The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

酸化スズに関する研究

1983

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第35号

目　　次

1.　研究概要および構成 …… 1
1. 1　はじめに …… 1
1. 2　研究概要 …… 1
1. 3　研究グループ構成員 …… 3
1. 4　執筆担当 …… 3
1. 5　謝　　辞 …… 3
2.　酸化スズの合成に関する研究 …… 4
2. 1　気相法による高純度 SnO_2 粉末の合成 …… 4
2. 2　気相法による高純度 SnO_2 単結晶の合成 …… 6
2. 3　化学輸送法による SnO_2 単結晶の育成 …… 10
2. 4　徐冷法による単結晶の育成 …… 11
2. 5　フラックス反応法による SnO_2 粉末の調製 …… 13
3.　固溶に関する研究 …… 16
3. 1　SnO_2-GeO_2 系 …… 16
3. 2　SnO_2-アンチモン酸化物系 …… 19
3. 3　SnO_2-ABO_4系（A＝Ga, Cr；B＝Nb, Ta, Sb^{5+}） …… 20
3. 4　SnO_2-AB_2O_6系（A＝Mg, Zn；B＝Sb^{5+}） …… 23
4.　構造に関する研究 …… 26
4. 1　SnO_2 固溶体のスピノーダル分解の高分解能電顕観察 …… 26
4. 2　SnO_2 および SnO の Rietveld 解析 …… 30
5.　キャラクタリゼーションおよび物性に関する研究 …… 38
5. 1　SnO_2-アンチモン酸化物系固溶体の電気的性質 …… 38
5. 2　SnO_2 系固溶体の光吸収端の測定 …… 42
5. 3　SnO_2 表面と気体との相互作用エネルギーの測定 …… 44
5. 4　SnO_2 の純度評価 …… 47
6.　関連物質等に関する研究 …… 50
6. 1　超高圧電子顕微鏡による微細構造の解析 …… 50

6. 2　新しい層構造型複合ビスマス化合物の合成……55
6. 3　$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$（Ln＝希土類元素）の格子定数と固溶域および結晶構造……59
6. 4　Bi_2WO_6 の高温安定相の結晶構造……65
6. 5　自己局在状態における電子―格子相互作用に関する研究……70
6. 6　Rietveld 法によるイットリウム　α―サイアロンの構造解析……83
7.　残された問題……86
8.　研究成果……87
8. 1　研究論文……87
8. 2　試料提供……89
8. 3　特　　許……89
8. 4　表　　彰……90

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

酸化スズ SnO_2 は正方晶系に属し，ルチル構造をとる．SnO_2 が良好な導電性を示すことが発見されて以来，その熱的安定性，化学的安定性を活かして，透明電極などとして大きな需要が喚起されるようになった．ガラス表面上に酸化アンチモンをドープした SnO_2 を被覆したものは NESA ガラスとしてよく知られている．わが国では SnO_2 薄膜は透明電極として活用される以前に，抵抗素子材料として実用化が先立ったために透明電極としての用途の開発が遅れた[1]．近来 液晶表示装置の開発に伴って透明電極として，あるいは帯電防止用透明皮膜等として電子工業界等で広く利用されている．また，SnO_2 等のn型半導体に水素や炭化水素等の電子供与性分子が吸着すると吸着分子から半導体への電子移行が起こり，n型半導体のキャリァー密度が増して導電率が増加し，また酸素等の電子吸引性分子の吸着ではキャリァ密度が減少して導電率が低下する[2]．これらの現象を利用して SnO_2 焼結体あるいは SnO_2 薄膜はガス検出素子として実用化されている．

1962年に SnO_2 の天然鉱物であるスズ石 cassiterite から切り出した結晶について導電性，透光性について研究されたが[3]，多量の含有不純物のために有意な情報は得られなかった．その後，多結晶体薄膜や焼結体を試料にして電気的，光学的性質を中心に研究した結果，SnO_2 の導電性は化学量論比からのずれに起因する酸素欠陥あるいは格子間スズが浅いドナー準位を形成している結果であること，基礎吸収端は紫外部にあること，化学量論比からのずれの多い試料は多量の自由電子による強い赤外吸収を示すが，その吸収の裾は可視領域までは延びていないこと，などが判り，SnO_2 の透明電導性も一応定性的に説明できた[4]．

1969年に，Fonstad ら[5]は金属スズと Cl_2 とで $SnCl_4$ をつくり，これを H_2 と O_2 との混合気体と反応させる気相法によって SnO_2 を育成した．その結晶の分光分析の結果は，他の育成法すなわち $SnCl_4$ と水蒸気とを反応させる方法，Cu_2O をフラックスに用いた徐冷法，SnO を再酸化する方法，などで育成した結晶よりも含有不純物量は少く[5] Fonstad らのつくった結晶のホール移動度は77Kで 1200cm²/V·sec で，当時もっとも高いと報告されていた長沢らの育成した結晶の 1000 cm²/V·sec[6] よりも高く，このことは Fonstad らの育成した結晶の純度が非常に高いことを示している[5,7]．

ところで，SnO_2 の単結晶育成法のうち前述の $SnCl_4$ を主体とした気相法は育成法としては最も有望な方法[8]であるが，塩素イオン等が育成結晶の物性に与える影響が不明確であり，できれば，酸素以外の不純な陰イオンの存在しない雰囲気での結晶育成法を見出し，得られる結晶について，その物性を検討することが望まれる．さらに，解決困難な問題が伴うことが予想されるが，スズ：酸素比のより精密な測定ならびに不純物元素の定量的測定等も併せて行う必要性がある．

一方，SnO_2 の結晶化学的性質，例えば SnO_2 と他のルチル型化合物との固溶関係等は，TiO_2-SnO_2 系を除いては，系統的な研究の報告はほとんどなく，SnO_2 固溶体の物性に関する研究は全く未着手の分野といえる．

1.2 研究概要

第4研究グループでは酸化スズを研究課題としてとりあげ，新グループは昭和53年4月に発足，58年3月に解散した．本研究報告は，この5年間に亘る研究成果をまとめたもので，本節にその内容を概述する．

高純度 SnO_2 の微粉末の合成および単結晶の育成には，塩素イオン等の不純な陰イオンの混入を避けるために，$SnCl_4$ 等を使用せずに，高純度金属スズを出発原料として選んだ．すなわち，微粉末の合成ではスプレー法により金属スズの微粒をつくり，酸素気流中に落下させて合成した．一方，単結晶の育成では金属スズと水蒸気との反応により気体状の SnO を生成させ，この SnO を再

酸化する方法を採用した．こうして得られた無色透明の針状単結晶について，その成長機構等を考察した．

そのほか，SnO_2 単結晶の育成法として，NH_4Cl, NH_4I を輸送剤とした化学輸送法を試み，育成した．また，この方法による最適育成条件を検討した．さらに Cu_2O が SnO_2 育成用フラックスとして有効であることを再確認し，Cu_2O と $Na_2B_4O_7$ とを組合せたフラックスからは無色透明な SnO_2 結晶が育成されことなどを明らかにし，フラックス反応による SnO_2 粉末の調整を試みた．

固溶体の研究では，ルチル構造を有する酸化物と SnO_2 とを固相反応させることにより，固溶体形成の可否を検討し，得られた固溶体について，その固溶範囲の明確化等を行なった．まず，SnO_2-GeO_2 系では，既に報告されているような全域固溶はみられず，GeO_2 は 1250°C で約 4 mol% まで SnO_2 と固溶するにすぎないこと等が明らかにされた．また，周知のようにアンチモン酸化物は SnO_2 の電導度を増加させる添加剤として使用されており，両者の固溶の研究は実用面からも興味ぶかい問題である．本研究では SnO_2 に固溶するアンチモン酸化物は SbO_x として大気中で最大 2.3mol%であること，格子定数は Sb の濃度とともに増加すること等を明らかにし，単一相の固溶体中の Sb 濃度をその格子定数から定量することを可能にした．

次いで，ルチル型構造をとる $GaSbO_4$, $CrSbO_4$, $GaNbO_4$, $CrNbO_4$ ならびに $GaTaO_4$ の各々と SnO_2，さらにトリルチル構造を有する $MgSb_2O_6$ ならびに $ZnSb_2O_6$ と SnO_2 とを，それぞれ反応させ，各系における SnO_2 固溶体の生成領域を明らかにし，組成と格子定数との関係をしらべた．SnO_2 の格子定数は，他のルチル型化合物に比べて大きいため，SnO_2-SbO_x 系の場合を除いて，すべて第 2 の酸化物が増加するに伴い格子定数は減少することなどが明白にされた．

SnO_2-TiO_2系は高温では全域固溶するが，急冷によって得られた過飽和固溶体を再加熱すると温度に依存してある一定の組成範囲内で相分離がはじまり〔001〕方向への組成変動をもたらすことが知られている．本研究では，SnO_2-TiO_2（1：1）固溶体のスピノーダル反応の初期段階における構造変調を 1MV 高分解能電顕を用いて観察し，スピノーダル分解は原子の不規則再配列ではなく，占有原子種が一つの関係式で規定されるようなクラスターの形成を通して進行すると論じた．

SnO_2 ならびに SnO の構造解析の目的で，角度分散型X線パターンの Rietveld 解析のためのソフトウエア，XPD システムを開発し，SnO_2 の粉末X線回折図形を Rietveld 法により解析するとともに，選択配向性の強い SnO 粉末試料についても，その構造パラメータを精密化することに成功した．

既に述べた SnO_2-アンチモン酸化物系の固溶体の試料について電気伝導度と温度に関するデータを求め，これらのデータと今までに報告されている SnO_2 の電導度に関する知見に基いて理論的推論を展開し，アンチモンイオンの固溶状態について新しい解釈を導いた．

次に，$GaNbO_4$, $GaSbO_4$, $GaTaO_4$, $CrNbO_4$ および $CrSbO_4$ の各々と SnO_2 との固溶体試料について，光吸収端の測定値から，それぞれのバンドギャップを求め，SnO_2 系固溶体の水の光増感電解用電極としての使用の可否の一つの資料とした．

また，固体に対する気体の吸着に伴う微分吸着熱の測定法に大幅な改良を加え，SnO_2 に対する H_2O および NH_3 の吸着に適用した．得られた結果のうち，微分吸着熱に極大点が現れる理由について考察を加えた．

SnO_2 の純度評価の目的で，既存の二次イオン質量分光計 SIMS にイオン化室をとりつけ，post ionization が行えるように改造した．その結果，金属スズの真空蒸着薄膜では従来法で得られたスペクトルに比べ約 10 倍のイオン強度を示した．SIMS のスペクトルから陽イオン，陰イオンの両方の定性分析が可能になったが，SnO_2 中に存在する不純物の濃度決定のための検量線作製用試料の調製に種々の難点があり，定量できるまでには至らなかった．

参考文献

1) 徳田由雄，日本物理学会誌 31 280 (1976)
2) 清山哲郎，江頭　誠，エレクトロ・セラミックス 5 9 (1974)
3) E, E. Kohnke, J. Phys. Chem. Solids. 23 1557 (1962)
4) 長沢雅浩，応用物理 39 465 (1970)
5) C. G. Fonstad, A. Linz, and R. H. Rediker,

J. Electrochem, S. 116 1269 (1969)
6) M. Nagasawa, S. Shionoya, and S, Makishima, J. Phys. Soc. Jpn. 20 1093, (1965)
7) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, J. Electrochem. S. 123 199C (1976)
8) idem, ibid. 123 299C (1976)

1.3 研究グループ構成員

酸化スズ(SnO_2) 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4研究グループ　昭和53年4月発足

総合研究官　内田健治 (53年4月～58年3月)

主任研究官　堀内繁雄 (53年4月～58年3月)
小玉博志 (53年4月～58年3月)
菊地　武 (55年4月～58年3月)
梅原雅捷 (53年4月～58年3月)
(53年4月主任研究官)
畑野東一 (53年4月～58年3月)
(55年4月主任研究官)
渡辺昭輝 (55年4月～58年3月)
泉　富士夫
(54年4月～58年3月)
(57年10月主任研究官)

研究員　和田健二 (53年4月～54年3月)

客員研究官　岩井津一 (53年4月～55年3月)
大坂敏明 (53年4月～55年3月)
高橋　浩 (55年4月～58年3月)
佐伯雄造 (55年4月～58年3月)

1.4 執筆担当

1	内田	5.1	菊地，梅原
2.1	畑野	5.2	菊地
2.2	畑野	5.3	泉
2.3	小玉	5.4	畑野
2.4	渡辺	6.1	堀内
2.5	内田	6.2	小玉
3.1	渡辺	6.3	渡辺
3.2	菊地	6.4	渡辺
3.3	菊地	6.5	梅原
3.4	菊地	6.6	泉
4.1	堀内	7	内田
4.2	泉	8	内田

1.5 謝辞

本研究グループの客員研究官にご就任いただき，研究面で種々ご助言，ご協力下さいました，故岩井津一，大坂敏明，佐伯雄造，故高橋　浩の諸先生ならびに，吸着熱測定に関して，ご助言をいただいた豊橋技術科学大学の堤　和男先生に，あつく御礼申し上げます．

2.　酸化スズの合成に関する研究

2.1　気相法による高純度SnO_2粉末の合成

2.1.1　はじめに

粉末状の二酸化スズを調製する方法には主に次のような方法がある．

i)　金属スズを大気中もしくは酸素雰囲気中で加熱するか，金属スズに高温の空気もしくは酸素を吹きつける．

ii)　水溶性の第二スズ塩を加水分解するか，アルカリを加え，生じた沈殿物を水洗後焙焼する．

iii)　金属スズと硝酸の反応により生じた沈殿物を水洗後焙焼する．

iv)　スズの有機化合物を熱分解する．

v)　揮発性のスズ化合物の蒸気と水蒸気の反応によって生じた粉末を焙焼する．

上記の方法の内　ii) と iii) で生じる沈殿物は水酸化スズまたはスズ酸とよばれ，吸着能があるため溶液中に存在する各種イオンを吸着している．従って水洗や焙焼が十分に行なわれなかった場合には，これらの化学種は不純物として残留する．特に溶液中に存在したスズ以外の金属イオンは水洗によって完全に除去することは困難であり，焙焼では除くことができない．

v) の方法で用いる揮発性のスズ化合物は人体に有害でありその取り扱いには十分な注意が必要となる．また焙焼が不十分であると，得られた二酸化スズ粉末中に原料化合物の陰イオン成分が残留する．

加熱が不十分である場合に化成分が二酸化スズ粉末中に残留することは，v) の方法においても同じである．そして焙焼や熱分解が十分に行なわれたかどうかを評価することは簡単ではない．従って上記のような配慮をせずに高純度の二酸化スズ粉末を調製するには，i) の方法が有力となる．

スズの融点は約232°C であり融点以下での酸化速度はあまり大きくない．そこで二酸化スズ粉末の調製はスズの融点以上の温度で行なわなければならないが，溶融したスズを保持するための容器は溶融したスズや酸素と高温において反応しない物質でなければならない．1200°C以下の温度であればアルミナ製ボートはこの条件を満している．

酸素雰囲気中でスズを加熱すると約 950°Cでスズは燃焼して二酸化スズの粉末となる．しかし燃焼時に急激に発生する熱によってアルミナ製のボートは破壊されてしまい，炉芯管にひびが入ることもしばしばである．雰囲気中の酸素分圧を減少させると急激な燃焼は防げるが，溶融したスズの表面にある程度酸化物を生じた時点で，酸化反応速度が減少しそれ以上はほとんど進行しなくなる．

そこで上記のような調製方法上の困難を除いて高純度の二酸化スズ粉末を調製するために，次のような方法を考案した．まず金属スズの微粒をスプレー法によって製造し，次にこの微粒を高温の酸素雰囲気中に落下させ，落下中に燃焼させて二酸化スズ粉末を調製した．以下にこの方法について詳述する．

2.1.2　スズ微粒の製造

溶融したスズを不活性気流中に置いたノズルから噴き出して微粒とし，水槽に捕集した．製造に用いた装置の概略を図1に示した．不活性気体としてアルゴンを用い装置のA部から流入させた．

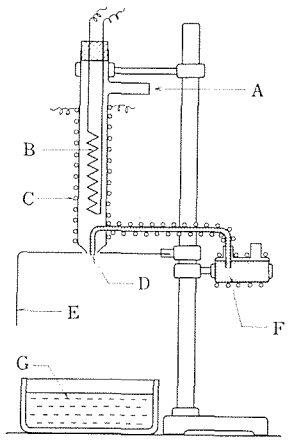


図1　スズ微粒製造装置の概略図
A　アルゴン流入口，B　内部ヒーター，C　外部ヒーター，D　ノズル，E　遮蔽板，F　スズ溜，G　水槽

アルゴン気流によってノズルDの温度が低下しないように内部ヒーターBによってアルゴンを加熱する．スズは容器F中に貯えられ，外部ヒーターCによって加熱，溶解されている．アルゴンの流量が約30l/min以上になると溶融したスズは細管を通ってノズルまで達し，霧状になって落下する．Gは微粒を捕集するための水槽である．アルゴン気流の流量が多いため水槽の水面は波立ち，しばしば飛沫を上方に噴き上げ装置本体に達する．本体はパイレックスガラス製であるが，約250°Cに加熱されているため，飛沫がかゝるとクラックが入り使用不能となる．そこで遮蔽板Eによって飛沫が本体に達しないようにした．

製造したスズ微粒の光学顕微鏡写真を図2に示した．微粒の形状と大きさはさまざまであるが直径30〜50μm程度の球形の粒が多い．

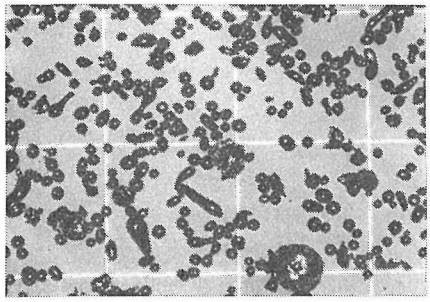


図2　スズ微粒の光学顕微鏡写真
マスの大きさは 0.5mm×0.5mm

2.1.3　二酸化スズ粉末の調製

上記の方法で製造したスズ微粒を高温の酸素雰囲気中に落下させ，スズの燃焼により二酸化スズ粉末を調製した．図3に装置の概略を示した．Dは電気炉であり，熱電対Eの起電力によって温度制御し，約1000°Cに保った．酸素はCから流入し，グラスウール製フイルターFを通って大気中に放散する．スズ微粒Aはホッパー B中に貯えられ，ホッパーの中心に置いたストッパーを引き上げると炉内に落下する．スズ微粒は落下中に温度上昇し約950°Cに達すると光を放って燃焼する．この結果生じた二酸化スズ粉末の一部は炉芯管の内壁に付着するが大部分は落下して粉末溜に推積する．

得られた二酸化スズ粉末の電子顕微鏡写真を図4に示す．また試料の表面積は 2.5m²/g であった．

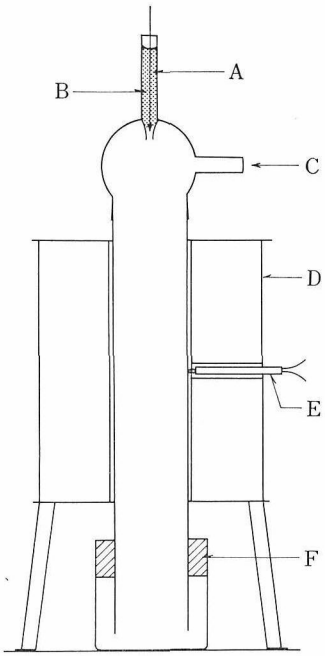


図3　二酸化スズ粉末調製装置の概略図
A　スズ微粒，B　ホッパー，C　酸素流入口，
D　電気炉，E　熱電対，F　フィルター

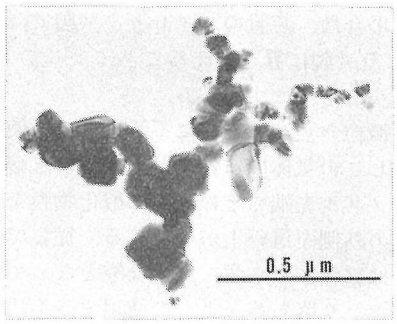


図4　二酸化スズ粉末の電子顕微鏡写真

2.1.4　純度の評価

上記の方法によって調製した二酸化スズ粉末の純度を発光分光法によって調べ，結果を表1に示した．比較のため iii) の方法によって得た二酸化スズ粉末の分析結果も表1に示した．市販の二酸化スズ粉末の製造方法は公表されていないため，その詳細は不明であるが二三の試薬の分析結果も合わせて表1に示した．これらの結果から本調製方法によって得られた二酸化スズ粉末は高純度であることが明らかとなった．

表1　発光分光法による純度評価

試料＼元素	Sn	Al	Cu	Ca	Mg	Si	Pb,	Ni	Cr	Fe
A	+4	+	+	+	+	−	−	−	+	±
B	+4	+3	+	+	+2	+	−	−	+	−
C	+4	−	+3	+3	+2	+	+2	+	+	+
D	+4	−	−	+2	±	−	−	−	−	−

A　本実験で調製した二酸化スズ粉末
B　iii)の方法で調製した二酸化スズ粉末
C　市販の二酸化スズ粉末
D　〃

2.1.5　調製上の問題点

本調製方法の中で不純物が混入する可能性がある部分はスズ微粒の製造過程である．つまり溶融したスズがパイレックス製の容器Fや細管と接触しているため，パイレックスからNa成分等が混入することが考えられるが，分析結果からは顕著なNa成分の存在は認められていない．これは操作温度が250°Cであってパイレックス中のNa成分が溶融スズ中に溶出するには低い温度であるためと考えられる．従ってスズ微粒の純度は出発原料の高純度スズの純度5Nがほゞ保たれていると考えられる．しかしながらもしNaの混入が問題となる場合は，装置のパイレックス製の部分をSiO_2ガラス製に置き換えることによってこの問題を解決できるはずである．

スズ微粒を製造する際に不活性気体を使用したが，もしこの気体中に酸素が混入すると溶融したスズはノズル先端でその表面に酸化物膜を作り，ノズルの外側を這い上がってくる．従って溶融したスズは霧状にならず，大きな雫となってノズルからしたたり落ちる．よって使用する不活性気体の純度について注意すると共に，不活性気体を装置に導入する配管系にも十分な配慮が必要である．

スズ微粒を製造する際に最も問題となることは不活性気体の流量が大きいことである．でき得る限り少ない流量で効率よくスズ微粒を製造することが望ましい．本実験では30l/minの流量で30 g/minのスズ微粒を製造できた．効率をよくするためにはノズル部分の改良が必要であるがガラス加工であるため寸法の精度を上げる事には限界があると思われる．本実験ではいくつか試作したものの中から最も効率のよいノズルを選んだ．

二酸化スズ粉末の調製過程では次の2点が問題となった．第1は炉芯管の内壁に二酸化スズ粉末が堆積することである．この結果炉芯管の内径が減少し遂に管を塞いでしまう．この困難を避ける1つの方法は内径の大きな炉芯管を用いることである．他の方法として炉芯管の内壁近くに中央部より早い層流を作ることであるが，この方法では装置が複雑になる．そこで本実験ではできるだけ大きな内径の炉芯管を用い，導入する酸素の流量をスズ微粒の燃焼に必要な流量の10倍以上として炉芯管内の流速を高めた．第2の問題はフイルターの目詰りである．スズ微粒の燃焼により生じた二酸化スズの粉末の中にはかなり微細な粒があり，この粒が図3のFで示したフイルターに達して目詰りを起す。導入した酸素の放出が妨げられて危険であるため調製を中断してフイルターを交換しなければならない．また一度フイルターに捕えられた微粉を完全に回収することは困難であり，また回収した微粉も純度の点で試料としての利用は避けざるを得ない．今の所この問題を解決する具体的な方法は明らかになっていない．

高純度の粉末試料を合成する際には，出発物質の純度のほかに試料調製雰囲気中に存在する塵埃も問題となる．そこで上記の合成は全て無塵施設内で行なった．さらに合成に用いたアルゴンおよび酸素はエアーフイルターを通して脱塵した後装置に供給した．エアーフイルターは手軽に入手できるが無塵施設は高価であるから，無塵施設のない所で高純度の粉末試料を調製する際には，グローブボックスやクリーンベンチを用いるなどの配慮が必要であろう．

2.2　気相法による高純度SnO_2単結晶の合成

2.2.1　はじめに

二酸化スズの単結晶を育成したと言う報告は数多くあり，その育成方法は，フラックス法[1]，水熱法[2]，気相法[3~13]等である．気相法では次式の反応を用いる報告が多い．

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl \quad (1)^{3,5,6}$$

$$SnCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SnO_2\ 4HCl \quad (2)^{4}$$

$$SnI_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HI \quad (3)^{7}$$

$$SnO(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SnO_2 \quad (4)^{8\sim13}$$

上記の報告の多くは，化学的に純粋な二酸化スズ単結晶の育成を目的としているのではなく，不純物の添加が及ぼす物性上の効果を検討することを目的として育成されているか，あるいは結晶学的な観点から育成されており，純度に関する記載がないか，かなりの量の不純物を含有すると述べている．Nagasawa らは高純度の二酸化スズ単結晶を(1)式の反応によって育成したと報告しているが，わずかな量の Al を含むことを併わせて述べておりその量についての記載はない[3]，またC. G. Fonstad らは(2)式の反応によって二酸化スズ単結晶を育成し，含まれる不純物は 10ppm 以下の Si と 1 ppm 以下の Ca, Cu, Fe であるが Cl の含有については分析できなかったと報告している．

二酸化スズの電気的な特性には Sb[10]，Cr[14]，Zn[15] 等の陽イオン成分が影響を及ぼすばかりでなく，F のような陰イオン成分も影響する[16]．従って高純度の二酸化スズ単結晶を育成するためには，陰イオン成分が混入する可能性のない反応式(4)を用いることが望ましい．

Marley らはアルミナ製の反応管中に置いた二酸化スズ粉末を 1650°C に加熱し，熱分解によって気体状の一酸化スズを作り低温部で二酸化スズの単結晶を育成している[8]．Van Daal は同様の実験を行ない，この方法では得られる結晶中に $1.8\times10^{20}cm^{-3}$ と言う多量の Al を不純物として含有することを指摘している[11]．これは次の理由によると考えられる．つまり気体状の一酸化スズは高温で強い還元性を示し，反応管のアルミニウムと反応し気体状のアルミニウム低酸化物を作るため，多量の Al が結晶中に混入する．

Reed らはシリカ製のルツボに入れた金属スズを1350°C で弱酸化し気体状の一酸化スズを作り，この気体を再酸化して二酸化スズの結晶を育成しているが，0.05～0.2wt%のSi を含有すると述べている[9]．この場合も上記と同様な理由によって気体状の一酸化けい素が生じているものと考えられる．

従って，高純度の二酸化スズ単結晶を得るためには，できるだけ低い温度で効率よく気体状の一酸化スズを作らなければならない．また育成に用いる反応管やルツボは気体状の一酸化スズと反応しにくい物質を選定しなければならない．以上のことを考慮していくつかの実験を行なった結果，水蒸気と金属スズの反応によって比較的低い温度で効率よく気体状の一酸化スズを作り得ることが判明した．またその温度ではアルミナと気体状の一酸化スズの反応は極めて遅いことが推定された．そこでアルミナ製の反応管とボートを用い，水蒸気とスズおよび酸素から二酸化スズの単結晶を育成した．

2.2.2 単結晶の育成

育成に用いた裁置の概略を図5に示す[17]．搬送気体として高純度アルゴンを用い，エアーフイルター2を通してアルゴン中の塵を除いた後，流量計3を通し，室温の無塵水の入った洗気ビン4を通し，さらに4°C に保温したトラップ5によって水蒸気圧を一定にした上でアルミナ製の反応管に導入した．実験に用いた無塵水は水道水をイオン交換樹脂によって脱イオンし，さらにフイルターを通して 0.4μ 以上の塵を取り除いた水であり，その電気抵抗率は室温で $10^7\Omega$cm以上である．

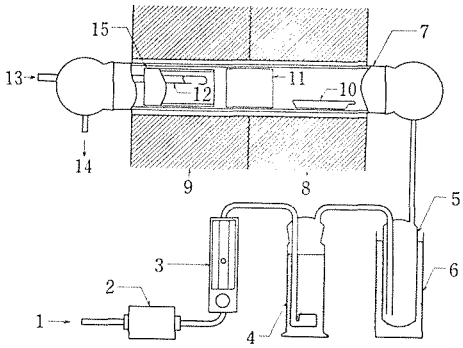


図5　気相法による SnO_2 単結晶育成装置の概略図
1　アルゴン導入口，2　フィルター，3　流量計，4　洗気びん，5　トラップ，6　恒温槽，7　炉芯管，8　電気炉前半，9　電気炉後半，10　試料ボート，11　アルミブロック，12　酸素導入管，13　酸素導入口，14　ガス放出管，15　結晶補集管

反応管の前半部は 1050°C に保たれ，この部分で次式の反応によって気体状の一酸化スズが作られる．

$$Sn+H_2O \longrightarrow SnO(g)+H_2 \qquad (5)$$

気体状の一酸化スズはアルゴンによって反応管の後半部に送られ，アルミナ製の細管12を通して導入した酸素によって再酸化される．従って，二酸化スズ単結晶は反応管7の後半部に置いた試料捕集用のアルミナ管15の内壁，および細管12の外壁上に育成される．アルミナ製のブロック11は反

応管の後半部に導入した酸素が前半部に拡散することを防ぐオリフィスの役目をしている．

アルゴンの流量，酸素の流量，および反応管後半部の温度等の条件を変えて育成を行なったが，比較的大きな結晶が得られる条件は，アルゴン流量400cc/min，酸素流量0.8cc/min，反応管後半部の温度1100°C であった．なお酸素流量は少なすぎて通常の流量計では制御し得ないため，酸素を2%含むアルゴンを流し全体の流量を40cc/minとして育成を行なった．反応管後半部の温度が高いほど得られる結晶は大きくなる．これは結晶成長速度 V_g と核形成速度 V_n の比 V_g/V_n が温度と共に増加するためと思われる．従ってより大きな結晶を得るためには，反応管後半部の温度は高いほどよい．しかしながら先に述べたように気体状の一酸化スズは高温では活性であり，反応管との反応が無視できなくなる．反応管後半部の温度を1150°C 以上にすると5～10時間の反応で捕集管15は割れてしまう．この温度を1110°C 以下にすると，20日の育成を5回繰り返えしても捕集管15は変化しなかった．そこで反応管後半部の温度を1100°C として育成を行なった．

育成を開始してから1～2日たつと，捕集管の内壁には多数の針状結晶が育成される．針状結晶の大きさは長さ10～20mmであり，その断面の形状は長方形のものが多く ～0.01mm×～0.1mmの大きさである．20日間の育成によって結晶の長さはほとんど変化しないが，断面の大きさは増加して0.1～0.5mm×1～5mmに達する．得られた結晶の内，特に大きなものを選んで図6に示した．

図6　気相法により合成した二酸化スズ結晶

2.2.3　結晶の方位

育成によって得られた結晶の多くは細長い板状をしている．X線回折によって結晶の方位の測定を行なった．その結果を図7に模式的に示した．

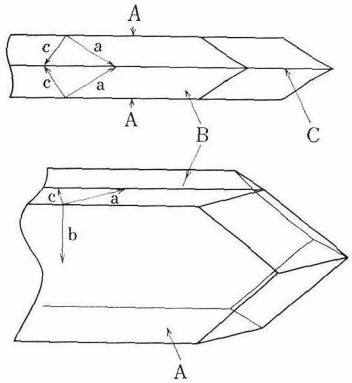


図7　結晶の模式図

結晶の表面の内，最も面積の大きい面Aは{101}であり双晶面Cも同じ面群に属する．面Aに垂直な面Bは{010}である．(101)の原子配列を模式的に図8に示した．白丸は酸素であり斑入りの丸はスズを示している．{101}はスズに対しても酸素に対しても最充塡面ではない．このような面が自形面となりやすく双晶面でもあることについては今のところ説明できない．二酸化スズ結晶の双晶面が{101}であることはNagasawaら[3]やFonstadら[4]も報告している．また{101}が自形面として現われることはNagasawaら[3]やTakizawaら[13]も報告している．従って我々が得た試料の結晶学的な特性は二酸化スズ結晶にとって一般的であると見なし得る．図7には中央に双晶面のある結晶を模式的に示したが細長い板状の結晶は全て双晶ではなく，測定し得る範囲では単結晶となっている試料も多数存在する．これらの結晶の生長機構については推察の域を出ないが，次のような機構が考えられる．生長の初期においてWhisker が伸長する．Whisker の生長が何らか

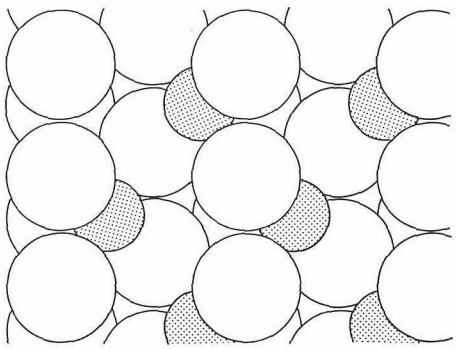


図8　101面の模式

の理由で停止した時，原子の再配列によって結晶の外面が2組のA面とB面に別れる．B面の生長速度がA面の生長速度より早いため細長い板状の結晶となる．

より大きな結晶を得るために比較的大きな試料を種子結晶として結晶捕集管内に置いて育成を行なったが，種子結晶の各面から多数の細長い結晶が伸長するのみで，種子結晶自体はそれほど大きくはならなかった．つまり基板が多結晶のアルミナであっても単結晶二酸化スズであっても，育成の初期には Whisker が生長するようである．この理由や平板状の結晶を得るにはどのような育成条件が必要であるが，と言う問題についてはなんの手掛りも得られなかった．

2.2.4 結晶の純度

育成した結晶をICP発光分光法により分析し，不純物の種類とおおよその濃度を測定した．そのを表2に示す．発光分光法では陰イオン成分の不結果純物測定ができない．そこでレーザープローブ微小部質量分析計（LAMMA）を用いて陰イオンのスペクトルを測定し図9に示した．比較のため，市販の二酸化スズ試薬の陰イオンスペクトルを図10に示した．

表2　ICP 発光分光法による純度評価(ppm)

試料＼元素	Al	Ca	Mg	Si	Fe
A	6	5	2	510	3
B	11	11	35	700	130

A　本実験で育成した二酸化スズ結晶
B　市販の二酸化スズ粉末

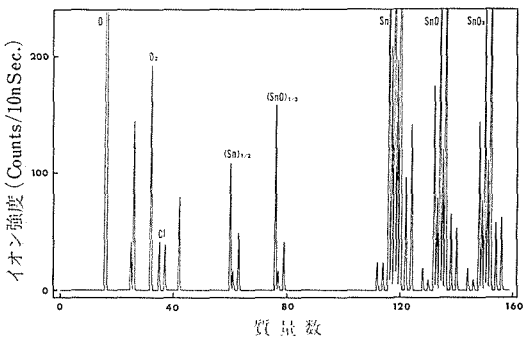


図9　育成結晶のLAMMAスペクトル（負イオン）

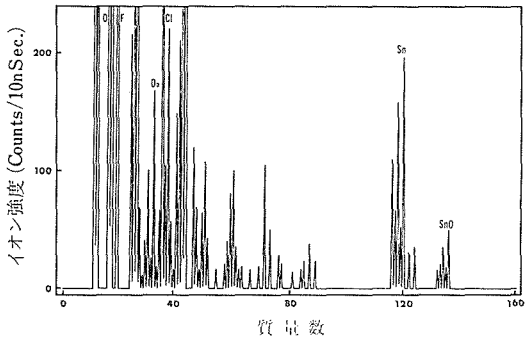


図10　市販 SnO_2 の LAMMA スペクトル（負イオン）

参考文献

1) H. F. Kunkle and E. E. Kohnke, J. Appl. Phys., 36, 1489 (1965).
2) C. P. Kusmina and R. N. Litvin, Sov. Phys. Cryst., 8, 379 (1965).
3) M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, Japan. J. Appl. Phys., 4, 195 (1965).
4) C. G. Fonstad, A. Linz, and R. H. Redikev, J. Electrochem. Soc., 116, 1269 (1969).
5) D. F. Crabtree, R. N. S. M. Mehdi, and D. A. Wright, J. Phys. D, 2, 1503 (1969).
6) D. F. Crabtree, J. Phys. D, 7, L17 (1974).
7) V. Caslavska and R. Roy, J. Appl. Phys., 40, 3414 (1969).
8) J. A. Marley and T. C. MacAvoy, J. Appl. Phys., 32, 2504 (1961).
9) T. B. Reed, J. T. Roddy, and A. N. Mariano, J. Appl. Phys., 33, 1014 (1962).
10) D. F. Morgan and D. A. Wright, Brit. J. Appl. Phys., 17, 337 (1966).
11) H. J. Van Daal, Solid State Commun., 6, 5 (1968).
12) H. Gruner, Naturwissenschaften, 55, 132 (1968).
13) T. Takizawa and T. Sakurai, Japan. J. Appl. Phys., 12, 1323 (1973).
14) D. A. Wright, Proc. Brit. Ceram. Soc., 10, 103 (1968).
15) H. E. Matthews and E. E. Kohnke, J. Phys. Chem. Solids, 29, 653 (1968).
16) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K. L. Chopa, J. Appl. Phys., 53, 1615 (1982).
17) T. Hatano and K. Uchida, J. Cryst. Growth, 57, 197 (1982).

2.3　化学輸送法によるSnO_2単結晶の育成

前節で述べたように，気相法による SnO_2 単結晶育成の研究が多くの研究者によってなされて来た．ひとくちに気相法と言っても，色々な実験方法がある．例えば，出発物質に何を使用するかによって次の三通りに分けられる．(1) $SnCl_4$ などのハロゲン化物[1,2]，(2) 金属スズ[3)~6)]，(3) 二酸化スズ[7)8)]．今回の実験では，出発物質中にハロゲン化スズを直接含んではいないが，反応過程によって生ずるので，方法としては(1)の分野に属している．(1)のハロゲン化物を原料にする方法でも，反応を溶封した石英管中などの閉管中で行うのと，ガスの流れを一定方向に作り出し開管中で行うのとでは実験装置などに違いがある．

2.3.1　実験方法と結果

今回の実験では，NbO や NbO_2 の単結晶の育成に成功したのと同様な方法を試みた[9,10]．つまり，閉管中での化学輸送法による SnO_2 単結晶の育成を試みた．出発物質としては，NH_4Cl 又は NH_4I と SnO_2 の粉末混合物を用い，これを内径8 mm，長さ約100mmの透明石英管に封入した。そして，この石英アンプルを，原料が高温側になるようにして電気炉中に静置した．一定時間加熱後，石英アンプルを炉外に押し出すことによって急冷し，取り出した．成功した実験の各条件を表3，4にまとめてある．NH_4I を輸送剤として用いた表3の実験で，最適条件は実験番号2である．あまり温度が高くなると石英管が酸化スズにおかされて強度が低下し破損する．輸送剤，NH_4I の量が多いほど輸送速度は大きくなるが，石英管内の圧力も高くなるので，それほど量を増せない．例えば，74mgの NH_4I を封入した石英管の原料側を 900°C に加熱して結晶成長を試みたところ，実験の途中で破裂してしまった．原料部と結晶成長部との温度差を約100°Cぐらいの場合が最

表3　ヨウ化アンモニウムを輸送剤として用いた実験

実験番号	装入量		温度		加熱時間
	SnO_2 (mg)	NH_4I (mg)	原料側 (°C)	結晶成長側 (°C)	(日)
1	1050	41	805	711	32
2	2133	51	858	757	11
3	538	36	897	802	14

表4　塩化アンモニウムを輸送剤として用いた実験

実験番号	装入量		温度		加熱時間
	SnO_2 (mg)	NH_4Cl (mg)	原料側 (°C)	結晶成長側 (°C)	(日)
4	2007	17	801	718	24
5	1503	16	867	741	8
6	1048	17	906	808	14

も良い結果を与えた．NH_4I を輸送剤として用いて成長させた結晶の一例を写真に示す．

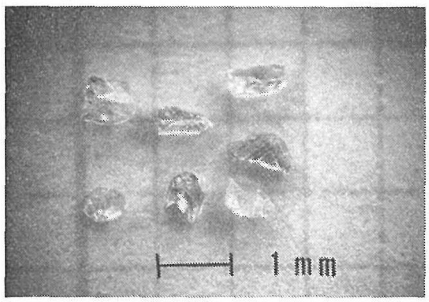


図11　NH_4Cl を輸送剤として用いて育成した結晶の写真（実験番号4）

表4は NH_4Cl を輸送剤として用いて成功した実験の例である．実験番号4の条件付近が最適と思われる．

表3，表4いずれの場合にも，成長した結晶の同定は粉末X線回折で行った．

化学輸送法によって，閉管中にて SnO_2 単結晶を育成した例はほかにも見られるが[11,12]，彼らは輸送剤にヨウ素を用いている．これに比べて，今回の輸送剤は取り扱いが簡便であり，石英管中に封入しやすいという利点があった．今回の実験で育成した単結晶の大きさは最大1 mm前後であった．時間をかければもう少し大きくなるものと思われる．

参考文献

1) M. Nagasawa, S. Shionoya and S. Makishima, Jap. Jour. Appl. Phys., 4, 195, (1965)
2) C. G. Fonstad, A. Linz and R. H. Rediker, J. Electrochem.. Soc., 116, 1269 (1969)
3) D. F. Crabtress, R. N. Mehdi and D. A. Wright, Brit. J. Appl. Phys., 2, série 2, (1969)
4) T. B. Reed, J. T. Roddy and A. N. Mariano, J. Appl. Phys., 33, 1014 (1962)
5) D. F. Morgan and D. A. Wright, Brit. J. Appl. Phys., 17, 337 (1965)

6) T. Takisawa and T. Sakurai, Jap. Jour. Appl. Phys., 12, 9 (1973)
7) J. A. Marley and T. C. Mac Avoy, J. Appl. Phys., 32, 2504 (1961)
8) C. Darnez, Thèse Université de Bordeaux (1965)
9) H. Kodama and M. Goto, J. Cryst. Growth, 29, 222 (1975)
10) H. Kodama and H. Komatsu, J. Cryst. Growth, 36, 121 (1976)
11) R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids Suppl., 215 (1967)
12) K. Matsumoto, S. Kaneko and K. Takagi, J. Cryst. Growth, 40, 291 (1977)

2.4 徐冷法による単結晶の育成

2.4.1 はじめに

酸化スズ(SnO_2)の単結晶育成法は，気相法によるものが主であり，フラックス法に関しての報告は僅少である．この理由は SnO_2 に対する有効なフラックスが見出せなかったためである．これまでにフラックスとして報告されているものは，$Na_2B_4O_7$[1,2]，PbF_2[3]，$Na_2B_4O_7$-KF[4]，Cu_2O[5] さらに B_2O_3-V_2O_5[6] である．特に $Na_2B_4O_7$ については，すでに1870年に Wunder[1] による報告がある．1962年に Marley とMacAvoy[2] は多種類のフラックスについて検討した結果，$Na_2B_4O_7$ が最適であることを見出し，SnO_2 の溶解度は，1200°C で約 15wt% であったと報告している．しかしながら，$Na_2B_4O_7$ は 740°C で融解するが，この温度では SnO_2 の溶解度は非常に低いため，固相の SnO_2 はルツボの底に沈殿してしまい，さらに高温状態においても $Na_2B_4O_7$ の粘性が高いため SnO_2 の拡散は妨げられること，また，$Na_2B_4O_7$ は蒸気圧が高いなどの欠点をもっており，必ずしも満足なフラックスではない．これに対して，Kunkle と Kohnke[5] はフラックスとして Cu_2O を用いた SnO_2 の結晶育成を報告しているが，彼らの育成法についての記載には不明瞭な点が見られる．すなわち，SnO_2 と Cu_2O の混合組成比が体積比で記されており，さらに冷却速度も結晶の写真も示されていない．このために，彼等の Cu_2O フラックスによる SnO_2 単結晶育成については，文献引用はされるものの，結果に対する評価はその後全くなされていない．したがって，ここでは先ず Cu_2O の SnO_2 に対するフラックスとしての適否を再検討し，さらに良好な（高溶解度，低溶融温度）フラックスの調査検討を行なった．

2.4.2 実験と結果

使用した試薬は SnO_2 が三津和化学薬品株式会社製の99.99%の純度であり，Cu_2O は和光純薬工業株式会社製の無規格品である．SnO_2 の Cu_2O に対する濃度がそれぞれ10, 15, 20, 25mol%なる組成比で全量が15gまたは20gになるように秤量した混合粉末を 10ml または 20ml の白金ルツボへ充塡した後，シリコニット炉中で 1280°C で3時間保持し，その後毎時2°Cの冷却速度で約1000°Cまで徐冷し，同温度で炉から取り出し自然放冷した．育成された SnO_2 単結晶は塩酸溶液中でフラックスを溶解することにより分離した．生成した薄紫色の単結晶の形態は，その多くが柱状であるが，少数ながら板状のものも見出された．混合組成比が SnO_2 20mol%，Cu_2O 80mol% の場合に得られた単結晶の外観を図12に示す．

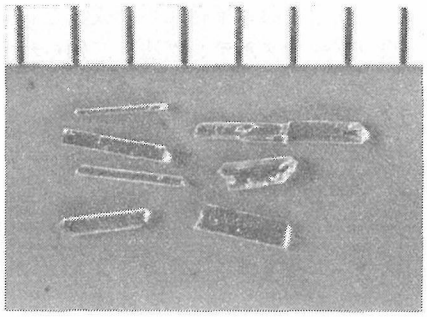


図12 SnO_2 が 20mol%，Cu_2O が 80mol%の組成から育成した SnO_2 単結晶の外観．目盛りは 1mm である．

Cu_2O をフラックスとして，SnO_2 の単結晶が容易に育成されることが確認されたが，同時に Cu_2O の融液が白金ルツボを傷めることも認められた．そのために，Cu_2O をフラックスとして使用する際にはルツボの材質の選択が新たな問題となった．一方，Zucker[7] は Cu_2O の融液から Cu_2O の単結晶を育成する場合に，種々のルツボ材質を検討した結果，MgO の多結晶体が最適であることを見出している．したがって，本研究でもマグネシアルツボを使用して Cu_2O フラックスによる SnO_2 の単結晶育成を試みた．用いたマグネシアルツボは日本化学陶業株式会社製の緻密質型で外径 32mm，内径22mm，高さ50mm の大きさである．SnO_2 と Cu_2O の混合比は前述の白金ルツボによる育成の場合と同様である．先ず，最高温度

1350°C で3時間保持した後，毎時4°C の冷却速度で約900°C まで徐冷後，炉よりルツボを取り出し自然放冷した場合は，ルツボに充塡した SnO_2 と Cu_2O の混合物は完全に溶融しておらず，上部の混合物は焼結した状態であった．ルツボ底部のフラックス中で生成した SnO_2 の単結晶は微細針状であった．次に混合物を完全に溶融させるために，1350°C で8時間加熱後に，毎時2°C の冷却速度で徐冷した場合は混合物全体が十分に溶融していたが，得られた結晶は大部分が褐色の粒状であり，SnO_2 は微量の針状結晶が認められるのみであった．褐色粒状結晶はX線回折の結果から，Mg_2SnO_4 であることが明らかとなった．この結果はマグネシアルツボが高温で長時間 Cu_2O の融液に接すると，MgO が溶け出してくることを示している．したがって，マグネシアルツボの使用も Cu_2O をフラックスに用いる SnO_2 の単結晶育成に適当でないことが判明した．

ルツボを使用しない単結晶の育成法としては浮遊帯域法（ゾーンメルテング法）が知られているので，本研究でも赤外線集中炉による浮遊帯域法に Cu_2O をフラックスとして用いる方法を組合わせて，SnO_2 の単結晶育成を試みた．SnO_2 に少量の Cu_2O を添加して焼結丸棒を作製し，これら上下一対の SnO_2 焼結棒のあいだに Cu_2O の圧粉焼結体を挟み，加熱溶融した浮遊フラックス帯を SnO_2 を通過させることにより連続的に単結晶を育成させることを期待した．しかしながら，溶融した Cu_2O は上下一対の SnO_2 焼結棒に徐々に吸収されてしまい，浮遊帯域は数時間保持されるのみで，ついには消失してしまうため期待通りの成果は得られなかったが，図13に示すような多結晶体のブロックが得られた．

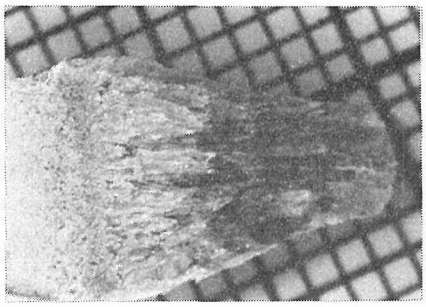


図13　Cu_2O をフラックスとして遊帯域法により育成した SnO_2 多結晶体．

SnO_2 の有効なフラックスとして前述したように，$Na_2B_4O_7$ が知られている．白金ルツボを用いて $Na_2B_4O_7$ による SnO_2 の単結晶の育成を吟味したところ，生成した単結晶は赤紫色針状であった．Cu_2O による SnO_2 単結晶育成の場合も生成結晶は淡紫色であったが，着色の原因はすでに，Marley と MacAvoy[2] によって報告されているように，ルツボ材質から溶出したロジウムまたは白金が混入したためである．次に，Cu_2O と $Na_2B_4O_7$ の混合フラックスによって SnO_2 の単結晶育成を試みた．混合フラックスはより低温で溶融するために，図14に示す各点の混合組成について最高温度1230°C，冷却速度は毎時4°C の条件で白金ルツボを用いて単結晶育成を行なった．図15に示す SnO_2 の単結晶は，SnO_2 が10mol%，Cu_2O が60mol%，$Na_2B_4O_7$ が30mol%の場合に得られたものであるが，一部の結晶は中空になっており，そこにフラックスの混入していることが認められ

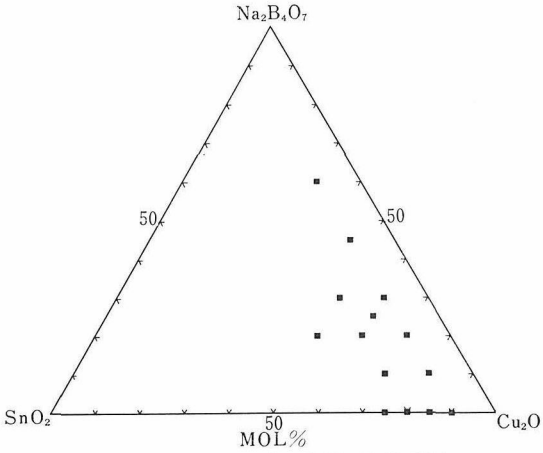


図14　Cu_2O のみ，または Cu_2O–$Na_2B_4O_7$ 混合フラックスによって検討した SnO_2 単結晶育成の組成領域．

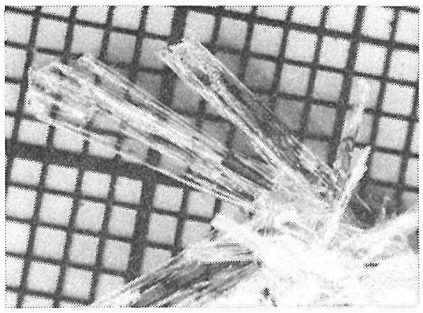


図15　SnO_2 が10mol%，Cu_2O が60mol%，$Na_2B_4O_7$ が30mol%の組成から育成した SnO_2 単結晶外観．目盛りは1mm である．

る．Cu_2O と $Na_2B_4O_7$ の混合フラックスの場合も，白金ルツボは著しく劣化してしまうため，SnO_2 の溶解度を正しく求めることはできなかった．

2.4.3 考察

SnO_2 単結晶育成のためのフラックスとして，Cu_2O が有効であることが再確認されたが，従来から知られているフラックスである $Na_2B_4O_7$ と組合せることにより，Cu_2O 単独の場合より低温で溶融するため，生成結晶は無色透明である．しかしながら，Cu_2O の融液に浸食されない容器を見出すことができなかったために，SnO_2 の溶解度は決定できなかったが，推定では1250°Cで20mol%以上であると思われる．

浮遊帯域法による SnO_2 の単結晶育成は，Cu_2O の浮遊帯を長時間安定に保持できなかったために成功しなかったが，非常に緻密な SnO_2 の焼結棒が作製できれば安定な浮遊帯を実現できることから，連続的な SnO_2 の単結晶育成が可能となろう．

参考文献

1) G. Wunder, J. Prakt. Chem., 2 206 (1870).
2) J. A. Marley and T. C. MacAvoy, "Investigation of the Mechanism of Single Crystal Growth in High Temperature Systems", Technical Report AFCRL-62-771 (1962).
3) E. A. D. White, J. Mat. Sci., 1, 199 (1966).
4) Y. Fujiki and Y. Suzuki, Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 68, 277 (1973).
5) H. F. Kunkle and E. E. Kohnke, J. Appl. Phys., 36, 1489 (1965).
6) S. Shimada, K. Kodaira, and T. Matsushita, Z. anorg. allg, Chem., 469, 128 (1980).
7) R. S. Zucker, J. Electrochem. Soc., 112, 417 (1965).

