

# バリウムペロブスカイト

1998

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第101号

# 目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 残された課題	5
1.4 研究グループ員の構成(客員研究官を含む)	6
1.5 ペロブスカイト研究会	6
1.6 執筆担当	6
1.7 受賞	6
2. バリウムペロブスカイトおよび関連化合物の合成に関する研究	7
2.1 超急冷法によるニオブ酸亜鉛バリウム厚膜の作製とその誘電性	7
2.2 断面透過電顕法によるNd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> 薄膜の成長過程観察	10
2.3 酸素イオン骨組構造におけるプロトン伝導	14
2.4 物質及び材料研究の全マップ：“ホストゲストハイブリッド”	19
3. 6-8アンビルの圧力発生—アンビルとガスケットの破壊と塑性流動—	25
3.1 はじめに	25
3.2 6-8アンビルの立方体アンビルの破壊	25
3.3 パイロフィライトの流動	27
3.4 タングステンカーバイド(WC)の塑性変形	29
3.5 $\sigma_{ij}$ の係数3/2	32
4. 粉末中性子回折による構造精密化の高度化	35
4.1 VEGAで測定した強度データのリートベルト解析	35
4.2 部分プロファイル緩和によるリートベルト解析	36
4.3 部分プロファイル緩和の角度分散型強度データへの応用	37
5. バリウム及びストロンチウムをベースとする炭酸塩超伝導体の 高分解能電子顕微鏡法による構造解析	39
5.1 序論	39
5.2 実験及び結果	40
5.3 結論	45
6. 酸化物の高圧力磁性と元素の経験的相関に関する研究	47
6.1 スピネル型酸化物磁性体についての高圧力磁性	47
6.2 元素の経験的相関	53

7. 研究成果 .....	65
7.1 オリジナル .....	65
7.2 レビュー .....	72
7.3 特許取得 .....	73
7.4 特許申請 .....	73

## ABSTRACT

Perovskite compounds involving a Ba perovskite are substantially important in an electro-ceramic industry because of having superconducting, ferroelectric, magnetic and ionic properties. For synthesis and preparation, development of new methods and processes are required. For characterization, precise-structural analysis is necessary. Concerning properties of new compounds and textures, it is substantial to exploit relations between the properties and newly analysed structures. As results of such studies, it is intensively expected to find out guidelines of development of industrial materials. Our Ba perovskite group has published 169 reports and submitted or obtained 8 patents. These data revealed intensive activities of our research members, whereas this research report can not be allowed to contain all our activities. In this sense, the outline of our group research is described as follows.

### Outline of the Ba perovskite research

#### I Study on synthesis of Ba perovskites and related materials.

In order to investigate structure-sensitivity, both Ba perovskites and their related materials have been synthesized and then characterized by various methods. Bulk of the materials were fabricated using solid phase reactions, freeze-dry, and coprecipitation methods. Films were prepared by rapid-quenching, sputtering and MBE methods. Especially a mechanism of crystal orientation of superconducting material films was studied intensively. Synthesized materials were characterized by the use of X-ray diffraction, neutron diffraction, DTA-TG, and high-resolution electron microscopy. Measured properties consist of dielectric, ferroelectric, piezoelectric, pyroelectric ones. Relations with the data of structure and texture were discussed.

(1) Study on dielectricity of  $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  perovskite solid-solution.

Chemical stability of  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PZN) was

studied. Pure PZN is a pyrochlore phase, but a perovskite phase is stabilized by adding  $\text{BaTiO}_3$ .

Films with almost full density was successfully prepared by rapid-quenching. The value of dielectric constant near Curie temperature recorded as 8000~10000, whose value was by 2000 higher than that of the sample prepared by a solid phase reaction.

A perovskite compound of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  composition was prepared by a spray-dry method. Compared with the specimens from the solid phase reaction, shape of the particles is spheric, a reaction rate is larger, and a dielectric is by 2000 larger.

(2) Study on a magnetic perovskite

Magnetic perovskites  $(\text{La}, \text{M})\text{MnO}_3$  (M:Ca, Sr, Ba) were prepared by a coprecipitation method, which were found to be homogenous and excellent in crystallinity. In the case of  $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$  composition, the material changes a charge ordering structure at 110K, that is, an incommensurate structure.

(3) Study on lead perovskite.

A measuring method of electromechanical coupling factor piezoelectric materials has been investigated, and more precise method was established. In the case of  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , the effects of the sample shape ratio of length to width and width to thickness and length to diameter on the measurement was analysed by the finite element method.

(4) Study on thin films of superconducting related material  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

After a multiple metal film of Nd and Cu by tripole DC magnetron sputtering, air oxidation of the film gave rise to a c-axis oriented oxide of  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  film. This reaction process was traced by TEM; growth of the crystal orientation initiated at the boundary between a substrate and the film at 700°C. At 1060°C, 100% orientation realized without any liquid phase. This phenomenon seems a new process, so that we define as "Reaction induced solid phase epitaxy" (RISP epitaxy).

By the use of MBE, a  $\text{SrCuO}_2$  infinite layer film (superconducting related material) was synthesized with layer-by-layer accumulation on a  $\text{SrTiO}_3(100)$  single crystal substrate by simultaneous evaporation of Sr metal and Cu metal which were contained in different sources respectively, in  $\text{NO}_2$  atmosphere with a high oxidizing power. This film with c-axis orientation is homogeneous in composition.

(5) Homogenization of oxide glass melts in a high magnetic field

A glass melt of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$  system gave rise to a pattern of large vortex motion by 2Tesla. After cooling of the melt, the glass still kept transparent. Discovery of this phenomenon can cause development of a new non-contact mixing technique in glass melting for elimination of bubbles and glass defects and homogenization in compositions.

## II Study on characterization of Ba perovskite and related materials

(1) Analysis of crystal structure by electron microscopy.

Research has been performed to clarify crystal structure, defect structure, incommensurate structure and ultra-low temperature charge-ordering structure by the use of a high-resolution high-voltage electron microscope and an ultra-low temperature Lorentz-type electron microscope for the specimens of alkaline earth perovskite.

Crystal structures, defect structures and incommensurate structures of newly synthesized high Tc superconductors consisting of Ca, Sr and Ba have been determined by the microscope, which is quite useful for the samples synthesized under high pressure because such samples are little in quantity and contain many intergrowth defects, so that we can realize high accomplishment.

Some typical results are as follows.

- 1) Structural analysis of Ba-Ca-Cu-C-O system superconducting material.
- 2) Element substitution effects on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconductor.
- 3) Analysis of defect structure of Hg-Ba-Ca-Cu-O system superconductor.
- 4) Analysis of ultra-low temperature charge-ordering

superstructure of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  and  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

5) Direct observation of magnetic flux of Nb system superconductor.

(2) Structural analysis of inorganic materials by powder X-ray and neutron diffractometry

Since measurements of high resolution powder diffraction by a pulse neutron source as well as photon factory have been recently available, analysis using the Rietvelt method become popular. The purposes of this study are to develop an apparatus which is able to specify structural parameters and to exploit a new analytical method, so that these methods are applied to crystal structural analysis of high Tc superconductors and their related materials.

Newly developed softwares are available and used in any neutron source or photon factory. A TOP powder neutron diffractometer (VEGA) was set up in KENS. A new version (RIETAN-94) has been in use by revising Rietvelt specifying program (RIETAN). By application of this program to intensity data of various kinds of inorganic materials, satisfied results were obtained.

Some results are described briefly as follows.

- 1) Pressure-induced structural change of electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .
- 2) Structural change of  $\text{PbBaSr}(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$  due to introduction of oxygen into a block layer.
- 3) Crystal structure of  $(\text{Cu}, \text{C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$ .
- 4) Properties due to structure of  $\text{Ba}_4\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}\text{CO}_3$
- 5) Structural disorder and charge transfer in  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{CuO}_{5+\delta}$ .
- 6) Rietvelt analysis of superstructure of  $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_7$ .
- 7) Oxygen atom site and disordering in a superconductor  $(\text{Hg}_{0.7}\text{Tl}_{0.3})_2\text{Ba}_2(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_8$ .

## III Study on magnetic properties of Ba perovskite related materials

Research has been performed actively to obtain data on magnetic phase diagram and magnetic interactions by measurements for magnetic oxides under high pressure.

Some results are presented here.

- 1) Negative pressure derivative of curie temperature (NEPCO effect) was found out and conditions under which the above phenomenon occurred were

investigated.

- 2) Two kinds of physical relations were obtained; a relation between Curie and Hopkinson temperature and empirical equation concerning pressure-derivative of Curie and Hopkinson temperature.

A number of the above scientific and technological results are owing to much help by many domestic and foreign researchers, and technicians. We acknowledge their fruitful support.

## 第1章 研究概要及び構成

### 1. 1 はじめに

バリウムペロブスカイトを代表とするペロブスカイトは、超伝導性、強誘電性、磁性、イオン電導性などを具備し、工業的に重要な材料として注目され、今なお盛んに研究が遂行されている。合成については、新しい合成法の開発、またそれを使った新物質、新組織の作製が必要である。特性付けについては、原子レベルの精密構造解析が焦眉の急である。物性に関しては、新化合物、新組織の電導性、誘電性、磁性などを測定し、構造と対応させることが重要である。以上のことを通じて、材料開発の指針を見出すことが期待される。

課題選定の当時は、YBCOを初めとするBaを含むペロブスカイトに超伝導研究の関心が集中していた。前のグループにおいてやり残した興味あるいくつかのテーマもBaペロブスカイトに関するものであった。しかし、世界で何千人にもものぼる研究者が超伝導に関する研究を精力的に遂行しており、そのテンポが予想以上に速かった。そこで途中からバリウムペロブスカイトにこだわらずペロブスカイト化合物一般を研究対象とした。いずれにしても、169報の論文数と8件の特許等多くの成果を挙げることができた。ここにすべての成果を掲載することは紙幅が許さないのので、箇条書きにして示すことにする。

### 1. 2 研究概要

#### 1. 2. 1 Baペロブスカイト等の合成に関する研究 [目標]

バリウムペロブスカイトおよび関連化合物を各種合成法により作製し、特性付けを行ない、構造感性について研究する。合成法としては、固相反応法、凍結乾燥法、共沈法によりバルクを、超急冷法により厚膜を、スパッター法およびMBE法により薄膜を作製する。スパッター法により超伝導薄膜を作製するが、特に配向化機構について調べる。合成した物質を、常温X線回折、高温X線回折、中性子回折、示差熱分析、高性能精密電顕等を用いて特性付けを行なう。また磁性、誘電性、強誘電性、圧電性、焦電性などを測定し、構造との対応を検討する。

#### [成果]

(1) Ba(Zn, Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zn, Nb)O<sub>3</sub>ペロブスカイト固溶体の誘電性に関する研究

1) Pb(Zn, Nb)O<sub>3</sub>(PZN)ペロブスカイトの安定性について検討した。PZN単味では、パイロクロア相であるが、BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>を加えることにより、ペロブスカイトが安定化されることが判った。誘電率 $\epsilon$ は、Tc付近で $\epsilon = 8000 \sim 10000$ を記録した。また、この系を超急冷することにより、密度100%の厚膜を得ることに成功した。

2) (1-x)Pb(Zn, Nb)O<sub>3</sub>-xBa(Zn, Nb)O<sub>3</sub>ペロブスカイト固溶体をスプレー乾燥法により合成した。本法は、固相反応と比較して、①粒子が球形であること、②反応速度が速いこと、③誘電率 $\epsilon$ が高く、常温で $\epsilon = 9200$ を記録した。従来法に比して、これは、2000も高い値である。

(2) 磁性ペロブスカイトに関する研究

磁性ペロブスカイト(La, M)MnO<sub>3</sub>(M:Ca, Sr, Ba)を共沈法により合成した。均質性が良く、結晶性に優れた材料の合成に成功した。(La, Ca)MnO<sub>3</sub>組成では、電顕により新たに110Kで電荷整列を見出した。この温度で変調構造に転移した。

(3) 鉛ペロブスカイトに関する研究

1) 超急冷法により、アモルファスチタン酸鉛の厚膜を作製し、その結晶化過程を原子間力顕微鏡で観察した。DTAの結晶化温度より低い温度で結晶化の前駆現象を観察できた。結晶化後は、鉛ペロブスカイト結晶を得た。

2) 圧電体の重要な特性である電気機械結合係数の測定法について検討し、より正確な係数の測定法を確立した。Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>ペロブスカイトを例として、圧電体の電気機械結合係数を測定するときの試料形状と求められる係数との関係を、有限要素法による計算と実測の両方から求めた。その結果、矩形板の伸び振動(31)モードでは試料の長さ/幅比が5倍以上、棒の伸び振動(33)モードでは試料の長さ/直径比が1.6倍以上という結果になった。また、縦効果の係数測定ときは電極面の傾きが測定に影響をあたえるということがわかった。

(4)  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ 超伝導薄膜に関する研究

## 1) スパッター法による Nd 系ペロブスカイト超電導薄膜の合成

三極型 DC マグネトロン・スパッター薄膜合成装置を用いて、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (NCCO)の超電導薄膜の合成を行なった。SrTiO<sub>3</sub>基板上に Nd, 次いで  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}$ の順に金属多層膜を作製し、空气中酸化により、c 軸配向した、臨界温度(オンセット)13K の NCCO 超電導薄膜を得ることに成功した。ICP, EPMA および SIMS により組成分析を行った結果、組成のバラツキは少なく、深さ方向に均質であることが判明した。

2) 三極型マグネトロン・スパッター法により、まず金属多層膜を形成させ、酸化によって  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の c 軸配向膜を得た。その酸化過程を TEM により観察した結果、700°C で基板に対して、当該結晶が垂直に c 軸成長し、1060°C で100%配向することが判った。この現象は液相が関与しない化学反応過程エピタキシーという新しい種類のエピタキシーである。

3) 三極型直流マグネトロンスパッター装置で超伝導体である  $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$  の母体である  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  組成の c 軸配向薄膜を作製した。また、その過程で、c 軸に配向した  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  粒子が分散して基板上に均一に分布する現象を発見した。その配向粒子について調査したところ熱処理条件により粒子の密度と粒径を制御できることがわかった。分散粒子系は薄膜作製時の結晶核として利用できる。

4) 三極型直流マグネトロンスパッター法により、Nd-Ce 合金と Cu 金属をターゲットとして、それぞれ1.3nm, 0.2nm づつスパッターして、金属膜を得た。これを50回繰り返すことで金属多層膜を作製し、その後空气中二段階熱処理により、再現性良く、 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$  の完全 c 軸配向性を得た( $T_c(\text{onset})=14\text{K}$ ,  $T_c(\text{zero})=7\text{K}$ )。

## (5) MBE による人工格子に関する研究

反応性蒸着装置(MBE)を使って、Sr 金属, Cu 金属を同時に蒸着し、酸化力の強い  $\text{NO}_2$  の雰囲気下で、SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板上に、原子一層ずつ堆積させて  $\text{SrCuO}_2$ 無限層薄膜を合成した。この薄膜は、c 軸配向しており面内で組成は均質であった。

## (6) 超急冷法によるペロブスカイト厚膜の合成に関する研究

超急冷法により、ピスマス系超電導セラミックスを

溶融し、双ロールで圧搾急冷して、密度100%の厚膜を作製した。この膜をアルミナ基板上で部分溶融し、自然放冷して、完全 c 軸配向厚膜を得ることに成功し、特許3件を取得した。

## (7) ゲルマン酸鉛に関する研究

## 1) アモルファス厚膜からの結晶化過程:

①ペロブスカイト関連物質として、強誘電体ゲルマン酸鉛( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ )の焦電性について調べた。超急冷法により、融体からアモルファス厚膜を作製し、熱処理して、高配向結晶膜(c 面配向)を作製した。

②熱処理の際の雰囲気により、結晶の配向度が著しく変化することが判った。真空, Ar, 空気, 酸素各雰囲気中のなかで、c 軸配向性が最も顕著なものは、酸素雰囲気中であった。

③電気的測定を行った結果、焦電的感度は、 $10^7$  ( $\text{cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ )のオーダーに達し、この値は、市販の赤外線センサーにはほぼ匹敵する。この作製法は、簡便かつ量産化に向くので、工業化が期待される。

④アモルファスの結晶化過程を原子間力顕微鏡で観察した。アモルファス、準安定相で表面状態に明瞭な差が観察された。示差熱分析のピークより低温で結晶化の徴候を見いだした。

⑤アモルファス厚膜から高配向性結晶を作製する場合、準安定結晶の役割が重要である。 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  の準安定相の構造解析を TEM を用いて行なった結果、c 軸および a 軸方向に変調構造および積層欠陥を見いだした。

2) 強誘電体の分極の電界による反転現象は、パソコン等の新規メモリー開発にとって重要である。ゲルマン酸鉛において、分極反転の際の分域核生成機構解明の詳細な研究を行った。そのプロセスには、遷移過程、それに引き続く、定常過程の二種があることが判明した。この二つの素過程について、定量的な解析を行った。

3) 原子間力(AFM)顕微鏡を用いた強誘電分域の制御: AFM を用いて、GASH 単結晶の強誘電分域をナノスケールで視覚化し、分域反転を制御することができた。

## (8) 磁場攪拌法によるガラス融体の均質化法に関する研究

超急冷法により、良質の材料を作製するためには、融体の均質性が重要である。磁場による非接触融体攪拌法を開発し、特許を申請した。

PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス融液に縦磁場(2T)を印加したところ、中心対称性の良い渦巻状の対流を観察した。冷却後この系は透明なガラスとなった。このことは、従来の攪拌棒やローターによるガラス融液の攪拌とは異なって、非接触法という新たなガラス融液攪拌法が開発されたことを意味する。

(9) 高压合成および高压装置の改良に関する研究

[目標]

Ba ペロブスカイト関連物質の高压合成および6-8アンビルにおける破壊機構の定量的解析を目標とする。

[成果]

(1) 高压合成:

- ① Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を高压処理することにより、高压相(単斜晶系)を見いだした。
- ② 高压下で硫化物の合成を行なった。Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>およびSr<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>を新たに合成したが、これらはK<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub>型の結晶構造をとり、斜方面体晶系に属することが判明した。Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>のP-T相図は、ほぼ確定した。ただし、常圧相としてすでに知られていたK<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>型が、高压下でそのまま安定かどうかという問題が残っている。

(2) 高压合成装置の温度制御は、ヒーター部分の熱容量が小さいため、応答速度の関係で、旧来のアナログ制御がなされている。そのため、新型のデジタル制御に比べて制御のバラツキが、大きく、ドリフトによる設定値からのずれもあった。今回、ヒーター電力をパソコンで監視し、設定値を送り出すことにより、ドリフトがなく、安定した制御が得られた。

(3) 6~8アンビルの二段目立方体の高压下での応力状態を、有限要素法で再度計算した。今回は、降伏条件を、普通に von Mises の相当応力を越えた所と取るのではなく、先に一次と二次の応力不変量から決めた破壊曲線を、降伏条件として計算した。現在、弾性状態のみの計算結果を得ている。降伏して塑性変形が進む場所が、加圧後測定したアンビルの塑性変形が起こっている場所におよそ一致するという結果が得られた。

1. 2. 2 Ba ペロブスカイト等の特性付けに関する研究

(1) 電子顕微鏡による結晶構造解析

[目標]

酸化物超伝導体や磁性ペロブスカイト材料におい

て、バリウムを始めとする2価のアルカリ土類イオンは、電荷調節ブロックや伝導ブロックの骨格構造を形成すると共に、一方で3価の希土類イオン等を置換することによりホールをドープする役割も有する。こうしたアルカリ土類イオンの存在様式を構造面から明らかにすることは、機能性ペロブスカイト材料を開発するうえで基本的に重要である。

超高分解能超高压電子顕微鏡、磁束ピン止め機構解析施設(極低温ローレンツ電顕)等を活用して、バリウム、ストロンチウム、カルシウム等を基本構造に含む各種のペロブスカイト及び関連する酸化物について、結晶構造、欠陥構造、変調構造、極低温電荷整列構造等を明らかにする。

バリウム、ストロンチウム、カルシウム等をベースとする、各種のペロブスカイト、特に酸化物超伝導体や超巨大磁気抵抗(CMR)材料の結晶構造、局所欠陥構造、低温電荷整列超構造等の解明を通じて、各アルカリ土類元素の役割を明確にすることによって、高機能ペロブスカイトの開発に寄与することが期待される。

[成果]

- 1) 超高分解能電顕法については、Ba及びSr、Caをベースとする多数の新規超伝導体の結晶構造、欠陥構造、変調構造等を、高分解能電顕法にて解明することができた。特に、高压相超伝導体は試料が少量で、かつインターグロス欠陥等を多く含むため、高分解能電顕法による直接観察が極めて有効で、多くの研究成果を挙げることができた。
- 2) 一方極低温電顕法については、平成7、8年度にマルチコアプロジェクトにて「磁束ピン止め機構解析施設」を整備し、これによりニオブ系超伝導体の磁束線の直接観察に成功した。また鉄系及びマンガン系ペロブスカイトの磁氣的相転移に伴い出現する電荷整列超構造の解析を行い、いくつかの重要な研究成果を挙げることができた。

このように、超高分解能超高压電顕、磁束ピン止め機構解析施設を駆使することによって、酸化物超伝導体を始めとする、各種のBa(Sr、Ca)含有ペロブスカイトの結晶構造、欠陥構造、電荷整列超構造、磁束ピン止め機構等に關する多くの研究成果を挙げることができた。

以下具体例を略記する。

- 1) Ba-Ca-Cu-C-O系炭酸塩超伝導体の構造解析
- 2) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>型超伝導体の元素置換効果

- 3) Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体の欠陥構造の解析
  - 4) Ga-Sr-Ca-Cu-O 系及び Al-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の規則不規則構造の解析
  - 5) Ln-Sr-Fe-O 系ペロブスカイトの極低温電荷整列超構造の解析
  - 6)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  及び  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の極低温電荷整列超構造の解析
  - 7) 極低温ローレンツ電顕法によるニオブ系超伝導材料の磁束線の直接観察
- (2) 粉末 X 線回折・中性子回折による無機材料の構造解析

### [目標]

パルス中性子源や放射光を利用した高分解能粉末回折データの測定が可能となってきたことから、リートベルト法を中心とする粉末回折データの解析法の利用価値が一段と高まっている。本研究は、粉末試料の X 線・中性子回折データから構造パラメーターを高精度に精密化する装置および解析法を開発し、高温超伝導体と関連化合物を中心とする無機材料の結晶構造解析に広く応用することを目的としている。開発されたソフトウェアは国内外の中性子源と放射光源で一般的に活用することができ、その波及効果はきわめて大きいと予想される。

- ① KEK の KENS 中性子源に新しい飛行時間 (time-of-flight: TOF) 型粉末中性子回折装置 VEGA を建設する。
- ② 粉末回折データをリートベルト法で解析するためのプログラムを改良するとともに、新しい手法も導入する。
- ③ 粉末中性子回折により種々の無機材料の結晶構造を解析し、物理的・化学的性質との関係を明らかにする。

### [成果]

- (1) KENS の冷中性子源実験室に TOF 粉末中性子回折装置 VEGA を設置した。VEGA は低角、 $90^\circ$ 、背面に三つの検出器バンクをもち、それぞれに 1 次元位置敏感型検出器を敷き詰めることにより効率のよい強度データの収集が可能となるよう工夫されている。なお、 $90^\circ$ バンク部分は「エネルギー分散型構造解析装置」として超電導マルチコア・プロジェクトの予算により購入した。現在、VEGA は順調に稼働しており、多くの共同利用の成果が挙がるのに貢献している。
- (2) 角度分散型 X 線・中性子回折データを解析するためのリートベルト式精密化プログラム RIETAN

を徹底的に改良した新バージョン (RIETAN-94) を開発した。このプログラムは、Thompson-Cox-Hastings の pseudo-Voigt 関数によるプロファイル形の近似、シン普森則積分多項式によるピークの非対称性の近似、March-Dollase 関数による選択配向の補正、Legendre 多項式からなるバックグラウンド関数などの新しい機能を備えている。さらにマニュアルの参照を事実上不要とし、移植性を高めるために、独特の CUI (Character User Interface) をもつ入力ファイル形式を採用している。さらに VEGA 専用のリートベルト解析プログラム RIETAN-96T も開発した。Cole-Windsor 関数のピーク位置より低波長の部分を擬 Voigt 関数とし、その関数二つを  $1-R:R$  の比で足し合わせた形の経験的なプロファイル関数を導き出すとともに、角度分散型回折用の RIETAN-94 における新機能も組み込んだ。さらに部分プロファイル緩和と呼ばれるオリジナルな手法をリートベルト法に導入し、プロファイル広がりや異方性が強い場合のフィットを飛躍的に改善した。これらのプログラムを様々な無機化合物の強度データに適用し、満足すべき結果を得た。

- (3) VEGA を始めとする国内外の角度分散型と飛行時間 (TOF) 型粉末中性子回折装置を用い高温超伝導体と関連化合物、Li イオン二次電池の正極材料を中心とする種々の無機材料の結晶構造を解析し、構造と物理的・化学的性質との関係について考察した。おもな研究成果を以下に列挙する：
  - 1)  $\text{LiNiO}_2$  の相関係と Li のデインターカレーション。
  - 2) イオン伝導体  $\text{PbSnF}_4$  の結晶構造の温度変化。
  - 3) 電子ドープ超伝導体  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の圧力誘起構造変化。
  - 4) ブロック層への酸素の導入に伴う  $\text{PbBaSr}(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$  の構造変化。
  - 5)  $\text{KMnO}_4$  溶液中で酸化した  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  の相分離。
  - 6)  $(\text{La}, \text{Bi})_2\text{CuO}_{4+x}$  中の酸素欠陥。
  - 7)  $(\text{Cu}, \text{C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+x}$  の結晶構造。
  - 8) パイロクロア型化合物  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  の結晶構造。
  - 9) 斜方晶系  $\text{HfO}_2$  (高圧安定相) の結晶構造。
  - 10) 六方晶系 ZrNiAl 合金への水素の吸蔵。
  - 11)  $\text{Ba}_4\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}\text{CO}_3$  の構造的性質。
  - 12) スピン 1/2 のはしご型化合物  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  の構造精

密化。

- 13)  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{CuO}_{5+\delta}$  における構造無秩序性と電荷移動。
- 14)  $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_7$  の超構造のリートベルト解析。
- 15) 超伝導体  $(\text{Hg}_{0.7}\text{Tl}_{0.3})_2\text{Ba}_2(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_8$  における酸素の原子配置と無秩序化
- 16) はしご型 Cu-O 結合鎖をもつ複合結晶  $\text{Ca}_{13.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$  の変調構造。
- 17) 高圧下で合成されたパイロクロア型化合物  $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  の結晶構造
- 18) Li イオン二次電池の正極材料  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12-\delta}$  における陽イオン分布。
- 19) Li イオン二次電池の正極材料  $\text{LiMn}_2\text{Cr}_x\text{O}_4$  の結晶構造とサイクル特性との関係
- 20) Li イオン二次電池の正極材料  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  の構造解析
- 21)  $\text{KNO}_2$  の低温相の ab initio 構造解析。
- 22)  $(\text{ND}_4)_2\text{SeCl}_6$ ,  $(\text{ND}_4)_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{ND}_4)_2\text{PtBr}_6$  の相転移に及ぼす重水素置換効果の原因解明

### 1. 2. 3 Ba ペロブスカイト等の物性に関する研究

#### (1) Ba ペロブスカイト等の磁性にかんする研究

##### [目標]

酸化物磁性体について高圧下での測定を行い、磁気相図、磁氣的相互作用についての知見を得る。

遷移金属イオンを含む酸化物について、ピストンシリンダー型高圧装置を用い、透磁率を測定しキュリー温度やホプキンソン温度の圧力効果について研究する。

##### [成果]

- 1) キュリー温度の負の圧力微分 (NEPCO 効果) を発見し、それが起きる条件を調べた。
- 2) キュリー温度とホプキンソン温度との関係を得、またキュリー温度の圧力微分とホプキンソン温度の圧力微分との関係式を得た。
- 3) 元素について色々な物理量間の経験的相関を調べ、いくつかの関係を得た。

#### (2) Ba ペロブスカイト等のイオン伝導性にかんする研究

ペロブスカイトと比較して、純粋のプロトン電導を示す立方晶および六方晶  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  を取り上げ、異なる酸素イオン三次元ネットワーク構造におけるプロトンの電導特性を調べた。長くて、大きいイオンパス構造を有する立方晶の方が、六方晶に比べて、電導性が

劣ることが判った。また、孤立電子対を有する V-VI 族元素 2 元系化合物  $\text{As}_2\text{S}_3$  に 1 価金属イオン Ag を微量に添加した場合の電子伝導特性を調べた。添加量に比例した伝導物性変化は見られなかった。

以上の研究成果を挙げるに際し、所内外また国外の多数の研究者および関係機関の協力を得ました。記して感謝致します。

### 1. 3 残された課題

ペロブスカイトは、超伝導性、強誘電性、磁性、イオン伝導性等多様な機能を兼ね備えており、まだまだ研究すべきテーマは多数残されている。

合成については、金属膜の酸化により  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  また、 $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$  の高配向膜を得ている。この反応過程で、固相エピタキシーを見いだした。この現象を MBE により精密に検討する興味ある課題が存在する。マンガンペロブスカイトでは、A サイトと酸素サイトに大量の欠陥が導入されることを見いだしたが、欠陥構造と磁性の関係については、未だ研究が及んでいない。ガラス融液の磁場による非接触攪拌という従来の常識では考えられない現象を観察した。この研究をさらに進めれば、ガラス融液やガラス構造の解明、工業的には放射性廃棄物のガラス固化技術への応用など、将来の発展が大いに期待される。

特性付けに関しては、次のような展望が考えられる。KEK の KENS 中性子源に設置された TOF 粉末中性子回折装置 Vega は現在、順調に稼働しており、共同利用の実績が着々と挙がりつつある。VEGA で測定された強度データのほとんどは専用のリートベルト解析プログラム RIETAN-98T で解析されている。部分プロファイル緩和の機能が広く活用されているの言うまでもない。今後はこの機能を角度分散型回折用のリートベルト解析プログラムにも組み込み、適用範囲を大幅に拡大しようと計画している。さらに最近、KENS に建設された高分解能 TOF 粉末中性子回折装置 Sirius で測定した強度データも早急に解析できるようにするつもりである。

電顕を使った研究では、次のような事柄が、将来の課題である。各種のペロブスカイトおよび類似化合物の構造解析を進めると共に、最近導入した磁束ピン止め機構解析装置を用いて、酸化物超伝導体を始めとする欠陥構造、電荷整列超構造および磁束ピン止め機構のより深い理解を達成したい。

物性に関する研究では、NEPCO 効果など極めて興

味ある現象を発見したが、現在までのところ経験的法の導出に留まっており、この先理論的な考察が必要である。

#### 1. 4 研究グループ員の構成(客員研究官を含む)

##### 第4研究グループ

バリウムペロブスカイト

(平成5年4月～平成10年3月)

##### 総合研究官

高橋紘一郎 (平成5年4月～平成10年3月)

##### 主任研究官

雪野 健 (平成5年4月～平成7年3月)

田村脩蔵 (平成5年4月～平成10年3月)

太田正恒 (平成5年4月～平成10年3月)

泉富士夫 (平成5年4月～平成10年3月)

松井良夫 (平成5年4月～平成10年3月)

井上善三郎 (平成9年4月～平成10年3月)

##### 研究員

吉本次一郎 (平成5年4月～平成10年3月)

安達 裕 (平成7年4月～平成10年3月)

太田智子 (平成8年4月～平成10年3月)

##### 客員研究官

幡野 純 (東京理科大学基礎工学部教授)

深町共栄 (埼玉工業大学工学部教授)

月岡正至 (元無機材質研究所特別研究官)

竹中 正 (東京理科大学理工学部教授)

那須弘行 (三重大学工学部助教授)

山口泰男 (東北大学金属材料研究所教授)

雪野 健 (元無機材質研究所主任研究官)

##### 外来研究員

##### (1) STA フェロー

Nellie R. Khasanova (モスクワ国立大学, ロシア)

Ruben A. Dilanian

(ロシア科学アカデミー固体物理研究所)

李建奇 (中国科学院物理学研究所, 北京)

Julio Ramirez-Castellanos

(Universidad Complutense de Madrid, Spain)

Alexei L. Gruverman (ウラル州立大学, ロシア)

##### (2) 大学院生

Sang-goo Kang

(ソウル大学大学院工学研究科, 韓国)

及川健一 (筑波大学大学院工学研究科)

藤川和宏 (東京理科大学基礎工学研究科)

鈴木宏行 (早稲田大学理工学研究科)

浅香 透 (早稲田大学理工学研究科)

小島達也 (東京理科大学基礎工学研究科)

#### 1. 5 ペロブスカイト研究会

1993 Associate Prof. Sei-Joo Jang, Pennsylvania State Univ., USA

“強誘電体における電界誘起圧電効果”

1995 雪野 健 無機材質研究所 4G 客員研究官

“X線回折強度の精密測定”

1995 Dr. Steve Maginn (Molecular Simulation 社分析ソフトウェア開発マネージャー, UK)

“材料科学研究へのグラフィックスワークステーションの応用”

1995 Prof. John B. Parise, New York State Univ., Stony Brook, USA

“圧力因子の合成および結晶構造に与える影響”

1996 Dr. Paolo G. Radaelli, Institute Max von Laue-Paul Langevin, France

“マンガンペロブスカイトにおける協調的格子歪による電荷局所化”

#### 1. 6 執筆担当

第1章 高橋紘一郎

第2章

第1節 高橋紘一郎

第2節 安達 裕, 松井良夫, 高橋紘一郎

第3節 太田正恒

第4節 太田正恒

第3章 吉本次一郎

第4章 泉富士夫

第5章 松井良夫

第6章 田村脩蔵

#### 1. 7 受賞

1993年 (1) 泉富士夫 日本結晶学会賞

(2) 松井良夫 日本表面学会論文賞

1995年 (3) 松井良夫 電子顕微鏡学会賞

## 第2章 バリウムペロブスカイトおよび関連化合物の合成に関する研究

### 2. 1 超急冷法によるニオブ酸亜鉛バリウム厚膜の作製とその誘電性

#### 2. 1. 1 緒言

Pb(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>という構造式の鉛ベースの強誘電体リラクサ物質は幅広い誘電率ピークを有する異常に高い誘電率を示す。チタン酸バリウム系と比較して、このリラクサ材料は、およそ1000℃の比較的低い温度で焼成できる。これはキャパシタ、トランスデューサ、マイクロポジショナなどへの応用が、有望視されている<sup>1,2)</sup>。高価な白金電極をより安い銀または銀-パラジウム電極にかえられるので、この低温焼結材料は、キャパシタメーカーにとっては、魅力的である<sup>3,4)</sup>。ここでは、高密度材料が容易に得られる超急冷法を、この材料に適用し、この方法の有効性を検討した。金属の分野では、アモルファス金属厚膜を作製するために広く使われている。しかし、セラミックスの分野では、少数の報告があるのみである<sup>5,6)</sup>。著者の一人は、この方法により、超伝導酸化物および強誘電体の厚膜を作製した<sup>7,8)</sup>。本研究の目的は、この方法によって調整した鉛-バリウムを含むペロブスカイトリラクサの厚膜の基礎的なデータをうることにある。

(1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xBa(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PZN-BZN)系におけるペロブスカイト構造の安定性に対する合成法の効果および合成過程を最適化することによって、大きな誘電率を有するパイロクロア相のない厚膜を得ることを検討課題とした。

#### 2. 1. 2 実験

ZnNbO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>およびPbOの混合物から、(1-x)PZN-xBZN組成の20-30gの粉末を秤量した。これらの原料粉末を乳鉢中で混合し、密閉ルツボ中で2h, 900℃で焼成した。

双ロールを有する超急冷装置により厚膜を作製した(Fig. 2.1.1<sup>7)</sup>)。 (1-x)PZN-xBZNという組成の焼成粉を白金パイプ(直径5mm中)の底に入れ、1290~1300℃, 2分間熔融した。白金ノズル中にN<sub>2</sub>ガスを吹き込み、50~100rpmで回転するロールの上に融体を滴下し、圧縮急冷して厚膜を作製した。これを、熱処理して、その性質を調べた。密閉ルツボの中に厚膜と、同じ組成の粉末を同時に入れ、雰囲気制御して、

900℃, 1h熱処理した。X線回析ピークの強度から焼成粉の相の量を算出した。DTA-TG分析をリガク製の装置を用いて試料重量100mg, 昇温速度10℃/minの条件で行なった。焼結体と厚膜の化学分析をICP(京都光研UOP-2)を用いて実施した。10mgの試料を50%HNO<sub>3</sub>, 5mlおよびHF, 1ml中に140℃, 24hで溶解した。表面および破断面をSEM(JEOL製)で観察した。

微構造の粒径および厚膜の厚さをSEMにより測定した。HP4192Aインピーダンスアナライザーを用いて試料の誘電率を測定した。焼結体および厚膜両面にAuをスパッタして、さらにAgペーストを塗布した。測定周波数は、1~100KHzとした。試料を電気炉中に入れ、160℃までのキャパシタンスを測定した。

#### 2. 1. 3 結果および考察

##### 2. 1. 3. 1 相関係

超急冷直後の厚膜の大きさは、幅1cm×長さ2cmであり、表面は平滑であり、金属光沢をしており、色は黄色であった。Fig. 2.1.2にBa置換を行なったとき

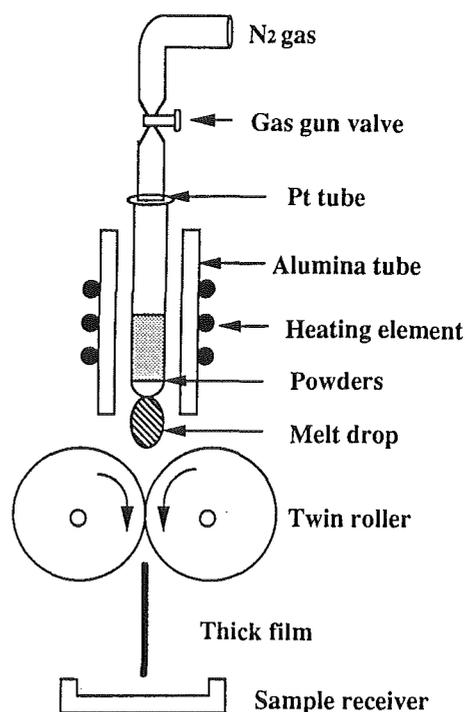


Fig. 2.1.1 Schematic diagram of rapid-quenching apparatus.

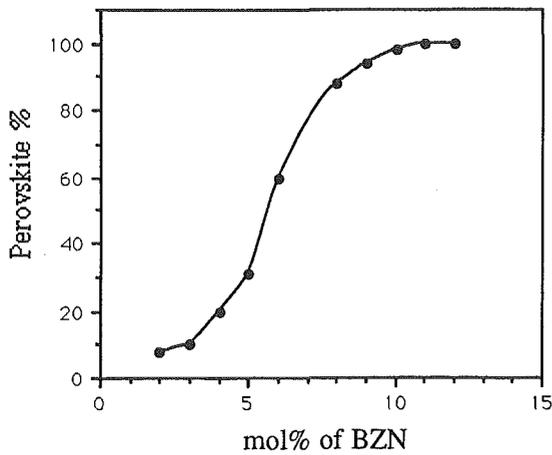


Fig. 2.1.2 Effects of BZN substitution on the formation of perovskite phase in  $(1-x)\text{PZN}-x\text{BZN}$  thick films quenched at  $1300^\circ\text{C}$  on the twin rollers.

の $(1-x)\text{PZN}-x\text{BZN}$ の組成の厚膜におけるペロブスカイト相(PE相)の形成の様子を示している。6 mol%のBa置換のところで、PE相の割合は、急激な増加を示す。PE相の割合は10mol%のところで100%に達する。これは、固相反応と同様である。PbサイトをBaで置換するとPE相が安定化することが報告されている<sup>9)</sup>。厚膜を粉にした試料粉末のX線回析(XRD)によると、Pbサイトに対して、10mol%Ba置換では、パイロクロア相(PY相)は存在しない。

PZN系におけるPE相の安定化に対する溶融および急冷の結果は、固相反応法とほとんど同じである。ICPにより化学組成の分析を行なったが、超急冷でも変化しなかった。この系のPE相の量は、厚膜中のBa置換の量に大きく依存する。Fig. 2.1.3に12mol%Ba置換の超急冷直後の厚膜と焼成粉のXRDパターンを示す。このパターンから、ペロブスカイト相単相であることが判る。超急冷直後の試料の相は、アモルファスであることが期待されたが、結晶化速度が極めて速く、融体から直ちにPE相へ転移していた。超急冷直後の厚膜と焼成粉の試料の熱分析を行なった。200~500°Cの温度範囲で超急冷直後の厚膜では、幅広い発熱カーブが存在した。Fig. 2.1.3の低角度側でバックグラウンドが上っているが、これは、微小のアモルファス部分が存在していることを示している。このアモルファスの結晶化がDTAの幅広い発熱カーブの一因と考えられる。

超急冷直後の厚膜のXRDパターンの(100)および(200)ピークの強度は、焼成粉の試料のパターンに比して、著しく増大している。このことは、厚膜中の結晶粒子は、膜表面に垂直に配向していることを示唆し

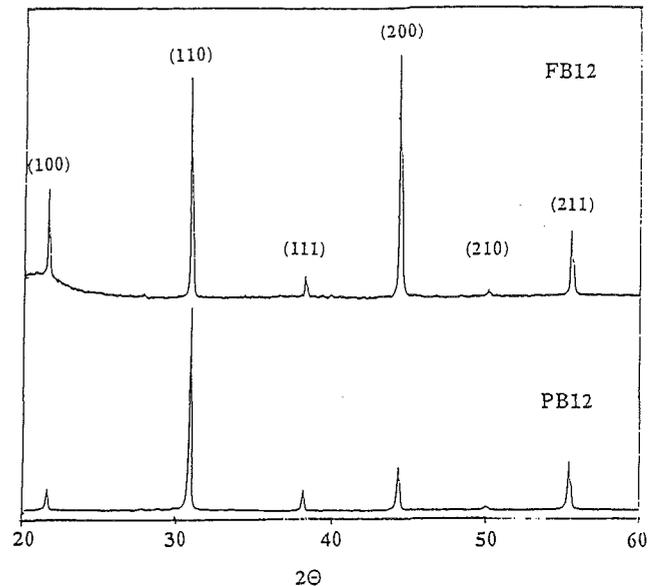


Fig. 2.1.3 XRD patterns of the as-quenched thick films and the calcined powders of  $0.88\text{PZN}-0.12\text{BZN}$  system. FB12: film, PB12: calcined powder.

