*, **33**, (1980) [in press].
- 32) A. Watanabe and H. Kodama  
"Polymorphic Transformation of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ", *J. Solid State Chem.*, **35** (1980) [in press].
- 33) H. Kodama and F. Izumi  
"Crystallization of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  under Hydrothermal Conditions", *J. Cryst. Growth*, (1980) [in press].
- 34) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui  
"Circular Diffuse Scattering from a Niobium Tungsten Bronze,  $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{WO}_3$ , Studied by 1-MV High-Resolution Electron Microscopy", *J. Appl. Cryst.*, (1980) [in press].
- 35) S. Ehara, K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Mori, T. Hattori and H. Tamura  
"Dielectric Anomaly below the Curie Temperature in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Japan J. Appl. Phys.*, (1980) [in press].
- 36) S. Horiuchi, K. Muramatsu and M. Shimazu  
"Intergrowth in Complex Bismuth Oxides,  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $n=5-8$ ), Revealed by 1-MV High-Resolution Electron Microscopy", *J. Solid State Chem.*, **33**(2) (1980) [in press].
- 37) K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka and S. Horiuchi  
"High n-value Phase in the Complex Bismuth Oxides with Layered Structure,  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$ ", *J. Solid State Chem.*, **36**(3) (1981) [in press].
- 38) M. Shimazu, J. Tanaka, K. Muramatsu

and M. Tsukioka

"Phase Transition in the Family  $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : in Relation to Lattice Symmetry and Distortion", J. Solid State Chem., 36(1) (1981) [in press].

39) K. Kato, I. Kawada and K. Muramatsu  
"Lead Trititanate", Acta Cryst. B 30 1634 (1974)

40) H. Kodama, F. Izumi and A. Watanabe  
"New Members of a Family of Layered Bismuth Compounds", J. Solid State Chem.

41) H. Kodama and F. Izumi

"Crystallization of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under Hydrothermal Conditions", Bull. Chem. Soc. Japan.

42) M. Shimazu, M. Tsukioka and A. Nukui  
"Flux Growth of Bulky Hexagonal  $\text{BaTiO}_3$  single Crystal", Mineral J. Japan, 10 (3), 143-147 (1980).

## 20.2 試料提供

提供年月日	提供者	試料名	提供先
昭52年7月	菊地 武	混合層型ビスマス化合物	ベルギー, 国立核エネルギー研究センター
昭54年	宮沢靖人 森 泰道	ディスプレイウムアルミニウムガーネット ( $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )	アメリカ合衆国, エール大学

## 20.3 特許(国有特許)

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
51. 2. 21	特許第95660号	結晶育成法	内田健治 村松国孝
51. 2. 21	特許第956561号	結晶育成法	内田健治 村松国孝
51. 5. 14	51—55596	混合層状複合ビスマス酸化物 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	菊地 武 内田健治

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
51. 5. 14	51—55597	混合層状複合ビスマス酸化物 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$	菊地 武 内田健治
51. 5. 14	51—055598	層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$	荷地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998127号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	菊地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998128号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	菊地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998129号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	菊地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998130号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	菊地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998131号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	菊地 武 内田健治
51. 10. 2	特許第998132号	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	菊地 武 内田健治
54. 7. 26	54—95281	コエクリナイト型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ の合成法	渡辺昭輝

## 20.4 受賞

受賞者名	受賞名	題目	受賞年月日
堀内繁雄 松井良夫 関川喜三 坂口幸助 菊地 武 後藤 俊	日本金属学会 組織写真賞	超高電顕の高分解能格子像による $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶内の金属原子の位置決定	52. 4. 4
同 上	国際金属組織写真展示会賞	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 結晶の高分解能超高圧電顕像による構造解析	52. 10. 8
堀内繁雄 村松国孝 島津正司 松井良夫 関川喜三	日本金属学会 組織写真佳作賞	Bi複酸化物の水中での分解(1MV HRTEM 観察)	55. 4. 3

---

無機材質研究所研究報告書第23号

複合ビスマス酸化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---