2.5 フラックス反応法によるSnO_2粉末の調製

2.5.1 はじめに

純度が高く，こまかい粒度の SnO_2 を入手することが困難である現状では，市販の SnO_2 を，単結晶原料や，ガスセンサー用焼結体用原料等に供する場合には，精製，微粒化等の過程が必要になる．しかしながら，この精製，微粒子化に適する方法に関する報告は，ほとんど皆無に近い状態である．

SnO_2 は 1020～1200K[1] あるいは1290～1420K[2] の温度範囲で，主として次の反応

$$SnO_2(s) \rightarrow SnO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (1)$$

で，また一部は

$$SnO_2(s) \rightarrow \frac{1}{2}SnO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (2)$$

の反応で，気化するといわれる．この報告結果に留意して，約700°C 以下の低温で SnO_2 を溶融分解する予備実験を行なった．融剤としては，一般に広く使用されている，種々の酸化物，フッ化物，ホウ酸塩，フルオロ塩，バナジウム酸塩，タングステン酸塩，モリブデン酸塩等，あるいは，これらの2種以上の化合物の混合物について SnO_2 の溶解性をしらべた．その結果，いずれの融剤も，この温度では，SnO_2 の融剤としては不適当であり，わずかにホウフッ化カリ (KBF_4) だけが SnO_2 を容易に溶融分解することが明らかになった．

そこで，KBF_4 単独よりも，溶融温度をより低くする目的で，KBF_4-KF 系の混合物を用いて SnO_2 を溶融分解し，融解物の水溶液からスズ酸を沈降させ，これを脱水，乾燥，仮焼により，SnO_2 を微粉として回収する方法を試みた[3]．

2.5.2 実験および考察

SnO_2 は"鹿"特級（関東化学(株)），KBF_4 ならびにKFは試薬特級（森田化学(株)），HNO_3 は試薬特級（和光純薬(株)）等を使用した．

KBF_4 の融点は種々の値が報告されている[4~12]が，融点は KBF_4 の純度に微妙に左右され，再結晶をくり返して得た高純度のものは 570°C[7]で，この温度で KF と BF_3 とに分解する[7]．この高純度 KBF_4 と KF との共融組成は KBF_4 が75モル%で，共融点は 460°C であり[7]，本実験で上記試薬を用いた時のそれは 470°C であった．

$xKF + (1-x)KBF_4$ に溶融分解する SnO_2 の量は，過冷却法[13]で求めた．すなわち，ルツボ中に一定温度に保った $xKF + (1-x)KBF_4$ の透明融体に，既知量の SnO_2 微粉を加え，撹拌融解し，痕跡量の SnO_2 がルツボ底部に残存することが認められるまで，この操作をくり返し，この状態を以て，SnO_2 が飽和に達したと見なし，融体の冷却を待って，固化した融体を硝酸水溶液で浸出し，SnO_2 の残量から，SnO_2 の溶融分解量を求めた．KBF_4 を含む融体は，白金ルツボ内壁面に

黒色のほう化白金を析出することがあるので白金製器具の使用は好ましくない．一方，金はそのほう化物の存在が否定されて居り[14]，黒色の析出物が見られないので，本法では金ルツボを使用した．さらに，金ルツボの使用は，融体がルツボ内壁面をクリープすることを防止できる利点がある．

測定の結果は，図16に示すように，500°, 600°, 700°C のいずれの温度でも，$x=0.5$ つまり KBF_4 と KF とが等モルの混合物の場合，SnO_2 が最も多く融解することが判明した．これらの反応機構としては，まず KBF_4 が分解し[7,15]

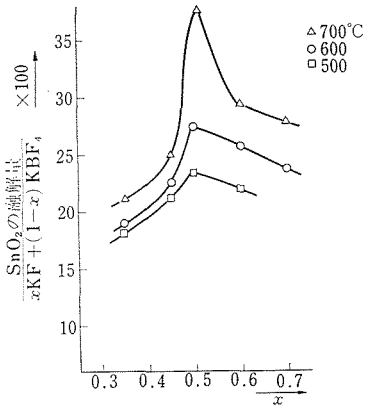


図16　KF のモル分率 x と SnO_2 の融解量との関係

$$6\,KBF_4 \rightarrow 6\,KF + 6\,BF_3 \qquad (3)$$

この生成 BF_3 が，他の酸化物の場合*と同様に，SnO_2 と反応してフッ化物と B_2O_3 とを生成すると類推すれば

$$3\,SnO_2 + 4\,BF_3 \rightarrow 3\,SnF_4 + 2\,B_2O_3 \qquad (4)$$

となり，B_2O_3 は未反応の BF_3 と反応し[15~17]

$$2\,B_2O_3 + 2\,BF_3 \rightarrow 2\,(BOF)_3 \qquad (5)$$

* Al_2O_3 は BF_3 と反応し[6]

$$Al_2O_3 + 2\,BF_3 \rightarrow 2\,AlF_3 + B_2O_3$$

となり，SiO_2[16]は同様に

$$3\,SiO_2 + 4\,BF_3 \rightarrow 3\,SiF_4 + 2\,B_2O_3$$

となり，TiO_2[16]も同様に

$$3\,TiO_2 + 4\,BF_3 \rightarrow 3\,TiF_4 + 2\,B_2O_3$$

となる，La_2O_3 を KBF_4-KCl と溶融した場合[15]には，La_2O_3 は KBF_4 の分解によって生成する BF_3 と反応し

$$La_2O_3 + 2\,BF_3 \rightarrow 2\,LaF_3 + B_2O_3$$

となる．いづれの場合にも，生成 B_2O_3 は未反応の BF_3 と反応し，揮発性のトリフルオロボロキシン $(BOF)_3$ を生成する．

を生成する．そして，生成 SnF_4 は KF と反応して[18]

$$3\,SnF_4 + 6\,KF \rightarrow 3\,K_2SnF_6 \qquad (6)$$

となるものと推定される．従って全反応は

$$3\,SnF_4 + 6\,KBF_4 \rightarrow 3\,K_2SnF_6 + 2\,(BOF)_3 \qquad (7)$$

で表わすことができる．

上記の SnO_2 の融解実験の結果に基き，SnO_2, KBF_4, KF の混合物を約675°C で15時間溶融し，融体の冷却固化を待って，次に述べる湿式処理を行なった．

約 24g の固化物を温水に溶解し，硝酸で酸性 (PH：4.0±) とした．この酸性温水溶液に予熱空気あるいは酸素を吹き込み，得られた白色沈澱を温水で数回浸出したのち，沈澱を脱水，乾燥し，1100°Cで仮焼した．この仮焼物は SnO_2 であることが同定された．これらの処理の結果の一部を表5に示した．

原料に供した試薬類ならびに上記の処理により得られた SnO_2 の発光分光による分析では，空気，酸素の吹き込みによる SnO_2 中の Cu 量は後者の方が前者よりも多い以外，純度に著しい差違は認められなかった．また後者による SnO_2 中には，

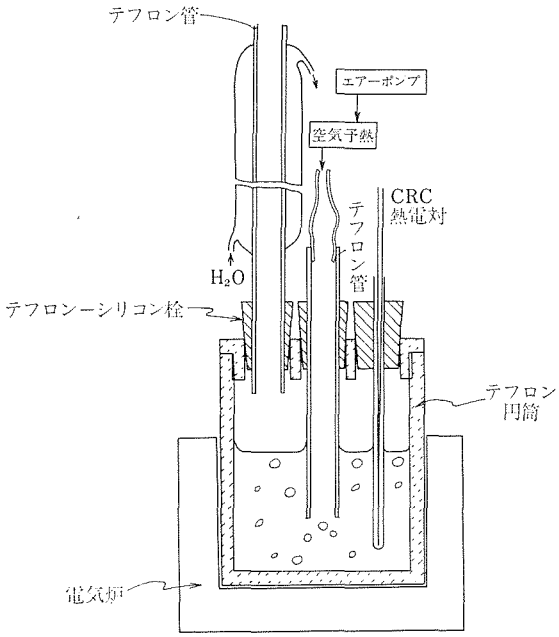


図17　湿式処理の概略

表5　湿式処理実験結果

実験条件 / 実験番号	試料		湿式処理			沈澱重量(g)			SnO_2 収率(%)**
	重量 (g)	SnO_2 含量* (g)	温度 (°C)	通気		熱処理温度(°C)			
				種類	時間(h)	105	600	1100	
A—2	24.052	5.683	50～70	空気	120	4.968	4.238	3.998	70.35
A—3	24.012	5.673	60～70	空気	120	5.269	4.747	4.478	78.94
O_2—5	24.187	5.014	70～100	酸素	15	5.564	5.029	4.490	89.55
O_2—6	23.905	4.905	80～100	酸素	13	4.720	4.310	4.180	86.54

* 調合量の SnO_2 が 100 %試料中に残存したと仮定した値

** *の値を基準として計算

原料中に存在する量を遥かに上廻る不純物として Al, Cu, Mg, Si 等が検出された．Al, Si は熔融物分解時に使用したムライト製炉芯管からの混入が考えられるが，他の元素の介在か何に起因するか詳らかでない．

前述の湿式処理の際，ホウケイ酸ガラス製の器具を使用した場合には K_2SnF_6 中 Sn の Si と置換して容易に K_2SiF_6 が生成されるため，テフロン製器具等の使用が望ましい．なお，本実験で使用した湿式処理の概略を図17に示した．

湿式処理による反応は

$$K_2SnF_6 + 3\,KF + 2\,HNO_3 + (n+3)\,H_2O \rightarrow H_2SnO_3 \cdot nH_2O + 2\,KNO_3 + 3\,(KF \cdot 2\,HF) \quad (8)$$

であり，脱水，仮焼により

$$H_2SnO_3 \cdot nH_2O \rightarrow SnO_2 + (n+1)\,H_2O\nearrow \quad (9)$$

となり，SnO_2 が得られると推定した．

参考文献

1) R. Colin, et al., Trans Faraday Soc. 61, 1364 (1965).
2) E. K. Kazenas, et al., Russ. J. Phys. Chem. 50, 309 (1976).
3) 未発表.
4) V. G. Selivanov and V. V. Stender, Russ. J. Inorg. Chem. 3, 447 (1958).
5) J. Huang, et al., 生産研究, 21, 71 (1961).
6) E. L. Mutterties, "The Chem. of Boron and Its Compounds" p. 336, Wiley, New York (1967)
7) C. J. Barton, et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 337 (1971).
8) B. Phillips, et al., J. Amer. Ceram. Soc. 49, 631 (1966).
9) N. N. Greenwood and R. L. Martin, Quart. Rev. 8, 1 (1954).
10) S. Pawlenko, Z. Anorg. Allg Chem. 336, 172 (1965)
11) R. M. Moore, et al., ORNL-2548 p25 (1959).
12) L. O. Gilpatrick, et al., in "Thermal Analysis, Vol. 1. ed R. F. Schwenker, Academic Press, New York (1969).
13) A. Packter and B. N. Roy, J. Crystal Growth. 18, 86 (1973).
14) N. N. Greenwood, in Comprehensive Inorg. Chem. Vol. 1, ed. J. C. Bailer, Pergamon Press, New York (1973).
15) V. K. Pyrina and M. E. Prostakov, Russ. J. Inorg. Chem. 18, 348 (1973).
16) P. Baumgarten u. W. Bruns, Berch. 74, 1232 (1941).
17) H. D. Fisher, et al., J. Phys. Chem. 65, 1166 (1961).
18) R. Sabatier, et al., C. R. Acad. Sci., Ser. C. 281, 873 (1975).

3. 固溶に関する研究

3.1 SnO_2-GeO_2 系

3.1.1 はじめに

ルチル型の結晶構造をもつ酸化物の酸化スズ(SnO_2)への固溶に関しては，SnO_2-TiO_2 系についての研究[1,2]がよく知られている．この系の状態図は図1に示すように，1430°C 以上で全域固溶し，それより低温域に広い二相領域をもつ典型的なスピノーダル分解を呈しており，立方晶系に属していない化合物でありながら，このようなスピノーダル分解する例として興味がもたれ，広範囲の研究が行なわれている．また，SnO_2-GeO_2 系の相平衡に関する研究はFournierとKohlmuller[3]によってなされ，その結果この系は図2に示すように全域固溶するのみならず，液相線と固相線が一致しており，液相線の SnO_2 側への外挿から SnO_2 の融点は1220°C と見積られている．しかしながら，Sn^{4+} と Ge^{4+} のイオン半径はそれぞれ，0.690Å と 0.530Å[4] であり，両者の差違から SnO_2-GeO_2 系が全域固溶を示すとは考え難い．実際に，GeO_2-TiO_2[5] 系でも全域固溶は観察されていない．さらに，見積られた SnO_2 の融点は低すぎるようである，なぜならBarczakとInslay[6]によって報告されている SnO_2 の融点は1630°Cである．これら既往の結果を総合すると，FournierとKohlmuller[3]による SnO_2-GeO_2 系の相平衡の研究は再検討すべき点が多い．

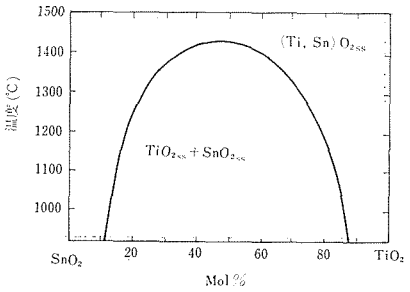


図1　SnO_2—TiO_2系状態図[2]．TiO_{2ss} は TiO_2 に SnO_2 を固溶した固溶体，SnO_{2ss} は SnO_2 に TiO_2 を溶かした固溶体，$(Ti, Sn)O_{2ss}$ は TiO_2 と SnO_2 とのあいだの全域固溶体であり，いずれもルチル型の構造をもつ．

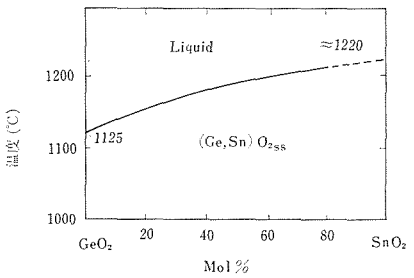


図2　SnO_2-GeO_2 系状態図[3]．$(Ge, Sn)O_{2ss}$ は GeO_2 と SnO_2 とのあいだのルチル型全域固溶体．液相線と固相線が一致しており，さらにその外挿線から SnO_2 の融点は 1220°C と読める．

3.1.2 実験

使用した試薬は SnO_2 が三津和化学株式会社製，GeO_2 は日本電子金属株式会社製であり，純度はいずれも99.99%である．組成が$Sn_{1-x}Ge_xO_2$（xは0.02から0.40）となるように秤量した試薬（全量は7または10g）は，エチルアルコールと共にメノウ乳鉢中で十分に湿式混合した．自然乾燥後，混合物を白金ルツボ中に充填しシリコニット電気炉内に静置した．1000°C で20時間仮焼した後，メノウ乳鉢中で十分に乾式混合し，電気炉中で 1250°C で7日間加熱した．加熱終了後，試料を電気炉中から速かに取り出し室温へ急冷した．このようにして合成された個々の試料の一部は，1000°C で7日間再加熱した．

格子定数の測定はシリコン粉末を内部標準に用いて，粉末X線回折によって行なった．GeO_2 の融点は1116°C であるため，1250°C の熱処理により一部の GeO_2 は蒸発してしまい，試料の組成は秤量混合した初期の値とは変っているので，蛍光X線の測定によって GeO_2 の正確な組成を決定した．試料の微細な形状は走査型電子顕微鏡によって観察した．また，示差熱分析よって転移等の熱的特性を検討した．

3.1.3 結果と検討

$Sn_{1-x}Ge_xO_2$ 系の GeO_2 の蒸発による組成の変化と，ルチル構造の格子定数の値を表1に示す．

表1　SnO_2 と GeO_2 の固相反応で，GeO_2 の蒸発による組成の変動と生成したルチル型固溶体の格子定数.

	GeO_2 含量(mol%)		格子定数(Å)	
試料番号	名目値	実際値	a	c
SG9802	2	1.4	4.7315	3.1811
SG9505	5	3.0	4.7262	3.1751
SG9010	10	7.3	4.7211	3.1723
SG8515	15	13.0	4.7208	3.1714
SG8020	20	16.0	4.7211	3.1713
SG7525	25	22.0		
SG7030	30	26.1	4.7212	3.1714
SG6535	35	30.5		

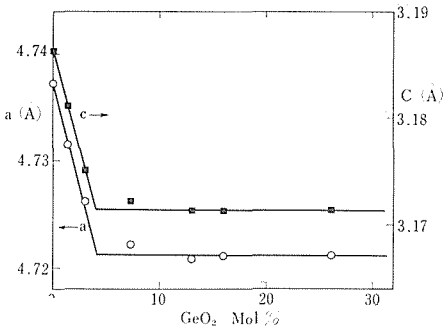


図3　SnO_2-GeO_2 系で SnO_2 を基本構造とする固溶体の GeO_2 組成による格子定数の変化.

組成の変化による格子定数の変化をプロットしたものが図3であり，この結果から，GeO_2は1250°Cで約4 mol% まで SnO_2 へ固溶することが認められ，Fournier と Kohlmuller[3]が報告している全域固溶は観察されなかった．彼らの実験結果と本研究で得られた結果の相違は以下に示すように，GeO_2 が多形をもつこと，ならびに GeO_2 がガラス化しやすいことを考慮すると容易に説明できる．

GeO_2には二つの多形が認められており，1049°Cから融点の1116°C までのあいだで安定な高温相は，六方晶系に属しており，石英型の結晶構造である[7]．1049°C 以下で安定な低温相は，正方晶系に属しており，ルチル型の構造である．ルチル型の構造をもっている SnO_2 に固溶するのは，低温相の GeO_2 であろうということは当然期待される．しかしながら，市販されている GeO_2 は高温相であるため，SnO_2（ルチル型）と GeO_2（石英型）の固相反応は非常に遅く，1250°C の高温でも7日間の時間を費やすことによって反応が進行する．しかるに，Fournier と Kohlmuller[3] による試料合成は，約1 GPa の圧力で加圧成形した混合粉末のペレットを 1300°C で加熱後，再度 1100°C で15分間加熱するという手順である．彼らは 1300°C での加熱時間を記していない上に，1100°C での加熱時間は固相反応に対しては余りにも短かすぎる．したがって，Fournier と Kohlmuller[3] によって合成された試料が均一なものかどうか非常に疑わしい．

GeO_2 はそれ自身でガラス化し易い酸化物であることはよく知られているが，SnO_2-GeO_2 系の試料も GeO_2 の含量が4 mol%以上の領域では，1250°C から急冷により GeO_2（正確には SnO_2 を含量する）はすべてガラス化してしまい，粉末X線回折図に見られるパターンは SnO_2 を母相とするルチル構造のものである．特に，GeO_2 の含量の少ない試料では，ガラスによる巾広の回折ピークを認めることも困難となる．図4には一例として，秤量し，混合した組成が $Ge_{0.35}Sn_{0.65}O_2$ の場合について，急冷した試料と 1000°C で再加熱した試料のそれぞれの粉末X線回折図を示す．回折図(a)は急冷試料からのものであり，見掛け上は，SnO_2 を母相とするルチル型固溶体の単一相のように観察される．しかしながら，同一試料を1000°Cで再加熱した際の回折図(b)は，ルチル型固溶体のほかに六方晶系に属する GeO_2 の存在を示してい

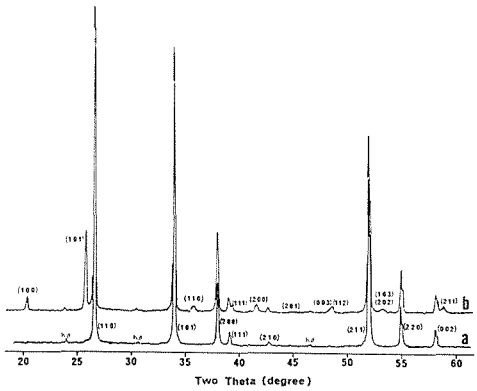


図4　混合組成が $Ge_{0.35}Sn_{0.65}O_2$ の粉末X線回折図．(a) 1250°C で7日間加熱後，室温へ急冷した試料．回折線はすべてルチル型構造に基づいて指数をつけた．(b)前記の急冷試料を 1000°C で7日間加熱した場合．新たに出現した回折線はすべて石英型構造に基づいて指数をつけた．

る．回折図aとbを比較して，ルチル型固溶体の回折ピークは相対強度と回折角(2θ)度に変動は認められない．すなわち，1250°C からの急冷によって，融溶状態の GeO_2 はガラス化してしまうため，X線回折に寄与しないが，1000°C の再加熱によってガラスの結晶化が起こり，六方晶系に属する GeO_2 が出現することが認められる．急冷試料中のガラス部分の形状は，図5に示された走査型電子顕微鏡による観察から球状であることが判明した．この結果から，SnO_2–GeO_2 系は 1250°C GeO_2 が 4～40mol% の領域で，ルチル型固溶体と GeO_2 に富む液相の二相から成っていることが明らかとなった．系統的に実験検討した組成領域は GeO_2 が40mol% までであったが，この値以上の濃度でも同様な二相領域が見出せるであろうことは疑いないので，「実験」の項目で述べたような手順に従って 95mol% の GeO_2 を含む試料を合成したところ，予期したように 1250°C でルチル型固溶体と GeO_2 に富む液相の二相が確認された．石英型の GeO_2 が SnO_2 を固溶する可能性は，結晶構造の配位数と Ge^{4+} と Sn^{4+} のイオン半径の相違とを考慮すると，非常に少ないと思われる．このように，GeO_2 に富むガラスの存在を無視すると，SnO_2–GeO_2 系は見掛け上 Fournier と Kohlmuller[3] によって報告されたように全域固溶の系であると，誤って結論されたことが理解される．

急冷試料の示差熱分析の結果は，GeO_2 を 4～40mol% 含む領域では，毎分 10°C の昇温過程で約1100°C に吸熱ピークを示した．SnO_2 を母相とするルチル型固溶体では何らの熱的特性は観察されなかったことから，約 1100°C で観察されたピークは GeO_2 の融点(1116°C)に対応するものである．すなわち，急冷によってガラス化したGeO_2は昇温過程で結晶化し，約 1100°C で溶融するのである．Fournier と Kohlmuler[3] が示差熱分析で観察した液相線(または固相線)は，上記の GeO_2 の溶融点であると理解される．以上の本究研による結果と，SnO_2 の融点[6] ならびに GeO_2 の転移点と融点[7] のデータとから，SnO_2–GeO_2系の推定される相平衡図は図6に示したようになるであろう．

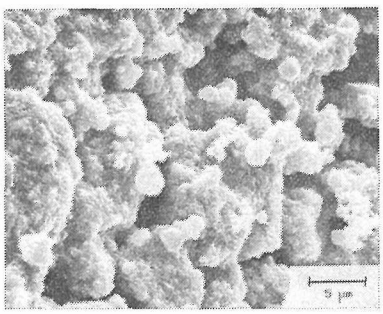


図5　混合組成が $Ge_{0.35}Sn_{0.65}O_2$ の粉末を1250°Cで7日間加熱後，室温へ急冷した試料の走査型電子顕微鏡写真．球状の固まりが GeO_2 に富むガラスである．

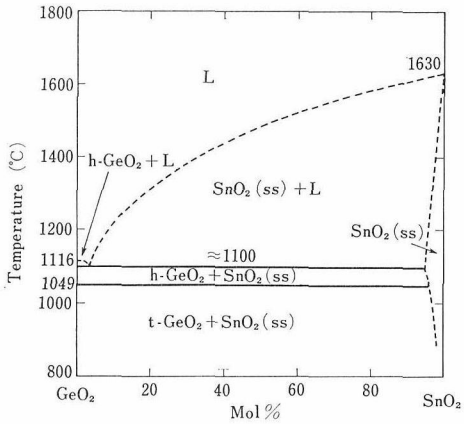


図6　GeO_2–SnO_2 系の推定される状態図．SnO_2 (ss)は SnO_2 を基本構造とする固溶体，t–GeO_2 は GeO_2 の低温相（正方晶系），h–GeO_2 は GeO_2 の高温相（六方晶系），L は液相である．

最後に，本研究の結論として次の三点があげられる．(1) SnO_2–GeO_2 系には，これまでに報告されたような完全固溶は見出されなかった．(2) GeO_2 は 1250°C で約 4 mol% までSnO_2に固溶し，ルチル型固溶体となる．(3) ルチル型の SnO_2 と石英型の GeO_2 を固相反応させるためには，GeO_2 の融点以上の反応温度が必要である．

参考文献

1) N. N. Padurow, Naturwissenschaften, 43, 395 (1956)
2) M. Park, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 58, 43 (1975).
3) J. Fournier and R. Kohlmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., No. 12, 4283 (1970).
4) R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).
5) J. F. Sarver, Am. J. Sci., 259, 709 (1961).
6) V. J. Barczak and R. H. Insley, J. Am. Ceram.

Soc., 45, 144 (1962).
7) J. F. Sarver and F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 43, 336 (1960).

3.2 SnO_2-アンチモン酸化物系

3.2.1 はじめに

Sb酸化物はSnO_2焼結体及び薄膜等の電気伝導率を増加させる添加剤として用いられ，この方面からの研究が多数報告されている[1~4]．しかしながら，固溶量が少ないために格子定数の変化が少ないこと，Sb が焼成時に蒸発するために化学組成が不明確になりやすいこと等の理由により組成と格子定数に関する有意な結果は得られていない．

本研究では格子定数を精密に測定し，かつ単一相の固溶体中の Sb 成分を分析することにより定量的な結果を得ることができた．

3.2.2 実験方法及び結果

Sb_2O_5 の結晶相は大気圧下では合成されず，最近になって高酸素圧下で合成されている[5]．従って大気圧下ではSb_2O_5は不安定相と考えられる．市販の"Sb_2O_5"を空気中で毎分50°Cにて加熱した例では Sb_6O_{13} が650°～850°Cで，α-Sb_2O_4が890°～970°C で存在する[6]．また生成物の種類は加熱速度や反応経路の影響を受ける[6,7]．

市販の"Sb_2O_5"（非晶質＋微量のSb_2O_4，98%），Sb_2O_3(3N, Alfa Chemicals)をモル比で1：1の割合に混合し，80°C，24時間でまずα-Sb_2O_4を合成した．次に，Sb_2O_3，"Sb_2O_5"，およびα-Sb_2O_4をそれぞれ SnO_2 (3N，三津和化学）に対して5～25モル%の割合に加えた試料を調製した．これらの試料をまず 800°C 及び 900°C に24時間保った．焼成後の試料はいずれもSnO_2固溶体＋α-Sb_2O_4となり，出発組成における Sb酸化物の種類とは無関係に反応生成物の組み合わせが定まることが判明した．更に 1000°C で 24 時間保ったところ，いずれも過剰の Sb 成分は揮発し単一相のSnO_2 固溶体のみとなった．

生成した固溶体の格子定数は粉末X線法にてSiを内部標準とし，CuKα_1 にて毎分 1/8° の走査速度を用い，2θ が 55°～100°のピーク14本を使い，最小2乗法により求めた．求められた値は小数点以下4けた目に誤差を認めた．表2には幾つかの固溶体の合成条件並びに格子定数を示し，更に

表2　各種Sb酸化物とSnO_2の反応（24時間）により生成した固溶体の格子定数

出発物質	Sb濃度 (モル%)	温度 (°C)	格子定数 a(Å)	格子定数 c(Å)
$SnO_2+Sb_2O_5$	5	1000	4,740(1)	3,189(8)
$SnO_2+Sb_2O_5$	10	1100	4,740(7)	3,190(4)
$SnO_2+Sb_2O_5$	10	1200	4,740(6)	3,190(4)
$SnO_2+Sb_2O_3$	5	1000	4,739(7)	3,189(4)
$SnO_2+Sb_2O_3$	10	1000	4,739(3)	3,188(7)
$SnO_2+Sb_2O_4$	5	1100	4,740(8)	3,190(3)
$SnO_2+Sb_2O_4$	10	1100	4,740(7)	3,190(6)
SnO_2	0	—	4,736(8)	3,185(8)
SnO_2	0	1200	4,737(2)	3,186(3)

SnO_2自身の格子定数も比較のために掲げてある．表から明らかなように固溶体の格子定数はいずれも $a=4.740\pm0.001$Å，$c=3.190\pm0.0005$Å であり，出発時の Sb 酸化物の添加量とは無関係に一定となり，かつSnO_2自身よりも大きな値を示す．したがって Sb 酸化物成分は固溶体中で一定濃度を保つことが理解される．また，表に示したように，1000°～1200°C までの範囲で格子定数が一定であることから固溶体中に含まれた Sb 酸化物成分は揮発しにくいことが判明した．

そこで，これらの固溶体の1種，出発組成が10モル%Sb_2O_4 で 1200°C で焼成した試料を再びSnO_2 と種々の割合に混合し，それぞれ，1200°C で24時間の焼成を行った．焼成後の試料は粉末X線法によれば，すべて単一相の固溶体であった．次に，これらの試料中に含まれる Sb の濃度を蛍光X線法にて分析した．分析には SnO_2 と Sb_2O_5 を混合して Sb の割合が0.5～9.0モル%となる標

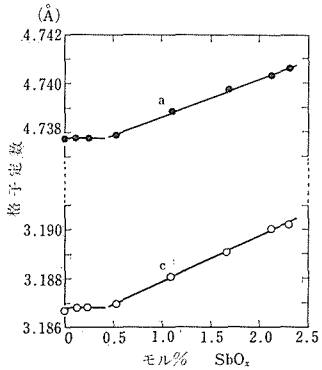


図7　SnO_2-Sb酸化物系固溶体の Sb 濃度と格子定数の関係．

準試料を作製し用いた．これらの試料の Sb 濃度と格子定数の関係を図7に示す．図から明らかなように，SbO_x として0.5モル%以下では格子定数は変化せず，0.5モル%以上では，Sb 濃度に比例して格子定数 a, c ともに増加する．出発組成が10モル%Sb_2O_4 の試料，すなわち過剰の Sb_2O_4 を1200°C で揮発させた試料の固溶体の Sb 濃度は本実験で得られる最大固溶量となり，SbO_x として2.3モル%であった．したがって表2に示した他の固溶体中に含まれる Sb 成分の量もこれと同程度のものと考えられる．

3.2.3　考察

Sb を添加した SnO_2 固溶体の Sb の原子価状態は従来電気伝導率との関係から主に論ぜられてきた．しかし SbO_2 に換算して2.3モル%にも相当する Sb の量は本章3節に述べるごとく他の SnO_2 固溶体と同様に，適当な化学式で表される化学成分で表現されるはずである．もし Sb_2O_3 や Sb_2O_5 を成分とした場合にはルチル構造を有するためには多量の格子欠陥を含まざるを得ない．通常この様な量はわずかであり，数%に及ぶことはあまりない．また Vincent[8] は $Sn^{2+}Sb_2^{5+}O_6$ のごとき Sn^{2+} の存在する成分は熱力学的に可能性が少ないことを指摘している．Pyke[9] 等は Sb 酸化物を固溶させた SnO_2 を電子顕微鏡下で観察し，Sb_2O_4 すなわち $Sb^{3+}{}_{0.5}Sb^{5+}{}_{0.5}O_2$ の析出に起因すると思われる SnO_2 固溶体の双晶を見いだし，Sbは上記混合原子価の型で固溶するものと推論した．関係する金属イオンの6配位におけるイオン半径[10]は Sn^{4+}(0.69)，Sb^{3+}(0.76)，Sb^{5+}(0.60) であり，Sb^{3+} と Sb^{5+} のイオン半径の和の半分は0.68となり，ほぼ Sn^{4+} と同じ大きさとなる．ゆえに，この考えが最も妥当と思われる．図7において，SbO_2 が0.5%以下の領域では，Sbは不純物の Fe などと結合して $Fe^{3+}{}_{0.5}Sb^{5+}O_2$ 成分を作っている可能性がある．

これらの問題は本固溶体の電気伝導度の研究に関連して第5章1節で更に詳しい検討結果を述べる．

参　考　文　献

1) 松下徹，山井巌，窯業協会誌，80, 305 (1972).
2) M. K. Paria, H. S. Maiti, J. Mat. Sci., 17, 3275 (1982).
3) 徳田由雄，日本化学会誌，1980, 803.
4) 徳田由雄，日本化学会誌，1980, 809.
5) M. Jansen, Acta Cryst., B35, 539 (1979).
6) C. A. Cody, L. Dicarlo and R. K. Darlington, Inorg. Chem., 18, 1572 (1979).
7) D. J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse and F. W. D. Woodhams, Can. J. Chem., 50, 690 (1972).
8) C. A. Vincent, J. Electrochem. Soc., 119, 515 (1972).
9) D. Pyke, R. Reie and R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem., 25, 231 (1978).
10) R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 751 (1976).

3.3　SnO_2-ABO_4 (A=Ga, Cr; B=Nb, Ta, Sb^{5+})

3.3.1　はじめに

SnO_2 はルチル型結晶構造を有するn型半導体であり，その化学的性質は極めて安定であるため各種電極材料，特に，数少ない透明導電膜材料としての用途は広い．

SnO_2 と他のルチル構造を有する酸化物，すなわち RO_2型 (R=Ti, Ge など)，ABO_4 型 (A=Ga, Cr など，B=Nb, Sb^{5+})酸化物との固溶関係はRO_2型を除いて，ほとんど調べられていない．TiO_2 とは1430°Cより高温では全域固溶をなすが，より低い温度では大きな不混和域を作る[1]．最も小さい格子寸法を持つルチル型 GeO_2 とは従来全域固溶をするもの[2] とされていたが，3章1節に述べたごとく，ほとんど固溶体を作らないことが判明した[3]．Krylov[4] 等は SnO_2-$CrTaO_4$ 系及び SnO_2-$FeTaO_4$ 系において，混合酸化物を1200°Cで100時間保持することにより，いずれも全域にわたるルチル型固溶体が生成することを報告している．しかしながら，彼らは格子定数等の具体的データを示していない．

以上のごとく SnO_2 と全域固溶をなすものは高温における TiO_2 以外には明確ではなく，また SnO_2 と他のルチル関連化合物との固溶関係も明らかにされていない．本研究では SnO_2 を端成分とし，ABO_4 型化合物との固溶体の合成を試み，その生成領域の検討，格子定数の測定を行なった．

3.3.2　実験

まず各端成分 (ABO_4) に対応する組成を酸化物混合体により調製し，ふた付白金ルツボ中に入れ800°C，あるいは900°Cにて仮焼後，所定の温度に24時間保ち所定の複酸化物を合成した．試薬

は Sb_2O_5 (98%，半井化学薬品製)，Ta_2O_5 (3N，昭和化学製)，Nb_2O_5 (3N，三津和化学製)，Ga_2O_3 (3N，三菱金属製)，並びに特級試薬を用いた．次に，合成した端成分の化合物を SnO_2 (3N，三津和化学製) と種々の組成比にとり，めのう乳鉢にてエチルアルコールを加えて混合し，乾燥後約7g をふた付き白金ルツボに入れ 800°C にて仮焼後，SiC 発熱体の炉にてまず1100°C，24時間加熱して反応を調べた．1100°C では，いずれの試料も反応の開始は認められるが平衡には達し得ない．また試料重量の変化もなかった．そこで各系につき反応が十分に行われる温度まで 50°C ずつ焼成温度を高めた．SnO_2 固溶体の合成に用いた最高温度では合成した複酸化物自身の重量減は24時間で 0.4% 以下であった．

反応の初期では一般に粉末X線の回折図形には両端成分の化合物のピークに加えて，固溶体の幅広いピークが現れる．反応の終期には，固溶体域に属する試料では，単一相に対応するピークのみとなる．しかしながら試料によってはピーク幅は依然広く，$CuK\alpha_1$，と $CuK\alpha_2$ の分離が認められないこともあった．このような試料では完全な平衡には達しにくく，止むを得ずそのまま格子定数の測定に用いた．一般に SnO_2 成分に富む試料ほど平衡には達しにくく，複酸化物成分の多い試料ほど平衡に達しやすく焼結も進む傾向があった．ある焼成後の試料が2相からなるとき，同一温度，同一時間条件下でその組成をはさむ両端成分側において単一相が生成される場合は2相領域であると判定した．

本実験では生成した相は SnO_2 固溶体か，第2成分の固溶体に属するもののみであり，粉末X線の反射ピークはすべて指数付けが可能であり未知のピークは存在しなかった．Cr^{3+}, Sb^{5+} などを含む試料は，重量の測定と粉末X線法の検出精度の範囲内においてイオンの価数に変化が起こらないことを確認した．また本実験条件下の反応生成物はすべて2成分系として表現された．

格子定数の測定は粉末X線法にてSiを内部標準とし，$CuK\alpha_1$ にて毎分 1/8° の走査速度を用い 2θ が 55°～100° のピーク14本を使い最小2乗法により求めた．求めた値はルチル構造では小数点以下4けた目，単斜晶系のものでは3ケた目に誤差を認めた．

3.3.3 結果及び考察

(1) **SnO_2-$GaSbO_4$ 系**

まず Ga_2O_3 と Sb_2O_5 を 1：1 の比に混合し 800°C にて仮焼後 1000°Cに 24 時間保ちルチル型 $GaSbO_4$ を合成した．Sb_2O_5 は 800°C にて仮焼中に重量減を起こすが，これは Sb_2O_4 を作るためで，1000°C に保つと再び増量し Ga_2O_3 と反応し計算上Sb の価数が 5 価として働くことが確認された．Sb_2O_3 は 800°C で溶融し揮発もするので出発物質としては適当ではないことが判明した．生成した $GaSbO_4$ の格子定数は表3に示すように既報の値と良く一致した．表3にはこのほか各端成分として用いた ABO_4 型化合物のすべてについてその格子定数を載せた．

表3　合成した ABO_4 型化合物の格子定数

化学式	晶系	格子定数(Å) 実験値	格子定数(Å) 文献値	文献
$GaSbO_4$	正方	a=4.597(2)	a=4.60	JCPDS11-216
		c=3.035(1)	c=3.03	
$CrSbO_4$	正方	a=4.589(5)	a=4.577	6)
		c=3.052(3)	c=3.042	
$GaNbO_4$	単斜	a=12.4(6)	a=12.5*	JCPDS16-739
		b=3.79(1)	b=3.80*	
		c=6.62(3)	c=6.62*	
		β=107.4(9)°	β=107.5°*	
$CrNbO_4$	正方	a=4.644(0)	a=4.635	JCPDS20-311
		c=3.102(6)	c=3.005	
$GaTaO_4$	単斜	a=4.58(2)	a=4.60	JCPDS15-691
		b=5.56(8)	b=5.57	
		c=4.95(8)	c=4.97	
		β=90.3(5)°	β=90.4°	

*　JCPDS 16-739 よりの再計算値

次にこれを SnO_2 と種々の組成比に混合し，1100°C，1200°C で 24 時間焼成した．1200°C ではルチル型固溶体が全域にわたって生成された．なお1250°C では Sb 成分の揮発が始まることが重量減とルツボのふたに付着した析出物から確認された．1200°Cで合成した固溶体の出発組成と格子定数の関係を図8に示す．格子定数は SnO_2 端成分から $Ga_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ 端成分へ向かって直線的に減少することが明らかである．

(2) **SnO-$_2CrSbO_4$ 系**

Cr_2O_3 と Sb_2O_5 を混合し仮焼後，1100°C，24 時間にてルチル型 $CrSbO_4$ を得た (表3参照)．

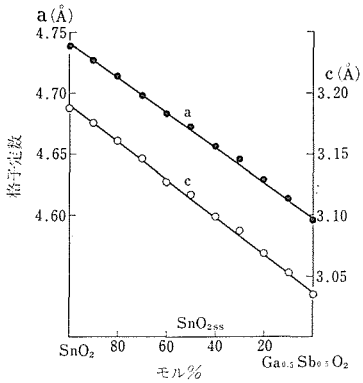


図8　1200°C で生成した SnO_2-$Ga_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ 系ルチル固溶体の組成と格子定数

次にこれを SnO_2 と種々の比率に混合し，最終的に 1200°C，24時間で焼成した．出発組成と格子定数の関係を図9に示す．図中，端成分としての $Cr_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ が 90 モル%の試料では2種の固溶体が共存し，その1種は格子定数から推定して SnO_2 が約15モル%，2番目のものは SnO_2 が2～3モル%と思われる．この組成のものを再び粉砕して 1200°C，1250°C に24時間保持したが，均一な固溶体は得られなかった．したがって，この組成のものは2相領域内に属すると考えられる．格子定数は SnO_2 成分の減少とともに単調に減少した．

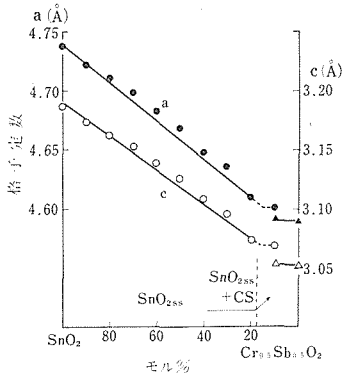


図9　SnO_2-$Cr_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ 系におけるルチル固溶体の組成と格子定数および1200°Cにおける相関係．CS は $Cr_{0.5}Sb_{0.5}O_2$.

(3) SnO_2-$GaNbO_4$ 系

$GaNbO_4$ をまず 1100°C にて合成した．この物質はルチル構造ではなく，単斜晶系を有し，粉末X線データは $GaNbO_4$ の JCPDS データ，16-739 と一致した．なお，JCPDS, 16-739 に記された格子定数（a=15.2Å，b=3.78Å，c=8.1Å，β=141.5°）では同データに付された面指数と対応しないので，その面指数に基づき再計算してその格子定数とした（表3参照）．

$GaNbO_4$ は SnO_2 との反応温度が高く，1300°C，24時間にて均一な固溶体を得た．SnO_2 中における $Ga_{0.5}Nb_{0.5}O_2$ 成分の固溶限界は約50モル%であった．図10に出発組成と格子定数の関係並びに相関係を示す．

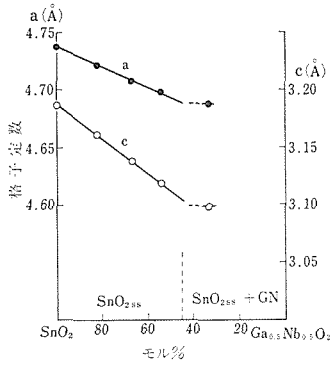


図10　SnO_2-$Ga_{0.5}Nb_{0.5}O_2$ 系におけるルチル固溶体の組成と格子定数および 1300°C における相関係．GN は $Ga_{0.5}Nb_{0.5}O_2$.

(4) SnO_2-$CrNbO_4$ 系

1100°C，24時間にて $CrNbO_4$ を合成した．この物質はルチル構造を有する．SnO_2 との反応温度は高く，SnO_2成分が20モル%の試料では1200°Cでも反応するが，50モル%よりも多い試料では反応は不完全となり，1350°C，24時間にてようやく均一な固溶体が全域にわたって生成される．出発組成と格子定数の関係を図11に示す．

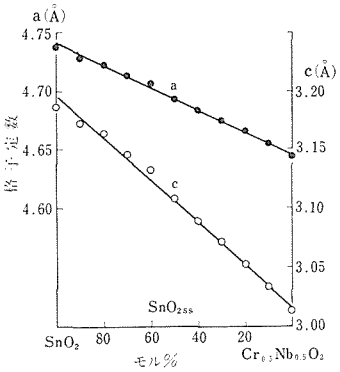


図11　1350°C で生成した SnO_2-$Cr_{0.5}Nb_{0.5}O_4$ 系ルチル固溶体の組成と格子定数.

格子定数は SnO_2 成分が減少するにつれて a 軸，c 軸とも単調に減少するが，特に c 軸については SnO_2 成分が 60～80モル％の辺で直線よりも上に外れる傾向が認められる．粉末X線の測定誤差は図のプロットに用いた丸印よりも小さく，また焼成前後の試料の重量変化もないので，その原因として考えられることは，(1)試料の組成が不均一なためか，あるいは(2)この系の固溶体の固有の性質によるもの，と思われる．(1)については，反応が完結していないために回折ピークの幅が広く，測定値は数％の組成分布を持つ固溶体の平均組成に相当する格子定数を求めたことになっている．しかしながら，測定値の直線からのずれは数％よりも大きく，単にピーク幅から考えられる組成の誤差では説明できない．(2)として，(002)面のピーク幅は(310)面のそれよりも大きい傾向が認められ，Schultz 等[5]が TiO_2-SnO_2 系で観察したような c 軸に沿った組成の乱れが考えられる．更にPark等[1]は TiO_2-SnO_2 系において，その固溶体の格子定数が Vegard の法則よりも正に偏倚することを見いだしており，このことを不混和域の存在に関連して説明している．以上のことから本系においても恐らく c 軸に沿った組成の乱れが存在し，このため結晶の内部ひずみが増加し格子定数も理想構造のそれよりも増加しているものと思われる．しかしながら，本系の固溶体（50モル％SnO_2）を 1000°C に 2 日間保持したが相の分離は起らなかった．

(5) SnO_2-$GaTaO_4$ 系

まず $GaTaO_4$ を 1100°C，24時間で合成した．この物質は単斜晶系でウォルフラマイト型を有し，1530°C 以上でルチル構造に転移することが報告されている[7]．

SnO_2 とは 1300°C，24時間で反応しルチル型相は SnO_2 が 15モル％まで生成した．また，5 モル％ SnO_2 の組成ではウォルフラマイト型固溶体が生成し，その格子定数は a=4.60(1)Å，b=5.58(9)Å，c=4.977(5)Å，β=90.2(0)° となり $GaTaO_4$ の格子定数よりも全体的にやや大きくなった．SnO_2 が 15～5 モル％の間では 2 相領域となる．図12に出発組成と格子定数の関係，並びに 1300°C における相関係を示す．格子定数と組成の関係は直線的であるが，$CrNbO_4$ の場合と同様に SnO_2 が 70モル％の辺りで正に偏倚する傾向が認められる．特に c 軸に関して著しい．

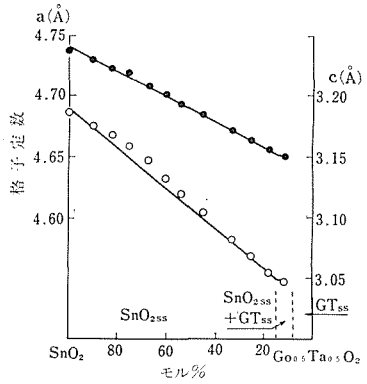


図12 SnO_2-$Ga_{0.5}Ta_{0.5}O_2$ 系におけるルチル固溶体の組成と格子定数および 1300°C における相関係．GT_{ss} は $GaTaO_4$ 型固溶体．

参 考 文 献

1) M. Park, T. E. Mitchel and A. H. Hever, J. Am. Ceram. Soc., 58, 43 (1975).
2) J. Fournier and R. Kohlmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., [12] 4283 (1970).
3) A. Watanabe, T. Kikuchi, M. Tsutsumi, S. Takenouchi, and K. Uchida, J. Am. Ceram. Soc., 66, (1983).
4) E. I. Krylov, V. I. Dvoinin and F. A. Rozhestvenskii, Inorg. Mater., 7, 1454 (1971).
5) A. H. Schulz and V. S. Stubican, Phil. Mag., 18, 929 (1968).
6) G. Bayer, Ber. Deut. Keram. Ges., 39, 535 (1962).