ている。超急冷法の場合、融体がロールに圧搾され固化する際に、厚膜はせん断応力をうける。これにより、結晶粒子の配向が影響をうけると推測される。

### 2. 1. 3. 2 厚膜の微構造

Fig. 2.1.4に超急冷直後の厚膜と焼結体のSEM像を示す。Fig. 2.1.4(a)は焼結体断面図であるが、粒径は1~2  $\mu\text{m}$ である。一方、Fig. 2.1.4(b)は、超急冷直後の厚膜の表面の図であるが、粒径は、20~30  $\mu\text{m}$ である。ロールの間で圧搾されて、厚膜の粒子形状は、平らである。Fig. 2.1.4(c)および(d)に見られるように膜断面には、大きな粒は、見られない。超急冷直後の厚膜の厚さは、30~200  $\mu\text{m}$ であり、密度はほぼ100%である。

厚膜の厚さによって組織に大きな差があることは興味深い。200  $\mu\text{m}$ の厚さの膜の中心に表面と平行に大きく、細長い空孔が存在する。一方50  $\mu\text{m}$ の厚さの厚膜には空孔が見られない。この現象は、急冷中の熱伝導および高密度化に起因する。熱伝導および高密度化は、融液滴がロールの表面に接触するとすぐに起こる。体積収縮は、表面から内部に向かって連続的に進行する。従って、内部の密度の低い部分は、表面の方に引き寄せられる。収縮は、両表面から起こるから、内部に空洞ができると考えられる。薄い膜では、中心部から表面に向かっての物質移動の距離は、短いから、膜の内部に空洞ができることはない。

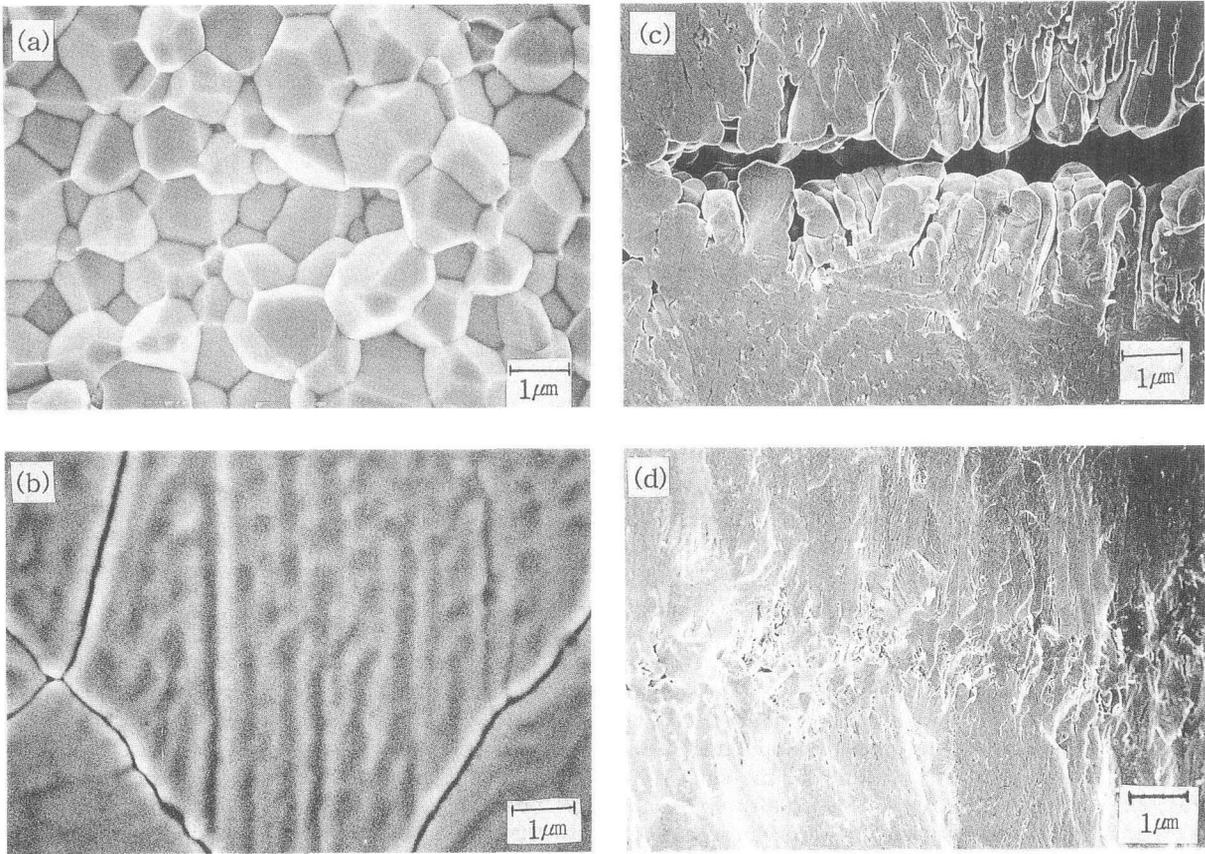


Fig. 2.1.4 Scanning electron microphotographs (SEM) of the sintered ceramic and the as-quenched thick film of 0.9PZN-0.1BZN; microstructure was greatly changed in the rapid-quenched thick film. (a) Fracture surface of the sintered ceramic, which was sintered at 1100°C for 2h. (b) Surface of as-quenched thick film. (c) Fracture surface of the as-quenched thick film, 200  $\mu\text{m}$ . (d) Fracture surface of the as-quenched thick film, 50  $\mu\text{m}$ .

### 2. 1. 3. 3 誘電的性質

Fig. 2.1.5に熱処理した超急冷厚膜と固相反応法焼結体の誘電率の温度依存性を示す。PZN系の散漫転移を反映して、ピークは、幅広い形を呈する。また、このピークは、菱面体晶から立方晶への転移である。

この系のキュリー温度は、Ba置換量に依存する。厚膜のキュリー温度は同じ組成の焼結体の温度とほぼ同じである。この事実は、厚膜の化学組織は、超急冷後でも同一であることを示している。0.88PZN-0.12BZN組成の厚膜は、1 KHz、室温でおよそ8000という最高値を有する。超急冷法により作製した厚膜の誘電率は、固相反応法試料より高い。その理由は、密度と粒径にある。厚膜の密度は、焼結試料より高い。厚膜の粒径は、焼結体のそれより15~20倍大きい。このことは、厚膜は、強誘導体として良好な性質を有していることを示している。

### 2. 1. 4 結論

双ロール装置を用いて、超急冷法により、(1-x)Pb

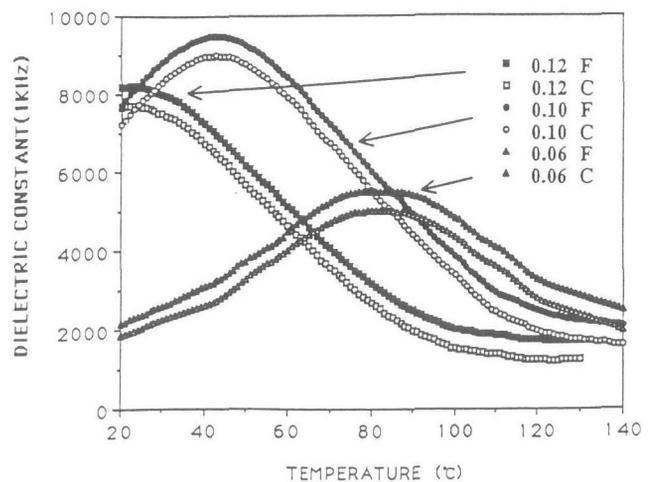


Fig. 2.1.5 Temperature dependence of the dielectric constants of the sintered ceramics and the thick films in the composition of (1-x)PZN-xBZN system heat-treated at 900°C for 1h, (F: thick films, C: sintered ceramics).

(Zn, Nb) $O_3$ -xBa(Zn, Nb) $O_3$ 系の固溶体厚膜を作製した。厚膜の厚さは、30~200  $\mu\text{m}$  であり、平均粒径20~30  $\mu\text{m}$  また密度はほぼ100%である。超急冷直後の厚膜中の相は、溶融前の結晶粉中の相とはわずかに異なっていた。しかし、それは、熱処理によって元にもどった。

超急冷後も化学組成は不変であった。1 KHz, 室温で0.88PZN-0.12BZNの誘電率は8000であり、焼結体の値を大きく上回った。以上の結果から超急冷法を改良することによって、この材料をキャパシタに実用化できる可能性が示唆される。

### 参考文献

- 1) T. R. Srout, S. L. Swartz and M. J. Haun, Am. Ceram. Soc. Bull., 63, 808(1984).
- 2) M. Yonezawa: Ferroelectrics 68, 181(1986).
- 3) T. R. Srout and Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 704(1987).
- 4) M. Yonezawa: Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 1375(1983).
- 5) K. Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi, Y. Mitarai and K. Kakegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 22, Suppl. 22-2, 73(1983).
- 6) K. Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 24, Suppl. 24-2, 616(1985).
- 7) K. Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa: Ferroelectrics 95, 209(1989).
- 8) K. Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki and K. Kakegawa: J. Ceram. Soc. Jpn. 98, 739(1990).
- 9) Y. Tokomizo, T. Takahashi and S. Nomura: J. Phys. Soc. Jpn. 28, 1278(1970).

## 2. 2 断面透過電顕法による $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 薄膜の成長過程観察

### 2. 2. 1 序論

近年、強誘電体メモリーなどの応用にむけて酸化物材料の薄膜化が盛んである。酸化物材料の特性を引き出すために、結晶性の向上と配向性の制御は薄膜化において重要である。そのために、様々な手法が用いられている。スパッタ法、MBE法、レーザーアブレーション、MOCVDなどである。酸化物薄膜の作製法として金属多層膜を作製し、その後酸化熱処理して作製する方法は簡便な手法の一つであろう。このとき、基板上に堆積した物質がどのように結晶化し配向しているかを知ることは結晶性の向上と配向性の制御の点に

において重要な知見をあたえると思われる。

常伝導および超伝導状態での電子ドープ銅酸化物超伝導体  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  (NCCO)<sup>1)</sup>の電氣的輸送特性の研究は、銅酸化物超伝導の機構に対してより多くの知見を得るために非常に重要である。c軸配向した電子ドープ酸化物のエピタキシャル膜の面内特性はホールドープの高  $T_c$  銅酸化物とは著しい違いを示す。たとえばロンドン侵入深さ長の温度依存性<sup>2)</sup>や臨界温度での表面抵抗<sup>3)</sup>、また定常状態での抵抗の温度依存性<sup>4)</sup>などである。それらの詳細な実験のためには、高品質なエピタキシャル薄膜の利用が望まれる。それゆえに、過去にNCCOの作製が多数行われていた。しかし、 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  薄膜の作製は困難である。なぜなら、それらの常伝導と超伝導特性はCe濃度と酸素含有量に敏感に依存するからである。

これまで、RFスパッタリングやパルスレーザーデポジション(PLD)法により高品質の薄膜が作製されてきた<sup>5-8)</sup>。高橋らは、3極型直流マグネトロンスパッタにより金属多層膜を作製し<sup>9,10)</sup>、その後酸化熱処理することにより、NCCOのc軸配向膜を作製した。その際、熱処理は1100°Cの高温で行われており、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -CuO系の相図<sup>11)</sup>からCuOが液相になり、液相エピタキシーにより配向するのではないかと考えられた。このことを確かめるために、本研究ではNCCOの母物質である  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (NCO) 薄膜の結晶成長過程を断面TEMで観察し、結晶配向機構を明らかにした。

### 2. 2. 2 実験

$\text{SrTiO}_3$ (100)単結晶基板上にNdとCuの金属多層膜を3極型直流スパッタ法により作製した。はじめにNd金属を130nm蒸着後Cu金属を70nm蒸着した。膜厚は水晶振動式膜厚計で制御した。成膜時のスパッタ条件をTable 2.2.1に示す。金属多層膜は、大気中で劣化しやすいため作成後すぐに熱処理を行った。空气中で熱処理を行い、そのとき熱処理温度をそれぞれ600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, および1060°Cとかわして行った。その後XRDを行ったあと、試料を研磨し、最終的にイオンシニングで処理した後、断面TEMで試料断面を観察した。また、組成をFE-TEMで観察した。

### 2. 2. 3 結果

さまざまな温度で熱処理した試料のXRDパターンをFig. 2.2.1にそれぞれ示す。600°Cで熱処理されたサンプルは基板のピーク以外に $2\theta$  27.8°でピークが観察

された。このピークは立方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3(200)$  のピークと一致する。600℃では十分に Cu, Nd 原子とも十分に拡散しておらず, NCO が成長せず,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が生成されるものと思われる。700℃で熱処理したサンプルの XRD パターンには600℃のサンプルのピークとは異なる数本のピークが現れた。このピークは六方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  のピークと一致した。この温度でも NCO は生成されない。800℃のサンプルの XRD では NCO(103)と(101)を示すピークが現れた。この温度では NCO は生成するが基板に垂直に c 軸は配向していない。900℃

では(001)ピークが観察された。しかし, (103)ピークも観察され, 薄膜全体が c 軸に配向していない。1000℃のサンプルの XRD パターンは(001)ピークが顕著に現れており, 配向性が高くなったことをしめしている。さらに, 1060℃ではほぼ100%基板に垂直に c 軸が配向していた。

Table 2.2.1 Sputtering conditions.

Conditions	Nd target	Cu target
Sputtering gas	Ar	Ar
Gas pressure(Pa)		$8.0 \times 10^{-1}$
Target voltage(V)	200	150
Target current(A)	0.5	0.5
Growth rate(nm/min)	5	5
Film thickness(nm)	130	60
Subst.Temp.		Room Temp.

これらの各サンプルを断面 TEM で観察した。蒸着直後の金属多層膜の断面 TEM を Fig. 2.2.2 に示す。この図から 3 nm 程度の金属粒子が密に蒸着している様子が観察された。このスパッタ条件下では 3 nm 程度の微少粒子が金属ターゲットからスパッタされ, 基板上に密に堆積していることがわかる。また, このとき, Nd 金属と Cu 金属の明確な界面は確認することはできなかった。また, 基板と特定の方位関係も観察されなかった。600℃のサンプルの断面 TEM 写真を Fig. 2.2.3 に示す。膜全体は10nm 程度の粒径の粒子が密につまっており, 基板との界面の粒径10nm の結晶粒は基板と方位をあわせて成長している。この格子像は, NCO の結晶とはあきらかに違う。XRD の結果より立方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  であると思われる。700℃で熱処理したサンプルの断面 TEM を Fig. 2.2.4 に示す。XRD では六方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  のピークが観察されていたが, TEM では基板との界面に方位のそろった帯状の結晶層が成長していた。格子像からこの層は NCO であると考えられる。このことから700℃では Cu 原子が拡散し, 基板付近まで到達し, 基板とのエピタキシーにより配向した結晶粒が成長しているといえる。しかし XRD からわかるように薄膜全体が NCO ではない。この温度では本来 Nd と Cu と O が反応して NCO が生成され

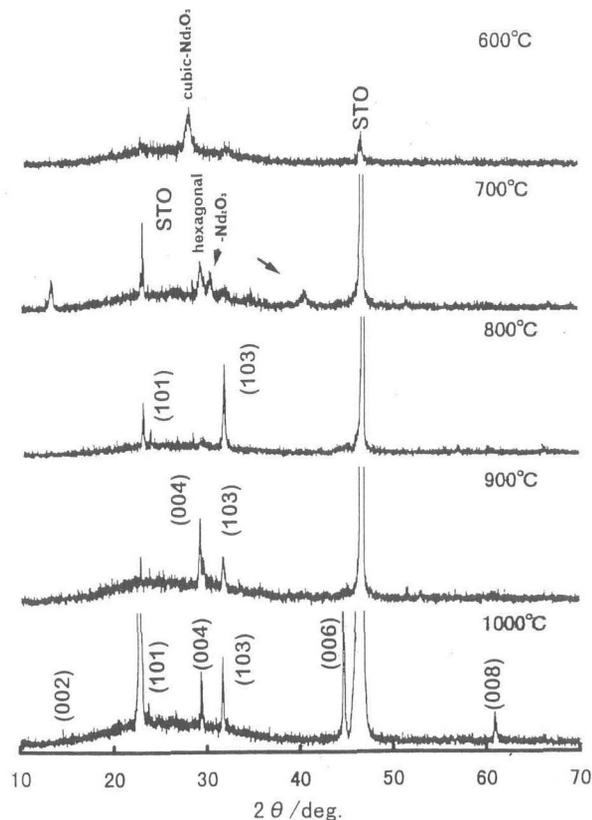


Fig. 2.2.1 XRD patterns for multiple metal films annealed in air at different temperature.

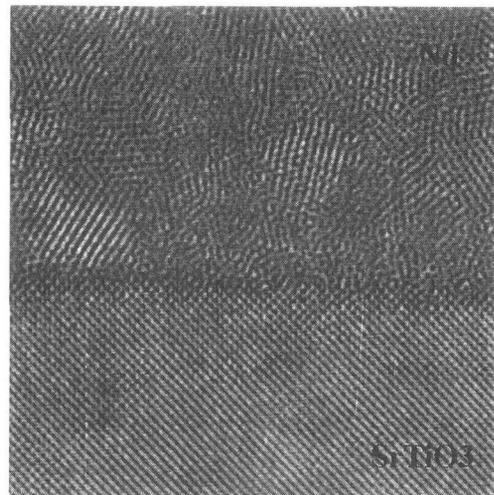


Fig. 2.2.2 TEM photo of the as-deposited film. The film comprised the particles of 2nm size.

ないが、基板界面付近では基板の影響により NCO が生成しやすい条件になっていると考えられる。

800℃の断面 TEM 写真を Fig. 2.2.5 に示す。基板との界面付近に配向した結晶が約10層ほど成長している。この層も格子像より NCO だと思われる。結晶粒も800℃では XRD で回折パターンが現れるほどの大きさに結晶が成長し、基板付近の結晶は配向性をもって成長するということがわかる。しかし薄膜全体が配向しているわけではない。900℃での断面 TEM を Fig. 2.2.6 に示す。界面から数十原子層から百数十原子層まで NCO 結晶が配向性をもって成長しているのが観察

される。このことから、700℃から NCO 結晶が成長し始めるが、配向性を持つ結晶は界面にある結晶だけであり、温度を上昇させると、界面の配向した結晶が大きく成長してくる。そのため配向性が向上してくるものと思われる。

1000℃で熱処理したサンプルの断面 TEM を Fig. 2.2.7 に示す。界面に NCO の結晶粒が大きく成長しているが、基板と粒との間にわずかに中間層が観察される。1060℃での断面 TEM 写真と回折パターンを Fig. 2.2.8 にしめす。中間層が10nm 以上成長しているのが観察され、回折スポットでも基板と NCO 以外のス

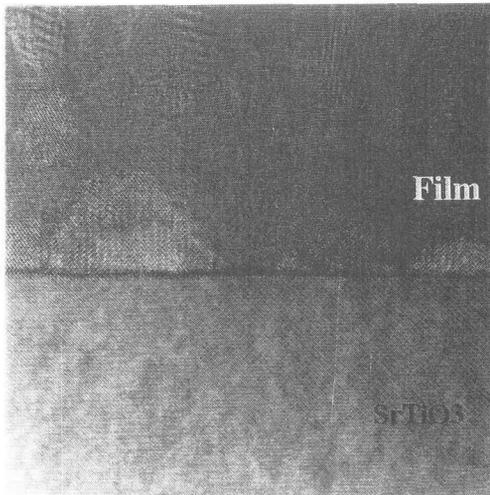


Fig. 2.2.3 TEM photo of the film annealed at 600°C. There were oriented grains on the interface between the substrate and the film.

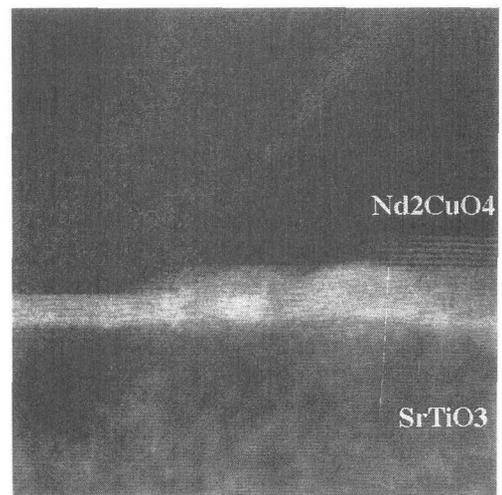


Fig. 2.2.5 TEM photo of the film annealed at 800°C. The oriented crystal layer was observed on the surface of the substrate.

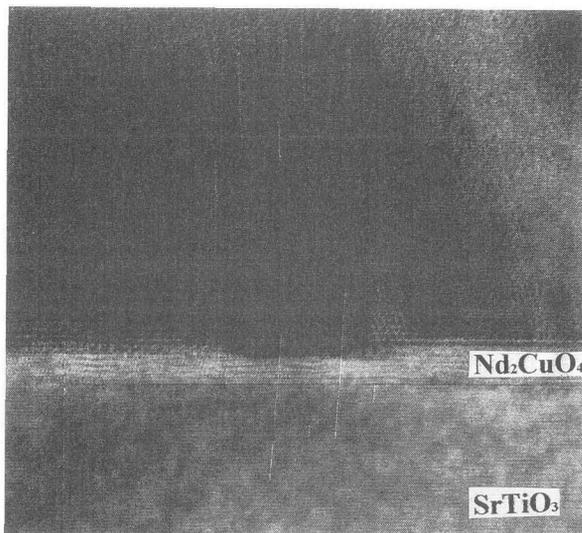


Fig. 2.2.4 TEM photo of the film annealed at 700°C. There were oriented grains on the interface between the substrate and the film.

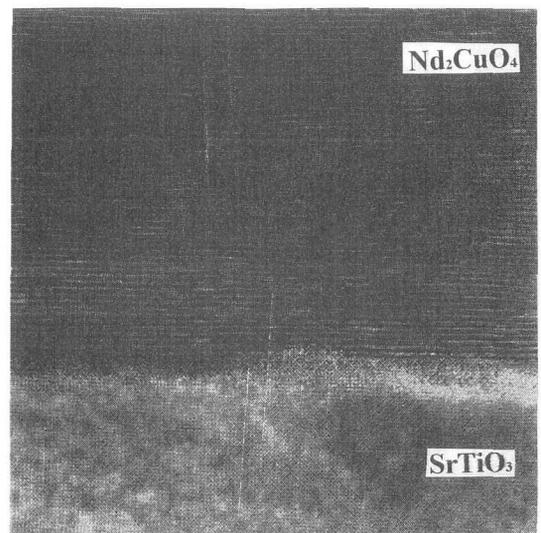


Fig. 2.2.6 TEM photo of the film annealed at 900°C. There were oriented grains on the interface between the substrate and the film.

ポットが観察された。この中間層をビーム径を1nmに絞ったFETEMで組成分析を行った。その結果をTable 2.2.2に示す。この分析から中間層にはSrとTiが存在しており、1000℃以上で熱処理を行ったことにより、基板からSrとTi、とくにTi原子が拡散し、中間層が形成されることが推測される。しかし1060℃で熱処理するとほぼ100%*c*軸配向した膜が得られ、この中間層により、配向性が悪くなるということはない。

かった。

#### 2. 2. 4 まとめ

金属多層膜を熱処理することによりNCOc軸配向膜を作製する際の、配向化の機構を調査した。断面TEMによる観察により、700℃で基板との界面からNCOc軸配向結晶の成長が始まり、温度を上昇させていくと配向結晶が成長していき、配向度が改善されてくる。このことから、配向の機構は液相エピタキシーによるものではなく、基板界面からの結晶成長であることがわかった。また、1000℃以上の処理は基板原子の拡散により中間層が生成されることがわかった。

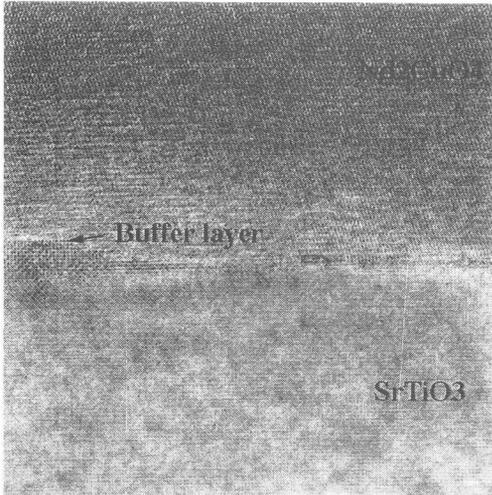
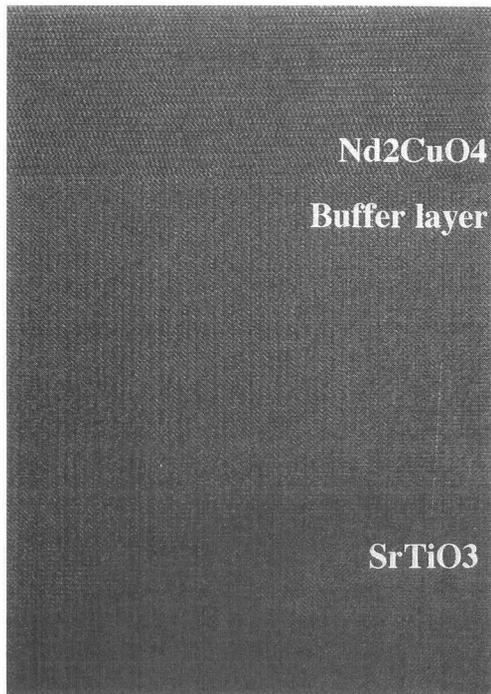


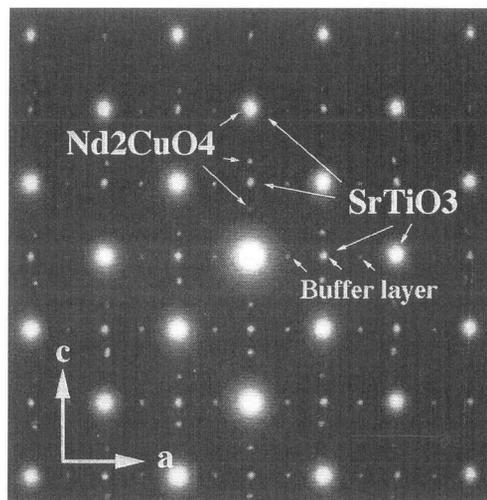
Fig. 2.2.7 TEM photo of the film annealed at 1000℃. The oriented  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  and buffer layer were observed.

Table 2.2.2 Composition of the buffer layer and substrate by FE-TEM. The diameter of electron beams were focused on about 1nm.

	Cu	Nd	Sr	Ti
<b>substrate</b> [atom%]	<b>0.28</b>	<b>0.00</b>	<b>52.93</b>	<b>46.78</b>
<b>buffer layer</b> [atom%]	<b>18.47</b>	<b>50.08</b>	<b>5.43</b>	<b>26.02</b>



(a)



(b)

Fig. 2.2.8. TEM photo of the film annealed at 1060℃. (a)Lattice image. (b)Diffraction pattern. The buffer layer of 20nm thickness at the interface was observed. The spots along a-axis except these of  $\text{SrTiO}_3$  and NCO were present.

## 参考文献

- 1) Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature 337(1989)345.
- 2) C. C. Tsuei, A. Gupta and G. Koren, Physica C 161(1989)415.
- 3) C. W. Schneider, Z. H. Barber, J. E. Eventts, S. N. Mao, X.X.Xi and T. Venkatesan, Physica C 233(1994)77.
- 4) S. M. Anlage, D. H. Wu, J. Mao, X.X.Xi, T. Venkatesan, J. L. Peng and R. L. Greene, Phys. Rev. B 50(1994)523.
- 5) S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune, T. Hirao and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28, No.6(1989)962.
- 6) A. Gupta, G. Koren, C. C. Tsuei, A. Segumuller and T. R. McGuire, Appl. Phys. Lett. 55(17), 23(1989)1795.
- 7) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Hirata, K. Yamamoto, K. Hayashi and Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. 28, No.12(1989)2207.
- 8) J. Tate and B. A. Hermann, Physca C, 193(1992)207.
- 9) K. Takahashi, Y. Matsui, M. Mieno, H. Suzuki, S. Tsusumi, K. Fujikawa, J. Hatano, Proceeding of the 12th Japan-Korea seminar on ceramics, (1995)59.
- 10) K. Takahashi, K. Tanaka, H. Ikeda, H. Suzuki, S. Tsutsumi, K. Fujikawa, J. Hatano, A. L. Gruverman, Ferroelectrics, in press.
- 11) K. Oka and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys., 28, No.6(1989)937.

## 2. 3 酸素イオン骨組構造におけるプロトン伝導

## 2. 3. 1 はじめに

ペロブスカイト構造は多種の元素を包含し、多様な諸物性を示すため分野も多方面にわたって幅広く研究されて来ている。なかでも、ペロブスカイト化合物におけるプロトン伝導に着目すれば、Iwaharaによって発見、進展してきたBaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>などを母体とした系が著名であり、今日でもこれらの系を中心として基礎、応用を問わず、エネルギーや環境問題を視野に入れた研究が続けられている<sup>1,2)</sup>。この章ではこれらペロブスカイト系のみならず、その他の酸化物プロトン伝導研究<sup>3-5)</sup>に向けても参考となるべき基礎的データの取得を主たる目標にして、酸素イオン骨組構造におけるイオン伝導、特にプロトン伝導に関して、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶を取り上げて調べてきたのでその中間報告を行う。この系では、上記のペロブスカイト系と異なり、プロトンが最初から構成元素としてその化合物の電気的中立性を保持するため存在しているということ、さらには、他のリン酸化合物とは異なり結晶水の水素結合網を伝導する様式ではないことが主たる特徴となっている。HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は異なる結晶構造、六方

晶と立方晶をとりうるが、その異なる酸素イオン3次元骨組構造におけるプロトンの伝導特性および<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを調べた。通常の状態では、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は結晶水を有しているが、本稿でのプロトン伝導特性はこの結晶水をすべて脱水させた場合を主な研究対象として測定し議論してゆく。

なお、上記と並行して、A-M-O系(M=Sbなど)で、イオン伝導性物質の探索など行ってきたが、現在のところ成功例には至っていないことを付記しておきたい。

## 2. 3. 2 実験

試料の作製方法は文献<sup>6,7)</sup>にすでに報告されているためここでは省略する。伝導度測定用には粉末試料をダイスによりプレス成型して円盤状の圧粉体を作製した。この間、成型用の添加物は使用していない。電極はスッパター法で白金を3極(一つは必要に応じてガードリングとする)形状に付け、複素インピーダンスの温度変化を大気中、加熱条件(約10℃/h)で測定した<sup>8,9)</sup>。また<sup>31</sup>P-NMRは、MSL400、超伝導磁場9.4テスラ、単パルス法、周波数161.99MHz、積算回数1000~3000、室温にて行った。その際、結晶水を脱水させた状態で測定する場合は、粉末試料を、真空(~10<sup>-3</sup>Torr)、加熱(約280℃-1h)の条件下でシリカガラスまたはバイレックスに封入して使用した。

## 2. 3. 3 プロトン伝導特性

ここであらためて書くまでもないが、参考のためにプロトンや構成元素の諸データを記述しておくと同様のようになる。プロトン(H<sup>+</sup>)はバリオンのひとつ(uud)で、その電荷は+e、アイソスピンI<sub>z</sub>=1/2、核スピンI=1/2、半径=0.00066pm、存在比=99.985%、など記載されている。さらに、原子、分子、水では次のような数値をとっている。

水素原子半径	= 78 pm
H-H 結合距離 (H <sub>2</sub> )	= 74.1 pm
H-O 結合距離 (H <sub>2</sub> O)	= ~99 pm
H--O 結合距離 (H <sub>2</sub> O)	= ~177 pm
O-O 距離 (O-H--O)	= ~276 pm

また、構成元素の電気陰性度について大小関係を見ると次のようになっている。

$$\text{Zr}(1.22) \ll \text{P}(2.06) < \text{H}(2.20) \ll \text{O}(3.50)$$

(cf. Ba(0.97), Sr(0.99), Ca(1.04), Ce(1.06),

Y(1.11), Nd(1.07), Yb(1.06), Si(1.74))  
 (数値は Allred による。Pauling でも大差はない)

HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶には、六方晶(h-HZP)および立方晶(c-HZP)の異なる二つの結晶構造が存在する<sup>3,6,7,10</sup>。両構造ともに、ZrO<sub>6</sub>オクタヘドロン、PO<sub>4</sub>テトラヘドロンが頂点共有されて酸素イオン3次元骨組構造を形成する。図2.3.1, 2.3.2(Ref.6,7より修飾)にそれぞれ六方晶および立方晶の基本構造を、図2.3.3にはh-HZPにおける構成単位、ZrO<sub>6</sub>オクタヘドロン、PO<sub>4</sub>テトラヘドロン、およびHの集積状態を示す。h-HZPでは、M1, M2サイトがあるがHは室温ではM1サイトを占める。M1サイトのHを取り除き、M2サイトのみ表示すると図2.3.4のようになる。一方、c-HZPでは長楕円体サイトの一種類のみがある。プロトンの伝

導経路としての、それらサイト間の開口部は次のように形成されている。h-HZPでは、M1-M2間は2個のZrO<sub>6</sub>オクタヘドロンの酸素イオン3個よりなる大きい開口部、M2-M2間は、4個の酸素イオンとM1サイトからなる開口部と4個の酸素イオンからなる開口部が存在する<sup>11-14</sup>。c-HZPでは、長楕円体-長楕円体間は酸素イオン6個よりなる開口部がある<sup>7</sup>。

図2.3.5には、DTA, TGAより得られた含結晶水状態(HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O)の六方晶(h-HZP)および立方晶(c-HZP)の加熱(5℃/min)にともなう構造変化を示す<sup>9</sup>。上記化学式中のn値は常温における結晶水の量

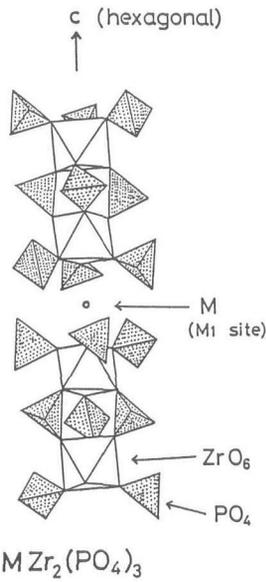


図2.3.1 六方晶 MZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

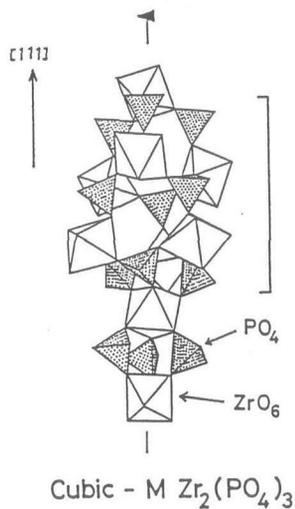


図2.3.2 立方晶 MZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

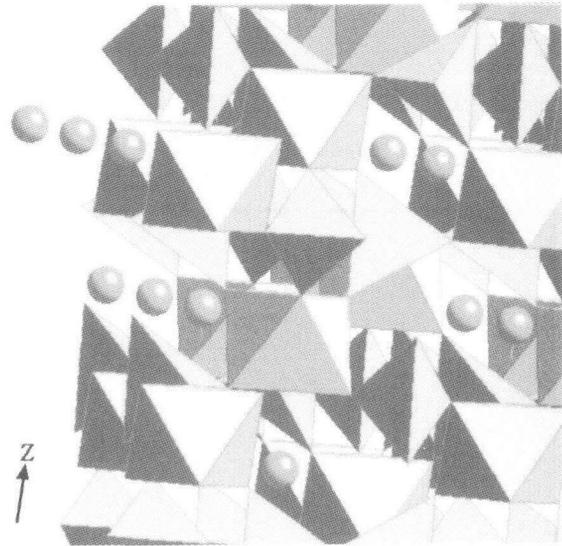


図2.3.3 六方晶 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶構造とM1サイト  
 (八面体：ZrO<sub>6</sub>, 四面体：PO<sub>4</sub>, 球体：H (M1サイト))

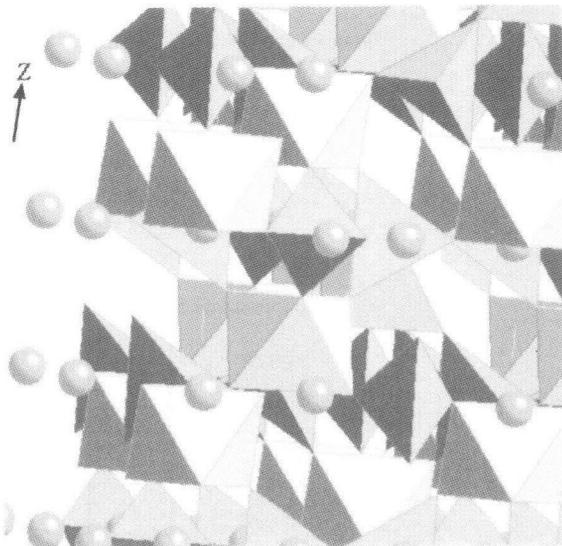


図2.3.4 六方晶 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶構造とM2サイト  
 (八面体：ZrO<sub>6</sub>, 四面体：PO<sub>4</sub>, 球体：M2サイト)

を示しているが、その際、化学式を構成する H, 即ち余剰のプロトンはこの結晶水の分子と水素結合状態にある。h-HZP, c-HZP とともに類似の可逆的な加熱脱水現象を示し、h-HZP では  $T_c = 221^\circ\text{C}$  に偽六方晶(三斜晶)から六方晶へと相転移を示す。ただし、脱水させても室温、大気中に放置すれば、再度、含結晶水状態にもどる。図2.3.6には昇温速度約  $10^\circ\text{C h}^{-1}$  での c-HZP のサセプタンス(10k, 100kHz)変化を示す。なお h-HZP に関する温度変化の図などは文献<sup>8,15)</sup>に記載されているのでここでは省略した。以上の諸特性をまとめると表2.3.1のようになる。ただし、伝導の活性化エネルギーは結晶水の脱水が完了してからの高温領域で求めている。プロトン伝導度(300°C), 活性化エネルギーともに六方晶のほうが立方晶より優れていることが分かる。 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  結晶構造の H サイト(六方晶では M1 サイトを、立方晶では長楕円体サイトを意味す

る)におけるプロトンや  $\text{H}_2\text{O}$  などが取りうる基本的な結合様式を図示すれば図2.3.7のようになる(ただし、その結晶構造は六方晶に基づく<sup>14)</sup>)。温度にも依存するが、実際には、水素結合状態(HB)と共有(イオン性も含む)結合状態(CB)が空間的、時間的に混合状態に

表2.3.1 Comparison of the electrical properties of hexagonal (H-HZP) and cubic (C-HZP)  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Characteristic	Hexagonal	Cubic
Crystal structure	$R\bar{3}C (> T_c)$	$P2_13$
$n(\text{H}_2\text{O})$	$\sim 0.4$	$\sim 0.3$
Dehydration temperature ( $^\circ\text{C}$ )	160–210 $^\circ\text{C}$	150–230 $^\circ\text{C}$
Phase transition	$T_c = 221^\circ\text{C}$	
Protonic conductivity (pellet, at 300 $^\circ\text{C}$ ) (s/cm)	$\sim 1.3 \times 10^{-6}$	$\sim 2.2 \times 10^{-7}$
Protonic conductivity (grain, at 300 $^\circ\text{C}$ ) (s/cm)	$\sim 1.3 \times 10^{-4}$	$\sim 2 \times 10^{-5}$
Activation energy (eV)	$E_h = \sim 0.44$	$E_c = \sim 0.52$
$\text{H}^+$ ion pathway	M1 $\leftrightarrow$ M2 site M2 $\leftrightarrow$ M2 site	Ellipsoidal cage

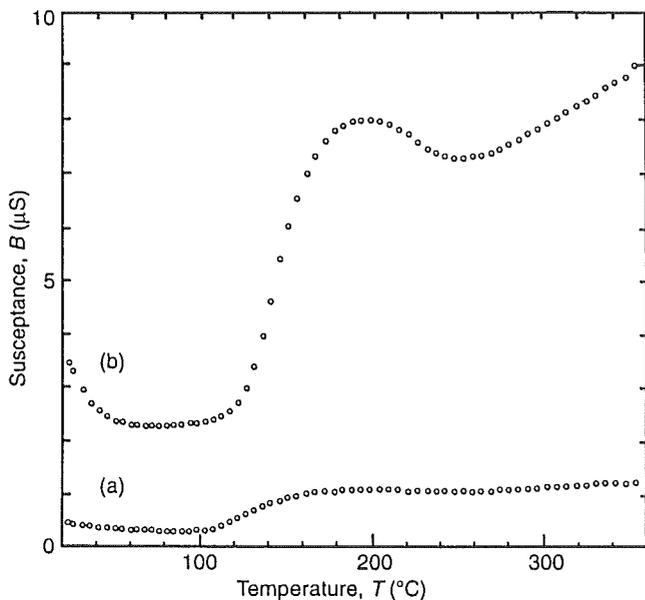


図2.3.6 Temperature dependence of susceptance of C-HZP at different frequencies (heating rate: about  $10^\circ\text{C h}^{-1}$ ): (a) 10kHz; (b) 100kHz.

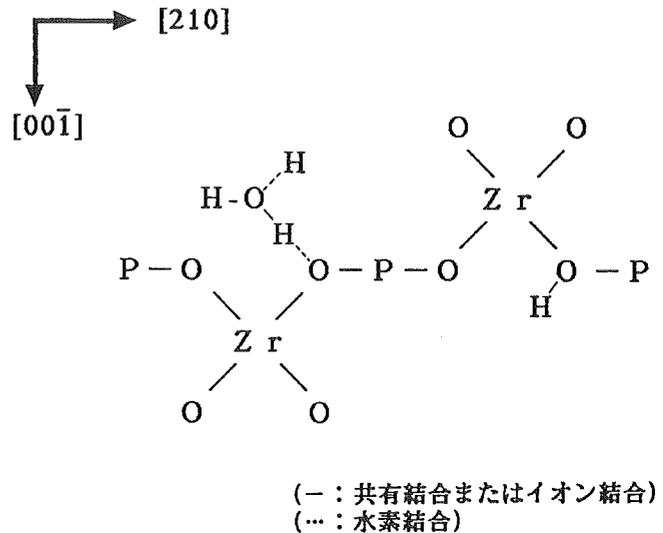


図2.3.7 H サイトにおける結晶水存在状態(左側)及び脱水状態(右側)での模式図(結晶構造は六方晶で表示)

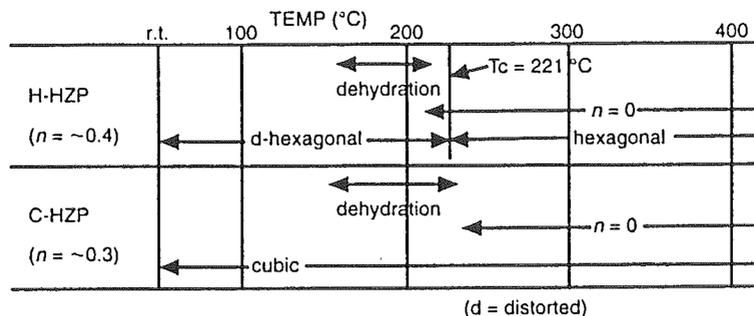


図2.3.5 Structural changes of hexagonal (H-HZP) and cubic (C-HZP)  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  with increasing temperature.