3.4 SnO_2-AB_2O_6系

3.4.1 はじめに

SnO_2-ABO_4 系固溶体に引き続き SnO_2-AB_2O_6 系（A＝Mg, Zn など，B＝Nb, Sb^{5+}）固溶体の生成領域について実験を行なった．ここで取り扱う AB_2O_6 型化合物は 3 重ルチル構造を有し，図13に示すごとく，c 軸はルチル構造の 3 倍の周期を持つ．

Bayer[1] はルチル型酸化物に関する報告を広範囲にわたって集めて要約している．SnO_2 と 3 重ルチル型化合物との固溶関係については以下の記載がある．すなわち，$ZnSb_2O_6$ は SnO_2 に 25 モル％固溶し，SnO_2 は $ZnSb_2O_6$ には固溶しないこと，5 SnO_2・$ZnTa_2O_6$ の組成がルチル構造を有すること，SnO_2-Cr_2WO_6 系では互いに固溶が認められないことなどが述べられている．

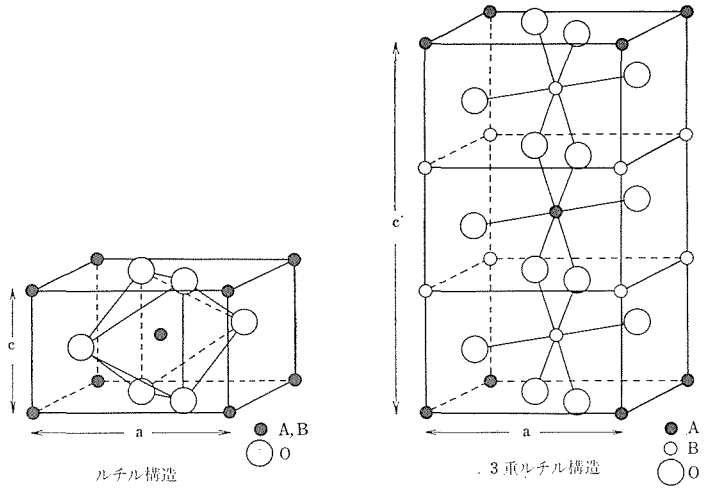


図13　ルチル及び3重ルチルの結晶構造.

3.4.2　実験

実験方法は3章3節に述べた方法と同一である．しかしながらSnO_2固溶体の合成に用いた最高温度では，使用した複酸化物単身の場合には重量減が認められた．すなわち$MgSb_2O_6$を1250°Cで24時間保つと1.6重量%の減少が認められ，$ZnSb_2O_6$では7.4重量%に及んだ．ただし，あらかじめSnO_2と混合し1100°Cで24時間焼成した試料では重量減が小さくなり，$3SnO_2 \cdot 7(Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2)$の組成では1200°C，24時間で3.8重量%，更に粉砕して再び24時間保つと0.8%の重量減となった．重量減がすべてSb成分の揮発によると仮定すれば，$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$成分が約2モル%不足することとなる．SnO_2成分の多い試料では重量減は更に小さくなった．本実験ではSb成分の補正は特に行なわなかった．

3.4.3　実験結果

(1)　**SnO_2–$ZnSb_2O_6$系**

端成分の$ZnSb_2O_6$をまず，1000°C，24時間で合成した．格子定数を表4に示す．次に，$ZnSb_2O_6$をSnO_2と混合し，1200°Cで24時間焼成した．この条件では$ZnSb_2O_6$はSnO_2に対して$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$として50モル%まで固溶する．一方SnO_2は$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$に対して10モル%まで固溶し，単一の3重ルチル相が生成される．出発組成が20〜40モル%SnO_2の試料ではSnO_2固溶体（約50モル%SnO_2）＋3重ルチル相の2相が共存した．上記2相領域内の3重ルチル相の格子定数はほぼ$ZnSb_2O_6$相のそれと一致し，SnO_2が10モル%の3重ルチル固溶体の格子定数よりも小さくなった．この結果は化学平衡論に矛盾するので，同領域内の焼成後の試料を粉砕し，再び1200°Cで24時間焼成した．焼成後の粉末X線回折図形はSnO_2が30モルおよび40モル%の試料では変化が認められず，20モル%の試料ではSnO_2固溶体に加えて2種の3重ルチル固溶体相が認められた．この試料については同様な操作で更に24時間焼成したところ，単一な3重ルチル型固溶体が得られた．しかしながらSnO_2が30および40モル%の試料では24時間，5回の焼成においても生成相の変化は認められなかった．結果を図14に示す．図の2相領域に示した3重ルチル型固溶体の格子定数は$ZnSb_2O_6$相のそれにほぼ一致し，この領域の生成物が真の平衡に達していないことが理解される．

表4　合成したAB_2O_6型化合物の格子定数

化学式	晶系	格子定数(Å) 実験値	格子定数(Å) 文献値	文献
$ZnSb_2O_6$	正方	a=4.666(5)	a=4.67	JCPDS11-214
		c=9.264(9)	c=9.24	
$MgSb_2O_6$	正方	a=4.649(8)	a=4.68	JCPDS15-684
		c=9.232(3)	c=9.21	

本実験結果ではルチル型固溶体，並びに3重ルチル型固溶体の格子定数は，ともに，$ZnSb_2O_6$成分の増加とともに減少している．Bayer[1]の本系に関する記述によれば，本結果とは逆に，ルチル型固溶体の格子定数は$ZnSb_2O_6$成分の増加とも

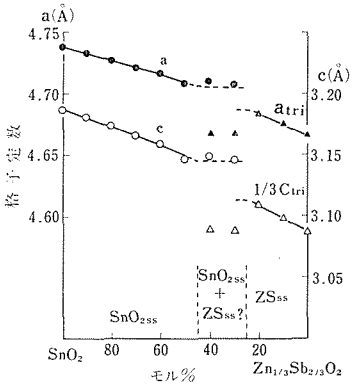


図14 SnO_2–$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$ 系におけるルチル及び3重ルチル相の組成と格子定数，並びに1200°Cにおける相関係．ZS_{ss} は $ZnSb_2O_6$ 相．

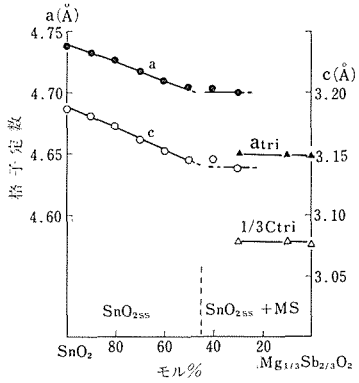


図15 SnO_2–$Mg_{1/3}Sb_{2/3}O_2$ 系におけるルチル及び3重ルチル相の組成と格子定数，並びに1250°Cにおける相関係．MS は $MgSb_2O_6$ 相．

に増加すると述べられている。しかしながら SnO_2 の格子定数 a, c は $ZnSb_2O_6$ の格子定数 a, $c/3$ よりも大きいことから本実験結果の方が妥当なものと思われる．

SnO_2–$ZnSb_2O_6$ 系3重ルチル固溶体とその組成からなるルチル固溶体の結晶構造の相違は，単に c 軸に沿った Zn, Sb イオンの濃度分布にルチル型の c 軸の3倍の周期性が存在するか否かの相違である．従ってこれら二つの結晶相の自由エネルギー差は小さいことが予想され準安定相が出現しやすいと思われる．前述の平衡実験の困難さはこのことに由来するものと考えられる．

(2) SnO_2–$MgSb_2O_6$ 系

1050°C，24時間で焼成した $MgSb_2O_6$ の格子定数を表3に示す．$ZnSb_2O_6$ の場合と同様に SnO_2 固溶体は SnO_2 が約50モル%以上で生成し，それ以下では SnO_2 固溶体と $MgSb_2O_6$ の2相が共存する．2相領域については，SnO_2 成分が30モル%および10モル%の試料について，1250°Cにて24時間の焼成を数回繰り返した．しかしながら SnO_2 成分の $MgSb_2O_6$ 相への固溶は認められなかった．出発組成と格子定数の関係，並びに1250°C付近の相関係を図15に示す．

参 考 文 献

1) G. Bayer, Ber. Deut. Keram. Ges., 39, 535 (1962).

4.　構造に関する研究

4.1　SnO_2 固溶体のスピノーダル分解の高分解能電顕観察

4.1.1　はじめに

固溶体の結晶化学において，相の形成あるいは分離は重要な研究課題の1つである．相分離は通常核の生成およびその成長という段階を経て進行する．一方，原子置換によるエンタルピーの変化が小さい時，相分離はスピノーダル分解により始まり，組成は連続的に変動していく場合がある．スピノーダル分解については多くの理論的研究がある[1]が，結晶内で組成がどのような機構で変動するかについての実験的研究は未だ非常に少ない．特に，原子が移動，再配列する時にどのような規則に律せられるのかは全く不明である．その理由は，これを解決するための実験は高分解能電子顕微鏡による原子の直接観察によって初めて可能になるものであるが，スピノーダル分解を起す合金系では金属原子間の距離が近すぎるために，最近の高分解能電顕をもってしても個々の原子を解像することは困難であるからである．これに対して SnO_2–TiO_2 系固溶体では Sn と Ti の距離が比較的大きいので，本所の高分解能超高電圧電顕によれば原子レベルの観察が可能であると考えられる．

SnO_2–TiO_2系化合物は高温において全率固溶体を形成する[2,3]．固溶体は正方晶系のルチル型構造を有する．図1はその結晶構造である．焼入れによって得た過飽和固溶体を再加熱すると，スピノーダル反応による相分離は温度に依存して，ある一定の組成範囲内で始まり，〔001〕方向への組成変動をもたらす[3,4]．本研究では SnO_2・TiO_2 (1:1) 固溶体のスピノーダル反応の初期段階における構造変調を1 MV 高分解能電顕法（HRTEM）を用いて調べた[5]．

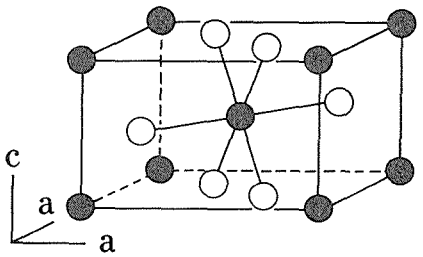


図1　ルチル型結晶構造．白丸はO，黒丸は Sn あるいは Ti を表わす．正方晶系．

4.1.2　実験方法

$SnCl_4$ および $TiCl_4$ 溶液の等モル比混合液を純水に注ぎ，さらにアンモニアを加えると析出物が生じる．これを遠心分離し，400°C で乾燥した．さらにアルミナルツボ（内容積, 3mmφ×10mm）内で 1480°C から 1550°C の範囲内で約1日加熱した後，ルツボを炉から出し大気中放冷した．原料として SnO_2，TiO_2 粉末を用いた実験も一部行った．生成物の粉末X線回折図形は，回折ピークに少々巾広がりを示したが，格子定数 $a=4.67$, $c=3.08$Å（正方晶系）を持つ単一相として同定された．この値から化学組成は $SnO_2/TiO_2=1/1$ であると推定される[2]．

この化合物を乳鉢内で粉砕して得た結晶片を1 MV HRTEM で調べた．顕微鏡の操作条件は以前に報告したものとほとんど同じである[6]．ただし，対物レンズについては改良によりその球面収差係数(Cs)を5 mm とした[7]．

4.1.3　実験結果

電子回折点の多くはそれぞれの回折像において1つの定った方向に巾広がりを示す．図2(a)は典型例であり，〔010〕方向に平行な入射電子線を用いて撮影したものである．回折点の巾広がりは〔001〕方向に生じている．電顕像には伸びた帯状組織が見られる（図3(a)—(c)）．帯の伸長方向は回折点の巾広がり方向に垂直である．これらの事実は本結晶の空中放冷中にスピノーダル分解が既に始まったことを示す．

回折点の巾広がりは結晶方位に依存し，〔001〕方向に沿って最も顕著である（図2(a)）．一方，電子ビームが〔001〕方向に入射する時，巾広がりは非常に小さい．これはスピノーダル分解による格子面間隔の変化は〔001〕方向に起ることを示す．

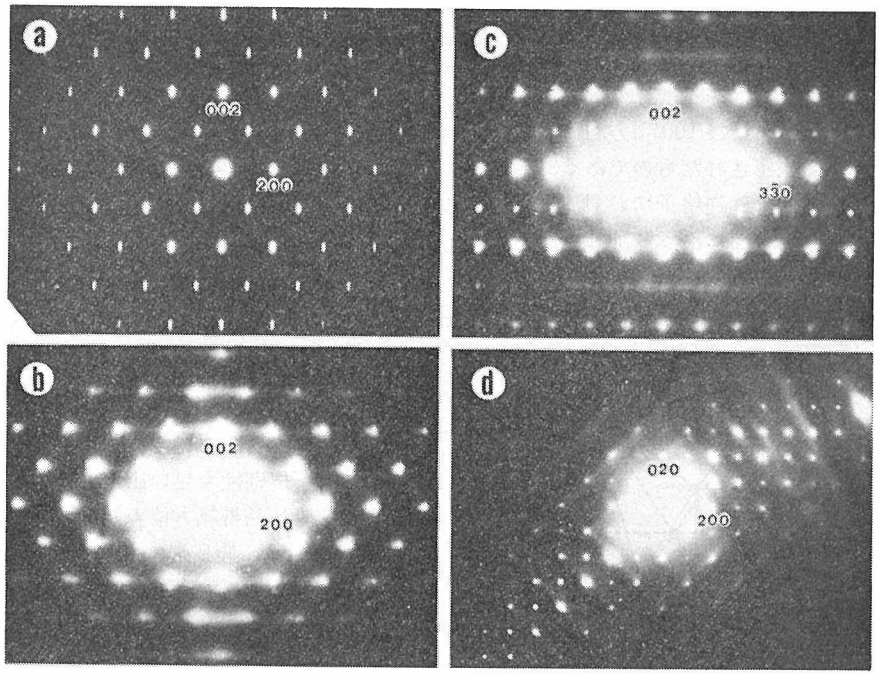


図2　$SnO_2 \cdot TiO_2$ の電子回折像．Bragg 回折点は巾広がりを有する．b—d には Bragg 回折点の他に散漫散乱が見られる．

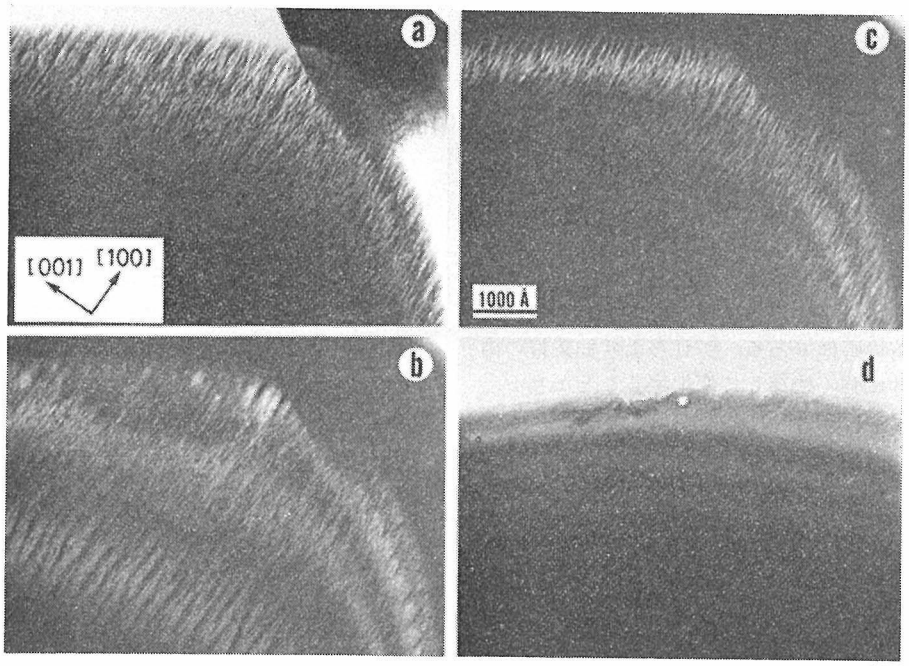


図3　$SnO_2 \cdot TiO_2$ の電顕像．a—c では〔010〕方向に，d では〔001〕方向に電子線が入射している．b および c は a の暗視野像．

弱い散漫散乱が各回折像に生じる．晶帯軸方位から結晶を少し傾け，ビームを絞ると散漫散乱はより明瞭になる．図2(b)～(d)はその例であり，それぞれ〔010〕，〔110〕および〔001〕方向に平行な入射ビームを用いて撮影されたものである．その形状を説明するため我々は逆格子における（2m, 2m, 2m）および(00n)面に沿う散乱強度面の形成を考えねばならない（図4）．ここで，mおよびnは整数を表わす．

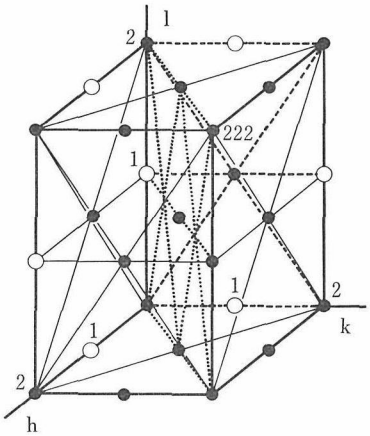


図4　図2における散漫散乱を与える強度面．〔010〕および〔110〕入射の場合の散漫散乱図形をそれぞれ破線および点線で示す．

図3(a)は〔010〕方向に平行な入射ビームを用いて撮影された．伸びた帯状組織の巾は結晶厚みと共に変化している．図3(b)は200回折ビームを用いて撮影された，(a)と同じ領域および方位の暗視野像である．図3(c)は結晶をほんの少し傾斜した後の200暗視野像である．これらより伸長帯の巾は回折条件に強く依存して変化することが判る．

図3(d)は〔001〕方向に平行な入射ビームにより撮影された．等厚干渉縞は明瞭であるがいかなる帯状組織も見られない．

図5は図3(d)の1部についての高倍率，高分解能像である．約800Åアンダーフォーカスで撮影された．この値は本電顕による結晶構造像の撮影に要するデフォーカスの範囲内にある[6]．

〔001〕方向に沿うSnおよびTi原子の各列が特に非常に薄い結晶片端部で黒点として解像されていることが図1の構造モデルとの比較から明らかである．この解釈の正当性は像コントラストの計

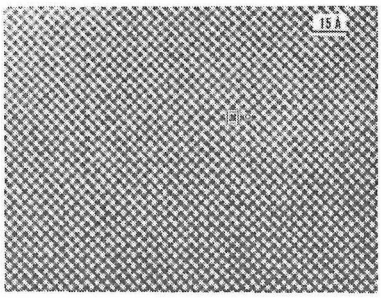


図5　$SnO_2 \cdot TiO_2$の1MV高分解能電顕像．〔001〕方向に電子線は入射している．

算機シミュレーションより示される．本結晶は完全な固溶体のように見える．黒点の配列におけるいかなる不規則性も見い出されない．

図6は$h0l$晶帯軸方位の結晶像である．構造は複雑に見える．伸長帯の巾は500Å以下である．

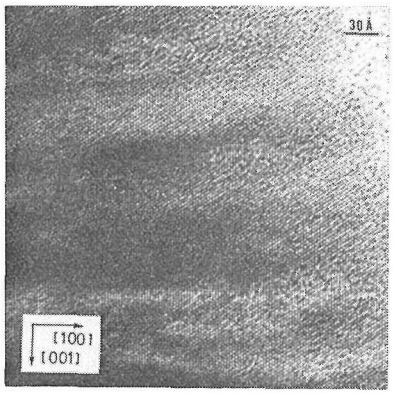


図6　$SnO_2 \cdot TiO_2$の1MV高分解能電顕像．〔010〕入射．スピノダル分解の初期段階．

いくつかの伸長帯には格子縞が2次元的に現われている．一方，他の帯には1次元的のみの格子縞が生じている．すべての縞は帯の巾方向つまり〔001〕方向にゆっくりとしかし連続的にコントラストを変えている．隣接する帯の境界領域では格子縞はしばしば消えている．これは結晶方位が各帯内でさえも連続的に変っていること，それ故に，図6における像コントラストは実際の原子列の位置と一義的には対応づけられないことを示す．しかし，原子列のおゝよその位置はこの場合白点の配列から読みとることができる．結果として積層不整のような格子欠陥は存在しないといえる．

図7は〔110〕方向に沿う入射ビームによる高分解能像である．格子縞のコントラストは一様では

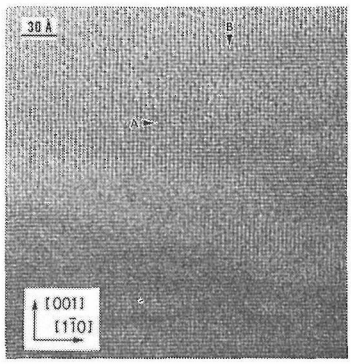


図7　$SnO_2 \cdot TiO_2$の1MV高分解能電顕像．〔110〕入射．

ないが，積層欠陥などの格子欠陥は見いだされない．この場合2次元格子縞は互いに直交するから，矢印で示した2つの方向に沿って縞の間隔を計測するのに都合がよい．図8(a)は〔100〕方向（図7における矢印Aの方向）に沿っての光学的濃度計測の結果であり，1つの伸長帯の全領域にわたって縞間隔は一定に保たれていることを示す．一方，〔001〕方向（図7における3方向）への間隔はばらついている（図8(b)）．ばらつきは主として読みとり誤差に起因する実験精度を局部的に明らかに凌駕する．すなわち，図にA(B)と印した場所では縞間隔の平均値に較べて約2％大きい（小さい）．これは約0.06Åの面間隔の変化に相当する．この観察事実はスピノーダル分解による，非常に局所的な組成変動の発生に対する直接的な証拠であるといえよう．

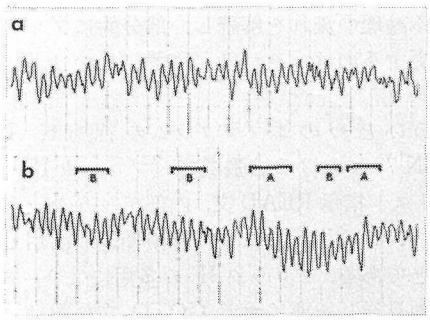


図8　aおよびbはそれぞれ図7におけるAおよびB方向への格子縞コントラストの濃度変化を示す．

〔hk0〕晶帯軸入射の場合回折点はいかなる巾広がりも示さないこと（図2(d)）は図8(a)の結果と関連して解釈することができる．また，この場合組成変動は入射電子線のそれと同じ方向に生じているからいかなる帯状組織も明瞭には現われない（図3(d)および5）．

4.1.4　考察

図4に示した散乱強度面の起源はクラスター[8]に基づいて次のよう説明される．強度面の幾何学的形状は次式で表わされる．

$$\sin\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)\sin\pi\left(\frac{h-k+l}{2}\right)\sin\pi\left(\frac{h+k-l}{2}\right)$$
$$\sin\pi\left(\frac{-h+k+l}{2}\right)\sin\pi l=0$$

これを指数の形に書き直すと

$$\begin{aligned}&e^{il}-e^{-il}+e^{i3l}-e^{-i3l}+e^{i(2h+l)}-e^{-i(2h+l)}\\&-\left(e^{i(2h-l)}-e^{-i(2h-l)}\right)+e^{i(2k+l)}-e^{-i(2k+l)}\\&-\left(e^{i(2k-l)}-e^{-i(2k-l)}\right)-\left(e^{i(h+k+2l)}\right.\\&\left.-e^{-i(h+k+2l)}\right)-\left(e^{i(h-k+2l)}-e^{-i(h-k+2l)}\right)\\&+e^{i(h+k-2l)}-e^{-i(h+k-2l)}+e^{i(h-k-2l)}\\&-e^{-i(h-k-2l)}=0\end{aligned}$$

これからクラスターは次の20個の位置にある金属原子よりなるといえる：±(001)，±(003)．±(201)，±($\bar{2}$01)，±(021)，±(0$\bar{2}$1)，±($\bar{1}$12)，±($\bar{1}$1$\bar{2}$)，±(11$\bar{2}$) and ±($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)．図9はこれらの位置を示す．ここで，白丸と黒丸は±の符号の区別を示す．

σ_jをFlinnオペレーターとして，クラスターにおける組成関係は次式で表わされる．

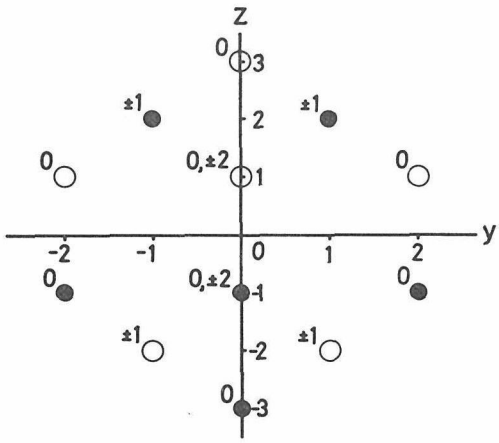


図9　$SnO_2 \cdot TiO_2$におけるスピノダル分解反応の初期段階に生じるクラスター．20ケの金属原子で構成される．クラスター原子点を示す丸の上の数字はX座標の値を示す．

$$\sigma_{001}+\sigma_{003}+\sigma_{201}+\sigma_{\bar{2}01}+\sigma_{021}+\sigma_{0\bar{2}1}+\sigma_{\bar{1}1\bar{2}}$$
$$+\sigma_{\bar{1}1\bar{2}}+\sigma_{11\bar{2}}+\sigma_{1\bar{1}\bar{2}}=\sigma_{00\bar{1}}+\sigma_{00\bar{3}}+\sigma_{\bar{2}0\bar{1}}+\sigma_{20\bar{1}}$$
$$+\sigma_{0\bar{2}\bar{1}}+\sigma_{02\bar{1}}+\sigma_{112}+\sigma_{1\bar{1}2}+\sigma_{\bar{1}\bar{1}2}+\sigma_{\bar{1}12}$$

本式が示す本質的に重要なことはスピノダル分解は原子の不規則的再配列をもってではなく，占有する原子種が上式により規定されるようなクラスターの形成を通して進行することである．

参　考　文　献

1) 宮崎享，固体物理，13, 1 (1978).
2) M. W. Park, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, J. Amer. Ceram. Soc. 58, 43 (1975).
3) V. S. Stubican and A. H. Schultz, J. Amer. Ceram. Soc. 53, 211 (1970).
4) M. W. Park, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, J. Mat. Sci. 11, 1227 (1976).
5) S. Horiuchi, F. Izumi, T. Kikuchi and K. Uchida: to be published.
6) S. Horiuchi, Ultramicroscopy, 10, 229 (1982).
7) 堀内繁雄，松井良夫，高山英治，関川喜三，日本電子顕微鏡学会講演予稿集，1983年，2-A-Ⅲ-10.
8) R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (a) 38, 663 (1976).

4.2 SnO_2 および SnO の Rietveld 解析

粉末回折図形を用いて結晶構造を精密化する Rietveld 法は，中性子回折のデータを解析する画期的な手法として，1969年に発表された[1]．以来，この方法は多くの物質の中性子回折による構造研究に応用され[2]，最良のアプローチであることが次第に認識されてきた．X線回折に対し Rietveld 法を適用しようという試みがはじまったのは，1970年代の後半に入ってからである．おもに，X線回折ピークのプロファイルを近似するための関数について，精力的に研究がおこなわれた[3]．その成果に基づいて，X線回折図形の解析にも，Rietveld法がしだいに広く利用されるようになってきた．しかし Rietveld 法は，単結晶法にない（あるいは単結晶法に比べ，より深刻な）さまざまな問題点，すなわち

(a) 等価および隣接ピークの重なりのために，強度と方位に関して限られた情報しか得られない；
(b) 粉末X線回折ピークのかたちをうまく近似できるプロファイル関数が見つかっていない；
(c) 極小点のまわりで残差二乗和の値が大きく変化しないこと (flat minimum) や，局部的な極小点 (local minimum) が存在することが多い；
(d) 精密化したパラメータの標準偏差が不正確である；

をかかえている[4]．

これらの未解決の難点を少しでも克服するために，筆者は角度分散X線回折パターンの Rietveld 解析のためのソフトウェア・パッケージ，XPD システム[5,6] を開発した．このシステムは，複数の相を処理できず，非等方性温度因子を使えないことを除けば，Wiles と Young[7] の標準的なプログラムの機能をすべて含んでいる．そこで，次項（4．2．1）に記す XPD システムの概要においては，彼らのプログラムに組み込まれていない機能を重点的に説明することにした．4．2．2および4．2．3項では，本システムの利用例—SnO_2 と SnO の構造の精密化—について述べる．このほか，6．6節でイットリウム α-サイアロンの Rietveld 解析も扱っているので，制約条件下での精密化に興味のある方は参照していただきたい．

4.2.1 Rietveld 解析システム，XPD

XPD システムの中核となっているのは，ANSI X3. 9-1978 規格に準拠した FORTRAN 77 言語で記述された，約5600行の大規模なプログラムである．このプログラムの開発にあたっては，論理的にひとまとまりになっている部分は69個の副プログラムにモジュール化するとともに，非常に多くの注釈行を挿入した．このため，本プログラムにおける論理の流れを解読し，部分的にプログラムを変更するのは，それほど困難でないと思われる．

もうひとつの本プログラムの特長は，FORTRAN 77 における拡張機能（ブロック IF，文字型，リスト指示 READ 文，内部データセット入出力文，PARAMETER文）を積極的に活用していることである．ブロック IF の多用により，プログラムの見通しを悪くする GOTO 文の数は，最小限におさえることができた．データはリスト指示 READ 文により，自由書式 (free format) で入力する．複数のデータを一行に並べるときは，単に空白あるいはコンマで区切るだけでよい．また DIMENSION 文および COMMON 文中の配列宣言子のほとんどは，PARAMETER文中で定義し

た定数を添字に用いているので，テキスト・エディタの文字列変更コマンドによりPARAMETER文中の値を変えれば，一挙に変数領域を拡大あるいは縮小することができる．

なお，充分な計算精度を確保するために，回折指数の発生と図形処理関係の副プログラムを除き，実数型と複素数型のデータはすべて倍精度で表現している．

XPD システムには，原子散乱因子（指数関数の和で表現した式における係数値[8]），異常分散の補正項，空間群に関する諸情報（一般等価位置の座標，ラウエ群，対称中心の有無など）のデータベースが組込まれている．ユーザーが原子名や空間群の番号を指示すると，磁気ディスクに格納されているデータ・ファイルから目的のデータが検索され，自動的に入力される．

一般等価位置の座標は文字型データのかたちで読込まれ，それぞれ一組の回転行列 $\boldsymbol{R}_s$ と並進ベクトル $\boldsymbol{t}_s$ に変換される．引き続き，非対称単位内の各原子について，等価位置を計算するのに必要な $\boldsymbol{R}_s$ と $\boldsymbol{t}_s$ を選び出す．あらかじめ，このような選定作業をやっておくと，構造因子やその導関数を計算する時間を大幅に節約できるし，原子の多重度をユーザーが考慮する必要もなくなるのである．次に空間群と格子定数に基づいて，面指数 hkl と多重度を決定し，行ベクトル $(h\ \ k\ \ l)$ に $\boldsymbol{R}_s$ と $\boldsymbol{t}_s$ を乗ずることによって，それぞれ $\boldsymbol{h}_s$ と $\boldsymbol{h}\boldsymbol{t}_s$ を計算する．

上述のように，本プログラムでは，入力データは最小限，必要なものに限っている上，自由書式で記述される．したがって，結晶解析や FORTRAN の書式仕様に詳しくない人でも，十分，使いこなすことができるであろう．

Rietveld解析でふつう使われる対称プロファイル関数には，ガウス関数，ローレンツ関数，変形ローレンツ関数(modified Lorentz function)[9]および中間ローレンツ関数(intermediate Lorentz function)[10]が挙げられる．これらの関数のほかに，XPD には，ピークの高さと半値幅の異なるガウス関数とローレンツ関数の和で表わされる経験式

$$g(2\theta_i-2\theta_K)=\left[\frac{\gamma\pi^{1/2}H_K(\mathrm{G})}{c_0{}^{1/2}}+\frac{(1-\gamma)\pi H_K(\mathrm{G})}{c_1{}^{1/2}\delta}\right]^{-1}\cdot$$

$$\left\{\gamma\exp\left[\frac{-c_0(2\theta_i-2\theta_K)^2}{H_K^2(\mathrm{G})}\right]\right.$$

$$\left.+(1-\gamma)\left[1+\frac{c_1(2\theta_i-2\theta_K)^2\delta^2}{H_K^2(\mathrm{G})}\right]^{-1}\right\}\qquad(1)$$

も組込まれた．ここに，$2\theta_i$ は i 番目のステップにおけるカウンターの回転角，θ_K は K 番目の反射のブラッグ角，$c_0=4\ln 2$, $c_1=4$, γ はガウス成分の割合，$H_K(\mathrm{G})$ はガウス成分の半値幅，δ は $H_K(\mathrm{G})$ をローレンツ成分の半値幅 $H_K(\mathrm{L})$ で割った値を表わす．(1)式中の θ_K は格子定数と零点シフト・パラメータの関数であり，$H_K(\mathrm{G})$ は3種の半値幅パラメータを U, V, W とすれば，

$$H_K(\mathrm{G})=U\tan^2\theta_K+V\tan\theta_K+W\qquad(2)$$

で与えられる．したがって，(1)式は格子定数，零点シフト・パラメータ，U, V, W, γ および δ を精密化しうるパラメータとして含んでいることになる．

(1)式はガウス関数 ($\gamma=1$) からローレンツ関数 ($\gamma=0$) に至る，さまざまな減衰度をもつプロファイルの近似に有効な関数である．いわゆる擬Voigt 関数(pseudo-Voigt function)[3]と(1)式との違いは，前者の場合 δ が1に固定されており，後者では可変となっていることにある．(1)式において δ を可変としたのは，δ の値として1が最もよいという根拠がないからだ．事実，Hecq[11]は δ の値を $(\ln 2)^{1/2}$ に固定したプロファイル関数を提案している．必要以上にプロファイルに関係したパラメータが多いと判定された場合や，γ と δ を同時に精密化すると，これらのパラメータの値が振動したり発散したりする場合は，δ を適当な値に固定するとよいだろう．

ピークの非対称性を考慮するための関数としては，Rietveld[1] の補正式をそのまま用いている．

選択配向関数には，ふたつの配向性パラメータ b_1 と b_2 を含む式[12,13]

$$P_K=b_1+(1-b_1)\exp(-b_2\varphi_K^2)\qquad(3)$$

$$\varphi_K=\begin{cases}\phi_K & \text{板状結晶}\\ \dfrac{\pi}{2}-\phi_K & \text{針状結晶}\end{cases}$$

を採用した．ただし，ϕ_K は K 番目の反射に対する逆格子ベクトルと選択配向ベクトルとのなす鋭角を表わす．(3)式で $b_1=0$ とおけば，Rietveld[1] が最初に提案したガウス分布の式と等しくなる．

バックグラウンド強度 $y_{bi}(\mathrm{c})$ を算出するために

は，次のふたつの方法が用意してある．

(i)　バックグラウンドを固定する方法

回折図形中のユーザーが指定した測定点の平滑化強度を n 個のデータの組とし，これらのデータから $(n-1)$ 次の多項式の係数を求め，この式に 2θ の値を代入して $y_{bi}(c)$ を計算する（補外法）．ユーザーの入力指定する係数を q，ピークの半値幅を H_K とすると，最近接ピークから qH_K 以上離れた位置の強度データは，最小二乗計算の際，無視される．

(ii)　バックグラウンド関数を用いる方法

6個のバックグラウンド・パラメータ $B_0 \sim B_5$ の1次結合

$$y_{bi}(c)=B_0+B_1x_i+B_2x_i^2+B_3x_i^3+B_4x_i^4+B_5x_i^5 \tag{4}$$

$$x_i=\frac{2\theta_i}{\theta_{max}-\theta_{min}}-1 \tag{5}$$

により $y_{bi}(c)$ を計算する．ここで，θ_{max} と θ_{min} はそれぞれステップ・スキャン強度データにおける θ の最大値と最小値を示す．$0°<2\theta<180°$ であるから，x_i の値は -1 と1のあいだに規格化されることになる．$2\theta_i$ を(5)式で規格化しておくと，2θ の走査範囲が非常に広いときも，充分な精度でバックグラウンドを近似できる．

結晶構造に関する先験条件を追加して強度データを解析することは，粉末回折図形に含まれる限られた情報をおぎない，パラメータを安定・確実に真の極値へとみちびく有力な手段である．ことに，ピークの重畳が著しい場合や，非対称単位内に含まれる原子の数が非常に多い場合は，制約条件の導入が必要不可欠となる．

たいていの Rietveld 解析用ソフトウェアは，等式の制約条件—結合距離や結合角を一定の値に保ったり，たがいに等しいと指定するための，パラメータ間の関係式—しか扱えない．真の結合距離や角度が，かならずしも予想値と等しくないのは，言うまでもない．したがって，不等式の制約条件を導入することによって，原子間距離や角度に境界条件をもうけるほうが，より正確な構造パラメータを与えるはずである．

XPD システムでは，パラメータに関して線形の等式制約条件は，関係式を適当なひとつのパラメータについて解き，このパラメータを消去することにより，最小二乗法に取入れている（消去法）．それ以外の制約条件は，以下に述べる Zangwill[14] の外点罰金関数法（exterior penalty function method）で処理される．

m 個の不等式の制約条件

$$f_j(\boldsymbol{u}) \geqq 0 \qquad j=1,\ \cdots,\ m \tag{6}$$

および n 個の等式制約条件

$$h_j(\boldsymbol{u})=0 \qquad j=1,\ \cdots,\ n \tag{7}$$

のもとで，重みつき残差二乗和

$$S(\boldsymbol{u})=\sum_i w_i[y_i(o)-y_i(c)]^2 \tag{8}$$

を最小とする一組のパラメータ $\boldsymbol{u}$ を求めるものとする．ここに，i はステップの番号，$y_i(o)$ は回折強度の測定値，$y_i(c)$ は回折強度の計算値，w_i は重みを表わしている．外点罰金関数法は上記の問題を一連の制約条件ぬきの最適化，すなわち

$$F(\boldsymbol{u},\rho_k)=S(\boldsymbol{u})+\frac{1}{\rho_k}\left[\sum_{j=1}^{m}H_jf_j^2(\boldsymbol{u})+\sum_{j=1}^{n}h_j^2(\boldsymbol{u})\right] \qquad k=1,\ 2,\cdots \tag{9}$$

というかたちの目的関数を最小化する問題に変換する．この式で，k は最小化の各ステップ，ρ_k は k がふえるにつれて減少していく正の実数，H_j は $f_j(\boldsymbol{u})\geqq 0$ のとき0，$f_j(\boldsymbol{u})<0$ のとき1となる Heaviside 関数を示す．

(9)式の第2および第3項が罰金関数であり，$\boldsymbol{u}$ ベクトルが(6)式と(7)式の束縛から逸脱するのを防止する役割をはたす．(9)式は二乗和のかたちをとっている．したがって，$F(\boldsymbol{u},\rho_k)$ を最小にする $\boldsymbol{u}$ を見出すための手法としては，可変計量法や共役方向法のような一般的な最小化法ばかりでなく，二乗和形式の関数を最小とする解を求めることを前提としている Gauss-Newton 法なども，そのまま利用できる．

計算は次の手順でおこなう．

(a)　$\boldsymbol{u}$ と ρ_k の初期値を与える．

(b)　拡張目的関数 $F(\boldsymbol{u},\ \rho_k)$ を最小とする一組のパラメータを求める．

(c)　罰金関数がゼロとなったら，これらのパラメータが最終解であるから，最小二乗計算を終了する．

(d)　ρ_k を小さくして，ステップ(b)へ戻る．

制約条件 $f_j(\boldsymbol{u})$ と $h_j(\boldsymbol{u})$ は，ユーザーの作成する関数副プログラム CON において，現在の $\boldsymbol{u}$ の値から計算される．最小二乗法では，各パラメータに関する制約条件の偏導関数が必要となるが，

これらは中心差分で近似している．解析的に偏導関数を求める方式をとらなかったのは，かなり手間がかかる上，バグが発生しやすいためだ．

イットリウム α-サイアロンの構造を精密化したときのCONのリストを図10に示す（6．6節を参照のこと）．この例では，(Si, Al)—(N, O)結合の距離が0.17～0.18 nm のあいだの値をとるという不等式の制約条件を，8つ設定している．

```
      DOUBLE PRECISION FUNCTION CON(N,A)
      THIS FUNCTION RETURNS THE N'TH VIOLATED CONSTRAINTS.  EACH
      CONSTRAINT IS FORMULATED BY USING THE CURRENT VALUES OF
      PARAMETERS (A).  FUNCTIONS DIS AND ANG SERVE TO OBTAIN THE VALUES
      OF BOND DISTANCES AND ANGLES, RESPECTIVELY.  FOR EXAMPLE,
      BOUNDARY CONDITIONS D0-EPS < D < D0+EPS ARE EXPRESSED BY USING
      STATEMENT FUNCTION G, WHERE D IS THE BOND DISTANCE BETWEEN THE
      TWO ATOMS WHOSE FRACTIONAL COORDINATES ARE (X1,Y1,Z1) AND
      (X2,Y2,Z2), AND D0 IS THE EXPECTED BOND DISTANCE BETWEEN THEM.
      IN THIS EXAMPLE, EIGHT (SI,AL)-(N,O) DISTANCES ARE ASSUMED TO BE
      1.75 +/- 0.05 ANGSTROM.  IF THE BOND DISTANCES ARE IN THIS RANGE,
      CON IS SET EQUAL TO ZERO.  CF. F. IZUMI, M. MITOMO, AND J. SUZUKI,
      J. MATER. SCI. LETT., 1, 533 (1982).
      CONSTRAINTS FOR BOND ANGLES CAN BE FORMULATED IN SIMILAR WAYS.
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION A(*)
      DATA D0,EPS/1.75D0,0.05D0/
      G(X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2)=
                    MIN(0.0D0,EPS-ABS(DIS(X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2,A)-D0))
      GO TO (1,2,3,4,5,6,7,8), N

    1 CON=G(A(21),A(22),A(23),A(41),A(42),A(43))
      RETURN
    2 CON=G(A(21),A(22),A(23),1D0-A(47),A(46)-A(47),A(48))
      RETURN
    3 CON=G(A(21),A(22),A(23),A(37),A(36),-0.5D0+A(38))
      RETURN
    4 CON=G(A(21),A(22),A(23),A(41)-A(42),-A(42),0.5D0+A(43))
      RETURN
    5 CON=G(A(26),A(27),A(28),A(31),A(32),A(33))
      RETURN
    6 CON=G(A(26),A(27),A(28),A(46),A(47),A(48))
      RETURN
    7 CON=G(A(26),A(27),A(28),-A(42),A(41)-A(42),A(43))
      RETURN
    8 CON=G(A(26),A(27),A(28),A(47),A(46),-0.5D0+A(48))
      RETURN
      END
```

図10　関数副プログラム CON の使用例．1～8 の行番号のついた行に不等式の制約条件が記されている．

Zangwill の方法は簡潔なアルゴリズムを採用しているにもかかわらず，$S(\boldsymbol{u})$ と罰金関数を着実に減少させていくことができる．ただ現在のバージョンでは，ρ_k は次のステップに移るたびにユーザーが指定するようになっているので，自動的に更新するアルゴリズムに近く変更する予定である．

従来の Rietveld 解析用プログラムでは，最小二乗法として，ことごとく Gauss-Newton 法を採用している．Baerlocher と Hepp[15] のプログラムにおいて，可変計量法も選択できるのが，ただひとつの例外だ．しかし Rietveld 解析に対し Gauss-Newton 法をそのまま適用すると，収束範囲が狭くパラメータが発散しやすいばかりでなく，しばしば真の値と異なる領域に目的関数の極小値をみつけて，そこで収束してしまうことが知られている[4]．万能の非線形最小二乗法が存在しない以上，単一の手法に頼るのは得策でない．そこで，XPD にはこれから述べる3つの解法を組み込み，状況に応じて臨機応変に切換えられるよ

うに工夫した．

(i) 修正 Gauss-Newton 法

このアルゴリズムでは，各繰り返しステップにおけるパラメータの変化量 $\Delta \boldsymbol{u}$ を次の正規方程式を解くことにより計算する．

$$\sum_{r=1}^{N} \alpha_{rs} \Delta x_r = \beta_s \qquad s = 1, \cdots, N \tag{10}$$

$$\alpha_{rs} = \sum_i w_i \frac{\partial y_i(\mathrm{c})}{\partial x_r} \frac{\partial y_i(\mathrm{c})}{\partial x_s} + \frac{1}{\rho_k} \left(\sum_{j=1}^{m} H_j \frac{\partial g_j}{\partial x_r} \frac{\partial g_j}{\partial x_s} + \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial h_j}{\partial x_r} \frac{\partial h_j}{\partial x_s} \right) \tag{11}$$

$$\beta_s = \sum_i w_i [y_i(\mathrm{o}) - y_i(\mathrm{c})] \frac{\partial y_i(\mathrm{c})}{\partial x_s} - \frac{1}{\rho_k} \left(\sum_{j=1}^{m} H_j g_j \frac{\partial g_j}{\partial x_s} + \sum_{j=1}^{n} h_j \frac{\partial h_j}{\partial x_s} \right) \tag{12}$$

ただし N は可変パラメータの数を表わす．X線構造解析のプログラムでは，いったん係数行列 $\boldsymbol{\alpha}$ の逆行列 $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$ を求め，$\boldsymbol{\alpha}^{-1}$ と定数ベクトル $\boldsymbol{\beta}$ との積から $\Delta \boldsymbol{u}$ を計算するのが常套手段となっている．この方法は演算回数および精度の点で明らかに不利なので，本プログラムでは，対角項がすべて1となるよう規格化した係数行列を Choleski 法により三角分解した後，前進消去，後退代入で連立方程式(10)の解を求めるよう改良した（次の Marquardt 法も同様）．新しい $\boldsymbol{u}$ の値が $F(\boldsymbol{u}, \rho_k)$ を減少させない場合は，$\Delta \boldsymbol{u}$ に縮小因子 (damping factor) d を掛けて修正量を加減できる．最小二乗法の標準プログラム SALS[16] にならって，d としては 2^{-n} を用い，$n \leqslant 4$ の範囲で $F(\boldsymbol{u}, \rho_k)$ を計算し，改良したパラメータを決定している．この範囲で $F(\boldsymbol{u}, \rho_k)$ が減少しないときは，計算を打切る．

(ii) Marquardt 法

係数行列 $\boldsymbol{\alpha}$ に $\lambda \cdot \mathrm{diag}(\boldsymbol{\alpha})$ を加えることにより，安定に解を求めるのが Marquardt 法である．この方法で得られる $\Delta \boldsymbol{u}$ は，λ が小さい場合 Gauss-Newton 法の $\Delta \boldsymbol{u}$ に近づき，λ が大きい場合，補正量の減少を伴いつつ最急降下方向に近づく．λ の値は Nash[17] のアルゴリズムにより調節している．Marquardt 法は，非線形性の強いモデル関数を扱ったり，パラメータの出発値が真の値とかけ離れている場合に，威力を発揮する．

(iii) 共役方向法[18]

共役方向法は最も効率のよい直接探索法として有名である．1組の方向ベクトルに沿って線形探索がおこなわれ，その踏査から得た情報に基づいて，新しい探索方向が決定される．ほかの直接探索法に比べ，最小点の近傍での収束があざやかなのが特長である．本プログラムでは線形探索法に DSC-Powell[19] のアルゴリズムを採用し，共役方向法と結びつけている．

$F(\boldsymbol{u}, \rho_k)$ の値のみから最小化の方向を決定していることから，共役方向法は偏導関数を用いる方法より，はるかに収束が遅い．筆者が共役方向法を利用するのは，Gauss-Newton法やMarquardt法によって求めた解の正しさをチェックする場合だ．すなわち，これらふたつの方法で得られた最終解を初期値に使い，線形探索におけるパラメータの変化量を十分大きくして，精密化を実行するのである．出発パラメータの値をいっさい変えずにこのようなチェックができるのは，大きな利点といってよいだろう．

最適化によって得られたパラメータ値の標準偏差 $\sigma(u_k)$ は，

$$\sigma(u_k) = (\alpha_{kk}^{-1})^{1/2} \tag{13}$$

で与えられる[20]．ここに α_{kk}^{-1} は係数行列 $\boldsymbol{\alpha}$ の逆行列の対角項を示す．演算時間を少しでも短縮するために，(13)式の計算は最適化における反復過程では，いっさいおこなっていない．標準偏差を求めるには，最終的なパラメータの値が決定された後，最小二乗法に Gauss-Newton 法を選び，繰り返し回数をゼロに設定する．

XPD システムには，ユーザーが入力したパラメータ値をもとに，任意の物質の粉末X線回折パターンを作図する機能も組み込んである．ただし Rietveld 解析の場合と異なり，純粋な物質ばかりでなく，任意の成分比をもつ混合物も処理できるように拡張されている．理論回折パターンは，さまざまな定性的解析—結晶構造モデルの妥当性のチェック，秩序・無秩序分布の判定，選択配向の程度の推定，ポリタイプ構造の同定，固溶体の成分比の判定—に役立つであろう．Marchand ら[21]の解析結果をもとに，α-Si_3N_4 の回折図形をプロットした例を図11に示す．縦軸に目盛ってあるのは，最強ピークの強度を100としたときの相対強度である．横軸の上の短い縦線は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ピークの位置を示す．共通の温度因子を使用して

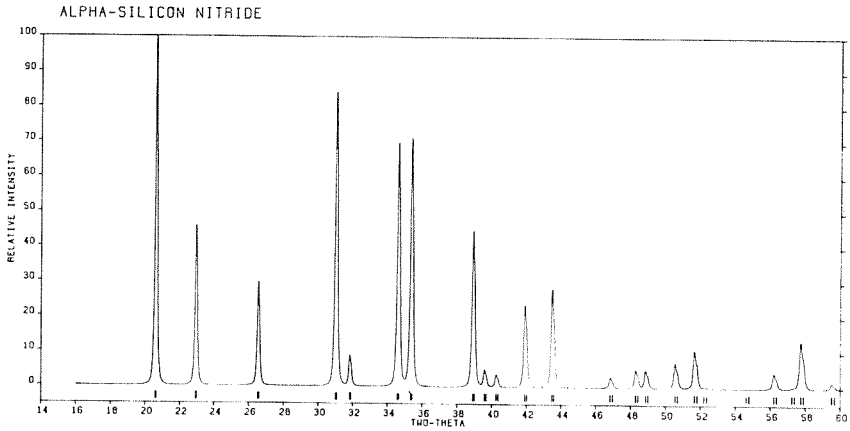


図11　α-Si_3N_4 の理論回折パターン(CuKα)．共通の温度因子を1に設定している．

いるにもかかわらず，図11は実測パターンと驚くほどよく似ている．

4.2.2 SnO_2 の Rietveld 解析

拡張された擬 Voigt 関数（以下 PV2 関数と略す），(1)式の有効性を調べるために，SnO_2 のX線回折図形を Rietveld 法により解析した．SnO_2 を選んだのは，

(a) ほとんど選択配向を示さず，

(b) 精密化を要する構造パラメータの数がわずか3つであり，

(c) ピークどうしの重なりが少ない

ためである．

SnO_2 の回折強度は，Ni フィルターで単色にした CuKα 線を用い，24.5°～113.6° の 2θ の範囲内で，0.05°おきに測定した（1783ステップ）．この領域には34個のブラッグ反射が存在している．バックグラウンドは(4)式により近似し，ピークの中心より $11H_K$ 以上離れた点では，そのピークの強度はゼロになると近似した．また構造因子の計算には，Sn^{2+} と O^- の原子散乱因子を用いた．SnO_2は正方晶系，空間群 $P4_2/mnm$に属し，非対称単位に2個の原子(Sn: 0, 0, 0； O: $x, x, 0$)を含む．したがって PV 2 関数を採用すると，精密化するパラメータの総数は19個〔スケール因子，半値幅パラメータ(3)，γ，δ，非対称パラメータ，零点シフト・パラメータ，格子定数(2)，等方性温度因子(2)，原子座標(1)，バックグラウンド・パラメータ(6)〕となる．PV2関数以外のプロファイル関数の場合は，γ と δ を除いた17個である．

表1　SnO_2 の Rietveld 解析における R 因子

プロファイル関数	R_{wp}	R_p	R_B
ガウス関数	0.264	0.186	0.103
ローレンツ関数	0.109	0.081	0.020
変形ローレンツ関数	0.179	0.124	0.064
中間ローレンツ関数	0.140	0.096	0.044
PV2 関数	0.097	0.069	0.022

表1に5種のプロファイル関数による精密化で得られたR因子を示す．この表にかかげた3つのR因子の定義に関しては，文献4を参照していただきたい．

R_{wp}，R_p についてはPV2関数が，R_B についてはローレンツ関数が最も低い値を与えている．もっとも，PV2 関数とローレンツ関数に対する R_B の値の差は，きわめて小さい．一番，重視すべきR因子は R_{wp} であるから[4]，PV2関数が最もよくピークのかたちを表現できると断定してよいだろう．

PV 2 関数を使用した精密化によって求まった格子定数と構造パラメータを表2に示す．このほか，γ と δ の値はそれぞれ0.303(9)と0.93(1)であった．図12は最小二乗処理の結果を一目でわか

表2　PV 2 関数を使って精密化した SnO_2 の格子定数と構造パラメータ．B は等方性温度因子を表わす．

	a=0.473762(1) nm
	c=0.318681(1) nm
Sn	B=0.00197(5) nm^2
O	B=0.0012(3) nm^2
O	x=0.3053(2)

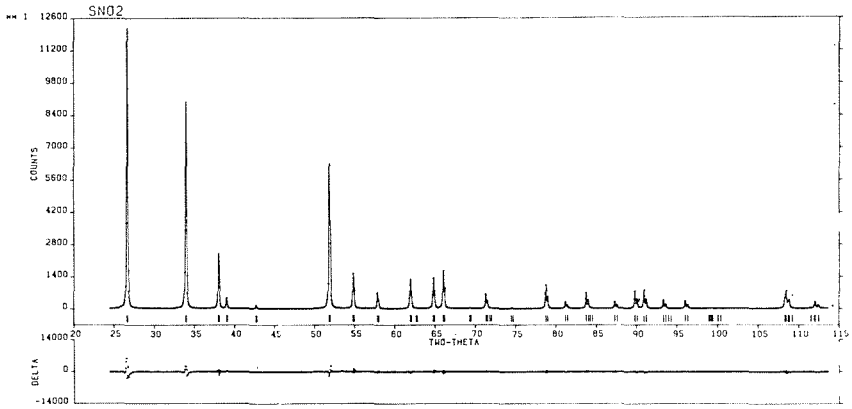


図12　SnO_2 の Rietveld 解析パターン.

るようにプロットしたものである．上側の曲線は精密化したパラメータから計算した回折強度 $y_i(c)$，その上に重ねてプロットされている点は観測値 $y_i(o)$ を示し，横軸の下の点は両者の差 $y_i(o)-y_i(c)$ を表わす．

Rietveld解析ではふつう，数種のプロファイル関数を使ってパラメータを精密化し，最も低い R 因子を与えるものを採用している．たとえば本項の例では，回折ピークのプロファイルはローレンツ関数で近似すれば十分なのだが，このことを知るには，組み込まれているプロファイル関数をすべてテストしてみなければならないわけだ．PV2関数を使えば，非常にすその広いピークから非常に鋭いピークまでをカバーできるため，このような手間をかけずにすむ．唯一の欠点は，パラメータがふたつ増えていることだ．しかし，γ と δ は精密化の繰り返し過程で振動したり発散したりしないし，両者の標準偏差もかなり小さい値をとるので，実用性は非常に高いといってよいだろう．

4.2.3　SnO の Rietveld 解析[22]

SnOは準安定な斜方晶系と安定な正方晶系の多形として存在する．後者は PbO の低温形と同形である．Moore と Pauling[23]は，正方晶系のSnOの構造を粉末写真法により決定した．この酸化物は，ふたつの Sn 原子層に O 原子層がはさまれた構造をもつ（空間群 P4/nmm）．単位胞には，ふたつのSn原子 $(0, 1/2, z;\ 1/2, 0, -z)$ とふたつのO原子 $(0, 0, 0;\ 1/2, 1/2, 0)$ が含まれている．

SnO は板状の晶相をとりやすく，粒径の大きい試料だと $00l$ 反射の強度が異常に高くなってしまう．このため，Moore と Pauling はきわめて微細な，結晶性の低いサンプルを使わざるを得なかった．また彼らは，隣りあった反射を6組の対とし，これらの強度比を目視することによって z の値を決定している．このような，おおざっぱな方法で正確な構造パラメータが得られるとは，到底思えない．そこで結晶性のよい試料を用い，SnO の構造パラメータを Rietveld 法により精密化してみることにした．Rietveld法は選択配向を簡単に補正できるので，SnOのような，へき開しやすい試料を扱うのに適しているはずである．

回折強度の測定には，和光純薬製の SnO をそのまま使用した．発光分光分析によれば，このサンプルには，Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Cu, In および Pb が不純物として含まれている．これらの金属の全含量は 400 ppm以下と推定される．

予備実験をおこなった結果，摩砕時間をいくら長くしても，SnOの選択配向は減らないことがわかった．一方，次のような操作でサンプルを作製すれば，選択配向を最小にできることが見出された．

通常の Al のホールダーの背後に，スライド・ガラスをスコッチ・テープとクリップでとめておき，SnOの粉末をホールダーにつめ込む．もうひとつのスライド・ガラスを試料面に平行に，ゆっくりと動かすことにより，試料の表面を平にする．試料部分からはみ出た，余分の粉末をふき取った後，静かに回折計に取りつけ，クリップを取り去る．

X線回折強度は，Niフィルターにより単色化し

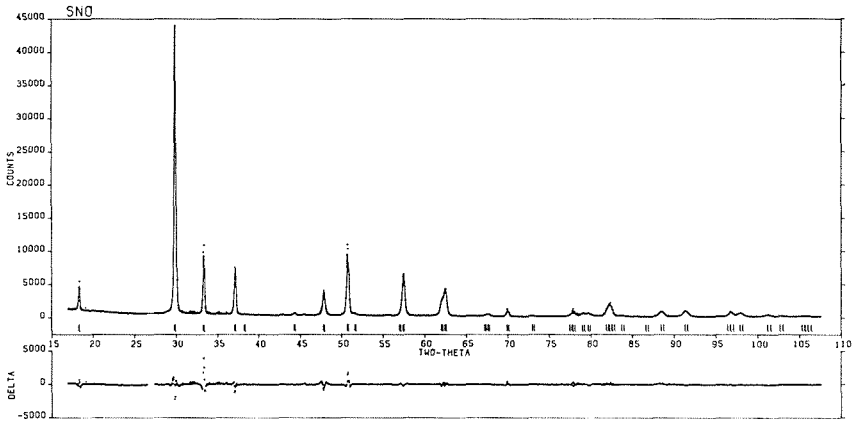


図13　SnO の Rietveld 解析パターン.

たCuKα線を用い，17°～107.6°の2θ領域で0.05°おきに40秒間，測定した．ただし，SnO の101反射のCuKβピークが存在していた26.6°～27.4°の範囲の強度データは，すべて削除した．強度データと可能なブラッグ反射の総数は，それぞれ1796と36である．

選択配向を補正する式として Rietveld[1]の提案した式と(3)式を使って，予備的な計算をおこなったところ，後者のほうがかなり低いR因子を与えることがわかった．このため，以後の精密化では，すべて(3)式を選択配向関数に用いた．またバックグラウンドは(4)式で近似し，qの値は11に設定した．精密化したパラメータの数は，プロファイルをPV2関数で近似した場合21個〔スケール因子，半値幅パラメータ(3)，γ，δ，非対称パラメータ(2)，零点シフト・パラメータ，配向性パラメータ(2)，格子定数(2)，等方性温度因子(2)，原子座標(1)，バックグラウンド・パラメータ(6)〕であり，そのほかの関数で近似した場合，γとδを除いた19個であった．

表3に，5種のプロファイル関数に対するR因子をまとめた．SnO_2 の場合と同様に，PV2関数のR値が最も低かった(図13)．といっても，ガウス関数を除く4つのプロファイル関数に対するR値の差は，比較的，小さい．PV2関数を使って精密化した構造パラメータとその標準偏差を表4に示す．Sn 原子の座標パラメータzは0.7629となった．この値は Moore と Pauling[23]の決定した値(0.7644)と Pannetier と Denes[24]が中性子回折により決定した値(0.7617)のほぼ中間に位置している．

表3　SnO の Rietveld 解析におけるR因子

プロファイル関数	R_{wp}	R_p	R_B
ガウス関数	0.155	0.116	0.108
ローレンツ関数	0.122	0.095	0.053
変形ローレンツ関数	0.118	0.088	0.085
中間ローレンツ関数	0.111	0.083	0.065
PV 2 関数	0.107	0.079	0.053

表4　PV 2 関数を使って精密化した SnO の格子定数と構造パラメータ．Bは等方性温度因子を表わす．

a=0.380128(9) nm
c=0.484414(9) nm
Sn　B=0.0060(1) nm^2
Sn　z=0.7629(1)
O　B=0.029(1) nm^2

参　考　文　献

1) H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2, 65 (1969).
2) A. K. Cheetham and J. C. Taylor, J. Solid State Chem., 21, 253 (1977).
3) R. A. Young and D. B. Wiles, J. Appl. Crystallogr., 15, 430 (1982).
4) R. A. Young, NBS Spec. Publ. (U. S) 567, U. S. Government Printing office, Washington, D. C. (1980), p. 143.
5) 泉　富士夫，X 線分析の進歩，14, 43 (1983).
6) 泉　富士夫，X 線分析の進歩，15, 印刷中.
7) D. B. Wiles and R. A. Young, J. Appl. Crystallogr., 14, 149 (1981).
8) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974), pp. 99–101.

9) E. J. Sonneveld and J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr., 8, 1 (1975).
10) C. P. Khattak and D. E. Cox, J. Appl. Crystallogr., 10, 405 (1977).
11) M. Hecq, J. Appl. Crystallogr., 14, 60 (1981).
12) Y. Sasa and M. Uda, J. Solid State Chem., 18, 63 (1976).
13) H. Toraya and F. Marumo, Mineral. J., 10, 211 (1981).
14) W. I. Zangwill, Management Sci., 13, 344 (1967).
15) Ch. Baerlocher and A. Hepp, NBS Spec. Publ. (U. S.) 567, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. (1980), p. 165.
16) 中川　徹，小柳義夫，"最小二乗法による実験データ解析"，東大出版 (1982)，p. 98.
17) J. C. Nash, "Compact Numerical Method for Computers: Linear Algebra and Function Minimisation", Adam Hilger, Bristol (1979), p. 174.
18) M. J. D. Powell, Computer J., 7, 155 (1964).
19) M. J. Box, D. Davies and W. H. Swann, "非線形最適化の技法"，黒田　充訳，培風館 (1972)，p. 21.
20) E. Prince, J. Appl. Crystallogr., 14, 157 (1981).
21) R. Marchand, Y. Laurent and J. Lang, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 2157 (1969).
22) F. Izumi, J. Solid State Chem., 31, 381 (1981).
23) W. J. Moore and L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 63, 1392 (1941).
24) J. Pannetier and G. Denes, Acta Crystallogr., Sect. B, 36, 2763 (1980).

5. キャラクタリゼーションおよび物性に関する研究

5.1 SnO_2-Sb 酸化物系固溶体の電気的性質

5.1.1 はじめに

SnO_2-Sb酸化物系固溶体の電気的性質に関する報告は，本物質が電導体材料として有用であるゆえに，焼結体，薄膜等の各分野において多数存在する[1]．しかしながら，Sb 濃度と，電導度の関係は，Sbが揮発性のため結晶組成が不明確になりやすいこと，固溶量がわずかであること，および単結晶が得られないこと等の理由により，実験データ相互の統一的な解釈は得られていない．

本研究では，3章2節で記載した試料を用い電気伝導度と温度との関係を調べた．3章2節では格子定数 a, c がSb濃度と共に増加することを示し，Sb_2O_4 成分の存在を推論したが，添加したSbのすべてが Sb_2O_4 成分であるなら，Sbの添加による電導率の増加は期待されない．

一方電気的性質からは，Sb がドナー準位を作ることが推定される．もし加えられた Sb のすべてが Sb^{5+} の状態で結晶構造中のSn^{4+} の位置を置換し，ドナー準位を形成するならば，これに伴って，格子定数は変化が無いか，あるいは減少することが予想される．

本研究ではこれらの諸矛盾を解決する一つの可能な解釈を導いた．

5.1.2 電導度の測定

試料が粉体であるために，電導度の絶対値を求めることはできないが，一定条件下では，電導度の温度依存性を調べることができると考え，図1の如き測定裁置を作製した．すなわち，円柱状の白金ルツボに，これに内接する石英管を挿入し，さらにその中に直径18mm，高さ5mm程度の容積を有する試料を入れる．試料は，この石英管に内接する円柱状白金ルツボで圧縮される．圧縮力はさらにこの内側に挿入された石英管，ならびに石英管の上端を被った分銅によって調節する．電極はこれら大小のルツボ自身となる．

図2には予備実験の測定例を示した．測定温度

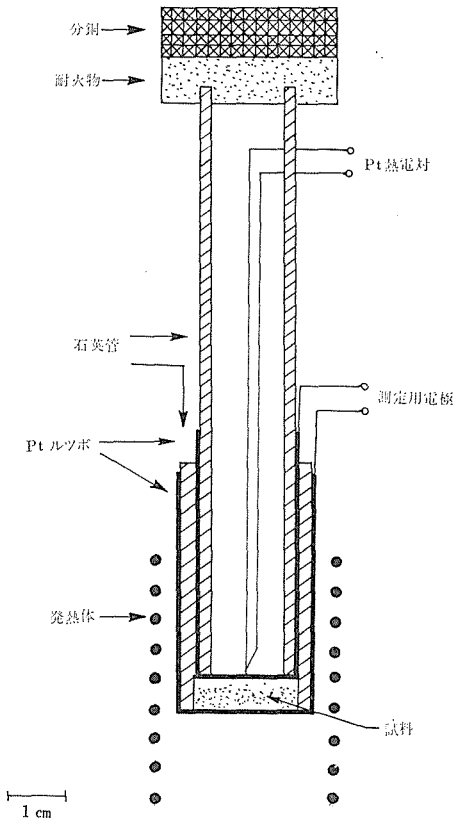


図1　電導度測定装置の概念図

は室温より600°Cまでである．図では，昇温時と降温時では異った電導度を示すことが示されている．Sb 濃度が SbO_2 として0.12モル%の試料では，昇温時約300°C付近に一桁程度の異常が認められる．この現象は下降時に認められないこと，直ちに再加熱した場合に認められないこと，静置した同一試料を翌日再加熱すると再び現れること等から，空気中の水分等を吸着しているために生ずるものと考えられる．また，いずれの試料とも，降温時には昇温時よりも一定温度ではより大きな電導度を示す．降温後直ちに再加熱した場合には，ほぼ降温時の曲線上を上昇する．また，降温後に，分銅を取はずし再び被せるなど，試料部に衝撃を与えると，電導度は非連続的に小さな値

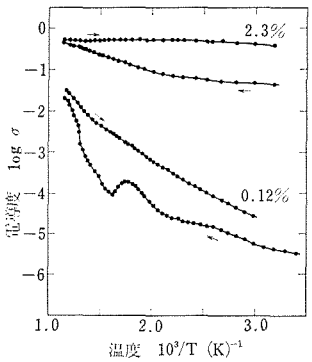


図2　予備実験の測定例．矢印は昇降温を示す．図中の数値はSb濃度(モル%)を示す．

となり，その値は昇温前よりは大きい．

以上の事柄から，本実験中にも低温ではガスの再吸着が起っていると，考えられる．以後の実験では，専ら降温時のデータを採用した．

図3にすべての試料の測定結果を示す．試料が粉末であるため，各種の誤差が大きいことが予想されるが，Sb濃度が大きい程電導度が大きくなるという相対的関係は完全に保たれた．図中Sb濃度の最大値はSbO_2に換算して0.92モル%であり，この濃度では電導度の見かけの活性化エネルギーは零になる．0.92～2.3%間の試料についても測定したが，0.92%の試料と同様に見かけの活性化エネルギーは零となった．Sb濃度の小さい試料では，見かけの活性化エネルギーは約400°C附近，$T^{-1}=1.5\times10^{-3}(K^{-1})$，を境として，それより高温部と低温部では異なった値を持つ．表1にまとめて示す．

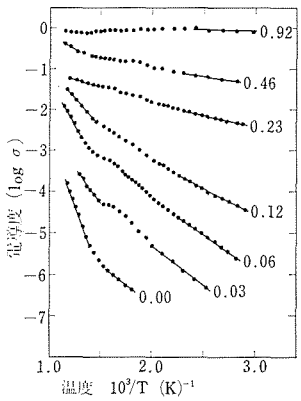


図3　電導度の測定結果．図中の数値はsb濃度(モル%)を示す．

表1　SnO_2固溶体中におけるSb濃度とみかけの活性化エネルギー値

Sb濃度	みかけの活性化エネルギー値(eV)	
(モル%)	500°C付近	120°C付近
0.00	1.31	0.42
0.03	0.74	0.41
0.06	0.87	0.34
0.12	0.54	0.25
0.23	0.14	0.13
0.46	0.18	0.08
0.92	—	0.02

5.1.3　測定データの解釈

測定した電導度と温度に関するデータについて，今までに報告されたSnO_2の電導度に関する知見を基に解釈を試みた．

SnO_2は，高温では見かけの活性化エネルギーは1eV以上となり，この温度では酸素欠陥の生成が関与するとされている[2,3]．

Kröger[4]の格子欠陥の熱力学的取り扱いに従えば

$$O^{-2}=Vo+1/2O_2 \qquad (1).$$

ここでVoは酸素位置に生成した酸素の欠陥である．Samson及びFonstad[2]はSnO_2中のキャリア濃度と温度の関係を調べ，高温では酸素欠陥に捕獲された2個の電子はいずれも励起しており，2^+の電荷を持つ欠陥が多くを占めることを報告した．すなわち

$$Vo=Vo^{\cdot}+e \qquad (2)$$

および

$$Vo^{\cdot}=Vo^{\cdot\cdot}+e \qquad (3).$$

彼らによればドナー準位は，(2)，(3)式に対応して，それぞれ伝導帯より下0.03eVおよび0.15eVの位置に存在するとしている．従って室温よりも高温側では(2)式の反応は完全に右へ進んでいると思われるので，(1)，(2)式をまとめれば，

$$O^{-2}=Vo^{\cdot}+e+1/2O_2 \qquad (4)$$

となる．

本実験の低温側，すなわち室温から約400°Cの範囲では，0.3～0.38eVの値[2,5]を持つ性質の不明なドナー準位が観察され，Kohnke[5]はこれを酸素欠陥と格子間に取り込まれた水素イオンとの相互作用によって形成されるものと推定している．この化学種をD_xとすれば，

$$D_x = D_x^{\cdot} + e \qquad (5).$$

Sb を添加した場合には，これに伴って伝導体の下約 0.035eV に準位[6] が生じる．Vincent[7] は SnO, SnO_2 および各種 Sb 酸化物の熱力学的データを基に，これら化学成分相互の化学反応の可能性を検討し，$2SnO_2 + Sb_2O_3 = 2SnO + Sb_2O_5$ の反応が起りにくいことを推定した．

さらに彼は

$$Sn^{4+}{}_{(1-x)}Sb^{3+}{}_xO^{2-}{}_{(2-x/2)} + x/4O_2 = Sn^{4+}{}_{(1-x)}e_xSb^{5+}{}_xO^{-2}{}_2 \qquad (6)$$

の如き酸素圧に依存した平衡式で示される Sb の固溶状態を想定した．なお現在まで Sb が SnO_2 格子の割り込み位置を占めるモデルは提起されていない．

さて 3 章 2 節に述べたごとく，Sb は約2.3モル%固溶し得るが，この様な多量の Sb を(6)式で表現するならば多量の酸素欠陥，あるいは多量の伝導電子を含むことになり，(6)式のみで Sbの固溶状態を記述するのは無理である．3 章 3 節で述べたごとく，例えば $Ga^{3+}Sb^{5+}O_4$ の型であるならば 100% でも SnO_2 に対して固溶し得る訳であるから，$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ を固溶成分として想定するのは，その生成温度．生成酸素分圧領域から考えて最も妥当といわざるを得ない．

そこで，$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ と(6)式の右辺との平衡が存在することを仮定した．すなわち，

$$Sb^{3+} + Sb^{5+} = 2Sb^{\times} \qquad (7)$$

および

$$Sb^{\times} = Sb^{\cdot} + e \qquad (8)$$

(7)式左辺の $Sb^{3+} + Sb^{5+}$ は Sb_2O_4 成分を構成している Sb イオンの状態を示し，$Sb^{\times}$ はいわゆる伝導電子を解離し得る〝5 価〟状態の Sb を示している．また(7)式に示された Sb^{3+} および Sb^{5+} は，SnO_2 中ではそれぞれ－1，および＋1 価の実電荷は持つので，互に隣接して存在する可能性が大きい．一方 $Sb^{\times}$ の状態であるならば電気的に中性であるので，SnO_2 格子の中で孤立して存在していてもエネルギー的損失は無い．これらの様子を模式化して図 4 に示す．従って，(7)式の反応においては，単に電子の授受のみならず，Sb原子の移動を伴う可能性があり，その治性化エネルギーは(2)，(3)式のそれよりも大きいと思われる．

(8)式の反応の活性化エネルギーは先に述べた 0.035eV がこれに対応し，我々の測定温度領域で

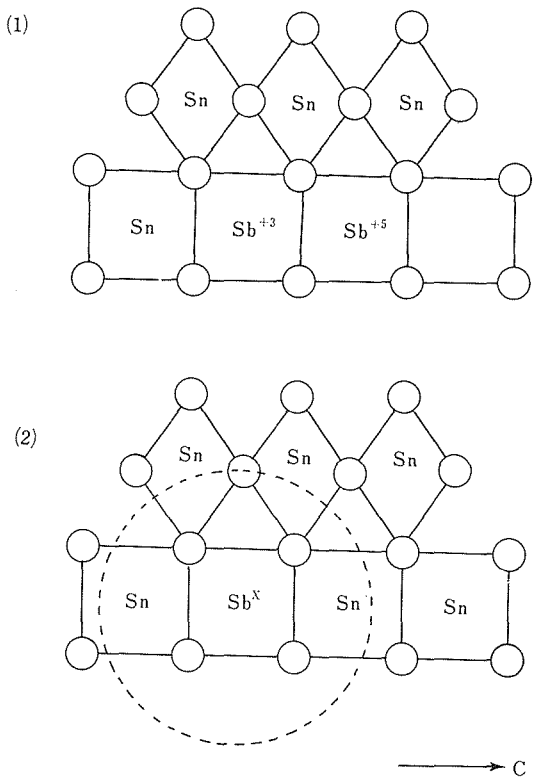


図 4　Sb イオンの固溶状態の模式図．(1)はSb^{+3}, Sb^{+5}の固溶状態，(2)は$Sb^{\times}$および補獲電子（点線）を示す．

は反応は完全に右に進行しているので，(7)および(8)式を結合して，

$$Sb^{3+} + Sb^{5+} = 2Sb^{\cdot} + 2e \qquad (9)$$

と書くことができる．

以上，説明した事柄から伝導帯に存在する電子の濃度 [e] を各化学種の数で表現すると

$$[e] = [Vo^{\cdot}] + 2[Vo^{\cdot\cdot}] + [Sb^{\cdot}] - [D_x] - [Fe] \qquad (10)$$

となる．$[D_x]$の符号が負であるのは D_x に捕獲されている電子が酸素欠陥に由来することを仮定したためである．[Fe] はアクセプター準位にある不純物としての Fe の濃度を示している．

(4)，(3)，(5)，および(9)式に質量作用の法則を用いると，それぞれ

$$K_0 = [Vo^{\cdot}]\,[e]\,Po_2^{1/2} \qquad (11)$$

$$K_1 = [Vo^{\cdot\cdot}]\,[e]\,[Vo^{\cdot}]^{-1} \qquad (12)$$

$$K_x = [Dx^{\cdot}]\,[e]\,[D_x]^{-1} \qquad (13)$$

$$K_S=[Sb^{\cdot}]^2[e]^2[Sb^{3+}]^{-1}[Sb^{5+}]^{-1} \quad (14)$$

となる．平衡定数は exp(−E/kT) の型で与えられる．(11)式および(12)式のEの値を E_0，E_1 とすれば，先に述べたごとく，実験温度では $V_O^{\cdot\cdot}$ の数が多数を占めているので，酸素分圧と平衡が成立している場合には，見かけの活性化エネルギーは Sb の濃度が零のときには略 $(E_0+E_1)/3$ の値を持つはずである．$E_1=0.15$eV であること，高温でのみかけの活性化エネルギーの値が1eV以上であることから E_0 は 3～4eV の値を持つことが予測される．(13) 式での活性化エネルギーを E_x とすれば $E_x=0.3$～0.4eV となる．(14)式については先に述べた理由で活性化エネルギー (E_S) は1eVよりも大きい値が考えられる．

(11)，(12)式から

$$[V_O^{\cdot}]=K_0P_{O_2}^{-1/2}[e]^{-1} \quad (15)$$

$$[V_O^{\cdot\cdot}]=K_0K_1P_{O_2}^{-1/2}[e]^{-2} \quad (16).$$

(13)式では，この準位を構成する欠陥の数の総和を $[D_x]_{tot}$ とすれば，$[D_x]_{tot}=[D_x]+[D_x^{\cdot}]$ および

$$[D_x]=[D_x]_{tot}[e](K_x+[e])^{-1} \quad (17).$$

Sb の添加量を $[Sb]_{tot}$ とすれば $[Sb]_{tot}=[Sb^{3+}]+[Sb^{5+}]+[Sb^{\cdot}]$ となり，(14)式から

$$[Sb^{\cdot}]=K_S^{1/2}[Sb]_{tot}(K_S^{1/2}+2[e])^{-1} \quad (18)$$

となる．(10)式含まれる [Fe] は，原子価が 4＋よりも小さい不純物を Fe で代表させたものであり，これらの総和を [Fe] としたものであり，試薬の純度から考えて，10^{-4} の大きさである．P_{O_2} を一定とすれば [e] を除き(15)～(17)式のうち，まったく不明な値は $[D_x]_{tot}$ のみであり，$[D_x]_{tot}$ の値に適当な桁数の値を選び，先に述べた妥当な活性化エネルギーEから各平衡定数を選び，これらの式を(10)式に代入すれば [e] について解くことができる．

正孔の易動度は Kohnke[5] によれば，本実験の温度領域では約 $T^{-1.5}$ に比例しており，電導度の温度変化はほぼ [e] の温度変化に対応することが予想される．

ところで，測定温度を高温側から低温側へ移動させると，ある温度 T_0 でEの比較的大きな値を有する反応は停止し，ある種の濃度は凍結されて新たに準安定な平衡関係が成立する．すなわち，酸素分圧と平衡にある(4)式は，T_0 より低い温度では，反応を左に進めることができず，酸素欠陥の総和 $[V_O]_{tot}$ は T_0 の時の値のままに取り残される．従って，

$$[V_O]_{tot}^{T0}=[V_O^{\cdot}]^{T0}+[V_O^{\cdot\cdot}]^{T0} \quad (19)$$

となり，(3)式の反応は $<T_0$ の条件下でも成り立つので，(19)式を(12)式に代入すれば

$$[V_O^{\cdot}]=[e][V_O]_{tot}^{T0}(K_1+[e])^{-1} \quad (20)$$

となる．従って T_0 以下では [e] を計算するに際して (15) 式に代り (20)式を用いた．その際に，$[V_O]_{tot}^{T0}$ の値は T_0 の時の K_0，K_1 を使って，(15)，(16)式から求めておく．同様に，$<T_0$ では

$$[V_O^{\cdot\cdot}]=K_1[V_O]_{tot}^{T0}(K_1+[e])^{-1} \quad (21)$$

となり，(16)式に換えてこれを(10)式に代入する．

同様な反応の停止温度は(9)式についても存在する．便宜上その温度を T_0 に選べば，T_0 において(18)式から $[Sb^{\cdot}]$ を計算し，$<T_0$ では，その値 $[Sb^{\cdot}]$ を(18)式に換えて，定数として(10)式に代入すればよいことになる．

以上の操作による伝導電子濃度 [e] の計算例を図5に示す．この例では Paria[3] 等の測定例および図3の温度—電導度曲線の形状を参考にして T_0 を $1.4\times10^{-3}(K^{-1})$ (約440°C) に選んだ．図5を図3と比較してみると，各 Sb 濃度における曲線の形状が良く似ていることが理解される．

図6には Sb 濃度の3乗根に対してそれに対応する低温側の見かけの活性化エネルギーをプロットして示した．計算値は図5に示した曲線の低温

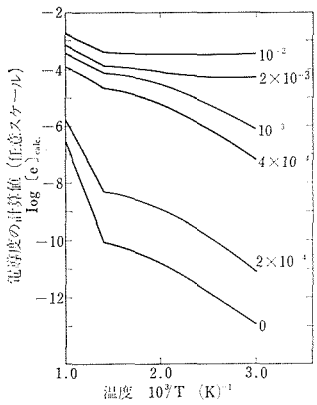


図5　伝導電子濃度と温度の関係についての計算結果．$E_0=3.2$eV，$E_1=0.15$eV，$E_x=0.45$eV，$E_s=1.2$eV，[Fe]$=2\times10^{-4}$，$[D_x]_{tot}=10^{-4}$とした．図中の数字はSb濃度．

側($T^{-1}<2.4\times10^{-3}K^{-1}$)のみかけの活性化エネルギーの平均値から求めた．Sb 濃度の増加に対して計算値は実測値よりも，より急激に活性化エネルギー値が低下している．計算結果によれば Sb 濃度が零付近では，0.4eV 付近の欠陥はほとんど $D_x^{\cdot}$ の状態であるが，Sb 濃度が増加するにつれて電子を捕獲し，$[D_x]$ の値が増加する．活性化エネルギーの急激な低下はこの準位が電子で飽和されることに対応している．

図7は図5の計算結果と同じ条件下で計算した全 Sb 濃度の変化に対する各Sb化学種の濃度変化を示したものである．温度は一定であり $T^{-1}=1.4\times10^{-3}(K^{-1})$ とした．本計算条件下では，[Fe] の値を 2×10^{-4} に選んだことに関連して，$[Sb]_{tot}$の値が 2×10^{-4} までは，$Sb^{\cdot}$ が出来るに伴なって生成される電子の大部分が Fe に捕獲され，$[Sb^{3+}]+[Sb^{5+}]$ の値が零となる．また $[Sb]_{tot}$ の値が 2×10^{-4} 以上では $[Sb^{\cdot}]$ の $[Sb^{3+}]+[Sb^{5+}]$に対する割合は $[Sb]_{tot}$ の値が増すにつれて急激に小さくなる．

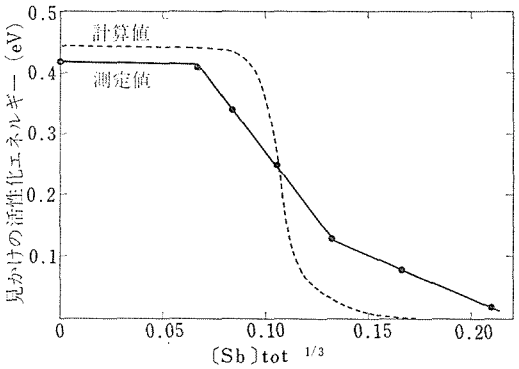


図6　$[sb]_{tot}^{1/3}$ に対する見かけの活性化エネルギー値の変化．

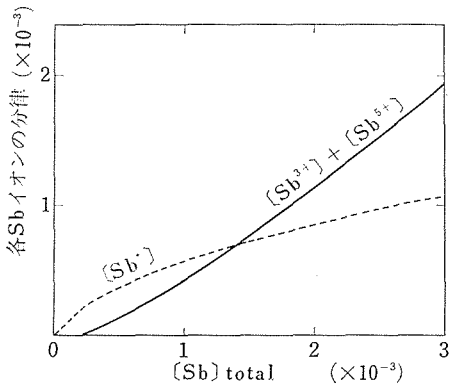


図7　$[sb]_{tot}$ に対する $[sb^{\cdot}]$，$[sb^{+3}]+[sb^{5+}]$ の濃度変化．

5.1.4　おわりに

本研究で提示した SnO_2 中における Sb イオンの固溶状態のモデルは今までのところ，最も妥当なものと考えているが，これを証明するにはやはり単結晶を使った，より直接的研究手段を用いねばならないであろう．

参　考　文　献

1) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, J. Electrochem. Soc., 123, No. 9 299c (1976).
2) S. Samson and C. G. Fonstad, J. Appl. Phys., 44, 4618 (1973).
3) M. K. Paria and H. S. Maiti, J. Mat, Sci., 17, 3275 (1982).
4) F. A. Kröger, in "The chemistry of imperfect crystals" 2, [North Holand, Amsterdam. Oxford] (1974).
5) E. E. Kohnke, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1557 (1962).
6) C. G. Fonstad and R. H. Rediker, J. Appl. Phys., 42, 2991 (1971).
7) C. A. Vincent, J. Electrochem. Soc., 119, 515 (1972).

5.2.　SnO_2 系固溶体の光吸収端の測定

5.2.1　はじめに

藤嶋等[1,2]が TiO_2 半導体電極を用いた水の光増感電解酸化効果を発見して以来，半導体の光吸収端の測定，すなわちバンドギャップの測定は，光触媒材料の評価のパラメータの一つとして重要なものとなった[3]．Wrighton 等[4]は Sb をドープした SnO_2 電極を用いて，SnO_2 のバンドギャップ 3.5eV よりも大きなエネルギーを持つ光では，SnO_2 の溶出を伴なうことなく水の光分解が起ることを確認した．

上記の事柄を鑑み，本研究では，3章3節及び4節に記した[5] SnO_2-$A_{0.5}B_{0.5}O_2$ 系および SnO_2-$A_{1/3}B_{2/3}O_2$ 系固溶体の試料について，おおまかに，その光呼収端を測定した．

5.2.2　実験方法および測定結果

光吸収端の測定は通常のダブルビーム自記分光

光度計を用い，半透明粘着テープに微粉末を付け，透過強度により行なった．その際，ZnO および TiO_2（ルチル）を標準試料として用いたが，これらの光吸収端の波長の値は文献値[6]と2％以内の誤差で一致した．しかしながら，1100°C で24時間焼成した SnO_2 では，光吸収端の立ち上りが緩やかなものとなり，そのピークの形状から推定した光吸収端の値は文献値よりも約12％程低エネルギー側へずれたものとなった．これらの結果を表2に示す．

表3には SnO_2-$A_{0.5}B_{0.5}O_2$ 系固溶体の光吸収端の測定結果を示す．表4には，同様に SnO_2-$A_{1/3}B_{2/3}O_2$系固溶体についての測定結果を示す．全域固溶を示す SnO_2-$Ga_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ 系について，組成とバンドギャップの関係をプロットし図8に示す．同様に，SnO_2-$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$ 系について図9に示す．両図とも端成分よりも固溶体の方がバンドギャップが小さくなる傾向が認められる．詳細な検討は今後の課題である．

表2　標準試料の光吸収端値

試料	測定値 波長(nm)	測定値 E(eV)	文献値 波長(nm)	文献値 E(eV)
Zn_0	390	3.18	385	3.20
TiO_2	420	2.95	415	3.00
SnO_2	375	3.31	354	3.50

表3　SnO_2-$A_{0.5}B_{0.5}O_2$ 系固溶体の光吸収端値

化学組成	測定値 波長(nm)	測定値 E(eV)
$Sn_{0.82}Ga_{0.09}Nb_{0.09}O_2$	375	3.31
$Sn_{0.66}Ga_{0.17}Nb_{0.17}O_2$	370	3.35
$Sn_{0.54}Ga_{0.23}Nb_{0.23}O_2$	370	3.35
$Sn_{0.80}Ga_{0.10}Sb_{0.10}O_2$	405	3.06
$Sn_{0.60}Ga_{0.20}Sb_{0.20}O_2$	410	3.02
$Sn_{0.40}Ga_{0.30}Sb_{0.30}O_2$	405	3.06
$Sn_{0.20}Ga_{0.40}Sb_{0.40}O_2$	402	3.08
$Ga_{0.5}Sb_{0.5}O_2$	378	3.28
$Sn_{0.82}Ga_{0.09}Ta_{0.09}O_2$	372	3.33
$Sn_{0.54}Ga_{0.23}Ta_{0.23}O_2$	372	3.33
$Sn_{0.26}Ga_{0.37}Ta_{0.37}O_2$	380	3.26
$Sn_{0.80}Cr_{0.10}Nb_{0.10}O_2$	434	2.86
$Sn_{0.60}Cr_{0.20}Nb_{0.20}O_2$	438	2.83
$Sn_{0.40}Cr_{0.30}Nb_{0.30}O_2$	490	2.53
$Sn_{0.20}Cr_{0.40}Nb_{0.40}O_2$	530	2.34
$Cr_{0.5}Nb_{0.5}O_2$	554	2.24
$Sn_{0.80}Cr_{0.10}Sb_{0.10}O_2$	374	3.23
$Sn_{0.60}Cr_{0.20}Sb_{0.20}O_2$	400	3.10
$Sn_{0.40}Cr_{0.30}Sb_{0.30}O_2$	409	3.03
$Sn_{0.20}Cr_{0.40}Sb_{0.40}O_2$	408	3.04
$Cr_{0.5}Sb_{0.5}O_2$	406	3.05

表4　SnO_2-$A_{1/3}B_{2/3}O_2$ 系固溶体の光吸収端値

化学組成	測定値 波長(nm)	測定値 E(eV)
$Sn_{0.80}Zn_{0.07}Sb_{0.13}O_2$	415	2.99
$Sn_{0.60}Zn_{0.13}Sb_{0.27}O_2$	420	2.95
$Sn_{0.10}Zn_{0.30}Sb_{0.60}O_2$	400	3.10
$Zn_{0.33}Sb_{0.67}O_2$	402	3.08
$Sn_{0.90}Mg_{0.03}Sb_{0.07}O_2$	397	3.12
$Sn_{0.70}Mg_{0.10}Sb_{0.20}O_2$	409	3.03
$Sn_{0.50}Mg_{0.17}Sb_{0.33}O_2$	409	3.03
$Mg_{0.33}Sb_{0.67}O_2$	370	3.35

参考文献

1）藤嶋昭，本多健一，菊池真一，工業化学，72，108 (1969)

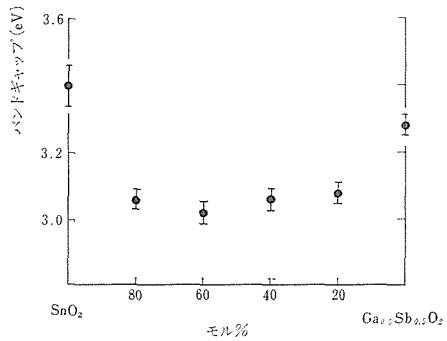


図8　SnO_2-$Ga_{0.5}Sb_{0.5}O_2$ 系におけるバンドギャップと組成の関係

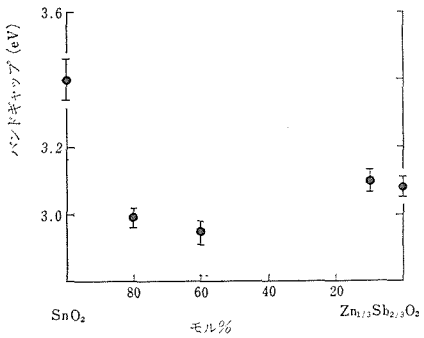


図9　SnO_2-$Zn_{1/3}Sb_{2/3}O_2$ 系におけるバンドギャップと組成の関係

2) 藤嶋昭，本多健一，工業化学，74, 355(1971).
3) R. Memming, J. Electrochem. Soc., 125, 118 (1978).
4) M. S. Wrighton, D. L. Morse, A. B. Ellis, D. S. Ginley, and H. B. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., 98, 44 (1976).
5) 菊地武，渡辺昭輝，内田健治，窯業協会誌, 91, 110 (1983)
6) 本多健一，藤嶋昭，化学，29, 746(1974).

5.3 SnO_2表面と気体との相互作用エネルギーの測定

5.3.1 気体吸着の熱測定とデータ処理へのパーソナル・コンピュータの応用[1,2)]

固体に対する気体の吸着に伴う微分吸着熱の測定法としては，堤，高橋，萩原ら[3,4)]の手で確立された双子型伝導熱量計を用いる方法が，最もよく知られている．この方法は，酸・塩基触媒を中心とする種々の無機化合物と気体分子との相互作用の研究に，広く利用されつつある．しかし従来の実験とデータ処理の方法は，煩雑な後処理—紙を切りとって秤量することによりピーク面積を求め，さまざまな圧力値から吸着量と残存ガス量を計算する—を必要とし，精度と迅速性の点から見て，不満の残るものにとどまっている．本研究では，吸着熱測定装置にパーソナル・コンピュータを接続し，BASIC 言語の特長を活かした対話形式の計測およびデータ処理をおこなうことによって，これらの問題点を解決することを試みた．

図10は試作した装置を模式的に表わしたものである．双子型伝導熱量計およびバラトロン電子圧力メーター(P)からの直流電圧出力(0–10 V)は，ディジタル・マルチメーター(DMM)と拡張ユニット(PC–8011)内部の IEEE–488標準インターフェースを介して，パーソナル・コンピュータ(PC–8001)に送られる．熱量計からの電圧は，PC–8001からトリガ信号を送ることにより，3秒ごとにDMMに測定させる．気体吸着に伴う電圧値の上昇と下降の速度は比較的，小さいため，この程度の間隔でも，十分な精度でピーク面積を求めることができる．電圧と時間との関係は CRT ディスプレイに表示させ，発熱ピークのかたちが一目でわかるようにした(図11)．PC–8001 のグラフィックの分解能(160×100ドット)の低さを補うために，0–1 V，0–10 V の2レンジ切換により電圧

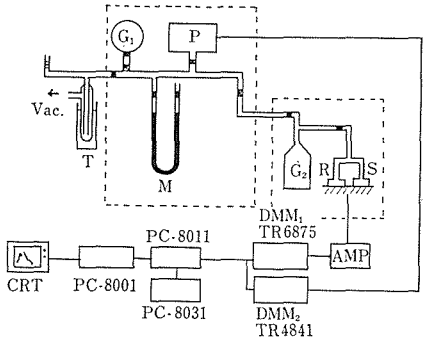


図10 吸着熱測定装置．点線内は恒温に保たれる．T: 液体窒素トラップ，M: 水銀マノメータ，G: ガスだめ，R：参照セル，S：サンプル・セル，AMP:増幅器，PC–8031：ミニディスク・ユニット．

値を表示していることに留意してほしい．

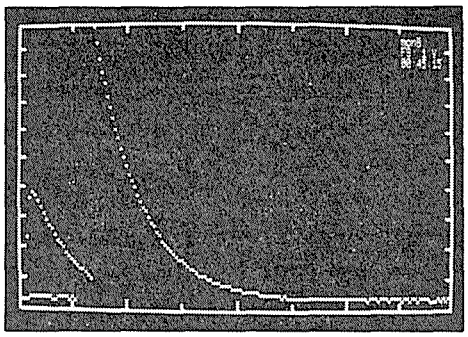


図11 吸着熱測定中の CRT ディスプレイ．縦軸：熱量計からの出力，横軸：時間（1目盛5 min).