あり、含結晶水の場合では HB 状態が支配的だと考えられる。また、加熱により結晶水を脱水させ、そのままの状態室温まで冷却させた場合は、図2.3.7において H<sub>2</sub>O を取り除いた CB 状態(右側)にあると想定される。

一方、水素結合のエネルギーは 5 ~ 15 kcal/mol の程度であり、300℃ 近傍の温度での運動のエネルギーはそれらよりかなり低いから、分子衝突によって水素結合が切れる可能性は殆どないと推測される。他方、水蒸気などを含有した高温領域で超プロトン伝導を示す BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>などを母体とした系では、このような機構が無視できないと考えられる。

両構造が同じ化学式で表されることから明らかなように、単位体積当たりの可動のキャリアー濃度(n<sub>0</sub>)は

殆ど差がないから、本系のプロトン伝導度は、伝導の移動度(μ)と活性化エネルギー(E)の酸素イオン骨組構造による差異に大きく起因していると言える。このあたりの様相を調べる一つの手がかりとして<sup>31</sup>P核の NMR 測定を行ったので次節に記述する。

### 2. 3. 4 <sup>31</sup>P-核磁気共鳴

図2.3.8, 2.3.9から明らかなように、結晶水の脱水にともない、六方晶では線形の先鋭化は著しいが、立方晶での半値幅の現象は小さい。また、六方晶では最大ピーク値より少し低周波側に、ケミカルシフトの盛り上がりが見られるが異方性に起因したものと考えられる。そして図2.3.10に示すように、両構造共に、脱水されると等方的ケミカルシフト(最大ピーク位置)はマイナス側に移動する。このシフトは立方晶の方が大きい値を示している。室温近傍ではプロトン(結晶水の H ではなく化学式で表示される H)を抱えた結晶水は

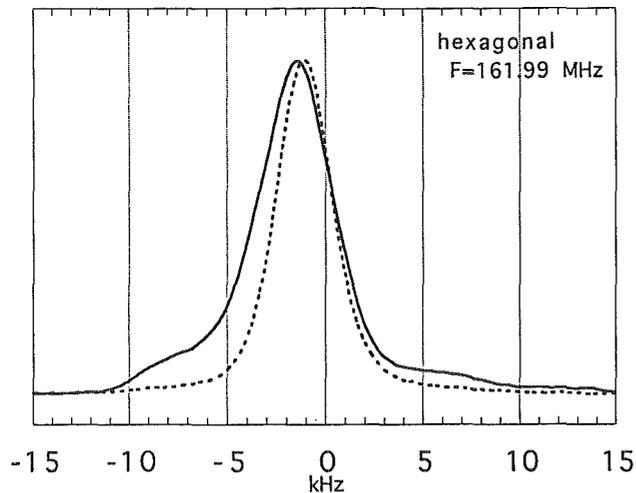


図2.3.8 六方晶 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>における<sup>31</sup>P線形  
 …: 含結晶水状態 (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)  
 -: 脱水状態 (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

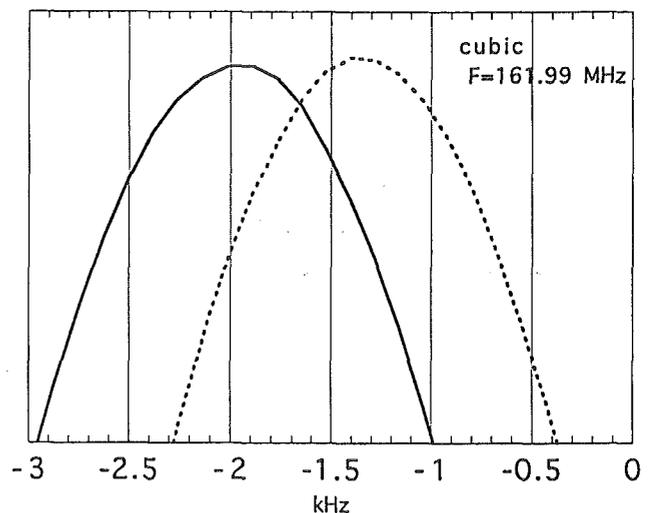
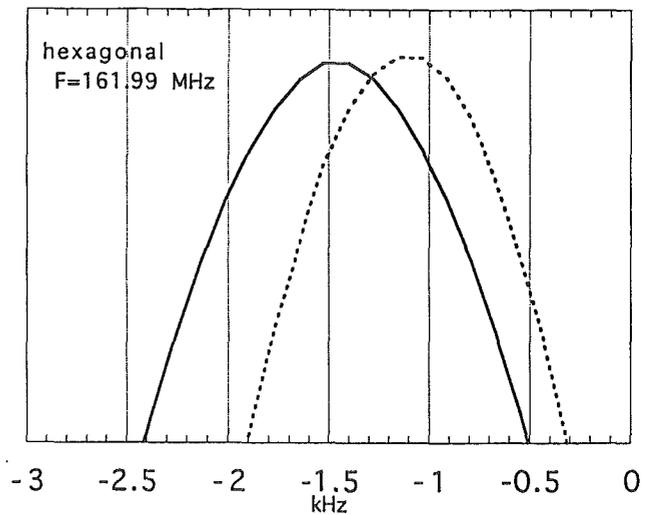


図2.3.9 立方晶 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>における<sup>31</sup>P線形  
 …: 含結晶水状態 (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)  
 -: 脱水状態 (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

図2.3.10 六方晶および立方晶 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>における<sup>31</sup>P線形の拡大図  
 (…: 含結晶水状態, -: 脱水状態)

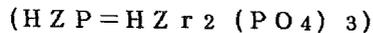
振動，部分回転しているから，含水状態ではプロトンの電荷は結果的に平均化されシールドされるため結晶母体の骨組酸素への影響はかなり減じられていると考えられる。通常，ケミカルシフトは，反磁性シフト項 ( $\sigma_p$ )，常磁性シフト項 ( $\sigma_p$ )，他原子からのシフト項 ( $\sigma_o$ ) で記述されている。一般に重原子の場合，第3項 ( $\sigma_o$ ) は他項に比べて無視できるが  $^{31}\text{P}$  ではすべての項を考慮する必要があるため複雑化している。これらを総合的，かつ定量的に検討中であるが<sup>16)</sup>，現時点では，定性的には次のような解釈を与えることが出来る。広く知られている水溶液中のイオンと直接相互作用をしている第一水和圏の水分子の役割と類似して，プロトンに近接する結晶水 ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) との間が生じた水素結合軌道による原子間共有結合電荷の存在により，プロトンが骨組酸素に及ぼす相互作用が低下すると推定される。脱水とともにその相互作用が増大し，プロトンの大きい分極能が働き始めるとみなすことができる。さらに，表2.3.2の $\Delta$ 値(脱水による  $\delta$  iso の変化)をみると，立方晶の方が大きいことがわかるが，これは立方晶の長楕円体サイトの方がプロトンに対してより深いポテンシャルを与えていることを反映していると考えられる。表2.3.2にはこれらの等方的ケミカルシフト ( $\delta$  iso) のデータをオルトリン酸 (~85%) を基準にしてまとめた。

### 2. 3. 5 まとめ

長くて大きいHサイトを有する立方晶のほうが六方晶より優れたプロトン伝導特性を示さないことが判明した。また，この系は焼結させるのが困難であるためそれに対処するための研究も行われてきているが<sup>17)</sup>，

表2.3.2  $^{31}\text{P}$  等方的ケミカルシフト

### $^{31}\text{P}$ - ケミカルシフト ( $\delta$ iso)



結晶	H Z P	H Z P · n H <sub>2</sub> O	$\Delta$ (diff.)
六方晶	-29.4	-27.2	2.2
立方晶	-32.7	-29.0	3.7

(オルトリン酸基準)

(単位: ppm, 誤差:  $\pm 0.3$  ppm)

現時点では実用化は難しいと思われる。一方，伝導度のさらなる改善は要求されるが，本系をその他のプロトン伝導体に添加し混在させることにより，電子伝導による混合伝導をさける処方として，あるいは，比較的熱に弱い有機物質の耐熱性を向上させるなどの利用法があるものと考えられる。

プロトン伝導の基礎物性面では未だ検討すべき項目が多く，明確に結論として言える段階には至っていないが，いずれにしても，結晶水の脱水にともなうプロトンの大きい分極能の発現により骨組酸素イオンを通じて $^{31}\text{P}$ のケミカルシフトが変化を受けたものと推察される。それらの包括的解釈や陽イオンサイトの部分置換，温度範囲を広げた導電特性，さらにはアルカリイオン置換体のNMR，などの測定を現在進めている。

なお，本研究は，当研究所の小野晃，小野田義人の両氏からの協力を得て研究が遂行された。

### 参考文献

- 1) 岩原弘育，日比野高士，矢嶋 保，日本化学会誌，1003 (1993)
- 2) H. Iwahara, Solid State Ionics 77(1995)289
- 3) A. Clearfield, Solid State Ionics 46(1991)35
- 4) K-D. Kreuer, Chem. Mater. 8(1996)610
- 5) 阿部良弘，日本物理学会誌，52(1997)15
- 6) A. Ono, J. Mater. Sci. 19(1984)2691
- 7) A. Ono and Y. Yajima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 59(1986)2761
- 8) M. Ohta, A. Ono and F. P. Okamura, J. Mater. Sci. Lett. 6(1987)583
- 9) M. Ohta and A. Ono, J. Mater. Sci. Lett. 15(1996)1487
- 10) M.A. Subramanian, B.D. Roberts and A. Clearfield, Mater. Res. Bull. 19(1984)1471
- 11) L. Hagman and P. Kierkegaard, Acta Chem. Scand. 22(1968)1822
- 12) D. Tran Qui, J. J. Capponi, J. C. Joubert and R. D. Shannon, J. Solid State Chem. 39(1981)219
- 13) D. Tran Qui, J. J. Capponi, M. Gondrand, M. Saib, J. C. Joubert and R. D. Shannon, Solid State Ionics, 3/4(1981)219
- 14) S. Horiuchi and A. Ono, J. Solid State Chem. 62(1986)335
- 15) 無機材質研究所研究報告書第43号，5章(1985)
- 16) M. Ohta, A. Ono nad Y. Onoda, in preparation
- 17) S. Feng and M. Greenblatt, Chem. Mater. 4(1992)1257, 5(1993)1277

## 2. 4 物質及び材料研究の全マップ：“ホストゲストハイブリッド”

### 2. 4. 1 はじめに

1900年のプランク定数  $h$  の発見を契機に、自然観、世界観に本質的変革をともしつつ、現代科学技術が著しく発展してきた20世紀もほとんど終わろうとしている。

しかしながら、近年、ますます広範囲かつ複雑化してきた物質及び材料研究、それらの世界地図にあたるようないわゆる全マップなるものは、これまで報告された例もなく、未だに存在していない。ここでは、そのひとつの試案が得られたのでその概要を報告する。本構想、“ホストゲストハイブリッド” (HGH: “Host-Guest Hybrid”), の最大の特徴は、未来に出現しうる分野も包含していることである(ただし予言するものではない)。しかしながら、全マップであるがゆえに、大枠(フレームワーク)を与えてくれるが詳細まで記述しているものではなく、また、コンピューターソフトと同様に、バグなどがない完全無欠な形で完成したわけでもないこと、そして、それぞれの細分化された専門分野における深さやセレンディピティ(serendipity)がこれまでのように科学技術の進歩に重要かつ不可欠であることを冒頭にてお断りしておきたい。

本試案では、物質の変遷、物質と物質との間の相互作用をベースにして基礎的な全要素、全過程を整理していることから、従来の伝統的な大分類、すなわち、物理、化学、生物、地学という垣根を合理的に取り払うことが可能になった。いずれにしても、このような試案が、学際的な領域で、なかでもエネルギー、資源、そして環境問題、さらには理科教育において少しでも寄与できれば幸いである。一見傍目には難しく見える異分野、他分野を万人(研究者、非研究者、分野、老若男女を問わず)に対して、いかに理解しやすく分類整理できるか、そうした諸点にも注意が払われている。そして、上記のように理科系の大分類の枠が取り払われていることから、いわゆる「生命の起源」(Origin of Life)にアプローチするための諸要素、諸過程を総合的、包括的かつ具体的に考察するためにも何らかの足掛かりや参考になるのではないかと期待している。

### 2. 4. 2 “ホストゲストハイブリッド”

今日、物質および材料研究は広範囲かつ複雑になって来ている。しかしながら「合成」、「キャラクターゼーション」、「物性」の3極で構成される従来の枠組

みで大略にとらえた後は細分化された各分野の専門書や論文へ直行せざるを得ないのが現状だと推察される。そこで、これら3極間の相互関係を、より具体的かつ見通しの良い、そして研究のための機器、装置には縛られないような「ホストゲストハイブリッド(HGH) (“Host-Guest Hybrid”)<sup>1,2)</sup>という考え方で新たに構築しなおしてみた。そこでは、

- (1) 金属
- (2) 無機物質
- (3) 有機物質
- (4) 欠陥・空孔

という4要素から新物質や新機能性材料への道程を分類し図解してゆくことが基本となっている。「ホスト」(主たる対象物質という意味。単相とは限らない)として金属、無機物質、有機物質の3要素を取り上げ、状態としてそれらの固液気相が考察の対象となる。ゲスト(客)としては、金属、無機物質、有機物質の固液気相ならびに欠陥・空孔も対象となる。図2.4.1に示すように、縦軸には物質と情報の流れを、横軸には構造、次元、組成、ハイブリッド(混成)の各制御を組み合わせる。ここでの「ハイブリッド」は、軌道の混成という狭い意味ではなく、異質な物質(上記の4要素)間の原子、分子レベルでの混成を意味する。より厳密な表現を使えば、両者の間に少なくともファンデルワールス力以上の相互作用または斥力(例えば気相ホストの場合など)があることという広い概念を有している。つまりハイブリッド過程とは、「接触、衝突」という意味内容を有する。これらゲストはハイブリッド後において、可動(mobile)と非可動(immobile)に分類することも出来る(可動の場合はホストに対する相対的移動距離に応じて長距離、局所(格子振動よりは長距離)などに区分することも可能である)。また、図2.4.1において固液相の中間状態として液晶を挿入してもよい。

なお従来の伝統的な化学用語に「ホストゲストケミストリ」が存在しその概念は文献<sup>3)</sup>に詳しく記述されている。そこでの「ホストゲスト」の意味と本小稿でのそれとはもちろん同じではない。それによると、「ホストゲスト会合体」は、“原子または分子が結合してできた3次元構造(host)の内部に存在する適当な大きさの空孔の中に、他の原子、イオンまたは分子(guest)が一定の組成で入り込んで、特定の結晶構造を形成した物質」と定義されている。通常の化学用語

で用いるホストゲストの意味も以上のように広義に扱っている。

ハイブリッド後の実際例で、凝縮相におけるよく知られた2粒子間の相互作用に限定すれば、以下のような結合様式の典型があることは言うまでもない。

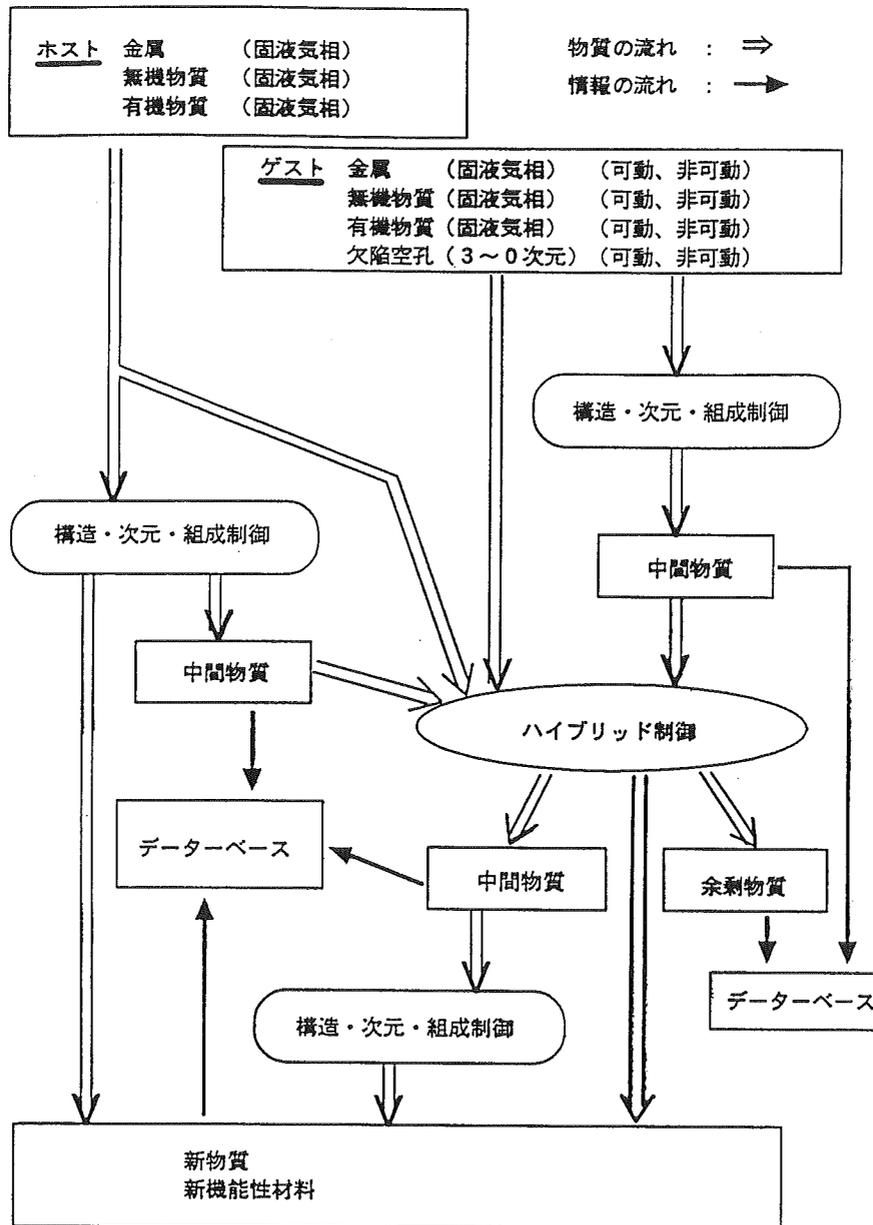
共有結合	(125~500kcal/mol, 100~200pm)
イオン結合	(150~370kcal/mol, long range)
金属結合	(25~200kcal/mol, long range)
水素結合	(5~15kcal/mol, 140~220pm)
ファンデルワールスカ	(0.013~9 kcal/mol, 220~440pm)

( )内は、おおよそのエネルギーと距離を示す。  
水素結合ではF-H-Fなどの単一極小型は除く。

図2.4.1に「物質と情報の流れ」の全体像を示す。そして、構造、次元、組成およびハイブリッド制御の各過程を表2.4.1, 2.4.2に例示した。ただし、「制御内容」のなかには今日でも人間が制御できていない「内容」も記載してある。ここで注意すべきは、たとえば欠陥を意図的に導入して欠陥構造を作り出すのはハイブリッド操作の範ちゅうに入る。たとえば以下の制御過程を例に具体的に何を意味しているか説明していく。

構造制御 / 欠陥構造 / → 欠陥制御構造

通常の方法で作成した試料に欠陥が入っていることがわかったとする。それを出来るだけ取り除いたり、



(可動非可動はハイブリッド後の状態。余剰物質は出現するとは限らない)  
(「データベース」は個人所有の未発表データも含む)

図2.4.1 ホストゲストハイブリッドにおける物質と情報の流れ

あるいはランダムに入っていたのを適当な処理により規則的にしたりすることなどを上記のわずか一行で表現しているのである。

次に低温関係の具体例として「超伝導」, 「核断熱消磁(極低温を得るための方法)」, 「水素分子(バラ, オルト)」を考察すると以下ようになる。

超伝導      ⊆ 構造制御 / 電子・磁気構造 / 基底状態 ↔ 励起状態 <熱>

核断熱消磁 ⊆ 構造制御 / 磁気構造 / →秩序構造(核スピン) <熱, 磁場>

水素分子    ⊆ 構造制御 / 磁気構造 / →秩序構造(核スピン) <熱>

(記号⊆は左辺が右辺に含まれることを意味する)

ここで<□□>は外場である。上記からわかるように各現象の最大の特徴をとらえて短い一行で記述している。従って、実際は少なからぬ二次的な要素が複雑にからんでいるがこれらは省略している。特に、上記の第3例は、材料として直接関係するわけではないが、最近提案された量子コンピュータ(QC)<sup>4)</sup>を考える上で取り上げてみた。なお、近年、「ナノ(nano)…」, 「ドット(dot)…」などと題する研究動向が盛んであるが、これらの多くは、基本的には微細加工技術と、いわゆる“温故知新”とが合わさったものとみなせば理解しやすい。つまり、表2.4.2での「次元制御/集合状態

など」と、1927年にハイゼンベルクが提出した「不確定性原理」とを組み合わせた効果を究極の目標としていると大略に解釈すればとらえやすくなる。また、各「制御内容」を制御や操作する手段としての外場には

<熱, 電磁波, 粒子線, 圧力, 電場, 磁場, 振動, 機械的力, 重力>

などがある。

ホストとゲストから新物質, 新機能性材料への道程を物質と情報の流れで結んでみると、図2.4.1が得られる。この図において、データベースから構造, 次元, 組成, ハイブリッド制御へ新しい第3の矢印をひいてみれば分かるように、これらの矢印は、構造設計, 次元設計, ハイブリッド設計の各素過程に対応し、これらを適宜組み合わせた集合および各素過程間の情報を制御する利用技術全体が物質設計, 材料設計と呼ばれるべきものであろう(たとえば, Ref. 5, 6)。また、図2.4.1には装置や機器の開発が記載されていないように見えるが、実は含まれているのである。なぜなら、人間の五体や感覚器官のみですべての制御や操作, そしてすべての情報を数値化, 視覚化できない限り、やはり物質間での情報の交換や変換が要求されることから自明である。

### 2. 4. 3 典型的な例の考察

次にホストゲストハイブリッドで固体および液体物

表2.4.1 構造制御  
(実例は各過程が重畳する場合が多い)

型	項目	制御内容
構造制御	分子・結晶構造	秩序構造 ↔ 秩序構造 (同素体、異性体、異量体、相転移、多像、多形、核四重極モーメント)
	磁気構造	→ 秩序構造 基底状態 ↔ 励起状態 <電子スピン、軌道磁気モーメント、核スピン>
	電子構造	基底状態 ↔ 励起状態
	規則性	無秩序構造 ↔ 秩序構造 (長短範囲、主副格子)
	表面界面構造	→ 表面界面制御構造
	欠陥構造	→ 欠陥制御構造
	空孔構造	→ 空孔制御構造

注：(1) 「制御」は「操作」と言う意味も含む。  
(2) 今日でも制御できていない「制御内容」も記載している。  
(3) 「構造制御」の各「制御内容」を制御する手段としての外場には <熱、圧力、電磁波、粒子線、電場、磁場、振動、重力> などがある。

表2.4.2 次元・組成制御とハイブリッド制御  
(実例は各過程が重畳する場合が多い)

型	項目	制御内容
次元制御	成形加工(形状)	塊状、球状、線状、粒状、粉末、微粉末
	結晶成長(サイズ)	微細結晶、単結晶、大型単結晶
	結晶成長(形態)	柱状、板状、薄片状、樹枝状、針状、繊維
	焼結	微粒子 → 超微粒子 → 焼結体
	膜	厚膜 ↔ 薄膜 ↔ 積層薄膜 ↔ 人工格子
	集合状態	3次元(立体) ↔ 2次元(面) ↔ 1次元(線) ↔ 0次元(孤立)
組成制御	原子番号 質量数	量比、分離、濃縮、精製 (同位元素、遷移元素)
ハイブリッド制御	接触・衝突	混合、付着、反応、吸着、注入、添加、置換、拡散、脱離、放出、堆積、浸透、溶出、ろ過、除去、滴定、---

注：(1) 「制御」は「操作」と言う意味も含む。  
(2) 今日でも制御できていない「制御内容」も記載している。

質はどのように把握できるのか、具体例を挙げながら検討する。まず、わかりやすい例として、超臨界流体(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oなど)は、ホストやゲストに液相、気相を適宜もってきて、圧力と熱の外場を与えて構造変化などを起こさせるものとする。気相からの膜合成も同様な考察は容易なのでここでは省略する。ただし、複雑な気相合成の場合は、ホスト、ゲストにまず原料気体をおきそれらをいったん HGH ダイアグラムにおいて上から下へ通して、再度、ホスト、ゲストの出発位置へ持ってくるなどすればよい。

この節では現実の具体例を考察するが、広く知られている以下の3例の物質および材料を、無機、金属、有機からの典型的な、しかも互いに異質な例として取り上げる。

物質および材料	参考文献
(1) 高温超伝導体 La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	[7, 8]
(2) 超高純度鉄	[9]
(3) 水溶液中のアミノ酸	

(1)はホストゲストハイブリッドではごくあたりまえのこととなるが、はたして(2)から(3)へとゆくに従い一貫した説明ができるのであろうか。

たとえば超高純度 Fe を取り上げてみる。現在、世界におけるチャンピオンデータは純度99.999%程度であり、この値を一桁上げられると基礎、応用を問わず多方面への影響は大きいと予測されている。こうした超高純度金属のような場合はどうなるのか。この場合は最終的に除去がもっとも困難な不純物元素あるいは欠陥を「招かれざるゲスト」として見なせばよいことがわかる。そして解釈困難な典型例として取り上げた(3)の例はいわゆる人工材料ではないが、蛋白質のポリペプチド鎖におけるアミノ酸側鎖の相互作用のひとつに共有結合(-S-S-)があり、ここに至る過程を HGH で考察したい場合は、ハイブリッド過程を「滴定」とすればよいことが下記のようにして分かる。以上をまとめると次のようになる。

- (1) 高温超伝導体 La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>  
 「ホスト」 ===== La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>  
 「ゲスト」 ===== Ba  
 「ハイブリッド」 = 部分置換 (Ba のドーピング)
- (2) 超高純度鉄  
 「ホスト」 ===== Fe  
 (世界におけるチャンピオン

データは純度99.999%程度)

- 「ゲスト」 ===== 不純物元素, 欠陥  
 (除去がもっとも困難な  
 「招かれざるゲスト」)  
 「ハイブリッド」 = 除去(高純度化)

### (3) 水溶液中における有機物質の変化(アミノ酸)

最後に水溶液中における有機物質の変化の典型的な例を取り上げてみる。

たとえば、硫黄元素を含むアミノ酸のひとつ、システイン(化学式: HSCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>3</sub>)COO)が水溶液中でプロトンを放し電離する場合は次のように解釈できる。

- 「ホスト」 ..... システイン(-SH)を含む溶液  
 「ゲスト」 ..... 滴定剤  
 「機能性材料」 ..... システイン(-S-)  
 (実際は次の主対象物質)  
 「余剰物質」 ..... H<sup>+</sup>を含む溶液  
 「ハイブリッド」 ... 滴定

と考えればよい(場合により、機能性材料と余剰物質を交換して考察する)。

また、「型」、「項目」の異なる「制御内容」を任意に選択し、組み合わせることによって、今日でも100%不可能と思われる思考実験も無制限に行うことも可能である。

(補注: 本構想 HGH の再構築の直接的な契機は、1986年に発見された銅酸化物超伝導体<sup>7,10)</sup>にあるが(1987年ノーベル賞)、それから早くも10年以上も要したことになる。これら銅酸化物の上流を遡ってみると、少なくとも HGH のような考え方が古くからあれば、高温超伝導体の発展も1960年代から、つまり約20年以上は早かった可能性も小さくないと思われたのであった。ある分野ではありふれた考え方や手法が、他分野では全く認識されず盲点となっていることも、未だ数多く潜在しているに違いない。さらに、今日、しばしば学際的という言葉に耳にするが、実際は具体的なイメージや足掛かりなど殆ど抱けないことのほうが多いのである。いずれにしても、仮に HGH で整理してみても今後の見通しがよくなればよいのであり、他にもっと見通しがよくそして便利な整理法があればそれらを利用すべきであることは論ずるまでもない。すなわち、各種マップの多面的な利用がベストであろう。究極的には、物質のもつ潜在能力を引き出せる方向に多くの分

野で多数の人が一步でも踏み出すことができ、しかもリスクを下げつつセレンデピテイの確率を少しでも上げられればよいのである。またホストだけ考えて研究がすすめばそれに越したことはない。将来、HGHが踏み石(荒削りで小さいが)のひとつとなって、さらなる構想、21世紀にも末永く耐えうる構想などが何処かで出現するのを待ちたい。

#### 2. 4. 4 おわりに

以上見てきたように、「ホストゲストハイブリッド」を織物で例えるならば、物質と情報の流れが縦糸であり、構造、次元、組成、ハイブリッドの各制御(あるいは操作)が横糸であるとみなすことができる。これまで、各個人は大海原のどこで活動しているのか、誰もその存在位置を確かめることは不可能であった。しかしながら、HGHでそのひとつの解答が得られるようになったと言えらるだろう。

本章のまとめとして、「ホストゲストハイブリッド」の特色や利用法を列記すると次のようになる(ただし、素粒子、核、プラズマ分野は除く)。

- (1) 包括的かつ動的な分類整理方法
- (2) 化学結合論(or 物性論)では記述が困難な研究分野も統合
- (3) 実験、理論を問わず研究分野の全体像がわかる
- (4) 未来に出現しうる分野も包含(ただし予言するものではない)
- (5) 隣接分野および異分野へのつながり方を考察しやすい
- (6) 物質と情報の流れで把握するため理解しやすい
- (7) 各研究分野に応じた詳細マップへ展開可能
- (8) 各研究者独自のオリジナルマップ作成が可能
- (9) 地殻上(地殻、海洋、大気、生物界)の自然現象も包含

(以下のような手続きで容易に得られる<sup>11)</sup>。

- \*「制御」を「変化」または「過程」に置換。
- \*「データベース」と「情報の流れ」を削除。
- \*新たに「エネルギー」を複数設置。
- \*「エネルギー」と、「構造・次元・組成変化」や「ハイブリッド過程」との間に双方向の矢印「エネルギーの流れ」を付加。
- \*「新物質、新機能性材料」を「自然界」に置換。
- \*「余剰物質」から「自然界」に向けて「物質の流れ」の矢印を付加。

(脚注参照)

#### (10) 教材としての利用

最近、海水中の希少金属を濃縮蓄積する海洋生物細胞が見出されたが(広島大学、1998年)、これらを産業的応用へ進展させるうえにおいても、そして関連現象の発見につなげるためにも、項目(9)からの視点は今後重要性を増すものと考えられる。さらに項目(9)に関連して、門外漢から一言つけ加えさせて頂ければ、HGHには、地球46億年の変化や諸過程はほぼすべて含まれていることから、いわゆる「化学進化」から「生命の起源」<sup>12,13)</sup>に至る道程を探るための諸項目を新たな視点から分類、整理整頓するのに役立つのではないかと期待している。なお、これに関連した参考文献14~17、は、それぞれ視点や出版時期が異なっていることから、初版時期の新旧にかかわらず相補的な見地からも考慮すべき参考文献であろうと思われる。

(脚注：項目(9)のように自然界のHGHに書き換えた場合、実は自然界にとっては「余剰物質」の方がより本質的かつ重要であることのほうが多いかも知れない。すなわち、自然界から見れば「余剰物質」という用語は適切ではない。)

#### 謝辞

本HGHの作成において、梅原雅捷、小林一昭、小野田義人、井伊伸夫、岡村富士夫、高橋紘一郎、三橋武文の各氏をはじめ、当研究所の多数の方々からアドバイスや情報などを頂き感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 太田正恒、無機材質研究所研究報告書第43号、10章5節、「ホストゲストハイブリッド」(1985)
- 2) 太田正恒、日本物理学会講演概要集、第2分冊、p.110、1997年10月
- 3) 平岡道夫他編著、「ホスト・ゲストケミストリ」(講談社、1984)
- 4) B. E. Kane, Nature, 393(1998) 133
- 5) 数理科学、1988年10月号(サイエンス社)
- 6) 吉田博、寺倉清之、固体物理、24(1989)277
- 7) J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B, 64(1986)189
- 8) H. Tkagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L123
- 9) 安彦兼次、金属、65(1)(1995)53
- 10) 高重正昭、固体物理、22(1987)432、23(1988)522

- 11) 太田正恒, 日本物理学会講演概要集, 第4分冊, p.853, 1998年4月
- 12) 日本化学会編 「物質の進化」(学会出版センター, 1980)
- 13) 丸山茂徳, 磯崎行雄, 「生命と地球の歴史」(岩波書店, 1998)
- 14) エフレイノバ, 「コアセルバイト」(共立出版, 1974)
- 15) A. G. Cairns-Smith, 「Genetic Takeover」(Cambridge Univ. Press, 1982)
- 16) 橋爪秀夫, 鉱物学雑誌, 24(1995)36
- 17) 佐藤清隆, 固体物理, 32(1997)603, 696

## 第3章 6-8アンビルの圧力発生 — アンビルとガasketの破壊と塑性流動 —

### 3. 1 はじめに

6-8アンビルの圧力発生は圧力発生の行き止まりがアンビルの破壊であった<sup>1,2)</sup>。更に高い圧力を発生させる問題はアンビルの破壊の問題へと発展し破壊の機構を明らかにする努力を続けてきた。大昔から、破壊の理論は最大剪断応力説が有名であり、むしろそれだけであると言っても言い過ぎでないように思える。最大剪断応力説は如何なる応力状態でも剪断応力にその材料が破壊に至る最大値(剪断強度)があるというもので直感的にも非常にわかりやすく基本的な考え方である。先に書いたそれだけであると言うのはやはり言い過ぎでよく似た二つの説があり、そもそも破壊のなにに説は丸棒等の単純な形のものに単純な例えば一軸応力の引っ張りとか圧縮が作用したときの破壊応力(強度)を目安にして実際に動作している荷重の状態の組み合わせ応力状態での破壊の基準を決定する理論であり、その組み合わせ応力状態で目安をいかに評価し破壊の機構をはっきりさせ現実の破壊が説明できて広がりを持っているかで妥当かどうかがきまるであろう。もう一度、最大剪断応力説(トレスカの説)は材料が組み合わせ応力下でも剪断応力の最大応力がその値を越えたその場所で応力にそって破壊(正しくは降伏)が起こるとするものである。又、もう一つのミーゼスの説はこれから議論していく中心的な応力変換の不変量に基づいている。応力変換の不変量のうち二次の不変量に基づくがそのままではなく、垂直応力はそれから垂直応力の平均値を差し引いた偏差応力成分の二次の応力不変量である。これは例えば主応力で表現した時主応力を3つの座標軸とした応力空間の各象限で3つの座標軸に等しい方向余弦を持つ平面で囲まれた正八面体の面の正三角形の平面に垂直に作用する応力が平均垂直応力(一次の応力不変量)であり、二次の不変量の平方根を定数倍したものは面に平行に作用する剪断応力に当たりやはり剪断成分である。一次の不変量が垂直応力の平均値なのに対して二次の不変量は標準偏差の関係にある。ミーゼスの説は二次の偏差応力不変量の平方根が一軸応力の時にその値に一致するようにそれを定数倍したものでミーゼスの相当応力と呼ばれる。従って、丸棒の一軸の破壊応力がミーゼスの相当応力になり最大剪断応力説と同じように実際の応力状

態のもとでこの材料のミーゼスの相当応力の値を越えたところで破壊が起こるとするものである。最大剪断応力説とミーゼスの説の違いは、ミーゼスの説は中間応力を考慮しているのに対して最大剪断応力説は最大と最小の応力(差)を考慮しているのみである。それから一軸応力による破壊を両説で一致させると純粋剪断状態での破壊は最大剪断応力説では同じ剪断応力で破壊するとしているのに対してミーゼスの説は1.15倍大きな剪断応力での破壊となる。このように、両説の差は僅かである。丸棒で得られる引っ張りや圧縮強度或いは薄肉円管を捩じることによる剪断強度を材料のそれぞれの強度として実際の荷重の組み合わせ応力下での破壊を外力条件、破壊が起こってくる場所も含めて見積もれるわけである。

### 3. 2 6-8アンビルの立方体アンビルの破壊

これはずっと述べていることであるが、そもそもこの仕事の出発点となっている6-8アンビルの立方体アンビルの破壊ではミーゼスの相当応力はアンビルの破壊を説明できなかった。即ち、有限要素法で計算したミーゼスの相当応力の最大値はすでにPb点やGaAs点付近で圧縮強度のぎりぎりか越えている状態となるが、発生圧力がこの辺りではアンビルの破壊は起こらなかった。なおこれから議論する圧力発生の実験条件は、詳しくはこれまでの解散報告書に書いてあるが、立方体アンビルの中心の切り欠き2mmでガasketと圧力媒体がパイロフィライトでそれぞれ1.5w\*1.5tと一辺5.4mmの正八面体である<sup>3)</sup>。そこでミーゼスの相当応力の最大値を、但し最大値は図3.2に示すように応力の等高線の山としてほぼ同じ値のものが二つある、この場所の平均垂直応力に対してプロットした(図3.1)。ここでアンビル材のタングステンカーバイト(WC)の丸棒の圧縮強度を同じ図に書き込み6-8の圧力発生実験でアンビルが破壊してブローアウトが起こらないもっとも高い圧力点(220kbar)に着目した。ミーゼスの相当応力の等応力線図の典型的な図が図3.2にありアンビル先端の極大の山(A)とガasketの切れ目にできる極大の山(B)の位置がよくわかる。図3.1で220kbarの圧力点のうち(B)の山と丸棒の破壊の点を結ぶとミーゼスの相当応力と平均垂直応力ででき

る応力平面がこの直線によって破壊と安全の二つの領域に分けられた。この直線は実験結果から求めたものであるがこれを破壊直線と呼ぶことにする。この直線は

$$\sigma_0 = S_0 - 3/2 \sigma_m \quad (1)$$

の式であらわされる。

次に、アンビル材の WC の破壊実験として Tsuzii によってなされたテーパアンビルの破壊実験がある<sup>4)</sup>。Tsuzii の実験結果に従って有限要素法で応力状態を計算し、この場合にはミーゼスの相当応力の最大値は一

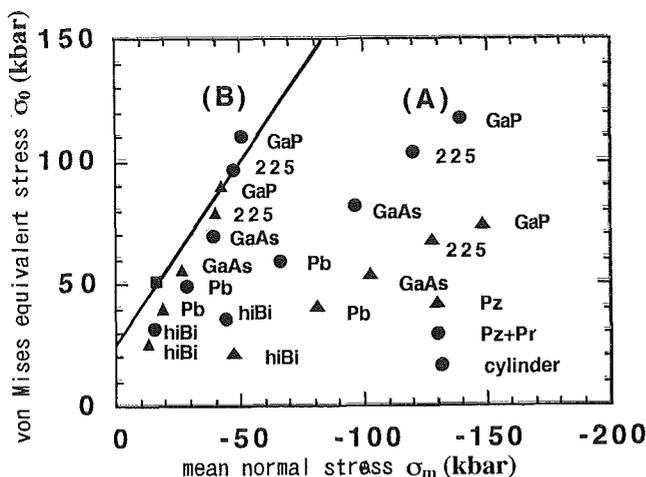


図3.1 6-8アンビルの各圧力点でのミーゼスの相当応力の極大値の  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面へのプロット。(A)はアンビルの先端、(B)はガスケットの切れ目の極大の山。WC の圧縮強度も示す。

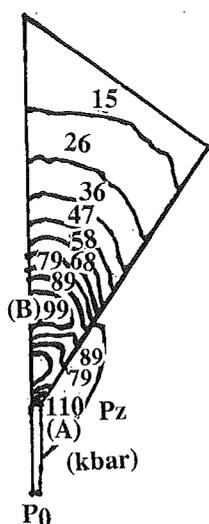


図3.2 圧力 GaP 点(250kbar)でのミーゼスの相当応力の等応力線図。アンビルの先端(A)とガスケットの切れ目(B)の二カ所に極大の山がある。

つありこれを6-8の立方体アンビルと同じようにその場所での平均垂直応力に対してプロットした。テーパアンビルのテーパ角度が大きくなるとアンビルの強度が増しているが、プロットは図3.1の6-8アンビルの立方体アンビルの WC 破壊直線と一致し(1)式の破壊直線上にほぼテーパ角度に従って並んでいる(図3.3)。マッシュサポートプリンシプルの実験結果として有名な破壊実験であるが、テーパの角度によりアンビル先端部の変形が変わりその結果ポアソン比の要請から径方向に新たに負の応力が生じる、結果平均垂直応力が変わるため即ちテーパ角度が大きくなるとより平均垂直応力が大きくなり(1)式によりその分より大きなミーゼスの相当応力で破壊に至るため強度が強くなったのである。かようにしてマッシュサポートプリンシプルが破壊の問題として説明できた、とともにテーパアンビルの破壊実験と6-8の立方体アンビルの破壊は無関係になされた実験であるが今求めた一つの破壊の直線で両者ともに破壊の実験結果を説明できたので(1)式の妥当性がより支持されることとなった。以上いずれもこれまでに解散報告書に詳しく議論してきたことであるが、他に材料が WC に限らず焼結ダイヤモンドもこれをアンビルにしたブリッジマンアンビルの圧力発生を Taniguchi が行っており<sup>5)</sup>、圧力発生の結果のアンビルの破壊を(1)式で説明でき  $S_0$  のところに WC の代わりに焼結ダイヤモンドの値が入ると  $\sigma_m$  の係数の3/2はそのまま焼結ダイヤモンドの破壊の結果が説明できている。更に、Tsuzii が行ったテーパアンビルの実験をアンビルをガスケットの材料であるパイロフィライトで作って同じように破壊実験をおこ

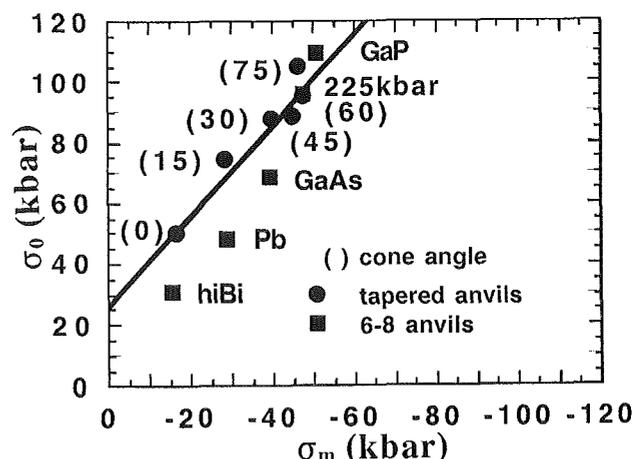


図3.3 6-8アンビルの破壊した圧力点の(B)のミーゼスの相当応力の極大値と圧縮強度を結んで決めた破壊の直線上に、テーパアンビルの破壊実験の各テーパ角度のミーゼスの相当応力の最大値がある。

なった。実験結果から応力状態を有限要素法で計算した。やはり破壊は(1)式に従っており  $S_0$  はパイロフィライトの圧縮強度の半分の数値で  $\sigma_m$  の係数の  $3/2$  はそのまま  $Tsuzii$  の WC のテーパアンビルの破壊の直線に  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面で平行な破壊の直線が得られた。このように WC に限らず焼結ダイヤモンドやパイロフィライトも同様に(1)式で破壊を説明できることがわかった。ミーゼスや最大剪断応力説は破壊や降伏に至る限界値は一定の数値であるが、これまで議論した破壊の直線の(1)式は平均垂直応力(圧力)によってミーゼスの相当応力の限界値の数値が違っている。限界値が応力状態によって変わることについては最大剪断応力説を修正した内部摩擦説がある。これは限界の最大剪断応力の値が垂直応力の影響も受けるとしてその値を  $\mu\sigma$  とし最大剪断応力の限界値  $\tau$  が  $\tau + \mu\sigma$  になると修正したものであり、 $\mu$  は摩擦とのアナロジーから内部摩擦係数と呼ばれる。 $\mu$  は例えば一軸引っ張り、捩じり、一軸圧縮の試験によって決められる。内部摩擦説は金属材料の降伏条件としてはほとんど用いられず土圧などの土の力学や、粉体の力学等によく使われている。最大剪断応力説の修正としての内部摩擦説は最大剪断応力説やミーゼスの説と一緒に通常材料力学の教科書にでていた破壊や降伏の条件である。しかしこれまで議論した破壊の直線(1)式は教科書になくまた内部摩擦説でもない。まず限界値を見積もっているのは剪断応力ではなくミーゼスの相当応力である、そして補正は垂直応力ではなく平均垂直応力である。係数は  $\mu$  で材料によって決まるのに対して今のところ  $3/2$  と材料で共通になっている。内部摩擦説は取り扱っているのは応力のテンソルであるが(1)の破壊直線は一次と二次の応力変換の不変量でスカラーである。以上のことから最大剪断応力説とミーゼスの説があり、内部摩擦説は最大剪断応力説の修正であるのに対して破壊の直線(1)はミーゼスの説の修正と考えて妥当であろう。(1)式はスカラーで取り扱っている分だけ計算が容易である。又内部摩擦説で取り扱っているのが土の力学等比較的垂直応力或いは圧力の高い状態での破壊であるとあり(1)式も高圧装置の破壊の解析から出てきたクライテリオンで同様の応力状態の領域での破壊条件の修正である。

### 3. 3 パイロフィライトの流動

パイロフィライトは脆性破壊である。事実テーパアンビルの破壊実験を行う時ラムの移動をマグネスケール(分解能  $1 \mu\text{m}$ )でモニターしているが、加圧により

直線的に進んできたラムが破壊点で急にとぎれてしまっている。破壊の前に目立った塑性変形がなくバカッと割れる破壊である。しかしパイロフィライトはガスケットとしての働きがあり高圧研究者の間では塑性流動がまた関心の持たれる材料でもある。(1)式で破壊を評価する場合パイロフィライトのテーパアンビルの破壊実験で塑性変形があるのかどうかは今の場合プレスラムの進みが直線的で破壊点で急に途切れていることや割れた後のアンビルトップに塑性変形の跡が見いだせない事等があげられる。従って今の時点ではテーパアンビルの破壊の測定には塑性変形を考慮しなくても大きな間違いではないであろう。

ここで更に前の報告でパイロフィライトの流動の解析をしているこの結果からも(1)式の妥当性を見てみよう<sup>7,8)</sup>。パイロフィライトの塑性流動は幾何学的に単純であり、これまでに研究のあるブリッジマンアンビルでおこなった。新しく流動モデルとして提唱したものはブリッジマンアンビルがガスケットの厚みが極端に厚いと丸棒の破壊試験機でありその延長線上に高圧装置としてのブリッジマンアンビルがあるというモデルである。そして圧力発生を行うには異常に厚いガスケットを加圧すると圧縮強度は定まらず厚さに依存する結果が得られた。本来圧縮強度は試験片の長さに関係なく定まる量である。しかし、今ここで話題になっているのは圧力発生時のガスケットとしては厚すぎるが試験片のテストピースとしては少し短いかそれぐらいの長さから通常の薄いガスケットの厚みまでの圧縮強度をテストして一軸丸棒の破壊の延長線上の問題として圧縮強度の厚み依存性を考えることである。まずはいずれの厚さにしろガスケットのパイロフィライトを加圧すると最初パイロフィライトの圧縮強度でガスケット全体が一様に降伏しアンビルの外側に向かって流動を始める。流動が止まると止まったのであるからアンビルの径方向に中心が圧力の高くなる圧力分布ができる。するとガスケットの中心部では  $\sigma_m$  が負側に大きくなるため破壊の直線の(1)式の関係から降伏状態から弾性状態へ復帰する。中心部が弾性状態に戻ったので再び反力ができ更に加圧が可能となり、加圧により中心部が再び更に高い応力で降伏する。するとその領域からアンビルの外側に向かって再び流動が始まり、それが止められることによりまた中心部が弾性状態に復帰する、以後このように同じ事を繰り返し徐々にアンビルの中心部へ降伏領域が進行していくとともに弾性領域の面積が小さくなり応力が集中してくるためロードに対するアンビルの進みも直線からずれて大

きくなりロードと進みの関係がノンリニアな塑性変形が進み、遂に中心まで降伏が至りこの厚みでの圧縮強度となる。以上、ガスケットの流動過程から流動領域での力の釣り合いは図3.4のモデルで表されるように

$$h(P_r^2 - P_r^1) = 2 \mu P_z dr \quad (2)$$

となる。

破壊の(1)式の関係は

$$P_z - 4 P_r = 2 S_0 \quad (3)$$

となる。

微小領域では

$$dP_r/dr = - 2 \mu P_z/h \quad (4)$$

破壊の条件(2)と境界条件から(4)の微分方程式の解は

$$P_r = 1/2 S_0 \exp(8 \mu/h(a-r) - 1) \quad (5)$$

$$P_z = 2 S_0 \exp(8 \mu/h(a-r)) \quad (6)$$

となる。

ガスケットの流動の話詳しくここまで長々と引用したのは、高圧装置ということで特別なことが起こっているのではなく、材料力学の延長線上で高圧装置であるブリッジマンアンビルのガスケットの流動を解析できていることを強調したいのである。その上で、(1)式の破壊の直線の妥当性について、残念ながら図3.5で(6)式はデータを説明していることから破壊を出発点にする流動のモデルの妥当性を説明できても破壊の直線の式、(1)式(このモデルでは(3)式)が妥当かどうかは図3.5だけからはわからない。ミーゼスの説で破壊が起こるならば(3)式の代わりに

$$P_z - P_r = 2 S_0 \quad (7)$$

で与えられる。

ここで、パイロフィライトの圧縮応力の  $2 S_0$  は0.55kbar

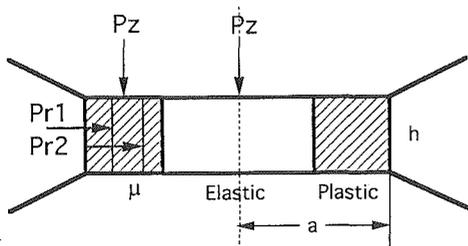


図3.4 ブリッジマンアンビルでの破壊を出発点にしたガスケットの流動モデル。流動領域での力の釣り合いを表す。

である。ブリッジマンアンビルはパイロフィライトをガスケットにして通常100kbar 付近で使われる装置である。次に(3)式と(7)式を比べるとパイロフィライトの  $2 S_0$  は0.55kbar と小さいため100kbar 付近ではミーゼスの説の(7)式は  $P_z = P_r$  とほとんど静水圧になってしまう、一方(3)式では  $P_z = 4 P_r$  である。この結果はブリッジマンアンビルを使っている立場からは横方向の圧力が7割や4割であるので、(7)式は考えにくい、(3)式では25%は大きく見えるが流動領域で縦と横の圧力の差が最大で25%ということを実感に近い結果である。しかし、何れにせよ  $P_r$  の測定をすればはっきりする。大昔、Okai, yoshimoto によるブリッジマンアンビルの圧力発生の結果がある。これをWakatsuki の剪断強度とクリティカルなガスケットの厚みという考え方で解析している<sup>9-10</sup>。それによると発生圧力と荷重のデータを説明するには剪断強度( $\tau$ )が圧力の一次の関数であることが必要となり次の関係式が求まった。

$$\tau = 0.22P + 0.25 \quad (8)$$

Wakatsuki の流動モデルは剪断強度  $\tau$  が圧力の一次の関数ならば数式上は我々が提唱した流動モデルになる。圧力は(6)式と同様の式で求まり  $\exp$  のかたの係数は0.44となる、一方図3.5のデータを説明した  $\exp$  のかたの  $8 \mu$  も0.44である。昔のブリッジマンアンビルのガスケットの厚さの薄い高圧側のデータと極端にガスケットの厚い低圧側のデータはつながっている、(6)式で全圧力発生領域を説明できる。Wakatsuki の剪断強度でもデータを説明できているのになんで新しい流動のモデルをとということになるかもしれない。それは前回の報告で詳しく議論しているの、ここでは

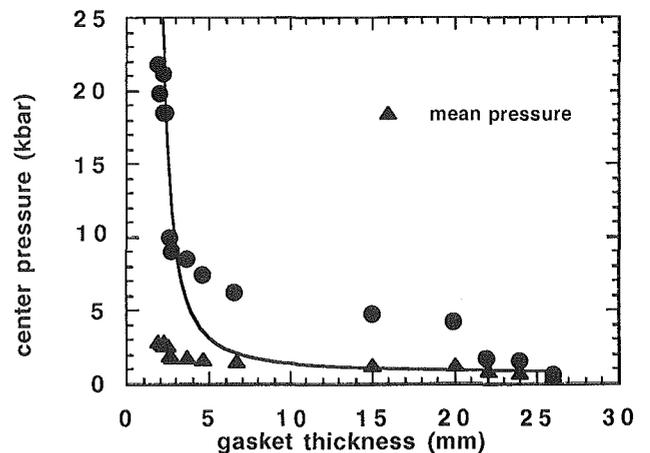


図3.5 パイロフィライトガスケットの厚さと圧縮強度。平均面圧と中心圧力のプロット。実線は(6)式の計算結果。

Wakatsuki はガスケット内は静水圧としているが静水圧では剪断はないので破壊は始まらない従って流動しないので径方向の圧力分布が作れないということだけを述べておく。(8)式は  $\tau$  を  $P_r$  と取れば(3)式となり定数の符号を除いて WC で見つかった破壊の直線が昔圧力発生を決めたパイロフィライトの流動の解析の中にあつた少し興奮するような結果であるが。しかし Wakatsuki の式には  $\mu$  がない。 $\mu$  が 1 付近ならば(8)式は(3)式と同じ結果であるが、 $4\mu$  が 0.22 と(8)式の  $P$  の係数 0.22 が一致しただけである。ガスケットがパイロフィライトでアンビルが WC の時と焼結ダイヤモンドの時では臨界の厚み  $h_c$  が違っており  $\mu$  がないとこの違いを説明できない。図3.5の曲線だけでは破壊の直線の関係の(3)式が成立しているかどうかわからない。高圧領域では  $P_r$  の測定が可能なので測定すればはっきりする。ともあれ、ミーゼスの説ではブリッジマンアンビルの常識的な圧力空間ではない。

### 3. 4 タングステンカーバイト (WC) の塑性変形

これまでのことからミーゼスの相当応力 ( $\sigma_0$ ) が  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面内で破壊の直線 (1) を越えたところが降伏すると考えられそうである<sup>12)</sup>。そう考えるようになったそもそもの最初は 6-8 アンビルの圧力発生実験で 2 つの破壊したアンビルのミーゼスの相当応力の最大値を  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面上で結んで破壊の直線 (1) を決めたものが、丁度 Tsuzii のマッシュサポート実験の WC のテーパアンビルの破壊の応力計算から得られたミーゼスの相当応力の最大値が  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面上で同じ破壊直線上にあつたのである (図3.3)。このようにミーゼスの相当応力の内最大値が破壊直線 (1) を越えたことをもって実際に何れのアンビルも破壊していた。しかし、ここで考えてみるに破壊の直線 (1) を最初に越えるのはミーゼスの相当応力の最大値とは限らないのでは、確かにミーゼスの説では文句なく最大値が最初に限界値を越えるがそのことをそのまま破壊の直線 (1) 式にあてはめてきたのである。実際はどうなっているのかを見るために計算したアンビル全体のミーゼスの相当応力を  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面にプロットした。図3.6は Tsuzii の破壊実験のテーパ角度が 30 度のアンビルの破壊時のミーゼスの相当応力の計算結果である。図に描いてある 2 本の直線は破壊の直線で下側の線は WC の圧縮強度にあたり上側の線は計算したミーゼスの相当応力を通る最も上の線にあたる。圧縮強度にあたる線は WC の破壊直線であり図3.6で明らかなようにミーゼスの相当応力の最大値もほぼこの直線の近くにある。上と

下の直線は 5 kbar 程の中で割合狭いことからミーゼスの相当応力の最大値は WC の破壊の直線を越える最初のグループとって良さそうである。もうすこしはっきりさせるために、計算した全ミーゼスの相当応力についてそれを通るように破壊の直線に平行な線をひき縦軸  $\sigma_0$  との交点の値を各々について求めこれを仮のイールド点と呼びこの切片の値のマップを描いたのが図3.7である。この図から圧縮強度 50 kbar の切片の値 25 kbar がアンビルの中心部からほぼアンビルのテーパ表面まで広がっておりアンビルの破壊した形と同形ではないかと推測している。即ちアンビルトップが破壊せずに軸方向にすり鉢状に陥没する形の降伏の形状である。この結果を図3.6で見ると破壊直線から上の即ち二つの直線に挟まれた部分が降伏した部分となり、ミーゼスの相当応力の最大値が破壊の直線を越えると図3.7の破壊形状に相当するような部分がアンビル内で既に降伏状態になっているわけである。破壊実験の上ではミーゼスの相当応力の最大値が破壊の直線を越えたところが破壊した荷重点になっているのだろう。先に最初に破壊直線を越えたグループと書いたが図3.6で上の直線が下の破壊の直線まで平行移動する時にこの直線を越える順番に降伏が広がってゆくのであろう、図3.7ではアンビル中心からテーパ表面に向かってすり鉢状に降伏する数が上の直線が下がってくるにつれて増えてきているはずである。この

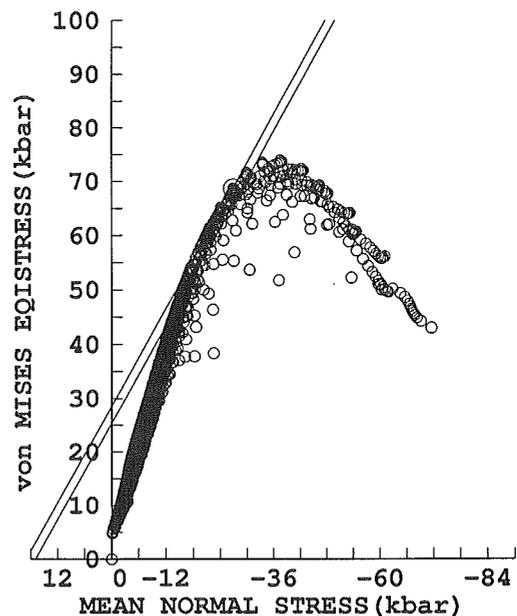


図3.6 テーパ角度30度の WC テーパアンビルの破壊点で計算した全ミーゼスの相当応力の  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面へのプロット。二本の直線は圧縮強度を通る破壊の直線とミーゼスの相当応力を通る破壊の直線の中で最も外側の直線。

直線の平行移動に従って WC は塑性変形するであろうか。プレスラムの進みが破壊する少し前に直線からずれたような測定がテーパアンビルではないのでわからない。又、テーパ表面の陥没を起こすあたりが鉢巻き状に膨らむとかアンビルトップの中心がへこむとかがおこりそうであるが、これらの測定も知らない。そして丸棒の一軸圧縮から決めた破壊の直線がそのまま塑性変形の始まりのクライテリオンとして使えそうに思える。

WC の塑性変形については6-8アンビルの圧力発生でのデータがある。各圧力発生実験後加圧後アンビルの形状の測定を三次元測定器で行った。分解能は  $1\ \mu$  である。測定は立方体アンビルのガスケットが流動している面の高さの変化をアンビル先端の切り欠きから正方形平面の対角線に沿って行った。8個のアンビルで1個のアンビルについて3面の測定があり合計24個のデータの平均値をとった。他に切り欠きがある軸の体対角線の長さをマイクロメーターで測定し、切り欠きの辺の長さをステージの移動距離の測定(分解能  $1\ \mu$ )できる顕微鏡の下で測った。各圧力発生後の測定結果を図3.8に示す<sup>13)</sup>。図より塑性変形は hiBa 点(120kbar)の圧力発生後に始まっている。この塑性変形の進行は GaP 点の上のアンビル破壊点につながる変形である。即ちガスケットの切れ目のところで体対

角線を軸としてすり鉢状の面ですべり、ガスケットに覆われたアンビル先端部が陥没する破壊である。アンビル先端部が次第に陥没していきガスケットの切れ目の後ろ側でアンビルが膨らんできているのが測定されている。陥没したアンビル先端部には塑性変形は認められないことは切り欠きの辺の長さが変わらないことからわかる。次に hiBa 点での応力計算の結果を見る。図3.9はテーパアンビルの時と同じように  $\sigma_0$ - $\sigma_m$  平面にプロットしたアンビル内の全部のミーゼスの相当応力である。図から明らかなようにミーゼスの相当応力の最大値はほぼ等しい値で二カ所にある。いずれの値もこの圧力点ではクリティカルな値69kbar からはまだ30kbar も低い結果となっている。二つの直線はそれぞれ WC アンビル材の丸棒から得られた圧縮強度の破壊の直線と、この破壊の直線に平行な直線を引きミーゼスの相当応力を通る直線のうち最も外側の線である。先のテーパアンビルの結果とは逆に圧縮強度の破壊の直線が上にあり二つの直線には約20kbar

表3.1 切り欠きと体対角線の各圧力点での長さの変化(mm)

	delta	body diagonal
start	2.007	17.337
hiBi(77kb)	2.001	17.334
hiBa(120kb)	1.997	17.321
Pb(130kb)	1.994	17.313
ZnS(150kb)	1.997	17.310

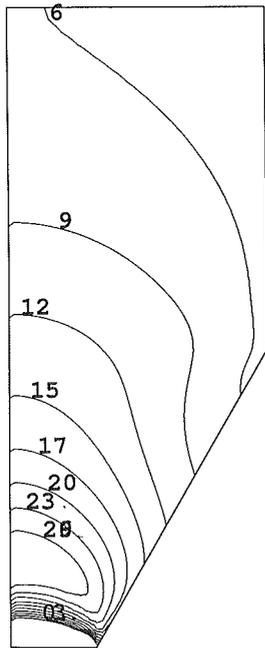


図3.7 テーパ角度30度の WC テーパアンビルの仮のイールド点の等応力線図。  $\sigma_0$ - $\sigma_m$  平面で各々のミーゼスの相当応力を通る破壊の直線が  $\sigma_0$  軸を切る値をその場所の仮のイールド点とした。

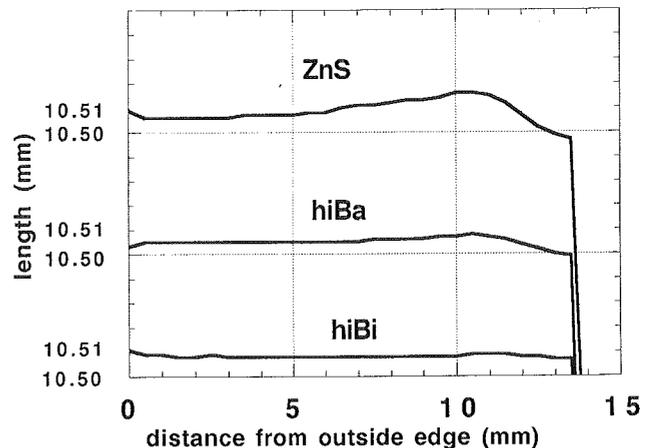


図3.8 6-8立方体アンビルの加圧後の塑性変形。アンビルの先端切り欠きの出口から立方体表面の対角線にそって測定。hiBi=77kbar, hiBa=120kbar, ZnS=150kbar

のひらきがある。次に縦軸( $\sigma_0$ )の切片である仮のイールド点の等応力線図を図3.10に示す。アンビル先端部分は白くなっているがここは負の値になる場所で低いため線図にはしなかった。即ち実験結果どうりガスケットに覆われたアンビル先端部分は降伏しない計算になっている。ガスケットの切れ目あたりにマップは線図の混んだ山がありすり鉢状にこの山の峰に沿ってずれ、降伏しないアンビル先端部がずれにもなってアンビルの中心軸に沿って陥没しそうである。弾性状態のみの計算から言っているのアンビル先端部分が徐々に陥没していく様子を示すことはできないが。その前にどこが降伏点なのか決められない。先にテーパアンビルでは丸棒の圧縮強度の破壊の直線が降伏線になっているのではと議論した。しかし6-8の立方体アンビルのこの結果を見ると圧縮強度から求まる仮のイールド点よりも10kbarも低い点で降伏が始まりそうである。確かに、テーパアンビルでは塑性変形は測定してないのであるが。但し、6-8の実験は東芝タンガロイ製のマイクロアロイ F の WC で圧力発生を行い、圧縮強度は69kbar とテーパアンビルの破壊実験の WC の50kbar に比べて明らかに高く逆のセンスである。マイクロアロイ F は WC の中では最も大きな圧縮強度である。そのため破壊点である圧縮強度までにはっきりと塑性変形をとめない、低い所に降伏点があるのかもしれないと我々のデータに都合のいい

ことを想像してしまう。6-8アンビルとテーパアンビルで違った結果になっているのは WC の違いだけなのだろうか。作用している荷重の値はテーパアンビルはガスケットがないので精度よく測れている、ガスケットがある分6-8の計算に使った荷重の精度は悪いがそれにしても差が大きすぎる。始めにかえって逆に6-8の結果を使ってテーパアンビルの降伏点を仮のイールド点の15kbar 付近とすると破壊したテーパアンビルの仮のイールド点である図3.7で明らかのように中心軸からアンビル表面まではっきりと降伏が達している最も高い仮のイールド点が15kbar 付近であり、25kbar では等応力線は表面まで達してない。改めて図3.7を見直すと破壊するためには15kbar 付近が降伏点でそれより高いところは降伏してずれるとするこれぐらいの降伏領域が必要かもしれない。又、WC の丸棒の破壊実験で歪みゲージをつけて測定すると破壊点の六割とか七割のところで応力と歪みの関係が直線からずれ降伏があるようである。もしそうなら、6-8の圧力発生の結果は仮のイールド点の15kbar 付近が降伏点でその破壊の直線を越えたところから降伏し結果アンビルの塑性変形として観測されているとして計算と実験があう。又、6-8アンビルはアンビルの破壊点を考えて200kbar 付近まで問題なく圧力を発生できることは事実であるが、この結果は低い hiBa 点付近でも繰り返し使うことにより塑性変形は進んで行くことを示している。このことは6-8に限らず高压装置一般に言えることであり安全領域と思える圧力領域で繰り返し使ってもそのうちアンビルはわれるし、

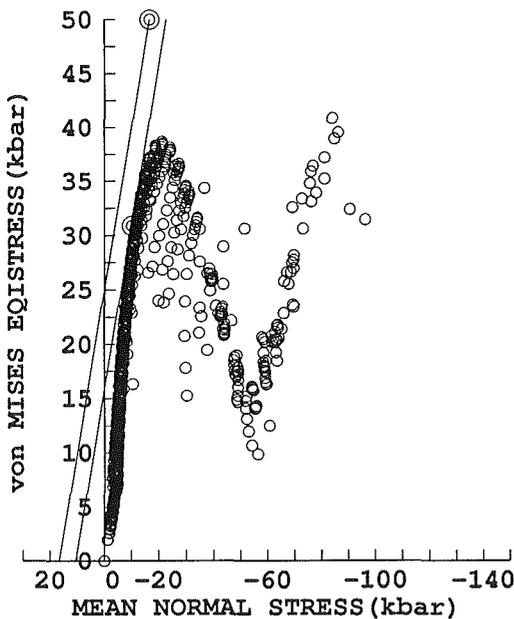


図3.9 6-8アンビルの hiBa 点での全ミーゼスの相当応力の  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面へのプロット。二本の直線はミーゼスの相当応力を通る破壊の直線の中で最も外側の直線と圧縮強度を通る破壊の直線。

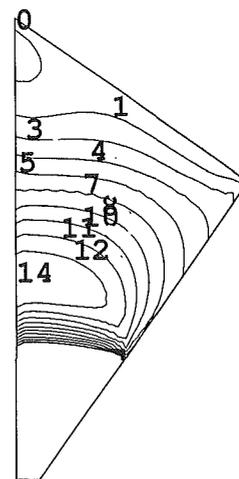


図3.10 6-8アンビルの hiBa 点での仮のイールド点の等応力線図。  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面で各々のミーゼスの相当応力を通る破壊の直線が  $\sigma_0$  軸を切る値をその場所の仮のイールド点とした。

高温実験をすると殊に WC の強度が下がるためなお低い圧力で塑性変形が進み破壊に繋がる。これらの根拠が今回得られたと考える。

### 3. 5 $\sigma_m$ の係数3/2

破壊のクライテリオンで破壊の直線(1)はミーゼスの説を修正したものであり、これは最大剪断応力説を修正した内部摩擦説に相当するものであることはすでに議論した。これまでの実験結果から(1)式の $\sigma_m$ の係数3/2は材料によらず共通に同じ値であった。しかし3/2はなんなのかわかっていない。そこで今、テーパアンビルの中からテーパ角度が30度のアンビルの破壊実験の応力計算で破壊の直線(1)の $\sigma_m$ の係数を仮に2とした場合についてこれまでの3/2の場合と比較してみる。まずミーゼスの相当応力の $\sigma_0$ - $\sigma_m$ 平面へのプロットで破壊の直線の $\sigma_m$ の係数を2としたものを図3.11に示す。係数が3/2の図3.9と比較すると係数が2の方が勾配がきつくなるから当然であるが二つの線の間隔が狭く $\sigma_0$ 、 $\sigma_m$ の小さな値の所までが間に挟まっている。次に、係数が2の場合の仮のイールド点と呼んでいる各ミーゼスの相当応力を通して破壊の直線に平行な線を引いて $\sigma_0$ 軸の切片の値の等応力線図を図3.12に示す。図3.12を見ると、アンビルトップが降伏しないこと、そしてそのアンビルトップがそのす

ぐ下ですり鉢状にアンビルの中心軸にそって陥没することが想像できる。係数が3/2に比べて陥没するアンビルトップが厚くなりその分よりアンビルの後ろ側ですべり面の断層ができている、そして等応力線が立ってくるようである。以上のことから係数が2になっても3/2のときと本質的には変わっていないことがわかる。図3.11, 3.12は3/2とは少し違ってきているが破壊の時に起こることは同じようである。実験は tsuzii の実験であるので破壊したアンビルを見ていないがこの計算の比較から2と3/2の判定を破壊したアンビルの状態と比較して簡単にできるとは思えない。

さて、破壊のミーゼスの説は偏差応力の二次の応力不変量が一軸応力にあうように定数を乗じてそれをミーゼスの相当応力と呼び、応力状態のいかにかわらずミーゼスの相当応力がその材料固有の限界値に達した時その場所から降伏が起こるとするものである。破壊は応力不変量がある一定値になったときに起こると考えるのは意味があることである。応力不変量はスカラーであり状態量である。又、破壊は最大剪断応力説で代表されるように応力差によって起こると考えられている。ミーゼスの相当応力は八面体の剪断応力にあたりそれに定数を乗じたものである。材料力学の教科書によると静水圧下で金属は降伏しないことが

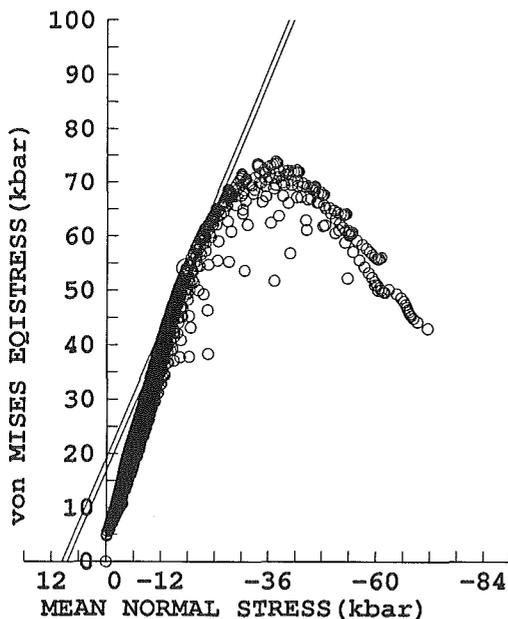


図3.11 テーパ角度30度の WC テーパアンビルの破壊点で計算した全ミーゼスの相当応力の $\sigma_0$ - $\sigma_m$ 平面へのプロット。二本の直線は図3.6と比べての $\sigma_m$ の係数を2.0として圧縮強度を通る破壊の直線とミーゼスの相当応力を通る破壊の直線の中で最も外側の直線。

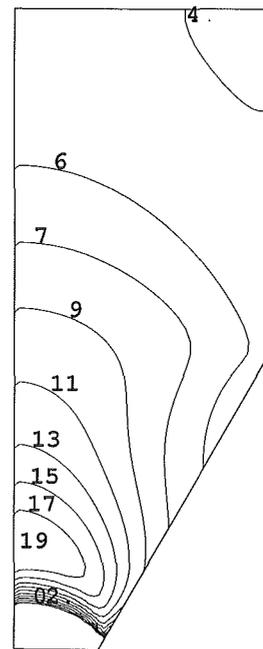


図3.12 テーパ角度30度の WC テーパアンビルの仮のイールド点の等応力線図。但し図3.7と比べて、 $\sigma_0$ - $\sigma_m$ 平面で各々のミーゼスの相当応力を通る破壊の直線の $\sigma_m$ の係数を2.0として $\sigma_0$ 軸を切る値をその場所の仮のイールド点とした。

ブリッジマン等によってたしかめられている。そのため、全ての材料力学の教科書は降伏には圧力がかんけないとして垂直応力から平均垂直応力(圧力)をひいた偏差応力の二次の不変量を(その定数倍がミーゼスの相当応力になる)材料の限界値にあてはめて破壊のクライテリオンとしている。ミーゼスの説も最大剪断応力説も金属の降伏にはよくあう。しかしながら、静水圧で降伏しないからといって材料の限界値が圧力に無関係といえるのだろうか。圧力によって破壊しにくくなるというのは常識的であるしブリッジマンの実験結果とも矛盾しない。ここで二次の応力不変量とミーゼスの相当応力の関係を考察する。二次の不変量  $I_2$  は xyz 一般座標で次式になる。

$$I_2 = -(\sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_y) + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2 \quad (11)$$

$I_2$  を変形すると

$$\begin{aligned} & -(\sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_y) + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2 \\ & = 1/6((\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 \\ & \quad - 2 * (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)^2 \\ & \quad + 6 * (\tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2)) \end{aligned} \quad (12)$$

(12)の両辺を3倍すると

$$3I_2 = \sigma_0^2 - (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)^2 \quad (13)$$

の関係が得られる。ここで  $\sigma_0$  はミーゼスの相当応力である。さて  $\sigma_x = 2S_0$  その他の応力がすべて0の時  $I_2 = 0$ ,  $\sigma_0 = -(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = 2S_0$  となる。今  $2S_0$  をこの材料の一軸圧縮強度とする。一軸圧縮では図3.13のAにそって負荷されy点で破壊する。次に垂直応力の

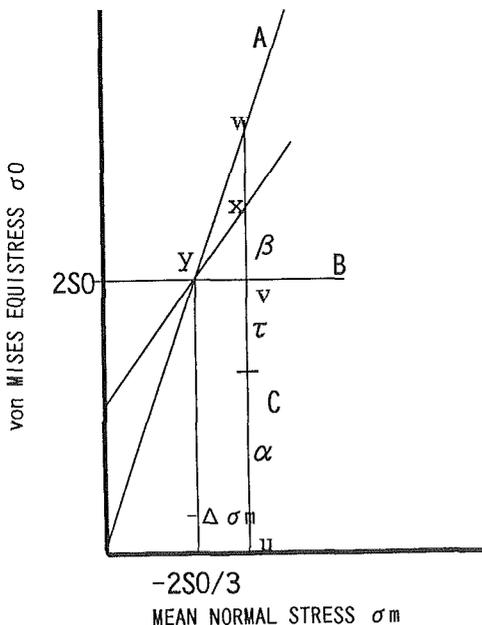


図3.13  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面上での応力状態と破壊の考察。  
 $2S_0$ は一軸圧縮強度。

平均値  $-\sigma_m$  が  $2S_0/3$  から  $-\Delta\sigma_m$  だけ増えた u 点の平均垂直応力のところで考えてみる。一軸圧縮に相当するところは w 点でここでは  $I_2 = 0$  である。しかし y 点ですでに破壊しているなのでこの応力状態は実現されない。ミーゼスの説は直線 B である。この平均垂直応力でのミーゼスの点 v でミーゼスの相当応力の二乗が仮に垂直応力からの寄与  $\alpha^2$  と剪断応力からの寄与  $\tau^2$  の和とすると

$$\sigma_0^2 = \alpha^2 + \tau^2 = (2S_0)^2 \quad (14)$$

とおける。この時  $3I_2$  の垂直応力の寄与は

$$3I_2(\sigma) = -(2S_0 + 3\Delta\sigma_m)^2 + \alpha^2 \quad (15)$$

である。一方剪断応力の寄与は  $\tau^2$  なので結局

$$\begin{aligned} 3I_2 & = -(2S_0 + 3\Delta\sigma_m)^2 + \alpha^2 + \tau^2 \\ & = -(2S_0 + 3\Delta\sigma_m)^2 + \sigma_0^2 \end{aligned} \quad (16)$$

$$3I_2 = -(2S_0 + 3\Delta\sigma_m)^2 + (2S_0)^2 \quad (17)$$

$$= -(2(2S_0)(3\Delta\sigma_m) + (3\Delta\sigma_m)^2) \quad (18)$$

ミーゼスの説では平均垂直応力によって二次の応力不変量がかかる。(18)式の右辺は一次の応力不変量  $I_1$  の関数である。そこで

$$f(I_1) = 2(2S_0)(3\Delta\sigma_m) + (3\Delta\sigma_m)^2$$

とするとミーゼスの相当応力の v 点から vw の間の点  $(2S_0)^2 + \beta^2$  を  $\beta^2$  を仮定することによって考えると ( $\beta^2$  は垂直又は剪断応力又はそれらの和)

$$3I_2 + rf(I_1) = 0 \quad (19)$$

が r が 0 と 1 の間で成り立つ。  $\Delta\sigma_m$  のそんなに広くない範囲では r が一定として良いだろう。(16)式と(19)式から図3.13に示すように破壊の直線が求まる。勾配は 3 と 0 の間である。破壊の直線(1)は勾配が  $3/2$  で丁度真ん中である。極端に勾配が 3 や 0 に近くないかぎり測定精度を考慮すると真ん中の  $3/2$  の勾配になる確率が高いであろう。更に WC, パイロファイライト, 焼結ダイヤモンドで勾配が同じであったのは圧され方が同じなので同じように  $\beta^2$  がたつたためと思える。金属でミーゼスの説がなりたつのは r が 1 に近く  $\beta^2$  の立ち上がりが小さいためであろう。ミーゼスの説は r が 1 で  $\sigma_m$  の勾配が 0 また勾配は 3 より大きくならない。破壊の直線(1)式が平均垂直応力の広い範囲で成立するかどうかは実験で確かめるしかなさそうである。

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第16号 p103(1978)
- 2) 無機材質研究所研究報告書第36号 p90(1983)
- 3) 無機材質研究所研究報告書第55号 p65(1988)
- 4) 辻井清一郎, 地主美智男: 第11回高压討論会講演要旨集 p178(1970)
- 5) T. Taniguchi, O. Shimomura, and S. Yamaoka: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1993)4012
- 6) 益田森治, 室田忠雄: 工業塑性力学 p94(養賢堂発行)
- 7) 無機材質研究所研究報告書第75号 p47(1993)
- 8) 吉本次一郎: 第34回高压討論会講演要旨集 p150(1993)
- 9) M. Wakatsuki, K. Ichinose, and T. Aoki: Jpn. J. Appl. Phys. 11(1972)578
- 10) B. Okai and J. Yoshimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 10(1971)534
- 11) B. Okai and J. Yoshimoto: High Temp - High Press 5(1973)675
- 12) 吉本次一郎: 第37回高压討論会講演要旨集 p138(1996)
- 13) J. Yoshimoto: Rev. High Pressure Sci. Technol. 7(1998)1514

## 第4章 粉末中性子回折による構造精密化の高度化

### 4.1 VEGAで測定した強度データのリートベルト解析

われわれは1983年以来、高エネルギー物理学研究所(現高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所)の中性子散乱研究施設 KENS において飛行時間(time-of-flight: TOF)型 TOF 粉末回折装置 HRP<sup>1)</sup>を稼働し、高温超伝導体を中心とする無機・金属化合物の構造解析に利用してきた。HRP は一時しのぎの仮設的な装置にすぎず、計数効率があまりにも低いところに致命的な欠点があった。もっと本格的な装置を建設すべきだという声がしだいに高まり、数年の準備・製作期間を経て、1993年の秋から後継機 VEGA<sup>2)</sup>の運転を開始した。VEGA は後方、90°、前方の位置に三つの検出器バンクを備えている(図4.1)。各バンクには棒状の一次元位置敏感型検出器(1D-PSD)を二次元的に敷きつめた。このような斬新な光学系を採用したのは、検出器を水平面上に並べる従来の方法では大きな立体角を確保できず、計数効率を高める上で限界があったからである。1D-PSDを使えば、デバイゼラー環に沿って強度を合計できるばかりでなく、不感帯の存在による強度の低下を最小限に抑制しうる。

粉末中性子回折装置で測定した強度データは、通常、リートベルト法で解析される。リートベルト解析では、各反射のプロファイル形を近似するためのプロファイル関数が必要となる<sup>3)</sup>。TOF 粉末中性子回折に

おけるプロファイル形は減速材の材質・形状・温度、poisoningの有無、光学系、検出器の種類・形状・配置などの多種多様な因子に影響されるため、物理的に意味のある式でプロファイルを表現しようとする、どうしても観測パターンに対するフィットが悪くなってしまう。HRP 専用のリートベルト解析プログラム<sup>4,5)</sup>では、二つの Cole-Windsor 関数<sup>6)</sup>を(1-R):Rの比で足し合わせた経験式(以後、旧関数とよぶ)をプロファイル関数に採用していた。分解能がもっとも高い VEGA の後方バンク( $\Delta d/d \approx 2 \times 10^{-3}$ )で測定した Si の強度データを対象とし、旧関数により個々の反射の当てはめを行ったところ、旧関数はもはや VEGA の強度データには通用しないことがわかった。311反射に対する当てはめの結果を図4.2に示す。拡大部分から明らかなように、低波長側の裾で観測強度が計算強度(破線)より系統的に高くなっている。

旧関数では、ピーク位置より低波長側の部分はガウス関数にほかならない。そこで裾における減衰の程度を減らすために、この部分を三つの一次プロファイル・パラメーター(Primary Profile Parameter: PPP)  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$ ,  $\eta$ を含む擬 Voigt 関数

$$F(\Delta t_{ik}) = \eta (1 + \Delta t_{ik}^2 / 2 \sigma_0^2)^{-1} + (1 - \eta) \exp(-\Delta t_{ik}^2 / 2 \sigma_1^2) \quad (1)$$

に変更してみた<sup>7)</sup>。ただし  $\Delta t_{ik} = t_i - t_k < 0$ ,  $t_i$  は  $i$  番目の

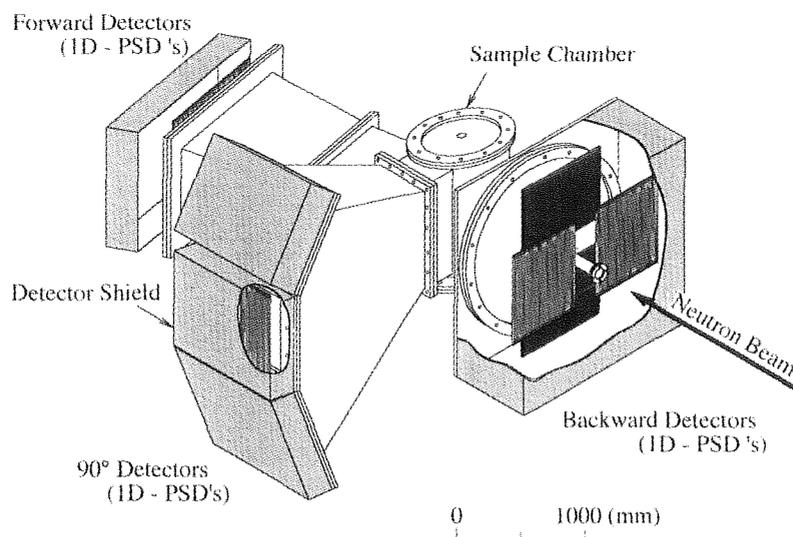


図4.1 KENSのTOF粉末中性子回折装置 VEGA。

データの TOF,  $t_k$  はピーク位置の TOF である。この新しいプロファイル関数(以後、新関数とよぶ)で 311 反射の当てはめを行ったときの  $R_{wp}$  は 2.50% であり、旧関数を用いたとき ( $R_{wp}=7.37%$ ) に比べ激減した。低波長側の裾におけるフィットがきわめてよくなったのが、(1)式、第1項のローレンツ成分が追加されたためであるのはいままでのない。

次に全 TOF 領域の反射に対し新関数による局所的な当てはめを行い、七つの PPP,  $\sigma_0, \sigma_1, \eta, \sigma_2, \gamma_1, \gamma_2, R$  ( $\sigma_0$  と  $\eta$  以外は HRP 用プロファイル関数<sup>1)</sup> 中の PPP と同じ) を精密化した後、これらのパラメータの格子面間隔 ( $d$ ) 依存性を決定した。こうして求めた 7 つの式 (18 の二次プロファイル・パラメータを含む) を新関数とともに TOF 中性子回折用リートベルト解析プログラム<sup>4,5)</sup> に組み込んだ。

このプログラムにより Si 標準試料 (NIST 製 SRM 640b) の強度データを解析した結果を図 4.3 に示す。観測および計算パターンが実によく一致していることがわかる。 $R$  因子は  $R_{wp}=4.72%$  ( $S=R_{wp}/R_c=1.02$ ),  $R_p=3.35%$ ,  $R_B=0.81%$ ,  $R_f=0.60%$  ときわめて低く、等方性原子変位パラメータ  $B$  の値  $0.0049(4) \text{ nm}^2$  は文献

値  $0.00461 \text{ nm}^2$  にかなり近かった。

#### 4. 2 部分プロファイル緩和によるリートベルト解析

引き続き、種々の酸化物にも新関数を適用してみた。その過程で気づいたのは、ひずみや結晶子サイズ効果によるプロファイルの広がりか回折指数  $hkl$  (言い換えれば散乱ベクトル  $Q$  の方向) に依存する試料で  $R$  因子がかなり悪化することである。PPP が  $d$  の滑らかな関数であるかぎり、こういった異方的なプロファイルの広がりをきちんと表現することはできない。新・旧両関数のいずれも、物理的な意味の追求を放棄することと引き換えにフィットのよさを実現している。このような関数に異方的な広がりの  $hkl$  依存性を導入するのは不可能に近い。

そこでユーザーが指定した孤立反射の PPP だけ二次プロファイル・パラメータと独立に精密化するという新たな手法を試みることにした<sup>7)</sup>。たとえば  $\sigma_0$  の  $d$  依存性は

$$\sigma_0 = \exp(\sigma_{01} + \sigma_{02} + d^{2.5} + \sigma_{03}d^{1/2})$$

という式で近似しているが、この場合、 $\sigma_0$  が PPP,  $\sigma_{01}$ ,

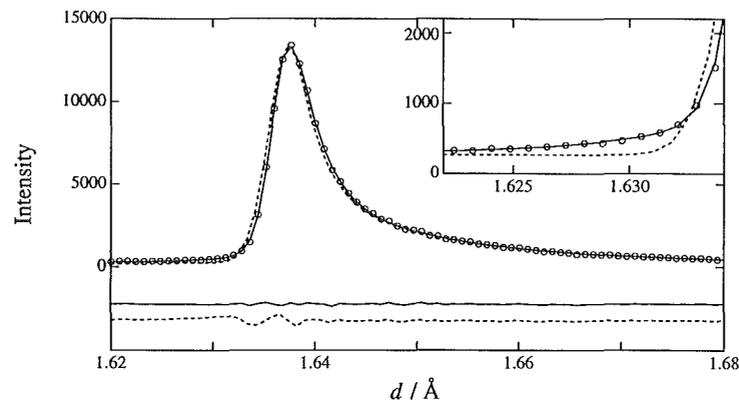


図4.2 Siの311反射に対する観測強度(白丸), 計算強度(上の曲線), 残差(下の曲線)。実線は新関数, 破線は旧関数により計算した。

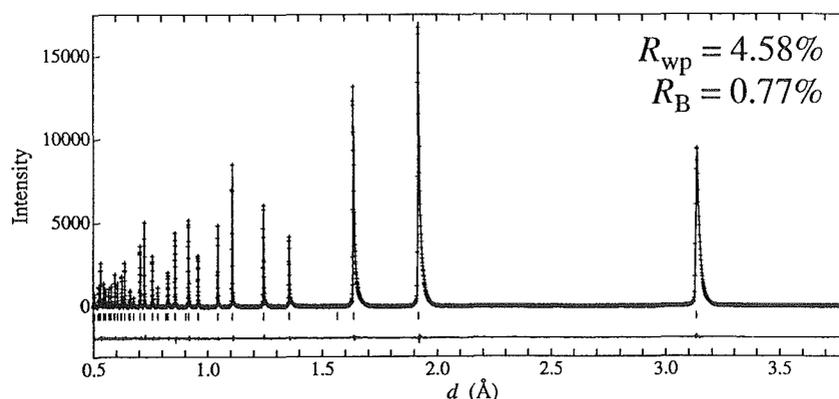


図4.3 VEGAで測定したSiのTOF粉末中性子回折データをRIETAN-96Tで解析した結果。

$\sigma_{02}$ ,  $\sigma_{03}$ が二次プロファイル・パラメーターとなる。通常のリートベルト解析で精密化するのには $\sigma_{01}$ ,  $\sigma_{02}$ ,  $\sigma_{03}$ なのだが、孤立反射の近傍では局所的なプロファイル・フィッティングに切り替えてしまえば、PPPの $hkl$ 依存性に関する仮定や近似はいっさい不要となる。重なり合った反射のプロファイル関数は、従来通り二次プロファイル・パラメーターを用いて求める。ただし裾が重なり合う程度だったら、たとえ互いに重畳した反射でPPPを独立に精密化してもほとんど問題は生じない。全反射の積分強度とピーク位置は、通常のリートベルト法と同様に、それぞれ構造パラメーターと格子定数から計算する。高 $d$ 領域の反射のプロファイルだけしか緩和できないのは事実だが、この領域では反射同士が重なり合わないことが多いし、高 $d$ 領域におけるフィットの改善は低 $d$ 領域での当てはめにも多少はよい影響を及ぼすであろう。

PPPの $d$ 依存性の式による束縛から一部のPPPを解放するということから、上記の技法を部分プロファイル緩和、それを導入した構造精密化法をプロファイル緩和リートベルト法(profile-relaxed Rietveld method)と名づけた。新関数と部分プロファイル緩和の技法を導入するとともに、角度分散型回折用のRIETAN-94<sup>8)</sup>で実現した最新の機能も盛り込んだTOF中性子回折用リートベルト解析プログラムの最新版がRIETAN-96Tである<sup>7)</sup>。PPPを精密化する反射はユーザーが指定するようになっている。拡張Fortran 77で書かれており、Windows 95/98/NTマシンおよびPower Macintosh上で俊敏に動く。

異方的なプロファイルの広がりを呈するいくつかの試料にRIETAN-96Tを適用し、部分プロファイル緩和の効果を確認した。酸素欠損パイロクロア型酸化物 $Tl_2Nb_2O_{7-x}$ の構造パラメーターを通常およびプロファイル緩和リートベルト法で解析した結果<sup>9)</sup>を図4.4に示す。10本の反射のPPPを精密化するリートベルト解析を行ったところ、 $R_{wp}$ は4.98%から4.30%に、 $R_b$ は0.86%から0.70%に低下した。もっとも劇的に $R$ 因子が改善された例が、 $KNO_3$ の低温相Ⅲの構造解析(図4.5)である<sup>10)</sup>。高 $d$ 領域に位置する10本の反射のPPPを直接精密化した結果、 $S$ が1.63から1.17へと激減した。

#### 4. 3 部分プロファイル緩和の角度分散型強度データへの応用

TOF中性子回折に引き続き、角度分散型回折における部分プロファイル緩和法の応用を検討した。その

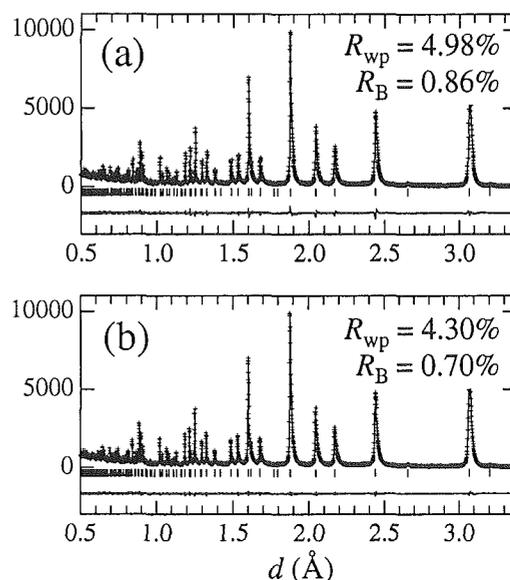


図4.4 (a)通常のリートベルト法と(b)プロファイル緩和リートベルト法で $Tl_2Nb_2O_{7-x}$ のTOF粉末中性子回折強度データを解析したときの観測(十字), 計算(上の実線), 残差(下の実線)パターン。

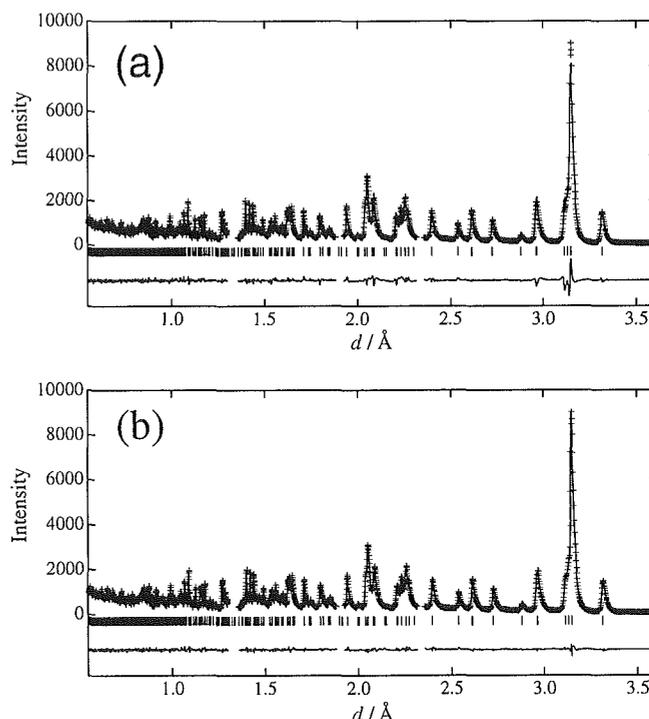


図4.5 4 Kにおいて測定した $KNO_3$ , Ⅲ相のTOF粉末中性子回折強度データを(a)通常および(b)プロファイル緩和リートベルト法で解析した結果。

結果、この技法は角度分散X線・中性子回折データに対するプロファイル・パラメーターにも同様に適用でき、とくにプロファイルの非対称性をうまく近似するのに有効であることがわかった。角度分散型回折の

場合、 $2\theta$ が $20^\circ$ 以下の低角領域で、主として軸発散のためにプロファイルの非対称性が急激に増すとともに、ピーク位置が低角側に移動する。とくにブラッグ-ブレンターノ型光学系では、試料内部へのX線の侵入と平板試料使用の効果も加わるため、プロファイルの非対称化がますます顕著となるが、通常のプロファイル非対称化法ではどうしても補正しきれないことが多い。そこで最低角領域の反射だけ柔軟性の高いプロファイル関数で独立に当てはめを行ってやると、それらの反射におけるフィットがはるかによくなるのである。

現在、角度分散型回折用リトベルト解析プログラム RIETAN-97 $\beta$ を改訂した最新版 RIETAN-98<sup>11)</sup>がほぼ完成に近づきつつある。RIETAN-98では、プロファイル関数として分割型 pseudo-Voigt 関数と分割型 Pearson VII 関数<sup>12)</sup>を用いる場合に、それらと組み合わせる部分プロファイル緩和の技法が使えるようにした。前者の場合、 $\text{FWHM(Lorentz)} \neq \text{FWHM(Gauss)}$ とした拡張分割型 pseudo-Voigt 関数も緩和反射に限り適用できる。この関数は PPP が一つ増えた分だけ柔軟性が高く、かなり非対称性の強いプロファイルにもよく当てはまる。プロファイルを緩和する反射はユーザーが指定する。ただし分割型プロファイル関数による局所的な当てはめを順調に収束させるには、真の値にかなり近い初期値を PPP に与え、しかも PPP を適切な順序で段階的に精密化しなければならない。

実際に各種ゼオライトの粉末X線・中性子回折データに部分プロファイル緩和のテクニックを応用し、その絶大な効果を確認した<sup>11,13,14)</sup>。図4.6に含水 Na-LTA のプロファイル緩和リトベルト解析<sup>11)</sup>における低角領域での解析パターンを示す。指数を付してあるのがプロファイル緩和した反射である。(a)通常のコニオメーターと(b)一對の長尺ソーラーズリットを装備したコニオメーターのいずれを使用した場合も、最高クラスの当てはめの良さを達成していることがわかる。低角領域の反射は占有率を求めたり、乱れた構造を調べる上できわめて重要である。リトベルト解析への部分プロファイル緩和の導入はこのような構造解析における精度の向上に大いに役立つことが期待される。

#### 参考文献

1) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Satoh, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomiyashi, F. Izumi and K. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 1164 (1987).