バックグラウンド電圧に変動があった場合にそなえて，電圧—時間曲線と基線とに囲まれた部分の面積Sは，次のように対話形式で求めるよう工夫した．まず，最大電圧から最終電圧を差引いた値の1/200以下の電圧値に最初に落込んだ点P_1をさがす．測定開始点P_0からP_1に至るまでの面積を数値積分で計算し，基線以下の面積を差引くことにより，ピーク面積S_1を得る．引き続き，P_1から2分経過後の点P_2を定め，P_0からP_2までのピーク面積S_2を計算する．同じ処理を最終データに至るまで繰返す．こうして求めた面積とともに，各点における電圧の平滑化値も画面に表示されるので，両者を参考にしてユーザーが収束点を選択する．既知熱量供給用ヒーターにより 0.25 J の熱を発生させ，上記の方法でSを5回，繰返し測定したところ，得られた値は255, 256, 257, 257, 257であり，非常に再現性の良いことがわかった．

吸着前の圧力はユーザーが DMM_2 の値を読みとって，キーボードから入力するが，吸着後の残存ガス圧の測定時はコンピュータが直接，読み込む．真空部に残存気体を拡散させると，器壁や真空グリースに気体が吸着し，圧力がしだいに低下していくので，拡散後の最高電圧をデータとして採用している．

測定が終ると，既知熱量に対する S の値から発熱量が算出され，気体の導入前後の圧力，死容積，温度などから吸着量と平衡圧が計算される．

つぎに，一連の吸着実験で得られたデータをバッチ処理するためのBASICプログラム“QSCALC”について紹介しておこう．入力データは，各吸着ステップにおける発熱量 ΔQ_{int}，吸着量 Δn_s および平衡圧 P_e，試料の重量と比表面積，気体分子1 mol当りのエントロピー $\bar{S}_g^\circ$，温度 T である．また最終的に出力されるのは，各吸着ステップにおける累積吸着熱 Q_{int}，積分吸着熱 q_{int}，微分吸着熱 q_{diff}，等量吸着熱 q_{iso}，被覆率 θ，吸着エネルギー分布関数 $f(q_{diff})$，吸着気体の微分モル・エントロピー $\bar{S}_s$ である．

n_s molの気体を吸着したとき，熱 Q_{int} が発生したとすると，q_{diff} は $(\partial Q_{int}/\partial n_s)_T$ で定義される．しかし通常は，微量の気体 Δn_s を吸着したときの発熱量 ΔQ_{int} を測定し，差分 $(\Delta Q_{int}/\Delta n_s)_T$ で q_{diff} を近似することが多い．

本プログラムでは，より厳密なデータ処理をおこなうため，q_{diff} の計算に線形最小二乗法を適用した．Q_{int} は，n_s よりはるかに精度よく測定できる．また n_s は Q_{int} の増加とともに，単調に増加していく．そこで，Q_{int} の範囲が狭ければ，n_s を Q_{int} の2次関数

$$n_s = a_0 + a_1 Q_{int} + a_2 Q_{int}^2 \qquad (1)$$

で近似できると仮定し，重みつき残差二乗和

$$S = \sum_{i=k-2}^{i=k+2} w_i [n_{s,i} - (a_0 + a_1 Q_{int,i} + a_2 Q_{int,i}^2)]^2 \qquad (2)$$

を最小とする3つのパラメータ a_0, a_1, a_2 の値を決定した．(2)式で，k は5つの吸着ステップの中心に位置するものの番号を表わしている．各測定点に割当てられる重み w_i は，n_s の標準偏差が不明のため，統計的重み $1/n_{s,i}$ に設定した．

全吸着ステップ数を n とすると，ステップ番号0，1，n-1，n については，両側に2点ずつのデータが利用できないので，端の4点のデータを用いて，最小二乗計算をおこなった．

こうして求めた a_0, a_1, a_2 から(1)式で計算した n_s の値は，n_s の実測値とかなりよく一致した．この結果は，モデル関数(1)式による n_s の近似が妥当であることを意味している．

a_1 と a_2 の値が求まれば，微分吸着熱は

$$q_{diff} = \frac{1}{\dfrac{\partial n_s}{\partial Q_{int}}} = \frac{1}{a_1 + 2a_2 Q_{int}} \qquad (3)$$

の関係から，容易に計算できる．また，q_{iso}, $f(q_{diff})$ および S_s は(4)～(6)式により求める．

$$q_{iso} \simeq q_{diff} + RT \qquad (4)$$

$$f(q_{diff}) = -\frac{\partial n_s}{\partial Q_{int}} \cdot \frac{\partial Q_{int}}{\partial q_{diff}} = \frac{-1}{q_{diff} \cdot \dfrac{\partial q_{diff}}{\partial Q_{int}}} = \frac{1}{2a_2 q_{diff}^3} \qquad (5)$$

$$\bar{S}_s = \bar{S}_g^\circ - \frac{q_{diff}}{T} - R(1 + \ln P_e) \qquad (6)$$

P_e の値が非常に小さい場合，電子圧力メーターでは精度よく P_e が測定できない．したがって，(6)式はある程度 P_e が大きくなった領域のデータに適用したほうがよいだろう．

なお，QSCALC における四則演算はすべて倍精度でおこなわれ，結果は書式づけられた指数形式でプリンターに出力される．

5.3.2 H_2O および NH_3 の微分吸着熱

Al_2O_3 や SnO_2 のような金属酸化物の表面は，空気中では水酸基で覆われている[5]．ヒドロキシル化された表面は非常に安定であり，1000°C 前後の高温で脱気しないと，完全には H_2O として脱離しない．

従来の SnO_2 表面の熱的研究のほとんどは，高温で脱気することにより水酸基を除いた試料を用いたものであった．本研究では，ヒドロキシル化された SnO_2 表面と気体との相互作用エネルギーについて，調べることとした．

吸着剤に用いたのは，高純度化学製の純度99.9%の SnO_2 である．BET 法により測定したこの試料の比表面積は 67 $m^2\,g^{-1}$ であった．吸着質には，中性および塩基性の気体の代表として，それ

ぞれ H_2O および NH_3 を選んだ．

吸着熱測定の前処理として，サンプルは 25°C で2時間，脱気した．このような条件下では，表面の水酸基は脱離せず，水酸基に水素結合している水分子のみが取り除かれると考えられる[6]．微分吸着熱の測定法は，前項に記した通りである．

H_2O と NH_3 の微分吸着熱の分布曲線を，それぞれ図12と図13に示す．これらの結果から，次に列挙するような事実が明らかになった．

(a) H_2O, NH_3 の吸着のいずれの場合も，微分吸着熱は被覆率の増加とともに増加していき，ある極大点を通りすぎると，逆に減少していく．

(b) 極大点は H_2O の場合のほうが NH_3 の場合よりやや高い被覆率で現われる（H_2O：0.22, NH_3：0.15）．極大点における微分吸着熱の値は両者ともほぼ同じで，約40 kJ mol^{-1} となる．

(c) 一連の吸着実験を終えたサンプルを再度，脱気し，吸着熱の測定をおこなうと，前回とほとんど同じ結果が得られる．

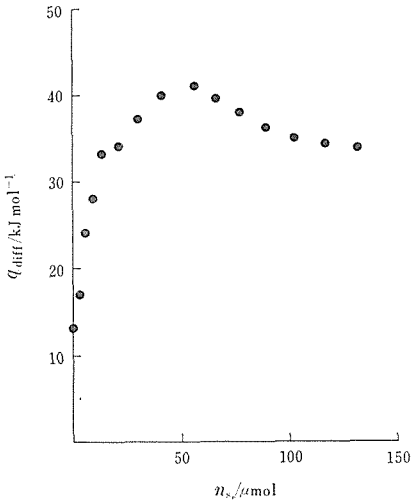


図12 SnO_2 に対する H_2O の吸着に伴う微分吸着熱．n_s：吸着量．

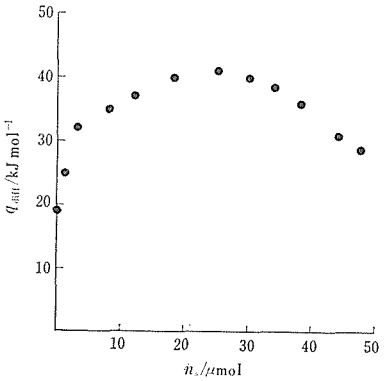
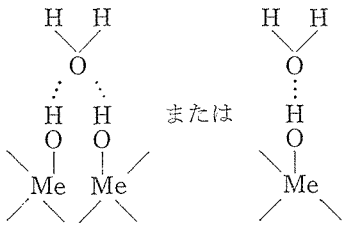


図13 SnO_2 に対する NH_3 の吸着に伴う微分吸着熱．n_s：吸着量．

上記の結果のうち最も興味深いのは，微分吸着熱に極大点が現われることだ．つまり，ヒドロキシル化された SnO_2 表面における H_2O, NH_3 分子の物理吸着状態は，単一のモデルでは説明できないのである．

ZnO, SnO_2 および Cr_2O_3 表面には，2種類の水酸基—孤立した水酸基および閉じた構造の水素結合（closed hydrogen bonding）を形成している水酸基—が存在している[6-8]．前者に対しては，H_2O分子は次のような単純な水素結合によって吸着する（局在化吸着）．



NH_3 分子も，同様な水素結合を形成すると考えられる．一方，後者の水酸基の場合，H_2O や NH_3 分子と水素結合しにくいため，局在化吸着は起こらない．このような水酸基の存在する面の結合力はきわめて弱いから，吸着分子の二次元運動が可能となり，圧力がある程度まで上昇すると，吸着分子の二次元凝縮が起こる．

OH…O型の水素結合のエネルギーは 21～25 kJ mol^{-1} であるから，図3と図4のピーク付近における微分吸着熱，約 40 kJ mol^{-1} は，孤立水酸基と吸着分子との結合だけで発生したものでないことは明らかである．二次元凝縮においては，吸着分子1個あたりの平均の水素結合の数は，局在化した水素結合の場合より多くなるので，発生する熱量も増加すると考えられる．このことから，ピークの近傍では，おもに吸着分子の二次元凝縮が起こっていると推定される．また，被覆率の小さい領域で微分吸着熱が非常に小さい値となるのは，closed hydrogen bonding をつくっている水酸基上で，吸着分子が二次元運動をしているためであろう．

参　考　文　献

1) 泉　富士夫，化学教育，29, 104 (1981).
2) 泉　富士夫，萩原清市，高橋　浩，第18回熱測定討論会講演要旨集，124 (1982).
3) 堤　和男，セラミックス，11, 433 (1976).
4) 堤　和男，表面，20, 697 (1982).
5) H. P. Boem, Discuss. Faraday Soc., 52, 264 (1971).
6) 森本哲雄，熱測定，7, 43 (1980).
7) M. Nagao, K. Yunoki, H. Muraishi and T. Morimoto, J. Phys. Chem., 82, 1032 (1978).
8) T. Morimoto, Y. Yokota, S. Kittaka, J. Phys. Chem., 82, 1996 (1978).

5.4 SnO_2の純度評価

5.4.1 はじめに

固体の表面を高速のイオンで衝撃すると固体表面を構成している物質が原子や原子団となって表面から飛散する．この現象はスパッタリングと呼ばれ多くの研究者たちによって調査され報告されている[1~3]．スパッタリングによって固体表面から飛散する粒子の中には正および負に帯電した粒子が含まれている[3]．従ってこれら帯電粒子を質量分析計によって測定すれば固体表面の組成に関する知見が得られる．このような分析方法はイオンマイクロプローブ分析(IMA)や二次イオン質量分析(SIMS)と呼ばれている[4,5]．

入射イオン（一次イオン）1個に対する放出帯電粒子（二次イオン）の数は二次イオンイールド(S)と呼ばれているが，Sは一次イオンのエネルギーや入射角度，入射密度によって変化するばかりでなく固体表面の組成や表面の形状によっても変化する．今の所二次イオンの発生機構について十分な理論はない[6~8]．従って二次イオンのスペクトルから直ちに固体表面の組成を決めることはできない．つまりこれら分析方法の定量性は決して良いとは言えない．しかしながら分析感度は非常に高く，特定の元素については～1 ppb におよび，他の元素でも～10—～100ppb と言う検出限界値を示している[9]．また分析に必要とする体積は極めて少なく 10^{-8}cc 以下である．IMA や SIMS と言う分析方法はこのようにすぐれた点を有しているため，多くの研究者がこれら分析方法の定量性を高める研究を行ない報告している[10,11]．

イオン衝撃によって固体表面から放出される二次粒子の内，特定の原子について中性原子数をN_0，イオン数を N_i とすれば，その原子のイオン化率は $N_i/(N_i+N_0)$ で表わされる．アルカリ金属やハロゲンではイオン化率がほゞ1に等しい．しかしながら他の元素ではイオン化率は 10^{-6}～1 の範囲にある[9]．さらにイオン化率は固体表面の他元素の影響を受ける．例えば清浄な金属表面から放出されるその金属のイオン化率は同じ試料を酸素に曝し表面に酸化物を生じさせた後でのイオン化率の 10^{-1}～10^{-2} 程度の値となる．つまり酸素の存在で同一金属のイオン化率が 10～10^2 倍になる．分析感度や定量性の点から考えればイオン化率が高く一定であることが望ましく，二次粒子全てがイオンであれば好都合である．そこで中性な二次粒子をイオン化する試みが行なわれPost Ionizationと呼ばれている[11]．

5.4.2 電子線照射による Post Ionization

中性粒子の速度を V_m(cm/s)とし，粒子の飛行方向に直角な方向から流速密度 f_e(個/cm²s) の電子を照射した場合の粒子のイオン化率 A は次式で与えられる．

$$A = 1 - \exp\left(-\sigma f_e \frac{l}{V_m}\right)$$

ここで σ は電子衝撃による粒子のイオン化断面積である．また l は粒子が飛行中に電子照射部分を通過する長さである．通常二次粒子の運動エネルギーは 0～30eV の範囲に分布し～1eV に極大を有する．質量数 10～10^2 範囲の粒子が～1eV の運動エネルギーを有していればその速度は 10^5～10^6cm/sec となる．ところで σ は粒子の種類や電子エネルギーによって大きく異なり 10^{-16}～10^{-13}cm² の範囲におよんでいる．従って計算によって A を正確に求めることは難かしい．つまり A は大体の目やすを与えるのみである．

図14に実験に用いた装置の概略を示した．既存の SIMS 装置にイオン化室を取りつけて Post Ionization が行なえるように改造した．イオン化のための電子電流密度は 2mA/cm² でありそのエネルギーは 40eV，l は 1 cm である．イオン化室を作動させなければ従来の SIMSと同じ測定が可能である．真空蒸着したスズの薄膜について，スズの二次イオンスペクトルを測定しその結果を図15に示した．従来の方法で得たスペクトルに比べ

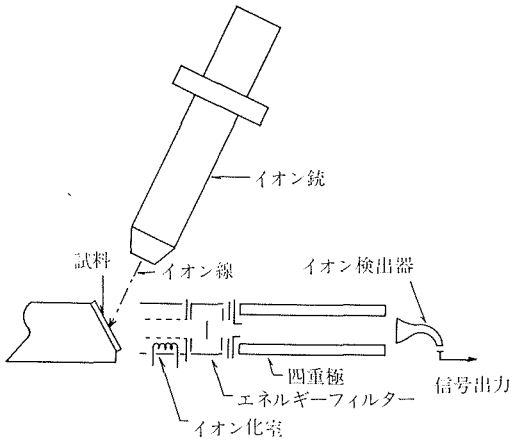


図14　Post Ionization SIMS 装置の概略図

てイオン化室を作動させた場合の方が約10倍のイオン強度を示している．

5.4.3　SIMS による純度評価

スズの二次イオンのイオン化率は計算によれば0.1程度であるが[9]実験からの推定では10^{-8}程度である[13]．上記の改良によって見かけのイオン化率が高くなってもまだ定量性を十分高めるには至らない．また，検量線を用いて不純物の濃度を決めることは原理的に可能であるが，全ての固体試料について特定の濃度で均一に不純物を添加する手段は確立していないため，実用上は多くの困難を伴う．従ってSIMSのスペクトルから，不純物の種類と大よその含有量が決まるのみで，正確な含有量の決定は今の所できない．

二酸化スズ多結晶体の二次正イオンスペクトルを図3に二次負イオンスペクトルを図17に示した．図16において，Na, Al, Kはイオン化率が高いため大きなピークとなっているが，実際の含有量は1 ppm以下と考えられる．一次イオンとしてArを用いたため試料中に打ち込まれたArが一次イオンの衝撃で二次イオンとして放出される．このためArも大きなピークを示しているが試料に含まれている成分ではない．Si, Cr, Fe等の不純物が含まれていることが図16から解る．図17からはF，Cl等の不純物が観測できるが，これらの元

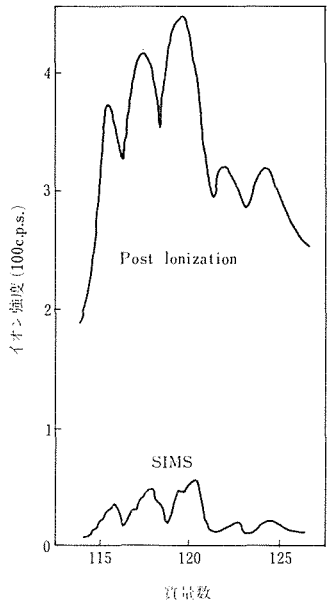


図15　蒸着スズ膜の SIMS スペクトル
上：Post Ionization を行なった場合
下：従来の方法

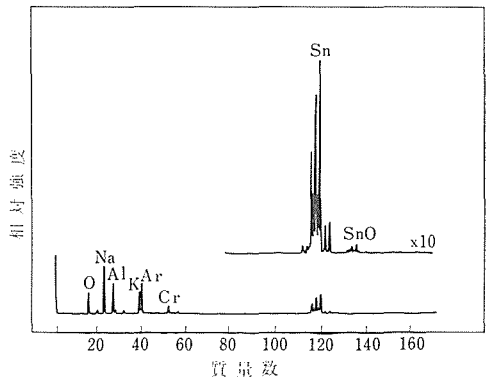


図16　NESA ガラスの SIMS スペクトル（正イオン）

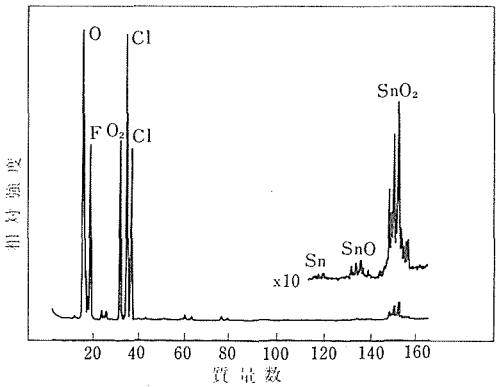


図17　NESA ガラスの SIMS スペクトル（負イオン）

素もイオン化率が高いため実際の含有量は1ppm以下と考えられる.

参考文献

1) G. K. Wehner, "Advances in Electronics and Electron Physics" 7, 239 (Academic Press Inc., 1955, New York)
2) E. Kay, "Advances in Electronics and Electron Physics" 17, 245 (Academic Press Inc., 1962, New York)
3) M. Kaminsky "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surface" 142 (Springer Verlag, 1965, Berlin)
4) R. F. K. Herzog and F. P. Viehboeck, Phys. Rev., 76, 855 (1949)
5) A. Benninghoven, Surface Sci., 28, 541 (1971)
6) C. A. Andersen, Intern. J. Mass Spectrometry Ion Phys., 2, 61 (1969)
7) C. A. Andersen, Intern. J. Mass Spectrometry Ion Phys., 3, 412 (1970)
8) R. Castaing and J. F. Hennequin, Advan. Mass Spectrometry, 5, 88 (1972)
9) 染野檀, 安盛岩雄「表面分析」(講談社 1976)
10) T. R. Lundquist, J. Vac. Sci. Technol., 15, 68 (1978)
11) H. W. Werner, Vacuum, 24, 493 (1974)
12) 高柳和夫「電子, 原子, 分子の衝突」(培風館 1972)
13) 畑野東一　佐藤洋一郎　内田健治, 真空 24, 234 (1981)

6. 関連物質等に関する研究

6.1 超高圧電子顕微鏡による微細構造の解析

6.1.1 はじめに

各種無機化合物が有する電気的，磁気的，光学的および機械的特性，あるいは，エネルギー蓄積能力などは化合物の構造・組織に依存する．化合物が結晶質の場合，構造・組織の最も基本的な単位は単位胞内の原子配列（結晶構造）である．原子配列の乱れとして生じる空孔，積層不整などの格子欠陥，あるいは，クラスター，ドメイン，粒界，長周期構造などの生成も上記の諸特性に影響をおよぼす．結晶構造自体を含めて，原子スケールでの配列の乱れに伴ない生じる種々の構造をここで微細構造と総称するならば，各種無機材料の諸特性はその微細構造に強く依存するといえる．

1976年から稼動を開始した本所の超高在電顕は世界最高の分解能を有し，多くの無機化合物結晶内の個々の金属原子を解像しうる[1-7]．我々はこの電顕を用いて種々の無機化合物内の微細構造を観察した[8-10]．次にその結果の要点をまとめる．このうち，1例として，$MgSb_2O_6$ 結晶に見出された原子置換について詳しく述べる．これらの研究は1MV電顕の有する高い分解能を通して始めて可能になったものである．それ故に，電顕の分解能におよぼす諸因子についての正確な把握が必要である．本節の最後にこれについて述べる．

6.1.2 各種無機化合物における微細構造の観察

(a) 結晶構造の解析[3]

結晶構造像はある方向へのポテンシャルの投影像である．本1MV電顕では試料を ±35° 傾けることができるから，いくつかの方向から構造像を観察し，これらを組合せ解析することにより3次元的な原子配列を決定することができる[1]．この新方法を $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$[11]，$9Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$[12]に適用し構造を解析した．同時に，結晶厚みの変化に伴なう像コントラストの対称性の変化を調べることにより結晶の点群が決定されることを示した[13]．

(b) 点欠陥の解析[14]

1MV高分解能電顕による原子スケールの観察を通して $Nb_{22}O_{54}$ における格子間侵入酸素[15]，および，$2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$ における酸素空孔[16]を検出した．後者では1MV高エネルギー電子線による原子のノック・オンを直接観察した[17]．また $MgSb_2O_6$ における三重ルチル型構造の不規則化に伴なう Mg と Sb との置換を直接観察した[18]．

(c) クラスターの解析

特徴的な散漫散乱図形はその原因を結晶内での統計的なクラスターの生成に負っている場合が多い．本研究では $3Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$[19] および $2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$[17] における9点クラスター，および，$MgSb_2O_6$ 内の4点クラスター[18]の存在を明らかにした．

(d) ドメインの解析

人工合成される無機化合物結晶は，合成の初期段階ではサブミクロン以下の微小領域（ドメイン）に分割されていることがある．本研究では $4Nb_2O_5 \cdot 9WO_3$[1,12]，$2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$[16]，$3Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$[19] および針状 $WO_{2.9}$ におけるドメインの大きさ，形状，方位などを明らかにした．

(e) Micro-sintactic intergrowth の解析

層状構造化合物，ブロック構造化合物にはしばしば単位胞スケールの異なる厚みの層が intergrowth (micro-sintactic intergrowth) する．本研究では，$Bi_2CaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+3}$ ($n=5 \sim 8$)[21]，$9Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$[1] および UW_5O_{17}[22] における intergrowth を観察した．

(f) 界面構造の解析

$Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ 焼結体内に共存する結晶部と非晶質部との間の界面を高分解能観察した[11]．界面の方向性および原子レベルの step の存在が明らかにされた．

(g) 長周期構造の解析

ReO_3[23]，低温酸化された $Nb_{22}O_{54}$[14] および $Bi_2CaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+3}$[21] において，新しい長周期規則構造を見出した．このうち，ReO_3 のそれは大気中の水蒸気との接触に際して急速に水素を吸収することにより生じる．これより ReO_3 が水蒸

気の吸収および水素の蓄積に対して優れた能力を有することの原因が判明した．

6.1.3 $MgSb_2O_6$ における原子置換の観察[13]

$MgSb_2O_6$ の結晶構造は図1に示すように3コのルチル型副格子より成り，三重ルチル型と呼ばれる[24]．この構造を有するものとしては $MgSb_2O_6$ の他に $ZnSb_2O_6$，$FeTa_2O_6$ (tapiolite)，Fe(Ta, Nb)$_2O_6$ (mossite) などが知られている[25]．図1においてMgとSbは規則配列している．すなわち，Mg同志はできるだけ遠ざかろうとしている．

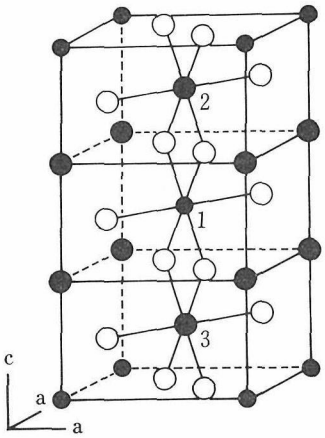


図1　$MgSb_2O_6$ の三重ルチル型構造．白丸はO，小さい黒丸はMg，大きい黒丸はSbを示す．正方晶系 $a=4.65$ & $c=9.23$Å

電顕観察用の結晶は次のようにして作成された．粉末状 $MgSb_2O_6$ (0.4g)[26] と $Na_2B_4O_7$ (4g) を混合し，白金るつぼ内で1100°C 4hr 加熱した後徐冷した．冷却速度は750°C通過時で4°C/hrであった．0.3mm以下の大きさの透明結晶がフラックス中に生成した．この結晶の粉末X線回折像から $MgSb_2O_6$ であること，および，格子定数は $a=4.65$，$c=9.23$Å（正方晶系）であることが判明した．

本結晶を乳鉢上で軽く粉砕し，生じたくさび状結晶片の先端部を超高圧電顕で観察した．最初に電子回折像を調べた．$0kl$ 反射は $k+l=2n$ の時励起される．これは本結晶の消滅則が $P4_2/mnm$ であること[24]と一致して説明される．電子回折像における特徴的なことは<110>方向に沿って弱い散漫散乱が生じることである．1例を図2に示す．

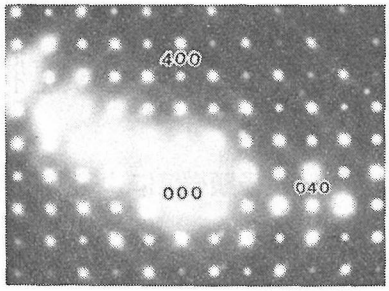


図2　$MgSb_2O_6$ の電子回析像．<110>方向に散漫散乱が見られる．

図3は[001]方向に入射する電子線を用いて撮影した電顕像である．図1から判るように，この方向への陽イオンの列は -Mg-Sb-Sb-Mg- である．図3にはこの列の投影図が挿入されている．これより各投影位置が黒点として映し出されていることが判る．

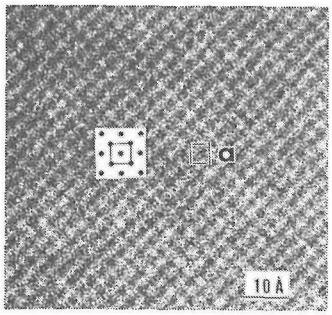


図3　$MgSb_2O_6$ の1MV高分解能電顕による結晶構造像．[001]入射．a=4.65Å

図4は[110]入射の場合の電顕像である．(a)はくさび型結晶片の全体像である．中央部の第1消衰縞の部分で約50Åの厚みを有する．(b)は結晶片の先端の薄い部分の拡大像である．像コントラストは不ぞろいであり，上向き矢印の位置では黒点が，下向き矢印では白点が生じている．一方，第一消衰縞より厚い部分ではコントラストは規則的である(c)．

このコントラストの異常を説明するために計算機シミュレーションを行った．もし格子欠陥が存在しないならば，MgとSbはこの方位では異なる原子列の中に並ぶはずである．このような理想構造の場合の計算結果（図5(a)）によればMgの投影位置は灰色の点，一方，2コの隣接するSbの位置は伸びた黒点となる．本計算では140波の

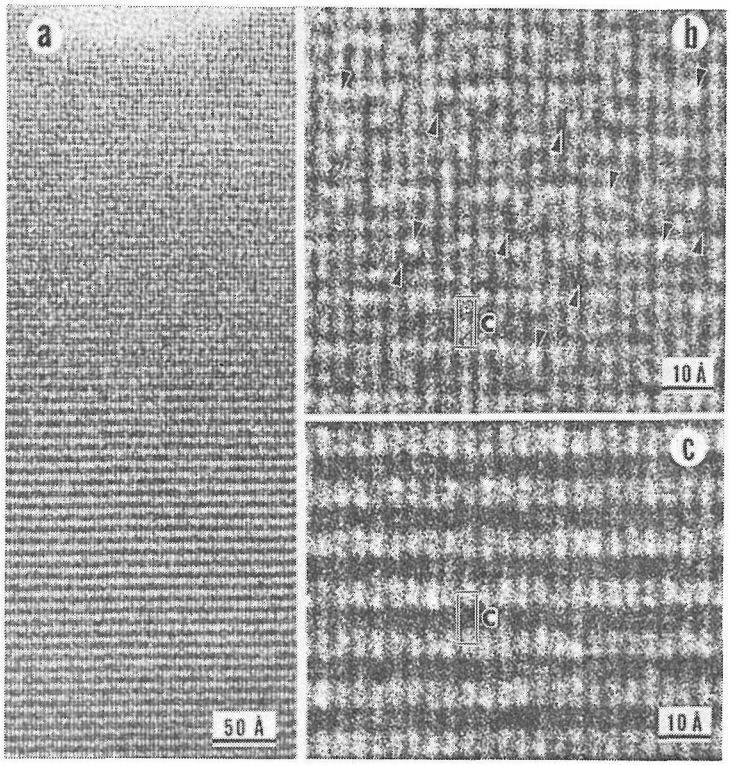


図4　$MgSb_2O_6$ の 1MV 高分解能電顕による結晶構造像．〔110〕入射．c=9.23Å　(a)　くさび型結晶片の全体像．(b)　薄い部分，および　(c)　厚い部分の拡大像

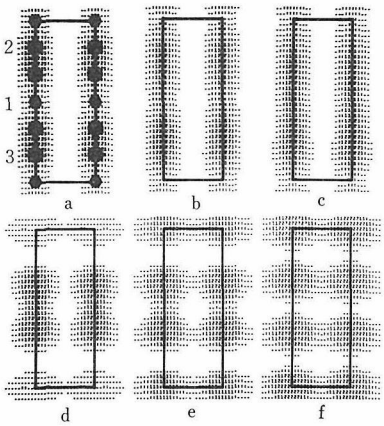


図5　図4に対する計算像．結晶厚みは(a)～(c)に対して 19.7Å，(d)～(f)に対して 88.8Å．単位胞枠の大きさは図4(b)あるいは(c)におけるものと同じである．

動力学的相互作用が考慮された(multi-slice 法)．対物レンズの球面収差係数は 10mm，色収差による defocus のばらつきの平均値は 200Å，ビーム収束角は 8×10^{-4}rad[27]，結晶の厚みは 19.7Å とした．

図4(b)におけるコントラストの異常の原因は図1における位置1と2，あるいは1と3のような最近接位置にあるMgとSbとの置換であると考えられる．この置換が生じた後も2コの Mg が最近接位置にくることはない．計算上位置1と2の間のみで置換が生じると仮定する．計算結果の図5(b)および(c)において，3コの陽イオン対のうちでそれぞれ1コあるいは2コが置換したと仮定されている．この場合の結晶厚みは19.7Åで6コの slice に対応する．(c)では位置1が若干黒化し，一方，位置2が白くなっている．本計算は単純化したモデルについて行ったものであるが，薄い結晶部に見られたコントラストの異常は陽イオンの置換によるといえるであろう．

実際には置換はどの陽イオン位置でも可能のはずである．図4(c)の厚い部分では像コントラスト

は見かけ上規則的であるから置換は統計的にランダムに生じると仮定できる．この仮定の上に立って置換確率αと結晶厚みを変えながら計算した．結果の1例として図5(d)～(f)は厚み88.8Åの結晶について$\alpha=0.05$，0.15＆0.33の場合に得られたものである．(d)は図4(e)によく一致する．(e)と(f)では計算上のコントラストは実際の電顕像のそれとは異なる．(f)は互いに等価な3コのルチル型副格子のコントラストより成る．(d)と類似の像は$\alpha<0.1$で70から120Åの結晶厚みの範囲内で生じる．これらの結果より置換は$\alpha<0.1$で生じると結論できる．本計算では，置換は位相格子の散乱振巾の変化を通して導入された．

図6は$\alpha=0.1$の場合について，ミニコンにより像コントラストをsimulateした結果である．局部的なコントラストの変化は図4(b)におけるコントラストの異常と定性的に一致する．

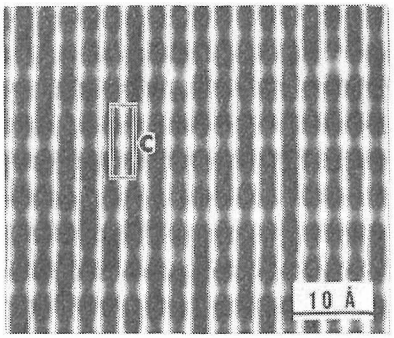


図6　図4(b)に対する計算像（ミニコン使用）．

図7は[100]入射の場合の結晶構造像である．

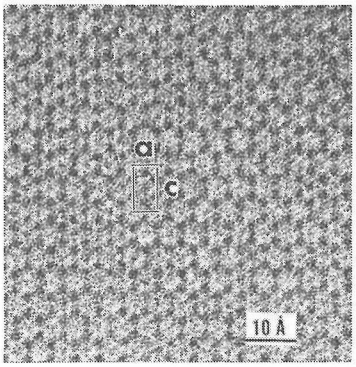


図7　$MgSb_2O_6$の1MV高分解能電顕による結晶構造像．[100]入射．$a=4.65$ & $c=9.23$Å

対応する計算像において，図8(a)では置換は考慮されていない．(b)および(c)では図1の位置1と2との間の置換が6コのスライス(27.9Å)の内それぞれ2回あるいは4回生じている．(a)と(b)は図7の像とほゞ一致するといえよう．

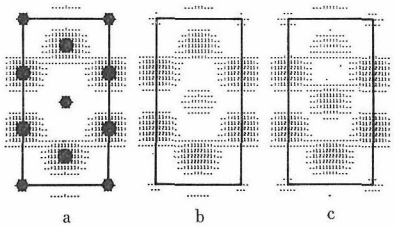


図8　図7に対する計算像．結晶厚みは27.9Å

図7は図4(b)に較べてより規則的に見える．これは置換は完全にrandomに生じるのではなく，[110]方向に沿う僅かな優先性を持っていることを示すものであろう．図9はこの状況を模式的に示す．(110)面内の陽イオンの配列が示されている．黒丸はSb，白丸はMgである．置換された陽イオン対は点線で結ばれている．今，紙面に沿う方向への投影を考えると，矢印1の位置では置換の結果として投影ポテンシャルが高くなるからコントラストは黒化する．同様の観点から矢印位置2は黒化し，一方，位置3は白くなる．

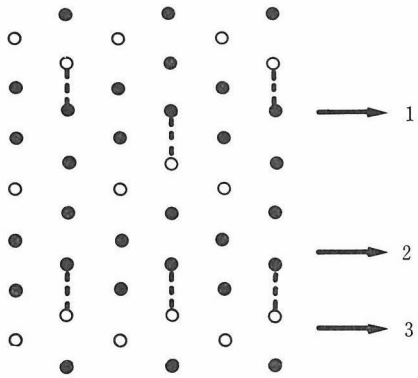


図9　(110)面内のMg（白丸）とSb（黒丸）の配列．矢印1および2の方向には黒いコントラストが，矢印3の方向には白いコントラストが生じる．

最後に図2に見られた<110>方向への散漫散乱の原因を考察する．MgとSb間に置換が生じると，1つの(100)面に2種の陽イオンが導入される．この結果として図10のような4点クラスタ

ーが形成される．このクラスターは次式でその軌跡が規定される散漫散乱を生ぜしめる[19,28]．

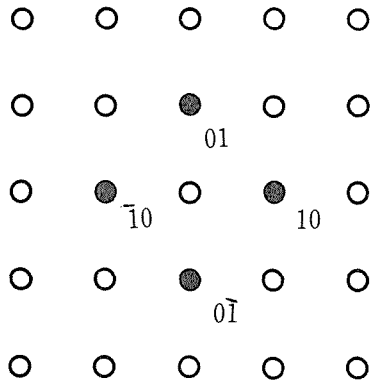


図10　4点クラスターのモデル．$MgSb_2O_6$ (001) 面内の陽イオンの位置が示されている．

$$f(g)=\sin\pi(h+k)\sin\pi(h-k)=0 \qquad (1)$$

それ故に

$$h\pm k=m \qquad (2)$$

ここで m は整数である．式(2)は<110>方向への散漫散乱の励起を説明する．本クラスターにおける原子位置と占有確率との関係[28]は次式で与えらる．

$$\sigma_{10}+\sigma_{\bar{1}0}-(\sigma_{01}+\sigma_{0\bar{1}})=0 \qquad (3)$$

ここで．σ_j は Flinn operater である．例えば，置換後少量の Sb を含むようになった(001)面に対して σ_j の値は Mg により占められる位置に対して $-\alpha$，一方 Sb による位置に対して $1-\alpha$ である．

6.1.4　1MV電子顕微鏡の分解能とその向上

(a)　分解能を決定する諸因子

電顕の分解能は電子光学的因子，試料の振動およびドリフト，および，照射による試料損傷によって決定される[29]．このうち，電子光学的因子としては球面収差，色収差およびビームの照射角が重要である[30]．本研究ではこれらについて定量的に解析した[2]．結果として，本電顕の分解能を律する因子は色収差であること，および，全体的な分解能限界は 1.9Å であることが明らかにされた．

(b)　分解能向上の試み

電顕の電子光学的分解能は電子レンズの励磁を強くすることにより改良される[30]．本研究では強励磁対物レンズを試作することにより分解能の向上を試みた．この際，試料傾斜角度(35°→10°)および使用メッシュ径(3.0→2.3mmφ) の縮小などにより実際面での制約が増すが，光学的な分解能限界は1.9から1.6Å へと向上した[31]．これらの結果をふまえて，試料を極低温に冷却して照射による損傷を低減する方法[7,32] などに関する技術的見通しを得ることができた．

参　考　文　献

1) S. Horiuchi, Chemica Scripta, 14, 75 (1978-9).
2) S. Horiuchi, Ultramicrosc., 10, 229 (1982).
3) 堀内繁雄，固体物理，2, 53 (1978).
4) 堀内繁雄，科学の実験，30, 282 (1979).
5) 堀内繁雄，MOL, 18, 52 (1980).
6) 堀内繁雄，プロメテウス，22, No. 2 (1980).
7) 堀内繁雄，サイエンス，11, 76 (1981).
8) 堀内繁雄，電子顕微鏡，17, 156 (1982).
9) 堀内繁雄，村松国孝，松井良夫，応用物理（写真特集）51, 987 (1982)
10) 堀内繁雄，科学朝日，42, 112 (1982).
11) S. Horiuchi and M. Mitomo, J. Mat. Sci., 14, 2543 (1979).
12) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui, Acta Cryst., A 34, 939 (1978).
13) S. Horiuchi, Acta Cryst., A35, 429 (1979).
14) S. Horiuchi, Ultramicrosc., 8, 27 (1980).
15) S. Horiuchi and S. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L97 (1982).
16) S. Horiuchi, J. Appl. Cryst., 15, 323 (1982).
17) 堀内繁雄，村松国孝，松井良夫，関川喜三，材料科学，18, 302 (1982).
18) S. Horiuchi, K. Uchida and T. Kikuchi, Trans, JIM, 24, 443 (1983).
19) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui, J. Appl. Cryst. 13, 141 (1980).
20) J. P. Bonnet, S. Horiuchi and I. Kawada, J. Crystal Growth, 56, 633 (1982).
21) S. Horiuchi, K. Muramatsu and M. Shimazu, J. Solid State Chem., 34, 51 (1980).
22) N. D. Zakharov, M. A. Gribeluk, B. K. Vainshtein, O. N. Rozanova, K. Uchida and S. Horiuchi, in preparation.
23) S. Horiuchi, N. Kimizuka and A. Yamamoto, Nature, 279, 226 (1979).
24) G. Bayer, Ber. Dtsch, Keram. Ges., 39, 535 (1962).
25) A. Byström, B. Hök and B. Mason, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, 15b, 1 (1941).

26) 菊地武，渡辺昭輝，内田健治，窯業協会誌，91，8 (1983).
27) S. Horiuchi, Ultramicroscopy, 10, 229 (1982).
28) R. De Ridder, G. Van Tendeloo, D. VanDyke and S. Amelinckx, Phy. Status Solidi, A, 38, 663 (1976).
29) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, T. Katsuta and I. Matsui, J. Electron Microsc., 27, 39 (1978).
30) 堀内繁雄，松井良夫，日本結晶学会誌，25，3 (1983).
31) 堀内繁雄，松井良夫，高山英治，関川喜三，日本電子顕微鏡学会講演予稿集 (1983).
32) 堀内繁雄，鉱物学雑誌，16，293 (1983).

6.2 新しい層構造型複合ビスマス化合物の合成

6.2.1 はじめに

層構造型複合ビスマス化合物と呼ばれる一連の化合物の存在が Aurivillius[1,2] によって発見されて以来，多くの研究者がこの化合物群に属する未発見のメンバーの合成を試みてきた[3-5]．これらは一般式，

$$Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3} \quad \cdots\cdots(1)$$

で表わされる化合物で，式中のAは K^+，Pb^{2+}，Bi^{3+} などを，Bは Ti^{4+}，Nb^{5+}，W^{6+} などを，そしてnは1から6までの整数を表わしている[6,7]．

その後，混合層構造型複合ビスマス化合物と呼ばれる一連の化合物が当研究所の菊地らによって合成された[8,9]．これらの化合物は一般式，

$$Bi_4A_{2n-1}B_{2n+1}O_{6n+9} \quad \cdots\cdots(2)$$

で表わされ，A，Bは(1)式で使われているものと同じであり，nは1から3までの整数である．

最近，酸素イオンの一部をフッ素イオンで置換することによって，いくつかの新らしい層構造型複合ビスマス化合物群が合成された[10]．これらの化合物は一般式，

$$Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3-m}F_m, \quad \cdots\cdots(3)$$

で表わされる．式中，Fはフッ素イオン，mは整数1又は2を表わし，他の記号はすべて(1)式で使われたものと同じ意味を持つ．

本研究においては，(3)式で表わされる化合物群に属する新化合物を二種類合成することに成功したので，これらについて報告する．

さらに，外の二種類の新らしいタイプの層構造型複合化合物を合成したが，これらは一般式，

$$Bi_4A_{2n-1}B_{2n+1}O_{6n+9-m}F_m, \quad \cdots\cdots(4)$$

で表わされることを明らかにした．この式で使われている記号はすべて(3)式のものと同じ意味を持っている．(4)式で表わされる化合物は，(2)式で表わされる化合物について，酸素イオンの一部をフッ素イオンで置換し，電気的中性を保つために，それに応じて陽イオン置換を行うことによって得られる．

6.2.2 実験方法

合成に成功した四種類の新化合物は，$PbBi_2TiTaO_8F$, $PbBi_2TiNbO_8F$, $Bi_5Ti_2WO_{14}F$, $Bi_7Ti_5O_{20}F$ である．これらの化合物各々についての合成方法を記す．

$PbBi_2TiNbO_8F$

市販の試薬 Bi_2O_3, BiF_3, PbO, TiO_2, Nb_2O_5 の混合物を出発物質として用いた．この出発物質約200mgを外径4mm，長さ約50mmの白金管中に封入した．時には，約600mgの出発物質を外径5mm，長さ約70mmの白金管中に封した．封入の際には，デッド・スペース中の空気はできるだけ除去した．そして，この白金カプセルを透明石英管中に封入した．この二重カプセルを電気炉中にて，650°Cで2時間予熱した後，さらに750°Cで16～40時間加熱した．白金管を石英管に封入したのは，試料が白金管からもれた場合の検知と，白金管内外の圧力の差をできるだけ減じるためである．

出発物質の組成として，Bi_2O_3, BiF_3, PbO, TiO_2 をそれぞれのモル比5：2：6：6：3で混合されたものが最適であると予想された．次の反応を期待できるからである．

$$5Bi_2O_5+2BiF_3+6PbO+6TiO_2+3Nb_2O_5 \rightarrow 6PbBi_3TiNbO_8F$$

しかし，この組成の出発物質を用いて合成したものには不純物が混入していた．恐らく，フッ化ビスマスの蒸発や白金管中に残存する酸素による酸化などのためと思われる．そこで，出発物質に，最初の組成よりも過剰に BiF_3 を加えたところ，不純物の混入を押えることが出来た．加える BiF_3 の最適量，は最初の組成の出発物質に対して約0.9wt%であった．

$PbBi_2TiTaO_8F$

出発物質として，市販の試薬，Bi_2O_3, BiF_3, PbO, TiO_2, Ta_2O_5 をモル比，5：2.1：6：6：3の割合で混合したものを使用した．理論値に比べて，過剰な BiF_3 (約0.4wt%) は $PbBi_2TiNbO_8F$

の場合と同じ理由で加えられている．白金管中に封入された試料は650°C で二時間，その後，さらに750°C で20～48時間加熱された．

$Bi_5Ti_2WO_{14}F$

試薬，Bi_2O_3，BiF_3，TiO_2，WO_3 をモル比，7：1：6：3の割合で混合したものを出発物質として使用した．次の反応が進行するものと思われる．

$$7Bi_2O_3+BiF_3+6TiO_2+3WO_3 \rightarrow 3Bi_5Ti_2WO_{14}F$$

白金管中に封入した出発物質を700°C で10時間加熱後，さらに800°C で20～60時間加熱した．この場合には，過剰の BiF_3 を含んでいなくても，得られた反応生成物はほぼ純粋であった．また，過剰の BiF_3 は生成物の純度の改善には役立たなかった．

$Bi_7Ti_5O_{20}F$

試薬，Bi_2O_3, TiO_2, BiF_3 をモル比，10：15：1の割合で混合したものを出発物質として用いた．その際，次の反応が進行するものと思われる．

$$10Bi_2O_3+15TiO_2+BiF_3 \rightarrow 3Bi_7Ti_5O_{20}F \cdots (5)$$

ところが，反応生成物は$Bi_7Ti_5O_{20}F$ではなくて $Bi_4Ti_5O_{12}$ であった．既に述べたように，出発物質中に過剰の BiF_3 を加えると，不純物の生成を抑えることができる．したがって，出発物質中に約 2wt% の過剰の BiF_3 を加えると，ほぼ純粋な $Bi_7Ti_5O_{20}F$が得られた．最初の生成物が$Bi_4Ti_5O_{12}$ であった理由は，次のように考えられる．(5)式に加えて，次の二式も書きうる．

$$Bi_4Ti_3O_{12}+Bi_3Ti_2O_8F \rightarrow Bi_7Ti_5O_{20}F \quad \cdots (6)$$

$$2Bi_4T_3O_{12}+BiF_3 \rightarrow 3Bi_3Ti_2O_8F \quad \cdots (7)$$

(6)，(7)式から，次式が導びかれる．

$$5Bi_4Ti_3O_{12}+BiF_3 \rightarrow 3Bi_7Ti_5O_{20}F \quad \cdots (8)$$

(8)式から，BiF_3 の不足が $Bi_4Ti_3O_{12}$ の生成を促がしたと予想される．

2wt% の過剰な BiF_3 を出発物質に加え，さらに少量の Bi_2O_3 も余分に加えた．この出発物質を白金管中に封じてダブルカプセルにした後，650°C で 2 時間予熱し，さらに800°C で20時間加熱したところ，反応生成物は純粋な $Bi_7Ti_5O_{20}F$であった．余分に加えた Bi_2O_3 の適正量は出発物質の 2 ～3wt%であった．余分な Bi_2O_3 の添加による生成物純度の向上は次式によって説明がつくかもしれない．

$$BiF_3+Bi_2O_3 \rightarrow 3BiOF \quad \cdots (9)$$

つまり，出発物質の組成が化学量論的組成値からずれるのはの BiF_3 蒸発によるだけではなくて，BiOF の気化によるのかもしれない．

X線構造解析のデータは CuKα線を用いたデフラクトメーターにより得た．$PbBi_2TiTaO_8F$ と $PbBi_2TiNbO_8F$については高純度石英を，$Bi_5Ti_2WO_{14}F$ と $Bi_7Ti_5O_{20}F$ については高純度シリコンを内部標準として用いた．

また，これら化合物の熱的性質については，示差熱分析法を用いて調べた．温度の精度は ±2°C であった．

6.2.3 結果と考察

$PbBi_2TiNbO_8F$ と $PbBi_2TiTaO_8F$

こられの化合物についてのX線回折実験のデータは表1，表2にそれぞれ示してある．これら二つの化合物は$PbBi_2Nb_2O_9$ や $PbBi_2Ta_2O_9$[2,4] と類似の構造であるものと予想される．それ故．これらについて報告された擬正方晶系の単位胞をもとにして，$PbBi_2TiNbO_8F$ と $PbBi_2TiTaO_8F$ の回折ピークに指数づけを行った．その結果．これらの単位胞のパラメーターは次のようになった．

$PbBi_2TiNbO_8F$　　a＝3.856，c＝25.51Å

表1　$PbBi_2TiNbO_8F$ に関する粉末X線回析のデータ

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl
12.66	12.76	5	002	2.119	2.126	1	0012
7.03	—	1	—	1.928	1.928	1	200
6.35	6.38	63	004	1.860	1.863	1	1110
4.235	4.252	8	006	1.745	1.749	1	1013
3.815	3.812	1	101	1.633	1.634	1	125
3.518	3.512	1	103	1.590	1.594	1	0016
3.178	3.189	15	008	1.552	1.556	2	1015
3.075	3.076	9	105	1.537	1.538	1	2010
2.727	2.727	1	110	1.272	1.271	6	303
2.648	2.649	1	107	1.247	1.246	1	305
2.550	2.551	100	0010	1.209	1.211	1	2115
2.295	2.595	1	116	1.155	1.155	1	1120
2.281	2.284	1	109	1.100	1.100	1	1310

表2　$PbBi_2TiTaO_8F$　に関する粉末X線回析のデータ

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl
12.64	12.64	3	002	2.617	2.634	15	107
9.48	—	5	—	2.529	2.529	100	0010
7.00	—	2	—	2.403	—	2	—
6.32	6.32	69	004	2.287	2.286	3	116
6.04	—	2	—	2.270	2.270	6	109
4.21	4.21	2	006	2.109	2.108	4	0012
3.803	3.805	2	101	2.062	2.063	2	118
3.498	3.501	2	103	1.924	1.925	7	200
3.422	—	3	—	1.853	1.853	24	1110
3.269	—	2	—	1.806	1.806	7	0014
3.236	—	3	—	1.735	1.736	5	1013
3.160	3.161	21	008	1.644	1.644	1	208
3.063	3.063	62	105	1.629	1.630	10	125
3.022	—	44	—	1.578	1.581	13	0016
2.800	—	2	—	1.544	1.544	13	1015
2.721	2.722	12	110	1.731	1.531	5	2010
2.668	2.661	2	112	1.511	1.505	5	1114

$PbBi_2TiTaO_8F$　　a＝3.849,　c＝25.29Å

測定誤差は ±0.1% である.