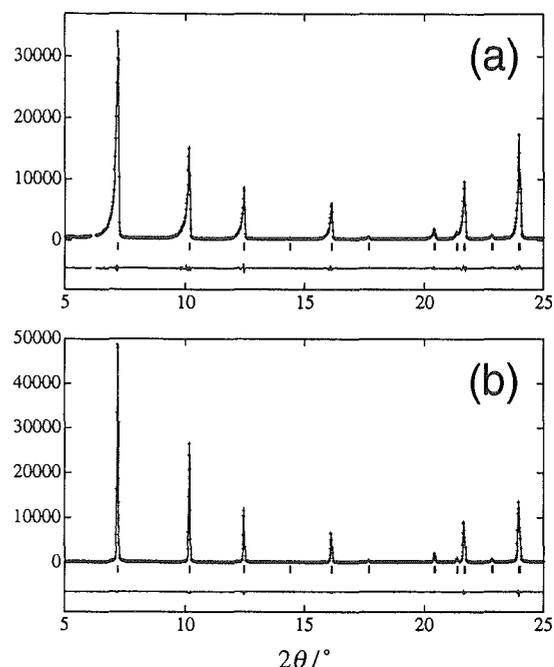


図4.6 低角領域における Na-LTA のリトベルト解析パターン。CuK $\alpha$  特性 X 線を用い、垂直発散角を (a)  $5^\circ$  および (b)  $1^\circ$  として測定した。

- 2) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, Physica B (Amsterdam) 213&214, 875 (1995).
- 3) F. Izumi, "Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis," ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam (1996), Chap. 7.
- 4) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr. 20, 411 (1987).
- 5) F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- 6) I. Cole and C.G. Windsor, Nucl. Instrum. Methods 171, 107 (1980).
- 7) T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, Physica B (Amsterdam) 234-236, 1093 (1997).
- 8) 泉富士夫, 理学電機ジャーナル 27(1), 18 (1996).
- 9) H. Mizoguchi et al., to be published.
- 10) N. Onoda-Yamamuro, H. Honda, R. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, J. Phys.: Condens. Matter 10, 3341 (1998).
- 11) F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, in press.
- 12) H. Toraya, J. Appl. Crystallogr. 23, 485 (1990).
- 13) 池田卓史, 泉富士夫, 技報(マック・サイエンス) 10(1), 22 (1998).
- 14) T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira and T. Kamiyama, Chem. Mater., in press.

## 第5章 バリウム及びストロンチウムをベースとする炭酸塩超伝導体の高分解能電子顕微鏡法による構造解析

### 5. 1 序論

#### 5. 1. 1 はじめに

筆者がこの5年間に、バリウムペロブスカイト・グループで関わった高分解能電顕法による研究成果の内、スパッター法による電子ドープ型超伝導体(Nd, Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>薄膜の合成とその成長機構、並びに強誘電体Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>のガラスからの結晶化過程の解析結果については、本報告書にて別途記述されると思われる。従って本章では新規炭酸塩超伝導体の構造研究をとりあげ、酸化物超伝導体を構造的に特徴づける「電荷調節ブロック」が、バリウムをベースとする場合と、ストロンチウムをベースとする場合の、炭酸基の配列様式の差異という点に特に着目して報告したい。

#### 5. 1. 2 酸化物超伝導体の結晶構造について

銅系酸化物超伝導体の結晶構造については、1986年のBednoer & MullerによるLa-Ba-Cu-O系の発見<sup>1)</sup>以降、膨大な構造解析データが蓄積されたが、その特徴を一言で表わせば、図5.1に模式的に示すように、「超伝導を担うキャリア(ホール又は電子)を生み出すブロックと、キャリアが実際に伝導するブロックの積み重ねから成る」ことである。前者は「電荷調節ブロック」(Charge-Reservoir Blocks)、後者は「伝導ブロック」(Conduction Block)等と呼ばれる。伝導ブ

ロックは「無限層(Infinite-Layer)型」と呼ばれる共通の構造を有するのに対して、電荷調節ブロックは組成的にも構造的にも多様である。このため、「新超伝導体の探索」とは「新しい電荷調節ブロックの探索」といっても過言ではない。

こうした多様な酸化物超伝導体の構造を統一的に表記するために、一般式「R-klmn」による「4数字記載法」が定着している。ここでRは電荷調節ブロックの中核(ペロブスカイト型の場合はB-サイト)を占める元素(多くは遷移金属等、イオン半径が1 Å以下のそれほど大きくない元素)の記号であり、始めの数字kはそのR元素層の枚数で、多くの場合k=1である(ただし、ビスマス系ではk=2;ランタン系はk=0)。2番目の数字lはR層を挟む比較的大きなイオン半径(1 Å以上)の金属を含む層の数で、ほとんどの場合l=2である。この層はペロブスカイトであればそのA-サイトに相当し、いわば電荷調節ブロックの骨組みを支える役割を有するとも言えよう。バリウム(Ba)やストロンチウム(Sr)はその役割を担うという意味で極めて重要である。最後の4番目の数字nは伝導ブロック中のCuO<sub>2</sub>層の数である。そしてCuO<sub>2</sub>層の間の金属層の数が3番目の数字mであり、ほとんど必然的にm=n-1の関係が成立することになる。カルシウムはこの伝導ブロックの骨格構造、即ち「無限層構造」を支える上で極めて重要な役割を担っている。本章でとりあげられる炭酸塩超伝導体の多くは、電荷調節ブロックに銅と炭酸基が共に含まれるため、(Cu, C)-klmnの形で表記されることになる。

このようにバリウム、ストロンチウム、カルシウム等のアルカリ土類元素は、酸化物超伝導体の骨格構造を形成するうえで重要であり、

(1)バリウムとストロンチウムは主として、電荷調節ブロックの骨格構造(ペロブスカイト型、岩塩型等)を支える、

のに対して

(2)カルシウムは主として、伝導ブロックの骨格構造(無限層構造)を支える、

ということが一般的に言えよう。

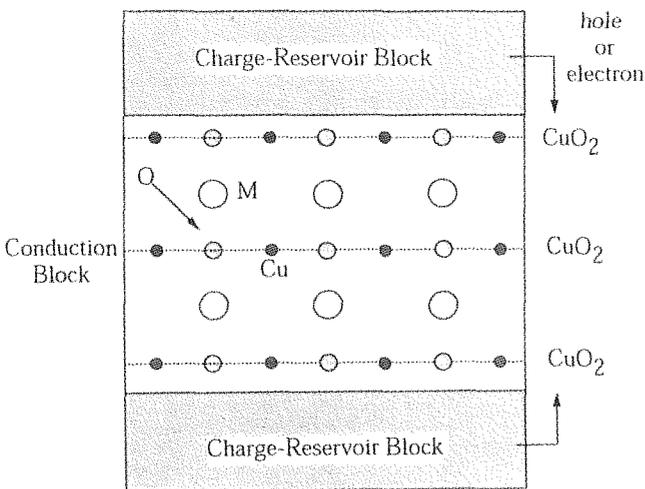


図5.1 銅系酸化物超伝導体のブロック構造。中央の「伝導ブロック」(conduction block)が、上下の「電荷調節ブロック」(charge-reservoir block)に挟まれている。

### 5. 1. 3 炭酸塩型超伝導体の発見と発展

さて1990年代に入り高圧合成あるいは高酸素圧合成が酸化物超伝導体の探索に導入されるようになり、その結果として炭酸基(CO<sub>3</sub>)を電荷調節ブロックに含む新規超伝導体が発見された<sup>2)</sup>ことから、「炭酸塩超伝導体」が俄かに注目されることになった<sup>3-13)</sup>。その後、炭酸基以外にも硼酸基(BO<sub>3</sub>)<sup>14)</sup>、燐酸基(PO<sub>4</sub>)<sup>15)</sup>といった、陰イオングループを電荷調節ブロックに含む超伝導体が発見された。無機材研では、これらの新規超伝導体の結晶構造、欠陥構造、超構造等の高分解能電顕法による解析を行ってきたが、特に炭酸塩超伝導体に関しては、相当量の電顕観察データが蓄積された結果<sup>16-18)</sup>、アルカリ土類元素(バリウム、ストロンチウム、カルシウム)の組み合わせと、炭酸基の配列様式の相関関係がかなり明確になってきた。本稿では伝導ブロックにカルシウムが含まれる系をとりあげ、電荷調節ブロックがバリウムをベースとする場合と、ストロンチウムをベースとする場合の、炭酸基(CO<sub>3</sub>)の配列様式の差異を見てゆくこととする。具体的には(a) Ba-Ca-Cu-C-O系<sup>10-12)</sup>及び(b) Sr-Ca-Cu-C-O系<sup>13)</sup>にて高圧合成された、いくつかの新超伝導体の結晶構造を高分解能電顕法にて比較検討することになる。また、関連データとして、バリウムを含む典型的な酸化物超伝導体である水銀系(Hg-Ba-Ca-Cu-O)と、ストロンチウムを含む典型的超伝導体である無限層系(Sr-Ca-Cu-O)における炭酸基に起因する面欠陥構造の観察結果についても述べることにする。

なお今回の高分解能電顕観察に用いた装置は、1990年にマルチコアプロジェクトによって導入された、超高分解能型超高压電子顕微鏡(Hitachi: H-1500)である<sup>19-23)</sup>。本装置の最高加速電圧は1300kV(点分解能1

Å)であるが、今回は電子線照射損傷効果を低減すべく、800kV(点分解能1.3Å)で実験を行った。なお高分解能電顕法の基礎的事項に関しては、筆者が最近書いたいくつかの解説論文<sup>24-29)</sup>を参照されたい。

## 5. 2 実験及び結果

### 5. 2. 1 BaOをベースとする炭酸塩超伝導体 (Ba-Ca-Cu-C-O系高圧相)

1994年から1995年にかけて、Kawashima, Matsui & Takayama-Muromachi<sup>10-12)</sup>は、高圧条件下(約5GPa)でBa-Ca-Cu-C-O系の新化合物探索を行った。その結果、一連の炭酸塩超伝導体ホモログス系列、



が発見され、しかもそのほとんどが超伝導転移を示すことが判明した。整数kは電荷調節ブロック中の炭酸基(CO<sub>3</sub>)を含む面の数であり、必然的にその骨格を形成するBaO面の数lはk+1ということになる。l=2(BaO面2枚)に対応する化合物としては、(Cu,C)-1223型及び(Cu,C)-1234型の二つの化合物が単相として得られた。一方l=3(BaO面3枚)の系列では、(Cu,C)-2323型並びに(Cu,C)-2334型が単相として得られた。なお最もTcが高いのは(Cu,C)-1223の117Kである。この一連の新化合物の結晶構造、とりわけ炭酸基の配列様式は高分解能電顕法によって解析された。

まず、(Cu,C)-1223型超伝導体(Tc=117K)の高分解能電顕像を図5.2(a)に示す<sup>10)</sup>。横(a軸)方向に白色の強いコントラストが観察され、2倍周期が形成されているが、これは電荷調節ブロックにおける、CuとCO<sub>3</sub>の交互配列に起因するものであり、後者が強い白色コントラストをもたらしていることがわかる。この

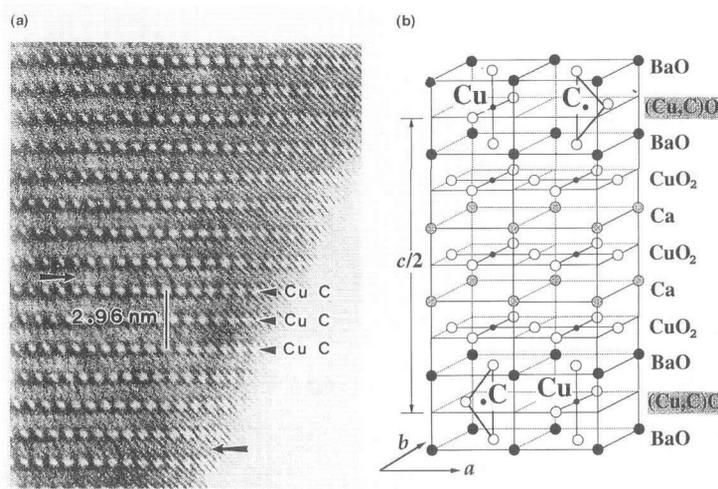


図5.2 Baをベースとする(Cu,C)-1223型炭酸塩超伝導体の、(a)高分解能電顕像と(b)結晶構造モデル図。a軸及びc軸方向に2倍周期構造が形成されている。

白いコントラストの点列は縦(c軸)方向に互い違いに配列している。即ち隣接する電荷調節ブロックの炭酸基の位置は互いに半周期ずれている。こうした観察結果から得られた構造モデル図を図5.2(b)に示す。ただし、(a)の高分解能像で矢印で示した部分では、上下の炭酸基は直上直下の位置関係にあり、一種の積層欠陥を形成している。一方図5.3は同じ(Cu,C)-1223試料の別の場所から得られた高分解能電顕像である。BaO面を矢印で示しているが、当然これは2枚ずつペアで見られるべきである。ところがこの電顕像を良く観察すると、BaO面が3枚続いている部分がある(その左

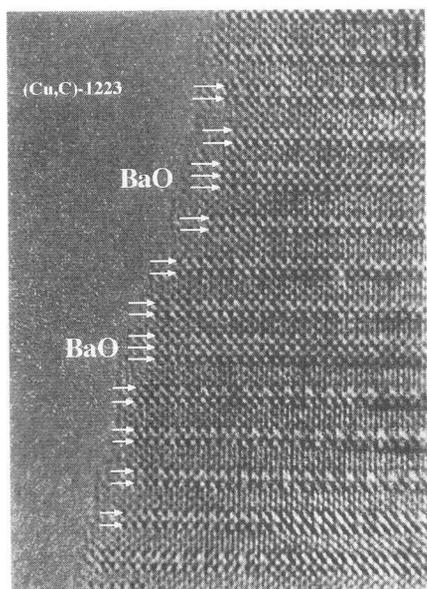


図5.3 (Cu,C)-1223型炭酸塩超伝導体中の局所欠陥構造。3枚のBaO面からなる電荷調節ブロックが局所的に生成している。

側にBaOの文字を付けてある)。このことは局所的には $l=3$ ( $k=2$ )、即ちBaO面3枚の構造を形成することが可能であることを示している。そこで我々は、そのような新しい構造を有する新規化合物を探索した結果、次に述べる(Cu,C)-23(n-1)<sub>n</sub>型超伝導体が見い出されたのである<sup>11,12)</sup>。

(Cu,C)-2323型超伝導体( $T_c=91K$ )の高分解能電顕像の例を図5.4(a)に示す<sup>12)</sup>。明らかに全ての電荷調節ブロックは3枚のBaO層より成り、その間でCuとCO<sub>3</sub>が交互に並ぶ(Cu,C)O面が2枚挿入されていることが分かる。更にこの2枚の(Cu,C)O面をみると、Cu同志(C同志)が互いに直上直下の関係にあり、互いにずれていない。一方伝導ブロックの方は3枚のCuO<sub>2</sub>面と2枚のCa面からなっているが、伝導ブロックを挟む上下の炭酸基の位置は互いにずれている。こうした高分解能電顕観察より得られた構造モデル図を図5.4(b)に示す。なお我々は同様に、CuO<sub>2</sub>面が4枚の(Cu,C)-2334( $T_c=113K$ )や、(Cu,C)-2334と(Cu,C)-2345が単位胞レベルで繰り返す(Cu,C)-4679とでも言うべき新規超伝導体( $T_c=100K$ )の存在も確認している<sup>11)</sup>。

さて電荷調節ブロック中のBaO層の枚数 $l$ が4ないしそれ以上の化合物は、現段階ではバルクとしての合成には成功していない。しかし様々な条件で合成された試料の中に局所的にそのような構造が観測された。その一例を図5.5に示すが、ここではBaO層の数が実に9枚、即ち[Cu,C]O層が8枚という大きな電荷調節ブロックも形成されている。注目すべき点はこうした局所欠陥部においても、銅と炭酸基はa軸方向に交

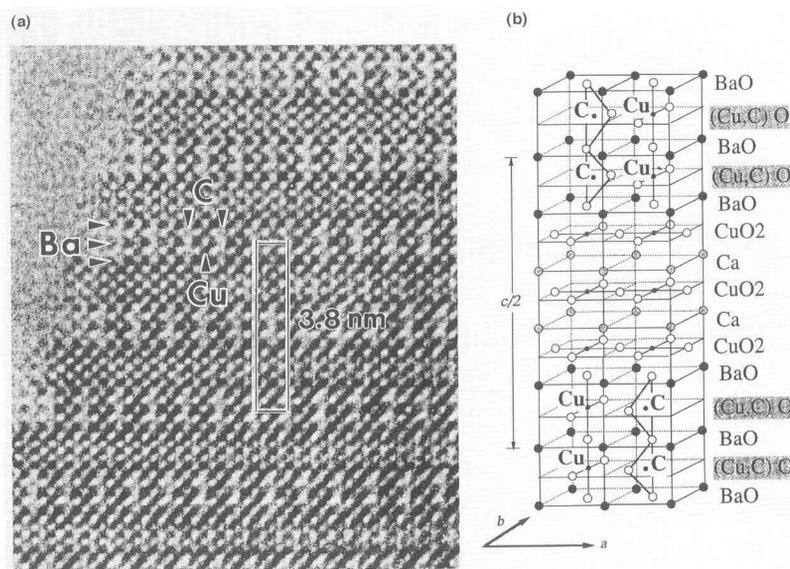


図5.4 Baをベースとする(Cu,C)-2323型炭酸塩超伝導体の、(a)高分解能電顕像と(b)結晶構造モデル図。ここでもa軸方向への2倍周期構造が観察されている。

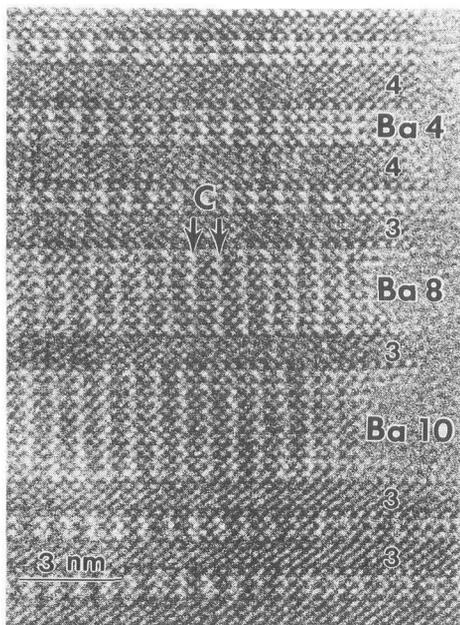


図5.5 Baをベースとする炭酸塩超伝導体中に観察された、局所ドメイン構造の例。ここでも横方向(a軸方向)へ2倍周期構造が観察される。

互に並んで2倍周期を形成していることである。一方c軸方向にみると各電荷調節ブロック内ではCu同志(あるいは炭酸基同志)が連続的に連なっており、決してずれることはないようである。これに対して伝導ブロックを挟んでは、Cu同志(又は炭酸基同志)は互いにずれる傾向が強い。今後合成条件をつめることにより、 $1 \geq 4$  ( $k \geq 3$ )の新規炭酸塩超伝導体がバルク体として得られることが期待される。

以上の結果をまとめると、BaO層をベースとした電荷調節ブロックに炭酸基が入る場合、炭酸基は単独では入らず、銅と交互に入り、その結果2倍の長周期構造を形成するという、強い傾向が見られる。また炭酸基の導入によって、BaO層3枚、(Cu,C)層2枚からなる、新しい電荷調節ブロックを有する新規超伝導体が見い出された。

## 5. 2. 2 SrOをベースとする炭酸塩超伝導体 (Sr-Ca-Cu-C-O系高圧相)

電荷調節ブロックの骨格が、ストロンチウムをベースとする系に関しては、実はこれまでに極めて多様な構造様式が観察されてきた。図5.6(a)は秋光Gが高酸素圧合成にて得た、(Cu,C)-1212型超伝導体( $Y_{0.475}Ca_{0.475}Sr_{0.05}Sr_2Cu_{2.4}(CO_3)_{0.6}O_y$  ( $T_c=58K$ )の高分解能電顕像であるが<sup>84)</sup>、ここでは前節のBaベースの系と同様、CuとCO<sub>3</sub>の規則配列に起因する2倍周期構造が観察されている(図5.6(b)に構造モデル図を示す)。しかし

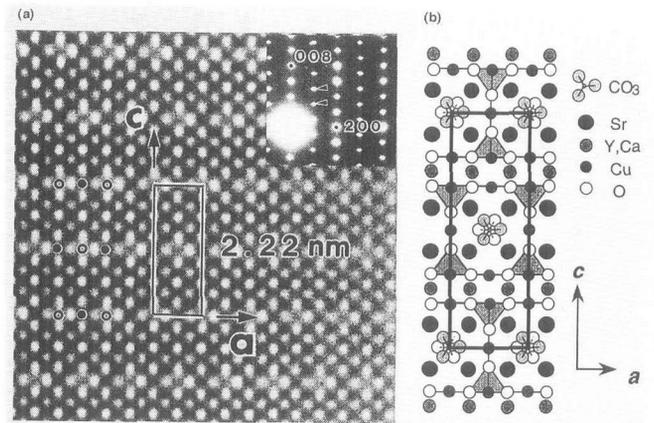


図5.6 Srをベースとする(Cu,C)-1212型炭酸塩超伝導体の、(a)高分解能電顕像(右上にh0l電子回折パターンを挿入)と(b)結晶構造モデル図。a軸方向へ2倍周期構造が形成されている。

ながら、異なる条件で合成された非超伝導試料( $Y_{0.86}Sr_{0.14}Sr_2Cu_{2.6}(CO_3)_{0.4}O_y$ )は炭酸基の含有量が低下し、Cu-Cu-C-Cu-Cu-Cの3倍周期を基調とする(しかし実際には非整数周期の)超構造を形成する<sup>16)</sup>。更にYを含まず(Caをより多く含み)、炭素の一部を硼素で置き換えた系では、(Cu,C,B)-1245等の伝導層の幅の大きな構造を得ることができるが<sup>8)</sup>、面内規則配列による超構造は全く観察されない(図5.7に(a)高分解能電顕像の例と(b)構造モデル図を示す)。このようにSrOをベースとする系での炭酸基の配列状況が、かなり複雑であることは以前から認識されていた。

そこで今回、Zhigaldo, Matveev, Ishida, Anan, Matsui & Takayama-Muromachi<sup>13)</sup>は、希土類元素を含まないSr-Ca-Cu-C-O系に出現する高圧安定化合物を系統的に調べ、前節のBa-Ca-Cu-C-O系化合物の結果と比較検討を行った。その結果、(Cu,C)-1212( $T_c=90K$ )及び(Cu,C)-1245型( $41K < T_c < 73K$ )のホモログス系列物質、



の存在を見出したが、この二つの間に相当する(Cu,C)-1223( $n=3$ )、(Cu,C)-1234( $n=4$ )等の化合物は何故か得ることは出来なかった。

図5.8は(Cu<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、即ち(Cu,C)-1212の(a)hk0及び(b)h0l電子回折パターンを示す。後者のh0l回折パターン(a\*-c\*)には特徴的な超格子反射が観測されて、a\*方向に4倍、c\*方向に2倍の超構造が存在することを示している。これに対応する高分解能電顕像(800kV)を図5.9に示すが、電荷調節ブロックにおいて、銅サイト(強いコントラスト)と炭酸基サイト(弱

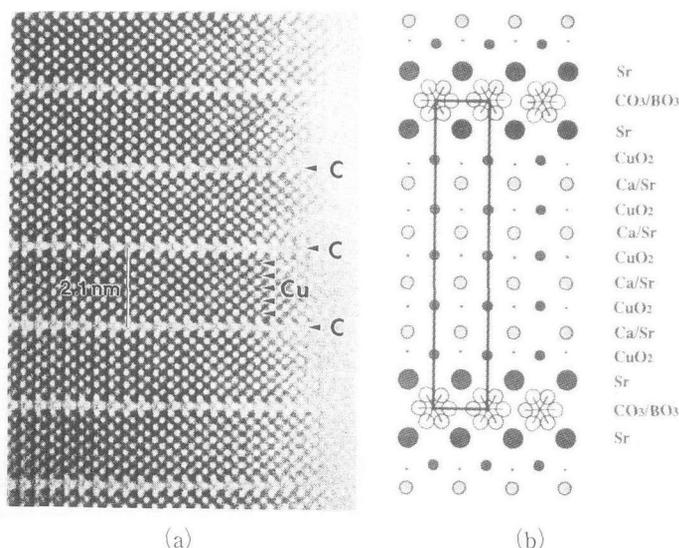


図5.7 Srをベースとする(Cu, C,B)-1245型硼炭酸塩型超伝導体の高分解能電顕像。長周期構造は観察されない。

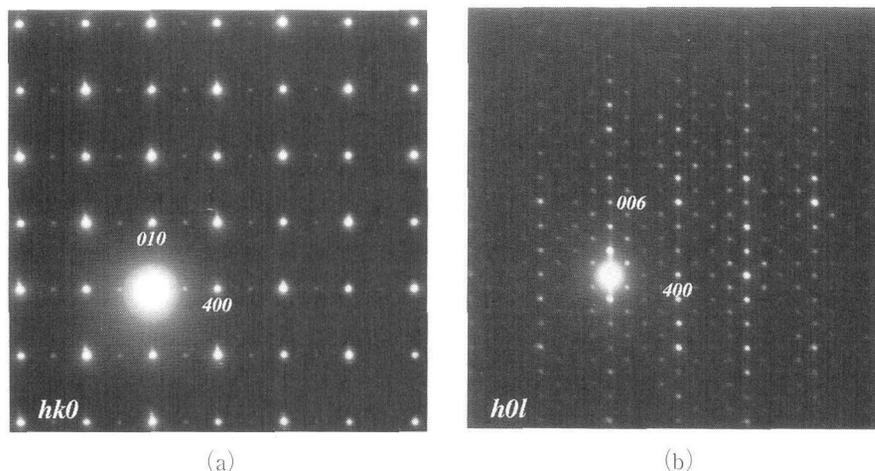


図5.8 Sr-Ca-Cu-C-O系の(Cu, C)-1212型炭酸塩超伝導体の(a)  $hk0$  及び(b)  $h0l$  電子回折パターン。

いコントラスト)が1 : 3で規則的に、即ち



の形で規則配列することによって  $A=4a$  の4倍構造が形成されていることがわかる。更にc軸方向に隣接する電荷調節ブロックでは  $A/2=2a$  ずれて、



の形で配列するため、 $C=2c$  の2倍周期が形成されていることがわかる。このことから本化合物の化学組成は、 $(\text{Cu}_{0.25}\text{C}_{0.75})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  であると結論された。結晶構造モデルを図5.10に示す。このように、電荷調節ブロックがストロンチウムをベースとする(Cu, C)-1212型構造では、銅1に対して炭酸基3の4倍長周期構造が極めて安定に存在することが判明した。なお

以前に Yamaura 等<sup>30)</sup>が類似の4倍周期の電子回折パターンを生じる化合物の存在を報告しているが、彼らは超構造の原因を炭酸基1と空孔(Vacancy)3の規則配列によるとして、



(ここでVはVacancyの意)

のモデルを提唱していた。今回我々が捉えたのは、恐らくこの物質と同様であるが、高分解能電顕観察の結果は明らかに、4倍周期の原因が銅と炭酸基の周期配列によるものであることを示している。

一方 Sr-Ca-Cu-C-O 系の  $n=5$  に相当する  $(\text{Cu}_{1-x}\text{C}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_5\text{O}_y$ 、即ち(Cu, C)-1245の高分解能電顕像の一例を図5.11に示すが、超構造が存在する証拠は全く見出すことができなかった。このことは(Cu, C)-1245で

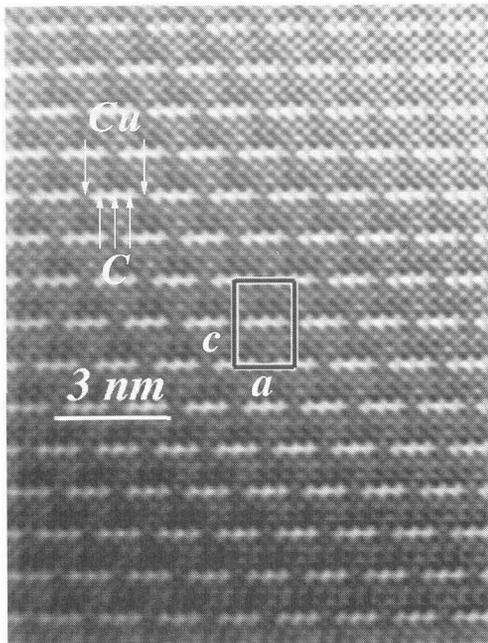


図5.9 (Cu,C)-1212型炭酸塩超伝導体の高分解能電顕像。電荷調節ブロックにおける銅(Cu)と炭酸基(C)の1:3の規則配列構造(4倍周期)が観察される。

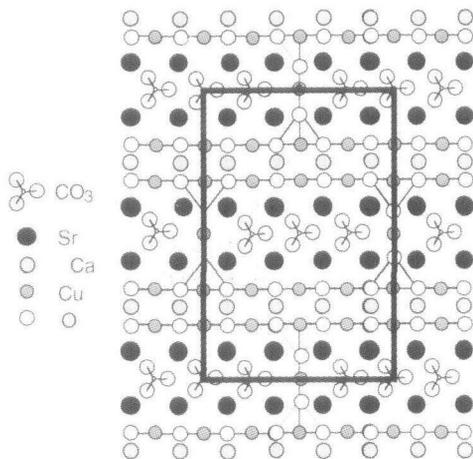


図5.10 (Cu,C)-1212型炭酸塩超伝導体の結晶構造モデル図

はCuとCO<sub>3</sub>の規則的配列は生じていないことを示している。電荷調節ブロックの中央のコントラストが弱いことから、炭酸基がここに入っていることは間違いないと思われる。問題は電荷調節ブロックが全面的に炭酸基で占められているのか、あるいは銅と炭酸基が不規則配列しているのかである。我々はEPMAの分析結果や、像コントラストの詳細な検討から、恐らく後者(銅と炭酸基が不規則配列している)であろう、との見解をとっている。この点に関するより詳細な解析結果については、次の機会に報告する予定である。

以上の結果をまとめると、SrOをベースとする電荷

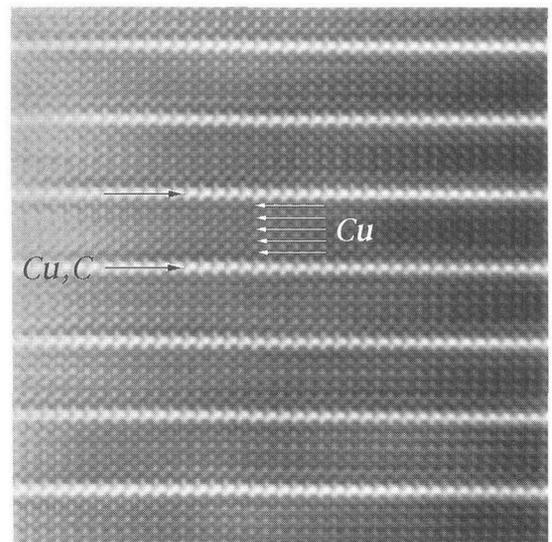


図5.11 Sr-Ca-Cu-C-O系の(Cu,C)-1245型炭酸塩超伝導体の高分解能電顕像。

調節ブロックへの炭酸基の導入様式は多様で、CuO<sub>2</sub>面の枚数(n)の少ない(Cu,C)-1212では4倍周期が見られるのに対して、nの大きい(Cu,C)-1245では長周期構造は形成されないことが判明した。一方、3枚のSrO層を有する23(n-1)n型構造は全く(局所的にさえも)見い出すことは出来なかった。

### 5. 2. 3 酸化物超伝導体中の面欠陥としての炭酸基

#### (a) 水銀系超伝導体中の炭酸基

(BaO層間における炭酸基の存在様式の例)

まず2枚のBaO層をベースとする電荷調節ブロックへの炭酸基の導入例として、現在最もTcが高いことで知られる、水銀系超伝導体の面欠陥構造から見てみよう。観察試料はHg-Ba-Ca-Cu-O系での高压合成により得られたものである。本系の一般式はHg-12(n-1)nで表わされ、n=1から4までが単相として知られているが、よりn値の大きな化合物を探索する過程で得られた試料の高分解能電顕像を図5.12に示す。写真の右端に各伝導ブロックのCuO<sub>2</sub>面の数を示すが、ここで注目すべきは矢印で挟まれた欠陥部分で、横方向に強弱のコントラストが観察される。その成因について、我々は原料中の少量の炭素が残留し、炭酸基として構造中に取り込まれたものと考えている。本来水銀が占めるべきサイトを銅と炭酸基が交互に占めて、(Cu,C)-12(n-1)n型構造を局所的に形成したと解釈される。このようにBaO層の間では炭酸基はあくまで銅とペアで、2倍周期を形成する強い傾向が見られる。

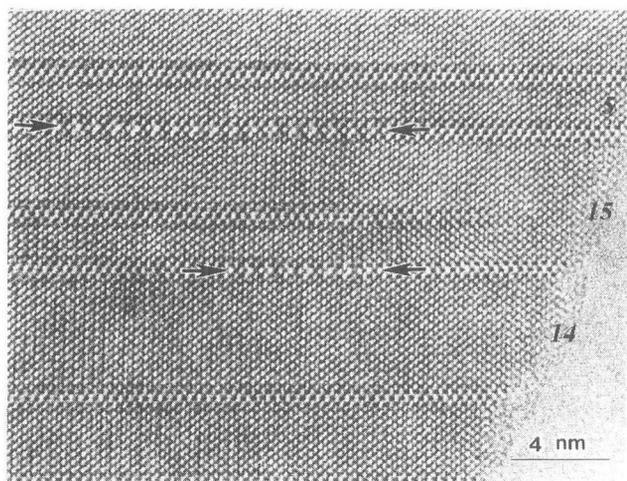


図5.12 Baを含む水銀系酸化物超伝導体中に局所的に生成する面欠陥の高分解能電顕像。BaO層の間は本来水銀(Hg)で占められるが、矢印に挟まれた部分では炭酸基と銅が交互に入り、局所的に2倍周期構造を形成している。

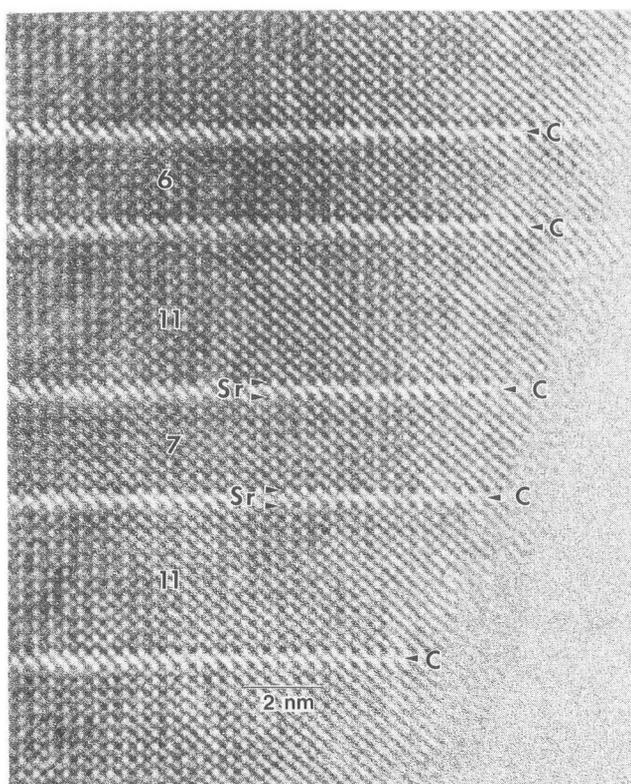


図5.13 Srを含む無限層型酸化物超伝導体中に局所的に生成する面欠陥の高分解能電顕像。矢印の部分に炭酸基が集中して入り、その上下はSrO層よりなるものと解釈される。

(b) 無限層構造中の炭酸基

(SrO層間における炭酸基の存在様式の例)

次に2枚のSrO層をベースとする電荷調節ブロックへの炭酸基の導入例として、Ca-Sr-Cu-O系「無限層構造」化合物  $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$  ( $x=0.1$ ) に取り込まれた炭酸基の様相を見てみよう。本化合物は本来電荷調節ブロックを有しない、即ち伝導ブロックのみの「無限層構造」を有するものと粉末X線回折データから予想されたが、高分解能電顕で観察すると局所的に図5.13に示すような面欠陥構造が見出された。この面欠陥上下の、Aサイトのコントラストは他の部分に比べて強く、ストロンチウムが存在することを強く示唆する。一方欠陥部自体のコントラストは極めて弱く、炭酸基の存在を強く示唆する。一方水銀系で観察されたような、2倍周期の強弱のコントラストは全く観測されない。このことは、欠陥部分の上下のAサイトにはSrが集中して入り、その間のBサイトは炭酸基で全面的に占められているか、あるいは炭酸基と銅の不規則配列状態になっていることを示す。このように、ストロンチウムと炭酸基が、電荷調節ブロックに類似した構造を局所的にもたらしめていることは、超伝導発現機構を考えるうえで極めて興味深い。

5.3 結論

今回は、伝導ブロックの無限層構造がカルシウムをベースとする系、言い換えれば伝導ブロックが極めて強固でそれ自身は炭酸基の侵入をまず許さない系、を

前提にして、電荷調節ブロックがバリウムをベースとする場合と、ストロンチウムをベースとする場合の炭酸基の配列様式の差異、に着目して電顕観察を行った。

Baをベースとする系の場合、炭酸基は金属イオンと1:1で交互に入る傾向が極めて強く、常にa軸方向への2倍周期構造を形成する。またBaO面が3枚の電荷調節ブロックを有する、(Cu,C)-2323等の新規構造物質が見い出されている。

一方、Srをベースとする系では、個々の電荷調節ブロック内での炭酸基の配列様式は極めて多様である。今回のSr-Ca-Cu-C-O系では、a軸方向に4倍周期構造の(Cu,C)-1212と、不規則配列の(Cu,C)-1245の2つの化合物が安定相として確認されたが、炭素の一部を更に窒素で置き換えることによって、 $n=3, 4, 6$ 等の相も安定化され、特に $n=3, 4$ の化合物では、2倍周期構造

(Cu-C(N)O<sub>3</sub>-Cu-C(N)O<sub>3</sub>-Cu..)も存在することが判明している<sup>13)</sup>。その一方でSrをベースとする系では、 $23(n-1)n$ 構造等の新規構造物質は、現在のところ見い出されていない。

こうしたBaとSrの差異は、水銀系(Baベース)及び無限層系(Srベース)酸化物超伝導体中に炭酸基が局所的な欠陥として導入される場合においても成立する。

なお、伝導ブロックがカルシウムを含まない系における炭酸基の配列様式は、かなり複雑で、例えばTi-Ba-Sr-Cu-C-O系<sup>7)</sup>やHg-Ba-Sr-Cu-C-O系<sup>9)</sup>等では複雑な超構造の出現が見い出されている。これはCaを含まない系では伝導ブロックが構造的にそれほど強固でないため、炭酸基が場合によっては伝導ブロックの方へ侵入することに起因すると思われる。こうしたCaを含まない系をも包含した、総合的な解析結果についてはまた次の機会に報告することとしたい。

## 謝辞

本研究において、室町英治、川嶋哲也、A.T. Matveev, N.D. Zhigadloの各氏(以上無機材研)、秋光純教授及び秋光研究室の各氏(青山学院大学)、及び伊原英雄、平林正之の両氏(電子技術総合研究所)より貴重な超伝導体試料の提供を頂いた。更に高分解能電顕観察並びにデータ解析に関して、無機材研の堀内繁雄、泉富士夫、高橋絃一郎、鶴田忠正、石田洋一、阿南義弘、浅香透の各氏より多大な支援と協力を頂いた。なお本研究は科学技術庁の超伝導マルチコアプロジェクトの一環としてなされたことを付記する。

## 参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller: *Z. Phys.* B64, 189 (1986)
- 2) K. Kinoshita & H. Yamada: *Nature* 357, 313 (1992)
- 3) F. Izumi, K. Kinoshita, Y. Matsui, K. Yanagisawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Yamada & H. Asano: *Physica C*196, 227 (1992)
- 4) J. Akimitsu, M. Uehara, M. Ogawa, H. Nakata, K. Tomimoto, Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Hirai, K. Kinoshita & Y. Matsui: *Physica C*201, 320 (1992)
- 5) Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi & T. Hirai: *Physica C*198, 7 (1992)
- 6) M. Uehara, H. Nakata, J. Akimitsu, T. Den, T. Kobayashi & Y. Matsui: *Physica C* 213, 51 (1993)
- 7) Y. Matsui, M. Ogawa, M. Uehara, H. Nakata & J. Akimitsu: *Physica C*217, 287 (1993)
- 8) M. Uehara, M. Uoshima, S. Ishiyama, H. Nakata, J. Akimitsu, Y. Matsui, T. Arima, Y. Tokura & N. Mori: *Physica C*229, 310 (1994)
- 9) M. Uehara, S. Sahoda, H. Nakata, J. Akimitsu & Y. Matsui: *Physica C*222, 27 (1994)
- 10) T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi: *Physica C*224, 69 (1994)
- 11) T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi: *Physica C*227, 95 (1994)
- 12) T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi: *Physica C*233, 143 (1994)
- 13) N.D. Zhigadlo, A.T. Matveev, Y. Ishida, Y. Anan, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, *Physica C*, Submitted.
- 14) T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, *Physica C*254, 131 (1995)
- 15) M. Isobe, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, *Physica C* 273 72 (1996)
- 16) Y. Matsui & J. Akimitsu: *Microsc. Res. & Tech.* 30, 155 (1995)
- 17) Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi & J. Akimitsu: *Studies of High Temperature Superconductors* (Ed. A. Narlikar), Vol. 15, p145-p165, Nova Science Pub., Inc., (1995)
- 18) Y. Matsui: *J. Electron Microsc.*, 46, 135 (1997)
- 19) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui & T. Katsuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L64 (1991)
- 20) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui & T. Katsuta: *Ultramicroscopy* 39, 8 (1991)
- 21) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui & T. Katsuta: *Ultramicroscopy* 39, 231 (1991)
- 22) 松井良夫, 堀内繁雄, 板東義雄, 北見喜三, 横山政人, 末原茂, 松井 功, 勝田禎治: *表面科学*, 12, 157(1991)
- 23) 松井良夫, 堀内繁雄: *電子顕微鏡* 27, 181(1992)
- 24) 松井良夫, *材料科学*, 31, 226(1994)
- 25) 松井良夫, *これだけは知っておきたいセラミックスのすべて*(日本セラミックス協会編), p54, 日刊工業新聞社(1996)
- 26) 松井良夫: *NEW DIAMOND*, vol.13, 38(1997)
- 27) 松井良夫: *日本結晶学会誌*, 39, 157(1997)
- 28) 小山泰正, 松井良夫: *日本結晶学会誌*, 39, 271(1997)
- 29) 松井良夫, *日本結晶学会誌*, 40, 141(1998).
- 30) K. Yamaura, Z. Hiroi & M. Takano: *Physica C*229, 183 (1994).

## 第6章 酸化物の高圧力磁性と元素の経験的相関に関する研究

### 6.1 スピネル型酸化物磁性体についての高圧力磁性

#### 6.1.1 はじめに

非金属性酸化物磁性体のキュリー温度の圧力微分は正の値をとる(すなわち圧力が高くなるとキュリー温度が上昇する)ものばかりであったが、非金属性酸化物磁性体の中でキュリー温度の負の圧力微分(すなわち圧力が高くなるとキュリー温度が低下する)を持つものが最近見いだされた<sup>1,2)</sup>。この現象は後に NEPCO (ネプコ)効果と名付けられた<sup>3)</sup>。これは NEgative Pressure derivative of the Curie temperature for magnetic Oxides の頭文字をとったものである。いくつかのスピネル型酸化物磁性体について測定し、NEPCO効果が生じる条件について考察した。

#### 6.1.2 スピネル型 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のキュリー温度の圧力効果<sup>3)</sup>

最近キュリー温度の圧力微分が負( $dT_c/dp < 0$ )になる現象がいくつかの非金属性酸化物磁性体で見いだされた<sup>1,2)</sup>。この事実は超交換相互作用によっては説明できない。常に強磁性相互作用を与えるポテンシャル交換の圧力変化が、反強磁性相互作用を与える運動交換の圧力変化を凌駕しているのかもしれない。

磁性酸化物の負の  $dT_c/dp$  の問題はさらなる研究を要求している。この一環として NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を研究し、正の  $dT_c/dp$  がこれらの酸化物磁性体で得られた。

ニッケルマンガンナイト,  $(Mn_\nu Ni_{1-\nu})[Mn_{2-\nu} Ni_\nu]O_4$ , は四面体配位 A 位置に  $(Mn_\nu Ni_{1-\nu})$  を八面体配位 B 位置に  $[Mn_{2-\nu} Ni_\nu]$  を持った ( $\nu$  はインバージョンパラメーター) 立方晶スピネルである。この磁気構造はインバージョンの程度に関わらず Yafet と Kittel とによって提案された三角型である。三角型磁気構造は A-A あるいは B-B 相互作用が A-B 相互作用と同程度の強さの時に起こる。

銅クロマイト, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, は正方晶系にひずんだノーマルスピネルである。面心単位格子格子で c/a 比は約 0.910 である ( $a=0.855\text{nm}$ ,  $b=0.778\text{nm}$ )。二価の銅イオンはスピネル型構造の A 位置にあり、三価のクロムイオンは B 位置にある。すなわち  $(Cu^{2+})[Cr_2^{3+}]O_4$ 。

銅イオンの周りは四面体から正方形の方向にひずんでいる。そしてわずかに c 軸に関して回転している。クロムイオンはわずかに理想的な位置から変位している。観測された磁気モーメントは  $0.51 \mu_B$ /化学式であり、磁気モーメントの配列すなわち磁気構造は三角型をしている。任意の (001) シート内のクロムイオンのスピン ( $3 \mu_B$ ) は平行で、隣接したシートのスピンは角度をなしている。一方、銅の磁気モーメント ( $1 \mu_B$ ) はクロムイオンの合成磁気モーメントに反平行である。

CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は空気中で 1370K 以下で安定であり、1370K で分解する。Cu<sup>2+</sup> の協力的ヤーンテラー効果が 873K で生じる。

三角型磁気構造の酸化物磁性体のキュリー温度の圧力微分のデータは報告されていない。NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> について、キュリー温度やホブキンソン温度(ホブキンソンピークの温度,  $T_H$ ) の圧力微分のインバージョンパラメーター依存性を研究した。

NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のための出発原料は NiO (99.998%) と MnO<sub>2</sub> (99.999%) とである。NiO と MnO<sub>2</sub> とをアセトン中で瑪瑙乳鉢をもちいて 1 : 2 のモル比で 1 h 混合した。次に成形することの困難さをさけるためにバインダーとして 2 % PVA<sup>2)</sup> を混合物に加えた。リング型試料は 0.26GPa でコンパクトにした。空気中で 873K の温度で約 18h 試料のバインダーを焼きとばした。続いて Table 6.1 に示した条件で焼結した。低い焼結温度は高い  $\nu$  の値に対応する。

Table 6.1 The condition of the sample preparation for NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\nu$ : inversion parameter; q: quenched to room temperature; f: furnace cooling)

$\nu$	Temperature (K)	Time (h)	Atmosphere
0.79	1073 (q)	72	In air
0.82	873 (q)	72	In air
	After 1223	71	In air
0.91	773 (q)	76	In air
	After 1173	71	In air
0.98	973 (q)	-	In air
	After 1073	73	In air

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ の出発原料は  $\text{CuO}$  (99.999%) と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.999%) とである。試料作成とバインダーを焼きとばす手続きは  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  のときと同様である。リング状の試料はプレヒーティングとして、酸素中で1473K (47h) の温度で熱せられた。続く熱処理は Table 6.2 に示したとおりである。

高圧力下 ( $p < 1.7\text{GPa}$ ) での透磁率の測定はピストンシリンダー型高圧装置と圧力媒体として1-ペンテン<sup>6)</sup> ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ ) を用いたエポキシシールドセルを用いた。用いたピストンシリンダー型高圧装置はクランプ型でなく低温下でもピストンが動かせる可動ピストン型であり、ガスケットを持たない。ガスケットはアンビルを補強するためにキュービック装置、ベルト装置、ブリッジマンアンビル装置、ドリッカーマー装置などに用いられている。それ故にこれらの装置は低温下での圧力精度がピストンシリンダー装置より悪い。なぜならラムからの力はガスケットで吸収され従って低温での圧力補正が大きくなってしまう。またクランプ型装置も低温での圧力補正が大きい<sup>5)</sup>。

Table 6.2 The conditions of the sample preparation for  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (q: quenched to room temperature)

Sample	Temperature (K)	Time (h)	Atmosphere
A	1323 (q)	46	In oxygen (0.1 MPa)
	After 1473	47	In oxygen (0.1 MPa)
B	1123 (q)	52	In oxygen (0.1 MPa)
	After 1473	47	In oxygen (0.1 MPa)

焼結したリング(外径=7.7-8.3mm, 内径=4.0-4.1 mm)に400ターンのコイルを巻いて, 10kHz の電流を流して, 自己インダクタンスを測定した。自己インダクタンスは透磁率に比例する。デジタル LCR メータを用いて  $300\text{Am}^{-1}$  (約 4 Oe) の磁場で自己インダクタンスを測定し, 試料に接触させたクロメルアルメル熱電対を用いて, 測温した。測定はパソコンを用いた, GP-IB でコントロールされた。室圧下で白金抵抗温度計を用いて熱電対は校正した。また液体窒素温度付近で高圧力下でも校正した。測定は自然昇温過程 ( $0.3\text{--}1.5\text{Kmin}^{-1}$ ) で行われた。

$\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ( $\nu = 0.98$ ,  $0.23\text{GPa}$ ) と  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (sample B,  $0.75\text{GPa}$ ) との比透磁率 (試料の透磁率を真空の透磁率で割ったもの) の温度変化を Fig. 6.1 に示す。ホプキンソン効果の鋭いピークは  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  のすべての圧力で観察された。一方  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  についてはこのピークは観測されなかった。磁壁の移動に関するよく知られた関係式は

$$\mu_r - 1 \propto I_s / K_1^{1/2}, \quad (1)$$

そして回転磁化のメカニズムに関する関係式は

$$\mu_r - 1 \propto I_s^2 / K_1, \quad (2)$$

ここで  $I_s$  は自発磁化で,  $K_1$  は一次磁気異方性定数である。ホプキンソンピークが生じるかどうかは  $I_s$  と  $K_1$  との温度依存性に依存する。比透磁率-温度曲線の鋭く上昇する部分の折線とこの曲線の高温領域に向かう直線の交点からキュリー温度を求めた。

ニッケルマンガンナイト,  $(\text{Mn}_\nu\text{Ni}_{1-\nu})[\text{Mn}_{2-\nu}\text{Ni}_\nu]\text{O}_4$ , の  $T_C$  は  $99.3\text{K}$  ( $\nu = 0.98$ ) から  $140.9\text{K}$  ( $\nu = 0.79$ ) まで変

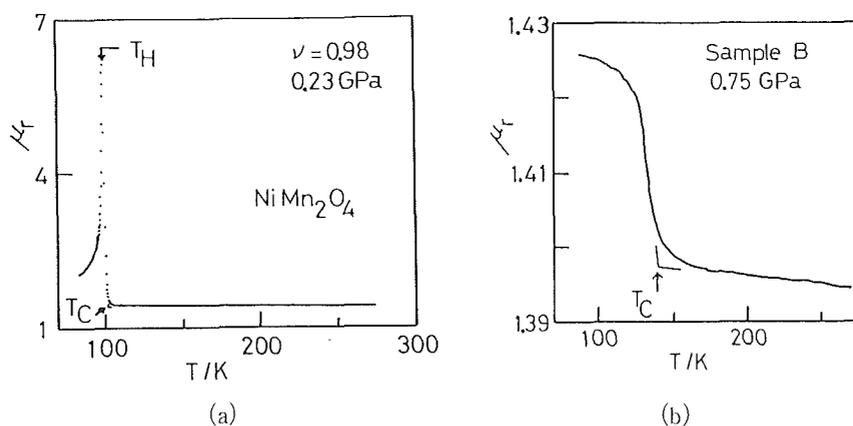


Fig. 6.1 Variation of the relative magnetic permeability (magnetic permeability of the sample over the magnetic permeability of vacuum) with temperature.  $T_C$ : Curie temperature;  $T_H$ : Hopkinson temperature (the temperature of the Hopkinson peak);  $\nu$ : inversion parameter  $(\text{Mn}_\nu\text{Ni}_{1-\nu})[\text{Mn}_{2-\nu}\text{Ni}_\nu]\text{O}_4$ ; ( ) indicates tetrahedral A sites and [ ] indicates octahedral B sites. (a)  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ( $\nu = 0.98$ ) at  $0.23\text{GPa}$ , (b)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (sample B) at  $0.75\text{GPa}$ .

化する。 $\nu$  (インバージョンパラメータ)の値は文献値から決定された。 $T_c$ と $T_H$ との圧力微分は正で、 $\nu$ が大きくなるにつれて小さくなる。

最小自乗法を用いて次の関係が得られる。

$\nu = 0.79$ のとき

$$T_c(K) = (140.9 \pm 0.1) + (5.0 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (3)$$

$$T_H(K) = (134.5 \pm 0.1) + (4.5 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (4)$$

$\nu = 0.82$ のとき

$$T_c(K) = (129.3 \pm 0.2) + (4.6 \pm 0.2)p(\text{GPa}), \quad (5)$$

$$T_H(K) = (125.59 \pm 0.08) + (4.13 \pm 0.09)p(\text{GPa}), \quad (6)$$

$\nu = 0.91$ のとき

$$T_c(K) = (112.8 \pm 0.1) + (3.8 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (7)$$

$$T_H(K) = (111.22 \pm 0.08) + (3.59 \pm 0.08)p(\text{GPa}), \quad (8)$$

$\nu = 0.98$ のとき

$$T_c(K) = (99.3 \pm 0.1) + (3.5 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (9)$$

$$T_H(K) = (98.2 \pm 0.1) + (3.4 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (10)$$

上記の関係式に於いて圧力項を無視して、 $(T_c - T_H)$ の値は $\nu$ の値が大きくなると小さくなっていく。 $T_c$ の圧力微分は常圧での $T_c$ が大きくなると直線的に大きくなる。

$$\begin{aligned} (dT_c/dp) (\text{K GPa}^{-1}) \\ = (-0.3 \pm 0.3) + (0.038 \pm 0.002)T_c(K). \end{aligned} \quad (11)$$

この振る舞いはウスタイト( $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ )の場合と反対である。ウスタイトの場合はネール温度は $y$ が大きくなると非直線的に高くなり、そしてネール温度の正の圧力微分は常圧でのネール温度が高くなるにつれ、直線的に低くなる。常圧での $T_H$ と共に $dT_H/dp$ は次のように変化する。

$$\begin{aligned} (dT_H/dp) (\text{K GPa}^{-1}) \\ = (0.3 \pm 0.3) + (0.031 \pm 0.003)T_H(K). \end{aligned} \quad (12)$$

式(11)と(12)とから、 $T_c$ と $T_H$ の圧力微分は常圧での $T_c$ と $T_H$ とに近似的に比例する。なぜなら定数項は殆ど零だからである。それ故に $T_c$ が非常に低い場合でも負の $dT_c/dp$ は得られない。

ノーマルスピネル型 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ (サンプルB)のキュリー温度 $T_c$ は圧力と共に高くなる。

試料A( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )について

$$T_c(K) = (133.9 \pm 0.2) + (1.6 \pm 0.2)p(\text{GPa}), \quad (13)$$

試料B( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )について

$$T_c(K) = (133.75 \pm 0.08) + (1.98 \pm 0.09)p(\text{GPa}), \quad (14)$$

熱処理の相違からサンプルAはわずかにノーマルス

ピネルからずれている。すなわちスピネルのインバージョンパラメーター( $\nu$ )がサンプルBと異なりわずかに零より大きい。だからこれらの試料間で $dT_c/dp$ の差が生じる。

### 6. 1. 3 ネプコ(NEPCO)効果とスピネル型 $\text{FeV}_2\text{O}_4$ と $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ とのキュリー温度への圧力の影響<sup>4)</sup>

フェリ磁性体のノーマルスピネル型 $\text{FeV}_2\text{O}_4$ とインバーススピネル型 $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ との透磁率をピストンシリンダー型高圧装置を用いて、高圧力下で測定した。NEPCO効果(すなわち a negative pressure derivative of the Curie temperature for magnetic oxides)が生じる条件は今までに調べられた試料に於いてスピネルの四面体位置が完全に二価のコバルトイオンによって占められていることである。

最近酸化物磁性体のキュリー温度の圧力効果への興味が増大してきた。NEPCO効果がいくつかの酸化物磁性体で発見された<sup>1,2)</sup>。このNEPCO効果は超交換相互作用によっては説明することが出来ない。

負のキュリー温度の圧力微分が出現するためには次の条件が要求される。

ケースAの場合は、原子間距離が大きくなるにつれ単調には磁気相互作用が減少してはならない。

ケースBの場合は、第一に一種類以上の磁気相互作用が存在してなくてはならない。そしてそれらは異なった符号を持たなくてはならない。そして第二には弱い方の磁気相互作用の圧力微分の絶対値が異なった符号を持つ強い方の磁気相互作用の圧力微分の絶対値より大きくなくてはならない。

NEPCO効果はケースBに対応する。

常に強磁性的相互作用を与えるポテンシャル交換の圧力変化が反強磁性的相互作用を与える運動交換の圧力変化を凌駕しているのかもしれない。それ故に $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ と $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ がNEPCO効果を示す。しかしながらNEPCO効果の起源は貧弱にしか理解されてない。この現象が起きる条件を明確にするために $\text{FeV}_2\text{O}_4$ と $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ とを研究した。

スピネル型 $\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$ は立方晶系として存在し、室温では常磁性状態である。そしてそのインバージョンパラメーターは約0.1である。だから殆どノーマルスピネル型と考えることが出来る。このスピネルは140K以下で複雑な相転移が見つかっている。140と110Kとの間では $c/a < 1$ の正方晶系であるが、110K以下では斜方晶系の構造に相転移する。そして再び

77Kでは  $c/a > 1$  の正方晶系になる。4.2Kで飽和磁化は  $1.95 \mu_B \text{ mol}^{-1}$  である。これはノンコリニアーフエリ磁性で Yafet-Kittel の三角磁気構造をとっている。

$\text{Ti}^{4+}\text{Fe}^{2+}_2\text{O}_4$  は室温で立方晶系、逆スピネル構造を持っている。中性子回折より唯一の磁気イオンは  $\text{Fe}^{2+}$  である。合成磁気モーメントは強く  $\langle 100 \rangle$  方向に固定されている。磁化は100Kで最大値 ( $0.36 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ ) になる。中性子回折の結果は78Kで磁気サテライトやスーパーラインは観測されない。しかし単純なネール型フェリ磁性構造は磁気反射の強度を説明できない。それ故にこの磁気構造は擬ネール型と考えられる。

$\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$  に関しては出発原料は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%) と  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.996%) である。アルミナ坩堝の中に入れた  $\text{V}_2\text{O}_5$  を723Kで2h ついで1073Kで2h 水素気流中で還元して  $\text{V}_2\text{O}_3$  を得た。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_3$  とを瑪瑙乳鉢で1:2モル比で1h アセトン中で混合した。次に  $0.26 \text{ GNm}^{-2}$  で加圧して、リング状の形にした。 $\text{V}_2\text{O}_3$  の融点は低いので (963K) その蒸発をさけるために、一旦  $\text{V}_2\text{O}_3$  にして用いた。次に2wt%のPVA (polyvinyl alcohol: PVA) を室温でこれらの混合物をリング状に成形するときのバインダーとして用いた。このバインダーは二酸化炭素と水素(体積比は0.3208:1)の混合ガスを流しながら873Kで17h混合物を加熱してとばした。次に焼結を行った。その色々な温度条件は Table 6.3に示してある。

$\text{Ti}^{4+}\text{Fe}^{2+}_2\text{O}_4$  に関しては出発原料は  $\text{TiO}_2$  (99.999%) と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%) である。 $\text{TiO}_2$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とを瑪瑙乳鉢を用いアセトン中で1hだけ1:1モル比で混合した。そして  $0.26 \text{ GNm}^{-2}$  で加圧して、リング状の形にした。次に2wt%のPVA (polyvinyl alcohol: PVA) をバイン

ダーとして用いた。このバインダーは空气中で873Kで2-16h混合物を加熱してとばした。次に焼結を行った。その色々な温度条件は Table 6.3に示してある。

透磁率を測定するために試料を焼結したリング(外径が6.9-8.9mm, 内径が3.7-4.4mm, 高さが3.0-3.9mm)に400回のコイルを巻き、10kHzの電流を流して自己インダクタンスを測定した。この自己インダクタンスは試料の透磁率に比例する。

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  (sample B; 0.77GPa) と  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample D; 0.45GPa) との比透磁率、(試料の透磁率を真空の透磁率で割ったもの) を温度の関数として Fig. 6.2に示す。 $\text{FeV}_2\text{O}_4$  と  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  との両方についてホプキンソン効果による鋭いピークが観測された。 $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample CとD) については  $p > 1.03 \text{ GPa}$  のときはピークが小さくなってキュリー温度とホプキンソン温度は観測できない

Table 6.3 The sample preparation conditions for  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  and  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ , where the relaxation time of furnace cooling was 2.8h: q, quenched to room temperature; f: furnace cooled;  $p_o$ , oxygen partial pressure.

Sample	Temperature (K)	Time (h)	Remarks
<b><math>\text{FeV}_2\text{O}_4</math></b>			
A	1473 (q)	22	$-\log p_o \text{ (MPa)} = 13.59$
B	1173 (f)	4	In an evacuated silica tube
	After 1473 (q)	24	$-\log p_o \text{ (MPa)} = 13.59$
<b><math>\text{TiFe}_2\text{O}_4</math></b>			
C	1473 (q)	49	$-\log p_o \text{ (MPa)} = 13.59$
D	1473 (f)	1	In an evacuated silica tube
	After 1473 (q)	50	$-\log p_o \text{ (MPa)} = 13.59$

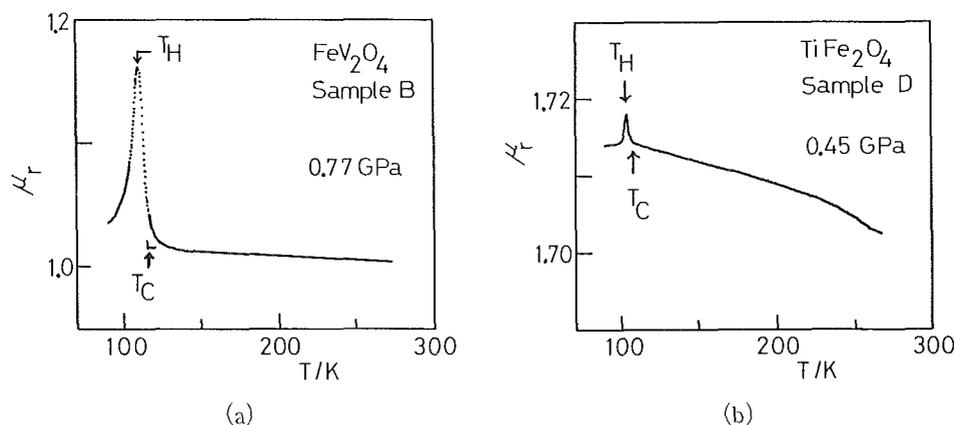


Fig. 6.2 Variation in the relative magnetic permeability (magnetic permeability of the sample divided by the magnetic permeability of vacuum) with temperature: (a)  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (sample B) at 0.77 GPa; (b)  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample D) at 0.45 GPa.  $T_C$  is the Curie temperature, and  $T_H$  the Hopkinson temperature (the temperature at the Hopkinson peak).

かった。

Fig. 6.3に  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (sample B) と  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample D) とのキュリー温度の圧力変化を示す。この両方の酸化物磁性体についてキュリー温度の圧力微分は正である。最小自乗法を用いて次のような関係が得られた。

試料 A ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) について

$$T_c(\text{K}) = (111.1 \pm 0.4) + (4.8 \pm 0.4)p(\text{GPa}), \quad (15)$$

試料 B ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) について

$$T_c(\text{K}) = (111.6 \pm 0.1) + (3.4 \pm 0.2)p(\text{GPa}), \quad (16)$$

試料 C ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ) について

$$T_c(\text{K}) = (103.8 \pm 0.3) + (3.7 \pm 0.7)p(\text{GPa}), \quad (17)$$

試料 D ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ) について

$$T_c(\text{K}) = (102.6 \pm 0.3) + (4.8 \pm 0.5)p(\text{GPa}), \quad (18)$$

上記の関係式より常圧でのキュリー温度は二つの試料 (A と B) とで実験誤差の範囲で一致する。試料 C の常圧でのキュリー温度は試料 D より 1.2K だけ高い。試料がより低い温度で合成されたときは、自由エネルギーのエントロピー項から四面体配位と八面体配位

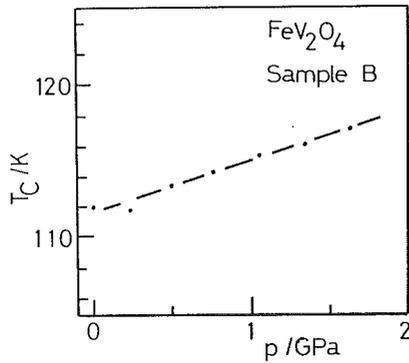
置の分布のランダムさは小さくなる。すなわち試料はノーマルスピネルあるいはインバーススピネルに近くなる。サンプル B ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) と D ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ) はノーマルスピネル型 (サンプル B) とインバーススピネル型 (サンプル D) に試料 A と試料 C よりそれぞれ近い。なぜなら試料 B と D とは炉中で徐冷されたからである。(Table 6.3) 試料 A ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) のキュリー温度の圧力微分は試料 B ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) のそれより  $1.4\text{K/GPa}$  だけ大きく、試料 C ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ) と試料 D ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ) の圧力微分は実験誤差の範囲でお互いに一致する。

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  と  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  のホプキンソン温度 ( $T_H$ ) は Fig. 6.4 のように圧力が高くなると上昇する。ホプキンソンピークが起きるかどうかは  $I_s$  (自発磁化) と  $K_1$  (一次磁気異方性定数) の温度変化に依存する。次のような関係が最小自乗法を用いて得られた。

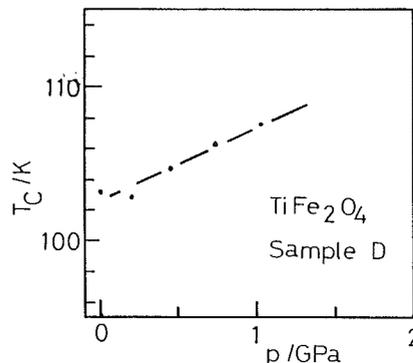
試料 A ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) について

$$T_H(\text{K}) = (105.8 \pm 0.1) + (1.9 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (19)$$

試料 B ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) について

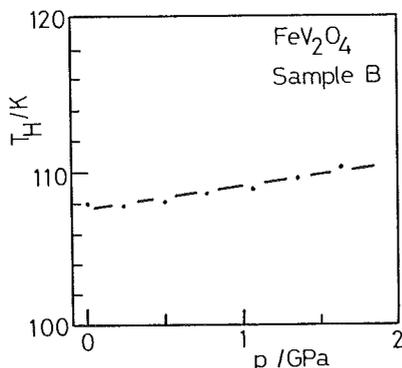


(a)

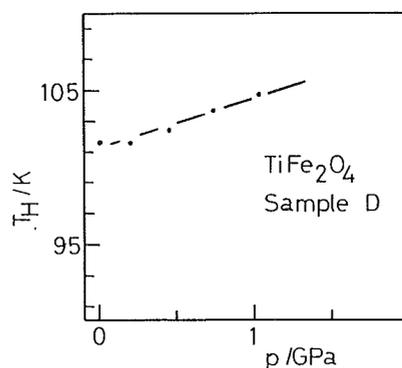


(b)

Fig. 6.3 Variation in the Curie temperature  $T_c$  with pressure  $p$ ; (a)  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (sample B); (b)  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample D).



(a)



(b)

Fig. 6.4 Pressure dependence of the Hopkinson temperature  $T_H$ ; (a)  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (sample B); (b)  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (sample D).

$$T_H(K) = (107.5 \pm 0.1) + (1.5 \pm 0.1)p(\text{GPa}), \quad (20)$$

試料 C (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) について

$$T_H(K) = (102.5 \pm 0.1) + (2.2 \pm 0.3)p(\text{GPa}), \quad (21)$$

試料 D (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) について

$$T_H(K) = (101.2 \pm 0.2) + (3.3 \pm 0.3)p(\text{GPa}), \quad (22)$$

試料 A (FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の常圧でのホプキンソン温度は試料 B (FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のそれより 1.7K だけ低い。そして試料 C (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 常圧でのホプキンソン温度は試料 D (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のそれより 1.3K だけ高い。試料 A (FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のホプキンソン温度の圧力微分は試料 B (FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のそれより 0.4K/GPa<sup>-1</sup> だけ小さい。また試料 C (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の圧力微分は試料 D (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のそれより 1.1K/GPa<sup>-1</sup> だけ小さい。サンプル B (FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) と D (TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) はノーマルスピネル型 (サンプル B) とインバーススピネル型 (サンプル D) に試料 A と試料 C よりそれぞれ近い。なぜなら試料 B と D とは炉中で徐冷されたからである (Table 6.3)。

Table 6.4 よりスピネル型フェリ磁性体のキュリー温度の圧力微分は -3.47 と +5.0K/GPa<sup>-1</sup> の範囲にある。

Table 6.4 に、測定された今回と今までのスピネル型酸化物磁性体の圧力微分をまとめてある。これらの中で二つの酸化物磁性体、(Co<sup>2+</sup>) [Mn<sup>3+</sup>Co<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> と (Co<sup>2+</sup>) [Cr<sup>3+</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、だけが NEPCO 効果を示す。ここで ( ) と [ ] はそれぞれスピネル格子の四面体 A と八面体 B 位置を表現している。Table 6.4 からこの二つの酸化物は四面体位置を Co<sup>2+</sup> が全部占めていて且つこの二つの磁気構造はネール型か擬ネール型かのどちらかである。

Table 6.4 Pressure derivative, dT<sub>c</sub>/dp, of the Curie temperature of the spinel-type ferrimagnet: N, normal spinel; I, inverse spinel; ν, inversion parameter of spinel-type structure. MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibit the NEPCO effect (i.e. a negative pressure derivative of the Curie temperature for the magnetic oxide).

Substance	Magnetic structure	dT <sub>c</sub> /dp (K/GPa <sup>-1</sup> )	Reference
FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (N)	Triangular	3.4-4.8	4)
TiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (I)	Quasi-Neel	3.7-4.8	4)
MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (I)	Neel	-3.47- -3.3	1)
CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ν=0.33)	Neel	2.7 ± 0.2	2)
(ν=0.39)	Neel	1.5 ± 0.2	
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (N)	Quasi-Neel	-0.3- -0.1	2)
NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ν=0.79)	Triangular	5.0 ± 0.1	3)
(ν=0.82)	Triangular	4.6 ± 0.2	
(ν=0.91)	Triangular	3.8 ± 0.1	
(ν=0.98)	Triangular	3.5 ± 0.1	
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (N)	Triangular	1.6-1.98	3)

ることが分かる。

Fig. 6.5 に Table 6.4 のスピネル型フェリ磁性体 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> について常圧でのキュリー温度とホプキンソン温度の関係を示す。CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> についてはホプキンソンピークはない。次の関係が最小自乗法を用いて得られた。

$$T_H/K = (5 \pm 3) + (0.92 \pm 0.02)T_C/K, \quad (r^2=0.9821), \quad (23)$$

ここで r は相関係数である。この関係式より各々のフェリ磁性体のホプキンソン温度はキュリー温度より数パーセント低いことが分かる。CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を表しているデータ点はフィットさせた直線より一番はずれている。そしてこれは T<sub>c</sub>=103.4K で T<sub>H</sub>=87.7K である。この物質の T<sub>c</sub> と T<sub>H</sub> との差は大きい (15.7K)。この差の一番小さなものは CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ノーマルスピネル) で 0.69-1.0K である。

Fig. 6.6 にホプキンソンピークのない CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を除いた Table 6.4 のスピネル型フェリ磁性体のキュリー温度の圧力微分とホプキンソン温度の圧力微分との関係を示す。最小自乗法を用いて次の関係が得られる。

$$(dT_H/dp) = (0 \pm 0.2) + (0.74 \pm 0.05)(dT_C/dp) \quad (r^2=0.89) \quad (24)$$

この式から、ホプキンソン温度の圧力微分はキュリー温度の圧力微分より 0.74 倍だけ小さいことが分かる。

色々なインバージョンパラメーターを持つ NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>3)</sup> については dT<sub>c</sub>/dp は T<sub>c</sub> に比例したけれど、スピネル

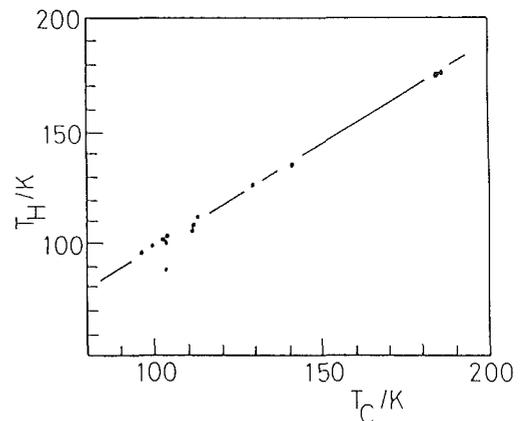


Fig. 6.5 Correlation between the Curie temperature T<sub>c</sub> at 0 GPa and the Hopkinson temperature T<sub>H</sub> at 0 GPa for the spinel-type ferrimagnets FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

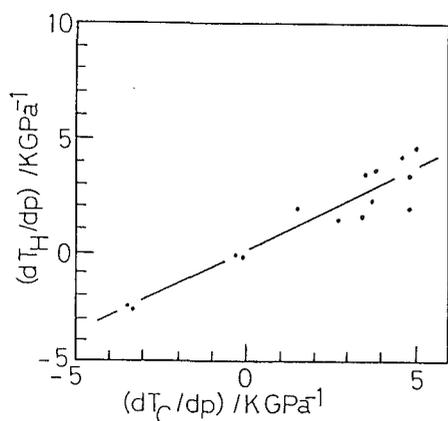


Fig. 6.6 Correlation between the pressure derivative  $dT_C/dp$  of the Curie temperature and the pressure derivative  $dT_H/dp$  of the Hopkinson temperature for the spinel-type ferrimagnets  $FeV_2O_4$ ,  $TiFe_2O_4$ ,  $MnCo_2O_4$ ,  $CoMn_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$  and  $NiMn_2O_4$ .

型フェリ磁性体についての常圧での  $T_C$  と  $dT_C/dp$  との相関係数は小さい ( $r^2=0.34$ )。

NEPCO 効果は非金属性磁性酸化物に関するポテンシャル交換の重要性を示唆した。しかしながら Anderson; Gosh, Basu and Sengupta 等の NaCl 型磁性酸化物のネール温度の数値計算はポテンシャル交換を無視している。そして計算値は実験値より 2.9 (MnO), 5.4 (FeO), 3.1 (CoO), 1.7 (NiO) 倍だけ大きな値となっている。ポテンシャル交換を考慮したときには計算されたネール温度は小さくなる。なぜならポテンシャル交換の符号は運動交換の符号と異なっているからである。従って計算値は実験から得られたネール温度に近づくはずである。

結論として、NEPCO 効果を示す非金属性磁性酸化物の四面体配位位置は全部  $Co^{2+}$  で占められている。そしてその磁気構造はネール型か擬ネール型である。NEPCO 効果を説明するために実験的、並びに理論的研究が必要である。特に、 $(Co^{2+})[Co^{3+}_2]O_4$ ,  $(Co^{2+})[Fe^{3+}Co^{3+}]O_4$  と  $(Co^{2+})[Co^{3+}Ni^{3+}]O_4$  のキュリー温度の圧力微分を研究することは興味深い。何故ならこれらは四面体位置を  $Co^{2+}$  イオンが全部占めているからである。

## 6. 2 元素の経験的相関

### 6. 2. 1 はじめに

元素の物理的性質について、法則性を求めて研究した。元素についてはよくその物性値が明らかになっているので、経験的相関の研究を行うのに適している。

(1) 圧縮率—体積の二次と三次の圧力微分の経験的相関。(2) 圧縮率—原子半径, 圧縮率—凝集エネルギーの経験的相関。(3) 原子半径—第一イオン化エネルギーの経験的相関。(4) 第一イオン化エネルギー—仕事関数の経験的相関。(5) エンタルピー, 沸点, 融点間の経験的相関。(6) 電気伝導率—熱伝導率の経験的相関 (Wiedemann-Franz 則の精密化)。などについて述べる。また, 立方晶元素についての熱膨張—圧縮率の経験的相関については文献<sup>7)</sup>を参照されたい。

### 6. 2. 2 圧縮率—体積の二次と三次の圧力微分の経験的相関<sup>8)</sup>

室圧(常圧)での圧縮率と体積の二次と三次の圧力微分との相関を元素について調べた。その結果それらの間の関係が得られた。すなわち, 室圧での圧縮率からだけで, 圧力による体積の変化は二次と三次の項まで予言できることが明らかになった。

常圧での圧縮率を  $\kappa$ , 体積の圧力二次微分を  $2b$ , そして体積の圧力三次微分を  $6c$  として

$$-\Delta V/V_0 = \kappa p + bp^2 + cp^3 \quad (25)$$

ここで  $\Delta V$  は体積変化,  $V_0$  は常圧での体積,  $p$  は圧力である。

$p$  が小さいときには, (25) 式の二次と三次の項は無視できて, 体積は圧力に比例する。しかし  $p$  が 1 GPa の程度になると, 物質は圧縮されにくくなって, 二次と三次の項が無視できなくなる物質もある。

$b$  と  $c$  の性質を 67 の元素について, 数 GPa までの範囲で調べた。 $b$  の値はルテニウムとタングステンについては正で, レニウムについては零である。他のものは負である。このことはより高い圧力で物質はより縮みにくくなることを示している。もしより高い圧力でも  $b$  と  $c$  とが零ならば体積は  $p=1/\kappa$  で零になる。セシウムについては  $1/\kappa=2.0$  GPa, しかし  $p$  についての高次の項のため, この圧力で体積が零になることはない。数 GPa までは  $b$  が零であるダイヤモンドとレニウムについては, それぞれ  $1/\kappa=560$  GPa,  $372$  GPa である。そして  $p \gg 10$  GPa では  $p$  の高次の項は無視できなくなる。また数 GPa まで  $b$  が正であるルテニウムとタングステンについては,  $p \gg 10$  GPa では当然, 高次の項の係数は負になるはずである。 $b$  が正あるいはゼロの元素の  $\kappa$  は小さい ( $< 0.0031$  GPa<sup>-1</sup>)。

67 個の元素について, 0 GPa での圧縮率 ( $\kappa$ ) を横軸にとって  $b$  を縦軸にとりプロットしてみるとデータはなめらかな曲線上にのることが分かる (Fig. 6.7a)。こ

の67個の元素には、金属、半金属、半導体そして絶縁体がある。最小自乗法を用いて

$$b(\text{GPa}^{-2}) = (-0.0005 \pm 0.0006) + (0.02 \pm 0.02) \kappa (\text{GPa}^{-1}) + (-1.85 \pm 0.04) [\kappa (\text{GPa}^{-1})]^2 \quad (\kappa > 0.3 \text{GPa}^{-1} \text{で有用}) \quad (26)$$

$\kappa > 0.1 \text{GPa}^{-1}$ のときは式(26)の定数項と一次の項は殆どゼロであることが分かる。このフィッティングの標準偏差は0.0376である。

図を拡大して小さな圧縮率  $\kappa (< 0.3 \text{GPa}^{-1})$  を持つ元素を詳細に調べるために、大きな圧縮率 ( $> 0.3 \text{GPa}^{-1}$ ; セシウム (Cs), ルビジウム (Rb), カリウム (K)) を持つ元素を除いた、圧縮率と  $b$  との関係を図 6.7b に示す。これらの64個の元素について、最小自乗法を適用して、

$$b(\text{GPa}^{-2}) = (-0.0004 \pm 0.0003) + (0.02 \pm 0.02) \kappa (\text{GPa}^{-1}) + (-1.9 \pm 0.1) [\kappa (\text{GPa}^{-1})]^2 \quad (0.035 \text{GPa}^{-1} < \kappa < 0.3 \text{GPa}^{-1} \text{で有用}) \quad (27)$$

そしてこの標準偏差は0.00131である。これは Fig. 6.7a より0.348倍だけ小さい。

図を拡大して小さな圧縮率  $\kappa (< 0.035 \text{GPa}^{-1})$  を持つ元素を詳細に調べるために、大きな圧縮率 ( $> 0.035 \text{GPa}^{-1}$ ; 除外した元素の数は13) を持つ元素を除いた、圧縮率と  $b$  との関係を図 6.7c に示す。これらの54個の元素について、最小自乗法を適用して、

$$b(\text{GPa}^{-2}) = (-0.0002 \pm 0.0001) + (-0.04 \pm 0.02) \kappa (\text{GPa}^{-1}) + (-0.9 \pm 0.6) [\kappa (\text{GPa}^{-1})]^2 \quad (\kappa < 0.035 \text{GPa}^{-1} \text{で有用}) \quad (28)$$

そしてこの標準偏差は0.00035である。これは Fig. 6.7a より0.093倍だけ小さい。

圧力と  $-\Delta V/V_0$  との関係を、 $\kappa = 0.01 \text{GPa}^{-1}$  の場合について、式(25)と(28)から導いて、また  $\kappa = 0.05 \text{GPa}^{-1}$  の場合について、式(25)と(27)から導いて、Fig. 6.8 に描いてある。この図から、 $\kappa = 0.01 \text{GPa}^{-1}$  の場合は曲線は殆どまっすぐで、 $\kappa = 0.05 \text{GPa}^{-1}$  の場合は曲線の傾きは圧力が高くなると、小さくなる。これは式(25)の圧力についての二次の項の効果である。

次に式(25)の圧力についての三次の項を議論する。三次の係数  $c$  は8個の元素について求められている。 $\kappa$  と  $c$  との関係を Fig. 6.9 に示す。8個の元素について

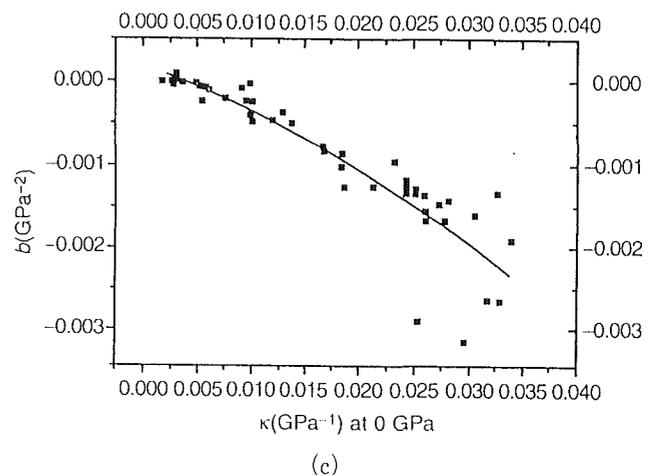
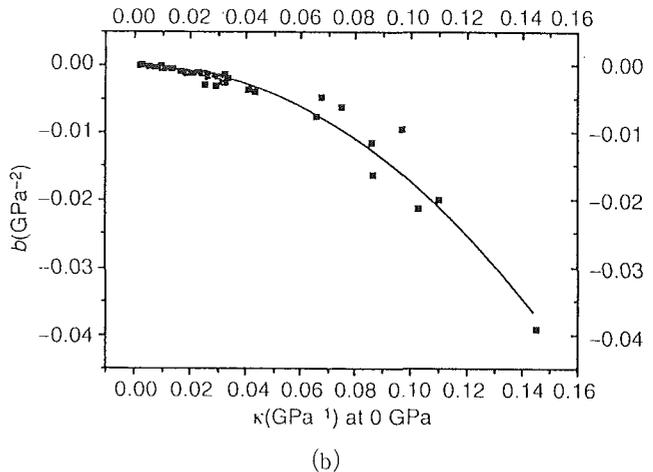
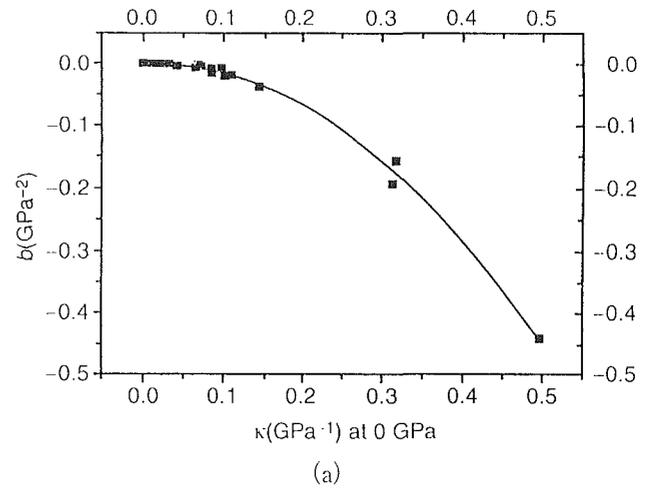


Fig. 6.7 (a) The correlation between the compressibility ( $\kappa$ ) at 0 GPa and one half (b) of the pressure second derivative of the volume for 67 elements.  $-\Delta V/V_0 = \kappa p + bp^2 + cp^3$ ,  $\Delta V$ : change in volume,  $V_0$ : volume at 0 GPa and  $p$ : pressure. (b) For 64 elements, excluding elements which have large compressibility ( $\kappa > 0.3 \text{GPa}^{-1}$ ; caesium (Cs), rubidium (Rb) and potassium (K)). (c) For 54 elements excluding elements which have large compressibility ( $\kappa > 0.035 \text{GPa}^{-1}$ ).