表1に示してある通り，観察されたほとんどのピークは $PbBi_2TiNbO_8F$ の単位胞にもとづいて指数づけされた．このことは，生成物がほぼ純粋であることを示している.

表2では $PbBi_2TiTaO_8F$ の単位胞にもとづいての指数づけができないピークがいくつか存在した．このことは，生成物中に不純物が混入していることを示している．不純物の同定は不可能であった.

いずれの場合にも，フッ素含有量の違いによって単位胞の大きさに変化は見られなかった.

$PbBi_2TiTaO_8F$ についての DTA 曲線を図11に示す．試料を乾燥したアルゴンガス雰囲気中で，室温から700°C まで加熱すると(10°C/分)，530°C で吸熱ピークが観察された．冷却過程では 528°C で発熱ピークが観察される．DTA 実験の前後で，

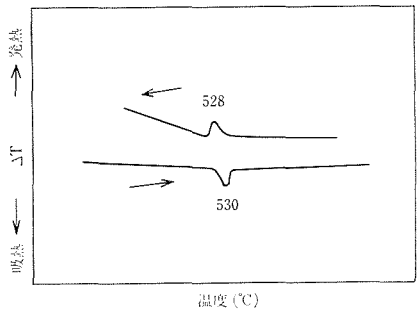


図11　乾燥アルゴン中での $PbBi_2TiTaO_8F$ の示差熱分析曲線.

試料の構造に変化は見られなかった．このことから，$PbBi_2TiTaO_8F$ は約529°C で可逆的に転移することがわかる.

$PbBi_2TiTaO_8F$ を空気中で加熱すると，580°C 以下で容易に分解してしまう．分解生成物は層状構造をもった酸化物ではなかった.

$PbBi_2TiNbO_8F$ の DTA 測定を乾燥したアルゴンガス雰囲気中にて同様に行なったが，何らの変化も観察されなかった．DTA 測定を空気中で行ったところ，700°C 以下で分解してしまった.

$Bi_5Ti_2WO_{14}F$ と *$Bi_7Ti_5O_{20}F$*

これら化合物についてのX線構造解析の結果を表3と表4に示してある．この二つの化合物はそれぞれ $Bi_5TiNbWO_{15}$ と $Bi_7Ti_5NbO_{21}$[9] に類似の構造を持つものと思われる．それ故，$Bi_5Ti_2WO_{14}F$ と $Bi_7Ti_5O_{20}F$ のX線回折のピークは擬正方晶系の単位胞にもとづいて指数づけされた．単位胞のパラメーターは次のようになった.

$Bi_5Ti_2WO_{14}F$　　a＝3.809,　c＝20.69Å

$Bi_7Ti_5O_{20}F$　　a＝3.828,　c＝28.91Å

測定誤差は ±0.1% であった.

表3と表4に示したように，測定したピークのほとんどすべてを上記の単位胞で指数づけできた．このことから，生成物の純度は高いと思われる．この場合にも，フッ素含量の違いによる格子定数の変化は観察されなかった.

$Bi_7Ti_5O_{20}F$ の回折パターン（表4）には多数の強い (00l) 反射が見られる．測定を始める前に，試料を良く粉砕しても，同じ傾向を示す．このことから (00l) 面にプリファード・オリエンテーションを示す傾向がかなり強いものと思われる.

$Bi_7Ti_5O_{20}F$ について測定した，DTA 曲線を図12に示してある．乾燥したアルゴンガス又は空気

表3　$Bi_5Ti_2WO_{14}F$　に関する粉末X線回析のデータ

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl
10.30	10.35	6	002	2.336	2.335	1	107
6.90	6.90	47	003	2.299	2.299	5	009
6.22	—	2	—	2.258	2.257	2	115
5.17	5.17	16	004	2.139	2.140	1	108
4.14	1.14	6	005	2.071	2.069	1	0010
3.807	3.809	1	100	1.989	1.991	1	117
3.760	3.746	1	101	1.970	1.963	1	109
3.333	3.334	1	103	1.905	1.905	5	200
3.233	—	1	—	1.881	1.881	2	0011
3.068	3.067	7	104	1.866	1.865	5	118
3.027	—	4	—	1.828	—	1	—
2.956	2.956	31	007	1.749	1.749	1	119
2.867	—	1	—	1.724	1.724	2	0012
2.797	2.802	1	105	1.685	1.686	5	1011
2.694	2.693	8	110	1.616	1.618	5	124
2.589	2.586	100	008	1.571	1.571	5	1012
2.487	—	2	—	1.534	1.534	2	208

表4　$Bi_7Ti_5O_{20}F$　に関する粉末X線回析のデータ

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	hkl
14.39	14.46	10	002	3.213	3.212	15	009
9.62	9.64	11	003	23999	2.997	15	106
7022	7.23	20	004	2.892	2.891	6	0010
6.39	—	1	—	2.709	2.707	3	110
5.78	5.78	100	005	2.628	2.628	10	0011 108
4.817	4.818	7	006	2.410	2.409	51	0012
4.571	—	1	—	2.264	2.264	2	117
4.129	4.130	62	007	2.225	2.224	6	0013
3.800	3.795	2	101	2.064	2.065	3	0014
3.333	—	2	—				

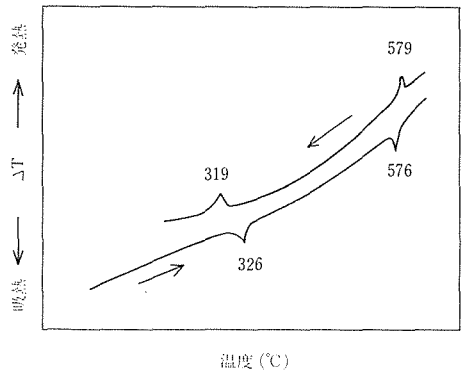


図12　乾燥アルゴン中での $Bi_7Ti_5O_{20}F$ の示差熱分析曲線.

雰囲気中にて700°C以下で加熱すると，326°Cと576°Cに二つの吸熱ピークが観察される．冷却過程では579°Cと319°Cに二つの発熱ピークが観察された．DTA 実験後，試料の構造には変化が見られなかった．このことから，$Bi_7Ti_5O_{20}F$ は約322°Cと577°Cとで可逆的な転移をするものと思われる．もし仮に，出発物質の一部が未反応で生成物中に混入していたとしても，DTA 実験で観察された吸・発熱反応がそれらの不純物によって引き起こされた可能性はない．なぜなら，既に報告されているデータから判断して[11~14]，PbO，Bi_2O_3，Ta_2O_5 および TiO_2 は322°Cや577°C付近に転移点を持っていないからである．また，BF_3 が700°Cまでの加熱・冷却過程で熱的変化を示さないことも今回確かめてある．

$Bi_7Ti_5O_{20}F$ を 900°C で12時間加熱すると，$Bi_4Ti_3O_{12}$ と $\alpha-Bi_2O_3$ に分解した．

$Bi_5Ti_2WO_{14}F$ の場合，アルゴンおよび空気雰囲気中にて室温から700°CまでDTA実験を行ったが，変化は見られなかった．

以前に報告したように[10]，層状ビスマス酸化物の場合，二通りのイオン置換が可能である．その一つは陽イオンの置換であり，もう一つは陰イオンの置換である．前者については，Aurivillius 以来多くの研究者によって報告されてきたのでここでは論じない．一方後者の合成に成功した例としては，$Bi_3Ti_2O_8F$, $PbBi_3Ti_3O_{11}F$[10], $PbBi_2TiNbO_8F$, $PbBi_2TiTaO_8F$, $Bi_5Ti_2WO_{14}F$, $Bi_7Ti_5O_{20}F$ などが与えられる．最後の二つの化合物は注目に値する．何故なら，この二つの化合物は混合層構造を持つ複合ビスマス酸化物が一部の酸素原子を

フッ素原子と置換した化合物であるといえる．$Bi_5Ti_2WO_{14}F$ と $Bi_7Ti_5O_{20}F$ が合成をされたということは，他にも，多数の混合層をもった新複合ビスマス化合物——例えば，$Bi_5TiNb_2O_{14}F$, $SrBi_6Ti_4NbO_{20}F$, $BaBi_6Ti_4NbO_{20}F$, など——の合成が可能と思われる．

参考文献

1) B. Aurivillius, Ark. Kemi, 1, 499 (1949).
2) B. A urivillius, Ark. Kemi, 1, 463 (1949).
3) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaya, Fiz. Tverd. Tera, 3, 895 (1961). [Sov. Phys. Solid State 3, 651 (1961)].
4) E. C. Subbarao, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 166 (1962).
5) T. Kikuchi, Mater. Res. Bull., 14, 1561 (1979).
6) B, Aurivillius, Ark. Kemi, 2, 519 (1950).
7) E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Solids, 23, 665 (1962).
8) T. Kikuchi, G. Less-Common Met., 48, 319 (1976).
9) T. Kikuchi, A. Watanabe and K. Uchida, Mater. Res. Bull., 12, 299 (1977).
10) H. Kodama, F. Izumi and A. Watanabe, J. Solid State Chem., 36, 349 (1981),
11) R. Söderquist and B. Dickens, J. Phys. Chem Solids, 27, 823 (1967).
12) J. W. Medernach and R. L. Snyder, J. Amer. Ceram. Soc., 61, 494 (1978).
13) H. Schäfer, A. Dürkop and M. Jori, Z. Anorg, Allg, Chem., 275, 19 (1954).
14) C. N. R. Rao, Canad, J. Chem., 39, 498 (1961).

6.3 $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$(Ln＝希土類元素)の格子定数と固溶域および結晶構造

6.3.1 はじめに

層構造をもつビスマス複酸化物のひとつである Bi_2WO_6 は，室温では図13に示すように，Bi_2O_2 層と WO_4 層とが交互する構造[1]である．Bi_2O_2 層のビスマスの一部を希土類元素で置換した $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の組成となるような化合物について，その結晶構造を Bi_2WO_6 の構造と比較しながら，Bi^{3+} イオンを Ln^{3+} イオンで置換した場合の構造に及ぼす影響について検討した．

6.3.2 実験

試料の調製

用いた試薬の純度はすべて99.9%であり，Bi_2O_3 は岩城製薬株式会社製，WO_3 は新日本金属化学株式会社製，La_2O_3は高純度化学研究所製Eu_2O_3, Dy_2O_3 および Er_2O_3 はレアメタリック株式会社製，その他の Ln_2O_3 型の希土類酸化物（Y_2O_3 を含む）と CeO_2, Pr_6O_{11} および Tb_4O_7 は信越化学工業株式会社製のものを使用した．すべての希土類酸化物は固相反応法による合成に先立ち，脱水の目的で白金ルツボに充填し，電気炉中，600°C で約8時間加熱した．CeO_2 以外のすべての希土酸化物を Bi_2O_3 および WO_3 と共に $BiLnWO_6$ の組成となるように精秤した後，メノウ乳鉢中でエタノールを用いて湿式混合し，自然乾燥させて白金ルツボへ移し電気炉中，1000°C で20時間仮焼した．その後，再度メノウ乳鉢中でよく混合し，白金ルツボを用いて電気炉，1050°C で20～60時間加熱した．Ln として La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Lu およびYに関しては，組成が $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ であらわされる一連の試料を $BiLnWO_6$の場合と同様な条件下で合成した．CeO_2 は酸化状態が異なるため試料の合成に直接使用することは不可能である．Ce^{4+}を金属タングステンで還元することにより，Ce^{3+}の状態にもたらすべく，下記のような反応式に従う量論比にそれぞれの試薬を精秤した．それらの混合物を内径5mmの白金パイプに封入し，電気炉中で1050°C で反応せしめた．

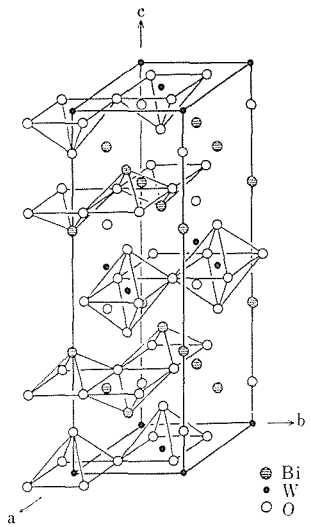


図13　Bi_2WO_6 の結晶構造概念図．
格子定数は a＝5.457Å，
b＝5.436Å，c＝16.427Å，
Z＝4．空間群はB2cbである．

$3Bi_2O_3+6CeO_2+W+5WO_3 \longrightarrow 6BiCeWO_6$

合成されたすべての試料を粉末X線回折法によって検討した結果，$BiCeWO_6$ 以外のすべては反応が完全に終了していた．$BiCeWO_6$ は単一相が得られず，僅かに異なる相が混入していたが，これは白金管中での CeO_2 の還元反応が十分に進行しなかったためと考えられる．

$Bi_{2-x}La_xWO_6$ の一連の化合物については，その密度をケロシンにより室温で比重ビンを用いて測定した．

単結晶の育成は $Bi_{2-x}La_xWO_6$ の系について試みた．x が0.4～1.1の範囲で任意の組成の粉末を白金ルツボに充塡し，電気炉中で溶融せしめた後，毎時5°C の速度で徐冷する方法により単結晶を育成した．試料の溶融温度は組成によって異なるが，例えば $Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ では1145°Cであり，$BiLaWO_6$ では 1210°C でそれぞれ不一致溶融する．単結晶育成の結果は出発組成が x＝0.4～0.5 では Bi_2WO_6 が主として生成するが，x＝0.7～1.1 では不一致溶融の影響で目的とする相以外のものが混入し，良質の単結晶は得られなかった．x＝0.6 の組成では図14に示すような淡黄色透明板状の単結晶が得られた．この単結晶について，プリセッションとワイセンベルグカメラにより回折X線の測定を行ない，晶系と概略の格子定数を求めた．また，粉末X線回折によって求めた精密な格子定数と比較することにより，この単結晶の組成は出発物質と同一の x＝0.6 すなわち，$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ であることを確認した．

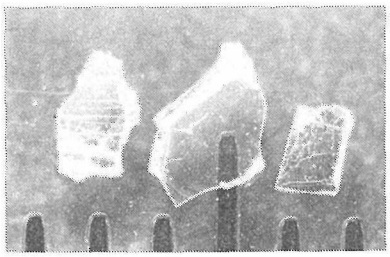


図14　$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ 単結晶の外観．目盛りは1mmである．

格子定数の測定

すべての希土類元素 Ln に関する $BiLnWO_6$ の組成をもつ粉末試料，さらに Ln が La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Lu および Y の $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の粉末試料について内部標準にシリコン粉末を用いて粉末X線回折測定を行った．回折角(2θ)が30°～70°の領域に出現する回折ピークの角度を測定し，最小二乗法で計算処理することによって，格子定数の精密測定を行なった．$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の固溶域の決定は，粉末X線回折図形から判断される相消失法と，測定された格子定数の変化から判断される格子定数法の両方を用いて行なった．

ラマン散乱の測定

$Bi_{2-x}La_xWO_6$ 系の試料について，タングステンの酸素に対する配位数を検討するために，粉末試料のラマン散乱を Spex Ramalog 4 スペクトロメーターを用いて測定した，入射光は出力が30～50mWのアルゴンイオン・レーザーであり，波長は4880または5145Å である．測定はすべて室温で行なった．

超高圧電子顕微鏡による格子像観察

育成した $Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の組成をもつ単結晶の構造を解析する目的で，超高圧電子顕微鏡（日立製作所製1250kV）による格子像の観察を行なった．メノウ乳鉢中で軽く粉砕した $Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ 単結晶の微細破片をカーボン製の支持膜の上に静置し，加速電圧 1000kV の条件下で観察した．格子像は 500～1000Å の距離だけ焦点をずらすことによって得られた．倍率はほぼ 2.5×10^5 倍である．

6.3.3　結果と考察

希土類元素 Ln の代表として La を選び，先ず $Bi_{2-x}La_xWO_6$ の場合について詳述する．

一連の化合物 $Bi_{2-x}La_xWO_6$ は Bi_2WO_6 の一部 Bi^{3+} イオンを La^{3+} イオンで置換したものであるが，Bi_2O_3–La_2O_3–WO_3 系の3成分の相図上で見るならば，図15に示したように，二つの化合物 Bi_2WO_6(x＝0.0) と La_2WO_6(x＝2.0) の組成点を結ぶ線分上の組成変動点として表現される．ビスマス含量の多い x＝0.2 までの組成の化合物は，図1に示された Bi_2WO_6 を基本構造とする固溶体であるが，x＝0.4～1.1の組成では Bi_2WO_6 とは全く異なったX線回折図形を与える連続固溶体であった．この回折図形はこれまでに知られた構造によるものではない．したがって，x＝0.4～1.1の組成からなる $Bi_{2-x}La_xWO_6$ の結晶系と格子定数は粉末X線回折の結果のみでは決定できないので，育成した単結晶を用いてX線写真法から決定した．その結果，$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ は単斜晶系に属

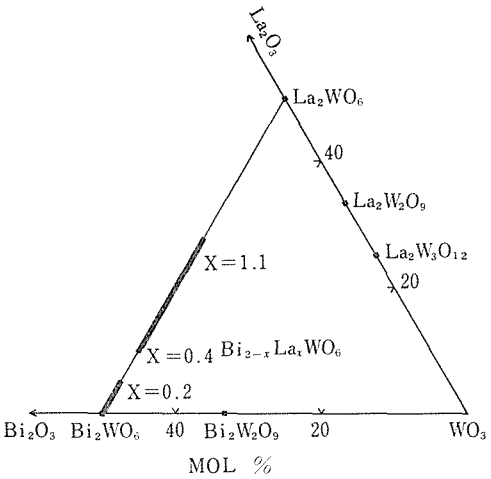


図15　$Bi_2O_3-La_2O_3$の3成分系で1050°Cで見出された固溶体$Bi_{2-x}La_xWO_6$. x=0.0～0.2ではBi_2WO_6の構造を基本とした固溶体，x=0.4～1.1では新たな構造をもつ固溶体である.

し，その消滅則から空間群は P2/c である．概略の格子定数は a =8.28Å, b =7.68Å, c =16.4Å, β=102.5° であることが明らかとなった．この結果に基づいて，粉末X線回折から求めた精密な格子定数の値を表5に示す．実測密度と格子定数から算出された単位胞体積の値とから，単位胞中に含まれる分子数Zは8であった．$Bi_{2-x}La_xWO_6$系の理論密度と実測密度の組成xによる変化を図16に示す．表5の結果から，育成された単結晶の組成は$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$であることが明らかである．この組成値は出発組成と同一であり，なぜx=0.6の場合のみ同一組成の単結晶が育成可能であるのか現在のところ不明である．この原因を解明するためには，Bi_2O_3-La_2O_3-WO_3 三成分系の液相を含む状態図の作成が必要である．

すべての Ln について，組成が $BiLnWO_6$ の試料の粉末X線回折図は $BiLaWO_6$ と同様な指数付けが可能であった．したがって，$BiLnWO_6$ はすべての Ln に関して同形の構造をもっていると考

表5　$Bi_{2-x}La_xWO_6$　系固溶体の格子定数

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	v(Å³)
0.4	8.258	7.674	16.354	102.08	1013.4
0.6	8.280	7.683	16.407	102.18	1020.2
0.8	8.295	7.700	16.442	102.22	1026.3
1.0	8.313	7.716	16.482	102.23	1033.1

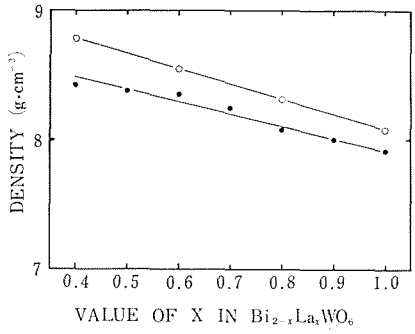


図16　$Bi_{2-x}La_xWO_6$(x=0.4～1.0)の密度．黒丸は実測値，白丸は理論値である．

えられる．これら一連の化合物の精密な格子定数と単位胞体積の値，および粉末の色を表6に掲げる．また，図17には Ln^{3+} イオンの半径[2]による $BiLnWO_6$ の単位胞体積の変化を示してある．

ランタンが固溶体$Bi_{2-x}La_xWO_6$(x=0.4～1.1)を形成することから，他の希土類元素でも同様に

表6　$BiLnWO_6$　の格子定数と粉末の色

Ln	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å³)	色
La	8.313	7.716	16.482	102.23	1033.1	象牙
Ce	8.272	7.696	16.349	102.11	1018	褐色
Pr	8.253	7.656	16.350	102.23	1009.7	緑
Nd	8.234	7.634	16.295	102.20	1001.1	青
Sm	8.194	7.591	16.187	102.20	984.1	淡黄
Eu	8.179	7.575	16.159	102.20	978.5	淡黄
Gd	8.163	7.564	16.131	102.17	973.6	淡黄
Tb	8.150	7.541	16.080	102.25	965.8	黄
Dy	8.134	7.523	16.053	102.27	959.9	黄
Ho	8.119	7.505	16.022	102.30	953.9	淡橙
Er	8.103	7.490	15.996	102.41	948.2	橙
Tm	8.096	7.473	15.950	102.48	942.2	黄
Yb	8.087	7.458	15.941	102.54	938.5	黄
Lu	8.075	7.442	15.924	102.63	933.8	黄
Y	8.113	7.503	16.004	102.28	951.9	黄

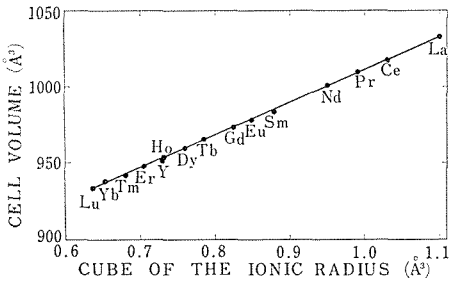


図17　$BiLnWO_6$の単位胞体積とLn^{3+}のイオン半径の三乗との直線関係.

固溶体を形成することが期待される．Ln が Na, Sm, Ga, Ho, Yb, Lu, Y のそれぞれについて確認された1050°C での固溶領域がそれらのイオン半径[2] と共に表7に示してある．この結果から明らかなように，イオン半径の小さい元素の方が固溶領域は広くなっている．また，固溶領域内の組成 x による．$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の単位胞体積の変化を図18に示してある．図より明らかなように，Nd が Bi の代りに置換された場合は，固溶体の体積は x の値によらずほぼ一定している．このことは Bi^{3+} のイオン半径と Nd^{3+} のイオン半径がほぼ同一であることによる．一般に，Bi^{3+} と La^{3+} がほぼ同一のイオン半径を有するものと見なされてきたが[2]，固溶体 $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の場合は，Bi^{3+} が Nd^{3+} の大きさまで収縮したものと考えられる．図6に点線で示された個々の直線の外挿線は，すべて x＝0.0 で約 1000Å³ の点に収束している．x＝0.0の組成とは Bi_2WO_6 を意味しているが，室温での構造解析の結果[1] によれば，Bi_2WO_6 の単位胞体積は 974.6Å³（実際の値は Z＝4 の場合の 487.3Å³ であるが，$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の Z＝8 と比較し易いように換算してある）であり，1000Å³ とはかなり異っている．しかしながら，Bi_2WO_6 は962°C で著しい膨張を呈して高温安定相へ可逆的に転移することから，図6に示された仮想的な Bi_2WO_6 は，実在する Bi_2WO_6 の高温安定相（結晶構造は不明）に関連づけられよう．

表7　$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$系固溶体の1050°Cでの固溶領域

Ln	イオン半径(Å)[2]	固溶領域, x
La	1.032	0.4～1.1
Nd	0.983	0.4～1.2
Sm	0.958	0.3～1.3
Gd	0.938	0.3～1.3
Ho	0.901	0.3～1.3
Yb	0.868	0.3～1.3
Lu	0.861	0.3～1.3
Y	0.900	0.3～1.3

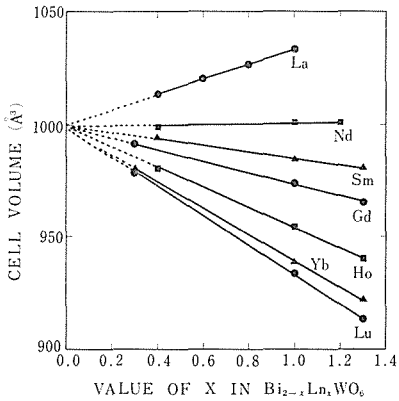


図18　$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の単位胞体積の組成による変化.

図19に $Bi_{2-x}La_xWO_6$ の系について測定されたラマン散乱スペクトルを波数領域 600～1000cm⁻¹ にわたって示してある．粉末X線回折によって定められた固溶領域の結果によく対応するスペクトルが観察される．特徴的なことは，Bi_2WO_6 を基本とする固溶体では最強散乱線が約800cm⁻¹に出現するが，ここで問題としている固溶体ではそれが約900cm⁻¹に出現することである．示された波数領域はタングステンと酸素とのあいだの結合の振動を反映している．換言すれば，酸素がタングステンに n 配位した $W^{6+}O_n$ グループの内部振動に対応する領域である[3]．したがって，最強散乱線の波数値の違いは，これら2種の固溶体における酸素のタングステンに対する配位数の違いを示唆している．図13から明らかなように，Bi_2WO_6 では WO_4 層は隅共有のWO_6酸素八面体で構成さ

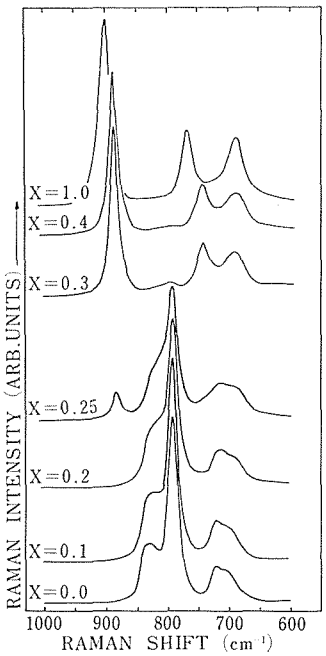


図19　$Bi_{2-x}La_xWO_6$ 系のラマン散乱スペクトル.

れている．Bode[3]によれば，Bi_2WO_6 のラマン散乱スペクトルで 800cm^{-1}と830cm^{-1}とに見られるピークは隅共有 WO_6 八面体のタングステンと酸素の対称伸縮振動に帰属させられることが判明している．他方，Porto と Scott[4]は，シーライト型化合物について強度の大なる特徴的なピークを次のように記している．$CaWO_4$ では 912cm^{-1}に，$SrWO_4$ では 925cm^{-1}に，$CaMoO_4$ では 878cm^{-1}に，$SrMoO_4$ では887cm^{-1}にそれぞれピークが現われる．また，$NaBi(WO_4)_2$ も最強ラマン散乱ピークが910cm^{-1}に現われる．これらの散乱はいずれも孤立した WO_4 または MoO_4 四面体内のタングステンあるいはモリブデンと酸素とのあいだの対称伸縮振動に帰属させられる[3]．さらに，構造中にWO_4 四面体と WO_6 八面体を同時に含む化合物として $Na_2W_2O_7$[5,6] が知られており，そのラマン散乱[7]は，WO_4 の内部伸縮振動によるものが 957, 940, 866cm^{-1} に現われ，WO_6 の内部伸縮振動によるものが835cm^{-1} に観察されている．以上の事実から判断すると，$Bi_{2-x}La_xWO_6$ (x=0.4～1.1) のラマン散乱スペクトルの900cm^{-1} 付近に現われる最強線は孤立した WO_4 四面体の対称伸縮振動に帰属することは明らかである．したがって，図14に示された単結晶の形態とラマン散乱の結果から，$Bi_{2-x}La_xWO_6$ の結晶構造はBi_2O_2 層と WO_4 層とが交互する層構造であり，WO_4 層は孤立した WO_4 四面体から構成されているものと推定できる．

$Bi_{2-x}La_xWO_6$ の結晶構造に関する前述のような知見に基づいて，$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ について超高圧電子顕微鏡による格子像から実際の構造を決定した．図20は入射電子線の方向が〔010〕に平行な場合に得られた格子像である．対応する (010) 面の電子線回折像が添付されている．この回折像から得られる結果（a 軸と c 軸の長さ，および β 角，さらに消滅則）はいずれも表5に示した$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の格子定数ならびに P2/c による消滅則と一致する．図20の格子像を構成している黒丸は重元素であるビスマス，ランタンおよびタングステンに対応しており，それらの位置関係は図中に添付された結晶構造図に示されている．ここで大きな黒丸は Bi または La を，小さな黒丸は W を，白丸は酸素をそれぞれ意味している．同時に単位胞が平行四辺形で示されており，軸長Cは約16.4Å

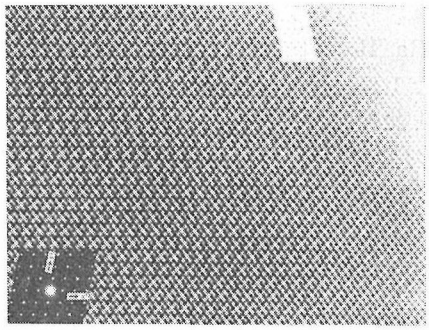


図20　入射電子線が〔010〕方向に平行な場合に得られた $Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の格子像．対応する電子線回析図を左下隅に，構造モデルを右上に示すが，詳細は図21を参照のこと．

に相当している．このように，$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の結晶構造は $Bi_{1.4}La_{0.6}O_2$ 層と WO_4 層とが交互する層状となっており，Bi と La はジグザグな点を構成し，Wは一次元の点列をなしている．しかしながら，Wは等間隔で配列されてはおらず，接近した一対の点の繰り返しである．これらの原子配置に関する格子像の結果とラマン散乱の結果，および空間群 P2/c の対称性を考慮して導かれた固溶体 $Bi_{2-x}La_xWO_6$ の結晶構造の (010) 面と (100) 面への投影は図21に，構造概念図は図 22 にそれぞれ示した．ここで，Bi と La は図13に示されたBi_2WO_6 の構造の Bi_2O_2 層の Bi の位置に無秩序に配置される．WO_4 層の酸素の位置はシーライトの酸素[8]の位置を参考にして決めたが，WO_4 四面体の $Bi_{2-x}La_xO_2$ 層に対する相対的に配置は空間群の対称性のみからは決まらないので，図21に描かれた WO_4 四面体の酸素の位置は仮定的なも

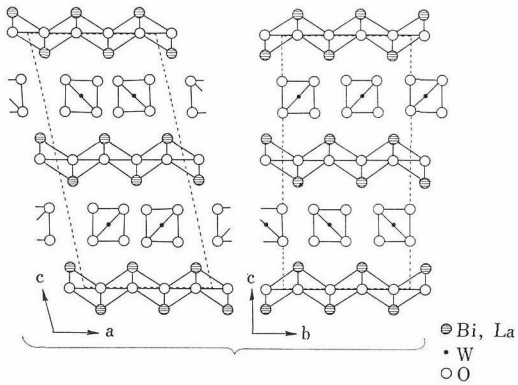


図21　$Bi_{2-x}La_xWO_6$ (x=0.4～1.1) の結晶構造投影図．

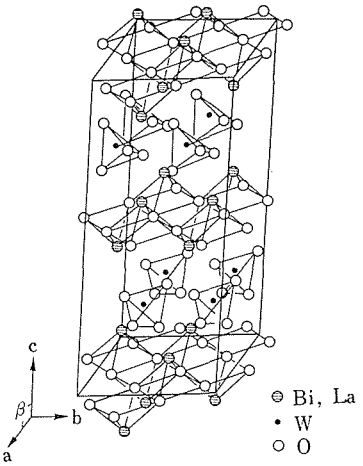


図22　$Bi_{2-x}La_xWO_6$(x=0.4～1.1)の結晶構造概念図.

のである.

空間群 P2/c には7種類の特価点があり，1種類の一般等価点(4 g)と6種類の特殊等価点である．図21に示された結晶構造図から，いずれの原子も特殊等価点には存在せず，すべて一般等価点4gに存在することが判明した．表8には見積ら

表8　$Bi_{2-x}La_xWO_6$(x=0.4～1.1)の概略の原子座標*

原子		x	y	z
($Bi_{2-x}La_x$)	(1)	0.902	0.125	0.0653
	(2)	0.902	0.625	0.0653
	(3)	0.402	0.125	0.0653
	(4)	0.402	0.625	0.0653
W	(1)	0.296	0.375	0.250
	(2)	0.296	0.875	0.250
O(I)	(1)	0.125	0.125	0.000
	(2)	0.375	0.375	0.000
	(3)	0.125	0.625	0.000
	(4)	0.375	0.875	0.000
O(II)	(1)	0.459	0.375	0.341
	(2)	0.383	0.375	0.159
	(3)	0.171	0.185	0.250
	(4)	0.171	0.565	0.250
O(III)	(1)	0.459	0.875	0.341
	(2)	0.383	0.875	0.159
	(3)	0.171	0.684	0.250
	(4)	0.171	0.065	0.250

* 空間群は P2/c, Z=8 である．個々の原子は等価点 $4g(x, y, z)$, $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, $(\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z)$, $(x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z)$ に対応する.

れた各原子の座標を示す．ここでO(I)は $Bi_{2-x}La_xO_2$ 層に含まれる酸素であり，O(II)とO(III)は WO_4 層に含まれる酸素である．このように見積られた原子座標が妥当なものかどうか検討してみるために $Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の場合を例として，これらの座標に基づいて相対的なX線回折強度を計算で求めた．実測のそれと比較してみたのが図23である．この結果から，見積られた原子座標は非常に良い近似であるといえるが，これは主としてBi, La, Wの重元素に関していえることである．酸素に関してはX線回折強度に寄与する散乱能が，これらの重原子に比較して著しく小さいため，図23の結果にはほとんど影響を与えない．酸素の正確な座標を求めるためには中性子回折または単結晶X線構造解析に頼らねばならない.

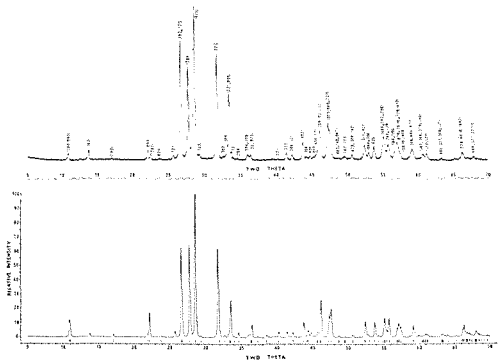


図23　$Bi_{1.4}La_{0.6}WO_6$ の粉末X線回析図形．上図は入射X線にCuKαを用いて実測したものであり，下図は表8に示した原子座標にづいて計算した図形である．図中の短い垂線は計算強度が1%以上の回析線の2θ位置を示す.

一連の固溶体である $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ は $Bi_{2-x}La_xWO_6$ と同形であると考えられるので，$Bi_{2-x}LnWO_6$の結晶構造は $Bi_{2-x}Ln_xO_2$層と WO_4 層とが交互する層状である．$Bi_{2-x}Ln_xO_2$ 層は図13に示した Bi_2O_2 層とほぼ同形の原子配置をとるが，BiとLnは無秩序に分布している．他方，WO_4 層は孤立した WO_4 四面体から構成されている.

Ln_2WO_6 はシーライト型構造[8]から誘導される結晶構造をもっているので，Ln^{3+}のイオン半径によって3種類の構造に分類される[9]．La_2WO_6 は現在でも構造が未知の化合物であり，Ce_2WO_6～Ho_2WO_6 の化合物は空間群がC2/cに属する構造であり，Er_2WO_6～Lu_2WO_6，Y_2WO_6 は空間群

が P2/m または $P2_1/m$ に属する構造をもつ．これに対し，本研究で明らかにされた一連の固溶体 ($Bi_{2-x}Ln_xWO_6$) はすべての Ln^{3+} に関して同形の構造をもっていると考えられるが，その構造はシーライト型とは異なっており $Bi_{2-x}Ln_xO_2$ 層と WO_4 層とが交互する結果，イオン半径が 1.032Å の La^{3+} から 0.861Å の Lu^{3+} までの希土類元素を収容できる非常に興味深い構造となる．

参　考　文　献

1) R. W. Wolfe, R. E. Newnham, and M. I. Kay, Solid State Commun., 7, 1797 (1969).
2) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).
3) J. H. G. Bode, H. R. Kuijt, M. A. J. Th. Lahey, and G. Blasse, J. Solid State Chem., 8, 114 (1963).
4) S. P. S. Porto and J. F. Scott, Phys. Rev. 157, 716 (1967).
5) I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 4, 1066 (1950).
6) K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, and S. Iwai, Acta Cryst. B31, 1200 (1975).
7) F. Knee and R. A. Condrate, Sr., J. Phys. Chem. Solids, 40, 1145 (1979).
8) A. Zalkin and D. H. Templeton, J. Chem. Phys., 40, 501 (1964).
9) L. H. Brixner, A. W. Sleight, and C. M. Foris, J. Solid State Chem. 7, 418 (1973).

6.4　Bi_2WO_6 の高温安定相の結晶構造

6.4.1　はじめに

Bi_2WO_6 は多形をもつことが知られている．これまでに報告された転移温度を表9に示す．この結果より明らかなことは，約920°～960°C に大きな転移熱と熱履歴を伴う典型的な一次の可逆転移が存在することであり，それ以外の転移温度では，普遍性が認められず，甚だあいまいである．また，上記温度の転移に伴う顕著な体積変化は，融液からの単結晶育成のみならず，高温における X線回折測定も困難にしている．そのため高温相の結晶構造は今以って不明である．本研究では先ず熱分析の手法によって相転移の詳細な追跡を行ない Bi_2WO_6 の多形関係を明確にし，次いで高温 X線回折の測定から Bi_2WO_6 の高温相の結晶構造を決定した．

表9．Bi_2WO_6 の相転移温度に関する既往の研究

転移点(°C)	測定方法	
940, ?, ?*	DTA	Wolfe et al. (1969)[1]
960	DTA	Speranskaya (1970)[2]
935	DTA	Newkirk et al. (1972)[3]
920, 960 (昇温時) 840 (降温時)	DTA	Yanovskii et al. (1975)[4]
990～1010 (昇温時) 860 (降温時)	高温顕微鏡	Payne & Theokritoff (1975)[5]
987～1018 (昇温時) 878～883 (降温時)	DTA	Rook (1976)[6]
885, 935, 965	DTA	Winger et al. (1980)[7]

＊940°C 以上に二つの転移温度があると述べているが，温度値は示されていない．

6.4.2　実験方法

試料の調製

使用した試薬は Bi_2O_3 が岩城製薬株式会社製であり，WO_3 は新日本金属化学株式会社製であって，純度がいずれも99.9%の粉末である。これらの粉末をモル比が1：1となるように秤量し，メノウ乳鉢中でエチルアルコールと共に湿式混合する．自然乾燥後，その混合粉末を白金ルツボに移し，電気炉中温度800°C で24時間加熱処理後，室温へ取り出し放冷する．得られた生成粉末は薄黄色を呈し，その粉末X線回折図形から Bi_2WO_6 であることを確認した。

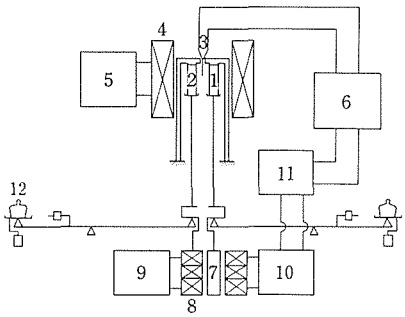
示差熱分析

測定装置は理学電機株式会社製の標準型示差熱膨張—示差熱分析同時測定用のものを一部改造して示差熱分析専用として使用した．試料容器はロジウムを10%含む白金合金であり，容器ホルダーはベリリア製のブロックである．熱電対はプラチネル（白金・パラジウム・金の合金）であり，標準物質にはアルミナを用いた．装置の校正は K_2SO_4 の α—β 転移点 (585°C) と融点 (1069°C) の二点を利用して行なった．昇降温速度は5また 10°C/min であり，転移温度は昇降過程の示差熱曲線のピーク値から求めた．

示差熱膨張測定

使用した装置は理学電機株式会社製の標準型であり，膨張量は差動トランスによって検出される．装置全体の構成をブロックダイアグラムで図24に示す．標準試料には透明石英ガラスを用いた．棒状試料（直径約5mm，長さ約15mm）は以下の手順で作製した．あらかじめ合成した粉末試料を圧力 900kg/cm² でラバープレスすることにより，上記の寸法に成型した後，電気炉中温度

850°C で10時間加熱する．測定に際しての昇降温速度は5° または 10°C/min である．



Block diagram of apparatus

図24　示差熱膨張計ブロックダイアグラム．1は試料，2は標準試料（透明石芸ガラス），3は熱電対，4は電気炉，5は温度コントローラー，6は記録計，7は差動トランス芯，8は差動トランスコイル，9は発振器，10は増幅器，11は位相検波器である．

高温X線による相転移の追跡

高温粉末X線回折計の試料保持部は Levin と Mauer[8] によって考案されたものを参考として自作した．その概観を図25に示す．Levin と Mauer[8] は全体をアルミナで作製しているが，ここでは石英ガラスで作製した．その理由は測定温度が比較的低いこと，石英ガラスは線膨張係数が小さいこと，さらに石英ガラスは加工し易いからである。この試料保持部は白金とロジウム20%の合金線をヒーターとした内部電気炉と，カンタル線をヒーターとした外部電気炉の二重構造によって加熱される．これら試料保持部の全体を島津製作所製の普及形自記X線回折装置（VD-11形）に取付け，CuKα 線を用いて回折X線を測定した．入射および回折X線はアルミ箔で覆われた電気炉の間隙を通過する．温度精度は 1000°C 付近で±5°C であった．

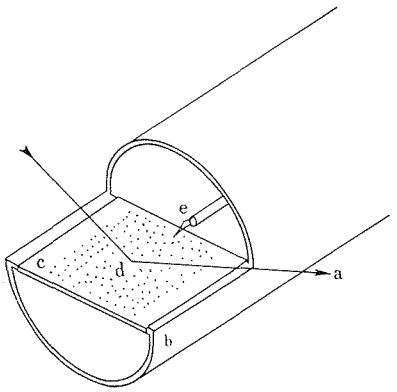


図25　高温粉末X線回折計のための試料保持部概念図．aは入射および回折X線，bは透明石英ガラス管（外径29mm，肉厚1.5mm）と透明石英ガラス板（巾18mm，厚さ1mm）によって作製した試料保持部，cは白金箔，dは粉末試料，eは熱電対（PR13）である．

試料保持部の白金箔の上に，できるだけ薄くのばした少量の Bi_2WO_6 粉末は，800°C 以上で焼結が進行し板状に固まり，次いで約935°C で転移による過度の膨張によって変形してしまう．このために，回折X線の測定を不可能にしてしまった．この欠点を除くために，Bi_2WO_6 の粉末を粒度200mesh以下の白金粉末と体積比1：1の割合で混合したものを試料として使用した．Bi_2WO_6 は白金粉末によって希釈されるために上記の欠点は克服された．また白金粉末は Bi_2WO_6 と反応しないので白金粉末からの回折線は測定の際の内部標準として使用できた．[9]

6.4.3　結果と考察

図26は示差熱分析による結果を示しているが，昇温過程では 662°C に極く小さな吸熱ピークと962°C に顕著な吸熱ピークが観察され，ついで約1070°C に一致溶融のピークが見られる．これに対し，降温過程では融液の凝固による発熱ピークに続いて，固相では856°C に発熱ピークが見られるのみである．856°C の転移は昇温過程に見られた962°C の転移に対応するもので，表9に示すよ

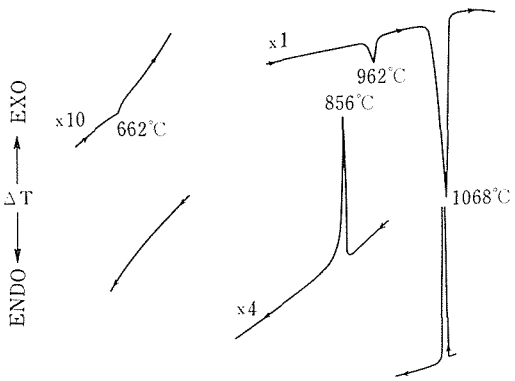


図26　Bi_2WO_6の示差熱分析曲線．昇降温速度は10°C/min，EXOは発熱，ENDO は吸熱，×1は示差度分析感度が±1000μV，×4は±250μV，×10は±100μV である。

うにこれまでに多くの研究者によって確認されている．昇温過程で見出された662°C の転移はその転移熱が余りにも小さいため，降温過程では発熱ピークがバックグラウンドに埋もれてしまい検出できなかったものと考えられる．以上の結果から，Bi_2WO_6 は 662°C と 962°C で転移が起こり，低温相と中間相と高温相の三つの多形が存在する．Newkirk ら[3]によれば，962°C での転移熱は 1 kcal/mol であるから，図 3 の示差熱分析曲線から見積られる662°C での転移熱はほぼ 0.02kcal/mol である．このように，662°C で起こる転移はその潜熱が非常に小さいために，これまでの研究では検知されなかったものと考えられる。

図27は示差熱膨張結果であるが，測定は 750～1000°C の温度領域にわたって全体で 5 回の昇温—降温の循環過程を繰り返した．室温から始まる最初の昇温過程で，約650°C に極く小さな異常膨張が観察される．これは図 3 に示された示差熱分析曲線から得られた 662°C の転移に対応しているものと考えられた．次に，780～935°C の温度領域で試料は収縮しているが，これは試料の焼結によるものである．935°C で起こる突然の著しい膨張は示差熱分析結果による962°C の転移に相当するものである．約1000°C まで加熱した後，試料を冷却してゆくと，図に見られるように，約860°C で突然に収縮する．この収縮は935°C で起こった膨張に対応するものであり，示差熱分析の場合と同様に明瞭なヒステリシスを示すだけでなく，昇温時に膨張した量と降温時に収縮した量とのあいだに著しい差のあることが認められる．その結果，図示されるように750～1000°C の循環的な熱処理過程で試料は見掛け上，伸長してゆくことが認められる．最終の循環過程後，室温への冷却過程で約650°C に小さな異常収縮が認められた．これは昇温過程での同温度で起こる異常膨張に対応しており，換言すれば示差熱分析から認められた 662°C の転移が可逆的であることを示している．示差熱分析の結果から求めた転移温度と示差熱膨張測定の結果から求めた転移温度とは一致していないが，一般に転移に際しての体積変化は真の転移の前兆である[10]という点を考慮すれば，昇温過程では示差熱膨張から求めた転移温度は示差熱分析から求めた転移温度より低いことが理解される．

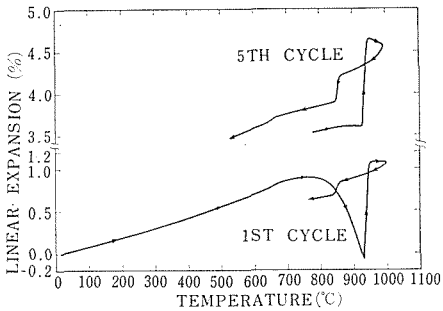


図27　Bi_2WO_6 の示差熱膨張曲線．昇降温速度は 5 °C/min，780°～1000°Cの温度領域で 5 回の昇降温循環過程のうち，最初と最後の過程を示す．

高温粉末X線回折図形は935°C 以下では全体的に変化はなく，Ismailzade と Mirishli[11] および Newkirk ら[3]によって報告されいるように，格子定数（a，b，c）が温度と共に単調増加するだけで，660°C 近傍の転移温度で格別な変化を見出すことはできなかった．したがって，中間相は低温相と同様に斜方晶系に属しており，その結晶構造も低温相の構造とほぼ等しく第 6 章 3 節の図13に示したように，Bi_2O_2 層と WO_4 層の交互する層状である．また，WO_4 層を構成する WO_6 酸素八面体の歪みが低温相よりも緩和された状態にあると考えられる．これに対し，高温相の回折図形は低温相または中間相の場合とは全く異なっているが，第 6 章 3 節で推測したように，全体の回折図形は $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ のそれに類似しており，特に $BiLaWO_6$（a =8.313Å, b =7.716Å, c =16.482Å, β=102.23°）の粉末図形に酷似していた．985°C で測定された Bi_2WO_6 のX線回折データと $BiLaWO_6$ の室温でのデータとを表10 に示す．また，図28にはこれら二つの化合物について表 2 のデータから回折角（2θ）と回折強度の関係を示した．高温X線回折法では熱による結晶格子の振動に加えて，高温炉の窓に用いたアルミ箔による回折X線の吸収により，強度の弱い回折線がバックグラウンドに埋もれてしまって判別不能となる．表 2 と図28から明らかなように，Bi_2WO_6 の高温相の結晶構造は $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ の結晶構造と同形であると考えられる。また，Bi_2WO_6 の高温相の回折図形は，(00 l) 面の反射が顕著であることからも，その構造が異方性の著しい層状であることを示しており，$Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ と同形の構造であ

表10　Bi_2WO_6 の 985°C での粉末X線回折データと室温での $BiLaWO_6$ の粉末X線回折データ.