て、フィティングした結果は

$$c(\text{GPa}^{-3}) = (0.03 \pm 0.01) + (-0.4 \pm 0.1) \kappa (\text{GPa}^{-1}) + (1.8 \pm 0.3) [\kappa (\text{GPa}^{-1})]^2 \quad (\kappa > 0.15 \text{GPa}^{-1} \text{で有用}) \quad (29)$$

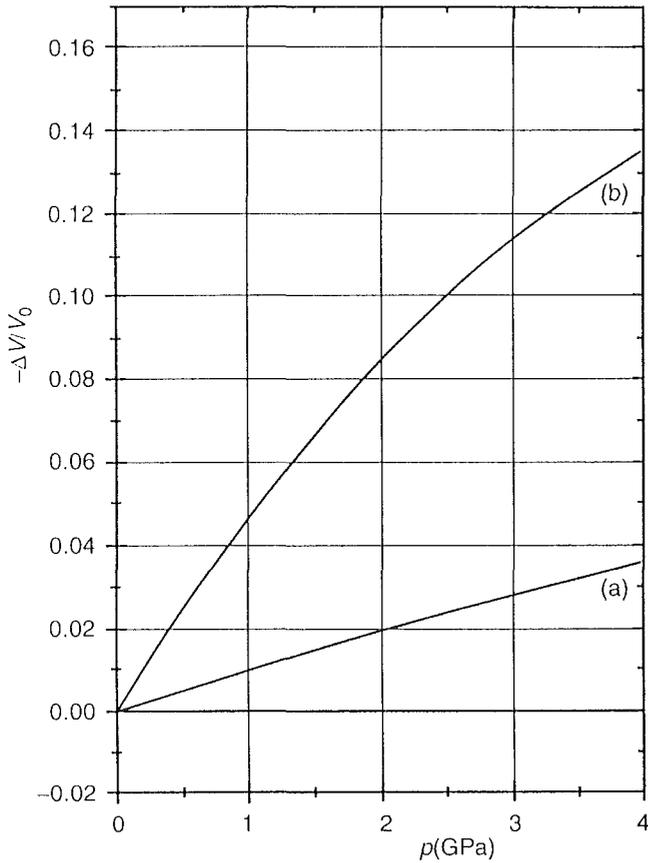


Fig. 6.8 Pressure versus  $-\Delta V/V_0$  (a)  $\kappa = 0.01$  derived from Equation (25) and (28) and (b) for  $\kappa = 0.05 \text{GPa}^{-1}$  derived from Equation (25) and (27), where  $\Delta V$ : volume change,  $V_0$ : volume at 0 GPa and  $\kappa$ : compressibility at 0 GPa.

そして 5 個の元素 ( $\kappa < 0.15 \text{GPa}^{-1}$ ) については、フィティングした結果は

$$c(\text{GPa}^{-3}) = (-0.005 \pm 0.003) + (0.08 \pm 0.03) \kappa (\text{GPa}^{-1}) \quad (\kappa < 0.15 \text{GPa}^{-1} \text{で有用}) \quad (30)$$

Fig. 6.10に圧力と $-\Delta V/V_0$ との関係を、 $\kappa = 0.07 \text{GPa}^{-1}$ と $0.14 \text{GPa}^{-1}$ の場合について、式(25), (27)と(30)から導いて、描いてある。この図から、 $\kappa = 0.07 \text{GPa}^{-1}$ の場合は曲線の傾きは圧力が高くなると、小さくなる。 $\kappa = 0.14 \text{GPa}^{-1}$ の場合は変曲点が現れる。これは式(25)の圧力についての三次の項の効果である。

圧力  $p$  での圧縮率、 $\kappa_p = -(dV/dp)/V$ , は  $p$ , 0 GPa での  $\kappa$ ,  $b$  そして  $c$  によって次の式で表せる。

$$\kappa_p = (\kappa + 2bp + 3cp^2) / (1 - \kappa p - \kappa p^2 - \kappa p^3) \quad (31)$$

それ故に、 $p$  と  $\kappa$  (0 GPa での) から計算することが出来る。なぜなら、 $b$  と  $c$  とは  $\kappa$  で表すことが出来るからである。 $\kappa_p$  の値は圧力が無限大の時、零に近づく。

結論として、(a) 室圧での圧縮率、 $\kappa$ , が知られていれば、 $b$  と  $c$  との値は、経験的關係式から、知ることが出来る。(b)  $b$  と  $c$  との絶対値は大きな  $\kappa$  を持つ物質に対しては大きくなる。(c) 圧力が数 GPa 以下の時は、 $-\Delta V/V_0$  は  $\kappa < 0.01 \text{GPa}^{-1}$  の物質に対して、 $p$  の一次直線で表すことが出来る。(d) ダイヤモンドは一番小さな  $\kappa$  を持っているので、より高い圧力まで圧縮曲線が直線に近いと思われる。従ってウルトラ高圧力領域の圧力スケールとして用いるために、ダイヤモンドの圧縮曲線を理論的に計算する事はきわめて重要であると思われる。(e) 圧力  $p$  での圧縮率  $\kappa_p$  は  $p$  と  $\kappa$  (室圧での圧縮率) とから計算することが出来る。

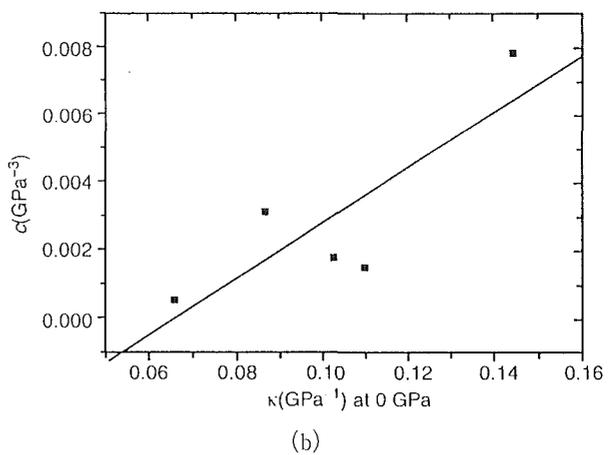
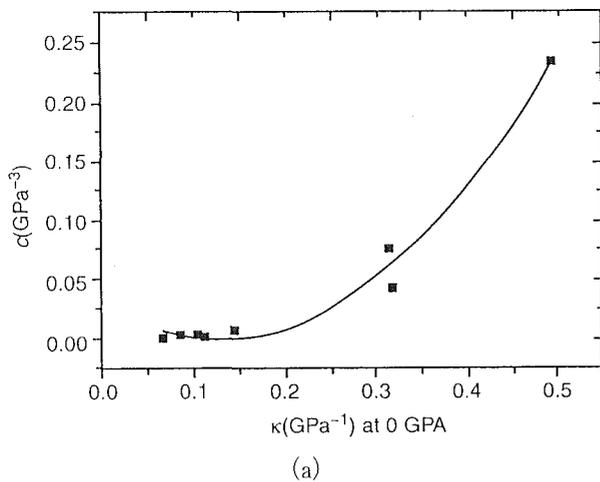


Fig. 6.9 The compressibility,  $\kappa$ , at 0 GPa versus the coefficient,  $C$ , of the cubic term in  $p$  in Equation (25). (a) For eight elements. (b) For  $\kappa < 0.15 \text{GPa}^{-1}$  (five elements).

6. 2. 3 元素についての圧縮率と原子半径、あるいは圧縮率と凝集エネルギー間の経験的相関  
65個の元素について、原子半径と圧縮率との間の相関を調べた。その結果、それらの間の関係が見いださ

れた。すなわち原子半径が大きくなると圧縮率は大きくなる。この関係は二次関数で定式化された。また、凝集エネルギーと圧縮率との相関を65個の元素について調査し、それらの間の関係を見いだした。すなわち凝集エネルギーが大きくなると、圧縮率は小さくなる。原子半径、圧縮率、凝集エネルギーは物理学と化学において基本的な量である。

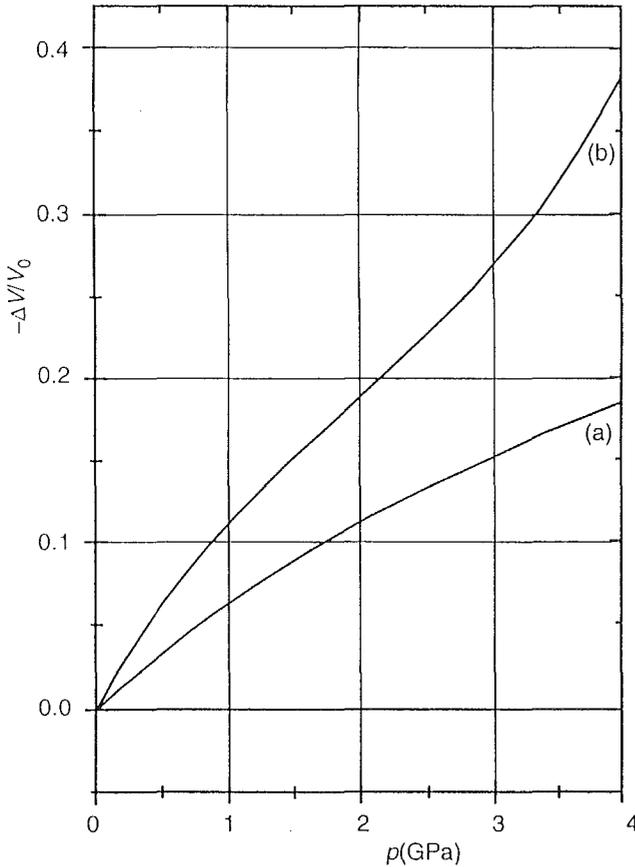


Fig. 6.10 The relationship between pressure and  $-\Delta V/V_0$  for (a)  $\kappa=0.07$  and (b)  $\kappa=0.14 \text{ GPa}^{-1}$  calculated from Equation (25), (27) and (30).  $\kappa$ : compressibility at 0 GPa.

### 6. 2. 3. 1 圧縮率と原子半径

65個の元素について、圧縮率と原子半径との関係を調べた。原子半径( $r_a$ )の最も大きなグループは、Cs (265.4pm,  $1 \text{ pm}=10^{-12}\text{m}$ ), Rb, K, BaそしてSrであり、原子半径の最も小さなグループは、B (83pm), P, S, BeそしてGeからなっている。また圧縮率( $\kappa$ )の最も大きなグループはCs ( $0.493\text{GPa}^{-1}$ ), Rb, K, Na, Seであり、最も小さなグループはRe ( $0.00269 \text{ GPa}^{-1}$ ), Ir, W, Ru, Ptである。

はじめに65個の元素について、原子半径を横軸、圧縮率を縦軸にとってプロットしてみた。データは一つの曲線にのっている。Fig. 6.11に於いて大きな $r_a$ と $\kappa$ を持つ元素(Cs, Rb, K)は周期律表のIa族に属している。多くの元素は110-220pmと0.003-0.1 $\text{GPa}^{-1}$ の範囲におさまっている。ナトリウム、リチウム、硫黄は原子半径の割には大きな圧縮率を持っている。そしてそれらは周期律表のIa族とVIbとに属している。最小自乗法を用いた結果は

$$\kappa (\text{GPa}^{-1}) = (0.55 \pm 0.07) + (-0.0077 \pm 0.0008) r_a (\text{pm}) + (0.000027 \pm 0.000002) [r_a (\text{pm})]^2, \quad (32)$$

$$r^2 = 0.820, \quad (33)$$

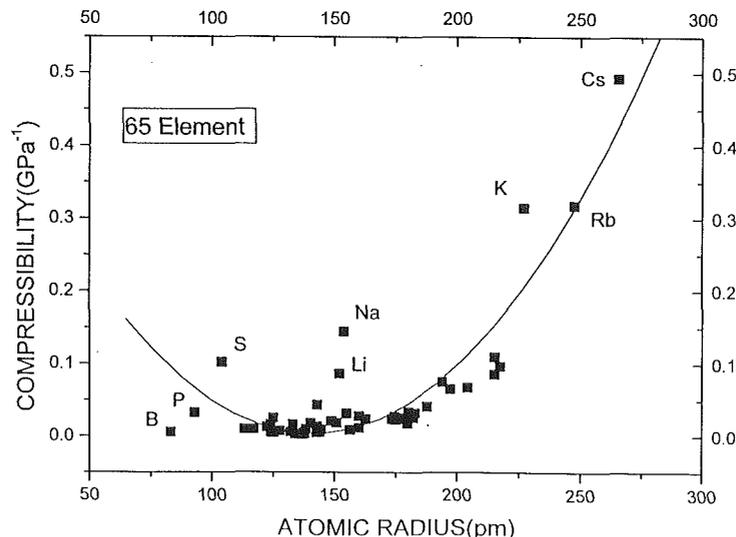


Fig. 6.11 The correlation between the atomic radius ( $r_a$ ) at 0 GPa and the compressibility ( $\kappa$ ) for 65 elements.

そして標準偏差は $0.0351\text{GPa}^{-1}$ ここで  $r$  は相関係数である。

### 6. 2. 3. 2 凝集エネルギーと圧縮率

凝集エネルギー<sup>9)</sup>は  $0\text{K}$  での蒸発熱である。65個の元素について、圧縮率<sup>10)</sup>と凝集エネルギーの相関を調べた。凝集エネルギー( $E_c$ )が大きいグループは  $\text{W}$  ( $848\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\text{Ta}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{C}$ (グラフアイト),  $\text{Ir}$ ,  $\text{Mo}$  からなっていて、凝集エネルギーが小さいグループは  $\text{Cs}$  ( $78\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cd}$  からなっている。横軸に凝集エネルギー( $E_c$ )の自然対数を取り、縦軸に圧縮率( $\kappa$ )の自然対数をとって65個の元素をプロットしてみると、Fig. 6.12のように一つの曲線にのる。最小自乗法を適用して、

$$\ln[\kappa(\text{GPa}^{-1})] = (5.7 \pm 0.9) + (-1.7 \pm 0.1) \ln[E_c(\text{kJ mol}^{-1})], \quad (34)$$

$$r^2 = 0.668, \quad (35)$$

そして標準偏差は $0.699$ である。すなわち

$$\kappa(\text{GPa}^{-1}) = (430 \pm 310) [E_c(\text{kJ mol}^{-1})]^{-1.7 \pm 0.1}, \quad (36)$$

ここで  $\kappa$  は圧縮率で  $E_c$  は凝集エネルギーである。結論として、原子半径と圧縮率との相関が見いだされ、二次の関係式が得られた。また圧縮率と凝集エネルギーとの相関が見いだされ、 $-1.7$ 乗のべき関数で表される。

### 6. 2. 4 元素についての原子半径と第一イオン化エネルギーとの経験的相関<sup>12)</sup>

第一イオン化エネルギーは孤立原子から一個の電子

を取り去る最小のエネルギーである。86個の元素について、原子半径との関連に於いて第一イオン化エネルギーの性質を調べた。ヘリウムが最も大きな第一イオン化エネルギー( $2372.3\text{kJ mol}^{-1}$ )を持っていて、セシウムが最も小さな第一イオン化エネルギー( $375.7\text{kJ mol}^{-1}$ )を持っている。

最初に原子半径の常用対数を横軸にとり、第一イオン化エネルギーの常用対数を縦軸にとってプロットしてみた(Fig. 6.13a)。これより第一イオン化エネルギーは原子半径の逆数にだいたい比例していることが分かる。

この経験的関係を古典論の簡単な模型で説明することを試みる。この模型は正の電荷  $Q$ (有効電荷)を持った核の周りを一個の電子が回っている。そしてこの軌道の半径は原子半径とする。この系の静電エネルギーは次のように表される。

$$E_c = -eQ / (4\pi\epsilon_0 r_a) \quad (37)$$

$$c = -eQ / (4\pi\epsilon_0), \quad (38)$$

そして第一イオン化エネルギー( $E$ )は

$$E = -N_A E_c \quad (39)$$

ここで  $e$  は素電荷、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $N_A$  はアボガドロ常数である。

Fig. 6.13b から、最小自乗法を用いて、 $c$  の値を求めることが出来て、

$$c = -101 \pm 1 \mu\text{mJ mol}^{-1} \quad (40)$$

これはヘリウム、アルゴン、キセノン、セレンを除いた82個の元素についてのものである。式(38)より

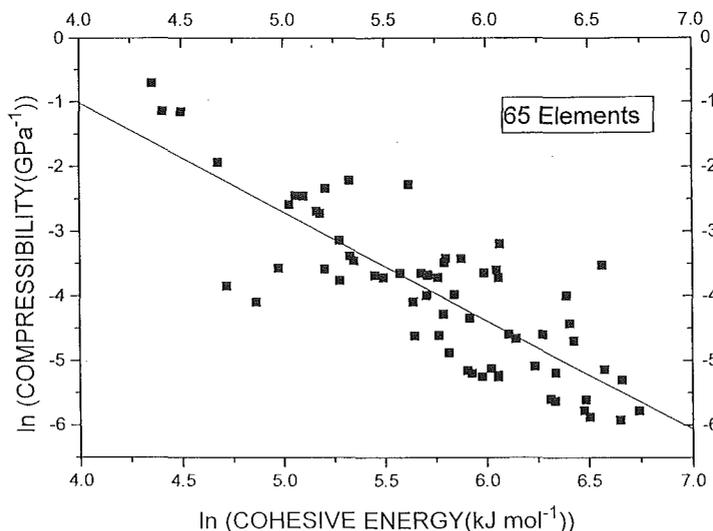


Fig. 6.12 The correlation between the natural logarithm of the cohesive energy and the natural logarithm of the compressibility for 65 elements.

$$Q=0.115aC \quad (41)$$

$$Q=0.718e \quad (42)$$

ここで $1aC=10^{-18}C$ 。式(42)から有効電荷 $Q$ は素電荷のオーダーである。だからこの簡単なモデルは原子半径と第一イオン化エネルギーとの関係を説明するのかなり良い。もちろん厳密な取り扱いには量子力学を使わなければならない。

Fig. 6.14はヘリウム、アルゴン、キセノンの第一イオン化エネルギーと原子半径との関係を示す。最小自乗法を用いて、

$$c=-280 \pm 20 \mu mJ \text{ mol}^{-1} \quad (43)$$

これはヘリウム、アルゴン、キセノンについてのもの

である。そして式(38)から

$$Q=0.32aC \quad (44)$$

$$Q=2.0e \quad (45)$$

式(42)と比較して式(45)より不活性ガスの結合エネルギーは他の元素に比べて、2.8倍だけ大きい。このことは閉殻は他のものよりより安定であることの反映である。

結論として、86個の元素について第一イオン化エネルギーと原子半径との相関を調べ、それらの間の関係が得られた。

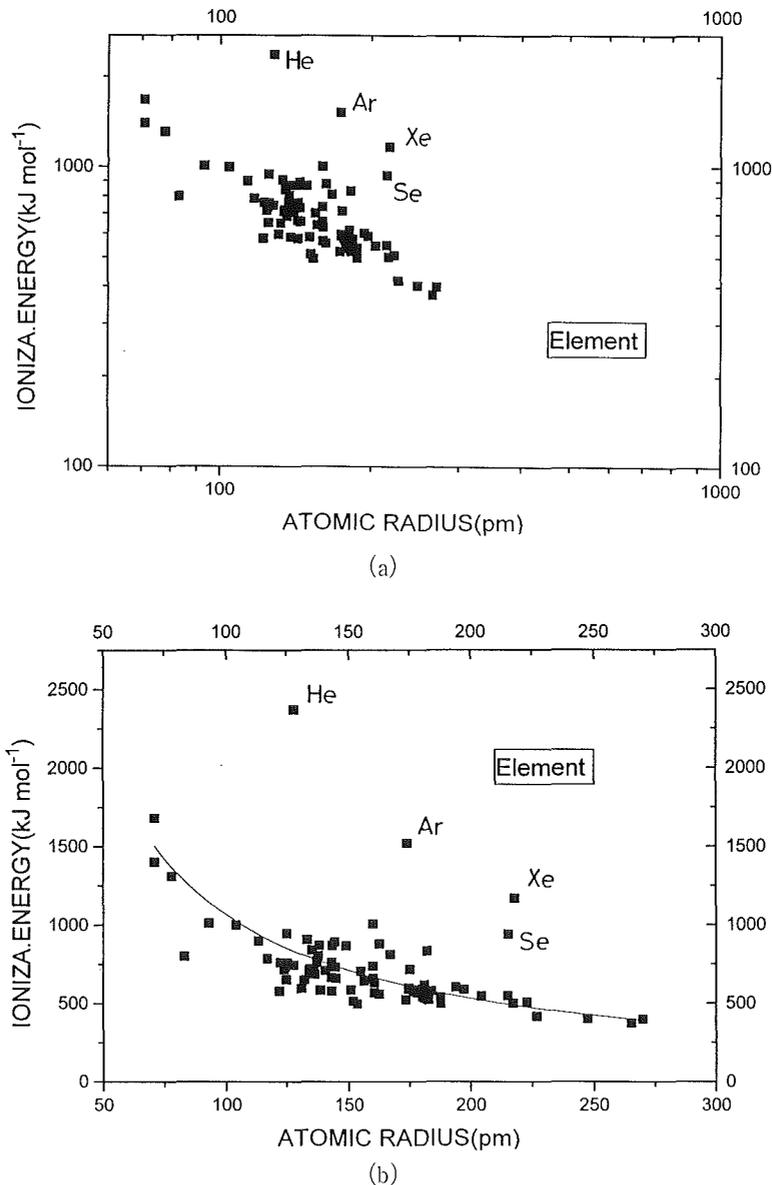


Fig. 6.13 The correlation between the atomic radius and the first ionization energy for 86 elements. (a)log-log plot. (b)The curve is the result of the least-squares method ( $y=c/x$ , where  $c$  is a constant).  $1 \text{ pm}=10^{-12} \text{ m}$ .

6. 2. 5 仕事関数と第一イオン化エネルギーとの経験的相関

第一イオン化エネルギー( $E_i$ )と仕事関数( $\phi$ )との相関を元素について調べた結果それらの間の関係が見いだされた。

第一イオン化エネルギーの概念と同じように仕事関数の概念を考えてみる。 $E_i$ 自由原子に対する概念で、 $\phi$ は固体に関する概念である。第一イオン化エネルギーは孤立元素から一個の電子を取り去るのに必要な最小のエネルギーであり、仕事関数は固体から一個の電子を取り去るのに必要な最小のエネルギーである。仕事関数は真空のエネルギー準位とフェルミ準位(熱力学の化学ポテンシャル)との差である。

仕事関数が大きなグループはオスミウム(572kJ mol<sup>-1</sup>), 白金, インジウム, パラジウム, ニッケルからなっている。そして仕事関数が小さなグループはセシウム(188kJ mol<sup>-1</sup>), ルビジウム, カリウム, ナトリウム, ユーロピウムからなっている。第一イオン化エネルギー( $E_i$ )を横軸に、仕事関数( $\phi$ )を縦軸にとってみると64個の金属, 半金属, 半導体に属する元素のデータは一つの直線上にのっている(Fig. 6.15)。64個の元素について、最小自乗法を適用して

$$\phi \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = (54 \pm 30) + (0.476 \pm 0.05) E_i \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}, \quad (46)$$

$$r^2 = 0.6028, \quad (47)$$

ここで  $r$  は相関係数である。このフィティングの標準偏差は58kJ mol<sup>-1</sup>である。近似的に、仕事関数は第一イオン化エネルギーの半分である(Fig. 6.15)。

6. 2. 6 元素についてのエンタルピー, 沸点, 融点間の経験的相関

気化のエンタルピー( $\Delta H_v$ ), 融解のエンタルピー( $\Delta H_f$ ), 沸点( $T_b$ ), 融点( $T_m$ )の間の相関を元素について調べた。そしてそれらの間の関係が得られた。

$\Delta H_v$ が大きなグループはタングステン(799.1kJ mol<sup>-1</sup>), タンタル, オスミウム, カーボン, レニウムからなっていて、小さなグループはヘリウム(0.082kJ mol<sup>-1</sup>), 水素, ネオン, フッ素, 窒素からなっている。 $\Delta H_f$ が大きなグループは、カーボン(105kJ mol<sup>-1</sup>), シリコン, タングステン, ゲルマニウム, レニウムからなっていて、小さなグループはヘリウム(0.021kJ mol<sup>-1</sup>), 水素, ネオン, 酸素, 窒素からなっている。

Troutonの法則, すなわち  $T_b = 11.0 \Delta H_v$  (kJ mol<sup>-1</sup>) と Richardの法則, すなわち  $T_m \text{ (K)} = 110 \Delta H_f / n$  はよく知られている。ここで  $n$  は一分子あたりの原子の数である。現代のデータを用い、これらの関係を調べそれらに関する新しい関係が得られた。

金属, 半金属, 半導体, 絶縁体に属する92個の元素について、横軸に融点( $T_m$ ), 縦軸に気化のエンタルピー( $\Delta H_v$ )をとって、プロットしたものをFig. 6.16に示す。これらは一本の曲線にのっていることが分かるこれらの92個の元素について、最小自乗法を適用して

$$T_b \text{ (K)} = (130 \pm 70) + (10.7 \pm 0.5) \Delta H_f \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} + (-0.0047 \pm 0.0007) [\Delta H_f \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}]^2 \quad (48)$$

$$r^2 = 0.966, \quad (49)$$

ここで  $r$  は相関係数で、このフィティングの標準偏差

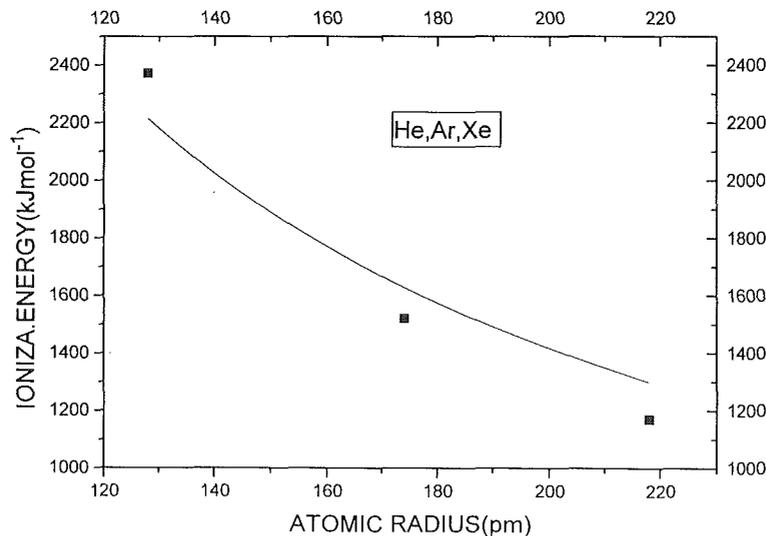


Fig. 6.14 The correlation between the atomic radius and the first ionization energy for inert gases (helium, argon and xenon). The fitted curve represents the result of the least-squares method ( $y=c/x$ , where  $c$  is a constant). 1 pm=10<sup>-12</sup> m.

は301Kである。そしてエンタルピー変化は等圧変化の熱量に等しいから

$$1/\Delta S_b = T_b/\Delta H_f \quad (50)$$

そして

$$\begin{aligned} 1/\Delta S_b (\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \\ = (130 \pm 70)/\Delta H_f (\text{kJ mol}^{-1}) + (10.7 \pm 0.5) \\ + (-0.0047 \pm 0.0007) \Delta H_f (\text{kJ mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (51)$$

ここで $\Delta S_b$ は沸点のエントロピー変化である。

92個の元素について、融解のエントロピー( $\Delta H_f$ )と融点( $T_m$ )との関係を Fig. 6.17a に示す。これらのデータは2本の直線上にのっている。1本はC(ダイヤモンド), Si, Ge, As, Br, Sb, I, Atを除く84個の元

素からなっている大きな傾きを持っているもので、もう1本はC(ダイヤモンド), Si, Ge, As, Br, Sb, I, Atの8個の元素からなる小さな傾きを持っている。これらの8個の元素を除いた84個の元素について最小自乗法を適用して

$$T_m (\text{K}) = (20 \pm 42) + (103 \pm 3) \Delta H_f (\text{kJ mol}^{-1}), \quad (52)$$

$$r^2 = 0.970, \quad (53)$$

ここで $r$ は相関係数である。このフィティングの標準偏差は223Kである。

等圧変化の時は

$$\begin{aligned} 1/\Delta S_m (\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = (20 \pm 42)/\Delta H_v (\text{kJ mol}^{-1}) \\ + (103 \pm 35), \end{aligned} \quad (54)$$

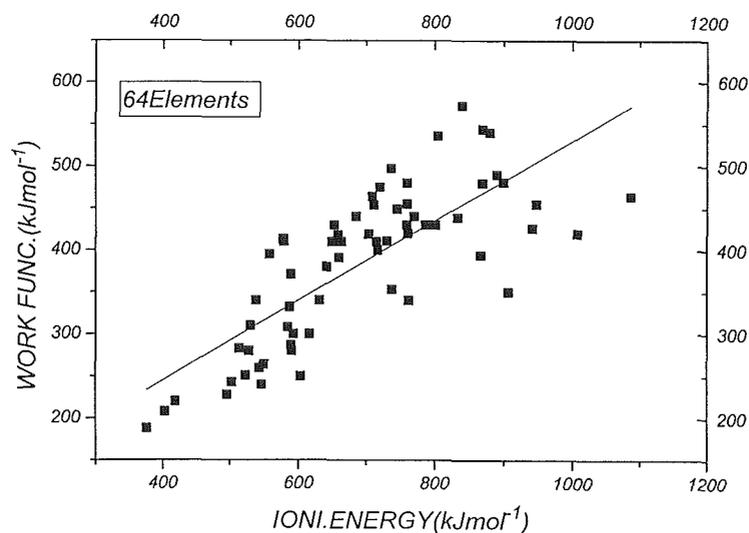


Fig. 6.15 The correlation between the ionization energy,  $E_i$ , and the work function, at room temperature for 64 elements. A line shows the result of the least-squares method.

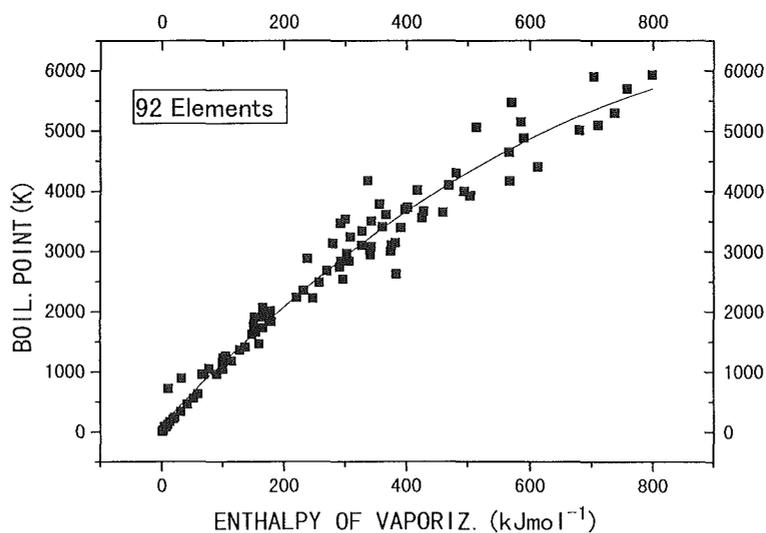
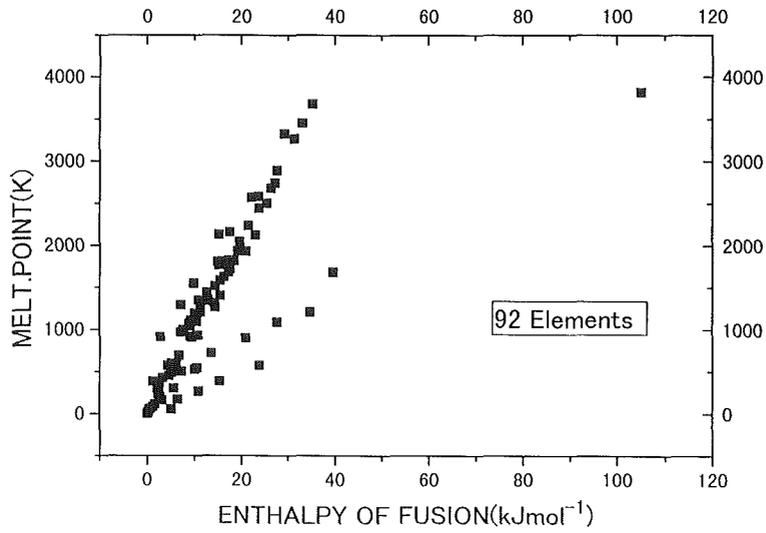
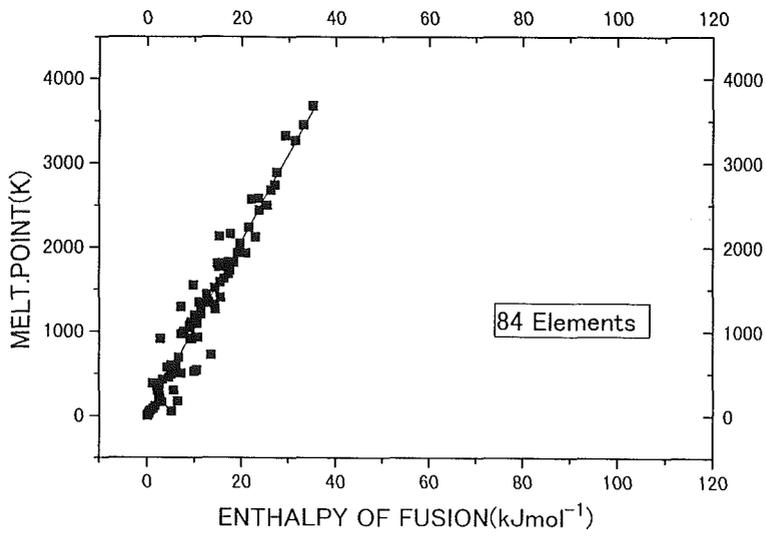


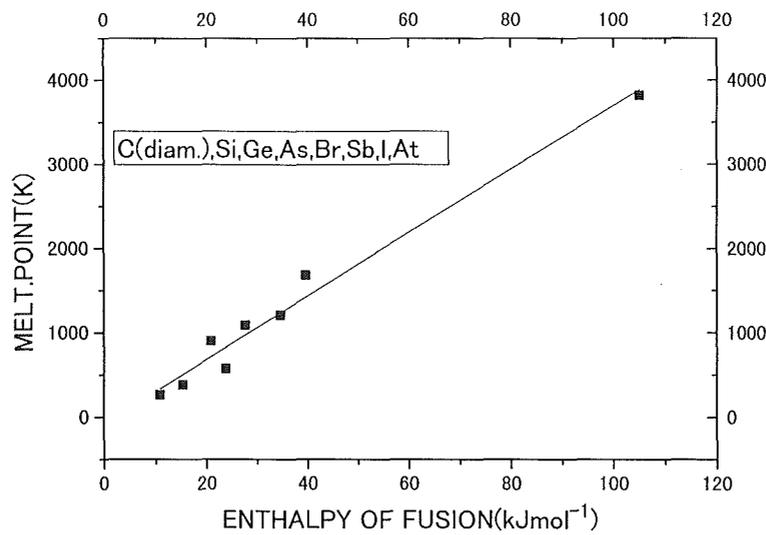
Fig. 6.16 The correlation between the enthalpy of vaporization and the boiling point for 92 elements.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.17 The correlation between the enthalpy of fusion and the melting point for elements. (a) For 92 elements. (b) For 84 elements except for C(diamond), Si, Ge, As, Br, Sb, I and At. (c) For 8 elements (C(diamond), Si, Ge, As, Br, Sb, I and At).

ここで $\Delta S_m$ は融解のエントロピー変化である。

8個の元素(C(ダイヤモンド), Si, Ge, As, Br, Sb, I, At)について最小自乗法を適用して(Fig. 6.17c)

$$T_m(K) = (-70 \pm 100) + (38 \pm 2) \Delta H_f(\text{kJ mol}^{-1}), \quad (55)$$

$$r^2 = 0.978, \quad (56)$$

そしてこのフィティングの標準偏差は180Kである。これらの8個の元素は周期律のIVb, Vb, VIIb, 族に属している。

等圧変化の時は

$$1/\Delta S_m(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = (-70 \pm 100)/\Delta H_v(\text{kJ mol}^{-1}) + (38 \pm 2), \quad (57)$$

95個の元素について融点と沸点との関係を Fig. 6.18 に示す。これらに最小自乗法を適用して、

$$T_b(K) = (190 \pm 160) + (2.2 \pm 0.2) T_m(K) + (-0.00021 \pm 0.00005) [T_m(K)]^2, \quad (58)$$

$$r^2 = 0.831, \quad (59)$$

ここで $r$ は相関係数で、このフィティングの標準偏差は672Kである。

Fig. 6.19に気化のエントルピー( $\Delta H_v$ )と融解のエントルピー( $\Delta H_f$ )の相関を示す。91個の元素について、最小自乗法を用いてフィティングした結果は

$$\Delta H_f(\text{kJ mol}^{-1}) = (2 \pm 2) + (0.045 \pm 0.005) \Delta H_v(\text{kJ mol}^{-1}) \quad (60)$$

$$r^2 = 0.486, \quad (61)$$

ここで $r$ は相関係数で、このフィティングの標準偏差は9.6kJ mol<sup>-1</sup>である。C, Al, Ge, Asのデータ点は

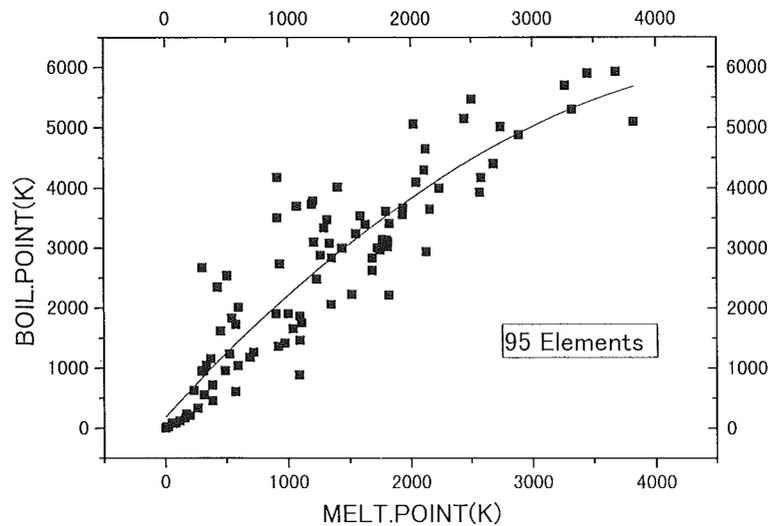


Fig. 6.18 The correlation between the melting point and the boiling point for 95 elements.

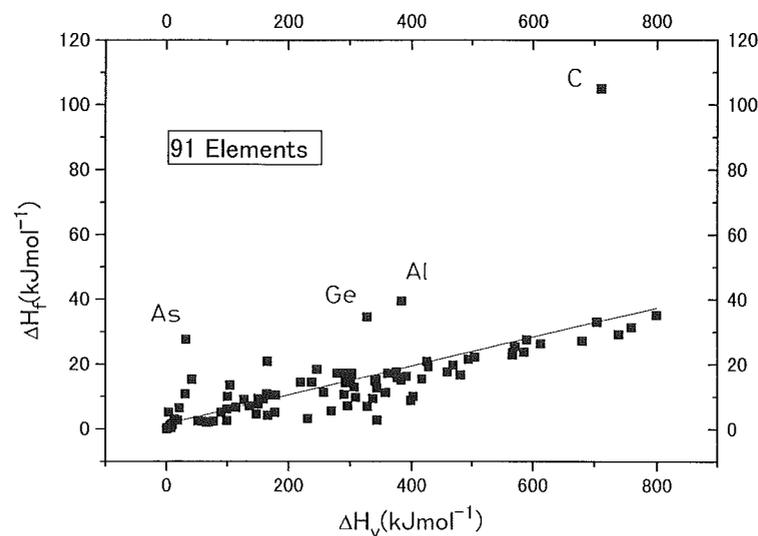


Fig. 6.19 The correlation between the enthalpy of vaporization,  $\Delta H_v$ , and the enthalpy of fusion,  $\Delta H_f$ , for 91 elements.

フィテイングした線から遠い(Fig. 6.19)。これらの元素は周期表のⅢb, Ⅳb, Ⅴb 族に属している。ここで  $\Delta H_v$  のデータがないと思われるプロメチウム(Pm)とアスタチン(At)について  $\Delta H_v$  を予言する。式(60)よりプロメチウムについては  $\Delta H_v = 235 \text{ kJ mol}^{-1}$  が予想され、アスタチンについては  $\Delta H_v = 484 \text{ kJ mol}^{-1}$  が予想される。またデータがないと思われるトリウム(Th)については  $\Delta H_f = 25.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  が予想される。

6. 2. 7 元素についての電気伝導率と熱伝導率との相関(Wiedemann-Franz 則の精密化)<sup>13)</sup>

金属については、熱伝導率( $\kappa$ )と電気伝導率( $\sigma$ )との比が一定という Wiedemann-Franz 則がよく知られている。元素について、電気伝導率と熱伝導率の相関

を調べ、それらの間の関係が得られた。

熱伝導率の大きなグループは炭素(ダイヤモンド)、銀、銅、金、アルミニウムからなっていて、熱伝導率の小さなグループはリン( $0.235 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、硫黄、ヨウ素、セレン、テルビウムからなっている。電気伝導率の大きなグループは銀( $0.629 \times 10^8 \text{ Sm}^{-1}$ )、銅、金、アルミニウム、カルシウムからなっていて、電気伝導率の小さなグループは S( $5 \times 10^{-16} \text{ Sm}^{-1}$ )、P, I, B, C (ダイヤモンド)からなっている。

金属、半金属、半導体、絶縁体からなっている76個の元素について、横軸に電気伝導率の自然対数、縦軸に熱伝導率を取って Fig. 6.20a にプロットしてある。ダイヤモンドを除いて、一本のスムーズな曲線上にデータはのっている。ダイヤモンドは電氣的絶縁体で

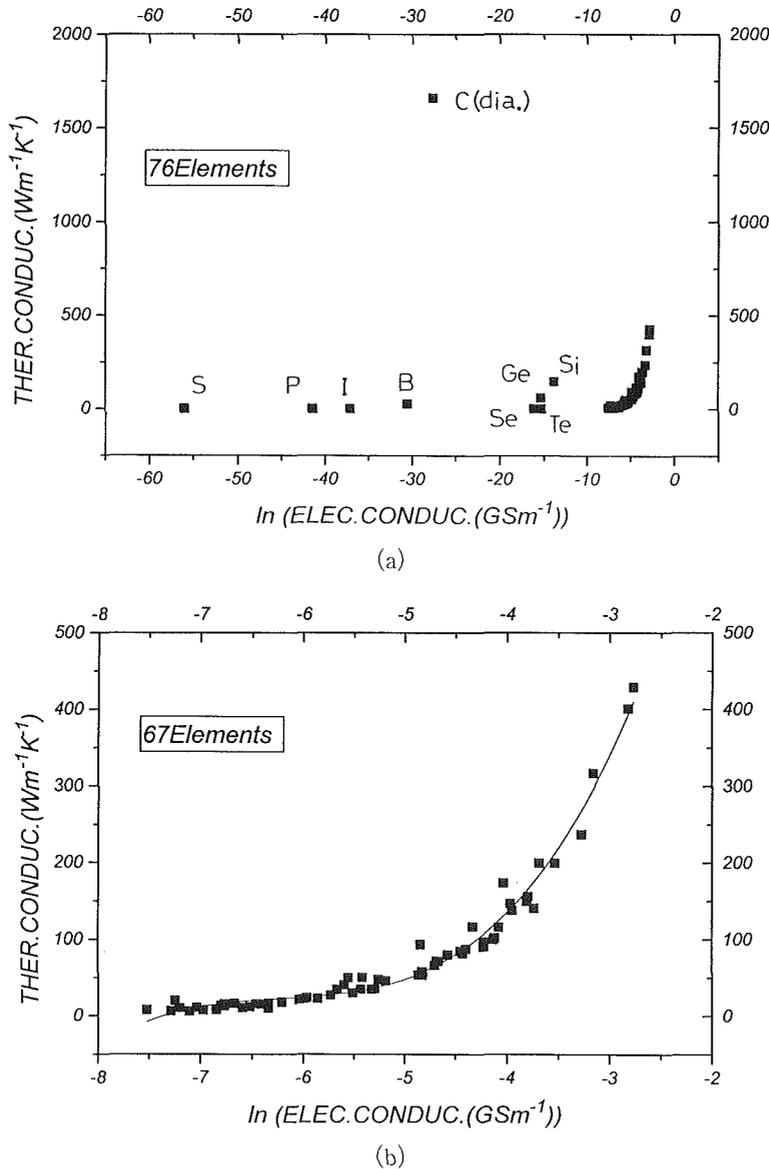


Fig. 6.20 Correlation between electrical conductivity,  $\sigma$ , and thermal conductivity,  $K$ , at room temperature; (a) for 76 elements; (b) for the 67 elements which have the larger electric conductivity ( $\ln [\sigma (\text{GSm}^{-1})] > -8$ ).

はあるが、例外的に大きな熱伝導率( $1660\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )を持っている。そしてこの値は大きな電気伝導率を持っている銀や銅より、それぞれ3.9倍, 4.1倍だけ大きい。ダイヤモンドの熱伝導率は格子振動からの寄与である。Fig. 6.20b に電気伝導率が大きい( $\ln(\sigma(\text{GSm}^{-1})) > -8$ )領域を拡大して描いてある。この67個の元素について、最小自乗法を適用して、

$$K(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}) = (2189 \pm 100) + (1031 \pm 60) \ln \sigma(\text{GSm}^{-1}) \\ + (165 \pm 10) [\ln(\sigma(\text{GSm}^{-1}))]^2 \\ + (8.87 \pm 0.8) [\ln(\sigma(\text{GSm}^{-1}))]^3 \quad (62)$$

$$r^2 = 0.9787 \quad (63)$$

ここで  $r$  は相関係数である。またこのフィティングの標準偏差は $13\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。

ここでアメリシウム(Am)の熱伝導率は見あたらないが、電気伝導率の文献値(室温で $\sigma = 0.0015\text{GSm}^{-1}$ )を用いて、予言することが出来て、Amの熱伝導率は室温で $24\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と予想される。

結論として、電気伝導率と熱伝導率との良い相関が得られ、現代のデータを用いて定式化された。アメリシウム(Am)の熱伝導率の値が予言された。

## 参考文献

- 1) S. Tamura, J. Phys. Soc. Jpn., 61, 752(1992).
- 2) S. Tamura, Physica, B 190, 150(1993).
- 3) S. Tamura, J. Phys. Chem. Solids, 55, 461(1994).
- 4) S. Tamura, Phil. Mag. B 72, 617(1995).
- 5) S. Tamura, High Temp.-High Press. 29, 731(1997).
- 6) S. Tamura, High Temp.-High Press. 14, 307(1982).
- 7) S. Tamura and K. Hirota, J. Materials Sci. Lett., 10, 728(1991).
- 8) S. Tamura, J. Materials Sci. Lett., 15, 381(1996).
- 9) J. Emsley, The elements (Oxford: Oxford University Press 1995). pp12-221.
- 10) D. A. Young, Phase diagrams of the elements (Berkeley: University of California Press, Berkeley 1991) pp278-281.
- 11) S. Tamura, J. Materials Sci. Lett., 15, 1678(1996).
- 12) Nihonkagakukai, Kagakubinran (Maruzen Company, Tokyo, 1989) p. II -493 (in Japanese).
- 13) S. Tamura, J. Materials Sci. Lett., 15, 1752(1996).

## 第7章 研究成果

### 7.1 オリジナル

- Koichiro Takahashi, M. Ohta, K. Sakata, T. Takenaka, T. Seki, H. Tomonari, M. Seidoh, "Self-seeding Effects on Transition to High-Tc Phase in the Samples by the Solid Phase Reaction in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", *Phase Transition, Part I*, 41(1993)169-174.
- S.G. Kang, H. Kim, Koichiro Takahashi, K. Yukino, M. Tsukioka, F.P. Okamura, "Preparation of Modified Lead Zinc Niobate Compound Thick Films by Rapid-quenching" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, Part 1, No. 9B(1993)4254-4257.
- Koichiro Takahashi, M. Tsukioka, H. Ueda, T. Suzuki, K. Kakegawa, "Pyroelectricity of  $Pb_5Ge_3O_{11}$  Thick Films Prepared by Rapid-quenching" *Ferroelectrics*, 154(1994)41-46.
- K. Yukino, F.P. Okamura, Koichiro Takahashi, N. Kanou and S. Tsutsumi, "Investigation of the Orientational Distribution of Constituent Crystallites in a Thick film of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ", *Acta Crystallographica, Section A, Suppl.*, A49(1993)325.
- S.G. Kang, Hwan Kim, Koichiro Takahashi, M. Tsukioka, "Synthesis and Properties of (1-x) PZN-xBZN Solid-Solution Compounds by Liquid Evaporation Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, Part 1, No.9B(1994)5411-5415.
- A.L. Gruverman, N. YU. Ponomarev, Koichiro Takahashi, "Domain Nucleation during Polarization Reversal in Lead Germanate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.33, Part 1, No.9B(1994)5540-5543.
- J. Hatano, T. Mukaigawa, H. Uehara, A.L. Gruverman, Koichiro Takahashi, K. Yukino, "Crystallizing Process of Amorphous Thick Films of Ferroelectric Lead Germanate Family", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, Part 1, No.9B, (1994)5521-24.
- Koichiro Takahashi, Y. Matsui, M. Mieno, H. Suzuki, S. Tsutsumi, K. Fujikawa, J. Hatano, "Characterization of  $(Nd, Ce)_2CuO_4$  Thin Films Prepared by Tripolar-type DC Magnetron Sputtering", *Proc. No.12 Japan-Korean Ceramics Seminar*(1995)59-64.
- A.L. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, Koichiro Takahashi, H. Tokumoto, 'Nanoscale Control of Ferroelectric Domain Structure by AFM.', *Material Research Soc., Sympo., Proc.* vol.357, (1995)363-368.
- A.L. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, Koichiro Takahashi, H. Tokumoto, "Domain Structure and Polarization Reversal in Ferroelectrics Studied by Atomic Force Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* 13(3) May/Jun (1995)1095-1099.
- O. Kolosov, A.L. Gruverman, J. Hatano, Koichiro Takahashi, H. Tokumoto 'Nanoscale Visualization and Control of Ferroelectric Domains by Atomic Force Microscopy', *Phys. Rev. Letters*, vol.74,(21) (1995)4309-4312.
- J. Hatano, T. Kojima, Y. Matsui, Y. Ishida, H. Uehara, Koichiro Takahashi, Y. Adachi, "Crystal Structure of the Metastable State of Ferroelectric Lead Germanate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.36, Part 1, No.9B (1997)6155-58.
- T. Kojima, Y. Ishida, H. Uehara, J. Hatano, Y. Matsui, Koichiro Takahashi, "Metastable Crystalline State in  $Pb_5Ge_3O_{11}$ ", *J. Korean Phys. Soc.*, 32, (1998)1156-1158.
- M. Takashige, S. Hamazaki, N. Fukurai, N. Tashiro, F. Shimizu, T. Kojima, J. Hatano, M.S. Jang and Koichiro Takahashi, "Observation of the Crystallization Process from Amorphous  $PbTiO_3$  and  $Pb_5Ge_3O_{11}$  by Atomic Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.36, Part 1, (9B) (1997)6150-6154.
- Koichiro Takahashi, K. Tanaka, H. Ikeda, H. Suzuki, S. Tsutsumi, K. Fujikawa, J. Hatano and A.L. Gruverman, "Preparation of c-axis Oriented  $(Nd, Ce)_2CuO_4$  Thin Films Prepared by Tripolar-type DC Magnetron Sputtering", *Ferroelectrics*, in press.
- Y. Adachi, T. Takenaka, "Effects of Sample Shape on Measurements of Electromechanical Coupling Factor; Effects of the Ratios of Length to Width, Width to Thickness and Length to Diameter", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 65, 1913-1916,(1996).
- M. Ohta and A. Ono, "Protonic Conduction in Cubic and Hexagonal  $HZr_2(PO_4)_3$  Crystals", *Journal of*

- Materials Science Letters, 15, 1487-1488(1996).
- M. Ohta, "Effect of Small Amounts of Silver on the Electrical Properties of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Glasses", Phys. Stat. Sol. (a), 159, 461-468(1997).
- M. Saeki, M. Onoda and M. Ohta, "Preparation of New Strontium Niobium Sulfide and Strontium Tantalum Sulfide", Mat. Res. Bull., 28, 279-285(1993).
- Syuzo Tamura, "Pressure effects on the Curie temperature of spinel-type NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", J. Phys. Chem. Solids., 55, 461(1994).
- Syuzo Tamura, "Pressure dependence of the Neel temperature of Co<sub>1-y</sub>O at 2 GPa", High Temp.-High Press., 26,93(1994).
- Syuzo Tamura, "NEPCO effect and the influence of pressure on the Curie temperature of spinel-type FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Phil. Mag. B72, 617(1995).
- Syuzo Tamura, "An empirical correlation between the compressibility and the second and third derivatives of volume with respect to pressure for elements", J. Mater. Sci. Lett., 15, 381(1996).
- Syuzo Tamura, "An empirical correlation between the atomic radius and the first ionization energy for elements", J. Mater. Sci. Lett., 15, 1678(1996).
- Syuzo Tamura, "An empirical correlation between the electrical conductivity and the thermal conductivity for elements: a refinement of the Wiedemann-Franz law", J. Mater. Sci. Lett., 15, 1752(1996).
- Syuzo Tamura, "No NEPCO effect in the pressure dependence of the Curie temperature of spinel-type VCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", High Temp.-High Press. 29, 731(1997).
- V. Srikanth, A. Sato, J. Yoshimoto, J.H. Kim, T. Ikegami "Synthesis and Crystal Structure Study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> High-pressure Polymorph", Cryst. Res. Technol, 29,(1994). 981.
- J. Yoshimoto, "Mechanism of Plastic Flow of Gaskets and Anvils in 6-8 Type Anvils", Rev High Pressure Sci Technol vol 7 (1980) 1514.
- 早川 博, 秋葉悦男, 小野修一郎, 伊原英雄, 泉 富士夫, 浅野 肇, "粉末中性子回折による Cu<sub>6</sub>O<sub>8</sub> InCl と Cu<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>Cl の結晶構造の精密化" J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 745 (1993).
- H. Takahashi, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, Shiyong Pei, F. Izumi, Y. Shimakawa, M. Kubo and T. Manako, "Neutron Diffraction Study of Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+y</sub> under High Pressure" Proceedings of the 5th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (Kyoto, 1992), Jpn. J. Appl. Phys., 32, Suppl. 32-1, 303(1993).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato, "Crystal Structure of the Magnetoplumbite-Type Oxide NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>" J. Solid State Chem., 104, 319 (1993).
- H. Maeda, T. Fujimoto, S. Kashino, Y. Kubozono, S. Emura, T. Murata, F. Izumi, Y. Yamada, T. Matsumoto and Y. Kodama, "Local Structure of Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> Determined by XAFS" Proceedings of the 7th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (Kobe, 1992), Jpn. J. Appl. Phys., 32, Suppl. 32-2, 587(1993).
- Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi, M. Yamada, Y. Kodama, U. Mizutani, Y. Morii, Y. Morii and S. Funahashi, "Pressure Effects on T<sub>c</sub> of Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>(C<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>O<sub>15</sub>" Advances in Superconductivity V, ed. by Y. Bando and H. Yamauchi, Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity (ISS '92), Springer, Tokyo, p. 319(1993).
- A. Yamamoto, F. Izumi, T. Oku and Y. Syono, "Disordering of Pb and Cu Arrangements in the Block Layers of Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> and PbBaSrYCu<sub>3</sub>O<sub>7+δ</sub>" Physica C (Amsterdam), 215, 243(1993).
- E. Takayama-Muromachi, F. Izumi and T. Kamiyama, "Oxygen Deficiency and Structural Phase Transition in (La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>" Physica C (Amsterdam), 215, 329(1993).
- H. Shaked, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, K. Kinoshita, F. Izumi and T. Kamiyama, "Defect Structure and Superconducting Properties of La<sub>1.8</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1.2-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>" Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 12941(1993).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi, E. Akiba and K. Kato, "Structural Phase Transitions of NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>" JAERI-M 93-228, Vol. 2 (JAERI-CONF 2), Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, -Neutrons as Microscopic Probes-, p. 213(1993).
- H. Kawaji, T. Atake, R. Kanno, F. Izumi and O. Yamamoto, "Cu Ion Disordering in High Ionic Conductor Rb<sub>4</sub>Cu<sub>16</sub>I<sub>7</sub>Cl<sub>13</sub>" JAERI-M 93-228, Vol. 2 (JAERI-CONF 2), Proceedings of the 5th Interna-

- tional Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, — Neutrons as Microscopic Probes —, p. 361 (1993).
- H. Kito, J. Akimitsu, F. Izumi, T. Kamiyama and H. Asano, “Structure Refinement of Orthorhombic  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_4$  ( $x=0.05$ )” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 695 (1994).
- E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funihashi and Y. Syono, “Structure Analysis of Oxygen-Deficient  $\text{TiSr}_2\text{CuO}_y$  by Neutron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy” *Physica C (Amsterdam)*, 221, 261 (1994).
- Y.-I. Kim and F. Izumi, “Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 401 (1994).
- R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, “Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel Oxide” *J. Solid State Chem.*, 110, 216 (1994).
- R. Kanno, K. Ohno, H. Izumi, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, “Neutron Diffraction Study of High Fluoride Ion Conductor,  $\text{PbSnF}_4$ , Prepared under an HF Atmosphere” *Solid State Ionics*, 70/71, 253 (1994).
- T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, R.L. Hitterman, D. G. Hinks, H. Shaked, T. O. Mason, M. Seabaugh, “Pressure-Induced Structural Changes in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0$  and  $0.165$ )” *Physica C (Amsterdam)*, 229, 377 (1994).
- T. Ishigaki, A. Yamamoto, F. Izumi, T. Kamiyama, H. Asano and Y. Syono, “Structural Changes of  $\text{PbBaSr}(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$  on Oxygen Introduction into Block Layers” *Physica C (Amsterdam)*, 231, 357 (1994).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, “Structural Phase Transitions in the Ferromagnetic Vanadium Oxide  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ” *J. Solid State Chem.*, 112, 429 (1994).
- Y. Shimakawa, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, H. Shaked, R. L. Hitterman, F. Izumi, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, “Crystal Structure of  $(\text{Cu}, \text{C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$  ( $T_c=117$  K) by Neutron Powder Diffraction Analysis” *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 50, 16008 (1994).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, F. Izumi, T. Miyatake, S. Hayashi, Y. Kodama, Y. Yamada and T. Matsumoto, “Effect of Metal-Substitutions on the Crystal Structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ” *Proceeding of the 4th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors*, *Physica C (Amsterdam)*, 235-240, 829 (1994).
- F. Izumi, Y.-I. Kim, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, “Neutron Powder Diffraction Study of Phase Separation in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  Oxidized in  $\text{KMnO}_4$  Solutions” *Proceeding of the 4th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors*, *Physica C (Amsterdam)*, 235-240, 841 (1994).
- H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi and A. W. Sleight, “Synthesis, Crystal Structure and Electrical Properties of the Pyrochlores  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ )” *J. Solid State Chem.*, 114, 15 (1995).
- O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara, H. Asano and F. Izumi, “Structural Analysis of Orthorhombic  $\text{Hafnia}$  by Neutron Powder Diffraction” *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 233 (1995).
- K. Yanagisawa, F. Izumi, T. Miyatake and Y. Matsui, “Crystal Structures and Planar Defects of  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  Superconductors ( $\text{Ln}: \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) Examined by High-Resolution Electron Microscopy” *Proc. 2nd NIRIM International Symposium on Advanced Materials* (ed. by Y. Bando, M. Kamo, H. Haneda and T. Aizawa) NIRIM (1995) p. 133.
- Y.-I. Kim, F. Izumi, T. Kamiyama, Y. Takeda, Z. Hiroi, M. Takano, A. Goldstone and E. Ong, “Structural Study of  $\text{La}_{1.93}\text{Bi}_{0.07}\text{CuO}_{4+\delta}$  by Neutron Powder Diffraction”, *Synth. Met.*, 71, 1629-1630 (1995).
- T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi, “Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-Like Layer Structure”, *Chem. Mater.*, 7, 1001-1007 (1995).
- M. Kikuchi, F. Izumi, M. Kikuchi, E. Ohshima, Y. Morii, Y. Shimojo and Y. Syono, “Structural Properties of the Copper Oxide Carbonate

- Ba<sub>4</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>CO<sub>3</sub>” *Physica C* (Amsterdam), 247, 183-188(1995).
- T. Ohyama, N. Ohashi, O. Fukunaga, H. Ikawa, F. Izumi and J. Tanaka, “Structural and Electrical Changes in Ln<sub>1.9</sub>Sr<sub>1.1-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub> (Ln=La, Pr) Systems”, *Physica C* (Amsterdam), 249, 293-303(1995).
- T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, “A New TOF Powder Diffractometer with Arrays of One-Dimensional PSD’s”, *Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering, Physica B* (Amsterdam), 213&214, 875-877(1995).
- T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama and F. Izumi, “Structure and Physical Properties of Lithium Iron Oxide, LiFeO<sub>2</sub>, Synthesized by Ionic Exchange Reaction”, *Solid State Ionics*, 79, 227-233(1995).
- T. Den, T. Kobayashi, F. Izumi, T. Kamiyama, Y. Shimakawa, J. D. Jorgensen, F. J. Rotella and R. L. Hitterman, “Electrical Properties and Crystal Structures of a Homologous Series of Oxides Nd<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>m</sub>Ce<sub>n</sub>Ti<sub>2-δ</sub>Cu<sub>2+δ</sub>O<sub>11+m+2n</sub> (m, n=0 or 1)”, *Physica C* (Amsterdam), 255, 37-52(1995).
- M. Yoshida, E. Akiba, Y. Shimojo, Y. Morii and F. Izumi, “Hexagonal ZrNiAl Alloy and Its Hydride (Deuteride) with the Fe<sub>2</sub>P-type Structure”, *J. Alloys Compd.*, 231, 755-759(1995).
- N. R. Khasanova, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi and A. W. Hewat, “Crystal Structure of the Superconductor Ca<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>GaO<sub>9</sub> Synthesized at High Pressure”, *Physica C* (Amsterdam), 258, 227-235(1996).
- T. Sasaki, F. Izumi and M. Watanabe, “Intercalation of Pyridine in Layered Titanates”, *Chem. Mater.*, 8, 777-782 (1996).
- N. R. Khasanova and F. Izumi, “A New Method of Describing Crystal Structures for High-T<sub>c</sub> Superconductors and Related Compounds”, “Advances in Superconductivity VIII”, *Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity*, ed. by H. Hayakawa and Y. Enomoto, p. 285 (Springer, Tokyo, 1996).
- N. R. Khasanova, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi and A. W. Hewat, “Crystal Structure of the Superconductor Ca<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>GaO<sub>9</sub> Prepared at High Pressure”, *Proceedings of the International Symposium on Frontiers of High-T<sub>c</sub> Superconductivity*, ed. by S. Maekawa and G. W. Crabtree, *Physica C* (Amsterdam), 263, 200(1996).
- M. Isobe, J.-Q. Li, Y. Matsui, F. Izumi, Y. Kanke and E. Takayama-Muromachi, “Synthesis, Crystal Structures and Superconductivity of New Copper Oxide Fluorides, Sr<sub>2</sub>RCu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F (R=Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb)”, *Physica C* (Amsterdam), 269, 5(1996).
- N. R. Khasanova, F. Izumi, M. Shida, B. C. Chakoumakos, E. Ohshima, M. Kikuchi, Y. Syono, “Structural Disorder and Charge Transfer in the Superconductor (Pb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)(Sr<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>5+δ</sub>”, *Physica C* (Amsterdam), 269, 115(1996).
- N. R. Khasanova, F. Izumi, Z. Hiroi, M. Takano, Q. Huang and A. Santoro, “Redetermination of the Structure of La<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Neutron Powder Diffraction”, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 52, 2381(1996).
- A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi “Neutron Diffraction Study of the Layered Li<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>”, *Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics*, ed. by B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics*, 86-88, 791(1996).
- I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi, “X-Ray Absorption Fine Structure and Neutron Diffraction Analyses of Deintercalation Behavior in the LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> Systems,” *J. Power Sources*, 68, 536(1997).
- T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba, F. Izumi and B. C. Chakoumakos, “Novel Preparation Process and Structure Refinements of Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12-δ</sub> for Rechargeable Lithium Batteries”, *J. Power Sources*, 68, 613(1997).
- T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, “Rietveld Analysis of Intensity Data Taken on the TOF Neutron Powder Diffractometer VEGA”, *Proceedings of the First European Conference on Neutron Scattering, Physica B* (Amsterdam), 234-236, 1093(1997).
- Y. Yoshida, Y. Kubozono, T. Urakawa, H. Maeda, S. Kashino, Y. Murakami, T. Ohta, F. Izumi, K. Yamada and Y. Furukawa, “Temperature Depen-

- dence of Atomic Displacements in Superconductor  $K_2RbC_{60}$ ", *Solid State Commun.*, 105, 557(1998).
- M. Isobe, J. Q. Li, Y. Matsui, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, T. Matsumoto, H. Hayakawa and E. Takayama-Muromachi, "Crystal Structure and Physical Properties of the Spin-1/2 Two Legg Ladder System,  $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41+z}$ ", Proceedings of 5th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, *Physica C (Amsterdam)*, 282-287, 811(1997).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, M. Isobe, F. Izumi, N. R. Khasanova and E. Takayama-Murimachi, "Order/Disorder of Tetrahedral-Chains in  $AlSr_2YCu_2O_x$  and Related Oxide Superconductors Examined by HRTEM," *Physica C (Amsterdam)*, 282-287, 813 (1997).
- T. Ohta, A. Yamamoto, F. Izumi, A.W. Hewat and K. Tanabe, "Crystal Structure of  $(Hg_{0.7}Tl_{0.3})_2Ba_2(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu_2O_{8-z}$  Synthesized at High Pressure", Proceedings of 5th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, *Physica C (Amsterdam)*, 282-287, 911(1997).
- T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and A. W. Hewat, "Modulated Structure of the Composite Crystal  $Ca_{13.6}Sr_{0.4}Cu_{24+y}O_{41+z}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66, 3107(1997).
- T. Ohta, F. Izumi, A. Yamamoto, K. Tanabe, A.W. Hewat, "Oxygen Configuration and Disorder in the Superconductor  $(Hg_{0.7}Tl_{0.3})_2Ba_2(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu_2O_{8+z}$ ", *Physica C (Amsterdam)*, 281, 228(1997).
- O. Yamamuro, K. Okishiro, T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Kume and F. Izumi, "Neutron Diffraction Study of  $(ND_4)_2SeCl_6$ ,  $(ND_4)_2PtCl_6$  and  $(ND_4)_2PtBr_6$  Crystals: The Origin of the Strong Deuterium Substitution Effect on the Phase Transition", *J. Chem. Phys.*, 107, 8004(1997).
- E. Akiba, H. Hayakawa, S. Hayashi, R. Miyawaki, S. Tomura, Y. Shibasaki, F. Izumi, H. Asano and T. Kamiyama, "Structure Refinement of Synthetic Deuterated Kaolinite by Rietveld Analysis Using Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Data," *Clays Clay Minerals* 45, 781(1997).
- A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Nitta, K. Okamura, T. Kamiyama and F. Izumi, "Neutron Diffraction Study of  $LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ ", *J. Solid State Chem.*, 134, 1(1997).
- M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J.-Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto and H. Hayakawa, "Structural and Electrical Properties under High Pressure for the Superconducting Spin-Ladder System  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41+z}$ ", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 57, 613(1998).
- Y. Yoshida, Y. Kubozono, T. Urakawa, H. Maeda, S. Kashino, Y. Murakami, T. Ohta, F. Izumi, K. Yamada and Y. Furukawa, "Temperature Dependence of Atomic Displacements in Superconducting  $K_2RbC_{60}$ ", *Solid State Commun.*, 105, 557(1998).
- N. Onoda-Yamamuro, H. Honda, R. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, "Neutron Powder Diffraction Study of the Low Temperature Phases of  $KNO_2$ ", *J. Phys.: Condens. Matter*, 10, 3341(1998).
- T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono, Q. Huang and A. Santoro, "Neutron and Electron Diffraction Studies of  $ZnGa_2Se_4$ ", Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering, *Physica B (Amsterdam)*, 241-243, 373(1998).
- T. Kamiyama, K. Oikawa, F. Izumi, M. Kosaka, H. Onodera, Y. Yamaguchi, M. Kasaya and K. Kojima, "TOF Neutron Powder Diffraction Studies on f-Electron Systems", Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering, *Physica B (Amsterdam)*, 241-243, 376(1998).
- N. Onoda-Yamamuro, N. Yoshida, R. Ikeda, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, "Crystal Structure and Molecular Motion of  $[Mg(D_2O)_6][SnCl_6]$ ", Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering, *Physica B (Amsterdam)*, 241-243, 463(1998).
- O. Yamamuro, K. Okishiro, T. Matsuo, T. Ohta, Y. Kume and R. M. Ibberson, "Neutron Powder Diffraction Study of  $(ND_4)_2SeCl_6$  under High Pressure", Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering, *Physica B (Amsterdam)*, 241-243, 466(1998).
- K. Oikawa, T. Kamiyama, F. Izumi, B.C. Chakoumakos, H. Ikuta, M. Wakihara, J. Li and Y. Matsui, "Structural Phase Transition of the Spinel-Type Oxide  $LiMn_2O_4$ ", *Solid State Ionics*, 109, 35(1998).

- M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J.-Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto and H. Hayakawa "Structural and Electrical Properties under High Pressure for the Superconducting Spin-Ladder System,  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_2\text{O}_{11+\delta}$ ", *Advanced Materials '98* (NIRIM, 1998) p. 233.
- T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi and A. W. Sleight, "High-Pressure Synthesis, Crystal Structure and Metal-Semiconductor Transitions in the  $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  Pyrochlore", *J. Solid State Chem.*, in press.
- Y. Idemoto, F. Izumi, Q. Huang, A. Santoro, M. Matsuzawa and N. Koura, "Effects of Sr Substitution on the  $T_c$  and Crystal Structure of  $\text{Ti}_2(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors (HTSC) and Related Advanced Materials*, Proceedings of the 5th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials, Kluwer Academic Publishers, in press.
- E. Goodilin, N. R. Khasanova, X. J. Wu, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Tajima and Y. Shiohara, "Phase Diagram and Structure-Related Studies of the Nd-Rich  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_2$  Solid Solution", *Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors (HTSC) and Related Advanced Materials*, Proceedings of the 5th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials, Kluwer Academic Publishers, in press.
- Y. Matsui, M. Ogawa, M. Uehara, H. Nakata & J. Akimitsu, "Incommensurate and Commensurate Superstructures in the Oxycarbonate Superconductor  $\text{TiBa}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_y$  ( $x=2$ ), *Physica C* 217, 287-293 (1993).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, T. Hasegawa, T. Koizumi, "Effects of Fe-Doping on the Modulated Structures of Bi-Sr-Cu-O Superconductors", *Physica C* 208, 51-58 (1993).
- M. Uehara, H. Nakata, J. Akimitsu, T. Den, T. Kobayashi & Y. Matsui, "Superconductivities in the (Bi, Pb)-Oxycarbonate System", *Physica C* 213, 51-56 (1993).
- K. Yanagisawa & Y. Matsui, "High-Resolution Electron Microscopy on the Structure of Triple-Layer Defect Observed in Ca-Doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Condensed Matter and Materials Communications*, vol.1, p41-48 (1993).
- Y. Matsui, T. Kawashima & E. Takayama-Muromachi, "Ordering of Carbonate Groups in Ba-Ca-Cu-C-O Superconductors Examined by High-Resolution Electron Microscopy", *Electron Microscopy 1994*, vol.2B, 953-954 (1994).
- M. Uehara, S. Sahoda, H. Nakata, J. Akimitsu & Y. Matsui, "New Hg-Based Oxycarbonate Superconductor  $\text{HgBa}_2\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_{6+d}(\text{CO}_3)$ ", *Physica C* 222, 27-32 (1994).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, T. Hasegawa, T. Koizumi & S. Takekawa, "Crystal Structure and Effects of Fe-Doping of a Non-Superconducting Phase (B-Phase) in Bi-Sr-Cu-O System", *Physica C* 222, 184-190 (1994).
- M. Isobe, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "High-Pressure Synthesis of  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{7+d}$  ( $0 < x < 1.0$ ), *Physica C* 222, 310-316 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "New Oxycarbonate Superconductors ( $\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ )  $\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+5}$  ( $n=2,3$ ) Prepared at High Pressure", *Physica C*, 224, 69 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "A New Series of Oxycarbonate Superconductors ( $\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ )  $2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$  ( $n=4,5$ ) Prepared at High Pressure", *Physica C*, 227, 95-101 (1994).
- M. Uehara, M. Uoshima, S. Ishiyama, H. Nakata, J. Akimitsu, Y. Matsui, T. Arima & Y. Tokura, "A New Homologous Series of Oxycarbonate Superconductors  $\text{Sr}_2(\text{Ca, Sr})_{n-1}\text{Cu}_n(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_y$  ( $n=1,2$  & 3), *Physica C* 229, 310-314 (1994).
- Y. Matsui, T. Kawashima & E. Takayama-Muromachi, "High-Resolution Electron Microscope Analysis of New Type of Superconductors in a Ba-Ca-Cu-C-O Oxycarbonate System", *Physica C*, 235-240, 166 (1994).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima, M. Isobe & Y. Matsui, "High-Pressure and High-Oxygen-Pressure Synthesis of Oxide Superconductors", *Physica C*, 235-240, 987 (1994).
- T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi & Y. Matsui, "A New Oxycarbonate Superconductor ( $\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ )  $2\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  ( $T_c=91\text{K}$ ) Prepared at High Pressure", *Physica C* 233, 143 (1994).

- H. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura & Y. Matsui, "Magnetic and electric properties in hole-doped manganese oxides with layered structures:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ", *Phys. Rev. B* 51, 3297 (1995).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, "Microstructural characterization of  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+d}$ ,  $n=3$  member of the homologous series of superconductors  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ", *Physica C* 251, 279-284 (1995).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi & A.I. Kirkland, "New Compound  $\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_{12+d}$  with Moulated Superstructure", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1591-L1593 (1995).
- T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "New Series of Oxide Superconductors,  $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  ( $n=3-5$ ), Prepared at High Pressure, *Physica C* 254, 131-136 (1995).
- T. Kawashima, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "New Oxyfluoride Superconductors  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+d}\text{F}_{2+y}$  ( $n=2$ ;  $T_c=99\text{K}$ ,  $n=3$ ;  $T_c$  Prepared at High Pressure, *Physica C* 257, 313-320 (1996).
- N. Iye, M. Gobbels & Y. Matsui, "The Al-Rich Part of the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ", *J. Solid State Chem.* 120, 364-371 (1995).
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki & K. Aoki, "Direct Conversion of Graphite to Diamond in a Laser-Heated DAC", *Advanced Materials '96*, p337 (1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi & A.I. Kirkland, "Structural Study of  $\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_{12+d}$  by HRTEM", *Physica C* 262, 285-291 (1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, "Structural Disorders in the Superconducting  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ ", *J. Solid State Chem.* 123, 378-381 (1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, "Structural Characterization of the Superconducting  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ", *Advances in Superconductivity VIII*, p325-p328 (1996), Springer.
- H. Ikeda, J. Ramirez-Castellanos, T. Koyano, Y. Matsui and R. Yoshizaki, "Peak Effect in the Melt-Textured  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  Bulk Samples", *Advances in Superconductivity VIII*, p325-p328 (1996), Springer.
- K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui & K. Kitamura, "Transmission Electron Microscopy Observation and Optical Property of Sol-Gel Derived  $\text{LiNbO}_3$  Films", *J. Mater. Res.* 11, 3152-3157 (1996).
- H. Shigetani, M. Fujimoto, W. Sugimura, Y. Matsui & J. Tanaka, " $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  thin films grown by an MBE method using oxygen radicals, *Mater. Sci. & Eng.*, B41, 148-151 (1996).
- M. Isobe, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "New series of oxyphosphate superconductors  $(\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Y})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$   $\{(Cu, P)-12(n-1)n, n=3-6\}$  prepared under high pressure", *Physica C* 273, 72-82 (1996).
- J.Q. Li, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi & Y. Matsui, "Short-Range-Order State in the  $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}\text{F}_{1+d}$  ( $0 < x < 1$ ), *J. Appl. Phys.* 81, 1628-1632 (1997).
- J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park & Y. Tokura, "Charge Ordered States in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* 79, 297-300 (1997).
- H. Shigetani, K. Kobayashi, M. Fujimoto, W. Sugimura, Y. Matsui & J. Tanaka, " $\text{BaTiO}_3$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  substrates by a molecular-beam-epitaxy method using oxygen radicals, *J. Appl. Phys.* 81, 693-697 (1997).
- M. Isobe, Y. Matsui & E. Takayama-Muromachi, "Synthesis and Crystal Structures of 326-Type New Cuprates,  $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_6$ ", *Advances in Superconductivity IX*, 353-356 (1997).
- J.Q. Li, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi & Y. Matsui, "Short-range-order state in the  $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}\text{F}_{1+d}$  superconductor, *Physica C* 282-287, 835-836 (1997).
- K. Terabe, K. Kurashima, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, "Transmission electron microscopy study on epitaxial growth behaviors of sol-gel-derived  $\text{LiNbO}_3$  films", *J. Crystal Growth*, 179, 577-584 (1997).
- M. Cantoni, M. Uchida, Y. Matsui, T. Tsuruta & S. Horiuchi, "Observation of Magnetic Flux Line in Superconductors by Cryo-Lorenz TEM", *Advanced Materials '98*, p335-p338, (1998)
- M. Cantoni, M. Uchida, Y. Matsui, T. Tsuruta, S. Horiuchi, "Observation of the interaction of vortices with dislocations in a Nb superconductor by a

cryo-Lorentz EM”, J. Electron Microsc. (投稿中)

## 7. 2 レビュー

高橋紘一郎, “焦電材料の現状と展望”, Techno News Tsukuba, No.27, 11月号(1993)p.2-5.

高橋紘一郎, “「3」電気特性①誘電, 圧電, 焦電, これだけは知っておきたいセラミックスのすべて”, 日刊工業新聞社(1996)p.36-37.

泉 富士夫, “Rietveld Analysis Programs RIETAN and PREMOS and Special Applications” in “The Rietveld Method” ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 13 (1993).

泉 富士夫, “この人にきく—泉 富士夫氏” セラミックス, 28, 952 (1993).

泉 富士夫, “TOF Neutron Powder Diffraction Studies of Crystal and Defect Structures for High- $T_c$  Superconductors” Proceedings of the Symposium on Time-of-Flight Diffraction at Pulsed Neutron Sources (ed. by J. D. Jorgensen and A. J. Schultz) Trans. Am. Crystallogr. Assoc., 29, 11(1993).

泉 富士夫, “リートベルト解析雑録” マック・サイエンス技報, 7, No. 1, 15 (1994).

泉 富士夫, “グルノーブル見聞記—M<sup>2</sup>S-HTSC-IV と ILL” セラミックス, 29, 932 (1994).

F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, “Crystal Structures and Phase Equilibria” High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering: New Concepts and Technology (ed. by D. Shi) Pergamon, Oxford (1995) Chap. 3.

泉 富士夫, “新たな視点からみた高温超伝導体の結晶構造” NSMF NEWS, No. 49, 1 (1985).

泉 富士夫, “多結晶”, 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会・同ハンドブック編集委員会編, 共立出版(1995) pp. 943-945.

泉 富士夫, “第二世代のリートベルト解析プログラム・RIETAN-94”, セラミックデータブック '95, セラミックデータブック編集委員会編, 工業製品技術協会(1995) pp. 154-159.

泉 富士夫, “新たな観点から見つめ直した高温超伝導体の結晶構造”, 日本結晶学会誌, 37(5), 258-265 (1995).

泉 富士夫, “二つのRIETAN・プログラム開発余話”, 理学電機ジャーナル, 27(1), 18-33 (1996).

泉 富士夫, “X線・中性子回折”, これだけは知っておきたいセラミックスのすべて, 日本セラミックス

協会編, 日刊工業新聞社(1996) pp. 56-57.

泉 富士夫, “中性子回折法”, “機器分析ガイドブック”, 日本分析化学会編, p. 641 (丸善, 1996).

F. Izumi, “The Rietveld Method and Its Applications to Synchrotron X-Ray Powder Data”, “Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis”, Analytical Spectroscopy Library, Vol. 7, ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Chap. 7 (Elsevier Science, Amsterdam, 1996).

泉 富士夫, “インターネットを通じた情報交換とソフトウェア配布”, 化学と工業, 50, 10 (1997).

泉 富士夫, “中性子の弾性散乱・中性子回折: 高温超伝導体”, Radioisotopes, 46, 108 (1997).

泉 富士夫, “インターネットによる化学情報の交換と提供”, 現代化学, No. 318(9), 51 (1997).

泉 富士夫, “粉末中性子回折による高温超伝導体の構造解析”, NSMF NEWS, No. 63, 2 (1997).

泉 富士夫, “放射光ならびに中性子線の材料科学への応用”, 粉末X線・中性子回折データのリートベルト解析, pp. 31-41(日本金属学会, 1997).

F. Izumi, “Reconciliation of Structural Features and Descriptions in High- $T_c$  Superconductors and Related Compounds” in “Studies of High Temperature Superconductors”, Vol. 25, ed. by A. V. Narlikar, Chap. 2 (Nova Science Publishers, New York, 1997).

池田卓史, 泉 富士夫, “特性X線粉末回折による構造解析の限界に挑む”, マック・サイエンス技報, 10, No. 1, 22 (1998).

泉 富士夫, “中性子の弾性散乱—中性子回折: 高温超伝導体”, 中性子による計測と利用, 日本アイソトープ協会編(丸善, 1997)印刷中.

松井良夫, 「セラミックス(TEM)」, 電子顕微鏡の上手な使い方講座(IV), 日本電子顕微鏡学会電顕サマースクール実行委員会編, p153-p160, (1993).

松井良夫, 秋光純, 「炭酸塩型超伝導体の高分解能電顕観察」, NSMF NEWS, 39, 6-11(1993).

松井良夫, 「高性能電子顕微鏡で何ができますか?」, ナノテクノロジー最先端, エレクトロニクス編集部編(オーム社), p192-194, (1993).

柳澤佳寿美, 松井良夫, 「元素置換を施した124型イットリウム系酸化物超伝導体の結晶構造」, 日本結晶学会誌, 35巻, 270 (1993).

Y. Matsui & J. Akimitsu, “Crystal Structures of Carbonated Oxide Superconductors Examined by High-Resolution Electron Microscopy”, Proc. 6th

- US-Japan Workshop on High- $T_c$  Superconductivity, Eds. K. Salama, C.W. Chu & W.K. Chu, World Scientific, p187-192(1994).
- Y. Matsui & K. Yanagisawa, "High-Resolution Transmission Electron Microscope Studies of Planar Defects in  $YBa_2Cu_3O_x$  Superconductors Doped with Ca, Co, Fe and Ni", Studies of High-Temperature Superconductors, Eds. A. Narlikar, Nova Science Publishers, Vol. 11, P437-459(1994).
- 松井良夫, 「高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) による材料評価」材料科学, 31, 226(1994).
- Y. Matsui & J. Akimitsu, "Direct Observations of Arrangements of Carbonate Groups in Oxycarbonate Superconductors by High-Resolution Electron Microscopy", Microscopy Research and Technique, 30 155-166(1995).
- Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi & J. Akimitsu, "Structures of Oxycarbonate Superconductors Examined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy", Studies of High Temperature Superconductors (Ed. A. Narlikar), Vol. 15, p145-p165, Nova Science Pub., Inc., (1995).
- Y. Matsui, J. Ramirez-Castellanos, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, M. Hirabayashi, H. Ihara, M. Uehara & J. Akimitsu, "HRTEM Analyses of Superconductors Containing Carbonate and Some Other Anion Groups", Proc. 7th US-Japan Workshop on High- $T_c$  Superconductors, p333-p337(1995).
- 松井良夫, 「透過電子顕微鏡 (TEM)」, これだけは知っておきたいセラミックスのすべて (日本セラミックス協会編), p54, 日刊工業新聞社(1996).
- 松井良夫, 「超高分解能超高压電子顕微鏡の最近の成果と外部協力の現状」, NSMF NEWS (新超伝導材料研究会) vol.59, 16-18(1996).
- 松井良夫: 「ダイヤモンドをよく知るために, 高分解能電子顕微鏡」, NEW DIAMOND, vol.13, 38-42 (1997).
- 松井良夫: 「入門講座 (始めて見る電子顕微鏡)」, 日本結晶学会誌, 39, 157-167(1997).
- 小山泰正, 松井良夫: 「入門講座 (電子回折の基礎)」, 日本結晶学会誌, 39, 271-278(1997).
- 松井良夫: 高分解能電子顕微鏡法による酸化物超伝導体の構造解析, NSMF NEWS, vol.63, 7-11(1997).
- Y. Matsui, High-Resolution Transmission Electron Microscopy of High- $T_c$  Oxycarbonate Superconductor, J. Electron Microsc., 46, 135-150(1997).

### 7. 3 特許取得

- 高橋紘一郎, 下村周一, 「超伝導性セラミック厚膜の形成方法」特許第2021941号(1996年1月特許取得).
- 高橋紘一郎, 下村周一, 「超伝導性セラミック粉末の製造法」特許第1748461号(1993年4月特許取得).
- 高橋紘一郎, 下村周一, 太田正恒, 渡辺昭輝, 「ビスマス系超伝導性セラミック厚膜の形成方法」, 特許第2600076号(1997年1月特許取得).
- 高橋紘一郎, 「希土類を含む超伝導酸化物薄膜の形成方法」特許第1991528号(1995年11月特許取得).
- 太田正恒, 小須田幸助, 高橋 恒, 小菅道和, 「Ca-Sr-Cu 酸化物の固溶体」特許第1821428号(1994特許取得).

### 7. 4 特許申請

- 高橋紘一郎, 安達 裕, 小島達也, 「セラミック薄膜透光体の製造方法」出願日: 1996年2月.
- 安達 裕, 高橋紘一郎, 鈴木宏行, 「希土類元素を含む超伝導酸化物不連続膜の製造方法」出願日: 1996年3月.
- 高橋紘一郎, 宮沢靖人, 「ガラスの製造方法」, 出願日: 1996年5月.

---

発行日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第101号

バリウムペロブスカイト

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---