	Bi_2WO_6*			$BiLaWO_6$**		
hkl	d_{calc}(Å)	d_{obs}(Å)	I_{obs}	d_{calc}(Å)	d_{obs}(Å)	I_{obs}
100	8.169			8.124	8.186	2
002	8.019	7.922	3	8.054	8.117	4
$\bar{1}02$	6.462			6.443	6.438	8
102	5.190			5.196	5.200	2
200	4.085	4.011	7	4.062	4.028	6
004	4.010			4.027		
$\bar{2}02$	4.006			3.982	3.956	4
021	3.749			3.752	3.755	2
$\bar{1}21$	3.474			3.472	3.473	3
202	3.358	3.364	30	3.353	3.351	70
121	3.344			3.344		
$\bar{2}04$	3.231	3.231	10	3.221	3.219	60
023	3.127	3.125	5	3.133	3.133	100
$\bar{1}23$	3.052			3.472	3.473	3
$\bar{2}21$	2.834	2.837	4	2.827	2.825	68
$\bar{3}02$	2.767			2.749	2.746	3
300	2.723	2.722	4	2.708	2.705	5
221	2.695	2.673	100	2.691	2.685	32
006	2.673			2.685		
204	2.595			2.598	2.600	1
$\bar{3}\bar{0}4$	2.519	2.521	1	2.507	2.503	3
$\bar{2}06$	2.497			2.496		
$\bar{1}25$	2.477			2.481	2.474	3
025	2.466			2.473		
$\bar{3}23$	2.195	2.195	2	2.187	2.186	4
$\bar{3}06$	2.154	2.153	2	2.148	2.146	4
321	2.152			2.146		
$\bar{4}02$	2.090	2.091	2	2.076	2.075	12
304	2.056			2.055	2.053	2
$\bar{1}08$	2.052			2.059		
206	2.044			2.049		
400	2.042			2.031	2.030	3
008	2.005	2.005	1	2.013	2.008	1
$\bar{4}04$	2.003			1.991	1.993	4
$\bar{3}25$	2.000			1.995		
027	1.970	2.002	2	1.976	1.975	20
225	1.971			1.974		
323	1.936	1.928	1	1.934	1.929	24
040	1.928			1.929		
$\bar{2}27$	1.919	1.922	1	1.920	1.922	20

*格子定数　a=8.366, b=7.711, c=16.426Å, β=102.46°

**格子定数　a=8.313, b=7.716, c=16482Å, β=102.23°

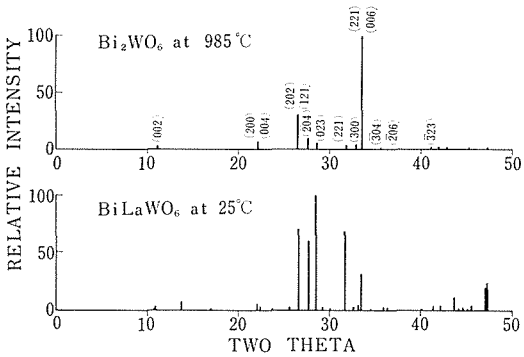


図28　Bi_2WO_6 高温相の 985°C での粉末X線回折図形. 比較のため室温での $BiLaWO_6$ の粉末X線回折図を示す.

るということを支持している. すなわち, Bi_2WO_6 の高温相は Bi_2O_2 層と WO_4 層とが交互する層構造であり, WO_4 層のタングステンは4個の酸素に囲まれて孤立した WO_4 四面体を形成している. その結晶構造図を (100) 面と (010) 面への投影図として図29に, 構造概念図を図30にそれぞれ示す. また図29には参考のために Bi_2WO_6 低温相の (110) 面への投影図を添付してある。高温相の構造は La_2MoO_6 (a=4.088A, c=15.99Å, Z=2, $I\bar{4}2m$)[12] 型構造の歪んだものと考えることができる. La_2MoO_6 の結晶構造は La_2O_2 層と MoO_4 層とが交互する層状である すなわち La_2O_2 層は金属原子と酸素原子の配置が Bi_2O_2 層とほぼ同一であり, MoO_4 層は酸素が4配位したモリブデンの孤立した四面体で構成されている. La_2MoO_6 のa軸とb軸を2倍したものを Bi_2WO_6 の高温相のa軸とb軸にそれぞれ対応させ, 正方晶系から単斜晶系に変形させることにより高温相の構造が近似できる. 図29から, 低温相と高温相の結晶構造を比較すると結晶軸方向と長さのあいだには次のような関係が存在する.

$$[110]_l /\!/ [100]_h,\quad [\bar{1}10]_l /\!/ [010]_h$$

$$a_h \approx b_h \approx \sqrt{2}\,(a_l+b_l)/2,\quad c_h \approx c_l$$

ここで添字 l は低温相を, h は高温相を意味している. 表10に示した $BiLaWO_6$ の格子定数と指数を参照して 最小二乗法によって求めた Bi_2WO_6 の高温相の格子定数と単位胞体積は

969°C では, a=8.358Å, b=7.707Å,
c=16.420Å, β=102.46°
V=1032.8Å^3

985°C では, a=8.366Å, b=7.711Å,

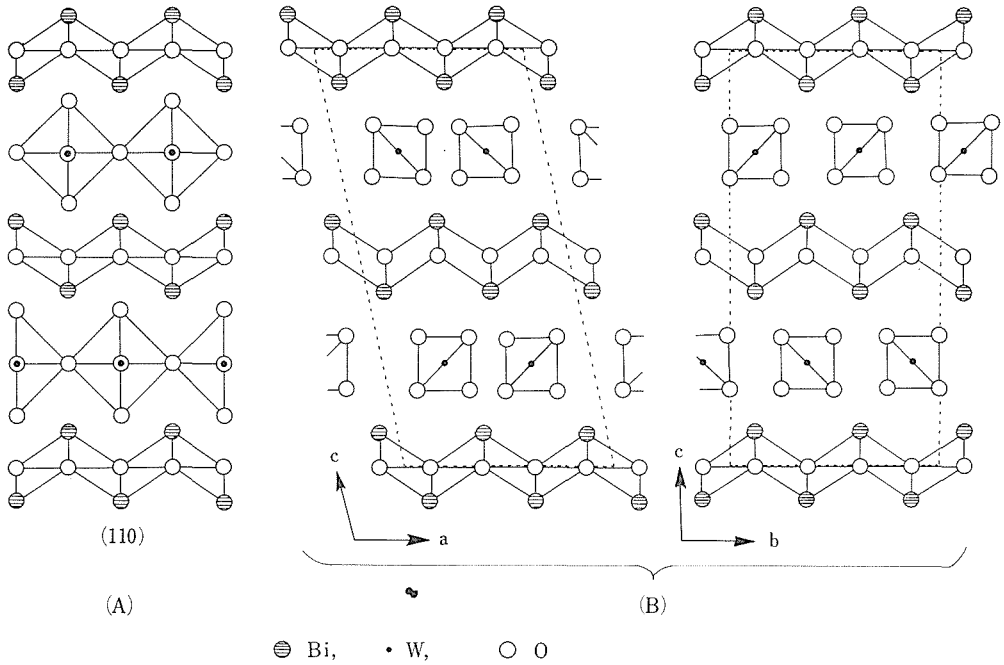


図29　Bi_2WO_6高温相の結晶構造．(A)はBi_2WO_6低温相の理想的な構造の(110)面への投影図．(B)はBi_2WO_6高温相の構造の(010)面と(100)面への投影図．

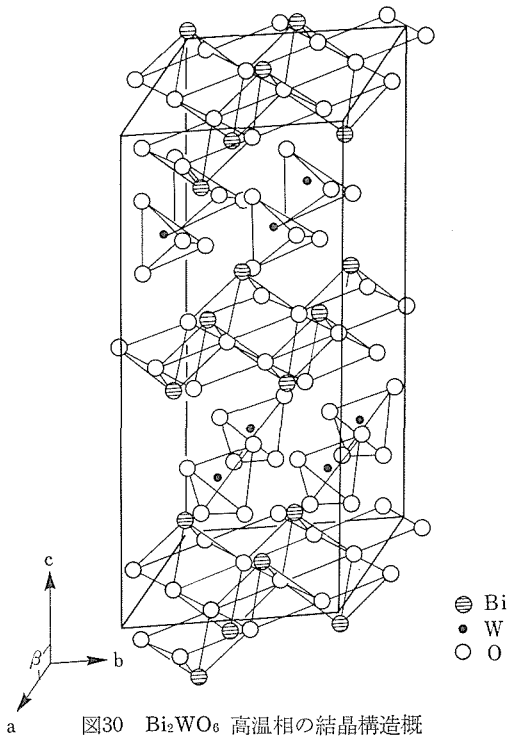


図30　Bi_2WO_6 高温相の結晶構造概念図．格子定数は985°C では a=8.366Å，b=7,711Å，c=16.420Å，β=102.46°である．

c =16.420Å，β=102.46°
V=1034.7Å^3

であった．

Newkirkら[3]はBi_2WO_6が一致溶融することに注目し，チョクラルスキー法によって単結晶の育成を試みた．その結果，融液から引き上げられた単結晶は冷却過程において転移のために亀裂が入り，図31に示すように多数の細い角柱状に破砕してしまう．引き上げ方向に伸びたこれら角柱の側面のなす角度を測定したところ102.8°であり，一方，計算で求めた(001)面と(111)面との面角は103.8°であるところから，これらの側面は低温相の《001》面と《111》面で構成されていると報告している．ここで注目すべきことは実測された面角102.8°が高温相の結晶構造のβ角(102.46°)に近似していることである．また，Newkirkら[3]によって報告された角柱側面の面指数から求められるこれらの面の晶帯軸は〔$\bar{1}$10〕となる．換言すれば，〔$\bar{1}$10〕方向はチョクラルスキー法による単結晶の引き上げの方向である．しかるに，前述のように低温相の〔$\bar{1}$10〕は高温相の〔010〕に等しいから，チョクラルスキー法により融液から育成された単結晶は引き上げ方向が〔010〕の高温相であること

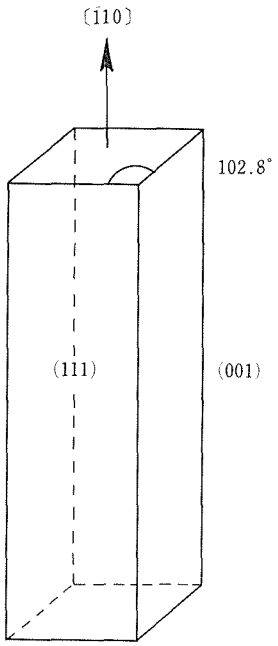


図31　チョクラルスキー法による Bi_2WO_6 単結晶引き上げの実験結果[3]．破砕した単結晶の一片は (111) 面と (001) 面で囲まれた角柱状であり，実測面角は102.8°である．また，引き上げ方向は〔$\bar{1}$10〕である．

が判明した．したがって，引き上げ方向に沿って結晶構造を観察すると，図29に示した高温相の (010) 面への投影図そのものとなる．この図から明瞭なように，転移による体積収縮の歪みによって高温相の単結晶が破砕するとすれば，それは同図に示した単位胞を意味する点線に平行な面に沿う筈である．なぜなら，それらの面は結晶構造のなかで結合の弱い部分，つまり，劈開面に相当するからである．その結果，これらの劈開面に沿った破砕によって生じた角柱の側面の面角はまさに β 角に等しくなり，角柱側面を構成する高温相の (001) 面は低温相の (001) 面に対応する．またもうひとつの側面である高温相の (100) 面は低温相の (111) 面に対応する．以上の諸点を考慮して，Newkirkら[3] の単結晶引き上げの実験を再現すれば次のようになる．チョクラルスキー法によって融液から〔010〕の方向に引き上げられた高温相の単結晶ブールは約860°C の温度に冷却すると転移による体積収縮の歪みのために，高温相の (100) 面と (001) 面に平行な劈開面に沿って破砕してしまい．室温では低温相の (001) 面および (111) 面に対応する側面をもつ細長い角柱となってしまう．このように，Newkirkら[3] の単結晶引き上げの実験事実が矛盾なく説明できたので，本研究で解明した Bi_2WO_6 の高温相の結晶構造は十分に正しいものと考えられた．

参考文献

1) R. W. Wolfe, R. E. Newnham, and M. I. Kay, Solid State Commun. 7, 1797 (1969)
2) E. I. Speranskaya, Inong. Mater. (USSR), 6, 127 (1970).
3) H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz, and A. Kockel, Ferroelectrics, 4, 51 (1972).
4) V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, A. L. Aleksandrovskii, and V. A. D'yakou, Sov. Phys. Dokl. 20, 306 (1975).
5) D. A. Payne and S. Theokritoff, Mat. Res. Bull. 10, 437 (1975).
6) L. Rook, Unpublished work (1976).
7) L. A. Winger, R. C. Bradt, and J. H. Hoke, J. Am. Ceram. Soc., 63, 291 (1980).
8) E. M. Levin and F. A. Mauer, J. Am. Ceram. Soc., 46, 59 (1963).
9) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee, "Thermal Expansion—Metallic Elements and Alloys", Thermophysical Properties of Matter Vol. 12, IFI / Plenum, New York (1975).
10) H. D. Megaw, "Crystal Structures : A Working Approach", p. 439, W. B. Saunders, Philadelphia (1973).
11) I. G. Ismailzade and F. A. Mirishili, Sov. Phys. Crystallogr. 14, 636 (1970).
12) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures, "Vol. 3, 2nd Ed. p. 366, Interscience Publishers (1965).

6.5　自己局在状態における電子—格子相互作用に関する研究

6.5.1　序論　はじめに

この節では，SnO_2の様な，絶縁体あるいは半導体の場合を扱う．従って，価電子帯は，全て充たされており，それよりエネルギーが高く空いている伝導帯との間には，エネルギーギャップが存在している．この様な情況下では，例えば，固体に光を照射する等の操作により，伝導帯に僅かに

電子を付け加える事，あるいは，価電子帯に僅かな正孔を生成する事が可能である．

この時，電子あるいは正孔は，通常，結晶全体に拡ろがり自由に運動する自由状態 (free state) となると考えられるが，結晶の他の自由度，例えば，格子系とか，磁性物質であればスピン系とかと強く相互作用して，局在状態を形成する可能性もある．この場合が，いわゆる，自己局在状態であり，通常 self-trapped polaron state と呼ばれる．[1,2]

この節では，この様な自己局在状態において，電子—格子相互作用がどの様な役割をし，どの様な現われ方をするかを調べる事が目的である．もちろん，考える系により，自己局在状態の引き金が電子—格子相互作用自身である場合と，自己局在の引き金は電子—格子相互作用以外（例えば，電子—局在スピン相互作用）であり，電子—格子相互作用は，それに対する安定化あるいは不安定化の原因として働く場合とがある．

本研究では，前者の例として，音響的格子ポーラロンの場合[3]を，後者の例として，自己局在した磁気ポーラロンの場合[4,5]を扱った．又，具体的な音響的格子ポーラロンの例として，希ガス固体中の価電子帯の正孔の自己局在状態[6]を，磁気ポーラロンの電子—格子相互作用による安定化の例として，EuTe の場合[4]を検討した．

この章では，この内，自己局在した磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果——その内でも，自己局在したスモール (small) 磁気ポーラロンに対する，トランスファータイプの電子—格子相互作用の重要性[5]に関して詳しく述べる事にする．

6.5.2　電子—格子相互作用の具体的な形

各論に入る前に，電子—格子相互作用の具体的な表現をこの項で求める．電子—格子相互作用は，通常，格子の変位に伴う電子のポテンシャルエネルギーの変化という形で表現される．又，格子系に関して，連続体モデルを用いる．[7] しかし，ポーラロンの半径が小さくなり，スモールポーラロン状態になると，この様な近似は実情に合わなくなる．即ち，スモールポーラロン状態になると，電子の波動関数の広がりが個々の原子程度となるので，固体の不連続性を無視出来なくなる．それと同時に，電子—格子相互作用を，電子のポテンシャルエネルギーの変化（格子点に関して対角的な相互作用）という表現のみでなく，格子の変位に伴う電子の並進エネルギーの変化（格子点に関して，非対角的な相互作用）という表現との和として扱う事が本質的な意味を持って来る．これは，本研究の全てに貫かれている基本的考えのひとつである．

次に，この立場に立って電子—格子相互作用の具体的な形を求める事にする．[3]

Nordheim 描像から出発する．この立場では，電子のポテンシャルエネルギーは，固体を形成している原子のポテンシャルの和として表現される．以下，簡単のため，固体は，単一の原子のみから構成されているとする．この事は，電子と音響型振動との相互作用を求める事に対応する．従って，

$$V(\vec{r},\vec{R},\vec{u})=\sum_{\ell} v_a(\vec{r}-\vec{R}_\ell-\vec{u}_\ell), \qquad (2.1)$$

ここで，$\vec{r}$は一ケの電子の座標，$\vec{R}_l$，$\vec{u}_l$は，l 番目の格子の，それぞれ，平衡位置ベクトル，及び変位ベクトルである．格子の変位$\vec{u}_l$に関して，一次の項のみを取る近似の範囲内（線型近似）では，電子—格子相互作用は，次の様に与えられる．

$$H_{\rm int}=\sum_{\ell}(\vec{u}_\ell\cdot{\rm grad}_{\vec{R}_\ell}V)$$

$$=-\sum_{\ell}(\vec{u}_\ell\cdot{\rm grad}_{\vec{r}})v_a(\vec{r}-\vec{R}_\ell). \qquad (2.2)$$

次に，電子系の基底として，Wannier 基底を取れば，

$$H_{\rm int}=-\sum_{n}\sum_{\ell}\vec{u}_\ell\langle n|{\rm grad}_{\vec{r}}\, v_a(\vec{r}-\vec{R}_\ell)|n\rangle$$

$$\times C_n{}^*C_n$$

$$-\sum_{n}\hat{\sum_{m}}\sum_{\ell}\vec{u}_\ell\langle n|{\rm grad}_{\vec{r}}\, v_a(\vec{r}-\vec{R}_\ell)|m\rangle$$

$$\times C_n{}^*C_m, \qquad (2.3)$$

となる．ここで $C_n{}^*$ 及び C_n は，電子の生成及び消滅演算子である，Eq. (2.3) は，文献 3 の Appendix に示されている様に，次の形に帰着される．

$$H_{\mathrm{int}} = -\sum_{n}\sum_{\ell}{}^{\wedge} V_{n\ell}\,\vec{u}_{\ell}\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_{\ell})}{|\vec{R}_n-\vec{R}_{\ell}|}C_n{}^*C_n$$

$$-\sum_{n}\sum_{m}{}^{\wedge} T_{nm}(\vec{u}_m-\vec{u}_n)\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_m)}{|\vec{R}_n-\vec{R}_m|}C_n{}^*C_m, \qquad (2.4.1)$$

$$= -\sum_{n}\sum_{\ell}{}^{\wedge} V_{n\ell}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_n)\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_{\ell})}{|\vec{R}_n-\vec{R}_{\ell}|}C_n{}^*C_n$$

$$-\sum_{n}\sum_{m}{}^{\wedge} T_{nm}(\vec{u}_m-\vec{u}_n)\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_m)}{|\vec{R}_n-\vec{R}_m|}C_n{}^*C_m. \qquad (2.4.2)$$

この導出に際して，現在扱っている問題が，電子と音響型振動との短距離的な相互作用である事を考え，eq. (2.3) の格子和 l を取る際，対角的な項に関しては，n の最近接原子に制限し，非対角的な項に関しては，l が，n と m 格子点に等しい場合のみを含めた．Eq. (2.4.1) から eq. (2.4.2) の導出には，$\sum_l V_{nl}(\vec{R}_l-\vec{R}_n)=0$ 即ち 結晶の格子点に関する反転対称の存在を仮定した．

Eq. (2.4.2) からわかる様に，相互作用ハミルトニアンは，格子間距離の局所的な変化 $\{\vec{u}_m-\vec{u}_n\}$ の関数として表現されており，ポテンシャルエネルギーばかりでなく，電子のトランスファーエネルギーも $\{\vec{u}_m-\vec{u}_n\}$ の関数として変化する事が示されている．通常用いられる電子—格子相互作用は，eq. (2.4.2) の第2項を無視し，かつ第一項の $\sum_l V_{nl}(\vec{u}_l-\vec{u}_n)(\vec{R}_n-\vec{R}_l)/|\vec{R}_n-\vec{R}_l|$ を 通常の n-格子点の変形ポテンシャル $D^{\mathrm{dia}}\Delta_n$ で置き換え，さらに，Δ_n に対して連続体近似を用いれば得られる．

前述の様に，本研究の我々の基本的態度の一つは，電子—格子相互作用として，eq. (2.4) の形を用いるべきであるという点にある．本研究のテーマの一つである音響的格子ポーラロンの問題にしても，こうして初めて，ポーラロンの状態（ポーラロンの波動関数及び格子系の歪）を具体的に計算する事が可能となる．又，局在中心が格子点上にある場合と，格子間にある場合との相異をも議論出来る様になる．この場合の具体的な計算の一例を，図32～33に示した．従って，アルカリ・ハライドで実現している V_k センターの議論も可能となる．Eq. (2.4) に基づいて議論された音響的格子ポーラロンの問題の詳細は，文献3を参照していただきたい．

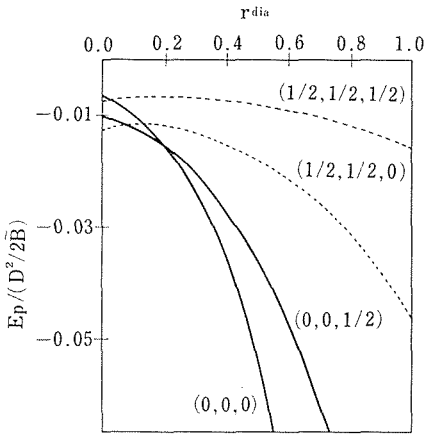


図32 Eq. (2.4) に基づいて計算した音響型格子ポーラロンの結合エネルギーが種々の局在状態に対して，$r^{\mathrm{dia}}\equiv D^{\mathrm{dia}}/D$(eq. (3.11)) 参照）の関数として示されている．
用いたパラメータの値は，$E_0/D=0.1$，$\tilde{B}/D=0.75$．ここで，E_0 は電子のバンド幅，$\tilde{B}\equiv a^3(c_{11}+2c_{12})/3$ で C_{ij} は弾性率，a は格子定数，結晶構造は単純立方格子を仮定している．格子点上(0，0，0)局在，格子間(0，0，1/2)，(1/2, 1/2, 0)及び (1/2, 1/2, 1/2) 局在は，それぞれ，一中心，二中心，四中心及び八中心局在に対応している．電子—格子相互作用が格子点に関して対角型の $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合は，格子点上(0，0，0)局在，すなわち，一中心局在が最も安定である．しかし，r^{dia} の減少と伴に，一中心局在の結合エネルギーは急激に減少し，図に見られる様に，多中心局在が安定化し始める．図32～33の例は電子の波動関数の基底が S 型の場合である．

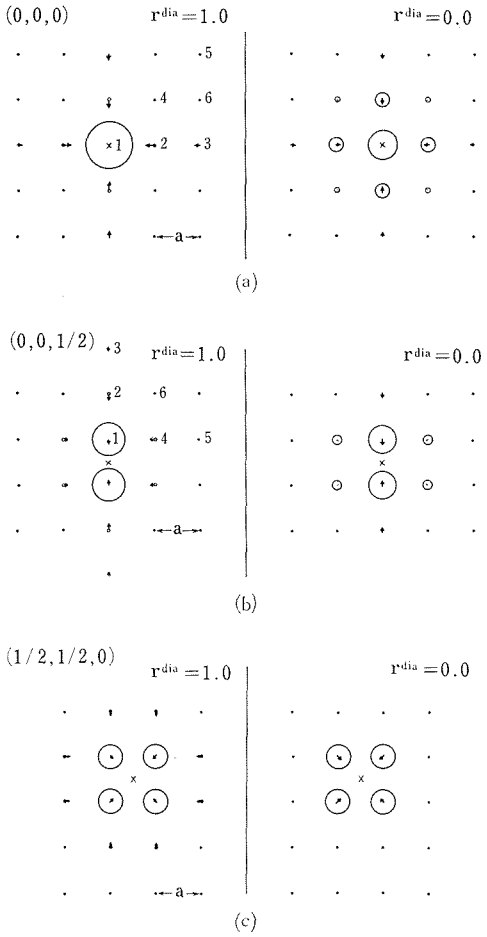


図33　Eq.（2．4）に基づいて計算した音響型格子ポーラロンの状態．一中心，二中心，及び四中心局在の状態を図33(a)，33(b)及び33(c)に，それぞれ，$r^{dia}=0$，1の両場合に関して示した．用いたパラメータは，図1の場合と同様である．図中の×印は，ポーラロン状態の対称の中心を示している．例えば，図33(b)の場合は，格子間（0，0，1/2）の位置を示している．変位の存在しない場合の格子点に中心を持つ円の半径は，電子の波動関数の振幅を示しており，半径 $a/2$ の円は，振幅1.0に対応している．格子の変位は，矢印つきの実線（場合によっては矢印無しの実線）で示した．各々の状態の結合エネルギーは，図32を参照して欲しい．図に格子定数 a の大きさも示されている．計算に際しては，ポーラロンの状態に関しては，何等特別の仮定はしていない．

次の項，6.5.3では，自己局在した磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果が議論される．そこで示される様に，eq.（2.4）の形の電子—格子相互作用は，小さな磁気ポーラロン領域で，重要な意味を持って来る．

6.5.3　自己局在した磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果（副題：スモール磁気ポーラロンに対する，格子点に関して非対角的な電子—格子相互作用の重要性[5]）

はじめに

EuXとか $CdCr_2X_4$（X＝O, S, Se及びTe）の様な磁性半導体の発見以来，磁気的ポーラロン（電子と局在スピンとの間の交換相互作用による電子の自己局在状態）の概念は，理論及び実験家にとって注目するところとなっている．[2,8] 今までに，磁気的ポーラロンの研究は，我々を含めて，幾つかなされている．[2] 磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果も，ポーラロンの安定性との関連で筆者により議論されている．[4] それによれば，自己局在したラージ磁気ポーラロンは，電子—格子相互作用により安定化する．しかし，スモール磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果は，幾分，複雑である．以前の筆者の研究では，電子—格子相互作用として，通常の格子点に関して対角的なポテンシャルタイプのものを用いた．[4] ここでは，6.5.2で得られた電子—格子相互作用に基づいて，電子—格子相互作用の効果を議論する．実際，これから示される様に，スモール磁気ポーラロンの領域では，磁気ポーラロンに対して，非対角的な，トランスファータイプの電子—格子相互作用が重要になる．即ち，スモール磁気ポーラロンの領域では，ある臨界値よりも大きな対角的な電子—格子相互作用は，磁気ポーラロンを消滅させ，格子ポーラロンのみを安定化する．これに対して，非対角的な電子—格子相互作用の場合は，その値が，十分に大きな場合ですら，格子歪と結合したスモール磁気ポーラロンが安定に存在し得るのである．

以下で，この情況を示そう．その際，スモールポーラロンに重要な固体の不連続性も考慮される．

ハミルトニアン及び基本的考察

6.5.2で述べた様に，電子—格子相互作用は，

音響型振動との相互作用を仮定し，eq. (2.4) を用いる．音響型振動との相互作用を用いた理由は，その短距離的な相互作用のため，固体の不連続性の取り扱いが簡単になるためである．光学型振動との相互作用の場合は，最後の項で，手短かに議論される．

単純化されたハミルトニアンは，次の様に表現される．

$$H=H_1+H_2+H_3 \tag{3.1}$$

$$H_1=-\sum_m\sum_n\sum_\nu \epsilon_{mn} C_{m\nu}^* C_{n\nu} - I\sum_n\sum_{\nu'}\sum_\nu C_{n\nu'}^* \vec{\sigma}_{\nu'\nu}\vec{S}_n C_{n\nu} + \sum_m\sum_n J_{mn}\vec{S}_m\vec{S}_n, \tag{3.2.a}$$

$$H_2=\text{eq. (2.4) の} H_{\text{int}}, \tag{3.2.b}$$

$$H_3=\frac{1}{2}\sum_n\sum_\alpha M_n(\dot{u}_n^\alpha)^2 + \frac{1}{2}\sum_n\sum_m\sum_\alpha\sum_\beta \Phi(n^\alpha, m^\beta)u_n^\alpha u_m^\beta. \tag{3.2.c}$$

ここで，H_1は，磁気的ポーラロンに対するハミルトニアンである．[2] H_1 の第一項は，伝導電子に対する並進運動のエネルギーで，$C_{n\nu}^*$ 及び$C_{n\nu}$は，n-格子点におけるスピン量子数νを持つ電子の生成及び消滅演算子である．第二項目は，伝導電子のスピン$\vec{\sigma}$と局在スピン$\vec{S}_n$との交換相互作用で，以後 s-f 交換相互作用と呼ぶ事にする．第三項目は，局在スピン同志のハイゼンベルグ型の相互作用で，ここでは，$J_{nm}>0$ すなわち，局在スピンの磁気的秩序は，反強磁性の場合を扱う．

H_2は，6.5.2のeq. (2.4) で与えられる H_{int} である．H_{int} の第一項目は，格子点に関し対角型の電子—格子相互作用（ポテンシャル型の相互作用）であり，それに対して，第二項目は，格子点に関して非対角型の電子—格子相互作用（並進運動型の相互作用）である．ここでは，後者の型の相互作用の効果が強調される．以下，相互作用の第一項を対角型の相互作用，第二項目を非対角型の相互作用と呼ぶ事にする．

最後に，H_3 は，単一原子の格子系に対するハミルトニアンで，M_n は格子質量，u_n^α は変位ベクトル$\vec{u}_n$の α 成分，$\Phi(n^\alpha, m^\beta)$ はいわゆる，力の定数（バネ定数）である．

さて，ここで，局在スピンと格子は古典的であると仮定する；この場合に限り，全系の波動関数は次の様な積の形で記述する事が可能になる．すなわち，

$$|\Psi\rangle=|\Psi_e\rangle|\Psi_s\rangle|\Psi_L\rangle, \tag{3.3}$$

ここで

$$|\Psi_e\rangle=\sum_n \phi_n\left\{\cos\frac{\varphi_n}{2}C_{n\uparrow}^* + \sin\frac{\varphi_n}{2}C_{n\downarrow}^*\right\}|0\rangle \tag{3.4.a}$$

$$|\Psi_s\rangle=\prod_n|\theta_n\rangle, \tag{3.4.b}$$

$$|\Psi_L\rangle=\prod_n|\vec{u}_n\rangle. \tag{3.4.c}$$

ここで，$|\Psi_e\rangle$，$|\Psi_s\rangle$及び $|\Psi_L\rangle$は，各々，電子，局在スピン系及び格子系に対する波動関数である．θ_n は，n- 格子点の局在スピンの z 軸から測った傾きの角度である．z 軸は，局在スピンの上向き部分格子の向きと定義した．

Eq. (3.3) から，絶対零度 ($T=0K$) における全系のエネルギーは，次の様に与えられる．

$$E=-\sum_m\sum_n \epsilon_{mn}\phi_m^*\phi_n\cos\left(\frac{\varphi_m-\varphi_n}{2}\right)-IS\sum_n|\phi_n|^2 \times\cos(\theta_n-\varphi_n)+\sum_m\sum_n J_{mn}S^2\cos(\theta_m-\theta_n)$$
$$-\sum_n\sum_m{}^{\wedge} V_{nm}\vec{u}_m\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_m)}{|\vec{R}_n-\vec{R}_m|}|\phi_n|^2$$
$$-\sum_n\sum_m{}^{\wedge} T_{nm}(\vec{u}_m-\vec{u}_n)\frac{(\vec{R}_n-\vec{R}_m)}{|\vec{R}_n-\vec{R}_m|} \times\phi_n^*\phi_m\cos\left(\frac{\varphi_m-\varphi_n}{2}\right)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_n\sum_m\sum_\alpha\sum_\beta \Phi(n^\alpha, m^\beta)u_n^\alpha u_m^\beta. \tag{3.5}$$

パラメーター，ϕ_n，φ_n，θ_n 及び $\vec{u}_n$ は，束縛条件 $\sum_n|\phi_n|^2=1$ のもとで，変分法によって決定した．

一方，ハミルトニアンHには，自由状態の解も存在する．自由状態のエネルギーは，$\vec{k}=0$ 及び局在スピン系と格子系に対して古典近似を用いる範囲内で，

$$E_f=-E_1-\{E_2^2+(IS)^2\}^{\frac{1}{2}} -\sum_m\sum_n J_{mn}S^2 \tag{3.6}$$

で与えられる．E_1 は，同一部分格子内の電子の並進運動のエネルギーで，E_2 は，異った部分格子への並進運動のエネルギーである．すなわち

$$E_i=\sum_{m\neq i}\varepsilon_{mn} \qquad i=1 \text{ and } 2 \qquad (3.7)$$

で，$i=1$ の場合は m は，n と同一部分格子に関して和を取り，$i=2$ の場合は，n と異なった部分格子に関して和をとるものとする．

以後，我々は，磁気秩序がb. c. c型の反強磁性体の場合で，電子のトランスファーは，最近接格子間のみに存在する場合を扱う．従って $E_1=0.0$ となる．

又，ポーラロンの結合エネルギーは

$$\mathrm{E_p = E - E_f} \qquad (3.8)$$

で，定義される．

簡単なモデルに基づいた一般的議論と，eq. (3.5) に基づいた数値計算の結果

最初に，バンド幅，$E_0=E_1+E_2$ が s-f 交換相互作用 IS よりも大きい広いバンド幅領域を扱う．この領域では，以前，筆者達が示した様に，[9] 電子—格子相互作用が存在しない場合の安定な磁気ポーラロンは，ラージポーラロン（ポーラロンの広ろがりが，格子定数と比較して大きい．）となる．電子—音響型格子との相互作用は，格子の変位を許すようになる．従って，簡単のため，ポーラロン内部の一様な，体膨脹率 (dilation) $\varDelta$ を導入する．

この場合，格子の歪と結合した磁気ポーラロンの結合エネルギーは，次の様に近似出来る．

$$E_p(\phi,\varDelta,\gamma)=C\frac{E_0-D^{\mathrm{off}}\varDelta}{\gamma^2}+(D^{\mathrm{dia}}+D^{\mathrm{off}})\varDelta$$
$$-IS\cos\phi+2\gamma^3JS^2\cos^2\phi+\frac{1}{2}\gamma^3K\varDelta^2, \qquad (3.9)$$

ここで，$J=\sum_m J_{mn}$，K は弾性定数，2ϕ は，ポーラロン内部の傾いた2つの部分格子磁化の間の角度，γ は，有効原子半径で規格化したポーラロンの半径，C は1に近い定数である．又，次の関係が存在する：

$V_{nm}=(\delta/z)(D^{\mathrm{dia}}/a)$ 及び $T_{nm}=(\delta/z)(D^{\mathrm{off}}/a)$．

ここで，a は格子定数，δ は単純立方格子の場合3で，体心立方格子の場合 $2\sqrt{3}$ となる．

Eq. (3.9) の第一項は，電子の局在による並進エネルギーの損失の項で，非対角的な電子—格子相互作用の効果が含まれている．第二項目は，電子—格子相互作用によるポテンシャル，及び並進エネルギーの項である．第三項目は，s-f 交換相互作用によるエネルギーの利得を現わしている．第四項及び第五項は，局在スピン間の交換エネルギーの損失，及び格子間の歪のエネルギーである．

我々は，以前，安定な磁気的ポーラロンに対して，ポーラロン内部の局在スピンは強磁性的にそろう事を示した．[9] 従って，eq. (3.9) で $\phi=0$ と置く事にする．

この時，$\varDelta$ 及び結合エネルギーは，次の様に与えられる．

$$\varDelta=-\frac{D}{K\gamma^3}\left\{1-(1-r^{\mathrm{dia}})\frac{C}{\gamma^2}\right\} \qquad (3.10.\mathrm{a})$$

$$E_p(\gamma)=\frac{CE_0}{\gamma^2}-\frac{1}{2}\frac{D^2}{K\gamma^3}\left\{1-(1-r^{\mathrm{dia}})\frac{C}{\gamma^2}\right\}^2$$
$$-IS+2\gamma^3JS^2, \qquad (3.10.\mathrm{b})$$

ここで，

$$D=D^{\mathrm{dia}}+D^{\mathrm{off}}, \qquad (3.11.\mathrm{a})$$

$$r^{\mathrm{dia}}=D^{\mathrm{dia}}/D. \qquad (3.11.\mathrm{b})$$

以後，対角的な電子—格子相互作用の場合は，$r^{\mathrm{dia}}=1$ と，非対角的な電子—格子相互作用の場合は，$r^{\mathrm{dia}}=0$ と略記する事にする．

Eq. (3.10.b) の第二項は，電子—格子相互作用による安定化のエネルギーである．これから，電子—格子相互作用は，ポーラロンの半径を小さくし，磁気ポーラロンを安定化する事がわかる．一方，D の値が一定という条件のもとでは，r^{dia} が減少するにつれて，有効的な電子—格子相互作用 $D\{1-(1-r^{\mathrm{dia}})C/\gamma^2\}$ は減少する．従って，r^{dia} の減少に伴い，ポーラロンの有効半径は増大し，結合エネルギーは小さくなる．又，電子—格子相互作用 D の，対角的な部分 D^{dia} と非対角的な部分 D^{off} への分割は，ポーラロンの半径が小さくなる程，重要になる．従って，ポーラロンが大きな場合は，電子—格子相互作用の分割は，それ程，重要でない．以前の筆者の仕事で，対角的な電子—格子相互作用のみを用いたのは，[4] そこで扱った主な対象がラージポーラロンであり，正に，今述べた理由による．

具体的な数値計算に際しては，格子点は，局在中心から80番目の近接格子点まで含めた．この内部で，eq. (3.5) から求めた格子の歪と結合した磁気ポーラロンに対する自己無撞着な方程式を解い

た．この外部では，電子の振幅 (ϕ_n) は零とし，かつ局在スピン系は完全な反強磁性秩序状態にあるとした．なお，ポーラロンの局在中心は格子点上にあるとした．

計算結果は，図34から図36に，$r^{\mathrm{dia}}=0$ と $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合に対して示されている．図から，次の事が理解される．

(i) 電子—格子相互作用が弱い場合は，ラージポーラロンが安定に存在する．この場合，ポーラロン内部の局在スピンは，ほとんど強磁性的にそろっているし，格子の歪は，小さい．$r^{\mathrm{dia}}=0$ と $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合の差は，この場合，ほとんど存在しない．

(ii) 電子—格子相互作用が，さらに増加すると，$r^{\mathrm{dia}}=0$ と $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合の差が現われて来る．すなわち，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合には，ある臨界的な相互作用の値で，ラージポーラロンから，スモールポーラロンへと不連続な転移を示す．これに対して，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合は，連続的な転移が可能となる．但し，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合の転移の様子は，Appendixに示す様にE_0/JS^2の値に依存する．

(iii) $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合，電子—格子相互作用によって誘起されたスモールポーラロン状態の電子の波動関数は，中心の局在格子点に強く局在し，かつポーラロン内部の格子の歪も大きい．この場合の，局在スピンは，Appendix に示されている様に，電子—格子相互作用がある臨界値を越えると，傾く事が出来なくなる．これに対して，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合は，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合と比較して，電子の波動関数が広ろがっており，格子の歪も小さい．この場合には，ポーラロン内部の局在スピンは，ポーラロンが小さくなった場合でさえ，強磁性的にそろっている．

図から理解されるこの様な特徴は，Appendix に示されている様に簡単なモデルからも容易に理解する事が出来る．

この様に，バンド幅が広い領域で，ポーラロンの半径の大きなラージポーラロンが実現している場合は，電子—格子相互作用の分割は，それ程重要な意味を持たない．しかし，電子—格子相互作用によって誘起される，ラージポーラロンからスモールポーラロンへの転移，及びスモールポーラロンの状態は，非対角的な電子—格子相互作用の存在によって，著しく影響される事がわかる．

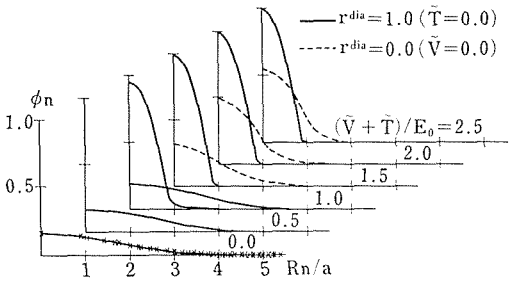


図34 バンド幅の広い場合の数値計算の結果．各々の格子点における電子の波動関数の振幅 ϕ_n が，R_n/a の関数として，×印によって示されている．ここで R_n は局在中心からの距離で，a は格子定数である．なお，局在中心は格子点上にあると仮定した．×印を滑らかに結んだ曲線が，$r^{\mathrm{dia}}=0$ 及び 1 の場合に対し，幾つかの電子—格子相互作用に対して示されている．計算に用いたパラメータは，$E_0=4\mathrm{eV}$，$IS=1.05\mathrm{eV}$及び$T_N=2zJ_{nm}S^2/3=10K$ である．バネの力の定数 $a^2\Phi(n,m)$は，n と mが最近接格子の場合に 10eV，次最近接格子に対して 1 eV とした．格子点に関して対角的な電子—格子相互作用の値は，図中では$\tilde{V}$，非対角的なそれは，$\tilde{T}$ で示されている．Eq.(2.4)との関係は $\tilde{V}=aV_{nm}$ 及び $\tilde{T}=aT_{nm}$ である．$(\tilde{V}+\tilde{T})/E_0=1.0$ の場合は，ラージポーラロンとスモールポラロンのエネルギーがほとんど等しかったので，両者を示した．$(\tilde{V}+\tilde{T})/E_0=0.5$ の場合は，$r^{\mathrm{dia}}=0$ と 1 の場合の結果にほとんど差が無い．又 $(\tilde{V}+\tilde{T})/E_0=1.0$ の場合，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合の結果は，$r^{\mathrm{dia}}=1$ のラージポーラロンの結果にほとんど等しい．ここに示す磁気ポーラロンは全て安定に存在し得る場合である．

B. 狭いバンド幅領域におけるスモールポーラロン

この領域のポーラロンは $\gamma=1$ 程度となる．[9] 従って，eq. (3.10) からわかる様に，非対角的な電子—格子相互作用が重要な役割を持って来る．ここでは，スモールポーラロンの極限から，次の様な取り扱いをする．

まず，電子の波動関数は，中心格子点とその最近接格子点にのみ拡がっているとする．さらに，局在スピン系に関しては，中心格子点の局在スピン（上向き部分格子と仮定する．）は，z 軸から角度 $\pi-2\phi$ だけ傾くとし，格子の変形Δは，中心格子点の周囲のみに存在するとする．

さて，以前示した様に，バンド幅の狭い $E_0 \ll IS$

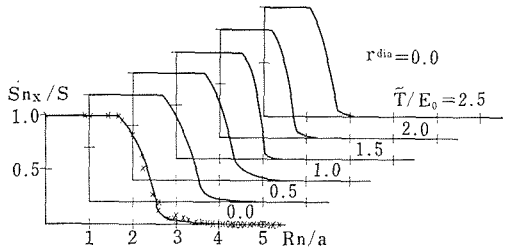


図35　バンド幅の広い場合の結果．局在スピンの大きさによって規格化された局在スピンのx成分，S_{nx}/Sの各格子点における値が×印によって示されている．実線は，×印を滑らかに結んだ結果で，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合に対し，幾くつかの電子—格子相互作用に対し示されている．$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合は示されていないが，$\tilde{V}/E_0=0.5$ 及び $\tilde{V}/E_0=1.0$ のラージポーラロンの場合の結果は，それぞれ，$\tilde{T}/E_0=0.5$ 及び $\tilde{T}/E_0=1.0$ の S_{nx}/S の値とほとんど等しい．

の領域では，電子のスピンの方向は，s-f 交換相互作用でほとんど完全に得をしようとして，各々の局在スピンの方向にほとんどそろってしまう[9]．この効果は，第零近似に取り込んだ．

最初に，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合を考える．この場合，ポーラロンの電子的エネルギー E_{e} に対する永年方程式は，次の形に帰着される．

$$\begin{vmatrix} -IS+D^{\mathrm{dia}}\Delta-E_{\mathrm{e}} & -(z)^{\frac{1}{2}}\epsilon\cos\phi \\ -(z)^{\frac{1}{2}}\epsilon\cos\phi & -IS-E_{\mathrm{e}} \end{vmatrix}=0, \tag{3.12}$$

ここで，zは最近接原子数である．従って，格子歪と結合した磁気ポーラロンのエネルギーは，

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{P}}=&4JS^2\cos^2\phi+\{(z\epsilon)^2+(IS)^2\}^{\frac{1}{2}}-IS \\ &+\frac{1}{2}D\Delta-\frac{1}{2}\{(D\Delta)^2+4z\epsilon^2\cos^2\phi\}^{\frac{1}{2}} \\ &+\frac{1}{2}z'K\Delta^2 \end{aligned} \tag{3.13}$$

と近似される．ここで，$D\equiv D^{\mathrm{dia}}$，z'は1に近い定数として扱った．これから，次の結論を得る．

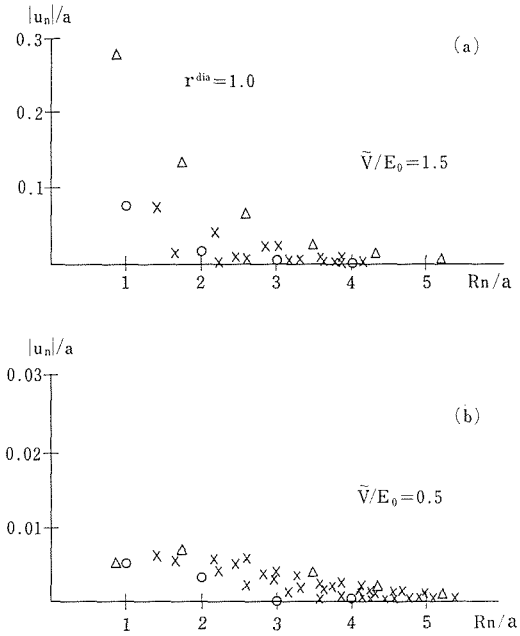


図36　バンド幅の広い場合の結果．格子定数aで規格化された格子変位の絶対値，$|U_n|/a$ の各格子点における値が$r^{\mathrm{dia}}=1$の場合に対して示されている．図36(a)は，曲型的なスモールポーラロンの場合で，図36(b)は，ラージポーラロンの場合である．△印は〔1，1，1〕方向に存在する格子点の変位を示し，○印は〔1，0，0〕方向に存在する格子点の変位を，×印はそれ以外の格子点の変位を示している．$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合の結果は示されていない．以下，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合の結果を二，三示す．$\tilde{T}/E_0=1.5$ の場合，$R_n/a=\sqrt{3}/2$ で$|\vec{U_n}|/a=0.045$，$R_n/a=1.0$ で 0.030 及び $R_n/a=\sqrt{3}$で 0.036．$\tilde{T}/E_0=0.5$ の場合の格子変位は $\tilde{V}/E_0=0.5$ の場合の格子変位とほとんど同じである．

(i)　$f(\epsilon, JS^2, D, K)\equiv$

$$\frac{z^{\frac{1}{2}}\epsilon}{8JS^2}\left[1-\left\{\frac{JS^2D^2}{(zz'\epsilon^2K/2)-JS^2D^2}\right\}^2\right]^{\frac{1}{2}}>1\text{の時},$$

$$\phi=0$$

$$D+2z'K\Delta=D^2\Delta/\{(D\Delta)^2+4z\epsilon^2\}^{\frac{1}{2}},$$

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{P}}=&4JS^2+\{(z\epsilon)^2+(IS)^2\}^{\frac{1}{2}}-IS \\ &+\frac{1}{2}D\Delta-\frac{1}{2}\{(D\Delta)^2+4z\epsilon^2\}^{\frac{1}{2}}+\frac{1}{2}z'K\Delta^2. \end{aligned} \tag{3.14}$$

(ii) $f(\epsilon, JS^2, D, K)<1,$ (3.14)

$$\cos\phi = f(\epsilon, JS^2, D, K),$$

$$\Delta = -\frac{1}{4}\frac{z\epsilon^2 D}{(zz'\epsilon^2 K/2)-JS^2D^2},$$

$$E_p = -\frac{1}{16}\frac{z\epsilon^2}{JS^2}+\frac{1}{2}\frac{(z\epsilon)^2}{IS} -\frac{1}{16}\frac{z\epsilon^2 D^2}{(zz'\epsilon^2 K/2)-JS^2D^2}, \quad (3.15)$$

ここで，eq. (3.15) の E_p の最後の項は，電子—格子相互作用による安定化のエネルギーである．

さて，$f(\epsilon, JS^2, D, K)$ が1.0より大きい場合は，

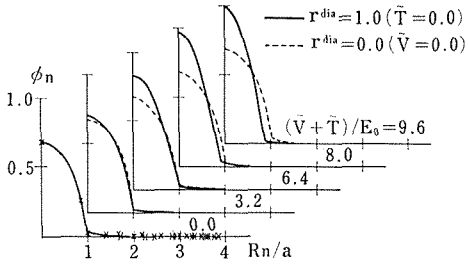


図37 バンド幅の狭い場合の結果．電子の波動関数の振幅 ϕ_n の値が，$r^{dia}=0$ 及び1の両者に対して示されている．計算に用いたパラメーターの値は次の通り．$E_0=0.03125$ eV, $IS=0.105$ eV 及び他のパラメータの値は，図34の計算に用いた値と同じものを用いた．

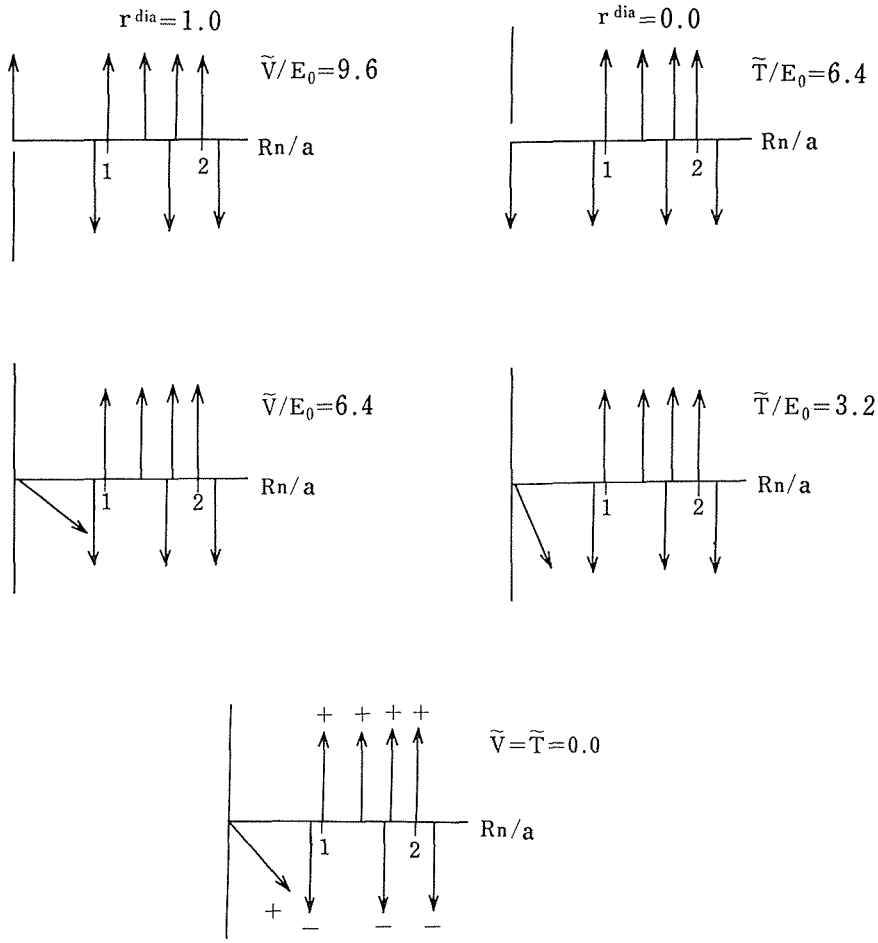


図38 バンド幅の狭い場合の結果．局在スピン系の状態が $r^{dia}=0$ 及び1の両者に対して示されている．前者は，図の右側，後者は図の左側に対応する．矢印は，各格子点における局在スピンの傾きの方向を示している．垂直方向が z 軸を，水平方向が x 軸を意味している．矢印につけられている＋及び－印は，対応する格子点が，＋あるいは一部分格子に属する事を示している．

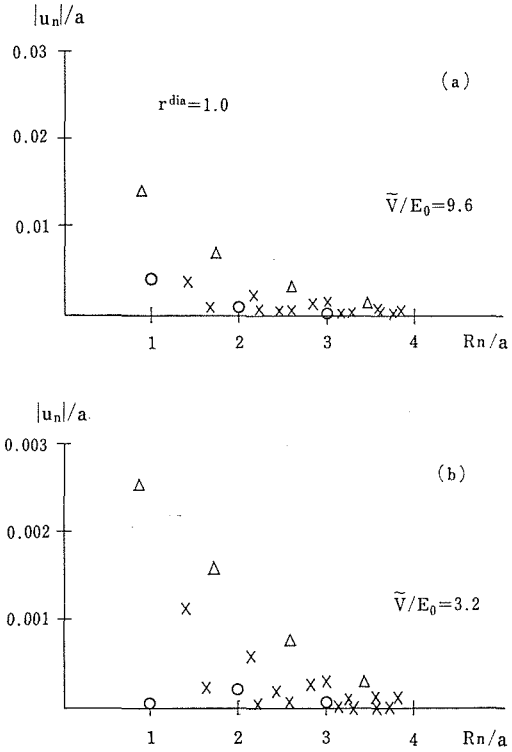


図39　バンド幅の狭い場合の結果．格子変位 $|\vec{U_n}|/a$ の値が $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合の典型的な電子—格子相互作用の値に対して示されている．図39(a)は，磁気ポーラロンは消滅し，格子ポーラロンのみの場合で図39(b)は，両者が結合している場合である．△，○及び×印の意味に関しては，図36を参照していただきたい．$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合の結果は示されていないので，以下に示す．$\tilde{T}/E_0=3.2$ の場合，$R_n/a=\sqrt{3}/2$ で $|\vec{U_n}|/a=0.0017$，$R_n/a=1$ で0.00035及び $R_n/a=\sqrt{3}$ で 0.0008．$\tilde{T}/E_0=9.6$ の場合，$R_n/a=\sqrt{3}/2$ で $|\vec{U_n}|/a=0.005$，$R_n/a=1$ で0.0011及び $R_n/a=\sqrt{3}$ で 0.0025 である．

eq. (3.14) よりわかる様に，ポーラロンの内部に強磁性的な領域を持ち，格子歪と結合した磁気ポーラロンが実現し得る．この場合，eq. (3.14) が示す様に，電子—格子相互作用は，磁気ポーラロンを安定化させる．しかし，電子—格子相互作用の増加と伴に，ポーラロン内部の局在スピンの傾いた ($0<\phi\leq\pi/2$) 状態が出現する．この状態では，磁気ポーラロンと格子ポーラロンは，電子の並進運動のエネルギーを通して強く結合する様になる．その結果，eq. (3.15) が示す様に，電子—格子相互作用Dの増加と伴に，局在スピンの傾きの角度 $\pi-2\phi$ は減少し，$D^2JS^2=zz'\epsilon^2K/4$ で，傾きの角度は零となる．一方，中心格子点の電子密度は，

$$[1+\{JS^2D^2/(zz'\epsilon^2K/2-JS^2D^2)\}]/2 \tag{3.16}$$

で与えられ，従って，$D^2JS^2=zz'\epsilon^2K/4$ では，中心格子点の電子の振幅は，1.0となる．
この様に，$D^2JS^2>zz'\epsilon^2K/4$ の領域では，小さな磁気ポーラロンは不安定となり，小さな格子ポーラロンのみが安定に存在する．

数値計算の結果が，図37から図39までに示されている．図から，対角的な電子—格子相互作用の増加と伴に，中心格子点の電子の振幅は増加し，ポーラロン内部の局在スピンの傾きの角度が減少する事が見い出される．さらに，中心格子点の電子の振幅が1.0となった時，ポーラロン内部の局在スピンは傾かず，従って，局在スピン系は，完全な反強磁性状態が実現している事が見られる．これ等の事は，全て今までの考察の結果得られた結論と一致している．

さて，次に $r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合を扱う．この場合，ポーラロン状態の電子的エネルギーは, eq. (3.12) において，

$$D^{\mathrm{dia}}\rightarrow 0,$$
$$\epsilon\rightarrow\epsilon-(D^{\mathrm{off}}\Delta/z), \tag{3.17}$$

の置き換えをすれば得られる．従って，ポーラロンの結合エネルギーは，次の様に与えられる．

$$E_p=-(z)^{\frac{1}{2}}\{\epsilon-(D\Delta/z)\}\cos\phi+\frac{1}{2}z'K\Delta^2$$
$$+4JS^2\cos^2\phi+\frac{1}{2}\frac{E_0^2}{IS}, \tag{3.18}$$

ここで，$D\equiv D^{\mathrm{off}}$ 及び $E_0\equiv z\epsilon$ である．
Eq. (3.18) から次の結論を得る．

(i)　$h(\epsilon, JS^2, D, K)$

$$\equiv\frac{z^{\frac{1}{2}}\epsilon}{8JS^2}\left\{\frac{1}{1-(D^2/8zz'JS^2K)}\right\}\geq 1\text{の時},$$

$$\phi=0,$$

$$\Delta=-\frac{1}{z^{\frac{1}{2}}z'}(D/K), \tag{3.19}$$

$$E_{\mathrm{p}}=-(z)^{\frac{1}{2}}\epsilon-\frac{1}{2}\frac{D^2}{zz'K}+4JS^2+\frac{1}{2}\frac{E_0^2}{IS}$$

(ii) $h(\epsilon, JS^2, D, K)<1$ の時,

$$\cos\phi=h(\epsilon, JS^2, D, K),$$

$$\Delta=-\frac{z^{\frac{1}{2}}\epsilon}{8JS^2}\frac{D}{z^{\frac{1}{2}}z'K}\frac{1}{1-(D^2/8zz'JS^2K)},$$

$$E_{\mathrm{p}}=-\frac{1}{16z}\frac{E_0^2}{JS^2}\left\{\frac{1}{1-(D^2/8zz'JS^2K)}-\frac{8zJS^2}{IS}\right\}. \qquad (3.20)$$

上に記した，(i)及び(ii)の両場合とも，中心格子点に於ける電子密度は1/2で，この値は，物理的定数 (D, JS^2, K, E_0, IS, z) に無関係である．この事は，電子の波動関数が最近接格子まで拡がっている事を意味している．Eq. (3.20) からわかる様に，今度の場合，中心格子の局在スピンの傾きの角度 π-2ϕ は，電子—格子相互作用と伴に増加し，ついには，強磁性的な磁区が実現する様になる．従って，非対角型相互作用の場合は，対角型の場合と著しく異なり，相互作用の大きな値の場合ですら，格子歪と結合した小さな磁気ポーラロンが安定に存在し得る．

図37と図38に，数値計算の結果を示した．図から，上の考察の結果得られた結論を，はっきりと確認する事が出来る．

対角型相互作用と，非対角型の場合との差の物理的な原因は，非常に明白である．狭いバンド幅 $E_0 \ll IS$ の領域での，局在スピンを分極させる，すなわち，磁気ポーラロン形成の駆動力は，電子の並進運動のエネルギーである事は以前示した[9]．従って，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合，対角型の電子—格子相互作用が増加するにつれて，電子—格子相互作用によるポテンシャルエネルギーは，並進運動のエネルギーよりも大きくなり，ついには，系を支配するエネルギーとなる．この情況は，磁気ポーラロンにとっては不利であり，従って，対角的な電子—格子相互作用の増加と伴に，中心格子点の局在スピンの傾きの角度は減少する．

これに対して，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合には，純粋なポテンシャルは存在しない．しかも，並進運動のエネルギーは，eq. (3.17) が示すように，電子—格子相互作用の増加と伴に増加する．従って，この場合は，（非対角型の）電子—格子相互作用の増加と伴に，中心格子点の局在スピンの傾きの角度も増加し，ついには，ポーラロン内部に，小さな強磁性的な領域が実現する．

このように，臨界値以上の対角型の電子—格子相互作用は，自己局在した小さな磁気ポーラロンに対して有利に働かない．これに対し，非対角型の電子—格子相互作用は，磁気ポーラロンに対し常に有利に作用する．

コメント

ここでは，次の2点に関して簡単に述べる．

(i) 今まで，電子と音響型振動との相互作用の場合を議論して来た．ここでは，光学型振動との場合を簡単に触れる．バンド幅の広い領域では，eq. (3.10.b) の第二項目は，この場合

$$-\frac{1}{2}\frac{P}{\gamma}\left\{1-(1-r^{\mathrm{dia}})\frac{C}{\gamma^2}\right\}^2 \qquad (3.21)$$

で置き換えられる．ここで

$$P=(\epsilon_\infty^{-1}-\epsilon_0^{-1})e^2/R_0 \qquad (3.22)$$

である．

従って，ポーラロン内部に強磁性的領域が実現しているラージポーラロンに対する電子－格子相互作用の効果は，音響型の場合と類似している．しかしながら，P の増加と伴に，ラージポーラロンの半径は連続的に減少する．従って，光学型相互作用の場合には，音響型の場合に起きた様な不連続な転移は起こらない．この相異の直接的な原因は，電子と光学型振動との相互作用は，長距離型の相互作用であるという点にある[10]．

一方，バンド幅の狭い場合の物理的な情況は，音響型の場合と同様である．すなわち，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合は，電子—格子相互作用がある臨界値を越えると，磁気ポーラロンは消滅してしまう．連続体モデルに基づいて，この臨界値を求めると，$E_0^2/JS^2=9.5PC$ となる．これに対し，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合は，P の大きな値に対しても，格子歪と結合した磁気ポーラロンは安定に存在し得る．

(ii) ここまで，格子ポーラロンと結合したスモール磁気ポーラロンの形成機構に関して議論して来た．今まで，磁気ポーラロン効果は幾つかの物質で見いだされているが[11-13]，純粋に自己局在した磁気ポーラロンに関する信頼出来る報告は，まだない．従って，直接的な実験との比較は将来の

問題である．

今まで述べて来た，格子歪と結合したスモール磁気ポーラロンという概念は，磁性物質中で磁気歪と結合したスモール格子ポーラロンという概念で表現し直す事も出来る．バンド幅の狭い物質では，スモール格子ポーラロンは安定に存在し得えるし[14]，磁性物質中であれば，局在スピンを分極する事も可能である．今までの考察は，このような場合をも含んでいる．スモール格子ポーラロンは，どのように局在スピン系を分極するのであろうか？　この複合状態は，ホッピング機構にどの様な影響を与えるであろうか？　この様な興味ある問題は，ここで扱った問題と密接に関係している．しかしながら，この様な情況を，はっきりと示した実験は，今だ非常に少ない様に思える．

Appendix

ここでは，バンド幅の広い領域におけるラージポーラロン状態が，電子—格子相互作用の増加と伴にどのように移り変わるかを考察する．この領域では，局在スピンを分極する駆動力は s-f 交換相互作用である．従って，局在スピンの傾きの角度は，局在スピンを分極した場合の s-f 交換相互作用のエネルギーの利得と，局在スピン系の歪のエネルギーとの釣り合いにより決定される．

さて，$r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合は，eq. (3.10.b) から示される様に，ラージポーラロンとスモールポーラロンはポテンシャル障壁によって隔てられている．又，このポテンシャル障壁は，$(JS^2)D^{10}/\{(CE_0)^6K^5\}=2^4\times5^5/9^6=0.094$ で，消滅する．これ等の事が，ラージポーラロンとスモールポーラロンとの間の不連続な転移を引き起す．(図 34 の $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合を参照の事.)

次に，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合を考察する．$\mathrm{d}E_p(x)/\mathrm{d}x=0$ から，$g_l(x)=g_r(x)$ を得る．ここで，両式は次の様に与えられる．

$$g_l(x)=px^2(3-7Cx^2)(1-Cx^2),$$
$$g_r(x)=2x-(3q/x^4) \qquad (3.23)$$

Eq. (3.23) では，$x=1/\gamma$, $p=D^2/(2CKE_0)$, $q=2JS^2/(CE_0)$ である．ここで，次の事に注意して欲しい．$g_r(x_m)=0$ の解 $x_m=(3q/2)^{1/5}$ は，電子—格子相互作用の存在しない場合の磁気ポーラロンの半径の逆数であり[9]，一方，$g_l(x_a)=0$ の解 $x_a=(3/7C)^{1/2}$ は $p\to\infty$ (バンド幅の狭い極限) における音響的格子ポーラロンの半径の逆数である．さて，次に p (規格化された電子—格子相互作用の2乗) の変化に伴い，$g_l(x)=g_r(x)$ の $x_m<x<x_a$ における実根がどの様に変化するかを，図40を用いて調べる事にする．図40の $g_r{}^a(x)$ の様な，q の大きな場合は，p が変化しても実根の数は常に一つである。この事は，ラージポーラロンからスモールポーラロンへの転移が，p の変化と伴に連続的に起こる事を意味している．しかし，図9の $g_r{}^b(x)$ の様に，q の比較的小さな場合の実根の数は，p の値によって変化する；すなわち，p のより小さな値に対しては，実根の数は1であり，中間の値の場合は3，さらに大きな p の値に対しては1となる．この事は，二つ極小値が存在している事を意味しており，従って，この場合の転移は $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合と同様，不連続となる．図34に用いた物理定数の値から q の値を見積もると，$C=2$ として，$q=3.2\times10^{-4}$ となる．(C の

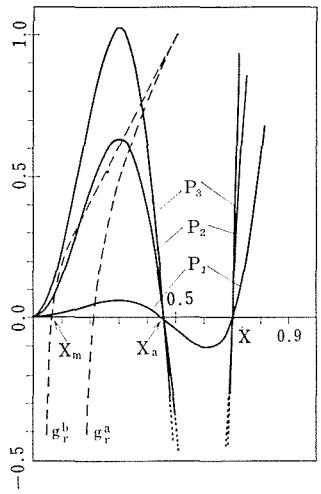


図40　Eq. (3・23) で与えられる $g_l(x)$ 及び $g_r(x)$ の様子．曲線 $g_l(x)$ は実線で，$g_r(x)$ は破線で示されている．$g_r{}^a(x)$ は，q の値の大きな場合 ($q=1.0\times10^{-4}$) で，$g_r{}^b(x)$ は，q の値の比較的小さな場合 ($q=1.0\times10^{-6}$) である．p の値は，p_1 から p_3 の順序で大きくなる．x_m 及び x_a の物理的意味に関しては，本文を参照していただきたい．

値に関しては，文献9を参照の事.）このqの値は，図40の $g_r^a(x)$ に用いたqの値よりも大きい．従って，図34の $r^{\mathrm{dia}}=0$ に示されている連続的な転移は，ここでの議論と一致している．

次に，電子—格子相互作用によって誘起されたスモールポーラロンの場合を扱う。磁気ポーラロンの状態は，狭いバンド幅の場合に仮定したものと同じとしよう．但し，中心格子点及びその最近接格子点における電子のスピンの方向は，全エネルギーを最小にする様に決定する．すると，途中の長い計算を全て省略して，$\cos\phi$ は $r^{\mathrm{dia}}=1$ の場合で，かつDの大きな値に対して，

$$\cos\phi=\frac{D^2}{(2z)^{\frac{1}{2}}z'\epsilon K}\left\{1-\frac{2JS^2}{IS}\left(\frac{D^2}{z^{\frac{1}{2}}z'\epsilon K}\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{3.24}$$

となる．従って，電子—格子相互作用が　臨界値

$$D^2/z'K\epsilon=(ISz/2JS^2)^{1/2} \tag{3.25}$$

を越えると，局在スピンは分極出来ず，従って，磁気ポーラロンは消滅し，格子ポーラロンのみが安定に存在する．一方，$r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合は，$\cos\phi$ はDの大きな値に対して，

$$\cos\phi=\frac{IS}{8JS^2+\{zz'K(IS)^2/D^2\}} \tag{3.26}$$

で与えられる．従って，この場合は，Dの大きな場合でさえ，格子歪と結合した磁気ポーラロンが安定に存在し得る．Eq. (3.26) を eq. (3.9) から求めた $\cos\phi$ と比較すれば，

$$\gamma^3=2+\{zz'K(IS)^2/4D^2JS^2\} \tag{3.27}$$

を得る．Eq. (3.27) は，電子の波動関数は，少なくとも最近接格子点まで拡がっている事を示している．この事が，格子歪と結合したスモール磁気ポーラロンの安定化と関連している．(図34及び図35の $r^{\mathrm{dia}}=0$ の場合を参照の事.)

6.5.4　おわりに

6.5.3 では，格子点に関して対角型な電子—格子相互作用と，非対角型なそれが，スモール磁気ポーラロンに対して，著しく異なった効果を示す事を議論し，6.5.2 で求めた電子—格子相互作用が重要な意味を持っている事を示した．

さて，今まで，電子—格子相互作用に対して，格子の変位の一次まで取る近似，いわゆる，線型近似を採用した．しかし，実際に局在状態が実現している場合，線型近似が妥当とは限らない．前項までの議論は一般論であり，得られた結論が近似に依存しなければ十分であるが，6.5.1 の序論で述べた，希ガス固体中の価電子帯正孔の自己局在状態の場合は，事情が異なる．この場合は，電子（正孔）—格子相互作用の非線型効果が本質的になる．特に,「Ne, Ar, Kr 及び Xe 相互の比較をする際に，この非線型効果が重要な意味を持って来る」というのが，筆者の結論であり主張である[6]．さらに，実際には，電子—格子相互作用の値をどの様に選ぶかも問題になる．一般論の場合は，大まかな値，あるいは，パラメータとしても扱えるけれども，具体的な物質の場合は，かなりやっかいである．希ガス固体の正孔の問題では，一番の基本に戻って，原子の波動関数を用いて決定してある．この様な意味で，希ガス固体中の価電子帯正孔の自己局在状態の議論では，6.5.2 の eq. (2.4) の形を直接用いる事は妥当でない．従って，この場合には，eq. (2.4) の基本精神は保持しながら，さらに拡張した形というか，もっと原形に近い形の電子—格子相互作用を用いる必要がある[6]．

以上，6.5 では，自己局在状態における電子—格子相互作用の効果に関して考察した．
具体的な詳しい考察は，紙面の都合で，6.5.3 の「自己局在した磁気ポーラロンに対する電子—格子相互作用の効果」に限定したが，6.5.1 で述べた他の研究課題においても，6.5.3 と同様に，6.5.2 で求めた電子—格子相互作用が，特にスモールポーラロン領域で本質的に重要になる事が示されている．
6.5.3 以外の他の研究結果に関しては，6.5.1 の序論で示した参考文献を参照していただければ幸いである．

参　考　文　献

1）格子ポーラロンに対する解説としては，例えば，次の文献を参照すると良い．J. Appel : *Solid State physics* 21 p. 193, ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, N. Y. 1968).

2）反強磁性半導体中に於ける自己局在磁気ポーラロンに関しては次の様な論文が存在する．E. L. Nagaev, Sov. Phys.-JETP. 27, 122 (1968) ; M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. 33,

602 (1972); **40**, 340 (1976).

常磁性及び強磁性半導体中に於ける自己局在磁気ポーラロンに関しては，次の様な論文が存在する．T. Kasuya, A. Yanase and T. Takeda, Solid State Commun. **8**, 1543 (1970); **8**, 1551 (1970); A. Yanase, Int. J. Magn. **2**, 99 (1972); J. Kübler, Z. Phys. **250**, 324 (1972); M. A. Krivoglaz, Sov. Phys. Usp. **16**, 856 (1974); T. Takeda and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn, **39**, 1443 (1975); N. Ohata, ibd. **42**, 1484 (1977).

3) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 852 (1979).
4) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1082 (1981).
5) M. Umehara, Phys. Rev. **B 27**, 5669 (1983).
6) M. Umehara, *Proceedings of the* Ⅶ*th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation physics.* p. 279 (1983).
7) 例えば，C. Kittel: *Quantum Theory of Solids* p. 130 (John Wiley & Sons, N. Y. 1963)
8) 例えば，次の review を参照せよ．S. Methfessel and D. C. Mattice, in *Handbuch der Physik*, edited by S. Flügge (Spring, Berlin, 1968), vol. 18, p. 389; T. Kasuya, CRC Crit. Rev. *Solid State Sci.* **3**, 131 (1972); P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider, Jr., and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), vol. 1, chap. 19, p. 507.
9) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 602 (1972).
10) A. Sumi and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 137 (1973).
11) N. F. Oliveira, Jr, S. Foner, Y. Shapira and T. B. Reed, Phys. Rev. **B 5**, 2634, 2647, 2657 (1972).
12) Y. Shapira, S. Foner and N. F. Oliveira, Jr, Phys. Rev. **B 10**, 4765 (1974).
13) J. Vitins and P. Wachter, Phys Rev. **B 12**, 3829 (1975).
14) A. J. Bosman and H. J. Van Daal, Adv. Phys. **19**, 2 (1970).

6.6 Rietveld 法によるイットリウム α-サイアロンの構造解析[1)]

最近α-サイアロン・セラミックスとよばれる一連の化合物が注目を集めている[2-5)]．α-サイアロンの一般式は，$M_x(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ ($x=0\sim2$) で表わされる．MはLi$^+$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Y^{3+}, Ln^{3+} などの金属イオンである．この式からわかるように，α-サイアロンは，α-Si_3N_4（三方晶系，空間群P31c)[6)] 中のSiとNがそれぞれAlとOによって部分的に置換された構造をもつ．電気的中性は，結晶格子への金属原子の導入によって保たれる．α-Si_3N_4 の構造上の特徴から見て，上記の金属イオンは，(Si, Al)—(N, O)網目構造中の大きなあきま，すなわち(1/3, 2/3, z) と (2/3, 1/3, 1/2+z) の位置に入り込んでいると推定される[2)]．しかし，このモデルを支持する直接的な証拠は，まだ見出されていない．そこで，α-サイアロンの代表として $Y_x(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ を選び，4.2節で述べたXPD システムを用いて，この化合物の Rietveld 解析を試みた．

本研究で使用したサンプルは，Y_2O_3, Si_3N_4 および AlN の混合物（モル比 0.3：3.1：2.7）を 1750°C, 14.7 MPa のもとで，1時間ホットプレス処理することによって得た．透過走査電子顕微鏡 (STEM) によって決定された本サンプルの化学組成は，$Y_{0.5}(Si_{9.75}Al_{2.25})(N_{15.25}O_{0.75})$ であった．

X線回折強度は，Ni フィルターで単色にした CuKα線を用い，18°～107.05°の 2θ の範囲内で，0.05° おきに測定した．ただし，不純物として含まれているα-石英のピークが存在している領域—20.6°～21.05°, 26.45°～27.35°, 28.35°～29.7°, 31.65°～32.15°, 35.45°～36°, 37.55°～38.15°—のデータは削除した．強度データと可能なブラッグ反射の総数は，それぞれ1689および 122 であった．

対称プロファイル関数には，拡張された擬Voigt 関数〔4.2節，(1)式〕を用い，q の値は11に設定した．精密化したパラメータの数は34個〔スケール因子，半値幅パラメータ(3)，γ, δ，非対称パラメータ，零点シフト・パラメータ，格子定数(2)，Y, (Si, Al), (N, O) に対する等方性温度因子(3)，Yの占有率，原子座標(14)，バックグラウンド・パ

ラメータ(6)〕である．Si, Al, NおよびOの占有率はそれぞれ0.8125, 0.1875, 0.9531, 0.0469に固定した．

制約条件なしで精密化した原子座標から (Si, Al)—(N, O) 結合の距離 d を計算したところ，実際にはありえないような原子間距離($d<0.17$ nm あるいは $d>0.18$ nm)をもつ結合が一部，出現してしまった．そこで，(Si, Al)—(N, O)結合距離を0.17～0.18 nmの範囲内に制限する，8つの不等式の制約条件を強度データに追加して，Rietveld解析をおこなった．

表11 イットリウム α-サイアロンの等方性温度因子 B と原子座標．( ) 内の数値は標準偏差を表わす．

原子	位置	B/nm^2	x	y	z
Y	2(b)	0.0060 (9)	1/3	2/3	0.2423 (16)
$(Si, Al)_1$	6(c)	0.0095 (2)	0.5084 (2)	0.0817 (1)	0.2142 (15)
$(Si, Al)_2$	6(c)	0.0095 (2)	0.1701 (2)	0.2529 (2)	0.0033 (15)
$(N, O)_1$	2(a)	0.0040 (4)	0	0	0
$(N, O)_2$	2(b)	0.0040 (4)	1/3	2/3	0.6528 (16)
$(N, O)_3$	6(c)	0.0040 (4)	0.3462 (3)	−0.0485 (4)	−0.0027 (20)
$(N, O)_4$	6(c)	0.0040 (4)	0.3223 (4)	0.3192 (4)	0.2491 (18)

最終的に得られた原子座標と等方性温度因子を表11に，Y—(N, O)および(Si, Al)—(N, O)結合距離を表12に示す．単位胞の大きさは，$a=0.782933(7)$ nm; $c=0.570760(6)$ nm; $V=0.30299$ nm^3 と計

表12 イットリウム α-サイアロンにおける Y—(N, O)および(Si, Al)—(N, O)結合距離．( )内の数値は標準偏差を表わす．

結合	距離/nm
$Y—(N, O)_2$	0.2343(13)
$Y—(N, O)_{3,a}$	0.2591(8)
$Y—(N, O)_4$	0.2679(3)
$Y—(N, O)_{3,b}$	0.2591(8)
$Y—(N, O)_{4,c}$	0.2679(2)
$Y—(N, O)_{3,d}$	0.2591(8)
$Y—(N, O)_{4,c}$	0.2679(4)
$(Si, Al)_1—(N, O)_3$	0.1700(10)
$(Si, Al)_1—(N, O)_{4,f}$	0.1752(5)
$(Si, Al)_1—(N, O)_{2,g}$	0.1760(3)
$(Si, Al)_1—(N, O)_{3,h}$	0.1800(13)
$(Si, Al)_2—(N, O)_1$	0.1749(9)
$(Sl, Al)_2—(N, O)_4$	0.1744(11)
$(Si, Al)_2—(N, O)_{3,b}$	0.1788(5)
$(Si, Al)_2—(N, O)_{4,g}$	0.1769(11)

対称操作：(a) $x, 1+y, z$; (b) $-y, x-y, z$; (c) $1-y, 1+x-y, z$; (d) $1+y-x, 1-x, z$; (e) $y-x, 1-x, z$; (f) $1-y, x-y, z$; (g) $y, x, -1/2+z$; (h) $x-y, -y, 1/2+z$

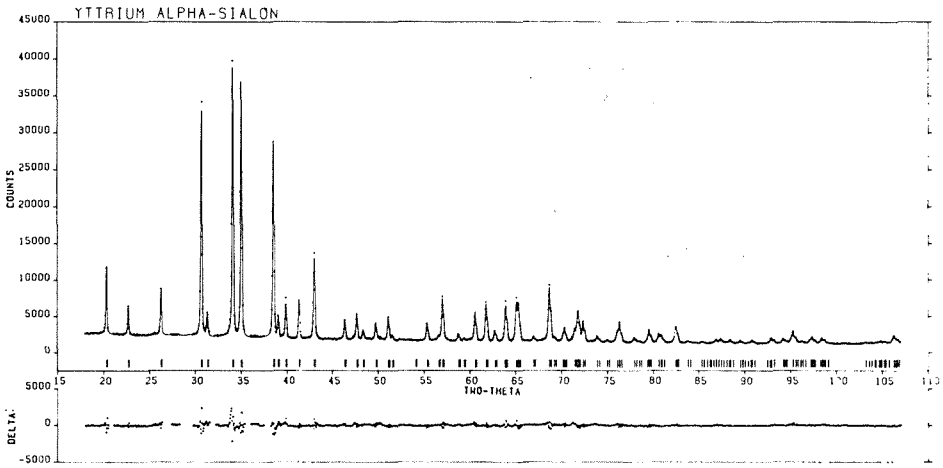


図41 イットリウム α-サイアロンの Rietveld 解析パターン．上側の曲線は精密化したパラメータから計算した回折強度 $y_i(c)$，その上に重ねてプロットされている点は観測値 $y_i(o)$ を示し，横軸の下の点は両者の差 $y_i(o)-y_i(c)$ を表わす．

算された．Vの値は，α-Si_3N_4の場合より，3.2%だけ大きくなっている．

反射どうしが著しく重なっているにもかかわらず，かなり低いR因子（$R_{wp}=0.0522$; $R_p=0.0391$; $R_B=0.0604$）を得ることができた．精密化したパラメータを用いて計算した回折強度は，実測値と非常によく一致した（図41）．

以上の結果は，文献2で提案されたα-サイアロンの構造モデル—〔(Si, Al) (N, O)$_4$〕四面体どうしは，α-Si_3N_4の場合と同様な形式で結合しており，Y原子は格子間の2(b)サイトを部分的に占有する(図42)—を支持している．Y原子の最近傍には，7つの(N, O)原子が存在し，Y—(N, O)結合距離は0.234～0.268 nmの範囲にある．Y原子の占有率は0.269(2)となったが，この値はSTEMで測定された値0.25 ($x=0.5$)とよく一致している．

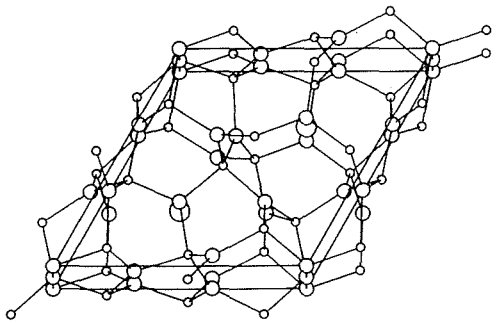


図42　イットリウム　α-サイアロンの結晶構造．c軸にほぼ沿った方向から単位胞を見下ろしている．大，中，小の丸はそれぞれY, (N, O), (Si, Al)原子を示す．

参考文献

1) F. Izumi, M. Mitomo and J. Suzuki, J. Mater. Sci. Lett., 1, 533 (1982).
2) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, Nature, 274, 880 (1978).
3) K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics", edited by F. L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977), p. 109.
4) G. Grand J. Demit, J. Mater. Sci., 14, 1749 (1979).
5) M. Mitomo, H. Tanaka. K. Muramatsu, N. Ii and Y. Fujii, J. Mater. Sci., 15, 2661 (1980).
6) R. Marchand, Y. Laurent and J. Lang, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 2157 (1969).

7. 残された問題

5.1の「SnO_2-Sb酸化物固溶体の電気的性質の研究」で提示したように，SnO_2中におけるSbイオンの固溶状態のモデルの妥当性を証明するための，また5.4で記述したSIMS用供試体としての使用に適するような大きさの単結晶を育成する必要性は再言するまでもない．SnO_2の単結晶育成法としては，純度の面から2.2に記載した化学蒸着法が秀でていると思われるが，得られる結晶が何故細長い板状になるのか，平板状の結晶を得るにはどのような育成条件が必要になるのかは緊急に解明されるべきであろう．

SnO_2に限らず，高純度の固体試料中に含まれる不純物の種類と量を測定することは，物質合成に関して不可欠な基礎的要件である．SIMSは陽イオン成分のみならず陰イオン成分についても測定が可能であり，感度が高いために不純物の測定には極めて有用であることは多言を要しないが，定量性に問題がある．SIMSの定量性を高めることは，当研究所としても非常に重要なことであり，焦眉の急であろう．また，5.4に記されているように，検量線作製用に供する，不純物添加SnO_2結晶試料の調製の検討も，併せ考慮されるべき問題である．

徐冷法による結晶育成法に関しては，最近，新たな視点からフラックスの選定が行われた．これを用いた育成の結果に期待を寄せたい．

本研究の全過程を通じて，2.4.2で試みたCu_2Oを介在させたtraveling solvent法の場合を除いては，SnO_2粉体を焼結させる事はなかった．しかし，加圧下の浮遊帯域法による結晶育成法に供し得るSnO_2焼結棒の作製や，実用面からのガラスの電気熔融用電極に使用されるSnO_2焼結棒，SnO_2を用いたガスセンサー用焼結素子等に着目した場合，SnO_2の焼結の問題はなおざりにするわけにはいかず，焼結原料に使用し得る高純度のSnO_2超微粉の合成あるいは精製，調製とあいまって，重要性が増して来るものと思われる．

SnO_2が液晶表示用電導膜等の透明電極として使用されている旨，1.1で述べたが，最近の傾向としてはSnO_2に代ってITO (Indium tin oxide, In_2O_3に4～6％のSnO_2をドープしたもの）が使用されている場合が多いようである．インジウムはスズよりも10倍ほど高価であるにもかかわらず，In_2O_3が使用されるようになった主な理由は，In_2O_3の導電度はSnO_3膜よりも1桁ほど大きいこと，In_2O_3のエッチングはSnO_2のエッチングよりも遥かに容易であること等である．従来，SnO_2膜をエッチングするにはSnO_2膜上を金属亜鉛粉末を水でペースト状にしたもので被覆し，塩酸水溶液中に浸漬することにより発生する水素でSnO_2が金属スズに還元され，金属スズは塩酸に容易に侵蝕されると言う事由あるいは同じような機構に基づく方法が採られていた．しかしながら，エッチパターンはますます複雑化して来るために，より精密なエッチングが要望されて来ている．この要望を満たす手法として，2.5.2に示した反応式(4)に基く乾式エッチング，あるいは放電によりBF_3が$BF_3 + e \rightarrow BF_2^+ + F^* + 2e$となり，この励起状態にあるF原子（ラジカル）によるSnO_2のエッチングすなわちBF_3プラズマエッチングが考えられる．これらの適否の検討は時宜に適ったものと云えよう．

$SnO_2 \cdot TiO_2$（1：1）固溶体のスピノダル反応の初期段階における変調構造を超高圧高分解能電顕を用いて観察した結果は4.1に詳述されているが，さらにスピノーダル反応の経時変化を調べることは，興味ぶかい問題として残されている．

以上，本研究報告において残された問題等について列挙したが，これらのうちのいくつかが解明されることにより，透明でしかも導電性を示す数少ない物質であるSnO_2の実用の拡大のみならず，新しい研究開発へと進展することが望まれる．

8. 研 究 成 果

8.1 研究論文

T. Hatano, Y. Uemura, and K. Uchida,
"Evaluation of impurities in reactive sputtered tin film"
J. Phys. D:Appl. Phys. 12 L 141 (1979)

S. Horiuchi,
"Determination of crystal point group by a high resolution electron microscope image"
Acta Cryst. A35 429 (1979)

Y. Matsui, K. Kato, N, Kimizuka, and S. Horiuchi,
"Structure image of $Yb_3Fe_4O_{16}$ by a 1 MV high resolution electron microscope"
Acta Cryst. A 35 561 (1979)

M. Umehara,
"On a self-trapped acoustic polaron with the site diagonal and site off-diagonal electron-phonon interaction"
J. Phys. Soc. Jpn. 47 852 (1979)

F. Izumi, H. Kodama, and A. Ono,
"Growth of anatase (TiO_2) crystals by chemical transport reactions with HBr and HCl"
J. Cryst. Growth 47 139 (1979)

畑野東一，上村揚一郎，内田健治，
"錫の反応性スパッタリング過程"
真空 22 341 (1979)

S. Horiuchi,
"Visualizing atoms in inorganic compounds by 1 MV HRTEM"
Chemica Scripta 14 75 (1978～1979)

S. Horiuchi and M. Mitomo,
"Crystal structure of $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ examined by a 1 MV high resolution electron microscope"
J. Mat. Sci. 14 2543 (1979)

T. Osaka, J. Satoh, J. Hatano, and K. Sakaguchi,
"Epitaxial growth of thin tin film on a potassium chloride substrate"
J. Cryst. Growth 47 527 (1979)

Z. Inoue and A. Watanabe,
"X-Ray crystallographic data on the compound $Bi_{2-x}La_xWO_6$"
J. Mat. Sci. 15 2669 (1980)

三友　護，長谷川安利，板東義雄，渡辺昭輝，
"The strength of hot pressed β-sialon"
窯業協会誌 88 298 (1980)

H. Kodama and F. Izumi,
"Crystallization of γ-$Bi_2M_0O_6$ under hydrothermal conditions"
J. Cryst. Growth 50 515 (1980)

A. Watanabe, Z. Inoue, and T. Osaka,
"Synthesis and crystallography of new layered bismuth lanthanum tungstate, $Bi_{2-x}La_xWO_6$ ($x=0.4\sim1.0$)"
Mat. Res. Bull. 15 397 (1980)

A. Watanabe,
"Synthesis and lattice parameters of rare earth bismuth tungstate $BiLnWO_6$ and their solid solutions"
Mat. Res. Bull. 15 1473 (1980)

Y. Matsui, S. Horiuchi, and T. Ohta,
"High resolution electron microscope observations of β-alumina in a Na_2O-MgO-Al_2O_3 system"
J. Solid State Chem. 32 171 (1980)

A. Watanabe and H. Kodama,
"Polmorphic transformations of Bi_2MoO_6"
J. Solid State Chem. 32 181 (1980)

F. Izumi,
"Hydrothermal synthesis of tritantalum hydroxide heptoxide"
J. Inorg Nucl. Chem. 42 927 (1980)

泉　富士夫，
"吸着熱およびエントロピー変化"
化学教育 29 40 (1981)

畑野東一，佐藤洋一郎，内田健治，
"SIMS 装置の二，三の改良"
真空 24 234(1981)
泉　富士夫，
"PFSR法による粉末X線回折図形の解析"
化学と工業 33 787(1980)
F. Izumi,
"Pattern-fitting structure-refinement of tin-(Ⅱ) oxide"
J. Solid State Chem. 38 381(1981)
K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, and S. Horiuchi,
"High n-value phases in the complex bismuth oxide with layered structure, $Bi_2CaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+3}$"
J. Solid State Chem. 36 179(1981)
H, Kodama, F. Izumi, and T. Watanabe,
"New members of a famimy of layered bismuth compounds"
J. Solid State Chem. 36 349(1981)
T. Watanabe,
"Polymorphism in Bi_2WO_6"
J. Solid State Chem. 41 160(1981)
Y. Matsui and S. Horiuchi,
"Irradiation induced defects in β-alumina examined by 1 MV high-resolution electron microscopy"
Acta Cryst. A 37 51(1981)
M. Umehara,
"Effect of the electron-phonon interaction on the self-trapped magnetic polaron"
J. Phys. Soc. Jpn. 50 1082(1981)
T. Hatano and K. Uchida,
"Growth of SnO_2 crystals from the vapor phase by the reaction of tin with water vapor"
J. Cryst. Growth, 57 197(1982)
J. S. Bonnet, S. Horiuchi. and I. Kawada,
"Needles of $WO_{2.9}$ grown in an electron microscope"
J. Cryst. Growth, 56 663(1982)
A. Watanabe, Y. Sekikawa, and F. Izumi,
"An outline of the structure of new layered bismuth lanthanum tungstate, $Bi_{2-x}La_xWO_6$ ($x=0.4\sim1.1$)"
J. Solid State Chem. 41 138(1982)
N, Kimizuka, E. Takayama, T. Fujita, S. Horiuchi, and S. Yamamoto,
"$Ln_2Cu_2O_5$ compounds [Ln:Lu, Yb, Tm, Ho, Er, Dy, Tb, and Y]"
J. Solid State Chem. 42 322(1982)
H. Kodama and A. Watanabe,
"Synthesis of new layered type and new. mixed-layeved type bismuth compounds"
J. Solid State Chem. 44 169(1982)
M. Mitomo, F. Izumi. S. Horiuchi, and Y. Matsui,
"Phase relationship in the system Si_3N_4-SiO_2-La_2O_3"
J. Mat. Sci. 17 2359(1982)
M. Ohta, M. Tsutsumi, F. Izumi, and S. Ueno,
"Phase separation and structural change accompanying the introduction of silver to arsenic trisulfide glass"
J. Mat. Sci. 17 2431(1982)
F. Izumi, M. Mitomo, and J. Suzuki,
"Structure refinement of yttrium α-sialon from X-ray powder data"
J. Mat. Sci. Lett. 1 533(1982)
堀内繁雄，
"超高電圧高分解能電子顕微鏡による無機化合物の微細構造の解析"
電子顕微鏡 17 156(1982)
S. Horiuchi,
"Detection of point defects accommodating non-stoichiometry in inorganic compounds"
Ultramicroscopy 9 27(1982)
S. Horiuchi,
"Effect of the phase shift due to dynamical scattering on the contrast of crystal structure image"
Ultramicroscopy 10 229(1982)
S. Horiuchi and S. Kimura,
"Point defects in $Nb_{22}O_{54}$ oxidized at 200°C"
Jpn. J. Appl. Phys 21 L97(1982)
堀内繁雄，村松国孝，松井良夫，関川喜三，
"ニオブタングステン酸化物におけるノック・オンの 1MV 高分解能電顕観察—不規則分布する

酸素空孔の検出”
材料科学 18 382(1982)

S. Horiuchi,
“Reduction in a niobium tungsten bronze $2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$ studied by 1MV HRTEM”
J. Appl. Crystallog. 15 323(1982)

J. Tanaka, M. Umehara, S. Tamura, M. Tsukioka, and Y. Ehara,
“Study on electric resistivity and thermoelectric power in $(La_{0.8}Ca_{0.2})\ MnO_{3-y}$”
J. Phys. Soc. Jpn. 51 1236(1982)

菊地　武，渡辺昭輝，内田健治，
“擬成分系SnO_2-ABO_4 (A＝Ga, Cr; B＝Nb, Ta, Sb^{5+}) 及びSnO_2-AB_2O_6 (A＝Mg, Zn: B＝Sb^{5+}) におけるルチル型固溶体の生成”
窯業協会誌 91 110(1983)

泉　富士夫，
“粉末X線折図形の Rietveld 解析とシュミレーション”
X線分析の進歩 XIV 43(1983)

畑野東一，石山　誠，松原市郎，
“差圧型イオン銃”
真空 26 484(1983)

A. Watanabe, T. Kikuchi, M. Tstsumi, S. Takenouchi and K. Uchida,
“Solid solubility of GeO_2 in SnO_2”
J. Amer, Ceram. Soc. 66 (1983)

S. Horiuchi, K. Uchida, and T. Kikuchi,
“Substitutional disorder in a trirutile type $MgSb_2O_6$ crystal studied by 1MV HRTEM”
Trans. Jpn. Inst. Met. 24 443(1983)

M. Umehara,
“Importance of the site off-diagonal electron-phonon interaction on the self-trapped magnetic polaron”
Phys. Rev. B27 5669(1983)

堀内繁雄，
“電子顕微鏡内での構造変化の高分解能観察”
鉱物学雑誌 16 239(1983)

泉　富士夫，
“Rietveld 解析システム XPD の改訂”
X線分析の進歩 XV (印刷中)

8.2 試料提供

排供年月日	提供者名	試料提供先	試料名
55. 10. 17	小玉博志	ウィーン大学	γ-Bi_2MoO_6
57. 6. 8	畑野東一	東京工業大学	SnO_2 (単結晶)

8.3 特許(a)出願

特許登録日	特許番号	公告日	公告番号	発明の名称	発明者
53. 11. 7	930935	52. 12. 14	52—049008	硼化ランタンと黒鉛との熔接体の製法	坂内 英典・内田 健治 田中 高穂
54. 6. 14	956560	53. 10. 6	53—037072	結晶育成法	内田 健治・村松 国孝
54. 6. 14	956561	53. 10. 6	53—037073	結晶育成法	内田 健治・村松 国孝
55. 5. 30	998127	54. 9. 22	54—029437	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti_7O_{27}$	菊地　武・内田 健治
55. 5. 30	998128	54. 9. 22	54—029438	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $BaBi_8Ti_7O_{27}$	菊地　武・内田 健治
55. 5. 30	998129	54. 9. 22	54—029439	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $SrBi_8Ti_7O_{27}$	菊地　武・内田 健治
55. 5. 30	998130	54. 9. 22	54—029478	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $PbBi_8Ti_7O_{27}$	菊地　武・内田 健治
55. 5 30	998131	54. 9. 22	54—029479	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $BaBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$	菊地　武・内田 健治
55. 5. 30	998132	54. 9. 22	54—029480	混合層状構造複合ビスマ徐酸化物 $SrBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$	菊地　武・内田 健治
55. 7. 24	1005467	54. 9. 22	54—029435	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $Bi_7Ti_4NbO_{21}$	菊地　武・内田 健治
55. 7. 24	1005468	54. 9. 22	54—029436	混合層状構造複合ビスマス酸化物 $Bi_7Ti_4TaO_{21}$	菊地　武・内田 健治

55. 7. 24	1005469	54. 9. 22	54—029440	層状構造複合ビスマス酸化物 $Bi_6Ti_3WO_{18}$	菊地　武・内田 健治
57. 5. 28	1045118	55. 9. 12	55—035327	六硼化カルシウムの製造法	内田 健治
56. 5. 28	1045119	55. 9. 12	55—035328	六硼化バリウムの製造法	内田 健治
56. 5. 28	1045120	55. 9. 12	55—035329	六硼化ストロンチウムの製造法	内田 健治
56. 5. 28	1045121	55. 9. 12	55—035330	希土類元素六硼化物の製造法	内田 健治

8.3 特許(b)出願

出願日	出願番号	発明の名称	発明者
57. 1. 20	57—7325	高純度二酸化錫単結晶の育成法	畑野東一・内田健治

8.4 表彰

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
堀内繁雄	科学技術庁長官業績表彰	電子顕微鏡の超高電圧加速による高分解能化の研究に従事し，高分解能超高圧電子顕微鏡による各種無機化合物の構造解析に多大の貢献をした	53. 5. 19
堀内繁雄	日本電子顕微鏡学会瀬藤賞	超高電圧高分解能電子顕微鏡により無機化合物の微細構造を解析した	57. 5. 27

発 行 日　　昭和58年11月25日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 35 号

酸化スズに関する研究

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